



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년01월28일
 (11) 등록번호 10-0880220
 (24) 등록일자 2009년01월16일

(51) Int. Cl.⁹

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0078721
 (22) 출원일자 2004년10월04일
 심사청구일자 2004년10월04일
 (65) 공개번호 10-2006-0029866
 (43) 공개일자 2006년04월07일
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2004037836 A1
 JP2003146996 A*
 KR1020030074428 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

엘지디스플레이 주식회사

서울 영등포구 여의도동 20번지

(72) 발명자

박준건

서울특별시 관악구 신림12동 607-42호 202호

서정대

경기도 과천시 주암동 66-8 301호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김용인, 박영복

전체 청구항 수 : 총 1 항

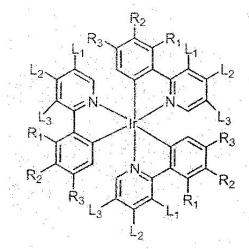
심사관 : 손창호

(54) 유기 실리콘을 갖는 폐널 피리딘기를 포함하는 이리듐화합물계 발광 화합물 및 이를 발색 재료로서 사용하는 유기전계발광소자

(57) 요 약

본 발명은 유기 실리콘을 갖는 폐널 피리딘 리간드를 포함하는 이리듐계 발광 화합물 및 이를 발색재료로 사용하는 유기발광소자에 관한 것이다. 상기 발광 화합물은 유기발광소자의 발광층에 사용되어 소자의 안정성을 향상시키고 우수한 발광효율을 나타낸다.

화학식 1



상기 화학식 1에서, L₁, L₂, L₃ 및 R₁, R₂, R₃는 각각 독립적으로 수소, 아릴기, 알콕시 및 알킬기로 이루어진 그룹 및 하기 화학식 2로부터 선택되며, 상기 L₁ 내지 L₃ 및 R₁ 내지 R₃는 서로 동일하거나 상이하다.

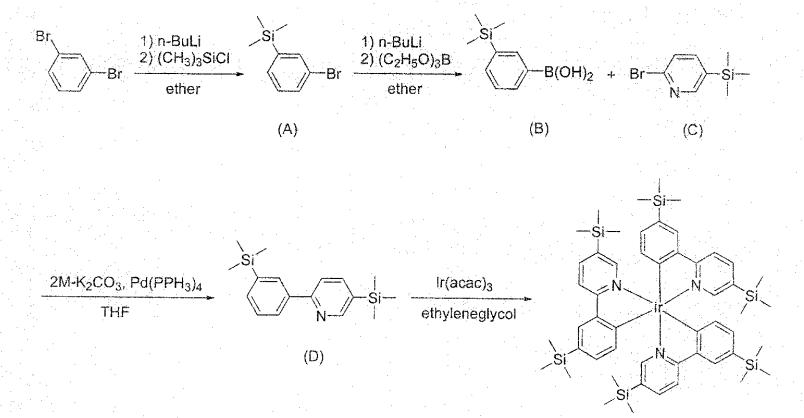
화학식 2



상기 화학식 2에서, D₁ 내지 D₃은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 1 내지 18의 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 18의 알릴기, 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 18의 플루오르화된 알킬기 또는 알릴기로 이루어진 그룹에서 선택된다.

본 발명에 따른 유기 발광화합물은 리간드에 대형 치환체(유기 실리콘)를 도입하여 OLED에서 가장 문제가 되는 삼중향-삼중향 소멸현상(triplet-triplet annihilation)을 감소시킬 수 있음은 물론이고, 호스트와의 친화력을 높여 어그리게이션(aggregation)에 의한 삼중향-삼중향 소멸현상을 억제시킴으로써 통상적인 폐널 피리딘계 이리듐화합물을 사용한 경우와 비교하여 발광효율과 휘도 특성이 현저하게 개선된다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

권순기

경남 진주시 평거동 들말홍한아파트 110-1301

김윤희

경남 진주시 평거동 들말홍한아파트 110-1301

정성욱

경남 진주시 주약동 금호석류마을아파트 104-402

안준환

경남 진주시 가좌동 가좌주공아파트 208-204

김형선

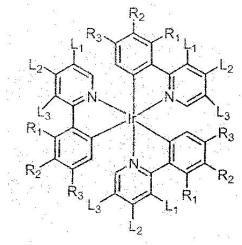
경남 합양군 안의면 금천리 66-3

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1의 이리듐착체 화합물:

화학식 1



(상기 식에서, 상기 L_1 은 메틸기이고, R_2 , R_3 , L_3 는 하기 화학식 2이며, 상기 L_2 , 및 R_1 은 각각 독립적으로 수소, 아릴기, 알콕시기, 알킬기 및 하기의 화학식 2로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

화학식 2



상기 화학식 2에서, D_1 내지 D_3 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 1 내지 18의 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 18의 알릴기 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 18의 플루오르화된 알킬기 또는 알릴기로 이루어진 그룹에서 선택된다).

