

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.⁷
 C09K 11/06

(45) 공고일자 2005년03월10일
 (11) 등록번호 10-0471367
 (24) 등록일자 2005년02월01일

(21) 출원번호 10-2002-0086824
 (22) 출원일자 2002년12월30일

(65) 공개번호 10-2004-0060275
 (43) 공개일자 2004년07월06일

(73) 특허권자
 엘지전자 주식회사
 서울특별시 영등포구 여의도동 20번지

(72) 발명자
 탁윤홍
 경상북도구미시비산동강변보성타운아파트106동1202호

한윤수
 경상북도칠곡군북삼면인평리화성타운102동104호

김기동
 대전광역시대덕구송촌동선비마을아파트110동801호

김상대
 대구광역시수성구신매동580번지시지청솔타운218동904호

김용관
 충청북도청주시홍덕구복대1동현대아파트202동902호

(74) 대리인
 최규팔
 조희연

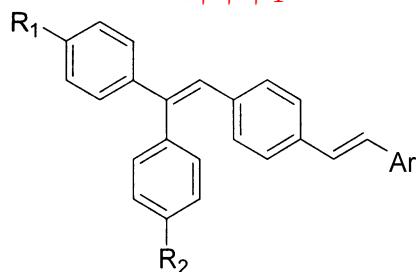
심사관 : 최성근

(54) 유기 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물, 이의 제조방법 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자

요약

본 발명은 유기 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물, 이를 제조하는 방법 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 청색 발광 재료에 헤테로고리를 도입한 하기 화학식 1의 화합물을 제조함으로써, 기존의 분자량이 큰 청색 발광 화합물과 비교하여 화합물이 흡수하고 내어놓는 빛의 파장 범위가 같으나 분자량이 작음으로 용해도가 좋아 재결정 및 송화가 용이한 고순도의 재료를 제공할 수 있고, 이를 유기 전계 발광 소자에 적용하여 기존 청색 발광 재료의 친수성이 약화되는 단점을 극복하면서 발광 효율이 높아진 소자를 제공할 수 있다.

화학식 1



상기 식에서, Ar, R₁ 및 R₂는 명세서에서 정의된 바와 같다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 일반적인 유기 전계 발광 소자의 구조도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1 : 유리기판 2 : 양극

3 : 정공주입층 4 : 정공수송층

5 : 발광층 6 : 전자수송층

7 : 전자주입층 8 : 음극

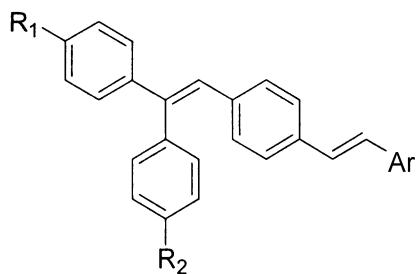
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물, 더욱 상세하게는 분자량이 큰 화합물과 유사한 범위의 파장에 해당하는 빛을 내어놓으면서 분자량이 작아 용해도가 높아져 재결정 및 승화가 용이하여 고순도의 재료를 제공할 수 있는, 헤테로고리가 도입된 하기 화학식 1의 유기 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기 식에서, Ar, R₁ 및 R₂는 하기에서 정의된 바와 같다.

본 발명은 또한 화학식 1의 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

추가로, 본 발명은 상기 청색 발광 화합물을 함유하는 유기 전계 발광 소자, 더욱 상세하게는 발광 영역을 포함하는 유기 박막층이 제 1 전극(양극)과 제 2 전극(음극) 사이에 설치되는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 구성층 중 적어도 1층이 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

최근 정보 통신 산업의 발달이 가속화됨에 따라 가장 중요한 분야의 하나인 디스플레이 소자 분야에 있어서 보다 고도의 성능이 요구되고 있다. 이러한 디스플레이에는 발광형과 비발광형으로 나눌 수 있다. 발광형에 속하는 디스플레이로는 음극선관(Cathode Ray Tube: CRT), 전계 발광 소자(Electroluminescence Display: ELD), 전기 발광 다이오드(Light Emitting Diode: LED), 플라즈마 소자 패널(Plasma Display Panel: PDP) 등이 있다. 그리고, 비발광형 디스플레이로는 액정 디스플레이(Liquid Crystal Display: LCD) 등이 있다.

상기한 발광형 및 비발광형 디스플레이에는 작동 전압, 소비 전력, 밝기 즉 휙도, 콘트라스트, 응답속도, 수명 그리고 표시색 등의 기본 성능을 가지고 있다. 그런데, 이 중에서 현재까지 많이 쓰이고 있는 액정 디스플레이에는 상기한 기본 성능 중에서 응답속도, 콘트라스트 및 시각의 존경에 대하여 문제점을 가지고 있다. 이러한 상황 속에서 발광 다이오드를 이용한 디스플레이에는 응답속도가 빠르며, 자기 발광형이기 때문에 배면광(back light)이 필요 없으며,

휘도가 뛰어날 뿐만 아니라 여러 가지 장점을 가지고 있어 액정 디스플레이의 문제점을 보완한 차세대 디스플레이 소자로서의 자리를 차지할 수 있을 것으로 전망되고 있다.

발광 다이오우드는 주로 결정 형태를 갖는 무기 재료가 사용되기 때문에 대면적의 전계 발광 소자에 적용하기가 어렵다. 또한, 무기 재료를 이용한 전계 발광 소자의 경우 구동 전압이 200 V 이상 필요하고, 가격 또한 고가인 단점이 있다. 그러나, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)에서 알루미나 퀴논(alumina quinone)이라는 π -공액 구조를 갖는 재료로 제작된 소자가 발표된 이후로 유기물을 이용한 전계 발광 소자의 연구가 활발해졌다.

전계 발광 소자(electroluminescence device : EL device)는 발광층(emitter layer) 형성용 재료에 따라 무기 전계 발광 소자와 유기 전계 발광 소자로 구분된다.

유기 전계 발광 소자는 형광성 유기화합물을 전기적으로 여기하여 발광시키는 자발광형 소자로 무기 전계 발광 소자에 비해 휘도, 구동 전압 및 응답 속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

또한, 이 소자는 수볼트의 저전압 직류 인가에서 발광하는 전도체 소자로 고휘도, 고속 응답, 광시야각, 면발광, 박형으로서 다색 발광이 가능하다는 우수한 특징을 가지고 있다.

