



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년01월16일

(11) 등록번호

10-0669716

(24) 등록일자

2007년01월10일

(21) 출원번호 10-2004-0054700
 (22) 출원일자 2004년07월14일
 심사청구일자 2004년07월14일

(65) 공개번호 10-2006-0005755
 (43) 공개일자 2006년01월18일

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
 경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 황석환
 경기도 수원시 팔달구 망포동 693번지 현대1차 아이파크 104동 1701호

이석종
 경기도 수원시 권선구 권선동 1305번지 대우아파트 324동 104호

김영국
 경기도 수원시 팔달구 영통동 1019-23 403호

양승각
 경기도 수원시 팔달구 영통동 황골마을주공아파트 142동 103호

김희연
 경기도 용인시 기흥읍 공세리 428-5

이창호
 경기도 용인시 기흥읍 공세리 428-5

(74) 대리인 리엔목특허법인
 이해영

(56) 선행기술조사문헌
 JP08060144 A JP09249876 A
 JP2004146733 A KR1020020026866 A
 * 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 손창호

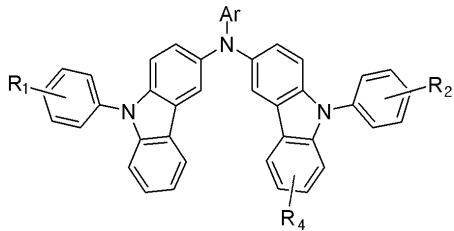
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 폐널카르바졸 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

하기 화학식 1로 표시되는 페닐카르바졸계 화합물을 개시한다:

<화학식 1>



상기 식에서, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 일치환 또는 다치환된 작용기로서, 수소원자, 탄소수 1내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 6내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고, R_1 및 R_2 에서 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리기를 형성할 수 있고, Ar 은 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴기를 나타낸다.

대표도

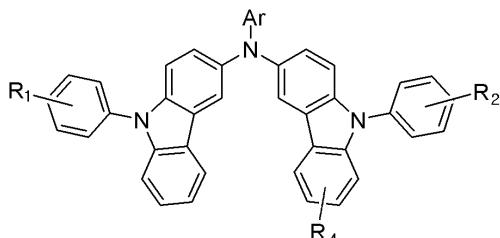
도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 페닐카르바졸계 화합물:

<화학식 1>



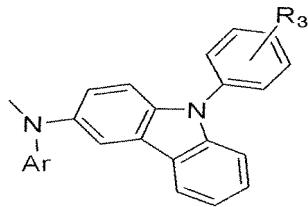
상기 식에서,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 일치환 또는 다치환된 작용기로서, 수소원자, 탄소수 1내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 6내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고, R_1 및 R_2 에서 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리기를 형성할 수 있고,

Ar 은 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 탄소수 6 내지 30의 헤�테로아릴기를 나타내고, 또한

R_4 는 수소 또는 하기의 화학식 2로 표시되는 그룹이고,

<화학식 2>

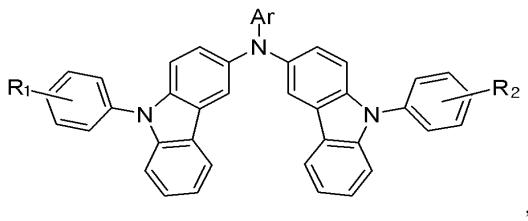


상기 식에서, R₃은 일치환 또는 다치환된 작용기로서, 수소원자, 탄소수 1내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고, Ar은 상기와 같다.

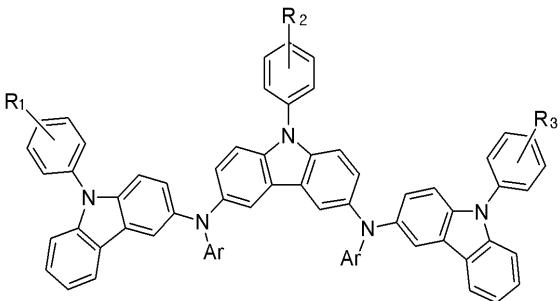
청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기의 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 페닐카르바졸계 화합물:

<화학식 3>



<화학식 4>



상기 식에서,

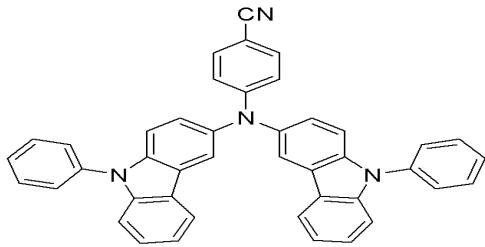
R₁ 내지 R₃은 서로 독립적으로 일치환 또는 다치환된 작용기로서, 수소원자, 탄소수 1내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 6내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 탄소수 6내지 30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고, R₁, R₂ 및 R₃에서 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리기를 형성할 수 있고, 또한

Ar은 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴기를 나타낸다.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 화합물이 화학식 5로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 페닐카르바졸계 화합물:

<화학식 5>



청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 R_1 내지 R_3 은 서로 독립적으로 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기로서 폐닐기, 저급알킬페닐기, 저급알콕시페닐기, 시아노페닐기, 폐녹시페닐기, 할로페닐기, 나프틸기, 저급알킬나프틸기, 저급알콕시나프틸기, 시아노나프틸기, 할로나프틸기, 플루오레닐기, 카르바졸릴기, 저급알킬카르바졸릴기, 비페닐기, 저급알킬비페닐기, 저급알콕시비페닐기, 티오페닐기, 인돌일기 및 피리딜기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폐닐카르바졸계 화합물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 Ar는 탄소수 6 내지 30의 폐닐기, 저급알킬페닐기, 저급알콕시페닐기, 시아노페닐기, 폐녹시페닐기, 할로페닐기, 나프틸기, 저급알킬나프틸기, 저급알콕시나프틸기, 시아노나프틸기, 할로나프틸기, 플루오레닐기, 카르바졸릴기, 저급알킬카르바졸릴기, 비페닐기, 저급알킬비페닐기, 저급알콕시비페닐기, 티오페닐기, 인돌일기 및 피리딜기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폐닐카르바졸계 화합물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 Ar은 고리가 1 내지 3개인 플루오레닐기, 카르바졸릴기, 폐닐기, 나프틸기 및 폐난트레닐기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폐닐카르바졸계 화합물.

청구항 7.

한 쌍의 전극; 및 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따르는 폐닐카르바졸계 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8.

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

청구항 9.

제7항에 있어서, 상기 유기막은 홀 주입층, 홀 수송층, 전자주입층, 전자수송층 및 홀저지층 중에서 선택된 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10.

제7항에 있어서, 상기 유기막이 홀 주입층 또는 홀 수송층인 것을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 11.

