(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월18일
(11) 등록번호 10-1156426
(24) 등록일자 2012년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/21 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-0078426
(22) 출원일자 2005년08월25일
심사청구일자 2010년05월04일
(65) 공개번호 10-2007-0023991
(43) 공개일자 2007년03월02일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020030043909 A*
KR1020020042727 A
KR1020020059354 A
KR1020040049065 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성모바일디스플레이주식회사
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)
(72) 발명자
박종진
경기도 구리시 건원대로 56, 309동 703호 (인창동, 삼보아파트)
이태우
서울특별시 송파구 백제고분로18길 30, 우성4차 아파트 108동 1405호 (잠실동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

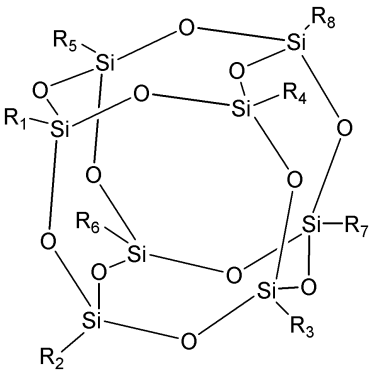
전체 청구항 수 : 총 17 항 심사관 : 김수미

(54) 발명의 명칭 **실세스퀴옥산계 화합물 및 이를 구비한 유기 발광 소자**

(57) 요 약

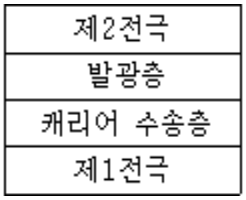
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 실세스퀴옥산계 화합물 및 이를 구비한 유기 발광 소자에 관한 것이다:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8에 관한 설명은 발명의 상세한 설명을 참조한다. 상기 실세스퀴옥산계 화합물을 이용하면 휘도 및 효율 등과 같은 전기적 특성이 개선된 유기 발광 소자를 얻을 수 있다.

대 표 도 - 도1a



(72) 발명자

가키모토 마사아키

일본 도쿄 152-8552 메구로구 오카야마 2-12-1-S8-26

부용순

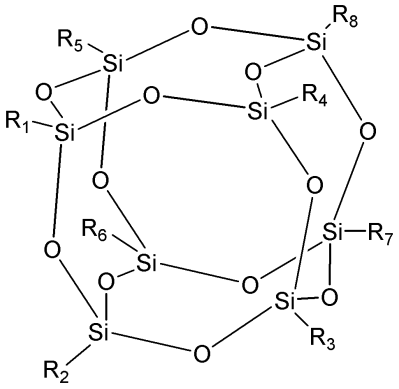
경기 수원시 영통구 영통동 황골마을 벽산아파트 337-1601

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 실세스퀴옥산계 화합물:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 서로 독립적으로, 정공 수송(hole transport) 단위를 포함하는 치환기, 전자 수송(electron transport) 단위를 포함하는 치환기 또는 가교성(cross linkable) 단위를 포함하는 치환기이고, 상기 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8 중 적어도 하나는 가교성(cross linkable) 단위를 포함하는 치환기이고,

상기 가교성 단위는 화학식 $-Si(M_1)(M_2)(M_3)$를 갖고, 상기 M_1, M_2 및 M_3는 서로 독립적으로, 수소, C_1-C_{20}알킬기, C_1-C_{20}알콕시기 또는 할로겐기이되, M_1, M_2 및 M_3 중 적어도 하나는 C_1-C_{20}알콕시기 또는 할로겐기이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 서로 독립적으로, 정공 수송 단위를 포함하는 치환기 또는 가교성 단위를 포함하는 치환기이며, 상기 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8 중 적어도 하나는 가교성 단위를 포함하는 치환기인 것을 특징으로 하는 실세스퀴옥산계 화합물.

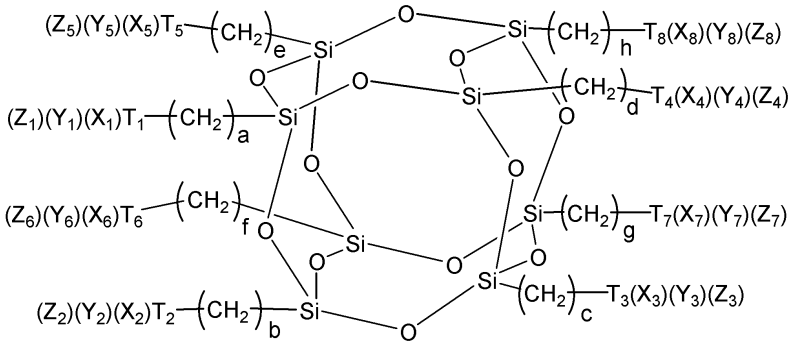
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 서로 독립적으로, 전자 수송 단위를 포함하는 치환기 또는 가교성 단위를 포함하는 치환기이며, 상기 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8 중 적어도 하나는 가교성 단위를 포함하는 치환기인 것을 특징으로 하는 실세스퀴옥산계 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 실세스퀴옥산계 화합물:

<화학식 2>



상기 화학식 2 중,

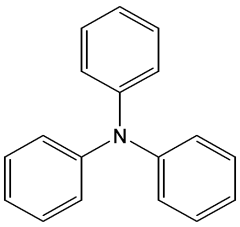
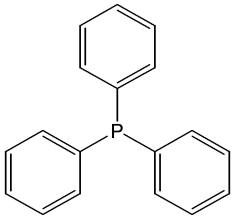
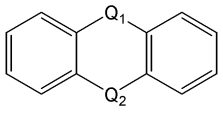
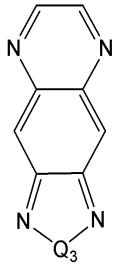
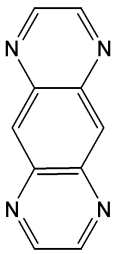
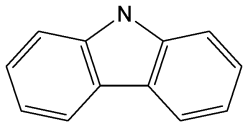
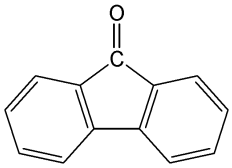
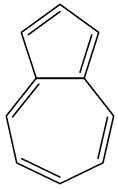
a, b, c, d, e, f, g 및 h는 서로 독립적으로 1 내지 20의 정수이고;

T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6, T_7 및 T_8은 서로 독립적으로, C 또는 Si이고;

X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_8, Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5, Y_6, Y_7 및 Y_8은 서로 독립적으로, 수소 또는 C_1-C_{20}알킬기이고;

Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Z_6, Z_7 및 Z_8은 서로 독립적으로, 정공 수송 단위, 전자 수송 단위 또는 가교성 단위이고, 상기 Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Z_6, Z_7 및 Z_8 중 적어도 하나는 가교성 단위이다.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 정공 수송 단위가  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  , 및 으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 및 Q_5는 서로 독립적으로, N, O 또는 S인 것을 특징으로 하는 실세스퀴옥산계 화합물.

