



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0065882
(43) 공개일자 2014년05월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0132888
(22) 출원일자 2012년11월22일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
엘지디스플레이 주식회사
서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)
(72) 발명자
김영주
경기 동두천시 봉동로 185-11, (하봉암동)
(74) 대리인
특허법인네이트

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 청색 발광 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자

(57) 요약

본 발명은 예를 들어 피리딘과 카바졸기를 갖는 공액 분자를 사용하여 예를 들어 청색 발광이 가능하고, 밴드갭 에너지가 큰 발광 화합물을 제안한다. 본 발명의 화합물은 유기전계발광소자의 발광층의 호스트로 기능할 수 있을 뿐만 아니라, 발광층 이외의 다른 유기물층에도 적용할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 공액 화합물은 높은 정공 전달 능력을 가지고 있는 카바졸기를 포함하고 있기 때문에, 본 발명의 공액 화합물은 정공 주입 및 수송 능력이 우수하므로, 정공주입층이나 정공수송층 등의 소재로서 활용될 수 있다. 특히, 본 발명의 발광 물질은 고 휘도, 고효율의 청색 발광 특성을 가지고 있어서, full-color 구현은 물론이고, POLED(polymer light emitting diode)를 구현할 수 있는 효과를 갖는다.

대표도 - 도1

100

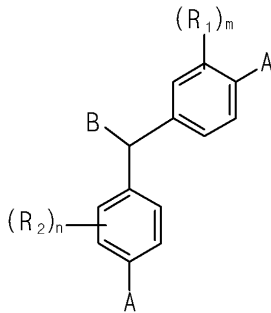


특허청구의 범위

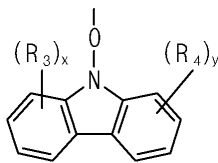
청구항 1

하기 화학식의 구조를 갖는 발광 화합물.

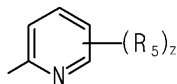
화학식



(상기 화학식에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 서로 갖거나 다른 $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬, $C_2\sim C_{60}$ 의 알케닐, $C_2\sim C_{60}$ 의 알키닐, 핵 원자수가 5~40인 $C_5\sim C_{60}$ 의 아릴 또는 헤테로아릴, $C_5\sim C_{40}$ 의 아릴옥시, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시, $C_1\sim C_{40}$ 의 알콕시 카보닐, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록시기 또는 카르복시기 중 어느 하나이고, m 과 n 은 각각 페닐 고리의 치환기의 숫자로서 각각 독립적으로 0~4의 범위인 정수이고;



A는 로 표시되는 카바졸 유도체로서, 여기서 R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 서로 갖거나 다른 $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐, $C_2\sim C_{20}$ 의 알키닐, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시, 치환되지 않거나 $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기로 치환된 벤질이며, x 와 y 는 각각 카바졸을 구성하는 벤젠 고리의 치환기의 숫자로서 각각 독립적으로 0~4의 범위인 정수이고;



B는 로 표시되는 피리딘 유도체로서, 여기서 R_5 는 할로젠, $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬, $C_2\sim C_{60}$ 의 알케닐, $C_2\sim C_{60}$ 의 알키닐, $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬기로 치환되거나 치환되지 않은 벤젠, $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬기로 치환되거나 치환되지 않은 안트라센이며, z 는 피리딘 고리의 치환기의 숫자로서 0~4의 정수임)

청구항 2

제 1항에 있어서,

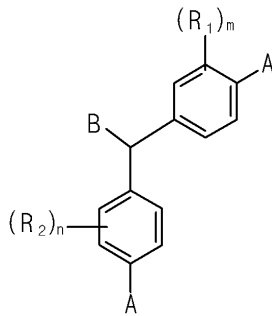
상기 화학식에서 R_5 는 $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬 또는 $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기로 치환된 벤젠이며, z 는 1인 것을 특징으로 하는 발광 화합물.

청구항 3

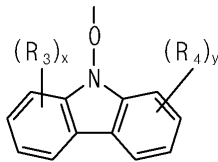
기관 상에 이격된 형태로 적층되어 있는 제 1 전극 및 제 2 전극; 및

상기 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 형성되며, 하기 화학식으로 표시되는 발광 화합물을 포함하고 있는 유기물 층을 포함하는 유기전계발광소자.

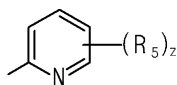
화학식



(상기 화학식에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 서로 같거나 다른 $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬, $C_2\sim C_{60}$ 의 알케닐, $C_2\sim C_{60}$ 의 알키닐, 핵 원자수가 5~40인 $C_5\sim C_{60}$ 의 아릴 또는 헤테로아릴, $C_5\sim C_{40}$ 의 아릴옥시, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시, $C_1\sim C_{40}$ 의 알콕시 카보닐, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록시기 또는 카르복시기 중 어느 하나이고, m 과 n 은 각각 페닐 고리의 치환기의 숫자로서 각각 독립적으로 0~4의 범위인 정수이고;



A는 로 표시되는 카바졸 유도체로서, 여기서 R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 서로 같거나 다른 $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐, $C_2\sim C_{20}$ 의 알키닐, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시, 치환되지 않거나 $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기로 치환된 벤질이며, x 와 y 는 각각 카바졸을 구성하는 벤젠 고리의 치환기의 숫자로서 각각 독립적으로 0~4의 범위인 정수이고;



B는 로 표시되는 피리딘 유도체로서, 여기서 R_5 는 할로젠, $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬, $C_2\sim C_{60}$ 의 알케닐, $C_2\sim C_{60}$ 의 알키닐, $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬기로 치환되거나 치환되지 않은 벤젠, $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬기로 치환되거나 치환되지 않은 안트라센이며, z 는 피리딘 고리의 치환기의 숫자로서 0~4의 정수임)

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 화학식에서 R_5 는 $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬 또는 $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기로 치환된 벤젠이며, z 는 1인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광소자.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층을 포함하며, 상기 화학식으로 표시되는 발광 화합물은 상기 발광층의 호스트로 사용되는 유기전계발광소자.

청구항 6

제 3항에 있어서,

상기 유기물층은 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 전자수송층(ETL) 및 전자주입층(EIL)을 포함하며, 상기 화학식으로 표시되는 발광 화합물은 상기 정공주입층, 상기 정공수송층, 상기 전자수송층 및 상기 전자주입층 중

