

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년04월24일 10-0573137 2006년04월17일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-0022877	(65) 공개번호	10-2005-0097670
(22) 출원일자	2004년04월02일	(43) 공개일자	2005년10월10일

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
 경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 황석환
 경기도수원시팔달구망포동693번지현대1차아이파크104동1701호

 이석중
 경기도수원시권선구권선동1305번지대우아파트324동104호

 김영국
 경기도수원시권선구권선동1067-1권선주공3차61동504호

 양승각
 경기도수원시팔달구영통동벽적골8단지우성아파트826동703호

 김희연
 경기도수원시팔달구영통동1020-9번지

(74) 대리인 리앤목특허법인
 이해영

심사관 : 손창호

(54) 플루오렌계 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자

요약

본 발명은 1개 이상의 플루오렌(Fluorene) 구조와 적어도 1개 이상의 카바졸(carbazole) 구조를 가지는 유기 전계 발광 화합물을 제공하며, 이 화합물은 우수한 전기적 특성, 발광 특성 및 높은 전하 수송 능력을 갖고 있어 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광 도펀트에 적합한 호스트 물질 및 전하 수송 물질로 유용하다. 상술한 유기 전계 발광 화합물을 이용한 유기막을 채용하는 경우, 월등한 전류밀도 특성을 바탕으로 한 고효율, 저전압, 고휘도, 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있다.

대표도

도 2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이고,

도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따라 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전압-휘도 관계를 나타낸 그래프이고,

도 3은 본 발명의 실시예 2 및 비교예 2에 따라 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전압-휘도 관계를 나타낸 그래프이고,

도 4는 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물들의 광발광 (Photoluminescence :PL) 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 플루오렌계 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 적어도 1개 이상의 플루오렌(Fluorene) 유도체와 적어도 1개 이상의 카바졸(carbazole) 유도체를 가지는 신규한 구조의 유기 전계 발광 화합물과 이들 화합물을 포함하는 유기발광층 및/또는 정공수송층으로 채용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

일반적인 유기 전계 발광 소자는 기판 상부에 애노드가 형성되어있고, 이 애노드 상부에 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 캐소드가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가지고 있다. 여기에서 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층은 유기화합물로 이루어진 유기 박막들이다.

상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자의 구동 원리는 다음과 같다. 상기 애노드 및 캐소드간 에 전압을 인가 하면 애노드로부터 주입된 정공은 정공 수송층을 경유하여 발광층에 이동된다. 한편, 전자는 캐소드로부터 전자수송층을 경유하여 발광층에 주입되고 발광층영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성된다. 이 때 여기상태가 일중항 여기상태를 통하여 기저상태로 떨어지면서 발광하는 것을 "형광"이라고 하며, 삼중항 여기상태를 통하여 기저상태로 떨어지면서 발광하는 것을 "인광"이라고 한다. 형광의 경우, 일중항 여기상태의 확률이 25% (삼중항 상태 75%)이며 발광 효율의 한계가 있는 반면에 인광을 사용하면 삼중항 75%와 일중항 여기상태 25%까지 이용할 수 있으므로 이론적으로는 내부 양자 효율 100%까지 가능하다.

인광을 이용한 유기 전계 발광 소자로서, 스핀-궤도 결합이 큰 Ir, Pt과 같은 무거운 원소를 중심에 갖는 인광 색소인 Ir(ppy)₃과 PtOEP를 도판트로 사용하여 삼중항 상태 (인광)에서도 효과적으로 빛을 내도록 하므로써 녹색과 적색의 고효율 유기 전계 발광 소자가 개발되었다. 이 때, 호스트를 CBP (4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl)를 사용하였다.

그러나, 위의 유기 전계 발광 소자의 수명이 150시간 이하로 짧기 때문에 상업적 사용측면에서 볼 때 불충분하다. 이의 원인은 CBP의 유리전이온도가 110℃ 이하로 낮고 결정화가 쉽게 일어나기 때문이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

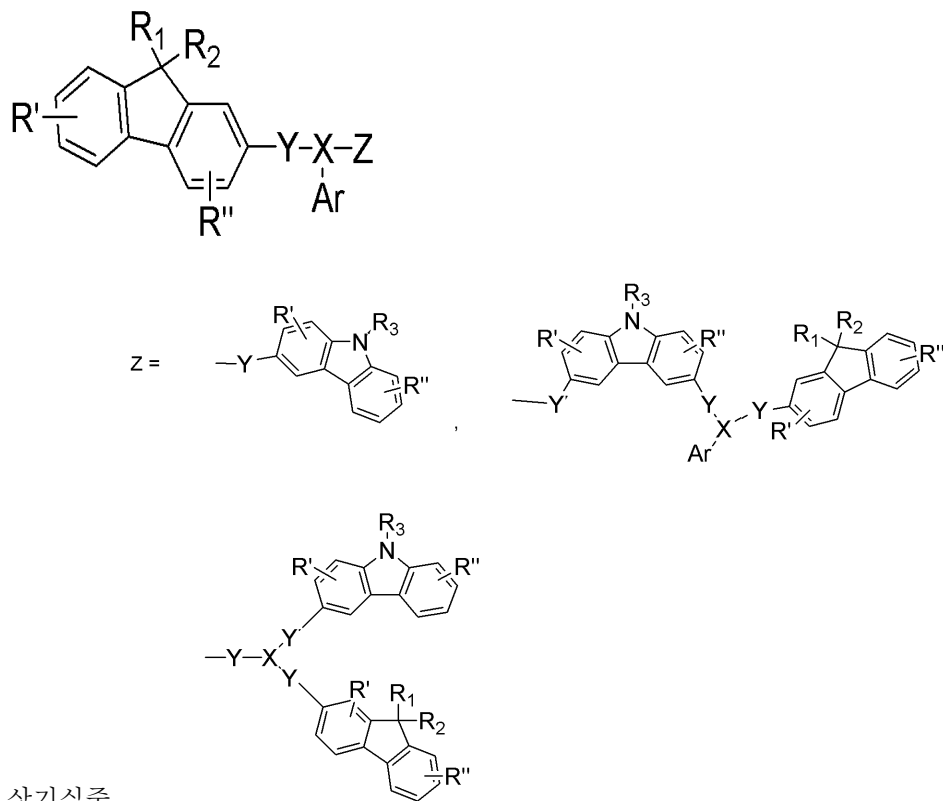
본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 전기적인 안정성과 높은 전하 수송 능력을 가지며 유리전이온도가 높고 결정화를 방지 할 수 있고, 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광 도판트에 적합한 호스트 물질을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 물질을 이용한 유기막을 채용함으로써 효율, 전압, 휘도 및 수명 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

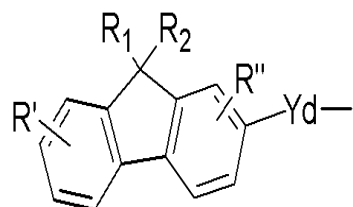
발명의 구성 및 작용

상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 플루오렌계 화합물을 제공한다.

[화학식 1]



Ar은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 하기 구조식으로 표시되는 그룹이고,



X는 질소(N), 붕소(B) 또는 인(P)을 나타내고,

Y는 서로 독립적으로 단일결합을 의미하거나, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬렌기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아릴렌기, C4-C30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리 등을 나타내며,

R₁, R₂, R₃은 서로 독립적으로 수소, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기, C4-C30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 또는 C6-C30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고, R₁, R₂, R₃ 중 서로 인접된 기는 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성하며,

R' 및 R''은 서로 독립적으로 수소, 하이드록시기, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기 등으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

본 발명의 다른 기술적 과제는 한 쌍의 전극과 이들 사이에 개재된 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 상술한 플루오렌계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 의하여 이루어진다.

상기 플루오렌계 화합물은 청색, 녹색, 적색 형광 및 인광 도펀트의 형광 및 인광 호스트 또는 청색 형광 도펀트로 사용된다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

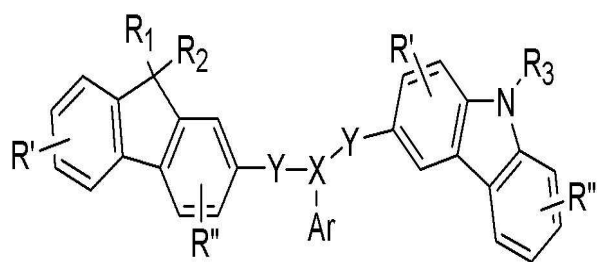
본 발명의 화학식 1로 표시되는 플루오렌계 화합물은 강직한 카바줄기를 구조중에 가지기 때문에 유리전이점이나 용점이 높다. 따라서 전계 발광시에 있어서의 유기막 중, 유기막 사이 및/또는 유기막과 금속전극간에서 발생하는 줄 열에 대한 내열성 및 고온 환경하에서의 내성이 증가되므로, 이들 화합물을 유기 전계 발광 소자의 정공수송층이나 발광재료, 발광층의 호스트 재료로 사용한 경우, 높은 발광휘도를 나타내고 장시간 발광시킬 때에도 유리하다. 특히 분자내에 이 카바줄기를 2개 이상 가지는 화합물들은 강직한 카바줄기가 2개 이상이기 때문에 상기 효과를 더욱 높일 수 있다. 또한, 이 카바줄기는 일중항 여기상태에서 삼중항 여기상태로의 에너지 전이를 향상시키기 때문에 이 화합물들을 녹색, 적색 인광도펀트의 인광호스트로 사용할 경우, 호스트에서 인광도펀트로의 에너지 전이가 원활히 진행되기 때문에 고휘도, 고효율의 유기 전계 발광 소자를 얻을 수 있다.