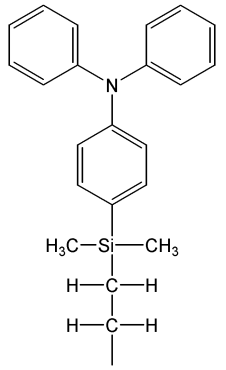
청구항 6

제5항에 있어서, 상기 정공 수송 단위가 히드록실기, 아미노기, 할로겐 원자, 시아노기, C_1-C_{20}알킬기 및 C_1-C_{20}알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환된 것을 특징으로 하는 실세스퀴옥산계 화합물.

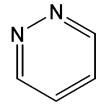
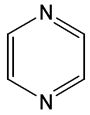
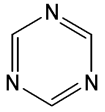
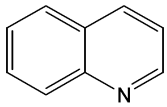
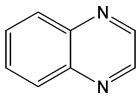
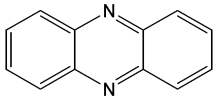
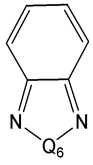
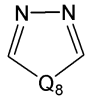
청구항 7

제1항에 있어서, 상기 정공 수송 단위를 포함하는 치환기가 하기 화학식 3을 갖는 것을 특징으로 하는 실세스퀴옥산계 화합물:

<화학식 3>



청구항 8

제1항에 있어서, 상기 전자 수송 단위가 ,  , ,  ,  ,  ,  ,  ,  , , 및  으로 이루어진 군으로부터 선택되고, Q_6, Q_7 및 Q_8은 서로 독립적으로, N, O 또는 S인 것을 특징으로 하는 실세스퀴옥산계 화합물.

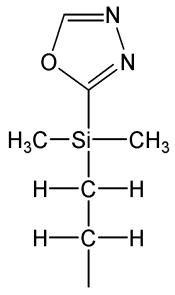
청구항 9

제8항에 있어서, 상기 전자 수송 단위가 히드록실기, 아미노기, 할로겐 원자, 시아노기, C_1-C_{20}알킬기 및 C_1-C_{20}알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환된 것을 특징으로 하는 실세스퀴옥산계 화합물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 전자 수송 단위를 포함하는 치환기가 하기 화학식 4를 갖는 것을 특징으로 하는 실세스퀴옥산계 화합물:

<화학식 4>



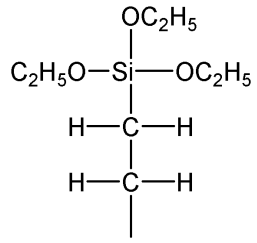
청구항 11

삭제

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 가교성 단위를 포함한 치환기가 하기 화학식 5를 갖는 것을 특징으로 하는 실세스퀴옥산계 화합물:

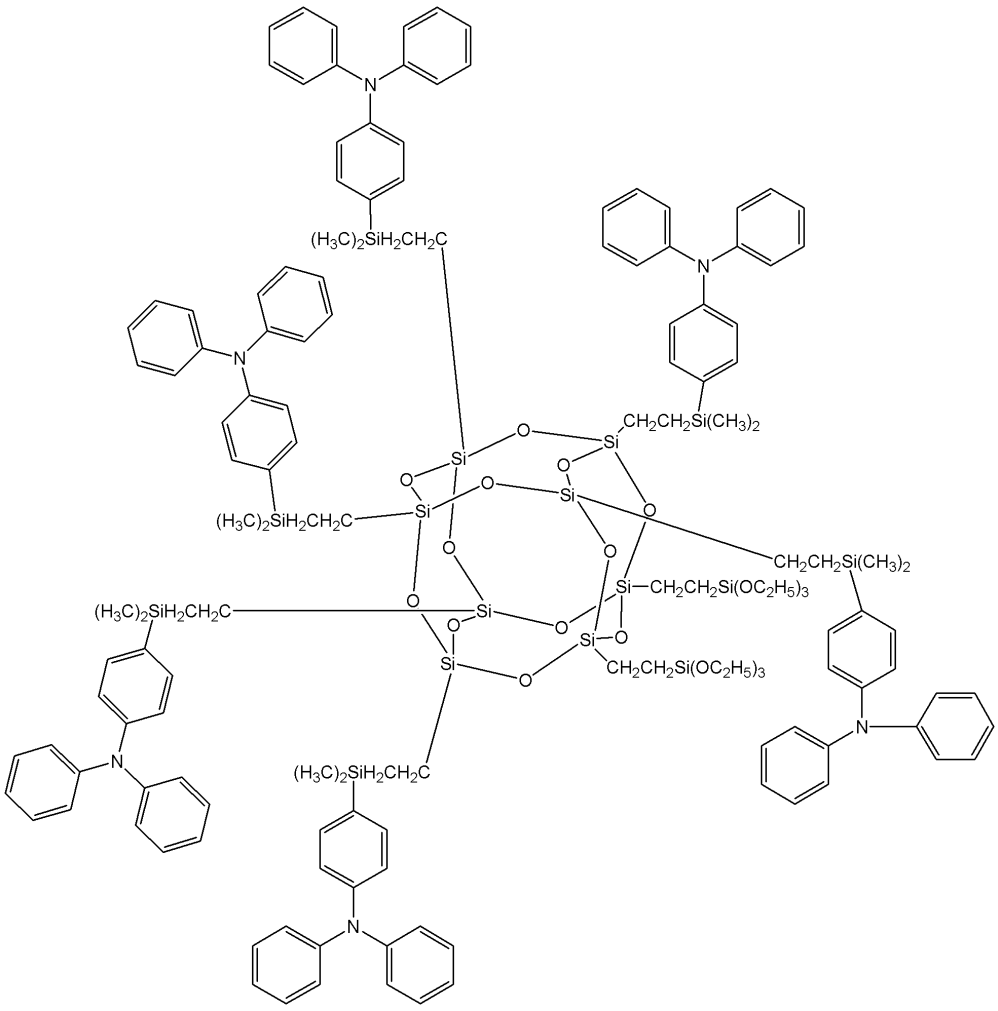
<화학식 5>



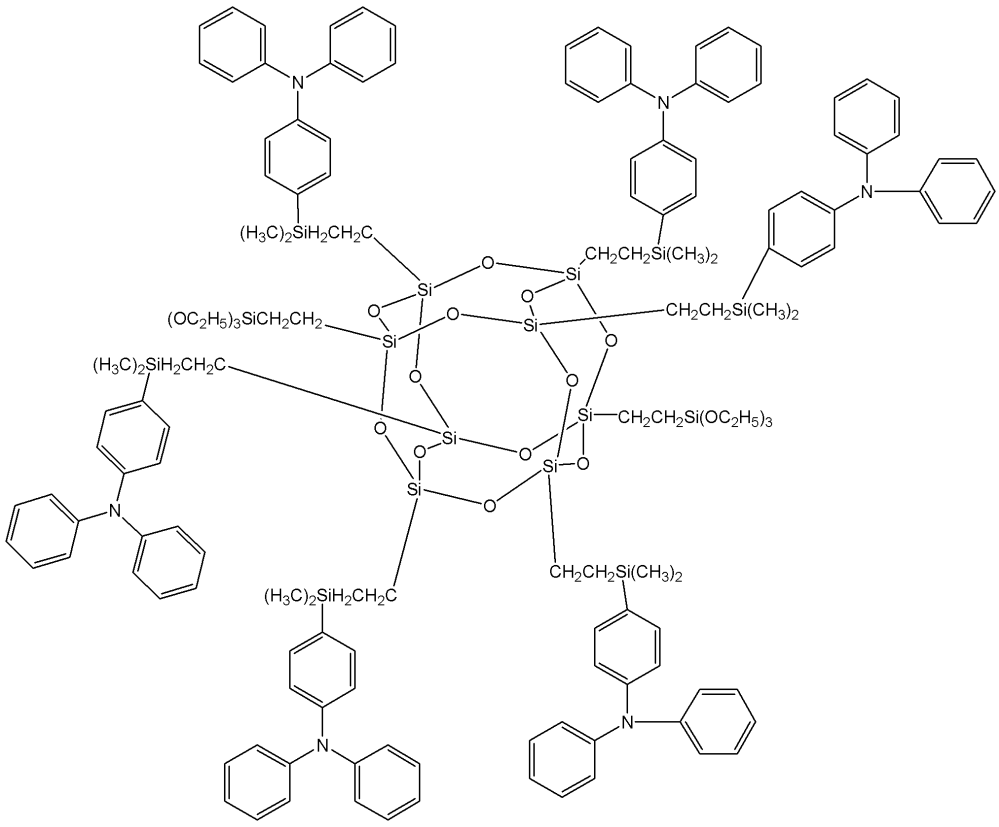
청구항 13

제1항에 있어서, 하기 화학식 6 또는 7로 표시되는 것을 특징으로 하는 실세스퀴옥산계 화합물:

<화학식 6>



<화학식 7>



청구항 14

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 발광층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 제1항 내지 제10항, 제12항 및 제13항 중 어느 한 항의 실세스퀴옥산계 화합물을 포함하는 캐리어 수송층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

제14항에 있어서, 상기 캐리어 수송층이 금속 나노 입자를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 금속 나노 입자가 Au, Ag, Cu, Pd 및 Pt 나노 입자로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 금속 나노 입자는 5nm 내지 20nm의 평균 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 20

제14항에 있어서, 상기 제1전극 및 상기 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0004] 본 발명은 실세스퀴옥산계 화합물(silsesquioxane-based compound) 및 이를 구비한 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유기 발광 소자에 적용시, 우수한 효율 및 휘도를 나타낼 수 있는 실세스퀴옥산계 화합물 및 이를 포함한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

[0005] 발광 소자(light emitting device)는 자발광형 소자로 시야각이 넓으며 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점을 가지고 있다. 상기 발광 소자에는 발광층(emitting layer)에 무기 화합물을 사용하는 무기 발광 소자와 유기 화합물을 사용하는 유기 발광 소자(Organic Light Emitting Deveice : OLED)가 있는데, 유기 발광 소자는 무기 발광 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0006] 유기 발광 소자는 일반적으로 애노드/유기 발광층/캐소드의 적층구조를 가지며, 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/캐소드 또는 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/캐소드 등과 같은 다양한 구조도 가질 수 있다. 이와 같은 유기 발광 소자는 예를 들면, 대한민국 특허 공개번호 제2004-0070561호에 개시되어 있다.

[0007] 그러나, 종래의 유기 발광 소자는 만족스러운 정도의 전기적 특성을 갖추지 못하였는 바, 이의 개선이 필요하다.

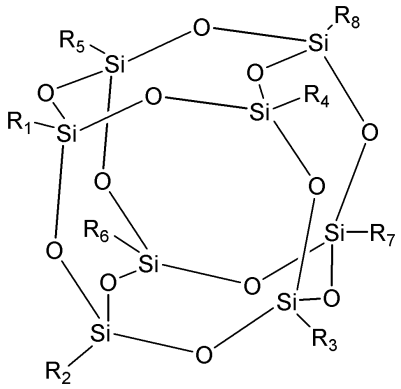
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0008] 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 정공 또는 전자 수송을 효과적으로 제어할 수 있는 실세스퀴옥산계 화합물 및 이를 구비함으로써 전기적 특성이 개선된 유기 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

[0009] 상기 본 발명의 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 제1태양은, 하기 화학식 1로 표시되는 실세스퀴옥산계 화합물을 제공한다:

[0010] <화학식 1>

[0011] 

[0012] 상기 화학식 1 중,

[0013] R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 서로 독립적으로, 정공 수송(hole transport) 단위를 포함하는 치환기, 전자 수송(electron transport) 단위를 포함하는 치환기 또는 가교성(cross linkable) 단위를 포함하는 치환기이고, 상기 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8 중 적어도 하나는 가교성 단위를 포함하는 치환기이다.

[0014] 상기 본 발명의 다른 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 제2태양은, 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상

기 제2전극 사이에 발광층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 전술한 바와 같은 실세스퀴옥산계 화합물을 포함하는 캐리어 수송층을 더 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

[0015] 상기 실세스퀴옥산계 화합물을 포함한 캐리어 수송층은 정공 수송 또는 전자 수송을 효과적으로 제어할 수 있을 뿐만 아니라, 막 평탄화도가 우수하여, 이를 포함한 유기 발광 소자는 우수한 전기적 특성을 가질 수 있다.

[0016] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0017] 본 발명을 따르는 실세스퀴옥산계 화합물은, 상기 화학식 1로 표시된다. 상기 화학식 1을 따르는 실세스퀴옥산계 화합물은, -O-Si-결합으로 이루어진 2 개의 고리로 이루어져 있으며, 상기 2 개의 고리 중 각각의 Si는 산소를 사이에 두고 서로 결합됨으로써, 상기 2 개의 고리는 서로 연결되어 있다.

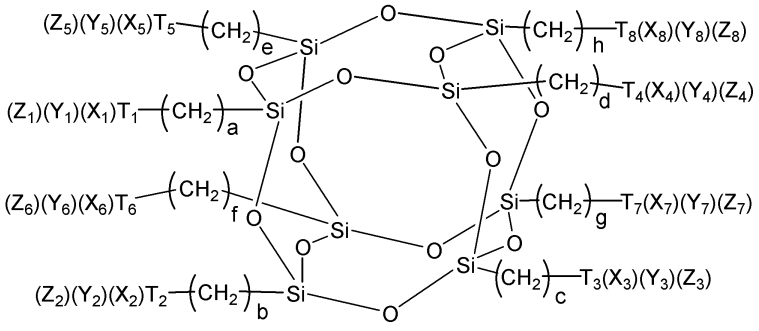
[0018] 상기 화학식 1로 표시되는 실세스퀴옥산계 화합물 중 Si와 결합된 치환기 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 서로 독립적으로, 정공 수송(hole transport) 단위를 포함하는 치환기, 전자 수송(electron transport) 단위를 포함하는 치환기 또는 가교성 단위를 포함하는 치환기이다. 이 때, 상기 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8 중 적어도 하나는 가교성 단위를 포함하는 치환기여야 하는데, 이는 상기 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8 중 어느 것도 가교성 단위를 포함하는 치환기가 아닐 경우, 가교결합이 이루어지지 않아 상기 화합물을 포함한 막의 특성, 예를 들면 내구성, 표면 모폴로지(morphology) 또는 접착력 등이 불량해 질 수 있기 때문이다.