제8항에 있어서, 상기 발광층이 청색, 녹색 및 적색 도편트를 더 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 발광층에서 청색, 녹색 및 적색의 도편트는 폐닐카르바졸계 화합물 100중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 10중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 발광 화합물에 관한 것으로서 더욱 상세하게는 유기 전계발광 소자의 발광층 및/또는 홀 수송층으로서 사용할 수 있는 문자내 2개 이상의 폐닐카르바졸 유도체를 포함하는 신규 발광 화합물 및 이를 이용한 유기 EL 소자에 관한 것이다.

전기 발광 소자(Electroluminescent device : EL device)는 자발광형 표시소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점을 가지고 있다. EL 소자는 발광층(emitting layer) 형성용 재료에 따라 무기 EL 소자와 유기 EL 소자로 구분된다. 여기에서 유기 EL 소자는 무기 EL소자에 비하여 휙도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

일반적인 유기 전계발광소자는 기판 상부에 애노드(anode)가 형성되어 있고, 이 애노드 상부에 홀 수송층(HTL), 발광층(EML), 전자 수송층(ETL) 및 캐소드(cathode)가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가지고 있다. 여기에서 홀 수송층, 발광층 및 전자 수송층은 유기화합물로 이루어진 유기 박막들이다.

유기 EL 소자의 구동 원리는 상기 애노드 및 캐소드간에 전압을 인가하면 애노드로부터 주입된 홀은 홀 수송층을 경유하여 발광층으로 이동된다. 한편, 전자는 캐소드로부터 전자수송층을 경유하여 발광층에 주입되고 발광층 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로서 화상이 형성된다. 이때 여기상태가 일중항 여기상태 (이하, S_1 으로 언급)를 통하여 기저상태 (이하 S_0 으로 언급)로 떨어지면서 발광하는 것을 '형광'이라고 하며, 삼중항 여기상태 (이하 T_1 으로 언급)를 통하여 기저상태 (이하 S_0 으로 언급)로 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. 문헌 [Nature 750 (2000, vol. 75)]을 참조하면 스판-케도 결합이 큰 Ir, Pt과 같은 무거운 원소를 중심에 갖는 인광 색소인 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 과 PtOEP를 도편트로 사용하여 삼중항 상태 (인광)에서도 효과적으로 빛을 내도록 함으로써 녹색과 적색의 효율이 우수한 유기 전계 발광 소자를 개발하였다. 이때, 호스트로 CBP (4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl)를 사용하였다. 그러나, 위의 유기 전계 발광 소자의 수명이 150시간 이하로 짧기 때문에 상업적 사용측면에서 볼 때 충분하지 못한 문제점이 있었다. 이의 원인은 CBP의 유리전이온도가 110°C 이하로 낮고 결정화가 쉽게 일어나기 때문이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기의 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은, 전기적인 안정성과 높은 전하 수송 능력을 가지며 유리전이온도가 높고 결정화를 방지할 수 있는 재료의 개발에 관한 것으로서 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광 도편트에 적합한 호스트 물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

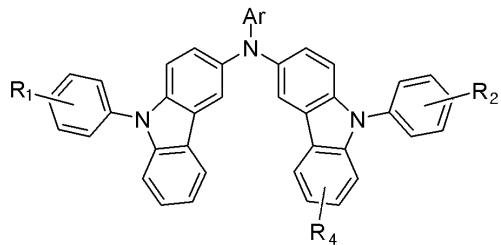
본 발명의 또 다른 목적은 상기 화합물을 이용한 고효율, 저전압, 고휘도, 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제조하는 것이다.

발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

하기 화학식 1로 표시되는 폐닐카르바졸계 화합물을 제공한다:

화학식 1



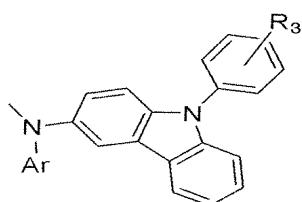
상기 식에서,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 일치환 또는 다치환된 작용기로서, 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고, R_1 및 R_2 에서 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리기를 형성할 수 있고,

Ar 은 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴기를 나타내고,

R_4 는 수소 또는 하기의 화학식 2이다:

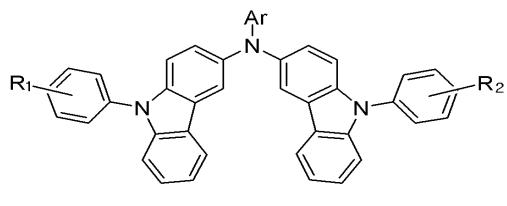
화학식 2



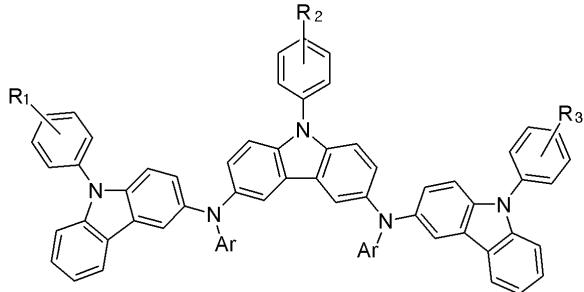
상기 식에서 R_3 은 일치환 또는 다치환된 작용기로서, 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고, Ar 은 상기와 같다.

상기 화합물은 하기의 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 폐닐카르바졸계 화합물일 수 있다:

화학식 3



화학식 4



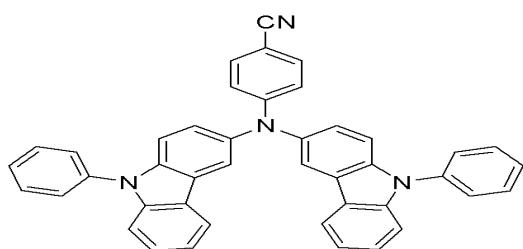
상기 식에서,

R_1 내지 R_3 은 서로 독립적으로 일치환 또는 다치환된 작용기로서, 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고, R_1 , R_2 및 R_3 에서 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리기를 형성할 수 있고,

Ar 은 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤�테로아릴기를 나타낸다.

상기 화합물은 하기의 화학식 5로 표시될 수 있다:

화학식 5



본 발명에 있어서, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 일치환 또는 다치환된 작용기로서, 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고, R_1 및 R_2 에서 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리기를 형성할 수 있다.

바람직하게는 상기 R_1 내지 R_3 은 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기로서 폐닐기, 저급알킬페닐기, 저급알콕시페닐기, 시아노페닐기, 폐녹시페닐기, 할로페닐기, 나프틸기, 저급알킬나프틸기, 저급알콕시나프틸기, 시아노나프틸기, 할로나프틸기, 플루오래닐기, 카르바졸릴기, 저급알킬카르바졸릴기, 비페닐기, 저급알킬비페닐기, 저급알콕시비페닐기, 티오페닐기, 인돌일기, 퍼리딘기 및 폐난트레닐기로 이루어진 군으로부터 선택되어질 수 있다.

