



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0064587
(43) 공개일자 2010년06월15일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0123092

(22) 출원일자 2008년12월05일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

엘지디스플레이 주식회사

서울 영등포구 여의도동 20번지

(72) 발명자

정현철

경상남도 하동군 양보면 감당리 1002

박춘건

서울특별시 관악구 신림12동 587-30호 101호

(74) 대리인

특허법인네이트

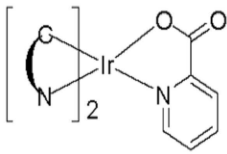
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 녹색 인광 물질 및 이를 이용한 유기전계발광소자

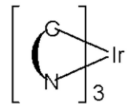
(57) 요약

본 발명은 녹색 인광 물질 및 이를 이용하는 유기발광층을 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 하기 화학식 1 또는 화학식2로 표시되며 고발광효율, 고색감도 및 향상된 발광수명의 특징을 갖는 녹색 인광 물질 및 이를 이용하는 유기발광층을 포함하여 이루어지는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

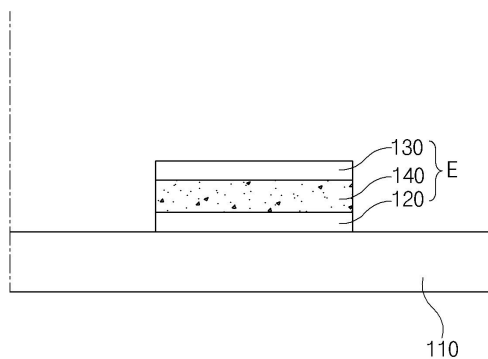
화학식1



화학식2



대표도 - 도2



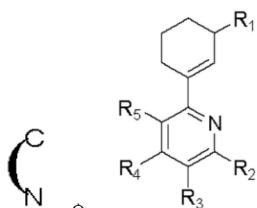
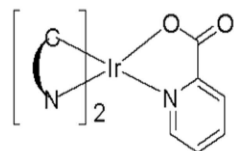
특허청구의 범위

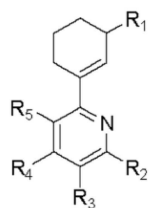
청구항 1

전자 또는 전공을 전달할 수 있는 호스트물질과;

하기 화학식1로 표시되는 도펀트 물질을 포함하는 녹색 인광 물질.

화학식1



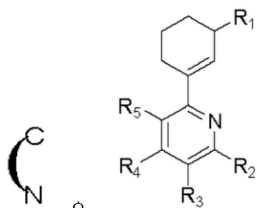
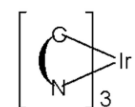
(상기 화학식1에서,  은  이며, 상기 R1은 수소, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 알콕시기에서 중에서 선택되고, 상기 R2, R3, R4, R5는 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 알콕시기, 할로젠, 트리메틸실릴기, tert-트리플루오로메틸기에서 중에서 선택된다.)

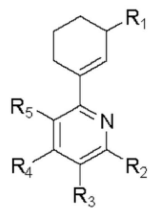
청구항 2

전자 또는 전공을 전달할 수 있는 호스트물질과;

하기 화학식1로 표시되는 도펀트 물질을 포함하는 녹색 인광 물질.

화학식1



(상기 화학식1에서,  은  이며, 상기 R1은 수소, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 알콕시기에서 중에서 선택되고, 상기 R2, R3, R4, R5는 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 알콕시기, 할로젠, 트리메틸실릴기, tert-트리플루오로메틸기에서 중에서 선택된다.)

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 C1 내지 C6의 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸 중 어느 하나인 녹색 인광 물질.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 C1 내지 C6의 알콕시기는 메톡시, 에톡시, n-프로톡시, i-프로톡시, n-부톡시, i-부톡시, t-부톡시 중 어느 하나인 녹색 인광 물질.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 할로젠은 F, Cl, Br, I를 포함하는 것을 특징으로 하는 녹색 인광 물질.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 도펀트 물질은 0.1 중량% 내지 50 중량% 첨가되는 것을 특징으로 하는 녹색 인광 물질.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 호스트는 BA1q(알루미늄(III)비스{2-메틸-8-퀴놀리네이트(quinolino)}4-페닐페놀레이트(phenylphenolate)), 알루미늄 금속착물, 아연 금속착물, 카바졸 유도체 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 녹색 인광 물질.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 카바졸 유도체는 CBP(4-4'-N-N'-디카바졸(dicarbazole)-1-1'-바이페닐(biphenyl)인 것을 특징으로 하는 녹색 인광 물질.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 알루미늄 금속착물 또는 아연 금속착물의 리간드는 퀴놀닐, 바이페닐닐, 아이소퀴놀닐, 페닐닐, 메틸퀴놀닐, 메틸퀴놀닐, 다이메틸퀴놀닐, 다이메틸아이소퀴놀닐기 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 녹색 인광 물질.

청구항 10

제 1 전극과;

상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과;

상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하며, 적, 녹, 청색을 표시하는 적, 녹, 청 발광패턴을 포함하는 유기발광층을 포함하고,

상기 녹색 발광패턴은 제 1항 또는 제 2항의 녹색 인광 물질 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

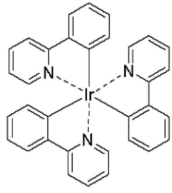
기술분야

[0001] 본 발명은 녹색 인광 물질 및 이를 이용하는 유기발광층을 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 고발광효율, 고색감도 및 고발광수명을 갖는 녹색 인광 물질 및 이를 이용하는 유기발광층을 포함하여 이루어지는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경기술

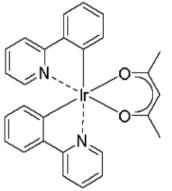
- [0002] 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 적은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 이러한 평면표시소자 중 하나로서 유기발광다이오드(organic light emitting diode: OLED)라고도 불리는 유기전계발광소자의 기술이 빠른 속도로 발전하고 있으며, 이미 여러 시제품들이 발표된 바 있다.
- [0003] 유기 전계 발광 소자는 전자 주입 전극(음극) 과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 발광물질층에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기관 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 전계발광(EL) 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 또한 유기 전계 발광(EL) 소자는 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 사람들의 많은 관심의 대상이 되고 있다. 여기서 유기전계발광소자를 제작하는 과정을 간단히 살펴보면,
- [0004] (1) 먼저, 투명기관 위에 인듐-틴-옥사이드(indium tin oxide; ITO)와 같은 물질을 증착하여 양극(anode)을 형성한다.
- [0005] (2) 상기 양극 상에 정공주입층(HIL:hole injecting layer)을 형성한다. 정공주입층은 주로 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine(CuPc))을 10nm 내지 30nm 두께로 증착하여 형성된다.
- [0006] (3) 다음, 상기 정공주입층 상에 정공수송층(HTL: hole transport layer)을 형성한다. 이러한 정공수송층은 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]-biphenyl (NPB)을 30nm 내지 60nm 정도 증착하여 형성된다.
- [0007] (4) 다음, 상기 정공수송층 상에 발광물질층 (EML: emitting material layer)을 형성한다. 이때 필요에 따라 도펀트(dopant)를 첨가한다.
- [0008] 인광 발광의 경우, 호스트 물질로서 4,4' -N,N' -dicarbazole-biphenyl (CBP)를 두께 30 ~ 60 nm 정도 증착하며 도펀트로는 이리듐 착물(Iridium complex)이 이용된다.
- [0009] (5) 다음, 상기 발광물질층 상에 전자수송층(ETL:electron transport layer) 및 전자주입층(EIL: electron injecting layer)을 연속적으로 형성하거나, 전자주입층을 형성한다. 예를 들어, 전자수송층은 tris(8-hydroxy-quinolate)aluminum (Alq3)으로 이루어진다.
- [0010] (6) 다음, 상기 전자주입층 상에 음극(cathode)을 형성하고, 마지막으로 상기 음극 상에 보호막을 형성한다.
- [0011] 상기와 같은 구조에 있어 발광물질층은 청색, 녹색, 적색을 구현하여, 풀컬러의 화상을 구현하게 된다.
- [0012] 발광 재료의 경우 양쪽 전극에서부터 주입된 전자와 정공의 재결합에 의해 여기자가 형성되며, 일중항 여기자의 경우 형광, 삼중항 여기자의 경우 인광에 관여하게 된다. 여기자는 일중항과 삼중항의 비율이 1:3 으로 존재하며 형광의 경우 일중항 여기자만 이용되고 인광의 경우 일중항과 삼중항을 모두 사용하여 보다 뛰어난 발광효율을 얻을 수 있다. 이와 같이 인광 재료는 형광재료에 비해 매우 높은 양자효율을 가질 수 있으므로 유기전계 발광소자의 효율을 높이는 중요한 방법으로 많이 연구되고 있다.
- [0013] 종래에는 유기 발광층을 형성하는 Dopant로 일중항과 삼중항 여기자를 모두 사용하는 인광소자의 경우, 이리듐 착물이 많이 연구되었고, 하기 화학식1-1 및 화학식1-2로 표시되는 물질을 예로 들 수 있다.

