(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
C09K 11/06

(45) 공고일자 2005년07월07일
(11) 등록번호 10-0499906
(24) 등록일자 2005년06월28일

(21) 출원번호	10-2005-0031503(분할)	(65) 공개번호	10-2005-0050622
(22) 출원일자	2005년04월15일	(43) 공개일자	2005년05월31일
(62) 원출원	특허10-2002-0086819 원출원일자 : 2002년12월30일	심사청구일자	2002년12월30일

(73) 특허권자 엘지전자 주식회사
서울특별시 영등포구 여의도동 20번지

(72) 발명자 탁윤흥
경상북도 구미시 비산동 강변보성타운아파트 106동 1202호

한윤수
경상북도 칠곡군 북삼면 인평리 화성타운 102동 104호

김기동
대전광역시 대덕구 송촌동 선비마을아파트 110동 801호

김상대
대구광역시 수성구 신매동 580 시지청솔타운 218동 904호

(74) 대리인 최규팔
조희연

심사관 : 최성근

(54) 유기 전계 발광 소자용 적색 발광 화합물 및 이를 사용한유기 전계 발광 소자

요약

본 발명은 유기 전계 발광 소자용 적색 발광 화합물 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 높은 발광 효율 및 열 안정성이 우수한 하기 화학식 1의 재료를 사용하여 적색의 높은 색순도 및 고휘도를 가지는 안정된 적색 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

화학식 1

$$R_1-CH=CH-X-CH=CH-R_2$$

상기 식에서, R_1, R_2 및 X 는 명세서에 정의된 바와 같다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 일반적인 유기 전계 발광 소자의 구조도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1 : 유리기판 2 : 양극

3 : 정공주입층 4 : 정공수송층

5 : 발광층 6 : 전자수송층

7 : 전자주입층 8 : 음극

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 전계 발광 소자용 적색 발광 화합물, 더욱 상세하게는 높은 발광 효율 및 열 안정성이 우수한 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 적색 발광 화합물에 관한 것이다.

본 발명은 또한 상기 적색 발광 화합물을 함유하는 유기 전계 발광 소자, 더욱 상세하게는 발광 영역을 포함하는 유기 박막층이 제 1 전극(양극)과 제 2 전극(음극) 사이에 설치되는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 구성층 중 적어도 1층이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[화학식 1]

$$R_1-CH=CH-X-CH=CH-R_2$$

상기 식에서, R_1, R_2 및 X 는 하기에서 정의된 바와 같다.

최근 정보 통신 산업의 발달이 가속화됨에 따라 가장 중요한 분야의 하나인 디스플레이 소자 분야에 있어서 보다 고도의 성능이 요구되고 있다. 이러한 디스플레이는 발광형과 비발광형으로 나눌 수 있다. 발광형에 속하는 디스플레이로는 음극선관(Cathode Ray Tube: CRT), 전계 발광 소자(Electroluminescence Display: ELD), 전기 발광 다이오우드(Light Emitting Diode: LED), 플라즈마 소자 패널(Plazma Display Panel: PDP) 등이 있다. 그리고, 비발광형 디스플레이로는 액정 디스플레이(Liquid Crystal Display: LCD) 등이 있다.

상기한 발광형 및 비발광형 디스플레이는 작동 전압, 소비 전력, 밝기 즉 휘도, 콘트라스트, 응답속도, 수명 그리고 표시액 등의 기본 성능을 가지고 있다. 그런데, 이 중에서 현재까지 많이 쓰이고 있는 액정 디스플레이는 상기한 기본 성능 중에서 응답속도, 콘트라스트 및 시각 의존성에 대하여 문제점을 가지고 있다. 이러한 상황 속에서 발광 다이오우드를 이용한 디스플레이는 응답속도가 빠르며, 자기 발광형이기 때문에 배면광(back light)이 필요 없으며, 휘도가 뛰어날 뿐만 아니라 여러 가지 장점을 가지고 있어 액정 디스플레이의 문제점을 보완한 차세대 디스플레이 소자로서의 자리를 차지할 수 있을 것으로 전망되고 있다.

발광 다이오우드는 주로 결정 형태를 갖는 무기 재료가 사용되기 때문에 대면적의 전계 발광 소자에 적용하기가 어렵다. 또한, 무기 재료를 이용한 전계 발광 소자의 경우 구동 전압이 200 V 이상 필요하고, 가격 또한 고가인 단점이 있다. 그러나, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)에서 알루미나 퀴논(alumina quinone)이라는 π-공액 구조를 갖는 재료로 제작된 소자가 발표된 이래로 유기물을 이용한 전계 발광 소자의 연구가 활발해졌다.

전계 발광 소자(electroluminescence device : EL device)는 발광층(emmiter layer) 형성용 재료에 따라 무기 전계 발광 소자와 유기 전계 발광 소자로 구분된다.

유기 전계 발광 소자는 형광성 유기화합물을 전기적으로 여기하여 발광시키는 자발광형 소자로 무기 전계 발광 소자에 비해 휘도, 구동 전압 및 응답 속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

또한, 이 소자는 수볼트의 저전압 직류 인가에서 발광하는 전도체 소자로 고휘도, 고속 응답, 광시야각, 면발광, 박형으로서 다색 발광이 가능하다는 우수한 특징을 가지고 있다.

유기 전계 발광 소자는 다른 디스플레이어에서는 찾아볼 수 없는 특징을 갖고 있어 풀-칼라 플랫 패널 디스플레이어에서 응용이 기대되고 있다.

유기 전계 발광 소자는 1987년에 C. W. Tang 등이 최초로 실용적인 소자 성능을 보고하였다(Applied Physics Letters 제51권 12호 913-915 페이지 (1987년)). 여기서 이들은 유기층으로서 디아민 유도체에서 얻어지는 박막(정공 수송층)과

트리(8-퀴놀리놀레이토)알루미늄(이하 Alq3로 약칭함)에서 얻어지는 박막(전자 수송성 발광층)을 적층한 구조를 고안하였다. 이와 같은 적층 구조를 사용함으로써 전극에서 유기층으로의 전자와 정공의 주입 장벽을 저하시키고, 또한 유기층 내부에 있어서 전자와 정공의 재결합 확률을 증가시키는 것이 가능하다.

