(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09K 11/06

(11) 공개번호 특2002-0086842
(43) 공개일자 2002년11월20일

(21) 출원번호 10-2002-0059635
(22) 출원일자 2002년09월30일

(71) 출원인 건설화학공업(주)
경기도 군포시 당정동 284

(72) 발명자 황승국
경기도용인시구성읍동백리73-69
김영근
경기도부천시소사구송내동368번지뉴서울아파트102-802

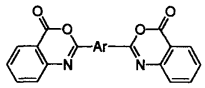
심사청구 : 있음

(54) 벤조옥사지논(Benzooxazinone)을 갖는 청색발광화합물 및이를 발색재료로서 채용하고 있는 유기전기 발광소자

요약

본 발명은 벤조옥사지논(benzooxazinone)을 갖는 청색발광화합물 및 이를 발색재료로서 채용하고 있는 유기전기발광소자를 제공한다. 상기 벤조옥사지논(benzooxazinone)을 갖는 청색발광화합물은 하기 화학식 1의 구조를 가지고 있다.

【화학식 1】



상기식 중, Ar은 안트라센, 다이벤조싸이오펜 5,5-다이옥사이드(Dibenzothiophene 5,5-dioxide) 등의 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 청색 발광 재료로서 발광 효율이 우수하며, 표시소자의 발색재료로서 유용하다. 또한, 본 발명에 따른 유기 전기발광소자는 화학식 1의 화합물을 이용하여 발광층 등과 같은 유기막을 형성하며, 통상적인 청색발광 화합물을 사용한 경우와 비교하여 발광 효율과 휘도 특성이 개선된다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 기판/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드로 제조되는 일반적인 유기전기발광소자의 구조를 보여주는 단면도이다.

도 2는 본 발명의 화학식 2로 표시되는 전기발광성 화합물의 용액상태에서의 UV 흡수 및 PL(Photoluminescence) 스펙트럼과 필름상태에서의 PL 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

11 : 기판

12 : 애노드(anode)

13 : 정공수송층(hole transport layer)

14 : 발광층(light emitting layer)

15 : 전자수송층(electron transport layer) 16 : 캐소드(cathode)

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 발광특성이 우수한 벤조옥사지논(benzooxazinone)을 갖는 청색발광화합물 및 이를 발색재료로서 채용하고 있는 표시소자에 관한 것이다.

전기발광소자(electroluminescence device: EL device)는 자발 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점을 가지고 있다.

최근 광통신과 멀티미디어 분야의 빠른 성장으로 인하여 고도의 정보화 사회로의 발전이 가속화되고 있다. 이에 따라, 광자(photon)의 전자(electron)로의 변환, 또는 전자(electron)의 광자(photon)로의 변환을 이용하는 광전자소자(optoelectronic device)는 현대 정보전자산업의 핵이 되고 있다. 이러한 반도체 광전자소자는 크게 전기발광소자, 수광소자, 및 이것들이 결합된 소자로 분류할 수 있다. 이제까지 대부분의 디스플레이는 수광형인데 반해 자기 발광형인 전기발광 디스플레이(electroluminescence display)는 응답속도가 빠르며 자기 발광형이기 때문에 배면광(backlight)이 필요없고, 휘도가 뛰어나는 등 여러 가지 장점을 가지고 있어 차세대 표시소자로서 주목받고 있다. 전기발광소자는 발광층형성용 물질에 따라 무기계 및 유기계 발광소자로 구분된다. 통상 GaN, ZnS, 및 SiC 등의 무기물 반도체의 p-n 접합으로이루어진 무기계 전기발광소자는 높은 효율, 작은 크기, 긴 수명 및 적은 소비전력 등의 장점으로 인하여 작은 면적의 디스플레이, 발광 다이오드(light emitting diode) 램프, 반도체 레이저 등으로 사용되고 있다. 그러나, 무기물로 이루어진 전기발광(EL) 소자의 경우 구동전압이 교류 200V 이상 필요하고, 소자의 제작방법이 진공증착으로 이루어지므로 대형화가 어렵고, 고효율의 청색을 얻기가 곤란하다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 유기 전기발광현상을 이용한 전기발광소자의 제조방법이 보고되고 있다(Appl. Phys. Letter., 51, p913(1987); Nature, 347, p53

