



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월16일
(11) 등록번호 10-1317881
(24) 등록일자 2013년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0051667

(22) 출원일자 2011년05월30일

심사청구일자 2011년05월30일

(65) 공개번호 10-2012-0133145

(43) 공개일자 2012년12월10일

(56) 선행기술조사문헌

KR100670254 B1

(73) 특허권자

주식회사 진웅산업

경기도 양주시 광적면 부흥로882번길 35

(72) 발명자

이종륜

서울특별시 도봉구 덕릉로63가길 43, 대우아파트
104동 804호 (창동)

이중경

경기도 광주시 태봉로 61, 성원아파트 206동 200
4호 (태전동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

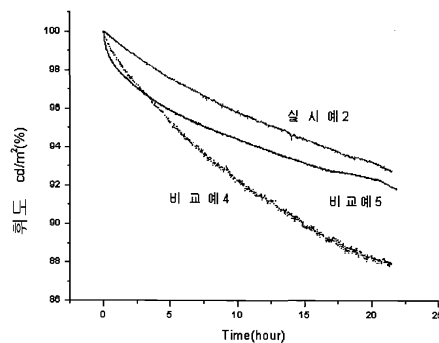
심사관 : 강형석

(54) 발명의 명칭 아릴 아민 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자

(57) 요약

2, 6 위치가 메틸기로 치환된 페닐기를 갖는 아릴아민 화합물 및 이를 정공수송재료 및/또는 정공주입재료로 사용한 유기 발광 소자가 제공된다. 이 화합물은 유리전이온도가 높으면서도 승화온도가 낮은 장점을 갖는다. 따라서 이 화합물은 열적 안정성이 우수하면서도 승화성이 좋아 유기 발광 소자의 제작에 있어서 용이한 증착성을 제공한다. 본 발명의 유기 발광 소자는 상기한 특징을 갖는 아릴 아민 화합물을 사용함으로써 효율 및 수명 특성이 우수하며 경제적으로 제조될 수 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

조은상

서울특별시 광진구 독섬로50길 7-6, 301호 (자양동)

김태석

서울특별시 도봉구 시루봉로 71, 109동 409호 (방학동, 청구아파트)

방경민

경기도 의정부시 신곡1동 357 서해아파트 105-1006

황보선

경기도 의정부시 부용로 49, 102동 1405호 (금오동, 주공그린빌)

경석현

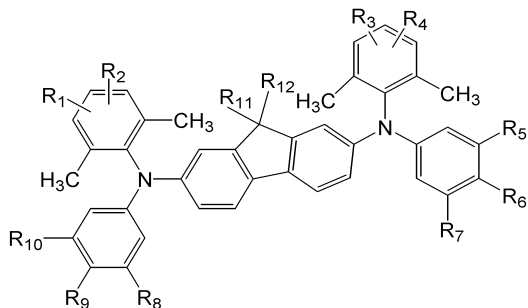
서울특별시 광진구 광장로1다길 2, 현대빌라 A동 105호 (광장동)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 아릴아민 화합물:

[화학식 1]



여기서, R_1 내지 R_{12} 는, 서로 동일하거나 다를 수 있으며, H 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

청구항 2

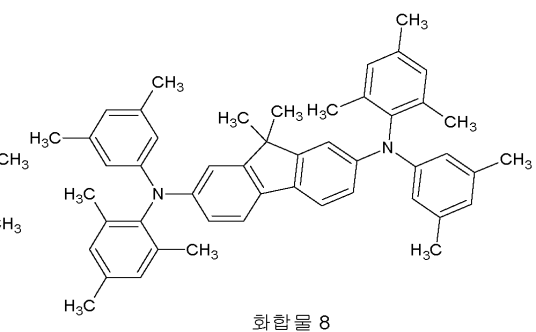
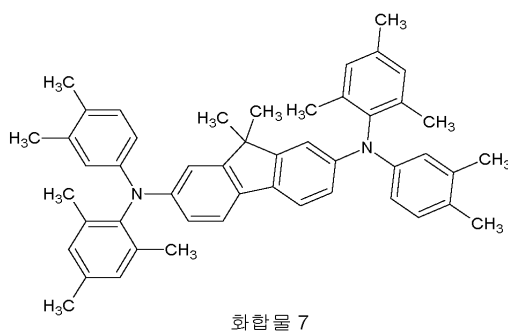
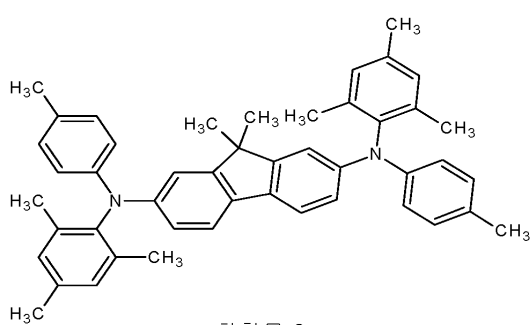
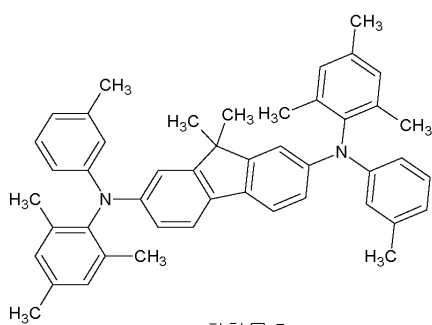
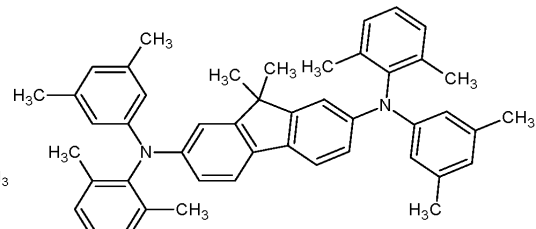
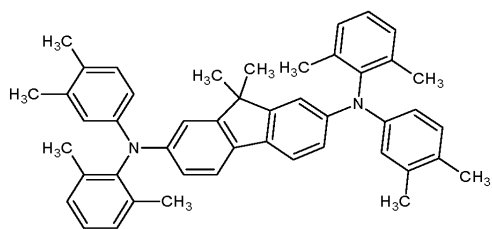
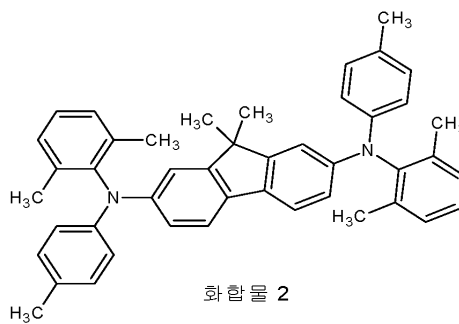
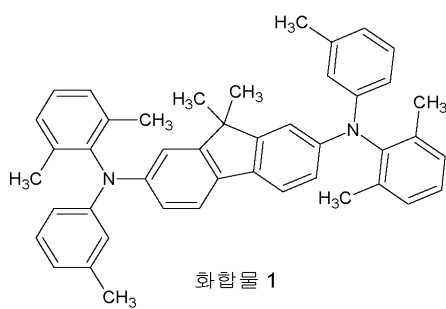
제1항에 있어서, R_1 내지 R_{10} 은, 서로 동일하거나 다를 수 있으며, H 또는 메틸기이고, R_{11} 및 R_{12} 는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, H, 메틸기, 또는 에틸기인 것을 특징으로 하는 아릴아민 화합물.

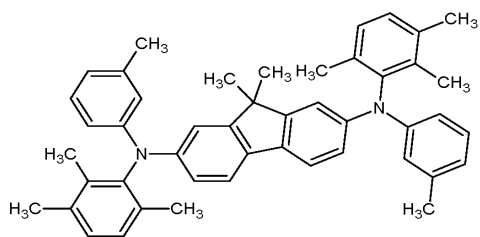
청구항 3

제1항에 있어서, R_1 및 R_2 는 각각 R_3 및 R_4 와 서로 동일하고, 또한 R_5 , R_6 및 R_7 는 각각 R_8 , R_9 및 R_{10} 과 서로 동일한 것을 특징으로 하는 아릴아민 화합물.

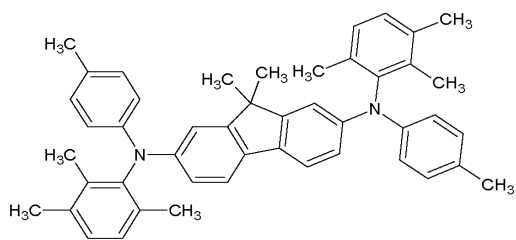
청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물은 아래에 표시한 화합물 1 내지 화합물 20으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 아릴아민 화합물:

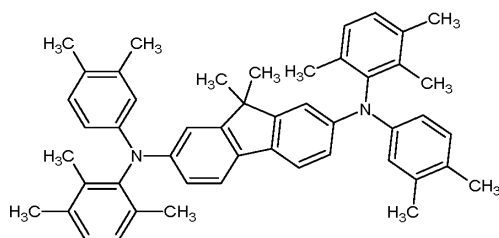




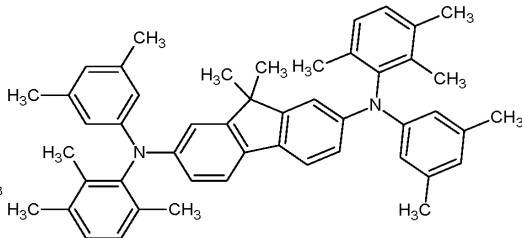
화합물 9



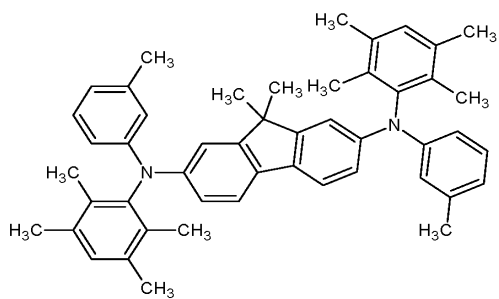
화합물 10



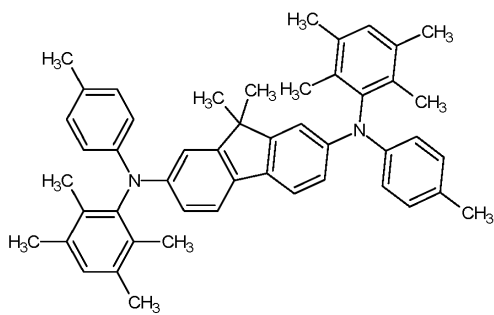
화합물 11



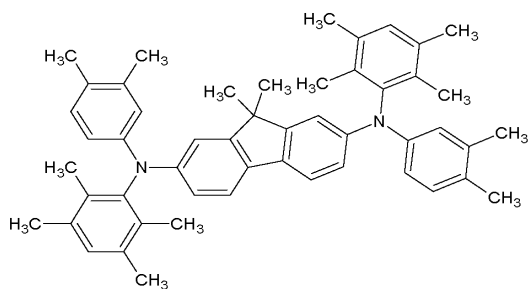
화합물 12



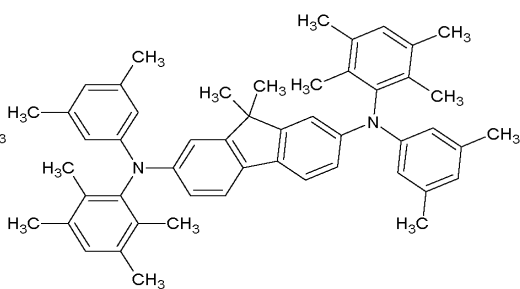
화합물 13



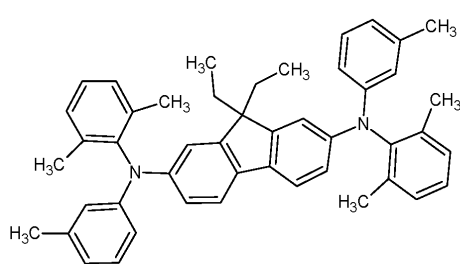
화합물 14



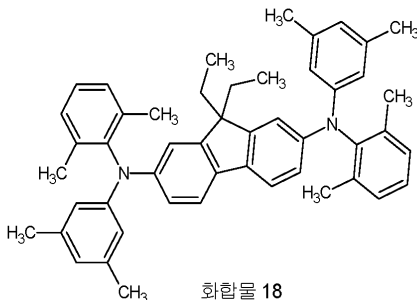
화합물 15



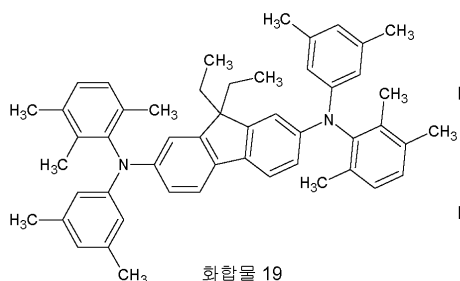
화합물 16



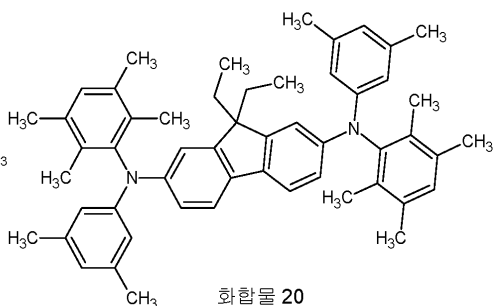
화합물 17



화합물 18



화합물 19



화합물 20

청구항 5

애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 개재된 유기층;을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기층이 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 아릴아민 화합물을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 아릴아민 화합물을 포함하는 유기층이 정공주입층 및 정공수송층 중에서 선택된 적어도 1층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 유기층이 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 호스트와 도펀트를 포함하고, 상기 도펀트가 적색 인광성 화합물, 녹색 인광성 화합물 및 청색 형광성 화합물에서 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 8

제5항에 따른 유기 발광 소자를 포함하는 유기 발광 표시 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 아릴 아민 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 정공 주입 재료, 정공 수송 재료 또는 발광 재료로서 유용한 아릴아민 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 광통신과 멀티미디어 분야의 빠른 성장으로 인하여 고도의 정보화 사회로의 발전이 가속화되고 있다. 이에 따른, 광자의 전자로의 변화, 또는 전자의 광자로의 변환을 이용하는 광전자소자는 현대 정보전자산업의 핵심이 되고 있다.

[0003] 유기 발광 소자는 애노드와 캐소드 사이에 형광성 유기화합물 또는 인광성 유기화합물을 함유하는 박막을 샌드 위치시키고, 각 전극으로부터 주입된 전자 및 정공이 형광성 또는 인광성 화합물의 여기자를 생성시켜서 이 여기자가 기저상태로 되돌아올 때에 방사된 광을 이용하는 소자이다.

[0004] 이러한 유기재료의 전계발광 현상은 1963년 포프 등에 의하여 보고되었으며, 1987년 이스트만 코닥의 탕(Tang)

등에 의하여 10V 이하에서 양자효율이 1%, 휘도가 1000 cd/m^2 의 다층구조를 갖는 아루미나-퀴논 공액구조 발광 소자가 보고된 이후 많은 연구가 진행되고 있다. 이들은 합성경로가 간단하여 다양한 형태의 물질합성이 용이하며 칼라 튜닝이 가능한 장점이 있다.

[0005] 유기 발광 소자 분야에서의 최근의 진보는 현저하다. 그중에서도 낮은 인가전압에서 고휘도 발현, 발광 파장의 다양성, 고속응답성 및 경량의 박형 소자화를 주목할 만하다.

[0006] 일반적인 유기 발광 소자의 구조는 기판, 애노드, 애노드에서 정공을 받아들이는 정공주입층, 정공을 수송하는 정공수송층, 발광층으로부터 정공수송층으로 전자의 진입을 저지하는 전자저지층, 정공과 전자가 결합하여 빛을 내는 발광층, 발광층에서 전자수송층으로 정공의 진입을 저지하는 정공저지층, 캐소드에서 전자를 받아들여 발광층으로 수송하는 전자수송층, 캐소드에서 전자를 받아들이는 전자주입층 및 캐소드로 구성되어 있다. 여기에서, 기판, 애노드 및 캐소드를 제외한 유기층의 경우 수명 또는 효율을 높이기 위해 다양한 형태로 구성될 수 있다.

[0007] 종래 유기 발광 소자에서 사용되는 정공 수송 재료의 예는 미국특허 제4,720,432호, 미국특허 제5,061,569호, 미국특허 제6,242,115호, 일본 특허공개 평11-144873호, 일본 특허공개 2000-302756호, 일본 특허공개 2006-151979호, 일본 특허공개 2005-290000호, 일본 특허공개 2003-133075호, 일본 특허공개 2004-079265호, 한국 공개특허 10-2009-0035729 등을 포함한다. 그러나 표시 장치의 고휘도 및 대면적화를 위해서는 효율과 수명 등에서 개선의 필요성이 있다. 또한 위의 특허문헌들의 예에서 알 수 있듯이 재료 성능이 많이 개선되어 왔지만, 유기 발광 소자는 현재 더 높은 효율과 장수명을 요구하고 있다. 이를 충족하기 위해서는 기존 재료의 성능을 대폭 개선해야 할 필요가 있다. 이 중에서 대표적인 정공 주입 재료 및/또는 정공 수송 재료는 NPB(bis(N-(1-naphthyl)-N-phenyl)benzidine), TBPB(N,N,N',N'-tetrabiphenyl benzidine) 및 TPD(4,4'-bis(tolylphenyl)aminobiphenyl) 등을 들 수 있다.

[0008] 이 중 TPD는 좋은 구동전압 및 우수한 효율을 나타내지만, 낮은 유리전이온도 때문에 내구성이 나쁜 문제점이 있다. NPB는 좋은 승화성을 나타내지만 상대적으로 높은 구동전압을 나타낸다. TBPB는 높은 유리전이온도를 나타내지만, 높은 증착온도 때문에 유기 발광 소자의 제조에 있어서 작업성 및 공정안정성을 저하시키는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서 본 발명의 하나의 목적은 우수한 전기적 특성, 높은 유리전이온도 및 승화성을 갖추어 효율, 열적 안정성 및 유기 발광 소자의 제조시의 작업성 및 공정안정성이 우수하기 때문에 정공 주입 재료 또는 정공 수송 재료로서 유용한 아릴아민 화합물을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 상기 아릴아민 화합물을 이용하여 효율 및 수명특성이 우수한 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

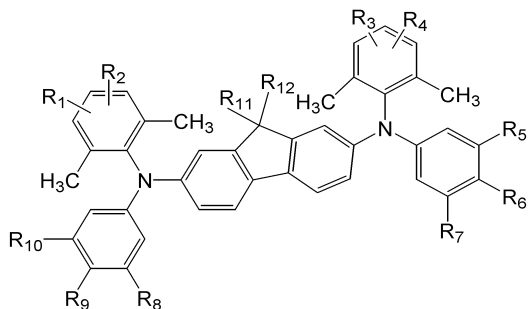
[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 유기 발광 소자를 채용한 유기 발광 표시장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면은,

[0013] 하기 화학식 1로 표시되는 아릴아민 화합물을 제공한다:

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] 여기서, R₁ 내지 R₁₂는, 서로 동일하거나 다를 수 있으며, H 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

[0017] 본 발명의 일 구현예에 따르면, R₁ 내지 R₁₀은 서로 동일하거나 다를 수 있으며, H 또는 메틸기이고, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, H, 메틸기, 또는 에틸기일 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, R₁ 및 R₂는 각각 R₃ 및 R₄와 서로 동일하고, 또한 R₅, R₆ 및 R₇는 각각 R₈, R₉ 및 R₁₀과 서로 동일할 수 있다.

[0019] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 다른 측면은,

[0020] 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 개재된 유기층;을 포함하는 유기 발광 소자로서,

[0021] 상기 유기층이 본 발명의 일 측면에 따른 아릴아민 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

[0022] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 아릴아민 화합물을 포함하는 유기층이 정공주입층 및 정공수송층 중에서 선택된 적어도 1층일 수 있다.

[0023] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 유기층이 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 호스트와 도펀트를 포함하며, 상기 도펀트가 적색 인광성 화합물, 녹색 인광성 화합물 및 청색 형광성 화합물에서 선택된 적어도 1종일 수 있다.