또한, 화학식 1로 표시되는 플루오렌계 화합물에 있어서, 분자내 플루오렌 구조를 갖고 있고, 이 플루오렌 유도체는 일중항 전이를 원활히 하기 때문에 발광층으로 사용할 경우, 형광강도의 증가로 인해 높은 발광휘도를 나타내게 되며 형광, 인광 도펀트의 호스트로 사용될 경우에도 도펀트로의 에너지 전이량을 증가시켜 높은 발광휘도를 나타낼 수 있게 된다.

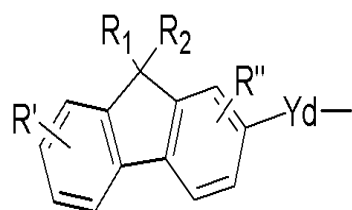
본 발명의 화학식 1로 표시되는 플루오렌계 화합물들은 발광 재료, 정공 수송 재료 또는 정공 주입 수송재료로서 이용될 수 있다.

상기 화학식 1로 표시되는 플루오렌계 화합물로는 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 화합물이 있다.

[화학식 2]



상기식중, Ar은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 하기 구조식으로 표시되는 그룹이고,



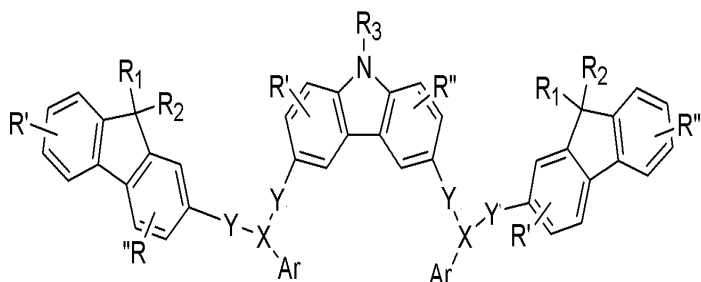
X는 질소(N), 붕소(B) 또는 인(P)을 나타내고,

Y는 서로 독립적으로 단일결합을 의미하거나, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬렌기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아릴렌기, C4-C30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리 등을 나타내며,

R₁, R₂, R₃은 서로 독립적으로 수소, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기, C4-C30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 또는 C6-C30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고, R₁, R₂, R₃ 중 서로 인접된 기는 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성하며,

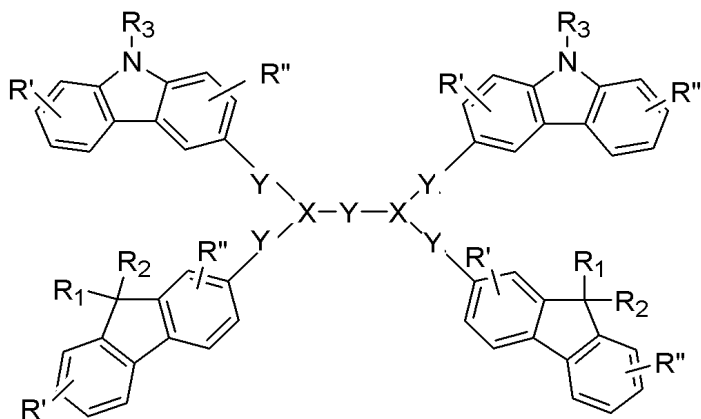
R' 및 R"은 서로 독립적으로 수소, 하이드록시기, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기 등으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[화학식 3]



상기식중, R₁, R₂, R₃, R', R'', X, Y, Ar는 상술한 바와 같다.

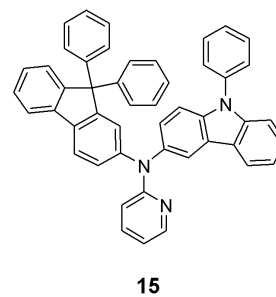
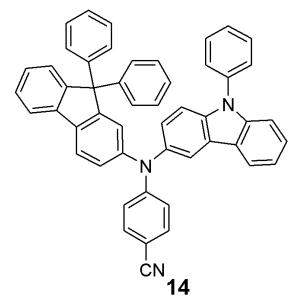
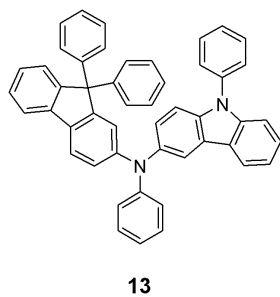
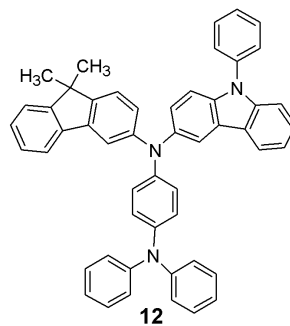
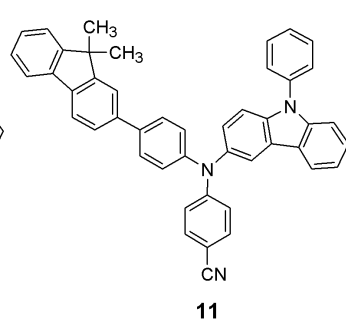
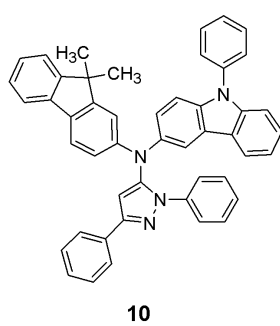
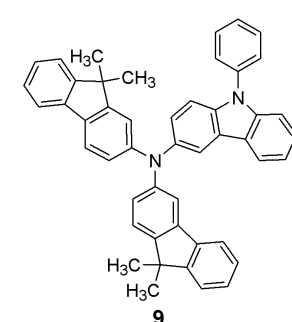
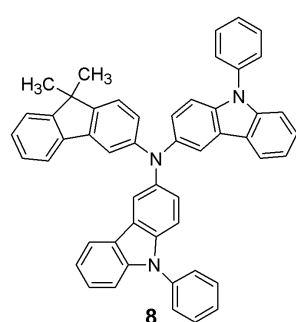
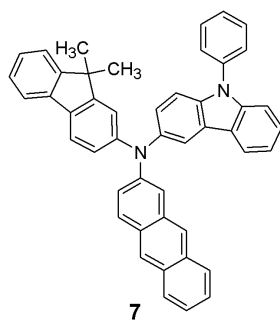
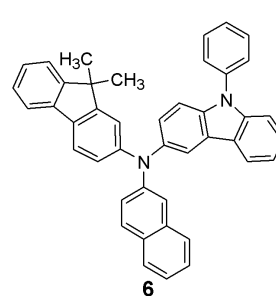
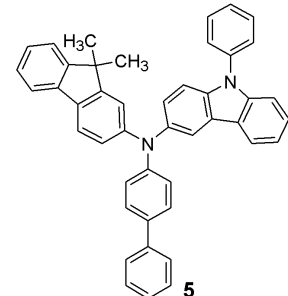
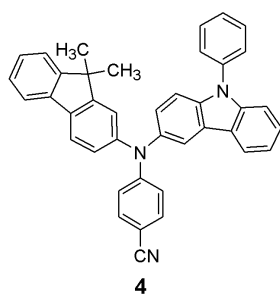
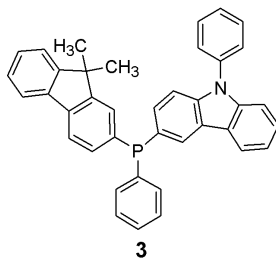
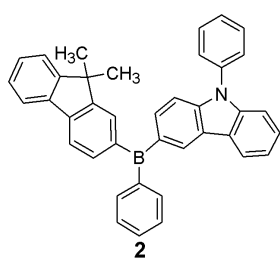
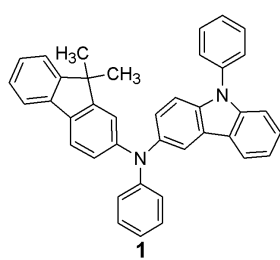
[화학식 4]

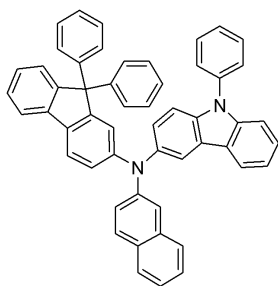


상기식중, R₁, R₂, R₃, R', R'', X, Y, Ar는 상술한 바와 같다.

