

# (19)대한민국특허청(KR)

## (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C09K 11/06

(45) 공고일자 2004년12월16일  
(11) 등록번호 10-0462048  
(24) 등록일자 2004년12월07일

(21) 출원번호 10-2001-0088912  
(22) 출원일자 2001년12월31일

(65) 공개번호 10-2003-0058458  
(43) 공개일자 2003년07월07일

(73) 특허권자 네오뷰코오롱 주식회사  
경기도 광주군 실촌면 건업리 557-6

(72) 발명자 김기석  
경기도 수원시 팔달구 영통동 청명마을 956-2 대우 APT 306-1404

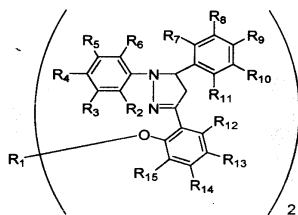
(74) 대리인 이상헌

심사관 : 최성근

### (54) 청색 발광 유기화합물 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자

#### 요약

본 발명은 내열성이 높고, 유기 전계발광 소자의 발광층 및/또는 정공수송층으로 사용될 수 있는 피라졸린 다이머를 포함하는 유기 발광화합물에 관한 것으로서, 하기 화학식으로 표시되는 신규한 구조의 유기 발광화합물을 제공한다. 또한 본 발명은 높은 일함수를 갖는 제1 전극, 낮은 일함수를 갖는 제2 전극, 및 하기 화학식으로 표시되는 유기 화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기 화합물층을 포함하는 유기 전계발광 소자를 제공한다.



상기 식에서, R<sub>1</sub>은 알킬, 시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴기 또는 이들의 결합체이고, R<sub>2</sub> 내지 R<sub>15</sub>은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소, 알킬기, 알콕시기, t-부틸기, 아릴기, 헤테로아릴기 또는 접합고리(fused ring)이다.

#### 대표도

도 1

#### 색인어

유기 발광화합물, 유기 전계발광 소자, 내열성, 정공수송층, 피라졸린 다이머

#### 명세서

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계발광 소자의 구성 단면도.  
 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 전계발광 소자의 구성 단면도.

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 청색 발광 유기화합물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 내열성 및 발광효율이 높은 청색 발광 유기화합물 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자(Organic Electroluminescence device; OLED)에 관한 것이다.

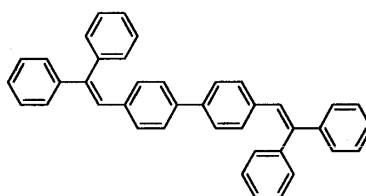
유기 전계발광 소자는 투명 전극(양극)과 금속 전극(음극)사이에서 저분자 혹은 고분자의 유기 발광화합물을 삽입하고, 대향하는 전극에 전력을 인가함으로써 빛을 발생시키는 구조를 가지는 화상표시소자로서, LCD에서와 같은 백라이트가 불 필요하고, 응답 속도가 빠를 뿐 아니라, 자발 발광 소자이므로 휘도 및 시야각 특성이 우수한 장점이 있다. 특히 유기 전계발광 소자는 박막 및 구부릴 수 있는 형태로의 소자 제작이 가능하고, 막 제작 기술에 의한 패턴 형성과 대량 생산이 용이할 뿐만 아니라, 구동 전압이 낮고, 가시 영역에서의 모든 색상의 발광이 가능한 장점이 있다.

상기 유기 발광화합물로는 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, 안트라센, 펜안트렌(phenanthrene), 파이렌(pyrene), 벤조파이렌(benzopyrene), 크리스렌(chrisene), 피센(picene), 카바졸(carbazole), 플루오렌(fluorene), 바이페닐(biphenyl), 터페닐(terphenyl), 쿼터페닐(quarterphenyl), 트리페닐렌옥사이드(triphenylene oxide), 디할로바이페닐(dihalobiphenyl), 트랜스스틸벤(transstilbene), 1,4-디페닐부타디엔(diphenyl butadiene) 등이 있고, 상기 공액 유기 활성화제로는 안트라센, 테트라센, 펜타센 등이 알려져 있다. 그러나 이와 같은 전형적인 발광 유기 단분자를 사용하여 형성한 발광층은 그 두께가 1 $\mu$ 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 개발되었으며, 대표적으로 초록색 영역(550nm)에서 빛을 발하는 물질로는 알루미늄나퀴논(Alq3: aluminum-tris(8-hydroxyquinoline), 미국특허 4,539,507호 및 미국특허 5,150,006호 참조), BeBq2 (10-benzo[h]quinolinol-beryllium complex, Chemistry Letters(1993), 905-906 참조), Almq (tris(4-methyl-8-quinolinolate)aluminum), Zn(BTZ)<sub>2</sub>, Zn(NBTZ)<sub>2</sub>, An(Oc-BTAZ)<sub>2</sub> (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 있으며, 적색 영역(590nm)에서 빛을 발하는 물질로는 4-(디사이노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethyl aminostyryl)-4H-pyran: DCM) 등이 알려져 있다. 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 사용되고 있다.

