



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년03월29일
(11) 등록번호 10-1247626
(24) 등록일자 2013년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0066553
(22) 출원일자 2009년07월21일
심사청구일자 2010년11월30일
(65) 공개번호 10-2010-0028471
(43) 공개일자 2010년03월12일
(30) 우선권주장
1020080087317 2008년09월04일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070078613 A

(73) 특허권자
제일모직주식회사
경상북도 구미시 구미대로 58 (공단동)
(72) 발명자
김영훈
경기도 안양시 만안구 삼덕로63번길 17 (안양동)
유은선
경기도 안양시 동안구 관악대로263번길 49-11, 지
송빌라 202호 (비산동)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

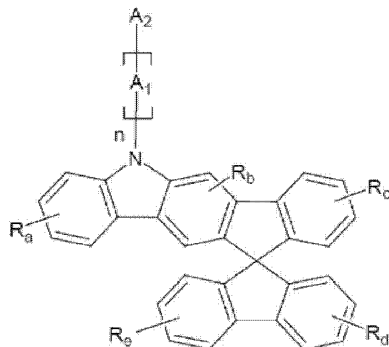
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **유기광전소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기광전소자**

(57) 요약

본 발명은 유기광전소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기광전소자에 관한 것으로, 상기 유기광전소자용 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.

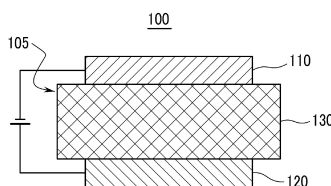
[화학식 1]



상기 화학식 1에서 A₁, A₂, R_a 내지 R_e, 및 n의 정의는 명세서에 기재된 바와 같다.

본 발명에 따른 유기광전소자용 화합물은 인광성의 발광을 이용하여 유기발광소자를 비롯한 유기광전소자에서 정공주입, 정공수송, 발광, 또는 전자주입 및/또는 전자수송의 역할을 할 수 있으며, 적절한 도펀트와 함께 발광 호스트로서의 역할도 할 수 있다. 또한, 상기 화합물은 전기화학적 안정성 및 열적 안정성이 매우 우수하여, 유기광전소자에 적용함으로써 효율, 구동전압 및 수명 면에서 우수한 효과를 가지는 유기광전소자의 제조가 가능해진다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정성현

경기도 군포시 산본천로 119-9, 주공11단지아파트
1106동 212호 (산본동)

김형선

경기도 수원시 권선구 하탑로 37, 301호 (탑동)

이호재

경기 용인시 기흥구 중동 백현마을 동일하이빌
2101동 1904호

채미영

경기 용인시 수지구 동천동 동천마을 현대2차홈타운 203동 1803호

박영성

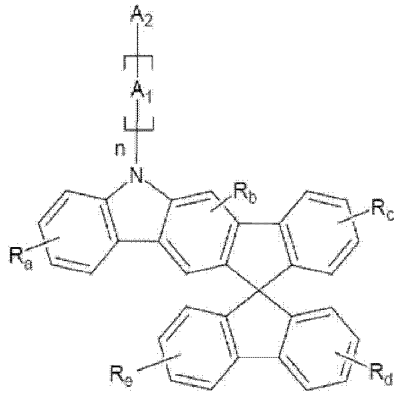
경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기광전소자용 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서

A₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기; NR(이 때, R은 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 이루어진 군에서 선택됨.)로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

A₂는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기; NR'R"(이 때, R' 및 R"은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 이루어진 군에서 선택됨.)로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

R_a 내지 R_e는 서로 같거나 다른 것으로, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 저급 알킬기, 카바졸릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아민기이고,

단, 상기 A₁ 및 A₂ 중에서 선택되는 적어도 어느 하나는 방향족링을 포함하고,

n은 0 내지 3의 정수이고, 단, 상기 n이 2 이상의 정수인 경우, A₁은 서로 동일하거나 상이할 수 있음.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 A₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기이고,

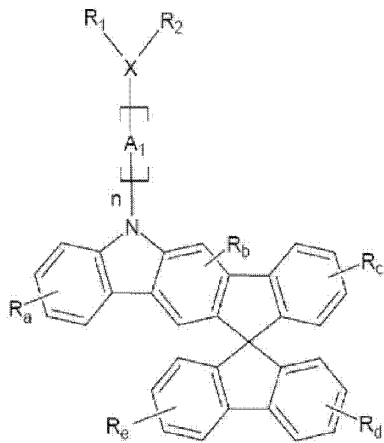
A₂는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기; 또는 NR'R"(이 때, R' 및 R"은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 이루어진 군에서 선택됨.)인 것인 유기광전소자용 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기광전소자용 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것인 유기광전소자용 화합물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서

A₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기; NR(이 때, R은 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 이루어진 군에서 선택됨.)로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

X는 N이고,

R₁ 및 R₂는 서로 같거나 다른 것으로, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, 이 때, 상기 R₁ 및 R₂는 융합링을 형성할 수 있고,

R_a 내지 R_c는 서로 같거나 다른 것으로, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 저급 알킬기, 카바졸릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아민기이고,

단, 상기 A₁, R₁ 및 R₂ 중에서 선택되는 적어도 어느 하나는 방향족링을 포함하고,

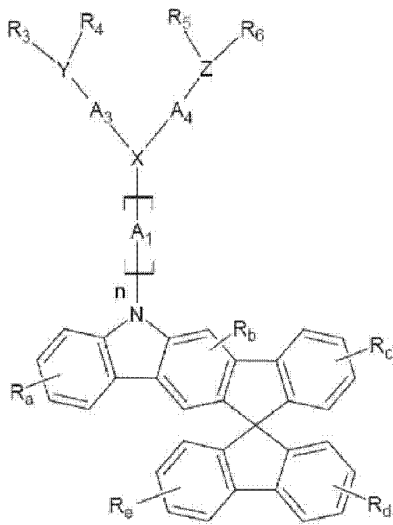
n은 1 내지 3의 정수이고, 단, 상기 n이 2 이상의 정수인 경우, 둘 이상의 A₁은 서로 동일하거나 상이할 수 있음.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기광전소자용 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 것인 유기광전소자용 화합물:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서

A₁, A₃ 및 A₄는 서로 같거나 다른 것으로, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기; NR(이 때, R은 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 이루어진 군에서 선택됨.)로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

X, Y 및 Z는 N이고,

R₃ 내지 R₆은 서로 같거나 다른 것으로, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, 상기 R₃ 내지 R₆은 융합링을 형성할 수 있고,

R_a 내지 R_e는 서로 같거나 다른 것으로, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 저급 알킬기, 카바졸릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아민기이고,

단, 상기 A₁, A₃, A₄ 및 R₃ 내지 R₆ 중에서 선택되는 적어도 어느 하나는 방향족링을 포함하고,

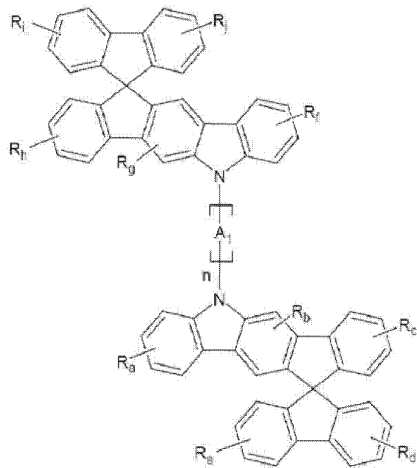
n은 1 내지 3의 정수이고, 단, 상기 n이 2 이상의 정수인 경우, 둘 이상의 A₁은 서로 동일하거나 상이할 수 있음.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기광전소자용 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 것인 유기광전소자용 화합물:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서

A₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기; NR(이 때, R은 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 이루어진 군에서 선택됨.)로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

R_a 내지 R_j는 서로 같거나 다른 것으로, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 저급 알킬기, 카바졸릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아민기이고,

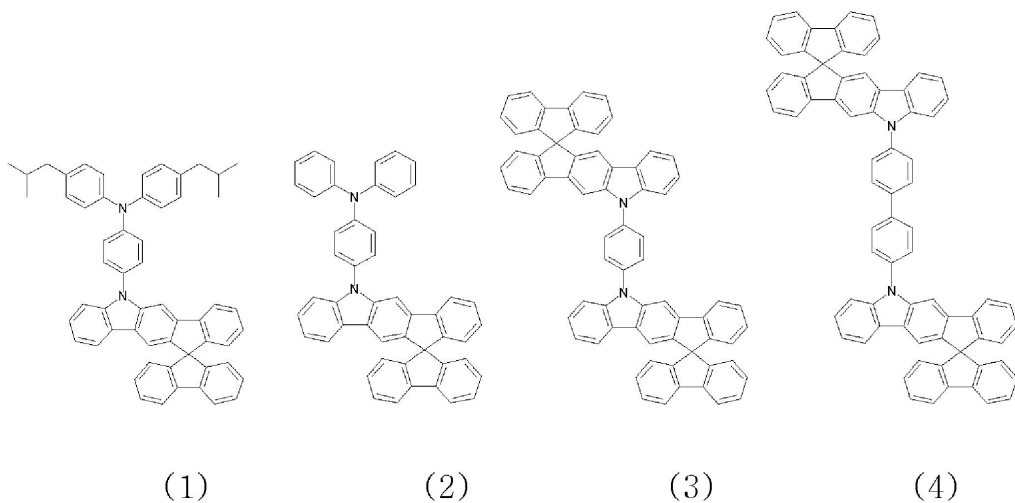
n은 1 내지 3의 정수이고, 단, 상기 n이 2 이상의 정수인 경우, 둘 이상의 A₁은 서로 동일하거나 상이할 수 있음.

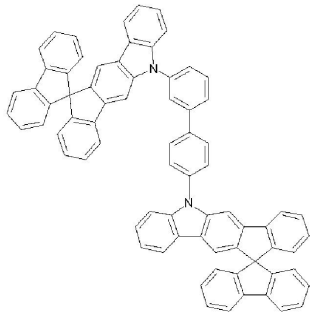
청구항 6

제1항에 있어서,

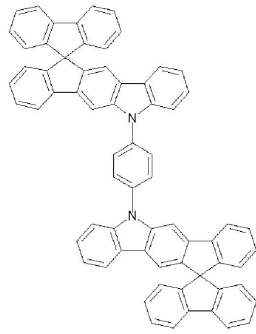
상기 유기광전소자용 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물인 것인 유기광전소자용 화합물:

[화학식 5]

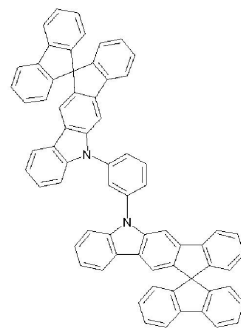




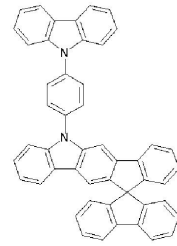
(5)



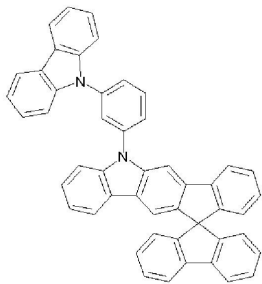
(6)



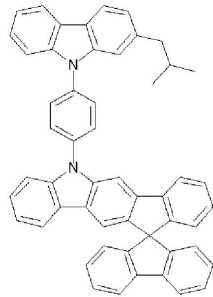
(7)



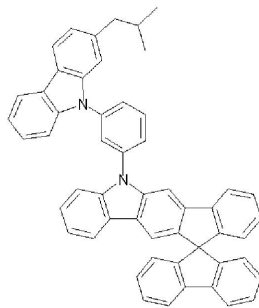
(8)



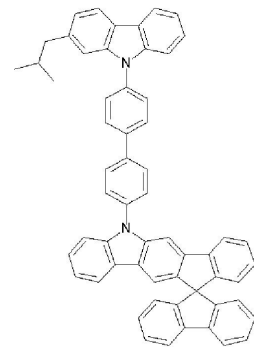
(9)



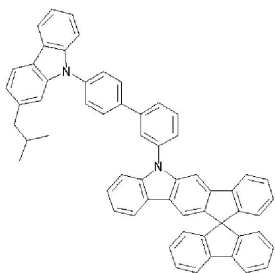
(10)



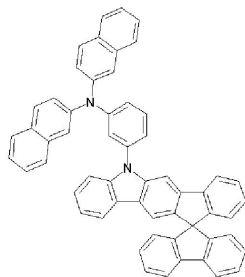
(11)



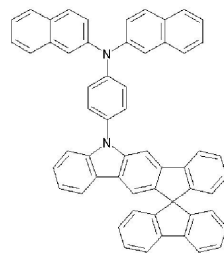
(12)



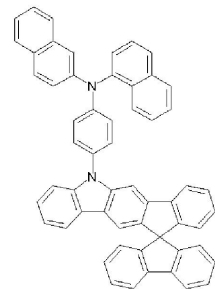
(13)



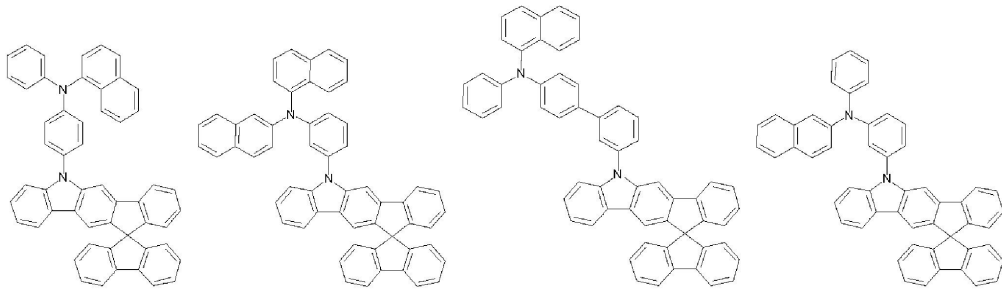
(14)



(15)



(16)

