



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0084426
(43) 공개일자 2009년08월05일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0010613
(22) 출원일자 2008년02월01일
심사청구일자 2008년02월01일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제 캠퍼스내

경기도

경기도 수원시 팔달구 매산로3가 1

(72) 발명자

안광현

서울 서초구 서초동 무지개 아파트 6-1201

김영철

서울 송파구 잠실본동 320 우성4차아파트 108-606

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인필앤은지

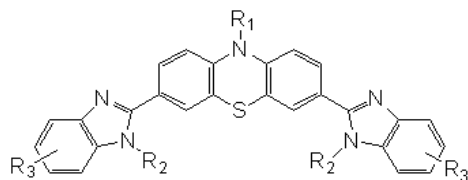
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 녹색 유기전기 발광소재 및 이를 발광층 재료로 이용한전기발광소자

(57) 요약

본 발명은 녹색 유기전기 발광소재 및 이를 발광층 재료로 이용한 전기발광소자에 관한 것이다. 하기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 녹색 유기전기 발광소재는 높은 색 순도를 나타낼 뿐만 아니라 발광 효율이 우수하므로, 전기발광소자에 유용하게 사용될 수 있다.

화학식 1



대표도 - 도1



(72) 발명자

고춘길

수원시 영통구 매탄3동 500번지 5호

유근채

서울 성동구 하왕십리동 720-1

이한일

부산 연제구 연산9동 엘지아파트 107-1506

장소항

경기도 성남시 중원구 상대원동 66-2

양성익

경기 수원시 영통구 영통동 712-204

이인수

경기 수원시 영통구 영통동 살구골 동아아파트
717-802

김선호

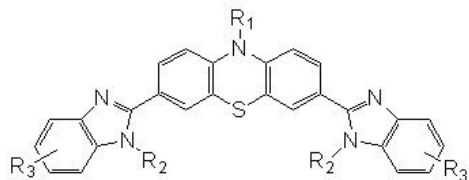
경기 수원시 영통구 영통동 1002-4번지 B04호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 녹색 유기전기 발광소재:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서,

R_1 은 수소, 탄소수가 1 내지 20인 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수가 1 내지 20인 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수가 1 내지 20인 치환 또는 비치환된 에테르(ether)기 및 아세틸기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고,

R_2 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수가 1 내지 20인 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라센기, 치환 또는 비치환된 피리딘기 및 아세틸기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고,

R_3 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수가 1 내지 20인 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라센기, 치환 또는 비치환된 피리딘기 및 아세틸기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나임.

청구항 2

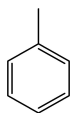
제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R_2 와 R_3 는 각각 독립적으로 하기 치환기 1 내지 치환기 5로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 녹색 유기전기 발광소재.

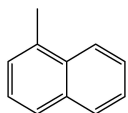
<치환기 1>

탄소수 1내지 20의 알킬기

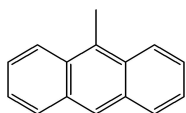
<치환기 2>



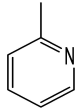
<치환기 3>



<치환기 4>



<치환기 5>



청구항 3

제1항 또는 제2항 중 어느 한 항에 따른 유기발광소재로 된 발광층을 구비하는 전기발광소자.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 전기발광소자는 기판; 애노드 전극; 정공수송층; 발광층; 전자수송층; 및 캐소드 전극이 순차적으로 적층된 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 발광층과 전자수송층 사이에 정공억제층이 개재되고, 상기 전자수송층과 캐소드 전극 사이에 전자주입층이 개재된 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 녹색 유기전기 발광소재 및 이를 사용한 전기발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 최근 광통신과 멀티미디어 분야의 빠른 성장으로 인하여 고도의 정보화 사회로의 발전이 가속화되고 있다. 이에 따라, 광자(photon)의 전자(electron)로의 변환, 또는 전자의 광자로의 변환을 이용하는 광전자소자(optoelectronic device)는 현대 정보전자산업의 핵심이 되고 있다. 이러한 반도체 광전자소자는 크게 전기발광소자, 수광소자, 및 이들이 결합된 소자로 분류할 수 있다. 이제까지 대부분의 디스플레이는 수광형인데 반해 자기 발광형인 전기발광소자는 응답속도가 빠르며 자기 발광형이기 때문에, 배면광(backlight)이 필요치 않고 휘도가 뛰어난 등 여러 가지 장점을 가지고 있어 차세대 표시소자로서 주목받고 있다.

