

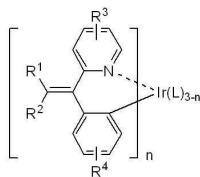
	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2010-0111085 2010년10월14일
(51) Int. Cl.		(71) 출원인	
	C09K 11/06 (2006.01)		네오뷰코오롱 주식회사
(21) 출원번호	10-2009-0029471		충남 홍성군 은하면 장척리 1123
(22) 출원일자	2009년04월06일	(72) 발명자	신현서
심사청구일자	2009년04월06일		충청북도 청주시 흥덕구 복대동 벽산아파트 105동 301호
			최성근
			충남 홍성군 홍성읍 옥암리 1105 홍성 옥암 하늘채 APT 104-1204
			(뒷면에 계속)
		(74) 대리인	이상현

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 고효율 청색 발광 화합물 및 이를 포함하는 표시 소자

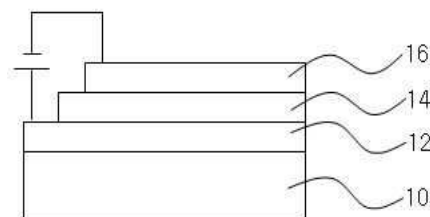
(57) 요약

고효율의 청색 전기 발광 특성을 가지며, 수명 특성이 우수하여, 표시 소자의 발광층 형성 재료로 사용될 수 있는 발광 화합물 및 이를 포함하는 표시 소자가 개시된다. 상기 청색 발광 화합물은 하기 화학식으로 표시된다.



여기서, 상기 L은 보조 리간드이고, R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기 또는 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 환형 알킬기 또는 아릴기, 할로젠기, 시아노기이고, R³ 및 R⁴는, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 환형 알킬기 또는 아릴기, 케톤기, 할로젠기 또는 시아노기이며, n은 1, 2 또는 3이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김정수

충청남도 홍성군 홍성읍 월산리 851 부영아파트
202-401

임우빈

충청남도 홍성군 홍성읍 월산리 851 부영아파트
202-401

김영은

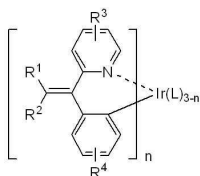
서울특별시 성동구 옥수동 539-20번지

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 청색 발광 화합물.

[화학식 1]

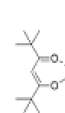
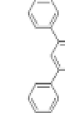
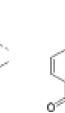
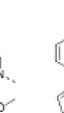


여기서, 상기 L은 보조 리간드이고, R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기 또는 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 환형 알킬기 또는 아릴기, 할로젠기, 시아노기이고, R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 환형 알킬기 또는 아릴기, 케톤기, 할로젠기 또는 시아노기이며, n은 1, 2 또는 3이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 L은, $\begin{smallmatrix} R_a=O \\ | \\ R_b-O \end{smallmatrix}$, $\begin{smallmatrix} R_c-N \\ | \\ R_d-N \end{smallmatrix}$, $\begin{smallmatrix} R_a=O \\ | \\ R_d-N \end{smallmatrix}$ 및 $\begin{smallmatrix} R_c-N \\ | \\ R_b-O \end{smallmatrix}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것이며, 여기서, 상기 R_a 및 R_b 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 알케닐기 또는 아르알킬기이고, R_c-N 및 R_d-N 은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 질소함유 헤테로고리기인 것인 청색 발광 화합물.

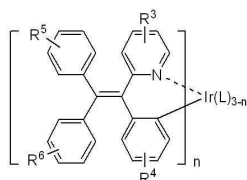
청구항 3

제2항에 있어서, 상기 L은 , , , , , , 및 로 이루어진 군에서 선택되는 것인 청색 발광 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 청색 발광 화합물은, 하기 화학식 2로 표시되는 것인 청색 발광 화합물.

[화학식 2]

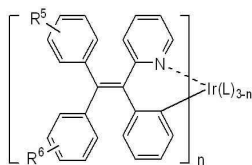


여기서, 상기 L, R^3 , R^4 및 n은, 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, R^5 및 R^6 는, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 환형 알킬기 또는 아릴기, 케톤기, 할로젠기 또는 시아노기이다.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 청색 발광 화합물은, 하기 화학식 3으로 표시되는 것인 청색 발광 화합물.

[화학식 3]

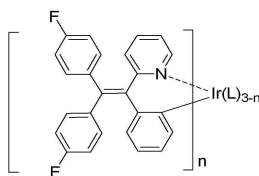


여기서, 상기 L 및 n은, 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, R⁵ 및 R⁶는, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 환형 알킬기 또는 아릴기, 케톤기, 할로젠기 또는 시아노기이다.

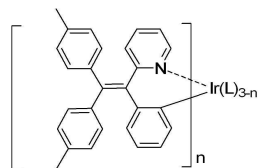
청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 청색 발광 화합물은, 하기 화학식 4a 내지 4g로 표시되는 군으로부터 선택되는 것인 청색 발광 화합물.

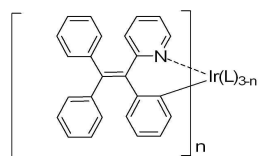
[화학식 4a]



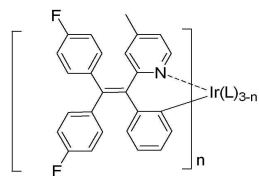
[화학식 4b]



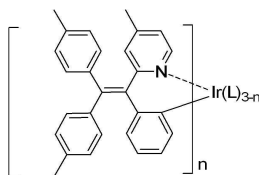
[화학식 4c]



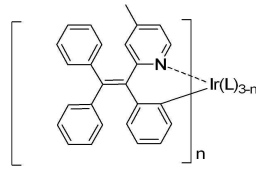
[화학식 4d]



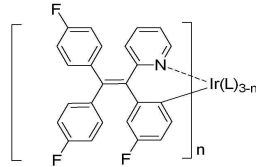
[화학식 4e]



[화학식 4f]



[화학식 4g]



여기서, 상기 L 및 n은, 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 청색 발광 화합물은, 인광 화합물인 것인 청색 발광 화합물.

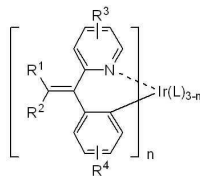
청구항 8

높은 일함수를 갖는 제1 전극;

낮은 일함수를 갖는 제2 전극; 및

상기 화학식 1의 구조를 가지는 청색 발광 화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 발광층을 포함하는 표시 소자.

