



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월26일
(11) 등록번호 10-0787451
(24) 등록일자 2007년12월13일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *H05B 33/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0055925

(22) 출원일자 2006년06월21일

심사청구일자 2006년06월21일

(56) 선행기술조사문헌

JP04124153 A

JP09169772 A

KR1020040077660 A

US6358431 B1

(73) 특허권자

삼성에스디아이 주식회사

경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자

김영국

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

황석환

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

(74) 대리인

리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 손창호

(54) 칼텍스아렌계 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 칼텍스아렌 구조를 구성하는 페닐기가 정공 수송 그룹을 갖고 있는 칼텍스아렌계 화합물과 이를 이용한 유기 발광 소자를 제공한다. 본 발명에 따른 칼텍스아렌(calixarene) 유도체는 신규한 유기 발광 화합물로서, 우수한 전기적 특성과 높은 정공 주입 또는 정공 수송 능력을 갖고 있고, 이를 녹색, 적색, 청색 인광 도펀트의 호스트로 사용하여 기존재료 대비 우수한 전류밀도 특성을 바탕으로 한 고효도의 유기 발광 소자를 제작할 수 있다.

대표도 - 도1c

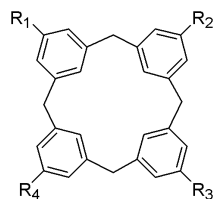
제2전극
전자주입층
전자수송층
정공저지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극
기판

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 칼렉스아렌계 화합물:

<화학식 1>



상기식중, R₁ 내지 R₄는 정공 수송성 유기 그룹으로서, 서로 독립적으로 C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기, C1-C30의 알킬기가 치환된 아미노기, C5-C30의 아릴기가 치환된 아미노기, 플루오레닐기, C5-C30의 치환 또는 비치환된 카바졸기, 및 C5-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

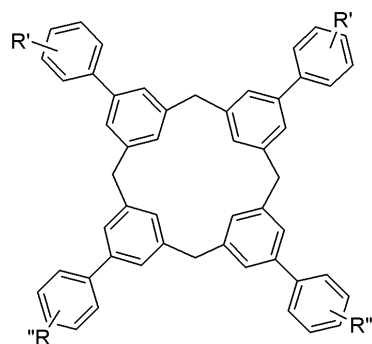
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R₁ 내지 R₄는 탄소수 1~10의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 5~30의 방향족 고리 화합물이 하나 혹은 두 개가 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 카르바졸기, 플루오레닐기 그리고 탄소수 5~30의 치환 또는 비치환의 아릴기인 것을 특징으로 하는 칼렉스아렌계 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 칼렉스아렌계 화합물:

[화학식 2]

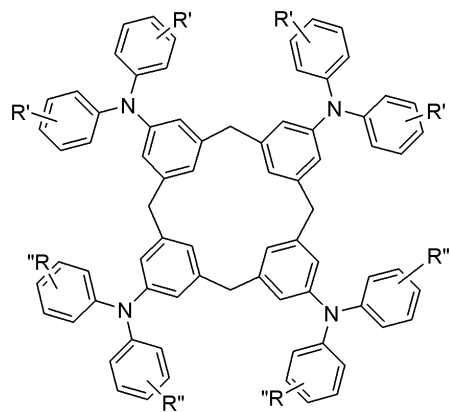


상기식중, R' 및 R''은 서로 독립적으로 수소, 또는 C1-C10 알킬기이다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 3로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 칼렉스아렌계 화합물:

[화학식 3]

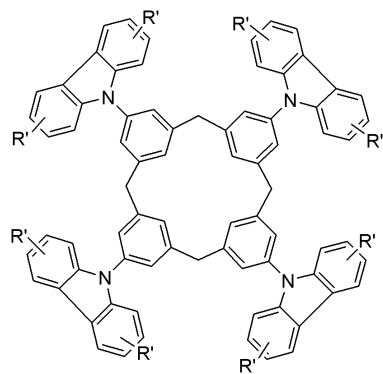


상기식중, R' 및 R''은 서로 독립적으로 수소, 또는 C1-C10 알킬기, 또는 C5-C10 아릴기이다.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 4로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 칼렉스아렌계 화합물:

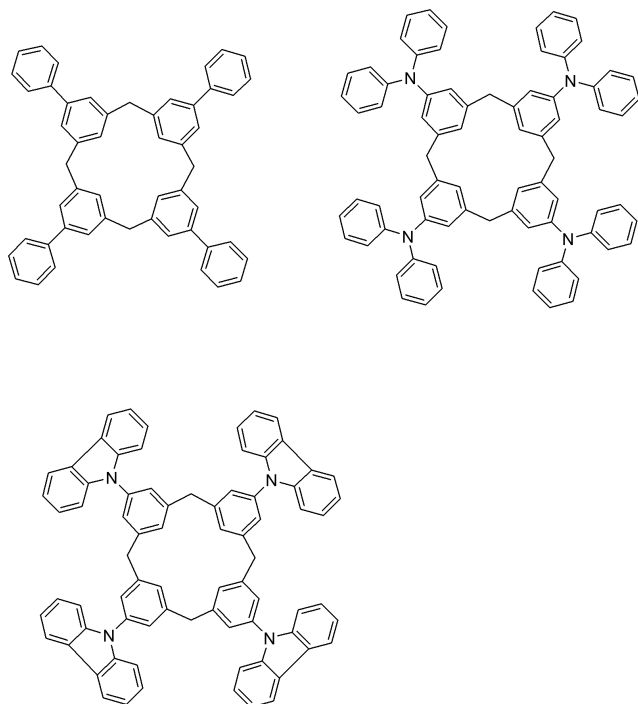
[화학식 4]



상기식중, R'은 수소, C1-C10 알킬기 또는 C5-C10 아릴기이다.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 칼렉스아렌계 화합물.

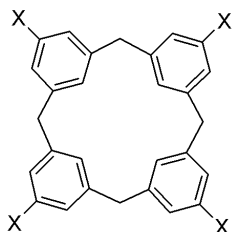


청구항 7

화학식 5의 화합물과,

하기 화학식 6의 보론 화합물, 하기 화학식 7의 아민 화합물, 하기 화학식 8의 카바졸 화합물중에서 선택된 하나를 반응하는 단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 칼렉스아렌계 화합물의 제조방법.

[화학식 5]



상기식중, X는 Br, Cl, 또는 I이다.

[화학식 6]



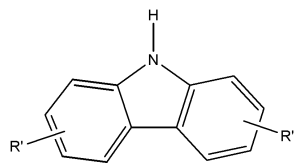
상기식중, R은 C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 C5-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기이다.

[화학식 7]



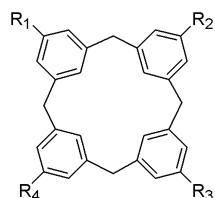
상기식중, R은 C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 C5-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기이다.

[화학식 8]



상기식중, R'은 C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 C5-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기이다.

