

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0117513 (43) 공개일자 2011년10월27일
(51) Int. Cl. <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>H01L 51/50</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-0037015 (22) 출원일자 2010년04월21일 심사청구일자 없음	(71) 출원인 엘지디스플레이 주식회사 서울특별시 용산구 한강로3가 65-228 (72) 발명자 송인범 서울특별시 노원구 상계동 주공아파트 1006동 1407호 오형윤 경기도 고양시 일산구 마두1동 백마마을5단지아파트 쌍용아파트 505동 903호 (74) 대리인 특허법인네이트	

전체 청구항 수 : 총 10 항

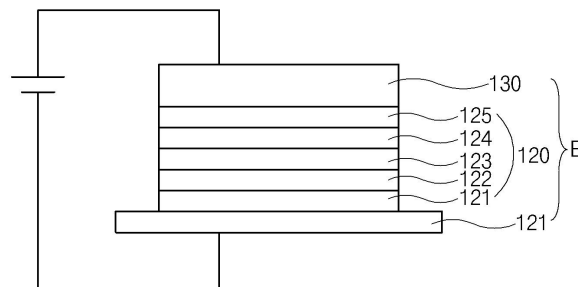
(54) 인광 호스트 물질 및 이를 이용한 유기전계발광소자

(57) 요약

본 발명은 인광 호스트 물질 및 이를 이용한 유기전계발광소자에 관한 것이다.

본 발명에 있어서, 바이페닐(biphenyl) 양측에 카르바졸(carbazole) 유도체가 도입됨으로써 분자간 상호작용(intermolecular interaction)이 최소화되고, 이에 의해 용해도(solubility)가 향상된 인광 호스트 물질을 제공할 수 있으며, 용액 공정에 의해 유기발광층을 형성할 수 있으므로 유기전계발광소자의 제조 공정이 단순해지고 제조원가가 절감된다.

대표도 - 도2

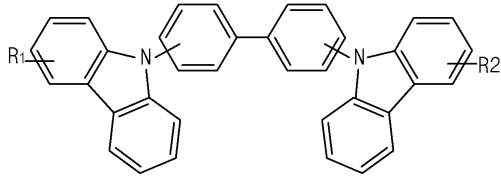


특허청구의 범위

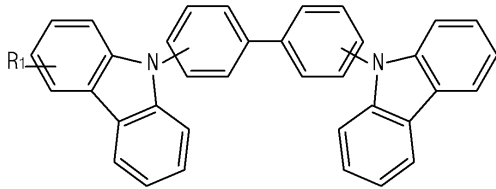
청구항 1

하기 화학식1 또는 화학식2로 표시되며, R1 및 R2 각각은 치환 또는 비치환된 방향족 그룹 또는 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹 물질에서 선택되는 것이 특징인 유기전계발광소자용 인광 호스트 물질.

화학식1



화학식2



청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 방향족 그룹 물질은 페닐(phenyl), 나프틸(naphthyl), 비페닐(biphenyl), 터페닐(terphenyl), 페난스렌닐(phenanthrenyl)을 포함하는 것이 특징인 인광 호스트 물질.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 이헥고리 그룹 물질은 피리딘일(pyridinyl), 비피리딘일(bipyridinyl), 퀴놀린일(quinolinyl), 이소퀴놀린일(isoquinolinyl), 퀴녹살린일(quinoxaliny), 터피리딘일(terpyridinyl), 페난스롤린일(phenanthrolinyl)을 포함하는 것이 특징인 인광 호스트 물질.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 방향족 그룹 물질 및 상기 이헥고리 그룹 물질의 치환체는 C1~C20의 아릴(aryl), C1~C20의 알킬(alkyl), C1~C20의 아케닐(alkenyl), C1~C20의 알킬닐(alkynyl), C1~C20의 알콕시(alkoxy) 또는 C1~C20의 알킬실릴(alkylsilyl), 페닐실릴(Phenylsilyl), 할로젠(halogen), 시아노(cyano) 중에서 선택되는 것이 특징인 인광 호스트 물질.

청구항 5

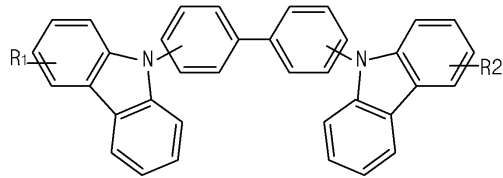
제 1 전극과;

상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과;

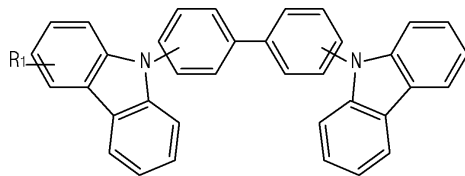
상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 발광물질층을 포함하고,

상기 발광물질층은, 하기 화학식1 또는 화학식2로 표시되며, R1 및 R2 각각은 치환 또는 비치환된 방향족 그룹 또는 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹 물질에서 선택되는 인광 호스트 화합물을 포함하는 것이 특징인 유기전계발광소자.

화학식1



화학식2



청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 방향족 그룹 물질은 페닐(phenyl), 나프틸(naphthyl), 비페닐(biphenyl), 터페닐(terphenyl), 페난스렌닐(phenanthrenyl)을 포함하는 것이 특징인 유기전계발광소자.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 이헥고리 그룹 물질은 피리딘일(pyridinyl), 비피리딘일(bipyridinyl), 퀴놀린일(quinolinyl), 이소퀴놀린일(isoquinolinyl), 퀴녹살린일(quinoxaliny), 터피리딘일(terpyridinyl), 페난스롤린일(phenanthrolinyl)을 포함하는 것이 특징인 유기전계발광소자.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 방향족 그룹 물질 및 상기 이헥고리 그룹 물질의 치환체는 C1~C20의 아릴(aryl), C1~C20의 알킬(alkyl), C1~C20의 아케닐(alkenyl), C1~C20의 알킬닐(alkynyl), C1~C20의 알콕시(alkoxy) 또는 C1~C20의 알킬실릴(alkylsilyl), 페닐실릴(Phenylsilyl), 할로젠(halogen), 시아노(cyano) 중에서 선택되는 것이 특징인 유기전계발광소자.

청구항 9

제 5항에 있어서,

상기 발광물질층은 상기 인광 호스트 화합물이 1~10wt%로 포함되는 발광물질층 용액과, 상기 발광물질층 용액의 1~10wt%인 도펀트를 포함하는 것이 특징인 유기전계발광소자.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 전극 상에 위치하는 전공 주입층과;

상기 전공 주입층과 상기 발광물질층 사이에 위치하는 전공 수송층과;

상기 발광물질층 상에 위치하는 전자 수송층과;

상기 전자수송층과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 전자 주입층을 포함하는 것이 특징인 유기전계발광소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 인광 호스트 물질 및 이를 사용하는 유기전계발광소자에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 용해가 가능하며 발광효율이 뛰어난 인광 호스트 물질 및 이를 포함하여 이루어지는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 적은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 이러한 평면표시소자 중 하나로서 유기발광다이오드(organic light emitting diode: OLED)라고도 불리는 유기전계발광소자의 기술이 빠른 속도로 발전하고 있으며, 이미 여러 시제품들이 발표된 바 있다.

[0003] 유기 전계 발광 소자는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 발광물질층에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 적은 장점이 있다. 유기전계발광소자를 제작하는 과정을 간단히 살펴보면,

[0004] (1) 먼저, 투명기판 위에 인듐-틴-옥사이드(indium tin oxide; ITO)와 같은 물질을 증착하여 양극(anode)을 형성한다.

[0005] (2) 상기 양극 상에 정공주입층(HIL:hole injecting layer)을 형성한다. 정공주입층은 주로 하기 화학식1-1로 표시되는 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine(CuPc))을 10nm 내지 30nm 두께로 증착하여 형성된다.

[0006] (3) 다음, 상기 정공주입층 상에 정공수송층(HTL: hole transport layer)을 형성한다. 이러한 정공수송층은 하기 화학식1-2로 표시되는 4,4'-bis[N-(1-naphtyl)-N-phenylamino]-biphenyl (NPB)을 30nm 내지 60nm 정도 증착하여 형성된다.

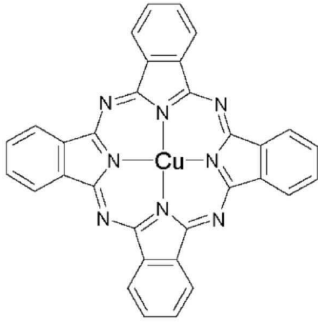
[0007] (4) 다음, 상기 정공수송층 상에 발광물질층(EML: emitting material layer)을 형성한다. 이때 필요에 따라 도펀트(dopant)를 첨가한다.

[0008] 예를 들어, 발광물질층은 적색 발광층 및 녹색 발광층, 청색 발광층이 하나의 픽셀을 구성하여 여러가지 계조(gray scale)를 표현하게 된다. 예를 들어, 녹색(green) 발광층은, 하기 화학식1-3으로 표시되는 트리스(8-하이드록시퀴놀레이트알루미늄)(tris(8-hydroxyquinolatealuminum), Alq3)에 MQD(N-메틸퀴나크리돈)(N-Methylquinacridone)을 불순물로 약 1~3wt% 도핑하여 약 300Å의 두께로 증착한다.

[0009] (5) 다음, 상기 발광물질층 상에 전자수송층(ETL:electron transport layer) 및 전자주입층(EIL: electron injecting layer)을 연속적으로 형성한다.

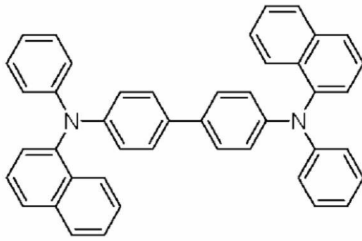
[0010] (6) 다음, 상기 전자주입층 상에 음극(cathode)을 형성하고, 마지막으로 상기 음극 상에 보호막을 형성한다.

