



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년05월04일

(11) 등록번호

10-0714827

(24) 등록일자

2007년04월27일

(21) 출원번호 10-2004-0118083

(22) 출원일자 2004년12월31일

심사청구일자 2004년12월31일

(65) 공개번호

10-2006-0078763

(43) 공개일자

2006년07월05일

(73) 특허권자

네오뷰코오롱 주식회사
경기도 광주군 실촌면 건업리 557-6

(72) 발명자

최성근
서울특별시 성동구 금호 3가 674번지 11/5

김기석
경기도 성남시 분당구 구미동 무지개마을 LG APT 205-1602

백승환
대구광역시 동구 효목2동 376-11

(74) 대리인

이상헌

(56) 선행기술조사문헌

US 5908581 A

JP 2002-134276 A

JP 2001-110571 A

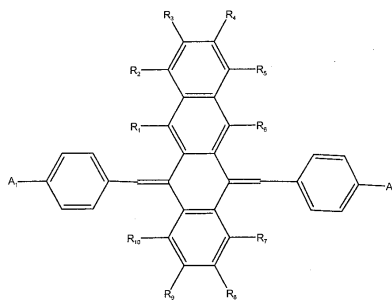
심사관 : 손창호

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 적색 유기 발광화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 다이오드

(57) 요약

고효율 및 고품위의 적색 발광을 하며, 내열성이 우수한 나프타센계 적색 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 다이오드가 개시된다. 상기 적색 유기 발광화합물은 하기 화학식을 가지며, 상기 유기 발광 다이오드는 높은 일함수를 갖는 제1 전극, 낮은 일함수를 갖는 제2 전극, 및 상기 적색 유기 발광화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기 화합물층을 포함한다.



상기 화학식에서, A_1 , A_2 , R_1 내지 R_{10} 은 명세서에서 정의한 바와 같다.

대표도

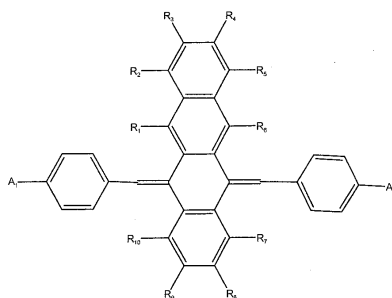
도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 적색 발광 유기 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, 상기 A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노, 치환되거나 치환되지 않은 아미노, 치환되거나 치환되지 않은 알킬, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2 내지 10의 알케닐 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 30의 아릴이고, 상기 치환기는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 24의 알킬, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2 내지 40의 알케닐, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 30의 사이클릭 탄화수소기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 30의 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬티옥시, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 30의 아릴티옥시 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기이며, 상기 R_1 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노, 치환되거나 치환되지 않은 아미노, 치환되거나 치환되지 않은 알킬, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 사이클릭 탄화수소기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 아릴, CO_2R , OR, NR_2 또는 SR이다(여기서 R은 수소, 할로젠, 시아노, 알킬, 알케닐, 알키닐, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 호모 또는 헤테로 사이클릭 탄화수소기, 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 아릴이다).

청구항 2.

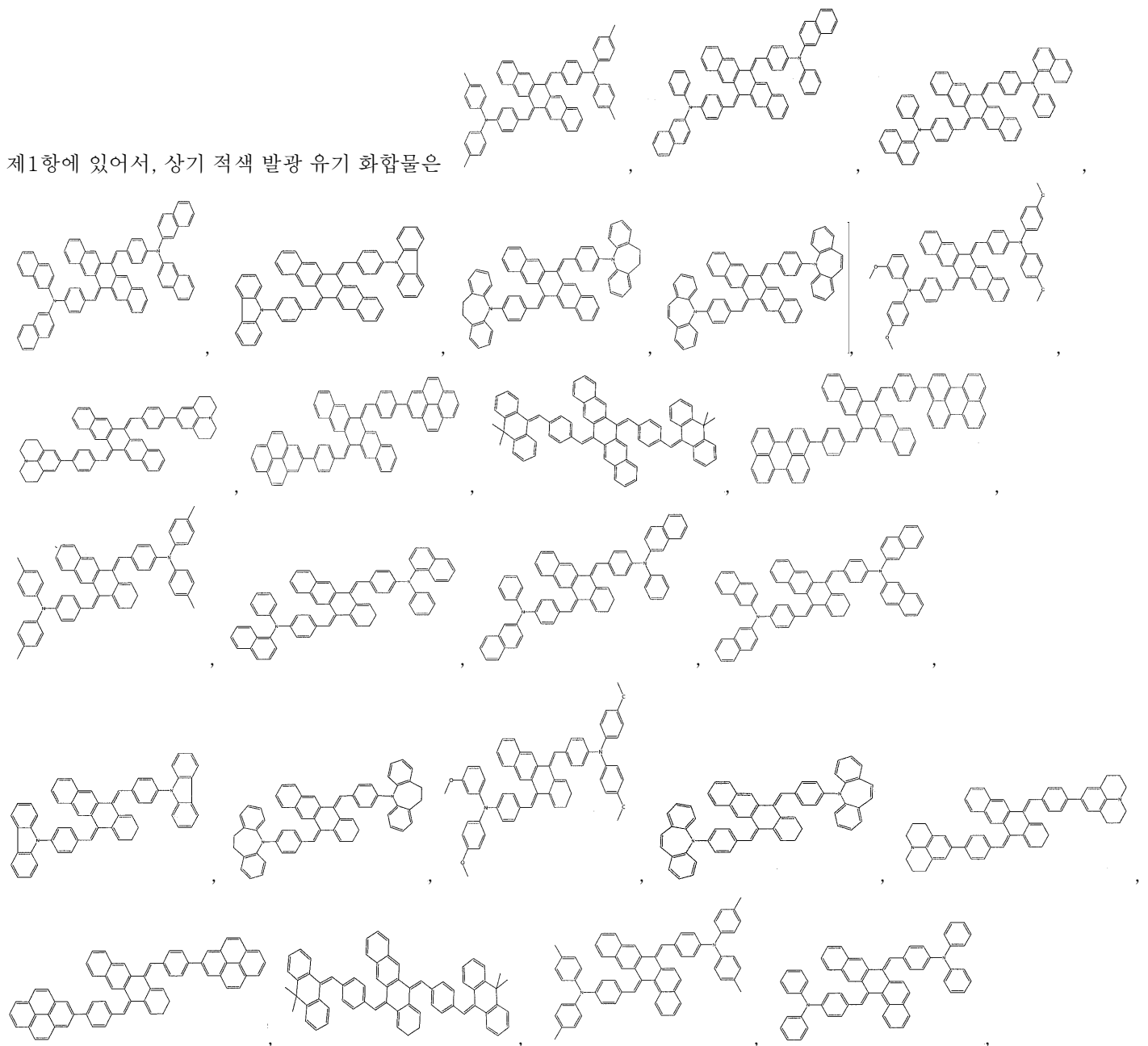
제1항에 있어서, 상기 R_1 내지 R_{10} 으로 표시되는 탄소수 4 내지 24의 사이클릭 탄화수소기는 탄소수 4 내지 24의 헤테로 사이클릭 탄화수소기이고, 탄소수 4 내지 24의 아릴은 탄소수 4 내지 24의 헤테로 아릴 또는 탄소수 10 내지 24의 접합고리기인 것인 적색 발광 유기 화합물.

