

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷ C09K 11/06	(11) 공개번호 10-2005-0121483 (43) 공개일자 2005년12월27일
--	--

(21) 출원번호	10-2004-0046627
(22) 출원일자	2004년06월22일

(71) 출원인	경상대학교산학협력단 경상남도 진주시 가좌동 900
----------	--------------------------------

(72) 발명자	권순기 경상남도 진주시 평거동 들말홍한아파트 110동 1301호 김윤희 경상남도 진주시 평거동 들말홍한아파트 110동 1301호 정성욱 경상남도 진주시 주악동 금호석류마을아파트 104동 402호 안준환 경상남도 진주시 가좌동 가좌주공아파트 208동 204호 김형선 경상남도 함양군 안의면 금천리 66-3 이기숙 충청남도 아산시 탕정면 매곡리 1구 607-22 허준 경상남도 거제시 일운면 지세리 736 박정철 경상남도 진해시 이동 404-14 박종원 경상남도 진주시 초전동 803-4
----------	---

(74) 대리인	이세진
----------	-----

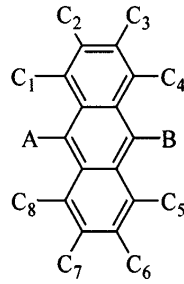
심사청구 : 있음

(54) 아릴옥시안트라센을 함유하는 발광 물질의 합성과 이를이용한 유기 발광 다이오드

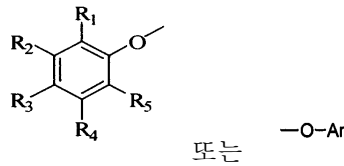
요약

본 발명은 한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 유기 발광 다이오드(Organic Light Emitting Diodes : OLED)에 관한 것으로서, 본 발명은 화학식 1로 표시되는 발광 화합물 및 이 발광 화합물을 발색 재료로 채용하고 있는 OLED를 제공한다.

[화학식1]



상기 식 중, A 및 B는 모두 수소인 경우를 제외하고, 독립적으로 수소 또는



이고, C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, 및 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기로 치환된 페녹시기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기로 치환된 페닐기, 에틸헥실기, t-부틸기 등의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 21의 ω-메톡시폴리에틸렌옥시드기로 이루어진 군으로부터 선택되고, Ar은 독립적으로 화학결합이거나, 비치환된 또는 치환된 페닐기, 비치환된 또는 치환된 나프탈렌기, 비치환된 또는 치환된 안트라센기, 비치환된 또는 치환된 디페닐안트라센기, 비치환된 또는 치환된 페난트렌기, 비치환된 또는 치환된 인덴기, 비치환된 또는 치환된 아세나프텐기, 비치환된 또는 치환된 비페닐기, 비치환된 또는 치환된 플루오렌기, 비치환된 또는 치환된 카바줄기, 비치환된 또는 치환된 티오펜기, 비치환된 또는 치환된 피리딘기, 비치환된 또는 치환된 옥사디아졸기, 비치환된 또는 치환된 옥사졸기, 비치환된 또는 치환된 트리아졸기, 비치환된 또는 치환된 벤조티오펜기, 비치환된 또는 치환된 디벤조푸란기, 비치환된 또는 치환된 티아디아졸기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

본 발명에 따른 OLED는 소자 구동시 발생하는 구동열에 의한 열화 문제와 유기막 형성용 물질의 낮은 순도와 파이-스태킹(π-stacking)으로 인한 발광 특성 저하 문제를 해결함으로써 발광 효율이 개선되는 동시에, 소자의 안정성이 향상되고, 그 결과 발광 효율이 개선 된다.

