



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월31일
(11) 등록번호 10-1883770
(24) 등록일자 2018년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 209/82 (2006.01)
C07D 401/04 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07D 209/82 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0190951
(22) 출원일자 2015년12월31일
심사청구일자 2015년12월31일
(65) 공개번호 10-2017-0079905
(43) 공개일자 2017년07월10일
(56) 선행기술조사문헌
US07282586 B1
JP2011523891 A*
KR1020110057078 A*
JP2003308979 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
율촌화학 주식회사
서울특별시 동작구 여의대방로 112 (신대방동)
(72) 발명자
황아름
서울특별시 동작구 신대방길 85, 101동 1101호
서유석
서울특별시 영등포구 문래북로 22, 101동 1506호
김철우
경기도 안산시 상록구 서암로4길 5, 306호
(74) 대리인
김영철, 김 순 영

전체 청구항 수 : 총 9 항

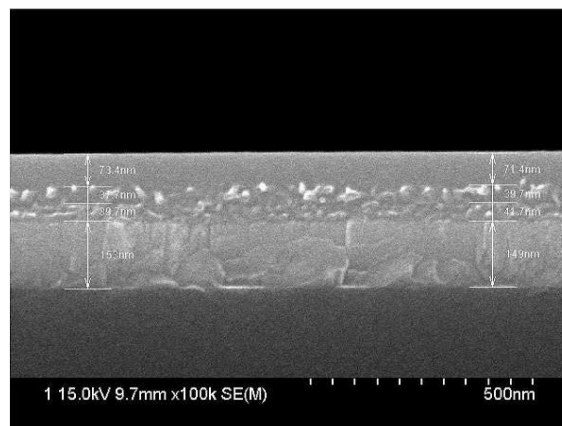
심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 소자용 화합물, 이를 이용한 유기 전계 발광 소자 및 그 제조 방법

(57) 요약

용액 공정을 기반으로 하는, 다층(multi-layer)의 유기 전계 발광 소자 제조 시 유기물 층 간 계면 섞임이 없도록 할 수 있는, 피리딘 N옥사이드 계의 유기 전계 발광 소자용 화합물, 이를 이용한 유기 전계 발광 소자 및 그 제조 방법이 개시된다.

대표도 - 도5b



(52) CPC특허분류

C07D 401/04 (2013.01)

H01L 51/0071 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

H01L 51/5048 (2013.01)

C09K 2211/1003 (2013.01)

C09K 2211/1007 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

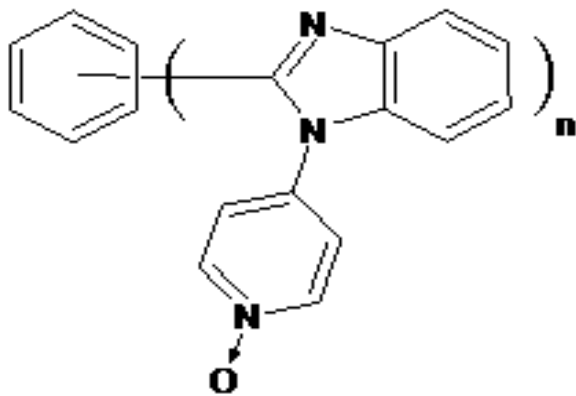
청구항 2

유기 전계 발광 소자의 유기물 층 제조에 사용되는 용액 공정용 용액으로서,

상기 용액은 아래 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 포함하고,

유기물 층간에 계면 섞임 현상을 방지하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 유기물 층 제조에 사용되는 용액 공정용 용액.

[화학식 2]



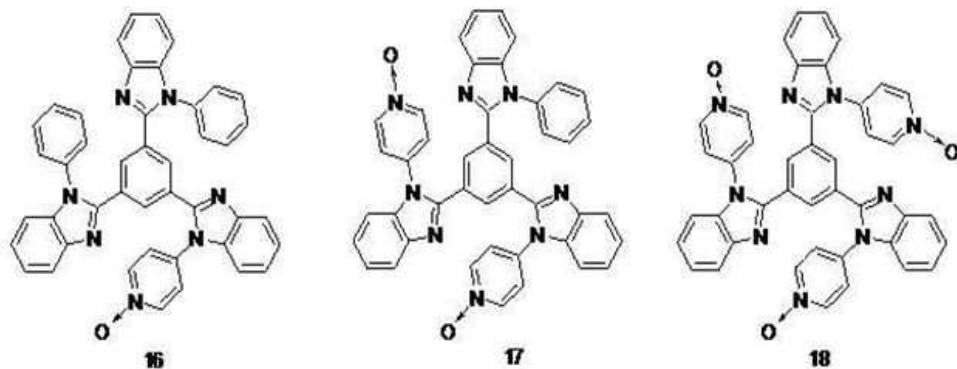
(상기 [화학식 2]에서 n은 1 내지 6의 정수이다.)

청구항 3

유기 전계 발광 소자의 유기물 층 제조에 사용되는 용액 공정용 용액으로서,

상기 용액은 아래 표시된 16 내지 18 중 어느 하나의 화합물을 포함하고,

유기물 층간에 계면 섞임 현상을 방지하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 유기물 층 제조에 사용되는 용액 공정용 용액.



청구항 4

삭제

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 화합물은 비공핵계 용매에 용해되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 유기물 층 제조에 사용되는 용액 공정용 용액.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 화합물은 프로틱 용매 또는 극성 용매에 용해되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 유기물 층 제조에 사용되는 용액 공정용 용액.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

유기 전계 발광 소자의 유기물층을 용액 공정으로 형성하는 유기전계 발광 소자의 제조 방법으로서,

상기 용액은 제2항, 제3항, 제5항 및 제6항 중 어느 한 항의 용액을 이용하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

용액 공정을 이용하여 하부로부터 제1 유기층; 제2 유기층; 제3 유기층이 차례로 적층하는 것으로서,

제2 유기층, 제3 유기층, 또는 제2 유기층 및 제3 유기층을 상기 용액을 이용하여 형성하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 용액의 용매는 비공핵계 용매인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자 제조 방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 용액의 용매는 프로틱 용매 또는 극성 용매인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자 제조 방법.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 용액의 용매는 메탄올, 에탄올, 2-이소프로필알콜, 아세토니트릴, 디클로로메탄, 에틸아세테이트로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 유기 전계 발광 소자용 화합물, 이를 이용한 유기 전계 발광 소자 및 그 제조 방법에 관하여 개시한다. 보다 구체적으로는, 용액 공정으로 적용 가능한 유기 전계 발광 소자의 유기물층 용 화합물 및 이를 이용하여 2층 이상의 다층의 유기물층이 용액 공정으로 형성된 유기 전계 발광 소자 및 그 제조 방법에 관하여 개시한다.

배경 기술

[0003] 일반적으로 유기 전계 발광 소자는 양극과 음극 및 이 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기 전계 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많다. 예컨대, 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다. 이와 같이, 유기전계발광소자 제조 시 다층을 적층하여 전자와 정공의 이동도를 조절하여 소자의 효율을 향상시킬 수 있고, 적/녹/청색의 발광층을 독립적으로 적층시키면 색순도를 다양하게 구현할 수 있다는 장점이 있다.

[0004] 상기의 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층을 구성하는 재료는 유기물로 이루어져 있고, 종래의 상용화된 유기 전계 발광 소자는 저분자(small molecule) 유기 물질들을 모두 진공에서 증착하여 제조하고 있다. 저분자 물질은 정제를 통하여 고순도의 물질을 이용할 수가 있으며, 고성능의 발광 효율을 갖는다는 장점을 지니고 있지만 소자의 대면적화와 단가가 높다는 문제점이 있다.

