

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2007-0119218 (43) 공개일자 2007년12월20일
(51) Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(21) 출원번호 10-2006-0053548 (22) 출원일자 2006년06월14일 심사청구일자 없음	(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사 경기 수원시 영통구 신동 575 (72) 발명자 김영국 경기 용인시 기흥구 공세동 428-5 황석환 경기 용인시 기흥구 공세동 428-5 (74) 대리인 리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 칼렉스아렌계 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자

(57) 요 약

본 발명은 칼렉스아렌 구조를 구성하는 페닐기가 전자 수송 그룹을 갖고 있는 칼렉스아렌계 화합물과 이를 이용한 유기 발광 소자를 제공한다. 본 발명에 따른 칼릭스아렌(calixarene) 유도체는 신규한 유기 발광 화합물로서, 우수한 전기적 특성과 높은 전자주입 또는 전자 수송 능력을 갖고 있고, 이를 녹색, 적색, 청색 인광 도펀트의 호스트로 사용하여 기존재료 대비 우수한 전류밀도 특성을 바탕으로 한 고휘도의 유기 발광 소자를 제작할 수 있다.

대표도 - 도1c

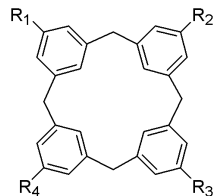
제2전극
전자주입층
전자수송층
정공저지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극
기판

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 칼렉스아렌계 화합물:

<화학식 1>



상기식중, R₁ 내지 R₄는 전자 수송성 유기 그룹으로서, 서로 독립적으로 C5-C30의 치환된 아틸기 또는 C5-C30의 치환된 헤테로 아틸고리이다.

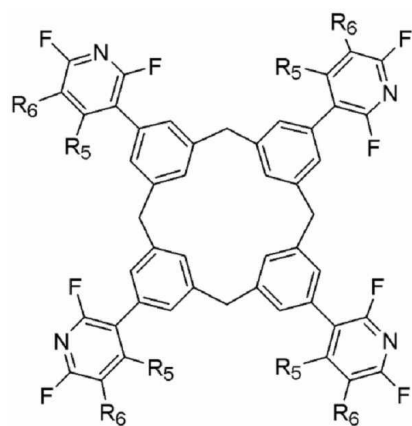
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R₁ 내지 R₄는 C2-C20의 불소가 치환된 아틸기 및 C5-C20의 고리내에 헤테로원자가 치환된 헤테로아틸기인 것을 특징으로 하는 칼렉스아렌계 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 2 또는 하기 화학식 3로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 칼렉스아렌계 화합물:

[화학식 2]

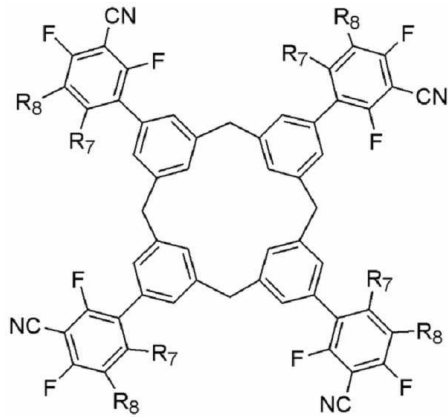


상기식중, R₅, R₆는 수소, 메틸기, 에틸기, 시아노기, 불소, 메톡시기, 에톡시기, 또는 C2-C6 헤테로고리기이고, 또는 R₅ 및 R₆은 서로 연결되어 C5-C6 탄소 고리 또는 C2-C6 헤테로고리를 형성한다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 3로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 칼렉스아렌계 화합물:

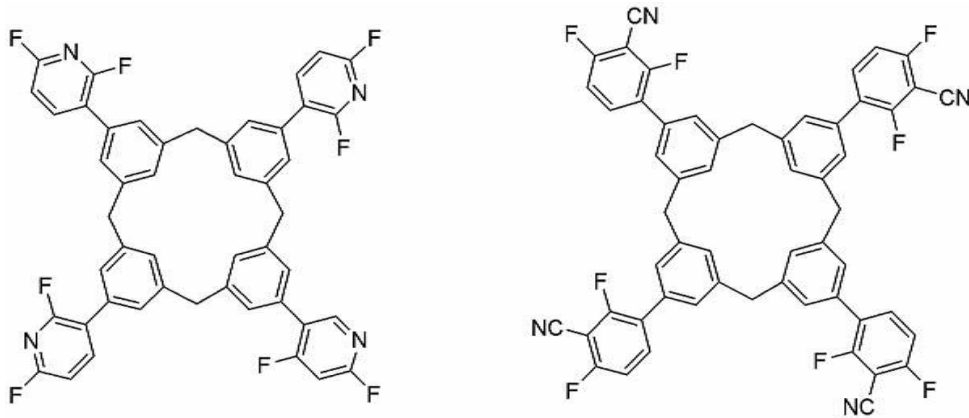
[화학식 3]



상기식중, R7, R8은 메틸기, 에틸기, 트리플루오로메틸기, 불소, C2-C6 헤테로고리기, 또는 페닐기이다.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 칼렉스아렌계 화합물:

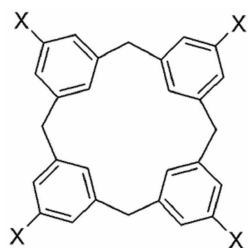


청구항 6

하기 화학식 4의 화합물과,

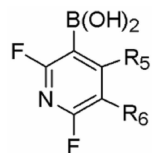
하기 화학식 5의 보론 화합물 및 하기 화학식 6의 주석 화합물중에서 선택된 하나를 반응하는 단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 칼렉스아렌계 화합물의 제조방법.

[화학식 4]



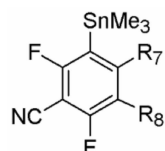
상기식중, X는 Br, Cl, 또는 I이다.

[화학식 5]



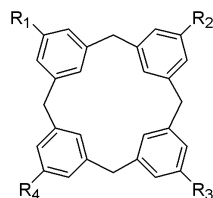
상기식중, R5, R6는 수소, 메틸기, 에틸기, 시아노기, 불소, 메톡시기, 에톡시기, 또는 C2-C6 헤테로고리기이고, 또는 R5 및 R6은 서로 연결되어 C5-C6 탄소 고리 또는 C2-C6 헤테로고리를 형성한다.

[화학식 6]



상기식중, R7, R8은 메틸기, 에틸기, 트리플루오로메틸기, 불소, C2-C6 헤테로고리기, 또는 페닐기이다.

<화학식 1>



상기식중, R₁ 내지 R₄는 전자 수송성 유기 그룹으로서, 서로 독립적으로 C5-C30의 치환된 아릴기 또는 C5-C30의 치환된 헤테로 아릴고리이다.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 화학식 4의 화합물이,

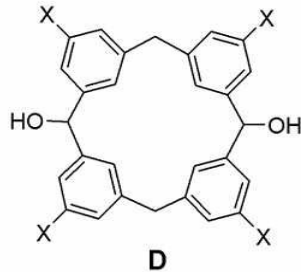
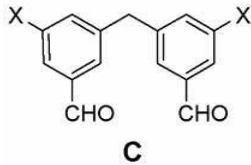
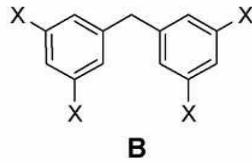
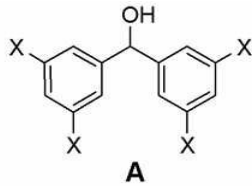
1,3,5-트리할로벤젠으로부터 화합물 (A)를 얻는 단계;

상기 화합물(A)로부터 화합물 (B)를 얻는 단계;

상기 화합물 (B)로부터 화합물 (C)를 얻는 단계;

상기 화합물 (B)와 화합물 (C)를 반응하여 화합물 (D)를 얻는 단계; 및

상기 화합물 (D)로부터 화학식 4의 화합물을 얻는 단계를 거쳐 제조되는 것을 특징으로 하는 화학식 1의 칼렉스 아렌계 화합물의 제조방법.



상기식중, X는 Br, Cl, 또는 I이다.

