

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2005-0065714
(43) 공개일자 2005년06월30일

(21) 출원번호 10-2003-0095527
(22) 출원일자 2003년12월23일

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 이수형
경기도수원시팔달구영통동황골마을주공1단지아파트149동1102호
류이열
대전광역시유성구전민동세종아파트110-304
이은경
서울특별시강서구가양동우성아파트102-1304
노태용
경기도군포시산본동솔거아파트724-1401

(74) 대리인 이영필
이혜영

심사청구 : 없음

(54) 유기 전계 발광 소자용 중간층 형성 물질 및 이를 이용한유기 전계 발광 소자

요약

본 발명은 정공 수송 능력을 갖고 있는 아민 유도체에 가교결합성 작용기가 결합되어 있는 구조를 가진 유기 전계 발광 소자용 중간층 형성 물질 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 발명의 중간층 형성 물질은 가용성이 우수하며 박막 형성이 용이하고, 박막형성후 용매에 대한 안정성이 우수할 뿐만 아니라 쉽게 다양한 두께의 박막을 제조할 수 있었다. 특히, 사용된 정공 수송 재료의 특성에 따라 다양한 밴드갭과 LUMO, HOMO값의 조절이 용이함으로 다양한 중간층으로서의 특성을 기대할 수 있는 유리한 이점이 있다. 이러한 중간층 형성 물질을 이용하여 얻은 중간층을 도입하면 고효율과 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있게 된다.

대표도

도 2

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1은 일반적인 유기 전계 발광 소자에 있어서, 중간층의 역할을 설명하기 위한 도면이고,
- 도 2은 본 발명의 실시시에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 단면도이고,
- 도 3은 본 발명의 합성에 1에서 합성된 화학식 4의 화합물의 합성 스킴을 개략적으로 나타낸 도면이고
- 도 4는 본 발명의 합성에 2에서 합성된 화학식 5의 화합물의 합성 스킴을 개략적으로 나타낸 도면이고,
- 도 5는 본 발명의 합성에 1에서 합성된 화학식 4의 화합물의 UV-Vis 스펙트럼이고,
- 도 6은 본 발명의 합성에 1에서 합성된 화학식 5의 화합물의 UV 조사 시간에 따른 흡광도 변화를 나타낸 UV-Vis 스펙트럼이고,
- 도 7은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에서 제작된 유기 전계 발광 소자의 전압 대 효율 그래프이고,

도 8은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에서 제작된 유기 전계 발광 소자의 수명 그래프이다.

<도면의 주요 부호에 대한 간단한 설명>

- 10... 기관 11... 애노드
- 12... 정공수송층 13... 중간층
- 14... 발광층 15... 정공차단층
- 16... 전자전달층 17... 캐소드

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 정공 수송 재료의 특성을 가지며 안정된 박막 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자용 중간층 형성 물질 및 이를 이용하여 정공수송층과 발광층 사이에 중간층을 형성함으로써 고효율과 장수명이 가능한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

유기 전계 발광 소자는 재료의 특성과 제작 공정 면에서 크게 저분자를 이용한 소자와 고분자를 이용한 소자로 분류될 수 있다.

저분자는 합성 경로가 간단하고 적절한 분자 설계를 통해서 가시광 영역의 삼원색인 적색, 녹색 및 청색의 발광 재료를 다양하게 합성할 수 있는 장점이 있다. 소자 제조시에는 진공 증착을 통하여 박막을 형성하며, 발광 재료의 정제와 고순도화가 용이하고 컬러 화소를 쉽게 구현할 수 있는 장점을 가지고 있지만, 실질적인 응용을 위해서는 양자 효율의 향상과 박막의 결정화 방지 그리고 색 순도의 향상 등 해결해야 할 문제점들이 여전히 남아있다. 현재 이러한 저분자 전계발광 디스플레이는 이동통신용 소형사이즈 패널이나 자동차용 카오디오 등에 상품화가 되고 있다.

한편, 고분자를 이용한 전계발광 소자는, π -공액 고분자인 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)(PPV)에 전기를 가했을 때 빛이 발광한다는 사실이 보고된 이후, 활발한 연구가 진행되고 있다. π -공액 고분자는 단일 결합(혹은 σ -결합)과 이중 결합(혹은 π -결합)이 교대로 있는 화학 구조를 가지고 있어, 편재화되지 않고 결합 사슬을 따라 비교적 자유롭게 움직일 수 있는 π -전자를 가지고 있다. π -공액 고분자는 이러한 반도체적인 성질로 인하여 그들을 전계발광 소자의 발광층에 적용시 HOMO-LUMO 밴드갭(band-gap)에 해당하는 전 가시광 영역의 빛을 분자 설계를 통하여 용이하게 얻을 수 있으며, 스핀 코팅 혹은 프린팅 방법으로 간단히 박막을 형성할 수 있어 소자 제조 공정이 간단하고 비용이 저렴하며, 높은 유리전이온도를 가지고 있기 때문에 우수한 기계적 성질의 박막을 제공할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서, 장기적으로는 저분자 전계 발광 표시 소자보다 상업적인 면에서 더 큰 경쟁력을 가질 것으로 예상된다. 그러나, 현재 고분자를 이용한 전계발광 소자에 있어 가장 큰 문제점으로 대두되고 있는 것은 저분자 전계발광 소자에 비해 발광 휘도가 낮고, 발광 고분자의 열화에 기인한 내구성에 문제가 있다는 점이다. 고분자 물질은 합성하는 방법에 따라 분자 사슬 내에 열화를 촉진하는 결합들이 존재할 수 있으며, 정제가 어려워 고순도화가 힘든 단점이 있다. 이러한 문제는 고분자 내의 결합을 최소화할 수 있는 중합 기술의 개발과 합성된 고분자 내부에 존재하는 불순물을 최대한 제거할 수 있는 정제 기술의 개발로 극복할 수 있다. 이러한 방법으로 합성된 고분자 물질이 유기 전계 발광 소자의 성능 개선에 계속적으로 피드백 된다면 더 높은 성능의 소자가 구현될 수 있을 것이다. 또한 고분자 물질의 경우 저분자와 같이 다양한 기능을 가지는 다층 박막을 제조하는데 있어 박막의 안정성면, 특히 박막의 균일성면에서 저분자에 미치지 못하고 사용되는 용매의 종류등에 제한이 있어 박막 제조가 용이하지 않기에 이를 해결하려는 다양한 노력 등이 시도 되어져 왔다. 왜냐하면 저분자의 경우와 마찬가지로 발광효율적인 면에서 버퍼층(buffer layer), 정공수송층(hole transporting layer), 전자수송층(electron transporting layer), 정공차단층(hole blocking layer) 등과 같은 다층 구조(multilayer system)를 이용하지 않으면 고효율 및 고휘도, 장수명의 발광특성을 고분자 발광소자에 있어서 기대하기는 어렵기 때문이다.

