



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년10월05일
 (11) 등록번호 10-1188280
 (24) 등록일자 2012년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0054059
 (22) 출원일자 2010년06월08일
 심사청구일자 2010년06월08일
 (65) 공개번호 10-2011-0134201
 (43) 공개일자 2011년12월14일
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2007125714 A1
 JP2006151844 A
 JP2005112765 A
 US20030205696 A1

(73) 특허권자
덕산하이메탈(주)
 울산광역시 북구 무룡1로 66 (연암동)
 (72) 발명자
박성진
 경기도 성남시 분당구 대왕판교로385번길 7, 프린
 스타운 205호 (백현동)
김동하
 경기도 성남시 분당구 장안로51번길 11, 108동
 1102호 (분당동, 건영아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김은구

전체 청구항 수 : 총 12 항

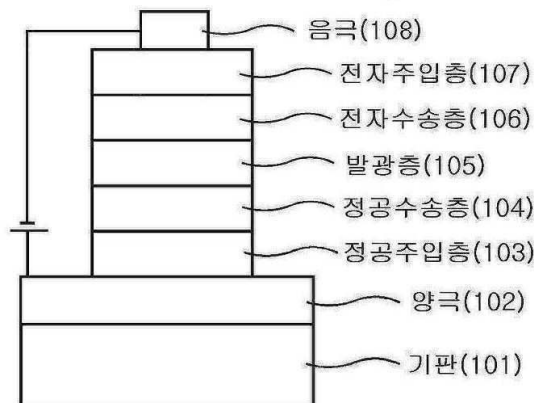
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물 및 이를 이용한 유기전기소자, 그 단말**

(57) 요약

본 발명은 카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물 및 이를 이용한 유기전기소자, 그 단말을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최대혁

경기도 수원시 영통구 매영로 132, 신원천주공아파트 1단지 102동 1501호 (매탄동)

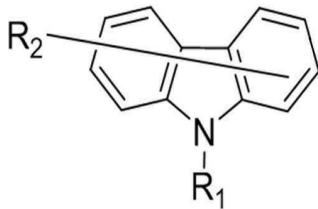
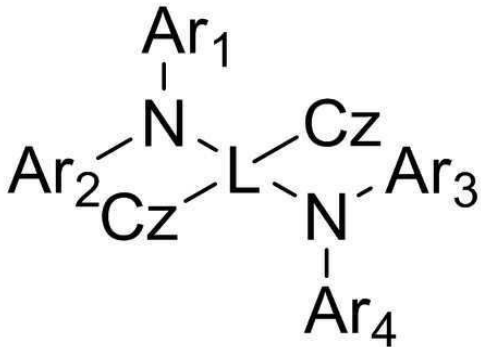
박정환

서울특별시 송파구 송파대로28길 27, 성원상떼빌 101동 703호 (가락동)

특허청구의 범위

청구항 1

다음 화학식으로 표시되는 화합물.



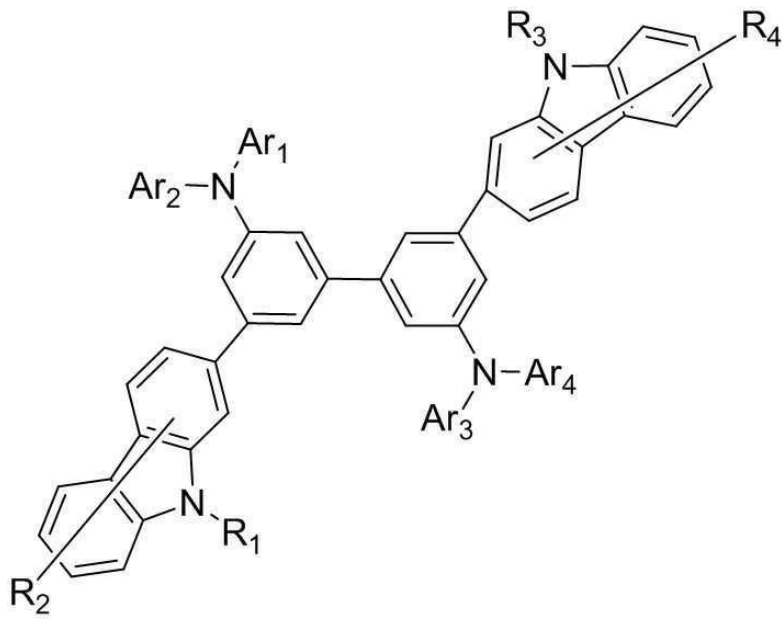
여기서, Cz는  를 나타낸다.

상기 화학식에서,

- (1) Ar1 내지 Ar4는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 40의 방향족 탄화수소기; 또는 치환 또는 비치환된 원자수 3 내지 60의 헤테로 환기;이며,
- (2) R1은 치환 또는 무치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기;이며,
- (3) R2는 수소원자; 치환 또는 무치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기; 치환 또는 무치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기; 치환 또는 무치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기; 치환 또는 무치환된 탄소수 1 내지 50의 아릴싸이오기; 치환 또는 무치환된 탄소수 2 내지 50의 알콕시카보닐기; 치환 또는 무치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기로 치환된 아미노기; 할로겐 원자; 사이아노기; 나이트로기; 하이드록실기; 또는 카복실기;이며,
- (4) L은 독립적으로 치환 또는 비치환된 아틸렌기; 치환 또는 비치환된 헤테로 아틸렌기; 4가 이상의 치환 또는 비치환된 지방족 탄화 수소;로 이루어진 군에서 선택된 연결기를 나타낸다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