<3> 전기발광소자는 발광층 형성용 물질에 따라 무기계 또는 유기계 전기발광소자로 구분된다. 유기 전기발광현상은 유기물질에 전기장을 걸어주면 전자 및 정공(hole)이 각각 음극 및 양극에서 전달되어 물질 내에서 결합하고, 이때 생성되는 에너지가 빛으로 방출되는 현상으로서, 전기발광소자는 빛의 삼원색인 적색, 녹색 및 청색을 발광하는 전기 발광소재들을 중심으로 개발되어 왔다.

<4> 이 중 녹색 유기전기 발광소재는 이미 상용화 되어 사용되고 있지만, 아직까지 색 순도와 발광 효율이 충분치 않다고 알려져 있다. 이에 많은 연구자들은 보다 색 순도가 높고 발광 효율이 우수한 녹색의 전기 발광소재를 개발하기 위해 노력하여 왔다.

발명의 내용

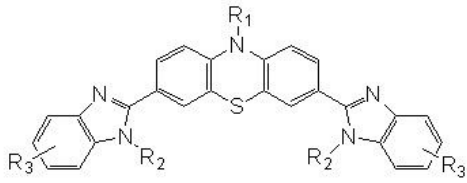
해결 하고자하는 과제

<5> 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 색 순도가 높고 발광 효율이 우수한 녹색의 유기전기 발광소재 및 이를 발광층 재료로 이용한 전기발광소자를 제공하는데 있다.

과제 해결수단

<6> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 녹색 유기전기 발광소재를 개시한다.

<7> <화학식 1>



<8>

<9> 상기 화학식 1에서,

<10> R₁은 수소, 탄소수가 1 내지 20인 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수가 1 내지 20인 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수가 1 내지 20인 치환 또는 비치환된 에테르(ether)기 및 아세틸기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고,

<11> R₂는 각각 독립적으로 수소, 탄소수가 1 내지 20인 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라센기, 치환 또는 비치환된 피리딘기 및 아세틸기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고,

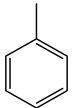
<12> R₃은 각각 독립적으로 수소, 탄소수가 1 내지 20인 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라센기, 치환 또는 비치환된 피리딘기 및 아세틸기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이다.

<13> 본 발명의 녹색 유기전기 발광소재에 있어서, 화학식 1의 R₂와 R₃는 각각 독립적으로 하기 치환기 1 내지 치환기 5로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것이 바람직하다.

<14> <치환기 1>

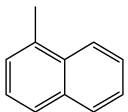
<15> 탄소수 1내지 20의 알킬기

<16> <치환기 2>



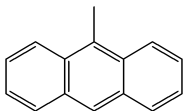
<17>

<18> <치환기 3>



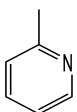
<19>

<20> <치환기 4>



<21>

<22> <치환기 5>



<23>

<24> 또한, 본 발명은 전술한 녹색 유기전기 발광소재로 된 발광층을 구비하는 전기발광소자를 제공한다.

<25> 본 발명의 전기발광소자에 있어서, 전술한 전술한 유기전기 발광소재로 된 발광층은 기판; 애노드 전극; 정공수

송층; 발광층; 전자수송층; 및 캐소드 전극이 순차적으로 적층된 통상적인 구조로 제조될 수 있으며, 상기 발광층과 전자수송층 사이에 정공억제층이 개재되고, 상기 전자수송층과 캐소드 전극 사이에 전자주입층이 개재된 구조로 제조될 수도 있다.