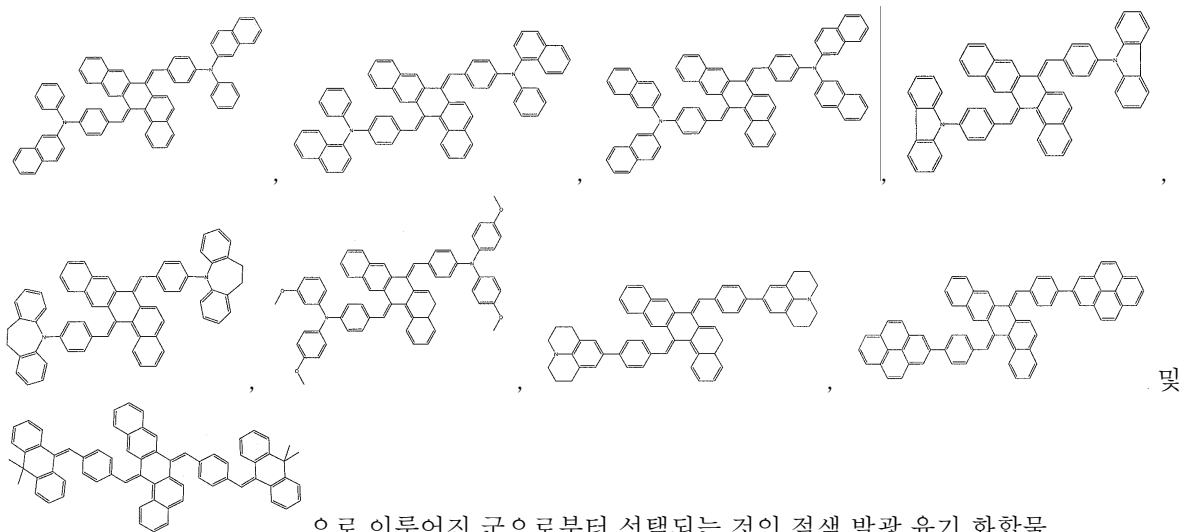
청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 R_7 내지 R_{10} 은 인접한 기와 결합하여 적어도 하나의 고리를 형성하는 것인 적색 발광 유기 화합물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 적색 발광 유기 화합물은





으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 적색 발광 유기 화합물.

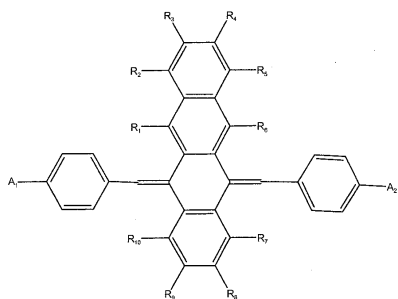
청구항 5.

높은 일함수를 갖는 제1전극;

낮은 일함수를 갖는 제2 전극; 및

하기 화학식 1의 유기 화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기 화합물 층을 포함하는 유기 발광 다이오드.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, 상기 A₁ 및 A₂는 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노, 치환되거나 치환되지 않은 아미노, 치환되거나 치환되지 않은 알킬, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2 내지 10의 알케닐 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 30의 아릴이고, 상기 치환기는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 24의 알킬, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2 내지 40의 알케닐, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 30의 사이클릭 탄화수소기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 30의 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬티옥시, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 30의 아릴티옥시기 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기이며, 상기 R₁ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노, 치환되거나 치환되지 않은 아미노, 치환되거나 치환되지 않은 알킬, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 사이클릭 탄화수소기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 아릴, CO₂R, OR, NR₂ 또는 SR이다(여기서 R은 수소, 할로젠, 시아노, 알킬, 알케닐, 알키닐, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 호모 또는 헤테로 사이클릭 탄화수소기, 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 아릴이다).

