



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월29일

(11) 등록번호 10-1802854

(24) 등록일자 2017년11월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0123683

(22) 출원일자 2010년12월06일

심사청구일자 2015년11월06일

(65) 공개번호 10-2012-0062424

(43) 공개일자 2012년06월14일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100122798 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

엘지디스플레이 주식회사

서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)

(72) 발명자

조남성

경기도 고양시 일산동구 숲속마을2로 25, 602동
1203호 (풍동, 숲속마을)

송인범

서울특별시 노원구 노원로 564, 주공아파트 1006
동 1407호 (상계동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인네이트

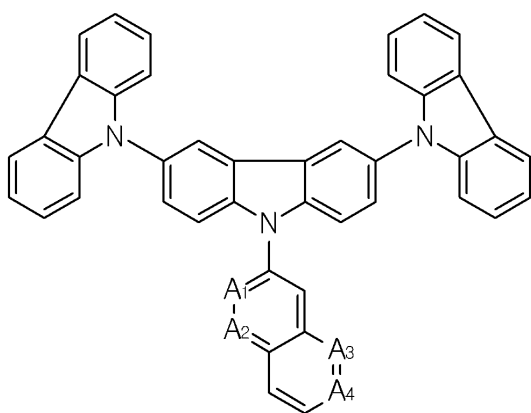
전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이지민

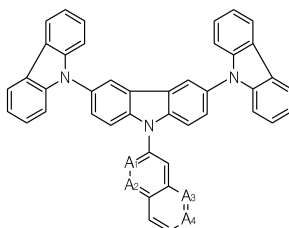
(54) 발명의 명칭 유기전계발광소자용 녹색 인광 물질 및 이를 포함하는 유기전계발광소자

(57) 요약

하기 화학식으로 표시되며, A1, A2, A3, A4 중 하나는 질소(N)이고 나머지는 탄소(C)인 것이 특징인 유기전계발광소자용 녹색 인광 물질을 제공한다.



대표도



(72) 발명자

김도한

경기도 고양시 일산서구 강선로 71, 704동 1002호
(주엽동, 강선마을)

배재한

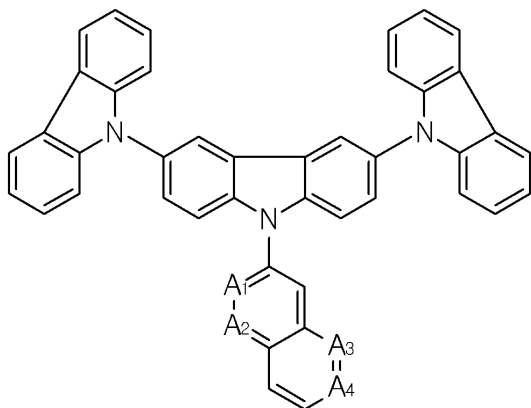
서울특별시 송파구 석촌호수로 169, 레이크페리스
아파트 110동 2902호 (잠실동)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식으로 표시되며, A1, A2, A3, A4 중 하나는 질소(N)이고 나머지는 탄소(C)인 것이 특징인 유기전계발 광소자용 녹색 인광 물질.



청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

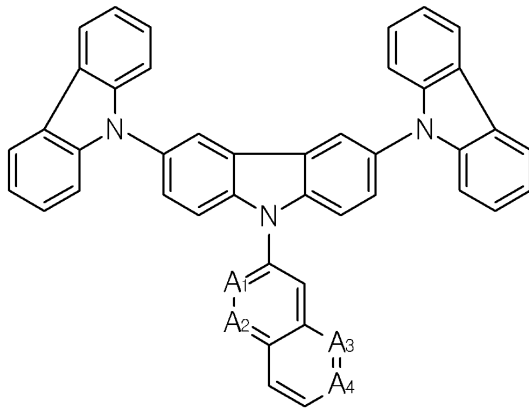
청구항 4

제 1 전극과;

상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과;

상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 발광물질층을 포함하고,

상기 발광물질층은 하기 화학식으로 표시되며, A1, A2, A3, A4 중 하나는 질소(N)이고 나머지는 탄소(C)인 것이 특징인 유기전계발광소자.