[0024] 상기 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 다른 측면은,

[0025] 상기한 본 발명의 다른 측면에 따른 유기 발광 소자를 포함하는 유기 발광 표시 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0026] 2 및 6 위치가 메틸기로 치환된 페닐기를 갖는 본 발명의 아릴아민 화합물은 이와 같이 치환되지 않은 아릴아민 화합물에 비해 높은 유리전이온도를 나타낸다. 따라서 이 화합물은 유기 발광 소자에 있어서 유기층과 유기층 사이 및 유기층과 전극 사이에서 발생하는 줄열(joule heat)에 대한 내열성 및 고온에서의 내성이 우수하다. 또한 본 발명의 아릴아민 화합물은 낮은 증발온도를 가지며 우수한 승화성을 갖는다. 따라서 이 화합물은 유기 발광 소자 제작에 있어서 좋은 작업성을 제공할 수 있다. 본 발명에 따른 아릴아민 화합물은 정공 주입 재료 및 정공 수송 재료로서 유용하게 사용될 수 있다. 종합적으로 본 발명의 아릴아민 화합물을 이용하면 발광 효율 및 수명이 향상된 유기 발광 소자를 효과적으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 소자의 단면구조를 나타낸다.

도 2는 실시예 및 비교예에서 제조한 유기 발광 소자의 단면구조를 나타낸다.

도 3은 실시예 2에서 제조된 유기 발광 소자와 종래예에 해당하는 비교예 4 및 5의 유기 발광 소자의 정전류 구동시 시간과 휘도와의 관계를 나타내는 그래프이다. 초기 휘도를 100%로 하여 비교하였다.

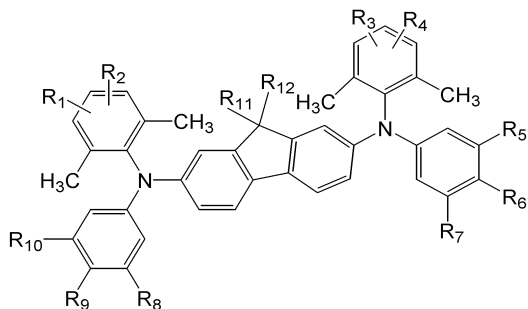
도 4는 실시예 6에서 제조된 유기 발광 소자와 종래예에 해당하는 비교예 8의 유기 발광 소자의 정전류 구동시 시간과 휘도와의 관계를 나타내는 그래프이다. 초기 휘도를 100%로 하여 비교하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명의 아릴아민 화합물, 이를 이용한 유기 발광 소자 및 유기 발광 표시 장치에 관하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0029] 본 발명의 일 측면에 따른 아릴아민 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다:

[0030] [화학식 1]



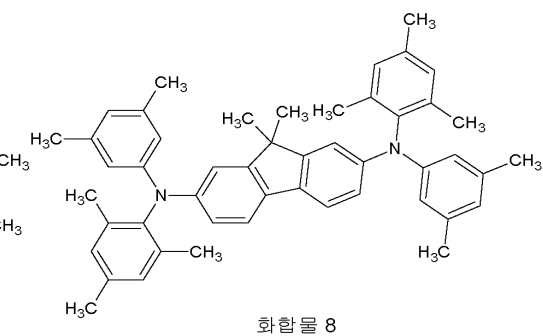
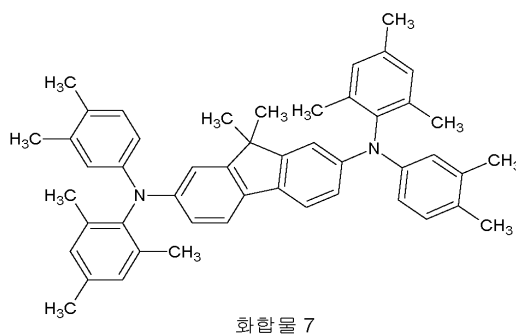
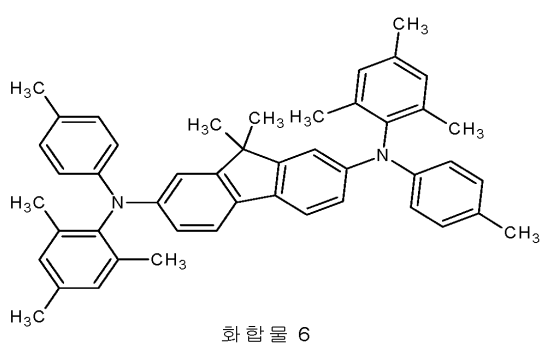
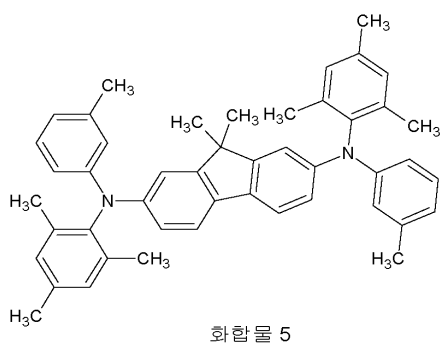
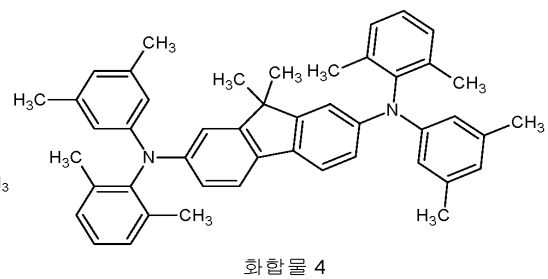
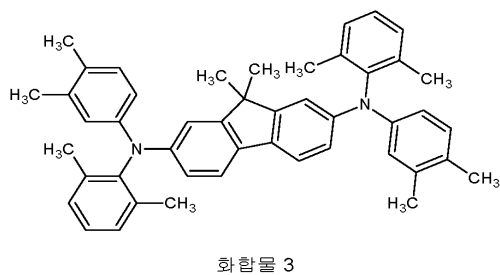
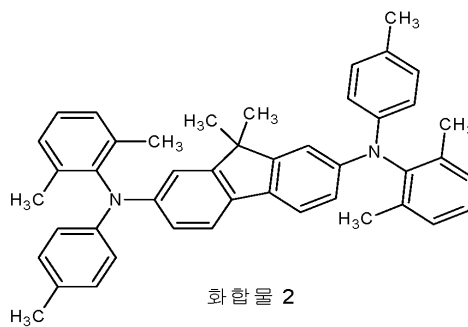
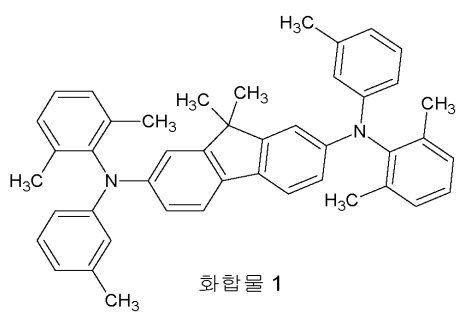
[0031]

[0032] 여기서, R₁ 내지 R₁₂는, 서로 동일하거나 다를 수 있으며, H 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

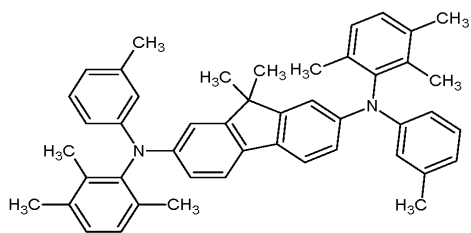
[0033] 본 발명의 일 측면에 따른 아릴아민 화합물은 2 및 6 위치가 메틸기로 치환된 페닐기를 갖는다. 본 발명자들은 놀랍게도 반복실험 결과 이와 같은 대칭성이 우수한 아릴아민 화합물이 2 및 6 위치가 메틸기로 치환된 페닐기를 갖지 않은 아릴아민 화합물에 비해 높은 유리전이온도를 나타내는 것을 발견하였다. 따라서 본 발명의 아릴아민 화합물은 유기 발광 소자에 있어서 유기층과 유기층 사이 및 유기층과 전극 사이에서 발생하는 줄열(joule heat)에 대한 내열성 및 고온에서의 내성이 우수하다. 본 발명자들은 또한 반복실험 결과 이 아릴아민 화합물은 유리전이온도가 높으면서도 낮은 증발온도 및 우수한 승화성을 갖는 것을 알게 되었다. 따라서 이 화합물은 유기 발광 소자 제작에 있어서 좋은 작업성을 제공할 수 있다. 본 발명자들은 특히 이 화합물이 정공 주입 재료 및 정공 수송 재료로서 유용하게 사용될 수 있다는 것을 확인하였다. 따라서 이 아릴아민 화합물을 이용하면, 발광 효율 및 수명이 향상된 유기 발광 소자를 경제적으로 제조할 수 있다.

[0034] 화학식 1에서 R₁ 내지 R₁₀은, 서로 동일하거나 다를 수 있으며, H 또는 메틸기이다. R₁₁ 및 R₁₂는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, H, 메틸기, 또는 에틸기이다. R₁ 및 R₂는 각각 R₃ 및 R₄와 서로 동일하고, 또한 R₅, R₆ 및 R₇는 각각 R₈, R₉ 및 R₁₀과 서로 동일한 것이 높은 유리전이온도, 따라서 높은 내구성 및 높은 승화성을 나타낼 수 있는 측면에서 바람직하다.

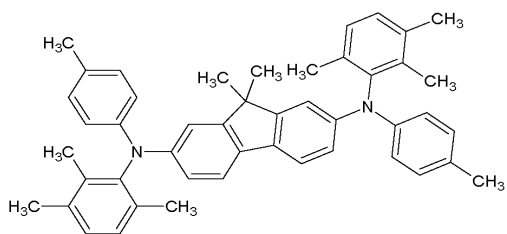
[0035] 상기 화학식 1의 아릴아민 화합물의 구체적인 예는 아래에 표시한 화합물 1 내지 화합물 16을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.