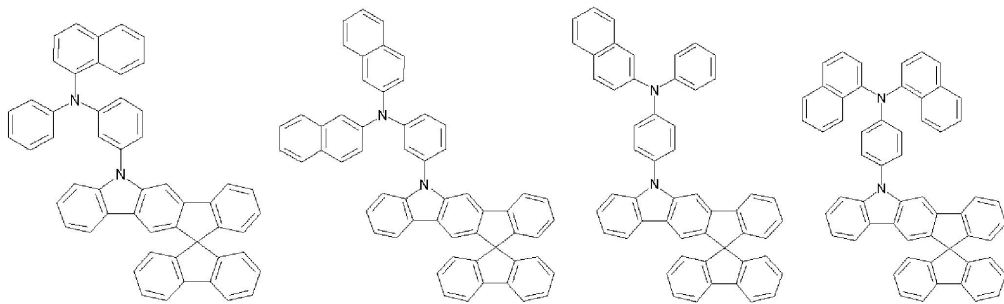


(17)

(18)

(19)

(20)

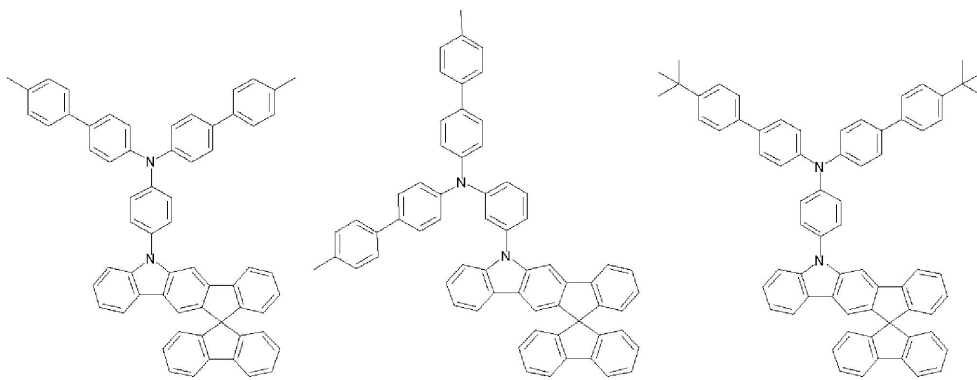


(21)

(22)

(23)

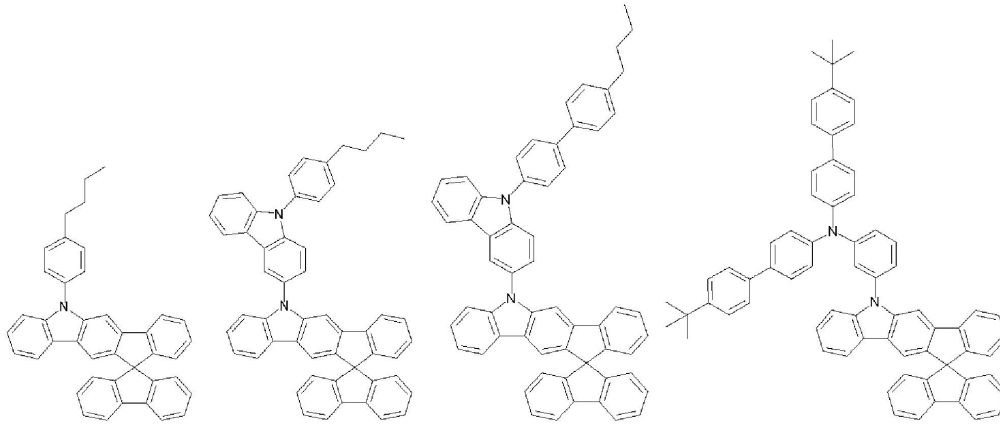
(24)



(25)

(26)

(27)

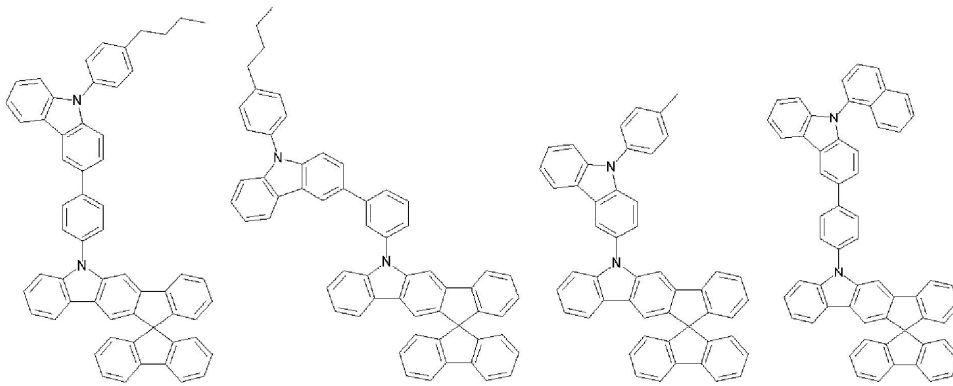


(28)

(29)

(30)

(31)

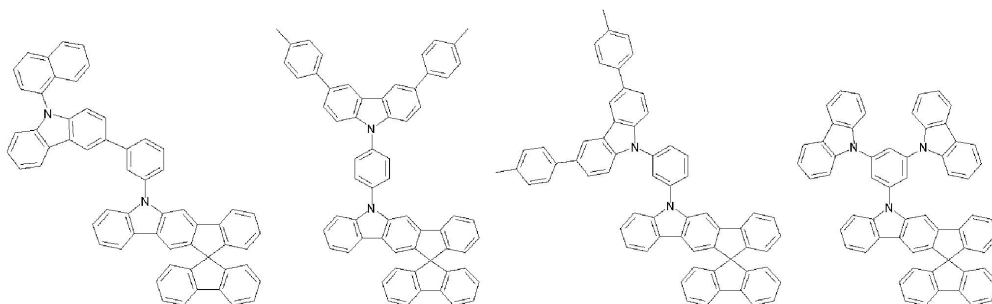


(32)

(33)

(34)

(35)

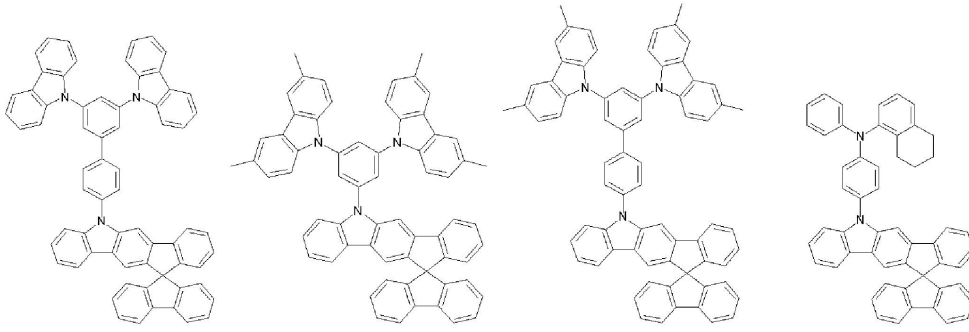


(36)

(37)

(38)

(39)

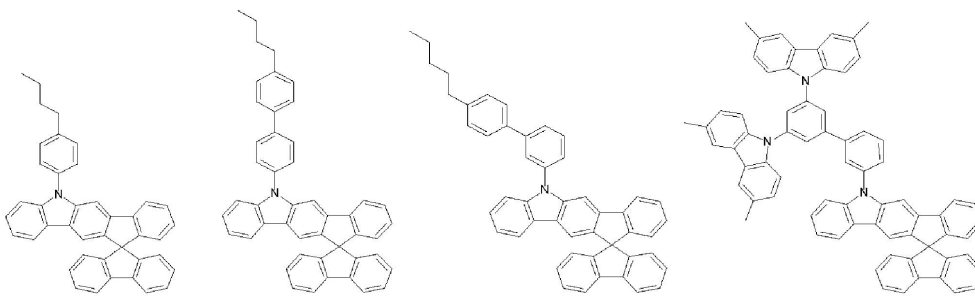


(40)

(41)

(42)

(43)

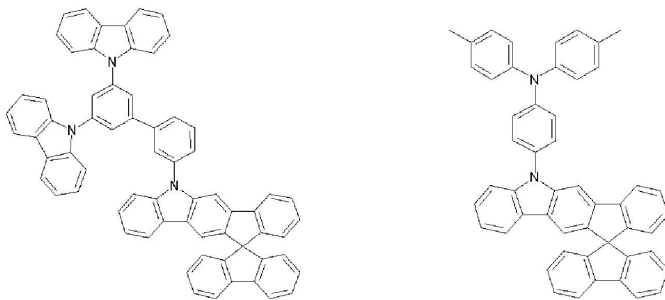


(44)

(45)

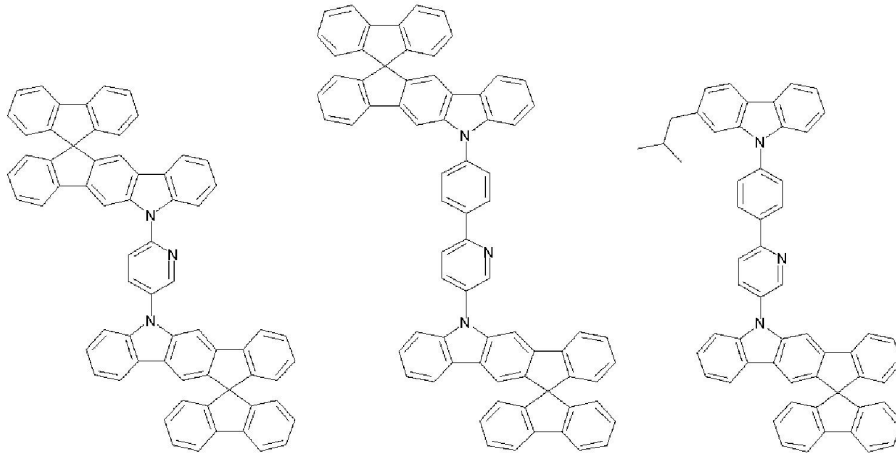
(46)

(47)



(48)

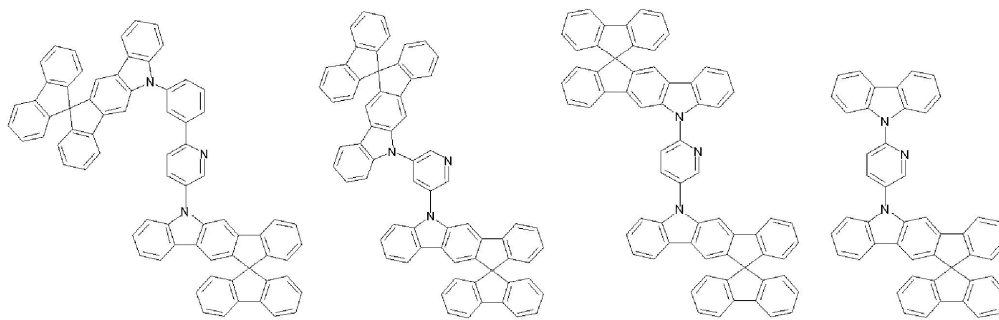
(49)



(50)

(51)

(52)

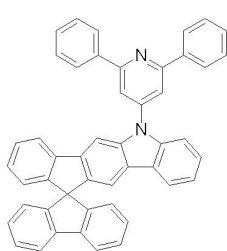


(53)

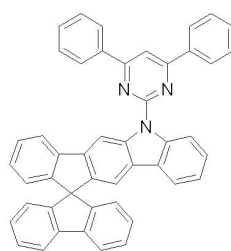
(54)

(55)

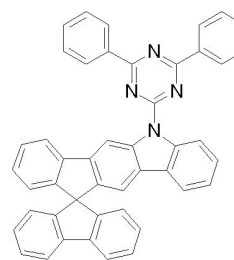
(56)



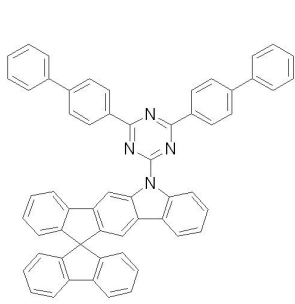
(57)



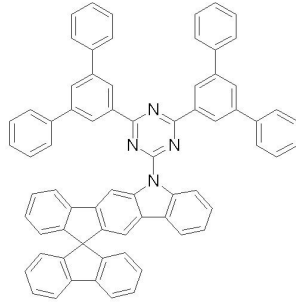
(58)



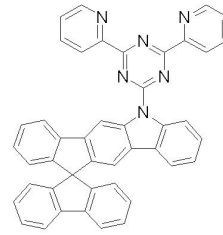
(59)



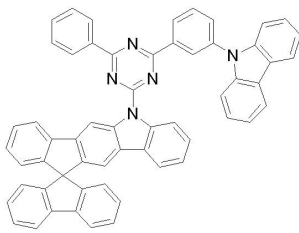
(60)



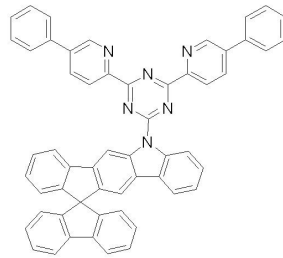
(61)



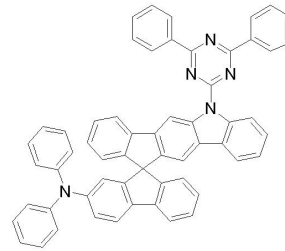
(62)



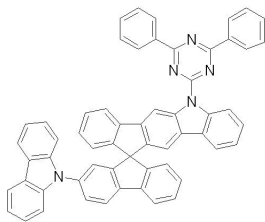
(63)



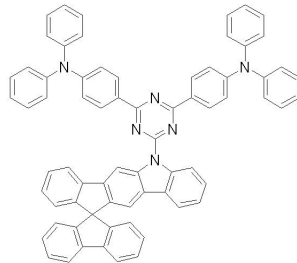
(64)



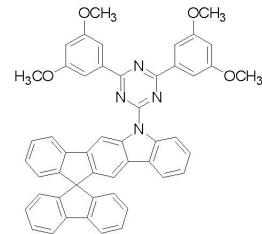
(65)



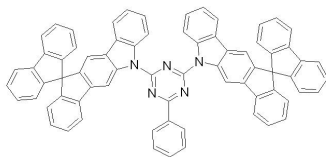
(66)



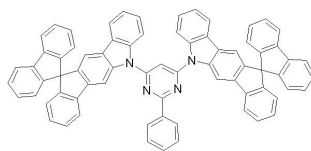
(67)



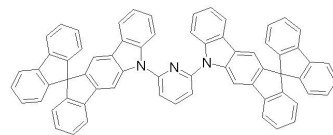
(68)



(69)



(70)



(71)

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 유기광전소자용 화합물은 전하수송 재료 또는 호스트 재료로 사용될 수 있는 것인 유기광전소자용 화합물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 유기광전소자용 화합물은 유리전이온도(T_g)가 120 °C 이상이고, 열분해온도(T_d)가 400 °C 이상인 유기광전소자용 화합물.