효 과

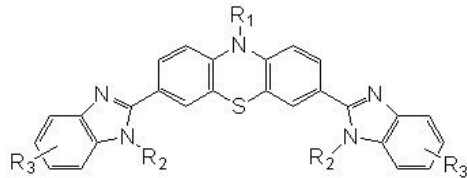
<26> 본 발명에 따른 특징의 본 발명의 녹색 유기전기 발광소자는 높은 색 순도를 나타낼 뿐만 아니라 발광 효율이 우수하므로, 전기발광소자에 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<27> 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

<28> 본 발명의 녹색 유기전기 발광소제는 3,7-다이(1H-벤조[d]이미다졸-2-일)-10H-페노티아진(3,7-di(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-10H-phenothiazine)를 모체로 한 새로운 구조의 녹색 유기전기 발광소제로서, 구체적으로는 하기 화학식 1로 표시된다.

<29> <화학식 1>



<30>

<31> 상기 화학식 1에서,

<32> R₁은 수소, 탄소수가 1 내지 20인 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수가 1 내지 20인 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수가 1 내지 20인 치환 또는 비치환된 에테르(ether)기 및 아세틸기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고,

<33> R₂는 각각 독립적으로 수소, 탄소수가 1 내지 20인 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라센기, 치환 또는 비치환된 피리딘기 및 아세틸기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고,

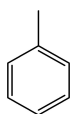
<34> R₃은 각각 독립적으로 수소, 탄소수가 1 내지 20인 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라센기, 치환 또는 비치환된 피리딘기 및 아세틸기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이다.

<35> 본 발명의 녹색 유기전기 발광소제에 있어서, 화학식 1의 R₂와 R₃는 각각 독립적으로 하기 치환기 1 내지 치환기 5로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것이 바람직하다.

<36> <치환기 1>

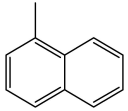
<37> 탄소수 1내지 20의 알킬기

<38> <치환기 2>



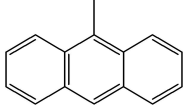
<39>

<40> <치환기 3>



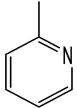
<41>

<42> <치환기 4>



<43>

<44> <치환기 5>



<45>

<46> 이러한 녹색 유기전기 발광소재는 높은 색 순도를 나타낸다. 또한, 분자 내 또는 분자간 에너지 전이, 정공 또는 전자의 주입 및 전달을 용이하게 하여 발광 효율이 우수하다.

<47> 전술한 본 발명의 녹색 유기전기 발광소재는 발광층으로 전기발광소자에 이용된다.

<48> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 통상적인 전기발광소자의 개략도이다. 도 1을 참조하면, 전기발광소자는 기판; 애노드 전극; 정공수송층; 발광층; 전자수송층; 및 캐소드 전극이 순차적으로 적층되어 있으며, 발광층으로서 전술한 녹색 유기전기 발광소재가 사용된다. 도 1에 도시된 바와 같이, 발광층과 전자수송층 사이에는 정공억제층이 개재될 수 있고, 전자수송층과 캐소드 전극 사이에는 전자주입층이 개재될 수 있다. 여기에서 정공수송층, 발광층 및 전자수송층은 잘 알려진 바와 같이 통상 유기 화합물로 이루어진 유기박막들이다. 유기 전기발광소자의 구동원리는 다음과 같다.

<49> 애노드 및 캐소드 간에 전압을 인가하면 애노드로부터 주입된 정공(hole)은 정공수송층을 경유하여 발광층으로 이동된다. 한편, 전자는 캐소드로부터 전자수송층을 경유하여 발광층 내로 주입되고, 발광층 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exciton)을 생성한다. 이러한 엑시톤이 여기상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성된다.