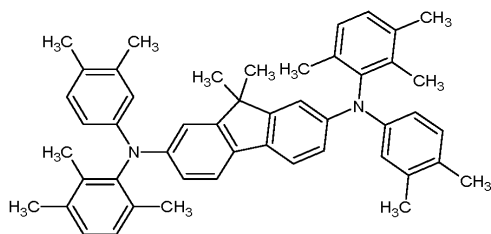
[0036]



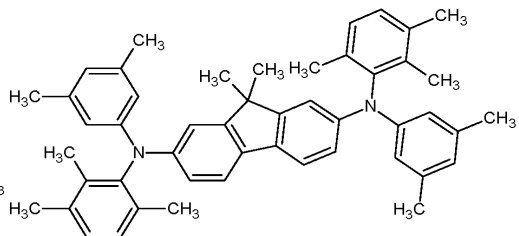
화합물 9



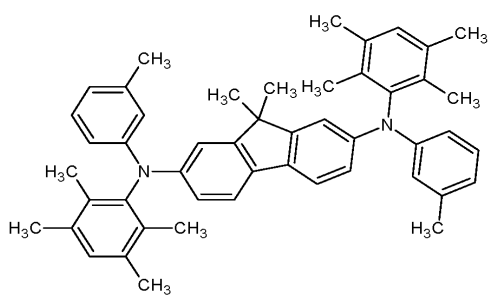
화합물 10



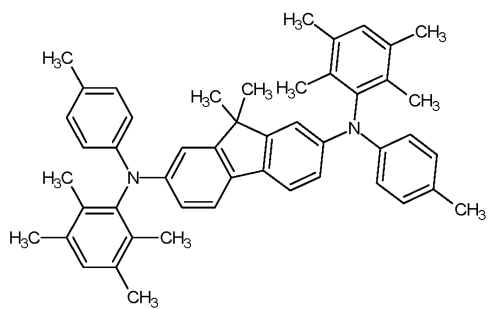
화합물 11



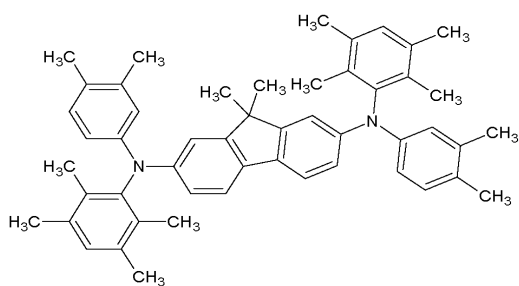
화합물 12



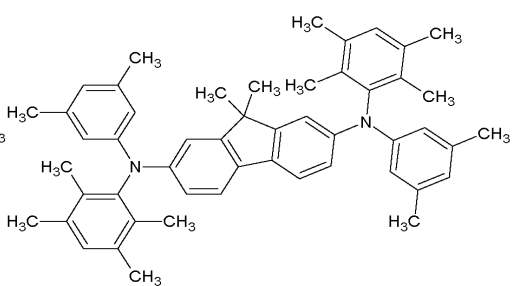
화합물 13



화합물 14

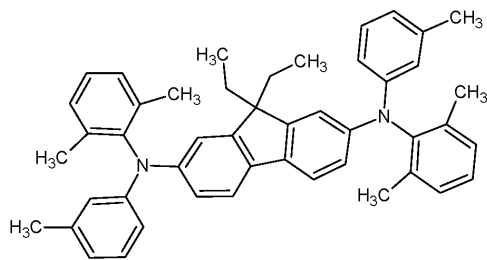


화합물 15

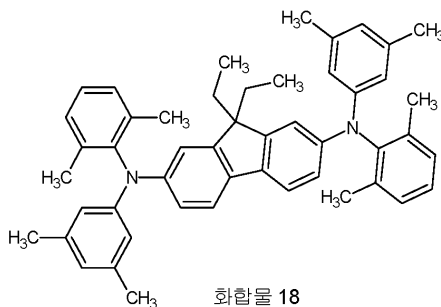


화합물 16

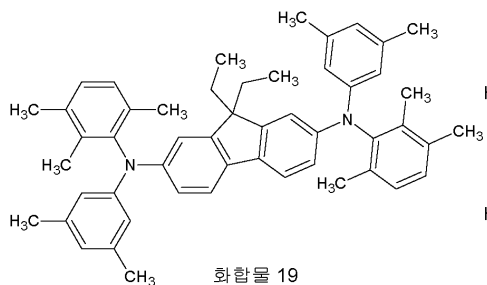
[0037]



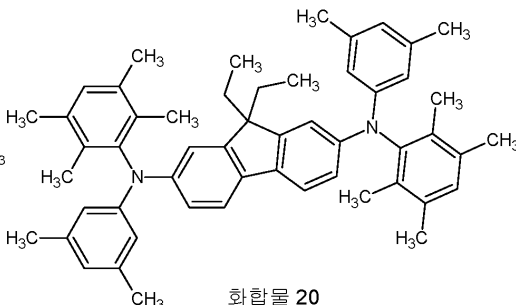
화합물 17



화합물 18



화합물 19



화합물 20

[0038]

[0039]

이하, 본 발명의 다른 측면에 따른 아릴 아민 화합물을 사용한 유기 발광 소자에 대하여 설명한다.

[0040]

상기 유기 발광 소자는 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 개재된 유기층;을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기층이 상기 본 발명의 일 측면에 따른 2 및 6 위치가 메틸기로 치환된 페닐기를 갖는 아릴 아민 화합물을 포함하는 유기 발광 소자이다. 상기 아릴 아민 화합물을 포함하는 유기층은 정공주입층 및 정공수송층 중에서 선택된 적어도 1층일 수 있다. 상기 유기층은 발광층을 포함한다. 상기 발광층은 호스트 및 도펀트를 포함한다. 상기 도펀트는 적색 인광성 화합물, 녹색 인광성 화합물 및 청색 형광성 화합물에서 선택된 적어도 1종일 수 있다.

[0041]

본 발명의 유기 발광 소자는 상기한 대칭성이 우수하고 조밀한(compact) 구조를 갖는 아릴 아민 화합물을 이용함으로써 발광 효율 및 수명 특성이 우수할 뿐만 아니라 경제적인 방법으로 제조될 수 있다.

[0042]

본 발명의 유기 발광 소자는 다양한 구조로 실현될 수 있다. 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 소자의 단면구조를 나타낸다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 소자(100)는 투명기판(1) 상에 형성된 애노드(2), 캐소드(10) 및 이들 사이에 삽입된 발광층(6)을 포함한다. 또한 필요한 경우 애노드(2)와 발광층(6) 사이에는 정공주입층(3), 정공수송층(4) 또는 전자저지층(5) 중 하나 이상의 층이 삽입될 수 있다. 캐소드(10)와 발광층(6) 사이에는 정공저지층(7), 전자수송층(8) 또는 전자주입층(9) 중 하나 이상의 층이 삽입될 수 있다. 그러나 본 발명에 따른 유기 발광 소자의 구조는 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 별도의 발광층을 형성하지 않고, 전자수송층에 소량의 형광 또는 인광성 염료를 도핑하여 발광층과 전자수송층이 하나의 층이 이루어질 수도 있다. 상기한 두 전극(2, 10) 사이의 유기층들은 진공증착법, 캐스팅법 등으로 형성될 수 있다.

[0043]

본 발명의 유기 발광 소자의 애노드(2)는 약 4eV 이상의 일함수를 갖는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이의 혼합물을 이용하여 형성될 수 있다. 구체적으로는 금속인 Au 또는 CuI, ITO(인듐 주석 산화물), SnO₂ 및 ZnO 등과 같은 투명 전도성 재료를 들 수 있다. 애노드층의 두께는 약 10~200 nm 일 수 있다.

[0044]

본 발명의 유기 발광 소자의 캐소드(10)는 약 4eV 미만의 일함수를 갖는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이의 혼합물을 사용하여 형성될 수 있다. 구체적으로는, 알루미늄, Na, Na-K 합금, 칼슘, 마그네슘, 리튬, 리튬 합금, 인듐, 알루미늄, 마그네슘 합금, 알루미늄 합금을 들 수 있다. 이외에, 알루미늄/AlO₂, 알루미늄/리튬, 마그네슘/은 또는 마그네슘/인듐 등도 사용될 수 있다. 이 중에서도 특히 안정성이 우수한 알루미늄(Al)이 캐소드로서 사용될 수 있다. 캐소드층의 두께는 약 10~200 nm일 수 있다.

[0045]

유기 발광 소자의 발광 효율을 높이기 위해서는 하나 이상의 전극이 바람직하게는 10% 이상의 광투과율을 가져야 한다. 전극의 시트 저항은 바람직하게는 수백 Ω/mm 이하이다. 전극의 두께는 10 nm ~ 1 μm , 바람직하게는 10 ~ 400 nm 이다. 이러한 전극은 화학적 기상증착(CVD), 물리적 기상증착(PVD) 등의 기상증착법 또는 스퍼터링법을 통하여 상기한 전극 재료를 박막으로 형성하여 제조할 수 있다.

