



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월26일
(11) 등록번호 10-0787425
(24) 등록일자 2007년12월13일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0098747

(22) 출원일자 2004년11월29일

심사청구일자 2004년11월29일

(65) 공개번호 10-2006-0059613

(43) 공개일자 2006년06월02일

(56) 선행기술조사문헌

JP10168443 A

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

삼성에스디아이 주식회사

경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자

황석환

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

김영국

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인, 이해영

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 손창호

(54) 페닐카바졸계 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 페닐카바졸계 화합물 및 그 제조방법과 상기 페닐카바졸계 화합물을 포함하는 유기막을 채용한 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 발명의 페닐카바졸계 화합물은 우수한 전기적 특성 및 전하 수송 능력을 갖고 있어 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광 소자에 적합한 정공 주입 재료, 정공 수송 재료 및/또는 발광 재료로 유용하며, 이를 이용하여 고효율, 저전압, 고휘도, 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있다.

대표도 - 도1

캐소드
EIL
ETL
EML
HTL
HIL
애노드
기판

(72) 발명자

이창호

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

이석중

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

양승각

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

김희연

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

(56) 선행기술조사문헌

JP11329737 A

KR1020050097670 A

WO2004101491 A1

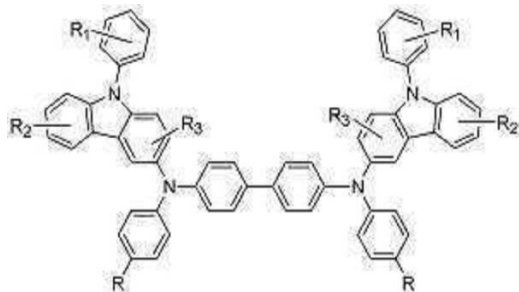
WO 03/8515 A1

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 2로 표시되는 페닐카바졸계 화합물.

[화학식 2]



상기식중, R₁ 내지 R₃은 서로 독립적으로 수소, 시아노기, 또는 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 치환 또는 비치환된 아미노기이고,

R은 수소, 시아노기, 불소 또는 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 치환 또는 비치환된 아미노기이다.

청구항 2

삭제

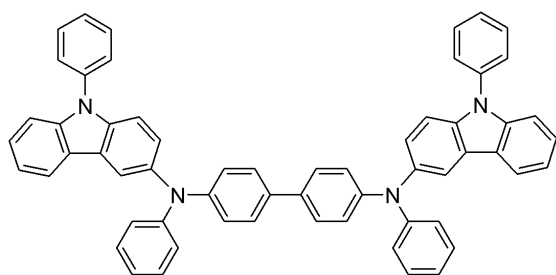
청구항 3

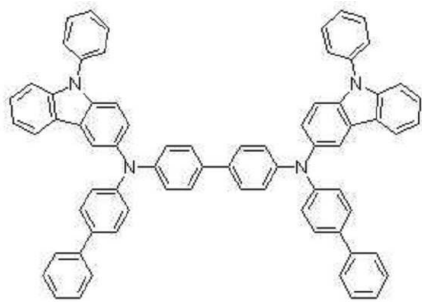
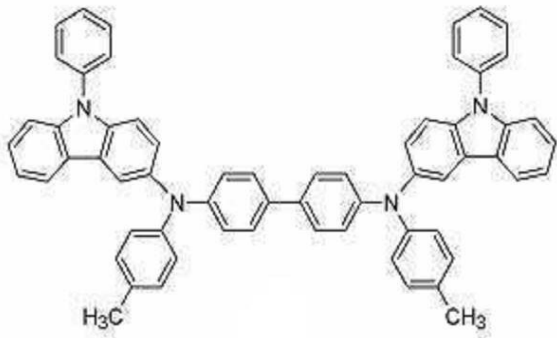
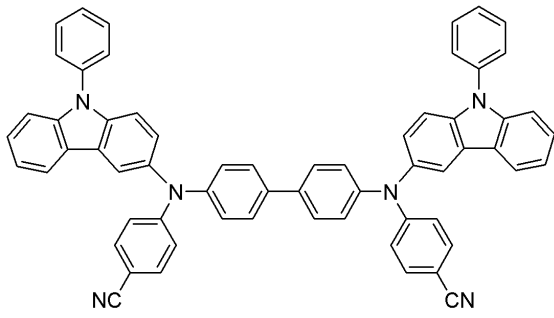
삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화합물이,

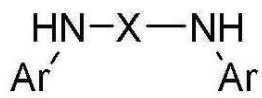
하기 화학식으로 표시되는 화합물중에서 선택된 하나이거나 또는 상기 화학식 2에서 R₁ 내지 R₃은 수소이고, R은 불소인 화합물인 것을 특징으로 하는 페닐카바졸계 화합물.



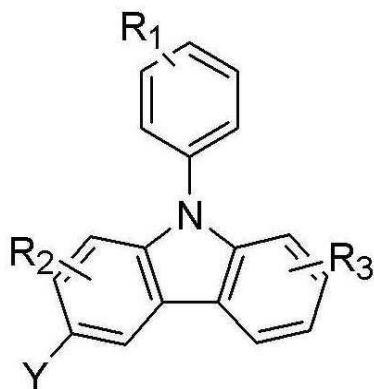


청구항 5

카바졸 (B')과 디아민 화합물 (C')을 반응하여 하기 화학식 2로 표시되는 페닐카바졸계 화합물을 얻은 것을 특징으로 하는 하기 화학식 2로 표시되는 페닐카바졸계 화합물의 제조방법.

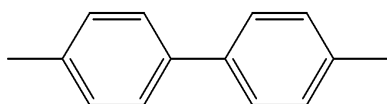


(C')



(B')

상기식중, X는



이고,



Ar은

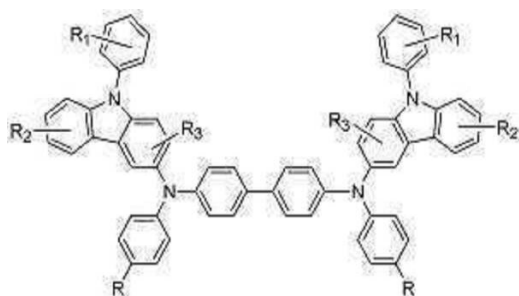
이고,

Y는 할로겐 원자이고,

R_1 내지 R_3 은 서로 독립적으로 수소, 시아노기, 또는 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 치환 또는 비치환된 아미노기이고,

R은 수소, 시아노기, 불소 또는 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 치환 또는 비치환된 아미노기이고,

[화학적식 2]



상기식중, R_1 내지 R_3 은 서로 독립적으로 수소, 시아노기, 또는 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 치환 또는 비치환된 아미노기이고,

R은 수소, 시아노기, 불소 또는 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 치환 또는 비치환된 아미노기이다.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 반응시 $Pd_2(dba)_3$ (dba = dibenzylideneacetone), 소듐 터트부톡사이드 및 트리(터트부틸)포스핀 존재하에서 실시되며,

반응 온도는 50 내지 150°C인 것을 특징으로 하는 페닐카바졸계 화합물의 제조방법.

청구항 7

제1전극 및 제2전극 사이에 위치하는 유기막을 구비하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 제1항 또는 제4항의 페닐카바졸계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 유기막이 정공주입층 또는 정공수송층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 유기막이 정공주입 및 정공수송 기능을 동시에 갖는 단일막인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 유기막이 정공 주입층 또는 정공수송층이고,

상기 소자가 제1전극/정공주입층/발광층/제2전극, 제1전극/정공수송층/발광

층/전자수송층/제2전극, 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/제2전극, 또는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

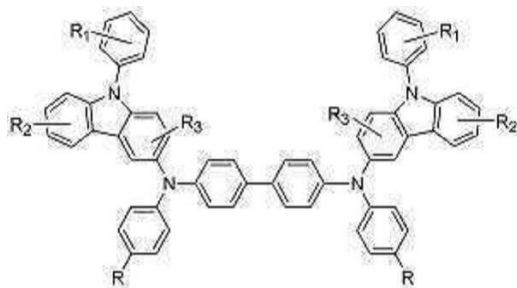
청구항 12

제11항에 있어서, 상기 발광층이 인광 또는 형광 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 발광층에서 하기 화학식 2로 표시되는 페닐카바졸계 화합물이 형광 또는 인광 호스트로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

[화학식 2]



상기식중, R₁ 내지 R₃은 서로 독립적으로 수소, 시아노기, 또는 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 치환 또는 비치환된 아미노기이고,

R은 수소, 시아노기, 불소 또는 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 치환 또는 비치환된 아미노기이다.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<8> 본 발명은 페닐카바졸계 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전기적 안정성과 높은 전하 수송 능력을 갖고 있고 유리전이온도가 높고 결정화를 방지할 수 있는 재료인 페닐카바졸계 화합물과 이를 포함한 유기막을 채용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

<9> 전계 발광 소자 (electroluminescent device)는 자발광형 표시소자로 시야각이 넓으며 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점을 가지고 있기 때문에 커다란 주목을 받고 있다. 이 유기 전계 발광 소자에는 발광층(emitting layer)에 무기 화합물을 사용하는 무기 전계 발광 소자와 유기 화합물을 사용하는 유기

EL 소자가 있고, 이 중에서 특히 유기 전계 발광 소자는 무기 전계 발광 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답 속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구가 이루어지고 있다.

