



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월24일

(11) 등록번호 10-1530236

(24) 등록일자 2015년06월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2014-0144295(분할)

(22) 출원일자

2014년10월23일

심사청구일자

2014년10월23일

(65) 공개번호

10-2014-0131898

(43) 공개일자

2014년11월14일

(62) 원출원

특허 10-2012-0004831

원출원일자

2012년01월16일

심사청구일자

2013년09월03일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100007552 A

KR1020110071127 A

(73) 특허권자

롭엔드하스전자재료코리아유한회사

충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)

(72) 발명자

이효정

경기도 화성시 석우동 예당마을 우미린데일풍경채

아파트

김영길

경기 수원시 장안구 서부로 2193, 304호 (율전동,

제일오피스텔)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 10 항

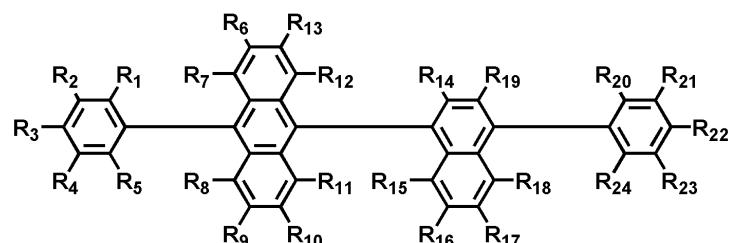
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 유기전기발광화합물을 발광재료로서 채용하고 있는 유기전기발광소자

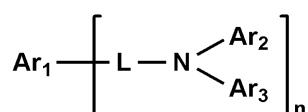
(57) 요약

본 발명은 기판 상의 양극과 음극 사이에 유기물층이 삽입된 유기전기발광소자에 있어서, 유기물층에 하기 화학식 1의 호스트 화합물로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상과 하기 화학식 2의 도판트 화합물로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상이 함유된 발광층을 포함하는 유기전기발광소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 유기전기발광소자는 장수명, 고효율 및 고휘도 특성을 나타내고, 색순도가 좋으며, 구동전압을 낮추면서, 향상된 소자의 안정성을 나타낸다.

[화학식 1]



[화학식 2]



(72) 발명자

신효님

경기도 성남시 분당구 삼평동 봇들마을2단지 더이
지더원

이경주

서울 마포구 새창로8길 72, 210동 1001호 (도화동,
현대홈타운)

조영준

경기도 성남시 분당구 삼평동 봇들마을2단지 더이
지더원

권혁주

서울 강남구 학동로68길 29, 105동 2003호 (
삼성동, 삼성동힐스테이트1단지아파트)

김봉옥

서울 강남구 삼성로111길 8, 208동 401호 (삼성동,
삼성동힐스테이트2단지아파트)

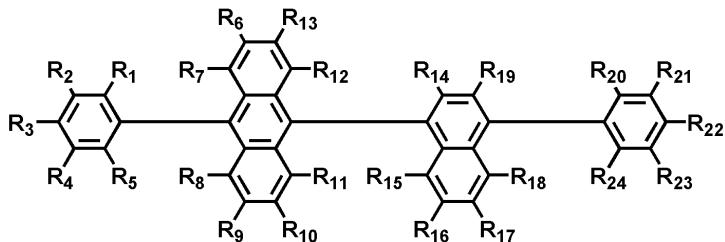
명세서

청구범위

청구항 1

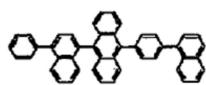
기판 상의 양극과 음극 사이에 유기물층이 삽입된 유기전기발광소자에 있어서, 상기 유기물층은 하기 화학식 1의 호스트 화합물로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상과 하기 화학식 2의 도판트 화합물로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상이 함유된 발광층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

[화학식 1]



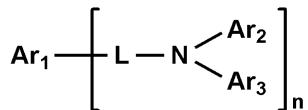
[상기 화학식 1에서,

R₁ 내지 R₂₄는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헥테로아릴, -SiR₃₁R₃₂R₃₃, 시아노 또는 하이드록시이고; R₃₁ 내지 R₃₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헥테로아릴이며, 단 상기 화학식 1에서 화학식



의 화합물은 제외된다.]

[화학식 2]



[상기 화학식 2에서,

Ar₁은 치환 또는 비치환된 파이렌, 또는 치환 또는 비치환된 크라이센이고; L은 단일결합, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이며; Ar₂ 및 Ar₃은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않은 (C₂-C₁₂)알킬렌 또는 (C₂-C₁₂)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있고; n은 1 또는 2의 정수이며, n이 2인 경우 동일하거나 상이할 수 있다.]

청구항 2

제1항에 있어서,

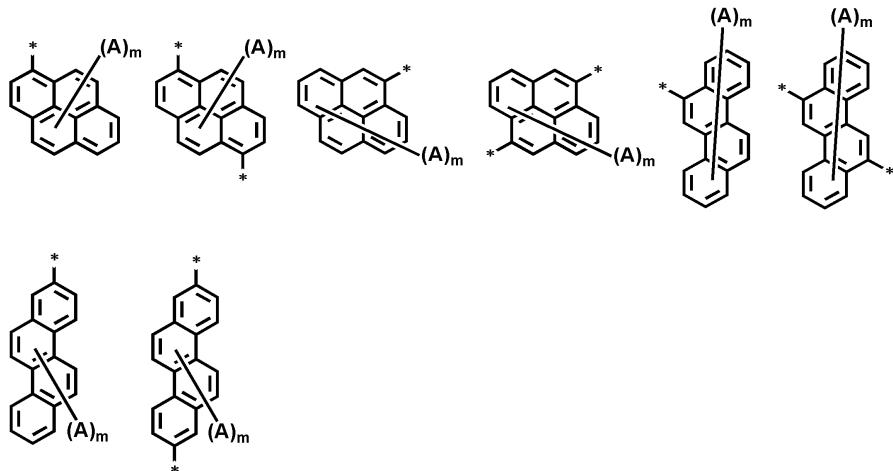
상기 R₁ 내지 R₂₄, R₃₁ 내지 R₃₃, Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃에 더 치환되는 치환기는 서로 독립적으로 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, 할로겐으로 치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헥테로아릴, (C6-C30)아릴로 치환된 (C3-C30)헥테로아릴, (C3-C30)헥테로아릴로 치환된 (C6-C30)아릴, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C6-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, 디(C1-C30)알킬아미노, 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 카르복실, 니트로 및 히드록시로 이루

어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Ar_1 은 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

