

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0036612
(43) 공개일자 2006년05월02일

(21) 출원번호 10-2004-0085653
(22) 출원일자 2004년10월26일

(71) 출원인 주식회사 코오롱
 경기 과천시 별양동 1-23

(72) 발명자 문희완
 경기 용인시 구성읍 마북리 신창무궁화아파트 103동 1001호
 김현진
 경기 용인시 기흥읍 보라리 현대모닝사이드2차아파트 105동 1506호

(74) 대리인 김능균

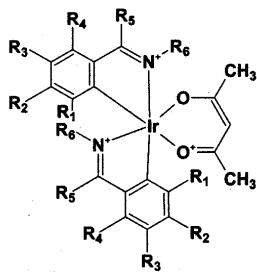
심사청구 : 없음

(54) 유기전계발광소자용 청색발광물질 및 이를 이용한유기전계발광소자

요약

본 발명은 다음 화학식 1로 표시되는 바와 같은 이리듐 착체 화합물을 제공하는 바, 이는 청색발광물질이며 이를 발광물질로서 사용한 유기전계발광소자의 경우는 발광효율과 수명, 색상에서 좋은 성능을 나타낸다.

화학식 1



상기 식에서, R_1 내지 R_4 는 서로 같거나 다른 것으로서, 수소원자, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 3 내지 8의 시클로 알킬기, 방향족 고리기, 방향족 헤테로고리기, 할로겐기, 니트로기 또는 시아노기이고, R_5 와 R_6 는 서로 같거나 다른 것으로서 수소원자, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 3 내지 8의 시클로 알킬기, 방향족 고리기, 헤�테로고리기, 할로겐기, 니트로기 또는 시아노기이다.

대표도

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 유기전계발광소자의 구조를 보여주는 단면도이고,

도 2는 본 발명 실시예로부터 얻어진 청색발광물질을 유기전계발광소자에 적용시켜 전압에 따른 전류의 변화를 측정한 그레프이고,

도 3은 본 발명 실시예로부터 얻어진 청색발광물질을 유기전계발광소자에 적용시켜 전압에 따른 휘도의 변화를 측정한 그레프이며,

도 4는 본 발명 실시예로부터 얻어진 청색발광물질을 유기전계발광소자에 적용시켜 전기발광특성을 측정한 그레프이다.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

1 : 기판 2 : 제 1전극

3 : 정공주입층 4 : 정공수송층

5 : 발광층 6 : 정공저지층

7 : 전자수송층 8 : 전자주입층

9 : 제 2전극

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기전계발광소자의 청색발광물질과 이를 이용한 유기전계발광소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 치환되거나 치환되지 않은 벤질이민 리간드를 갖는 이리듐착체 화합물 및 이를 발광물질로서 사용하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

일반적으로 EL이라고 불리는 전계발광소자(Electroluminescence device)는 액정표시장치(Liquid Crystal Display; LCD), 플라즈마 디스플레이패널(Plasma Display Panel; PDP), 전계 방출 디스플레이(Field Emission Display; FED) 등과 함께 대표적인 평판 표시장치 중의 하나로서, LCD에서와 같은 백라이트가 필요 없고, 응답속도가 빠를 뿐만 아니라, 또 자발 발광 소자이므로 휘도 및 시야각 특성이 우수한 장점이 있다.

특히, 유기전계발광소자는 일함수가 큰 ITO 등의 투명전극 및 일함수가 작은 Al 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 가시영역에서의 모든 색상의 발광이 가능한 장점이 있다.

유기전계발광소자의 일반적인 구조를 도 1에 나타내었는 바, 제 1전극(2)/정공주입층(3)/정공수송층(4)/발광층(5)/정공저지층(6)/전자수송층(7)/전자주입층(8)/제 2전극(9)으로 구성될 수 있다.

유기층을 형성할 수 있는 물질로는 전도성, 비전도성 또는 반도체성의 유기 단분자, 올리고머, 또는 고분자가 사용될 수 있으며, 발광성을 가진 유기 단분자로는 다수의 벤젠고리가 결합된 공액 유기 호스트(host)물질과 공액 유기 도판트(dopant)가 알려져 있다.

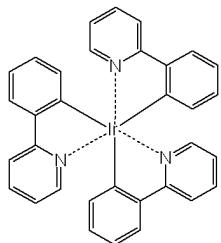
일반적으로 정공수송층으로서 사용되고 있는 물질은 트리페닐아민유도체들이고, 전자수송층으로서 사용되고 있는 물질은 유기금속착체화합물들, 또는 해테로 고리화합물들이다.

