



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0093228
(43) 공개일자 2011년08월18일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0013137

(22) 출원일자 2010년02월12일

심사청구일자 2010년02월12일

(71) 출원인

단국대학교 산학협력단

경기도 용인시 수지구 죽전동 126 단국대학교 내

대주전자재료 주식회사

경기 시흥시 정왕2동 1236-10

(72) 발명자

이준엽

경기도 성남시 분당구 금곡동 두산위브아파트 10
5동 304호

전순옥

서울특별시 양천구 신정7동 우성아파트 207동 20
7호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이수열

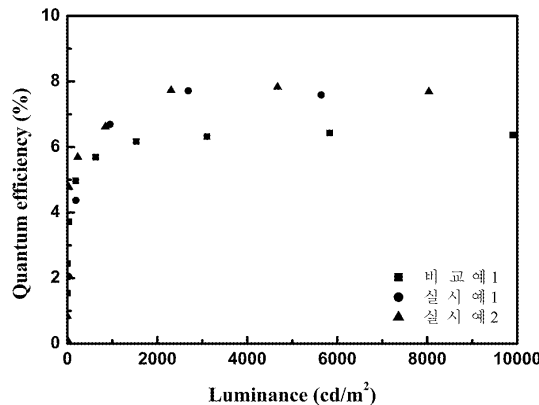
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 질소함유 스파이로 화합물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 유기 전기 발광 소자용 질소함유 스파이로 화합물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자에 관한 발명으로서, 본 발명에 따르면, 유기 전기 발광 소자용 화합물인 비대칭 형태의 질소함유 스파이로 화합물을 이용함으로써, 기존의 유기 전기 발광 소자용 화합물의 문제점인 불안정한 열안정성과 낮은 효율특성을 개선함으로써, 유기 전기 발광 소자에서 우수한 열안정성, 성막 가공성, 및 우수한 효율 특성이 구현될 수 있는 질소함유 스파이로 화합물 및 이를 함유하는 유기 전기 발광 소자를 제공한다. 본 발명에 따르면, 유기 전기 발광 소자가 본 발명의 비대칭 형태의 질소함유 스파이로 화합물을 포함함으로써 열안정성과 높은 효율특성을 구현할 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

육경수

경기도 용인시 수지구 죽전2동 벽산1차아파트
105-502

이철원

경기도 안산시 상록구 사3동 푸르지오아파트 602동
1003호

김준우

경기도 시흥시 정왕동 대림1단지 6316동 103호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GRRC Dankook 2009-B01

부처명 경기도

연구관리전문기관

연구사업명 GRRC

연구과제명 고효율 유기 고체 조명 소자용 소재 개발

기여율

주관기관 단국대학교

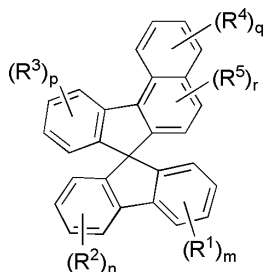
연구기간 2009년 7월 1일 ~ 2010년 6월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 1로 표시되는 유기 전기 발광 소자용 질소함유 스파이로 화합물.

[화학식 1]



화학식 1에서,

R^1 내지 R^5 는, 이들 사이에 존재하는 원자들과 함께, 벤조기, 사이클로헥소기, 또는 사이클로헵토기를 형성하거나,

R^1 내지 R^5 는 각각 독립적으로 수소원자, C_{6-30} 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-10} 알킬아미노기, C_{6-30} 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-30} 아릴아미노기, 또는 $T-R^6$ 이고,

T는 원자가 결합이거나 $-NH-$, 또는 $-NR'-$ 이고, 여기서 R' 는 C_{1-6} 알킬기 또는 C_{6-10} 아릴기이고,

R^6 은 C_{6-30} 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-30} 질소헤테로사이클릭 탄화수소기이고,

m, n, p, 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,

r은 0 또는 2의 정수이고,

$m+n \neq 0$ 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

R^1 내지 R^5 는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 $T-R^6$ 이고,

T는 원자가 결합이거나 $-NH-$, 또는 $-NR'-$ 이고, 여기서 R' 는 C_{1-6} 알킬기 또는 C_{6-10} 아릴기이고,

R^6 은 C_{6-30} 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-30} 질소헤테로사이클릭 탄화수소기이고,

m, n, p, 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,

r은 0 또는 2의 정수이고,

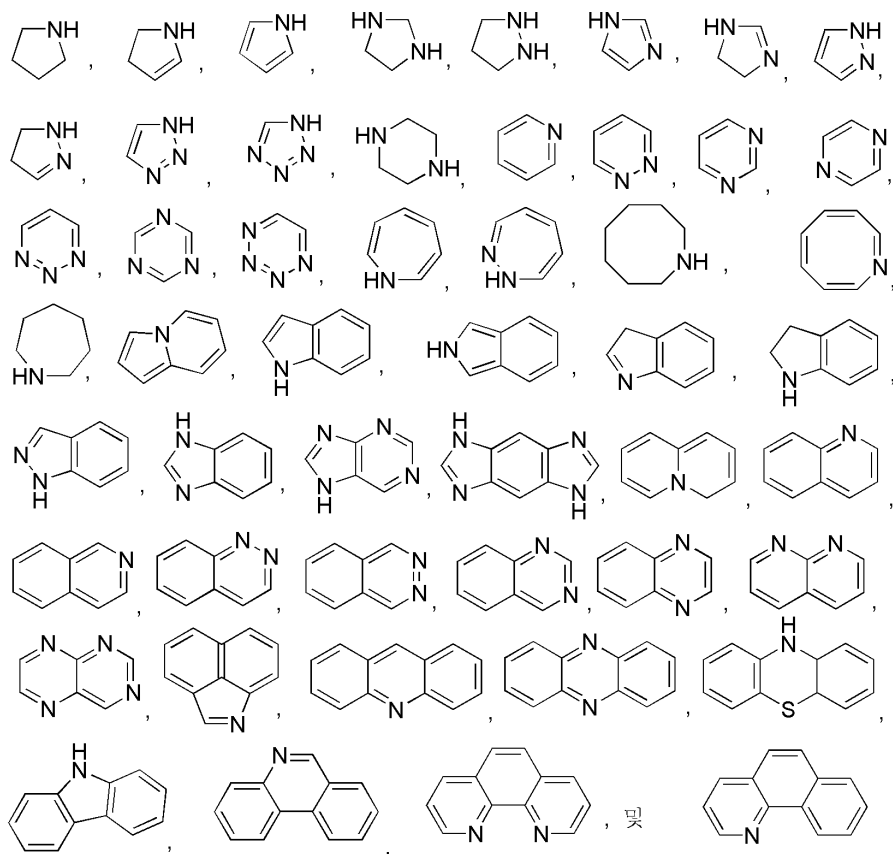
$m+n \neq 0$ 인 것을 특징으로 질소함유 스파이로 화합물.