최근에 고분자 다층 박막을 제조하는데 있어서 다양한 기능을 가지는 안정한 다층박막을 제조하려는 노력들이 많이 시도 되어졌다. 이중 특히 정공수송층 박막을 만든 후 발광층을 올리기 전에 중간층(intermediate layer)을 사이에 도입함으로써 발광효율은 물론 소자의 수명을 올린 예가 보고 되고 있는데 이는 정공과 전자의 비균일성에 의해 발생하는 여분의 전자와 전자와 정공의 결합에 의한 여기자 (exciton)가 정공수송층으로 전달되어져 발생하는 문제인 여기자의 켄칭(quenching)과 발광층의 열화(degradation) 발생을 중간층을 도입함으로써 최소화시킨 것이다.

상기 중간층 재료는 도 1에 나타난 것처럼 정공수송층과 발광층에 비해 밴드갭(band gap)이 크고 정공수송재료를 구조 내에 포함하며 HOMO값이 적당히 조절되었기에 정공은 배리어가 없이 발광층내로 쉽게 전달되어지지만 LUMO값이 작기 때문에 여분의 전자와 여기자가 정공수송층으로 전달되어지는데 배리어 역할을 하게 된다. 즉 전자와 여기자가 정공수송층으로 전달되는 현상이 최소화되므로써 여기자가 생기는 재결합 영역 (recombination zone)이 발광층내에만 존재하게 되고 고효율, 장수명 소자 제작이 가능하게 되는 것이다. 중간층 재료에 따라 적색, 녹색, 청색 발광 소자에 각기 다른 효과를 나타내게 되는데 특히 청색 발광 소자의 경우 중간층을 사용하는 경우가 그렇지 않은 경우보다 두배 이상의 효율 상승과 수명에 있어서도 만시간대의 장수명 소자제작이 가능한 것으로 보고 되고 있다. (특허 US 5,858,562)

그러나 중간층의 형성시 중간층의 용매에 대한 용해도 특성으로 인하여 그 상부에 형성된 발광층 형성시 이용가능한 용매가 한정되어져 있고 박막 두께 조절에 있어서도 용이하지 않은 것으로 알려져 있다. 또한 사용되는 발광층의 종류에 따라 중간층의 밴드갭과 LUMO, HOMO값을 조절하기 위해 고분자 사슬내의 구조를 바꾸어야 함으로 합성이 용이하지 않고 조절에 있어서도 한계가 있는 것으로 알려져 있다.

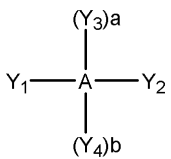
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 정공수송층과 발광층사이에 사용되는 기존에 알려진 중간층의 단점을 보완하여 밴드갭과 LUMO, HOMO 조절을 위한 분자설계가 용이하며 형성된 박막의 용매 안정성과 균일성이 뛰어나고 버퍼층 두께 조절에 있어서도 편리성을 가지는 중간층 형성 물질과, 이를 이용하여 효율 및 수명 특성이 향상된 유기 전계발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 중간층 형성 물질을 제공한다

[화학식 1]



상기식중 A는 정공 수송 능력을 갖고 있는 2가 내지 4가의 아민 유도체 모이어티이며,

Y_1 내지 Y_4 는 서로 독립적으로 가교결합성 작용기를 갖고 있는 그룹이고,

a와 b는 서로 독립적으로 0 또는 1이며, A가 2가 모이어티인 경우에는 a 및 b는 모두 0이고, A가 3가 모이어티인 경우에는 a 또는 b는 0이고, A가 4가 모이어티인 경우에는 a 및 b는 모두 1이다.

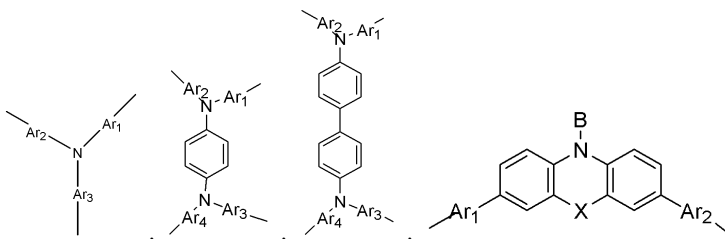
본 발명의 다른 기술적 과제는 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 제1항 내지 제5항중 어느 한 항의 중간층 형성 물질 또는 그 가교 반응 결과물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 의하여 이루어진다.

본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 중간층 형성 물질을 제공하며, 상기 중간층 형성 물질은 박막화가 용이하고 간단한 방법에 의해 화학결합에 의한 가교결합을 도입할 수 있는 작용기를 갖고 있다.

상기 화학식 1에서 A는 하기 화학식 2에 예시된 아민 유도체들중 하나로서, 정공 수송 능력을 갖는다.