[화학식 1]



여기서, 상기 L은 보조 리간드이고, R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기 또는 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 환형 알킬기 또는 아릴기, 할로젠기, 시아노기이고, R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 환형 알킬기 또는 아릴기, 케톤기, 할로젠기 또는 시아노기이며, n은 1, 2 또는 3이다.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 표시 소자는, 정공 주입층, 정공 전달층, 정공 차단층, 전자 전달층 및 전자 주입층으로 이루어진 균으로부터 하나 이상의 층을 더욱 포함하는 것인 표시 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 청색 발광 화합물 및 이를 포함하는 표시 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 고효율의 청색 전기 발광 특성을 가지며, 수명 특성이 우수하여 표시 소자의 발광층 형성 재료로 사용될 수 있는 발광 화합물 및

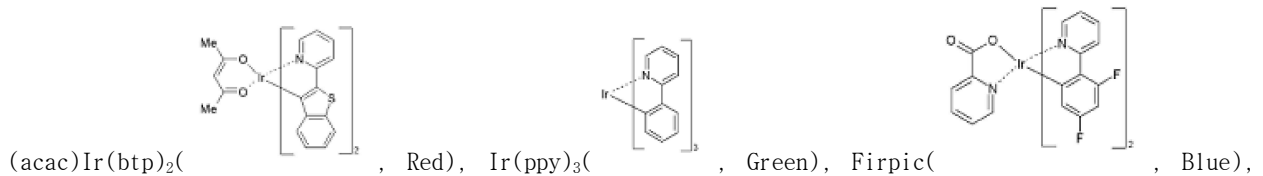
이를 포함하는 표시 소자에 관한 것이다.

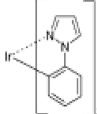
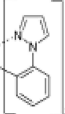
배경 기술

[0002] 표시 소자(display device) 중, 전기 발광 소자(electroluminescence device: EL device)는 자체 발광형 표시 소자로서, 발광을 위한 백라이트가 필요 없고, 박막 및 구부릴 수 있는 형태로 소자 제작이 가능할 뿐만 아니라, 막 제작 기술에 의한 패턴 형성과 대량 생산이 용이한 장점이 있다. 또한, 전기 발광 소자는 자발 발광 소자이므로, 휘도 및 콘트라스트가 우수하고, 시야각이 넓으며, 응답 속도가 빠른 장점이 있다.

[0003] 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는, 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용한 유기 발광 소자(유기 EL 소자)를 처음으로 개발하였다[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987]. 상기 유기 발광 소자에서 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료이다. 발광 재료로는 현재까지 형광 재료가 널리 사용되고 있으나, 전기 발광의 메커니즘 상 발광 재료의 개발은 이론적으로 4배까지 발광 효율을 개선시킬 수 있는 가장 좋은 방법 중 하나이다.

[0004] 현재까지 이리듐(III)착물 계열이 발광 발광 재료로 널리 알려져 있으며, 각 RGB(Red, Green, Blue) 색상별로,



, Irppz(, Blue) 등의 재료가 알려져 있으며(Baldo 등, Appl. Phys. Lett., Vol 75, No. 1, 4, 1999; WO 00/70,655; WO 02/7,492; 한국공개특허공보 2004-14346호;), 특히, 최근 일본, 구미에서 많은 발광 재료가 연구되고 있다.

[0005] 적색 발광 및 녹색 발광 재료의 경우, 현재까지 몇몇 우수한 이리듐 착물 재료가 보고되고 있으나, 청색 발광 재료(발광 화합물)의 경우, 상기 화학식의 Firpic이나 Irppz 등이 가능성 있는 재료로 보고되고 있지만, 재료의 수명 측면에서 적색 및 녹색 발광 재료에 비해 현저히 떨어지기 때문에 양산성 및 상용성을 갖기에는 초기 수준이라고 할 수 있다. 특히, 청색 발광 화합물의 성능을 최대로 끌어 낼 수 있는 호스트의 개발이 없이는 양산화 가능성은 매우 희박하다는 한계가 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

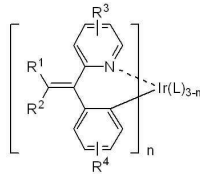
[0006] 따라서, 본 발명의 목적은, 고효율의 청색 발광을 하는, 청색 발광 화합물 및 이를 포함하는 표시 소자를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은, 수명 특성이 우수하여 양산화가 가능한, 청색 발광 화합물 및 이를 포함하는 표시 소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 청색 발광 화합물을 제공한다.

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] 여기서, 상기 L은 보조 리간드이고, R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기 또는 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 환형 알킬기 또는 아릴기, 할로젠기, 시아노기이고, R³ 및 R⁴는, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 환형 알킬기 또는 아릴기, 케톤기, 할로젠기 또는 시아노기이며, n은 1, 2 또는 3이다.

효과

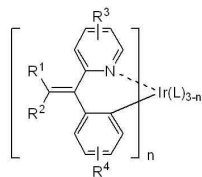
[0012] 본 발명에 따른 신규한 청색 발광 화합물, 즉, 전기 발광 이리듐 착물은, 재료의 수명 특성이 우수하고, 저 도핑 농도에서도 고효율의 청색 발광 특성을 갖는 물질로서, 양산화가 가능하고, 전기 발광 성능을 크게 향상시킬 수 있으며, 발광 발광 재료를 채택함에 있어서 장애가 되었던 청색 발광 재료의 부재(不在)를 해결할 수 있다. 따라서, 유기 발광 다이오드(유기 전기 발광 소자)의 제조에 특히 유용하고, 전계 효과 트랜지스터(Field Effect Transistor), 포토다이오드(Photodiode), 광전지(Photovoltaic cell, Solar Cell), 유기 레이저(Organic Laser), 레이저 다이오드(Laser Diode) 등의 각종 반도체 소자의 제조에도 광범위하게 이용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0014] 본 발명에 따른 청색 발광 화합물은, 청색 인광 화합물, 즉, 청색 전기 인광 특성을 가지는 이리듐 화합물(착물)로서, 하기 화학식 1로 표시된다.