이와 같은 발광유기화합물 중, 현재 청색 발광체로서 대표적으로 사용되는 화합물은 하기 화학식1의 DPVBi유도체(미국특허 5,503,910 및 5,536,949호 참조)이다.

화학식 1



그러나 상기 DPVBi 유도체는 내열성이 낮아 열화하기 쉬우므로, 이를 사용한 유기 전계발광 소자의 수명이 짧고, 색좌표 상에서 고품위의 청색 발광을 하지 못하는 단점이 있다. 또한 피라졸린 유도체를 포함하는 청색 발광 화합물이 Jpn, J. appl. Phys. Vol 34(1995) pp 3124-3127 및 Synthetic Metal 105 (1999) 141-144에 개시되어 있으나, 이들 화합물 역시 열적 안정성이 부족하고, 고품위를 청색 발광을 하지 못하는 단점이 있다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 내열성이 우수하고 안정한 유기 발광화합물 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자를 제공하는 것이다.

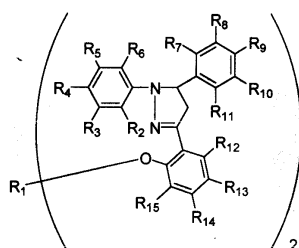
본 발명의 다른 목적은 고품위의 청색을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라, 발광 효율이 우수하고, 사용 수명이 연장된 유기 발광화합물 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 발광층 및 정공수송층의 기능을 동시에 수행할 수 있는 유기 발광화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광소자를 제공하는 것이다.

## 발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 신규한 구조의 청색 유기 발광화합물을 제공한다. 또한 본 발명은 높은 일함수를 갖는 제1 전극, 낮은 일함수를 갖는 제2 전극, 및 하기 화학식 1로 표시되는 유기 화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기 화합물층을 포함하는 유기 전계발광 소자를 제공한다.

화학식 2



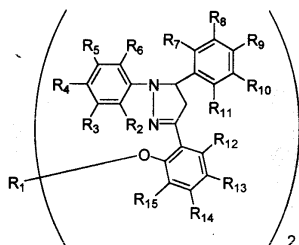
상기 식에서, R<sub>1</sub>은 알킬, 시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴기 또는 이들의 결합체이고, R<sub>2</sub> 내지 R<sub>15</sub>은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소, 알킬기, 알콕시기, t-부틸기, 아릴기, 헤테로아릴기 또는 접합고리(fused ring)이다.

상기 유기 전계발광 소자에 있어서, 상기 유기 화합물층은 유기 발광층 및/또는 정공수송층인 것이 바람직하다.

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 따른 유기 발광화합물은 전자-정공의 재결합에 의하여 발생하는 에너지를 받아 발광하는 화합물로서, 피라졸린 다이머(dimer)를 포함하며, 하기 화학식을 가진다.

[화학식 2]



상기 식에서, R<sub>1</sub>은 알킬, 시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴기 또는 이들의 결합체이고, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, 상기 시클로알킬기는 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬기인 것이 바람직하며, 상기 R<sub>1</sub>이 4,4'-비스메틸렌바이페닐기(bismethylene biphenyl)이면 가장 바람직하다. 또한 R<sub>2</sub> 내지 R<sub>15</sub>은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소, 알킬기, 알콕시기, t-부틸기, 아릴기, 헤테로아릴기 또는 접합고리(fused ring)이며, 여기서 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 상기 알콕시기는 탄소수 1 내지 5의 알콕시기인 것이 바람직하다.

일반적으로 피라졸린(pyrazoline) 유도체를 포함하는 화합물은 형광효율은 우수하나 열적 안정성이 낮은 단점이 있으나, 본 발명의 유기 발광화합물은 피라졸린 유도체를 다이머(dimer)의 형태로 결합시킨 것으로서, 230°C 이상의 용점을 가지므로 열적 안정성이 우수하다. 또한, 치환기의 종류에 따라 형광 파장이 400nm 내지 480nm로 변하기 때문에 고품위의 청색발광 화합물로 사용할 수 있으며, 발광효율이 높다.

