



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0089227
(43) 공개일자 2016년07월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07C 13/58* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07C 13/58 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0008917
(22) 출원일자 2015년01월19일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
에스에프씨 주식회사
충청북도 청원군 오창읍 과학산업5로 89
(72) 발명자
김정수
충청남도 홍성군 홍성읍 월산로 30번길 38 202동
401호 (부영아파트2차)
유연권
충청북도 청원군 오창읍 오창중앙로 94 824동
1001호(한라비발디아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정은열

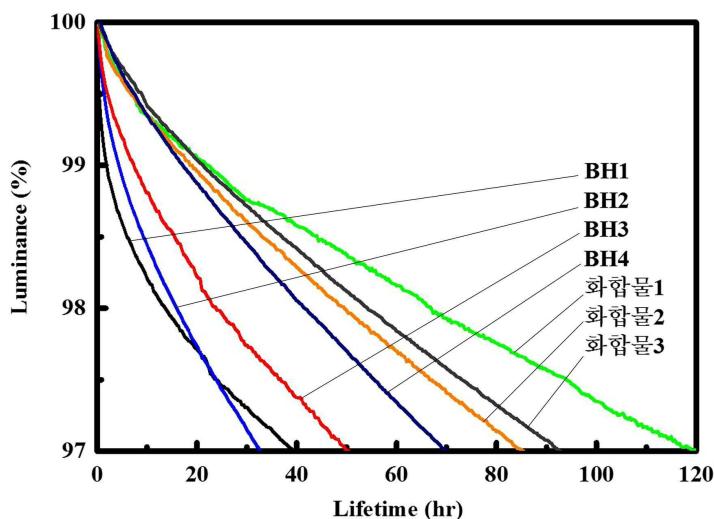
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자

(57) 요 약

본 발명은 발광층 내 종래의 아릴아민 도판트 화합물과 같이 포함되어 저전압이 구동이 가능하고, 수명 특성이 현저히 향상된 소자를 구현할 수 있는 안트라센 유도체 화합물과 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01L 51/0058 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1011 (2013.01)

(72) 발명자

임재건

충청북도 청주시 흥덕구 풍산로89번길 31, 103동
1503호 (가경동, 세원2차아파트)

이수진

부산광역시 동래구 쇠미로 37, 107동 701호 (사직
동, 사직삼정그린코아아파트)

박진주

서울특별시 강서구 강서로 18나길 42 402호(화곡
동, 삼성빌라)

김지환

경기도 안양시 동안구 관악대로106번길 58, 208호
(비산동, 크리스챤아파트)

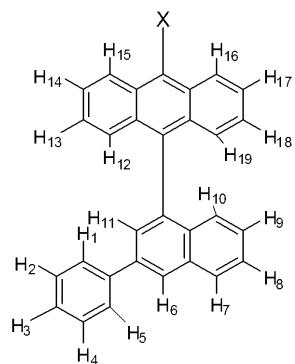
명세서

청구범위

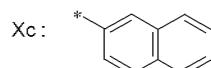
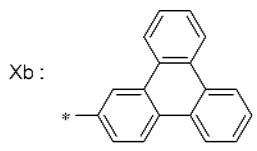
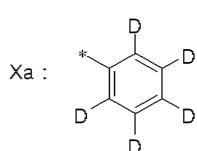
청구항 1

하기 [화학식 1]로 표시되는 유기발광 화합물:

[화학식 1]



상기 [화학식 1]에서, H₁ 내지 H₁₉은 각각 모두 수소이고, X는 하기 Xa, Xb 및 Xc 중에서 선택되는 어느 하나이다.

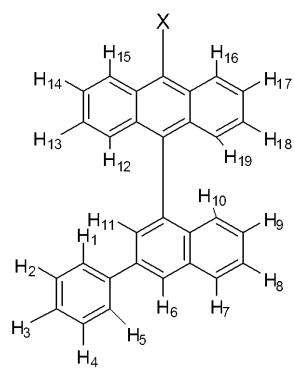


청구항 2

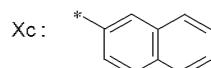
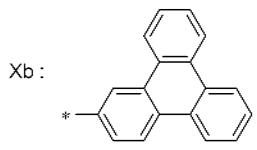
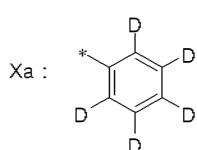
제1 전극, 제2 전극 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 개재되는 유기층을 포함하는 유기전계발광소자로서,

상기 유기층은 하기 [화학식 1]로 표시되는 유기발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자:

[화학식 1]



상기 [화학식 1]에서, H₁ 내지 H₁₉은 각각 모두 수소이고, X는 하기 Xa, Xb 및 Xc 중에서 선택되는 어느 하나이다.



청구항 3

제2항에 있어서,

상기 유기층은 일층 또는 복수층으로 이루어지고, 상기 유기층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 정공주입과 정공수송 기능을 동시에 갖는 층 및 전자주입과 전자수송 기능을 동시에 갖는 층 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 4

제3항에 있어서

상기 [화학식 1]로 표시되는 유기발광 화합물은 상기 발광층에 포함되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 5

제3항에 있어서,

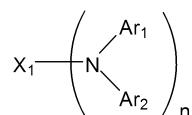
상기 발광층은 아릴아민계 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 6

제3항에 있어서

상기 발광층은 하기 [화학식 2]로 표시되는 유기발광 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자:

[화학식 2]



상기 [화학식 2]에서,

X_1 은 치환 또는 비치환된 탄소수 10 내지 40의 축합방향족기이고, Ar_1 및 Ar_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 방향족기이며,

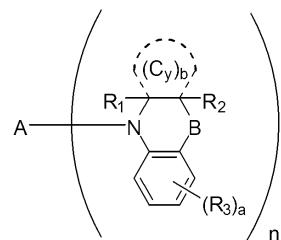
n 은 1 내지 4의 정수이고, 상기 n 이 2 이상인 경우 복수의 ()은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 발광층은 하기 [화학식 3]으로 표시되는 유기발광 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자:

[화학식 3]



상기 [화학식 3]에서,

A 는 치환 또는 비치환된 탄소수 10 내지 40의 축합방향족기이고,

C_y 는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬이며, b 는 1내지 4이 정수이고, 상기 b 가 2 이상인 경우

각각의 시클로알칸은 서로 동일하고 상이하며, 각각의 시클로알칸은 융합된 형태일 수 있으며, 상기 C_y 에 치환된 수소는 각각 중수소 또는 알킬기로 치환될 수 있고,

B 는 단일 결합 또는 $-[C(R_4)(R_5)]_p$ -이고, 상기 p 는 1 내지 3의 정수이며, 상기 p 가 2 이상인 경우 2 이상의 R_4 및 R_5 는 서로 동일하거나 상이하고,

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로겐 원자, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 이의 염, 술폰산기나 이의 염, 인산이나 이의 염, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 60의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 60의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 (알킬)아미노기, 디(치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 알킬)아미노기, (치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴)아미노기 및 디(치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴)아미노기 중에서 선택되며,

a 는 1 내지 4의 정수이고, 상기 a 가 2 이상인 경우 2 이상의 R_3 는 각각 서로 동일하거나 상이하며, 각각의 R_3 는 융합된 형태일 수 있으며,

n 은 1 내지 4의 정수이고, 상기 n 이 2 이상인 경우 복수의 ()은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 유기전계발광소자는 청색, 적색 또는 녹색 발광을 하는 발광층을 하나 이상 더 포함하여 백색 발광을 하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 유기발광 화합물에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 발광층 내 종래의 아릴아민 도판트 화합물과 같이 포함되어 저전압이 구동이 가능하면서 수명 특성이 현저히 향상된 소자를 구현할 수 있는 안트라센 유도체 화합물과 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

유기전계발광소자에서 유기물층에 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하수송 재료, 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다. 또한, 상기 발광 재료는 분자량에 따라 고분자형과 저분자형으로 분류될 수 있고, 발광 메커니즘에 따라 전자의 일중항 여기 상태로부터 유래되는 형광 재료와 전자의 삼중항 여기 상태로부터 유래되는 인광 재료로 분류될 수 있다. 또한, 발광 재료의 경우 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료와 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료로 구분될 수 있다.