청구항 9

양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 유기박막층을 포함하며,

상기 유기박막층은 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 유기광전소자용 화합물을 포함하는 것인 유기광전소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 유기 박막층은 발광층, 정공수송층, 정공주입층, 정공저지층, 전자수송층, 전자주입층, 전자저지층 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 유기광전소자.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 유기박막층은 도펀트를 더 포함하는 것인 유기광전소자.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 도펀트는 적색, 녹색, 청색, 또는 백색의 인광 도펀트인 것인 유기광전소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 유기광전소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기광전소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 인광성의 발광을 이용하고, 전기화학적 안정성 및 열적 안정성이 매우 우수하여 유기발광소자를 비롯한 유기광전소자에서 정공주입, 정공수송, 발광, 또는 전자주입 및/또는 전자수송의 역할 및 적절한 도펀트와 함께 발광 호스트로서의 역할을 할 수 있는 유기광전소자용 화합물과, 상기 화합물을 포함하여 효율, 구동전압, 및 수명을 향상시킬 수 있는 유기광전소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 광전소자(photoelectric device)라 함은 넓은 의미로 빛 에너지를 전기에너지로 변환하거나, 그와 반대로 전기 에너지를 빛 에너지로 변환하는 소자로서, 이러한 광전소자의 예로는 유기전기발광소자, 태양전지, 트랜지스터 등이 있다. 이러한 광전소자 중에서도 특히 유기전기발광소자(OLED: Organic Light Emitting Diodes)는 최근

평판 디스플레이(flat panel display)의 수요가 증가함에 따라 주목받고 있다.

- [0003] 이러한 유기전기발광소자는 유기발광 재료에 전류를 가하여 전기에너지를 빛으로 전환시키는 소자로, 투명전극으로 이루어진 양극(anode), 발광영역을 포함하는 유기박막 및 금속전극으로 이루어진 음극(cathode)의 순으로 유리기판 위에 형성되어 있는 구조를 가지고 있다. 이 때, 유기박막은 발광층, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 또는 전자 주입층을 포함할 수 있으며, 발광층의 발광특성상 전자 차단층 또는 정공 차단층을 추가로 포함할 수 있다.
- [0004] 이러한 구조의 유기전기발광소자에 전기장이 가해지면 양극과 음극으로부터 각각 정공과 전자가 주입되고, 주입된 정공과 전자는 각각의 정공 수송층과 전자 수송층을 거쳐 발광층에서 재결합(recombination)하여 발광여기자(exciton)를 형성한다. 이와 같이 형성된 발광여기자는 바닥상태(ground states)로 전이하면서 빛을 방출한다. 빛의 발광은 그 메커니즘에 따라 일중항 상태의 엑시톤을 이용하는 형광과 삼중항 상태를 이용하는 인광으로 나뉜다.
- [0005] 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였고[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987], 유기 전계 발광소자에 대해서는 1987년에 C. W. Tang 등이 최초로 실용적인 성능을 가진 소자를 보고하였다(Applied Physics Letters, 제51권 12호, 913-915 (1987년)). 상기 문헌은 유기층으로서 디아민 유도체의 박막(정공 수송층)과 Alq_3 (tris(8-hydroxy-quinolate)aluminum)의 박막(전자 수송성 발광층)을 적층한 구조를 기재하고 있다.
- [0006] 최근에는, 형광 발광물질뿐 아니라 인광 발광물질도 유기전기발광소자의 발광물질로 사용될 수 있음이 알려졌으며(D. F.O'Brien 등, Applied Physics Letters, 74(3), 442-444, 1999; M. A. Baldo 등, Applied Physics letters, 75(1), 4-6, 1999), 이러한 인광 발광은 바닥상태에서 여기상태로 전자가 전이한 후, 계간 전이(intersystem crossing)를 통해 단일항 여기자가 삼중항 여기자로 비발광 전이된 다음, 삼중항 여기자가 바닥상태로 전이하면서 발광하는 메커니즘으로 이루어진다. 이 때, 삼중항 여기자의 전이 시 직접 바닥상태로 전이할 수 없어(spin forbidden) 전자 스핀의 뒤바뀜(flipping)이 진행된 이후에 바닥상태로 전이되는 과정을 거치기 때문에 형광보다 반감기(발광시간, lifetime)가 길어지는 특성을 갖는다. 즉, 형광 발광의 발광 지속기간(emission duration)은 수 나노초(several nano seconds)에 불과하지만, 인광 발광의 경우는 상대적으로 긴 시간인 수 마이크로초(several micro seconds)에 해당한다.
- [0007] 또한, 양자역학적으로 살펴보면, 유기전기발광소자에서 양극에서 주입된 정공과 음극에서 주입된 전자가 재결합하여 발광여기자를 형성할 경우, 단일항과 삼중항의 생성 비율은 1:3으로 유기 EL소자 내에서 삼중항 발광여기자가 단일항 발광여기자 보다 3배 가량 더 생성된다. 따라서 형광의 경우 일중항 여기상태의 확률이 25%(삼중항 상태 75%)이며 발광 효율의 한계가 있는 반면에 인광을 사용하면 삼중항 75%와 일중항 여기상태 25%까지 이용할 수 있으므로 이론적으로는 내부 양자 효율 100%까지 가능하다. 따라서, 인광 발광물질을 사용하는 경우 형광 발광물질에 비해 4 배 정도 높은 발광효율을 달성할 수 있다는 장점이 있다.
- [0008] 상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기전기발광소자에 있어서, 발광 상태의 효율과 안정성을 증가시키기 위해 발광색소(도펀트)를 발광층(호스트)에 첨가하기도 한다. 이러한 구조에 있어서는 발광층에 어떤 호스트 재료를 사용하느냐에 따라 발광소자의 효율과 성능이 달라지는데, 그간의 발광층(호스트)연구를 통하여 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 테트라센, 피렌, 벤조피렌, 크라이센, 피센, 카바졸, 플루오렌, 바이페닐, 터페닐, 트라이페닐렌 옥사이드, 다이할로바이페닐, 트랜스-스틸벤 및 1,4-다이페닐뷰타다이엔 등이 포함된 물질이 유기 호스트 물질의 예로서 제시되어 왔다.
- [0009] 또한, 호스트 재료로 4,4-N,N-다이카바졸바이페닐(CBP)이 주로 사용되었는데, 이 화합물은 유리전이온도(T_g)가 110 °C 이하이며 열분해온도(T_d)가 400 °C 이하로 열안정성 낮고, 대칭성이 지나치게 좋기 때문에, 결정화하기가 쉬우며 또한, 소자의 내열 시험결과, 단락이나 화소 결함이 생긴다는 등의 문제가 발견되었다. 또한, CBP를 포함한 대부분의 호스트 재료들은 정공수송성이 전자수송성 보다 좋은 재료들로, 주입된 정공의 이동이 주입된 전자의 이동보다 빠르기 때문에 발광층에서 엑시톤이 효과적으로 형성되지 못함에 따라 소자의 발광효율이 감소하는 현상이 나타났다.
- [0010] 따라서, 고효율·장수명의 인광 유기발광소자를 구현하기 위해서는, 전기적 및 열적 안정성이 높고, 정공과 전자를 모두 잘 전달할 수 있는 바이폴라(bipolar) 특성을 가지는 인광성 호스트 재료의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

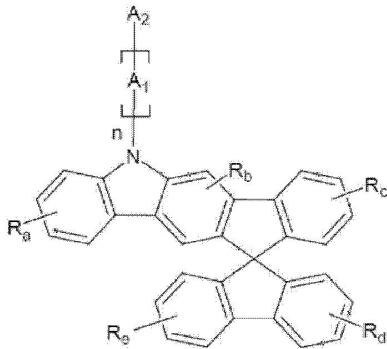
해결 하고자하는 과제

- [0011] 본 발명의 일 구현예는 전기화학적 안정성 및 열적 안정성 면에서 우수하여, 정공주입, 정공수송, 발광, 또는 전자주입 및/또는 전자수송의 역할, 및 적절한 도펀트와 함께 발광 호스트로서의 역할을 수행하기에 적절한 유기광전소자용 화합물을 제공하기 위한 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 구현예는 상기 유기광전소자용 화합물을 포함하여 효율, 및 구동전압 특성이 우수한 유기광전소자를 제공하기 위한 것이다.
- [0013] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 평균적 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결수단

[0014] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 유기광전소자용 화합물을 제공한다:

[0015] [화학식 1]



- [0016]
- [0017] 상기 화학식 1에서
- [0018] A₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기; NR(이 때, R은 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 이루어진 군에서 선택됨.)로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,
- [0019] A₂는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기; NR'R"(이 때, R' 및 R"은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 이루어진 군에서 선택됨.)로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,
- [0020] R_a 내지 R_e는 서로 같거나 다른 것으로, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 저급 알킬기, 카바졸릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아민기이고,
- [0021] 단, 상기 A₁ 및 A₂ 중에서 선택되는 적어도 어느 하나는 방향족링을 포함하고,
- [0022] n은 0 내지 3의 정수이고, 단, 상기 n이 2 이상의 정수인 경우, 둘 이상의 A₁은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 유기박막층을 포함하며, 상기 유기박막층은 상기 유기광전소자용 화합물을 포함하는 유기광전소자를 제공한다.
- [0024] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

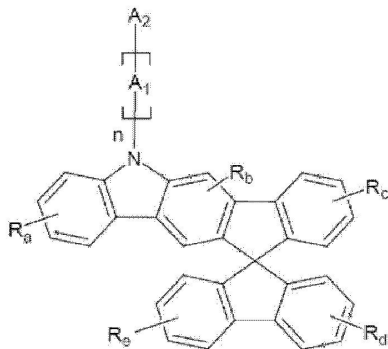
효 과

- [0025] 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전소자용 화합물은 유리전이온도(T_g)가 120 ℃ 이상이고, 열분해온도(T_d)가 400 ℃ 이상으로, 우수한 열적안정성 및 전기화학적 안정성을 가지는 호스트 재료, 정공 전달 재료, 또는 전자 전달 재료로 사용될 수 있으므로, 유기광전소자의 유기박막층에 매우 유용하게 적용될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 유기광전소자용 화합물을 포함하여 낮은 구동전압에서도 높은 발광효율을 가지고, 수명이 향상된 유기광전소자를 제공한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0028] 본 명세서에서 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 플루오르기, 및 시아노기로 이루어진 군에서 선택되어진 치환기로 치환된 것을 의미한다.
- [0029] 본 명세서에서 "헤테로"란 별도의 정의가 없는 한, 하나의 고리기내에 N, O, S, 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유하고, 나머지는 탄소인 것이 바람직하다.
- [0030] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1 로 표시되는 유기광전소자용 화합물을 제공한다:

[0031] [화학식 1]



- [0032] 상기 화학식 1에서
- [0033] A₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기; NR(이 때, R은 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 이루어진 군에서 선택됨.)로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,
- [0035] A₂는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기; NR'R"(이 때, R' 및 R"은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 이루어진 군에서 선택됨.)로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,
- [0036] R_a 내지 R_e는 서로 같거나 다른 것으로, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 저급 알킬기, 카바졸릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아민기이고,
- [0037] 단, 상기 A₁ 및 A₂ 중에서 선택되는 적어도 어느 하나는 방향족링을 포함한다.
- [0038] 또한 상기 n은 0 내지 3의 정수이고, 단, 상기 n이 2 이상의 정수인 경우, 둘 이상의 A₁은 서로 동일하거나 상

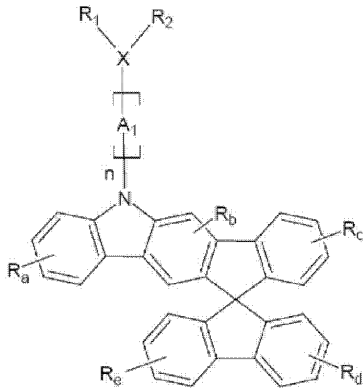
이할 수 있다.

[0039] 상기 화학식 1에서 카바졸기는 정공수송기로서 기능을 하고, 스피로플루오렌(spirofluorene)은 열적안정성과 전기화학적 안정성을 향상시키는 기능을 수행하며, $-[A_1]_n-A_2$ 는 분자량을 높여 물질 자체의 안정성을 높이는 기능을 수행하므로, 유리전이온도(T_g)가 120 °C 이상이고, 열분해온도(T_d)가 400 °C 이상으로, 우수한 열적안정성 및 전기화학적 안정성을 가지는 호스트 재료, 정공전달 재료, 또는 전자전달 재료로 사용될 수 있으므로, 유기광전소자의 유기발광층, 전하수송층 등의 유기박막층에 매우 유용하게 적용될 수 있는 것이다.

[0040] 상기 화학식 1에서 A_1 은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기이고, A_2 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기; 또는 NR'R"(이 때, R' 및 R"은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 이루어진 군에서 선택됨.)인 경우, 열적안정성 및 전기화학적 안정성 면에서 보다 우수한 화합물을 얻을 수 있다.

[0041] 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 유기광전소자용 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다:

[0042] [화학식 2]



[0043] 상기 화학식 2에서

[0044] A_1 은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기; NR(이 때, R은 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 이루어진 군에서 선택됨.)로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

[0045] X는 N 또는 P이고,

[0046] R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다른 것으로, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기; NR'R"(이 때, R' 및 R"은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 이루어진 군에서 선택됨.)로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, 이 때, 상기 R_1 및 R_2 는 융합링을 형성할 수 있다.

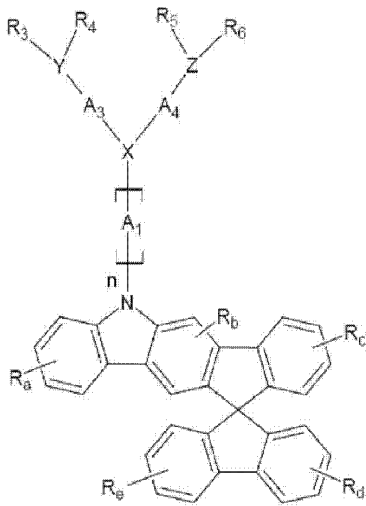
[0047] R_a 내지 R_e 는 서로 같거나 다른 것으로, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 저급 알킬기, 카바졸릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아민기이고,

[0048] 단, 상기 A_1 , R_1 및 R_2 중에서 선택되는 적어도 어느 하나는 방향족링을 포함한다.