청구항 3

제2항에 있어서,

R^1 내지 R^5 는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 $T-R^6$ 이고,

T는 원자가 결합이거나 -NH-, 또는 -NR'-이고, 여기서 R'는



로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고,

m, n, p, 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,

r은 0 또는 2의 정수이고,

m+n≠0인 것을 특징으로 하는 질소함유 스파이로 화합물.

청구항 4

제1전극;

제2전극; 및

상기 제1전극과 제2전극 사이에 형성되는 적어도 하나의 발광층을 갖는 단층 또는 복수층으로 이루어진 유기층을 포함하는 유기 전기 발광 소자에 있어서,

상기 유기층 중 1층 이상이 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 질소함유 스파이로 화합물을 포함하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 5

제4항에 있어서, 발광층이 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 질소함유 스파이로 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 6

제5항에 있어서, 발광층이 도판트 물질과 함께 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 질소함유 스파이로 화합물을 호스트로서 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 7

제5항에 있어서, 발광층이 호스트 물질과 함께 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 질소함유 스파이로 화합물을

도판트로서 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자.

청구항 8

제4항에 있어서, 복수층이 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 질소함유 스파이로 화합물을 포함하는 전자 수송층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 9

제4항에 있어서, 복수층이 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 질소함유 스파이로 화합물을 포함하는 전자 주입층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 기존 유기 전기 발광 소자의 열적 안정성을 향상시키고, 낮은 효율 특성, 특히 청색 유기 전기 발광 소자에서의 낮은 효율 특성을 개선하기 위한, 비대칭형 질소함유 스파이로 화합물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자에 관한 발명이다.

배경기술

[0002] 유기 전기 발광 소자는 기존 액정 표시 장치(LCD), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP) 그리고 전기 방출 디스플레이(FED)등의 타 평판 표시 소자에 비해 구조가 간단하고, 제조 공정상 다양한 장점이 있으며 높은 휘도 및 시야각 특성이 우수하며, 응답속도가 빠르고 구동전압이 낮아 벽걸이 TV등의 평판 디스플레이 또는 디스플레이의 배면광, 조명, 광고판 등의 광원으로서 사용되도록 활발하게 개발이 진행되고 있다.

[0003] 유기 전기 발광 소자는 일반적으로 직류 전압을 인가하였을 때 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자가 재결합하여 전자-정공 쌍인 엑시톤을 형성하며 이 엑시톤이 안정한 바닥 상태로 돌아오면서 그에 해당하는 에너지를 발광 재료에 전달함에 의해 빛으로 변환된다.

[0004] 유기 전기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위해 이스트만 코닥사의 탕(C. W. Tang) 등에 의해 두 개의 반대 전극 사이에 적층형 유기물 박막을 구성하여 저전압 구동 유기 전기 발광 소자가 보고(C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Applied Physics Letters, 51권 913페이지, 1987년)된 이래, 다층 박막 구조형 유기 전기 발광 소자용 유기 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 적층형 유기 전기 발광 소자의 수명은 박막 및 재료의 안정성과 관련이 깊다. 예컨대, 재료의 열안정성이 떨어질 경우 고온 또는 구동온도에서 재료의 결정화가 이루어져 소자의 수명을 단축시키는 원인이 되고 있다. 대표적인 예로, 다이아프틸안트라센 화합물의 경우 좌우 및 상하 대칭성의 분자구조이기 때문에 소자의 온도가 상승하면서 쉽게 결정화가 발생한다.

[0005] 기존의 유기 전기 발광 소자의 호스트 및 전자 수송 물질로서는 다양한 구조의 화합물이 알려져 있다. 특히 전자수송특성을 가진 호스트 및 전자수송물질로서는 알루미늄 배위 화합물, 아연(Zn) 배위 화합물, 베릴륨(Be) 배위 화합물 등이 알려져 있다. 또한 이 이외에도 트리아진계 화합물, 옥사디아아졸계 화합물, 벤즈이미다졸계 화합물 등이 알려져 있다. 그러나, 이러한 화합물들은 유기 전기 발광 소자에서 우수한 효율 특성을 구현하지 못하는 문제점이 있으며, 이를 위하여 새로운 화합물의 개발이 요구되고 있다.

[0006] 특히 기존 재료들은 소자에서 효율 특성이 저하되는 문제점이 있으며, 청색 발광 소자에서 우수한 특성을 구현할 수 있는 호스트 및 전자 수송층 물질은 매우 제한되어 있다.

[0007] 따라서 본 발명에서는 이러한 문제점을 개선하고자 발광 효율 및 내열성이 우수한 비대칭 형태의 새로운 질소함유 스파이로 화합물을 개발하고 이를 유기 전기 발광 소자의 물질로서 적용하여 기존 물질의 문제점을 개선하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

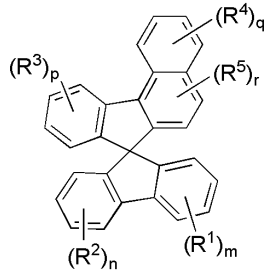
[0008] 본 발명은 기존의 유기 전기 발광 소자가 갖는 열적 불안정성과 낮은 효율의 문제점을 해결하기 위하여 비대칭형 질소함유 스파이로 화합물을 사용함으로써, 열안정성이 높아 고온 보존성이 우수하고 장수명이며, 전자 수송

층 물질, 발광층의 호스트 물질, 또는 발광층의 도판트 물질로서 적용할 수 있고, 적색 내지 청색 소자까지의 모든 발광층에 적용가능하고 특히 청색 발광에서 우수한 효율 특성을 구현하는 비대칭형 질소함유 스파이로 화합물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

본 발명은 화학식 1로 표시되는 유기 전기 발광 소자용 질소함유 스파이로 화합물을 제공한다.

[화학식 1]



화학식 1에서,

R^1 내지 R^5 는, 이들 사이에 존재하는 원자들과 함께, 벤조기, 사이클로헥소기, 또는 사이클로헵토기를 형성하거나,

R^1 내지 R^5 는 각각 독립적으로 수소원자, C_{6-30} 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-10} 알킬아미노기, C_{6-30} 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-30} 아릴아미노기, 또는 $T-R^6$ 이고,

T는 원자가 결합이거나 $-NH-$, 또는 $-NR'-$ 이고, 여기서 R' 는 C_{1-6} 알킬기 또는 C_{6-10} 아릴기이고,

R^6 은 C_{6-30} 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-30} 질소헤테로사이클릭 탄화수소기이고,

m, n, p, 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,

r은 0 또는 2의 정수이고,

$m+n \neq 0$ 이다.