바람직하게는 상기 Ar는 탄소수 1 내지 30의 폐닐기, 저급알킬페닐기, 저급알콕시페닐기, 시아노페닐기, 폐녹시페닐기, 할로페닐기, 나프틸기, 저급알킬나프틸기, 저급알콕시나프틸기, 시아노나프틸기, 할로나프틸기, 플루오레닐기, 카르바졸릴기, 저급알킬카르바졸릴기, 비페닐기, 저급알킬비페닐기, 저급알콕시비페닐기, 티오페닐기, 인돌일기, 피리딜기 및 폐난트레닐기로 이루어진 군으로부터 선택되어질 수 있다.

상기 Ar은 고리가 1 내지 3개인 플루오레닐기, 카르바졸릴기, 폐닐기, 나프틸기 및 폐난트레닐기로 이루어진 군으로부터 선택되어질 수 있다.

상기의 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

한 쌍의 전극; 및 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서 상기 화학식 1로 표시되는 폐닐카르바졸 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

상기 유기막은 발광층일 수 있으며, 홀 주입층, 홀 수송층, 전자주입층, 전자수송층 및 홀저지층 중에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다.

상기 유기막이 홀 주입층 또는 홀 수송층일 수 있다.

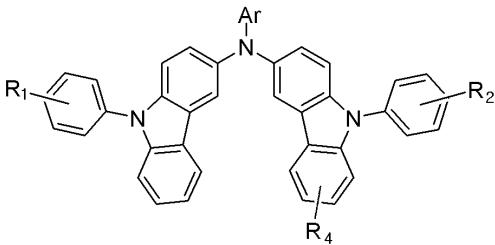
상기 발광층에 청색, 녹색 및 적색 도편트를 더 포함할 수 있다.

상기 발광층에서 청색, 녹색 및 적색의 도편트는 폐닐카르바졸계 화합물 100중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 10중량부 포함할 수 있다.

이하, 첨부한 도면을 참조하면서 본 발명을 상세하게 설명한다.

유기 전계 발광 소자에 있어서 발광층의 호스트 물질로 사용되는 카르바졸계 유도체는 삼중 예기 상태를 만들 수 있다. 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 폐닐카르바졸계 화합물을 제공한다:

<화학식 1>



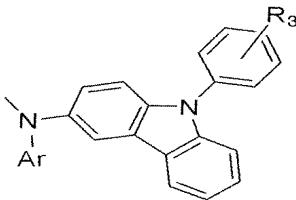
상기 식에서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 일치환 또는 다치환된 작용기로서, 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고, R₁ 및 R₂에서 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성할 수 있고,

Ar은 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴기를 나타내고,

R₄는 수소 또는 하기의 화학식 2로 표시되고,

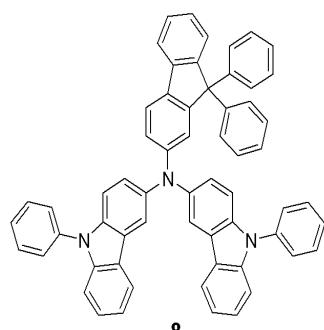
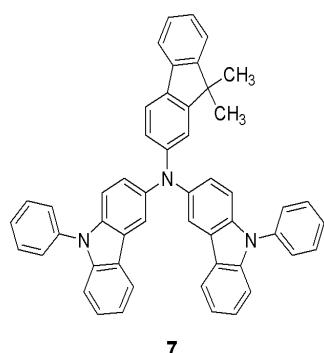
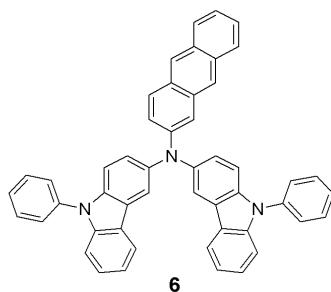
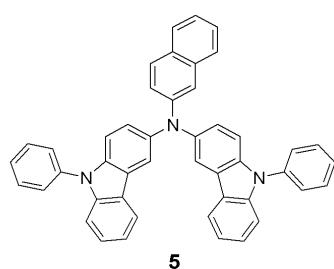
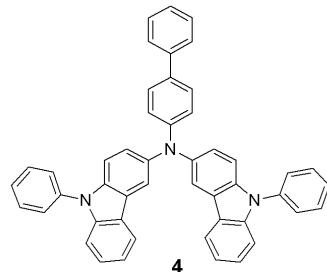
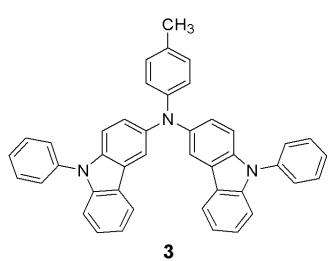
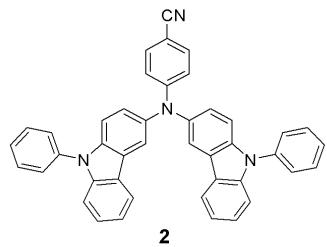
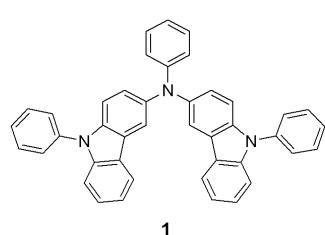
<화학식 2>

