(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
C09K 11/06

(45) 공고일자 2003년06월27일
(11) 등록번호 10-0389195
(24) 등록일자 2003년06월16일

(21) 출원번호 10-2000-0074541
(22) 출원일자 2000년12월08일

(65) 공개번호 특2002-0045185
(43) 공개일자 2002년06월19일

(73) 특허권자 (주)신화엔지니어링종합건축사사무소
대전 동구 용전동 143-21

남혜림
대전광역시 유성구 전민동 462-4 청구나래아파트 103-1005

(72) 발명자 황광진
대전광역시유성구전민동462-4나래아파트103-1005

김영관
경기도안양시만안구안양1동97-3진흥아파트122-104

김진국
충청남도천안시청수동극동아파트203-303

(74) 대리인 이병현

심사관 : 최성근

(54) 청색광을 고효율로 발산하는 유기 전계 발광체

요약

본 발명은 유기 전계 발광체(OELD)를 제공하는 것이며, 특히 청색광을 고효율로 발산하는 THC를 발광 물질로 갖는 유기 전계 발광체를 제공하는 것이다. 본 발명의 THC(5,6,11,12-Tetrahydrochryscene)는 30 V에서 456 nm의 광선을 25 cd/m ^{2} 의 강도로 발광하는 특성을 갖는다.
본 발명은 THC를 사용함으로써 저전압 하에서 고효율로 청색광을 발광하는 특성과 발광띠의 파장이 좁은 유기 전계 발광체를 제공할 수 있다.

대표도

도 1

색인어

유기 전계 발광체, 발광물질, 청색광

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 전기 발광체의 구조 개요도를 나타낸 것이다.
도 2는 THC(5,6,11,12-Tetrahydrochryscene)의 전기발광에서의 전류-전압 특성곡선을 나타낸 것이다.
도 3은 THC(5,6,11,12-Tetrahydrochryscene)의 전기발광에서의 발광-전압 특성곡선을 나타낸 것이다.
도 4는 THC(5,6,11,12-Tetrahydrochryscene)의 전기발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 전계 발광체(OELD)를 제공하는 것으로, 특히 청색광을 고효율로 발산하는 THC를 발광 물질로 갖는 유기 전계 발광체에 관한 것이다.
고분자 전계 발광체는 1983년에 Partidge에 의해 처음 소개되었다. Tang과 Van Slyke는 1987년 유기 전계 발광소자(OELD)를 증착시킨 다층 박막을 개발하였으며, 그 후 유기 전계 발광은 10여년간의 짧은 기간 동안 급속히 발전하였다. 유기 전계 발광소자에 대한 중요성의 인식이 국제적으로 확산되었으며 특히 발광 신소재의 개발에 역점을 두고 있다. 유기 전계 발광소자는 다양한 색상의 발광이 가능하며 액정에 비하여 저전압 하에서도 작동될 수 있기 때문에 매우 매력적이다. 전계 발광 소자(ELD)에는 세 가지 기본 색상인 적색, 녹색, 청색의 빛을 발광하는 물질이 필요하며 발광띠가 좁은 것이 좋다. 적색과 녹색의 발광 물질은 많은 연구가 되어 있으며 우수한 특성을 보유한 물질들이 알려져 있으나 청색의 발광 물질들은 실용화하기에는 미흡한 수준이다.
아연을 포함하는 azomethyn zinc complex 등이 청색광을 발생하는 물질로 알려져 있으나 여러 가지 면에서 실용화에 필요한 조건을 충족시켜 주지 못하고 있다 기존의 청색광을 발광하는 물질들은 실용화 가능한 정도의 순수한 청색광을 갖지 못하거나 장기 보관시 안정성이 유지되지 못하거나 여기된 상태에서 콤플렉스(exciplex)를 형성함으로써 청색광이 녹색광으로 변화되거나 하는 문제가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 사실에 의거하여 안출한 것으로서, 본 발명은 청색광을 생성하는 새로운 유기 전계 발광체를 제공하는 것으로, 기존의 물질이 갖고 있는 단점을 보완하고 실용화가 가능하며 저전압 하에서 고효율로 청색광을 발광하는 특성과 발광띠의 파장이 좁은 유기 전계 발광체를 제공하는 것이다.

