

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2007-0105079 (43) 공개일자 2007년10월30일
(51) Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01) (21) 출원번호 10-2006-0037101 (22) 출원일자 2006년04월25일 심사청구일자 2006년04월25일	(71) 출원인 엘지전자 주식회사 서울특별시 영등포구 여의도동 20번지 (72) 발명자 서정대 경기 과천시 주암동 62-22번지 204호 이경훈 서울 관악구 남현동 602-165 308호 (뒷면에 계속) (74) 대리인 김용인, 심창섭

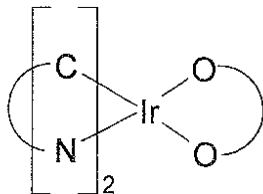
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 적색 인광 화합물 및 이를 사용한 유기전계발광소자

(57) 요약

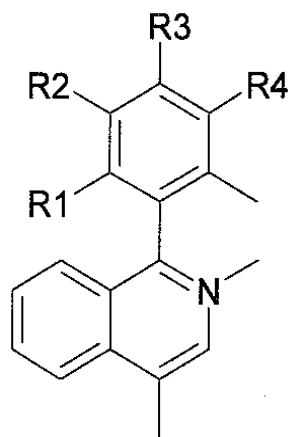
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 적색 인광 화합물과 이를 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 음극을 순서대로 적층한 것을 포함하여 이루어지는 유기전계발광소자의 발광층의 도펀트(dopant)로 사용하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

[화학식 1]

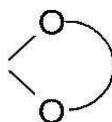


(상기 화학식 1에서

은



이며, R1, R2, R3 및 R4는 수소, C₁-C₄의 알킬기

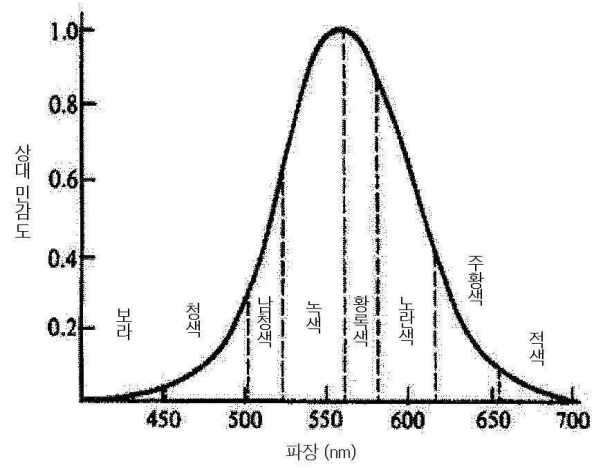


및 알콕시기로 이루어진 그룹으로부터 선택되며, 3,5-다이온, 1,3-프로페인다이온, 1,1,1-트라이플루오로-2,4-펜테인다이온, 1,1,1,5,5,5-헥사플루오로-2,4-펜테인다이온 및 2,2-다이메틸-3,5-헥세인다이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다)

는 2,4-펜테인다이온, 2,2,6,6,-테트라메틸헵테인-1,3-부테인다이온, 3,5-헵테인다이온,

및 2,2-다이메틸-3,5-헥세인다이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다)

대표도 - 도1



(72) 발명자

박춘진

서울 관악구 신림12동 587-30 101호

김중근

서울 서초구 반포2동 반포주공아파트 230동 203호

정현철

경남 진주시 평거동 평거한보아파트 102동 1605호

빈종관

서울 동작구 흑석1동 192-2

피성훈

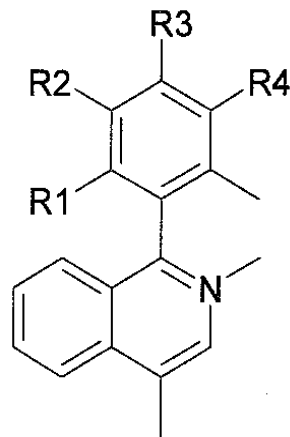
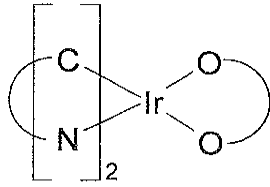
서울 양천구 신월2동 506-1 우당아파트 101동 701호

특허청구의 범위

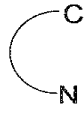
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 적색 인광 화합물:

[화학식 1]

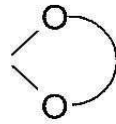


(상기 화학식에서



은

이며, R1, R2, R3 및 R4는 수소, C₁-C₄의 알킬기 및



알콕시기로 이루어진 그룹으로부터 선택되며,

는 2,4-펜테인다이온, 2,2,6,6,-테트라메틸헵테인-

3,5-다이온, 1,3-프로페인다이온, 1,3-부테인다이온, 3,5-헵테인다이온, 1,1,1-트라이플루오로-2,4-펜테인다이온, 1,1,1,5,5,5-헥사플루오로-2,4-펜테인다이온 및 2,2-다이메틸-3,5-헥세인다이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다).