[0014] 화학식1-1



[0015]

[0016] 화학식1-2



[0017]

[0018] 높은 전류발광효율(Cd/A)을 얻기 위해서는 내부양자효율이 우수하여야 되나, 높은 순도의 녹색(CIE 색자표 x값이 작아질수록)의 경우 도-1 과 아래의 식에서 나타난 것과 같이 시감도가 떨어지는 문제가 있어 동일한 내부양자효율로는 높은 전류발광효율을 얻기 어려운 문제가 있다.

[0019] 이에 따라 우수한 색순도(CIE색순도 X=0.23이상)와 높은 발광효율, 긴 발광수명의 특징을 가지는 녹색 인광 물질의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

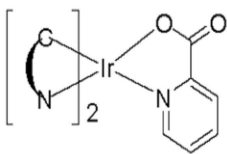
[0020] 본 발명은 발광효율 및 발광수명이 향상된 유기전계발광소자용 녹색 인광물질을 제공하고자 한다.

[0021] 또한, 상기 녹색 인광물질을 이용하여 고휘도의 영상을 구현할 수 있고 또한 저전력구동이 가능하며 제품 수명이 향상된 유기전계발광소자를 제공하고자 한다.

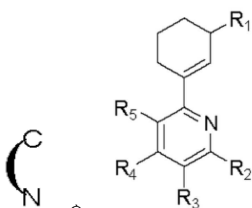
과제 해결수단

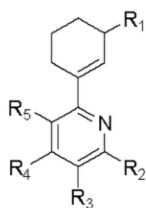
[0022] 상기한 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 전자 또는 전공을 전달할 수 있는 호스트물질과; 하기 화학식1로 표시되는 도펀트 물질을 포함하는 녹색 인광 물질을 제공한다.

[0023] 화학식1



[0024]

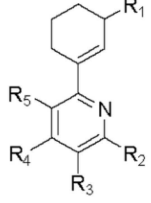


[0025] 여기서,  은  이며, 상기 R1은 수소, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 알콕시기에서 중에서 선택되고, 상기 R2, R3, R4, R5는 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 알콕시기, 할로젠, 트리메틸실릴기, tert-트리플루오로메틸기에서 중에서 선택된다.

[0026] 또한, 본 발명은 전자 또는 전공을 전달할 수 있는 호스트물질과; 하기 화학식2로 표시되는 도펀트 물질을 포함하는 녹색 인광 물질을 제공한다.

[0027] 화학식2



[0029] 여기서,  은  이며, 상기 R1은 수소, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 알콕시기에서 중에서 선택되고, 상기 R2, R3, R4, R5는 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 알콕시기, 할로젠, 트리메틸실릴기, tert-트리플루오로메틸기에서 중에서 선택된다.

[0030] 또한, 본 발명은 제 1 전극과; 상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과; 상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하며, 적, 녹, 청색을 표시하는 적, 녹, 청 발광패턴을 포함하는 유기발광층을 포함하고, 상기 녹색 발광패턴은 상기 화학식1 또는 화학식2의 녹색 인광 물질 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자를 제공한다.

효 과

[0031] 본 발명의 녹색 인광 물질은 발광효율 및 발광수명이 향상되는 효과를 갖는다.

[0032] 또한, 상기 녹색 인광물질을 이용하는 유기발광층을 포함하는 유기전계발광소자는 고휘도의 영상을 구현할 수 있고 또한 저전력구동이 가능하여 소비전력이 줄어드는 효과를 갖는다. 또한, 제품 수명이 향상되는 효과를 갖는다.

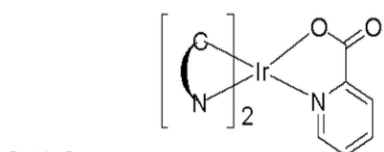
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

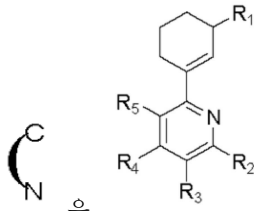
[0033] 이하, 본 발명에 따른 녹색 인광 물질의 구조 및 그 합성예와, 이를 이용한 유기전계발광소자에 대해 설명한다.

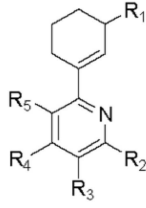
[0034] -제 1 실시예-

[0035] 본 발명의 제 1 실시예에 따른 녹색 인광 물질은 이리듐착물의 사이클로헥센 부분에 알킬기 또는 알콕시기가 도입되고, 피리딘 부분에 수소, 알킬기, 알콕시기, 할로젠, 트리메틸실릴기, tert-트리플루오로메틸기 중 어느 하나가 도입됨으로써, 발광효율, 색감도 및 발광수명이 향상되는 것을 특징으로 하며, 하기 화학식2로 표시된다.

[0036] 화학식2





[0038] 여기서,  은  이며, 상기 R1은 수소, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 알콕시기에서 중에서 선택되어질 수 있으며, 상기 R2, R3, R4, R5는 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 알콕시기, 할로젠, 트리메틸실릴기, tert-트리플루오로메틸기에서 중에서 선택된다.

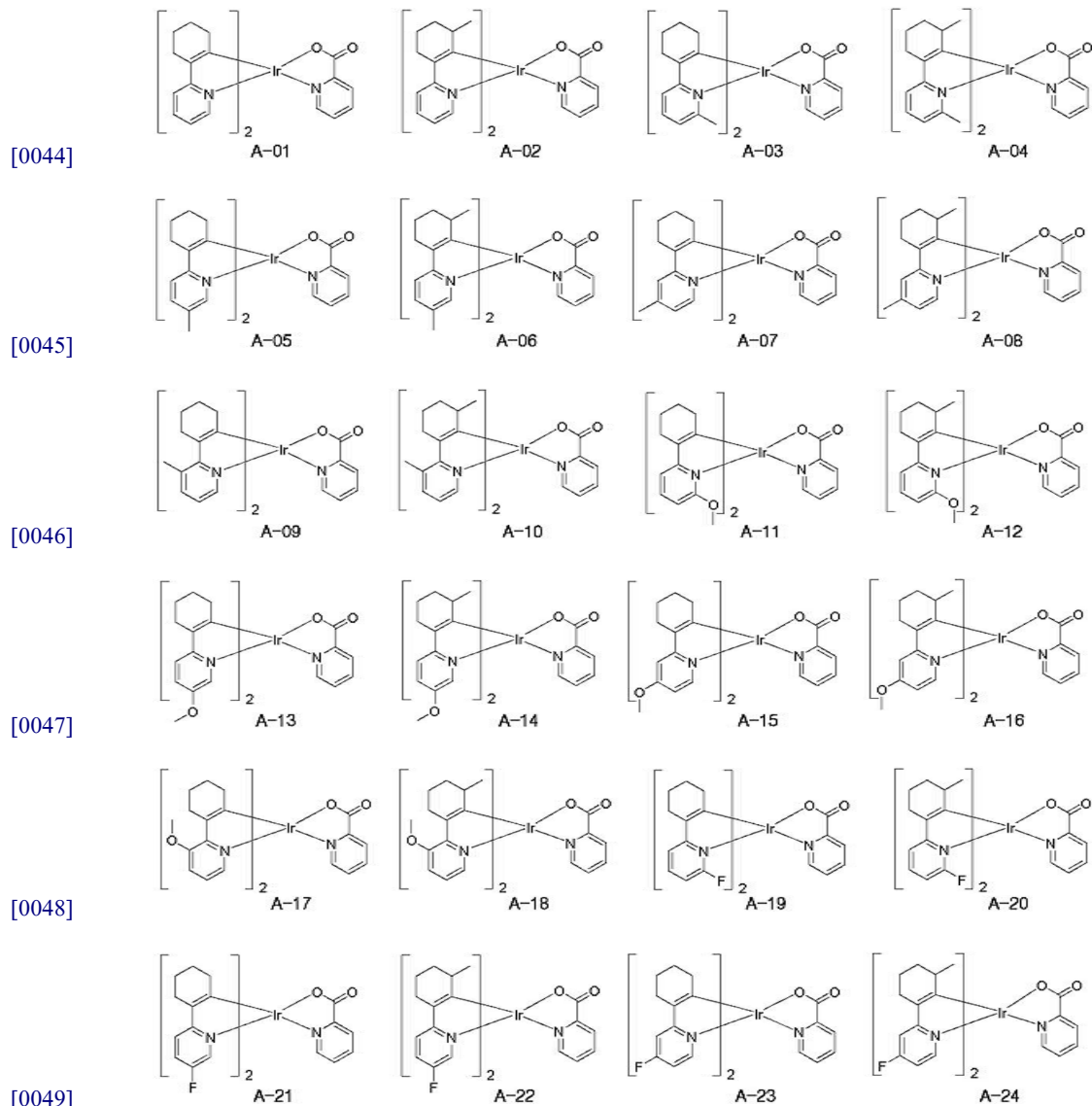
[0039] 상기 C1 내지 C6의 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸 및 t-부틸로 이루어진 그룹에서 선택되며, 상기 C1 내지 C6의 알콕시기는 메톡시, 에톡시, n-프로톡시, i-프로톡시, n-부톡시, i-부톡시 및 t-부톡시로 이루어진