[0011] 화학식1-1



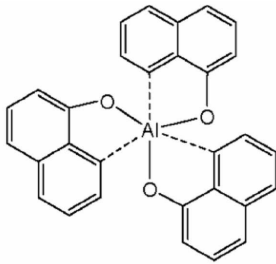
[0012]

[0013] 화학식1-2



[0014]

[0015] 화학식1-3



[0016]

[0017] 종래 발광물질층의 형성은 고체 상태의 물질의 증착(deposition) 공정에 의해 진행되었다. 그러나 진공증착법은 작은 면적의 소자 제작에 있어서는 용이하나, 대면적 소자를 제작함에 있어서는 한계가 있다. 이러한 증착 공정의 한계를 극복하기 위해, 용액 공정이 이용되고 있다.

[0018] 그런데, 종래 용액 공정에 이용되는 고분자의 경우 제조할 때마다 동일한 분자량을 얻을 수 없다. 즉 재현성에 문제가 있다. 또한 승화/기화 정제를 할 수 없기 때문에 내재된 불순물을 효율적으로 제거하는 것이 불가능하다. 반면, 용액 공정에 이용되는 저분자의 경우는 용해도가 매우 좋지 않을 뿐만 아니라 프린팅(printing) 공정을 고온에서 해야 하는 문제가 있다. 또한 온도 변화에 따라 쉽게 결정화가 일어나며 필름 형성이 쉽지 않다.

[0019] 따라서 용해도가 우수하고, 승화/기화 정제가 가능하며 필름 형성시 특성이 우수한 유기 인광 호스트 물질의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

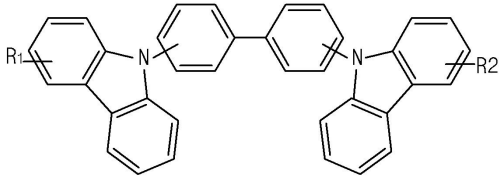
[0020] 본 발명은 용해도가 뛰어나 용액 공정이 가능하고, 승화/기화 정제가 가능하며 필름 형성시 특성이 우수한 인광 호스트 물질을 제공하고자 한다.

[0021] 또한, 상기 인광 호스트 물질을 이용하여 발광효율이 우수하고 또한 구동 전압을 낮추어 전력 소모를 줄일 수 있는 유기전계발광소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

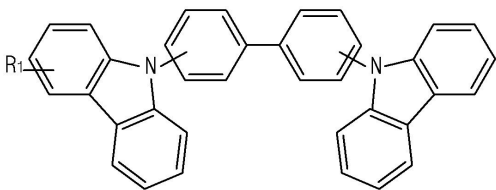
[0022] 상기한 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 하기 화학식1 또는 화학식2로 표시되며, R1 및 R2 각각은 치환 또는 비치환된 방향족 그룹 또는 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹 물질에서 선택되는 것이 특징인 유기전계발광소자용 인광 호스트 물질을 제공한다.

[0023] 화학식1



[0024]

[0025] 화학식2



[0026]

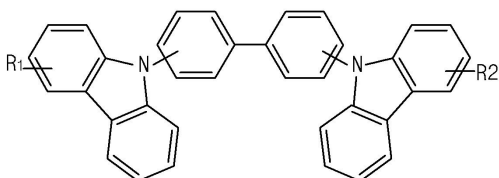
[0027] 상기 방향족 그룹 물질은 페닐(phenyl), 나프틸(naphthyl), 비페닐(biphenyl), 터페닐(terphenyl), 페난스렌닐(phenanthrenyl)을 포함하는 것이 특징이다.

[0028] 상기 이헥고리 그룹 물질은 피리딘일(pyridinyl), 비피리딘일(bipyridinyl), 퀴놀린일(quinolinyl), 이소퀴놀린일(isoquinolinyl), 퀴녹살린일(quinoxaliny), 터피리딘일(terpyridinyl), 페난스롤린일(phenanthrolinyl)을 포함하는 것이 특징이다.

[0029] 상기 방향족 그룹 물질 및 상기 이헥고리 그룹 물질의 치환체는 C1~C20의 아릴(aryl), C1~C20의 알킬(alkyl), C1~C20의 아케닐(alkenyl), C1~C20의 알킬닐(alkynyl), C1~C20의 알콕시(alkoxy) 또는 C1~C20의 알킬실릴(alkylsilyl), 페닐실릴(Phenylsilyl), 할로젠(halogen), 시아노(cyano) 중에서 선택되는 것이 특징이다.

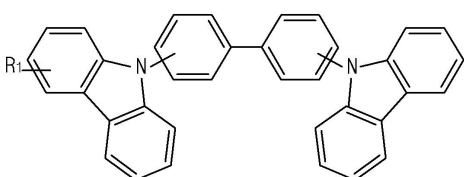
[0030] 다른 관점에서, 본 발명은 제 1 전극과; 상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과; 상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 발광물질층을 포함하고, 상기 발광물질층은, 하기 화학식1 또는 화학식2로 표시되며, R1 및 R2 각각은 치환 또는 비치환된 방향족 그룹 또는 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹 물질에서 선택되는 인광 호스트 화합물을 포함하는 것이 특징인 유기전계발광소자를 제공한다.

[0031] 화학식1



[0032]

[0033] 화학식2



[0034]

[0035] 상기 방향족 그룹 물질은 페닐(phenyl), 나프틸(naphthyl), 비페닐(biphenyl), 터페닐(terphenyl), 페난스렌닐

(phenanthrenyl)을 포함하는 것이 특징이다.

[0036] 상기 이헥고리 그룹 물질은 피리딘일(pyridinyl), 비피리딘일(bipyridinyl), 퀴놀린일(quinolinyl), 이소퀴놀린일(isoquinolinyl), 퀴녹살린일(quinoxaliny), 터피리딘일(terpyridinyl), 페난스롤린일(phenanthrolinyl)을 포함하는 것이 특징이다.

[0037] 상기 방향족 그룹 물질 및 상기 이헥고리 그룹 물질의 치환체는 C1~C20의 아릴(aryl), C1~C20의 알킬(alkyl), C1~C20의 아케닐(alkenyl), C1~C20의 알킬닐(alkynyl), C1~C20의 알콕시(alkoxy) 또는 C1~C20의 알킬실릴(alkylsilyl), 페닐실릴(Phenylsilyl), 할로젠(halogen), 시아노(cyano) 중에서 선택되는 것이 특징이다.

[0038] 상기 발광물질층은 상기 인광 호스트 화합물이 1~10wt%로 포함되는 발광물질층 용액과, 상기 발광물질층 용액의 1~10wt%인 도펀트를 포함하는 것이 특징이다.

[0039] 상기 제 1 전극 상에 위치하는 전공 주입층과; 상기 전공 주입층과 상기 발광물질층 사이에 위치하는 전공 수송층과; 상기 발광물질층 상에 위치하는 전자 수송층과; 상기 전자수송층과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 전자 주입층을 포함하는 것이 특징이다.

발명의 효과

[0040] 본 발명의 인광 호스트 물질은 용해도가 뛰어나기 때문에, 용액 공정에 의해 필름 형성이 가능한 장점을 갖는다. 이에 따라 대면적 유기전계발광소자의 제조가 용이해지게 된다.

[0041] 또한, 상기 인광 호스트 물질을 이용하는 유기전계발광소자는 발광효율, 소비 전력 및 제조원가에서 장점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 인광 호스트 물질의 PL 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

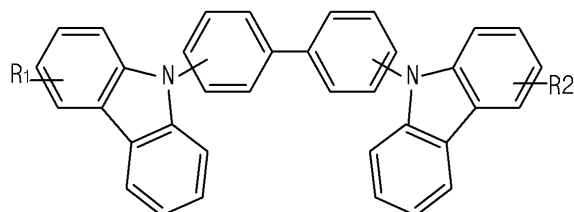
도 2는 본 발명의 실시예에 따른 유기전계발광소자의 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하, 본 발명에 따른 인광 호스트 물질의 구조 및 그 합성예와, 이를 이용한 유기전계발광소자에 대해 설명한다.

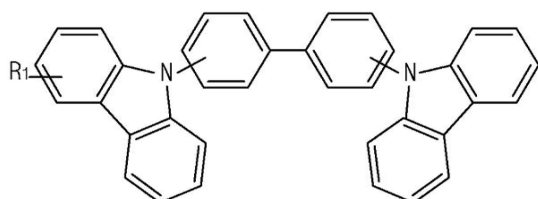
[0044] 본 발명의 인광 호스트 물질은 바이페닐 양측에 카르바졸(carbozole) 유도체가 도입됨으로써, 솔루션 특성을 갖는 것이 특징이며, 하기 화학식2 또는 화학식3으로 표시된다.

[0045] 화학식2



[0046]

[0047] 화학식3



[0048]

[0049] 여기서, R1 및 R2 각각은 치환 또는 비치환된 방향족 그룹 화합물 또는 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹 화합물에서 선택된다.

[0050] 예를 들어, 상기 방향족 그룹 화합물은 페닐(phenyl), 나프틸(naphthyl), 비페닐(biphenyl), 터페닐(terphenyl), 페난스렌닐(phenanthrenyl)을 포함한다.