- [0046] 정공주입층(3) 및/또는 정공수송층(4)은 상기 화학식 1의 아릴 아민 화합물을 사용하여 형성될 수 있다. 이외에, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 함량 범위내에서, 광전도성 재료 중에서 정공수송물질로서 통상적으로 사용되는 재료 및 유기 발광 소자의 정공수송층 또는 정공주입층의 형성에 사용되는 공지된 재료가 더 포함될 수 있다. 예를 들면, N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐(이하, TPD로 칭함), N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-디페닐-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(이하, NPD로 칭함), N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐; 코퍼(II) 1,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포피린 등과 같은 포피린(porphyrin) 화합물 유도체; 주쇄 또는 측쇄 내에 방향족 3차 아민을 갖는 중합체, 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로hex산, N,N,N-트리(p-톨릴)아민, 4', 4', 4'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민과 같은 트리아릴아민 유도체; N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸과 같은 카르바졸 유도체; 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌과 같은 프탈로시아닌 유도체; 스타버스트 아민 유도체; 엔아민스티벤계 유도체; 방향족 삼차 아민과 스티릴 아민 화합물의 유도체; 및 폴리실란 등을 들 수 있다.
- [0047] 전자저지층(5)은 fac-트리스(1-페닐피라졸라토,N,C2')이리듐(III)(Irppz)을 사용하여 형성될 수 있다.
- [0048] 발광층(6)은 호스트 및 도펀트를 포함할 수 있다. 발광층(6)은 가시광선 영역의 인광 호스트, 형광 호스트 또는 도펀트 중 1종 이상을 더 포함할 수도 있다. 도펀트는 적색 인광성 화합물, 녹색 인광성 화합물 및 청색 형광성 화합물에서 선택된 적어도 1종일 수 있다. 또한 공지의 발광재료, 예를 들면 측광 형광재료, 형광중백체, 레이어 색소, 유기 신틸레이터(scintillator) 및 형광분석용 시약을 사용하여 형성될 수도 있다. 구체적으로는, AlQ₃, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 키리센, 페틸렌, 코로넨, 루브렌 및 퀴나키리돈과 같은 폴리아로마틱 화합물; 쿼터페닐과 같은 올리고페닐렌 화합물; 1,4-비스(2-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸-5-페닐-2-옥사졸릴)벤젠, 1,4-비스(5-페닐-2-옥사졸릴)벤젠, 2,5-비스(5-t-부틸-2-옥사졸릴)벤젠, 1,4-디페닐 1,3-부타디엔, 1,6-디페닐-1,3,5-헥사트리엔-1,1,4,4-테트라페닐-1,3-부타디엔과 같은 액체 신틸레이션용 신틸레이터; 옥신 유도체의 금속착체; 쿠마린 색소; 디시아노메틸렌피란 색소; 디시아노메틸렌티오피란 색소; 폴리메틴 색소; 옥소 벤즈안트라센 색소; 크산텐 색소; 카르보스티릴 색소; 페틸렌 색소; 옥사진 화합물; 스티벤 유도체; 스피로 화합물; 옥사디아졸 화합물 등을 들 수 있다.
- [0049] 정공저지층(7)은 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(BCP), 4,4'-비스(9-카바졸릴)-비페닐(CBP), BAlq 및 본 출원인의 특허출원 제2004-0054699호에 기재된 알릴 포스핀 화합물에서 선택된 적어도 1종을 사용하여 형성될 수 있다.
- [0050] 전자수송층(8)은 전자주입층(9)으로부터 전자를 주입받아 발광층(6)으로 잘 전달할 수 있는 전자이동도가 큰 물질이 바람직하다. 전자수송층(8) 및 전자주입층(9)은 광전도성 재료중에서 전자수송재료로서 통상적으로 사용되는 재료 및 유기 EL 소자의 전자수송층 또는 전자주입층에서 사용하는 공지된 재료로부터 임의로 선택하여 사용될 수 있다. 이러한 전자전달 화합물의 구체적인 예로서는 이미다졸계 유도체, 옥사디아졸계 화합물, 트리아졸계 유도체, 페닐렌디아민계 유도체, 스티벤 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오렌 유도체, 히드라존 유도체, 디페닐퀴논계 유도체, 페틸렌계 유도체, 옥사디아졸계 유도체, 티오펜계 유도체, 트리아졸계 유도체, 티아디아졸계 유도체, 옥신계 유도체의 금속착체, 퀴놀살린계 유도체의 중합체, 및 페난트롤린계 유도체 등을 들 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에서 전자수송층(8)은 8-히드록시퀴놀린 알루미늄 착물(AlQ₃); AlQ₃ 구조를 포함하는 유기화합물; 히드록시플라본-금속 착화합물; 실라시클로펜타디엔(silole)계 화합물; 알릴 포스핀계 화합물 등으로 형성될 수 있다. 전자주입층(9)은 본 출원인의 특허출원 제2007-32969호에 기재된 아릴 포스핀 화합물, 리튬 퀴놀레이트와 같은 금속착체 혹은 LiF와 같은 무기물 등으로 형성될 수 있다.
- [0051] 상기한 유기층들은 투명기판 (1)에 의하여 지지된다. 투명기판(1)의 재료로는 양호한 기계적 강도, 열적 안정성 및 투명성을 갖는 한 특별한 제한은 없다. 구체적인 예를 들면, 무알칼리 붕규산 유리와 같은 유리, 투명 플라스틱 필름 등을 사용할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 유기 발광 소자를 구성하는 각 유기층 또는 무기층은 진공 증착, 스핀코팅 또는 레이저 열전사법과 같은 공지된 방법을 통하여 박막으로 형성시킬 수 있다. 이들 각층의 막 두께에 대해서는 특별한 제한은 없으며, 재료의 특성에 따라 알맞게 선택할 수 있으나, 2~5,000nm, 바람직하게는 10~2,500nm의 범위에서 결정될 수 있다.
- [0053] 본 발명의 아릴아민계 화합물을 정공주입물질 및/또는 정공수송물질로 이용한 유기 발광 소자의 제조방법을 상기한 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/캐소드 구조의 유기 발광 소자를 예로 들어

설명하면 다음과 같다.

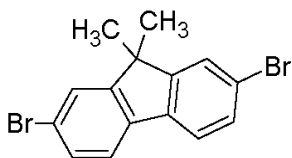
[0054] 먼저, 두께 $1\mu\text{m}$ 이하 바람직하게는 $10\sim 200\text{nm}$ 의 ITO 투명기관상에 정공 주입 재료를 이용하여 정공주입층을 형성한다. 이어서 본 발명에 따른 화학식 1의 아릴 아민 화합물을 이용하여 정공수송층을 형성한다. 계속해서, 형광 또는 인광 도펀트를 호스트와 함께 진공증착함으로써 정공수송층을 피복하도록 발광층을 형성한다. 이어서, 상기 발광층 위에 상기한 전자수송물질을 이용하여 전자수송층을 형성한다. 계속해서, 이 전자수송층위에 전자주입물질을 이용하여 전자주입층을 형성한다. 마지막으로 상기 전자주입층을 캐소드 재료를 함유하는 박막으로 막 두께 $1\mu\text{m}$ 이하로 피복하여 캐소드를 형성시키는 방법으로 유기 발광 소자를 얻는다. 애노드를 (+)극 및 캐소드를 (-)극으로 하여 위에서 얻은 유기 발광 소자에 DC 전압을 걸면 투명 또는 불투명 전극(애노드 또는 캐소드 중 하나, 또는 양쪽 전극)을 통하여 발광을 관찰할 수 있다.

[0055] 이하, 실시예를 통하여 본 발명에 따른 아릴 아민 화합물 및 이를 이용하여 형성된 정공수송층 및/또는 정공주입층을 구비하는 유기 발광 소자의 제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나, 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0056] 실시예

[0057] 합성예 1: 화합물 1의 합성

[0058] (중간체 1의 합성)

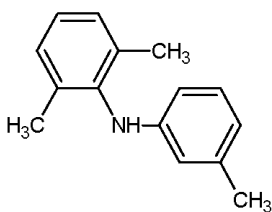


중간체 1

[0059]

[0060] 질소 분위기 하에서 2,7-디브로모플루오렌 25g 및 KOH 35g를 DMSO 350ml에 용해하고 0°C 로 냉각한 후, 이 반응 혼합물에 증류수 60ml을 20분에 걸쳐 서서히 첨가를 하였다. 동일 온도에서 1시간 동안 교반한 후, 요오드메탄 44g을 넣고 온도를 서서히 상온으로 올리고 15시간 동안 교반하였다. 이 반응 결과물에 증류수 500ml을 첨가하여 반응을 종료한 후, 석출된 고체를 여과 및 건조하고 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 흰색 고체 21g을 얻었다(수율: 77.5%).

[0061] (중간체 3의 합성)



중간체 3

[0062]

[0063] 질소 분위기 하에서 3-브로모톨루엔 17g 및 2,6-디메틸아닐린 18.2g을 톨루엔 70ml에 용해하였다. 여기에, 이 혼합물에 $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ 0.5g, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.13g 및 $t\text{-BuONa}$ 19g을 넣고 상온에서 30분 동안 교반한 후 가열하고 환류하였다. 4시간 동안 환류한 후, 과량의 물을 첨가하여 반응을 종료하였다. 디에틸에테르로 중간체 3을 추출하고 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거한 후 용매를 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 액상의 연노란색 물질 16g을 얻었다(수율: 75%).

[0064] (화합물 1의 합성)

[0065] 질소 분위기 하에서 5.28g의 중간체 1 및 6.3g의 중간체 3을 톨루엔 50ml에 용해한 후, $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ 0.2g, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.05g, 및 $t\text{-BuONa}$ 4.8g을 넣고 상온에서 30분 동안 교반한 후 가열하고 환류하였다. 4시간 동안 환

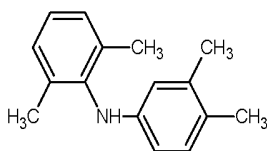
류한 후 과량의 물을 첨가하여 반응을 종료하였다. 디에틸에테르로 추출하고 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거한 후 용매를 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 연노란색 고체 4.5g을 얻었다(수율: 49%).

[0066] 질량 스펙트럼(mass spectrum); $m/e = 612 (M^+)$.

[0067] $NMR-^1H(500MHz, CDCl_3; ppm): \delta = 1.31(s, 6H), 2.03(s, 12H), 2.23(s, 6H), 6.69, 6.75, 6.82(t, 8H), 7.06\sim 7.16(m, 10H), 7.36(s, 2H)$.

[0068] 합성예 2: 화합물 3의 합성

[0069] (중간체 5의 합성)



중간체 5

[0070]

[0071] 합성예 1의 (중간체 3의 합성)에서 3-브로모톨루엔 대신 26.4g의 4-브로모-o-자일렌(70%)을 사용한 것을 제외하고는 (중간체 3의 합성)에 설명된 방법과 동일한 방법으로 연노란색 액체 12.3g을 합성하였다(수율: 53.3%).

[0072] (화합물 3의 합성)

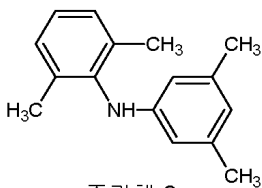
[0073] 합성예 1의 (화합물 1의 합성)에서 중간체 3 대신 6.7g의 중간체 5를 사용하여 (화합물 1의 합성)에 설명된 방법과 동일한 방법으로 합성하여 연노란색 고체 4g을 얻었다(수율: 41.7%).

[0074] 질량 스펙트럼; $m/e = 640 (M^+)$.

[0075] $NMR-^1H(500MHz, CDCl_3; ppm): \delta = 1.31(s, 6H), 2.03(s, 12H), 2.14(s, 12H), 6.70, 6.81(d, 5H), 6.95(s, 3H), 7.11(s, 8H), 7.33(s, 2H)$.

[0076] 합성예 3: (화합물 4의 합성)

[0077] (중간체 6의 합성)



중간체 6

[0078]

[0079] 합성예 1의 (중간체 3의 합성)에서 3-브로모톨루엔 대신 18.5g의 1-브로모-3,5-디메틸벤젠을 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 합성하여 연노란색 고체 15g를 얻었다(수율: 66.7%).

[0080] (화합물 4의 합성)

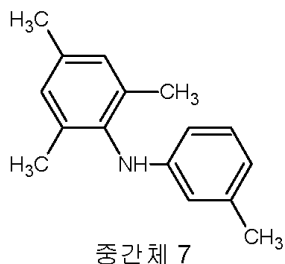
[0081] 합성예 1의 (화합물 1의 합성)에서 중간체 3 대신 6.7g의 중간체 6을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성하여 연노란색 고체 5.2g을 얻었다(수율: 54.2%).