발광층의 발광물질로서는 유기화합물들 또는 유기금속착체 화합물들이 사용되거나, 이들 화합물이 발광층의 메트릭스로서 사용된다. 이러한 유기화합물들 혹은 유기금속착체 화합물들이 발광층의 메트릭스로서 사용될 때에는 도판트로서 형광물질 혹은 금속착체형 유기형광물질들을 사용하여 발광색을 조절한다.

발광층에서 빛이 발생될 때, 분자가 단일항(singlet) 여기 상태로부터 바닥상태로 떨어질 때 빛을 방출하는 것을 형광이라고 하고, 이것은 대부분의 유기화합물에서 발견되는 현상이다. 그러나 삼중항(triplet) 여기 상태로부터 바닥상태로 떨어질 때 빛을 방출하는 것을 인광이라고 하는데 일반적인 유기화합물에서는 발견되지 않고 원자번호가 큰 중심금속을 가지는 유기금속착체화합물에서 자주 발견이 된다. 계산적으로 분자가 여기 상태로부터 빛을 방출할 때 최대양자효율은 형광의 경우 25%이고, 인광의 경우 75%이상이 된다.

유기전계발광소자를 위한 인광물질로 이리듐 착체 유기화합물에 대한 연구가 진행되고 있다. 베로우(Burrows) 및 톰슨(Thompson)은 다음 화학식 2로 표시되는 fac-트리스(2-페닐페리딘)이리듐이 유기 전계발광 소자에서 도판트로 이용될 수 있다는 것을 보고하였다 [Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4]. 성능은 이리듐 화합물이 호스트물질이 존재할 때 최대가 된다. 톰슨은 더 나아가 fac-트리스[2-4` ,5` -디플루오로페닐 퍼리딘-C¹²,N]이리듐(III)으로 도핑된 폴리(N-비닐 카바졸)인 유기 전계발광 소자를 보고했다 [Polymer Preprints 2000, 41(1), 770.].

화학식 2



이와 같은 이리듐 착체 화합물을 발광층의 도핑물질로 사용한 유기전계발광소자는 구동시 높은 발광효율을 가지는 것으로 평가되고 있다. 여기서 발광층을 구성하는 분자구조에 따라서 발광의 색이 달라지며, 발광층에서의 발광은 발광층을 이루는 물질 즉 인광분자 자체의 발광과 발광층으로 사용되는 메트릭스에 도핑한 인광물질에 의한 발광 등으로 나눌 수 있다.

한편, 종래의 이리듐 착체 화합물 중 청색발광 물질은 일반 유기발광물질에 비해 상대적으로 색상과 효율이 많이 떨어지며, 청색의 빛을 내기 위해 분자의 공명구조를 짧게 할 경우 단파장의 빛을 얻을 수는 있으나 원활한 전자이동이 어려워 발광효율이 급격히 감소한다는 문제점이 있다.

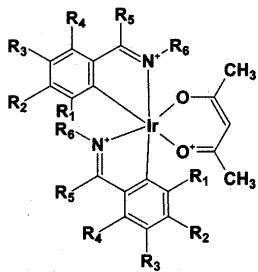
유기전계발광소자가 천연색평면표시소자로 실용화되기 위해서는 현재 상용화되어 있는 소자에서 향상된 효율과 색상을 가지는 청색발광물질의 지속적인 연구가 필요하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 종래 기술에서 부각된 인광물질의 구동수명과 발광효율, 색상에 대한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 새로운 유기전계발광물질인 벤질이민 리간드를 갖는 이리듐착체 화합물들을 개발하고, 상기 이리듐착체 화합물을 유기전계발광소자의 발광층으로 사용함으로써 소자의 구동수명을 연장시키고 높은 발광효율 및 좋은 색상을 얻을 수 있는 유기전계발광소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 청색발광물질은 치환되거나 치환되지 않은 벤질이민 리간드를 갖는 것으로, 다음 화학식 1로 표시되는 이리듐착체 화합물인 것임을 그 특징으로 한다.

화학식 1



상기 식에서, R_1 내지 R_4 는 서로 같거나 다른 것으로서, 수소원자, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 3 내지 8의 시클로 알킬기, 방향족 고리기, 방향족 헤테로고리기, 할로젠기, 니트로기 또는 시아노기이고, R_5 와 R_6 는 서로 같거나 다른 것으로서 수소원자, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 3 내지 8의 시클로 알킬기, 방향족 고리기, 헤�테로고리기, 할로젠기, 니트로기 또는 시아노기이다.