적어도 하나의 발광 물질로 사용되는 유기전계발광소자.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 청색 발광 화합물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전력 효율 및 정공 수송 능력이 우수한 청색 발광 화합물 및 이 화합물을 유기물층에 사용하는 고-효율의 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 최근 디스플레이 장치가 대형화에 따라, 액정표시장치(liquid crystal display, LCD), 플라즈마디스플레이패널(plasma display panel, PDP) 등과 같은 종래의 평면표시소자에 대한 요구가 증가하고 있다. 하지만, 이들 평면표시소자는 기존의 음극선관(CRT)과 비교하여 응답 속도가 느리고, 시야각의 제한이 있다. 이러한 단점을 해소하는 동시에 상대적으로 적은 공간을 점유하는 평면표시소자에 대한 연구가 진행되고 있는데, 차세대 평면표시소자 중의 하나가 유기전계발광소자(organic light emitting diode: OLED)이다.
- [0003] 종래의 사용된 무기계 전계발광소자의 경우 구동전압이 교류 220V 이상이 요구되고, 소자가 진공상태에서 제작되기 때문에 대형화가 어렵고, 특히 고효율의 청색을 얻기 곤란한 문제점이 있었다.
- [0004] 이런 문제점으로 인하여 유기물질을 이용한 OLED에 대한 연구가 진행되고 있는데, 유기전계발광소자는 스스로 발광하는 유기물질을 이용한 디스플레이로서, 양극 및 음극에서 각각 전달된 정공 및 전자가 양 전극 사이에 형성된 발광층의 유기물질 내에서 결합하여 쌍을 이룬 후 소멸하면서 생성되는 에너지가 빛으로 방출되는 유기물 전기 발광을 이용하는 소자이다. 유기전계발광소자는 플라스틱과 같은 flexible 투명 기관 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐만 아니라, LCD 등과 비교할 때 시야각이 양호하며, PDP나 무기 전계발광(EL) 디스플레이와 비교하여 낮은 전압(10V 이하)에서 구동이 가능하며 전력 소모가 비교적 적고, 색순도가 우수하다. 또한 OLED는 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어서 차세대 디스플레이 소자로서 각광을 받고 있다.
- [0005] 이와 같은 유기전계발광소자에서 빛이 방출되는 현상은 크게 형광(fluorescence)과 인광(phosphorescence)으로 구분될 수 있는데, 형광이 유기 분자가 단일항(single) 여기상태로부터 바닥상태로 떨어질 때 빛을 방출하는 현상이라면 인광은 유기분자가 삼중항(triplet) 여기상태로부터 바닥상태로 떨어질 때 빛을 방출하는 현상이다.
- [0006] 구체적으로, OLED에 도핑된 유기물질을 구성하는 원자 상호간에 전자를 공유하여 공유결합을 형성하여 분자를 형성하는데, 이 과정에서 원자상태 전자궤도(원자 전자 궤도, Atomic Orbital, AO)가 분자상태의 전자궤도(분자 전자궤도, Molecular Orbital, MO)로 전환된다. 분자 전자궤도는 원자상태의 2쌍의 전자궤도가 각각 참여하여 결합궤도(Bonding Molecular Orbital)와 반결합궤도(Antibonding Molecular Orbital)를 각각 형성한다. 이때, 많은 결합궤도들에 의하여 형성된 띠를 가전자 띠(Valence Band)라고 하고, 많은 반결합궤도들에 의하여 형성된 띠를 전도성 띠(Conduction Band)라고 하는데, 가전자 띠의 가장 높은 에너지 레벨을 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)라고 하고, 전도성 띠의 가장 낮은 에너지 레벨을 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)라고 하며, HOMO의 에너지와 LUMO의 에너지 차이를 밴드 갭(Band Gap)이라고 한다.
- [0007] 그런데, 유기전계발광소자를 구성하는 유기 발광층에 주입된 전자와 정공은 재결합하여 엑시톤(exciton)을 형성하고 이 엑시톤의 전기에너지가 빛에너지로 전환되는 과정에서 발광층의 에너지 밴드 갭에 해당하는 색상의 빛을 구현한다. 이 과정에서 스핀이 0인 단일항 엑시톤(singlet exciton)과 스핀이 1인 삼중항 엑시톤(triplet exciton)이 1:3의 비율로 생성된다. 이때, 유기 분자의 바닥상태는 단일항 상태이므로 단일항 엑시톤은 빛을 내며 바닥상태로 전이를 할 수 있으나, 삼중항 엑시톤은 빛을 내며 전이를 할 수 없다. 따라서 일반적으로 형광색소를 도핑한 유기전계발광소자의 경우 최대 내부 양자 효율은 25%로 제한된다. 그런데 스핀-궤도 결합(spin-orbital coupling)이 크면 단일항 형태와 삼중항 상태가 혼합되어 단일항-삼중항 상태 사이에서 계간전이(inter-system crossing)가 일어나므로 삼중항 엑시톤도 바닥상태로 인광을 내며 전이를 할 수 있다. 결국 삼중항 엑시톤을 모두 빛을 내는데 활용할 수 있으면 유기전계발광소자의 내부 양자효율은 이론적으로 100%까지 향상시킬 수 있다.
- [0008] 따라서 정공과 전자가 재결합하여 엑시톤을 형성하고, 엑시톤의 전기에너지를 적절한 색상의 빛으로 구현할 수 있는 형광 소재나 인광 소재에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며, 특히 효율이 우수한 인광 소재에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 현재까지 알려져 있는 대표적인 발광 소재를 살펴보면 적색 인광 소재로서 (bis(2-(2'-

benzothienyl)-pyridinato-N,C3')iridium(acetylacetonate)) [Ir(btp)2(acac)] 녹색 인광 소재로서 bis(2-phenylpyridine) iridium(III) acetylacetonate [(ppy)2Ir(acac)], 청색 인광 소재로서 Firpic (Iridium(III) bis[2-2',4'-difluorophenylpyridinato-N,C2']picolinate와 같은 이리듐 착화합물이 알려져 있다. 또한 청색 인광 소재로서 4,4-N,N-디카바졸-비페닐(CBP), N,N-디카바조일-3,5-벤젠(mCP) 등의 호스트 소재가 개발되었다.

[0009] 하지만, 특히 청색 발광 재료의 경우 색순도 및 효율, 장기적 열안정성 등의 문제로 충분한 수명을 확보하지 못하여 실제 상용 제품에 사용되는 재료들은 극히 제한적이어서 많은 연구 개발이 필요하다. 예를 들어, 현재 개발된 발광 소자의 경우, 각각의 치환기 상호간에 입체적 장애 효과가 적어 높은 전압이 요구되어 소자의 수명이 단축된다는 문제점을 가지고 있으며, 장기적인 소자 수명을 향상시키는데 있어서 많은 한계점이 노출되고 있다.

발명의 내용

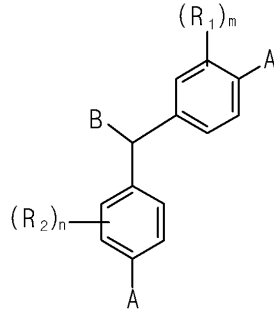
해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해소하기 위하여 제안된 것으로, 본 발명의 목적은 발광 특성이 우수한 공액 구조를 가지는 발광 화합물 및 이 화합물을 유기물층에 적용하여 고효율, 고효율의 발광 특성을 갖는 유기 전계발광소자를 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

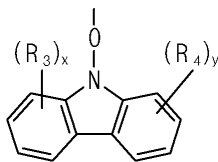
[0011] 전술한 목적을 갖는 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명의 일 측면에 따르면 본 발명은 하기 화학식의 구조를 갖는 발광 화합물을 제공한다.

[0012] 화학식

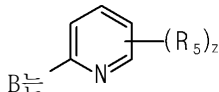


[0013]

[0014] (상기 화학식에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 서로 같거나 다른 $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬, $C_2\sim C_{60}$ 의 알케닐, $C_2\sim C_{60}$ 의 알키닐, 핵 원자수가 5~40인 $C_5\sim C_{60}$ 의 아릴 또는 헤테로아릴, $C_5\sim C_{40}$ 의 아릴옥시, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시, $C_1\sim C_{40}$ 의 알콕시 카보닐, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록시기 또는 카르복시기 중 어느 하나이고, m 과 n 은 각각 페닐 고리의 치환기의 숫자로서 각각 독립적으로 0~4의 범위인 정수이고;



[0015] A는 로 표시되는 카바졸 유도체로서, 여기서 R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 서로 같거나 다른 $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐, $C_2\sim C_{20}$ 의 알키닐, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시, 치환되지 않거나 $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기로 치환된 벤질이며, x 와 y 는 각각 카바졸을 구성하는 벤젠 고리의 치환기의 숫자로서 각각 독립적으로 0~4의 범위인 정수이고;

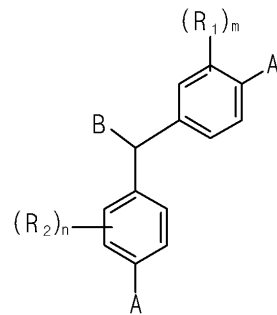


[0016] B는 로 표시되는 피리딘 유도체로서, 여기서 R_5 는 할로젠, $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬, $C_2\sim C_{60}$ 의 알케닐, $C_2\sim C_{60}$ 의 알키닐, $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬기로 치환되거나 치환되지 않은 벤젠, $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬기로 치환되거나 치환되지 않은 안트라센이며, z 는 피리딘 고리의 치환기의 숫자로서 0~4의 정수임)

[0017] 바람직하게는 상기 화학식에서 R_5 는 $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬 또는 $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기로 치환된 벤젠이며, z 는 1인 것을 특징으로 한다.

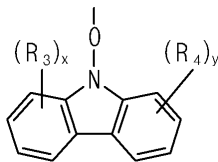
[0018] 한편, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명은 기관 상에 이격된 형태로 적층되어 있는 제 1 전극 및 제 2 전극 및; 상기 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 형성되며, 하기 화학식으로 표시되는 발광 화합물을 포함하고 있는 유기물층을 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다.

