



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0087699
(43) 공개일자 2014년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0158270
(22) 출원일자 2012년12월31일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
가톨릭대학교 산학협력단
서울특별시 서초구 반포대로 222, 가톨릭대학교
성의교정내 (반포동)
(72) 발명자
박중욱
서울특별시 구로구 경인로 382, 103동 202호(개봉
동, 한마을 아파트)
(74) 대리인
위병갑

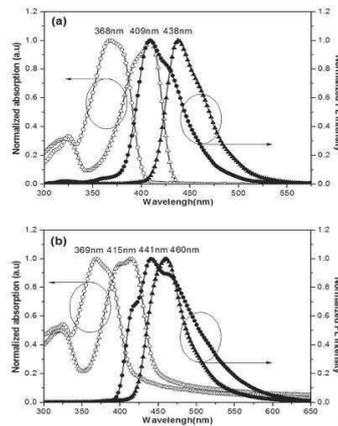
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 청색 유기 발광 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 청색 유기 발광 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 분자 코어 내에 이민 그룹을 도입함으로써 이민 그룹이 포함되지 않은 발광 재료와 비교하여 깨끗하고 순수한 청색 발광색을 구현할 수 있으며, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 발광층으로 사용함으로써 고효율, 저전압, 고휘도의 유기 발광 소자를 제작할 수 있다.

대표도 - 도1

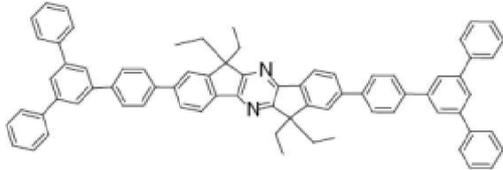


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물;

[화학식 1]



청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화합물은 청색 발광을 나타내는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 3

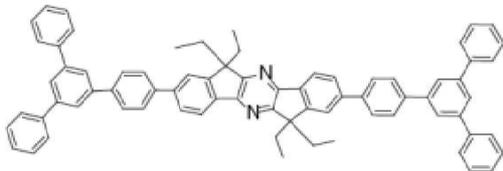
제1항에 있어서,

상기 화합물은 발광층에 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 4

하기 화학식 1로 표시되는 청색 유기 발광 화합물이 발광층에 포함되어 있는 유기 발광 소자;

[화학식 1]



청구항 5

제4항에 있어서,

상기 유기 발광 소자는, 제1전극;

상기 제1전극과 대향적으로 형성된 제2전극; 및

상기 제1전극과 제2전극 사이에 위치하는 발광층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 제1전극과 발광층 사이에 정공 주입층 및 정공 수송층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 제2전극과 발광층 사이에 전자 주입층 및 전자 수송층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 유기 발광 화합물은 발광층의 호스트 또는 도펀트 물질인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 청색 발광 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 재료를 이용하는 광전자 장치는 수많은 이유 때문에 그 가치가 증가되고 있다. 이러한 장치를 제조하는데 사용되는 많은 재료들은 비교적 저렴하고, 따라서 유기 광전자 장치는 무기 장치에 비해 비용면에서 유리한 잠재력이 있다. 또한, 유기 재료의 고유 특성, 예컨대 그들의 가요성 덕분에, 이들은, 특정 용도 예컨대 탄성 기판의 제작에 적합할 수 있다. 유기 광전자 장치로는 유기 발광 장치(OLED), 유기 포토트랜지스터, 유기 광전지, 및 유기 광검출기 등이 포함된다.

[0003] 최근에 디스플레이 장치의 대형화에 따라 액정표시장치(liquid crystal display, LCD), 플라즈마디스플레이패널(plasma display panel, PDP) 등의 평면표시장치의 요구가 증가하고 있다. 이들 평면표시장치는 CRT와 비교하여 응답속도가 느리고 시야각의 제한이 있어서, 다른 표시장치에 대한 연구가 진행되고 있는데, 그 중의 하나가 전계발광소자이다.

[0004] 종래 전계발광소자로는 ZnS, Cas 등의 p-n 접합으로 이루어진 무기물 반도체에 전계를 가했을 경우에 일어나는 발광상을 이용한 무기계 전계발광소자가 주로 사용되었으나, 무기계 전계발광소자의 경우 구동전압이 교류 220V 이상이 요구되고, 소자가 진공상태에서 제작되기 때문에 대형화가 어렵고, 특히 고효율의 청색을 얻기 곤란한 문제점이 있었다.

[0005] 이런 문제점으로 인하여 유기물질을 이용한 유기전계발광소자(Organic Light-Emitting Diode, OLED)에 대한 연구가 진행되고 있다. 유기전계발광소자는 스스로 발광하는 유기물질을 이용한 디스플레이로서, 유기물질에 전장을 걸어주면 전자(electron) 및 정공(hole)이 각각 음극 및 양극에서 전달되어 유기물질 내에서 결합하고, 이때 생성되는 에너지가 빛으로 방출되는 유기물 전기발광을 이용한다. 유기전계 발광소자는 자발광형 표시소자로 시야각이 넓으며 콘트라스트비가 우수할 뿐만 아니라 소비 전력이 낮고 응답 시간이 빠르다는 장점을 가지고 있어 커다란 주목을 받고 있다. 특히, 유기전계 발광소자는 무기전계 발광소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답 속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0006] 이와 같은 유기전계발광소자에서 빛이 방출되는 현상은 크게 형광(fluorescence)과 인광(phosphorescence)으로 구분될 수 있는데, 형광이 유기 분자가 단일항(single) 여기상태로부터 바닥상태로 떨어질 때 빛을 방출하는 현상이라면 인광은 유기분자가 삼중항(triplet) 여기상태로부터 바닥상태로 떨어질 때 빛을 방출하는 현상이다.

