



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0079956
(43) 공개일자 2008년09월02일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0020637

(22) 출원일자 2007년02월28일

심사청구일자 2007년02월28일

(71) 출원인

에스에프씨 주식회사

충청북도 청원군 오창면 각리 641-5

(72) 발명자

제종태

충북 청주시 상당구 용암동 건영아파트 106동 801호

이상해

대전 유성구 반석동 613번지 양지마을2단지아파트 203동 1002호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

현종철

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 청색발광화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자

(57) 요약

유기전계발광소자가 제공된다.

본 발명에 따른 유기전계발광소자는 청색의 색순도 및 수명특성이 우수하기 때문에 풀 컬러 디스플레이에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1

80
70
60
50
40
30
20
10

(72) 발명자

황석광

충북 청원군 오창면 각리 이안아파트 711동 1103호

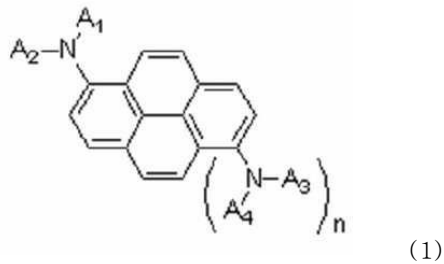
유선근

충북 증평군 증평읍 연탄리 782

특허청구의 범위

청구항 1

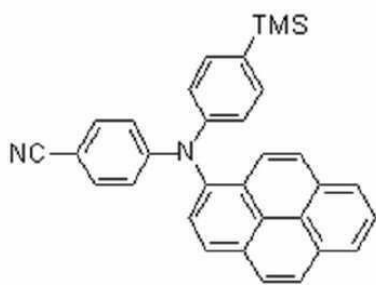
하기 식 1의 청색발광화합물.



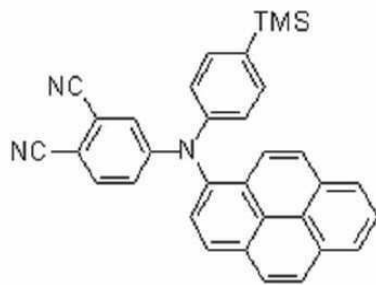
(상기 화학식 1에서 $A_1 \sim A_4$ 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아틸기, 탄소수 4 내지 19의 N, S, O를 포함하는 헤테로아틸기이며, 상기 치환체는 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 시아노, 탄소수 1 내지 10의 알킬아미노, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴기, 할로젠, 탄소수 6 내지 10의 아틸기, 탄소수 6 내지 10의 아틸옥시기, 탄소수 6 내지 10의 아틸아미노기, 탄소수 6 내지 10의 아틸실릴기 및 수소로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이되, 상기 $A_1 \sim A_4$ 의 치환기는 하나 이상의 시아노기 및 하나 이상의 알킬실릴기 또는 아릴실릴기를 포함함. (단, $n = 0 \sim 1$))

청구항 2

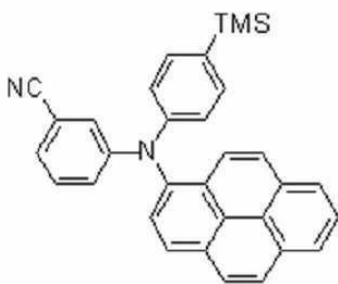
제 1항에 있어서, 상기 청색발광화합물은 하기 식 2로 표시되는 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 청색발광화합물.



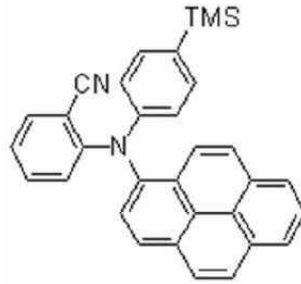
BD 01



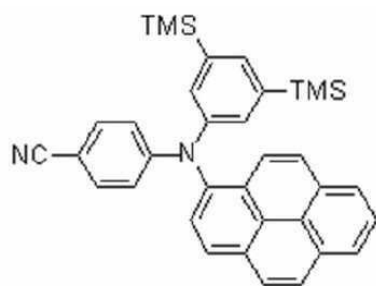
BD 02



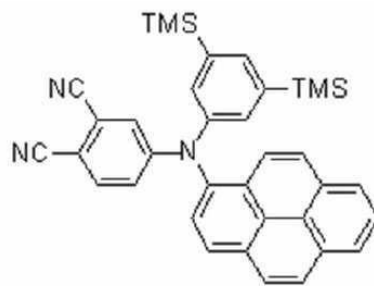
BD 03



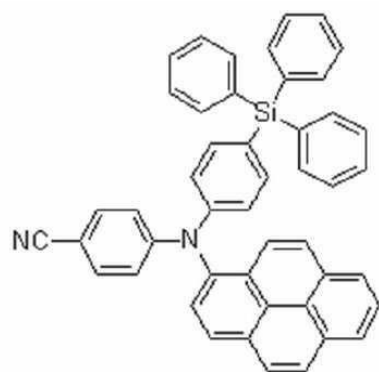
BD 04



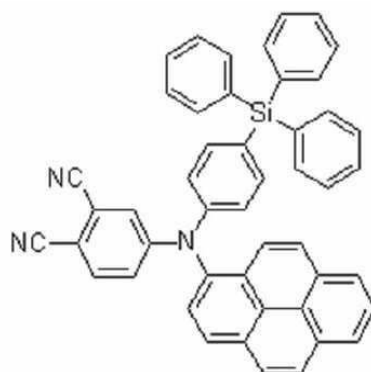
BD 05



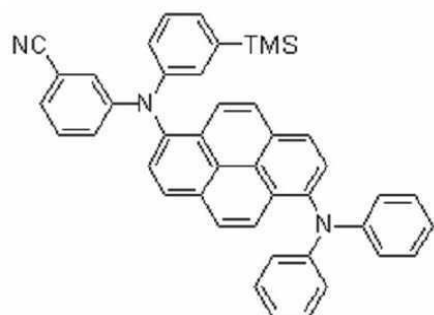
BD 06



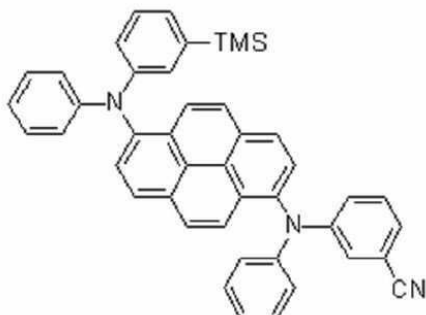
BD 07



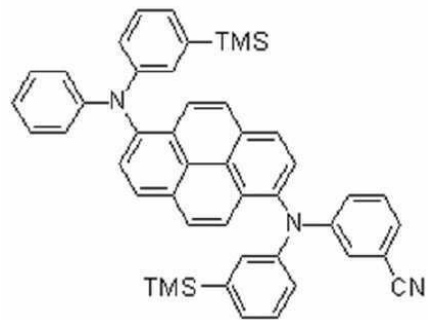
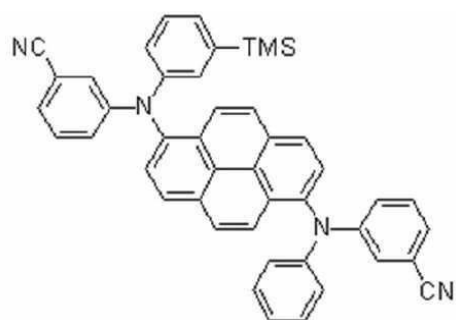
BD 08