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 유기 화합물 층은 발광층, 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 유기 발광 다이오드.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 적색 유기 발광화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 다이오드에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고효율 및 고품위의 적색 발광을 하며, 열적 안정성이 우수한 나프타센계 적색 유기 발광화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 다이오드에 관한 것이다.

일반적으로 EL(Electroluminescence device)이라고도 불리는 유기 발광 다이오드(Organic Light-Emitting Diode: OLED)는 액정표시장치(Liquid Crystal Display: LCD), 플라스마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel: PDP), 전계 방출 디스플레이(Field Emission Display: FED) 등과 함께 대표적인 평판 표시 장치 중의 하나로서, 발광을 위한 백라이트가 필요 없고, 박막 및 구부릴 수 있는 형태로 소자 제작이 가능할 뿐만 아니라, 막 제작 기술에 의한 패턴 형성과 대량 생산이 용이한 장점이 있다. 또한 EL은 자발 발광 소자이므로 휘도 및 시야각 특성이 우수하고, 응답 속도가 빠를 뿐만 아니라, 구동 전압이 낮고, 이론적으로 가시 영역에서의 모든 색상의 발광이 가능한 장점이 있다.

이와 같은 유기발광 다이오드의 유기 발광층을 형성할 수 있는 물질로는 발광성을 가지는 전도성, 비전도성 또는 반도체성의 유기 단분자, 올리고머, 또는 고분자가 사용될 수 있으며, 발광성을 가진 유기 단분자로는 다수의 벤젠링이 결합된 공액(conjugated) 유기 호스트(host) 물질과 공액 유기 활성화제가 알려져 있다. 상기 유기 호스트 물질의 전형적인 예로는 나프탈렌(naphthalene), 안트라센(anthracene), 펜안트렌(phenanthrene), 파이렌(pyrene), 벤조파이렌(benzopyrene), 크리센(chrisene), 피센(picene), 카바졸(carbazole), 플로렌(fluorene), 바이페닐(biphenyl), 터페닐(terphenyl), 쿼터페닐(quarterphenyl), 트리페닐렌옥사이드(triphenylene oxide), 디할로바이페닐(dihalobiphenyl), 트랜스스틸벤(transstilbene), 1,4-디페닐부타디엔(diphenyl butadiene) 등이 있고, 상기 활성화제로는 안트라센, 나프타센, 펜타센 등이 알려져 있다. 그러나 이와 같은 전형적인 발광 유기 단분자를 사용하여 형성한 발광층은 그 두께가 1 μ m 이상으로, 발광층의 저항이 크고, 구동 전압이 높은 단점이 있다. 따라서 발광층의 두께를 줄여 발광층의 저항 및 구동전압을 낮출 수 있는 여러 종류의 유기 단분자가 개발되고 있으며, 또한 충분한 전자, 정공 이동성 및 발광성을 가지는 호스트 물질과 다양한 색조를 나타내는 도판트를 혼합하여 게스트-호스트(guest-host) 도핑 시스템을 형성함으로써, 발광 효율 및 내구성을 향상시킨 칼라 발광층도 개발되고 있다.

이와 같은 유기 발광화합물로서 녹색 영역(550nm)에서 빛을 발하는 물질로는 알루미늄나퀴논(Alq3: aluminum-tris(8-hydroxyquinolate), 미국특허 제4,539,507호 및 제5,150,006호 참조), BeBq2 (10-benzo[h]quinolinol-beryllium complex, Chemistry Letters(1993), 905-906 참조), Alm_q (tris(4-methyl-8-quinolinolate) aluminum), Zn(BTZ)₂, Zn(NBTZ)₂, An(Oc-BTAZ)₂ (Jpn, J. Appl. Phys. Vol. 35 (1996), 1339-1341) 등이 알려져 있고, 청색 영역(460nm)에서 빛을 발하는 물질로는 ZnPBOX(Chemistry Letters(1994), 1741-1742), Balq(Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(para-phenyl-phenolato)aluminum) 등의 유기 금속 착체 화합물, 스티릴아릴렌(styrylarylene)계 유도체인 DPVBi(1,4-bis(2,2-diphenyl-vinyl) biphenyl) 및 BczVBi(4,4'-Bis((2-carbazole)vinylene)biphenyl) 등이 알려져 있다.

또한, 적색 영역(590nm)에서 빛을 발하는 물질로는 대표적으로 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran: DCM)이 사용되고 있으며, 기타 일본 특개평 제2000-178549호, 미국특허 제3,852,683호, 제3,986,140호, 제4,012,376호, 제4,146,707호, 제4,769,29호, 제5,018,160호, 제5,294,869호, 제5,409,783호, 제5,492,942호, 제5,908,581호, 제5,935,720호, C. H. Chen and C. W. Tang, "Design and Synthesis of Red Dopants for Electroluminescence" (Chemistry of Functional Dyes, Vol.2, pp.536-543 (1993)), C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, "Electroluminescence of Doped Organic Thin Films"(Journal of Applied Physics, Vol.65, pp.3610-3616 (1989)), Junsheng YU, Zhijian CHEN, Seizo MIYATA, "Red-light-emitting organic electroluminescent devices with bisanil dye as emitter" (Jpn. J. Appl.

phys. Vol. 40(2001) pp. 3201-3205) 등에 다양한 구조를 가지는 DCM 화합물 등의 적색 발광화합물이 개시되어 있다. 이와 같은 종래의 DCM 계열 적색 발광화합물은 주로 알킬기와 같은 치환기를 질소에 치환한 것으로서, 이들은 내열성이 낮아 이들을 이용한 유기 전계발광소자의 수명이 짧은 단점이 있다.