유기 전계 발광 소자는 다른 디스플레이어에서는 찾아볼 수 없는 특징을 갖고 있어 폴-칼라 플랫 패널 디스플레이어에서 응용이 기대되고 있다.

유기 전계 발광 소자는 1987년에 C. W. Tang 등이 최초로 실용적인 소자 성능을 보고하였다(Applied Physics Letters 제51권 12호 913-915 페이지 (1987년)). 여기서 이들은 유기층으로서 디아민 유도체에서 얻어지는 박막(정공 수송층)과 트리(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(이하 Alq3로 약칭함)에서 얻어지는 박막(전자 수송성 발광층)을 적층한 구조를 고안하였다. 이와 같은 적층 구조를 사용함으로써 전극에서 유기층으로의 전자와 정공의 주입 장벽을 저하시키고, 또한 유기층 내부에 있어서 전자와 정공의 재결합 확률을 증가시키는 것이 가능하다.

그 후, C. Adachi 등이 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층의 3층 구조(Japanese Journal of Applied Physics 제 27 권 2호 L269-L271페이지(1988년)) 및 정공 수송성 발광층, 전자 수송층에서 얻어지는 2층 구조(Applied Physics Letter 제55권 15호 1489-1491페이지(1989년))의 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자를 고안하고, 재료 및 그 조합에 적합한 다층 구조를 구축함으로써 소자 특성을 최적화할 수 있음을 나타내었다.

유기 전계 발광 소자는 제 1 전극(양극)과 제 2 전극(음극), 유기 발광 매체로 구성될 수 있다. 상기 유기 발광 매체는 적어도 두개의 분리된 유기층, 즉 소자에 있어서 전자를 주입하고 수송하는 하나의 층과 정공을 주입하고 수송하는 영역을 형성하는 하나의 층을 포함하며, 이외에도 얇은 유기 필름의 다중층이 더욱 포함될 수 있다. 상기 전자를 주입하고 수송하는 층과 정공을 주입하고 수송하는 층은 각각 전자 주입층, 전자 수송층 및 정공 주입층, 정공 수송층으로 나뉘어질 수도 있다. 또한 유기 발광 매체는 상기 전자 주입 · 수송층과 상기 정공 주입 · 수송층 외에 발광층을 더욱 포함하여 구성될 수 있다.

간단한 구조의 유기 전계 발광 소자는 제 1 전극/전하수송층 및 발광층/제 2 전극으로 구성될 수 있다. 또한 각 유기 기능층을 분리하여 제 1 전극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/제 2 전극으로 유기 전계 발광 소자를 구성할 수 있다.

상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자의 구동 원리는 다음과 같다.

상기 양극 및 음극 간에 전압을 인가하면 양극으로부터 주입된 홀(정공)은 정공수송층을 경유하여 발광층에 이동된다. 한편, 전자는 음극으로부터 전자 수송층을 경유하여 발광층에 주입되고, 발광층 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시론(exiton)을 생성한다. 이 엑시론이 여기 상태에서 기저 상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성된다.

일반적인 유기 전계 발광 소자의 제조과정은 다음과 같다 (도 1 참조).

먼저 유리와 같은 투명 기판 위에 제 1 전극(양극) 물질을 형성한다. 여기서, 양극 물질로는 주로 ITO(Indium tin oxide, $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$)가 주로 이용된다.

그리고, 양극 물질 위에 정공 주입층(HIL: Hole Injecting Layer)을 형성한다. 정공주입층으로는 주로 구리 프탈로시아닌(CuPC: copper(II) phthalocyanine)이 사용되고, 그 두께는 약 10 내지 30 nm로 한다.

다음으로, 정공수송층(HTL: Hole Transport Layer)을 도입한다. 정공수송층은 NPD(N,N-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine)을 약 30 내지 60 nm 정도의 두께로 증착하여 형성한다.

그리고, 정공수송층 위에 유기 발광층(Organic Emitting Layer)을 형성한다. 이 때, 유기 발광층은 필요에 따라 발광 물질 단독 혹은 호스트(host) 재료에 발광물질이 도핑된 상태로 형성된다. 예를 들어, 녹색 발광의 경우에, 유기 발광층으로는 흔히 호스트(host)로서 Alq3(tris(8-hydroxy-quinolate)aluminum)을 약 30 내지 60 nm 정도의 두께로 증착하고, 도판트로는 MQD(N-methylquinacridone)를 많이 사용한다.

그리고 나서, 유기 발광층 위에 전자수송층(ETL: Electron Transport Layer) 및 전자주입층(EIL: Electron Injecting Layer)을 연속적으로 형성하거나, 아니면 전자주입수송층을 형성한다. 일반적으로 전자수송층으로는

Alq3을 사용하여 20 내지 50 nm의 막두께로 증착시키며, 전자주입층으로는 알칼리 금속 유도체를 사용하여 30 내지 50 nm의 막두께로 증착시킨다. 녹색 발광의 경우에, 유기 발광층으로 사용한 Alq3이 뛰어난 전자 수송 능력을 갖기 때문에 전자주입/수송층을 쓰지 않는 경우도 많다.

다음으로, 전자주입층 위에 제 2 전극(음극)을 형성하고, 마지막으로 보호막을 형성한다.

일반적으로, 유기 전계 발광 소자로 풀-컬러(full-color)를 구현하기 위해서는 녹색, 적색, 청색의 3가지 빛을 내는 발광 소자를 필요로 한다.

청색은 청색 호스트에 청색 도판트를 도핑하고, 전자수송층(ETL)으로 Alq3를 사용하여 구현하며, 청색 호스트의 특성에 따라 Alq3를 생략할 수도 있다. 적색의 경우는 상기 소자 제작 과정 중에 녹색 불순물 대신에 적색 불순물을 도핑함으로 적색 파장을 얻을 수 있다.

적색의 경우는 상기 소자 제작 과정 중에 녹색 불순물 대신에 적색 불순물을 도핑함으로 적색 파장을 얻을 수 있다. 녹색 발광 소자의 경우는 코우마린 6(Coumarine 6) 혹은 퀴나크리돈(Quinacridone) 유도체들을 도판트로서 사용하고 있다. 그리고 적색 발광 소자의 경우 DCM1이나 DCM2 등의 DCM(4-디시아노메틸렌-6-(p-디메틸아미노스티릴)-2-메틸-4H-피란) 유도체들이 도판트로서 사용되어지고 있다.

