

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2005-0037378
(43) 공개일자 2005년04월21일

(21) 출원번호 10-2004-0082597
(22) 출원일자 2004년10월15일

(30) 우선권주장 1020030072680 2003년10월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인 주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의도동 20
(72) 발명자 김공걸
대전광역시 유성구 전민동 엑스포@ 107동 703
이민정
서울특별시 광진구 구의동 211-38
김연환
경기도 고양시 일산구 주엽2동 문촌마을16단지아파트 1612동 801호
장준기
대전 유성구 도룡동 엘지화학사원아파트 7동 401호
(74) 대리인 김성기
함현경

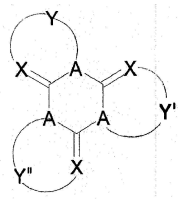
심사청구 : 있음

(54) 신규한 유기 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자

요약

본 발명은 하기 화학식 1의 화합물을 제공한다:

[화학식 1]



상기 식에 있어서, A, X, Y, Y' 및 Y''의 정의는 명세서에 기재된 바와 같다.

상기 화학식 1의 화합물은 치환기에 따라 유기 발광 소자에서 정공주입, 정공수송, 발광, 전자수송, 전자주입 등의 역할을 할 수 있다.

또한, 본 발명은 제1 전극, 1층 이상으로 이루어진 유기물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 적어도 한 층은 상기 화학식 1의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자를 제공한다.

대표도

도 6

색인어

유기 발광 소자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 내지 5는 각각 본 발명에 적용 가능한 유기 발광 소자의 구조를 예시한 것이다(101: 기판, 102: 양극, 103: 정공주입층, 104: 정공수송층, 105: 발광층, 108: 정공저지층, 106: 전자수송층, 107: 음극).

도 6은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 유기 발광 소자의 전류-전압 관계를 나타낸 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규한 유기 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 즉, 양극과 음극 사이에 유기물층을 위치시켰을 때 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층에 주입되게 된다. 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되고, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.

이와 같이 양 전극으로부터 주입된 전하의 결합에 의해서 발생하는 유기발광 현상 외에, 외부전극으로부터 정공과 전자가 주입되지 않고 일반적인 무기 박막 발광소자에서처럼 교류 전압을 가하여 양쪽성 전하생성층이 정공과 전자를 생성하고 유기 박막층으로 이동하여 빛이 나올 수도 있다(Appl. Phys. Lett., 85(12), 2382-2384).

유기 발광 소자(OLED, Organic Light Emitting Display Device)에 대해서는 1963년 포프, 칼만, 마그네이트가 안트라센 단결정(anthracene Single Crystal)에서 전계 발광을 발견한 이후 현재까지 활발한 연구가 이루어지고 있다. 최근에는 유기 발광 소자가 평판 디스플레이 장치 또는 조명 기구 등에 사용되고 있다. 이와 같은 유기 발광 소자는 디스플레이로서의 성능이 향상되고 응용제품이 개발되는 등 매우 급속하게 발전되고 있다.

유기 발광 소자를 효율적으로 만들기 위한 한 방법으로서 소자내의 유기물층을 단층 대신 다층 구조로 제조하는 연구가 진행되어 왔다. 현재 사용되는 대부분의 유기 발광 소자는 전극과 유기물층이 증착된 구조를 가지고 있는데, 상기 유기물층이 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등으로 이루어진 다층 구조인 것이 많이 사용되고 있다.

유기 발광 소자는 고휘도, 고효율, 낮은 구동 전압, 색상 변화 용이, 낮은 가격 등의 특징을 갖는 것으로 알려져 있다. 하지만, 상기와 같은 특징을 만족시키기 위해서는 소자내 유기물층을 이루는 각 층, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층이 더 안정하고 효율적인 재료에 의하여 구성되는 것이 선행되어야 한다.

상기와 같은 다층 구조의 유기 발광 소자의 발광 효율을 높이는 방법으로서 발광 호스트에 형광성 화합물을 도핑(doping)하는 방법이 알려져 있다. 탕(Tang)등의 문헌 [J. Appl. Phys. vol. 65(1989), p. 3610]에는 쿠마린 색소나 피란 유도체 등의 양자 효율이 높은 형광성 화합물을 발광 호스트와 미량 혼합함으로써 발광효율을 향상시킬 수 있다는 것이 기재되어 있다. 이와 같은 경우, 사용하는 형광성 화합물의 종류에 따라 원하는 파장의 빛을 얻을 수 있다. 하지만, 전자 수송 물질로 Alq3를 이용하는 경우 고휘도를 얻기 위해 구동 전압을 높이면 도핑한 형광성 화합물의 발광 외에 Alq3의 녹색 발광이 관측되며, 특별히 청색을 발광시키는 경우에는 색 순도의 저하가 문제가 된다. 이러한 이유는 전자 수송 물질로 사용된 Alq3의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 간의 밴드 간격이 좁아 발광층으로부터 Alq3로 엑시톤 디퓨전(exciton diffusion)이 일어나고, 이에 의해 Alq3에서 발광이 일어나기 때문인 것으로 알려져 있다.

유기 발광 소자의 발광 효율을 높이는 또 하나의 방법으로서, 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-tert-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ), 바소쿠프로인(BCP) 등의 정공 저지(hole block) 재료를 이용하는 방법이 보고된 바 있다.(Jpn. J. Appl. Phys. Part2, 1993, 32, L917) 그러나, 상기 재료들은 내구성이 좋지 못하며, 특별히 고온 보온에서 연속 발광시 소자의 열화 현상이 큰 문제점이 있다. 또한, 상기 재료는 발광층과 별도의 층으로 구성해야 하며, HOMO와 LUMO간의 밴드 간격이 크기 때문에 상기 재료를 사용하는 경우 구동 전압이 높아지는 문제점이 있다.

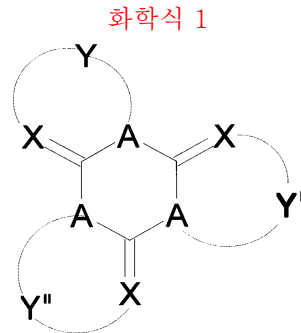
상기와 같은 종래 기술의 문제점을 극복하고 유기 발광 소자의 특성을 더욱 향상시키기 위하여, 유기 발광 소자에서 사용될 수 있는 더 안정적이고 효율적인 재료에 대한 개발이 계속 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명자들은 유기 발광 소자의 내구성 및/또는 효율성을 위해 정공주입, 정공수송, 정공저지, 발광, 전자수송, 전자주입, 양극과 정공주입층 사이의 완충(buffer) 역할 중 어느 하나 이상의 역할을 수행할 수 있는 유기 물질을 하기 화학식 1로 표시되는 환상의 삼량체 중심골격(core) 구조를 이용하여 분자 설계하고자 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 하기 화학식 1의 화합물을 제공한다:



상기 식에 있어서,

A는 B 또는 N이고,

X는 N 또는 CR₀이며, 여기서 R₀는 수소(H), 할로젠 원자, 니트릴기(CN), 니트로기(NO₂), 포밀기, 아세틸기, 벤조일기, 아미드기, 스티릴기, 아세틸렌기, 퀴놀린기, 퀴나졸린기, 페난트롤린기, 쿠프로인기, 안트라퀴논기, 벤조퀴논기, 퀴논기, 아크리딜기, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아랄킬기, 치환 또는 비치환의 아릴아민기, 치환 또는 비치환의 알킬아민기, 치환 또는 비치환의 아랄킬아민기, 치환 또는 비치환의 이형고리기로 구성된 군에서 선택되는 것이고,

Y, Y' 및 Y''는 고리원으로서 A 및 X를 포함하는 5원 방향족 이형 고리 또는 고리원으로서 A 및 X를 포함하는 6원 방향족 이형고리를 포함하는 치환 또는 비치환 방향족 복소환이며, Y, Y' 및 Y''는 동일하거나 상이할 수 있다.

상기 Y, Y' 및 Y''에 있어서 치환기는 1개 이상으로 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 할로젠원자, 니트릴기(CN), 니트로기(NO₂), 포밀기, 아세틸기, 벤조일기, 아미드기, 스티릴기, 아세틸렌기, 퀴놀린기, 퀴나졸린기, 페난트롤린기, 쿠프로인기, 안트라퀴논기, 벤조퀴논기, 퀴논기, 아크리딜기, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아랄킬기, 치환 또는 비치환의 아릴아민기, 치환 또는 비치환의 알킬아민기, 치환 또는 비치환의 아랄킬아민기, 치환 또는 비치환의 이형고리기로 구성된 군에서 선택되고, 여기서 인접한 치환기는 서로 축합고리를 형성할 수 있다.

또한, 본 발명은 제1 전극, 1층 이상으로 이루어진 유기물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 적어도 한 층은 상기 화학식 1의 화합물을 1종 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자를 제공한다.

이하에서 본 발명에 관하여 상세히 설명한다.

본 발명은 상기 화학식 1의 화합물을 제공한다.

화학식 1로 표시되는 화합물은 환상의 삼량체 중심골격(core) 구조를 포함하는 유기 물질로서, 상기 삼량체를 구성하는 각 단위체(unit) 자체의 종류 또는 상기 단위체의 치환기에 따라 유기 발광 소자에서 정공주입, 정공수송, 정공저지, 발광, 전자수송, 전자주입, 양극과 정공주입층 사이의 완충(buffer) 역할을 할 수 있다. 여기서, 양극과 정공주입층 사이의 완충 역할이란 양극과 정공주입층 사이의 계면의 접촉이 좋지 못하거나 정공주입층으로 직접 정공주입이 잘 이루어지지 않을 때 필요하다. 정공주입, 정공수송, 정공저지, 발광, 전자수송, 전자주입, 양극과 정공주입층 사이의 완충(buffer) 역할 등을 할 수 있는 화합물들은 다수 공지되어 있으며, 대체로 치환 또는 비치환된 방향족 또는 헤테로 방향족기를 포함하고 있다.

다시 말하면, 환상의 삼량체 중심골격(core) 구조를 포함하는 화학식 1의 유기 물질에서 상기 삼량체를 구성하는 각 단위체(unit) 자체의 종류 또는 상기 단위체의 치환기만을 달리함으로써 정공주입, 정공수송, 정공저지, 발광, 전자수송, 전자주입 및 양극과 정공주입층 사이의 완충(buffer) 역할 등을 하는 화합물들을 모두 제조할 수 있다. 지금까지 본 발명에서와 같이 각 단위체(unit) 자체의 종류 또는 치환기만을 달리함으로써 유기 발광 소자의 유기물층에 필요한 역할을 할 수 있는 화합물들을 모두 제조할 수 있는 화합물의 기본구조에 대해서는 어느 문헌에도 개시된 바 없다.

