

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C09K 11/06

(11) 공개번호 특2001-0021045
(43) 공개일자 2001년03월 15일

(21) 출원번호	10-2000-0037646
(22) 출원일자	2000년07월03일
(30) 우선권주장	99113398.4 1999년07월 12일 EP(EP)
(71) 출원인	인터내셔널 비지네스 머신즈 코포레이션 포만 제프리 엘
	미국 10504 뉴욕주 아몬크
(72) 발명자	안드레오니완다
	스위스, 씨에이치-8136가티콘, 옴스트가르텐스트라세22
	큐리오니알레산드로
	스위스, 씨에이치-8136가티콘, 옴스트가르텐스트라세28
(74) 대리인	함상준

심사청구 : 있음

(54) 발광 소자에 사용되는 물질 및 고효율 전자발광 소자

요약

발광 소자에 사용될 수 있는 유기 물질이 제공된다. 이 물질의 기본 유닛은 트리스(8-퀴놀리놀레이토)알루미늄(III)(Alq₃)이다. 이러한 Alq₃는 3- 또는 4- 위치에 전자-도너기(electron-donor group)로 치환됨과 동시에 5-위치에서 전자-어셉터기(electron-acceptor group) 또는 p-비국소화기(p-delocalizing group)로 치환된다. 이러한 물질을 발광층으로서 사용함으로써, 고유 발광 효율이 크게 증진될 수 있다.

대표도

도1

색인어

전자발광소자, 유기발광 소자(OLEDs), 트리스(8-퀴놀리놀레이토)알루미늄(III)(Alq₃)

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 퀴놀레이트 리간드상의 원자를 표준 기호로 표시한 화학식 Alq₃이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 발광 소자(light emitting device, 이하, LED라고도 한다)에 사용되는 물질에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 유기 전자발광 소자(organic electroluminescent device, 이하, OLEDs라고도 한다)에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 유기 발광 소자(OLEDs)의 효율을 증대시키는 것에 관한 것이다.

유기 박층에 기초한 전자발광 소자는 반도체-기초 광 다이오드(semiconductor-based light diodes)와 유사한 발광 소자이며 현재 이들은 차세대 평판 디스플레이중 하나인 것으로 여겨진다.

이와 같은 소자는 전극을 가로지르는 전위차의 적용에 반응하여 빛을 방출하는 전자발광 매체에 의해 분리되는 간격 전극(spaced electrodes)을 포함한다.

현재 사용되는 바람직한 형태의 OLEDs는 양극, 그 양극과 접촉하는 유기 정공 주입 및 이송 영역, 그 유기 정공 주입 및 이송 영역(organic hole injecting and transporting zone)과 접합(junction)을 이루는 전자 주입 및 이송 영역(electron injecting and transporting zone) 및 그 전자 주입 및 이송 영역과 접촉하는 음극으로 구성되어 있다. 전위가 전극을 가로지르게 놓여지는 경우, 정공 및 전자는 각각 상기 양극 및 음극으로 부터 상기 유기 영역내로 주입된다. 발광은 상기 소자내에서 정공-전자 재결합으로 야

기된다. 이와 같은 캐리어 재조합은 여기된 분자를 발생시키고, 이는 최종적으로 빛을 방출시키거나 혹은 열 불활성화된다. 따라서, 소자 효율은 캐리어 재조합 효율 및 방출 물질의 광발광 양자 수율 모두에 따라 크게 좌우된다. OLEDs의 효율 향상은 실제 사용되는 디스플레이를 위한 새로운 기술의 수용에 있어서 가장 중요한 것이다.

강도높은 연구 및 일련의 최근 발명을 통해 제작성 및 작동성 면에서 모두 향상된 특성을 갖는 유기 발광 소자가 개발되었다.

통상적으로 특정류의 OLEDs 전자발광 유니트(작은 분자에 기초함)는 고 형광성 알루미늄 복합체, 트리스(8-퀴놀리놀레이토)알루미늄(III)(Alq₃)이며, 이것은 녹색으로 방출되어 다수의 선행조건, 예를들어 소자 및 캐리어 이송의 안정성을 수행하나 발광 수율은 비교적 낮다. 발광 수율을 향상시키기위하여 형광 염료 분자로 Alq₃ 층을 도핑(doping)하는 시도가 행해졌다.