[0049] 또한 상기 n은 1 내지 3의 정수이고, 단, 상기 n이 2 이상의 정수인 경우, 둘 이상의 A_1 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0050] 또한, 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 유기광전소자용 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다:

[0052] [화학식 3]



[0053]

[0054] 상기 화학식 3에서

[0055] A_1 , A_3 및 A_4 는 서로 같거나 다른 것으로, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기; NR(이 때, R은 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 이루어진 군에서 선택됨.)로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

[0056] X, Y 및 Z는 N 또는 P이고,

[0057] R_3 내지 R_6 은 서로 같거나 다른 것으로, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기; NR'R"(이 때, R' 및 R"은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 이루어진 군에서 선택됨.)로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, 이 때, 상기 R_3 내지 R_6 은 융합링을 형성할 수 있다.

[0058] R_a 내지 R_e 는 서로 같거나 다른 것으로, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 저급 알킬기, 카바졸릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아민기이고,

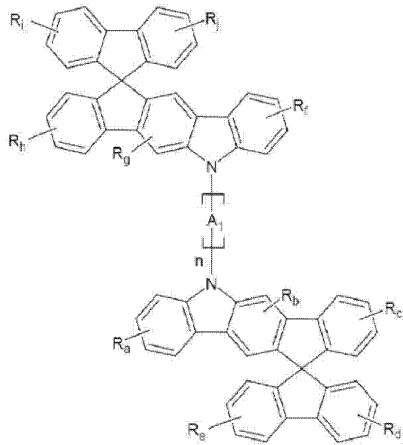
[0059] 단, 상기 A_1 , A_3 , A_4 및 R_3 내지 R_6 중에서 선택되는 적어도 어느 하나는 방향족링을 포함한다.

[0060] 또한 상기 n은 1 내지 3의 정수이고, 단, 상기 n이 2 이상의 정수인 경우, 둘 이상의 A_1 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0061] 상기 화학식 2 및 3의 R_1 , R_2 , 및 R_3 내지 R_6 으로 표시되는 각 말단기가 피리딘과 같은 헤테로아릴기인 경우, 전자주입특성이 우수하므로 보다 바람직하다.

[0062] 또한, 상기 화학식 2 및 3의 R_1 , R_2 , 및 R_3 내지 R_6 으로 표시되는 각 말단기는 서로 독립적으로 융합링을 형성할 수 있다. 상기 융합링을 형성한 경우의 보다 바람직한 예로서, 하기 화학식 4로 표시되는 유기광전소자용 화합물을 들 수 있다:

[0063] [화학식 4]



[0064]

[0065] 상기 화학식 4에서

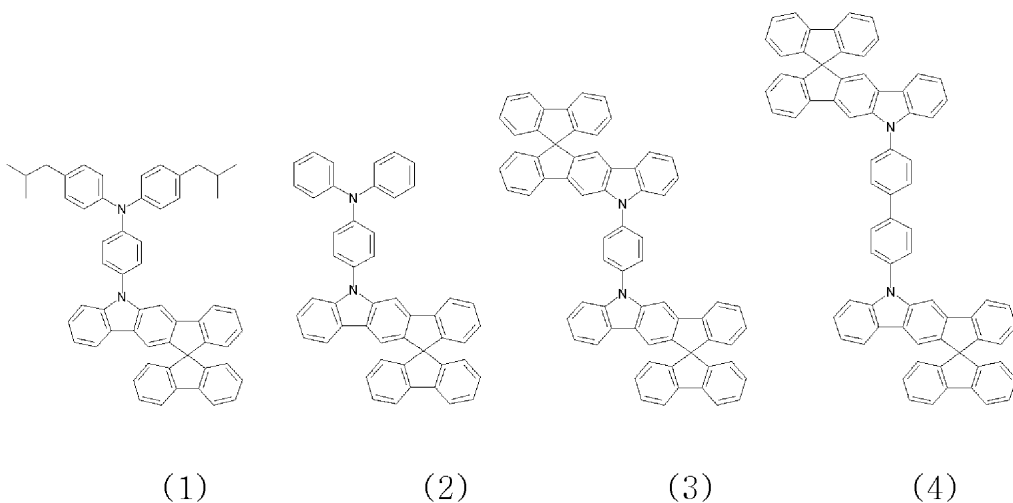
[0066] A₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기; NR(이 때, R은 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 이루어진 군에서 선택됨.)로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

[0067] R_a 내지 R_j는 서로 같거나 다른 것으로, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 저급 알킬기, 카바졸릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아민기이고,

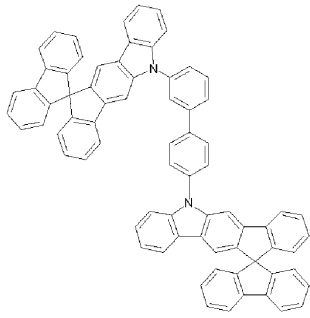
[0068] n은 1 내지 3의 정수이고, 단, 상기 n이 2 이상의 정수인 경우, 둘 이상의 A₁은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0069] 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전소자용 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물인 것일 수 있다. 다만, 본 발명은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물에 한정되지 아니한다:

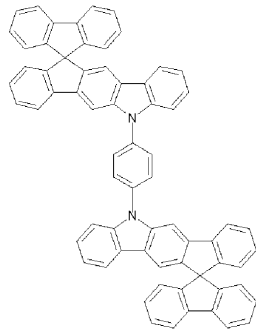
[0070] [화학식 5]



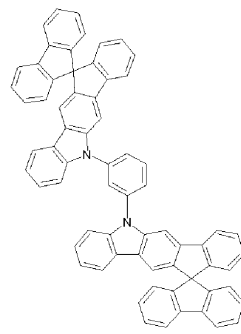
[0071]



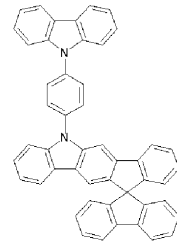
(5)



(6)

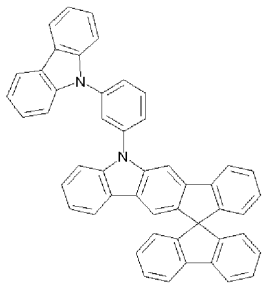


(7)

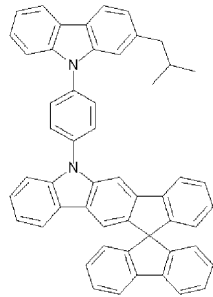


(8)

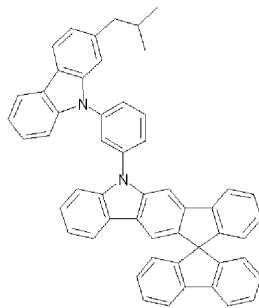
[0072]



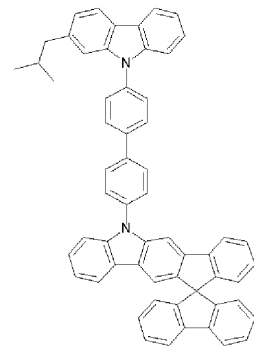
(9)



(10)

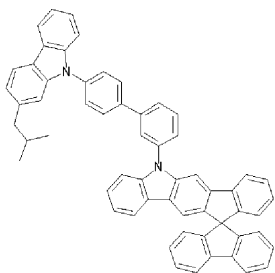


(11)

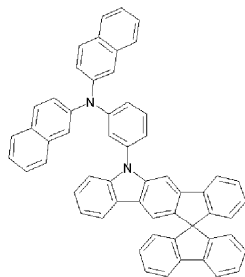


(12)

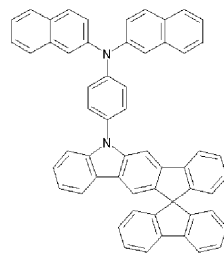
[0073]



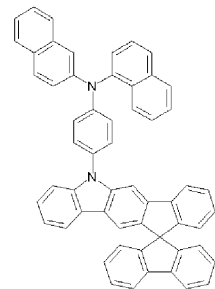
(13)



(14)

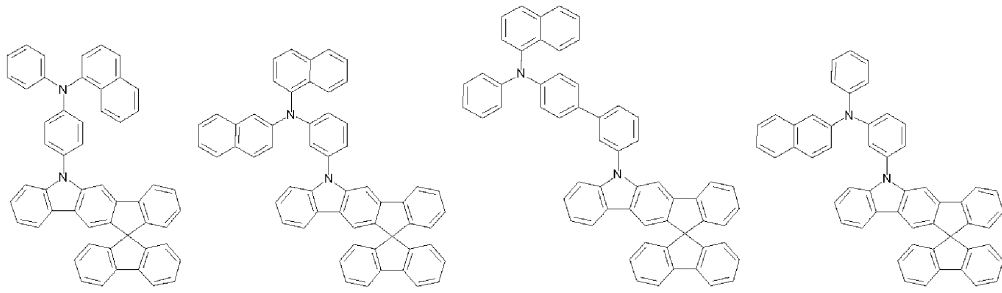


(15)



(16)

[0074]



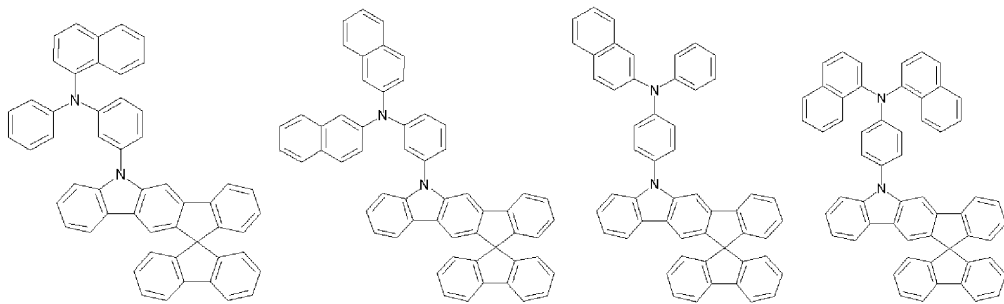
(17)

(18)

(19)

(20)

[0075]



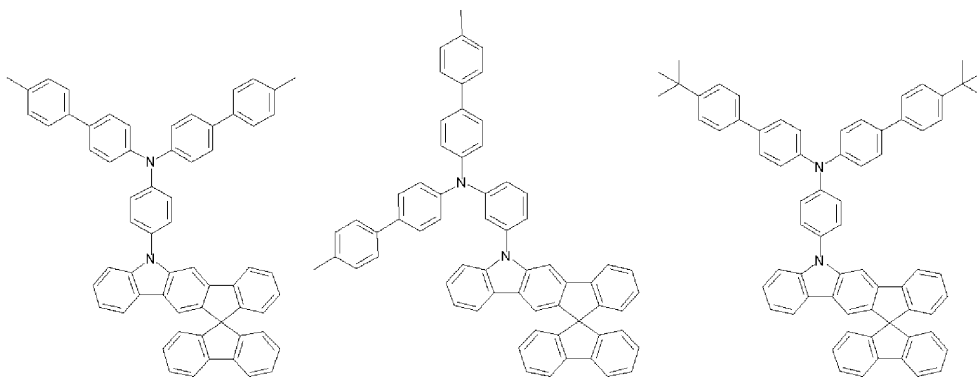
(21)

(22)

(23)

(24)

[0076]

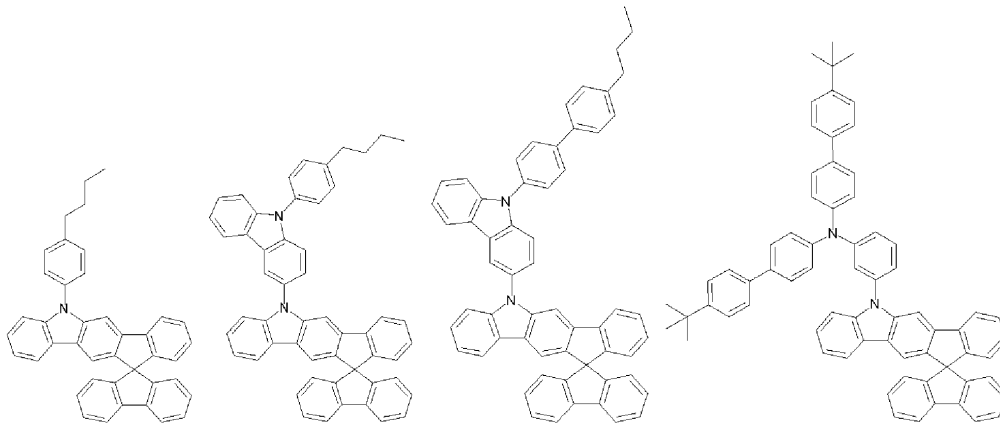


(25)

(26)

(27)

[0077]



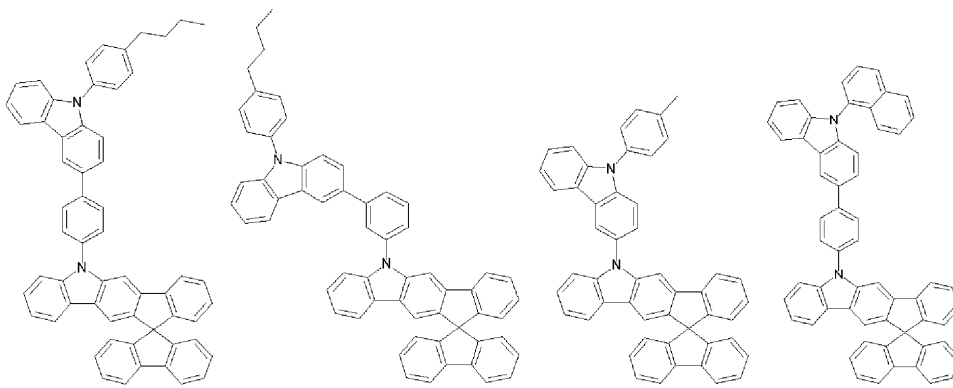
(28)

(29)

(30)

(31)

[0078]