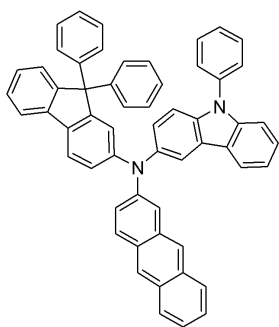
상기 화학식들에서, Ar는 치환 또는 비치환의 아릴기로서 페닐기, 에틸페닐기, 에틸비페닐기, o-, m- 및 p-플루오로페닐기, 디클로로페닐기, 디시아노페닐기, 트리플루오로메톡시페닐기, o-, m-, 및 p-토릴기, o-, m- 및 p-쿠메닐기, 메시틸기, 페녹시페닐기, (α,α-디메틸벤젠)페닐기, (N,N'-디메틸)아미노페닐기, (N,N'-디페닐)아미노페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 안트라퀴놀일기, 메틸안트라닐기, 페난트릴기, 트리페닐렌기, 피레닐기, 크리스레닐기, 에틸-크리스레닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네릴기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 카바줄릴기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 페닐기, 저급알킬페닐기, 저급알콕시페닐기, 시아노페닐기, 페녹시페닐기, 할로페닐기, 나프틸기, 저급알킬나프틸기, 저급알콕시나프틸기, 시아노나프틸기, 할로나프틸기, 플루오레닐기, 카바줄릴기, 저급알킬카바줄릴기, 비페닐기, 저급알킬비페닐기, 저급알콕시비페닐기, 티오펜기, 인돌일기 또는 피디릴기이며, 상기 저급알킬 및 저급알콕시로서는 탄소수가 1 내지 5의 범위가 바람직하다. 상기 Ar의 보다 바람직한 예로는 플루오레닐기, 카바줄릴기, 페닐기, 나프틸기, 페난트레닐기에서 선택되는 1 내지 3환의 아릴기 또는 이들의 방향족 고리에 탄소수 3 이하의 저급알킬, 탄소수 3 이하의 저급알콕시, 시아노, 페녹시, 페닐 또는 할로젠 원자가 1 내지 3개, 바람직하게는 1개가 치환한 아릴기 등을 들 수 있다.

상기 화학식 2 내지 4로 표시되는 화합물의 구체적인 예로서, 하기 화학식으로 표시되는 화합물들이 있다.

