



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0048758
(43) 공개일자 2008년06월03일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) C07D 265/38 (2006.01)

C07D 223/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0119124

(22) 출원일자 2006년11월29일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 매탄동 416

(72) 발명자

류이열

경기 용인시 상현동 금호베스트빌아파트 1-5단지
252동 1501호

손준모

경기 용인시 구성읍 보정리 성호 샤인일즈
112-802

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

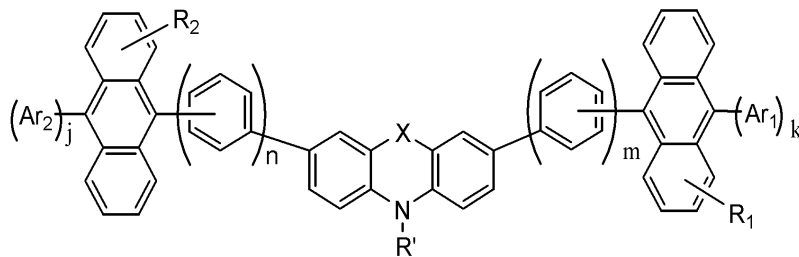
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 안트라센 유도체 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자

(57) 요약

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

<화학식 1>



상기 화학식 1 중, Ar₁, Ar₂, R₁, R₂, R', m, n, j, k 및 X는 발명의 상세한 설명을 참조한다.

상기 화합물을 이용하면 낮은 구동 전압, 우수한 효율 및 색순도를 갖는 유기 발광 소자를 얻을 수 있다.

대표도 - 도1a

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

(72) 발명자

루파스리라기니 다스

경기도 수원시 영통구 영통동 황골마을주공1단지아
파트 131-1801

최병기

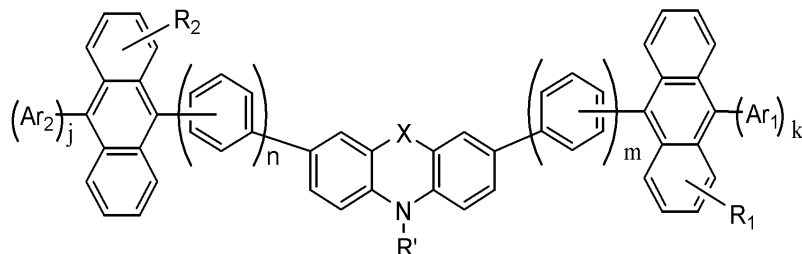
경기 화성시 태안읍 반월리 860 현대타운아파트
301동 1202호

특허청구의 범위

청구항 1

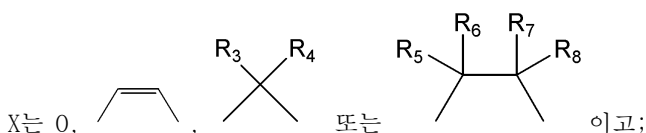
하기 화학식 1로 표시되는 안트라센 유도체 화합물:

<화학식 1>



상기 식에서,

Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₅ ~ C₃₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₃₀의 사이클로아릴기 및 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;



n, m, j 및 k는, 각각 독립적으로, 0 또는 1이고;

R₁ 및 R₂는, 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃ ~ C₂₀의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅ ~ C₂₀ 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₂₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₂₀의 아릴알킬기 및 치환 또는 비치환된 C₂ ~ C₂₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

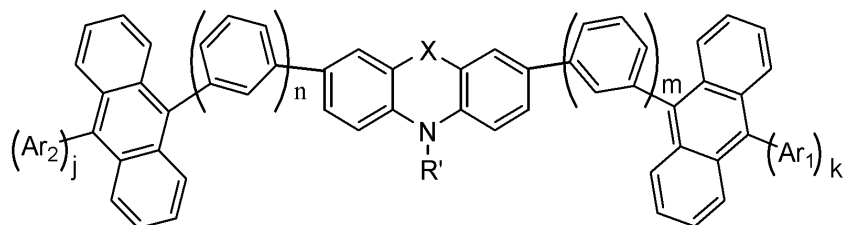
R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은, 각각 독립적으로, 수소 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₂ 알킬기이며; 및

R'는 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃ ~ C₂₀의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴알킬기이다.

청구항 2

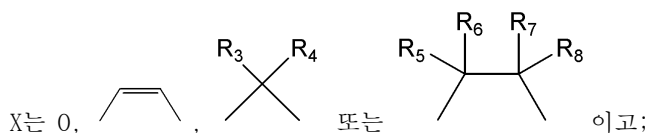
제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 안트라센 유도체 화합물:

<화학식 2>



상기 식에서,

Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₅ ~ C₃₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₃₀의 사이클로아릴기 및 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;



n, m, j 및 k는, 각각 독립적으로, 0 또는 1이고;

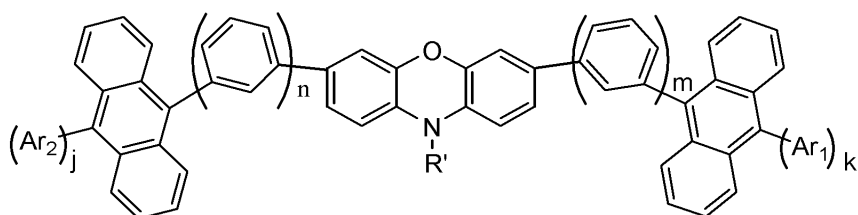
R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은, 각각 독립적으로, 수소 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₂ 알킬기이며; 및

R'는 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃ ~ C₂₀의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아랄킬기이다.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 3로 표시되는 것을 특징으로 하는 안트라센 유도체 화합물:

<화학식 3>



상기 식에서,

Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₅ ~ C₃₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₃₀의 사이클로아릴기 및 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

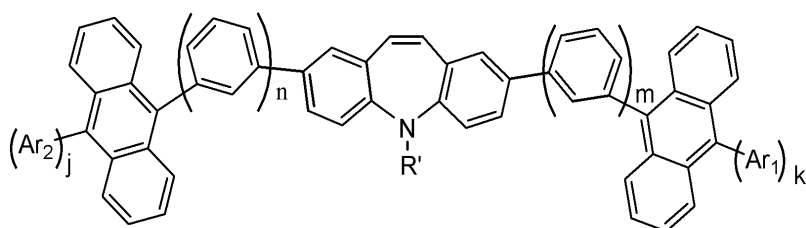
n, m, j 및 k는, 각각 독립적으로, 0 또는 1이고; 및

R'는 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃ ~ C₂₀의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아랄킬기이다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 안트라센 유도체 화합물:

<화학식 4>



상기 식에서,

Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₅ ~ C₃₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₃₀의 사이클로아릴기 및 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

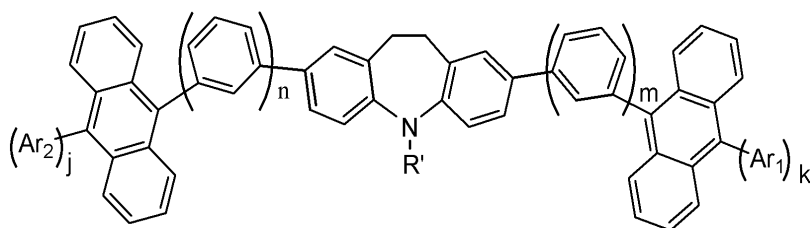
n, m, j 및 k는, 각각 독립적으로, 0 또는 1이고; 및

R'는 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃ ~ C₂₀의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아랄킬기이다.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 5으로 표시되는 것을 특징으로 하는 안트라센 유도체 화합물:

<화학식 5>



상기 식에서,

Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₅ ~ C₃₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₃₀의 사이클로아릴기 및 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

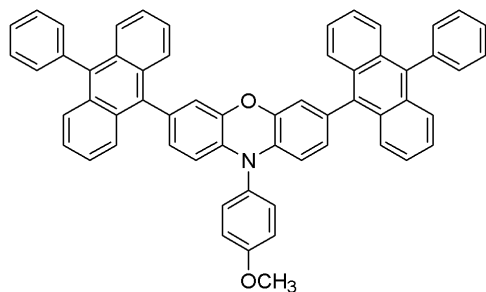
n, m, j 및 k는, 각각 독립적으로, 0 또는 1이고; 및

R'는 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃ ~ C₂₀의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴알킬기이다.