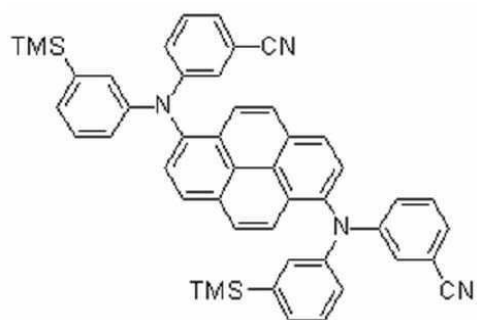
BD 09



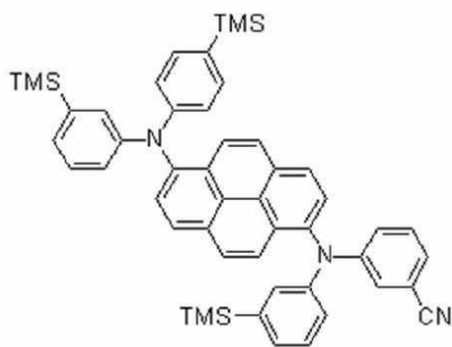
BD 10



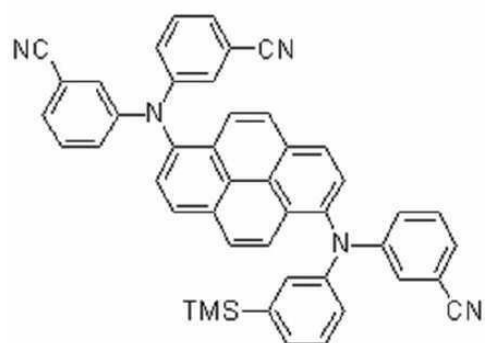
BD 11



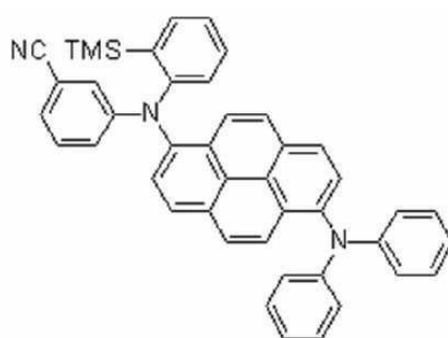
BD 12



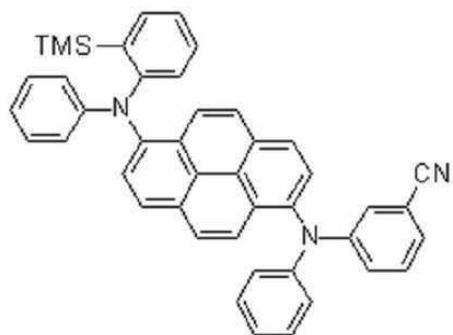
BD 13



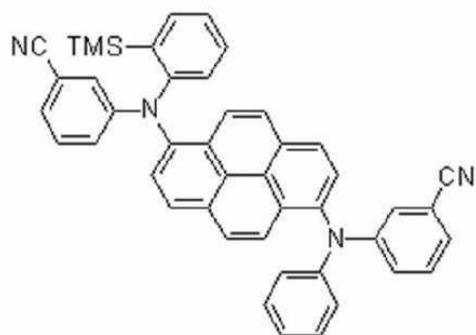
BD 14



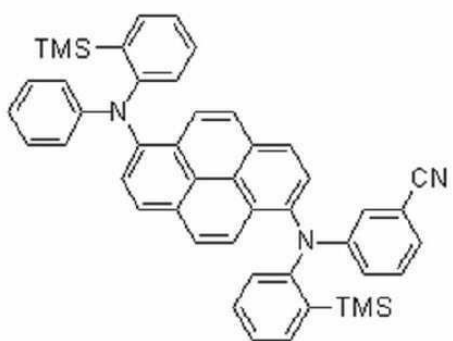
BD 15



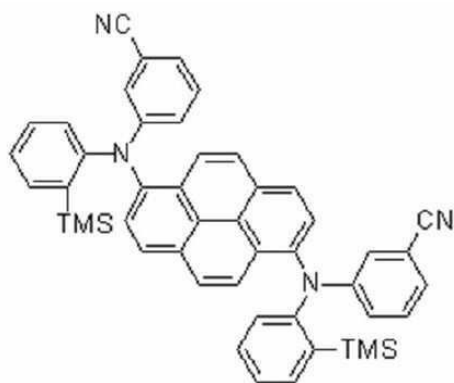
BD 16



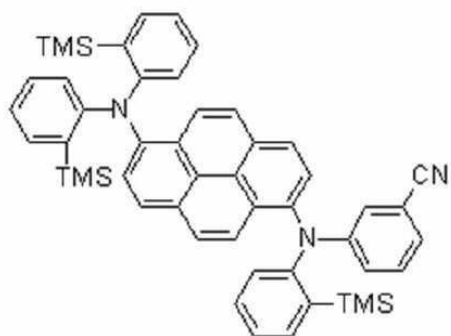
BD 17



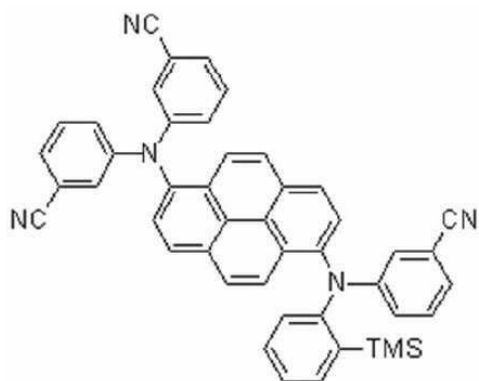
BD 18



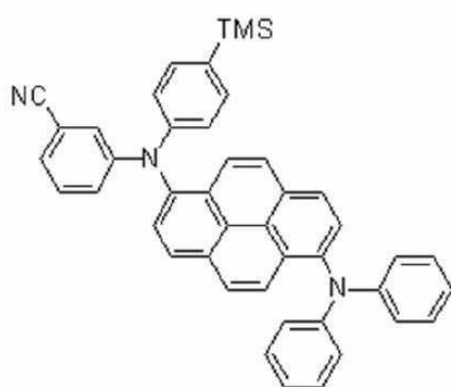
BD 19



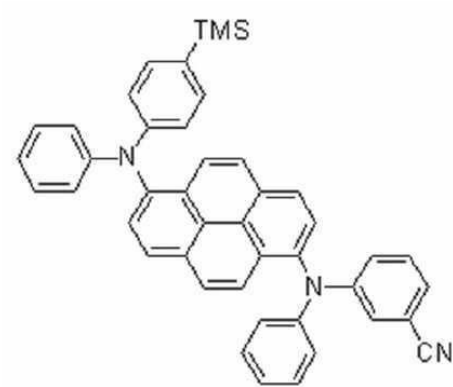
BD 20



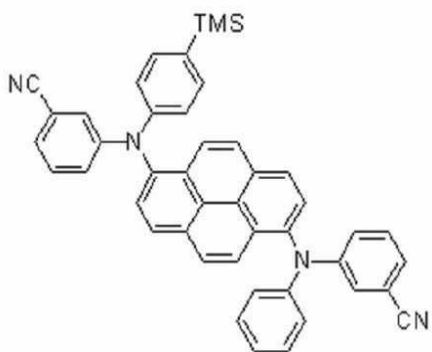
BD 21



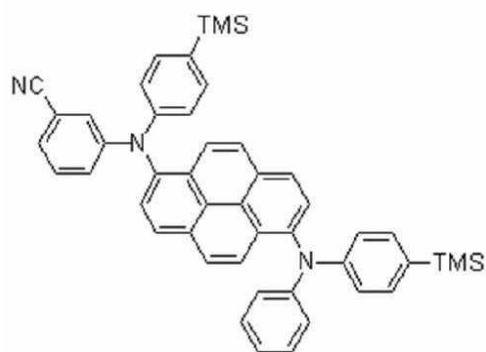
BD 22



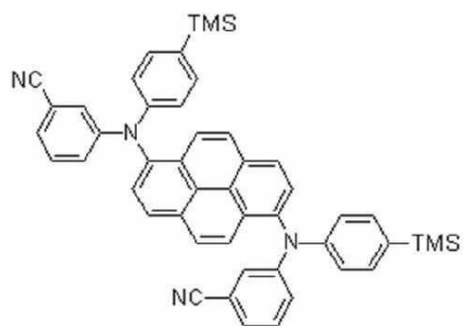
BD 23



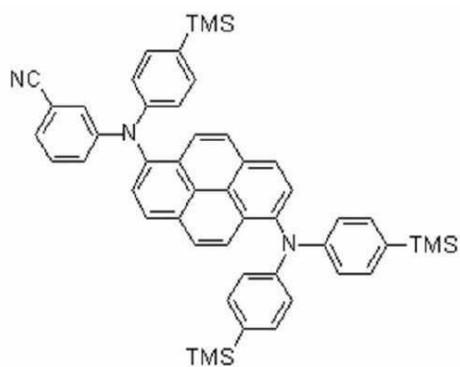
BD 24



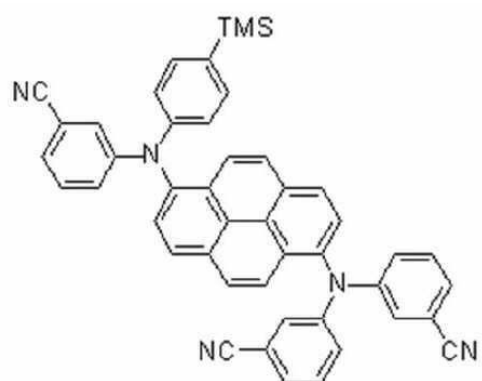
BD 25



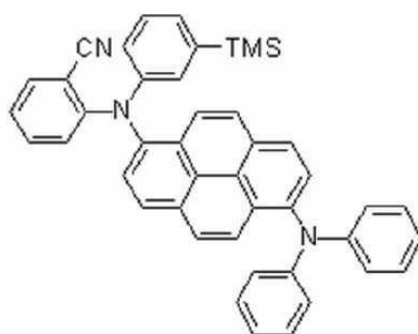
BD 26



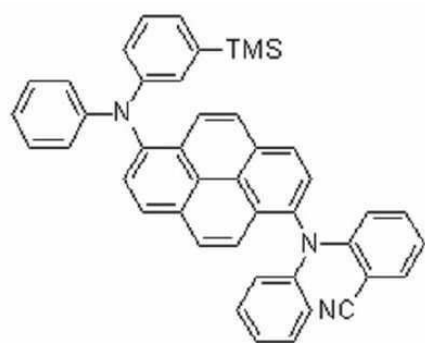
BD 27



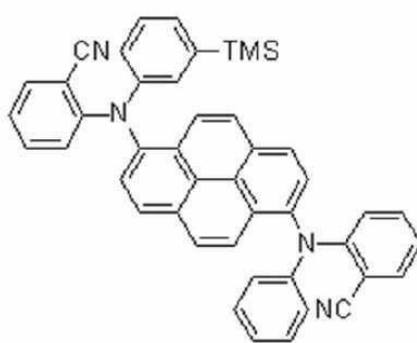
BD 28



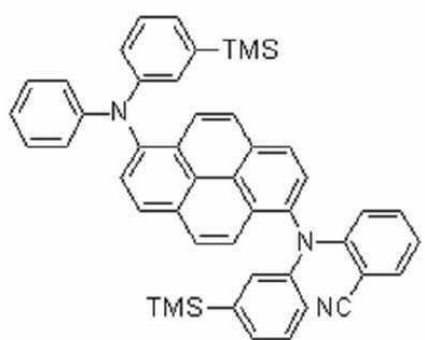
BD 29



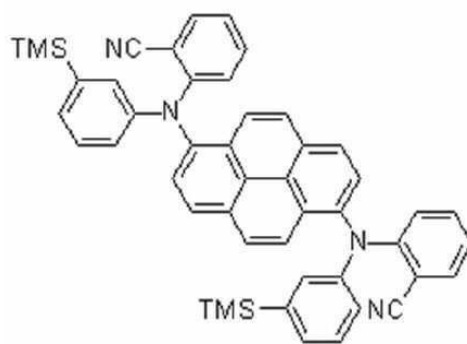
BD 30



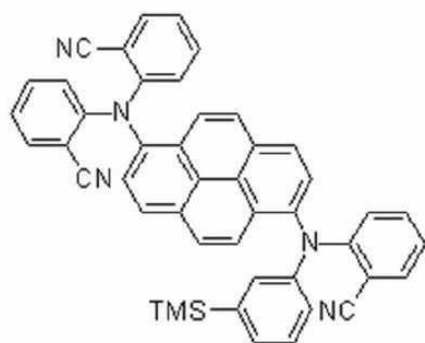
BD 31



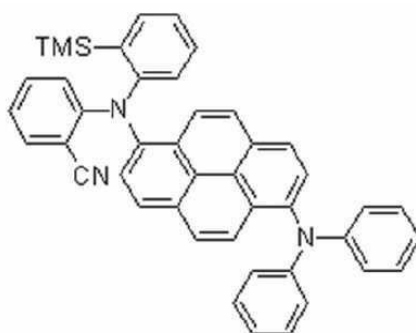
BD 32



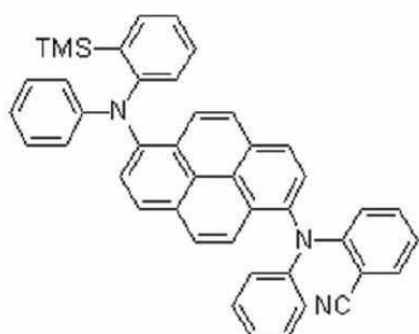
BD 33



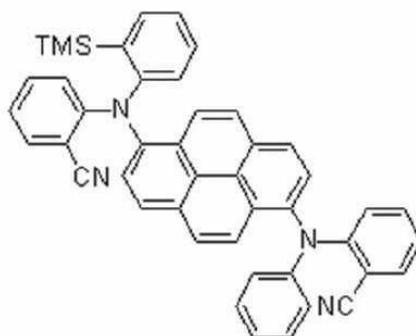
BD 34



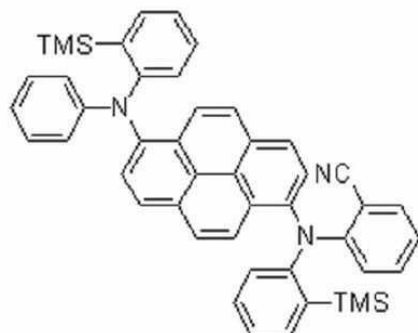
BD 35



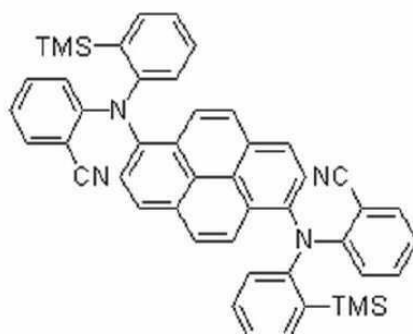
BD 36



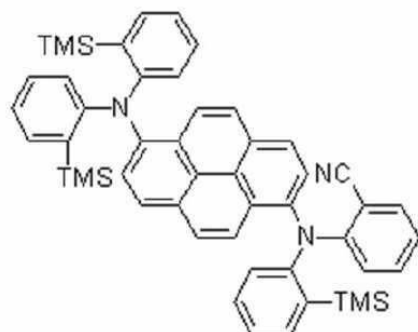
BD 37



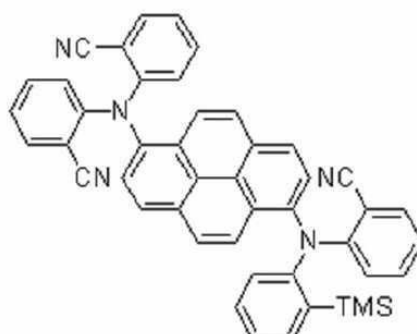
BD 38



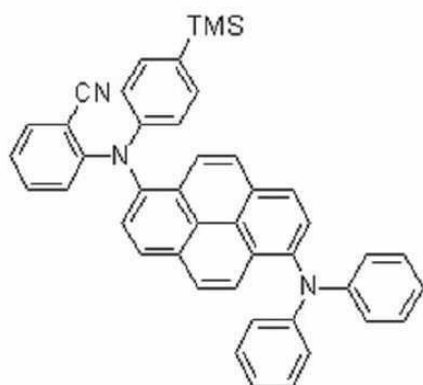
BD 39



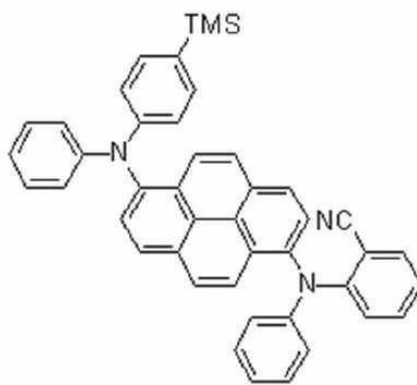
BD 40



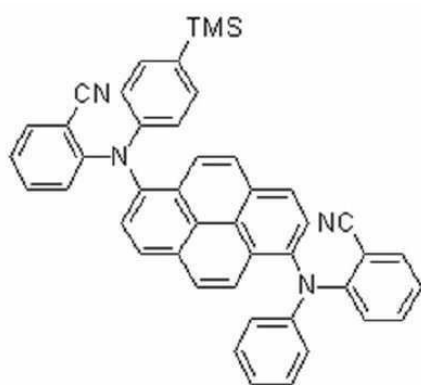
BD 41



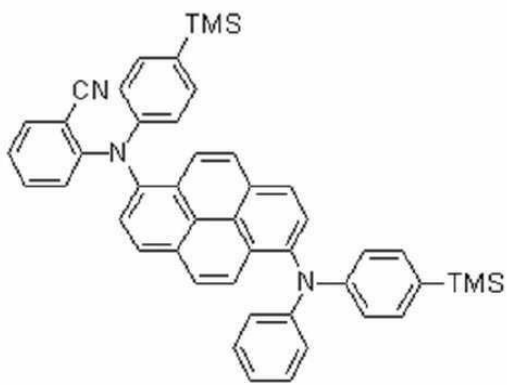
BD 42



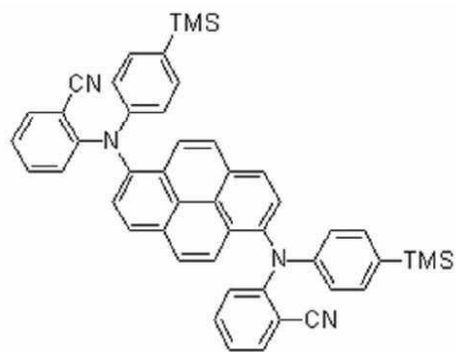
BD 43



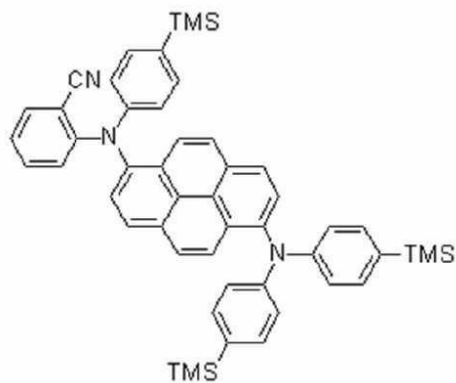
BD 44



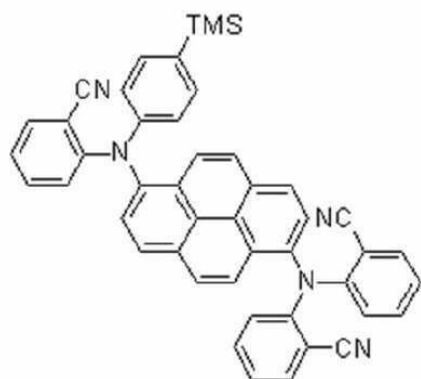
BD 45



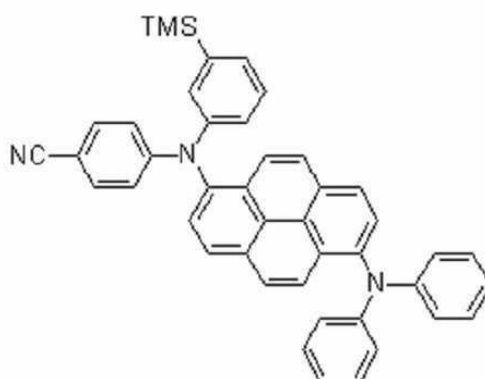
BD 46



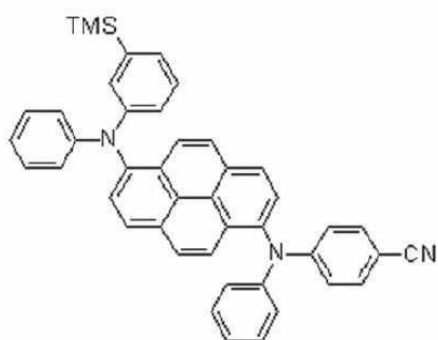
BD 47



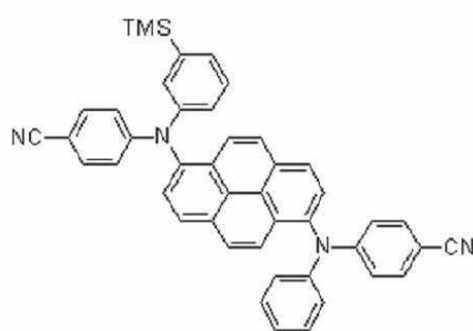
BD 48



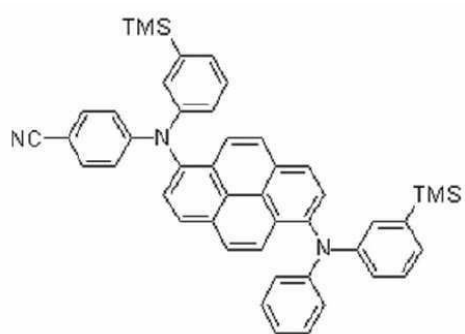
BD 49



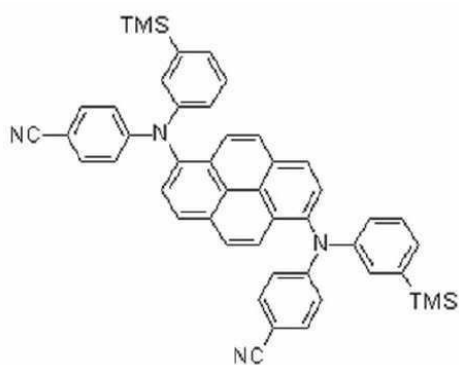
BD 50



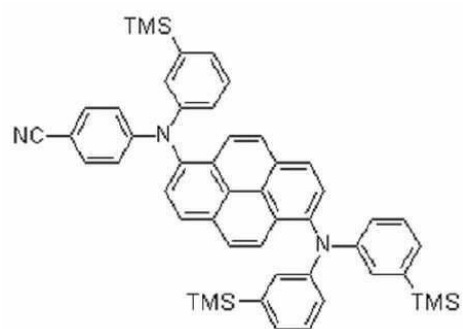
BD 51



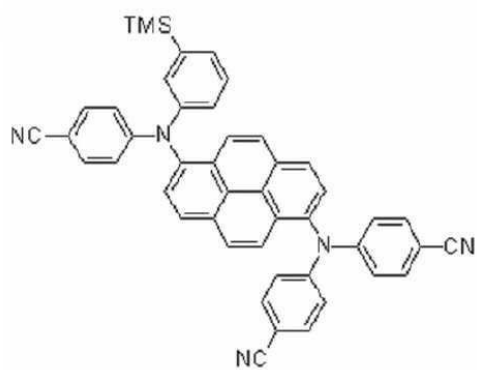
BD 52



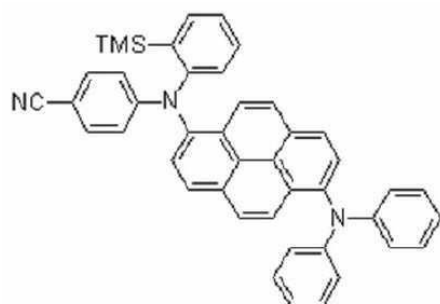
BD 53



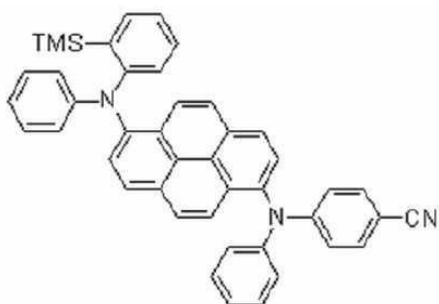
BD 54



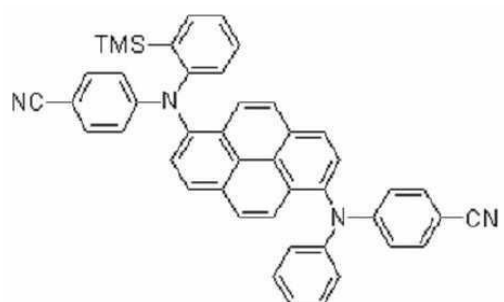
BD 55



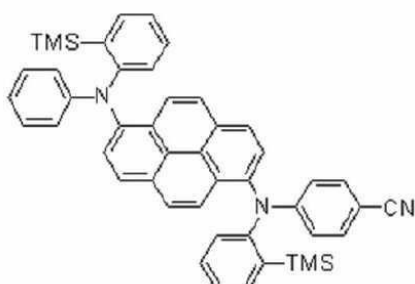
BD 56



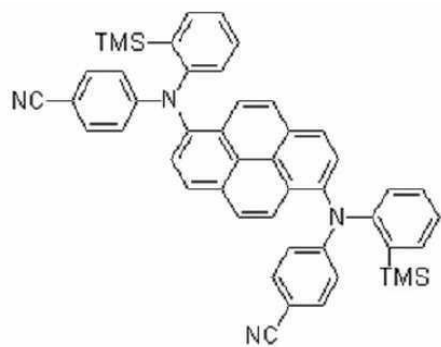
BD 57



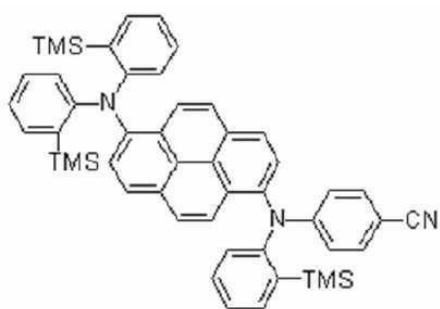
BD 58



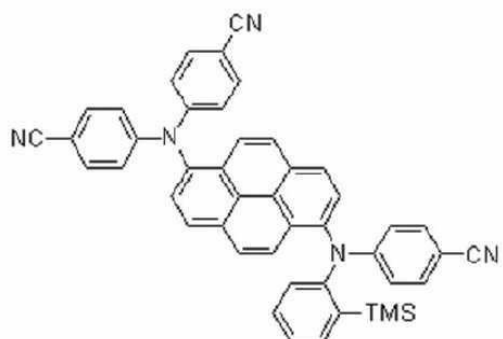
BD 59



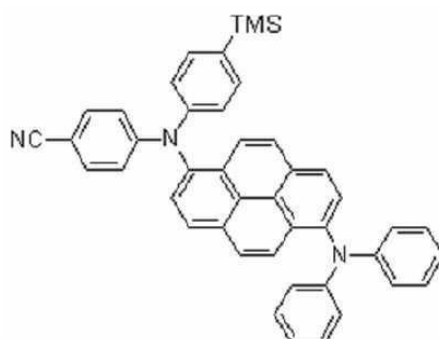
BD 60



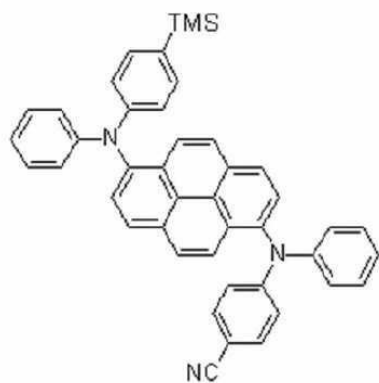
BD 61



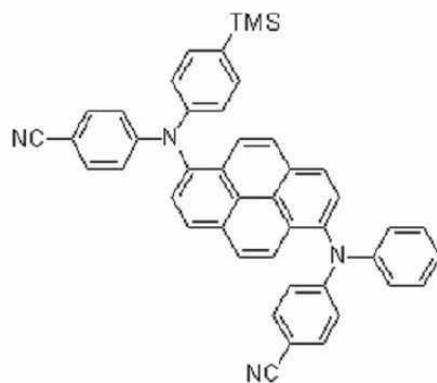
BD 62



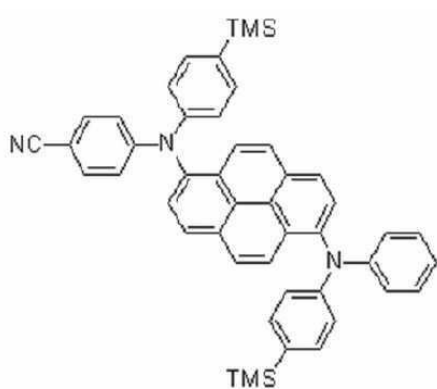
BD 63



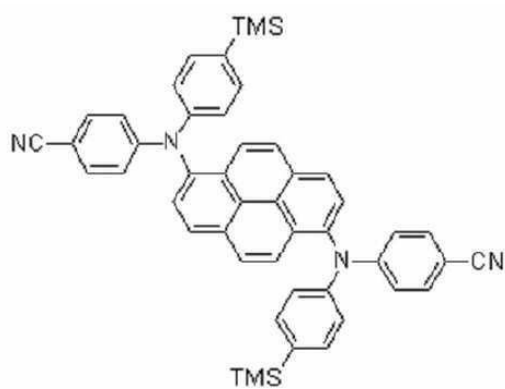
BD 64



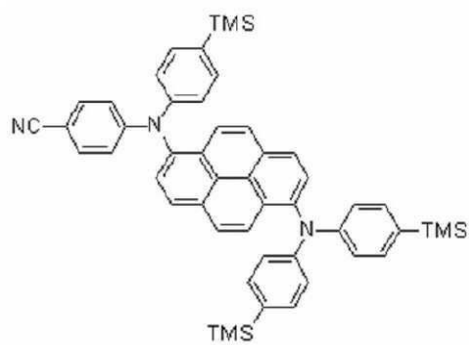
BD 65



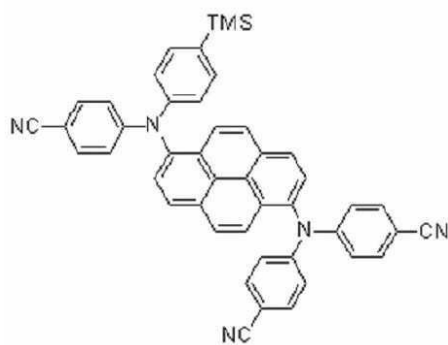
BD 66



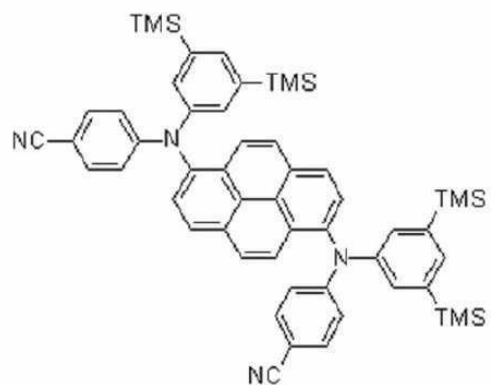
BD 67



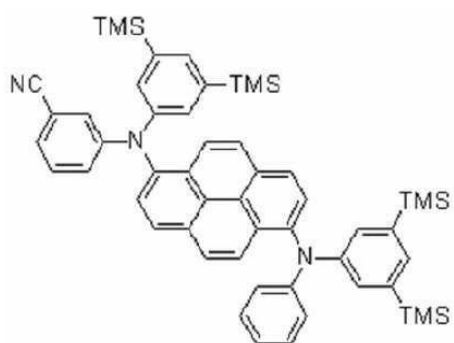
BD 68



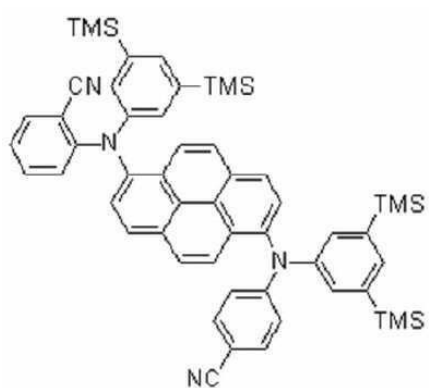
BD 69



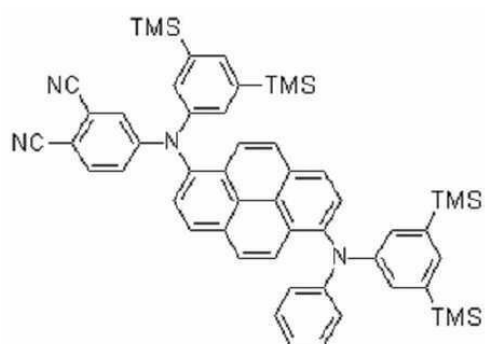
BD 70



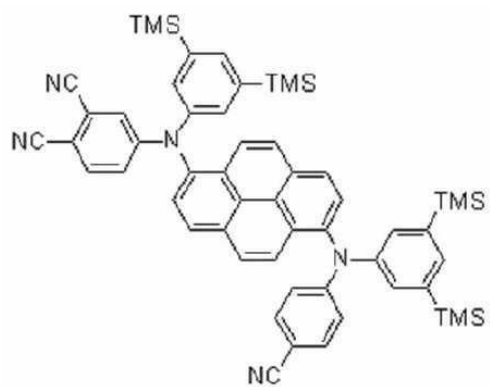
BD 71



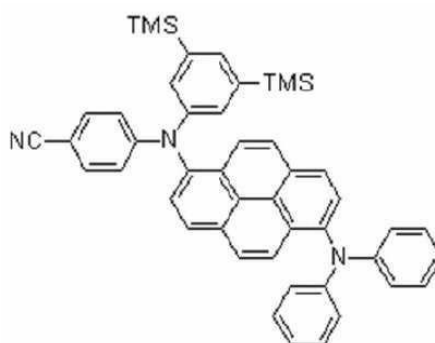
BD 72



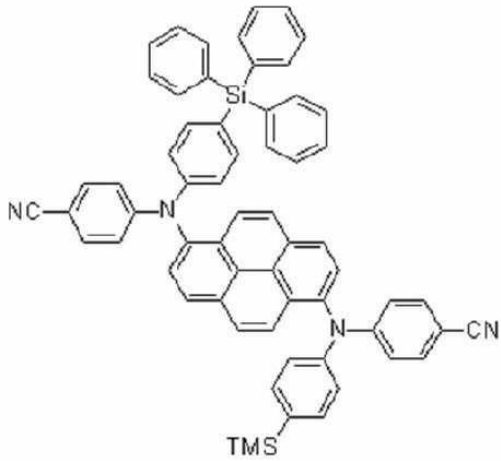
BD 73



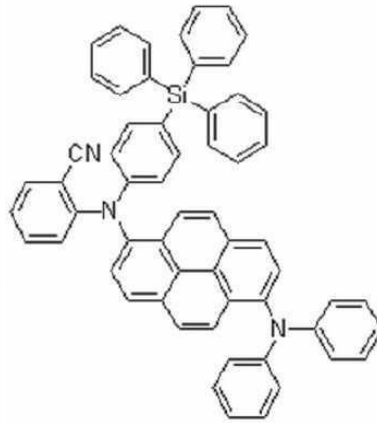
BD 74



BD 75



BD 76



BD 77

BD 78

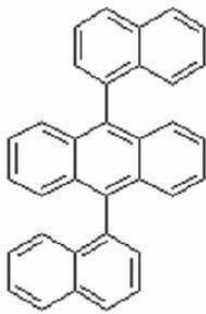
(2)

청구항 3

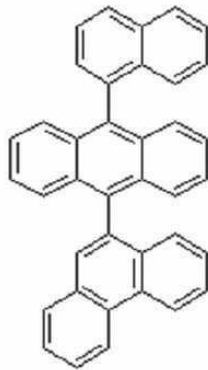
애노드, 유기발광층 및 캐소드를 포함하는 유기전계발광소자에 있어서, 상기 유기발광층은 상기 청구항 제 1항 내지 제 2항 중 어느 한 항에 따른 청색발광화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 4

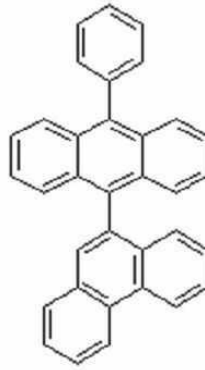
제 3항에 있어서, 상기 유기발광층은 호스트화합물로서 하기 식 3의 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.



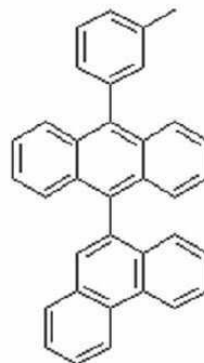
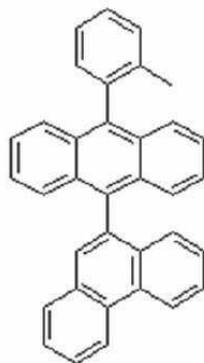
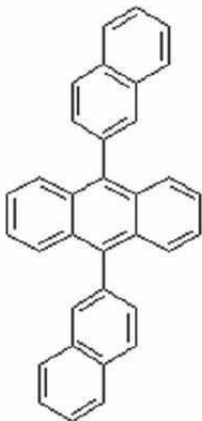
BH-1