청구항 2

양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 음극을 순서대로 적층한 것을 포함하여 이루어지는 유기전계발광소자에 있어서, 제 1 항의 화합물을 발광층의 도펀트로서 0.5중량% - 20중량%를 사용하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

Al, Zn 금속 착물 및 카바졸 유도체 중 어느 하나를 발광층의 호스트로 사용하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

Al, Zn 금속 착물의 리간드는 퀴놀기, 바이페닐기, 아이소퀴놀기, 페닐기, 메틸퀴놀기, 다이메틸퀴놀기 및 다이메틸아이소퀴놀기로 이루어지고, 카바졸 유도체는 CBP로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <3> 본 발명은 적색 인광 화합물 및 이를 사용하는 유기전계발광소자에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 상기 적색 인광 화합물을 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 음극을 순서대로 적층한 것을 포함하여 이루어지는 유기전계발광소자의 발광층의 도펀트(dopant)로 사용하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.
- <4> 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 적은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 이러한 평면표시소자 중 하나로서 유기발광다이오드(organic light emitting diode: OLED)라고도 불리는 유기 전계 발광 소자의 기술이 빠른 속도로 발전하고 있으며, 이미 여러 시제품들이 발표된 바 있다.
- <5> 유기 전계 발광 소자는 전자 주입 전극(음극) 과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기막에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휠 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 전계 발광(EL) 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 또한 유기 전계 발광(EL) 소자는 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 사람들의 많은 관심의 대상이 되고 있다. 여기서 유기 EL 소자를 제작하는 과정을 간단히 살펴보면,
- <6> (1) 먼저, 투명기판 위에 양극 물질을 입힌다. 양극 물질로는 흔히 ITO(indium tin oxide)가 쓰인다.
- <7> (2) 그 위에 정공주입층(HIL:hole injecting layer)을 입힌다. 정공주입층으로는 주로 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine(CuPc))을 10nm 내지 30nm 두께로 입힌다.
- <8> (3) 그런 다음, 정공수송층(HTL:hole transport layer)을 도입한다. 이러한 정공수송층으로는 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]-biphenyl(NPB)을 30nm 내지 60nm 정도 증착하여 입힌다.
- <9> (4) 그 위에 유기발광층 (organic emitting layer)을 형성한다. 이때 필요에 따라 도펀트(dopant)를 첨가한다. 녹색(green) 발광의 경우 흔히 유기발광층으로 트리스(8-하이드록시퀴놀레이트)알루미늄(Alq)(tris(8-hydroxyquinolatealuminum)을 두께 30~60nm 정도 증착하며 불순물(dopant)로는 MQD(N-메틸퀴나크리돈)(N-Methylquinacridone)를 많이 쓴다.
- <10> (5) 그 위에 전자수송층(ETL:electron transport layer) 및 전자주입층(EI L: electron injecting layer)을 연속적으로 입히거나, 아니면 전자주입운송층을 형성한다. 녹색(green) 발광의 경우 상기(4)의 Alq₃가 좋은 전자수송능력을 갖기 때문에 전자 주입층/수송층을 쓰지 않는 경우도 많다.
- <11> (6) 다음 음극(cathode)을 입히고, 마지막으로 보호막을 덧 씌우게 된다.
- <12> 상기와 같은 구조에 있어 발광층을 어떻게 형성하느냐에 따라 청색, 녹색, 적색의 발광 소자를 각각 구현할 수가 있다.
- <13> 발광 재료의 경우 양쪽 전극에서부터 주입된 전자와 정공의 재결합에 의해 여기자가 형성되며, 일중항 여기자의 경우 형광, 삼중항 여기자의 경우 인광에 관여하게 된다. 인광재료에 관여하는 생성확율이 75%인 삼중항 여기자를 사용하는 형광재료는 생성확율이 25%인 일중항 여기자를 사용하는 형광재료보다 뛰어난 발광효율을 보인다. 이러한 인광재료중 적색 인광 재료는 형광재료에 비해 매우 높은 발광효율을 가질수 있으므로 유기전계발광소자의 효율을 높이는 중요한 방법으로 많이 연구되고 있다.
- <14> 인광 재료를 이용하기 위해서는 높은 발광효율, 높은 색순도, 긴 발광수명이 요구되며, 이중 적색의 경우 도 1과 같이 색순도가 높아질수록(CIE 색좌표 X값이 커질수록) 시감도가 떨어져 높은 발광효율을 얻기가 어려운 문제가 있다.
- <15> 이에따라 우수한 색좌표 특성(CIE색순도 X=0.65이상)과 높은 발광효율, 긴 발광수명의 특징을 가지는 적색 인광

발광화합물의 개발이 요구되고 있다.

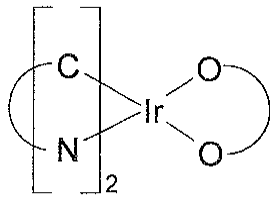
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<16> 본 발명은 유기발광소자의 발광층에 도펀트로서 사용되는 화학식 1의 화합물을 합성하여 고색순도, 고휘도, 장수명의 유기전계발광소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