청구항 8

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 유기막을 포함하며,

상기 유기막이 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 칼렉스아렌계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 발광층 및 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 칼렉스아렌계 화합물을 포함하는 전자 주입층 또는 전자수송층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 소자가 제1전극/정공수송층/발광층/전자수송층/제2전극, 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극 또는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 12

제7항에 있어서, 상기 발광층이 적색, 녹색, 청색 또는 백색을 포함하는 인광 또는 형광 도펀트를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<9>

본 발명은 칼렉스아렌계 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 우수한 전기적 특성과 높은 전자주입 또는 전자 수송 능력을 갖고 있는 칼렉스아렌계 화합물과 이를 포함한 유기막을 채용하여 효율, 구동전압, 휘도 및 수명 특성이 개선된 유기 발광 소자에 관한 것이다.

- <10> 유기 발광 소자는 자발광형 표시소자로 시야각이 넓으며 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점을 가지고 있기 때문에 커다란 주목을 받고 있고, 무기 발광 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 갖고 있다.
- <11> 유기 발광 소자는 일반적으로 애노드/유기 발광층/캐소드의 적층구조를 갖고, 발광층과 캐소드 사이에 정공저지층 또는 전자주입층을 추가로 더 적층하여 애노드/유기 발광층/정공저지층/캐소드, 애노드/유기 발광층/전자수송층/캐소드 또는 애노드/유기 발광층/정공저지층/전자주입층/캐소드 등의 구조를 가질 수 있다.
- <12> 상기 유기 발광 소자의 발광층, 정공수송층, 전자수송층에 사용되는 재료로는 그 용도에 따라 고휘도, 저구동전압, 다양한 색의 발광 등의 특성을 갖는 것이 요구되며, 그 요구에 부응되는 재료를 개발하는 것이 필요하다. 이러한 재료의 예로서 구리 프탈로시아닌, 스타버스트 화합물 등의 저분자 재료나 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV), 폴리아닐린 등과 같은 고분자 재료가 개발되어 있다.
- <13> 그러나, 지금까지 알려진 발광층, 정공수송층, 전자수송층 형성시 사용되는 재료를 구비한 유기 발광 소자는 수명, 효율 및 소비전력 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하여 개선의 여지가 많다.

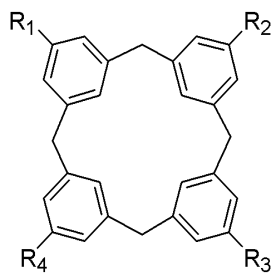
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <14> 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 기술적 과제는 유기 발광 소자의 수명, 효율 및 소비전력 특성을 향상시킬 수 있는 칼렉스아렌계 화합물, 그 제조방법 및 이를 이용한 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

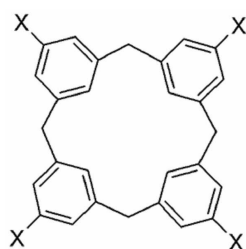
- <15> 상기 본 발명의 기술적 과제는 하기 화학식 1로 표시되는 칼렉스아렌계 화합물에 의하여 이루어진다.

- <16> <화학식 1>



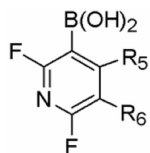
- <17>
- <18> 상기식중, R₁ 내지 R₄는 전자 수송성 유기 그룹으로서, 서로 독립적으로 C5-C30의 치환된 아릴기 또는 C5-C30의 치환된 헤테로 아릴고리이다.
- <19> 본 발명의 다른 기술적 과제는 하기 화학식 4의 화합물과,
- <20> 하기 화학식 5의 보론 화합물 및 하기 화학식 6의 주석 화합물중에서 선택된 하나를 반응하는 단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 칼렉스아렌계 화합물의 제조방법에 의하여 이루어진다.

- <21> [화학식 4]



- <22>
- <23> 상기식중, X는 Br, Cl, 또는 I이다.

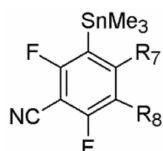
<24> [화학식 5]



<25>

<26> 상기식중, R5, R6는 수소, 메틸기, 에틸기, 시아노기, 불소, 메톡시기, 에톡시기, 또는 C2-C6 헤테로고리기이고, 또는 R5 및 R6은 서로 연결되어 C5-C6 탄소 고리 또는 C2-C6 헤테로고리를 형성한다.

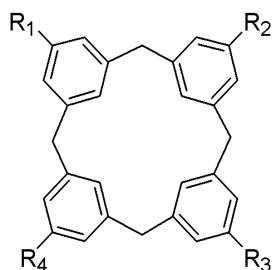
<27> [화학식 6]



<28>

<29> 상기식중, R7, R8은 메틸기, 에틸기, 트리플루오로메틸기, 불소, C2-C6 헤테로고리기, 또는 페닐기이다.

<30> <화학식 1>



<31>

<32> 상기식중, R1 내지 R4는 전자 수송성 유기 그룹으로서, 서로 독립적으로 C5-C30의 치환된 아릴기 또는 C5-C30의 치환된 헤테로 아릴고리이다.

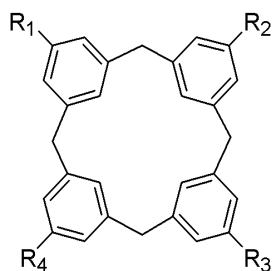
<33> 본 발명의 또 다른 기술적 과제는 1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 유기막을 포함하며,

<34> 상기 유기막이 상술한 칼렉스아렌계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자에 의하여 이루어진다.

<35> 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.

<36> 본 발명의 화학식 1의 칼렉스아렌계 화합물은, 칼렉스아렌 구조를 구성하는 페닐기가 전자 수송 그룹을 갖고 있다.

<37> <화학식 1>



<38>

<39> 상기 R1 내지 R4는 C2-C20의 불소가 치환된 아릴기 및 C5-C20의 고리내에 헤테로원자가 치환된 헤테로아릴기인 것이 바람직하다.

<40> 상술한 칼렉스아렌계 화합물은 네개의 벤젠고리가 탄소원자로 연결된 고리구조의 칼렉스아렌을 기본 골격으로

하고 전기적인 안정성과 높은 전자 수송 능력을 갖고 있는 재료인 디플루오로벤조니트릴계, 디플루오로피리딘계의 치환기가 적어도 2개 이상 또는 4개가 도입됨으로써 전자친화도가 큰 벤조니트릴환내의 시아노기가 치환된 탄소의 양쪽과 피리딘환의 질소의 양쪽 오르토(ortho) 위치에 전자당김그룹(electron withdrawing group)인 요소를 구조 중에 가지기 때문에 전자수송능력이 높아진다. 이들 화합물을 유기 발광 소자의 전자 주입층, 전자 수송층이나 발광재료, 발광층의 호스트 재료 및 홀 저지층으로 사용한 경우, 우수한 전자수송능력을 바탕으로 저전압에서 구동되기 때문에 높은 발광휘도를 나타내고 장시간 발광시킬 때에도 유리하다. 특히 분자 내에 전자 수송 능력이 뛰어난 2,6-디플루오로벤조니트릴기 혹은 2,6-디플루오로피리딘기를 2개 이상 가질 때 상기 효과를 더욱 높일 수 있다.

<41> 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 칼렉스아렌계 화합물들은 전자 주입 재료, 전자 수송 재료로서 유용하며, 홀저지층 및 발광재료로서도 사용가능하다.

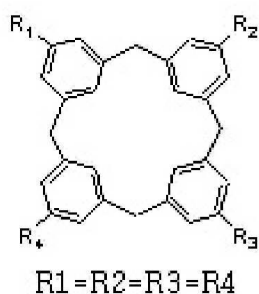
<42> 상기 화학식 1에서, R1 ~ R4은 특히 C2-C20 의 불소가 치환된 아릴기 및 고리내에 헤테로원자가 치환된 헤테로아릴기이다. 헤테로아릴의 예로서는 우선 2개 이상의 헤테로원자를 가지는 피라졸(pyrazole), 이미다졸(imidazole), 옥사졸(oxazole), 티아졸(thiazole), 트리아졸(triazole) (1,2,3- 또는 1,2,4-), 테트라졸(tetrazole), 옥사디아졸(oxadiazole)(1,2,4-, 1,2,5- 또는 1,3,4-) 등의 합질소 5원환형의 헤테로방향족 화합물과 피리딘(pyridine), 피리다진, 피리미딘(pyrimidine), 트리아진(triazine) 등의 합질소 6원환형의 헤테로방향족 화합물로부터 파생된 그룹을 들 수 있다.