그러나, 녹색 발광 소자의 경우는 소자의 안정성이 실용화 수준까지 도달한 것으로 평가되어지고 있지만, 청색 발광 소자의 경우에는 발광색 및 소자의 안정성이 아직 실용화 수준에 미치지 못하고 있으며 그 발광효율도 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있다는 문제점이 있다.

청색 발광 재료로는 디페닐안트라센, 테트라페닐부타디엔, 디스티릴벤젠 유도체 등의 화합물이 개발되었으나 박막 안정성이 떨어져 쉽게 결정화되는 경향을 갖는다고 알려져 있다.

이데미츠(Idemitsu: 出光興山)사에서 결가지의 페닐기가 결정화를 방해하여 박막 안정성이 개선된 디페닐디스티릴계 청색 발광 재료를 개발하였으며[H. Tokilin, H. Higashi, C. Hosokawa, EP 388, 768(1990)], 구주대학에서는 전자당김체와 전자공여체를 가져 박막 안정성이 개선된 디스티릴안트라센 유도체를 개발하였다[Pro. SPIE, 1910, 180(1993)].

그러나, 기존의 청색 발광 재료의 분자 구조는 대부분 페닐기로만 이루어진 고리 화합물로서 분자량이 높아 용매에 대한 용해도가 떨어지며, 재결정 및 승화가 어려워 고순도의 재료를 얻는데 어려움이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

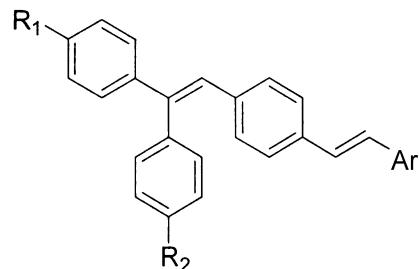
따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점들을 해결하고자 헤테로고리를 함유한 저분자량의 신규한 청색 발광 화합물 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한, 본 발명은 상기 청색 발광 화합물을 함유하는 유기 전계 발광 소자, 더욱 상세하게는 발광 영역을 포함하는 유기 박막층이 제 1 전극(양극)과 제 2 전극(음극) 사이에 설치되는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 구성층 중 적어도 1층이 본 발명에 따른 청색 발광 재료를 함유하여 기존의 청색 재료의 친수성이 효과와 열 안정성을 유지하면서 발광 효율이 높아진 청색 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 함유 유기 전계 발광 소자용 청색 발광 화합물을 제공한다.

[화학식 1]



상기 식에서, Ar 는 , 또는 를 나타내며,

R₁ 및 R₂ 는 H, -CH₃ 또는 -C(CH₃)₃를 나타낸다.

본 발명은 또한 상기 화학식 1의 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

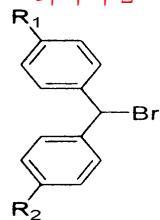
상기 화학식 1의 화합물은

1) 하기 화학식 2의 브로모디페닐메탄 유도체를 트리에톡시포스파이트와 반응시켜 하기 화학식 3의 디페닐에톡시포스포릴메탄 유도체를 수득하는 단계;

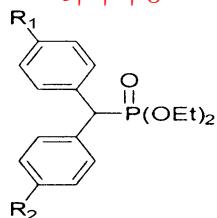
2) 상기 1) 단계에서 수득된 화학식 3의 화합물을 4-브로모벤즈알데히드와 반응시켜 하기 화학식 4의 1-브로모-4-(2,2-디페닐비닐)벤젠 유도체를 수득하는 단계; 및

3) 상기 2) 단계에서 수득된 화합물을 4-비닐피리딘, 4-비닐티오펜 또는 2-비닐-4-에틸티오펜의 어느 하나와 반응시켜 목적하는 화학식 1의 화합물을 얻는 단계에 의해 제조될 수 있다.

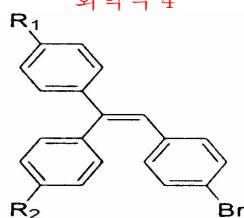
화학식 2



화학식 3



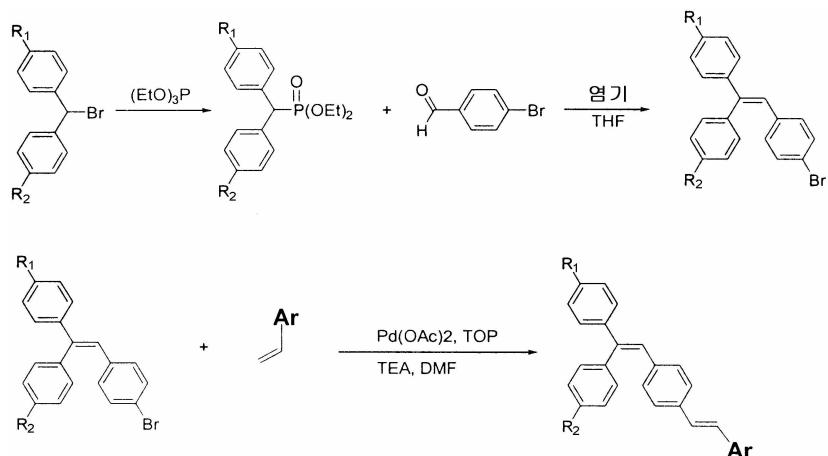
화학식 4



상기 식들에서, R₁ 및 R₂는 화학식 1의 화합물에서 정의된 바와 같다.

상기 제조과정을 요약하면 하기 반응식 1과 같다.