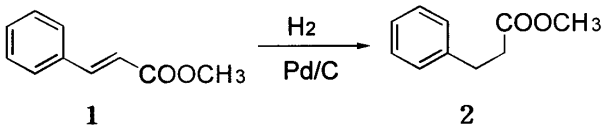
발명의 구성 및 작용

본 발명의 5,6,11,12-Tetrahydrochryscene(이하, THC라 함)는 구조식 4와 같 은 구조를 가지고 있다. 본 발명자는 THC가 빛을 흡수하여 형광(Photoluminescence)을 나타내는 성질이 있고, 2,8번 위치의 치환기에 따라 형광의 파장이 변화되는 것을 발견하였다.
THC 유도체들의 이러한 성질을 이용하여 전계 발광(Electroluminescence, EL) 특성을 시험하고자 유기 전계 발광체(Electroluminescent device, ELD)를 만들었다. THC는 반응식 1과 같이 methyl cinnamate(구조식 1)로부터 합성하였다.

실시예 1. Methyl-3-phenyl propionate의 합성

실온에서 Methyl cinnamate(15 g, 92.5 mmol)와 palladium hydroxide on carbon(Pearlman's catalyst, 1 g)을 EtOH (100 ml)에 넣은 뒤 H_2 gas(1 atm)를 가하면서 교반시켰다. NMR분석에 의하여 반응이 완전히 진행된 것을 확인후 반응을 중지하였다. Pd/C solid를 celite로 걸러준 다음 회전 감압증류기로 용매를 제거하였다. Methyl-3-phenyl propionate(15.03 g, 99%)를 얻었다: ^{1}H-NMR (200㎒, $CDCl_3$) δ2.66 ppm (t, 2H, CH_2COO), 2.94 (t, 2H, benzylic H), 3.69 (s, 3H, OCH_3), 7.20 7.31 (m, 5H, ArH).

반응식 1



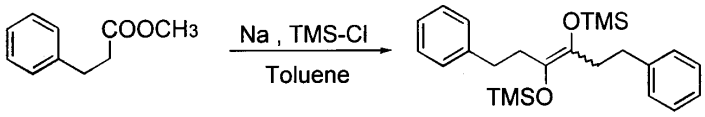
1 2

실시예 2. 3,4-Bis[(trimethylsilyl)oxy]-1,6-bis(phenyl)-3-hexene의 합성

Sodium(6.3 g, 274 mmol)과 정제된 무수 Toluene(250 ml)을 질소충전된 플라스크내에서 환류반응을 시켜 sodium sand 형태로 만든 뒤 75℃까지 냉각시킨 다음, Methyl-3-phenyl propionate(15 g, 91.4 mmol)과 chlorotrimethyl

silane(TMSCl, 29.8 ml, 274 mmol)을 섞은 용액을 서서히 가하면서 교반시켰다. 110°C에서 환류 시키면서 9시간동안 반응을 진행시켰다. 반응을 정지시킨 후 반응혼합물을 대기압 하에서 여과하여 염과 미반응 sodium을 제거한 후 걸러진 용액에 물(100 ml)을 넣어 생긴 불균일 상으로부터 유기층을 분리하였고 물 층에서 ethyl acetate (2 x 30 ml)로 추출한 용액과 합한 뒤 이를 포화 소금용액(60 ml)으로 두세 번 세척하였다. 이때, 미 반응 sodium을 다룰 때 화재의 위험이 있으므로 주의를 요한다. 최종 얻어진 유기층을 $MgSO_4$로 건조시키고 난 후, 회전 감압증류기로 용매를 제거하였다. 용매를 제거한 반응 혼합물에서 컬럼 크로마토그래피(ether:hexane = 1:20)를 이용하여 생성물 3,4-Bis[(trimethylsilyl)oxy]-1,6-bis(phenyl)-3-hexene (5.61 g, 36%)를 얻었다: ^{1}H-NMR (200㎒, $CDCl_3$) δ0.23 0.34 ppm (m, 18H, $SiCH_3$), 2.33 (t, 4H, CH_2CO), 2.81 (t, 4H, benzylic H), 7.24 7.37 (m, 10H, ArH).