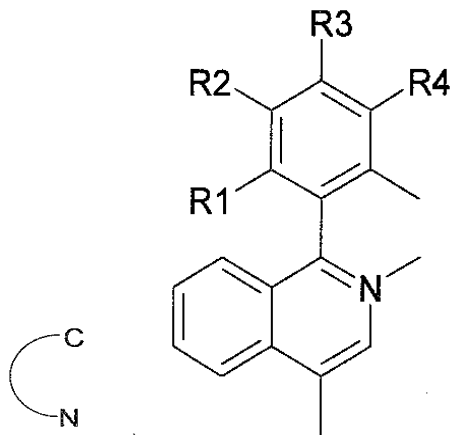
발명의 구성 및 작용

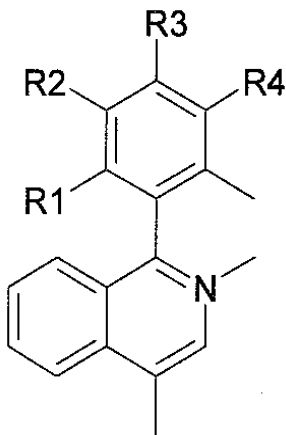
<17> 상기와 같은 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 적색 인광 화합물과 이를 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 음극을 순서대로 적층한 것을 포함하여 이루어지는 유기전계발광소자의 발광층의 도펀트(dopant)로 사용하는 유기전계발광소자를 제공한다.

화학식 1

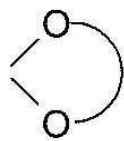


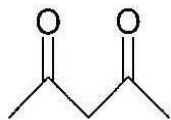
<18>



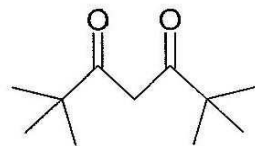
<19> 상기 화학식 1에서  은  이며, R1, R2, R3 및 R4는 수소, C₁-C₄의 알킬기,

알콕시기로 이루어진 그룹으로부터 선택되며,

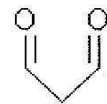


는 2,4-헵테인다이온() ,

2,2,6,6,-테트라메틸헵테인-3,5-다이온(

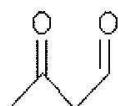


), 1,3-프로페인다이온(

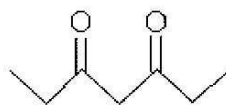


), 1,3-

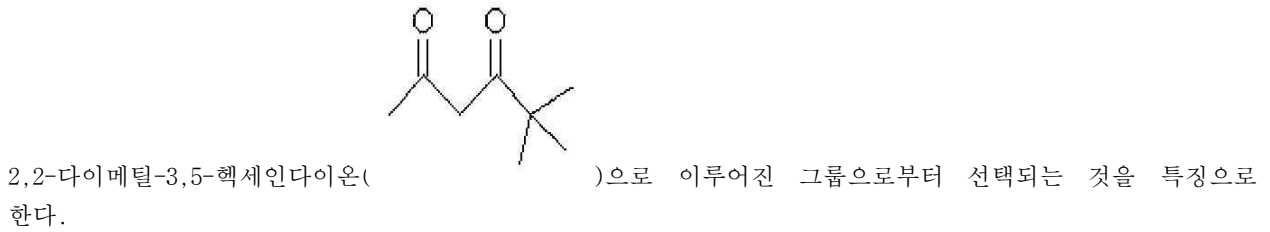
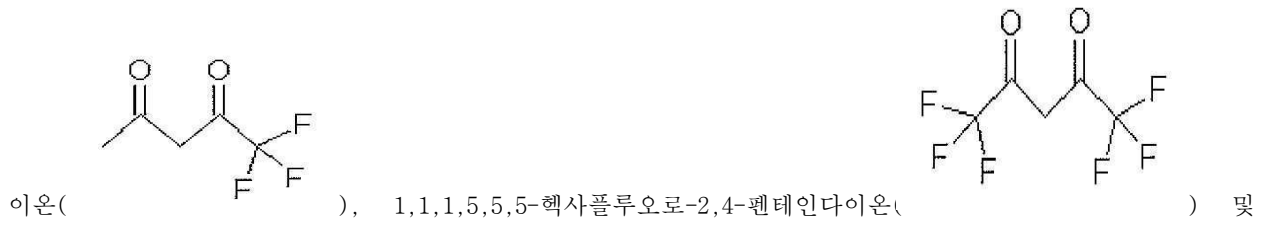
부테인다이온(