[0003]

한편, 발광 재료로서 하나의 물질만 사용하는 경우 분자간 상호 작용에 의하여 최대 발광 파장이 장파장으로 이동하고 색순도가 떨어지거나 발광 감쇄 효과로 소자의 효율이 감소되는 문제가 발생하므로, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여 발광 재료로서 호스트-도판트 시스템을 사용한다.

[0004]

그 원리는 발광층을 형성하는 호스트보다 에너지 대역 간극이 작은 도판트를 발광층에 소량 혼합하면, 발광층에서 발생한 엑시톤이 도판트로 수송되어 효율이 높은 빛을 내는 것이다. 이때, 호스트의 파장이 도판트의 파장대로 이동하므로, 이용하는 도판트의 종류에 따라 원하는 파장의 빛을 얻을 수 있다.

[0005]

그러나, 아직까지 안정하고 효율적인 발광층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않아 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있는 실정이다.

[0006]

일본특허공개공보 제2005-041843호에 청색 발광 호스트 재료로서 폐난트릴안트라센 유도체 화합물을 이용한 소

자가 개시되어 있지만, 소자의 구동전압 개선이 필요한 문제점이 있어 디스플레이 소자에 상업적 적용이 어려우며, 일본특허공개공보 제1999-003782호에는 안트라센 고리와 나프틸 고리가 직접 결합한 호스트 화합물을 이용한 소자가 개시되어 있으나, 소자의 수명 특성 개선이 필요한 문제점이 있어 역시 상업적 적용이 어렵다.

[0007] 또한, 안트라센 9, 10 위치에 다양한 치환기를 포함한 나프틸기, 페닐기 등이 결합된 다양한 화합물을 청색 발광 재료로 사용되고 있는 예가 보고되고 있으나, 여전히 소자의 구동전압이나 장수명 등에 있어서 문제점을 갖고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 제2005-041843호

(특허문헌 0002) 일본공개특허공보 제1999-003782호

(특허문헌 0003) 한국공개특허공보 제2014-0064686호

(특허문헌 0004) 한국공개특허공보 제2014-0108926호

발명의 내용

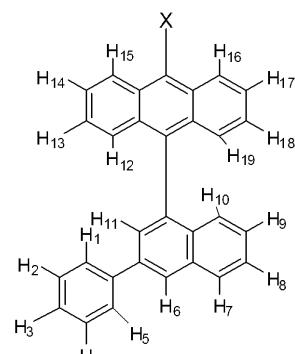
해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명은 소자의 저전압 구동이 가능하면서 수명특성을 향상시킬 수 있는 유기발광 화합물과 이를 포함하는 유기전계발광소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

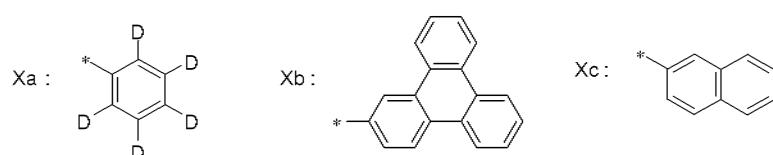
[0010] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 하기 [화학식 1]로 표시되는 유기발광 화합물과 이를 발광층 내에 채용한 유기전계발광소자를 제공한다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] 상기 [화학식 1]에서, H₁ 내지 H₁₉은 각각 모두 수소이고, X는 하기 Xa, Xb 및 Xc 중에서 선택되는 어느 하나이다.



[0014]

[0015] 본 발명의 발명자들은 본 발명 이전에 페닐-안트라센-나프틸 골격에서 상기 나프틸에 1종 이상의 나프틸기를 더 치환하여 종래 안트라센 유도체 화합물 대비 수명 특성이 우수한 유기발광 화합물(상기 특허문헌 3)을 개발하였으며, 또한 페닐-안트라센-나프틸 골격에서 상기 나프틸에 1종 이상의 치환기를 더 치환하면서, 상기 페닐 대신에 다양한 치환기로 치환된 페닐 또는 다양한 아릴기나 헤테로아릴기를 갖는 구조의 화합물(상기 특허문헌 4)을

개발하였으나, 여전히 수명 특성 및 소비전력의 향상이 요구되어, 이에 대한 연구 개발을 진행한 결과, 상기 [화학식 1]과 같이, 안트라센 9번 위치에 특정의 치환기(상기 X)가 결합하면서, 안트라센 10번 위치에 어떠한 치환기를 갖지 않는 3-페닐-1-나프틸기가 결합된 구조를 개발하였고, 이러한 화합물을 발광층의 호스트 화합물로 채용한 결과 소자의 수명 및 소비전력이 우수함을 확인하였다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 안트라센 유도체 화합물을 발광층 내의 호스트 화합물로 채용한 유기전계 발광소자는 종래 다양한 안트라센 유도체를 채용한 소자에 비하여, 낮은 구동전압 및 장수명 특성이 향상되어 다양한 디스플레이 및 조명 산업 분야에서 유용하게 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자의 구조를 예시한 단면도이다.

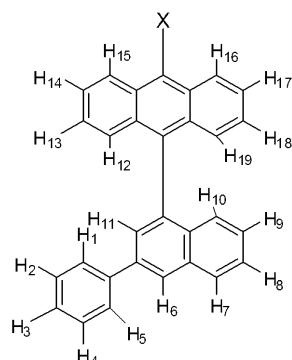
도 2는 본 발명에 따른 화합물 1 내지 3과 비교 화합물 BH1 내지 BH4를 채용한 유기전계 발광소자의 수명특성을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

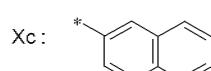
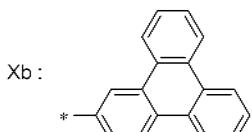
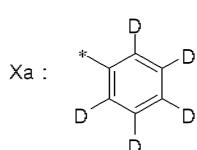
[0019] 본 발명은 하기 [화학식 1]로 표시되는 유기발광 화합물로서, 유기전계발광소자 내의 발광층에 호스트 화합물로 채용되어 소자의 소비전력 및 수명 특성을 보다 향상시킬 수 있는 것을 특징으로 한다.

[0020] [화학식 1]



[0021]

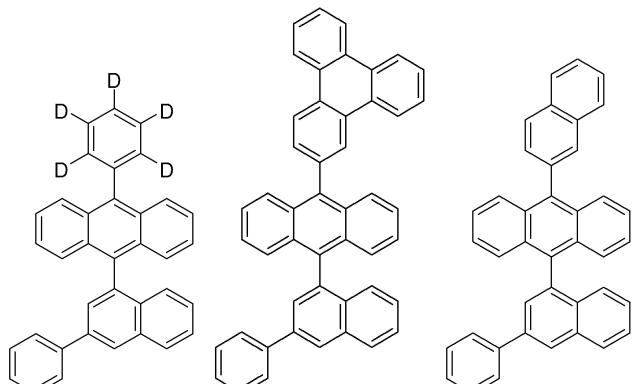
[0022] 상기 [화학식 1]에서, H₁ 내지 H₁₉은 각각 모두 수소이고, X는 하기 Xa, Xb 및 Xc 중에서 선택되는 어느 하나이다.



[0023]

[0024] 본 발명에 따른 상기 [화학식 1]의 유기발광 화합물은 구체적으로 하기 [화합물 1], [화합물 2] 및 [화합물 3]으로 표시된다.

