



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0034379
(43) 공개일자 2015년04월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/50 (2006.01) C07C 211/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0114377

(22) 출원일자 2013년09월26일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

엘지디스플레이 주식회사

서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)

(72) 발명자

정현철

서울 마포구 월드컵로 190, 301호 (성산동, 이안
상업2차)

(74) 대리인

특허법인로알

전체 청구항 수 : 총 7 항

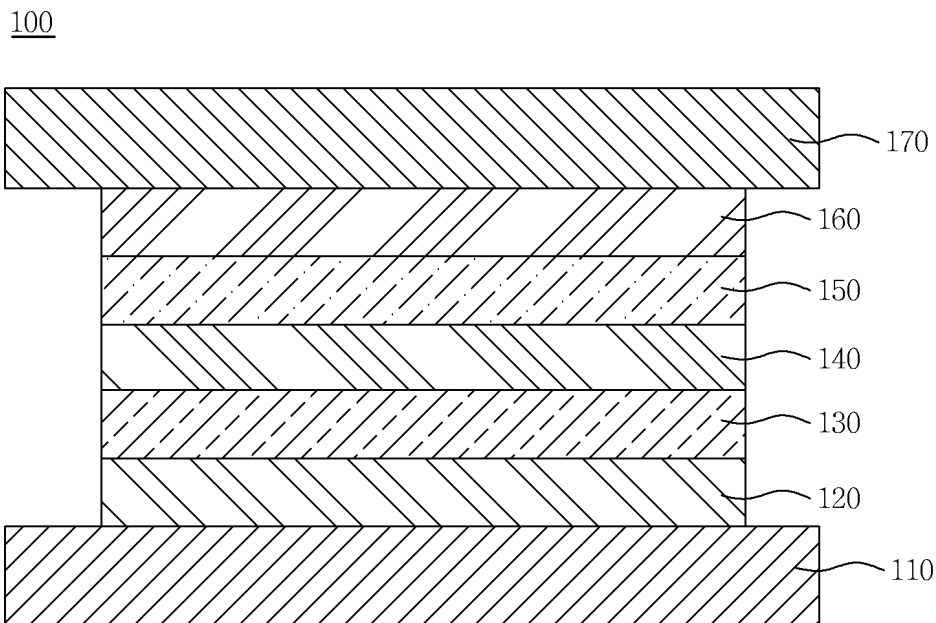
(54) 발명의 명칭 정공수송물질 및 이를 포함하는 유기전계발광소자

(57) 요약

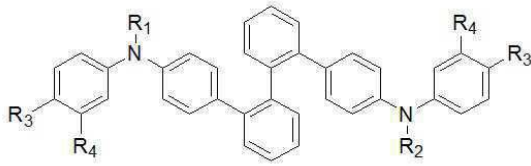
본 발명의 일 실시예에 따른 정공수송물질은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



[화학식 1]



상기 화학식 1에서, 상기 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 가 각각 독립적으로 C5 내지 C30의 치환 또는 비치환된 아릴기, C3 내지 C30의 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화된 환(polycyclic aromatic hydrocarbon group or aromatic heterocyclic organic group)으로부터 선택되고, 상기 R_3 및 R_4 중 적어도 하나는 가교결합 특성을 갖는 트리플루오로메틸에테르(trifluoromethylether group)을 포함하는 치환기를 가진다.

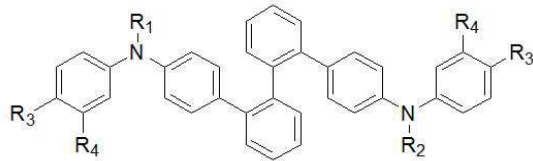
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 정공수송물질.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 가 각각 독립적으로 C5 내지 C30의 치환 또는 비치환된 아릴기, C3 내지 C30의 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화된 환(polycyclic aromatic hydrocarbon group or aromatic heterocyclic organic group)으로부터 선택되고, 상기 R_3 및 R_4 중 적어도 하나는 가교결합 특성을 갖는 트리플루오로메틸에테르(trifluoromethylether group)을 포함하는 치환기를 가진다.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 R_3 및 R_4 중 적어도 하나의 치환체는 페닐(phenyl), 바이페닐(biphenyl), 나프틸(naphthyl), 페난스릴(phenanthryl), 터페닐(terphenyl), 피리딜(pyridyl) 및 바이피리딜(bipyridyl) 중 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 정공수송물질.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 C5 내지 C30의 치환 또는 비치환된 아릴기는 페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 펜타듀트롭페닐기, 2-트리메틸실릴페닐기, 3-트리메틸실릴페닐기, 4-트리메틸실릴페닐기, 3,5-다이플루오로페닐기, 4-에틸페닐기, 바이페닐기, 4-메틸바이페닐기, 4-에틸바이페닐기, 4-사이클로헥실바이페닐기 및 터페닐기, 3,5-다이클로로페닐기 중 선택된 어느 하나이고,

상기 C3 내지 C30의 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화된 환은 나프틸기, 1-메틸나프틸기, 2-메틸나프틸기, 아세나프틸기, 안트라세닐기, 플루오레닐기, 페날닐기, 페난스레닐기 및 파이렌닐기 중 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 정공수송물질.

청구항 4

제3 항에 있어서,

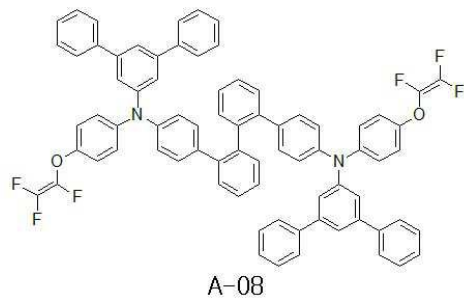
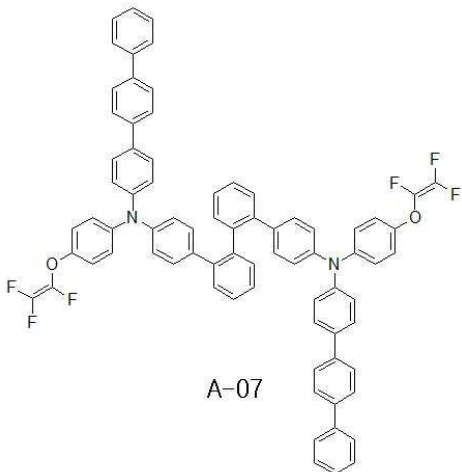
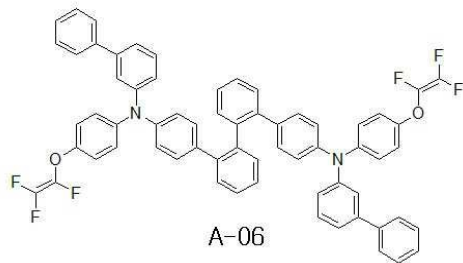
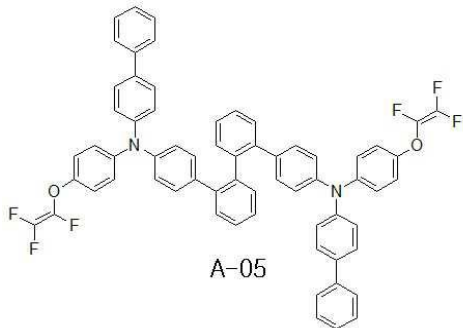
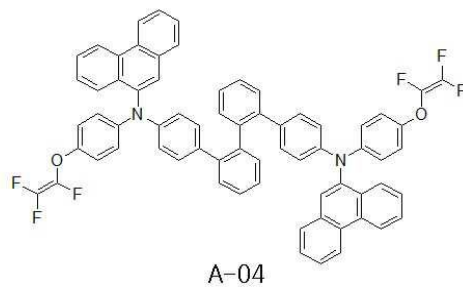
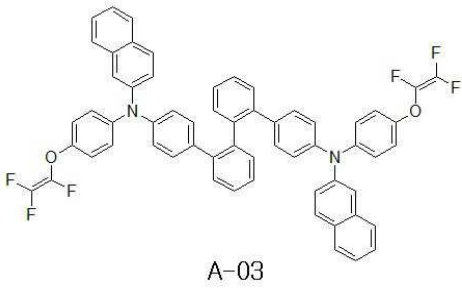
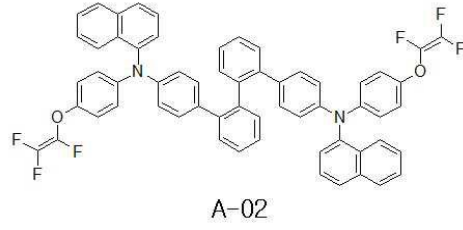
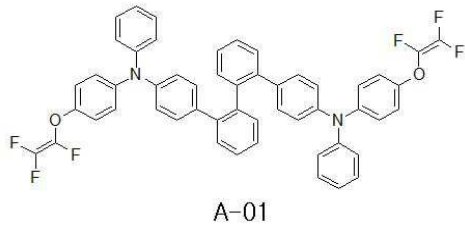
상기 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 의 치환체로는 메틸(methyl), 에틸(ethyl), n-프로필(n-propyl), i-프로필(i-propyl), n-부틸(n-butyl), i-부틸(i-butyl) 및 t-부틸(t-butyl) 등과 같은 C1~C6의 알킬 그룹(alkyl)과 시아닐(cyanyl),

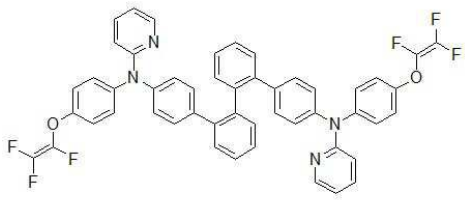
트리메틸실릴(trimethylsilyl), 플루오린(fluorine), 트리플루오로메틸(trifluoromethyl) 및 중수소(deuterium) 중 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 정공수송물질.

청구항 5

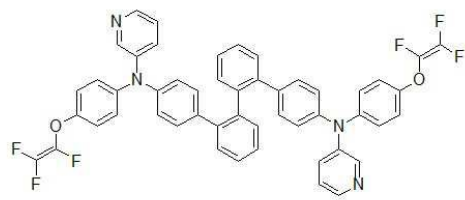
제1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 정공수송물질은 하기 화합물들 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 정공수송물질.