[0005] 한편, 용액 공정을 기반으로 한 유기 전계 발광 소자는 유기 발광층 형성 시에 원하는 영역에만 유기재료 용액을 인쇄할 수 있기 때문에 유기물 재료의 소모가 줄어들게 된다. 또한, 유기 진공 증착 방식 대비 설비 투자 비용이 낮으므로 용액 공정형 유기 전계 발광 소자의 가격 경쟁력이 더 높다.

[0006] 그러나, 본 발명자들의 연구 결과에 의하면, 종래 용액 공정형 유기 전계 발광 소자는 증착 방식의 소자보다 발광효율이 높지 않으며, 연속적으로 다층의 유기물을 인쇄할 경우에는 유기물 층 간 계면 섞임 현상이 나타나고, 이에 따라 2층 내지 3층 이하의 용액 도포만 가능하다는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 미국특허 제 255,456호
(특허문헌 0002) 국제공개특허 제W02012/008638호

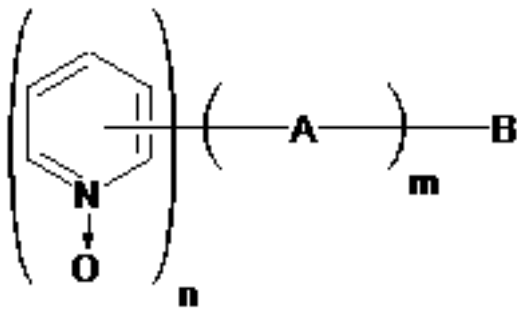
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 구현예들에서는, 일측면에서, 용액 또는 액상 공정을 기반으로 하는, 다층(multi-layer)의 유기 전계 발광 소자 제조 시 유기물층 간 계면 섞임 현상을 방지할 수 있는, 유기 전계 발광 소자용 화합물, 이를 이용한 유기 전계 발광 소자 및 그 제조 방법을 제공하고자 한다.

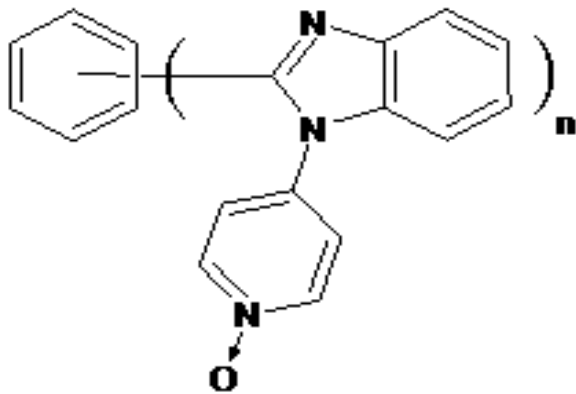
과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 유기 전계 발광 소자의 유기물층에 사용되는 화합물로서, 하기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는 2층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 유기물 층은 전술한 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
- [0013] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 또한, 유기 전계 발광 소자의 유기물층을 용액 공정으로 형성하는 유기전계 발광 소자의 제조 방법으로서, 상기 용액은 전술한 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자 제조 방법을 제공한다.
- [0014] [화학식 1]



- [0015] .
- [0016] (상기 [화학식 1]에서 n 또는 m은 1 내지 6의 정수이고, A 또는 B는 수소, 치환 또는 비치환된 C6~C30의 아릴렌기(arylene groups), 치환 또는 비치환된 C2~C20의 헤테로 고리화합물(heterocyclic compounds), 치환 또는 비치환된 C6~C30의 아릴아민기(aryl amine groups)이다. 상기 A 또는 B에 치환될 수 있는 치환기는 수소, C1~C10의 알킬기(alkyl groups), C2~C20의 알케닐기(alkenyl groups), C2~C20의 알카이닐기(alkynyl groups), C1~C10의 에테르기(ether groups), C6~C30의 아릴렌기(arylene groups), C2~C30의 헤테로 고리화합물(heterocyclic compounds), C6~C30의 아릴아민기(aryl amine groups)이다.

[0017] [화학식 2]



[0018] .

[0019] (상기 [화학식 2]에서 n은 1 내지 6의 정수이다.)

발명의 효과

[0021] 본 발명의 구현예들에 따르면, 유기 전계 발광 소자의 발광층 등의 유기물층을 용액 코팅 공정을 통해 형성할 시에 비공해계 극성 용매 등에 용해될 수 있는 특정 화합물을 사용함으로써 계면 섞임이 없이 다층의 유기물 코팅을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 예시적인 일 구현예에 따른 유기전계발광소자의 층 구성을 나타내는 개략도이다.
 도 2는 본 발명의 예시적인 다른 일 구현예에 따른 유기전계발광소자의 층 구성을 나타내는 개략도이다.
 도 3은 본 발명의 예시적인 또 다른 일 구현예에 따른 유기전계발광소자의 층 구성을 나타내는 개략도이다.
 도 4는 본 발명의 예시적인 또 다른 일 구현예에 따른 유기전계발광소자의 층 구성을 나타내는 개략도이다.
 도 5a는 본 발명 비교예 1의 유기 박막층 파단면을 관찰한 SEM 사진이다.
 도 5b는 본 발명 실시예 1의 유기 박막층 파단면을 관찰한 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명의 예시적인 구현예들을 상세히 설명한다.

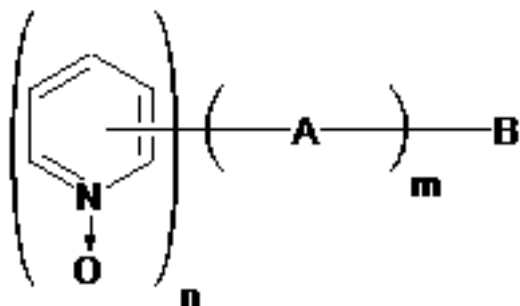
[0025] 본 명세서에서 용액 공정이란 유기전계발광소자의 유기물층 형성 시 유기 화합물을 용매에 용해한 용액을 도포하는 방식으로 유기물층을 형성하는 공정을 의미한다.

[0026] 본 명세서에서 계면 섞임 현상이란 유기전계발광소자의 유기물층 형성 시 상부층을 형성하기 위해 사용된 용액의 용매가 하부층 코팅을 용해시켜 서로 섞이게 되고 이로 인해 층간의 계면이 불분명해지는 것을 의미한다

[0027] 유기 전계 발광 소자는 각 층의 전자와 정공의 이동에 의해 빛이 나오는 원리를 가진다. 따라서, 계면 섞임 즉, 소자를 구성하는 층이 서로 섞여 혼재된 상태로 되어있으면 위치에 따라 전자와 정공이 만나는 위치가 달라지게 되고 이는 전자와 정공이 만나서 생성되는 엑시톤(exiton) 형성 속도에도 영향을 미친다. 이에 따라 일정부분에 만 전류가 흐르게 되어 과전류현상이 나타나거나 유기층이 열화될 수 있으며, 유기 전계 발광 장치의 효율이 저하되거나 유기 전계 발광 소자가 구동되지 않을 수 있다.

[0028] 이러한 계면 섞임 현상을 방지하고자, 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 유기 전계 발광 소자의 유기물층에 사용되는 화합물로서, 하기 [화학식 1]로 표시되는 피리딘 N-옥사이드(pyridine N-oxide)인 것을 특징으로 하는 화합물을 제공한다.

