

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷ (45) 공고일자 2005년09월07일
C09K 11/06 (11) 등록번호 10-0513640

(24) 등록일자 2005년09월01일

(21) 출원번호 10-2001-0088291

(65) 공개번호 10-2003-0059430

(22) 출원일자 2001년12월29일

(43) 공개일자 2003년07월10일

(73) 특허권자 에스케이씨 주식회사
경기 수원시 장안구 정자1동 633번지

(72) 발명자 박상훈
충청북도청원군강내면월곡리두진아파트102동504호

장민식
대전광역시유성구신성동LG하나아파트103동201호

변기남
서울특별시서대문구홍제3동266-3호4통1반

심홍식
서울특별시강남구일원동659-9

손중훈
서울특별시강남구포이동167번지그린빌라1001호

(74) 대리인 리엔목특허법인

심사관 : 이태영

(54) 발광재료 및 이를 이용한 유기전계 발광소자

요약

본 발명은 발광재료 및 이를 이용한 유기전계 발광소자에 관한 것으로, 구체적으로는 높은 발광효율과 발광휘도를 갖는 발광재료 및 종래에 비해 전기적 및 화학적으로 안정하고, 구동시 내열성과 내구성이 우수한 고효율, 고휘도 및 색순도가 높은 적색 유기전계 발광소자에 관한 것이다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1은 본 발명에 따른 유기전계 발광소자의 요부 개략 단면도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 유기전계 발광소자의 다른 요부 개략 단면도이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 유기전계 발광소자의 다른 요부 개략 단면도이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 유기전계 발광소자의 다른 요부 개략 단면도이다.
- 도 5는 본 발명에 의해 제조된 화합물의 UV 흡수스펙트럼과 형광스펙트럼을 나타낸다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 유기전계 발광소자의 발광 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 유기전계 발광소자의 휘도 특성을 나타낸다.

(부호의 설명)

- 1: 기관 2: 투명전극(양극) 3; 음극 4, 4a, 4b: 유기층
- 5: 정공 수송층 6: 전자 수송성 발광층 7: 정공 수송성 발광층
- 8: 전자 수송층 9: 정공 수송층 10: 발광층
- 11: 전자 수송층 A, B, C, D: 유기전계 발광소자

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 발광재료 및 이를 이용한 유기전계 발광소자에 관한 것으로, 구체적으로는 높은 발광효율과 발광휘도를 갖는 발광재료 및 종래에 비해 전기적 및 화학적으로 안정하고, 구동시 내열성과 내구성이 우수한 고효율, 고휘도 및 색순도가 높은 적색 유기전계 발광소자에 관한 것이다.

평판 표시소자는 최근 급성장세를 보이고 있는 인터넷을 중심으로 한 고도의 영상 정보화 사회를 지탱하는 기기로서 매우 중요한 역할을 수행하고 있다. 특히 자체 발광형으로 저전압구동이 가능한 유기전계 발광소자(유기EL소자)는 평판 표시소자의 주류인 액정디스플레이(LCD)에 비해 시야각, 대조비 등이 우수하며 백라이트가 필요하지 않기 때문에 경량 및 박형이 가능하고 소비전력 측면에서도 유리하다. 그리고 응답속도가 빠르며, 전부 교체이기 때문에 외부충격에 강하고, 사용가능한 온도범위도 넓으며, 제조원가가 싸기 때문에 차세대 표시소자로서 주목을 받고 있다.

유기EL소자의 동작기구는 전극으로부터 정공 및 전자의 주입, 정공과 전자의 재결합에 의한 전자적 여기상태의 생성, 여기상태로부터의 발광 등 일련의 과정이 포함된다. 유기EL소자의 구조는 일층 또는 다층의 유기박막을 두개의 다른 전극 사이로 배치시킨 형태를 갖는다. 일반적으로 발광층으로만 이루어진 단층형 소자보다는 발광층과 전하수송층으로 조합시킨 적층형 소자가 우수한 특성을 나타낸다. 이것은 발광재료와 전하수송재료를 적절하게 조합시킴으로써 전극으로부터 전하를 주입할 때 에너지 장벽이 감소하며, 또한 전하수송층이 전극으로부터 주입된 정공 또는 전자를 발광층 영역에 속박시킴으로써 주입된 정공과 전자의 수밀도가 균형을 이루도록 해주는 역할을 하고 있기 때문이다.

종래의 유기EL소자는 무기EL소자에 비해 구동전압이 높고 발광휘도나 발광효율도 낮다. 또한 열화 특성도 현저하여 실용화에는 도달되지 않았다. 1987년에 C. W. Tang 등은 10V 이하의 저전압에서 발광하는 높은 형광 양자효율을 갖는 유기화합물을 함유하는 박막을 적층한 유기EL소자를 보고하였다(Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)). 이 방법은 트리(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(이하 Alq₃로 약칭함)을 발광층, 아민계화합물을 정공주입층에 사용하여 고휘도의 녹색발광을 얻

있으며, 6~7 V의 직류전압에서 휘도는 수천 cd/m², 최대발광효율은 1.5 lm/W를 달성하여 실용영역에 가까운 성능을 갖고 있다. 이와 같은 적층구조를 사용함으로써 전극에서 유기층으로의 전자와 정공의 주입 장벽을 저하시키고, 또한 유기층 내부에 있어서 전자와 정공의 재결합 확률을 증가시키는 것이 가능하다.

또한 C. W. Tang 등은 Alq₃를 사용한 전자 수송성 발광층 중에 쿠마린 유도체 및 4-디시아노메틸렌-6-(p-디메틸아미노스티릴)-2-메틸-4H-피란(DCM1)등의 발광재료를 분산시킨 소자 구조를 개발하였지만(J. Appl. Phys., 65(9), 3610 (1989)), 색순도가 낮고 내구성이 떨어지는 문제점 때문에 실용적으로는 이용할 수 없었다.

유기 EL소자를 풀컬러 디스플레이장치에 응용하는 경우, 문제가 되는 항목은 발광효율의 향상, 안정성의 개선, 풀컬러화, 구동방식의 검토, 패널화기술 등을 열거할 수 있다. 그 중에서도 발광색, 색순도 및 소자의 수명은 시급히 해결해야 할 가장 큰 문제로 지적되고 있다. 특히 적색의 경우, 풀컬러화에는 약 3 lm/W의 발광효율을 요구하지만, 현재 최대 1 lm/W 정도밖에는 도달하지 못하고 있는 실정이다.

색순도가 높은 적색 발광재료로서는 유로피움을 중심금속으로 한 유기 금속 착체류가 알려져 있지만, 이들을 이용한 유기전계 발광소자에서는 최고 휘도가 현저하게 낮다는 문제점이 알려져 있다(Appl. Phys. Lett., 65 (17), 2124 (1994)). 또한 일본특허공개 1999-329731호에 있어서는, 특정 디스티릴화합물을 사용하여 고휘도의 적색 유기전계 발광소자를 제조하고 있지만, 색도 측면에서 완전하다고 말할 수는 없다.