- <10> 유기 전계발광 소자는 일반적으로 애노드/유기 발광층/캐소드의 적층구조를 갖고, 상기 애노드와 발광층 사이 또는 발광층과 캐소드 사이에 정공 주입 수송층 및 전자 주입층을 더 적층하여 애노드/정공 수송층/유기 발광층/캐소드 및, 애노드/정공 수송층/유기 발광층/전자 주입층/캐소드 등의 구조를 갖는다.
- <11> 상기 정공 수송층 형성 재료로서 폴리페닐 탄화수소 또는 안트라센 유도체가 알려져 있다 (미국 특허 제 6,596,415호 및 제6,465,115호).
- <12> 그런데 지금까지 알려진 정공 수송층 형성 재료로 이루어진 정공 수송층을 구비한 유기 전계 발광소자는 수명, 효율 및 소비전력 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하여 개선의 여지가 많다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <13> 상술한 문제점을 해결하기 위하여 전기적인 안정성과 높은 전하 수송 능력을 가지며 유리전이온도가 높고 결정화를 방지 할 수 있는 재료의 개발에 관한 것으로서, 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광 소자에 적합한 유기막 재료 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- <14> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상술한 페닐카바졸계 화합물로 된 유기막을 채용하여 고효율, 저전압, 고휘도, 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <15> 상기 기술적 과제를 이루기 위하여, 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 페닐카바졸계 화합물을 제공한다.
- <16> [화학식 1]



- <17>
- <18> 상기식중, X는 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로고리를 나타내고,
- <19> R₁, R₂, R₃는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기, 하이드록시기, 시아노기, 또는 치환 또는 비치환된 아미노기를 나타내고, R₁, R₂, R₃중 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성 할 수 있고,
- <20> Ar는 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아릴기이다.
- <21> 본 발명의 또 다른 기술적 과제는 제1전극 및 제2전극 사이에 위치하는 유기막을 구비하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,
- <22> 상기 유기막이 상술한 페닐카바졸계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 의하여 이루어진다.
- <23> 상기 유기막은 정공주입층 또는 정공수송층이거나 또는 정공주입 및 정공수송 기능을 동시에 갖는 단일막이다.
- <24> 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 유기막이 정공 주입층 또는 정공수송층이고, 상기 소자가 제1전극/정공주입층/발광층/제2전극, 제1전극/정공수송층/발광층/전자수송층/제2전극, 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/제2전극, 또는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극 구조를 갖는다.

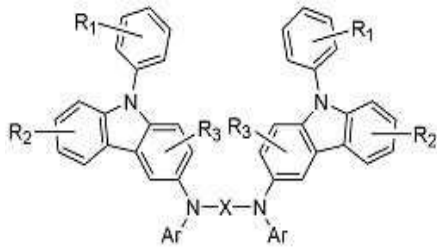
<25> 상기 유기막은 발광층이고, 이 때 상기 발광층은 인광 또는 형광 재료로 이루어진다.

<26> 상기 발광층에서 화학식 1로 표시되는 페닐카바졸계 화합물이 형광 또는 인광 호스트로 사용된다.

<27> 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

<28> 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 분자 내 적어도 2개 이상의 페닐카바졸 유도체를 측쇄로 가지는 신규한 구조의 화합물 및 그 제조 방법과, 이들 화합물을 정공주입층, 정공수송층, 발광층 등의 유기막 형성 재료로 사용한 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

<29> [화학식 1]



<30>

<31> 상기식중, X는 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로고리를 나타내고,

<32> R₁, R₂, R₃는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기, 하이드록시기, 시아노기, 또는 치환 또는 비치환된 아미노기를 나타내고, R₁, R₂, R₃중 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성 할 수 있고,

<33> Ar는 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아릴기이다.

<34> 상기 Ar는 치환 또는 비치환된 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, 메틸안트릴기, 페난트릴기, 트리페닐렌기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페틸레닐기, 클로로페틸레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네릴기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 카바졸릴기 등을 들 수 있다.

<35> 바람직하게는, 페닐기, 저급알킬페닐기, 저급알콕시페닐기, 시아노페닐기, 페녹시페닐기, 할로페닐기, 나프틸기, 저급알킬나프틸기, 저급알콕시나프틸기, 시아노나프틸기, 할로나프틸기, 플루오레닐기, 카바졸릴기, 저급알킬카바졸릴기, 비페닐기, 저급알킬비페닐기, 저급알콕시비페닐기, 티오페닐기, 인돌일기 또는 피리딜기이다. 상술한 저급 알킬 및 저급알콕시의 탄소수는 1 내지 5의 범위가 바람직하다. 보다 바람직하게는, Ar는 플루오레닐기, 카바졸릴기, 페닐기, 나프틸기, 페난트레닐기에서 선택되는 1 내지 3환의 아릴기 또는 이들의 방향족 고리에 탄소수 1 내지 3의 저급알킬, 탄소수 1내지 3의 저급알콕시, 시아노, 페녹시, 페닐 또는 할로겐이 1 내지 3개, 바람직하게는 1개가 치환한 아릴기 등을 들 수 있다.

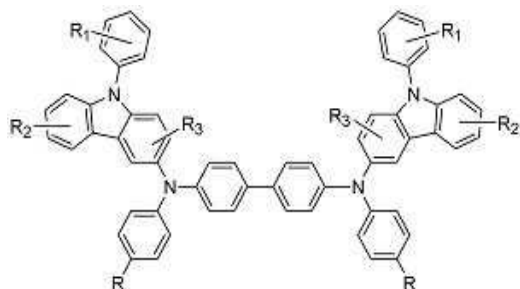
<36> 본 발명의 화학식 1에서 Ar이 가질 수 있는 치환기로는 C1-C10 알킬기, C1-C10 알콕시기, 니트로기, 할로젠 원자, 아미노기, C6-C10 아릴기, C2-C10 헤테로아릴기, 시아노기, 하이드록시기 등이 있다.

<37> 본 발명의 화학식 1의 페닐카바졸계 화합물은 강직한 카바졸기를 구조 중에 가지기 때문에 유리전이점이나 용점이 높아진다. 따라서 전계발광시에 있어서의 유기층 중, 유기층 사이 내지는, 유기층과 금속전극간에서 발생하는 줄 열에 대한 내열성 및 고온 환경 하에서의 내성이 증가되므로, 이들 화합물을 유기 전계발광 소자의 정공주입층, 정공수송층이나 발광재료, 발광층의 호스트 재료로 사용한 경우, 높은 발광휘도를 나타내고 장시간 발광시킬 때에도 유리하다. 특히 분자 내에 이 강직한 카바졸기를 2개 이상 가지기 때문에 상기 효과를 더욱 높일

수 있다.

