



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년02월13일
(11) 등록번호 10-1111111
(24) 등록일자 2012년01월25일

(51) Int. Cl.
C07C 15/28 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0063583
(22) 출원일자 2009년07월13일
심사청구일자 2009년07월13일
(65) 공개번호 10-2010-0021351
(43) 공개일자 2010년02월24일
(30) 우선권주장 1020080080027 2008년08월14일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987)
J. Applide Phys., 65, 3610(1989)
전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
에스에프씨 주식회사
충청북도 청원군 오창읍 각리1길 72
(72) 발명자
제종태
충북 청주시 상당구 용암동 건영아파트 106동 801호
이상해
대전 유성구 반석동 613 반석마을아파트 603동 1002호
(74) 대리인
특허법인충현
(뒷면에 계속)

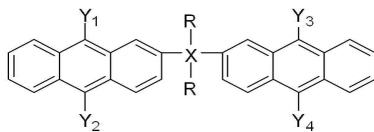
심사관 : 방성철

(54) 방향족 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자

(57) 요약

본 발명은 방향족 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 하기 화학식 (1)로 표시되는 방향족 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 방향족 화합물은 색순도가 우수하고 구동전압이 낮은 유기전계발광소자를 제공할 수 있다:

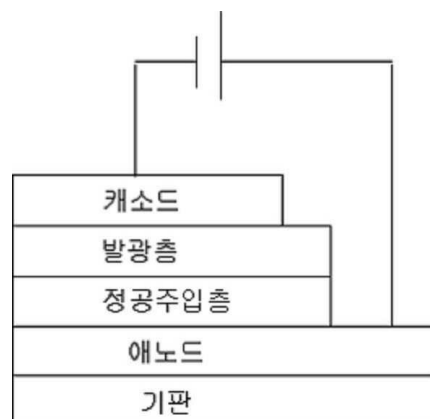
화학식 (1)



상기 화학식 (1)에서,

X는 C 또는 Si이고, Y₁ 내지 Y₄ 및 R은 탄소수 3 내지 19의 아릴기이다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

류고운

전남 순천시 용당동 삼성아파트 1동 609호

이세진

대전광역시 동구 자양동 86-13번지

송보경

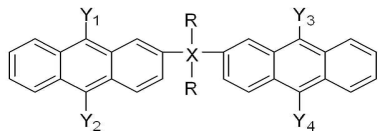
대전광역시 유성구 전민동 296-9번지 cozy빌 304호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 (1)로 표시되는 방향족 화합물:

화학식 (1)



상기 식(1)에서,

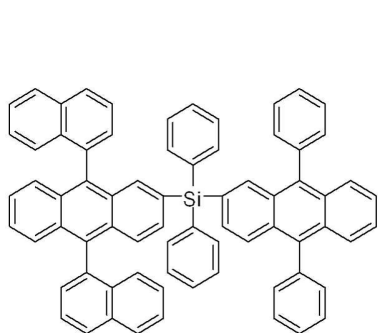
X는 C 또는 Si이고, Y₁ 내지 Y₄ 및 R은 탄소수 3 내지 19의 아릴기이다.

청구항 2

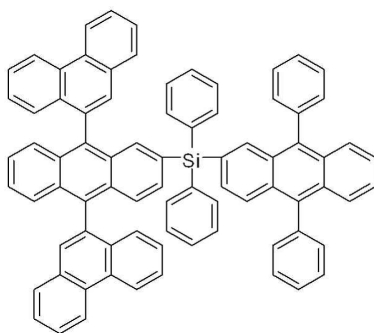
제1항에 있어서,

상기 화학식 (1)은 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 24]로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물:

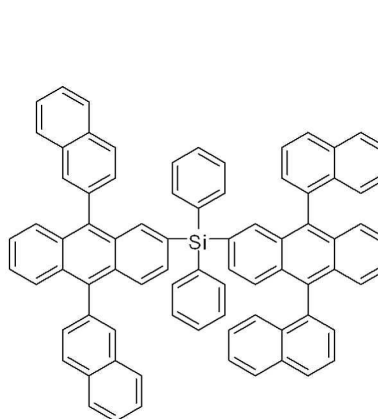
[화학식 1]



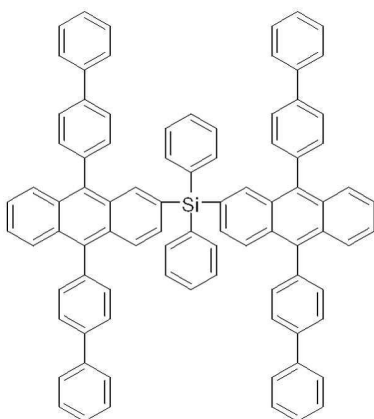
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]

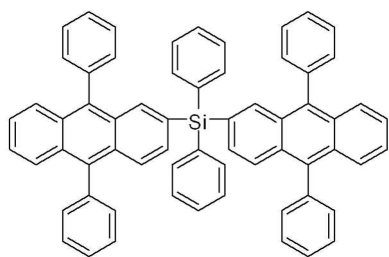


[화학식 5]

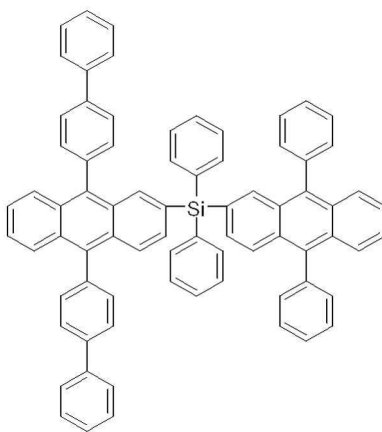


[화학식 6]

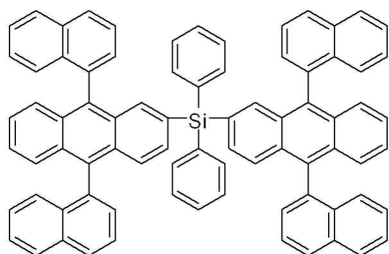




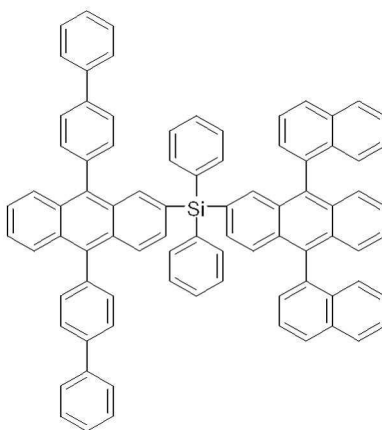
[화학식 7]



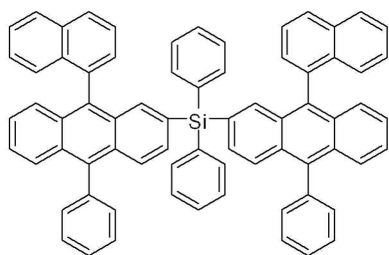
[화학식 8]



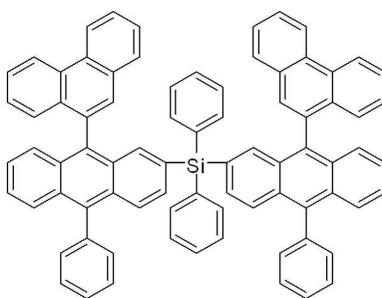
[화학식 9]



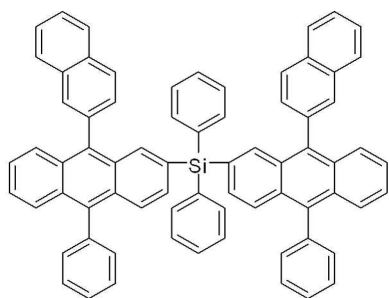
[화학식 10]



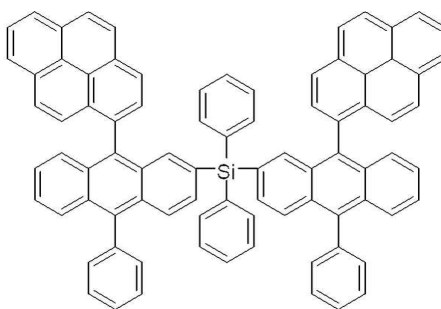
[화학식 11]



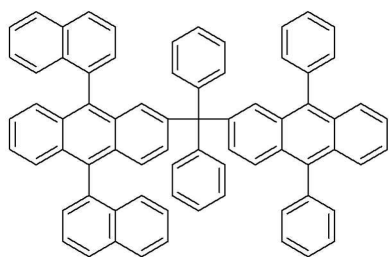
[화학식 12]



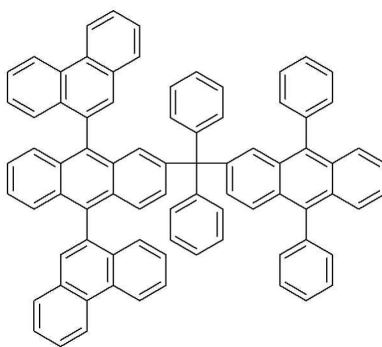
[화학식 13]



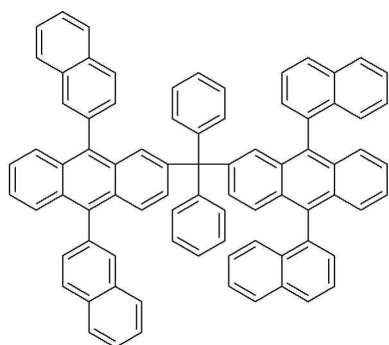
[화학식 14]



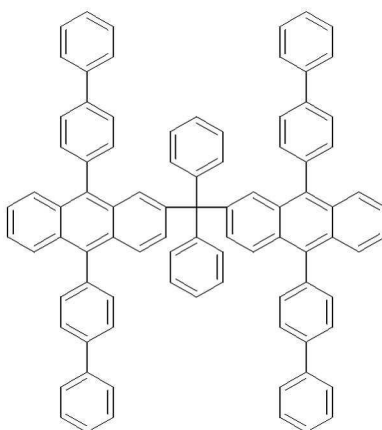
[화학식 15]



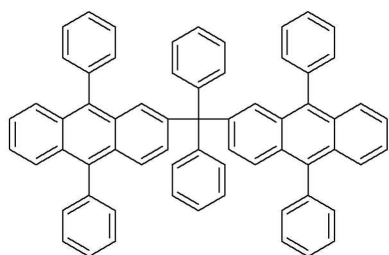
[화학식 16]



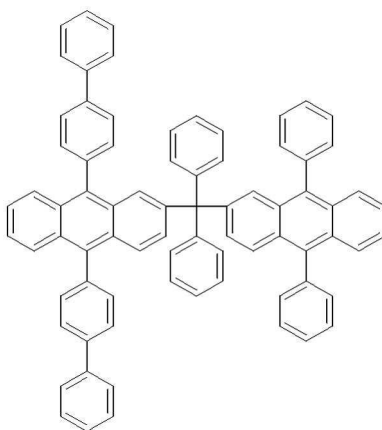
[화학식 17]