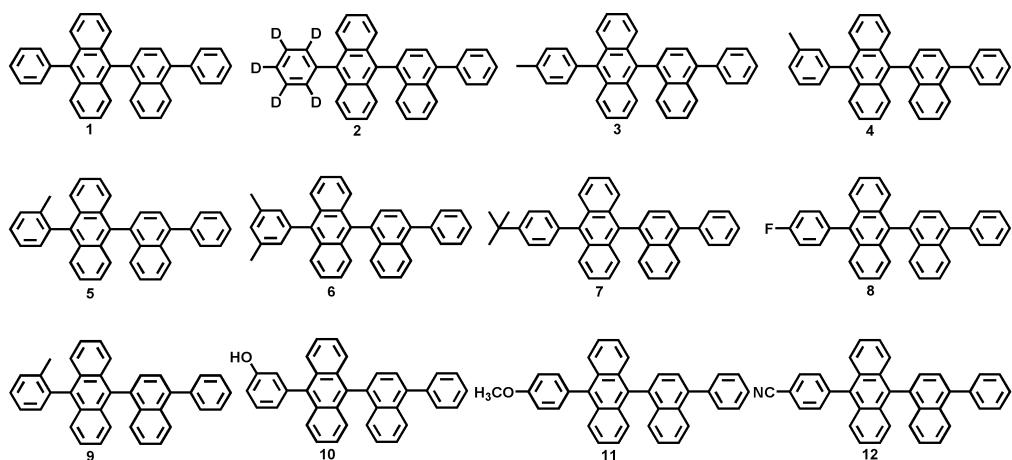


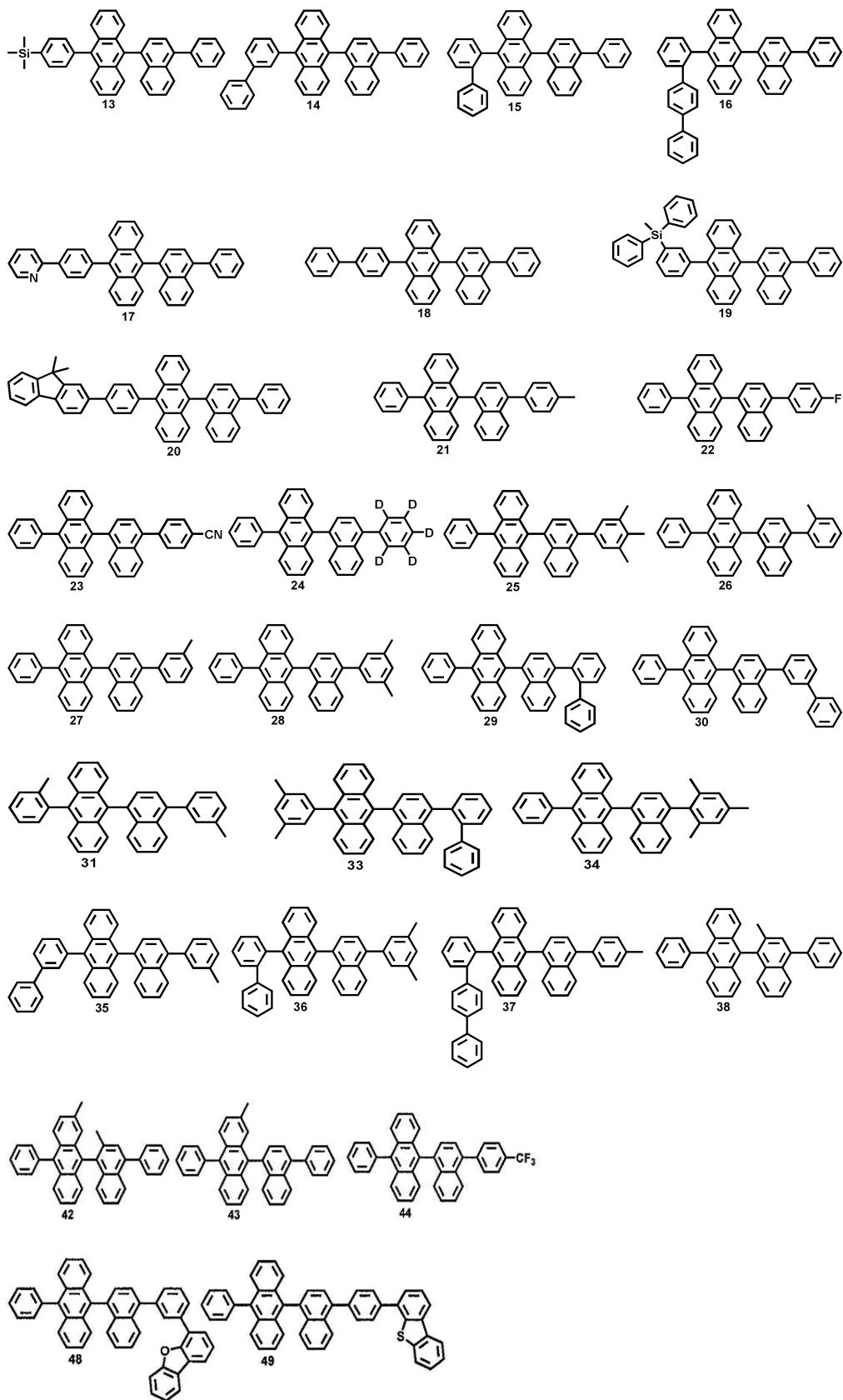
[상기 A는 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, 할로겐으로 치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헥테로아릴, (C6-C30)아릴로 치환된 (C3-C30)헥테로아릴, (C3-C30)헥테로아릴로 치환된 (C6-C30)아릴, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C6-C30)알카닐, 시아노, 카바졸릴, 디(C1-C30)알킬아미노, 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 카르복실, 니트로 또는 히드록시이고; m은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.]

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 호스트 화합물은 하기 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