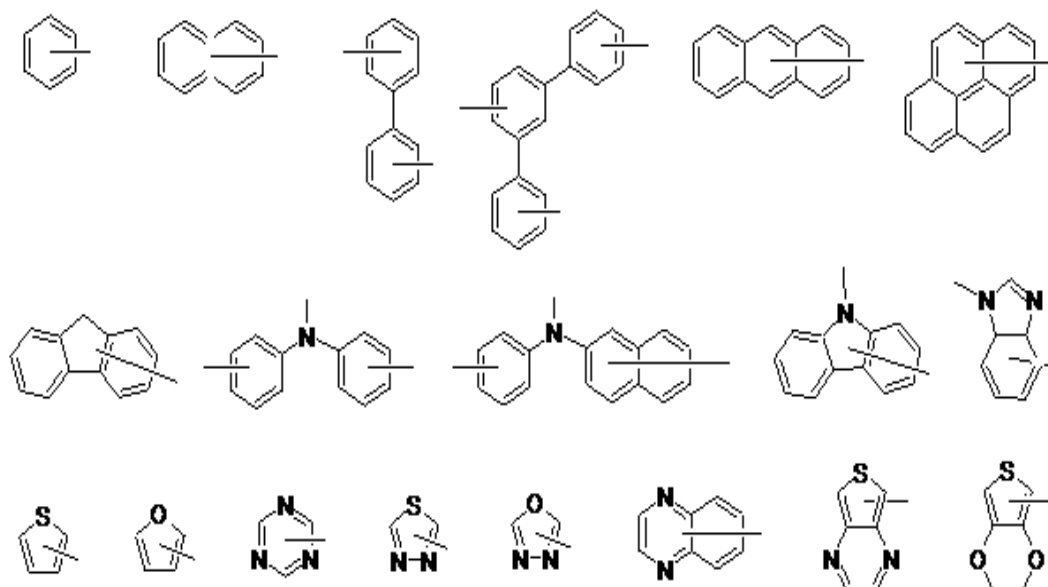
[0029] [화학식 1]



[0030]

[0031] 상기 [화학식 1]에서 n 또는 m은 1 내지 6의 정수이고, A 또는 B는 수소, 치환 또는 비치환된 C6~C30의 아릴렌기(arylene groups), 치환 또는 비치환된 C2~C20의 헤테로 고리화합물(heterocyclic compound), 치환 또는 비치환된 C6~C30의 아릴아민기(aryl amine groups)이다. 상기 A 또는 B에 치환될 수 있는 치환기는 수소, C1~C10의 알킬기(alkyl groups), C2~C20의 알케닐기(alkenyl groups), C2~C20의 알카인yl기(alkynyl groups), C1~C10의 에테르기(ether groups), C6~C30의 아릴렌기(arylene groups), C2~C30의 헤테로 고리화합물(heterocyclic compound), C6~C30의 아릴아민기(aryl amine groups)이다.

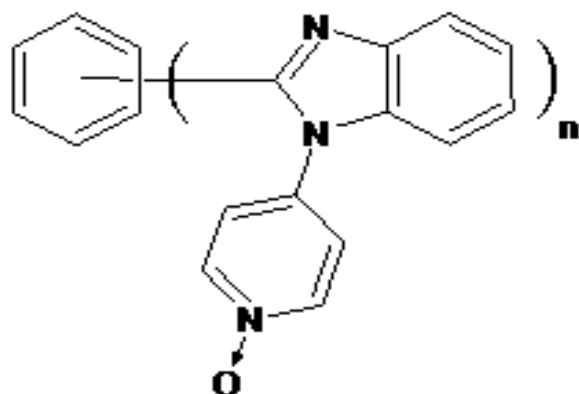
[0032] 일 구현예에서, A 또는 B는 구체적으로 하기 표시된 화합물 중 어느 하나일 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.



[0033]

[0034] 일 구현예에서, [화학식 1]은 구체적으로 [화학식 2]의 화합물일 수 있다.

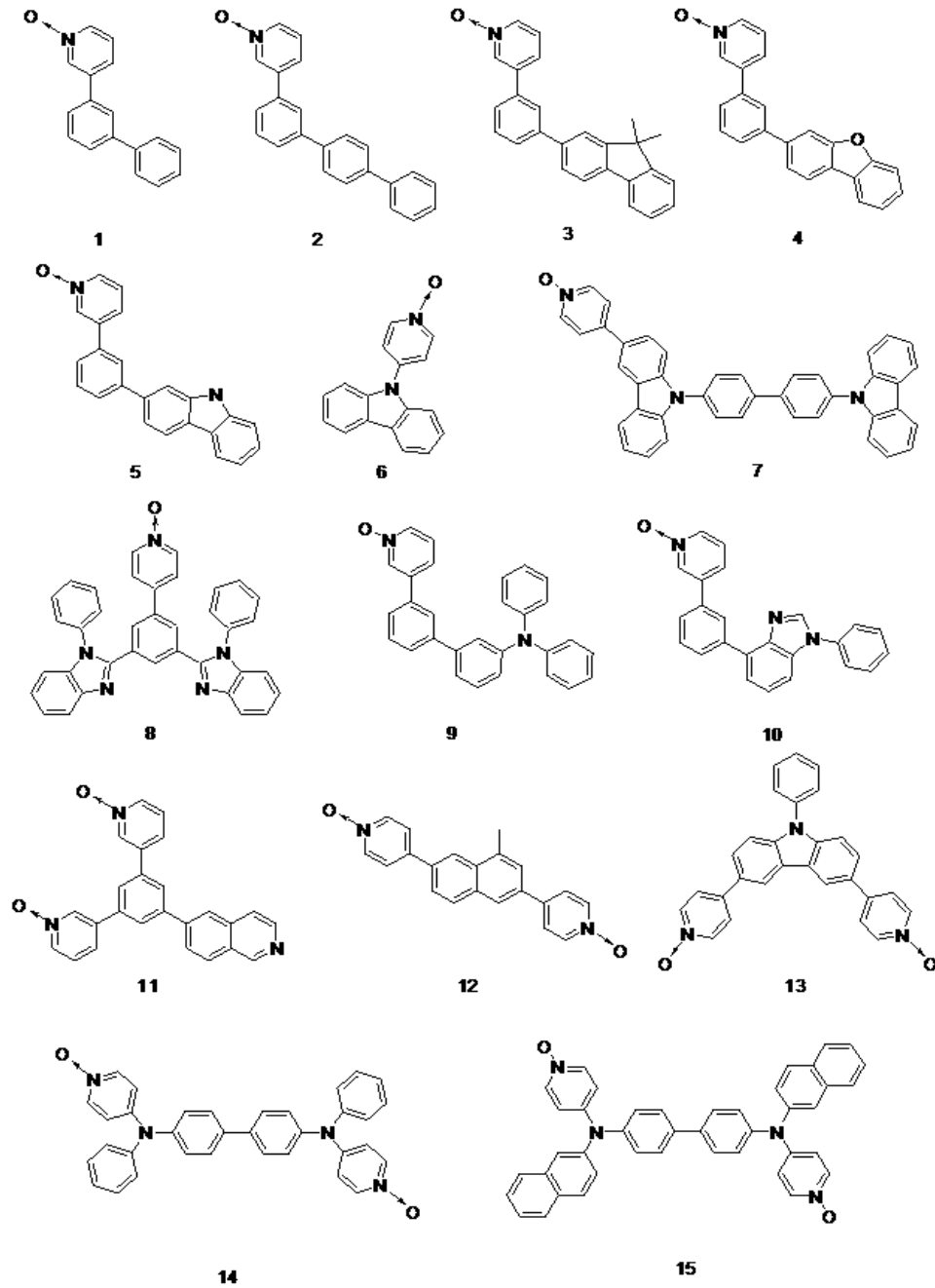
[0035] [화학식 2]