청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 제 1 전극과 상기 발광물질층 사이에 위치하는 정공주입층 및 정공수송층과;

상기 발광물질층과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 전자수송층 및 전자주입층을 포함하는 것이 특징인 유기전계발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기전계발광소자용 녹색 인광 물질에 관한 것으로, 특히 높은 삼중항 에너지를 갖는 유기전계발광소자용 녹색 인광 물질 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 적은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 이러한 평면표시소자 중 하나로서 유기발광다이오드(organic light emitting diode: OLED)라고도 불리는 유기전계발광소자의 기술이 빠른 속도로 발전하고 있으며, 이미 여러 시제품들이 발표된 바 있다.

[0003] 유기 전계 발광 소자는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 발광물질층에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명기관 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 전계발광(EL) 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 또한 유기 전계 발광(EL) 소자는 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 사람들의 많은 관심의 대상이 되고 있다. 여기서 유기전계발광소자를 제작하는 과정을 간단히 살펴보면,

[0004] (1) 먼저, 투명기관 위에 인듐-틴-옥사이드(indium tin oxide; ITO)와 같은 물질을 증착하여 양극(anode)을 형

성한다.

[0005] (2) 상기 양극 상에 정공주입층(HIL:hole injecting layer)을 형성한다. 예를 들어, 정공주입층은 주로 하기 화학식1-1로 표시되는 4,4'-bis[N-(4-{N,N-bis(3-methylphenyl)amino}phenyl)-N-phenylamino]biphenyl(DNTPD)을 10nm 내지 30nm 두께로 증착하여 형성된다.

[0006] (3) 다음, 상기 정공주입층 상에 정공수송층(HTL: hole transport layer)을 형성한다. 이러한 정공수송층은 하기 화학식1-2로 표시되는 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]-biphenyl (NPD)을 30nm 내지 60nm 정도 증착하여 형성된다.

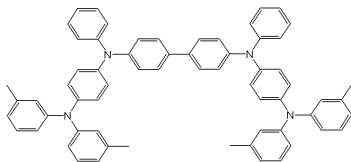
[0007] (4) 다음, 상기 정공수송층 상에 발광물질층 (EML: emitting material layer)을 형성한다. 이때 필요에 따라 도펀트(dopant)를 첨가한다.

[0008] 발광물질층은 적색 발광층 및 녹색 발광층, 청색 발광층이 하나의 픽셀을 구성하여 여러가지 계조(grayscale)을 표현하게 된다. 예를 들어, 인광의 경우는 하기 화학식1-3으로 표시되는 Bis(N-carbazolyl)biphenyl (CBP)에 인광 적색 Dopant로 하기 화학식1-4로 표시되는 Bis(2-phenylquinoline)(acetylacetonate) iridium(III) (Ir(phq)2acac)를 약 5~10%도핑하여 형성된다.

[0009] (5) 다음, 상기 발광물질층 상에 전자수송층(ETL:electron transport layer) 및 전자주입층(EIL: electron injecting layer)을 연속적으로 형성한다.

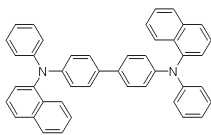
[0010] (6) 다음, 상기 전자주입층 상에 음극(cathode)을 형성하고, 마지막으로 상기 음극 상에 보호막을 형성한다.

[0011] 화학식1-1



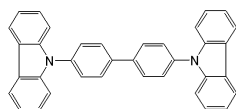
[0012]

[0013] 화학식1-2



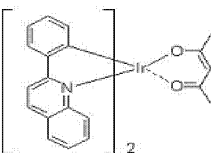
[0014]

[0015] 화학식1-3



[0016]

[0017] 화학식1-4



[0018]

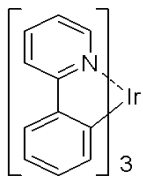
[0019] 최근에는 발광물질층에 형광 물질보다 인광 물질이 많이 사용되는 추세이다. 형광 물질의 경우 발광물질층에서 형성되는 엑시톤 중에 약 25%의 단일항만이 빛을 만드는 데 사용되고 75%의 삼중항은 대부분 열로 소실되는 반면, 인광 물질은 단일항과 삼중항 모두를 빛으로 전환 시키는 발광 메커니즘을 가지고 있기 때문이다. 인광 도펀트(dopant)는 일반적으로 유기물의 중심부에 Ir, Pt, Eu와 같은 무거운 원소(heavy atom)를 포함하며 삼중항에서 단일항으로의 전자 전이 확률이 높다.