반응식 1

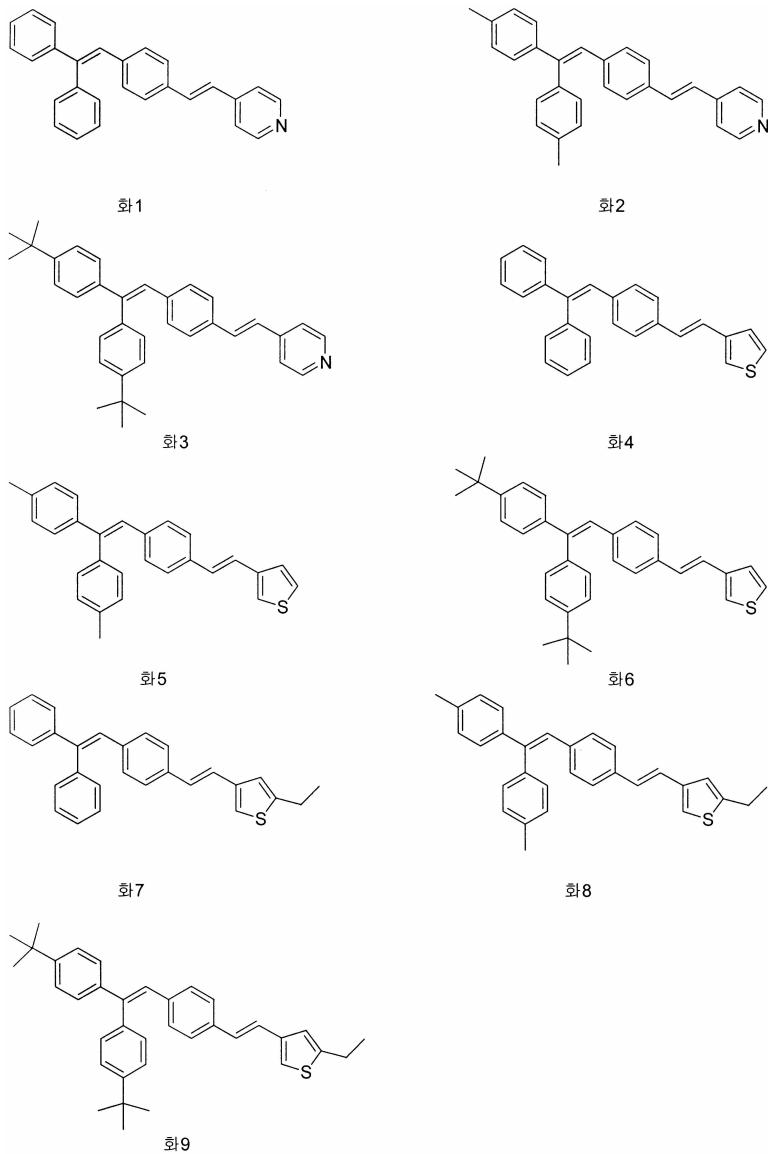


상기 반응식에서, X, R₁ 및 R₂는 화학식 1의 화합물에서 정의된 바와 같다. 상기 제조방법의 제 1 단계에서의 반응 온도는 25°C 내지 160°C, 바람직하게는 110°C 내지 150°C이고, 반응시간은 16 시간 내지 30 시간, 바람직하게는 20 시간 내지 24 시간이며, 용매로는 화학반응에 사용되는 통상의 유기 용매가 사용될 수 있으나, 바람직하게는 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, N,N'-디메틸포름아미드 등을 들 수 있으며, 더욱 바람직하게는 톨루엔을 사용할 수 있다. 또한, 각 화합물의 사용량은 몰비로 브로모디페닐메탄과 트리에톡시포스파이트가 약 1 대 2.5가 되는 것이 바람직하다.

제 2 단계에서의 반응 온도는 0°C 내지 70°C, 바람직하게는 25°C 내지 35°C이고, 반응시간은 6 시간 내지 30 시간, 바람직하게는 19 시간 내지 21 시간이며, 용매로는 화학반응에 사용되는 통상의 유기 용매가 사용될 수 있으나, 바람직하게는 알코올(메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올, 부틸알코올, 등), 1,4-디옥산, 디클로로메탄, 테트라하이드로퓨란 등을 들 수 있으며, 더욱 바람직하게는 테트라하이드로퓨란을 사용할 수 있다. t-BuOK는 염기 촉매 용도로 사용되는 것으로 염화나트륨, 염화칼륨, 소디움아미드, 소디움히드리드 등의 물질을 사용하여도 좋다.

제 3 단계에서의 반응 온도는 25°C 내지 140°C, 바람직하게는 100°C 내지 110°C이고, 반응시간은 6 시간 내지 30 시간, 바람직하게는 20 시간 내지 24 시간이며, 용매로는 화학반응에 사용되는 통상의 유기 용매가 사용될 수 있으나, 바람직하게는 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 클로로벤젠, N,N'-디메틸포름아미드 등을 들 수 있으며, 더욱 바람직하게는 N,N'-디메틸포름아미드를 사용할 수 있다. 트리에틸아민은 염기 촉매 용도로 사용되는 것으로 소디움 t-부톡시드도 사용 가능하다.

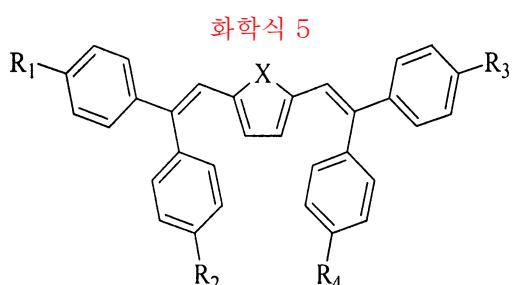
상기 화학식 1의 화합물의 대표예를 하기에서 구체적으로 예시한다. 그러나, 본 발명은 이하의 대표예로 한정된 것은 아니다.



본 발명은 또한 상기 화학식 1의 화합물을 함유하는 유기 전계 발광 소자, 더욱 상세하게는 발광 영역을 포함하는 유기 박막층이 제 1 전극(양극)과 제 2 전극(음극) 사이에 설치되는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 구성층 중 적어도 1층이 본 발명에 따른 청색 발광 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

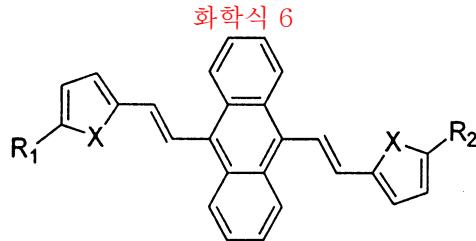
본 발명에서 사용하는 화학식 1의 화합물은 상기한 어떠한 유기 박막층에도 단독으로 사용될 수 있으며, 이들 중에서 다른 재료들을 도판트로 한 호스트로서 사용될 수도 있고, 다른 정공 수송재료, 발광재료, 전자 수송재료 등에 도판트로서 도핑시킬 수도 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 화합물은 발광층에서 도판트 또는 호스트로 사용된다.