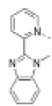
화학식 1



[0015]

[0016] 여기서, 상기 L은 보조 리간드로서, 이리듐 착물을 형성할 수 있는 통상의 리간드가 상기 보조 리간드로서 사용될 수 있으며, 바람직하게는, $\begin{matrix} R_a=O \\ | \\ R_b-O \end{matrix}$, $\begin{matrix} R_c-N \\ | \\ R_d-N \end{matrix}$, $\begin{matrix} R_a=O \\ | \\ R_d-N \end{matrix}$ 및 $\begin{matrix} R_c-N \\ | \\ R_b-O \end{matrix}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것(여기서, 상기 R_a 및 R_b는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 알케닐기 또는 아르알킬기이고, R_c-N 및 R_d-N은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 질소함유 헤테로고리기이다.)이며,

더욱 바람직하게는, (acac), (tmd), (dbm), (pic), (pypy), (pim) 및

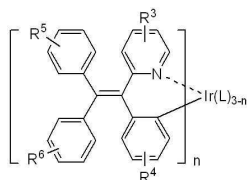


(pbm)로 이루어진 군에서 선택되는 리간드이다.

[0017] 상기 R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10, 더욱 바람직하게는 1 내지 5의 선형 또는 분지형 알킬기 또는 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 4 내지 10의 환형 알킬기 또는 아릴기, 할로젠기 또는 시아노기이고, R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10, 더욱 바람직하게는 1 내지 5의 선형 또는 분지형 알킬기 또는 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 4 내지 10의 환형 알킬기 또는 아릴기, 케톤기, 할로젠기 또는 시아노기이며, n 은 1, 2 또는 3이다. 또한, 상기 치환되는 치환체로는 할로젠기, 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 분지형 알킬기 등을 예시할 수 있다.

[0018] 상기 화학식 1로 표시되는 청색 발광 화합물의 바람직한 예로는, 하기 화학식 2로 표시되는 청색 발광 화합물을 예시할 수 있다.

화학식 2

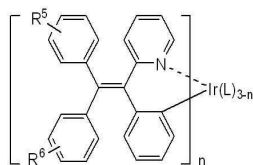


[0019]

[0020] 여기서, 상기 L , R^3 , R^4 및 n 은, 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, R^5 및 R^6 는, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10, 더욱 바람직하게는 1 내지 5의 선형 또는 분지형 알킬기 또는 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 4 내지 10의 환형 알킬기 또는 아릴기, 케톤기, 할로젠기 또는 시아노기이다.

[0021] 상기 화학식 1로 표시되는 청색 발광 화합물의 더욱 바람직한 예로는, 하기 화학식 2로 표시되는 청색 발광 화합물을 예시할 수 있다.

화학식 3

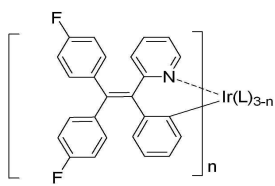


[0022]

[0023] 여기서, 상기 L 및 n 은, 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, R^5 및 R^6 는, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10, 더욱 바람직하게는 1 내지 5의 선형 또는 분지형 알킬기 또는 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 4 내지 10의 환형 알킬기 또는 아릴기, 케톤기, 할로젠기 또는 시아노기이다.

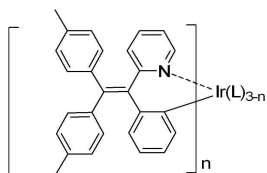
[0024] 상기 화학식 2 내지 3으로 표시되는 청색 발광 화합물의 구체적인 예로는, 하기 화학식 4a 내지 4g로 표시되는 청색 발광 화합물을 예시할 수 있다.

화학식 4a



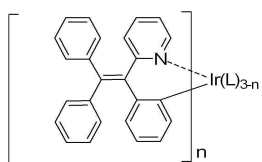
[0025]

화학식 4b



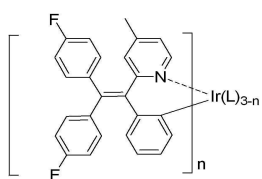
[0026]

화학식 4c



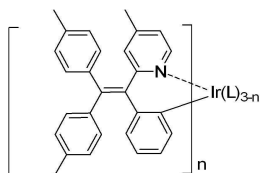
[0027]

화학식 4d



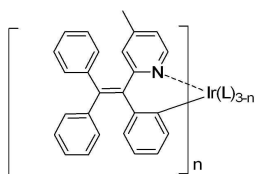
[0028]

화학식 4e



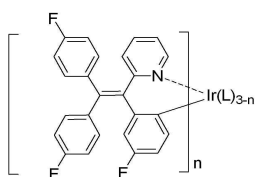
[0029]

화학식 4f



[0030]

화학식 4g



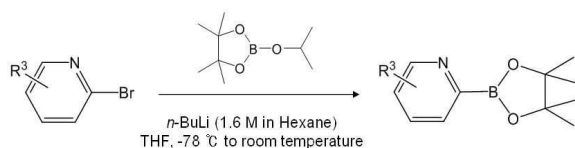
[0031]

[0032] 여기서, 상기 L 및 n은, 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0033] 통상적으로 발광 화합물은 수명 측면에서 매우 취약한 특성이 있으므로, 본 발명의 발광 화합물로는 수명 특성이 우수한, 상기 화학식들의 n이 3인 트리스-킬레이트 착체(tris-chelated complex)가 바람직하게 사용될 수 있으나, 상기 보조 리간드(L)가 1개 이상 포함된 경우(n이 1 또는 2인 경우)의 트리스-킬레이트 착체도 가능하다.

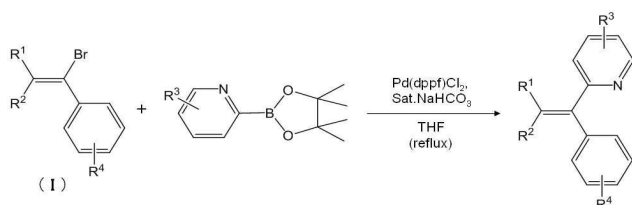
[0034] 본 발명에 따른 청색 발광 화합물(전기 발광 화합물)을 구성하는 피리디닐 유도체 리간드는, 공지의 유기 합성법에 의하여 제조될 수 있으며, 예를 들어, 하기 반응식 1 및 2(여기서, R¹ ~ R⁴는, 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다)에 도시된 제조방법을 응용하여 제조할 수 있다.