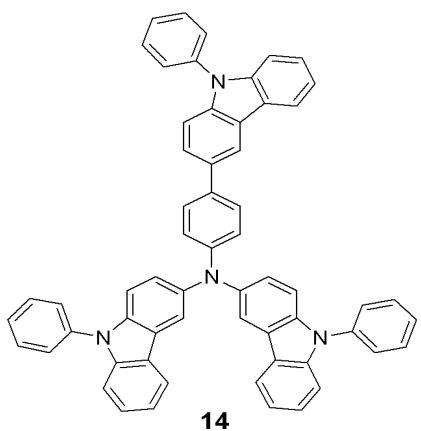
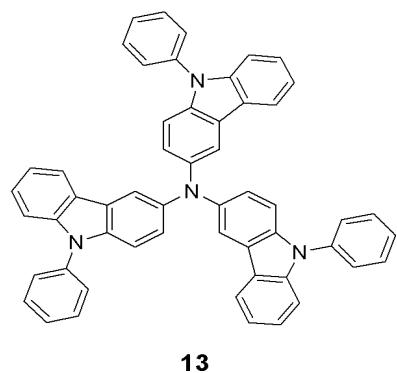
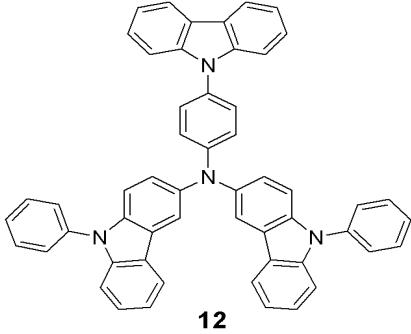
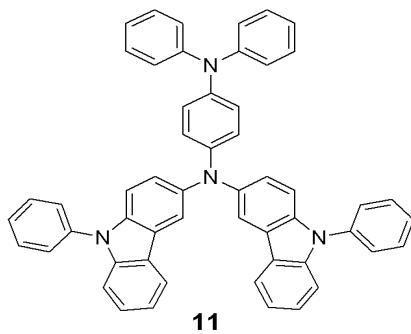
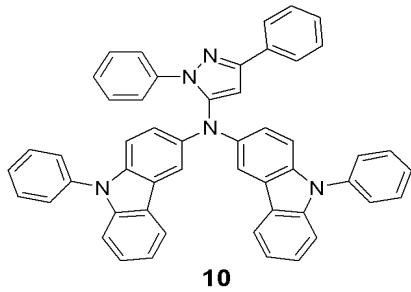
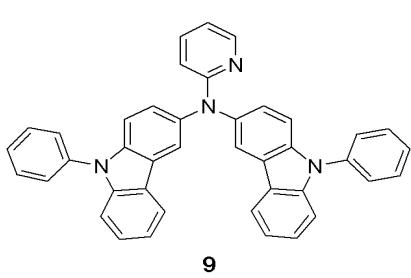


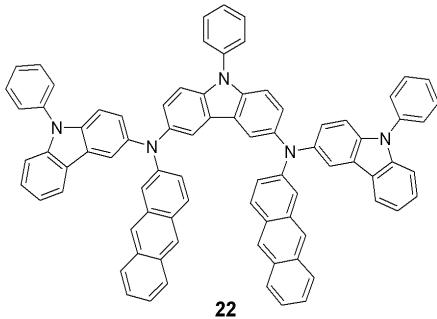
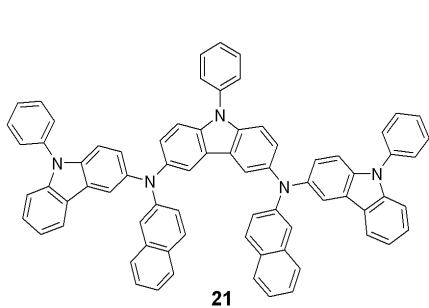
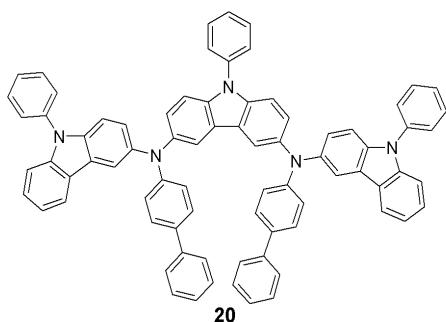
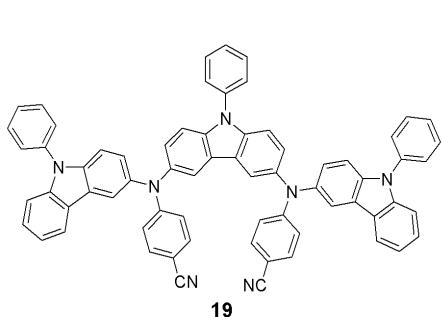
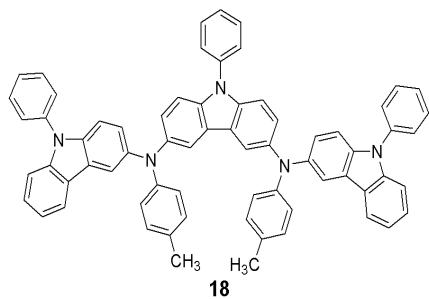
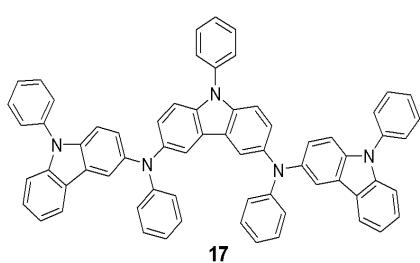
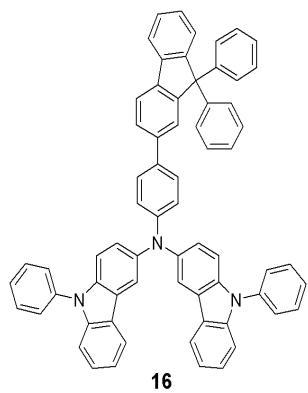
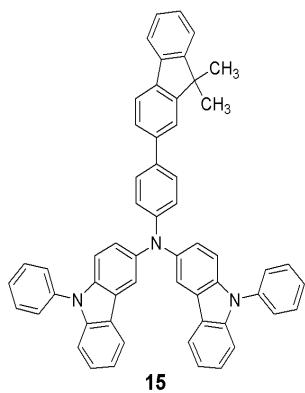
상기 식에서 R₃ 일치환 또는 다치환된 작용기로서, 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로고리기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고, Ar은 상기와 같다.