본 발명에 따른 유기 발광화합물은 공지된 다양한 유기합성법에 의하여 제조할 수 있다. 예를 들면, N,N-디메틸포름아미드(DMF) 등의 극성용매 및 수산화나트륨 등의 염기의 존재 하에서, 2-(1,5-디페닐-4,5-디히드로-1H-피라졸-3-일)-페놀 등의 피라졸린 단량체를 포함하는 화합물을 할로겐 등의 2개의 반응성 작용기를 가진 R<sub>1</sub> 화합물, 예를 들면 4,4'-비스클로로메틸바이페닐과 반응시키면 본 발명에 따른 유기 발광화합물을 용이하게 얻을 수 있다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계발광 소자의 구성 단면도를 나타낸 것으로서, 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계발광 소자에는 기판(10)상에 높은 일함수를 가지는 제1 전극(12)이 정공 주입층(hole injection, 애노드)으로서 형성되어 있고, 상기 제1 전극(12) 상부에는 본 발명에 따른 유기 발광화합물을 포함하는 적어도 하나의 발광층(14)이 형성되어 있다. 상기 발광층(14)의 상부에는 낮은 일함수를 가지는 제2 전극(16)이 전자 주입층(electron injection, 캐소드)으로서 상기 제1 전극(12)에 대향되도록 형성되어 있다. 이와 같은 유기 전계발광 소자의 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 빛을 발산하게 되며, 발산된 빛은 투명한 재질로 이루어진 제1 전극(12) 및 기판(10)을 통과하여 화상을 표시한다.

상기 유기 전계발광 소자의 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 비한정적으로 인듐틴옥사이드(Indium Tin Oxide; ITO), 폴리아닐린, 은(Ag) 등으로 이루어질 수 있으며, 상기 제2 전극(16)은 Al, Mg, Ca 또는 Li-Al, Mg-Ag 등의 금속합금 등으로 이루어질 수 있다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 전계발광 소자의 구성 단면도로서, 도 2에 도시된 유기 전계발광 소자는 제1 및 제2 전극(12, 16)에서 각각 생성된 정공과 전자가 발광층(14)으로 용이하게 주입되도록, 제1 및 제2 전극(12, 16)과 발광층(14)의 사이에 정공 주입 및 수송층(21, 22) 및 전자 주입 및 수송층(25, 26)이 더욱 형성되어 있는 점이다. 도 1에 도시된 유기 전계발광 소자와 상이한 점이다. 상기 정공 주입 및 수송층(21, 22)은 정공 주입 전극(12)으로부터 정공의 주입을 용이하게 하는 기능, 정공을 안정하게 수송하는 기능 및 전자를 막는 기능을 하는 것으로서, 상기 정공 주입층(21)은 비한정적으로 미국특허 제4,356,429호에 개시된 프탈로시아닌 구리 등의 포피리닉(porphyrinic) 화합물, 예를 들면 m-MTDATA(4,4',4'-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민)로 이루어질 수 있고, 상기 정공 수송층(22)은 본 발명에 따른 유기 발광화합물 단독으로 이루어지거나, 본 발명에 따른 유기 발광화합물과 함께 트리페닐디아민 유도체, 스티릴아민 유도체,  $\alpha$ -NPD(N,N'-디페닐-N,N'-비스( $\alpha$ -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, 전자를 안정하게 수송하는 기능 및 정공을 막을 수 있는 기능을 하는 것으로서, 비한정적으로 킴리놀 유도체, 특히, 트리스(8-킴리놀노레이트)알루미늄(알루미늄퀴논, Alq3)으로 이루어질 수 있다. 상기 발광층(14), 정공 주입 및 수송층(21, 22) 및 전자 주입 및 수송층(25, 26)의 두께는 특별히 제한되는 것이 아니고, 형성 방법에 따라서도 다르지만 통상 5 내지 500nm 정도의 두께를 가진다.