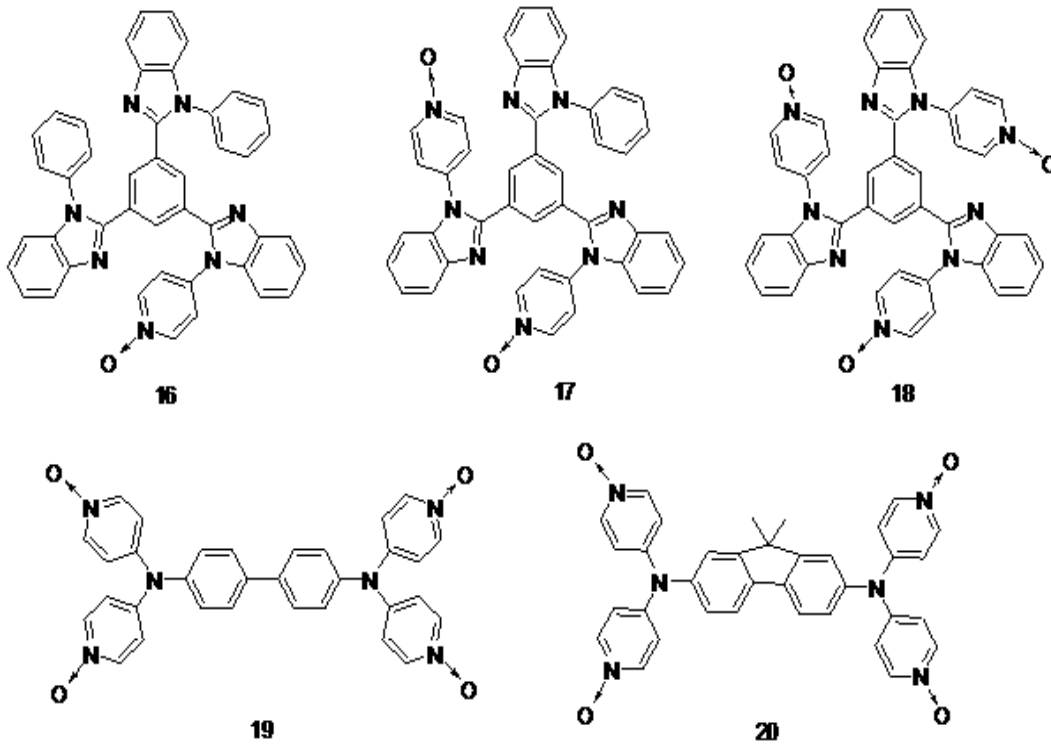
[0036]

[0037] (상기 [화학식 2]에서 n은 1내지 6의 정수이다.)

[0038] 비제한적인 예시에서, 상기 [화학식 1]은 보다 구체적으로 하기 화합물 1 내지 화합물 20일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.



[0039]



[0040]

[0042]

전술한 화합물은 보조 리간드로 사용되는 것이 아닌 단독으로 유기층 물질로 사용되는 것이다. 또한, 별도의 치환체가 아닌 피리딘 N-옥사이드(pyridine N-oxide) 자체의 질소와 산소 간 이온 결합에 의해 비공액계 극성 용매 등의 용액 공정 용매에 용해될 수 있는 것이다.

[0043]

즉, 전술한 화합물의 피리딘 N-옥사이드의 질소와 산소가 이온 결합(N^+-O^-)의 형태를 띄게 되므로, 용액 공정 시 사용되는 전기음성도 차이가 큰 극성 용매 (예컨대, 아세토나이트릴, 디클로로메탄, 에틸아세테이트 등)이나 -OH/-NH결합을 갖는 프로틱(protic) 용매(예컨대, 2-프로판올, 메탄올, 에탄올 등)와 분자간 결합을 이루게 되는 것이 용이하다. 이에 따라 유기전계발광소자 제조의 용액 코팅 공정, 특히 상부층 용액 코팅 공정에 적용 시 층 간에 서로 섞이게 되는 계면 섞임 현상을 방지할 수 있다.

[0044]

본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 또한, 2층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 2층 이상의 유기물층 중 적어도 하나의 유기물 층은 전술한 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0045]

일 구현예에서, 상기 유기 전계 발광 소자는 기판, 기판상에 위치하는 한 쌍의 전극, 및 상기 한 쌍의 전극 사이에 개재된 2층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 유기물 층이 전술한 화합물을 포함할 수 있다. 상기 한쌍의 전극은 각각 양극 및 음극일 수 있다.

[0046]

일 구현예에서, 상기 유기물층은 발광층, 정공수송층, 정공주입층, 전자수송층, 전자 주입층으로 이루어지는 그룹으로 선택되는 둘 이상의 층에 상기 화합물이 포함 될 수 있다.

[0047]

일 구현예에서, 유기전계발광소자는 양극(anode)과 음극(cathode)사이에 정공주입층(Hole Injection Layer, HIL), 정공수송층(Hole Transporting Layer, HTL), 발광층(Emitting Layer, EML), 전자수송층(Electron Transporting Layer, ETL), 전자주입층(Electron Injection Layer EIL) 등의 유기물층을 포함할 수 있고, 적어도 정공주입층(또는 정공수송층), 발광층, 전자주입층(또는 전자수송층)이 연속적으로 적층될 수 있다. 이때 가장 하부에 형성되는 층 (예컨대 양극 측을 기준으로 하부의 정공 수송층이나 정공 주입층) 위의 적어도 하나의 층에 해당 유기물이 포함되도록 할 수 있다.

[0048]

구체적으로 예를 들어 설명하면, 본 발명의 비제한적이고 예시적인 구현예들에 따른 유기전계발광소자의 구조를 도 1 내지 4가 예시하고 있다.

[0049]

도 1에는 기판 위에 양극, 정공 주입층, 제1 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 음극이 순차적으로 적층된 유기전계발광소자의 구조가 예시되어 있다. 해당 구조에 있어서, 상기 [화학적식 1]로 표시되는 화합물은 예컨대 상기 전자 수송층에 포함될 수 있다.