그 후, C. Adachi 등이 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층의 3층 구조(Japanese Journal of Applied Physics 제 27권 2호 L269-L271페이지(1988년)) 및 정공 수송성 발광층, 전자 수송층에서 얻어지는 2층 구조(Applied Physics Letter 제55권 15호 1489-1491페이지(1989년))의 유기층을 갖는 유기전계 발광소자를 고안하고, 재료 및 그 조합에 적합한 다층 구조를 구축함으로써 소자 특성을 최적화할 수 있음을 나타내었다.

유기 전계 발광 소자는 제 1 전극 (양극)과 제 2 전극(음극), 유기 발광 매체로 구성될 수 있다. 상기 유기 발광 매체는 적어도 두개의 분리된 유기층, 즉 소자에 있어서 전자를 주입하고 수송하는 하나의 층과 정공을 주입하고 수송하는 영역을 형성하는 하나의 층을 포함하며, 이외에도 얇은 유기 필름의 다중층이 더욱 포함될 수 있다. 상기 전자를 주입하고 수송하는 층과 정공을 주입하고 수송하는 층은 각각 전자 주입층, 전자 수송층 및 정공 주입층, 정공 수송층으로 나뉘어질 수도 있다. 또한 유기 발광 매체는 상기 전자 주입·수송층과 상기 정공 주입·수송층 외에 발광층을 더욱 포함하여 구성될 수 있다.

간단한 구조의 유기 전계 발광 소자는 제 1 전극/전하수송층 및 발광층/제 2 전극으로 구성될 수 있다. 또한 각 유기 기능층을 분리하여 제 1 전극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/제 2 전극으로 유기 전계 발광 소자를 구성할 수 있다.

상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자의 구동 원리는 다음과 같다.

상기 양극 및 음극 간에 전압을 인가하면 양극으로부터 주입된 홀(정공)은 정공수송층을 경유하여 발광층에 이동된다. 한편, 전자는 음극으로부터 전자 수송층을 경유하여 발광층에 주입되고, 발광층 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저 상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성된다.

일반적인 유기 전계 발광 소자의 제조과정은 다음과 같다 (도 1 참조).

먼저 유리와 같은 투명 기판 위에 제 1 전극(양극) 물질을 형성한다. 여기서, 양극 물질로는 주로 ITO(Indium tin oxide, In_2O_3+ SnO_2)가 주로 이용된다.

그리고, 양극 물질 위에 정공 주입층(HIL: Hole Injecting Layer)을 형성한다. 정공주입층으로는 주로 구리 프탈로시아닌(CuPC: copper(II) phthalocyanine)이 사용되고, 그 두께는 약 10 내지 30 nm로 한다.

다음으로, 정공수송층(HTL: Hole Transport Layer)을 도입한다. 정공수송층은 NPD(N,N-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine)을 약 30 내지 60 nm 정도의 두께로 증착하여 형성한다.

그리고, 정공수송층 위에 유기 발광층(Organic Emitting Layer)을 형성한다. 이때, 유기 발광층은 필요에 따라 발광물질 단독 혹은 호스트(host) 재료에 발광물질이 도핑된 상태로 형성된다. 예를 들어, 녹색 발광의 경우에, 유기 발광층으로는 흔히 호스트(host)로서 Alq3(tris(8-hydroxy-quinolate)aluminum)을 약 30 내지 60 nm 정도의 두께로 증착하고, 도판트로는 MQD(N-methylquinacridone)를 많이 사용한다.

그리고 나서, 유기 발광층 위에 전자수송층(ETL: Electron Transport Layer) 및 전자주입층(EIL: Electron Injecting Layer)을 연속적으로 형성하거나, 아니면 전자주입 수송층을 형성한다. 일반적으로 전자수송층으로는 Alq3을 사용하여 20 내지 50 nm의 막두께로 증착시키며, 전자주입층으로는 알칼리 금속 유도체를 사용하여 30 내지 50 nm의 막두께로 증착시킨다. 녹색 발광의 경우에, 유기 발광층으로 사용한 Alq3이 뛰어난 전자 수송 능력을 갖기 때문에 전자주입/수송층을 쓰지 않는 경우도 많다.

다음으로, 전자주입층 위에 제 2 전극(음극)을 형성하고, 마지막으로 보호막을 형성한다.

일반적으로, 유기 전계 발광 소자로 풀-컬러(full-color)를 구현하기 위해서는 녹색, 적색, 청색의 3가지 빛을 내는 발광 소자를 필요로 한다.

청색은 청색 호스트에 청색 도판트를 도핑하고, 전자수송층(ETL)으로 Alq3를 사용하여 구현하며, 청색 호스트의 특성에 따라 Alq3를 생략할 수도 있다. 적색의 경우는 상기 소자 제작 과정 중에 녹색 불순물 대신에 적색 불순물을 도핑함으로 적색 파장을 얻을 수 있다.

녹색 발광 소자의 경우는 코우마린 6(Coumarine 6) 혹은 퀴나크리돈(Quinacridone) 유도체들을 도판트로서 사용하고 있다. 그리고 적색 발광 소자의 경우 DCM1이나 DCM2 등의 DCM(4-디시아노메틸렌-6-(p-디메틸아미노스티릴)-2-메틸-4H-피란) 유도체들이 도판트로서 사용되어지고 있다{Journal of Applied Physics, 3610(1989) 참조}.

그러나, 녹색 발광 소자의 경우는 소자의 안정성이 실용화 수준까지 도달한 것으로 평가되어지고 있지만, 적색 발광 소자의 경우에는 발광색 및 소자의 안정성이 아직 실용화 수준에 미치지 못하고 있으며 그 발광효율도 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있다는 문제점이 있다.

즉, 적/녹/청의 3원색의 발광 소자 중에서, 적색 발광소자는 가장 개발이 늦고, 휘도 및 색도 등을 충분하게 얻을 수 없는 것이 현 실정이다. 예를 들면 상기한 발광재료의 DCM은 발광 스펙트럼의 피크 파장이 약 600 nm이고, 반치폭(half band width)이 약 100 nm로 넓어서 풀-칼라에 대응하는 적색으로서의 색도가 현저하게 떨어지고 있다. 또한, DCM과 같은 적색 발광 도판트의 농도가 적을 경우 오렌지색 영역의 스펙트럼이 얻어지며, 농도를 진하게 하였을 경우 적색 영역에서 발광하지만 셀프 켄칭(self quenching)에 의해 발광 효율이 떨어지는 등의 문제점을 가진다. 또, 전자 수송 재료로서, tris(8-hydroxy quinolate)aluminum(Alq3)에 DCM 계열의 DCJTB(4-(Dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(tetramethyljulolidi-4-yl)-4H-pyran)을 도핑한 적색 발광 소자는 휘도, 색순도 모두 디스플레이 재료로서 만족할 만한 수준은 아니다.

