

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C09K 11/00

(11) 공개번호 10-2004-0043648
(43) 공개일자 2004년05월24일

(21) 출원번호 10-2002-0072048
(22) 출원일자 2002년11월19일

(71) 출원인 주식회사 엘리아테크
서울특별시 서초구 서초동 1355-26

(72) 발명자 하상훈
서울특별시서초구서초동1359-17

(74) 대리인 손은진

심사청구 : 있음

(54) 승화 정제 과정을 통해 예비 도핑된 고순도 유기 호스트물질 및 유기 도판트 물질 혼합물의 제조방법 및 이를이용한 유기 전계 발광 소자

요약

본 발명에서는 유기 호스트 물질과 유기 도판트 물질을 증착전 혼합하여 제공하는 예비 도핑 방법에 있어서, 정제되거나 또는 정제되지 않은 하나 이상의 유기 호스트 물질 및 정제되거나 또는 정제되지 않은 하나 이상의 유기 도판트 물질의 혼합 단계(S1); 및 상기 혼합된 혼합물을 적어도 1회 이상 승화 정제하는 단계(S2)를 포함하는 승화 정제 과정을 통해 예비 도핑된 고순도 유기 호스트 물질 및 유기 도판트 물질 혼합물의 제조방법을 개시한다. 본 발명은 예비 도핑된 유기 물질의 혼합물을 고순도로 할 수 있어, 이를 이용한 발광소자의 효율을 높일 수 있고, 또한 상기 혼합물의 균질도가 높아 증착시 증발물의 제어가 쉬우며, 정제 공정을 단순화 할 수 있는 장점이 있다.

대표도

도 3

색인어

유기, 소자, 호스트, 도판트, 예비도핑, 승화, 정제, 혼합물, 고순도, 균질

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 단일 증발 소오스를 사용하여 균질 혼합물의 증착을 수행하는 증착 시스템을 나타내는 개략도,

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 유기 호스트 물질 및 유기 도판트 물질의 혼합물이 담긴 시료보트를 나타낸 단면도,

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 승화 정제기를 나타내는 개략도,

도 4는 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 승화 정제된 균질 혼합물을 이용하여 제조된 유기 전계 발광 소자를 나타내

는 개략도이다.

* 주요 도면 부호의 설명 *

100: 시료보트 200: 정제기

210: 가열원 250: 석영관

300: 기판 310: 양전극

320: 유기층 321: 정공 수송층

322: 발광층 323: 전자 수송층

330: 음극 340: 유기 발광

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 승화 정제 과정을 통해 예비 도핑된 고순도 유기 호스트 물질 및 유기 도판트 물질 혼합물의 제조 방법 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

본 명세서에서 유기 호스트 물질과 유기 도판트 물질이란 유기 전계 발광 소자내의 발광층을 형성하기 위한 유기 발광 호스트 물질과 유기 발광 도판트 물질, 또는 유기 발광 소자내의 전자-수송층을 형성하기 위한 유기 전자-수송 호스트 물질과 유기 전자-수송 도판트 물질, 또는 유기 발광 소자내의 정공-수송층을 형성하기 위한 유기 정공-수송 호스트 물질과 유기 정공-수송 도판트 물질을 의미한다.

정보 표시 매체로서 CRT가 표시장치의 주류를 이루고 있으나, 차츰 고기능화 및 인간 공학적 측면에서 FPD의 비중이 커지고 있다.

이러한 평판 디스플레이 중 특히 LCD는 경량, 박형에 전력소모가 적은 장점이 있어 CRT를 대체할 평판 디스플레이로서 많이 이용되고 있다.

그러나 LCD는 자체 발광소자가 아닌 별도의 광원을 필요로 하는 수광소자로, 밝기, 콘트라스트, 시야각 및 대면적화 등 기술적 한계가 있어, 이러한 단점을 극복할 수 있는 평판 디스플레이 개발이 요구되고 있으며, 최근 저전압구동, 자기발광, 박막형, 빠른 응답속도, 넓은 시야각 등 장점이 있는 유기 전계 발광 소자(organic electroluminescent cell)가 점차 많이 이용되고 있다.