<43> 불소가 치환된 아릴기의 예로는 바람직하게는 1내지 5개의 불소가 치환된 페닐기, 불소를 제외한 나머지 위치가 C1-C20의 치환 또는 비치환 알킬기, 아릴기, C4-C30의 치환 또는 비치환 헤테로고리형태의 화합물이 될 수 있고, 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성할 수 있다.

<44> 헤테로아릴기로서 보다 바람직하게는 디플루오로벤조니트릴기, 디플루오로피리딘기가 바람직하며 이때 디플루오로니트릴기와 디플루오로피리딘기의 두개의 탄소에는 수소원자, 할로젠, 시아노기, C1-C30의 치환 또는 비치환 알킬기, C6-C30의 치환 또는 비치환 아릴기, C4-C30의 치환 또는 비치환 헤테로고리를 나타내고, 인접한기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성하는 치환기들이 치환될 수 있다.

<45> 또한, R1 ~ R4 가 모두 동일한 치환기 일수도 있고, R1=R3, R2=R4 로 동일한 치환기가 두 개씩 치환되어 있을 수도 있다.

<46> 이하 본 발명의 신규화합물들의 대표적인 구조들을 하기 표에 나타내지만 본 발명이 이들 화합물들로 한정되어서는 안된다. 하기 표에서 R은 화학식 1에서 R1=R2=R3=R4가 동일하게 표시된 치환기를 나타낸다.



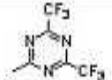
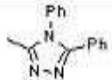
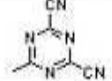
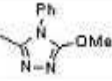
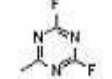
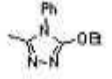
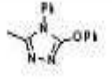
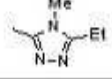
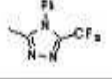
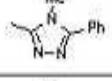
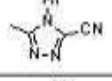
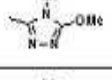
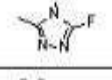
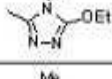
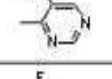
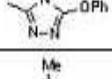
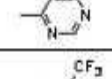
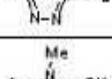
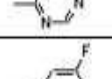
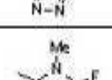
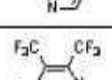
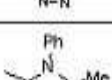
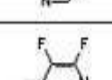
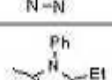
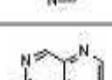
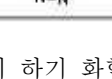
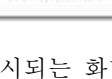
<47>

No.	R	No.	R	No.	R
1		13		22	
2		14		23	
3		12		24	
4		13		25	
5		14		26	
6		15		27	
7		16		28	
8		17		29	
9		18		30	
10		19		31	
11		20		32	
12		21		33	

No.	R	No.	R	No.	R
34		46		58	
35		47		59	
36		48		60	
37		49		61	
38		50		62	
39		51		63	
40		52		64	
41		53		65	
42		54		66	
43		55		67	
44		56		68	
45		57		69	

<48>

No.	R	No.	R	No.	R
70		85		100	
71		86		101	
72		87		102	
73		88		103	
74		89		104	
75		90		105	
76		91		106	
77		92		107	
78		93		108	
79		94		109	
80		95		110	
81		96		111	
82		97		112	
83		98		113	
84		99		114	

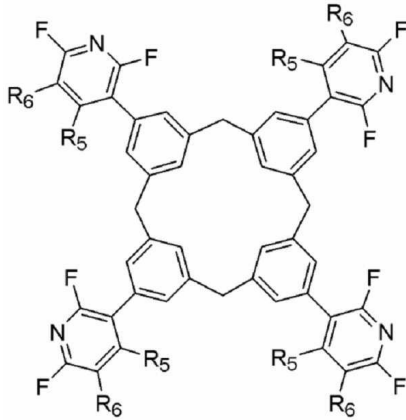
No.	R	No.	R	No.	R
115		129		143	
116		130		144	
117		131		145	
118		132		146	
119		133		147	
120		134		148	
121		135		149	
122		136		150	
123		137		151	
124		138		152	
125		139		153	
126		140		154	
127		141		155	
128		142		156	

<50>

<51>

상기 화학식 1의 칼렉스아렌계 화합물은 특히 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

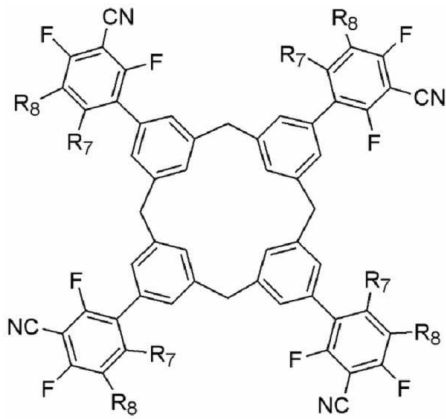
<52> [화학식 2]



<53>

<54> 상기식중, R5, R6는 수소, 메틸기, 에틸기, 시아노기, 불소, 메톡시기, 에톡시기, 또는 C2-C6 헤테로고리기이고, 또는 R5 및 R6은 서로 연결되어 C5-C6 탄소 고리 또는 C2-C6 헤테로고리를 형성한다.

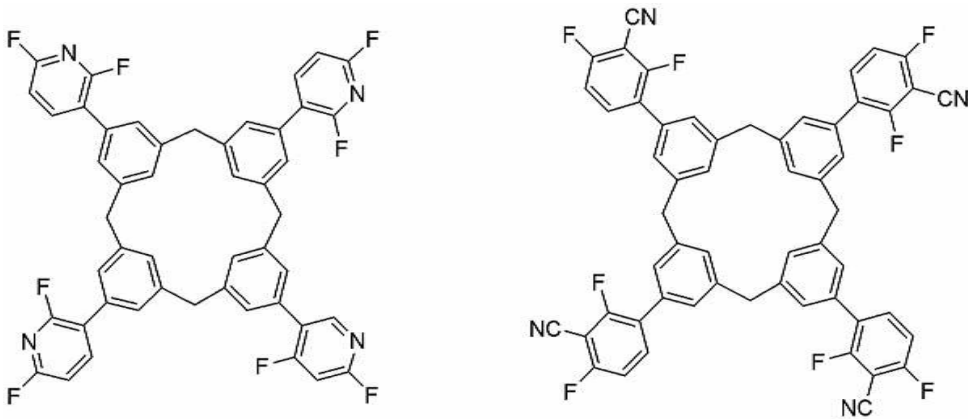
<55> [화학식 3]



<56>

<57> 상기식중, R7, R8은 메틸기, 에틸기, 트리플루오로메틸기, 불소, C2-C6 헤테로고리기, 또는 페닐기이다.

<58> 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 특히 하기 화학식으로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.



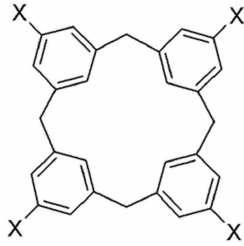
<59>

<60> 상기식중, R' 및 R''은 서로 독립적으로 수소, 또는 C1-C10 알킬기이다.

<61> 상기 화학식 1로 표시되는 칼렉스아렌계 화합물의 제조방법을 살펴 보면 다음과 같다.

<62> 본 발명의 화학식 1로 표시되는 칼렉스아렌계 화합물은 하기 화학식 4의 화합물과, 하기 화학식 5의 보론 화합물 및 하기 화학식 6의 주석 화합물중에서 선택된 하나를 반응하여 제조된다.

<63> [화학식 4]



<64>

<65> 상기식중, X는 Br, Cl, 또는 I이다.

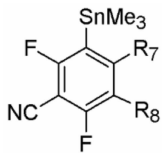
<66> [화학식 5]



<67>

<68> 상기식중, R5, R6는 수소, 메틸기, 에틸기, 시아노기, 불소, 메톡시기, 에톡시기, 또는 C2-C6 헤테로고리기이고, 또는 R5 및 R6은 서로 연결되어 C5-C6 탄소 고리 또는 C2-C6 헤테로고리를 형성한다.