적색 영역에서 빛을 발하는 다른 물질로는 유로피움을 중심금속으로 한 유기 금속 착체류가 알려져 있지만(Appl.Phys. Lett., 65 (17), 2124(1994)), 이를 이용한 유기 전기발광 소자는 최고 휘도가 현저히 낮다는 문제점이 있다. 또한, 일본특허공개 제1999-329731호는, 특정 디스티릴화합물을 사용한 고휘도의 적색 유기 전기발광 소자를 개시하였지만, 분자 색 순도가 기준치에 이르지 못한다는 단점이 있다. 최근에는 루브렌(rubrene) 같은 제2의 도판트를 이용하는 방법 또는 이리듐 금속 화합물을 이용한 인광 재료들이 연구(미국특허공개 2002/0121638A1 및 2002/0034656 A1 참조)되고 있으나, 이들 화합물들도 발광 효율 및 박막 안정성이 충분치 않아 개선의 여지가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

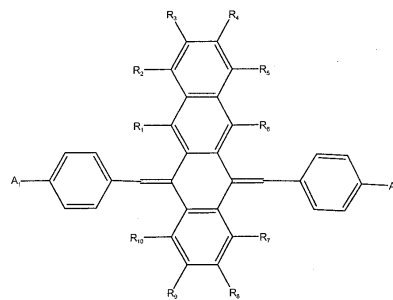
따라서 본 발명의 목적은 열적 안정성이 우수한 적색 유기 발광화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 다이오드를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 발광 색상의 제어가 용이할 뿐만 아니라, 고효율 및 고품위의 적색 발광을 하는 적색 유기 발광화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 다이오드를 제공하는 것이다.

발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1의 신규한 적색 유기 발광화합물을 제공한다. 또한 본 발명은 높은 일함수를 갖는 제1 전극, 낮은 일함수를 갖는 제2 전극, 및 상기 적색 유기 발광화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기 화합물층을 포함하는 유기 발광 다이오드를 제공한다. 여기서, 상기 유기 화합물층은 발광층, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층, 또는 전자 수송층일 수 있으며, 상기 유기 화합물은 상기 발광층의 호스트 또는 도판트 물질로도 사용될 수 있다.

[화학식 1]

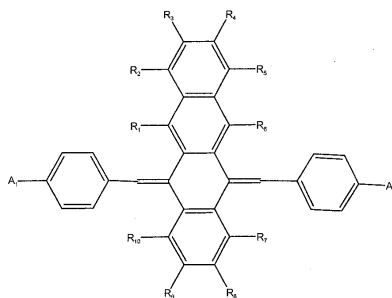


상기 화학식 1에서, 상기 A₁ 및 A₂는 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노, 치환되거나 치환되지 않은 아미노, 치환되거나 치환되지 않은 알킬, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2 내지 10의 알케닐 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 30의 아릴이고, 상기 치환기는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 24의 알킬, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2 내지 40의 알케닐, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 30의 사이클릭 탄화수소기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 30의 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알콕시, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬티옥시, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 30의 아릴티옥시기 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기이며, 상기 R₁ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노, 치환되거나 치환되지 않은 아미노, 치환되거나 치환되지 않은 알킬, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 사이클릭 탄화수소기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 아릴, CO₂R, OR, NR₂ 또는 SR이다(여기서 R은 수소, 할로젠, 시아노, 알킬, 알케닐, 알키닐, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 호모 또는 헤테로 사이클릭 탄화수소기, 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 아릴이다).

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

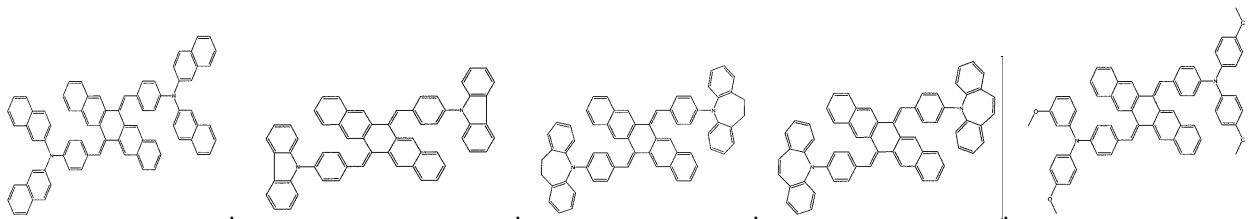
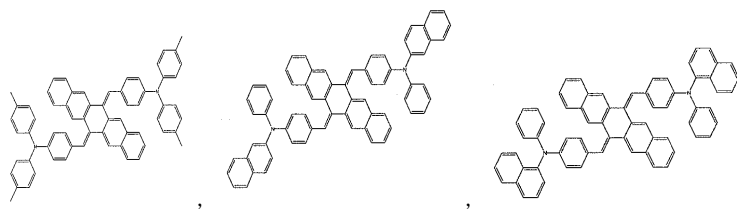
본 발명에 따른 적색 유기 발광화합물은 전자-정공의 재결합에 의하여 발생하는 에너지를 받아 발광하는 나프타센(naphthacene)계 화합물 및 그 유도체로서, 하기 화학식 1의 구조를 가진다.