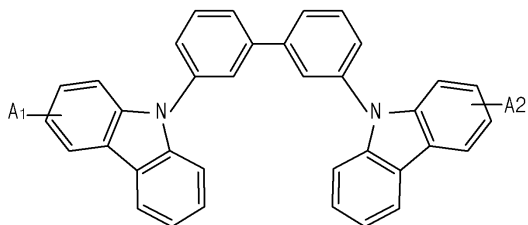
[0051] 또한, 상기 이헥고리 그룹 화합물은 피리딘일(pyridinyl), 비피리딘일(bipyridinyl), 퀴놀린일(quinolinyl), 이소퀴놀린일(isoquinolinyl), 퀴녹살린일(quinoxaliny), 터피리딘일(terpyridinyl), 페난스롤린일(phenanthrolinyl)을 포함한다.

[0052] 예를 들어, 상기 이헥고리 그룹 물질 및 상기 방향족 그룹 물질의 치환체는 C1~C20의 아릴(aryl), C1~C20의 알킬(alkyl), C1~C20의 아케닐(alkenyl), C1~C20의 알킬닐(alkynyl), C1~C20의 알콕시(alkoxy) 또는 C1~C20의 알킬실릴(alkylsilyl), 페닐실릴(Phenylsilyl), 할로젠(halogen), 시아노(cyano) 중에서 선택된다.

[0053] 이와 같은 인광 호스트 물질은, 바이페닐 양측에 카르보졸(carbazole) 유도체가 도입됨으로써 분자간 상호작용(inter-molecular interaction)이 최소화되고, 이에 의해 용해도(solubility)가 향상되는 특징을 갖는다. 따라서, 용액 상태로 잉크젯(inkjet) 방식 또는 노즐 프린팅(nozzle printing) 방식에 의해 필름 형성이 가능해진다.

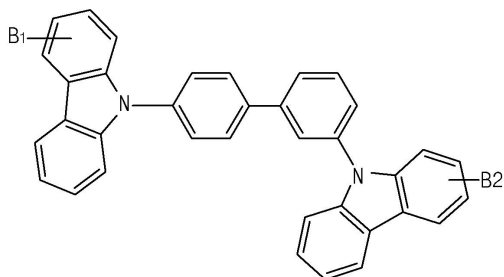
[0054] 예를 들어, 상기 화학식2로 표시된 인광 호스트 물질은 아래 화학식4-1 또는 화학식4-2로 표시될 수 있다.

[0055] 화학식4-1



[0056]

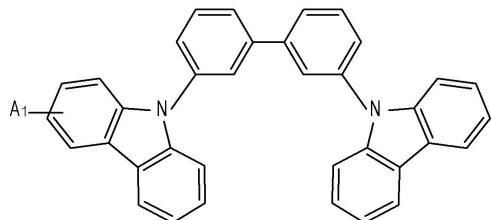
[0057] 화학식4-2



[0058]

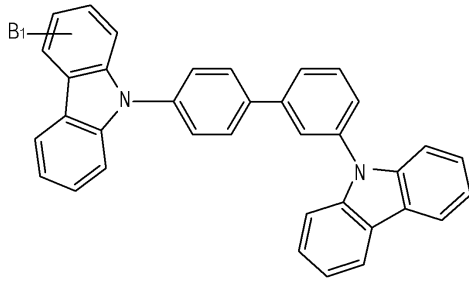
[0059] 또한, 상기 화학식3으로 표시된 인광 호스트 물질은 아래 화학식5-1 또는 화학식5-2로 표시될 수 있다.

[0060] 화학식5-1



[0061]

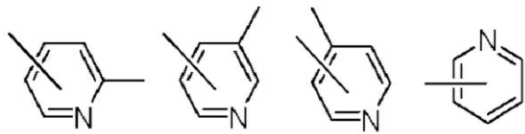
[0062] 화학식5-2



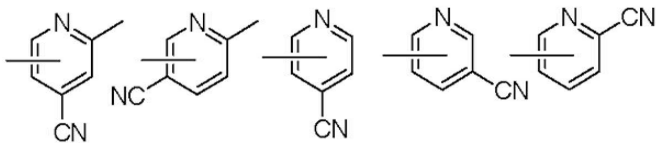
[0063]

[0064] 예를 들어, 상기 R1 및 R2, 상기 A1 및 A2, 상기 B1 및 B2는 아래 화학식6으로 표시되는 다수의 물질군으로부터 선택될 수 있다.

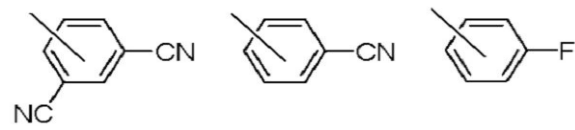
[0065] 화학식6



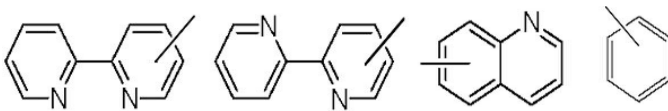
[0066]



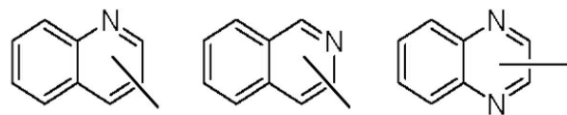
[0067]



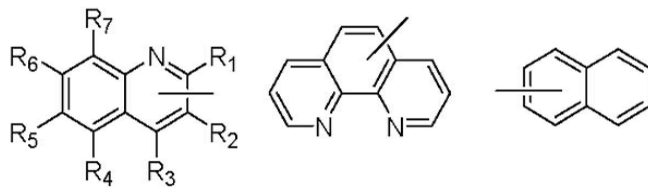
[0068]



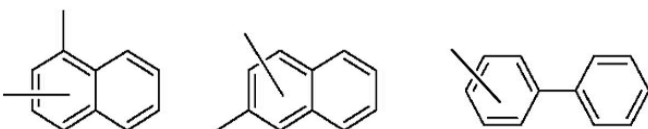
[0069]



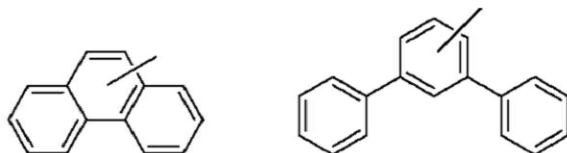
[0070]



[0071]



[0072]

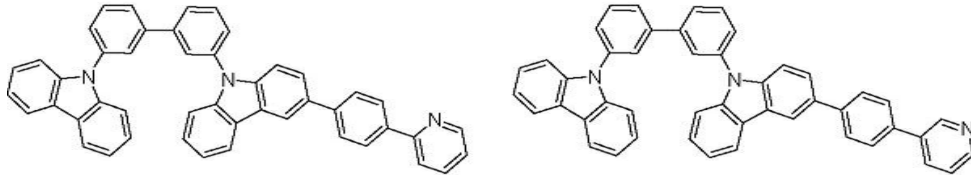


[0073]

[0074] 상기 화학식6에서 R1 내지 R7 중 어느 하나는 메틸기이고, 나머지는 수소이다.

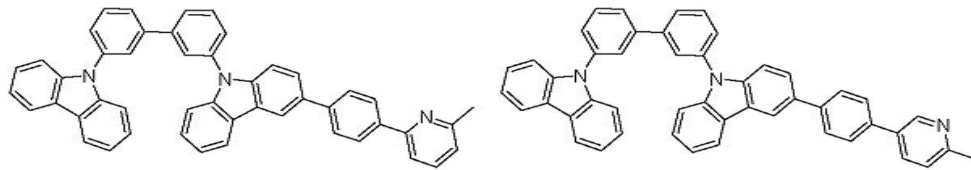
[0075] 상기 화학식2 또는 화학식3으로 표시되는 본 발명의 인광 호스트 물질은 하기 화학식7에 표시된 다수의 물질 중 어느 하나가 된다. 여기서, 설명의 편의를 위해 각 물질 하단에 PH1~PH24의 기호를 부여하였다.