정공 주입 역할을 할 수 있는 유기 물질은 양극으로부터의 정공주입을 용이하게 하는 것으로, 양극으로부터의 정공주입을 위한 적절한 이온화 에너지(ionization potential), 양극과의 높은 계면 접촉력, 가시광 영역에서의 비흡수성 등의 특성을 갖는 것이 바람직하며, 예컨대 정공 주입 가능한 단위체 또는 치환기로는 금속 포피린, 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유

기물, 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 또는 도판트(dopant)와 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

정공 전달 역할을 할 수 있는 유기 물질은 높은 정공 이동도(hole mobility)를 가지며 전자 blocking을 위해 높은 LUMO 준위를 갖는 것이 바람직하며, 예컨대 정공전달 가능한 단위체 또는 치환기로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다. 더욱 구체적인 예로는, 트리아릴아민(triarylamine) 유도체, 거대한 방향족 기(bulky aromatic group)를 갖는 아민, 스타버스트 방향족 아민(starburst aromatic amine), 스피로플루오렌(spirofluorene)을 갖는 아민, 크로스링크된 아민(crosslinked amine), 안트라센계 화합물 등이 있다.

전자 전달 역할을 할 수 있는 유기 물질은 전자 당김체를 보유하고 있는 화합물로서, 예컨대 전자전달 가능한 단위체 또는 치환기로는 시안기, 옥사디아졸, 트리아졸과 같이 공명에 의해 전자를 잡아당기는 작용기를 포함하고 있는 화합물 등이 있다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq₃를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

발광 역할을 할 수 있는 유기 물질은 정공 및 전자를 수용 및 결합시켜 빛을 발생할 수 있는 부분(moieties)을 갖는 화합물로서, 형광재료, 인광재료가 있으며, 예컨대 발광 가능한 단위체 또는 치환기로는 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물(Alq₃); 카르바졸 계열 화합물; 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물; BAlq; 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물; 벤조사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물; 폴리(p-페닐렌비닐렌) 계열의 고분자; 폴리 페닐렌 비닐렌 (PPV) 계열의 고분자; 스피로(spiro) 화합물; 폴리플루오렌, 루브렌, 안트라센계 화합물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

한편, 상기 화학식 1로 표시되는 환상의 삼량체 중심골격(core) 구조를 이용하여 분자 설계된 유기 물질은 상기 삼량체의 단량체로 구성된 유기 물질보다 분자량이 크다. 따라서, 열적 안정성이 높고, 이로 인해 유기 발광 소자의 유기층에 사용 시 소자의 내구성을 향상시킬 수 있다. 또, 발광층에 사용되는 단량체 유기물질을 삼량체화하면 분자량이 커져 장파장으로 파장이동(예, blue->red)된 유기 물질을 얻을 수 있다. 게다가, 화학식 1의 화합물은 삼량체화된 구조로서 상기 삼량체를 구성하는 각 단량체에 비해 HOMO와 LUMO간의 적절한 밴드 간격과 에너지 값을 갖게 하여 구동 전압을 낮출 수 있다.

또한, 상기 화학식 1로 표시되는 환상의 삼량체 중심골격(core) 구조 중 3개의 헤테로 원자(A)를 포함하는 포화된 6원자 고리는 flat한 방향족 고리와 달리 시클로hex산과 유사한 비평면구조(예, 의자형)를 이룬다. 이로 인해, 상기 6원자 고리에



대칭적으로 결합된 3개의 단위체(Y, Y', Y'')는 서로 대칭적으로 비틀린 상태로 비평면상의 프로펠라 형태를 형성하여 3개의 단위체 간의 입체장애가 완화될 수 있다. 또, 상기 삼량체의 각 단위체(주로 치환 또는 비치환된 방향족 화합물임)가 단량체로 존재하는 경우 방향족 화합물은 평면(flat) 형태로 서로 적층되어 분자간 상호작용을 하나, 상기 단량체들이 화학식 1의 골격구조로 삼량체화되면 무정형(amorphous)의 특성을 보다 더 잘 발휘하여, 유기발광 소자 작동시 발생하는 Joule 열로 야기되는 결정화에 의한 소자의 파괴를 방지할 수 있다. 또, 상기 화학식 1로 표시되는 환상의 삼량체 중심골격(core) 구조는 비평면상의 6원자 고리에 3개의 단위체가 대칭적으로 결합되어 있어서, 너무 평면적이지 않으면서 규칙적인(ordering) 유기 물질을 설계할 수 있다. 이러한 특징은 정공 전달층 또는 전자 전달층에 사용되는 유기재료에 유용할 수 있다.

화학식 1로 표시되는 환상의 삼량체는 포화된 6원자 고리에 의해 단위체 사이에 conjugation이 연장되지 아니하여, 각 단위체는 서로 독립적인 기능을 할 수 있기 때문에 개별적으로 고려할 수 있고 분자 설계가 용이하다. 예컨대, 각 단위체는 서로 상이한 기능을 수행하는 단량체들로부터 유래될 수 있다. 또한, 발광층에 사용되는 유기물질을 단량체로 하여 화학식 1과 같이 메타(meta)위치에서 환상으로 삼량체화시키면 분자량 증가에 의한 장파장으로 파장이동 시, 상기 단량체를 선형으로 연결한 폴리머에 비해, 포화된 6원자 고리에 의해 conjugation이 연결되지 아니하여 파장이동 폭을 작게 조절할 수 있다.

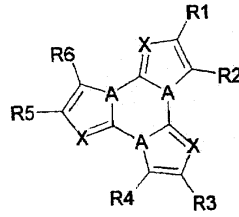
상기 화학식 1에 있어서, A는 질소(N)인 것이 바람직하다.

상기 화학식 1에 있어서, X는 질소(N)인 것이 바람직하다.

상기 화학식 1에 있어서, Y, Y', Y''에 결합된 치환기로 알킬기가 포함되는 경우, 알킬기의 길이는 화학식 1의 화합물이 정공주입, 정공수송, 정공저지, 발광, 전자수송, 전자주입, 양극과 정공주입층 사이의 완충(buffer) 역할을 수행하는데 있어서 크게 영향을 미치지 않는다. 전자 소자에서 흡광 또는 발광은 작용 화합물의 공액 길이(conjugation length)에 의하여 영향을 받을 수 있다. 그러나, 화합물 중에 포함되어 있는 알킬기의 길이는 화합물의 공액 길이에는 영향을 미치지 않기 때문에 화합물의 파장이나 소자의 특성에는 직접적으로 영향을 미치지 않고, 다만 부수적으로 화합물의 유기 발광 소자에의 적용 방법, 예컨대 진공증착법 또는 용액도포법의 적용에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 화학식 1의 구조에 포함될 수 있는 알킬기의 길이는 특별히 제한되지 않는다.

상기 화학식 1의 화합물의 한 예로는 하기 화학식 2의 화합물이 있다.

화학식 2

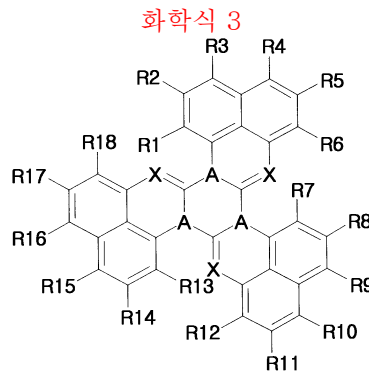


상기 식에 있어서,

A 및 X는 상기 화학식 1에서의 정의와 같고,

R1 내지 R6는 서로 동일하거나 상이한 것으로서, 각각 수소, 할로젠원자, 니트릴기(CN), 니트로기(NO₂), 포밀기, 아세틸기, 벤조일기, 아미드기, 스티릴기, 아세틸렌기, 퀴놀린기, 퀴나졸린기, 페난트롤린기, 쿠프로인기, 안트라퀴논기, 벤조퀴논기, 퀴논기, 아크리딜기, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아랄킬기, 치환 또는 비치환의 아릴아민기, 치환 또는 비치환의 알킬아민기, 치환 또는 비치환의 아랄킬아민기, 치환 또는 비치환의 이형고리기로 구성된 군에서 선택되고, 여기서 상기 R1과 R2, R3과 R4 및 R5과 R6는 서로 축합고리를 형성할 수 있다.

상기 화학식 1의 화합물의 또 다른 예로는 하기 화학식 3의 화합물이 있다.



상기 식에 있어서,

A 및 X는 상기 화학식 1에서의 정의와 같고,

R1 내지 R18은 서로 동일하거나 상이한 것으로서, 상기 화학식 2에서의 R1 내지 R6의 정의와 같고, 여기서 R1 내지 R18은 각각 서로 인접한 치환기와 축합고리를 형성할 수 있다.

이하에서 상기 화학식 1 내지 3에 기재된 치환기(예, R₀ 내지 R18)의 예를 구체적으로 설명하나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

상기 할로젠 원자의 예로는 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I) 등 있다.

상기 알킬기로는 탄소수가 1~20인 것이 바람직하며, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 헥실기 등의 직쇄 알킬기 및 이소프로필기, t-부틸기 등의 분지쇄 알킬기가 있다.

상기 아릴기로서는 페닐기 등의 단환식 방향족환 및 나프틸, 안트라릴, 피렌, 페릴렌 등의 다환식 방향족환 등을 들 수 있다.

상기 아랄킬기로서는 페닐, 비페닐, 나프틸, 터페닐, 안트라릴, 피렌, 페릴렌 등과 같은 방향족 탄화수소로 치환된 탄소수 1~20인 알킬기를 들 수 있다.

상기 아릴아민기는 페닐, 비페닐, 나프틸, 터페닐, 안트라릴, 피렌, 페릴렌 등과 같은 방향족 탄화수소로 치환된 아민기를 들 수 있다.

상기 알킬아민기는 탄소수 1~20인 지방족 탄화수소로 치환된 아민기를 들 수 있다.

상기 아랄킬아민기는 페닐, 비페닐, 나프틸, 터페닐, 안트릴, 피렌, 페릴렌 등의 방향족 탄화수소와 탄소수 1~20인 지방족 탄화수소로 치환된 아민기를 들 수 있다.