<50> 전술한 전기발광소자에 있어서, 발광층으로서 전술한 녹색 유기전기 발광소재가 사용된 것을 제외하고는, 기판, 애노드 전극, 정공수송층, 정공억제층, 전자수송층, 전자주입층, 캐소드 전극 등은 관련 기술분야에서 통상적으로 사용되는 재료들이 특별한 구조적 제한 없이 사용될 수 있다.

<51> 예를 들어 기판에는 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판이, 애노드 전극에는 인듐주석(ITO), 산화주석(SnO₂) 또는 산화아연(ZnO)이, 캐소드 전극에는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 리튬과 알루미늄의 합금(Al:Li), LiF/Al 복합층 등이 사용될 수 있다.

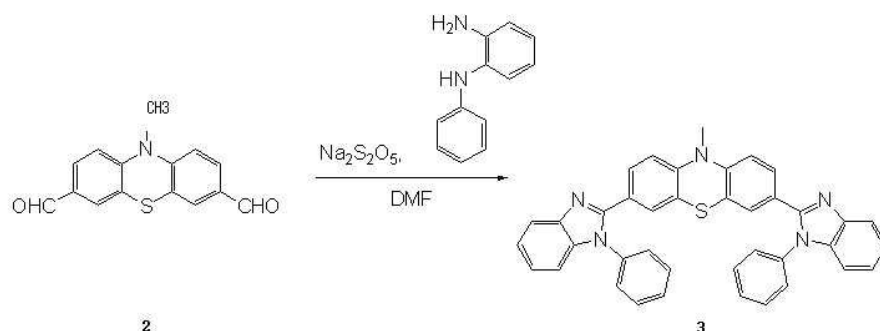
<52> 본 발명의 전기발광소자에 있어서, 전술한 바와 같이 필요에 따라 정공억제층, 전자주입층 등이 제외될 수 있으며, 별도의 층을 추가로 구성할 수도 있다.

<53> 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지는 않는다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

<54> 실시예 1

<55> 하기 반응식 1에 따라 녹색 유기전기 발광소재를 제조하였다.

반응식 1



먼저, 질소 환경에서 상기 2로 표시되는 화합물(200 mg, 0.74 mmol)과, N-phenyl-1,2-phenylenediamine(306 mg, 1.63 mmol) 및 sodium metabisulfite(306 mg, 1.63 mmol)을 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF) 30 mL에 녹인 다음, 12시간 동안 90℃로 환류시켰다. 반응완료 후 반응액에 물을 넣고 디클로로메탄(dichloromethane)으로 추출한 다음 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후 여과하고 감압농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 컬럼으로 분리 정제하여 상기 3으로 표시되는 화합물(380 mg, 0.64 mmol, 86 %)을 얻었다. 상기 3으로 표시되는 화합물에 대한 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 분석 결과는 아래와 같다.

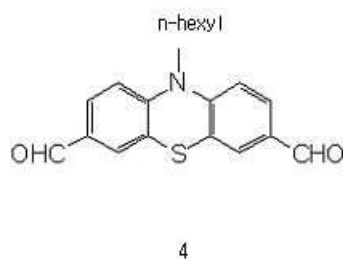
¹H NMR (300MHz, CDC1₃): δ 7.85(d, J=7.80Hz, 2H), 7.51~7.21(m, 20H), 6.63(d, J=8.40Hz, 2H), 3.29(s, 3H)

¹³C NMR (75MHz, CDC1₃): δ 151.29, 145.76, 142.83, 137.21, 136.84, 129.92, 128.68, 128.59, 127.81, 127.36, 124.32, 123.13, 122.92, 119.50, 113.60, 110.27, 35.37.

HRMS(EI+) m/z calcd for C₃₉H₂₇N₅S: 597.1987 found: 597.1970.

실시예 2

실시예 1의 2로 표시되는 화합물 대신, 아래 4로 표시되는 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 녹색 유기전기 발광소재를 제조하였다.



얻어진 화합물(3,7-Bis(benzimidazol-2'-yl)-10-hexylphenothiazine)에 대한 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 분석 결과는 아래와 같다.