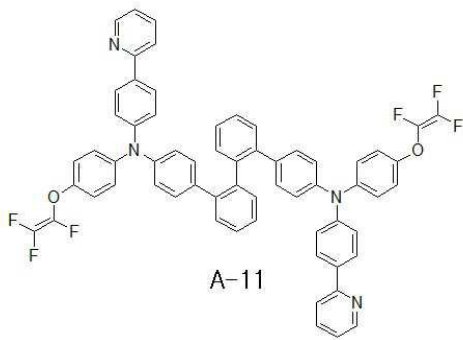




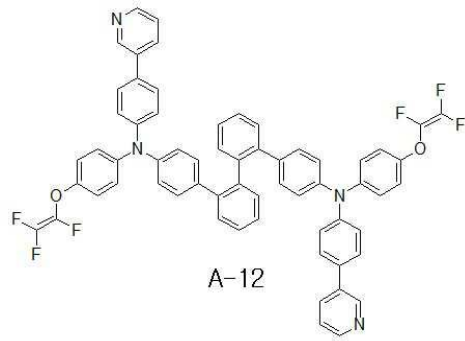
A-09



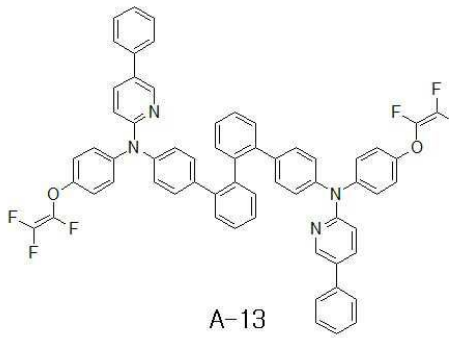
A-10



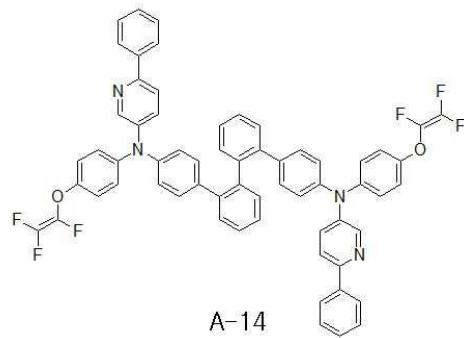
A-11



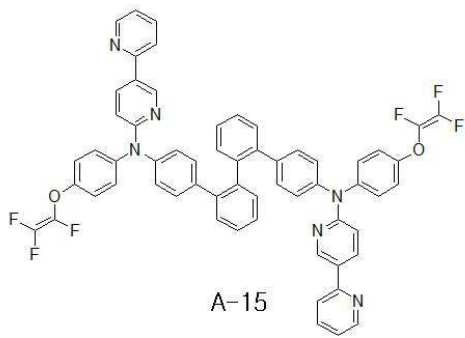
A-12



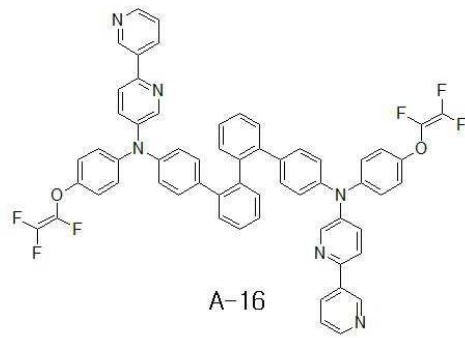
A-13



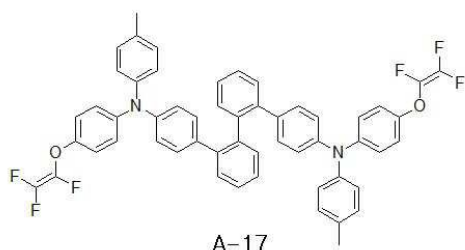
A-14



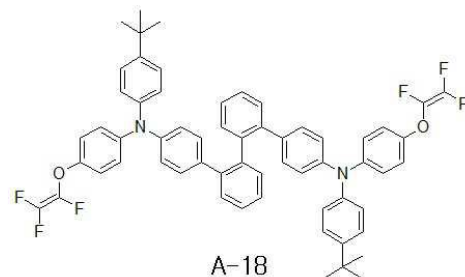
A-15



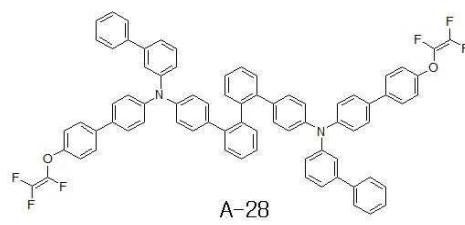
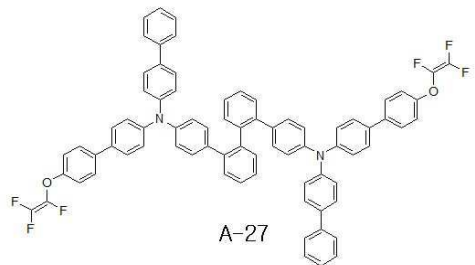
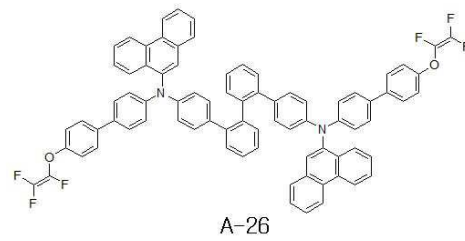
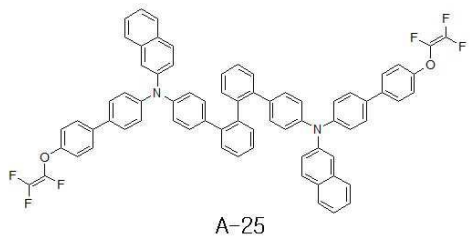
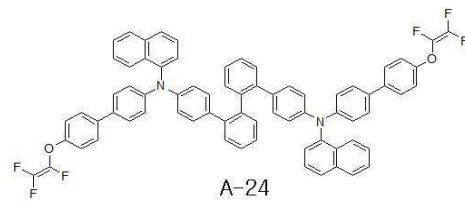
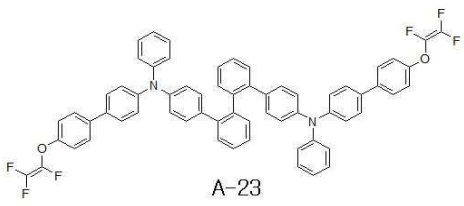
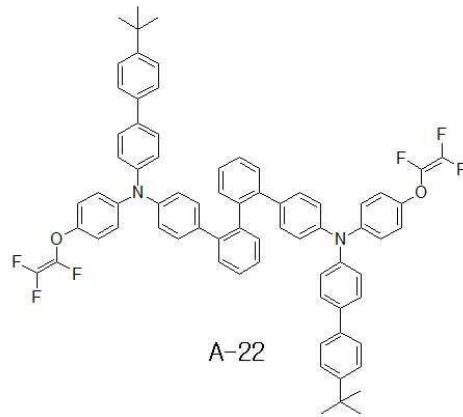
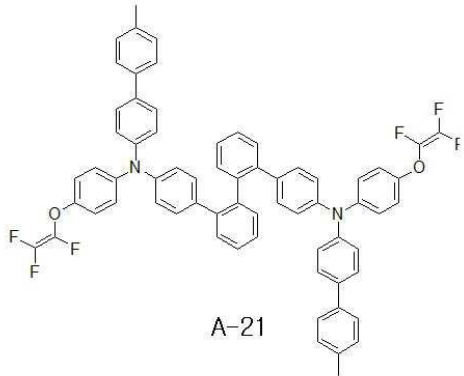
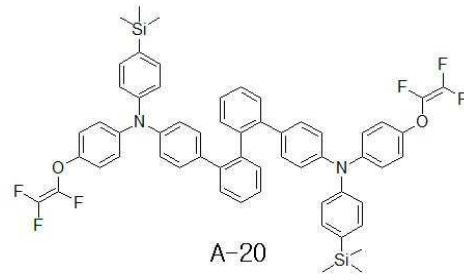
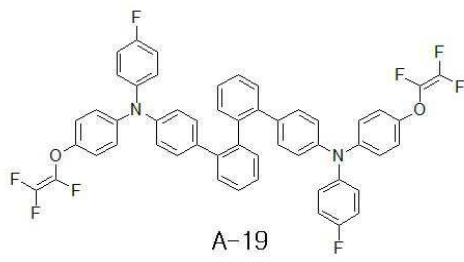
A-16

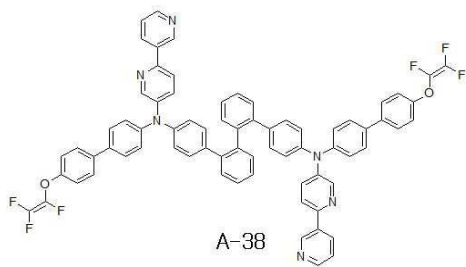
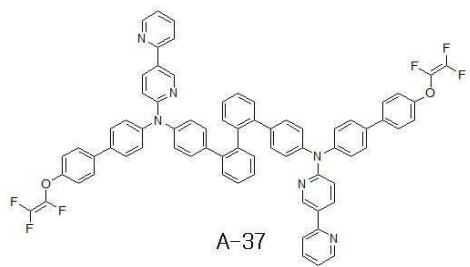
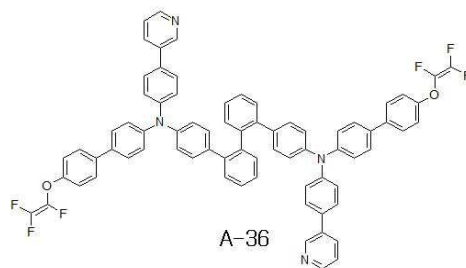
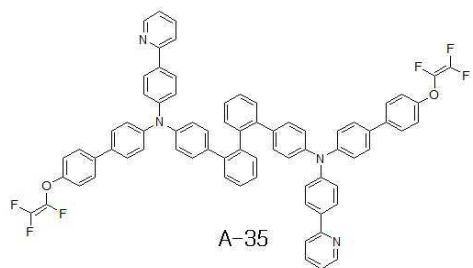
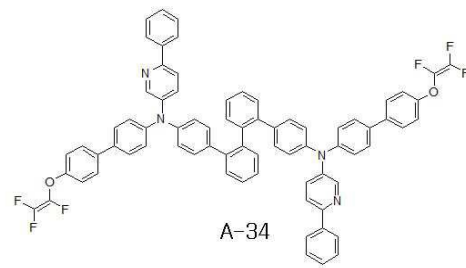
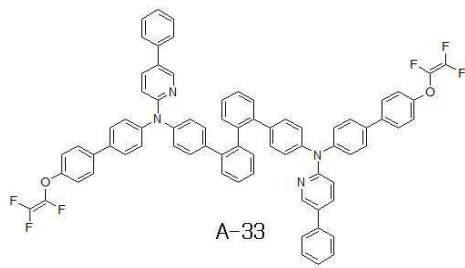
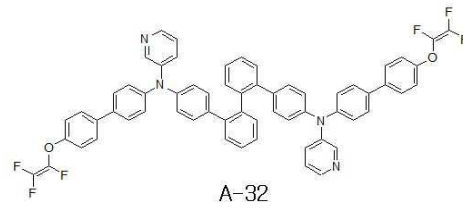
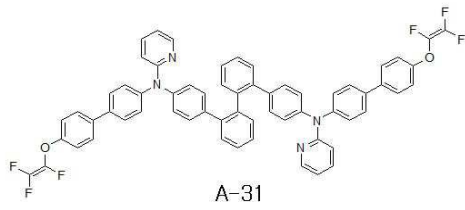
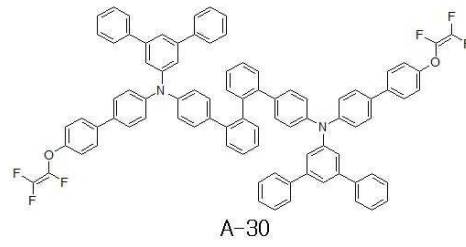
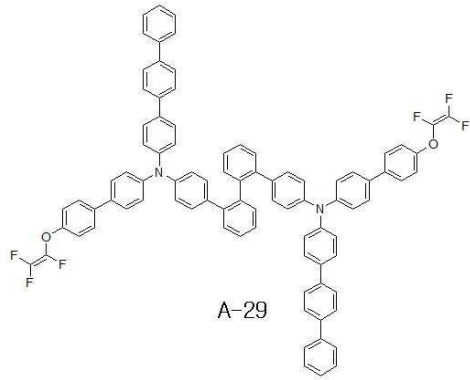


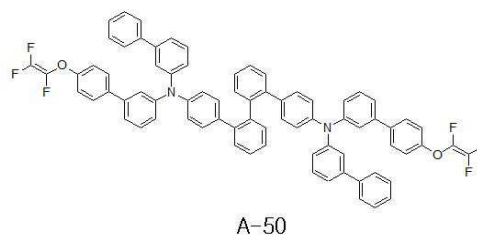
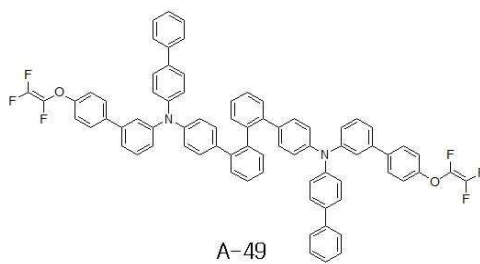
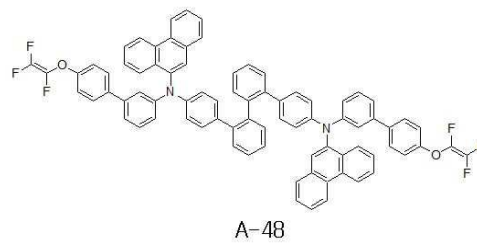
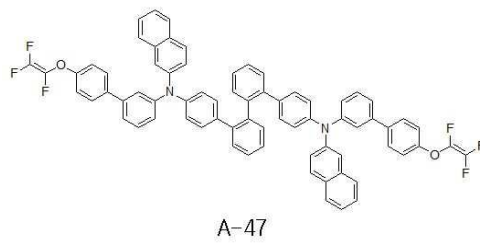
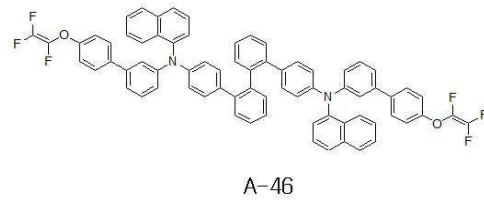
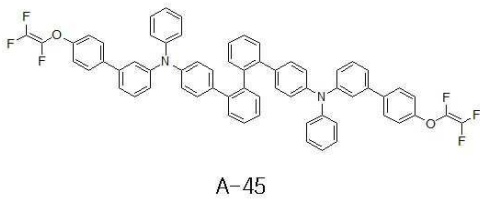
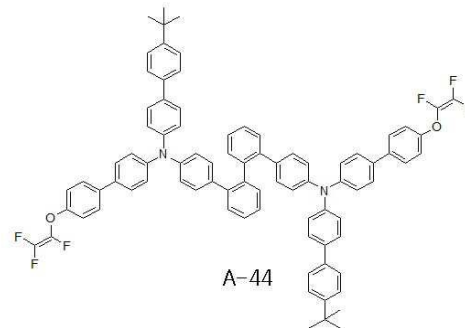
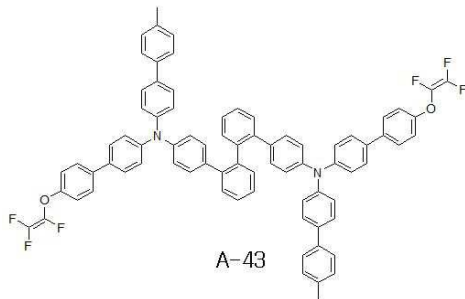
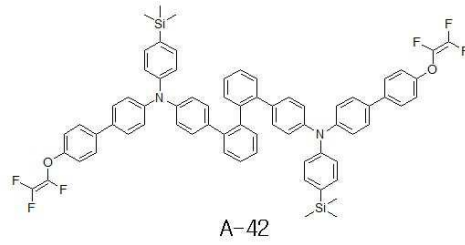
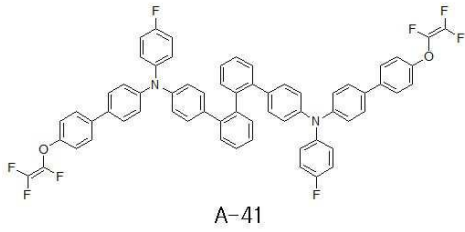
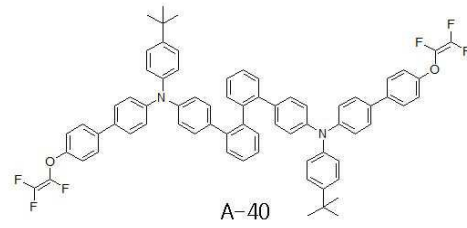
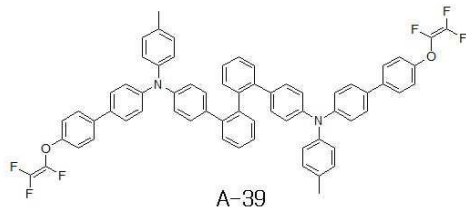
A-17