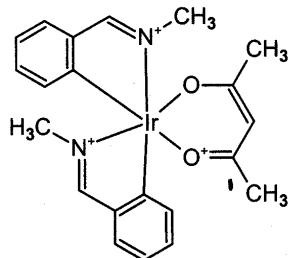
발명의 구성 및 작용

이와 같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

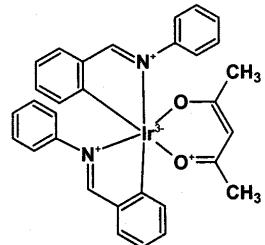
본 발명에 따른 청색발광물질, 즉 이리듐 착체 화합물은 벤질이민계열의 이리듐 착체 화합물로서, 상기 화학식 1로 표시된다.

본 발명의 벤질이민 리간드를 갖는 이리듐 착체 화합물의 바람직한 예는 다음 화학식 3 또는 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

화학식 3



화학식 4



이와 같은 화학식 3 또는 4로 표시되는 이리듐 착체 화합물을 비롯한 화학식 1로 표시되는 이리듐 착체 화합물의 분자 구조 디자인은, 이리듐 골격의 리간드로서 MLCT(metal ligand charge transfer)를 가능하게 하는 특성을 갖는 벤질이민 리간드를 도입함으로써 짧은 life time과 청색파장의 발광을 가능하게 한 것이다.

이와같은 청색발광물질을 실제 소자에 적용한 유기전계발광소자의 구조는 도 1과 같은 바, 제1 및 제2전극(2, 9)에서 각각 생성된 정공과 전자가 발광층(5)으로 용이하게 주입되도록, 제1 및 제2전극(2, 9)과 발광층(5)사이에 정공주입 및 수송층(3, 4) 및 전자 주입 및 수송층(8, 7)을 형성하고, 전자수송층으로 정공의 이동을 막기 위해 발광층(5)과 전자수송층(7) 사이에 정공저지층(6)을 형성시킨 구조이다.

이하, 본 발명을 실시예에 의거 상세히 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<實施例 및 比較實施例>

실시예 1 : 벤질이민 리간드를 지닌 이리듐착체 화합물(1)의 합성

100ml의 질소로 충진된 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol)이 들어있는 250ml 플라스크에 소듐헥사클로로이리데이트(III)하이드레이트(sodium hexachloroiridate(III) hydrate, $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 0.966g(2.04mmol)와 N-벤질리덴메틸아민(N-benzilidenemethylamine) 2.18g(18.36mmol)을 넣은 다음 반응용기를 환류시키면서 120°C에서 12시간동안 가열한 후 냉각시켰다. 상기 반응용기를 교반과 냉각을 동시에 하면서, 10% 염산(HCl)용액 100ml를 상기 반응용기에 첨가시켰다. 이 결과 용액에서 침전물이 생성되고, 상기 침전물을 여과 한 다음, 10% 염산용액 200ml로 세척한 후 중류수 300ml로 다시 세척하였다. 상기 과정에서 얻어진 침전물에 30ml 아세톤(acetone)과 10ml의 메탄올(methanol)을 첨가한 다음, 이 혼탁액을 여과하여 건조하였다.

100ml의 질소로 충진된 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol)이 들어있는 250ml 플라스크에 상기 화합물 0.928g(1mmol)과 아세틸아세토네이트(acetylacetone) 0.991g(10mmol), 포타슘카보네이트(potassium carbonate)를 소량 넣은 다음 반응용기를 환류를 시키면서 120°C에서 2시간동안 가열한 후 냉각시켰다. 상기 반응용기를 교반과 냉각을 동시에 하면서, 10% 염산(HCl)용액 100ml를 상기 반응용기에 첨가시켰다. 이 결과 용액에서 침전물이 생성하고, 상기 침전물을 여과 한 다음, 10% 염산용액 200ml로 세척한 후 중류수 300ml로 다시 세척하였다. 상기 과정에서 얻어진 침전물에 30ml 아세톤(acetone)과 10ml의 메탄올(methanol)을 첨가한 다음, 이 혼탁액을 여과하여 건조하였다.

건조후의 생성물의 무게는 0.3g이다. 합성된 물질은 정확한 분석과 유기전계발광소자의 발광물질로 사용하기 위하여 진공승화장치를 사용하여 정제하였고, 정제결과로 얻어진 상기 물질은 옅은 노란색을 띤 고체인 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 얻었다.