¹H NMR (300 MHz, CDC1₃): 0.89(t, J = 6.3 Hz, 3 H), 1.28-1.33(m, 6 H), 1.72(m, 2 H), 3.71(t, J = 6.6 Hz, 2 H), 6.66(t, J = 7.5 Hz, 2 H), 7.21-7.26(m, 6 H), 7.32-7.35(m, 6 H), 7.41-7.44(m, 2 H), 7.52-7.54(m, 6 H), 7.90(t, J = 7.5 Hz, 2 H)

¹³C NMR (75 MHz, CDC1₃): δ 13.8, 22.3, 22.4, 26.2, 31.2, 47.4, 110.2, 114.6, 119.4, 122.8, 123.0, 124.0, 124.1, 127.3, 127.9, 128.2, 128.6, 129.8, 136.8, 137.1, 142.8, 145.1, 151.2

Anal. Calcd. for C₄₄H₃₇N₅S: C, 79.13; H, 5.58; N, 10.49; S, 4.80; Found: C, 78.97; H, 5.92; N, 10.27; S,

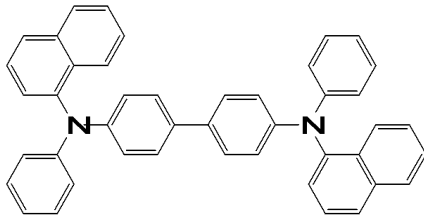
5.02

<68> 전기발광소자의 제조예

<69> 상기 실시예 1에서 제조한 3으로 표시되는 녹색 유기전기 발광소재를 이용하여 도 2와 같은 구성의 전기발광소자를 제조하였다.

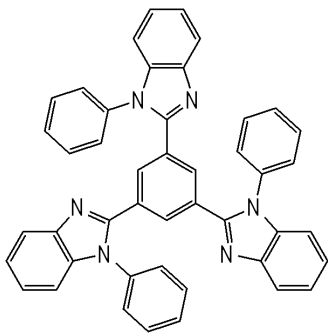
<70> 기판으로는 유리기판을 사용하였고, 애노드 전극으로는 산화인듐주석(ITO), 정공수송층으로는 하기 화학식 2로 표시되는 NPB, 발광층으로는 상기 실시예 1에서 제조한 녹색 유기전기 발광소재를, 정공억제층으로는 하기 화학식 3으로 표시되는 TPBI, 전자수송층으로는 하기 화학식 4로 표시되는 Alq_3 , 전자주입층으로는 리튬 플로라이드(LiF), 캐소드 전극으로는 알루미늄(Al)을 이용하였다.

화학식 2



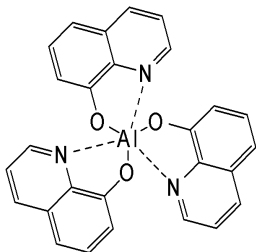
<71>

화학식 3



<72>

화학식 4



<73>

<74> 전기발광소자의 전기발광 스펙트럼 평가

<75> 전술한 방법으로 제조한 전기발광소자에 10V의 전압을 인가하였을 때 얻어지는 전기 발광 스펙트럼을 도 3에 도시하였으며, 이때 구현된 녹색의 색좌표는 C.I.E(1931) 기준으로 $x=0.21$, $y=0.52$ 이었다. 이와 같은 결과는 기존의 가장 순수한 녹색을 구현하는 것 중의 하나로 알려진 녹색 유기전기 발광소재 Alq_3 ($x=0.28$, $y=0.42$)에 비해서 색순도가 우수한 녹색의 빛을 구현하는 것임을 알 수 있다.