[화학식 2]



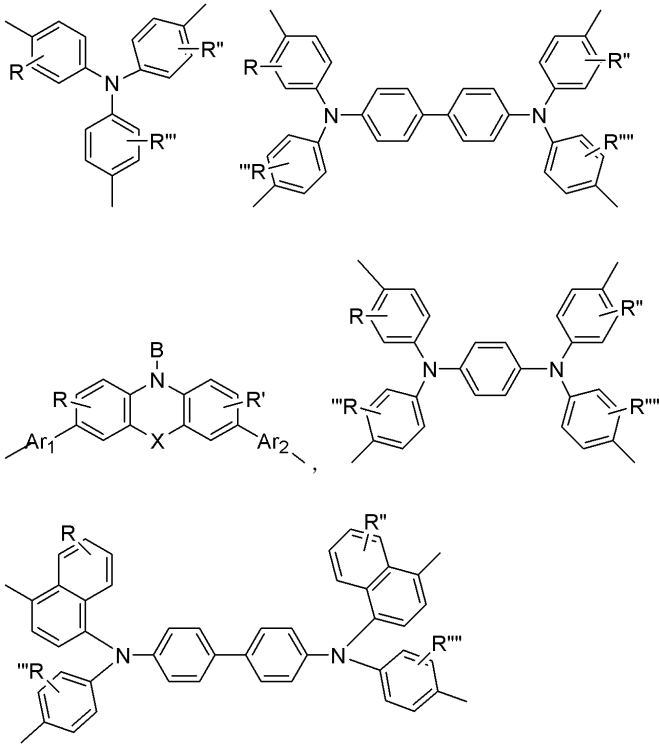
상기식중, X는 단일결합을 나타내거나 $-(CH_2)_n-$, 여기서 n은 1 또는 2의 정수이고, $-C(R_1)(R_2)-$, $-CH=CH-$, $-S-$, $-O-$ 또는 $-Si(R_1)(R_2)-$ 이며, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1-12의 선형 또는 가지형 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-12의 고리형 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-14의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2-14의 헤테로아릴기이며,

Ar_1 내지 Ar_4 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1-12의 선형 또는 가지형 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-12의 고리형 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-14의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2-14의 헤테로아릴렌기이고,

B는 수소, 탄소수 1-12의 선형 또는 가지형 알킬기, 탄소수 3-12의 고리형 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-14의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2-14의 헤테로아릴기이다.

상기 화학식 2로 표시되는 그룹은 하기 화학식 6으로 표시되는 그룹인 것이 바람직하다.

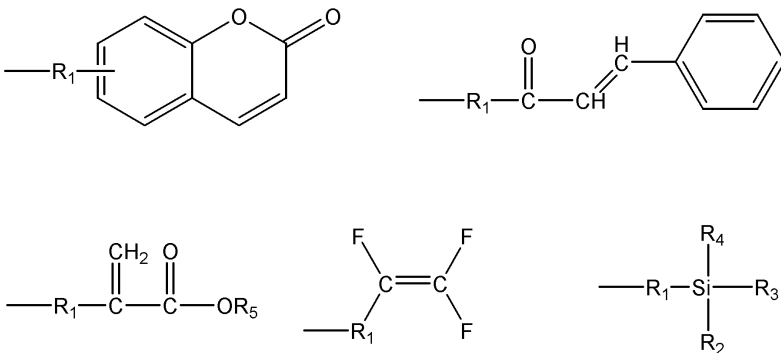
[화학식 6]



상기식중, R', R'', R''' 및 R''''은 일치환된 또는 다치환된 작용기로서, 서로 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1-12의 선형 또는 가지형 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-12의 고리형 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-14의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2-14의 헤테로아릴기를 나타낸다.

상기 화학식 1에서 Y₁ ~ Y₄는 수소 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 그룹중에서 선택된다.

[화학식 3]



상기식중, R₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 1-12의 선형 또는 가지형 알킬렌기 치환 또는 비치환된 탄소수 3-12의 고리형 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-14의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-14의 헤테로아릴렌기, -O-C(=O)-(CH₂)_n, 또는 -(CH₂)_n-O-(n은 1 내지 12의 정수임)이며,

R₂, R₃, R₄는 서로 독립적으로 수소, Cl, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 1 내지 12의 하이드록시알킬기, 탄소수 6 내지 14의 아릴기 또는 탄소수 2 내지 14의 헤테로아릴기를 나타내고,

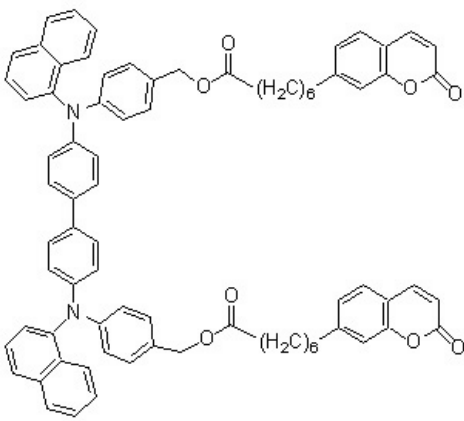
R₅는 수소, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 6 내지 14의 아릴기 또는 탄소수 2 내지 14의 헤테로아릴기를 나타낸다.

상기 화학식들에서, 치환기로서, 불소와 같은 할로젠 원자, -Si(R₁)(R₂)(R₃), 탄소수 1-12의 알콕시기, -N(R₁)(R₂)(R₃)(R₄), R₁, R₂, R₃은 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1-12의 알킬기 또는 탄소수 1-12의 알콕시기임) 등과 같은 그룹이 사용된다.

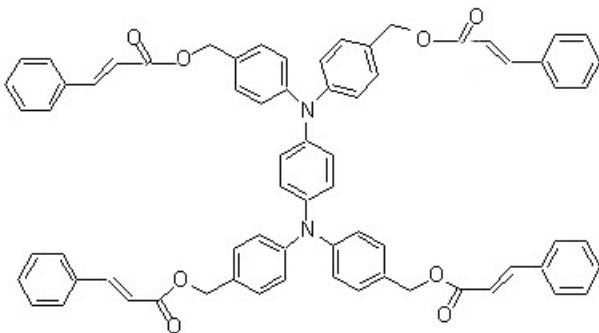
상기 화학식 1의 중간층 형성 물질은 정공수송 재료인 아민 유도체 A를 중심 분자 구조로 하여 가교결합가능한 화학식 3으로 표시되는 그룹중의 하나 이상을 도입함으로써 가용성이 우수하며 박막 형성 능력과 박막형성 후 용매에 대한 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 쉽게 다양한 두께의 박막을 제조할 수 있다. 특히, A의 특성에 따라 다양한 밴드갭과 LUMO, HOMO값의 조절이 용이함으로 다양한 중간층으로서의 특성을 기대할 수 있는 유리한 이점이 있다. 결국 이들을 중간층 재료로 도입하여 고효율과 장수명의 유기 전계 발광 소자 구현이 가능하다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자용 중간층 형성 물질은 특히 하기 화학식 4 또는 5로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[화학식 4]



[화학식 5]



본 발명의 유기 전계발광 소자는 상기 중간층 형성 물질을 이용하여 정공수송층과 발광층 사이에 중간층을 형성하여 제작된다. 이때 이러한 유기 전계발광 소자는 통상적으로 알려진 캐소드/정공수송층/중간층/발광층/애노드, 캐소드/버퍼층/정공수송층/중간층/발광층/애노드, 캐소드/버퍼층/정공수송층/중간층/발광층/전자수송층/애노드, 캐소드/버퍼층/정공수송층/중간층/발광층/정공차단층/애노드 등의 구조로 형성될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

본 발명의 유기 전계발광 소자의 제작은 특별한 장치나 방법을 필요로 하지 않으며, 통상의 유기물을 이용한 유기 전계발광 소자의 제작방법에 따라 제작될 수 있다.

