



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2007-0021043
C09K 11/06 (2006.01) (43) 공개일자 2007년02월22일

(21) 출원번호 10-2006-0074910
(22) 출원일자 2006년08월08일
심사청구일자 2006년08월08일

(30) 우선권주장 1020050074983 2005년08월16일 대한민국(KR)

(71) 출원인 (주)그라쎄
서울특별시 성동구 성수동2가 284-25

(72) 발명자 권혁주
서울 마포구 용강동 삼성래미안아파트 107-1102호
조영준
서울 도봉구 방학3동 신동아아파트 31-203
윤승수
서울 강남구 수서동 삼익아파트 405-1409
김봉옥
서울특별시 광진구 군자동 99번지 일성파크아파트101-801호
김성민
서울특별시 강서구 화곡8동 392-27 살렘하우스 102호
김치식
서울 동작구 사당1동 1016-17
최일원
서울 성동구 송정동 72-192번지

(74) 대리인 권오식
박창희

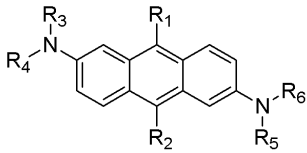
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 녹색 발광 화합물 및 이를 발광재료로서 채용하고 있는발광소자

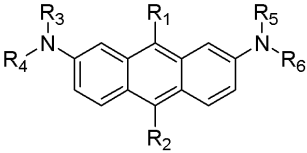
(57) 요약

본 발명은 하기의 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 유기 발광화합물과 상기 유기 발광화합물 및 애노드와 캐소드에 개재되는 발광영역으로서 상기 화학식 1 및 화학식 2 화합물로부터 선택되는 1 이상과 안트라센 유도체, 벤즈[a]안트라센 유도체 및 나프타센 유도체로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광소자에 관한 것이다.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1 또는 화학식 2의 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 2개 이상의 방향족 고리가 접합된 접합 다환 방향족 고리이고 R₃ 내지 R₆는 서로 독립적으로 방향족 고리이며, 상기 R₁ 내지 R₆의 각 방향족 고리는 C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기, 할로겐기, C5-C7의 시클로알킬기가 더 치환될 수 있다.)

본 발명에 따른 발광 화합물은 녹색의 발광화합물로서 발광 효율 및 소자 수명이 극대화된 장점이 있다.

대표도

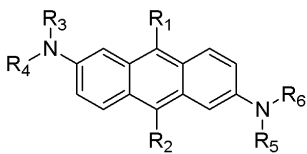
도 1

특허청구의 범위

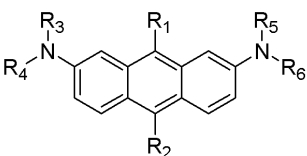
청구항 1.

하기의 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 유기 발광화합물.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1 또는 화학식 2의 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 2개 이상의 방향족 고리가 접합된 접합 다환 방향족 고리이고 R₃ 내지 R₆는 서로 독립적으로 방향족 고리이며, 상기 R₁ 내지 R₆의 각 방향족 고리는 C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기, 할로겐기, C5-C7의 시클로알킬기가 더 치환될 수 있다.)

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 또는 화학식 2의 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 나프틸, 안트릴, 플루오란세닐, 파이레닐, 플루오레닐, 비페닐 및 페틸레닐 기로부터 선택되며; R_3 내지 R_6 는 서로 독립적으로 페닐, 나프틸, 안트릴, 페난트릴, 플루오레닐, 플루오란세닐, 파이레닐, 페틸레닐, 나프타세닐 및 비페닐 기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광화합물.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

상기 화학식 1 또는 화학식 2의 R_1 내지 R_2 는 서로 독립적으로 2-나프틸, 2-안트릴, 2-플루오란세닐, 1-파이레닐, 2-플루오레닐, 4-비페닐 및 3-페틸레닐 기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광화합물.

청구항 4.

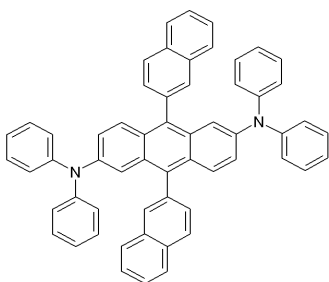
제 3 항에 있어서,

상기 R_1 내지 R_6 의 각 방향족 고리는 메틸, t-부틸 또는 메톡시 기가 더 치환된 것을 특징으로 하는 유기 발광화합물.

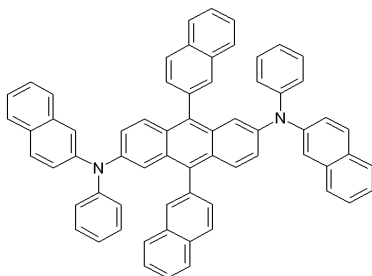
청구항 5.

제 4 항에 있어서,

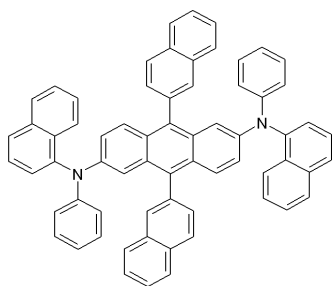
하기 구조를 갖는 유기 발광화합물.



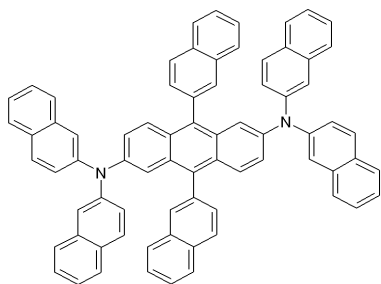
(1)



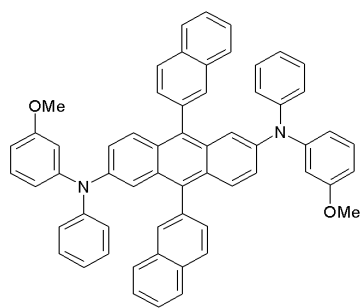
(2)



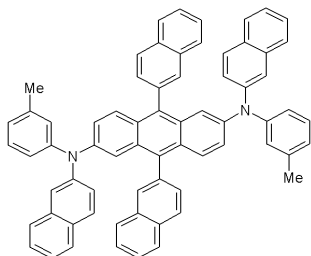
(3)



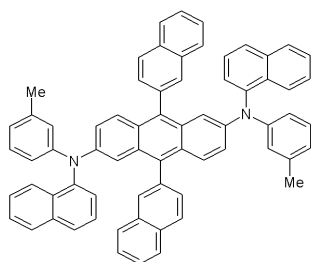
(4)



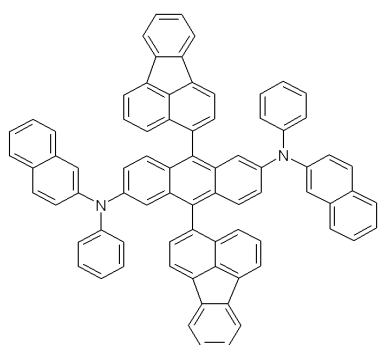
(5)



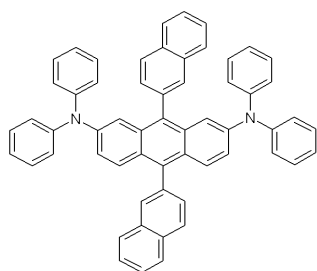
(6)



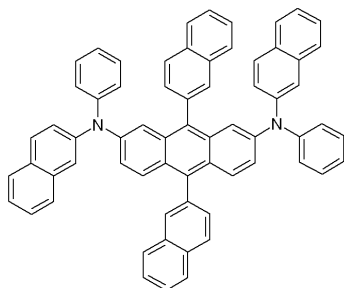
(7)



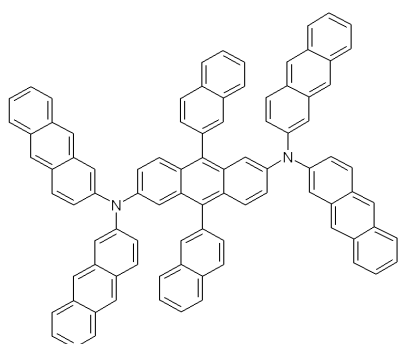
(8)



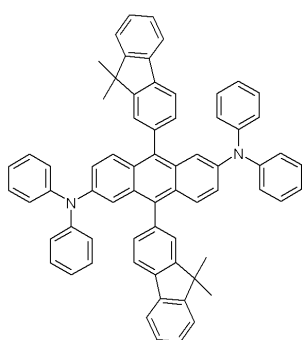
(9)



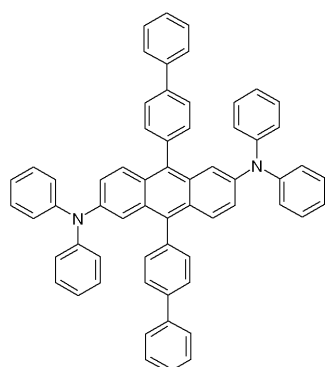
(10)



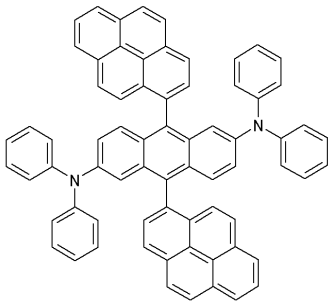
(11)



(12)



(13)



(14)

청구항 6.

제 1 전극, 1층 이상으로 이루어진 유기물층 및 제 2 전극을 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 유기 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층 중 1층 이상이 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 유기 발광화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광소자.

청구항 7.

애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 개재되는 발광영역; 을 포함하는 유기 전기 발광소자에 있어서,

상기 발광영역이 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 유기 발광 화합물 1 이상; 및

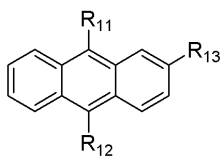
안트라센 유도체, 벤즈[a]안트라센 유도체 및 나프타센 유도체로부터 선택되는 하나 이상; 을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광소자.

청구항 8.

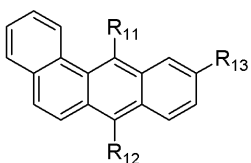
제 7 항에 있어서,

안트라센 유도체 또는 벤즈[a]안트라센 유도체는 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광소자.

[화학식 3]



[화학식 4]



[상기 화학식 3 또는 화학식 4의 R_{11} 및 R_{12} 는 서로 독립적으로 C6-C20의 방향족 고리 또는 접합 다환 방향족 고리이고, R_{13} 는 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기, 할로젠기, C5-C7의 시클로알킬기, 또는 C6-C20 방향족 고리 또는 접합 다환 방향족 고리이며, 상기 R_{11} 내지 R_{13} 의 각 방향족 고리는 C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기, 할로젠기, C5-C7의 시클로알킬기가 더 치환될 수 있다.]

청구항 9.

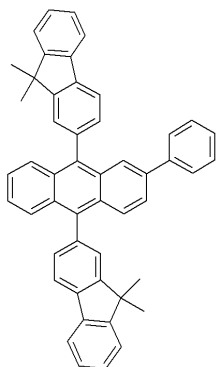
제 8 항에 있어서,

상기 화학식 3 또는 화학식 4의 R_{11} 내지 R_{13} 은 서로 독립적으로 페닐, 2-나프틸, 2-안트릴, 2-플루오란세닐, 1-파이레닐, 2-플루오레닐, 4-비페닐 및 3-페릴레닐 기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광소자.

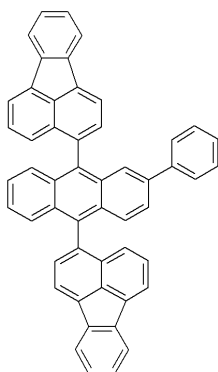
청구항 10.

제 9 항에 있어서,

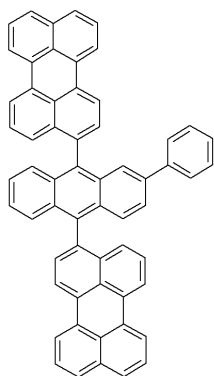
화학식 3의 안트라센 유도체는 하기 화학식의 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광소자.