<69> [화학식 6]

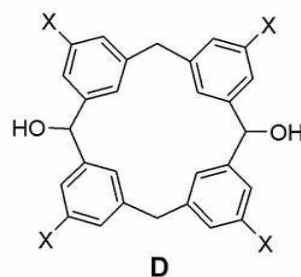
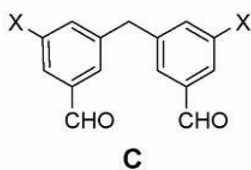
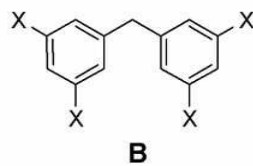
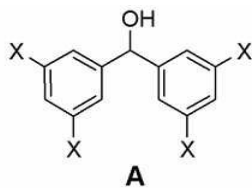


<70>

<71> 상기식중, R7, R8은 메틸기, 에틸기, 트리플루오로메틸기, 불소, C2-C6 헤테로고리기, 또는 페닐기이다.

<72> 상기 반응은 트리페닐포스핀 및 탄산칼륨과 같은 염기 존재하에서 75 내지 90 ° C에서 이루어진다. 그리고 화학식 5의 보론 화합물 또는 화학식 6의 주석 화합물의 함량은 화학식 4의 화합물 1몰을 기준으로 하여 4 내지 5 몰인 것이 바람직하다.

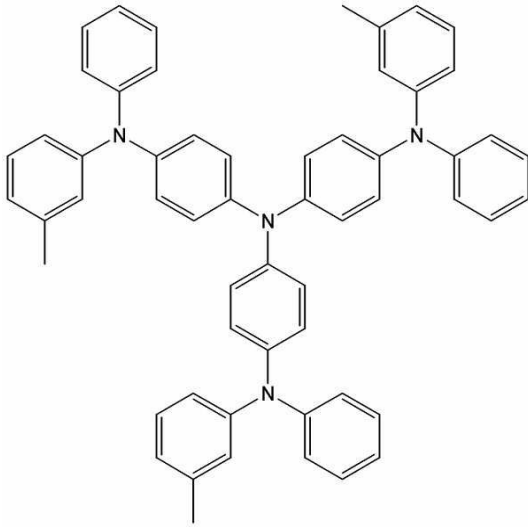
<73> 상기 화학식 4의 화합물은 1,3,5-트리할로벤젠으로부터 화합물 (A)를 얻는 제1단계; 상기 화합물(A)로부터 화합물 (B)를 얻는 제2단계; 상기 화합물 (B)로부터 화합물 (C)를 얻는 제3단계; 상기 화합물 (B)와 화합물 (C)를 반응하여 화합물 (D)를 얻는 제4단계; 및 상기 화합물 (D)로부터 화학식 4의 화합물을 얻는 제5단계를 거쳐 제조된다.



<74>

- <75> 상기식중, X는 Br, Cl, 또는 I이다.
- <76> 상기 제1단계는 1,3,5-트리할로벤젠을 n-부틸리튬과 같은 유기 리튬 화합물 및 용매와 혼합하고, 이를 메틸포메이트와 같은 포메이트 화합물과 혼합하여 반응하여 화합물 (A)를 얻을 수 있다. 이러한 반응온도는 -70 내지 -80° C인 것이 바람직하다. 그리고 상기 포메이트 화합물의 함량은 1,3,5-트리할로벤젠 1몰을 기준으로 하여 0.5 내지 0.6몰인 것이 바람직하다.
- <77> 상기 화합물 (A)는 red P 및 아세트산을 혼합하여 환원반응을 실시하여 화합물 (B)를 얻을 수 있다. 여기에서 red P의 함량은 화합물 (A) 1몰을 기준으로 하여 3 내지 3.5몰이고, 아세트산의 함량은 화합물 (A) 1몰을 기준으로 하여 200 내지 250몰인 것이 바람직하다.
- <78> 이어서, 상기 화합물 (B)를 유기 리튬 화합물과 반응하고, 이를 메틸포름아날라이드와 반응하면 화합물 (C)를 얻을 수 있다. 여기에서 메틸포름아날라이드의 함량은 화합물 (B) 1몰을 기준으로 하여 1 내지 1.1몰이고, 이러한 반응온도는 -78 내지 -80° C인 것이 바람직하다.
- <79> 상기 화합물 (B)를 t-부틸리튬과 같은 유기 리튬 화합물과 반응한 다음, 화합물 (C)와 반응하면 화합물 (D)를 얻을 수 있다. 이 화합물 (D)를 red P 및 아세트산을 혼합하면 상기 화합물 (E)를 얻을 수 있다.
- <80> 본 발명의 화학식 1로 표시되는 칼렉스아렌계 화합물은 발광 특성 및 정공 수송 특성이 우수하여 청색 발광 재료 및 녹색, 적색 인광 및 형광 호스트 재료로서 유용하며 정공 수송 재료로서 유용하다.
- <81> 본 발명을 따르는 유기 발광 소자는 제1전극, 제2전극 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 유기막을 포함하되, 상기 유기막이 상술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 칼렉스아렌계 화합물을 포함할 수 있다.
- <82> 보다 구체적으로, 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 발광층 및 상기 화학식 1로 표시되는 트리아진계 화합물을 포함하는 전자주입층, 전자수송층, 또는 발광층을 포함할 수 있다.
- <83> 본 발명의 유기 발광 소자의 구조는 매우 다양하다.
- <84> 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.
- <85> 보다 구체적으로, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 다양한 구현에는 도 1a, 1b 및 1c를 참조한다. 도 1a의 유기 발광 소자는 제1전극/정공수송층/발광층/전자수송층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖고, 도 1b의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖는다. 또한, 도 1c의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는다. 이 때, 상기 전자수송층, 전자주입층 또는 발광층이 상기 화학식 1로 표시되는 칼렉스아렌계 화합물을 포함할 수 있음은 물론이다.
- <86> 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 발광층은 적색, 녹색, 청색 또는 백색을 포함하는 인광 또는 형광 도펀트를 포함할 수 있다. 이 중, 상기 인광 도펀트는 Ir, Pt, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb 및 Tm으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 유기금속화합물일 수 있다.
- <87> 이하, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 제조 방법을 도 1c에 도시된 유기 발광 소자를 참조하여, 살펴보기로 한다.
- <88> 먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법에 의해 형성하여 제1전극을 형성한다. 상기 제1전극은 애노드(Anode)일 수 있다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고, 제1전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.
- <89> 다음으로, 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공주입층(HIL)을 형성할 수 있다.
- <90> 진공증착법에 의해 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 50 내지 500°C, 진공도 10⁻⁸ 내지 10⁻³ torr, 증착속도 0.01 내지 100 Å/sec, 막 두께는 통상 10 Å 내지 5 μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

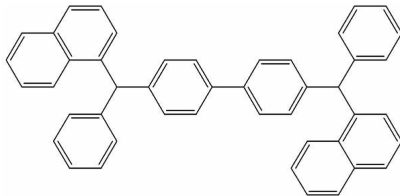
<91> 상기 정공주입층 물질로는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 Advanced Material, 6, p.677(1994)에 기재되어 있는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB 등을 정공주입층으로 사용할 수 있다. 상기 m-MTDATA의 화학식은 하기 화학식을 참조한다.



<92>

<93> 다음으로 상기 정공주입층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공증착법에 의해 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

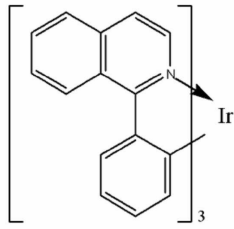
<94> 상기 정공수송층 물질은 특별히 제한되지 않으며, 정공수송층에 사용되고 있는 공지의 것에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 그리고 일반적인 정공 수송층 재료로는 N-페닐카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등의 카르바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘 (α -NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체 등이 사용된다. α -NPD의 화학식은 하기 화학식을 참조한다.



<95>

<96> 다음으로 상기 정공수송층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

<97> 발광층 재료는 특별히 제한되지 않으며 공지의 재료, 공지의 호스트 재료 및 도펀트 재료 중에서 임의로 선택하여 사용할 수 있다. 호스트 재료의 경우, 예를 들면, Alq₃ 또는 CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐) 등을 사용할 수 있다. 한편, 도펀트의 경우, 예를 들면, 형광 도펀트로서는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102, IDE105 및 하야시바라사에서 구입 가능한 C545T 등을 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로서는 적색 인광 도펀트 PtOEP, UDC사의 RD 61, 녹색 인광 도펀트 Ir(PPy)₃(PPy=2-phenylpyridine), 청색 인광 도펀트인 F2Irpic, UDC사의 적색 인광 도펀트 RD 61 등을 사용할 수 있다. 또한, 하기 화학식으로 표시되는 도펀트를 사용할 수 있다.