대표도

도 2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 일반적인 OLED의 구조의 단면도이고,

도 2는 본 발명에 따른 화학식 2로 표시되는 화합물의 합성 경로를 나타낸 공정도이고,

도 3은 본 발명에 따른 화학식 2로 표시되는 화합물의 ¹H-NMR을 나타낸 그래프이고,

도 4는 본 발명에 따른 화학식 2로 표시되는 화합물의 고체와 액체상태의 UV 흡수 및 PL 스펙트럼을 나타낸 그래프이고,

도 5는 본 발명에 따른 화학식 2로 표시되는 화합물의 고체상태에서의 전기 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

- 11 : 기판,
 12 : 양극(anode),
 13 : 홀 수송층(hole transport layer),
 14 : 발광층,
 15 : 전자 수송층(electron transport layer),
 16 : 전자 주입층(electron injection layer),
 17 : 음극(cathode).

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 발광 다이오드(OLED)용 아릴옥시안트라센을 함유하는 청색 발광 화합물 및 이 발광 화합물을 발색 재료로 채용하고 있는 표시소자에 관한 것이다.

정보통신산업의 발달이 가속화됨에 따라, 고도의 성능을 갖는 표시소자가 요구되고 있다. 표시소자는 일반적으로 발광형 표시소자와 비발광형 표시소자로 나눌 수 있는데, 발광형 표시소자로는 음극선관, 전자발광 표시소자(electro-luminescence display: ELD), 발광 다이오드(light emitting diode: LED) 등이 있으며, 비발광형 표시소자로는 액정 표시소자 등이 있다.

표시소자의 기본적인 성능을 나타내는 지표로는 작동전압, 소비전력, 휘도(輝度), 콘트라스트, 응답시간, 수명, 표시색 등이 있다.

그 중에서 현재까지 많이 사용되는 액정 표시소자는 가볍고, 소비전력이 작다는 잇점을 가지고 있어서 현재 가장 널리 사용되고 있다. 그러나, 응답시간, 콘트라스트, 시야각 등의 특성이 만족할 만한 수준에 도달하지 못하여 아직까지 개선의 여지가 많다. 이에, 이러한 문제점을 보완할 수 있는 차세대 표시소자로서 유기 발광 다이오드가 주목받고 있다.

OLED는 자발 발광형 표시소자로서 휘도가 높고, 시야각이 넓으며, 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠른 장점을 가지고 있다. LED는 발광층(emitting layer) 형성용 재료에 따라 무기 LED와 OLED로 구분된다. 여기에서, OLED는 무기 LED에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고, 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있어 풀컬러 플랫 패널 디스플레이(Full Color Flat Panel Display)에서 응용되고 있다.

도 1은 일반적인 OLED의 구조를 나타낸 단면도이다. 이를 참조하면, 기판(11) 상부에 양극(12)이 형성되어 있다. 그리고, 이 양극(12) 상부에는 홀 수송층(13), 발광층(14), 전자 수송층(15), 전자 주입층(16), 및 음극(17)이 순차적으로 형성되어 있다. 여기에서, 홀 수송층(13), 발광층(14) 및 전자 수송층(15)은 유기 화합물로 이루어진 유기 박막들이다. 이와 같은 구조를 갖는 OLED의 구동원리는 다음과 같다.

상기 양극(12) 및 음극(17)간에 전압을 인가하면 양극(12)으로부터 주입된 홀은 홀 수송층(13)을 경유하여 발광층(14)으로 이동된다. 한편, 전자는 음극(17)으로부터 전자 주입층(16), 전자 수송층(15)을 경유하여 발광층(14)에 주입되고, 발광층(14) 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exciton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성된다.

한편, 1987년 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착체를 이용하고 있는 OLED를 개발하였다(Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987).

한편, 청색 발광 재료로서는 디페닐안트라센, 테트라페닐부타디엔, 디스티릴벤젠 유도체 등의 화합물이 개발되었으나, 박막 안정성이 떨어져 쉽게 결정화하는 경향을 갖는것으로 알려져 있다. 이다미즈코우산(出光興山)사에서 결가지의 페닐기가 결정화를 방해하여 박막 안정성이 개선된 디페닐디스티릴계 청색 발광 재료를 개발하였으며[H. Tikailin, H. Higashi, C. Hosokawa, EP 388,768(1990)], 또한 아릴렌비닐렌 유도체인 두 개의 2,2-디페닐비닐기를 갖는 방향족 화합물인 DPVBi를 개발하였으며[Matsuura, M.; Kusumoto, T.; Tokailin, H. 미국특허 제5516577호, 1996.], 쿠슈 대학에서는 전자 당김체와 전자 공여체를 가져 박막 안정성이 개선된 디스티릴안트라센 유도체를 개발하였다[PRO. SPIE, 1910, 180(1993)].

