

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.⁷
C09K 11/06(11) 공개번호 10-2005-0040960
(43) 공개일자 2005년05월04일(21) 출원번호 10-2003-0075803
(22) 출원일자 2003년10월29일(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 영통구 신동 575
(72) 발명자 정동현
경기도수원시팔달구우만동300주공아파트401-906
박수진
서울특별시동대문구답십리1동대우아파트103-502
신대엽
경기도수원시팔달구우만1동528-2102호
박준영
서울특별시서초구방배3동삼익아파트3-310(74) 대리인 이영필
이해영

심사청구 : 있음

(54) 카바졸 함유 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자

요약

본 발명은 카바졸 함유 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 이와 같은 카바졸 함유 화합물은 청색 인광 호스트 물질로서 CBP (4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl)과 비교하여 큰 삼중항 에너지갭을 갖고 청색 도펀트로의 에너지 전이가 효과적이다. 이와 같은 카바졸 함유 화합물을 이용하여 형성된 유기막을 채용하는 경우, 고효율이면서 색순도 및 소비전력 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있다.

대표도

도 4

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 일반적인 유기 전계발광 소자의 구조를 보여주는 단면도이고,

도 2는 본 발명의 화학식 2로 표시되는 화합물의 ¹H-NMR 스펙트럼이고

도 3은 본 발명의 화학식 2로 표시되는 화합물의 실온과 77K에서의 PL 스펙트럼을 나타낸 도면이고,

도 4는 본 발명의 화학식 2로 표시되는 유기 전계 화합물의 CH₂Cl₂ 용액상태에서의 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 나타내고,

도 5는 본 발명의 화학식 2의 화합물을 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 고분자에 도핑하여 만든 박막의 고체(solid) PL 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 6은 본 발명의 화학식 2의 화합물에 TEB002 도판트를 도핑하여 PMMA 고분자에 코팅하여 만든 박막의 고체 PL 스펙트럼을 보여주는 도면이고,

도 7은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전압에 따른 전류밀도 변화를 나타내는 그래프이고,

도 8은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 휘도-효율 관계를 나타내는 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 카바졸 함유 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 청색 발광 인광 호스트로서 사용가능한 카바졸 함유 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

유기 전계 발광 소자의 발광 재료는 그 발광 메커니즘에 따라 일중항 상태의 엑시톤을 이용하는 형광 재료와 삼중항 상태를 이용하는 인광 재료로 나뉜다. 인광 재료는 일반적으로 무거운 원자를 함유하는 유기금속 화합물 구조를 가지고 있으며 무거운 원자에 의해 원래 금지 전이이던 삼중항 상태의 엑시톤이 허용 전이를 거쳐 발광 하게 된다. 인광 재료는 75% 생성 확률을 갖는 삼중항 엑시톤을 사용할 수 있게 되어 25% 일중항 엑시톤을 이용하는 형광 재료보다 매우 높은 발광 효율을 가질 수 있다.

인광 재료를 이용한 발광층은 호스트 물질과 이로부터 에너지를 전이받아 발광하는 도판트 물질로 구성되어 있는데 도판트 물질로는 프린스턴 대학과 남캘리포니아 대학에서 Iridium 금속 화합물을 이용한 여러 재료들이 보고되고 있다. 특히 청색 발광 재료로는 (4,6-F₂ppy)₂Irp^{ic} [Chihaya Adachi etc. *Appl. Phys. Lett.*, 79, 3082-3084, 3001]이나 불소화된 ppy(fluorinated ppy) 리간드 구조를 기본으로 하는 Ir 화합물[Vladimir V. Grushin etc. *Chem. Commun.*, 1494-1495, 3001]이 개발되었으며 이들 물질의 호스트 재료로는 CBP 물질이 많이 사용되고 있다. CBP 분자는 그 삼중항 상태의 에너지 갭(band gap)이 녹색, 적색 재료의 에너지 갭에는 충분한 에너지 전이를 가능케 하지만 청색 재료의 에너지 갭보다는 적어 발열 에너지 전이가 아닌 매우 비효율적인 발열 전이가 일어난다고 보고되고 있다. 이러한 결과로 CBP 호스트는 청색 도판트로의 에너지 전이가 충분하지 못하므로 청색 발광 효율이 낮고 수명이 짧은 문제점들의 원인으로 지적되고 있다.

최근에 CBP보다 더 큰 삼중항 에너지 갭을 갖는 mCP 화합물이 사용되고 있으나, 이 분자는 분자량이 너무 작고 안정성이 떨어지는 등의 문제점을 갖고 있다. 따라서 고효율 장수명 청색 발광 특성을 얻기 위해서는 CBP 보다 삼중항 에너지 갭이 더 커서 청색 도판트로의 에너지 전이가 효율적인 호스트 재료의 확보가 매우 중요하고 시급하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

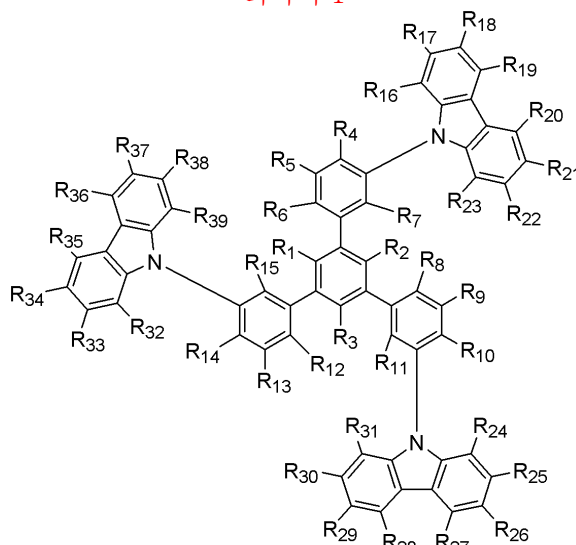
이에 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점을 감안하여 위하여 기존 청색 인광 호스트 물질이 가지고 있는 문제점을 분석하여 CBP 보다 큰 삼중항 에너지 갭을 갖고 청색 도판트로의 에너지 전이가 효과적인 청색 발광 화합물을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 청색 발광 화합물을 유기막 형성재료로서 채용하여 색순도 및 소비전력 특성이 개선될 뿐만 아니라, 발광 효율 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 카바졸 함유 화합물을 제공한다.