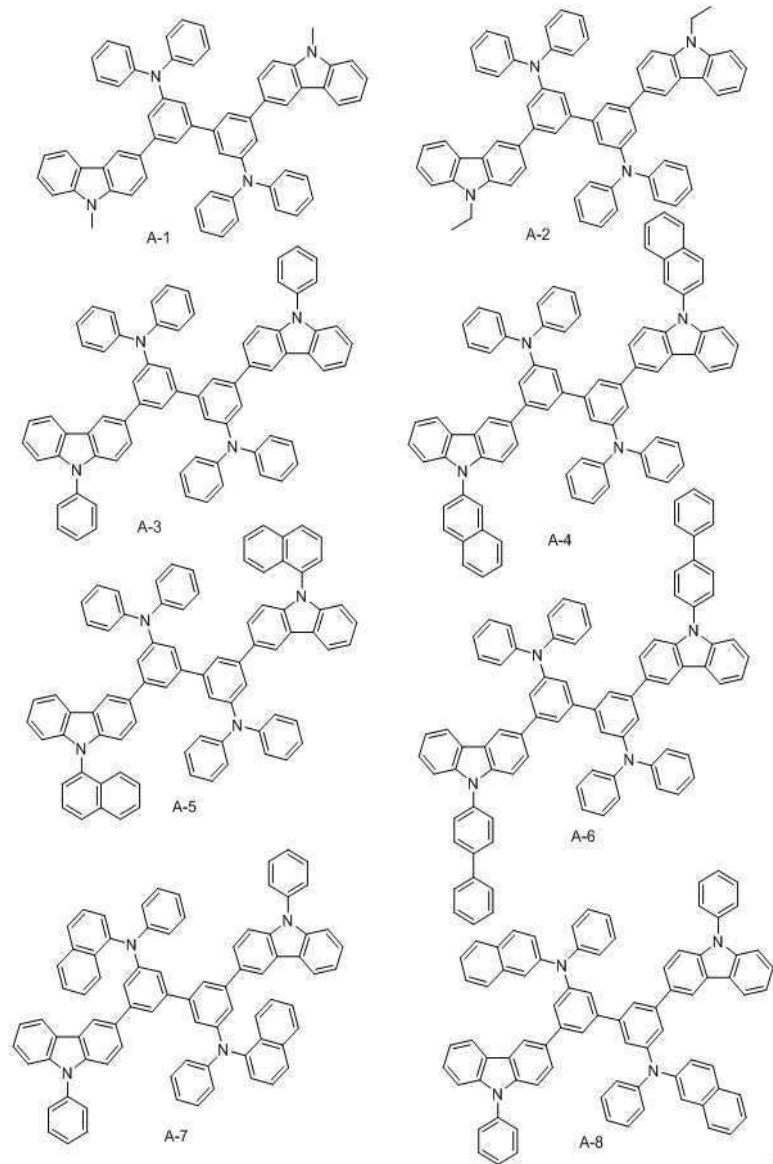


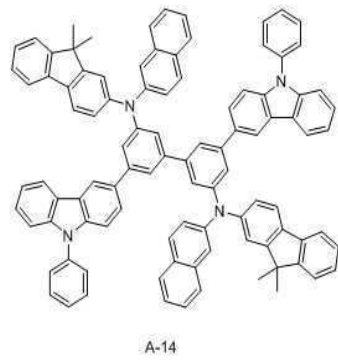
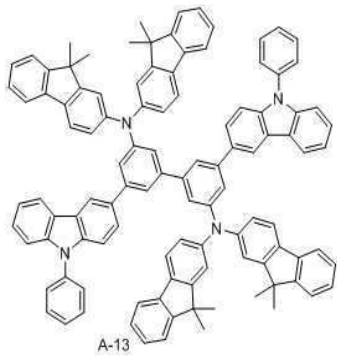
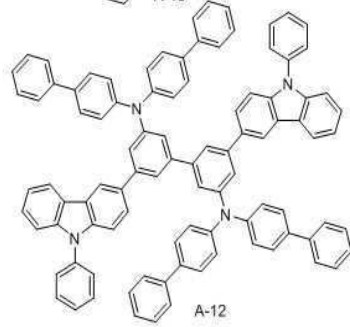
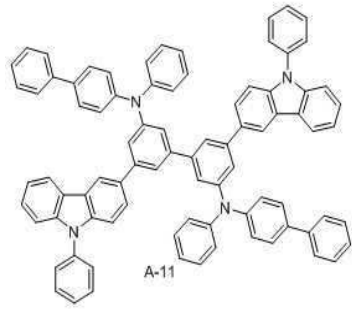
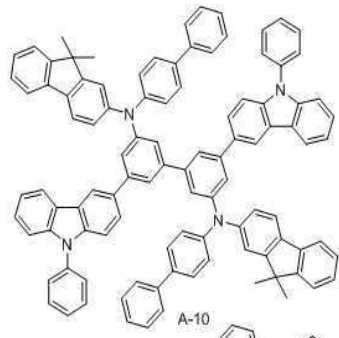
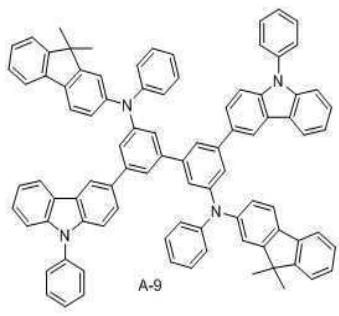
여기서 R₃ 및 R₄는 각각 제 1항에서 정의된 R₁ 및 R₂와 동일하다.

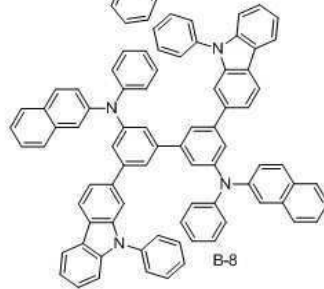
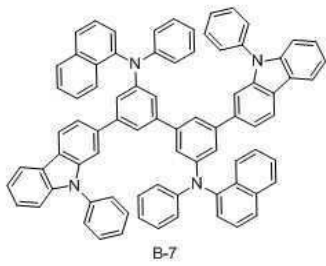
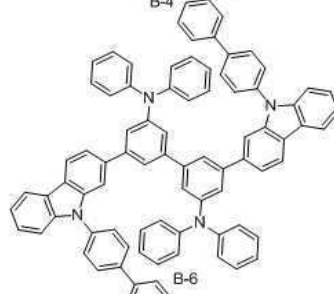
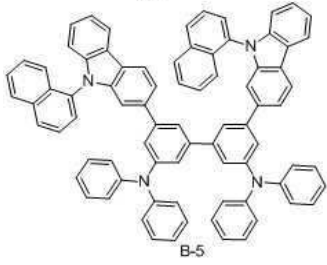
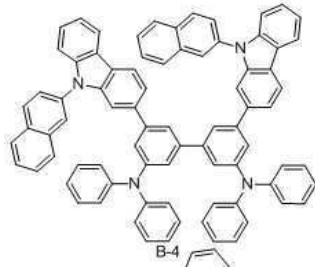
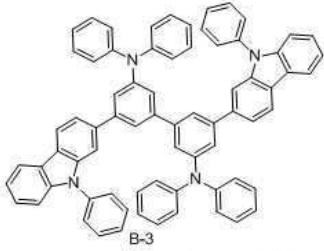
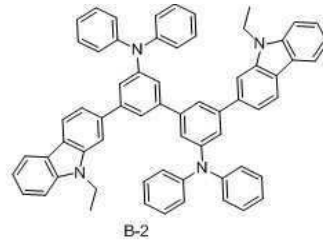
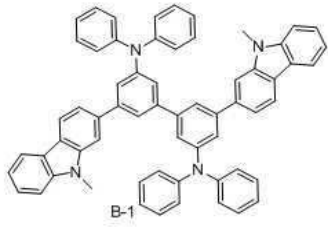
청구항 5

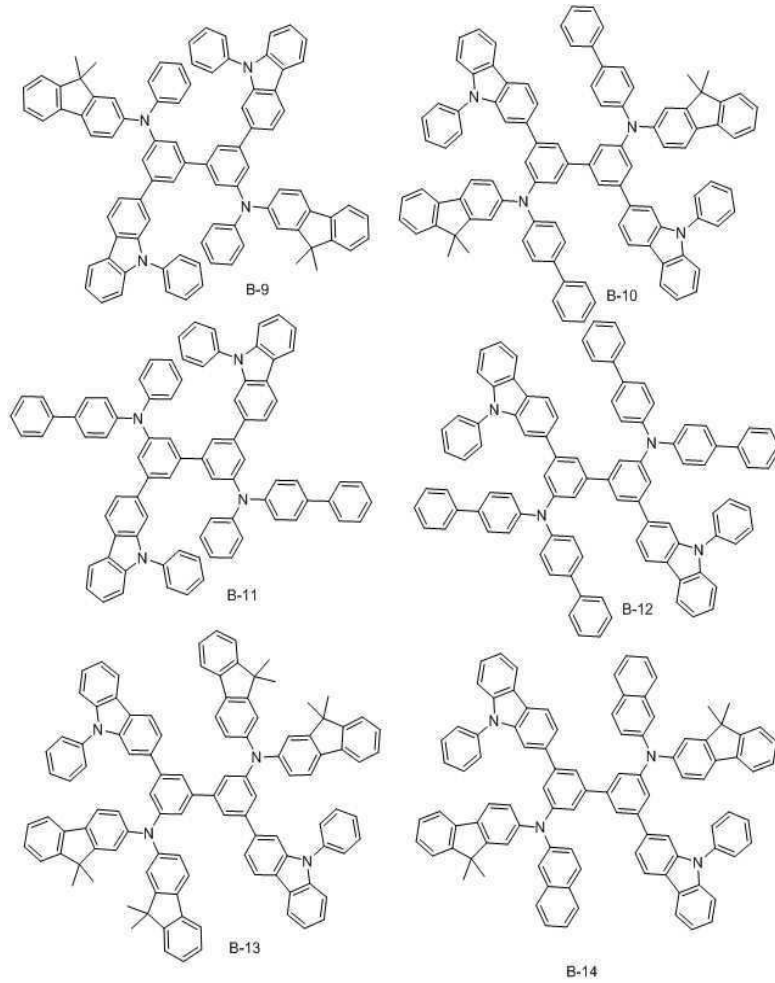
제 2항에 있어서,

상기 화합물은 하기 화합물 중 하나인 것을 특징으로 하는 화합물.









청구항 6

제 1항의 화합물을 포함하는 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기전기소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 화합물을 용액 공정(soluble process)에 의해 상기 유기물층을 형성하는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 8

제 6항에 있어서,

순차적으로 적층된 제 1 전극, 상기 유기물층 및 제 2 전극을 포함하는 유기전기소자.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 유기물층은 정공수송층을 포함하며,

상기 정공수송층에서 상기 화합물이 정공수송 물질로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 11

제 8항의 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치와;
상기 디스플레이장치를 구동하는 제어부를 포함하는 단말.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 유기전기소자는 유기전계발광소자(OLED), 유기태양전지, 유기감광체(OPC) 드림, 유기트랜지스트(유기 TFT) 중 하나인 것을 특징으로 하는 단말.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물 및 이를 이용한 유기전기소자, 그 단말에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기전기소자는 통상 양극과 음극 및 이 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기전기소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다.

[0003] 유기전기소자에서 유기물층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하 수송 재료, 예컨대 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다. 그리고, 상기 발광 재료는 분자량에 따라 고분자형과 저분자형으로 분류될 수 있고, 발광 메커니즘에 따라 전자의 일중향 여기상태로부터 유래되는 형광 재료와 전자의 삼중향 여기상태로부터 유래되는 인광 재료로 분류될 수 있다. 또한, 발광 재료는 발광 색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료와 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료로 구분될 수 있다.

[0004] 한편, 발광 재료로서 하나의 물질만 사용하는 경우 분자간 상호 작용에 의하여 최대 발광 파장이 장파장으로 이동하고 색순도가 떨어지거나 발광 감쇄 효과로 소자의 효율이 감소되는 문제가 발생하므로, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여 발광 재료로서 호스트/도판트 계를 사용할 수 있다. 그 원리는 발광층을 형성하는 호스트 보다 에너지 대역 간극이 작은 도판트를 발광층에 소량 혼합하면, 발광층에서 발생한 엑시톤이 도판트로 수송되어 효율이 높은 빛을 내는 것이다. 이때 호스트의 파장이 도판트의 파장대로 이동하므로, 이용하는 도판트의 종류에 따라 원하는 파장의 빛을 얻을 수 있다.