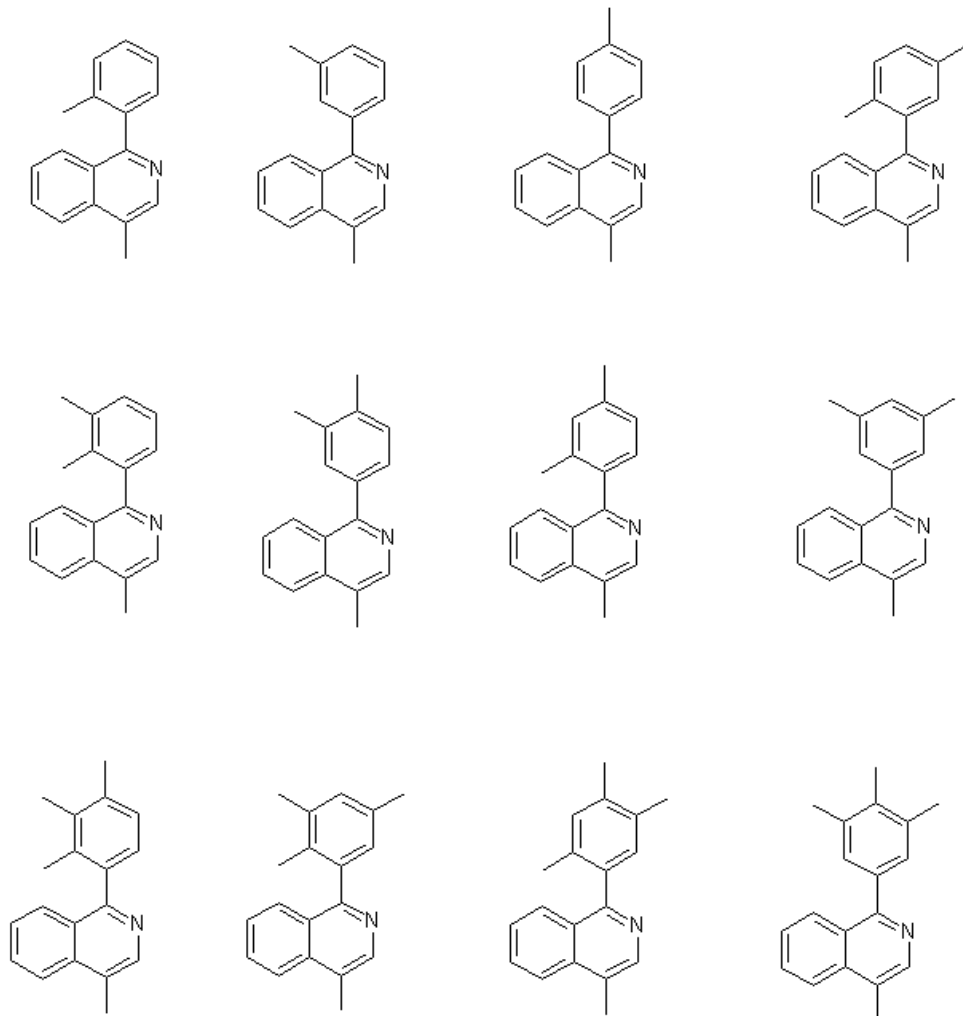
), 3,5-헵테인다이온(



), 1,1,1-트라이플루오로-2,4-헵테인다

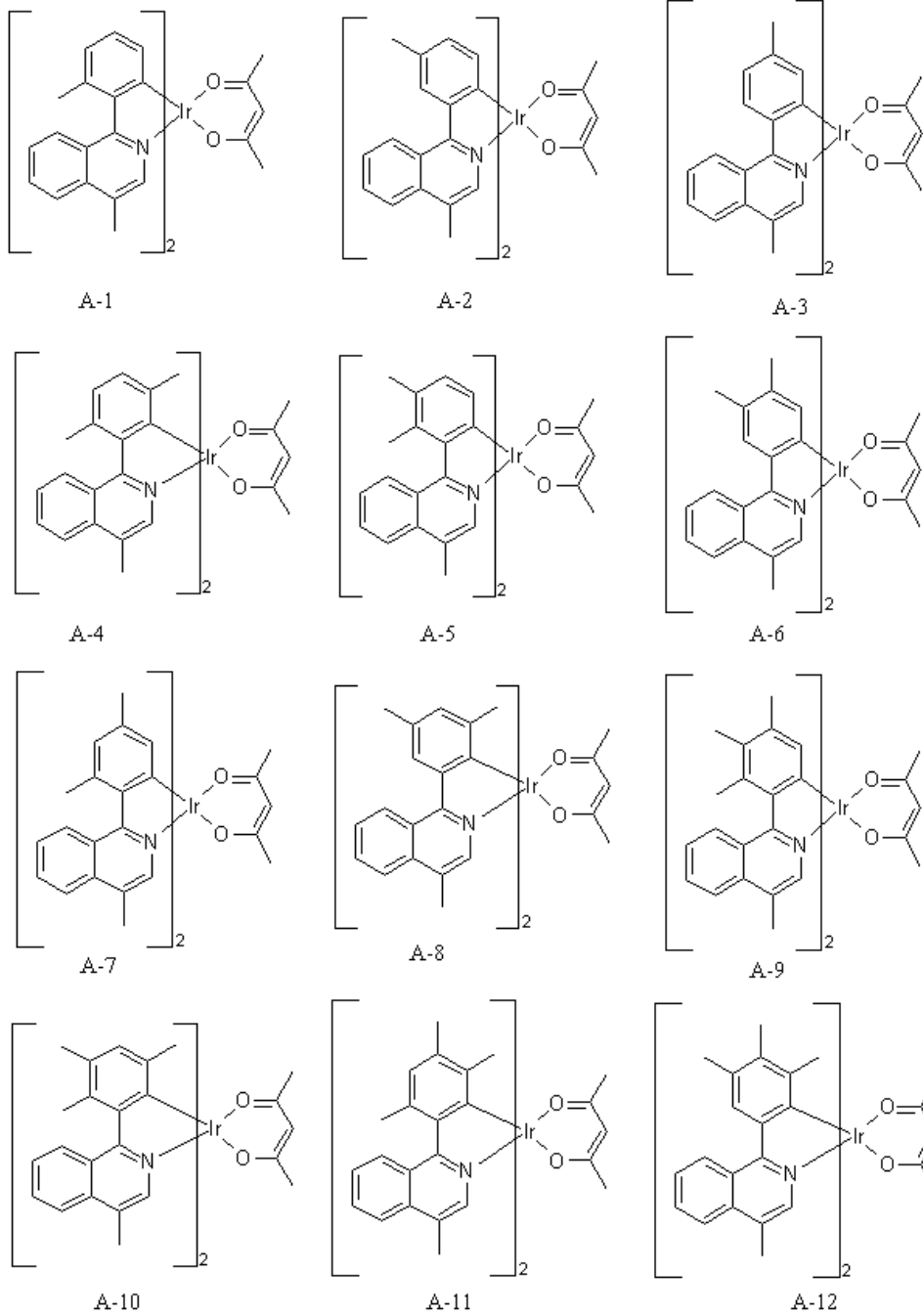


<20> 상기 화학식 1에서 은 하기 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

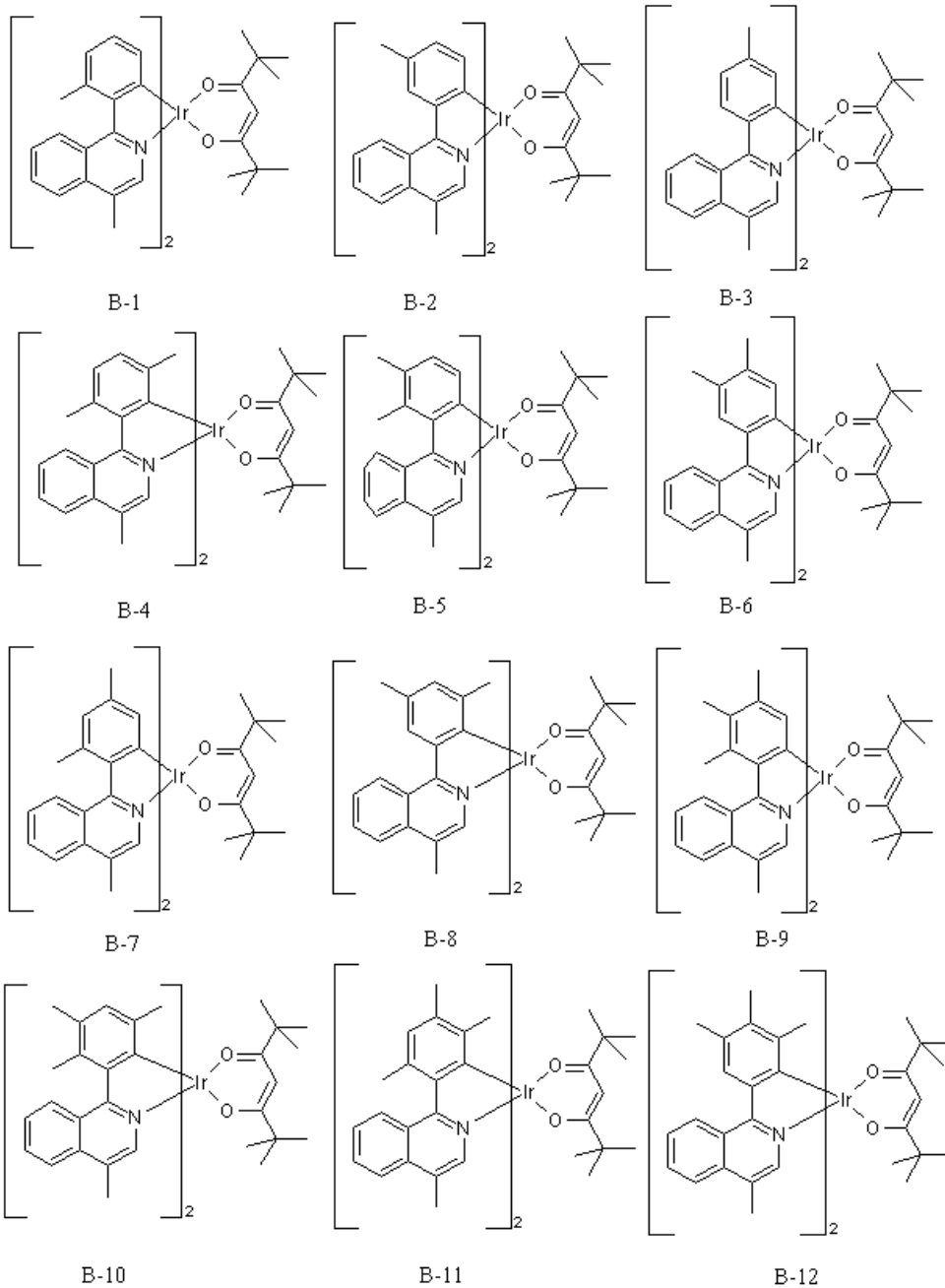


<21>

<22> 상기 화학식 1의 바람직한 예는 하기 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.



<23>



<24>

<25>

본 발명에 따른 유기전계발광소자는 Al, Zn 금속 착물 및 카바졸 유도체 중 어느 하나를 발광층의 호스트로 사용할 수 있으며 상기 도펀트의 양은 0.5중량% - 20중량%인 것이 바람직하다. 상기 유기전계발광소자는 도펀트의 양이 상기 범위내에서 사용될 때 본 발명에 따른 효과를 나타낸다. 상기 Al, Zn 금속 착물의 리간드는 퀴놀일, 바이페닐일, 아이소퀴놀일, 페닐일, 메틸퀴놀일, 다이메틸퀴놀일 및 다이메틸아이소퀴놀일기로 이루어지고, 카바졸 유도체는 CBP로 이루어지는 것이 바람직하다.