이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 제조방법을 살펴보기로 한다.

도 2는 본 발명의 유기 전계 발광소자의 구조를 나타내는 단면도이다.

먼저 기판(10) 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅하여 애노드(11)를 형성한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기기판 또는 폴리메틸렌테

레프탈레이트(PET), 폴리카보네이트, 폴리이미드와 같은 연질 물질로 이루어진 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO), 이들 혼합물 등을 사용한다.

상기 애노드 (11) 상부에 정공 수송층 형성재료인 정공 수송 물질을 이용하여 진공 증착 또는 스핀 코팅하여 정공 수송층 (HTL)(12)을 형성한다. 상기 정공 수송층 형성시 스핀코팅후, 베이킹 과정을 거칠 수 있다. 여기에서 베이킹 처리온도는 정공 수송층 형성 재료에 따라 가변적이다. 상기 정공수송층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리트리페닐아민(polytriphenylamine)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

상기 애노드 (11)와 정공수송층(12) 사이에는 버퍼층(미도시)을 선택적으로 형성할 수 있다. 이때 상기 버퍼층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), m-MTDATA, 폴리티오펜 (polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylene vinylene), 또는 이들의 유도체를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

이어서 상기 정공 수송층 (11) 상부에 중간층 형성용 조성물을 스핀코팅하고 광 또는 열을 가해 가교 반응을 실시하여 중간층 (13)을 형성한다. 그리고 중간층의 두께는 10 내지 30nm인 것이 바람직하다. 상기 광의 비제한적인 예로서 UV를 들 수 있다.

상기 중간층 형성용 조성물은 화학식 1로 표시되는 중간층 형성 물질, 용매로 구성되며, 상기 용매로는 사이클로헥산, 톨루엔, 크실렌 등을 이용하며, 상기 용매와 중간층 형성 물질의 혼합 중량비는 100:1 내지 100:2인 것이 바람직하다.

이어서, 상기 중간층 상부에 발광층(EML)(14)이 도입되며, 발광층 재료는 특별히 제한되지 않으며, 비제한적인 예로서 폴리플루오렌계 화합물, 폴리파라페닐렌계 등을 들 수 있다.

상기 발광층(14)의 형성 방법은 발광층 재료에 따라 달라질 수 있고, 예를 들어 진공 증착법이 사용된다.

상기 발광층(14)위에 정공차단층 물질을 증착하여 정공차단층(EBL)(15)을 선택적으로 형성한다.

상기 정공차단층(15)의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 LiF, BaF₂, MgF₂ 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

상기 정공차단층 (15) 상부에 전자수송층 물질을 이용하여 전자수송층(ETL)(16)을 형성한다. 여기에서 전자수송층 물질로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리옥사디아졸(polyoxadiazole)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

상기 전자수송층(16) 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 증착하여 캐소드 (17)을 형성함으로써 유기 전계 발광 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 이용된다.

이하에서 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다.

합성예 1: 화학식 4의 화합물의 합성

도 3 및 4에는 합성예 1과 2에 따른 청색 전계발광 화합물의 합성방법을 개략적으로 도시한 것이다. 하기에서 이를 보다 상세하게 설명한다.

1) 화합물 (A)의 제조

N'-디페닐벤지딘 (7g, 20.8mmol)과 4-요도나프탈렌 (22.25g, 87.6mmol)을 2-디클로로벤젠100mL에 녹인 후 구리 (14g, 218.8mmol), K₂CO₃ (30g, 217.1mmol) 그리고 18-크라운 에테르-6(200mg)을 상온에서 첨가하였다, 이를 180-190°C까지 가열하여 14시간동안 반응하였다. 반응이 완료된 후 이를 여과하여 무기염을 제거하고 이를 농축하여 n-헥산을 전개용액으로 사용하여 실리카겔 컬럼을 통과시켰다. 얻은 생성물의 양은 8.2g이었으며 생성화합물의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

2) 화합물 (B)의 제조

DMF (2.63mL, 33.98mmol)를 얼음으로 냉각한 후 POCl₃ (3.167mL, 33.98mmol)을 천천히 첨가하였다. 여기에 1,2 -디클로로에탄 60mL에 녹인 화합물 (A) (10g, 16.99mmol)을 첨가하여 이를 60°C에서 5시간 반응하였다. 냉각한 반응물을 물에 부가하고 이를 에틸 아세테이트로 추출하여 농축하였다. 농축한 반응물을 n-헥산과 에틸 아세테이트 (8:1 부피비)을 전개용액으로 사용하여 실리카겔 컬럼을 통과시켜 6g의 생성물을 얻었다. 생성 화합물의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

3) 화합물 (C)의 제조

THF 100mL에 녹인 화합물 (2) (6g, 9.3mmol)에 물 5mL에 녹인 NaBH₄(3.94g, 104mmol)을 상온에서 첨가하였다. 반응물을 상온에서 30분동안 반응 후 물을 첨가하였다. 반응물을 에틸 아세테이트로 추출하여 농축 후 n-헥산과 에틸 아세테이트(1:1 부피비)을 전개용액으로 사용하여 실리카겔 컬럼을 통과시켜 5.7g의 생성물을 얻었다. 생성화합물의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