X. T. Tao 등은 DCM1 구조에 근거를 두어 분자설계한 적색 색소 3-(디시아노메틸렌)-5,5-디메틸-1-(4-디메틸아미노-스티릴)시클로헥센을 개발하고 Alq₃에 도핑한 적색 유기EL소자를 개발하였다(Appl. Phys. Lett., 78 (3), 279 (2001)).

이 유기EL소자는 5,600 cd/m²의 최고휘도를 나타냈으며 630~640 nm의 발광파장을 나타내었지만, 색순도면에서는 개선의 필요성이 요구되어지고 있다. 이상의 이유에서 발광효율과 색순도가 우수한 적색 발광소자의 개발이 요구되고 있는 것이 현 상황이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 발광효율 및 발광휘도가 높고, 수명특성이 향상된 발광재료를 제공하는 것이다.

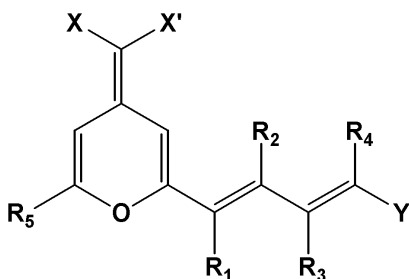
본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 발광재료를 이용하여 전기적 및 화학적으로 안정하고, 구동시 내열성과 내구성이 우수한 고효율 및 고휘도이면서 색순도가 개선된 적색 유기전계 발광소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명에서는,

하기 화학식 1의 화합물 및 이를 포함하는 발광재료를 제공한다.

화학식 1



(식중, X 및 X'은 각각 독립적으로 또는 서로 동종의 시아노기, 할로젠원자, 탄소수 1 내지 30의 알킬카르보닐기 또는 탄소수 1 내지 30의 알콕시카르보닐기를 나타내며,

Y는 전자공여성 관능기를 나타내고,

R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬옥시기 또는 탄소원자수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 페닐기를 나타내며,

R₅는 수소원자, 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소원자수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타낸다)

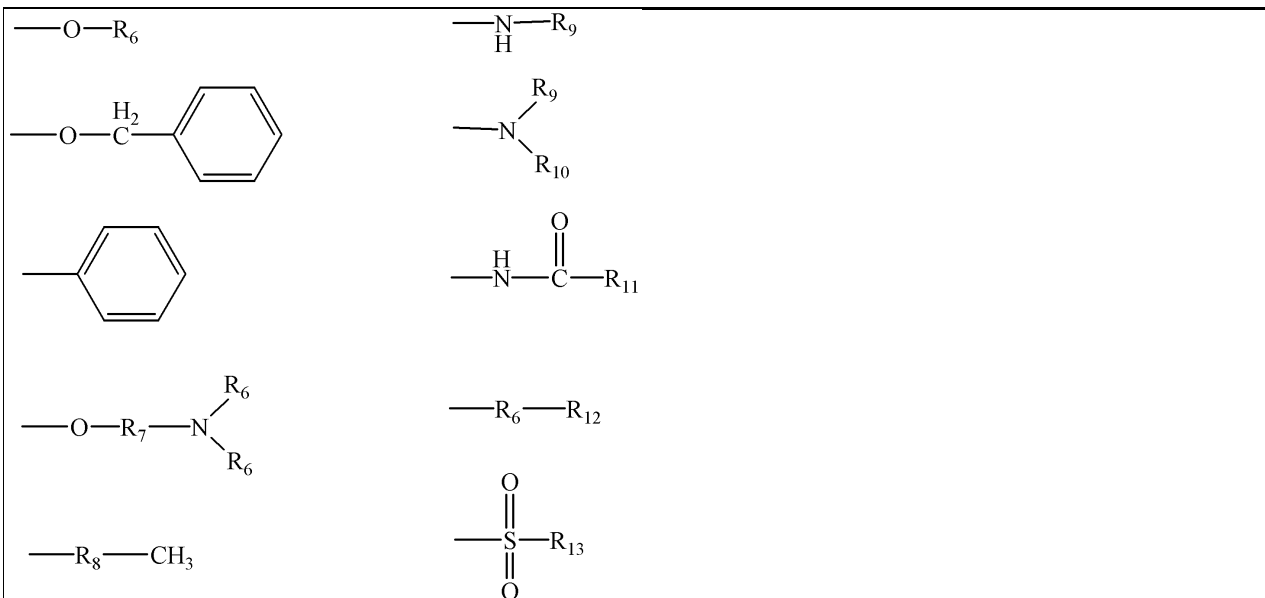
본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 X 및 X'이 각각 독립적으로 또는 동종의 시아노기, 할로젠원자, 탄소원자수 1 내지 10의 알킬카르보닐기 또는 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시카르보닐기를 나타낸다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 치환 또는 비치환된 알킬기가 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 스테아릴기, 2-페닐이소프로필기, 트리클로로메틸기 또는 트리플루오로메틸기인 것이 바람직하다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 치환 또는 비치환된 아릴기가 벤질기, α-페녹시벤질기, α,α-디메틸벤질기, α,α-메틸페닐벤질기, α,α-디트리플루오로메틸벤질기, 트리페닐메틸기, α-벤질옥시벤질기등의 탄소수 1 ~ 10의 알킬기의 치환기인 것이 바람직하다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 Y가 0 내지 4개의 메틸기를 갖는 벤조 5원 복소환기류, 0 내지 4개의 메틸기를 갖는 벤조 6원 복소환기류, 하기 표 1의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 3개의 치환기를 포함하는 페닐기, 하기 표 1의 치환기군에서 선택되는 0 내지 3개의 치환기를 포함하는 나프틸기, 하기 표 1의 치환기군에서 선택되는 0 내지 3개의 치환기를 포함하는 5원 복소환기류 또는 하기 표 1의 치환기군에서 선택되는 0 내지 3개의 치환기를 포함하는 6원 복소환기류인 것이 바람직하다.

표 1.



(상기 표 1에서 R₆은 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며,

R₇은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, sec-부틸렌기, tert-부틸렌기, 펜틸렌기, 2-페닐이소프로필렌기, 또는 트리클로로메틸렌기인 것이 바람직하다.

R₈는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며,

R₉은 하기 표 2의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 2개의 치환기 또는 하기 표 3의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기 또는 하기 표 3의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 4개의 치환기를 갖는 나프틸기이고,

R₁₀은 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기 또는 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 4개의 치환기를 갖는 나프틸기이며,

R₁₁는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기이고,

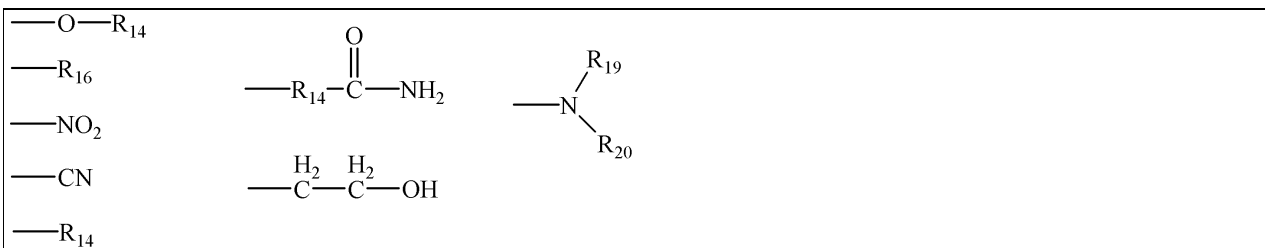
R₁₂은 할로젠 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기이며,

R₁₃는 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 2-히드록시에틸기 또는 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기이다.)