반응식 1



[0035]

반응식 2



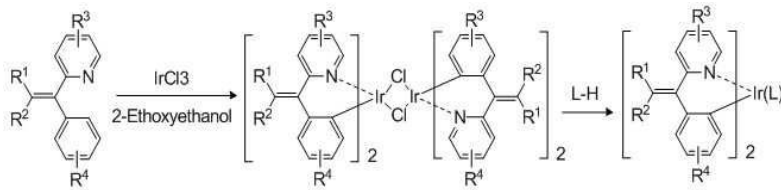
[0036]

[0037] 상기 반응식 1에 도시된 바와 같이, 용이하게 수득할 수 있는 출발물질인 할로겐피리딘 유도체를, 테트라히드로퓨란(THF) 용매 중에서, *n*-부틸리튬(*n*-BuLi)을 사용한 친핵반응으로 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)과 반응시킴으로써 보레인피리딘 유도체 화합물을 제조할 수 있다. 또한, 상기 반응식 2에 도시된 바와 같이, 화합물 (I)과 상기 보레인피리딘 유도체를, THF 용매 중에서, [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]-팔라듐(II)클로라이드([1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]-palladium(II)chloride: Pd(dppf)Cl₂) 및 포화 탄산수소나트륨(NaHCO₃) 용액의 존재 하에서 반응시킴으로써, 상기 피리디닐 유도체 리간드를 제조할 수 있다.

[0038] 본 발명에 따른 피리디닐 유도체 리간드의 제조방법은, 상기의 반응식 1 및 2에 도시된 제조방법 만을 한정하는 것이 아니며, 이외에도 상기 반응식 1 및 2의 제조방법을 응용하거나 다른 경로의 제조방법이 모두 가능하며, 이는 당 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 종래의 유기합성 방법을 이용하여 용이하게 제조할 수 있는 것으로 상세한 기재는 생략한다.

[0039] 본 발명에 따른 발광 화합물(이리듐 착체(complex)) 역시, 공지의 유기 합성법에 의하여 제조될 수 있으며, 예를 들어, 상기 피리디닐 유도체 리간드로부터 하기 반응식 3(여기서, R¹ ~ R⁴는, 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, n=2 이다.)에 도시된 제조방법을 응용하여 제조할 수 있다.

반응식 3



[0040]

[0041]

상기 반응식 3에 도시된 바와 같이, 상기 화학식 1의 n이 2일 경우, 삼염화이리듐(IrCl_3)과 제조된 피리디닐 유도체 리간드를 1 : 2~3, 바람직하게는 1 : 2.1~2.4, 더욱 바람직하게는 1 : 2.2의 몰비로, 용매에 혼합하여 환류시킨 후, 디이리듐 다이머를 분리한다. 상기 용매는 알콜 또는 알콜/물 혼합용매를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol), 2-에톡시에탄올/물 혼합용매가 사용될 수 있다. 다음으로, 상기 디이리듐 다이머와 보조 리간드 L-H(상기 화학식 1에 정의된 L에 수소가 결합된 형태)를, 2-에톡시에탄올 등의 유기 용매에 첨가하고, 혼합 및 가열하여 최종 생성물인 청색 발광 화합물(전기 발광 이리듐 착체)을 제조한다. 최종 생성물의 피리디닐 유도체 리간드와 리간드 L은, 그 조성비에 따라 반응시키는 몰비를 적절히 결정하여 사용할 수 있으며, 보조 리간드의 애시딕(acidic)한 수소 하나를 제거함으로써, 상기 반응을 용이하도록 하는, AgCF_3SO_3 , Na_2CO_3 , NaOH 등의 염기를 2-에톡시에탄올 등의 유기용매에 함께 혼합하여 반응시키는 것이 바람직하다.

[0042]

본 발명에 따른 표시 소자를, 첨부된 도면을 통하여 설명하면 다음과 같다.

[0043]

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 표시 소자(유기 전기 발광 소자)의 구성 단면도를 나타낸 것으로서, 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 유기 전기 발광 소자는 기판(10) 상부에 높은 일함수를 갖는 제1 전극(12)이 정공 주입 전극(hole injection electrode, 애노드)으로서 형성되어 있고, 상기 제1 전극(12) 상부에는 본 발명에 따른 청색 발광 화합물을 포함하는 발광층(14)이 형성되어 있다. 상기 발광층(14)은 본 발명에 따른 발광 화합물만으로 이루어지거나, 본 발명에 따른 발광 화합물을 발광 도판트(dopant)로서 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 발광층(14)은 본 발명에 따른 청색 발광 화합물과 함께, 트리스(8-히드록시퀴놀린)-알루미늄(III)(tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III): Alq3) 등 통상의 유기 발광 화합물, 통상의 형광염료(fluorescent dye) 및/또는 도판트를 더욱 포함할 수도 있다. 본 발명의 청색 발광 화합물이 도판트로 사용될 경우, 같이 사용되는 호스트는, 4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐(4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl: CBP), 1,3-비스(N-카바졸릴)벤젠(1,3-bis(N-carbazolyl)benzene: mCP), 4,4'-N,N'-디카바졸-3,3'-디메틸-비페닐(4,4'-N,N'-dicarbazole-3,3'-dimethyl-biphenyl: CDBP) 등을 사용할 수 있으며, 도핑 농도는, 발광층(14)을 구성하는 전체 화합물의 1 내지 40중량%, 바람직하게는 1 내지 20중량%, 또는, 발광층(14)을 구성하는 전체 화합물의 총 몰수에 대하여, 2 내지 20몰%, 바람직하게는 4 내지 10몰%가 적당하다. 상기 도핑 농도가 너무 낮으면, 발광 효율이 떨어질 우려가 있으며, 너무 높을 경우, 특별한 장점은 없으며, 불필요하다.

[0044]

상기 발광층(14)의 상부에는 낮은 일함수를 가지는 제2 전극(16)이 전자 주입 전극(electron injection electrode, 캐소드)으로서 상기 제1 전극(12)에 대향되도록 형성되어 있다. 이와 같은 유기 전기 발광 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 전기 발광 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 인듐틴옥사이드(Indium Tin Oxide; ITO), 폴리아닐린, 은(Ag) 등으로 이루어질 수 있으며, 상기 제2 전극(16)은 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 또는 리튬-알루미늄(Li-Al), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등의 금속합금 등으로 이루어질 수 있다.