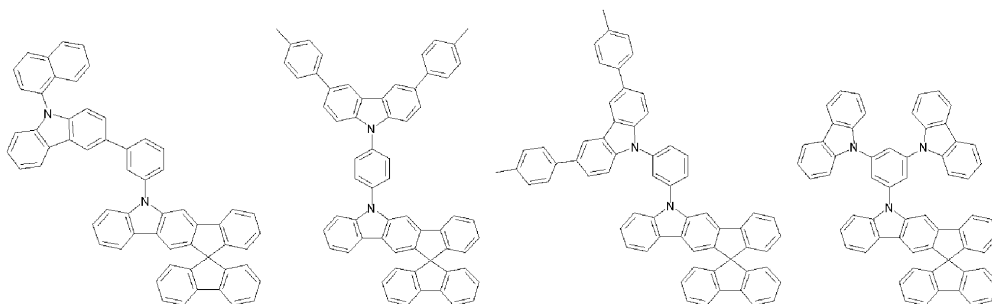
(32)

(33)

(34)

(35)

[0079]



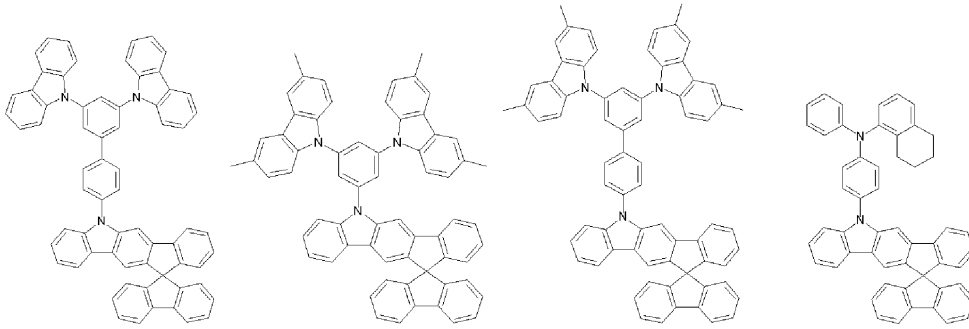
(36)

(37)

(38)

(39)

[0080]



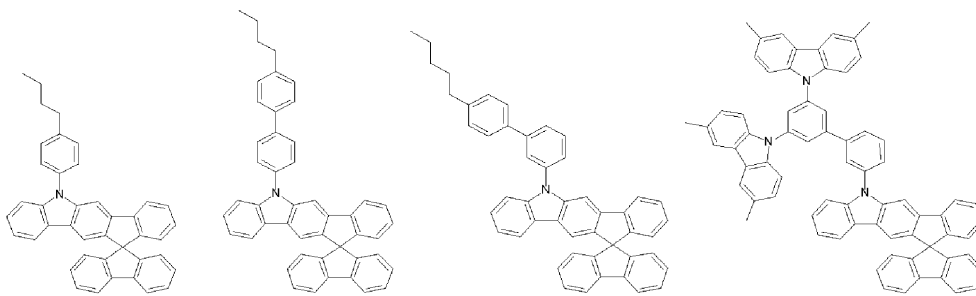
(40)

(41)

(42)

(43)

[0081]



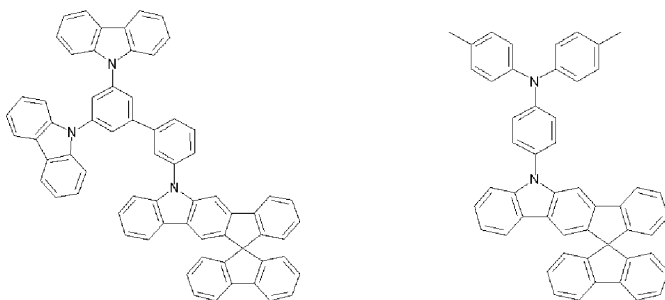
(44)

(45)

(46)

(47)

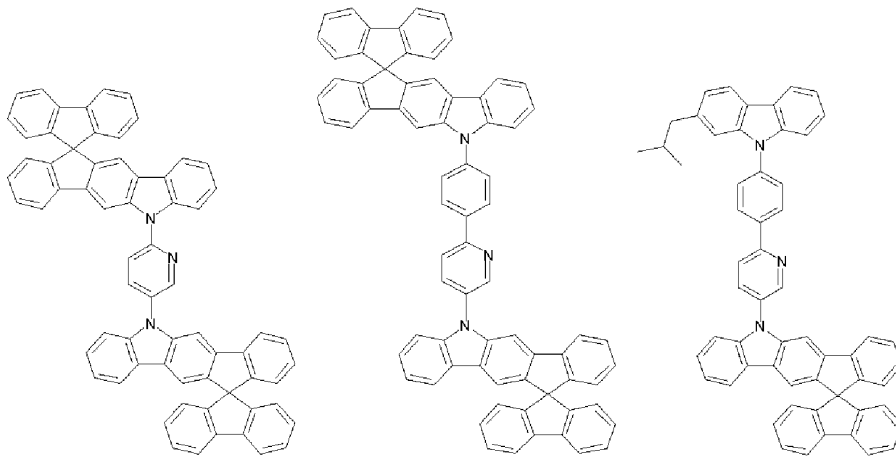
[0082]



(48)

(49)

[0083]

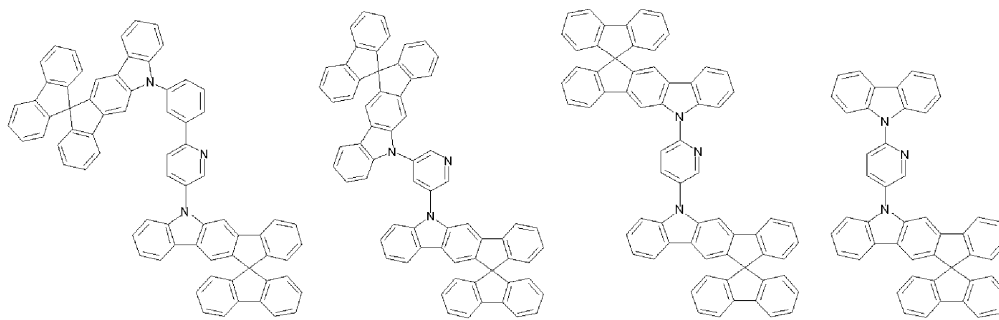


(50)

(51)

(52)

[0084]



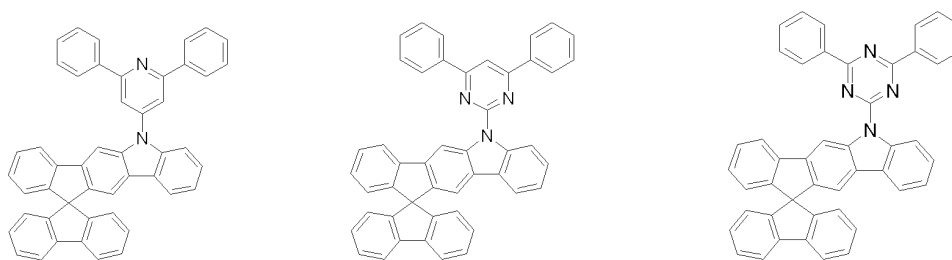
(53)

(54)

(55)

(56)

[0085]

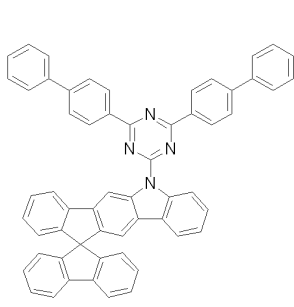


(57)

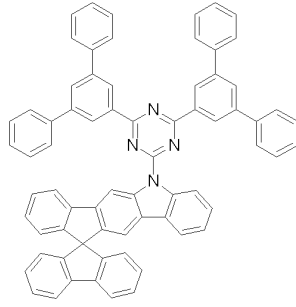
(58)

(59)

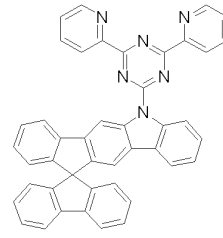
[0086]



(60)

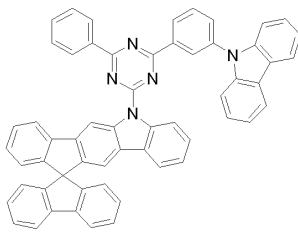


(61)

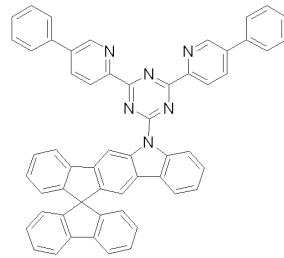


(62)

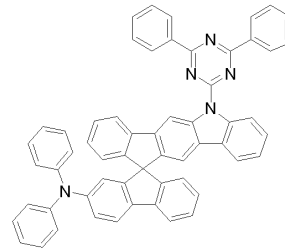
[0087]



(63)

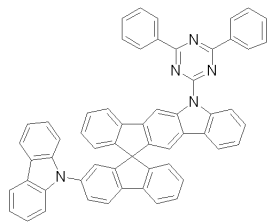


(64)

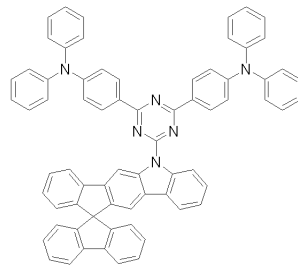


(65)

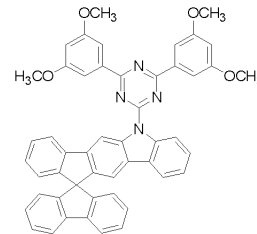
[0088]



(66)

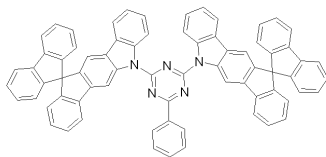


(67)

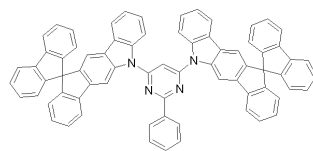


(68)

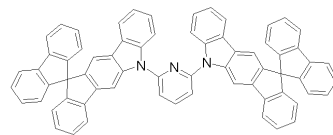
[0089]



(69)



(70)



(71)

[0090]

[0091]

본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전소자용 화합물은 유리전이온도(T_g)가 120 °C 이상이고, 열분해온도(T_d)가 400 °C 이상인 것으로, 보다 바람직하기로는 유리전이온도(T_g)가 120 내지 200 °C의 범위이고, 열분해온도(T_d)가 400 내지 600 °C의 범위이다. 이로써, 열적안정성 및 전기화학적 안정성을 가지는 호스트 재료 또는 전하수송 재료로 사용될 수 있는 것이다. 보다 바람직하기로는 상기 열분해온도(T_d)는 430 °C 이상일 수 있다.

[0092]

이러한 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전소자용 화합물은 유기박막층에 사용되어 유기광전소자의 효율 특성

을 향상시키며, 구동전압을 낮출 수 있다. 또한, 수명특성을 향상시킬 수 있다.

- [0093] 특히, 상기 유기광전소자용 화합물은 그 단독으로 사용하는 것도 가능하나, 도펀트와 결합할 수 있는 호스트 재료로 사용될 수 있다. 도펀트(dopant)란 그 자체는 발광능력이 높은 화합물로서 호스트에 미량 혼합해서 사용하기 때문에 이를 게스트(guest) 또는 도펀트(dopant)라고 한다. 즉, 도펀트는 호스트 물질에 도핑(doping)되어 발광을 일으키는 물질로서, 일반적으로 3 중항 상태 이상으로 여기시키는 다중항 여기(multiplet excitation)에 의해 발광하는 금속 착체(metal complex)와 같은 물질이 사용된다.
- [0094] 이러한 도펀트로는 당분야에서 일반적으로 사용되는 적색(R), 녹색(G), 청색(B) 또는 백색(W)의 형광 또는 인광 도펀트 물질이 모두 사용가능하나, 특히, 인광 도펀트 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 기본적으로 발광양자 효율이 높고, 잘 응집되지 않으며, 호스트 재료 속에 균일하게(uniformly) 분포되는 것이 보다 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0095] 상기 유기박막층은 도펀트로서 인광 발광성 화합물을 함유하는 것이 바람직한데, 이러한 인광 발광성 화합물로서는, 3 중항 상태 이상으로 여기시키는 다중항 여기(multiplet excitation)에 의해 발광하는 금속 착체 등이 바람직하다. 상기 인광 도펀트의 바람직한 예로는 Ir, Pt, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb, Tm 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 원소를 포함하는 유기 금속화합물이다. 보다 구체적인 예로서, 적색 인광 도펀트로는 PtOEP, Ir(Piq)₂(acac)(Piq=1-phenylisoquinoline, acac=pentane-2,4-dione), Ir(Piq)₃, 및 UDC사의 RD 61 등을 사용할 수 있고, 녹색 인광 도펀트로는 Ir(PPy)₂(acac), Ir(PPy)₃(PPy=2-phenylpyridine), 및 UDC사의 GD48 등을 사용할 수 있으며, 청색 인광 도펀트로는 (4,6-F2PPy)₂Irpic (참조문헌: *Appl. Phys. Lett.*, 79, 2082-2084, 2001) 등을 사용할 수 있다.
- [0096] 이에 따라 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기 유기광전소자용 화합물을 포함하는 유기광전소자를 제공한다. 이 때, 상기 유기광전소자라 함은 유기발광소자, 유기 태양 전지, 유기 트랜지스터, 유기 감광체 드럼, 유기 메모리 소자 등을 의미한다. 유기 태양 전지의 경우에는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전소자용 화합물이 전극이나 전극 버퍼층에 포함되어 양자 효율을 증가시키며, 유기 트랜지스터의 경우에는 게이트, 소스-드레인 전극 등에서 전극 물질로 사용될 수 있다.
- [0097] 이하에서는 유기광전소자에 대하여 구체적으로 설명한다. 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 적어도 1층의 유기박막층을 포함하며, 상기 유기박막층은 상기 유기광전소자용 화합물을 포함하는 유기광전소자가 제공된다.
- [0098] 상기 유기광전소자용 화합물을 포함할 수 있는 유기박막층으로는 발광층, 정공수송층, 정공주입층, 정공저지층, 전자수송층, 전자주입층, 전자저지층, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 층을 포함할 수 있는 바, 이 중에서 적어도 어느 하나의 층은 본 발명에 따른 유기광전소자용 화합물을 포함한다. 보다 바람직하기로는 발광층, 정공수송층, 정공주입층, 전자수송층, 전자주입층, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 층에 본 발명에 따른 유기광전소자용 화합물을 포함할 수 있다.
- [0099] 도 1 내지 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전소자용 화합물을 포함하는 유기광전소자의 단면도이다.
- [0100] 도 1 내지 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전소자(100, 200, 300, 400, 및 500)는 양극(120), 음극(110), 및 이 양극과 음극 사이에 개재된 적어도 1 층의 유기박막층(105)을 포함하는 구조를 갖는다.
- [0101] 상기 양극(120)은 양극 물질을 포함하며, 이 양극 물질로는 통상 유기박막층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 상기 양극 물질의 구체적인 예로는 니켈, 백금, 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금 등과 같은 금속 또는 이들의 합금을 들 수 있고, 아연산화물, 인듐산화물, 인듐주석산화물(indium tin oxide, ITO), 인듐아연산화물(IZO)과 같은 금속 산화물을 들 수 있고, ZnO와 Al 또는 SnO₂와 Sb와 같은 금속과 산화물의 조합을 들 수 있고, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](polyethylenedioxythiophene: PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등을 들 수 있다. 그러나 상기 양극 물질이 이들의 화합물에 한정되는 것은 아니다. 보다 바람직하게는 상기 양극 물질로서 ITO를 포함하는 투명전극을 사용할 수 있다.
- [0102] 상기 음극(110)은 음극 물질을 포함하여, 이 음극 물질로는 통상 유기박막층으로 전자주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 납, 세슘, 바륨 등과 같은 금속 또는 이들의 합금을 들 수

있고, LiF/Al, LiO₂/Al, LiF/Ca, LiF/Al, 및 BaF₂/Ca과 같은 다층 구조 물질 등을 들 수 있다. 그러나 상기 음극 물질이 이들의 화합물에 한정되는 것은 아니다. 보다 바람직하게는 상기 음극 물질로서 알루미늄 등과 같은 금속전극을 사용할 수 있다.