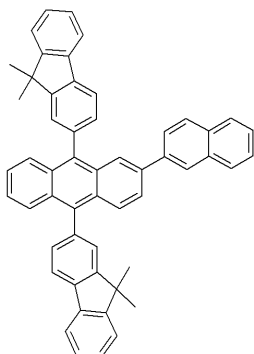
(15)



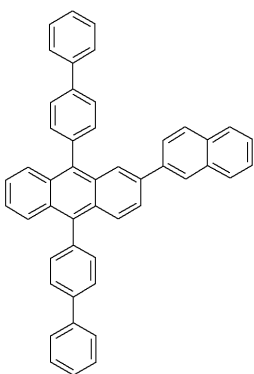
(16)



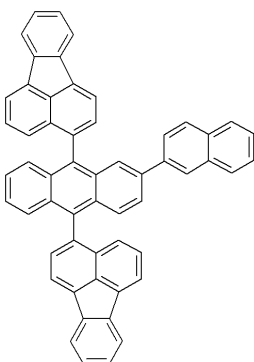
(17)



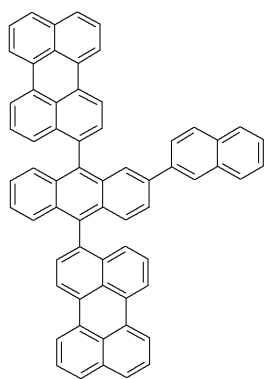
(18)



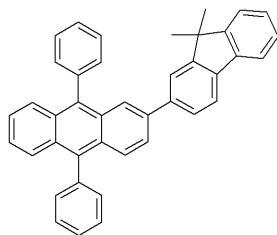
(19)



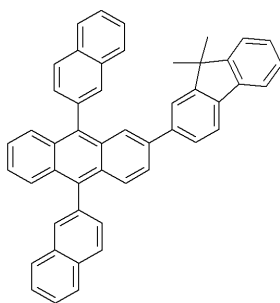
(20)



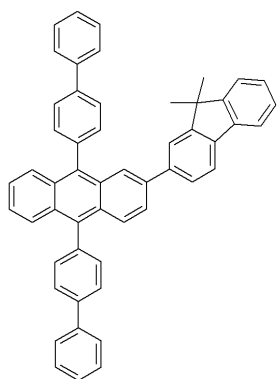
(21)



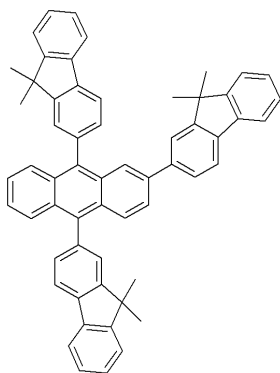
(22)



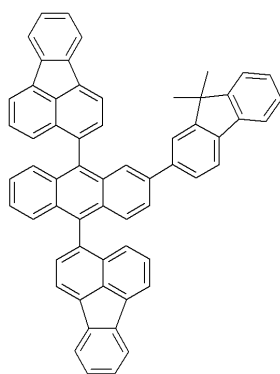
(23)



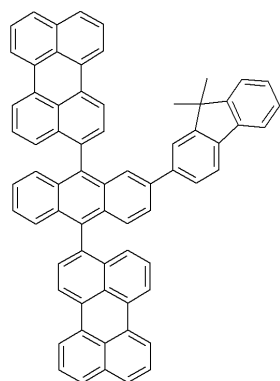
(24)



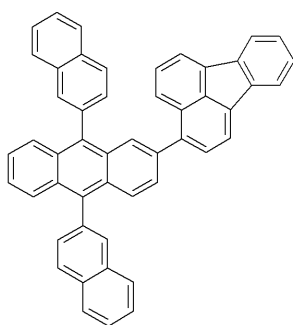
(25)



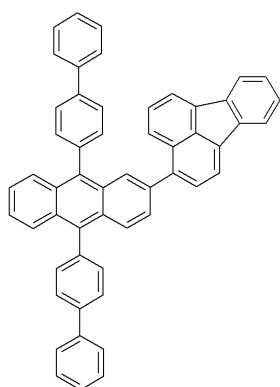
(26)



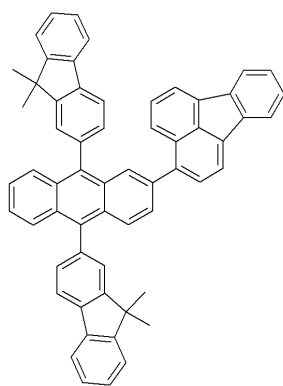
(27)



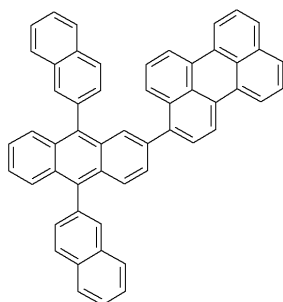
(28)



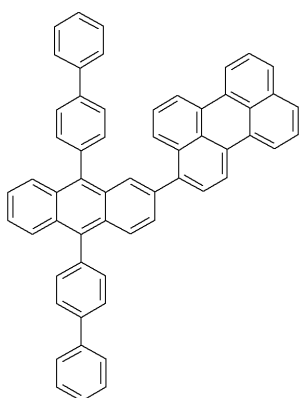
(29)



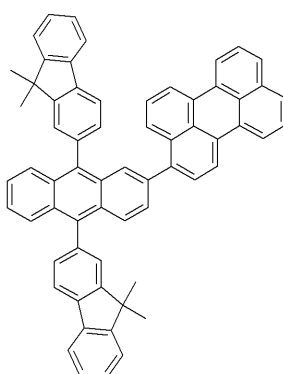
(30)



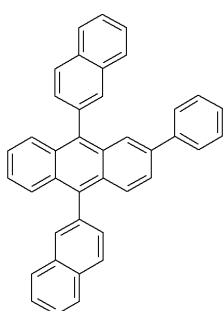
(31)



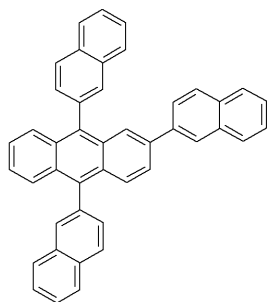
(32)



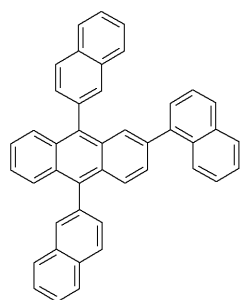
(33)



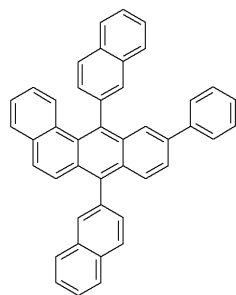
(34)



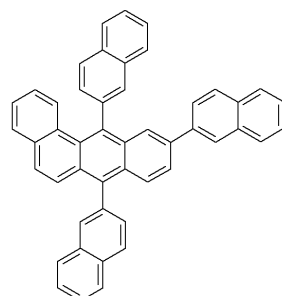
(35)



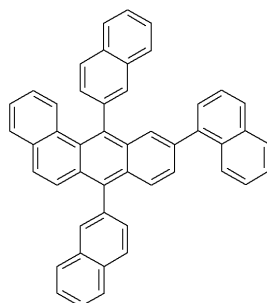
(36)



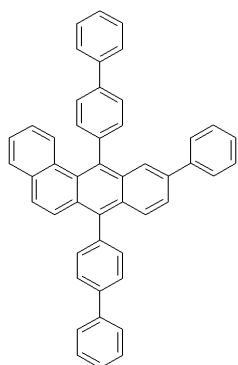
(37)



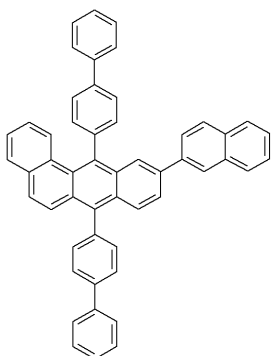
(38)



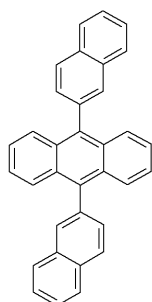
(39)



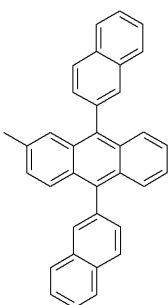
(40)



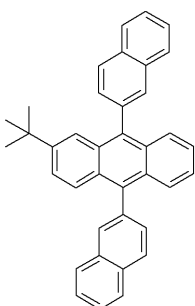
(41)



(42)



(43)



(44)

명세서

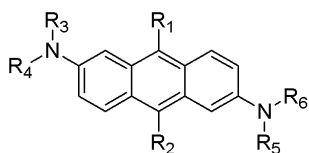
발명의 상세한 설명

발명의 목적

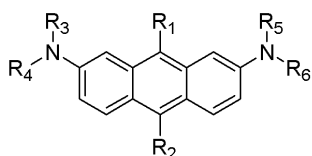
발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 하기의 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 유기 발광화합물, 그 제조방법 및 애노드와 캐소드에 개재되는 발광 영역으로서 상기 화학식 1 및 화학식 2 화합물로부터 선택되는 1 이상과 안트라센 유도체, 벤즈[a]안트라센 유도체 및 나프타센 유도체로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광소자에 관한 것이다.

[화학식 1]

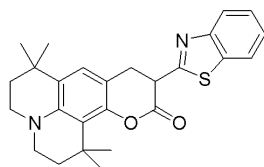


[화학식 2]

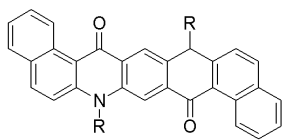


고효율, 장수명 유기 EL 소자의 개발에 있어서 가장 중요한 요소는 고성능의 발광 재료의 개발이라고 하겠다. 현재 발광 재료 개발 측면에서 볼 때, 녹색 발광 재료는 적색, 청색 발광 재료에 비해, 월등한 발광 특성을 나타내고 있다. 그러나, 종래의 녹색 발광 재료로는, 패널의 대형화 및 저소비전력을 달성하는 데에는 아직도 많은 문제점을 안고 있다. 실제, 효율 및 수명 측면에서 녹색의 경우, 현재까지 다양한 종류의 재료들이 보고되고 있는데, 이들은 적색이나, 청색 발광 재료에 비하여 2 내지 5 배 이상의 특성을 나타내기는 하지만, 적색이나 청색 발광 재료의 특성 개선에 따른 녹색 발광 재료의 부담이 증대되고 있는 한편, 수명의 개선이 여전히 크게 이루어지지 않고 있어 보다 장수명 녹색 발광 재료에 대한 요구는 심각한 상황에 이르고 있다.

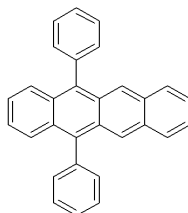
녹색 형광 재료로는 쿠마린 유도체(화합물 D), 퀴나크리돈 유도체(화합물 E), DPT(화합물식 F) 등이 알려져 있다. 화합물 D는 쿠마린 유도체 중 현재 가장 널리 쓰이는 C545T의 구조이다. 대체로 이들 재료는 Alq를 호스트로서 수 내지 십 수 % 정도의 농도로 도핑을 하여 발광 소자를 구성한다.



화합물 D

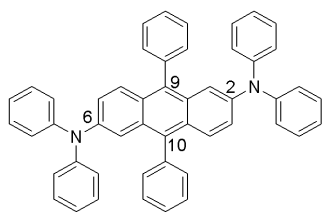


화합물 E

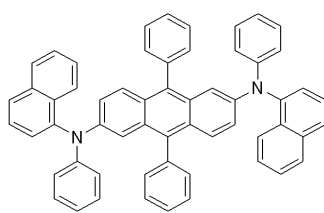


화합물 F

한편 일본공개특허공보 2001-131541호에는 하기의 화합물 G로 대표되는 안트라센의 2번과 6번 위치 각각에 디아릴아미노기가 직접 치환된 비스(2,6-디아릴아미노)-9,10-디페닐안트라센 유도체가 공지되어 있다.

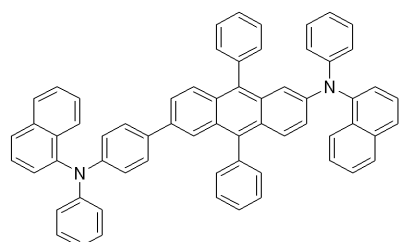


화합물 G



화합물 H

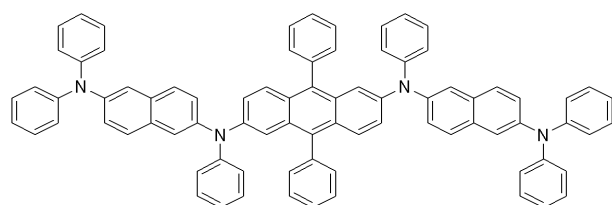
정공수송층을 위한 화합물들을 공지하고 있는 일본공개특허공보 2003-146951호에서는 안트라센의 9번과 10번 위치에 페닐기가 치환된 경우 이외에는 2번과 6번 위치에 디아릴아미노 기가 직접 치환된 것을 개시하고 있지 아니할 뿐만 아니라, 일본공개특허공보 2003-146951호에서 안트라센 고리의 2번과 6번 위치에 각각 디아릴아미노기가 직접 치환되어 있는 화합물인 화합물 H의 경우 발광효율이 저하되는 문제점을 지적한 점을 본다면 상기 일본공개특허공보 2003-146951호 발명이 안트라센의 9번과 10번 위치에 페닐기가 치환된 범위 이외의 화합물을 인식하고 있지 아니하다는 것을 알 수 있다. 일본공개특허공보 2003-146951호 발명은 상기의 문제점을 극복하기 위하여 디아릴아미노기 하나 만 안트라센의 2번 위치에 치환되고 나머지 6번 위치에 아릴아미노페닐기가 치환되는 경우에 발광효율이 향상된다는 인식 하에 바탕으로 발광효율이 2배 정도 향상된 하기 화합물 I로 대표되는 발광화합물을 제안한 바 있다.



