



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2007-0044845
C09K 11/06 (2006.01) (43) 공개일자 2007년05월02일

(21) 출원번호 10-2005-0101026
(22) 출원일자 2005년10월26일
심사청구일자 2005년10월26일

(71) 출원인 네오뷰코오롱 주식회사
경기도 광주군 실촌면 건업리 557-6

(72) 발명자 박재한
충남 천안시 쌍용동 월봉대우아파트 105동 502호
김기석
경기 성남시 분당구 구미동 무지개마을 LG아파트 205-1602
김정수
충남 홍성군 홍성읍 월산리 부영아파트 202동 401호

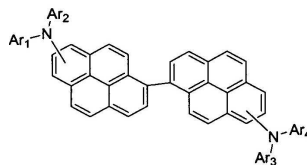
(74) 대리인 이상현

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 녹색 발광 유기화합물 및 이를 포함하는 유기 발광다이오드

(57) 요약

수명이 길고 발광효율이 우수한 피렌(pyrene)계 녹색 발광 유기화합물 및 이를 포함하는 유기 발광다이오드가 개시된다. 상기 녹색 발광 유기화합물은 하기 화학식을 가지며, 상기 유기 발광다이오드는 높은 일함수를 갖는 제1 전극, 낮은 일함수를 갖는 제2 전극, 및 상기 녹색 발광 유기화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기화합물층을 더욱 포함한다.



상기 화학식에서, Ar₁, Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 각각 독립적으로 수소, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 아릴기, 아미노 아릴기 또는 헤테로아릴기이며, 인접한 Ar₁, Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 서로 결합하여 고리(ring)를 형성할 수 있다.

대표도

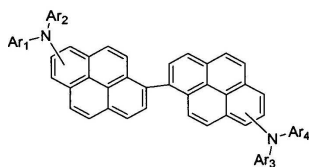
도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 녹색 발광 유기화합물.

[화학식 1]



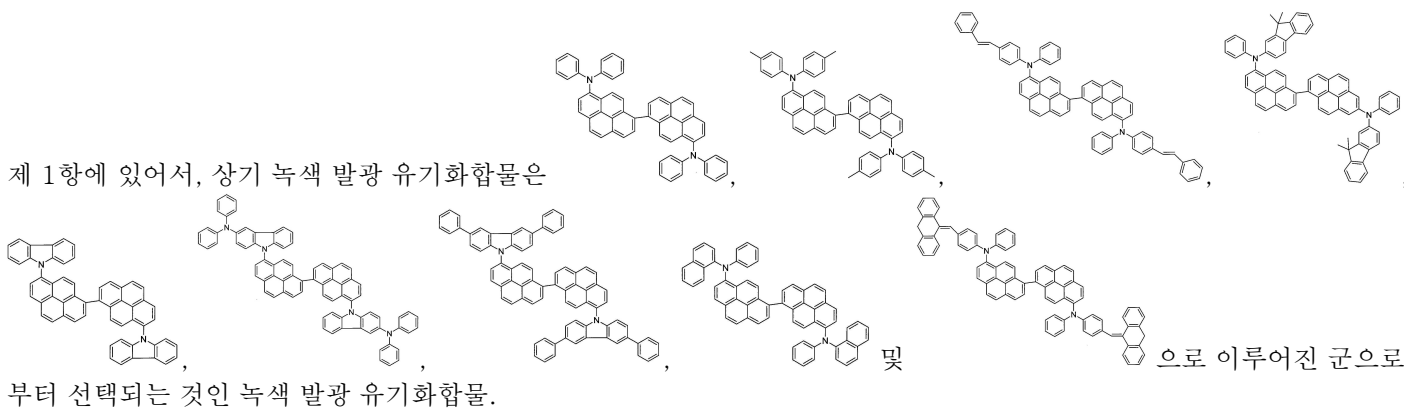
상기 화학식 1에서, Ar₁, Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 각각 독립적으로 수소, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 아릴기, 아미노 아릴기 또는 헤테로아릴기이며, 인접한 Ar₁, Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 서로 결합하여 고리(ring)를 형성할 수 있다.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 인접한 Ar₁, Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 서로 결합하여 고리(ring)를 형성하는 것인 녹색 발광 유기화합물.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 녹색 발광 유기화합물은



청구항 4.

높은 일함수를 갖는 제1전극;

낮은 일함수를 갖는 제2 전극; 및

상기 화학식 1의 유기화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기화합물층을 포함하는 유기 발광다이오드.