[0020] 하지만 이러한 도펀트는 농도 소광 현상으로 급격한 효율감소가 발생하기 때문에, 단독으로 발광물질층을 구성할 수는 없다. 따라서, 도펀트보다 열안정성 및 삼중항 에너지가 높은 호스트 물질과 함께 발광층을 이루게 된다.

[0021] 인광물질을 포함하는 유기전계발광소자의 발광 프로세스를 간단히 살펴 보면, 양극으로부터 주입된 홀과 음극으로부터 주입된 전자가 발광층의 호스트 물질에서 만나게 되고, 호스트에서 형성된 단일항 엑시톤은 도펀트의 단일항 또는 삼중항으로 에너지 전이가 일어나며, 삼중항 엑시톤은 도펀트의 삼중항으로 에너지 전이가 일어나게 된다. 도펀트의 단일항으로 전이된 엑시톤은 다시 도펀트의 삼중항으로 전이되기 때문에, 모든 엑시톤의 종착지는 도펀트의 삼중항 준위이다. 이렇게 형성된 엑시톤은 기저상태(ground state)로 전이되며 빛을 발생한다.

[0022] 이때, 도펀트로의 효율적인 에너지 전이를 위해 호스트 물질의 삼중항 에너지는 도펀트의 삼중항 에너지보다 반드시 커야만 한다. 따라서 녹색 인광 재료의 dopant로 이용되는 하기 화학식1-5의 Irppy (tris(2-phenylpyridine)iridium(III))의 삼중항 에너지인 2.4eV보다 높은 삼중항 에너지를 갖는 녹색 인광 호스트 물질의 개발이 요구되고 있다.

[0023] 화학식1-5



[0024]

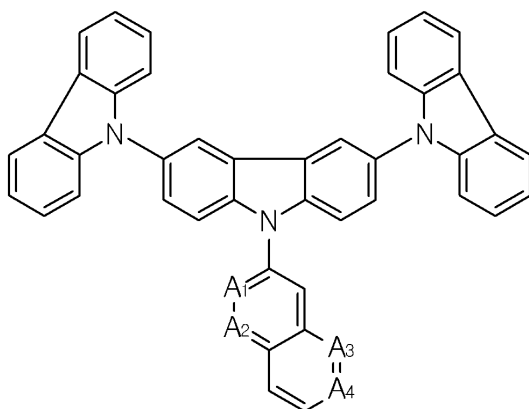
발명의 내용

해결하려는 과제

[0025] 본 발명은 도펀트 보다 큰 삼중항 에너지를 갖는 녹색 인광 물질을 제공하여, 유기전계발광소자의 발광효율 저하 문제를 방지하고자 한다. 특히, 호스트 물질의 삼중항 에너지를 도펀트의 삼중항 에너지보다 높게 함으로써, 발광 효율의 저하를 방지하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0026] 위와 같은 과제에 해결을 위해, 본 발명은 하기 화학식으로 표시되며, A1, A2, A3, A4 중 하나는 질소(N)이고 나머지는 탄소(C)인 것이 특징인 유기전계발광소자용 녹색 인광 물질을 제공한다.

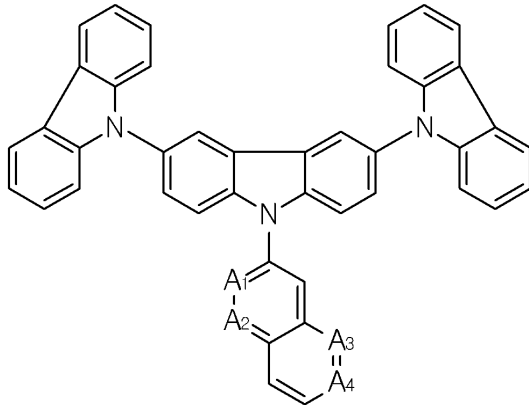


[0027]

[0028] 삭제

[0029] 삭제

[0030] 다른 관점에서, 본 발명은 제 1 전극과; 상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과; 상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 발광물질층을 포함하고, 상기 발광물질층은 하기 화학식으로 표시되며, A1, A2, A3, A4 중 하나는 질소(N)이고 나머지는 탄소(C)인 것이 특징인 유기전계발광소자용을 제공한다.



[0031]

[0032] 상기 제 1 전극과 상기 발광물질층 사이에 위치하는 정공주입층 및 정공수송층과; 상기 발광물질층과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 전자수송층 및 전자주입층을 포함하는 것이 특징이다.