본 발명의 상기 소자에서 본 발명의 화학식 1의 화합물과 함께 도판트 및/또는 호스트로서 사용될 수 있는 바람직한 화합물로는 본원의 동일자 출원의 발명대상인 하기 화학식 5의 화합물과 화학식 6의 화합물을 들 수 있다.



상기 식에서, X 는 O 또는 S 를 나타내고,

R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 H, $-CH_3$ 또는 $-C(CH_3)_3$ 를 나타낸다.



상기 식에서, X는 O 또는 S를 나타내고,

R_1 및 R_2 는 H 또는 $-CH_2CH_3$ 를 나타낸다.

본 발명의 청색 발광 재료를 사용하여 제작한 유기 전계 발광 소자는 다양한 실시형태가 가능하다. 기본적으로는 한 쌍의 전극(양극 및 음극) 사이에 발광층을 끼워 넣고(반드시 필수적인 것은 아니다), 여기에 필요에 따라 정공주입층 및/또는 전자수송층 및/또는 전자주입층 및/또는 전자수송층을 삽입한다. 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. 상기한 구성을 갖는 소자는 각각 기판으로 지지되는 것이 바람직하다. 기판에는 특별한 제한이 없으며, 유기 전계 발광 소자에 통상적으로 사용되는 것, 예를 들면, 유리, 투명 플라스틱, 석영 등이 사용될 수 있다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자를 구성하는 각 층은, 각 층을 구성해야 하는 재료에 공지된 방법, 예컨대 증착법, 스펀코트법, 캐스트법 등을 적용하여 박막화시킴으로써 형성할 수 있다.

이렇게 형성된 각 층, 예컨대 발광층의 막두께에 대해서는 특별히 제한받지 않고, 적절히 상황에 따라서 선정할 수 있다.

또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서의 양극으로는 일함수가 4.0 eV 이상으로 큰 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이들 혼합물을 전극물질로 사용할 수 있다. 이러한 전극물질의 예로는 ITO, SnO_2 , ZnO , Au 등의 도전성 투명 혹은 불투명 재료를 들 수 있다.

또한, 양극은 상술한 전극물질의 증착 또는 스퍼터링(sputtering) 등의 방법을 실시하여 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다.

한편, 음극으로는 일함수가 4.2 eV 이하로 작은 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극물질로서 사용할 수 있다. 이러한 전극물질의 예로는 칼슘, 마그네슘, 리튬, 알루미늄, 마그네슘 합금, 리튬 합금, 알루미늄 합금, 알루미늄/리튬 혼합물, 마그네슘/온 혼합물, 인듐 등을 들 수 있다.

음극은, 이들 전극 물질에 증착이나 스퍼터링 등의 방법을 적용하여 박막을 형성함으로써 제작할 수 있다. 또, 전극으로서의 시트 저항은 수백 Ω/mm 이하로 하는 것이 바람직하고, 막두께는 통상 10 nm 내지 1 μm , 바람직하게는 50 내지 200 nm 범위에서 선정된다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자에서는, 양극 및 음극의 한쪽 또는 양쪽을 투명 내지 반투명으로 하고, 발광을 투과시켜 발광의 취출 효과를 향상시키는 것이 바람직하다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 사용할 수 있는 다른 정공주입재료 및 정공운송재료에 대해서는, 광도전재료에 있어서 정공의 전하수송재료로서 종래부터 관용되어 온 것, 또는 유기 전계 발광 소자의 정공주입층 및 정공수송층에 각각 사용되는 공지된 재료 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서의 전자수송층은 전자전달 화합물을 함유한 것으로, 음극에서 주입된 전자를 발광층에 전달하는 기능을 갖고 있다. 이러한 전자 전달 화합물에 대하여 특별히 제한은 없고, 종래 공지된 화합물 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다.

다음으로, 상기한 (6)의 구성을 기준으로 한 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 제조하는데 적합한 방법의 일례를 도 1을 참조하여 설명한다.

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.

상기 발광층(5)은 본 발명의 화학식 1의 화합물이 도판트(dopant)로서 종래 사용되는 호트스(host)에 도핑되어서 형성된 발광층이거나, 화학식 1로만 이루어진 단독 발광층일 수도 있다.

상기 언급된 양극(2) 재료로는 통상 ITO($In_2O_3 + SnO_2$) 혹은 IZO($In_2O_3 + ZnO$)를 사용할 수 있으며, 정공주입층(3)의 재료로는 통상 구리 프탈로시아닌(copper(II) phthalocyanine)을 사용한다. 정공수송층(4)은 NPD(N,N -di(naphthalen-1-yl)- N,N' -diphenylbenzidine)과 같은 트리페닐아민 또는 디페닐아민 유도체가 사용가능하고, 발광층(5)의 호스트 재료로는 Alq3(tris(8-hydroxyquinolate)aluminum)을 사용할 수 있다. 또한, Alq3는 전자수송 특성이 우수하므로 전자수송층(6)으로 이용할 수 있으며, 전자수송층(6)으로 이용될 수 있는 또 다른 재료는 2-(4-비-페닐)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸과 같은 옥사디아졸 및 트리아졸 유도체가 있다. 전자주입층의 재료로는 알칼리 금속(Cs, Rb, K, Na, Li) 유도체(Li_2O 등)가 이용될 수 있으며, 음극재료로는 Mg/Ag, Al, Al/Li, Al/Nd등이 가능하다.

이하, 본 발명의 화학식 1의 합성 예 및 이 화합물이 적용되는 유기 전계 발광 소자에 관하여는 하기 합성 예 및 실시 예에서 상술하기로 하나, 본 발명은 이와 같은 실시 예 등에 의하여 한정되는 것이 아니고, 첨부된 특허청구범위에 기재된 발명의 범위내에서 여러 가지로 변경하여 실시할 수 있다.