반응식 2

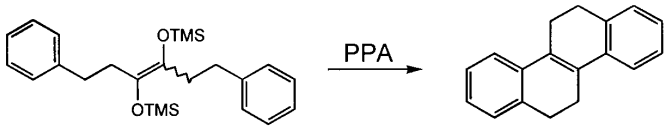


3

실시예 3. 5,6,11,12-Tetrahydrochrysene의 합성

실온에서 3,4-Bis[(trimethylsilyl)oxy]-1,6-bis(phenyl)-3-hexene(4 g, 11.78 mmol)과 polyphosphoric acid(PPA, 35 g)을 플라스크에 함께 넣은 뒤 샤프트에 날개가 달린 교반기를 이용하여 반응을 5시간동안 진행하여 노란색의 반응혼합물을 얻었다. 이 반응 혼합물에 물(50 ml)과 ethyl acetate(100 ml)를 넣은 후 반응혼합물이 완전히 녹을 때까지 계속 교반시켰다. 불균일 상으로부터 추출해 낸 유기층을 포화 $NaHCO_3$ 용액(2 x 30 ml)과 포화소금용액(2 x 30 ml)으로 세척하였다. 유기층을 $MgSO_4$로 건조시킨 뒤 회전 감압증류기를 이용하여 용매를 제거하였다. Hexane에 의한 재결정에 의하여 백색의 결정 5,6,11,12-Tetra hydrochrysene (600 mg, 22%)를 얻었다: ^{1}H-NMR (200㎒, $CDCl_3$) δ2.69 ppm (t, 4H, allylic protons), 2.91 (t, 4H, $ArCH_2$), 7.16 7.35 (m, 8H, ArH).

반응식 3



4

ELD의 구성은 도 1과 같으며 ELD의 맨 아래층은 유리판이고 유리판 위에 투명한 양극의 층(Indium-Tin oxide) 유기 발광층[THC + PVK (poly(*N*-vinylcarbazole)], 전자 전달층[PBD; (2-(4-biphenyl)-5-(4-*t*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole)], 음극층(Al)이 순차적으로 배열되어 있다. 유기 발광층은 ELD의 가장 핵심이 되는 구성 요소이며 본 발명자들은 유기 발광층에 THC가 포함된 ELD를 제작하여 THC의 전계 발광 특성을 시험하였다.

실험예: THC의 전계 발광 특성 시험

PVK 필름 위에 THC를 스핀코팅 방법에 의해 70 100 nm의 두께로 입혔으며 필름의 두께는 α-step 200 profilometer와 ellipsometer로 측정하였다. 전자 전달층인 PBD는 진공 증발 방법을 사용하여 300 nm두께로 만들었으며 10^{-6} torr의 진공 하에서 크기는 9 ㎟로 하였다. ELD의 전류-전압 특성(도 2)과 발광-전압 특성(도 3), 발광-파장 특성(도 4)은 Keithley 238 electrometer, Minolta chromameter cs 100을 사용하여 시험하였으며, 상온 및 상압 조건에서 시험하였다.

THC가 포함된 ELD는 THC 층의 두께와 무관하게 전압이 증가함에 따라 전류의 세기도 증가함을 알 수 있으며 THC 층의 두께가 얇을수록 같은 전압 하에서 흐르는 전류의 세기가 강해진다. THC 층의 두께가 70 nm인 경우 30 V의 전압에서 0.01 ㎃/cm^2 의 전류가 흐르는 특성을 보인다(도 2).

전압에 따른 발광 강도도 전압이 증가함에 따라 강해지는 경향이 있으며 THC의 두께가 얇을수록 발광 강도가 강하고 THC의 두께가 70 nm인 경우 30 V에서 25 cd/m^2 의 발광 강도를 갖는다(도 3).

THC의 형광(PL)은 428 nm에서 최대 강도를 보이지만 THC의 EL은 도 4와 같이 456 nm에서 최대 강도를 나타내며 최대 강도의 1/2인 부분에서 발광대의 폭이 약 100 nm로 좁기 때문에 매우 순수한 청색 광을 갖는다.

THC를 포함하는 ELD의 이러한 특성은 THC의 두께와 전압-전류 관계, 발광 강도, 청색광의 순수한 정도 등에서 실용화에 매우 유리하고 우수함을 알 수 있다.

발명의 효과

상기와 같이 본 발명에 따르면, THC를 사용함으로써 저전압 하에서 고효율로 청색광을 발광하는 특성과 발광띠의 파장이 좁은 유기 전계 발광체를 제공할 수 있으며 또한, 유기 전계 발광체의 실용화를 앞당길 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

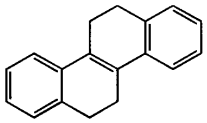
삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

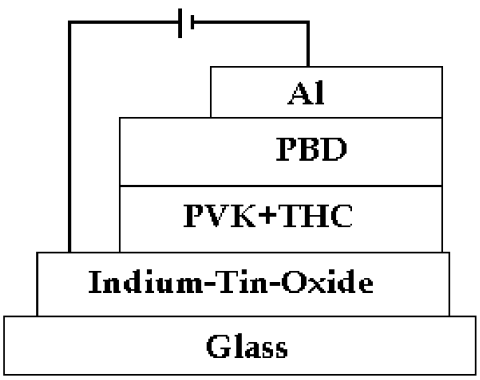
다음의 구조식 4로 표시되는 5,6,11,12-tetrahydrochryscene(THC)가 PVK(poly(-vinylcarbazole)) 필름 위에 스핀코팅방법에 의해 70-100 nm의 두께로 코팅된 발광층을 포함하여, 40 V 이하의 저전압 및 456 nm ±50 nm의 좁은 파장폭에서 25 cd/㎡ 이상의 발광강도로 청색광을 고효율로 발광하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광체.



