



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년08월07일 10-0747312 2007년08월01일
(21) 출원번호	10-2005-0064456	(65) 공개번호	10-2007-0009302
(22) 출원일자	2005년07월15일	(43) 공개일자	2007년01월18일
심사청구일자	2005년07월15일		

(73) 특허권자	엘지전자 주식회사 서울특별시 영등포구 여의도동 20번지
(72) 발명자	서정대 경기도 과천시 주암동 62-22번지 204호 정현철 경남 진주시 평거동 평거한보아파트 102동 1605호 박춘건 서울 관악구 신림12동 587-30호 101호 이경훈 서울시 강남구 포이동 165-12 302호 성창제 서울 서대문구 냉천동 동부센트레빌 101동 306호 김중근 서울시 서초구 반포2동 반포주공아파트 230-203
(74) 대리인	이수웅

(56) 선행기술조사문헌	
KR1020040085681 A	KR1020050038617 A
US20050031898 A1	

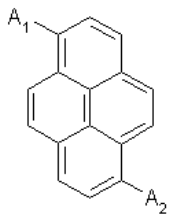
심사관 : 손창호

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 전자 전달 화합물 및 그 유기전계발광소자

(57) 요약

본 발명은 다음 화학식을 갖는 전자 전달 화합물 및 이 전자 전달 화합물을 전자 전달층으로 하는 유기전계발광소자를 제공한다.



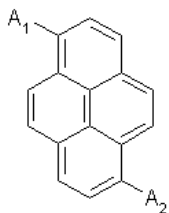
상기 화학식 1에서 A1, A2 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 피리디닐(pyridinyl), 퀴놀리닐(quinolinyl), 이소퀴놀리닐(isoquinolinyl), 페난스롤리닐(phenanthrolinyl), 터피리디닐(terpyridinyl), 바이피리디닐(bipyridinyl) 및 이들의 치환체로부터 선택된 어느 하나이며, A1, A2는 서로 같거나 서로 다를 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

다음 화학식을 갖는 전자 전달 화합물.

[화학식1]



상기 화학식 1에서 A1, A2 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 피리디닐(pyridinyl), 퀴놀리닐(quinolinyl), 이소퀴놀리닐(isoquinolinyl), 페난스롤리닐(phenanthrolinyl), 터피리디닐(terpyridinyl), 바이피리디닐(bipyridinyl) 및 이들의 치환체로부터 선택된 어느 하나이며, A1, A2는 서로 같거나 서로 다를 수 있다.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 A1, A2이 치환된 경우, A1, A2의 치환기는 아릴(aryl), 알킬(alkyl), 아릴옥시(aryloxy), 알콕시(alkoxy), 알릴아미노(allylamino), 알킬아미노(alkylamino), 하이드록실(hydroxyl), 아릴아미노(arylamino), 할로젠(halogen), 시아노(cyano), 카보닐(carbonyl), 아마이드(amide), 및 카르복실(carboxyl), 퀴놀리닐(quinolinyl), 이소퀴놀리닐(isoquinolinyl)으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 전자 전달 화합물.

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 A1, A2이 치환된 경우, A1, A2의 치환기는 페닐(phenyl), 바이페닐(biphenyl), 트리페닐메틸(triphenylmethyl), 페닐에틸리덴(phenylethylidene), 디페닐에틸리덴(diphenylethylidene), 페닐메틸리다인(phenylmethyldiyne), 페녹시(phenoxy), 톨리옥시(tolyoxy), 비닐(vinyl), 알데하이드(aldehyde), 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 이소프로필(iso-propyl), 터셔리부틸(t-butyl), 사이클로헥실(cyclohexyl), 디페닐아미노(diphenylamino), 카바졸(carbazole),