[0019] 본 발명을 따르는 실시스퀴옥산계 화합물의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 중, 상기 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 서로 독립적으로, 정공 수송 단위를 포함하는 치환기 또는 가교성 단위를 포함하는 치환기일 수 있다.

[0020] 본 발명을 따르는 실세스퀴옥산계 화합물의 다른 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 중, 상기 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 서로 독립적으로, 전자 수송 단위를 포함하는 치환기 또는 가교성 단위를 포함하는 치환기일 수 있다.

[0021] 본 발명을 따르는 실세스퀴옥산계 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다:

[0022] <화학식 2>

[0023] 

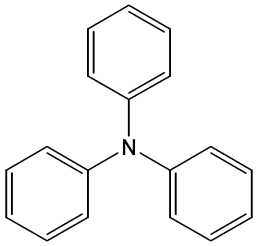
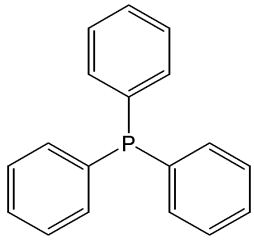
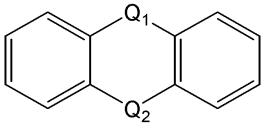
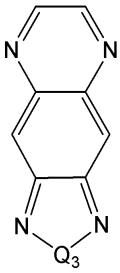
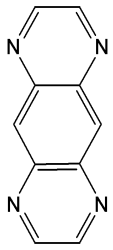
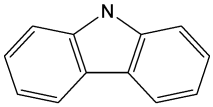
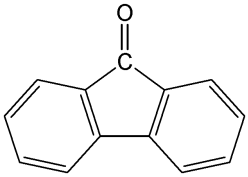
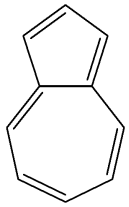
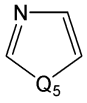
[0024] 상기 화학식 2는, 상기 화학식 1 중, R_1 내지 R_8을 보다 구체적으로 표시한 것이다.

[0025] 상기 화학식 2 중, a, b, c, d, e, f, g 및 h는 서로 독립적으로 1 내지 20의 정수일 수 있다. 상기 a, b, c, e, e, f, g, 및 h는 화학식 2로부터 알 수 있듯이, 상기 실세스퀴옥산계 화합물의 Si과 T_1 내지 T_8 중 하나를 연결해 주는 알킬렌기의 탄소 수와 대응되는 것이다. 전술한 바와 같은 알킬렌기는 실세스퀴옥산계 화합물의 용매에 대한 용해도를 향상시키며, 성막 시 막 균일성을 향상시키는 역할을 한다.

[0026] 특히, 전술한 바와 같은 알킬렌기의 탄소 수가 20을 초과할 경우, 상기 실세스퀴옥산계 화합물의 Si와 결합된 치환기(즉, R_1 내지 R_8)의 유연성(flexibility)이 지나치게 증가하여 경화 후 막을 이루는 화합물들의 밀도가 낮아질 수 있으므로, 상기 알킬렌기의 탄소수는 20 이하인 것이 바람직하다.

[0027] 상기 a, b, c, d, e, f, g 및 h는 바람직하게는 1 내지 15일 수 있다.

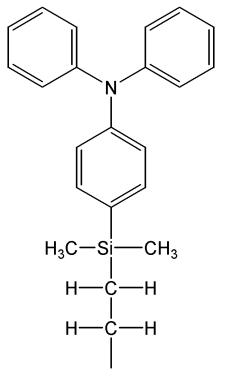
[0028] 한편, T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6, T_7 및 T_8은 서로 독립적으로, C 또는 Si일 수 있다. X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_8, Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5, Y_6, Y_7 및 Y_8은 서로 독립적으로, 수소 또는 C_1-C_{20}알킬기, 바람직하게는 수소 또는 C_1-C_{15}알킬기일 수 있으며, Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Z_6, Z_7 및 Z_8은 서로 독립적으로, 정공 수송 단위, 전자 수송 단위 또는 가교성 단위일 수 있다. 이 때, 상기 Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Z_6, Z_7 및 Z_8 중 적어도 하나는 반드시 가교성 단위이다.

[0029] 본 발명을 따르는 실세스퀴옥산계 화합물에 포함된 정공 수송 단위는 정공 수송을 효과적으로 촉진하는 역할을 한다. 이와 같은 정공 수송 단위의 예에는,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  , 및  등이 포함되나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이 때, Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 및 Q_5는 서로 독립적으로 N, O 또는 S일 수 있다.

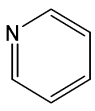
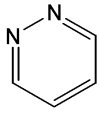
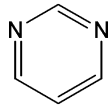
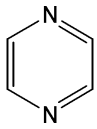
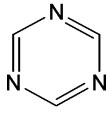
[0030] 상기 정공 수송 단위는 다양한 치환기를 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 정공 수송 단위는 히드록실기, 아미노기, 할로겐 원자, 시아노기, C_1-C_{20}알킬기 및 C_1-C_{20}알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

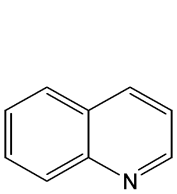
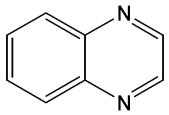
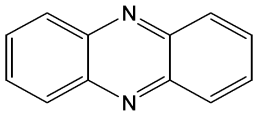
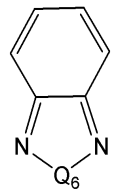
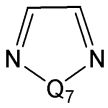
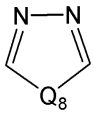
[0031] 보다 구체적으로, 상기 정공 수송 단위를 포함하는 치환기는 하기 화학식 3으로 표시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0032] <화학식 3>



[0033]

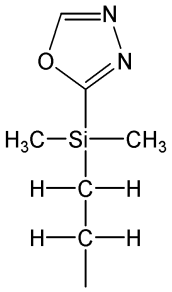
[0034] 본 발명을 따르는 실세스퀴옥산계 화합물에 포함된 전자 수송 단위는 전자 수송을 효과적으로 촉진하는 역할을 한다. 이와 같은 전자 수송 단위의 예에는,  ,  ,  ,  ,  ,

 ,  ,  ,  ,  및  등이 포함되나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 전자 수송 단위 중, Q_6, Q_7 및 Q_8은 서로 독립적으로, N, O 또는 S이다.

[0035] 상기 전자 수송 단위는 다양한 치환기를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 전자 수송 단위는 히드록실기, 아미노기, 할로겐 원자, 시아노기, C_1-C_{20}알킬기 및 C_1-C_{20}알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 보다 구체적으로, 상기 전자 수송 단위를 포함하는 치환기는 하기 화학식 4로 표시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0037] <화학식 4>



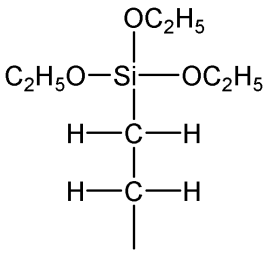
[0038]

[0039] 본 발명의 실세스퀴옥산계 화합물에 포함된 가교성 단위는 실세스퀴옥산계 화합물 간의 가교 결합을 가능케 하는 단위로서, 실세스퀴옥산계 화합물을 포함한 막의 열 안정성 및 접착력을 증가시키는 역할을 한다.