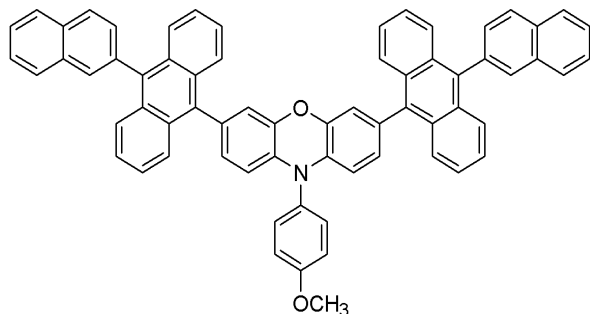
청구항 6

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 6 내지 화학식 11으로 표시되는 것을 특징으로 하는 안트라센 유도체 화합물.

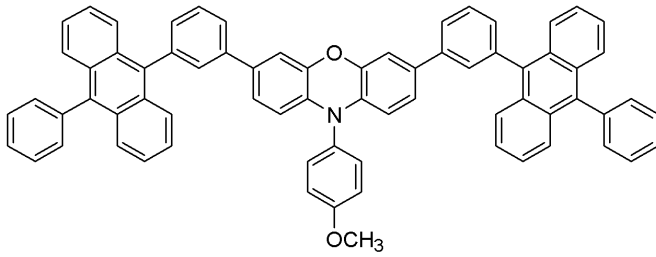
<화학식 6>



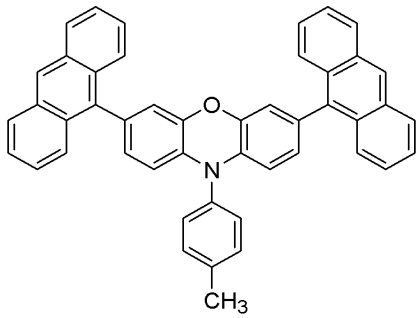
<화학식 7>



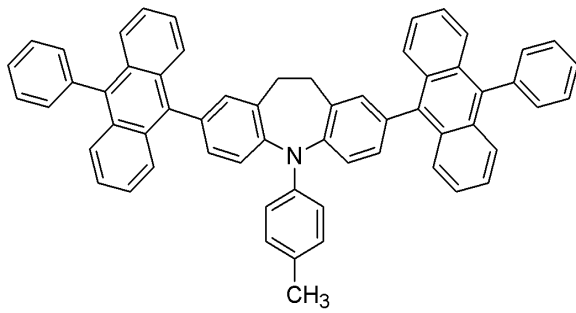
<화학식 8>



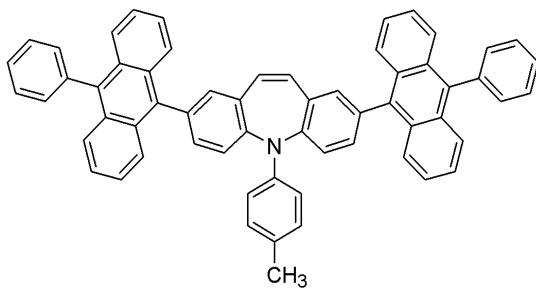
<화학식 9>



<화학식 10>



<화학식 11>



청구항 7

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기막이 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 8

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

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 소자가 제1전극/정공주입층/발광층/전자수송층/전자주입층/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.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <2> 본 발명은 안트라센 유도체 화합물 및 이를 구비한 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 우수한 전기적 특성을 가지며, 유기 발광 소자 적용시, 우수한 구동 전압, 효율 및 색순도 특성을 나타낼 수 있는 안트라센 유도체 화합물과 상기 안트라센 유도체 화합물을 포함한 유기막을 채용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.
- <3> 유기 발광 소자는 형광성 또는 인광성 유기 화합물 박막(이하, 유기막이라고 함)에 전류를 흘려주면, 전자와 홀이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 능동 발광형 표시 소자로서, 경량화가 가능하고, 부품이 간소하여 제작공정이 간단하며, 고화질에 광시야각을 확보하고 있다는 장점을 갖는다. 또한 동영상을 완벽하게 구현할 수 있고, 고색순도 구현이 가능하며, 저소비 전력과 저전압 구동이 가능하여 휴대용 전자기기에 적합한 전기적 특성을 갖고 있다.
- <4> 이스트만 코닥사(Eastman Kodak Co.)에서는 알루미늄 퀴놀리놀 착화합물층(Aluminum Quinolinol Complex Layer)과 트리페닐아민 유도체층(Triphenylamine Derivative Layer)을 이용한 다층 구조의 유기 발광 소자를 개발하였고 (미국 특허 US 4,885,211), 유기 발광층 형성시 저분자가 이용됨에 따라 자외선에서 적외선 영역에 이르기까지의 다양한 발광이 가능해졌다. (미국 특허 US 5,151,629).
- <5> 발광 소자(light emitting device)는 자발광형 소자로 시야각이 넓으며 콘트 라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답 시간이 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 Device : OLED)가 있는데, 유기 발광 소자는 무기 발광 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구가 이루어지고 있다.
- <6> 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 구조를 가질 수도 있다.
- <7> 유기 발광 소자에 사용하는 물질은 유기막의 제조 방법에 따라 진공증착성 물질과 용액도포성 물질로 나눌 수 있다. 진공 증착성 물질은 500℃이하에서 10^{-6} torr 이상의 증기압을 가질 수 있어야 하며, 주로 분자량 1200 이하의 저분자 물질이 바람직하다. 용액 도포성 물질로는 용제에 대한 용해성이 높아서 용액으로 제조 가능하여야 하며 주로 방향족 또는 복소환을 포함한다.
- <8> 진공 증착 방법을 사용하여 유기 발광 소자를 제조할 경우 진공 시스템의 사용으로 제조 비용이 증가하며 천연 색 디스플레이용 픽셀을 제조하기 위해 웨도우 마스크를 사용할 경우 고해상도의 픽셀을 제조하기 어렵다. 이에 반해 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스핀 코팅과 같은 용액 도포법의 경우에는 제조가 용이하고 제조 비용이 저렴하며 웨도우 마스크를 사용할 경우보다 상대적으로 우수한 해상도를 얻을 수 있다.
- <9> 그러나, 용액 도포법에 사용할 수 있는 물질들의 경우 발광 분자의 성능이 열적 안정성, 색순도 등의 측면에서 진공 증착법에 사용할 수 있는 물질에 비해 열등하였다. 또한 상기 성능이 우수한 경우에도 유기막으로 제조한 다음 점차 결정화하여 결정의 크기가 가시광선 파장의 범위에 해당하여 가시광선을 산란시켜 백탁 현상을 보일

수 있으며 핀홀(pin hole) 등이 형성되어 소자의 열화를 초래하기 쉽다는 문제점이 있었다.

<10> 일본 특허 공개번호 제1999-003782호에는 발광층 또는 정공주입층에 사용될 수 있는 화합물로서 2개의 나프틸기로 치환된 안트라센이 개시되어 있다. 그러나, 상기 화합물을 채용한 유기 발광 소자의 구동전압, 휘도, 효율 및 색순도 특성 등은 만족할 만한 수준에 이르지 못하는 바, 이의 개선이 시급하다.

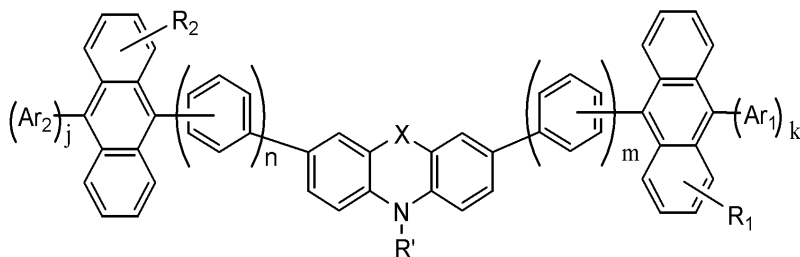
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<11> 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 유기 발광 소자의 구동전압, 효율 및 색순도 특성을 향상시킬 수 있는 안트라센 유도체 화합물 및 이를 구비한 유기 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

<12> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위한 제1 태양에서, 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 유도체 화합물을 제공한다:

화학식 1



<13>

<14> 상기 식에서,

<15> Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₅ ~ C₃₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₃₀의 사이클로아릴기 및 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

<16> X는 0, , 또는 이고;

<17> n, m, j 및 k는, 각각 독립적으로, 0 또는 1이고;

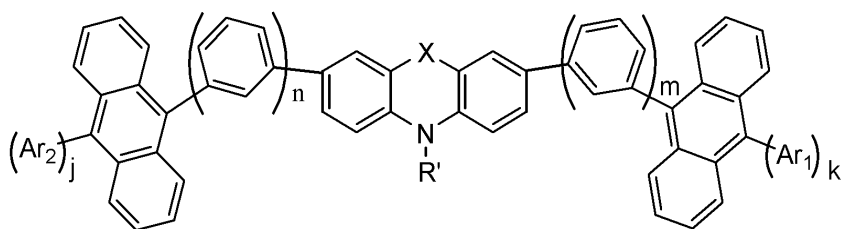
<18> R₁ 및 R₂는, 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃ ~ C₂₀의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅ ~ C₂₀ 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₂₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₂₀의 아릴알킬기 및 치환 또는 비치환된 C₂ ~ C₂₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

<19> R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은, 각각 독립적으로, 수소 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₂ 알킬기이며; 및

<20> R'는 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃ ~ C₂₀의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴알킬기이다.