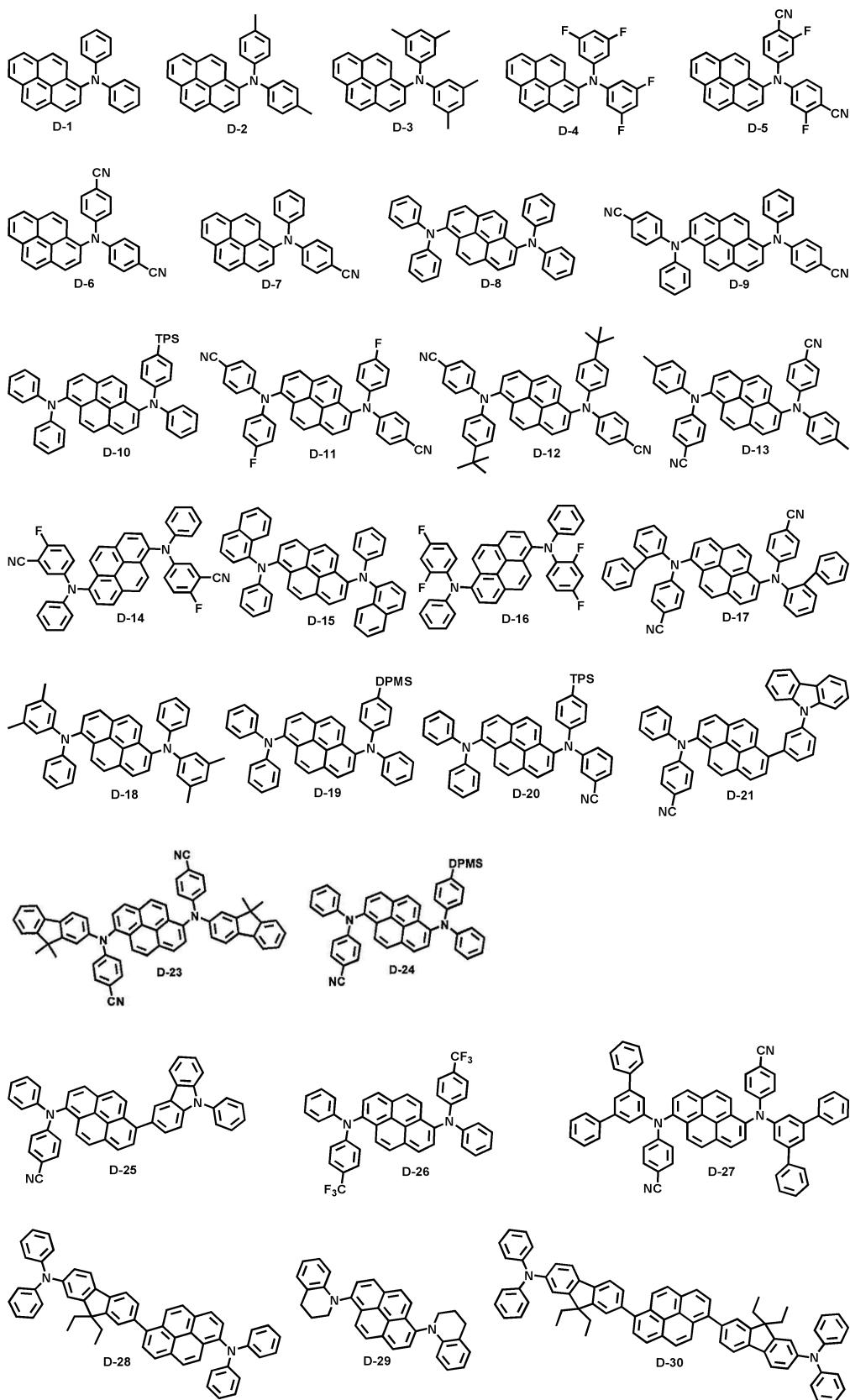


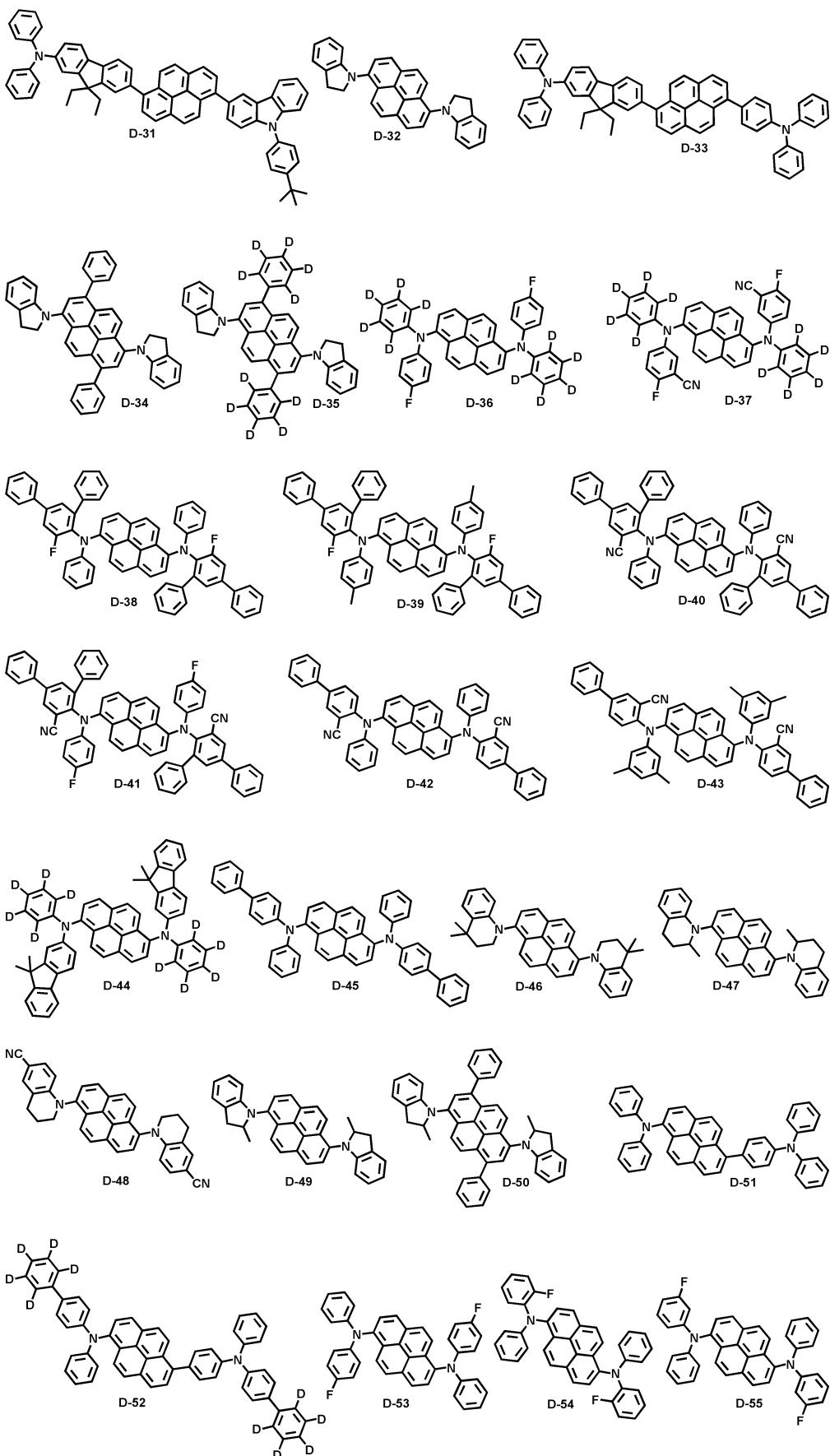


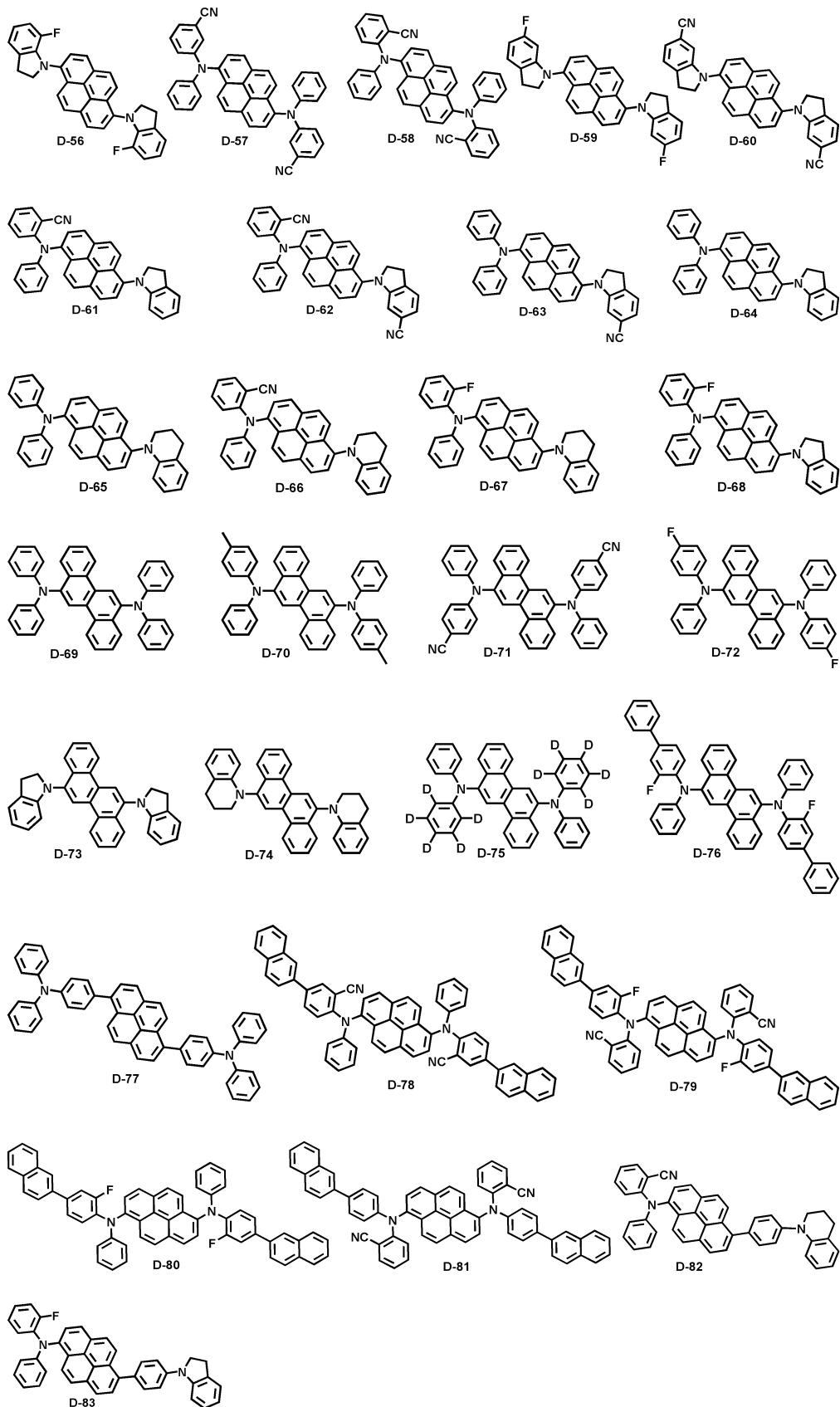
청구항 5

제1항에 있어서,

상기 도판트 화합물은 하기 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.







청구항 6

제1항에 있어서,

상기 발광영역의 호스트에 대하여 도판트의 도핑 농도가 1 내지 10중량%인 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 유기물층이 아릴아민계 화합물 및 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 아민계 화합물(A); 1족, 2족, 4주기 전이금속, 5주기 전이금속, 란탄계열 금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 금속을 포함하는 착체화합물(B); 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 유기물층에 청색, 적색 또는 녹색 발광을 하는 유기발광층 하나 이상을 더 포함하여 백색 발광을 하는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

청구항 10

제1항에 있어서,

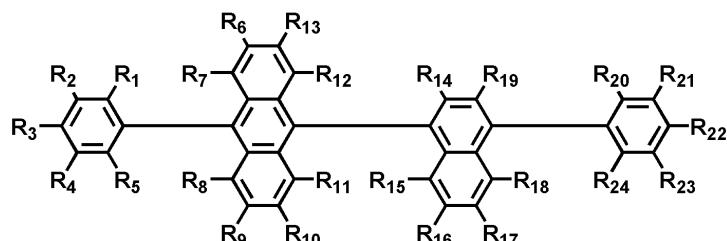
한 쌍의 전극 중 하나 이상의 내측표면에 환원성 도판트와 유기물의 혼합영역 또는 산화성 도판트와 유기물의 혼합영역이 배치되는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

발명의 설명

기술 분야

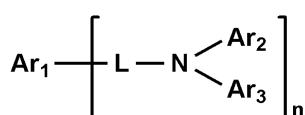
[0001] 본 발명은 기판 상의 양극과 음극 사이에 유기물층이 삽입된 유기전기발광소자에 있어서, 상기 유기물층은 하기 화학식 1의 호스트 화합물로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상과 하기 화학식 2의 도판트 화합물로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상이 함유된 발광층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자에 관한 것이다.

[0002] [화학식 1]



[0003]

[화학식 2]



[0005]

배경기술

[0006] 표시 소자 중, 전기 발광 소자(electroluminescence device: EL device)는 자체 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있으며, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였다[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

[0007] 유기 EL 소자는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기막에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 훨 수 있는(flexible) 투명 기판 위에 도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 EL 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 또한 유기 EL 소자는 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 사람들의 많은 관심의 대상이 되고 있다. 여기서 유기 EL 소자를 제작하는 과정을 간단히 살펴보면,

(1) 먼저, 투명기판 위에 양극 물질을 입힌다. 양극 물질로는 흔히 ITO(indium tin oxide)가 쓰인다.

[0009] (2) 그 위에 정공주입층(HIL:hole injecting layer)을 입힌다. 정공주입층으로는 주로 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine(CuPc))을 10nm 내지 30nm 두께로 입힌다.

[0010] (3) 그런 다음, 정공전달층(HTL:hole transport layer)을 도입한다. 이러한 정공전달층으로는 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N=phenylamino]-biphenyl(NPB)을 30nm 내지 60nm 정도 증착하여 입힌다.

[0011] (4) 그 위에 유기발광층 (organic emitting layer)을 형성한다. 이때 필요에 따라 도판트(dopant)를 첨가한다. 녹색(green) 발광의 경우 흔히 유기발광층으로 트리스(8-하이드록시퀴놀레이트)알루미늄(Alq₃)(tris(8-hydroxyquinolatealuminum)을 두께 30nm 내지 60nm 정도 증착하며 도판트로는 MQD(N-메틸퀴나크리돈)(N-Methylquinacridone)를 많이 쓴다.

[0012] (5) 그 위에 전자전달층(ETL:electron transport layer) 및 전자주입층(EI L: electron injecting layer)을 연속적으로 입히거나, 아니면 전자주입운송층을 형성한다. 녹색(green) 발광의 경우 상기(4)의 Alq₃가 좋은 전자전달능력을 갖기 때문에 전자 주입층/전달층을 쓰지 않는 경우도 많다.

[0013] (6) 다음 음극(cathode)을 입히고, 마지막으로 보호막을 덧씌우게 된다.

[0014] 상기와 같은 구조에 있어 발광층을 어떻게 형성하느냐에 따라 청색, 녹색, 적색의 발광 소자를 각각 구현할 수가 있다. 한편, 종래의 녹색 발광 소자를 구현하기 위한 녹색 발광 화합물로 사용되는 물질은 수명과 발광효율이 좋지 않은 문제점이 있었다.

[0015] 유기 EL 소자에서 발광 효율, 수명 등의 성능을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료로서, 이러한 발광 재료에 요구되는 몇 가지 특성으로는 고체상태에서 형광 양자 수율이 커야하고, 전자와 정공의 이동도가 높아야 하며, 진공 증착시 쉽게 분해되지 않아야 하고, 균일한 박막을 형성, 안정해야 한다.

[0016] 유기 발광 재료는 크게 고분자 재료와 저분자 재료로 나눌 수 있는데, 저분자 계열의 재료는 분자 구조 면에서 금속 착화합물과 금속을 포함하지 않는 순수 유기 발광 재료가 있다. 이러한 발광 재료로는 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄 착체 등의 퀼레이트 착체, 쿠마린 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 비스스타이릴아릴렌 유도체, 옥사다이아졸 유도체 등의 발광 재료가 알려져 있고, 이들로부터는 청색에서 적색까지의 가시 영역 발광을 얻을 수 있다고 보고되었고 컬러 표시 소자의 실현이 기대되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0017] (비특허문헌 0001) Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987

발명의 내용

해결하려는 과제

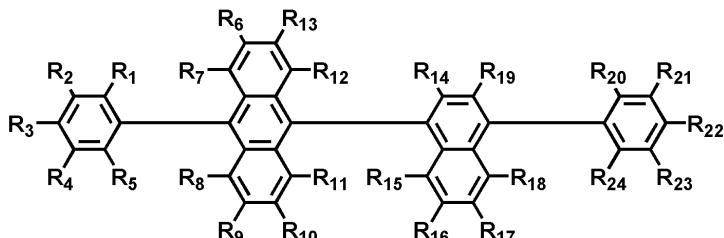
[0018] 따라서, 본 발명자들은 상기의 종래 문제점을 해결하기 위하여 노력한 결과, 고색순도, 고휘도 및 장수명의 유기전기발광소자를 실현하기 위하여 특정 화합물의 조합으로 이루어진 발광층을 포함하는 유기물층이 기판 상의 양극과 음극 사이에 삽입된 유기전기발광소자를 발명하게 되었다.