화학식 1



상기식중, $R_1 \sim R_{39}$ 은 서로에 관계없이 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 티올기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 알킬카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C7-C30의 아릴카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티오기 또는 $-\text{Si}(\text{R}')(\text{R}'')(\text{R}''')$ (상기식중, R' 과 R'' 은 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C30의 알킬기), $-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$ (상기식중, R' 과 R'' 은 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C30의 알킬기)이고, 또는 상기 $\text{R}_4 \sim \text{R}_6$, $\text{R}_8 \sim \text{R}_{10}$, $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{14}$, $\text{R}_{16} \sim \text{R}_{19}$, $\text{R}_{20} \sim \text{R}_{23}$, $\text{R}_{24} \sim \text{R}_{27}$, $\text{R}_{28} \sim \text{R}_{31}$, $\text{R}_{32} \sim \text{R}_{35}$, $\text{R}_{36} \sim \text{R}_{39}$ 중에서 선택된 서로 인접된 둘 이상의 치환기가 서로 연결되어 불포화 또는 포화 고리를 형성한다.

본 발명의 다른 기술적 과제는 한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 청색 인광 발광이 높은 효율과 색순도를 나타낼 수 있게 하는 것이다. 이것은 상기 유기막이 상술한 카바졸 함유 화합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 의하여 이루어진다.

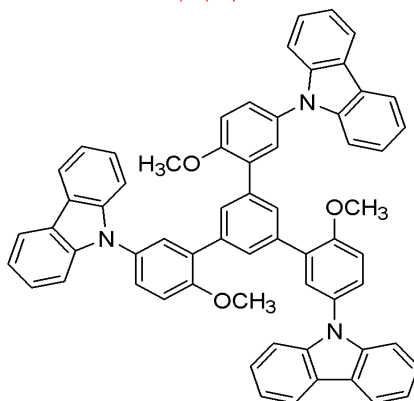
이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명에서는 화학식 1로 표시되는 카바졸 함유 화합물을 제공한다. 상기 화학식 1의 구조는 종래의 트리페닐벤젠 기본 구조를 이용하여 메타-위치에 카바졸을 도입하여 파라 위치에 있을 때보다 삼중항 에너지가 높아지는 현상을 볼 수 있었다. 이 구조는 CBP 보다 분자량이 200 이상 크므로 높은 전이온도(Tg)를 가질 수 있고 박막 안정성도 증가하는 효과가 있다. 위 두 호스트 분자는 삼중항 상태의 에너지 갭이 청색 도판트의 에너지 갭보다 더 큰 에너지 값을 가지므로 호스트로부터 도판트로의 에너지 전이가 효율적으로 일어나게 한다. 호스트-도판트 간의 효과적인 에너지 전이와 도판트의 발광은 높은 효율의 발광 특성을 나타내게 된다. 또한 본 발명에 따른 유기 전계 발광소자는 화학식 1의 화합물을 이용하여 발광층 또는 발광층에 호스트로서 유기막을 형성하며, 통상적인 청색 발광 화합물을 사용한 경우와 비교하여 고효율 발광이 가능하여 저소비전력 효과가 있다.

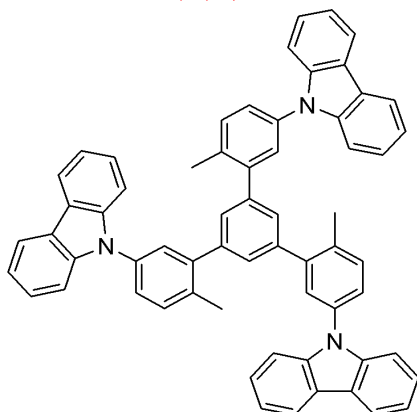
상기 화학식 1에서, 상기 $\text{R}_4 \sim \text{R}_6$, $\text{R}_8 \sim \text{R}_{10}$, $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{14}$, $\text{R}_{16} \sim \text{R}_{19}$, $\text{R}_{20} \sim \text{R}_{23}$, $\text{R}_{24} \sim \text{R}_{27}$, $\text{R}_{28} \sim \text{R}_{31}$, $\text{R}_{32} \sim \text{R}_{35}$, $\text{R}_{36} \sim \text{R}_{39}$ 중에서 각각 서로 인접된 둘 이상기는 서로 연결되어 포화 또는 불포화 고리를 형성하는데, 이 때 상기 포화 또는 불포화 고리는 탄소수 2 내지 30의 탄소 고리 또는 헤테로고리일 수 있다. 이 때 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다.

본 발명에 따른 화학식 1의 카바졸 함유 화합물의 구체적인 예로서, 상기 화합물이 상기 화학식 1에서 R_6 , R_8 및 R_{12} 는 모두 메톡시기이고, $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$, R_7 , R_9 , R_{10} , R_{11} , $\text{R}_{13} \sim \text{R}_{39}$ 은 모두 수소인 화합물 즉, 화학식 2로 표시되는 화합물; 상기 화학식 1에서 상기 R_6 , R_8 및 R_{12} 는 모두 메틸기이고, $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$, R_7 , R_9 , R_{10} , R_{11} , $\text{R}_{13} \sim \text{R}_{39}$ 은 모두 수소인 화합물 즉, 화학식 3으로 표시되는 화합물; 상기 화학식 1에서 상기 R_4 , R_7 , R_{10} , R_{11} , R_{14} 및 R_{15} 는 모두 메틸기이고, $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$, R_5 , R_6 , R_8 , R_9 , R_{12} , R_{13} , $\text{R}_{16} \sim \text{R}_{39}$ 은 모두 수소인 화합물 즉, 화학식 4로 표시되는 화합물; 상기 화학식 1에서 상기 R_4 , R_6 , R_8 , R_{10} , R_{12} 및 R_{14} 는 모두 메틸기이고, $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$, R_5 , R_7 , R_9 , R_{11} , R_{13} , $\text{R}_{15} \sim \text{R}_{39}$ 은 모두 수소인 화합물 즉 화학식 5로 표시되는 화합물; 상기 화학식 1에서 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{39}$ 은 모두 수소인 화합물 즉, 화학식 6으로 표시되는 화합물; 및 상기 화학식 1에서, R_4 , R_6 , R_8 , R_{10} , R_{12} , R_{14} , R_{18} , R_{21} , R_{26} , R_{29} , R_{34} , R_{37} 은 모두 메틸기이고, $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$, R_5 , R_7 , R_9 , R_{11} , R_{13} , $\text{R}_{15} \sim \text{R}_{17}$, R_{19} , R_{20} , $\text{R}_{22} \sim \text{R}_{25}$, R_{27} , R_{28} , $\text{R}_{30} \sim \text{R}_{33}$, R_{35} , R_{36} , R_{38} , R_{39} 은 모두 수소인 화합물 즉, 화학식 7로 표시되는 화합물; 또는 상기 화학식 8로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