<38> 상기 화합물이 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

<39> [화학식 2]

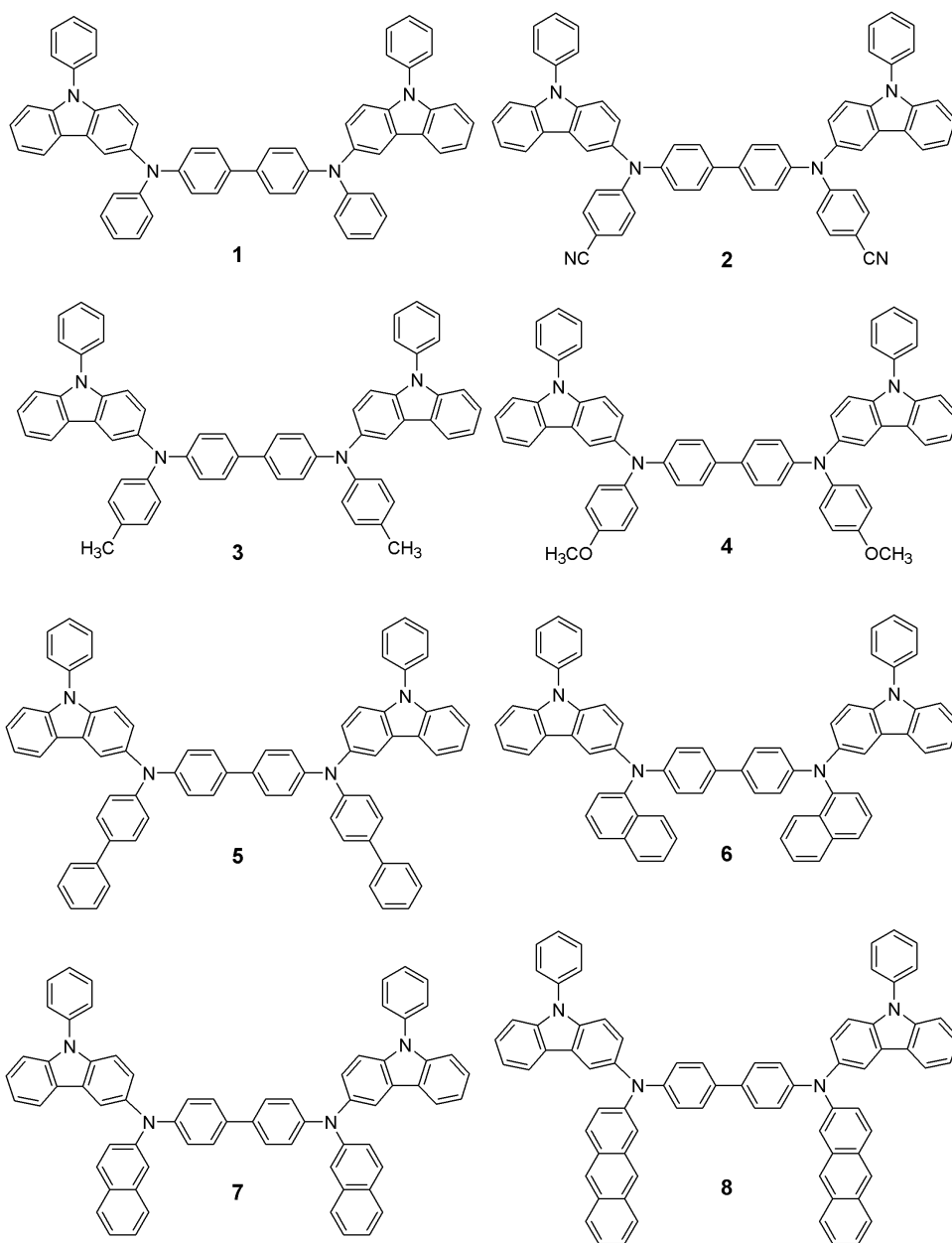


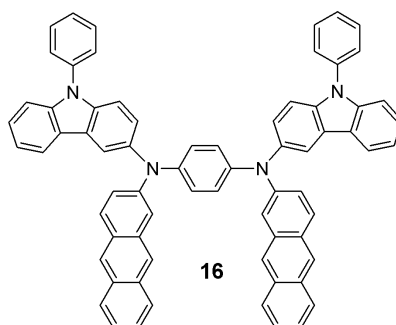
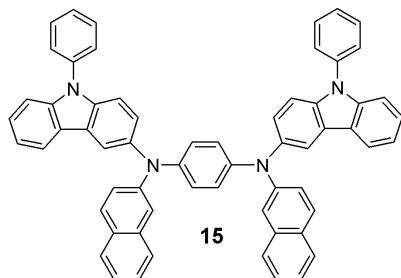
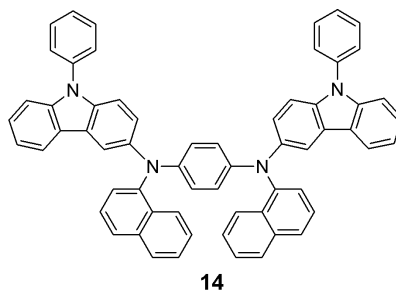
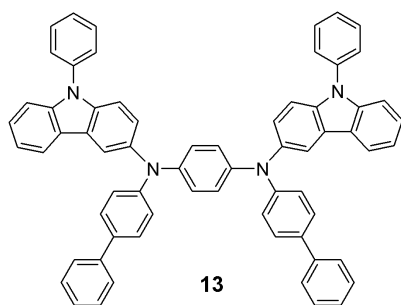
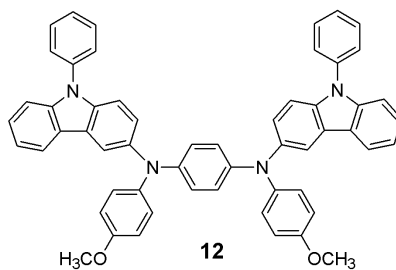
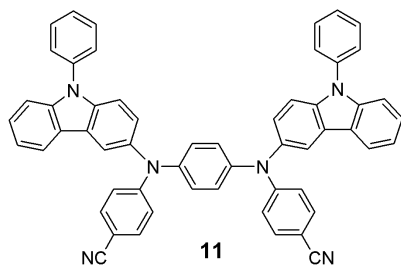
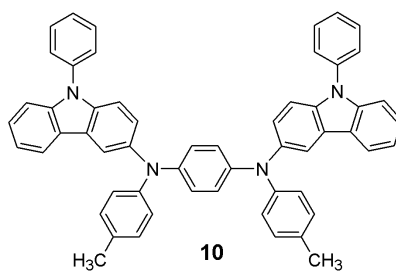
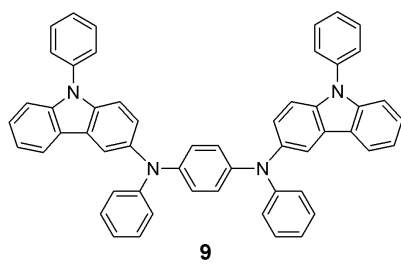
<40>

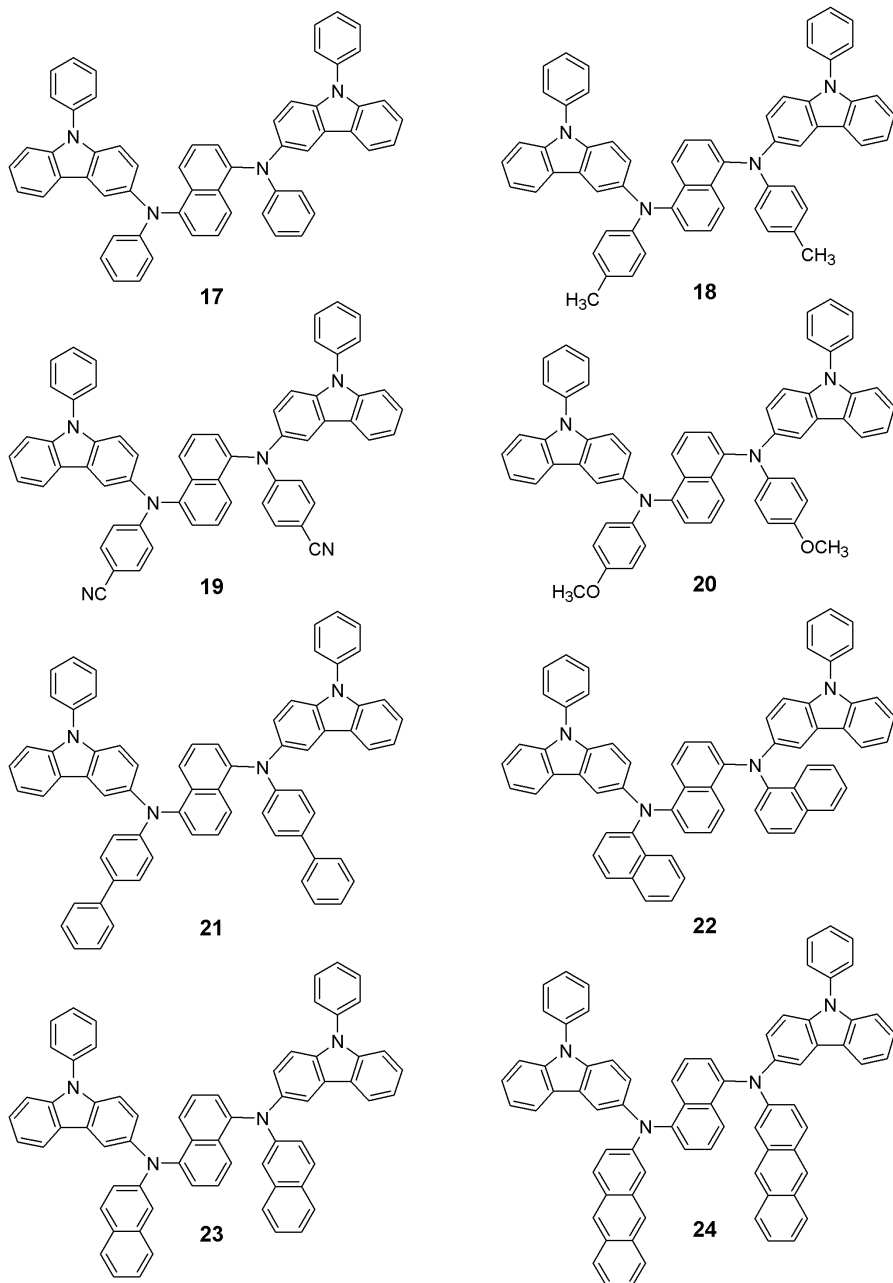
<41> 상기식중, R₁ 내지 R₃은 서로 독립적으로 수소, 시아노기, 또는 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 치환 또는 비치환된 아미노기이고,