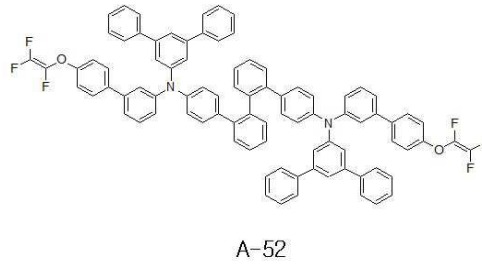
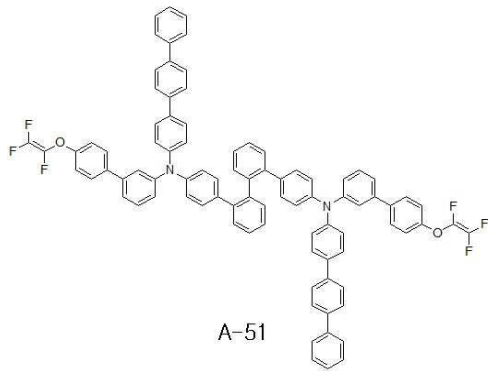


A-18









청구항 6

양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 음극을 포함하는 유기전계발광소자에 있어서,

상기 제1 항 내지 제5 항 중 어느 한 항에 따른 정공수송물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 7

제6 항에 있어서,

상기 정공수송물질은 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 슬릿 코팅 및 스크린 프린팅 중 선택된 어느 하나의 방법으로 형성되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 유기전계발광소자에 관한 것으로, 보다 자세하게는 합성수율이 높고 정제가 용이한 가교결합이 포함된 저분자 정공수송물질 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

최근, 표시장치(FPD: Flat Panel Display)는 멀티미디어의 발달과 함께 그 중요성이 증대되고 있다. 이에 부응하여 액정표시장치(Liquid Crystal Display : LCD), 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel: PDP), 전계방출표시장치(Field Emission Display: FED), 유기전계발광소자(Organic Light Emitting Diode Display Device) 등과 같은 여러 가지의 디스플레이가 실용화되고 있다.

[0003]

이들 중, 유기전계발광소자는 전자 주입 전극인 음극과 정공 주입 전극인 양극 사이에 형성된 유기발광층에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 자발광소자이다. 유기전계발광소자는 플라스틱 같은 유연한 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널이나 무기전계발광 디스플레이에 비해 10V 이하의 낮은 전압에서 구동이 가능하고, 전력소모가 비교적 적으며 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 또한, 유기전계발광소자는 적색, 녹색 및 청색의 3가지 색을 나타낼 수 있어 풍부한 색을 표현하는 차세대 디스플레이 소자로 많은 사람들의 관심의 대상이 되고 있다.

[0004]

유기전계발광소자의 경쟁력 확보를 위해서는 제조 공정의 대면적화가 필요하다. 투입되는 기판의 크기 증가는 생산성과 생산되는 제품군의 다양화를 이루어낼 수 있다. 이를 위해서는 제조 장비의 대면적화와 이에 따른 공정 기술 개발 및 재료 개발이 필요하다.

[0005]

진공 증착으로 대면적화를 위해서는 유기물 또는 금속의 소스, 메탈마스크, 글래스 기판 및 마스크 이송시스템,

장비의 구성 등에 있어서 많은 개선이 필요하다. 용액공정의 경우 다양한 방법들이 제시되고 있지만 용액 공정의 소재, 장비, 공정 모두 낮은 수준에 불과하고 이를 위해서는 각각 기술에 대한 연구가 더욱 진행되어야 할 것으로 보인다.

[0006]

저분자에 기초한 유기전계발광소자는 진공증착(vacuum deposition)을 통해 한 층씩(layer by layer) 증착하여 적층이 가능하다. R, G, B 픽셀 패터닝(patterning)을 위해선 마스크를 필요로 하는데, 대면적으로 갈수록 미세금속마스크(Fine Metal Mask, FMM)의 사이즈도 커져서 마스크 치짐 발생이 큰 문제가 된다. 용액공정은 잉크젯프린팅이나 노즐프린팅 등을 통해 마스크 없이 대면적에 패터닝 코팅이 가능하며, 재료 사용률이 10% 이하인 진공증착에 비해 재료 사용률이 50 내지 80%정도로 매우 높다. 또한 진공증착 박막에 비해서 유리전이온도(glass transition temperature)가 높아 열안정성과 모폴로지(morphology) 특성이 우수하다.

[0007]

용액 공정을 위한 정공수송층의 재료 개발은 가교결합이 있는 저분자계열과 고분자계열로 나눌 수 있다. 미국특허 제7,736,534호는 정공수송 특성을 갖는 모이어티(moiety)에 가교결합할 수 있는 그룹(cross-linkable group)을 가지는 저분자 정공수송물질을 개시하고 있다. 미국특허 제6,107,452호는 열이나 광학적으로 가교결합이 발생하는 고분자계열물질을 개시하고 있고, 미국특허 제6,596,450호는 가교결합을 갖는 차지 전송(charge transport) 물질을 개시하였고, 미국특허 제7,285,432호는 유기전계발광소자 제작을 위한 재료의 증착 방법 및 이에 사용될 수 있는 물질에 관하여 개시하였다. 또 미국특허 제7,365,230호는 가교결합을 갖는 고분자물질을 개시하고 있고, 미국특허 제7,592,414호는 옥세탄 그룹(oxetane group)을 갖는 고분자를 개시하고 있고, 미국특허 제7,659,009호는 열 가교성 브로닉 산 유도체(bronic acid derivatie)를 갖는 물질 및 이를 이용한 유기전계소자를 개시하고 있다.

[0008]

그러나 이 물질을 이용하여 만든 유기전계발광소자는 진공증착으로 만들어진 소자에 비해 그 특성이 50% 이하수준으로 낮다. 또한 저분자에 비해 고분자계열이 상대적으로 합성 및 정제운 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009]

본 발명은 합성수율이 높고 정제가 용이한 가교결합이 포함된 저분자 정공수송물질 및 이를 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다.

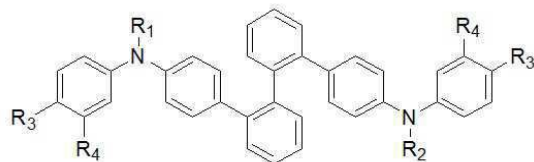
과제의 해결 수단

[0010]

상기한 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 일 실시예에 따른 정공수송물질은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0011]

[화학식 1]



[0012]

[0013]

상기 화학식 1에서, 상기 R₁, R₂, R₃ 및 R₄가 각각 독립적으로 C5 내지 C30의 치환 또는 비치환된 아릴기, C3 내지 C30의 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화된 환(polycyclic aromatic hydrocarbon group or aromatic heterocyclic organic group)으로부터 선택되고, 상기 R₃ 및 R₄ 중 적어도 하나는 가교결합 특성을 갖는 트리플루오로메틸에테르(trifluoromethylether group)를 포함하는 치환기를 가진다.

[0014]

상기 R₃ 및 R₄ 중 적어도 하나의 치환체는 페닐(phenyl), 바이페닐(biphenyl), 나프틸(naphthyl), 페난스릴(phenanthryl), 터페닐(terphenyl), 피리딜(pyridyl) 및 바이피리딜(bipyridyl) 중 선택된 어느 하나인 것을

특징으로 한다.

[0015]

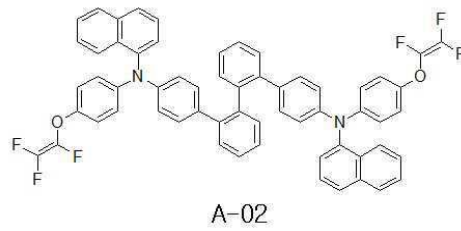
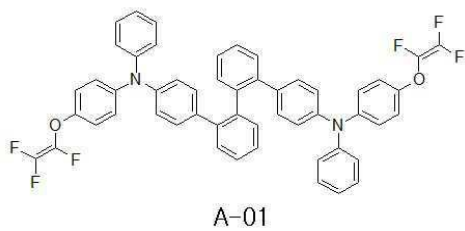
상기 C5 내지 C30의 치환 또는 비치환된 아릴기는 페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 펜타듀트림페닐기, 2-트리메틸실릴페닐기, 3-트리메틸실릴페닐기, 4-트리메틸실릴페닐기, 3,5-다이플루오로페닐기, 4-에틸페닐기, 바이페닐기, 4-메닐바이페닐기, 4-에틸바이페닐기, 4-사이클로헥실바이페닐기 및 터페닐기, 3,5-다이클로로페닐기 중 선택된 어느 하나이고, 상기 C3 내지 C30의 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화된 환은 나프틸기, 1-메틸나프틸기, 2-메틸나프틸기, 아세나프틸기, 안트라세닐기, 플루오레닐기, 페날닐기, 페난스레닐기 및 파이렌닐기 중 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0016]

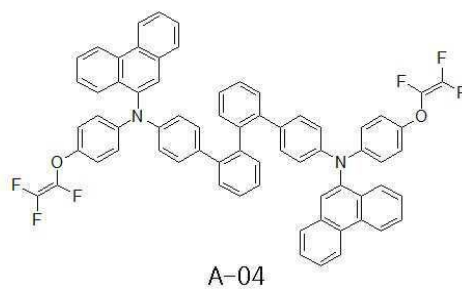
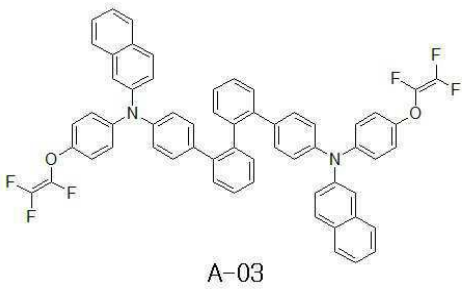
상기 R₁, R₂, R₃ 및 R₄의 치환체로는 메틸(methyl), 에틸(ethyl), n-프로필(n-propyl), i-프로필(i-propyl), n-부틸(n-butyl), i-부틸(i-butyl) 및 t-부틸(t-butyl) 등과 같은 C1-C6의 알킬 그룹(alkyl)과 시아닐(cyanyl), 트리메틸실릴(trimethylsilyl), 플루오린(fluorine), 트리플루오로메틸(trifluoromethyl) 및 중수소(deuterium) 중 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0017]

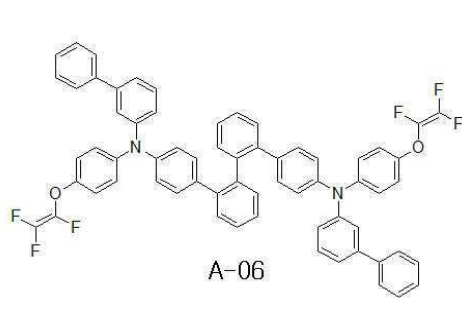
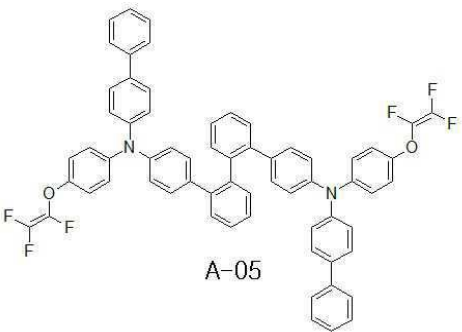
상기 화학식 1로 표시되는 정공수송물질은 하기 화합물들 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.