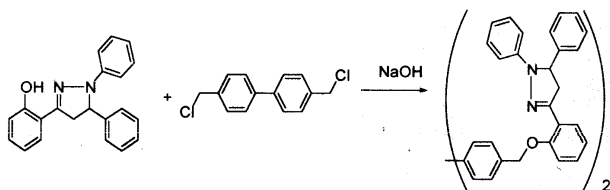
본 발명에 따른 유기 발광화합물은 제1 및 제2 전극(12, 16) 사이에 단독으로 또는 통상적인 유기 화합물과 함께 층을 형성하여, 유기 발광층(14) 및/또는 정공 수송층(22)으로 사용될 수 있으며, 상기 유기 발광층(14) 및/또는 정공 수송층(22)은 유기 전계발광 소자의 제작에 통상적으로 사용되는 진공 증착법, 스핀 코팅법 등에 의하여 형성될 수 있다. 본 발명의 유기 발광화합물은 도 1 또는 도 2에 도시된 구조의 유기 전계발광 소자 뿐 만 아니라, 정공-전자 결합에 의한 발광 현상을 나타내는 다양한 구조의 유기 전계발광 소자에 적용될 수 있음은 물론이다.

다음으로 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것이며, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

#### [실시예 1]

N,N-디메틸포름아미드(DMF) 90ml에 2-(1,5-디페닐-4,5-디히드로-1H-피라졸-3-일)-페놀 5.97g(19mmol)을 투입한 다음, 수산화나트륨(NaOH) 0.83g을 투입하고, 30ml의 DMF에 녹인 4,4'-비스클로로메틸바이페닐(bischloromethylbiphenyl) 2.39g(9.5mmol)을 상기 반응액에 적가하였다(하기 반응식 1 참조). 적가를 마친 후, 위 반응액을 50°C로 승온하여 2시간 가량 교반한 다음, 냉각하고, 냉각된 반응액에 증류수를 투입하였다. 반응액을 여과하고, 얻어진 고체를 증류수로 세정하고 건조하였다. 얻어진 고체를 컬럼으로 정제하여 목적 화합물 5.5g을 얻었다(수율 71%). 얻어진 유기 발광화합물의 최대발광파장  $\lambda_{max}$ 는 450 nm이었고, 용융점  $T_m$ 는 234°C이었다.

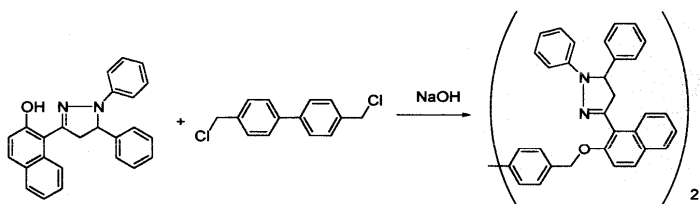
#### 반응식 1



#### [실시예 2]

2-(1,5-디페닐-4,5-디히드로-1H-피라졸-3-일)-페놀 5.97g(19mmol) 대신에 1-(1,5-디페닐-4,5-디히드로-1H-피라졸-3-일)-나프탈렌-2-올 6.92g(19mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 5.5g을 얻었다(수율 61%, 하기 반응식 2 참조). 얻어진 유기 발광화합물의 최대발광파장  $\lambda_{max}$ 는 470 nm이었고, 용융점  $T_m$ 는 265°C이었다.

#### 반응식 2



[실시예 3]

인듐틴옥사이드(ITO)가 코팅된 유리기판을 초음파 세정하고, 다시 탈이온수로 세정한 후, 톨루엔 기체로 탈지하고 건조하였다. 다음으로, 상기 ITO 전극 상부에 m-MTDATA를 150 Å 두께로 진공 증착하여 정공주입층을 형성하고, 상기 정공 주입층 상부에 α-NPD를 500 Å 두께로 진공 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 상기 정공 수송층의 상부에 실시예 1에서 합성한 유기 발광화합물을 600 Å 두께로 증착하여 유기 발광층을 형성한 다음, 상기 유기 발광층의 상부에 300 Å의 두께로 Alq3를 진공 증착하여 전자 수송층을 형성하였다. 끝으로, 상기 전자수송층의 상부에 Mg-Ag을 2000 Å 두께로 증착하여 음극을 형성함으로써 유기 전계발광 소자를 제조하였다. 제조된 유기 전계발광 소자는 18V 전압에서 3500cd/m<sup>2</sup>의 최대발광강도 및 450nm의 최대발광파장을 나타내었으며, 1.5 lm/w의 발광 효율을 나타내었다.

**발명의 효과**

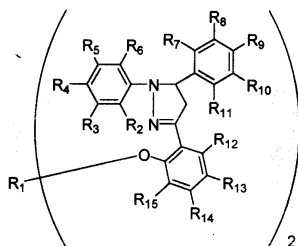
이상 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 피라졸린 다이머를 포함하는 유기 발광화합물은 기존의 유기 발광화합물 보다 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 효율이 우수하며, 치환기에 따라 청색의 색순도를 변화시킬 수 있기 때문에 고품위의 청색 발광물질로서 유용하다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

전자-정공의 재결합에 의하여 발생하는 에너지를 받아 발광하며, 하기 화학식 2로 표시되는 유기 발광화합물.