화합물 I

그렇지만 상기 제안된 화합물 역시 발광효율이 증가된 면이 있으나, 정공 수송성이 저하되는 단점과 발광휘도가 충분하지 못하다는 문제점이 있다. 또한, 이들 재료를 발광 재료로 사용하지 않고 있다는 점과 화합물 I의 경우는 밝은 청색 발광을 하며, 발광효율이 저하된다는 점에서 실제 발광 재료로 적용하기에는 한계가 있다.

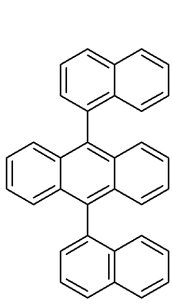
한편 일본공개특허공보 제2004-91334호에서는 안트라센에 디아릴아미노기가 직접 치환되어 있음에도 상기 디아릴아미노기의 아릴기가 디아릴아미노기로 더 치환되도록 함으로서 종래의 발광효율의 저하를 극복하고 이온화 포텐셜이 낮고 정공 수송성이 우수한 특성을 갖는 하기의 화합물 J로 대표되는 유기발광화합물을 제안한바 있다.



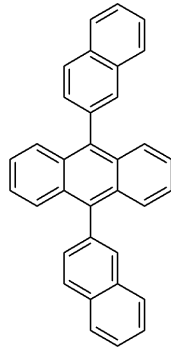
화합물 J

그러나 상기 일본공개특허공보 제2004-91334호에서 제안된 화합물들은 정공수송층으로서 적용한 것으로서 아민 작용기가 많아 이온화 포텐셜을 낮추고 정공수송성을 증대시키는 점을 극복하기는 하였으나, 아민 작용기의 과다로 인하여 정공 수송층으로서의 구동수명이 단축되는 문제를 갖고 있으며, 이는 비록 상기 일본공개특허공보 제2004-91334호의 상세한 설명에 안트라센의 9번과 10번 위치에 1-나프틸, 9-페난트릴 기가 치환된 화합물들을 일부 기재하고는 있지만, 안트라센의 9번과 10번 위치에 α -타입의 다환고리가 접합된 구조에서는 청색편이 현상을 동반하는 특성으로 유발된 발광효율의 저하를 보이는 점과, 실제로 안트라센의 9번과 10번 위치에 접합 다중 방향족 고리가 치환될 때의 발광특성을 인식하고 있지 아니한 것이라 할 수 있고, 또한 그러한 화합물들을 구체적으로 실시하지 않았다는 것을 의미한다.

한편 미국특허공보 제6465115호에는 양극과 음극사이에 하기 유기 화합물을 포함하는 홀 전달층(hole transport layer)을 특징으로 하는 유기 다층 전자발광 장치가 공지되어 있다.



화합물 K



화합물 L

그러나 미국특허공보 제6465115호에는 화합물 K와 화합물 L이 발광영역에 사용되지 않았고, 이러한 재료의 발광영역에서의 특성을 확인하지 못하였다. 특히, 단순히 안트라센의 9, 10- 위치가 방향족 치환기로 치환된 유도체의 경우를 적용하는 경우보다, 2- 위치에 본 발명에서의 치환기가 치환된 유도체는 전기적 특성이 훨씬 더 개선된다는 사실을 알지 못하였다.

본 발명에서는 9, 10- 디아릴안트라센의 2- 위치가 치환된 유도체가 화학식 1 또는, 화학식 2의 화합물을 발광 특성을 월등히 개선시킨다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

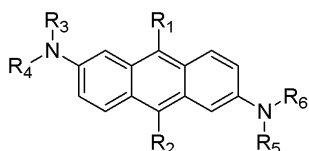
본 발명의 발명자들은 놀랍게도 단지 안트라센의 9번과 10번 위치에 나프탈렌 등의 접합 다환 방향족 고리를 도입하는 경우에 상기의 안트라센 고리의 2번과 6번 위치에 각각 디아릴아미노기가 직접 치환되어 있음에도 불구하고 종래의 정공 수송물질의 문제점 즉, 발광효율의 저하, 소자의 구동수명의 단축, 이온화 포텐셜의 상승 등의 문제점을 극복할 수 있음을 발견하고 이를 발광 재료로 적용할 수 있는 구조를 도입함으로써 본 발명을 완성하기에 이르렀으며, 이는 결국 일본공개특허공보 2003-146951호 또는 일본공개특허공보 제2004-91334호 등 종래의 발명 어디에서도 인식하지 못하던 것이다. 또한 본 발명은 상기의 화합물 1 이상과 함께 안트라센 유도체, 벤즈[a]안트라센 유도체 및 나프타센 유도체로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 발광 호스트로 발광영역에 함께 사용하는 경우, 색순도의 개선을 통한 색재현율의 증가 및 발광효율의 현저한 증가와 동시에 소자 수명이 증가됨을 발견하였다.

본 발명의 목적은 안트라센의 9번과 10번 위치에 나프탈렌, 안트라센, 플루오란센 등의 접합 다환 방향족 고리가 치환되고 안트라센 고리의 2번과 6번 위치에 각각 디아릴아미노기가 직접 치환된 신규한 유기 발광화합물을 제공하는 것이며, 본 발명의 또 다른 목적은 상기의 화합물 1 이상과 함께 안트라센 유도체, 벤즈[a]안트라센 유도체 및 나프타센 유도체로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 발광 호스트로 사용하는 발광영역을 가진 유기 전기 발광소자를 제공하는 것이다. 또한 본 발명의 목적은 색순도가 뛰어나고 발광효율이 좋으며 소자의 수명이 매우 양호한 유기 발광 화합물을 제공하는 것이며, 상기의 신규한 유기 발광화합물을 함유한 OLED 소자를 제공하는 것이다.

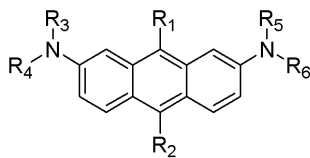
발명의 구성

본 발명은 하기의 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 유기 발광화합물, 그 제조방법에 관한 것이다.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1 또는 화학식 2의 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 2개 이상의 방향족 고리가 접합된 접합 다환 방향족 고리이고 R_3 내지 R_6 는 서로 독립적으로 방향족 고리이며, 상기 R_1 내지 R_6 의 각 접합 다환 방향족 고리는 C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기, 할로젠기, C5-C7의 시클로알킬기가 더 치환될 수 있다.)

또한 본 발명은 제 1 전극, 1층 이상으로 이루어진 유기물층 및 제 2 전극을 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 유기 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층 중 1층 이상이 상기 화학식 1 또는 화학식 2 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광소자(OLED, Organic Light Emitting Diode)에 관한 것이며, 또한 본 발명은 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 개재되는 발광영역; 을 포함하는 유기 전기 발광소자에 있어서, 상기 발광영역이 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 유기 발광 화합물 1 이상 및 안트라센 유도체, 벤즈[a]안트라센 유도체 및 나프타센 유도체로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광소자에 관한 것이다.

본 발명에 따른 화학식 1 및 화학식 2 화합물은 종래의 발명에서 예측하지 못한 녹색 발광 소자의 발광 효율 및 소자 수명을 극대화 시킨 새로운 개념의 구조를 갖는 화합물인 것에 특징이 있다.

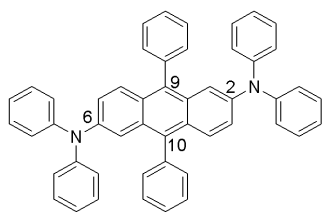
본 발명에 따른 화학식 1 및 화학식 2 화합물은 효율적인 호스트-도판트 간의 에너지 전달 메커니즘을 보이는 구조를 선택한 것으로서, 전자 밀도 분포의 개선 효과를 바탕으로 확실한 고효율의 발광 특성을 발현할 수 있는 구조이다. 본 발명에 따른 신규한 화합물의 구조는 단순히 녹색 발광 뿐만 아니라, 청색에서 적색에 이르는 영역에서 고효율의 발광 특성을 튜닝할 수 있는 골격을 제공할 수 있으며, 또한 Alq와 같은 전자전도성이 큰 호스트 재료를 사용하는 개념에서부터 탈피하여, 정공전도성과 전자전도성이 적절히 균형을 갖는 호스트를 적용함으로써, 기존의 재료가 갖고 있던 초기 효율 저하 특성 및 저수명 특성 등을 극복, 각 컬러에서 고효율 및 장수명을 갖는 고성능의 발광 특성을 확보할 수 있다.

안트라센의 2번과 6번 위치에 아민기를 도입하고 9번과 10번 위치에 접합 다환 방향족인 2-나프틸기가 치환된 경우인 본 발명에 따른 화합물의 전자 밀도 분포도와 안트라센의 2번과 6번 위치에 방향족 고리를 도입한 경우 전자 밀도 분포도를 도시하고 있는 도 1과 도 2에서 알 수 있는 바와 같이 아민기가 안트라센의 베타위치(2번과 6번 또는 7번위치)에 치환된 경우 중심 골격의 결까지까지 고른 전자 분포로 인해 고효율의 발광 특성을 보이게 되나, 중심 골격에 바로 방향족 고리가 위치하는 경우, 결까지의 전자 밀도가 현저히 저하됨을 알 수 있으며, 이는, 고효율의 발광 특성을 얻기 위해서는 중심 골격에 직접 아민기를 도입하여야 한다는 개념을 설명해 주고 있다.

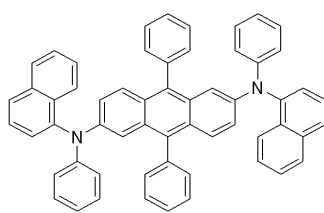
이러한 결과는 종래의 발명의 발광재료에서와 같이 단순히 발광 파장을 튜닝하려는 목적으로 방향족 고리를 스페이서(spacer)로 이용하는 경우 발광 효율을 개선시키는 데는 한계가 있을 수밖에 없다는 점을 보여주는 것이다.

본 발명에 따른 화학식 1 내지 화학식 2의 구조와 같이 상기의 문제점을 극복하기 위하여 아민기를 베타위치에 직접 도입하는 방법과 중심 안트라센의 9, 10 위치에 다환 방향족 고리를 도입하는 개념을 사용함으로써 본 발명에서는 종래의 재료 대비 2 배 이상의 고효율의 발광 재료를 개발할 수 있었다.

앞서 언급한 바와 같이 일본공개특허공보 2003-146951호에 예시된 화합물로서 본 발명에 따른 화학식 1과 유사한 구조의 화합물인 화합물 G와 화합물 H와 같이 2번과 6번 위치에 각각 디아릴아미노기가 직접 치환되어 있고 안트라센의 9번과 10번에 페닐인 화합물의 경우 발광효율이 저하되는 문제점이 지적된 바 있으며, 본 발명의 발명자들은 이러한 문제점은 호스트와의 에너지 전달에 매우 불리한 구조를 갖고 있는 데에 기인하며, 종래의 발명에서 제안된 상기의 화합물들은 호스트의 특성이 아무리 좋다 할지라도 도판트의 특성을 전혀 개선시킬 수 없는 한계를 갖고 있을 수밖에 없다.



화합물 G



화합물 H

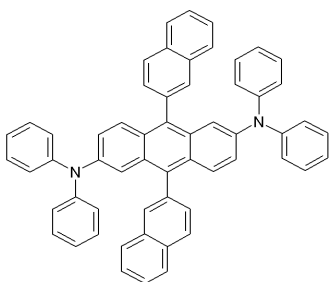
본 발명의 발명자들은 이러한 연구 결과를 바탕으로 종래의 발명에서 예시된 안트라센의 2번과 6번 위치에 각각 디아릴아미노기가 직접 치환되어 있고 페닐기가 9번과 10번 위치에 치환되는 경우 페닐 정도의 크기 및 입체 구조적 특성으로는 분자 간의 단순 중첩으로 인한 장과장 편이 특성을 극복할 수 없지만, 본 발명에 따른 화학식 1 및 화학식 2 화합물은 안트라센의 베타 위치에 각각 디아릴아미노기가 직접 치환되어 있다 하여도 안트라센의 9번과 10번 위치에 나프탈렌 이상의 접합 다환 방향족 고리를 도입함으로써 파이(π) 전자의 다른 분자와의 중첩이 매우 효율적으로 이루어져 에너지 전달 특성이 매우 좋아지는 특성이 나타난다는 점을 발견하였으며, 이를 바탕으로 본 발명을 발명하기에 이르렀다.