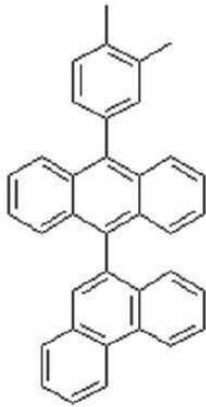
BH-2



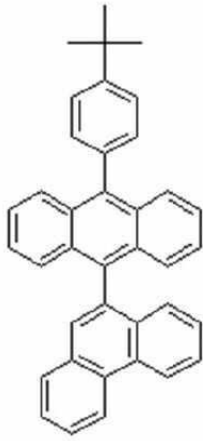
BH-3



BH-4

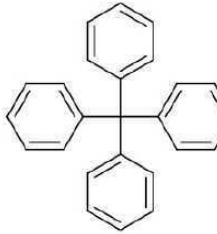


BH-5

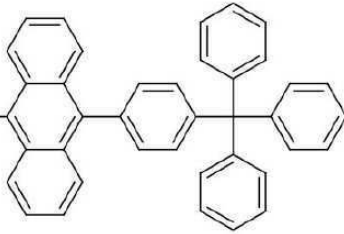


BH-6

BH-7



BH-8

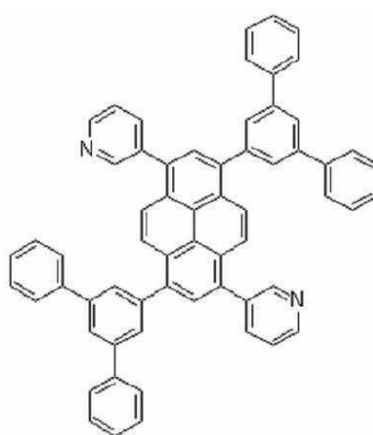
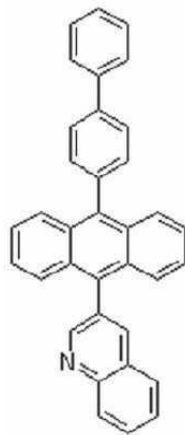
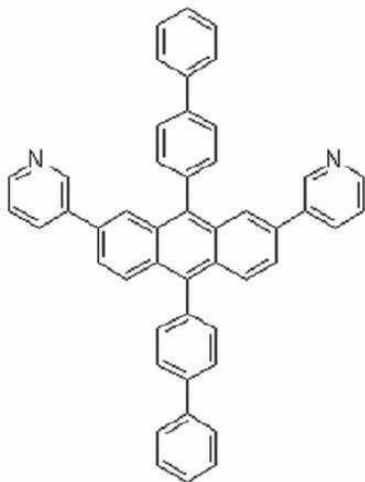


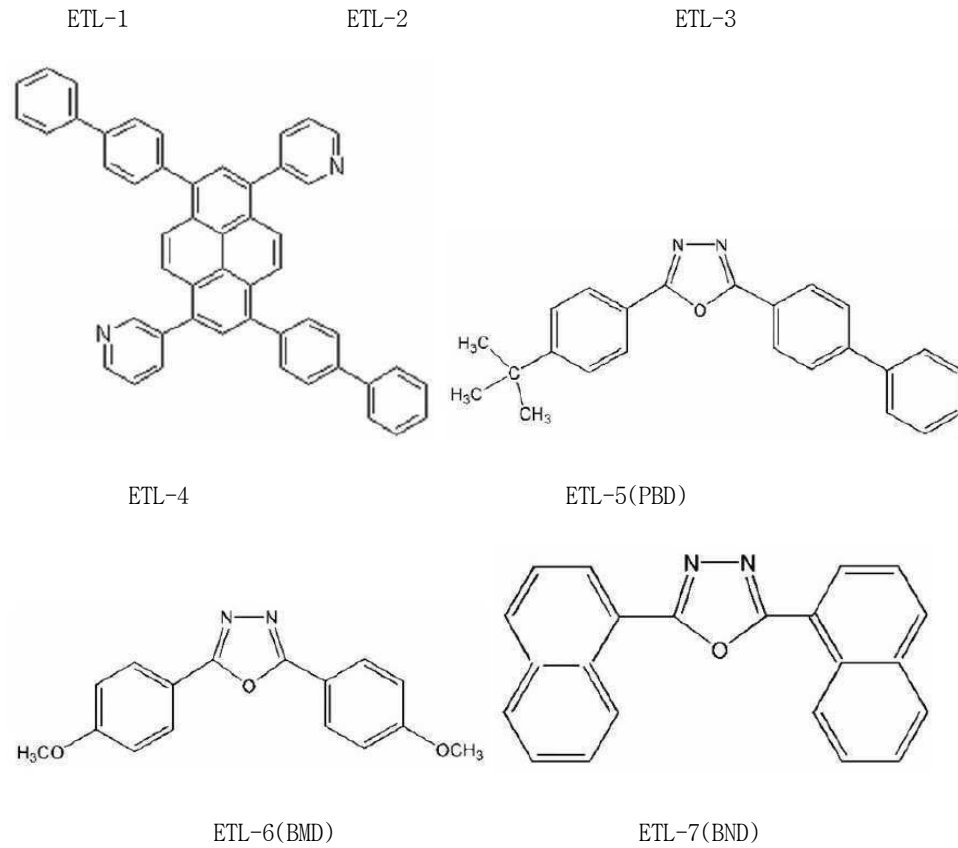
BH-9

(3)

청구항 5

제 3항에 있어서, 상기 유기전계발광소자는 상기 애노드와 상기 유기발광층 사이에 정공수송층이 추가로 적층되어 있고, 상기 캐소드와 상기 유기발광층 사이에 하기 식 4의 화합물이 전자수송층으로 추가로 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.





(4)

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 정공수송층의 하부에 정공주입층이 더 적층 되어 있는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 7

제 5항에 있어서, 상기 전자수송층의 상부에 전자주입층이 더 적층 되어 있는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 8

제 5항에 있어서, 상기 정공수송층은 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐 -[1,1'-비페닐]-4,4'- 디아민(TPD) 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α-NPD)을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 9

제 6항에 있어서, 상기 정공주입층은 CuPc, TCTA, m-MTDATA 또는 DAPEB 를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<7> 본 발명은 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 청색의 색순도 및 수명특성이 우수한 청색발광화합물 및 이를 이용하여 제조된 유기전계발광소자에 관한 것이다.

- <8> 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 적은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 대표적인 평면표시소자인 액정 디스플레이는 기존의 CRT에 비해 경량화라는 장점은 있으나, 시야 각 (viewing angle)이 제한되고 배면 광 (back light)이 반드시 필요하다는 등의 단점을 갖고 있다. 이에 반하여, 새로운 평면표시소자인 유기전계발광소자(organic light emitting diode: OLED)는 자기 발광 현상을 이용한 디스플레이로서, 시야 각이 크고, 액정 디스플레이에 비해 경박, 단소해될 수 있으며, 빠른 응답 속도 등의 장점을 가지고 있다.
- <9> 대표적 유기 발광 다이오드는 1969년 구르니(Gurnee)에 의해서 공지(US3,172,862, US3,173,050)된 이후, 그 성능상의 한계로 인해 다양한 용도에서의 사용이 제한되어 왔으나, 1987년 이스트만 코닥사 (Eastman Kodak co.)의 다층 구조의 유기 발광 다이오드 발표 (C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987); J. Applied Phys., 65, 3610(1989)) 이 후, 기존의 문제점을 극복하면서 빠른 속도로 발전하여 왔다. 현재 유기전계발광소자는 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)이나 무기 전계발광소자 디스플레이에 비해 낮은 구동전압(예, 10V이하), 넓은 시야 각, 고속 응답성, 고 콘트라스트(contrast) 등의 뛰어난 특징을 갖기 때문에, 그래픽 디스플레이의 픽셀(pixel), 텔레비전 영상 디스플레이나 표면광원(surface light source)의 픽셀로서 사용될 수 있으며, 휘수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있고, 매우 얇고 가볍게 만들 수 있으며, 색감이 좋기 때문에 차세대 평면 디스플레이(flat panel display: FPD)에 적합한 소자로 부상하고 있다.
- <10> 이러한 유기전계발광소자는 정공 주입 전극(양극)인 제 1전극(anode)과 전자 주입 전극 (음극)인 제 2전극(cathode) 사이에 형성된 유기발광층에 각각 전자와 정공을 주입하면 전자와 정공이 결합하여 쌍을 이루어 생성된 엑시톤(exciton)이 여기 상태에서 기저 상태로 떨어지면서 소멸하여 발광하는 소자로서, 최근에는 풀-컬러(full-color) 디스플레이에의 응용이 기대되고 있다. 이처럼 풀-컬러(full-color)를 구현하기 위해서는, 녹색(green), 적색(red), 청색(blue)의 3원색의 발광을 나타내는 화소를 패널 위에 배열할 필요가 있는데, 그 방식으로서는 i) 청색, 녹색, 적색의 발광을 나타내는 3종류의 유기발광소자를 배열하는 방법, ii) RGB의 혼색인 백색 발광을 나타내는 소자로부터의 발광을 컬러 필터를 통해 3원색으로 분리하는 방법 및 iii) 청색발광을 나타내는 유기발광소자로부터의 발광을 형광 발광원으로 이용하여 녹색 및 적색의 발광으로 변환시키는 방법 등이 제안되고 있는데, 어느 경우라도 청색 발광은 필수적이며 고효도, 고효율 및 고색순도의 청색발광물질에 대한 필요성이 절실해지고 있다.
- <11> 미국등록특허공보 제US 6,455,720호에는 청색발광물질로서, 2,2-(디아릴)비닐포스핀 (2,2-(Diarlyl)vinylphosphine)이 개시되어 있고, 대한민국공개특허공보 제2002-0070333호에는 중심부는 디페닐안트라센 구조를 가지며, 아릴기가 말단에 치환된 청색 발광 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자가 개시되어 있지만 발광효율 및 휘도가 충분하지 않다는 문제점이 있었다.
- <12> 대한민국 등록특허공보 제525408호에는 디페닐 아민 유도체로 치환된 피렌계 화합물을 이용한 유기전계발광소자가 개시되어 있으나, 색좌표가 $x=0.146$, $y=0.205$ 로서 청색의 색순도가 낮아서 진한 청색(deep)의 구현이 어렵기 때문에 천연색의 풀컬러 디스플레이를 구현하는데 문제가 있었다.
- <13> 한편, 미국등록특허공보 제US5153073호에도 디페닐 아민 유도체로 치환된 피렌계 화합물을 이용한 전계발광소자가 개시되어 있으나, 청색의 색순도가 떨어져서 청녹색의 빛을 띠는 경우가 대부분이고, 그나마 청색 계열의 발광이 일어나는 경우에도 휘도가 매우 떨어진다는 단점이 있었다.
- <14> WO 2004/083162 A1호에는 디페닐 아민 유도체로 치환된 피렌계 화합물을 이용한 유기전계발광소자가 개시되어 있으나, 청색의 색순도가 낮아서 진한 청색(deep blue)의 구현이 어렵기 때문에 천연색의 풀컬러 디스플레이를 구현하는데 문제가 있다.
- <15> 또한, WO 2005/108348 A1호에는 치환 또는 비치환된 디페닐아민기가 피렌계 화합물에 직접 치환된 방향족 아민 유도체가 개시되어 있으나, 피렌고리에 직접 아릴 또는 알킬기가 치환되어 있기 때문에 청녹색의 빛을 띠는 문제점이 있었다.