[합성 예]

[합성 예 1]

4-[2-{4-(2,2-디페닐비닐)페닐}비닐]파리딘의 합성

1) 디페닐에톡시포스포릴메탄의 합성

온도계 및 냉각콘덴서가 설치된 100mL 등근바닥 플라스크에 브로모디페닐메탄 10g(0.040mole), 트리에톡시포스파이트 17.3mL(0.101mole), 톨루엔 30ml를 넣은 후, 110°C에서 24시간 반응시킨다. 반응종료 후, 미반응 트리에톡시포스파이트와 톨루엔은 감압증류하여 제거한다. 농축잔량에 석유에테르 20mL를 넣고 영하 4°C 이하에서 냉각시키면 흰색고체가 얻어진다. 고체를 여과하여 건조하면 디페닐에톡시포스포릴메탄 8.6g (수율: 70%)을 얻는다.

2) 1-브로모-4-(2,2-디페닐비닐)벤젠의 합성

온도계와 콘덴서가 설치된 등근바닥 플라스크에 디페닐에톡시포스포릴메탄 8.6g(28mmole)과 4-브로모벤즈알데히드 5.3g(28mmole)를 넣고 테트라히드로퓨란 50mL를 가하여 완전히 녹인다. 위 반응액에 t-부틸옥시드칼륨 3.8g(34mmole)을 소량씩 투입한 다음 상온에서 20시간 반응 후 테트라히드로퓨란을 감압하여 제거하고 물 50mL와 디클로로메탄 50mL를 이용하여 충분리한다. 유기층을 취하여 감압농축하고 디클로로메탄을 전개용매로 하여 실리카겔컬럼으로 생성물을 분리한다. 용매를 제거한 후 석유에테르 20ml를 넣어 결정을 석출한다. 흰색고체를 여과하여 건조하면 최종 생성물 5.6g(0.017mmole, 수율 60%)을 얻는다.

3) 4-[2-{4-(2,2-디페닐비닐)페닐}비닐]파리딘의 합성

1-브로모-4-(2,2-디페닐비닐)벤젠 5g(14.9mmol), 4-비닐파리딘 2g (19.0mmol), 팔라듐(II)아세테이트 0.2g (0.8mmol), 트리- σ -토일포스핀 2.3g (7.5mmol)을 50mL 고압관에 넣은 후, 정제한 트리에틸아민 10mL와 N,N' -디메틸포름아미드 20mL를 첨가한다. 이때 용액의 색깔은 어두운 갈색으로 변한다. 이 반응 혼합물을 100°C에서 24시간동안 환류시킨 후, 반응 혼합물을 헥산 200mL에 부으면 점도가 큰 진갈색의 액체가 남는다. 이 혼합물을 충분리한 후, 헥산:에틸아세테이트(4:1) 전개 용매로 실리카겔 컬럼 분리하였다.

¹H-NMR : 7.0(q, 3H), 7.2 ~ 7.4(m, 16H), 8.5(d, 2H)

[합성 예 2]

4-[2-{4-(2,2-비스(파라토릴)비닐)페닐}비닐]파리딘의 합성

1-브로모-4-(2,2-비스(파라토릴)비닐)벤젠 5g(14.9mmol), 4-비닐파리딘 2g (19.0mmol), 팔라듐(II)아세테이트 0.2g (0.8mmol), 트리- σ -토일포스핀 2.3g (7.5mmol)을 50mL 고압관에 넣은 후, 정제한 트리에틸아민 10mL와 N,N' -디메틸포름아미드 20mL를 첨가한다. 이때 용액의 색깔은 어두운 갈색으로 변한다. 이 반응 혼합물을 100°C에서 24시간동안 환류시킨 후, 반응 혼합물을 헥산 200mL에 부으면 점도가 큰 진갈색의 액체가 남는다. 이 혼합물을 충분리한 후, 헥산:에틸아세테이트(4:1) 전개 용매로 실리카겔 컬럼 분리하였다.

[합성 예 3]

4-[2-{4-(2,2-비스(4-t-부틸페닐)비닐)페닐}비닐]파리딘의 합성

1-브로모-4-(2,2-비스(4-t-부틸페닐)비닐)벤젠 5g(14.9mmol), 4-비닐파리딘 2g (19.0mmol), 팔라듐(II)아세테이트 0.2g (0.8mmol), 트리- σ -토일포스핀 2.3g (7.5mmol)을 50mL 고압관에 넣은 후, 정제한 트리에틸아민 10mL와 N,N' -디메틸포름아미드 20mL를 첨가한다. 이때 용액의 색깔은 어두운 갈색으로 변한다. 이 반응 혼합물을 100°C에서 24시간동안 환류시킨 후, 반응 혼합물을 헥산 200mL에 부으면 점도가 큰 진갈색의 액체가 남는다. 이 혼합물을 충분리한 후, 헥산:에틸아세테이트(4:1) 전개 용매로 실리카겔 컬럼 분리하였다.

[합성 예 4]

2-[2-{4-(2,2-비스(4-메틸페닐)비닐)페닐}비닐]티오펜의 합성

1-브로모-4-(2,2-비스(4-메틸페닐)비닐)벤젠 5g (14.9mmol), 2-비닐티오펜 2.1g (19.0mmol), 팔라듐(II)아세테이트 0.2g (0.8mmol), 트리-*o*-토일포스핀 2.3g (7.5mmol)을 50mL 고압관에 넣은 후, 정제한 트리에틸아민 10mL와 N,N'-디메틸포름아미드 20mL을 첨가한다. 이때 용액의 색깔은 어두운 갈색으로 변한다. 이 반응 혼합물을 70°C에서 30시간 동안 환류시킨 후, 반응 혼합물을 헥산 200mL에 부으면 점도가 큰 진갈색의 액체가 남는다. 이 혼합물을 층 분리한 후, 디클로로메탄: 헥산(20:1) 전개 용매로 실리카겔 컬럼 분리하였다.