[0005] 전술한 유기전기소자가 갖는 우수한 특징들을 충분히 발휘하기 위해서는 소자내 유기물층을 이루는 물질, 예컨대 정공주입 물질, 정공수송 물질, 발광 물질, 전자수송 물질, 전자주입 물질 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하나, 아직까지 안정하고 효율적인 유기전기소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이며, 따라서 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

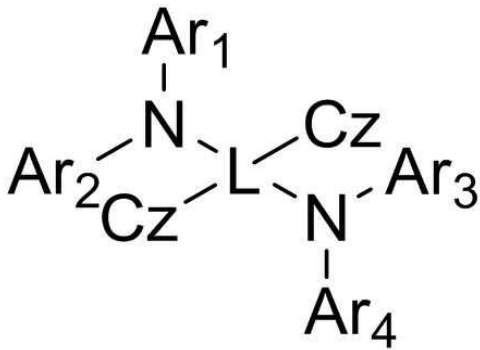
[0006] 상술한 배경기술의 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 실시예는, 신규한 구조를 갖는 카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물을 밝혀내었으며, 또한 이 화합물을 유기전기소자에 적용시 유기 전자 소자의 효율 상승, 구동전압 하강, 수명 상승 및 안정성 상승 효과가 나타나는 사실을 밝혀내었다.

[0007] 이에 본 발명은 신규한 카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물 및 이를 이용한 유기전기소자, 그 단말

을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 일 측면에서, 본 발명은 하기 화학식의 화합물을 제공한다.



[0009]

[0010] 본 발명은 카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물로서 유기 전자 소자에서 정공 주입, 정공수송, 전자 주입, 전자 수송, 발광 물질 및 패시베이션(케핑) 물질로 사용될 수 있고, 특히 단독으로 발광물질 및 호스트/도판트에서 호스트 또는 도판트로 사용될 수 있으며, 정공 주입, 정공수송층으로 사용될 수 있다. 또한 본 발명은 카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물, 이를 이용한 유기 전자 소자 및 이 유기 전자 소자를 포함하는 단말을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명은 카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물로서 유기전계발광소자로 이용되어 유기전기소자에 적용시 유기 전자 소자의 효율 상승, 구동전압 하강, 수명 상승 및 안정성 상승의 효과를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1 내지 6은 본 발명의 화합물을 적용할 수 있는 유기전계발광소자의 예를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

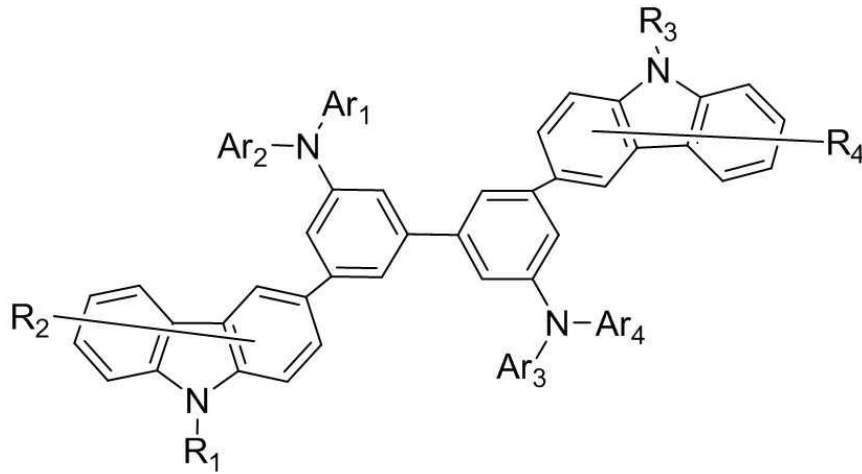
[0013] 이하, 본 발명의 일부 실시예들을 예시적인 도면을 통해 상세하게 설명한다. 각 도면의 구성요소들에 참조부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가지도록 하고 있음에 유의해야 한다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.

[0014] 또한, 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0015] 본 발명은 아래와 같이 화학식 1의 화합물을 제공한다.

[0025] 다른 측면에서 본 발명은 3 카바졸을 포함하는 경우, 하기 화학식 3의 화합물을 제공한다.

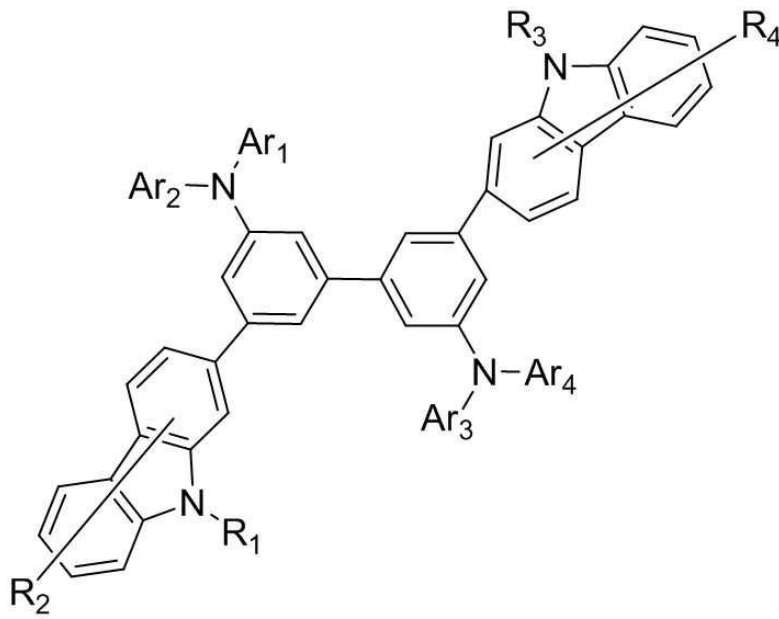
화학식 3



[0026]

[0027] 다른 측면에서 본 발명은 2 카바졸을 포함하는 경우, 하기 화학식 4의 화합물을 제공한다.

화학식 4

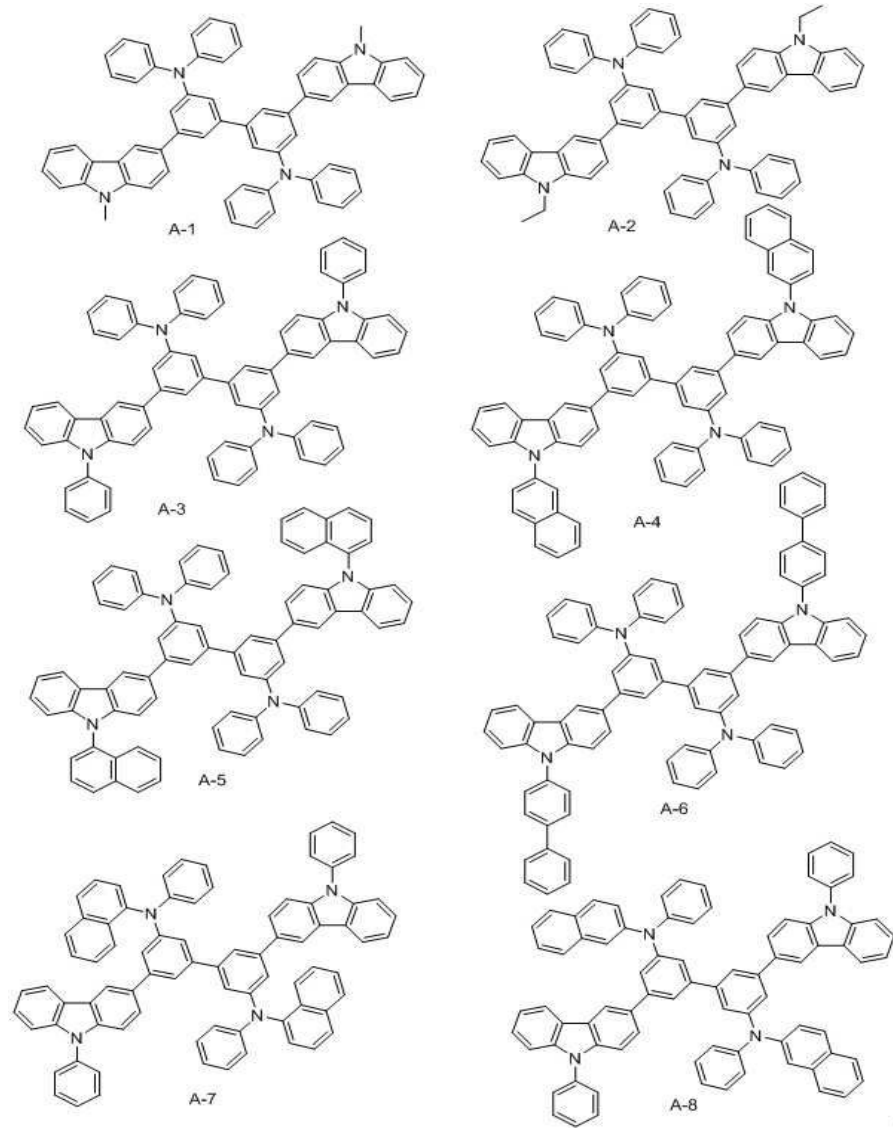


[0028]