4) 화학식 4의 화합물의 제조

질소 하에서 화합물 (C) 1g (0.0015mol)을 THF 10ml에 녹인 다음 반응 혼합물의 온도를 0°C로 낮추었다. 반응 혼합물에 트리에틸아민 0.59g (0.005mol)을 가한 다음 1시간 동안 교반한 다음, 0°C에서 쿠마린-옥시헥실 클로라이드 1.56g (0.0036mol)을 넣고 온도를 상온까지 올려주었다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 하루동안 교반하였다. 반응 혼합물을 에테르를 이용하여 추출하고 MgSO₄로 건조후, 여과하고 용매를 제거하였다. 이 결과물을 칼럼 크로마토 그래피를 이용하여 정제하여 순수한 화학식 4의 화합물을 얻었다. 생성 화합물의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

합성예 2: 화학식 5의 화합물의 합성

1) 화합물 (D)의 제조

N'-디페닐-1,4-페닐렌디아민(12.5g, 48mmol)과 4-요도벤젠(16.1mL, 144mmol)을 2-디클로로벤젠180mL에 녹인 후, 여기에 구리 (14g, 218.8mmol), K₂CO₃ (30g, 217.1mmol) 및 18-크라운 에테르-6 (200mg)을 상온에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 180-190°C까지 가열하여 14시간동안 반응하였다. 반응이 완료된 후 반응 혼합물을 여과하여 무기염을 제거하고 나서, 이를 농축하여 n-헥산을 전개용액으로 사용하여 실리카겔 컬럼을 통과시켰다. 이렇게 얻은 생성물의 양은 1.24g이었으며 생성 화합물의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

2) 화합물 (E)의 제조

DMF (2.63mL, 33.98mmol)를 얼음으로 냉각한 후 POCl₃ (3.167mL, 33.98mmol)을 천천히 첨가하였다. 여기에 1,2-디클로로에탄 10mL에 녹인 화합물 (D) (1.24g, 3mmol)을 첨가하여 이를 60°C에서 5시간 반응하였다. 냉각한 반응물을 물에 집어넣고 이를 에틸아세테이트로 추출하여 농축하였다. 농축한 반응물을 n-헥산과 에틸아세테이트(8:1 부피비)을 전개용액으로 사용하여 실리카겔 컬럼을 통과시켜 0.093g의 생성물을 얻었다. 생성화합물의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

3) 화합물 (F)의 제조

THF 1mL에 녹인 화합물 (6) (0.093g, 0.178mmol)에 물 0.08mL에 녹인 NaBH₄(0.128g, 3.39mmol)을 상온에서 첨가하였다. 반응물을 상온에서 30분동안 반응 후 물을 첨가하였다. 반응물을 에틸아세테이트로 추출하여 농축 후 n-헥산과 에틸아세테이트(1:1)을 전개용액으로 사용하여 실리카겔 컬럼을 통과시켜 0.075g의 생성물을 얻었다. 생성화합물의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

4) 화학식 5의 화합물의 제조

화합물 (F) 0.93 g (0.178 mmol)과 Et₃N 0.099mL (0.715 mmol)을 메틸렌 클로라이드에 녹인 후 신나모일 클로라이드 (cinnamoyl chloride) (0.094g, 0.57mmol)을 상온에서 천천히 첨가하였다. 상기 반응물을 2시간동안 상온에서 방치후 물에 부가한 다음, 이를 에틸아세테이트로 추출하여 농축한 후 농축한 반응물을 n-헥산과 에틸아세테이트(8:1 부피비)을 전개용액으로 사용하여 실리카겔 컬럼을 통과시켜 0.083g의 생성물을 얻었다. 생성화합물의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

상기 합성예 1 및 2에 따라 얻어진 화학식 4 및 5의 화합물의 광학적 특성을 다음과 같이 평가하였다.

상기 합성예 1에서 화학식 4의 화합물을 사이클로헥사논에 용해시켜, 그 용액을 석영 기관 위에 스핀 코팅 방법으로 도포하여 박막을 형성한 후, UV-가시광선 흡수 스펙트럼(UV-vis spectrum)(도 5)을 측정하였다. 그 결과, 화학식 4의 화합물의 최대 UV-Vis 흡수 피크의 위치는 거의 동일한 크기로 3개의 특성적인 피크가 각각 280 nm,와 330 nm에서 나타났다. 광에 의한 가교가 일어나는지를 확인하기 위해 만들어진 박막에 UV를 조사하여 시간별로 UV-가시광선 흡수 스펙트럼을 측정하였다(도 6). 시간이 지남에 따라 330nm위치에 있는 피크의 크기가 줄어든다는 사실을 확인할 수 있었으며 이는 화학식 4의 화합물에 포함되어 있는 광 가교결합성 성분이 광에 반응하여 가교가 일어남을 나타낸다. 또한 화학식 6의 화합물에 있어서도 동일한 방법에 의해 가교 현상이 나타남을 확인할 수 있었다.

실시예 1

상기 합성예 2에서 합성된 화학식 5의 화합물을 이용하여 다음과 같이 전계발광 소자를 제작하였다.

먼저 ITO(indium-tin oxide)를 유리기관 위에 코팅한 투명 전극 기관을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지(photoresist resin)와 에천트(etchant)를 이용하여 원하는 모양으로 패터닝하고 다시 깨끗이 세정하여 애노드를 형성하였다. 상기 애노드 상부에 PEDOT (poly(styrene sulfonate)-doped poly(3,4-ethylenedioxy thiophene : Bayer사의

Batron P 4083)을 약 500~1100Å의 두께로 코팅한 후, 110°C에서 약 10분 동안 베이킹(baking)하여 정공 수송층을 형성하였다. 다음으로 화학식 5의 화합물 0.01중량부를 사이클로헥산은 1 중량부에 녹여 스핀코팅(spin coating)하고 이를 UV 조사하여 가교결합을 시켜 중간층을 형성하였다. 상기 중간층 상부에 0.01중량부를 클로로벤젠 1 중량부에 용해하여 얻은 발광층 형성용 용액을 상기 버퍼층 위에 스핀 코팅하고, 베이킹 처리 후에 진공 오븐내에서 용매를 완전히 제거하여 발광층을 형성시켰다. 이 때, 상기 발광층 형성용 용액은 0.2 μm 필터로 여과한 후 스핀 코팅에 사용되었으며, 막 두께는 상기 용액의 농도와 스핀속도를 조절함으로써 약 50-100 nm의 범위에 들도록 조절되었다. 이어서, 상기 발광층 위에 진공증착기를 이용하여 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 Ca와 Al을 순차적으로 증착하여 캐소드를 형성하였다. 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였다. 이와 같이 제작된 EL소자는 단층형 소자로서 발광면적은 6 mm²이었다. 이와 같이 제작된 EL소자는 단층형 소자로서 발광면적은 6 mm²이었다.