<화학식 1>



상기식중, R₁ 내지 R₄는 정공 수송성 유기 그룹으로서, 서로 독립적으로 C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기, C1-C30의 알킬기가 치환된 아미노기, C5-C30의 아릴기가 치환된 아미노기, 플루오레닐기, C5-C30의 치환 또는 비치환된 카바졸기, 및 C5-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 화학식 5의 화합물이,

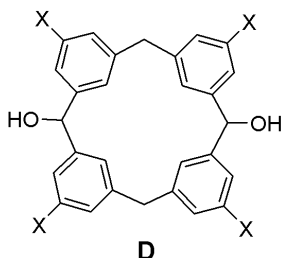
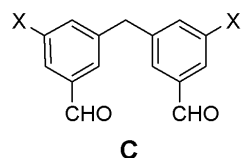
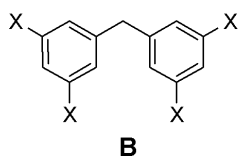
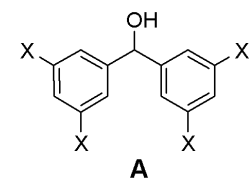
1,3,5-트리할로벤젠으로부터 화합물 (A)를 얻는 단계;

상기 화합물(A)로부터 화합물 (B)를 얻는 단계;

상기 화합물 (B)로부터 화합물 (C)를 얻는 단계;

상기 화합물 (B)와 화합물 (C)를 반응하여 화합물 (D)를 얻는 단계; 및

상기 화합물 (D)로부터 화학식 5의 화합물을 얻는 단계를 거쳐 제조되는 것을 특징으로 하는 화학식 1의 칼렉스아렌계 화합물의 제조방법.



상기식중, X는 Br, Cl, 또는 I이다.

청구항 9

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 유기막을 포함하며,

상기 유기막이 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 칼렉스아렌계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기

발광 소자.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 발광층 및 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 칼렉스아렌계 화합물을 포함하는 정공수송층 또는 정공주입층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 제1전극과 제2전극 사이에 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 소자가 제1전극/정공수송층/발광층/전자수송층/제2전극, 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극 또는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 발광층이 적색, 녹색, 청색 또는 백색을 포함하는 인광 또는 형광 도펀트를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <8> 본 발명은 칼렉스아렌계 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 우수한 전기적 특성과 높은 정공 수송 능력을 갖고 있는 칼렉스아렌계 화합물과 이를 포함한 유기막을 채용하여 효율, 구동전압, 휘도 및 수명 특성이 개선된 유기 발광 소자에 관한 것이다.
- <9> 유기 발광 소자는 자발광형 표시소자로 시야각이 넓으며 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점을 가지고 있기 때문에 커다란 주목을 받고 있고, 무기 발광 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 갖고 있다.
- <10> 유기 발광 소자는 일반적으로 애노드/유기 발광층/캐소드의 적층구조를 갖고, 발광층과 캐소드 사이에 정공저지층 또는 전자주입층을 추가로 더 적층하여 애노드/유기 발광층/정공저지층/캐소드, 애노드/유기 발광층/전자수송층/캐소드 또는 애노드/유기 발광층/정공저지층/전자주입층/캐소드 등의 구조를 가질 수 있다.
- <11> 상기 유기 발광 소자의 발광층, 정공수송층, 전자수송층에 사용되는 재료로는 그 용도에 따라 고휘도, 저구동전압, 다양한 색의 발광 등의 특성을 갖는 것이 요구되며, 그 요구에 부응되는 재료를 개발하는 것이 필요하다. 이러한 재료의 예로서 구리 프탈로시아닌, 스타버스트 화합물 등의 저분자 재료나 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV), 폴리아닐린 등과 같은 고분자 재료가 개발되어 있다.
- <12> 그러나, 지금까지 알려진 발광층, 정공수송층, 전자수송층 형성시 사용되는 재료를 구비한 유기 발광 소자는 수명, 효율 및 소비전력 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하여 개선의 여지가 많다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

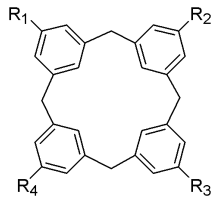
- <13> 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 유기 발광 소자의 수명, 효율 및 소비전력 특성을 향상시킬 수 있는 칼렉스아렌계 화합물, 그 제조방법 및 이를 이용한 유기 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

- <14> 상기 본 발명의 과제를 이루기 위하여, 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 칼렉스아렌계 화합물을 제공

한다.

<15> <화학식 1>



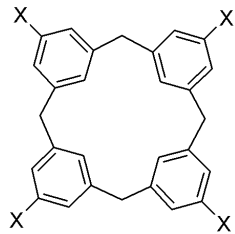
<16>

<17> 상기식중, R_1 내지 R_4 는 정공 수송성 유기 그룹으로서, 서로 독립적으로 C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기, C1-C30의 알킬기가 치환된 아미노기, C5-C30의 아릴기가 치환된 아미노기, 플루오레닐기, C5-C30의 치환 또는 비치환된 카바졸기, 및 C5-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다

<18> 본 발명의 다른 기술적 과제는 화학식 5의 화합물과,

<19> 하기 화학식 6의 보론 화합물, 하기 화학식 7의 아민 화합물, 하기 화학식 8의 카바졸 화합물중에서 선택된 하나를 반응하는 단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 칼렉스아렌계 화합물의 제조방법에 의하여 이루어진다.

<20> [화학식 5]



<21>

<22> 상기식중, X는 Br, Cl, 또는 I이다.

<23> [화학식 6]

<24> $RB(OH)_2$

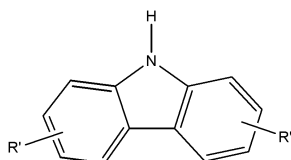
<25> 상기식중, R은 C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 C5-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기이다.

<26> [화학식 7]

<27> HNR_2

<28> 상기식중, R은 C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 C5-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기이다.

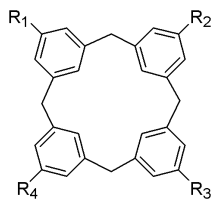
<29> [화학식 8]



<30>

<31> 상기식중, R' 은 C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 C5-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기이다.

<32> <화학식 1>



<33>

<34> 상기식중, R₁ 내지 R₄는 정공 수송성 유기 그룹으로서, 서로 독립적으로 C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기, C1-C30의 알킬기가 치환된 아미노기, C5-C30의 아릴기가 치환된 아미노기, 플루오레닐기, C5-C30의 치환 또는 비치환된 카바졸기, 및 C5-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다

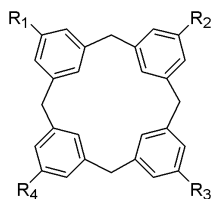
<35> 본 발명의 또 다른 기술적 과제는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 유기막을 포함하며,

<36> 상기 유기막이 상술한 칼텍스아렌계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자에 의하여 이루어진다.

<37> 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.

<38> 본 발명의 화학식 1의 칼텍스아렌계 화합물은, 칼텍스아렌 구조를 구성하는 페닐기가 정공 수송 그룹을 갖고 있다.

<39> <화학식 1>



<40>

<41> 상기식중, R₁ 내지 R₄는 정공 수송성 유기 그룹으로서, C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기, C1-C30의 알킬기가 치환된 아미노기, C5-C30의 아릴기가 치환된 아미노기, 플루오레닐기, C5-C30의 치환 또는 비치환된 카바졸기, 및 C5-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<42> 상술한 칼텍스아렌계 화합물은 네 개의 벤젠고리가 탄소원자로 연결된 고리구조의 칼텍스아렌을 기본골격으로 하고 4개의 치환기가 도입됨으로써 큰 입체효과를 줄 수 있고 이들의 영향으로 인해 유리전이점이나 용점이 높아진다. 따라서 전계 발광시에 있어서의 유기층중, 유기층 사이 내지는, 유기층과 금속전극간에서 발생하는 줄 열에 대한 내열성 및 고온 환경 하에서의 내성이 증가되므로, 이들 화합물을 유기 전계발광 소자의 정공주입층, 정공수송층이나 발광재료, 발광층의 호스트 재료로 사용한 경우, 높은 발광휘도를 나타내고 장시간 발광시킬 때에도 유리하다. 특히 분자 내에 4개의 벌키한 페닐 치환기, 트리알킬아민구조 및 카르바졸릴기를 가지기 때문에 입체효과에 의한 결정화 방지로 상기 효과를 더욱 높일 수 있다.