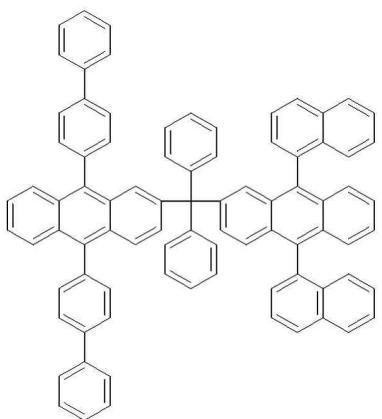
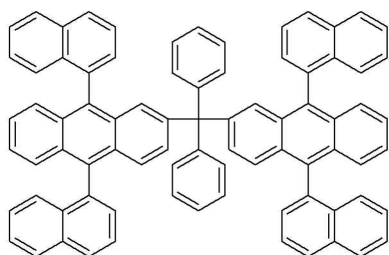
[화학식 18]



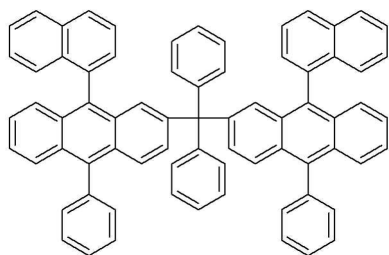
[화학식 19]



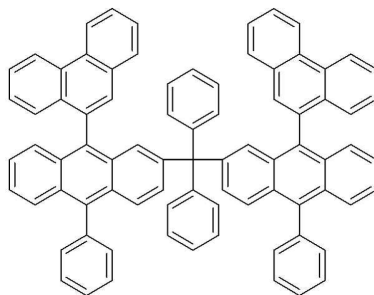
[화학식 20]



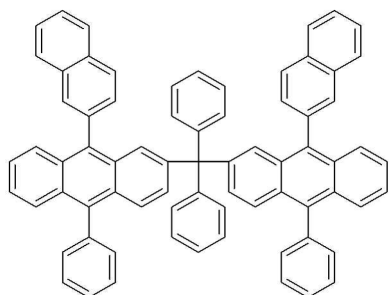
[화학식 21]



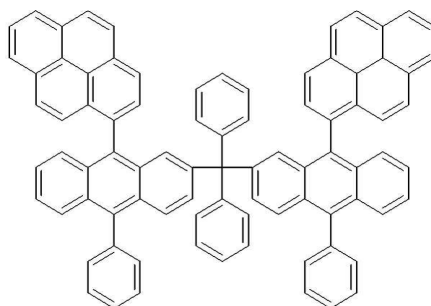
[화학식 22]



[화학식 23]



[화학식 24]



청구항 3

애노드; 캐소드; 및 상기 애노드 및 캐소드 사이에 개재되며, 제1항에 따른 방향족 화합물을 포함하는 층을 구비한 유기전계발광소자.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 애노드 및 캐소드 사이에 발광층, 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자수송층, 전자주입층 및 전자저지층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 방향족 화합물은 상기 애노드 및 캐소드 사이의 발광층 중에 포함되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

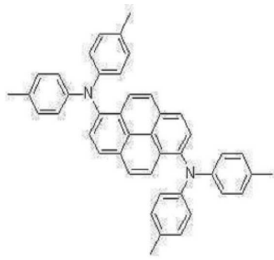
상기 발광층의 두께는 0.5nm 내지 2,000nm인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 발광층은 게스트 화합물로서 하기 화학식 (4)의 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

화학식 (4)



청구항 8

제1항에 있어서,

상기 Y_1 내지 Y_4 및 R은 페닐, 나프틸, 비페닐, 페난트릴 및 피레닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 방향족 화합물.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 방향족 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 색순도가 우수하고 구동전압이 낮은 방향족 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 작은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 대표적인 평면표시소자인 액정 디스플레이는 기존의 음극선관(Cathode Ray Tube; CRT)에 비해 경량화가 가능하다는 장점이 있으나, 시야각(viewing angle)이 제한되고 배면광(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 시야각이 크고 액정 디스플레이에 비해 경박, 단소해질 수 있으며, 빠른 응답 속도 등의 장점을 갖고 있다.

[0003] 유기전계발광소자의 원리를 살펴보면, 전원이 유기전계발광소자에 공급되면 전자가 이동하면서 전류가 흐르게 되는데 캐소드에서는 전자(-)가 전자수송층의 도움으로 발광층으로 이동하고, 상대적으로 애노드에서는 정공(+ 개념, 전자가 빠져나간 상태)이 정공수송층의 도움으로 발광층으로 이동하게 된다. 유기물질인 발광층에서 만난 전자와 정공은 높은 에너지를 갖는 엑시톤을 생성하게 되는데, 엑시톤은 낮은 에너지로 떨어지면서 빛을 발생하게 된다.

[0004] 이러한 유기전계발광소자에서, 정공수송층은 애노드로부터의 정공주입을 용이하게 해주어 궁극적으로 소자의 전력 효율을 개선시키며 소자의 수명을 증가시키는 재료이다. 정공주입 장벽을 낮추기 위해서는 애노드와의 이온화 에너지가 비슷하고, 애노드와 계면접착력이 높아야 하며 외부양자 효율을 높이기 위해서는 가시광 영역에서의 흡수가 가능한 없어야 한다. 정공수송층의 정공전달 재료는 정공을 쉽게 운반시킬 뿐만 아니라 전자를 발광 영역에 속박함으로써 엑시톤 형성확률을 높여주므로 정공수송층의 정공전달재료는 위에서 언급한 기본특성 외에도 정공이동도가 높은 물질이 바람직하다고 알려져 있다. 이 계통의 물질로는 주로 정공이 주입되었을 때 생성되는 양이온 라디칼이 안정화될 수 있는 방향족 아민, 안트라센 유도체 등의 방향족 화합물이 많이 사용되고 있다.

[0005] 대표적 유기전계발광소자는 1969년 구르니(Gurnee)에 의해서 공지(US 3,172,862, US 3,173,050)된 이래로 그 성능상의 한계로 인하여 다양한 용도에서의 사용이 제한되어 왔으나, 1987년 이스트만 코닥사(Eastman Kodak c o.)의 다층 구조의 유기전계발광소자 발표(C.W. Tang et al., Appl. Phys. Lett ., 51, 913(1987); J. Applide Phys., 65, 3610(1989)) 이후 기존의 문제점을 극복하면서 빠른 속도로 발전하여 왔다. 현재 유기전계발광소자는 플라즈마 디스플레이 패널이나 무기 전계발광소자 디스플레이에 비해 낮은 구동전압(예, 10V 이하), 넓은 시야각, 고속 응답성, 고 콘트라스트(contrast) 등의 뛰어난 특징을 갖게 됨으로서, 그래픽 디스플레이의 픽셀(pixel), 텔레비전 영상 디스플레이나 표면광원(surface light source)의 픽셀로서 사용될 수 있으며, 플렉서블

(flexible)한 투명 플라스틱 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.

[0006] 이러한 유기전계발광소자는 정공 주입 전극인 애노드과 전자 주입 전극인 캐소드 사이에 형성된 발광층에 각각 전자와 정공을 주입하면 전자와 정공이 결합하여 쌍을 이루어 생성된 엑시톤(exiton)이 여기 상태에서부터 기저 상태로 떨어지면서 소멸하여 발광하는 소자로서, 최근에는 풀 컬러(full color) 디스플레이에의 응용이 기대되고 있다. 이처럼 풀 컬러를 구현하기 위해서는, 녹색(green), 적색(red), 청색(blue)의 3원색의 발광을 나타내는 화소를 패널 위에 배열할 필요가 있는데, 그 방식으로는 i) 청색, 녹색, 적색의 발광을 나타내는 3종류의 유기발광소자를 배열하는 방법, ii) RGB의 혼색인 백색발광을 나타내는 소자로부터의 발광을 컬러 필터를 통해 3원색으로 분리하는 방법 및 iii) 청색발광을 나타내는 유기발광소자로부터의 발광을 형광발광원으로 이용하여 녹색 및 적색의 발광으로 변환시키는 방법 등이 제안되고 있는데, 어느 경우라도 청색 발광은 필수적이며 고효율, 고효율 및 고색순도의 청색발광물질에 대한 필요성이 절실해지고 있다. 이러한 맥락에서, 1965년에 헬프리치(Helfrich)와 포프(Pope)는 안트라센의 단결정을 이용한 청색 유기전계발광 현상을 처음으로 발표하였다. 그러나, 안트라센 단결정을 이용한 발광에는 고전압이 필요하였으며 이 때문에 유기전계발광소자의 수명이 짧아져서 실용화하기에는 많은 어려움이 있었다.

[0007] 상술한 바와 같이, 유기전계발광소자에 대한 많은 연구가 이루어지고 있지만, 현재까지는 요구되는 휘도, 구동 안정성 및 수명 등의 특성을 충분히 만족시키지 못하고 있는 실정이며, 따라서 이를 해결하기 위한 다양한 기술 개발이 시급한 실정이다. 특히, 발광층 호스트(host)에 도펀트(dopant)를 도핑하는 에너지 이동 원리를 기본으로 하는 호스트-게스트 시스템에 있어서, 발광층 호스트 물질로서 새로운 화합물에 대한 많은 연구가 필요한 상황이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

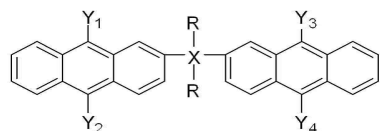
[0008] 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 색순도가 우수하고 구동전압이 낮은 방향족 화합물을 제공하는 것이다.

[0009] 또한 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 방향족 화합물을 포함하는 유기전계발광소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0010] 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위해서, 본 발명은 하기 화학식 (1)로 표시되는 방향족 화합물을 제공한다.

화학식 (1)



상기 화학식 (1)에서,

X는 C 또는 Si이고, Y₁ 내지 Y₄ 및 R은 탄소수 3 내지 19의 아릴기이다.

[0011] 삭제

[0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 Y₁ 내지 Y₄ 및 R은 페닐, 나프틸, 비페닐, 페난트릴 및 피레닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0013] 삭제

[0014] 삭제

[0015] 삭제

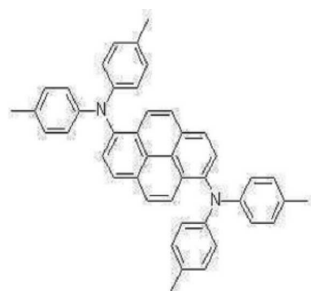
[0016] 삭제

[0017] 또한, 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위해서, 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드 및 캐소드 사이에 개재된 상기 화학식 (1)로 표시되는 방향족 화합물을 포함하는 층을 구비한 유기전계발광소자를 제공한다.