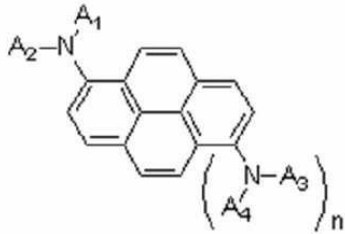
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <16> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 청색의 색순도가 우수하고 수명이 긴 청색발광화합물을 제공하는 것이다.
- <17> 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 청색발광화합물을 이용한 유기전계발광소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

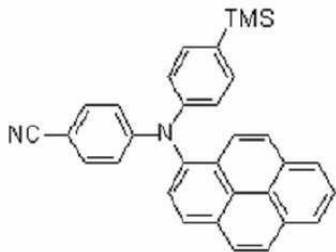
- <18> 본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,
 <19> 하기 화학식 1의 청색발광화합물을 제공한다.

화학식 1

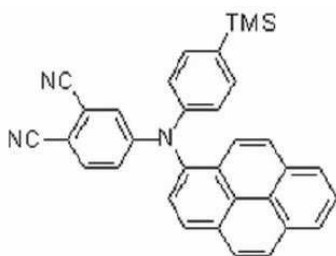


- <20>
 <21> (상기 화학식 1에서 $A_1 \sim A_4$ 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 4 내지 19의 N, S, O를 포함하는 헤테로아릴기이며, 상기 치환체는 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 시아노, 탄소수 1 내지 10의 알킬아미노, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴기, 할로젠, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 6 내지 10의 아릴옥시기, 탄소수 6 내지 10의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 10의 아릴실릴기 및 수소로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이되, 상기 $A_1 \sim A_4$ 의 치환기는 하나 이상의 시아노기 및 하나 이상의 알킬실릴기 또는 아릴실릴기를 포함함. (단, $n = 0 \sim 1$))
 <22> 본 발명의 일 실시예에 의하면 상기 청색발광화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, TMS는 트리메틸실릴(Trimethylsilyl)을 의미한다.

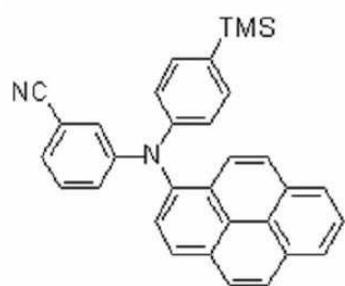
화학식 2



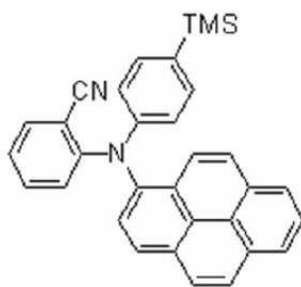
- <23>
 <24> BD 01



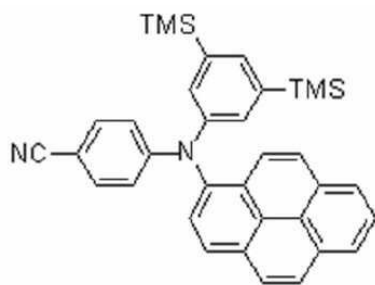
- <25>
 <26> BD 02



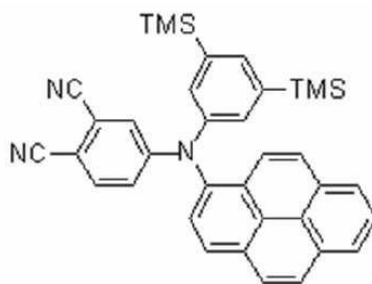
BD 03



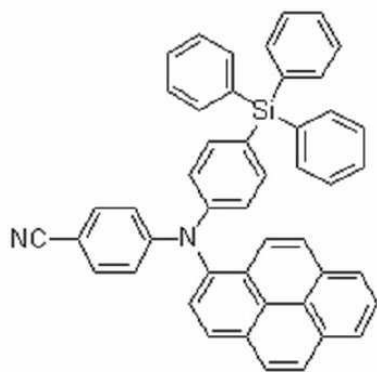
BD 04



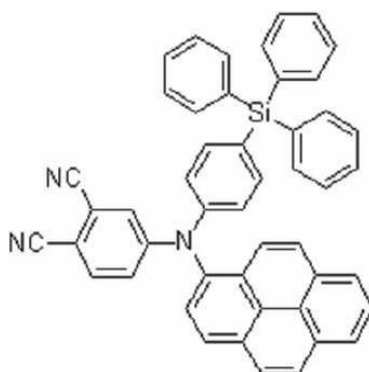
BD 05



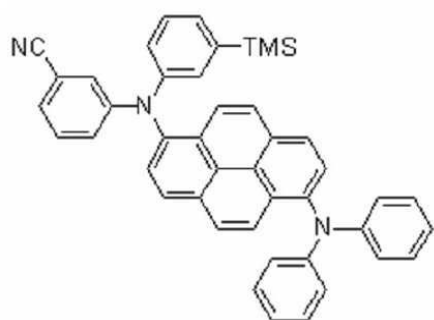
BD 06



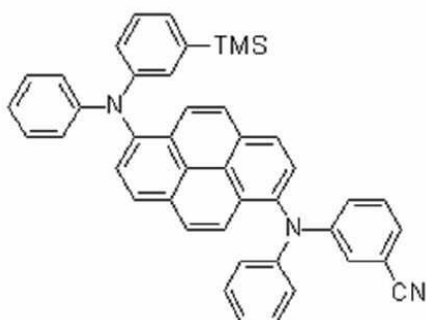
BD 07



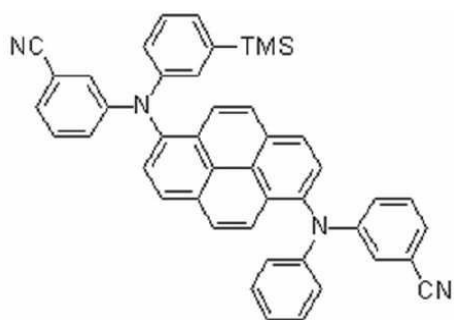
BD 08



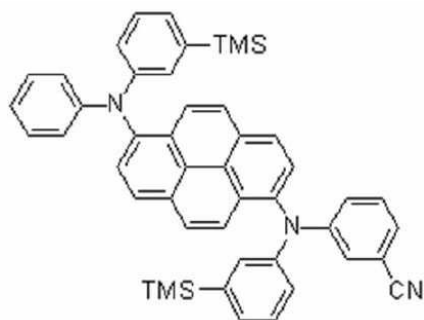
BD 09



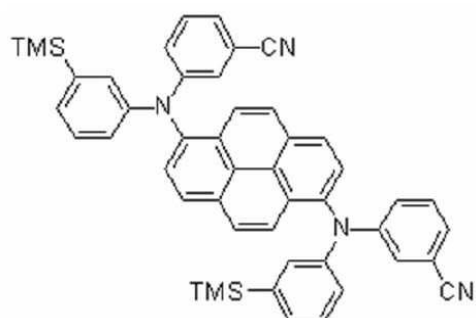
BD 10



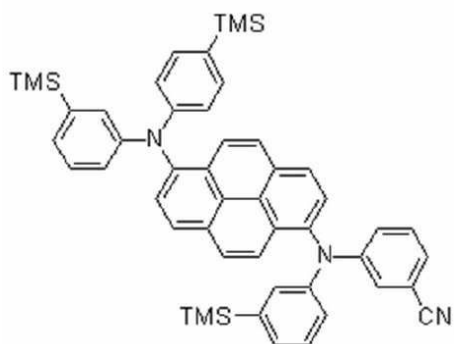
BD 11



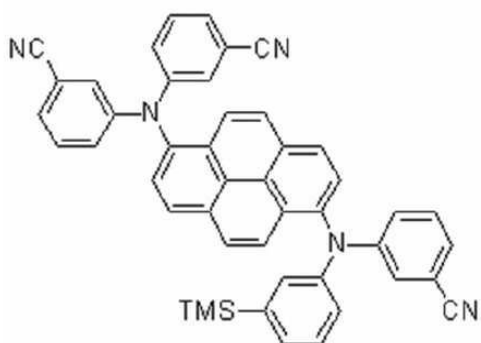
BD 12



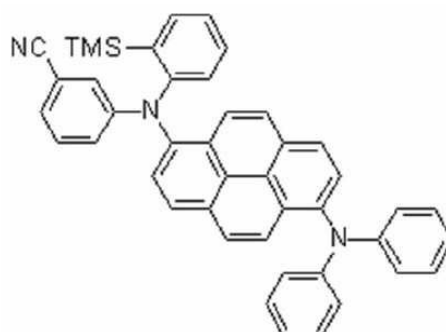
BD 13



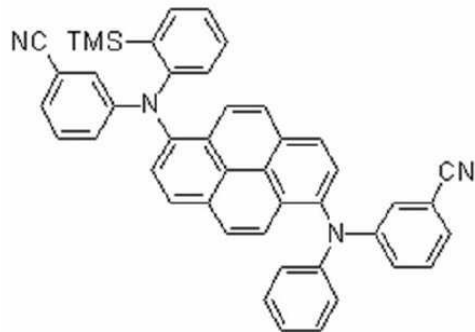
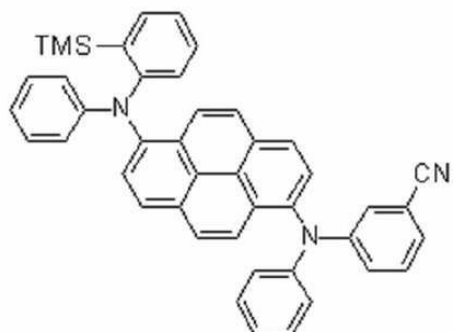
BD 14