[0007] 유기전계발광소자를 구성하는 정공전달층에서 주입된 정공과 전자전달층에서 주입된 전자는 발광층에서 재결합하여 엑시톤(exciton)을 형성하고 이 엑시톤의 전기에너지가 빛에너지로 전환되는 과정에서 발광층의 에너지 밴드 갭에 해당하는 색상의 빛을 방출한다. 이때, 발광 물질만을 사용하는 경우 분자 간 상호작용에 색 순도와 발광 효율이 떨어지게 되는 문제가 있어 호스트(host)/도펀트(dopant) 구조를 많이 사용한다. 이는 호스트 내에 분포되어 있는 발광물질과 도펀트의 상호작용을 최소화하고 에너지 전이를 통하여 발광 효율을 증가시키기 위한 것으로 정공과 전자가 호스트를 여기(excite)시킴으로써 호스트로부터 발광되는 에너지를 도펀트가 흡수한 뒤 다시 발광하여 빛을 방출하게 되는 것이다.

[0008] 따라서 우수한 색상을 구현하기 위해서는 좋은 색상을 나타내는 도펀트와 이에 충분한 에너지를 전달할 수 있는 호스트의 조합이 매우 중요하다.

[0009] 이와 같은 유기 발광층을 형성하기 위한 다양한 유기 화합물이 알려져 있으며, 대표적으로 아릴렌계, 안트라센계 청색 발광 화합물을 이용하나, 발광 효율이 높은 청색 발광을 내지만, 색 순도가 낮고, 수명이 짧아 실용적이지 못하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2012-0015138호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 이에 본 발명자들은 종래의 단점을 극복한 새로운 청색 유기 발광 화합물을 개발하기 위하여, 청색 발광을 나타내는 인데노 피라진계 물질을 합성하였고, 이러한 물질을 유기 발광 다이오드(OLED)에 적용하는 경우 색순도가 높고, 발광효율이 향상된다는 것을 규명함으로써 본 발명을 완성하였다.

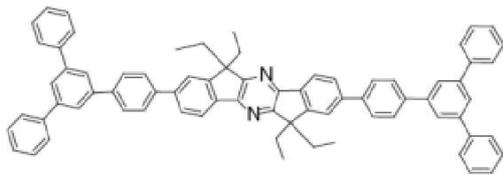
[0012] 따라서 본 발명의 목적은 인데노 피라진계 물질을 포함하는 청색 유기 발광 화합물을 제공하는데 있다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 상기의 청색 유기 발광 화합물을 발광층으로 제조한 유기 발광 소자를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물을 제공한다.

[0015] [화학식 1]

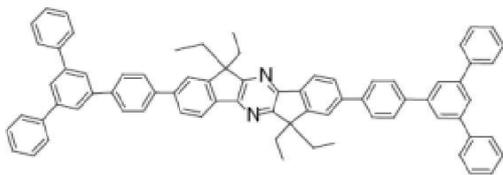


[0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 화합물은 청색 발광을 나타내는 물질일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 화합물은 발광층에 사용될 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 청색 유기 발광 화합물이 발광층에 포함되어 있는 유기 발광 소자를 제공한다.

[0020] [화학식 1]



[0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 유기 발광 소자는, 제1전극; 상기 제1전극과 대향적으로 형성된 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 위치하는 발광층을 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제1전극과 발광층 사이에 정공 주입층 및 정공 수송층을 더 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 제2전극과 발광층 사이에 전자 주입층 및 전자 수송층을 더 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 유기 발광 화합물은 발광층의 호스트 또는 도펀트 물질일 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 분자 코어 내에 이민 그룹을 도입함으로써 이민 그룹이 포함되지 않은 발광

재료와 비교하여 깨끗하고 순수한 청색 발광색을 구현할 수 있으며, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 발광층으로 사용함으로써 고효율, 저전압, 고휘도의 유기 발광 소자를 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 (a) 용액 상태에서 UV-Visible 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼, (b) 필름 상태에서 UV-Visible 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. DPBP-EPY(삼각형), DPBP-EIF(원).

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 ZINDO/CIS을 이용하여 산출한 DPBP-EPY 및 DPBP-EIF의 HOMO 및 LUMO를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 유기 발광 디바이스 ITO/2-TNATA(60nm)/NPB(15nm)/DPBP-EPY(square) 또는 DPBP-EIF(circle)(30 nm)/Alq₃(70nm)/LiF(1nm)/Al(200nm)의 I-V-L 데이터를 나타낸 것이다.

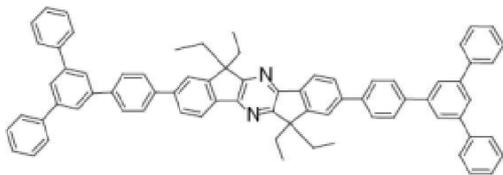
도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 DPBP-EPY(사각형) 또는 DPBP-EIF(원)의 EL 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은 청색 유기 발광 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로, 청색 발광을 나타내는 신규한 물질을 합성하였고, 이러한 물질을 유기 발광 다이오드(OLED)에 적용하는 경우 색순도가 높고, 발광효율이 향상된다는 것을 확인하였다는 점에 특징이 있다.

[0029] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 인데노 피라진계 화합물이다.

[0030] [화학식 1]

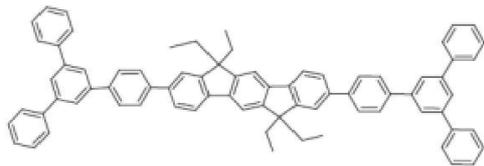


[0031]

[0032] 2,8-비스(3',5'-디페닐비페닐-4-일)-6,6,12,12-테트라에틸-6,12-디하이드로-디인덴노[1,2-b:1',2'-e]피라진 (이하, "DPBP-EPY" 라고 함)

[0033] 본 발명에서는 하기 화학식 2의 청색 발광 DPBP-EIF와 유사한 구조를 나타내지만, 벤젠 그룹 대신에 이민 그룹이 코어 내에 치환되어 있는 DPBP-EPY를 성공적으로 합성하였다.