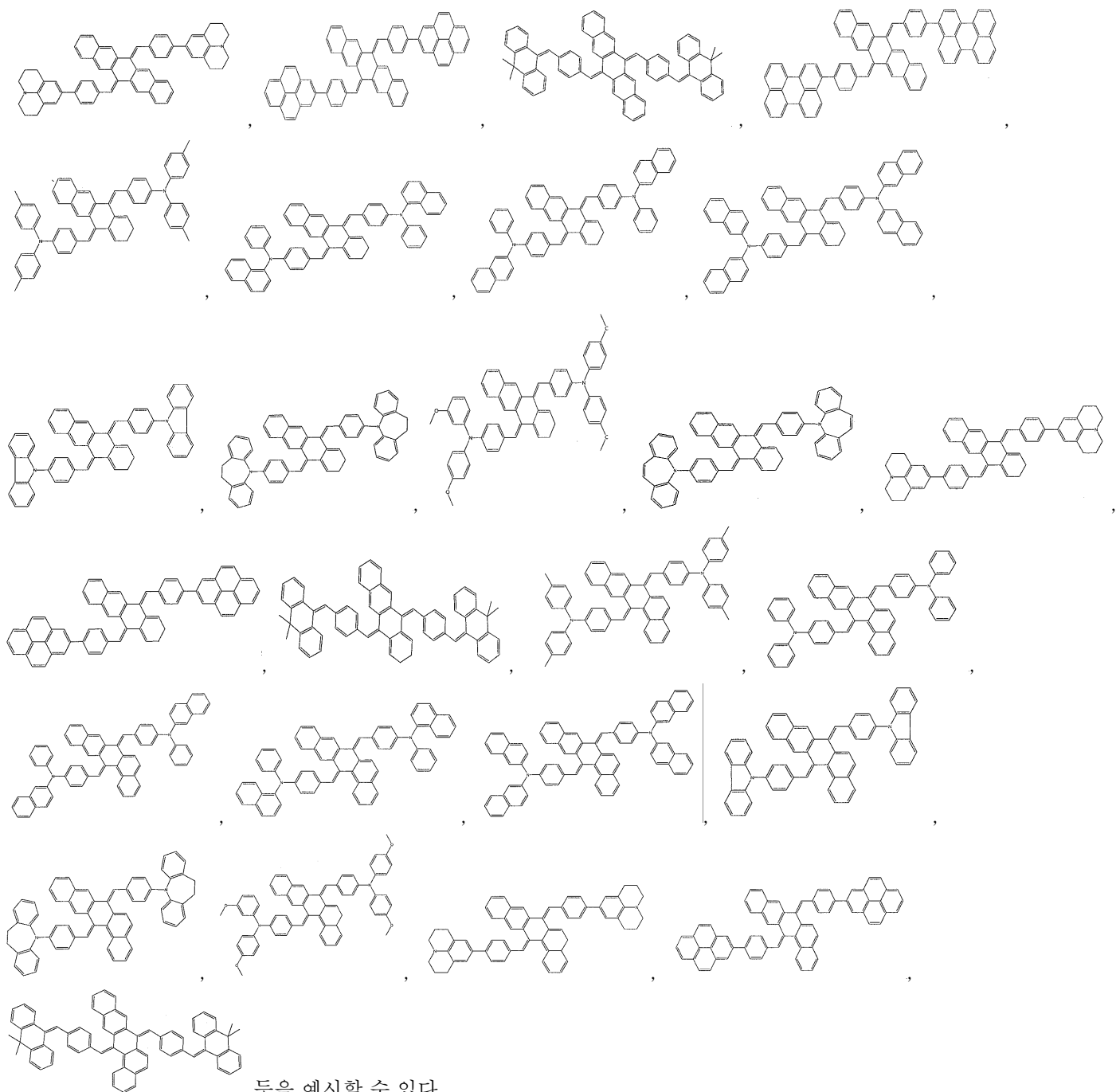
화학식 1



상기 화학식 1에서, 상기 A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노, 치환되거나 치환되지 않은 아미노, 치환되거나 치환되지 않은 알킬, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2 내지 10의 알케닐 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 30의 아릴이고, 상기 A_1 및 A_2 의 비한정적인 예로서, 아릴은 질소(N)를 포함하는 헤테로아릴 또는 파이렌(pyrene) 등의 축합다환기일 수 있다. 상기 치환기는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 24의 알킬, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2 내지 40의 알케닐, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 30의 사이클릭 탄화수소기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 30의 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬티옥시, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 30의 아릴티옥시, 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기이고, 상기 치환기의 비한정적인 예로서, 상기 탄소수 5 내지 30의 사이클릭 탄화수소기는 탄소수 5 내지 30의 단환기 또는 탄소수 5 내지 30의 헤테로 사이클릭 탄화수소기일 수 있고, 상기 탄소수 5 내지 30의 아릴은 탄소수 10 내지 30의 축합다환기일 수 있으며, 상기 치환기는 직접 연결되거나, $-C-C-$, $-C=C-$ 등의 연결기로 결합되어 고리를 형성할 수도 있다. 상기 R_1 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노, 치환되거나 치환되지 않은 아미노, 치환되거나 치환되지 않은 알킬, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 사이클릭 탄화수소기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 아릴, CO_2R , OR , NR_2 또는 SR (여기서 R 은 수소, 할로젠, 시아노, 알킬, 알케닐, 알키닐, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 호모 또는 헤테로 사이클릭 탄화수소기, 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 아릴이다)로서, 상기 R_7 내지 R_{10} 은 인접한 기와 결합하여 접합고리(fused ring) 등의 고리를 적어도 하나 형성할 수 있으며, 상기 R_1 내지 R_{10} 의 비한정적인 예로서, 상기 탄소수 4 내지 24의 사이클릭 탄화수소기는 탄소수 4 내지 24의 헤테로 사이클릭 탄화수소기일 수 있고, 상기 탄소수 4 내지 24의 아릴은 탄소수 4 내지 24의 헤테로 아릴 또는 탄소수 10 내지 24의 접합고리(fused ring)기일 수 있다.