BD 15

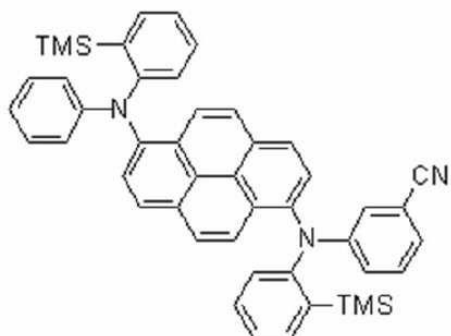


BD 16

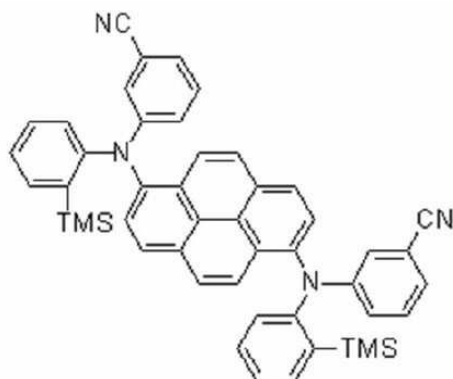


<42>

BD 17



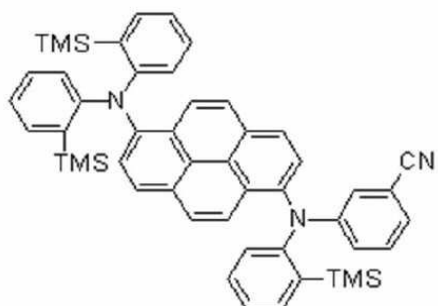
BD 18



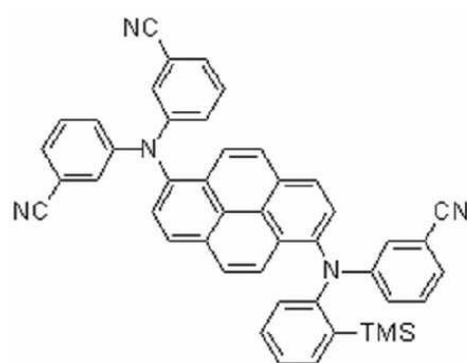
<43>

<44>

BD 19



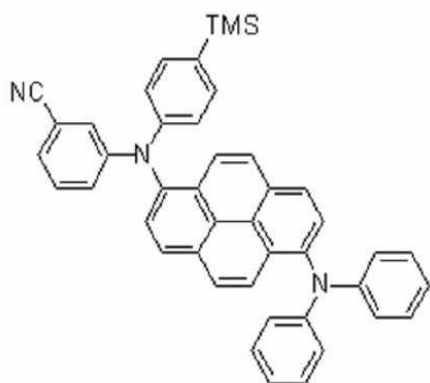
BD 20



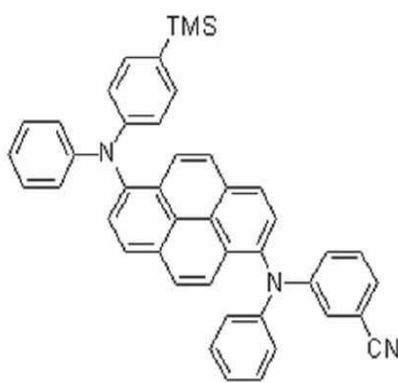
<45>

<46>

BD 21



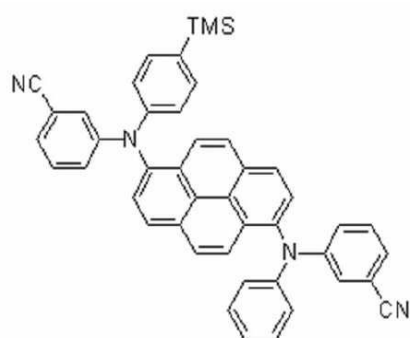
BD 22



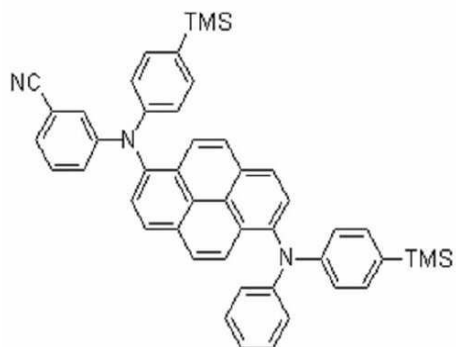
<47>

<48>

BD 23



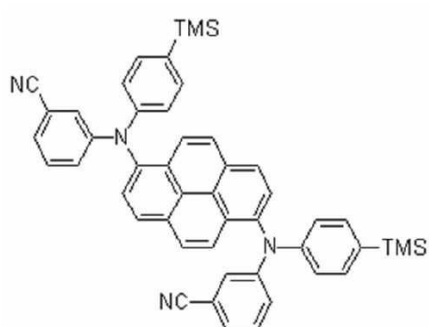
BD 24



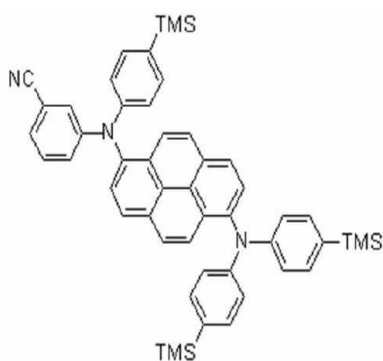
<49>

<50>

BD 25



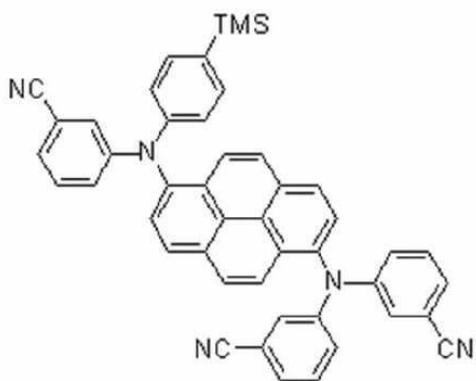
BD 26



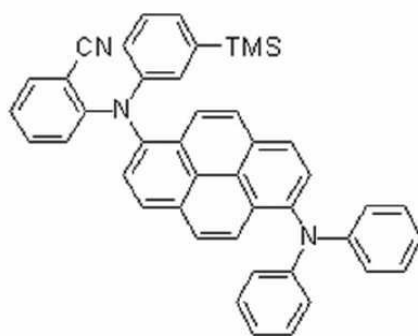
<51>

<52>

BD 27



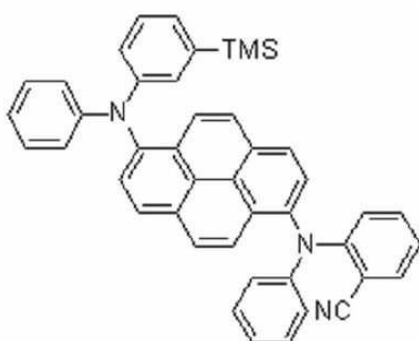
BD 28



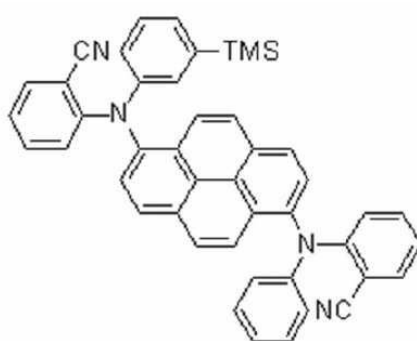
<53>

<54>

BD 29



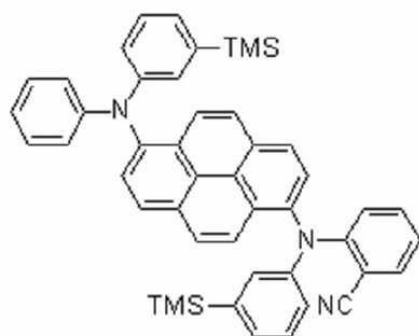
BD 30



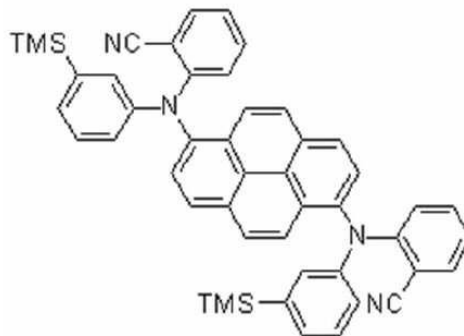
<55>

<56>

BD 31



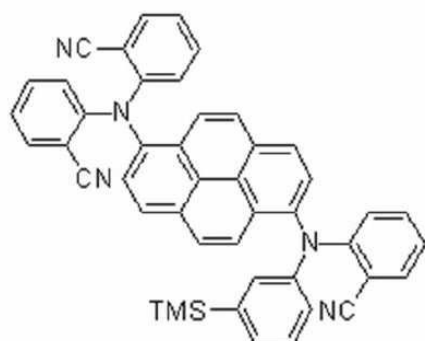
BD 32



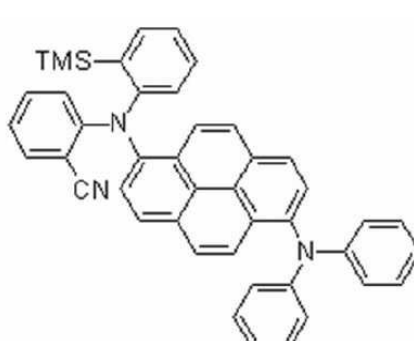
<57>

<58>

BD 33



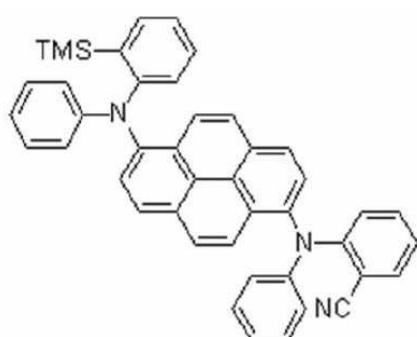
BD 34



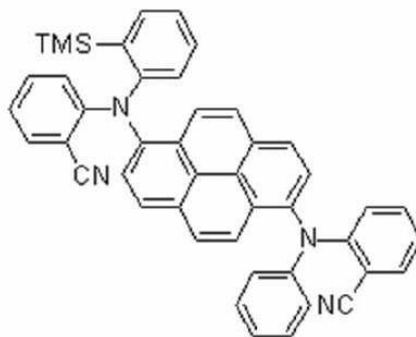
<59>

<60>

BD 35



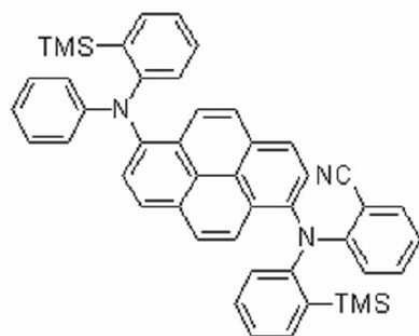
BD 36



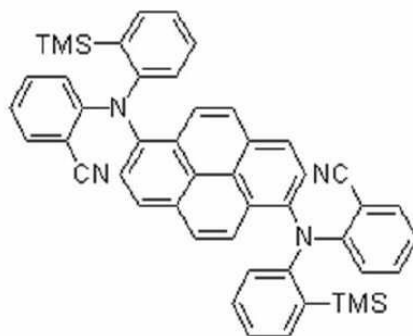
<61>

<62>

BD 37



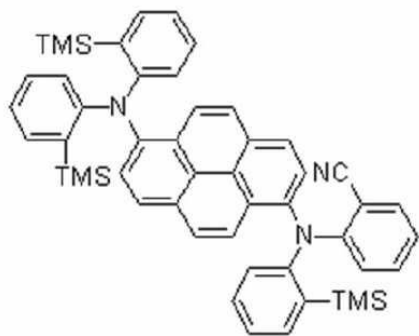
BD 38



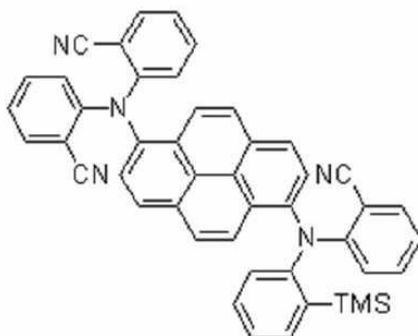
<63>

<64>

BD 39



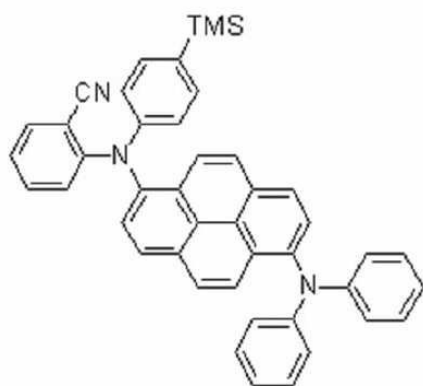
BD 40



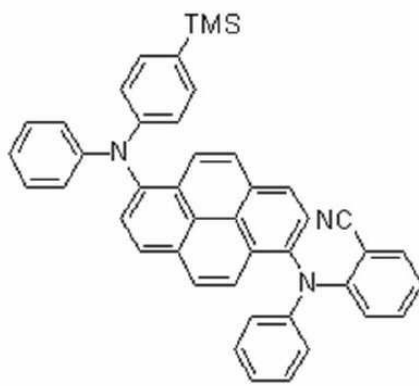
<65>

<66>

BD 41



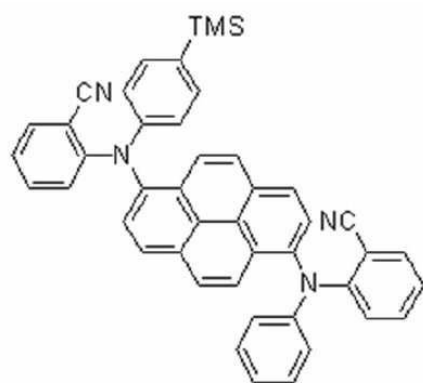
BD 42



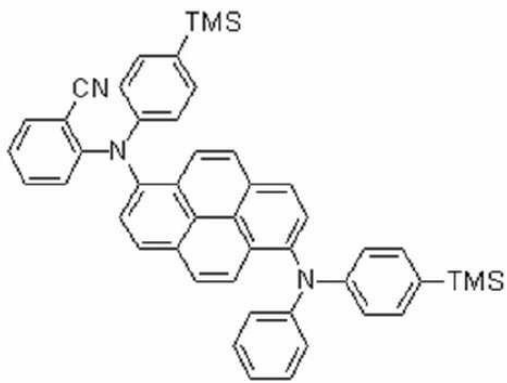
<67>

<68>

BD 43



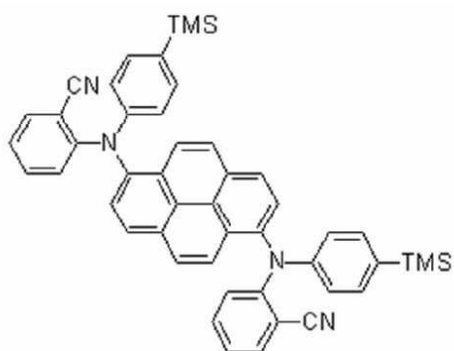
BD 44



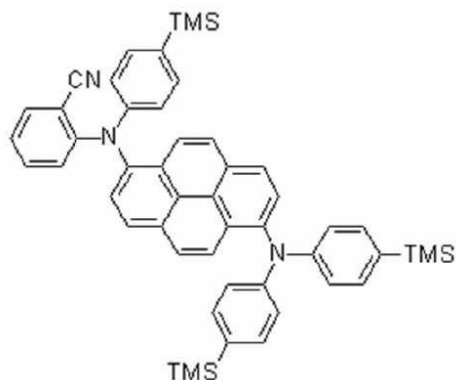
<69>

<70>

BD 45



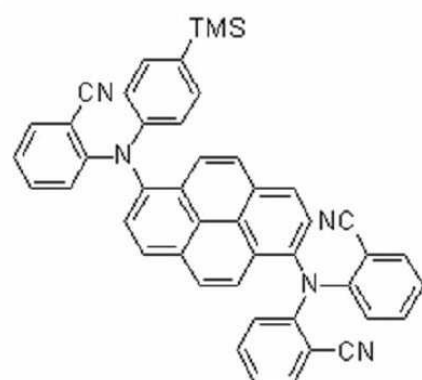
BD 46



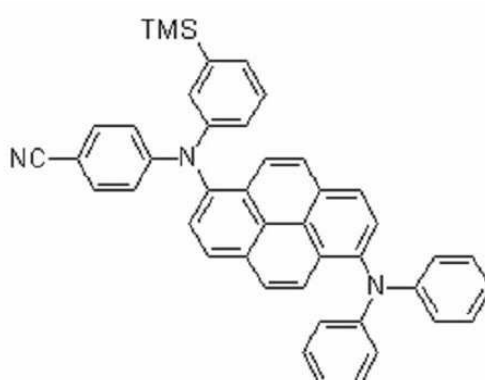
<71>

<72>

BD 47



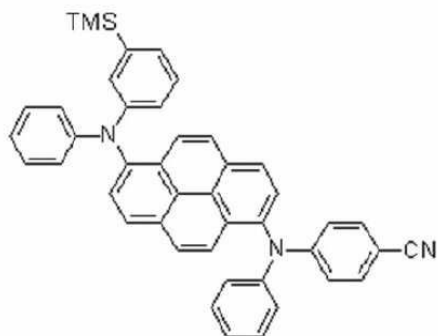
BD 48



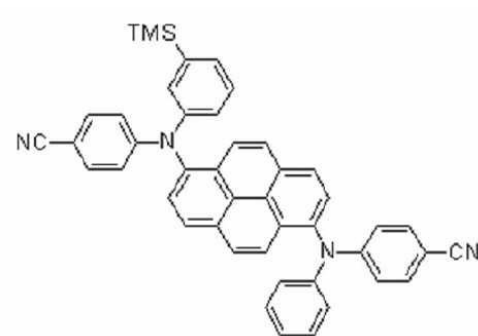
<73>

<74>

BD 49



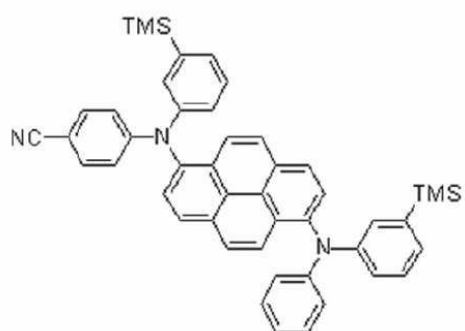
BD 50



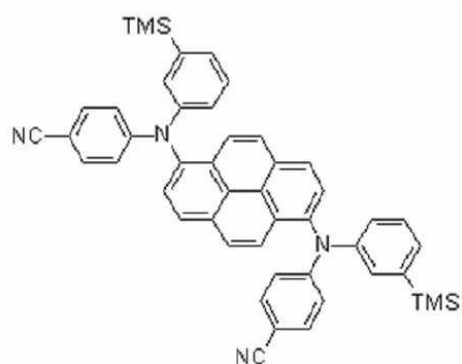
<75>

<76>

BD 51



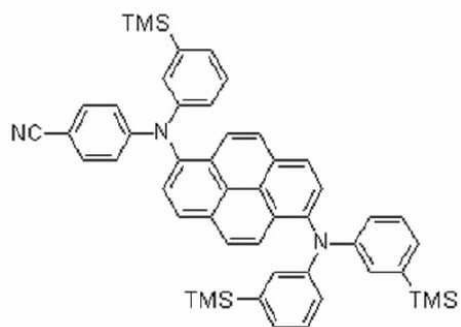
BD 52



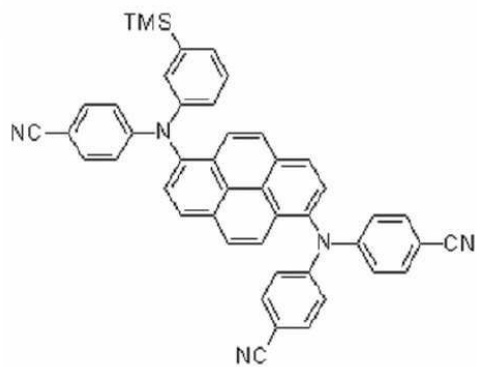
<77>

<78>

BD 53



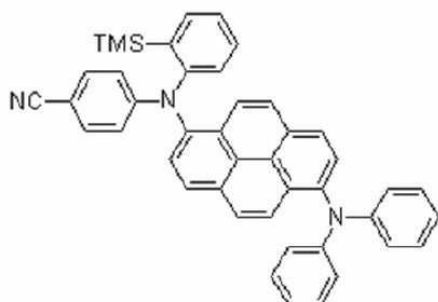
BD 54



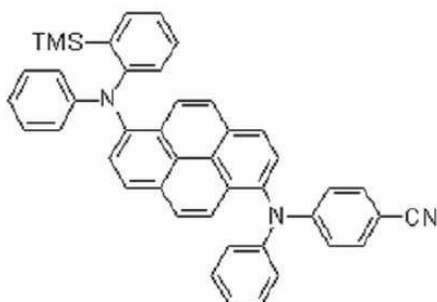
<79>

<80>

BD 55



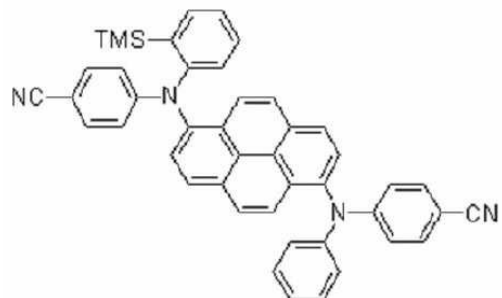
BD 56



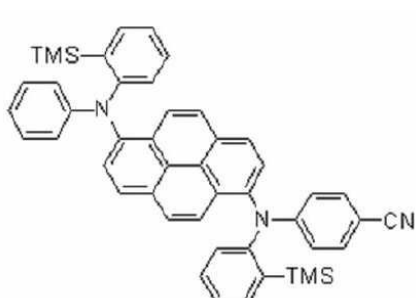
<81>

<82>

BD 57



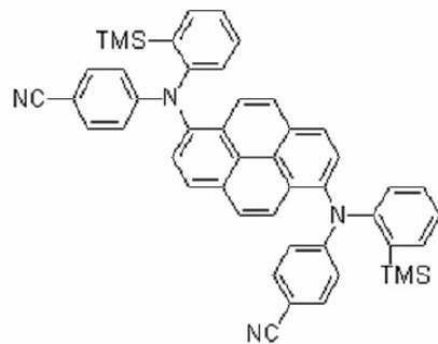
BD 58



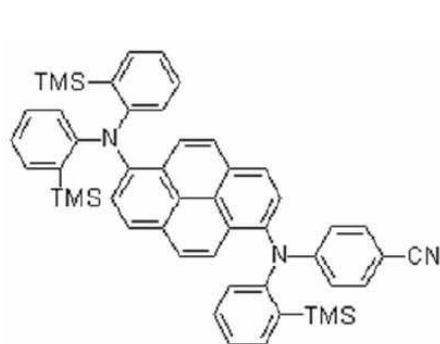
<83>

<84>

BD 59



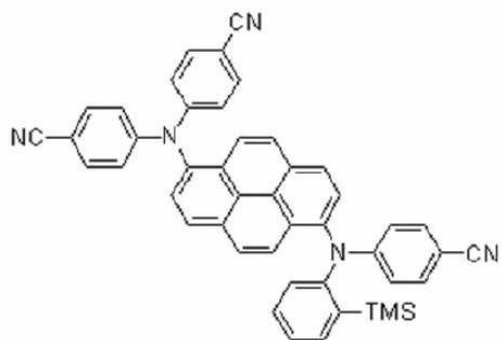
BD 60



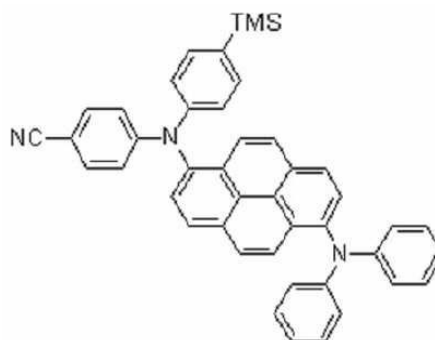
<85>

<86>

BD 61



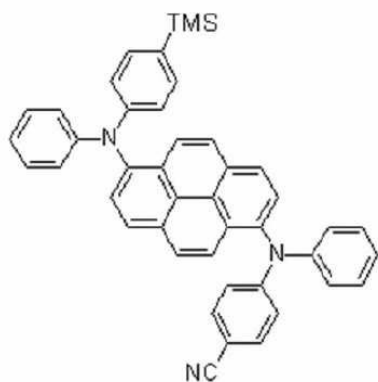
BD 62



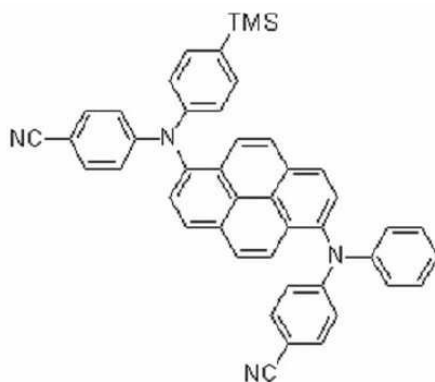
<87>

<88>

BD 63



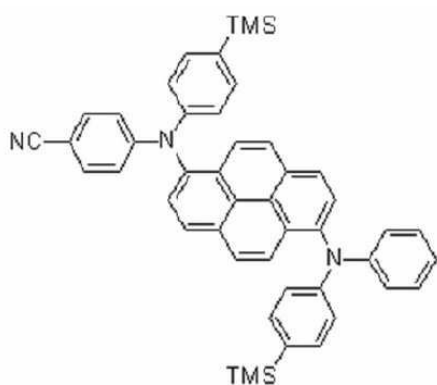
BD 64



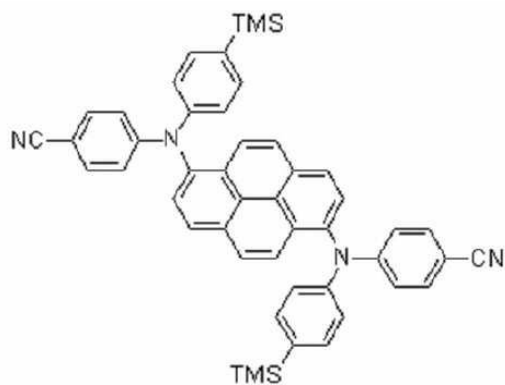
<89>

<90>

BD 65



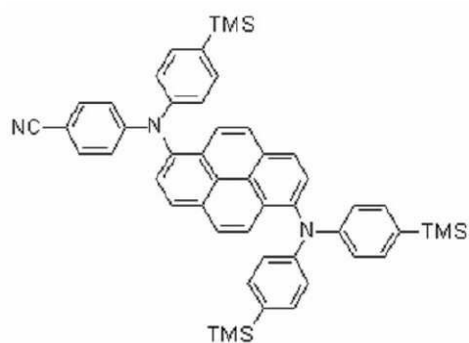
BD 66



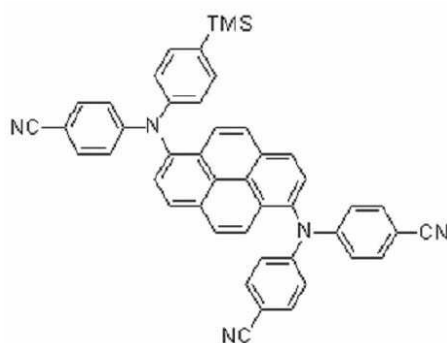
<91>

<92>

BD 67



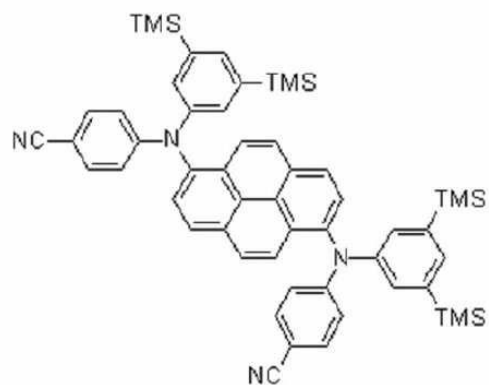
BD 68



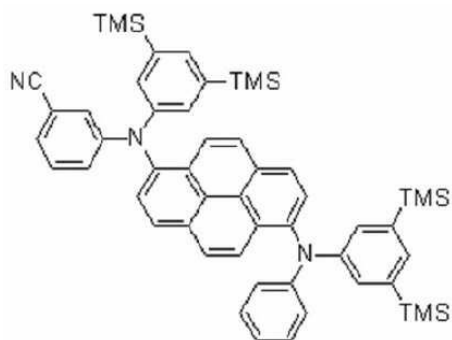
<93>

<94>

BD 69



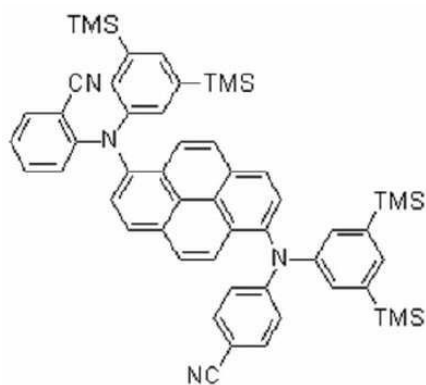
BD 70



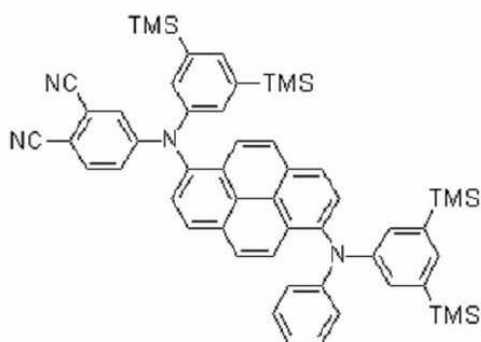
<95>

<96>

BD 71



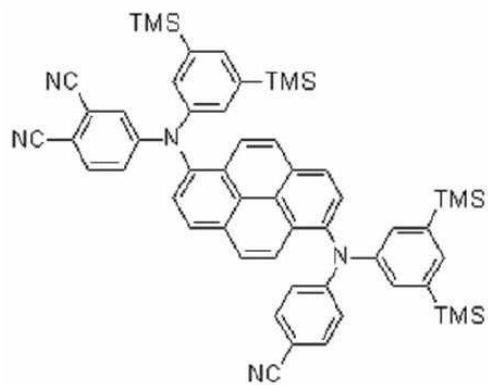
BD 72



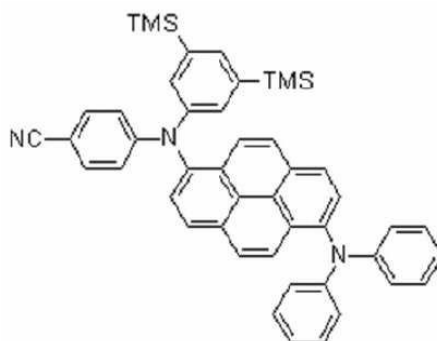
<97>

<98>

BD 73



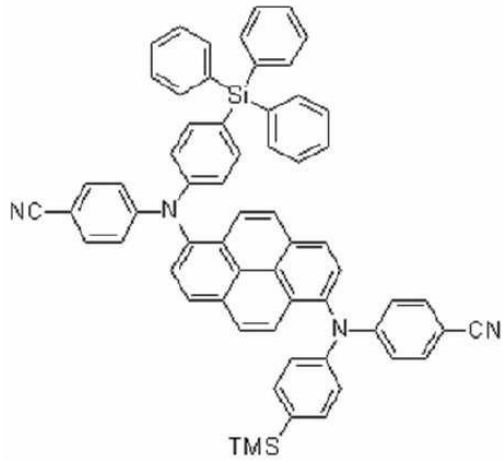
BD 74



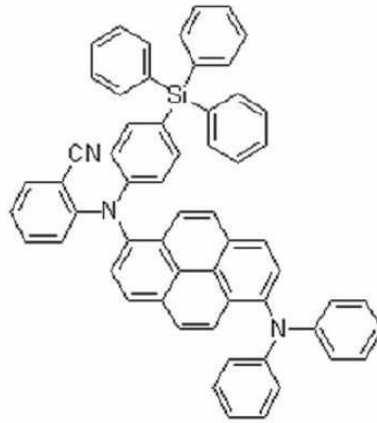
<99>

<100>

BD 75



BD 76



<101>

<102>

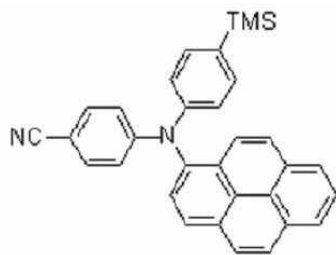
BD 77

BD 78

<103>

본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 청색발광화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

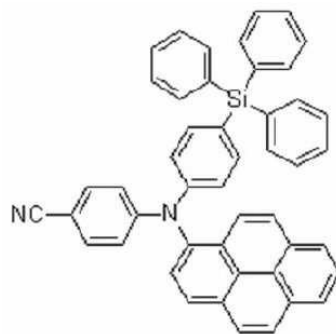
화학식 3



<104>

<105>

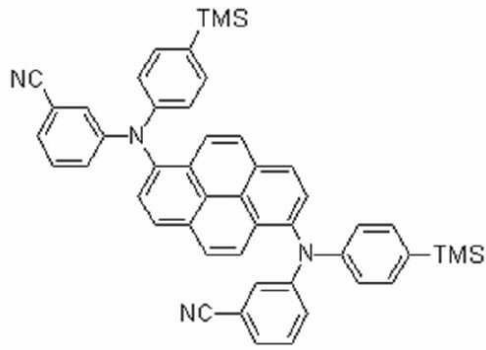
BD 01



<106>

<107>

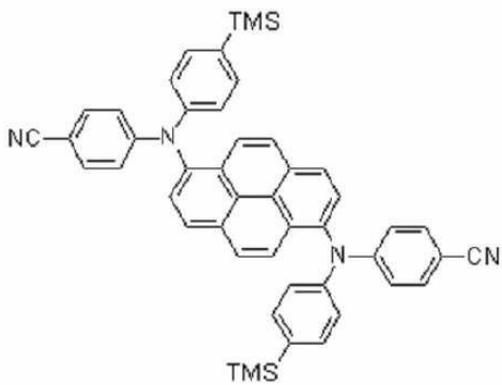
BD 07



<108>

<109>

BD 27



<110>

<111>

BD 68

BD 71

<112>

<113>

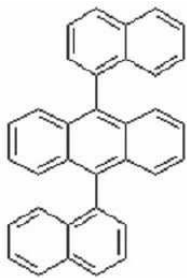
<114>

본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

애노드, 유기발광층 및 캐소드를 포함하는 유기전계발광소자에 있어서, 상기 유기발광층은 상기 화학식 1로 표시되는 청색발광화합물을 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다.