따라서 본 발명에 따른 화합물인 화학식 1 및 화학식 2 화합물은 안트라센의 베타 위치에 방향족 고리가 치환된 디아릴아민기가 직접 치환되고 9번과 10번 위치인 R_1 및 R_2 에 2개 이상의 방향족 고리가 접합된 접합 다환 방향족 고리가 치환된 것을 특징으로 하며, 상기 접합 다환 방향족 고리는 서로 독립적으로 나프틸, 안트릴, 플루오란세닐, 파이레닐, 플루오레닐, 비페닐 및 페틸레닐 기인 것이 바람직하며, 안트라센의 베타 위치에 치환되는 아민에 치환되는 R_3 내지 R_6 는 서로 독립적으로 페닐, 나프틸, 안트릴, 페난트릴, 플루오레닐, 플루오란세닐, 파이레닐, 페틸레닐, 나프타세닐 및 비페닐 기인 것이 바람직하다.

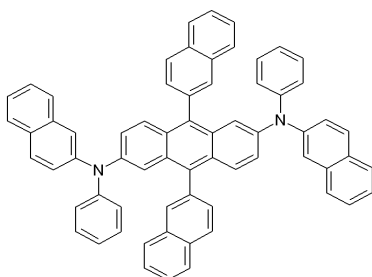
상기 화학식 1 또는 화학식 2의 R_1 및 R_2 의 접합 다환 방향족 고리로서 더욱더 바람직하기로는 서로 독립적으로 2-나프틸, 2-안트릴, 2-플루오란세닐, 1-파이레닐, 2-플루오레닐, 4-비페닐 및 3-페틸레닐 기로부터 선택되는 것이며, 이는 상기의 접합 다환 방향족 고리의 특정 위치로의 치환으로 인하여 접합 다환 방향족 고리의 파이(π) 전자가 다른 분자와의 중첩이 최적으로 이루어지는 점에서 기인하며, 이러한 접합 다환 방향족 고리 화합물의 치환위치를 선택하는 것 또한 본 발명의 중요한 특징이다.

또한 본 발명에 따른 화합물은 발광특성을 향상시키기 위하여 본 발명에 따른 R_3 내지 R_6 의 방향족 고리는 서로 독립적으로 C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기, 할로젠기, C5-C7의 시클로알킬기가 더 치환될 수 있으며, 특히 R_1 내지 R_6 의 각 방향족 고리는 메틸, t-부틸 또는 메톡시 기가 치환되는 경우가 바람직하다.

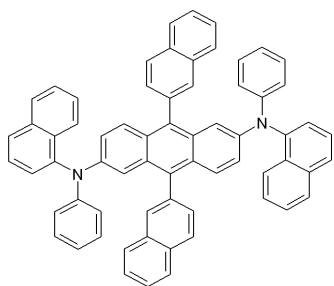
본 발명에 따른 화학식 1 및 화학식 2 화합물 가운데 바람직한 화합물로는 하기 구조의 화합물을 예시할 수 있다.



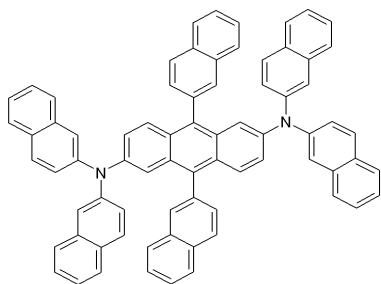
(1)



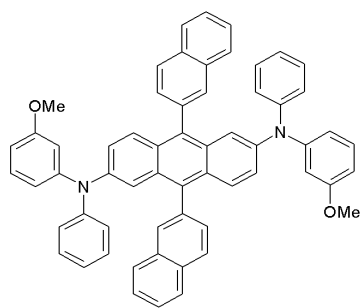
(2)



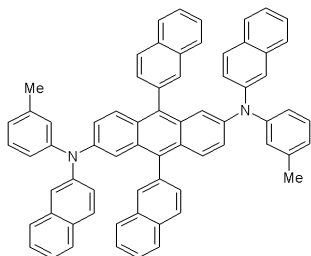
(3)



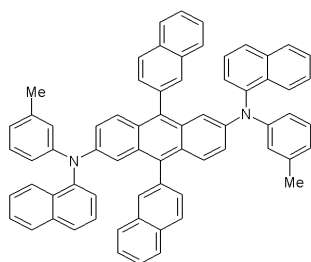
(4)



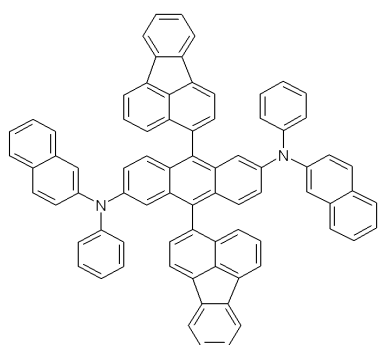
(5)



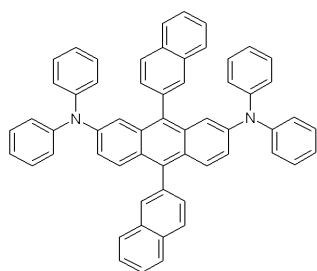
(6)



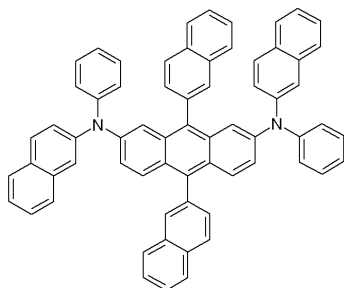
(7)



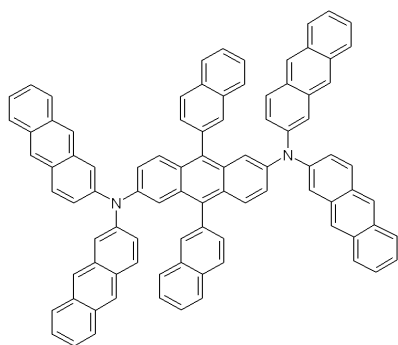
(8)



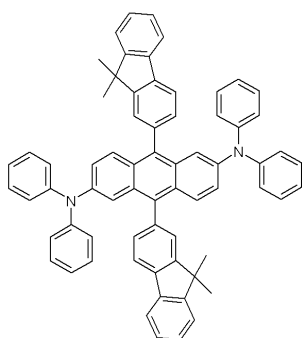
(9)



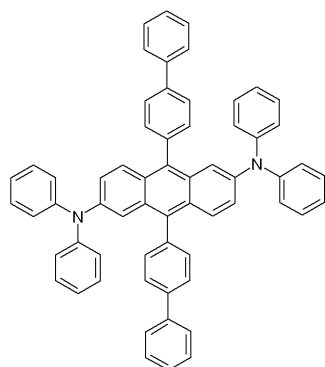
(10)



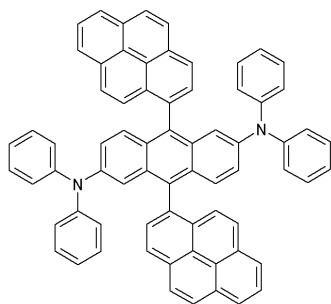
(11)



(12)



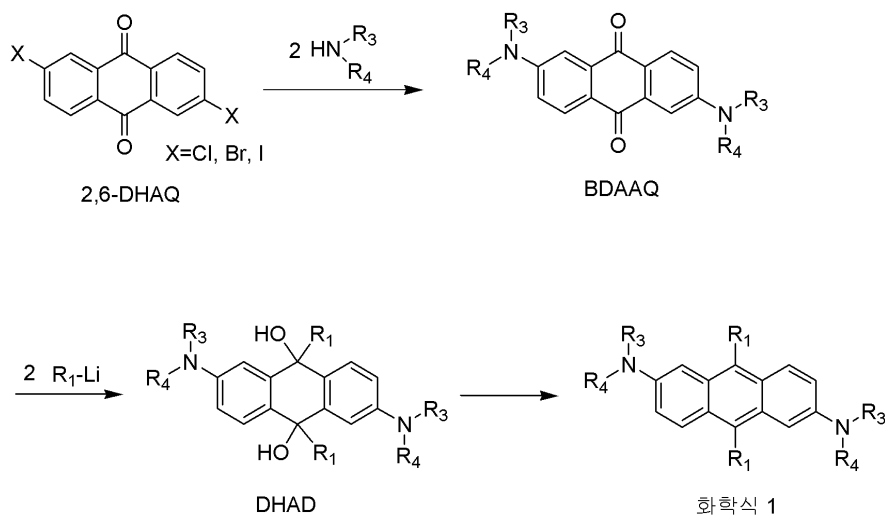
(13)



(14)

본 발명에 따른 화학식 1 및 화학식 2 화합물은 하기의 반응식 1에 도시된 바와 같이 2,6-디할로안트라퀴논(2,6-DHAQ) 또는 2,7-디할로안트라퀴논에 디아릴아민을 반응시켜 비스(디아릴아미노)안트라퀴논(BDAAQ)을 제조한 후 접합 다환 방향족 화합물의 리튬 화합물을 가하여 제조된 디하이드로안트라센디올 화합물(DHAD)을 탈수 반응에 의하여 안트라센 골격을 완성하는 단계를 거침으로서 제조될 수 있다.

[반응식 1]



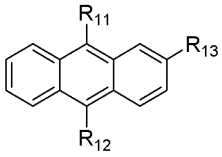
또한 본 발명은 제 1 전극, 1층 이상으로 이루어진 유기물층 및 제 2 전극을 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 유기 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층 중 1층 이상이 상기 화학식 1 또는 화학식 2 화합물을 포함하는 유기 전기 발광소자(OLED, Organic Light Emitting Diode)특징으로 하며, 또한 본 발명은 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 개재되는 발광영역; 을 포함하는 유기 전기 발광소자에 있어서, 상기 발광영역이 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 유기 발광 화합물 1 이상 및 안트라센 유도체, 벤즈[a]안트라센 유도체 및 나프타센 유도체로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 유기 전기 발광소자를 특징으로 한다.

상기 발광영역의 의미는 발광이 이루어지는 층으로서 단일 층일 수 있으며, 또한 2개 이상의 층이 적층된 복수의 층일 수 있다. 본 발명의 구성에서의 호스트-도판트를 혼합하여 사용하는 경우, 단순히 화학식 1 또는 화학식 2 만을 사용하는 경우와는 달리 본 발명의 발광 호스트에 의한 발광 효율의 현저한 개선을 확인할 수 있었다. 이는 2 내지 5%의 도핑 농도로 구성할 수 있는데, 기존의 다른 호스트 재료에 비하여 정공, 전자에 대한 전도성이 매우 뛰어나며, 물질 안정성을 매우 우수하여 발광효율 뿐만 아니라, 수명도 현저히 개선시키는 특성을 보여 주고 있다.

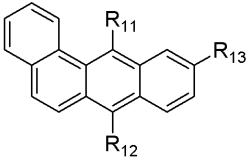
따라서, 안트라센 유도체, 벤즈[a]안트라센 유도체 및 나프타센 유도체로부터 선택되는 화합물을 발광 호스트로 채택하는 경우, 본 발명의 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물의 전기적 단점을 상당히 보완해 주는 역할을 하고 있다고 설명할 수 있다.

상기 발광영역에 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 유기 발광 화합물 1 이상 과 함께 포함되는 안트라센 유도체 또는 벤즈[a]안트라센 유도체는 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함한다.

[화학식 3]



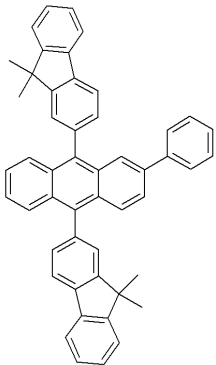
[화학식 4]



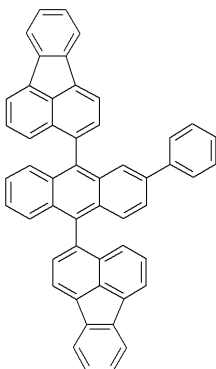
[상기 화학식 3 또는 화학식 4의 R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로 C6-C20의 방향족 고리 또는 접합 다환 방향족 고리이고, R₁₃는 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기, 할로젠기, C5-C7의 시클로알킬기, 또는 C6-C20 방향족 고리 또는 접합 다환 방향족 고리이며, 상기 R₁₁ 내지 R₁₃의 각 방향족 고리는 C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기, 할로젠기, C5-C7의 시클로알킬기가 더 치환될 수 있다.]

상기 화학식 3 또는 화학식 4의 범위는 구체적으로는 R₁₁ 내지 R₁₃이 서로 독립적으로 페닐, 2-나프틸, 2-안트릴, 2-플루오란세닐, 1-파이레닐, 2-플루오레닐, 4-비페닐 및 3-페틸레닐 기로 예시될 수 있다.

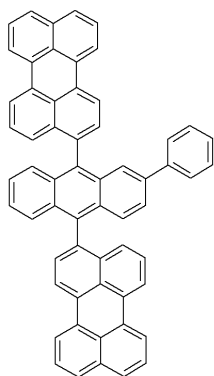
화학식 3의 안트라센 유도체는 하기 화학식의 화합물을 포함한다.