[0034] [화학식 2]



[0035]

[0036] 2,8-비스(3',5'-디페닐비페닐-4-일)-6,6,12,12-테트라에틸-6,12-디하이드로-인덴노[1,2-b]플루오렌(이하, "DPBP-EIF" 라고 함)

[0037] 상기 화학식 1에서 알 수 있듯이 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 코어 내에 전자 끌기 효과는 나타내는 이민 그룹이 치환되어 있으며, 여기에 포함된 질소의 전자 밀도에 따라 색순도가 크게 향상된 청색 발광을 나타낼 수 있다. 또한, 이민 그룹으로 인해 HOMO 레벨은 유의적인 변화가 없음에도 LUMO 레벨은 감소한다(도 2 참조).

[0038] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 통상의 다양한 유기합성법에 의하여 제조될 수 있으며, 예를 들면 실시예에 나타낸 바와 같이, Pd 촉매를 사용하여 Suzuki 아릴-아릴 커플링 반응에 의해 합성할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 본 발명의 일실시예에 따라, 전자 끌기 효과를 갖는 이민 그룹의 치환에 따른 코어 구조의 변화에 의한 본 발명의 유기 발광 화합물(DPBP-EPY)의 전기광학 특성을 조사한 결과, 전자 끌기 효과를 갖는 이민 그룹이 치환된 유

기 발광 화합물(DPBP-EPY)은 UV-visble 및 PL 스펙트럼의 최대값이 DPBP-EIF와 비교하여 레드-시프트 하였다. 또한, 본 발명의 유기 발광 화합물(DPBP-EPY)을 발광층으로 사용하여 유기 발광 다이오드(OLED) 디바이스를 제조한 결과, 동작전압을 감소시키고, 양자효율 및 색 순도를 향상시키는 것으로 나타났다.

- [0040] 이에 본 발명의 유기 발광 화합물은 이민 그룹이 분자 코어 안으로 치환됨에 따라 LUMO 레벨의 감소로 인해 전자 주입이 쉽게 일어나기 때문에 동작전압이 감소하고, 이로 인해 양자효율, 외부 양자 효율(EQE), 전력효율이 향상되고, 색 순도도 향상되어 고휘도의 청색을 발광할 수 있다.
- [0041] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 발광층의 호스트 또는 도판트 물질로서 사용될 수 있으며, 다른 층과의 포텐셜 차이에 따라, 상기 정공 주입층 및 수송층 또는 전자 주입층 및 수송층에 포함되어, 전자 및 정공을 주입/수송하는 기능을 할 수도 있다.
- [0042] 한편, 본 발명은 상기에서 기술한 청색 유기 발광 화합물이 발광층에 포함되어 있는 유기 발광 소자를 제공한다.
- [0043] 유기 발광 소자는 기판, 제1전극, 발광층 및 제2전극이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다. 이와 같은 유기 발광 소자의 제1전극 및 제2전극에 전압을 인가하면, 제1전극 및 제2전극에서 생성된 정공 및 전자가 발광층으로 주입되고, 발광층의 분자 구조 내에서 전자와 정공이 결합하면서 청색빛을 발산하게 되며, 발산된 빛은 투명한 재질로 이루어진 제1전극 및 기판을 통과하여 화상을 표시한다.
- [0044] 유기 발광 소자를 이루는 상기 기판은 전기적으로 절연성이고, 특히 제1전극 방향으로 발광하는 소자를 제작할 경우에는 투명한 물질로 이루어져야 하며, 표면 평활성 및 취급 용이성이 우수한 소재, 예를 들어 유리 또는 PET, PES, PC, PI, PEN, PAR 등과 같은 투명 플라스틱 필름으로 이루어진다.
- [0045] 상기 제1전극은 정공 주입 전극(hole injection electrode, 양극(anode))으로서 형성되어 있고, 제2전극은 전자주입 전극(electron injection electrode, 음극(cathode))으로서 상기 제1전극에 대향되도록 형성되어 있으며, 제1전극은 제2전극과 비교해서 일함수(work function)가 큰 물질을 사용한다. 본 발명에 따른 제1전극 및 제2전극은 각각 진공 증착 등의 방법을 통하여 5 ~ 300nm 두께로 증착될 수 있다.
- [0046] 특히, 본 발명에서 제1전극은 양전하 캐리어(positive-charged carrier)인 정공(hole)을 주입하는데 효과적인 물질로서 금속, 혼합금속, 합금, 금속산화물, 또는 혼합 금속산화물 또는 전도성 고분자 일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1전극으로는 투명하고 전도성이 양호한 ITO(indium-tin oxide), FTO(Fluorine doped tin oxide), ZnO-Ga₂O₃, 또는 ZnO-Al₂O₃, SnO₂-Sb₂O₃ 등과 같은 혼합 금속산화물, 폴리아닐린(polyaniline), 폴리티오펜(polythiophene) 등과 같은 전도성 고분자, 은(Ag) 등의 물질이 사용될 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에서는 ITO를 사용하였다.
- [0047] 또한, 발광층 상부에 적층되는 제2전극은 음전하 캐리어(negative-charged carrier)인 전자(electron)를 주입하는데 효과적인 물질로서 금, 알루미늄, 구리, 은, 또는 이들의 합금; 칼슘/알루미늄 합금, 마그네슘/은 합금, 알루미늄/리튬 합금 등과 같이 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 마그네슘 및 이들이 조합된 합금; 또는 경우에 따라서는 희토류, 란타늄족(lanthanide), 악티늄족(actinide)에 속하는 금속에서 선택될 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에서는 알루미늄을 사용하였다.
- [0048] 또한 상기 발광층은 상기 제1 전극의 상부에 형성되며, 본 발명에서 합성한 유기 발광 화합물이 사용된다. 여기서 상기 유기 발광 화합물과 함께 통상의 호스트(host), 통상의 발광 화합물, 형광염료(fluorescent dye) 또는 도판트(dopant)를 포함할 수도 있다.
- [0049] 상기 발광층은 스핀-코팅, 닥터 블레이딩, 롤 프린팅 또는 스크린 프린팅과 같은 습식 코팅 또는 진공 증착법의 방법을 사용하여 대략 10 ~ 50nm 두께로 제1전극의 상부에 적층될 수 있다.
- [0050] 또한, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 제1전극 및 제2전극에서 각각 생성된 정공과 전자가 발광층으로 용이하게 주입되도록, 상기 제1전극과 발광층 사이에 정공 주입층 및 정공 수송층을 더 형성하고, 상기 제2전극과 발광층 사이에 전자 주입층 및 전자 수송층을 더 형성할 수 있다.
- [0051] 제1전극과 발광층 사이에 형성되는 정공 주입층 및 정공 수송층은 제1전극으로 유기물질과 발광층 사이의 계면 특성을 개선하거나 정공(hole)을 안정적으로 발광층으로 공급할 수 있도록 한다. 정공 주입층은 제1전극으로 사용되는 ITO와 정공 수송층으로 사용되는 유기물질 사이의 계면 특성을 개선할 뿐만 아니라 그 표면이 평탄하지 않은 ITO의 상부에 도포되어 ITO의 표면을 부드럽게 만들어주는 기능을 한다. 특히 정공 주입층은 제1전극으로