[0103] 먼저 도 1을 참조하면, 도 1은 유기 박막층(105)으로서 발광층(130)만이 존재하는 유기광전소자(100)를 나타낸 것으로, 상기 유기박막층(105)은 발광층(130)만으로 존재할 수 있다.

[0104] 도 2를 참조하면, 도 2는 유기박막층(105)으로서 전자수송층을 포함하는 발광층(230)과 정공수송층(140)이 존재하는 2 층형 유기광전소자(200)를 나타낸 것으로서, 유기박막층(105)은 발광층(230) 및 정공 수송층(140)을 포함하는 2층형일 수 있다. 이 경우 발광층(130)은 전자 수송층의 기능을 하며, 정공 수송층(140)은 IT0와 같은 투명전극과의 접합성 및 정공수송성을 향상시키는 기능을 한다.

[0105] 도 3을 참조하면, 도 3은 유기박막층(105)으로서 전자수송층(150), 발광층(130), 및 정공수송층(140)이 존재하는 3 층형 유기광전소자(300)를 나타낸 것으로서, 상기 유기박막층(105)에서 발광층(130)은 독립된 형태로 되어 있고, 전자수송층이나 정공수송층이 우수한 막(전자수송층(150) 및 정공수송층(140))을 별도의 층으로 쌓은 형태를 나타내고 있다.

[0106] 도 4를 참조하면, 도 4는 유기박막층(105)으로서 전자주입층(160), 발광층(130), 정공수송층(140), 및 정공주입층(170)이 존재하는 4 층형 유기광전소자(400)를 나타낸 것으로서, 상기 정공주입층(170)은 양극으로 사용되는 IT0와의 접합성을 향상시킬 수 있다.

[0107] 도 5를 참조하면, 도 5는 유기박막층(105)으로서 전자주입층(160), 전자수송층(150), 발광층(130), 정공수송층(140), 및 정공주입층(170)과 같은 각기 다른 기능을 하는 5 개의 층이 존재하는 5 층형 유기광전소자(500)를 나타낸 것으로서, 상기 유기광전소자(500)는 전자주입층(160)을 별도로 형성하여 저전압화에 효과적이다.

[0108] 상기 도 1 내지 도 5에서 상기 유기박막층(105)을 이루는 전자 수송층(150), 전자 주입층(160), 발광층(130, 230), 정공 수송층(140), 정공 주입층(170), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나는 상기 유기광전소자용 화합물을 포함한다. 이 때, 상기 유기광전소자용 화합물은 상기 전자 수송층(150) 또는 전자주입층(160)을 포함하는 전자수송층(150)에 사용될 수 있으며, 그 중에서도 전자수송층에 포함될 경우 정공 차단층(도시하지 않음)을 별도로 형성할 필요가 없어 보다 단순화된 구조의 유기광전소자를 제공할 수 있어 바람직하다.

[0109] 또한, 상기 유기광전소자용 화합물이 발광층(130, 230) 내에 포함되는 경우 상기 유기광전소자용 화합물은 인광 또는 형광 호스트로서 포함될 수 있고, 또는 형광 청색 도펀트로서 포함될 수 있다.

[0110] 상기에서 설명한 유기광전소자는, 기판에 양극을 형성한 후, 진공증착법(evaporation), 스퍼터링(sputtering), 플라즈마 도금, 및 이온도금과 같은 건식성막법; 또는 스핀코팅(spin coating), 침지법(dipping), 유동코팅법(flow coating)과 같은 습식성막법 등으로 유기박막층을 형성한 후, 그 위에 음극을 형성하여 제조할 수 있다.

[0111] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 유기광전소자를 포함하는 표시장치를 제공한다.

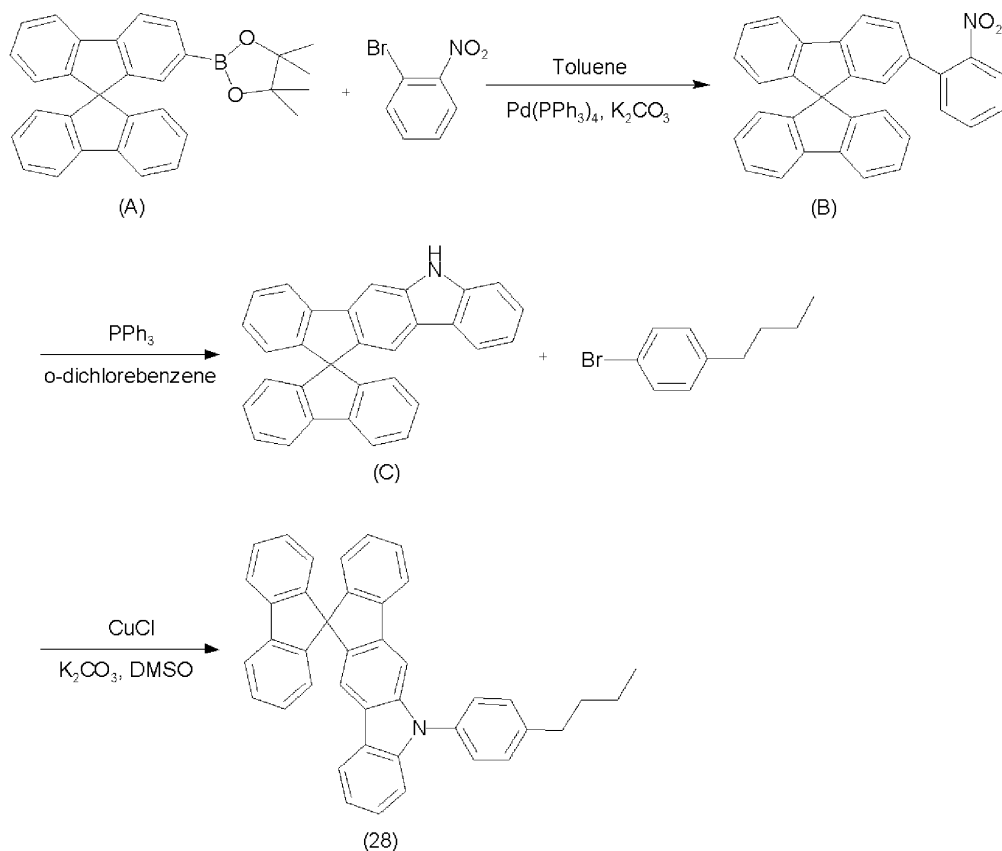
[0112] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0113] **유기광전소자용 화합물의 합성**

[0114] **실시예 1: 화합물 (28)의 합성**

[0115] 본 발명의 유기광전소자용 화합물의 보다 구체적인 예로서 제시된 상기 화학식 5의 화합물 (28)은 아래의 반응식 1과 같은 3 단계를 통하여 합성되었다.

[0116] [반응식 1]



[0117]

[0118] 제 1 단계: 중간체 생성물 (B)의 합성

[0119] 화합물 (A) 10 g(22 mmol), 1-브로모-2-니트로벤젠 4.56 g(22 mmol), 테트라키스-(트리페닐포스핀)팔라듐 1.27 g(1.1 mmol), 탄산칼륨 6.08 g(44 mmol), 및 물 100 ml을 톨루엔 300 ml에 현탁하여 질소 분위기 하에서 12 시간 동안 가열 환류하였다.

[0120] 반응 유체를 2 층으로 분리한 후, 유기층을 염화나트륨 포화수용액으로 세정하고, 무수 황산나트륨으로 건조하였다.

[0121] 유기용매를 감압 하에서 증류하여 제거한 후, 그 잔류물을 메탄올로 재결정하여, 석출한 결정을 여과에 의해 분리하였다. 수득한 잔류물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 중간체 생성물 (B) 6 g(수율: 62 %)을 수득하였다.

[0122] 제 2 단계: 중간체 생성물 (C)의 합성

[0123] 중간체 생성물 (B) 6 g(14 mmol), 트리페닐포스핀 7.34 g(28 mmol)을 디클로로벤젠 100 ml에 용해하고, 아르곤 분위기 하에서 160 °C로 가열 환류하였다.

[0124] 유기용매를 감압 하에서 증류하여 제거한 후, 그 잔류물을 메탄올로 재결정하여, 석출한 결정을 여과에 의해 분리하였다. 수득한 잔류물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 중간체 생성물 (C) 4 g(수율: 70 %)을 수득하였다.

[0125] 제 3 단계: 화합물 (28)의 합성

[0126] 중간체 생성물 (C) 5 g(12 mmol), 1,4-브로모부틸벤젠 3.94 g(18 mmol), 탄산칼륨 2.48 g(18 mmol), 및 염화제

일구리 180 mg(0.018 mmol)를 디메틸설폭사이드 200 ml에 현탁하여, 질소 분위기 하에서 24 시간 동안 가열 환류하였다.

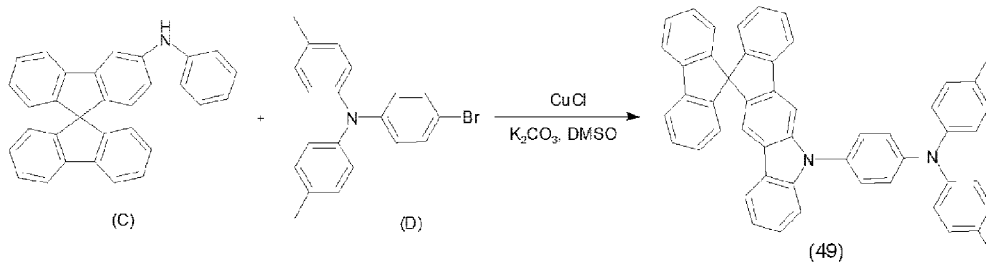
[0127] 반응 유체를 2 층으로 분리한 후, 유기층을 염화나트륨 포화수용액으로 세정하고, 무수 황산나트륨으로 건조하였다. 유기용매를 감압하에서 증류하여 제거한 후, 그 잔류물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 화합물 (28) 3.8 g(수율: 60 %)을 수득하였다.

[0128] EA=(C, 91.5%; H, 5.8%; N, 2.6%)

[0129] **실시예 2: 화합물 (49)의 합성**

[0130] 본 발명의 유기광전소자용 재료의 보다 구체적인 예로서 제시된 상기 화합물 (48)은 아래의 반응식 2와 같이 상기 실시예 1에서 합성된 중간체 생성물 (C)를 사용하여 1 단계 경로를 통하여 합성되었다.

[0131] [반응식 2]



[0132]

[0133] 중간체생성물 (C) 5 g (12 mmol), 화합물 (D) 4.22 g(12 mmol), 탄산칼륨 2.48 g(18 mmol), 및 염화제일구리 180 mg(0.018 mmol)를 디메틸설폭사이드 200 ml에 현탁하여, 질소 분위기 하에서 24 시간 동안 가열 환류하였다.

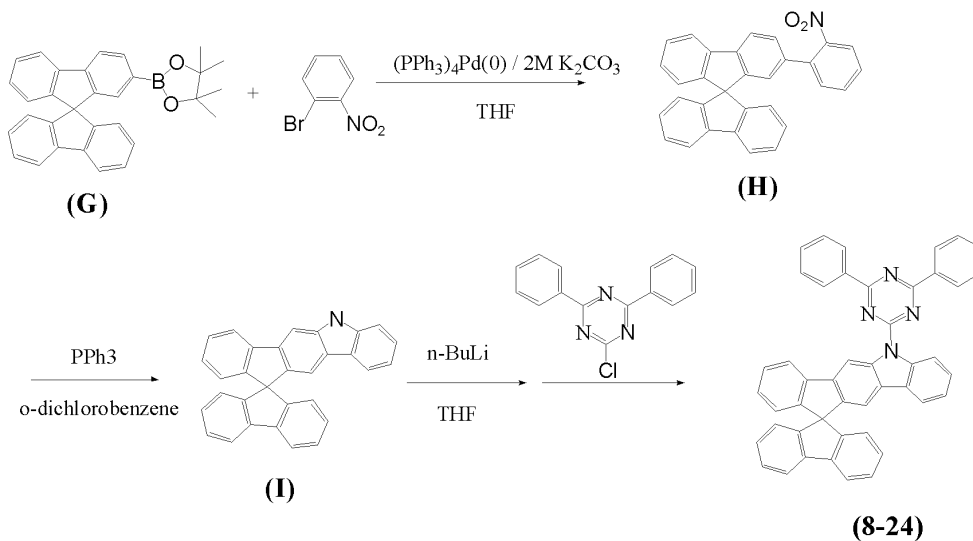
[0134] 반응 유체를 2 층으로 분리한 후, 유기층을 염화나트륨 포화수용액으로 세정하고, 무수 황산나트륨으로 건조하였다. 유기용매를 감압하에서 증류하여 제거한 후, 그 잔류물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 화합물 (49) 5.4 g(수율: 66 %)을 수득하였다.