<98>

<99>

도핑 농도는 특별히 제한 되지 않으나 통상적으로 호스트와 도펀트 100 중량부를 기준으로 하여 상기 도펀트의 함량은 0.01 ~ 15 중량부이다.

<100>

발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 정공저지재료(HBL)를 추가로 진공증착법 또는 스핀코팅법에 의해 적층시킬 수 있다. 이 때 사용할 수 있는 정공저지물질로는 공지의 재료를 사용할 수도 있다. 공지의 정공저지재료는, 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 또는 JP 11-329734(A1)에 기재되어 있는 정공저지재료, BCP 등을 들 수 있다.

<101>

다음으로 전자수송층(ETL)을 진공증착법, 또는 스핀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성한다. 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq) 등과 같은 공지의 재료를 사용하거나 본 발명의 화학식 1로 표시되는 칼렉스아렌계 화합물을 사용한다.

<102>

또한 전자수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다.

<103>

전자 주입층으로서는 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있고 본 발명의 화학식 1로 표시되는 칼렉스아렌계 화합물을 이용할 수 있다.

<104>

상기 정공저지층(HBL), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL)의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에 서 선택된다.

<105>

마지막으로 전자주입층 상부에 제2전극 형성용 금속을 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법을 이용하여 제2전극을 형성할 수 있다. 상기 제2전극은 캐소드(Cathode)로 사용될 수 있다. 상기 제2전극 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.

<106>

본 발명의 유기 발광 소자는 도 1c에 도시된 제1전극, 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 정공저지층(HBL), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL), 제2전극 구조의 유기 발광 소자 뿐만 아니라, 다양한 구조의 유기 발광 소자의 구조가 가능하며, 필요에 따라 한층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다.

<107>

이하에서, 본 발명의 분자 내에 4개의 치환기를 갖는 칼릭스아렌(calixarene) 유도체를 기본골격으로 가지는 유기 발광화합물의 대표예인 화합물 1 및 화합물 15의 바람직한 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 상기 화학식 1의 화합물들은 발광특성 및 정공 전달 특성이 우수한 발광재료로서 청색 발광재료 및 녹색, 적색 인광 및 형광 호스트재료로서 유용하며 전자수송재료, 또는 전자주입재료로서도 사용 가능하다.

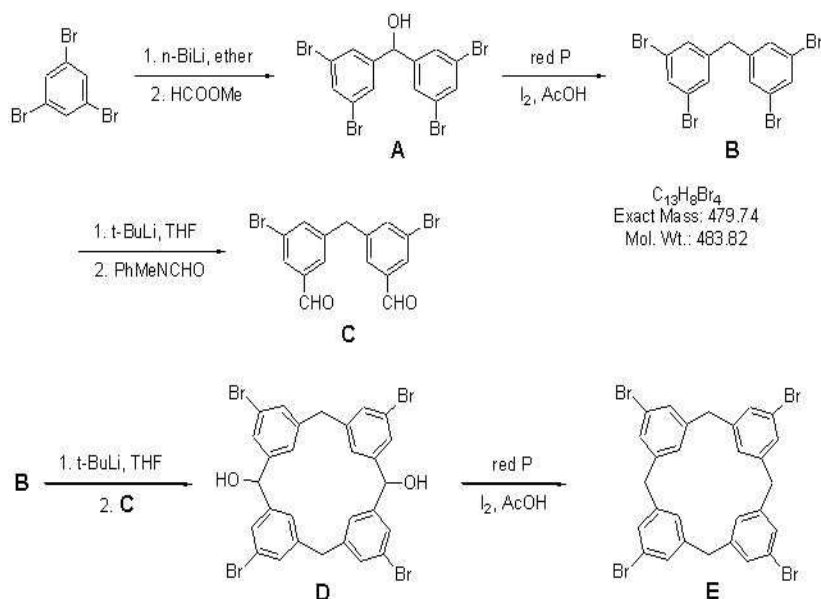
<108>

합성예 1 (중간체 화합물 E)

<109>

하기 화학 반응식 1의 반응 경로를 거쳐 중간체 화합물 E를 합성하였다.

[반응식 1]



중간체 (A) 의 합성

2,4,6-트리브로모톨루엔 28.3g (90 mmol) 을 디에틸에테르 600mL에 녹이고 -78 °C 로 냉각한 후 노말부틸리튬 36.0mL (90 mmol, 2.5M in Hexane) 을 천천히 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 -78 °C에서 1시간 정도 교반한 후 메틸포르메이트 2.7 mL (44 mmol)를 같은 온도에서 첨가하고 이를 천천히 상온으로 온도가 올라가게 하여 16 시간 동안 교반한 후 상온에서 증류수와 디에틸에테르로 세척하였다. 세척된 디에틸에테르층을 MgSO₄로 건조시킨 후 감압 건조하여 조생성물을 얻고 끓는 헥산에서 재결정하여 중간체 A를 무색 결정으로 19.3 g (수율 86 %) 얻었다.

중간체 (A) : mp 170 °C, ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 7.61 (t, 2H), 7.43 (d, 4H), 5.68 (d, 1H), 2.35 (d, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) 146.1, 133.8, 128.3, 123.4, 73.7.

중간체 (B)의 합성

중간체 (A) 72.8 g (146 mmol) 과 red P 15.3 g (492 mmol) 과 요오드 7.41 g (29.2 mmol) 을 혼합하여 아세트산 1800 mL 에 녹이고 42시간 동안 가열환류하였다. 반응이 끝난 후 용액에 물을 첨가하여 생성된 고체를 필터하고 물과 메탄올로 세척하였다. 생성된 고체를 클로로포름으로 속슬렛(soxhlet extraction)하여 중간체 (B)를 흰색고체로 63 g (수율 89 %) 얻었다.

중간체 (B): mp 192 °C, ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 7.55 (s, 2H), 7.23 (s, 4H), 3.84 (2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) 143.1, 132.6, 130.72, 123.3, 40.0.

중간체 (C)의 합성

중간체 (B) 4.01g (8.29 mmol) 을 THF 100mL에 녹이고 -78 °C 로 냉각한 후 t-부틸리튬 19.5 mL (33.2 mmol, 1.7M in pentane) 을 천천히 첨가 한다. -78 °C에서 1시간 정도 교반한 후 메틸포름아닐라이드 10.4 mL (16.6 mmol, 1.6M in THF)를 같은 온도에서 첨가하였다. 천천히 0°C로 온도가 올라가게 하여 16시간 동안 교반한 후 상온에서 증류수와 클로로포름으로 세척한다. 클로로포름과 헥산으로 재결정하여 중간체 (C)를 노란색 고체로 1.95 g (수율 61 %) 얻었다.

중간체 (C) : mp >200 °C dec., ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 9.93 (s, 2H), 7.90 (s, 2H), 7.62 (s, 2H), 7.58 (s, 2H), 4.08 (s, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) 190.5, 142.5, 138.3, 137.6, 131.3, 128.3,

123.8, 40.5.

<121> 중간체 (D) 및 (E)의 합성

<122> 중간체 (B) 1.27g (2.62 mmol)을 THF 50mL에 녹이고 -78 °C 로 냉각한 후 t-부틸리튬 6.15 mL (10.5 mmol, 1.7M in pentane) 을 천천히 첨가한다. -78 °C에서 1시간 정도 교반한 후 중간체 (C) 1.00 g (2.62 mmol)을 THF 50 mL 에 녹여서 같은 온도에서 천천히 첨가한다. 천천히 상온으로 온도가 올라가게 하여 36시간 동안 교반한 후 상온에서 증류수와 에틸아세테이트 50mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 클로로포름과 THF로 재결정하여 중간체 (D)를 흰색 고체로 얻고 다음반응에 그대로 사용하였다.

<123> 중간체 (D) 2.04 g 과 적인 4.45 g (~150 mmol) 그리고 요오드 1.08 g (4.2 mmol) 을 아세트산 100mL 에 녹이고 48 시간동안 가열환류하였다. 아세트산과 요오드를 끓여서 제거하고 남은 고체를 물과 메탄올로 씻어주고 클로로포름으로 soxhlet extraction 하여 중간체 (E) 를 흰색 고체로 0.83 g (수율>40 %)로 얻었다.