청구항 5.

제 4항에 있어서, 상기 유기화합물층은 녹색 발광층인 것인 유기 발광다이오드.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 녹색 발광 유기화합물 및 이를 포함하는 유기 발광다이오드에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 수명이 길고 발광효율이 우수한 피렌(pyrene)계 녹색 발광 유기화합물 및 이를 포함하는 유기 발광다이오드(Organic Light-Emitting Diode: OLED)에 관한 것이다.

일반적으로 EL(Electroluminescence device)이라고도 불리는 유기 발광다이오드는 액정표시장치(Liquid Crystal Display; LCD), 플라스마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel; PDP), 전계 방출 디스플레이(Field Emission Display; FED) 등과 함께 대표적인 평판 표시 장치 중의 하나로서, 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 EL은 자발 발광 소자이므로 휘도 및 시야각 특성이 우수하고, 응답 속도가 빠를 뿐만 아니라, 구동 전압이 낮고, 이론적으로 가시 영역에서의 모든 색상의 발광이 가능한 장점이 있다.

유기 발광다이오드는 일함수가 큰 ITO 등의 투명전극 및 일함수가 작은 Mg 등의 금속 전극 사이에 발광 특성을 가지는 유기 발광층을 형성하고, 상기 전극에 전압을 인가하여 각 전극에서 생성된 정공 및 전자가 유기 발광층에서 결합할 때, 유기 발광층이 빛을 발생시키는 성질을 이용한 것이다. 이와 같은 유기 발광다이오드의 유기 발광층을 형성하기 위한 다양한 유기화합물이 알려져 있으며, 이중 녹색영역(550nm)에서 빛을 발하는 물질로 알루미늄퀴논(Alq_3 ; aluminum-tris(8-hydroxyquinolate), 미국특허 제4,539,507호 및 제5,150,006호 참조), 특히 4-위치에 메틸기가 치환된 4-MAlq가 높은 발광효율을 보이는 것으로 알려져 있다. 또한, 녹색 발광효율을 더욱 향상시키기 위한 방법으로 쿠마린 6(coumarin 6), 퀴나크리돈(Quinacridone), N-치환 퀴나크리돈 유도체 등의 고양자 효율의 녹색 도판트 재료를 Alq_3 등의 호스트에 분산시켜 녹색 발광층을 형성하는 방법이 알려져 있다. 하지만, 발광효율 향상을 위해 첨가되는 퀴나크리돈의 N-H기는 다른 분자의 카르보닐기 등과 불안정한 수소결합을 이룰 수 있고, 이러한 내부의 분자적 공동작용으로 인해 인접한 퀴나크리돈 분자들이 여기된 상태에서 다이머 등을 생성하기 때문에 전계발광의 작동에 바람직하지 않은 영향을 미친다. 또한 N-알킬퀴나크리돈은 상기 퀴나크리돈이 지닌 수소결합의 문제를 해결하였지만, 여전히 전계발광효율, 안정성 및 전계발광소자 수명 개선이 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

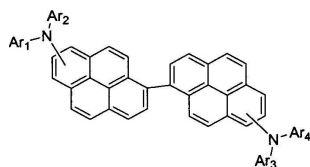
따라서 본 발명의 목적은 수명이 길고 발광효율이 우수한 피렌(pyrene)계 녹색 발광 유기화합물 및 이를 포함하는 유기 발광다이오드를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 발광 색상의 제어가 용이할 뿐만 아니라, 고품위의 녹색 발광을 하는 피렌(pyrene)계 녹색 발광 유기화합물 및 이를 포함하는 유기 발광다이오드를 제공하는 것이다.

발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 녹색 발광 유기화합물을 제공한다. 본 발명은 또한 높은 일함수를 갖는 제1 전극, 낮은 일함수를 갖는 제2 전극, 및 상기 녹색 발광 유기화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기화합물층을 포함하는 유기 발광다이오드를 제공한다. 상기 유기화합물층은 발광층, 정공주입층, 정공수송층, 전자주입층, 또는 전자수송층일 수 있다.