[0018] 또한 본 발명의 일실시예에 따른 유기전계발광소자는 상기 애노드 및 캐소드 사이에 발광층, 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자수송층, 전자주입층 및 전자저지층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다. 상기 방향족 화합물은 상기 애노드 및 캐소드 사이의 발광층 중에 포함되는 것이 바람직하며, 상기 발광층의 두께는 0.5nm 내지 2,000nm의 범위를 갖는 것이 바람직하다.

[0019] 또한 본 발명의 다른 일실시예에 따르면 상기 발광층은 게스트 화합물로서 하기 화학식 (4)의 화합물을 더 포함하는 것이 바람직하다.

화학식 (4)



[0020]

효과

[0021] 본 발명에 따른 방향족 화합물은 유기전계발광소자 특히 발광층에 호스트 물질로 사용되는 경우, 유기전계발광소자의 색순도가 우수하고 구동전압을 낮추므로, 매우 경제적이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0022] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 방향족 화합물은 9번, 10번 탄소가 치환 또는 비치환된 2개의 안트라센을 기본골격으로 하여 상기 안트라센이 각각 2번, 7번 자리에서 연결된 구조이고, 발광층의 호스트 물질로서 매우 우수한 발광효율, 전력효율, 휘도를 갖는 유기전계발광소자가 가능하며, 더 나아가 사용 수명 또한 길어진다.

[0023] 삭제

[0024] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기는 하나 이상의 고리를 포함하는 카보시클릭 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 아릴기의 구체적인 예로는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸 등과 같은 방향족 그룹을 들 수 있고, 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 실릴기 (이 경우 "알킬실릴기"라 함), 아미노기 (-NH₂, -NH(R), -N(R')(R'')), R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, 이 경우 "알킬아미노기"라 함), 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 탄소수 1 내지 24

의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로젠화된 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알케닐기, 탄소수 1 내지 24의 알키닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기 또는 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

[0025] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 탄소인 탄소수 2 내지 24의 고리 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 그리고 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0026] 본 발명에서 사용되는 치환기인 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

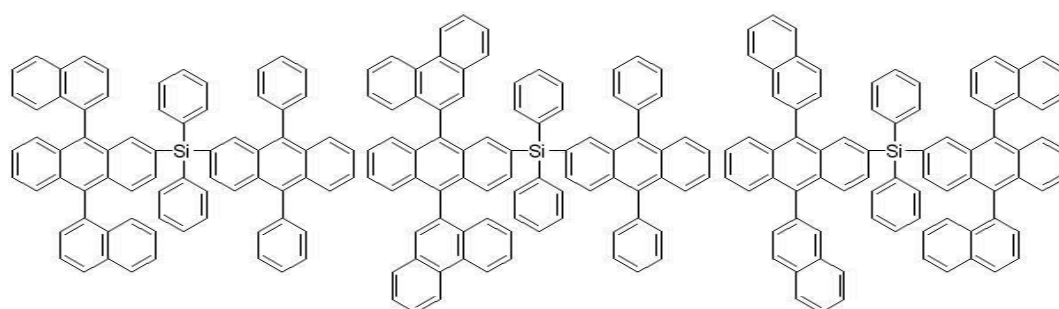
[0027] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 사이클로알킬기는 탄소수 3 내지 24의 1가 모노사이클릭 시스템을 의미한다. 상기 사이클로알킬기 중 적어도 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0028] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알콕시기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0029] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 실릴기의 구체적인 예로는 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리페닐실릴, 트리메톡시실릴, 디메톡시페닐실릴, 디페닐메틸실릴, 실릴, 디페닐비닐실릴, 메틸사이클로부틸실릴, 디메틸퓨릴실릴 등을 들 수 있고, 상기 실릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환가능 하다.

[0030] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴옥시기의 구체적인 예로는 페녹시, 나프톡시, 페난트록시, 피록시, 비페녹시 등을 들 수 있고, 상기 아릴옥시기의 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환 가능하다.

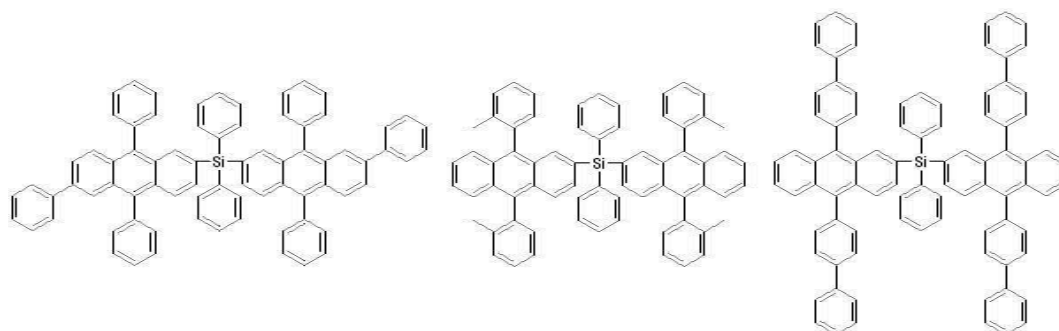
[0031] 본 발명에 따른 구체적인 화합물로는 예를 들어, 하기 화학식 H01 내지 H114의 화합물을 들 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.



H01

H02

H03



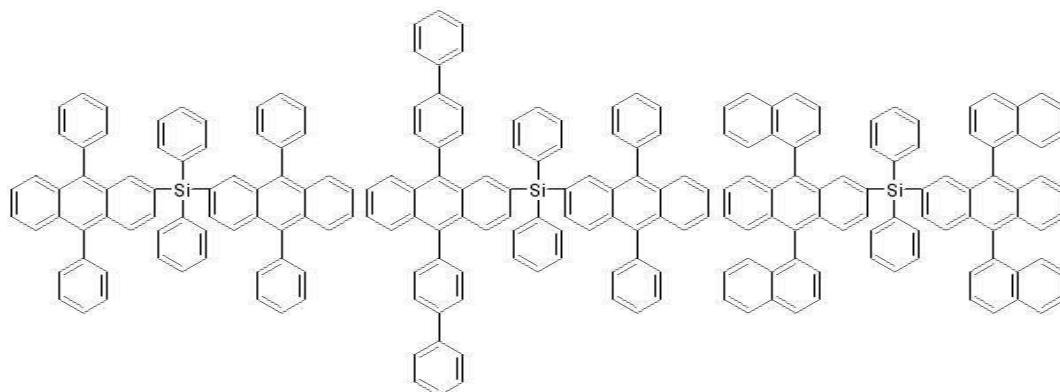
[0034]

[0035]

H04

H05

H06



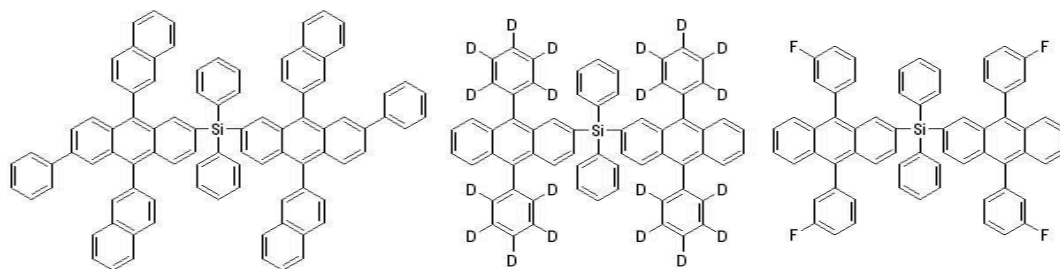
[0036]

[0037]

H07

H08

H09



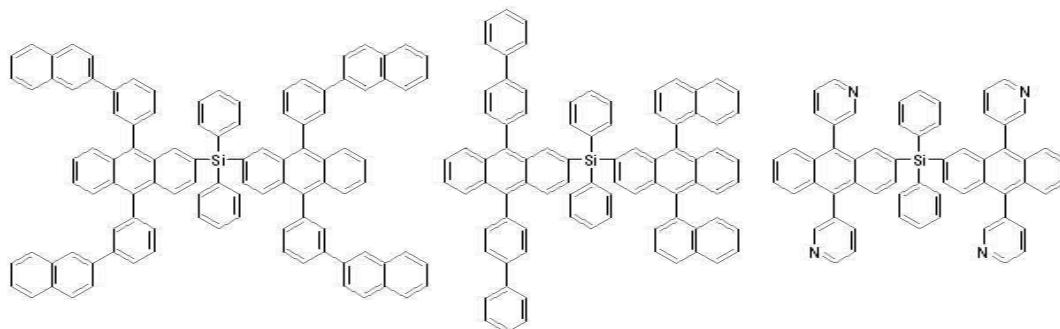
[0038]

[0039]

H10

H11

H12



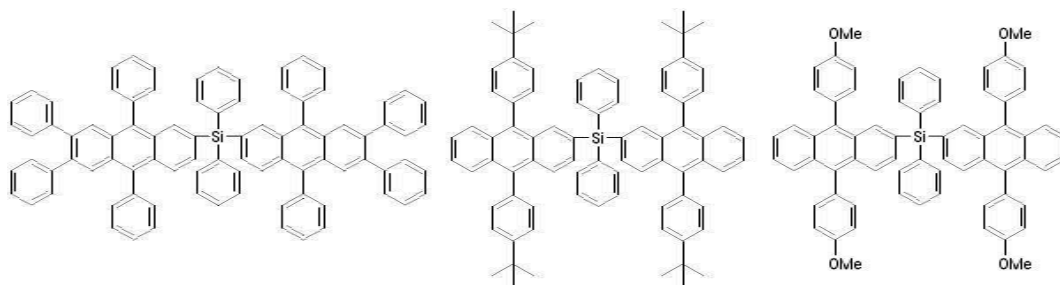
[0040]

[0041]

H13

H14

H15



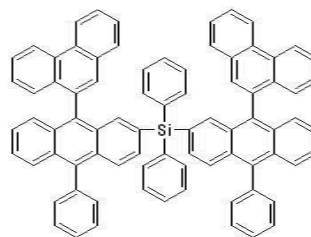
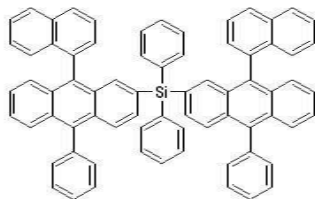
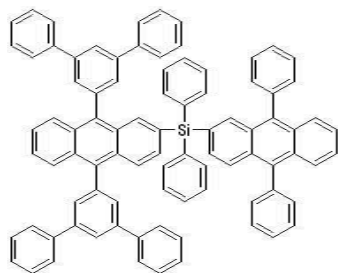
[0042]

[0043]

H16

H17

H18



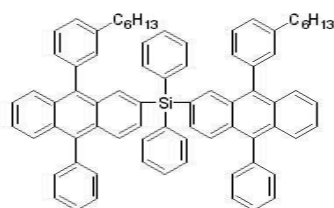
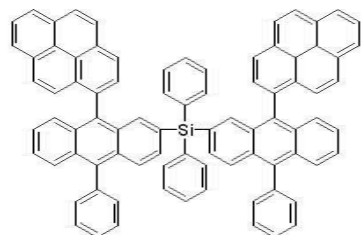
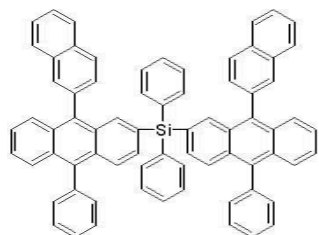
[0044]