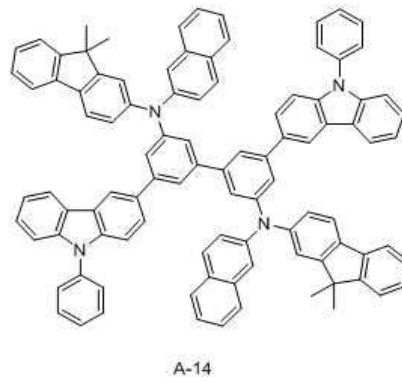
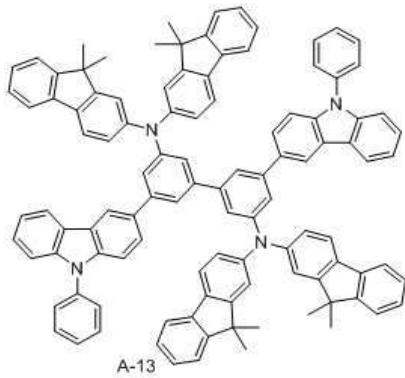
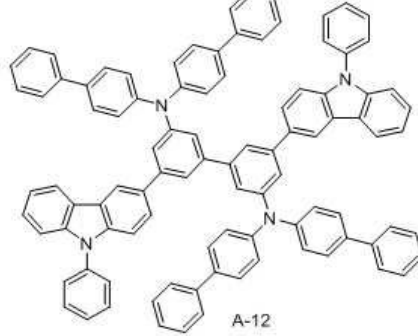
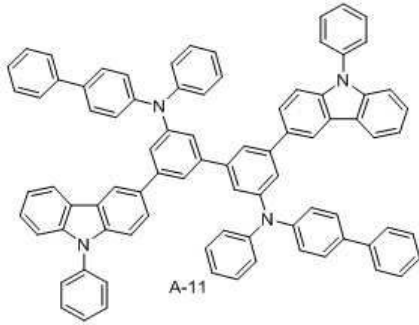
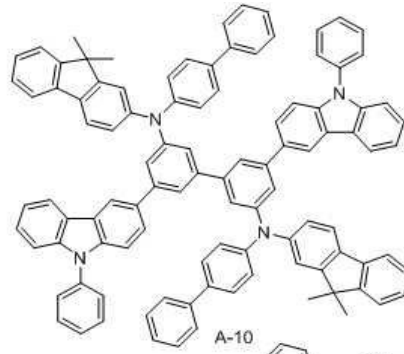
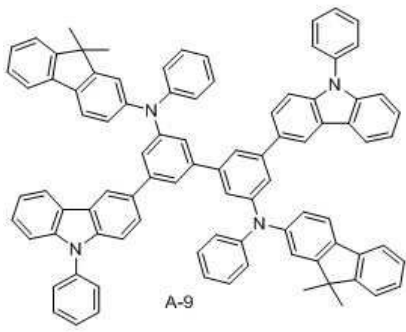
[0029] 화학식 3 및 4에서, Ar₁ 내지 Ar₄는 상기 화학식 1에서의 Ar₁ 내지 Ar₄와 동일하며, R₁ 내지 R₄는 화학식 2의 R₁, R₂와 동일할 수 있다.

[0030] 또한 화학식 3 및 4의 화합물은 화학식 5 및 6의 형태로 실시될 수 있으나 본 발명이 이들에만 한정되는 것은 아니다.

화학식 5

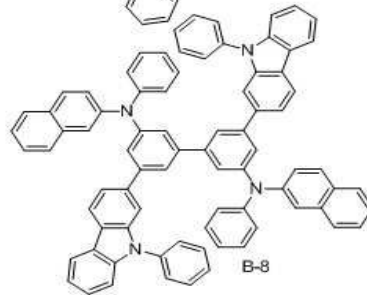
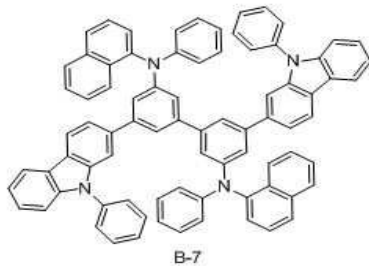
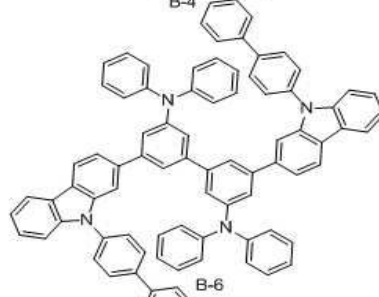
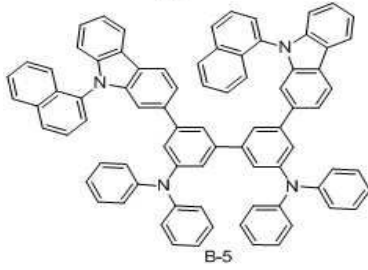
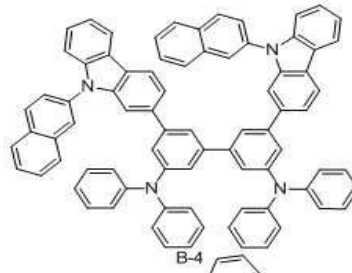
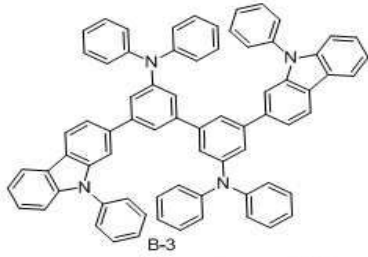
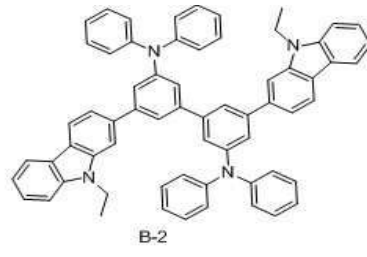
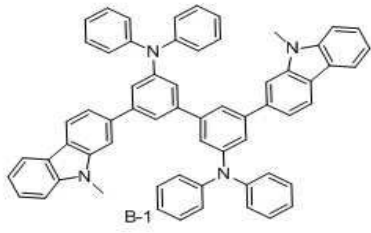


[0031]

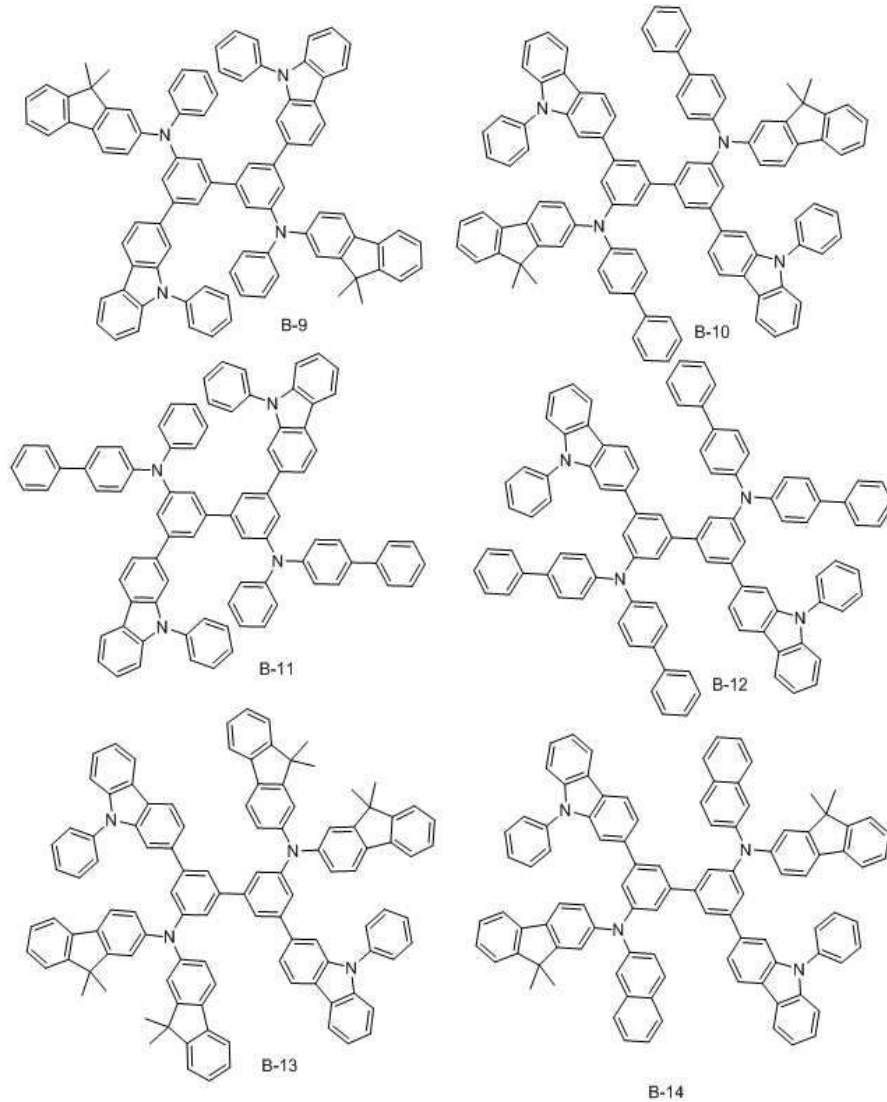


[0032]