[0033] 삭제

[0034] 삭제

발명의 효과

[0035] 본 발명의 녹색 인광 물질은 2.6eV이상의 삼중항 에너지를 갖기 때문에 발광층의 효율을 높일 수 있다. 즉, 본 발명의 녹색 인광 물질은 발광물질층의 호스트 물질로 이용되며 도펀트보다 큰 삼중항 에너지를 갖기 때문에, 발광 효율의 저하 문제를 방지할 수 있다.

[0036] 따라서, 본 발명의 녹색 인광 물질을 이용하는 유기전계발광소자는 높은 발광효율과 낮은 구동 전압을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 유기전계발광소자용 녹색 인광 물질의 UV 스펙트럼이다.

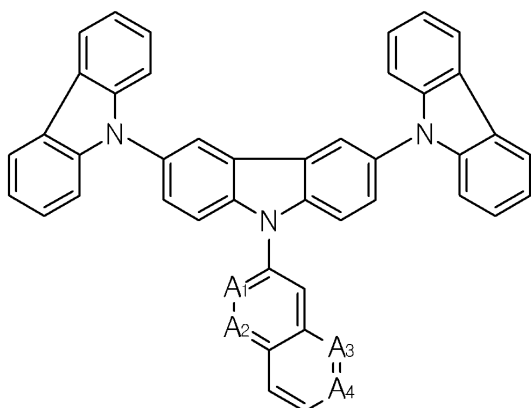
도 2는 본 발명의 실시예에 따른 유기전계발광소자의 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하, 본 발명에 따른 유기전계발광소자용 녹색 인광 물질의 구조 및 그 합성예와, 이를 이용한 유기전계발광소자에 대해 설명한다.

[0039] 본 발명의 녹색 인광 물질은 하기 화학식2로 표시되는 카바졸 유도체이다.

[0040] 화학식2



[0041]

[0042] 상기 화학식2에서 A1, A2, A3, A4 중 하나는 질소(N)이고 나머지는 탄소(C)이다.

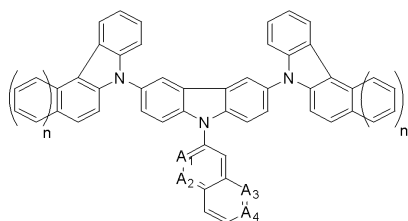
[0043] 예를 들어, 중심 carbazole기에 치환되는 물질은 퀴놀리닐(quinolinyl)일 수 있다.

[0044] 삭제

[0045] 삭제

[0046] 예를 들어, 상기 화학식2에서 X가 페닐, 나프틸, 페난스렌닐인 경우 각각은 하기 화학식3으로 표시될 수 있으며, 여기서 n은 3 이하의 양의 정수이다.

[0047] 화학식3

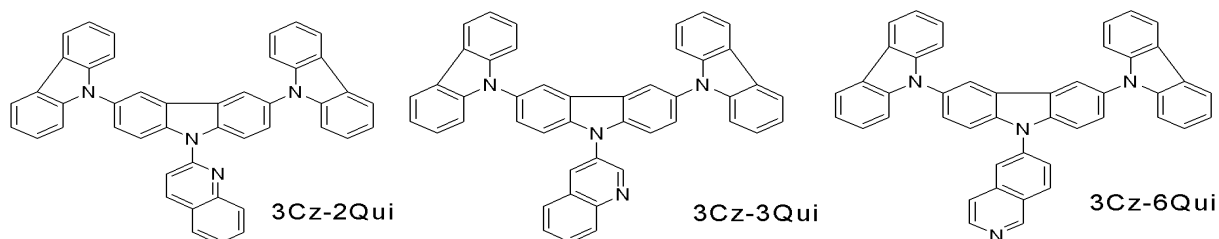


[0048]

[0049] 상술한 녹색 인광 물질은 도펀트 물질의 삼중항 에너지보다 큰 약 2.60 eV 이상의 삼중항 에너지를 가지며, 이에 따라 발광효율이 향상되는 장점을 갖는다.

[0050] 예를 들어, 상기 화학식2로 표시된 녹색 인광물질은 아래 화학식4로 표시된 물질 중 하나일 수 있다.

[0051] 화학식4



[0052]

[0053] 상기 화학식4에 표시된 물질을 예로 들어, 본 발명의 녹색 인광 물질의 합성예를 설명한다.