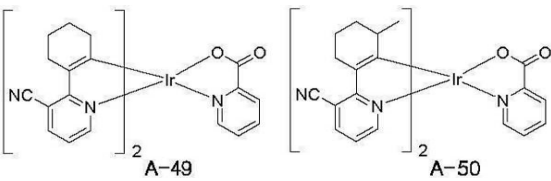
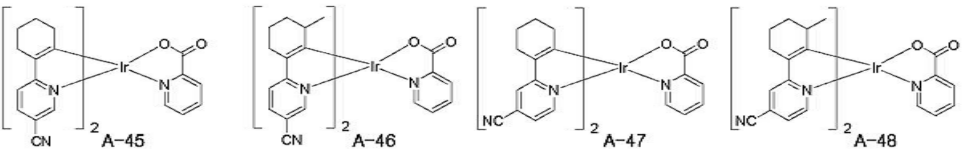
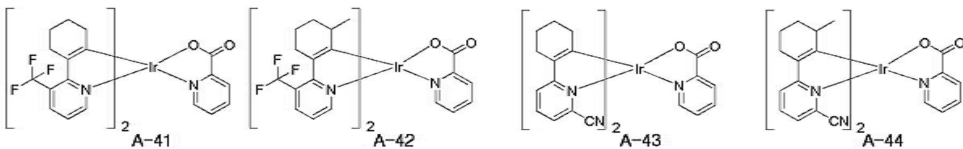
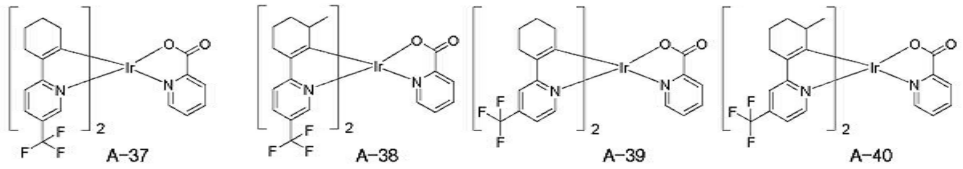
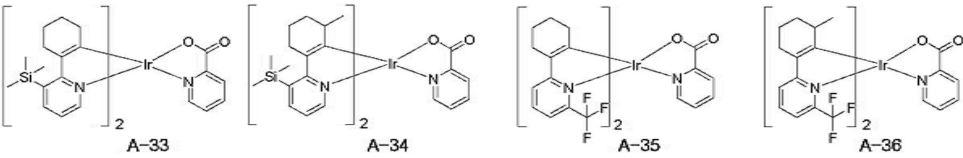
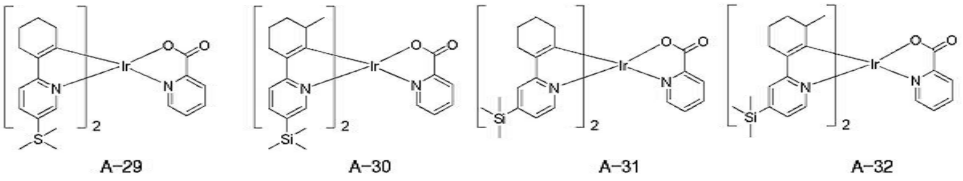
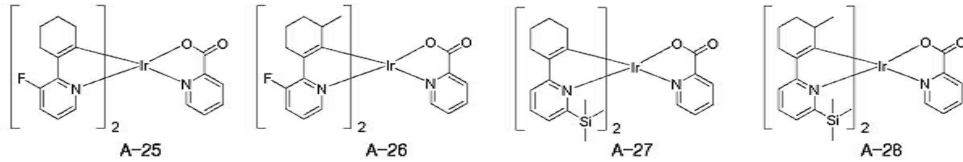
[0040] 그룹에서 선택된다.

[0041] 또한, 상기 할로젠은 F, Cl, Br, I를 포함한다.

[0042] 예를 들어, 상기 화학식2로 표시된 본 발명의 제 1 실시예에 따른 녹색 인광 물질은 하기 화학식3에 표시된 다수의 물질 중 어느 하나일 수 있다. 설명의 편의를 위해, 각 물질에 A-01 부터 A-50의 번호를 부여하였다.

[0043] 화학식3





상술한 바와 같이, 상기 화학식2의 녹색 인광물질은 이리듐착물의 사이클로헥센 부분에 알킬기 또는 알콕시기 가 도입되고, 피리딘 부분에 수소, 알킬기, 알콕시기, 할로젠, 트리메틸실릴기, tert-트리플루오로메틸기 중 어느 하나가 도입됨으로써, 고휘효율, 고색감도, 고발광수명의 장점을 갖는다.

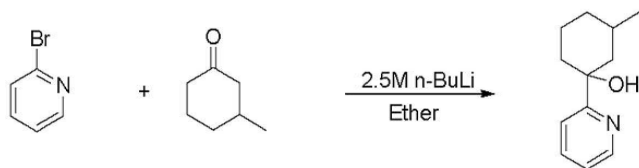
이하에서는, 본 발명에 따른 유기전계발광소자용 녹색 인광 물질 중, 상기 화학식3에서 A-02로 표시된 물질인 비스(Bis)[2-(3'-메틸사이클로헥센닐(methylcyclohexenyl))피리딘(pyridine)]이리듐(iridium)(III)(피콜리닉 산(picolinic acid))을 예를 들어, 본 발명의 제 1 실시예에 따른 녹색 인광 물질의 합성예를 설명한다.

합성예

(1) 2-(3'-메틸사이클로헥산올(methylcyclohexanol))피리딘의 합성의 합성

상기 2-(3'-메틸사이클로헥산올)피리딘은 아래와 같은 반응식1에 의해 합성된다.