<21> 바람직하게는, 상기 안트라센 유도체 화합물은 하기 화학식 2의 구조를 가진다.

화학식 2



<22>

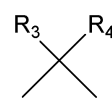
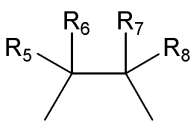
<23>

상기 식에서,

<24>

Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₅ ~ C₃₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₃₀의 사이클로아릴기 및 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

<25>

X는 0, ,  또는  이고;

<26>

n, m, j 및 k는, 각각 독립적으로, 0 또는 1이고;

<27>

R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은, 각각 독립적으로, 수소 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₂ 알킬기이며; 및

<28>

R'는 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃ ~ C₂₀의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴알킬기이다.

<29>

또한, 본 발명은 상기 다른 목적을 달성하기 위한 제2 태양에서, 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기막이 전술한 바와 같은 안트라센 유도체 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자를 제공한다.

<30>

상기 안트라센 유도체 화합물을 구비한 유기 발광 소자는 구동전압, 효율 및 색순도가 개선될 수 있다.

<31>

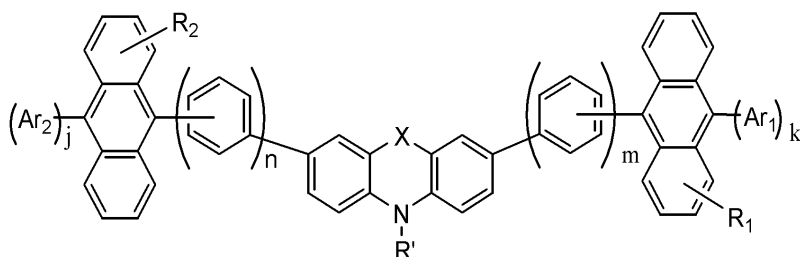
이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다.

<32>

본 발명의 제1 태양에서, 본 발명을 따르는 안트라센 유도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다:

<33>

<화학식 1>



<34>

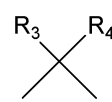
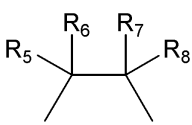
<35>

상기 식에서,

<36>

Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₅ ~ C₃₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₃₀의 사이클로아릴기 및 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

<37>

X는 0, ,  또는  이고;

<38>

n, m, j 및 k는, 각각 독립적으로, 0 또는 1이고;

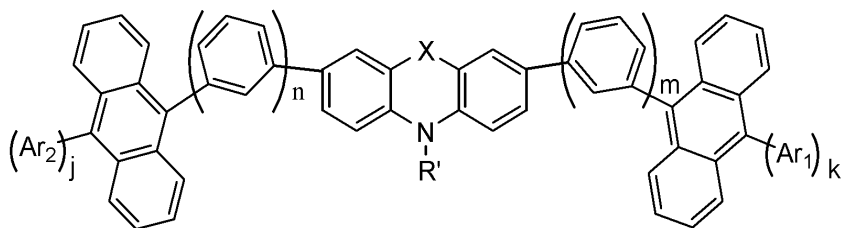
<39> R_1 및 R_2 는, 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된 $C_3 \sim C_{20}$ 의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 $C_5 \sim C_{20}$ 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{20}$ 의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴알킬기 및 치환 또는 비치환된 $C_2 \sim C_{20}$ 의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

<40> R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8 은, 각각 독립적으로, 수소 또는 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{12}$ 알킬기이며; 및

<41> R' 는 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된 $C_3 \sim C_{20}$ 의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{20}$ 의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴알킬기이다.

<42> 스페이서로서 페닐기가 도입된 경우, 즉, $n=1, m=1$ 인 경우, 바람직하게는, 상기 페닐렌은 메타-페닐렌의 위치로서 도입되는데, 즉, 상기 화학식 1의 안트라센 유도체 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이다:

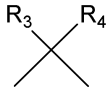
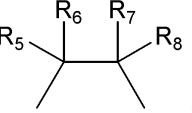
<43> <화학식 2>



<44>

<45> 상기 식에서,

<46> Ar_1 및 Ar_2 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 $C_5 \sim C_{30}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{30}$ 의 사이클로아릴기 및 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

<47> X 는 0, , , 또는  이고;

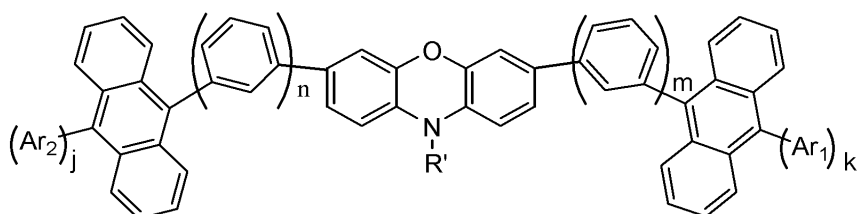
<48> n, m, j 및 k 는, 각각 독립적으로, 0 또는 1이고;

<49> R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8 은, 각각 독립적으로, 수소 또는 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{12}$ 알킬기이며; 및

<50> R' 는 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된 $C_3 \sim C_{20}$ 의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{20}$ 의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴알킬기이다.

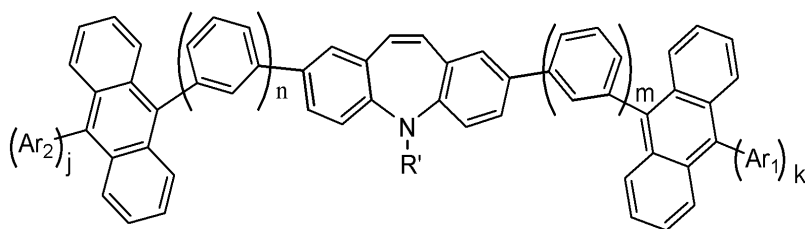
<51> 상기 안트라센 유도체 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 3 내지 5의 구조를 가진다.

화학식 3



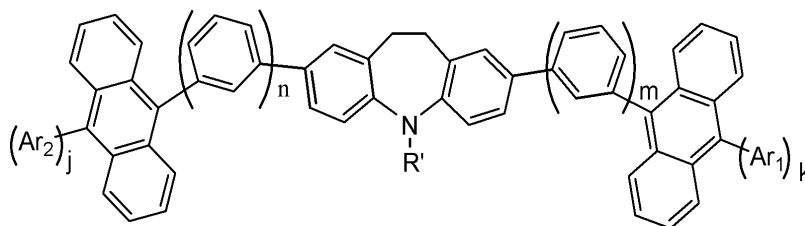
<52>

화학식 4



<53>

화학식 5



<54>

<55>

상기 화학식 3 내지 5에서,

<56>

Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₅ ~ C₃₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₃₀의 사이클로아릴기 및 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

<57>

n, m, j 및 k는, 각각 독립적으로, 0 또는 1이고; 및

<58>

R'는 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃ ~ C₂₀의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₂₀의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₃₀의 아랄킬기이다.