사용될 수 있는 ITO의 일함수 수준과 정공 전달층의 HOMO 수준의 차이를 조절하기 위하여 ITO의 일함수 수준과 정공 수송층의 HOMO 수준의 중간-값을 가지는 물질로서, 특히 적절한 전도성을 갖는 물질을 선택한다.

- [0052] 정공 주입층을 이루는 물질로는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리(스티렌설포네이트)(PEDOT/PSS), 4,4',4''-트리스[메틸페닐(페닐)아미노]-트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4''-트리스[1-나프틸(페닐)아미노]-트리페닐아민(1-TNATA), 4,4',4''-트리스[N-(나프탈렌-2-일)-N-페닐아미노]-트리페닐아민(2-TNATA), N,N'-디나프틸-N,N'-페닐-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(NPD), 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine, CuPc), 또는 1,3,5-트리스[N-4(디페닐아미노페닐)페닐아미노]벤젠(p-DPA-TDAB) 등을 사용할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 정공 주입층으로 2-TNATA를 사용하였다.
- [0053] 한편, 정공 주입층의 상부에는 정공 주입층을 통해 들어온 정공을 안정적으로 발광층으로 공급할 수 있도록 정공 수송층이 형성되는데, 정공이 원활하게 수송, 전달될 수 있도록 정공 수송층의 HOMO 수준이 발광층의 HOMO 수준보다 높은 물질이 선택된다.
- [0054] 본 발명과 관련하여 정공 수송층에 사용될 수 있는 물질로는 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-디페닐-4,4'-디아민(TPD), N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-비페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPB), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-벤지딘(NPB), N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)비페닐]-4,4'-디아민(ETPD), N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(TTB), 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐]-(4-메틸페닐)메탄(MPMP), 1,1'-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]사이클로헥산(TAPC), 4,4',4''-트리스[3-메틸페닐(페닐)아미노]트리페닐아민(MTDATA), 또는 트리페닐아민(TPA) 등과 같은 저분자 정공 전달 물질과; 폴리비닐카바졸, 폴리아닐린, (페닐메닐)폴리실란 등의 고분자 정공 전달 물질이 사용될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 정공 수송층으로 NPB를 사용하였다.
- [0055] 본 발명에서 정공 주입층 및 정공 수송층은 스핀-코팅, 닥터 블레이딩, 롤 프린팅 또는 스크린 프린팅과 같은 습식 코팅 또는 진공 증착법의 방법을 사용하여 정공 주입층은 10 ~ 100nm 두께로 제1전극의 상부에 증착될 수 있고, 정공 수송층은 1 ~ 30 nm의 두께로 정공 주입층의 상부에 증착될 수 있다. 그러나 두께는 특별히 제한되는 것이 아니고, 형성 방법과 목적하는 디바이스의 성능에 따라 달라진다.
- [0056] 한편, 본 발명에 따르면 발광층과 제2전극 사이에는 전자 주입층 및 전자 수송층이 형성된다.
- [0057] 상기 전자 주입층은 원활한 전자 주입을 유도하기 위한 것으로, 다른 전하 이동층과 달리 LiF, BaF₂, CsF 등과 같이 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속 이온 형태가 사용되는데, 이들 금속 양이온에 의하여 전자 수송층에 대한 도핑을 유도할 수 있도록 구성될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 전자 주입층으로 LiF를 사용하였다.
- [0058] 상기 전자 수송층은 주로 전자를 끌어당기는 화학 성분이 포함된 재료로 구성되는데, 이를 위해서는 높은 전자 이동도가 요구되며 원활한 전자 수송을 통하여 발광층으로 전자를 안정적으로 공급한다. 이때, 특히 너무 강한 전자받게(electron-receiver) 성분은 전자를 소멸(quenching)시킬 수 있으므로 적절한 전자받게 성분을 사용하여 전자 이동도를 향상시키는 것이 좋다. 본 발명과 관련하여 전자 수송층에 사용될 수 있는 물질로는, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄(Alq₃), 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페탄트롤린(DDPA), 4,7-디페닐-1,10-페탄트롤린(bphen), 2-(4-비페닐)-5-페닐-1,3,4-옥사디아졸(PBD), 3-(4-비페닐)-4-페닐-4-(4-tert-butyl)-1,2,4-트리아졸(TAZ)과 같은 아졸 화합물, 1,3,4-트리스[(3-페닐-6-트리플루오로메틸)퀴녹살린-2-일]벤젠(TPQ)과 같은 퀴녹살린(quinoxaline) 유도체 등을 포함한다. 본 발명의 일 실시예에서는 전자 수송층으로 Alq₃를 사용하였다.
- [0059] 본 발명에서 전자 주입층 및 전자 수송층은 스핀-코팅, 닥터 블레이딩, 롤 프린팅 또는 스크린 프린팅과 같은 습식 코팅 또는 진공 증착법의 방법을 사용하여 전자 주입층은 10 ~ 100nm 두께로 발광층의 상부에 증착될 수 있고, 전자 수송층은 0.1 ~ 10 nm의 두께로 전자 주입층의 상부에 증착될 수 있다. 그러나 두께는 특별히 제한되는 것이 아니고, 형성 방법과 목적하는 디바이스의 성능에 따라 달라진다.
- [0060] 본 발명의 유기 발광 화합물은 유기 발광 다이오드 뿐만 아니라, 정공-전자 결합에 의한 발광 현상을 나타내는 다양한 구조의 유기 전계발광 소자 및 다양한 반도체 소자에 적용될 수 있다.
- [0061] 이하 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0062] <실시예>