본 발명은 또한

제1전극;

제2전극; 및

제1전극과 제2전극 사이에 형성되는 적어도 하나의 발광층을 갖는 단층 또는 복수층으로 이루어진 유기층을 포함하는 유기 전기 발광 소자에 있어서,

상기 유기층 중 1층 이상이 본 발명의 질소함유 스파이로 화합물을 포함하는 유기 전기 발광 소자를 제공한다.

본 발명에 따르면, 발광층이 본 발명의 질소함유 스파이로 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따르면, 발광층이 도판트 물질과 함께 본 발명의 질소함유 스파이로 화합물을 호스트로서 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따르면, 발광층이 호스트 물질과 함께 본 발명의 질소함유 스파이로 화합물을 도판트로서 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따르면, 복수층이 본 발명의 질소함유 스파이로 화합물을 포함하는 전자 수송층을 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따르면 또한, 복수층이 본 발명의 질소함유 스파이로 화합물을 포함하는 전자 주입층을 포함하는 것

을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0030] 상술한 바와 같이 본 발명은 기존의 유기 전기 발광 소자가 갖는 열적 불안정성과 낮은 효율의 문제점을 해결하기 위하여 비대칭형 질소함유 스파이로 화합물을 사용함으로써, 열안정성이 높아 고온 보존성이 우수하고 장수명이며, 전자 수송층 물질, 발광층의 호스트 물질, 또는 발광층의 도판트 물질로서 적용할 수 있고, 적색 내지 청색 소자까지의 모든 발광층에 적용가능하고 특히 청색 발광에서 우수한 효율 특성을 구현하는 비대칭형 질소함유 스파이로 화합물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명에 따른 유기 전기 발광 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
 도 2는 본 발명의 실시예와 비교예의 유기 전기 발광 소자의 양자효율을 도시한 그래프이다.
 도 3은 본 발명의 실시예와 비교예의 유기 전기 발광 소자의 전력효율을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

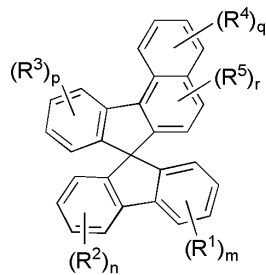
[0032] 이하, 본 발명에 따른 비대칭 형태의 질소함유 스파이로 화합물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자의 실시예를 설명한다.

[0033] 본 발명에서는 기존 유기 전기 발광 소자의 낮은 효율의 문제점을 극복하기 위하여 질소를 함유하는 스파이로 플루오렌 화합물을 개발하여 이를 유기 발광 소자용 물질로서 적용하였다.

[0034] 이하 본 발명에 의한 비대칭 형태의 질소함유 스파이로 화합물을 설명하고, 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자를 기술하기로 한다.

[0035] 본 발명은 화학식 1로 표시되는 질소함유 스파이로 화합물을 제공한다.

[0036] [화학식 1]



[0037]

[0038] 화학식 1에서,

[0039] R^1 내지 R^5 는, 이들 사이에 존재하는 원자들과 함께, 벤조기, 사이클로헥소기, 또는 사이클로헵토기를 형성하거나,

[0040] R^1 내지 R^5 는 각각 독립적으로 수소원자, C_{6-30} 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-10} 알킬아미노기, C_{6-30} 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-30} 아릴아미노기, 또는 $T-R^6$ 이고,

[0041] T는 원자가 결합이거나 $-NH-$, 또는 $-NR'-$ 이고, 여기서 R' 는 C_{1-6} 알킬기 또는 C_{6-10} 아릴기이고,

[0042] R^6 은 C_{6-30} 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-30} 질소헤테로사이클릭 탄화수소기이고,

[0043] m, n, p, 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,

[0044] r은 0 또는 2의 정수이고,

[0045] $m+n \neq 0$ 이다.

[0046] 본 발명에서, 또한 질소함유 스파이로 화합물은 화학식 1에서,

[0047] R^1 내지 R^5 는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 $T-R^6$ 이고,

[0048] T는 원자가 결합이거나 $-NH-$, 또는 $-NR'-$ 이고, 여기서 R' 는 C_{1-6} 알킬기 또는 C_{6-10} 아릴기이고,

[0049] R^6 은 C_{6-30} 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-30} 질소헤테로사이클릭 탄화수소기이고,

[0050] m, n, p, 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,

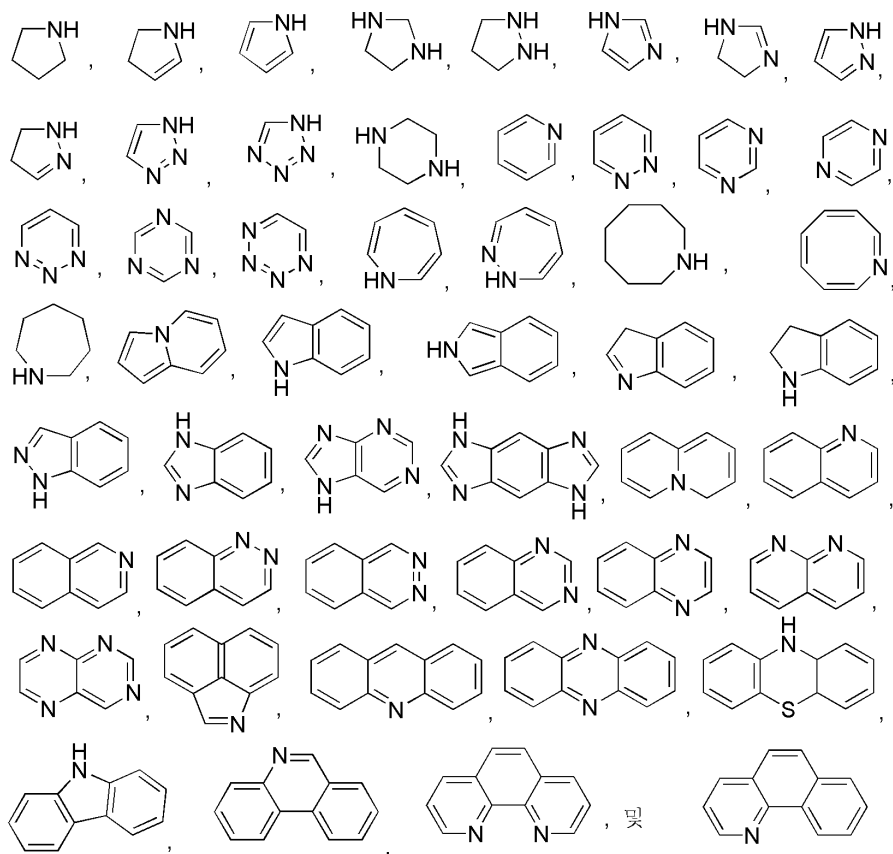
[0051] r은 0 또는 2의 정수이고,

[0052] $m+n \neq 0$ 이다.

