

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2006-0085297 2006년07월26일
---	------------------------	--------------------------------

(21) 출원번호	10-2005-0005810
-----------	-----------------

(22) 출원일자	2005년01월21일
-----------	-------------

(71) 출원인	삼성에스디아이 주식회사 경기 수원시 영통구 신동 575
----------	-----------------------------------

(72) 발명자	박상훈 경기 성남시 분당구 이매동 아름마을두산아파트 423-702 노태용 경기 군포시 산본동 솔거아파트 723-1601 권오현 경기 용인시 기흥읍 농서리 산14-1 삼성종합기술원 김상열 경기 과천시 별양동 주공아파트 305-408 손준모 경기 용인시 구성읍 보정리 성호 샤인힐즈 112동 801호 이성훈 경기 용인시 기흥읍 상갈리 478번지 304호
----------	--

(74) 대리인	리엔목특허법인 이혜영
----------	----------------

심사청구 : 없음

(54) 청색 발광 화합물 및 이를 채용한 유기 전계 발광 소자

요약

본 발명은 유기 전계 발광 화합물 및 상기 화합물을 채용한 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 종래의 청색 발광 화합물을 채용한 경우와 비교하여 발광 효율 및 색순도 특성이 개선된다.

대표도

도 1a

색인어

유기 전계 발광 화합물, 청색 발광, 유기 전계 발광 소자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1a 내지 도 1f는 일반적인 유기 전계 발광 소자의 구조를 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 합성에 1에 따라 얻은 화합물의 자외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 3 및 도 4는 본 발명의 합성에 1에 따라 얻은 화합물의 광발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1에 따른 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전기발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1에 따른 유기 전계 발광 소자에 있어서, 휘도-전압 관계를 나타낸 그래프이다.

<도면의 주요 부호에 대한 간단한 설명>

10... 제1전극 11... 홀 주입층

12... 발광층 13... 홀 억제층

14... 제2전극 15... 전자 수송층

16... 홀 수송층

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 청색 발광 화합물 및 이를 채용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폐록사진계 단위를 포함하고 있는 청색 발광 화합물과, 이를 발광 성분으로서 채용하여 발광 효율 및 색순도 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

유기 전계 발광 소자는 형광성 또는 인광성 유기 화합물 박막(이하, 유기막이라고 함)에 전류를 흘려주면, 전자와 홀이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 능동 발광형 표시 소자로서, 경량화가 가능하고, 부품이 간소하여 제작 공정이 간단하며, 고화질에 광시야각을 확보하고 있다는 장점을 갖는다. 또한 동영상상을 완벽하게 구현할 수 있고, 고색순도 구현이 가능하며, 저소비 전력과 저전압 구동이 가능하여 휴대용 전자기기에 적합한 전기적 특성을 갖고 있다.

유기 전계 발광 소자는 유기막의 형성 재료의 특성과 제작 공정 면에서 크게 고분자 물질을 이용한 소자와 저분자 물질을 이용한 소자로 분류될 수 있다.

고분자를 이용한 전계발광 소자에 대한 연구는, 1990년 케임브리지 그룹에 의해 π -공액 고분자인 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)(PPV)에 전기를 가했을 때 발광한다는 사실이 보고된 이후, 활발한 연구가 진행되고 있다. π -공액 고분자는 단일 결합(혹은 σ -결합)과 이중 결합(혹은 π -결합)이 교대로 있는 화학 구조를 가지고 있어, 편재화되지 않고 결합 사슬을 따라 비교적 자유롭게 움직일 수 있는 π -전자를 가지고 있다. π -공액 고분자는 이러한 반도체적인 성질로 인하여 그들을 전계발광 소자의 발광층에 적용시 HOMO-LUMO 밴드갭(band-gap)에 해당하는 전 가시광 영역의 빛을 분자 설계를 통하여 용이하게 얻을 수 있으며, 스핀 코팅 혹은 프린팅 방법으로 간단히 박막을 형성할 수 있어 소자 제조공정이 간단하고 비용이 저렴하며, 높은 유리전이온도를 가지고 있기 때문에 우수한 기계적 성질의 박막을 제공할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나, 고분자를 이용한 청색 전계발광 소자의 경우 색순도 저하, 높은 구동전압, 저효율 등이 문제가 되고 있으며, 현재 이러한 문제점들을 극복하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 그 일례로, 미국 특허 제 6,169,163호는 플루오렌 함유 고분자를 공중합하여 전계발광 특성을 향상시키는 방법이 개시되고 있으나, 아직은 그 향상 정도가 미흡한 상태이다.

저분자 물질을 이용한 소자 제조시에는 진공 증착을 통하여 박막을 형성하며, 발광 재료의 정제와 고순도화가 용이하고 컬러 화소를 쉽게 구현할 수 있는 장점을 가지고 있지만, 실질적인 응용을 위해서는 양자 효율의 향상과 박막의 결정화 방지 그리고 색 순도의 향상 등 해결해야 할 문제점들이 여전히 남아있다. 저분자를 이용한 전계발광 디스플레이는 일본과 미국을 중심으로 많은 연구가 진행되어 오고 있으며, 일본의 Idemitsu-Kosan社는 1997년 색변환층(color changing

medium)을 이용한 컬러 방식으로 10인치 풀 컬러 유기 전계발광 디스플레이를 처음으로 공개하였으며, 곧이어 일본의 Pioneer社에서도 수동 구동방식의 5인치 풀 컬러 유기 전계발광 디스플레이를 선보였다. 최근 Pioneer社와 Motorola社는 유기 전계발광 디스플레이를 단말기로 채용한 휴대전화기의 양산에 합의하여 가까운 장래에 저분자 전계발광 디스플레이의 상품화 가능성을 시사하고 있다.

따라서, 고분자 물질과 마찬가지로 스핀 코팅 혹은 프린팅 방법 및 진공 증착 방법으로 간단히 박막을 형성할 수 있는 우수한 건식 및 습식 가공성을 갖고, 우수한 청색 발광 특성을 갖는 저분자의 신규 발광 재료 개발에 대한 필요성이 점차 높아지고 있다.

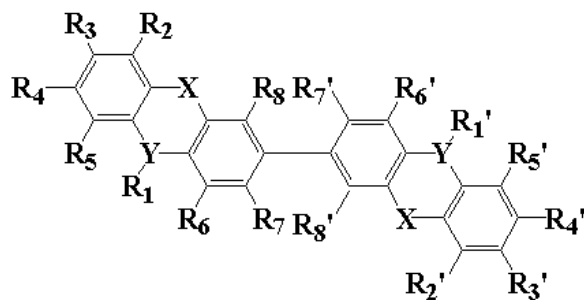
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점들을 해결하기 위하여 전하 이동이 용이하고, 건식 및 습식 가공이 가능하고 우수한 청색 발광 특성을 갖는 발광 화합물과, 이를 채용함으로써 구동 특성, 특히 색순도가 개선된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 이루기 위해서, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물을 제공한다:

[화학식 1]



상기 식에서,

R_1 내지 R_8' 은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 아미노기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬에스테르기, 및 치환 또는 비치환된 C6-C30의 비치환된 아릴에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

X는 O, S 또는 Se이고,

Y는 N 또는 P이다.

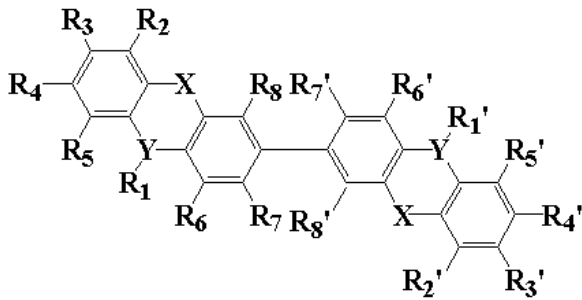
또한, 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위해서, 본 발명은 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 상술한 화학식 1의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명에 사용된 유기 전계 발광 화합물은 전하 수송 능력 특히, 홀 수송 능력이 우수하며, 이를 이량화한 최종 화합물은 건식 및 습식 가공이 가능하고 우수한 청색 발광 특성을 가진다.