색순도가 높은 적색 발광재료로서는 유로퓸을 중심금속으로 한 유기 금속 착체류가 알려져 있지만, 이들을 이용한 유기 전계 발광 소자에서는 최고 휘도가 현저하게 낮다(Applied Physics Letter 제65권 17호 2124~2126 (1994년)).

또한 일본특허공개평11-329731호에 있어서는, 특정 디스티릴 화합물을 사용하여 고휘도의 적색 유기 전계 발광 소자를 제조하고 있지만, 발광 스펙트럼의 반치폭이 100 nm 이상이고, 색도 측면에서 완전하다고 말할 수는 없다.

따라서, 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 고휘도에서 안정하고, 색순도가 좋은 적색 발광 소자가 요구되어진다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

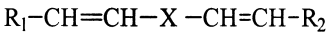
따라서, 본 발명의 목적은 높은 발광 효율 및 열안정성이 우수하여 적색의 높은 색순도 및 고휘도를 가지는 안정된 적색 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있는 신규한 적색 발광 재료를 제공하는 것이다.

또한 본 발명의 또 다른 목적은 상기 재료를 함유하여 발광층에서의 정공과 전자의 재결합을 촉진하여, 고휘도이고 또한 고효율의 발광을 보이는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

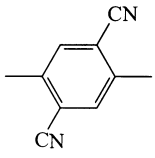
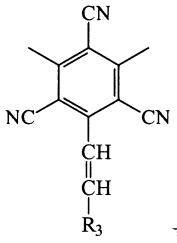
발명의 구성 및 작용

상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물에서 선택된 유기 전계 발광 소자용 적색 발광 화합물을 제공한다.

[화학식 1]

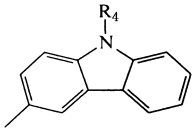


상기 식에서,

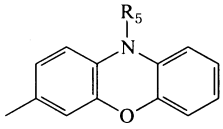
X 는  또는  을 나타내며,

R_1, R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 하기 화학식 2, 화학식 3, 화학식 4 또는 화학식 5의 그룹을 나타낸다.

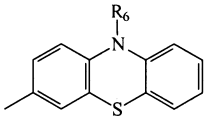
화학식 2



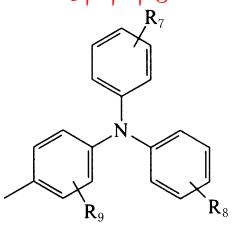
화학식 3



화학식 4



화학식 5



상기 식들에서,

R_4, R_5, R_6, R_7, R_8 및 R_9 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐기, 치환 혹은 비치환된 알콕시기, 치환 혹은 비치환된 알킬기, 또는 치환 혹은 비치환된 아릴기를 나타낸다.

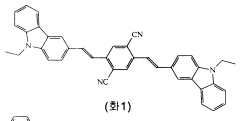
본 발명에 있어서, 알킬기는 탄소 원자의 수가 1개 내지 5 인 직쇄 또는 측쇄형의 포화 탄화수소기를 의미하는 것으로 구체적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기 등를 예로 들 수 있으며, 바람직하게는 에틸기를 사용할 수 있다.

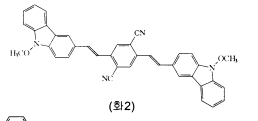
또한, 알콕시기는 탄소 원자의 수가 1개 내지 5개인 직쇄 또는 측쇄형의 알킬을 함유하는 기로서 구체적으로 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기, 이소부톡시기, t-부톡시기, 펜톡시기, 이소펜톡시기 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 에톡시기를 사용할 수 있다.

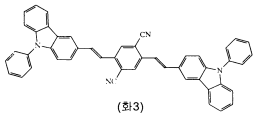
아릴기는 탄소 원자의 수가 6~12개의 방향족기를 의미하는 것으로 구체적으로 페닐기, 나프틸기 등을 예로 들 수 있으며, 바람직하게는 나프틸기를 사용할 수 있다.

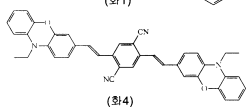
본 발명에 있어서 치환기는 수소, 할로겐기, 시아노기, 아미노기, 니트로기, 카르복시기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기 등이지만, 이러한 치환기로 한정된 것은 아니다.

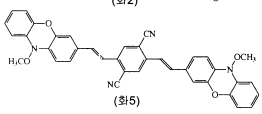
상기 화학식 1의 화합물의 대표예를 하기에서 구체적으로 예시한다. 그러나, 본 발명은 이하의 대표예로 한정된 것은 아니다.

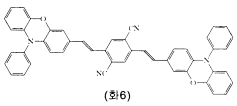

(화1)

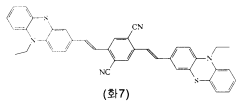

(화2)

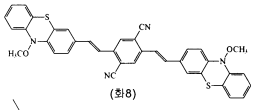

(화3)

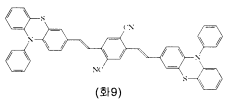

(화4)

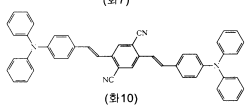

(화5)

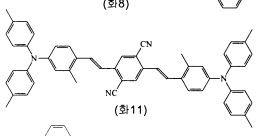

(화6)

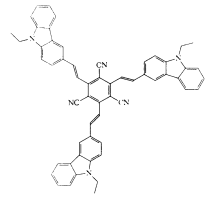

(화7)

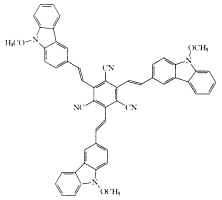

(화8)

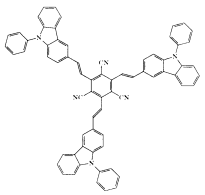

(화9)

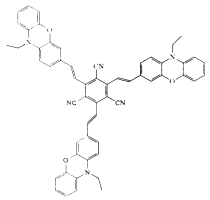

(화10)

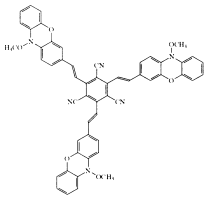

(화11)

