



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0034185
(43) 공개일자 2009년04월07일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0099430

(22) 출원일자 2007년10월02일

심사청구일자 2007년10월02일

(71) 출원인

네오뷰코오롱 주식회사

충남 홍성군 은하면 장척리 1123

(72) 발명자

최성근

충남 홍성군 홍성읍 옥암리 1105 홍성 옥암 하늘
채 APT 104-1204

신현서

충북 청주시 상당구 율량동 현대 APT 16-806

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

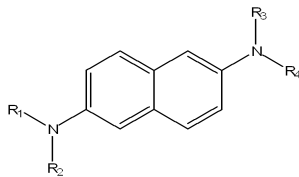
이상현

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 정공 수송 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 다이오드

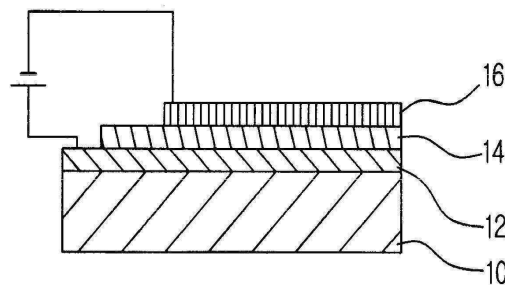
(57) 요약

열적 안정성과 성막 가공성이 우수할 뿐만 아니라, 유기 발광 다이오드의 효율과 구동 전압을 개선하며, 특히 수명을 증가시킬 수 있는 정공 수송 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 다이오드가 개시된다. 상기 정공 수송 화합물은 하기 화학식의 구조를 가진다.



여기서, R₁ 내지 R₄는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 4 내지 30의 사이클로알킬기, 탄소수 4 내지 30의 방향족 고리, CO₂R, OR, NR₂ 또는 SR이다(여기서, R은 수소, 할로젠기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기, 탄소수 4 내지 24의 사이클로알킬기, 또는 탄소수 4 내지 24의 아릴기이다)

대표도 - 도1



(72) 발명자

임우빈

충남 홍성군 홍성읍 옥암리 하늘채 APT 101-1403

김정수

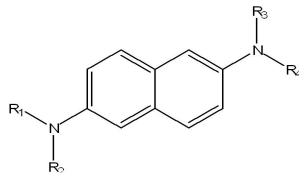
충남 홍성군 홍성읍 월산리 부영아파트 202동 401호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1의 구조를 가지는 정공 수송 화합물.

[화학식 1]

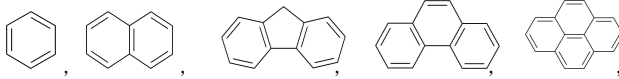
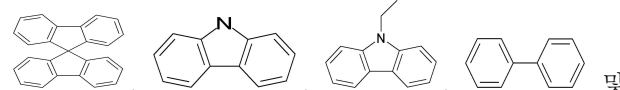
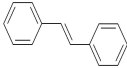


여기서, R_1 내지 R_4 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 4 내지 30의 사이클로알킬기, 탄소수 4 내지 30의 방향족 고리, CO_2R , OR , NR_2 또는 SR 이다(여기서, R 은 수소, 할로젠기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기, 탄소수 4 내지 24의 사이클로알킬기, 또는 탄소수 4 내지 24의 아릴기이다).

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R_1 내지 R_4 는, 각각 독립적으로, 탄소수 4 내지 30의 호모 또는 헤테로 방향족 고리인 것인 정공 수송 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 R_1 내지 R_4 는, 각각 독립적으로, , , 및 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 정공 수송 화합물.

청구항 4

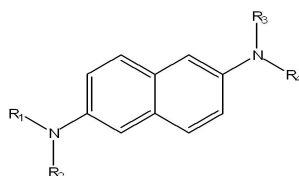
높은 일함수를 갖는 제1전극;

낮은 일함수를 갖는 제2 전극;

상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 발광층; 및

상기 제1 전극 및 발광층의 사이에 위치하며, 하기 화학식 1의 구조를 가지는 정공 수송 화합물을 포함하는 유기 화합물층,

[화학식 1]