[0045]

H19

H20

H21



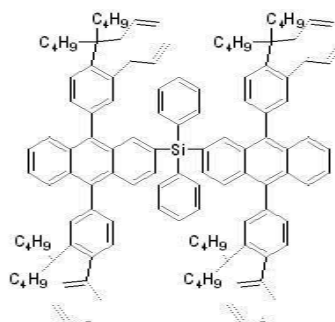
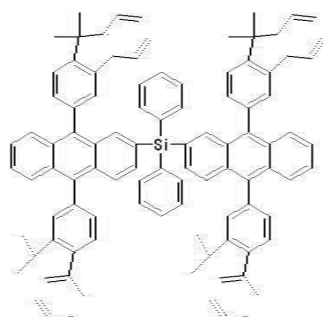
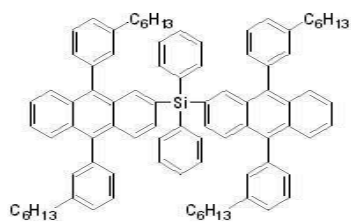
[0046]

[0047]

H22

H23

H24



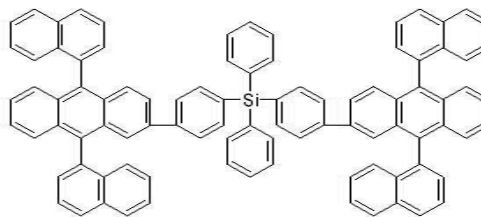
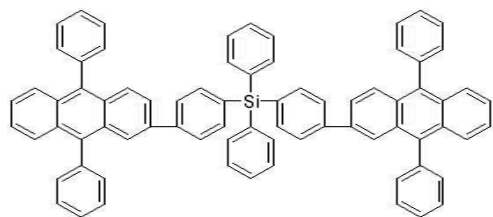
[0048]

[0049]

H25

H26

H27

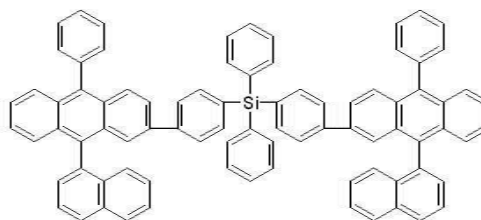
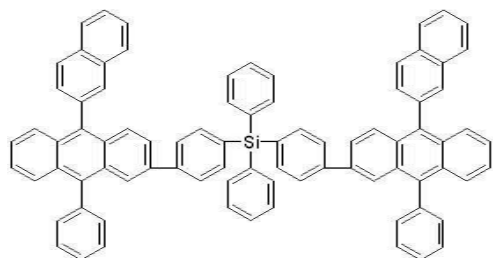


[0050]

[0051]

H28

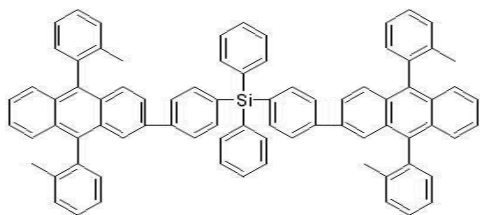
H29



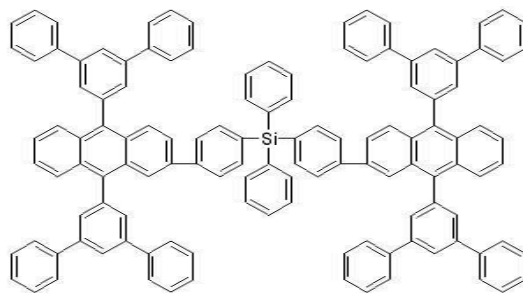
[0052]

[0053]

H30



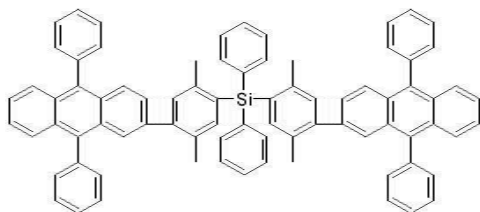
H31



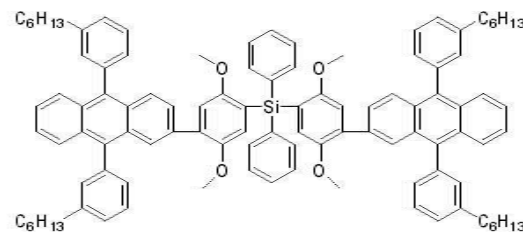
[0054]

[0055]

H32



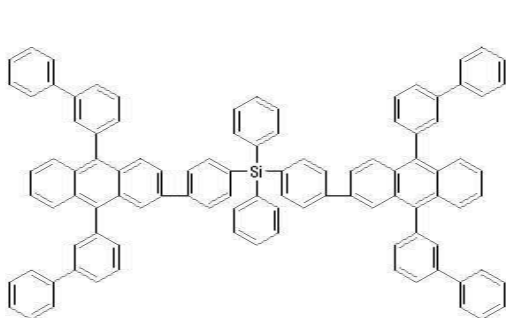
H33



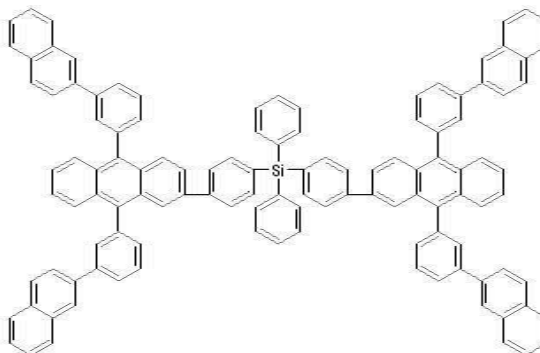
[0056]

[0057]

H34



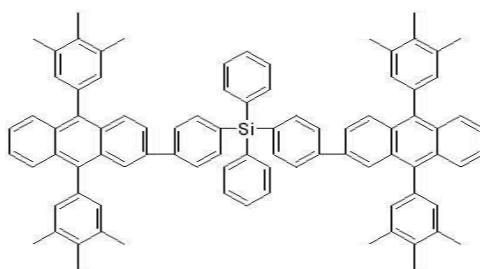
H35



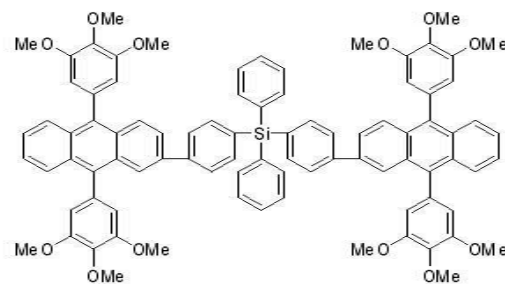
[0058]

[0059]

H36



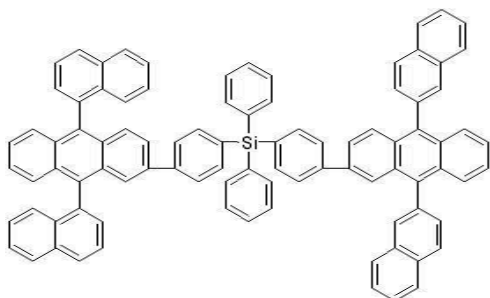
H37



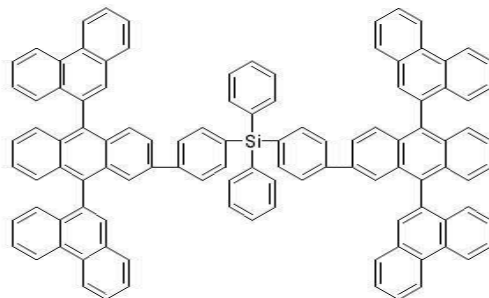
[0060]

[0061]

H38



H39

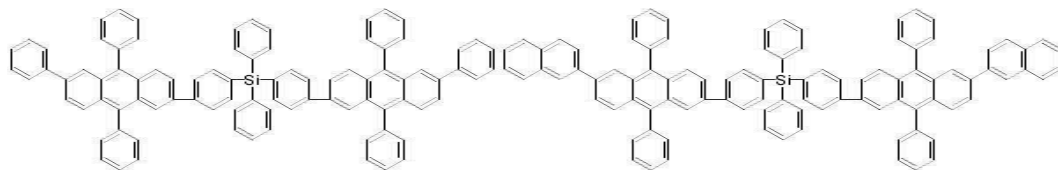


[0062]

[0063]

H40

H41

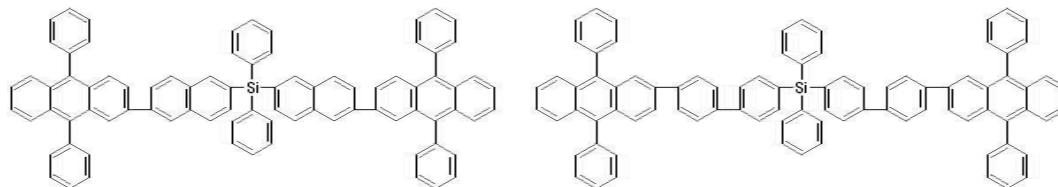


[0064]

[0065]

H42

H43

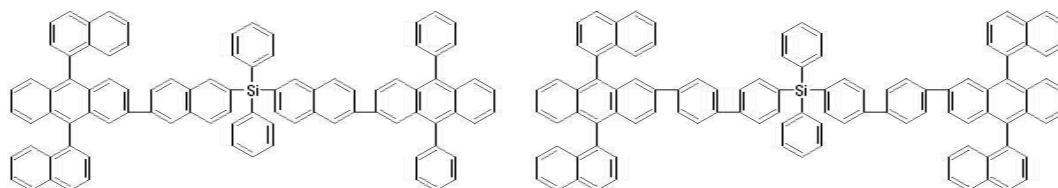


[0066]

[0067]

H44

H45

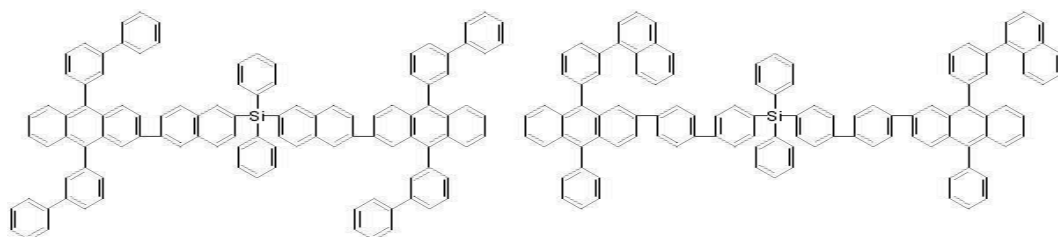


[0068]