유기 전계 발광 소자는 양극으로부터 주입된 정공 및 음극으로부터 주입된 전자(electron)가 발광층에서 재결합(recombination)하여 들뜬 상태로 있는 여기자(extinction)를 생성하고 형성된 여기자로부터의 에너지에 의해 특정한 파장의 빛을 발광하는 소자이다.

종래에 일반적으로 유기 전계 발광 소자에 적용되는 물질로, 정공 전달층으로서, TPD, NPD, CuPc, MTDATA, 등과 같은 물질이 사용되고, 전자 전달층으로는 Alq3, DTVBi, PBD 등의 화합물이 사용된다.

그리고 발광층에서는 Alq3 단독 또는 C-545T, 쿠마린 유도체, 퀴나크리돈 유도체, DCM 유도체, 루브렌 등을 도핑 재료로 사용한 혼합층으로 발광색을 조절하였다.

한편 상기 유기 전계 발광 소자에 적용되는 물질들은 일반적으로 진공 박막 증착법을 사용하여 소자로 제조되는데, 종래에는 유기 발광 디바이스내 도핑된 발광층, 전자-수송층 또는 정공-수송층의 증착시, 2개 이상의 독립적으로 제어되는 증착 열원, 즉 호스트 물질을 제공하는 증착 열원 및 도판트 물질을 제공하는 증착 열원으로부터 동시 증착에 의해 형성되었다.

그러나 이러한 동시 증착법은 도핑된 유기 발광층을 형성하는데 효과적이기는 하나, 발광층 내에 도핑되는 도판트의 정확한 농도를 정밀하게 제어하기 어렵다는 문제점 및 증착시 물질의 낭비가 크다는 문제점이 있었다.

따라서 종래에 예를 들어 특허출원 2001-0027480호는 유기 호스트 물질과 유기 도판트 물질의 균질 혼합물을 형성하고, 이를 단일 증발 소오스에서 증착시키는 방법을 통해 상기 문제점을 해결하려고 하였다.

도 1은 상기한 바와 같은 단일 증발 소오스를 사용하여 균질 혼합물의 증착을 수행하는 증착 시스템을 나타내는 개략도이다. 도 1에 도시한 바와 같이, 형성된 혼합물(12)의 추가적인 처리 없이 직접 챔버(10)내부의 도가니(11)내에서 승화 또는 증발과정을 통해 증기 스트림(13)을 형성하며 증착층(14)을 만들게 된다.

그런데, 증착되는 유기 물질들의 경우, 화학적으로는 우수한 순도를 가지고 있으나, 소자의 적용시에 소자에 영향을 주는 불순물을 함유하므로 충분한 성능을 발휘하지 못하게 된다. 따라서 이러한 불순물들을 제거하여야 고효율의 발광특성을 나타내게 된다.

그러나, 상기와 같은 종래 기술은 유기 호스트 물질과 유기 도판트 물질을 단지 고체상태에서 혼합후 용융하여 균질 혼합물을 형성하거나 혹은 용매에 용해하여 혼합한 후 용매를 제거한 후 승화시키면서 직접 증착시키는 방법을 채택하고 있을 뿐이므로, 유기 호스트 물질 및 유기 도판트 물질을 혼합한 이후의 정제 과정이 없어 순도가 떨어지는 문제점 및 단지 용융 과정만을 거쳐 혼합물의 균질도가 떨어지는 문제점이 있었다.

또한 순도 문제를 해결하기 위해, 혼합이전에 유기 물질들의 정제를 추가적으로 수행한다고 하여도, 종래에는 유기 물질을 각각 정제하여 원하는 순도를 얻는 방법에 의하므로써, 혼합되는 물질들의 수가 늘어나면 정제 공정을 그만큼 더 거쳐야 하고 정제시 온도 제어가 어려워 정제 공정이 복잡해지는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로,