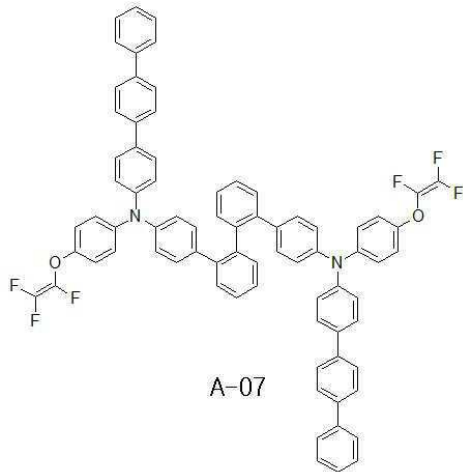
[0018]



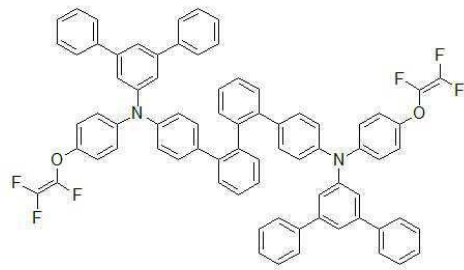
[0019]



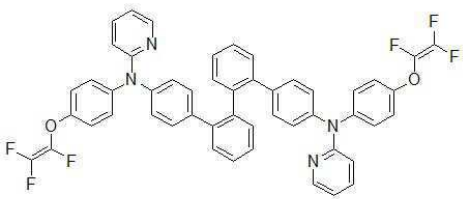
[0020]



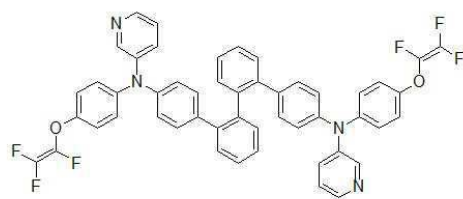
A-07



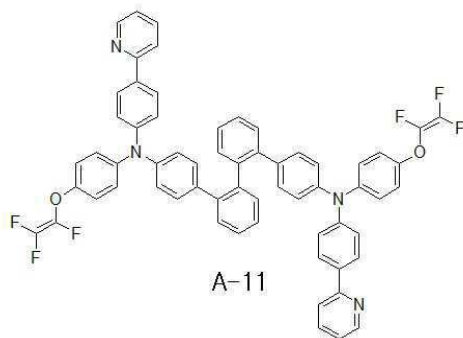
A-08



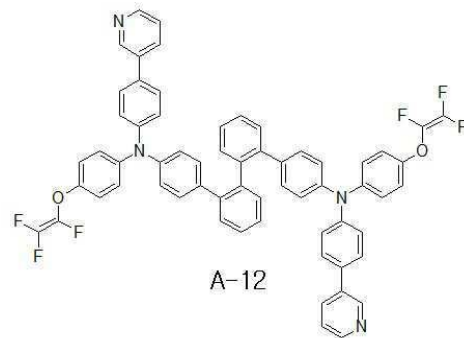
A-09



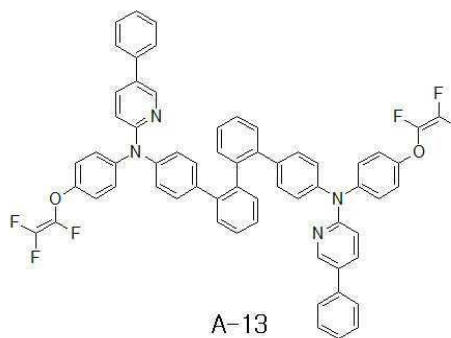
A-10



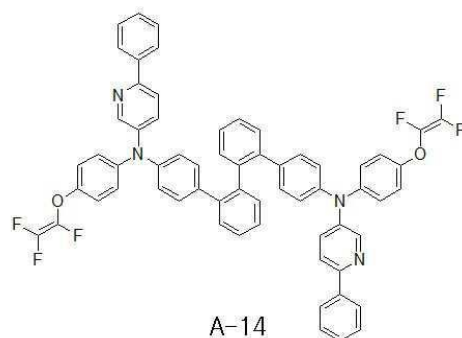
A-11



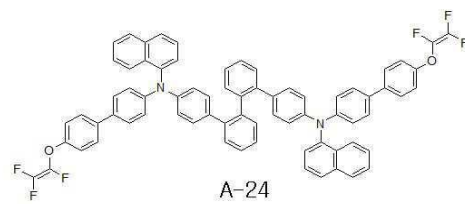
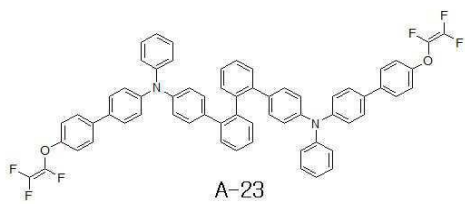
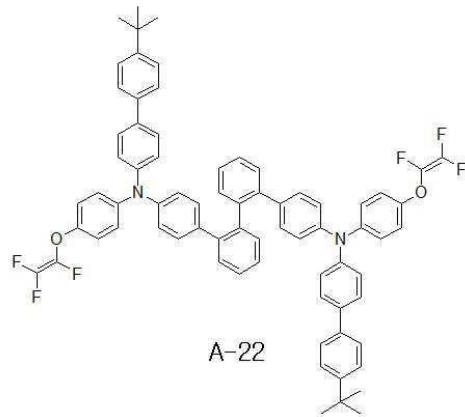
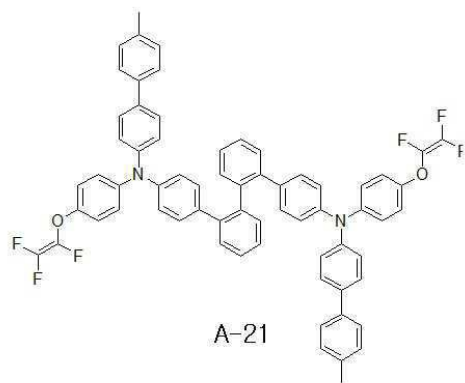
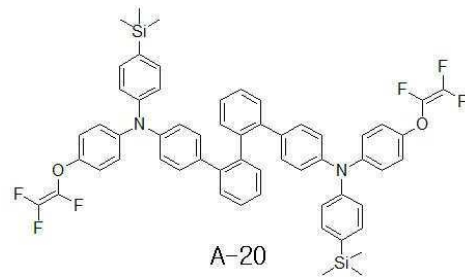
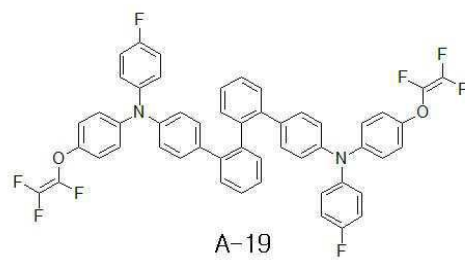
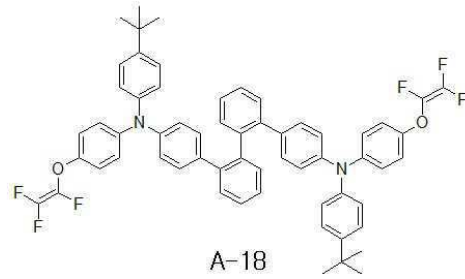
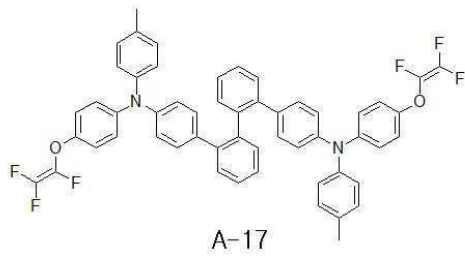
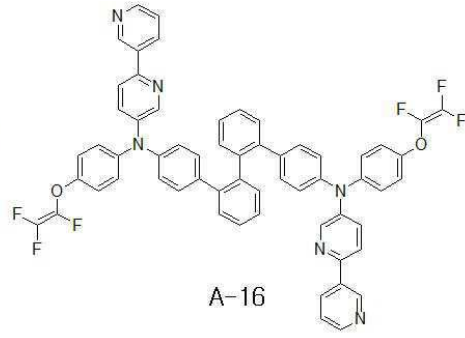
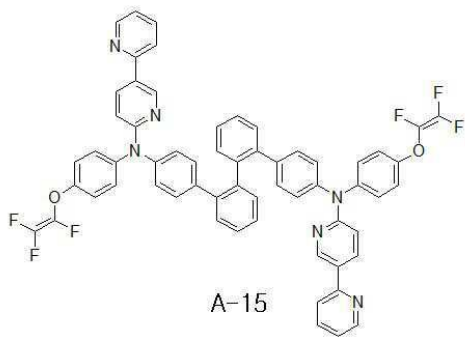
A-12