<42> R은 수소, 시아노기, 또는 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 치환 또는 비치환된 아미노기이다.

<43> 본 발명의 유기 전계발광 소자는 보존시 및 구동시의 내구성이 높다. 이것은 본 발명에서 사용되는 페닐 카바졸 유도체의 Tg가 높기 때문이다. 화학식 1로 표현되는 화합물들은 정공주입재료, 정공수송재료 및 발광재료로서의 기능을 가진다. 이하 본 발명의 신규화합물들의 대표적인 구조들을 나타내지만 본 발명이 이들 화합물들로 한정되어서는 안된다.





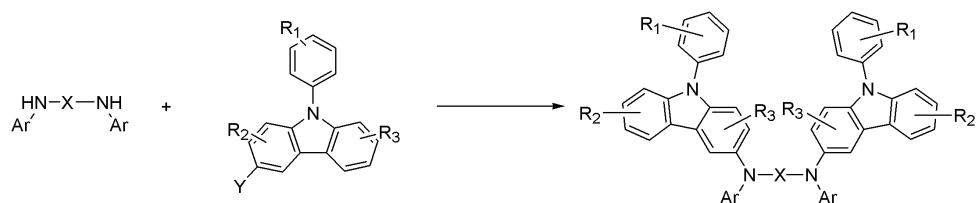


<46>

<47> 이하, 화학식 1로 표시되는 페닐카바졸계 화합물의 제조방법을 살펴보기로 한다.

<48> 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 화학식 1의 페닐카바졸계 화합물은 카바졸 (B')과 디아민 화합물 (C')을 반응하여 얻어진다.

<49> [반응식 1]



<50>

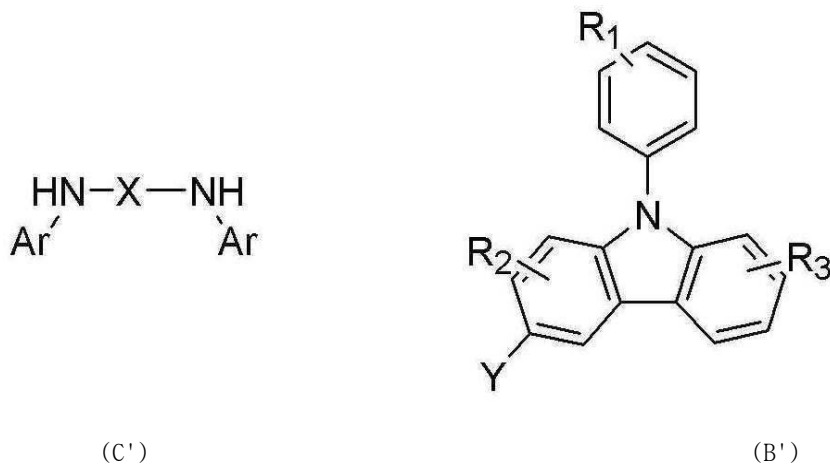
<51> (C') (B') [화학식 1]

<52> 상기식중, X는 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 C2-C30 헤테로고리를 나타내고,

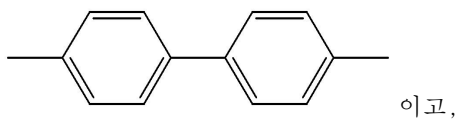
<53> R_1 , R_2 , R_3 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기, 하이드록시기, 시아노기, 또는 치환 또는 비치환된 아미노기를 나타내고, R_1 , R_2 , R_3 중 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성 할 수 있고,

<54> Ar는 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 C2-C30 헤테로아릴기이고,
Y는 할로젠 원자이다.

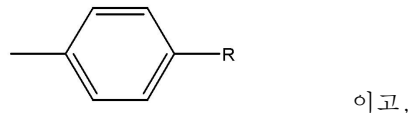
본 발명에 따른 하기 화학식 2로 표시되는 페닐카바졸계 화합물은 카바졸 (B')과 디아민 화합물 (C')을 반응하여 얻는다.



상기식중, X는



Ar은

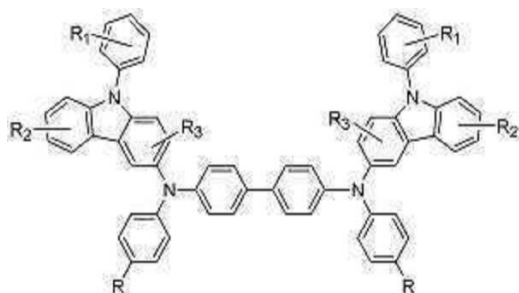


Y는 할로젠 원자이고,

R_1 내지 R_3 은 서로 독립적으로 수소, 시아노기, 또는 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 치환 또는 비치환된 아미노기이고,

R은 수소, 시아노기, 불소 또는 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 치환 또는 비치환된 아미노기 이고,

[화학식 2]



상기식중, R₁ 내지 R₃은 서로 독립적으로 수소, 시아노기, 또는 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 치환 또는 비치환된 아미노기이고,

R은 수소, 시아노기, 불소 또는 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 치환 또는 비치환된 아미노기이다.

- <55> 상기 반응시 Pd₂(dba)₃(dba = dibenzylideneacetone), 소듐 터트부톡사이드 및 트리(터트부틸)포스핀 존재하에 실시되며, 반응온도는 50 내지 150℃인 것이 바람직하다.
- <56> 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 대하여 살펴보면, 화학식 1의 페닐카바졸계 화합물을 함유하는 유기막은 정공 주입층 또는 정공수송층일 수 있고, 정공주입 및 정공수송 기능을 동시에 갖는 단일막일 수 있다.
- <57> 또한, 상기 유기막이 정공 주입층 또는 정공수송층이고, 상기 소자가 제1전극/정공주입층/발광층/제2전극, 제1전극/정공수송층/발광층/전자수송층/제2전극, 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/제2전극, 또는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극 구조를 갖는다.
- <58> 상기 발광층은 인광 또는 형광 재료로 이루어진다.
- <59> 또한 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기막은 발광층이다.
- <60> 상기 발광층에서 화학식 1로 표시되는 페닐카바졸계 화합물이 형광 또는 인광 호스트로 사용된다.
- <61> 이하, 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자의 제조방법을 살펴보기로 한다.
- <62> 도 1은 본 발명의 유기 전계 발광소자의 구조를 나타내는 단면도이다.
- <63> 먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 애노드 전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법에 의해 형성하고 애노드(Anode)으로 사용한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 전계발광(EL) 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.
- <64> 다음으로 이 애노드 전극 상부에 정공 주입층(EIL) 물질을 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 핀홀이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.
- <65> 진공증착법에 의해 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만 일반적으로 증착온도 50 내지 500℃, 진공도 10⁻⁸ 내지 10⁻³ torr, 증착속도 0.01 내지 100Å/sec, 막 두께는 통상 10Å 내지 5μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- <66> 상기 정공주입층 물질로는 특별히 제한되지 않으며 본 발명에 의한 상기 화학식 1의 화합물 또는 미국특허 제 4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 Advanced Material, 6, p.677(1994)에 기재되어 있는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB 등을 정공주입층으로 사용할 수 있다.
- <67> 다음으로 이 정공주입층 상부에 정공수송층(ETL) 물질을 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 핀홀이 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.
- <68> 상기 정공수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 페닐카바졸계 화합물을 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.
- <69> 다음으로 상기 정공수송층 상부에 발광층(EML) 물질을 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방

법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 편광이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

<70> 발광층 재료는 특별히 제한되지 않으며 형광 또는 인광 호스트로서 화학식 1의 페닐카바졸계 화합물을 사용할 수도 있고, 이밖에 형광 호스트로서는 공지의 물질인 Alq_3 등을 사용할 수 있다. 그리고 도펀트의 경우 형광 도펀트로서는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102, IDE105 및 하야시바라사에서 구입 가능한 C545T 등을 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로서는 녹색 인광 도펀트 $Ir(PPy)_3$ (PPy=2-phenylpyridine), 청색 인광 도펀트인 F2Irpic, UDC사의 적색 인광 도펀트 RD 61 등이 공통 진공 증착(도핑) 될 수 있다.