본 발명의 목적은 증착전 유기 호스트 물질과 유기 도판트 물질의 혼합물을 제공하는 예비 도핑 방법에 있어서, 유기 층에 증착되는 유기 호스트 물질 및 유기 도판트 물질의 순도 및 예비 도핑된 혼합물의 균질도를 상승시키면서, 동시에 정제 공정을 단순화할 수 있는 승화 정제 과정을 통해 예비 도핑된 고순도 유기 호스트 물질 및 유기 도판트 물질 혼합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

이러한 본 발명의 목적은 유기 호스트 물질과 유기 도판트 물질을 증착전 혼합하여 제공하는 예비 도핑 방법에 있어서, 정제되거나 또는 정제되지 않은 하나 이상의 유기 호스트 물질 및 정제되거나 또는 정제되지 않은 하나 이상의 유기 도판트 물질의 혼합 단계(S1); 및 상기 혼합된 혼합물을 적어도 1회 이상 승화 정제하는 단계(S2);를 포함하는 승화 정제 과정을 통해 예비 도핑된 고순도 유기 호스트 물질 및 유기 도판트 물질 혼합물의 제조방법에 의해 달성된다.

그리고 상기 승화 정제 단계(S2)는 적어도 1회의 승화 정제 과정을 수행후, 정제되거나 또는 정제되지 않은 하나 이상의 유기 호스트 물질, 또는 정제되거나 또는 정제되지 않은 하나 이상의 유기 도판트 물질을 추가로 혼합하는 단계(S3)를 더 포함할 수 있다.

또한 이러한 본 발명의 목적은 상기한 승화 정제 과정을 통해 예비 도핑된 유기 호스트 물질 및 유기 도판트 물질의 혼합물을 이용한 유기층을 구비하는 승화 정제 과정을 통해 예비 도핑된 유기 호스트 물질 및 유기 도판트 물질의 혼합물을 이용한 유기 전계 발광 소자에 의하여 달성된다.

발명의 구성 및 작용

이하 본 발명에 따른 승화 정제 과정을 통해 예비 도핑된 고순도 유기 호스트 물질 및 유기 도판트 물질의 혼합물의 제조방법 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 대하여 상세하게 설명한다.

본 발명은 유기 호스트 물질과 유기 도판트 물질을 단순히 균일한 혼합물로 만든 후 예비 도핑을 종료하는 것이 아니고, 정제 과정을 거치도록 하되, 정제 과정과 예비 도핑 과정을 하나의 공정에서 해결할 수 있도록 하는 동시 수행 공정에 기반을 둔다.

즉, 본 발명에 따른 승화 정제 과정을 통해 예비 도핑된 고순도 유기 호스트 물질과 유기 도판트 물질의 혼합물의 제조 방법은, 유기 호스트 물질과 유기 도판트 물질을 증착하기전 혼합하여 제공하는 예비 도핑 방법에 있어서, 적어도

1회 이상의 승화 정제 공정이 예비 도핑의 이후에 실시된다.

또한 적어도 1회의 승화 정제 공정이 이루어진 이후에, 정제되거나 또는 정제되지 않은 하나 이상의 유기 호스트 물질, 또는 정제되거나 또는 정제되지 않은 하나 이상의 유기 도판트 물질이 추가로 혼합된 후 다시 적어도 1회 이상의 승화 정제 공정이 이루어질 수 있다.

이 경우 유기 호스트 물질 또는 유기 도판트 물질은 혼합전 또는 추가로 혼합전 정제되거나 정제되지 않을 수 있으며, 혼합전 또는 추가로 혼합전 정제 여부는 선택된 유기 호스트 물질과 선택된 유기 도판트 물질 각각에 따라 달라진다.

정제는 바람직하게는 승화에 의해 이루어지도록 하며, 후술하는 정제기(200)에서 유기 호스트 물질 또는 유기 도판트 물질 각각이 정제될 수 있다.

본 발명에 따른 승화 정제 과정은 하나 이상의 유기 호스트 물질 또는 하나 이상의 유기 도판트 물질을 담은 시료보트(100)가 정제기(200)내의 석영관(250)을 통과하면서 이루어진다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 유기 호스트 물질과 유기 도판트 물질의 혼합물이 담긴 시료보트(100)를 나타낸 단면도이다. 도 2에 도시된 격자무늬는 2개의 유기 호스트 물질과 2개의 유기 도판트 물질이 균질하게 혼합된 것을 나타내는 것이다.