[화학식 1]

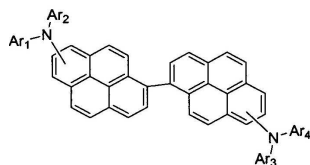


상기 화학식 1에서, Ar₁, Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 각각 독립적으로 수소, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 아릴기, 아미노 아릴기 또는 헤테로아릴기이며, 인접한 Ar₁, Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 서로 결합하여 고리(ring)를 형성할 수 있다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

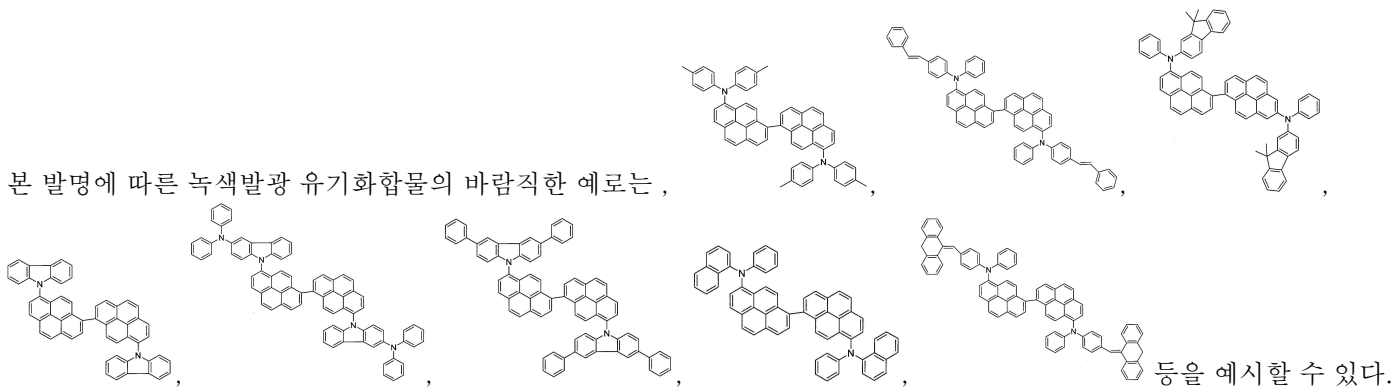
본 발명에 따른 녹색 발광 유기화합물은 전자-정공의 재결합에 의하여 발생하는 에너지를 받아 발광하는 피렌(pyrene)계 화합물로서, 하기 화학식 1의 구조를 가진다.

화학식 1



상기 화학식 1에서, Ar₁, Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 각각 독립적으로 수소 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 아릴기, 아미노 아릴기 또는 헤테로아릴기이며, 인접한 Ar₁, Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 서로 결합하여 고리(ring)를 형성할 수 있다. 바람직하게는 상기 Ar₁, Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 탄소수 6 내지 50의 아릴기이고, Ar₁과 Ar₂이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고 Ar₃과 Ar₄이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

본 발명에 따른 녹색발광 유기화합물의 바람직한 예로는,



등을 예시할 수 있다.

본 발명에 따른 녹색 발광 유기화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 기본 골격에 치환되는 치환체에 따라 발광 파장 및 전하/정공 주입/수송 특성이 변화하므로, 치환체를 적절히 선정함으로써 원하는 발광 파장, 전하 전달 특성 등의 물성을 가지는 유기화합물층을 형성할 수 있다. 본 발명에 따른 녹색 발광 유기화합물은 내열성이 우수하여 발광 소자의 수명과 생산성을 향상시킬 뿐만 아니라, 고효율, 고품위의 녹색 발광을 한다. 본 발명에 따른 피렌(pyrene)계 화합물은 공지된 다양한 유기 합성법을 사용하여 제조될 수 있다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광다이오드의 구성 단면도를 나타낸 것으로서, 도 1에 도시된 바와 같이, 유기 발광다이오드는 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 녹색 발광 화합물을 포함하는 발광층(14)이 형성되어 있다. 또한 상기 발광층(14)은 본 발명에 따른 녹색 발광 화합물과 함께, Alq₃ 등 통상의 유기 발광화합물, 통상의 형광염료(fluorescent dye) 및/또는 도판트(dopant)를 더욱 포함할 수도 있다. 본 발명의 화합물이 9,10-다이(2-나프틸)안트라센(9,10-di(2-naphthyl)anthracene: ADN)과 같은 통상의 호스트 물질과 함께 도판트로 사용되는 경우에는, 상기 도판트