Kido등의 Appl. Phys. Lett., vol.73, no. 19, pages 2721-2723, 1998, 11, 9에는 발광층으로서 트리스(4-메틸-8-퀴놀리놀레이토)알루미늄(III)(Almq₃)을 사용하여 제조된 효율적인 유기 전자발광 소자가 개시되어 있다. 이러한 복합체의 사용에 덧붙여서 정공-주입층, 정공 이송층, 염료가 도핑된 Almq₃ 방출층 및 전자 이송층으로 구성된 다층 소자 구조가 사용되어 구동 전압의 감소 뿐만아니라 캐리어 재조합 효율을 최대화시키고자 하였다. Kido등은 140,000cd/m² 이상의 최대 발광 및 7.1%의 외부 양자 효율을 보고하였으며, 이는 유기 소자에 대해 보고된 가장 높은 효율인 것으로 여겨진다.

US-A-5,150,006호에는 순서대로 양극, 유기 정공 주입 및 이송 영역, 유기 전자 주입 및 이송 영역, 및 음극으로 구성된 내부 접합 유기 전자발광 소자가 개시되어 있다. 상기 유기 전자 주입 및 이송 영역은 상기 음극과 접촉하는 전자 주입층, 및 그 전자 주입층과 상기 유기정공 주입 및 이송영역사이에 끼워져 있으며 하나의 페놀레이토 리간드(phenolato ligand)와 2개의 R^s-8-퀴놀리놀레이토 리간드(quinolinolato ligand)를 함유한 알루미늄 킬레이트를 포함하여 구성된 블루 방출 발광층(blue emitting luminescent layer)으로 이루어져있다. 여기서 R^s 치환체는 알루미늄 원자에 대하여 두개이상의 치환된 8-퀴놀리놀레이토 리간드가 결합되는 것을 억제하도록 선택된다. 페놀레이토 리간드의 존재는 소자 방출을 스펙트럼의 청색 영역으로 이동시켜 방출 효율을 증가시킨다. 소자 방출은 심지어 보다 짧은 청색 파장으로 이동되며, 펜타카르복시 방향족 형광 염료를 편입함으로써 보다 증대된 작동안정성을 실현시킬 수 있다.

US-A-5,456,988호에는 5-위치에 Cl 또는 Br로 치환된 Alq₃를 포함하는 유기 전자 이송층을 포함하는 전자 발광(EL) 소자가 개시되어 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 방출 물질로서 8-퀴놀리놀레이토-알루미늄 복합체와는 다른 화합물을 사용함으로써 우수한 내구성을 가지며 장기간 안정한 발광을 유지하는 유용한 전자발광(EL) 소자를 제공하는 것이다. 상기 하나의 할로겐 치환에 대한 발광의 유용성은 보고된 바 없다.

따라서, Alq₃-기초 OLEDs내의 유기 분자 유니트의 고유 발광(intrinsic luminescence)의 증대가 계속 요구되는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 목적은 유기 분자 유니트의 향상된 고유 발광을 나타내는 발광 소자에 사용되는 유기 물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 Alq₃에 기초한 물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 고유 발광이 향상된 발광 소자를 제공하는 것이다.

상기 목적 및 본 발명의 다른 목적과 잇점은 청구범위 제1항에 개시된 물질과 제8항에 청구한 소자에 의해 이루어진다.

본 발명의 바람직한 구체화가 종속항에 기술되어 있다.

상기 목적을 이루기 위해, Alq₃에 기초한 OLEDs내에 유기 분자 유니트의 고유 발광을 직접적으로 향상시키기위한 새로운 시도가 제안된다. 이것은 퀴놀레이토 고리에 특정 치환체를 사용하여, 즉 5 위치에 전자-어셉터기 또는 p-비국소화기를 사용함과 동시에 3- 또는 4- 위치에 전자-도너기를 사용하여 3 또는 4, 및 5 위치에서 Alq₃ 유니트를 치환함으로써, 관여된 전자 상태를 변형함으로써 이루어진다.

이러한 결합된 치환은 발광의 증대를 증폭시키며 단일 치환에 대한 이온화 포텐셜 및 전자 친화도값의 유도 전환을 감소시킨다. 후자는 유용한 소자 구조내에 새로운 화합물을 편입시키는데 중요하다.

이하 첨부 도면을 참고로 본 발명을 설명한다. 하기 도면은 다만 도식적인 것으로써 스케일로 도식된 것이 아니다.

Alq₃의 화학식을 도 1에 나타내었으며, 여기서 퀴놀레이토 리간드상의 원자는 표준 기호로 표시된다.