<59>

본 발명에서 사용되는 치환기인 비치환된 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬 중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기(-NH₂, -NH(R), -N(R')(R'')), R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기임), 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, C₁-C₂₀의 알킬기, C₁-C₂₀의 할로겐화된 알킬기, C₁-C₂₀의 알케닐기, C₁-C₂₀의 알키닐기, C₁-C₂₀의 헤테로알킬기, C₆-C₂₀의 아릴기, C₆-C₂₀의 아릴알킬기, C₆-C₂₀의 헤테로아릴기, 또는 C₆-C₂₀의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

<60>

상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기는 하나 이상의 방향족 고리를 포함하는 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 아릴기의 구체적인 예로는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸 등과 같은 방향족 그룹을 들 수 있고, 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

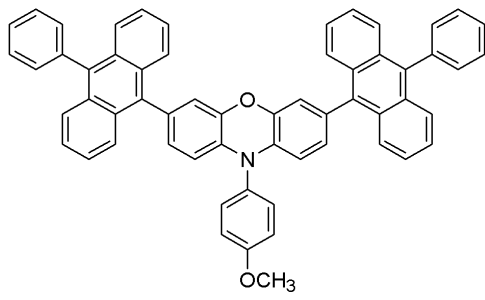
<61>

본 발명의 화학식에서 치환기 정의시 사용된 "치환된"의 의미는 임의의 치환기로 치환된 것을 의미하며, 상기 치환기의 예로서, 탄소수 1-12의 알킬기, 탄소수 1-12의 알콕시기, 불소, 염소와 같은 할로젠 원자, C₁-C₃₀ 저급 알킬아미노기, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기(-NH₂, -NH(R), -N(R')(R'')), R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 알킬기임), 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐화된 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 아릴알킬기, 헤테로아릴기, 또는 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴알킬기를 들 수 있다.

<62>

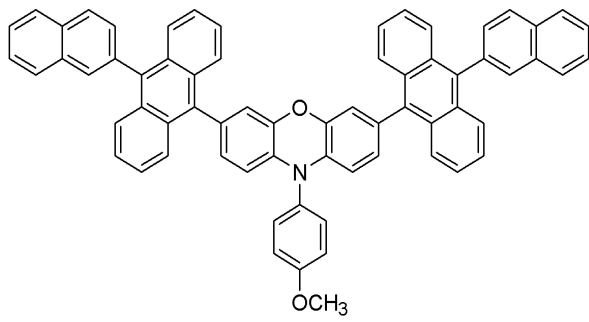
보다 상세하게 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명의 안트라센 유도체 화합물은 하기 화학식 6 내지 11 중 어느 하나로 표시되는 화합물일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다:

화학식 6



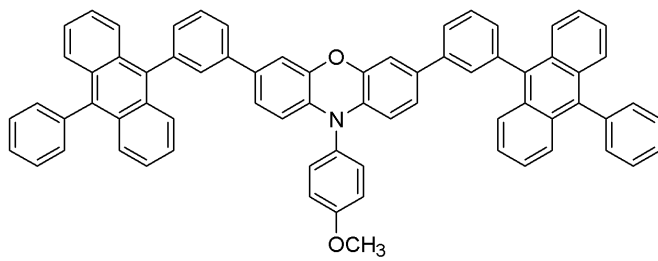
<63>

화학식 7



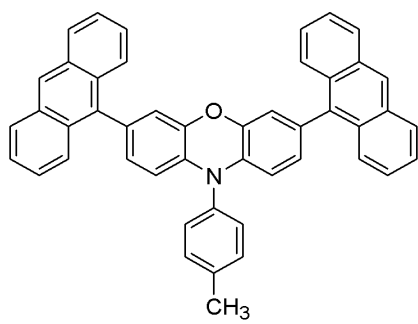
<64>

화학식 8



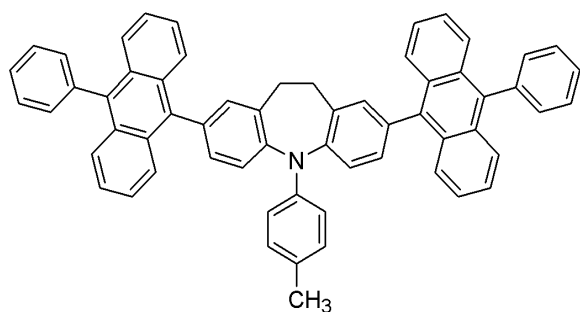
<65>

화학식 9



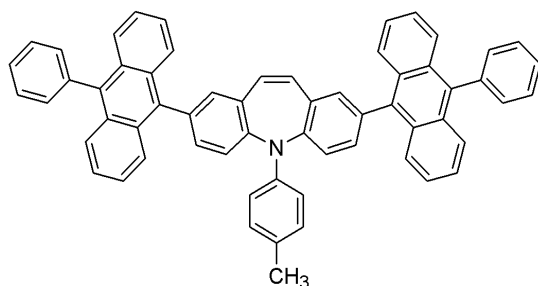
<66>

화학식 10



<67>

화학식 11



<68>

<69> 상기 화학식 1로 표시되는 본 발명에 따른 화합물은 통상의 합성 방법을 이용하여 합성될 수 있으며, 상기 화합물의 보다 상세한 합성 경로는 하기 합성예의 반응식을 참조한다.

<70> 본 발명의 제2 태양에서, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기막은 상기 화학식 1로 표시되는 안트라센 유도체 화합물을 포함한다.

<71> 바람직하게는, 본 발명에 따른 유기 발광 소자에서 상기 화학식 1의 화합물은 상기 화학식 2로 표시되는 화합물이다. 더욱 바람직하게는, 본 발명에 따른 유기 발광 소자에서 상기 화학식 1의 화합물은 상기 화학식 3 내지 5 중 어느 하나로 표시되는 화합물이다. 더 더욱 바람직하게는, 본 발명에 따른 유기 발광 소자에서 상기 화학식 1의 화합물은 상기 화학식 6 내지 11 중 어느 하나로 표시되는 화합물이다.

<72> 본 발명에 따른 안트라센 유도체 화합물은 유기막, 특히 발광층의 호스트로 사용되기에 적합하며, 청색 발광 특성을 가진다.

<73> 상기 발광층은 본 발명에 따른 화합물 이외에 다른 발광 물질을 더 포함할 수 있다.

<74> 본 발명에 따른 유기 발광 소자의 구조는 매우 다양할 수 있다. 즉, 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.

<75> 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 유기 발광 소자의 구체적인 예는 도 1a, 1b 및 1c를 참조한다. 도 1a의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖고, 도 1b의 유기 발광 소자는 제1전극/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖는다. 또한, 도 1c의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는다. 이때, 상기 발광층, 정공주입층 및 정공수송층 중 하나 이상은 본 발명에 따른 화합물을 포함할 수 있다.

<76> 본 발명에 따른 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.

<77> 이하, 본 발명에 따른 유기 발광 소자의 제조 방법을 도 1c에 도시된 유기 발광 소자를 참조하여, 살펴보기로 한다.

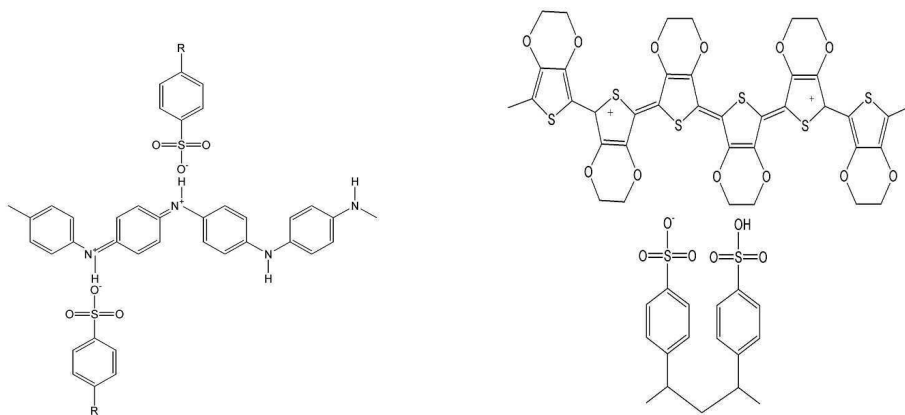
<78> 먼저 기관 상부에 높은 일함수를 갖는 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등에 의해 형성하여 제1전극을 형성한다. 상기 제1전극은 애노드 (Anode)일 수 있다. 여기에서 기관으로는 통상적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기관을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기관 또는 투명 플라스틱 기관이 바람직하다. 제1전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석 (ITO), 산화인듐아연 (IZO), 산화주석 (SnO₂), 산화아연 (ZnO) 등을 사용한다.

<79> 다음으로, 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공주입층(HIL)을 형성할 수 있다.

<80> 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 100 Å/sec, 막 두께는 통상 10 Å 내지 5 μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

<81> 스펀코팅법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 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.