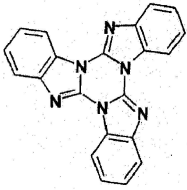
상기 이형고리기로는 피롤릴기, 티에닐기, 인돌기, 옥사졸기, 이미다졸기, 티아졸기, 피리딜기, 피리미딘기, 피페라진기, 티오펜기, 퓨란기, 피리다지닐기 등이 있다.

화학식 2 및 3에 있어서, R1 내지 R18 이 서로 인접한 치환기와 형성하는 축합 고리(fused ring)로는 피롤, 퓨란, 티오펜, 인돌, 옥사졸, 이미다졸, 티아졸, 피리딘, 피리진, 벤젠, 나프탈렌, 피라진, 퀴놀린, 퀴나졸린, 페난트롤린, 쿠프로인, 안트라퀴논, 벤조퀴논, 퀴논, 아크리딘 등이 있다.

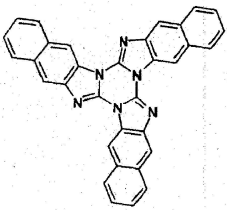
또한, 상기 R₀ 내지 R18 중 치환된 알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 아릴아민기, 알킬아민기, 아랄킬아민기 및 이형 고리기는 각각 불소, 염소, 브롬, 요오드 등의 할로겐원자, 니트릴기, 니트로기, 포밀기, 아세틸기, 아릴아민기, 알킬아민기, 아랄킬아민기, 벤조일기, 아미드기, 스티릴기, 아세틸렌기, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 피렌기, 페릴렌기, 피리딜기, 피리다질기, 피롤릴기, 이미다졸릴기, 퀴놀릴기, 안트론기, 아크리돈기, 아크리딘기 등으로 치환된 것일 수 있다.

상기 화학식 1의 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-46의 화합물이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

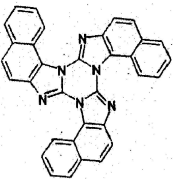
[화학식 1-1]



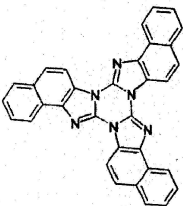
[화학식 1-2]



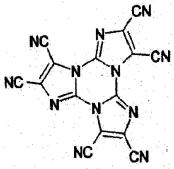
[화학식 1-3]



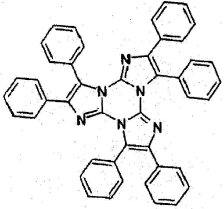
[화학식 1-4]



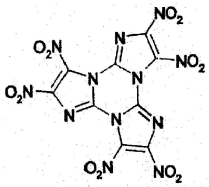
[화학식 1-5]



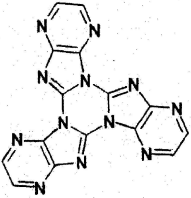
[화학식 1-6]



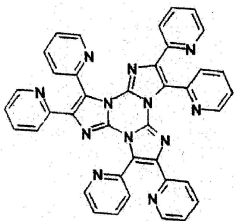
[화학식 1-7]



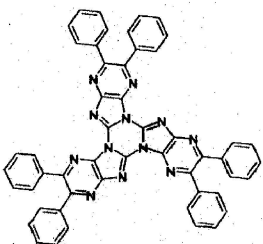
[화학식 1-8]



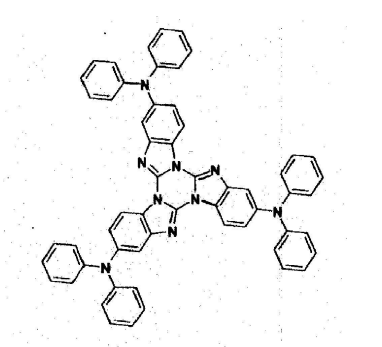
[화학식 1-9]



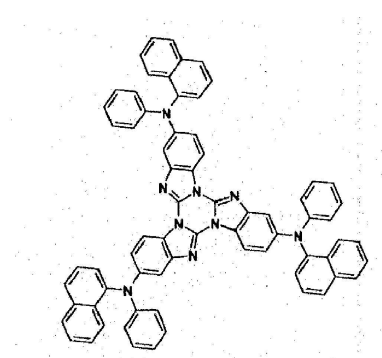
[화학식 1-10]



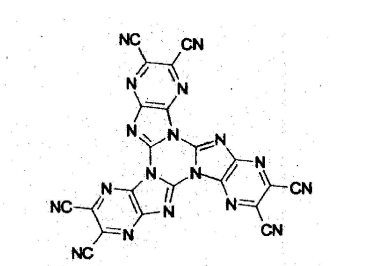
[화학식 1-11]



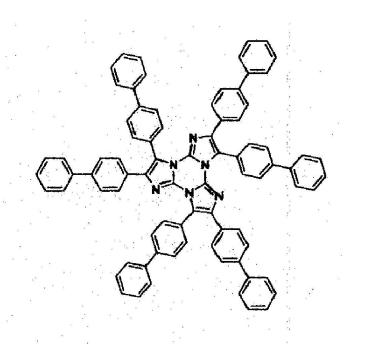
[화학식 1-12]



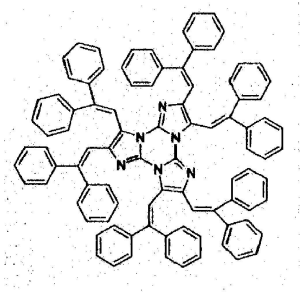
[화학식 1-13]



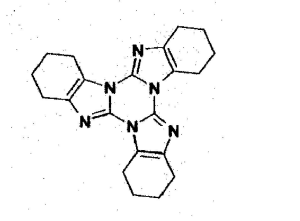
[화학식 1-14]



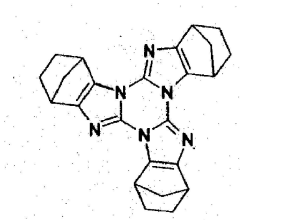
[화학식 1-15]



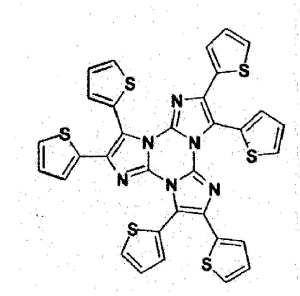
[화학식 1-16]



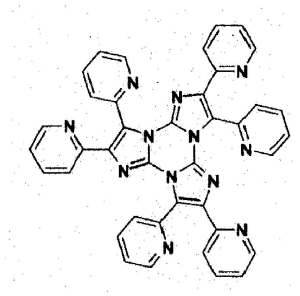
[화학식 1-17]



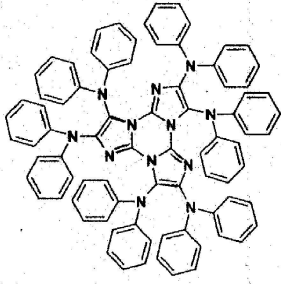
[화학식 1-18]



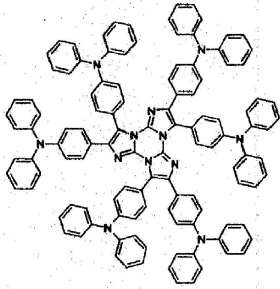
[화학식 1-19]



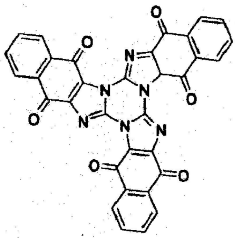
[화학식 1-20]



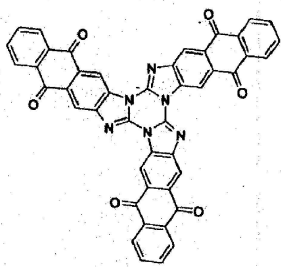
[화학식 1-21]



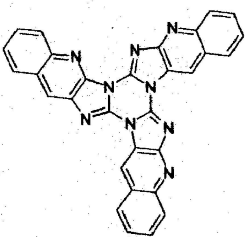
[화학식 1-22]



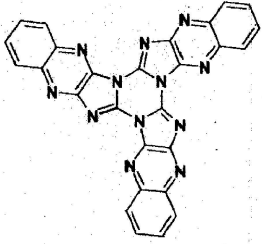
[화학식 1-23]



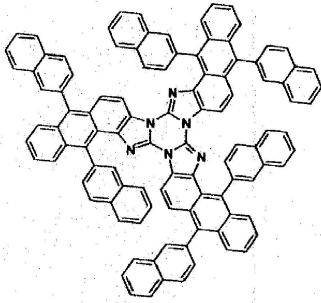
[화학식 1-24]



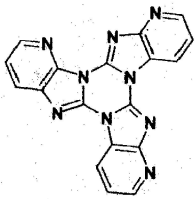
[화학식 1-25]



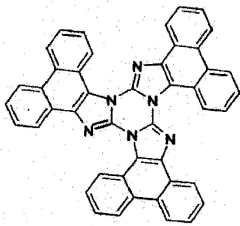
[화학식 1-26]



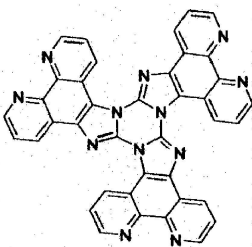
[화학식 1-27]



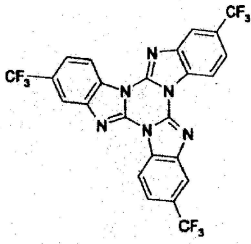
[화학식 1-28]



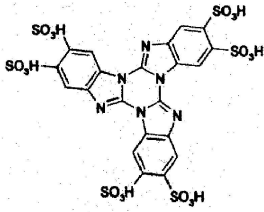
[화학식 1-29]



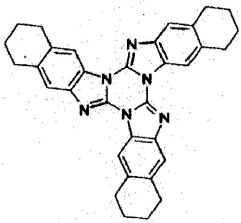
[화학식 1-30]



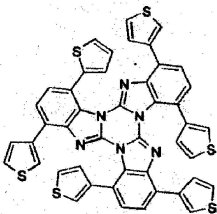
[화학식 1-31]



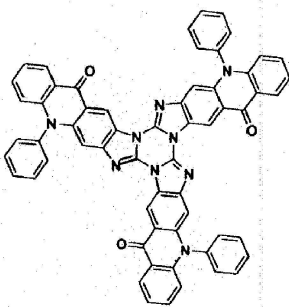
[화학식 1-32]