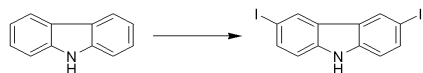
[0054] 제 1 합성에

[0055] 상기 화학식4에서 "3Cz-2Qui"로 표시된 녹색 인광 물질 (3,6-bis-carbazolyl)-carbazolyl-N-carbazolyl-2-quinoline을 다음과 같이 합성하였다.

[0056] 1. 3,6-bis-carbazolyl)-carbazolyl-N-carbazole의 합성

[0057] 3,6-bis-carbazolyl)-carbazolyl-N-carbazole은 아래 반응식1-1 내지 반응식1-4를 통해 얻어진다.

[0058] 반응식1-1



[0059]

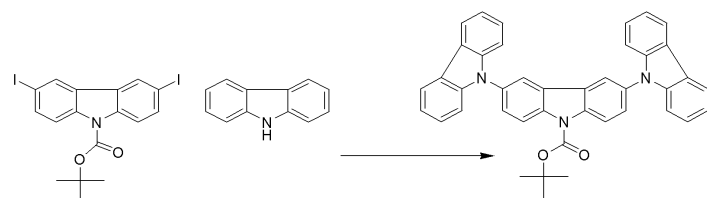
[0060] 반응식1-2



[0061]

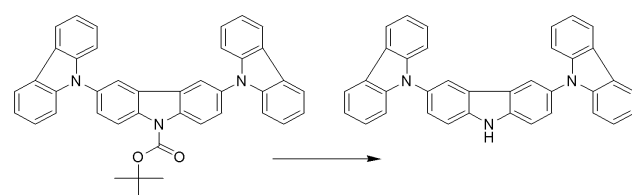
[0062] Carbazole (30g, 174 mmol)과 acetic acid 500 mL를 1L 2-neck flask에 넣고 100℃에서 용해시킨 뒤 냉각하면서 KI (39g, 235 mmol)을 넣고 KI₂O₃ (57g, 266mmol)를 천천히 소량씩 넣으면서 교반한다. 15분 반응을 진행한 뒤 침전을 분리하고 분리된 침전물을 증류수로 충분히 씻고 MC/MeOH에서 여러 번 재침전을 통해 분리하고 건조한다. 이렇게 얻은 결과물을 아세톤 500 mL에 녹이고 녹지 않은 부분을 여과하여 제거한 후, di-tert-butyl dicarbonate (50mL, 217 mmol)을 넣고 녹인 뒤 4-methylaminopyridine (22g, 180 mmol)을 넣고 3시간 교반한다. 형성된 백색의 침전물들을 분리하고 분리된 용액을 다시 교반하면서 형성되는 침전물을 분리하는 과정을 여러 번 수행하고 메탄올에서 씻어 하기 반응식1-2의 결과물 32g을 얻었다.

[0063] 반응식1-3



[0064]

[0065] 반응식1-4



[0066]

[0067] Carbazole (14g, 84mmol)과 상기 반응식1-2에서 얻은 결과물 (20g, 38.6mmol), CuI (1g, 2.2mmol), K₃P₂O₇ (64g, 300mmol), trans-1,2-cyclohexanediamine (1mL, 6mmol)을 200mL 다이옥산에 넣고 질소 분위기에서 2일동안 110도에서 교반한다. 반응물을 냉각하고 400mL의 톨루엔에 희석한 후 실리카 겔에 통과시키고, 농축한 후 150mL 톨루엔에 다시 녹이고 trifluoroacetic acid 300mL, 물 100mL, anisole 50mL를 넣고 24시간동안 상온에서 교반한다. 반응물을 포타슘 카보네이트 수용액으로 중화한 후 유기층을 모아 추출하고 컬럼 크로마토 그래피를 통해 하기 반응식1-4의 결과물 12g (60%)을 얻었다.

[0068] 2. (3,6-bis-carbazolyl)-carbazolyl-N-carbazolyl-2-quinoline의 합성

[0069] 500ml two neck flask에 2-bromo-quinoline (1.67g, 8 mmol), 상기 반응식1-4의 결과물인 3,6-bis-

carbazolyl)-carbazolyl-N-carbazole (2g, 4 mmol), CuI (0.2g, 1 mmol), dioxane(100mL)을 넣고 190도에서 2 일동안 교반한다. 반응 종료 후 실리카겔에 여과하고 감압증류하여 용액을 제거한 후 hexane:EA 3:1 로 컬럼크 로마토 그래피를 통해 흰색 결정 1.81g (72%)을 얻었다.