본 발명에 따른 유기전계발광소자는 상기 유기발광층에 하기 화학식 4로 표시되는 안트라센 계열의 호스트화합물을 더 포함할 수 있다.

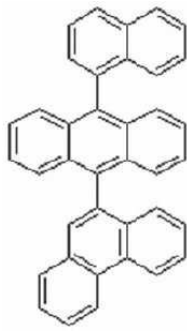
화학식 4



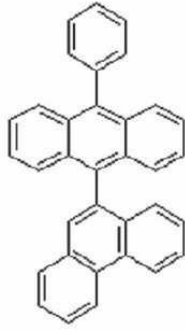
<115>

<116>

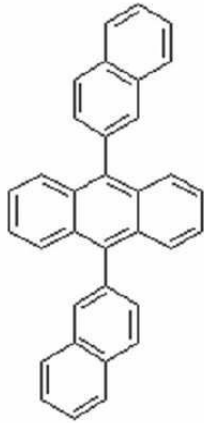
BH-1



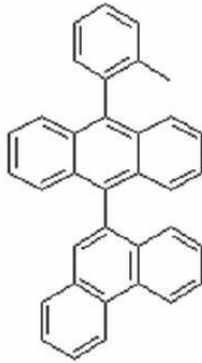
BH-2



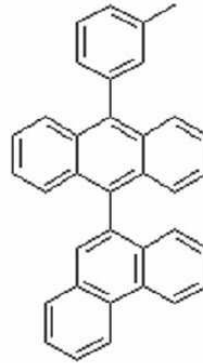
BH-3



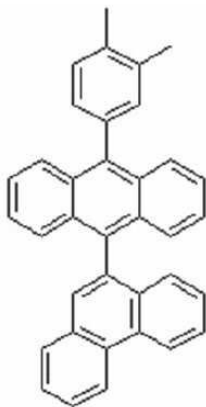
BH-4



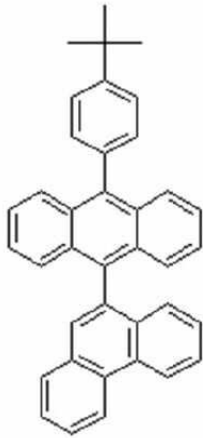
BH-5



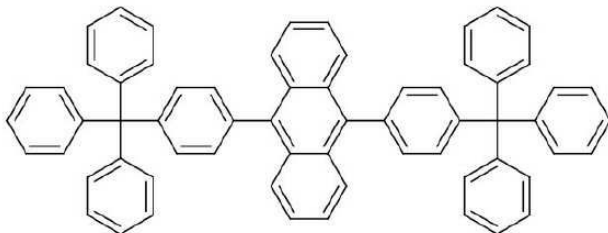
BH-6



BH-7



BH-8



BH-9

본 발명에 따른 유기전계발광소자는 상기 애노드와 상기 유기발광층 사이에 정공수송층이 추가로 적층 되어 있

고, 상기 캐소드와 상기 유기발광층 사이에 전자수송층이 추가로 적층 되어 있는 것일 수 있다.

<126> 또한, 상기 정공수송층의 하부에 정공주입층이 더 적층 되어 있는 것일 수 있다.

<127> 또한, 상기 전자수송층의 상부에 전자주입층이 더 적층 되어 있는 것일 수 있다.

<128> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 정공수송층은 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐 -[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD) 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α -NPD) 을 포함하는 것일 수 있다.

<129> 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 본 발명에 따른 정공주입층은 CuPc, TCTA, m-MTDATA 또는 DAPEB 를 포함하는 것일 수 있다.

<130> 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

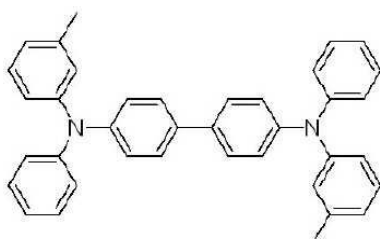
<131> 본 발명에 따른 청색발광화합물은 피렌 유도체의 페닐치환기에 시아노기가 치환되어 있기 때문에 색순도를 향상시킬 수 있으며 알킬실릴 또는 아릴실릴기에 의하여 수명특성이 향상된다는 것을 특징으로 한다. 일반적으로 전기음성도가 큰, 다양한 전자-끌개(electron-withdrawing group)을 도입하게 되면 색순도가 향상되지만, 효율이 대폭 감소하게 되기 때문에 청색 발광화합물로 사용하기가 불가능한 반면, 본 발명에서는 효율이 유지되면서도 색순도 향상의 효과를 가져올 수 있으며, 알킬실릴 또는 아릴실릴기의 역할에 의하여 수명특성이 향상된다는 장점이 있다.

<132> 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 상기 화학식 1로 표시되는 청색발광화합물을 포함하는 유기발광층과 애노드 및 캐소드를 포함하며, 상기 청색발광화합물의 색순도가 우수하기 때문에 풀 컬러 디스플레이의 구현이 가능하며 소자의 수명이 장시간이라는 특징이 있다.

<133> 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 상기 유기발광층에 상기 화학식 4로 표시되는 안트라센계 호스트화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 발광층에 상기 안트라센계 화합물이 더 포함되는 경우에는 본 발명에 따른 피렌 유도체는 게스트 재료로서의 기능을 하고, 상기 안트라센계 화합물은 호스트 재료로서의 기능을 하게 된다. 즉, 상기 안트라센계 화합물의 광 흡수 파장은 상기 피렌 유도체의 광흡수 파장 보다 단파장 측에 존재하며, 상기 안트라센계 화합물의 주 발광 파장은 상기 피렌 유도체의 광 흡수 파장과 거의 일치하기 때문에, 양자가 유기발광층 내에 함께 존재하게 되면 호스트 재료는 여기 에너지를 게스트 재료로 전달시키면서 자체적으로 발광하지 않고 기저상태로 돌아가고, 여기 상태가 된 게스트 재료만이 여기 에너지를 청색광으로 발광하기 때문에 청색광의 발광효율이 우수해진다는 장점을 갖게 된다. 또한, 일반적으로 박막 중에 발광 분자가 단독 또는 고농도로 존재하는 경우에는 발광 분자끼리 접근함으로써 발광 분자 사이에서 상호작용이 일어나고 농도 소광의 발광 효율 저하 현상이 발생할 수 있게 되지만, 상기 유기발광층 내에 호스트 화합물을 함께 사용하게 되면 게스트 화합물이 비교적 저 농도로 분산될 수 있으므로 상기와 같은 농도 소광 현상을 효과적으로 억제할 수 있다는 장점이 있다.

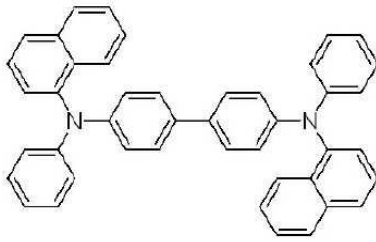
<134> 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 상기 애노드와 상기 유기발광층 사이에 정공수송층(HTL: Hole Transport Layer)이 추가로 적층 되어 있고, 상기 캐소드와 상기 유기발광층 사이에 전자수송층(ETL: Electron Transport Layer)이 추가로 적층 되어 있는 것일 수 있는데, 상기 정공수송층은 애노드로부터 정공을 주입하기 쉽게 하기 위하여 적층 되는 것으로서, 상기 정공수송층의 재료로는 이온화 포텐셜이 작은 전자 공여성 분자가 사용되는데, 주로 트리페닐아민을 기본 골격으로 하는 디아민, 트리아민 또는 테트라아민 유도체가 많이 사용되고 있다. 본 발명에서도 상기 정공수송층의 재료로서 당 업계에 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 하기 화학식 5의 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐 -[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD) 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α -NPD) 등을 사용할 수 있다.

화학식 5



<135>

<136> HTL-1(TPD)

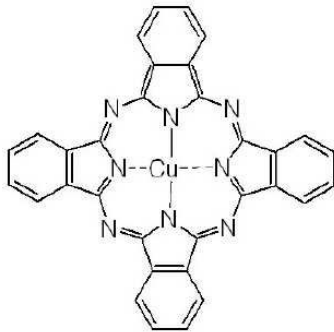


<137>

<138> HTL-2(α -NPD)

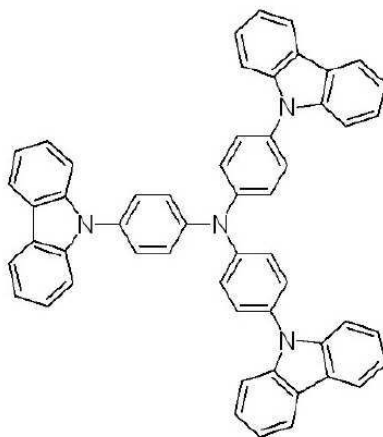
<139> 상기 정공수송층의 하부에는 정공주입층(HIL: Hole Injecting Layer)을 추가적으로 더 적층할 수 있는데, 상기 정공층 재료 역시 당 업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들어 하기 화학식 6의 CuPc 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA, m-MTDATA, DAPEB 등을 사용할 수 있다.

화학식 6



<140>

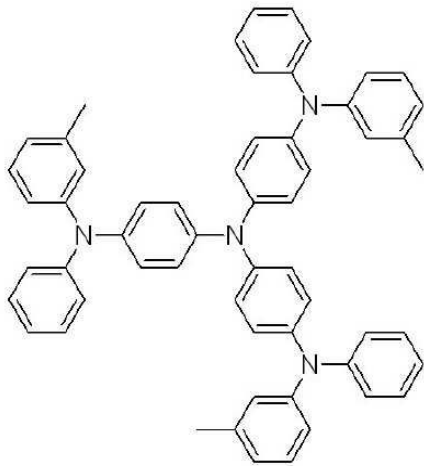
<141> HIL-1(CuPc)



<142>

<143>

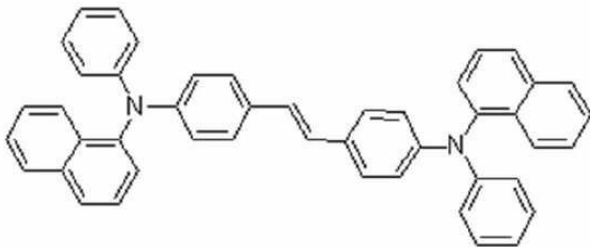
HIL-2(TCTA)



<144>

<145>

HIL-3(*m*-MTDATA)



<146>

<147>

HIL-4(DAPEB)

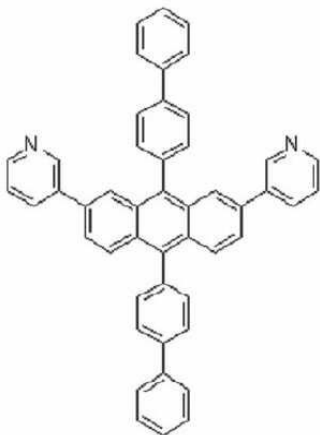
<148>

또한, 본 발명에 따른 유기전계발광소자에 사용되는 전자수송층은 캐소드로부터 공급된 전자를 유기발광층으로 원활히 수송하고 상기 유기발광층에서 결합하지 못한 정공의 이동을 억제함으로써 발광층 내에서 재결합할 수 있는 기회를 증가시키는 역할을 한다. 상기 전자수송층 재료로는 당 업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있음은 물론이며, 예를 들어, 화학식 7에 표시된

<149>

안트라센계 유도체, 피렌계 유도체, 옥사디아졸 유도체인 PBD, BMD, BND 또는 Alq₃ 등을 사용할 수 있다.