상기 화학식 1의 유기 발광화합물의 바람직한 예로는





등을 예시할 수 있다.

본 발명에 따른 적색 유기 발광화합물은 상기 화학식 1의 화합물의 기본 골격에 치환되는 치환기에 따라 발광 파장 및 전하/정공 주입/수송 특성이 변화하므로, 치환기를 적절히 선정함으로써 원하는 발광 파장, 전하 전달 특성 등의 물성을 가지는 유기 화합물층을 형성할 수 있다. 특히 본 발명에 따른 적색 유기 발광화합물은 내열성이 우수하여 발광 소자의 수명과 생산성을 향상시킬 뿐만 아니라, 고효율, 고품위의 적색 발광을 한다. 본 발명에 따른 적색 유기 발광화합물인 나프타센계 화합물 및 그 유도체는 다양한 유기합성법에 의하여 합성할 수 있으며, 예를 들어 펜타센 다이온(pentacene dione) 등의 나프타센계 다이온(dione) 유도체를 4-브로모벤질브로마이드(4-bromobenzylbromide)와 반응시킨 후, p-톨루엔설퍼닉 애시드 모노하이드레이트(p-toluenesulfonic acid monohydrate)와 반응시켜 비스-(4-브로모-벤질리덴)펜타센(bis-(4-bromo-benzylidene)pentacene) 화합물을 합성하고, 합성된 펜타센 화합물을 다시 디페닐아민(diphenylamine)과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 본 발명에 따른 상기 유기 발광화합물을 제조하기 위해서, 스즈키 커플링(suzuki coupling) 방법이 사용될 수도 있다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 다이오드의 구성 단면도를 나타낸 것으로서, 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 다이오드는 기판(10)상부에 높은 일함수를 갖는 제1 전극(12)이 정공 주입 전극(hole injection electrode, 애노드)으로서 형성되어 있고, 상기 제1 전극(12) 상부에는 본 발명에 따른 적색 발광 화합물을 포함

하는 발광층(14)이 형성되어 있다. 또한 상기 발광층(14)은 본 발명에 따른 적색 발광 화합물과 함께 통상의 유기 발광화합물, 통상의 형광염료(fluorescent dye) 및/또는 도판트(dopant)를 포함할 수도 있다. 본 발명의 화합물이 9,10-다이(2-나프틸)안트라센(9,10-di(2-naphthyl) anthracene: ADN)과 같은 통상의 호스트 물질과 함께 도판트로 사용되는 경우에는, 상기 도판트의 함량은, 호스트/도판트 전체 혼합물에 대하여, 바람직하게는 1 내지 20 중량%이고, 더욱 바람직하게는 5 내지 10 중량%이다. 상기 발광층(14)의 상부에는 낮은 일함수를 가지는 제2 전극(16)이 전자 주입 전극(electron injection electrode, 캐소드)으로서 상기 제1 전극(12)에 대향되도록 형성되어 있다. 이와 같은 유기 발광 다이오드의 제1 및 제2 전극(12, 16)에 전압을 인가하면, 제1 및 제2 전극(12, 16)에서 생성된 정공 및 전자가 발광층(14)으로 주입되고, 발광층(14)의 분자 구조 내에서 전자와 정공이 결합하면서 적색 빛을 발산하게 되며, 발산된 빛은 투명한 재질로 이루어진 제1 전극(12) 및 기판(10)을 통과하여 화상을 표시한다. 상기 유기 발광 다이오드의 기판(10)은 전기적으로 절연성이고, 특히 제1 전극(12) 방향으로 발광하는 소자를 제작할 경우에는 투명한 물질로 이루어져야 하며, 바람직하게는 유리 또는 투명 플라스틱 필름으로 이루어진다. 상기 제1 전극(12)은 인듐틴옥사이드(Indium Tin Oxide: ITO), 폴리아닐린, 은(Ag) 등으로 이루어질 수 있으며, 상기 제2 전극(16)은 Al, Mg, Ca 또는 LiAl, Mg-Ag 등의 금속합금 등으로 이루어질 수 있다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 발광 다이오드의 구성 단면도로서, 도 2에 도시된 유기 발광 다이오드는 제1 및 제2 전극(12, 16)에서 각각 생성된 정공과 전자가 발광층(14)으로 용이하게 주입되도록, 정공 주입 및 수송층(21, 22) 및 전자 주입 및 수송층(25, 26)이 더욱 형성되어 있는 것이 도 1에 도시된 유기 발광 소자와 상이한 점이다. 상기 정공 주입 및 수송층(21, 22)은 정공 주입 전극(12)으로부터 정공의 주입을 용이하게 하는 기능 및 정공을 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서, 상기 정공 주입층(21)은 비한정적으로 미국특허 제4,356,429호에 개시된 프탈로시아닌 구리 등의 포르피린(porphyrinic)화합물, 예를 들면 m-MTDATA(4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민)으로 이루어질 수 있고, 상기 정공 수송층(22)은 NPB(N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸)-1,1'-비페닐)-4,4'-디아민, 트리페닐디아민 유도체, 스티릴아민 유도체, α -NPD(N,N'-디페닐-N,N'-비스(α -나프틸)-[1,1'-바이페닐]4,4'-디아민) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체를 사용하여 형성할 수 있다. 상기 전자 주입 및 수송층(25, 26)은 전자 주입 전극(16)으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능 및 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서, 본 발명에 따른 적색 발광 유기 화합물이 단독으로, 또는 비한정적으로 킬로린 유도체, 특히, 트리스(8-킬로리노레이트)알루미늄 (알루미나퀸, Alq3) 등 통상의 화합물과 함께 상기 전자 수송층(26)을 형성하기 위하여 사용될 수도 있다. 이들 층(21, 22, 25, 26)은 발광층(14)에 주입되는 정공과 전자를 증대, 감금 및 결합시키고, 발광효율을 개선하는 기능을 한다. 상기 발광층(14), 정공 주입 및 수송층(21, 22) 및 전자 주입 및 수송층(25, 26)의 두께는 특별히 제한되는 것이 아니고, 형성 방법에 따라 다르지만 통상 5 내지 500nm 정도의 두께를 가진다.