[0076] 화학식7



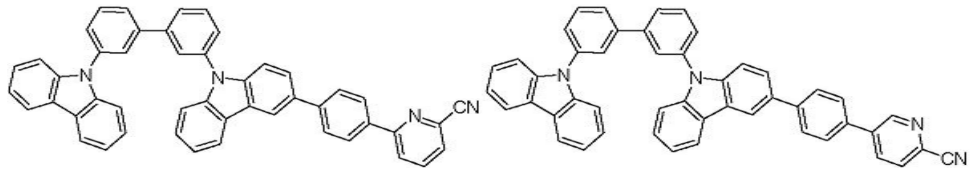
[0077] PH-1

PH-2



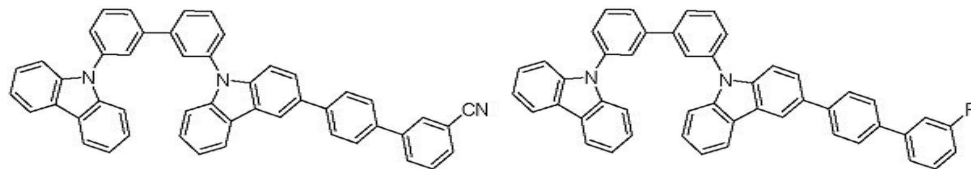
[0078] PH-3

PH-4



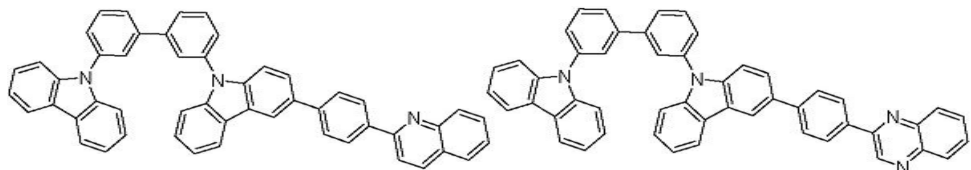
[0079] PH-5

PH-6



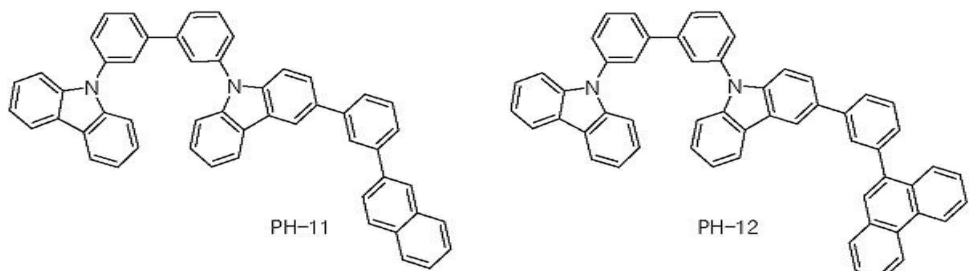
[0080] PH-7

PH-8

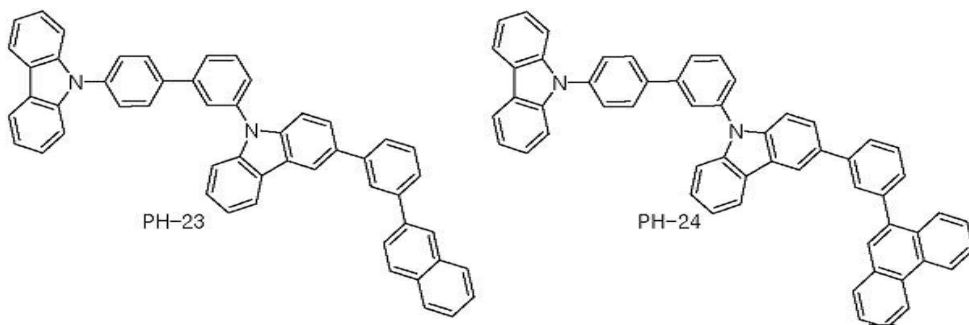
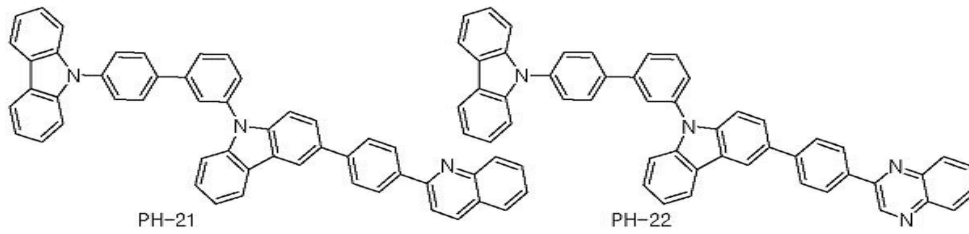
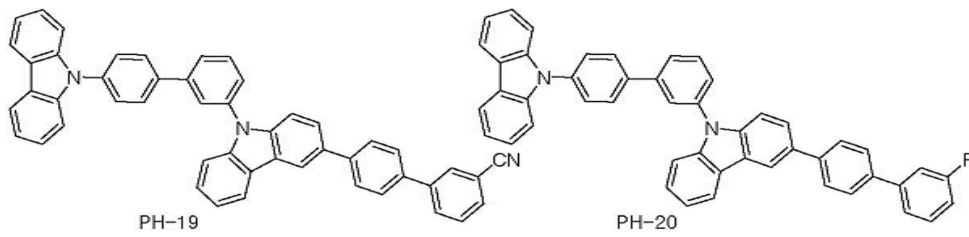
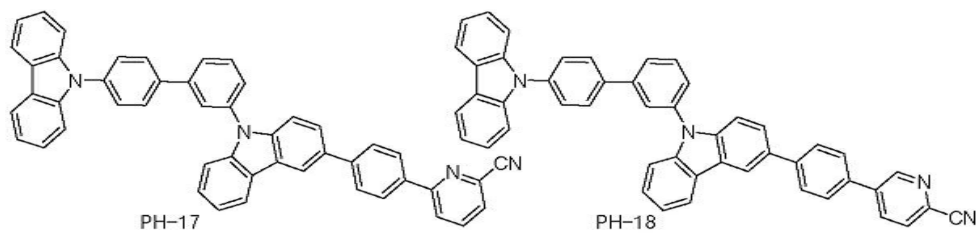
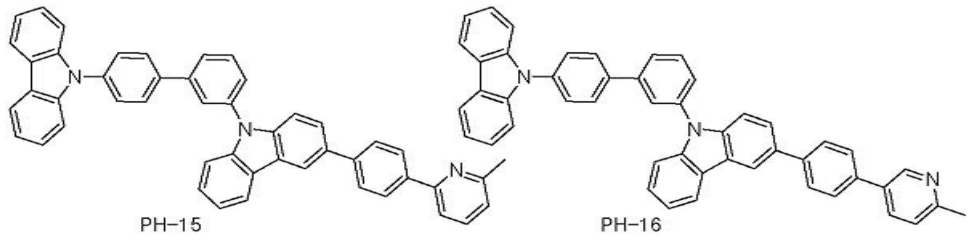
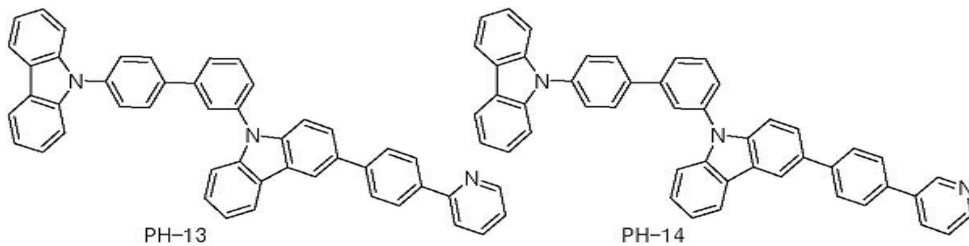


[0081] PH-9

PH-10



[0082]



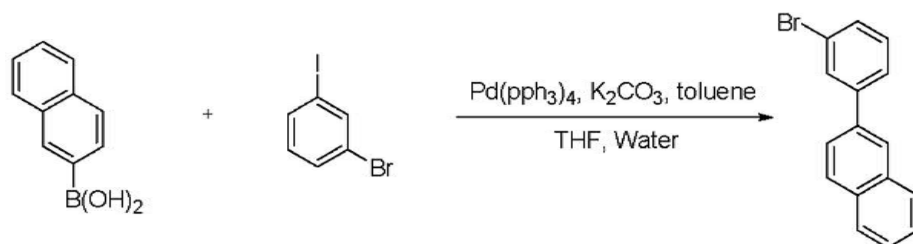
이하에서는, 본 발명에 따른 유기전계발광소자용 인광 호스트 물질 중, 상기 화학식7에서 PH-11 및 PH-23으로 표기된 인광 호스트 물질을 예로 들어, 본 발명의 인광 호스트 물질의 합성예를 설명한다.

제 1 합성예

1. 2-(3-Bromo-phenyl)-naphthalene의 제조

[0092] 상기 2-(3-Bromo-phenyl)-naphthalene은 아래와 같은 반응식1에 의해 합성된다.

[0093] 반응식1



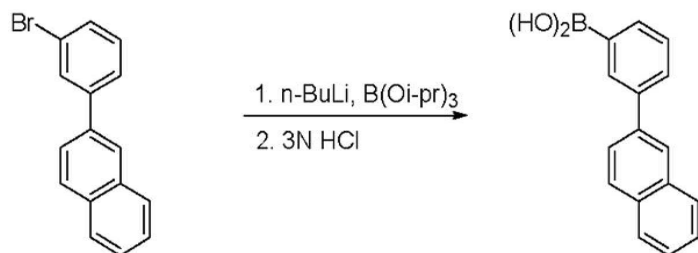
[0094]

[0095] 구체적으로, 250 mL 2구 플라스크(2-neck flask)에 naphthalene boronic acid (2.0 g, 11.6 mmol), 1-iodo-3-bromo-benzene (3.3 g, 11.6 mmol), Pd(pph₃)₄ 3mol%, K₂CO₃ (4.8 g, 34.8 mmol)를 넣고 THF 40 mL, Water 40 mL, toluene 20mL로 녹인다. 이후, 24 시간 동안 환류(reflux), 교반(stir)시킨다. 반응종료 후 toluene, THF를 감압증류하고 silica-gel을 이용하여 short column을 걸어 여과 시킨다. 여과된 용액을 감압 증류하여 2-(3-Bromo-phenyl)-naphthalene을 얻었다.

[0096] 2. phenyl-naphthalene boronic acid 유도체의 제조

[0097] 상기 phenyl-naphthalene boronic acid 유도체는 아래와 같은 반응식2에 의해 합성된다.

[0098] 반응식2



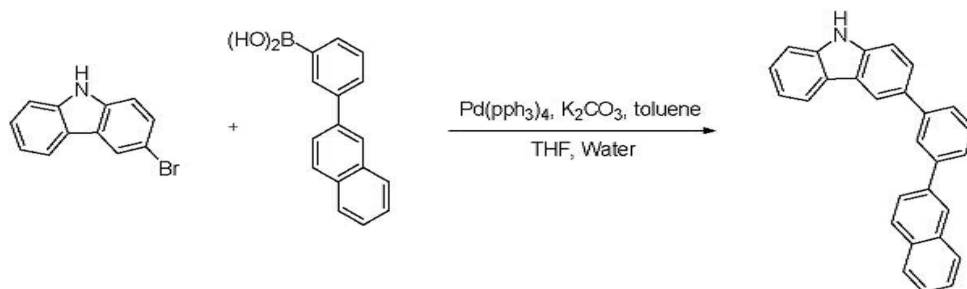
[0099]

[0100] 구체적으로, 250 mL 2구 플라스크(2-neck flask)에서 2-(3-Bromo-phenyl)-naphthalene (4.0 g, 14.1 mmol)를 diethyl ether에 녹인다. 이후, -70℃로 냉각시키고, n-BuLi (1.6 M) 22 mL를 천천히 적하한다. 이후, 3시간 동안 교반시키고, tri-(isopropyl)-borate (5.3 g, 28.2 mmol)을 넣어준다. 3시간 후, 3N HCl을 넣고 1시간 정도 교반시킨다. 반응 종료 후, diethyl ether를 감압 증류하고 여과하여 phenyl-naphthalene boronic acid 유도체를 얻었다.