시료보트(100)내에 삽입되는 혼합물은 유기 호스트 물질간, 유기 도판트 물질간, 유기 호스트 물질과 유기 도판트 물질 상호간의 승화 온도차가 일정 범위내에서 선택되어야 한다. 선택된 물질간의 승화 온도가 일정 범위내로 한정되어야 제어된 하나의 가열 온도 범위에서 승화가 이루어질 수 있기 때문이다.

유기 호스트 물질간, 유기 도판트 물질간, 유기 발광 호스트물질과 유기 도판트 물질 상호간의 승화 온도차는 임의의 유기 발광 호스트 물질의 승화 온도에 대하여, 어느 하나의 유기 발광 호스트 물질 또는 어느 하나의 유기 도판트 물질의 승화 온도가 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 의 범위내에 있는 것이 바람직하고, 임의의 유기 도판트 물질의 승화 온도에 대하여 어느 하나의 유기 도판트 물질의 승화 온도가 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 의 범위내에 있는 것이 바람직하다.

혼합은 분말 또는 미립자 형태의 하나 이상의 유기 호스트 물질, 하나 이상 의 유기 도판트 물질을 별도의 반응 없이 일례로서 단지 교반하여 혼합한다. 이 혼합물이 이 후 적어도 1회 이상의 승화 정제 과정을 거치면서 두 가지 이상의 물질의 하나의 분말 또는 입자상을 형성하며 고순도의 더욱 균일한 혼합물을 만들게 된다.

도판트의 농도 조절은 선택된 양의 유기 호스트 물질에 대하여 선택된 양의 유기 도판트 물질을 혼합하여 이루어 지는데, 바람직하게는 0.01몰% 내지 1몰%로 형성하여야 발광층, 전자-수송층, 정공-수송층내에서 균일한 분포를 얻을 수 있다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 승화 정제기를 나타내는 개략도이다. 도 3에 도시된 바와 같이, 혼합물을 담은 시료보트(100)가 정제기(200)내의 석영관(250)에 놓여지면, 석영관(250)의 외부에 형성된 가열원(210)에 의해 필요한 온도 분위기가 조성되고 각 물질의 해당 승화 온도에서 승화가 일어나게 된다.

이 때 가열원(210)의 온도는 각각 상이하게 예를 들어 $T^{\circ}\text{C}$, $T-10^{\circ}\text{C}$, $T-20^{\circ}\text{C}$ 등과 같이 제어되도록 하며, 온도 제어는 선택된 물질들에 따라 다르다. 이러한 온도 제어로 시료보트(100)가 석영관(250)을 지나는 동안 수차례 승화를 거치도록 하는 한편, 석영관(250)내부의 온도 구배를 순차적으로 형성하도록 한다.

정제 과정은 석영관(250)내부의 벽에 맺힌 승화물을 포집하여 다시 승화시키는 방법에 의하여 적어도 1회 이상 수행한다. 정제의 횟수는 선택된 물질의 종류 및 물질의 순도에 따라 상이하며, 정제 과정 수행후 순도는 오차범위내에서 99.9%이상 이 되도록 한다.

정제 과정의 수행에서 가열원(210)의 갯수를 복수개로 하게 되면, 예를 들어 가열원(210)의 온도를 순차적으로 낮게 설정함으로써, 혼합물의 승화된 기체가 다시 고체로 맺히는 온도를 정확하게 알 수 있고, 시행착오에 의한 실험을 통해 석영관(250)내에서 원하는 물질의 포집위치를 가능한 정확하게 찾을 수 있게 된다.