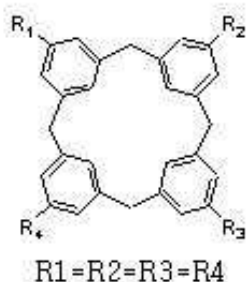
<43> 본 발명의 유기 발광 소자는 보존시 및 구동시의 내구성이 높다. 이것은 본 발명에서 사용되는 화합물들이 칼텍스아렌 골격에 4개의 큰 치환기를 가짐으로써 Tg가 높기 때문이다. 화학식 1로 표현되는 화합물들은 정공주입재료, 정공수송재료 및 발광재료로서의 기능을 가진다.

<44> 상기 식에서, 화학식 1에서 R₁ ~ R₄은 탄소수 1~10의 치환 또는 비치환 알킬기, 탄소수 5~30의 방향족 고리화합물이 하나 혹은 두개가 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 카르바졸기, 플루오레닐기 그리고 탄소수 5~30의 치환 또는 비치환의 아릴기로서 페닐기, 메틸페닐기, 다이메틸기, 트리메틸기, 에틸페닐기, 에틸비페닐기, o-, m- 및 p-플루오로페닐기, 디클로로페닐기, 디시아노페닐기, 트리플루오로메톡시페닐기, o-, m-, 및 p-토릴기, o-, m- 및 p-쿠메닐기, 메시틸기, 페녹시페닐기, (α, α'-디메틸벤젠)페닐기, (N,N'-디메틸)아미노페닐기, (N,N'-디페닐)아미노페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 안트라퀴놀릴기, 메틸안틸릴기, 페난트릴기, 트리페닐렌기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네틸기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기,

헵타세닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 카르바줄릴기 등을 들 수 있다. 탄소수 5~30의 치환 또는 미치환 아릴기로서 바람직하게는 페닐기, 저급알킬페닐기, 저급알콕시페닐기, 시아노페닐기, 페녹시페닐기, 할로페닐기, 나프틸기, 저급알킬나프틸기, 저급알콕시나프틸기, 시아노나프틸기, 할로나프틸기, 플루오레닐기, 카르바줄릴기, 저급알킬카르바줄릴기, 비페닐기, 저급알킬비페닐기, 저급알콕시비페닐기, 티오페닐기, 인돌일기 피리딜기 또는 카르바줄릴기이다. 저급알킬, 저급알콕시로서는 탄소수가 1 내지 5의 범위가 바람직하다. 보다 바람직하게는 페닐기, 나프틸기에서 선택되는 1 내지 3환의 아릴기 또는 이들의 방향족 고리에 탄소수 3 이하의 저급알킬, 탄소수 3 이하의 저급알콕시, 시아노, 페녹시, 페닐 또는 할로겐이 1 내지 3개가 치환한 아릴기 등을 들 수 있다.

<45>

이하 본 발명의 신규화합물들의 대표적인 구조들을 하기 표에 나타내지만 본 발명이 이들 화합물들로 한정되어서는 안된다. 하기 표에서 R은 화학식 1에서 R1=R2=R3=R4가 동일하게 표시된 치환기를 나타낸다.



<46>

No.	R	No.	R	No.	R
1		13		22	
2		14		23	
3		12		24	
4		13		25	
5		14		26	
6		15		27	
7		16		28	
8		17		29	
9		18		30	
10		19		31	
11		20		32	
12		21		33	

<47>

No.	R	No.	R	No.	R
34		49		64	
35		50		65	
36		51		66	
37		52		67	
38		53		68	
39		54		69	
40		55		70	
41		56		71	
42		57		72	
43		58		73	
44		59		74	
45		60		75	
46		61		76	
47		62		77	
48		63		78	

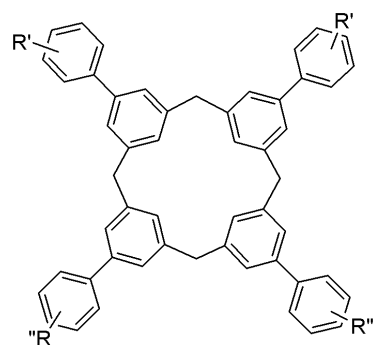
<48>

No.	R	No.	R	No.	R
79		93		107	
80		94		108	
81		95		109	
82		96		110	
83		97		111	
84		98		112	
85		99		113	
86		100		114	
87		101		115	
88		102		116	
89		103		117	
90		104		118	
91		105		119	
92		106		120	

No.	R	No.	R	No.	R
121		135		149	
122		136		150	
123		137		151	
124		138		152	
125		139		153	
126		140		154	
127		141		155	
128		142		156	
129		143		157	
130		144		158	
131		145		159	
132		146		160	
133		147		161	
134		148		162	

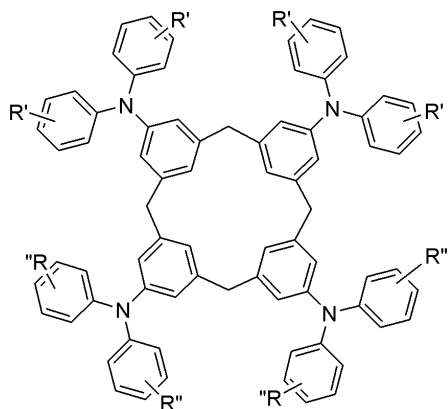
상기 화학식 1의 칼렉스아렌계 화합물은 특히 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[화학식 2]



<54> 상기식중, R' 및 R''은 서로 독립적으로 수소, 또는 C1-C10 알킬기이다.

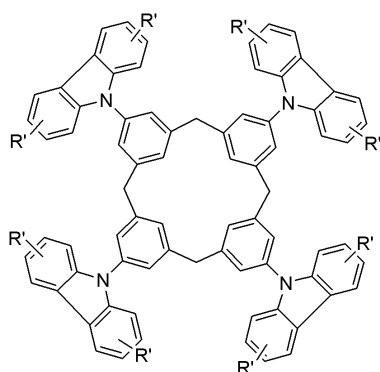
<55> [화학식 3]



<56>

<57> 상기식중, R' 및 R''은 서로 독립적으로 수소, 또는 C1-C10 알킬기, 또는 C5-C10 아릴기이다.

<58> [화학식 4]



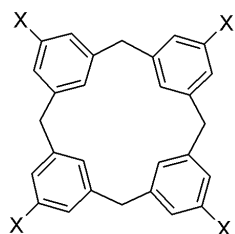
<59>

<60> 상기식중, R'은 수소, C1-C10 알킬기 또는 C5-C10 아릴기이다.

<61> 상기 화학식 1로 표시되는 칼렉스아렌계 화합물의 제조방법을 살펴 보면 다음과 같다.

<62> 상술한 화학식 1로 표시되는 칼렉스아렌계 화합물은 하기 화학식 5의 화합물과, 하기 화학식 6의 보론 화합물, 하기 화학식 7의 아민 화합물, 하기 화학식 8의 카바졸 화합물중에서 선택된 하나를 반응하는 단계를 거쳐 제조된다.

<63> [화학식 5]



<64>

<65> 상기식중, X는 Br, Cl, 또는 I이다.

<66> [화학식 6]

<67> $RB(OH)_2$

<68> 상기식중, R은 C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 C5-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기이다.

<69> [화학식 7]

<70>

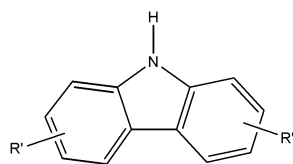
HNR_2

<71>

상기식중, R은 C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 C5-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기

<72>

[화학식 8]



<73>

<74>

상기식중, R'은 C1-C30의 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 C5-C30의 치환 또는 비치환된 아릴기이다.