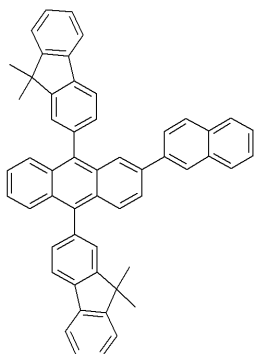
(15)



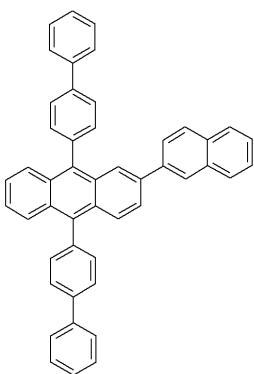
(16)



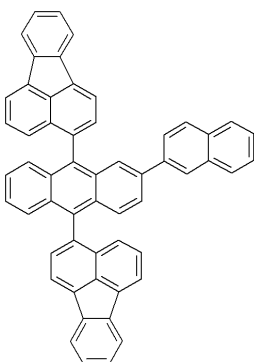
(17)



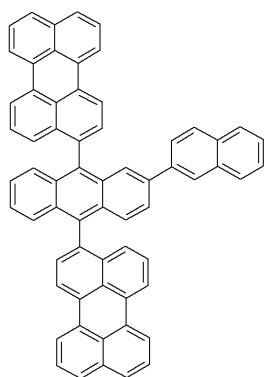
(18)



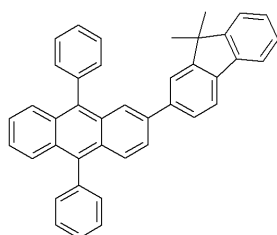
(19)



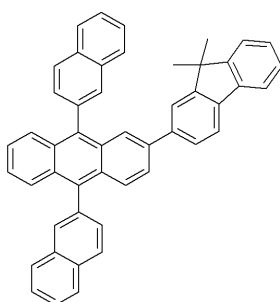
(20)



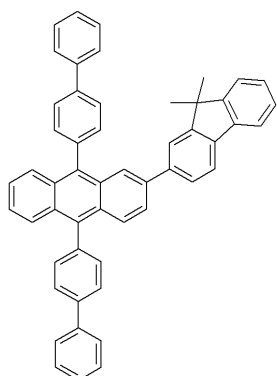
(21)



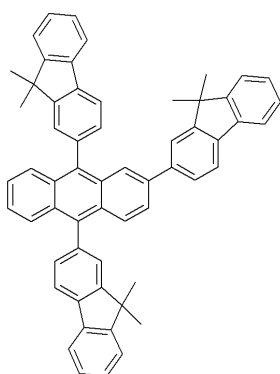
(22)



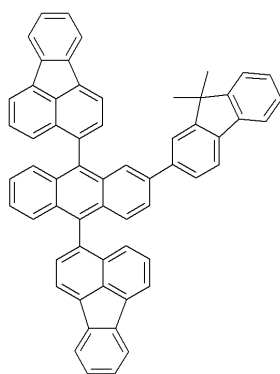
(23)



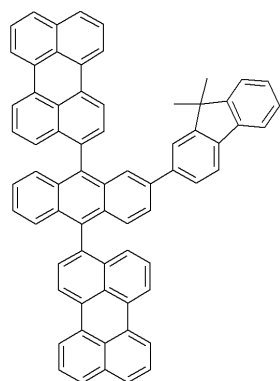
(24)



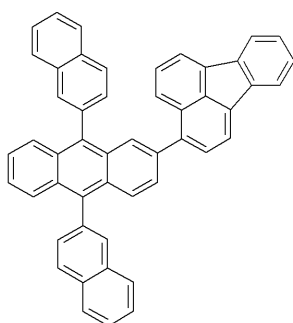
(25)



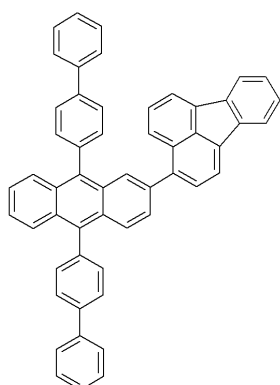
(26)



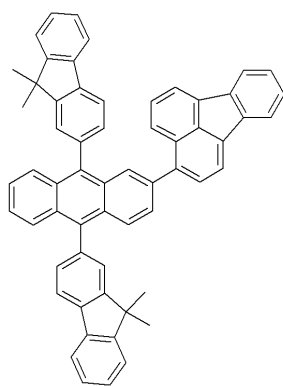
(27)



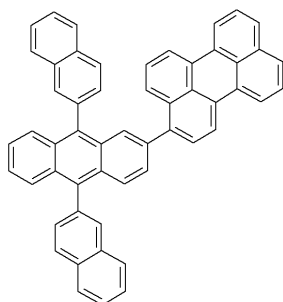
(28)



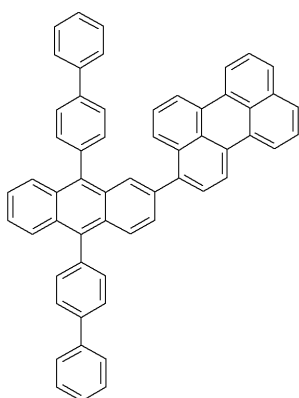
(29)



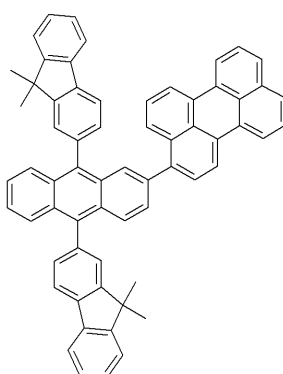
(30)



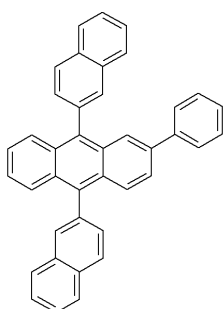
(31)



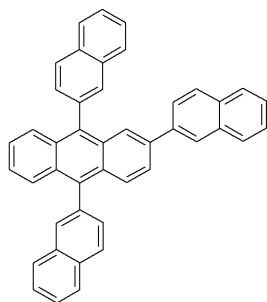
(32)



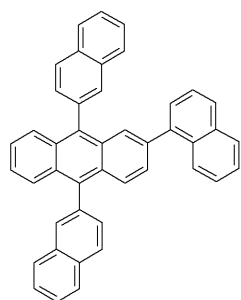
(33)



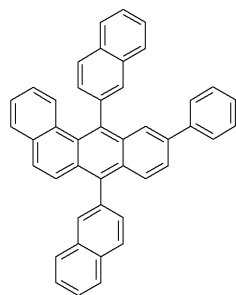
(34)



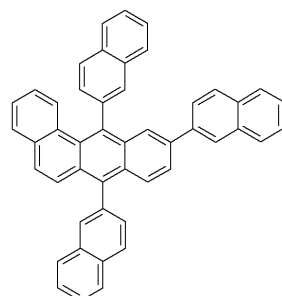
(35)



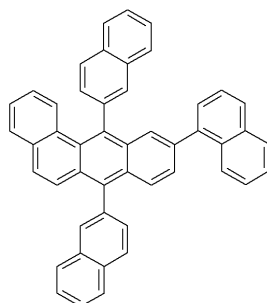
(36)



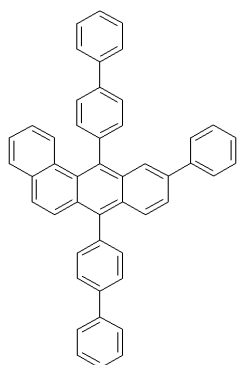
(37)



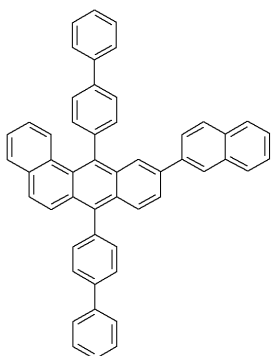
(38)



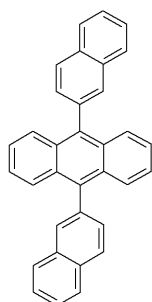
(39)



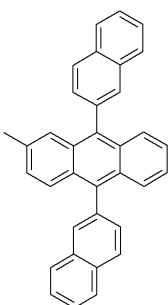
(40)



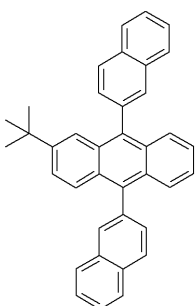
(41)



(42)



(43)



(44)

이하, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표적인 화합물을 들어 본 발명에 따른 화합물 및 이의 제조방법 및 소재의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

<제조예 1> 화합물 **1**(화학식 1 $R_1=R_2=2$ -나프틸, $R_3=R_4=R_5=R_6$ =페닐)의 제조

2,6-디클로로안트라퀴논 1.0 g(3.6 mmol)과 디페닐아민 1.3 g(7.7 mmol)을 무수 톨루엔 50 mL에 녹인 후, 파라듐아세트레이트(palladium acetate, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$) 2.4 g(24.4 mmol), 트리페닐포스핀(tri(*t*-butyl)phosphine, $\text{P}(t\text{-Bu})_3$) 0.2 mL (1.9 mmol)와 소듐 *t*-부톡사이드(sodium *t*-butoxide, *t*-BuONa) 0.93 g(9.7 mmol)를 첨가하여, 110°C에서 3일 동안 환류 시켰다. 반응 종료 후, 증류수 10 mL를 첨가하여 30 분 동안 교반시켰다. 생성된 고체를 여과하여, 아세톤 및 THF 등으로 세척한 후 건조시키고 염화메틸렌으로 재결정하여 비스(2,6-디페닐아미노)안트라퀴논 1.1 g(2.0 mmol, 수율 56 %)을 수득하였다.

디페닐아민 0.74 g(4.4 mmol)과 *n*-부틸리튬(*n*-BuLi) 1.8 mL(4.5 mmol, 2.5 M in hexane)을 이용하여 먼저 만들어진 2-naphthyllithium의 디에틸에테르 용액 5 mL를 앞서 제조된 비스(2,6-디페닐아미노)안트라퀴논 1.1 g(2.0 mmol)의 무수 THF 30 mL 용액에 -78°C, 질소 하에서 천천히 첨가하였다. 첨가된 반응 혼합용액을 동일 온도에서 2 시간 동안 교반시킨 후, 상온까지 온도를 상승시켜 12 시간 이상 교반시켰다. 30 mL의 포화 염화암모늄 수용액을 첨가, 2 시간 동안 교반시켜 반응을 종료시킨 후, 생성된 고체를 여과하여 아세톤으로 세척, 건조시켜 2,6-비스(디페닐아미노)-9,10-[디-(2-나프틸)]-9,10-디하이드로-9,10-안트라센디올 1.3 g(1.7 mmol, 수율 85 %)을 수득하였다.

이렇게 얻어진 디올 화합물 1.3 g(1.71 mmol)를 아세트산 30 mL에 넣은 다음, 요오드화칼륨 1.6 g(7.8 mmol)과 소듐 디하이드젠 포스페이트 일수화물(sodium dihydrogen phosphate monohydrate) 2.0 g(14.5 mmol)를 첨가하여 12 시간 동안 환류하였다. 반응이 완료된 후, 동일 부피의 증류수를 넣어 형성된 침전을 여과, 물과 아세톤으로 세척하여 얻어진 고체를 THF를 이용하여 재결정하여 정제된 표제 화합물 **1** 0.68 g(0.89 mmol, 수율 52 %)을 수득하였다.

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 6.46(d, 8H), 6.65-6.75(m, 8H), 7.0(m, 8H), 7.3(m, 4H), 7.5-7.6(m, 4H), 7.65-7.8(m, 6H), 7.9(s, 2H)

MS/FAB: 764(found), 764.98(calculated)

<제조예 2> 화합물 **2**(화학식 1 $R_1=R_2=R_3=R_5=2$ -나프틸, $R_4=R_6$ =페닐)의 제조

N-페닐-2-나프틸아민(*N*-phenyl-2-naphthylamine) 1.7 g(7.8 mmol)을 이용하여, 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 **2** 0.53 g(0.61 mmol, 전체수율 17 %)을 수득하였다.

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 6.45(d, 4H), 6.6(t, 2H), 6.75-6.8(m, 8H), 7.0-7.15(m, 6H), 7.2-7.3(m, 6H), 7.45-7.6(m, 10H), 7.65-7.8(m, 6H), 7.9(s, 2H)

MS/FAB: 864(found), 865.10(calculated)

<제조예 3> 화합물 **3**($R_1=R_2=2$ -나프틸, $R_3=R_5=1$ -나프틸, $R_4=R_6$ =페닐)의 제조

N-페닐-1-나프틸아민(*N*-phenyl-1-naphthylamine) 1.7 g(7.8 mmol)을 이용하여, 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 **3** 0.41 g(0.47 mmol, 전체수율 13 %)을 수득하였다.