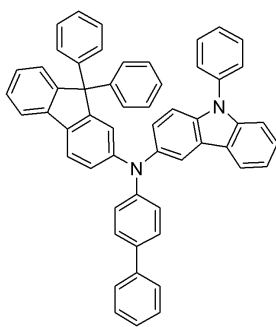




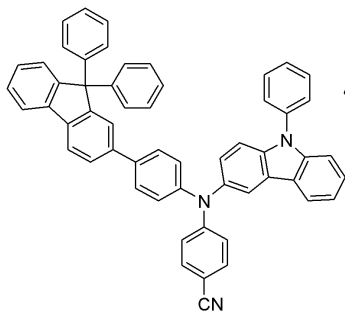
16



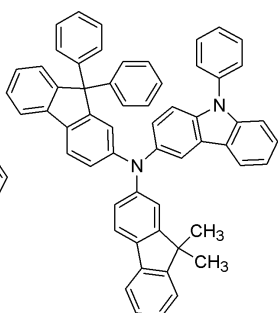
17



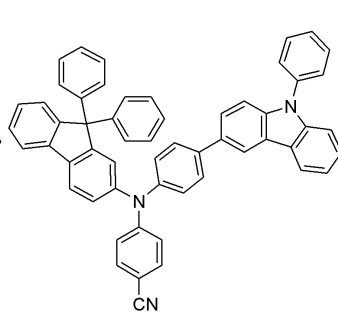
18



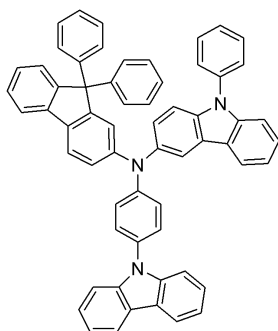
19



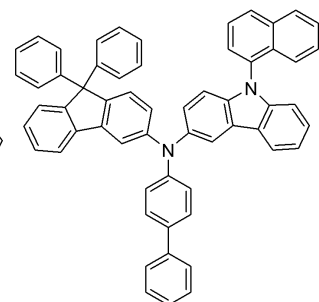
20



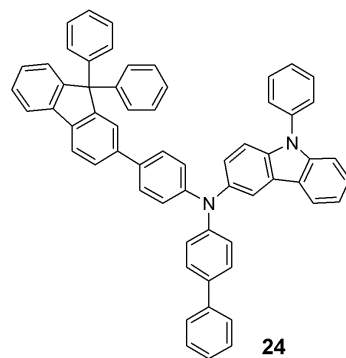
21



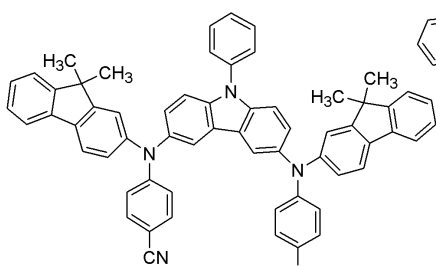
22



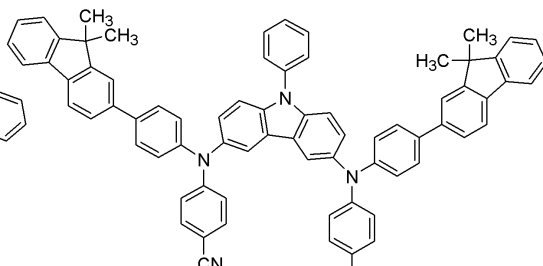
23



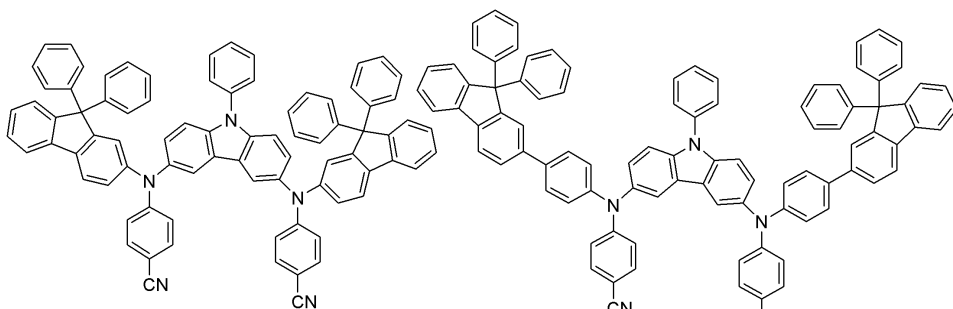
24



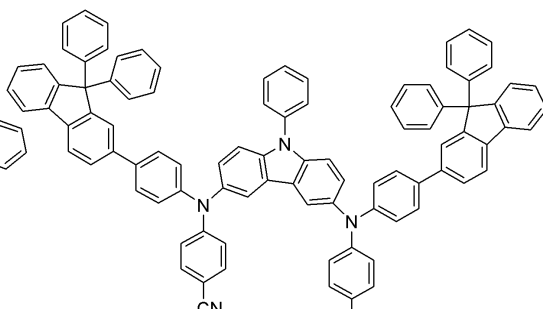
25



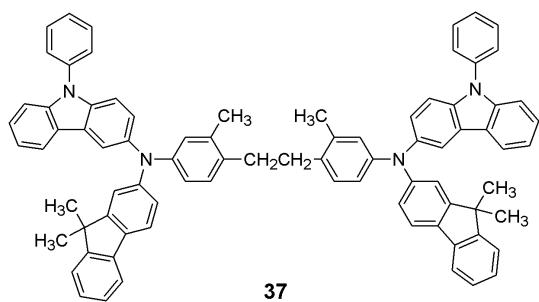
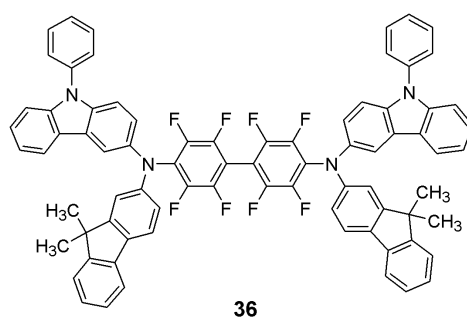
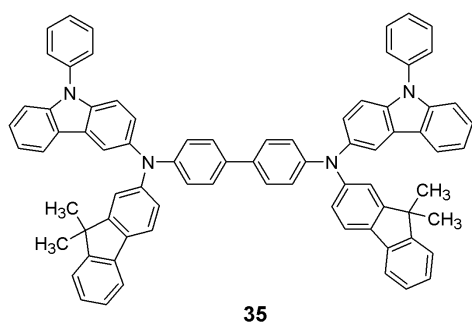
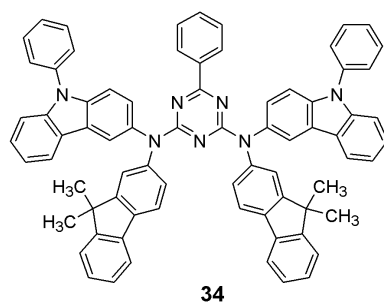
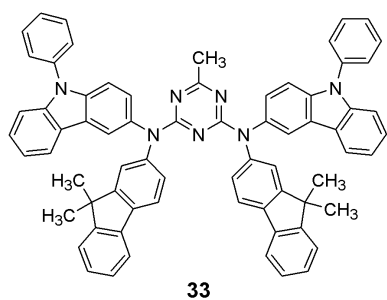
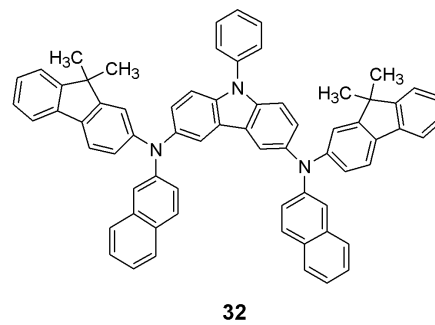
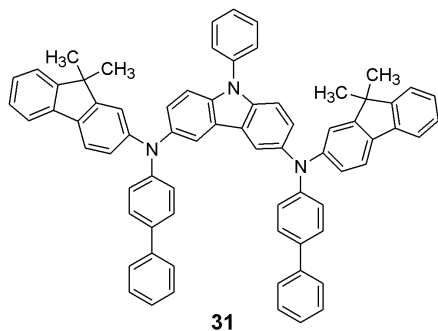
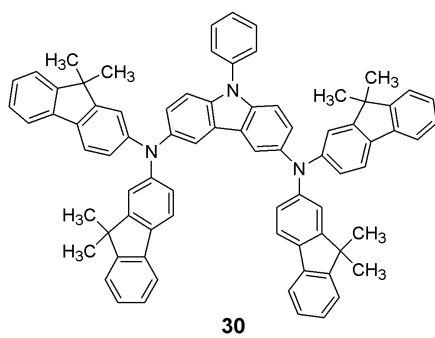
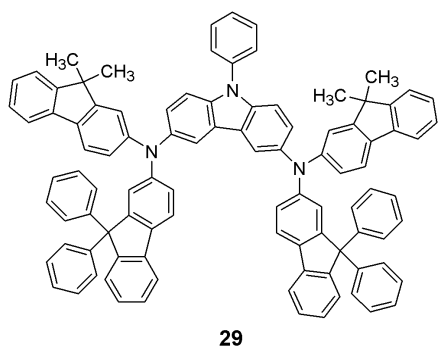
26



27

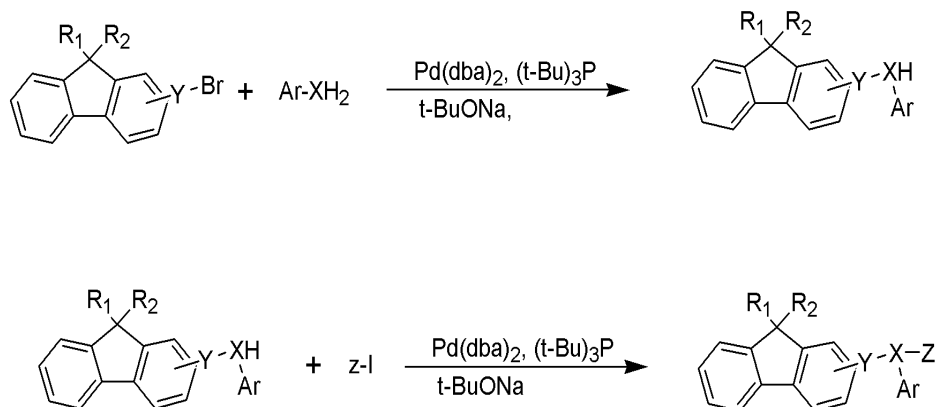


28



화학식 1로 표시되는 플루오렌계 화합물의 제조방법에 대하여 설명하면 다음과 같다. 화학식 1에서 X는 질소(N))에 대한 경우를 예로 들어 설명하기로 한다.

반응식 1



상기 반응식 1을 참조하여, 브롬화 플루오렌 화합물을 Ar-XH₂와 반응한 다음, 이를 Z-I와 같은 Z 함유 요오드화물과 반응하여 화학식 2로 표시되는 화합물을 얻을 수 있다. 이러한 반응에서 Z-I 이외에, Z-Br, Z-Cl 등을 사용할 수 있고, 브롬화 플루오렌 화합물 이외에 염소화 플루오렌 화합물 등과 같은 할로젠화 플루오렌 화합물을 사용할 수 있다.

이하, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 제조방법을 살펴보기로 한다.

도 1은 본 발명 및 일반적인 유기 전계 발광소자의 구조를 나타내는 단면도 이다.

먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 애노드 전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법에 의해 형성하고 애노드(Anode)로 사용한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 전계 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

그 후, 상기 애노드 전극 상부에 정공 주입층(EIL) 물질을 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB(Langmuir-Blodgett)법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 편정공이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공증착법에 의해 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적특성 등에 따라 다르지만 일반적으로 증착온도 50 내지 500℃, 진공도 10⁻⁸ 내지 10⁻³torr, 증착속도 0.01 내지 100Å/sec, 막두께는 통상 10Å 내지 5μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

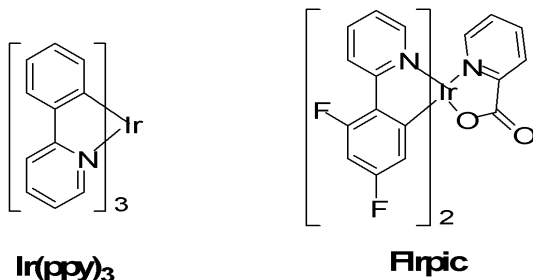
상기 정공주입층 물질로는 특별히 제한되지 않으며 본 특허에 참조로서 통합된 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB (Advanced Material, 6, p677(1994)) 등을 정공주입층으로 사용할 수 있다.

다음으로 상기 정공주입층 상부에 정공수송층(ETL) 물질을 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 편정공이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공증착법에 의해 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 상기 정공수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 본 발명에 따른 유기 발광화합물을 사용하거나, 정공수송층에 사용되고 있는 공지의 것에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들면, N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α-NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체 등이 사용된다.

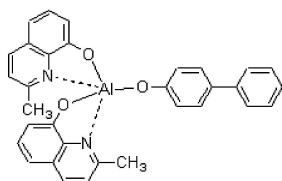
상기 정공수송층 상부에 발광층(EML) 물질을 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 편정공이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람

직하다. 진공증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 발광층 재료는 특별히 제한되지 않으며 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 단독으로 사용하거나 또는 호스트로 사용할 수 있다.

상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 발광 호스트로 사용하는 경우, 인광 또는 형광 도펀트를 함께 사용하여 발광층을 형성할 수 있다. 이 때 형광 도펀트로서는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102 또는 IDE105를 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로서는 녹색 인광 도펀트 Ir(ppy)_3 (*fac* tris(2-phenylpyridine) iridium), 청색 인광 도펀트인 F2Irpic (iridium (III)bis[4,6-di-fluorophenyl]-pyridinato- $\text{N,C}^{2'}$]picolinate),



UDC사의 적색 인광 도펀트 RD61 등이 공통 진공증착(도핑) 될 수 있다. 도펀트의 도핑농도는 특별히 제한 되지 않으나 호스트 대비 100 중량부 대비 도펀트의 농도는 0.01 ~ 15 중량부인 것이 바람직하다. 만약 도펀트의 함량이 0.01 중량부 미만인 경우에는 도펀트량이 충분치 못하여 발색이 제대로 이뤄지지 못하고, 15 중량부를 초과하는 경우에는 농도 소광 현상으로 인해 효율이 급격히 감소되어 바람직하지 못하다. 발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 정공억제재료(HBL)를 추가로 진공증착법 또는 스퍼터링법에 의해 적층시키는 것이 바람직하다. 이 때 사용할 수 있는 정공억제물질은 특별히 제한되지는 않으며 정공억제재료로 사용되고 있는 공지의 것에서 임의의 것을 선택해서 이용할 수 있다. 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 또는 본 특허에 참조로서 통합된 일본 특개평 11-329734(A1)에 기재되어 있는 정공억제재료 등을 들 수 있으며 대표적으로 하기 구조식의 Balq, 페난트롤린(phenanthrolines)계 화합물(예: UDC사 BCP) 등이 사용된다.