여기서, R_1 내지 R_4 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 4 내지 30의 사이클로알킬기, 탄소수 4 내지 30의 방향족 고리, CO_2R , OR , NR_2 또는 SR 이다(여기서, R 은 수소, 할로젠기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기, 탄소수 4 내지 24의 사이클로알킬기, 또는 탄소수 4 내지 24의 아릴기이다)을 포함하는 유기 발광 다이오드.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 유기 화합물층은 정공 주입층 및 정공 수송층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 유기 발광 다이오드.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 정공 수송 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 다이오드에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 열적 안정성과 성막 가공성이 우수할 뿐만 아니라, 유기 발광 다이오드의 효율과 구동 전압을 개선하며, 특히 수명을 증가시킬 수 있는 정공 수송 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 다이오드에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 일반적으로 EL(Electroluminescence device)이라고 불리는 유기 발광 다이오드(Organic Light-Emitting Diode: OLED)는 액정표시장치(Liquid Crystal Display: LCD), 플라스마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel: PDP), 전계 방출 디스플레이(Field Emission Display: FED) 등과 함께 대표적인 평판 표시장치 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 다이오드이므로 휘도 및 시야각 특성이 우수하고, 응답 속도가 빠를 뿐만 아니라, 구동 전압이 낮고, 이론적으로 가시 영역에서의 모든 색상의 발광이 가능한 장점이 있다.

- <3> 도 1은 통상적인 유기 발광 다이오드의 구성 단면도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 통상적인 유기 발광 다이오드에 있어서는, 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 유기 발광 화합물을 포함하는 발광층(14)이 형성되어 있다. 상기 발광층(14)은 유기 발광 화합물과 함께, 통상의 형광염료(fluorescent dye) 및/또는 도판트를 더욱 포함할 수 있다. 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 발광 다이오드의 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 빛을 발산하게 되며, 발산된 빛은 투명한 재질로 이루어진 제1 전극(12) 및 기판(10)을 통과하여 화상을 표시한다. 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. 이와 같은 유기 발광 다이오드에 있어서, 제1 전극(12)에서 생성된 정공이 발광층(14)으로 용이하게 주입되도록, 제1 전극(12)과 발광층(14) 사이에 정공 주입 및/또는 수송층이 더욱 형성된다. 상기 정공 주입 및/또는 수송층은 상기 제1 전극(12)으로부터 정공의 주입을 용이하게 하는 기능 및 정공을 안정하게 수송하는 기능을 하며, 미국특허 제 4,356,429호에 개시된 프탈로시아닌 구리 등의 포르피리닉(porphyrinic)화합물, 예를 들면 m-MTDATA(4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민) 등이 상기 정공 주입층으로 사용되고, 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 아민 유도체가 상기 정공 수송층으로 사용되고 있다.

발명의 내용

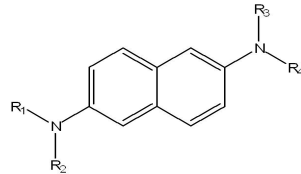
해결 하고자하는 과제

- <4> 본 발명의 목적은, 종래의 정공 주입 및/또는 수송성 물질과 비교하여, 열적 안정성과 성막 가공성이 우수한 정공 수송 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 다이오드를 제공하는 것이다.
- <5> 본 발명의 다른 목적은 유기 발광 다이오드의 효율과 구동 전압을 개선하며, 특히 수명을 증가시킬 수 있는 정공 수송 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 다이오드를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

<6> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1의 구조를 가지는 정공 수송 화합물을 제공한다. 본 발명은 또한 높은 일함수를 갖는 제1 전극, 낮은 일함수를 갖는 제2 전극; 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 발광층; 및 상기 제1 전극 및 발광층의 사이에 위치하며, 상기 정공 수송 화합물을 포함하는 유기 화합물층을 포함하는 유기 발광 다이오드를 제공한다.

<7> [화학식 1]



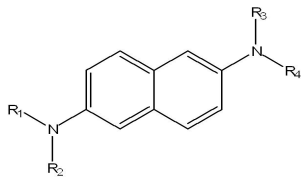
<8>

<9> 여기서, R₁ 내지 R₄는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 4 내지 30의 사이클로알킬기, 탄소수 4 내지 30의 방향족 고리, CO₂R, OR, NR₂ 또는 SR이다(여기서, R은 수소, 할로젠기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기, 탄소수 4 내지 24의 사이클로알킬기, 또는 탄소수 4 내지 24의 아릴기이다).

<10> 이하, 첨부된 도면을 참조하여, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

<11> 본 발명에 따른 정공 수송 화합물은, 양극(anode)에서 생성된 정공이 용이하게 주입되고, 주입된 정공을 발광층으로 안정하게 이송하는 기능을 하는 화합물로서, 하기 화학식 1의 구조를 가진다.