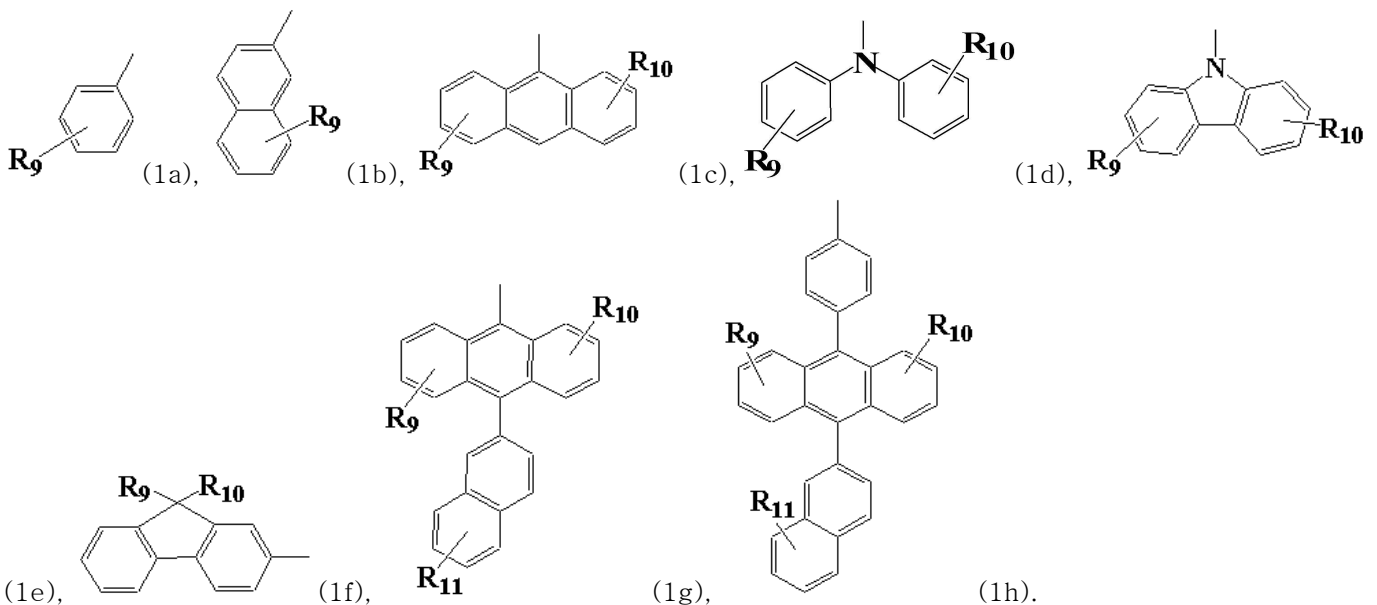
본 발명은 상기 기술적 과제를 이루기 위해 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물을 제공한다:

[화학식 1]



상기 식에서, R₁ 내지 R₈'은, X, 및 Y는 상기 정의한 바와 같다.

상기 화학식 1의 R₁ 내지 R₈'은 각각 독립적으로 하기 (1a) 내지 (1h)로 표시되는 구조식 중 하나인 것이 바람직하다.

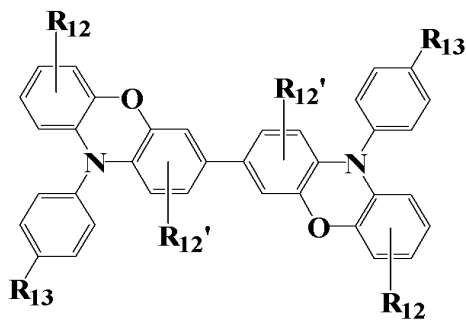


상기 식에서,

R₉, R₁₀, 및 R₁₁은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 아미노기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬에스테르기, 및 치환 또는 C6-C30의 비치환된 아릴에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

또한, 본 발명은 상기 기술적 과제를 이루기 위해 다른 구현예에서 하기 화학식 2로 표시되는 페녹사진계 유기 전계 발광 화합물을 제공한다:

[화학식 2]



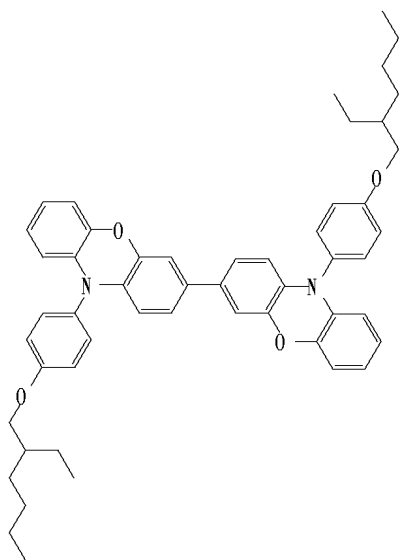
상기 식에서,

R_{12} , R_{12}' 및 R_{13} 은 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 아미노기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬에스테르기, 및 치환 또는 비치환된 C6-C30의 비치환된 아릴에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

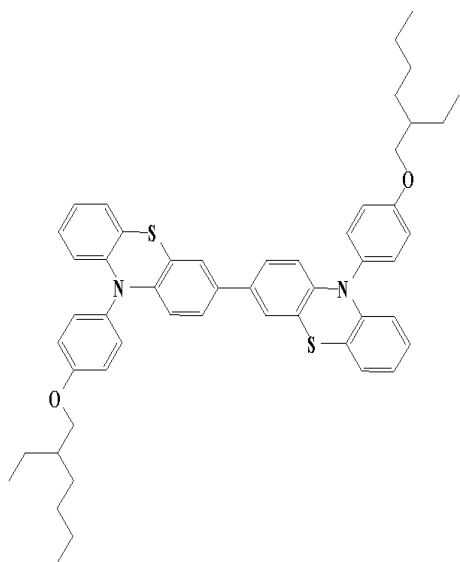
본 발명의 화합물의 치환기들을 조절함으로써 발광 재료로서 요구되는 특성을 얻을 수 있다. 그 일례로 상기 화학식 2를 참조하여 살펴보면, 질소에 벤젠고리를 연결함으로써 전자 및 광학 특성을 조절할 수 있고, 상기 벤젠고리에 R_{13} 과 같은 다양한 치환기를 결합시킴으로써 기계적 특성 및 필름 형성 특성의 조절 및 가공성을 용이하게 할 수 있다.

본 발명의 화합물의 구체적인 예로서, 하기 화학식 3 내지 9로 표시되는 유기 전계 발광 화합물을 들 수 있다:

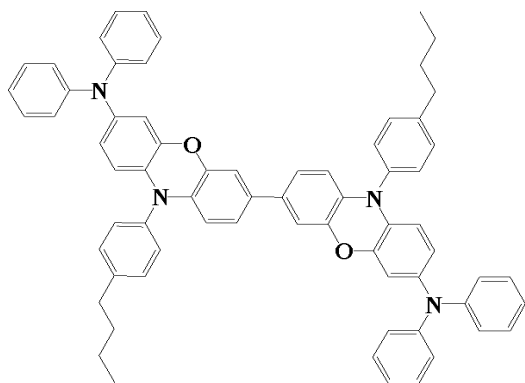
[화학식 3]



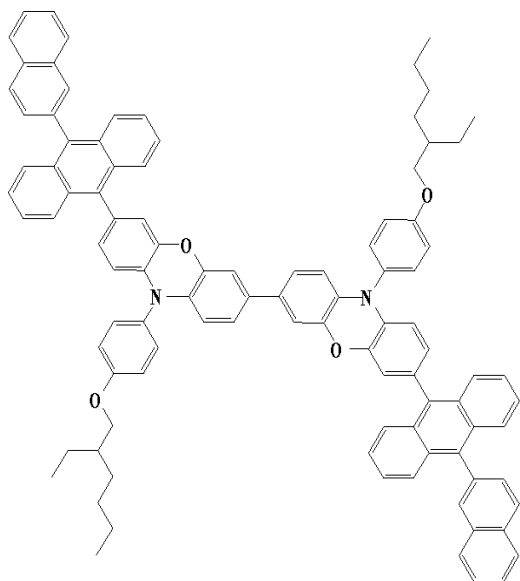
[화학식 4]



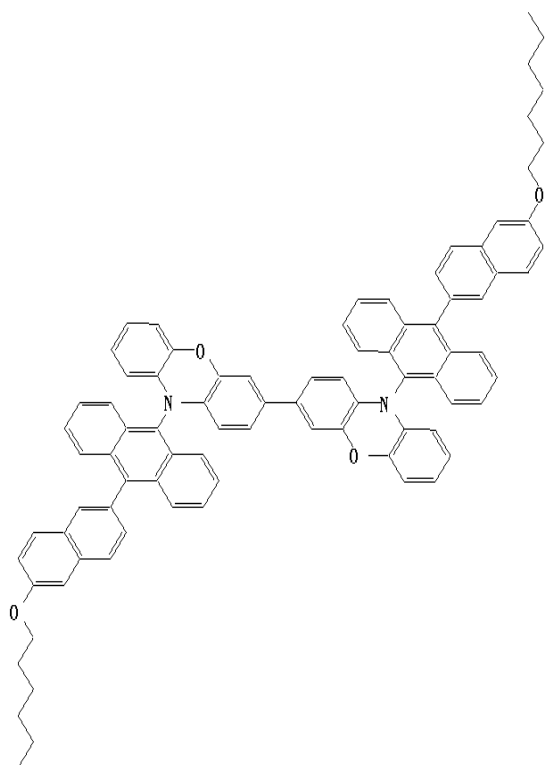
[화학식 5]