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<9> 본 발명은 녹색 발광 화합물 및 이를 발색 재료로서 사용하는 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는, 색순도와 발광효율이 개선된 녹색 발광 화합물과 이를 발색 재료로서 사용하고 있는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

<10> 전계발광소자(eletroluminescence device: EL device)는 자발 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점을 가지고 있다. 이러한 EL 소자는 발광층(emitter layer) 형성용 재료에 따라 무기 EL 소자와 유기 EL 소자로 구분된다. 여기에서, 유기 EL 소자는 무기 EL 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

<11> 일반적인 유기 EL 소자는 기판 상부에 양극(anode)이 형성되어 있고, 이 양극 상부에 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 음극이 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가지고 있다. 여기에서, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층은 유기 화합물로 이루어진 유기 박막들이다.

<12> 유기 EL 소자를 제작하는 과정을 간단히 살펴보면,

<13> (1) 먼저, 투명기판 위에 양극 물질을 입힌다. 양극 물질로는 흔히 ITO(indium tin oxide)가 쓰인다.

<14> (2) 그 위에 정공주입층(HIL:hole injecting layer)을 입힌다. 정공주입층으로는 주로 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine(CuPc))을 10nm 내지 30nm 두께로 입힌다.

<15> (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.

<16> (4) 그 위에 유기발광층(organic emitting layer)을 형성한다. 이때 필요에 따라 불순물(dopant)을 첨가한다. 녹색(green) 발광의 경우 흔히 유기발광층으로 트리스(8-하이드록시퀴놀레이트)알루미늄(Alq₃)(tris(8-hydroxy-quinolatealuminum))을 두께 30~60nm 정도 증착하며 불순물(dopant)로는 MQD(N-메틸퀴나크리돈)(N-Methylquinacridone)를 많이 쓴다.

<17> (5) 그 위에 전자수송층(ETL:electron transport layer) 및 전자주입층(EIL: electron injecting layer)을 연속적으로 입히거나, 아니면 전자주입운송층을 형성한다. 녹색(green) 발광의 경우 상기(4)의 Alq₃가 좋은 전자수송능력을 갖기 때문에 전자 주입/수송층을 쓰지 않는 경우도 많다.

- <18> (6) 다음으로 음극(cathode)을 입히고, 마지막으로 보호막을 덧 씌우게 된다.
- <19> 상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기EL 소자의 구동원리는 다음과 같다.
- <20> 상기 양극 및 음극간에 전압을 인가하면 양극으로부터 주입된 정공은 정공 수송층을 경유하여 발광층으로 이동한다. 한편, 전자는 음극으로부터 전자 수송층을 경유하여 발광층에 주입되고, 발광층 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exciton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성된다.
- <21> 한편, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 다이아민과 알루미늄 착체를 이용하고 있는 유기전계발광소자를 개발하였다(Appl. Phys. Lett. 51. 913. 1987).
- <22> 이밖에도, 발광층 형성용 재료로서 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV), 폴리(2-메톡시-5-(2'-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌) 등과 같은 고분자를 사용하고 있는 유기전계발광소자가 발표되었다(Nature, 347, 539, 1990 & Appl. Phys. Lett. 58, 1982, 1991).
- <23> 한편, 종래에 사용된 아리듐 화합물은 발광특성이 우수하지만 삼중항-삼중항 소멸현상에 의한 효율감소 등 아직 까지 더 개선해야 할 점이 많이 있다.

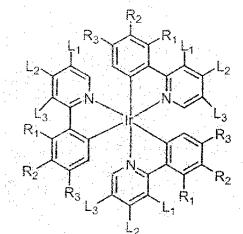
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <24> 이에 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 발광효율 특성이 현저히 개선된 발광 화합물을 제공하려는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 이 화합물을 발색재료로서 사용하는 표시소자를 제공하려는 것을 또 다른 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

- <25> 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 발광화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

화학식 1



<26>

- <27> 상기 화학식 1에서, L₁, L₂, L₃ 및 R₁, R₂, R₃는 각각 독립적으로 수소, 아릴기, 알콕시, 알킬기로 이루어진 그룹 및 하기의 화학식 2로부터 선택되는 것을 특징으로 한다. 여기서, 상기 L₁ 내지 L₃ 및 R₁ 내지 R₃는 서로 동일하거나 상이하다. 그리고, 상술한 L₁ 내지 L₃ 및 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는, 아래의 화학식 2로 표현되는 치환기일 수 있다. 그리고, 상술한 L₁ 내지 L₃ 및 R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 아래의 화학식 3으로 표현되는 치환기일 수 있다.(여기서, L₁ 내지 L₃는, L₁에서 L₃까지 즉 L₁, L₂, L₃를 모두 의미한다.)