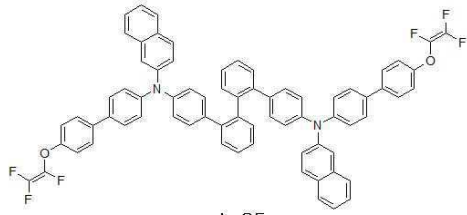


A-13

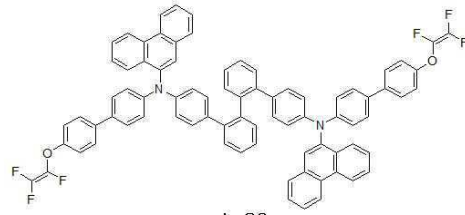


A-14

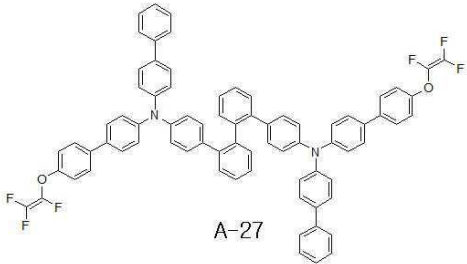




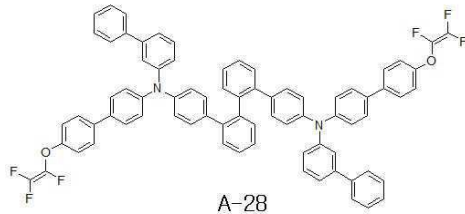
A-25



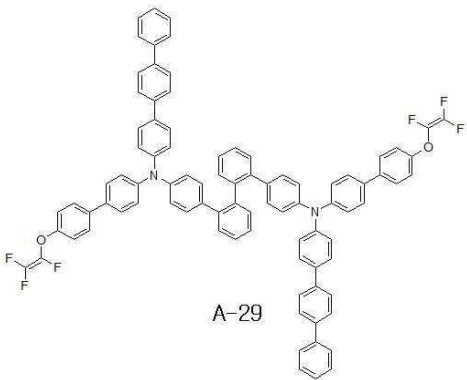
A-26



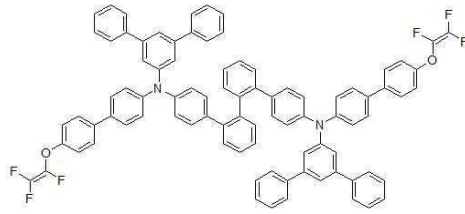
A-27



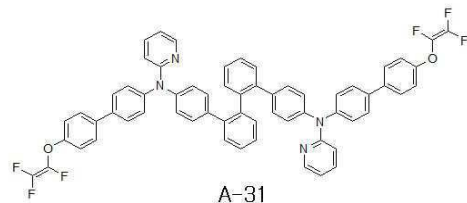
A-28



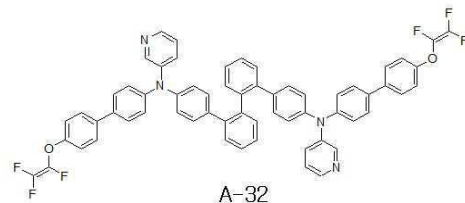
A-29



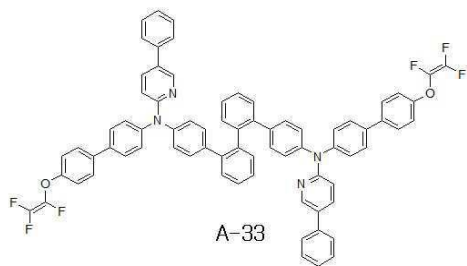
A-30



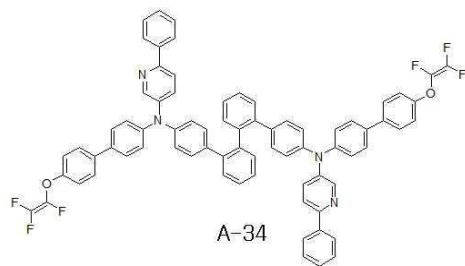
A-31



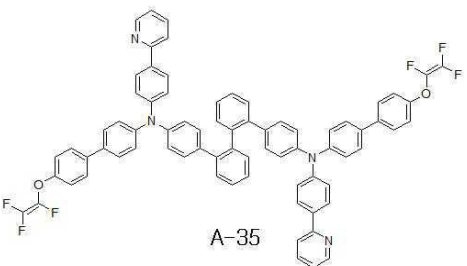
A-32



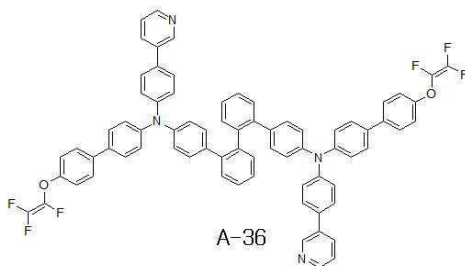
A-33



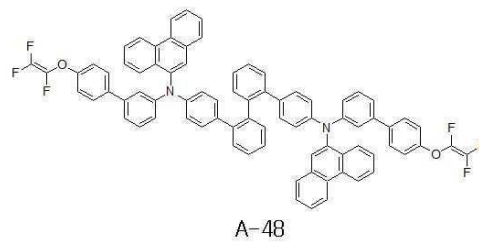
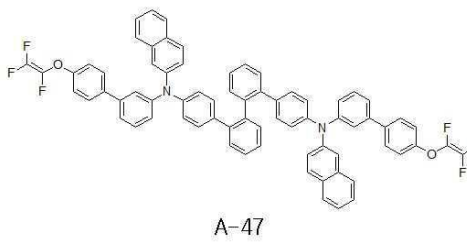
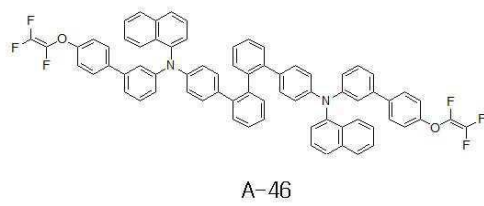
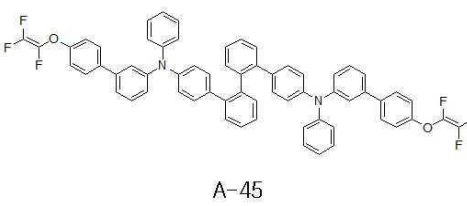
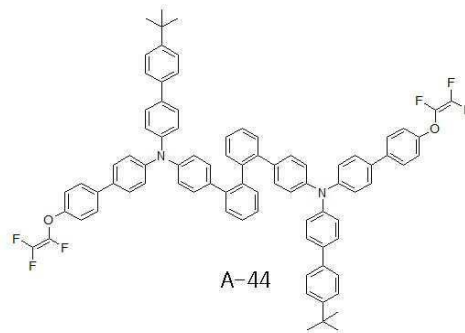
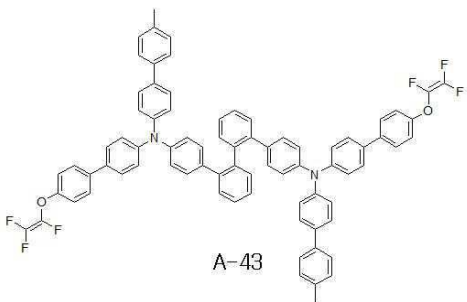
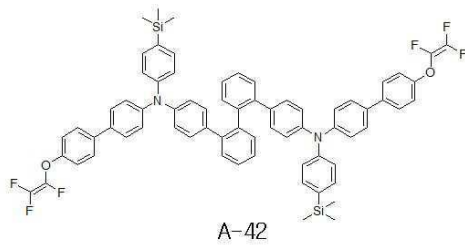
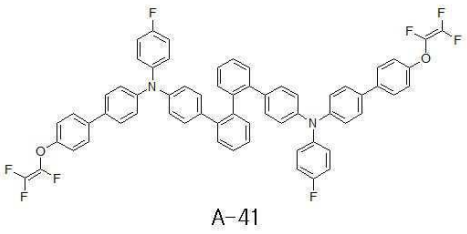
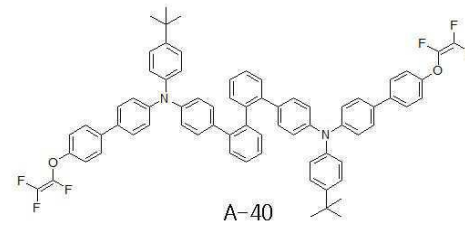
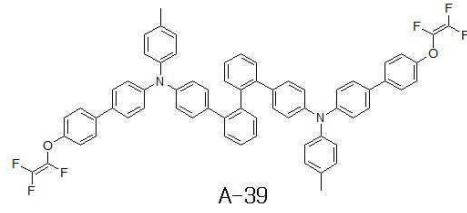
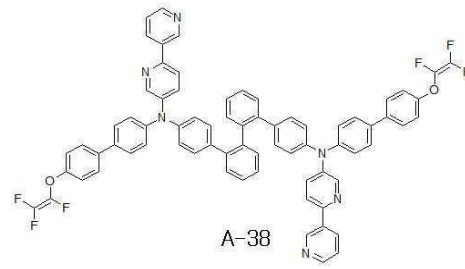
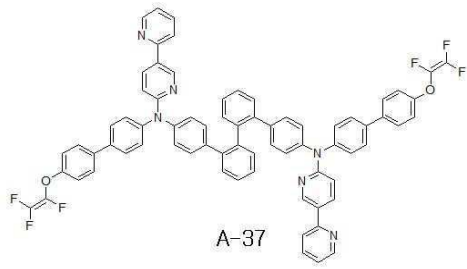
A-34

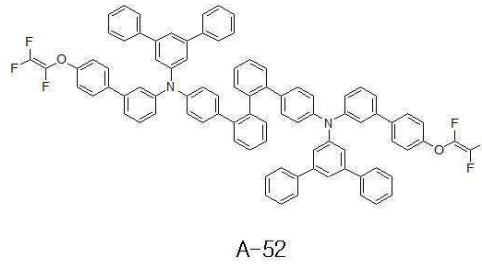
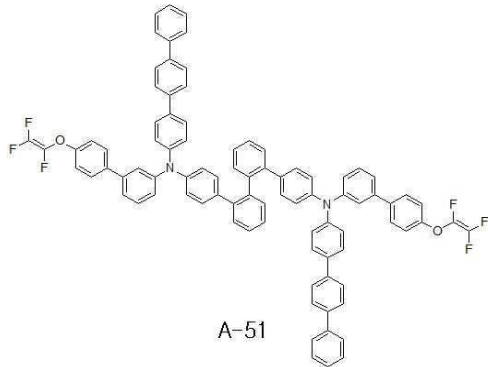
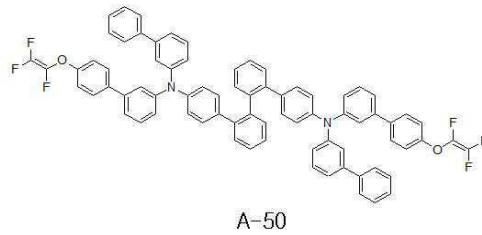
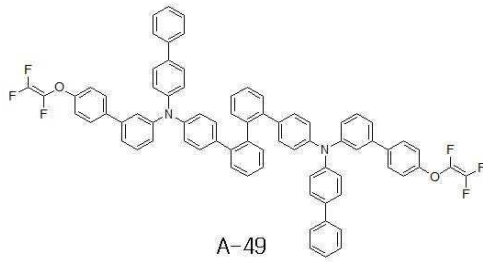


A-35



A-36





또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자는 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 음극을 포함하는 유기전계발광소자에 있어서, 상기 정공수송물질을 포함하는 것을 특징으로 한다.

상기 정공수송물질은 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 슬릿 코팅 및 스크린 프린팅 중 선택된 어느 하나의 방법으로 형성되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

본 발명의 일 실시예에 따른 정공수송물질 및 이를 포함하는 유기전계발광소자는 종래 유기전계발광소자에 비해 전류효율, 전력효율 및 수명 특성을 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자를 나타낸 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 다양한 실시예들을 자세하게 설명하면 다음과 같다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자를 나타낸 도면이다.

도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자(100)는 양극(110), 정공주입층(120), 정공수송층(130), 발광층(140), 전자수송층(150), 전자주입층(160) 및 음극(170)을 포함할 수 있다.

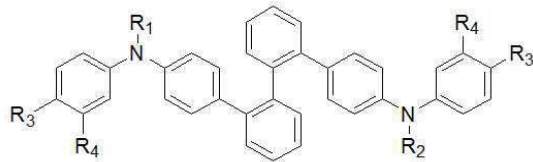
상기 양극(110)은 정공을 주입하는 전극으로 일함수가 높은 ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide) 또는 ZnO(Zinc Oxide) 중 어느 하나일 수 있다. 또한, 상기 양극(110)이 반사 전극일 경우에 양극(110)은 ITO, IZO 또는 ZnO 중 어느 하나로 이루어진 층 하부에 알루미늄(Al), 은(Ag) 또는 니켈(Ni) 중 어느 하나로 이루어진 반사층을 더 포함할 수 있다.

상기 정공주입층(120)은 양극(110)으로부터 발광층(140)으로 정공의 주입을 원활하게 하는 역할을 할 수 있으며, CuPc(copper phthalocyanine), PEDOT(poly(3,4)-ethylenedioxythiophene), PANI(polyaniline) 및 NPD(N,N-dinaphthyl-N,N'-diphenyl benzidine)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상으로 이루어질 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0053] 상기 정공주입층(120)의 두께는 1 내지 150nm일 수 있다. 여기서, 상기 정공주입층(120)의 두께가 1nm 이상이면, 정공 주입 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있고, 150nm 이하이면, 정공주입층(120)의 두께가 너무 두꺼워 정공의 이동을 향상시키기 위해 구동전압이 상승되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있다.

[0054] 상기 정공수송층(130)은 가교결합 특성을 갖는 것으로, 하기 화학식 1로 표시되는 물질로 이루어질 수 있다.

[0055] [화학식 1]



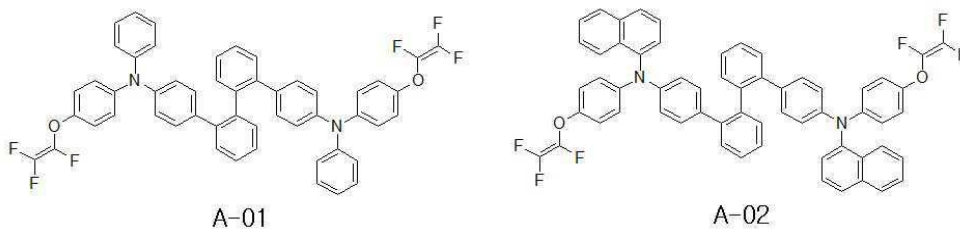
[0056]

[0057] 상기 화학식 1에서, 상기 R₁, R₂, R₃ 및 R₄가 각각 독립적으로 C₅ 내지 C₃₀의 치환 또는 비치환된 아릴기, C₃ 내지 C₃₀의 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화된 환(polycyclic aromatic hydrocarbon group or aromatic heterocyclic organic group)으로부터 선택되고, 상기 R₃ 및 R₄ 중 적어도 하나는 가교결합 특성을 갖는 트리플루오로메틸에테르(trifluoromethylether group)를 포함하는 치환기를 가진다. 여기서, 상기 R₃ 및 R₄ 중 적어도 하나의 치환체는 페닐(phenyl), 바이페닐(biphenyl), 나프틸(naphthyl), 페난스틸(phenanthryl), 터페닐(terphenyl), 피리딜(pyridyl) 및 바이피리딜(bipyridyl) 중 선택된 어느 하나이다.

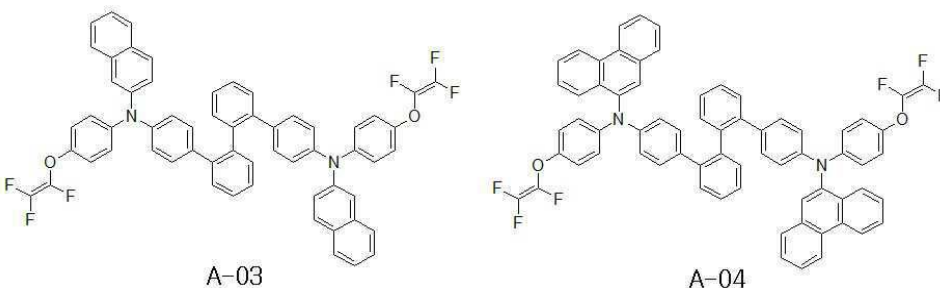
[0058] 또한, 상기 C₅ 내지 C₃₀의 치환 또는 비치환된 아릴기는 페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 펜타디트루페닐기, 2-트리메틸실릴페닐기, 3-트리메틸실릴페닐기, 4-트리메틸실릴페닐기, 3,5-다이플루오로페닐기, 4-에틸페닐기, 바이페닐기, 4-메닐바이페닐기, 4-에틸바이페닐기, 4-사이클로헥실바이페닐기 및 터페닐기, 3,5-다이클로로페닐기 중 선택된 어느 하나이고, 상기 C₃ 내지 C₃₀의 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화된 환은 나프틸기, 1-메틸나프틸기, 2-메틸나프틸기, 아세나프틸기, 안트라세닐기, 플루오레닐기, 페날닐기, 페난스레닐기 및 파이렌닐기 중 선택된 어느 하나이다.

[0059] 또한, 상기 R₁, R₂, R₃ 및 R₄의 치환체로는 메틸(methyl), 에틸(ethyl), n-프로필(n-propyl), i-프로필(i-propyl), n-부틸(n-butyl), i-부틸(i-butyl) 및 t-부틸(t-butyl) 등과 같은 C₁~C₆의 알킬 그룹(alkyl)과 시아닐(cyanyl), 트리메틸실릴(trimethylsilyl), 플루오린(fluorine), 트리플루오로메틸(trifluoromethyl) 및 중수소(deuterium) 중 선택된 어느 하나이다.