[0082] 질량스펙트럼; $m/e = 640 (M^+)$.

[0083] $NMR-^1H(500MHz, CDCl_3; ppm): \delta = 1.31(s, 6H), 2.03(s, 12H), 2.19(s, 12H), 6.53(s, 2H), 6.61(s, 4H), 6.73(s, 2H), 7.10 \sim 7.16(m, 8H), 7.35(s, 2H)$.

[0084] 합성예 4: (화합물 5의 합성)

[0085] (중간체 7의 합성)



[0086]

[0087] 합성에 1의 (중간체 3의 합성)에서 2,6-디메틸아닐린 대신 20.3g의 2,4,6-트리메틸아닐린 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성하여 액상의 연노란색 물질 14g를 얻었다(수율: 62.2%).

[0088] (화합물 5의 합성)

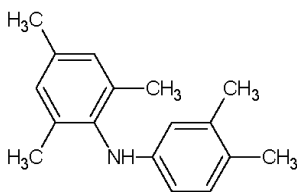
[0089] 합성에 1의 (화합물 1의 합성)에서 중간체 3 대신 6.7g의 중간체 7을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성하여 연노란색 고체 4.9g를 얻었다(수율: 52 %).

[0090] 질량스펙트럼; $m/e = 640$ (M^+).

[0091] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3 ; ppm): $\delta = 1.31(\text{s}, 6\text{H}), 1.99(\text{s}, 12\text{H}), 2.23(\text{s}, 6\text{H}), 2.33(\text{s}, 6\text{H}), 6.74\sim 6.82(\text{m}, 7\text{H}), 6.93(\text{s}, 5\text{H}), 7.07(\text{s}, 4\text{H}), 7.35(\text{s}, 2\text{H})$.

[0092] 합성에 5: (화합물 7의 합성)

[0093] (중간체 10의 합성)



[0094]

[0095] 합성에 1의 (중간체3의 합성)에서 2,6-디메틸아닐린 대신 20.3g의 2,4,6-트리메틸아닐린 사용하고 3-브로모톨루엔 대신 26.4g의 4-브로모-*o*-자일렌(70%)을 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 합성하여 연노란색 고체 18.6g를 얻었다(수율: 78 %).

[0096] (화합물 7의 합성)

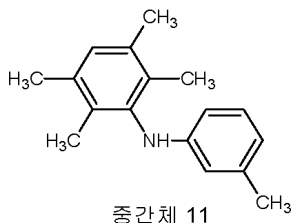
[0097] 합성에 1의 (화합물 1의 합성)에서 중간체 3 대신 7.2g의 중간체 10을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성하여 연노란색 고체 4.3g를 얻었다(수율: 43.2 %).

[0098] 질량스펙트럼; $m/e = 668$ (M^+).

[0099] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3 ; ppm): $\delta = 1.30(\text{s}, 6\text{H}), 1.99(\text{s}, 12\text{H}), 2.15(\text{s}, 6\text{H}), 2.19(\text{s}, 6\text{H}), 2.32(\text{s}, 6\text{H}), 6.69, 6.70(\text{d}, 4\text{H}), 6.82(\text{s}, 2\text{H}), 6.92(\text{s}, 4\text{H}), 6.93, 6.95(\text{d}, 2\text{H}), 7.10(\text{s}, 2\text{H}), 7.32, 7.34 (\text{d}, 2\text{H})$.

[0100] 합성에 6: 화합물 13의 합성

[0101] (중간체 11의 합성)



[0102]

[0103] 합성예 1의 (중간체3의 합성)에서 2,6-디메틸아닐린 대신 16g의 3-메틸아틸린을 사용하고 3-브로모톨루엔 대신 21.3g의 1-브로모-2,3,5,6-테트라메틸벤젠을 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 합성하여 연노란색 고체 15.5g을 얻었다(수율: 65 %).

[0104] (화합물 13의 합성)

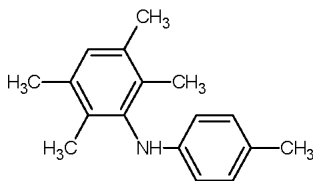
[0105] 합성예 1의 (화합물 1의 합성)에서 중간체 3 대신 7.2g의 중간체 11을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성하여 연노란색 고체 4.86g을 얻었다. (수율: 48.5 %).

[0106] 질량스펙트럼; $m/e = 668 (M^+)$.

[0107] 1H -NMR(500MHz, $CDCl_3$; ppm): $\delta = 1.30(s, 6H)$, $1.95(s, 12H)$, $2.23(s, 18H)$, $6.67, 6.72(d, 6H)$, $6.84(s, 2H)$, $6.97(s, 2H)$, $7.05, 7.07, 7.08(t, 2H)$, $7.20 (s, 2H)$, $7.33(s, 2H)$.

[0108] 합성예 7: 화합물 14의 합성

[0109] (중간체 12의 합성)



중간체 12

[0110]

[0111] 합성예 1의 (중간체3의 합성)에서 2,6-디메틸아닐린 대신 16g의 4-메틸아틸린을 사용하고 3-브로모톨루엔 대신 21.3g의 1-브로모-2,3,5,6-테트라메틸벤젠을 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 합성하여 연노란색 고체 16g을 얻었다(수율: 66.8 %).

[0112] (화합물 14의 합성)

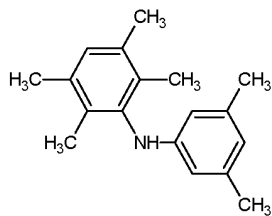
[0113] 합성예 1의 (화합물 1의 합성)에서 중간체 3 대신 7.2g의 중간체 12를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성하여 연노란색 고체 4.5g을 얻었다(수율: 45 %).

[0114] 질량스펙트럼; $m/e = 668 (M^+)$.

[0115] 1H -NMR(500MHz, $CDCl_3$; ppm): $\delta = 1.32(s, 6H)$, $1.95(s, 12H)$, $2.22(s, 12H)$, $2.27(s, 6H)$, $6.64, 6.66(d, 2H)$, $6.88\sim6.91(m, 4H)$, $6.96\sim7.0(m, 6H)$, $7.14(s, 2H)$, $7.31, 7.32(d, 2H)$.

[0116] 합성예 8: 화합물 16의 합성

[0117] (중간체 13의 합성)



중간체 13

[0118]

[0119] 합성예 1의 (중간체 3의 합성)에서 2,6-디메틸아닐린 대신 18.2g의 3,5-디메틸아닐린을 사용하고 3-브로모톨루엔 대신 21.3g의 1-브로모-2,3,5,6-테트라메틸벤젠을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성하여 연노란색 고체 15.9g을 얻었다(수율: 63 %).

[0120] (화합물 16의 합성)

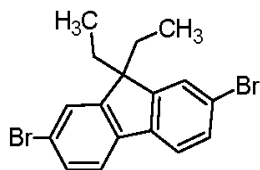
[0121] 합성예 1의 (화합물 1의 합성)에서 중간체 3 대신 7.6g의 중간체 13을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성하여 연노란색 고체 5.4g을 얻었다(수율: 51.6 %).

[0122] 질량스펙트럼; $m/e = 696 (M^+)$.

[0123] 1H -NMR(500MHz, $CDCl_3$; ppm): $\delta = 1.33(s, 6H)$, $1.95(s, 12H)$, $2.19(s, 12H)$, $2.23(s, 12H)$, $6.51(s, 2H)$, $6.60(s, 6H)$, $6.96(s, 2H)$, $7.22(s, 2H)$, $7.31, 7.33(d, 2H)$.

[0124] 합성예 9: 화합물 17의 합성

[0125] (중간체 2의 합성)



중간체 2

[0126]

[0127] 합성예 1의 (중간체 1의 합성)에서 요오드메탄 대신 48g의 요오드에탄을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성하여 흰색 고체 18g를 얻었다(수율: 61.5%).

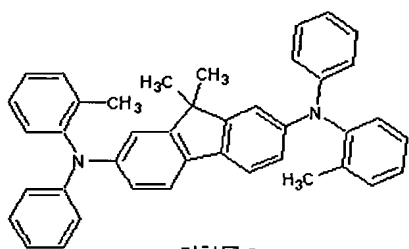
[0128] (화합물 17의 합성)

[0129] 합성예 1의 (화합물 1의 합성)에서 중간체 1 대신 5.7g의 중간체 2를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성하여 연노란색 고체 5g을 얻었다(수율: 52%).

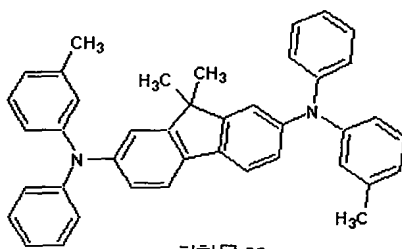
[0130] 질량스펙트럼; $m/e = 640 (M^+)$.

[0131] 1H -NMR(500MHz, $CDCl_3$; ppm) : $\delta = 0.37, 0.39, 0.40(t, 6H)$, $1.77, 1.78, 1.80, 1.81(dd, 4H)$, $2.04(s, 12H)$, $2.23(s, 6H)$, $6.71(s, 4H)$, $6.82(s, 2H)$, $7.06 \sim 7.16(m, 10H)$, $7.35(s, 2H)$.

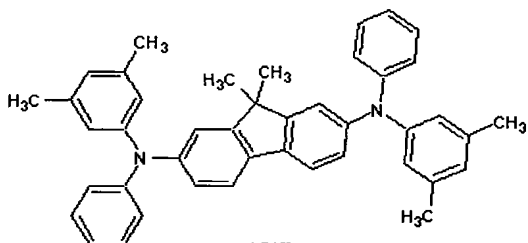
[0132] 이하의 합성예 10 내지 12에서는 비교예에서 사용될 아릴 아민 화합물인 화합물 21 내지 23의 합성방법을 구체적으로 설명한다.



화합물 21



화합물 22

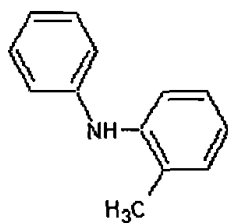


화합물 23

[0133]

[0134] 합성예 10: 화합물 21의 합성

[0135] (중간체 14의 합성)



중간체 14

[0136]

[0137] 합성예 1의 (중간체 3의 합성)에서 2,6-디메틸아닐린 대신 13.9g의 아닐린을 사용하고 3-브로모톨루엔 대신 17.1g의 2-브로모톨루엔을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성하여 연노란색 고체 13.7g을 얻었다(수율: 75 %).