실시예 2

버퍼층 형성시 화학식 5의 화합물 대신 화학식 4의 화합물을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

비교예 1

버퍼층을 형성하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

상기 실시예 1 및 2에서 제작된 전계발광 소자는 전형적인 정류 다이오드(rectifying diode) 특성을 보였으며 구동전압(turn-on voltage)은 직류전압으로 순방향 바이어스 전압(forward bias voltage)을 사용하였다.

또한, 상기 실시예 1 및 비교예 1의 전계 발광 소자의 효율 및 수명 특성을 조사하였고, 그 결과는 각각 도 7 및 8에 나타난 바와 같다.

도 7 및 8을 참조하면, 실시예 1의 전계 발광 소자는 비교예 1의 경우와 비교하여 효율과 수명 특성이 모두 개선된다는 사실을 알 수 있었다.

발명의 효과

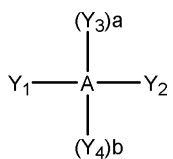
이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 중간층 형성 물질은 가용성이 우수하며 박막 형성이 용이하고, 박막형성후 용매에 대한 안정성이 우수할 뿐만 아니라 쉽게 다양한 두께의 박막을 제조할 수 있었다. 특히, 사용된 정공 수송 재료의 특성에 따라 다양한 밴드갭과 LUMO, HOMO값의 조절이 용이함으로 다양한 중간층으로서의 특성을 기대할 수 있는 유리한 이점이 있다. 이러한 중간층 형성 물질을 이용하여 얻은 중간층을 도입하면 고효율과 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있게 된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 중간층 형성 물질:

[화학식 1]



상기식중 A는 정공 수송 능력을 갖고 있는 2가 내지 4가의 아민 유도체 모이어티이며,

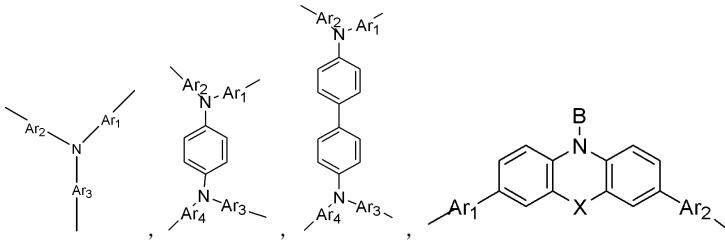
Y₁ 내지 Y₄는 서로 독립적으로 가교결합성 작용기를 갖고 있는 그룹이고,

a와 b는 서로 독립적으로 0 또는 1이며, A가 2가 모이어티인 경우에는 a 및 b는 모두 0이고, A가 3가 모이어티인 경우에는 a 또는 b는 0이고, A가 4가 모이어티인 경우에는 a 및 b는 모두 1이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 A는 하기 화학식 2로 표시되는 그룹중의 하나인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 중간층 형성 물질:

[화학식 2]



상기식중, X는 단일결합을 나타내거나 $-(CH_2)_n-$, 여기서 n은 1 또는 2의 정수이고, $-C(R_1)(R_2)-$, $-CH=CH-$, $-S-$, $-O-$ 또는 $-Si(R_1)(R_2)-$ 이며, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1-12의 선형 또는 가지형 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-12의 고리형 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-14의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2-14의 헤테로아릴기이며,

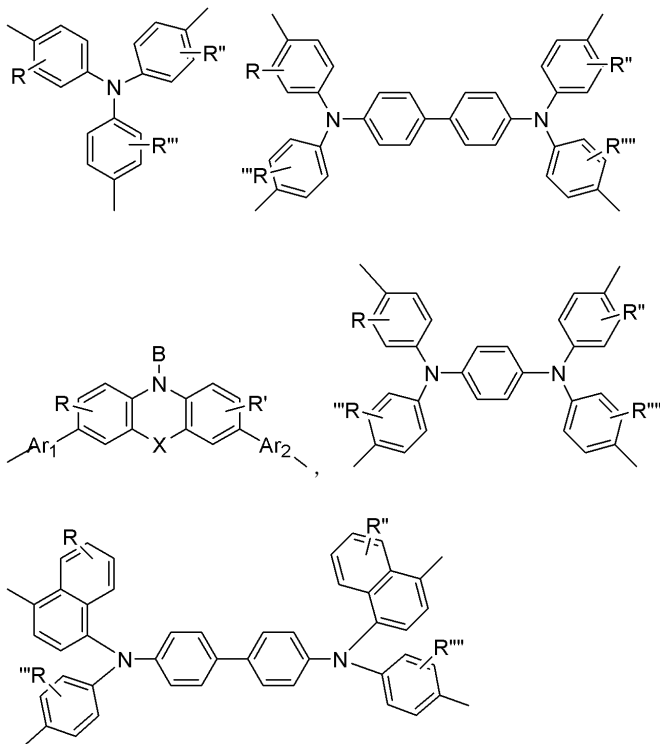
Ar_1 내지 Ar_4 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1-12의 선형 또는 가지형 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-12의 고리형 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-14의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2-14의 헤테로아릴렌기이고,

B는 수소, 탄소수 1-12의 선형 또는 가지형 알킬기, 탄소수 3-12의 고리형 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-14의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2-14의 헤테로아릴기이다.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 그룹이 하기 화학식 6으로 표시되는 그룹인 것을 특징으로 하는 전계발광 소자용 중간층 형성 물질:

[화학식 6]

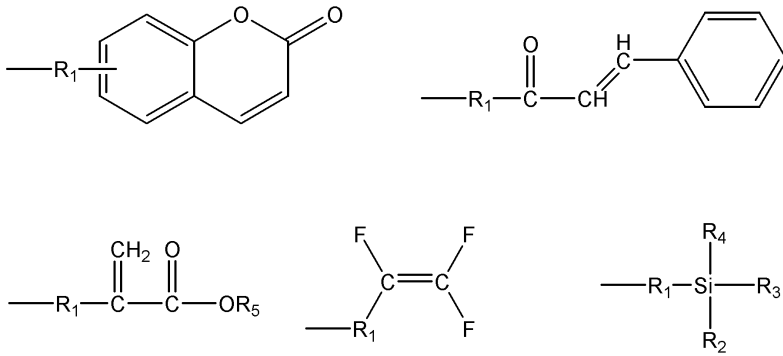


상기식중, R' , R'' , R''' 및 R'''' 은 일치환된 또는 다치환된 작용기로서, 서로 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1-12의 선형 또는 가지형 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-12의 고리형 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-14의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2-14의 헤테로아릴기를 나타낸다.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 Y₁ ~ Y₄는 수소 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 그룹중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 중간층 형성 물질.