[화합물 1] [화합물 2] [화합물 3]



[0026]

[0027]

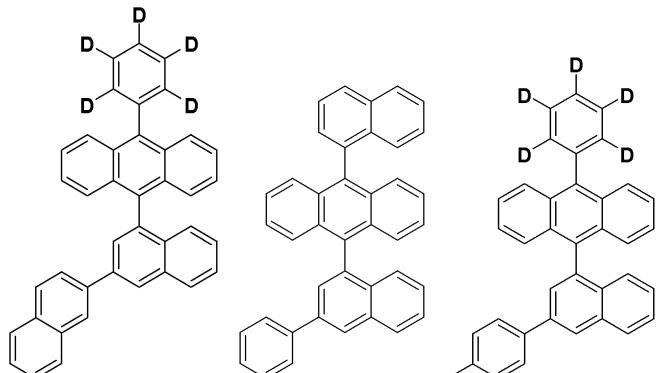
상기와 같은 본 발명의 유기발광 화합물은 벤젠-나프탈렌-안트라센-치환기 X가 각각의 특정 위치로 결합되는 구조적 특성, 즉 안트라센 9번 위치에 특정의 치환기(상기 X_a 내지 X_c)가 결합 되면서, 안트라센 10번 위치에는 어떠한 치환기도 갖지 않는 3-페닐-1-나프틸기가 결합된 구조를 가짐으로 인하여, 분자간 결정성이 증가하여 정공과 전자의 이동도(mobility)가 증가하여 이를 발광층 내에 채용한 유기전계발광소자는 후술하는 실시예에서 확인할 수 있는 바와 같이 종래의 안트라센 유도체 화합물에 비하여 소비전력 및 수명 특성이 향상된 것임을 알 수 있으며, 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0028]

본 발명에 따른 상기 [화합물 1]은 특정 위치 특정 치환기를 제외하고, 골격 구조가 유사하게 종래에 개시된 아래 비교 화합물 [BH1], [BH3] 및 [BH4]에 비하여 보다 낮은 구동전압 및 수명특성이 매우 우수함을 알 수 있다.

[0029]

[BH1] [BH3] [BH4]



[0030]

표 1

[0031]

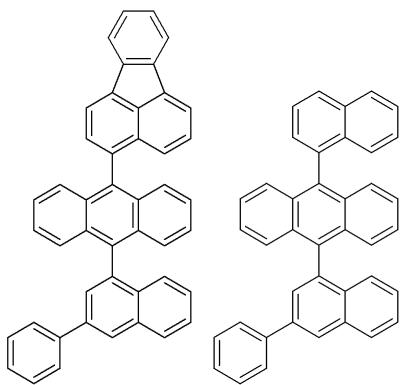
호스트	전압(V)	휘도(cd/m ²)	CIE _x	CIE _y	T97(hr)
BH1	4.1	755	0.136	0.113	40
BH3	4.0	779	0.136	0.112	50
BH4	4.1	780	0.135	0.112	70
화합물1	3.7	795	0.135	0.113	120

[0032]

또한, 상기 [화합물 2]와 [화합물 3]은 각각 종래 개시된 아래 비교 화합물 [BH2] 및 [BH3]에 비하여 보다 낮은 구동전압 및 수명특성이 매우 우수함을 알 수 있다.

[0033]

[BH2] [BH3]



[0034]

표 2

호스트	전압(V)	회도(cd/m ²)	CIE _x	CIE _y	T97(hr)
BH2	4.1	734	0.135	0.123	33
BH3	4.0	779	0.136	0.112	50
화합물2	3.6	790	0.135	0.115	89
화합물3	3.7	781	0.136	0.115	92

[0036] 상기에서 살펴본 바와 같이, 벤젠-나프탈렌-안트라센-X 각각의 특정위치로 결합되는 구조와 다른 구조로 이루어진 화합물은 본 발명의 화합물에 비하여 분자간 결정성이 낮고, 이로 인하여 정공과 전자의 이동도(mobility)가 낮아 구동 전압이 높아져서 소비전력이 나빠진다.

[0037] 특히, 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 상기 [화학식 1]에서, H1 내지 H16가 모두가 수소로 어떠한 다른 치환기를 추가로 갖지 않는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 구조와 달리, 수소가 아닌 중수소, 알킬, 아릴 등의 치환기를 갖게 되면, 입체장애(steric hinderance)로 인해서 역시 결정성이 떨어져 정공과 전자의 이동도(mobility)가 감소하므로 구동전압이 증가하며, 소자 수명도 감소하게 된다.

[0038] 또한, 본 발명은 제1 전극, 제2 전극 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 개재되는 유기층을 포함하는 유기전계발광소자로서, 상기 유기층이 상기 [화학식 1]로 표시되는 유기발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

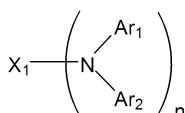
[0039] 상기 유기층은 일층 또는 복수층으로 이루어지고, 상기 유기층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 정공주입과 정공수송 기능을 동시에 갖는 층 및 전자주입과 전자수송 기능을 동시에 갖는 층 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0040] 이때, 유기층은 발광층을 포함할 수 있으며, 상기 발광층은 호스트와 도판트로 이루어지고, 본 발명의 [화학식 1]에 따른 유기발광 화합물이 발광층의 호스트 화합물로서 사용될 수 있다.

[0041] 한편, 본 발명에서 상기 발광층에는 본 발명에 따른 유기발광 화합물 외에 다양한 도판트 화합물이 함께 사용될 수 있으며, 상기 발광층이 호스트 및 도판트를 포함할 경우, 도판트의 함량은 통상적으로 호스트 약 100 중량부를 기준으로 하여 약 0.01 내지 약 20 중량부의 범위에서 선택될 수 있다.

[0042] 상기 발광층은 본 발명에 따른 [화학식 1]의 유기발광 화합물 외에 도판트 화합물로서 아릴아민계 화합물을 더 포함할 수 있으며, 구체적으로는 하기 [화학식 2]와 [화학식 3]으로 표시될 수 있다.

[0043] [화학식 2]

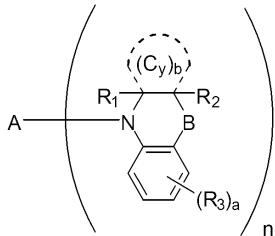


[0044]

[0045] 상기 [화학식 2]에서,

[0046] X_1 은 치환 또는 비치환된 탄소수 10 내지 40의 축합방향족기이고, Ar_1 및 Ar_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 방향족기이며, n 은 1 내지 4의 정수이고, 상기 n 이 2 이상인 경우 복수의 ()은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0047] [화학식 3]



[0048]

상기 [화학식 3]에서,

[0049] A 는 치환 또는 비치환된 탄소수 10 내지 40의 축합방향족기이고, C_y 는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬이며, b 는 1내지 4이 정수이고, 상기 b 가 2 이상인 경우 각각의 시클로알칸은 서로 동일하고 상이하며, 각각의 시클로알칸은 융합된 형태일 수 있으며, 상기 C_y 에 치환된 수소는 각각 중수소 또는 알킬기로 치환될 수 있다.

[0050] B 는 단일 결합 또는 $-[C(R_4)(R_5)]_p-$ 이고, 상기 p 는 1 내지 3의 정수이며, 상기 p 가 2 이상인 경우 2 이상의 R_4 및 R_5 는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0051] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로겐 원자, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 이의 염, 술폰산기나 이의 염, 인산이나 이의 염, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 알카닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 알카르기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 60의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 60의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 (알킬)아미노기, 디(치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 알킬)아미노기, (치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴)아미노기 및 디(치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴)아미노기 중에서 선택된다.

[0052] a 는 1 내지 4의 정수이고, 상기 a 가 2 이상인 경우 2 이상의 R_3 는 각각 서로 동일하거나 상이하며, 각각의 R_3 는 융합된 형태일 수 있으며, n 은 1 내지 4의 정수이고, 상기 n 이 2 이상인 경우 복수의 ()은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0053] 이하, 본 발명에 따른 유기전계발광소자의 일 실시예를 하기 도 1을 통해 보다 상세히 설명하고자 한다.