[합성 예 5]

2-[2-{4-(2,2-비스(4-메틸페닐)비닐)페닐]-4-에틸티오펜의 합성

1-브로모-4-(2,2-비스(4-메틸페닐)비닐)벤젠 5g (14.9mmol), 2-비닐-4-에틸티오펜 2.6g (19.0mmol), 팔라듐(II)아세테이트 0.2g (0.8mmol), 트리-*o*-토일포스핀 2.3g (7.5mmol)을 50mL 고압관에 넣은 후, 정제한 트리에틸아민 10mL와 N,N'-디메틸포름아미드 20mL을 첨가한다. 이때 용액의 색깔은 어두운 갈색으로 변한다. 이 반응 혼합물을 90°C에서 30시간 동안 환류시킨 후, 반응 혼합물을 헥산 200mL에 부으면 점도가 큰 진갈색의 액체가 남는다. 이 혼합물을 층 분리한 후, 디클로로메탄: 헥산 (20:1) 전개 용매로 실리카겔 컬럼 분리하였다.

기타 화학식 1에 속하는 다른 화합물들도 상기 합성 예 1 내지 5와 유사한 방법에 의해 제조할 수 있다.

[실시예]

[실시예 1]

본 실시예는 상술한 화1의 화합물을 청색 발광 호스트 단독으로 사용하여 유기 전계 발광 소자를 제작한 예이다.

우선, 초음파 세정된 ITO가 증착된 유리상에 구리 프탈로시아닌(CuPc)을 진공증착하여 30nm 두께의 정공주입층을 형성하였다. 정공주입층 상부에 정공수송층으로 NPD[N,N-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine]를 50 nm의 두께로 성막한 후, 화1의 화합물을 호스트로 하여 두께 30 nm로 발광층을 형성하였다. 그 위에 순차적으로 전자수송층(Alq3: 40nm), 전자주입층(Li₂O: 25nm) 및 음극(Mg/Ag: 100nm)을 진공증착하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

이와 같이 제작한 실시예 1의 유기 전계 발광 소자에 순바이어스 전압을 가하여 발광 특성을 평가하였다. 분광 측정을 행한 결과, 489 nm 부근에 발광 피크를 갖는 스펙트럼을 얻었다. 또한, 전압-휘도 측정을 행한 바, 7V에서 400 cd/m²의 휘도를 얻을 수 있었으며, 이 때의 효율은 0.53 lm/W 였다.

[실시예 2]

본 실시예는 화1의 화합물을 청색 발광의 호스트로, 화학식 5의 화합물(X는 S이고, R₁ 내지 R₄는 H임)을 청색 발광층의 도판트로 사용하여 유기 전계 발광 소자를 제작한 예이다.

우선, 초음파 세정된 ITO가 증착된 유리상에 구리 프탈로시아닌(CuPc)을 진공증착하여 30nm 두께의 정공주입층을 형성하였다. 정공주입층 상부에 정공수송층으로 NPD[N,N-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine]를 50 nm의 두께로 성막한 후, 화1의 화합물(호스트)에 화학식 5의 화합물(X는 S이고, R₁ 내지 R₄는 H임)(도판트)을 1.0% 도핑하여 두께 30 nm로 발광층을 형성하였다. 그 위에 순차적으로 전자수송층(Alq3: 40nm), 전자주입층(Li₂O: 25nm) 및 음극(Mg/Ag: 100 nm)을 진공증착하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

이와 같이 제작한 실시예 2의 유기 전계 발광 소자에 순바이어스 전압을 가하여 발광 특성을 평가하였다. 분광 측정을 행한 결과, 494 nm 부근에 발광 피크를 갖는 스펙트럼을 얻었다. 또한, 전압-휘도 측정을 행한 바, 6.7V에서 660 cd/m²의 휘도를 얻을 수 있었으며, 이 때의 효율은 0.76 lm/W 였다.

상기 실시예 1 및 2의 실험 결과를 하기 표 1로 정리하였다.

표 1.

	호스트 재료	도판트 재료	인가전압(V)	휘도(cd/m ²)	효율(lm/W)	스펙트럼
실시예 1	화1	-	7.0	400	0.53	489 nm
실시예 2	화1	화학식 5	6.7	660	0.76	494 nm

발명의 효과

본 발명의 청색 발광 화합물은 분자량은 작으나 화합물이 흡수하고 내어놓는 빛의 파장 범위가, 이중결합과 페닐 고리만으로 연결된 분자량이 큰 화합물과 유사한 범위를 가지고 있으며, 분자량이 작음으로 용해도가 좋아 재결정 및

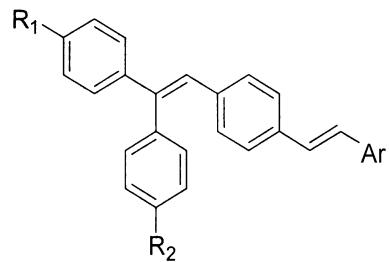
승화가 용이하여 고순도의 재료를 생성할 수 있다. 또한 본 발명의 청색 발광 화합물을 적용한 유기 전계 발광 소자는 기존 청색 발광 재료의 컨쥬게이션 효과와 열안정성을 유지하면서 발광효율이 높은 청색의 빛을 얻을 수 있다.

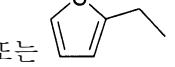
(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1의 화합물.

[화학식 1]