Balq

전자 수송층(ETL)이 진공증착법, 또는 스퍼터링법, 캐스트법 등의 방법으로 형성되며, 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 이 전자 수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 특별히 제한되지는 않으며 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq_3)을 사용할 수 있다. 또한 전자수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다. 전자 주입층으로서 LiF, NaCl, CsF, Li_2O , BaO 등의 물질을 이용할 수 있다. 상기 정공저지층(HBL), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL)의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

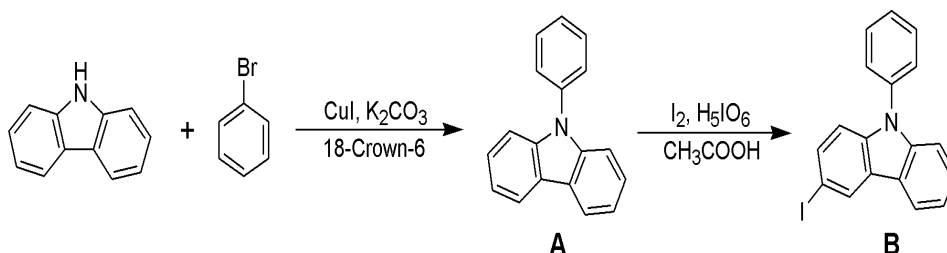
마지막으로 전자주입층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법에 의해 형성하고 음극(Cathode)으로 사용한다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등을 들 수 있다. 또한 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자는 도 1에 도시된 애노드(Anode), 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL), 캐소드(Cathode) 구조의 유기 전계발광소자 뿐만 아니라, 다양한 구조의 유기 전계발광소자의 구조가 가능하며, 필요에 따라 한층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다. 정공주입층(HIL), 전자주입층(EIL), 정공저지층(HBL) 등은 반드시 필요하지는 않지만, 이들의 층을 형성함으로써 발광효율을 향상시킬 수 있다.

이하, 본 발명의 적어도 1개 이상의 플루오렌 유도체와 1개 이상의 카바졸 유도체를 축쇄로 가지는 유기 발광 화합물의 대표예인 화합물 14의 바람직한 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 상기화학식 1, 2 또는 3의 화합물들은 발광특성 및 정공 전달 특성이 우수한 발광재료로서 청색 발광재료 및 녹색, 적색 인광 및 형광 호스트재료로서 유용하며 정공수송재료로서도 사용 가능하다.

[실시예 1]

반응식 2



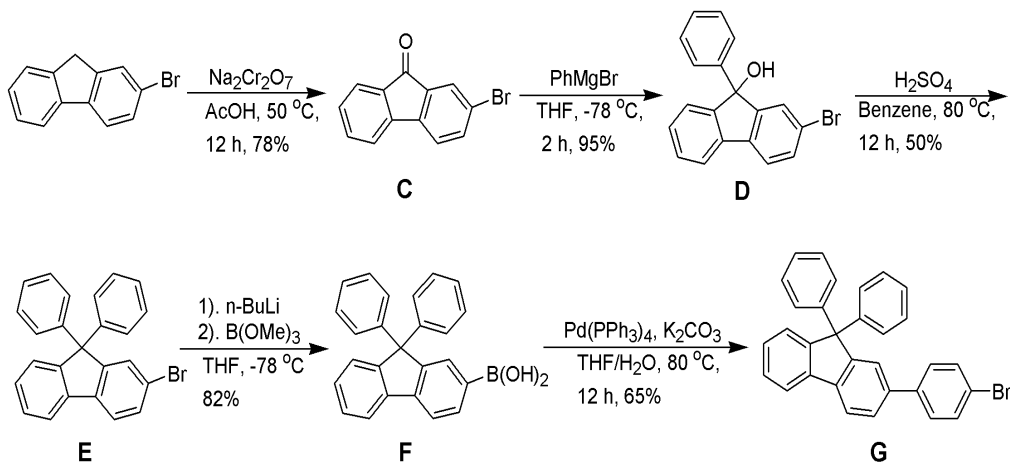
중간체 A의 합성

카바졸 3.344g(20mmol)을 DMPU 40mL에 넣은 후, 여기에 CuI 0.761g(4mmol), K₂CO₃ 11.057g(80mmol), 18-크라운-6 0.1g(4mmol)을 추가하였다. 그리고 나서 170℃에서 20시간 교반한 후 상온으로 냉각하고 용매를 감압증류하여 제거하고 디클로로메탄 100mL를 가하여 녹인 후 물을 가하여 여러 번 세척하였다. 세척된 디클로로메탄층을 MgSO₄로 건조시킨 후 감압 건조하여 조생성물(crude product)을 얻고, 실리카겔판 크로마토그래피로 분리정제하여 중간체 A를 헥산으로 재결정하여 중간체 A를 고체로 3.28g (수율 67%)을 얻었다.

중간체 B의 합성

중간체 A 2.433g(10mmol)을 80% 아세트산 100mL에 넣은 후, 여기에 요오드(I₂) 1.357g(5.35mmol)과 오르토-페리오디닉산(H₅IO₆) 0.333g(1.46mmol)을 고체상 상태에서 가한 후, 질소분위기에서 80℃, 2시간 교반하였다. 반응종료후, 에틸에테르(50mL)으로 세 번 추출한 다음, 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 B를 3.23g(수율 87%)을 얻었다.

반응식 3



중간체 C의 합성

2-브로모플루오렌 13g(53mmol)을 아세트산 60mL에 녹이고 중크롬산 나트륨 60g(200mmol)을 0℃에서 천천히 첨가하였다. 12시간 후에 혼합물에 증류수 200mL를 첨가하고 충분히 교반하였다. 생성된 노란색 고체를 여과하고 건조하여 중간체 C 10g을 얻었다(수율 78%).

중간체 D의 합성

중간체 C 8g(31.6 mmol)을 THF 60mL에 녹이고 -78 oC에서 1M 페닐마그네슘 브로마이드 38mL(38 mmol)를 천천히 첨가하였다. 2시간 후에 온도를 상온으로 유지하고 5시간 동안 교반하였다. 암모늄클로라이드 수용액 50mL로 묶힌 후 에틸아세테이트(40mL)로 세 번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 D 10g(수율 95%)을 얻었다. 중간체 D의 구조는 ¹H-NMR로 확인하였다.

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 7.64 (d, 1H), 7.54-7.47 (m, 2H), 7.44 (d, 1H), 7.39-7.33 (m, 3H), 7.30-7.23 (m, 5H), 2.46 (s, 1H)

중간체 E의 합성

중간체 D 10g(30mmol)을 벤젠 60mL에 녹이고 진한 황산 2.4mL(45 mmol)을 소량의 벤젠에 희석하여 첨가하였다. 80℃에서 5시간 동안 교반한 후 벤젠을 증발시키고 남은 여액에 1N 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 PH~7로 만든 후 에틸아세테이트(40 mL)로 세 번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 E를 6g(수율 50%) 얻었다.

중간체 F의 합성

중간체 E 460mg(1.16mmol)을 THF 5mL에 녹인 후 -78oC에서 노르말헥산에 녹아 있는 2.5몰 노르말부틸리튬 0.61mL(1.5 mmol)을 방울씩 적하한 후 2시간 교반하였다. 트리메틸 보레이트 0.33mL(2.9 mmol)를 위의 반응액에 넣은 다음 같은 온도에서 3시간, 상온에서 12시간 교반하였다. 12몰 염산 수용액으로 혼합물의 pH를 1로 맞추고 상온에서 2시간 교반하고, 4몰 NaOH 수용액으로 pH 14로 맞춘 후 디에틸 에테르(10mL)로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 F를 흰색 고체로 345mg(수율 82%) 얻었다.

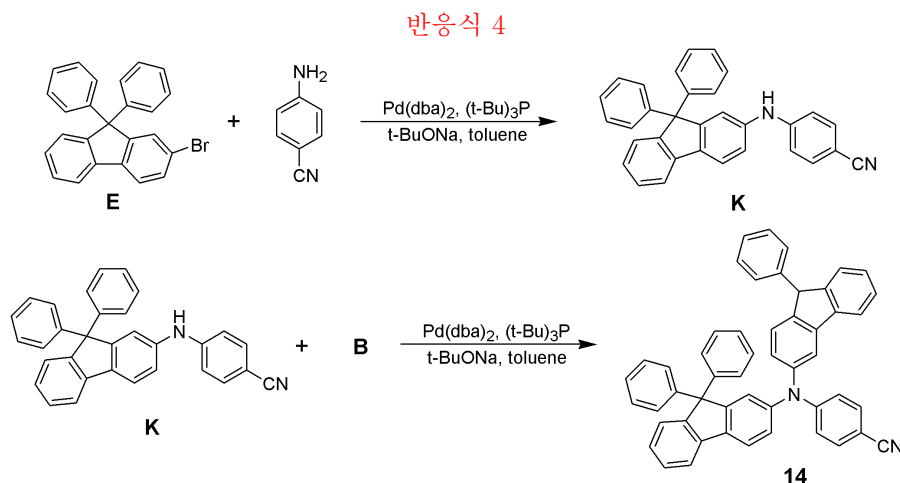
중간체 G의 합성

중간체 F 344mg(0.95mmol)과 1,4-디브로모벤젠 560mg(2.37mmol)을 THF 10mL에 녹인 후 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 22mg (0.02mmol)을 가하고 K₂CO₃ 660mg(4.8mmol)를 8mL의 증류수에 녹인 수용액을 부가하고 75℃에서 12시간 교반하였다.