[0054] 도 1은 본 발명의 유기전계발광소자의 구조를 나타내는 단면도로서, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 애노드(20), 정공수송층(40), 유기발광층(50), 전자수송층(60) 및 캐소드(80)을 포함하며, 필요에 따라 정공주입층(30)과 전자주입층(70)을 더 포함할 수 있으며, 그 이외에도 1층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하며, 정공저지층 또는 전자저지층을 더 형성시킬 수도 있으며, 소자의 특성에 따라 다양한 기능을 갖는 유기층을 더 포함할 수 있다.

[0055] 도 1을 참조하여 본 발명의 유기전계발광소자 및 그 제조방법에 대하여 살펴보면 다음과 같다.

[0056] 먼저 기판(10) 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅하여 애노드(20)를 형성한다. 여기에서 기판(10)으로는 통상적인 유기전계발광소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급 용이성 및 방수성이 우수한 유기 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한

산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

[0058] 상기 애노드(20) 전극 상부에 정공 주입층 물질을 진공열 증착 또는 스판 코팅하여 정공주입층(30)을 형성한다. 그 다음으로 상기 정공주입층(30)의 상부에 정공수송층 물질을 진공 열증착 또는 스판 코팅하여 정공수송층(40)을 형성한다.

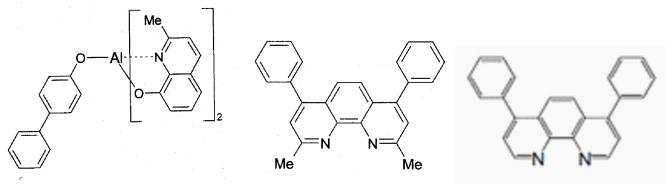
[0059] 상기 정공주입층 재료는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면, 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 예시로서, 2-TNATA[4,4',4"-tris(2-naphthylphenyl-phenylamino)-triphenylamine], NPD[N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine], TPD[N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine], DNTPD[N,N'-diphenyl-N,N'-bis-[4-(phenyl-m-tolyl-amino)-phenyl]-biphenyl-4,4'-diamine] 등을 사용할 수 있다.

[0060] 또한, 상기 정공수송층의 재료로서 당업계에 통상적으로 사용되는 것이라면, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(TPD) 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘(α -NPD) 등을 사용할 수 있다.

[0061] 이어서, 상기 정공수송층(40)의 상부에 유기발광층(50)을 적층하고 상기 유기발광층(50)의 상부에 선택적으로 정공저지층(미도시)을 진공 증착 방법, 또는 스판 코팅 방법으로서 박막을 형성할 수 있다. 상기 정공저지층은 정공이 유기발광층을 통과하여 캐소드로 유입되는 경우에는 소자의 수명과 효율이 감소되기 때문에 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 레벨이 매우 낮은 물질을 사용함으로써 이러한 문제를 방지하는 역할을 한다. 이 때, 사용되는 정공 저지 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자수송능력을 가지면서 발광 화합물 보다 높은 이온화 포텐셜을 가져야 하며 대표적으로 BA1q, BCP, TPBI 등이 사용될 수 있다.

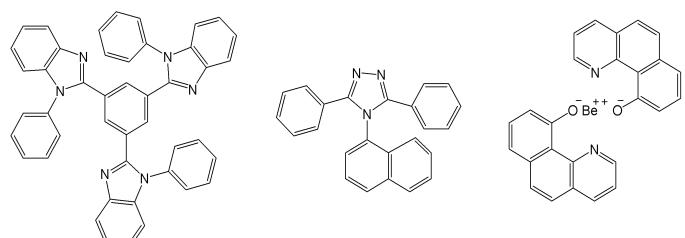
[0062] 상기 정공저지층에 사용되는 물질로서, BA1q, BCP, Bphen, TPBI, NTAZ, BeBq₂, OXD-7, Liq 및 [화학식 501] 내지 [화학식 507] 중에서 선택되는 어느 하나가 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] BA1q BCP Bphen



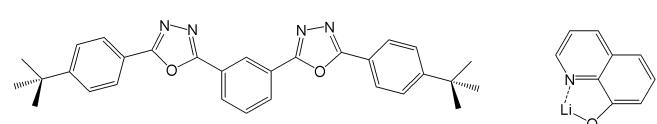
[0064]

TPBI NTAZ BeBq₂



[0066]

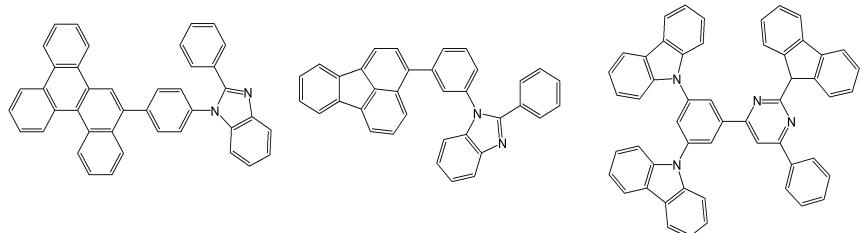
[0067] OXD-7 Liq



[0068]

[0069]

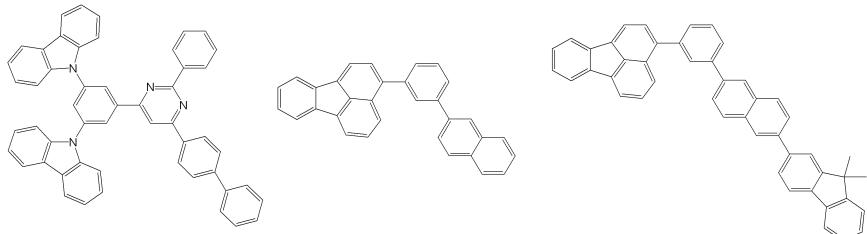
[화학식 501] [화학식 502] [화학식 503]



[0070]

[0071]

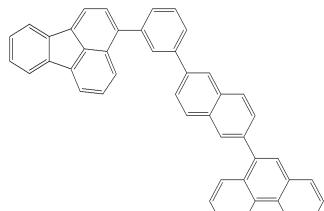
[화학식 504] [화학식 505] [화학식 506]



[0072]

[0073]

[화학식 507]



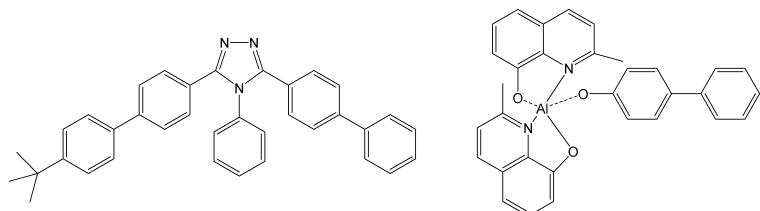
[0074]

[0075]

이러한 정공저지층 위에 전자수송층(60)을 진공 증착 방법, 또는 스판 코팅 방법을 통해 증착한 후에 전자주입층(70)을 형성하고 상기 전자주입층(70)의 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 열증착하여 캐소드(80) 전극을 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 사용할 수 있으며, 전면 발광 소자를 얻기 위해서는 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수 있다.

[0076]

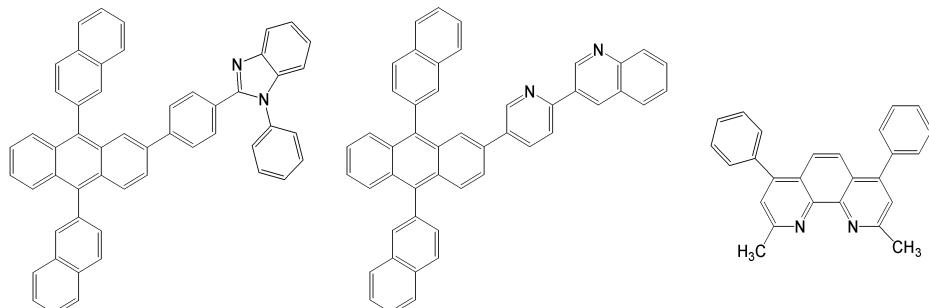
상기 전자 수송층 재료로는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 공지의 전자 수송 물질을 이용할 수 있다. 공지의 전자 수송 물질의 예로는, 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq3), TAZ, Balq, 베릴륨 비스(벤조퀴놀리-10-노에이트)(beryllium bis(benzoquinolin-10-olate: Bebq2), ADN, [화학식 401], [화학식 402], 옥사디아졸 유도체인 PBD, BMD, BND 등과 같은 재료를 사용할 수도 있다.