[0019] 본 발명의 목적은 첫째, 기판 상의 양극과 음극 사이에 유기물층이 삽입된 유기전기발광소자에 있어서, 상기 유기물층이 호스트 화합물 하나 이상과 도판트 화합물 하나 이상이 함유된 발광층을 포함하는 전기발광소자를 제공하는 것이며, 둘째, 뛰어난 발광효율, 우수한 색순도, 낮은 구동전압 및 양호한 구동수명을 갖는 유기전기발광소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명은 유기전기발광소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게 본 발명에 따른 유기전기발광소자는 기판 상의 양극과 음극 사이에 유기물층이 삽입된 유기전기발광소자에 있어서, 상기 유기물층은 하기 화학식 1의 호스트 화합물로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상과 하기 화학식 2의 도판트 화합물로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상이 함유된 발광층을 포함하는 것을 특징으로 한다.

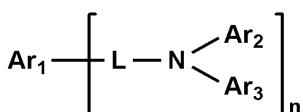
[0021] [화학식 1]



[0022]

[0023] 상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₂₄는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C₁-C₃₀)알킬, 치환 또는 비치환된 (C₁-C₃₀)알콕시, 치환 또는 비치환된 (C₆-C₃₀)아릴, 치환 또는 비치환된 (C₃-C₃₀)헥테로아릴, -SiR₃₁R₃₂R₃₃, 시아노 또는 하이드록시이고; R₂₀ 내지 R₂₄은 용합고리를 포함하거나 포함하지 않은 (C₂-C₁₂)알킬렌 또는 (C₂-C₁₂)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며; R₃₁ 내지 R₃₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C₁-C₃₀)알킬, 치환 또는 비치환된 (C₆-C₃₀)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C₃-C₃₀)헥테로아릴이다.

[0024] [화학식 2]



[0025]

[0026] 상기 화학식 2에서, Ar₁은 치환 또는 비치환된 파이レン, 또는 치환 또는 비치환된 크라이센이고; L은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C₆-C₃₀)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C₃-C₃₀)헥테로아릴렌이며; Ar₂ 및 Ar₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C₁-C₃₀)알킬, 치환 또는 비치환된 (C₆-C₃₀)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C₃-C₃₀)헥테로아릴이거나, 인접한 치환체와 용합고리를 포함하거나 포함하지 않은 (C₂-C₁₂)알킬렌 또는 (C₂-C₁₂)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있고; n은 1 또는 2의 정수이며, n이 2인 경우 동일하거나 상이할 수 있다.

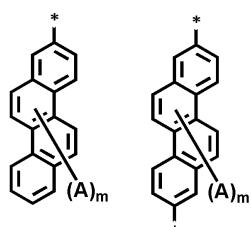
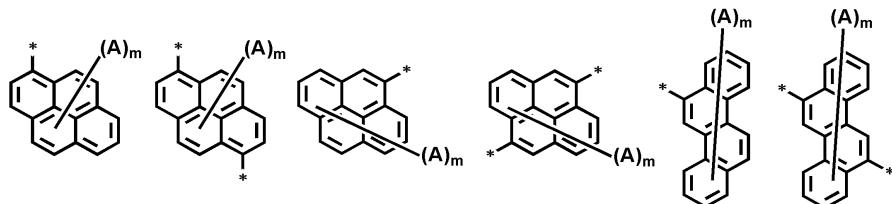
[0027] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 "(C₁-C₃₀)알킬, 트리(C₁-C₃₀)알킬실릴, 디(C₁-C₃₀)알킬보로닐, (C₆-C₃₀)아르(C₁-C₃₀)알킬, (C₁-C₃₀)알콕시" 등의 알킬은 탄소수 1 내지 20개로 제한될 수 있고, 탄소수 1 내지 10개로 제한될 수 있다. "(C₆-C₃₀)아릴, 디(C₁-C₃₀)알킬(C₆-C₃₀)아릴실릴, 트리(C₆-C₃₀)아릴실릴, (C₆-C₃₀)아르(C₁-C₃₀)알킬, (C₆-C₃₀)아릴옥시, (C₆-C₃₀)아릴티오, (C₆-C₃₀)아릴카보닐, (C₆-C₃₀)아릴옥시카보닐, (C₆-C₃₀)아릴카보닐옥시, (C₆-C₃₀)아릴옥시카보닐옥시" 등의 아릴은 탄소수 6 내지 20개로 제한될 수 있고,

탄소수 6 내지 12개로 제한될 수 있다. "(C3-C30)헤테로아릴"의 헤테로아릴은 탄소수 4 내지 20개로 제한될 수 있고, 탄소수 4 내지 12개로 제한될 수 있다. "(C3-C30)시클로알킬"의 시클로알킬은 탄소수 3 내지 20개로 제한될 수 있고, 탄소수 3 내지 7개로 제한될 수 있다. "(C2-C30)알케닐"의 알케닐은 탄소수 2 내지 20개로 제한될 수 있고, 탄소수 2 내지 10개로 제한될 수 있다.

[0028] 또한 본 발명에 기재되어 있는 "치환 또는 비치환"이라는 기재에서 "치환"은 비치환된 치환기에 더 치환되는 경우를 뜻하며, 상기 R₁ 내지 R₂₄, R₃₁ 내지 R₃₃, Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃에 더 치환되는 치환기는 서로 독립적으로 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, 할로겐이 치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤�테로아릴, (C3-C30)헤테로아릴이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C6-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, 디(C1-C30)알킬아미노, 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 카르복실, 니트로 및 히드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 의미한다.

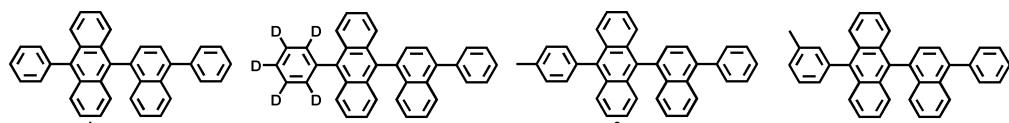
[0029] 본 발명에 따른 유기전기발광소자는 효율적인 호스트-도판트 간의 에너지 전달 메커니즘을 보여 전자 밀도 분포의 개선 효과를 바탕으로 확실한 고효율의 발광 특성을 발현할 수 있다. 또한, 기존의 재료가 갖고 있던 초기 효율 저하 특성 및 저수명 특성 등을 극복, 각 컬러에서 고효율 및 장수명을 갖는 고성능의 발광 특성을 확보할 수 있다.

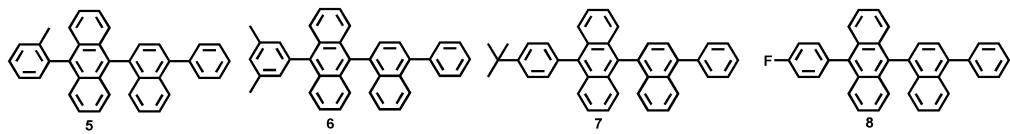
[0030] 구체적으로 상기 Ar₁는 하기 구조에서 선택되나, 이에 한정되는 것은 아니다.



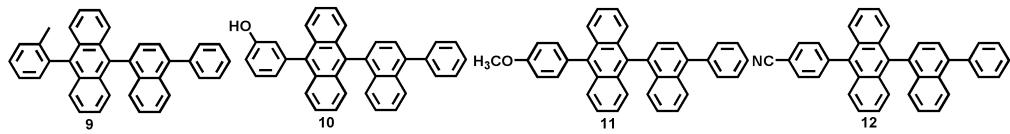
[0031] [0032] [0033] 상기 A는 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, 할로겐으로 치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴로 치환된 (C3-C30)헤�ete로아릴, (C3-C30)헤�ete로아릴로 치환된 (C6-C30)아릴, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헤�ete로시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C6-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, 디(C1-C30)알킬아미노, 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 카르복실, 니트로 또는 히드록시이고; m은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0034] 상기 화학식 1의 호스트 화합물은 구체적으로 하기 화합물들로 예시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

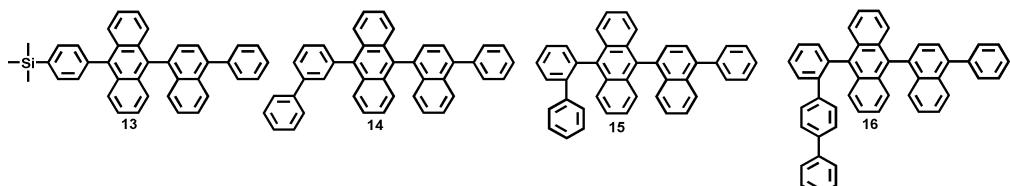




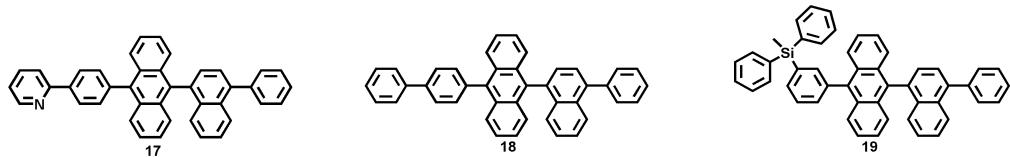
[0036]