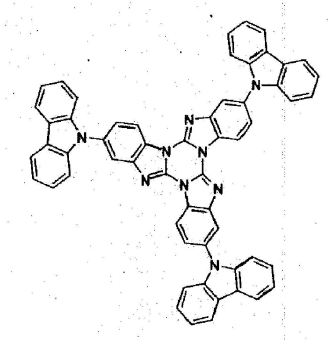
[화학식 1-33]



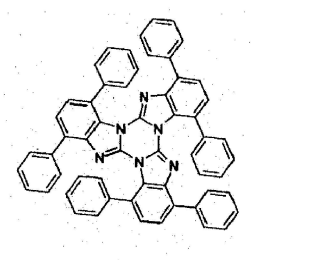
[화학식 1-34]



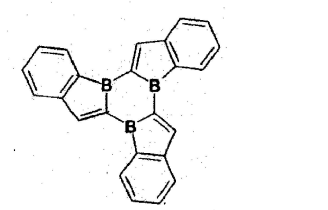
[화학식 1-35]



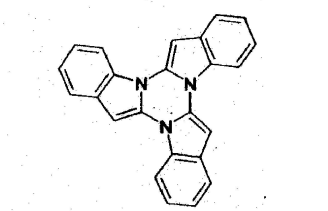
[화학식 1-36]



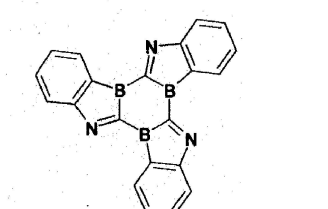
[화학식 1-37]



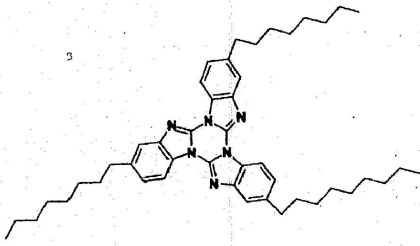
[화학식 1-38]



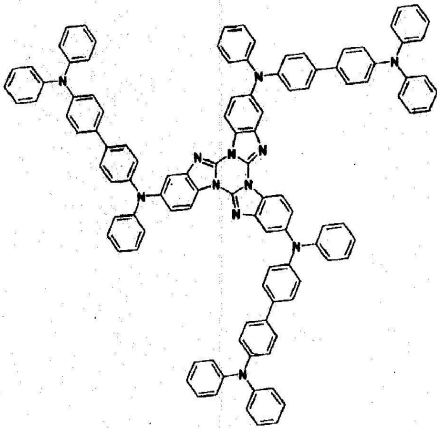
[화학식 1-39]



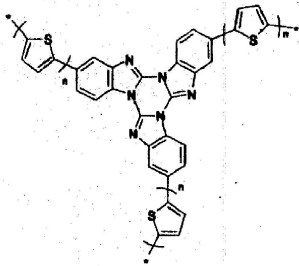
[화학식 1-40]



[화학식 1-41]

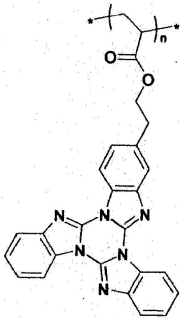


[화학식 1-42]



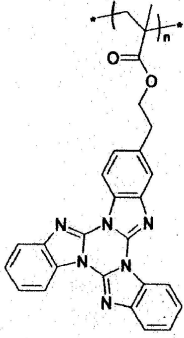
상기 식에 있어서, n은 1 내지 6의 정수이다.

[화학식 1-43]



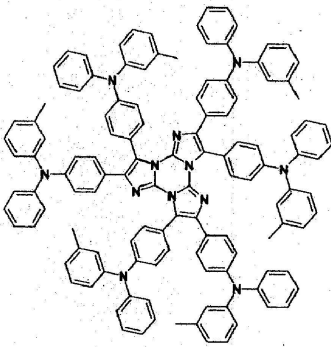
상기 식에 있어서, n은 1 이상의 정수이다.

[화학식 1-44]

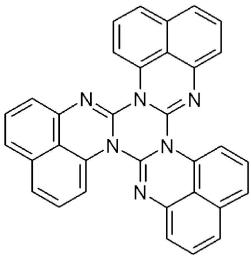


상기 식에 있어서, n은 1 이상의 정수이다.

[화학식 1-45]



[화학식 1-46]

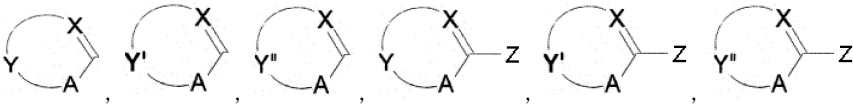


또한, 상기 화학식 1의 화합물(예, 화학식 1-1과 1-35)은 인광 유기 발광 소자의 발광층에서 인광 도판트와 함께 사용될 수 있는 인광 호스트로도 사용될 수 있다.

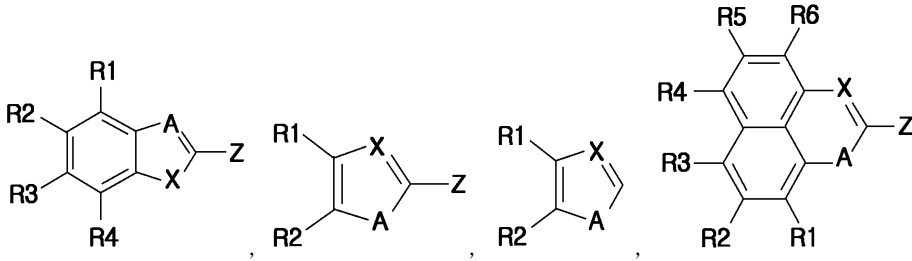
한편, 하기 실시예 1을 통해 상기 화학식 1-1의 화합물은 전자 주입 및 전달을 할 수 있는 물질임을 알 수 있고, n-type 물질임을 간접적으로 확인할 수 있다. 따라서, 화학식 1-1의 화합물을 분자의 중심골격(core)으로 갖는 화합물도 전자 주입 및 전달을 할 수 있다는 것을 알 수 있다. 화학식 1-1의 삼량체 화합물을 구성하는 각 단량체(벤즈 이미다졸) 단독으로는 HOMO와 LUMO간의 밴드 간격이 크고, 전자 이동도(mobility)가 없으며, 분자량이 작아서 승화되어 유기 발광 소자의 유기물층에 적용할 수가 없다. 그러나, 이러한 단량체를 이용하여 화학식 1로 표시되는 환상의 삼량체를 형성시키면, 분자량을 증가시킬 수 있고, HOMO와 LUMO간의 밴드 간격도 작게 할 수 있으며, 전자 이동도(mobility)를 갖게 할 수 있다. 따라서, 정공주입, 정공수송, 정공저지, 발광, 전자수송, 전자주입, 양극과 정공주입층 사이의 완충(buffer) 역할 등을 할 수 없는 화합물 일지라도, 이를 단량체로 하여 화학식 1과 같은 환상의 삼량체를 형성시켜서, 상기와 같은 역할을 할 수 있게 할 수 있다.

한편, 화학식 1-12로 표시되는 유기 물질은 n-type 성질을 갖는 상기 화학식 1-1의 core를 가지면서 일반적으로 p-type 성질을 갖게 하는 아릴아민기를 치환기로 도입한 것으로, 전공 전달물질로 사용할 수 있다는 것을 실시예 2를 통해 확인할 수 있다. 따라서, 상기 화학식 1의 core를 갖는 화합물은 여러 치환기의 성질에 따라서 p-type, n-type 또는 양쪽성을 띠는 물질이 가능하고 이러한 성질은 통상적으로 유기발광소자에서 어떤 층으로 사용될지를 결정하게 된다.

상기 화학식 1의 화합물은 하기와 같은 출발물질을 사용하여 제조할 수 있다.



상기 출발물질의 구체적이고 비제한인 예는 하기와 같다.



상기 식들에 있어서, A, X 및 상기 Y, Y' 및 Y''에 있어서 치환기, R1 내지 R6은 상기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3에서 정의한 바와 같고, Z는 할로젠 원자이다. 구체적으로, Z는 불소, 염소, 브롬, 요오드 등으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

본 발명의 화학식 1의 화합물은 상기 출발 물질들을 삼량체화하고, 필요한 경우 이 삼량체 화합물에 치환기를 도입하여 제조될 수 있다. 상기 삼량체화 방법 또는 치환기 도입 방법은 당 기술 분야에 알려져 있는 통상의 방법을 이용할 수 있으며, 합성 과정에서 필요한 경우 용매를 사용할 수도 있다. 예컨대, 상기 출발물질 중에 1종 이상의 화합물을 200~300 °C로 가열함으로써 원하는 삼량체(trimer) 물질을 합성할 수 있다. 상세한 제조 방법은 후술하는 제조예에 예시하였다. 당업자는 제조예에 예시된 제조 방법을 변경하여 본 발명의 화합물을 제조할 수 있다.

본 발명은 제1 전극, 1층 이상으로 이루어진 유기물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 적어도 한 층은 상기 화학식 1의 화합물을 1종 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자를 제공한다.

본 발명의 유기 발광 소자에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기물층은 진공증착법이나 용액 도포법에 의하여 형성할 수 있다. 상기 용액 도포법의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등이 있으나, 이들에만 한정되지 않는다.

상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기물층의 두께는 10 μm 이하, 바람직하게는 0.5 μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.001~0.5 μm 인 것이 좋다.

상기 화학식 1의 화합물은 필요에 따라 지금까지 알려져 있는 정공주입, 정공수송, 발광, 전자수송, 전자주입 역할을 할 수 있는 다른 물질과 함께 사용될 수도 있다.

본 발명의 유기 발광 소자는 유기물층으로서 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 양극과 정공주입층 사이의 완충층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나, 유기 발광 소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기물층을 포함할 수 있다.

예컨대, 본 발명의 유기 발광 소자의 구조는 도 1 내지 도 5에 나타낸 것과 같은 구조를 가질 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

도 1에는 기관(101) 위에 양극(102), 발광층(105) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 구조가 예시되어 있다.

도 2에는 기관(101) 위에 양극(102), 정공수송 및 발광 층(105), 발광 및 전자수송 층(106) 및 음극(7)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 구조가 예시되어 있다.

도 3에는 기관(101), 양극(102), 정공수송층(104), 발광층(105), 전자수송층(106) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 구조가 예시되어 있다.