- [0050] 도 2에는 기관 위에 양극, 정공 주입층, 제1 발광층, 제2 발광층, 전자 주입층 및 음극이 순차적으로 적층된 유기전계발광소자의 구조가 예시되어 있다. 해당 구조에 있어서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물은 예컨대 제2 발광층에 포함될 수 있다.
- [0051] 도 3에는 기관 위에 양극, 정공 주입층, 제1 발광층, 제2 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 음극이 순차적으로 적층된 유기전계발광소자의 구조가 예시되어 있다. 해당 구조에 있어서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물은 예컨대 상기 전자 수송층에 포함될 수 있다.
- [0052] 도 4에는 기관 위에 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 제1 발광층, 제2 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 음극이 순차적으로 적층된 유기전계발광소자의 구조가 예시되어 있다. 해당 구조에 있어서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물은 예컨대 상기 전자 수송층에 포함될 수 있다.
- [0053] 일 구현예에서, 상기 화합물은 발광층에 사용되는 경우 도판트 재료가 아닌 호스트 재료로 사용된다. 상기 화합물이 발광층의 호스트로 사용된 경우 발광층은 상기 화합물 외에 추가적으로 발광층의 인광 또는 형광 도판트물질과 함께 사용되어야 한다.
- [0054] 발광층의 도판트 물질은 예컨대 적색/녹색/청색 발광을 하는 Ir, Pt, Eu의 중금속착화합물 등이 있다. 보다 구체적으로, 예컨대 형광 도판트로는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102 또는 IDE105, 또는 BD142(N^6, N^{12} -비스(3,4-디메틸페닐)- N^6, N^{12} -디메틸크리센-6,12-디아민)를 사용할 수 있으며, 인광 도판트로는 녹색 인광 도판트 트리스[2-p-톨릴]피리딘]이리듐(III) (Tris[2-(p-tolyl)pyridine]iridium(III), Ir(mppy)₃), 청색 인광 도판트인 비스[2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-C2,N](피콜리나토)이리듐(III), (Bis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-C2,N](picolinato)iridium(III), FIrpic), 적색 인광 도판트인 트리스(2-페닐퀴놀린)이리듐(III) (Tris(2-phenylquinoline)iridium(III), Ir(2-phq)₃) 등의 이리듐(III) 착화합물이 포함될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 도판트의 도핑농도는 특별히 제한되지 않으나, 호스트 100 중량부 대비 도판트가 0.01 내지 20 중량부로 도핑되는 것이 바람직하다. 만약 도판트의 함량이 0.01 중량부 미만일 경우에는 도판트량이 충분치 못하여 발색이 제대로 이루어지지 않을 수 있으며, 20 중량부를 초과할 경우에는 농도 소광 현상으로 인해 소자 효율이 급격히 감소될 수 있다.
- [0056] 한편, 유기전계발광소자의 색순도 조절을 위해 발광층을 복층으로 형성하는 경우 공지의 발광 재료를 하부 발광층으로 형성하고, 그 위에 상기 화합물이 포함된 유기층을 상부 발광층으로 구성하는 것이 바람직하다. 하부 발광층은 공지의 호스트, 도판트 재료와 함께 사용될 수 있다. 예컨대, 하부 발광층은 페닐렌(phenylene)계, 페닐렌 비닐렌(phenylene vinylene)계, 티오펜(thiophene)계, 플루오렌(fluorene)계, 카바졸(carbazole)계 및 스피로플루오렌(spiro-fluorene)계 고분자 등과 같은 고분자 또는 질소를 포함하는 방향족 화합물 등이 포함될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 일 구현예에서, 상기 화합물은 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층, 및/또는 전자 수송층으로서 사용되어 해당 층의 역할을 수행할 수 있다. 이 경우 해당 화합물은 단독으로 또는 상기 각 층의 공지의 재료와 혼합하여 사용될 수 있다.
- [0058] 정공주입층의 공지 물질로는 구체적으로, 예컨대 전도성 고분자 이온화합물 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리(스티렌술포네이트) (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS)를 사용할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 상기 PEDOT:PSS를 기반으로 만들어진 것으로 상업적으로 판매되는 제품으로서, 예를 들면, Heraeus사의 CleviosTM P 또는 Agfa사의 OrgaconTM 등이 있다.
- [0059] 정공수송층의 공지 물질로는 구체적으로 예컨대, 폴리비닐카바졸(Poly(vinyl carbazole), PVK), 폴리(9,9-디옥틸플루오렌-co-N-(4-부틸페닐)디페닐아민) (poly(9,9-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenyl-amin, TFB) 및 폴리(9,9-디옥틸플루오렌-co-비스-N,N-페닐-1,4-페닐렌디아민) (poly(9,9-dioctylfluorene-co-bis-(4-butylphenyl)-vis-N,N-1,4-phenylene diamin), PFB)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 물질이 있지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0060] 전자수송층의 공지 물질로는 구체적으로 예컨대 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토-N1,08)-1,1'-비페닐-4-올라토)알루미늄(III) (Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,08)-(1,1'-Biphenyl-4-olato)aluminum(III), BA1q), 1,3-비스[2-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아조-5-일]벤젠 (1,3-Bis[2-(4-tert-(butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole-5-

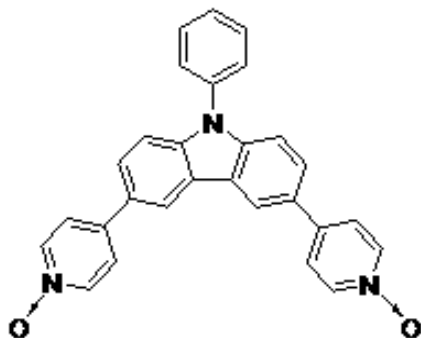
yl)benzene, OXD-7), 3-(비페닐-4-일)-5-(4-tert-부틸페닐)-4-페닐-4H-1,2,4-트리아졸(3-(Biphenyl-4-yl)-5-(4-tert-butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole, TAZ), 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨(Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium, BeBq₂) 및 트리스(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄(III)(Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum, Alq₃) 등에서 선택되어 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [0061] 전자주입층의 공지 물질로는 구체적으로 예컨대 8-하이드록시퀴놀라토리튬(8-hydroxyquinolatolithium, Liq), LiF, NaCl, CsF, Cs₂CO₃, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0062] 일 구현예에서, 상기 유기층의 박막 두께는 수백 nm 이하의 박막 예컨대 100nm 이상 200nm 이하의 박막 일 수 있다.
- [0063] 일 구현예에서, 음극은 특별히 제한되지 않지만 금속으로부터 선택될 수 있다. 예를 들어 Li, Al, Ca, Mg 및 Ag 등으로부터 선택된 하나 또는 2 이상의 합금으로부터 선택될 수 있다. 상기 합금으로서는, 특별히 제한되지는 않으나 예컨대, 알루미늄-리튬(Al-Li), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 사용될 수 있다.
- [0064] 일 구현예에서, 양극은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등이 사용될 수 있다. 그 외에도 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리페닐렌설파이드 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 및 폴리(스티렌설포네이트)(PEDOT:PSS) 등의 전도성 중합체 등의 재질로 이루어질 수 있다. 또한, 은 페이스트, 구리 페이스트, 은 나노와이어 등과 같은 금속 소재를 이용하거나 CNT(카본 나노 튜브), 그래핀과 같은 탄소 소재 계열의 전도성이 향상된 투명 전극소재 중에서 하나 이상 선택되어 사용될 수 있다.
- [0065] 일 구현예에서, 상기 양극 또는 음극은 투명 또는 불투명 전극일 수 있다. 상기 양극 또는 음극이 투명 물질로 형성된 경우에는 빛을 통과시키고, 상기 전극이 불투명 물질로 형성된 경우에는 빛을 반사시키므로, 상기 전극 물질 및 대향되는 전극 물질의 선택에 따라 백색 발광소자의 발광 방향을 일 방향 또는 양방향으로 조절할 수 있다.
- [0066] 일 구현예에서, 상기 양극 또는 음극의 두께는 100nm 내지 200nm 인 것이 광학 및 전기 전도 특성상 유리하다.
- [0067] 일 구현예에서, 기판은 예를 들어 유리(glass) 또는 고분자와 같은 물질을 사용할 수 있다.
- [0068] 본 발명의 구현예들에서는, 또한, 유기 전계 발광 소자의 유기물층을 용액 공정으로 형성하는 유기전계 발광 소자의 제조 방법으로서, 상기 용액은 전술한 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자 제조 방법을 제공한다.
- [0069] 예시적인 구현예에서, 전술한 화합물을 용매에 용해한 용액을 제공하고, 해당 용액을 전극 또는 전극 상의 다른 유기물 층 상에 코팅하여 유기물 박막을 형성할 수 있다.
- [0070] 예시적인 구현예에서, 전술한 화합물을 용매에 분산 용해한 용액을 인쇄 공정을 통해 전극 또는 전극 상의 다른 유기물 층 상에 박막 형성할 수 있다.
- [0071] 예시적인 구현예에서, 용매로는 예컨대 용매는 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 2-이소프로필알콜(2-isopropylalcohol), 아세토니트릴(acetonitrile), 에틸아세테이트(ethylacetate)등을 사용할 수 있으나, 바람직하게는 전술한 바와 같이 알코올계 용매나 또는 극성 용매인 것이 바람직하고, 특히 메탄올, 에탄올, 2-이소프로필알콜, 아세토니트릴 등의 용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0072] 상술하면, 정공주입층에서부터 전자수송층의 순서로 용액 공정으로 유기물 층을 적층하기 위해서 가장 먼저 적층되는 최하부 층의 유기물질을 분자량이 큰 고분자 물질(예컨대, PVK, TFB 등의 고분자 재료)을 사용하고, 그 상부층은 분자량이 작은 유기물질을 사용한다. 예컨대, 제1유기층인 정공주입층 또는 정공수송층을 분자량이 큰 고분자 물질로 코팅한 후에 그 위 제2 유기층으로 상부층(제1 발광층)을 저분자 화합물로 코팅하고, 그 이후 제3 유기층으로서 저분자 유기층(제2 발광층 또는 전자수송층 또는 전자주입층)을 한번 더 코팅한다.
- [0073] 가장 먼저 적층되는 최하부 층에 고분자 물질을 사용하는 이유는 제일 먼저 형성되는 유기층이 용매 저항성(잘 녹아나지 않는)이 큰 고분자 화합물로 구성되어야 그 다음에 형성되는 코팅액에 의해 하부층 박막이 용해되지 않고 코팅막이 균일하게 형성 및 유지 될 수 있기 때문이다.
- [0074] 한편, 최하부층에 사용되는 고분자 재료들은 통상 자일렌이나 톨루엔 등과 같은 방향족 화합물(공핵계 화합물) 용매에 용해한다. 그 이유는 대부분의 유기 전계 발광 소자 재료는 전자와 정공의 이동이 용이하도록 분자 구조 상 파이(pi) 전도대를 형성할 수 있는 방향족 화합물로 구성되어 있고, 이를 용액화하기 위하여 방향족 고리들