표 2.



표 3.



(상기 표 2 및 표 3에 있어서, R₁₄는 1 내지 10의 알킬기이고,

R₁₅은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며,

R₁₆는 할로젠원자이고,

R₁₇은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며,

R₁₈는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 상기 표 3에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기이고,

R₁₉ 및 R₂₀은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 수소원자를 나타낸다.)

본 발명은 또한 상기 다른 기술적 과제를 해결하기 위하여 적어도 한쌍의 전극간에 유기막을 포함하는 유기 EL소자에 있어서, 상기 유기막이 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 발광재료를 단독 또는 혼합물로서 포함하는 것을 특징으로 하는 유기EL소자를 제공한다.

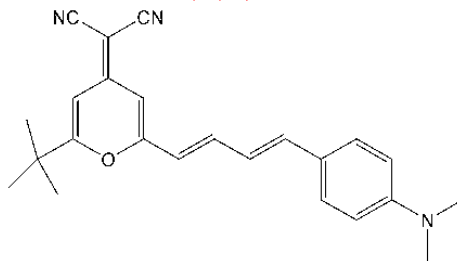
본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 유기막은 전자수송층/발광층/정공수송층, 전자수송성 발광층/정공수송층, 또는 전자수송층/정공수송성발광층인 것이 바람직하다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 정공 수송층은 아릴아민 유도체, 프탈로시아닌화합물 및 트리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

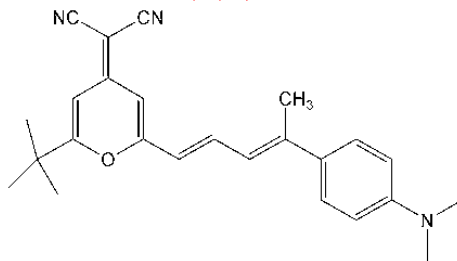
본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전자 수송층은 금속착체 화합물 또는 함질소방향환 화합물을 포함할 수 있다.

본 발명은 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 발광재료 및 이를 이용하여 제조된 유기EL소자를 제공하며, 상기 화학식 1로 나타내어지는 화합물의 대표예를 하기 화학식 11 내지 26에 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 이 대표예에 한정되는 것은 아니다.