9(1990)). 유기 전기발광현상(electroluminescence, EL)은 유기물질에 전기장을 걸어주면 전자 및 정공(hole)이 각각 음극 및 양극에서 전달되어 물질 내에서 결합하고, 이때 생성되는 에너지가 빛으로 방출되는 현상이다. 이러한 유기물질의 전기발광 현상은 1963년 포프(Pope et al)등에 의하여 보고되었으며, 1987년 이스트만 코닥사(Eastmann Kodak)에서 탕(Tang et al) 등에 의하여 알루미나-퀴논(alumina-quinone)이라는 π-공액 구조의 색소로 제작된 소자로서 10V 이하에서 양자효율이 1%, 휘도가1000cd/㎡의 다층구조를 갖는 발광소자가 보고된 이후 많은 연구가 진행되고 있다. 이들은 합성경로가 간단하여 다양한형태의 물질합성이 용이하며 칼라 튜닝이 가능한 장점이 있다. 그러나, 가공성이나 열안정성이 낮고 또한 전압을 걸어주었을 때 발광층내의 줄(Joule)열이 발생하여 분자가 재배열함에 따라 소자가 파괴되어 발광효율이나 소자의 수명에 문제를 야기시키므로 이를 보완한 유기 전기화합물의 구조를 갖는 유기 전기발광 소자로 대체가 진행되고 있다.

도 1은 기판/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드로 제조되는 일반적인 유기전기발광소자의 구조를 보여주는 단면도이다. 상기 도면에서, 기판(11) 상부에 애노드(anode; 12)가 형성되어 있다. 상기 애노드(12)의 상부에는 정공수송층(13), 발광층(14), 전자수송층(15) 및 캐소드(cathode; 16)이 순차적으로 형성되어 있다. 여기에서 정공수송층(13),발광층(14) 및 전자수송층(15)은 유기 화합물로 이루어진 유기박막들이다. 상기 구조의 유기 전기발광소자의 구동원리는다음과 같다:

애노드(12) 및 캐소드(16)간에 전압을 인가하면 애노드(12)로부터 주입된 정공(hole)은 정공수송층(13)을 경유하여 발광층(14)으로 이동된다. 한편, 전자는 캐소드(16)로부터 전자수송층(15)을 경유하여 발광층(14) 내로 주입되고 발광층(14)영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exciton)을 생성한다. 이러한 엑시톤이 여기상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성되는 것이다.

한편, 1987년 이스트만 코닥(Eastman kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착체를 이용하고 있는 유기 전자발광소자를 처음으로 개발하였다.(Appl. Phys. Lett.51, 913, 1987) 한편 청색발광 재료로서는 디페닐 안트라센, 테트라페닐부타디엔, 디스티릴벤젠 유도체 등의 화합물이 개발되었으나 박막안정성이 떨어져 쉽게 결정화하는 경향을 갖는다고 알려져 있다. 이데미츠(Idemitsu: 出光興山)사에서 곁가지의 페닐기가 결정화를 방해하여 박막안정성이 개선된 디페닐디스티릴계 청색발광재료를 개발하였으며[H. Tokailin, H. Higashi, C. Hosokawa, EP 388,768(1990)], 구주대학에서는 전자당김체와 전자공여체를 가져 박막안정성이 개선된 디스티릴안트라센 유도체를 개발하였다.[Pro. SPIE , 1910, 180(1993)]

그러나, 이들 화합물들도 다른 색상의 발광화합물들에 비해 발광효율이 떨어지며 박막안정성이 더 개선되어야만 하므로 청색발광소자나 총천연색 발광소자를 개발하기 위해서는 새로운 청색 발광 화합물의 개발이 시급한 해결 과제이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

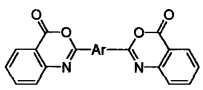
이에 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 발광효율 특성이 개선된 benzooxazinone을 포함하는 새로운 청색발광화합물를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 benzooxazinone을 갖는 청색발광화합물 및 이를 발색재료로서 채용하고 있는 표시소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 화학식 1로 표시되는 새로운 benzooxazinone을 갖는 청색발광화합물를 제공한다.

【화학식 1】



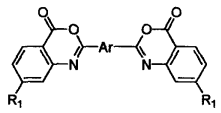
상기식 중, Ar은 안트라센, 다이벤조싸이오펜 5,5-다이옥사이드(Bibenzothiophene 5,5-dioxide) 등의 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

본 발명의 두번째 과제는 상기 벤조옥사지논(benzooxazinone)을 갖는 청색발광화합물를 발색재료로서 채용하고 있는 것을 특징으로 하는 표시소자에 의하여 이루어진다. 이러한 본 발명의 바람직한 일면으로서, 상기 벤조옥사지논(benzooxazinone)을 갖는 청색발광화합물를 발색재료로서 채용하고 있는 유기 전기발광소자를 들 수 있다.

즉, 본 발명의 두 번째 과제는 또한, 한 쌍의 전극사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 유기 전기발광소자에 있어서,

상기 유기막이 화학식 1의 화합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자에 의하여 이루어진다.