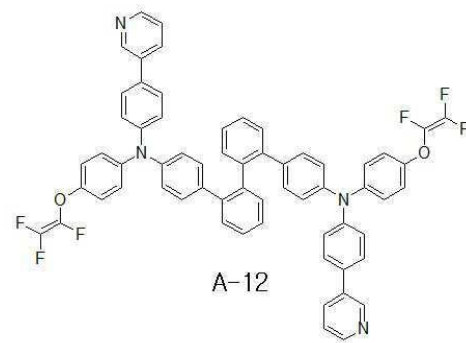
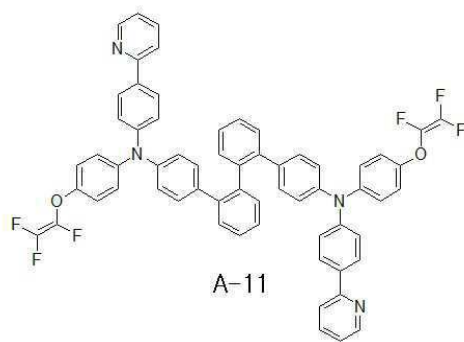
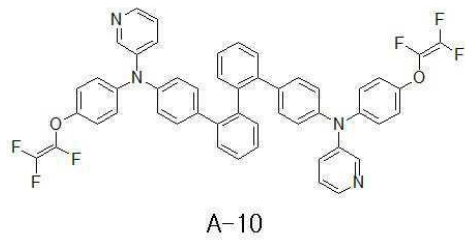
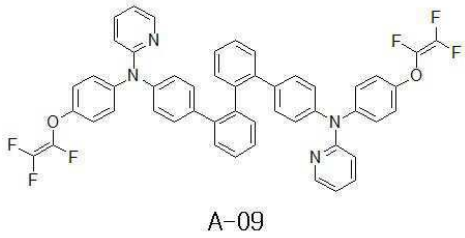
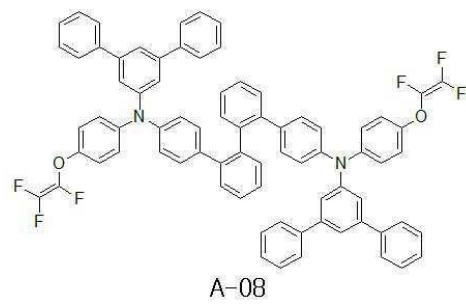
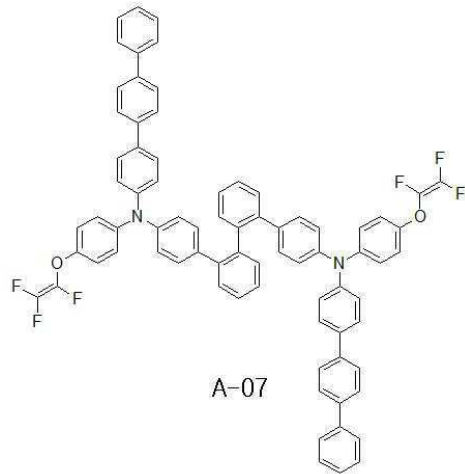
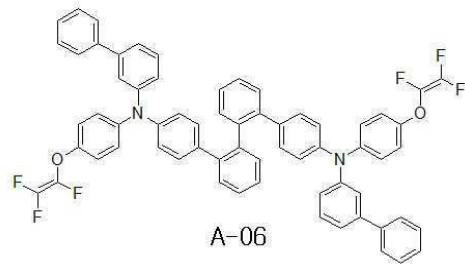
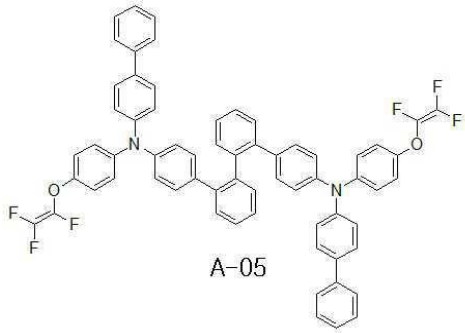
[0060] 상기 화학식 1로 표시되는 정공수송물질은 하기 화합물들 중 어느 하나일 수 있다.

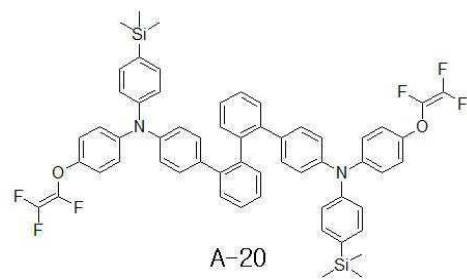
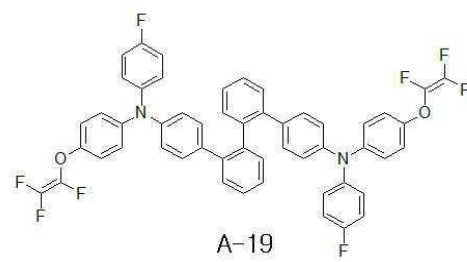
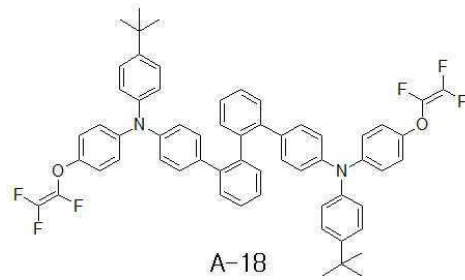
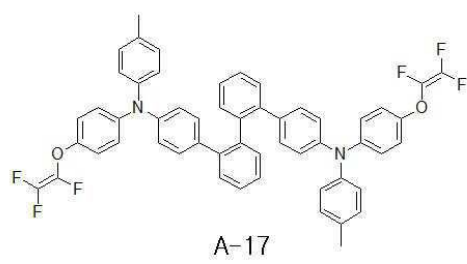
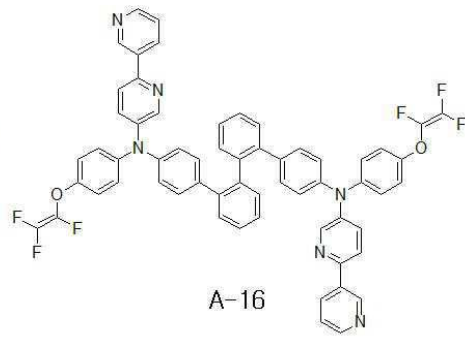
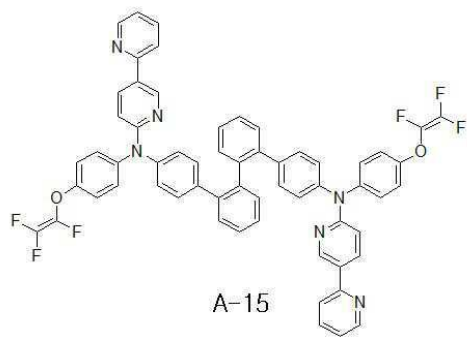
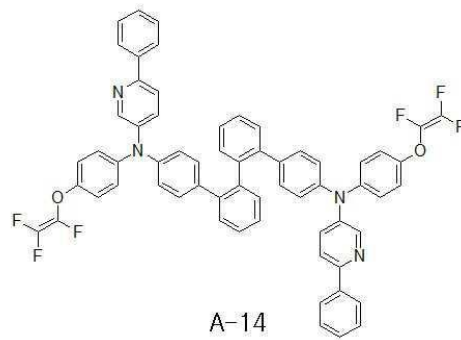
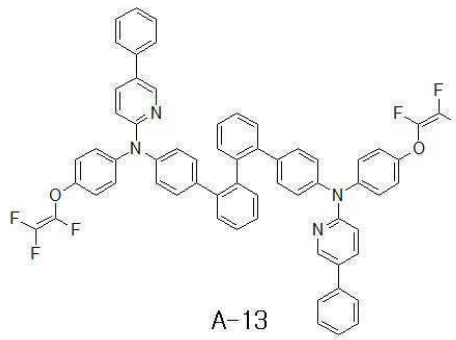


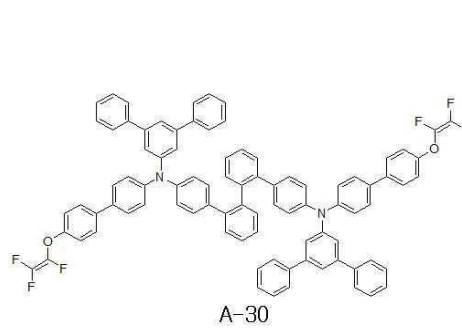
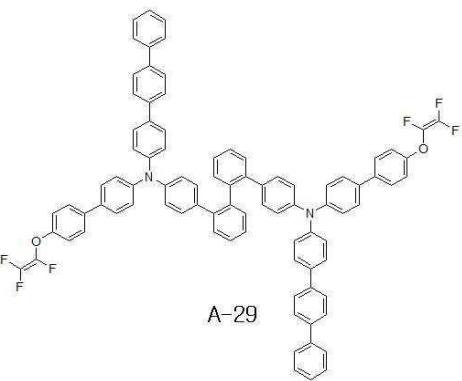
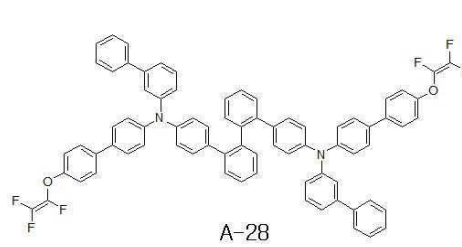
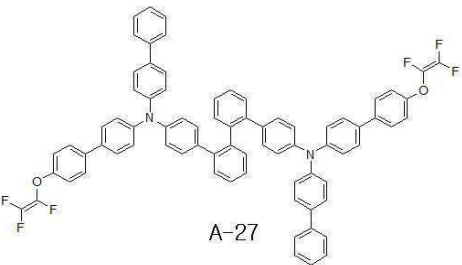
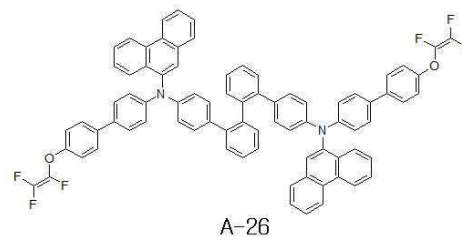
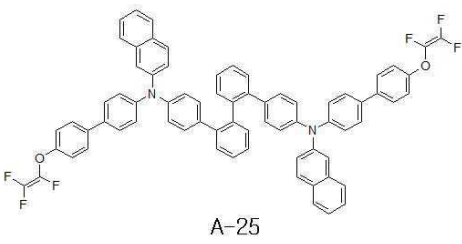
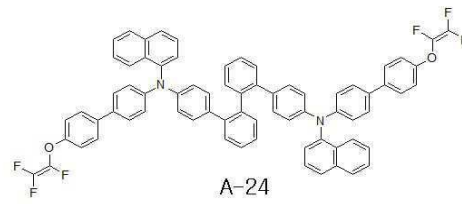
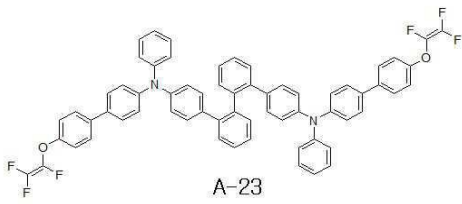
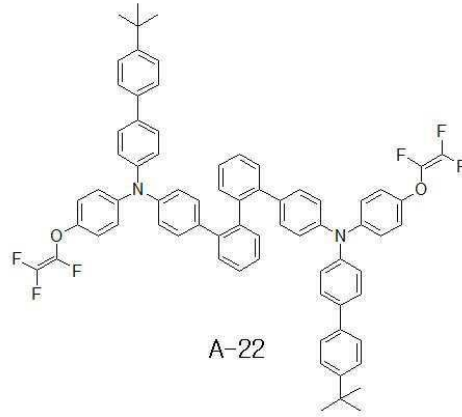
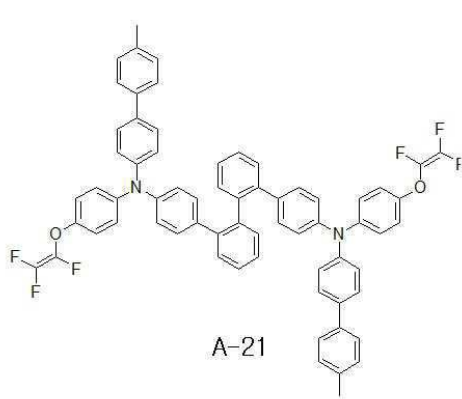
[0061]



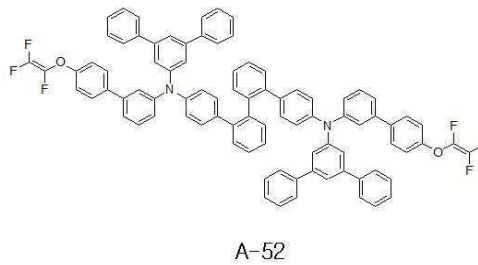
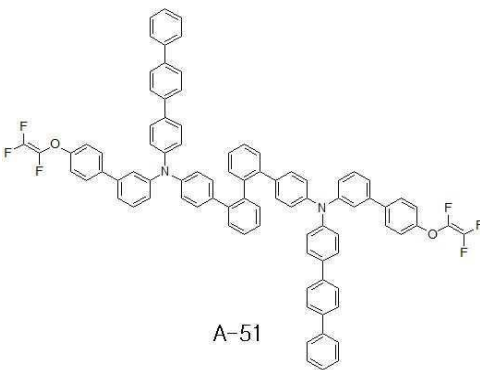
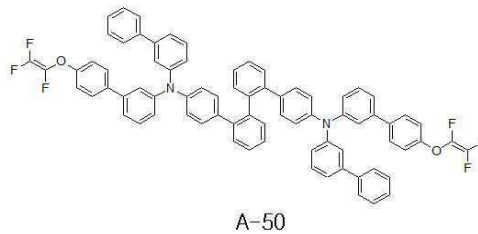
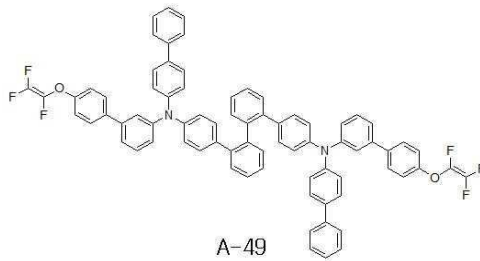
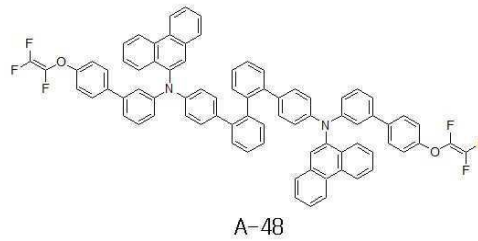
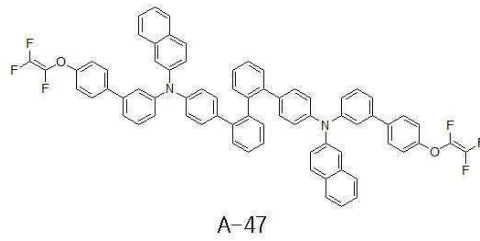
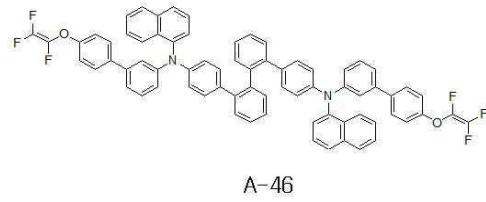
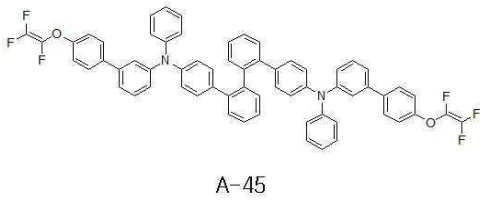
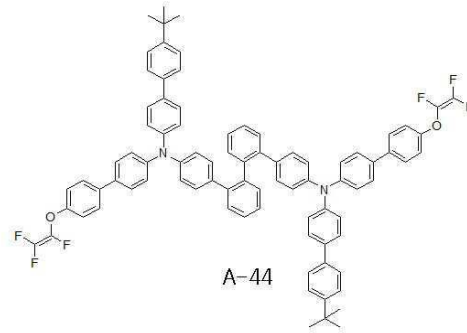
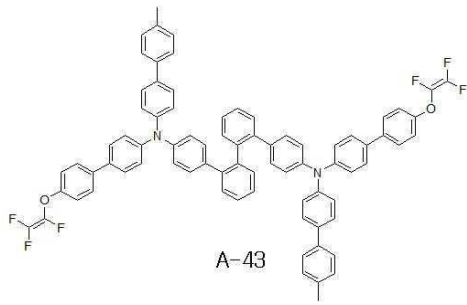
[0062]