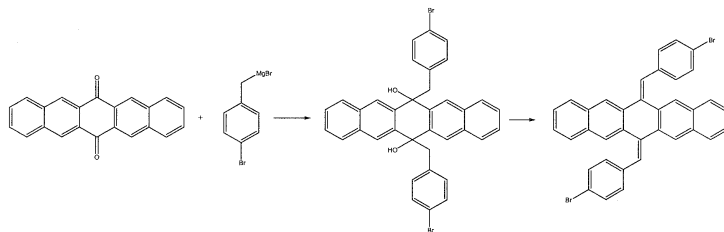
본 발명에 따른 유기 발광화합물은 발광층(14)의 호스트 또는 도판트 물질로서 사용될 수 있으며, 다른 층과의 포텐셜 차이에 따라, 상기 정공 주입 및 수송층(21, 22) 및/또는 전자 주입 및 수송층(25, 26)에 포함되어, 전자 및 정공을 주입/수송하는 기능을 할 수도 있다. 상기 유기층들은 유기 전계발광 소자의 제작에 통상적으로 사용되는 진공 증착법이나 스프인 코팅법 등, 바람직하게는 진공 증착법에 의하여 형성될 수 있다. 본 발명의 유기 발광화합물은 도 1 또는 도 2에 도시된 구조의 유기 발광 다이오드 뿐 만 아니라, 정공-전자 결합에 의한 발광 현상을 나타내는 다양한 구조의 유기 발광 다이오드 및 다양한 반도체 소자에 적용될 수 있다. 이와 같은 다양한 유기 발광 다이오드의 구조는, 예를 들면, 미국 특허 제4,539,507호, 제5,151,629호, 제6,214,481호, 제6,387,544호 등에 개시되어 있다.

다음으로 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 이하 본 발명의 모든 실시예는 비활성 기체 분위기 하에서 수행되었다.

[실시예 1] 6,13-비스벤질리덴 펜타센(6,13-Bisbenzylidene pentacene)의 합성 6,13-비스-(4-브로모-벤질리덴)펜타센(6,13-Bis-(4-bromo-benzylidene)pentacene)의 합성

하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 마그네슘(Mg) 0.47g(19.46mmol) 및 에테르(ether) 5ml를 반응기에 넣고, 상기 반응기에 4-브로모벤질브로마이드(4-bromobenzylbromide) 4.8g(19.46mmol) 및 에테르(ether) 20ml의 혼합액을 적가(dropwise)한 다음, 45°C에서 1시간 동안 반응물을 환류시키고, 환류된 반응물에 톨루엔 150ml 및 펜타센-6,13-다이온(Pentacene-6,13-dione) 1g(3.22mmol)을 조금씩 나누어 넣어준 후, 반응물을 환류시키면서 밤새도록(overnight) 반응을 수행하였다. 반응이 완결된 후, 반응물을 상온으로 냉각시키고, 물 50ml를 첨가한 다음, 유기층만을 추출 및 증발시킨 다음, 증발되고 남은 반응물에 p-톨루엔설퍼닉 애시드 모노하이드레이트(p-toluenesulfonic acid monohydrate) 0.02g 및 톨루엔 10ml를 넣고 2시간 동안 환류시키면서 반응을 수행하였다. 반응이 완결된 후, 반응물을 상온으로 냉각시키고, 컬럼(EA/Hexane column)으로 분리하여 얻은 주황색의 고상 화합물인 6,13-비스-(4-브로모-벤질리덴)펜타센(6,13-Bis-(4-bromo-benzylidene)pentacene)을 합성하였다(수율: 50%).