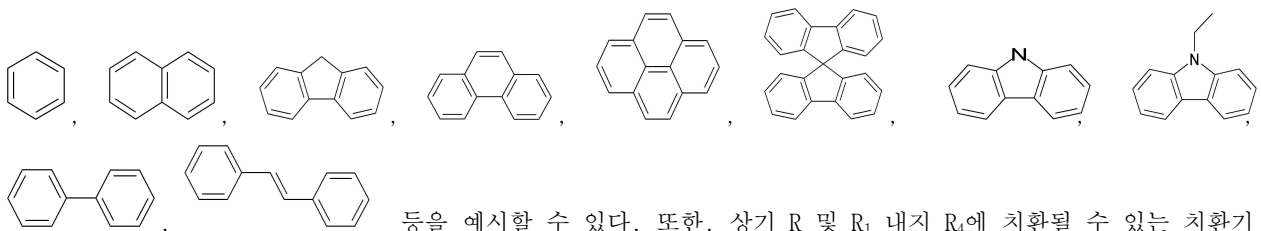
화학식 1



<12>

<13> 상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₄는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 4 내지 30의 사이클로알킬기, 탄소수 4 내지 30의 방향족 고리, CO₂R, OR, NR₂ 또는 SR이다(여기서, R은 수소, 할로젠기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기, 탄소수 4 내지 24의 사이클로알킬기, 또는 탄소수 4 내지 24의 아릴기이다).

<14> 상기 R₁ 내지 R₄는, 각각 독립적으로, 탄소수 4 내지 30의 호모 또는 헤테로 방향족 고리인 것이 바람직하고, 카바졸(carbazole)기 또는 플루오렌(fluorene)기이면 더욱 바람직하다. 상기 R₁ 내지 R₄의 구체적인 예로는,



등을 예시할 수 있다. 또한, 상기 R 및 R₁ 내지 R₄에 치환될 수 있는 치환기는 할로젠기, 히드록시기, 실릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 아릴기 등을 예시할 수 있다.

<15> 본 발명에 따른 정공 수송 화합물은, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 기본 골격에 치환되는 치환체의 종류에 따라, 정공 주입/수송 특성이 변화하므로, 치환체를 적절히 선정함으로써 원하는 전하 전달 특성을 가지는 유기 화합물을 얻을 수 있다. 본 발명에 따른 정공 수송 화합물은, 공지의 유기 합성법에 의하여 제조될 수 있으며, 예를 들면, 하기 실시예에 나타난 바와 같이, 나프탈렌 유도체에 아민기를 도입하여 제조할 수 있다.

<16> 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 다이오드의 구성 단면도이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 다이오드는, 높은 일함수를 갖는 제1 전극(12), 낮은 일함수를 갖는 제2 전극

(16); 상기 제1 및 제2 전극(12, 16)의 사이에 위치하는 발광층(14); 및 상기 제1 전극(12) 및 발광층(14)의 사이에 위치하며, 상기 정공 수송 화합물을 포함하는 유기 화합물층을 포함한다. 여기서, 상기 제1 및 제2 전극(12, 16)과 발광층(14)은, 도 1에서 설명한 바와 같은, 통상의 구조 및 기능을 한다. 도 2에 도시된 유기 발광 다이오드는, 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 발광 다이오드와 상이한 점이다. 상기 정공 주입 또는 수송층(21, 22)은 정공 주입 전극(12)으로부터 정공의 주입을 용이하게 하는 기능 및 정공을 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서, 본 발명의 정공 수송 화합물을 포함한다. 상기 정공 주입층(21)은, 본 발명의 정공 수송 화합물 외에, 비한정적으로 미국특허 제4,356,429호에 개시된 프탈로시아닌 구리 등의 포피리닉(porphyrinic)화합물, 예를 들면 m-MTDATA(4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민) 등을 포함할 수 있다. 또한, 상기 정공 수송층(22)은, 본 발명의 정공 수송 화합물 외에, 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 포함할 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 킴벌리 유도체, 특히, 트리스(8-키놀리노레이트)알루미늄 (알루미늄퀴논, Alq₃) 등 통상의 화합물이 상기 전자 수송층(26)을 형성하기 위하여 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 정공 수송 화합물은, 다른 유기층 및 전극(발광층(14), 제1 전극(12), 다른 정공 주입 및 수송층(21, 22) 등)과의 에너지 관계에 따라, 정공 주입층(21) 및/또는 정공 수송층(22)으로 사용될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 정공 수송 화합물은, 상기 발광층(14) 내에 위치하여, 정공을 상기 발광층(14)로 유도하는 기능을 할 수도 있다. 이때, 상기 정공 수송 화합물의 함량은, 그 기능을 발휘할 수 있는 한 특별한 제한이 없으나, 바람직하게는 1 ~ 100중량%, 더욱 바람직하게는 5 ~ 70중량%이다.