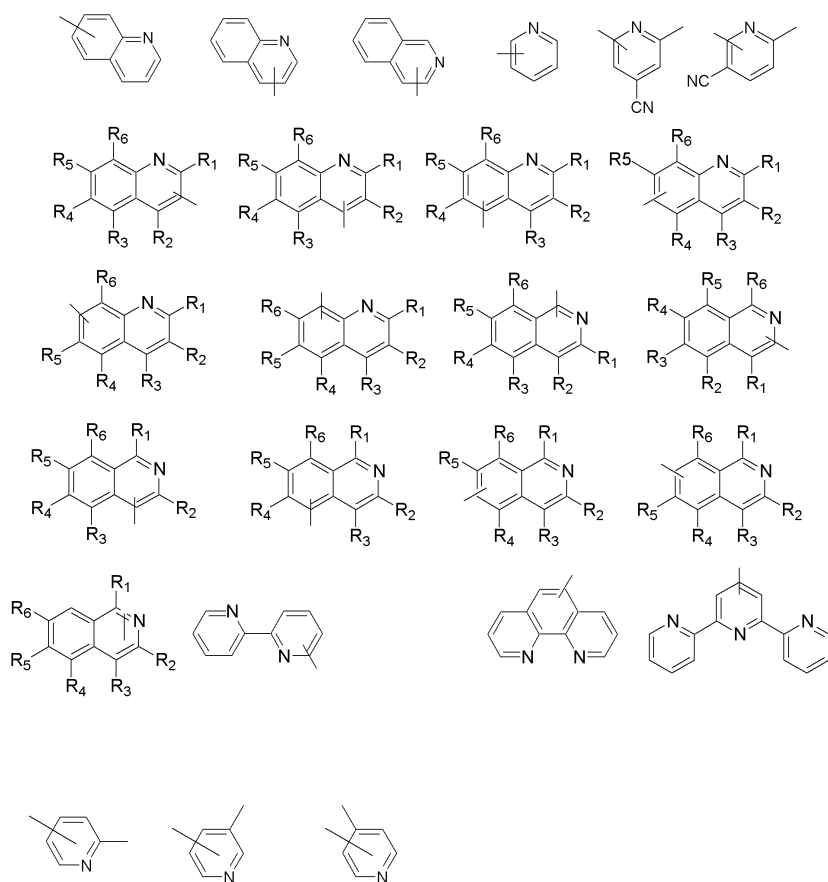
모폴린(morpholy), 메톡시(methoxy), 에톡시(ethoxy), 프로폭시(propoxy), 부톡시(butoxy), 디메틸아미노(dimethylamino), 디페닐아미노(diphenylamino), 아세테이트(acetate), 불소 및 염소로 이루어지는 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 전자 전달 화합물.

청구항 4.

제1항에 있어서,

상기 A1, A2는 다음 화학식 2 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전자 전달 화합물.

[화학식2]



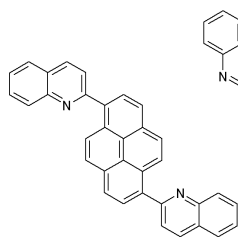
상기 화학식 2에서 R₁ 내지 R₆ 중 어느 하나는 메틸기이고 나머지는 모두 내지 수소임.

청구항 5.

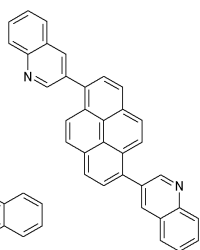
제1항에 있어서,

상기 전자 전달 화합물은 다음 화학식 3 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전자 전달 화합물.

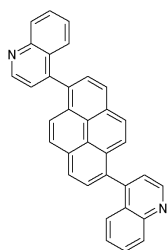
[화학식3]