의 함량은, 호스트/도판트 전체 혼합물에 대하여, 바람직하게는 1 내지 20 중량%이고, 더욱 바람직하게는 5 내지 10 중량%이다. 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 발광다이오드의 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 녹색 빛을 발산하게 되며, 발산된 빛은 투명한 재질로 이루어진 제1 전극(12) 및 기판(10)을 통과하여 화상을 표시한다. 상기 유기 발광다이오드의 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 Al, Mg, Ca 또는 LiAl, Mg-Ag 등의 금속합금 등으로 이루어질 수 있다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 발광다이오드의 구성 단면도로서, 도 2에 도시된 유기 발광다이오드는 제1 및 제2 전극(12, 16)에서 각각 생성된 정공과 전자가 발광층(14)으로 용이하게 주입되도록, 정공 주입 및 수송층(21, 22) 및 전자 주입 및 수송층(25, 26)이 더욱 형성되어 있는 것이 도 1에 도시된 유기 발광다이오드와 상이한 점이다. 상기 정공 주입 및 수송층(21, 22)은 정공 주입 전극(12)으로부터 정공의 주입을 용이하게 하는 기능 및 정공을 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서, 상기 정공 주입층(21)은 비한정적으로 미국특허 제4,356,429호에 개시된 프탈로시아닌 구리 등의 포피리닉(porphyrinic)화합물, 예를 들면 m-MTDATA(4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민)으로 이루어질 수 있고, 상기 정공 수송층(22)은 NPB (N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸)-1,1'-비페닐)-4,4'-디아민, 트리페닐디아민 유도체, 스티릴아민 유도체, α -NPD (N,N'-디페닐-N,N'-비스(α -나프틸)-[1,1'-바이페닐]4,4'-디아민) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체를 사용하여 형성할 수 있다. 상기 전자 주입 및 수송층(25, 26)은 전자 주입 전극(16)으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능 및 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서, 비한정적으로 킴놀린 유도체, 특히, 트리스(8-킴놀리노레이트)알루미늄 (알루미나퀴논, Alq₃) 등 통상의 화합물이 상기 전자 수송층(26)을 형성하기 위하여 사용될 수 있다. 이들 층(21, 22, 25, 26)은 발광층(14)에 주입되는 정공과 전자를 증대, 감금 및 결합시키고, 발광효율을 개선하는 기능을 한다. 상기 발광층(14), 정공 주입 및 수송층(21, 22) 및 전자 주입 및 수송층(25, 26)의 두께는 특별히 제한되는 것이 아니고, 형성 방법에 따라서도 다르지만 통상 5 내지 500nm정도의 두께를 가진다.

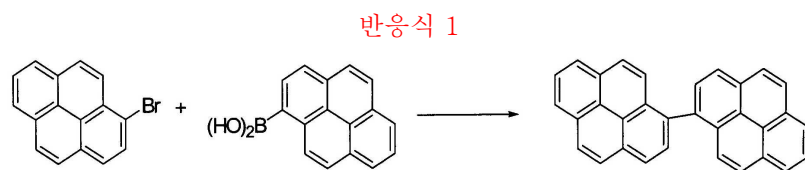
본 발명에 따른 유기 발광화합물은 발광층(14)의 호스트 또는 도판트 물질로서 사용될 수 있으며, 다른 층과의 포텐셜 차이에 따라, 상기 정공 주입 및 수송층(21, 22) 및/또는 전자 주입 및 수송층(25, 26)에 포함되어, 전자 및 정공을 주입/수송하는 기능을 할 수도 있다. 상기 유기층들은 유기 발광 다이오드의 제작에 통상적으로 사용되는 진공 증착법, 스핀 코팅법 등에 의하여 형성될 수 있다. 본 발명의 유기 발광화합물은 도 1 또는 도 2에 도시된 구조의 유기 발광다이오드 뿐만 아니라, 정공-전자 결합에 의한 발광 현상을 나타내는 다양한 구조의 유기 전계발광 소자 및 다양한 반도체 소자에 적용될 수 있다. 이와 같은 다양한 유기 발광다이오드의 구조는, 예를 들면, 미국 특허 제4,539,507호, 제5,151,629호 등에 개시되어 있다.