화학식 2



<28>

작제

화학식 3



<29>

<30> 상기 화학식 2 및 화학식 3에서, D₁ 내지 D₆는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 탄소수 1 내지 18의 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 18의 알릴기 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 18의 플루오르화된 알킬기 또는 알릴기로 이루어진 그룹에서 선택된다.

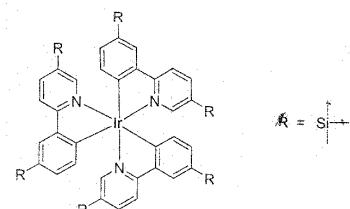
<31> 상기 화학식 1에 따른 발광 화합물은 그 자체로 사용되면 녹색 발광제로서 발광효율이 우수하며, 표시소자의 발색재료로서 유용하다. 또한, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 화학식 1의 발광 화합물을 사용하여 발광층 등과 같은 유기막을 형성하며, 통상적인 페닐 피리딘계 이리듐화합물을 사용한 경우와 비교하여 발광효율과 휘도 특성을 현저하게 개선시킨다.

이하에서 상술한 화학식 1에 따른 발광 화합물의 일실시예의 제조방법 및 발광 특성을 설명한다. 본 실시예는 상기 화학식 1의 발광 화합물 중, L₃와 R₂가 모두 트라이메틸실란기이며, L₁, L₂ 및 R₁, R₃는 수소인 하기 화학식 4로 표시되는 유기 발광 화합물을 특징으로 한다.

<32>

삭제

화학식 4



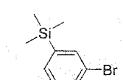
<33>

<34>

상기 화학식 4의 화합물은 다음과 같이 합성한다.

<35>

1. 화합물(A)의 합성



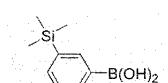
<36>

<37>

1,3-다이브로모벤젠(1,3-dibromobenzene)을 나트륨을 사용하여 건조된 다이에틸이씨(diethylether)에 녹인 다음 1.2 당량의 n-부틸리튬(n-butyl-lithium)을 -78°C에서 서서히 첨가한다. 반응 혼합물을 상온에서 40분간 교반한 후, 다시 반응 혼합물을 -78°C로 냉각하여 1.2 당량의 클로로트라이메틸실란(chlorotrimethylsilane)을 첨가한 후, 상온에서 10시간 동안 교반한다. 반응 혼합물에 물을 부어 반응을 종결하고 다이에틸이씨로 추출한 다음 진공증류로 상기 화합물(A)를 얻었다(수율: 73%).

<38>

2. 화합물(B)의 합성

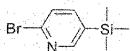


<39>

<40>

상기 화합물(A)를 나트륨을 사용하여 건조된 다이에틸이씨에 녹인 다음 1.2 당량의 n-부틸리튬을 -78°C에서 서서히 첨가한다. 반응 혼합물을 상온에서 40분간 교반한 후, 다시 반응 혼합물을 -78°C에서 서서히 첨가한다. 반응 혼합물을 상온에서 40분간 교반한 후, 다시 반응 혼합물을 -78°C로 냉각하여 2 당량의 트라이에틸보레이트(triethylborate)를 첨가한 후, 상온에서 12시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 1N-HCl에 서서히 붓고 에틸아세테이트로 추출하여 상기 화합물(B)를 얻었다(수율: 35%).

<41> 3. 화합물(C)의 합성

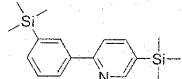


<42>

<43> 2,5-다이브로모피리딘(2,5-dibromopyridine)을 나트륨을 사용하여 건조된 다이에틸이씨에 녹인 다음 1.2 당량의 n-부틸리튬을 -78℃에서 서서히 첨가한다. 반응 혼합물을 같은 온도에서 40분간 교반한 후에 1.2 당량의 클로로트라이메틸실란을 첨가한 후, 상온에서 10시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 물에 부어 반응을 종결하고 다이에틸이씨로 추출한 다음 진공증류로 화합물(C)를 얻었다(수율:73%).