[0077]

[0078]

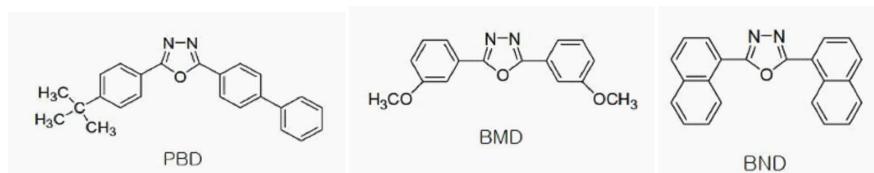
TAZ BAlq



[0079]

[0080]

[화합물 401] [화합물 402] BCP

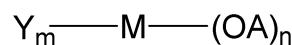


[0081]

또한, 본 발명에서 사용되는 전자 수송층은 하기 [화학식 C]로 표시되는 유기 금속 화합물이 단독 또는 상기 전자수송층 재료와 혼합으로 사용될 수 있다.

[0083]

[화학식 C]



[0084]

상기 [화학식 C]에서,

[0086]

Y는 C, N, O 및 S에서 선택되는 어느 하나가 상기 M에 직접 결합되어 단일결합을 이루는 부분과, C, N, O 및 S에서 선택되는 어느 하나가 상기 M에 배위결합을 이루는 부분을 포함하며, 상기 단일결합과 배위결합에 의해 킬레이트된 리간드이다. M은 알카리 금속, 알카리 토금속, 알루미늄(Al) 또는 봉소(B)원자이다.

[0087]

OA는 상기 M과 단일결합 또는 배위결합 가능한 1가의 리간드로서, 상기 O는 산소이며, 상기 A는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기 및 치환 또는 비치환되고 이종 원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[0088]

또한, 상기 M이 알카리 금속에서 선택되는 하나의 금속인 경우에는 $m=1$, $n=0$ 이고, 상기 M이 알카리 토금속에서 선택되는 하나의 금속인 경우에는 $m=1$, $n=1$ 이거나, 또는 $m=2$, $n=0$ 이고, 상기 M이 봉소 또는 알루미늄인 경우에는 $m=1$ 내지 3중 어느 하나이며, $n=0$ 내지 2 중 어느 하나로서 $m+n=3$ 을 만족한다.

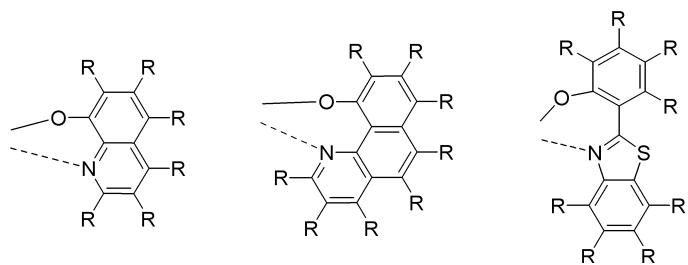
[0089]

상기 ‘치환 또는 비치환된’에서의 ‘치환’은 중수소, 시아노기, 할로겐기, 히드록시기, 니트로기, 알킬기, 알콕시기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 헤테로아릴아미노기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 아릴옥시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 게르마늄, 인 및 보론으로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환되는 것을 의미한다.

[0090]

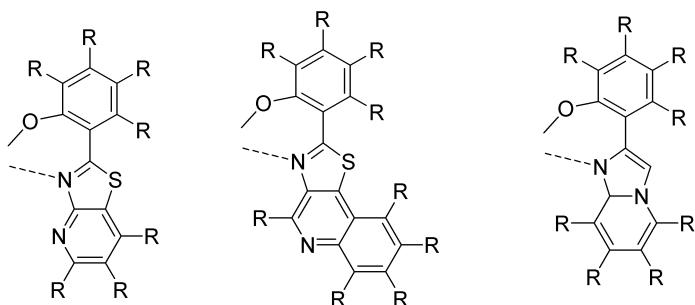
또한, 상기 Y는 각각 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 하기 [구조식 C1] 내지 [구조식 C39]부터 선택되는 어느 하나일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0091] [구조식 C1] [구조식 C2] [구조식 C3]



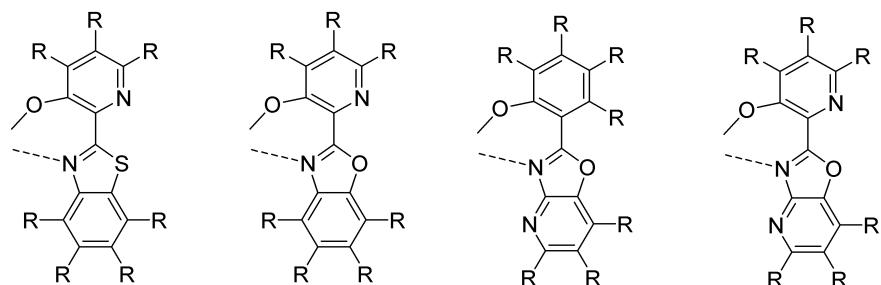
[0092]

[0093] [구조식 C4] [구조식 C5] [구조식 C6]



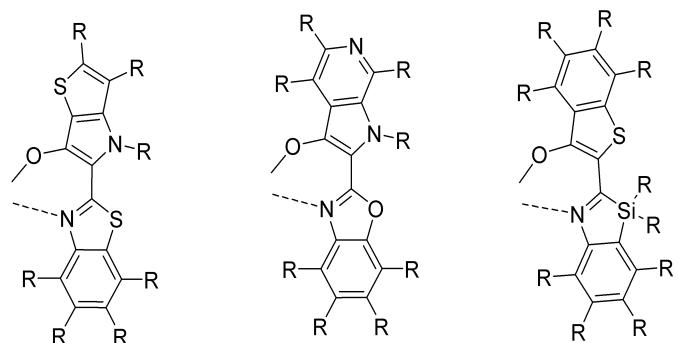
[0094]

[0095] [구조식 C7] [구조식 C8] [구조식 C9] [구조식 C10]



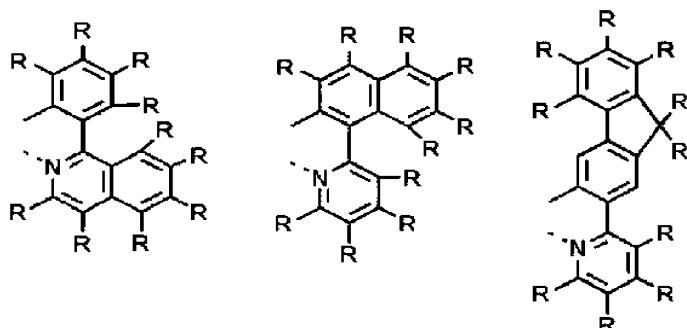
[0096]

[0097] [구조식 C11] [구조식 C12] [구조식 C13]



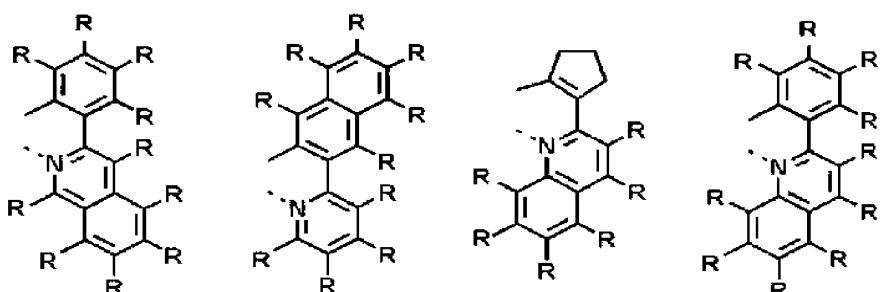
[0098]