[0019] 화학식

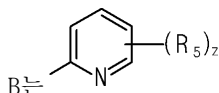


[0020]

[0021] (상기 화학식에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 서로 같거나 다른 $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬, $C_2\sim C_{60}$ 의 알케닐, $C_2\sim C_{60}$ 의 알키닐, 핵 원자수가 5~40인 $C_5\sim C_{60}$ 의 아릴 또는 헤테로아릴, $C_5\sim C_{40}$ 의 아릴옥시, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시, $C_1\sim C_{40}$ 의 알콕시 카보닐, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록시기 또는 카르복시기 중 어느 하나이고, m 과 n 은 각각 페닐 고리의 치환기의 숫자로서 각각 독립적으로 0~4의 범위인 정수이고;



[0022] A는 로 표시되는 카바졸 유도체로서, 여기서 R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 서로 같거나 다른 $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐, $C_2\sim C_{20}$ 의 알키닐, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시, 치환되거나 치환되지 않거나 $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기로 치환된 벤질이며, x 와 y 는 각각 카바졸을 구성하는 벤젠 고리의 치환기의 숫자로서 각각 독립적으로 0~4의 범위인 정수이고;



[0023] B는 로 표시되는 피리딘 유도체로서, 여기서 R_5 는 할로젠, $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬, $C_2\sim C_{60}$ 의 알케닐, $C_2\sim C_{60}$ 의 알키닐, $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬기로 치환되거나 치환되지 않은 벤젠, $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬기로 치환되거나 치환되지 않은 안트라센이며, z 는 피리딘 고리의 치환기의 숫자로서 0~4의 정수임)

[0024] 상기 화학식에서 R_5 는 $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬 또는 $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기로 치환된 벤젠이며, z 는 1인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자가 제작될 수 있다.

[0025] 본 발명의 예시적인 실시 형태에 따르면, 상기 유기물층은 발광층을 포함하며, 상기 화학식으로 표시되는 발광 화합물은 상기 발광층의 호스트로 사용될 수 있다.

[0026] 본 발명의 다른 실시 형태에 따르면, 상기 유기물층은 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 전자수송층(ETL) 및 전자주입층(EIL)을 포함하며, 상기 화학식으로 표시되는 발광 화합물은 상기 정공주입층, 상기 정공수송층, 상기 전자수송층 및 상기 전자주입층 중 적어도 하나의 발광 물질로 사용되는 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 발광 화합물은 정공주입층 및/또는 정공수송층의 물질로 활용될 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지

않는다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에서는 예를 들어 피리딘과 카바졸기를 갖는 공액 분자를 사용하여 예를 들어 청색 발광이 가능하고, 밴드갭 에너지가 큰 발광 화합물을 제안한다.
- [0028] 이에 따라, 본 발명의 화합물은 유기전계발광소자의 발광층의 호스트로 기능할 수 있을 뿐만 아니라, 발광층 이외의 다른 유기물층에도 적용할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 공액 화합물은 높은 정공 전달 능력을 가지고 있는 카바졸기를 포함하고 있기 때문에, 본 발명의 공액 화합물은 정공 주입 및 수송 능력이 우수하므로, 정공 주입층이나 정공수송층 등의 소재로서 활용될 수 있다.
- [0029] 특히, 본 발명의 발광 물질은 고휘도, 고효율의 청색 발광 특성을 가지고 있어서, full-color 구현은 물론이고, POLED(polymer light emitting diode)를 구현할 수 있는 효과를 갖는다.

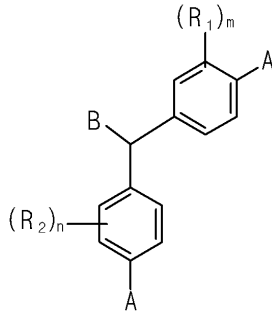
도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 예시적인 실시 양태에 따른 유기전계발광소자의 적층 구조를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 최종적으로 합성된 발광 물질에 대한 NMR 측정 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 최종적으로 합성된 발광 물질에 대한 NMR 측정 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 최종적으로 합성된 발광 물질에 대한 NMR 측정 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 제조된 발광 소자의 I-V-L 측정 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 제조된 발광 소자의 PL 측정 결과를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명은 고휘도, 고효율의 청색 발광 물질 및 이 물질을 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다. 이하, 첨부하는 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 청색 발광 물질 및 이 물질을 포함하는 유기전계발광소자에 대해서 설명한다.
- [0032] 전술한 것과 같이, 종래 유기전계발광소자에서 사용할 수 있도록 많은 발광 물질이 개발되었으나, 특히 청색 발광 물질은 발광 특성에서 만족스럽지 못하였으며, 소자 수명이 낮은 한계점이 있었다. 이에 본 발명에서는 청색 발광 특성 및 효율을 향상시킴으로써, 발광층의 청색 호스트로서는 물론이고, 유기물층에도 사용될 수 있는 새로운 구조의 발광 물질을 합성하고, 이를 적용하여 전기적 특성 및 구동 특성이 향상된 유기전계발광소자를 개발하였다.
- [0033] 본 발명에 따라 합성된 발광 물질은 정공 수송 능력이 우수한 카바졸기와, 피리딘을 포함한 3개의 방향족 고리가 카바졸기에 간접적으로 연결되어 있어서, 치환기 상호간의 입체적 장애 효과를 극대화함으로써, 발광 특성 및 구동 특성을 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따라 합성된 발광 물질은 하기 화학식의 구조를 갖는다.

[0034] 화학식



[0035]

[0036] (상기 화학식에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 서로 같거나 다른 $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬, $C_2\sim C_{60}$ 의 알케닐, $C_2\sim C_{60}$ 의 알키닐, 핵 원자수가 5~40인 $C_5\sim C_{60}$ 의 아릴 또는 헤테로아릴, $C_5\sim C_{40}$ 의 아릴옥시, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시, $C_1\sim C_{40}$ 의 알콕시 카보닐, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록시기 또는 카르복시기 중 어느 하나이고, m 과 n 은 각각 페닐 고리의 치환기의 숫자로서 각각 독립적으로 0~4의 범위인 정수이고;

[0037]

A는 로 표시되는 카바졸 유도체로서, 여기서 R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 서로 같거나 다른 $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐, $C_2\sim C_{20}$ 의 알키닐, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시, 치환되지 않거나 $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기로 치환된 벤질이며, x 와 y 는 각각 카바졸을 구성하는 벤젠 고리의 치환기의 숫자로서 각각 독립적으로 0~4의 범위인 정수이고;

[0038]

B는 로 표시되는 피리딘 유도체로서, 여기서 R_5 는 할로젠, $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬, $C_2\sim C_{60}$ 의 알케닐, $C_2\sim C_{60}$ 의 알키닐, $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬기로 치환되거나 치환되지 않은 벤젠, $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬기로 치환되거나 치환되지 않은 안트라센이며, z 는 피리딘 고리의 치환기의 숫자로서 0~4의 정수임)

[0039]

바람직하게는 상기 화학식에서 R_1 은 및 R_2 는 각각 독립적으로 $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐, $C_2\sim C_{20}$ 의 알키닐기와 같은 지방족 치환기이거나, 핵 원자수가 5~10인 $C_5\sim C_{20}$ 의 아릴 또는 헤테로아릴이며, m 과 n 은 각각 독립적으로 0~1의 범위인 정수이다. 또한, 피리딘 고리에 치환될 수 있는 R_5 는 $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬, 바람직하게는 $C_1\sim C_5$ 의 알킬, 또는 $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기로 치환된 벤젠, 바람직하게는 $C_1\sim C_5$ 의 알킬기로 치환된 벤젠이고, z 는 1일 수 있다.

[0040]

즉, 본 발명에 따라 합성된 발광 화합물은 2개의 페닐기와 피리딘기를 함유하고 있으며, 에테르 결합(-O-)을 통하여 카바졸기가 페닐기에 연결되어 있는 구조를 갖는다. 다시 말하면, 본 발명에 따라 합성된 발광 화합물의 경우, 카바졸기는 페닐기에 직접적으로 연결되어 있지 않으므로, 치환기 상호간에 입체적 장애 효과를 극대화시킬 수 있다. 따라서, 유기전계발광소자에 적용하였을 경우에, 구동 전압을 낮출 수 있을 뿐만 아니라 소자의 수명을 향상시킬 수 있는 이점을 갖는다.

[0041]

특히, 발광 화합물에 있어서 발광 특성을 결정하는 인자로서 구조식에 함유된 질소 원자의 전자 밀도에 따라 발광 특성이 변환될 수 있는데, 본 발명에 따라 합성된 발광 화합물의 경우, 도입된 질소 함유 방향족 치환기인 피리딘기와 카바졸기로 그 구조에 포함된 질소의 전자 밀도가 증가할 수 있으므로 청색 발광을 나타낼 수 있다. 특히, 카바졸기가 산소를 갖는 에테르 결합을 통하여 연결, 치환되어 있으므로, 유기전계발광소자의 발광층으로 사용되는 경우에 높은 열적 안정성을 보일 수 있으며, 인광 형성에 우수한 전하 주입 능력을 갖는다. 예를 들어, 본 발명에 따라 합성된 발광 화합물은 유리전이온도가 175℃ 이상의 값을 가질 수 있을 뿐만 아니라, 밴드갭 에너지가 크기 때문에, 현재 유기전계발광소자에서 널리 사용되고 있는 청색 인광 화합물인 4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐(CBP), N,N'-디카바조일-3,5-벤젠(mCP) 등을 대체하여 발광층(EML, 135, 도 1)의 호스트로 활용될 수 있다. 전술한 화학식으로 표시되는 본 발명의 화합물은 인광 호스트 또는 형광 호스트로 사용될 경우, 유기전계 발광소자의 발광 효율 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 이때, 본 발명의 발광 화합물은 발광층에 단독으로 사

용할 수 있으며, 필요한 경우에는 다른 호스트 물질과 혼합하여 사용할 수도 있다. 하지만, 본 발명에 따른 발광 화합물은 발광 물질로서 정공수송층이나 전자수송층으로부터 정공과 전자를 전달 받아 이를 결합시킴으로써, 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광으로 한정되는 것은 결코 아니다.