[0069]

H46

H47

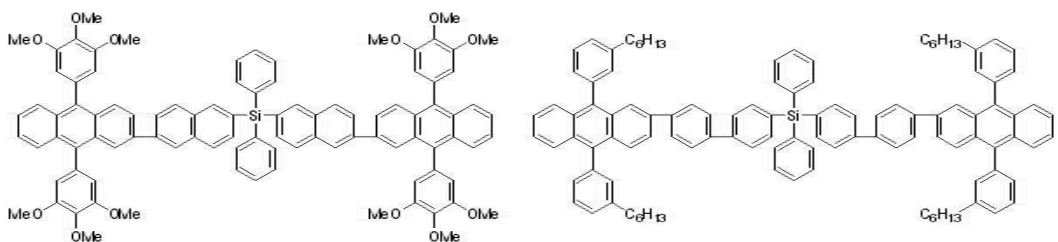


[0070]

[0071]

H48

H49

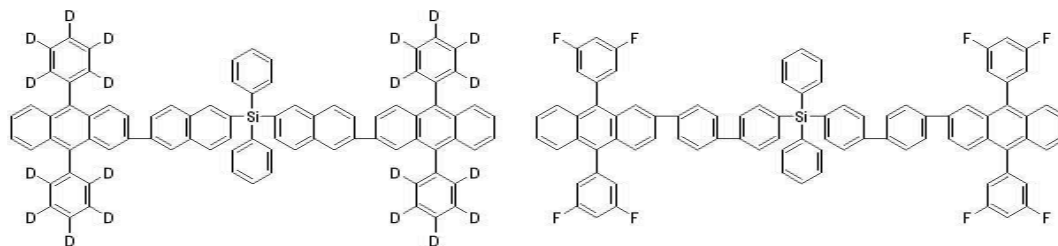


[0072]

[0073]

H50

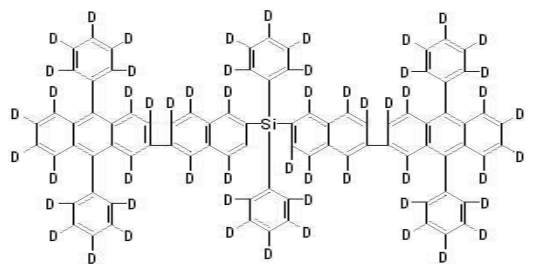
H51



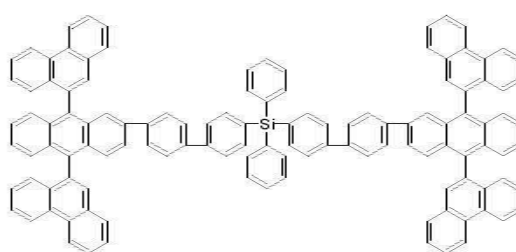
[0074]

[0075]

H52



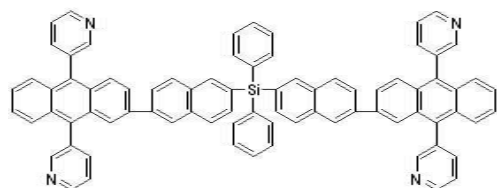
H53



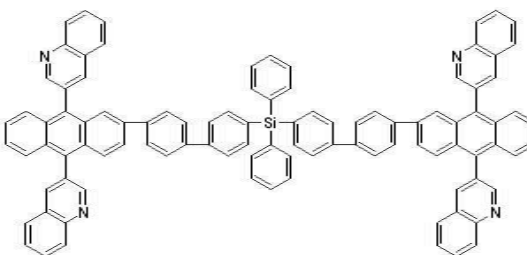
[0076]

[0077]

H54



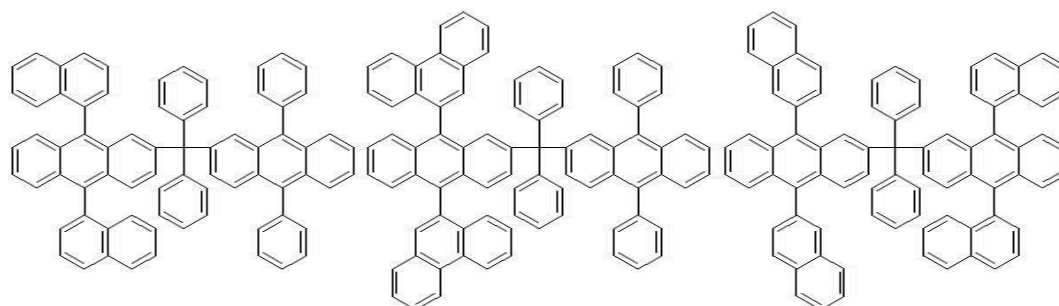
H55



[0078]

[0079]

H56

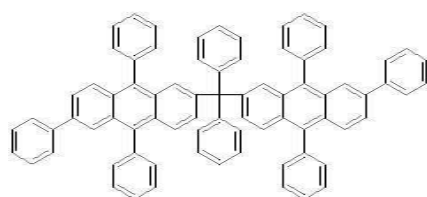


H57

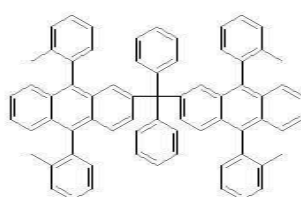
[0080]

[0081]

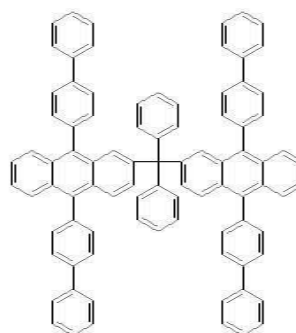
H58



H59



H60



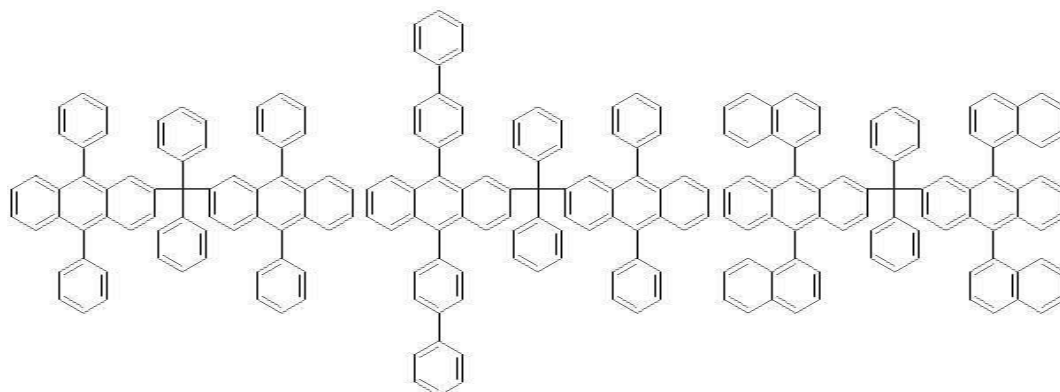
[0082]

[0083]

H61

H62

H63



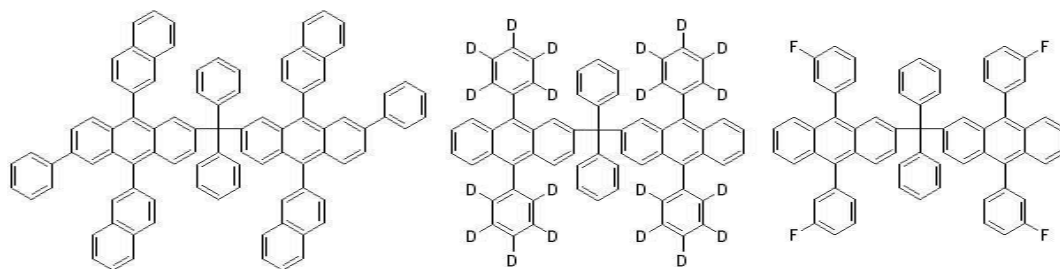
[0084]

[0085]

H64

H65

H66



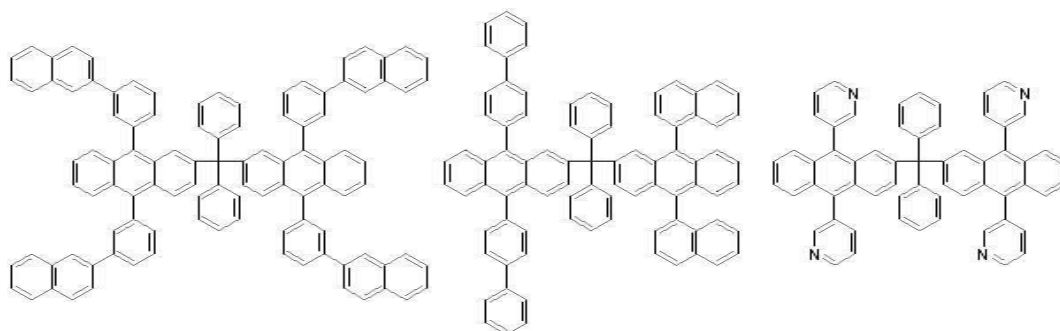
[0086]

[0087]

H67

H68

H69



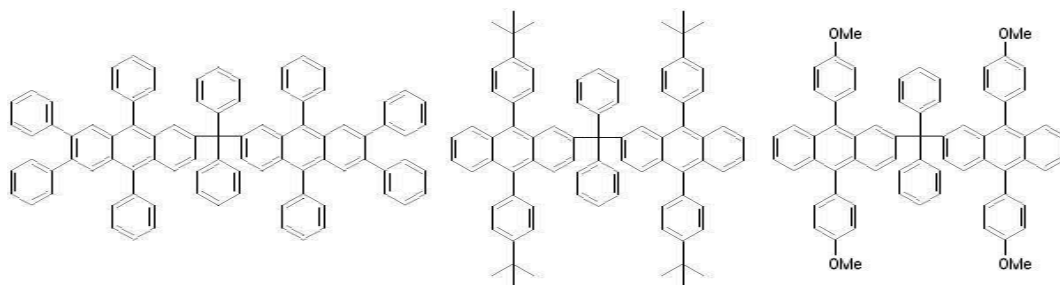
[0088]

[0089]

H70

H71

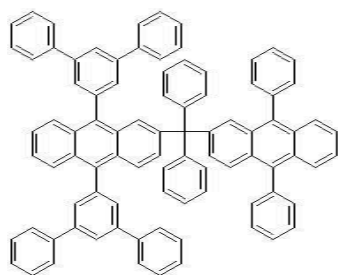
H72



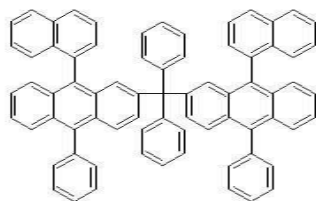
[0090]

[0091]