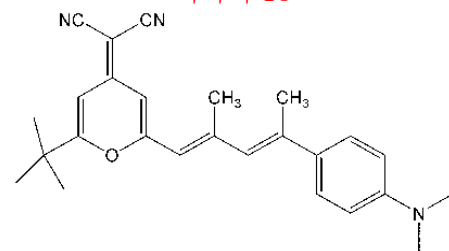
화학식 11



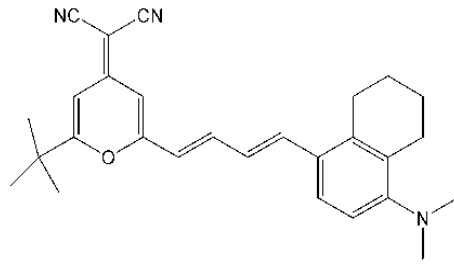
화학식 12



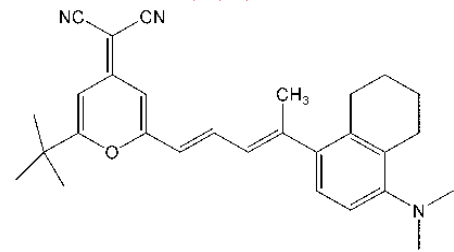
화학식 13



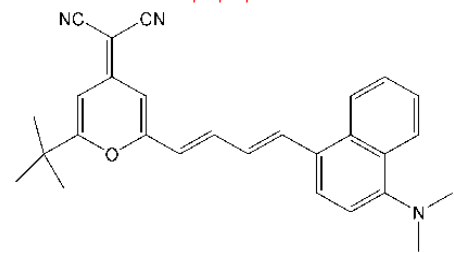
화학식 14



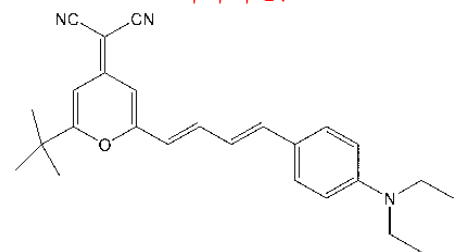
화학식 15



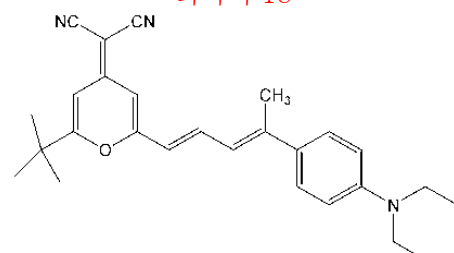
화학식 16



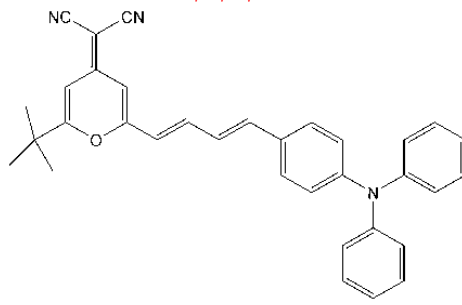
화학식 17



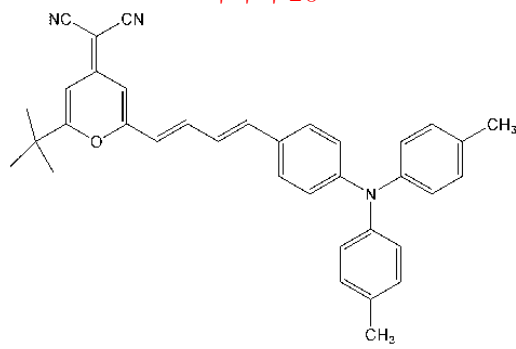
화학식 18



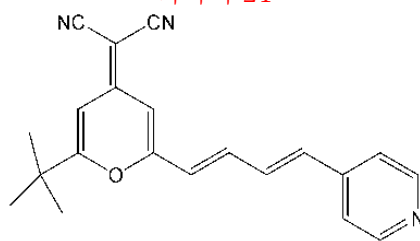
화학식 19



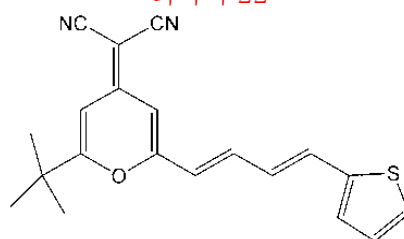
화학식 20



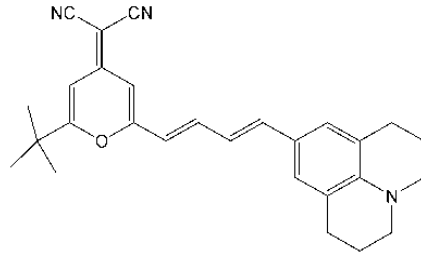
화학식 21



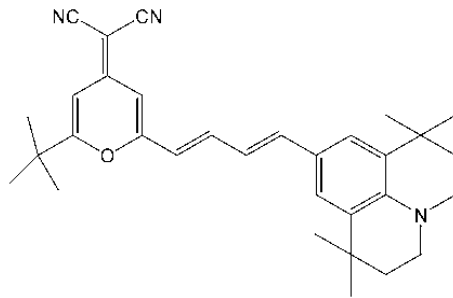
화학식 22



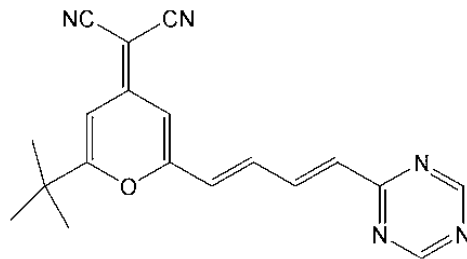
화학식 23



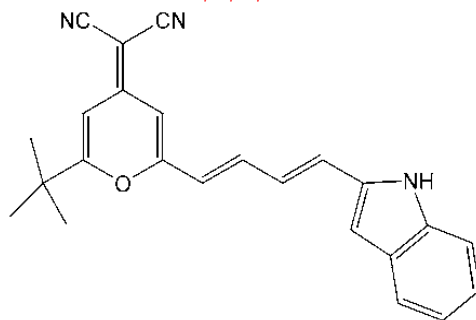
화학식 24



화학식 25



화학식 26



본 발명에 따른 화합물들의 일반적인 합성방법의 한 예를 이하에 나타낸다. 예를 들어, 상기화학식 11의 발광재료는 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-*tert*-부틸-디메틸-피란과 *N,N*-디메틸아미노 신남알데하이드를 에탄올중에서 염기성 촉매를 사용하여 탈수축합한 후, 컬럼크로마토그래피(메틸렌클로라이드) 및 재결정을 통하여 목적화합물을 합성할 수 있다. 염기성 촉매로서는 피페리딘, DBU(디아자비시클로운데센) 등을 사용할 수 있다. 이상의 합성법은 일례이고, 한정되는 것은 아니다.

도 1, 도 2, 도 3 및 도 4는 본 발명에 따른 유기EL소자의 예를 각각 나타낸다.

도 1의 유기전계 발광소자 A에 있어서 (1)은 기판이고, 글래스 또는 플라스틱 등을 사용할 수 있다. (2)는 투명전극(양극)이고, 인듐 납 산화물(이하 ITO로 약칭), SnO₂ 등을 사용할 수 있다.

도 1의 유기전계 발광소자 A에 있어서 (3)은 음극이다. 전극재료로서는 종래 공지된 여러 재료를 이용할 수 있다. 예를 들면, Li, Mg, Ca, Ag, Al, In 등의 금속과, 이들의 조합에 의한 합금을 사용할 수 있다. 음극은 단층이어도 좋고, 2층 이상의 다층 구조를 갖고 있어도 좋다.

도 1의 유기전계 발광소자 A에 있어서 (4)는 유기층이고, 본 발명의 상기 화학식 1 및 2의 화합물 중 각각 적어도 1종이 발광재료로서 포함되어 있다. 이 유기층(4)은 종래 공지된 여러 가지 구성을 사용할 수 있다. 예를 들면 단층 구조이어도 좋고, 2층 이상의 다층 구조이어도 좋다. 유기층(4)은 이를 구성하는 층 중 적어도 1개의 층이 발광 기능을 갖는 층이고, 이들의 발광 기능을 갖는 층 중에서 적어도 1개의 층에, 본 발명의 상기 화학식 1의 화합물 중에서 각각 적어도 1개의 화합물이 발광재료로서 포함되어 있다. 또한 유기층(4)을 구성하는 각 층은 1종류의 재료로부터 구성되어 있어도 좋고, 2종류 이상의 재료가 혼합되어 있어도 좋다.

본 발명에 따른 유기전계 발광소자에 있어서, 유기층이 정공 수송층과 전자 수송성 발광층이 적층된 구조를 갖고 있으며, 전자 수송성 발광층 중에 본 발명의 상기 화학식 1의 화합물 중에서 각각 적어도 1개의 화합물이 발광재료로서 포함되어 있어도 좋다. 이와 같은 소자 구조의 예를 도 2에 나타낸다.

도 2의 유기전계 발광소자 B에 있어서, (1)은 소자를 형성하기 위한 기판이고, 글래스 또는 플라스틱 등을 사용할 수 있다. (2)는 투명전극(양극)이고 ITO, SnO₂ 등을 사용할 수 있다.

도 2의 유기전계 발광소자 B에 있어서, (3)은 음극이다. 전극재료로서는 종래 공지된 여러 재료를 사용할 수 있다. 예를 들면, Li, Mg, Ca, Ag, Al, In 등의 금속과, 이들의 조합에 의한 합금을 사용할 수 있다. 음전극은 단층이어도 좋고, 2층 이상의 다층 구조를 가져도 좋다.

도 2의 유기전계 발광소자 B에 있어서 유기층(4a)은 정공 수송층(5)과 전자 수송성 발광층(6)이 적층된 구조를 갖는다.

도 2의 유기전계 발광소자 B에 있어서, 정공 수송층(5)에 사용하는 재료로서는 4,4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아민] 비페닐(이하 α-NPD로 약칭함)과 N,N-디페닐-N,N-비스(3-메틸페닐)-1,1-비페닐-4,4-디아민(이하, TPD로 약칭함)과 폴리-(N-비닐카르바졸)(이하 PVCz로 약칭) 등, 종래 공지된 여러 정공 수송 재료를 사용할 수 있다. 정공 수송층(5)은 단독의 재료로 형성되어도 좋고, 2종류 이상의 재료를 혼합하여 형성하여도 좋다. 또한 정공 수송층(5)은 2층 이상의 다른 층이 적층되어 형성된 층이어도 좋다.

도 2의 유기전계 발광소자 B에 있어서, 전자 수송성 발광층(6)은 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물 중 각각 적어도 1종이 발광재료로서 포함된다. 전자 수송성 발광층(6)은 본 발명의 상기 화학식 1의 화합물 중 각각 1종류의 화합물만으로 형성되어 있어도 좋고, 본 발명의 상기 화학식 1의 화합물 중 각각 2종류 이상 혼합되어도 좋다. 또한 전자 수송성 발광층(6)은 본 발명의 상기 화학식 1의 화합물과 다른 화합물(예를 들어 Alq₃ 등)이 혼합되어 있어도 좋다.