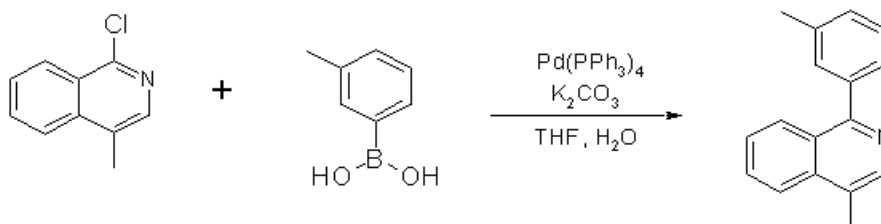
<26>

이하에서 본 발명에 따른 유기전계발광소자에 사용되는 적색 인광 화합물 중 A-2로 나타낸 화합물(이리듐(III) (2-(3'-메틸페닐)-4-메틸아이소퀴놀리나토-N, C^{2'})(2,4-펜테인다이오네이트-0,0)을 예로 들어 본 발명의 적색 인광 화합물의 합성 방법을 설명하기로 한다.

<27>

합성예

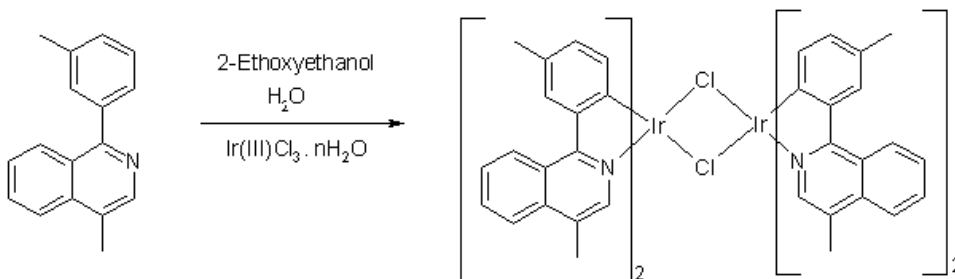
<28> 1. 1-(3-메틸페닐)-4-메틸아이소퀴놀린의 합성



<29>

<30> 건조된 2구 둥근 바닥 플라스크에 3-메틸페닐붕산(1.3mmol), 1-클로로-4-메틸아이소퀴놀린(1mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(0.05mmol)과 탄산 칼슘(3mmol)을 THF(30ml), 물(10ml)에 녹인 후, 100℃의 욕조에서 24시간 교반 시킨 후 반응이 종료되면 THF와 톨루엔을 제거한 후 다이클로로메테인과 물을 사용하여 추출한 후 감압 증류하여 실리카겔 컬럼하고 용매를 감압 증류한 후, 다이클로로메테인과 석유 에터를 사용하여 재결정하여 여과하면 생성물인 1-(3-메틸페닐)-4-메틸아이소퀴놀린의 고체를 얻었다.

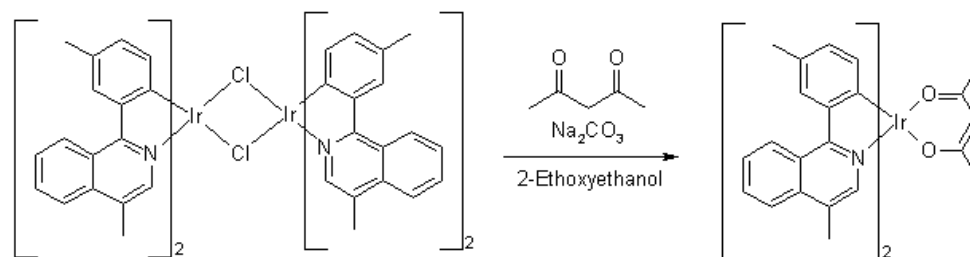
<31> 2. 클로로-가교 다이머 착물의 합성



<32>

<33> 이리듐 클로라이드(1mmol)와 1-(3-메틸페닐)-4-메틸아이소퀴놀린(2.5mmol)을 2-에톡시에탄올 : 증류수가 3:1로 혼합된 용액(30ml)에 넣고 24 시간 동안 환류시킨다. 물을 첨가하여 형성된 고체를 여과한 후 메탄올과 석유 에터로 세척하여 클로로-가교 다이머 착물을 얻었다.

<34> 3. 이리듐(III) (2-(3'-메틸페닐)-4-메틸아이소퀴놀리나토-N, C²')(2,4-펜테인다이오네이트-0,0)의 합성



<35>

<36> 클로로-가교 다이머 착물(1mmol), 2,4-펜테인다이온(3mmol)과 Na2CO3 (6mmol)을 2-에톡시에탄올(30ml)에 넣고 24시간 동안 교반시킨다. 이를 상온으로 식힌 후 증류수를 첨가하여 여과 후 고체를 얻었다.

<37> 형성된 고체를 다이클로로메테인에 녹인 후 실리카겔을 이용하여 여과하였고 다이클로로메테인을 감압제거 후 메탄올과 석유 에터로 세척하여 화합물을 얻을 수 있다.

<38> 이하에서 본 발명을 하기 실시예를 통해 설명하기로 한다. 다만, 본 발명의 하기 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

<39> 실시예

<40> 실시예 1

<41> ITO 유리의 발광면적이 3mm x 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기관을 진공 챔버에 장착한 후 기본

압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 ITO 위에 CuPC(200Å), NPD(400Å), BAlq + A-2(7%)(200Å), Alq₃(300Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하였다.