<71> 도핑농도는 특별히 제한 되지 않으나 통상적으로 호스트와 도펀트 100 중량부를 기준으로 하여 상기 도펀트의 함량은 0.01 ~ 15 중량부이다.

<72> 발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 정공저지재료(HBL)를 추가로 진공증착법 또는 스핀코팅법에 의해 적층시키는 것이 바람직하다. 이 때 사용할 수 있는 정공저지물질은 특별히 제한되지는 않으며 정공저지재료로 사용되고 있는 공지의 것에서 임의의 것을 선택해서 이용할 수 있다. 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 또는 JP 11-329734(A1)에 기재되어 있는 정공저지재료 등을 들 수 있으며 대표적으로 Balq, BCP등이 사용된다.

<73> 다음으로 전자 수송층(ETL)이 진공증착법, 또는 스핀코팅법, 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.

<74> 전자 주입층으로서 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, 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.

<75> 마지막으로 전자주입층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법에 의해 형성하고 캐소드(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.

<76> 본 발명의 유기 전계발광소자는 도1에 도시된 애노드(Anode), 홀주입층(HIL), 홀수송층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL), 캐소드(Cathode) 구조의 유기 전계 발광 소자 뿐만 아니라, 다양한 구조의 유기 전계 발광 소자의 구조가 가능하며, 필요에 따라 한층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다.

<77> 상기 화학식 1의 화합물들은 발광특성 및 정공 전달 특성이 우수한 발광재료로서 특히 호스트로서 유용하며, 이밖에 청색, 녹색, 적색 형광 및 인광 소자의 정공 주입 및/또는 정공 수송 재료로서 사용될 수 있다.

<78> 이하, 본 발명의 화학식 1에서 사용된 그룹중 대표적인 그룹의 정의를 살펴보면 다음과 같다.

<79> 본 발명에서 사용되는 치환기인 비치환된 C1-C30의 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알콕시기, 저급 알킬아미노기, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기, 술폰산기, 인산기 등의 치환기로 치환될 수 있다.

<80> 본 발명에서 사용하는 치환기인 비치환된 C2-C30의 알케닐기의 구체적인 예로는, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기, 비닐기, 알릴기(allyl) 등이 있고, 상기 알케닐기중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알콕시기, 저급 알킬아미노기, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기, 술폰산기, 인산기 등의 치환기로 치환될 수 있다.

<81> 상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 비치환된 C1-C30의 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알킬중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C1-C20의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

<82> 상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기는 하나 이상의 고리를 포함하는 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 아릴이라는 용어는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸과 같은 방향족 시스템을 포함한다. 또한 상기 아릴기중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C1-C20의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

<83> 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 C인 고리원자수 2 내지 30의 1가 모노사이클릭 고리 화합물 또는 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 상기 헤테로아릴기의 예로는 피리딜, 티에닐, 퓨릴 등이 있다.

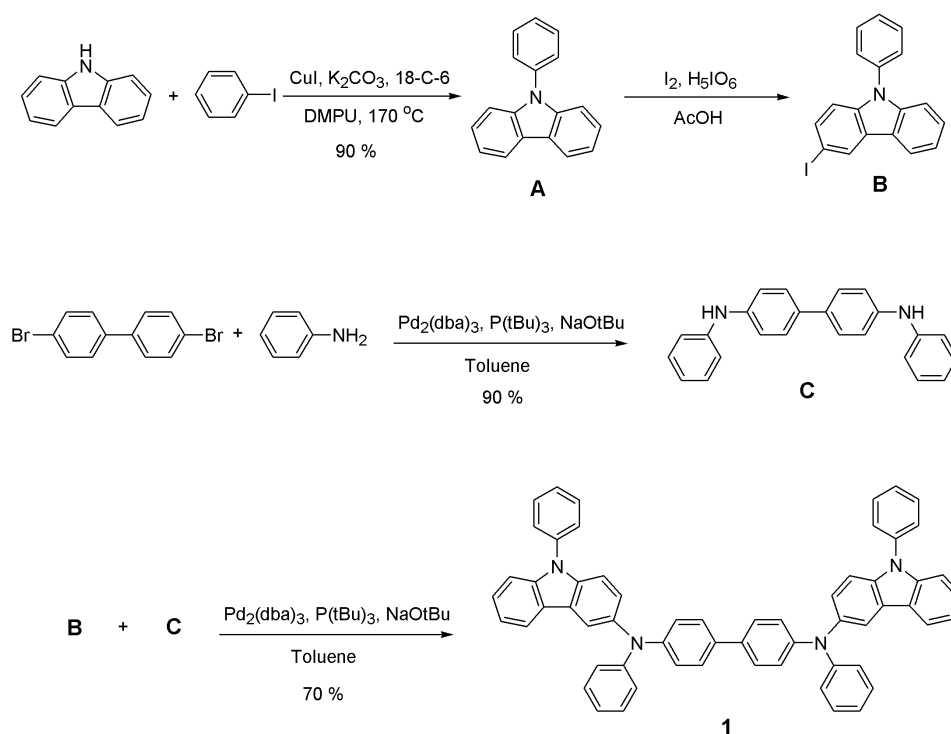
<84> 상기 헤테로고리기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 1 내지 30의 1가 모노사이클릭을 의미하며, 상기 사이클로알킬기의 수소원자 일부가 저급 알킬기로 치환된 것을 의미한다. 상기 사이클로알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C1-C20의 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

<85> 이하에서, 본 발명을 화합물 1, 화합물 2의 바람직한 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것을 의미하는 것은 아니다.

<86> 합성예. 화합물 1의 제조

<87> 하기 반응식 2의 반응 경로를 거쳐 화합물 1을 합성하였다.

<88> [반응식 2]



<89> 1

<90> 중간체 A의 합성

<91> 카바졸 (16.7g, 100mmol), 요오도벤젠 (26.5g, 130mmol), CuI (1.9g, 10mmol), K₂CO₃ (138g, 1mol), 및 18-크라운-6 (530mg, 2mmol)을 DMPU (1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-(1H)-pyrimidinone) (500 mL)에 녹인 후 170°C에서 8시간 동안 가열하였다.

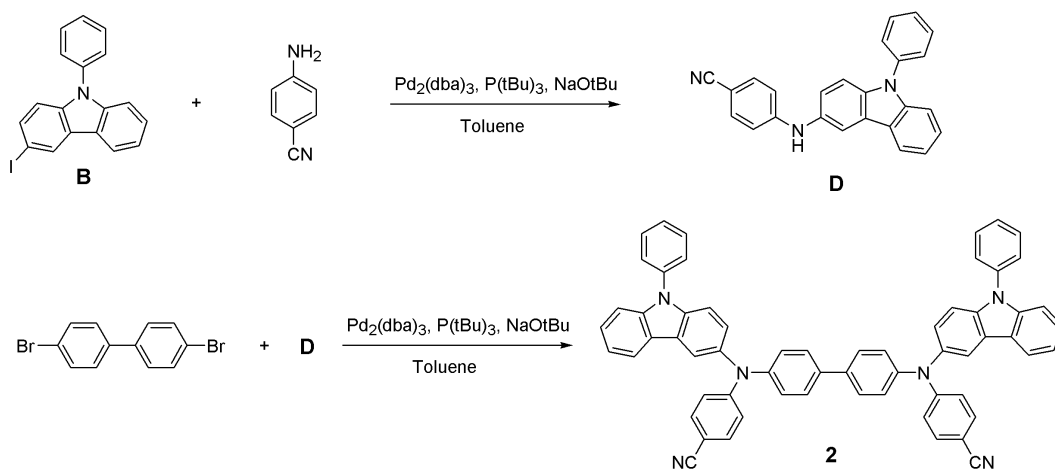
<92> 반응이 완결된 후, 반응 혼합물을 상온으로 식힌 후 고체물질을 여과하고 여과액에 암모니아수 소량을 첨가한 후 디에틸에테르 (300 mL) 로 세번 세척하였다. 세척된 디에틸에테르층을 MgSO₄로 건조시킨 후 감압 건조하여 조생성물을 얻고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 A를 흰색 고체로 22g(수율 90%)을 얻었다.