[0045]

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 전기 발광 소자의 구성 단면도로서, 도 2에 도시된 유기 전기 발광

소자는 제1 및 제2 전극(12, 16)에서 각각 생성된 정공과 전자가 발광층(14)으로 용이하고 정확하게 주입되도록, 정공 주입층(20), 정공 전달층(22), 정공 차단층(정공 블로킹(hole blocking)층)(24), 전자 주입층(26) 및 전자 전달층(28)이 더욱 형성되어 있는 것이 도 1에 도시된 유기 전기 발광 소자와 상이한 점이다. 상기 정공 주입층(20) 및 정공 전달층(22)은 투명 ITO박막 전극 등의 정공 주입 전극(12)으로부터 정공의 주입을 용이하게 하는 기능 및 정공을 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서, 상기 정공 주입층(20)은, 비한정적으로 미국특허 제4,356,429호에 개시된 프탈로시아닌 구리 등의 포피리닉(porphyrinic)화합물, 예를 들면, 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)트리페닐아민(4,4',4"-tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)triphenylamine: m-MTDATA)이나, 4,4',4"-트리스(N,N-(2-나프틸-페닐아미노)트리페닐아민(4,4',4"-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino)triphenylamine: 2-TNATA) 등으로 이루어질 수 있고, 상기 정공 전달층(22)은, N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-디페닐-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(N,N'-bis-(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine: NPB), 트리페닐디아민 유도체, 스티릴아민 유도체, N,N'-디페닐-N,N'-비스(α -나프틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(α -naphthylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine: α -NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체를 사용하여 형성할 수 있다. 상기 전자 주입층(26) 및 전자 전달층(28)은 전자 주입 전극(16)으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능 및 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서, 상기 전자 주입층(26)은, 비한정적으로 리튬퀴놀레이트(lithium quinolate: Liq), 염화나트륨(NaCl), 불화세슘(CsF), 산화리튬(Li₂O), 산화바륨(BaO) 등으로 이루어질 수 있고, 상기 전자 전달층(28)은, 비한정적으로 퀴놀린 유도체, 예를 들어, 트리스(8-히드록시퀴놀린)-알루미늄(III)(tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III): Alq3) 등으로 이루어질 수 있다. 상기 정공 차단층(24)은, 정공이 발광층(14)을 통과하는 것을 차단하는 것으로서, 비한정적으로, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(p-페닐페놀라토)알루미늄(III)(Bis(2-methyl-8-quinolinato)(p-phenylphenolato)aluminum(III): BA1q) 등으로 이루어질 수 있다. 상기 층(20, 22, 24, 26, 28)들은 발광층(14)에 주입되는 정공과 전자를 증대, 감금 및 결합시키고, 발광효율을 개선하는 기능을 한다. 상기 발광층(14) 및 상기 층(20, 22, 24, 26, 28)들의 두께는, 특별히 제한되지 않으며, 형성 방법에 따라라도 다르지만, 상기 발광층(14)은 통상 5 내지 500nm의 두께를 가지며, 상기 정공 주입층(20)은 통상 5 내지 100nm, 상기 정공 전달층(22)은 통상 1 내지 50nm, 상기 정공 차단층(24)은 통상 1 내지 40nm, 상기 전자 주입층(26)은 0.1 내지 10nm, 상기 전자 전달층(28)은 1 내지 50nm의 두께를 갖을 수 있다.

[0046] 상기 전극 및 층들은 유기 전기 발광 소자의 제작에 통상적으로 사용되는 진공 증착법, 스핀 코팅법 등에 의하여 형성될 수 있다. 본 발명의 청색 발광 화합물은, 도 1 또는 도 2에 도시된 구조의 유기 전기 발광 소자 뿐만 아니라, 정공-전자 결합에 의한 발광 현상을 나타내는 다양한 구조의 유기 전기 발광 소자 및 다양한 반도체 소자에 적용될 수 있다. 이와 같은 다양한 유기 전기 발광 소자의 구조는, 예를 들면, 미국 특허 제4,539,507호, 제5,151,629호 등에 개시되어 있다.

[0047] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

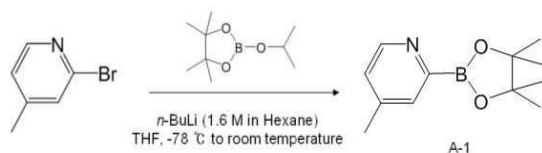
[0048]

[0049] [실시예 1] 청색 발광 화합물의 합성

[0050] 가. 화학식 A-1로 표시되는 피리딘 유도체의 합성

[0051] 하기 반응식 4에 나타난 바와 같이, 질소 하에서 2-브로모-4-메틸피리딘 5.0g(29mmol)을 테트라히드로퓨란(THF) 50mL에 녹이고, -78℃에서 n-부틸리튬(1.6M solution in hexane 22mL)를 첨가한 다음, 30분간 교반하였다. 상기 반응 혼합물에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 7.2ml(35mmol)를 천천히 첨가하고 30분 동안 교반시킨 다음, 반응 온도를 상온까지 상승시키고 5시간 동안 교반시켰다. 반응을 정지시키고, 생성물을 추출하여 고체 형태의 보레인이 치환된 피리딘 유도체 4.5g(20mmol, 화합물 A-1, 수율 70%)을 제조하였다.

반응식 4



[0052]

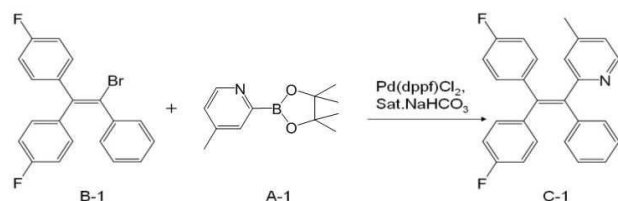
[0053]

나. 화학식 C-1로 표시되는 리간드의 합성

[0054]

하기 반응식 5에 나타낸 바와 같이, 상기 "가" 단계에서 제조된 피리딘 유도체(화합물 A-1) 4.5g(20mmol)과 하기 B-1로 표시되는 화합물 5.8g(15mmol)을 테트라히드로퓨란(THF) 100ml에 녹이고, Pd(dppf)Cl₂([1,1'-bis(diphenylphosphino) ferrocene]palladium(II)chloride) 0.6g(0.75mmol) 및 포화 탄산수소나트륨(NaHCO₃) 용액 60ml을 첨가한 다음, 12시간 동안 환류시켰다. 반응 종결 후, 생성물을 물과 에틸아세테이트로 추출하고, 실리카겔 컬럼크로마토그래피를 이용하여 정제함으로써, 순수한 하기 화학식 C-1로 표시되는 리간드 4.2g(11mmol, 수율 73%)을 수득하였다.