[0063] **특성 분석방법**

[0064] ¹H-NMR 스펙트럼은 Advance 300 및 500(Bruker)로 측정하였고, 고속원자충격(fast atom bombardment, FAB) 질량 스펙트럼은 JMS-AX505WA, HP5890 series II(JEOL)로 측정하였다.

[0065] 광학 흡수 스펙트럼은 HP 8453 UV-VIS-NIR spectrometer로 측정하였다.

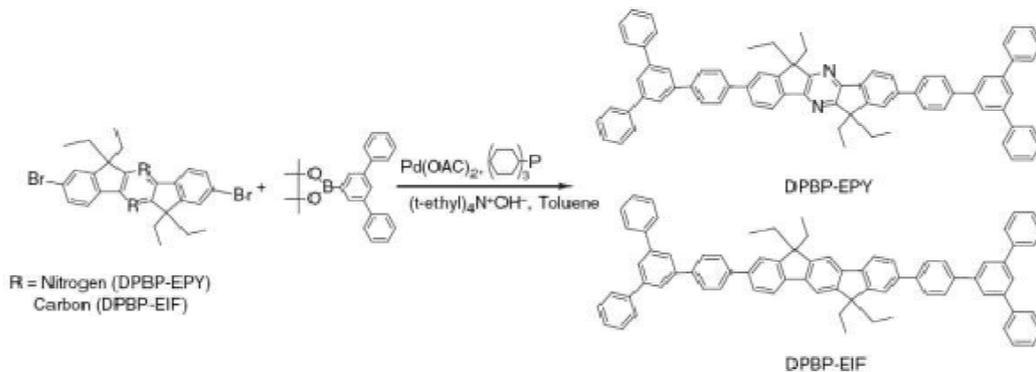
[0066] 광 및 전자 발광(EL)은 Perkin Elmer luminescence spectrometer LS50 (Xenon flash tube)를 사용하여 분석하였다.

[0067] 화합물의 산화환원 전위는 100 mV/s의 스캐닝 속도를 갖는 AUTOLAB/PG-STAT128N model system을 사용하여 순환 전압전류법(cyclic voltammetry)으로 측정하였다. 작동전극으로 합성된 물질이 코팅된 ITO를 사용하였고, 레퍼런스 전극으로 포화된 Ag/AgNO₃를 사용하였고, 전해질로 아세트니트릴과 0.1M 테트라부틸암모늄 퍼클로레이트(TBAP)를 사용하였다. 페로센(Ferrocene)은 잠재적인 보정 및 가역성 기준으로 사용하였다.

[0068] **청색 유기 발광 화합물의 합성**

[0069] 본 발명의 청색 유기 발광 화합물은 Pd 촉매를 사용하여 Suzuki 아릴-아릴 커플링 반응에 의해 합성하였다. 합성과정은 다음과 같다(반응식 1 참조).

[0070] [반응식 1]



[0071]

[0072] 2,8-디브로모-6,6,12,12-테트라에틸-6,12-디하이드로-디인테노[1,2-b;1',2'-e]피라진(0.5g, 0.95mmol) 및 4,4,5,5-테트라메틸-2-[1,1',3',3'']테르페닐-5'-일-[1,3,2]디옥사보로레인(0.81g, 2.27mmol)을 250mL 질소 분위기에서 라운드 바닥 플라스크에 넣고, Pd(OAc)₂ (6mg, 0.03mmol), 트리-사이클로헥실포스핀(15mg, 0.05mmol), 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(3.5mL, 4.7mmol, 20wt% in water) 및 톨루엔을 첨가하였다. 온도는 110℃까지 증가시켰으며, 이 온도에서 계속 저어주면서 반응시키고 TLC로 모니터링하였다. 반응이 완전히 끝난 후, 물과 톨루엔을 사용하여 반응물을 추출하였다. 유기 추출물에 MgSO₄를 넣고 건조시킨 후, 진공으로 여과하여 용매를 제거하였다. 정제되지 않은(crude) 생성물을 용리액(eluent)으로 THF를 사용하여 실리카 단컬럼(short-column)을 통과시킨 후 THF로부터 재결정화하여 노란색 고체를 얻었다.