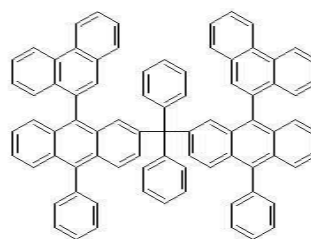
H73



H74



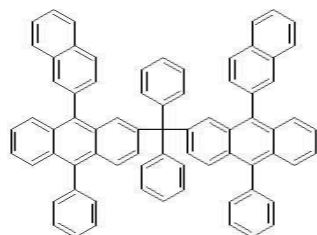
H75



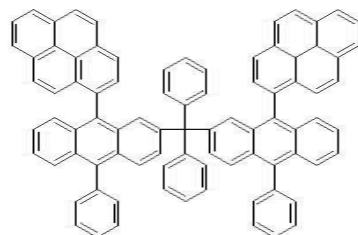
[0092]

[0093]

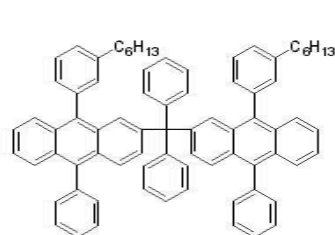
H76



H77



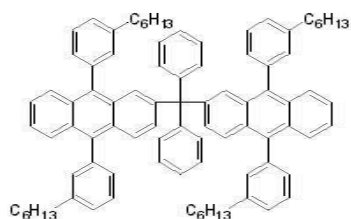
H78



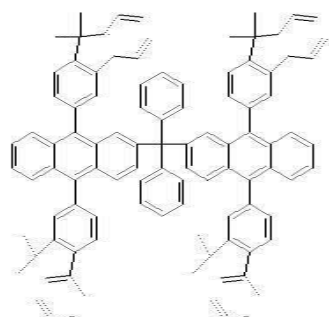
[0094]

[0095]

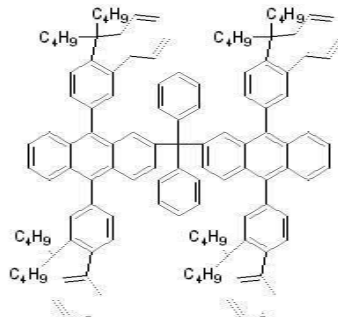
H79



H80



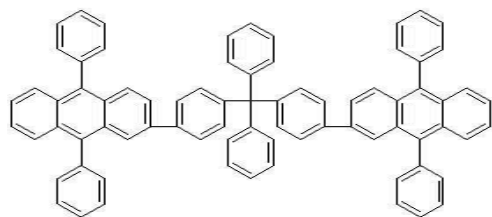
H81



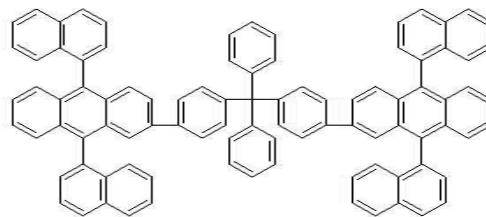
[0096]

[0097]

H82



H83

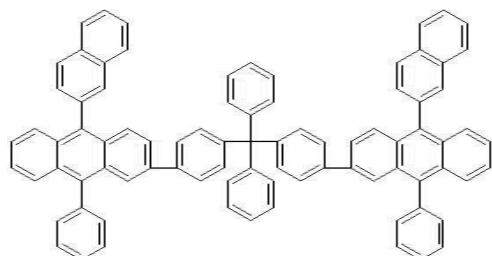


H84

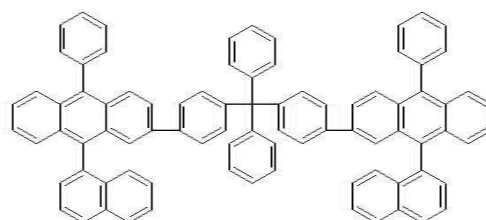
[0098]

[0099]

H85



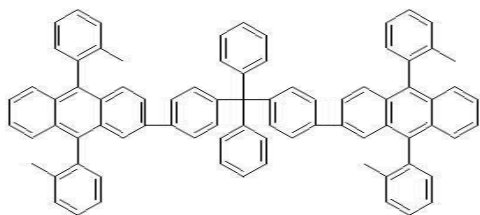
H86



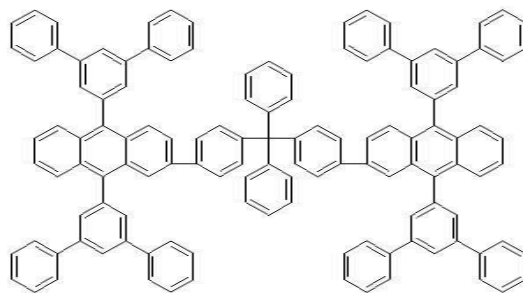
[0100]

[0101]

H87



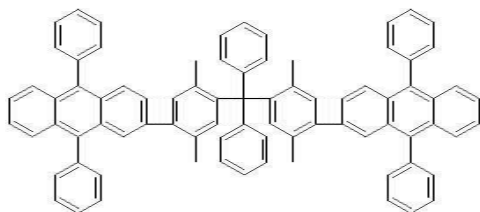
H88



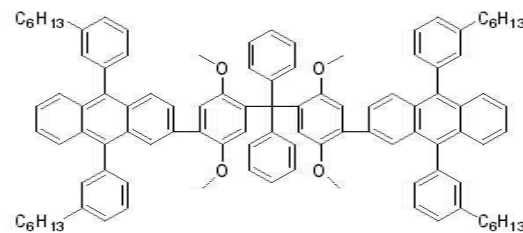
[0102]

[0103]

H89



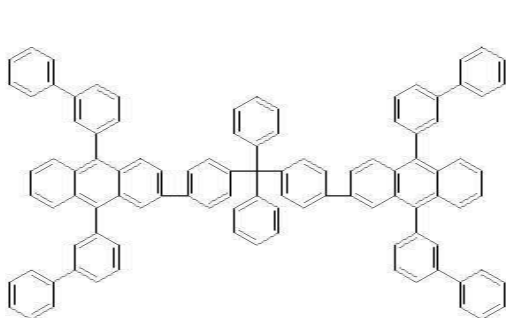
H90



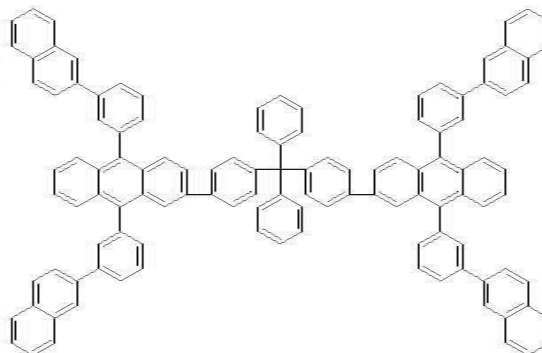
[0104]

[0105]

H91



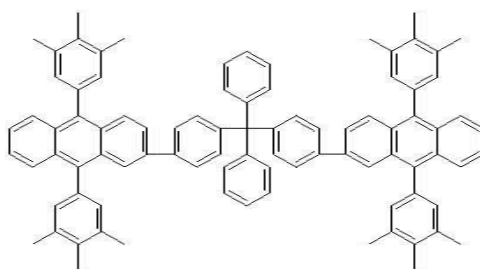
H92



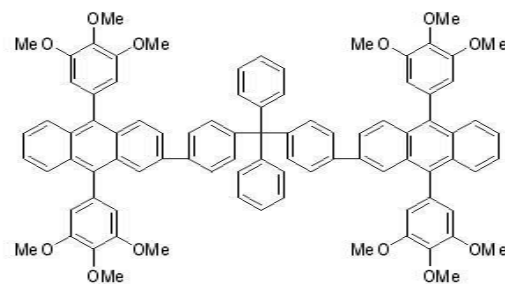
[0106]

[0107]

H93



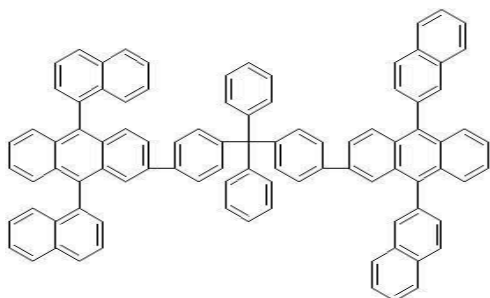
H94



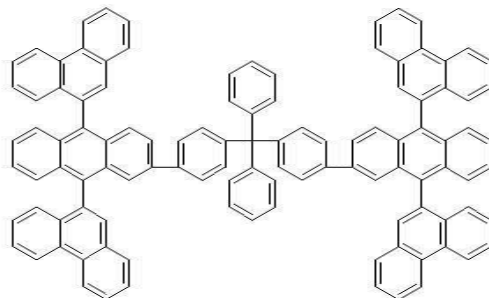
[0108]

[0109]

H95



H96

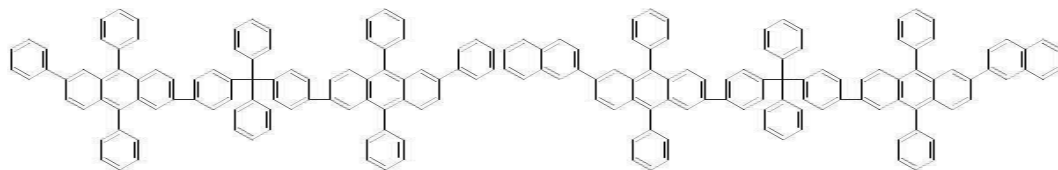


[0110]

[0111]

H97

H98

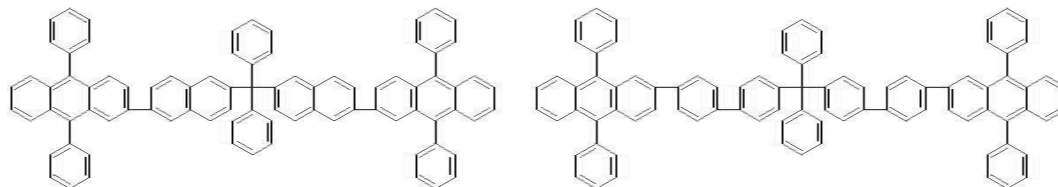


[0112]

[0113]

H99

H100

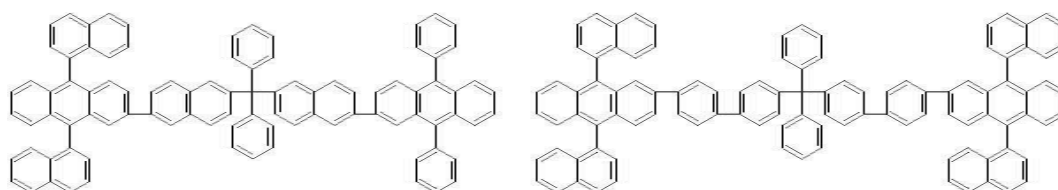


[0114]

[0115]