반응 혼합물을 에틸아세테이트 15mL로 3번 추출한 다음, 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 G를 290mg(수율 65%) 얻었다. 구조는 ¹H NMR로 확인하였다.

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 7.79 (dd, 1H), 7.77 (dd, 1H), 7.57 (d, 1H), 7.54 (dd, 1H), 7.49 (dd, 2H), 7.42-7.37 (m, 3H), 7.35 (dd, 1H), 7.27 (dt, 1H), 7.25-7.19 (m, 10H);

¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) 152.0, 151.8, 145.8, 140.2, 139.8, 139.6, 139.5, 131.8, 128.7, 128.3, 128.1, 127.9, 127.6, 126.7, 126.5, 126.3, 124.7, 120.5, 120.3, 65.6



중간체 K의 합성

중간체 E 340mg(0.856mmol) 과 4-아미노벤조니트릴 142mg(1.2mmol)을 톨루엔 5mL에 녹인 후, 여기에 t-BuONa 0.144g(1.5mmol), Pd(dba)₂ 0.018g (0.02 mmol), (t-Bu)₃P 0.004~0.006g(0.02~0.03mmol)을 가하고 80℃에서 5시간 교반하였다. 반응액을 에틸에테르 20mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 K를 0.27g(수율 73%) 얻었다.

화합물 14의 합성

중간체 K 267mg(0.614mmol) 과 중간체 B 0.332g(0.9mmol)을 톨루엔 10mL에 녹인 후, 여기에 t-BuONa 0.144g (1.5mmol), Pd(dba)₂ 0.018g (0.02 mmol), (t-Bu)₃P 0.004~0.006g(0.02~0.03mmol)을 가하고 90℃에서 6시간 교반하였다.

반응 혼합물을 에틸에테르 30mL로 3번 추출하여 유기층을 모았다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 14를 0.236g(수율 57%) 얻었다. 구조는 ¹H-NMR로 확인 하였다.

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 7.97 (d, 1H), 7.90 (d,1H), 7.69 (d, 1H), 7.65 (d, 1H), 7.60 (d, 2H), 7.56 (dd, 2H), 7.48 (m, 1H), 7.40 (d, 2H), 7.35 (m, 6H), 7.24 (m, 3H), 7.16 (m, 10H), 7.11 (dd, 1H), 6.93 (d, 2H)

실시예 1

애노드는 코닝(corning) 15Ω/cm² (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm 크기로 잘라서 이소프로필 알코올 과 순수속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공증착장치에 이 유리기판을 설치하였다.

상기 기판 상부에 우선 정공주입층으로서 IDE406(이데미츠사)을 진공 증착하여 600Å 두께로 형성하였다. 이어서 정공수송성 화합물로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐 (이하, NPB)을 300Å의 두께로 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다.

상술한 바와 같이 정공수송층을 형성한 후, 이 정공수송층 상부에 화합물 14를 인광호스트로, 녹색 인광 도펀트인 Ir(ppy)₃를 중량비 93 : 7로 동시 증착하여 300Å의 두께로 발광층을 형성하였다. 이어서 전자주입층으로 Alq₃를 300Å의 두께로 증착한 후, 이 전자수송층 상부에 할로젠화 알칼리금속인 전자주입층으로 LiF를 10Å의 두께로 증착하고, Al를 3000Å (옴극 전극)의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 도 1에 도시한 바와 같은 유기 전계 발광 소자를 제조 하였다.

상기 유기 전계 발광 소자의 색좌표, 휘도, 발광효율 등의 특성을 조사한 결과, 직류 전압 6V에서 전류밀도 31.46mA/cm², 발광 휘도 2,000cd/m²의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.30, 0.60)이고 발광 효율은 6.5cd/A이었다.

비교예 1

발광층 형성시 인광 호스트인 화합물 14 대신 CBP를 사용하여 녹색인광도펀트인 Ir(ppy)₃와 중량비 93 : 7로 동시 증착한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광 소자를 제작했다.

상기 유기 전계 발광 소자의 색좌표, 휘도, 발광효율 등의 특성을 조사한 결과, 직류 전압 6V에서 전류밀도 5.17mA/cm², 발광 휘도 1,168cd/m²의 휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.30, 0.60)로 동일했으며 발광 효율은 22.4cd/A이었다.

상술한 바와 같이 본 발명에 의한 화합물 14를 녹색 인광 호스트로 사용한 결과, 전하의 수송능력이 월등히 향상됨으로 인해 구동전압이 1V 낮아졌으며, 동일 구동전압에서 휘도값이 상당히 증가됨을 확인할 수 있었다. 동일 구동전압하에서의 휘도치 비교 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2을 참조해볼 때, 화합물 14를 사용한 실시예 1의 경우가 비교예 1의 경우 보다 구동전압(turn-on 전압)이 낮으며, 동일 구동전압에서의 휘도 증가를 보임을 알 수 있었다.

실시예 2

에노드는 코닝(corning) 15Ω/cm² (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공증착장치에 이 유리기판을 설치하였다. 상기 기판 상부에 우선 정공주입층으로서 IDE406을 진공 증착하여 600Å 두께로 형성하였다. 이어서 정공수송성 화합물로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐 (이하, NPB)을 300Å의 두께로 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다. 정공수송층을 형성한 후, 이 정공수송층 상부에 화합물 14를 인광호스트로, 적색 인광도펀트인 UDC사의 RD61을 중량비 90 : 10으로 동시 증착하여 300Å의 두께로 발광층을 형성하였다.

이어서 전자주입층으로 Alq3를 300Å의 두께로 증착한 후, 이 전자수송층 상부에 할로겐화 알칼리금속인 전자주입층으로 LiF를 10Å의 두께로 증착하고, Al를 3000Å의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 도 1에 도시한 바와 같은 유기 전계 발광 소자를 제조 하였다.

상기 유기 전계 발광 소자의 색좌표, 휘도, 발광효율 등의 특성을 조사한 결과, 직류 전압 5V에서 전류밀도 23.44mA/cm², 발광 휘도 1,979cd/m²의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.62, 0.38)이고 발광 효율은 8.44cd/A이었다.

비교예 2

유기 발광층 형성시 인광호스트 CBP와 적색 인광도펀트인 RD 61를 90 : 10 혼합중량비로 동시 증착한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

상기 유기 전계 발광 소자의 색좌표, 휘도, 발광효율 등의 특성을 조사한 결과, 소자는 직류 전압 5V에서 전류밀도 4.27mA/cm², 발광 휘도 423.3cd/m²의 휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.62, 0.38)로 동일했으며 발광 효율은 9.92cd/A이었다.

상기 결과로부터, 본 발명의 화합물 14를 적색 인광호스트로 사용한 결과, 전하의 수송능력이 월등히 향상됨으로 인해 구동전압이 약 0.5V 낮아졌으며, 동일 구동전압에서 휘도값이 상당히 증가됨을 확인할 수 있었다. 또 녹색 인광도펀트의 호스트로 사용했을때와는 달리 발광효율의 감소가 크지 않아 상대적으로 더 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 동일 구동전압하에서의 휘도치 비교결과를 도 3에 나타내었고, 이로부터 화합물 14를 사용한 실시예 2의 경우가 비교예 2보다 구동전압(turn-on 전압)이 낮으며, 동일 구동전압에서의 휘도 증가를 보임을 확인할 수 있었다.

한편, 유리기판(50mm x 50mm x 1.0mm) 상부에 화합물 14과 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA)를 15:1 혼합중량비로 클로로포름에 녹인 후, 스핀코팅하여 박막을 형성하고 PL 스펙트럼을 측정하였고, 측정 결과, PL 최대피크는 456nm로 나타났다.

유리 기판(50mm x 50mm x 1.0mm) 상부에 화합물 14과 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA)를 15:1 혼합중량비로 클로로포름에 녹인 고분자 용액에 녹색 인광도펀트인 Ir(ppy)₃를 () 중량부 녹인 후 스핀코팅하여 박막을 형성하였고, 이 박막의 PL 스펙트럼을 측정하였다.