[0053] 본 발명에서, 또한 질소함유 스파이로 화합물은 화학식 1에서,

[0054] R^1 내지 R^5 는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 $T-R^6$ 이고,

[0055] T는 원자가 결합이거나 $-NH-$, 또는 $-NR'-$ 이고, 여기서 R' 는



[0056]

[0057] 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고,

[0058] p는 0 또는 1이고,

[0059] q는 0 또는 1이고,

[0060] $p+q \neq 0$ 이다.

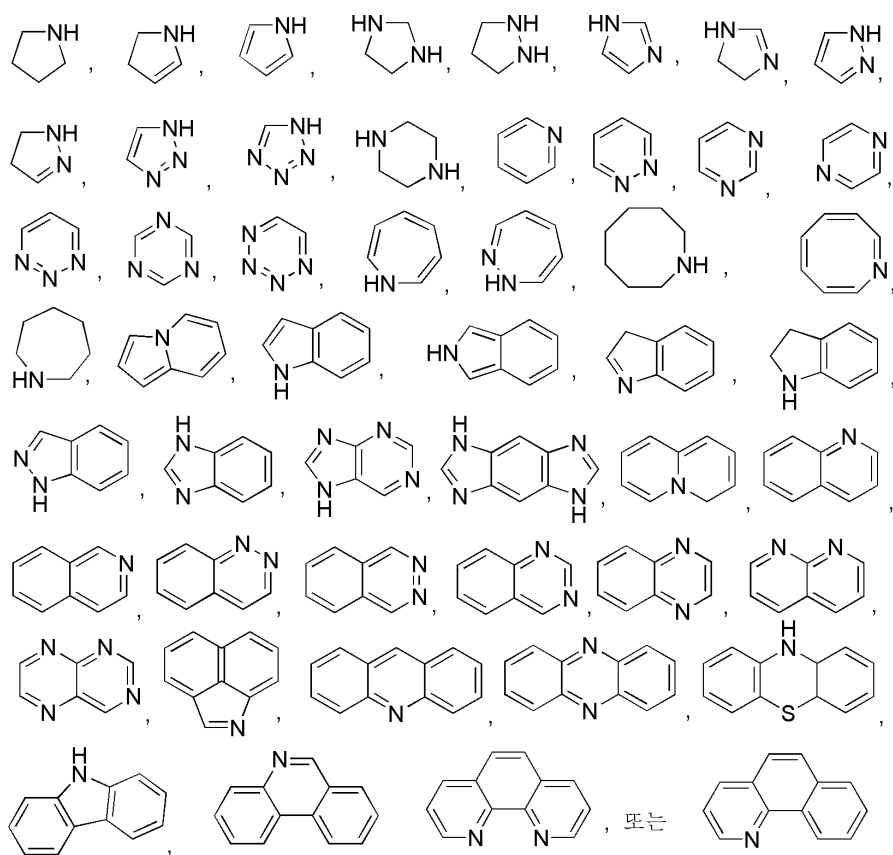
[0061] R^1 내지 R^6 에서 C_{6-30} 아릴기로서의 구체적인 예로서는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 2-바이페닐일기, 3-바이페닐일기, 4-바이페닐일기, *p*-터페닐-4-일기, *p*-터페닐-3-일기, *p*-터페닐-2-일기, *m*-터페닐-4-일기, *m*-터페닐-3-일기, *m*-터페닐-2-일기, *o*-톨릴기, *m*-톨릴기, *p*-톨릴기, *p*-*tert*-뷰틸페닐기, *p*-(2-페닐프로필)페닐기,

3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4-메틸바이페닐일기 또는 4-*tert*-부틸-*p*-터페닐-4-일기 등을 들 수 있다.

[0062] R^1 내지 R^5 에서 C_{6-30} 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-10} 알킬아미노기의 구체적인 예로서는, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 헵틸아민, 아이소프로필아민, 아이소부틸아민, *tert*-부틸아민, 2-펜틸아민, 네오-펜틸아민, 페닐메틸아민, 페닐에틸아민, 나프틸메틸아민, 나프틸에틸아민, 바이페닐메틸아민, 3-메틸-페닐메틸아민, 페닐(아이소프로필)아민, 나프틸(아이소프로필)아민, 나프틸(아이소부틸)아민 또는 바이페닐(아이소프로필)아민기 등을 들 수 있다.

[0063] R^1 내지 R^5 에서 C_{6-30} 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-30} 아릴아미노기의 구체적인 예로서는, 페닐아민, 나프틸아민, 바이페닐아민, 안트라세닐아민, 3-메틸-페닐아민, 4-메틸-나프틸아민, 2-메틸-바이페닐아민 또는 9-메틸-안트라세닐아민기 등을 들 수 있다.

[0064] R^6 에서 C_{6-30} 아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-30} 질소헤테로사이클릭 탄화수소기의 구체적인 예로서는