도 2의 유기전계 발광소자 B에 있어서, 효율 및 수명 등의 소자 특성을 향상시키기 위해 양극(2)과 정공 수송층(5)의 사이에 구리 프탈로시아닌 등의 종래 공지된 여러 정공 주입층 또는 양극 버퍼층 등을 삽입하여도 좋다. 마찬가지로 효율 및 수명 등의 소자 특성을 향상시키기 위하여 음극(3)과 전자수송성 발광층(6) 사이에 LiF 등의 종래 공지된 여러 전자주입층 또는 음극 버퍼층 등을 삽입하여도 좋다.

본 발명에 따른 유기전계 발광소자에 있어서, 유기층이 정공 수송층과 전자 수송층이 적층된 구조를 갖고 있으며, 정공 수송층 중에 본 발명의 상기 화학식 1의 화합물 중에서 각각 적어도 1종 이상이 발광재료로서 포함되어 있어도 좋다. 이와 같은 소자 구조의 예를 도 3에 나타낸다.

도 3의 유기전계 발광소자 C에 있어서 (1)은 소자를 형성하기 위한 기판이고, 글래스 또는 플라스틱 등을 사용할 수 있다. (2)는 투명 전극(양극)이고, ITO, SnO₂ 등을 사용할 수 있다.

도 3의 유기전계 발광소자 C에 있어서 (3)은 음극이다. 전극재료로서는 종래 공지 여러 재료를 사용할 수 있다. 예를 들면, Li, Mg, Ca, Ag, Al, In 등의 금속과, 이들의 조합에 의한 합금을 사용할 수 있다. 음전극은 단층이어도 좋고, 2층 이상의 다층 구조를 가져도 좋다.

도 3의 유기전계 발광소자 C에 있어서, 유기층(5b)은 정공 수송성 발광층(7)과 전자 수송층(8)이 적층된 구조를 갖는다.

도 3의 유기전계 발광소자 C에 있어서, 정공 수송성 발광층(7)은 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물 중 각각 적어도 1종이 발광재료로서 포함되며 또한, 1종류의 화합물만으로 형성되어 있어도 좋고, 2종류 이상 혼합되어 있어도 좋고, 또는 다른 화합물(예를 들어 TPD 등)이 혼합되어 있어도 좋다.

도 3의 유기전계 발광소자 C에 있어서, 전자수송층(8)에 사용되는 재료로서는 Alq₃ 등, 종래 공지 여러 전자 수송 재료를 사용할 수 있다. 전자 수송층(8)은 단독의 재료로 형성되어 있어도 좋고, 2종 이상의 재료를 혼합하여 형성시켜도 좋다. 또한 전자수송층(8)은 2층 이상의 다른 층을 적층시킨 층이어도 좋다.

도 3의 유기전계 발광소자 C에 있어서, 효율과 수명 등의 소자 특성을 향상시키기 위하여, 양극(2)과 정공 수송성 발광층(7) 사이에 구리 프탈로시아닌 등의 종래 공지 여러 정공 주입층 또는 양극 버퍼층을 삽입하여도 좋다. 마찬가지로, 효율 및 수명 등의 소자 특성을 향상시키기 위하여 음극(3)과 전자 수송층(8) 사이에 LiF 등의 종래 공지 여러 전자 주입층 또는 음극 버퍼층 등을 삽입하여도 좋다.

본 발명에 따른 유기전계 발광소자에 있어서, 유기층이 정공수송층과 발광층과 전자수송층이 적층된 구조를 갖고 있으며, 발광층 중에 본 발명의 상기 화학식 1의 화합물 중 각각 적어도 1 종 이상의 화합물이 발광재료로서 포함되어 있어도 좋다. 이와 같은 소자 구조의 예를 도 4에 나타낸다.

도 4의 유기전계 발광소자 D에 있어서 (1)은 소자를 형성하기 위한 기판이고, 글래스, 플라스틱 등을 사용할 수 있다. (2)는 투명전극(양극)이고, ITO, SnO₂ 등을 사용할 수 있다.

도 4의 유기전계 발광소자 D에 있어서, (3)은 음극이다. 전극재료로서는 종래 공지 여러 재료를 사용할 수 있다. 예를 들어 Li, Mg, Ca, Ag, Al, In 등의 금속과, 이들의 조합에 의한 합금을 사용할 수 있다. 음전극은 단층이어도 좋고, 2층 이상의 다층 구조를 가져도 좋다.

도 4의 유기전계 발광소자 D에 있어서, 유기층(4b)은 정공 수송층(9)과 발광층(10)과 전자수송층(11)이 적층된 구조를 갖는다.

도 4의 유기전계 발광소자 D에 있어서, 정공 수송층(9)에 사용되는 재료로서는 α-NPD와 TPD와 PVCz 등, 종래 공지 여러 정공 수송재료를 사용할 수 있다. 정공 수송층(9)은, 단독 재료로 형성되어 있어도 좋고, 2종류 이상의 재료를 혼합하여 형성시켜도 좋다. 또한 정공 수송층(9)은 2층 이상의 다른 층이 적층되어 형성된 층이어도 좋다.

도 4의 유기전계 발광소자 D에 있어서, 발광층(10)은 본 발명에 따른 본 발명의 상기 화학식 1의 화합물 중에서 각각 적어도 1개의 화합물이 발광재료로서 포함되며, 또한 1종류의 화합물로 형성하여도 좋고, 2종류 이상 혼합되어 있어도 좋고, 또는 다른 화합물(예를 들어 Alq₃ 등)이 혼합되어 있어도 좋다.

도 4의 유기전계 발광소자 D에 있어서 전자 수송층(11)에 사용되는 재료로서는 Alq₃ 등, 종래 공지 여러 전자 수송 재료를 사용할 수 있다. 전자 수송층(11)은 단독 재료로 형성해도 좋고, 2종 이상의 재료를 혼합하여 형성시켜도 좋다. 또한 전자 수송층(11)은 2층 이상의 다른 층을 적층시킨 층이어도 좋다.

도 4의 유기전계 발광소자 D에 있어서, 효율 및 수명 등의 소자 특성을 향상시키기 위하여, 양극(2)과 정공 수송층(9) 사이에 구리 프탈로시아닌 등의 종래 공지 여러 정공 주입층 또는 양극 버퍼층을 삽입하여도 좋다. 마찬가지로, 효율 및 수명 등의 소자 특성의 향상을 위해 음극(3)과 전자 수송층(11) 사이에 LiF 등의 종래 공지 여러 전자 주입층 또는 음극 버퍼층 등을 삽입하여도 좋다.