[화학식 2]



상기 식에서, R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 5의 알킬, 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴기 또는 이들의 결합체이고, R<sub>2</sub> 내지 R<sub>15</sub>은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소, 알킬기, 알콕시기, t-부틸기, 아릴기, 헤테로아릴기 또는 접합고리(fused ring)이다.

**청구항 2.**

삭제

**청구항 3.**

제1항에 있어서, 상기 R<sub>1</sub>은 4,4'-비스메틸렌바이페닐기인 것을 특징으로 하는 유기 발광화합물.

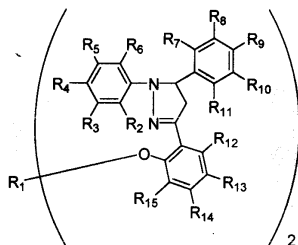
**청구항 4.**

높은 일함수를 갖는 제1 전극;

낮은 일함수를 갖는 제2 전극; 및

하기 화학식 2로 표시되는 유기화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기 화합물층을 포함하는 유기 전계발광 소자.

[화학식 2]



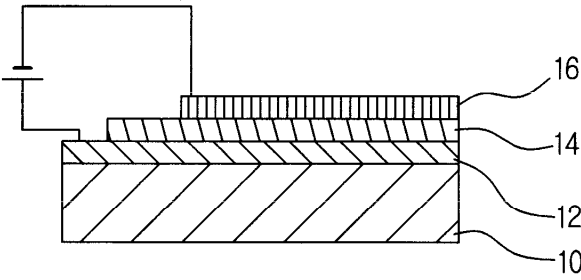
상기 식에서, R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 5의 알킬, 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴기 또는 이들의 결합체이고, R<sub>2</sub> 내지 R<sub>15</sub>은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소, 알킬기, 알콕시기, t-부틸기, 아릴기, 헤테로아릴기 또는 접합고리(fused ring)이다.

**청구항 5.**

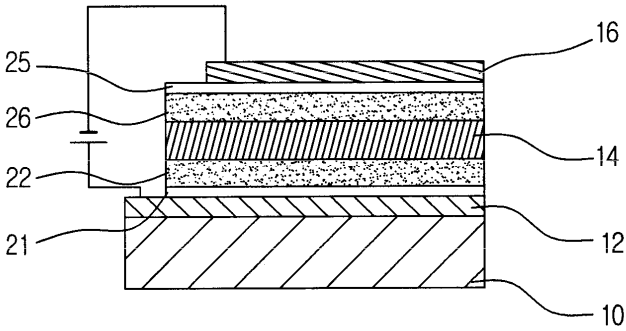
제4항에 있어서, 상기 유기 화합물층은 유기 발광층 및/또는 정공수송층인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자.

**도면**

도면1



도면2



|                |                                                                                                                                       |         |            |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 蓝光发光有机化合物和使用其的有机电致发光器件                                                                                                                |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">KR100462048B1</a>                                                                                                         | 公开(公告)日 | 2004-12-16 |
| 申请号            | KR1020010088912                                                                                                                       | 申请日     | 2001-12-31 |
| [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         | KIM KISEOK                                                                                                                            |         |            |
| 发明人            | KIM,KISEOK                                                                                                                            |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06                                                                                                                             |         |            |
| CPC分类号         | C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1044 C09K2211/186 H01L51/0067 H01L51/0081 H01L51/5012 H01L51/5056 H01L2251/308 H05B33/14 Y10S428/917 |         |            |
| 代理人(译)         | 李相HUN                                                                                                                                 |         |            |
| 其他公开文献         | KR1020030058458A                                                                                                                      |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                             |         |            |

#### 摘要(译)

用途：提供蓝色发光有机化合物和使用该化合物的有机电致发光器件，其中该化合物包含吡唑啉二聚体并显示出高效率 and 耐热性。组成：蓝色发光有机化合物由式2表示，其中R1是烷基，环烷基，芳基，杂芳基或它们的组合基团；R 2至R 15彼此相同或不同，并且为H，烷基，烷氧基，叔丁基，芳基，杂芳基或稠环。有机电致发光器件包括具有高功函数的第一电极；具有低功函数的第二电极；至少一个有机化合物层，其置于第一和第二电极之间并包含式2的有机化合物。优选地，有机化合物层是有机发光层和/或空穴传输层。