한편, 현재까지 알려진 청색 발광 화합물은 다른 색상의 발광 화합물에 비하여 발광효율이 떨어지며, 박막 안정성이 더 개선되어야 하므로, 청색 발광 소자나 충전연색 발광소자를 개발하기 위해서는 새로운 청색 발광재료의 개발이 시급한 과제이며, 또한 현재 사용되고 있는 청색 발광재료의 경우 약 20만원/g 정도의 가격으로 값이 매우 비싸기 때문에, 대면적의 충전연색 소자의 개발을 위해서는 저비용 청색 발광재료의 개발 역시 절실히 요구되고 있다. 이로 인하여 새로운 청색 발광 화합물 개발에 대한 필요성이 점차 높아지고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

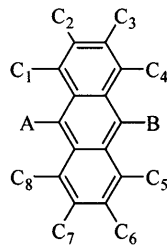
본 발명의 목적은 발광효율과 휘도 특성이 개선된 아릴옥시안트라센을 함유하는 청색 발광 화합물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 청색 발광 화합물을 발색 재료로 사용하고 있는 OLED를 제공하는 것이다.

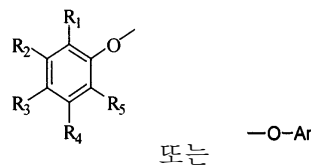
발명의 구성 및 작용

상기 과제를 이루기 위하여, 본 발명에서는, 한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 OLED에 있어서, 상기 유기막이 하기 화학식 1의 화합물을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 OLED를 제공한다.

[화학식 1]



상기 식 중, A 및 B는 모두 수소인 경우를 제외하고, 독립적으로 수소 또는

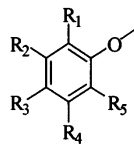


이고, C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 , C_7 , C_8 , 및 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기로 치환된 페녹시기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기로 치환된 페닐기, 에틸헥실기, t-부틸기 등의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 21의 ω -메톡시폴리에틸렌옥시드기로 이루어진 군으로부터 선택되고, Ar은 독립적으로 화학결합이거나, 비치환된 또는 치환된 페닐기, 비치환된 또는 치환된 나프탈렌기, 비치환된 또는 치환된 안트라센기, 비치환된 또는 치환된 디페닐안트라센기, 비치환된 또는 치환된 페난트렌기, 비치환된 또는 치환된 인덴기, 비치환된 또는 치환된 아세나프텐기, 비치환된 또는 치환된 비페닐기, 비치환된 또는 치환된 플루오렌기, 비치환된 또는 치환된 카바졸

기, 비치환된 또는 치환된 티오펜기, 비치환된 또는 치환된 피리딘기, 비치환된 또는 치환된 옥사디아졸기, 비치환된 또는 치환된 옥사졸기, 비치환된 또는 치환된 트리아졸기, 비치환된 또는 치환된 벤조티오펜기, 비치환된 또는 치환된 디벤조푸란기, 비치환된 또는 치환된 티아디아졸기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