【화학식 1】

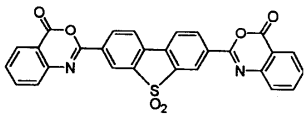


상기식 중, Ar은 안트라센, 다이벤조싸이오펜 5,5-다이옥사이드(Dibenzothiophene 5,5-dioxide) 등의 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

바람직하게는, 본 발명에 따른 화학식 1의 청색발광화합물의 Ar은

인 화학식 2의 화합물이다.

【화학식 2】



상기한 바와 구조를 갖는 화학식 2의 말단에 벤조옥사지논(benzooxazinone) 그룹은 전자주개 물질로서 청색 발광 효율을 향상시킬 수가 있다.

이하, 본 발명에 따른 유기 전기발광소자의 제조방법을 살펴보기로 한다. 먼저, 기판 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 전기발광소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 또한, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO2), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다. 상기 캐소드 형성용 금속으로는 일 함수(work function)가 작은 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), Al:Li등이 사용된다. 본 발명의 유기 전

기발광소자의 구성은 애노드/발광층/캐소드의 가장 일반적인 소자구성뿐만 아니라 정공수송층 및/또는 전자수송층을 더 포함할 수 있다.

이때, 상기 발광층은 스핀코팅에 의하여 형성될 수 있고, 그 두께는 10 10,000 Å의 범위를 갖는 것이 바람직하다. 정공수송층은 애노드 전극 상부에 형성되며, 전자수송층은 캐소드를 형성하기 전에 발광층의 상부에 형성된다. 정공수송층및 전자수송층은 진공증착, 스퍼터링, 또는 스핀코팅방법에 의하여 형성될 수 있다. 이때, 상기 정공수송층 및 전자수송층은 당업계에서 통상적으로 사용되는 물질 또는 화학식 1의 물질을 사용할 수 있고, 층 두께는 10 10,000 Å인 것이 바람직하다.

상기 정공수송층 물질로는 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD)을 사용하고, 전자수송층물질로는 알루미늄 트리하이드록시퀴놀린(aluminum trihydroxyquinoline; Alq3), 1,3,4-옥사디아졸 유도체인 PBD(2-(4-biphenylyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole), 퀴녹살린 유도체인 TPQ(1,3,4-tris[(3-penyl-6-trifluoromethyl)quinoxaline-2-yl] benzene), 트리아졸 유도체 등을 사용한다. 상기 전자수송층 및 정공수송층은 운반자들을 발광체로 효율적으로 전달시켜 줌으로써 발광체 내에서 발광 결합의 확률을 높이는 역할을 한다. 유기 전기발광소자는 상술한 바와 같은 순서 즉, 애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드 순으로 제조하여도 되고,그 반대의 순서 즉, 캐소드/전자수송층/발광층/정공수송층/애노드 순으로도 제조하여도 무방하다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예 1

유리 기판상에 ITO(indium-tin oxide) 전극을 형성한 다음, 상기 ITO 전극의 상부에 화학식 2의 화합물을 스핀 코팅하여600Å 두께의 발광층을 형성하였다. 상기 발광층 상부에 Al:Li을 진공증착하여 1200Å 두께의 알루미늄·리튬 전극을 형성하여 유기 전기발광소자를 제작하였다.

실시예 2

유기 전기발광성 화합물의 특성 평가

상기 실시예 1에 따라 제조된 유기 전기발광소자의 구동개시전압, L-I 효율, 최고 발광휘도 및 칼라 특성을 조사하여 하기 표 1에 나타내었다.

【표 1】

구분	구동개시전압(V)	최고발광휘도 (cd/㎡)	칼라
실시예 1	5.5 V	13,000	청색

상기 표 1로부터 실시예 1에 따른 유기 전기발광소자는 청색을 구현할 수 있었으며, 구동개시전압 및 휘도 특성이 우수함을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 벤조옥사지논 그룹을 포함하는 청색 발광재료로서 발광 효율이 우수하며, 표시소자의 발색재료로서 유용하다.

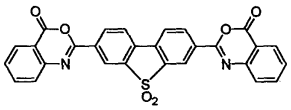
또한, 본 발명에 따른 유기 전기발광소자는 화학식 1의 화합물을 이용하여 발광층등과 같은 유기막을 형성하며, 통상적인 청색 발광 화합물을 사용한 경우와 비교하여 발광 효율과 휘도 특성이 개선된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학식 1로 표시되는 벤조옥사지논(benzooxazinone)그룹을 갖는 청색발광화합물:

【화학식 1】



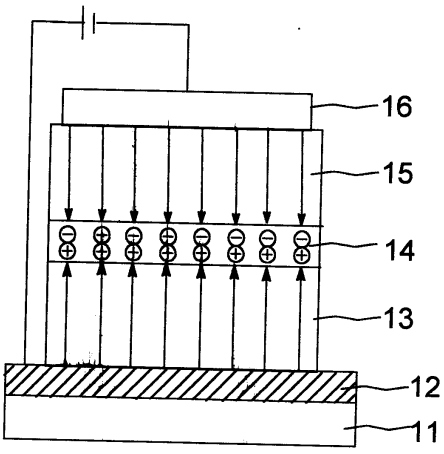
상기식 중, Ar은 안트라센, 다이벤조싸이오펜 5,5-다이옥사이드(Dibenzothiophene 5,5-dioxide) 등의 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 가지면서 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 2.