<124> 중간체 (D) : mp >290 °C dec., ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 7.50, 7.47 (s, 8H), 7.20, 7.14 (s, 4H), 6.13 (bs, 2H), 5.62 (bs, 2H), 3.84 (s, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) 149.4, 149.3, 144.7, 130.9, 127.5, 127.4, 125.7, 122.6, 73.8, 41.2.

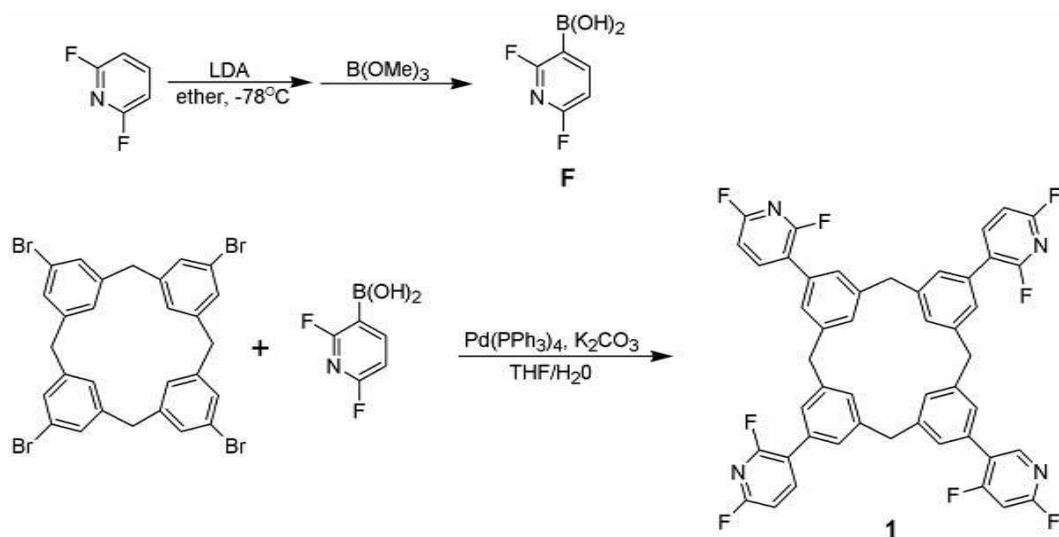
<125> 중간체 (E) : mp >290 °C dec., ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 7.23 (s, 8H), 6.54 (s, 4H), 3.76 (s, 8H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) 142.8, 130.0, 127.5, 12.6, 41.0.

<126> 화합물 1 및 15의 합성

<127> 하기 반응식 2의 반응 경로를 거쳐 화합물 1 을 합성하였다.

<128> [반응식 2]

<129>



<130> 중간체 F 의 합성

<131> 디에틸에테르 (50mL)에 LDA (Lithium diisopropylamide) 6.0mL (12.0mmol)를 첨가하고 -78°C에서 디플루오로피리딘 0.91mL (10.0mmol)을 한 방울씩 첨가한 후 1시간 동안 교반한다. 트리메틸보레이트 1.4mL (12.5mmol)를 반응 혼합물에 첨가하고 온도를 상온으로 올린 후 1시간 동안 교반한다. 5% 수산화나트륨 수용액 (20mL)을 첨가하고 수용액층을 3N 염산 수용액으로 중화시킨다. 수용액층은 에틸아세테이트 20mL로 3번 추출한다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물은 진공하에서 건조하여 흰색고체 F를 1.03g (수율 65%) 얻었다.

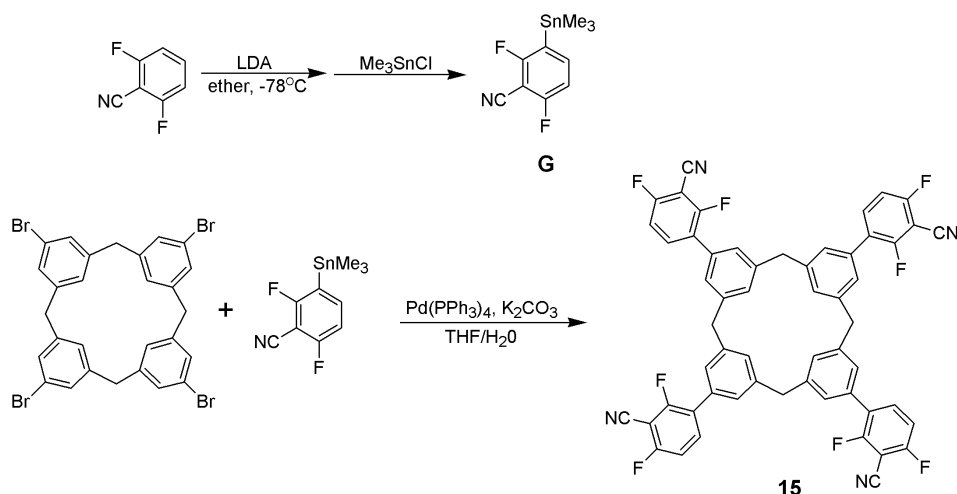
<132> 화합물 1의 합성

<133> 중간체 F 1.27g (8.0mmol), 중간체 E 1.35g (2.0mmol)을 THF 20mL에 녹인 후 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 289mg (0.25mmol)을 가하고 포타슘 카르보네이트 6.91g (50mmol)을 15mL의 증류수에 녹인 수용액을 가하고 75°C에서 12시간 교반한다. 반응액을 에틸아세테이트 10mL 씩 3번 추출한다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 1를 흰색 고체로 325mg (수율 40%) 얻었다. 구조는 ¹H NMR로 확인하였다.

<134> ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) 7.63-7.55 (m, 4H), 7.27 (s, 8H), 7.09-7.05 (m, 4H), 6.53 (s, 4H), 4.06 (s, 8H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) 170.4, 170.3, 167.9, 167.8, 164.36, 158.0, 157.9, 155.5, 155.4, 151.1, 150.1, 143.4, 143.3, 141.9, 128.8, 128.7, 128.6, 110.0, 109.9, 109.7, 109.6, 106.7, 106.6, 106.4, 106.3, 42.7.

<135> 하기 반응식 3의 반응 경로를 거쳐 화합물 15를 합성하였다.

<136> [반응식 3]



<137>

<138> 중간체 G의 합성

<139> 디플로로벤조니트릴 1.4g (10.0mmol)과 디에틸에테르 (50mL) 용액에 -78°C에서 LDA (Lithium diisopropylamide) 6.0mL (12.0mmol)를 한 방울씩 첨가한 후 1시간 동안 교반한다. 1M 염화트리메틸틴 용액 12.5mL (12.5mmol)를 반응 혼합물에 첨가하고 온도를 상온으로 올린 후 1시간 동안 교반한다. 5% 수산화나트륨 수용액 (20mL)을 첨가하고 수용액층을 3N 염산 수용액으로 중화시킨다. 수용액층은 에틸아세테이트 20mL로 3번 추출한다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물은 진공하에서 건조하여 흰색고체 G를 2.0g (수율 66%)얻었다.

<140> 화합물 15의 합성

<141> 중간체 G 2.41g (8.0mmol), 중간체 E 1.35g (2.0mmol)을 DMF 20mL에 녹인 후 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 (577mg, 0.50mmol), K₂CO₃ (3.44g, 25mmol)를 가하고 120°C에서 2시간 교반한다. 반응액을 에틸에테르 10mL 씩 3번 추출한다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 15를 흰색 고체로 410mg (수율 45%) 얻었다. 구조는 ¹H NMR로 확인하였다.

<142> ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) 7.83 (q, 4H), 7.28 (s, 8H), 7.27-7.21 (m, 4H), 6.44 (s, 4H), 4.09 (s, 8H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) 170.5, 170.4, 167.9, 167.8, 162.6, 162.4, 162.3, 159.8, 159.7, 156.2, 156.1, 141.3, 141.2, 140.2, 128.2, 128.1, 128.0, 125.8, 125.5, 114.2, 114.1, 112.2, 112.0,

92.8, 92.5, 92.2, 42.9.