[0062] 반응식1



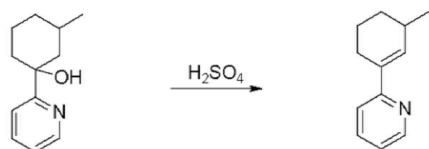
[0063]

[0064] 구체적으로, 2구 둥근 바닥 플라스크에 2-브로모피리딘(bromopyridine)(5g, 0.03mol)과 디에틸에테르(diethyl ether)(50mL)를 넣고 교반시킨다. 드라이-아이스 배스(dry-ice bath)를 이용하여 -78 ℃로 냉각시킨 후 2.5M n-BuLi(12mL, 0.03mol)를 천천히 떨어뜨린 다음, 0 ℃에서 1시간 동안 교반시킨다. 다시 드라이-아이스 배스를 이용하여 -78 ℃로 냉각시킨 후 3-메틸사이클로헥사논(methylcyclohexanone)(5g, 0.045mol)을 떨어뜨리고 상온에서 6시간 동안 교반시킨다. 2N-HCl(50mL)를 넣고 교반시킨 다음 메틸렌클로라이드(methylene chloride)를 이용하여 추출(extraction)한 후, 감압 증류하여 3.4g(56 %)의 2-(3'-메틸사이클로헥센닐)피리딘을 얻었다

[0065] (2) 2-(3'-메틸사이클로헥센닐(methylcyclohexenyl))피리딘의 합성

[0066] 상기 2-(3'-메틸사이클로헥센닐)피리딘은 아래와 같은 반응식2에 의해 제조된다.

[0067] 반응식2



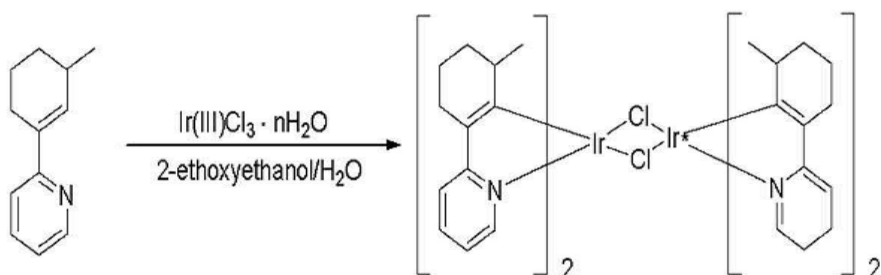
[0068]

[0069] 구체적으로, 2-(3'-메틸사이클로헥센닐)피리딘에 황산 수용액(10mL)을 10 ℃에서 넣고 상온에서 1시간 동안 교반시킨다. 이 혼합물을 얼음물(50g)에 넣고 30분 동안 교반시킨 다음, 20 % 수산화나트륨(NaOH) 용액으로 염기화(basify)한다. 다음, 메틸렌클로라이드를 이용하여 추출하고, 감압증류 및 실리카겔 여과(silica column)하여 3.0g 의 2-(3'-메틸사이클로헥센닐)피리딘을 얻었다

[0070] (3) 클로로-가교 다이머 착물의 합성

[0071] 상기 클로로-가교 다이머 착물은 하기 반응식3에 의해 제조된다.

[0072] 반응식3



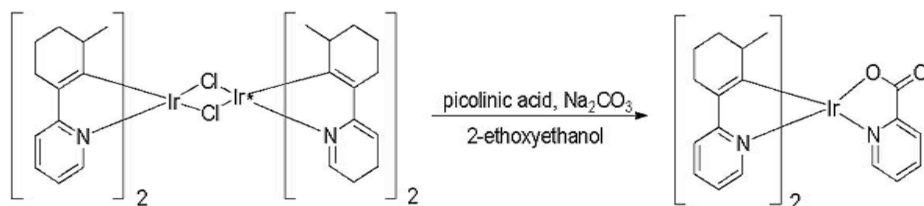
[0073]

[0074] 구체적으로, 이리듐클로라이드(Iridium Chloride) (5mmol)와 2-(3'-메틸사이클로헥센닐(methylcyclohexenyl))피리딘 (10mmol)을 2-에톡시에탄올: 증류수가 3:1로 혼합된 용액(30ml)에 넣고 24시간동안 환류시킨다. 물을 첨가하여 형성된 고체를 여과한 후 증류수로 여러 번 씻어주어 클로로-가교 다이머 착물을 얻었다.

[0075] (4) 비스[2-(3'-메틸사이클로헥센닐)피리딘]이리듐(III)(피콜리닉산)의 합성

[0076] 상기 비스[2-(3'-메틸사이클로헥센닐)피리딘]이리듐(III)(피콜리닉산)은 하기 반응식4에 의해 얻어진다.

[0077] 반응식4



[0078]

[0079] 구체적으로, 상기 클로로-가교 다이머 착물(1mmol), 피콜리닉산(3mmol)와 탄산나트륨(Na_2CO_3)(6mmol)을 2-에톡시에탄올 (30ml)에 넣고 24시간동안 환류시킨다. 이를 상온으로 식힌 후 증류수를 첨가하여 여과후 고체를 얻었다. 형성된 고체를 디클로로메탄(dichloromethane)에 녹인후 실리카겔을 이용하여 여과하였고 디클로로메탄/메탄올로 재결정하여 화합물(A-02)을 얻었다.

[0080] 이하, 상기한 본 발명의 제 1 실시예에 따른 녹색 인광 물질을 이용하여 유기전계발광소자를 제작하는 실험예1 내지 실험예4와, 종래의 녹색색 인광 물질을 이용하여 유기전계발광소자를 제작하는 비교예1을 통해, 본 발명에 제 1 실시예에 의한 녹색색 인광 물질 및 이를 이용한 유기전계발광소자의 성능을 비교 설명한다.

[0081] 실험예1

[0082] 기판 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기판을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이 1×10^{-6} torr가 되도록하고 기판 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 4-4'-비스(bis){N-(1-나프틸(naphthyl)-N-페닐(phenyl)-아미노(amino)}바이페닐(biphenyl) (NPD)을 약 400 Å, 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl (CBP)에 상기 화학식3에서 A-01로 표시된 물질을 도펀트로 약 6 중량% 첨가하여 약 300 Å, 4-7-디페닐(diphenyl)-2,2'-디메틸(dimethyl)-페난트롤린(phenanthroline) (BCP)을 약 100 Å, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄(Alq_3)을 약 400 Å, 불화리튬(LiF)을 약 10 Å, 알루미늄(Al)을 약 1000 Å의 두께로 순차 적층하였다.

[0083] 실험결과, 0.9mA에서 6100cd/m^2 (3.6V)를 나타내었으며 이때 CIE x = 0.36, y = 0.60를 나타내었다.

[0084] 실험예2

[0085] 기판 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기판을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이 1×10^{-6} torr가 되도록하고 기판 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 NPD를 약 400 Å, CBP에 상기 화학식3에서 A-02로 표시된 물질을 도펀트로 약 6 중량% 첨가하여 약 300 Å, BCP를 약 100 Å, Alq_3 를 약 400 Å, LiF를 약 10 Å, Al을 약 1000 Å의 두께로 순차 적층하였다.

[0086] 0.9mA에서 5450cd/m^2 (3.7V)를 나타내었으며 이때 CIE x = 0.37, y = 0.59를 나타내었다.

[0087] 실험예3

[0088] 기판 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기판을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이 1×10^{-6} torr가 되도록하고 기판 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 NPD를 약 400 Å, CBP에 상기 화학식3에서 A-19로 표시된 물질을 도펀트로 약 6 중량% 첨가하여 약 300 Å, BCP를 약 100 Å, Alq_3 를 약 400 Å, LiF를 약 10 Å, Al을 약 1000 Å의 두께로 순차 적층하였다.

[0089] 0.9mA에서 6000cd/m^2 (3.6V)를 나타내었으며 이때 CIE x = 0.35, y = 0.60을 나타내었다.

[0090] 실험예4

[0091] 기판 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기판을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이 1×10^{-6} torr가 되도록하고 기판 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 NPD를 약 400Å, CBP에 상기 화학식3에서 A-20으로 표시된 물질을 도펀트로 약 6 중량% 첨가하여 약 300Å, BCP를 약 100Å, Alq3를 약 400Å, LiF을 약 10Å, Al을 약 1000Å의 두께로 순차 적층하였다.

[0092] 0.9mA에서 5300cd/m^2 (3.7V)를 나타내었으며 이때 CIE x = 0.34, y = 0.61을 나타내었다.