[0040] 보다 구체적으로, 상기 가교성 단위는 화학식 -Si(M_1)(M_2)(M_3)를 가질 수 있다. 이 때, 상기 M_1, M_2 및 M_3는 서로 독립적으로, 수소, C_1-C_{20}알킬기, C_1-C_{20}알콕시기 또는 할로겐기이되, M_1, M_2 및 M_3 중 적어도 하나는 C_1-C_{20}알콕시기 또는 할로겐기이다. 상기 C_1-C_{20}알콕시기 또는 할로겐기는 가교 결합이 가능한 그룹들이다.

[0041] 본 발명을 따르는 실세스퀴옥산계 화합물은 하기 화학식 5와 같은 가교성 단위를 포함한 치환기를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

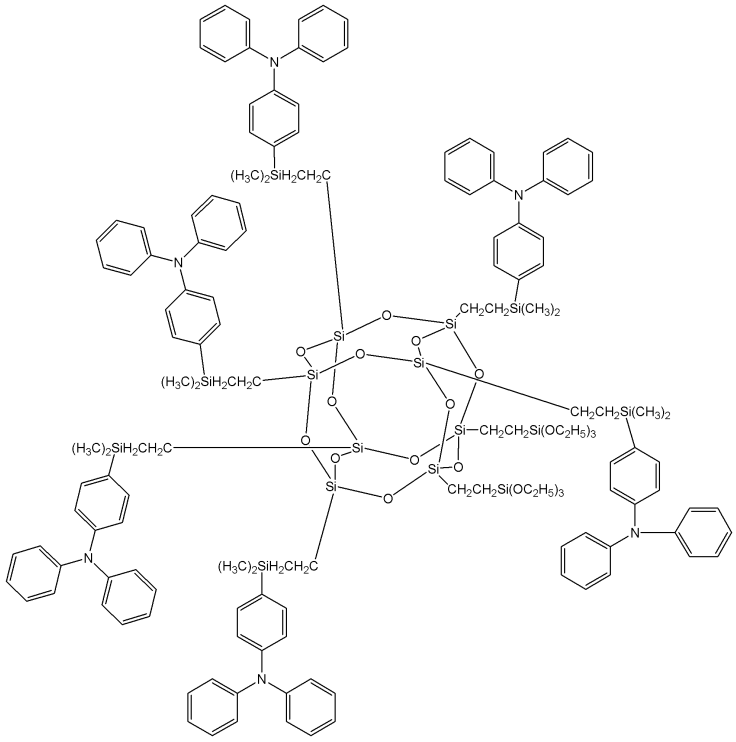
[0042] <화학식 5>



[0043]

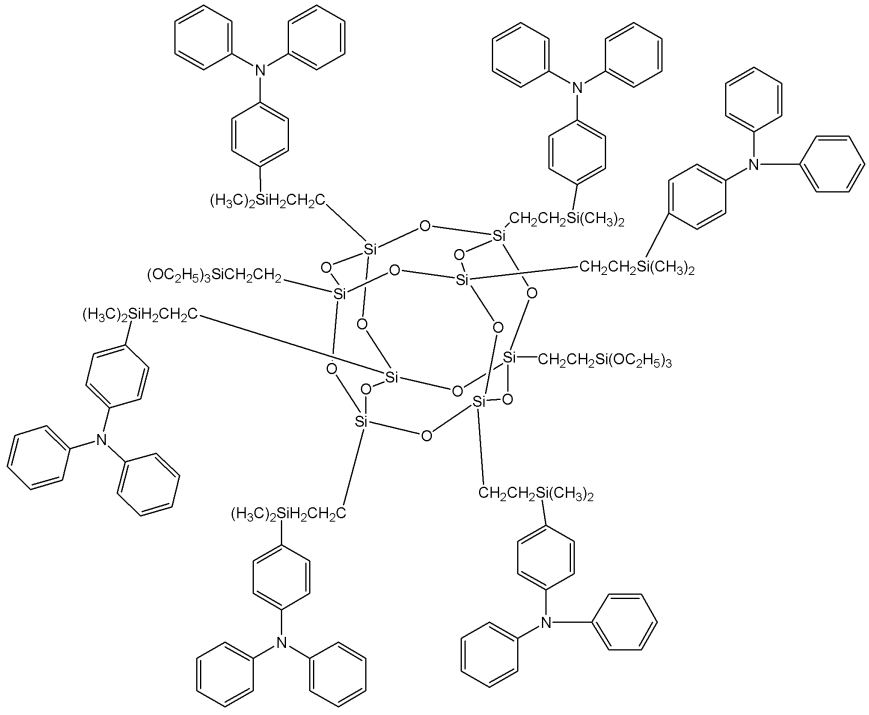
[0044] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 실세스퀴옥산계 화합물은 하기 화학식 6 또는 7을 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0045] <화학식 6>



[0046]

[0047] <화학식 7>



[0048]

[0049] 상기 화학식 1로 표시되는 실세스퀴옥산계 화합물의 합성 방법은 통상적인 유기 합성 방법을 이용한 것으로서, 본 명세서를 참조한 당업자는 이를 용이하게 인식가능할 수 있을 것이다.

[0050] 전술한 바와 같은 본 발명을 따르는 실세스퀴옥산계 화합물은 유기 발광 소자에 적용될 수 있다. 본 발명을 따르는 유기 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 발광층을 포함하되, 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 전술한 바와 같은 실세스퀴옥산계 화합물을 포함하는 캐리어 수송층을 더 포함할 수 있다.

[0051] 본 발명을 따르는 실세스퀴옥산계 화합물을 포함하는 캐리어 수송층은 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이, 보다 구체적으로는 상기 제1전극과 발광층 사이 또는 상기 발광층과 상기 제2전극 사이에 위치한다.

[0052] 예를 들어, 상기 실세스퀴옥산계 화합물이 정공 수송 단위를 갖는 치환기와 가교성 단위를 갖는 치환기를 갖는 경우, 상기 캐리어 수송층은 제1전극과 발광층 사이에 위치하는 것이 바람직하다. 한편, 상기 실세스퀴옥산계 화합물이 전자 수송 단위를 갖는 치환기와 가교성 단위를 갖는 치환기를 갖는 경우, 상기 캐리어 수송층은 발광층과 제2전극 사이에 위치하는 것이 바람직하다.

[0053] 삭제

[0054] 삭제

[0055] 한편, 상기 실세스퀴옥산계 화합물을 포함하는 캐리어 수송층은 상기 실세스퀴옥산계 화합물 외에 금속 나노 입자를 더 포함할 수 있다. 상기 금속 나노 입자는 실세스퀴옥산계 화합물의 정공 수송 단위 또는 전자 수송 단위의 정공 수송 능력 또는 전자 수송 능력을 보다 향상시키는 역할을 한다.

[0056] 상기 금속 나노 입자는 Au, Ag, Cu, Pd 및 Pt 나노 입자로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0057] 상기 금속 나노 입자는 5nm 내지 20nm의 평균 입경을 가질 수 있다. 상기 금속 나노 입자의 평균 입경이 5nm 미만인 경우, 나노 입자끼리 쉽게 뭉치는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 금속 나노 입자의 평균 입경이 20nm를 초과하는 경우, 표면 평활성을 조절되지 못하는 문제점이 발생할 수 있기 때문이다.