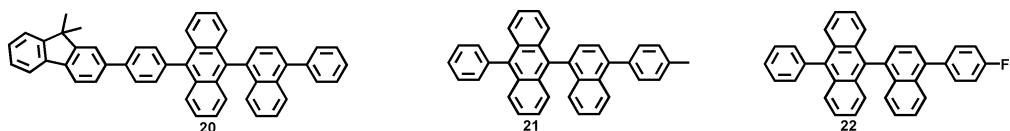
[0037]



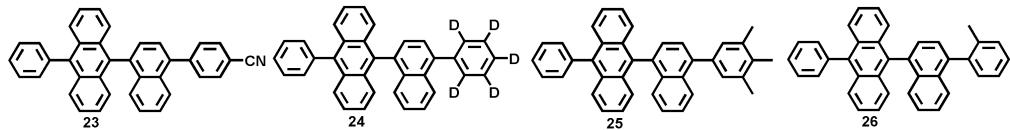
[0038]



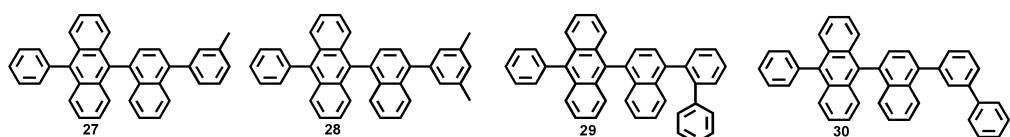
[0039]



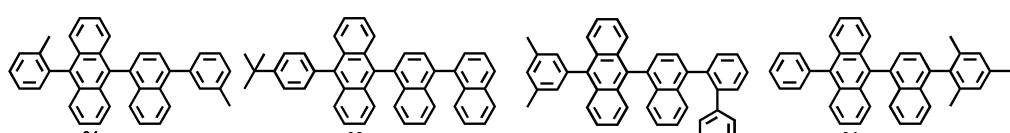
[0040]



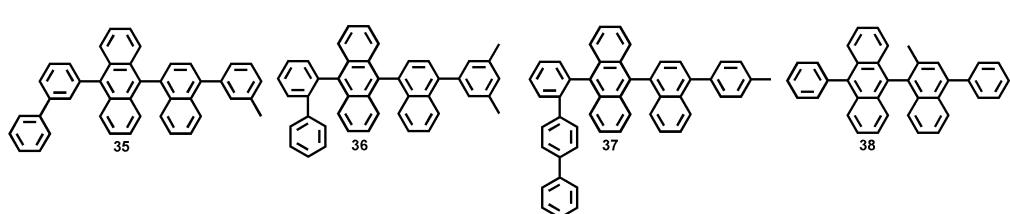
[0041]



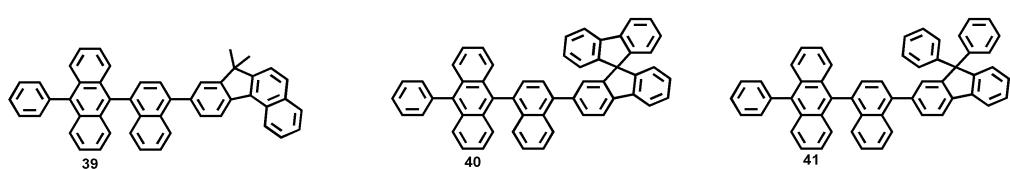
[0042]



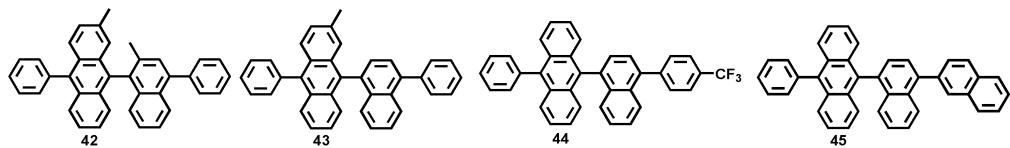
[0043]



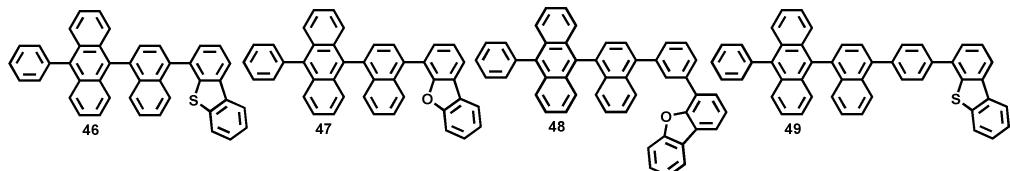
[0044]



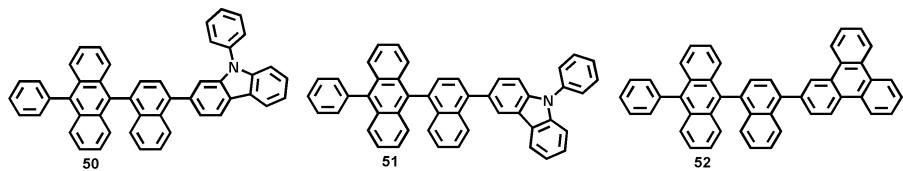
[0045]



[0046]

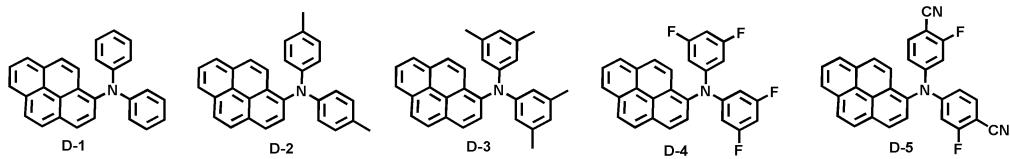


[0047]

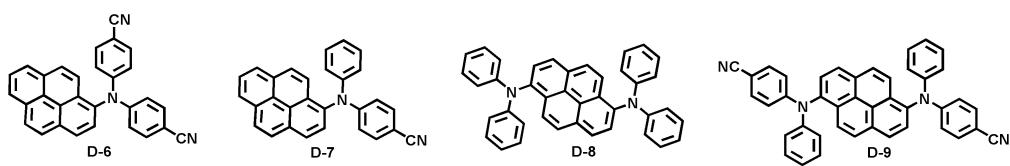


[0048]

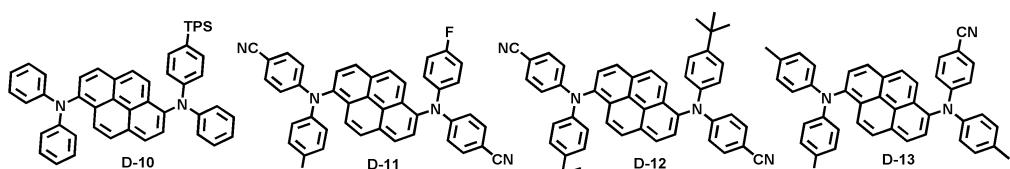
또한, 상기 화학식 2의 도판트 화합물은 구체적으로 하기 화합물들로 예시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아닙니다.



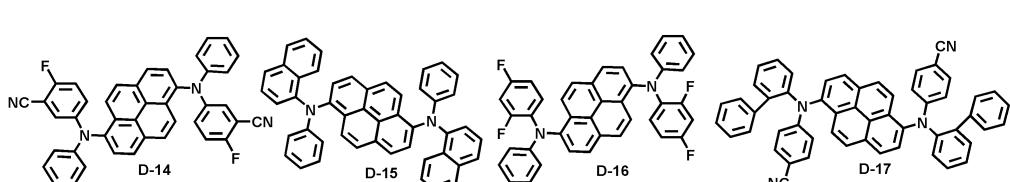
[0049]



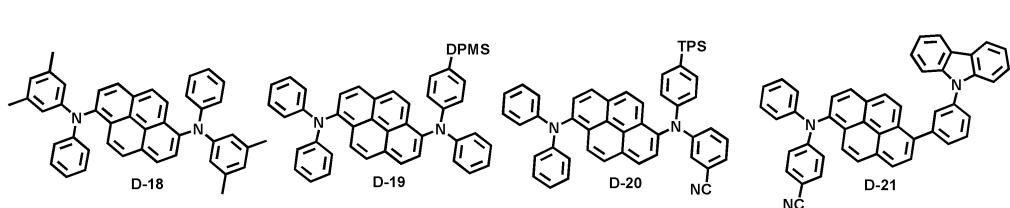
[0050]



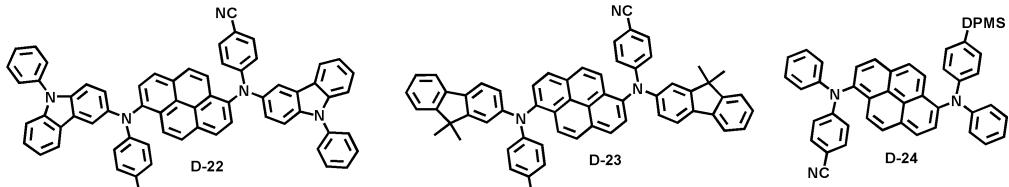
[0051]



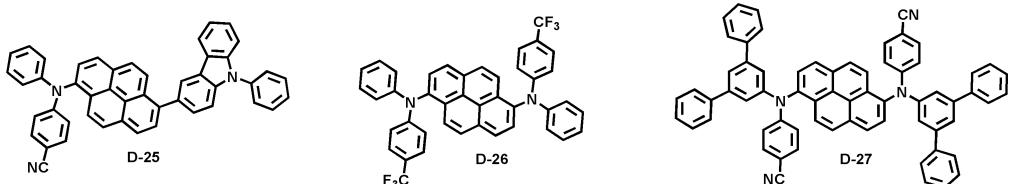
[0052]