- <93> ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 8.12 (d, 2H), 7.58-7.53 (m, 4H), 7.46-7.42 (m, 1H), 7.38 (d, 4H), 7.30-7.26 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) 141.0, 137.9, 130.0, 127.5, 127.3, 126.0, 123.5, 120.4, 120.0, 109.9.
- <94> 중간체 B의 합성
- <95> 중간체 A 2.433g(10mmol)을 80% 아세트산 100mL에 넣은 후, 여기에 요오드(I_2) 1.357g(5.35mmol)과 오르토-페리오디닉산(H_6IO_6) 0.333g(1.46mmol)을 고체상태에서 부가한 후, 질소분위기에서 80℃, 2시간 교반하였다.
- <96> 반응 종료후, 에틸에테르(50mL)으로 세번 추출한다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 B를 흰색 고체로 3.23g (수율 87%)을 얻었다.
- <97> ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) 8.43 (d, 1H), 8.05 (d, 1H), 7.62 (dd, 1H), 7.61-7.75 (m, 2H), 7.51-7.43 (m, 3H), 7.41-7.35 (m, 2H), 7.27 (dd, 1H), 7.14 (d, 1H)
- <98> 중간체 C의 합성
- <99> 4,4'-디브로모디페닐 3.12g (10 mmol), 아닐린 2.3mL (25 mmol), t-BuONa 2.9g (30 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 183mg (0.2 mmol), P(t-Bu) $_3$ 20mg(0.1 mmol)을 톨루엔 30mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다.
- <100> 반응 혼합물을 상온으로 식힌 후 증류수와 디에틸에테르 30mL로 3번 추출하였다. 유기층에 존재하는 침전물을 필터 한 후 아세톤과 디에틸에테르로 닦아주고 진공건조하여 중간체 C를 0.3g (수율 90%) 얻었다. 중간체 C의 구조는 ^1H NMR로 확인 하였다.
- <101> ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400MHz) δ (ppm) 8.22 (s, 2H), 7.48 (d, 4H), 7.23 (t, 4H), 7.10 (dd, 8H), 6.82 (t, 2H); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100MHz) δ (ppm) 145.7, 144.3, 133.7, 131.4, 128.7, 121.2, 119.2, 118.9.
- <102> 화합물 1의 합성
- <103> 중간체 B 912mg (2.47 mmol), 중간체 C 336.4mg (1 mmol), t-BuONa 300mg (3 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 40mg (0.02 mmol), P(t-Bu) $_3$ 3mg(0.01 mmol)을 톨루엔 5mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다.
- <104> 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 30mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔관 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 1을 노란색 고체로 570mg (수율 70%)을 얻었다.
- <105> ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) 7.99 (d, 2H), 7.95 (s, 2H), 7.61-7.57 (m, 8H), 7.48-7.32 (m, 12H), 7.27-7.19 (m, 8H), 7.18-7.10 (m, 8H), 6.96 (t, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) 148.4, 147.3, 141.3, 140.4, 138.0, 137.6, 133.9, 129.9, 129.1, 127.4, 127.1, 127.0, 126.1, 125.6, 124.3, 123.0, 122.9, 122.8, 121.7, 120.5, 119.9, 118.5, 110.7, 109.9.
- <106> 상기 과정에 따라 얻은 화합물 1을 CHCl_3 에 0.2mM 농도로 묶여서 UV Spectrum 을 얻고 최대흡수파장 351nm를 관찰하였다 (도 2).
- <107> 또한, 화합물 1에 대한 TGA(Thermo Gravimetric Analysis) 및 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 를 이용한 열분석 (N_2 분위기, 온도구간 : 상온~ 600℃ (10℃/min)-TGA , 상온에서 400℃까지-DSC, Pan Type : Pt Pan in 일회용 Al Pan(TGA) , 일회용 Al pan(DSC)) 을 통해서 Td 494℃, Tg 153℃를 얻었다 (도 3 및 도 4).
- <108> UV 흡수 스펙트럼 및 이온화 퍼텐셜 측정기인 AC-2 를 통해서 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지준위 5.16eV 와 LUMO(Lowest Occupied Molecular Orbital) 에너지준위 2.16eV 를 얻었다.

<109> 합성에 2. 화합물 2의 제조

<110> 하기 반응식 3의 반응 경로를 거쳐 화합물 2를 합성하였다.

<111> [반응식 3]



<112>

<113> 중간체 D의 합성

<114> 중간체 B 3.69g (10 mmol), 4-아미노벤조니트릴 1.42g (12 mmol), t-BuONa 1.44g (15 mmol), Pd2(dba)3 183mg (0.2 mmol), P(t-Bu)3 40mg(0.2 mmol)을 톨루엔 50mL에 녹인 후 90°C에서 3시간 교반하였다.

<115> 상기 반응이 완결된 후, 이를 상온으로 식히고 증류수와 디에틸에테르 50mL로 3번 추출한다. 모아진 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 D 1.8g (수율 50%)을 얻었다.

<116> 화합물 2의 합성

<117> 중간체 D 222mg (0.61 mmol), 4,4'-디브로모디페닐 78mg (0.25 mmol), t-BuONa 80mg (0.75 mmol), Pd2(dba)3 10mg (0.01 mmol), P(t-Bu)3 2mg(0.01 mmol)을 톨루엔 5mL에 녹인 후 90°C에서 3시간 교반하였다.

<118> 반응이 완결된 후, 반응 혼합물을 상온으로 식힌 후 증류수와 디에틸에테르 10mL로 3번 추출하였다. 이렇게 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 2를 노란색 고체로 186mg (수율 86%)을 얻었다.

<119> ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) 8.02 (d, 2H), 7.97 (d, 2H), 7.64-7.48 (m, 14H), 7.43-7.39 (m, 10H), 7.29-7.22 (m, 8H), 7.03 (d, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) 152.1, 145.6, 141.5, 138.9, 138.2, 137.3, 136.3, 133.2, 130.0, 127.9, 127.8, 127.0, 126.6, 125.8, 125.5, 124.6, 122.7, 120.5, 120.2, 119.9, 119.4, 118.9, 111.2, 110.1, 101.8.

<120> 상기 과정에 따라 얻은 화합물 2를 CHCl₃에 0.2mM 농도로 묽혀서 UV Spectrum 을 얻고 최대흡수파장 351nm를 관찰하였다. (도 5)

<121> 또한, 화합물 2에 대한 TGA(Thermo Gravimetric Analysis) 및 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 를 이용한 열분석 (N2 분위기, 온도구간 : 상온~ 600°C (10°C /min)-TGA ,상온에서 400°C 까지-DSC, Pan Type : Pt Pan in 일회용 Al Pan(TGA) , 일회용 Al pan(DSC))을 통해서 Td 490°C, Tg 178°C, Tm 263 °C를 얻었다 (도 6, 도 7).

<122> UV 흡수 스펙트럼 및 이온화 퍼텐셜 측정기인 AC-2 를 통해서 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지준위 5.30eV와 LUMO(Lowest Occupied Molecular Orbital) 에너지준위 2.37eV 를 얻었다.