[0073] **실시예** : 2,8-비스(3',5'-디페닐비페닐-4-일)-6,6,12,12-테트라에틸-6,12-디하이드로-디인테노[1,2-b:1',2'-e]피라진(DPBP-EPY)의 합성

[0074] 수득율은 42%였다.

[0075] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.20 (d, 1 H), 7.86 (t, 7 H), 7.78 (d, 1 H), 7.74 (d, 5 H), 7.51 (t, 4

H), 7.41 (t, 2 H), 2.42 (m, 2 H), 2.17 (m, 2 H), 0.46 (t, 6 H),

[0076] ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃): 163.2, 150.5, 142.7, 142.0, 141.8, 141.3, 140.7, 140.5, 138.8, 129.1, 128.0, 127.9, 127.8, 127.6, 126.7, 125.2, 121.8, 121.7, 54.3, 31.5, 8.9,

[0077] Fab⁺-MS m/e: 976.

[0078] **비교예** : 2,8-비스(3',5'-디페닐비페닐-4-일)-6,6,12,12-테트라에틸-6,12-디하이드로-인덴노[1,2-b]플루오렌(DPBP-EIF)의 합성

[0079] 수득율은 50%였다.

[0080] ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0.41-0.44 (t, 12 H), 2.15-2.19 (q, 8 H), 7.40-7.42 (t, 4 H), 7.49-7.52 (t, 8 H), 7.64 (s, 2 H), 7.67-7.69 (m, 4 H), 7.72-7.74 (d, 8 H), 7.81-7.83 (m, 10 H), 7.84-7.85 (m, 4 H),

[0081] Fab⁺-MS m/e:794.

[0082] **OLED 디바이스 제조**

[0083] OLED 디바이스는 다음의 구조로 제조하였다.

[0084] ITO/2-TNATA(60nm)/NPB(15nm)/DPBP-EIF 또는 DPBP-EPY(30nm)/Alq₃ (30nm)/LiF(1nm)/Al(200nm)

[0085] 여기서, 정공 주입층은 4,4',4"-트리스(N-나프탈렌-2-일)-N-페닐아미노)트리페닐아민[2-TNATA]이고, 정공 수송층은 N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘[NPB]이고, 전자이동 및 발광층은 8-하이드록시퀴놀린[Alq₃]이고, 전자 주입층은 리튬 플로라이드[LiF]이고, 양극은 ITO이고, 음극은 Al이다.

[0086] 유기층은 10⁻⁶ torr의 진공압력 하에서 1Å/s의 증착속도로 4mm²의 발광면적을 갖도록 진공 열 증발법을 사용하여 진공 증착하였고, 알루미늄층은 동일한 진공 조건에서 연속적으로 증착하였다.

[0087] 제조된 OLED 디바이스의 전류-전압(I-V) 특성은 Keithley 2400 electrometer로 측정하였고, 광 강도는 Minolta CS-1000A를 사용하여 측정하였다.

[0088] **<결과 분석>**

[0089] **전자-광학 특성**

[0090] 합성된 물질의 전자-광학 특성은 도 1 및 하기 표 1에 나타내었다. DPBP-EIF 및 DPBP-EPY 용액에서 UV-visible 흡수 스펙트럼의 최고값은 각각 368nm 및 409nm이었고, PL 스펙트럼 최고값은 각각 409nm 및 438nm이었다(도 1a 참조). 또한, 이러한 결과는 필름 상태에서도 나타났는데, DPBP-EPY는 DPBP-EIF와 비교하여 46nm 레드-시프트된 UV-visible 흡수 스펙트럼 최대값, 19nm 레드-시프트된 PL 스펙트럼 최대값으로 나타났다(도 1b 참조).

[0091] 또한, 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 이민 그룹이 코어에 치환됨으로써 DPBP-EPY에서 DPBP-EIF보다 좁은 PL 스펙트럼을 나타내는 반면, DPBP-EPY 및 DPBP-EIF의 FWHM 값은 용액 상태에서는 각각 44nm 및 50nm, 필름 상태에서는 각각 52nm 및 94nm로 나타났다.

표 1

[0092] 합성된 물질(DPBP-EPY 및 DPBP-EIF)의 광학특성(전류밀도 10mA/cm²)

이미터 물질	Solution			Film on glass			HOMO (cal)	LUMO (cal)
	UV _{max} (nm)	PL _{max} (nm)	FWHM	UV _{max} (nm)	PL _{max} (nm)	FWHM		

DPBP-EPY (실시예)	409	439	44	415	460	52	6.05 (7.02)	3.24 (0.63)
DPBP-EIF (비교예)	368	409	50	369	441	94	5.98 (7.03)	2.94 (0.15)

[0093] 공액(conjugation) 길이는 인데노피라진(IP-코어, DPBP-EPY)에서 이민 그룹의 전자-끌기(electron-withdrawing) 효과로 인해 증가하는 것으로 나타났다(도 2 참조, 점선 박스로 표시). 실제로, 1,3,5-트리페닐벤젠 사이드 그룹이 없는 인데노플루오렌(IF-코어, DPBP-EIF) 및 인데노피라진(IP-코어, DPBP-EPY)의 UV-visible 스펙트럼을 비교해 보면, UV-visible 흡수 최대값은 344nm에서 366nm까지 22nm 레드-시프트되었고, PL 스펙트럼 최대값은 352nm에서 394nm로 42nm 레드-시프트되었다. 이러한 결과는 분자 계산 결과에서도 얻을 수 있으며, 이를 통해 이민 그룹의 전자 끌기 효과는 HOMO 보다 LUMO에서 더 효과적이고, LUMO 에너지가 감소한다는 것을 알 수 있었다.