도 1, 도2, 도3 및 도 4의 각 유기전계 발광소자는 양극(2)과 음극(3) 사이에 전압을 인가함으로써 구동된다. 전압은 통상 직류이지만 펄스 및 교류를 사용해도 좋다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 단, 본 발명의 범위가 하기 실시예만으로 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

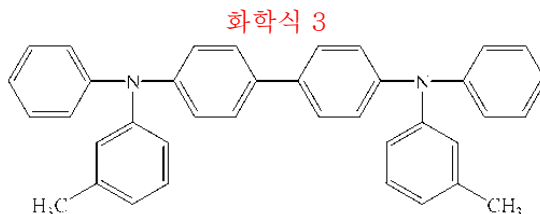
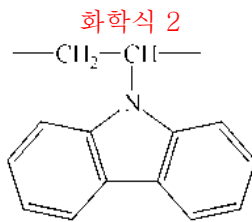
4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-tert-부틸-디메틸-피란 1몰과 N,N-디메틸아미노 신남알데하이드 1몰을 에탄올중에서 염기성 촉매로서 피페리딘을 사용하여 탈수축합한 후, 컬럼크로마토그래피(메틸렌클로라이드) 및 재결정을 통하여 목적화합물인 상기 화학식 11의 화합물(수율: 90%)을 합성하였다.

수득된 화학식 11의 화합물의 기본물성으로서 광학물성을 도 5에 나타내었으며, 핵자기공명(¹H-NMR)에 의한 측정결과는 다음과 같다.

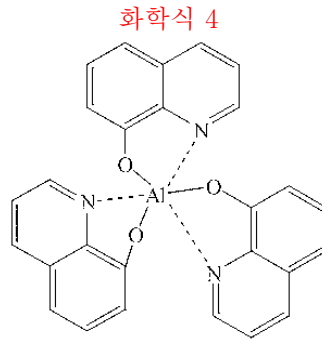
¹H-NMR(300MHz, CDCL₃): d = 7.42 6.64(m, 4H; aromatic), 6.85(s, 1H; -C H=CH-Ar), 6.79(s, 1H; -CH=C H-Ar), 6.54(s, 1H; -C H=CH-CH=CH-Ar), 6.50(s, 1H; -CH=C H-CH=CH-Ar), 6.18(s, 1H; -C(C(CN)₂)-C H=C(CH)-O-), 6.13(s, 1H; -C(C(CN)₂)-C H=C(C(CH₃)₃)-O-), 3.05(s, 6H; -N(C H₃)₂), 1.36(s, 9H; -C(C(CN)₂)-CH=C(C(C H₃)₃)-O-)

실시예 2

상기 실시예 1에서 얻어진 화학식 11의 화합물을 발광재료로서 사용하여 도 2에 나타낸 유기EL소자를 제조한 예이다. ITO 피막 글래스(아사히글래스 주식회사제, 시트 저항 8Ω/square)로부터 얻어지는 투명 전극을, 물을 베이스로 한 세제, 초순수, 이소프로필알콜, 메탄올을 순차적으로 사용하여 초음파 세척하였다. 다음으로 정공 수송층으로서, 하기 화학식 2의 폴리-(N-비닐카르바졸)과 하기 화학식 3의 TPD(트리페닐디아민 유도체)의 몰비로 1:1의 혼합 박막을 스펀코팅법에 의해 40 nm 상기 ITO 피막 글래스 상에 제막하였다.



또한 전자 수송성 발광층으로서 하기 구조식(4)의 Alq₃와 화학식 11의 화합물을 정공 수송층에 접하여 중량비로 100:1로 공증착하였다. 이 전자 수송성 발광층의 막 두께도 예를 들어 50 nm로 하고, 증착 속도는 예를 들어 0.1 nm/s로 하였다.



음극으로서는, 중량비 10:1의 MgAg 합금을 진공증착법으로 Mg와 Ag의 공증착으로 제조하였다. 즉, 진공증착시는 마스크를 사용하고, 직경 3 mm의 원형으로 막 두께 600 nm의 MgAg 합금 음전극을 제조하고, 도 2에 나타낸 바와 같이 유기 EL소자를 제조하였다.

이와 같이 제조한 실시예 1의 유기EL소자에, 순바이어스 직류전압을 가하여 발광특성을 평가하였다. 발광색은 적색이고, 분광측정을 행한 결과 도 6에 나타낸 바와 같이, 642 nm에서 발광 피크를 갖는 발광스펙트럼을 얻었다. 스펙트럼 측정은 일본 분광계의 FP-77로 행하였다. 또한 전압-휘도 측정을 행한 결과, 도 7에 나타낸 바와 같이 13 V에서 8200 cd/m²의 휘도가 얻어졌다.

실시예 3

화학식 11의 화합물 대신에 상기 화학식 12의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 소자를 제조하였다. 이 경우, 640 nm의 EL 피크 파장과 인가전압 12 V에서 8500 cd/m²의 최고 휘도가 얻어졌다.

실시예 4

화학식 11의 화합물 대신에 화학식 17의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 소자를 제조하였다. 이 경우, 647 nm의 EL 피크 파장과 인가전압 16 V에서 7000 cd/m²의 최고 휘도가 얻어졌다.

실시예 4

화학식 11의 화합물 대신에 화학식 19의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 소자를 제조하였다. 이 경우, 643 nm의 EL 피크파장과 인가전압 15 V에서 9200 cd/m²의 최고 휘도가 얻어졌다.

실시예 5

화학식 11의 화합물 대신에 화학식 23의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 소자를 제조하였다. 이 경우, 645 nm의 EL 피크 파장과 인가전압 12 V에서 5000cd/m²의 최고 휘도가 얻어졌다.

발명의 효과

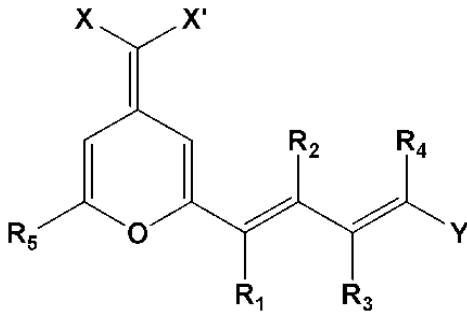
본 발명에 따른 발광재료는 높은 발광효율과 발광휘도를 가지며, 이를 이용하여 제조된 유기EL 소자는 종래에 비해 전기적 및 화학적으로 안정하고, 구동시 내열성과 내구성이 우수한 고효율, 고휘도 및 색순도가 우수하다. 또한 본 발명의 유기EL소자는 사용되는 발광재료, 도핑재료, 정공주입재료, 전자주입재료, 증감제, 전극재료 및 소자제작방법을 한정하는 것은 아니다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 발광재료.

<화학식 1>



(식중, X 및 X'은 각각 독립적으로 또는 서로 동종의 시아노기, 할로젠원자, 탄소수 1 내지 30의 알킬카르보닐기 또는 탄소수 1 내지 30의 알콕시카르보닐기를 나타내며, Y는 전자공여성 관능기를 나타내고,

R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬옥시기 또는 탄소원자수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 페닐기를 나타내며,

R₅는 수소원자, 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소원자수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타낸다)

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 X 및 X'이 각각 독립적으로 또는 서로 동종의 시아노기, 할로젠원자, 탄소수 1 내지 30의 알킬카르보닐기 또는 탄소수 1 내지 30의 알콕시카르보닐기를 나타내는 화합물을 특징으로 하는 발광재료.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 치환 또는 비치환된 알킬기가 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 스테아릴기, 2-페닐이소프로필기, 트리클로로메틸기 또는 트리플루오로메틸기인 것을 특징으로 하는 발광재료.