본 발명에 따른 승화 정제 과정을 통한 예비 도핑 방법은 상기한 바와 같이, 유기 발광층, 유기 정공 전달층, 유기 전자 전달층 형성에 제공되는 예비 도핑된 혼합물에 이용되며, 또한 상기한 각 예비 도핑에 있어서, 2개 이상의 도판트 물질이 혼합되는 경우에도 이용된다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 승화 정제된 균질 혼합물을 이용하여 제조된 유기 전계 발광 소자를 나타내는 개략도이다. 도 4에 도시된 바와 같이, 기판(300)의 상면으로 양전극(310)이 형성되고 양전극(310)의 위로 유기층(320

)이 형성되며 유기층(320)의 상부를 음전극(330)이 덮고 있다. 유기층(320)은 전자 주입층(323), 정공 수송층(321)으로 이루어지거나, 전자 주입층(323), 발광층(322) 및 정공 수송층(321)으로 이루어진다.

본 발명의 일실시예에 따른 유기 전계 발광 소자는 대략 다음과 같은 방법에 의해 제조된다.

기판(300)의 위에 양전극(310)인 투명한 ITO전극이 일방향으로 증착과정에 의해 패터닝된다. 상기 양전극(310)의 층의 상면에는, 승화 정제 과정을 통해 예비 도핑된 유기 정공-수송 호스트 물질 및 유기 정공-수송 도판트 물질의 혼합물을 단일 증발 소오스에 의해 진공 증착한 정공 수송층(321)이 형성된다.

그리고 상기 정공 수송층(321)위로 승화 정제 과정을 통해 예비 도핑된 유기 발광 호스트 물질 및 유기 발광 도판트 물질의 혼합물을 단일 증발 소오스에 의해 진공 증착한 발광층(322)이 형성된다.

마지막으로 상기 발광층(322)위로 승화 정제 과정을 통해 예비 도핑된 유기 전자-수송 호스트 물질 및 유기 전자-수송 도판트 물질의 혼합물을 단일 증발 소오스에 의해 진공 증착한 전자 주입층(323)이 형성되어 정공 수송층(321), 발광층(322) 및 전자 수송층(323)으로 이루어지는 유기층(320)을 만들고, 그 위로 금속으로 구성되는 음전극(330)의 층이 형성된다.

발명의 효과

본 발명은 예비 도핑된 유기 물질의 혼합물을 고순도로 할 수 있어, 이를 이용한 발광소자의 효율을 높일 수 있고, 또한 상기 혼합물의 균질도가 높아 증착시 증발율의 제어가 쉬우며, 정제 공정을 단순화 할 수 있는 장점이 있다.

비록 본 발명이 상기 언급된 바람직한 실시예와 관련하여 설명되어졌지만, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 따라서 첨부된 특허청구의 범위는 본 발명의 요지에서 속하는 이러한 수정이나 변형을 포함할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

유기 호스트 물질과 유기 도판트 물질을 증착전 혼합하여 제공하는 예비 도핑 방법에 있어서,

정제되거나 또는 정제되지 않은 하나 이상의 유기 호스트 물질 및 정제되거나 또는 정제되지 않은 하나 이상의 유기 도판트 물질의 혼합 단계(S1); 및

상기 혼합된 혼합물을 적어도 1회 이상 승화 정제하는 단계(S2);를 포함하는 것을 특징으로 하는 승화 정제 과정을 통해 예비 도핑된 고순도 유기 호스트 물질 및 유기 도판트 물질 혼합물의 제조방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 S2단계는 적어도 1회의 승화 정제 과정을 수행후, 정제되거나 또는 정제되지 않은 하나 이상의 유기 호스트 물질, 또는 정제되거나 또는 정제되지 않은 하나 이상의 유기 도판트 물질을 추가로 혼합하는 단계(S3)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 승화 정제 과정을 통해 예비 도핑된 고순도 유기 호스트 물질 및 유기 도판트 물질 혼합물의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 S2단계는 혼합물이 복수개의 가열원(210)을 통과하면서 승화 정제되는 것을 특징으로 하는 승화 정제 과정을 통해 예비 도핑된 고순도 유기 호스트 물질 및 유기 도판트 물질 혼합물의 제조방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

상기 S2단계는 복수개의 가열원(210)이 이격하여 설치되고, 가열원(210) 각각의 온도는 낮아지거나 또는 높아지도록

제어되는 것을 특징으로 하는 승화 정제 과정을 통해 예비 도핑된 고순도 유기 호스트 물질 및 유기 도판트 물질 혼합물의 제조방법.