측정 결과, 박막 상태에서 에너지 전이가 잘 일어남을 확인할 수 있었고, 마찬가지로 방식으로 적색 인광도펀트인 RD 61을 5w% 사용하여 화합물 14의 PMMA 고분자 용액에 녹인 후 스핀코팅하여 형성된 박막의 PL 스펙트럼을 측정하여 에너지 전이가 용이하게 일어남을 확인하였다. 이들 각각의 측정 결과를 도 4에 나타내었다.

발명의 효과

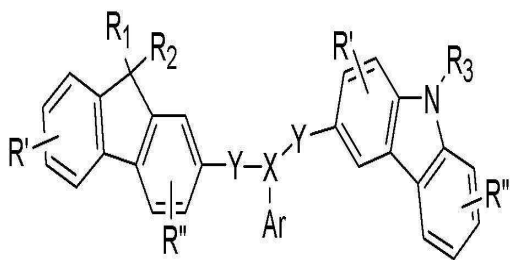
이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 1개 이상의 플루오렌(Fluorene) 유도체와 적어도 1개 이상의 카바졸(carbazole) 유도체를 측쇄로 가지는 유기 발광 화합물이다. 또한, 상기 화합물은 우수한 전기적 특성, 발광 특성 및 높은 전자 수송 능력을 갖고 있어 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광 도펀트에 적합한 호스트 물질, 청색 형광 도펀트 물질 및 전하수송물질로 유용하며, 이러한 화합물을 이용한 유기막을 채용하는 경우, 기존 재료 대비 월등한 전류밀도 특성을 바탕으로 한 고효율, 저전압, 고휘도, 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 2로 표시되는 플루오렌계 화합물:

[화학식 2]



상기식중, Ar은 페닐기, 탄소수 1 내지 5의 저급알킬 페닐기, 탄소수 1 내지 5의 저급알콕시 페닐기, 시아노페닐기, 페녹시 페닐기, 할로페닐기, 나프틸기, 탄소수 1 내지 5의 저급알킬나프틸기, 탄소수 1 내지 5의 저급알콕시나프틸기, 시아노나프틸기, 할로나프틸기, 플루오레닐기, 카바졸릴기, 탄소수 1 내지 5의 저급알킬카바졸릴기, 비페닐기, 탄소수 1 내지 5의 저급알킬비페닐기, 탄소수 1 내지 5의 저급알콕시비페닐기, 티오펜기, 페난트레닐기, 인돌릴기, 피리딜기중에서 선택된 아릴기; 또는 상기 아릴기에 탄소수 1 내지 5의 저급 알킬기, 탄소수 1 내지 5의 저급알콕시, 시아노, 페녹시, 페닐 또는 할로젠 원자가 1 내지 3개 치환한 그룹이고.

X는 질소(N), 붕소(B) 또는 인(P)을 나타내고,

Y는 서로 독립적으로 단일결합을 의미하거나, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬렌기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아릴렌기, C4-C30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리를 나타내며,

R₁, R₂, R₃은 서로 독립적으로 수소, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기, C4-C30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 C6-C30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고, R₁, R₂, R₃중 서로 인접된 기는 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성하며,

R' 및 R''은 서로 독립적으로 수소, 하이드록시기, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기, C6-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

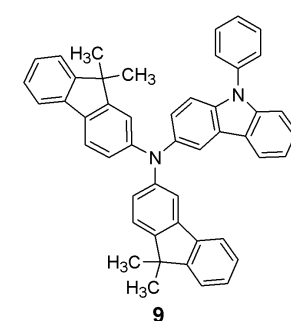
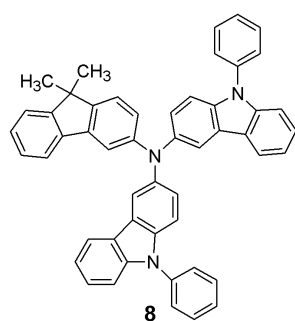
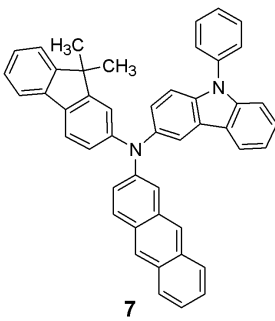
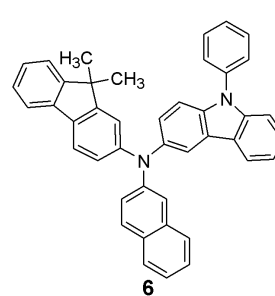
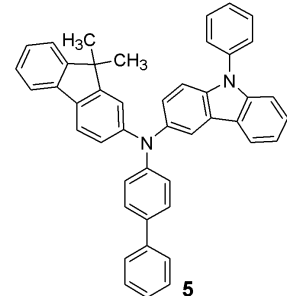
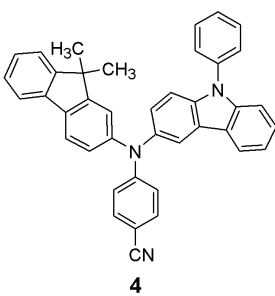
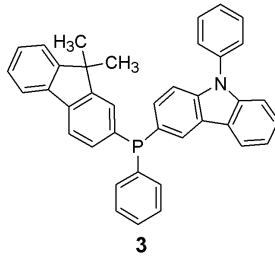
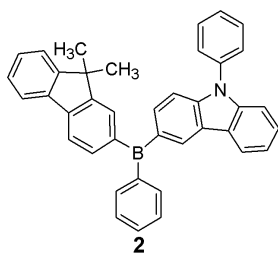
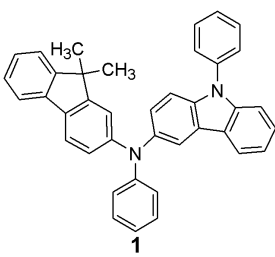
삭제

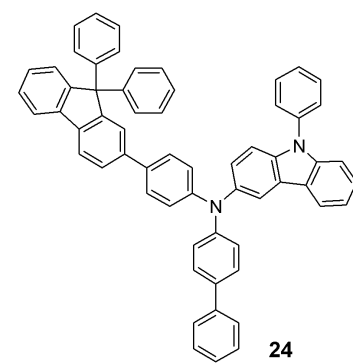
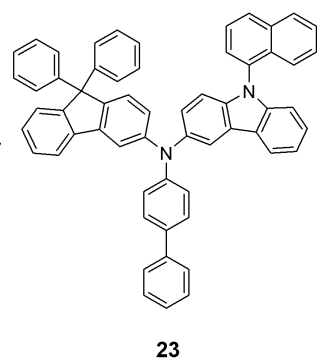
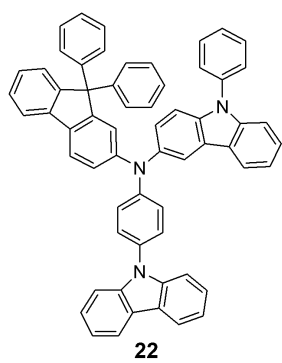
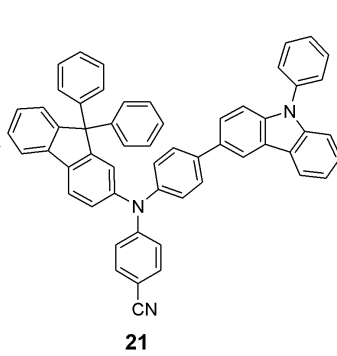
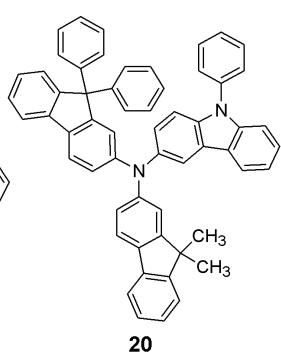
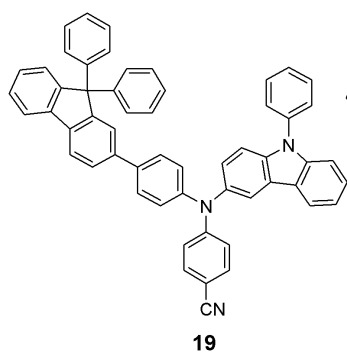
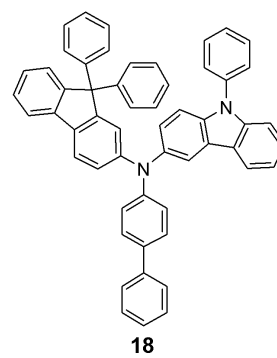
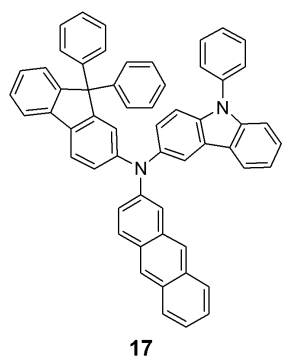
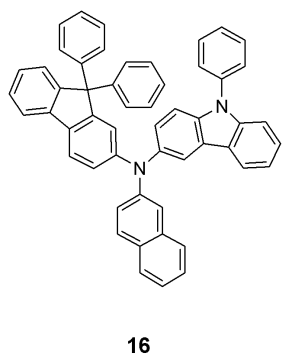
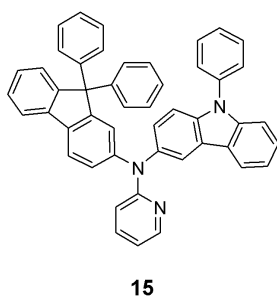
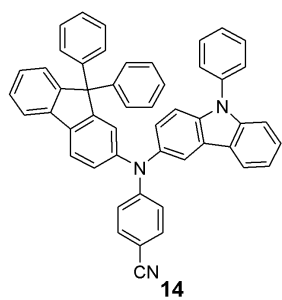
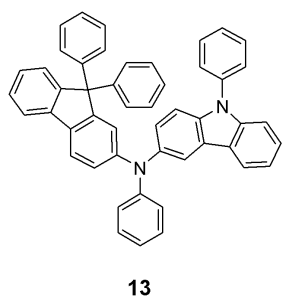
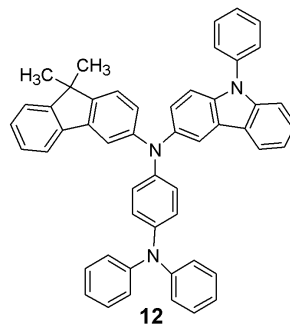
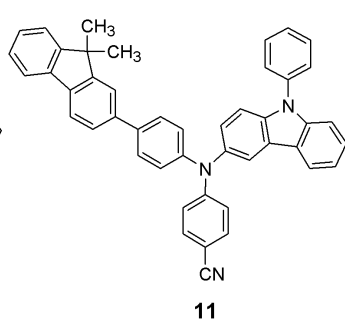
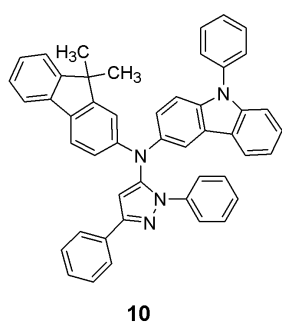
청구항 5.