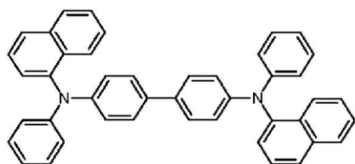
[0093] 비교예1

[0094] 기판 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기판을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이 1×10^{-6} torr가 되도록하고 기판 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 NPD를 약 400Å, CBP에 상기 화학식1-1로 표시된 물질을 도펀트로 약 6 중량% 첨가하여 약 300Å, BCP를 약 100Å, Alq3를 약 400Å, LiF을 약 10Å, Al을 약 1000Å의 두께로 순차 적층하였다.

[0095] 0.9mA에서 5020cd/m^2 (3.7V)를 나타내었으며 이때 CIE x = 0.32, y = 0.61을 나타내었다.

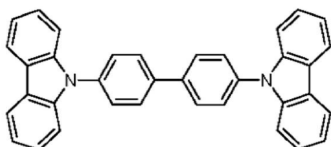
[0096] 여기서, NPD는 하기 화학식4-1, CBP는 하기 화학식4-2, BCP는 하기 화학식4-3, Alq3는 하기 화학식4-4로 표시된다.

[0097] 화학식4-1



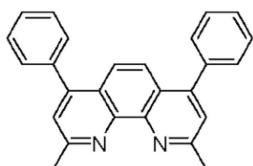
[0098]

[0099] 화학식4-2



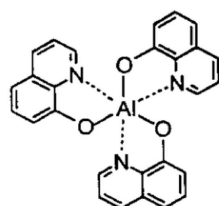
[0100]

[0101] 화학식4-3



[0102]

[0103] 화학식4-4



[0104]

[0105] 발광물질층의 호스트물질은 전술한 카바졸 유도체인 CBP외에, 예를 들어 알루미늄의 금속착물 또는 아연의 금속착물일 수 있으며, 약 0.1중량% - 50중량% 첨가된다. 상기 알루미늄, 아연의 금속 착물의 리간드는 퀴놀닐, 바이페닐닐, 아이소퀴놀닐, 페닐닐, 메틸퀴놀닐, 메틸퀴놀닐, 다이메틸퀴놀닐, 다이메틸아이소퀴놀닐기에서 선

택된다.

상술한 실험예에서, BCP층은 생성된 여기자가 음극으로 퀀칭(quenching)되는 현상을 방지하기 위한 블로킹층(blocking layer) 역할을 한다. 또한, 양극인 ITO층과 발광층 사이에 위치하는 NPD층이 정공주입층과 전공수송층의 역할을 동시에 갖는 예를 보이고 있으나, 이와 달리 NPD층 외에 별도의 층을 형성하여 정공주입층과 전공수송층 역할을 하도록 할 수도 있다.

상술한 실험예1 내지 실험예4와 비교예1의 비교결과를 아래 표1에 나타내었다. 여기서 전압의 단위는 V, 전류의 단위는 mA, 휘도의 단위는 cd/m^2 , 전류효율의 단위는 cd/A , 전력효율의 단위는 lm/W , 내부양자효율의 단위는 %이다.

표1

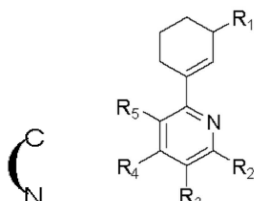
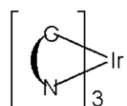
	전압	전류	휘도	전류효율	전력효율	내부양자효율	CIE(X)	CIE(Y)
실험예1	3.4	0.9	6100	61.0	53.2	16.2	0.36	0.60
실험예2	3.7	0.9	5450	54.5	46.3	15.7	0.37	0.59
실험예3	3.6	0.9	6000	60.0	52.3	18.2	0.35	0.60
실험예4	3.7	0.9	5300	53.0	45.0	15.3	0.34	0.61
비교예1	3.7	0.9	5020	50.2	42.6	14.6	0.32	0.61

표1에서 에 나타낸 실험예1 내지 실험예4의 실험결과에 의해 알 수 있는 바와같이, 본 발명의 제 1 실시예에 의한 녹색 인광물질은 발광효율 및 색순도가 향상된다. 따라서, 본 발명의 녹색 인광 물질을 도펀트로 이용하면, 발광효율이 향상되며, 이를 이용한 유기전계발광소자는 저전력구동이 가능하므로 소비전력을 줄일 수 있다. 또한, 녹색 인광물질의 발광수명이 향상되어, 제품 수명이 연장된 유기전계발광소자를 제공할 수 있다.

-제 2 실시예-

본 발명의 제 2 실시예에 따른 녹색 인광 물질은 사이클로헥센으로 치환된 피리딘 3개가 치환된 이리듐착물에서, 이리듐착물의 사이클로헥센 부분에 알킬기 또는 알콕시기가 도입되고, 피리딘 부분에 수소, 알킬기, 알콕시기, 할로젠, 트리메틸실릴기, tert-트리플루오로메틸기 중 어느 하나가 도입됨으로써, 발광효율, 색감도 및 발광수명이 향상되는 것을 특징으로 하며, 하기 화학식5로 표시된다.

화학식5



여기서, 은 $\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}_1)_3$ 이며, 상기 R1은 수소, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 알콕시기에서 중에서 선택되어질 수 있으며, 상기 R2, R3, R4, R5는 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 알콕시기, 할로젠, 트리메틸실릴기, tert-트리플루오로메틸기에서 중에서 선택된다.

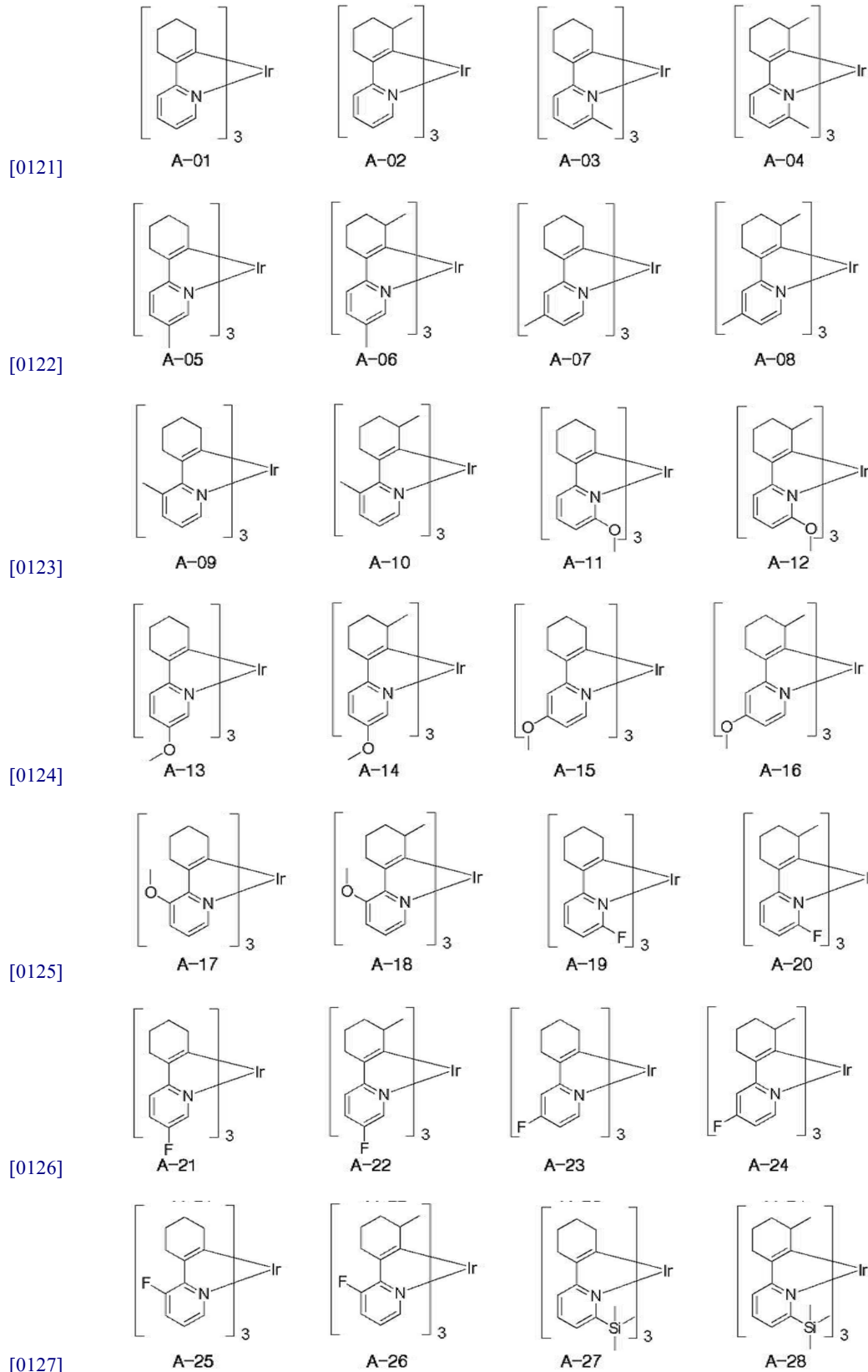
상기 C1 내지 C6의 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸 및 t-부틸로 이루어진 그룹에서 선택되며, 상기 C1 내지 C6의 알콕시기는 메톡시, 에톡시, n-프로톡시, i-프로톡시, n-부톡시, i-부톡시 및 t-부톡시로 이루어진