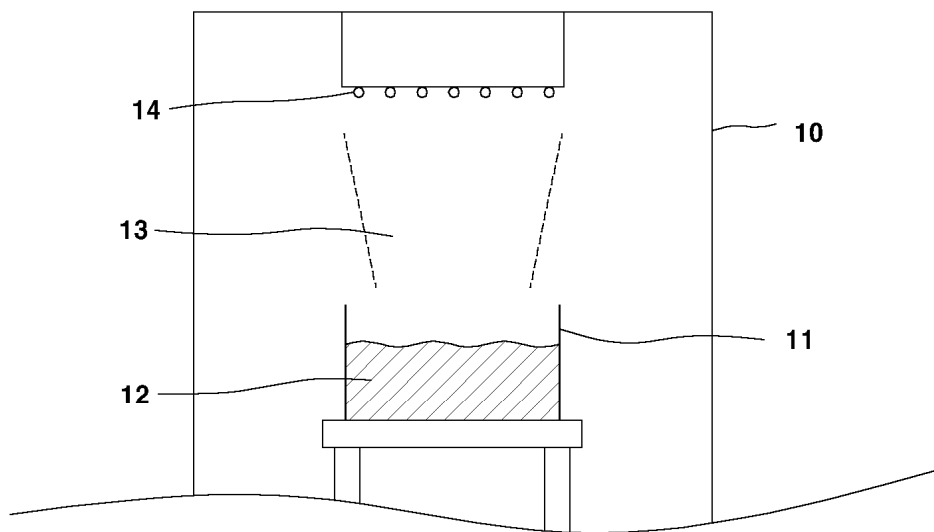
청구항 5.

유기 전계 발광 소자에 있어서,

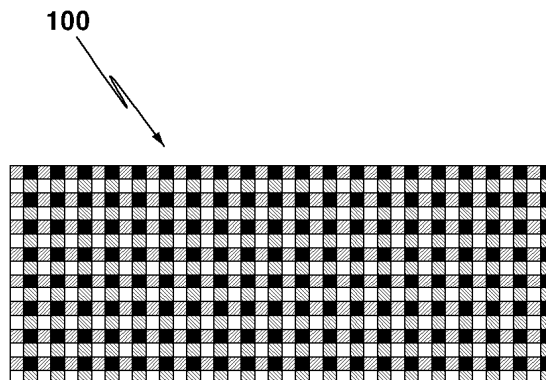
제 1 항 또는 제 2 항 또는 제 4 항에 의해 제조되는 승화 정제된 혼합물을 이용한 유기층(320)을 구비하는 것을 특징으로 하는 승화 정제 과정을 통해 예비 도핑된 유기 호스트 물질 및 유기 도판트 물질의 혼합물을 이용한 유기 전계 발광 소자.