포함하는 용매를 사용하기 때문이다.

- [0075] 그러나, 상부층의 경우에는 이러한 방향족 용매를 동일하게 사용하면 최하부층이 녹아내려 경계면이 불분명해질 수 있다.
- [0076] 따라서, 상부층을 형성할 때에는 저분자 물질을 사용함과 함께 비공핵계 용매 예컨대 일반적으로 -OH, -NH의 아프로틱 용매(aprotic solvent)를 사용하거나 전기음성도 차이가 있어 극성결합으로 이루어진 용매 예컨대 -CN기가 포함된 아세토나이트릴(acetonitrile) 등을 사용한다. 그러나, 이러한 용매들은 방향족화합물 즉, 아릴렌기(arylene group)가 많은 구조의 화합물을 용해시키기 어렵기 때문에, 종래 통상 화합물 자체에 -OH, -OMe, -COOH, -CH₃등의 치환기를 치환한 구조의 화합물을 사용하여 왔다. 이에 반하여, 본 발명의 구현예들에 따른 화합물들은 치환체가 아닌 pyridine N-oxide 자체의 이온 결합에 의해 극성용매 등에 용해될 수 있다.
- [0077] 예시적인 구현예에서, 용액 인쇄를 위하여, 슬롯다이코팅, 스핀 코팅, 바코팅, 잉크젯, 스프레이 코팅 등과 같은 용액 또는 액상 코팅 공정을 이용할 수 있다.
- [0078] 이하, 본 발명의 실시예들을 들어 본 발명의 구현예들을 더욱 상세히 설명한다. 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕도록 하기 위해 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0080] [비교예 1]
- [0081] 평균 두께 150nm의 ITO 전극이 패턴이 되어 있는 유리 기판 상에 PEDOT:PSS를 2000rpm에서 Spin Coating하고, 110℃에서 30분 동안 건조하여 정공주입층을 형성하였다(평균 두께 35nm).
- [0082] 상기 정공주입층 상에 톨루엔(Toluene), 폴리바이닐카바졸(Poly(9-vinylcarbazole), PVK) 용액을 4000rpm에서 Spin Coating하고, 120℃에서 20분 동안 건조하여 제1 발광층의 호스트 박막을 형성하였다.
- [0083] 그 다음으로는, 톨루엔(Toluene), PGH02(덕산하이메탈社)가 혼합된 제2 발광층의 호스트 박막을 2000rpm에서 Spin Coating하여 100℃에서 20분 동안 건조하여 유기 박막층을 형성하였다.
- [0084] 도 5a는 본 비교예 1의 유기 박막층 파단면을 관찰한 SEM 사진이다.
- [0085] 도 5a에서 보듯이, 맨 아래 층(143nm 또는 149nm로 표시된 층)은 ITO 전극 층이고, 그 위의 층(119nm 또는 113nm로 표시된 층)은 계면 섞임이 나타난 것을 알 수 있다.
- [0086] [실시예1]
- [0087] 평균 두께 150nm의 ITO 전극이 패턴이 되어 있는 유리 기판 상에 PEDOT:PSS를 2000rpm에서 Spin Coating하고, 110℃에서 30분 동안 건조하여 정공주입층을 형성하였다(평균 두께 35nm).
- [0088] 상기 정공주입층 상에 톨루엔(Toluene), 폴리바이닐카바졸(Poly(9-vinylcarbazole), PVK) 용액을 4000rpm에서 Spin Coating하고, 120℃에서 20분 동안 건조하여 제1 발광층의 호스트 박막을 형성하였다.
- [0089] 그 다음으로는, 톨루엔(Toluene), 하기 화학식 13의 화합물이 혼합된 제2 발광층의 호스트 박막을 2000rpm에서 Spin Coating하여 80℃에서 10분 동안 건조하여 유기 박막층을 형성하였다.
- [0090] 도 5b는 본 실시예 1의 유기 박막층 파단면을 관찰한 SEM 사진이다.
- [0091] 도 5b에서 보듯이, 맨 아래 ITO 층(153nm 또는 149nm로 표시된 층)을 제외하고, 아래에서부터 차례로 정공 주입층(39.7nm 또는 41.7nm로 표시된 층), 제1발광층 호스트 박막(37.7nm 또는 39.7nm로 표시된 층), 제2발광층 호스트(73.4nm 또는 71.4nm로 표시된 층) 박막이 계면 섞임 현상 없이 형성되어 있음을 알 수 있다.

[0092] [화학식 13]



[0093]

[0095] [실시예2]

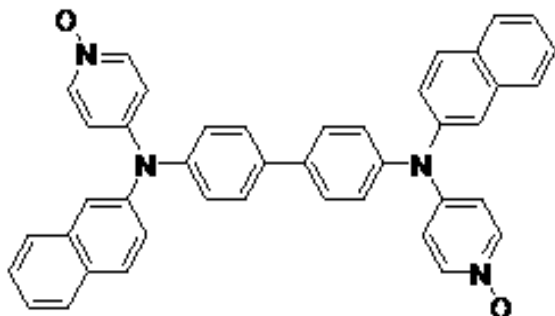
[0096] 평균두께 150nm의 ITO 전극이 패턴이 되어 있는 유리 기판 상에 PEDOT:PSS를 2000rpm에서 Spin Coating하고, 110℃에서 30분 동안 건조하여 정공주입층을 평균두께 35nm로 형성하였다.