[0058] 보다 구체적으로, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 구현예는 도 1a 및 1b를 참조한다. 도 1a의 유기 발광 소자는 제1전극/캐리어 수송층/발광층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖고, 도 1b의 유기 발광 소자는 제1전극/발광층/캐리어 수송층/제2전극으로 이루어진 구조를 가지나, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 구조가 도 1a 및 1b에 한정되지 않음은 물론이며, 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.

[0059] 이하, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 일 구현예의 제조 방법을 살펴보기로 한다.

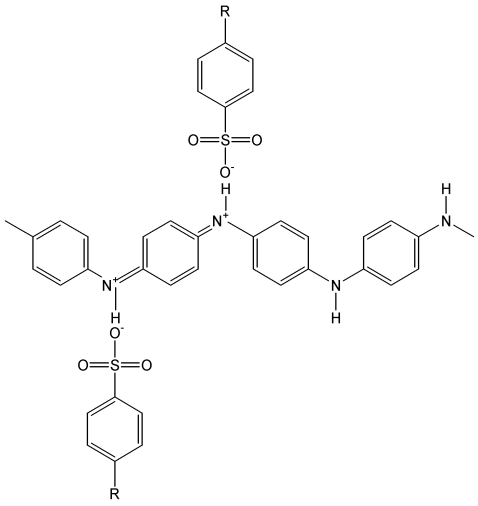
[0060] 먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등에 의해 형성하여 제1전극을 형성한다. 상기 제1전극은 애노드(Anode)일 수 있다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 제1전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO2), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

[0061] 다음으로, 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공주입층(HIL)을 형성할 수 있다.

[0062] 진공증착법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 100 내지 500℃, 진공도 10^{-8} 내지 10^{-3}torr, 증착속도 0.01 내지 100Å/sec, 막 두께는 통상 10Å 내지 5㎛ 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

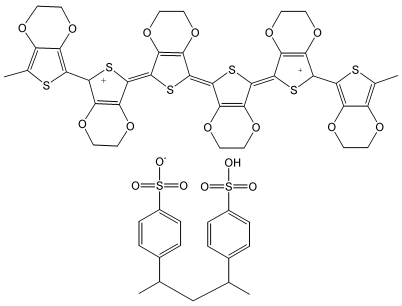
[0063] 스핀코팅법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80℃ 내지 200℃의 온도 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

[0064] 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, 용해성이 있는 전도성 고분자인 Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠술폰산) 또는 PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid:폴리아닐린/캠퍼술폰산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린)/폴리(4-스티렌술포네이트)) 등을 사용할 수 있다.



[0065]

[0066] Pani/DBSA



[0067]

[0068] PEDOT/PSS

[0069] 상기 정공주입층의 두께는 약 100Å 내지 10000Å, 바람직하게는 100Å 내지 1000Å일 수 있다. 상기 정공주입층의 두께가 100Å 미만인 경우, 정공주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공주입층의 두께가 10000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

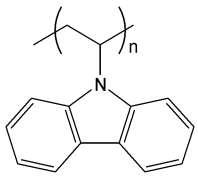
[0070] 다음으로 상기 정공주입층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀팅법에 의하여 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0071] 상기 정공수송층 물질은 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 사용된다.

[0072] 상기 정공수송층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 정공수송층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0073] 다음으로 상기 정공수송층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0074] 상기 발광층은 특정 물질에 한정되지 않고, 공지의 발광 물질 중 임의로 선택하여 사용할 수 있다. 호스트 재료의 경우, 예를 들면, Alq_3 또는 CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 또는 PVK(폴리(n-비닐카바졸)) 등을 사용할 수 있다.

[0075] 

[0076] PVK

[0077] 한편, 발광층 형성 재료로서, 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 도판트 $Ir(PPy)_3$(PPy=2-phenylpyridine), 청색 인광 도펀트인 F2Irpic, UDC사의 적색 인광 도펀트 RD 61, Dow Chemical의 Green K2 등을 사용할 수 있다.

[0078] 도핑 농도는 특별히 제한 되지 않으나 통상적으로 호스트 100 중량부를 기준으로 하여 상기 도펀트의 함량은 0.01 ~ 15 중량부이다.

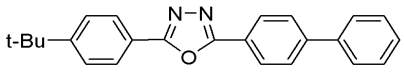
[0079] 상기 발광층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 800Å일 수 있다. 상기 발광층의 두께가 100Å 미만인 경우, 발광 특성이 저하될 수 있으며, 상기 발광층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0080] 발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여, 상기 정공수송층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 정공저지층(HBL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 정공저지층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 사용가능한 공지의 정공저지재료, 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 또는 JP 11-329734(A1)에 기재되어 있는 정공저지재료, BCP 등을 들 수 있다.

[0081] 상기 정공저지층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 300Å일 수 있다. 상기 정공저지층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공저지 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공저지층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0082] 다음으로 전자수송층(ETL)을 진공증착법, 또는 스핀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성한다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 전자수송층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0083] 상기 전자수송층 재료는 공지된 것 중 임의로 선택하여 사용할 수 있다. 이와 같은 전자수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq_3), TAZ 등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있다.

[0084] 

[0085] TAZ

[0086] 상기 전자수송층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 500Å일 수 있다. 상기 전자수송층의 두께가 100Å 미만인 경우, 전자수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0087] 또한 전자수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다.

[0088] 전자 주입층으로서는 LiF, NaCl, CsF, Li_2O, BaO 등과 같은 전자주입층 형성 재료로서 공지된 임의의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자주입층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0089] 상기 전자주입층의 두께는 약 1Å 내지 100Å, 바람직하게는 5Å 내지 50Å일 수 있다. 상기 전자주입층의 두께가 1Å 미만인 경우, 전자주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자주입층의 두께가 100Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0090] 마지막으로 전자주입층 상부에 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.

[0091] 본 발명을 따르는 유기 발광 소자를 제조하는 방법은, 전술한 바와 같은 복수의 층들(즉, 제1전극, 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 발광층, 정공저지층, 전자수송층, 전자주입층 및 제2전극) 중 임의로 선택된 2개의 층 사이에 전술한 바와 같은 실세스퀴옥산계 화합물을 포함하는 캐리어 수송층을 형성하는 단계를 더 포함한다.

[0092] 예를 들어, 도 1a에 도시된 바와 같은 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제조할 경우, 제1전극을 형성한 다음, 상기 제1전극 상부에 본 발명을 따르는 실세스퀴옥산계 화합물을 포함하는 캐리어 수송층을 형성한 후, 상기 캐리어 수송층 상부에 발광층 및 제2전극을 순차적으로 형성하여 유기 발광 소자를 완성한다.