[0101] 3. 3-(3-Naphthalen-2-yl-phenyl)-9H-carbazole의 제조

[0102] 상기 3-(3-Naphthalen-2-yl-phenyl)-9H-carbazole은 아래와 같은 반응식3에 의해 합성된다.

[0103] 반응식3



[0104]

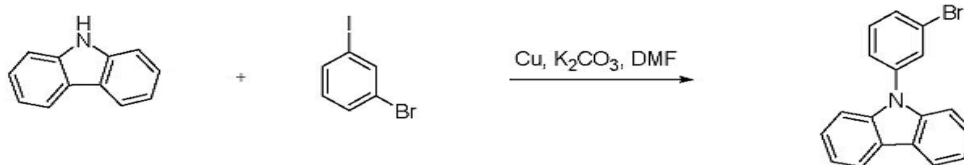
[0105] 구체적으로, 250 mL 2구 플라스크(2-neck flask)에 3-Bromo-9H-carbazole (4.0 g, 16.3 mmol), phenyl-naphthalene boronic acid (4.0 g, 16.3 mmol), Pd(pph₃)₄ 3mol%, K₂CO₃ (6.8 g, 48.9 mmol)를 넣고 THF 40

mL, Water 40 mL, toluene 20 mL로 녹인다. 이후, 24 시간 동안 환류, 교반 시킨다. 반응종료 후 THF, toluene 을 감압증류하고 silica-gel을 이용하여 short column 을 걸어 여과 시킨다. 여과된 용액을 감압 증류하여 3-(3-Naphthalen-2-yl-phenyl)-9H-carbazole을 얻었다.

[0106] 4. 9-(3-Bromo-phenyl)-9H-carbazole의 제조

[0107] 상기 9-(3-Bromo-phenyl)-9H-carbazole은 아래와 같은 반응식4에 의해 합성된다.

[0108] 반응식4



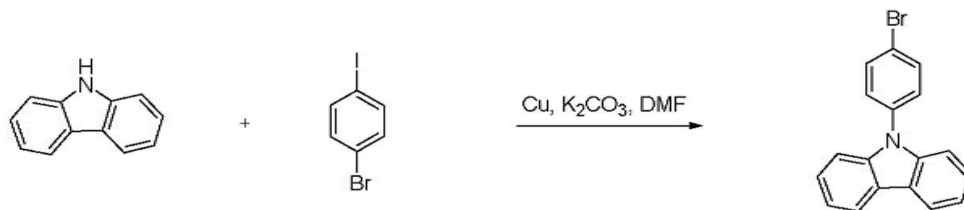
[0109]

[0110] 구체적으로, 250 mL 2구 플라스크(2-neck flask)에 carbazole (4.0 g, 23.9 mmol), 1-bromo-4-iodo-benzene (6.8 g, 23.9 mmol), Cu powder (4.6 g, 71.7 mmol), K₂CO₃ (9.9 g, 71.7 mmol)를 넣고 DMF 200 mL로 녹인다. 이후, 24시간 동안 환류, 교반 시킨다. 반응종료 후 DMF을 감압증류하고 silica-gel을 이용하여 short column을 걸어 여과 시킨다. 여과된 용액을 감압 증류하여 methylenechloride/P.E ether(petroleum ether)용매에서 재결정하였다.

[0111] 5. 9-(4-Bromo-phenyl)-9H-carbazole의 제조

[0112] 상기 9-(4-Bromo-phenyl)-9H-carbazole은 아래와 같은 반응식5에 의해 합성된다.

[0113] 반응식5



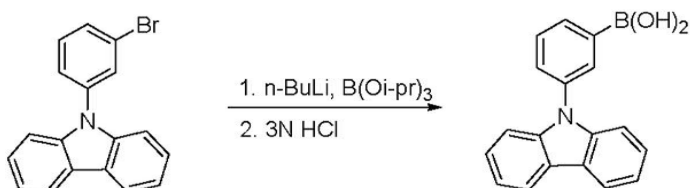
[0114]

[0115] 구체적으로, 250 mL 2구 플라스크(2-neck flask)에 carbazole (4.0 g, 23.9 mmol), 1-bromo-4-iodo-benzene (6.8 g, 23.9 mmol), Cu powder (4.6 g, 71.7 mmol), K₂CO₃ (9.9 g, 71.7 mmol)를 넣고 DMF 200 mL로 녹인다. 이후, 24시간 동안 환류, 교반 시킨다. 반응종료 후 DMF을 감압증류하고 silica-gel을 이용하여 short column을 걸어 여과 시킨다. 여과된 용액을 감압 증류하여 methylenechloride/P.E ether 용매에서 재결정하였다.

[0116] 6. 9-(3-Bromo-phenyl)-9H-carbazole boronic acid 유도체의 제조

[0117] 상기 9-(3-Bromo-phenyl)-9H-carbazole boronic acid 유도체는 아래와 같은 반응식6에 의해 합성된다.

[0118] 반응식6



[0119]

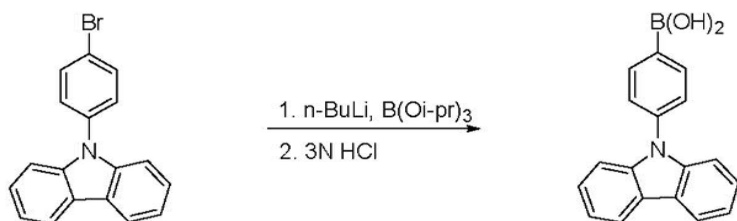
[0120] 구체적으로, 250 mL 2구 플라스크(2-neck flask)에서 9-(3-Bromo-phenyl)-9H-carbazole (4.0 g, 12.4 mmol)를 diethyl ether에 녹인다. 이후, -70℃로 냉각시키고, n-BuLi (1.6 M) 19 mL를 천천히 적하한다. 이후, 3시간 동안 교반시키고, tri-(isopropyl)-borate (5.3 g, 28.2 mmol)을 넣어준다. 3시간 후 3N HCl을 넣고 1시간 정

도 교반시킨다. 반응 종료 후, diethyl ether를 감압 증류하고 여과하여 9-(3-Bromo-phenyl)-9H-carbazole boronic acid 유도체를 얻었다.

[0121] 7. 9-(4-Bromo-phenyl)-9H-carbazole boronic acid 유도체의 제조

[0122] 상기 9-(4-Bromo-phenyl)-9H-carbazole boronic acid 유도체는 아래와 같은 반응식7에 의해 합성된다.

[0123] 반응식7



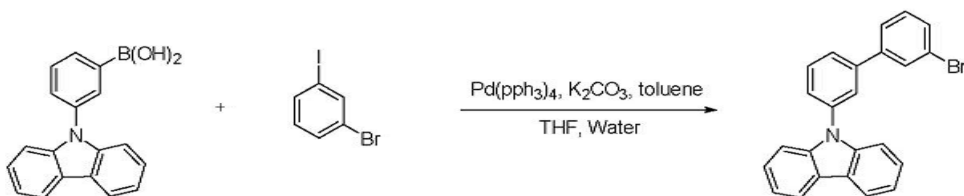
[0124]

[0125] 구체적으로, 250 mL 2구 플라스크(2-neck flask)에서 9-(4-Bromo-phenyl)-9H-carbazole (4.0 g, 12.4 mmol)를 diethyl ether에 녹인다. 이후, -70℃로 냉각시키고, n-BuLi (1.6 M) 19 mL를 천천히 적하한다. 이후, 3시간 동안 교반시키고, tri-(isopropyl)-borate (5.3 g, 28.2 mmol)을 넣어준다. 3시간 후 3N HCl을 넣고 1시간 정도 교반시킨다. 반응 종료 후, diethyl ether를 감압 증류하고 여과하여 9-(4-Bromo-phenyl)-9H-carbazole boronic acid 유도체를 얻었다.

[0126] 8. 9-(3'-Bromo-biphenyl-3-yl)-9H-carbazole의 제조

[0127] 상기 9-(3'-Bromo-biphenyl-3-yl)-9H-carbazole은 아래와 같은 반응식8에 의해 합성된다.

[0128] 반응식8



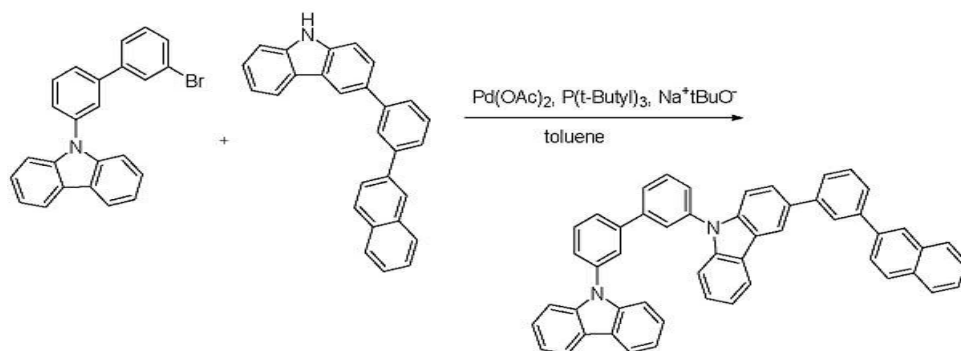
[0129]

[0130] 구체적으로, 250 mL 2구 플라스크(2-neck flask)에 9-(3-Bromo-phenyl)-9H-carbazole boronic acid 유도체 (4.0 g, 11.0 mmol), 1-iodo-3-bromo-benzene (3.1 g, 11.0 mmol), Pd(pph3)4 3mol%, K2CO3 (4.6 g, 33.0 mmol)를 넣고 THF 40 mL, Water 40 mL, toluene 20 mL로 녹인다. 이후, 24 시간 동안 환류, 교반 시킨다. 반응 종료 후 THF, toluene을 감압증류하고 silica-gel을 이용하여 short column 을 걸어 여과 시킨다. 여과된 용액을 감압 증류하여 methylenechloride/P.E ether 용매에서 재결정하였다.