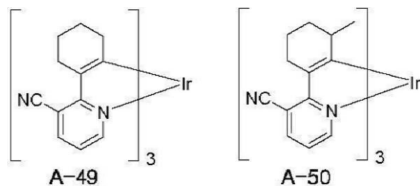
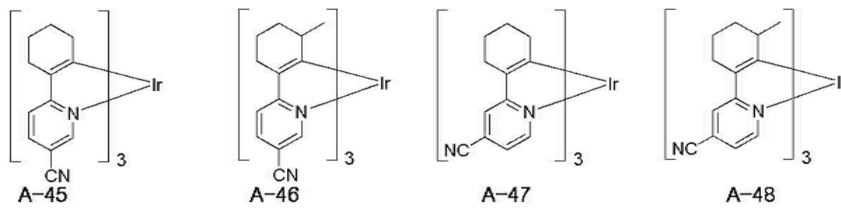
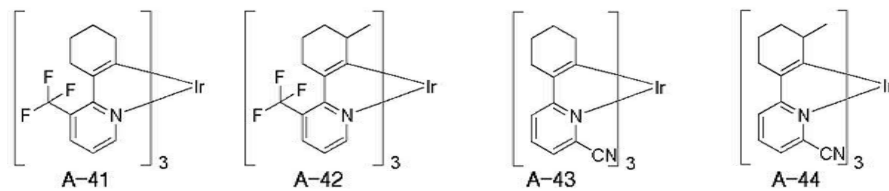
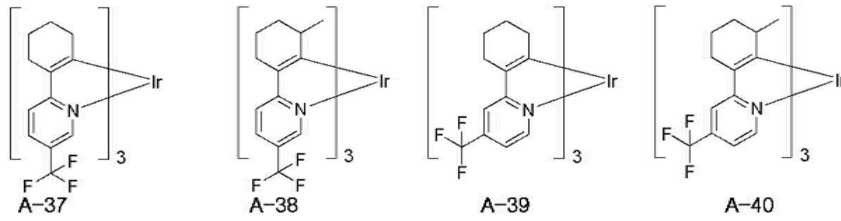
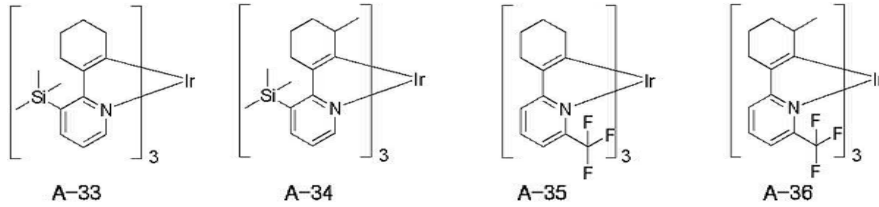
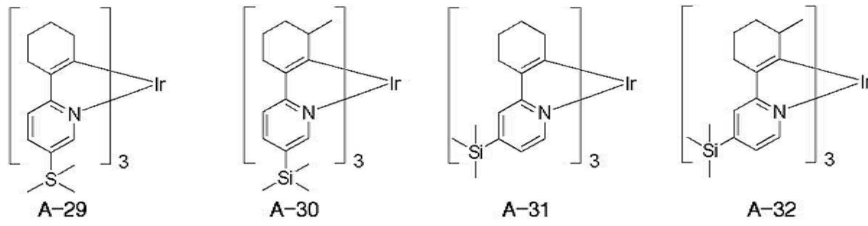
그룹에서 선택된다.

[0118] 또한, 상기 할로젠은 F, Cl, Br, I를 포함한다.

[0119] 예를 들어, 상기 화학식5로 표시된 본 발명의 제 2 실시예에 따른 녹색 인광 물질은 하기 화학식6에 표시된 다수의 물질 중 어느 하나일 수 있다. 설명의 편의를 위해, 각 물질에 A-01 부터 A-50의 번호를 부여하였다.

[0120] 화학식6





상술한 바와 같이, 상기 화학식5의 녹색 인광물질은 사이클로헥센으로 치환된 피리딘 3개가 치환된 이리듐착물에서, 이리듐착물의 사이클로헥센 부분에 알킬기 또는 알콕시기가 도입되고, 피리딘 부분에 수소, 알킬기, 알콕시기, 할로젠, 트리메틸실릴기, tert-트리플루오로메틸기 중 어느 하나가 도입됨으로써, 발광효율, 색감도 및 발광수명이 향상되는 장점을 갖는다. 특히, 피리딘 3개가 치환된 안정된 구조에 의하여, 수명이 더욱 향상되는 효과를 갖는다.

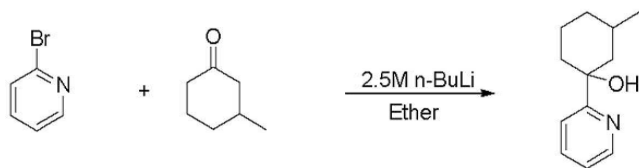
이하에서는, 본 발명에 따른 유기전계발광소자용 녹색 인광 물질 중, 상기 화학식6에서 A-02로 표시된 물질인 트리스(Tris)[2-(3'-메틸사이클로헥센닐(methylcyclohexenyl))피리딘(pyridine)]이리듐(Iridium)(III)을 예를 들어, 본 발명의 제 2 실시예에 따른 녹색 인광 물질의 합성예를 설명한다.

합성예

(1) 2-(3'-메틸사이클로헥산올(methylcyclohexanol))피리딘의 합성의 합성

[0138] 상기 2-(3' -메틸사이클로헥산올)피리딘은 아래와 같은 반응식5에 의해 합성된다.

[0139] 반응식5



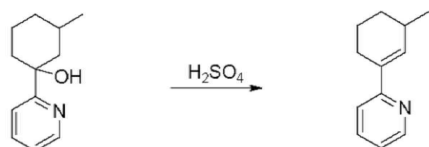
[0140]

[0141] 구체적으로, 2구 둥근 바닥 플라스크에 2-브로모피리딘(bromopyridine)(5g, 0.03mol)과 디에틸에테르(diethyl ether)(50mL)를 넣고 교반시킨다. 드라이-아이스 배스(dry-ice bath)를 이용하여 -78 ℃로 냉각시킨 후 2.5M n-BuLi(12mL, 0.03mol)를 천천히 떨어뜨린 다음, 0 ℃에서 1시간 동안 교반시킨다. 다시 드라이-아이스 배스를 이용하여 -78 ℃로 냉각시킨 후 3-메틸사이클로헥산논 (methylcyclohexanone)(5g, 0.045mol)을 떨어뜨리고 상온에서 6시간 동안 교반시킨다. 2N-HCl(50mL)를 넣고 교반시킨 다음 메틸렌클로라이드(methylene chloride)를 이용하여 추출(extraction)한 후, 감압 증류하여 3.4g(56 %)의 2-(3' -메틸사이클로헥산올)피리딘을 얻었다

[0142] (2) 2-(3' -메틸사이클로헥센닐(methylcyclohexenyl))피리딘의 합성

[0143] 상기 2-(3' -메틸사이클로헥센닐)피리딘은 아래와 같은 반응식6에 의해 제조된다.