<17> 상기 발광층(14), 정공 주입 및 수송층(21, 22) 및 전자 주입 및 수송층(25, 26)은 유기 발광 다이오드의 제작에 통상적으로 사용되는 진공 증착법, 스핀 코팅법 등으로 형성될 수 있으며, 그 두께는, 특별히 제한되는 것이 아니고, 형성 방법에 따라서도 다르지만, 통상 약 5 내지 500nm이다. 본 발명의 정공 수송 화합물은, 도 2에 도시된 구조의 유기 발광 다이오드 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 발광 다이오드의 구조는, 예를 들면, 미국 특허 제4,539,507호, 제5,151,629호 등에 개시되어 있다.

효 과

<18> 본 발명에 따른 정공 수송 화합물은, 열적 안정성과 성막 가공성이 우수하므로, 유기 발광 다이오드의 효율과 구동 전압을 개선하며, 특히 수명을 증가시킬 수 있다. 본 발명에 따른 정공 수송 화합물은 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 제조에도 광범위하게 이용될 수 있다.

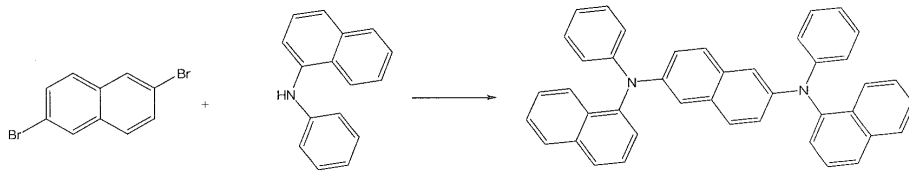
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<19> 다음으로, 본 발명의 이해를 돕기 위한 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 하기 실시예에서, 모든 실험은 불활성(inert) 분위기에서 수행되었다.

<20> [실시예 1] N,N'-디-나프탈렌-1-일-N,N'-디페닐-나프탈렌-2,6-디아민의 합성

<21> 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 4-브로모트리페닐아민(4-bromo triphenyl amine) 10 g(30.8 mmol), 1-나프틸아민(1-naphthyl amine) 6.62 g(46.2 mmol), 소듐 t-부톡사이드(t-BuONa) 5.3 g(55.5 mmol), Pd₂(dba)₃ (Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)) 0.4 g(0.46 mmol), 및 DPPF(1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocene) 1 g(1.84 mmol)을 톨루엔(toluene) 200ml에 넣고, 100℃에서 밤새(overnight) 반응시켰다. 반응이 완료된 후, 반응물을 상온으로 냉각하고, 과량의 메탄올(MeOH)을 넣어 고체를 생성시킨 다음, 여과하여, N,N'-디-나프탈렌-1-일-N,N'-디페닐-나프탈렌-2,6-디아민 (N,N'-Di-naphthalen-1-yl-N,N'-diphenyl-naphthalene-2,6-diamine)을 80%의 수율로 합성하였다. 합성된 물질은 매스(mass) 분광기로 확인하였고(m/e=561.7), 합성된 물질의 DSC(differential scanning calorimetry) 측정 결과를 도 3에 나타내었다.

반응식 1



<22>

<23> [실시예 2] 유기 발광 다이오드의 제작

<24> 인듐틴옥사이드(ITO)가 코팅된 유리 기판을 초음파 세정하고, 다시 탈이온수로 세정한 후, 톨루엔 기체로 탈지하고 건조하였다. 다음으로, 상기 ITO 전극 상부에 LG-102((주) LG화학 제품)를 600Å 두께로 진공 증착하여 정공주입층을 형성하고, 상기 정공 주입층 상부에, 실시예 1에서 합성한 N,N'-디-나프탈렌-1-일-N,N'-디페닐-나프탈렌-2,6-디아민을 200Å 두께로 진공 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 상기 정공 수송층 상부에, 청색 발광 화합물과 BH-1(ADN)을 300Å 두께로 증착하고, 전자 수송층으로서 Alq3를 200Å 두께로 증착하였다. 상기 전자 수송층 상부에 10Å의 두께로 LiF를 진공 증착하여 전자 주입층을 형성하였다. 끝으로, 상기 전자 주입층의 상부에 Al을 1000Å 두께로 증착하여 음극을 형성함으로써 유기 전계발광 소자를 제조하였다. 제조된 유기 전계발광 소자의 색좌표는 (0.16, 0.21)이었으며, 12V에서 효율은 7.43cd/A 였다.