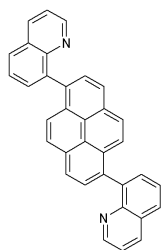
E-1



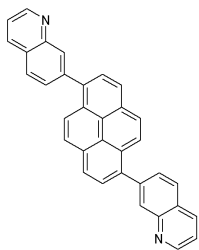
E-2



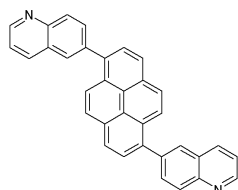
E-3



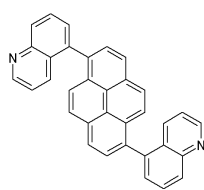
E-4



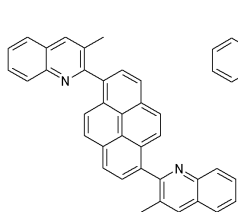
E-5



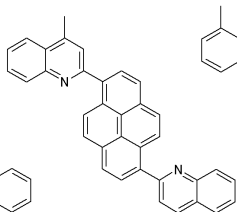
E-6



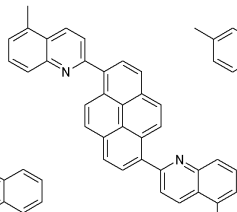
E-7



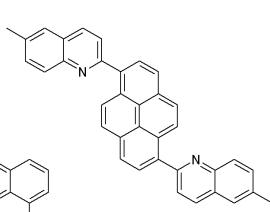
E-8



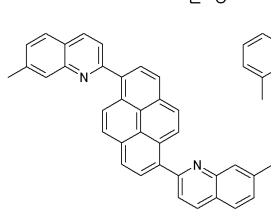
E-9



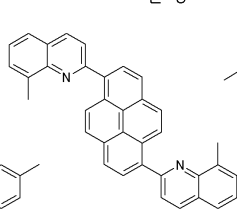
E-10



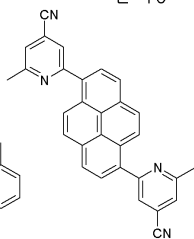
E-11



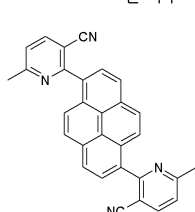
E-12



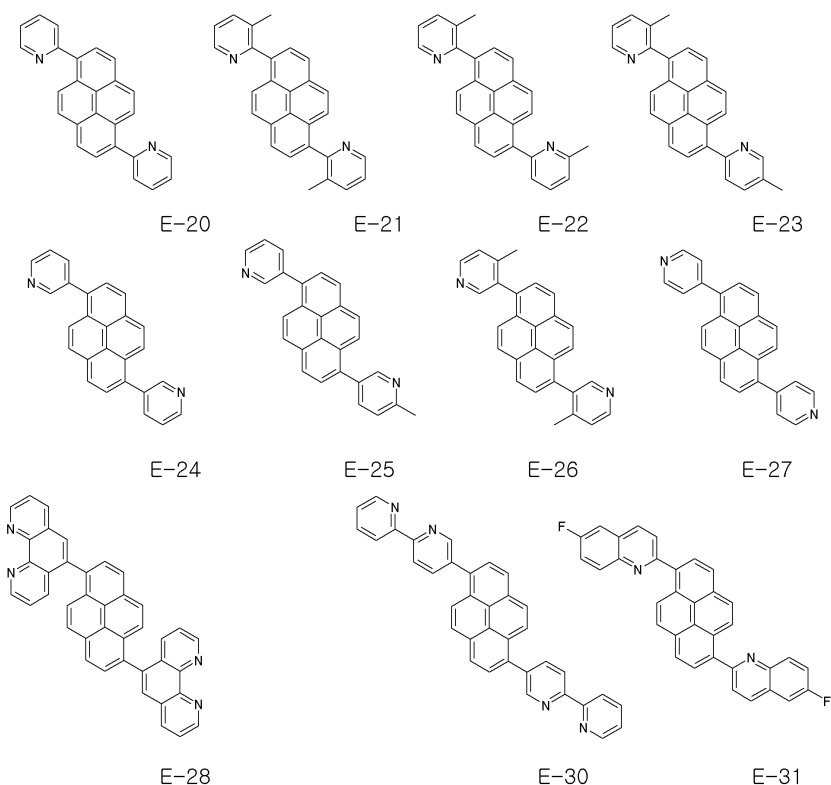
E-13



E-14



E-15



청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 전자 전달 화합물을 포함하는 전자전달층을 갖는 유기 전계 발광소자.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 전자전달층은 전자수송층, 전자주입층, 및 전자수송 및 주입층 중 어느 하나인 유기 전계 발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전자 전달 효율이 높고, 막형성이 양호하며, 결정화를 방지하고, 소자 수명에 대한 영향이 적은 전자 전달 화합물 및 그 화합물을 전자 전달층으로 하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

유기전계발광소자(organic light emitting diodes, OLED)는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기발광층에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다.

유기전계발광소자는 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기관 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 전계 발광(EL) 디스플레이에 비해 10V이하의 낮은 전압에서 구동이 가능하고, 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 또한, 유기전계발광소자는 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 사람들의 많은 관심의 대상이 되고 있다.

여기서 유기전계발광소자를 제작하는 과정을 간단히 살펴보면 다음과 같다.

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

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

(3)그 다음 정공전달층(HTL:hole transport layer)을 도입한다. 이러한 정공전달층으로는 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-펜틸아미노]바이페닐(4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phentylamino]-biphenyl, NPB)을 30nm 내지 60nm 정도 증착하여 입힌다.

(4)그 위에 유기발광층(organic emitting layer)을 형성한다. 이때 필요에 따라 불순물(dopant)을 첨가한다. 유기발광층(organic emitting layer)은 적색 발광층 및 녹색 발광층, 청색 발광층이 하나의 픽셀을 구성하여 여러가지 계조(gray scale)을 표현하게 된다. 녹색(green) 발광층은, 흔히 트리스(8-하이드록시퀴놀레이트알루미늄)(tris(8-hydroxy-quinolatealuminum), Alq₃)을 두께 30~60nm 정도 증착하며 불순물(dopant)로는 MQD(N-메틸퀴나크리돈)(N-Methylquinacridone)를 많이 사용한다.

(5)그 위에 전자전달층(ETL:electron transport layer) 및 전자주입층(EI L: electron injecting layer)을 연속적으로 입히거나, 전자주입전달층을 형성한다. 녹색(green) 발광의 경우 위 (4)의 Alq₃가 좋은 전자수송능력을 갖기 때문에 전자 주입/수송층을 쓰지 않는 경우도 많다.

(6)다음 음극(cathode)을 입히고, 마지막으로 보호막을 적층한다.