도 4에는 기관(101), 양극(102), 정공주입층(103), 정공수송층(104), 발광층(105), 전자수송층(106) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 구조가 예시되어 있다.

도 5에는 기관(101), 양극(102), 정공주입층(103), 정공수송층(104), 발광층(105), 정공저지층(108), 전자수송층(106) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 구조가 예시되어 있다.

도 1 내지 도 5에 예시된 구조에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물에 의하여 정공주입층(103), 정공수송층(104), 발광층(105), 정공저지층(108), 전자수송층(106), 정공수송 및 발광 층(105), 및/또는 발광 및 전자수송 층(106)을 형성할 수 있다.

본 발명의 유기 발광 소자는 전술한 도 1 내지 5에 기재된 바와 같이 양극, 다층의 유기물층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조 뿐만 아니라, 전극과 유기물층 계면에 절연층 또는 접착층이 삽입될 수 있으며, 유기물층 중 정공수송층이 이온화 포텐셜이 상이한 2층으로 구성될 수도 있다.

본 발명의 유기 발광 소자는 유기물층 중 1층 이상을 본 발명의 화합물을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는 당 기술 분야에 알려져 있는 재료 및 방법을 이용하여 유기물층 및 전극을 형성함으로써 제조될 수 있다.

예컨대, 기관(101)으로는 실리콘 웨이퍼, 석영 또는 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있다.

양극(102) 물질로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

음극 물질로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

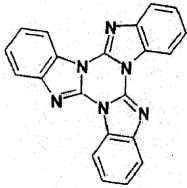
[실시예]

이하의 제조예 및 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며 이것에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

제조예 1

화학식 1-1의 화합물의 합성(2-클로로벤즈이미다졸의 삼량체화)

[화학식 1-1]



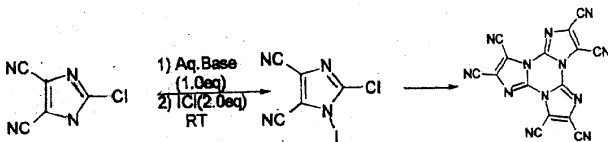
출발 물질인 2-클로로벤즈이미다졸 5 g(0.0327 mole)을 50 mL 긴 플라스크안에 넣고, 미리 195 °C로 가열된 오일베스에 담그었다. 이 때 상기 출발 물질이 녹으면서 곧바로 다시 고체로 변할 때 염산가스가 발생한다. 가스 방출이 멈추면 반응 혼합물을 실온까지 냉각한 후 생성된 고체 화합물을 니트로벤젠으로 재결정하였다. 이를 여과하고 에탄올, 에테르로 순서대로 씻은 후 진공건조하여 흰색의 화학식 1-1로 표시되는 화합물(2.5 g, 수율 50%)을 얻었다.

상기 화합물의 분석결과는 다음과 같다.

녹는점 391-393 °C ; ¹H NMR (500MHz, DMSO-d₆) 8.51 (d, 3H), 7.96 (d, 3H), 7.59 (m, 6H); MS [M+ 1] 348

제조예 2

화학식 1-5의 화합물의 합성(1-요오도-2-클로로-4,5-디시아노이미다졸의 삼량체화)



화학식 1-5

출발 물질인 1-요오도-2-클로로-4,5-디시아노이미다졸 10 g (0.036 mole)을 50 mL 긴 승화장치 플라스크안에 넣고, 이어서 진공상태에서 연속 2 회 질소를 채운 후, 미리 220~240 °C로 가열된 오일베스에 담그었다. 5 시간 동안 이 온도를 유지하였으며, 이 때 할로젠 분해성분인 I₂와 ICl이 냉각봉(cold finger)에 맺혔다. 상온으로 다시 냉각시킨 후 진공상태에

서 질소를 채웠다. 이때 생성된 갈색 고체를 가루로 만든 후, 이것에 10% Na₂S₂O₃(40 mL)를 넣고 상온에서 30 분동안 교반하고 여과하였다(3 회). 이 여과된 고체를 물로 여러 번 세척하고 진공건조하여 황갈색의 화학식 1-5로 표시되는 화합물(2.92 g, 수율 70%)을 얻었다.

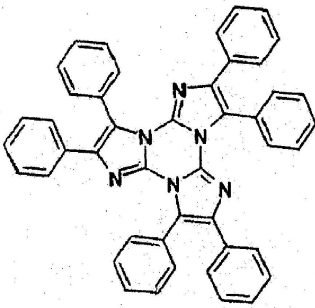
상기 화합물의 분석결과는 다음과 같다.

순도 99.6% ; 녹는점 >400 °C ; ¹³C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, ppm) 135.0, 123.2, 110.3, 106.5, 106.2

제조예 3

화학식 1-6의 화합물의 합성(4,5-디페닐이미다졸의 삼량체화)

[화학식 1-6]



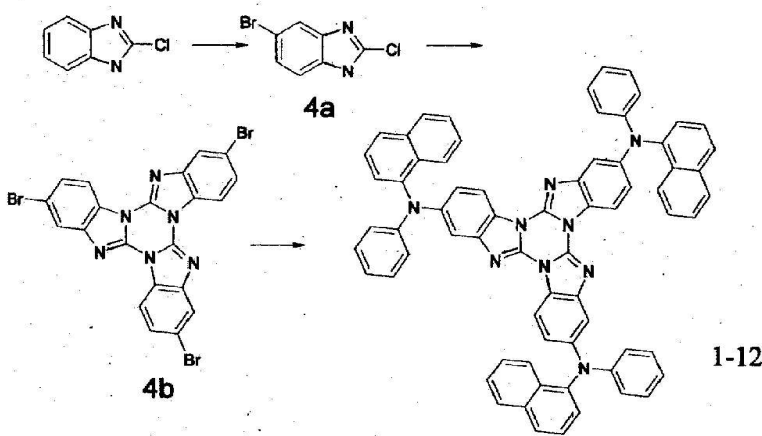
출발 물질인 4,5-디페닐이미다졸 2.0 g (0.0091 mol), 디클로로팔라듐 0.01 g, 황 0.3 g, 페닐티오에테르 0.1 mL 및 페닐에테르 10 mL를 냉각기가 연결된 50 mL 둥근바닥 플라스크안에 넣었다. 이를 환류반응시키고 냉각한 후, 에테르 50 mL를 넣어 침전시켰다. 이 침전물을 감압 여과기로 제거하고, 감압 증류에 의하여 여과액으로부터 모든 용매를 제거하였다. 이어서, 생성물을 90~100 °C의 다이옥산 10 mL에 녹인 후, 여기에 초산 15 mL을 넣어 재결정하였다. 감압 여과기로 어두운 회색의 고체를 얻은 후 승화 정제하여 초록빛이 감도는 흰색의 화학식 1-6으로 표시되는 화합물 (0.6 g, 30%)을 얻었다.

상기 화합물의 분석결과는 다음과 같다.

순도 99.6% ; 녹는점 361 -363 °C ; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) 7.60 -7.64 (m, 5H), 7.23 -7.16 (m, 5H) ; MS [M+1]⁺ 655, [M]⁻ 654

제조예 4

화학식 1-12의 화합물의 합성



(1) 화학식 4a의 화합물의 합성

메탄올 25 mL에 출발 물질인 2-클로로벤즈이미다졸(0.763 g, 5 mmol)이 녹아있는 혼합물에 브롬/메탄올(0.26 mL/5 mL)용액을 천천히 적가하였다. 그리고, 이 반응 혼합물을 5 시간동안 실온에서 교반하였다. 반응 정도를 HPLC로 확인 후 물 25 mL를 붓고 실온에서 18 시간 교반하였다. 이 때 생성된 침전물을 여과하고 중성이 될 때까지 차가운 물로 여러 번 세척한 후 이를 메탄올/물(1:1)용액으로 재결정하여 흰색의 상기 화학식 4a의 화합물 (0.6 g, 52.0 %) 을 얻었다.

상기 화합물의 분석결과는 다음과 같다.

녹는점 228-230 °C ; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) 7.73 (s, 1H), 7.49 -7.47 (d, 1H), 7.39-7.36 (d, 1H); MS [M+ 1]⁺ 231

(2) 화학식 4b의 화합물의 합성(5-브로모-2-클로로벤즈이미다졸의 삼량체화)

출발 물질인 5-브로모-2-클로로벤즈이미다졸 1.1 g(4.7 mmole)을 50 mL 긴 플라스크안에 넣고, 미리 230 °C로 가열된 오일베스에 담그었다. 이 때 상기 출발 물질이 녹으면서 곧바로 다시 고체로 변할 때 염산가스가 발생한다. 가스 방출이 멈추면 반응 혼합물을 실온까지 냉각한 후 생성된 고체 화합물을 니트로벤젠으로 재결정하였다. 이를 여과하고 에탄올, 에테르로 순서대로 씻은 후 진공건조하여 아이보리색의 상기 화학식 4b로 표시되는 화합물(0.43 g, 수율 47 %)을 얻었다.

상기 화합물의 분석결과는 다음과 같다.

녹는점 354 °C; MS [M+ 1] 583(isomer)

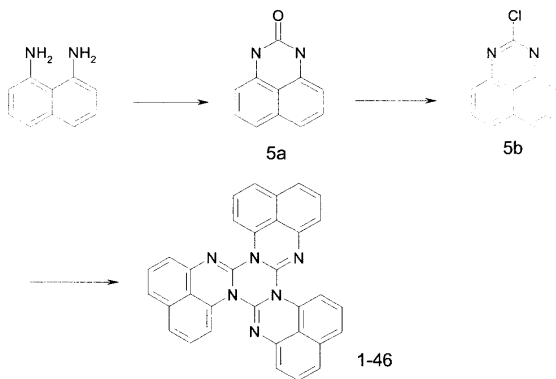
(3) 화학식 1-12의 화합물의 합성

메시틸렌(mesitylene) 10 mL과 상기 화학식 4b의 화합물(0.4 g, 0.68 mmol)의 혼합용액, Pd₂(dba)₃ 50 mg(0.005 mmol), P(t-Bu)₃ 17 mg(0.081 mmol) 및 Na(t-OBu) 0.28 g(3 mmol)을 냉각기가 연결된 50 mL 둥근바닥 플라스크안에 순서대로 넣고 120 °C에서 5 시간 반응시켰다. 이를 실온까지 냉각시킨 후 톨루엔 20 mL와 물 30 mL를 넣어 층분리하고 유기층을 MgSO₄로 건조하고 감압 증류로 모든 용매를 제거한 다음, 관 크로마토그래피로 분리하고 에탄올로 세척하여 흰색의 화학식 1-12의 화합물(200 mg, 30 %)을 얻었다.