[0144] 반응식6



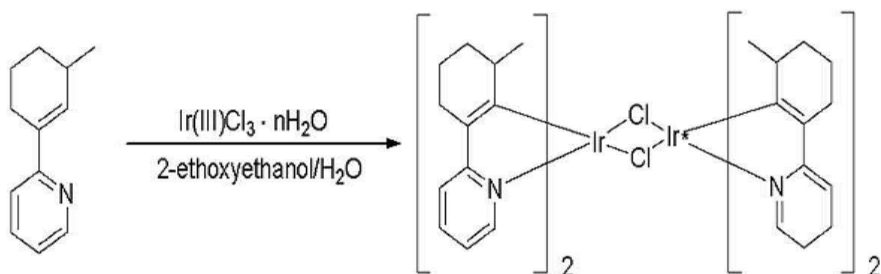
[0145]

[0146] 구체적으로, 2-(3' -메틸사이클로헥산올)피리딘에 황산 수용액(10mL)을 10 ℃에서 넣고 상온에서 1시간 동안 교반시킨다. 이 혼합물을 얼음물(50g)에 넣고 30분 동안 교반시킨 다음, 20 % 수산화나트륨(NaOH) 용액으로 염기화(basify)한다. 다음, 메틸렌클로라이드를 이용하여 추출하고, 감압증류 및 실리카겔 여과(silica column)하여 3.0g 의 2-(3' -메틸사이클로헥센닐)피리딘을 얻었다

[0147] (3) 클로로-가교 다이머 착물의 합성

[0148] 상기 클로로-가교 다이머 착물은 하기 반응식7에 의해 제조된다.

[0149] 반응식7



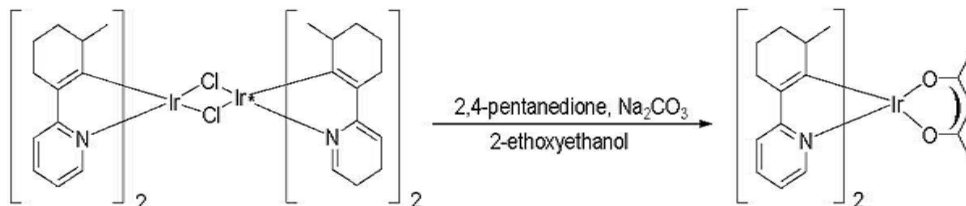
[0150]

[0151] 구체적으로, 이리듐클로라이드(Iridium Chloride) (5mmol)와 2-(3' -메틸사이클로헥센닐(methylcyclohexenyl))피리딘 (10mmol)을 2-에톡시에탄올: 증류수가 3:1로 혼합된 용액(30ml)에 넣고 24시간동안 환류시킨다. 물을 첨가하여 형성된 고체를 여과한 후 증류수로 여러 번 닦아주어 클로로-가교 다이머 착물을 얻었다.

[0152] (4) 비스[2-(3' -메틸사이클로헥센닐)피리딘]이리듐(III)(아세틸아세톤네이트(acetylacetonate))의 합성

[0153] 상기 비스[2-(3'-메틸사이클로헥센닐)피리딘]이리듐(III)(아세틸아세톤네이트)은 하기 반응식8에 의해 얻어진다.

[0154] 반응식8



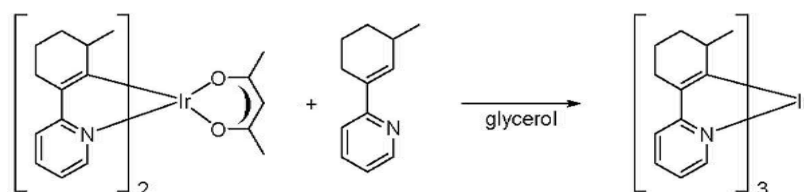
[0155]

[0156] 구체적으로, 상기 클로로-가교 다이머 착물(1mmol), 2,4-펜탄디온(pentanedione)(3mmol)와 탄산나트륨(Na₂CO₃)(6mmol)을 2-에톡시에탄올 (30ml)에 넣고 24시간동안 환류시킨다. 이를 상온으로 식힌 후 증류수를 첨가하여 여과후 고체를 얻었다. 형성된 고체를 디클로로메탄(dichloromethane)에 녹인후 실리카겔을 이용하여 여과하였고 디클로로메탄/메탄올로 재결정하여 비스[2-(3'-메틸사이클로헥센닐)피리딘]이리듐(III)(아세틸아세톤네이트)를 얻었다.

[0157] (5) 트리스(Tris)[2-(3'-메틸사이클로헥센닐(methylcyclohexenyl))피리딘(pyridine)]Iridium(III)의 합성

[0158] 상기 트리스[2-(3'-메틸사이클로헥센닐)피리딘]이리듐(III)은 하기 화학식9에 의해 얻어진다.

[0159] 화학식9



[0160]

[0161] 구체적으로, 50 mL의 2구 플라스크에 비스[2-(3'-메틸사이클로헥센닐)피리딘]이리듐(III)(아세틸아세톤네이트) (0.6g, 1.02mmol)과 2-(3'-메틸사이클로헥센닐)피리딘 (0.3g, 1.53mmol)을 15 mL의 글리세롤(glycerol)에

[0162] 넣고 180 °C에서 24시간 동안 반응시킨다. 온도를 상온으로 내린 다음, 150 mL의 증류수를 넣고 생성된 고체를 여과하여 트리스[2-(3'-메틸사이클로헥센닐)피리딘]이리듐(III)(0.5g, 74%)를 얻었다.

[0163] 이하, 상기한 본 발명의 제 2 실시예에 따른 녹색 인광 물질을 이용하여 유기전계발광소자를 제작하는 실험예5 내지 실험예8과, 종래의 녹색색 인광 물질을 이용하여 유기전계발광소자를 제작하는 비교예2를 통해, 본 발명에 제 2 실시예에 의한 녹색색 인광 물질 및 이를 이용한 유기전계발광소자의 성능을 비교 설명한다.

[0164] 실험예5

[0165] 기판 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기판을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이 1X10⁻⁶ torr가 되도록하고 기판 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 NPD를 약 400Å, CBP에 상기 화학식6에서 A-01로 표시된 물질을 도펀트로 약 6 중량% 첨가하여 약 300Å, BCP를 약 100Å, Alq3를 약 400Å, LiF를 약 10Å, Al을 약 1000Å의 두께로 순차 적층하였다.

[0166] 실험결과, 0.9mA에서 6900cd/m²(3.4V)를 나타내었으며 이때 CIE x = 0.40, y = 0.59를 나타내었다.

[0167] 실험예6

[0168] 기판 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기

관을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이 1×10^{-6} torr가 되도록하고 기관 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 NPD를 약 400Å, CBP에 상기 화학식6에서 A-02로 표시된 물질을 도펀트로 약 6 중량% 첨가하여 약 300Å, BCP를 약 100Å, Alq3를 약 400Å, LiF을 약 10Å, Al을 약 1000Å의 두께로 순차 적층하였다.

[0169] 0.9mA에서 6250cd/m^2 (3.7V)를 나타내었으며 이때 CIE $x = 0.41$, $y = 0.58$ 를 나타내었다.

[0170] 실험예7

[0171] 기관 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기관을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이 1×10^{-6} torr가 되도록하고 기관 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 NPD를 약 400Å, CBP에 상기 화학식6에서 A-19로 표시된 물질을 도펀트로 약 6 중량% 첨가하여 약 300Å, BCP를 약 100Å, Alq3를 약 400Å, LiF을 약 10Å, Al을 약 1000Å의 두께로 순차 적층하였다.

[0172] 0.9mA에서 6750cd/m^2 (3.5V)를 나타내었으며 이때 CIE $x = 0.38$, $y = 0.57$ 를 나타내었다.

[0173] 실험예8

[0174] 기관 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기관을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이 1×10^{-6} torr가 되도록하고 기관 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 NPD를 약 400Å, CBP에 상기 화학식6에서 A-20으로 표시된 물질을 도펀트로 약 6 중량% 첨가하여 약 300Å, BCP를 약 100Å, Alq3를 약 400Å, LiF을 약 10Å, Al을 약 1000Å의 두께로 순차 적층하였다.