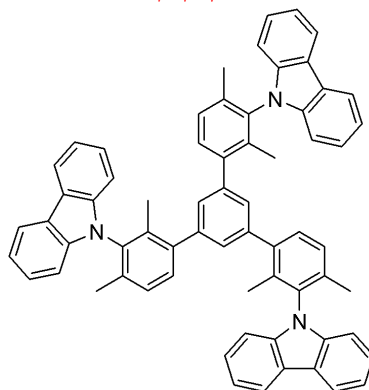
화학식 2



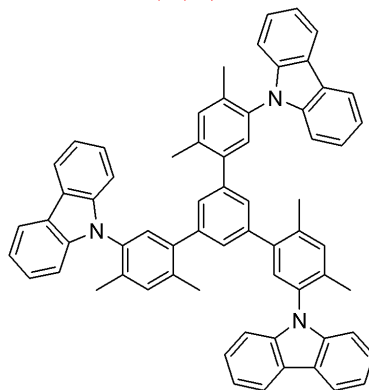
화학식 3



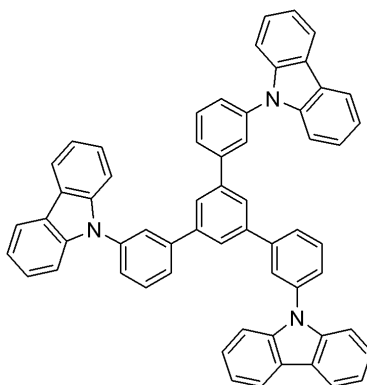
화학식 4



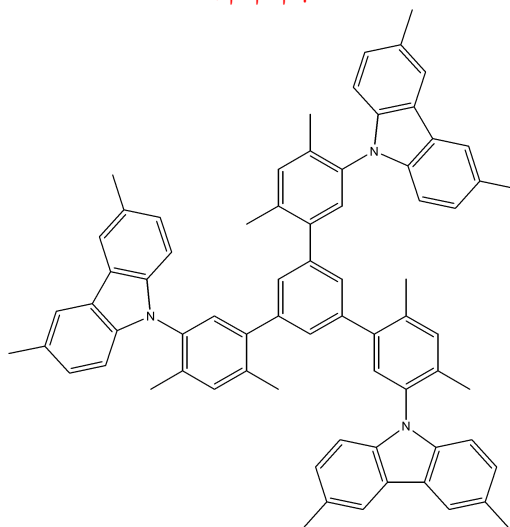
화학식 5



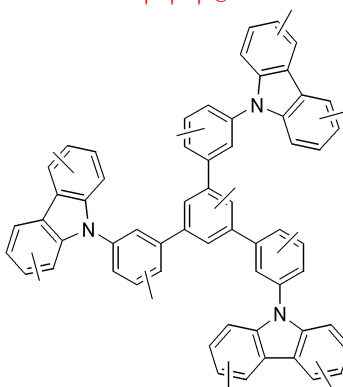
화학식 6



화학식 7



화학식 8



본 발명의 화학식에서 사용된 비치환된 C1-C30의 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알키닐기, C6-C30의 아릴기, C7-C30의 아릴알킬기, C2-C30의 헤테로아릴기, 또는 C3-C30의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

본 발명의 화학식에서 사용된 비치환된 C2-C30의 알킬카르보닐기의 구체적인 예로서, 아세틸, 에틸카르보닐, 이소프로필 카르보닐, 페닐카르보닐, 나프탈렌카르보닐, 디페닐카르보닐, 시클로헥실카르보닐 등이 있고, 이들 알킬카르보닐기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환 가능하다.

본 발명의 화학식에서 사용된 비치환된 C7-C30의 아릴카르보닐기의 구체적인 예로서, 페닐카르보닐, 나프탈렌카르보닐, 디페닐카르보닐, 등이 있고, 이들 아릴카르보닐기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환 가능하다.

본 발명의 화학식에서 사용된 비치환된 C1-C30의 알콕시기의 구체적인 예로서, 메톡시, 에톡시, 페닐옥시, 시클로헥실옥시, 나프틸옥시, 이소프로필옥시, 디페닐옥시 등이 있고, 이들 알콕시기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환 가능하다.

본 발명의 화학식에서 사용된 비치환된 아릴기는 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소원자수 6 내지 30개의 방향족 탄소 고리를 지칭하며 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다. 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸 등을 포함한다. 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환 가능하다.

본 발명의 화학식에서 사용된 비치환된 아릴옥시기의 예로는 페닐옥시, 나프틸렌옥시, 디페닐옥시 등이 있다. 상기 아릴옥시기 중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환 가능하다.

본 발명의 화학식에서 사용되는 비치환된 아릴알킬기는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에서 수소원자 중 일부가 저급알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 등과 같은 그룹으로 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 벤질, 페닐에틸 등이 있다. 상기 아릴알킬기 중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환 가능하다.

본 발명에서 사용하는 비치환된 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 6 내지 70의 1가 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족 2가 유기 화합물을 의미한다. 헤테로아릴기의 예로서, 티에닐, 피리딜, 퓨릴(furyl) 등이 있다. 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환 가능하다.

본 발명에서 사용되는 비치환된 헤테로아릴옥시기는 상기 정의된 바와 같은 헤테로아릴기에 산소가 결합된 것을 의미한다. 예를 들어 벤질옥시, 페닐에틸옥시 등이 있다. 상기 헤테로아릴옥시기 중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환 가능하다.

본 발명에서 사용하는 비치환된 아릴알킬옥시기의 예로는 벤질옥시기 등이 있고, 상기 아르알킬옥시기 중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환 가능하다.