화학식 6



[0033]



- [0034]
- [0035] 화학식 1 내지 6을 참조하여 설명한 카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물들이 유기물층으로 사용되는 다양한 유기전기소자들이 존재한다. 화학식 1 내지 6을 참조하여 설명한 카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물들이 사용될 수 있는 유기전기소자는 예를 들어, 유기전계발광소자(OLED), 유기태양전지, 유기감광체(OPC) 드림, 유기트랜지스트(유기 TFT) 등이 있다.
- [0036] 화학식 1 내지 6을 참조하여 설명한 카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물들이 적용될 수 있는 유기전기소자 중 일례로 유기전계발광소자(OLED)에 대하여 설명하나, 본 발명은 이에 제한되지 않고 다양한 유기전기소자에 위에서 설명한 카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물이 적용될 수 있다.
- [0037] 본 발명의 다른 실시예는 제1 전극, 제2 전극 및 이들 전극 사이에 배치된 유기물층을 포함하는 유기전기소자에 있어서, 상기 유기물층 중 1층 이상이 상기 화학식 1 내지 6의 화합물들을 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다.
- [0038] 도 1 내지 도 6은 본 발명의 화합물을 적용할 수 있는 유기전계발광소자의 예를 도시한 것이다.
- [0039] 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기전계발광소자는, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층을 포함하는 유기물층 중 1층 이상을 상기 화학식 1 내지 6의 화합물들을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는, 당 기술 분야에 통상의 제조 방법 및 재료를 이용하여 당 기술 분야에 알려져 있는 구조로 제조될 수 있다.
- [0040] 본 발명에 다른 실시예에 따른 유기전계발광소자의 구조는 도 1 내지 도 6에 예시되어 있으나, 이들 구조에만 한정된 것은 아니다. 이때, 도 1의 실시예에 있어 도면번호 101은 기판, 102는 양극, 103는 정공주입층(HIL), 104는 정공수송층(HTL), 105는 발광층(EML), 106은 전자주입층(EIL), 107은 전자수송층(ETL), 108은 음극을

나타낸다. 미도시하였지만, 이러한 유기전계발광소자는 정공의 이동을 저지하는 정공저지층(HBL), 전자의 이동을 저지하는 전자저지층(EBL) 및 보호층이 더 위치할 수도 있다. 보호층의 경우 최상위층에서 유기물층을 보호하거나 음극을 보호하도록 형성될 수 있다.

[0041] 이때, 화학식 1 내지 6을 참조하여 설명한 카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물은 정공주입층, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층을 포함하는 유기물층 중 하나 이상에 포함될 수 있다. 구체적으로, 화학식 1 내지 6을 참조하여 설명한 카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 정공저지층, 전자저지층, 보호층 중 하나 이상을 대신하여 사용되거나 이들과 함께 층을 형성하여 사용될 수도 있다. 물론 유기물층 중 한층에만 사용되는 것이 아니라 두층 이상에 사용될 수 있다.

[0042] 특히, 화학식 1 내지 6을 참조하여 설명한 카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물은 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자주입 재료, 전자수송 재료, 발광 재료 및 패시베이션(케핑) 재료로 사용될 수 있고, 특히 단독으로 발광 재료 및 호스트 또는 도판트로 사용될 수 있다. 더욱 구체적으로는 상기 화합물은 정공수송층에서 상기 화합물이 정공수송 물질로 사용되어 낮은 구동전압과 높은 발광효율 및 수명을 현저히 개선시킬 수 있다.

[0043] 예컨대, 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기전계발광소자는 스퍼터링(sputtering)이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다.

[0044] 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기전기소자를 만들 수도 있다. 상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다. 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 솔벤트 프로세스(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.

[0045] 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기전계발광소자는 위에서 설명한 카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물을 스핀 코팅(spin coating)이나 잉크젯(ink jet) 공정과 같은 용액 공정(soluble process)에 사용될 수도 있다.

[0046] 기판은 유기전계발광소자의 지지체이며, 실리콘 웨이퍼, 석영 또는 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있다.

[0047] 기판 위에는 양극이 위치된다. 이러한 양극은 그 위에 위치되는 정공주입층으로 정공을 주입한다. 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연산화물(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.

[0048] 양극 위에는 정공주입층이 위치된다. 이러한 정공주입층의 물질로 요구되는 조건은 양극으로부터의 정공주입 효율이 높으며, 주입된 정공을 효율적으로 수송할 수 있어야 한다. 이를 위해서는 이온화 포텐셜이 작고 가시광선에 대한 투명성이 높으며, 정공에 대한 안정성이 우수해야 한다.

[0049] 정공주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입받을 수 있는 물질로서, 정공주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안

트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

- [0050] 상기 정공주입층 위에는 정공수송층이 위치된다. 이러한 정공수송층은 정공주입층으로부터 정공을 전달받아 그 위에 위치되는 유기발광층으로 수송하는 역할을 하며, 높은 정공 이동도와 정공에 대한 안정성 및 전자를 막아 주는 역할을 한다. 이러한 일반적 요구 이외에 차체 표시용으로 응용할 경우 소자에 대한 내열성이 요구되며, 유리 전이 온도(Tg)가 70 °C 이상의 값을 갖는 재료가 바람직하다. 이와 같은 조건을 만족하는 물질들로는 NPD (혹은 NPB라 함), 스피로-아릴아민계화합물, 페틸렌-아릴아민계화합물, 아자시클로헥타트리엔화합물, 비스(디페닐비닐페닐)안트라센, 실리콘게르마늄옥사이드화합물, 실리콘계아릴아민화합물 등이 될 수 있다.
- [0051] 정공수송층 위에는 유기발광층이 위치된다. 이러한 유기발광층은 양극과 음극으로부터 각각 주입된 정공과 전자가 재결합하여 발광을 하는 층이며, 양자효율이 높은 물질로 이루어져 있다. 발광 물질로는 정공수송층과 전자수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자효율이 좋은 물질이 바람직하다.
- [0052] 이와 같은 조건을 만족하는 물질 또는 화합물로는 녹색의 경우 Alq3가, 청색의 경우 Balq(8-hydroxyquinoline beryllium salt), DPVBi(4,4'-bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl) 계열, 스피로(Spiro) 물질, 스피로-DPVBi(Spiro-4,4'-bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl), LiPBO(2-(2-benzoxazolyl)-phenol lithium salt), 비스(디페닐비닐페닐비닐)벤젠, 알루미늄-퀴놀린 금속착체, 이미다졸, 티아졸 및 옥사졸의 금속착체 등이 있으며, 청색 발광 효율을 높이기 위해 페틸렌, 및 BczVBi(3,3'[(1,1'-biphenyl)-4,4'-diyl]di-2,1-ethenediyl]bis(9-ethyl)-9H-carbazole; DSA(distrylamine)류를 소량 도핑하여 사용할 수 있다. 적색의 경우는 녹색 발광 물질에 DCJTB([2-(1,1-dimethylethyl)-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1,1,7,7-tetramethyl-1H,5H-benzo(ij)quinolizin-9-yl)ethenyl]-4H-pyran-4-ylidene]-propanedinitrile)와 같은 물질을 소량 도핑하여 사용할 수 있다. 잉크젯프린팅, 롤코팅, 스피코팅 등의 공정을 사용하여 발광층을 형성할 경우에, 폴리페닐렌비닐렌(PPV) 계열의 고분자나 폴리 플루렌(poly 플루오렌(fluorene)) 등의 고분자를 유기발광층에 사용할 수 있다.
- [0053] 유기발광층 위에는 전자수송층이 위치된다. 이러한 전자수송층은 그 위에 위치되는 음극으로부터 전자주입 효율이 높고 주입된 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 물질이 필요하다. 이를 위해서는 전자 친화력과 전자 이동속도가 크고 전자에 대한 안정성이 우수한 물질로 이루어져야 한다. 이와 같은 조건을 충족시키는 전자수송 물질로는 구체적인 예로 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq3를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0054] 전자수송층 위에는 전자주입층이 적층된다. 전자주입층은 Balq, Alq3, Be(bq)2, Zn(BTZ)2, Zn(phq)2, PBD, spiro-PBD, TPBI, Tf-6P 등과 같은 금속착체 화합물, imidazole ring 을 갖는 방향족(aromatic)화합물이나 boron화합물 등을 포함하는 저분자 물질을 이용하여 제작할 수 있다. 이때, 전자주입층은 100Å 내지 300Å의 두께 범위에서 형성될 수 있다.
- [0055] 전자주입층 위에는 음극이 위치된다. 이러한 음극은 전자를 주입하는 역할을 한다. 음극으로 사용하는 재료는 양극에 사용된 재료를 이용하는 것이 가능하며, 효율적인 전자주입을 위해서는 일 함수가 낮은 금속이 보다 바람직하다. 특히 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 나트륨, 리튬, 알루미늄, 은 등의 적당한 금속, 또는 그들의 적절한 합금이 사용될 수 있다. 또한 100 μm 이하 두께의 리튬플루오라이드와 알루미늄, 산화리튬과 알루미늄, 스트론튬산화물과 알루미늄 등의 2 층 구조의 전극도 사용될 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.
- [0057] 한편 본 발명은, 위에서 설명한 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치와, 이 디스플레이장치를 구동하는 제어부를 포함하는 단말을 포함한다. 이 단말은 현재 또는 장래의 유무선 통신단말을 의미한다. 이상에서 기술한 본 발명에 따른 단말은 휴대폰 등의 이동 통신 단말기일 수 있으며, PDA, 전자사전, PMP, 리모콘, 네비게이션, 게임기, 각종 TV, 각종 컴퓨터 등 모든 단말을 포함한다.
- [0058] 실시예
- [0059] 이하, 제조예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 제조예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