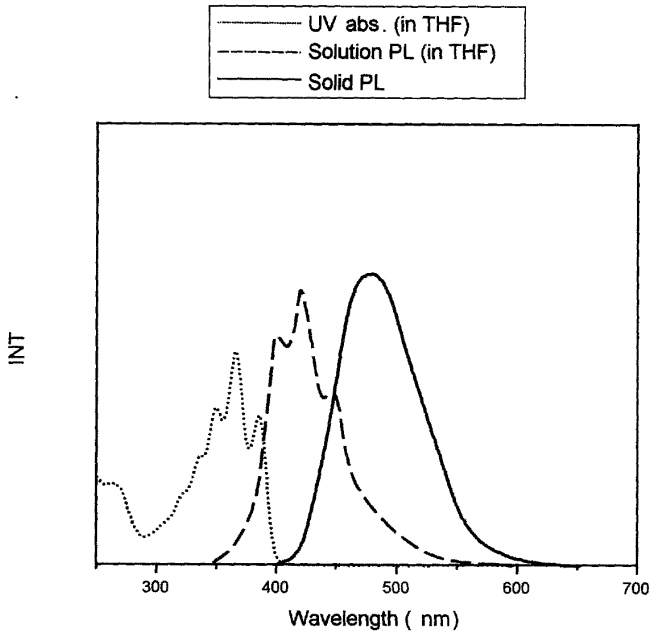
제1항에 있어서, 상기 유기막이 발광층의 도판트인 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

도면

도면 1

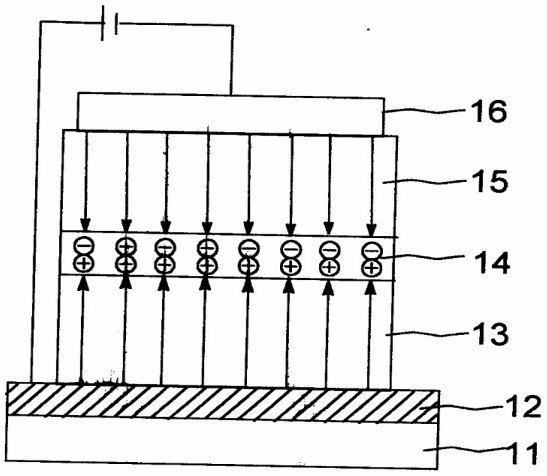


도면 2



<화학식 2>의 테트라하이드로퓨란(THF) 용액하에서의 UV 흡수 및 PL 스펙트럼과 필름상태에서의 PL 스펙트럼

专利名称(译)	一种蓝光发光化合物，具有苯并恶嗪酮和有机电致发光化合物		
公开(公告)号	KR1020020086842A	公开(公告)日	2002-11-20
申请号	KR1020020059635	申请日	2002-09-30
[标]申请(专利权)人(译)	KANGNAM JEVISCO		
申请(专利权)人(译)	江南是合作股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	江南是合作股份有限公司		
[标]发明人	HWANG SUNGGUK 황승국 KIM YUNGKUN 김영근		
发明人	황승국 김영근		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C07D265/22 C09K11/06 C09K2211/1033 C09K2211/1092 H01L51/0062 H01L51/0068 H01L51/5012 H05B33/14 Y10S428/917		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种采用发蓝光发光化合物的有机电致发光器件，其具有苯并恶嗪酮作为发色物质。具有苯并恶嗪酮的发蓝光发光化合物具有以下化学式1的结构。在制剂中，Ar选自碳数为6至20的芳基，碳数为6的芳基。至20，碳数为6至20的芳基，包括蒽，二苯并噻吩5,5-二氧化物（二苯并噻吩5,5-二氧化物）等，它具有碳数为1至20的烷氧基，它具有烷基根据本发明的化学式1的化合物，发光效率优异，作为蓝色发光材料。并且它可用作显示装置的发色物质。此外，与这种情况相比，根据本发明的有机电致发光器件的发光效率和亮度特性得到改善，它使用常规的发蓝光发光化合物，使用其中的化合物形成包括发光层等的有机层。化学式1。