<82> 상기 정공주입층 물질은 전술한 바와 같은 화학식 1 또는 화학식 2를 갖는 화합물일 수 있다. 또는, 예를 들어, 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/도데실벤젠술포산) 또는 PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid:폴리아닐린/캄페르술포산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트)) 등과 같은 공지된 정공주입 물질을 사용할 수 있다.



<83>

<84> Pani/DBSA

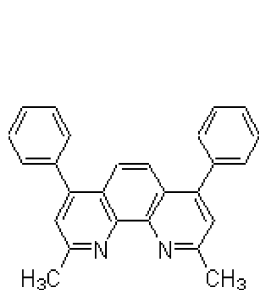
PEDOT/PSS

<85> 상기 정공주입층의 두께는 약 100 Å 내지 10000 Å, 바람직하게는 100 Å 내지 1000 Å일 수 있다. 상기 정공주입층의 두께가 100 Å 미만인 경우, 정공주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공주입층의 두께가 10000 Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

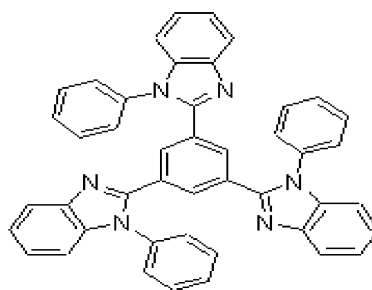
<86> 다음으로 상기 정공주입층 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스펀코팅법에 의하여 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착 조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

<87> 상기 정공수송층 물질은 전술한 바와 같은 상기 화학식 1을 갖는 화합물일 수 있다. 또는, 예를 들어, N-페닐 카르바졸, 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 등과 같은 공지된 정공수송 물질을 사용할 수 있다.

- <88> 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.
- <89> 다음으로 상기 정공수송층 상부에 진공증착법, 스퍼코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스퍼코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.
- <90> 상기 발광층은 전술한 바와 같이 본 발명을 따르는 화학식 1의 안트라센 유도체 화합물을 포함할 수 있다. 이 때, 화학식 1의 화합물에 적합한 공지의 형광호스트 재료가 함께 사용될 수 있거나, 공지의 도펀트 재료가 함께 사용될 수 있다. 상기 화학식 1의 안트라센 유도체 화합물을 인광호스트로서 단독, 또는 CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 또는 PVK(폴리(n-비닐카바졸)) 등과 함께 사용할 수 있다. 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.
- <91> 상기 화학식 1의 안트라센 유도체 화합물을 단독 호스트로 사용하는 경우, 도핑농도는 특별히 제한되지 않으나 통상적으로 상기 호스트 100 중량부를 기준으로 하여 상기 도펀트의 함량은 0.01 ~ 15 중량부이고, 단독 호스트가 아닌 경우 상기 호스트는 호스트 전체 100중량부 기준으로 30 ~ 99 중량부이다.
- <92> 상기 발광층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 발광층의 두께가 100Å 미만인 경우, 발광 특성이 저하될 수 있으며, 상기 발광층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- <93> 발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여, 상기 정공수송층 상부에 진공증착법, 스퍼코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 정공저지층(HBL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스퍼코팅법에 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, BCP, 알루미늄 착물(aluminum complex) 등을 들 수 있다.

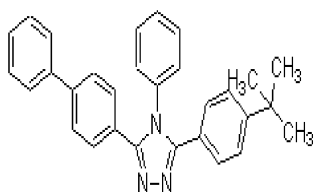


<94>

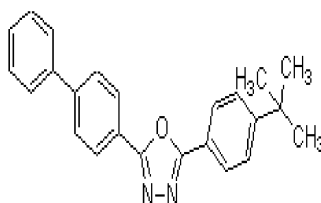


<95> 페난트롤린 함유 유기 화합물

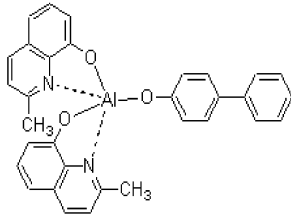
이미다졸 함유 유기 화합물



<96>



<97> 트리아졸 함유 유기 화합물 옥사디아졸 함유 화합물

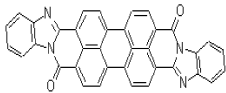


<98>

<99> BALq

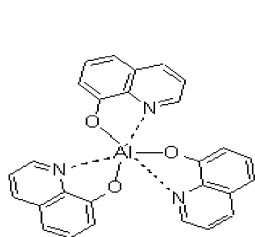
<100> 상기 정공저지층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 300Å일 수 있다. 상기 정공저지층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공저지 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공저지층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

<101> 다음으로 전자수송층(ETL)을 진공증착법, 또는 스펀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성한다. 진공증착법 및 스펀코팅법에 의해 전자수송층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 옥사졸계 화합물, 이소옥사졸계 화합물, 트리아졸계 화합물, 이소티아졸(isothiazole)계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 티아디아졸(thiadiazole)계 화합물, 페릴렌(perylene)계 화합물, 알루미늄 착물(예: Alq3(트리스(8-퀴놀리놀라토)-알루미늄(tris(8-quinolinolato)-aluminium) BALq, SALq, Almq3, 갈륨 착물(예: Gaq'20Piv, Gaq'20Ac, 2(Gaq'2))등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있다.



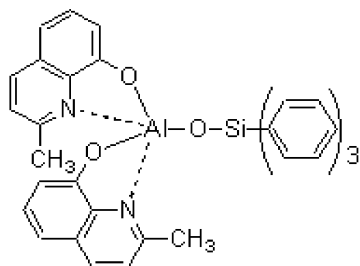
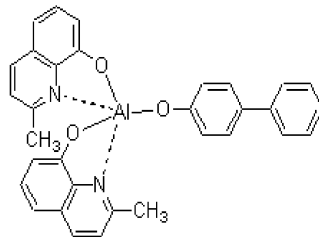
<102>

<103> 페릴렌계 화합물



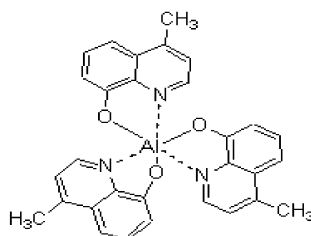
<104>

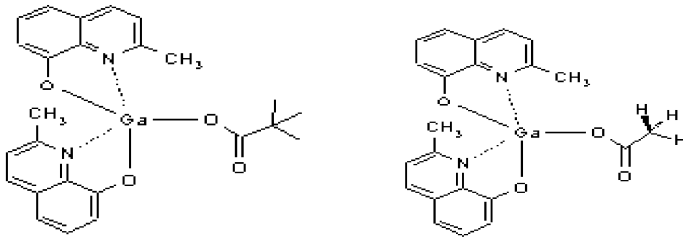
<105> Alq3 BALq



<106>

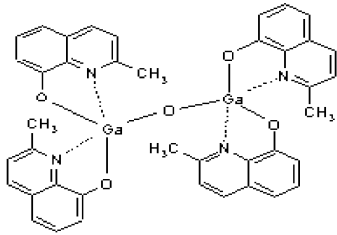
<107> SALq Almq3





Gaq'2OPiv

Gaq'2Oac



2(Gaq'2)

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.

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

전자 주입층으로서는 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, 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.

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.

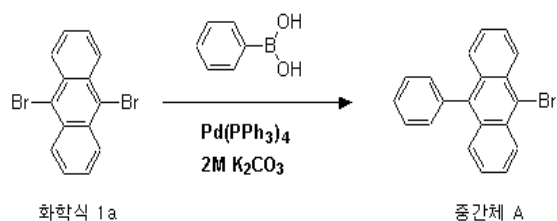
마지막으로 전자주입층 상부에 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법을 이용하여 제2전극을 형성할 수 있다. 상기 제2전극은 캐소드(Cathode)로 사용될 수 있다. 상기 제2전극 형성을 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 들 수 있다. 또한 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.

이하, 본 발명을 하기 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예 및 합성예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다.

합성예 1: 중간체 A의 제조

하기 반응식 1의 경로에 따라 중간체 A를 합성하였다.