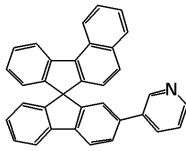
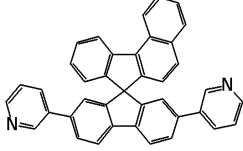
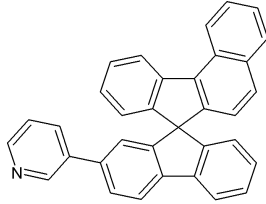
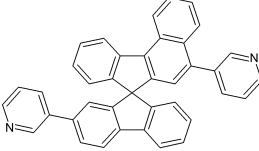
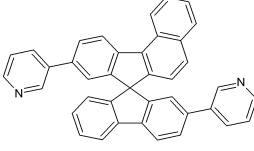
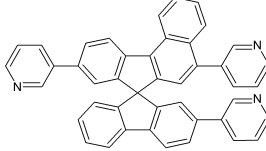
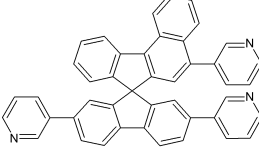
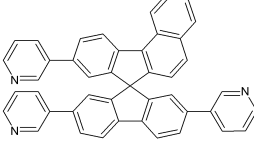
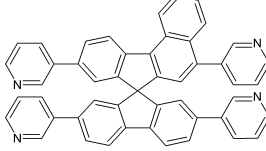
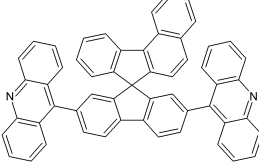
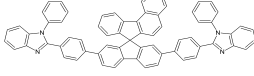
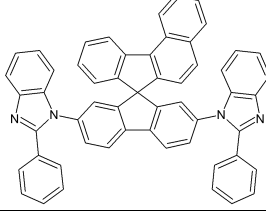
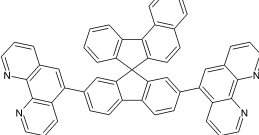
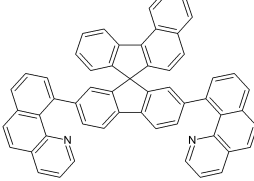
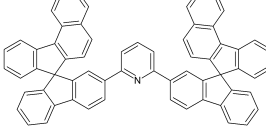
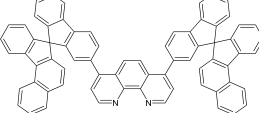


[0065]
[0066] 등을 들 수 있다.

[0067] 이하에서, 본 발명의 질소함유 스카이로 화합물 1 내지 16의 구조식을 표 1에 예시하지만, 본 발명이 이들 화합물로 한정되는 것은 아니다.

표 1

화합물	구조식	화합물	구조식	화합물	구조식

1		2		3	
4		5		6	
7		8		9	
10		11		12	
13		14		15	
16					

[0069] 본 발명에 따른 유기 전기 발광 소자의 바람직한 실시예를 첨부도면을 참조하여 설명하기로 한다.

[0070] 도 1은 본 발명에 따른 유기 전기 발광 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다. 상기한 화학식 1로 표시되는 질소함유 스파이로 화합물을 포함하는 유기 전기 발광 소자는 다양한 구조로 실현될 수 있다.

[0071] 도 1에서, 본 발명에 따르면, 제1전극(110); 제2전극(150); 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 형성되는 적어도 하나의 발광층(130);을 갖는 단층 또는 복수층(120, 130, 140)으로 이루어진 유기층을 포함하는 유기 전기 발광 소자에 있어서, 상기 유기층 중 1층 이상이 상기에 기재된 본 발명에 따른 화학식 1의 질소함유 스파이로 화합물을 포함하는 유기 전기 발광 소자를 제공한다.

[0072] 상기 복수층의 유기층은 10개 이하의 층으로 적층하는 것이 바람직하고, 8개 이하의 층으로 적층하는 것이 더욱 바람직하다. 유기층의 층의 개수가 10개를 초과하면 유기 전기 발광 소자의 유기층 적층이 공정상 어렵고 경제적으로도 불리하다.

[0073] 기본적으로, 도 1에 도시된 구조와 같이, 본 발명에 따른 유기 전기 발광 소자는 제1전극으로서 양극(110)과 제2전극으로서 음극(150)의 사이에 발광층(130), 정공 수송층(120) 및 전자 수송층(140)이 적층된 구조를 갖는다. 또한, 상기 발광층(130), 정공 수송층(120) 또는 전자 수송층(140) 이외에 전자 주입층, 정공 주입층, 정공 지지층, 또는 전자 지지층을 일부 또는 전부 별도로 적층시켜 유기 전기 발광 소자의 발광효율을 향상시킬 수 있다.

[0074] 유기 전기 발광 소자는 바람직하게는 투명기판에 의하여 지지된다. 투명기판의 재료로는 양호한 기계적 강도, 열안정성 및 투명성을 갖는 한 특별한 제한은 없다. 구체적인 예를 들면, 유리, 투명 플라스틱 필름 등을 사용

할 수 있다.