본 발명에서 사용되는 비치환된 헤테로아릴알킬기는 상기 헤테로아릴기의 수소원자 일부가 알킬기로 치환된 것을 의미한다. 상기 헤테로아릴알킬기의 예로는 하기 구조식으로 표시되는 그룹이 있다. 상기 헤테로아릴알킬기 중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환 가능하다.

본 발명에서 사용하는 비치환된 사이클로알킬기의 예로는 사이클로헥실기, 사이클로펜틸기 등이 있고, 사이클로알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환 가능하다.

이하, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 피라졸계 두자리 리간드 금속 화합물을 이용한 유기막을 채용한 유기 전계 발광 소자의 제조방법을 살펴보기로 한다.

도 1은 일반적인 유기 전계 발광소자의 구조를 나타내는 단면도이다.

먼저 기판 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅하여 애노드 전극을 형성한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

상기 애노드 전극 상부에 홀 주입층 물질을 진공열 증착, 또는 스핀 코팅하여 홀 주입층(HIL)을 형성한다. 상기 홀 주입층 물질로는 특별히 제한되지 않으며 CuPc 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB를 홀 주입층으로 사용할 수 있다.

상기 홀 주입층 상부에 홀 수송층 물질을 진공열 증착 또는 스핀 코팅하여 홀 수송층(HTL)을 형성한다. 상기 홀 수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 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, N,N'-디(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine: α-NPD) 등이 사용된다.

이어서 상기 홀 수송층 상부에 발광층(EML)이 도입되며, 발광층 재료는 특별히 제한되지 않으며 상기 화학식 1으로 표시되는 카바졸 함유 화합물, 특히 화학식 2 내지 11로 표시되는 화합물을 단독 또는 호스트로 사용할 수 있다. 상기 화합물을 발광 호스트로 사용할 때 같이 사용되는 도판트의 경우 형광 도판트로는 이데미츠사 (Idemitsu사)에서 구입 가능한

IDE102, IDE105를 사용하며, 상기 인광 도펀트로는 Ir(ppy)₃ (ppy는 페닐피리딘의 약어임)(녹색), (4,6-F2ppy)₂Irpic (참조문헌: Chihaya Adachi etc. *Appl. Phys. Lett.*, 79, 3082-3084, 3001), PtOEP(platinum(II) octaethylporphyrin), TBE002(코비온사) 등을 사용한다.

상기 발광층 형성 방법은 발광층 재료에 따라 달라질 수 있고, 예를 들어 진공열 공증착법이 사용된다.

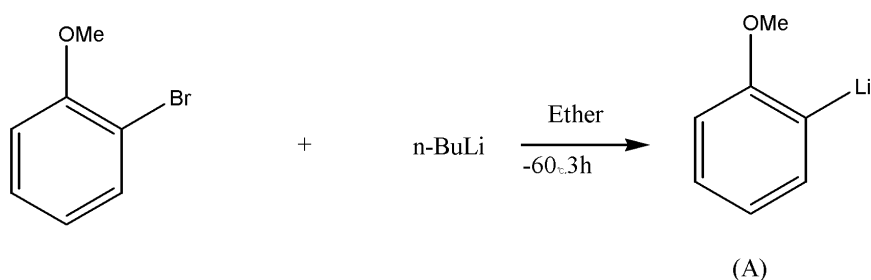
상기 도펀트의 함량은 발광층 형성재료 100 중량부 (즉, 호스트인 화학식 1의 화합물과 도펀트의 총중량 100 중량부)를 기준으로 하여 0.1 내지 30 중량부, 특히 0.5 ~ 12 중량부인 것이 바람직하다. 만약 도펀트의 함량이 0.1 중량부 미만이면 부가에 따른 효과가 미미하고 30 중량부를 초과하면 인광이나 형광 모두 다 농도 켄칭(quenching)과 같은 농도 소광이 일어나 바람직하지 못하다.

발광층위에 진공증착 방법, 또는 스핀 코팅방법으로서 전자 수송층(ETL)을 형성한다. 전자 수송층 재료로서는 특별히 제한되지는 않으며 Alq₃를 이용할 수 있다. 그리고, 발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 홀이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 추가로 홀 블로킹 물질을 진공열 증착하여 홀 블로킹 층을 형성한다. 이때 홀 블로킹 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자 수송 능력을 가지면서 발광화합물보다 높은 이온화 퍼텐셜을 가져야 하며 대표적으로 Balq, BCP등이 사용된다. 또한 전자 수송층위에 전자 주입층(EIL)이 선택적으로 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다. 상기 전자 주입층 형성물질로는 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다. 그리고 나서, 전자 주입층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공열 증착하여 캐소드 전극을 형성함으로써 유기 EL소자가 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. 또한 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수 있다.

본 발명의 유기 전계발광 소자는 애노드 전극, 홀주입층, 홀수송층, 발광층, 홀 블로킹층, 전자수송층, 전자주입층, 캐소드 전극에 필요에 따라 한층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다.

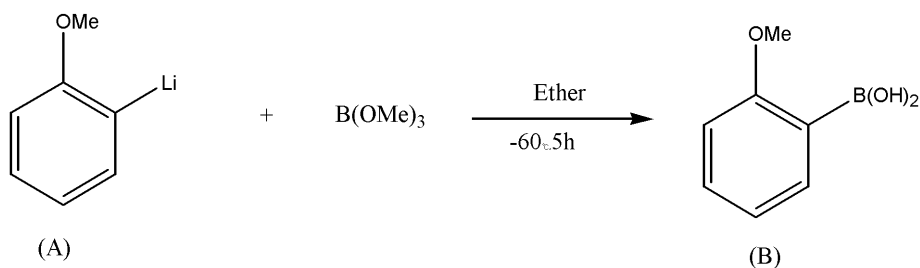
이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