반응식 1



<120>

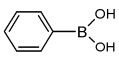
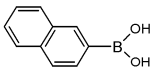
<121>

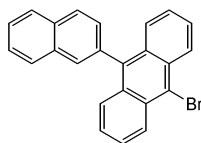
9,10-디브로모안트라센 (9,10-Dibromoanthracene) (4.00 g, 11.90 mmol)과 페닐보로닉 산 (phenylboronic acid) (1.60 g, 13.12 mmol) 을 톨루엔 (toluene) (100ml) 용매에 용해시키고, 여기에 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.68 g, 0.59 mmol) 및 2M K_2CO_3 (24 ml) 를 서서히 적가하여, 48 시간 동안 환류시키면서 반응하였다. 반응 후 온도를 상온으로 냉각시킨 후 용매를 감압하에서 제거하고, 반응혼합물을 클로로포름 (chloroform) 으로 추출하였다. 추출한 용액을 염화나트륨 과포화 용액 및 물 (H_2O) 로 2회 세척한 다음, 유기층을 수거하여, 무수 마그네슘설 페이트로 건조시켰다. 이 후, 용매를 증발시켜, 조(crude)생성물을 얻은 다음, 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리 정제하여, 2.27 g(수율 57 %)의 중간체 A 화합물을 얻었다.

<122>

합성예 2: 중간체 B의 제조

<123>

합성예 1에서  대신  를 사용하여 화학식 1a 화합물과 반응시켰다는 점을 제외하고, 상



기 합성예 1과 동일한 방법으로 중간체 B 를 합성하였다.

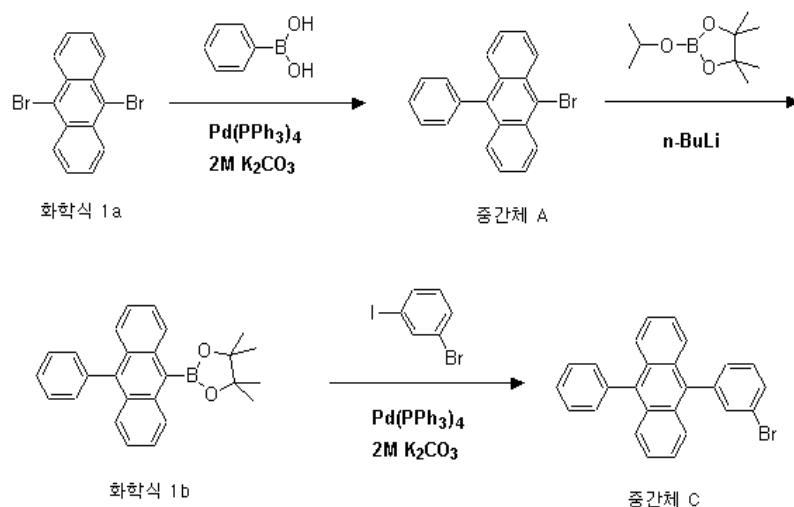
<124>

합성예 3: 중간체 C의 제조

<125>

하기 반응식 2의 경로에 따라 중간체 C를 합성하였다.

반응식 2



<126>

<127>

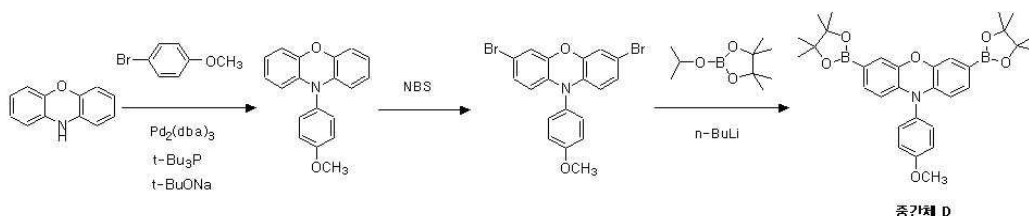
상기 합성예 1과 동일하게 중간체 A를 합성하고, 얻어진 중간체 A 화합물 (2.20 g, 6.60 mmol)을 테트라히드로퓨란 (tetrahydrofuran) (100 ml) 용매에 녹인 후, -78°C 에서 n-부틸리튬 (4.6 ml, 7.36 mmol, 1.6 M 용액)과

2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 (2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (1.48 ml, 7.25 mmol)을 서서히 적가한 다음, 서서히 온도를 상온까지 올리고, 상온에서 15 시간 동안 반응시킨 후, 물 (H₂O) (50 ml)을 넣어 반응을 종결 한 다음, 반응혼합물을 클로로포름 (chloroform)으로 추출하였다. 추출한 용액을 염화나트륨 과포화 용액 및 물 (H₂O) 로 2회 세척한 다음, 유기층을 수거하여, 무수 마그네슘설페이트로 건조시켰다. 이 후, 용매를 증발시켜, 조 (crude)생성물을 얻은 다음, 실리카젤 관 크로마토그래피로 분리 정제하여, 1.53 g(수율 61 %)의 화학식 1b 화합물을 얻었다. 중간체 C 화합물은 상기 중간체 A 화합물 합성에서 9,10-디브로모안트라센 (9,10-Dibromoanthracene) 대신에 3-브로모이오도벤젠 (3-bromiodobenzene)을 사용하고 페닐보로닉 산 (phenylboronic acid) 대신에 화학식 1b 화합물 (2.75 g, 7.23 mmol)을 사용하는 것 외에는 중간체 A 화합물을 합성하는 동일한 방법으로 합성하여 중간체 C 화합물 (1.80 g, 수율 61 %)을 얻었다.

<128> **합성예 4: 중간체 D의 제조**

<129> 하기 반응식 3의 경로에 따라 중간체 D를 합성하였다.

반응식 3

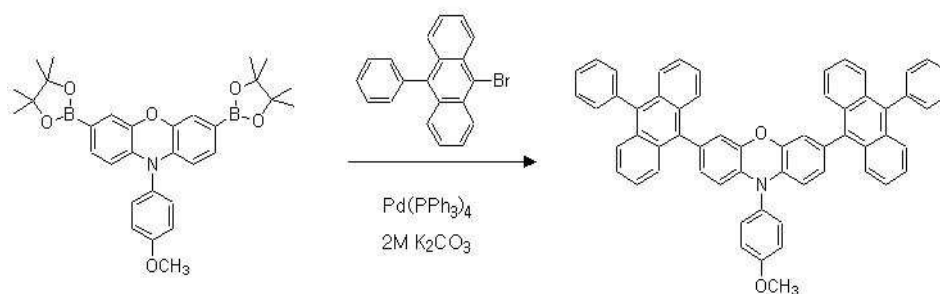


<130>

<131> 페녹사진 (Phenoxazine) (2.00 g, 10.92 mmol), 4-브로모아니솔 (4-Bromoanisole) (2.25 g, 12.03 mmol), Pd2(dba)₃ (0.10 g, 0.11 mmol), t-Bu3P (0.067 g, 0.33 mmol) 그리고 t-BuONa (1.57 g, 16.34 mmol)을 톨루엔 (toluene) (100ml) 용매에 용해시키고, 15 시간 동안 환류시키면서 반응하였다. 반응 후 온도를 상온으로 냉각시킨 후 용매를 감압하에서 제거하고, 반응혼합물을 클로로포름 (chloroform) 으로 추출하였다. 추출한 용액을 염화나트륨 과포화 용액 및 물 (H₂O) 로 2회 세척한 다음, 유기층을 수거하여, 무수 마그네슘설페이트로 건조시켰다. 이 후, 용매를 증발시켜, 조(crude)생성물을 얻은 다음, 실리카젤 관 크로마토그래피로 분리 정제하여, 2.27g (수율 72 %)의 페녹사진의 N 위치에 아니솔이 치환된 화합물을 얻었다. 상기 화합물 (2.00 g, 6.91 mmol)을 클로로포름 (chloroform) (100 ml)에 녹인 후 아세트 산 (acetic acid) (100 ml)을 첨가 하고, 0 ℃에서 NBS (N-Bromosuccinimide) (2.70 g, 15.20 mmol)를 소량씩 첨가한 후, 반응 온도를 상온으로 올리고 상온에서 10 시간 동안 반응하였다. 반응 후 용매를 감압하에서 제거하고, 반응혼합물을 클로로포름 (chloroform)으로 추출하였다. 추출한 용액을 염화나트륨 과포화 용액 및 물 (H₂O) 로 2회 세척한 다음, 유기층을 수거하여, 무수 마그네슘설페이트로 건조시켰다. 이 후, 용매를 증발시켜, 조(crude)생성물을 얻은 다음, 실리카젤 관 크로마토그래피로 분리 정제하여, 2.62g (수율 85 %)의 디브로모 화합물이 치환된 페녹사진 유도체 화합물을 얻었다. 상기 화합물 (1.47 g, 3.29 mmol)을 테트라히드로퓨란 (tetrahydrofuran) (100 ml) 용매에 녹인 후, -78℃에서 n-부틸리튬 (4.6 ml, 7.36 mmol, 1.6 M 용액)과 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 (2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (1.48 ml, 7.25 mmol)을 서서히 적가한 다음, 서서히 온도를 상온까지 올리고, 상온에서 15 시간 동안 반응시킨 후, 물 (H₂O) (50 ml)을 넣어 반응을 종결 한 다음, 반응혼합물을 클로로포름 (chloroform)으로 추출하였다. 추출한 용액을 염화나트륨 과포화 용액 및 물 (H₂O) 로 2회 세척한 다음, 유기층을 수거하여, 무수 마그네슘설페이트로 건조시켰다. 이 후, 용매를 증발시켜, 조(crude)생성물을 얻은 다음, 실리카젤 관 크로마토그래피로 분리 정제하여, 1.16g (수율 65 %)의 중간체 D 화합물을 얻었다.