[0093] 상기 캐리어 수송층 형성 방법으로는 공지된 코팅법 또는 프린팅법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 스핀 코팅법, 캐스트법, 잉크젯 프린팅법 또는 컨택 프린팅법(contact printing) 등을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 한편, 캐리어 수송층 형성을 위한 가교 결합이 촉진되도록 코팅 또는 프린팅 후, 선택적으로 열처리를 추가할 수 있다. 이 때, 열처리 온도는 예를 들면, 30℃ 내지 250℃, 바람직하게는 80℃ 내지 150℃에서 실시한다. 상기 열처리 온도가 30℃ 미만인 경우, 충분한 가교 결합이 일어나지 않을 수 있고, 상기 열처리 온도가 250℃를 초과할 경우, 본 발명을 따르는 실세스퀴옥산계 화합물이 열분해될 수도 있기 때문이다.

[0094] 상기 캐리어 수송층의 두께는 1nm 내지 150nm, 바람직하게는 5nm 내지 100nm일 수 있다. 상기 캐리어 수송층의 두께가 1nm 미만인 경우, 캐리어(즉, 전자 또는 전하) 주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 캐리어 수송층의 두께가 150nm를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0095] 이하, 본 발명을 따르는 실세스퀴옥산계 화합물의 합성예 및 실시예를 구체적으로 예시하나, 본 발명이 하기의 합성예 및 실시예로 한정되는 것은 아니다.

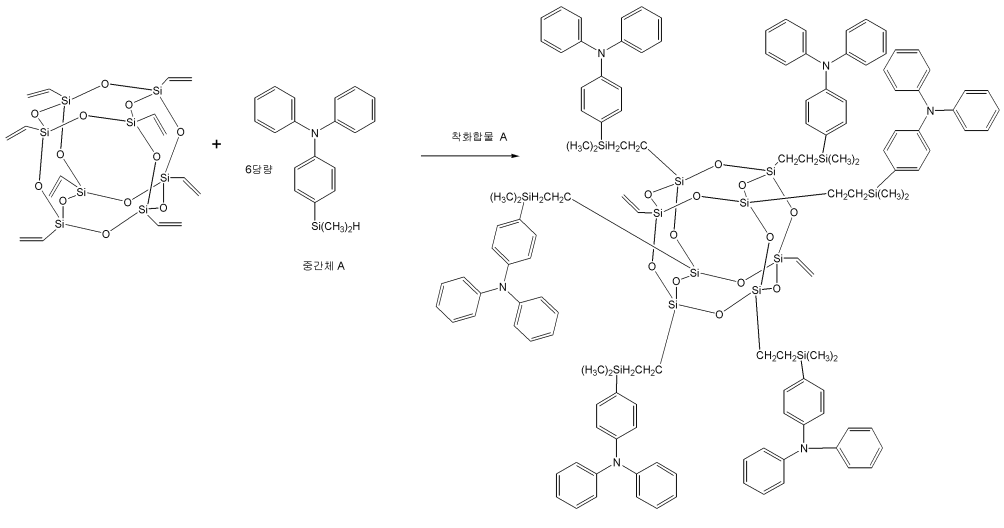
[0096] (실시예)

[0097] 합성예

[0098] 중간체 B의 합성

[0099] 하기 반응식 1에 따라 중간체 B를 합성하였다:

반응식 1



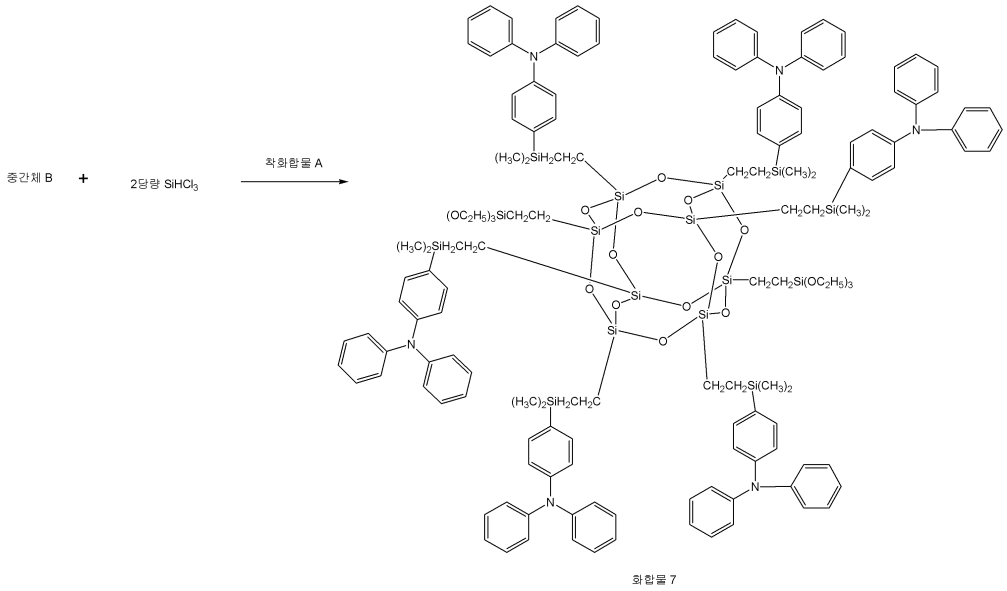
[0100]

[0101] 옥타비닐실세스퀴옥산 (POSS, 1 g, 1.57 mmol)과 크실렌 용액에 녹아있는 착화합물 A인 플레티늄(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착물 (platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane

complex(solution in xylene) 0.164g을 플라스크에 투입한 후, 디에틸 에테르 300ml를 넣어 희석시켰다. 이어서, 반응 용기의 온도를 -78℃로 낮춘 후, 6당량의 중간체 A를 서서히 가한 다음, 반응온도를 서서히 상온까지 승온시켰다. 이 후, 상온에서 20시간 동안 반응을 진행시키고, 0.1Torr 정도의 감압 하에서 휘발성 물질을 제거하였다. 여기에 펜탄 100ml을 가하고, 1시간 동안 교반한 후, 셀라이트(celite)를 통해 여과하여 용액을 얻고, 다시 이 용액으로부터 0.1Torr 정도의 감압 하에서 펜탄을 제거하여 중간체 B를 수득하였다.

[0102] 화학식 7을 갖는 화합물 7(이하, "화합물 7"이라 함)의 합성

반응식 2



화합물 7

[0103]

[0104] 상기 중간체 B 및 크실렌 용액에 녹아있는 착화합물 A인 플레티늄(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 화합물(platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex(solution in xylenes)) 0.164g을 플라스크에 투입한 후, 디에틸 에테르 300ml를 넣어 희석시켰다. 이어서, 반응 용기의 온도를 -78℃로 낮춘 후, 2당량의 트리클로로실란($SiHCl_3$)을 서서히 가한 다음, 반응온도를 서서히 상온까지 승온시켰다. 이 후, 상온에서 20시간 동안 반응을 진행시키고, 0.1Torr 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거하였다. 여기에 펜탄 100ml을 가하고, 1시간 동안 교반한 후, 셀라이트(celite)를 통해 여과하여 용액을 얻고, 다시 이 용액으로부터 0.1Torr 정도의 감압 하에서 펜탄을 제거하여 얻은 화합물을 THF 100ml로 녹인 후 트리에틸아민을 넣고 에탄올 10 당량을 서서히 넣은 후 상온에서 10시간 반응시켰다. 이를 셀라이트(celite)를 통해 여과하여 용액을 얻고, 다시 이 용액으로부터 0.1Torr 정도의 감압 하에서 용매를 제거하여 화합물 7을 수득하였다.