[0099] [구조식 C14] [구조식 C15] [구조식 C16]



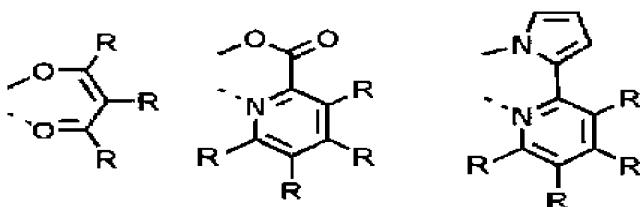
[0100]

[0101] [구조식 C17] [구조식 C18] [구조식 C19] [구조식 C20]



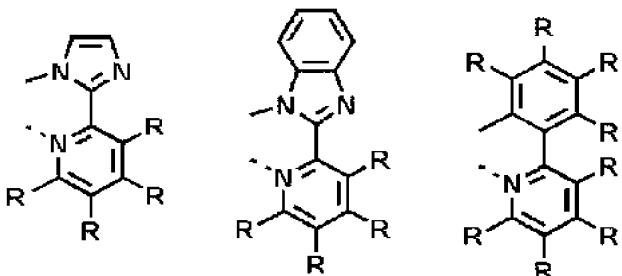
[0102]

[0103] [구조식 C21] [구조식 C22] [구조식 C23]



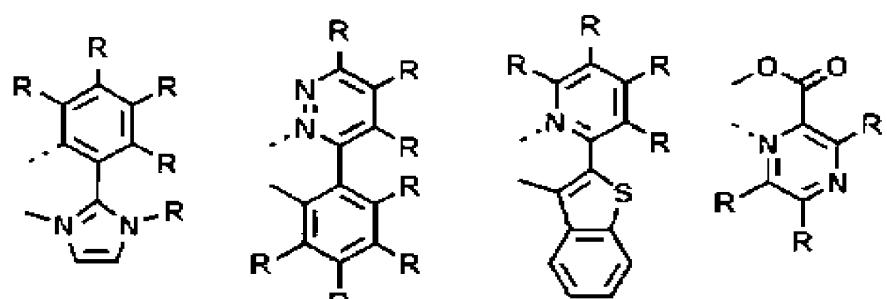
[0104]

[0105] [구조식 C24] [구조식 C25] [구조식 C26]



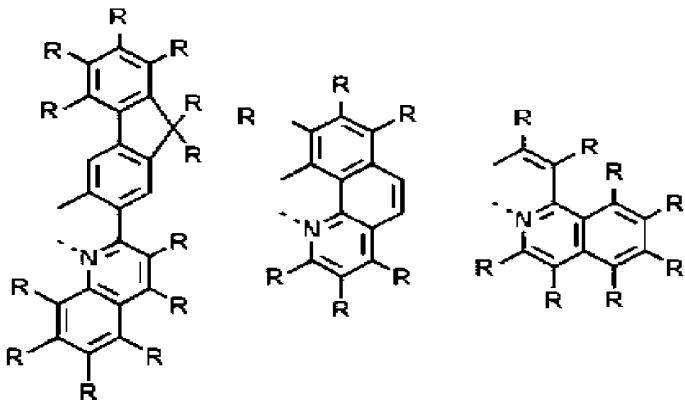
[0106]

[0107] [구조식 C27] [구조식 C28] [구조식 C29] [구조식 C30]



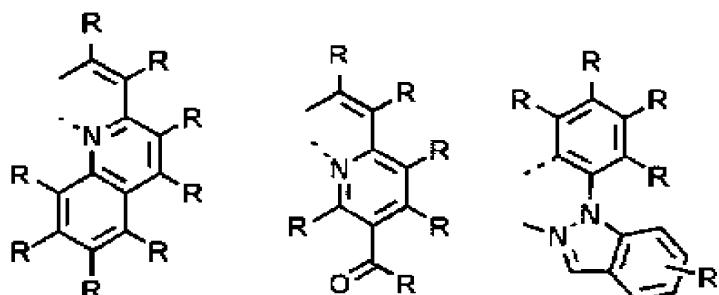
[0108]

[0109] [구조식 C31] [구조식 C32] [구조식 C33]



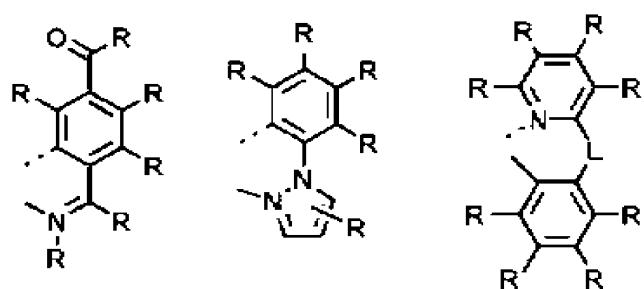
[0110]

[0111] [구조식 C34] [구조식 C35] [구조식 C36]



[0112]

[0113] [구조식 C37] [구조식 C38] [구조식 C39]



[0114]

상기 [구조식 C1] 내지 [구조식 C39]에서,

[0115] R은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30이 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 중에서 선택되고, 인접한 치환체와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 스피로고리 또는 융합고리를 형성할 수 있다.

[0116] L은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기 중에서 선택되고, 상기 L은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기, 시아노기, 할로겐기, 중수소 및 수소 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 더 치환되며, 인접한 치환체와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 스피로고리 또는 융합고리를 형성할 수 있다.

[0117] 또한, 상기 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 발광층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로부터 선택

된 하나 이상의 층은 단분자 증착방식 또는 용액공정에 의하여 형성될 수 있으며, 여기서 상기 증착 방식은 상기 각각의 층을 형성하기 위한 재료로 사용되는 물질을 진공 또는 저압상태에서 가열 등을 통해 증발시켜 박막을 형성하는 방법을 의미하고, 상기 용액공정은 상기 각각의 층을 형성하기 위한 재료로 사용되는 물질을 용매와 혼합하고 이를 잉크젯 인쇄, 롤투롤 코팅, 스크린 인쇄, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 스판 코팅 등과 같은 방법을 통하여 박막을 형성하는 방법을 의미한다.

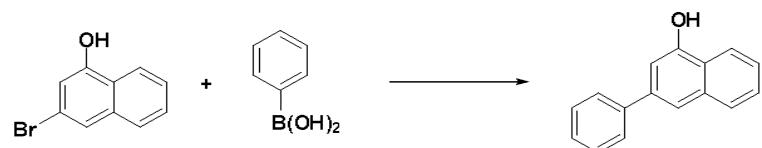
[0119] 또한, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 평판 디스플레이 장치, 플렉시블 디스플레이 장치, 단색 또는 백색의 평판 조명용 장치 및 단색 또는 백색의 플렉시블 조명용 장치에서 선택되는 장치에 사용될 수 있다.

[0120] 이하, 본 발명의 이해를 돋기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0121] <실시예>

[0122] 합성예 1. [화합물 1]의 합성

[0123] 합성예 1-(1): <중간체 1-a>의 합성



[0125] <중간체 1-a>

[0126] 10 L 둑근 바닥 플라스크에 3-브로모-1-나프탈(3-bromo-1-naphthol) 335 g (1.5 mol)과 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 33.5 g (31.0 mmol)과 탄산칼륨 430 g (3.1 mol)과 페닐 보론산 246 g (2.0 mol)을 넣고, 톨루엔 2 L, 1,4-디옥산 L, 물 1 L 을 넣고 16시간 동안 환류하였다. 반응을 종료 시키고 유기층은 분리하고 물층은 톨루엔 1 L로 2회 추출하였다. 모아진 유기층은 감압 농축하고 톨루엔과 메탄올로 재결정하여 <중간체 1-a> (330 g, 75%)을 얻었다.