<42> 0.9mA에서 1115cd/m^2 (6.4V)를 나타내었으며 이때 CIE $x=0.646$, $y=0.356$ 을 나타내었다. 수명(초기휘도의 반)은 2000cd/m^2 에서 5000시간이었다.

<43> 실시예 2

<44> ITO 유리의 발광면적이 3mm x 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 기본 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 ITO 위에 CuPC(200Å), NPD(400Å), BAlq + A-5(7%)(200Å), Alq₃(300Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하였다.

<45> 0.9mA에서 1032cd/m^2 (6.2V)를 나타내었으며 이때 CIE $x=0.647$, $y=0.358$ 을 나타내었다. 수명(초기휘도의 반)은 2000cd/m^2 에서 4600시간이었다.

<46> 실시예 3

<47> ITO 유리의 발광면적이 3mm x 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 기본 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 ITO 위에 CuPC(200Å), NPD(400Å), BAlq + A-7(7%)(200Å), Alq₃(300Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하였다.

<48> 0.9mA에서 963cd/m^2 (5.3V)를 나타내었으며 이때 CIE $x=0.649$, $y=0.359$ 를 나타내었다. 수명(초기휘도의 반)은 2000cd/m^2 에서 4100시간이었다.

<49> 실시예 4

<50> ITO 유리의 발광면적이 3mm x 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 기본 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 ITO 위에 CuPC(200Å), NPD(400Å), BAlq + B-2(7%)(200Å), Alq₃(300Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하였다.

<51> 0.9mA에서 932cd/m^2 (6.3V)를 나타내었으며 이때 CIE $x=0.647$, $y=0.360$ 을 나타내었다. 수명(초기휘도의 반)은 2000cd/m^2 에서 3100시간이었다.

<52> 실시예 5

<53> ITO 유리의 발광면적이 3mm x 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 기본 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 ITO 위에 CuPC(200Å), NPD(400Å), BAlq + B-5(7%)(200Å), Alq₃(300Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하였다.

<54> 0.9mA에서 911cd/m^2 (6.6V)를 나타내었으며 이때 CIE $x=0.647$, $y=0.358$ 을 나타내었다. 수명(초기휘도의 반)은 2000cd/m^2 에서 3150시간이었다.

<55> 비교예

<56> ITO 유리의 발광면적이 3mm x 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 기본 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 ITO 위에 CuPC(200Å), NPD(400Å), BAlq + (btp)₂Ir(acac)(7%)(200Å), Alq₃(300Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하였다.

<57> 0.9mA에서 780cd/m^2 (7.5V)를 나타내었으며 이때 CIE $x=0.659$, $y=0.329$ 를 나타내었다. 수명(초기휘도의 반)은 2000cd/m^2 에서 2500시간이었다.

<58> ITO 유리의 발광면적이 3mm x 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 기본

압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 ITO 위에 CuPC(200 Å), NPD(400 Å), CBP + (btp)₂Ir(acac)(7%)(200 Å), 홀 저지층(100 Å), Alq₃(300 Å), LiF(5 Å), Al(1000 Å)의 순서로 성막하였다.

<59> 홀 저지층으로 BAlq를 사용하였을 경우, 0.9mA에서 689cd/m²(8.1V)를 나타내었으며 이때 CIE x=0.651, y=0.329를 나타내었다. 수명(초기휘도의 반)은 2000cd/m²에서 1600시간이었다.

<60> 실시예와 비교예에 따라 제조된 유기 전계발광 소자의 효율특성, 색좌표, 휘도특성과 수명특성을 정리하여 표 1에 나타내었다.

표 1

<61>

디바이스	전압 (V)	전류 (mA)	휘도 (cd/m ²)	전류효율 (cd/A)	전력효율 (lm/W)	CIE (X)	CIE (Y)	수명(h) 초기휘도1/2
실시예1	6.4	0.9	1115	11.15	5.47	0.646	0.3560.358	5000
실시예2	6.2	0.9	1032	10.32	5.23	0.647	0.351	4600
실시예3	6.1	0.9	963	9.63	4.96	0.649	0.359	4100
실시예4	6.3	0.9	932	9.32	4.65	0.647	0.360	3100
실시예5	6.6	0.9	911	9.11	4.33	0.647	0.358	3150
비교예	7.5	0.9	780	7.80	3.27	0.659	0.329	2500

발명의 효과

<62> 본 발명은 유기전계발광소자의 발광층으로서 상기의 화학식 1의 화합물을 사용함으로써 통상의 유기전계발광소자보다 고색순도, 고휘도, 장수명인 유기 전계 발광 소자를 얻을 수 있다.