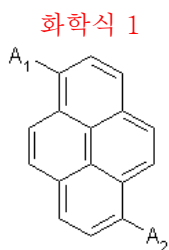
현재, 고휘도 및 고효율, 장수명의 유기 전계 발광소자를 개발하기 위해 적절한 전자 전달층, 특히 그 전자 전달층을 구성하는 전자 전달 화합물의 개발이 절실한 상황이었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 전자 전달 효율이 높고 막형성이 양호하며 결정화를 방지하고 소자 수명에 대한 영향이 적은 전자 전달 화합물을 개발하는 것과 동시에 해당 화합물을 전자 전달층으로 하는 유기 전계 발광소자를 제공함을 그 목적으로 한다.

발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은, 다음 화학식1을 갖는 전자 전달 화합물을 제공한다.



화학식 1에서 A1, A2 는 서로 같은 구조일 수도 있고, 각각 다른 구조일 수도 있다.

상기 화학식 1에서 A1, A2 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 피리디닐(pyridinyl), 퀴놀리닐(quinolinyl), 이소퀴놀리닐(isoquinolinyl), 페난스롤리닐(phenanthrolinyl), 터피리디닐(terpyridinyl), 바이피리디닐(bipyridinyl) 및 이들의 치환체로부터 선택된 어느 하나이며, A1, A2는 서로 같거나 서로 다를 수 있다.

보다 구체적으로 화학식 1에서 치환되거나 치환되지 않은 A1, A2 는 각각 페닐(phenyl), 바이페닐(biphenyl), 피리디닐(pyridinyl), 나프틸(naphthyl), 퀴놀리닐(quinolinyl), 이소퀴놀리닐(isoquinolinyl), 플로레닐(fluorenyl), 터페닐

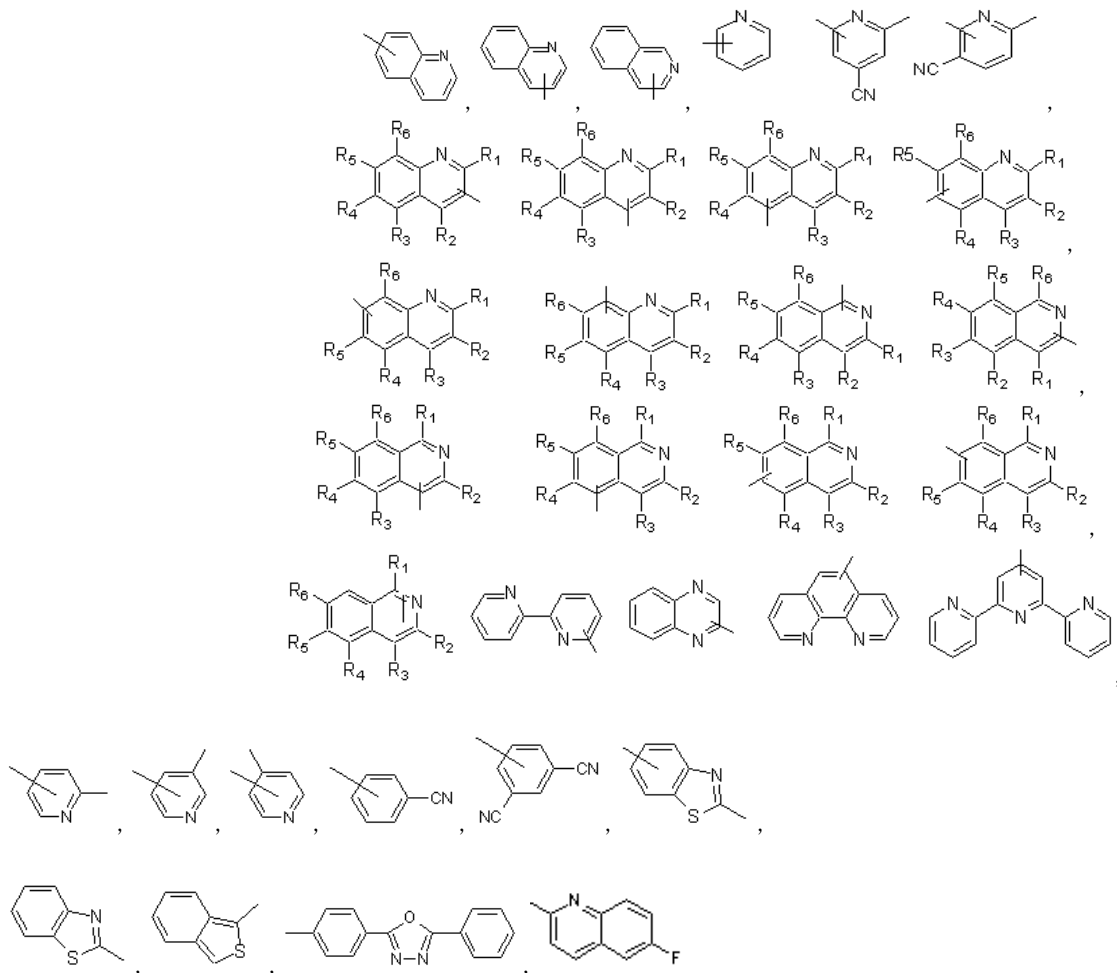
(terphenyl), 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 이소프로필(i-propyl), 할로젠(halogen), 페난스롤리닐(phenanthrolinyl), 퀴녹살릴(quinoxalyl), 터피리디닐(terpyridinyl), 아미드(amide), 벤조티아졸릴(benzothiazolyl), 바이피리디닐(bipyridinyl), 비스페닐 옥사디아졸릴(bisphenyl oxadiazolyl) 및 이들의 치환체 등으로부터 선택될 수 있다.