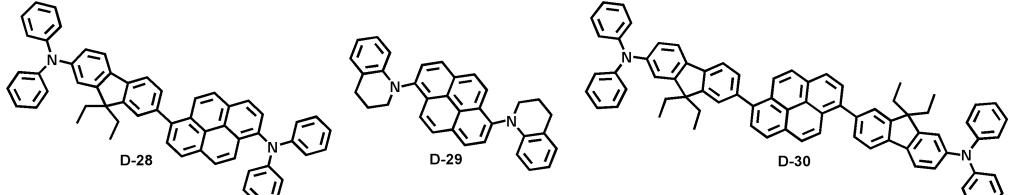
[0053]



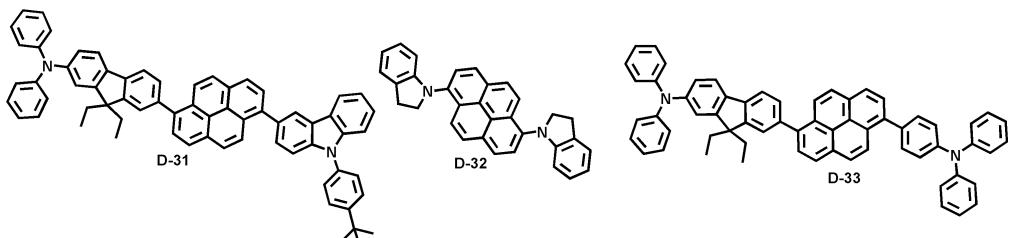
[0055]



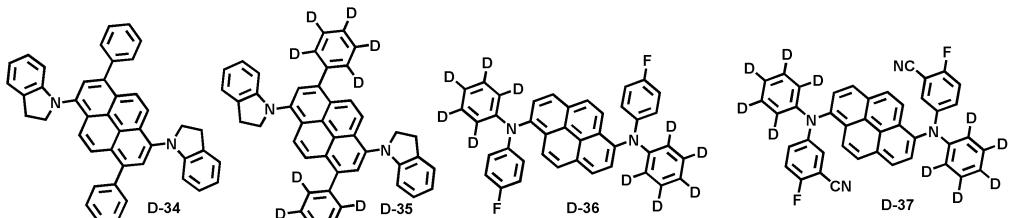
[0056]



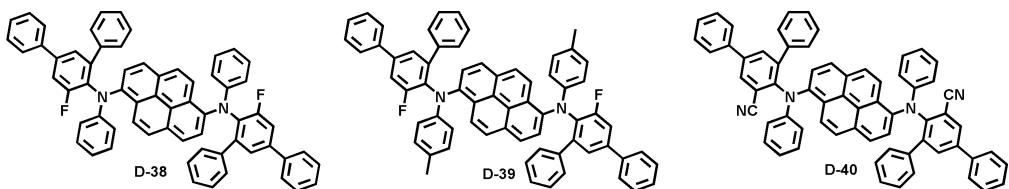
[0057]



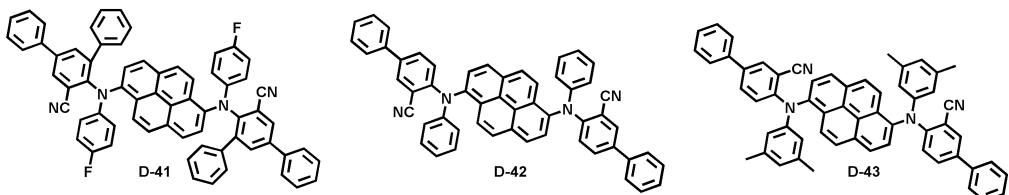
[0058]



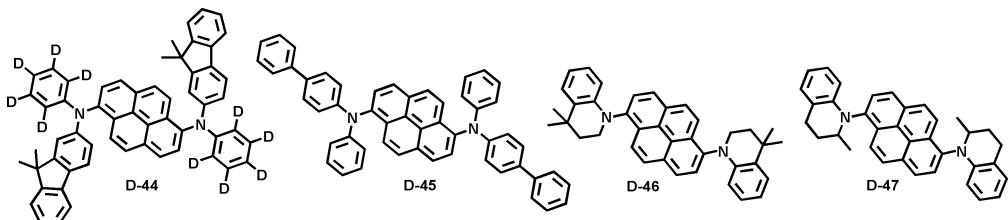
[0059]



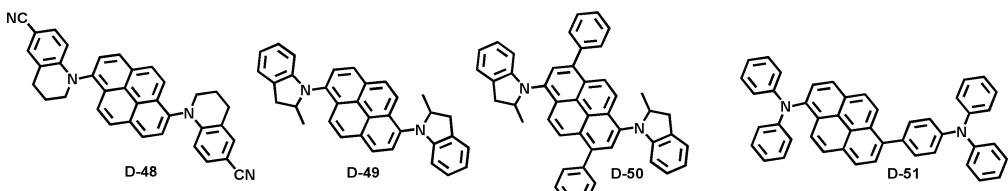
[0060]



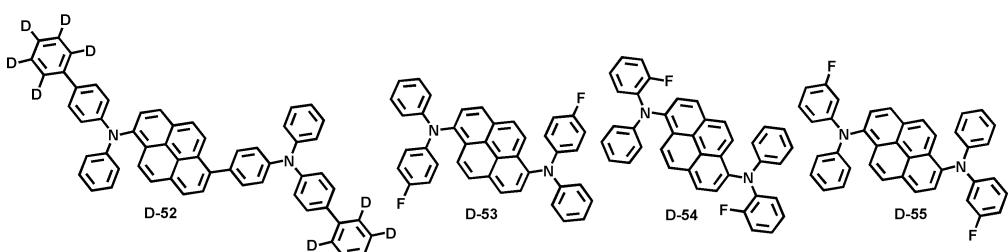
[0061]



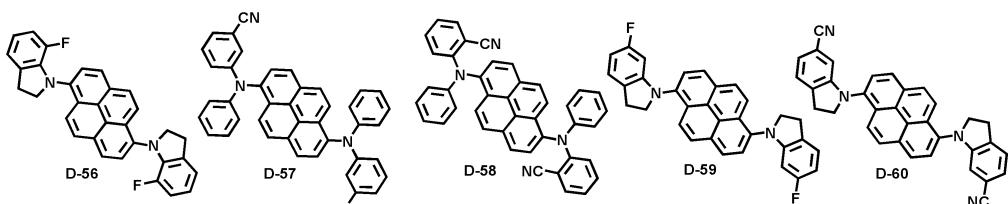
[0062]



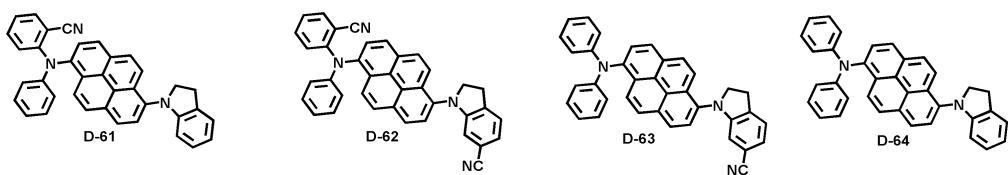
[0063]



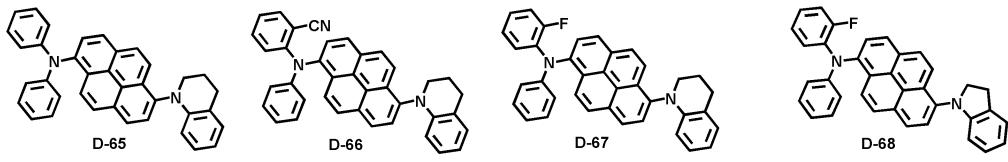
[0064]



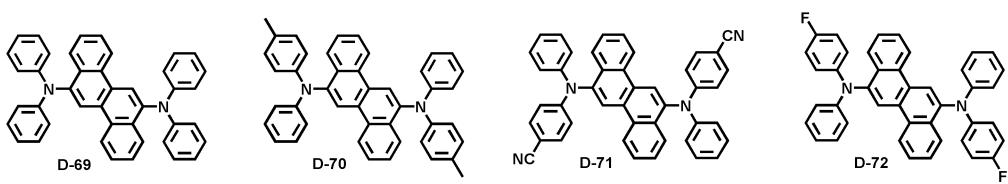
[0065]



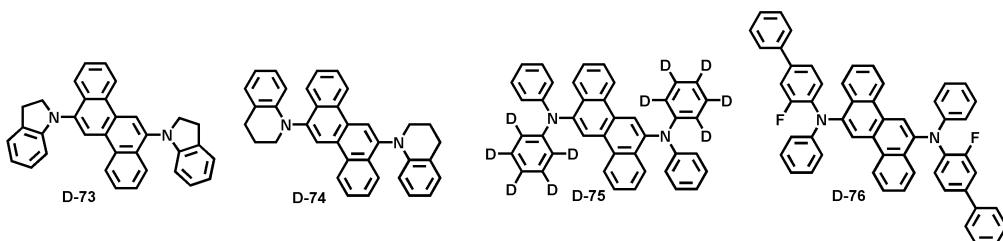
[0066]



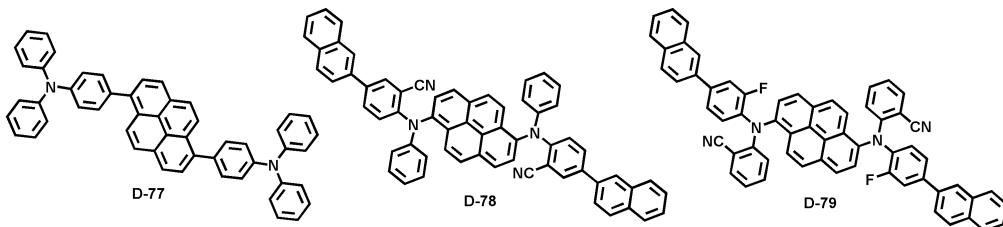
[0067]



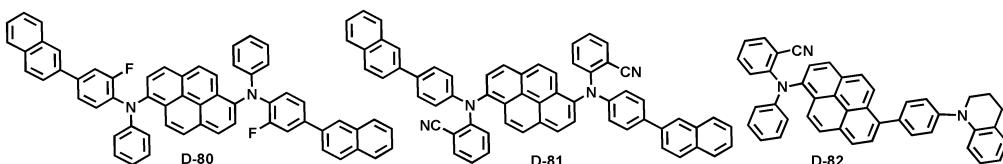
[0068]



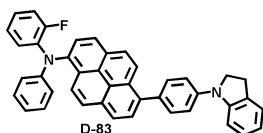
[0069]



[0070]



[0071]



[0072]

본 발명에서 발광층의 의미는 발광이 이루어지는 층으로서 단일 층일 수 있으며, 또한 2개 이상의 층이 적층된 복수의 층일 수 있다. 본 발명의 구성에서의 호스트-도판트를 혼합하여 사용하는 경우, 상기 화학식 1의 호스트에 대하여 화학식 2의 도판트의 도핑 농도는 1 내지 10중량%로 구성할 수 있으며, 정공, 전자에 대한 전도성이 매우 뛰어나며, 물질 안정성을 매우 우수하여 발광효율뿐만 아니라, 수명도 현저히 개선시키는 특성을 보여 주고 있다.