다음으로 본 발명의 이해를 돕기 위한 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[실시예 1] 녹색 발광 유기화합물의 합성

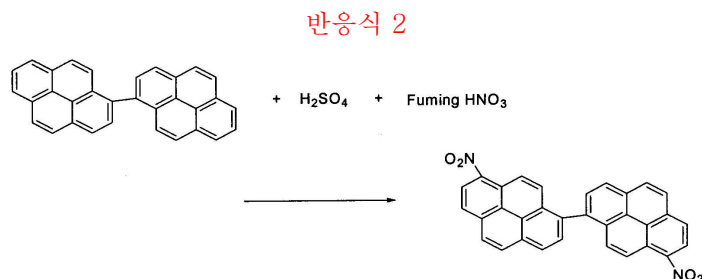
가. 1,1'-비피레닐(1,1'-Bipvrenyl)의 합성

하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 1-브로모피렌(1-bromopyrene) 10g(35mmol), 피렌-1-보로닉 엑시드(pyrene-1-boronic acid) 11.22g(45mmol), 팔라듐 촉매(Pd(PPh₃)₄, Ph=페닐) 1.4g(1.2mmol) 및 2M 탄산나트륨(Na₂CO₃) 90ml (122mmol)를 톨루엔(toluene) 250ml와 에탄올(Ethanol) 40ml의 혼합액에 첨가한 후, 100℃에서 24시간동안 교반시켰다. 반응이 완결된 후, 반응물을 여과하고, 여과된 반응물을 메탄올 400ml로 결정화하여 노란색 고체인 1,1'-비피레닐 10.6g(수율: 65%)을 합성하였다.



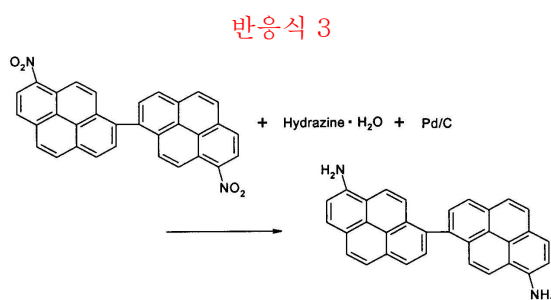
나. 8,8'-디니트로-1,1'-비피레닐(8,8'-Dinitro-1,1'-bipvrenyl)의 합성

하기 반응식 2에 나타난 바와 같이, 1,1'-비피레닐 5g(12.3mmol) 및 농황산 2.41g(24.5mmol)을 클로로포름 (Chloroform) 70ml에 첨가시키고, 0℃로 냉각시킨 후, 농질산 1.58g(25.2mmol)을 서서히 적가 하였다. 적가가 완료되고 4시간 후 반응물을 여과시키고, 물 1L 및 메탄올 500ml로 세척시킨 후, 건조시켰다. 건조된 고체를 컬럼크로마토 그래피 (헥산(Hx):클로로포름(CHCl₃) = 1:1)로 분리하고, 용매를 제거하여 황색 고체인 8,8'-디니트로-1,1'-비피레닐 1.21g(수율: 20%)을 얻었다.



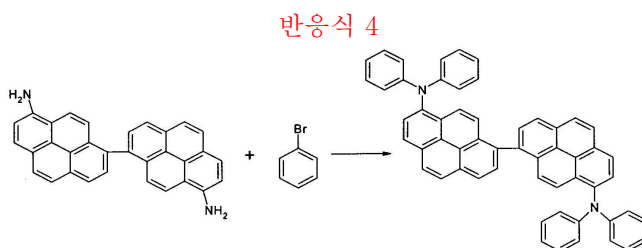
다. 1,1'-비피레닐-8,8'-디아민(1,1'-Bipylene-8,8'-diamine)의 합성

하기 반응식 3에 나타난 바와 같이, 8,8'-디니트로-1,1'-비피레닐 3g(6.1mmol) 및 팔라듐 착물(charcoal)(Pd/C) 0.3g을 에탄올 50ml에 첨가 후, 환류 교반시키면서, 반응이 완료될 때까지 히드라진 모노하이드레이트(Hydrazine o H₂O)를 소량씩 적가하였다. 반응완료 후, 에탄올을 제거시켰다. 건조된 고체를 컬럼크로마토 그래피(헥산(Hx):클로로포름(CHCl₃) = 1:1)로 분리하고 용매를 제거하여 주황색 고체인 1,1'-비피레닐-8,8'-디아민 0.65g(수율: 25%)을 얻었다.