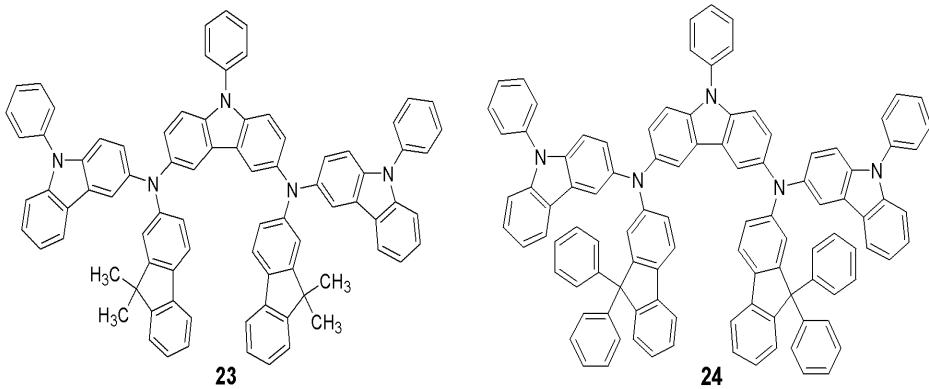
Ar는 치환 또는 비치환된 아릴기로서 폐닐기, 에틸페닐기, 에틸비페닐기, o-, m- 및 p-플루오로페닐기, 디클로로페닐기, 디시아노페닐기, 트리플루오르메톡시페닐기, o-, m- 및 p-토릴기, o-, m- 및 p-쿠메닐기, 메시틸기, 폐녹시페닐기, (α,α-디메틸벤젠)페닐기, (N,N'-디메틸)아미노페닐기, (N,N'-디페닐)아미노페닐기, 웬타페닐기, 인데닐기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 햅타레닐기, 아세나프틸레닐기, 폐나레닐기, 플루오레닐기, 안트라퀴놀일기, 메틸안트릴기, 폐난트릴기, 트리페닐렌기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 폐릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 웬타페닐기, 웬타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네릴기, 트리나프틸레닐기, 햅타페닐기, 햅타세닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 카르바졸릴기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 폐닐기, 저급알킬페닐기, 저급알콕시페닐기, 시아노페닐기, 폐녹시페닐기, 할로페닐기, 나프틸기, 저급알킬나프틸기, 저급알콕시나프틸기, 시아노나프틸기, 할로나프틸기, 플루오레닐기, 카르바졸릴기, 저급알킬카르바졸릴기, 비페닐기, 저급알킬비페닐기, 저급알콕시비페닐기, 티오페닐기, 인돌일기 또는 피리딜기이다. 상기 저급알킬, 저급알콕시는 탄소수가 1내지 5이다. 더욱 바람직하게는 고리가 1 내지 3개인 플루오레닐기, 카르바졸릴기, 폐닐기, 나프틸기 및 폐난트레닐기 중에서 선택되는 아릴기 또는 이들의 방향족 고리에 1 내지 3개의 저급알킬(탄소수 1 내지 3) 또는 저급알콕시(탄소수 1 내지 3), 1 내지 3개의 시아노, 폐녹시, 폐닐 또는 할로겐으로 치환되고, 가장 바람직하게는 1개가 치환된 아릴기 등을 들 수 있다.

본 발명에서 사용하는 신규 화합물들은 구조 중에 강직한 카르바졸기를 갖기 때문에 유리전이점이나 융점이 높아진다. 따라서 전계발광시에 있어서의 유기층 중, 유기층 사이 내지는, 유기층과 금속 전극간에서 발생하는 줄 열에 대한 내열성 및 고온 환경하에서의 내성이 증가되므로, 이들 화합물을 유기 전계 발광 소자의 홀 수송층이나 발광재료, 발광층의 호스트 재료로 사용한 경우, 높은 발광휘도를 나타내고 장시간 발광시킬 때에도 유리하다. 특히 분자 내에 이 강직한 카르바졸기를 2개 이상 가지기 때문에 상기 효과를 더욱 증대시킬 수 있다. 또, 이 카르바졸기는 "Organic Luminescent Materials" (VCH, 1988)에 기재된 바와 같이 일중향 여기상태에서 삼중향 여기 상태로의 에너지 전이를 향상시키기 때문에 이 화합물들을 녹색, 적색 인광도펀트의 인광호스트로 사용할 경우, 호스트에서 인광도펀트로의 에너지 전이가 원활히 진행되기 때문에 고휘도, 고효율의 유기 전계발광 소자를 얻을 수 있다. 화학식 1, 2로 표현되는 화합물들은 발광재료 및 정공수송재료로서의 기능을 하게 된다. 하기에 본 발명의 신규화합물들의 대표적인 구조들을 나타내지만 본 발명이 이들 화합물들로 한정되는 것은 아니다:





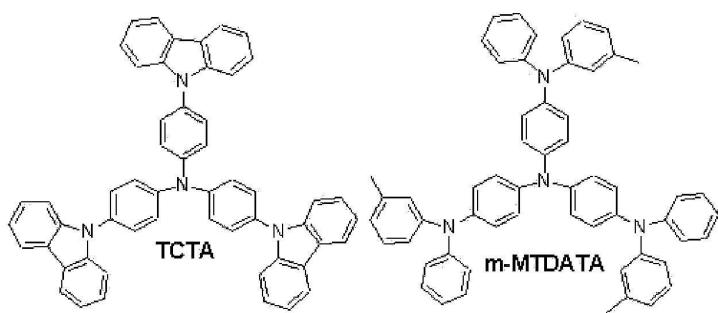




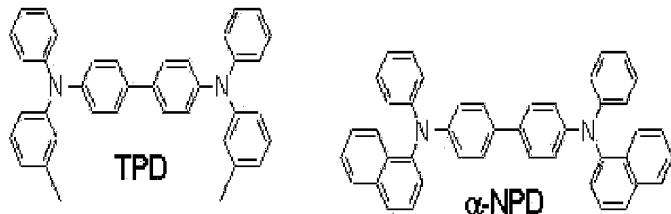
본 발명의 다른 구현에는 한 쌍의 전극; 및 상기 전극 사이에 형성되는 발광층을 갖는 단층 또는 복수층으로 구성된 유기막을 포함하고, 상기 유기막은 화학식 1로 표시되는 페닐카르바졸계 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 단면도이다. 먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 애노드 전극용 물질을 중착법 또는 스퍼터링법에 의해 형성하고 양극(Anode)으로 사용한다. 상기 기판은 통상적인 유기 전계발광(EL) 소자에서 사용되는 기판을 사용하며 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용 이성 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 사용할 수 있다.

다음으로 이 애노드 전극 상부에 홀 주입층(HIL) 물질을 진공증착법, 스피너팅법, 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 홀 주입층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 홀 주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 홀 주입층의 구조 및 열적특성 등에 따라 다르지만 일반적으로 증착온도 50 내지 500°C, 진공도 10 내지 8 내지 10 내지 3 torr, 증착속도 0.01 내지 100 Å/sec, 막두께는 통상 10Å 내지 5μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 상기 홀 주입층 물질은 특별히 제한되지 않으며 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 Advanced Material, 6, p.677(1994)에 기재되어 있는 하기의 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB 등을 사용할 수 있다.

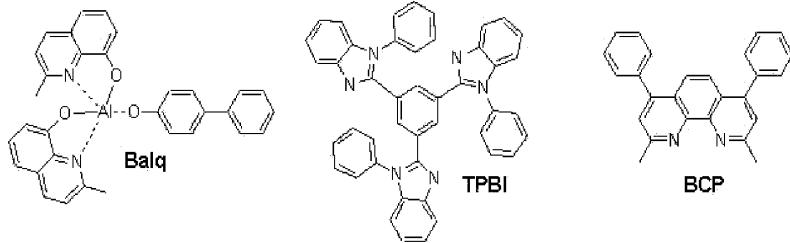


다음으로 이 홀 주입층 상부에 홀 수송층(HTL: hole transport layer) 물질을 진공증착법, 스피너팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 핀홀이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공증착법에 의해 홀 수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 홀 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 상기 홀 수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 본 발명에 따른 유기 발광화합물을 사용하거나, 홀 수송층에 사용되고 있는 공지의 것에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들면, N-페닐카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등의 카르바졸 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 사용될 수 있다.