삭제

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 구조식으로 표시되는 화합물중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 플루오렌계 화합물.





청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

한 쌍의 전극과 이들 사이에 개재된 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 제1항 또는 제6항중 어느 한 항의 플루오렌계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 유기막이 발광층, 정공 주입층 및 정공 수송층중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 11.

제9항에 있어서, 상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 12.

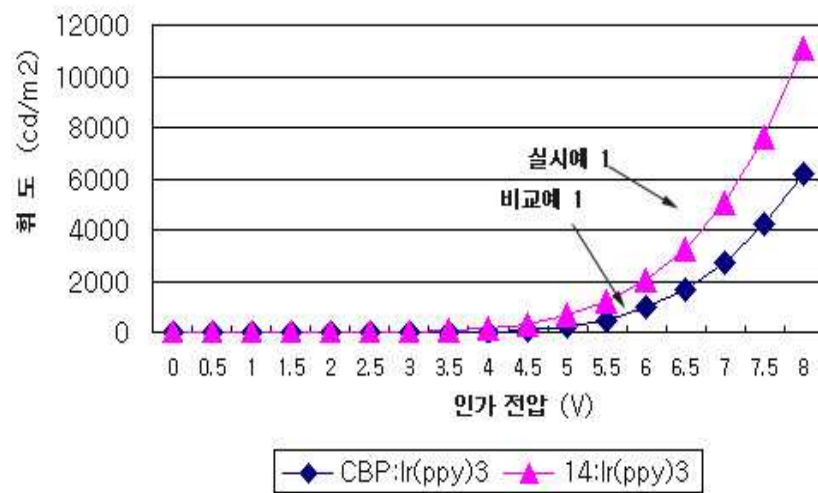
제11항에 있어서, 상기 플루오렌계 화합물이 청색, 녹색, 적색 형광 및 인광 도펀트의 형광 및 인광 호스트 또는 청색 형광 도펀트로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

도면

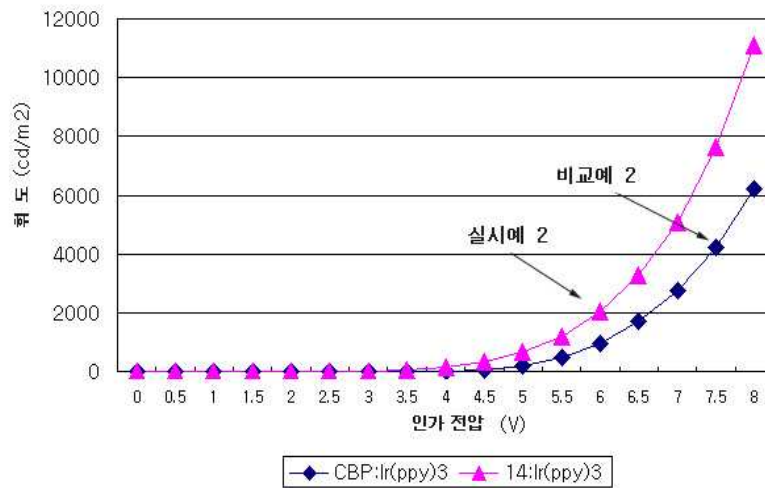
도면1

케소드
EIL
ETL
EML (호스트 & 도펀트)
HTL
HIL
애노드
기판

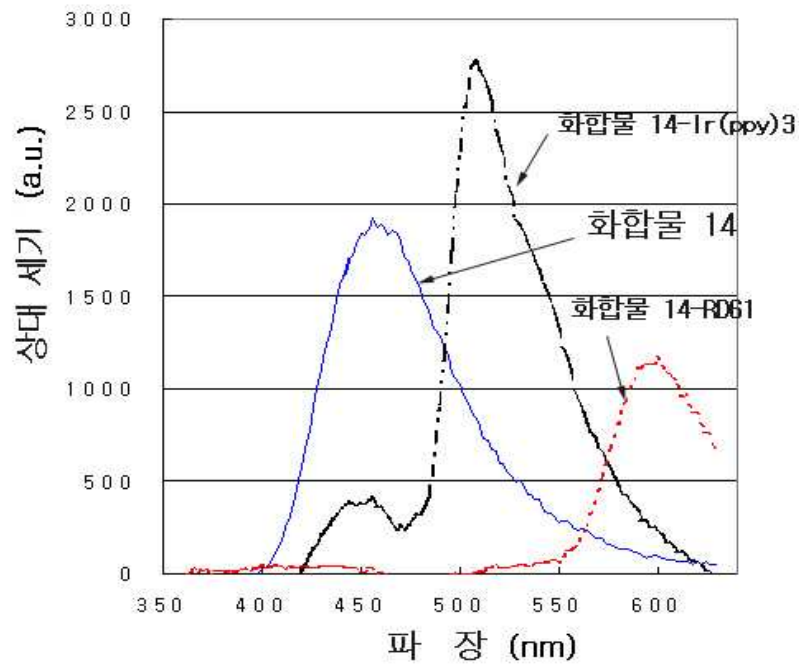
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	芴化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100573137B1	公开(公告)日	2006-04-24
申请号	KR1020040022877	申请日	2004-04-02
申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
[标]发明人	HWANG SEOKHWAN 황석환 LEE SEOKJONG 이석종 KIM YOUNGKOOK 김영국 YANG SEUNGAK 양승각 KIM HEEYEON 김희연		
发明人	황석환 이석종 김영국 양승각 김희연		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D209/82 C07D209/86 C07D209/88 C07D401/12 C07D403/12 C07D403/14 C07F5/02 C07F9/02 C07F9/572 H01L51/00 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/5012 C07F5/027 C09K2211/1029 C07D403/12 H01L51/0061 H01L51/006 H01L51/0085 H01L51/5048 C07D403/14 H01L51/0072 C09K11/06 C09K2211/185 C07D401/12 C09K2211/1007 H01L51/0067 H05B33/14 C09K2211/1014 H01L51/5016 C07F9/5728 C07D209/88 Y10S428/917		
代理人(译)	李, 杨HAE		
其他公开文献	KR1020050097670A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及主体材料和电荷转移材料，其提供具有至少1个至少1个芴结构的咔唑结构的有机电致发光化合物，并且该化合物具有优异的电特性，并且具有光发射率和高电荷转移率。能力适用于红，绿，蓝，白等所有颜色的荧光和磷光掺杂剂。而且很有用。使用有机电致发光化合物的有机层是一种高效率，低电压，高亮度，长寿命的有机电致发光器件，可以在采用基于电流密度特别大的不同的情况下制造。