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 6.45(d, 4H), 6.5(d, 2H), 6.6(t, 2H), 6.75-6.8(m, 4H), 7.0-7.05(m, 4H), 7.15-7.2(m, 4H), 7.3-7.35(m, 8H), 7.55-7.8(m, 14H), 7.9(s, 2H)

MS/FAB: 864(found), 865.10(calculated)

<제조예 4> 화합물 **4**(화학식 1 $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=2$ -나프틸)의 제조

디(2-나프틸)아민(di(2-naphthyl)amine) 2.1 g(7.8 mmol)을 이용하여, 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 4 0.52 g (0.54 mmol, 전체수율 15 %)을 수득하였다.

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 6.75-6.8(m, 12H), 7.0-7.1(m, 4H), 7.2-7.35(m, 8H), 7.45-7.6(m, 16H), 7.65-7.8(m, 6H), 7.9(s, 2H)

MS/FAB: 964(found), 965.22(calculated)

<제조예 5> 화합물 5(화학식 1 $\text{R}_1=\text{R}_2=2\text{-나프틸}$, $\text{R}_3=\text{R}_5=\text{페닐}$, $\text{R}_4=\text{R}_6=3\text{-메톡시페닐}$)의 제조

3-메톡시페닐아민(3-methoxydiphenylamine) 1.53 g(7.7 mmol)을 이용하여, 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 5 1.0 g(1.21 mmol, 전체수율 34 %)을 수득하였다.

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 3.75(s, 6H), 5.95-6.05(m, 4H), 6.15(d, 2H), 6.45(d, 4H), 6.6(t, 2H), 6.75-7.05(m, 10H), 7.3(m, 4H), 7.5-7.55(m, 4H), 7.65-7.8(m, 6H), 7.9(s, 2H)

MS/FAB: 824(found), 825.03(calculated)

<제조예 6> 화합물 6(화학식 1 $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_5=2\text{-나프틸}$, 페닐, $\text{R}_4=\text{R}_6=3\text{-메틸페닐}$)의 제조

N-m-톨릴-2-나프틸아민(*N*-m-tolyl-2-naphthylamine) 1.8 g(7.7 mmol)을 이용하여, 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 6 0.61 g(0.68 mmol, 전체수율 19 %)을 수득하였다.

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 2.3(s, 6H), 6.25-6.30(t, 4H), 6.4(d, 2H), 6.75-6.9(m, 10H), 7.1(m, 2H), 7.2-7.3(m, 6H), 7.4-7.55(m, 10H), 7.65-7.8(m, 6H), 7.9(s, 2H)

MS/FAB: 892(found), 893.15(calculated)

<제조예 7> 화합물 7(화학식 1 $\text{R}_1=\text{R}_2=2\text{-나프틸}$, $\text{R}_3=\text{R}_5=1\text{-나프틸}$, 페닐, $\text{R}_4=\text{R}_6=3\text{-메틸페닐}$)의 제조

N-m-톨릴-1-나프틸아민(*N*-p-tolyl-1-naphthylamine) 1.8 g(7.7 mmol)을 이용하여, 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 7 0.38 g(0.43 mmol, 전체수율 12 %)을 수득하였다.

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 2.3(s, 6H), 6.25-6.3(t, 4H), 6.4-6.5(m, 4H), 6.75-6.9(m, 6H), 7.15(t, 4H), 7.3(m, 8H), 7.5-7.8(m, 14H), 7.9(s, 2H)

MS/FAB: 892(found), 893.15(calculated)

<제조예 8> 화합물 8(화학식 1 $\text{R}_1=\text{R}_2=1\text{-플루오란세닐}$, $\text{R}_3=\text{R}_5=\text{페닐}$, $\text{R}_4=\text{R}_6=2\text{-나프틸}$)의 제조

제조예 2에서 얻어진 비스(2,6-디페닐아미노)안트라퀴논(bis(2,6-diphenylanthraquinone) 1.16 g(1.8 mmol)에 1-브로모플루오란센(1-bromofluoranthene) 1.1 g(3.9 mmol)을 이용하여, 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 8 0.77 g(0.76 mmol, 전체수율 21 %)을 수득하였다.

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 6.4(d, 4H), 6.6(t, 2H), 6.75-6.8(m, 8H), 7.0-7.1(m, 6H), 7.2-7.3(m, 10H), 7.45-7.6(m, 10H), 7.7-7.8(m, 4H), 7.9-7.95(m, 4H)

MS: 1012(found), 1013.27(calculated)

<제조예 9> 화합물 **9**(화학식 2 $R_1=R_2=2$ -나프틸, $R_3=R_4=R_5=R_6$ =페닐)의 제조

2,7-디클로로안트라퀴논 0.5 g(1.8 mmol)과 디페닐아민 0.65 g(3.9 mmol)을 이용하여 제조예 1과 동일한 방법으로 비스(2,7-디페닐)안트라퀴논 0.60 g(1.1 mmol, 수율 61 %)을 수득하였다. 이렇게 얻어진 비스(2,7-디페닐)안트라퀴논 0.6 g(1.1 mmol)를 이용하여 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 **9** 0.40 g(0.52 mmol, 전체수율 29 %)을 수득하였다.

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 6.4(d, 8H), 6.6(t, 4H), 6.75-6.8(m, 4H), 7.0(m, 8H), 7.3(m, 4H), 7.5-7.55(m, 4H), 7.65-7.8(m, 6H), 7.9(s, 2H)

MS: 764(found), 764.98(calculated)

<제조예 10> 화합물 **10**(화학식 2 $R_1=R_2=R_3=R_5=2$ -나프틸, $R_4=R_6$ =페닐)의 제조

N-페닐-2-나프틸아민(*N*-phenyl-2-naphthylamine) 0.85 g(3.9 mmol)을 이용하여, 제조예 9와 동일한 방법으로 화합물 **10** 0.29 g(0.34 mmol, 전체수율 19 %)을 수득하였다.

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 6.4(d, 4H), 6.6(t, 2H), 6.75-6.8(m, 8H), 7.0-7.1(m, 6H), 7.2-7.3(m, 6H), 7.45-7.6(m, 10H), 7.65-7.8(m, 6H), 7.9(s, 2H)

MS: 864(found), 865.10(calculated)

<제조예 11> 화합물 **11**(화학식 1 $R_1=R_2=2$ -나프틸, $R_3=R_4=R_5=R_6=2$ -안트릴)의 제조

디(2-안트릴)아민(di(2-anthryl)amine) 2.8 g(7.6 mmol)을 이용하여, 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 **11** 0.29 g(0.25 mmol, 전체수율 7 %)을 수득하였다.

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 6.75-6.8(m, 12H), 7.25-7.3(m, 12H), 7.45-7.6(m, 16H), 7.65-7.8(m, 14H), 7.9(s, 2H)

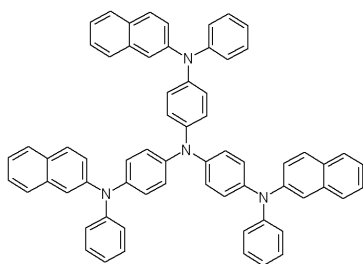
MS/FAB: 1164(found), 1165.46(calculated)

<실시예 1> 본 발명에 따른 화합물을 이용한 OLED 소자의 제조

본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다.

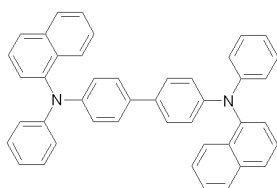
우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막($15 \Omega/\square$)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다.

다음으로, 진공 증착 장비의 기관 폴더에 ITO 기관을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 하기 구조의 4,4',4"-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino)triphenylamine (2-TNATA)을 넣고, 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기관 상에 60 nm 두께의 정공주입층을 증착하였다.



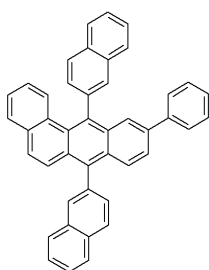
2-TNATA

이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 하기구조 *N,N'*-bis(α -naphthyl)-*N,N'*-diphenyl-4,4'-diamine (NPB)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층을 증착하였다.

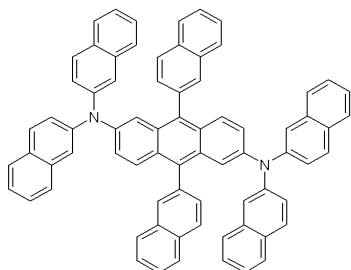


NPB

정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 하기 구조의 7,12-di(2-naphthyl)-10-phenyl-benz(a)anthracence(DNPBA, 화합물 **34**)을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 본 발명에 따른 화합물(예 : 화합물 **4**)을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 2 내지 5 mol%로 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층(4)을 증착하였다.

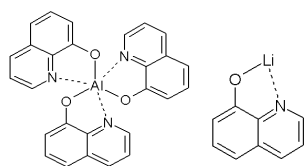


DNPBA



화합물 4

이어서 전자전달층으로써 하기 구조의 Alq를 20 nm 두께로 증착한 다음, 전자주입층으로 하기 구조의 화합물 lithium quinolate (Liq)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.



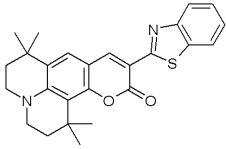
Alq

Liq

재료 별로 각 화합물은 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 OLED 발광재료로 사용하였다.

<비교예 1> 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자를 제조

실시에 1과 동일한 방법으로 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 상기 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 발광 호스트 재료인 tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III) (Alq)를 넣고, 또 다른 셀에는 하기 구조의 Coumarin 545T(C545T)를 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이 때의 도핑 농도는 Alq 기준으로 2 내지 5 mol%가 바람직하다.

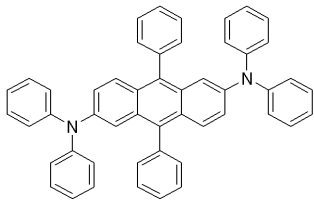


C545T

이어서 실시에 1과 동일한 방법으로 전자전달층과 전자주입층을 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

<비교예 2> 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자를 제조

실시에 1과 동일한 방법으로 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 상기 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 발광 호스트 재료인 DNPBA를 넣고, 또 다른 셀에는 화합물 G를 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 DNPBA 기준으로 2 내지 5 mol%로 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다.



화합물 G

이어서 실시에 1과 동일한 방법으로 전자전달층과 전자주입층을 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

<실시에 2> 제조된 OLED 소자의 발광 특성

실시에 1과 비교예 1에서 제조된 본 발명에 따른 유기 발광 화합물과 종래의 발광 화합물을 함유하는 OLED 소자의 발광 효율을 각각 5,000 cd/m² 및 20,000 cd/m² 에서 측정하여 하여 표 1에 나타내었다. 특히 녹색 발광 재료의 경우, 고휘도 영역에서의 발광 특성이 매우 중요하므로 이를 반영하기 위하여 20,000 cd/m² 정도 되는 고휘도 데이터를 첨부하였다.

[표 1]

No	호스트	도판트	도핑농도 (mol%)	효율(cd/A)		색순도
				@5,000 cd/m ²	@20,000 cd/m ²	
1	34	1	3.0	18.3	15.5	(0.30, 0.64)
2	34	2	3.0	17.7	15.6	(0.29, 0.64)
3	34	3	3.0	17.5	14.9	(0.30, 0.64)
4	34	4	3.0	19.6	18.1	(0.29, 0.64)
5	34	5	3.0	19.1	16.5	(0.29, 0.65)
6	34	6	3.0	16.5	14.1	(0.29, 0.65)
7	34	7	3.0	16.1	13.9	(0.29, 0.65)
8	34	8	3.0	19.8	17.2	(0.31, 0.64)
9	34	9	3.0	17.1	14.4	(0.29, 0.65)
10	34	10	3.0	17.4	14.5	(0.29, 0.65)
11	34	11	5.0	14.2	12.1	(0.28, 0.66)
12	34	12	5.0	13.0	11.1	(0.28, 0.66)
13	34	13	3.0	16.6	13.6	(0.29, 0.65)
비교예1	Alq	C545T	2.0	10.3	9.1	(0.29, 0.65)
비교예2	34	화합물 G	3.0	11.0	8.4	(0.26, 0.62)

상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 화합물 **34** (DNPBA)와 3.0 % 도핑을 하는 경우, 가장 높은 발광 효율을 보였다. 특히, 화합물 **4**, 화합물 **5** 및 화합물 **8** 등은 종래의 Alq:C545T(비교예 1) 또는, 화합물 G(비교예 2) 대비 2배에 달하는 발광 효율을 보였다.