<76> 한편, 도 4는 전술한 방법으로 제조한 전기발광소자의 전력효율(Power Efficiency), 외부양자효율(External Quantum Efficiency, E.Q.E), 및 발광효율(Luminous Efficiency)를 각각 도시한 그래프이다. 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명의 녹색 유기전기 발광소재를 적용한 전기발광소자는 종래에 가장 순수한 녹색을 구현하는 것 중의 하나로 알려진 녹색 유기전기 발광소재인 Alq_3 에 비해 현저히 높은 발광 효율을 구현하는 것으로 밝혀졌다.

<77> 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되지 않아야 하며,

발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

<78> 따라서 본, 명세서에 기재된 실시예는 본 발명의 가장 바람직한 일실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

도면의 간단한 설명

<79> 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 후술하는 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상을 용이하게 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

<80> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 통상적인 전기발광소자의 개략도이다.

<81> 도 2는 본 발명의 제조예에 따른 전기발광소자의 구성을 나타낸 단면도이다.

<82> 도 3은 본 발명의 제조예에 따른 전기발광소자의 전기 발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

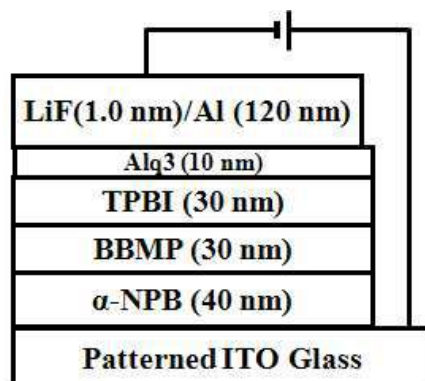
<83> 도 4는 본 발명의 제조예에 따른 전기발광소자의 전력효율, 외부양자효율 및 발광효율을 각각 도시한 그래프이다.