제 2 합성예

상기 화학식4에서 "3Cz-3Qui"로 표시된 녹색 인광 물질 (3,6-bis-carbazolyl)-carbazolyl-N-carbazolyl-3-quinoline을 다음과 같이 합성하였다.

500ml two neck flask에 3-bromo-quinoline (1.67g, 8 mmol), 상기 반응식1-4의 결과물인 3,6-bis-carbazolyl)-carbazolyl-N-carbazole (2g, 4 mmol), CuI (0.2g, 1 mmol), dioxane(100mL)을 넣고 190도에서 2 일동안 교반한다. 반응 종료 후 실리카겔에 여과하고 감압증류하여 용액을 제거한 후 hexane:EA 3:1 로 컬럼크 로마토 그래피를 통해 흰색 결정 1.4g (56%)을 얻었다.

제 3 합성예

상기 화학식4에서 "3Cz-6Qui"으로 표시된 녹색 인광 물질 (3,6-bis-carbazolyl)-carbazolyl-N-carbazolyl-6-quinoline을 다음과 같이 합성하였다.

500ml two neck flask에 6-bromo-quinoline (1.67g, 8 mmol), 상기 반응식1-4의 결과물인 3,6-bis-carbazolyl)-carbazolyl-N-carbazole (2g, 4 mmol), CuI (0.2g, 1 mmol), dioxane(100mL)을 190도에서 2일동안 교반한다. 반응 종료 후 실리카겔에 여과하고 감압증류하여 용액을 제거한 후 hexane:EA 3:1 로 컬럼크 로마토 그래피를 통해 흰색 결정 1.5g (60%)을 얻었다.

전술한 합성예에 의해 얻어진 녹색 인광물질에 대하여 UV 흡수 스펙트럼과액체질소에서 저온(77) 조건으로 PL스펙트럼을 측정하였으며, UV 흡수 스펙트럼을 도 1에 나타내었고, 녹색 인광 물질의 물성을 아래 표 1에 나타냈다. (단위: [eV])

표 1

	단일항 에너지	HOMO 에너지	LUMO 에너지	삼중항 에너지
3Cz-2Qui	3.25	5.73	2.48	2.71
3Cz-3Qui	3.23	5.80	2.57	2.63
3Cz-6Qui	3.25	5.78	2.53	2.64

도 1 및 표 1에서 보여지는 바와 같이, 본 발명의 녹색 인광 물질은 약 2.60 eV 이상의 삼중항 에너지를 갖는다. 즉, 본 발명의 녹색 인광 물질은 종래 녹색 인광 재료의 도펀트로 이용되는 Irppy의 삼중항 에너지인 2.4eV보다 큰 삼중항 에너지를 갖기 때문에, 호스트 물질에서 도펀트로의 에너지 역 전이현상을 방지할 수 있다. 따라서, 발광효율이 향상되는 장점을 갖는다.

상기한 녹색 인광 물질을 포함하여 이루어지는 유기전계발광소자에 대한 일 실시예를 도 2에 도시하였다.

도시한 바와 같이, 유기전계발광소자는 서로 마주보는 제 1 및 제 2 기판(미도시)과, 상기 제 1 및 제 2 기판(미도시) 사이에 형성되어 있는 유기발광다이오드(E)를 포함한다.

상기 유기발광다이오드(E)는 양극 역할을 하는 제 1 전극(110), 음극 역할을 하는 제 2 전극(130) 및 상기 제 1 및 제 2 전극(110, 130) 사이에 형성되는 유기발광층(120)으로 이루어진다.

상기 제 1 전극(110)은 일함수 값이 비교적 높은 물질, 예를 들어, 인듐-틴-옥사이드(ITO)로 이루어지며, 상기 제 2 전극(130)은 일함수 값이 비교적 낮은 물질, 예를 들어, 알루미늄(Al) 또는 알루미늄 합금(AlNd)로 이루어진다. 또한, 상기 유기발광층(120)은 적색, 녹색, 녹색은 유기발광패턴으로 이루어진다.

상기 유기발광층(120)은 발광효율을 극대화하기 위해, 다중층 구조 즉, 제 1 전극(110)으로부터 순차적으로 정

공주입층(hole injection layer; HTL) (121), 정공수송층(hole transporting layer; HIL) (122), 발광물질층(emitting material layer; EML) (123), 전자수송층(electron transporting layer)(124) 및 전자주입층(electron injection layer)(125)으로 이루어진다.