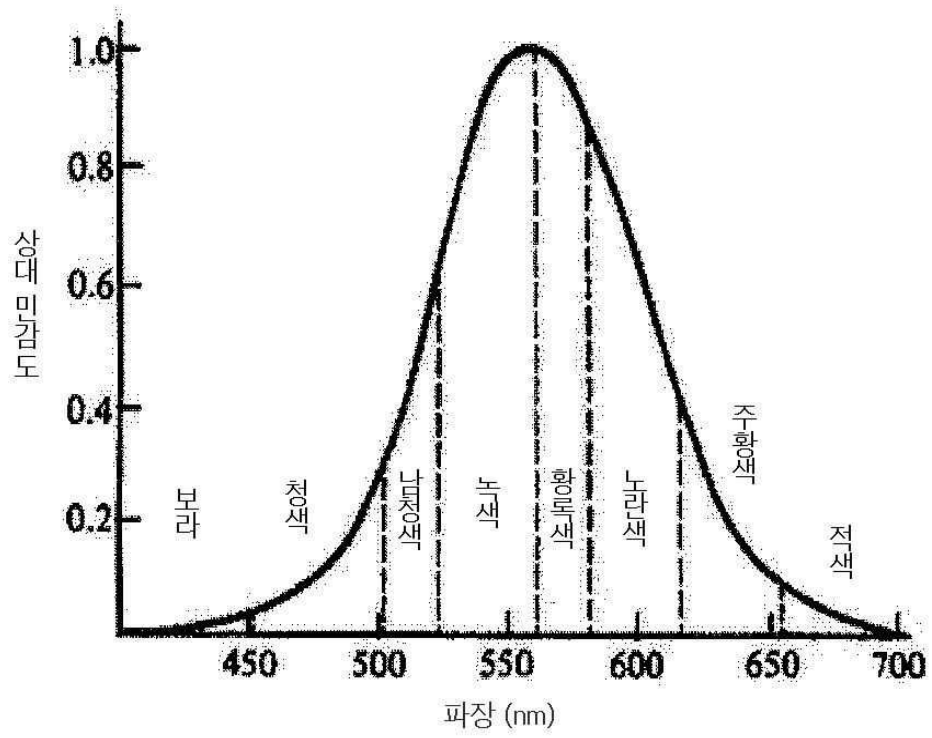
도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 유기 EL 소자의 색순도가 높아질수록(CIE 색좌표 X값이 커질수록) 시감도가 떨어지는 것을 나타내는 그래프이다.

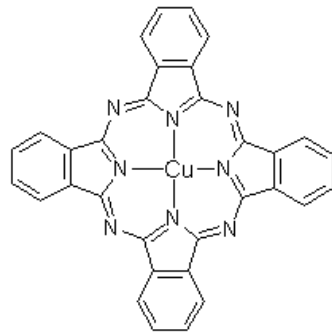
<2> 도 2는 본 발명의 실시예에서 사용되는 화합물인 NPB, 구리(II)프탈로시아닌(CuPc), (btp)₂Ir(acac), Alq₃, BAlq 및 CBP의 구조식을 나타낸다.

도면

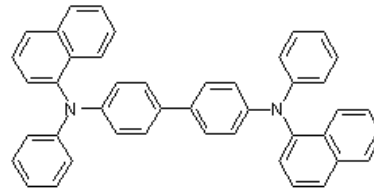
도면1



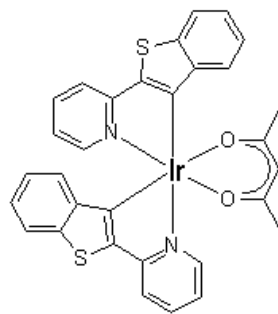
도면2



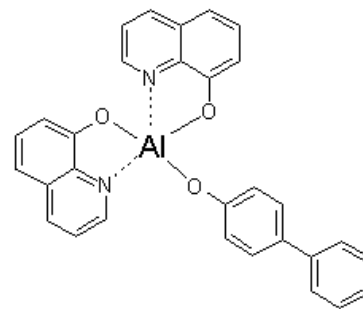
CuPC



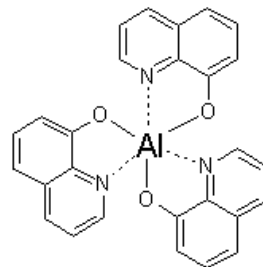
NPD



(btp)₂Ir(acac)



BAlq



Alq₃

专利名称(译)	红色磷光化合物和使用它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020070105079A	公开(公告)日	2007-10-30
申请号	KR1020060037101	申请日	2006-04-25
[标]申请(专利权)人(译)	乐金显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司		
[标]发明人	SEO JEONG DAE 서정대 LEE KYUNG HOON 이경훈 PARK CHUN GUN 박춘건 KIM JUNG KEUN 김중근 JEONG HYUN CHEOL 정현철 BIN JONG KWAN 빈종관 PIEH SUNG HOON 피성훈		
发明人	서정대 이경훈 박춘건 김중근 정현철 빈종관 피성훈		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	金勇 年轻的小公园		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由以下化学式1表示的红磷化合物和使用其作为有机电致发光器件的发光层的掺杂剂的有机电致发光器件，其包括将阳极，空穴注入层（HIL）层压成层，空穴传输层，发光层，电子传输层，电子注入层，阴极。[化学式1]（化学式1中选自R₁，R₂，R₃和R₄为氢，C₁-C₄的烷基和烷氧基。选自组中由2,4-笔边缘INDA离子，2,2,6,6，-四甲基庚烷-3,5-二酮，1,3-肺肺INDA离子，1,3-丁二酮，3,5-边缘INDA组成离子，1,1,1-三氟-2,4-笔边INDA离子，1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-笔边INDA离子和2,2-二甲基-3，5- Heck force INDA ion）有机电致发光器件。