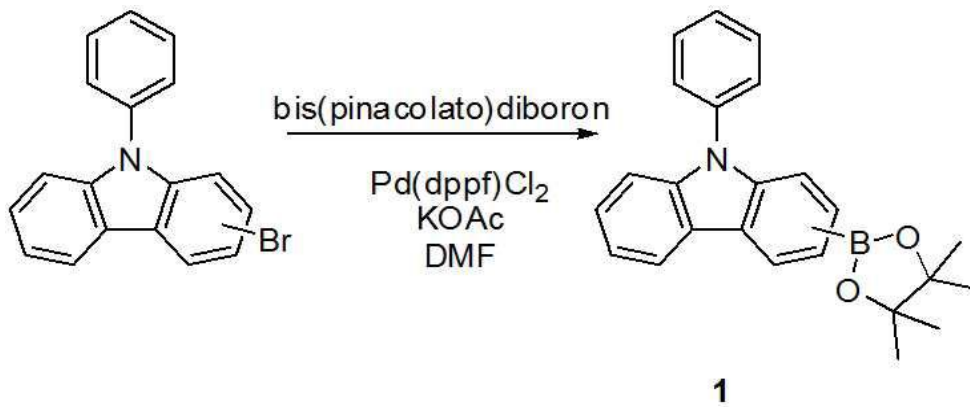
[0060] 제조예

[0061] 이하, 화학식 5 및 6에 속하는 카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물들에 대한 제조예 또는 합성예를 설명한다. 다만, 화학식 1에 속하는 카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물들의 수가 많기 때문에 화학식 1에 속하는 카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물 중 선택하여 예시적으로 설명한다. 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자, 즉 당업자라면 하기에서 설명한 제조예들을 통해, 예시하지 않은 본 발명에 속하는 카바졸과 방향족 아민 유도체를 포함하는 화합물을 제조할 수 있다.

[0062] 합성안

[0063] 1. 중간체 1의 합성방법

[0064] [반응식 1]



[0065]

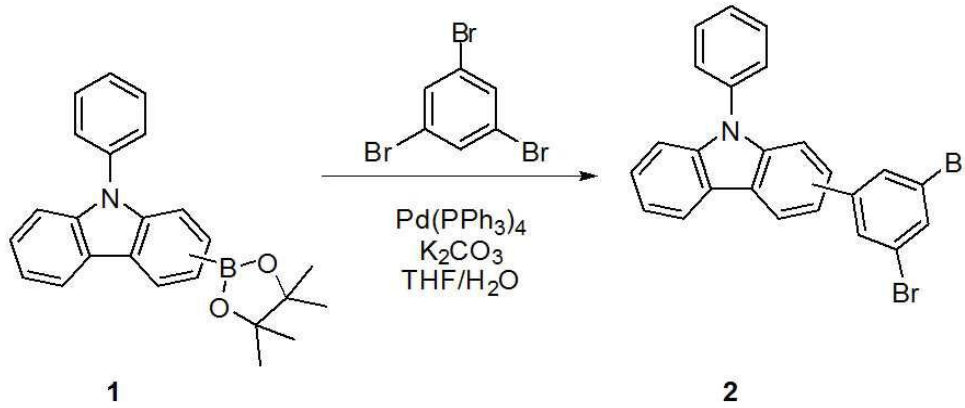
[0066] 반응식 1을 참조하여 중간체 1을 제조하기 위하여, 3-bromo-9-phenyl-9H-carbazole, bis(pinacolato)diboron, Pd(dppf)Cl₂, KOAc를 DMF에 녹인 후 130℃에서 3시간 교반한다. 반응 혼합물을 상온으로 식힌 후 증류수와 디클로로메탄 3번 추출하여, 유기층의 디클로로메탄을 제거한 후 디클로로메탄과 헥산을 이용하여 재결정한다. 고체를 필터 후 진공건조하여 중간체 1을 65%의 수율로 얻었다.

[0067] 다만, 9-phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H

[0068] -carbazole을 포함하는 경우에는, 중간체 1의 합성방법에서 3-bromo-9-phenyl-9H-carbazole 대신 2-bromo-9-phenyl-9H-carbazole을 사용하는 것을 제외하고는 중간체 상기 합성법과 동일하다. 수율 64%.

[0069] 2. 중간체 2의 합성방법

[0070] [반응식 2]



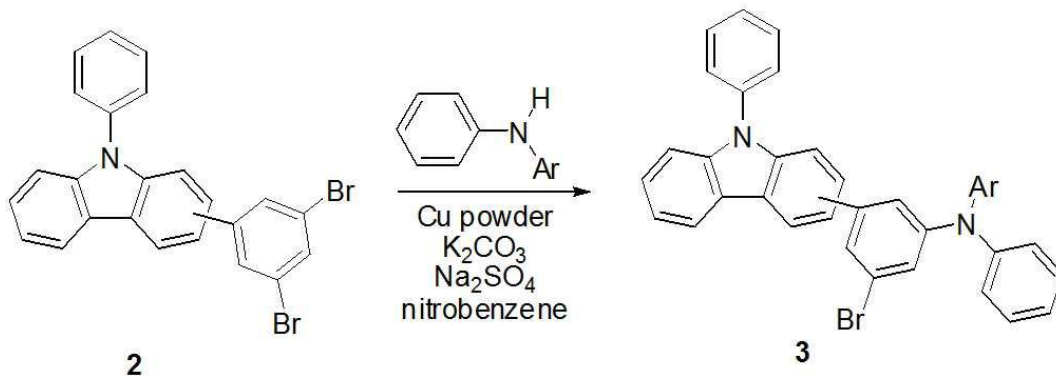
[0071]

[0072] 반응식 2를 참조하여 중간체 2를 제조하기 위하여, 9-phenyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole, 트리브로모벤젠, Pd(PPh₃)₄, 탄산칼륨(K₂CO₃)을 테트라하이드로퓨란 (THF) (tetrahydrofuran)과 증류수에 넣고 85℃에서 12시간 환류한다. 반응 종결 후 증류수와 메틸클로라이드(methyl chloride)(MC)로 3번 추출하여, 유기층에 존재하는 침전물을 필터한 후 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 농축하여 얻어진 잔류물을 컬럼크로마토 그래피를 이용하여 원하는 중간체 2를 63 % 수율로 얻을 수 있었다.

[0073] 중간체2가 2-(3,5-dibromophenyl)-9-phenyl-9H-carbazole일 경우는 9-phenyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole 대신 9-phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole 을 사용하는 것을 제외하고는 상기 합성법과 동일 하다. 수율 60 %.

[0074] 3. 중간체 3의 합성방법

[0075] [반응식 3]



[0076]

[0077] 반응식 3을 참조하여 중간체 3을 제조하기 위하여, 3-(3,5-dibromophenyl)-9-phenyl-9H-carbazole, 다이페닐아민, 탄산칼륨, 황산나트륨(Na₂SO₄), 구리(Cu), 니트로벤젠을 넣고 190℃에서 12시간 환류한다. 반응 종결 후 증류수와 메틸클로라이드로 3번 추출 하여, 유기층에 존재하는 침전물을 필터한 후 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 농축하여 얻어진 잔류물을 컬럼크로마토 그래피를 이용하여 원하는 중간체 3을 73 % 수율로 얻을 수 있었다.

[0078] 중간체 3의 Ar이 나프틸일 경우 다이페닐아민 대신 N-phenylnaphthalen-1-amine을 사용하는 것을 제외하고는 상기 합성법과 동일하다. 수율 70 %.