상기에서 얻어진 유기금속 착체화합물은 대부분의 유기용매에 대한 용해성이 좋지 않아서 NMR과 GC-MS, LC-MS로 측정이 불가하여서 원소분석(Elemental Analysis)을 사용하여 합성여부를 판단하였다. 상기 유기금속 착체 화합물의 원소분석 결과는 다음과 같으며, 이러한 결과를 가지고 화학식 3으로 표시되는 유기금속 착체 화합물이 합성이 되었음을 확인하였다.

계산수치 : C(47.80), H(4.39), N(5.31)

분석수치 : C(46.95), H(4.31), N(5.29)

실시예 2 : 벤질이민 리간드를 지닌 이리듐착체 화합물(2)의 합성

100ml의 질소로 충진된 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol)이 들어있는 250ml 플라스크에 소듐헥사클로로이리데이트(III)하이드레이트(sodium hexachloroiridate(III) hydrate, $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 0.966g(2.04mmol)과 N-벤질리덴페닐(N-benzilidenephenylamine) 2.18g(15.41mmol)을 넣은 다음 반응용기를 환류시키면서 120°C에서 12시간동안 가열한 후 냉각시켰다. 상기 반응용기를 교반과 냉각을 동시에 하면서, 10% 염산(HCl)용액 100ml를 상기 반응용기에 첨가시켰다. 이 결과 용액에서 침전물이 생성되고, 상기 침전물을 여과 한 다음, 10% 염산용액 200ml로 세척한 후 중류수 300ml로 다시 세척하였다. 상기 과정에서 얻어진 침전물에 30ml 아세톤(acetone)과 10ml의 메탄올(methanol)을 첨가한 다음, 이 혼탁액을 여과하여 건조하였다.

100ml의 질소로 충진된 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol)이 들어있는 250ml 플라스크에 상기 화합물 1.108g(1mmol)와 아세틸아세토네이트(acetylacetone) 0.991g(10mmol), 포타슘카보네이트(potassium carbonate)를 소량 넣은 다음 반응용기를 환류시키면서 120°C에서 2시간동안 가열한 후 냉각시켰다. 상기 반응용기를 교반과 냉각을 동시에 하면서,

10% 염산(HCl)용액 100ml를 상기 반응용기에 첨가시켰다. 이 결과 용액에서 침전물이 생성하고, 상기 침전물을 여과한 다음, 10% 염산용액 200ml로 세척한 후 중류수 300ml로 다시 세척하였다. 상기 과정에서 얻어진 침전물에 30ml 아세톤(acetone)과 10ml의 메탄올(methanol)을 첨가한 다음, 이 혼탁액을 여과하여 건조하였다. 건조후의 생성물의 무게는 0.3g이다. 합성된 물질은 정확한 분석과 유기전계발광소자의 발광물질로 사용하기 위하여 진공승화장치를 사용하여 정제하였고, 정제결과로 얻어진 상기 물질은 옅은 노란색을 띤 고체로써 상기 화학식 4로 표시되는 화합물을 얻었다.

얻어진 유기금속 착체화합물은 대부분의 유기용매에 대한 용해성이 좋지 않아서 NMR과 GC-MS, LC-MS로 측정이 불가하여서 원소분석(Elemental Analysis)를 사용하여 합성여부를 판단하였다. 상기 유기금속 착체 화합물의 원소분석 결과는 다음과 같으며, 이러한 결과를 가지고 화학식 4로 표시되는 유기금속 착체 화합물이 합성이 되었음을 확인하였다.

계산수치 : C(57.13), H(4.18), N(4.30)

분석수치 : C(57.54), H(4.01), N(4.35)

실시예 3 : 벤질이민 리간드를 지닌 이리듐착체 화합물을 이용한 유기전계발광 소자의 제작

모든 유기전계발광소자는 진공 열 증착기술로 제작하였고 크리요(Cryo)진공펌프를 사용한 증착진공압은 10^{-6} 토르 이하였다. 증착실은 다층의 물질을 증착하는 동안에 진공을 멈출 필요없이 연속공정으로 진행되었다.

인듐주석산화물(ITO)층이 약 120~160nm인 ITO 코팅된 유리 기판을 사용하였고 공지된 기술로 ITO로 전극형성을 하나 기판을 사용하였다. 이렇게 형성된 기판은 산소플라즈마 처리를 1분 동안 하였고, 증착실로 이동시켜 다층구조의 박막을 형성하였다.