- [0075] 본 발명의 유기 전기 발광 소자의 양극재료로서는 4eV 이상의 일함수를 갖는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는 금속인 Au 또는 CuI, ITO(인듐 주석 산화물), SnO₂ 및 ZnO와 같은 투명 전도성 재료를 들 수 있다. 양극 필름의 두께는 10 내지 200nm 가 바람직하다.
- [0076] 본 발명의 유기 전기 발광 소자의 음극 재료로서는 4eV 미만의 일함수를 갖는 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는, Na, Na-K 합금, 칼슘, 마그네슘, 리튬, 리튬 합금, 인듐, 알루미늄, 마그네슘 합금, 알루미늄 합금을 들 수 있다. 이외에, 알루미늄/AlO₂, 알루미늄/리튬, 마그네슘/은 또는 마그네슘/인듐 등도 사용될 수 있다. 음극필름의 두께는 10 내지 200nm 가 바람직하다. 유기 EL 소자의 발광효율을 높이기 위해서는 하나 이상의 전극은 바람직하게는 10% 이상의 광투과율을 가져야 한다. 전극의 쉬트 저항은 바람직하게는 수백 Ω/mm 이하이다. 전극의 두께는 10nm 내지 1μm, 바람직하게는 10 내지 400nm 이다. 이러한 전극은 화학적 기상증착(CVD), 물리적 기상증착(PVD) 등의 기상증착법 또는 스퍼터링법을 통하여 상기한 전극 재료를 박막으로 형성하여 제조할 수 있다.
- [0077] 본 발명에서, 정공 수송 물질 및 정공 주입 물질로서는 광전도성 재료 중에서 정공 수송 물질로서 통상적으로 사용되는 재료 및 유기 EL 소자의 정공 수송층 또는 정공 주입층의 형성에 사용되는 공지된 재료로부터 임의로 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들면, N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐(TPD), N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐, 코퍼(II)1,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포피린 등과 같은 포피린(porphyrin)화합물 유도체, 주쇄 또는 측쇄내에 방향족 3차아민을 갖는 중합체, 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로헥산, N,N,N'-트리(p-톨릴)아민, 4, 4', 4'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민과 같은 트리아릴아민 유도체, N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸과 같은 카르바졸 유도체, 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌과 같은 프탈로시아닌 유도체, 스타버스트 아민 유도체, 엔아민스티렌계 유도체, 방향족 삼급아민과 스티릴 아민 화합물의 유도체, 및 폴리실란 등을 들 수 있다.
- [0078] 전자 수송층에는 공지의 전자 수송 물질, 예를 들면 AlQ₃, 2,5-디아릴 실롤 유도체(PyPySPyPy), 퍼플루오리네이티드 화합물(PF-6P), Octasubstituted cyclooctatetraene 화합물(COTs) 등이 혼합될 수 있다.
- [0079] 본 발명의 유기 전기 발광 소자에 사용되는 다른 발광 재료로서는 공지된 발광재료, 예를 들면 촉광 형광재료, 형광증백제, 레이저 색소, 유기 신틸레이터 및 형광 분석용 시약을 사용할 수 있다. 구체적으로는, AlQ₃, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 코로넨, 루브렌 및 퀴나크리돈과 같은 폴리아로마틱 화합물, 쿼테페닐과 같은 올리고페닐렌 화합물, 1,4-비스(2-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸-5-페닐-2-옥사졸릴)벤젠, 1,4-비스(5-페닐-2-옥사졸릴)벤젠, 2,5-비스(5-t-부틸-2-벤즈옥사졸릴)티오펜, 1,4-디페닐-1,3-부타디엔, 1,6-디페닐-1,3,5-헥사트리엔, 1,1,4,4-테트라페닐-1,3-부타디엔과 같은 액체신틸레이션용 신틸레이터, 옥신 유도체의 금속착체, 쿠마린 색소, 디시아노메틸렌피란 색소, 디시아노메틸렌티오피란 색소, 폴리메틴 색소, 옥소벤즈안트라센 색소, 크산텐 색소, 카르보스티릴 색소, 페릴렌 색소, 옥사진 화합물, 스티렌 유도체, 스피로 화합물, 옥사디아졸 화합물 등을 들 수 있다.
- [0080] 본 발명의 유기 EL 소자를 구성하는 각 층은 진공 증착, 스핀 코팅 또는 캐스팅과 같은 공지된 방법을 통하여 박막으로 형성시키거나, 각 층에서 사용되는 재료를 이용하여 제조할 수 있다. 이들 각층의 막두께에 대해서는 특별한 제한은 없으며, 재료의 특성에 따라 알맞게 선택할 수 있으나, 보통 2nm 내지 5000nm의 범위에서 결정될 수 있다.
- [0081] 본 발명의 따른 화학식 1의 화합물은 진공 증착법에 의하여 형성될 수 있으므로, 박막 형성 공정이 간편하고, 핀홀(pin hole)이 거의 없는 균질한 박막으로 용이하게 얻을 수 있는 장점이 있다.
- [0082] 도 1에서, 본 발명에 따르면, 발광층(130)이 본 발명의 따른 질소함유 스파이로 화합물을 포함할 수 있고, 또한 발광층(130)이 도판트 물질과 함께 본 발명에 따른 질소함유 스파이로 화합물을 호스트로서 포함할 수 있고, 또한 발광층(130)이 호스트 물질과 함께 본 발명에 따른 질소함유 스파이로 화합물을 도판트로서 포함할 수 있다.
- [0083] 본 발명에 따르면, 또한 복수층(120, 130, 140)이 본 발명의 질소함유 스파이로 화합물을 포함하는 전자 수송층(140)을 포함할 수 있고, 또한 복수층이 본 발명의 질소함유 스파이로 화합물을 포함하는 전자 주입층을 포함할 수 있다.
- [0084] 이하, 실시예를 통하여 본 발명에 따른 유기 전기 발광 소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자의

제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0085] [실시예]

[0086] 본 발명에서 구현하고자 하는 질소함유 스파이로 화합물을 제조하였고, 이 화합물을 사용하여 유기 전기 발광 소자를 제조하였다. 하기 제조예 및 실시예는 본 발명을 구체적으로 예시하기 위한 것으로, 이로써 본 발명이 제한되는 것은 아니다.

[0087] [제조예]

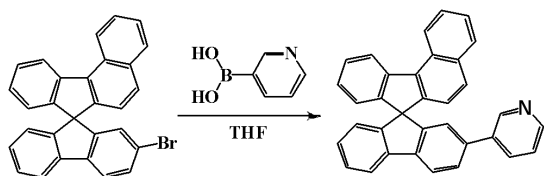
[0088] 제조예 1. 중간체 합성(1)

[0089] 나프탈렌-1-보릭산 10 g, 아이오도-2-브로모벤젠 6.6 g, 팔라듐 촉매 와 테트라하이드로퓨란 100 mL을 넣고 스즈키 반응을 통하여 중간체 1-(2-브로모페닐)나프탈렌 화합물을 물을 얻었다. 1-(2-브로모페닐)나프탈렌 10 g 에 테트라하이드로퓨란 50 mL 을 넣고 녹인 후에 온도를 영하 78℃로 만들었다. 그 후에 부틸리튬 16.8 mL을 천천히 적가 시켜주었다. 온도를 유지시켜주며 2시간동안 교반시켜주고 2-브로모-9-플루오레논 10.8 g을 다시 천천히 적가한 후 상온으로 올려주었다. 반응이 끝나면, 차가운 염화암모늄 용액에서 교반하고, 추출 후에 용매를 건조하였다. 이 고체에 초산을 넣고 환류 교반하면서, 소량의 염산을 넣으면 고체가 생성되었고, 이 고체를 여과, 정제하면 2-브로모-9,11 ‘-스파이로플루오렌벤조플루오렌 화합물을 얻을 수 있었다.

[0090] 제조예 2. 중간체 합성(2)

[0091] 나프탈렌-1-보릭산 10 g, 아이오도-2-브로모벤젠 6.6 g, 팔라듐 촉매 와 테트라하이드로퓨란 100 mL을 넣고 스즈키 반응을 통하여 중간체 1-(2-브로모페닐)나프탈렌 화합물을 얻었다. 1-(2-브로모페닐)나프탈렌 1 g 에 테트라하이드로퓨란 20 mL 을 넣고 녹인 후에 온도를 영하 78℃로 만들었다. 그 후에 부틸리튬 1.8 mL 천천히 적가 시켜주었다. 온도를 유지시켜주며 2시간동안 교반시켜주고 2,7-다이브로모-9-플루오레논 1.5 g을 다시 천천히 적가한 후 상온으로 올려주었다. 반응이 끝나면, 차가운 염화암모늄 용액에서 교반하고, 추출 후에 용매를 건조하였다. 이 고체에 초산을 넣고 환류 교반하면서, 소량의 염산을 넣으면 고체가 생성되었고, 이 고체를 여과, 정제하면 2,7-다이브로모-9,11 ‘-스파이로플루오렌벤조플루오렌 화합물을 얻을 수 있었다.