<75>

삭제

<76>

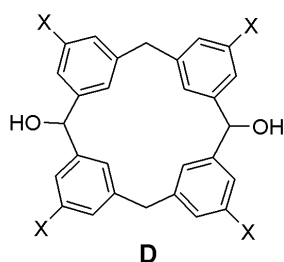
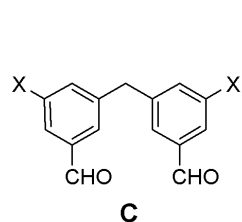
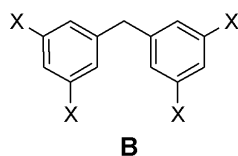
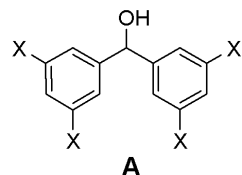
삭제

<77>

상기 반응은 $\text{Pd}(\text{dba})_3$ (트리스-디벤질리덴아세톤-디팔라듐, $\text{Tris}(\text{dibenzylideneacetone})\text{dipalladium} (0)$), $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (트리(t-부틸)포스핀, $\text{tri-tert-butylphosphine}$) 및 소듐 부톡사이드와 같은 염기 존재하에서 80 내지 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 이루어진다. 하기 상기 화학식 6의 보론 화합물, 화학식 7의 아민 화합물, 화학식 8의 카바졸 화합물중에서 선택된 하나의 함량은 화학식 5의 화합물 1몰을 기준으로 하여 4 내지 5 몰인 것이 바람직하다.

<78>

상기 화학식 5의 화합물은 1,3,5-트리할로벤젠으로부터 화합물 (A)를 얻는 제1단계; 상기 화합물(A)로부터 화합물 (B)를 얻는 제2단계; 상기 화합물 (B)로부터 화합물 (C)를 얻는 제3단계; 상기 화합물 (B)와 화합물 (C)를 반응하여 화합물 (D)를 얻는 제4단계; 및 상기 화합물 (D)로부터 화학식 5의 화합물을 얻는 제5단계를 거쳐 제조된다.



<79>

<80>

상기식중, X는 Br, Cl, 또는 I이다.

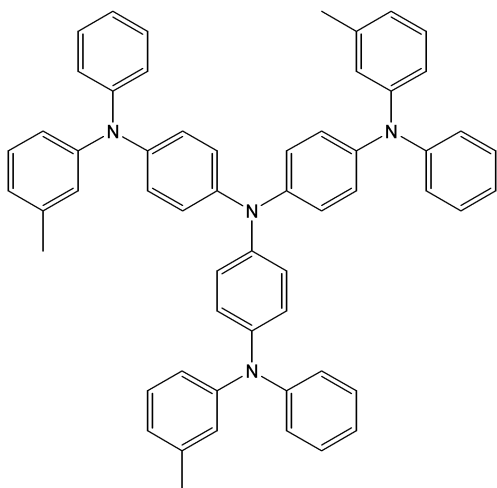
<81>

상기 제1단계는 1,3,5-트리할로벤젠을 n-부틸리튬과 같은 유기 리튬 화합물 및 용매와 혼합하고, 이를 메틸포메이트와 같은 포메이트 화합물과 혼합하여 반응하여 화합물 (A)를 얻을 수 있다. 이러한 반응온도는 -78 내지 -80 $^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하다. 그리고 상기 포메이트 화합물의 함량은 1,3,5-트리할로벤젠 1몰을 기준으로 하여 0.45 내지 0.5몰인 것이 바람직하다.

<82>

상기 화합물 (A)는 red P 및 아세트산을 혼합하여 환원반응을 실시하여 화합물 (B)를 얻을 수 있다. 여기에서 red P의 함량은 화합물 (A) 1몰을 기준으로 하여 3 내지 3.5몰이고, 아세트산의 함량은 화합물 (A) 1몰을 기준으로 하여 200 내지 250몰인 것이 바람직하다.

- <83> 이어서, 상기 화합물 (B)를 유기 리튬 화합물과 반응하고, 이를 메틸포름아날라이드와 반응하면 화합물 (C)를 얻을 수 있다. 여기에서 메틸포름아날라이드의 함량은 화합물 (B) 1몰을 기준으로 하여 2 내지 2.1몰이고, 이러한 반응온도는 -78 내지 -80℃인 것이 바람직하다.
- <84> 상기 화합물 (B)를 n-부틸리튬과 같은 유기 리튬 화합물과 반응한 다음, 화합물 (C)와 반응하면 화합물 (D)를 얻을 수 있다. 이 화합물 (D)를 red P 및 아세트산을 혼합하면 화학식 5의 화합물을 얻을 수 있다.
- <85> 본 발명의 화학식 1로 표시되는 칼텍스아렌계 화합물은 발광 특성 및 정공 수송 특성이 우수하여 청색 발광 재료 및 녹색, 적색 인광 및 형광 호스트 재료로서 유용하며 정공 수송 재료로서 유용하다.
- <86> 본 발명을 따르는 유기 발광 소자는 제1전극, 제2전극 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 유기막을 포함하되, 상기 유기막이 상술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 칼텍스아렌계 화합물을 포함할 수 있다.
- <87> 보다 구체적으로, 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 발광층 및 상기 화학식 1로 표시되는 트리아진계 화합물을 포함하는 정공수송막을 포함할 수 있다.
- <88> 본 발명의 유기 발광 소자의 구조는 매우 다양하다.
- <89> 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.
- <90> 보다 구체적으로, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 다양한 구현에는 도 1a, 1b 및 1c를 참조한다. 도 1a의 유기 발광 소자는 제1전극/정공수송층/발광층/전자수송층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖고, 도 1b의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖는다. 또한, 도 1c의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는다. 이 때, 상기 정공수송층, 정공주입층, 또는 발광층이 상기 화학식 1로 표시되는 트리아진계 화합물을 포함할 수 있음은 물론이다.
- <91> 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 발광층은 적색, 녹색, 청색 또는 백색을 포함하는 인광 또는 형광 도펀트를 포함할 수 있다. 이 중, 상기 인광 도펀트는 Ir, Pt, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb 및 Tm으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 유기금속화합물일 수 있다.
- <92> 이하, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 제조 방법을 도 1c에 도시된 유기 발광 소자를 참조하여, 살펴보기로 한다.
- <93> 먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법에 의해 형성하여 제1전극을 형성한다. 상기 제1전극은 애노드(Anode)일 수 있다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고, 제1전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.
- <94> 다음으로, 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공주입층(HIL)을 형성할 수 있다.
- <95> 진공증착법에 의해 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 50 내지 500℃, 진공도 10⁻⁸ 내지 10⁻³ torr, 증착속도 0.01 내지 100Å/sec, 막 두께는 통상 10Å 내지 5μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- <96> 상기 정공주입층 물질로는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 Advanced Material, 6, p.677(1994)에 기재되어 있는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB 등을 정공주입층으로 사용할 수 있다. 상기 m-MTDATA의 화학식은 하기 화학식을 참조한다.



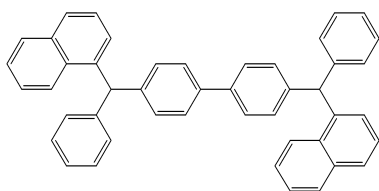
<97>

<98>

다음으로 상기 정공주입층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공증착법에 의해 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

<99>

상기 정공수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 정공수송층에 사용되고 있는 공지의 것에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있고 본 발명의 화학식 1의 칼렉스아렌계 화합물을 사용할 수 있다. 그리고 일반적인 정공수송층 재료로는 N-페닐카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등의 카르바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α -NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체 등이 사용된다. α -NPD의 화학식은 하기 화학식을 참조한다.