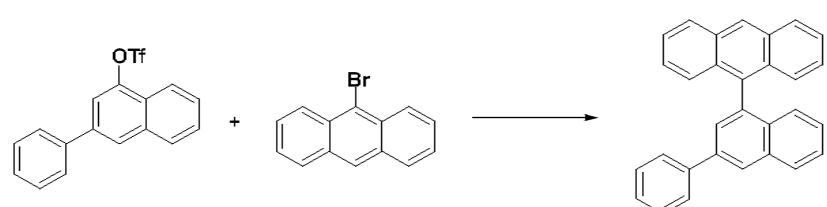
[0127] 합성예 1-(2): 중간체 1-b의 합성



[0129] <중간체 1-b>

[0130] 10 L 둑근 바닥 플라스크에 <중간체 1-a> 330 g (1.5 mol)을 넣고 디클로로메탄 3 L에 녹였다. 반응물이 녹으면 여기에 피리딘 140 g (1.8 mol)을 넣고 반응물을 0 °C로 냉각하였다. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ 420 g (1.5 mol)을 천천히 적 가한 뒤 반응물을 상온으로 옮겨 1시간 동안 교반하고 물 1.5 L를 넣었다. 유기층을 분리하고 감압 농축하였다. 컬럼크로마토그래피로 <중간체 1-b> (350 g, 67%)을 얻었다.

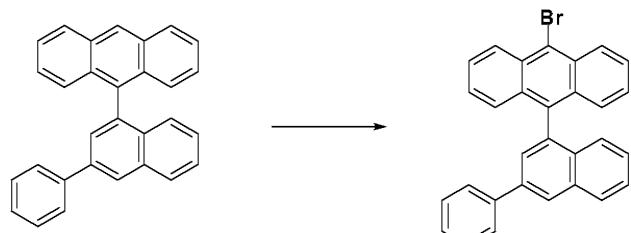
[0131] 합성예 1-(3): <중간체 1-c>의 합성



[0133] <중간체 1-c>

[0134] 10 L 등근 바닥 플라스크에 <중간체 1-b> 350 g (1.0 mol) 9-브로모안트라센 290 g (1.1 mol)과 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 2.3 g (2.0 mmol)과 탄산칼륨 276 g (2.0 mol)을 넣고, 톨루엔 2 L, 1,4-디옥산 2 L, 물 1 L을 넣고 16시간 동안 환류하였다. 반응을 종료 시키고 유기층은 분리하여 감압 농축하고 톨루엔과 메탄올로 재결정하여 <중간체 1-c> (274 g, 72%)을 얻었다.

[0135] 합성예 1-(4): <중간체 1-d>의 합성



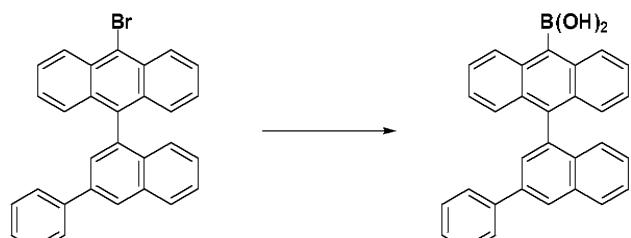
[0136]

<중간체 1-d>

[0137] 10 L 등근 바닥 플라스크에 <중간체 1-c> 274 g (0.72 mol)을 넣고 디클로로메탄 3 L을 넣어 녹였다. 0 °C로 냉각하고 브롬 110 g (0.68 mol)을 천천히 적가하였다. 적가가 끝나면 상온으로 옮겨 2시간 동안 교반하였다. 반응이 완료되면 탄산수소나트륨 수용액 1 L를 넣고 30분간 교반하고 유기층은 분리하고 감압 농축하여 디클로로메탄과 메탄올로 재결정하여 중간체 1-d (270 g, 80%)을 얻었다.

[0139]

합성예 1-(5): <중간체 1-e> 합성



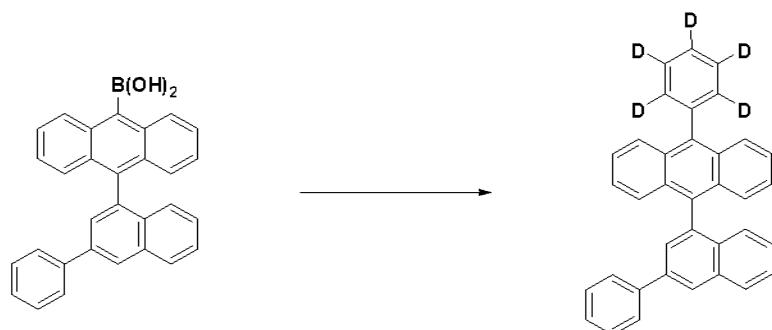
[0140]

<중간체 1-e>

[0141] 10 L 등근 바닥 플라스크에 <중간체 1-d> 270 g (0.58 mol)과 THF 3 L를 넣고 -78 °C로 유지시킨다. 1.6M n-BuLi 400 mL (0.64 mol)를 천천히 적가하고 2시간 교반시킨 뒤 $\text{B}(\text{OMe})_3$ 90 g (0.87 mol)을 동일온도에서 적가한다. 온도를 상온으로 올리고 12시간 동안 교반한다. 반응을 종결시키고 2N HCl을 넣는다. 유기층을 분리하고 중화시킨 뒤 톨루엔으로 재결정하여 <중간체 1-e> (225 g, 90%)를 얻었다.

[0143]

합성예 1-(6): [화합물 1]의 합성



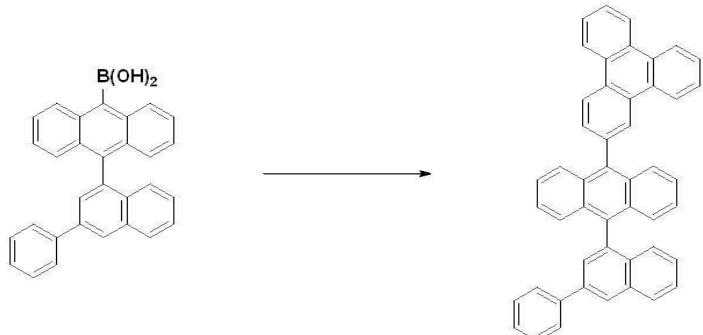
[0144]

[0145] [화합물 1]

[0146] 1 L 등근 바닥 플라스크에 <중간체 1-e> 10g (0.024 mol)과 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.7g (0.56 mmol)과 탄산칼륨 8.3g (0.059 mol)과 D5-브로모벤젠 4.7 g (0.029 mol)을 넣고, 톨루엔 100 mL, 에탄올 50 mL, 물 50 mL을 넣고 12시간 동안 환류하였다. 반응을 종료 시키고 유기층은 분리하고 감압 농축하여 톨루엔과 메탄올로 재결정하여 [화합물 1] (5.6 g, 51.1%)을 얻었다.

[0147] MS (MALDI-TOF) : m/z 461.6 [M⁺]

[0148] 합성예 2. [화합물 2]의 합성



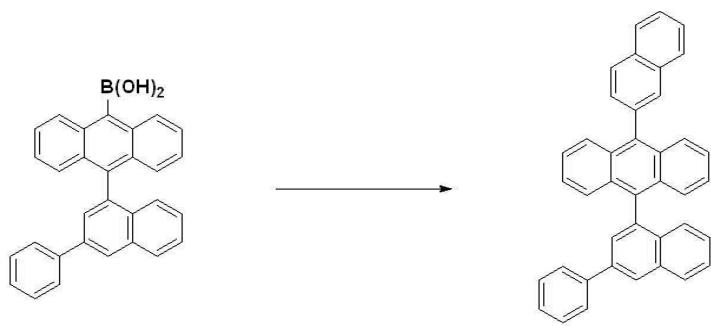
[0149]

[0150] [화합물 2]

[0151] 상기 합성예 1-(6)에서 D5-브로모벤젠 대신 2-브로모트리페닐렌을 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 [화합물 2] (5.5g, 50%)을 얻었다

[0152] MS (MALDI-TOF) : m/z 606.7 [M⁺]

[0153] 합성예 3. [화합물 3]의 합성



[0154]

[0155] [화합물 3]

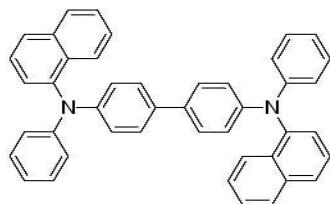
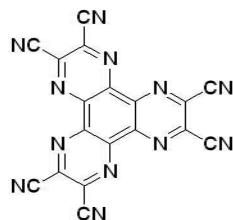
[0156] 상기 합성예 1-(6)에서 D5-브로모벤젠 대신 2-브로모나프탈렌을 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 [화합물 3] (6.0g, 49%)을 얻었다.