[0084] 여기서, 상기 발광물질층(123)은 상기 화학식2로 표시된 본 발명의 녹색 인광 물질을 포함하여 이루어진다. 예를 들어, 상기 발광물질층(123)이 적색 발광패턴, 청색 발광패턴 및 녹색 발광패턴을 포함하는 경우, 상기 녹색 발광패턴은 상기 화학식2로 표시된 본 발명의 녹색 인광 물질을 포함하여 이루어진다.

[0085] 예를 들어, 상기 발광물질층(123)이 본 발명의 녹색 인광 물질을 호스트 물질로 포함할 경우, 도펀트가 약 1~10wt% 첨가된다. 이때, 상기 인광 물질은 도펀트보다 큰 약 2.60eV 이상의 삼중항 에너지를 갖기 때문에, 호스트 물질에서 도펀트로의 에너지 역 전이현상의 발생이 방지된다. 따라서, 발광효율을 높일 수 있다. 예를 들어, 상기 도펀트는 Irppy일 수 있으며, 본 발명의 녹색 인광 물질은 Irppy의 삼중항 에너지인 2.4eV보다 큰 약 2.60eV 이상의 삼중항 에너지를 갖는다.

[0086] 따라서, 유기전계발광소자의 에너지 효율 저하를 방지할 수 있으며 저전압 구동이 가능한 장점을 갖는다.

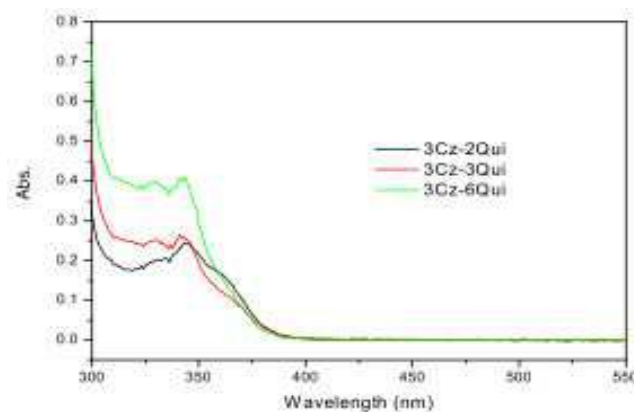
[0087] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

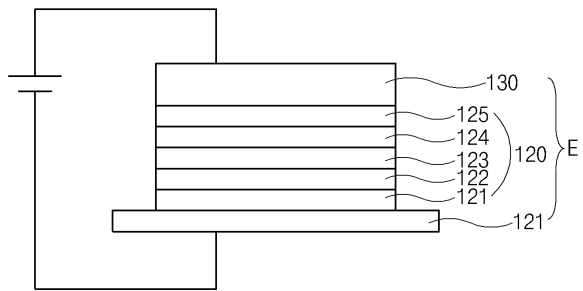
- [0088]
- 110: 제 1 전극
 - 120: 유기발광층
 - 123: 발광물질층
 - 130: 제 2 전극

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	标题：用于有机电致发光器件的绿色磷光体和含有它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101802854B1	公开(公告)日	2017-11-29
申请号	KR1020100123683	申请日	2010-12-06
[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	CHO NAM SUNG 조남성 SONG IN BUM 송인범 KIM DO HAN 김도한 BAE JAE HAN 배재한		
发明人	조남성 송인범 김도한 배재한		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0067 H01L51/50 H05B33/14 C09K2211/1022 C09K2211/1029 Y10S428/917 C07D307/78 C07D471/04 C07F13/00		
其他公开文献	KR1020120062424A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供绿色磷光材料和包括其的有机电致发光器件，以防止能量效率降低和低电压运行。组成：绿色磷光材料由化学式（1）表示。这里，A1，A2，A3和A4分别选自碳，氮，氧和硫，X是选自H，F，Cl，C1-C20脂族化合物，芳族化合物，烷基甲硅烷基化合物，芳基甲硅烷基中的一种。化合物，烷氧基化合物，芳氧基化合物，烷基磷酰基，芳基磷酰基，烷基硫基和芳基硫基。有机电致发光器件包括第一电极，与第一电极面对的第二电极，以及位于第一和第二电极之间的发光材料层。