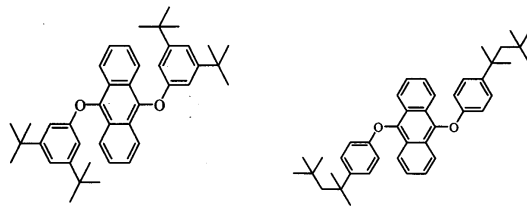
본 발명에 따른 화학식 1의 저분자는 입체장해(Steric hindrance)를 줄 수 있는 치환기를 가지고 있어서 분자간의 π -스태킹이 억제된다. 이와 같이, 분자 내에 벌키한 치환기를 도입하면, 분자간의 2차원적 및 3차원적 상호작용이 방지되고, 분자간 상호작용을 방지하여 엑시톤이 소광(消光)되는 것을 억제시킬 수 있다. 그 결과, 저분자를 발광재료로 채용하고 있는 OLED를 제조할 수 있게 된다. 여기에서, 상기 저분자를 발색 재료로서 채용하고 있는 OLED는 높은 발광 효율을 구현할 수 있다.

상기 화학식 1로 표시되는 저분자 화합물의 구체적인 예로서, 상기 A, B는



이고, R_2 와 R_4 는 t-부틸기이거나, R_3 가 t-옥틸기이며, $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8$ 및 R_1, R_5 는 수소인 화학식 2의 저분자 화합물들이 있다.

[화학식 2]



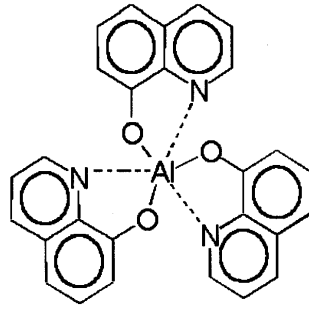
본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 OLED의 발광층 물질로 사용될 수 있다. 이하, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 OLED의 제조방법을 살펴보기로 한다.

먼저, 기판 상부에 양극 전극용 물질을 코팅한다. 여기에서, 기판으로는 통상적인 OLED 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면 평활성, 취급 용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고, 양극 전극용 물질로서는 투명하고, 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

상기 양극(anode) 전극 상부에 홀 수송층 형성용 물질을 진공 증착 또는 스퍼터링(sputtering)하여 음극을 형성함으로써 OLED가 완성된다. 여기에서, 음극 형성용 금속으로는 리튬, 마그네슘, 알루미늄 등이 사용된다.

상기 발광층 상부에는 음극을 형성하기 이전에 전자 주입층과 전자 수송층을 형성하기도 한다. 전자 수송층은 통상적인 전자 수송층 형성용 물질을 사용할 수 있으며, 그 예로 하기 화학식 3의 화합물을 진공 증착하여 형성한다.

[화학식 3]



상기 홀 수송층 및 전자 수송층 물질은 특별히 제한하지는 않으며, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), 1,3,4-옥사디아졸 유도체인 PBD(2-(4-비페닐릴)-5-페닐-1,3,4-옥사디아졸), Alq₃, 트리스(퀴놀리나토)알루미늄 등이 사용된다.

OLED는 상술한 바와 같은 순서, 즉 양극/홀 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극 순으로 제조하여도 되고, 그 반대의 순서 즉, 음극/전자 주입층/전자 수송층/발광층/홀 수송층/양극 순으로도 제조하여도 무방하다.

도 2는 화학식 2로 표시되는 저분자 화합물의 합성 경로를 나타낸 공정도이다. 이 도면을 참조하여, 본 발명을 실시 예를 들어 상세히 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

합성예 1. 화학식 2의 저분자 화합물의 제조

3,5-디-tert-부틸페놀 36.84 g (0.18 mol)에 벤젠 200mL를 첨가한 다음, 여기에 수산화 칼륨 11.27 g (0.2 mol)을 첨가하여 5시간 동안 반응시킨후 벤젠을 제거하고, 여기에 구리와 9,10-디브로모안트라센 15 g (0.04 mol)을 첨가하고, 240 °C에서 24시간 동안 반응시켜 상기 화학식 2의 저분자 화합물을 얻었다. 여기에서, 9,10-디브로모안트라센을 사용하는 것 보다 9,10-디요오도안트라센을 사용하는 것이 높은 수율로 생성물을 얻을 수 있으므로 바람직하다(수율 : 9,10-디브로모안트라센: 30 %, 8 g, 9,10-디요오도안트라센 : 45%, 11.7g) ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 8.2 (m, 4H), δ(ppm) 7.4 (m, 4H), δ(ppm) 7.0 (t, 2H), δ(ppm) 6.9 (d, 4H), δ(ppm) 1.2 (s, 36H),