[0157] MS (MALDI-TOF) : m/z 506.6 [M⁺]

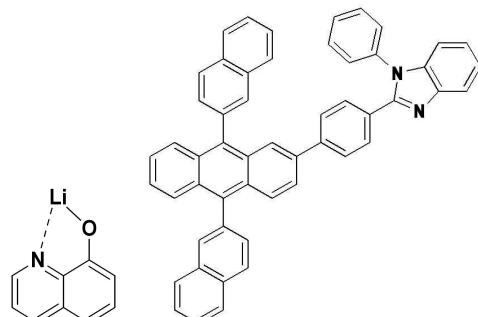
[0158] 실시예 1 내지 3 : 유기발광소자의 제조

[0159] ITO 글래스의 발광면적이 2 mm × 2 mm 크기가 되도록 패터닝 한 후 세정하였다. 상기 ITO 글래스를 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1×10^{-7} torr가 되도록 한 후 상기 ITO 위에 HAT-CN(50 Å), α -NPD(600 Å) 순으로 성막하였다. 발광층은 하기 [표 3]에 기재된 호스트와 [BD1](5 wt%)를 혼합하여 성막(200 Å)한 다음, 이

후에 전자 수송층으로 [화학식 E-1]과 [화학식 E-2]을 1:1의 비로 300 Å, 전자 주입층으로 [화학식 E-1]을 10 Å, Al (1000 Å)의 순서로 성막하여 유기발광소자를 제조하였다. 상기 유기발광 소자의 발광특성은 0.4 mA에서 측정하였다.



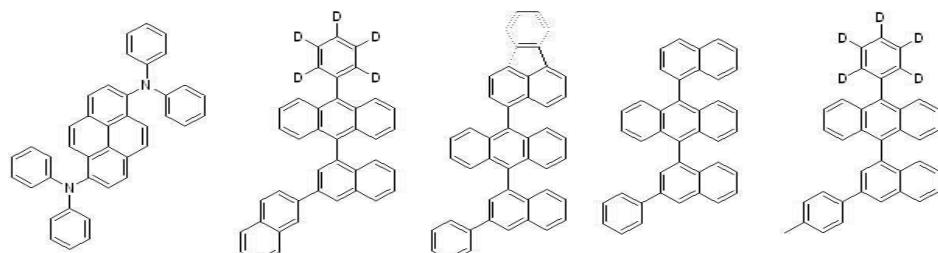
[0161] [HAT-CN] [α-NPD]



[0163] [화학식E-1] [화학식E-2]

[0164] 비교예 1 내지 4

[0165] 상기 실시예 1 내지 3에서 사용된 화합물 대신 [BH1], [BH2], [BH3] 및 [BH4]을 사용한 것 이외에는 동일하게 유기발광소자를 제작하였으며, 상기 유기발광소자의 발광특성은 0.4 mA에서 측정하였다. 상기 [BD1], [BH1], [BH2], [BH3] 및 [BH4]의 구조는 다음과 같다.



[0167] [BD1] [BH1] [BH2] [BH3] [BH4]

[0168] 실시예 1 내지 3와, 비교예 1 및 4에 따라 제조된 유기발광소자에 대하여, 전압, 휘도, 색 좌표 및 수명을 측정하고 그 결과를 하기 [표 3]에 나타내었다. 전압, 휘도 색좌표는 전류밀도 10 mA/cm²에서 측정하였으며, T97은 전류밀도 30 mA/cm²에서의 초기휘도가 3% 감소하는데 소요되는 시간을 의미한다.

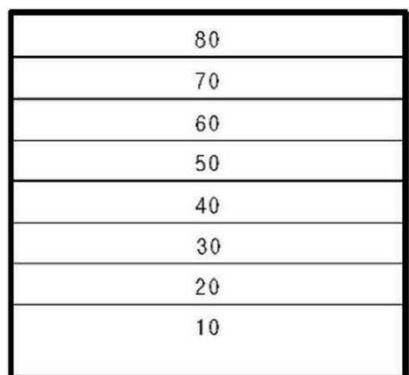
표 3

[0169]

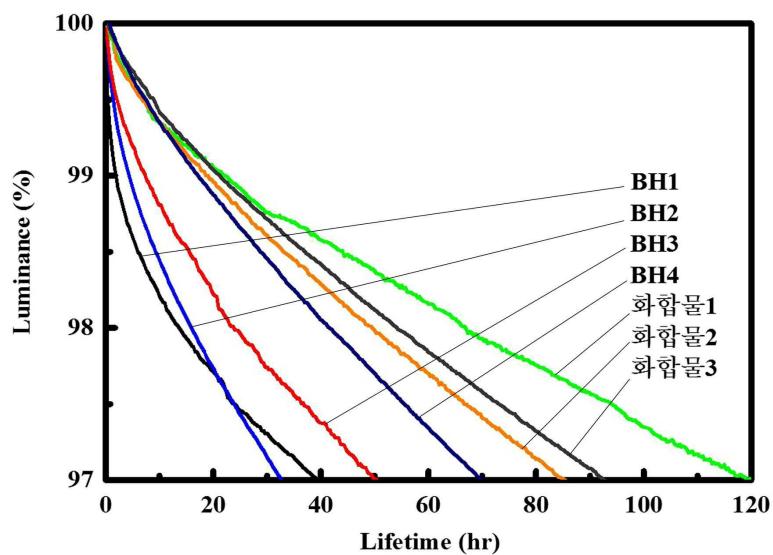
	호스트	전압(V)	휘도(cd/m ²)	CIEx	CIEy	T97(hr)
비교예 1	BH1	4.1	755	0.136	0.113	40
비교예 2	BH2	4.1	734	0.135	0.123	33
비교예 3	BH3	4.0	779	0.136	0.112	50
비교예 4	BH4	4.1	780	0.135	0.112	70
실시예 1	화합물1	3.7	795	0.135	0.113	120
실시예 2	화합물2	3.6	790	0.135	0.115	89
실시예 3	화합물3	3.7	781	0.136	0.115	92

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	标题 : 有机发光化合物和含有它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020160089227A	公开(公告)日	2016-07-27
申请号	KR1020150008917	申请日	2015-01-19
[标]申请(专利权)人(译)	SFC股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	에스에프씨주식회사		
当前申请(专利权)人(译)	에스에프씨주식회사		
[标]发明人	KIM JEONG SOO 김정수 RYU YEON KWON 유연권 LIM JEA GEON 임재건 LEE SU JIN 이수진 PARK JIN JOO 박진주 KIM JI HWAN 김지환		
发明人	김정수 유연권 임재건 이수진 박진주 김지환		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50 C07C13/58		
CPC分类号	C09K11/06 C07C13/58 H01L51/0058 H01L51/50 C09K2211/1011		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及蒽衍生物化合物和包含该蒽衍生物化合物的有机电致发光器件，该蒽衍生物化合物可以与常规的芳基胺掺杂剂化合物结合在发光层中并且可以驱动低电压并具有显着改善的寿命特性。 朴金菊