[0042] 아울러, 본 발명에 따라 합성된 발광 화합물의 경우, 특히 전하 수송 능력이 양호한 카바졸기를 포함하고 있으며, 이 카바졸기가 전자 친화능력이 우수한 산소를 통하여 서로 결합되어 있다. 이에 따라, 전자 이동속도가 크고 전자에 대한 안전성이 매우 우수할 뿐만 아니라, 에너지 밴드 갭의 차이가 크게 발생할 수 있기 때문에, 전극과 전자를 발광층으로 원활하게 이동시킬 수 있는 다른 유기물층으로 활용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 발광 화합물은 정공주입층(HIL, 132, 도 1), 정공수송층(HTL, 134, 도 1), 전자수송층(ETL, 136, 도 1) 및/또는 전자주입층(EIL, 138, 도 1)의 물질로도 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

[0043] 특히, 본 발명에 따라 합성될 수 있는 발광 화합물의 페닐 고리와 피리딘 고리로 알킬기, 알콕시기, 할로젠 등과 같은 다양한 작용기에 의해 치환될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따라 합성된 청색 발광 물질은 물론, 이 청색 발광 물질로부터 합성되는 고분자 화합물은 일반적으로 사용되는 유기용매에 상용될 수 있고, 유기전계발광 소자에 적용되는 경우에 전극과의 계면 특성을 개선시킬 수 있다. 예를 들면, 페닐 고리 및/또는 피리딘 고리에 치환될 수 있는 알킬기로 인하여 본 발명에 따른 청색 발광 물질의 유기용매에 대한 가용성 내지는 상용성이 향상될 수 있다.

[0044] 아울러, 예를 들어 카바졸기에 형성되는 치환기를 통하여 고분자로의 합성이 상대적으로 용이하기 때문에, 본 발명의 발광 화합물로부터 고분자유기전계발광소자(Polymer Organic Light Emitting Device, POLED)로 개발될 수 있다. 다시 말하면, 전술한 화학식에서 카바졸기와 피리딘기가 단-분자 형태인 것만으로 도시하였으나, 카바졸기를 통하여 고분자 형태의 화합물을 쉽게 제조할 수 있다. 이와 같이 POLED로 활용되는 경우에는 발광층의 효율을 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라, 박막 형성을 위하여 고가 장비를 활용한 진공열증착 방식을 사용하는 저분자 소재와 달리, 고분자 유기 재료를 적절한 용매에 녹여 스핀코팅, 잉크젯, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄 등의 방법을 채택하여 박막을 형성할 수 있는 이점을 가질 수 있다. 특히, POLED로 적용하였을 경우에, 소자의 유기물층(130, 도 1)으로서 전자수송층(HTL, 134)와 발광층(EML, 135)만을 포함하더라도 충분한 효율을 얻을 수 있어서 소자의 구조를 간단하게 구성할 수 있으며 박형 구조가 가능하다는 이점을 아울러 갖게 된다.

[0045] 본 발명에 따른 청색 발광 물질의 합성에 대해서 후술하는 실시예에서 상세하게 설명되어 있다. 하지만, 본 발명에 따른 청색 발광 물질이 후술하는 실시예에 기재된 공정에 의해서만 제조되는 것은 아니라는 점에 유의하여야 할 것이다.

[0046] 계속해서, 본 발명에 따른 청색 발광 물질을 포함하는 유기전계발광소자에 대해서, 다층 구조의 유기전계발광소자의 적층 구조를 개략적으로 도시한 도 1을 참조하면서 설명한다. 도시한 것과 같이, 본 발명의 유기전계발광소자(100)는 기판(SUB, 110)과, 그 상부로 제 1 전극(120), 제 2 전극(122) 및 상기 제 1 및 제 2 전극(120, 122) 사이에 형성되는 유기물층(유기발광층, 130)을 포함한다.

[0047] 제 1 전극(120) 및 제 2 전극(122)은 예를 들어 각각 애노드(anode)와 캐소드(cathode)로 기능하는 부분이다. 제 1 전극(120)은 제 2 전극(122)과 비교해서 일함수(work function)가 큰 물질을 사용한다. 예를 들어, 제 1 전극(120)은 양전하 캐리어(positive-charged carrier)인 정공(hole)을 주입하는데 효과적인 물질로서 금속, 혼합금속, 합금, 금속산화물, 또는 혼합 금속산화물 또는 전도성 고분자 일 수 있다. 구체적으로, 상기 제 1 전극(120)으로는 투명하고 전도성이 양호한 바나듐, 구리, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 인듐주석산화물(indium-tin oxide, ITO), 인듐아연산화물(indium-zinc oxide, IZO), FTO(Fluorine doped tin oxide), ZnO-Ga₂O₃, 또는 ZnO-Al₂O₃, SnO₂-Sb₂O₃ 등과 같은 혼합 금속산화물; 폴리피롤(polypyrrole), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리티오펜(polythiophene) 등의 전도성 고분자; 또는 카본 블랙, 그래핀 등의 세라믹 소재 등의 물질이 사용될 수 있으며, 바람직한 실시예에 따르면 ITO이다.

[0048] 반면, 유기물층(130), 구체적으로 전자주입층(EIL, 138) 상부에 적층되는 제 2 전극(122)은 음전하 캐리어(negative-charged carrier)인 전자(electron)를 주입하는데 효과적인 물질로서 금, 알루미늄, 구리, 은, 또는 이들의 합금; 칼슘/알루미늄 합금, 마그네슘/은 합금, 알루미늄/리튬, 알루미늄/산화리튬 등과 같이 알루미늄, 인듐, 칼슘, 리튬, 바륨, 마그네슘, 칼륨, 납과 같은 금속 및 이들이 조합된 합금; 또는 경우에 따라서는 희토류, 란타넘족(lanthanide), 악티늄족(actinide)에 속하는 금속에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄, 또는 알루미늄/칼슘 합금이다. 제 2 전극(109)은 유기물층(130), 구체적으로 전자주입층(EIL, 138) 상부에 캐소드

형성용 금속을 진공 증착하여 형성된다. 필요한 경우, 제 2 전극(122) 상에 보호막을 형성할 수 있다.