<44>

4. 화합물(D)의 합성

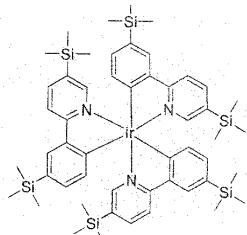


<45>

<46> 질소 기류하에서, 화합물(B) 1.2 당량과 화합물(C) 1 당량을 THF/2M-K₂CO₃ 용액을 가한 다음 5시간 환류시킨다. 반응 혼합물을 1N-HCl 수용액에서 서서히 부어 반응을 종결하여 다이에틸이씨로 추출하여 화합물(D)를 얻었다(수율:92%).

<47>

5. 화학식 4의 화합물의 합성



<48>

<49> 질소 기류하에서 이리듐(III) 아세틸아세토네이트(Iridium acetylacetone) 1 당량을 에틸렌글리콜에 넣은 후 30분간 80℃에서 교반한 다음 화합물(D) 5 당량을 가한 후 20시간 동안 환류시킨다. 온도를 실온으로 내린 다음 1N-HCl에 반응물을 봇고 교반하면 침전물이 생기고, 이 침전물을 여과하여 물로 세척 후 이 화합물을 실리카겔 판에서 다이클로로메테인으로 용리하여 화학식 4의 화합물을 얻었다(수율:24%). 상기 화학식 2의 화합물의 구조는 질량분석으로 확인하였다. 그 결과는 도 3으로 나타내었다.

<50>

실시예

<51>

ITO(Indium Tin Oxide)(산화인듐주석) 기판(glass)의 발광 면적이 3mm×3mm 크기가 되도록 패터닝(patterning)한 후 세정한다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 기본 압력이 1×10⁻⁶ torr가 되도록 한 후 유기물을 ITO위에 CuPC(200Å), NPB(400Å), 발광층(200Å), BCP(100Å), Alq₃(200Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하였다. 이 때, 발광층은 CBP를 호스트로하고 도편트로 화학식 4를 8% 섞어서 증착 하였을 때 결과가 11.1mA/cm²에서 구동전압이 9.71V이고 휘도 955nits, 색좌표(0.316 0.603)와 같이 구현되었다.

<52>

본 발명에 따른 OLED는 도 5 및 도 6에서 확인할 수 있듯이 우수한 발광특성을 나타낸다.

발명의 효과

<53>

본 발명에 따른 발광화합물은 발광효율특성이 현저히 개선되었고 이를 발광층으로 사용하는 OLED는 우수한 발광 특성 즉, 높은 외부양자효율, 휘도 및 낮은 구동전압 특성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

<1>

도 1은 층으로 제조되는 일반적인 OLED의 구조를 나타내는 그림이다.

<2>

도 2는 본 발명의 화학식 4로 표시되는 유기 발광 화합물의 합성과정을 나타내는 그림이다.

<3>

도 3은 본 발명의 화학식 4로 표시되는 유기 발광 화합물의 질량분석을 나타내는 그래프이다.

<4> 도 4는 본 발명의 화학식 4로 표시되는 유기 발광 화합물의 UV/PL을 나타내는 그레프이다.

<5> 도 5 및 6은 본 발명의 화학식 4로 표시되는 유기 발광 화합물을 발광층으로 사용한 OLED의 특성을 나타내는 그레프이다.