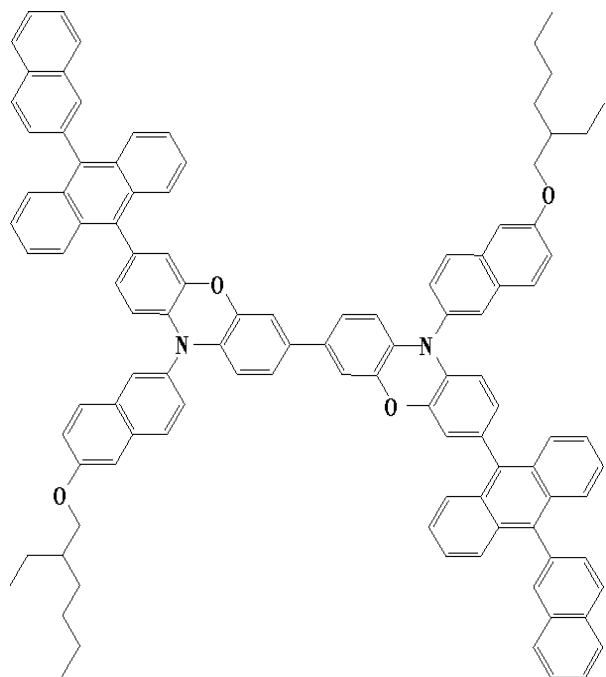
[화학식 6]



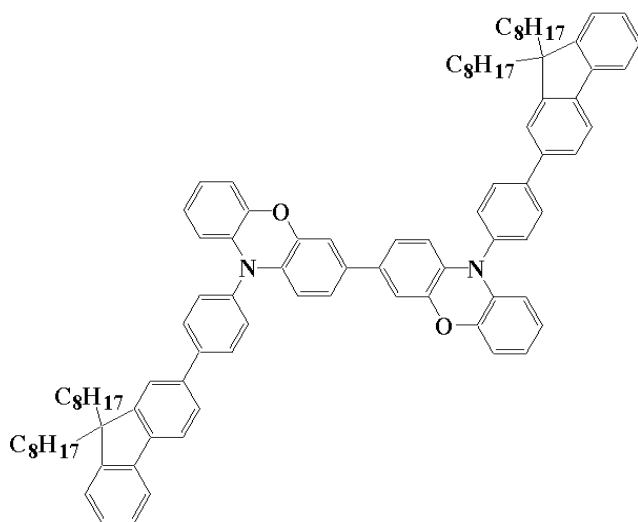
[화학식 7]



[화학식 8]



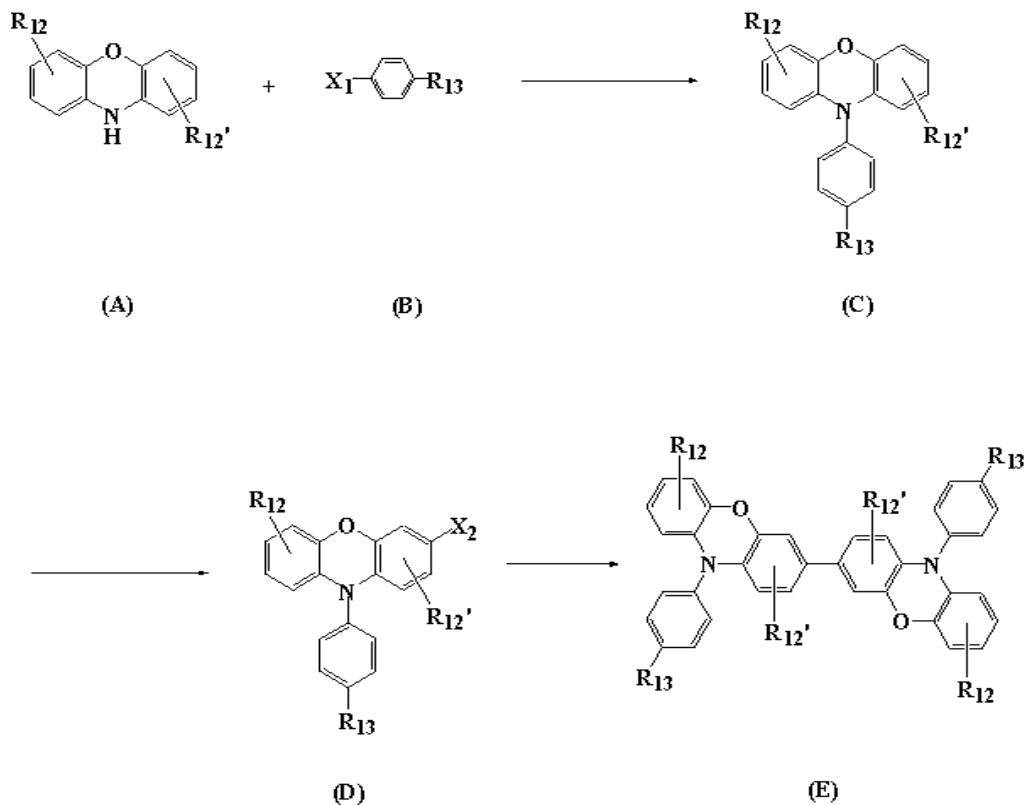
[화학식 9]



이하, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물 중 상기 화학식 2의 구조를 갖는 화합물을 예를 들어 그 제조방법을 살펴보기로 한다.

하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 폐녹사진계 화합물 (E) (PY)를 합성한다.

[반응식 1]



상기 반응식 1에서 R_{12} , R_{12}' 및 R_{13} 은 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 아미노기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬에스테르기, 및 치환 또는 비치환된 C6-C30의 비치환된 아릴에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

X_1 및 X_2 는 할로젠 원자를 나타낸다.

상기 반응식 1을 참조하면, 먼저 상기 화합물 (A)와 같은 페녹사진 유도체와 상기 화합물 (B)를 팔라듐과 같은 전이 금속 촉매 및 리간드 화합물을 포함하는 촉매 조성물 하에서 반응시켜 화합물 (C)를 얻는다.

이후 클로로포름, DMF 등의 유기 극성 용매 하에서 화합물 (C)의 당량 만큼 할로젠을 첨가하는 할로젠화 반응을 통하여 상기 화합물 (D)를 얻는다.

이어서, 진공화, 질소 환류된 반응기에서 촉매 및 유기 용매를 이용하여 탈할로젠화 반응 및 페녹사진 유도체의 이량화 반응에 의해 화합물 (E)를 얻는다.

기타 다른 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 상술한 제조과정과 유사한 방법에 따라 합성 가능하다.

본 발명에서 사용되는 치환기인 비치환된 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기($-NH_2$, $-NH(R)$, $-N(R')(R'')$, R' 과 R'' 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기임), 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카복실기, 술폰산기, 인산기, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 할로젠화된 알킬기, C1-C20의 알케닐기, C1-C20의 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기는 하나 이상의 방향족 고리를 포함하는 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 아릴기의 구체적인 예로는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸 등과 같은 방향족 그룹을 들 수 있고, 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 C인 고리원자수 5 내지 30의 고리 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 그리고 상기 헤테로아릴기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 알콕시기는 라디칼 -O-알킬을 말하고, 이때 알킬은 위에서 정의된 바와 같다. 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알콕시기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴알킬기는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에서 수소원자중 일부가 저급알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 등과 같은 라디칼로 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 벤질, 페닐에틸 등이 있다. 상기 아릴알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로아릴알킬기는 헤테로아릴기의 수소 원자 일부가 저급 알킬기로 치환된 것을 의미하며, 헤테로아릴알킬기중 헤테로아릴에 대한 정의는 상술한 바와 같다. 상기 헤테로아릴알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

본 발명의 화합물에서 사용되는 아릴옥시기는 라디칼 -O-아릴을 말하고, 이때 아릴은 위에서 정의된 바와 같다. 구체적인 예로서 페녹시, 나프톡시, 안트라세닐옥시, 페난트레닐옥시, 플루오레닐옥시, 인데닐옥시 등이 있고, 아릴옥시기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로아릴옥시기는 라디칼 -O-헤테로아릴을 말하며, 이때 헤테로아릴은 위에서 정의된 바와 같다.

본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로아릴옥시기의 구체적인 예로서, 벤질옥시, 페닐에틸옥시기 등이 있고, 헤테로아릴 옥시기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

본 발명의 화합물에서 사용되는 사이클로알킬기는 탄소원자수 5 내지 30의 1가 모노사이클릭 시스템을 의미한다. 상기 사이클로알킬기중 적어도 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로사이클로알킬기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 5 내지 30의 1가 모노사이클릭 시스템을 의미한다. 상기 사이클로알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

본 발명의 화합물에서 사용하는 아미노기는 $-NH_2$, $-NH(R)$ 또는 $-N(R')(R'')$ 을 의미하며, R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

이하, 상술한 화학식 1의 화합물을 채용한 유기 전계 발광 소자와, 이의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.

도 1a 내지 도 1f는 본 발명의 바람직한 구현예들에 따른 유기 전계 발광 소자의 적층 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 1a를 참조하면, 제1전극(10) 상부에 상기 화학식 1의 청색 발광 화합물을 포함한 발광층(12)이 적층되고, 상기 발광층(12) 상부에는 제2전극(14)이 형성된다.