[0138] (화합물 21의 합성)

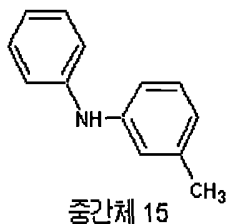
[0139] 합성예 1의 (화합물 1의 합성)에서 중간체 3 대신 5.5g의 중간체 14를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성하여 연노란색 고체 5.3g을 얻었다(수율: 63.4 %).

[0140] 질량스펙트럼; $m/e = 556 (M^+)$.

[0141] $^1H-NMR(500MHz, CDCl_3; ppm): \delta = 1.30(s, 6H), 2.03(s, 6H), 6.90 (s, 4H), 6.96, 6.98(d, 4H), 7.04(s, 2H), 7.13\sim 7.24(m, 12H), 7.40(s, 2H)$.

[0142] 합성예 11: 화합물 22의 합성

[0143] (중간체 15의 합성)



[0144]

[0145] 합성예 1의 (중간체 3의 합성)에서 2,6-디메틸아닐린 대신 13.9g의 아닐린을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성하여 연노란색 고체 14.1g을 얻었다(수율: 77 %).

[0146] (화합물 22의 합성)

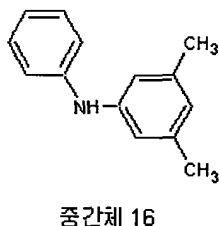
[0147] 합성예 1의 (화합물 1의 합성)에서 중간체 3 대신 5.5g의 중간체 15를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성하여 연노란색 고체 5.1g을 얻었다(수율: 61 %).

[0148] 질량스펙트럼; m/e = 556 (M+).

[0149] ^1H (500MHz, CDCl_3 ; ppm): δ = 1.30(s, 6H), 2.22(s, 6H), 6.90 (s, 4H), 6.97, 6.98(d, 4H), 7.06(s, 2H), 7.22~7.26(m, 12H), 7.41(s, 2H).

[0150] 합성예 12: 화합물 23의 합성

[0151] (중간체 16의 합성)



[0152]

[0153] 합성예 1의 (중간체 3의 합성)에서 2,6-디메틸아닐린 대신 13.9g의 아닐린을 사용하고 3-브로모톨루엔 대신 18.5g의 3,5-디메틸벤젠을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성하여 연노란색 고체 13.8g을 얻었다(수율: 70 %)

[0154] (화합물 22의 합성)

[0155] 합성예 1의 (화합물 1의 합성)에서 중간체 3 대신 5.9g의 중간체 16를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성하여 연노란색 고체 4.5g을 얻었다(수율: 52 %).

[0156] 질량스펙트럼; m/e = 584 (M+).

[0157] ^1H (500MHz, CDCl_3 ; ppm): δ = 1.34(s, 6H), 2.21(s, 12H), 6.66 (s, 2H), 6.74(s, 4H), 6.96, 6.98, 6.99(t, 4H), 7.09, 7.10(d, 4H), 7.14(s, 2H), 7.21~7.25(m, 4H), 7.46, 7.47(d, 2H).

[0158] 아래 표 1은 상기한 합성예들에서 얻은 몇 개의 화합물의 물리적 성질을 종합한 것이다.

표 1

[0159]

물질	녹는점 ($^{\circ}\text{C}$)	유리전이온도 ($^{\circ}\text{C}$)	승화온도($^{\circ}\text{C}$) (@ 1.0 torr)
화합물 1	231	91	220~230
화합물 3	254	109	240~250

화합물 4	247	113	235~245
화합물 5	266	101	250~260
화합물 17	212	81	235~245
NPB	280	101	320~330
TPD	172	71	210~220
TBPB	266	136	340~350
화합물 21	141	78	260~265
화합물 22	194	78	260~265
화합물 23	216	91	260~265

[0160] 표 1을 참조하면, 본원 발명의 아릴 아민 화합물은 종래의 유리 발광 소자의 제조에 사용되고 있는 물질인 NPB, TPD, 및 TBPB 뿐만 아니라 2,6 위치가 메틸기로 치환되지 않을 것을 제외하고는 유사한 화학구조를 갖는 화학식 21 내지 23의 아릴 아민 화합물과 비교할 때 유리전이온도가 높으면서도 승화온도는 낮은 것을 확인할 수 있다. 따라서 본 발명의 아릴 아민 화합물을 사용하면 높은 열적 안정성을 가지면서도 경제성으로 증착할 수 있는 유기층을 구현할 수 있다.

[0161] 실시예 1: 화합물 1을 이용한 유기 발광 소자의 제작

[0162] 본 실시예는 앞의 합성에 1에서 얻어진 화합물 1을 정공수송층의 정공수송물질로서 사용하여 유기 발광소자를 제작하는 것을 설명하기 위한 것이다.

[0163] 우선, 투명전극 ITO 박막(표면비저항: 10 $\Omega/\square$)이 표면에 형성된 OLED용 글래스를 증류수와 이소프로필 알코올, 메틸렌 클로라이드를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 불활성 기체를 사용하여 건조시켰다.

[0164] 다음으로, 진공 증착 장비의 기관 홀더에 OLED용 글래스를 설치하고 1×10^{-6} torr의 진공하에서 LGC101(제조사: LG 화학)을 ITO 박막위에 0.5~2.0 Å/sec의 속도로 진공 증착시켜 두께 10nm의 정공주입층을 형성하였다. 이어서 상기 정공주입층 위에 NPB를 0.5~2.0 Å/sec의 속도로 진공 증착시켜 두께 100nm의 제1 정공수송층을 형성하였다. 상기 제1 정공수송층위에 화합물 1을 진공 증착시켜 두께 60nm의 제2 정공수송층을 형성하였다. 이어서, 발광 호스트 재료인 BAlq와 적색발광 도판트 재료 Ir(piq)3를 서로 다른 속도로 증착하여 도핑함으로써 40nm 두께의 발광층을 형성하였다. 이때 발광층의 도핑량은 BAlq 10중량% 및 Ir(piq)3 90중량%이 되도록 조절하였다. 이어서, 상기 발광층위에 전자수송층으로서 Alq3를 30nm 두께로 증착한 다음, 전자주입층으로 Liq를 5nm 두께로 증착하였다. 이어서, Al을 100nm의 음극층으로 형성하여 유기 발광소자를 완성하였다. 완성된 유기발광소자는 전압 4.83 volt, 10mA/cm²의 전류밀도에서 10.55 lm/w의 효율을 보였다.

[0165] 실시예 2

[0166] 본 실시예는 앞의 합성에 3에서 얻어진 화합물 4를 제2 정공수송층의 정공수송물질로서 사용하여 유기 발광 소자를 제작하는 것을 설명하기 위한 것이다.

[0167] 제2 정공수송층 물질로서 화합물 1 대신에 화합물 4를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 유기 발광소자를 제작하였다. 완성된 유기발광소자는 전압 4.63 volt, 10mA/cm²의 전류밀도에서 11.90 lm/w의 효율을 보였다.

[0168] 실시예 3

[0169] 본 실시예는 앞의 합성에 1에서 얻어진 화합물 1을 제1 정공수송층의 정공수송물질로서 사용하여 유기 발광소자를 제작하는 것을 설명하기 위한 것이다.

[0170] 제1 정공수송층 물질로써 NPB 대신에 화합물 1을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 유기 발광소자를 제작하였다. 완성된 유기발광소자는 전압 4.31 volt, 10mA/cm²의 전류밀도에서 10.24 lm/w의 효율을 보였다.

[0171] 비교예 1

[0172] 제2 정공수송층 물질로 TBPB를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 유기 발광소자를 제작하였다. 완성된 유기발광소자는 전압 4.85 volt, 10mA/cm²의 전류밀도에서 14.90 lm/w의 효율을 보였다.

[0173] 비교예 2

- [0174] 제2 정공수송층 물질로 NPB를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 방법과 동일한 방법으로 유기 발광소자를 제작하였다. 완성된 유기발광소자는 전압 5.98 volt, 10mA/cm²의 전류밀도에서 7.93 lm/w의 효율을 보였다.
- [0175] 비교예 3
- [0176] 제2 정공수송층물질로 TPD를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 방법과 동일한 방법으로 유기 발광소자를 제작하였다. 완성된 유기발광소자는 전압 5.82 volt, 10mA/cm²의 전류밀도에서 7.20 lm/w의 효율을 보였다.
- [0177] 비교예 4
- [0178] 제1 정공수송층으로 TBPB를 사용한 것을 제외하고는 비교예 1의 방법과 동일한 방법으로 유기 EL소자를 제작하였다. 완성된 유기발광소자는 전압 4.76 volt, 10mA/cm²의 전류밀도에서 8.99 lm/w의 효율을 보였다.
- [0179] 비교예 5
- [0180] 제2 정공수송층 물질로서 앞의 합성예 11에서 얻어진 화합물 22를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 유기 EL소자를 제작하였다. 완성된 유기발광소자는 전압 4.79 volt, 10mA/cm²의 전류밀도에서 11.07 lm/w의 효율을 보였다.
- [0181] 비교예 6
- [0182] 제2 정공수송층 물질로서 앞의 합성예 10에서 얻어진 화합물 21을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 유기 EL소자를 제작하였다. 완성된 유기발광소자는 전압 5.36 volt, 10mA/cm²의 전류밀도에서 9.37 lm/w의 효율을 보였다.
- [0183] 비교예 7
- [0184] 제2 정공수송층 물질로서 앞의 합성예 12에서 얻어진 화합물 23을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다. 완성된 유기발광소자는 전압 4.70 volt, 10mA/cm²의 전류밀도에서 10.55 lm/w의 효율을 보였다.
- [0185] 표 2는 실시예 1~3 및 비교예 1~7에서 제작한 유기 발광 소자의 평가 결과를 종합한 것이다.