<123> 실시예 1

- <124> 애노드는 코닝(corning) $15\Omega/\text{cm}^2$ ($1200\text{\AA}$) ITO 유리 기판을 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수를 이용하여 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공증착장치에 이 유리기판을 설치하였다.
- <125> 상기 기판 상부에 우선 정공주입층으로서 화합물 1을 진공 증착하여 $600\text{\AA}$ 두께로 형성하였다. 이어서 정공 수송성 화합물로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐 (이하, NPB)을 $300\text{\AA}$ 의 두께로 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다.
- <126> 상기 정공수송층 상부에 공지의 청색 형광 호스트인 IDE140(이데미즈사)과 공지의 청색 형광 도펀트인 IDE105(이데미즈사)를 중량비 98 : 2로 동시 증착하여 $200\text{\AA}$ 의 두께로 발광층을 형성하였다.
- <127> 이어서 상기 발광층 상부에 전자수송층을 Alq_3 를 $300\text{\AA}$ 의 두께로 증착한 후, 이 전자수송층 상부에 할로젠화 알칼리금속인 전자주입층으로 LiF를 $10\text{\AA}$ 의 두께로 증착하고, Al를 $3000\text{\AA}$ (음극 전극)의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 유기 전계 발광 소자를 제조 하였다.
- <128> 이 소자는 전류밀도 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 구동전압 7.1V , 발광 휘도 $3,214\text{cd}/\text{m}^2$ 의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.14, 0.15)이고 발광 효율은 $6.43\text{cd}/\text{A}$ 이었다.
- <129> 비교예 1
- <130> 정공주입층 형성시 상기 화합물 1 대신 IDE406(이데미즈사)을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.
- <131> 이 소자는 전류밀도 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 구동전압 8.0V , 발광 휘도 $3,024\text{cd}/\text{m}^2$ 를 나타냈고, 색좌표는 (0.14, 0.15)로 동일했으며 발광 효율은 $6.05\text{cd}/\text{A}$ 이었다.
- <132> 본 발명에 의한 화합물 1을 정공주입층 형성 재료로 사용한 결과, 전하의 주입 능력이 향상됨으로 인해 동일전류치에서 구동전압이 1V 정도 낮아졌으며, 전류효율(Current Efficiency)값이 향상되었고 이에 따른 휘도값의 증가를 확인할 수 있었다.
- <133> 동일 전류밀도하에서의 휘도치 및 전류효율치의 비교결과를 도 8과 도 9에 나타내었다.
- <134> 실시예 2
- <135> 애노드는 코닝(corning) $15\Omega/\text{cm}^2$ ($1200\text{\AA}$) ITO 유리 기판을 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 크기로 잘라서 이소프로필 알코올 과 순수속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공증착장치에 이 유리기판을 설치하였다.
- <136> 상기 기판 상부에 우선 정공주입층으로서 IDE406을 진공 증착하여 $600\text{\AA}$ 두께로 형성하였다. 이어서 화합물 1을 $300\text{\AA}$ 의 두께로 진공증착하여 정공수송층을 형성한 후, 이 정공수송층 상부에 청색 형광 호스트인 IDE140과 청색 형광 도펀트인 IDE105를 98:2 중량비로 동시 증착하여 $200\text{\AA}$ 의 두께로 발광층을 형성하였다.
- <137> 이어서 전자수송층으로 Alq_3 를 $300\text{\AA}$ 의 두께로 증착한 후, 이 전자수송층 상부에 할로젠화 알칼리금속인 LiF를 $10\text{\AA}$ 의 두께로 증착하여 전자주입층을 형성하고, Al를 $3000\text{\AA}$ (음극 전극)의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성하여 유기 전계 발광 소자를 제조 하였다.
- <138> 이 소자는 전류밀도 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 구동전압 8.2V , 발광 휘도 $2,546\text{cd}/\text{m}^2$ 를 나타냈으며, 색좌표는 (0.14, 0.15)이고 발광 효율은 $5.09\text{cd}/\text{A}$ 이었다.
- <139> 본 발명에 의한 화합물 1을 정공주입층 형성재료로 이용한 결과, 전류효율이나 구동전압값이 다소 떨어지지만 비교예 1에 거의 근접하는 우수한 정공수송능력을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

- <140> 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 페닐카바졸계 화합물은 우수한 전기적 특성 및 전하 수송 능력을 갖고 있어 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광 소자에 적합한 정공 주입 재료, 정공 수송 재료 및/또는 발광 재료로 유용하며, 이를 이용하여 고효율, 저전압, 고휘도, 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

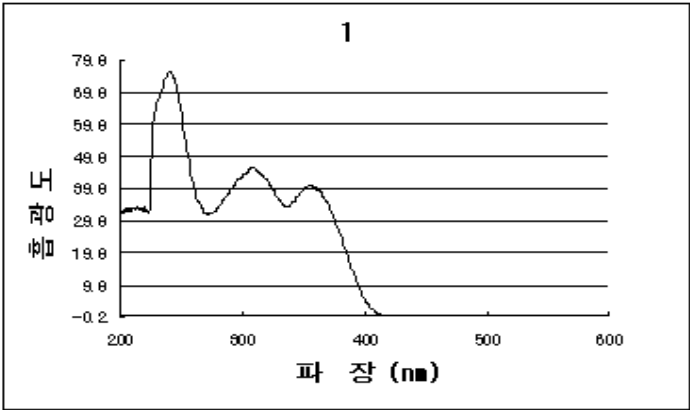
- <1> 도 1은 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조를 나타낸 도면이고,
- <2> 도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 얻은 화합물 1의 UV 스펙트럼을 나타낸 것이고,
- <3> 도 3 및 4는 본 발명의 일실시예에 따라 얻은 화합물 1의 DSC 및 TGA 분석 결과를 나타낸 것이고,
- <4> 도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 얻은 화합물 2의 UV 스펙트럼을 나타낸 것이고,
- <5> 도 6 및 도 7은 본 발명의 일실시예에 따라 얻은 화합물 2의 DSC 및 TGA 분석 결과를 나타낸 것이고,
- <6> 도 8은 본 발명의 실시예 1-2 및 비교예 1에 따라 얻은 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전류 밀도에 따른 휘도 변화를 나타낸 그래프이고,
- <7> 도 9는 본 발명의 실시예 1-2 및 비교예 1에 따라 얻은 유기 전계 발광 소자에 있어서, 휘도에 따른 전류 효율 변화를 나타낸 그래프이다.