<132> **합성예 5: 화학식 6의 화합물 제조**

반응식 4



<133>

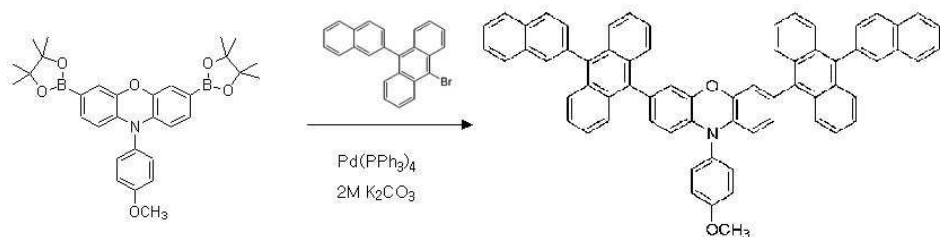
<134>

상기 중간체 D 화합물 (2.50 g, 4.62 mmol)과 중간체 A 화합물 (4.63 g, 13.89 mmol) 을 톨루엔 (toluene) (100ml) 용매에 용해시키고, 여기에 Pd(PPh₃)₄ (0.54 g, 0.67 mmol) 및 2M K₂CO₃ (13 ml) 를 서서히 적가하여, 48 시간 동안 환류시키면서 반응하였다. 반응 후 온도를 상온으로 냉각시킨 후 용매를 감압하에서 제거하고, 반응혼합물을 클로로포름 (chloroform) 으로 추출하였다. 추출한 용액을 염화나트륨 과포화 용액 및 물 (H₂O) 로 2회 세척한 다음, 유기층을 수거하여, 무수 마그네슘설페이트로 건조시켰다. 이 후, 용매를 증발시켜, 조 (crude) 생성물을 얻은 다음, 실리카겔 판 크로마토그래피로 분리 정제하여, 2.24g (수율 61 %)의 화학식 6의 화합물을 얻었다.

<135>

합성예 6: 화학식 7의 화합물 제조

반응식 5



<136>

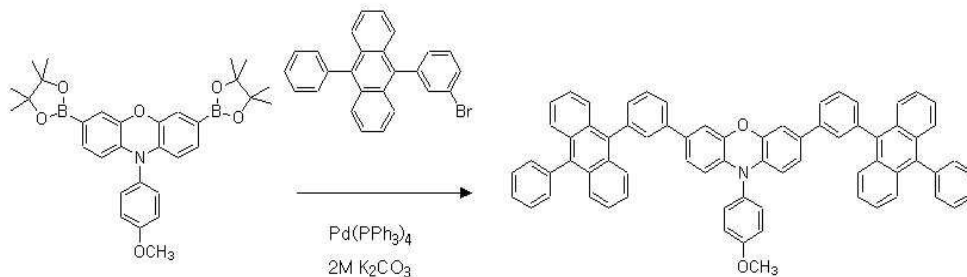
<137>

상기 화학식 6의 화합물의 합성예에서, 중간체 A 대신 중간체 B를 사용하여 화학식 7의 화합물을 합성하였다. 그 결과, 2.35 g(수율 57 %)의 화학식 7의 화합물을 얻었다.

<138>

합성예 7: 화학식 8의 화합물 제조

반응식 6



<139>

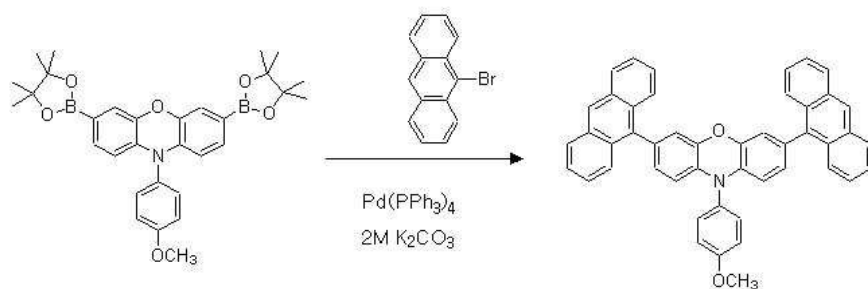
<140>

상기 화학식 6의 화합물의 합성예에서, 중간체 A 대신 상기 중간체 C를 사용하여 화학식 8의 화합물을 합성하였다. 그 결과, 2.23g (수율 51 %)의 화학식 8의 화합물을 얻었다.

<141>

합성예 8: 화학식 9의 화합물 제조

반응식 7

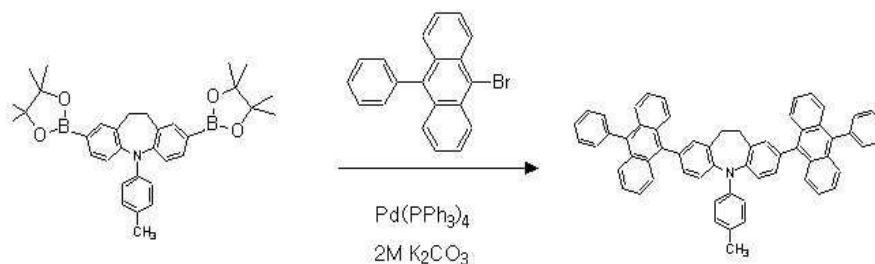


<142>

<143> 상기 화학식 6의 화합물의 합성예에서, 중간체 A 대신 9-브로모안트라센 (9-Bromoanthracene)를 사용하여 화학식 9의 화합물을 합성하였다. 그 결과, 2.05g (수율 71%)의 화학식 9의 화합물을 얻었다.

<144> **합성예 9: 화학식 10의 화합물 제조**

반응식 8

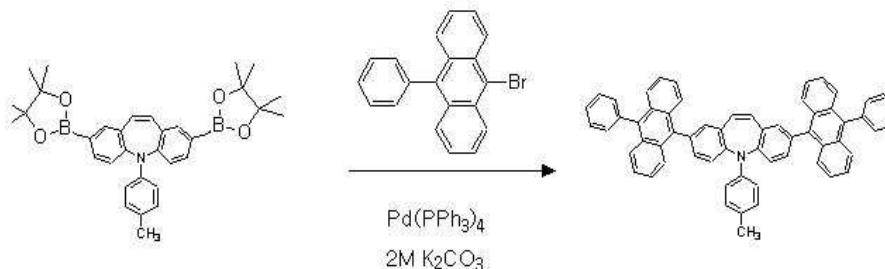


<145>

<146> 상기 화학식 6의 화합물의 합성예에서, 중간체 D 대신 상기 반응식 8의 출발물질을 사용하고, 중간체 A 를 사용하여 화학식 8의 화합물을 합성하였다. 그 결과, 1.90g (수율 52 %)의 화학식 10의 화합물을 얻었다.

<147> **합성예 10: 화학식 11의 화합물 제조**

반응식 9



<148>

<149> 상기 화학식 6의 화합물의 합성예에서, 중간체 D 대신 상기 반응식 9의 출발물질을 사용하고, 중간체 A 를 사용하여 화학식 8의 화합물을 합성하였다. 그 결과, 1.75g (수율 48 %)의 화학식 11의 화합물을 얻었다.

<150> **평가예 1: 발광 특성 평가**

<151> 용액상 및 필름상에서의 재료의 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 평가함으로써, 각 합성된 화합물의 발광 특성을 평가하였다.