실행된 이론적 작업으로 부터, (다른 형광 물질과 비교하여) Alq₃ 분자의 상대적으로 약한 발광은 상응하는 전이 가능성을 제한하는 발광 공정에 관여된 전자 상태의 다른 공간적 국소화(spatial localization)와 연관있음이 명확해졌다. 보다 상세히 설명하면, 정공 어셉터 상태(최고로 점유된 분자궤도(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) 상태의 세트)가 주로 리간드의 페녹시드측에 국한되는 반면, 전자

어셉터 상태(최저로 미점유된 분자궤도(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) 상태의 세트)는 리간드의 피리딜축에 주로 국한되며; 이것은 HOMO-LUMO 전자 전이의 전이 가능성(발광 특성에 관련된 것들)을 실질적으로 한정한다.

따라서, 퀴놀레이트 고리에 특정 화학적 치환에 의해 관련된 전자 상태를 변형시킴으로써 고유 발광 수율을 향상시킬 수 있으며, 이는 HOMO 및 LUMO 상태 세트 사이에 공간 오버랩을 개선시키며, 따라서 간접적으로 전이 가능성 및 나아가 고유 발광 수율을 개선시킨다.

3- 또는 4- 위치에 전자-도너기((R^{dy}))를 그리고 이와 동시에 5-위치에 전자-어셉터기 또는 p-비국소화기(R^{ph})를 사용하는 치환이 제시된다.

상기 치환체 R^{dy} 는 $-CR'R''R'''$, $-NR_2$ 및 $-OR$ 기로 부터 선택될 수 있으며, 여기서 $R, R', R''=(H, 알킬)$, $R'''=(알킬)$ 이며, 일반적으로 전자를 리간드상으로 '밀어내는 것(to push)'이 가능한 어떠한 기로부터 선택될 수 있다.

상기 치환체 R^{ph} 는 $-CX_3$ 기로 부터 선택될 수 있으며, 여기서 $X=F, Cl, Br, -CX_2-CX_3, -SO_3-R, -CR=CR_2, -CX=CX_2, -COOR, -SO_3M$ 및 $-COOM$ 이며, 여기서 $M=금속 이온, R=알킬$ 및 $X=F, Cl, Br$ 이며, 일반적으로 리간드로 부터 전자를 '(강하게) 흡입하는 것(to (strongly) suck)'이 가능한 또는 리간드의 페녹시드 축에서 p-결합(비국소화)을 증가시키는 어떠한 기로부터 선택될 수 있다.

상기 제시된 Alq_3 유도체를 사용하는 전자발광 소자는 정공 주입 전극, 전자 주입 전극 및 상기 제시된 Alq_3 유도체를 최소 하나 편입하는 최소 하나의 유기 방출층으로 구성된다.

더욱이 상기 전자발광 소자는 정공 주입층과 유기 방출층 사이에 부가적인 정공-이송층 그리고/또는 상기 전자 주입 전극과 유기 방출층사이에 부가적인 전자 이송층을 포함할 수 있다.

상기 유기 방출층은 보다 큰 고유 발광 수율(측정된 증진 인자가 4까지 상승함)을 갖는 Alq_3 로 구성되기 때문에, 상기 소자는 치환되지 않았으며 도핑되지 않은 Alq_3 로 제조된 소자보다 큰 양자 효율을 가질 것이다.

또한 이것은 (종래 기술과는 반대로) 어떠한 고도 형광성 도핑제를 첨가하지 않고 직접 상기 Alq_3 분자를 변형시켜 얻어지기 때문에, Alq_3 층의 우수한 안정성 및 캐리어 이송 특성이 보존되며, 그리고 높은 발광 수율을 얻기위해 Alq_3 로 부터 도핑제 분자로서의 더이상의 에너지 전환 단계가 필요없다.

발명의 효과

본 발명은 퀴놀레이트 고리에 특정한 화학적 치환으로 관련된 전자 상태를 변형시킴으로써 고유 발광 수율을 향상시킬 수 있으며, 우수한 내구성을 가지며 장기간동안 안정한 발광을 유지하는 유용한 발광 소자를 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

기본 유니트로서 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(III)(Alq_3)를 포함하는 유기물질에서,

상기 기본 유니트는 3- 또는 4- 위치가 전자-도너기로 치환되며, 동시에 5 위치가 전자-어셉터기 또는 p-비국소화기(p-delocalizing group)로 치환되는 것을 특징으로 하는 유기 물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 3 또는 4-위치에 치환되는 전자-도너기는 $-CR'R''R'''$, NR_2 및 $-OR$ 로 구성된 기로부터 선택되며, 여기서 $R, R', R''=H$ 또는 알킬이며, $R'''=알킬인 물질$.