- [0049] 본 발명에 따른 제 1 전극(120) 및 제 2 전극(122)은 각각 진공 증착 등의 방법을 통하여 증착 될 수 있다. 예를 들어 제 1 전극(120)은 진공 증착의 방법을 사용하여 5~400 nm의 두께로 기관(110)의 상부에 형성될 수 있다.
- [0050] 한편, 상기 유기발광층(130)은 발광효율을 극대화하기 위해, 다층 구조를 가질 수 있다. 일례로, 유기발광층(130)은 제 1 전극(120)으로부터 순차적으로 정공주입층(hole injection layer; HTL, 133), 정공수송층(hole transport layer; HTL, 134), 발광층(emitting layer; EML, 135), 전자수송층(electron transport layer; ETL, 136) 및 전자주입층(electron injection layer; EIL, 138)으로 구성될 수 있다. 이때, 본 발명에 따라 합성된 발광 화합물은 예를 들어, 발광층(135)의 호스트로서는 물론이고, 정공주입층(132), 정공수송층(134), 전자수송층(136) 및 전자주입층(138)의 발광 물질로도 활용될 수 있다.
- [0051] 만약, 본 발명에 따른 발광 화합물이 유기전계발광소자(100)를 구성하는 발광층(EML, 135)을 포함하는 유기물층(130)에 사용되는 경우, 진공 증착법이나 용액 도포법에 의하여 유기물층(130)을 형성할 수 있다. 일례로, 용액 도포법으로는 스핀 코팅, 딥-코팅, 잉크젯 프린팅 등을 들 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명에 따른 유기전계발광소자(100)에서의 유기물층(130)에 대해서 보다 상세하게 살펴본다.
- [0052] 먼저, 제 1 전극(210)과 발광층(135) 사이에 적층되는 정공주입층(HIL, 132)은 제 1 전극(210)으로 사용되는 ITO와, 정공수송층(HTL, 134)으로 사용되는 유기물질 사이의 계면 특성을 개선할 뿐만 아니라 그 표면이 평탄하지 않은 ITO의 상부에 도포되어 ITO의 표면을 부드럽게 만들어주는 기능을 한다. 예를 들어 정공주입층(HIL, 132)은 제 1 전극(120)으로 사용될 수 있는 ITO의 일함수 수준과 정공수송층(HTL, 134)의 HOMO 수준의 차이를 조절하기 위하여 ITO의 일함수 수준과 정공수송층(HTL, 134)의 HOMO 수준의 중간값을 가지는 물질로서, 특히 적절한 전도성을 갖는 물질을 선택한다. 본 발명과 관련하여 정공주입층(HIL, 132)을 구성하는 물질로서 본 발명에 따라 합성된 발광 화합물이 사용될 수 있다. 그 외에도 정공주입층(HIL, 132)을 구성하는 종래의 물질이 사용될 수 있는데, 예를 들어, copper phthalocyanine(CuPc), N,N'-dinaphthyl-N,N'-phenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine, (NPD), 4,4',4''-tris[methylphenyl(phenyl)amino] triphenyl amine(m-MTDATA), 4,4',4''-tris[1-naphthyl(phenyl)amino] triphenyl amine(1-TNATA), 4,4',4''-tris[2-naphthyl(phenyl)amino] triphenyl amine(2-TNATA), 1,3,5-tris[N-(4-diphenylaminophenyl)phenylamino] benzene(p-DPA-TDAB) 등과 같은 방향족 아민류는 물론이고, 4,4'-bis[N-[4-{N,N-bis(3-methylphenyl)amino}phenyl]-N-phenylamino]biphenyl (DNTPD), hexaazatriphenylene-hexacarbonitrile (HAT-CN) 등의 화합물, 전도성 고분자로서의 폴리티오펜 유도체인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)(PEDOT)를 사용할 수 있다. 정공주입층(HIL, 132)은 예를 들어 10 ~ 300 Å의 두께로 제 1 전극(120)의 상부에 코팅될 수 있다.
- [0053] 한편, 정공주입층(HIL, 132)의 상부에는 정공주입층(HIL, 132)을 통하여 들어온 정공을 안정적으로 발광층(135)으로 공급할 수 있도록 정공수송층(HTL, 134)이 형성되는데, 정공이 원활하게 수송, 전달될 수 있도록 정공수송층(HTL, 134)의 HOMO 수준이 발광층(135)의 HOMO 수준보다 높은 물질이 선택된다. 본 발명과 관련해서 합성된 청색 발광 화합물이 정공수송층(HTL, 134)에 사용될 수도 있다. 그 외에도 정공수송층(HTL, 134)에 사용 가능한 물질로는 N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1'-diphenyl-4,4'-diamine(TPD), N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-biphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine(TPB), N, N'-di(naphthalene-1-yl)-N, N'-diphenyl-benzidine, (NPB), 트리페닐아민(TPA), bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl](4-methylphenyl) methane(MPMP), N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine(TTB), N,N'-bis(4-methylphenyl)-N,N'-bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-diamine(ETPD) 등과 같은 저분자 정공 전달 물질과; 폴리비닐카바졸, 폴리아닐린, (페닐메닐)폴리실란 등의 고분자 정공 전달 물질이 사용될 수 있다. 예를 들면, 정공수송층(HTL, 134)으로 NPB를 사용할 수 있는데, 정공수송층(HTL, 134)은 약 10~100 nm의 두께로 정공주입층(HIL, 132)의 상부로 증착될 수 있다.
- [0054] 한편, 정공수송층(HTL, 134) 상부로 적층되는 발광층(EML, 135)으로는 본 발명에 따른 발광 물질이 사용될 수 있다. 만약, 본 발명에 따라 합성된 발광 물질이 발광층(EML, 135)의 호스트로 사용되는 경우에, 필요에 따라 적절한 도펀트(dopant)를 약 10 ~ 30 중량% 함유할 수 있다. 유기전계발광소자(130)의 발광층(135)의 도펀트로 사용되는 종래의 도펀트를 사용할 수 있으며, 예를 들어 청색 인광 소재인 FIrpic (Iridium (III) bis[2-2',4'-difluorophenylpyridinato-N,C2']picolinate)을 사용할 수 있다. 필요에 따라 다른 적절한 호스트 물질이 본 발명의 발광 물질과 함께 사용될 수 있다.
- [0055] 반면, 만약 본 발명에 따라 합성된 발광 화합물이 발광층(135) 이외의 다른 유기물층, 예를 들어 정공수송층

(HTL, 134)에 사용되는 경우라면, 종래의 청색 호스트 물질이 발광층(135)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 발광층(135)에는 색순도 변화와 소광 현상과 같은 에너지 소실 과정을 억제하여 발광 효율을 증가시킬 수 있도록 발광 물질인 호스트(host)가 포함된다. 이 경우에 발광층(135)에 포함되는 호스트로는 형광 특성의 호스트와 인광 특성의 호스트를 모두 포함할 수 있으나, 바람직하게는 인광 특성을 갖는 호스트이다. 예를 들어, 4,4'-N,N-디카바졸-비페닐(4,4'-N,N-dicarbazole-biphenyl, CBP), N,N-디카바조일-3,5-벤젠(N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene, mCP) 등과 같은 인광 호스트가 사용될 수 있다. 바람직한 실시 양태에 따르면, 발광층(135)은 대략 5~200 nm, 바람직하게는 50~10nm의 두께로 정공 수송층(HTL, 134)의 상부로 적층될 수 있다.

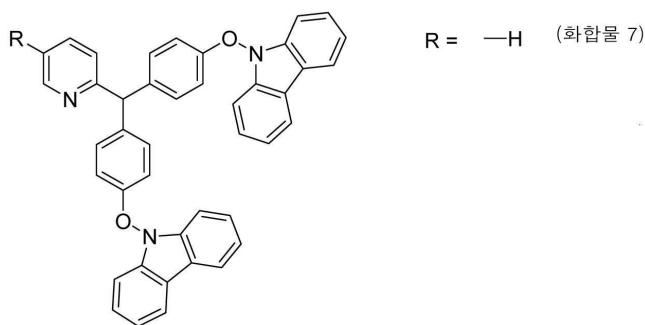
[0056] 한편, 발광층(135)과 제 2 전극(122) 사이에는 정공주입층(HIL, 132) 및 정공수송층(HTL, 134)에 대응될 수 있는 전자주입층(EIL, 138) 및 전자수송층(ETL, 136)이 형성된다. 전자주입층(EIL, 138)은 원활한 전자 주입을 유도하기 위한 것으로, 예를 들면 본 발명에 따라 제조되는 발광 물질이 사용될 수 있다. 또는 전자주입층(EIL, 138)로 LiF, BaF₂, CsF 등과 같이 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속 이온 형태가 사용될 수 있다. 이들 금속 양이온에 의하여 전자수송층(ETL, 136)에 대한 도핑을 유도할 수 있도록 구성될 수 있다.

[0057] 또한, 전자수송층(ETL, 136)은 주로 전자를 끌어당기는 화학 성분이 포함된 재료로 구성되는데, 이를 위해서는 높은 전자 이동도가 요구되며 원활한 전자 수송을 통하여 발광층(EML, 135)으로 전자를 안정적으로 공급하는데, 적절한 전자받개 성분을 사용하여 전자 이동도를 향상시키는 것이 좋다. 이를 위해서 본 발명에 따라 합성된 발광 물질이 전자수송층(ETL, 136)에 사용될 수도 있으며, 종래 전자수송층(ETL, 136)으로 사용된 성분이 포함될 수 있다. 일례로, Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum(Alq₃), 9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(DDPA), 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butyl)-1,3,4-oxadiazole(PBD), 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butyl)-1,2,4-triazole(TAZ)과 같은 아졸 화합물; phenylquinoxaline 등을 포함한다. 전자수송층(ETL, 136)은 예를 들면 5~150 nm의 두께로 발광층(EML, 135)의 상부에 적층될 수 있다.