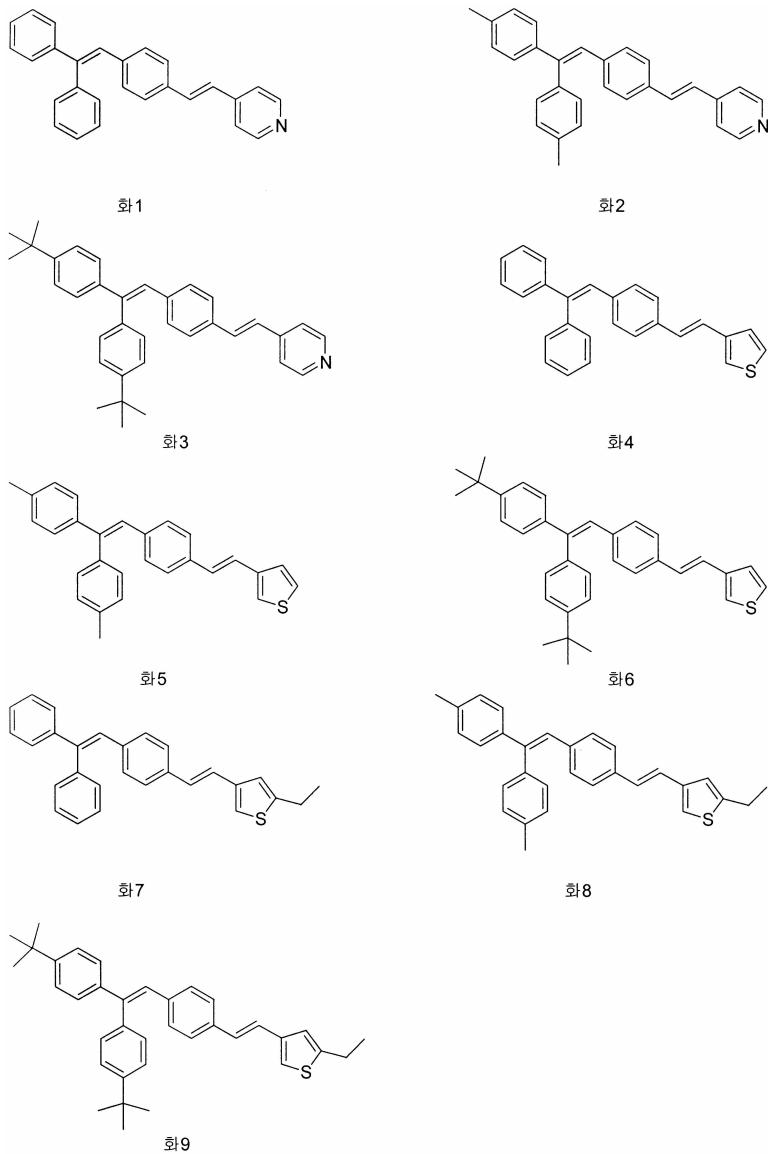


상기 식에서, Ar 는 ,  또는  를 나타내며,

R₁ 및 R₂ 는 H, -CH₃ 또는 -C(CH₃)₃를 나타낸다.

청구항 2.

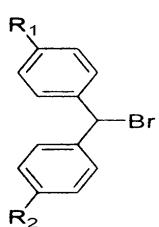
제 1 항에 있어서, 화학식 1의 화합물이 하기 군으로 이루어지는 것인 화합물.



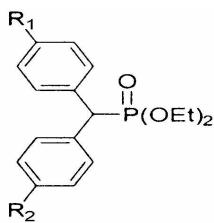
청구항 3.

- 1) 하기 화학식 2의 브로모디페닐메탄 유도체를 트리에톡시포스파이트와 반응시켜 하기 화학식 3의 디페닐에톡시포스포릴메탄 유도체를 수득하는 단계;
- 2) 상기 1) 단계에서 수득된 화학식 3의 화합물을 4-브로모벤즈알데히드와 반응시켜 하기 화학식 4의 1-브로모-4-(2,2-디페닐비닐)벤젠 유도체를 수득하는 단계; 및
- 3) 상기 2) 단계에서 수득된 화합물을 4-비닐피리딘, 4-비닐티오펜 또는 2-비닐-4-에틸티오펜의 어느 하나와 반응시켜 목적하는 화학식 1의 화합물을 얻는 단계에 의해 단계에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 제 1 항 또는 제 2 항에서 정의된 화학식 1의 화합물의 제조 방법.

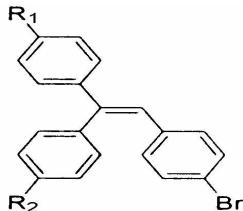
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 식들에서, R_1 및 R_2 는 제 1 항에서 정의된 바와 같다.

청구항 4.

발광 영역을 포함하는 유기 박막층이 제 1 전극(양극)과 제 2 전극(음극) 사이에 설치되는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 구성층 중 적어도 1층이 제 1 항 또는 제 2 항에서 정의된 화학식 1의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 유기 박막층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층의 다층 구조임을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6.

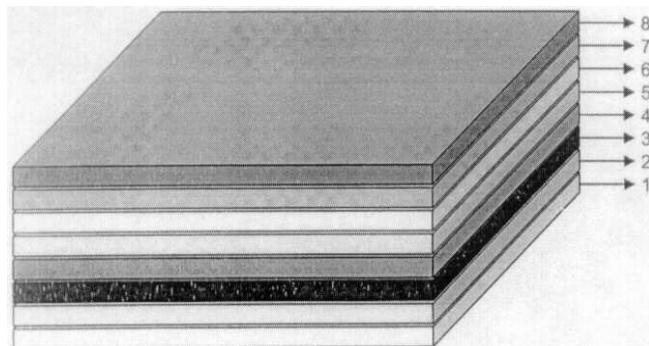
제 5 항에 있어서, 제 1 항 또는 제 2 항에서 청구하는 화합물을 발광층의 도판트로 사용함을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7.

제 5 항에 있어서, 제 1 항 또는 제 2 항에서 청구하는 화합물을 발광층의 호스트로서 사용함을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

도면

도면1



专利名称(译)	用于有机电致发光器件的蓝色发光化合物，其制备方法和使用它们的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100471367B1	公开(公告)日	2005-03-10
申请号	KR1020020086824	申请日	2002-12-30
申请(专利权)人(译)	LG电子公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG电子公司		
[标]发明人	<p>TAK YOONHEUNG 탁윤홍</p> <p>HAN YOONSOO 한윤수</p> <p>KIM KIDONG 김기동</p> <p>KIM SANGDAE 김상대</p> <p>KIM YONGKWAN 김용관</p>		
发明人	<p>탁윤홍</p> <p>한윤수</p> <p>김기동</p> <p>김상대</p> <p>김용관</p>		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0068 H01L51/0067 H05B33/14 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1092 H01L2251/308 Y10S428/917		
代理人(译)	赵熙研究 Choegyupal		
其他公开文献	KR1020040060275A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

[0001]本发明涉及用于有机电致发光器件的蓝色发光化合物，其制造方法以及使用该化合物的有机电致发光器件，更具体地，通过制备以下式1的化合物，其中将杂环引入到蓝色发光材料中，与分子量较大的蓝色发光化合物相比，该化合物吸收和发射的光的波长范围相同，但分子量较小，因此具有较高的溶解度，可以提供易于重结晶和升华的高纯度材料。通过应用它，可以提供具有提高的发光效率同时保持现有的蓝色发光材料的共轭效应和热稳定性的装置。一级方程式 图1

화학식 1