[0131] 9. 9-(3'-Carbazol-9-yl-biphenyl-3-yl)-3-(3-naphthalen-2-yl-phenyl)-9H-carbazole의 제조

[0132] 상기 화학식7의 PH-11로 표시된 9-(3'-Carbazol-9-yl-biphenyl-3-yl)-3-(3-naphthalen-2-yl-phenyl)-9H-carbazole은 아래와 같은 반응식9에 의해 합성된다.

[0133] 반응식9



[0134]

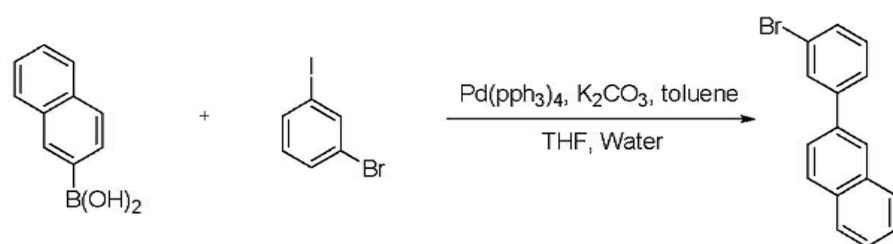
[0135] 구체적으로, 250 mL 2구 플라스크(2-neck flask)에 9-(3'-Bromo-biphenyl-3-yl)-9H-carbazole (2.0 g, 5.2 mmol), 3-(3-Naphthalen-2-yl-phenyl)-9H-carbazole (1.9 g, 5.2 mmol), Pd(OAc)₂ 3mol%, P(t-Butyl)₃ 6mol%, Na+tBuO⁻ (999 mg, 10.4mmol)를 넣고 toluene 200 mL로 녹인다. 이후, 24 시간 동안 환류, 교반 시킨다. 반응 종료 후 toluene을 감압증류하고 silica-gel을 이용하여 short column을 걸어 여과 시킨다. 여과된 용액을 감압 증류하여 methylenechloride/P.E ether 용매에서 재결정하였다.

[0136] 합성예2

[0137] 1. 2-(3-Bromo-phenyl)-naphthalene의 제조

[0138] 상기 2-(3-Bromo-phenyl)-naphthalene은 아래와 같은 반응식10에 의해 합성된다.

[0139] 반응식10



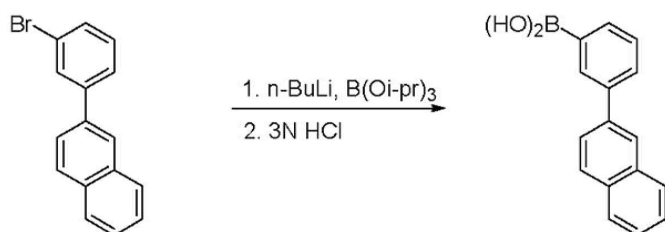
[0140]

[0141] 구체적으로, 250 mL 2구 플라스크(2-neck flask)에 naphthalene boronic acid (2.0 g, 11.6 mmol), 1-iodo-3-bromo-benzene (3.3 g, 11.6 mmol), Pd(pph₃)₄ 3mol%, K₂CO₃ (4.8 g, 34.8 mmol)를 넣고 THF 40 mL, Water 40 mL, toluene 20mL로 녹인다. 이후, 24 시간 동안 환류(reflux), 교반(stir)시킨다. 반응종료 후 toluene, THF를 감압증류하고 silica-gel을 이용하여 short column을 걸어 여과 시킨다. 여과된 용액을 감압 증류하여 2-(3-Bromo-phenyl)-naphthalene을 얻었다.

[0142] 2. phenyl-naphthalene boronic acid 유도체의 제조

[0143] 상기 phenyl-naphthalene boronic acid 유도체는 아래와 같은 반응식11에 의해 합성된다.

[0144] 반응식11



[0145]

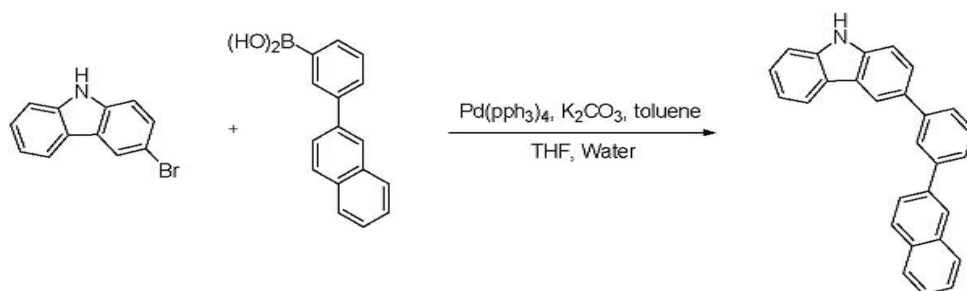
[0146] 구체적으로, 250 mL 2구 플라스크(2-neck flask)에서 2-(3-Bromo-phenyl)-naphthalene (4.0 g, 14.1 mmol)를

diethyl ether에 녹인다. 이후, -70°C 로 냉각시키고, n-BuLi (1.6 M) 22 mL를 천천히 적하한다. 이후, 3시간 동안 교반시키고, tri-(isopropyl)-borate (5.3 g, 28.2 mmol)을 넣어준다. 3시간 후, 3N HCl을 넣고 1시간 정도 교반시킨다. 반응 종료 후, diethyl ether를 감압 증류하고 여과하여 phenyl-naphthalene boronic acid 유도체를 얻었다.

[0147] 3. 3-(3-Naphthalen-2-yl-phenyl)-9H-carbazole의 제조

[0148] 상기 3-(3-Naphthalen-2-yl-phenyl)-9H-carbazole은 아래와 같은 반응식12에 의해 합성된다.

[0149] 반응식12



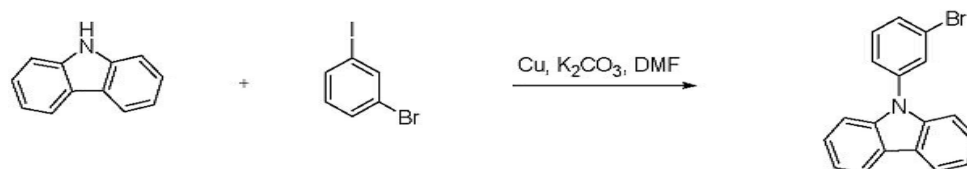
[0150]

[0151] 구체적으로, 250 mL 2구 플라스크(2-neck flask)에 3-Bromo-9H-carbazole (4.0 g, 16.3 mmol), phenyl-naphthalene boronic acid (4.0 g, 16.3 mmol), Pd(pph₃)₄ 3mol%, K₂CO₃ (6.8 g, 48.9 mmol)를 넣고 THF 40 mL, Water 40 mL, toluene 20 mL로 녹인다. 이후, 24 시간 동안 환류, 교반 시킨다. 반응종료 후 THF, toluene을 감압증류하고 silica-gel을 이용하여 short column을 걸어 여과 시킨다. 여과된 용액을 감압 증류하여 3-(3-Naphthalen-2-yl-phenyl)-9H-carbazole을 얻었다.

[0152] 4. 9-(3-Bromo-phenyl)-9H-carbazole의 제조

[0153] 상기 9-(3-Bromo-phenyl)-9H-carbazole은 아래와 같은 반응식13에 의해 합성된다.

[0154] 반응식13



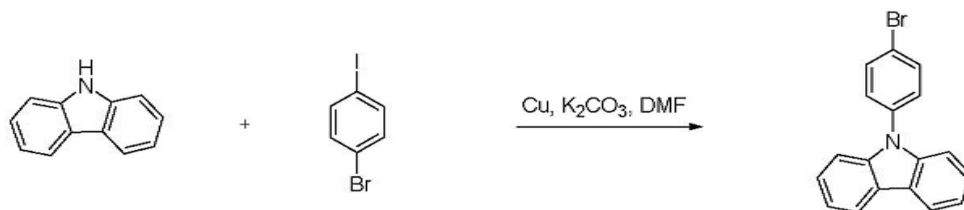
[0155]

[0156] 구체적으로, 250 mL 2구 플라스크(2-neck flask)에 carbazole (4.0 g, 23.9 mmol), 1-bromo-4-iodo-benzene (6.8 g, 23.9 mmol), Cu powder (4.6 g, 71.7 mmol), K₂CO₃ (9.9 g, 71.7 mmol)를 넣고 DMF 200 mL로 녹인다. 이후, 24시간 동안 환류, 교반 시킨다. 반응종료 후 DMF를 감압증류하고 silica-gel을 이용하여 short column을 걸어 여과 시킨다. 여과된 용액을 감압 증류하여 methylenechloride/P.E ether(petroleum ether)용매에서 재결정하였다.

[0157] 5. 9-(4-Bromo-phenyl)-9H-carbazole의 제조

[0158] 상기 9-(4-Bromo-phenyl)-9H-carbazole은 아래와 같은 반응식14에 의해 합성된다.