라. 8,8'-디페닐아민-1,1'-비피레닐(8,8'-Diphenylamine-1,1'-bipylene)의 합성

하기 반응식 4에 나타난 바와 같이, 1,1'-비피레닐-8,8'-디아민 3g(6.9mmol), 브로모벤젠(bromobenzene) 4.5g (28.98mmol), 소듐 t-부톡사이드(sodium t-butoxide, NaOt-Bu) 2g(20.7mmol), 팔라듐 촉매(Pd(OAc)₂, Ac=아세틸) 0.05g(0.2mmol) 및 인화합물(P(t-Bu)₃, Bu=부틸) 0.12g(0.6mmol)를 o-크실렌(o-xylene) 70ml에 넣고, 12시간 환류 시켰다. 반응물의 유기용매를 제거하고, 메틸렌클로라이드(MC)와 물을 첨가한 후, 유기용매를 다시 제거한 후, 메탄올로 재결정하여 8,8'-디페닐아민-1,1'-비피레닐 3.3g(수율: 65%)을 얻었다.



[실시예 2] 유기 발광다이오드의 제작

인듐틴옥사이드(ITO)가 코팅된 유리기판을 초음파 세정하고, 다시 탈이온수로 세정한 후, 톨루엔 기체로 탈지하고 건조하였다. 다음으로, 상기 ITO 전극 상부에 m-MTDATA를 300Å의 두께로 진공 증착하여 정공 주입층을 형성하고, 상기 정

공 주입층 상부에 α -NPD를 300Å의 두께로 진공 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 상기 정공 수송층의 상부에, 호스트로서 9,10-다이(2-나프틸)안트라센과 도판트로서 실시예 1에서 합성한 녹색 발광 화합물(8,8'-디페닐아민-1,1'-비피레닐)을 혼합한 후(혼합량: 5 중량%), 300Å의 두께로 증착하였고, 이와 같이 형성된 유기 발광층의 상부에 전자 수송층으로서 Alq₃를 200Å의 두께로 증착하였다. 또한 상기 전자수송층 상부에 10Å의 두께로 LiF를 진공 증착하여 전자주입층을 형성하고, 상기 전자주입층의 상부에 Al을 1200Å 두께로 증착하여 음극을 형성함으로써 유기 발광다이오드를 제조하였다. 제조된 유기 발광다이오드의 발광파장(EL), 발광 효율 및 최대 휘도를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

사용 화합물	발광파장(EL)	효율(cd/A)	최대 휘도(cd/m ²)
실시예 1의 화합물 (8,8'-디페닐아민-1,1'-비피레닐)	523nm	21cd/A	109500 cd/m ² at 12V

상기 표 1로부터 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 유기 발광다이오드는 고품위의 녹색 발광을 하며, 효율 및 최대 휘도가 모두 우수함을 알 수 있다.

발명의 효과

이상 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 녹색 발광 유기화합물은 내열성 및 발광 효율이 우수할 뿐만 아니라, 치환체에 따라 고품위 및 다양한 파장의 녹색 발광을 나타내는 장점이 있다. 본 발명에 따른 녹색 발광 유기화합물은 칼라(Full Color) 유기 발광다이오드의 제작에 특히 유용하며, 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 제조에 광범위하게 적용될 수 있다.

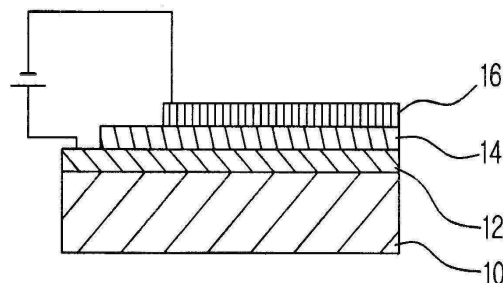
도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광다이오드의 구성 단면도.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 발광다이오드의 구성 단면도.

도면

도면1



专利名称(译)	绿色发光有机化合物和有机发光二极管		
公开(公告)号	KR1020070044845A	公开(公告)日	2007-05-02
申请号	KR1020050101026	申请日	2005-10-26
[标]申请(专利权)人(译)	娜我比可隆株式会社		
申请(专利权)人(译)	Neoview的隆有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	Neoview的隆有限公司		
[标]发明人	PARK JAE HAN 박재한 KIM KI SEOK 김기석 KIM JEONG SOO 김정수		
发明人	박재한 김기석 김정수		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	李相HUN		
其他公开文献	KR100747089B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：本发明提供一种绿色发光有机化合物，其具有长寿命和优异的发光效率，便于控制发光颜色，并发射高级绿光，以及包括该化合物的有机发光二极管。