도 1b를 참조하면, 제1전극(10) 상부에 상기 화학식 1의 청색 발광 화합물을 포함한 발광층(12)이 적층되고, 상기 발광층(12) 상부에 홀억제층(HBL)(13)이 적층되고 있고, 그 상부에는 제2전극(14)이 형성된다.

도 1c의 유기 전계 발광 소자는 제1전극(10)과 발광층(12) 사이에 홀 주입층(HIL)(또는 "버퍼층"이라고 명명하기도 함)(11)이 형성된다.

도 1d의 유기 전계 발광 소자는 발광층(12) 상부에 형성된 홀억제층(HBL)(13) 대신에 전자수송층(ETL)(15)이 형성된 것을 제외하고는, 도 1c의 경우와 동일한 적층 구조를 갖는다.

도 1e의 유기 전계 발광 소자는 화학식 1의 청색 발광 화합물을 함유하는 발광층(12) 상부에 형성된 홀억제층(HBL)(13) 대신에 홀 억제층(HBL)(13)과 전자 수송층(15)이 순차적으로 적층된 2층막을 사용하는 것을 제외하고는, 도 1c의 경우와 동일한 적층 구조를 갖는다.

도 1f의 유기 전계 발광 소자는 홀 주입층(11)과 발광층(12) 사이에 홀 수송층(16)을 더 형성한 것을 제외하고는, 도 1e의 유기 전계 발광 소자와 동일한 구조를 갖고 있다. 이 때 홀 수송막(16)은 홀 주입층(11)으로부터 발광층(12)으로의 불순물 침투를 억제해주는 역할을 한다.

상술한 도 1a 내지 1f의 적층 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자는 통상적인 제작방법에 의하여 형성가능하며 그 제작방법이 특별하게 한정되는 것은 아니다.

이하, 본 발명의 바람직한 구현예에 따른 유기 전계 발광 소자의 제작방법을 살펴보면 다음과 같다.

먼저, 기판(미도시) 상부에 패터닝된 제1전극(10)을 형성한다. 여기에서 상기 기판은 통상적인 유기 전계 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 상기 기판의 두께는 0.3 내지 1.1 mm인 것이 바람직하다.

상기 제1전극(10)의 형성 재료는 특별하게 제한되지는 않는다. 만약 제1전극이 양극(cathode)인 경우에는 양극은 홀 주입이 용이한 전도성 금속 또는 그 산화물로 이루어지며, 구체적인 예로서, ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide), 니켈(Ni), 백금(Pt), 금(Au), 이리듐(Ir) 등을 사용한다.

상기 제1전극(10)이 형성된 기판을 세정한 다음, UV/오존 처리를 실시한다. 이 때 세정방법으로는 이소프로판올(IPA), 아세톤 등의 유기용매를 이용한다.

세정된 기판의 제1전극(10) 상부에 홀 주입층(11)을 선택적으로 형성한다. 이와 같이 홀 주입층(11)을 형성하면, 제1전극(10)과 발광층(12)의 접촉저항을 감소시키는 동시에, 발광층(12)에 대한 제1전극(10)의 홀 수송능력이 향상되어 소자의

구동전압과 수명 특성이 전반적으로 개선되는 효과를 얻을 수 있다. 이러한 홀 주입층(11) 형성재료는, 통상적으로 사용되는 물질이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로는 PEDOT{poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)}/PSS (polystyrene parasulfonate), 스타버스트계 물질, 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜 (polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌 (polyphenylene vinylene), 또는 이들의 유도체 등을 들 수 있다. 이러한 물질을 이용하여 제1전극(10) 상부에 스핀코팅 한 다음, 이를 건조하여 홀 주입층(11)을 형성한다. 여기에서 홀 주입층(11)의 두께는 300 내지 2000Å이고, 보다 바람직 하게는 500 내지 1100Å이다. 만약 홀 주입층(11)의 두께가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 홀 주입 특성이 불량하므로 바람직하지 못하다. 상기 건조 온도는 100 내지 250℃인 것이 바람직하다.

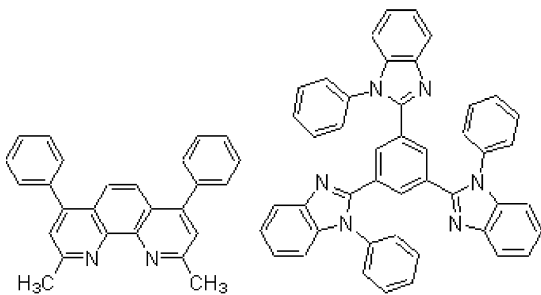
상기 홀 주입층(11) 상부에 발광층 형성용 조성물을 스핀코팅법 등을 이용하여 코팅 및 건조하여 발광층(12)을 형성한다. 여기에서 발광층 형성용 조성물은 호스트 (Host)에 대해 화학식 1의 화합물이 0.01 내지 20 중량%인 것이 바람직하다. 상기 호스트의 구체적인 예로는 아릴아민, 페릴계 화합물, 피롤계 화합물, 히드라존계 화합물, 카바졸계 화합물, 스틸벤계 화합물, 스타버스트계 화합물, 옥사디아졸계 화합물 등을 들 수 있다. 상기 용매는 발광 화합물을 용해시킬 수 있는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서, 톨루엔, 클로로벤젠 등을 사용한다.

상기 발광층(12)의 막두께는 발광층 형성용 조성물의 농도와 스핀코팅시 스핀 속도를 조절함으로써 100 내지 1000Å 범 위가 되도록 조절하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 500 내지 1000Å이다. 만약 발광층(12)의 두께가 100Å 미만 인 경우에는 발광 효율이 저하되고, 1000Å를 초과하는 경우에는 구동전압이 상승되어 바람직하지 못하다.

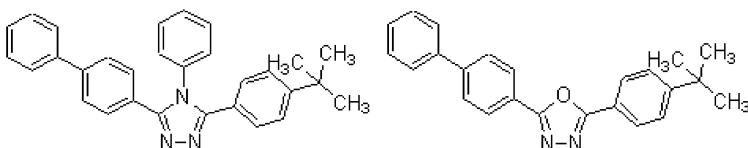
상기 홀 주입층(11)과 발광층(12) 사이에는 홀 수송층(16)을 선택적으로 형성할 수 있다. 여기에서 홀 수송층 형성 재료는 홀 수송성을 만족하는 재료라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로는 폴리트리페닐아민 등을 사용할 수 있다. 그리고 홀 수송층의 두께는 100 내지 1000Å인 것이 바람직하다.

상기 발광층(12) 상부에는 증착 또는 스핀코팅 방법을 이용하여 홀 억제층(13) 및/또는 전자수송층(15)을 형성한다. 여기 에서 홀 억제층(13)은 발광물질에서 형성되는 엑시톤이 전자수송층(15)으로 이동되는 것을 막아주거나 홀이 전자수송층 (15)으로 이동되는 것을 막아주는 역할을 한다.

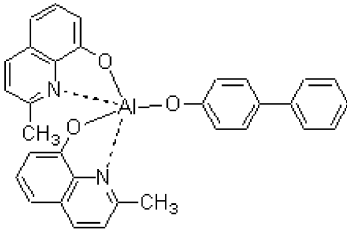
상기 홀억제층(13)의 형성재료로는 LiF 또는 MgF_2 , 페난트롤린(phenanthrolines)계 화합물(예: UDC사, BCP), 이미다졸 계 화합물, 트리아졸(triazoles)계 화합물, 옥사디아졸(oxadiazoles)계 화합물(예: PBD), 알루미늄 착물(aluminum complex)(UDC사) 하기 구조식의 BAlq, 등을 사용한다.



페난트롤린 함유 유기 화합물 이미다졸 함유 유기 화합물

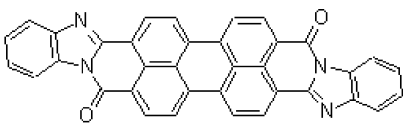


트리아졸 함유 유기 화합물 옥사디아졸 함유 화합물

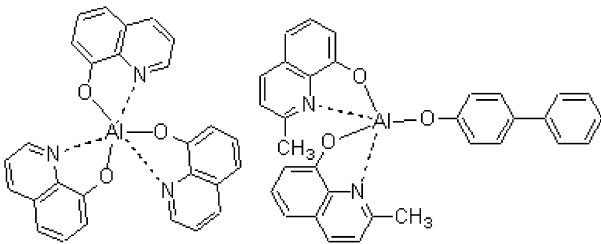


BA1q

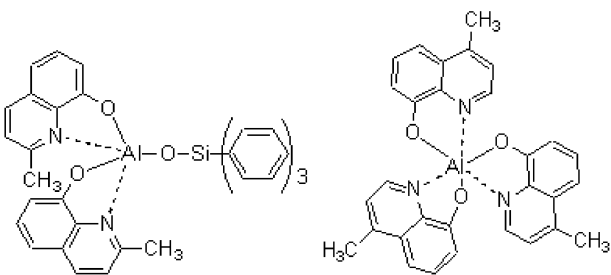
상기 전자수송층(15)의 형성 재료로는 옥사졸계 화합물, 이소옥사졸계 화합물, 트리아졸계 화합물, 이소티아졸(isothiazole)계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 티아디아졸(thiadiazole)계 화합물, 페릴렌(perylen)계 화합물, 알루미늄 착물(예: Alq3(트리스(8-퀴놀리놀라토)-알루미늄(tris(8-quinolinolato)-aluminium) BA1q, SA1q, Almq3, 갈륨 착물(예: Gaq'2OPiv, Gaq'2OAc, 2(Gaq'2))을 사용한다.