녹는점 ≥350 °C; ¹H NMR(500MHz, DMSO-*d*₆) 8.27-8.15 (m, 1H), 8.09-7.74 (m, 3H), 7.63-7.16 (m, 8H), 6.97-6.86 (m, 3H); MS [M+ 1] 1000

제조예 5

화학식 1-46의 화합물의 합성



(1) 화학식 5b(2-클로로페리미딘)의 화합물의 합성

정제된 1,8-디아미노나프탈렌(1.7 g, 10.7 mmol)을 묽은 염산 용액(0.5 N) 30 mL 에 넣은 후 가열하여 완전히 녹였다. 여기에 시안화나트륨(0.7 g 10.7 mmol) 수용액 10 mL 를 천천히 가한 결과, 붉은 색의 침전이 생겼다. 이를 1시간 가열 후 냉각하고 침전물을 여과하고 에테르로 세척 후 진공 건조하여, 옅은 붉은 색이 도는 하얀색 고체인 2-페리미딘(5a) (1.12 g, 6.1 mmol, 수율 57 %) 를 얻었다. 얻어진 이 고체를 포스포러스 옥시클로라이드 (POCl₃) 10 mL 에 넣은 후 가열하여 3 시간 환류시켰다. 과량으로 넣어진 포스포러스 옥시클로라이드는 진공 증류에 의하여 제거하고 남겨진 것을 물에 분산시킨 후 2 N 암모니아수 용액으로 중화시킨 결과, 노란색의 침전물이 생겼고 이를 여과하고 여과물을 THF과 염산 용매로 재침전하고 여과한 후 여과물을 진공건조한 결과, 밝은 노란색의 2-클로로페리미딘 (0.6 g, 2.9 mmol, 수율 50 %) 을 얻을 수 있었다.

이 화합물의 분석결과는 다음과 같다.

2-페리미딘논(5a) : $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), 10.06 (s, 2H), 7.21 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.10 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.51 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H)

2-클로로페리미딘(5b) : $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), 11.35 (s, 1H), 7.20 -7.08 (m, 4H), 6.60 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H), 6.38 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H)

(2) 화학식 1-46의 화합물의 합성

질소분위기 하에서 2-클로로페리미딘 (0.73 g, 3.6 mmol)을 기계 교반을 갖춘 플라스크에 넣고 열을 210 도 까지 가하여 용융시키고 10분 간 교반시킨 결과, 진한 붉은색을 띠었다. 여기에 나이트로벤젠 20 mL 정도 넣고 1시간 정도 교반한 후 냉각하고 침점물을 여과하였다. 여과물을 나이트로벤젠, 포화된 탄산나트륨 수용액, 물, 에탄올, THF 순으로 충분히 세척 후 진공 건조하여 붉은색 고체 0.57 g (수율 32 %) 을 얻었다.

이 화합물의 분석결과는 다음과 같다.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), 7.52-7.28 (m, 12H), 6.94-6.80 (m, 6H); MS ($\text{M} + \text{HCl} + \text{H}$) 535

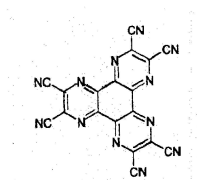
실시예 1

(유기발광소자의 제조)

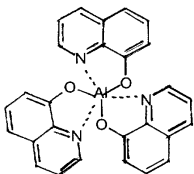
ITO(인듐 주석 산화물)가 1500 Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 30 분간 세척하고, 이어서 증류수로 초음파 세척을 2 회 10 분간 진행하였다. 세제로는 피셔사(Fischer Co.)의 제품을 사용하였으며, 증류수로 는 밀리포어사(Millipore Co.) 제품의 필터로 2회 걸러진 증류수를 사용하였다. 증류수 세척이 끝난 후, 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올 등의 용제를 순차적으로 이용하여 초음파 세척을 하고, 건조시킨 후, 플라즈마 세정기로 이송시켰다. 이어서, 질소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5 분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송시켰다.

이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 하기 화학식 4로 표시되는 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌을 500 Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하였다. 그 위에 정공을 수송하는 물질인 NPB를 400 Å의 두께로 진공 증착한 후, 그 위에 발광층 역할을 하는 하기 화학식 5으로 표시되는 화합물(Alq3)을 300 Å의 두께로 진공 증착하여 발광층을 형성하였다. 발광층 위에 상기의 화학식 1-1의 화합물을 200 Å의 두께로 진공 증착하여 전자 주입 및 수송 층을 형성하였다. 상기 전자 주입 및 수송 층 위에 순차적으로 10 Å의 두께의 리튬 플루라이드(LiF)와 2500 Å의 두께의 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다. 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 1 Å/sec를 유지하였고, 리튬플루라이드 및 알루미늄의 증착속도는 각각 0.2 Å/초 및 3~7 Å/초를 유지하였다.

[화학식 4]



[화학식 5]



상기에서 제조된 유기 발광 소자에서는 순방향 10 mA/cm²의 전류밀도에서 구동전압이 3.57 V이고 1931 CIE color coordinate 기준으로 x = 0.34, y = 0.56의 Alq3 고유의 녹색 스펙트럼이 관찰되었다. 이와 같이 소자가 상기 구동 전압에서 작동하여 발광을 한다는 것은 발광층과 음극 사이에 층을 형성한 상기 화학식 1-1의 화합물이 전자 주입 및 수송 역할을 하고 있다는 것을 나타낸다.

비교예 1

발광층 위에 상기 화학식 1-1의 화합물 대신에 기존에 전자 주입 및 수송 역할을 하는 것으로 알려져 있는 Alq3를 200 Å의 두께로 진공 증착하여 전자 주입 및 수송 층을 형성한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제조하였다.

상기에서 제조된 전기 유기발광 소자에서는 순방향 10 mA/cm²의 전류 밀도에서 구동전압이 4.12 V이고 1931 CIE color coordinate 기준으로 x = 0.34, y = 0.56의 Alq3 고유의 녹색 스펙트럼이 관찰되었다.

실시예 1과 비교예 1에서 제조된 유기 발광소자에서의 전류에 따른 구동전압의 변화를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1.

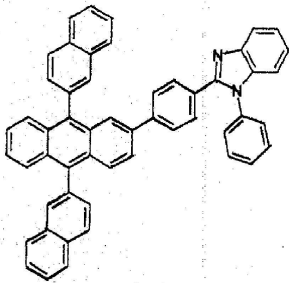
	실시예 1	비교예 1
전류 밀도 (mA/cm ²)	전압 (V)	전압 (V)
10	3.57	4.12
50	4.82	5.67
100	5.62	6.59

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 상기 화학식 1-1의 화합물에 의하여 유기 발광 소자의 전자 주입 및 수송 층을 형성함으로써 종래에 전자 수송 및 수송층으로 사용된 Alq3를 사용한 경우에 비하여 동일한 전류에서 구동 전압을 낮출 수 있음을 알 수 있다.

실시예 2

실시예 1과 같은 방법으로 준비된 ITO 투명 전극 위에 상기 화학식 4로 표시되는 헥사나트릴 헥사아자트리페닐렌을 500 Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하였다. 그 위에 정공을 수송하는 물질로 제조예 4에서 제조한 화학식 1-12의 화합물을 200 Å의 두께로 진공 증착한 후, 그 위에 발광층 역할을 하는 상기 화학식 5의 화합물(Alq3)을 300 Å의 두께로 진공 증착하였다. 발광층 위에 상기 화학식 6의 화합물을 200 Å의 두께로 진공 증착하여 전자 주입 및 수송 층을 형성하였다. 상기 전자 주입 및 수송 층 위에 순차적으로 10 Å의 두께의 리튬 플루라이드(LiF)와 2500 Å의 두께의 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다. 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 1 Å/sec를 유지하였고, 리튬플루라이드 및 알루미늄의 증착속도는 각각 0.2 Å/초 및 3~7 Å/초를 유지하였다.

[화학식 6]



상기에서 제조된 유기 발광 소자에서는 순방향 100 mA/cm²의 전류 밀도에서 효율이 460 cd/cm²이고 1931 CIE color coordinate 기준으로 x = 0.32, y = 0.56에 해당하는 Alq3 고유의 녹색 스펙트럼이 관찰되었다. 이와 같이 소자가 상기 구동 전압에서 작동하여 발광을 한다는 것은 정공주입층과 발광층 사이에 층을 형성한 상기 화학식 1-12의 화합물이 정공수송 역할을 하고 있다는 것을 나타낸다.

비교예 2

정공주입층 위에 상기 화학식 1-12의 화합물 대신에 기존에 정공수송물질로 알려진 NPB를 200 Å의 두께로 진공 증착하여 정공수송층을 형성한 것을 제외하고는, 상기 실시예 2과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제조하였다.

상기에서 제조된 전기 유기발광 소자에서는 순방향 100 mA/cm²의 전류 밀도에서 효율이 340 cd/cm²이고 1931 CIE color coordinate 기준으로 x = 0.32, y = 0.56에 해당하는 Alq3 고유의 녹색 스펙트럼이 관찰되었다.

실시예 2 및 비교예 2를 통하여, 정공수송층에 화학식 1-12로 표시된 화합물을 사용하는 경우에는 정공수송층에 NPB를 사용한 경우보다 동일한 전류밀도에서 효율을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

발명의 효과

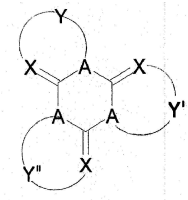
본 발명에 따라 하기 화학식 1로 표시되는 환상의 삼량체 중심골격(core) 구조를 이용하여 분자 설계하면, 정공주입, 정공 수송, 정공저지, 발광, 전자수송, 전자주입, 양극과 정공주입층 사이의 완충(buffer) 역할 중 어느 하나 이상의 역할을 수행할 수 있는 유기 물질을 제공할 수 있고, 상기 유기 물질을 유기물층에 사용한 유기 발광 소자는 내구성 및/또는 효율성이 향상될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1의 화합물:

[화학식 1]



상기 식에 있어서,

A는 B 또는 N이고,

X는 N 또는 CR₀이며, 여기서 R₀는 수소(H), 할로젠 원자, 니트릴기(CN), 니트로기(NO₂), 포밀기, 아세틸기, 벤조일기, 아미드기, 스티릴기, 아세틸렌기, 퀴놀린기, 퀴나졸린기, 페난트롤린기, 쿠프로인기, 안트라퀴논기, 벤조퀴논기, 퀴논기, 아크리딜기, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아랄킬기, 치환 또는 비치환의 아릴아민기, 치환 또는 비치환의 알킬아민기, 치환 또는 비치환의 아랄킬아민기, 치환 또는 비치환의 이형고리기로 구성된 군에서 선택되는 것이고,

Y, Y' 및 Y''는 고리원으로서 A 및 X를 포함하는 5원 방향족 이형 고리 또는 고리원으로서 A 및 X를 포함하는 6원 방향족 이형고리를 포함하는 치환 또는 비치환 방향족 복소환이며, Y, Y' 및 Y''는 동일하거나 상이할 수 있음.