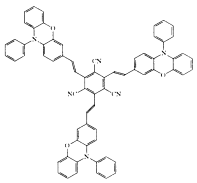

(화12)

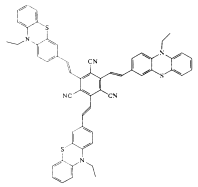

(화13)

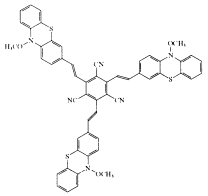

(화14)

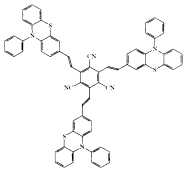

(화15)

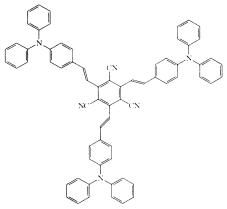

(화16)

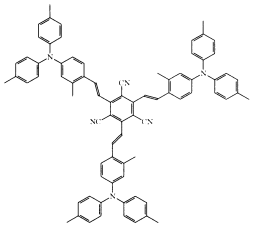

(화17)


(화18)


(화19)


(화20)


(화21)


(화22)

본 발명은 또한 상기 화학식 1의 화합물을 함유하는 유기 전계 발광 소자, 더욱 상세하게는 발광 영역을 포함하는 유기 박막층이 제 1 전극(양극)과 제 2 전극(음극) 사이에 설치되는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 구성층 중 적어도 1층이 본 발명에 따른 적색 발광 재료 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

본 발명에서 사용하는 화학식 1의 화합물은 상기한 어떠한 유기 박막층에도 단독으로 또는 혼합물 형태로 사용될 수 있으며, 이들 층에서 다른 재료들을 도판트로 한 호스트로서 사용될 수도 있고, 다른 정공 수송재료, 발광재료, 전자 수송재료 등에 도판트로서 도핑시킬 수도 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 화합물은 발광층에서 도판트 또는 호스트로 사용된다.

본 발명의 적색 발광 재료를 사용하여 제작한 유기 전계 발광 소자는 다양한 실시형태가 가능하다. 기본적으로는 한쌍의 전극 (양극 및 음극) 사이에 발광층을 끼워넣고(반드시 필수적인 것은 아니다), 여기에 필요에 따라 정공 주입 및 수송층과 전자 주입 및 수송층을 삽입한다. 구체적으로 그 구성의 예를 들면, (1) 양극/발광층/음극, (2) 양극/정공수송층/발광층/음극, (3) 양극/정공수송층/전자수송층/음극, (4) 양극/정공주입층/정공수송층/발광층/음극, (5) 양극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/음극, (6) 양극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/음극 및 (7) 양극/정공주입

층/발광층/전자주입층/음극 등이 있다. 상기한 구성을 갖는 소자는 각각 기판으로 지지되는 것이 바람직하다. 기판에는 특별한 제한이 없으며, 유기 전계 발광 소자에 통상적으로 사용되는 것, 예를 들면, 유리, 투명 플라스틱, 석영 등이 사용될 수 있다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자를 구성하는 각 층은, 각 층을 구성해야 하는 재료에 공지된 방법, 예컨대 증착법, 스핀코트법, 캐스트법 등을 적용하여 박막화시킴으로써 형성할 수 있다.

이렇게 형성된 각 층, 예컨대 발광층의 막두께에 대해서는 특별히 제한받지 않고, 적절히 상황에 따라서 선정할 수 있다.

또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서의 양극으로는 일함수가 4.0 eV 이상으로 큰 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이들 혼합물을 전극물질로 사용할 수 있다. 이러한 전극물질의 예로는 ITO, SnO_2, ZnO, Au 등의 도전성 투명 혹은 불투명 재료를 들 수 있다.

또한, 양극은 상술한 전극물질의 증착 또는 스퍼터링(sputtering) 등의 방법을 실시하여 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다.

한편, 음극으로는 일함수가 4.2 eV 이하로 작은 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극물질로서 사용할 수 있다. 이러한 전극물질의 예로는 칼슘, 마그네슘, 리튬, 알루미늄, 마그네슘 합금, 리튬 합금, 알루미늄 합금, 알루미늄/리튬 혼합물, 마그네슘/은 혼합물, 인듐 등을 들 수 있다.

음극은, 이들 전극 물질에 증착이나 스퍼터링 등의 방법을 적용하여 박막을 형성함으로써 제작할 수 있다. 또, 전극으로서의 시트 저항은 수백 Ω/mm 이하로 하는 것이 바람직하고, 막두께는 통상 10 nm 내지 1 ㎛, 바람직하게는 50 내지 200 nm 범위에서 선정된다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자에서는, 양극 및 음극의 한쪽 또는 양쪽을 투명 내지 반투명으로 하고, 발광을 투과시켜 발광의 취출 효과를 향상시키는 것이 바람직하다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 사용할 수 있는 다른 정공주입재료 및 정공수송재료에 대해서는, 광도전재료에 있어서 정공의 전하수송재료로서 종래부터 관용되어 온 것, 또는 유기 전계 발광 소자의 정공주입층 및 정공수송층에 각각 사용되는 공지된 재료 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서의 전자수송층은 전자전달 화합물을 함유한 것으로, 음극에서 주입된 전자를 발광층에 전달하는 기능을 갖고 있다. 이러한 전자 전달 화합물에 대하여 특별히 제한은 없고, 종래 공지된 화합물 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다.

다음으로, 상기한 (6)의 구성을 기준으로 한 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 제조하는데 적합한 방법의 일례를 설명한다.

먼저 투명한 기판(1) 위에 스퍼터링(sputtering) 등의 방법에 의해 양극(2)을 형성시키고, 양극 상부에 정공주입층(3), 정공수송층(4)을 순차적으로 진공증착시킨다. 정공수송층(4) 상부에 다시 유기 발광층(5), 전자수송층(6)을 진공증착법으로 형성시킨 후, 전자수송층(6) 상부에 전자주입층(7)과 음극(8)을 형성시킨다.

상기 발광층(5)은 본 발명의 화학식 1의 화합물 1종 이상이 도판트(dopant)로서 종래 사용되는 호트스(host)에 도핑되어서 형성된 발광층이거나, 화학식 1의 화합물로만 이루어진 단독 발광층일 수도 있다. 또한 화학식 1의 화합물이 서로 호스트(host) 및 도판트(dopant)로 혼용되어서 발광층을 형성할 수 있다.