[0094] 한편, 합성된 분자의 광학 특성을 연구하기 위해 다음과 같이 연속적으로 두 단계를 수행하였다. 첫번째는 MOPAC 프로그램의 "parametric Method number 6" 방법으로 기하학을 최적화하고, 두번째는 HyperChem 프로그램의 ZINDO/CIS로 분자의 오비탈을 예측하였다. 이는 유기 분자의 전자 구조를 예측하는 밀도 기능 이론처럼 신뢰할 수 있다.

[0095] 따라서, 도 2에 나타낸 바와 같이, LUMO 레벨의 코어 그룹에서 IP-코어 잔기는 IF-코어 잔기와 비교하여 이민 그룹과 사이드 그룹의 결합 길이가 감소하였으며, 이로 인해 LUMO 레벨에서 HOMO 레벨로 전자 전환이 다양하게 손실되는 것으로 예측되었다. 그러므로, DPBP-EIF에 도입된 이민 그룹은 그들의 LUMO를 코어로 몰아내고, DPBP-EIF의 LUMO 분포를 양쪽의 사이드 그룹(원으로 표시)으로 퍼지도록 한다. 따라서, DPBP-EPY는 더 적게 치환되고, 좁은 피크의 PL 스펙트럼을 나타내는 것으로 예상되었다.

[0096] 합성된 재료의 CV 및 광학 밴드갭을 통해 산출된 HOMO/LUMO 레벨은 상기 표 1에 나타내었다. 그 결과, DPBP-EPY 및 DPBP-EIF의 HOMO 레벨은 6.05 및 5.98 eV로 매우 유사하게 나타났으며, LUMO 레벨은 3.24 및 2.94 eV로 DPBP-EI에서 감소하는 것으로 나타났다. 또한, 계산을 통해 얻은 HOMO 및 LUMO에서도 동일한 결과를 나타내었다. 이러한 결과를 통해, 헤테로방향족 유도체에서 다른 연구들과 유사하게 이민이 치환되는 경우 전자 끌기 효과로 인해 탄소와 비교하여 HOMO 레벨은 유사하나, LUMO 레벨은 감소하는 것을 알 수 있었다.

[0097] LUMO 레벨이 감소하는 결과는 OLED 디바이스에서 전자가 더 주입될 수 있기 때문에 넓은 밴드갭의 청색 재료의 경우 동작전압이 낮아진다는 것을 나타낸다.

[0098] **전계발광(electroluminescence, EL) 특성**

[0099] 이상의 결과들에 근거하여, 비도핑 OLED 디바이스는 발광층으로써 본 발명에서 합성된 물질을 사용하여 제조하였다.

[0100] 전계발광(EL) 특성은 ITO/2-TNATA(60nm)/NPB(15nm)/DPBP-EPY 또는 DPBP-EIF(30nm)/Alq₃(30nm)/LiF(1nm)/Al(200nm)로 구성된 디바이스로 확인하였다.

[0101] 도 3 및 표 2에 나타낸 바와 같이, 이민 그룹이 치환된 DPBP-EPY와 DPBP-EIF를 비교하면, 동일한 전류 밀도에서 DPBP-EPY의 동작전압이 약 2V 감소하였으며, 양자효율은 DPBP-EPY 2.35%로 DPBP-EIF의 2.09%에 비해 증가한 것으로 나타났다. 또한, CIE 좌표로써 DPBP-EPY(0.157, 0.131)은 DPBP-EIF(0.179, 0.191) 보다 더 깨끗하고 깊은 청색 발광을 나타낸다.

[0102] 표 2에 나타난 바와 같이, DPBP-EPY의 동작전압 감소 이후 그들의 광효율(luminance efficiency)은 1.69 cd/A로 DPBP-EIF 2.40 cd/A 보다 낮게 나타났고, DPBP-EPY의 전력효율(power efficiency) 및 E.Q.E.는 향상되었다. 즉, 동작전압이 감소하는 이유는 이민 그룹이 분자 코어 안으로 치환됨에 따라 LUMO 레벨의 감소로 인해 전자 주입이 쉽게 일어나기 때문이다.

[0103] EL 최대값은 460nm로 도 4에 나타낸 것과 유사하게 나타났고, DPBP-EPY에서 FWHM은 51nm로 DPBP-EIF의 73nm 보

다 좁게 나타났다.

표 2

DPBP-EPY 및 DPBP-EIF의 EL 특성

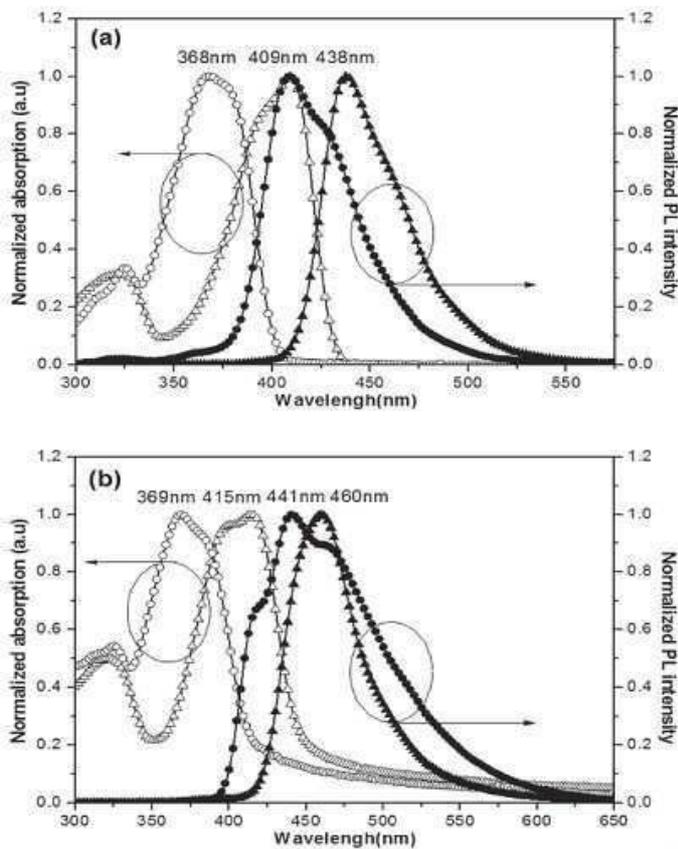
	전압 (V)	발광효율 (cd/A)	전력효율 (lm/W)	E.Q.E (%)	EL (nm)	FWHM (nm)	CIE(x, y)
DPBP-EPY (실시예)	8.6	1.69	0.68	2.35	465	51	(0.157, 0.131)
DPBP-EIF (비교예)	10.7	2.40	0.77	2.09	460	73	(0.179, 0.191)