[화학식 3]



상기식중, R₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 1-12의 선형 또는 가지형 알킬렌기 치환 또는 비치환된 탄소수 3-12의 고리형 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-14의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-14의 헤테로아릴렌기, -O-C(=O)-(CH₂)_n-, 또는 -(CH₂)_n-O-(n은 1 내지 12의 정수임)이며,

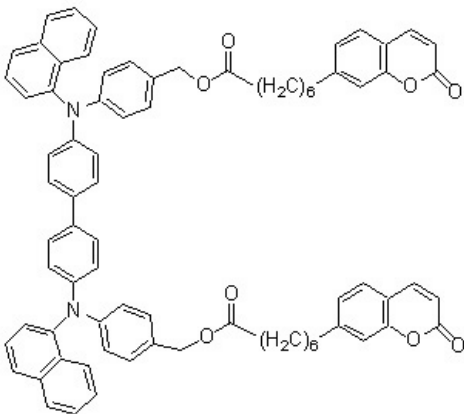
R₂, R₃, R₄는 서로 독립적으로 수소, Cl, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 1 내지 12의 하이드록시알킬기, 탄소수 6 내지 14의 아릴기 또는 탄소수 2 내지 14의 헤테로아릴기를 나타내고,

R₅는 수소, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 6 내지 14의 아릴기 또는 탄소수 2 내지 14의 헤테로아릴기를 나타낸다.

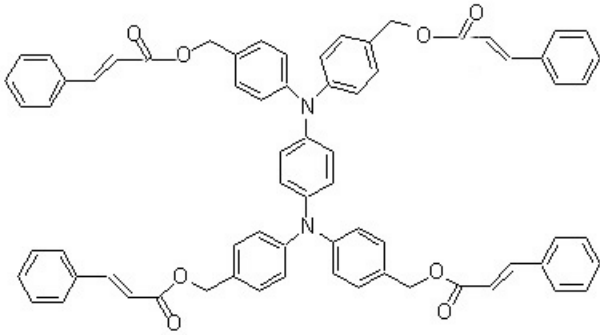
청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 4 또는 5로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 중간층 형성 물질.

[화학식 4]



[화학식 5]



청구항 6.

한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 제1항 내지 제5항중 어느 한 항의 중간층 형성 물질 또는 그 가교 반응 결과물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 유기막이 정공수송층과 발광층 사이에 형성된 중간층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 소자가,

캐소드/정공수송층/중간층/발광층/애노드, 캐소드/버퍼층/정공수송층/중간층/발광층/애노드, 캐소드/버퍼층/정공수송층/중간층/발광층/전자수송층/애노드, 캐소드/버퍼층/정공수송층/중간층/발광층/정공차단층/애노드 또는 캐소드/정공수송층/발광층/애노드 적층 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 버퍼층은 CuPc(copper phthalocyanine), m-MTDATA, 폴리티오펜(polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole) 또는 폴리페닐렌비닐렌(PPV) 유도체인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10.

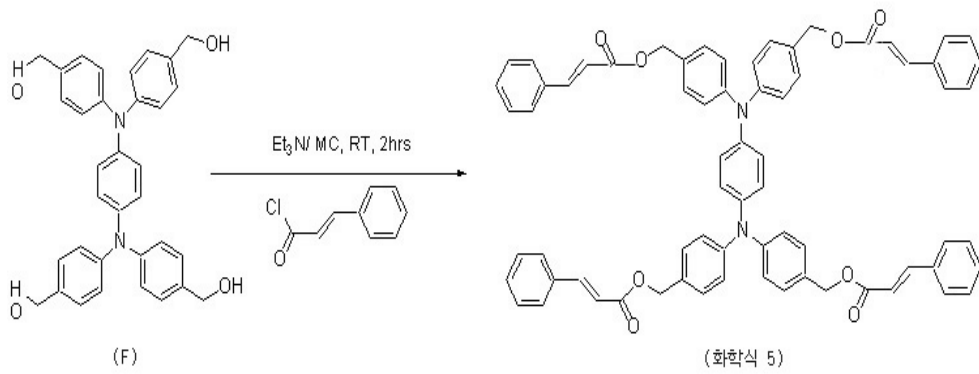
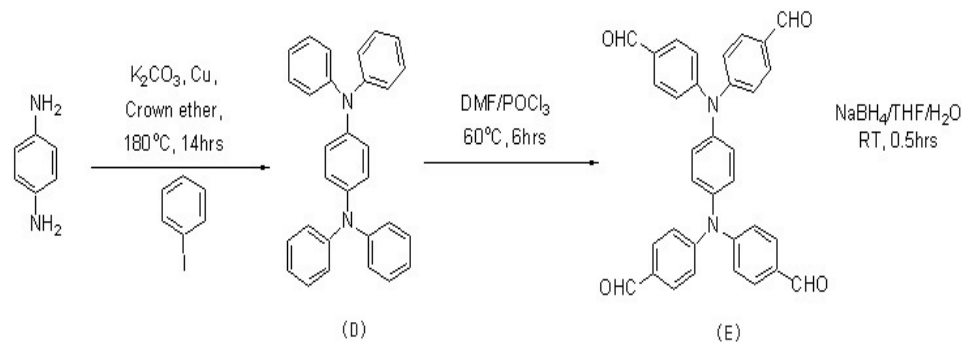
제8항에 있어서, 상기 정공차단층은 LiF, BaF₂ 또는 MgF₂인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 11.