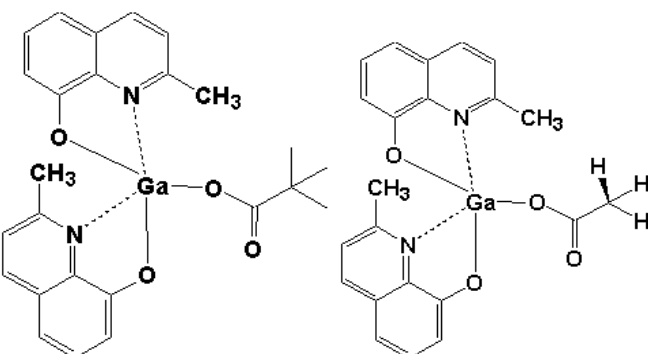
페릴렌계 화합물



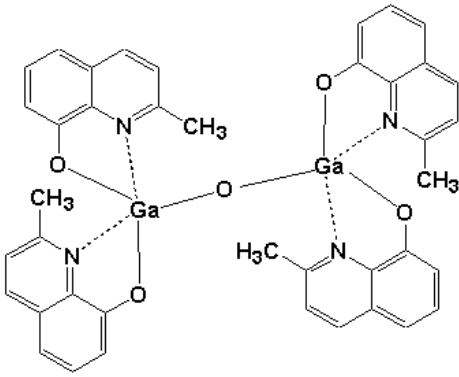
Alq3 BA1q



SA1q Almq3



Gaq'2OPiv Gaq'2OAc



2(Gaq'2)

상기 홀 억제층의 두께는 100 내지 1000Å이고, 상기 전자 수송층의 두께는 100 내지 1000Å인 것이 바람직하다. 만약 상기 홀 억제층의 두께와 전자 수송층의 두께를 상기 범위를 벗어나는 경우에는 전자수송능력이나 홀 억제능력면에서 바람직하지 못하다.

이어서, 상기 결과물에 제2전극(14)를 형성하고, 상기 결과물을 봉지하여 유기 전계 발광 소자를 완성한다.

상기 제2전극(14)의 형성재료는 특별하게 제한되지는 않고, 일 함수가 작은 금속 즉, Li, Ca, Ca/Al, LiF/Ca, LiF/Al, Al, Mg, Mg 합금을 이용하여 이를 증착하여 형성한다. 상기 제2전극(14)의 두께는 50 내지 3000Å인 것이 바람직하다.

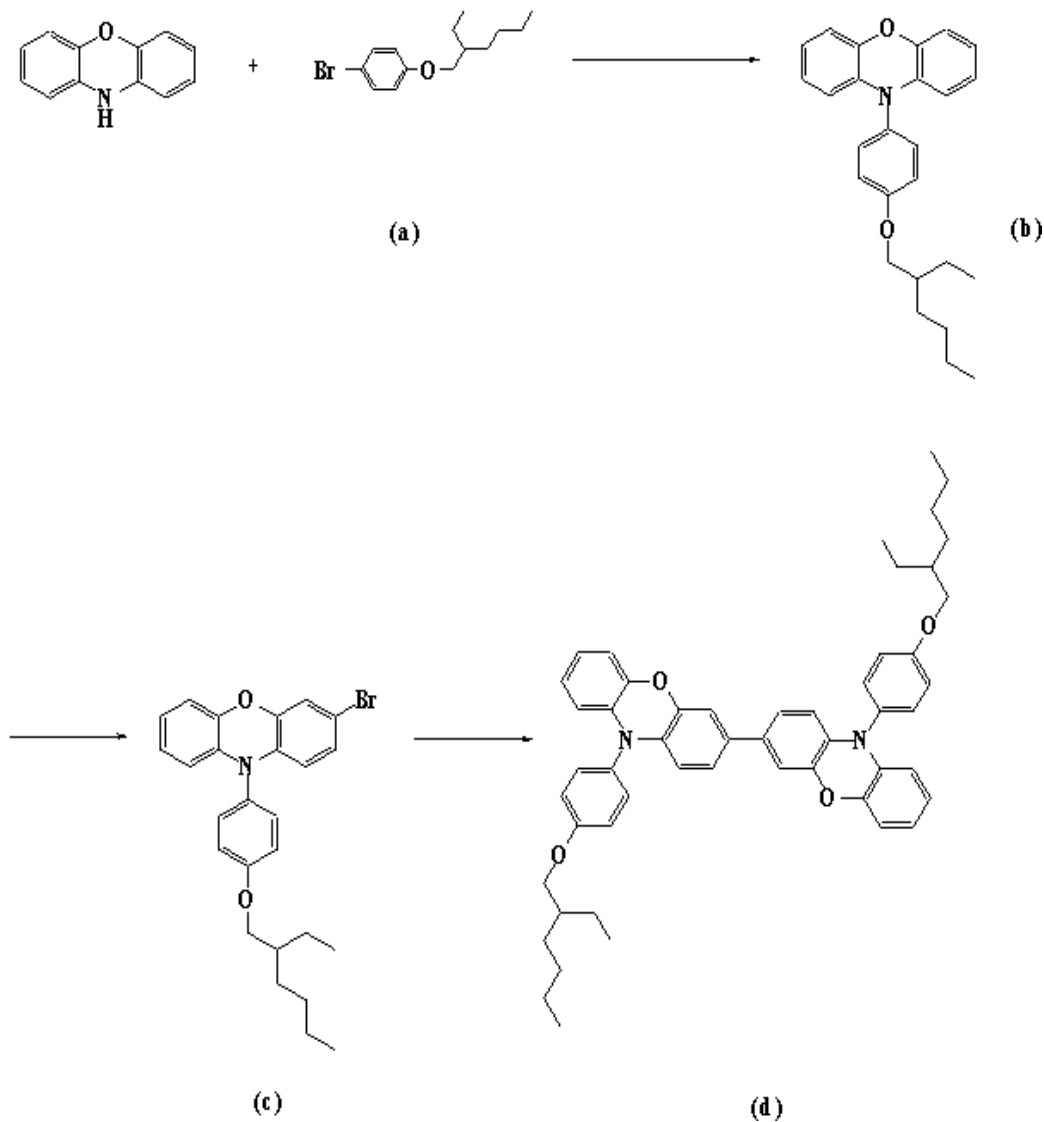
본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 상기 유기 전계 발광 소자 제작시 발광층 형성 재료로 사용되고 있지만, 그 화학적 특성상 홀 수송층 형성재료로도 이용가능하다. 그리고 바이오 분야의 중간체로서 사용가능하다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자의 제작은 특별한 장치나 방법을 필요로 하지 않으며, 통상의 발광 화합물을 이용한 유기 전계발광 소자의 제작방법에 따라 제작 될 수 있다.

이하, 본 발명을 하기 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다.

합성예 1: 페녹사진 다이머(PY, 화학식 3)의 합성

[반응식 2]



1) 화합물 (a)의 합성

4-브로모페놀 50g (0.29 mole)을 아세톤(500mL)에 용해시킨 후, 여기에 K_2CO_3 48.4g(0.35mole)을 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물에 1-브로모옥탄 73.3g(0.38 mole)을 첨가하고 24시간 동안 환류시켰다.

상기 반응이 완료된 후, 물:CHCl₃=2:1 부피비 용액으로 추출하여 K_2CO_3 을 제거하였다. 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후 농축시켜, 헥산을 용리액으로 사용하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 감압증류하여 미반응 1-브로모옥탄을 제거하여 화합물 (a) 80g(수율: 96%)을 수득하였다. 화합물 (a)의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

2) 화합물 (b)(PO)의 합성

화합물 (a) 18g (64mmol), 페녹사진 10g (54 mmol), 소듐 tert-부톡사이드 7.4g(77mmol), $Pd_2(dba)_3$ [(Tris(dibenzylidene acetone) dipalladium(0))] 0.61g(1.1mmol), 및 트리(tert-부틸)포스핀 0.22g(1.1mmol)을 자일렌 250 mL에 용해시킨 후, 80 °C에서 12시간 동안 반응시켰다.