합성예 1. 2-리티오아니솔(2-lithioanisole) (A)의 합성



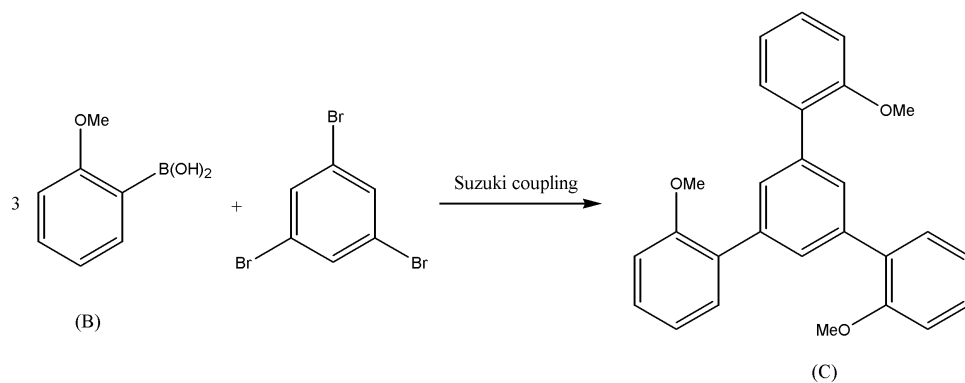
2-브로모아니솔 4.84g (0.02588 몰)과 n-부틸 리튬 6.63g (0.1035 몰)을 에테르 40 ml 에 넣고 -60°C에서 3시간 반응시켜 2-리티오아니솔(2-lithio anisole) 2.85g (0.02588 몰)을 얻었다.

합성예 2. 2-메톡시 페닐보로닉 애시드(2-methoxy phenylboronic acid) (B)의 합성



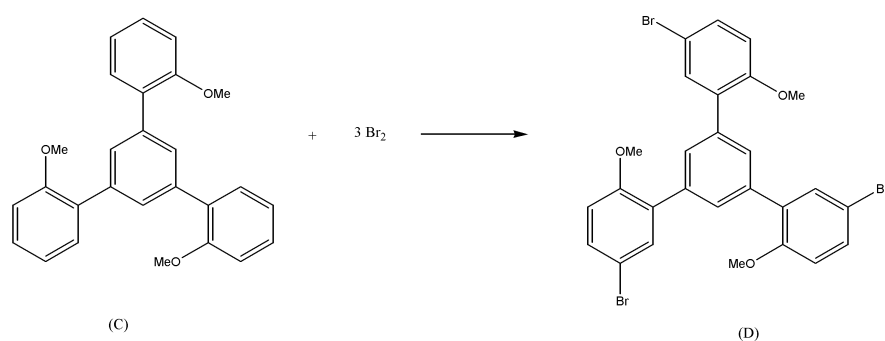
실시예 1에서 얻은 2-리티오아니솔 2.85 g (0.02588 몰)과 트리메톡시보란(trimethoxyborane) 2.69g (0.02588 몰)을 에테르 40 ml에 넣고 -60°C에서 5시간 반응시켜 2-메톡시보로닉 애시드 (B) 3.2g (0.02104 몰)을 얻었다.

합성예 3. 1,3,5-트리(2-메톡시페닐)벤젠 (C)의 합성



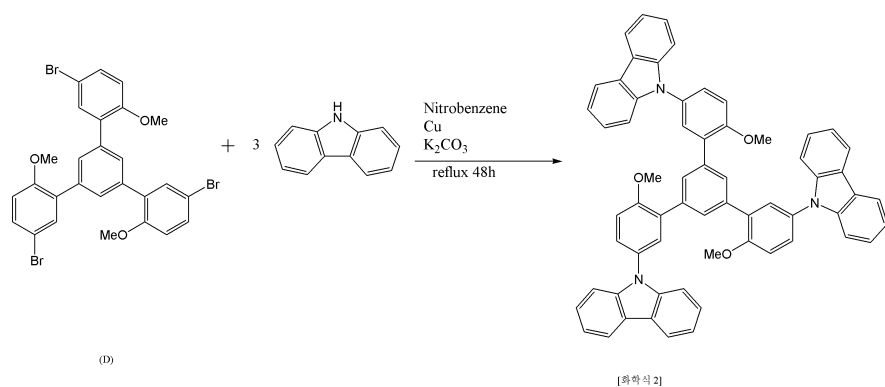
실시예 2에서 얻은 2-메톡시페닐보록닉 애시드 3.2 g (0.02104 몰)을 1,3,5-트리브로모벤젠 2.2 g (0.007012 몰)과 수즈키 커플링(Suzuki coupling) 반응을 실시하여 1,3,5-tri(2-메톡시페닐)벤젠 2.72 g(0.006858 몰)을 얻었다.

합성예 4: 1,3,5-트리(2-메톡시-5-브로모페닐)벤젠 (D)의 합성



합성예 3에서 얻은 1,3,5-트리(2-메톡시페닐)벤젠 2.72 g (0.006858 몰)과 Br₂ 3당량을 CCl₄ 40ml에 넣고 20℃에서 12 시간 반응시켜 1,3,5-트리(2-메톡시-5-브로모페닐)벤젠 3.86g (0.00609 몰)을 얻었다.

합성예 5: 화학식 2로 표시되는 화합물의 합성



합성예 4에서 얻은 1,3,5-트리(2-메톡시-5-브로모페닐)벤젠 3.86g (0.00609 몰) 과 3당량의 카바졸을 니트로벤젠 20ml, 구리 0.5g, K₂CO₃ 3.79g 과 함께 48 시간 반응시켜 화학식 2로 표시되는 화합물 1g (0.001121몰)을 얻었다. 이 화합물의 구조는 도 2의 NMR 스펙트럼을 통하여 확인하였다.

또한, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물에 있어서, 실온 및 77K에서의 PL 특성을 조사하였고, 그 결과는 도 3에 나타난 바와 같다.

도 3를 참조해볼 때, 실온의 구조가 77K에서의 구조보다 들뜬 상태에서 구조 변화가 더 용이해져서 실온에서는 약간 적색 천이한다는 사실을 알 수 있었다.

또한, 상기 합성예 4에 따라 얻은 화학식 2의 화합물을 CH₂Cl₂에 10⁻⁴ mM 농도로 묽혀서 333nm에서 포토루미네스스(Photoluminescence: PL) 특성을 조사하였고, 그 결과는 도 4에 나타난 바와 같다.

도 4를 참조하면, 화학식 2의 화합물은 약 370 nm에서 최대 발광을 관찰하였다 (도 4).

유리기판위에 화학식 2의 화합물을 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 고분자와 90:10 중량비로 클로로포름에 녹인 다음 스핀코팅하여 박막을 형성하고 PL 특성을 측정하여 370 nm에서 최대 발광을 관찰하였다 (도 5).