H101

H102

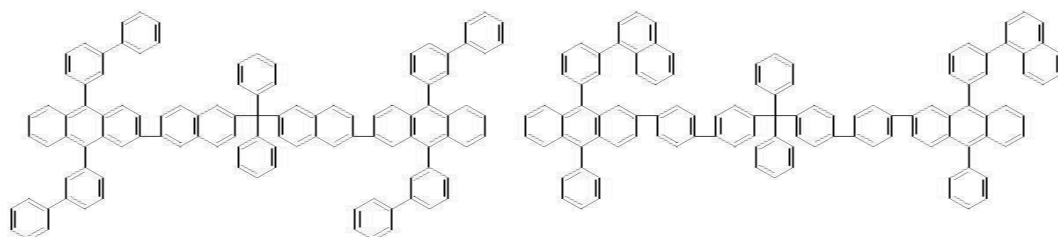


[0116]

[0117]

H103

H104

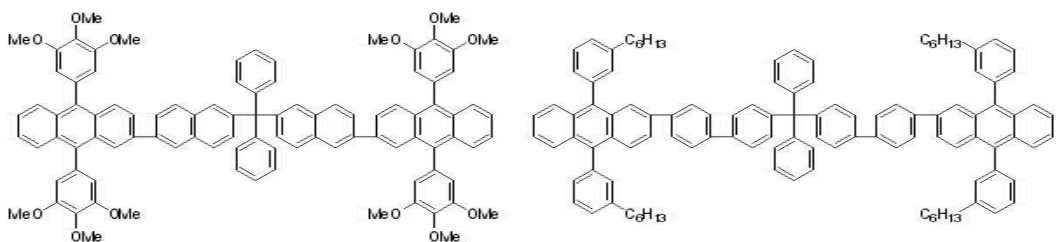


[0118]

[0119]

H105

H106

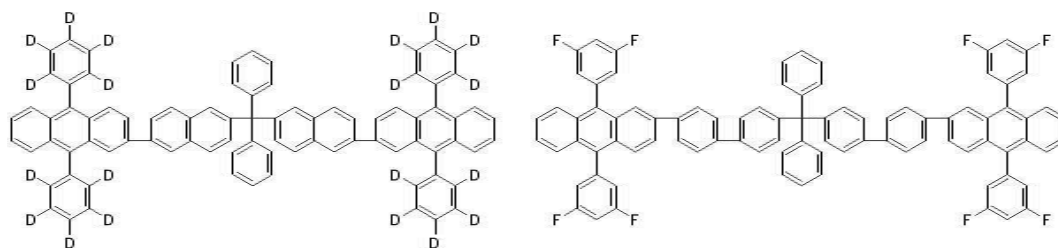


[0120]

[0121]

H107

H108

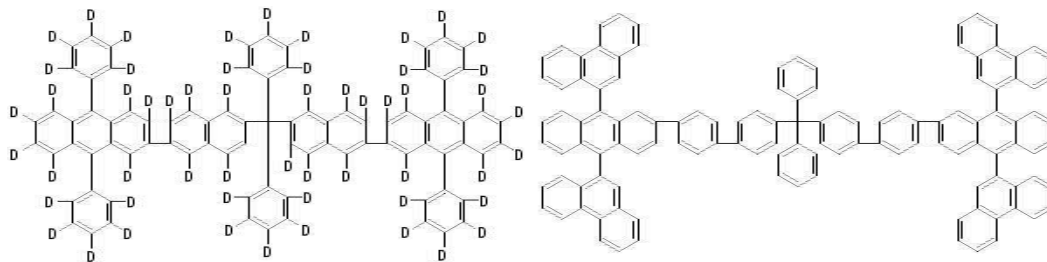


[0122]

[0123]

H109

H110

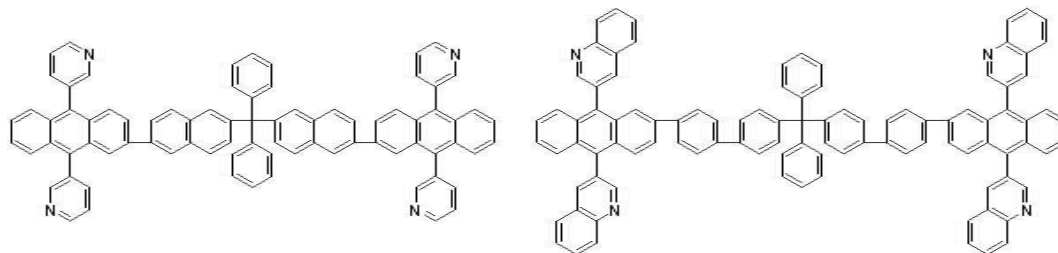


[0124]

[0125]

H111

H112



[0126]

[0127]

H113

H114

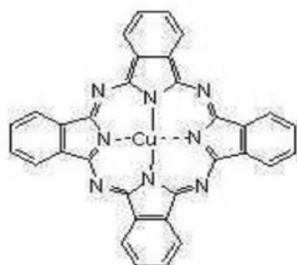
[0128]

또한 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드 및 캐소드 사이에 개재된 상기 화학식 (1)로 표시되는 방향족 화합물을 포함하는 층을 구비하는 것이 특징이다. 또한 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 상기 애노드 및 캐소드 사이에 발광층, 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다. 이때 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및 전자주입층은 정공 또는 전자들을 발광 고분자로 효율적으로 전달시켜 줌으로써 발광 고분자 내에서 발광 결합의 확률을 높이는 역할을 한다.

[0129]

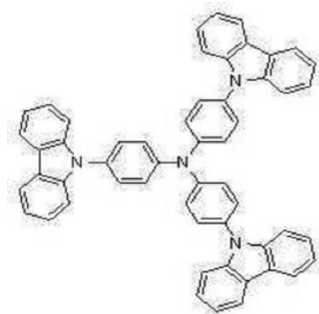
정공주입층 및 정공수송층은 애노드로부터 정공이 주입되고, 주입된 정공이 수송되는 것을 용이하게 하기 위해서 적층되는 것으로서, 이러한 정공수송층용 물질로는 이온화 포텐셜이 작은 전자공여성 분자들이 사용되는데, 주로 트리페닐아민을 기본골격으로 하는 디아민, 트리아민 또는 테트라아민 유도체가 많이 사용되고 있다. 본 발명에서도, 상기 정공수송층의 재료로서 당업계에 통상적으로 사용되는 것인 한, 다양한 물질을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD) 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(a-NPD) 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 정공수송층의 하부에는 정공주입층을 추가적으로 더 적층할 수 있는데, 상기 정공주입층 재료 역시 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들어 하기 화학식에 열거된 CuPc (화학식 (5)) 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA (화학식 (6)), m-MTDATA (화학식 (7)), IDE406 (이데미쯔사 재료) 등을 사용할 수 있다.

화학식 (5)



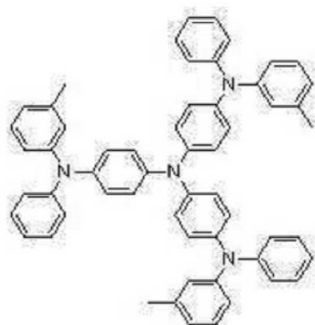
[0130]

화학식 (6)



[0131]

화학식 (7)



[0132]

[0133]

한편, 상기 전자수송층은 캐소드로부터 공급된 전자를 발광층으로 원활히 수송하고 상기 발광층에서 결합하지 못한 정공의 이동을 억제함으로써 발광층 내에서 재결합할 수 있는 기회를 증가시키는 역할을 한다. 이러한 전자수송층 재료로는 당업계에서 사용되는 물질인 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 8-히드록시퀴놀린 알루미늄 (Alq3), PBD(2-(4-비페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)- 1,3,4-옥사디아졸), TNF(2,4,7-트리니트로 플루오레논), BMD, BND 등을 사용할 수 있다.

[0134]

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

[0135]

더 나아가, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 상기 언급한 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및 전자주입층 이외에도, 정공저지층 또는 전자저지층 등과 같은 부가적 기능성 적층 구조들을 더 포함할 수도 있다. 이때, 정공저지층은 정공이 유기발광층을 통과하여 캐소드로 유입되는 경우에는 소자의 수명과 효율이 감소되기 때문에 HOMO 레벨이 매우 낮은 물질을 사용함으로써 이러한 문제를 방지하는 역할을 한다. 정공저지층을 이루는 물질은 특별히 제한되지는 않으나, 전자수송능력을 가지면서 발광 화합물보다 높은 이온화 포텐셜을 가져야 하며, 대표적으로 비스(2-메틸-8-퀴놀라토) -(p-페닐페놀라토)-알루미늄(BAlq), 바소큐프로인(BCP), 트리스(N-아릴벤지미다졸)(TPBI) 등을 사용할 수 있다.

[0136]

보다 구체적으로, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 다양한 형태의 적층 구조를 갖을 수 있다. 애노드/정공주입층/발광층/캐소드 순으로 적층된 구조를 가질 수 있고, 애노드/정공주입층/발광층/전자주입층/캐소드 순으로 적층된 구조를 가질 수 있다. 또한, 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/캐소드 순으로 적층된 구조를 가질 수 있고, 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/ 전자주입층/캐소드 순으로 적층된 구조를 가질 수 있다.

[0137]

마지막으로, 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/캐소드 순으로 적층된 구조를 가질 수 있다.

[0138]

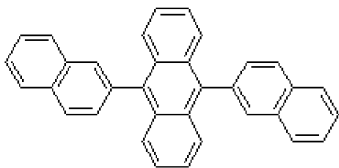
한편, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 상기 방향족 화합물을, 애노드 및 캐소드 사이에 개재되는 다양한 적층 구조 내에 포함할 수 있지만, 바람직하게는, 상기 방향족 화합물은 애노드 및 캐소드 사이의 발광층 중에 포함되어, 발광층 호스트 물질로 채용될 수 있다.