상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 200ml를 첨가하여 자일렌:물=1:1(부피비)로 추출했다. 모아진 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후 농축하여, 톨루엔:헥산=1:2(부피비)을 용리액으로 사용하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 18.5g(수율: 88%)의 화합물 (b)를 수득하였다. 화합물 (b)의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

3) 화합물 (c)의 합성

화합물 (b) 5g(13mmol)을 CHCl_3 150mL에 용해시킨 후, 0 °C로 유지하면서 화합물 (b)에 대해서 브롬 1당량을 천천히 첨가하였다. TLC 확인에 의해서 출발물질이 없어지면 상기 혼합물에 브롬 첨가를 중지하고 반응 혼합물을 10분간 교반후 반응을 정지시켰다.

상기 반응 혼합물에 소량의 아세톤을 첨가하여 브롬을 토크한 후에 물: CHCl_3 =2:1(부피비)을 사용하여 추출을 실시하였다. 모아진 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 농축시켜, MeOH에서 재침 전시킴으로써 6 g(수율: 85%)의 화합물 (C)을 얻었다. 화합물 (c)의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ 0.91(m, 6H), δ 1.45(m, 8H), δ 1.82(m, 1H), δ 3.89(d, 2H), δ 5.82(d, 2H), δ 6.5~7.5(m, 9H)

4) 화합물 (d)(PY)의 합성

슈렌크 플라스크(Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-시클로옥타디엔 니켈 880mg(3.2mmol)과 바이피리달(bipyridal) 500mg(3.2mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 다음, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 디메틸퓨란(DMF) 10ml와 1,5-시클로옥타디엔(COD) 346mg(3.2mmol), 및 무수 톨루엔 10ml를 첨가하였다. 80°C에서 30분간 교반시킨 후, 화합물 C 0.746g(0.16mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다. 다음으로 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80°C에서 두시간 교반시켰다. 교반이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 60°C로 낮춘 다음 HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 용액에 부어 침전을 형성시켰다. 침전물을 클로로포름에 용해시킨 후, 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 농축하여, 톨루엔:헥산=3:7(부피비)을 용리액으로 사용하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 0.5g의 화합물 (d)를 수득하였다. 화합물 (d)의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ 0.93(m, 12H), δ 1.48(m, 16H), δ 1.80(m, 2H), δ 3.92(d, 4H), δ 5.85(d, 4H), δ 6.3~7.7(m, 18H)

상기 합성예에 따라 얻은 화합물 (b) (PO) 및 이의 다이머인 화합물 (d) (PY)의 용액 및 필름의 자외선 흡수 스펙트럼 및 광발광 스펙트럼을 조사하였고, 그 결과는 도 2 내지 도 4에 나타난 바와 같다.

도 2 내지 도 4를 참조하면, 본 발명의 화합물인 PY는 청색의 전기 발광 특성을 보여주는 발광 재료임을 알 수 있었다.

실시예 1. 유기 전계 발광 소자의 제작

상기 합성예 1에 따라 제조된 화합물을 이용하여 다음과 같이 전계 발광(EL) 소자를 제작하였다.

먼저 ITO(indium-tin oxide)를 유리기판 위에 코팅한 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지와 에천트를 이용하여 원하는 모양으로 패터닝하고 다시 깨끗이 세정하였다. 그 위에 전도성 버퍼층으로 Bayer社의 Batron P 4083을 약 5 nm 범위의 두께로 맞추어 코팅한 후, 180 °C에서 약 1시간 동안 베이킹(baking)하였다.

다음으로, 톨루엔 99 wt%에 화학식 3의 화합물(PY) 1 wt%를 용해시키고, 톨루엔 99 wt%에 폴리비닐카바졸(PVK) 1 wt%를 용해시킨 후, 각각을 0.2 mm 여과 필터로 걸러서 완전히 녹은 부분만을 사용하였다. 상기 용액을 중량비로 97 : 3으로 혼합하여 PVK: PY 혼합용액을 형성하였다.

상기 제조된 발광층 형성용 조성물인 PVK: PY 혼합용액을 상기 버퍼층 위에 2500 rpm 으로 50초, 150 rpm 으로 10 분 동안 스핀 코팅하고, 베이킹 처리 후에 진공 오븐내에서 용매를 완전히 제거하여 51 nm 두께의 박막을 형성시켰다.

이어서, 상기 전계 발광 화합물 박막 위에 진공증착기를 이용하여 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 LiF(두께 1 nm)와 Al(두께 250 nm)을 순차적으로 증착하였다. 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였다.

도 5는 본 발명의 실시예 1에 따른 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전기발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 청색 발광을 확인 할 수 있었다.

상기 실시예 1에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자의 휘도 특성을 조사하여 그 결과는 도 6에 나타내었다. 평가 시 구동전압으로는 직류전압으로 순방향 바이어스 전압(forward bias voltage)을 사용하였고, 각 소자는 모두 전형적인 정류 다이오드(rectifying diode) 특성을 시현하였다. 특히, 실시예 1의 소자는 수차례 반복 구동 후에도 초기의 전압-전류 밀도 특성을 그대로 유지하는 뛰어난 안정성을 보였다.

도 6으로부터 알 수 있듯이, 실시예 1의 유기 전계 발광 소자는 휘도 특성이 우수하게 나타났다.

발명의 효과

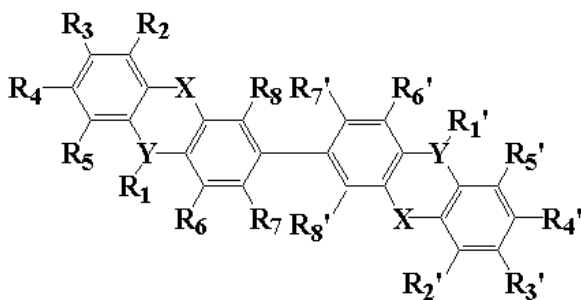
이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 유기 전계 발광 화합물은 청색의 전계 발광 특성을 나타낸다. 또한, 이 화합물은 전하 이동이 용이하고, 건식 및 습식 가공이 가능하고 우수한 청색 발광 특성을 나타내며, 이러한 화합물을 이용한 유기막을 채용한 유기 전계 발광 소자는 색순도, 효율, 및 휘도 특성이 개선된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물:

[화학식 1]



(상기 식에서,

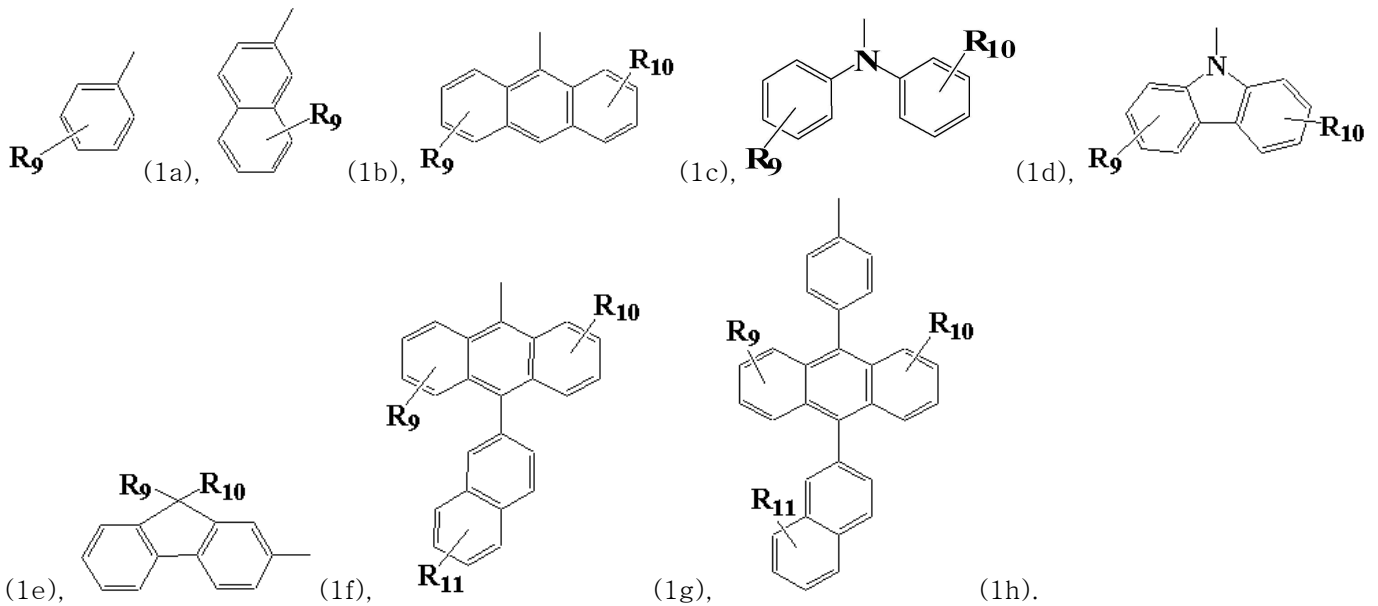
R_1 내지 R_8' 은 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 아미노기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬에스테르기, 및 치환 또는 C6-C30의 비치환된 아릴에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

X는 O, S 또는 Se이고,

Y는 N 또는 P임).