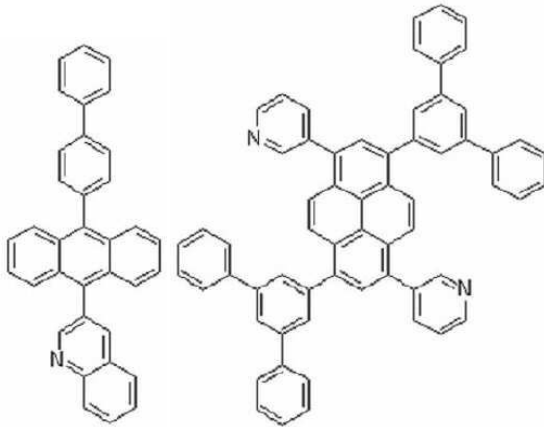
화학식 7



<150>

<151>

ETL-1

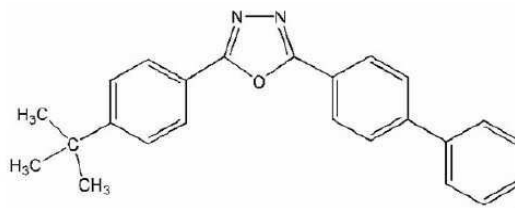
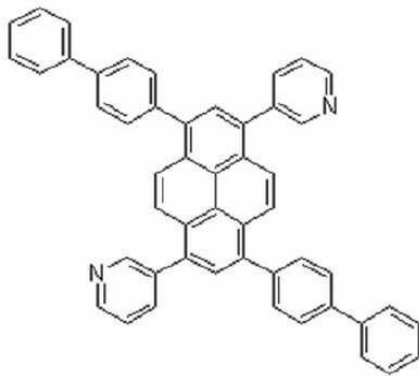


<152>

<153>

ETL-2

ETL-3

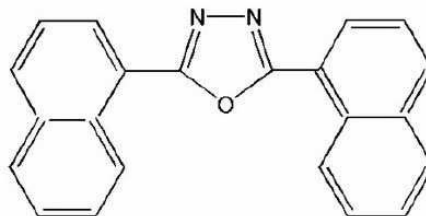
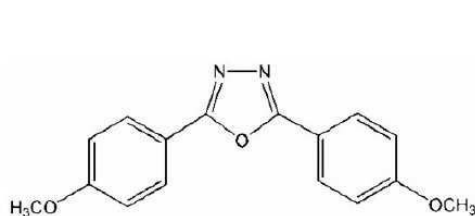


<154>

<155>

ETL-4

ETL-5(PBD)

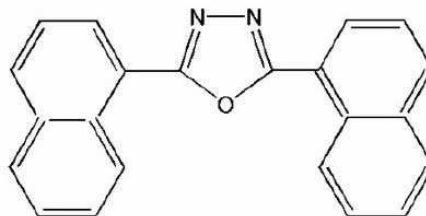
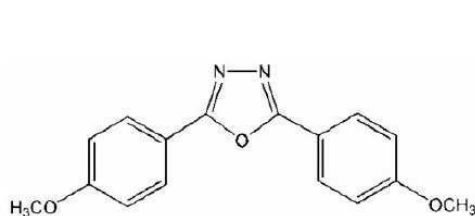


<156>

<157>

ETL-6(BMD)

ETL-7(BND)



<158> 한편 상기 전자수송층의 상부에는 캐소드로부터의 전자 주입을 용이하게 해주어 궁극적으로 파워 효율을 개선시키는 기능을 수행하는 전자주입층(EIL: Electron Injecting Layer)을 더 적층시킬 수도 있는데, 상기 전자주입층 재료 역시 당 업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다.

<159> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자의 구조를 나타내는 단면도이다. 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 애노드(20), 정공수송층(40), 유기발광층(50), 전자수송층(60) 및 캐소드(80)를 포함하며, 필요에 따라 정공주입층(30)과 전자주입층(70)을 더 포함할 수 있으며, 그 이외에도 1층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하고, 정공저지층 또는 전자저지층을 더 형성시킬 수도 있다.

<160> 도 1을 참조하여 본 발명의 유기전계발광소자 및 그 제조 방법에 대하여 살펴보면, 다음과 같다. 먼저 기판(10) 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅하여 애노드(20)를 형성한다. 여기에서 기판(10)으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산

화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다. 상기 애노드(20) 전극 상부에 정공주입층 물질을 진공 열 증착, 또는 스핀 코팅하여 정공주입층(30)을 형성한다. 그 다음으로 상기 정공주입층(30)의 상부에 정공수송층 물질을 진공 열 증착 또는 스핀 코팅하여 정공수송층(40)을 형성한다. 이어서, 상기 정공수송층(40)의 상부에 유기발광층(50)을 적층하고 상기 유기발광층(50)의 상부에 선택적으로 정공 저지층(미도시)을 진공 증착방법, 또는 스핀 코팅 방법으로서 박막을 형성할 수 있다. 상기 정공저지층은 정공이 유기발광층을 통과하여 캐소드로 유입되는 경우에는 소자의 수명과 효율이 감소되기 때문에 HOMO 레벨이 매우 낮은 물질을 사용함으로써 이러한 문제를 방지하는 역할을 한다. 이때 사용되는 정공저지 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자수송 능력을 가지면서 발광 화합물보다 높은 이온화 포텐셜을 가져야 하며 대표적으로 BA1q, BCP, TPBI 등이 사용될 수 있다. 이러한 정공저지층 위에 전자수송층(60)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법을 통해 증착한 후에 전자주입층(70)을 형성하고 상기 전자주입층(70)의 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 열 증착하여 캐소드(80) 전극을 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 사용할 수 있으며, 전면 발광 소자를 얻기 위해서는 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수 있다.

<161> 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

<162> 실시예 1

<163> 1-(1) N-(4-시아노벤조)-N'-(4-트리메틸실릴벤조)아민 (N-(4-Cyanobenzo)-N'-(4-trimethylsilylbenzo)amine)의 합성

<164> 3구 둥근바닥 플라스크에 4-트리메틸실릴브로모벤젠(150g, 0.65mol), 4-아미노벤조니트릴(92.8g, 0.79mol)을 톨루엔 2500ml에 용해시켰다. 상기 반응액에 팔라듐(II)아세테이트(5.9g, 0.03mol), 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-바이나프틸(16.3g, 0.03mol), 소듐-t-부톡사이드(94.4g, 0.98mol)을 넣고 반응기의 온도를 85℃까지 승온하며 반응을 48시간 동안 진행시켰다. 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태의 반응액을 Celite를 깔 뷰너퍼넬로 여과하였다. 이때의 여액을 50℃에서 감압 농축한 후 농축액을 전개액 헥산:에틸아세테이트=4:1로 컬럼 분리한 다음, 전개된 용매를 모두 제거하고 56.9g(0.21mol, 32.6%)의 합성물을 얻었다.

<165> 1-(2) 1-[N-(4-시아노벤조)-N'-(4-트리메틸실릴벤조)아미노]피렌 (1-[N-(4-Cyanobenzo)-N'-(4-trimethylsilylbenzo)amino]pyrene)의 합성 (BD 01)

<166> 3구 둥근바닥 플라스크에 1-브로모피렌(20g, 0.07mol), N-(4-시아노벤조)-N'-(4-트리메틸실릴벤조)아민(22.7g, 0.08mol)을 톨루엔 400ml에 용해시켰다. 상기 반응액에 팔라듐(II)아세테이트(0.63g, 0.002mol), 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-바이나프틸(1.77g, 0.002mol), 소듐-t-부톡사이드(13.6g, 0.14mol)을 넣고 반응기의 온도를 90℃까지 승온하며 48시간 동안 반응을 진행시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 반응액을 Celite를 깔 뷰너퍼넬로 여과하였다. 이때의 여액을 50℃에서 감압 농축한 후 생성된 갈색결정을 전개액 헥산:에틸아세테이트=4:1로 컬럼 분리한 다음, 전개 용매를 제거하여 5.6g(0.012mol, 17%)의 고체를 얻었다.

<167> ¹H NMR (300MHz, CDCl₃) : δ 8.30-8.33(d, 1H), 8.25-8.13(m, 4H), 8.10-8.14(d, 2H), 8.05-8.08(d, 1H), 7.89-7.93(d, 1H), 7.48-7.51(d, 2H), 7.41-7.45(d, 2H), 7.21-7.24(d, 2H), 6.92-6.96(d, 2H), 0.27(s, 9H)

<168> 1-(3) 유기전계발광소자의 제조

<169> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm x 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1 x 10⁻⁶ torr가 되도록 한 후 상기 ITO 글래스 위에 HIL-4(DAPEB)(650Å), HTL-2(α-NPD)(400Å), 상기 실시예 1-(2)에서 제조된 BD 01(5%) + BH-1(200Å), ETL-1(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계 발광소자를 제조하였다.

<170> 실시예 2

<171> 2-(1) N-(4-트리페닐실릴벤조)-N'-(4-시아노벤조)아민 (N-(4-Triphenylsilylbenzo)-N'-(4-cyanobenzo)amine)의 합성

<172> 3구 둥근바닥 플라스크에 4-트리페닐실릴브로모벤젠(30g, 0.072), 4-아미노벤조니트릴(10.2g, 0.086mol)을 톨루엔 600ml에 용해시켰다. 상기 반응액에 팔라듐(II)아세테이트(0.65g, 0.003mol), 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-바이나프틸(1.8g, 0.003mol), 소듐-t-부톡사이드(13.88g, 0.144mol)을 넣고 반응기의 온도를 90℃까지

승온하며 48시간 동안 반응을 진행시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태의 반응액을 Celite를 깐 뷰너퍼넬로 여과하였다. 이때의 여액을 50℃에서 감압 농축한 후 농축액을 전개액 헥산:에틸아세테이트=4:1로 컬럼 분리한 다음, 전개된 용매를 모두 제거하고 19.6g(0.04mol, 60%)의 고체를 얻었다.

<173> 2-(2) 1-[N-(4-트리페닐실릴벤조)-N'-(4-시아노벤조)아미노]피렌 (1-[N-(4-Triphenylsilylbenzo)-N'-(4-cyanobenzo)amino]pyrene)의 합성 (BD 07)

<174> 3구 둥근바닥 플라스크에 1-브로모피렌(10g, 0.035mol), N-트리페닐실릴벤조-N'-(4-시아노벤조)아민(19g, 0.042mol)을 톨루엔 200ml에 용해시켰다. 상기 반응액에 팔라듐(II)아세테이트(0.9g, 0.004mol), 2,2'-비스(디페닐포스포노)-1,1'-바이나프틸(2.57g, 0.004mol), 소듐-t-부톡사이드(9.84g, 0.07mol)을 넣고 반응기의 온도를 90℃까지 승온하며 72시간 동안 반응을 진행시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 반응액을 Celite를 깐 뷰너퍼넬로 여과하였다. 이때의 여액을 50℃에서 감압 농축한 후 생성된 갈색결정을 전개액 헥산:에틸아세테이트=4:1로 컬럼 분리한 다음, 전개 용매를 제거하여 4.6g(0.007mol, 20%)의 고체를 얻었다.

<175> ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) : δ 8.25-8.28(d, 1H), 8.22-8.10(m, 4H), 8.08-8.12(d, 2H), 8.03-8.06(d, 1H), 7.90-7.93(d, 1H), 7.47-7.81(m, 17H), 7.41-7.45(d, 2H), 7.21-7.24(d, 2H), 6.92-6.96(d, 2H)

<176> 2-(3) 유기전계발광소자의 제조

<177> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm x 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 상기 ITO 글래스 위에 HIL-4(DAPEB)(650Å), HTL-2(α -NPD)(400Å), 상기 실시예 2-(2)에서 제조된 BD 07(5%) + BH-2(200Å), ETL-2(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계 발광소자를 제조하였다.

<178> 실시예 3

<179> 3-(1) N-(3-시아노벤조)-N'-(4-트리메틸실릴벤조)아민 (N-(3-Cyanobenzo)-N'-(4-trimethylsilylbenzo)amine)의 합성

<180> 3구 둥근바닥 플라스크에 4-트리메틸실릴브로모벤젠(40g, 0.17mol), 3-아미노벤조니트릴(24.7g, 0.21mol)을 톨루엔 800ml에 용해시켰다. 상기 반응액에 팔라듐(II)아세테이트(0.8g, 0.003mol), 2,2'-비스(디페닐포스포노)-1,1'-바이나프틸(2.2g, 0.003mol), 소듐-t-부톡사이드(33.5g, 0.35mol)을 넣고 반응기의 온도를 90℃까지 승온하며 반응을 80시간 동안 진행시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태의 반응액을 Celite를 깐 뷰너퍼넬로 여과하였다. 이때의 여액을 50℃에서 감압 농축한 후 농축액을 전개액 헥산:에틸아세테이트=4:1로 컬럼 분리한 다음, 전개된 용매를 모두 제거하고 액상의 15.4g(0.06mol, 33.1%) 합성물을 얻었다.

<181> 3-(2) 1,6-디[N-(3-시아노벤조)-N'-(4-트리메틸실릴벤조)아미노]피렌 (1,6-Di[N-(3-Cyanobenzo)-N'-(4-trimethylsilylbenzo)amino]pyrene)의 합성 (BD 27)

<182> 3구 둥근바닥 플라스크에 1,6-디브로모피렌(8.5g, 0.024mol), N-(3-시아노벤조)-N'-(4-트리메틸실릴벤조)아민(15.4g, 0.057mol)을 톨루엔 300ml에 용해시켰다. 상기 반응액에 팔라듐(II)아세테이트(0.2g, 0.001mol), 2,2'-비스(디페닐포스포노)-1,1'-바이나프틸(0.6g, 0.001mol), 소듐-t-부톡사이드(9.1g, 0.09mol)을 넣고 반응기의 온도를 90℃까지 승온하며 48시간동안 반응을 진행시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태의 반응액을 Celite를 깐 뷰너퍼넬로 여과하였다. 이때의 여액을 50℃에서 감압 농축한 후 생성된 농축액을 전개액 헥산:에틸아세테이트=4:1로 컬럼 분리한 다음, 전개 용매를 제거하여 노란색 결정 2.7g(0.005mol, 19.5%)을 얻었다.

<183> ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) : δ 8.18-8.21(d, 2H), 8.08-8.12(d, 2H), 7.98-8.02(d, 2H), 7.83-7.87(d, 2H), 7.41-7.45(d, 4H), 7.12-7.24(m, 12H), 0.27(s, 18H)

<184> 3-(3) 유기전계발광소자의 제조

<185> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm x 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 상기 ITO 글래스 위에 HIL-4(DAPEB)(650Å), HTL-2(α -NPD)(400Å), 상기 실시예 3-(2)에서 제조된 BD 27(5%) + BH-3(200Å), ETL-3(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계 발광소자를 제조하였다.