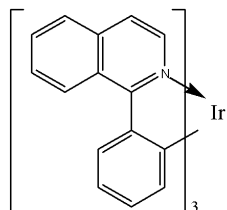
<100>

<101>

다음으로 상기 정공수송층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

<102>

발광층 재료는 특별히 제한되지 않으며 공지의 재료, 공지의 호스트 재료 및 도펀트 재료 중에서 임의로 선택하여 사용할 수 있다. 호스트 재료의 경우, 예를 들면, Alq 또는 CBP(4,4'-N,N'-디카르바졸-비페닐) 등을 사용할 수 있다. 한편, 도펀트의 경우, 예를 들면, 형광 도펀트로서는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102, IDE105 및 하야시바라사에서 구입 가능한 C545T 등을 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로서는 적색 인광 도펀트 PtOEP, UDC사의 RD 61, 녹색 인광 도펀트 Ir(PPy)(PPy=2-phenylpyridine), 청색 인광 도펀트인 F2Irpic, UDC사의 적색 인광 도펀트 RD 61 등을 사용할 수 있다. 또한, 하기 화학식으로 표시되는 도펀트를 사용할 수 있다.



<103>

<104>

도핑 농도는 특별히 제한되지 않으나 통상적으로 호스트와 도펀트 100 중량부를 기준으로 하여 상기 도펀트의 함량은 0.01 ~ 15 중량부이다.

<105>

발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방

지하기 위하여 정공저지재료(HBL)를 추가로 진공증착법 또는 스핀코팅법에 의해 적층시킬 수 있다. 이 때 사용할 수 있는 정공저지물질로는 상기 화학식 1로 표시되는 칼릭스아렌계 화합물을 사용할 수 있으며, 공지의 재료를 사용할 수도 있다. 공지의 정공저지재료는, 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 또는 JP 11-329734(A1)에 기재되어 있는 정공저지재료, BCP 등을 들 수 있다.

<106> 다음으로 전자수송층(ETL)을 진공증착법, 또는 스핀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성한다. 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq) 등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있다.

<107> 또한 전자수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다.

<108> 전자 주입층으로서는 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다. 상기 정공저지층(HBL), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL)의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에 서 선택된다.

<109> 마지막으로 전자주입층 상부에 제2전극 형성용 금속을 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법을 이용하여 제2전극을 형성할 수 있다. 상기 제2전극은 캐소드(Cathode)로 사용될 수 있다. 상기 제2전극 형성용 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등을 들 수 있다. 또한 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.

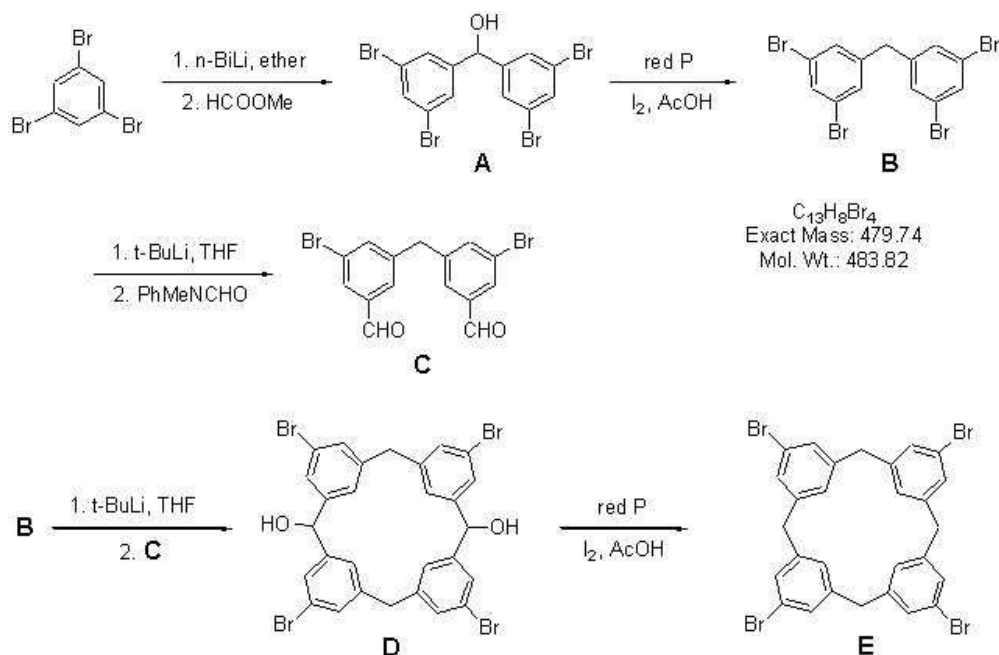
<110> 본 발명의 유기 발광 소자는 도 1c에 도시된 제1전극, 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 정공저지층(HBL), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL), 제2전극 구조의 유기 발광 소자뿐만 아니라, 다양한 구조의 유기 발광 소자의 구조가 가능하며, 필요에 따라 한층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다.

<111> 이하에서, 본 발명의 분자 내에 4개의 치환기를 갖는 칼릭스아렌(calixarene) 유도체를 기본골격으로 가지는 유기 발광화합물의 대표예인 화합물 1, 화합물 58 및 화합물 105의 바람직한 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 상기화학식 1의 화합물들은 발광특성 및 정공전달 특성이 우수한 발광재료로서 청색 발광재료 및 녹색, 적색 인광 및 형광 호스트재료로서 유용하며 정공수송재료, 또는 정공주입재료로서도 사용 가능하다.

<112> 합성예 1 (중간체 화합물 E)

<113> 하기 화학 반응식 1의 반응 경로를 거쳐 중간체 화합물 E를 합성하였다.

<114> [반응식 1]



<115>

<116> 중간체 (A) 의 합성

<117> 2,4,6-트리브로모톨루엔 28.3g (90 mmol) 을 디에틸에테르 600mL에 녹이고 -78 °C로 냉각한 후 노말부틸리튬 36.0mL (90 mmol, 2.5M in Hexane) 을 천천히 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 -78 °C에서 1시간 정도 교반한 후 메틸포르메이트 2.7 mL (44 mmol)를 같은 온도에서 첨가하고 이를 천천히 상온으로 온도가 올라가게 하여 16 시간 동안 교반한 후 상온에서 증류수와 디에틸에테르로 세척하였다. 세척된 디에틸에테르층을 MgSO₄로 건조시킨 후 감압 건조하여 조생성물을 얻고 끓는 헥산에서 재결정하여 중간체 A를 무색 결정으로 19.3 g (수율 86 %) 얻었다.

<118> 중간체 (A) : mp 170 °C, ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 7.61 (t, 2H), 7.43 (d, 4H), 5.68 (d, 1H), 2.35 (d, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) 146.1, 133.8, 128.3, 123.4, 73.7.

<119> 중간체 (B)의 합성

<120> 중간체 (A) 72.8 g (146 mmol) 과 red P 15.3 g (492 mmol) 과 요오드 7.41 g (29.2 mmol) 을 혼합하여 아세트산 1800 mL 에 녹이고 42시간 동안 가열환류하였다. 반응이 끝난 후 용액에 물을 첨가하여 생성된 고체를 필터하고 물과 메탄올로 세척하였다. 생성된 고체를 클로로포름으로 속슬렛(soxhlet extraction)하여 중간체 (B)를 흰색고체로 63 g (수율 89 %) 얻었다.

<121> 중간체 (B): mp 192 °C, ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 7.55 (s, 2H), 7.23 (s, 4H), 3.84 (2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) 143.1, 132.6, 130.72, 123.3, 40.0.