청구항 3

제1항 또는 2항중 어느 한항에 있어서, 상기 5-위치에 치환되는 상기 전자-어셉터기 또는 p-비국소화기는 $CX_3, CX_2-CX_3, -SO_3R, -CR=CR_2, -CX=CX_2, COOR, SO_3M$ 및 $COOM$ 으로 구성된 기로부터 선택되며, 여기서 $X=F, Cl, Br; R=H$ 또는 알킬이고, $M=금속 이온인 물질$.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 3 또는 4-위치에 치환되는 전자-도너기는 $-CH_3$ 이며, 상기 5-위치에 치환되는 전자-어셉터기는 $-CF_3$ 인 물질.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 3 또는 4-위치에 치환되는 전자-도너기는 $-OR$ 이며, 상기 5-위치에 치환되는 전자-어셉터기는 $-CF=CF_2$ 인 물질.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 3 또는 4-위치에 치환되는 전자-도너기는 $-CF_3$ 이며, 상기 5-위치에 치환되는 전자-어셉터기는 $-CF=CF_2$ 인 물질.

청구항 7

상기 청구항의 어느 한 항에 의해 제조된 물질을 발광 소자에 사용하는 방법.

청구항 8

양극, 유기 정공 주입 및 이송 영역, 유기 전자 주입 및 이송 영역, 그리고 음극을 포함하여 구성되는 유기전자발광소자에 있어서,

상기 발광소자는 트리스(8-퀴놀리놀레이토)알루미늄(III)(Alq_3)으로 구성된 발광층을 포함하며, 여기서 상기 Alq_3 는 3-또는 4-위치에 전자-도너기로 치환되며, 동시에 5-위치에 전자-어셉터 또는 p-비국소화기로 치환됨을 특징으로 하는 유기 전자발광 소자.

청구항 9

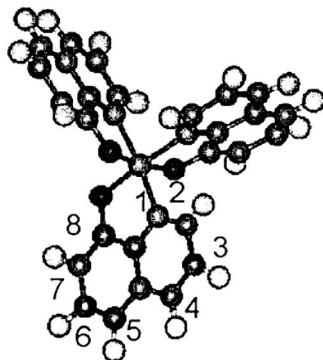
제8항에 있어서, 상기 3- 또는 4-위치에 치환되는 전자-도너기는 $-CR'R''R'''$, NR_2 및 $-OR$ 로 구성된 기로부터 선택되며, 여기서 R, R' , $R''=H$ 또는 알킬이며, 그리고 $R'''=$ 알킬인 소자.

청구항 10

제8항 또는 9항중 어느 한항에 있어서, 상기 5-위치에 치환되는 상기 전자-도너기 또는 p-비국소화기는 CX_3 , CX_2-CX_3 , $-SO_3R$, $-CR=CR_2$, $-CX=CX_2$, $COOR$, SO_3M 및 $COOM$ 으로 구성된 기로부터 선택되며, 여기서 $X=F$, Cl , Br ; $R=H$ 또는 알킬이며, 그리고 $M=$ 금속 이온인 소자.

도면

도면1



专利名称(译)	用于发光器件和高效电致发光器件的材料		
公开(公告)号	KR1020010021045A	公开(公告)日	2001-03-15
申请号	KR1020000037646	申请日	2000-07-03
[标]申请(专利权)人(译)	国际商业机器公司		
申请(专利权)人(译)	国际商业机器公司		
当前申请(专利权)人(译)	国际商业机器公司		
[标]发明人	ANDREONI WANDA 안드레오니완다 CURIONI ALESSANDRO 큐리오니알레산드로		
发明人	안드레오니완다 큐리오니알레산드로		
IPC分类号	H01L51/30 H01L51/50 C07F5/06 C09K11/06 C09K C07D215/30 C07F C07D215/00 H01L H01L51/05		
CPC分类号	H01L51/5012 Y10S428/917 C07D215/30 H01L51/0079		
优先权	1999113398 1999-07-12 EP		
其他公开文献	KR100376746B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供一种高效电致发光器件及其中使用的有机材料，以通过取代包含三（8-喹啉基）铝（III）的基本单元的多个特定位置来提高有机分子单元的固有发光效率 带有给电子基团，同时通过用电子接受基团或p-非局域基团取代单元的指定位置。 组成：有机材料包括每个单元，这些单元是通过用给电子基团取代三（8-quinolinolato）铝（III）的3-位和4-位以及同时用电子接受基团取代5-位而形成的 组。 给电子基团选自-R'R'' R'''，-NR₂和OR。 电子接受基团或p-非局域基团选自-CX₃，-CX₂-CX₃，-SO₃R。 ，-CR = CR₂，-CX = CX₂和-COOM。 优选的给电子基团为-CH₃； 优选的电子接受基团为-CF = CF₂。 式中，R，R'和R''各自为H或烷基； R₃、R₂、R₁是烷基； X为F，Cl或Br； M为金属离子。