[0092] 제조예 3. 화합물 1의 합성



[0093]

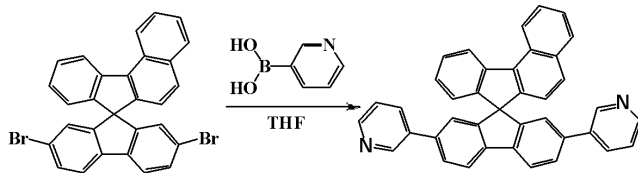
[0094] 2-브로모-9,11 ‘-스파이로플루오렌벤조플루오렌 1.24 g, 아민-3-보릭산 0.41 g, 팔라듐촉매와 테트라하이드로퓨란 20 mL를 넣고 질소 기류하에서 12 시간 반응 시켜 주었다. 반응이 끝나면 물과 다이클로로메탄을 이용하여 추출한 후 용매를 제거 시키면, 고체가 형성 되는데 이것을 컬럼 정제 하여 흰색의 하기 화학식의 상기 화합물 1인 3-(스파이로[벤조플루오렌-7,9-플루오렌]2-일)아민 (SPP)을 얻을 수 있었다. 유리전이 온도는 107.7℃ 였다.

[0095] UV-vis(THF): $\lambda_{\max}$ (흡광)=298nm, $\lambda_{\max}$ (발광)=374nm.

[0096] ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3): δ 8.89-8.85 (d, 1H, pyridine), 8.67 (s, 1H, pyridine), 8.48-8.44 (d, 2H, fluorene), 8.00-7.89 (m, 3H, fluorene), 7.76- 7.37 (m, 5H, fluorene), 7.20, 7.09 (m, 3H, fluorene), 6.90-6.83 (t, 3H, fluorene), 6.75-6.71 (d, 1H, fluorene).

[0097] MS(FAB) m/z 443.2[(M+1)+].

[0098] 제조예 4. 화합물 2의 합성



[0099]

[0100]

2,7-다이브로모-9,11 ‘-스파이로플루오렌벤조플루오렌 2 g, 아민-3-보릭산 2.2 g, 팔라듐촉매와 테트라하이드로퓨란 20 mL를 넣고 질소 기류하에서 12 시간 반응 시켜 주었다. 반응이 끝나면 물과 다이클로로메탄을 이용하여 추출한 후 용매를 제거 시키면, 고체가 형성 되는데 이것을 컬럼 정제 하여 흰색의 하기 화학식의 상기 화합물 2인 2,7-다이(아민-3-일)스파이로[벤조플루오렌-7,11-플루오렌] (SPBP)을 얻을 수 있었다. 유리전이 온도는 122.6℃였다.

[0101]

UV-vis(THF): $\lambda_{\max}$ (흡광)=314nm, $\lambda_{\max}$ (발광)=410nm.

[0102]

^1H NMR(200 MHz, CDCl_3): δ 8.90-8.86 (d, 1H, pyridine), 8.67 (s, 2H, pyridine), 8.50-8.46 (d, 3H, pyridine), 8.04-8.00 (d, 2H, fluorene), 7.94-7.90 (d, 1H, fluorene), 7.74-7.46 (m, 9H, fluorene), 7.22-7.15 (m, 3H, fluorene), 6.92-6.88 (d, 3H, fluorene).

[0103]

MS(FAB) m/z 520.6[(M+1)+].

[0104]

실시예 1 (유기 전기 발광 소자 제조)

[0105]

본 발명의 제조에 3에서 스파이로 플루오렌 구조와 아민을 포함하는 화합물로서 스파이로 플루오렌 구조를 포함하는 피리딘 화합물 1(SPP)를 합성하였다. 본 화합물은 호모(HOMO) 에너지 준위 5.97 eV, 루모(LUMO) 에너지 준위 2.43 eV를 나타내었다. 본 화합물의 전자 수송 물질로서의 적용을 위하여 발광층에는 청색 발광 물질로 널리 알려져 있는 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene(MADN)을 호스트로서, p-bis(p-N,N-diphenylaminostyryl)benzene(DSA-Ph)를 도판트로서 이용하여 청색 발광소자를 구성하였다.

[0106]

박막두께가 100 nm인 ITO 투명 전극을 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 0.7\text{ mm}$ 크기로 재단한 기판을 세제가 용해된 증류수 속에서 10 분 동안 초음파로 세정하고, 증류수에서 10 분 동안 2 회 반복 세정하였다. 증류수 세정이 끝나면 아이소프로필알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제를 순차적으로 초음파 세척하고 건조시켰다. 습식세정 후 산소/아르곤 플라즈마를 이용하여 건식세정을 거친 다음 투명 전극 라인을 갖는 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하여, 우선 투명 전극 라인이 형성되어 있는 층의 면상에, 상기 투명 전극을 덮도록 막 두께 60 nm의 N,N'-다이페닐-N,N'-비스-[4-(페닐-m-톨릴아미노)페닐]-바이페닐-4,4'-다이아민 막(이하, DNTPD 막)을 성막하였다. 상기 DNTPD 막은, 정공 주입층으로서 기능을 한다. 다음에, DNTPD 막상에 막 두께 30 nm의 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐 막(이하, NPB 막)을 성막하였다. 이 NPB 막은 정공 수송층으로서 기능을 한다. 다음에, NPB 막상에 2-메틸-9, 10-다이(2-나프틸)안트라센(이하, MADN)과 p-비스(p-N,N-다이페닐아미노스티릴)벤젠 (이하 DSA-Ph)를 100대 7의 중량비율로 동시에 성막하여 30 nm의 발광층 막을 형성하였다. MADN 발광층의 호스트 역할을 하며, DSA-Ph는 발광층의 도판트 역할을 한다. 상기 막상에 막 두께 20 nm의 화합물 1(SPP)의 막을 성막하였다. 이 화합물1(SPP) 막은, 전자 수송층으로서 기능한다. 다음에 LiF를 증착시켜, 전자 주입층 막을 형성했다. 이 LiF 막상에 금속 알루미늄을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 전기발광 소자를 제조하였다. 위와 같이 제조된 유기 전기 발광 소자의 구조는 ITO/DNTPD (60 nm)/NPB (30 nm)/MADN:DSA-Ph (30 nm)/화합물 1(SPP) (20 nm)/LiF/Al이다.

[0107]

도 2, 도 3 및 표 2를 참고하면, 본 발명에서 제작한 실시예 1의 청색 유기 전계 발광 소자는 1000 cd/m^2 기준 전력 효율 8.6 lm/W를 보였고 양자효율은 6.62%를 보였다. 양자효율은 Forrest 논문(G. Gu and S. R. Forrest, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Vol. 4, No. 1, January / February 1998, p. 83 - 99)에 기재된 바에 따라 측정하였다. 본 발명에 따라 제작한 실시예 1의 청색 유기 전기 발광 소자의 양자효율은 6.62%이었다.