상기 언급된 양극(2) 재료로는 통상 ITO(In_2O_3+ SnO_2) 혹은 IZO(In_2O_3+ ZnO)를 사용할 수 있으며, 정공주입층(3)의 재료로는 통상 구리 프탈로시아닌(copper(II) phthalocyanine)을 사용한다. 정공수송층(4)은 NPD(N,N-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine)과 같은 트리페닐아민 또는 디페닐아민 유도체가 사용가능하고, 발광층(5)의 호스트 재료로는 Alq3(tris(8-hydroxyquinolate)aluminum)를 사용할 수 있다. 또한, Alq3는 전자수송 특성이 우수하므로 전자수송층(6)으로 이용할 수 있으며, 전자수송층(6)으로 이용될 수 있는 또 다른 재료는 2-(4-비-페닐)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸과 같은 옥사디아졸 및 트리아졸 유도체가 있다. 전자주입층의 재료로는 알칼리 금속(Cs, Rb, K, Na, Li) 유도체(Li_2O등)가 이용될 수 있으며, 음극재료로는 Mg/Ag, Al, Al/Li, Al/Nd등이 가능하다.

이하, 본 발명의 적색발광 화합물의 합성예 및 이 화합물들이 적용되는 유기 전계 발광 소자에 관하여는 하기 합성예 및 실시예에서 상술하기로 하나, 본 발명은 이와 같은 실시예에 의하여 한정되는 것이 아니고, 첨부된 특허청구범위에 기재된 발명의 범위내에서 여러 가지로 변경하여 실시할 수 있다.

[합성예]

[합성예 1]

2,5-비스-[2-(9-에틸-카바졸-3-일)-비닐]-테레프탈로니트릴(화1)의 합성

1) 2,5-디메틸-테레프탈로니트릴의 합성

둥근바닥 플라스크에 2,5-디브로모-*p*-자일렌 60g(0.227mole)과 CuCN 42.4g(0.568mole), 디메틸포름아미드 300ml를 투입한 후 130℃에서 12시간 반응을 시킨다. 반응 종료 후 물 300ml와 암모니아수 300ml 혼합액에 투입하여 석출된 결정을 여과한다. 결정을 다시 물 100ml, 암모니아수 300ml 혼합액에 투입하여 교반 후 여과한다. 얻어진 결정을 톨루엔 2000ml에 넣고 가온하여 용해시켜 활성탄 처리를 한다. 여액을 감압 농축 후 헥산 300ml를 넣어 백색결정 20g(0.128mole, 수율 56%)을 얻는다.

2) 2,5-디브로모메틸-테레프탈로니트릴의 합성

중압관에 2,5-디메틸-테레프탈로니트릴 2g(0.0128mole)과 브로민 1.9ml(0.384mole), 디클로로메탄 100ml를 넣고 60℃에서 24 시간 반응시킨다. 반응이 종료되면 물 200ml에 반응액을 투입한 후 2% 수산화나트륨 용액으로 반응액의 pH를 10으로 조절하고 유기층을 분리한 후 물 200ml로 2회 추출하여 유기층을 감압농축한다. 농축된 결정을 헥산으로 컬럼을 내려 1.1g(3.5mole, 수율 27.5%)의 생성물을 얻는다.

3) [2,5-디시아노-4-(디에톡시-포스포릴메틸)-벤질]-포스포닉산디에틸에스터의 합성

2,5-디브로모메틸-테레프탈로니트릴 3g(9.55mmole)과 트리에톡시포스파이트 6.6ml(0.038mole), 톨루엔 100ml를 넣고 24시간 환류시킨다. 반응이 종료되면 활성탄으로 처리한 후 여액을 감압농축하여 백색 결정 3g(7.0mmole, 수율 75%)을 얻는다.

4) 2,5-비스-[2-(9-에틸카바졸-3-일)-비닐]-테레프탈로니트릴의 합성

둥근바닥 플라스크에 [2,5-디시아노-4-(디에톡시-포스포릴메틸)-벤질]-포스포닉산디에틸에스터 1.3g(3.03mmole)과 9-에틸-카바졸알데히드 1.4g, 테트라히드로퓨란 100ml를 투입한다. 위 반응 혼합물에 t-부틸옥시드칼륨 0.7g(6.37mmole)을 몇 회에 나누어 천천히 투입 한 후 상온에서 1 시간 교반한 후 물 200ml에 반응액을 투입하여 생성된 결정을 여과하고 메틸알콜 50ml로 세척한다. 얻어진 결정을 디클로로메탄 100ml에 넣어 교반한 후 여과하여 오렌지색의 결정 0.8g(1.41mmole, 수율 46%)을 얻었다. 최종 화합물의 융점은 333 ℃로 측정되었다.

[합성예 2]

2,5-비스-[2-(10-에틸-페노시아진-3-일)-비닐]-테레프탈로니트릴(화4)의 합성

둥근바닥 플라스크에 [2,5-디시아노-4-(디에톡시-포스포릴메틸)-벤질]-포스포닉산디에틸에스터 1.3g(3.03mmole)과 10-에틸-3-페노시아진알데히드 1.54g(6.06mmole), 테트라히드로퓨란 100ml를 투입한다. 위 반응 혼합물에 t-부틸옥시드칼륨 0.7g(6.37mmole)을 몇 회에 나누어 천천히 투입 한 후 상온에서 1 시간 교반 후 물 200ml에 반응액을 투입하여 생성된 결정을 여과하고 메틸알콜 50ml로 세척한다. 얻어진 결정을 디클로로메탄 100ml에 넣어 교반한 후 여과하여 오렌지색의 결정 0.94g(수율 49%)을 얻었다.

[합성예 3]

2,5-비스-[2-(10-에틸-페녹사진-3-일)-비닐]-테레프탈로니트릴(화7)의 합성

둥근바닥 플라스크에 [2,5-디시아노-4-(디에톡시-포스포릴메틸)-벤질]-포스포닉산디에틸에스터 1.3g(3.03mmole)과 10-에틸-3-페녹사진알데히드 1.45g(6.06mmole), 테트라히드로퓨란 100ml를 투입한다. 위 반응 혼합물에 t-부틸옥시드칼륨 0.7g(6.37mmole)을 몇 회에 나누어 천천히 투입한 후 상온에서 1 시간 교반 후 생성된 결정을 여과하고 메틸알콜 50ml로 세척한다. 얻어진 결정을 디클로로메탄 100ml에 넣어 교반 후 여과하여 오렌지색의 결정 0.72g(수율 39%)을 얻었다.