[0159] 반응식14



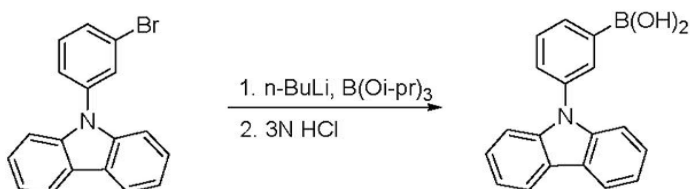
[0160]

[0161] 구체적으로, 250 mL 2구 플라스크(2-neck flask)에 carbazole (4.0 g, 23.9 mmol), 1-bromo-4-iodo-benzene (6.8 g, 23.9 mmol), Cu powder (4.6 g, 71.7 mmol), K₂CO₃ (9.9 g, 71.7 mmol)를 넣고 DMF 200 mL로 녹인다. 이후, 24시간 동안 환류, 교반 시킨다. 반응종료 후 DMF를 감압증류하고 silica-gel을 이용하여 short column을 걸어 여과 시킨다. 여과된 용액을 감압 증류하여 methylenechloride/P.E ether 용매에서 재결정하였다.

[0162] 6. 9-(3-Bromo-phenyl)-9H-carbazole boronic acid 유도체의 제조

[0163] 상기 9-(3-Bromo-phenyl)-9H-carbazole boronic acid 유도체는 아래와 같은 반응식15에 의해 합성된다.

[0164] 반응식15



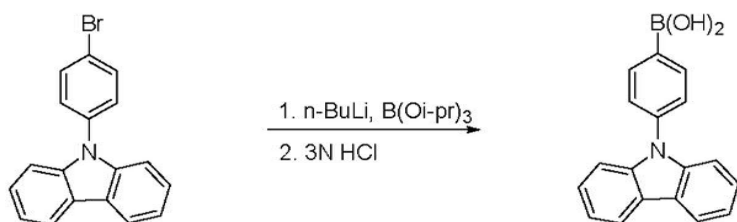
[0165]

[0166] 구체적으로, 250 mL 2구 플라스크(2-neck flask)에서 9-(3-Bromo-phenyl)-9H-carbazole (4.0 g, 12.4 mmol)를 diethyl ether에 녹인다. 이후, -70℃로 냉각시키고, n-BuLi (1.6 M) 19 mL를 천천히 적하한다. 이후, 3시간 동안 교반시키고, tri-(isopropyl)-borate (5.3 g, 28.2 mmol)을 넣어준다. 3시간 후 3N HCl을 넣고 1시간 정도 교반시킨다. 반응 종료 후, diethyl ether를 감압 증류하고 여과하여 9-(3-Bromo-phenyl)-9H-carbazole boronic acid 유도체를 얻었다.

[0167] 7. 9-(4-Bromo-phenyl)-9H-carbazole boronic acid 유도체의 제조

[0168] 상기 9-(4-Bromo-phenyl)-9H-carbazole boronic acid 유도체는 아래와 같은 반응식16에 의해 합성된다.

[0169] 반응식16



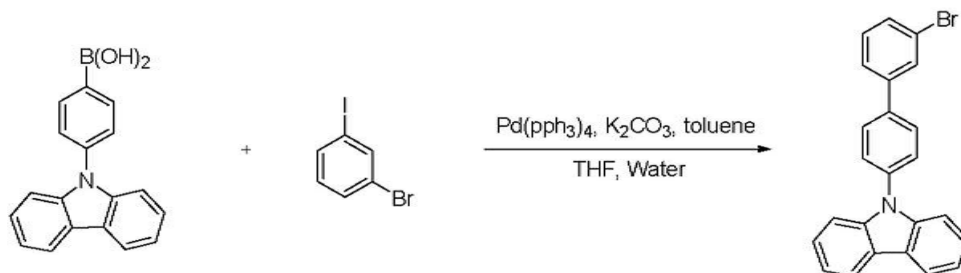
[0170]

[0171] 구체적으로, 250 mL 2구 플라스크(2-neck flask)에서 9-(4-Bromo-phenyl)-9H-carbazole (4.0 g, 12.4 mmol)를 diethyl ether에 녹인다. 이후, -70℃로 냉각시키고, n-BuLi (1.6 M) 19 mL를 천천히 적하한다. 이후, 3시간 동안 교반시키고, tri-(isopropyl)-borate (5.3 g, 28.2 mmol)을 넣어준다. 3시간 후 3N HCl을 넣고 1시간 정도 교반시킨다. 반응 종료 후, diethyl ether를 감압 증류하고 여과하여 9-(4-Bromo-phenyl)-9H-carbazole boronic acid 유도체를 얻었다.

[0172] 8. 9-(3'-Bromo-biphenyl-4-yl)-9H-carbazole의 제조

[0173] 상기 9-(3'-Bromo-biphenyl-4-yl)-9H-carbazole은 아래와 같은 반응식17에 의해 합성된다.

[0174] 반응식17



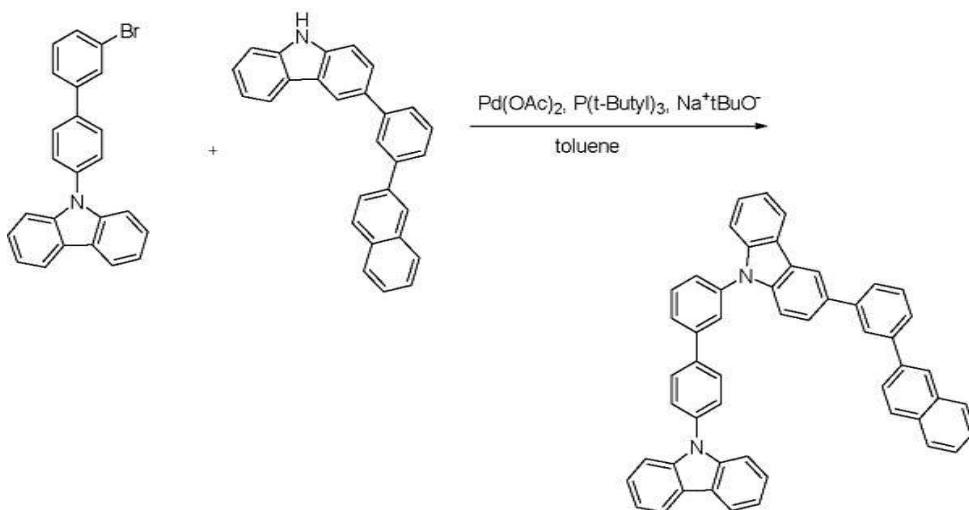
[0175]

[0176] 구체적으로, 250 mL 2구 플라스크(2-neck flask)에 9-(4-Bromo-phenyl)-9H-carbazole boronic acid 유도체 (4.0 g, 11.0 mmol), 1-iodo-3-bromo-benzene (3.1 g, 11.0 mmol), Pd(pph₃)₄ 3mol%, K₂CO₃ (4.6 g, 33.0 mmol)를 넣고 THF 40 mL, Water 40 mL, toluene 20 mL로 녹인다. 이후, 24 시간 동안 환류, 교반 시킨다. 반응 종료 후 THF, toluene을 감압증류하고 silica-gel을 이용하여 short column을 걸어 여과 시킨다. 여과된 용액을 감압 증류하여 methylenechloride/P.E ether 용매에서 재결정하였다.

[0177] 9. 9-(4'-Carbazol-9-yl-biphenyl-3-yl)-3-(3-naphthalen-2-yl-phenyl)-9H-carbazole의 제조

[0178] 상기 화학식7의 PH-23으로 표시된 9-(4'-Carbazol-9-yl-biphenyl-3-yl)-3-(3-naphthalen-2-yl-phenyl)-9H-carbazole은 아래와 같은 반응식18에 의해 합성된다.

[0179] 반응식18



[0180]

[0181] 구체적으로, 250 mL 2구 플라스크(2-neck flask)에 9-(3'-Bromo-biphenyl-4-yl)-9H-carbazole (2.0 g, 5.2 mmol), 3-(3-Naphthalen-2-yl-phenyl)-9H-carbazole (1.9 g, 5.2 mmol), Pd(OAc)₂ 3mol%, P(t-Butyl)₃ 6mol%, Na+tBuO⁻ (999 mg, 10.4mmol)를 넣고 toluene 200 mL로 녹인다. 이후, 24 시간 동안 환류, 교반 시킨다. 반응 종료 후 toluene을 감압증류하고 silica-gel을 이용하여 short column을 걸어 여과 시킨다. 여과된 용액을 감압 증류하여 methylenechloride/P.E ether 용매에서 재결정하였다.

[0182] 이하, 상기한 본 발명의 인광 호스트 물질을 이용하여 유기전계발광소자를 제작하는 실험예1 및 실험예2를 통해, 본 발명에 의한 인광 호스트 물질 및 이를 이용한 유기전계발광소자의 성능을 비교 설명한다.

[0183] 실험예1

[0184] 기관 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 ITO 층 상에 5000rpm으로 PEDOT을 500Å 정도의 두께로 코팅한 후 Hot plate에서 30분 정도 건조한다. 이후 상기 화

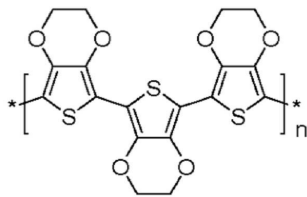
화학식4에서 PH-11로 표시된 인광 호스트 물질을 Toluene 용매의 1wt%가 되도록 용해한 후 적색 도펀트로 Ir(phq)₂(acac)를 용해된 PH-11의 용액의 7wt% 첨가하여 발광물질층 용액을 제조하였다. 상기 발광물질층 용액을 1500rpm으로 스핀 코팅하여 약 400Å의 두께로 발광물질층을 제작하였다. 이후 1X10⁻⁶ torr를 유지하는 진공 챔버에 옮긴 후 TPBI(300Å), LiF(10Å), Al(1000 Å)의 순서로 적층함으로써 소자를 완성하였다. 소자의 특성은 아래 표1에 나타내었다.