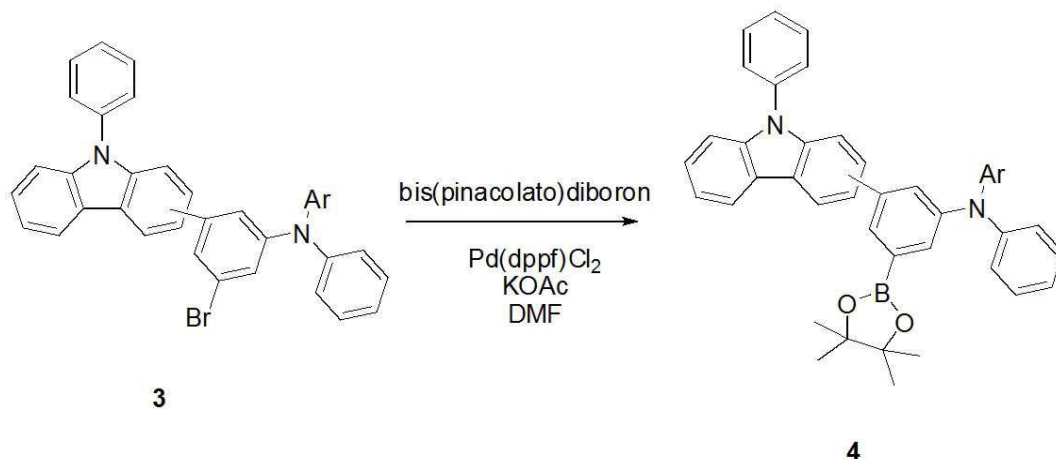
[0079] 중간체 3의 Ar이 플루오렌일 경우 3-(3,5-dibromophenyl)-9-phenyl-9H-carbazole과 다이페닐아민 대신 2-(3,5-

dibromophenyl)-9-phenyl-9H-carbazole과 9,9-dimethyl-N-phenyl-9H-fluoren-2-amine을 사용하는 것을 제외하고는 상기 합성법과 동일하다. 수율 68 %.

[0080] 중간체 3의 Ar이 비페닐일 경우 3-(3,5-dibromophenyl)-9-phenyl-9H-carbazole과 다이페닐아민 대신 2-(3,5-dibromophenyl)-9-phenyl-9H-carbazole과 N-phenylbiphenyl-4-amine 을 사용하는 것을 제외하고는 상기 합성법과 동일하다. 수율 65 %.

[0081] 4. 중간체 4의 합성방법

[0082] [반응식 4]



[0083] 반응식 4를 참조하여 중간체 4을 제조하기 위하여, 3-bromo-N,N-diphenyl-5-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)aniline, bis(pinacolato)diboron, Pd(dppf)Cl₂, KOAc를 디메틸포름아미드에 녹인 후 130°C에서 3시간 교반한다. 반응 혼합물을 상온으로 식힌 후 증류수와 디클로로메탄으로 3번 추출하여, 유기층의 디클로로메탄을 제거한 후 디클로로메탄과 헥산을 이용하여 재결정한다. 고체를 필터 후 진공건조하여 중간체 4를 61%의 수율로 얻었다.

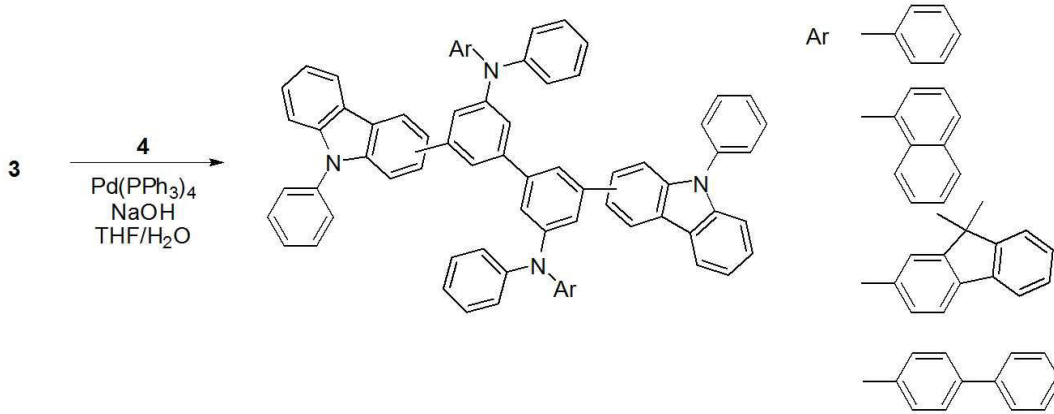
[0085] 중간체 4의 Ar이 나프틸일 경우 3-bromo-N,N-diphenyl-5-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)aniline 대신 N-(3-bromo-5-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)phenyl)-N-phenyl-naphthalen-1-amine을 사용하는 것을 제외하고는 상기 합성법과 동일하다. 수율 67 %.

[0086] 중간체 4의 Ar이 플루오렌일 경우 3-bromo-N,N-diphenyl-5-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)aniline 대신 N-(3-bromo-5-(9-phenyl-9H-carbazol-2-yl)phenyl)-9,9-dimethyl-N-phenyl-9H-fluoren-2-amine을 사용하는 것을 제외하고는 상기 합성법과 동일하다. 수율 55 %.

[0087] 중간체 4의 Ar이 비페닐일 경우 3-bromo-N,N-diphenyl-5-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)aniline 대신 N-(3-bromo-5-(9-phenyl-9H-carbazol-2-yl)phenyl)-N-phenylbiphenyl-4-amine을 사용하는 것을 제외하고는 상기 합성법과 동일하다. 수율 60 %.

[0088] 화합물 A-3의 합성방법

[0089] [반응식 5]



[0090]

[0091] 반응식 5를 참조하여 화합물 A-3를 합성하기 위하여, 3-bromo-N,N-diphenyl-5-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)aniline, N,N-diphenyl-3-(9-phenyl-9H-carbazol-2-yl)-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)aniline, Pd(PPh₃)₄, 수산화나트륨을 테트라하이드로퓨란과 증류수에 넣고 90℃에서 12시간 환류 한다. 반응 종결 후 증류수와 메틸클로라이드로 3번 추출 하여, 유기층에 존재하는 침전물을 필터한 후 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 농축하여 얻어진 잔류물을 컬럼크로마토 그래피를 이용하여 원하는 화합물 A-3을 53 % 수율로 얻을 수 있었다.

[0092] 화합물 A-7의 합성 방법

[0093] 화합물A-3의 Ar이 나프틸일 경우는 3-bromo-N,N-diphenyl-5-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)aniline, N,N-diphenyl-3-(9-phenyl-9H-carbazol-2-yl)-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)aniline 대신 N-(3-bromo-5-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)phenyl)-N-phenylnaphthalen-1-amine, N-phenyl-N-(3-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)naphthalen-1-amine을 사용하는 것을 제외하고는 상기 합성법과 동일 하다. 수율 60%

[0094] 화합물 B-9의 합성 방법

[0095] 화합물A-3의 Ar이 플루오렌일 경우는 3-bromo-N,N-diphenyl-5-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)aniline, N,N-diphenyl-3-(9-phenyl-9H-carbazol-2-yl)-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)aniline 대신 N-(3-bromo-5-(9-phenyl-9H-carbazol-2-yl)phenyl)-9,9-dimethyl-N-phenyl-9H-fluoren-2-amine, 9,9-dimethyl-N-phenyl-N-(3-(9-phenyl-9H-carbazol-2-yl)-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-fluoren-2-amine을 사용하는 것을 제외하고는 상기 합성법과 동일 하다. 수율 55%

[0096] 화합물 B-11의 합성 방법

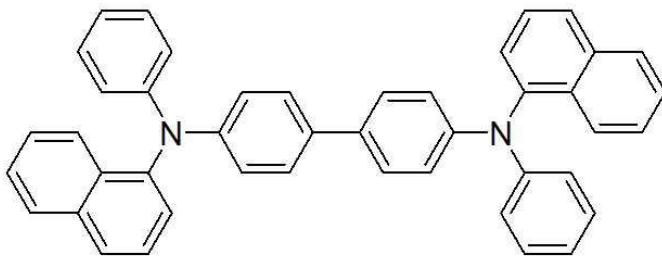
[0097] 화합물A-3의 Ar이 비페닐일 경우는 3-bromo-N,N-diphenyl-5-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)aniline, N,N-diphenyl-3-(9-phenyl-9H-carbazol-2-yl)-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)aniline 대신 N-(3-bromo-5-(9-phenyl-9H-carbazol-2-yl)phenyl)-N-phenylbiphenyl-4-amine, N-phenyl-N-(3-(9-phenyl-9H-carbazol-2-yl)-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)biphenyl-4-amine을 사용하는 것을 제외하고는 상기 합성법과 동일 하다. 수율 51%.