도면

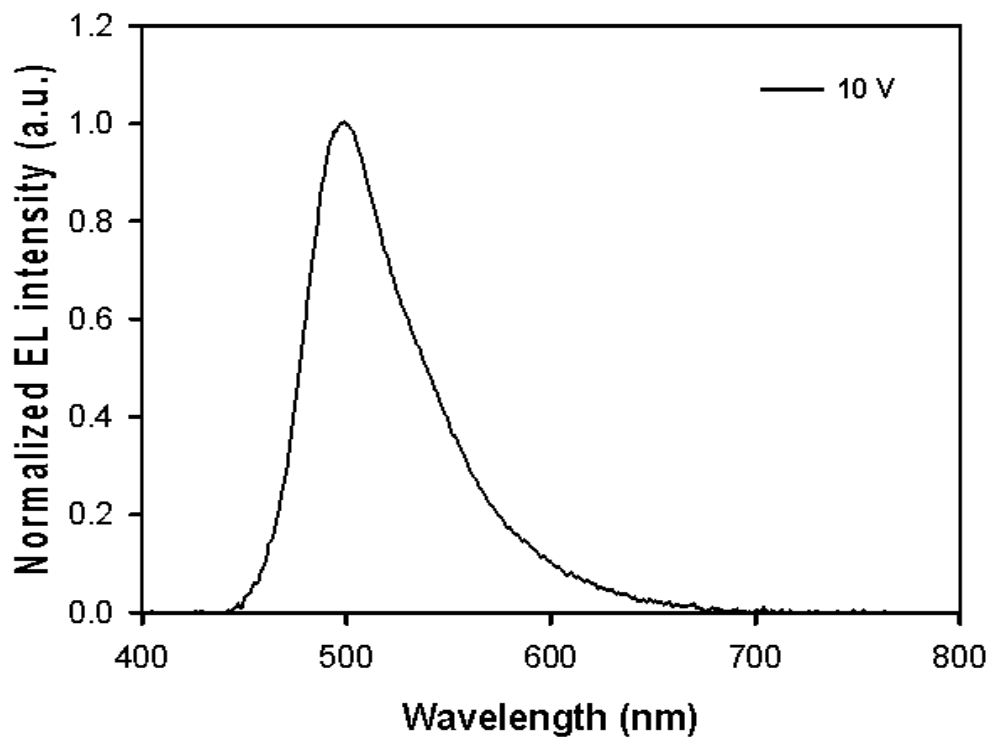
도면1



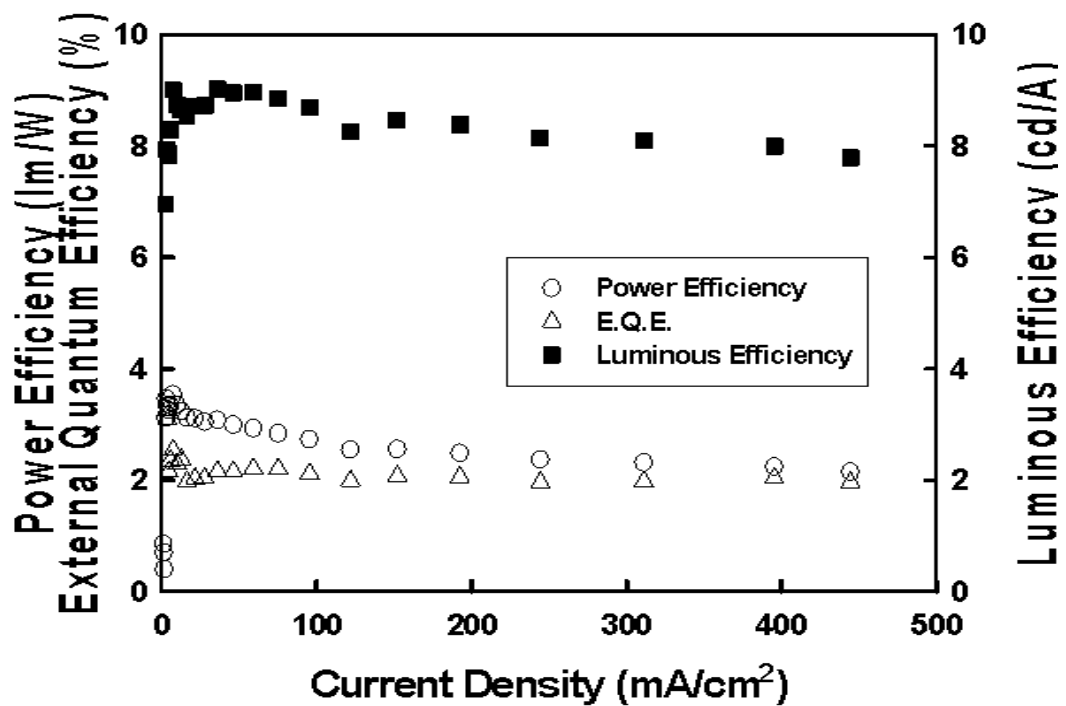
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	绿色有机电致发光材料和使用它作为发光层材料的电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020090084426A	公开(公告)日	2009-08-05
申请号	KR1020080010613	申请日	2008-02-01
[标]申请(专利权)人(译)	庆熙大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	庆熙大学的学术合作		
当前申请(专利权)人(译)	庆熙大学的学术合作		
[标]发明人	AHN KWANG HYUN 안광현 KIM YOUNG CHUL 김영철 GAO CHUN JI 고춘길 YU GEUN CHAE 유근채 LEE HAN ILL 이한일 ZHANG XIAO HANG 장소항 YANG SUNG IK 양성익 LEE IN SU 이인수 KIM SEON HO 김선호		
发明人	안광현 김영철 고춘길 유근채 이한일 장소항 양성익 이인수 김선호		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H01L51/54		
其他公开文献	KR100969602B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及绿色有机电致发光材料和使用其作为发光层材料的电致发光元件。另外，由以下化学式1表示的本发明的绿色有机电致发光材料显示出高的色纯度，发光效率优异。因此，它可以用于电致发光元件。绿色有机电致发光材料，电致发光元件，发光层，3,7-模 (1H-苯并[d]咪唑-2-基) -10H-吩噻嗪。