상기 치환되거나 치환되지 않은 A1, A2 중 치환된 A1, A2의 경우 A1, A2의 치환기로는 아릴(aryl), 알킬(alkyl), 아릴옥시(aryloxy), 알콕시(alkoxy), 알릴아미노(allylamino), 알킬아미노(alkylamino), 하이드록실(hydroxyl), 아릴아미노(arylamino), 할로젠(halogen), 시아노(cyano), 카보닐(carbonyl), 아미드(amide), 및 카르복실(carboxyl), 퀴놀리닐(quinolinyl), 이소퀴놀리닐(isoquinolinyl) 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택되어 질 수 있다.

또한 구체적으로 치환된 A1, A2의 경우 A1, A2의 치환기로는 각각 독립적으로 페닐(phenyl), 바이페닐(biphenyl), 트리페닐메틸(triphenylmethyl), 페닐에틸리덴(phenylethylidene), 디페닐에틸리덴(diphenylethylidene), 페닐메틸리다인(phenylmethylidyne), 페녹시(phenoxy), 톨리옥시(tolyoxy), 비닐(vinyl), 알데하이드(aldehyde), 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 이소프로필(iso-propyl), 터셔리부틸(t-butyl), 사이클로헥실(cyclohexyl), 디페닐아미노(diphenylamino), 카바졸(carbazole), 모폴릴(morpholyl), 메톡시(methoxy), 에톡시(ethoxy), 프로폭시(propoxy), 부톡시(butoxy), 디메틸아미노(dimethylamino), 디페닐아미노(diphenylamino), 아세테이트(acetate), 불소 및 염소로 이루어지는 그룹으로부터 선택되어 질 수 있다.

상기 치환되거나 치환되지 않은 A1, A2는 하기 화학식 2의 어느 하나일 수 있다.