반응식 5



[0055]

[0056]

다. 화학식 E-1로 표시되는 청색 발광 화합물의 합성

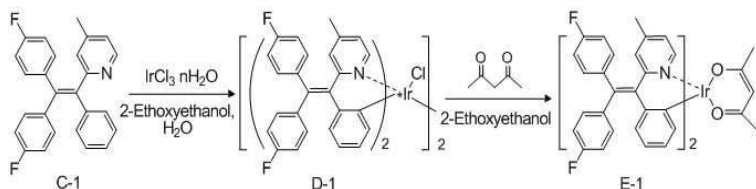
[0057]

하기 반응식 6에 나타낸 바와 같이, 상기 "나" 단계에서 제조된 화학식 C-1로 표시되는 리간드 4.2g(11mmol)과 삼염화이리듐(IrCl₃) 1.3g(4.4mmol)을 2-에톡시에탄올 45ml에 녹여 질소 하에서 12시간 동안 환류시켰다. 생성된 고체를 여과하고 물로 씻어 준 후, 염화메틸렌으로 추출하고 톨루엔 혼합용액으로 재결정하여, 하기 화학식 D-1로 표시되는 μ -디클로로 다이리듐 중간체 4g(2mmol, 수율 86%)를 수득하였다.

[0058]

다음으로, 상기 다이리듐 중간체(D-1 화합물) 4g(2mmol)을 2-에톡시에탄올 50ml에 녹이고 2,4-펜탄디온(2,4-pentanedione) 0.8g(8mmol)과 130°C에서 12시간 동안 반응시켜, 하기 화학식 E-1로 표시되는 청색 발광 화합물 2g(2mmol, 수율 50% 미만)을 수득하였다.

반응식 6



[0059]

[0060]

[실시예 2] 청색 발광 화합물의 합성

[0061]

가. 화학식 A-1로 표시되는 피리딘 유도체의 합성

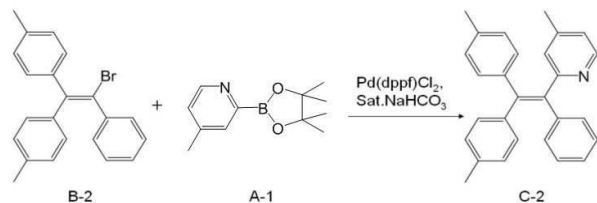
[0062]

상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여, 상기 화학식 A-1로 표시되는 피리딘 유도체 4.5g(20mmol, 수율 70%)을 제조하였다.

[0063] 나. 화학식 C-2로 표시되는 리간드의 합성

[0064] 하기 반응식 7에 나타낸 바와 같이, 상기 화학식 B-1로 표시되는 화합물 대신 화학식 B-2로 표시되는 화합물 5.4g(15 mmol)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로, 하기 화학식 C-2로 표시되는 리간드 3.4g(9mmol, 수율 63%)을 수득하였다.

반응식 7



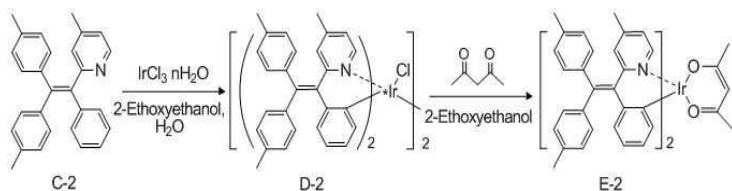
[0065]

[0066] 다. 화학식 E-2로 표시되는 청색 발광 화합물의 합성

[0067] 하기 반응식 8에 나타낸 바와 같이, 상기 "나"단계에서 제조된 화학식 C-2로 표시되는 리간드 3g(8mmol)과 삼염화아이리듐(IrCl_3) 1.0g(3.2mmol)을 2-에톡시에탄올 45mL에 녹여 질소 하에서 12시간 동안 환류시켰다. 생성된 고체를 여과하고 물로 씻어 준 후, 염화메틸렌으로 추출하고 톨루엔 혼합용액으로 재결정하여, 하기 화학식 D-2로 표시되는 μ -디클로로 디이리듐 중간체 2.8g(1.5mmol, 수율 90%)를 수득하였다.

[0068] 다음으로, 상기 디이리듐 중간체(D-2 화합물) 2.8g(1.5mmol)을 2-에톡시에탄올 50mL에 녹이고 2,4-펜탄디온(2,4-pentanedione) 0.7g(7mmol)과 130°C에서 12시간 동안 반응시켜, 하기 화학식 E-2로 표시되는 청색 발광 화합물 1.5g(1.5mmol, 수율 50% 미만)을 수득하였다.

반응식 8



[0069]

[0070] [실시예 3] 청색 발광 화합물의 합성

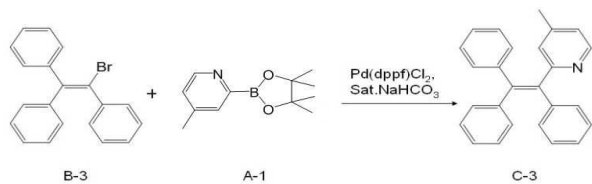
[0071] 가. 화학식 A-1로 표시되는 피리딘 유도체의 합성

[0072] 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여, 상기 화학식 A-1로 표시되는 피리딘 유도체 4.5g(20mmol, 수율 70%)을 제조하였다.

[0073] 나. 화학식 C-3로 표시되는 리간드의 합성

[0074] 하기 반응식 9에 도시된 바와 같이, 상기 화학식 B-1로 표시되는 화합물 대신 하기 화학식 B-3로 표시되는 화합물 5.4g(15mmol)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로, 하기 화학식 C-3로 표시되는 리간드 4.5g(13mmol, 86%)을 수득하였다.