도 3은 종래의 발광재료인 Alq:C545T의 발광 효율 곡선이고, 도 4는 화합물 G를 발광재료로 채택하였을 때의 발광 효율 곡선이다. 도 5 및 도 6은 본 발명에 따른 화합물 4의 휘도-전압 및 발광 효율- 휘도 곡선이다. 특히, 본 발명의 고성능 발광 재료들은 20,000 cd/m² 정도의 고휘도에서도 효율의 저하가 3 cd/A 이내인 것은, 본 발명의 발광 재료가 저휘도 뿐만 아니라, 고휘도에서도 좋은 특성을 유지할 수 있는 정도의 뛰어난 재료 특성을 의미한다.

표 1의 결과는 C545T도 양호한 발광색 특성을 보여주고 있으나, 화합물 G는 단파장 쉬프트된 발광색을 보여, 본 발명의 재료에 비해 발광색 특성이 다소 떨어지는 것을 보여 준다. 도 6은 본 발명의 발광 재료의 EL 스펙트럼이고, 도 7은 본 발명에 따른 화합물 4와 비교예 1의 발광 색을 비교한 곡선으로, 종래의 순녹색 발광 재료 대비 큰 차이를 보이지 않아 발광 색 특성이 좋음을 알 수 있다. 520 nm의 전형적인 녹색 발광 피크를 보이며, 대체로 발광 효율의 증가에 따른 색순도 특성의 저하는 본 발명의 재료에서는 거의 보이지 않았다.

특히, 본 발명의 재료 특성 중, 도 9는 휘도 10,000 cd/m²에서의 수명 곡선으로 재료 수명 특성이 종래의 발광 재료 대비 현저히 뛰어난 것을 확인할 수 있으며, 특히, 본 발명의 재료가 종래의 재료와 같은 초기 휘도의 급격한 저하 특성을 갖고 있지 않음을 알 수 있다. 800 시간 구동 후의 상대 휘도는 C545T, 화합물 G, 실시예 1의 순으로 각각 63 %, 73 %, 88 % 정도를 보이고 있으며, 이는, 실제 1/2 휘도 수명측면에서 2 내지 5배의 수명 개선을 의미한다. 이는 종래의 발광 재료의 경우, 전자 전도성이 뛰어난 특성을 갖고 있는 재료 특성과 반대되는 개념의 본 발명 재료가 가질 수 있는 최고의 장점이라는 점을 보여주는 결과이다.

<실시예 3> 본 발명에 따른 화합물과 화학식 3의 화합물을 채택한 OLED 소자의 제조

실시예 1과 동일한 방법으로 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 상기 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 발광 호스트 재료인 화합물 **18**(또는 화합물 **19**, 또는 화합물 **23**, 또는 화합물 **24**, 또는 화합물 **25**)을 넣고, 또 다른 셀에는 화합물 **1**(또는, 화합물 **5** 또는, 화합물 **13**)을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이 때의 도핑 농도는 발광 호스트 재료 기준으로 2 내지 5 mol%가 바람직하다.

[표 2]

No.	호스트	도판트	도핑농도 (mol%)	효율(cd/A)		색순도
				@5,000 cd/m ²	@20,000 cd/m ²	
14	<u>18</u>	<u>1</u>	3.0	25.1	20.1	(0.27, 0.63)
15	<u>19</u>	<u>1</u>	3.0	24.5	19.7	(0.29, 0.65)
16	<u>23</u>	<u>1</u>	3.0	24.7	19.9	(0.28, 0.64)
17	<u>24</u>	<u>1</u>	3.0	22.8	17.3	(0.29, 0.65)
18	<u>18</u>	<u>5</u>	3.0	24.3	19.5	(0.29, 0.64)
19	<u>19</u>	<u>5</u>	3.0	22.1	17.1	(0.27, 0.63)
20	<u>23</u>	<u>5</u>	3.0	23.9	18.8	(0.29, 0.64)
21	<u>25</u>	<u>5</u>	3.0	27.0	21.5	(0.29, 0.64)
22	<u>18</u>	<u>13</u>	3.0	25.4	20.2	(0.28, 0.64)
23	<u>19</u>	<u>13</u>	3.0	24.3	18.7	(0.27, 0.63)
24	<u>23</u>	<u>13</u>	3.0	26.3	20.5	(0.28, 0.65)
25	<u>25</u>	<u>13</u>	3.0	22.5	17.7	(0.27, 0.63)

상기의 표 2에서 볼 수 있듯이, 본 발명에 따른 다양한 발광 호스트 재료에 대한 개선된 특성을 확인할 수 있었다.

특히, 본 발명에서 제안된 2- 위치에 방향족 고리가 치환된 9, 10- 디아릴안트라센 유도체를 발광 호스트 재료로 채택하는 경우, 색순도에서는 기존의 호스트 대비 큰 차이를 보이지 않으나, 발광 효율 측면에서는 큰 개선 효과를 확인할 수 있었다. 즉, 저휘도 및 고휘도에서 모두 발광효율이 개선되는 특성을 보여 이는 수동형 내지 능동형 유기 전기발광 소자에서 모두 유리한 특성을 가질 수 있다는 것을 보여 주고 있다. 실제로 이러한 특성은 기존의 9, 10-디아릴안트라센을 발광 호스트 재료로 채택하는 경우보다 소비 전력 측면에서 유리한 장점을 가지고 있어, 이는 상용화에 훨씬 용이한 발명임을 증명해 주고 있다.

발명의 효과

본 발명에 따른 유기 발광화합물은 발광효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 양호한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

도 1 - 본 발명에 따른 화합물의 전자 밀도 분포도.

도 2 - 안트라센의 2번과 6번 위치에 방향족 고리를 도입한 경우 전자 밀도 분포도.

도 3 - Alq와 C545T를 발광재료로 사용한 OLED의 휘도에 대한 발광효율 변화.

도 4 - 비교예 2의 OLED의 휘도에 대한 발광효율 변화.

도 5 - 본 발명에 따른 화합물 4와 DNPBA를 발광재료로 사용한 OLED의 구동전압에 대한 휘도 변화.

도 6 - 본 발명에 따른 화합물 4와 DNPBA를 발광재료로 사용한 OLED의 휘도에 대한 발광효율 변화.

도 7 - 본 발명에 따른 화합물 4와 DNPBA를 발광재료로 사용한 OLED의 EL 스펙트럼.

도 8 - 본 발명에 따른 화합물 4와 DNPBA를 발광재료로 사용한 OLED와 비교예 1 내지 비교예 2의 OLED의 휘도에 따른 색순도 변화.

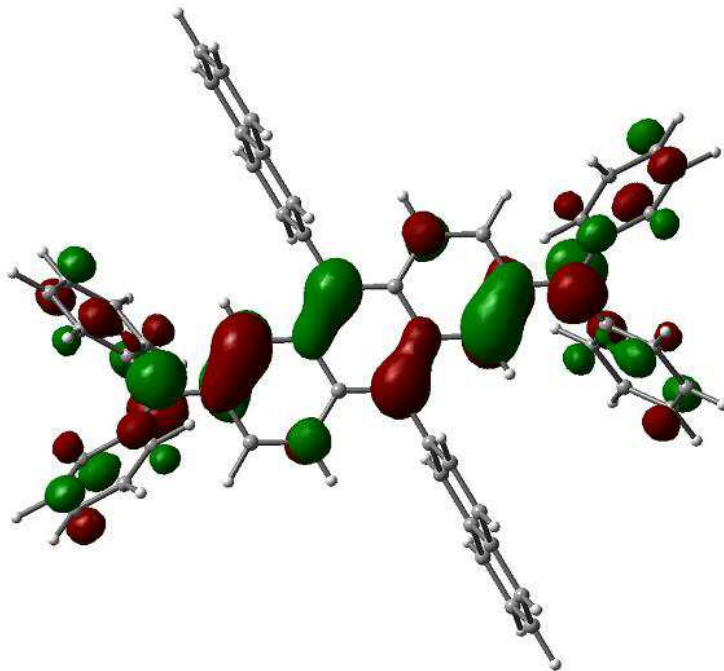
도 9 - 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1 내지 비교예 2의 OLED의 수명 곡선.

도 10 - 본 발명의 화합물 23과 화합물 1을 발광재료로 사용한 OLED의 휘도에 따른 발광효율 변화.

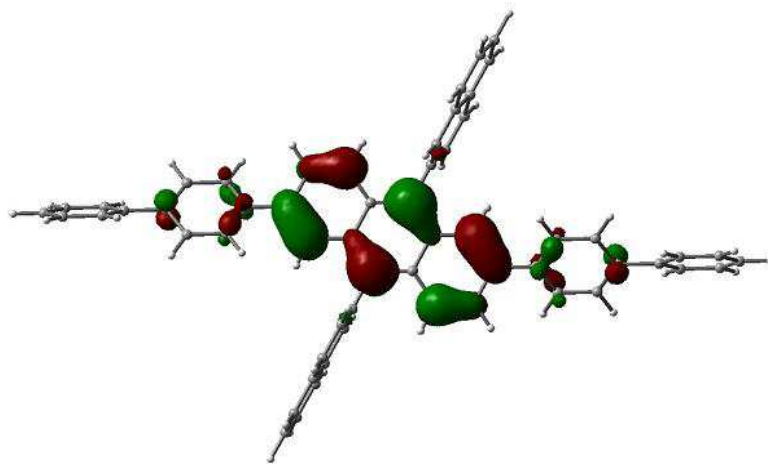
도 11 - 본 발명의 화합물 23과 화합물 1을 발광재료로 사용한 OLED의 휘도에 따른 색순도 변화.