[합성예 4]

2,5-비스-[4-(트리페닐아민)-비닐]-테레프탈로니트릴(화10)의 합성

둥근바닥 플라스크에 [2,5-디시아노-4-(디에톡시-포스포릴메틸)-벤질]-포스포닉산디에틸에스터 1.3g(3.03mmole)과 4-포밀트리페닐알데히드1.65g(6.06mmole), 테트라히드로퓨란 100ml를 투입한다. 위 반응 혼합물에 t-부틸옥시드칼륨 0.7g(6.37mmole)을 몇 회에 나누어 천천히 투입 한 후 1시간 환류반응 시킨후 냉각하면 결정이 얻어진다. 결정을 여과하고 메틸알콜 200ml로 세척한다. 얻어진 결정을 다시 디클로로메탄 100ml에 넣어 교반한 후 여과하여 오렌지색의 결정 0.8g(1.41mmole, 수율 39%)을 얻었다.

[합성예 5]

화22의 합성

1) 2,4,6-트리브로모-1,3,5-트리메틸벤젠의 합성

0℃ 온도 조건하에서 브롬원액(14ml, 0.27mmol)과 철가루(4g, 72mmol), 그리고 사염화탄소 (30ml)를 반응용기에 넣은 뒤, 1,3,5-트리메틸벤젠(2ml, 14mmol)을 한 시간동안 서서히 첨가한다. 추가적으로 1시간 더 교반시킨 뒤 $Na_2S_2O_3$ 용액을 과량 첨가하여, 브롬을 제거한다. 이 용액을 물/클로로포름으로 추출하여 용매 제거 후, 혼합용액(톨루엔/아세톤 1/5)으로 재결정하여 백색의 생성물을 얻었다(수율 : 3.5g (70% over)).

2) 2,4,6-트리사이노-1,3,5-트리메틸벤젠(TCM)의 합성

CuCN (220g, 243 mmol)과 피리딘(146.7g, 1.85 mol)을 고압 반응기에 넣고 잘 섞은 뒤, 2,4,6-트리브로모-1,3,5-트리메틸벤젠(25g, 75.8mmol)을 넣고 205℃에서 2시간 동안 반응시킨다. 과량의 메틸렌디아민으로 Cu를 제거한 후, MC로 추출한다. $MgSO_4$로 물 제거 후 감압하여 용매를 제거한다. 실리카겔에 흡착시킨 후, 관크로마토그래피(Hx : MC = 3:1)로 분리하여 흰색 고체를 얻었다 (수율 : 6g (40.59%)).

3) 2,4,6-트리스-브로모메틸벤젠-1,3,5-트리카보니트릴(TCBM)의 합성

광반응기에 TCM(1g, 5.128mmol), 브로민(2.86g, 17.248mmol), 사염화탄소 (10ml)를 넣어준 후, 텅스텐 램프로 8시간 반응시켰다. MC로 추출한 후, $MgSO_4$로 물을 제거한 후, 감압하여 용매를 제거하였다. 관크로마토그래피(Hx : EA = 8:1)로 분리하여 흰색 고체를 얻었다 (수율: 1.32g(60%)).

4) (2,4,6-트리시아노-3,5-비스[디에톡시-포스포릴]-페닐)-포스폰산 디에틸 에스테르(TCPM)의 합성

TCBM(1g, 2.32mmol), 트리에틸포스파이트(1.616g, 13.92 mmol), 톨루엔(과량)을 반응용기에 넣고 8시간 동안 환류시킨다. 감압하여 용매를 제거한 후 관크로마토그래피(Hx : MC = 3:1)로 분리하여 노란색 액체를 얻었다 (수율: 0.84g (60%))

5) m-토릴-디-p-토릴아민(MTPA)의 합성

드라이 오븐에 잘 건조시킨 고압관을 미리 아르곤 가스로 충진시키고, m-토릴아민(1g, 9mmol), 1-브로모-4-메틸-벤젠(6.2g, 36mmol), pd(dba)3(0.39g, 0.43 mmol), DPPF(0.48, 0.86mmol), NaOtBu(4.1g, 43mmol), 톨루엔(20ml)를 가하고, 120℃에서 72시간 동안 교반시켰다. MC로 추출 감압하여 용매를 제거하고 관크로마토그래피(Hx : EA = 10:1)로 필터한 후, 헥산으로 재결정 하였다. 수율: 1.07g (40%).

6) TPAD의 합성

DMF(20ml)에 MTPA(0.2g, 0.69mmol)을 녹인 후, 0℃ 조건에서 $POCl_3$(0.15g, 1mmol)를 적가하였다. 30분간 교반시킨 후, 온도를 90℃로 높여 4시간 동안 반응시켰다. 혼합물을 50ml의 얼음물에 넣고 20%의 NaOH 수용액으로 중화시킨 후, MC로 추출하였다. 감압하여 용매를 제거한 후, 관크로마토그래피(Hx : EA = 15:1)로 분리하였다. 수율: 0.16g (80%).

7) 화22의 합성

THF 10ml 중의 TCPM(0.1g, 0.17mmol)에 -72℃ 상태에서 LDA(0.84ml, 0.51mmol)를 가하고 30분 후, 배쓰를 제거하고 30분 더 교반시킨다. 다시 온도를 낮추고, TPAD(0.16g, 0.51mmol)를 적가하고 교반시킨 후, 30분 후에 배쓰를 제거하고 오버나이트한다. 관크로마토그래피(Hx : EA = 1:4)로 분리한다. 융점: 280℃ 수율: 0.070g(38%).

기타 화학식 1에 속하는 다른 화합물들도 합성예 1 내지 5와 유사한 방법에 의해 제조할 수 있다.

[실시예]

[실시예 1]

본 실시예는 화10의 화합물을 적색 발광 도판트로, Alq3를 호스트로 사용하여 유기 전계 발광 소자를 제작한 예이다.