[0097] 상기 정공주입층 상에 톨루엔(Toluene), 폴리바이닐카바졸(Poly(9-vinylcarbazole), PVK), 트리스(2-페닐퀴놀린)이리듐(III) (Tris(2-phenylquinoline)iridium(III), Ir(2-phq)₃), 비스[2-(4,6-디플루오로페닐) 피리디나토-C2,N](피콜리나토)이리듐(III), Bis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-C2,N](picolinato)iridium(III), FIrpic이 혼합된 용액을 4000rpm에서 Spin Coating하고, 120℃에서 20분 동안 건조하여 제1 발광층을 평균두께 40nm로 형성하였다.

[0098] 그 다음으로는, 2-프로판올(2-propanol), 하기 화학식 15의 화합물이 혼합된 용액을 4000rpm에서 Spin Coating하여 80℃에서 10분 동안 건조하여 평균두께 40nm의 박막을 형성하여 전자 수송층을 형성하였다.

[0099] 형성된 상기 전자수송층 위에 8-하이드록시퀴놀라토리튬 (8-hydroxyquinolatolithium, liq)을 평균두께 약 3nm, 알루미늄 전극을 평균두께 약 100nm 두께로 열 증착하여 유기전자소자 1을 제조하였다.

[0100] [화학식 15]



[0101]

[0103] [실시예3]

[0104] 평균두께 150nm의 ITO 전극이 패턴이 되어 있는 유리 기판 상에 PEDOT:PSS를 2000rpm에서 Spin Coating하고, 110℃에서 30분 동안 건조하여 정공주입층을 평균두께 35nm로 형성하였다.

[0105] 상기 정공주입층 상에 톨루엔(Toluene), 폴리바이닐카바졸(Poly(9-vinylcarbazole), PVK), 트리스(2-페닐퀴놀린)이리듐(III) (Tris(2-phenylquinoline)iridium(III), Ir(2-phq)₃)이 혼합된 용액을 4000rpm에서 Spin Coating하고, 120℃에서 20분 동안 건조하여 제1 발광층을 평균두께 30nm로 형성하였다.

[0106] 그 다음으로는, 2-프로판올(2-propanol), 상기 화학식 13의 화합물, 비스[2-(4,6-디플루오로페닐) 피리디나토-C2,N](피콜리나토)이리듐(III), (Bis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-C2,N](picolinato)iridium(III), FIrpic) 혼합된 용액을 5000rpm에서 Spin Coating하여 80℃에서 10분 동안 건조하여 제2 발광층을 형성하였다.

[0107] 평균두께 30nm 두께의 제2 발광층 위에 8-하이드록시퀴놀라토리튬 (8-hydroxyquinolatolithium, liq)을 평균두께 약 3nm, 알루미늄 전극을 평균두께 약 100nm 두께로 열 증착하여 유기전자소자 2를 제조하였다.

[0109] [실시예4]

[0110] 평균두께 150nm의 ITO 전극이 패터닝되어 있는 유리 기판 상에 PEDOT:PSS를 2000rpm에서 Spin Coating하고, 110℃에서 30분 동안 건조하여 정공주입층을 평균두께 35nm로 형성하였다.

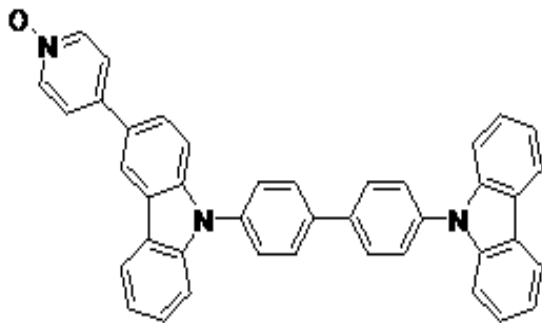
[0111] 상기 정공주입층 상에 톨루엔(Toluene), 폴리바이닐카바졸(Poly(9-vinylcarbazole), PVK), 트리스(2-페닐퀴놀린)이리듐(III) (Tris(2-phenylquinoline)iridium(III), Ir(2-phq)₃)이 혼합된 용액을 4000rpm에서 Spin Coating하고, 120℃에서 20분 동안 건조하여 제1 발광층을 평균두께 30nm로 형성하였다.

[0112] 그 다음으로는, 2-프로판올(2-propanol), 하기 화학식 7의 화합물, 비스[2-(4,6-디플루오로페닐) 피리디나토-C2,N](피콜리나토)이리듐(III), (Bis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-C2,N](picolinato)iridium(III), FIrpic)이 혼합된 용액을 5000rpm에서 Spin Coating하여 80℃에서 10분 동안 건조하여 제2 발광층을 형성하였다.

[0113] 형성된 제2 발광층 위에 아세토나이트릴(acetonitrile), 상기 화학식 15의 화합물이 혼합된 용액을 4000rpm에서 Spin Coating하여 80℃에서 10분 동안 건조하여 평균두께 40nm의 박막을 형성하여 전자 수송층을 형성하였다.

[0114] 그 다음으로는, 8-하이드록시퀴놀라토리튬 (8-hydroxyquinolatolithium, liq)을 평균두께 약 3nm, 알루미늄 전극을 평균두께 약 100nm 두께로 열 증착하여 유기전자소자 3를 제조하였다.

[0115] [화학식 7]



[0116]

[0118] [실시예5]

[0119] 평균두께 150nm의 ITO 전극이 패터닝되어 있는 유리 기판 상에 PEDOT:PSS를 2000rpm에서 Spin Coating하고, 110℃에서 30분 동안 건조하여 정공주입층을 평균두께 35nm로 형성하였다.

[0120] 상기 정공주입층 상에 p-자이렌(p-xylene), 폴리[(9,9-디옥틸플루오레닐-2,7-디일)-코-(4,4'-(N-(4-sec-부틸페닐)디페닐아민))] {poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)diphenylamine))], TFB}이 혼합된 용액을 1300rpm에서 Spin Coating하여 150℃에서 1시간 동안 건조하여 평균두께 20nm의 정공수송층을 형성하였다.

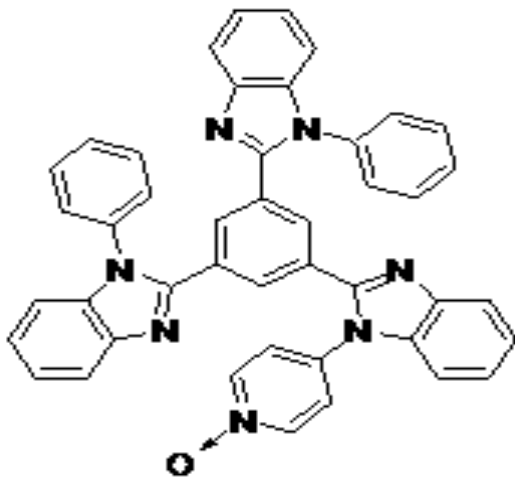
[0121] 상기 박막 층 상에 톨루엔(Toluene), 폴리바이닐카바졸(Poly(9-vinylcarbazole), PVK), 트리스(2-페닐퀴놀린)이리듐(III) (Tris(2-phenylquinoline)iridium(III), Ir(2-phq)₃)이 혼합된 용액을 4000rpm에서 Spin Coating하고, 120℃에서 20분 동안 건조하여 제1 발광층을 평균두께 30nm로 형성하였다.