[0073]

본 발명의 유기전기발광소자에 있어서, 화학식 1 및 화학식 2의 유기전기발광화합물을 포함하고, 동시에 아릴아민계 화합물 및 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있으며, 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물의 구체적인 예는 특허출원 제10-2008-0060393호의 식별번호 <212> 내지 <224>에 예시되어 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0074]

또한, 본 발명의 유기전기발광소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1 및 2의 유기전기발광화합물 이외에 1족, 2족, 4주기 전이금속, 5주기 전이금속, 란탄계열 금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함할 수도 있고, 상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 포함할 수 있다.

[0075]

또한, 상기 유기물층에 상기 화학식 1 및 2의 유기전기발광화합물 이외에 적색, 녹색 또는 청색 발광 화합물을 포함하는 유기발광층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 발광을 하는 유기전기발광소자를 형성할 수 있다. 상기 청색, 녹색 또는 적색 발광을 하는 화합물은 출원번호 제10-2008-0123276호, 제10-2008-0107606호 또는 제10-2008-0118428호에 예시되어 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0076]

본 발명의 유기전기발광소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로겐화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 일층(이하, 이들을 "표면층"이라고 지칭함) 이상을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 양극 표면에 규소 및 알루미늄 금속의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광매체층 측의 음극 표면에 할로겐화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 이것이 의해, 구동의 안정화를 얻을 수 있다. 상기 칼코제나이드로서는 예컨대 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$), AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$), SiON , SiAlON 등을 바람직하게 들 수 있으며, 할로겐화 금속으로서는 예컨대 LiF ,

MgF_2 , CaF_2 , 불화 희토류 금속 등을 바람직하게 들 수 있으며, 금속 산화물로서는 예컨대 Cs_2O , Li_2O , MgO , SrO , BaO , CaO 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0078] 또한, 본 발명의 유기전기발광소자에 있어서, 이렇게 제작된 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 표면에 전자 전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역 또는 정공 전달 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식으로, 전자 전달 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이해진다. 또한, 정공 전달 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 전달하기 용이해진다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 루이스산 및 억셉터 (acceptor) 화합물을 들 수 있다. 바람직한 환원성 도판트로서는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 유기 전기 발광 소자를 제작할 수 있다.

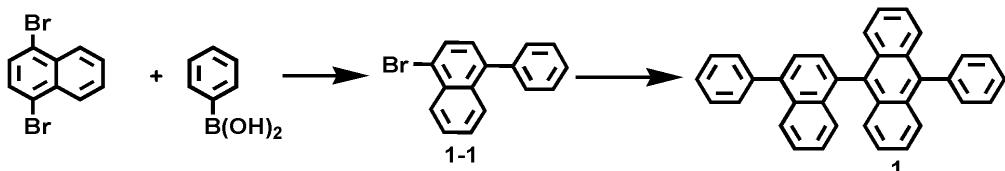
발명의 효과

[0079] 본 발명에 따른 유기전기발광소자는 장수명, 고효율 및 고휘도 특성을 나타내고, 색순도가 좋으며, 구동전압을 낮추면서, 향상된 소자의 안정성을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0080] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 호스트 화합물 및 도판트 화합물의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[제조예 1] 화합물 1의 제조



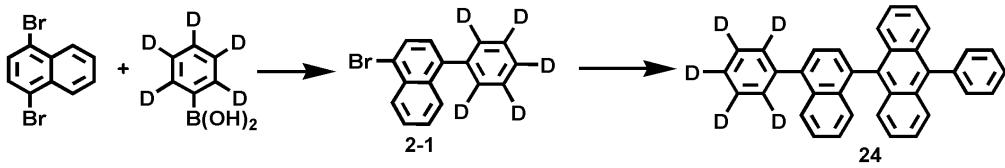
[0082]

[0083] 플라스크에 1,4-디브로모나프탈렌(60g, 0.20mol), 폐닐보론산(30g, 0.24mol) $Pd(PPh_3)_4$ (9.6g, 8.3mmol), Na_2CO_3 (66g, 0.60mol)를 넣고 톨루엔 1200ml와 EtOH 300ml, H_2O 300ml를 넣어 녹인 후 100°C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 후 H_2O 를 천천히 넣어 반응을 종결시킨 후 에틸 아세테이트(EA)로 유기층을 추출하고 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼으로 화합물을 분리하여 화합물 1-1 26g(Yield: 43%)을 얻었다.

[0084] 얻어진 화합물 1-1(26g, 0.09mol), 10-페닐안트라센-9-일보론산(30g, 0.11mol) $Pd(PPh_3)_4$ (6.3g, 5.51mmol), K_2CO_3 (38g, 0.30mol)를 넣고 톨루엔 280ml와 EtOH 140ml, H_2O 140ml를 넣어 녹인 후 120°C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 후 H_2O 를 천천히 넣어 반응을 종결시킨 후 EA로 유기층을 추출하고 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼으로 화합물을 분리하여 화합물 1 18g(Yield: 42%)을 얻었다.

[0085]

[제조예 2] 화합물 24의 제조

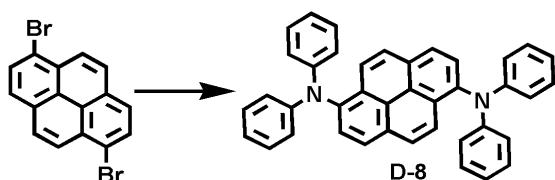


[0086]

[0087] 화합물 2-1은 1,4-디브로모나프탈렌과 d5-페닐보론산을 사용하여 화합물 1-1과 동일한 방법으로 합성하여 얻었다.

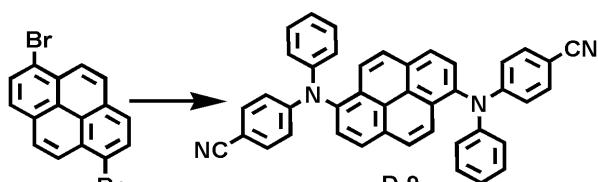
[0088] 화합물 24는 화합물 2-1과 10-페닐안트라센-9-일보론산을 사용하여 화합물 1과 동일한 방법으로 합성하여 5g(Yield: 52%)을 얻었다.

[제조예 3] 화합물 D-8의 제조



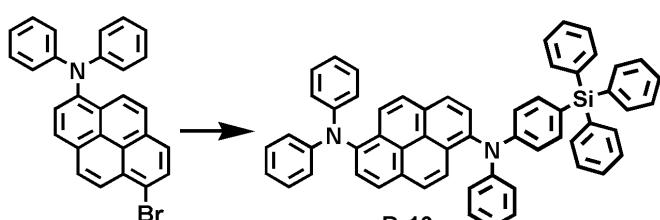
1,6-디브로모페렌(5g, 13.8mmol), 디페닐아민(5.8g, 34.2mmol)과 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.16g, 0.71mmol), NaOtBu (6.7g, 69.7mmol)을 진공상태와 질소 분위기 상태로 만들었다. 그리고 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (1ml, 2.0mmol)과 틀루엔 80mL를 넣고 120°C에서 5시간 환류 교반하였다. 반응 종결후 EA와 증류수를 이용하여 추출 후 EA/MeOH로 재결정하여 화합물 D-8 2.5g(9.3mmol, 30%)을 얻었다.

[제조예 4] 화합물 D-9의 제조



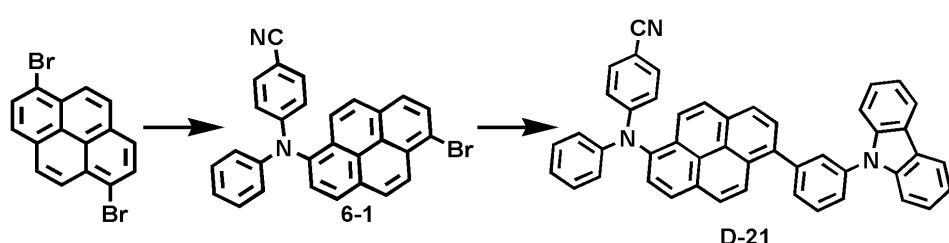
화합물 D-9는 1,6-디브로모페렌과 4-(페닐아미노)벤조니트릴을 사용하여 화합물 D-8과 동일한 방법으로 합성하여 4g(Yield: 50%)을 얻었다.