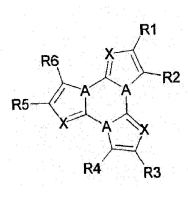
청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 Y, Y' 및 Y''는 치환된 것으로 치환기는 1개 이상으로 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 할로젠 원자, 니트릴기(CN), 니트로기(NO₂), 포밀기, 아세틸기, 벤조일기, 아미드기, 스티릴기, 아세틸렌기, 퀴놀린기, 퀴나졸린기, 페난트롤린기, 쿠프로인기, 안트라퀴논기, 벤조퀴논기, 퀴논기, 아크리딜기, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아랄킬기, 치환 또는 비치환의 아릴아민기, 치환 또는 비치환의 알킬아민기, 치환 또는 비치환의 아랄킬아민기, 치환 또는 비치환의 이형고리기로 구성된 군에서 선택되고, 여기서 인접한 치환기는 서로 축합 고리를 형성할 수 있는 것이 특징인 화학식 1의 화합물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2의 화합물인 것을 특징으로 하는 화합물:

[화학식 2]



상기 식에 있어서,

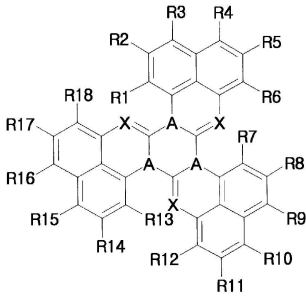
A 및 X는 제1항에서 정의한 바와 같고,

R1 내지 R6는 서로 동일하거나 상이한 것으로서, 각각 수소, 할로겐원자, 니트릴기(CN), 니트로기(NO₂), 포밀기, 아세틸기, 벤조일기, 아미드기, 스티릴기, 아세틸렌기, 퀴놀린기, 퀴나졸린기, 페난트롤린기, 쿠프로인기, 안트라퀴논기, 벤조퀴논기, 퀴논기, 아크리딜기, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아랄킬기, 치환 또는 비치환의 아릴아민기, 치환 또는 비치환의 알킬아민기, 치환 또는 비치환의 아랄킬아민기, 치환 또는 비치환의 이형고리기로 구성된 군에서 선택되며, 여기서 상기 R1과 R2, R3과 R4 및 R5과 R6는 서로 축합고리를 형성할 수 있음.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 3의 화합물인 것을 특징으로 하는 화합물:

[화학식 3]



상기 식에 있어서,

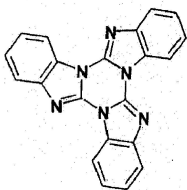
A 및 X는 제1항에서 정의한 바와 같고,

R1 내지 R18는 서로 동일하거나 상이한 것으로서, 각각 수소, 할로겐원자, 니트릴기(CN), 니트로기(NO₂), 포밀기, 아세틸기, 벤조일기, 아미드기, 스티릴기, 아세틸렌기, 퀴놀린기, 퀴나졸린기, 페난트롤린기, 쿠프로인기, 안트라퀴논기, 벤조퀴논기, 퀴논기, 아크리딜기, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아랄킬기, 치환 또는 비치환의 아릴아민기, 치환 또는 비치환의 알킬아민기, 치환 또는 비치환의 아랄킬아민기, 치환 또는 비치환의 이형고리기로 구성된 군에서 선택되고, 여기서, R1 내지 R18은 각각 서로 인접한 치환기와 축합고리를 형성할 수 있음.

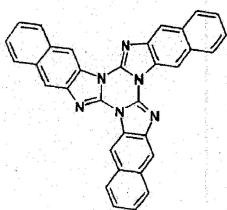
청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-46로 이루어진 군에서 선택되는 것인 화합물:

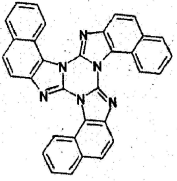
[화학식 1-1]



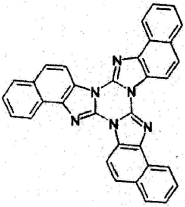
[화학식 1-2]



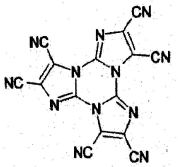
[화학식 1-3]



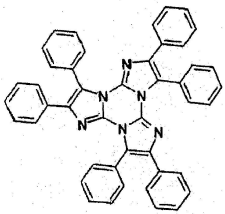
[화학식 1-4]



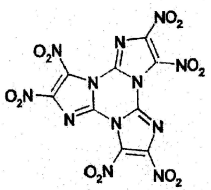
[화학식 1-5]



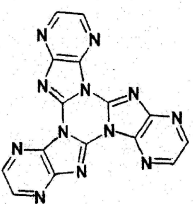
[화학식 1-6]



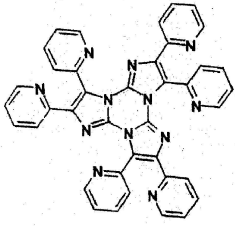
[화학식 1-7]



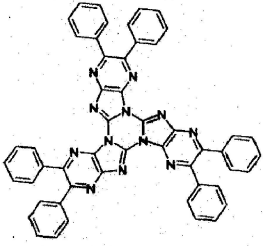
[화학식 1-8]



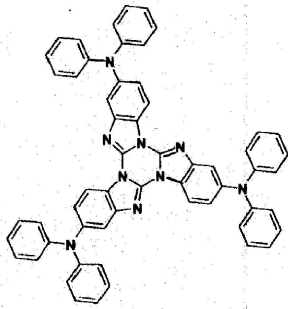
[화학식 1-9]



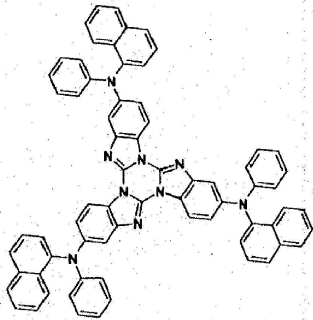
[화학식 1-10]



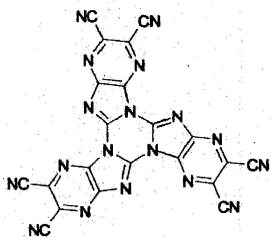
[화학식 1-11]



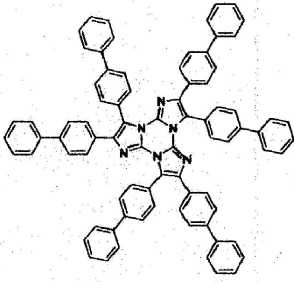
[화학식 1-12]



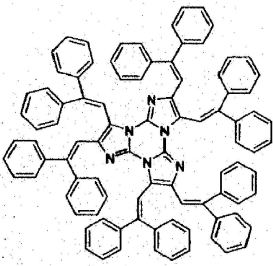
[화학식 1-13]



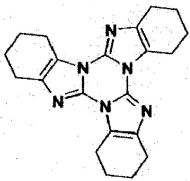
[화학식 1-14]



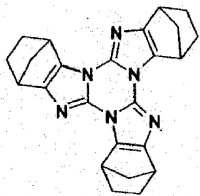
[화학식 1-15]



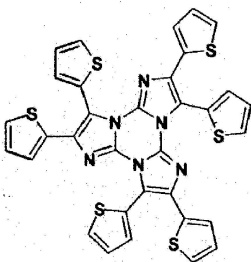
[화학식 1-16]



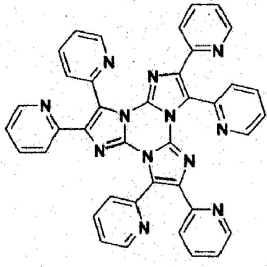
[화학식 1-17]



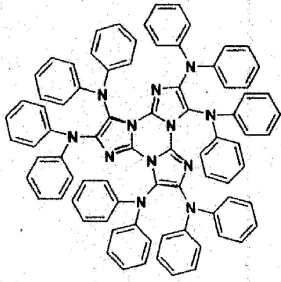
[화학식 1-18]



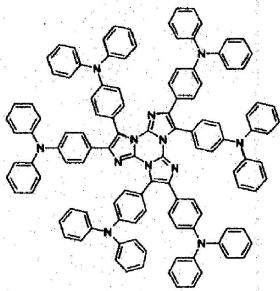
[화학식 1-19]



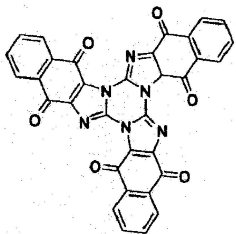
[화학식 1-20]



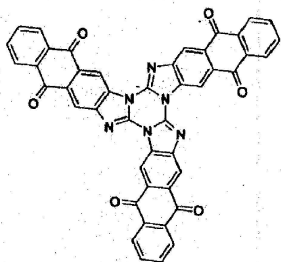
[화학식 1-21]



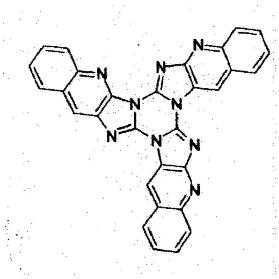
[화학식 1-22]



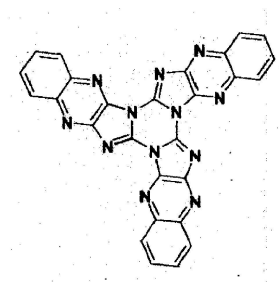
[화학식 1-23]



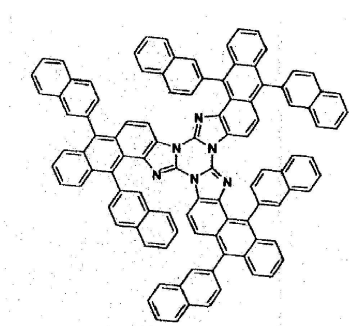
[화학식 1-24]