우선, 초음파 세정된 ITO가 증착된 유리상에 구리 프탈로시아닌(CuPc)을 진공증착하여 30nm 두께의 정공주입층을 형성하였다. 정공주입층 상부에 정공수송층으로 NPD[N,N-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine]을 사용하여 50 nm의 두께로 성막한 후, Alq3(호스트)에 (화10)(도판트)을 1.0% 도핑하여 두께 30 nm로 발광층을 형성하였다. 그 위에 순차적으로 전자수송층(Alq3; 40nm), 전자주입층(Li_2O; 25nm) 및 음극(Mg/Ag; 100 nm)을 진공증착하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

이와 같이 제작한 실시예 1의 유기 전계 발광 소자에 순바이어스 직류 전압을 가하여 발광 특성을 평가하였다. 발광색은 적색이었으며, 분광 측정을 행한 결과, 605 nm 부근에 발광 피크를 갖는 스펙트럼을 얻었다. 또한, 전압-휘도 측정을 행한 바, 8V에서 5,400 cd/m^2의 휘도를 얻을 수 있었으며, 이때의 효율은 1.88 lm/W 였다.

[실시예 2]

본 실시예는 화1을 적색 발광층의 호스트로 사용하고 DCM을 도판트로 사용하여 유기 전계 발광 소자를 제작한 예이다.

우선, 초음파 세정된 ITO가 증착된 유리상에 구리 프탈로시아닌(CuPc)을 진공증착하여 30 nm 두께의 정공주입층을 형성하였다. 정공주입층 상부에 정공수송층으로 NPD[N,N-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine]을 사용하여 50 nm의 두께로 성막한 후, (화1)(호스트)에 DCM(도판트)을 1.0% 도핑하여 두께 30 nm로 발광층을 형성하였다. 그 위에 순차적으로 전자수송층(Alq3; 40nm), 전자주입층(Li_2O; 25nm) 및 음극(Mg/Ag; 100 nm)을 진공증착하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

이와 같이 제작한 실시예 2의 유기 전계 발광 소자에 순바이어스 직류 전압을 가하여 발광 특성을 평가하였다. 발광색은 적색이었으며, 분광 측정을 행한 결과, 609 nm 부근에 발광 피크를 갖는 스펙트럼을 얻었다. 또한, 전압-휘도 측정을 행한 바, 8.7V에서 5,740 cd/m^2의 휘도를 얻을 수 있었으며, 이때의 효율은 1.92 lm/W 였다.

[실시예 3]

본 실시예는 화22를 적색 발광층의 호스트로 사용하고 DCM을 도판트로 사용하여 유기 전계 발광 소자를 제작한 예이다.

우선, 초음파 세정된 ITO가 증착된 유리상에 구리 프탈로시아닌(CuPc)을 진공증착하여 30 nm 두께의 정공주입층을 형성하였다. 정공주입층 상부에 정공수송층으로 NPD[N,N-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine]를 사용하여 50 nm의 두께로 성막한 후, (화22)(호스트)에 DCM(도판트)을 1.0% 도핑하여 두께 30 nm로 발광층을 형성하였다. 그 위에 순차적으로 전자수송층(Alq3; 40nm), 전자주입층(Li_2O; 25nm) 및 음극(Mg/Ag; 100 nm)을 진공증착하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

이와 같이 제작한 실시예 3의 유기 전계 발광 소자에 순바이어스 직류 전압을 가하여 발광 특성을 평가하였다. 발광색은 적색이었으며, 분광 측정을 행한 결과, 621 nm 부근에 발광 피크를 갖는 스펙트럼을 얻었다. 또한, 전압-휘도 측정을 행한 바, 8.5V에서 3,872 cd/m2의 휘도를 얻을 수 있었으며, 이때의 효율은 1.48 lm/W 였다.

[실시예 4]

본 실시예는 화1을 적색 발광층의 호스트로 사용하고, 화22를 도판트로 사용하여 유기 전계 발광 소자를 제작한 예이다.

우선, 초음파 세정된 ITO가 증착된 유리상에 구리 프탈로시아닌(CuPc)을 진공증착하여 30 nm 두께의 정공주입층을 형성하였다. 정공주입층 상부에 정공수송층으로 NPD[N,N-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine]을 사용하여 50 nm의 두께로 성막한 후, (화1)(호스트)에 (화22)(도판트)을 1.0% 도핑하여 두께 30 nm로 발광층을 형성하였다. 그 위에 순차적으로 전자수송층(Alq3; 40nm), 전자주입층(Li_2O; 25nm) 및 음극(Mg/Ag; 100 nm)을 진공증착하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

이와 같이 제작한 실시예 4의 유기 전계 발광 소자에 순바이어스 직류 전압을 가하여 발광 특성을 평가하였다. 발광색은 적색이었으며, 분광 측정을 행한 결과, 617 nm 부근에 발광 피크를 갖는 스펙트럼을 얻었다. 또한, 전압-휘도 측정을 행한 바, 7.8V에서 4,200 cd/m^2의 휘도를 얻을 수 있었으며, 이때의 효율은 1.55 lm/W 였다.

상기 실시예 1 내지 4의 실험 결과를 하기 표 1로 정리하였다.

표 1.

	호스트 재료	도판트 재료	인가전압(V)	휘도(cd/m^2)	효율(lm/W)	스펙트럼
실시예 1	Alq3	화10	8.0	5,400	1.88	605nm
실시예 2	화1	DCM	8.7	5,740	1.92	609nm
실시예 3	화22	DCM	8.5	3,872	1.48	621nm
실시예 4	화1	화22	7.8	4,200	1.55	617nm

발명의 효과

본 발명의 적색 발광 물질이 적용된 유기 전계 발광 소자는 기존에 알려진 적색 발광 물질을 적용한 소자에 비하여 월등히 우수한 발광효율과 휘도를 나타냄과 동시에 소자의 안성성 향상과 소자의 수명을 증대시키는데 기여한다.

(57) 청구의 범위

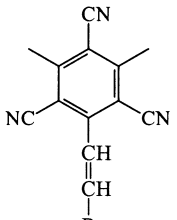
청구항 1.

하기 화학식 1의 유기 전계 발광 소자용 적색 발광 화합물.

[화학식 1]

$$R_1-CH=CH-X-CH=CH-R_2$$

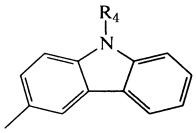
상기 식에서,



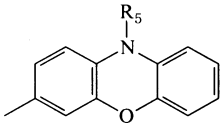
X 는 을 나타내며,

R_1, R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 하기 화학식 2, 화학식 3, 화학식 4 또는 화학식 5의 그룹을 나타낸다.