반응식 9



[0075]

[0076]

다. 화학식 E-3로 표시되는 청색 발광 화합물의 합성

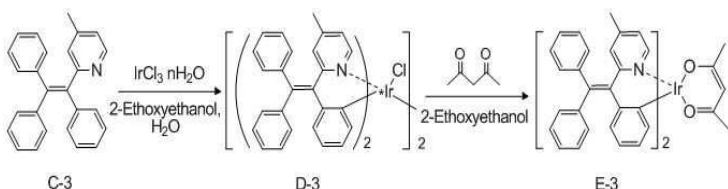
[0077]

하기 반응식 10에 도시된 바와 같이, 상기 "나"단계에서 제조된 화학식 C-3로 표시되는 리간드 4g(11mmol)과 삼염화이리듐(IrCl_3) 1.3g(4.4mmol)을 2-에톡시에탄올 45mL에 녹여 질소 하에서 12시간 동안 환류시켰다. 생성된 고체를 여과하고 물로 씻어 준 후, 염화메틸렌으로 추출하고 톨루엔 혼합용액으로 재결정하여, 하기 화학식 D-3로 표시되는 μ -디클로로 디이리듐 중간체 3.8g(2.0mmol, 수율 90%)를 수득하였다.

[0078]

다음으로, 상기 디이리듐 중간체(D-3 화합물) 3.8g(2.0mmol)을 2-에톡시에탄올 50mL에 녹이고 2,4-펜탄디온(2,4-pentanedione) 1.0g(10mmol)과 130℃에서 12시간 동안 반응시켜, 하기 화학식 E-3로 표시되는 청색 발광 화합물 1.8g(1.8mmol, 수율 50% 미만)을 수득하였다.

반응식 10



[0079]

[0080]

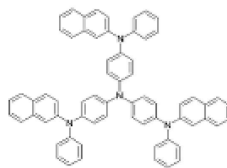
[실시예 4 내지 6] 유기 전기 발광 소자의 제작 및 평가

[0081]

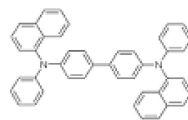
가. 유기 전기 발광 소자의 제작

[0082]

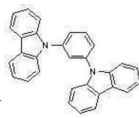
하기 표 1에 따라, 각 실시예별로, 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 청색 발광 화합물을 발광 도판트로 사용하여 유기 전기 발광 소자(OLED)를 제작하였다. 먼저 OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(저항: $15\Omega/\square$)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로, 진공 증착 장비의 기관 폴더에 ITO 기관을



설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 2-TNATA()를 넣고, 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기관 상에 60nm 두께의 정공 주입층

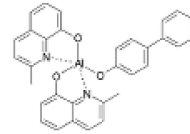


을 증착하였다. 다음으로, 상기 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 NPB()를 넣고, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 정공 주입층 위에 20nm 두께의 정공 전달층을 증착하였다. 다음으로, 상기 진공 증착

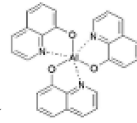


장비 내의 다른 셀에 발광 호스트 재료인 mCP()를 넣고, 또 다른 셀에는 실시예별로, 하기 표 1에 따라, 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 발광 화합물을 각각 넣은 후(각각 실시예 4, 5 및 6), 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도핑함으로써, 상기 정공 전달층 위에 30nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이때의 도핑 농도는

발광층을 구성하는 전체 화합물의 총 몰수에 대하여, 4 내지 10 mol%가 적당하다. 다음으로, 상기 NPB 증착의



경우와 동일한 방법으로, 상기 발광층 위에 정공 차단층으로서, BAlq()를 10nm의 두께로 증착



시키고, 이어서 전자 전달층으로서, Alq3()을 20nm 두께로 증착하였다. 다음으로, 전자 주입층으로



서, Liq()를 1 내지 2nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 알루미늄(Al) 음극을 150nm의 두께로 증착하여 유기 전기 발광 소자(OLED)를 제작하였다.

[0083] 나. 청색 발광 화합물의 광학적 특성 평가

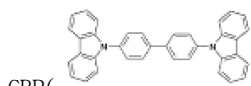
[0084] 재료 별로 합성 수율이 높은 착물은, 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 OLED 발광층의 도판트로 사용하였으며, 합성 수율이 낮은 재료의 경우는 광 발광 피크만 확인하였다. 광 발광 피크(파장)는 10^{-4} M 이하 농도의 염화메틸렌 용액을 제조하여, 분광흡도계(제조사: 동일시마즈)를 사용하여 측정하였다. 모든 재료의 광 발광 측정 시 여기(excitation) 파장은 250nm로 하였다. 전기 발광 파장은 형광광도계(제조사: 동일시마즈)를 사용하여 측정하였다. OLED의 발광 효율은 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 측정된 값들이며, 색채휘도계(제품명: BM-7, 제조사: Topcon)를 사용하여 측정하였다. 상기 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었고, 도 3 내지 6에 상기 실시예 4(호스트: mCP)의 유기 전기 발광 소자의 전기 발광 스펙트럼, 전류밀도-전압 특성, 휘도-전압 특성, 발광 효율(cd/A)-전류밀도 특성을 도시하였다.

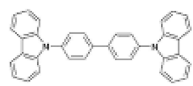
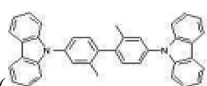
표 1

	발광 화합물	광 발광 파장(nm)	전기 발광 파장(nm)	발광 효율(cd/A)
실시예 4	실시예 1 (E-1)	440	456	3.0
실시예 5	실시예 2 (E-2)	465	476	1.5
실시예 6	실시예 3 (E-3)	473	490	2.2

[0086] 상기 표 1로부터, 본 발명에 따른 청색 발광 화합물을 사용한 유기 전기 발광 소자(OLED)는 발광효율이 1.5 내지 $3.0\text{cd}/\text{A}$ 로서, 발광효율이 우수함을 알 수 있다. 또한 광 발광 파장이 440 내지 473nm이고, 전기 발광 파장은 456 내지 490nm로서, 양호한 청색 발광을 나타낸다.

[0087] 상기 실시예 4 내지 6에서, 발광 호스트 재료로는 EL 발광 파장에 따라, 상기 mCP 외에



CBP() , CDBP() 등을 사용할 수 있으며, 이때의 도핑 농도는 발광층을 구성하는 전체 화합물의 총 몰수에 대하여, 4 내지 10 mol%가 적당하다. 상기 mCP 대신 상기 CBP 및 CDBP를 사용한 유기 전기 발광 소자(OLED)의 경우도, 상기 실시예 4 내지 6의 결과와 유사한 결과를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0088] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전기 발광 소자의 구성 단면도.