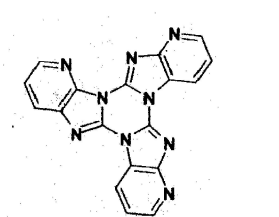
[화학식 1-25]



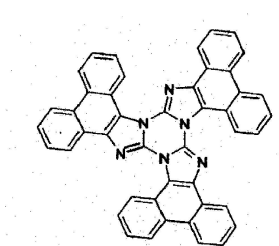
[화학식 1-26]



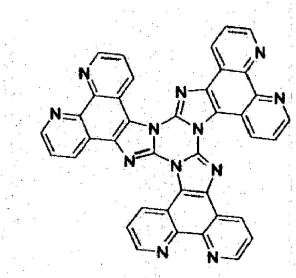
[화학식 1-27]



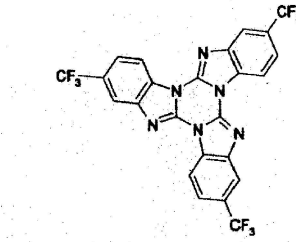
[화학식 1-28]



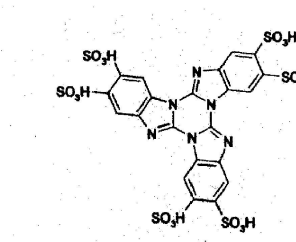
[화학식 1-29]



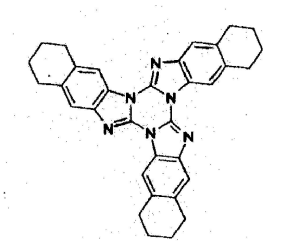
[화학식 1-30]



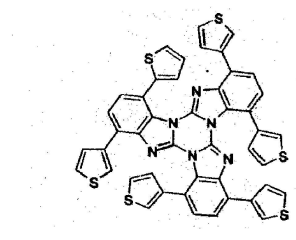
[화학식 1-31]



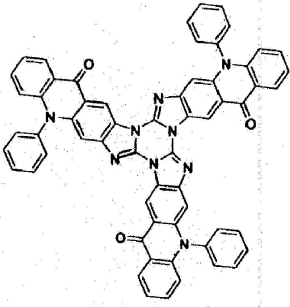
[화학식 1-32]



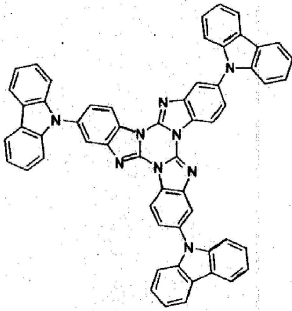
[화학식 1-33]



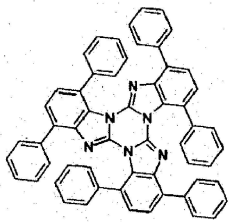
[화학식 1-34]



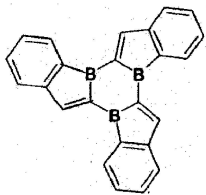
[화학식 1-35]



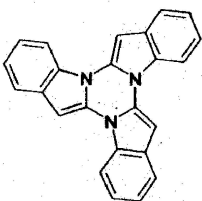
[화학식 1-36]



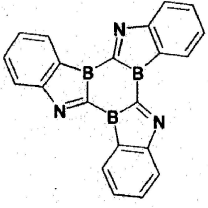
[화학식 1-37]



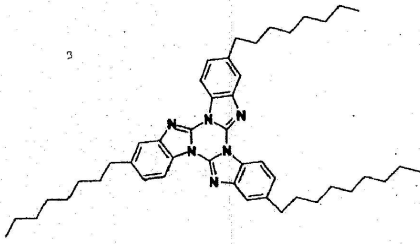
[화학식 1-38]



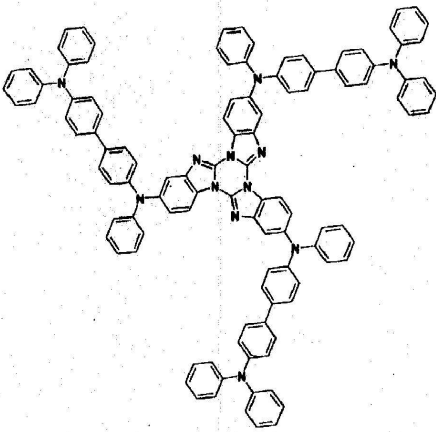
[화학식 1-39]



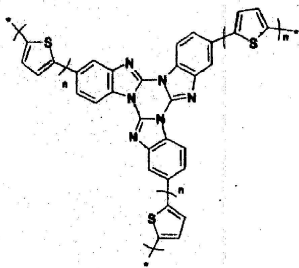
[화학식 1-40]



[화학식 1-41]

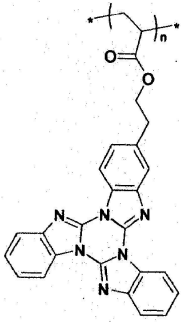


[화학식 1-42]



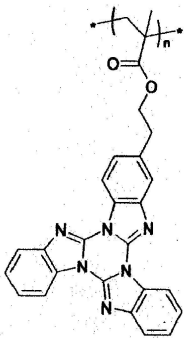
상기 식에 있어서, n은 1 내지 6의 정수이다.

[화학식 1-43]



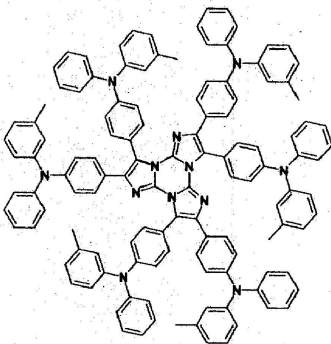
상기 식에 있어서, n은 1 이상의 정수이다.

[화학식 1-44]

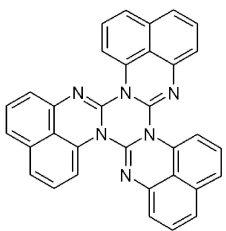


상기 식에 있어서, n은 1 이상의 정수이다.

[화학식 1-45]



[화학식 1-46]



청구항 6.

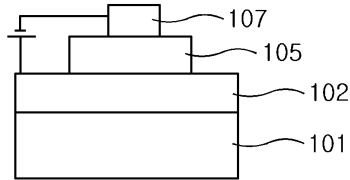
제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항의 화합물은 유기 발광 소자의 유기물층의 재료용인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 7.

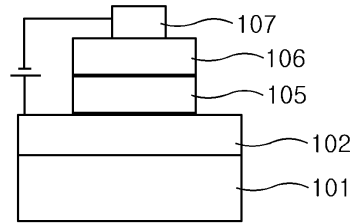
제1 전극, 1층 이상으로 이루어진 유기물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 적어도 한 층은 제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항의 화합물 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

도면

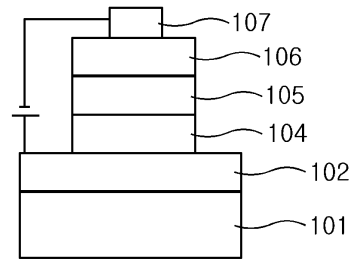
도면1



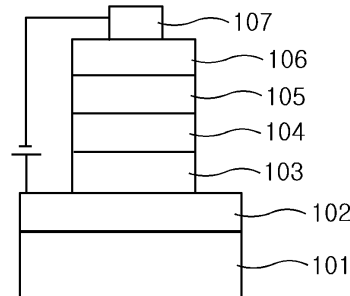
도면2



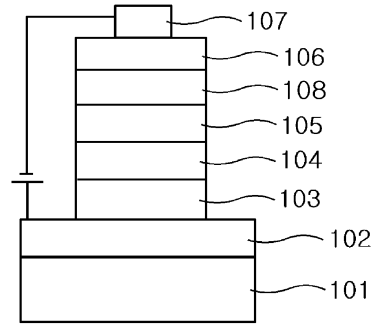
도면3



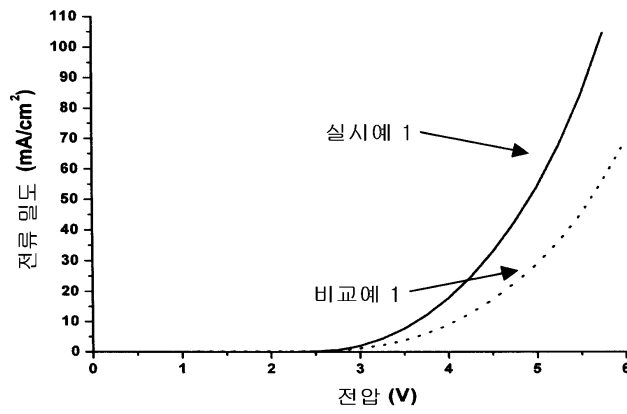
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	新型有机化合物和使用其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020050037378A	公开(公告)日	2005-04-21
申请号	KR1020040082597	申请日	2004-10-15
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG化学有限公司		
[标]发明人	KIM KONGKYEOM 김공겸 LEE MINJEONG 이민정 KIM YEONHWAN 김연환 JANG JUNGI 장준기		
发明人	김공겸 이민정 김연환 장준기		
IPC分类号	H01L51/00 C07D251/72 H05B33/12 C07D487/22 H05B33/14 C07D471/22 H01L51/50 C09K11/06 C07D521/00 C07F5/02		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 H01L51/0067 H01L51/0071 C09K2211/1092 C09K2211/104 H01L51/006 Y10S428/917 H01L51/0061 H01L51/5048 H01L51/5092 C09K2211/1096 H01L51/5088 H01L51/0069 C09K2211/1007 C09K11/06 H01L51/008 C07D521/00 C09K2211/1059 H05B33/14 H01L51/004 C09K2211/1044		
代理人(译)	KIM , SEONG KI		
优先权	1020030072680 2003-10-17 KR		
其他公开文献	KR100591022B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供了式(1)化合物:其中:式1化合物可以在根据取代基的有机发光器件中用作空穴注入,空穴传输,发光,电子传输,电子注入等。此外,本发明是一种有机发光器件,包括第一电极,由一层或多层组成的有机材料层,和顺序层压的第二电极,其中至少一层有机材料层含有上式的化合物发光层。6 指数方面 有机发光器件