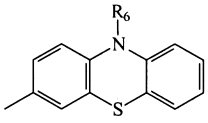
[화학식 2]



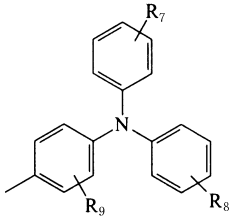
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]

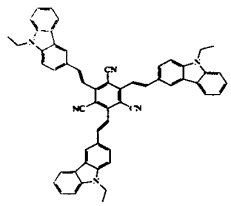


상기 식들에서,

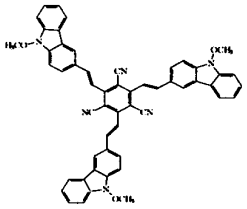
R_4, R_5, R_6, R_7, R_8 및 R_9 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐기, 치환 혹은 비치환된 알콕시기, 치환 혹은 비치환된 알킬기, 또는 치환 혹은 비치환된 아릴기를 나타낸다.

청구항 2.

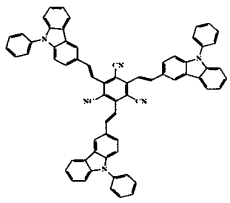
제 1 항에 있어서, 화학식 1의 화합물이 하기 군으로부터 선택되는 것인 화합물.



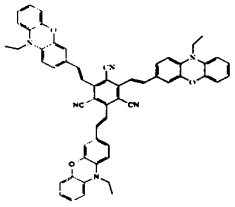
(화12)



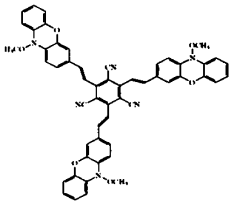
(화13)



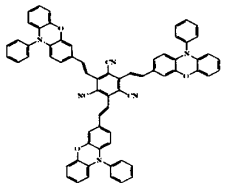
(화14)



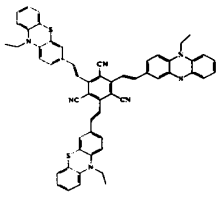
(화15)



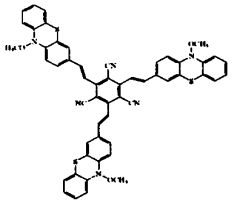
(화16)



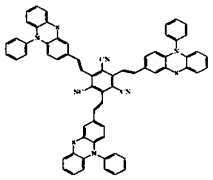
(화17)



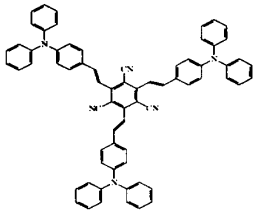
(화18)



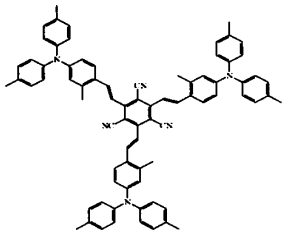
(화19)



(화20)



(화21)



(화22)

청구항 3.

발광 영역을 포함하는 유기 박막층이 제 1 전극(양극)과 제 2 전극(음극) 사이에 설치되는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 구성층 중 적어도 1층이 제 1 항 또는 제 2 항에서 정의된 화학식 1로 표시되는 화합물 1 종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 제 1 항 또는 제 2 항에서 청구하는 화합물을 발광층의 도판트로 사용함을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 5.

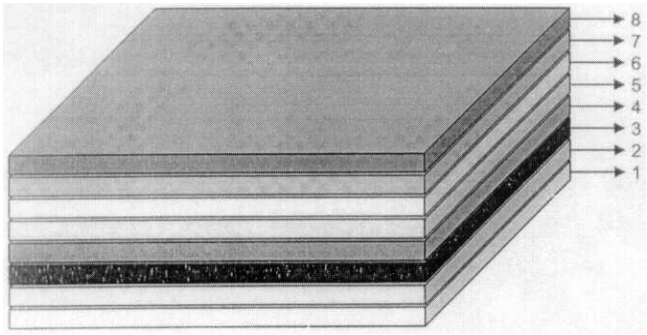
제 3 항에 있어서, 제 1 항 또는 제 2 항에서 청구하는 화합물을 발광층의 호스트로서 사용함을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6.

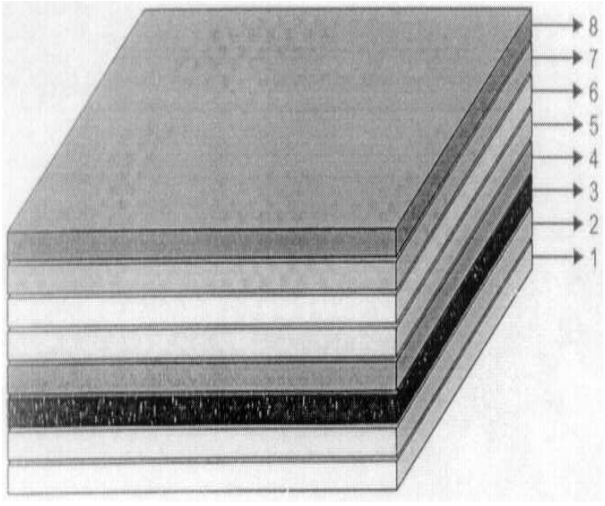
제 3 항에 있어서, 제 1 항 또는 제 2 항에서 청구하는 화합물을 발광층의 호스트 및 도판트로 혼용해서 사용함을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

도면

도면1



专利名称(译)	用于有机电致发光器件的红色发光化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100499906B1	公开(公告)日	2005-07-07
申请号	KR1020050031503	申请日	2005-04-15
申请(专利权)人(译)	LG电子公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG电子公司		
[标]发明人	TAK YOON HEUNG 탁윤흥 HAN YOON SOO 한윤수 KIM KI DONG 김기동 KIM SANG DAE 김상대		
发明人	탁윤흥 한윤수 김기동 김상대		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	A63F3/00261 A63F3/00697 A63F3/02		
代理人(译)	CHOI，KYU PAL 赵熙妍		
其他公开文献	KR1020050050622A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明是有机电致发光装置中的红色发光化合物，以及使用相同的，发光效率高，并且热稳定性通过使用以下通式的材料涉及一种有机电致发光器件（1），具有用于高色纯度和高亮度的红色的优良稳定的红色有机发光可以提供发光元件。 一级方程式 1