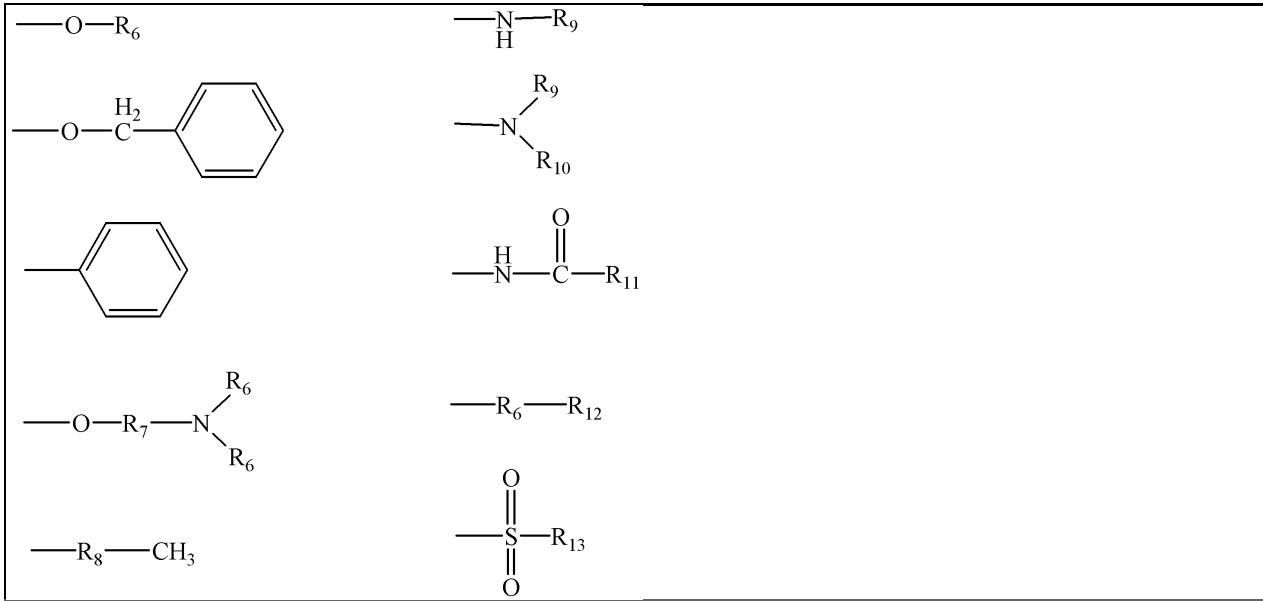
청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 치환 또는 비치환된 아릴기가 벤질기, α-페녹시벤질기, α,α-디메틸벤질기, α,α-메틸페닐벤질기, α,α-디트리플루오메틸벤질기, 트리페닐메틸기, α-벤질옥시벤질기등의 탄소수 1 ~ 10의 알킬기의 치환기가 있다.)

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 Y가 0 내지 4개의 메틸기를 갖는 벤조 5원 복소환기류, 0 내지 4개의 메틸기를 갖는 벤조 6원 복소환기류, 하기 표 1의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 3개의 치환기를 포함하는 페닐기, 하기 표 1의 치환기군에서 선택되는 0 내지 3개의 치환기를 포함하는 나프틸기, 하기 표 1의 치환기군에서 선택되는 0 내지 3개의 치환기를 포함하는 5원 복소환기류 또는 하기 표 1의 치환기군에서 선택되는 0 내지 3개의 치환기를 포함하는 6원 복소환기류인 것을 특징으로 하는 발광재료.

<표 1>



(상기 표 1에서 R₆은 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며,

R₇은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

R₈는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며,

R₉은 하기 표 2의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 2개의 치환기 또는 하기 표 3의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기 또는 하기 표 3의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 4개의 치환기를 갖는 나프틸기이고,

R₁₀은 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기 또는 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 4개의 치환기를 갖는 나프틸기이며,

R₁₁는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기이고,

R₁₂은 할로겐 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기이며,

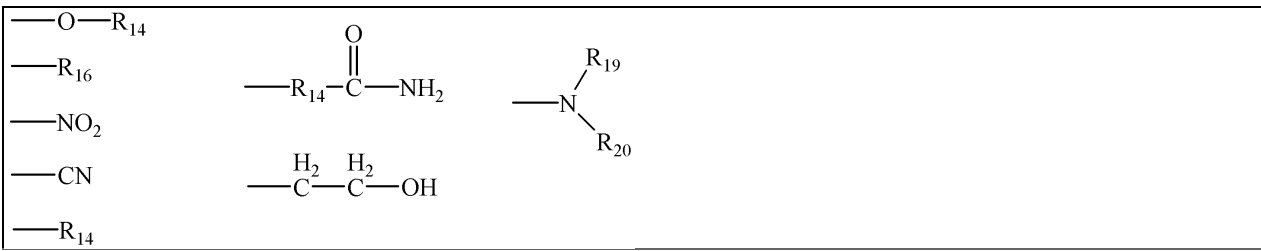
R₁₃는 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 2-히드록시에틸기 또는 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는페닐기이다.)

<표 2>





<표 3>



(상기 표 2 및 표 3에 있어서, R₁₄는 1 내지 10의 알킬기이고,

R₁₅은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며,

R₁₆는 할로겐원자이고,

R₁₇은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며,

R₁₈는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 상기 표 3에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기이고,

R₁₉ 및 R₂₀은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 수소원자를 나타낸다.)

청구항 6.

적어도 한쌍의 전극간에 유기막을 포함하는 유기 EL소자에 있어서, 상기 유기막이 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 발광재료를 단독 또는 혼합물로서 포함하는 것을 특징으로 하는 유기EL소자.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 유기막이 전자수송층/발광층/정공수송층, 전자수송성 발광층/정공수송층, 또는 전자수송층/정공수송성발광층인것을 특징으로 하는 소자.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 정공 수송층이 아릴아민 유도체, 프탈로시아닌화합물 및 트리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 소자.

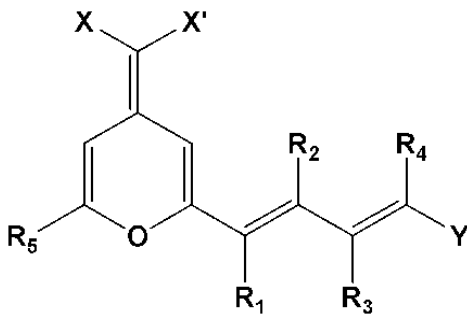
청구항 9.

제7항에 있어서, 상기 전자 수송층이 금속착체 화합물 또는 합질소방향환 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 소자.

청구항 10.

하기 화학식 1의 화합물.