<122> 중간체 (C)의 합성

<123> 중간체 (B) 4.01g (8.29 mmol) 을 THF 100mL에 녹이고 -78 °C 로 냉각한 후 t-부틸리튬 19.5 mL (33.2 mmol, 1.7M in pentane) 을 천천히 첨가 한다. -78 °C에서 1시간 정도 교반한 후 메틸포름아닐라이드 10.4 mL (16.6 mmol, 1.6M in THF)를 같은 온도에서 첨가하였다. 천천히 0 °C 로 온도가 올라가게 하여 16시간 동안 교반한 후 상온에서 증류수와 클로로포름으로 세척한다. 클로로포름과 헥산으로 재결정하여 중간체 (C)를 노란색 고체로 1.95 g (수율 61 %) 얻었다.

<124> 중간체 C : mp >200 °C dec., ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 9.93 (s, 2H), 7.90 (s, 2H), 7.62 (s, 2H),

7.58 (s, 2H), 4.08 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) 190.5, 142.5, 138.3, 137.6, 131.3, 128.3, 123.8, 40.5.

<125> 중간체 (D) 및 (E)의 합성

<126> 중간체 (B) 1.27g (2.62 mmol)을 THF 50mL에 녹이고 -78°C 로 냉각한 후 t-부틸리튬 6.15 mL (10.5 mmol, 1.7M in pentane) 을 천천히 첨가 한다. -78°C 에서 1시간 정도 교반한 후 중간체 (C) 1.00 g (2.62 mmol)을 THF 50 mL 에 녹여서 같은 온도에서 천천히 첨가한다. 천천히상온으로 온도가 올라가게 하여 36시간 동안 교반한 후 상온에서 증류수와 에틸아세테이트 50mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 클로로포름과 THF로 재결정하여 중간체 (D)를 흰색 고체로 얻고 다음반응에 그대로 사용하였다.

<127> 중간체 (D) 2.04 g 과 적인 4.45 g (~150 mmol) 그리고 요오드 1.08 g (4.2 mmol) 을 아세트산 100mL 에 녹이고 48 시간동안 가열환류하였다. 아세트산과 요오드를 끓여서 제거하고 남은 고체를 물과 메탄올로 씻어주고 클로로포름으로 soxhlet extraction 하여 중간체 (E) 를 흰색 고체로 0.83 g (수율>40 %)로 얻었다.

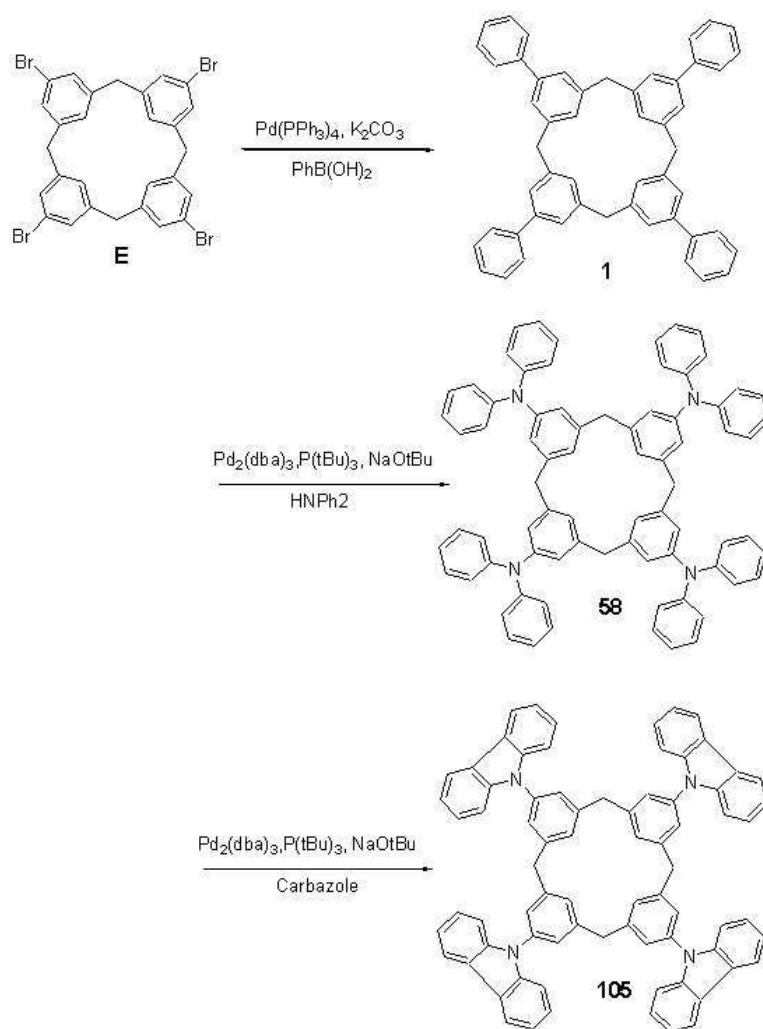
<128> 중간체 (D) : mp $>290^\circ\text{C}$ dec., ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 7.50, 7.47 (s, 8H), 7.20, 7.14 (s, 4H), 6.13 (bs, 2H), 5.62 (bs, 2H), 3.84 (s, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) 149.4, 149.3, 144.7, 130.9, 127.5, 127.4, 125.7, 122.6, 73.8, 41.2.

<129> 중간체 (E) : mp $>290^\circ\text{C}$ dec., ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 7.23 (s, 8H), 6.54 (s, 4H), 3.76 (s, 8H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) 142.8, 130.0, 127.5, 12.6, 41.0.

<130> 화합물 1-105 의 합성

<131> 하기 반응식 2의 반응 경로를 거쳐 화합물 1, 58 그리고 105를 합성하였다.

<132> [반응식 2]



<133>

<134> 화합물 (1)의 합성

<135> 중간체 4 676mg (1.0 mmol), Pd(PPh₃)₄ 50mg (0.05 mmol), K₂CO₃ 415mg(3.0 mmol)을 톨루엔 5mL에 녹인 후 90°C에서 3시간 교반하였다. 상온으로 냉각한 후 증류수와 에틸아세테이트 20mL로 3번 추출한다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 1를 흰색 고체로 466mg (수율 70%)을 얻었다.

<136> ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) 7.55 (dd, 8H), 7.35-7.28 (m, 10H), 7.07 (s, 8H), 6.43 (s, 4H), 4.15 (s, 8H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) 163.5, 160.6, 141.2, 139.3, 137.3, 132.1, 129.1, 127.2, 42.7.

<137> 화합물 (58)의 합성

<138> 중간체 2 676mg (1.0 mmol), 디페닐아민 745mg (4.4 mmol), t-BuONa 577mg (6.0 mmol), Pd2(dba)3 46mg (0.05 mmol), P(t-Bu)3 10mg(0.05 mmol)을 톨루엔 15mL에 녹인 후 90°C에서 3시간 교반하였다. 상온으로 냉각한 후 증류수와 에틸아세테이트 20mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설레이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 (58)를 흰색 고체로 844mg (수율 82%)을 얻었다.

<139> ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) 7.31 (t, 16H), 6.64 (dt, 8H), 6.38 (d, 8H), 6.22 (m, 4H), 5.65 (dd, 16H), 4.55 (s, 8H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) 149.1, 146.1, 143.5, 130.9, 129.6, 124.2, 122.9, 119.5, 41.9.

<140> 화합물 (105)의 합성

<141> 중간체 ㄷ 676mg (1.0 mmol), 카바졸 735mg (4.4 mmol), t-BuONa 577mg (6.0 mmol), Pd2(dba)3 46mg (0.05 mmol), P(t-Bu)3 10mg(0.05 mmol)을 톨루엔 15mL에 녹인 후 90°C에서 3시간 교반한다. 상온으로 냉각한 후 증류수와 에틸아세테이트 20mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 (105)를 흰색 고체로 766mg (수율 75%)을 얻었다.