[0105] 그러므로, 상기의 결과들을 통해 발광 재료의 코어에 이민 그룹이 치환되면 동작전압을 감소시키고, 깨끗한 발광 스펙트럼을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

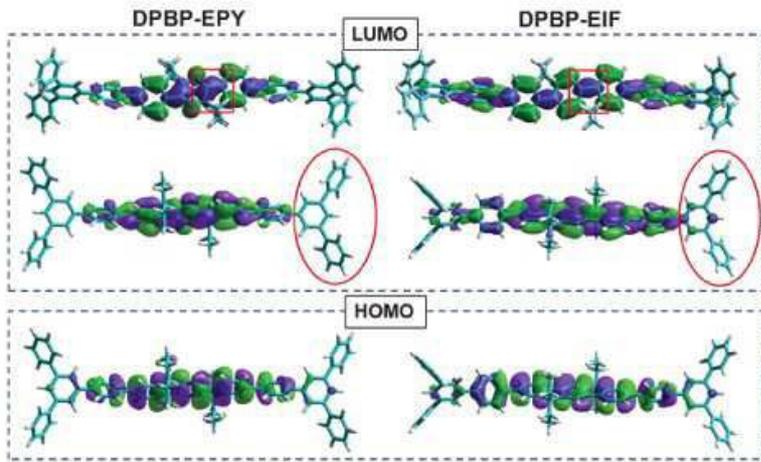
[0106] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

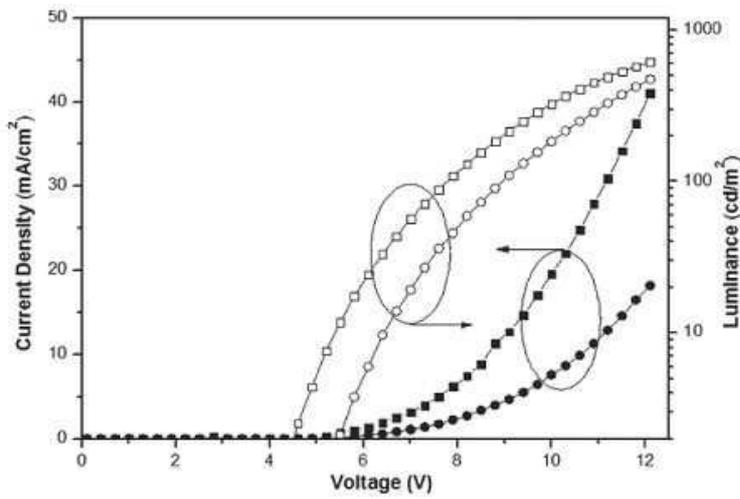
도면1



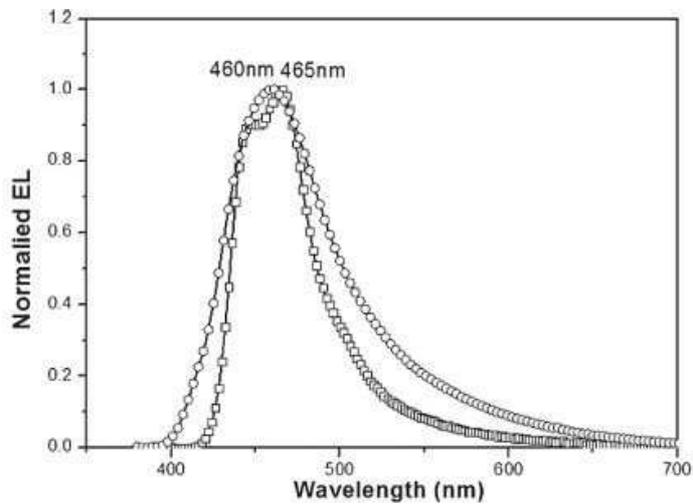
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	标题：蓝色有机发光化合物和使用其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020140087699A	公开(公告)日	2014-07-09
申请号	KR1020120158270	申请日	2012-12-31
[标]申请(专利权)人(译)	韩国IND学术合作天主教UNIV FOUND		
申请(专利权)人(译)	天主教大学学术合作		
当前申请(专利权)人(译)	天主教大学学术合作		
[标]发明人	PARK JONG WOOK 박종욱		
发明人	박종욱		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/5012		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种新型蓝色有机发光化合物和使用该化合物的有机发光器件。通过将亚胺基团引入分子核中，根据本发明的有机发光化合物与不含亚胺基的发光材料相比可以实现清洁和纯蓝色发光颜色。通过使用根据本发明的有机发光化合物作为发光层，，低电压和高亮度有机发光器件。