<152> 용액상의 광학특성을 평가하기 위해, 화학식 3의 화합물을 톨루엔에 10mM 농도로 희석시켜, 제논(Xenon) 램프가 장착되어 있는 ISC PC1 스펙트로플루오로미터 (Spectrofluorometer)를 이용하여, PL(Photoluminescence) 스펙트럼을 측정하였다. 이를 화학식 4 내지 8의 화합물에 대하여 반복하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<153> 또한, 필름상의 광학특성을 평가하기 위해 퀴츠(quartz) 기판을 준비하여 아세톤과 순수 물로 세척하였다. 이후, 상기 화학식 3의 화합물을 상기 기판에 스핀 코팅한 다음 110℃의 온도로 30분 동안 열처리하여, 1000Å의 두께의 필름을 형성하였다. 상기 필름에 대하여 PL 스펙트럼을 측정하였다. 이를 화학식 4 내지 8의 화합물에 대하여 반복하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 1

<154>

화합물	최대 흡수 파장(nm)	최대 PL 파장(nm)
화학식 6	356, 376, 396	484
화학식 7	357, 377, 397	495
화학식 8	357, 376, 397	415, 442
화학식 9	356, 377, 397	480
화학식 10	357, 377, 397	412, 432
화학식 11	357, 377, 395	485

표 2

<155>

화합물	최대 흡수 파장(nm)	최대 PL 파장(nm)
화학식 6	360, 380, 400	495
화학식 7	362, 382, 402	510
화학식 8	361, 380, 401	423, 450
화학식 9	361, 382, 402	491
화학식 10	361, 380, 401	422, 441
화학식 11	362, 382, 403	497

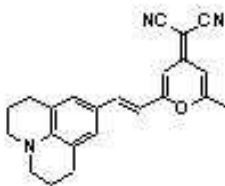
<156> 상기 표 1 및 2의 결과로써, 본 발명에 따른 재료는 유기 발광 소자에 적용되기 적합한 발광 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.

<157>

실시예 1

<158>

상기 합성된 화학식 6, 7, 9 또는 11의 화합물의 호스트로 사용하고 상기 DCM2를 발광층의 도펀트로 사용하여, 다음과 같은 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제작하였다: ITO(1000Å)/α-NPD(60nm)/(본 발명의 화합물 99 중량%/DCM2 1 중량%) (30nm)/ALq3(40nm)/LiF(1nm)/Al(200nm). 하기 화학식은 DCM2의 구조를 나타낸다.



<159>

<160>

애노드는 15Ω/cm² (1000Å) ITO 유리 기판을 50mm×50mm×0.7mm 크기로 절단하여 아세톤 이소프로필 알콜과 순수한 물 속에서 각 15분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 α-NPD를 60nm의 두께로 진공증착 한 후, 본 발명의 재료/DCM2를 99 중량%/1 중량%의 비율로 혼합하여 30nm의 두께로 혼합진공 증착하여 발광층을 형성하였다. 이후, 상기 발광층 상부에 ALq3를 40nm의 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상부에 LiF 1nm (전자주입층)과 Al 200nm (캐소드)을 순차적으로 진공증착하여, 도 1b에 도시된 바와 같은 유기 발광 소자를 제조하였다. 만들어진 소자에 대한 발광 특성을 하기 표 3에 나타내었다.

<161>

비교예 1

<162>

본 발명의 화합물 대신 Alq3만을 발광 물질로 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하여 그 발광 특성을 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

<163>

화합물	구동전압 (V)	최대 전류 효율 (Max.Current Efficiency) (cd/A)	외부 양자 효율(External Quantum Efficiency) (%)	CIE색좌표 (~100cd/m ²)
비교예 1(ALq3)	3.7	1.7	0.2	(0.62, 0.38)
화학식 6	3.2	3.9	1.8	(0.58, 0.42)
화학식 7	3.5	3.7	1.6	(0.54, 0.44)
화학식 9	3.2	3.8	1.7	(0.60, 0.40)
화학식 11	3.3	3.7	1.5	(0.61, 0.40)

<164>

실시예 2

<165>

상기 합성된 화학식 6, 7, 9 또는 11의 화합물의 호스트로 사용하고 DPAVB_i를 발광층의 도펀트로 사용하여, 다음과 같은 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제작하였다: ITO(1000 Å)/(M-TDATA)(35nm)/α-NPD(30nm)/(본 발명의 화합물 95 중량%/DPAVB_i 5 중량%)(35nm)/ALq3(18nm)/LiF(0.7nm)/Al(150nm).

<166>

애노드는 15Ω/cm² (1000 Å) ITO 유리 기판을 50mm×50mm×0.7mm 크기로 절단하여 아세톤 이소프로필 알콜과 순수한 물 속에서 각 15분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 M-TDATA를 35nm의 두께로 진공증착하고, 그 상부에 α-NPD를 30nm의 두께로 진공증착 한 후, 본 발명의 재료 /DPAVB_i를 95 중량%/ 5 중량%의 비율로 혼합하여 35nm 의 두께로 두께로 혼합진공 증착하여 발광층을 형성하였다. 이 후, 상기 발광층 상부에 ALq3를 18nm의 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상부에 LiF 0.7nm (전자주입층)과 Al 150 nm (캐소드)을 순차적으로 진공증착하여, 도 1b에 도시된 바와 같은 유기 발광 소자를 제조하였다. 만들어진 소자에 대한 발광 특성을 하기 표 4에 나타내었다.

<167>

비교예 2

<168>

본 발명의 화합물 대신 DPAVB_i만을 발광 물질로 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 2에서와 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하여 그 발광 특성을 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

<169>

화합물	구동전압 (V)	최대 전류 효율 (Max.Current Efficiency) (cd/A)	외부 양자 효율(External Quantum Efficiency) (%)	CIE색좌표 (~100cd/m ²)
비교예 2(DPAVB _i)	4.5	2.10	0.9	(0.15, 0.23)
화학식 8	3.8	6.06	3.8	(0.15, 0.20)
화학식 10	3.7	6.51	4.1	(0.15, 0.21)

<170>

이상의 실시예로부터 본 발명의 화합물을 사용하여 제조된 발광층을 포함하는 유기 발광 소자는 인광 및 형광 재료로서 우수한 EL 발광특성을 갖는 것을 알 수 있었다.

발명의 효과

<171>

본 발명을 따르는 화학식 1로 표시되는 화합물은 용해성이 우수할 뿐만 아니라 우수한 발광 특성 및 열 안정성을 갖는다. 따라서, 본 발명을 따르는 화합물을 이용하면 낮은 구동전압, 우수한 색순도를 갖는 유기 발광 소자를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1>

도 1a 내지 도 1c는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 소자의 적층 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도면

도면1a

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

도면1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
제1전극

도면1c

제2전극
전자주입층
전자수송층
정공저지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

专利名称(译)	蕙衍生物化合物和使用其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020080048758A	公开(公告)日	2008-06-03
申请号	KR1020060119124	申请日	2006-11-29
[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		
[标]发明人	LYU YI YEOL 류이열 SON JHUN MO 손준모 RUPASREERAGINI DAS 루파스리라기니다스 CHOI BYOUNG KI 최병기		
发明人	류이열 손준모 루파스리라기니다스 최병기		
IPC分类号	C09K11/06 C07D265/38 C07D223/22		
CPC分类号	C07D265/38 C07D223/22 C09B1/00 C09B19/00 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1033 H01L51/0058 H01L51/0072 H01L51/5012 H05B33/14		
其他公开文献	KR101236428B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供一种蕙衍生物化合物和使用该化合物的有机发光器件，以降低驱动电压并提高效率和色纯度。组成：蕙衍生物化合物由式1表示，其中Ar1和Ar2独立地为取代或未取代的C5-C30芳基，取代或未取代的C1-C30环芳基，或取代或未取代的C6-C30芳烷基；X为O，或由式(a)和(b)表示的基团；n，m，j和k独立地为0或1；R1和R2独立地为H，卤原子，氰基，羟基，取代或未取代的C1-C20烷基，取代或未取代的C3-C20环烷基，取代或未取代的C5-C20杂环烷基，取代或未取代的C1-C20烷氧基，取代或未取代的C6-C20芳基，取代或未取代的C6-C20芳烷基，或取代或未取代的C2-C20杂芳基；R是取代或未取代的C1-C20烷基，取代或未取代的C3-C20环烷基，取代或未取代的C1-C20烷氧基，取代或未取代的C6-C30芳基，或取代或未取代的C6-C30芳烷基；R 3至R 8独立地为H，或取代或未取代的C 1 -C 12烷基。©KIPO 2008

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극