또한, 유리기판위에 화학식 2의 화합물(90 중량부)와 TEB002 도펀트(코비온사) (10 중량부)를 폴리메틸메타아크릴레이트 고분자와 90:10 중량부로 클로로포름에 녹인 다음 스핀코팅하여 박막을 형성하고 PL 특성을 측정하여 450 nm에서 최대 발광을 관찰하였다 (도 6).

실시예 1

에노드로는 코닝사의 10 Ω/cm^2 ITO 기판을 사용하였고, 상기 기판 상부에 IDE406 (이데미츠사)을 진공 증착하여 홀 주입층을 600Å 두께로 형성하였다. 이어서, 상기 홀 주입층 상부에 상기 IDE330 (이데미츠사)을 300Å의 두께로 진공 증착하여 홀 수송층을 형성하였다. 상기 홀 수송층 상부에 90:10 혼합중량비의 화학식 2로 표시되는 화합물과 TEB002 도펀트(코비온사)를 진공 증착하여 300Å 두께로 발광층을 형성하였다.

그 후 상기 발광층 상부에 BAlq를 진공 증착하여 50Å 두께의 HBL층을 형성하였다. 그 후 상기 발광층 상부에 Alq3를 진공 증착하여 300Å 두께의 전자 수송층을 형성하였다. 이 전자 수송층 상부에 LiF 10Å과 Al 3000Å을 순차적으로 진공 증착하여 캐소드를 형성함으로써 유기 전계 발광 소자를 완성하였다.

상기 실시예 1에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전압에 따른 전류밀도 변화를 조사하였고, 그 결과는 도 7에 나타난 바와 같다.

도 7을 참조하면, 8V 정도에서 소자가 구동하기 시작함을 알 수 있었다.

상기 실시예 1에 따라 실시예 1에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 휘도에 따른 효율 변화를 조사하였고, 그 결과는 도 8에 나타난 바와 같다.

도 8을 참조하면, 효율이 0.83 cd/A 정도이고 고휘도에서도 효율의 감소가 적음을 알 수 있었다.

발명의 효과

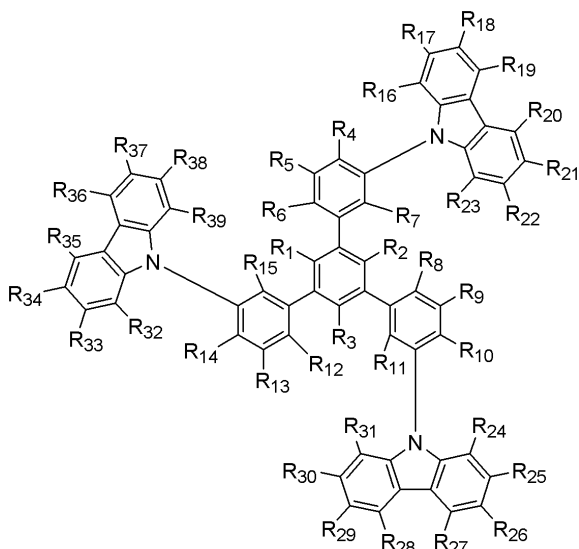
본 발명에 따른 카바졸 함유 화합물은 청색 인광 호스트 물질로서 CBP (4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl)과 비교하여 큰 삼중항 에너지갭을 갖고 청색 도펀트로의 에너지 전이가 효과적이다. 이와 같은 카바졸 함유 화합물을 이용하여 형성된 유기막을 채용하는 경우, 고효율이면서 색순도 및 소비전력 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 카바졸 함유 화합물:

[화학식 1]



상기식중, $R_1 \sim R_{39}$ 은 서로에 관계없이 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 티올기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 알킬카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C7-C30의 아릴카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알킬티오기 또는 $-\text{Si}(\text{R}')(\text{R}'')(\text{R}''')$ (상기식중, R' 과 R'' 은 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C30의 알킬기), $-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$ (상기식중, R' 과 R'' 은 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C30의 알킬기)이고, 또는 상기 $R_4 \sim R_6$, $R_8 \sim R_{10}$, $R_{12} \sim R_{14}$, $R_{16} \sim R_{19}$, $R_{20} \sim R_{23}$, $R_{24} \sim R_{27}$, $R_{28} \sim R_{31}$, $R_{32} \sim R_{35}$, $R_{36} \sim R_{39}$ 중에서 선택된 서로 인접된 둘 이상의 치환기가 서로 연결되어 불포화 또는 포화 고리를 형성한다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 화합물이 상기 화학식 1에서 R_6 , R_8 및 R_{12} 는 모두 메톡시기이고, $R_1 \sim R_5$, R_7 , R_9 , R_{10} , R_{11} , $R_{13} \sim R_{39}$ 은 모두 수소인 화합물;

상기 화학식 1에서 상기 R_6 , R_8 및 R_{12} 는 모두 메틸기이고, $R_1 \sim R_5$, R_7 , R_9 , R_{10} , R_{11} , $R_{13} \sim R_{39}$ 은 모두 수소인 화합물;

상기 화학식 1에서 상기 R_4 , R_7 , R_{10} , R_{11} , R_{14} 및 R_{15} 는 모두 메틸기이고, $R_1 \sim R_3$, R_5 , R_6 , R_8 , R_9 , R_{12} , R_{13} , $R_{16} \sim R_{39}$ 은 모두 수소인 화합물;

상기 화학식 1에서 상기 R_4 , R_6 , R_8 , R_{10} , R_{12} 및 R_{14} 는 모두 메틸기이고, $R_1 \sim R_3$, R_5 , R_7 , R_9 , R_{11} , R_{13} , $R_{15} \sim R_{39}$ 은 모두 수소인 화합물;

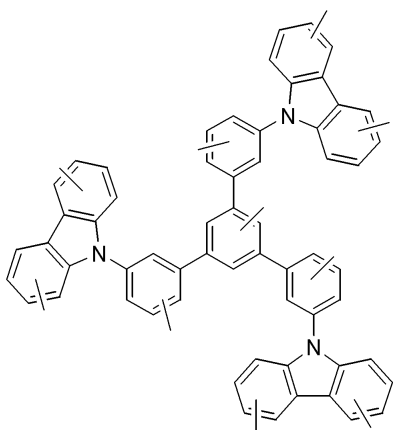
상기 화학식 1에서 $R_1 \sim R_{39}$ 은 모두 수소인 화합물; 및

상기 화학식 1에서, R_4 , R_6 , R_8 , R_{10} , R_{12} , R_{14} , R_{18} , R_{21} , R_{26} , R_{29} , R_{34} , R_{37} 은 모두 메틸기이고, $R_1 \sim R_3$, R_5 , R_7 , R_9 , R_{11} , R_{13} , $R_{15} \sim R_{17}$, R_{19} , R_{20} , $R_{22} \sim R_{25}$, R_{27} , R_{28} , $R_{30} \sim R_{33}$, R_{35} , R_{36} , R_{38} , R_{39} 은 모두 수소인 화합물;로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 카바졸 함유 화합물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 8로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 카바졸 함유 화합물.