[0058] 한편, 도면으로는 표시하지 않았으나, 정공주입층(HIL, 132) 및 정공수송층(HTL, 134)을 경유하여 유입된 정공이 발광층(135)을 지나 제 2 전극(122)으로 진행되는 경우에 소자의 수명과 효율에 감소를 가져올 수 있다. 이를 방지하기 위하여, 발광층(EML, 135)과 전자수송층(ETL, 136) 사이에 HOMO 수준이 매우 낮은 정공차단층(hole blocking layer, HBL)을 구성할 수 있다. 예를 들어 정공차단층(HBL)에 사용될 수 있는 물질로는 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(BCP)을 들 수 있으며, 대략 5~150 nm의 두께로 발광층(EML, 135)의 상부에 증착될 수 있다.

[0059] 이하, 예시적인 실시예를 통하여, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 결코 아니다.

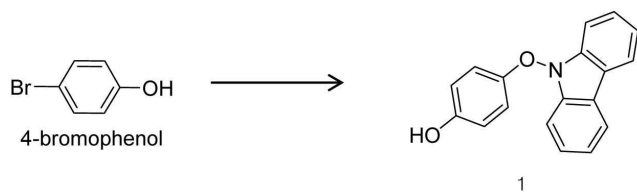
[0060] 합성예 1



[0061] 의 합성

[0062] (1) 중간체 1의 합성

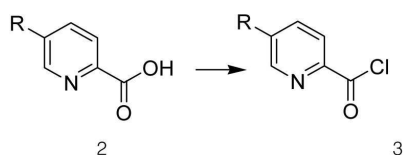
반응식 1



4-Bromophenol (1eq)을 THF 용매 20L에 용해 시켰다. 그 후 -78°C 온도에서 $n\text{-BuLi}$ (1.5eq)을 첨가한 후 교반 하였다. 저온 상태에서 9-H-fluorene-9-one (1.5eq)을 서서히 첨가한 후 12시간 Reflux 상태에서 교반하였다. 그 후 교반 온도를 상온으로 서서히 올리고 메틸렌클로라이드 용매 200 ml를 사용하여 추출한 다음, 크로마토그래피를 사용하여 9-H-fluorene-9-quinone(화합물 1)을 얻었다.

(2) 중간체 3의 합성

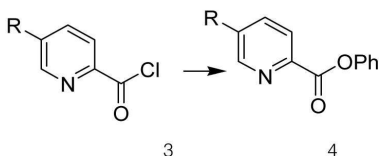
반응식 2



본 실시예에서는 상기 반응식 2에서 R이 수소인 치환되지 않은 피콜린산(Picolinic acid, 화합물 2, 25g)을 벤젠 200 ml에 용해시킨 후 0°C 에서 SOCl_2 (10 ml)을 첨가한 후 12시간 Reflux를 시키면서 교반하였다. 교반한 후 메틸렌 클로라이드로 추출하여, picolinoyl acid(화합물 3)를 약 60% 수득물로 얻었다 (6.7g)

(3) 중간체 4의 합성

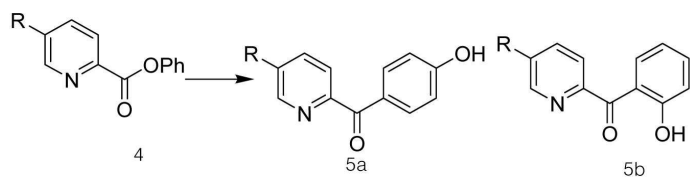
반응식 3



위에서 얻어진 화합물 3을 Ar 기체 조건하에서 메틸렌클로라이드 20 ml에 용해시킨 후 트레에틸아민 18 ml를 0°C 에서 주입시킨 후 상온에서 3시간 동안 교반시킨다. 그 후 물, 메틸렌클로라이드를 사용하여 추출한 다음, 소듐설퍼네이트(Na_2SO_4)로 수분을 제거하고, 메틸렌클로라이드/헥센 용매를 사용하여 화합물 4를 50%의 수득물로 얻었다.

(4) 중간체 5의 합성

반응식 4

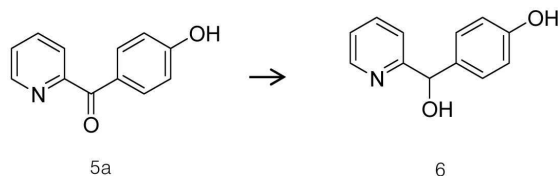


위에서 얻어진 화합물 4(10g)을 160°C 의 저온상태에서 AlCl_3 (21g)을 주입시킨 후 4시간 동안 교반하였다. 그 후 3N HCl과 메틸렌클로라이드 200 ml로 추출한 후 소듐설퍼네이트 (Na_2SO_4)로 수분을 제거하고 크로마토그래피

칼럼을 이용 (헥산/에틸아세테이트 = 7:3)하여 분류하여, 5a 화합물과 5b 화합물의 상이한 이성질체 화합물을 얻었다.

(5) 중간체 6의 합성

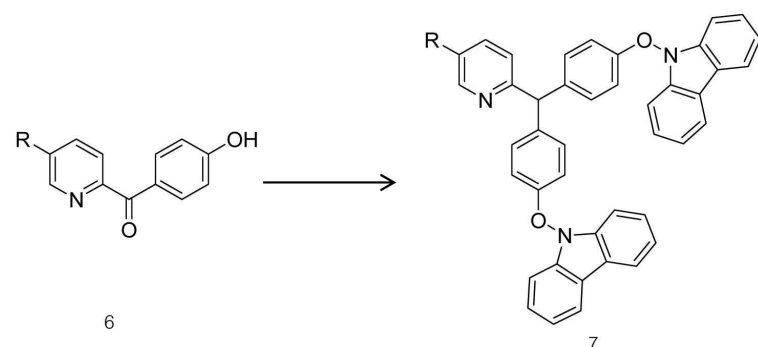
반응식 5



위에서 합성된 화합물 5a를 메탄올 30 ml에 용해시킨 후 NaBH₄ (2.5g)을 0℃에서 첨가시킨 후 상온에서 약 3시간 동안 교반하였다. 이를 AcOH 용매 50 ml로 중성화시킨 후 MeOH를 제거 하고 H₂O 30 ml와 메틸렌클로라이드 150 ml를 통하여 중간체 화합물 6을 얻었다.

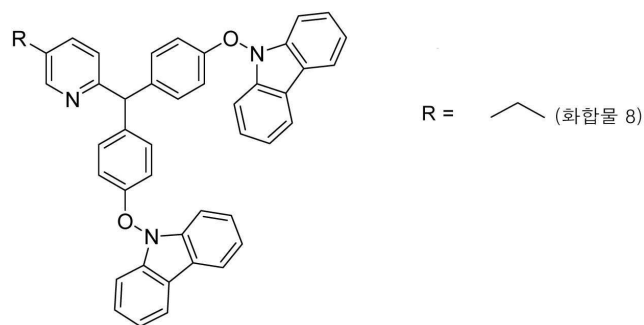
(6) 화합물 7의 합성

반응식 6



중간체 화합물 6 (4-hydroxyphenyl)(pyridin-2-yl)methanone과, 위 (1)에서 합성된 화합물 1을 1:2 정도의 비율로 혼합한 후 0℃로 온도를 저온 상태로 유지시킨 후 85% H₃PO₄용액 20 ml를 서서히 주입시킨다. 용매 주입 후 상온으로 온도를 올려 주면서 2시간 동안 교반한다. 그 후 100℃에서 2시간 동안 가열시킨 후 15℃로 온도를 내려주고 30% NaOH (20 ml)로 중화 시킨 후 필터와 에틸아세테이트 용매를 통하여 재결정하여 30%의 화합물 7을 얻었다. 도 2는 본 합성예에 따라 제조된 화합물에 대한 NMR 분석 결과로서, 화합물 7로 표시되는 화합물이 최종적으로 합성되었음을 확인하였다.

합성예 2

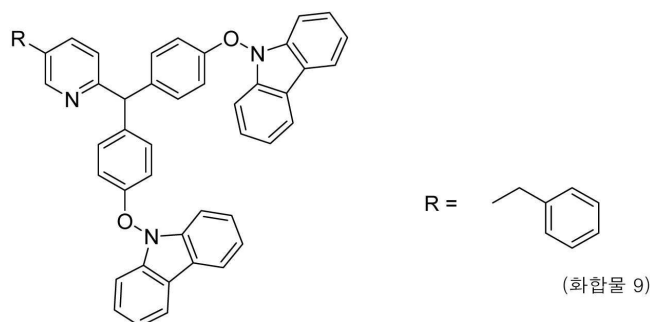


의 합성

위 합성예 1에 기재된 반응과 비교해서, 에틸기로 치환된 피콜린산을 사용한 것을 제외하고, 합성예 1의 절차를

반복하여, 화합물 8을 얻었다. 도 3은 본 합성예에 따라 제조된 화합물에 대한 NMR 분석 결과로서, 화합물 8로 표시되는 화합물이 최종적으로 합성되었음을 확인하였다.