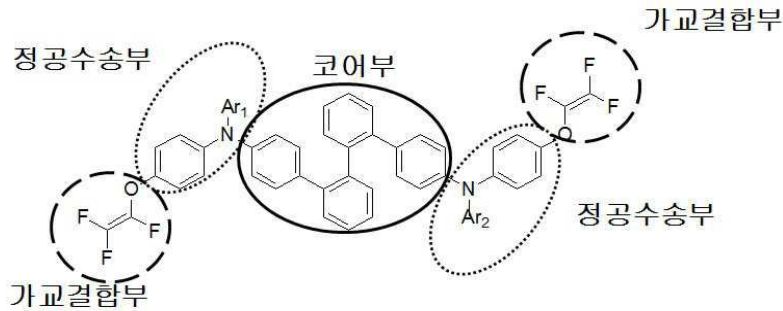






전술한 본 발명의 정공수송물질을 모식화한 하기 모식도를 참조하면,

[0088] [모식도]



[0089]

[0090]

상기 코어부는 트위스트된 바이페닐 구조로 높은 일중향 에너지(E_{π})를 가지고, 높은 입체 장애(high steric hindrance)로 용해성(solubility)을 향상시킨다. 상기 정공수송부는 대칭(symmetry) 구조로 정공수송성을 향상시키고, 래더 타입(ladder type)으로 정공이동도를 개선하며, 분자량 증가로 아모포스한(amorphous) 구조를 가진다. 상기 가교결합부는 열 가교결합형 작용기(thermal cross-linked type functional group)를 도입하고 트리플루오로메틸 에테르(trifluoromethyl ether)를 도입하여 계면특성을 향상시킨다.

[0091]

한편, 본 발명의 정공수송층(130)에는 p형 도펀트를 도핑할 수 있다. p형 도펀트로는 전자친밀도(electron affinity)가 우수한 재료인 F4TCNQ를 사용할 수 있고, 정공주입을 개선하기 위해 Mo, W, V oxide 등의 금속을 사용할 수도 있다. 정공수송층(130)은 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 슬릿 코팅 및 스크린 프린팅 중 선택된 어느 하나의 방법으로 형성된다.

[0092]

상기와 같이, 본 발명의 정공수송물질은 트위스트된 바이페닐(twisted biphenyl)과 다이아릴아민(diarylamine) 유도체를 도입하고 다이아릴아민에 적어도 하나에 가교결합이 가능한 치환기를 도입하여 가교결합시 유기용매에 저항성이 뛰어나고, 높은 정공수송능력을 가지며, 유기전계발광소자의 정공수송층으로 응용시 발광효율, 색순도 그리고 수명을 향상시킬 수 있다.

[0093]

한편, 상기 발광층(140)은 적색(R), 녹색(G) 및 청색(B)을 발광할 수 있으며, 인광 물질 또는 형광 물질로 이루어질 수 있다.

[0094]

발광층(140)이 적색인 경우, CBP(carbazole biphenyl) 또는 mCP(1,3-bis(carbazol-9-yl))를 포함하는 호스트 물질을 포함하며, PIQIr(acac)(bis(1-phenylisoquinoline)acetylacetonate iridium), PQIr(acac)(bis(1-phenylquinoline)acetylacetonate iridium), PQIr(tris(1-phenylquinoline)iridium) 및 PtOEP(octaethylporphyrin platinum)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 도펀트를 포함하는 인광물질로 이루어질 수 있고, 이와는 달리 PBD:Eu(DBM)₃(Phen) 또는 Perylene을 포함하는 형광물질로 이루어질 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0095]

발광층(140)이 녹색인 경우, CBP 또는 mCP를 포함하는 호스트 물질을 포함하며, Ir(ppy)₃(fac tris(2-phenylpyridine)iridium)을 포함하는 도펀트 물질을 포함하는 인광물질로 이루어질 수 있고, 이와는 달리, Alq₃(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum)을 포함하는 형광물질로 이루어질 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0096]

발광층(140)이 청색인 경우, CBP 또는 mCP를 포함하는 호스트 물질을 포함하며, (4,6-F₂ppy)₂Irpic을 포함하는 도펀트 물질을 포함하는 인광물질로 이루어질 수 있고, 이와는 달리, spiro-DPVBi, spiro-6P, 디스틸벤젠(DSB), 디스트릴아릴렌(DSA), PFO계 고분자 및 PPV계 고분자로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 형광물질로 이루어질 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0097]

상기 전자수송층(150)은 전자의 수송을 원활하게 하는 역할을 하며, Alq₃(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), PBD, TAZ, spiro-PBD, BAQ 및 SAQ로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상으로 이루어질 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0098]

상기 전자수송층(150)의 두께는 1 내지 50nm일 수 있다. 여기서, 상기 전자수송층(150)의 두께가 1nm 이상이면, 전자 수송 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있고, 50nm 이하이면, 전자수송층(150)의 두께가 너무

두꺼워 전자의 이동을 향상시키기 위해 구동전압이 상승되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있다.

[0099] 상기 전자주입층(160)은 전자의 주입을 원활하게 하는 역할을 하며, Alq3(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), PBD, TAZ, spiro-PBD, BAlq 또는 SALq를 사용할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

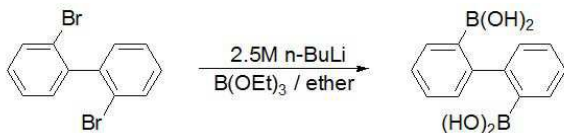
[0100] 상기 전자주입층(160)의 두께는 1 내지 50nm일 수 있다. 여기서, 상기 전자주입층(160)의 두께가 1nm 이상이면, 전자 주입 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있고, 50nm 이하이면, 전자주입층(150)의 두께가 너무 두꺼워 전자의 이동을 향상시키기 위해 구동전압이 상승되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있다.

[0101] 상기 음극(170)은 전자 주입 전극으로, 일함수가 낮은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 알루미늄(Al), 은(Ag) 또는 이들의 합금으로 이루어질 수 있다. 여기서, 양극(170)은 유기전계발광소자가 전면 또는 양면발광구조일 경우, 빛을 투과할 수 있을 정도로 얇은 두께로 형성할 수 있으며, 유기전계발광소자가 배면발광구조일 경우, 빛을 반사시킬 수 있을 정도로 두껍게 형성할 수 있다.

[0102] 이하, 본 발명의 정공수송물질의 합성에 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관하여 하기 합성에 및 실시예에서 상술하기로 한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

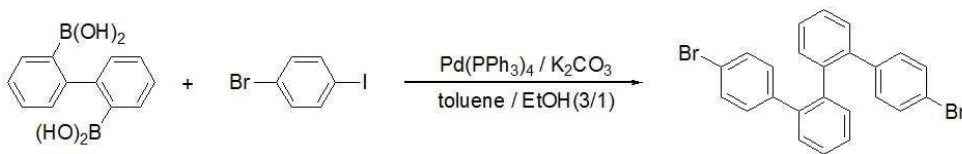
[0103] 합성에

[0104] 1) 2,2'-바이페닐다이브로닉산(2,2' -biphenyldiboronic acid)의 합성



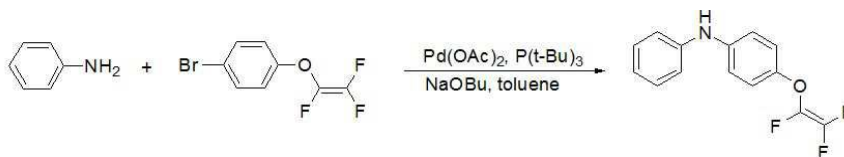
[0105] 2구 플라스크에 2,2'-다이브로모바이페닐(2,2' -dibromobiphenyl)(10g, 0.03mol)과 100mL의 에테르(ether)를 넣고 스테어링(stirring)한다. 드라이아이스 배쓰(Dry-ice bath)로 온도를 -78℃로 내린 다음, 2.5M n-BuLi(26.9mL, 0.067mol)를 천천히 적가하고 상온에서 1시간 동안 스테어링 한다. 다시 드라이아이스 배쓰로 온도를 -78℃로 내린 다음 트리에틸보레이트(triethylborate)(19.5g, 0.13mol)를 천천히 적가하고 상온에서 4시간 동안 스테어링 한다. 100mL의 2N HCl를 넣고 퀀칭(quenching)한 다음, 용매를 증발시킨다. 생성된 고체를 필터하고, 증류수와 헥산으로 3-4회 세척하여 2,2'-바이페닐다이브로닉산(5.4g, yield :70%)을 얻었다.

[0107] 2) 2,2'-비스(4'-브로모페닐)바이페닐(2,2' -bis(4' -bromophenyl)biphenyl)의 합성



[0108] 2구 플라스크에 2,2'-바이페닐다이브로닉산(5g, 0.02mol), 1-브로모-4-아이오도벤젠(1-bromo-4-iodobenzene)(12.9g, 0.045mol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄)(0.1g, 0.9mmol), 포타슘카보네이트(K₂CO₃)과 90mL의 톨루엔/에탄올(3:1)을 넣고 12시간 동안 환류(reflux)한다. 온도를 상온으로 쿨링(cooling)한 다음, 메틸렌 클로라이드(methylene chloride)로 추출하고 용매를 증발시키고, 실리카겔 컬럼으로 정제하여 2,2'-비스(4'-브로모페닐)바이페닐(7.8g, yield :80%)을 얻었다.

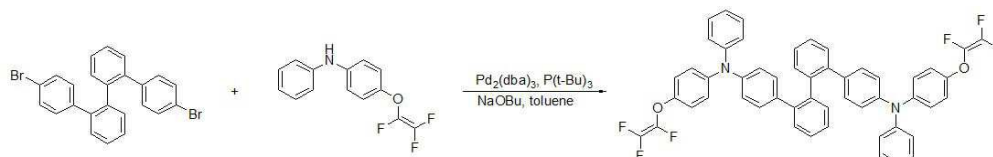
[0110] 3) 4-트리플루오로메틸에테르다이페닐아민(4-trifluoromethyletherdiphenylamine)의 합성



[0111] 2구 플라스크에 아닐린(aniline)(5g, 0.05mol), 4-브로모-1-트리플루오로메틸에테르벤젠(4-bromo-1-

trifluoromethyletherbenzene)(13.6g, 0.05mol), 초산팔라듐($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), 터트부틸포스포러스($\text{P}(\text{t-Bu})_3$), NaOBu, 톨루엔을 넣고 130°C 에서 18시간 동안 환류한다. 온도를 상온으로 쿨링한 다음, 메틸렌 클로라이드로 정제하고, 용매를 증발시키고 실리카겔 컬럼으로 정제하여 4-트리플루오로메틸에테르다이페닐아민(10g, yield :70%)을 얻었다.

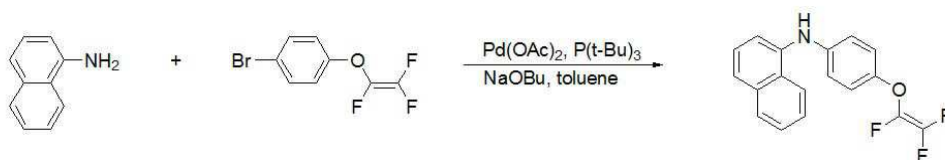
[0113] 4) 2,2'-비스(4"-트리플루오로메틸에테르다이페닐아민)바이페닐(2,2' -bis(4" -trifluoromethyletherdiphenylamine)biphenyl)(화합물 A-01)의 합성



[0114]

[0115] 2구 플라스크에 2,2'-비스(4'-브로모페닐)바이페닐(1.5g, 3.2mmol), 4'-트리플루오로메틸에테르다이페닐아민(2.1g, 8.1mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{P}(\text{t-Bu})_3$, NaOBu, 톨루엔을 넣고 130°C 에서 18시간 동안 환류한다. 온도를 상온으로 쿨링한 다음, 메틸렌 클로라이드로 정제하고, 용매를 증발시키고 실리카겔 컬럼으로 정제하여 2,2'-비스(4"-트리플루오로메틸에테르다이페닐아민)바이페닐(1.8g, yield :70%)을 얻었다.