<142> ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) 8.09 (d, 8H), 7.37-7.28 (m, 16H), 7.23 (dt, 8H), 6.97 (d, 8H), 5.82 (s, 4H), 4.56 (s, 8H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) 141.1, 140.6, 138.5, 130.9, 126.3, 123.0, 120.4, 119.9, 118.5, 109.6, 41.7.

<143> 실시예 1

<144> 애노드는 코닝(corning) $15\Omega/\text{cm}^2$ (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공증착장치에 이 유리기판을 설치하였다.

<145> 상기 기판 상부에 우선 정공주입층으로서 IDE406을 진공 증착하여 600Å 두께로 형성하였다. 이어서 정공수송층 화합물로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐 (이하, NPB)을 300Å의 두께로 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다. 정공수송층을 형성한 후, 이 정공수송층 상부에 화합물 105를 인광 호스트로, 공지의 녹색 인광도펀트인 Ir(ppy)₃를 중량비 93 : 7로 동시 증착하여 300Å의 두께로 발광층을 형성하였다. 이어서 정공저지층으로 Balq를 50Å의 두께로 증착하고, 이어서 Alq를 300Å의 두께로 증착한 후, 이 전자수송층 상부에 할로젠화 알칼리금속인 전자주입층으로 LiF를 10Å의 두께로 증착하고, Al를 3000Å (음극 전극)의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 유기 발광 소자를 제조 하였다.

<146> 이 소자는 직류 전압 6V에서 전류밀도 6.53mA/cm², 발광 휘도 1,097cd/m²의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.30, 0.60)이고 발광 효율은 16.81cd/A이었다.

<147> 비교예 1

<148> 실시예 1에 있어서, 유기 발광층을 형성하는 인광 호스트 화합물 2 대신 CBP를 사용하여 녹색 인광 도펀트인 Ir(ppy)₃와 중량비 93 : 7로 동시 증착한 것 이외에는 동일하게 하여 유기 발광 소자를 제작했다.

<149> 이 소자는 직류 전압 6V에서 전류밀도 4.30mA/cm², 발광 휘도 965.2cd/m²의 휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.30, 0.60)로 동일했으며 발광 효율은 22.4cd/A이었다.

<150> 본 발명에 의한 화합물 (105)를 녹색 인광 호스트로 사용한 결과, 전하의 수송능력이 월등히 향상됨으로 인해 구동전압이 1V 낮아졌으며, 동일 구동전압에서 전류밀도값이 상당히 증가되며 이에 따른 휘도값의 증가를 확인할 수 있었다. 동일 구동전압하에서의 전류밀도치 및 휘도치의 비교결과를 도 2와 도 3에 나타내었다

<151> 실시예 2

<152> 애노드는 코닝(corning) $15\Omega/\text{cm}^2$ (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공증착장치에 이 유리기판을 설치하였다.

<153> 상기 기판 상부에 우선 정공주입층으로서 IDE406을 진공 증착하여 600Å 두께로 형성하였다. 이어서 정공수송층 화합물로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐 (이하, NPB)을 300Å의 두께로 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다.

<154> 상기 정공수송층 상부에 화합물(105)를 인광 호스트로, 적색 인광 도펀트인 UDC사의 RD61을 중량비 90 : 10으로 동시 증착하여 300Å의 두께로 발광층을 형성하였다. 이어서 정공저지층으로 Balq를 50Å의 두께로 증착하고, 이어서 전자주입층으로 Alq를 300Å의 두께로 증착한 후, 이 전자수송층 상부에 할로젠화 알칼리금속인 전자주입층으로 LiF를 10Å의 두께로 증착하고, Al를 3000Å (음극 전극)의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을

형성함으로써 유기 발광 소자를 제조 하였다.

<155> 이 소자는 직류 전압 6V에서 전류밀도 $30.00\text{mA}/\text{cm}^2$, 발광 휘도 $2,305\text{cd}/\text{m}^2$ 의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.62, 0.38)이고 발광 효율은 $7.68\text{cd}/\text{A}$ 이었다.

<156> 비교예 2

<157> 실시예 2에 있어서, 유기 발광층을 형성하는 인광호스트 화합물 2 대신CBP를 사용하여 적색 인광도펀트인 RD 61과 중량비 90 : 10으로 동시 증착한 것 이외에는 동일하게 하여 유기 발광 소자를 제작했다.

<158> 이 소자는 직류 전압 6V에서 전류밀도 $13.53\text{mA}/\text{cm}^2$, 발광 휘도 $1,299\text{cd}/\text{m}^2$ 의 휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.62, 0.38)로 동일했으며 발광 효율은 $9.60\text{cd}/\text{A}$ 이었다.

<159> 본 발명에 의한 화합물 (102)를 적색 인광 호스트로 사용한 결과, 전하의 수송능력이 월등히 향상됨으로 인해 구동전압이 0.5V 낮아졌으며, 동일 구동전압에서 전류밀도값이 비교예에 비해 상당히 증가되며 이에 따라 휘도값이 증가됨을 확인할 수 있었다. 동일 구동 전압하에서의 전류밀도와 휘도치 비교결과를 도 4와 도 5에 나타내었다.

<160> 실시예 3

<161> 애노드는 코닝(corning) $15\Omega/\text{cm}^2$ ($1200\text{\AA}$) ITO 유리 기판을 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 크기로 잘라서 이소프로필 알코올 과 순수속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공증착장치에 이 유리기판을 설치하였다.

<162> 상기 기판 상부에 우선 정공주입층으로서 공지의 화합물인 IDE406을 진공 증착하여 $600\text{\AA}$ 두께로 형성하였다. 이어서 정공수송성 화합물로서 상기 화합물 58을 $300\text{\AA}$ 의 두께로 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다. 정공수송층을 형성한 후, 이 정공수송층 상부에 공지의 녹색 형광 호스트인 Alq₃과 공지의 녹색 형광 도펀트인 C545T를 중량비 98 : 2로 동시 증착하여 $200\text{\AA}$ 의 두께로 발광층을 형성하였다. 이어서 전자수송층으로 Al₂O₃ $300\text{\AA}$ 의 두께로 증착한 후, 이 전자수송층 상부에 할로젠화 알칼리금속인 전자주입층으로 LiF를 $10\text{\AA}$ 의 두께로 증착하고, Al를 $3000\text{\AA}$ (음극 전극)의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 유기 발광 소자를 제조 하였다.

<163> 이 소자는 구동전압 6.0V에서 전류밀도 $18.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 고전류, 발광 휘도 $2,076\text{cd}/\text{m}^2$ 의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.31, 0.64)이고 발광효율은 $11.54\text{cd}/\text{A}$ 이었다.

<164> 비교예 3

<165> 실시예 3에 있어서, 정공수송층을 형성하는 상기 화합물 58 대신 NPB를 사용하여 증착한 것 이외에는 동일하게 하여 유기EL소자를 제작했다.

<166> 이 소자는 구동전압 6.0V에서 전류밀도 $7.76\text{mA}/\text{cm}^2$, 발광 휘도 $905.5\text{cd}/\text{m}^2$ 을 나타냈으며, 색좌표는 (0.30, 0.64)이고 발광 효율은 $11.56\text{cd}/\text{A}$ 이었다.

<167> 본 발명에 의한 화합물 (58)을 정공주입층으로 사용한 결과, 전하의 주입능력이 향상됨으로 인해 구동전압이 1V 정도 낮아졌으며, 전류밀도특성이 대폭 향상되었고 이에 따라 동일 구동전압하에서 2배 이상의 휘도값 증가를 확인할 수 있었다. 동일 구동전압하에서의 전류밀도치 및 휘도치의 비교결과를 도 6과 도 7에 나타내었다.