다음으로 이 홀 수송층 상부에 발광층(EML) 물질을 진공증착법, 스픬코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 규칙한 막질을 얻기 쉽고, 또한 편홀이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 홀주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 발광층 재료는 특별히 제한되지 않으며 본 발명에 의한 화학식 1의 화합물을 단독 또는 상기 발광층의 청색, 녹색 및 적색 인광 도편트의 인광 호스트 물질로서 사용할 수 있고, 인광 도편트 함량을 기준으로 하여 90 내지 99.9중량부 포함할 수 있다. 상기 화합물을 발광 호스트로 사용할 때 같이 사용되는 도편트의 경우 형광 도편트로서는 이데미츠(Idemitsu)사로부터 구입가능한 IDE102, IDE105 등을 사용할 수 있으며, 인광 도편트로서는 공지의 물질인 녹색 인광 도편트 Ir(ppy)₃, 청색 인광 도편트인 F₂Irpic, 적색 인광 도편트인 UDC사의 RD 61 등이 공통 진공증착(도핑)될 수 있다. 도핑농도는 특별히 제한되지 않으나 통상적으로 호스트 대비 0.01 ~ 15중량%의 도편트를 사용한다. 상기 발광층의 청색, 녹색 및 적색 형광 도편트의 형광 호스트 물질로도 상기 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있고, 상기 발광층의 청색, 녹색 및 적색의 형광 도편트 함량을 기준으로 하여 90 내지 99.9중량부 포함할 수 있다.

발광층에 인광 도편트와 함께 사용할 경우에는 삼중향 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 정공저지재료(HBL)를 추가로 진공증착법 또는 스픬코팅법에 의해 적층시키는 것이 바람직하다. 이때 사용 할 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 일본 공개특허공보 평제11-329734 호(A1)에 기재되어 있는 정공저지재료 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 Balq, TPBI, BCP등이 사용될 수 있다.



다음으로 전자 수송층(ETL)이 진공증착법, 또는 스픬코팅법, 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(Alq3)를 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 주입층으로서는 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다. 상기 정공저지층(HBL), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL)의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 홀 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

마지막으로 전자주입층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공증착법이나 스피터링법 등의 방법에 의해 형성하고 음극(Cathode)으로 사용한다. 상기 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 전계발광소자는 도 1에 도시된 애노드(Anode), 홀주입층(HIL), 홀수송층(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 형성할 수 있다. 홀 주입층(HIL), 전자주입층(EIL), 정공저지층(HBL) 등은 반드시 필요하지는 않지만, 이들의 층을 형성함으로써 발광효율을 향상시킬 수 있다.

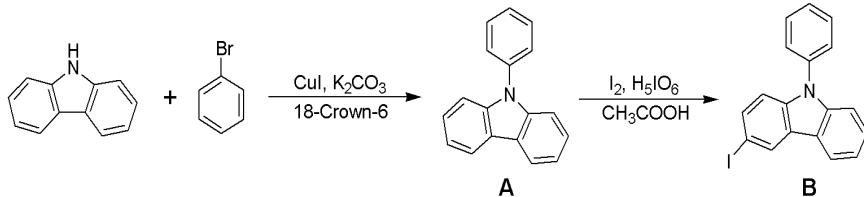
이하, 본 발명의 분자 내에 2개 이상의 폐닐카르바졸 유도체를 측쇄로 갖는 유기 발광화합물의 대표예인 화합물 2의 바람직한 합성 예 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 상기 화학식 1로 표시되는 폐닐카르바졸 계 화합물은 발광특성 및 정공 전달 특성이 우수한 발광재료로서 청색 발광재료 및 녹색, 적색 인광 및 형광 호스트재료로서 유용하며 정공수송재료로서도 사용 가능하다.

<실시예>

합성 예 (화합물 2)

하기 화학 반응식 1 및 반응식 2의 반응 경로를 거쳐 화합물 2를 합성하였다.

반응식 1



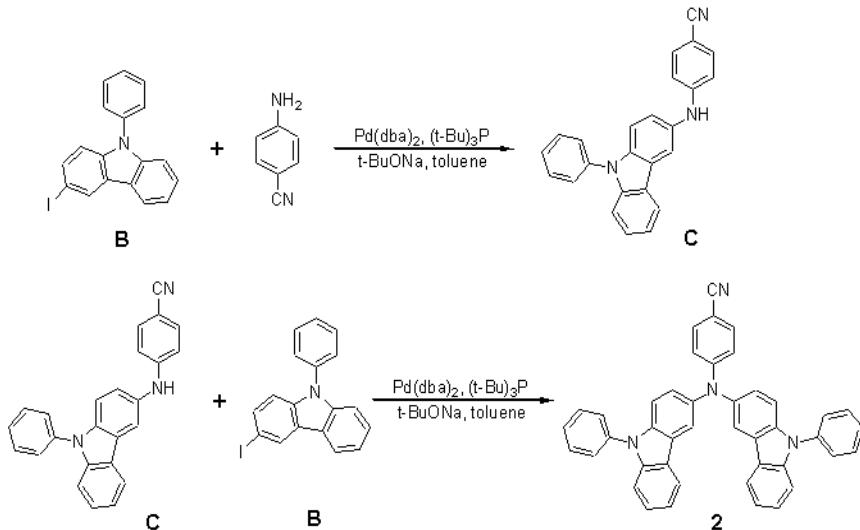
중간체 A의 합성

카르바졸 3.344g(20mmol)을 DMPU 40ml에 넣은 후, 여기에 CuI 0.761g(4mmol), K₂CO₃ 11.057g(80mmol), 18-Crown-6 0.1g(4mmol)을 가하였다. 그리고 나서 170°C에서 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 조생성물을 얻고, 실리카겔판 크로마토그래피로 분리정제하고 헥산으로 재결정하여 고체인 중간체 A 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 오르쏘-페리오디낙산(H₅IO₆) 0.333g(1.46mmol)을 고체상태에서 가한 후, 80°C의 질소분위기에서 2시간 동안 교반하였다. 반응종료후, 에틸에테르(50ml)으로 세번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발시켜 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리정제하여 중간체 B 3.23g(수율 87%)을 얻었다.

반응식 2

중간체 C의 합성

중간체 B 0.316g(0.856mmol)과 4-아미노벤조니트릴 0.142g(1.2mmol)을 톨루엔 5ml에 녹인 후, 여기에 t-BuONa 0.144g(1.5mmol), Pd(dba)₂ 0.018g (0.02mmol), (t-Bu)₃P 0.004~0.006g(0.02~0.03mmol)을 가하고 80°C에서 5시간 동안 교반하였다. 반응액을 에틸에테르 20ml로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리정제하여 중간체 C 0.218g(수율 71%)을 얻었다.