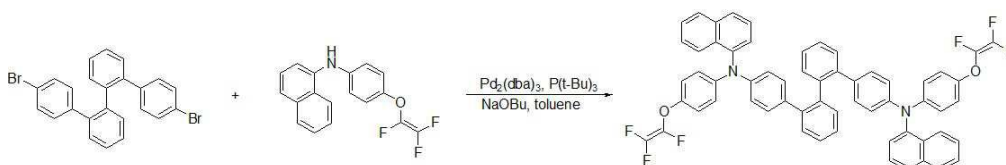
[0116] 5) 4'-트리플루오로메틸에테르페닐-1-나프틸아민(4' -trifluoromethyletherphenyl-1-naphthylamine)의 합성



[0117]

[0118] 2구 플라스크에 1-아미노나프탈렌(1-aminonaphthalene)(5g, 0.035mol), 4-브로모-1-트리플루오로메틸에테르벤젠(8.8g, 0.035mol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{P}(\text{t-Bu})_3$, NaOBu, 톨루엔을 넣고 130°C 에서 18시간 동안 환류한다. 온도를 상온으로 쿨링한 다음, 메틸렌 클로라이드로 정제하고, 용매를 증발시키고 실리카겔 컬럼으로 정제하여 4'-트리플루오로메틸에테르페닐-1-나프틸아민(7.7g, yield :70%)을 얻었다.

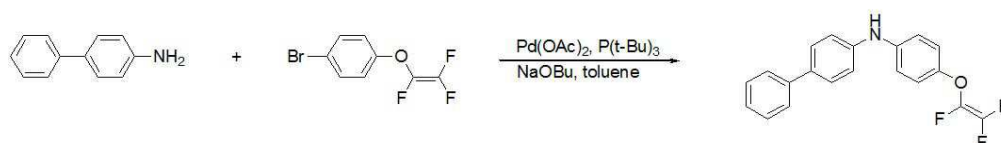
[0119] 6) 2,2'-비스(4"-트리플루오로메틸에테르페닐-1'-나프틸아민)바이페닐(2,2' -bis(4" -trifluoromethyletherphenyl-1' -naphthylamine)biphenyl)(화합물 A-02)의 합성



[0120]

[0121] 2구 플라스크에 2,2'-비스(4'-브로모페닐)바이페닐(1.5g, 3.2mmol), 4'-트리플루오로메틸에테르페닐-1-나프틸아민(2.5g, 8.1mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{P}(\text{t-Bu})_3$, NaOBu, 톨루엔을 넣고 130°C 에서 18시간 동안 환류한다. 온도를 상온으로 쿨링한 다음, 메틸렌 클로라이드로 정제하고, 용매를 증발시키고 실리카겔 컬럼으로 정제하여 2,2'-비스(4"-트리플루오로메틸에테르페닐-1'-나프틸아민)바이페닐(1.9g, yield :65%)을 얻었다.

[0122] 7) 4'-트리플루오로메틸에테르페닐-4-바이페닐아민(4' -trifluoromethyletherphenyl-4-biphenylamine)의 합성

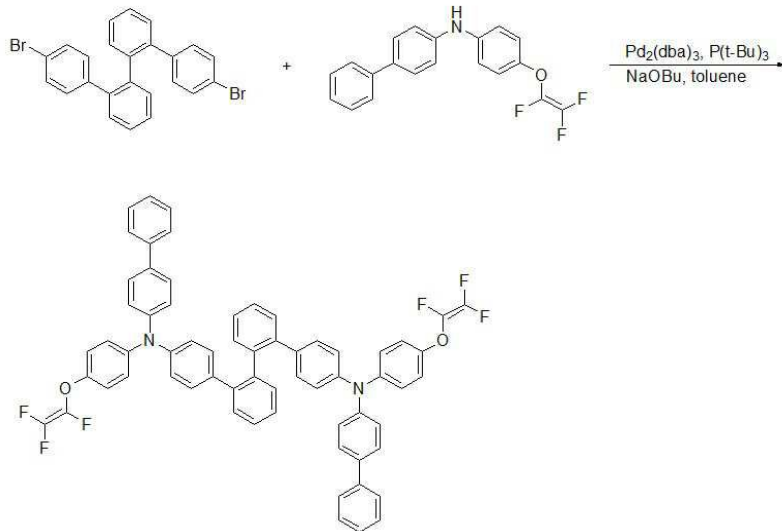


[0123]

[0124] 2구 플라스크에 4-아미노바이페닐(4-aminobiphenyl)(5g, 0.03mol), 4-브로모-1-트리플루오로메틸에테르벤젠

(7.5g, 0.03mol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{P}(\text{t-Bu})_3$, NaOBu , 톨루엔을 넣고 130°C 에서 18시간 동안 환류한다. 온도를 상온으로 쿨링한 다음, 메틸렌 클로라이드로 정제하고, 용매를 증발시키고 실리카겔 컬럼으로 정제하여 4'-트리플루오로메틸에테르페닐-4-바이페닐아민(7.2g, yield :70%)을 얻었다.

8) 2,2'-(4"-트리플루오로메틸에테르페닐-4'-바이페닐아민)바이페닐(2,2'-(4"-trifluoromethyletherphenyl-4'-biphenylamine)biphenyl)(화합물 A-05)의 합성



2구 플라스크에 2,2'-비스(4'-브로모페닐)바이페닐(2,2'-bis(4'-bromophenyl)biphenyl)(1.5g, 3.2mmol), 4'-트리플루오로메틸에테르페닐-4-바이페닐아민나프틸아민(4'-trifluoromethyletherphenyl-4-biphenylaminenaphthylamine)(2.8g, 8.1mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{P}(\text{t-Bu})_3$, NaOBu , 톨루엔을 넣고 130°C 에서 8시간 동안 환류한다. 온도를 상온으로 쿨링한 다음, 메틸렌 클로라이드로 정제하고, 용매를 증발시키고 실리카겔 컬럼으로 정제하여 2,2'-(4"-트리플루오로메틸에테르페닐-4'-바이페닐아민)바이페닐(2.1g, yield :65%)을 얻었다.

실시예

이하, 전술한 A-01, A-02 및 A-05로 표시되는 본 발명의 정공수송물질을 정공수송층으로 사용하여 유기전계발광소자를 제작한 실시예를 개시한다.

<실시예 1>

ITO 글래스의 발광 면적이 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 스핀 코터에 장착한 후 ITO위에 PEDOT:PSS(500Å, 스핀코팅 : 3000 rpm, 건조 조건 : 150°C , 10분)을 스핀 코팅한 후 건조한다. 그리고 정공수송물질 A-01을 자일렌(xylene)에 녹인 잉크(300Å, 스핀코팅 : 3000 rpm, 베이킹 조건 : 200°C , 30분)를 스핀 코팅한 후, 핫 플레이트에서 100°C , 10분 동안 건조한 다음 가교시킨다. 그리고, 호스트로 AND과 도펀트로 DPAVB(4%)를 (300Å, 3000 rpm, 건조 조건 : 100°C , 10분)로 스핀 코팅한 후 건조한다. 진공 챔버에 장착한 후 압력(base pressure)이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후, Alq_3 (350Å), LiF(5Å), Al(500Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제작하였다.

<실시예 2>

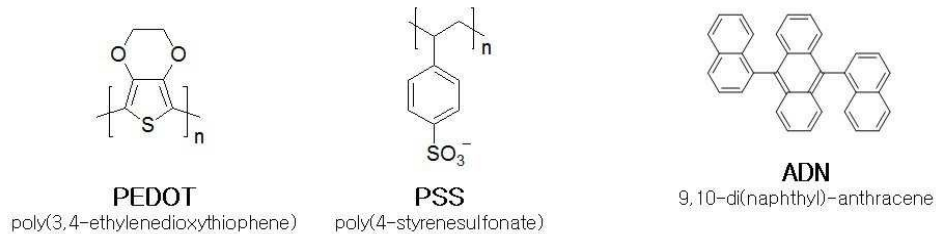
전술한 실시예 1과 동일한 조건 하에, 정공수송물질 A-02를 사용한 것만을 달리하여 유기전계발광소자를 제작하였다.

<실시예 3>

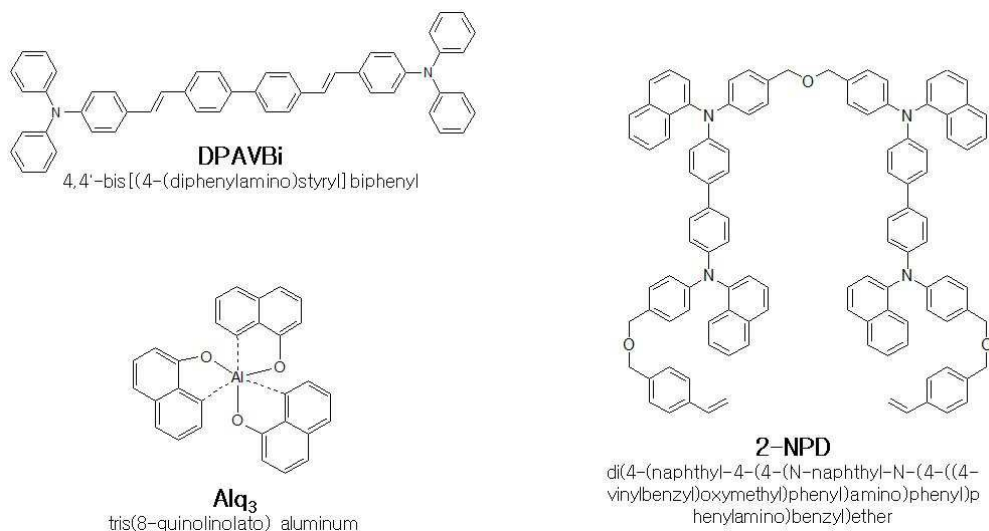
[0136] 전술한 실시예 1과 동일한 조건 하에, 정공수송물질 A-05를 사용한 것만을 달리하여 유기전계발광소자를 제작하였다.

[0137] <비교예>

[0138] 전술한 실시예 1과 동일한 조건 하에, 정공수송물질로 2-NPD를 사용한 것만을 달리하여 유기전계발광소자를 제작하였다.



[0139]



[0140]

[0141] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예에 따라 제조된 유기전계발광소자의 전압, 전류, 전류효율, 전력효율, 색좌표 및 수명을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0142]

	전압(V)	전류(mA)	전류효율(cd/A)	전력효율(lm/W)	색좌표		수명(T50, 1000nit)
					CIE _x	CIE _y	
실시예1	5.0	0.9	6.25	3.92	0.136	0.242	680
실시예2	5.1	0.9	6.51	4.01	0.137	0.241	730
실시예3	5.1	0.9	6.42	3.95	0.137	0.241	720
비교예	5.5	0.9	4.22	2.41	0.137	0.241	640

[0143] 상기 표 1에 나타나는 바와 같이, 본 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 유기전계발광소자는 비교예와 동등 수준의 색좌표를 나타내면서, 전압을 낮추고 전류효율과 전력효율 및 수명이 현저하게 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0144] 따라서, 본 발명의 일 실시 예에 따른 정공수송물질 및 이를 포함하는 유기전계발광소자는 종래 유기전계발광소자에 비해 전류효율, 전력효율 및 수명 특성을 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

[0145] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 상술한 본 발명의 기술적 구성은 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자가 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적

인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 한다. 아울러, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어진다. 또한, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

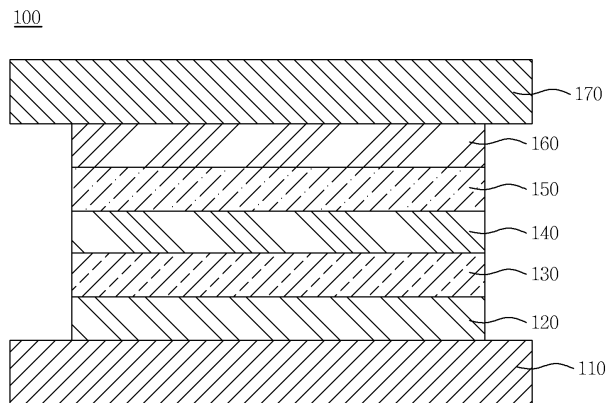
부호의 설명

[0146]

100 : 유기전계발광소자	110 : 양극
120 : 정공주입층	130 : 정공수송층
140 : 발광층	150 : 전자수송층
160 : 전자주입층	170 : 음극

도면

도면1



专利名称(译)	标题：孔传输材料和包含该传输材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020150034379A	公开(公告)日	2015-04-03
申请号	KR1020130114377	申请日	2013-09-26
[标]申请(专利权)人(译)	乐金显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司		
[标]发明人	JEONG HYUN CHEOL		
发明人	JEONG HYUN CHEOL		
IPC分类号	H01L51/50 C07C211/00		
CPC分类号	C07C211/00 H01L51/0038 H01L51/0059 H01L51/5056		
其他公开文献	KR102069555B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

根据本发明实施方式的空穴传输材料由以下化学式1表示。在化学式1中：R₁，R₂，R₃和R₄选自C₅至C₃₀取代或未取代的芳基，C₃至C₃₀取代或未取代或饱和或不饱和的多环芳族烃基或芳族杂环有机基团；R₃和R₄中的至少一个具有取代基，该取代基包括具有交联特性的三氟甲基醚基。