발명의 효과

<168> 본 발명에 따른 화학식1로 표시되는 분자내에 적어도 2개 이상 또는 4개의 치환기를 갖는 칼릭시아렌(calixarene) 유도체를 가지는 신규한 유기 발광화합물로서, 이 화합물을 녹색, 적색, 청색 인광 도펀트의 호스트로 사용하여 기존재료 대비 월등한 전류밀도 특성을 바탕으로 한 고휘도의 유기 발광 소자를 제조할 수 있다.

<169> 본 발명에 의한 화합물들은 이러한 우수한 전기적 특성과 높은 전하 수송 능력을 바탕으로 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광 도펀트에 적합한 호스트 물질 및 전하수송물질로 유효하게 사용될 것이며, 고효율, 저전압, 고휘도, 장수명의 유기 전계발광소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- <1> 도 1a 내지 1c는 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 구조를 간략하게 나타낸 단면도이고,
- <2> 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 구동전압에 따른 전류 밀도 변화를 나타낸 도면이고,
- <3> 도 3은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 구동전압에 따른 휘도 변화를 나타낸 도면이고,
- <4> 도 4는 본 발명의 실시예 2 및 비교예 2에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 구동전압에 따른 전류밀도 변화를 나타낸 도면이고,
- <5> 도 5는 본 발명의 실시예 2 및 비교예 2에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 구동전압에 따른 휘도 변화를 나타낸 도면이고,
- <6> 도 6은 본 발명의 실시예 3 및 비교예 3에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 구동전압에 따른 전류밀도 변화를 나타낸 도면이고,
- <7> 도 7은 본 발명의 실시예 3 및 비교예 3에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 구동전압에 따른 휘도 변화를 나타낸 도면이다.

도면

도면1a

제2전극
전자수송층
발광층
정공수송층
제1전극
기판

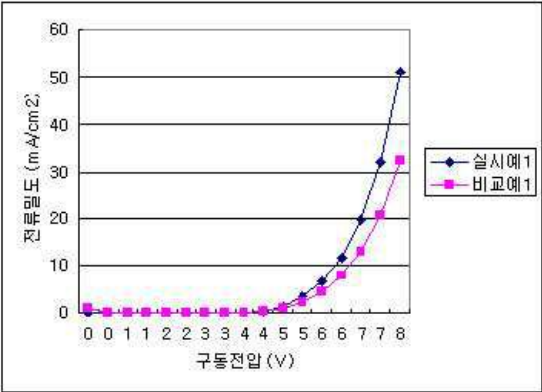
도면1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극
기판

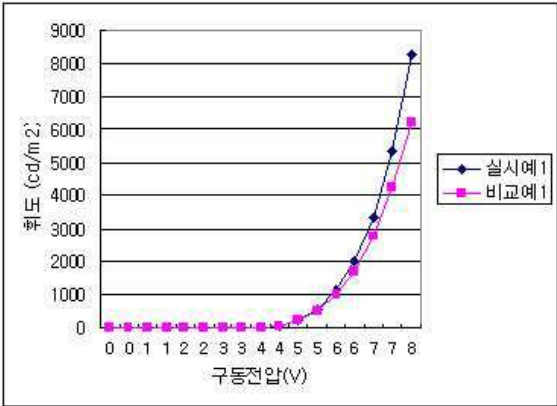
도면1c

제2전극
전자주입층
전자수송층
정공저지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극
기판

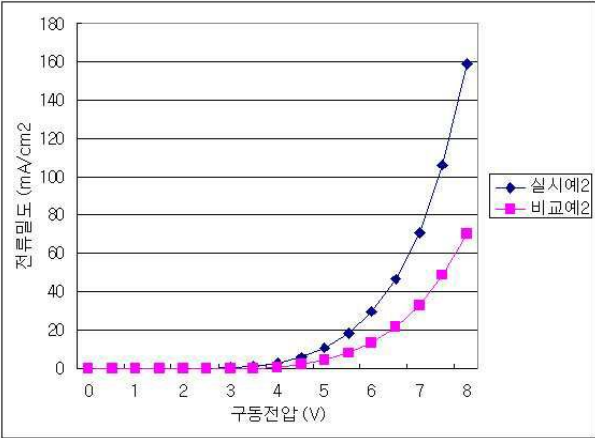
도면2



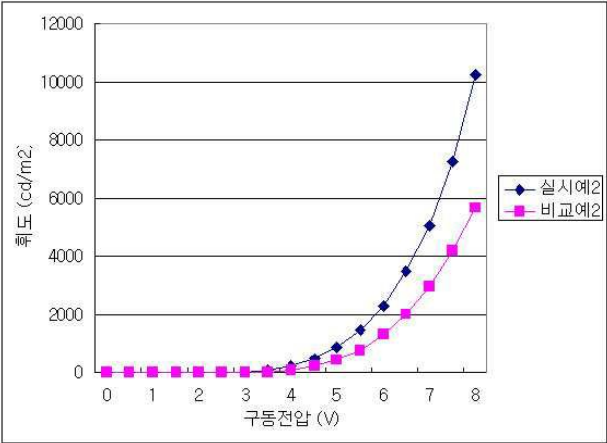
도면3



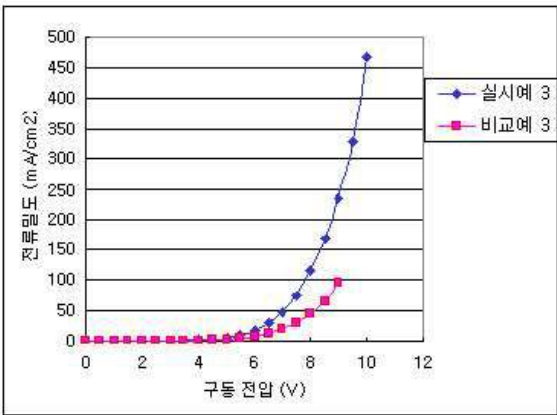
도면4



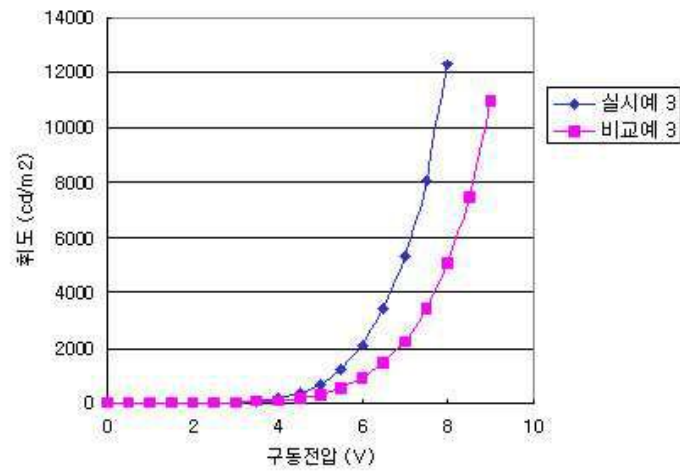
도면5



도면6



도면7



专利名称(译)	Callexarene化合物和使用其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR100787451B1	公开(公告)日	2007-12-26
申请号	KR1020060055925	申请日	2006-06-21
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	KIM YOUNG KOOK 김영국 HWANG SEOK HWAN 황석환		
发明人	김영국 황석환		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/00		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供具有空穴传输基团的杯芳烃化合物，其中提供构成calexarene结构的苯基，以及使用其的有机发光器件。根据本发明的杯芳烃衍生物是一种新型有机发光化合物，具有优异的电性能和高空穴注入或空穴传输能力，可用作绿色，红色和蓝色磷光掺杂剂的主体，可以制造基于优异电流密度特性的高亮度有机发光器件。

제2전극
전자주입층
전자수송층
정공저지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극
기판