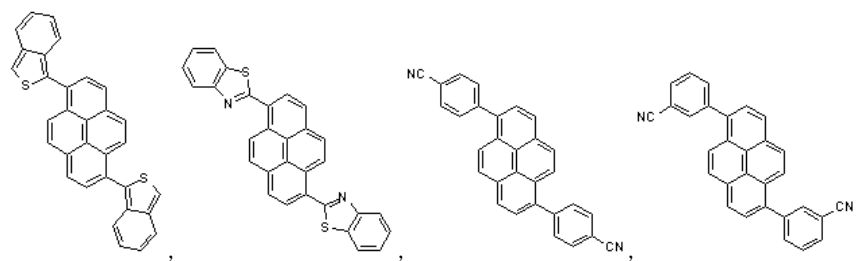
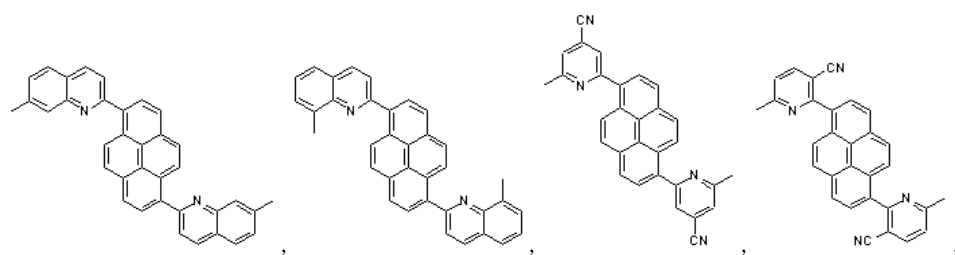
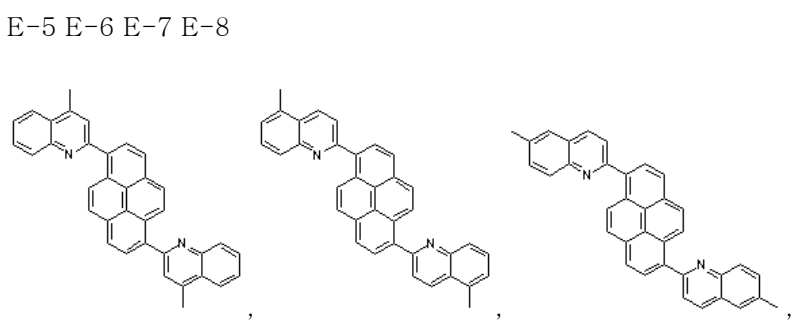
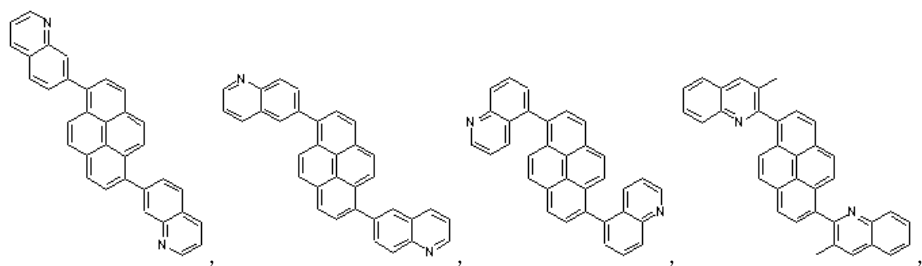
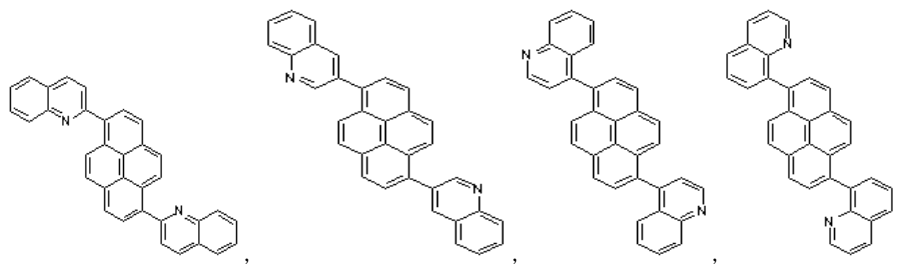
화학식 2

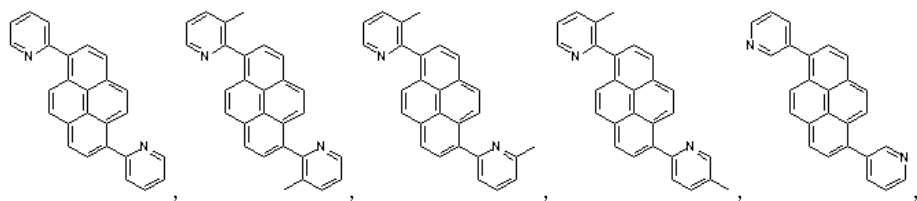


상기 화학식 2에서 R₁ 내지 R₆중 어느 하나는 메틸기이고 나머지는 모두 수소이다.)

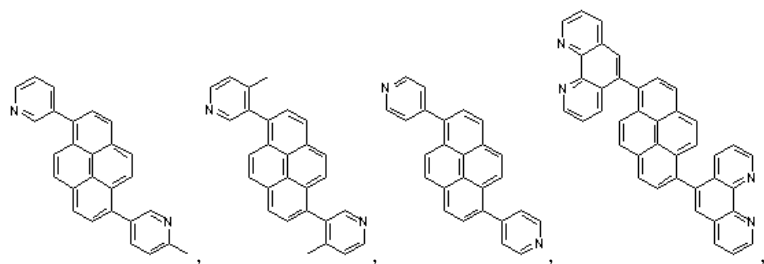
상기 화학식 1로 나타내어진 전자 전달화합물은 위에서 설명한 다양한 형태의 A1, A2를 취하여 다양한 형태의 화합물을 형성할 수 있으며, 대표적으로는 화학식 3에 기재된 화합물들을 예로 들 수 있다.