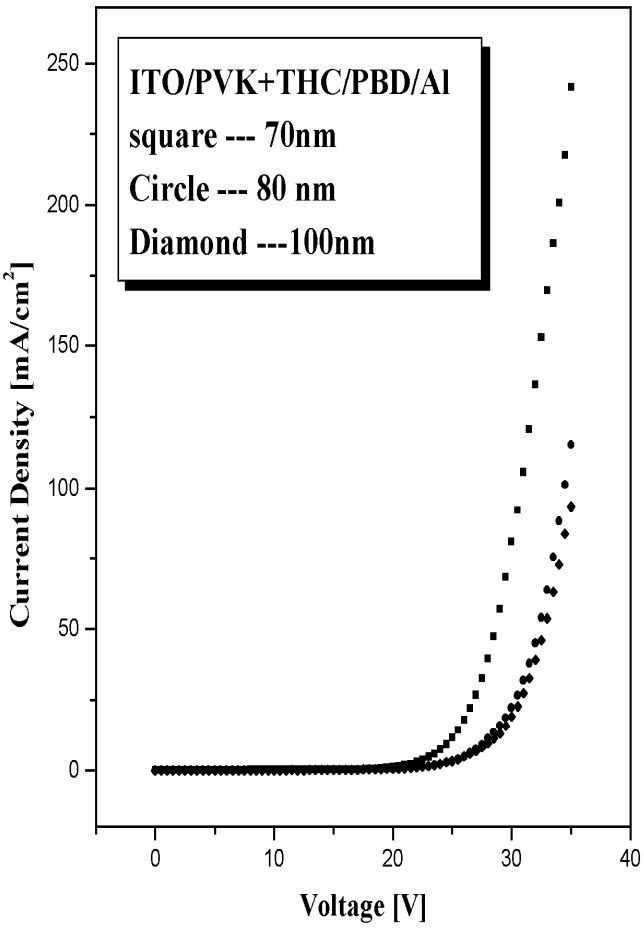
4

도면

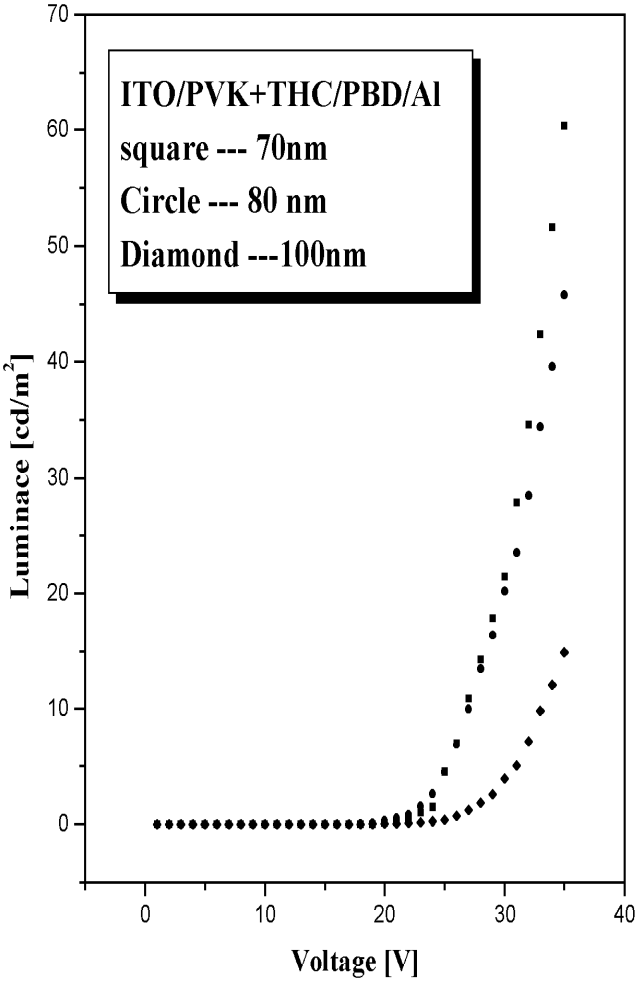
도면1



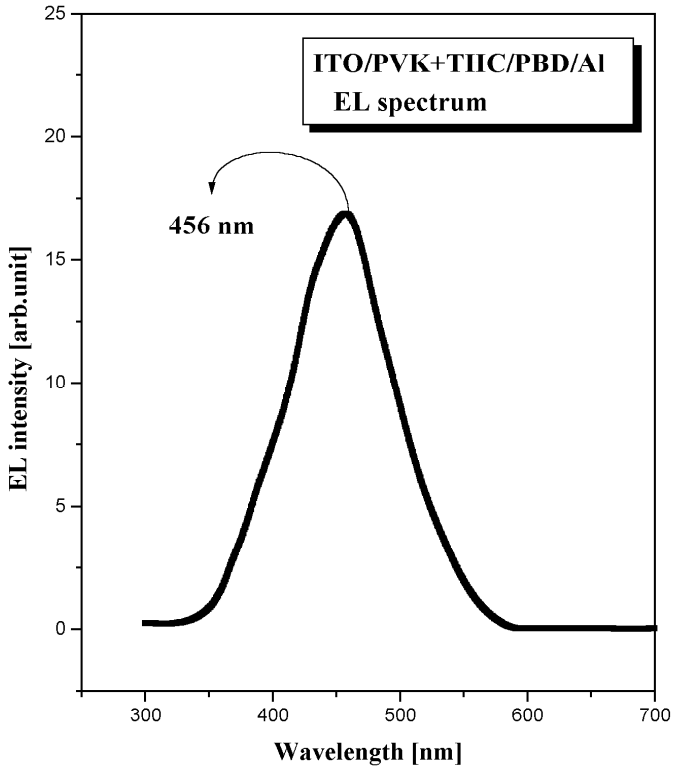
도면2


ITO/PVK+THC/PBD/Al
square --- 70nm
Circle --- 80 nm
Diamond ---100nm
Current Density [mA/cm^2]
Voltage [V]
0
50
100
150
200
250
0
10
20
30
40

도면3


ITO/PVK+THC/PBD/Al
square --- 70nm
Circle --- 80 nm
Diamond ---100nm
Luminace [cd/m²]
Voltage [V]
0
10
20
30
40
50
60
70

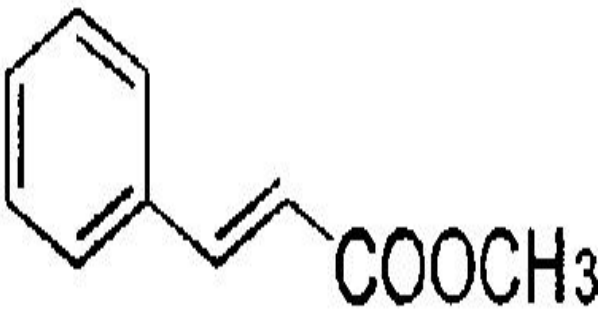
도면4


ITO/PVK+TIIC/PBD/Al
EL spectrum
456 nm
EL intensity [arb.unit]
Wavelength [nm]
0
5
10
15
20
25
300
400
500
600
700

专利名称(译)	一种用于高效发射蓝光的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100389195B1	公开(公告)日	2003-06-27
申请号	KR1020000074541	申请日	2000-12-08
[标]申请(专利权)人(译)	SHIN HWA ENG NAM HYE LIM 南第		
申请(专利权)人(译)	（株）神话工程综合建筑师事务所 南第		
当前申请(专利权)人(译)	（株）神话工程综合建筑师事务所 南第		
[标]发明人	HWANG KWANG JIN 황광진 KIM YOUNG KWAN 김영관 KIM JIN GUK 김진국		
发明人	황광진 김영관 김진국		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1011 H01L51/005 H01L51/5012 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	李秉宪HYUN		
其他公开文献	KR1020020045185A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供有机电致发光（OELD），更具体地，提供具有THC作为发光材料的有机电致发光材料，其以高效率发射蓝光。本发明的THC（5,6,11,12-四氢四氢呋喃）具有在30V和25/ m 2的强度下发光456nm的特性。 本发明可以提供一种有机电致发光器件，其具有通过使用THC在低电压和窄波长发射带下高效发射蓝光的特性。 1 指数方面 有机电致发光材料，发光材料，蓝光



1