[0175] 0.9mA에서 6100cd/m^2 (3.6V)를 나타내었으며 이때 CIE $x = 0.39$, $y = 0.57$ 를 나타내었다.

[0176] 비교예2

[0177] 기관 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기관을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이 1×10^{-6} torr가 되도록하고 기관 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 NPD를 약 400Å, CBP에 상기 화학식1-1로 표시된 물질을 도펀트로 약 6 중량% 첨가하여 약 300Å, BCP를 약 100Å, Alq3를 약 400Å, LiF을 약 10Å, Al을 약 1000Å의 두께로 순차 적층하였다.

[0178] 0.9mA에서 5020cd/m^2 (3.7V)를 나타내었으며 이때 CIE $x = 0.32$, $y = 0.61$ 를 나타내었다.

[0179] 전술한 바와 같이, 발광물질층의 호스트물질은 전술한 카바졸 유도체인 CBP외에, 예를 들어 알루미늄의 금속착물 또는 아연의 금속착물일 수 있으며, 약 0.1중량% - 50중량% 첨가된다.

[0180] 상기 알루미늄, 아연의 금속 착물의 리간드는 퀴놀린, 바이페닐, 아이소퀴놀린, 페닐, 메틸퀴놀린, 메틸퀴놀린, 다이메틸퀴놀린, 다이메틸아이소퀴놀린기에서 선택된다.

[0181] 상술한 실험예5 내지 실험예8과 비교예2의 비교결과를 아래 표1에 나타내었다. 여기서 전압의 단위는 V, 전류의 단위는 mA, 휘도의 단위는 cd/m^2 , 전류효율의 단위는 cd/A , 전력효율의 단위는 lm/W , 내부양자효율의 단위는 %이다.

[0182] 표1

[0183]

	전압	전류	휘도	전류효율	전력효율	내부양자효율	CIE(X)	CIE(Y)
실험예1	3.4	0.9	6900	69.0	63.7	18.7	0.40	0.59
실험예2	3.7	0.9	6250	62.5	53.1	17.1	0.41	0.58
실험예3	3.5	0.9	6750	67.5	60.1	18.2	0.38	0.57

실험예4	3.6	0.9	6100	61.0	53.2	16.7	0.39	0.57
비교예1	3.7	0.9	5020	50.2	42.6	14.6	0.32	0.61

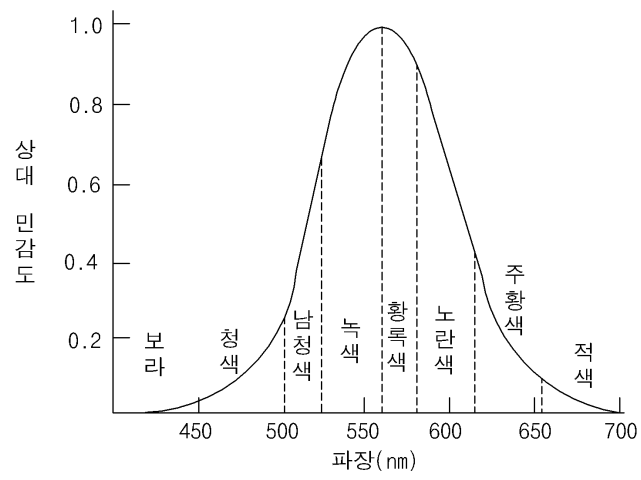
- [0184] 표1에서 에 나타낸 실험예5 내지 실험예8의 실험결과에 의해 알 수 있는 바와같이, 본 발명의 제 2 실시예에 의한 녹색 인광물질은 발광효율 및 색순도가 향상된다. 따라서, 본 발명의 녹색 인광 물질을 도펀트로 이용하면, 발광효율이 향상되며, 이를 이용한 유기전계발광소자는 저전력구동이 가능하므로 소비전력을 줄일 수 있다. 또한, 녹색 인광물질의 발광수명이 향상되어, 제품 수명이 연장된 유기전계발광소자를 제공할 수 있다.
- [0185] 상기한 녹색 인광 물질을 포함하여 이루어지는 유기전계발광소자의 유기발광다이오드에 대한 일 실시예를 도 2에 도시하였다.
- [0186] 도시한 바와 같이, 유기전계발광소자는 제 1 기관(110), 상기 제 1 기관(110)과 마주보는 제 2 기관(미도시)과, 상기 제 1 기관(110)에 형성되어 있는 유기발광다이오드(E)를 포함한다.
- [0187] 상기 유기발광다이오드(E)는 양극 역할을 하는 제 1 전극(120), 음극 역할을 하는 제 2 전극(130) 및 상기 제 1 및 제 2 전극(120, 130) 사이에 형성되는 유기발광층(140)으로 이루어진다. 도면에서는 제 1 전극(120)이 상기 제 1 기관(110)에 근접하여 위치하는 것을 보이고 있으나, 이와 달리 상기 제 2 전극(130)이 상기 제 1 기관(110)에 근접하여 위치할 수 있다.
- [0188] 상기 제 1 전극(120)은 일함수 값이 비교적 높은 물질, 예를 들어, 인듐-틴-옥사이드(ITO)로 이루어지며, 상기 제 2 전극(130)은 일함수 값이 비교적 낮은 물질, 예를 들어, 알루미늄(Al) 또는 알루미늄 합금(AlNd)로 이루어진다. 또한, 상기 유기발광층(140)은 적색, 녹색, 청색은 유기발광패턴으로 이루어진다.
- [0189] 도면에는 나타내지 않았지만, 상기 유기발광층(140)은 발광효율을 극대화하기 위해, 다중층 구조 즉, 제 1 전극(120) 하면으로부터 순차적으로 정공수송층(hole transporting layer; HTL), 정공주입층(hole injection layer; HIL), 발광물질층(emitting material layer; EML), 전자주입층(electron injection layer; EIL) 및 전자수송층(electron transporting layer; ETL)으로 형성될 수도 있다.
- [0190] 여기서, 상기 발광물질층 중 녹색 발광 패턴은 전자 및 전공을 전달할 수 있는 물질인 호스트에 상기 화학식3, 화학식6에 표시되는 물질 중 어느 하나를 도펀트로 첨가하여 이루어진다. 여기서 도펀트는 녹색 인광 물질 전체 대비 약 0.1 중량% 내지 약 50 중량%로 첨가된다.
- [0191] 이와 같은 구성에 의해, 본 발명의 유기전계발광소자는 고색순도, 고휘도의 영상을 구현할 수 있고, 또한 발광효율이 향상되어 저전력구동이 가능하여 소모전력이 감소되며, 수명이 향상되는 장점을 갖는다.
- [0192] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

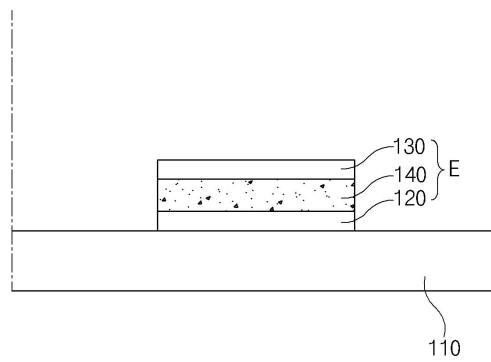
- [0193] 도 1은 유기전계발광소자의 색순도와 시감도(상대 민감도)의 관계를 보여주는 그래프이다.
- [0194] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 유기전계발광소자의 유기발광다이오드에 대한 개략적인 단면도이다.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	绿色磷光体和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020100064587A	公开(公告)日	2010-06-15
申请号	KR1020080123092	申请日	2008-12-05
[标]申请(专利权)人(译)	乐金显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司		
[标]发明人	JEONG HYUN CHEOL 정현철 PARK CHUN GUN 박춘건		
发明人	정현철 박춘건		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1029		
其他公开文献	KR101519860B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包含绿色荧光体的有机电致发光器件和使用其的有机发光层。更具体地，本发明涉及具有高发光效率的有机电致发光器件，具有该特性的绿色荧光体和使用其具有改善的发光寿命和古董外观灵敏度的有机发光层，同时表示为以下化学式1或化学式2.化学式1化学式2磷光，绿色和有机电致发光器件。