화학식 3

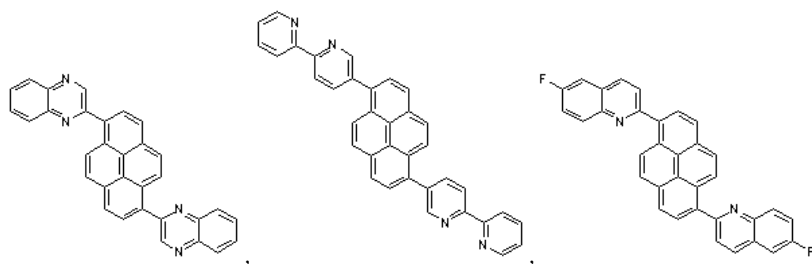




E-20 E-21 E-22 E-23 E-24



E-25 E-26 E-27 E-28



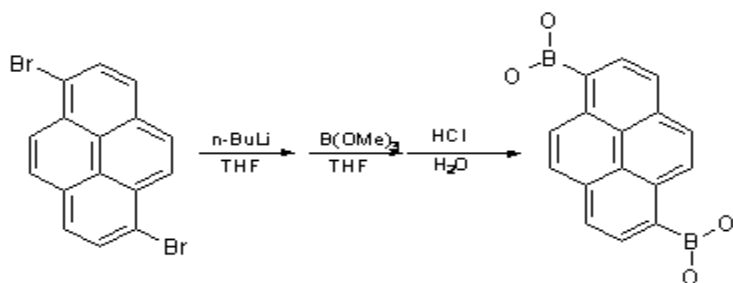
E-29 E-30 E-31

또한 본 발명은 양극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/음극으로 구성되는 유기전계 발광 소자에 있어서, 상기 화합물을 전자 전달층으로 하는 유기 전계 발광소자를 제공한다.

[합성예]

화학식 3 중 E-1(1,6-디퀴놀리닐파이렌)의 합성.

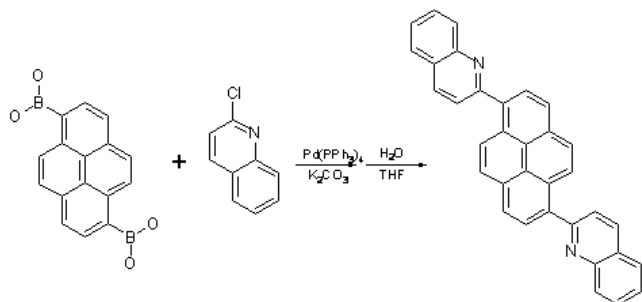
1. 파이렌 붕소산(Pyrene boronic acid)의 합성



건조된 2구 둥근바닥 플라스크에 1,6-디브로모파이렌(1,6-dibromopyrene) (10g, 0.027mol)과 무수에테르(anhydrous ether)(100mL)를 넣고 교반시킨다. 그리고 -78°C 에서 2.5M n-BuLi(23.8mL, 0.06mol)을 천천히 적하한 다음 상온으로 온도를 올린 후 1시간 동안 교반시킨다. 다시 온도를 -78°C 로 내린 다음 트리에틸붕산(triethylborate)(13g, 0.09mol)을

천천히 넣는다. 그런 다음 상온에서 6시간 동안 교반시킨다. 그 다음 2N-HCl 수용액 50mL를 넣고 30분간 교반시키고, 필터링 후 300mL의 증류수와 100mL의 석유 에테르(petroleum ether)로 씻어서 우리가 원하는 파이렌 붕소산(Pyrene boronic acid)을 얻을 수 있다.

2. 1,6-디퀴놀리닐파이렌(1,6-diquinolinyipyrene) (E-1)의 합성



건조된 3구 둥근바닥 플라스크에서 상기 1과정에서 얻은 파이렌 붕소산(pyrene boronic acid)(3g, 0.0103mol)과 2-클로로퀴놀린(2-chloroquinoline)(5.08g, 0.0310mol)을 무수 테트라하이드로퓨란(anhydrous THF)(80mL)에 넣고 교반시킨다. 그 후 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0){tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)}(0.4g, 3mol%)과 탄산칼륨(7g, 0.05mol)를 물(80mL)에 녹인 후, 100 °C의 베쓰(bath)에서 24시간 교반을 시키고 반응이 종료가 되면 THF를 제거 한 후 디클로로메탄(Dichloromethane)과 물을 사용하여 추출한 후 감압 증류하여 실리카겔 컬럼(silica gel column)하고 용매를 감압 증류한 후 디클로로메탄과 메탄올을 사용하여 재결정을 하고 필터링을 하면 1,6-디퀴놀리닐파이렌(1,6-diquinolinyipyrene)을 얻을 수 있다.

위 합성예에서는 화학식 3중 E-1(1,6-디퀴놀리닐파이렌)의 합성예를 예그 들어 설명하였으나, 다른 전자 전달 화합물들도 위 합성예와 유사한 방법으로 당업자라면 용이하게 합성할 수 있으므로 구체적인 설명은 생략한다.

[비교예]

ITO 글라스의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 기초압력이 1.0×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 ITO위에 CuPc(650Å) / NPD(400Å) / Alq₃(200Å) + GD-1 (1%)(50Å) / Alq₃(350Å) / LiF(5 Å) / Al(1,000Å)의 순서로 성막하였다.