화합물 2의 합성

본 발명의 실시예에서 합성하는 화합물 2는 발명의 상세한 설명 및 특허청구범위에서 화학식 5를 나타낸다.

중간체 C 0.221g(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°C에서 6시간 동안 교반하였다. 반응액을 에틸에테르 30ml로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리정제하여 화합물 2 0.236g(수율 64%)을 얻었다. 구조를 ¹H-NMR로 확인하였다: ¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 8.05 (d, 2H), 8.03 (dd, 2H), 7.58 (m, 8H), 7.47 (m, 2H), 7.39 (m, 8H), 7.33 (dd, 2H), 7.24 (m, 2H), 6.94 (d, 2H).

실시예 1

애노드는 코닝(corning) 15Ω/cm² (1200 Å) 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 홀 주입층으로서 IDE406을 진공증착하여 600Å 두께로 형성하였다. 이어서 정공수송 화합물로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐 (이하, NPB)을 300Å의 두께로 진공증착하여 홀 수송층을 형성하였다. 홀 수송층을 형성한 후, 이 홀 수송층 상부에 화합물 2를 인광 호스트로, 공지의 녹색 인광도펜트인 Ir(ppy)₃를 중량비 93 : 7로 동시 증착하여 300Å의 두께로 발광층을 형성하였다. 이어서 홀 저지층으로 Alq₃를 50Å의 두께로 증착하고, 이어서 전자수송층으로 Alq₃를 300Å의 두께로 증착한 후, 이 전자수송층 상부에 전자주입층으로 할로겐화 알칼리금속인 LiF를 10Å의 두께로 증착하고, Al를 3000Å (음극 전극)의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 도 1에 도시한 바와 같은 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

이 소자는 직류 전압 6V에서 전류밀도 20.09mA/cm², 발광 휘도 1,075cd/m²의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.30, 0.60)이고 발광 효율은 5.35cd/A이었다.

실시예 2

홀 수송층 상부에 화합물 2를 인광 호스트로, 공지의 적색 인광 도편트인 UDC사의 RD61을 중량비 90 : 10으로 동시 증착한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

이 소자는 직류 전압 6V에서 전류밀도 30.00mA/cm², 발광 휘도 2,011cd/m²의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.62, 0.38)이고 발광 효율은 6.70cd/A이었다.

실시예 3

홀 수송층 상부에 화합물 2를 인광 호스트로, 삼성SDI에서 자체 개발한 청색 인광도편트인 SDI BD 235M을 중량비 93 : 7로 동시 증착한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

이 소자는 직류 전압 6V에서 전류밀도 32.32mA/cm², 발광 휘도 400cd/m²의 휘도값을 나타냈으며, 색좌표는 도 6에 나타낸 바와 같이 (0.16, 0.18)의 우수한 청색을 나타내었다.

비교예 1

유기 발광층을 형성하는 인광 호스트 화합물 2 대신에 잘 알려진 공지의 물질인 CBP를 사용하여 녹색 인광 도편트인 Ir(ppy)₃와 중량비 93 : 7의 비율로 동시 증착한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작했다. 이 소자는 직류 전압 6V에서 전류밀도 4.30mA/cm², 발광 휘도 965.2cd/m²의 휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.30, 0.60)로 동일했으며 발광 효율은 22.4cd/A이었다.

본 발명에 의한 화합물 2를 녹색 인광 호스트로 사용한 결과, 전하의 수송능력이 월등히 향상됨으로 인해 turn-on 전압이 1V 낮아졌으며, 동일 구동전압에서 전류밀도값이 상당히 증가되며 이에 따른 휘도값의 증가를 확인할 수 있었다. 동일 구동전압하에서의 전류밀도치 및 휘도치의 비교결과를 도 2 및 도 3에 나타내었다.

비교예 2

유기 발광층을 형성하는 인광호스트 화합물 2 대신에 잘 알려진 공지의 물질인 CBP를 사용하여 적색 인광도편트인 RD 61과 중량비 90 : 10의 비율로 동시 증착한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제조하였다. 이 소자는 직류 전압 6V에서 전류밀도 13.53mA/cm², 발광 휘도 1,299cd/m²의 휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.62, 0.38)로 동일했으며 발광 효율은 9.60cd/A이었다.

본 발명에 의한 화합물 2를 적색 인광 호스트로 사용한 결과, 전하의 수송능력이 월등히 향상됨으로 인해 turn-on 전압이 0.5V 낮아졌으며, 동일 구동전압에서 전류밀도값이 상당히 증가되며 이에 따라 휘도값이 증가됨을 확인할 수 있었다. 동일 구동전압하에서의 전류밀도 및 휘도치 비교결과를 도 4와 도 5에 나타내었다.

발명의 효과

본 발명은 2개 이상의 페닐카르바졸 (phenylcarbazole) 유도체를 층제로 가지는 유기 발광화합물 및 상기 화합물을 이용하여 제조한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 화합물들은 우수한 전기적 특성 및 전하 수송 능력을 바탕으로 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광 도편트에 적합한 호스트 물질 및 전하수송물질로 사용될 수 있으며, 고효율, 저전압, 고휘도, 장수명의 유기 전계발광소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 화합물을 호스트로 사용하고, 녹색의 도편트를 사용하였을 때의 동일 구동전압하에서의 전류밀도치의 비교결과를 도시한다.

도 3은 본 발명의 화합물을 호스트로 사용하고, 녹색의 도편트를 사용하였을 때의 동일 구동전압하에서의 휘도의 비교결과를 도시한다.

도 4는 본 발명의 화합물을 호스트로 사용하고, 적색의 도편트를 사용하였을 때의 동일 구동전압하에서의 전류밀도치의 비교결과를 도시한다.

도 5는 본 발명의 화합물을 호스트로 사용하고, 적색의 도편트를 사용하였을 때의 동일 구동전압하에서의 휘도의 비교결과를 도시한다.

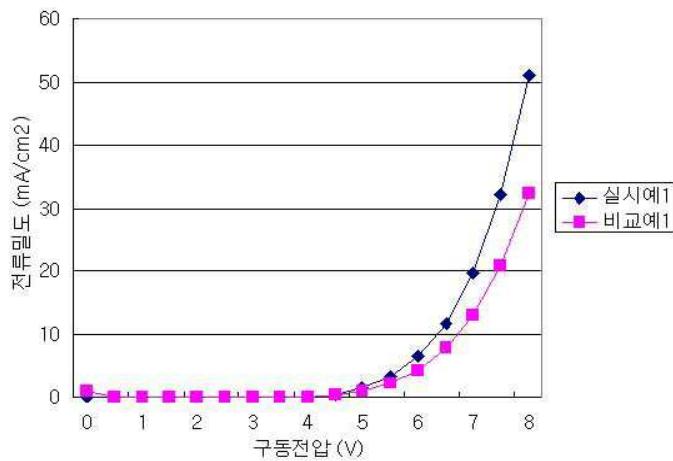
도 6은 본 발명의 호스트 물질을 사용하였을 때 청색부분에서의 우수한 흡광도를 도시한다.