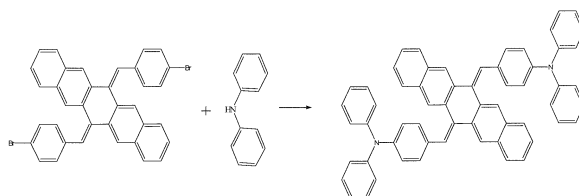
반응식 1



6,13-비스벤질리덴 펜타센(6,13-Bisbenzylidene pentacene)의 합성

하기 반응식 2에 나타난 바와 같이, 상기 합성된 6,13-비스-(4-브로모-벤질리덴)펜타센 0.77g(1.25mmol), 디페닐아민(diphenylamine) 0.25g(1.50mmol) 및 소듐 *t*-부톡사이드($(\text{CH}_3)_3\text{CONa}$, sodium *t*-butoxide) 0.14g(1.5mmol)을 *o*-크실렌(*o*-xylene) 20ml에 용해시킨 다음, 용해된 반응물을 상온에서 5분 동안 교반시키고, 교반된 반응물에 팔라듐 촉매($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) 0.02g(0.07mmol) 및 트리-*t*-부틸포스핀(tri-*t*-butylphospine) 0.056g(0.28mmol)을 넣은 후, 5시간 동안 환류시키면서 반응을 수행하였으며, 반응물에 물과 메틸렌 클로라이드(methylene chloride: MC)를 첨가하여 반응을 종결(quenching)하였다. 반응 종결 후, 반응물을 컬럼(EA/Hexane column)으로 분리하여, 붉은색의 고상 화합물인 6,13-비스벤질리덴 펜타센을 합성하였다(수율: 60%).

반응식 2



[실시예 2] 유기 발광 다이오드의 제작

인듐틴옥사이드(ITO)가 코팅된 유리기판을 초음파 세정하고, 다시 탈이온수로 세정한 후, 톨루엔 기체로 탈지하고 건조하였다. 다음으로, 상기 ITO 전극 상부에 *m*-MTDATA를 300Å의 두께로 진공 증착하여 정공 주입층을 형성하고, 상기 정공 주입층 상부에 α -NPD를 300Å의 두께로 진공 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 상기 정공 수송층의 상부에, 호스트로서 9,10-다이(2-나프틸)안트라센(9,10-di(2-naphthyl)anthracene)과 도판트(dopant)로서 실시예 1에서 합성한 적색 발광 화합물을 혼합한 후(혼합량: 5 중량%), 300Å의 두께로 증착하였고, 이와 같이 형성된 유기 발광층의 상부에 전자 수송층으로서 Alq3를 200Å의 두께로 증착하였다.

또한 상기 전자수송층 상부에 10Å의 두께로 LiF를 진공 증착하여 전자주입층을 형성하였고, 상기 전자주입층의 상부에 Al을 1200Å 두께로 증착하여 음극을 형성함으로써 유기 발광 다이오드를 제조하였다. 제조된 유기 발광 다이오드의 포토루미네선스(Photoluminescence: PL), 발광 효율 및 최대 휘도를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

PL	효율(cd/A)	최대 휘도(cd/m ²)
640 nm	6cd/A	35000cd/m ² at 12V

상기 표 1로부터 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 유기 발광 다이오드의 PL 스펙트럼은 고품위의 적색 발광을 하는 것으로 나타났으며, 제조된 유기 발광 다이오드의 효율 및 최대 휘도가 모두 우수함을 알 수 있다.

발명의 효과

이상 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 적색 유기 발광화합물은 열적 안정성 및 발광 효율이 우수할 뿐만 아니라, 치환체에 따라 고품위 및 다양한 파장의 적색 발광을 나타내는 장점이 있다. 본 발명에 따른 적색 발광 유기화합물은 칼라(Full Color) 유기 발광 다이오드의 제작에 특히 유용하며, 전계 효과 트랜지스터(Field Effect Transistor), 포토다이오드(Photodiode), 광전지(Photovoltaic Cell, Solar Cell), 유기 레이저(Organic Laser), 레이저 다이오드(Laser Diode) 등의 각종 반도체 소자에 광범위하게 적용될 수 있다.

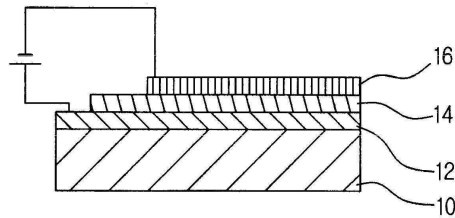
도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 다이오드의 구성 단면도.

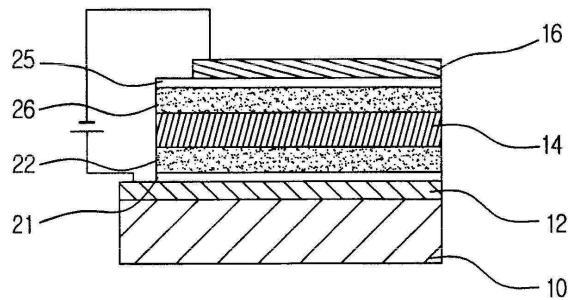
도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 발광 다이오드의 구성 단면도.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	红色有机电致发光化合物和有机发光二极管		
公开(公告)号	KR100714827B1	公开(公告)日	2007-05-04
申请号	KR1020040118083	申请日	2004-12-31
[标]申请(专利权)人(译)	娜我比可隆株式会社		
申请(专利权)人(译)	Neoview的隆有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	Neoview的隆有限公司		
[标]发明人	CHOI SUNGKEUN 최성근 KIM KISEOK 김기석 PAEK SEUNGHWAN 백승환		
发明人	최성근 김기석 백승환		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	李相HUN		
其他公开文献	KR1020060078763A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：本发明提供一种新型的并四苯类有机化合物，其具有优异的热稳定性和发光效率，并且根据取代基的种类发出高质量和各种波长的红光，以及含有该化合物的有机发光二极管。