도면의 간단한 설명

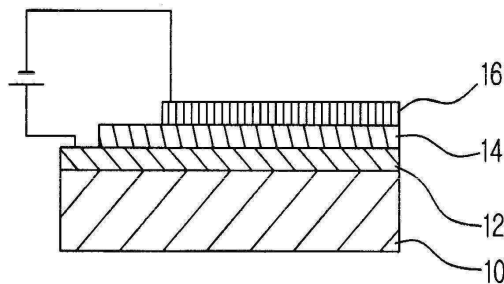
<25> 도 1은 통상적인 유기 발광 다이오드의 구성 단면도.

<26> 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 다이오드의 구성 단면도.

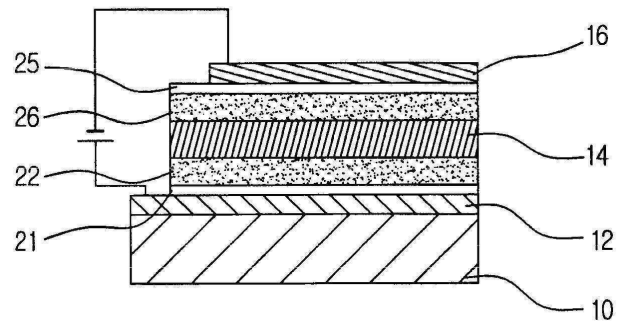
<27> 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 정공 수송 화합물의 DSC(differential scanning calorimetry) 측정 그래프.

도면

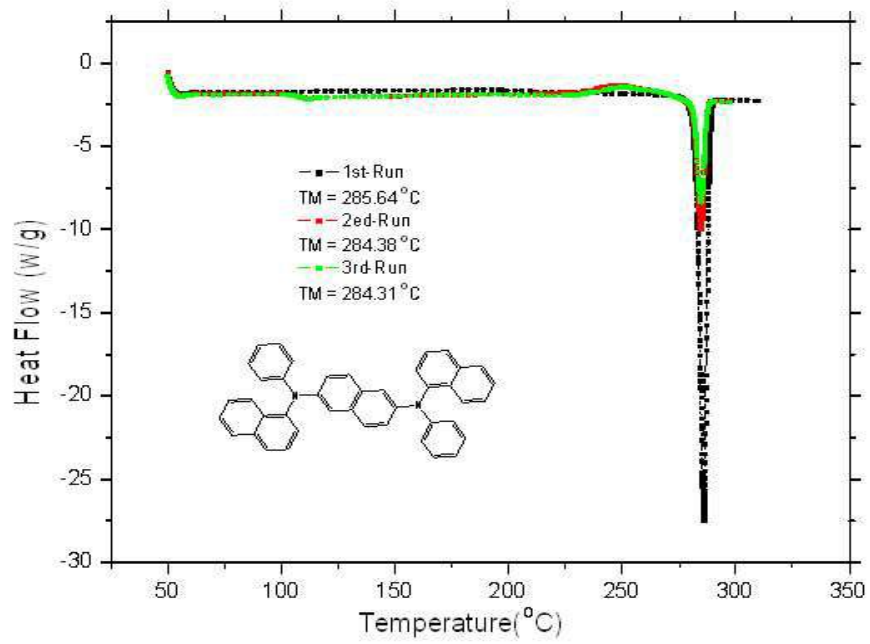
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	空穴传输化合物和有机发光二极管		
公开(公告)号	KR1020090034185A	公开(公告)日	2009-04-07
申请号	KR1020070099430	申请日	2007-10-02
[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	CHOI SUNG KEUN 최성근 SHIN HYUN SEO LM WOO BIN 임우빈 KIM JEONG SOO 김정수		
发明人	최성근 신현서 임우빈 김정수		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	李相HUN		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明公开了一种空穴传输化合物，其提高效率 and 驱动电压并且尤其可以提高寿命，并且包括该有机发光二极管的有机发光二极管的热稳定性和沉积加工性优异。空穴传输化合物具有以下化学式的结构。这里，空穴传输化合物，有机发光二极管，热稳定性，蔡分别为R 1至R 4为取代或未取代的碳数1至20的烷基，环烷基的碳数4~30，碳数4~30的芳香族环状基团，CO 2 R，OR，NR 2或SR