<화학식 1>



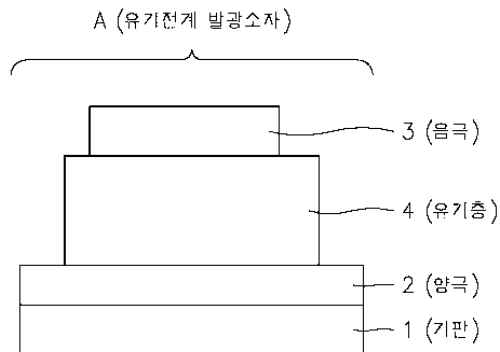
(식중, X 및 X'은 각각 독립적으로 또는 서로 동종의 시아노기, 할로젠원자, 탄소수 1 내지 30의 알킬카르보닐기 또는 탄소수 1 내지 30의 알콕시카르보닐기를 나타내며, Y는 전자공여성 관능기를 나타내고,

R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬옥시기 또는 탄소원자수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 페닐기를 나타내며,

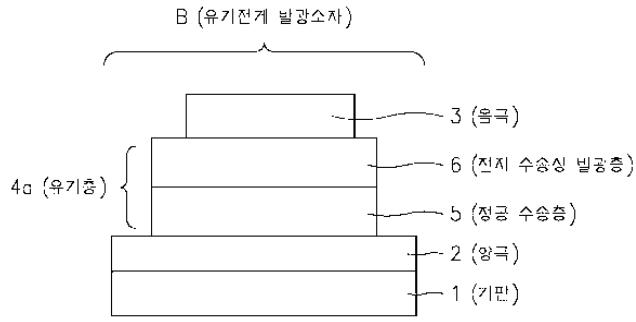
R₅는 수소원자, 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 탄소원자수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타낸다)

도면

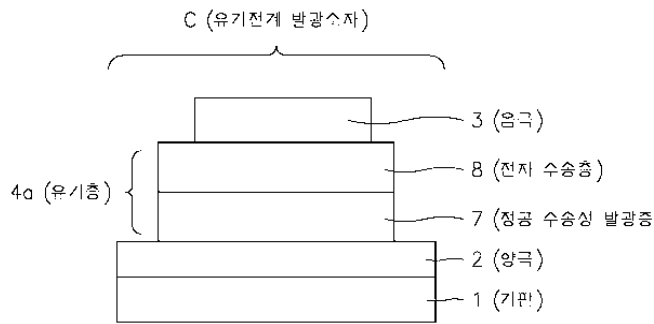
도면1



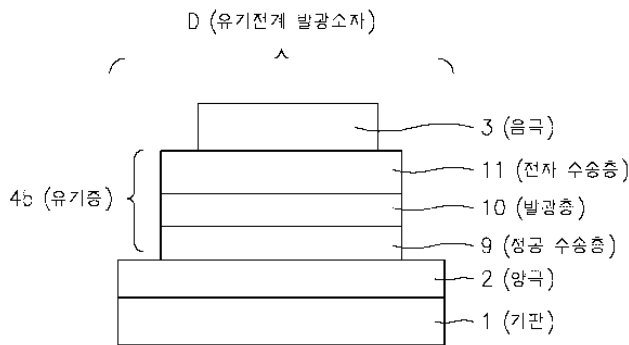
도면2



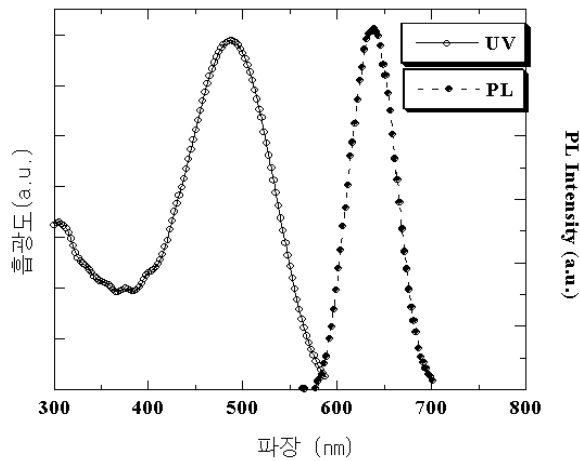
도면3



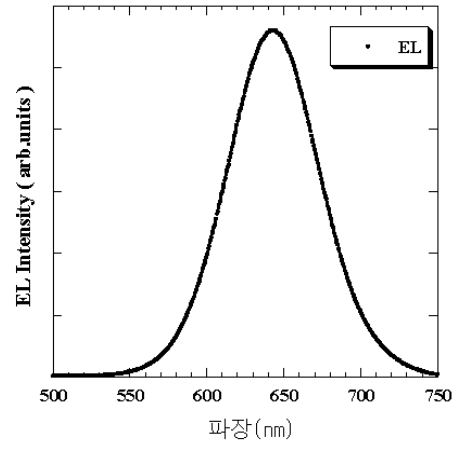
도면4



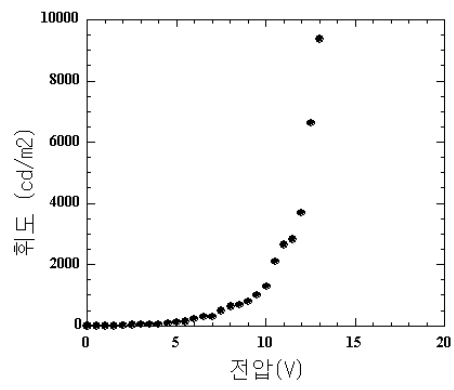
도면5



도면6



도면7



专利名称(译)	发光材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100513640B1	公开(公告)日	2005-09-07
申请号	KR1020010088291	申请日	2001-12-29
[标]申请(专利权)人(译)	SKC株式会社		
申请(专利权)人(译)	SK株式会社先生		
当前申请(专利权)人(译)	SK株式会社先生		
[标]发明人	PARK SANGHOON 박상훈 JANG MINSIK 장민식 BYUN KINAM 변기남 SHIM HONGSHIK 심홍식 SON JONGHOON 손중훈		
发明人	박상훈 장민식 변기남 심홍식 손중훈		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1018 H01L51/0067 H01L51/5012 H01L2251/306 H01L2251/308 H05B33/14 Y10S428/917		
其他公开文献	KR1020030059430A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供一种发光材料，包含在该材料中的化合物以及使用该材料的有机电致发光器件，其中该器件显示出高的发光效率，亮度和色纯度，改善的电和化学稳定性以及寿命特性以及优异的耐热性和耐热性。耐用性。组成：发光材料包括式1表示的化合物，其中X和X'独立地是氰基，卤素原子，C 1-C 30的烷基羰基或C 1-C 30的烷氧羰基；Y是给电子官能团；R1，R2，R3和R4独立地为H，C1-C10的取代或未取代的烷基，C1-C10的取代或未取代的烷氧基，C1-C10的取代或未取代的烷氧基或取代或未取代的苯基 C6-C30组；R 5为H，C 1-C 10的取代或未取代的烷基或C 6-C 30的取代或未取代的芳基。