[0185] 실험예2

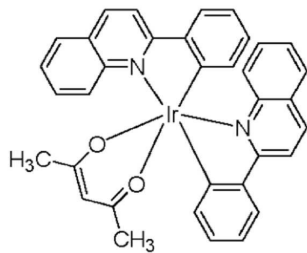
[0186] 기관 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 ITO 층 상에 5000rpm으로 PEDOT을 500Å 정도의 두께로 코팅한 후 Hot plate에서 30분 정도 건조한다. 이후 상기 화학식4에서 PH-23으로 표시된 인광 호스트 물질을 Toluene 용매의 1wt%가 되도록 용해한 후 적색 도펀트로 Ir(phq)₂(acac)를 용해된 PH-11의 용액의 7wt% 첨가하여 발광물질층 용액을 제조하였다. 상기 발광물질층 용액을 1500rpm으로 스핀 코팅하여 약 400Å의 두께로 발광물질층을 제작하였다. 이후 1X10⁻⁶ torr를 유지하는 진공 챔버에 옮긴 후 TPBI(300Å), LiF(10Å), Al(1000 Å)의 순서로 적층함으로써 소자를 완성하였다. 소자의 특성은 아래 표1에 나타내었다.

[0187] 여기서, PEDOT는 하기 화학식8-1, Ir(phq)₂(acac)는 하기 화학식8-2, TPBI는 하기 화학식8-3으로 각각 표시된다.

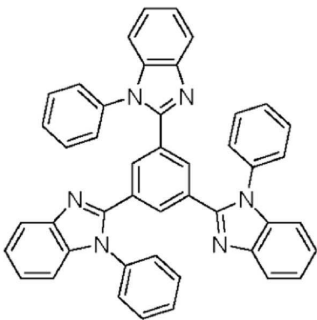
[0188] 화학식8-1



[0190] 화학식8-2



[0192] 화학식8-3



[0194] 상술한 실험예1 및 실험예2의 실험결과를 아래 표1에 나타내었다.

표 1

	Tg	singlet	triplet	efficiency (2000 cd/m ²)
실험예1	130℃	3.42 eV	2.51 eV	1.2 cd/A 0.025 lm/W
실험예2	120℃	3.42 eV	2.51 eV	1.7 cd/A 0.75 lm/W

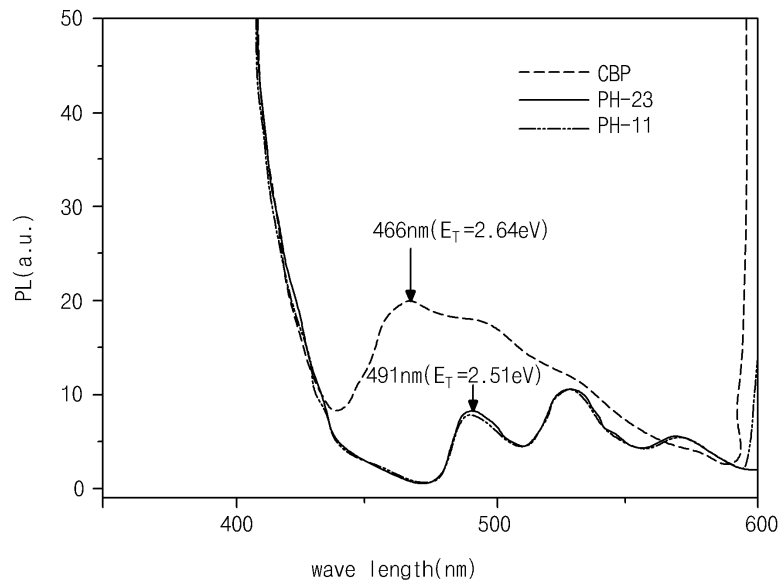
- [0195]
- [0196] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 인광 호스트 물질의 PL 스펙트럼을 도시한 그래프이다. 상기 화학식7의 PH-11로 표시된 인광 호스트 물질과, 상기 화학식7의 PH-23으로 표시된 인광 호스트 물질을 각각 Methylene chloride와 2-methyl-tetrahydro-furan (1:3 비율)에 용해한 후 액체 질소 조건에서 PL Emission Spectrum을 측정하였으며, 각각 삼중항(triplet) 에너지는 약 2.51 eV임을 확인하였다. 한편, 종래 호스트 물질인 CBP의 경우, 용해도가 낮아 증착 공정에 의해 필름이 형성되는데, CBP의 삼중항 에너지는 약 2.64eV이다.
- [0197] 한편, 삼중항 에너지가 약 2.0eV 이상인 경우, 적색 및 녹색 인광 호스트 물질로 이용 가능하다. 본 발명의 인광 호스트 물질은 약 2.51 eV의 삼중항 에너지를 갖기 때문에, 적색 및 녹색 발광물질층의 인광 호스트 물질로 이용할 수 있다.
- [0198] 특히, 용해도가 뛰어나기 때문에, 액상에서 잉크젯 또는 노즐 프린팅 공정 등에 의한 용액 공정으로 필름 형성이 가능하기 때문에, 제조 공정이 단순해지고 대면적 소자에 적합한 장점을 갖는다.
- [0199] 상기한 인광 호스트 물질을 포함하여 이루어지는 유기전계발광소자에 대한 일 실시예를 도 2에 도시하였다.
- [0200] 도시한 바와 같이, 유기전계발광소자는 서로 마주보는 제 1 및 제 2 기판(미도시)과, 상기 제 1 및 제 2 기판(미도시) 사이에 형성되어 있는 유기발광다이오드(E)를 포함한다.
- [0201] 상기 유기발광다이오드(E)는 양극 역할을 하는 제 1 전극(110), 음극 역할을 하는 제 2 전극(130) 및 상기 제 1 및 제 2 전극(110, 130) 사이에 형성되는 유기발광층(120)으로 이루어진다.
- [0202] 상기 제 1 전극(110)은 일함수 값이 비교적 높은 물질, 예를 들어, 인듐-틴-옥사이드(ITO)로 이루어지며, 상기 제 2 전극(130)은 일함수 값이 비교적 낮은 물질, 예를 들어, 알루미늄(Al) 또는 알루미늄 합금(AlNd)로 이루어진다. 또한, 상기 유기발광층(130)은 적색, 녹색, 청색은 유기발광패턴으로 이루어진다.
- [0203] 상기 유기발광층(130)은 발광효율을 극대화하기 위해, 다중층 구조 즉, 제 1 전극(110)으로부터 순차적으로 정공주입층(hole injection layer; HTL) (121), 정공수송층(hole transporting layer; HIL) (122), 발광물질층(emitting material layer; EML) (123), 전자수송층(electron transporting layer)(124) 및 전자주입층(electron injection layer)(125)으로 이루어진다.
- [0204] 여기서, 상기 발광물질층(123)은 상기 화학식2 또는 화학식3으로 표시된 인광 호스트 물질을 포함하여 이루어진다. 즉, 상기 인광 호스트 물질이 약 1~10wt%로 용매, 예를 들어 toluene에 용해되고, 도펀트가 약 1~10wt% 첨가되어 발광물질층 용액이 제조된다. 예를 들어, 적색 발광물질층의 경우 도펀트로 Ir(phq)₂(acac)가 이용되며, 녹색 발광물질층의 경우 도펀트로 Ir(ppy)₂(acac)가 이용된다.
- [0205] 상기 발광물질층 용액을 잉크젯 또는 노즐 코팅 방식에 의해 코팅하여 상기 발광물질층(123)을 형성하게 된다. 상기 발광물질층(123)은 청색 발광물질층을 더욱 포함할 수 있다.
- [0206] 이와 같은 구성의 유기전계발광소자는 발광물질층 용액을 코팅하여 상기 발광물질층(123)을 형성하기 때문에, 대면적 유기전계발광소자의 제조에 장점을 갖는다. 또한, 발광효율이 향상되어 저전력구동이 가능하여 소모전력이 감소되는 장점을 갖는다.
- [0207] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

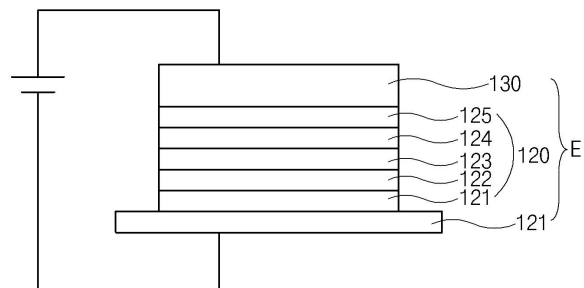
- 110: 제 1 전극
120: 유기발광층
123: 발광물질층
130: 제 2 전극

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	磷光主体材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020110117513A	公开(公告)日	2011-10-27
申请号	KR1020100037015	申请日	2010-04-21
[标]申请(专利权)人(译)	乐金显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司		
[标]发明人	SONG IN BUM 송인범 OH HYOUNG YUN 오형운		
发明人	송인범 오형운		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 C07D209/82 H01L51/0003 H01L51/5012 H01L2251/30		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及磷光主体材料和使用其的有机电致发光器件。在本发明中，可以提供具有改善的溶解度的磷光主体材料，通过该咔唑（咔唑）衍生物将其引入到联苯的任一侧。并且，由于通过溶液法形成有机发光层，因此简化了有机电致发光器件的制造工艺并降低了制造成本。