[제조예 5] 한한물 $D=10$ 의 제조



화합물 D-10은 6-브로모-N,N-디페닐페렌-1-아민과 N-페닐-4-(트리페닐실릴)아닐린을 사용하여 화합물 D-8과 동일한 방법으로 합성하여 5.6 g (Yield: 40%)은 얻었다.

[제작예 6] 한학문 D-21의 제작

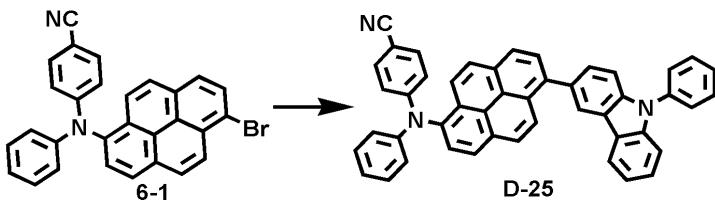


1,6-디브로모페렌(13g, 0.068mol), 4-(페닐아미노)벤조니트릴(52g, 0.144mol), Cu(7.6g, 0.12mol), Cs₂CO₃(54g, 0.167mol), 18-Crown-6(2.1g, 0.008mol)을 넣고 1,2-디클로로벤젠 300mL로 녹인 후 190°C에서 12시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝나면 중류장치로 1,2-디클로로벤젠을 제거한 후, EA로 유기층을 추출하고 마그네슘 세레이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 칼륨으로 분리하여 화합물 6-1 15.5g(Yield: 50%)을 얻었다.

얻어진 화합물 6-1(6g, 0.012mol), 3-(9H-카바졸-9-일)페닐보론산(5.4g, 0.019mol) Pd(PPh₃)₄(732mg, 0.63mmol), K₂CO₃(5.2g, 0.036mol)를 넣고 톨루엔 40mL와 EtOH 20mL H₂O 20mL를 넣어 녹인 후 120℃에서 7시간

동안 교반하였다. 반응 후 H_2O 를 천천히 넣어 반응을 종결시킨 후 EA로 유기층을 추출하고 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼으로 화합물을 분리하여 화합물 D-21 4g(Yield: 50%)을 얻었다.

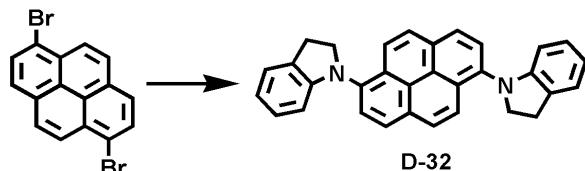
[0102] [제조예 7] 화합물 D-25의 제조



[0103]

화합물 D-25는 화합물 6-1과 9-페닐-9H-카바졸-3-일보론산을 사용하여 화합물 D-21과 동일한 방법으로 합성하여 1.9g(Yield: 30%)을 얻었다.

[0104] [제조예 8] 화합물 D-32의 제조

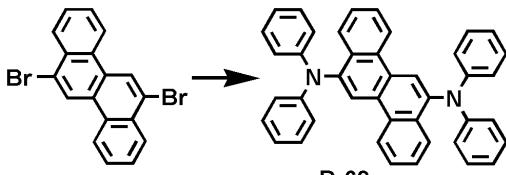


[0105]

[0106]

1,6-디브로모페렌(10g, 27.8mmol), 인돌린(6.9ml, 61.1mmol), 팔라듐 아세테이트(318mg, 1.4mmol), 트리-*t*-부틸 포스핀(0.7ml, 2.8mmol), 세슘 카보네이트(27g, 83.3mmol)를 톨루엔에 녹인 후 24시간 동안 120°C에서 환류 시켰다. 반응이 끝나면 EA로 추출하고 증류수로 씻어주었다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 D-32 5g(Yield: 41%)을 얻었다.

[0107] [제조예 9] 화합물 D-69의 제조



[0108]

[0109]

화합물 D-69는 6,12-dibromochrysene와 diphenylamine을 사용하여 화합물 D-8과 동일한 방법으로 합성하여 3.2g(Yield: 36%)을 얻었다.

[0110]

[0111]

상기 제조예 1 내지 9의 방법을 이용하여 유기 전기 발광 소자용 호스트 화합물 1 내지 51 및 도판트 화합물 D-1 내지 D-77을 제조하였으며, 하기 표 1에 제조된 화합물들의 Yield(%), MS/EIMS, UV(nm) 및 PL(nm)을 나타내었다.

표 1

화합물	Yield(%)	MS/EIMS		UV(nm)	PL(nm)
		Found	Calculated		
1	42	456.6	457.3	395	438
24	52	462.3	461.2		
D-8	30	536.2	536.6	248, 299, 422	469
D-9	50	586.2	586.6	317, 416	446
D-10	40	794.3	795.0	310, 426	456
D-14	39	622.2	622.6		
D-16	45	608.2	608.6		
D-17	27	738.2	738.8	246, 314, 416	452
D-19	34	732.3	732.9	340	461
D-21	13.7	635.2	635.7		
D-22	30	916.3	917	246, 273, 317, 419	506
D-23	60	818.3	819.0	243, 280, 332, 419	476
D-25	30	635.2	635.7	250	448
D-26	25	672.2	672.6	240, 260, 303, 409	453
D-27	49.5	890.3	891.0	248, 324, 409	453
D-28	28	756.3	756.9		
D-29	34	465.2	464.6	354	502
D-30	51	976.4	977.2		
D-31	32	886.4	887.1		
D-32	41	437.2	436.5	354	502
D-33	34	832.2	833.0		
D-69	36	562.7	563.4	269	446
D-77	40	688.3	688.8		

[0112]

[실시예 1] 본 발명에 따른 유기전기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작

본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막($15\Omega/\square$)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 중류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기판 홀더에 ITO 기판을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 4,4',4"-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino) triphenylamine을 넣고 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기판 위에 60nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N,N'-bis(α-naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamine을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공주입층 위에 20nm 두께의 정공전달층을 증착하였다. 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 본 발명의 화합물 1을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 본 발명의 화합물 D-17을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 3중량%로 도핑함으로써 상기 정공전달층 위에 30nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자전달층으로서 한쪽 셀에 tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III)을 넣고 30nm의 전자전달층을 증착하였다. 이어서 전자주입층으로 Lithium quinolate를 2nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착장비를 이용하여 Al 음극을 150nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다. 재료 별로 각 화합물은 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 경제하여 사용하였다.

그 결과, 17.2 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 720 cd/m^2 의 청색발광이 확인되었다.

[실시예 2] 본 발명에 따른 유기전기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작

발광재료로서 호스트에는 화합물 45를, 도판트에는 화합물 D-22를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

그 결과, 11.3 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 420 cd/m^2 의 청색발광이 확인되었다.

[실시예 3] 본 발명에 따른 유기전기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작

발광재료로서 호스트에는 화합물 45를, 도판트에는 화합물 D-23을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

그 결과, 25.7 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1370 cd/m^2 의 청색발광이 확인되었다.

- [0122] [실시예 4] 본 발명에 따른 유기전기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0123] 발광재료로서 호스트에는 화합물 1을, 도판트에는 화합물 D-26을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0124] 그 결과, 35.9 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1340 cd/m^2 의 청색발광이 확인되었다.
- [0125] [실시예 5] 본 발명에 따른 유기전기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0126] 발광재료로서 호스트에는 화합물 45를, 도판트에는 화합물 D-27을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0127] 그 결과, 17.8 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 620 cd/m^2 의 청색발광이 확인되었다.
- [0128] [실시예 6] 본 발명에 따른 유기전기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0129] 발광재료로서 호스트에는 화합물 1을, 도판트에는 화합물 D-29를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0130] 그 결과, 21.1 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1300 cd/m^2 의 청색발광이 확인되었다.
- [0131] [실시예 7] 본 발명에 따른 유기전기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0132] 발광재료로서 호스트에는 화합물 45를, 도판트에는 화합물 D-32를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0133] 그 결과, 38.8 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 2900 cd/m^2 의 청색발광이 확인되었다.
- [비교예 1] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자 제작
- [0135] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 정공주입층(3), 정공전달층(4)을 형성시킨 후, 상기 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 발광 호스트 재료인 DNA(dinaphthylanthracene)를 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 D-27을 넣은 후, 증착 속도를 100:1로 하여 상기 정공 전달층 위에 30nm 두께의 발광층(5)을 증착하였다. 이어서 실시예 1과 동일한 방법으로 전자전달층(6)과 전자주입층(7)을 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극(8)을 150nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.
- [0136] 그 결과, 54.2 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1330 cd/m^2 의 청색발광이 확인되었다.
- [0137] 본 발명에서 개발한 유기전기발광화합물들의 조합에 따른 발광 특성이 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

专利名称(译)	标题 : 使用有机电致发光化合物作为发光材料的有机电致发光化合物		
公开(公告)号	KR101530236B1	公开(公告)日	2015-06-24
申请号	KR1020140144295	申请日	2014-10-23
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
当前申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
[标]发明人	LEE HYO JUNG 이효정 KIM YOUNG GIL 김영길 SHIN HYO NIM 신효님 LEE KYUNG JOO 이경주 CHO YOUNG JUN 조영준 KWON HYUCK JOO 권혁주 KIM BONG OK 김봉옥		
发明人	이효정 김영길 신효님 이경주 조영준 권혁주 김봉옥		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07C211/54 C07D209/82 H01L51/006 H01L51/5056 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1033 C09K2211/1037		
代理人(译)	张本勋		
其他公开文献	KR1020140131898A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种有机电致发光器件，包括设置在基板上的阳极和阴极之间的有机层，其中有机层包括含有选自下式1的主体化合物中的一种或至少两种的发光层和一种有机电致发光器件具有长寿命，高效率和高亮度性能，具有良好的色纯度，降低驱动电压并表现出改善的稳定性。或者至少两种选自下式2的掺杂剂化合物。 [公式1] [公式2] .COPYRIGHT KIPO 2015