실시예 1

유리 기판 상에 ITO 전극을 형성한 다음, 이 상부에 상기 화학식 2의 화합물을 진공 증착 하여 600 Å 두께의 발광층을 형성하였다. 이 발광층 상부에 상기 화학식 3의 화합물을 진공 증착하여 600 Å 두께로 전자 수송층을, 10 Å 두께로 LiF 전자 주입층을 각각 형성하였다. 상기 전자 주입층 상부에 Al·Li를 진공 증착하여 1200 Å 두께의 알루미늄-리튬 전극을 형성함으로써 OLED를 제작하였다.

발명의 효과

본 발명에 따른 OLED는 상기 화학식 2의 화합물을 이용하여 발광층과 같은 유기막을 형성한다. 이 때 유기막 형성 방법은 진공 증착법을 사용할 수 있다.

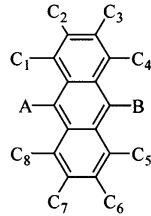
또한, 본 발명의 OLED용 청색 발광 화합물은 치환된 아릴옥시안트라센 유도체로서, 저비용 공정으로 간단하게 합성할 수 있고, 색순도가 우수하며, 표시소자의 발색 재료로 유용하다. 또한, 본 발명에 따른 OLED는 본 발명의 청색 발광 화합물을 이용하여 OLED 소자 구동시 발생하는 구동열에 의한 열화 문제와 유기막 형성용 물질의 π-스태킹으로 인한 발광 특성 저하 문제를 해결함으로써 발광 효율이 개선되는 동시에, 소자의 안정성이 향상된다. 그리고, 본 발명의 OLED는 발광폭이 좁아 우수한 순청색의 색 순도를 구현할 수 있다.

(57) 청구의 범위

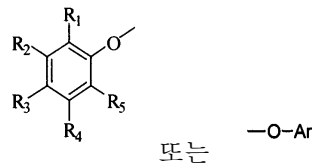
청구항 1.

한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 OLED에 있어서, 상기 유기막이 화학식 1의 화합물을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 OLED.

[화학식 1]



상기 식중, A 및 B는 모두 수소인 경우를 제외하고, 독립적으로 수소 또는



이고, C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 , C_7 , C_8 , 및 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기로 치환된 페녹시기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기로 치환된 페닐기, 에틸헥실기, t-부틸기 등의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 21의 ω -메톡시폴리에틸렌옥시드기로 이루어진 군으로부터 선택되고, Ar은 독립적으로 화학결합이거나, 비치환된 또는 치환된 페닐기, 비치환된 또는 치환된 나프탈렌기, 비치환된 또는 치환된 안트라센기, 비치환된 또는 치환된 디페닐안트라센기, 비치환된 또는 치환된 페난트렌기, 비치환된 또는 치환된 인덴기, 비치환된 또는 치환된 아세나프텐기, 비치환된 또는 치환된 비페닐기, 비치환된 또는 치환된 플루오렌기, 비치환된 또는 치환된 카바졸기, 비치환된 또는 치환된 티오펜기, 비치환된 또는 치환된 피리딘기, 비치환된 또는 치환된 옥사디아졸기, 비치환된 또는 치환된 옥사졸기, 비치환된 또는 치환된 트리아졸기, 비치환된 또는 치환된 벤조티오펜기, 비치환된 또는 치환된 디벤조푸란기, 비치환된 또는 치환된 티아디아졸기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 2.

제 1항에 있어서, B가 수소이고, A는 수소가 아닌 것을 특징으로 하는 OLED.

청구항 3.

제 1항에 있어서, A와 B가 모두 수소가 아닌 것을 특징으로 하는 OLED.