도면

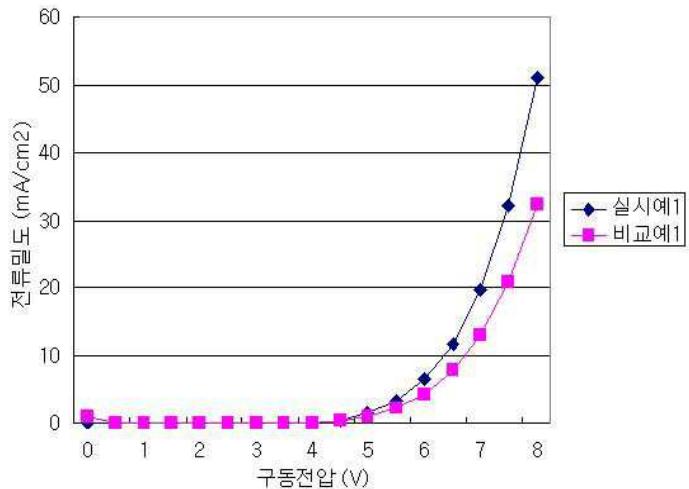
도면1

캐소드 (Cathode)
전자주입층 (EIL)
전자수송층 (ETL)
홀 저지층 (HBL)
발광층 (EML)
홀 수송층 (HTL)
홀 주입층 (HIL)
에노드 (anode)
기판

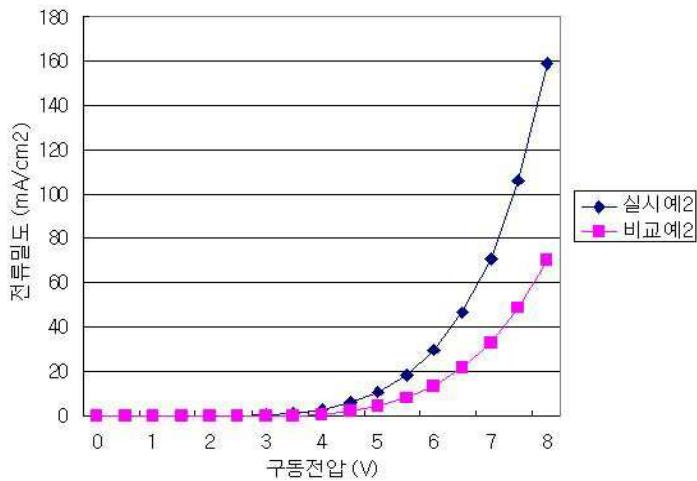
도면2



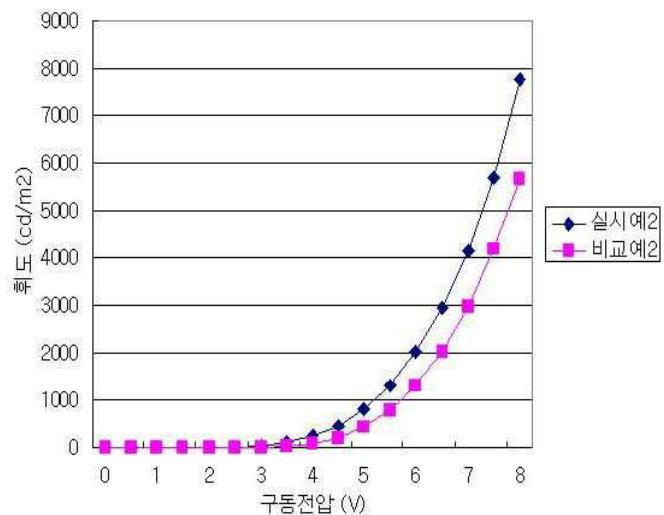
도면3



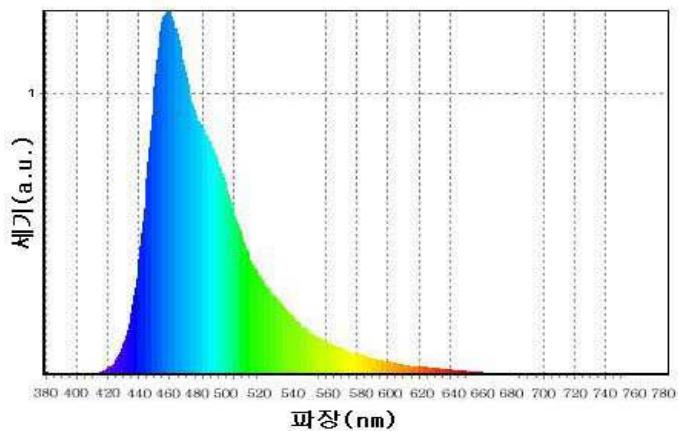
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	苯基咔唑化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100669716B1	公开(公告)日	2007-01-16
申请号	KR1020040054700	申请日	2004-07-14
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 SEUNGGAK 양승각 KIM HEEYEON 김희연 LEE CHANGHO 이창호		
发明人	황석환 이석종 김영국 양승각 김희연 이창호		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/5012 C09K2211/1029 H05B33/14 C09K11/06 C07D209/88 C07D403/12 H01L51/0061 H01L51/006 H01L51/5048 H01L51/0072 Y10S428/917		
代理人(译)	李 , 杨 HAE		
其他公开文献	KR1020060005755A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了下式 (1) 的苯基咔唑化合物，其中R1 和R2 各自独立地是选自氢原子，取代或未取代的C1-的单取代或多取代的官能团。C30 烷基，取代或未取代的C6-C30 芳基，取代或未取代的C4-C30 杂环基，取代或未取代的C6-C30 稠合的多环基团，其中与R1 和R2 相邻的基团结合并形成饱和或不饱和的环状烃基，并且Ar是取代或未取代的C6-C30 芳基或C6-C30 杂芳基，其中取代基R4 在本文中定义。还包括包含上述苯基咔唑化合物的有机电致发光器件。

캐소드 (Cathode)

전자주입층 (EIL)

전자수송층 (ETL)

홀 저지층 (HBL)

발광층 (EML)

홀 수송층 (HTL)

홀 주입층 (HIL)

에노드 (anode)

기판