<143> 실시예 1

<144> 애노드는 코닝(corning) $15\Omega/\text{m}^2$ ($1200\text{\AA}$) ITO 유리 기판을 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공 증착장치에 이 유리기판을 설치하였다. 상기 기판 상부에 우선 정공주입층으로서 잘 알려진 공지의 물질인 IDE 406을 진공 증착하여 $600\text{\AA}$ 두께로 형성하였다. 이어서 정공수송성 화합물로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐 (NPB)을 $300\text{\AA}$ 두께로 진공 증착하여 정공수송층을 형성하였다.

<145> 이와 같이 정공수송층을 형성한 후, 이 정공수송층 상부에 공지의 녹색 형광 호스트인 Alq_3 와 공지의 녹색 형광 도펀트인 C545T를 중량비 98 : 2로 동시 증착하여 $200\text{\AA}$ 두께로 발광층을 형성하였다.

<146> 이어서 전자수송층으로 화합물 1을 $300\text{\AA}$ 두께로 증착한 후, 이 전자수송층 상부에 할로젠화 알칼리금속인 LiF를 전자주입층으로 $10\text{\AA}$ 두께로 증착하고, Al를 $3000\text{\AA}$ (음극 전극)의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 유기 발광 소자를 제조 하였다.

<147> 이 소자의 구동전압(turn-on 전압)은 2.5V 이며, 인가전압 6.0V 에서 전류밀도 $21.97\text{mA}/\text{cm}^2$, 발광 휘도 $2178\text{cd}/\text{m}^2$ 을 나타냈으며, 색좌표는 (0.31, 0.64)이고 발광 효율은 $9.91\text{cd}/\text{A}$ 이었다. 이 소자의 EL 발광 스펙트럼을 도 2에 나타내었다.

<148> 비교예 1

<149> 실시예 1에 있어서, 전자수송층을 형성하는 상기 화합물 1 대신에 Alq_3 를 사용하여 증착한 것 이외에는 동일하게 하여 유기 발광 소자를 제작했다.

<150> 이 소자의 구동전압은 3.0V 이며, 인가전압 6.0V 에서 전류밀도 $7.77\text{mA}/\text{cm}^2$, 발광 휘도 $905.5\text{cd}/\text{m}^2$ 을 나타냈으며, 색좌표는 (0.30, 0.64)이고 발광 효율은 $10.55\text{cd}/\text{A}$ 이었다.

<151> 본 발명에 의한 화합물 1을 전자수송층으로 사용한 결과, 전자의 주입 및 수송능력이 향상됨으로 인해 구동전압이 0.5V 낮아졌으며, 동일전류치에서 인가전압이 1V 정도 낮아졌고, 전류밀도(Current density)값이 향상됨에 따른 휘도값의 증가를 확인할 수 있었다. 결과적으로 동일휘도 대비 저인가전압으로 고휘도 구현이 가능한 저소비전력의 유기 전계발광소자를 달성할 수 있었다. 동일 인가전압하에서의 전류밀도치 및 휘도치의 비교결과를 도 3과 도 4에 나타내었다.

<152> 실시예 2

<153> 애노드는 코닝(corning) $15\Omega/\text{m}^2$ ($1200\text{\AA}$) ITO 유리 기판을 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공 증착장치에 이 유리기판을 설치하였다. 상기 기판 상부에 우선 정공주입층으로서 잘 알려진 공지의 물질인 IDE 406을 진공 증착하여 $600\text{\AA}$ 두께로 형성하였다. 이어서 정공수송성 화합물로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐 (NPB)을 $300\text{\AA}$ 두께로 진공 증착하여 정공수송층을 형성하였다.

<154> 이와 같이 정공수송층을 형성한 후, 이 정공수송층 상부에 공지의 녹색 형광 호스트인 Alq_3 와 공지의 녹색 형광 도펀트인 C545T를 중량비 98 : 2로 동시 증착하여 $200\text{\AA}$ 두께로 발광층을 형성하였다. 이어서 전자수송층으로 화합물 15를 $300\text{\AA}$ 두께로 증착한 후, 이 전자수송층 상부에 할로젠화 알칼리금속인 LiF를 전자주입층으로 $10\text{\AA}$ 두께로 증착하고, Al를 $3000\text{\AA}$ (음극 전극)의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 유기 발광 소자를 제조 하였다.

<155> 이 소자의 구동전압은 2.5V 이며, 인가전압 6.0V 에서 전류밀도 $35.11\text{mA}/\text{cm}^2$, 발광 휘도 $3286\text{cd}/\text{m}^2$ 을 나타냈으며, 색좌표는 (0.30, 0.64) 이고 발광 효율은 $9.36\text{cd}/\text{A}$ 이었다. 이 소자의 EL 발광 스펙트럼을 도 5에 나타내었다.

<156> 본 발명에 의한 화합물 15를 전자수송층으로 사용한 결과, 전자의 주입 및 수송능력이 향상됨으로 인해 turn-on 전압이 0.5V 낮아졌고, 동일전류치에서의 인가전압이 대폭 낮아졌으며, 전류밀도(current density) 특성이 향상됨에 따라 동일 인가전압에서 약 2배 정도의 휘도값의 증가를 확인할 수 있었다. 결과적으로 동일휘도 대비 저인가전압으로 고휘도 구현이 가능한 저소비전력의 유기 전계발광소자를 달성할 수 있었다. 동일 인가 전압하에서의 전류밀도치 및 휘도치의 비교결과를 도 6과 7에 나타내었다.

발명의 효과

- <157> 본 발명에 따른 화학식1로 표시되는 분자내에 적어도 2개 이상 또는 4개의 치환기를 갖는 칼릭스아렌(calixarene) 유도체를 가지는 신규한 유기 발광화합물로서, 이를 녹색, 적색, 청색 인광 도펀트의 호스트로 사용하여 기존재료 대비 월등한 전류밀도 특성을 바탕으로 한 고효도의 유기 발광 소자를 제작할 수 있다.
- <158> 본 발명에 의한 화합물들은 이러한 우수한 전기적 특성과 높은 전하 수송 능력을 바탕으로 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광 도펀트에 적합한 호스트 물질 및 전하수송물질로 유효하게 사용될 것이며, 고효율, 저전압, 고효도, 장수명의 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- <1> 도 1a 내지 1c는 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 구조를 간략하게 나타낸 단면도이고,
- <2> 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 유기 발광 소자에 있어서, EL 스펙트럼을 나타낸 것이고,
- <3> 도 3은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 유기 발광 소자에 있어서,
- <4> 구동전압에 따른 전류 밀도 변화를 나타낸 도면이고,
- <5> 도 4는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 구동전압에 따른 휘도 변화를 나타낸 도면이고,
- <6> 도 5는 본 발명의 실시예 2에 따른 유기 발광 소자에 있어서, EL 스펙트럼을 나타낸 것이고,
- <7> 도 6은 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 구동전압에 따른 전류밀도 변화를 나타낸 도면이고,
- <8> 도 7은 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 구동전압에 따른 휘도 변화를 나타낸 도면이다.

도면

도면1a

제2전극
전자수송층
발광층
정공수송층
제1전극
기판

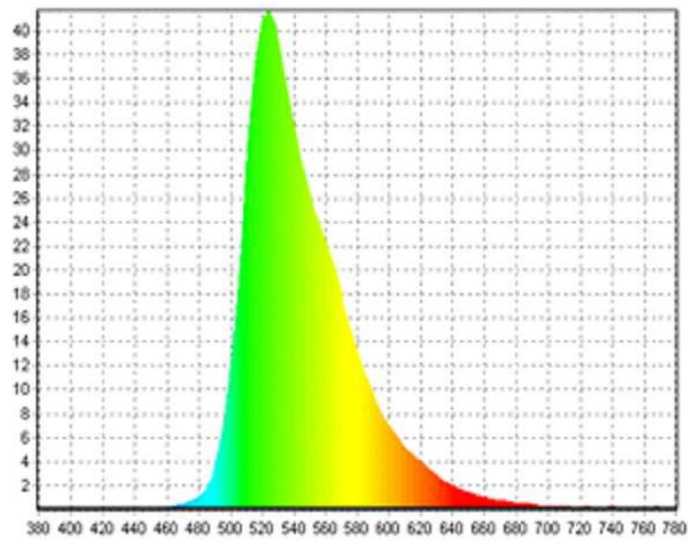
도면1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극
기판