[화학식 8]



청구항 4.

한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 제1항 내지 제3항중 어느 한 항의 카바졸 함유 화합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6.

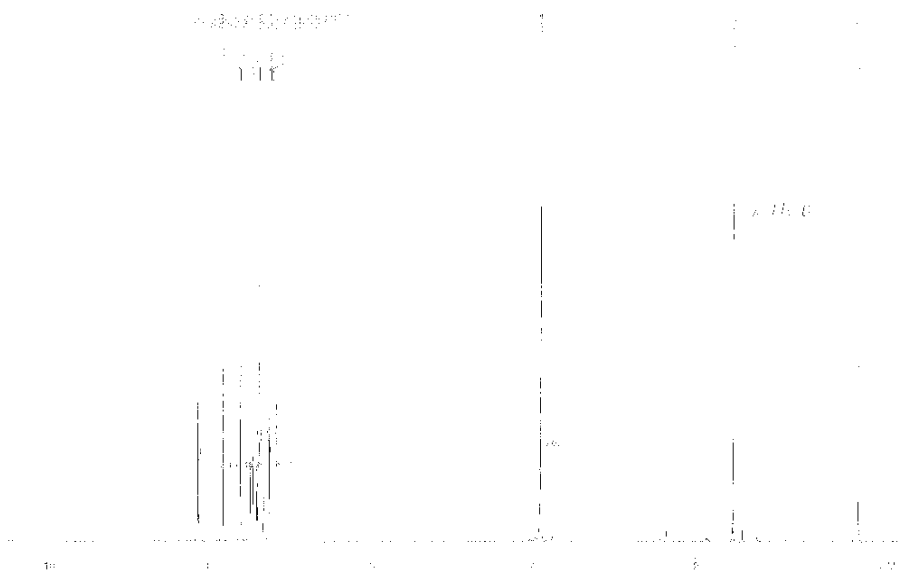
제4항에 있어서, 상기 발광층이 가시영역의 인광 또는 형광 도펀트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