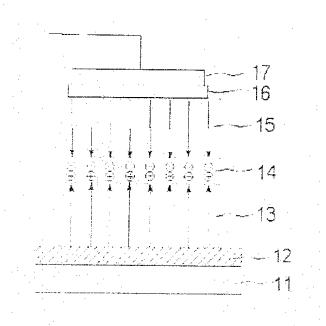
<6> ※ 주요 도면 부호의 설명

<7> 11: 유리 기판 12: 양극 13: 정공수송층 14: 발광층

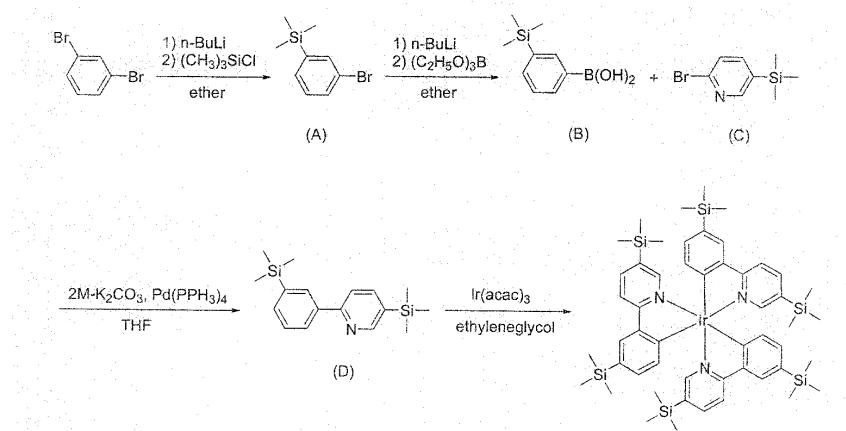
<8> 15: 전자수송층 16: 음극 17: 유리 기판

도면

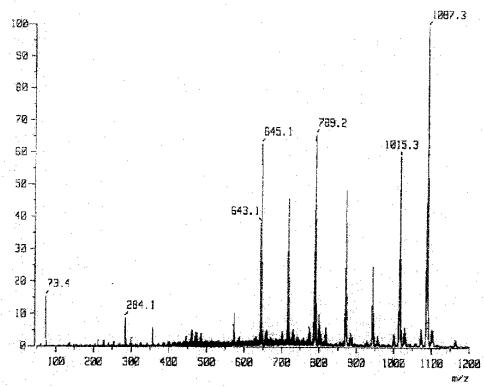
도면1



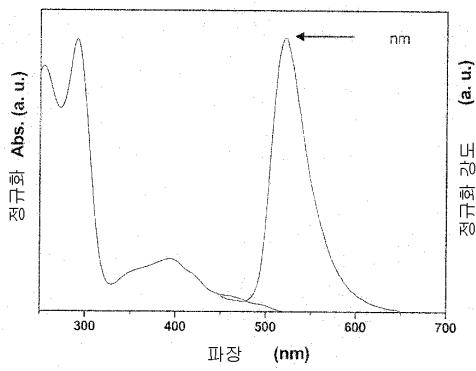
도면2



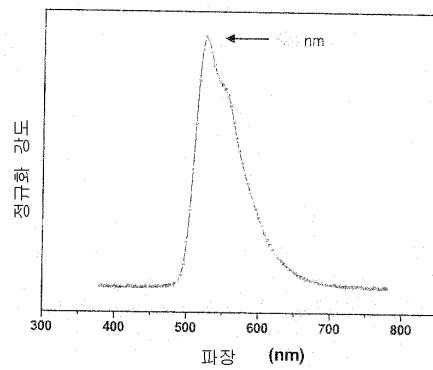
도면3



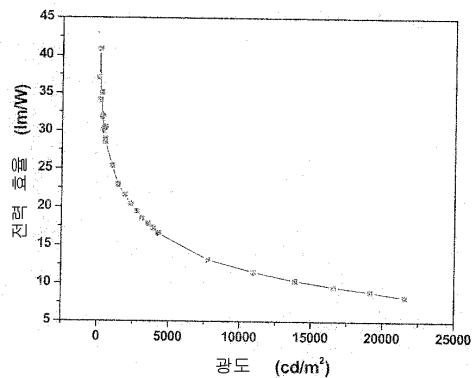
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	含有具有有机硅的苯基吡啶基的铱化合物类发光化合物及其使用方法作为着色材料的方法		
公开(公告)号	KR100880220B1	公开(公告)日	2009-01-28
申请号	KR1020040078721	申请日	2004-10-04
[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	PARK CHUNGUN 박춘건 SEO JEONGDAE 서정대 KWON SOONKI 권순기 KIM YUNHI 김윤희 JUNG SUNGOUK 정성욱 AHN JUNHWAN 안준환 KIM HYUNGSUN 김형선		
发明人	박춘건 서정대 권순기 김윤희 정성욱 안준환 김형선		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0085 H01L51/5012 C09K2211/1029 H05B33/14 C09K11/06 C07F15/0033 H01L51/0094 C09K2211/185 Y10S428/917		
代理人(译)	金勇 年轻的小公园		
其他公开文献	KR1020060029866A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了具有带有有机硅基团的苯基吡啶部分的铱基发光化合物，以及使用该化合物作为产色材料的有机电致发光器件。发光化合物具有下式1的结构：其中L 1，L 2，L 3，R 1，R 2和R 3可以彼此相同或不同，各自独立地选自由以下组成的组：芳基，烷氧基，烷基和下式2和3的基团：其中D 1，D 2和D 3各自独立地选自C 1-18烷基，C 1-18烷氧基，取代或未取代的C 1~18烷基和烯丙基，和取代或未取代的C 6-18氟化烷基和烯丙基；其中D 4，D 5和D 6各自独立地选自C 1-18烷基，C 1-18烷氧基，取代或未取代的C 1-18烷基和烯丙基，和取代或未取代的C 6-18氟化烷基和烯丙基。