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 R_1 내지 R_8 '이 각각 독립적으로 하기 (1a) 내지 (1h)로 표시되는 구조식 중 선택되는 것을 특징으로 하는



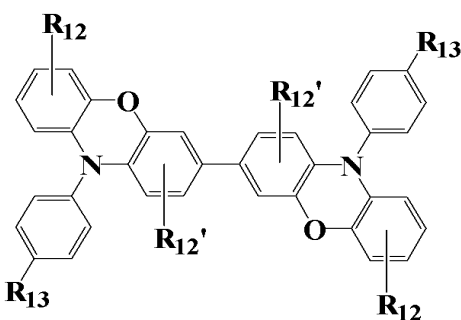
(상기 식에서,

R_9 , R_{10} , 및 R_{11} 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 아미노기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬에스테르기, 및 치환 또는 C6-C30의 비치환된 아릴에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택됨).

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 유기 전계 발광 화합물이 하기 화학식 2로 표시되는 페녹사진계 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 화합물:

[화학식 2]



(상기 식에서,

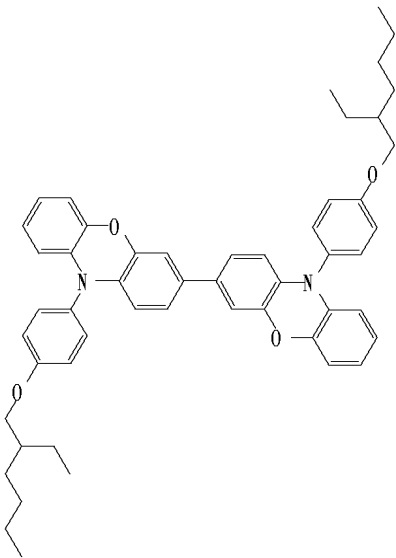
R_{12} , R_{12}' 및 R_{13} 은 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 아미노기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는

비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬에스테르기, 및 치환 또는 C6-C30의 비치환된 아릴에스테르기로 이루어진 군으로부터 선택됨).

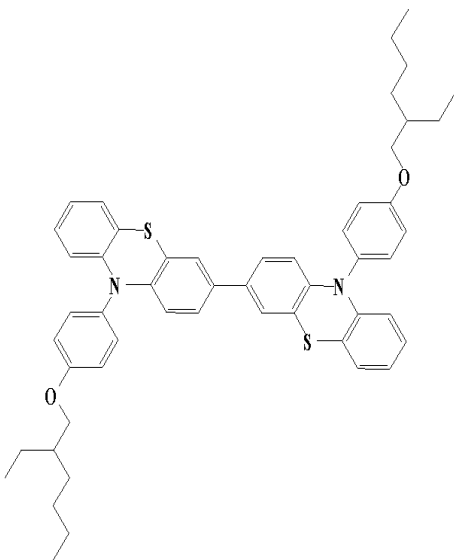
청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 유기 전계 발광 화합물이 하기 화학식 3 내지 9로 표시되는 페녹사진계 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 화합물:

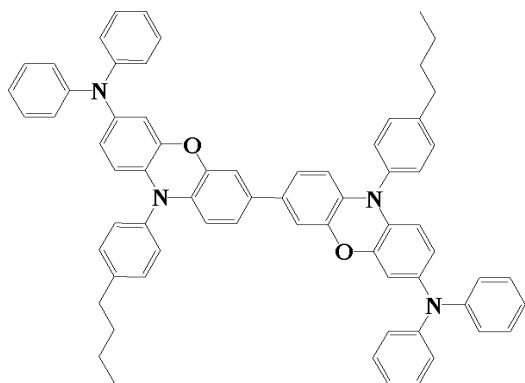
[화학식 3]



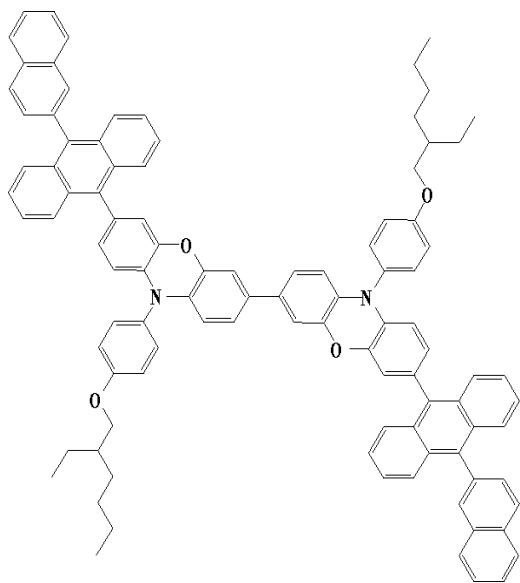
[화학식 4]



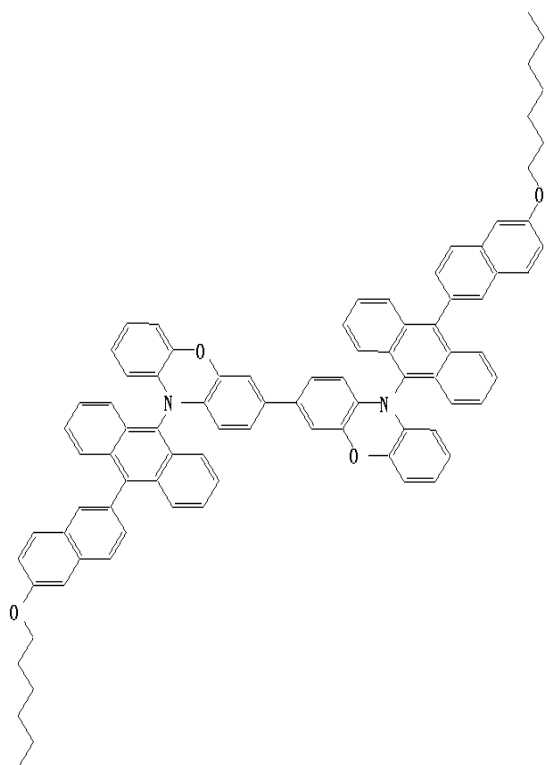
[화학식 5]



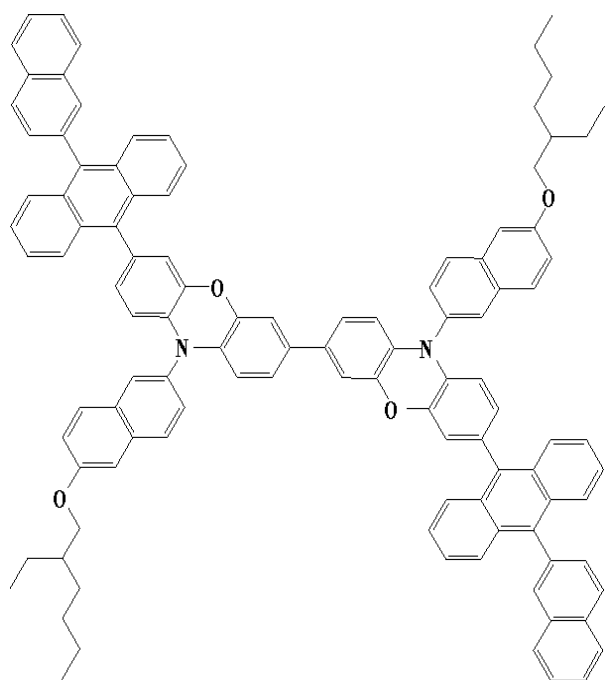
[화학식 6]



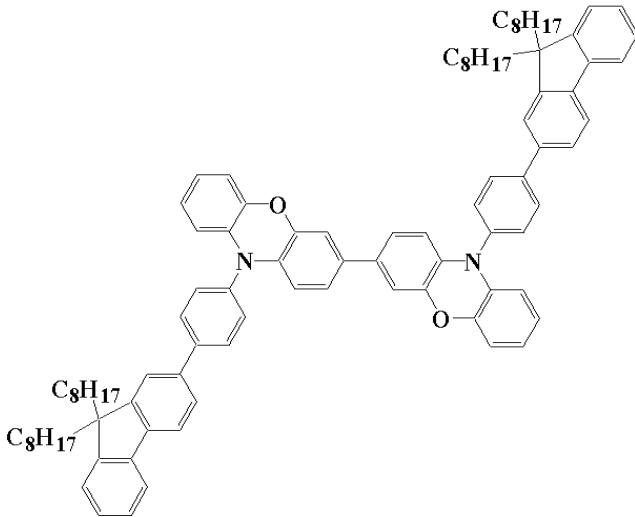
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



청구항 5.

한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

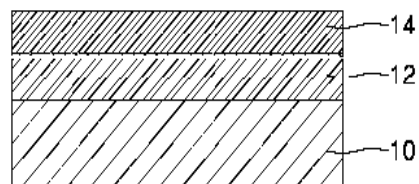
상기 유기막이 제1항 내지 제4항중 어느 한 항의 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6.