도면

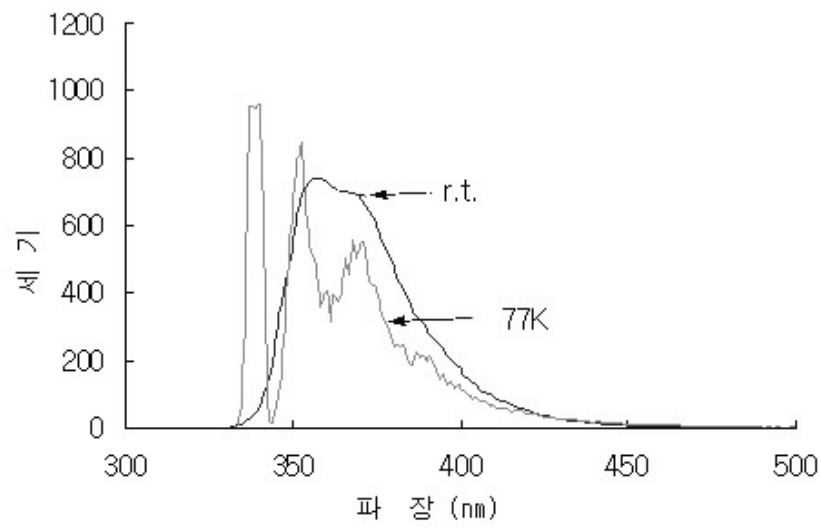
도면1

캐소드
EIL
ETL
HBL
EML
HTL
HIL
애노드
기판

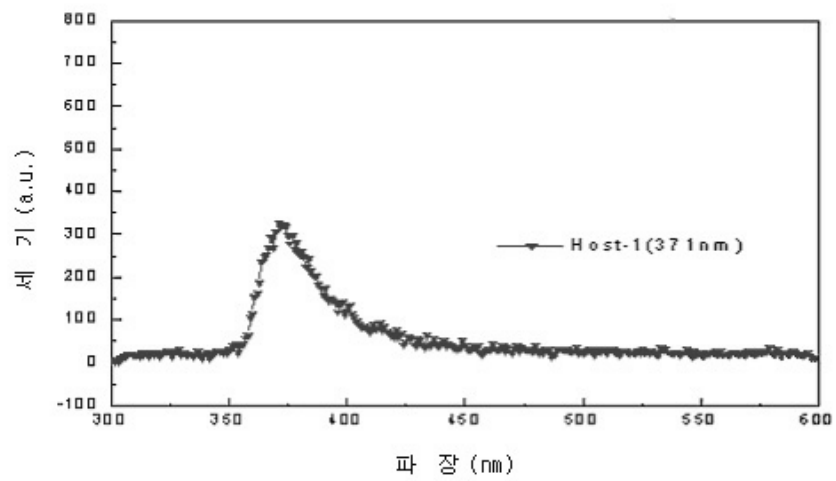
도면2



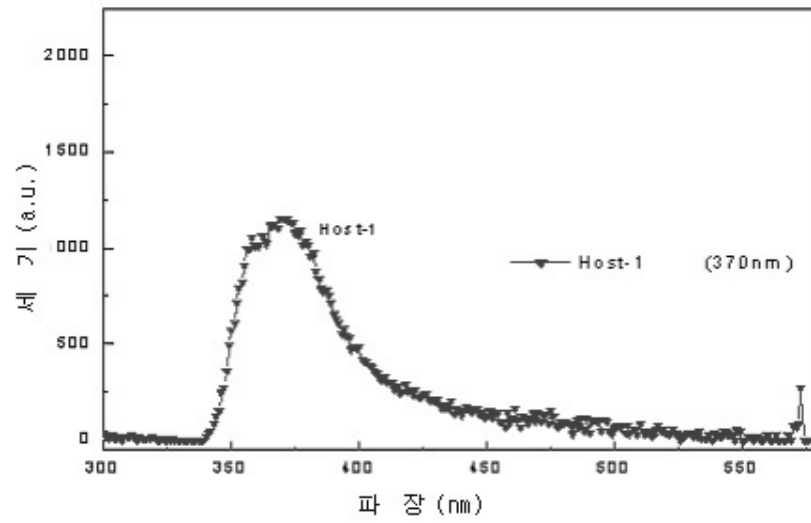
도면3



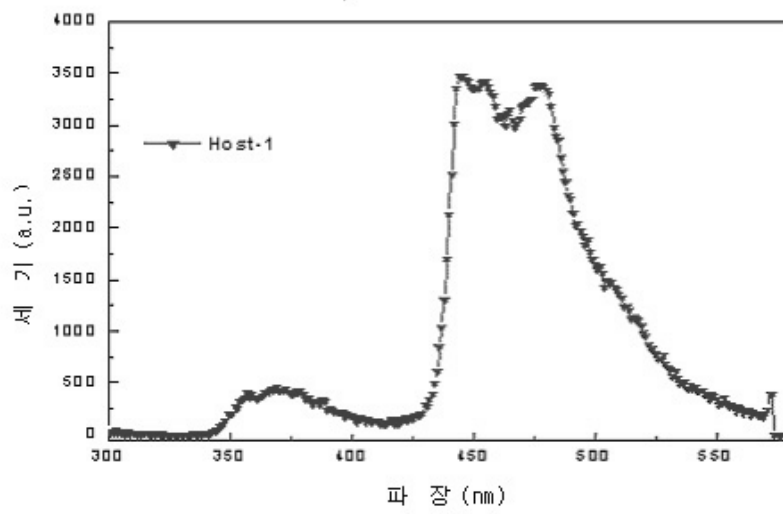
도면4



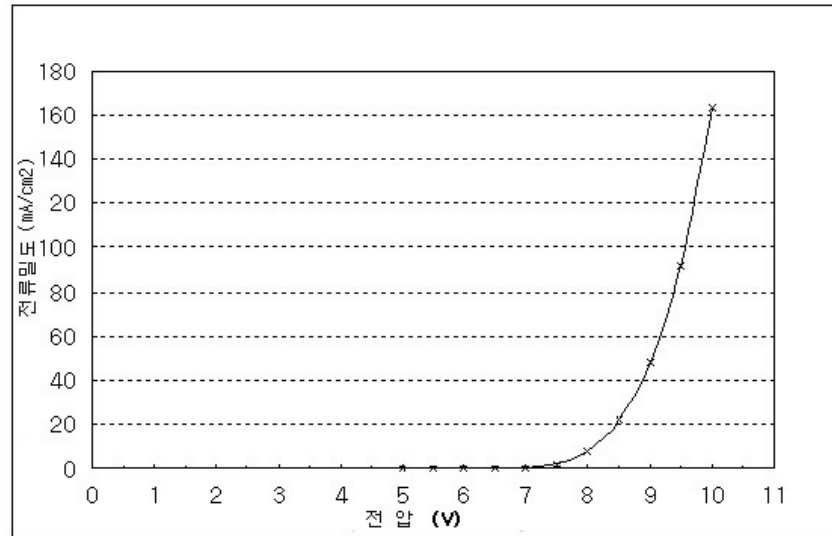
도면5



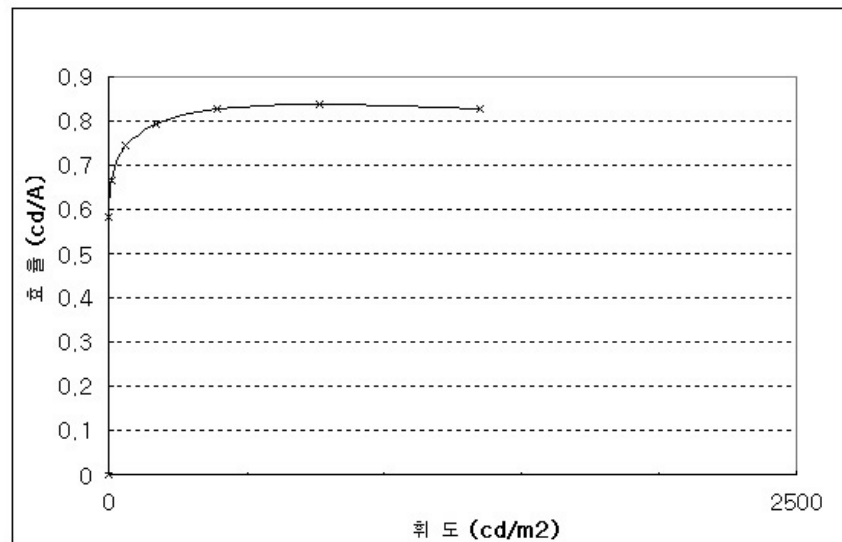
도면6



도면7



도면8



专利名称(译)	含咔唑的化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020050040960A	公开(公告)日	2005-05-04
申请号	KR1020030075803	申请日	2003-10-29
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	JUNG DONGHYUN 정동현 PARK SOOJIN 박수진 SHIN DAEYUP 신대엽 PARK JOONYOUNG 박준영		
发明人	정동현 박수진 신대엽 박준영		
IPC分类号	H01L51/00 H05B33/00 H01L51/50 H05B33/14 C07D209/82 C07D403/14 C09K11/06 C07D209/86		
CPC分类号	H01L51/5012 C07D209/82 C09K2211/1029 H01L51/0059 H01L51/0078 H01L51/0071 H05B33/14 H01L51/0067 H01L51/0081 C09K11/06 H01L51/5016		
代理人(译)	李, 杨HAE		
其他公开文献	KR100537620B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供含咔唑化合物和使用其的有机电致发光器件。与作为蓝色磷光体主体材料的CBP (4,4'-N,N'-二咔唑-联苯) 相比, 这种含咔唑的化合物具有大的三重态能隙并且能量向蓝色掺杂剂的转移是有效的。具有改善的色纯度和电能消耗性能的有机电致发光器件是在使用这种含咔唑化合物可以制造采用的情况下形成的有机层的高效率。