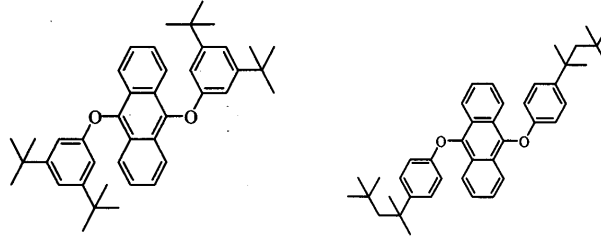
청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 하는 OLED.

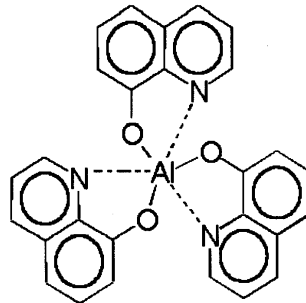
청구항 5.

유리 기판 상에 ITO 전극을 형성한 다음, 이 ITO 전극 상부에 화학식 2의 화합물을 진공 증착하여 발광층을 형성하고, 이 발광층 상부에 화학식 3의 화합물을 진공 증착하여 전자 수송층 및 LiF 전자 주입층을 각각 형성한 후, 상기 전자 주입층 상부에 Al:Li를 진공 증착하여 알루미늄·리튬 전극을 형성하는 것을 특징으로 하는 OLED의 제조방법.

[화학식 2]

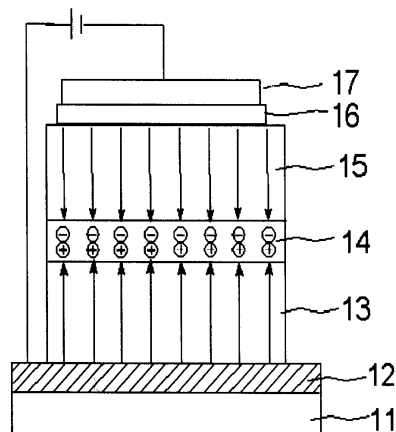


[화학식 3]

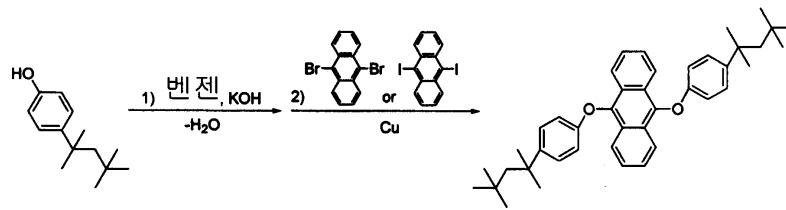
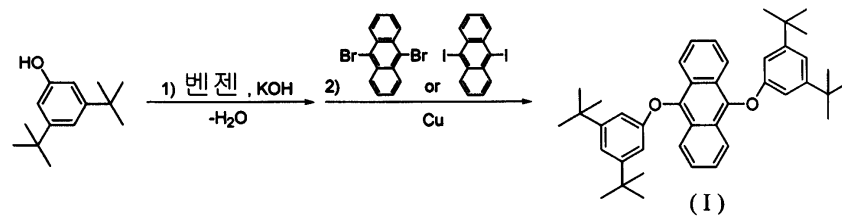