도면

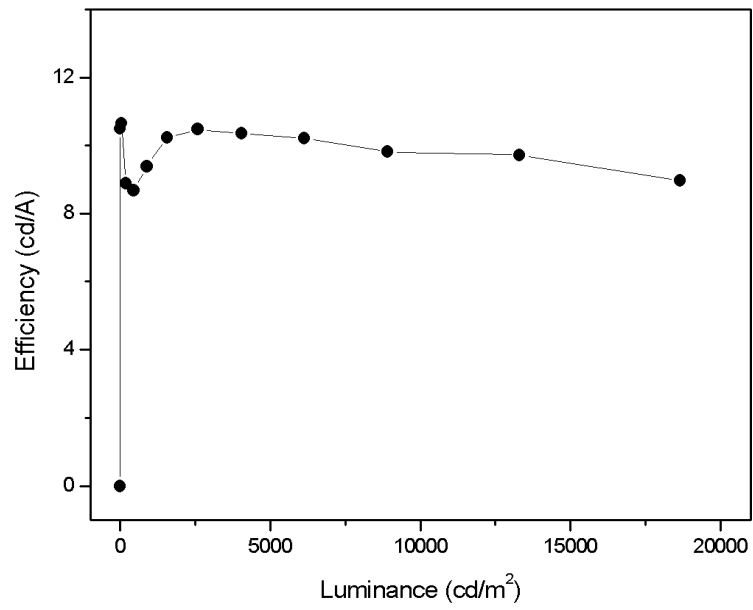
도면1



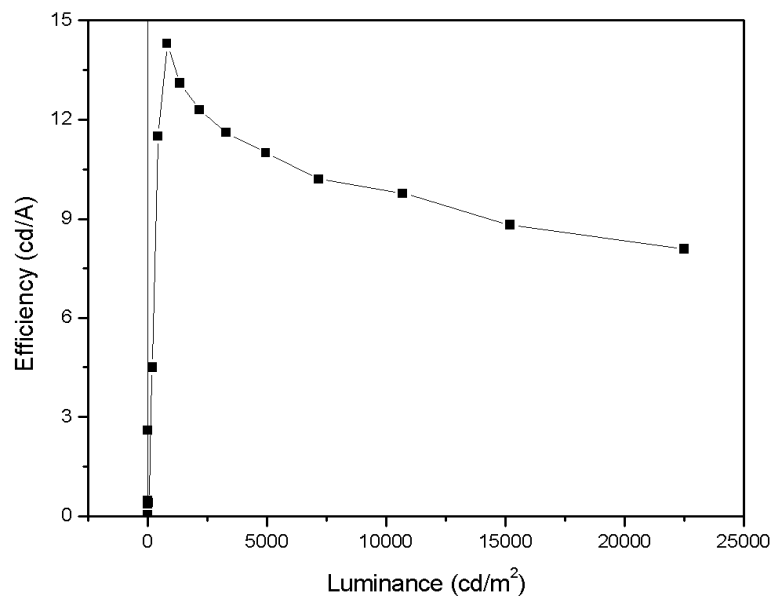
도면2



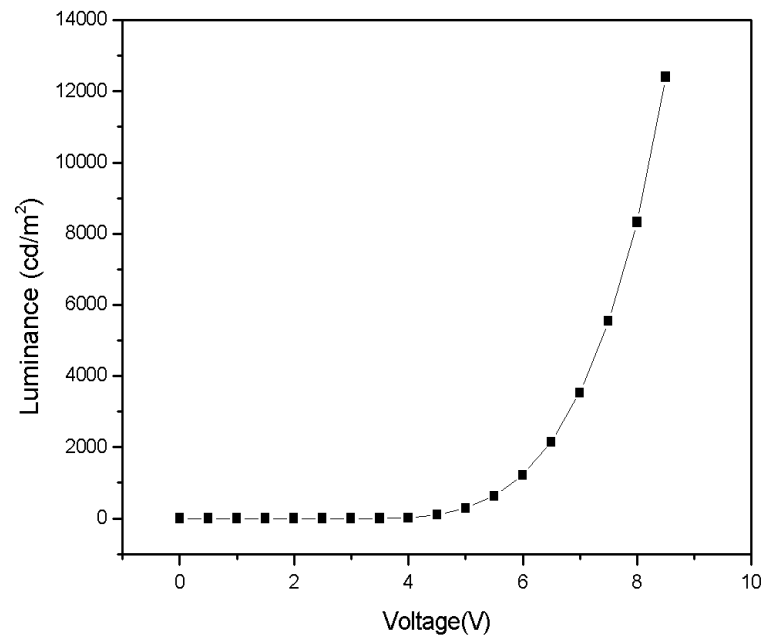
도면3



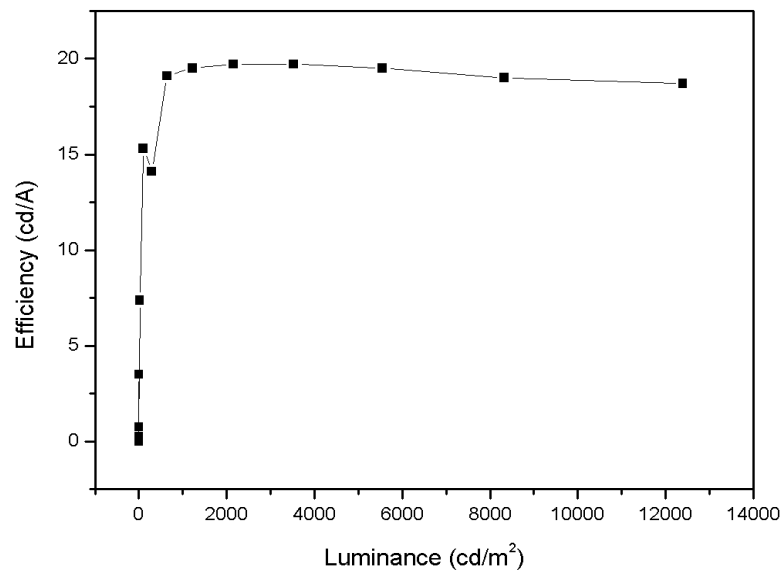
도면4



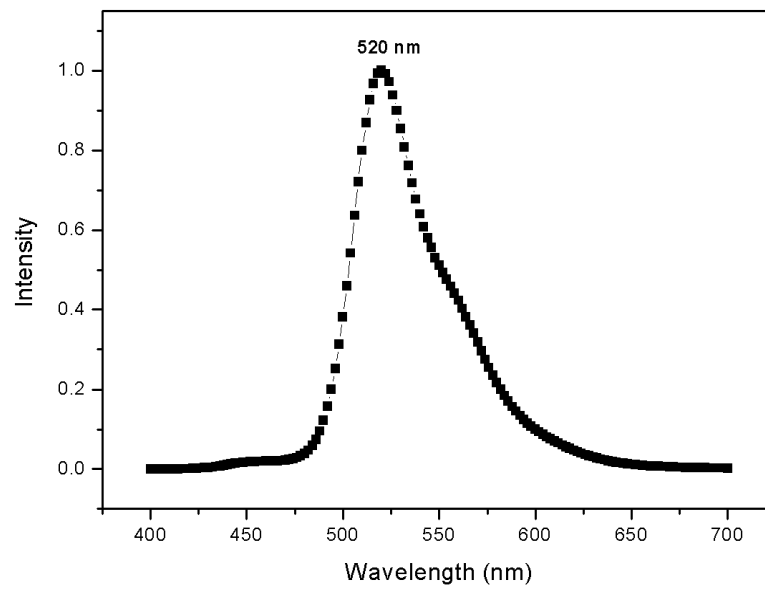
도면5



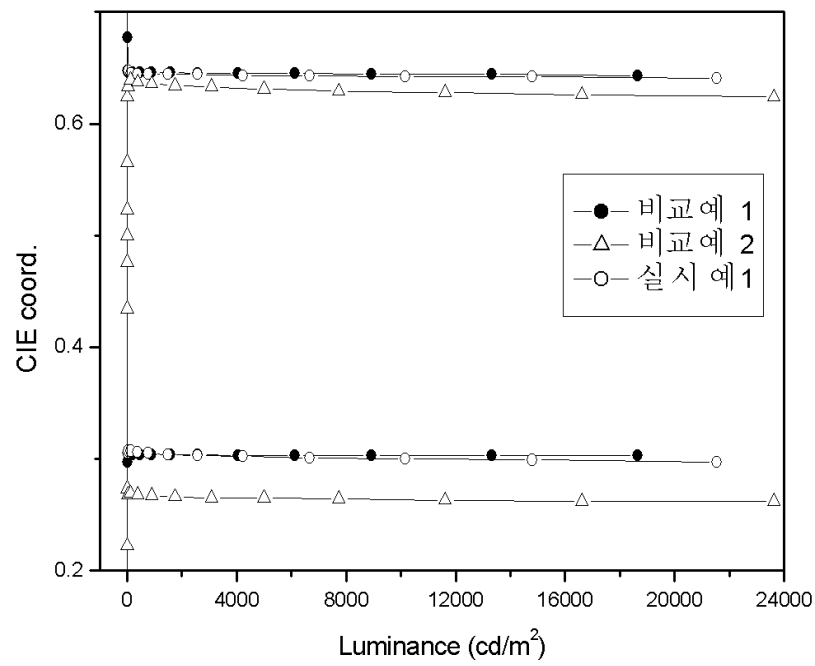
도면6



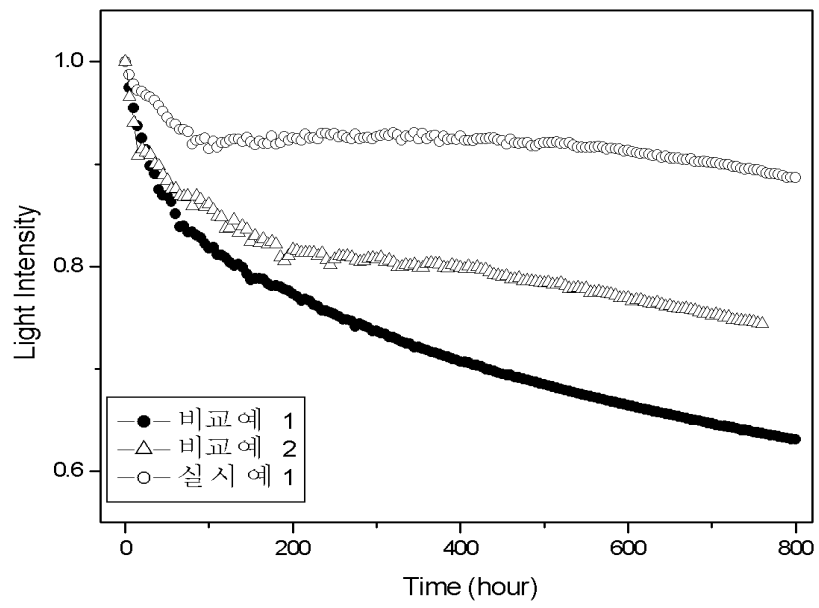
도면7



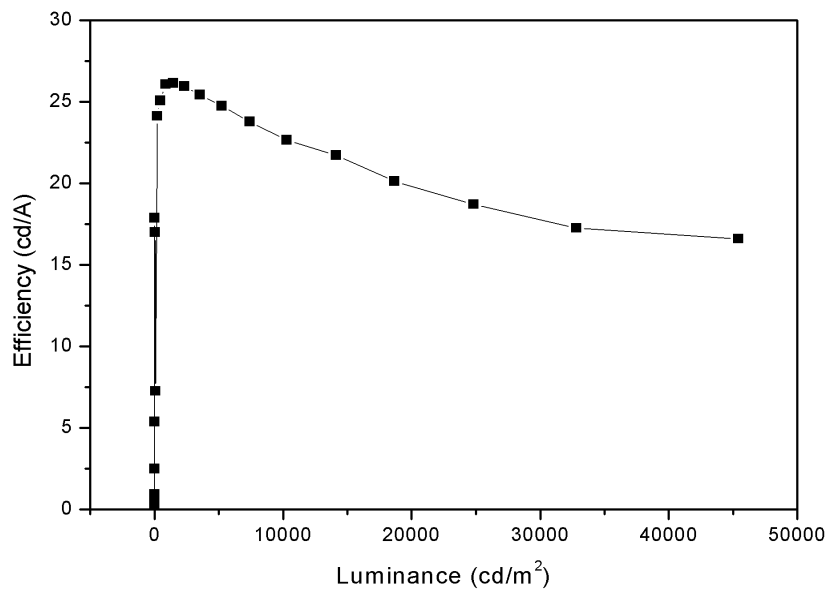
도면8



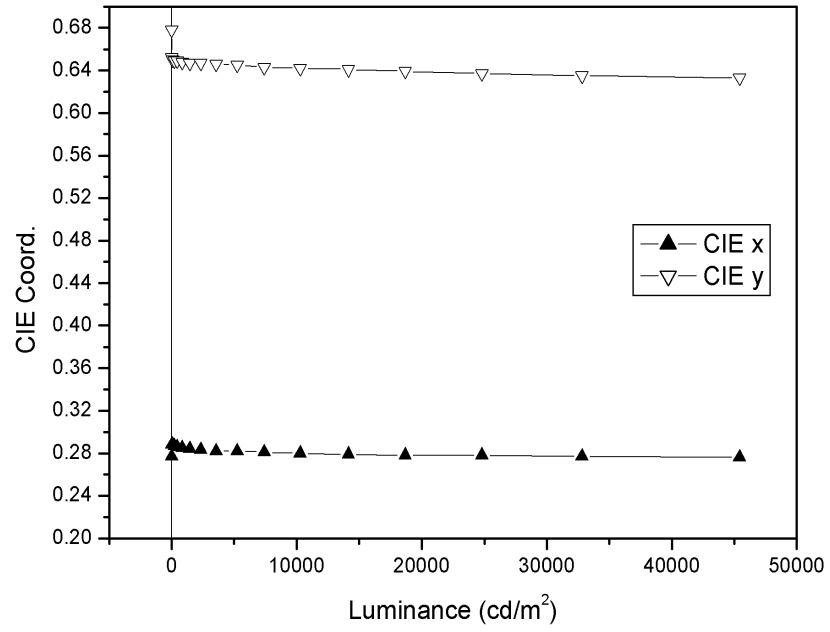
도면9



도면10



도면11



专利名称(译)	绿色发光化合物和使用它作为发光材料的发光元件		
公开(公告)号	KR1020070021043A	公开(公告)日	2007-02-22
申请号	KR1020060074910	申请日	2006-08-08
申请(专利权)人(译)	宇预支給显示器材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	宇预支給显示器材料有限公司		
[标]发明人	KWON HYUCK JOO 권혁주 CHO YOUNG JUN 조영준 YOON SEUNG SOO 윤승수 KIM BONG OK 김봉옥 KIM SUNG MIN 김성민 KIM CHI SIK 김치식 CHOI IL WON 최일원		
发明人	권혁주 조영준 윤승수 김봉옥 김성민 김치식 최일원		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 C09B1/32 H01L51/5012 C07C2103/50 C09B57/008 H01L51/006 C09B3/02 C07C217/92 H01L51/0052 C07C2103/40 C07C2103/24 C07C211/61 C09K2211/1007 C09B1/00 C09K11/06 C09B3/14 C09B57/001 C09K2211/1014 H05B33/14 H01L51/0081 C07C2103/18 C07C2603/18 C07C2603/24 C07C2603/40 C07C2603/50		
代理人(译)	昌熙园		
优先权	1020050074983 2005-08-16 KR		
其他公开文献	KR100788254B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及1或更大的蒽衍生物，其选自下面的化学式1或化学式2表示的有机发光化合物中允许的发光区域，有机发光化合物，阳极和阴极，化学式1和化学式2化合物，苯并[a]蒽衍生物和包含一种或多种选自并四苯衍生物的有机电致发光器件。[化学式1][化学式2] (化学式1或化学式2的R₁和R₂是结合多环芳环，其中2个或更多个芳环彼此独立地焊接并且各自其它R₃~R₆独立地为芳香环，R₁~R₆的各芳香环为碳原子数1~20的烷基，碳原子数1~20的烷氧基，卤素基团和环烷基。C5-C7可以更多地取代。根据本发明的发光化合物具有作为绿色发光化合物的发光效率和元件寿命最大化的优点。有机发光化合物，绿色发光化合物和有机发光器件。