[0105] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) d (ppm) 0.1(Si-(CH3)2), 0.4(POSS-**CH2**CH2Si), 0.54(POSS-CH2**CH2**Si), 1.06(Si-O**CH2**CH3), 3.67(Si-OCH2**CH3**), 6.8-7.08(N-Phenyl)

[0106] 실시예

[0107] 화합물 7을 포함한 캐리어 수송층이 제1전극과 발광층 사이에 개재된 구조의 유기 발광 소자를 제작하였다: IZO/화합물 7 (15 nm)/발광층(70 nm)/Ba(5nm)/Al(150nm).

[0108] 애노드는 코닝사(Corning) 제품인 15Ω/cm^2 (1200Å) IZO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 이소프로필 알콜과 순수물 속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 화합물 7을 코팅한 후, 120℃에서 5시간동안 열처리하여 15 nm 두께의 캐리어 수송층을 형성한 다음, 상기 캐리어 수송층 상부에, 녹색 발광 물질인 Lumation 1300 (K2, Dow Chemical사)을 스핀 코팅한 다음 110℃로 2시간 동안 열처리하여, 70 nm 두께의 발광층을 형성하였다. 이 후, 상기 발광층 상부에 Ba 5nm 및 Al 150nm를 순차적으로 진공증착하여, 도 1a에 도시된 바와 같은 유기 발광 소자를 제조하였다. 이를 샘플 1이라고 한다.

[0109] 비교예

[0110] IZO 상부에 화합물 7을 포함한 캐리어 수송층을 형성하지 않았다는 점을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방

법으로 유기 발광 소자를 제조하였다. 이를 샘플 A라고 한다.

[0111] 평가예

[0112] 샘플 1 및 A에 대하여 PR650 (Spectroscan) Source Measurement Unit.를 이용하여 효율 및 휘도를 평가하여, 그 결과를 도 2 및 도 3에 각각 나타내었다. 도 2 및 3으로부터 본 발명을 따르는 유기 발광 소자인 샘플 1은 종래의 유기 발광 소자인 샘플 A에 비하여 우수한 효율 및 휘도를 가짐을 확인할 수 있다.

발명의 효과

[0113] 본 발명에 따르는 실세스퀴옥산계 화합물은 우수한 막 평탄화도 및 접착성을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라, 효율 및 휘도 등과 같은 전기적 특성도 우수하여, 유기 발광 소자에 사용하기 적합하다.

도면의 간단한 설명

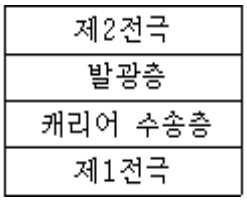
[0001] 도 1a 및 도 1b는 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 일 구현예의 구조를 각각 간략하게 나타낸 단면도이고,

[0002] 도 2는 본 발명을 따르는 유기 발광 소자와 종래의 유기 발광 소자의 전압-효율 특성을 각각 나타낸 그래프이고,

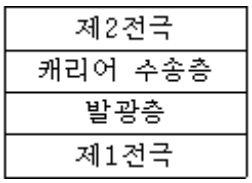
[0003] 도 3은 본 발명을 따르는 유기 발광 소자와 종래의 유기 발광 소자의 전압-휘도 특성을 각각 나타낸 그래프이다.

도면

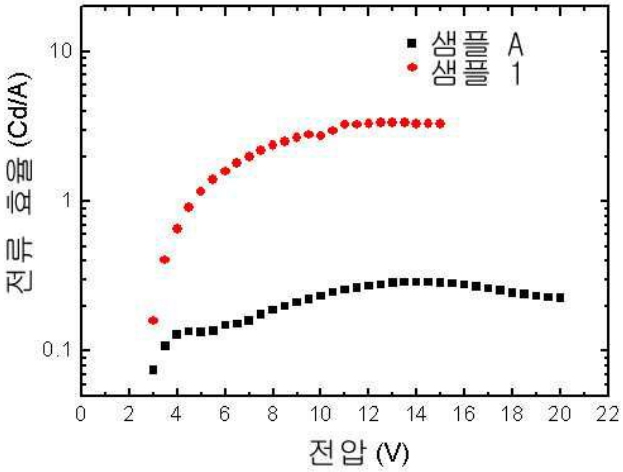
도면1a



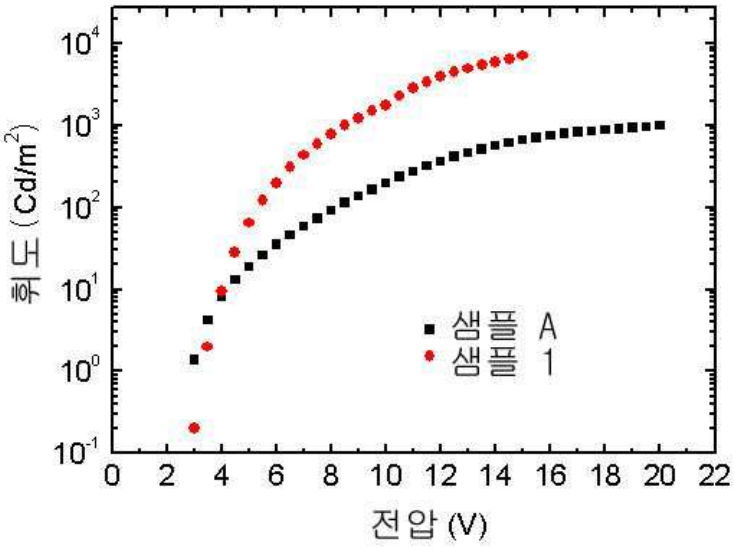
도면1b



도면2


샘플 A
샘플 1
전류 효율 (Cd/A)
10
1
0.1
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22
전압 (V)

도면3


휘도 (Cd/m²)
10⁴
10³
10²
10¹
10⁰
10⁻¹
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22
전압 (V)
샘플 A
샘플 1

专利名称(译)	标题：基于倍半硅氧烷的化合物和具有其的有机发光装置		
公开(公告)号	KR101156426B1	公开(公告)日	2012-06-18
申请号	KR1020050078426	申请日	2005-08-25
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三圣母工作显示有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三圣母工作显示有限公司		
[标]发明人	PARK JONG JIN 박종진 LEE TAE WOO 이태우 KAKIMOTO MASA AKI 가키모토마사아키 PU LYONG SUN 부용순		
发明人	박종진 이태우 가키모토마사아키 부용순		
IPC分类号	C09K11/06 C07F C07F7/21 C09K B82Y20/00		
CPC分类号	C08G77/50 C07F7/21 H01L51/0071 H01L51/5048 H01L51/0059 H01L51/0094 B82Y30/00 B82Y20/00 H01L2251/5369		
其他公开文献	KR1020070023991A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由下式（1）表示的倍半硅氧烷基化合物和具有硅倍半氧烷基化合物的有机发光器件： <式1> 上述通式（1）中的R 1，R 2，R 3，R 4，R 5，R 6，R 7和R 8参见本发明的详细说明。 该silse 通过使用squiaxanic化合物可以获得具有改善的电特性如亮度和效率的有机发光器件。 代表人物 - 图1a