[0098] 유기 EL 소자의 제조 평가

[0099] 합성을 통해 얻은 여러 화합물을 각각 발광층의 발광 호스트 물질이나 정공 수송층으로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전계 발광소자를 제작하였다. 먼저, 유리 기판에 형성된 ITO층(양극) 위에 우선 홀 주입층으로서 상기 개발한 재료를 진공증착하여 10 nm 두께로 형성하였다.

[0100] 이어서, 정공수송 화합물로서 NPD(혹은 NPB라 함)를 30nm의 두께로 진공증착하여 홀 수송층을 형성하였다. 홀 수송층을 형성한 후, 개발한 물질을 홀 주입층으로 측정할 시에는 홀 수송층 상부에 45nm 두께의 BD-052X가 7% 도핑된 발광층 (이때, BD-052X는 청색 형광 도펀트이고, 발광 호스트 물질로는 9,10-다이(나프탈렌-2-안트라센(AND))을 사용하였다. 홀 저지층으로 (1,1'-비스페닐)-4-올레이토)비스(2-메틸-8-퀴놀린올레이토)알루미늄 (이하 BA1q로 약기함)을 10 nm의 두께로 진공증착하고, 이어서 전자주입층으로 트리스(8-퀴놀리놀) 알루미늄 (이하 Alq₃로 약칭함)을 40 nm의 두께로 성막하였다. 이 후, 할로젠화 알칼리 금속인 LiF를 0.2 nm의 두께로 증착하고, 이어서 Al을 150 nm의 두께로 증착하여 이 Al/LiF를 음극으로 사용함으로써 유기전계 발광소자를 제조하였다.

화학식 7



NPD

[0101]

[0102] 비교실험예

[0103] 본 발명의 화합물들을 정공주입층으로 측정했을 경우, 비교를 위해 본 발명의 화합물 대신에 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐아미노)-트리페닐아민 (이하 2T-NATA로 약기함)을 정공주입 물질로 사용하여 실험예와 동일한 구조의 유기전계발광소자를 제작하였다.

표 1

[0104]

	정공 수송 재료	전압 (V)	전류밀도 (mA/cm ²)	발광효율 (cd/A)	색도좌표 (x, y)
실시예 1	화합물 A-3	5.74	13.84	8.06	(0.150, 0.147)
실시예 2	화합물 A-7	5.69	13.89	8.12	(0.151, 0.147)
실시예 3	화합물 B-9	6.00	13.72	7.88	(0.151, 0.145)
실시예 4	화합물 B-11	5.99	13.31	7.78	(0.150, 0.146)
비교예 1	2-TNATA	6.95	14.31	6.34	(0.150, 0.151)

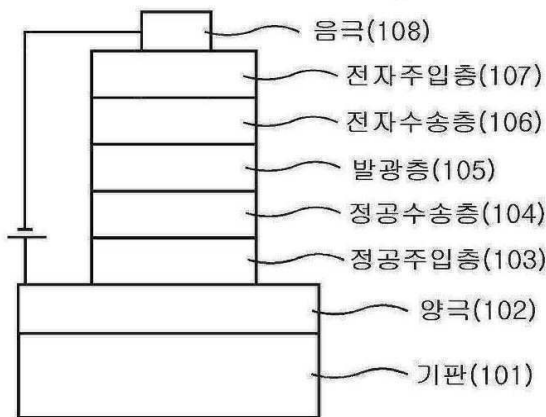
[0105] 상기 표 1의 결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 유기전계발광소자용 재료를 이용한 유기전계발광소자는 고효율이며 색순도가 향상될 뿐만 아니라 장수명인 청색 발광이 얻어지므로 유기전계발광소자의 정공수송재료로

사용되어 낮은 구동전압과 높은 발광효율 및 수명을 현저히 개선시킬 수 있다.

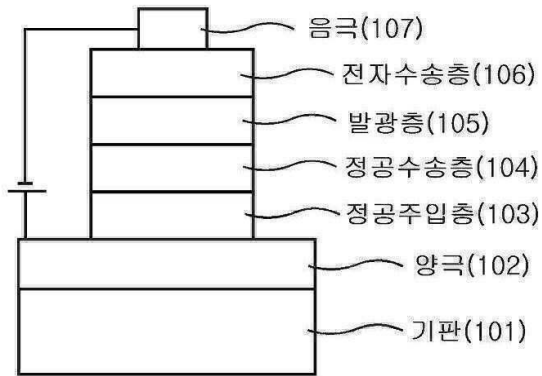
- [0106] 본 발명의 화합물들을 유기전계발광소자의 다른 유기물층들, 예를 들어 정공수송층 뿐만 아니라 발광층, 발광 보조층, 전자주입층, 전자수송층, 및 정공주입층에 사용되더라도 동일한 효과를 얻을 수 있는 것은 자명하다.
- [0107] 이상에서 기재된 "포함하다", "구성하다" 또는 "가지다" 등의 용어는, 이와 명시적으로 상반되는 기재가 없는 한, 해당 구성 요소가 내재될 수 있음을 의미하는 것이므로, 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것으로 해석되어야 한다. 기술적이거나 과학적인 용어를 포함한 모든 용어들은, 다르게 정의되지 않는 한, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 사전에 정의된 용어와 같이 일반적으로 사용되는 용어들은 관련 기술의 문맥 상의 의미와 일치하는 것으로 해석되어야 하며, 본 발명에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0108] 이상의 설명은 본 발명을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 사상과 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0109] 본 발명의 보호범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술은 본 발명의 권리범위에 포함하는 것으로 해석되어야 할 것이다.
- [0110] 삭제

도면

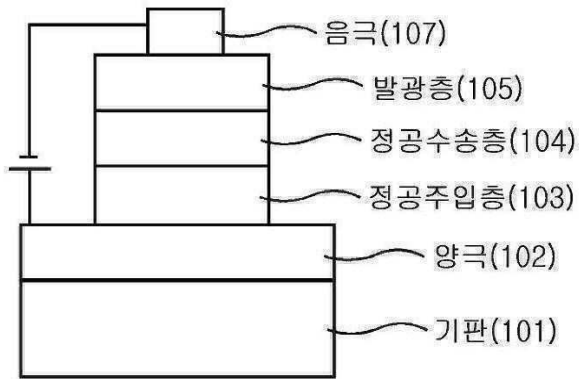
도면1



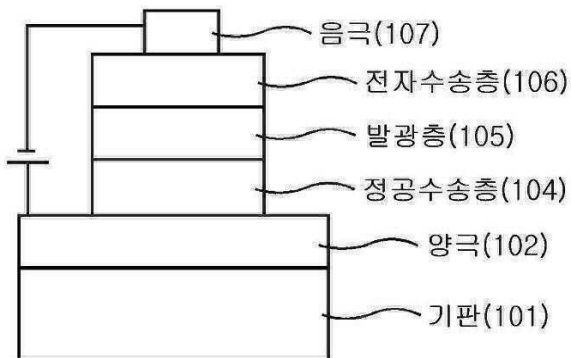
도면2



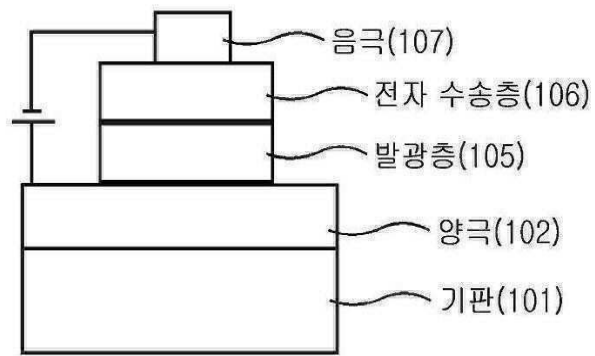
도면3



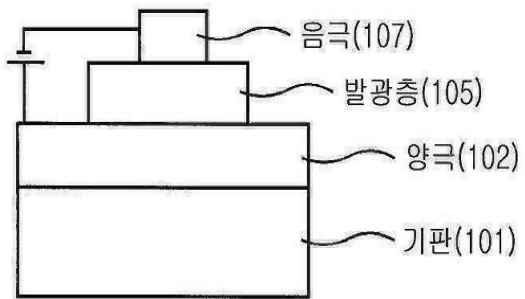
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	标题 : 包含吡啶和芳香胺衍生物的化合物和使用其的有机电子器件		
公开(公告)号	KR101188280B1	公开(公告)日	2012-10-05
申请号	KR1020100054059	申请日	2010-06-08
申请(专利权)人(译)	德山高新金属制品有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	德山高新金属制品有限公司		
[标]发明人	PARK SUNG JIN 박성진 KIM DONG HA 김동하 CHOI DAE HYUK 최대혁 PARK JUNG HWAN 박정환		
发明人	박성진 김동하 최대혁 박정환		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/50 H05B33/14 H01L51/0059 C09K11/06 C07D209/82 Y02E10/549 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029		
代理人(译)	Gimeungu		
其他公开文献	KR1020110134201A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供含有吡啶和芳香族胺衍生物的化合物，使用其的有机电子器件及其末端。