[0089] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 전기 발광 소자의 구성 단면도.

[0090] 도 3은 실시예 1의 청색 발광 화합물을 도판트(호스트: mCP)로 사용한 유기 전기 발광 소자의 전기 발광 스펙트

럼.

[0091] 도 4는 실시예 1의 청색 발광 화합물을 도판트(호스트: mCP)로 사용한 유기 전기 발광 소자의 전류밀도-전압 특성을 나타낸 그래프.

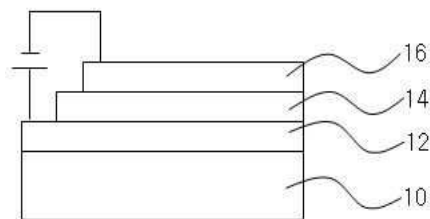
[0092] 도 5는 실시예 1의 청색 발광 화합물을 도판트(호스트: mCP)로 사용한 유기 전기 발광 소자의 휘도-전압 특성을 나타낸 그래프.

[0093] 도 6은 실시예 1의 청색 발광 화합물을 도판트(호스트: mCP)로 사용한 유기 전기 발광 소자의 발광 효율(cd/A)-전류밀도 특성을 나타낸 그래프.

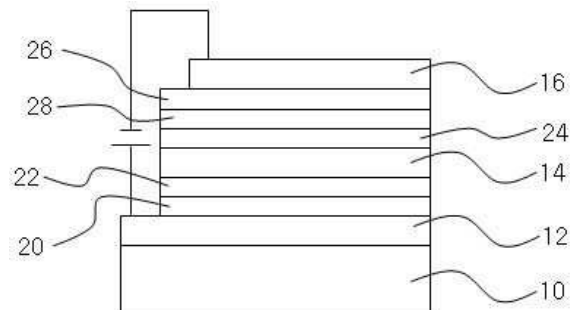
[0094]

도면

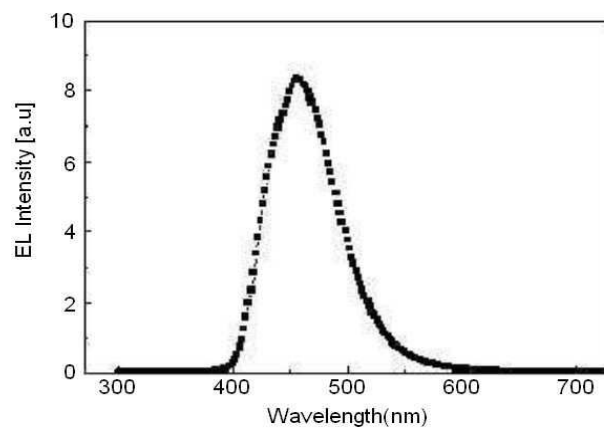
도면1



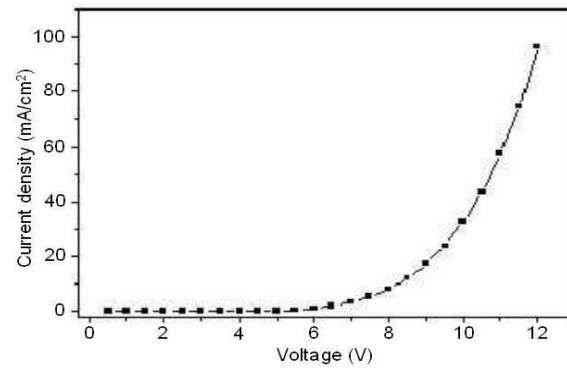
도면2



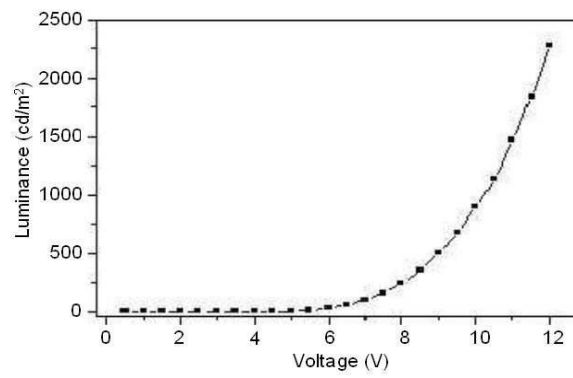
도면3



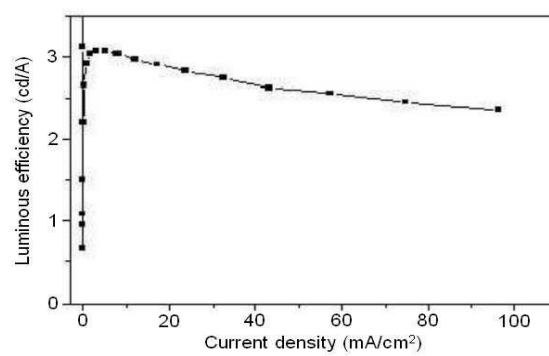
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	高效蓝光发光化合物和含有它的显示元件		
公开(公告)号	KR1020100111085A	公开(公告)日	2010-10-14
申请号	KR1020090029471	申请日	2009-04-06
[标]申请(专利权)人(译)	kolonauto有限公司		
申请(专利权)人(译)	kolon弟弟士有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	kolon弟弟士有限公司		
[标]发明人	SHIN HYUN SEO CHOI SUNG KEUN 최성근 KIM JEONG SOO 김정수 IM WOO BIN 임우빈 KIM YOUNG EUN 김영은		
发明人	신현서 최성근 김정수 임우빈 김영은		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	李相HUN		
其他公开文献	KR101131886B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明公开了一种发光化合物，其用作显示装置的发光层形成材料，其寿命特性优异，具有高效率的蓝色电致发光特性和包括该发光化合物的显示装置。发蓝光的发光化合物表示为以下化学式。这里，L是氢，它是辅助配体，R³和R⁴是取代或未取代的碳数1至20或支链烷基或烷氧基，环烷基或芳基的直链。取代或未取代的碳数为4至20，卤素基团和氰基为n为1，且2或3分别为氢，取代或未取代的碳的烷基或烷氧基数字1至20，环烷基或取代或未取代的碳数为4至20的芳基，酮基和卤素基团或氰基。铱络合物，蓝光发光，有机电致发光器件，发光层，寿命特性。