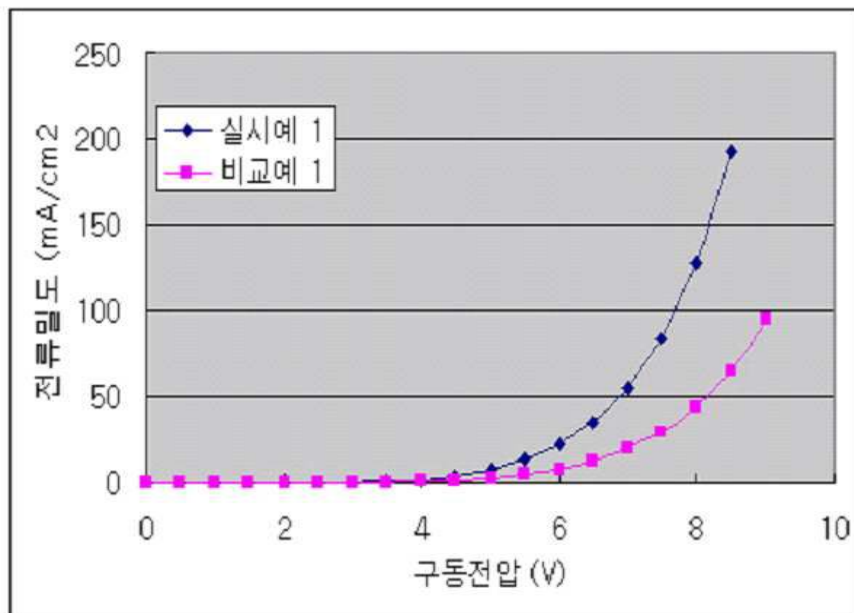
도면1c

제2전극
전자주입층
전자수송층
정공저지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극
기판

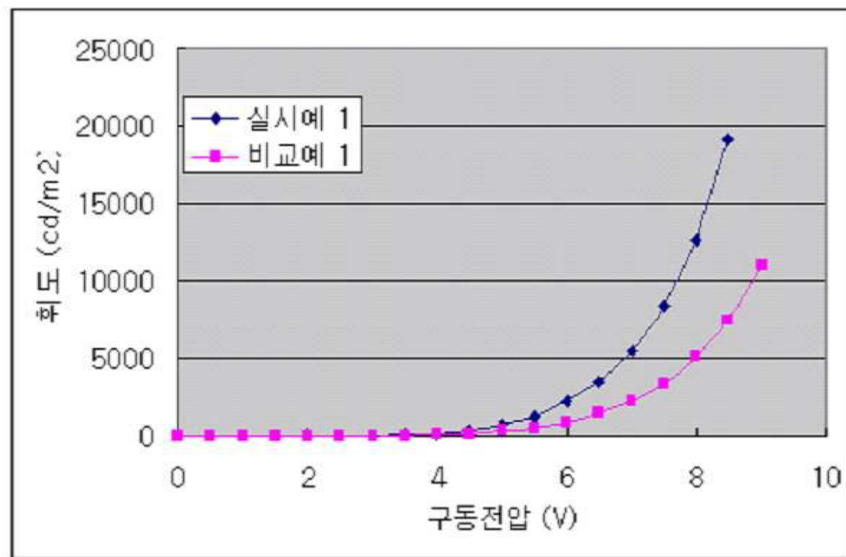
도면2



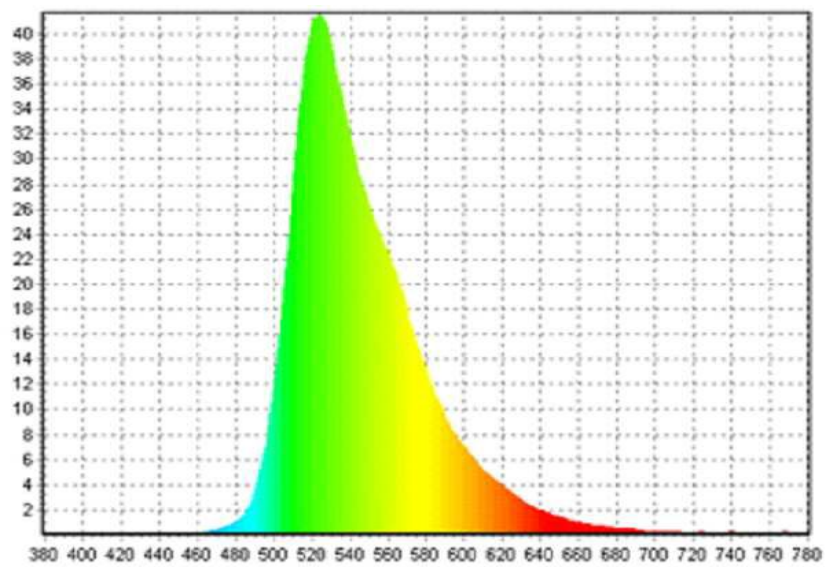
도면3



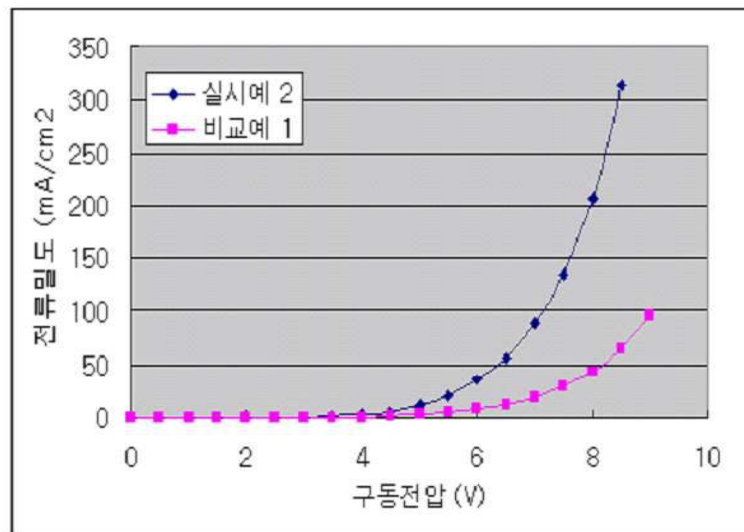
도면4



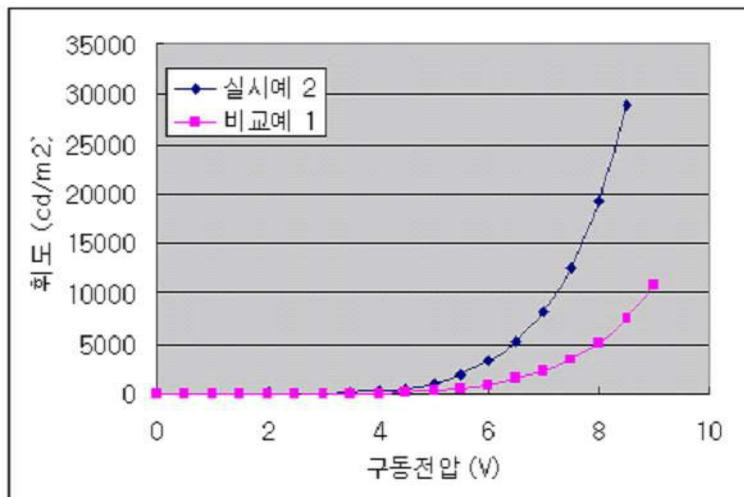
도면5



도면6



도면7



专利名称(译)	Callexarene化合物和使用其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020070119218A	公开(公告)日	2007-12-20
申请号	KR1020060053548	申请日	2006-06-14
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
[标]发明人	KIM YOUNG KOOK 김영국 HWANG SEOK HWAN 황석환		
发明人	김영국 황석환		
IPC分类号	C09K11/06		
其他公开文献	KR101386217B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种基于lex芳烃的化合物，其具有包含刀具的苯基，并且是具有电转运基团的电子转运基团和使用其的有机发光装置。由于根据本发明的杯芳烃衍生物是新型有机发光化合物，它具有优异的电特性和高电子注入或电子传输能力。通过将其作为绿色，红色和蓝色磷光掺杂剂的主体使用，可以基于预先存在的材料比较优异的电流密度来制造一种高亮度的有机发光装置。

제2전극
전자주입층
전자수송층
정공저지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극
기판