도면

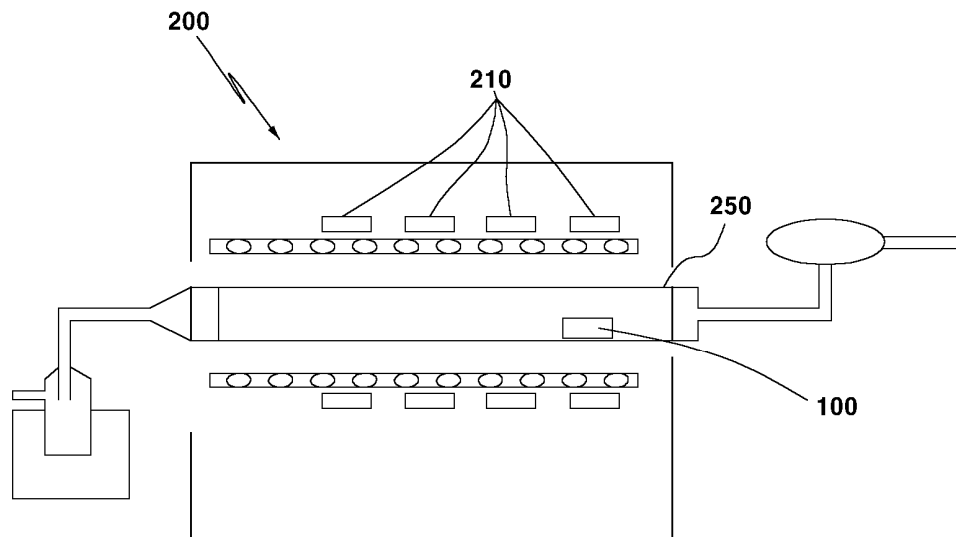
도면1



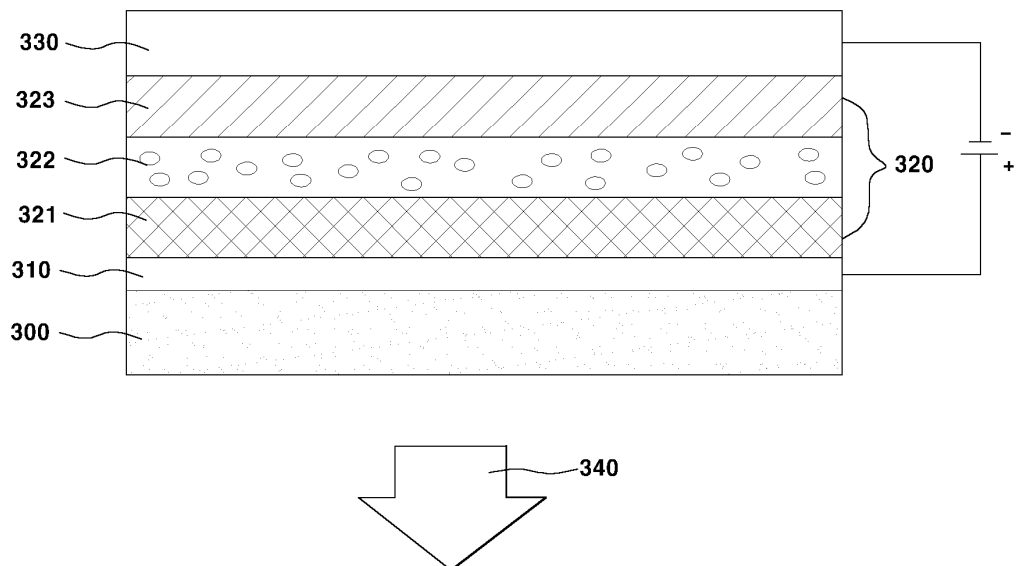
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	通过升华纯化工艺预掺杂的高纯度有机主体材料和有机掺杂剂混合物的制造方法以及使用该方法的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020040043648A	公开(公告)日	2004-05-24
申请号	KR1020020072048	申请日	2002-11-19
[标]申请(专利权)人(译)	ELIATECH		
申请(专利权)人(译)	电梯技术有限公司.		
当前申请(专利权)人(译)	电梯技术有限公司.		
[标]发明人	HA SANGHOON 하상훈		
发明人	하상훈		
IPC分类号	C09K11/06 B01D7/00 C07B63/00 C09K11/00		
CPC分类号	C09K11/06 B01D7/00 C07B63/00		
代理人(译)	Soneunjin		
其他公开文献	KR100465513B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

在本发明中，在用于在沉积之前混合有机主体材料和有机掺杂剂材料的预掺杂方法中，将一种或多种纯化或未精制的有机主体材料与一种或多种纯化或未精制的有机掺杂剂材料混合。步骤S1; 步骤 (S2) 是将混合后的混合物至少升华并提纯一次以制备一种制备方法的方法，该方法是通过升华提纯工艺预先掺杂高纯度有机主体材料和有机掺杂剂材料的混合物。本发明可以制备具有高纯度的预掺杂有机材料的混合物，从而提高使用其的发光器件的效率，并且该混合物的高度均匀性使得易于控制沉积期间的蒸发速率并简化纯化工艺。有优势。图3 索引词 有机，器件，主体，掺杂剂，预掺杂，升华，纯化，混合，高纯度，均质