[0108]

실시예 2 (유기 전기 발광 소자 제조)

[0109]

화합물 1을 대신해 제조예 4에서 합성한 화합물 2(SPBP)를 전자 수송층 물질로서 사용하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 1과 동일한 방식으로 제작하였다. 위와 같이 제조된 유기 전기 발광 소자의 구조는

ITO/DNTPD (60 nm)/NPB (30 nm)/MADN:DSA-Ph (30 nm)/화합물 2 (SPBP) (20 nm)/LiF/Al이다.

[0110] 도 2, 도 3 및 표 2를 참고하면, 본 발명에서 제작한 실시예 2의 청색 유기 전계 발광 소자는 1000 cd/m^2 기준 전력 효율 8.77 lm/W 를 보였고, 양자효율은 6.69%이었다.

[0111] 비교예 1 (유기 전기발광 소자 제조)

[0112] 화합물 1을 대신해 Alq_3 를 전자 수송층 물질로서 사용하는 것을 제외하고 유기 전기발광 소자를 실시예 1과 동일한 방식으로 제작하였다. 위와 같이 제조된 유기 전기 발광 소자의 구조는 ITO/DNTPD (60 nm)/NPB (30 nm)/MADN:DSA-Ph (30 nm)/ Alq_3 (20 nm)/LiF/Al이다.

[0113] 도 2, 도 3 및 표 2를 참고하면, 비교예 1의 청색 유기 전계 발광 소자는 1000 cd/m^2 기준 전력 효율 6.93 lm/W 를 보였고, 양자효율은 5.69%이었다.

[0114] 실시예와 비교예의 유기 전기 발광 소자 특성 비교를 표 2에 나타내었다.

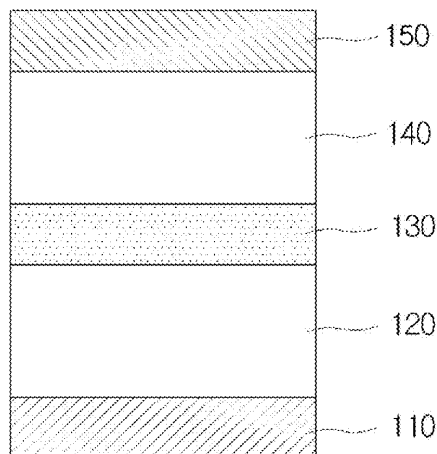
표 2

	실시예 1	실시예 2	비교예 1
양자 효율 (%)	6.62	6.69	5.69
전력효율 (lm/W)	8.6	8.77	6.93

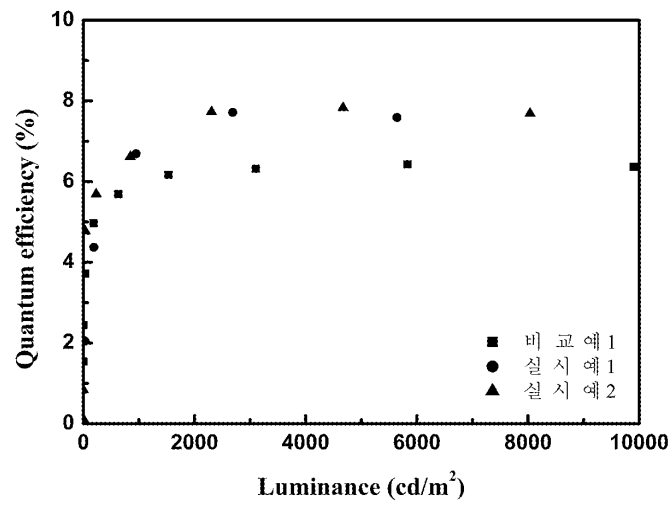
[0116] 표 2에서, 실시예 1, 2 및 비교예 1을 비교하면, 비대칭 질소함유 스파이로 화합물인 본 발명의 화합물을 포함하는 유기 전기 발광 소자의 양자 효율 및 전력효율이 비대칭 질소함유 스파이로 화합물이 아닌 기준에 공지된 Alq_3 을 사용한 유기 전기 발광 소자에 비해 매우 우수함을 나타내었다.

도면

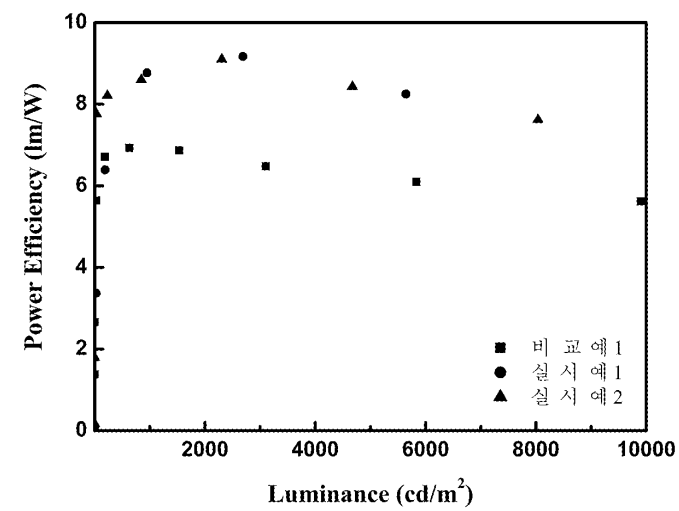
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	含氮螺环化合物和包含它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020110093228A	公开(公告)日	2011-08-18
申请号	KR1020100013137	申请日	2010-02-12
[标]申请(专利权)人(译)	檀国大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	檀国大学学术合作 台州电子材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	檀国大学学术合作 台州电子材料有限公司		
[标]发明人	LEE JUN YEOB 이준엽 JEON SOON OK 전순옥 YOOK KYOUNG SOO 육경수 LEE CHIL WON 이철원 KIM JOON WOO 김준우		
发明人	이준엽 전순옥 육경수 이철원 김준우		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C07D487/10 C07D487/20 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/5072 H01L51/5092		
代理人(译)	LEE , SOO YEOL		
其他公开文献	KR101154353B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供了有机电致发光器件中优异的热稳定性，不稳定的热稳定性和低效率特性，这是现有的有机电致发光化合物元素的问题，含有不对称构象的含氮螺环化合物用于含氮用于有机电致发光器件的螺环化合物和包括其的有机电致发光器件得到改进，沉积可操作性和优异的效率特性是可以实施的含氮螺环化合物和包括其的有机电致发光器件。根据本发明，有机电致发光器件包括本发明的不对称构象的含氮螺环化合物，可以实现热稳定性和高效性。