- [0139] 또한, 상기 방향족 화합물을 포함하는 발광층의 두께는 0.5 nm내지 2,000 nm일 수 있는데, 두께가 0.5 nm미만인 경우에는 발광 효율이 저하되고, 2,000 nm를 초과하는 경우에는 구동 전압이 상승되어 바람직하지 못하다.
- [0140] 상기 발광층은 호스트 물질로 사용되는 상기 방향족 화합물 외에 게스트 물질을 더 포함할 수 있다. 상기 게스트 물질의 구체적인 예로는 피렌계 화합물, 아릴아민, 페릴계 화합물, 피롤계 화합물, 히드라존계 화합물, 카바졸계 화합물, 스틸벤계 화합물, 스타버스트계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 쿠마린(coumarine) 등을 들 수 있는데, 본 발명은 이에 의해 제한되지 아니하며, 상기 화학식 (4)의 피렌계 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0141] 상기 게스트 물질의 함량은 일반적으로 총 유기발광층 형성 재료(호스트 물질 및 게스트 물질) 100 중량부 당 0.1 내지 20 중량부 수준으로 도핑하는 것이 바람직하다. 만약 게스트 물질의 함량이 상기 범위를 벗어나면 EL 소자의 발광 특성이 저하되어 바람직하지 못하다.
- [0142] 상기 방향족 화합물의 광흡수 파장은 상기 피렌 유도체의 광흡수 파장보다 단파장측에 존재하며, 상기 방향족 화합물의 주발광파장은 상기 피렌 유도체의 광흡수 파장과 거의 일치하기 때문에, 양자가 상기 유기발광층 내에 함께 존재하게 되면 호스트 물질은 여기 에너지를 게스트 물질로 전달시키면서 자체적으로 발광하지 않고 기저 상태로 돌아가고, 여기 상태가 된 게스트 물질만이 여기 에너지를 청색광으로 발광하기 때문에 청색광의 발광효율이 우수해질 수 있다.
- [0143] 또한, 일반적으로 박막 중에 발광 분자 사이에서 상호작용이 일어나고 농도소광 이라고 불리우는 발광 효율 저하 현상이 발생할 수 있게 되지만, 상기 유기발광층 내에 호스트 물질과 게스트 물질을 함께 사용하게 되면 게스트 물질이 비교적 저농도로 분산될 수 있으므로 상기와 같은 농도소광 현상을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0144] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.
- [0145] 본 발명에 따른 유기전계발광소자를 제조하는 방법은 다음과 같다.
- [0146] 먼저, 기판 상부에 애노드용 물질을 코팅한다. 기판으로는 통상적인 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 또한, 애노드 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석 (Indium Tin Oxide; ITO, 이하 ITO라 함.), 산화인듐아연 (Indium Zinc Oxide; IZO, 이하 IZO라 함.), 산화주석(SnO₂) 또는 산화아연(ZnO) 등의 당업계에서 통상적으로 사용되고 있는 물질들이 사용될 수 있다. 상기 애노드 상부로는 정공주입층이 진공 열증착 또는 스퍼터링 등의 방법에 의해서 선택적으로 적층되며, 그 다음으로 상기 정공주입층 상부에 정공수송층을 진공 열증착 또는 스퍼터링 등의 방법에 의해서 형성된다.
- [0147] 다음으로는, 상기 정공수송층 상부에 발광층을 적층한 후, 그 위에 선택적으로 정공저지층을 진공 열증착 또는 스퍼터링 방법에 의해서 형성한다. 마지막으로, 이러한 정공저지층 위에 전자수송층을 진공 열증착 또는 스퍼터링 방법을 통해 증착한 후에 전자주입층을 선택적으로 형성하고, 상기 전자주입층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 열증착함으로써 본 발명에 따른 유기전계발광소자를 제조할 수 있게 된다. 한편, 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, 전면발광소자를 얻기 위해서는 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.
- [0148] 실시예 1: 본 발명에 따른 H07의 제조
- [0149] 실시예 1-(1) 2-브로모안트라퀴논의 합성
- [0150] 1L 둥근바닥 플라스크에 2-아미노안트라퀴논(25g, 0.11mol), CuBr₂(32.5g, 0.15 mol)과 아세트니트릴 750mL을 넣는다. 위 반응용기에 t-butyl nitrite(20mL, 0.16mol)를 적가한다. 반응용기를 65도로 승온을 하면서 저어준다. 4시간 뒤 상온으로 온도를 낮춘다. 반응용기에 2N 염산 200mL을 가한 뒤 생성된 고체를 여과한다. 과량의 물로 고체를 씻어준 뒤 감압 건조하여 다음 반응에 사용한다(28g 수율 88%).

- [0151] 실시예 1-(2) 2-브로모-9,10-디페닐안트라센의 합성
- [0152] 1L 둥근바닥 플라스크에 용매 THF를 200mL를 넣고 브로모벤젠(42g, 0.3mol)을 가한 뒤 질소분위기에서 영하 78도로 냉각한다. 위 용액에 1.6M BuLi(187mL, 0.3mol)을 천천히 적가한다. 1시간 뒤 위 용액에 2-브로모안트라퀴논(28g, 0.097mol)을 고체상태로 가한다. 반응온도를 상온으로 올린 뒤 1시간 저어준다. 반응용액을 감압 농축한 뒤 MC 500mL와 물 1L로 추출한다. 유기층의 수분을 제거 후 감압 농축하여 갈색 오일을 얻는다.
- [0153] 상기 갈색 오일을 1L 둥근바닥 플라스크에 옮긴 뒤 아세트산 200mL, KI(48g, 0.3mol), NaH_2PO_3 (63g, 0.6mol)을 가한 뒤 4시간 환류시킨다. 반응기를 상온으로 냉각시킨 뒤 생성된 고체를 여과하고, MC/물로 추출한다. 유기층을 분리 후 수분을 제거한 뒤 농축한다. 상기 농축물을 MC를 전개용매로 사용하여 컬럼분리한다(29g, 수율 74%).
- [0154] 실시예 1-(3) 화학식 H07 화합물의 합성
- [0155] 500mL 둥근바닥 플라스크에 2-브로모-9,10-디페닐안트라센(20.5g, 0.05mol)과 용매 THF(200mL)을 넣고 질소분위기 하에서 영하 78도로 냉각한다.
- [0156] 상기 용액에 1.6M BuLi(31.2mL, 0.05mol)을 천천히 적가한다. 반응 용액을 2시간 저어준 뒤 상기 용액에 디클로로디페닐실란($\text{Cl}_2\text{Si}(\text{Ph})_2$, 5.27mL, 0.025mol)을 THF 20mL에 녹여 주사기를 이용하여 천천히 적가한다.
- [0157] 위 반응 용액을 2시간 저어준 뒤 상온으로 온도를 올리고, 유기용매를 감압 증류한다. MC 300mL와 물 200mL를 사용하여 추출한 뒤 유기층을 분리하고, 수분을 제거한 뒤 유기층을 농축한다. 에틸아세테이트/헥산(1/3)을 전개용매로 사용하여 컬럼분리한다(13.2g, 수율 63%).
- [0158] 실시예 2: 본 발명에 따른 H09의 제조
- [0159] 상기 실시예 1-(2) 중 브로모벤젠 대신 1-브로모안트라센을 사용한 것을 제외하고는 H07의 합성과 동일한 방법을 사용하여 H09를 합성하였다.
- [0160] 실시예 3: 본 발명에 따른 H64의 제조
- [0161] 상기 실시예 1-(3) 중 디클로로디페닐실란 대신 a,a-디클로로디페닐메탄을 사용한 것을 제외하고는 H07의 합성과 동일한 방법을 사용하여 H64를 합성하였다.
- [0162] 실시예 4: 본 발명에 따른 H66의 제조
- [0163] 상기 실시예 1-(2) 중 브로모벤젠 대신 1-브로모안트라센을 사용한 것과 1-3중 디클로로디페닐실란 대신 a,a-디클로로디페닐메탄을 사용한 것을 제외하고는 H07의 합성과 동일한 방법을 사용하여 H66를 합성하였다.
- [0164] 시험예 1: 발광 특성 측정
- [0165] ITO 글라스의 발광 면적이 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 가 되도록 기관 상에 패터닝한 다음 세정하였다. 상기 기관을 진공 챔버에 장착한 후, 베이스 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 다음, 공지의 방법을 사용하여, 상기 ITO 글라스 상에 CuPC (200Å), NPD (400Å), 실시예 1에서 제조된 H07의 화합물 + 화학식 (4)의 화합물 3% (300Å), Alq_3 (350Å), LiF (5Å), Al (1000Å)의 순서로 성막하였다. 제조된 유기전계발광소자의 발광특성은 0.4 mA에서 측정하였다.
- [0166] 실시예 2 내지 4에서 제조된 H09, H64, H66 화합물에 대해서도, 실시예 1의 H07 화합물을 이용한 것과 동일한 방법으로 유기전계발광소자를 제작하였으며, 상기 유기전계발광소자의 발광특성은 0.4mA에서 측정하였다.

[0167] 비교예 1

[0168] 상기 실시예 1에 사용된 화합물에서 H07 대신 ADN을 사용한 것 이외에는 동일하게 유기전계발광소자를 제작하였으며, 상기 유기전계발광소자의 발광특성은 0.4mA에서 측정하였다. 상기 AND의 구조는 다음과 같다.



[0169]

[0170] 하기 표 1에는 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에 따른 유기전계발광소자의 다양한 특성들을 정리하였다.

표 1

[0171]

		호스트	도펀트	ETL	V	mA	J (mA/cm ²)	Cd/A	CIE _x	CIE _y
실시예	1	H07	화학식(4)	Alq ₃	5.098	0.4	10	7.287	0.134	0.136
	2	H09	화학식(4)	Alq ₃	5.183	0.4	10	7.398	0.134	0.139
	3	H64	화학식(4)	Alq ₃	5.358	0.4	10	7.779	0.135	0.154
	4	H66	화학식(4)	Alq ₃	5.428	0.4	10	7.848	0.133	0.153
비교예	1	ADN	화학식(4)	Alq ₃	6.393	0.4	10	7.794	0.131	0.171

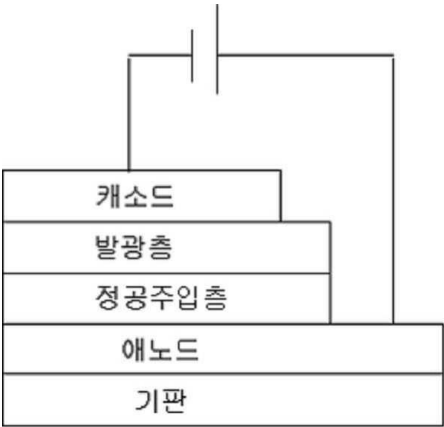
[0172] 상기 표 1에서 보는 바와 같이 본 발명에 의하여 확보된 청색 발광재료 들은 비교예에 기재된 화합물보다 구동 전압이 낮으며, 효율대비 색좌표 특성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0173] 도 1a 내지 1f는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 유기전계발광소자들의 적층구조를 나타낸 단면도들이다.

도면

도면1a



도면1b



도면1c



도면1d



도면1e



도면1f



专利名称(译)	芳香族化合物和含有它们的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101111111B1	公开(公告)日	2012-02-13
申请号	KR1020090063583	申请日	2009-07-13
[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 RYU KO UN 류고운 LEE SE JIN 이세진 SONG BO KYOUNG 송보경		
发明人	제종태 이상해 류고운 이세진 송보경		
IPC分类号	C09K11/06 C07F7/08 C07F C09K C07C C07C15/28		
优先权	1020080080027 2008-08-14 KR		
其他公开文献	KR1020100021351A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

更具体地，本发明涉及芳香族化合物和包含该芳香族化合物的有机电致发光器件，(1)和包含其的有机电致发光器件，其中由下式表示的芳香族化合物愤怒可以提供具有优异色纯度和低驱动电压的有机电致发光器件：
 通式(1)在上面的公式(1)中X是C或Si，Y1至Y4和R是具有3至19个碳原子的芳基。代表还-图1a