박막을 형성하기 위한 공정의 순서는 다음과 같고, 상기 실시예 1로부터 얻어진 이리듐 착체 화합물을 발광층을 위한 도판트로 사용하였다;

1)위의 과정에서 처리된 기판 위에 정공주입층을 약 30~70nm 두께로 증착하였다. 이때 2-TNATA(4,4 α ,4 $\beta\beta$ -tris(2-naphthylphenyl-phenylamino)triphenylamine)를 사용하였다.

2)그 위에 정공수송층을 약 10~30nm 두께로 증착하였다. 이때 NPB(N,N'-dinaphthyl-N,N'-phenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine)를 사용하였다.

3)그 위에 발광층을 20~40nm두께로 증착하였다. 이때 호스트는 CPB(4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl) 등을 사용하였고, 도판트는 상기 실시예 1로부터 합성된 이리듐 착체를 사용하였다. 도핑비율을 5~20%로 하였다.

4)그 위에 정공저지층을 3~7nm로 증착하였다. 이때 BCP(Bathocuproin)를 사용하였다.

5)그 위에 전자수송층을 10~50nm 두께로 증착하였다. 이때 Alq3를 사용하였다.

6)그 위에 전자주입층을 0.5~3nm두께로 증착하였다. 이때 LiF를 사용하였다.

7)그 위에 제 2전극을 100~150nm두께로 증착하였다.

상기의 방법으로 제작된 소자에 대해 미놀타의 광학측정기를 사용해 전압을 변화시킴에 따른 전류와 휘도의 변화를 관찰하여 그 결과를 도 2 내지 3에 나타내었다. 그리고, 전기발광특성은 도 4에 도시하였다.

도 2와 3에 도시된 바와 같이, 상기 화합물은 9.6V에서 40mA/cm²의 전류특성과 3329cd/m²의 휘도특성을 보여 주었으며, 도 4의 전기발광의 특성에서도 478nm에서의 발광세기를 나타내었다. 이러한 전기광학적 특성은 상기 화합물이 실제 유기전계발광소자에 적용되었을 때 현재 문제점이 되고 있는 발광효율과 수명, 색상에서 좋은 성능을 나타낼 수 있음을 보여주는 결과이다.

발명의 효과

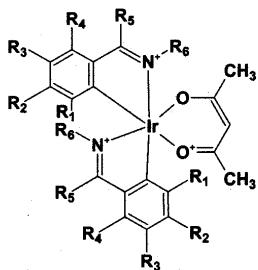
이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 벤질이민류의 리간드를 갖는 이리듐 착체 화합물은 청색발광물질이며, 이를 발광물질로서 사용한 유기전계발광소자의 경우는 발광효율과 수명, 색상에서 좋은 성능을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다음 화학식 1로 표시되어지는, 치환되거나 치환되지 않은 벤질이민 리간드를 갖는 청색발광물질.

화학식 1



상기 식에서, R_1 내지 R_4 는 서로 같거나 다른 것으로서, 수소원자, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 3 내지 8의 시클로 알킬기, 방향족 고리기, 방향족 헤테로고리기, 할로겐기, 니트로기 또는 시아노기이고, R_5 와 R_6 는 서로 같거나 다른 것으로서 수소원자, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 3 내지 8의 시클로 알킬기, 방향족 고리기, 헤테로고리기, 할로겐기, 니트로기 또는 시아노기이다.

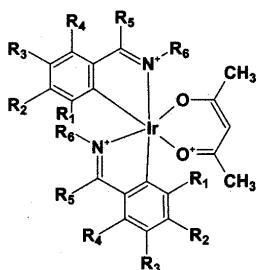
청구항 2.

제 1항에 있어서, R_6 는 메틸기 또는 폐닐기이고, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 은 수소원자인 것임을 특징으로 하는 청색발광물질.

청구항 3.

다음 화학식 1로 표시되는 화합물을 발광 재료로서 포함하는 유기전계발광소자.