[0135] EA=(C 90.50%; H, 5.36%; N, 4.14%)

[0136] **실시예 3: 화합물 (59)의 합성**

[0137] 본 발명의 유기광전소자용 재료의 보다 구체적인 예로서 제시된 상기 화합물 (59)는 아래의 반응식 3과 같이 합성되었다.

[0138] [반응식 3]



[0139]

[0140] 제1 단계: 중간체 생성물(H)의 합성

[0141] 온도계와 환류콘덴서, 교반기가 부착된 500 ml의 둥근 바닥 플라스크에 아르곤 분위기에서 물질 (G) (10.0 g, 22.6 mmol), 1-브로모-2-니트로벤젠(6.2 g, 24.8 mmol), 및 테트라키스-(트리페닐포스핀)팔라듐(0.8 g, 0.69 mmol)을 200 mL 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)에 녹이고, 여기에 20 % 테트라트리에틸암모늄하이드록사이드 50 mL을 넣은 후 75 °C에서 24 시간 동안 교반시켰다. 반응이 끝나면 반응물을 실온으로 냉각시키고, 메틸렌클로라이드로 여러 차례 추출한 후 물로 여러번 세척하였다. 이 후, 세척한 반응물을 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하고 이를 거른 후 용매를 제거하였다. 상기 용매를 제거한 다음 메틸렌클로라이드/헥산(1:1 부피비) 혼합 용매로 실리카겔 칼럼을 통해 정제 하여 중간체 생성물 (H)를 8.5 g(수율: 86.0 %) 얻었다.

[0142] 제2 단계: 중간체 생성물 (I)의 합성

[0143] 중간체 생성물 (H) 8 g(18.2 mmol), 트리페닐포스핀 14.3 g(54.6 mmol)을 디클로로벤젠 150 ml에 용해하고, 아르곤 분위기 하에서 160 °C로 가열 환류하였다.

[0144] 유기용매를 감압 하에서 증류하여 제거한 후, 메틸렌클로라이드로 녹여 물로 여러번 세척하였다. 이 후, 세척한 반응물을 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하고 이를 거른 후 용매를 제거하였다. 상기 용매를 제거한 다음 메틸렌클로라이드/헥산(2:1) 혼합 용매로 실리카겔 칼럼을 통해 정제 하여 중간체 생성물 (I)를 5.5 g(수율: 74.5 %) 얻었다.

[0145] 제3 단계: 화합물 (59)의 합성

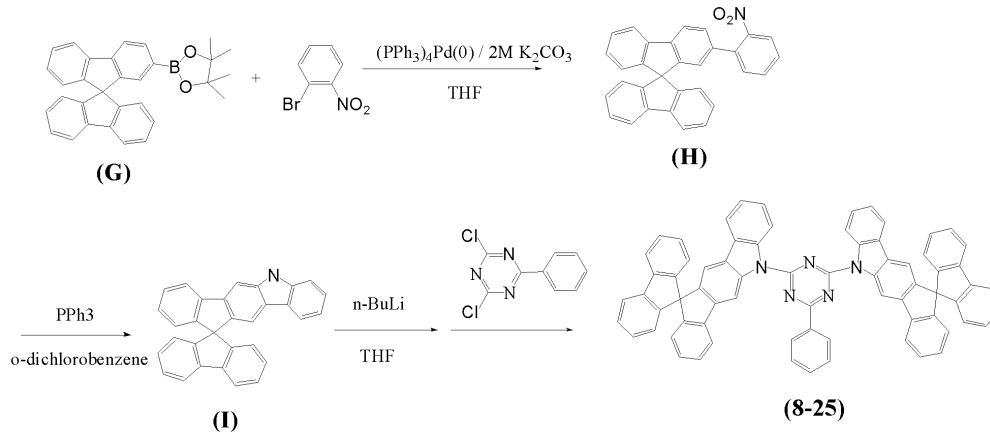
[0146] 중간체 생성물(I) (5 g, 12.3 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란(THF) 100 mL에 녹인 다음 -78 °C 로 온도를 내리고 $n-BuLi$ 9.2 mL(1.6M 농도)를 서서히 적가 한다. 적가 후 30분 동안 교반 시킨 다음 상온으로 온도를 올려 20분 더 교반 시킨다. 다시 -78 °C로 온도를 내린 후 2-클로로-4,6-디페닐 트리아진(3.59 g, 13.4 mmol)을 넣은 다음 상온에서 12시간 교반시킨다. 물을 서서히 넣어 반응을 종결 시킨 후 메틸렌 클로라이드로 추출 한 다음 물로 여러번 세척하였다. 이 후, 세척한 반응물을 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하고 이를 거른 후 용매를 제거하였다.

[0147] 반응물을 메틸렌클로라이드/헥산 (1:3) 혼합 용매로 재결정 하여 3.2 g 의 화합물 (59) (수율: 40.8 %)을 얻었다.

[0148] 실시예 4: 화합물 (69)의 합성

[0149] 본 발명의 유기광전소자용 재료의 보다 구체적인 예로서 제시된 상기 화합물 (69)는 아래의 반응식 4와 같이 상기 실시예 3에서 합성된 중간체 생성물 (I)를 사용하여 합성되었다.

[0150] [반응식 4]



[0151]

[0152] 상기 실시예 3에서 합성된 중간체 생성물 (I)(5 g, 12.3 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란(THF) 100 mL에 녹인 다음 -78 °C 로 온도를 내리고 n-BuLi 9.2 mL(1.6M 농도)를 서서히 적가 한다. 적가 후 30분 동안 교반 시킨 다음 상온으로 온도를 올려 20분 더 교반시킨다. 다시 -78 °C 로 온도를 내린 후 2,4-디클로로-6-페닐 트리아진(1.32 g, 5.8 mmol)을 넣은 다음 상온에서 12 시간 교반시킨다. 물을 서서히 넣어 반응을 종결시킨 후 메틸렌 클로라이드로 추출 한 다음 물로 여러번 세척하였다. 이 후, 세척한 반응물을 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하고 이를 거른 후 용매를 제거하였다.

[0153] 반응물을 메틸렌클로라이드/헥산 (1:3) 혼합 용매로 재결정 하여 2.5 g 의 화합물 (69) (수율: 44.7 %)를 얻었다.

[0154] 유기광전소자용 화합물의 열적안정성 평가

[0155] 상기 실시예 1 및 2에서 합성된 유기광전소자용 화합물의 유리전이온도(T_g)와 열분해온도(T_d)는 시차주사열량계법(DSC: differential scanning calorimetry)과 열중량분석기(Thermogravimetry: TGA)로 측정하였다. 그 결과는 하기 표 1에 기재하였다.

[0156] 유기광전소자의 제조

[0157] 실시예 5

[0158] 상기 실시예 1에서 합성된 화합물 (28)을 호스트로 사용하고, Ir(PPy)₃를 도펀트로 사용하여 유기광전소자를 제작하였다. 양극으로는 ITO를 1000 Å의 두께로 사용하였고, 음극으로는 알루미늄(Al)을 1000 Å의 두께로 사용하였다.

[0159] 구체적으로, 유기광전소자의 제조방법을 설명하면, 양극은 15 Ω/cm²의 면저항값을 가진 ITO 유리 기판을 50 mm X 50 mm X 0.7 mm의 크기로 잘라서 아세톤과 이소프로필알코올과 순수물 속에서 각 15 분 동안 초음파 세정 한 후, 30 분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다.

[0160] 상기 기판 상부에 진공도 650X10⁻⁷ Pa, 증착속도 0.1 내지 0.3 nm/s의 조건으로 N,N'-디페닐-N,N'-비스-[4-(페닐-m-톨릴아미노)-페닐]-비페닐-4,4'-디아민(N,N'-diphenyl-N,N'-bis-[4-(phenyl-m-tolyl-amino)-phenyl]-biphenyl-4,4'-diamine: DNTPD)(60 nm), 및 N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(NPB)(30 nm)을 증착하여 900 Å의 정공수송층을 형성하였다.

[0161] 이어서, 동일한 진공 증착조건에서 상기 실시예 1에서 제조된 화합물 (28)을 이용하여 막 두께 300 Å의 발광층

을 형성하였고, 이 때, 인광 도펀트인 Ir(PPy)₃을 동시에 증착하였다. 이 때, 인광 도펀트의 증착속도를 조절하여, 발광층의 전체량을 100 중량%로 하였을 때, 인광 도펀트의 배합량이 5 중량%가 되도록 증착하였다.

[0162] 상기 발광층 상부에 동일한 진공 증착조건을 이용하여 BA1q를 증착하여 막 두께 50 Å의 정공저지층을 형성하였다.

[0163] 이어서, 동일한 진공 증착조건에서 Alq₃를 증착하여, 막 두께 200 Å의 전자수송층을 형성하였다.

[0164] 상기 전자수송층 상부에 음극으로서 LiF와 Al을 순차적으로 증착하여 유기광전소자를 제작하였다.

[0165] 상기 유기광전소자의 구조는 ITO/ DNTPD(60 nm)/ NPB(30 nm)/ EML(화합물 (28) + Ir(PPy)₃, 30 nm)/ BA1q(5 nm)/ Alq₃(20 nm)/ LiF/ Al(100 nm) 의 9 층의 구조로 제작되었다.

[0166] **실시예 6**

[0167] 상기 실시예 1에서 제조된 화합물 (28)을 이용하여 막 두께 300 Å의 발광층을 형성함에 있어서, 인광 도펀트의 증착속도를 조절하여, 발광층의 전체량을 100 중량%로 하였을 때, 인광 도펀트의 배합량이 7.5 중량%가 되도록 증착한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 유기광전소자를 제작하였다.

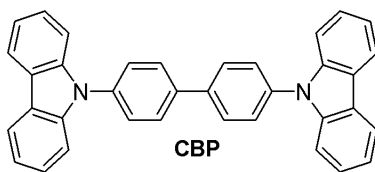
[0168] **실시예 7**

[0169] 상기 실시예 1에서 제조된 화합물 (28)을 이용하여 막 두께 300 Å의 발광층을 형성함에 있어서, 인광 도펀트의 증착속도를 조절하여, 발광층의 전체량을 100 중량%로 하였을 때, 인광 도펀트의 배합량이 10 중량%가 되도록 증착한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 유기광전소자를 제작하였다.

[0170] **비교예 1**

[0171] 호스트로서 화합물 (28)을 대신하여 하기 화학식 6으로 표시되는 4,4-N,N-다이카바졸마이페닐(CBP)를 이용한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 유기광전소자를 제작하였다.

[0172] [화학식 6]



[0173]

[0174] **실시예 8**

[0175] 상기 실시예 1에서 합성된 화합물 (28)을 호스트로 사용하고, Ir(Piq)₂acac를 도펀트로 사용하여 유기광전소자를 제작하였다. 양극으로는 ITO를 1000 Å의 두께로 사용하였고, 음극으로는 알루미늄(Al) 을 1000 Å의 두께로 사용하였다.

[0176] 구체적으로, 유기광전소자의 제조방법을 설명하면, 양극은 15 Ω/cm²의 면저항값을 가진 ITO 유리 기판을 50 mm X 50 mm X 0.7 mm의 크기로 잘라서 아세톤과 이소프로필알코올과 순수물 속에서 각 15 분 동안 초음파 세정한 후, 30 분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다.

[0177] 상기 기판 상부에 진공도 650X10⁻⁷ Pa, 증착속도 0.1 내지 0.3 nm/s의 조건으로 DNTPD(60 nm), 및 NPB(30 nm)를

증착하여 900 Å의 정공수송층을 형성하였다.

[0178] 이어서, 동일한 진공 증착조건에서 상기 실시예 1에서 제조된 화합물 (28)를 이용하여 막 두께 300 Å의 발광층을 형성하였고, 이 때, 인광 도펀트인 Ir(Piq)₂acac을 동시에 증착하였다. 이 때, 인광 도펀트의 증착속도를 조절하여, 발광층의 전체량을 100 중량%로 하였을 때, 인광 도펀트의 배합량이 5 중량%가 되도록 증착하였다.

[0179] 상기 발광층 상부에 동일한 진공 증착조건을 이용하여 바소쿠프로인(Bathocuproin, BCP)층을 증착하여 막 두께 50 Å의 정공저지층을 형성하였다.

[0180] 이어서, 동일한 진공 증착조건에서 Alq₃를 증착하여, 막 두께 200 Å의 전자수송층을 형성하였다.

[0181] 상기 전자수송층 상부에 음극으로서 LiF와 Al을 순차적으로 증착하여 유기광전소자를 제작하였다.

[0182] 상기 유기광전소자의 구조는 ITO/ DNTPD (60 nm)/ NPB(30 nm)/ EML(화합물 (28) + Ir(Piq)₂acac, 30 nm)/ BCP(5 nm)/ Alq₃(20 nm)/ LiF/ Al(100 nm)의 9 층의 구조로 제작되었다.

[0183] **실시예 9**

[0184] 상기 실시예 1에서 제조된 화합물 (28)를 이용하여 막 두께 300 Å의 발광층을 형성함에 있어서, 인광 도펀트의 증착속도를 조절하여, 발광층의 전체량을 100 중량%로 하였을 때, 인광 도펀트의 배합량이 7.5 중량%가 되도록 증착한 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일한 방법으로 유기광전소자를 제작하였다.

[0185] **실시예 10**

[0186] 상기 실시예 1에서 제조된 화합물 (28)를 이용하여 막 두께 300 Å의 발광층을 형성함에 있어서, 인광 도펀트의 증착속도를 조절하여, 발광층의 전체량을 100 중량%로 하였을 때, 인광 도펀트의 배합량이 10 중량%가 되도록 증착한 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일한 방법으로 유기광전소자를 제작하였다.

[0187] **비교예 2**

[0188] 호스트로서 화합물 (28)를 대신하여 상기 화학식 6으로 표시되는 4,4-N,N-다이카바졸바이페닐(CBP)를 이용한 것을 제외하고는 상기 실시예 10과 동일한 방법으로 유기광전소자를 제작하였다.