도면

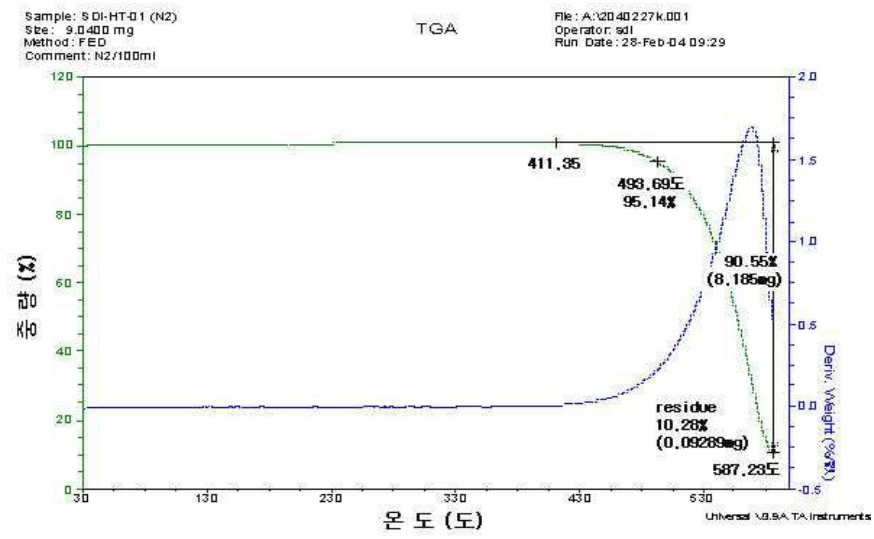
도면1

캐소드
EIL
ETL
EML
HTL
HIL
애노드
기판

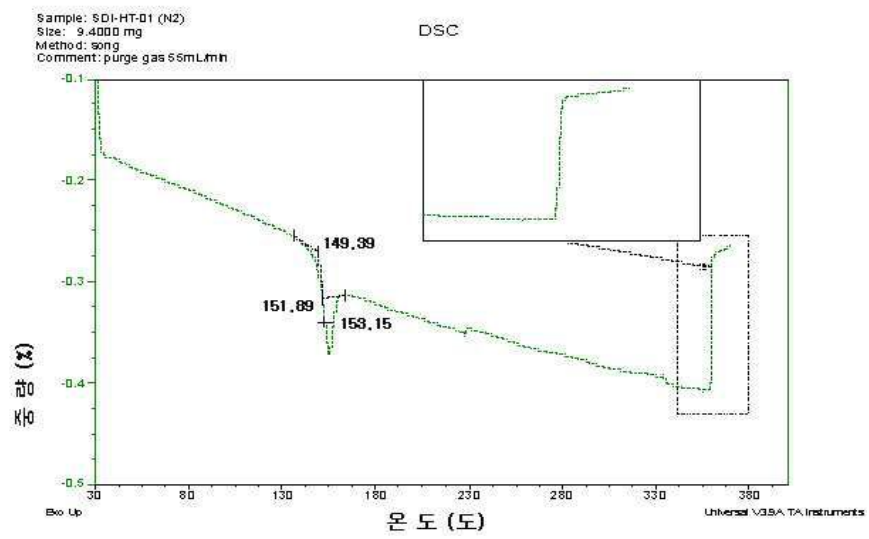
도면2



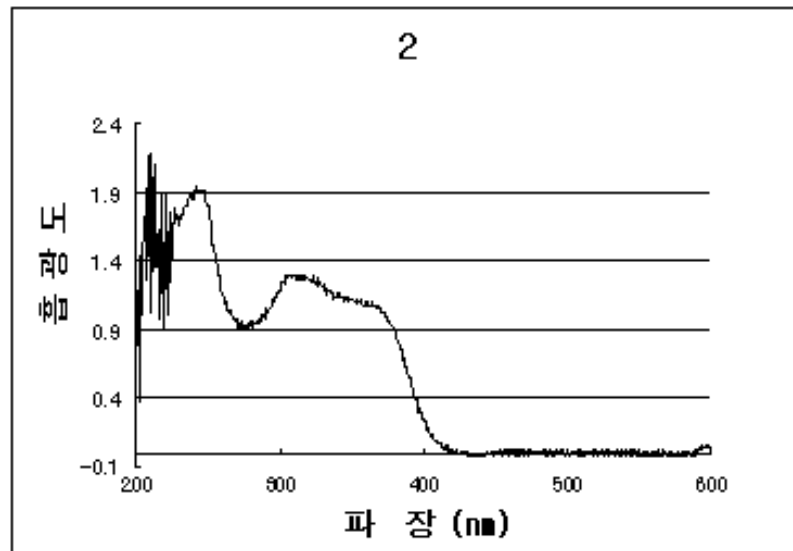
도면3



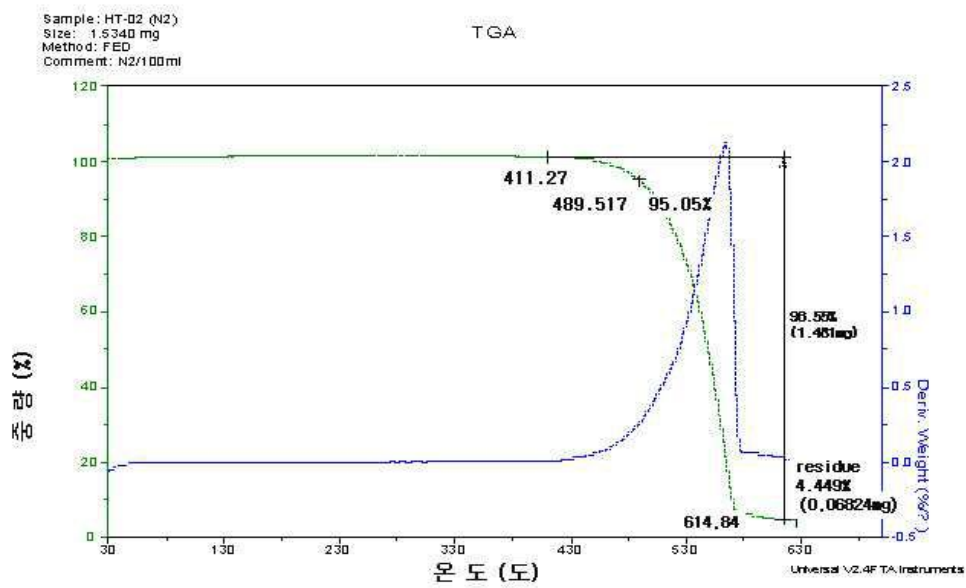
도면4



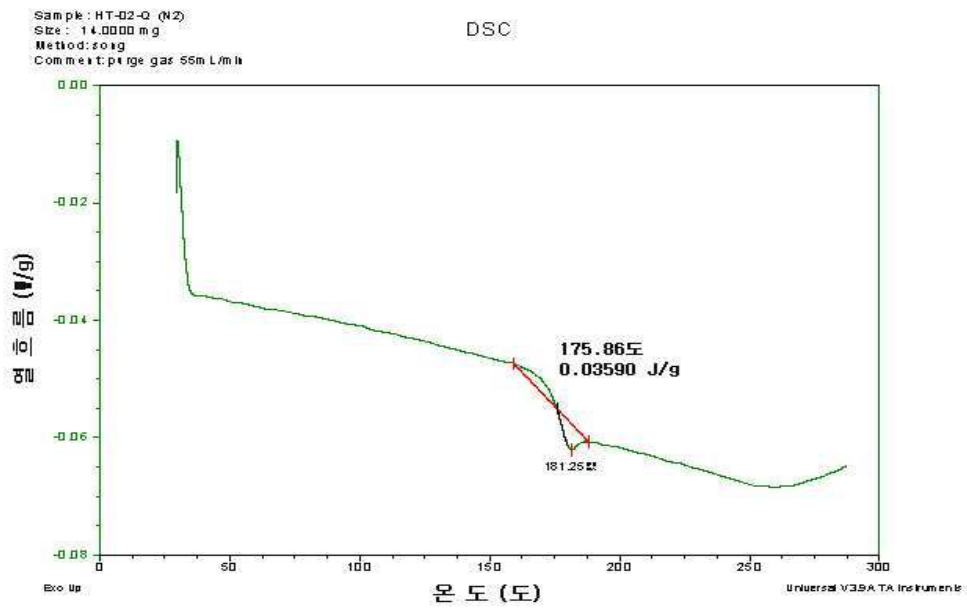
도면5



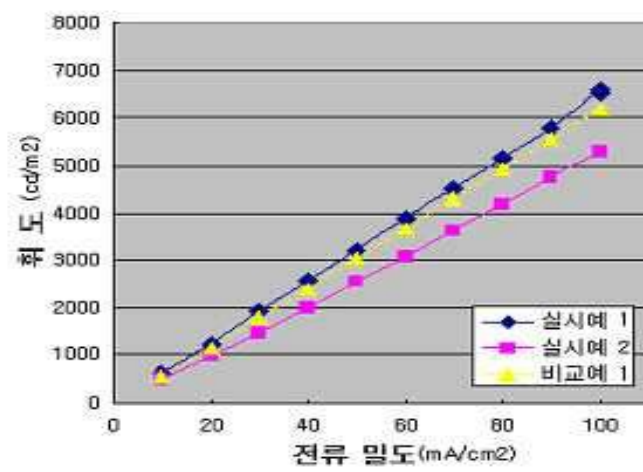
도면6



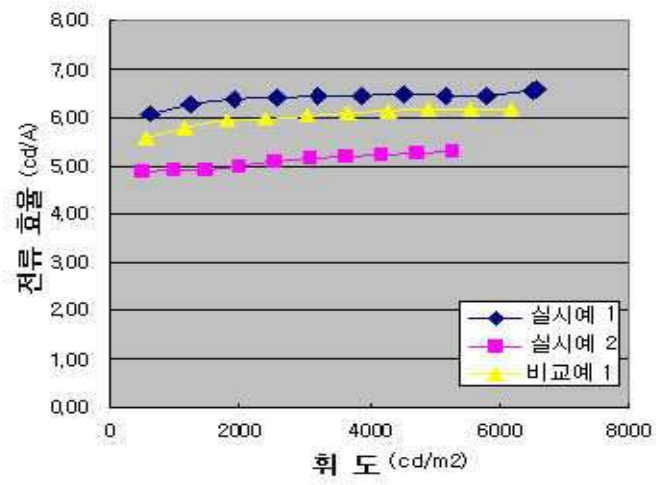
도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	基于苯基咔唑的化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100787425B1	公开(公告)日	2007-12-26
申请号	KR1020040098747	申请日	2004-11-29
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 SEOK HWAN 황석환 KIM YOUNG KOOK 김영국 LEE CHANG HO 이창호 LEE SEOK JONG 이석종 YANG SEUNG GAK 양승각 KIM HEE YEON 김희연		
发明人	황석환 김영국 이창호 이석종 양승각 김희연		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/0072 H01L51/0061 Y10S428/917 H01L51/006 H01L51/5048 H01L51/5088 H01L51/0058 C07D209/88		
代理人(译)	李, 杨HAE		
其他公开文献	KR1020060059613A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

苯基咔唑类化合物由式1表示, 并且具有优异的电性能和电荷传输能力, 因此可用作适合于荧光和磷光器件的空穴注入材料, 空穴传输材料和/或发光材料的所有颜色, 包括红色, 绿色, 蓝色和白色。苯基咔唑类化合物通过咔唑与二胺反应合成。使用苯基咔唑类化合物制造的有机电致发光器件具有高效率, 低电压, 高亮度和长寿命。

캐소드
EIL
ETL
EML
HTL
HIL
애노드
기판