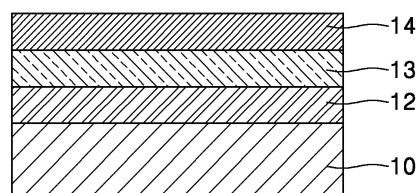
제5항에 있어서, 상기 유기막이 발광층 또는 홀 수송층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

도면

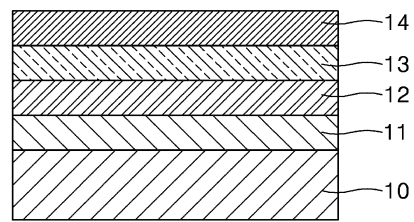
도면1a



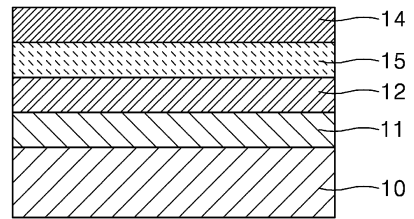
도면1b



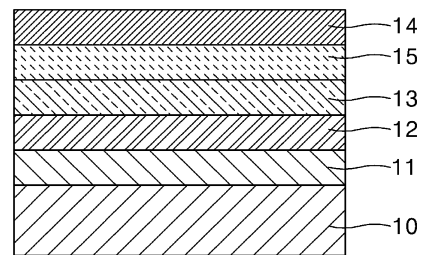
도면1c



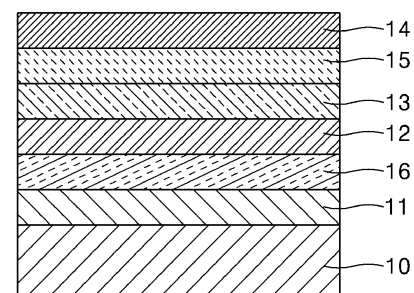
도면1d



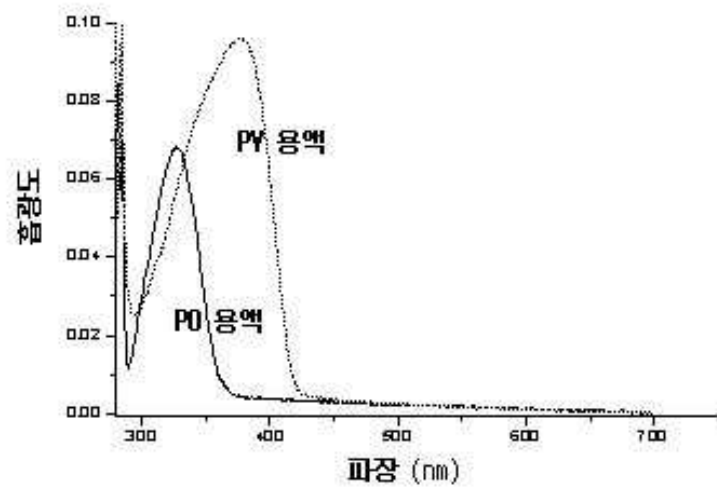
도면1e



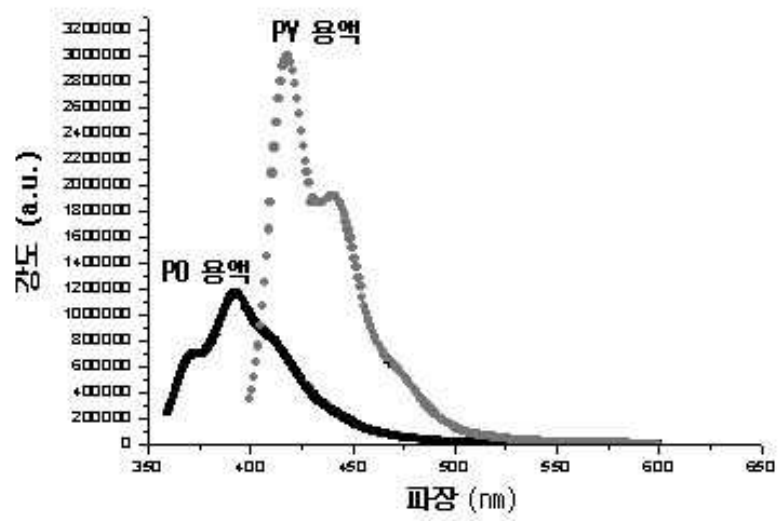
도면1f



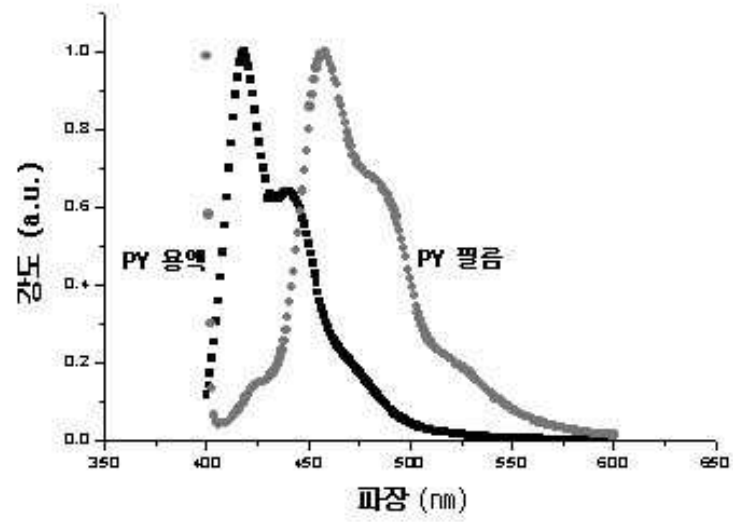
도면2



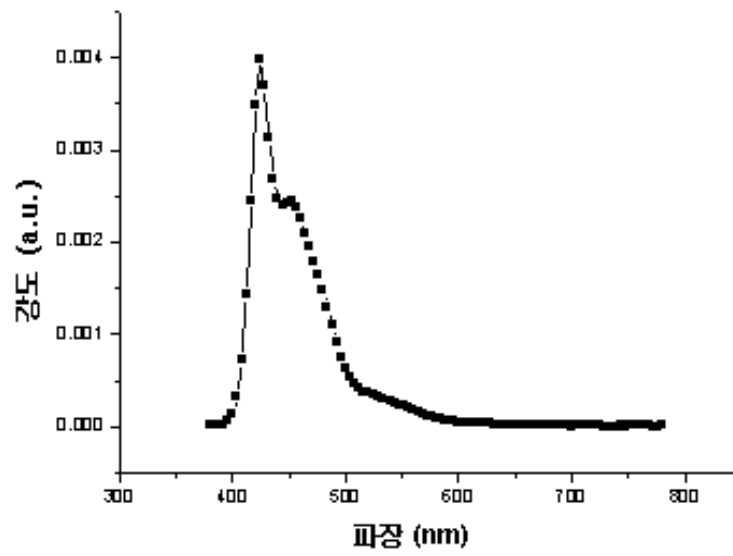
도면3



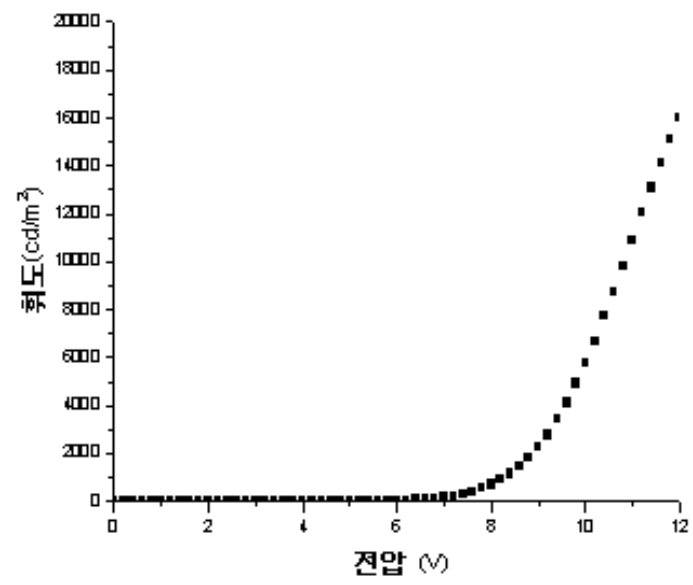
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	蓝色发光化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020060085297A	公开(公告)日	2006-07-26
申请号	KR1020050005810	申请日	2005-01-21
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
[标]发明人	PARK SANGHOON 박상훈 NOH TAEYONG 노태용 KWON OHHYUN 권오현 KIM SANGYEOL 김상열 SON JHUNMO 손준모 LEE SUNGHUN 이성훈		
发明人	박상훈 노태용 권오현 김상열 손준모 이성훈		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C07D265/38 H01L51/0069 H01L51/5012 C07D413/04 C09K2211/1475 C07D417/04 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/0071 Y10S428/917 C07D279/18		
其他公开文献	KR101202340B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供有机电致发光化合物和使用该化合物的有机电致发光器件。与这种情况相比，本发明的有机电致发光器件的发光效率和色纯度性能得到改善，它采用了传统的发蓝光发光化合物。有机电致发光化合物，蓝光发光和有机电致发光器件。