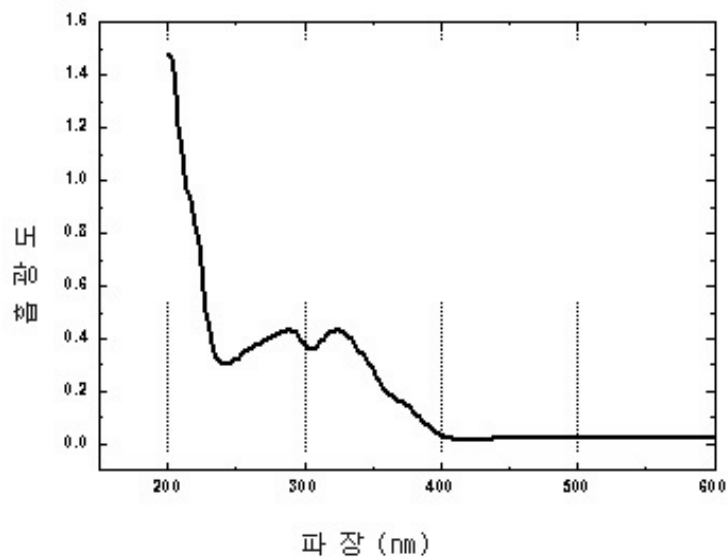
제8항에 있어서, 상기 캐소드는 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 또는 이들 혼합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

도면

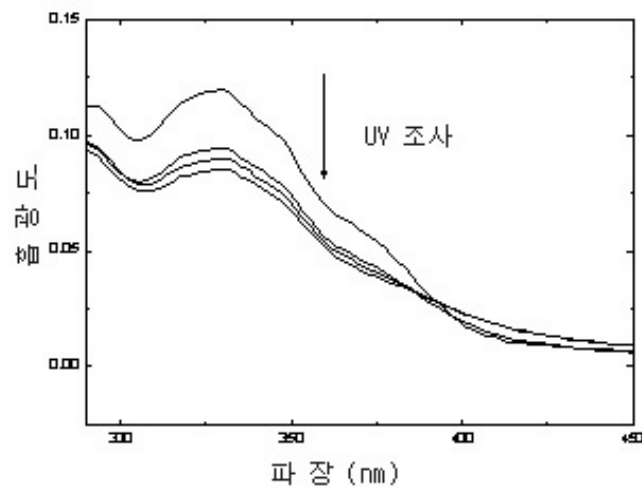
도면4



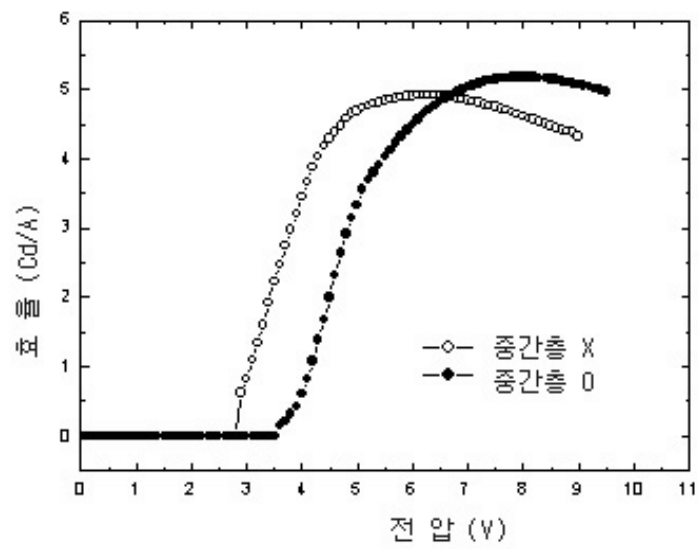
도면5



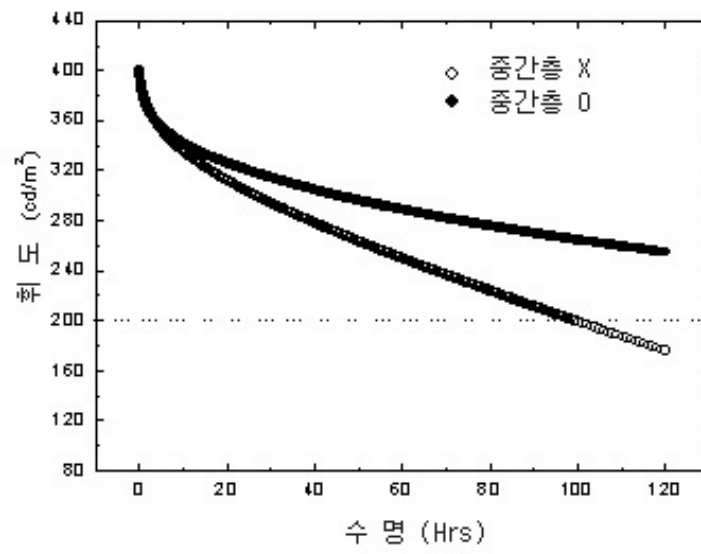
도면6



도면7



도면8



专利名称(译)	用于有机电致发光器件的层间形成材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020050065714A	公开(公告)日	2005-06-30
申请号	KR1020030095527	申请日	2003-12-23
申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
[标]发明人	LEE SOOHYOUNG 이수형 LYU YIYEOL 류이열 LEE EUNKYUNG 이은경 NOH TAEYONG 노태용		
发明人	이수형 류이열 이은경 노태용		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/22 H01L51/00 C07D311/16 H01L51/50 H05B33/12 H05B33/28 H05B33/20 H05B33/14 C07C219/32 H05B33/18 C09K11/00		
CPC分类号	H01L51/0035 H01L51/0037 H01L51/006 Y10S428/917 H01L51/0039 H01L51/5096 H01L2251/308 H01L51/0059		
代理人(译)	李, 杨HAE		
其他公开文献	KR100738219B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种用于有机电致发光器件的中间层形成材料，其具有其中可交联官能团与具有空穴传输能力的胺衍生物键合的结构，以及使用该中间层形成材料的有机电致发光器件。本发明的中间层形成材料具有优异的溶解性，易于形成薄膜，对薄膜型溶剂具有优异的稳定性和并且可以容易地制备具有各种厚度的薄膜。特别地，有利的是，可以根据所使用的空穴传输材料的特性容易地控制各种带隙和LUMO和HOMO值，从而可以预期作为各种中间层的特性。当引入通过使用中间层形成材料获得的中间层时，可以制造具有高效率 and 长寿命的有机电致发光器件。 2