표 2

[0186] @10mA/cm²

	제1 정공수송층 물질	제2 정공수송층 물질	발광효율 (cd/A)	전력효율 (lm/W)	색좌표 (x, y)	구동전압 (Volt)
실시예1	NPB	화합물1	16.25	10.55	(0.67, 0.32)	4.83
실시예2	NPB	화합물4	17.55	11.90	(0.67, 0.32)	4.63
실시예3	화합물1	화합물1	14.08	10.24	(0.67, 0.32)	4.31
비교예1	NPB	TBPB	14.90	9.64	(0.67, 0.32)	4.85
비교예2	NPB	NPB	15.12	7.93	(0.67, 0.32)	5.98
비교예3	NPB	TPD	13.41	7.20	(0.67, 0.32)	5.82
비교예4	TBPB	TBPB	13.65	8.99	(0.67, 0.32)	4.76
비교예5	NPB	화합물22	16.90	11.07	(0.67, 0.32)	4.79
비교예6	NPB	화합물21	16.02	9.37	(0.67, 0.32)	5.36
비교예7	NPB	화합물23	15.81	10.55	(0.67, 0.32)	4.70

- [0187] 실시예 4
- [0188] 본 실시예는 앞의 합성예 1에서 얻어진 화합물 1을 정공수송층의 정공수송물질로서 사용하여 유기 발광소자를 제작하는 것을 설명하기 위한 것이다.
- [0189] 이를 위하여, 제1 정공수송층 물질로서 화합물 1을 사용하여 80nm 두께로 증착하고, 제2 정공수송층 물질로서 NPB를 20nm 두께로 형성한 후 발광 호스트 재료인 DNA(9,10-디-(1-나프틸)안트라센)와 청색발광 도판트 재료 1,6-비스디페닐아미노피렌을 서로 다른 속도로 증착하여 도핑함으로써 40nm 두께의 발광층을 형성하였다. 이때 발광층의 도핑량은 DNA 96중량% 및 1,6-비스디페닐아미노피렌 4중량%가 되도록 조절하였다. 이를 제외하고는 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 유기 발광소자를 제작하였다. 완성된 유기발광소자는 전압 4.23 volt,

10mA/cm²의 전류밀도에서 4.79 lm/w의 효율을 보였다.

[0190] 실시예 5

[0191] 본 실시예는 앞의 합성예 3에서 얻어진 화합물 4를 정공수송층의 정공수송물질로서 사용하여 유기 발광소자를 제작하는 것을 설명하기 위한 것이다. 제1 정공수송층물질로서 화합물 1 대신에 화합물 4를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4의 방법과 동일한 방법으로 유기 발광소자를 제작하였다. 완성된 유기발광소자는 전압 4.43 volt, 10mA/cm²의 전류밀도에서 4.76 lm/w의 효율을 보였다.

[0192] 실시예 6

[0193] 본 실시예는 앞의 합성예 4에서 얻어진 화합물 5를 정공수송층의 정공수송물질로서 사용하여 유기 발광소자를 제작하는 것을 설명하기 위한 것이다. 제1 정공수송층 물질로써 화합물1 대신에 화합물 5를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4의 방법과 동일한 방법으로 유기 발광소자를 제작하였다. 완성된 유기발광소자는 전압 4.63 volt, 10mA/cm²의 전류밀도에서 5.19 lm/w의 효율을 보였다.

[0194] 비교예 8

[0195] 제1 정공수송층 물질로서 NPB를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4의 방법과 동일한 방법으로 유기 발광소자를 제작하였다. 완성된 유기발광소자는 전압 4.45 volt, 10mA/cm²의 전류밀도에서 4.55 lm/w의 효율을 보였다.

[0196] 비교예 9

[0197] 제1 정공수송층 물질로서 TPD를 사용하고 제2 정공수송층 물질로도 TPD를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4의 방법과 동일한 방법으로 유기 발광소자를 제작하였다. 완성된 유기발광소자는 전압 6.27 volt, 10mA/cm²의 전류밀도에서 2.04 lm/w의 효율을 보였다.

[0198] 아래 표 3은 실시예 4~6 및 비교예 1~2에서 제작한 유기 발광 소자의 평가 결과를 종합한 것이다.

표 3

@10mA/cm²

	제1 정공수송층 물질	제2 정공수송층 물질	발광효율 (cd/A) @ 10mA/cm ²	전력효율 (lm/W) @ 10mA/cm ²	색좌표 (x, y)	구동전압 (V)
실시예 4	화합물 1	NPB	6.47	4.79	(0.13, 0.19)	4.23
실시예 5	화합물 4	NPB	6.74	4.76	(0.13, 0.19)	4.43
실시예 6	화합물 5	NPB	7.66	5.19	(0.13, 0.19)	4.63
비교예 8	NPB	NPB	6.45	4.55	(0.13, 0.19)	4.45
비교예 9	TPD	TPD	6.08	2.04	(0.13, 0.18)	6.27

[0200] 위의 합성예들에서 알 수 있는 바와 같이, 2,6번 위치가 메틸기로 치환된 페닐기를 갖는 본 발명의 아릴아민 화합물은 이와 같이 치환되지 않은 화합물에 비해 높은 녹는점과 유리전이온도를 보이고 있다. 그러면서도 이 화합물은 낮은 승화온도를 나타냄으로써 승화성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0201] 또한, 표 2 및 표 3을 참조하면, 본 발명의 유기발광화합물을 정공수송물질로 이용하여 제조한 유기발광소자는 종래의 TPD, NPB, TBPB를 이용하여 제조한 유기발광소자에 비하여 효율, 수명 특성 등에서 뛰어난 것을 알 수 있다.

[0202] 도 3은 실시예 2에서 제조된 유기 발광 소자와 종래예에 해당하는 비교예 4 및 5의 유기 발광 소자의 정전류 구동시 시간과 휘도와의 관계를 나타내는 그래프이다. 또한, 도 4는 실시예 6에서 제조된 유기 발광 소자와 종래예에 해당하는 비교예 8의 유기 발광 소자의 정전류 구동시 시간과 휘도와의 관계를 나타내는 그래프이다. 도 3 및 도 4를 참조하면, 본 발명의 아릴 아민 화합물을 정공 수송 재료로서 이용하여 제조한 유기 발광 소자는 종래의 NPB, TBPB 및 화합물 22를 정공 수송 재료로 이용하여 제조한 유기 발광 소자에 비하여 높은 수명 특성을 제공할 수 있는 것을 알 수 있다.

부호의 설명

- [0203] 100: 유기 발광 소자 1: 투명기판
 2: 애노드 3: 정공주입층
 4: 정공수송층 5: 전자저지층
 6: 발광층 7: 정공저지층
 8: 전자수송층 9: 전자주입층
 10: 캐소드

도면

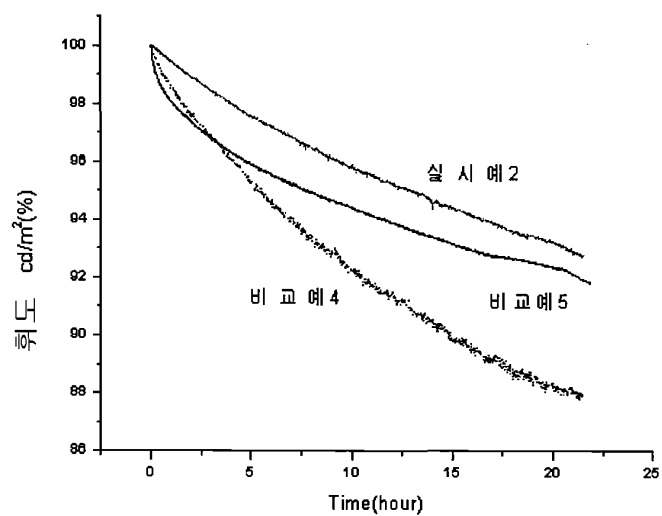
도면1

캐소드 (Cathode) (10)
전자주입층(EIL) (9)
전자수송층(ETL) (8)
정공저지층(HBL) (7)
발광층(EML) (6)
전자저지층(EBL) (5)
정공수송층(HTL) (4)
정공주입층 (HTL) (3)
애노드(anode) (2)
기판 (1)

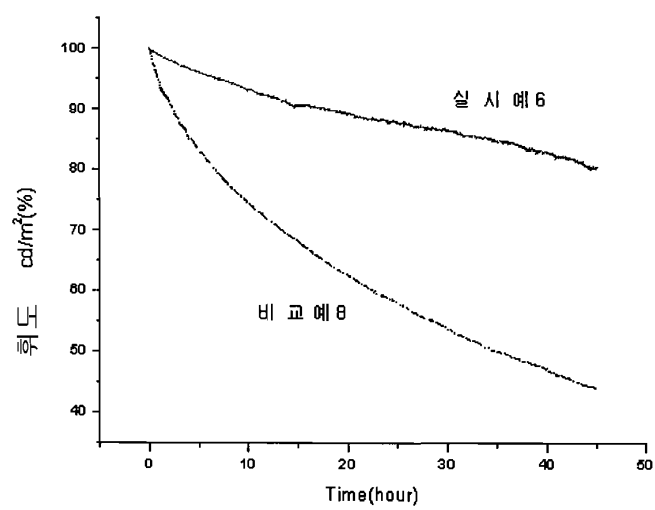
도면2

Al
전자주입층(EIL)
전자수송층(ETL)
발광층(EML)
제2 정공수송층(HTL 2)
제1 정공수송층(HTL 1)
정공주입층(HIL)
ITO

도면3



도면4



专利名称(译)	芳胺化合物和使用其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR101317881B1	公开(公告)日	2013-10-16
申请号	KR1020110051667	申请日	2011-05-30
[标]申请(专利权)人(译)	JINWOONG IND		
申请(专利权)人(译)	进雄工业股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	进雄工业股份有限公司		
[标]发明人	LEE JONG RYUN 이종륜 LEE JUNG KYUNG 이중경 CHO EUN SANG 조은상 KIM TAE SEOG 김태석 BANG KYUNG MIN 방경민 HWANG BO SEON 황보선 KYUNG SUK HUN 경석헌		
发明人	이종륜 이중경 조은상 김태석 방경민 황보선 경석헌		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/006 H01L51/5056 H01L51/5088 C07C211/61 H01L51/0052 H05B33/14		
其他公开文献	KR1020120133145A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：具有优异电性能，高玻璃化转变温度和低升华温度的芳胺化合物，由于其在制造有机发光体时的优异效率，热稳定性，可加工性和可加工性，可用作空穴注入材料或空穴传输材料。二胺。组成：芳胺化合物包含化学式1所示的结构。在化学式1中，R1-R12可以相同或不同，H或C1-5是烷基，有机发光二极管包括阳极阴极和介于阳极和阴极之间的有机层。有机层包含芳胺化合物。构成芳胺化合物的有机层是选自空穴注入层和空穴传输层中的至少一层。