도면

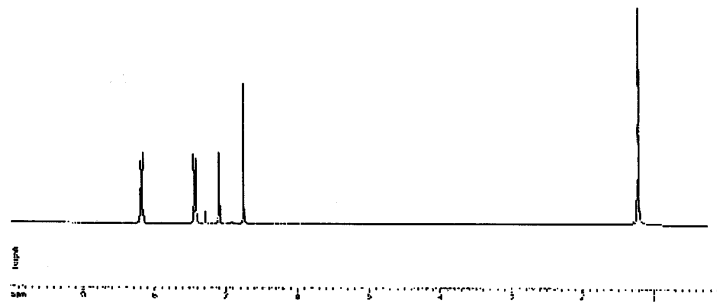
도면1



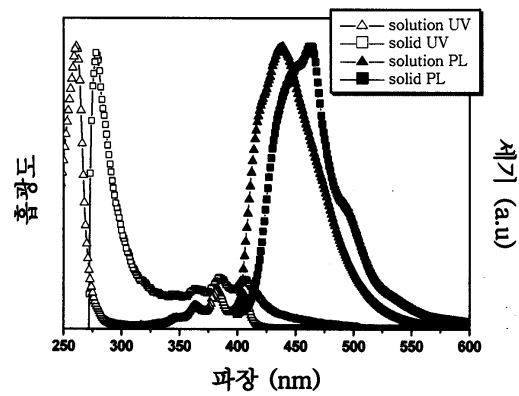
도면2



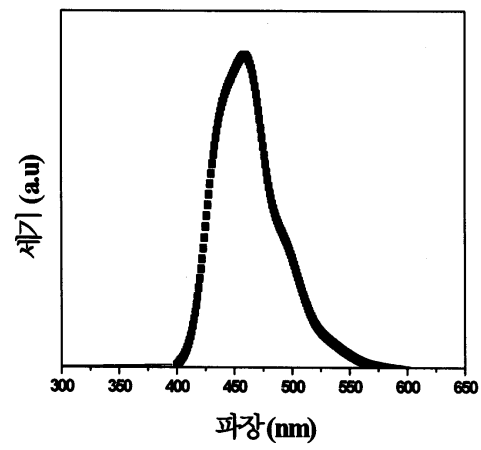
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	含芳氧基蒽和有机发光二极管的发光材料的合成		
公开(公告)号	KR1020050121483A	公开(公告)日	2005-12-27
申请号	KR1020040046627	申请日	2004-06-22
申请(专利权)人(译)	学术合作司		
当前申请(专利权)人(译)	学术合作司		
[标]发明人	KWON SOONKI 권순기 KIM YUNHI 김윤희 JUNG SUNGOUK 정성욱 AHN JUNHWAN 안준환 KIM HYUNGSUN 김형선 LEE KISUK 이기숙 HEO JUN 허준 PAKR JUNGCHEOL 박정철 PARK JONGWON 박종원		
发明人	권순기 김윤희 정성욱 안준환 김형선 이기숙 허준 박정철 박종원		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	LEE , SE JIN		
其他公开文献	KR100675812B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明是一种有机发光二极管，其包括在有机薄膜之间设置有一对的电极：相关的（有机光EmittingDiodes OLED），本发明使用的发光化合物和发光化合物由化学式（1）表示作为着色材料OLED用于制造OLED。[化学式1] 其中A和B独立地为氢或氢。并且，在C1，C2，C3，C4，C5，C6，C7，C8，和R1，R2，R3，R4，R5独立地是具有氢，碳原子数1~20的烷基取代的苯氧基，具有1至20个碳原子它是由烷氧基，烷氧基，乙基己基，具有1至20碳烷基叔丁基，由具有3~21个的一组的1个碳原子数的取代~20的碳数ω-甲氧基聚环氧乙烷基团的基团，Ar是无论是独立的化学键，未取代或取代的苯基，未取代或取代的萘基，未取代或取代的蒽基，未取代或取代的二苯蒽基，未取代或取代的环未取代或取代的茚基，未取代或取代的联苯基，未取代或取代的茚基，未取代或取代的呋唑基，未取代的或取代的噻吩基团，未取代的或取代的吡啶基，未取代或取代的恶二唑基，未取代或取代的恶唑基，未

取代或取代的三嗪基，未取代或取代的苯并噻吩基，未取代或取代的环状环取代的二苯并呋喃基，未取代的或取代的噻二唑基等。同时是其改进通过求解减少发光特性的发光效率由于堆叠（ π 堆叠）的问题， - OLED根据本发明，具有用于通过加热形成有机膜在元件驱动驱动中发生的材料低纯度和陷阱退化问题提高了器件的稳定性，结果提高了发光效率。 2