[0089] 합성예 3



의 합성

위 합성예 1에 기재된 반응과 비교해서, 에틸벤젠으로 치환된 피콜린산을 사용한 것을 제외하고, 합성예 1의 절차를 반복하여, 화합물 9를 얻었다. 도 4는 본 합성예에 따라 제조된 화합물에 대한 NMR 분석 결과로서, 화합물 9로 표시되는 화합물이 최종적으로 합성되었음을 확인하였다.

[0092] 실시예 1: 화합물 7을 이용한 발광 소자 제작

위 합성예 1에서 제조된 화합물 7을 사용하여 유기전계발광소자를 제조하였다. 면저항이 30Ω이고 1.08 mm 두께를 가지며 광투과율이 80% 이상인 ITO 유리를 2 cm x 2cm의 크기로 절단한 후, 식각액을 이용하여 ITO층을 일부 분 제거하였다. 또한 ITO 유리를 MeOH/Acetone/IPA 순으로 각각 15분씩 초음파 세정기로 세척한 후 이온수로 세척하고, 230℃ 조건에서 30분간 어닐링을 통하여 건조하였다. 합성예 1에서 제조된 화합물 7을 테트라클로로에탄 용매에 용해시키고 이를 진공증착기를 통하여 열증착법으로 Al을 진공증착하여 (ITO/화합물 7/Al)의 발광 소자를 제작하였다. ITO와 Al에 전원을 인가시켜 발광층 재료로 비교 평가하였다.

[0094] 실시예 2: 화합물 8을 이용한 발광 소자 제작

화합물 7 대신에 위 합성예 2에서 제조된 화합물 8을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 절차를 반복하여, (ITO/화합물 8/Al) 발광 소자를 제작하였다.

[0096] 실시예 3: 화합물 9를 이용한 발광 소자 제작

화합물 7 대신에 위 합성예 3에서 제조된 화합물 9를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 절차를 반복하여, (ITO/화합물 9/Al) 발광 소자를 제작하였다.

[0098] 실시예 4: 화합물 7:Firpic을 이용한 발광 소자 제작

실시예 1에서 사용된 화합물 7에 청색 도판트로 사용되는 Firpic (Bis[4,6-difluorophenyl]pyridinatoN,C2}(picolnato)iridium(III))을 90:10의 비율로 혼합하여 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복하여, (ITO/화합물 7:Firpic/Al)의 발광 소자를 제작하였다.

[0100] 실시예 5: 화합물 8:Firpic을 이용한 발광 소자 제작

실시예 2에서 사용된 화합물 8에 청색 도판트로 사용되는 Firpic (Bis[4,6-difluorophenyl]pyridinatoN,C2}(picolnato)iridium(III))을 90:10의 비율로 혼합하여 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복하여, (ITO/화합물 8:Firpic/Al)의 발광 소자를 제작하였다.

[0102] 실시예 6: 화합물 9:Firpic을 이용한 발광 소자 제작

[0103] 실시예 3에서 사용된 화합물 9에 청색 도판트로 사용되는 Firpic (Bis[4,6-difluorophenyl]pyridinatoN,C2}(picolnato)iridium(III))을 90:10의 비율로 혼합하여 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복하여, (ITO/화합물 9:Firpic/Al)의 발광 소자를 제작하였다.

[0104] 비교예 1: CBP를 이용한 발광 소자 제작

[0105] 실시예 1에서 사용된 화합물 7대신에, 청색 인광 소자로 사용되는 CBP 화합물 (4,4'-di(9H-carbazol-9yl)biphenyl)을 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복하여, (ITO/CBP/Al)의 발광 소자를 제작하였다.

[0106] 비교예 2: CBP:Firpic을 이용한 발광 소자 제작

[0107] 비교예 1에서 사용된 CBP에 청색 도판트로 사용되는 Firpic (Bis[4,6-difluorophenyl]pyridinatoN,C2}(picolnato)iridium(III))을 90:10의 비율로 혼합하여 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복하여, (ITO/CBP:Firpic/Al)의 발광 소자를 제작하였다.

[0108] 실험예 1

[0109] (1) 발광 물질을 단독 사용한 발광 소자의 구동 특성 측정

[0110] 전술한 실시예 1 내지 3과 비교예 1에 따라, 각각 화합물 7, 화합물 8, 화합물 9 및 CBP를 단독으로 사용한 발광 소자의 ITO와 Al에 전원을 인가시켜 구동 특성 및 발광 효율을 측정하였다. 측정 결과가 하기 표 1에 표시되어 있으며, 본 실험예에 따른 I-V-A 측정 결과가 도 5에 도시되어 있다.

표 1

[0111] 발광 물질 단독 사용한 발광 소자의 구동 특성

실시예	물질	전류밀도(ma/cm ²)	구동전압(V)	발광효율(cd/A)
1	화합물 7	10	5.2	5.4
2	화합물 8	10	5.1	5.1
3	화합물 9	10	4.8	5.7
비교예 1	CBP	10	6.3	4.5

[0112] (2) Firpic과 혼합한 발광 소자의 구동 특성

[0113] 전술한 실시예 4 내지 6과 비교예 2에 따라, 각각 화합물 7, 화합물 8, 화합물 9 및 CBP에 Firpic을 혼합하여 제작된 발광 소자의 전극에 전원을 인가하여 발광 특성을 측정하였다. 측정 결과가 하기 표 2에 표시되어 있다.

표 2

[0114] Firpic과 혼합 사용한 발광 소자의 구동 특성

실시예	물질	전류밀도(ma/cm ²)	구동전압(V)	발광효율(cd/A)
4	화합물 7:Firpic	10	4.8	5.7
5	화합물 8:Firpic	10	4.6	5.5
6	화합물 9:Firpic	10	4.4	5.8
비교예 2	CBP:Firpic	10	5.3	5.2

[0115] 표 1 및, 표 2 및 도 5에서 알 수 있는 것처럼, 본 발명에 따라 합성된 화합물을 채택한 발광 소자는 종래 사용된 CBP를 적용한 발광 소자에 비하여 낮은 구동 전압을 가지기 때문에, 소자를 열화시키지 않으므로 소자의 수명을 향상시킬 수 있다. 또한, 발광 효율에서도 우수한 특성을 갖는다.

[0116] 실험예 2: 발광 소자의 발광 특성

[0117] 본 실험예에서는 실시예 1~3 및 비교실시예 1에서 제조된 발광 소자에 대하여 PL(photoluminescence)을 측정하였다. 그 결과가 도 6에 도시되어 있다. 도시된 것과 같이, 본 발명에 따라 합성된 발광 화합물은 청색 파장 영역에서 최대 발광을 보였으며, 종래 청색 인광 화합물로 사용된 CBP와 비교해서 발광이 크게 향상되었음을 확인하였다.

[0118] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

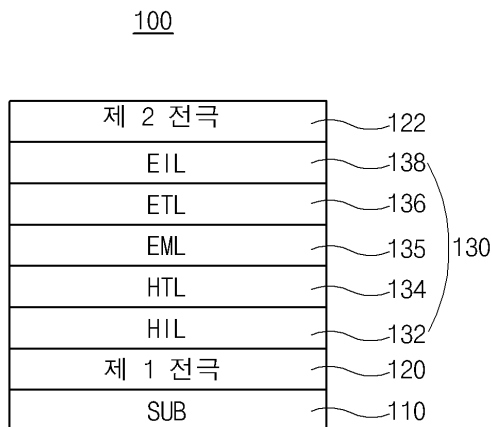
부호의 설명

[0119]