비교예는 종래 유기 전계 발광소자의 경우와 같이 전자 전달 화합물로서 Alq₃를 사용하였고, 이 경우 0.9mA에서 $1,251 \text{cd/m}^2$ (6.5V)를 나타내었으며, 이때 색좌표 CIE는 $x = 0.307$, $y = 0.612$ 를 나타내었다.

[실시예 1]

ITO 글라스의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 기초압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 ITO위에 CuPc(650Å) / NPD(400Å) / Alq₃(200Å) + GD-1 (1%)(50Å) / E-1(350Å) / LiF(5 Å) / Al(1,000Å)의 순서로 성막하였다.

유기 전계 발광소자는 전자 전달 화합물로서 E-1을 사용하였고, 이 경우 0.9 mA에서 $1,472 \text{cd/m}^2$ (5.2V)를 나타내었으며 이때 색좌표 CIE는 $x = 0.298$, $y = 0.616$ 를 나타내었다.

[실시예 2]

ITO 글라스의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 기초압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 ITO위에 CuPc(650Å) / NPD(400Å) / Alq₃(200Å) + GD-1 (1%)(50Å) / E-2(350Å) / LiF(5 Å) / Al(1,000Å)의 순서로 성막하였다.

유기 전계 발광소자는 전자 전달 화합물로서 E-2를 사용하였고, 이 경우 0.9 mA에서 $1,710\text{cd/m}^2(5.8\text{V})$ 를 나타내었으며 이때 색좌표 CIE는 $x = 0.306$, $y = 0.623$ 를 나타내었다.

[실시예 3]

ITO 글라스의 발광 면적이 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 기초압력이 $1 \times 10^{-6}\text{torr}$ 가 되도록 한 후 유기물을 ITO위에 $\text{CuPc}(650\text{\AA}) / \text{NPD}(400\text{\AA}) / \text{Alq}_3(200\text{\AA}) + \text{GD-1 (1\%)}(50\text{\AA}) / \text{E-9}(350\text{\AA}) / \text{LiF}(5\text{\AA}) / \text{Al}(1,000\text{\AA})$ 의 순서로 성막하였다.

유기 전계 발광소자는 전자 전달 화합물로서 E-9를 사용하였고, 이 경우 0.9 mA에서 $1,868\text{cd/m}^2(6.3\text{V})$ 를 나타내었으며 이때 색좌표 CIE는 $x = 0.325$, $y = 0.621$ 를 나타내었다.

[실시예 4]

ITO 글라스의 발광 면적이 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 기초압력이 $1 \times 10^{-6}\text{torr}$ 가 되도록 한 후 유기물을 ITO위에 $\text{CuPc}(650\text{\AA}) / \text{NPD}(400\text{\AA}) / \text{Alq}_3(200\text{\AA}) + \text{GD-1 (1\%)}(50\text{\AA}) / \text{E-15}(350\text{\AA}) / \text{LiF}(5\text{\AA}) / \text{Al}(1,000\text{\AA})$ 의 순서로 성막하였다.

유기 전계 발광소자는 전자 전달 화합물로서 E-15를 사용하였고, 이 경우 0.9 mA에서 $1524\text{cd/m}^2(5.6\text{V})$ 를 나타내었으며 이때 색좌표 CIE는 $x = 0.301$, $y = 0.621$ 를 나타내었다.

이상, 본 발명을 실시예를 들어 설명하였으나 본 발명은 이에 제한되지 않는다.

즉, 본 발명의 기술적 구성은 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자가 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 한다.

발명의 효과

위에서 설명한 바와 같이, 본 발명은 전자 전달 효율이 높고 막형성이 양호하며 결정화를 방지하고 소자 수명에 대한 영향이 적은 전자 전달 화합물을 제공할 수 있다.

또한, 본 발명은 상기 전자 전달 화합물을 이용함으로써 고휘도 및 고효율, 장수명의 유기 전계 발광소자를 제공할 수 있다.

专利名称(译)	电子转移化合物及其有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100747312B1	公开(公告)日	2007-08-07
申请号	KR1020050064456	申请日	2005-07-15
申请(专利权)人(译)	LG电子公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG电子公司		
[标]发明人	SEO JEONG DAE 서정대 JEONG HYUN CHEOL 정현철 PARK CHUN GUN 박춘건 LEE KYUNG HOON 이경훈 SUNG CHANG JE 성창제 KIM JUNG KEUN 김중근		
发明人	서정대 정현철 박춘건 이경훈 성창제 김중근		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
代理人(译)	李, SOO WOONG		
其他公开文献	KR1020070009302A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供一种电子传输化合物，其具有高电子传输效率和良好的成膜性，防止结晶，对二极管寿命的影响较小，以及使用该电子传输化合物的有机发光二极管，其具有高亮度，高效率，而且寿命长。