화학식 1



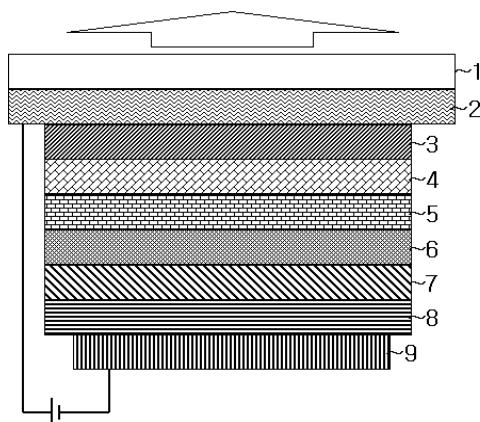
상기 식에서, R_1 내지 R_4 는 서로 같거나 다른 것으로서, 수소원자, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 3 내지 8의 시클로 알킬기, 방향족 고리기, 방향족 헤테로고리기, 할로겐기, 니트로기 또는 시아노기이고, R_5 와 R_6 는 서로 같거나 다른 것으로서 수소원자, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 3 내지 8의 시클로 알킬기, 방향족 고리기, 헤�테로고리기, 할로겐기, 니트로기 또는 시아노기이다.

청구항 4.

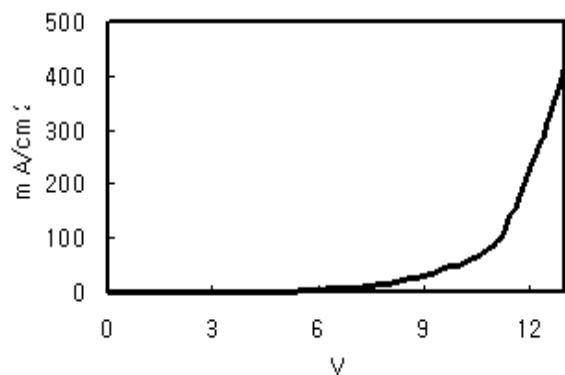
제 1항에 있어서, R_6 는 메틸기 또는 페닐기이고, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 은 수소원자인 것임을 특징으로 하는 유기전계발광 소자.

도면

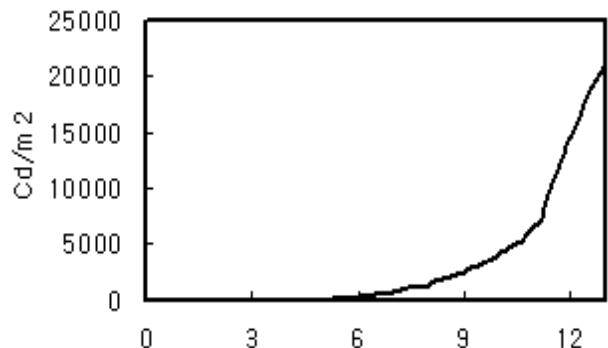
도면1



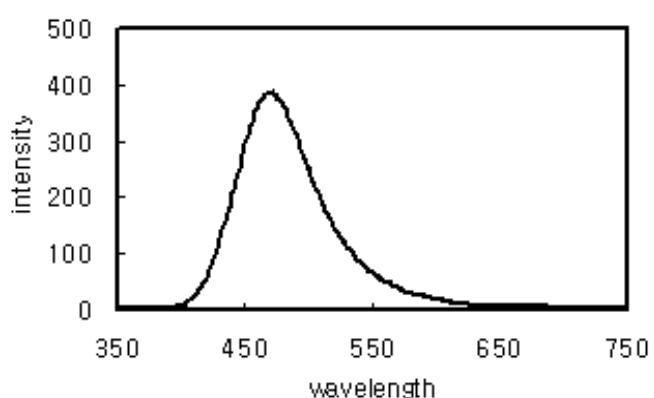
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	用于有机电致发光器件的蓝色发光材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020060036612A	公开(公告)日	2006-05-02
申请号	KR1020040085653	申请日	2004-10-26
[标]申请(专利权)人(译)	可隆股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	주식회사코오롱		
当前申请(专利权)人(译)	주식회사코오롱		
[标]发明人	MOON HEEWAN 문희완 KIM HYUNJIN 김현진		
发明人	문희완 김현진		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/185 H01L51/0085 H01L51/50		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及提供铱络合物的f，如下面的化学式1所示，发光材料是蓝色发光材料。并且在使用有机电致发光器件的情况下，在发光效率和寿命以及颜色方面表现出良好的性能。在上式中，R 1至R 4为相同的氢原子，R 5和R 6为取代或未取代的碳数为1至4的烷基，和环烷基，芳香族环状基团，碳原子数3~8的芳香族杂环基，卤素基，硝基或氰基是氢原子，碳原子数1~1的取代或未取代的烷基。如图4所示，碳原子数3~8的环烷基，芳香族环基，杂环基，卤素基，硝基或氰基是相同的。