[0122] 그 다음으로는, 2-프로판올(2-propanol), 상기 화학식 7의 화합물, 비스[2-(4,6-디플루오로페닐) 피리디나토-C2,N](피콜리나토)이리듐(III) (Bis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-C2,N](picolinato)iridium(III), FIrpic)이 혼합된 용액을 5000rpm에서 Spin Coating하여 80℃에서 10분 동안 건조하여 제2 발광층을 형성하였다.

[0123] 형성된 제2 발광층 위에 아세토나이트릴(acetonitrile), 하기 화학식 16의 화합물이 혼합된 용액을 4000rpm에서 Spin Coating하여 80℃에서 10분 동안 건조하여 평균두께 20nm의 박막을 형성하여 전자 수송층을 형성하였다.

[0124] 그 다음으로는, 8-하이드록시퀴놀라토리튬 (8-hydroxyquinolatolithium, liq)을 평균두께 약 3nm, 알루미늄 전극을 평균두께 약 100nm 두께로 열 증착하여 유기전자소자 4를 제조하였다.

[0125] [화학식 16]



[0126] .

[0127] 각 유기전자소자에 대하여 순바이어스 전류전압을 가하여 맥사이언스사의 M6100으로 휘도, 전류 효율, 전력 효율의 전기 발광 특성을 측정하여 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	휘도	전류 효율	전력 효율
	(cd/m ²)	(cd/A)	(lm/W)
유기전자소자1	1826	5.70	1.63
유기전자소자 2	2872	9.16	2.88
유기전자소자 3	6168	19.95	9.64
유기전자소자 4	5166	17.44	9.13

도면

도면1

음극
전자주입층
전자수송층
제1 발광층
정공주입층
양극
기판

도면2

음극
전자주입층
제2 발광층
제1 발광층
정공주입층
양극
기판

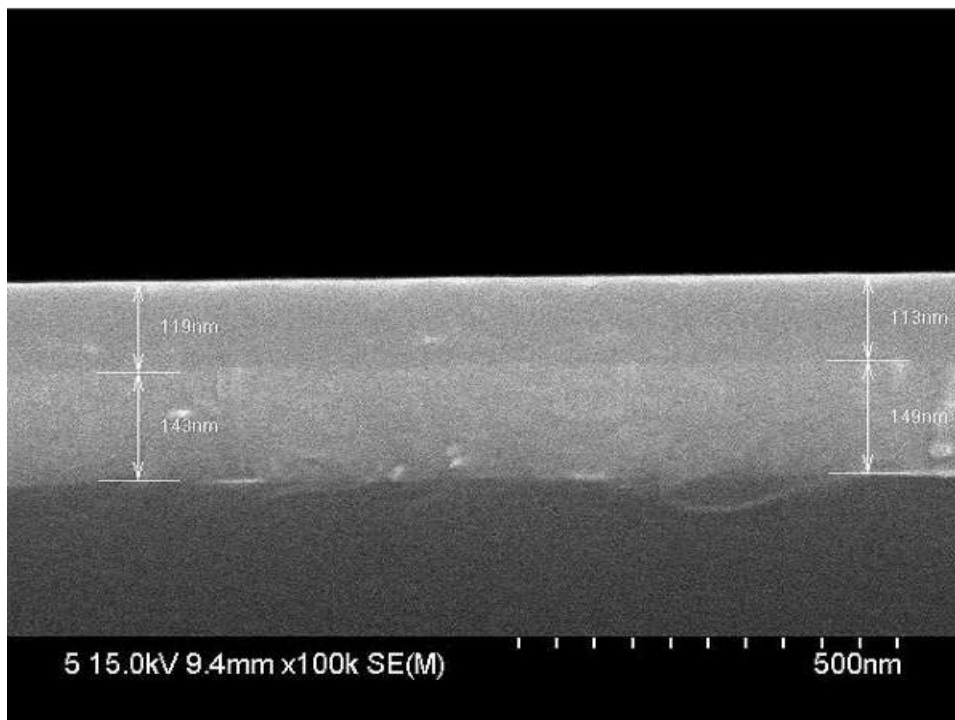
도면3

음극
전자주입층
전자수송층
제2 발광층
제1 발광층
정공주입층
양극
기판

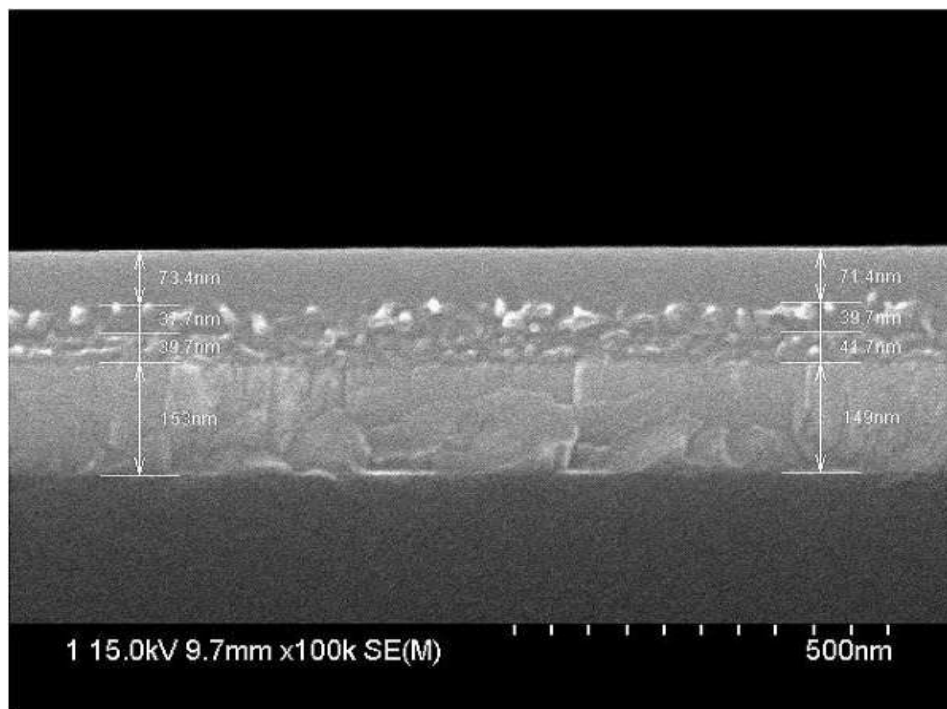
도면4

음극
전자주입층
전자수송층
제2 발광층
제1 발광층
정공수송층
정공주입층
양극
기판

도면5a



도면5b



专利名称(译)	有机电致发光器件化合物，使用其的有机电致发光器件及其制造方法		
公开(公告)号	KR101883770B1	公开(公告)日	2018-07-31
申请号	KR1020150190951	申请日	2015-12-31
[标]申请(专利权)人(译)	栗村化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	울촌화학주식회사		
当前申请(专利权)人(译)	울촌화학주식회사		
[标]发明人	HWANG AH REUM 황아름 SEO YU SEOK 서유석 KIM CHUL WOO 김철우		
发明人	황아름 서유석 김철우		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 C07D401/04 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D401/04 C07D209/82 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/0071 C09K2211/1029 C09K2211/1003 C09K2211/1007		
代理人(译)	金永澈		
其他公开文献	KR1020170079905A		

摘要(译)

用于有机电致发光器件的吡啶N-氧化物基化合物，其能够在基于溶液工艺的多层有机电致发光器件的制造中防止有机层之间的界面混合，使用该化合物的有机电致发光器件，公开了一种制造方法。