[0189] **유기광전소자의 성능 측정**

[0190] 상기 실시예 5 내지 10 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 각각의 유기광전소자에 대하여 전압에 따른 전류밀도 변화, 휘도 변화 및 발광효율을 측정하였다. 구체적인 측정방법은 다음과 같고, 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0191] 1) 전압변화에 따른 전류밀도의 변화 측정

[0192] 상기 제조된 유기전기발광소자에 대하여 전압을 0 V 부터 10 V 까지 상승시키면서 전류-전압계(Keithley 2400)를 이용하여 단위 소자에 흐르는 전류값을 측정하고, 측정된 전류값을 면적으로 나누어 결과를 얻었다.

[0193] 2) 전압변화에 따른 휘도변화 측정

[0194] 상기 제조된 유기전기발광소자에 대하여 전압을 0 V 부터 10 V 까지 상승시키면서 휘도계(Minolta Cs-1000A)를 이용하여 그 때의 휘도를 측정하여 결과를 얻었다.

[0195] 3) 발광효율 측정

[0196] 상기 "1) 전압 변화에 따른 전류 밀도의 변화 측정" 및 "2) 전압 변화에 따른 휘도 변화 측정"에서 측정된 휘도 값과 전류 밀도, 및 전압(V)을 이용하여 발광효율을 계산하였다.

[0197] [표 1]

[0198]

| 구분 | 호스트 재료 | 2000 nit | | |
|-------|----------|----------|------------|--------------|
| | | 구동전압(V) | 발광효율(lm/W) | 색좌표 (x,y) |
| 실시예 5 | 화합물 (28) | 7.5 | 19.7 | 0.30, 0.62 |
| 실시예 6 | 화합물 (28) | 7.4 | 20.2 | 0.30, 0.62 |
| 실시예 7 | 화합물 (28) | 7.3 | 21.3 | 0.30, 0.62 |
| 비교예 1 | CBP | 8.0 | 18.2 | 0.30, 0.62 |

[0199] 상기 표 1을 참조하면 실시예 5 내지 7에 따른 유기광전소자는 휘도 2000 nit에서 구동전압이 7.5V 이하로, 비교예 1의 유기광전소자의 구동전압 8.0V에 비하여 낮은 구동전압을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 실시예 5 내지 7에 따른 유기광전소자는 비교예 1의 유기광전소자와 발광효율과 색좌표 특성에서 동등 이상의 특성을 보였다.

[0200] [표 2]

[0201]

| 구분 | 호스트 재료 | 1000 nit | | |
|--------|----------|----------|------------|--------------|
| | | 구동전압(V) | 발광효율(lm/W) | 색좌표 (x,y) |
| 실시예 8 | 화합물 (28) | 8.5 | 14.2 | 0.67, 0.34 |
| 실시예 9 | 화합물 (28) | 8.3 | 14.8 | 0.67, 0.34 |
| 실시예 10 | 화합물 (28) | 8.0 | 15.2 | 0.67, 0.34 |
| 비교예 2 | CBP | 8.7 | 13.2 | 0.67, 0.34 |

[0202] 상기 표 2를 참조하면 실시예 8 내지 9에 따른 유기광전소자는 휘도 1000 nit에서 구동전압이 8.5V 이하로, 비교예 2의 유기광전소자의 구동전압 8.7V에 비하여 낮은 구동전압을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 실시예 8 내지 9에 따른 유기광전소자는 비교예 2의 유기광전소자와 발광효율과 색좌표 특성에서 동등 이상의 특성을 보였다.

[0203] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면의 간단한 설명

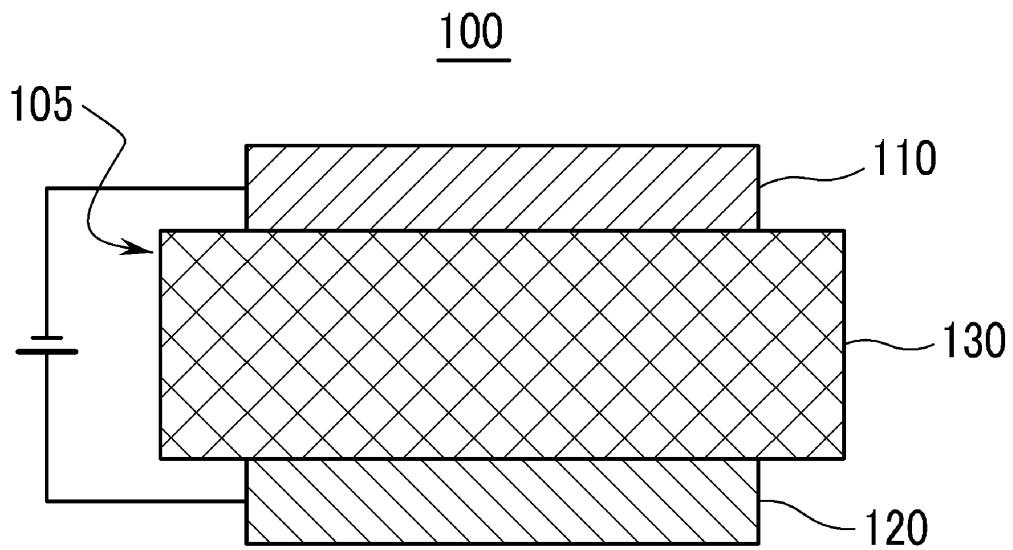
[0204] 도 1 내지 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전소자용 화합물을 포함하여 제조될 수 있는 유기광전소자에 대한 다양한 구현예들을 나타내는 단면도이다.

[0205] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

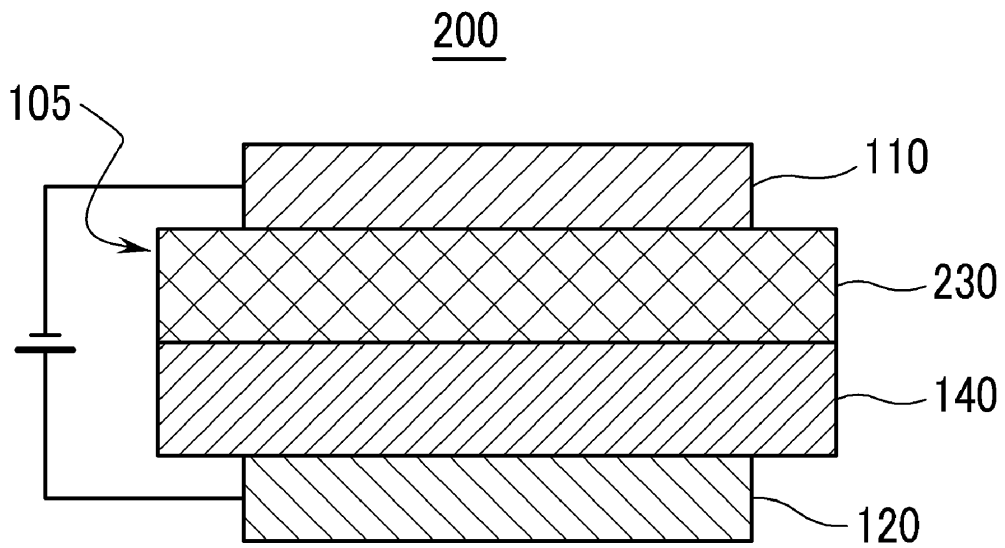
- [0206] 100 : 유기광전소자 110 : 음극
- [0207] 120 : 양극 105 : 유기 박막층
- [0208] 130 : 발광층 140 : 정공 수송층
- [0209] 150 : 전자수송층 160 : 전자주입층
- [0210] 170 : 정공주입층 230 : 발광층 + 전자수송층

도면

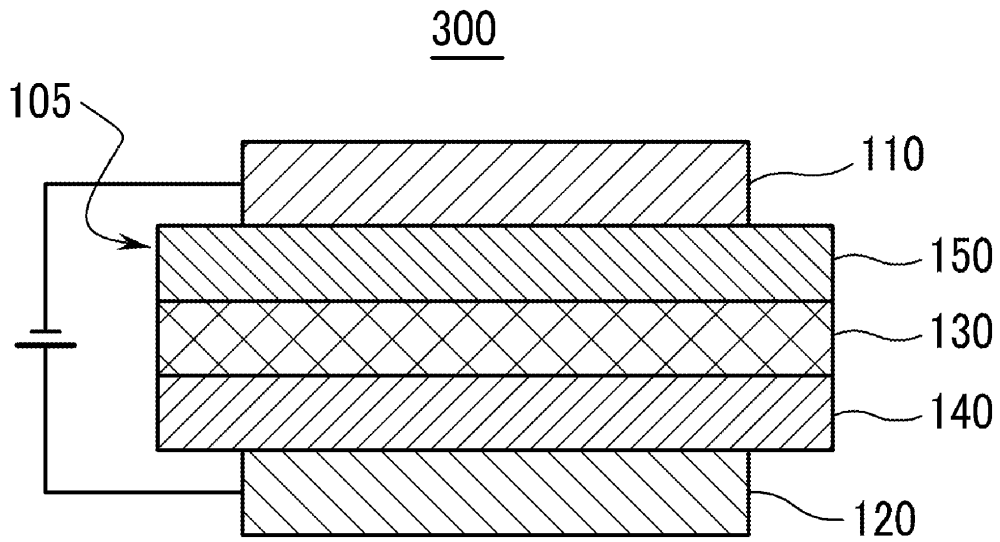
도면1



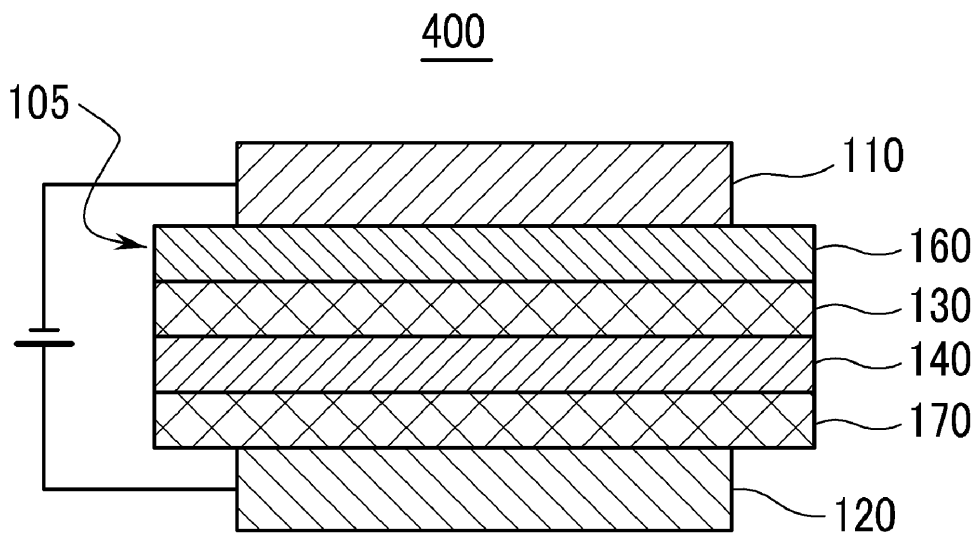
도면2



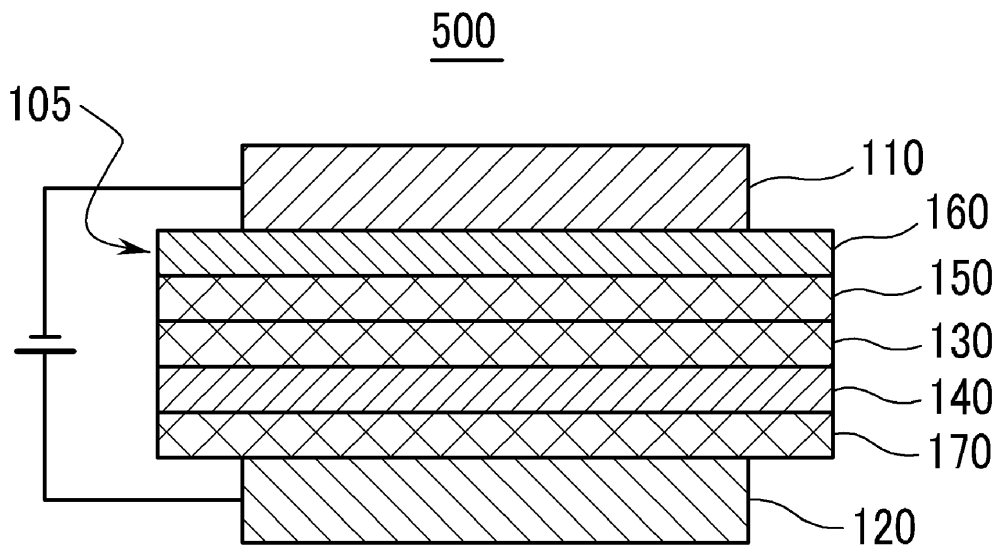
도면3



도면4



도면5



| | | | |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译) | 标题：有机光电器件化合物和含有它的有机光电器件 | | |
| 公开(公告)号 | KR101247626B1 | 公开(公告)日 | 2013-03-29 |
| 申请号 | KR1020090066553 | 申请日 | 2009-07-21 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 第一毛织株式会社 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 第一毛织有限公司 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 第一毛织有限公司 | | |
| [标]发明人 | KIM YOUNG HOON 김영훈 YU EUN SUN 유은선 JUNG SUNG HYUN 정성현 KIM HYUNG SUN 김형선 LEE HO JAE 이호재 CHAE MI YOUNG 채미영 PARK YOUNG SUNG 박영성 | | |
| 发明人 | 김영훈 유은선 정성현 김형선 이호재 채미영 박영성 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 C09K | | |
| 优先权 | 1020080087317 2008-09-04 KR | | |
| 其他公开文献 | KR1020100028471A | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

有机光电装置用化合物和有机光电装置技术领域本发明涉及有机光电装置用化合物和包含其的有机光电装置，包括由下式(1)表示的化合物。[化学式1]上述通式(1)中的A1, A2, Ra至Re和n的定义如说明书中所述。根据本发明的用于有机光电子器件的化合物可用于包括有机发光器件的有机光电器件，可用作供体，空穴传输，空穴传输，光发射或电子注入和/或电子传输，它也可以作为主持人。此外，该化合物具有优异的电化学稳定性和热稳定性，可以制造在效率，驱动电压和寿命方面具有优异效果的有机光电装置 这是 代表人物 - 图1