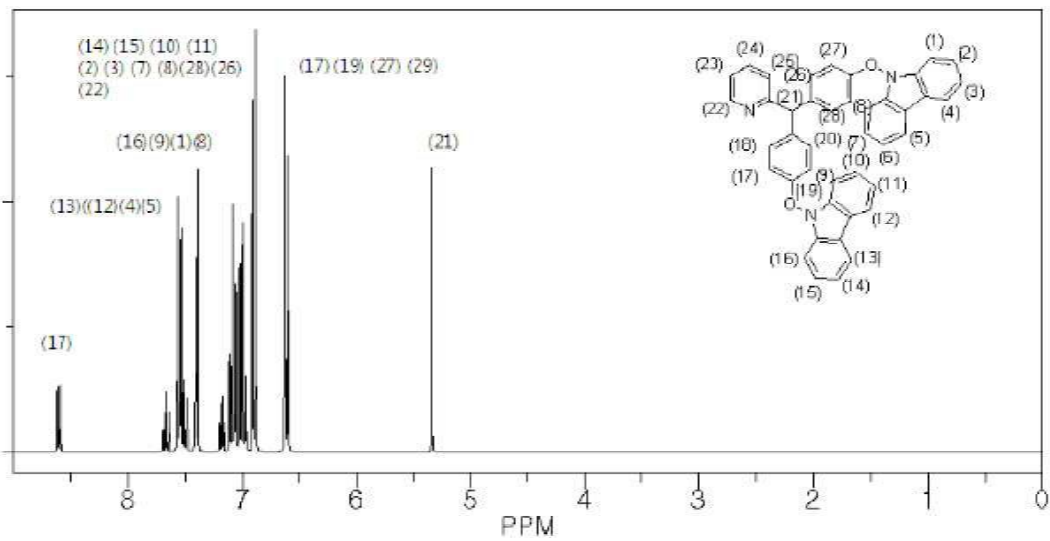
100: 유기전계발광소자	110: 기판
120: 제 1 전극	122: 제 2 전극
130: 유기물층	132: 정공주입층
134: 정공수송층	135: 발광층
136: 전자수송층	138: 전자주입층

도면

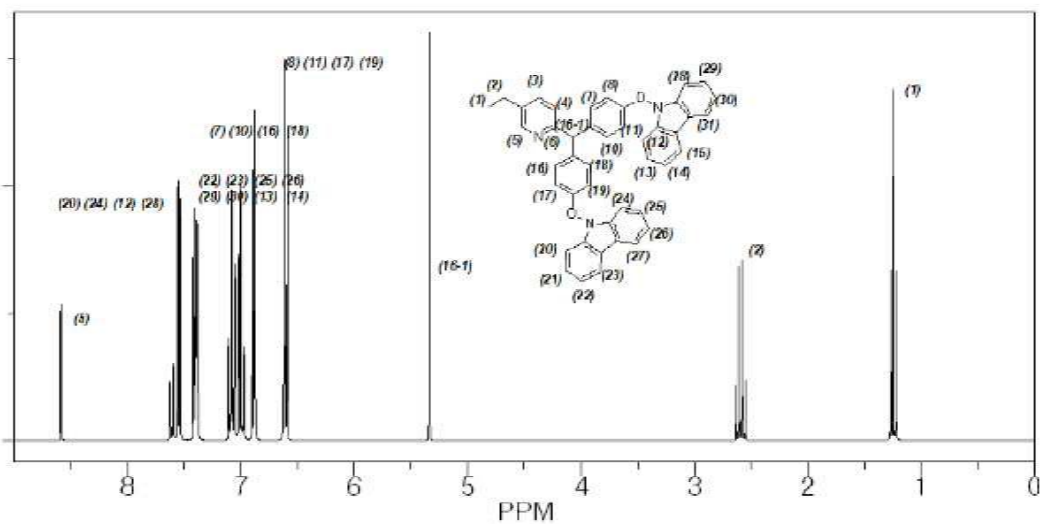
도면1



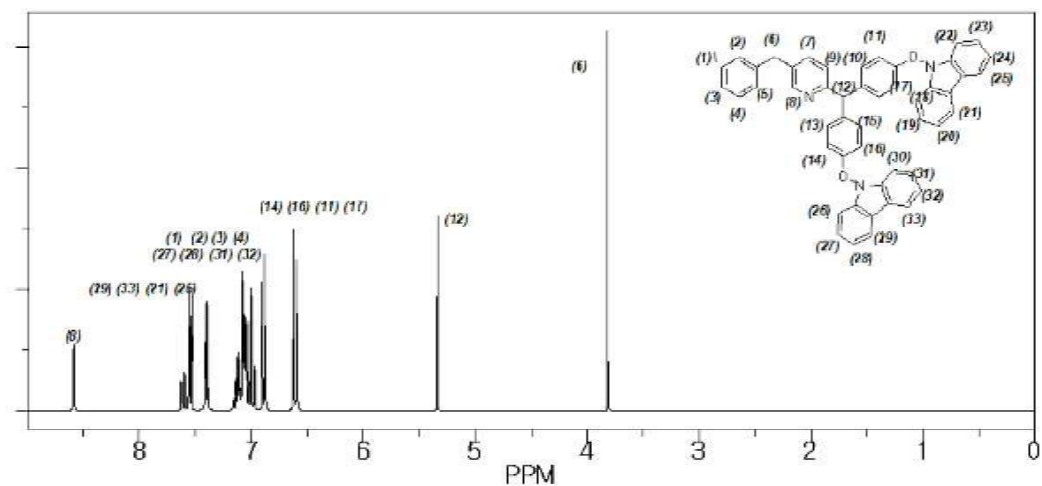
도면2



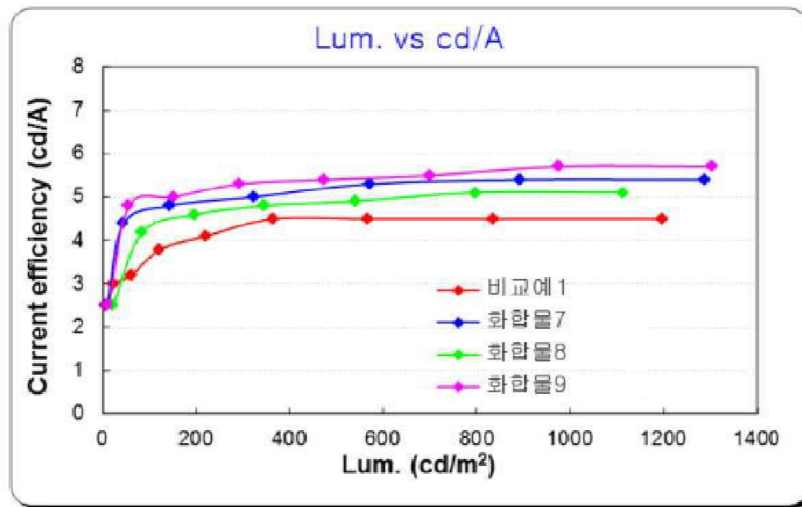
도면3



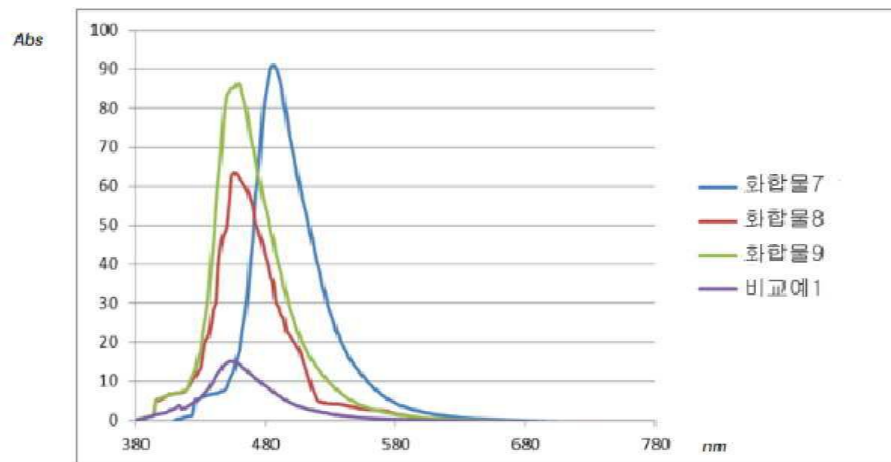
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	蓝色发光化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020140065882A	公开(公告)日	2014-05-30
申请号	KR1020120132888	申请日	2012-11-22
[标]申请(专利权)人(译)	乐金显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司		
[标]发明人	KIM YOUNG JU 김영주		
发明人	김영주		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/0067 C07D209/82		
其他公开文献	KR101957149B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

发光化合物本发明涉及一种发光化合物，其具有大的带隙，并且例如，通过使用具有吡啶和咔唑基团的共轭分子能够发射蓝光。本发明的化合物能够用作有机电致发光器件的发光层的主体，并且除了发光层之外还能够应用于不同的有机层。例如，本发明的共轭化合物能够用作诸如空穴注入层或空穴传输层等的材料，因为通过包含具有高的咔唑基团，共轭化合物显示出优异的空穴注入和传输能力。空穴传输能力。特别地，本发明的发光化合物能够实现全色实施和聚合物发光二极管 (POLED) ，因为发光化合物具有高亮度和高效率的蓝色发光性质。