- <186> 실시예 4
- <187> 4-(1) N,N' -디(2-트리메틸실릴벤조)아민 (N, N' -Di(2-trimethylsilylbenzo) amine)의 합성
- <188> 3구 둥근 바닥 플라스크에 2-트리메틸실릴브로모벤젠(50g, 0.218mol), 2-트리메틸실릴벤조아민(43.2g, 0.262mol)을 톨루엔 500ml에 용해시켰다. 상기 반응액에 팔라듐(II)아세테이트(0.98g, 0.004mol), 2,2' -비스(디페닐포스피노)-1,1' -바이나프틸(2.7g, 0.004mol), 소듐-t-부톡사이드(42g, 0.43mol)을 넣고 반응기의 온도를 90℃까지 승온하며 반응을 24시간 동안 진행시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태의 반응액을 Celite를 간 뷰너퍼넬로 여과하였다. 이때의 여액을 50℃에서 감압 농축한 후 생성된 결정을 디클로로메탄 2L에 녹인 뒤 물로 층 분리한 다음, 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조한 후 유기층을 감압농축하고 생성된 결정을 디클로로메탄으로 컬럼분리하였다. 다음으로, 상기 전개액을 감압 농축하여 모두 제거하고 결정에 메탄올을 소량첨가하여 세척한 후 여과하여 30.5g(0.098mol, 45%)의 결정을 얻었다.
- <189> 4-(2) N-(2-트리메틸실릴벤조)-N' -(2-시아노벤조)아민 (N-(2-Trimethylsilylbenzo-N' -(2-cyanobenzo)amine)의 합성
- <190> 3구 둥근 바닥 플라스크에 2-트리메틸실릴브로모벤젠(40g, 0.17mol), 2-시아노벤조아민(24.7g, 0.21mol)을 톨루엔 500ml에 용해시켰다. 상기 반응액에 팔라듐(II)아세테이트(0.8g, 0.003mol), 2,2' -비스(디페닐포스피노)-1,1' -바이나프틸(2.2g, 0.003mol), 소듐-t-부톡사이드(33.5g, 0.35mol)을 넣고 반응기의 온도를 90℃까지 승온하며 반응을 80시간 동안 진행시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태의 반응액을 Celite를 간 뷰너퍼넬로 여과하였다. 이때의 여액을 50℃에서 감압 농축한 후 농축액을 전개액 헥산:에틸아세테이트=4:1로 컬럼 분리한 다음, 전개된 용매를 모두 제거하고 22.3g(0.083mol, 48%) 합성물을 얻었다.
- <191> 4-(3) 1-[N,N' -디(2-트리메틸실릴벤조)아미노]-6-브로모피렌 (1-[N,N' -Di(2-trimethylsilylbenzo)amino]-6-bromopyrene)의 합성
- <192> 3구 둥근바닥 플라스크에 1,6-디브로모피렌(30g, 0.083mol), N,N' -디(2-트리메틸실릴벤조)아민(31.3g, 0.1mol)을 톨루엔 600ml에 용해시켰다. 상기 반응액에 팔라듐(II)아세테이트(0.74g, 0.004mol), 2,2' -비스(디페닐포스피노)-1,1' -바이나프틸(2.07g, 0.004mol), 소듐-t-부톡사이드(16g, 0.16mol)을 넣고 반응기의 온도를 90℃까지 승온하며 48시간 동안 반응을 진행시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태의 반응액을 Celite를 간 뷰너퍼넬로 여과하였다. 이때의 여액을 50℃에서 감압 농축한 후 생성된 농축액을 전개액 헥산:에틸아세테이트=4:1로 컬럼 분리한 다음, 전개 용매를 제거하여 생성된 노란색 결정을 디클로로메탄으로 녹인 뒤 과포화용액을 만든 후 페트로늄이씨를 소량 첨가하고 결정을 석출하여, 17.2g(0.029mol, 35%)의 고체를 얻었다.
- <193> 4-(4) 1-[N,N' -디(2-트리메틸실릴벤조)아미노]-6-[N-(2-트리메틸실릴벤조)-N' -(2-시아노벤조)아미노]피렌 (1-[N,N' -Di(2-trimethylsilylbenzo)amino]-6-[N-(2-trimethylsilylbenzo)-N' -(2-cyanobenzo)amino] pyrene)의 합성 (BD 41)
- <194> 3구 둥근바닥플라스크에 1-(N,N' -디(2-트리메틸실릴벤조)아미노)-6-브로모피렌(15g, 0.025mol), N-(2-트리메틸실릴벤조)-N' -(2-시아노벤조)아민(8.9g, 0.03mol)을 톨루엔 300ml에 용해시켰다. 상기 반응액에 팔라듐(II)아세테이트(0.22g, 0.001mol), 2,2' -비스(디페닐포스피노)-1,1' -바이나프틸(0.63g, 0.001mol), 소듐-t-부톡사이드(4.8g, 0.05mol)을 넣고 반응기의 온도를 90℃까지 승온하며 72시간 동안 반응을 진행시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태의 반응액을 Celite를 간 뷰너퍼넬로 여과하였다. 이때의 여액을 50℃에서 감압농축한 후 생성된 갈색결정을 아세톤으로 세척한 다음, 상기 세척된 결정을 테트라하이드로퓨란으로 녹인 뒤 차콜처리를 하고 상기 테트라하이드로퓨란을 감압농축한 뒤 과포화용액상태가 되었을 때 아세톤을 과량 첨가하여 결정을 석출하였다. 상기 결정을 여과하여 2.9g(0.004mol, 15%)의 고체를 얻었다.
- <195> ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) : δ 8.15-8.18(d, 2H), 8.05-8.07(d, 2H), 8.01-8.04(d, 2H), 7.76-7.80(d, 2H), 7.40-7.48(m, 4H), 7.31-7.37(m, 4H), 7.21-7.28(m, 4H), 6.90-6.98(m, 4H), 0.27(s, 27H)
- <196> 4-(5) 유기전계발광소자의 제조
- <197> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm x 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 상기 ITO 글래스 위에 HIL-4(DAPEG)(650Å), HTL-2(α -NPD)(400Å), 상기 실시예 4-(4)에서 제조된 BD 41(5%) + BH-1(200Å), ETL-1(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계 발광소자를 제조하였다.

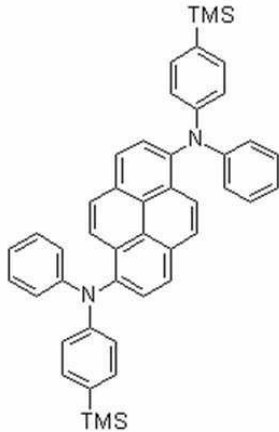
- <198> 실시예 5
- <199> 5-(1) 4-트리메틸실릴-1-브로모벤젠 (4-Trimethylsilyl-1-bromobenzene)의 합성
- <200> 4구 둥근 바닥 플라스크에 1,4-디브로모벤젠 (500g, 2.12mol)을 THF(3.5L)에 용해시킨 후, 상기 반응기의 온도를 -78℃까지 냉각시킨 다음 1.6M n-BuLi(1600ml, 2.56mol)을 빠르게 적가하였다. 적가가 끝난 후, 2시간 동안 동일온도에서 반응을 진행시킨 다음, 상기 반응액에 클로로트리메틸실란(362ml, 2.86mol)을 천천히 적가하였다. 그 다음으로, 상기 반응액의 온도를 상온으로 올리며 5시간 동안 반응을 진행시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 트리에틸아민 100ml, 메탄올 200ml 혼합액을 반응액에 첨가한 후 1시간 동안 교반하였다. 상기 반응액에서 생성된 결정을 여과한 후 여액을 60℃에서 감압 농축한 후 생성된 결정을 여과하여 제거하였다. 이때의 여액을 디클로로메탄에 희석시켜 물로 층 분리한 후, 유기층을 무수황산마그네슘을 첨가하여 건조한 다음, 60℃에서 감압 농축하였다. 상기 농축된 액상의 유기물을 증류하여 깨끗한 합성물 230g(1mol, 47%)을 얻었다.
- <201> 5-(2) N-(4-시아노벤조)-N'-(4-트리메틸실릴벤조)아민 (N-(4-Cyanobenzo)-N'-(4-trimethylsilylbenzo)amine)의 합성
- <202> 3구 둥근바닥 플라스크에 4-트리메틸실릴브로모벤젠(150g, 0.65mol), 4-아미노벤조니트릴(92.8g, 0.79mol)을 톨루엔 2500ml에 용해시켰다. 상기 반응액에 팔라듐(II)아세테이트(5.9g, 0.03mol), 2,2'-비스(디페닐포스포노)-1,1'-바이나프틸(16.3g, 0.03mol), 소듐-t-부톡사이드(94.4g, 0.98mol)을 넣고 반응기의 온도를 85℃까지 승온하며 반응을 48시간 동안 진행시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태의 반응액을 Celite를 깔 뷰너퍼널로 여과하였다. 이때의 여액을 50℃에서 감압 농축한 후 농축액을 전개액 헥산:에틸아세테이트=4:1로 컬럼 분리한 다음, 전개된 용매를 모두 제거하고 56.9g(0.21mol, 32.6%)의 합성물을 얻었다.
- <203> 5-(3) 1,6-디[N-(4-시아노벤조)-N'-(4-트리메틸실릴벤조)아민]피렌 (1,6-Di[N-(4-cyanobenzo)-N'-(4-trimethylsilylbenzo)amine]pyrene)의 합성 (BD 68)
- <204> 3구 둥근바닥 플라스크에 1,6-디브로모피렌(45g, 0.125mol), N-(4-시아노벤조)-N'-(4-트리메틸실릴벤조)아민(80g, 0.3mol)을 톨루엔 1000ml에 용해시켰다. 상기 반응액에 팔라듐(II)아세테이트(1.1g, 0.005mol), 2,2'-비스(디페닐포스포노)-1,1'-바이나프틸(3.1g, 0.005mol), 소듐-t-부톡사이드(48g, 0.5mol)을 넣고 반응기의 온도를 90℃까지 승온하며 48시간 동안 반응을 진행시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태의 반응액을 Celite를 깔 뷰너퍼널로 여과하였다. 이때의 여액을 50℃에서 감압농축한 후 생성된 갈색결정을 아세톤으로 세척한 다음, 세척된 결정을 테트라하이드로퓨란으로 녹인 뒤 차콜처리를 하고 테트라하이드로퓨란을 감압 농축한 후, 과포화용액상태가 되었을 때 아세톤을 과량 첨가하여 결정을 석출하였다. 상기 결정을 여과하여 43g(0.06mol, 47.1%)의 고체를 얻었다.
- <205> ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) : δ 8.20-8.23(d, 2H), 8.08-8.12(d, 2H), 8.01-8.04(d, 2H), 7.86-7.90(d, 2H), 7.45-7.48(d, 4H), 7.41-7.45(d, 4H), 7.21-7.24(d, 4H), 6.92-6.96(d, 4H), 0.27(s, 18H)
- <206> 5-(4) 유기전계발광소자의 제조
- <207> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm x 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 상기 ITO 글래스 위에 HIL-4(DAPEB)(650Å), HTL-2(α -NPD)(400Å), 상기 실시예 5-(3)에서 제조된 BD 68(5%) + BH-2(200Å), ETL-2(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계 발광소자를 제조하였다.
- <208> 실시예 6
- <209> 6-(1) N-[3,5-디(트리메틸실릴)]-N'-(4-시아노벤조)아민 (N-[3,5-Di(trimethylsilyl)]-N'-(4-cyanobenzo)amine)의 합성
- <210> 3구 둥근바닥 플라스크에 3,5-디(트리메틸실릴)브로모벤젠(50g, 0.166), 4-아미노벤조니트릴(23.5g, 0.2mol)을 톨루엔 1000ml에 용해시켰다. 반응액에 팔라듐(II)아세테이트(1.78g, 0.008mol), 2,2'-비스(디페닐포스포노)-1,1'-바이나프틸(4.95g, 0.008mol), 소듐-t-부톡사이드(38.3g, 0.4mol)을 넣고 반응기의 온도를 90℃까지 승온하며 48시간 동안 반응을 진행시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태의 반응액을 Celite를 깔 뷰너퍼널로 여과하였다. 이때의 여액을 50℃에서 감압 농축한 후 농축액을 전개액 헥산:에틸아세테이트=4:1로 컬럼 분리한 다음, 전개된 용매를 모두 제거하고 30.8g(0.091, 55%)의 고체를 얻었다.

- <211> 6-(2) 1,6-디[N-(3,5-디트리메틸실릴)-N'-(4-시아노벤조)아미노]피렌 (1,6-Di[N-(3,5-ditrimethylsilyl)-N'-(4-cyanobenzo)amino]pyrene)의 합성 (BD 71)
- <212> 3구 둥근바닥 플라스크에 1,6-디브로모피렌(5g, 0.0138mol), N-(3,5-디(트리메틸실릴))-N'-(4-시아노벤조)아민 (11.2g, 0.033mol)을 톨루엔 200ml에 용해시켰다. 상기 반응액에 팔라듐(II)아세트레이트(0.12g, 0.001mol), 2,2'-비스(디페닐포스포노)-1,1'-바이나프틸(0.35g, 0.001mol), 소듐-t-부톡사이드(2.7g, 0.028mol)을 넣고 반응기의 온도를 90℃까지 승온하며 72시간 동안 반응을 진행시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태의 반응액을 Celite를 간 뷰너퍼널로 여과하였다. 이 때의 여액을 50℃에서 감압농축한 후 생성된 갈색결정을 아세톤으로 세척한 다음, 상기 세척된 결정을 테트라하이드로퓨란으로 녹인 뒤 차콜처리를 하고 테트라하이드로퓨란을 감압 농축한 후 과포화용액상태가 되었을 때 아세톤을 과량 첨가하여 결정을 석출하였다. 상기 결정을 여과하여 2.6g(0.003mol, 22%)의 고체를 얻었다.
- <213> ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) : δ 8.22-8.25(d, 2H), 8.10-8.14(d, 2H), 8.04-8.07(d, 2H), 7.88-7.91(d, 2H), 7.21-7.30(m, 6H), 6.91-7.10(m, 8H), 0.27(s, 36H)
- <214> 6-(3) 유기전계발광소자의 제조
- <215> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm x 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 상기 ITO 글래스 위에 HIL-4(DAPEB)(650Å), HTL-2(α -NPD)(400Å), 상기 실시예 6-(2)에서 제조된 BD 71(5%) + BH-3(200Å), ETL-3(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.
- <216> 비교예 1
- <217> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm x 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 글래스 위에 HIL-4(DAPEB)(650Å), HTL-2(α -NPD)(400Å), 하기 화학식 8의 화합물(5%) + BH-1(200Å), Alq3(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.
- <218> 비교예 2
- <219> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm x 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 글래스 위에 HIL-4(DAPEB)(650Å), HTL-2(α -NPD)(400Å), 하기 화학식 9의 화합물(5%) + BH-2(200Å), Alq3(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.
- <220> 비교예 3
- <221> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm x 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 글래스 위에 HIL-4(DAPEB)(650Å), HTL-2(α -NPD)(400Å), 하기 화학식 9의 화합물 (5%) + BH-3(200Å), Alq3(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.
- <222> 비교예 4
- <223> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm x 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 글래스 위에 HIL-4(DAPEB)(650Å), HTL-2(α -NPD)(400Å), 하기 화학식 10의 화합물(5%) + BH-1(200Å), Alq3(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.
- <224> 비교예 5
- <225> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm x 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 글래스 위에 HIL-4(DAPEB)(650Å), HTL-2(α -NPD)(400Å), 하기 화학식 11의 화합물(5%) + BH-2(200Å), Alq3(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.

<226> 비교예 6

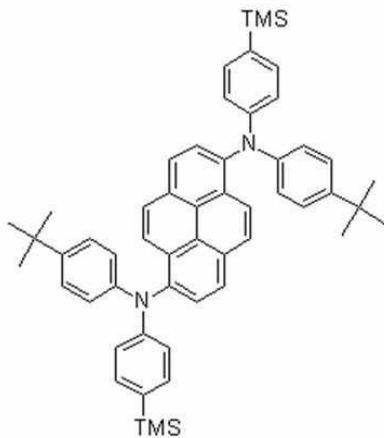
<227> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm x 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 글래스 위에 HIL-4(DAPEB)(650 Å), HTL-2(α -NPD)(400 Å), 하기 화학식 12의 화합물(5%) + BH-3(200 Å), Alq3(350 Å), LiF(5 Å), Al(1000 Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광 소자를 제조하였다.

화학식 8



<228>

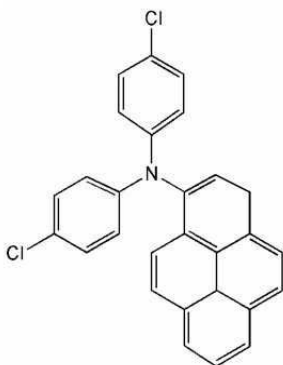
화학식 9



<229>

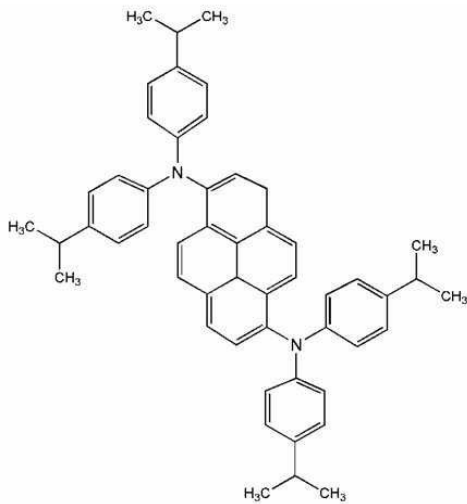
<230>

화학식 10

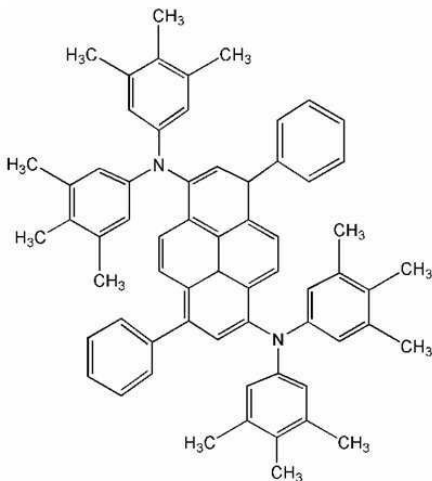


<231>

화학식 11



화학식 12



시험예 1

실시예 1~6과 비교예 1~6에 따라 제조된 유기전계발광소자에 대하여, 전압, 전류, 휘도, 색 좌표 및 수명을 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. T80은 휘도가 초기휘도에 비해 80%로 감소되는데 소요되는 시간을 의미한다.

표 1

	전압 (V)	전류 (mA)	휘도 (cd/m ²)	CIE(X)	CIE(Y)	T80
실시예 1	4.8	0.9	560	0.15	0.12	70
실시예 2	4.5	0.9	640	0.14	0.14	60
실시예 3	4.9	0.9	580	0.14	0.10	110
실시예 4	4.6	0.9	620	0.15	0.14	100
실시예 5	4.8	0.9	650	0.14	0.10	110
실시예 6	4.5	0.9	575	0.15	0.11	90
비교예 1	5.4	0.9	550	0.15	0.21	100
비교예 2	5.2	0.9	630	0.15	0.20	90
비교예 3	5.1	0.9	570	0.15	0.19	90

비교예 4	6.2	0.9	70	0.14	0.17	20
비교예 5	5.8	0.9	700	0.13	0.28	110
비교예 6	5.6	0.9	800	0.15	0.42	80

<237> 상기 시험예의 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 색순도가 종래의 청색발광 화합물을 사용한 경우보다 우수하면서도 종래의 발광화합물과 비교할 때에 동등하거나 우수한 수준의 휘도를 가지며 수명특성도 우수하기 때문에 풀 컬러 디스플레이에 유용하게 사용될 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 특히, 비교예 1 내지 3의 경우에는 휘도와 수명특성은 우수하지만 색순도가 떨어지는 단점이 있고, 비교예 4의 경우는 휘도와 수명특성이 매우 열악하며, 비교예 5 또는 6의 경우에는 휘도와 수명특성은 우수하지만 색순도가 너무 열악하다는 단점이 있다.

발명의 효과

<238> 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 휘도의 감소 없이 청색의 색순도 및 수명특성이 우수하기 때문에 풀 컬러 디스플레이에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자의 개략 도이다.

<2> <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

<3> 10: 기판 20: 애노드
 <4> 30: 정공주입층 40: 정공수송층
 <5> 50: 유기발광층 60: 전자수송층
 <6> 70: 전자주입층 80: 캐소드

도면

도면1

80
70
60
50
40
30
20
10

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	KR1020080079956A	公开(公告)日	2008-09-02
申请号	KR1020070020637	申请日	2007-02-28
[标]申请(专利权)人(译)	SFC股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	에스에프씨주식회사		
当前申请(专利权)人(译)	에스에프씨주식회사		
[标]发明人	JE JONG TAE 제종태 LEE SANG HAE 이상해 HWANG SUG KWANG 황석광 YOO SEON KEUN 유선근		
发明人	제종태 이상해 황석광 유선근		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 C09K2211/1007 H05B33/14 H01L51/006 C07F7/0818 Y10S428/917 H01L51/0054 C09K2211/1014 C09K11/06 C07F7/081		
代理人(译)	HYJONG CHEOL		
其他公开文献	KR100874472B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供有机电致发光器件。根据本发明的有机电致发光器件可以有效地用于全色显示，因为蓝色的色纯度和寿命特性是优异的。

80
70
60
50
40
30
20
10