



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0057753
(43) 공개일자 2020년05월26일

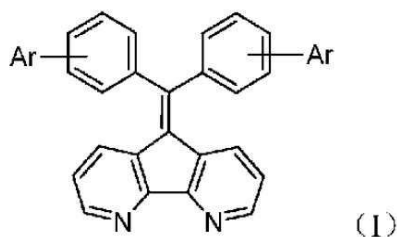
- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) C07D 471/04 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01L 51/0072 (2013.01)
C07D 471/04 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7011730</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년09월25일
심사청구일자 2020년04월22일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년04월22일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/CN2018/107235</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2019/085686
국제공개일자 2019년05월09일</p> <p>(30) 우선권주장
201711061728.5 2017년11월02일 중국(CN)</p> | <p>(71) 출원인
광동 어글레이어 압토일렉트라닉 머티어리얼즈 컴퍼니 리미티드
중국 528300 광둥, 포산 순더 디스트릭트, 다량, 우샤 신후이 로드 넘버 8</p> <p>(72) 발명자
리, 후이양
중국 528300 광둥, 포산 순더 디스트릭트, 다량, 우샤 신후이 로드 넘버 8</p> <p>다이, 레이
중국 528300 광둥, 포산 순더 디스트릭트, 다량, 우샤 신후이 로드 넘버 8</p> <p>차이, 리페이
중국 528300 광둥, 포산 순더 디스트릭트, 다량, 우샤 신후이 로드 넘버 8</p> <p>(74) 대리인
이정현</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **카르바졸 및 피리딘 구성 유닛 물질을 포함하는 유기 전계 발광 소자**

(57) 요약

본 발명은 카르바졸(carbazole) 및 피리딘(pyridine) 구성 유닛 물질을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하며, 여기에는 음극, 양극 및 유기층이 포함되고, 상기 유기층은 정공수송층, 발광층, 정공차단층 및 전자수송층 중 하나이며, 상기 유기층은 식 (I)로 표시되는 화합물을 포함하고, 여기에서 R¹ 및 R²는 독립적으로 수소, C1-C4 치환 또는 미치환된 알킬(alkyl), C2-C4 치환 또는 미치환된 알케닐(alkenyl), C2-C4 치환 또는 미치환된 알키닐(alkynyl), C6-C10의 하나 이상의 치환기를 함유하는 치환 또는 미치환된 아릴(aryl), 방향족 탄화수소기, C3-C8의 하나 이상의 치환기를 함유하는 치환 또는 미치환된 하나 이상의 헤테로 원자를 함유하는 헤테로아릴(heteroaryl)로부터 선택된다. 실험 결과는 카르바졸 및 피리딘 구성 유닛 물질을 포함하는 OLED의 전계 발광 성능이 우수하다는 것을 보여준다.



(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0003 (2013.01)
H01L 51/001 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)
H01L 51/5024 (2013.01)
H01L 51/5056 (2013.01)
H01L 51/5072 (2013.01)
H01L 51/5096 (2013.01)

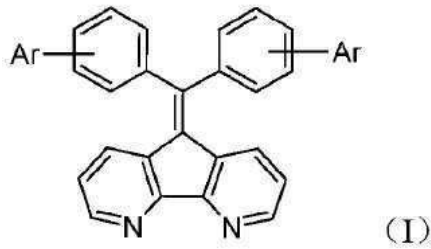
명세서

청구범위

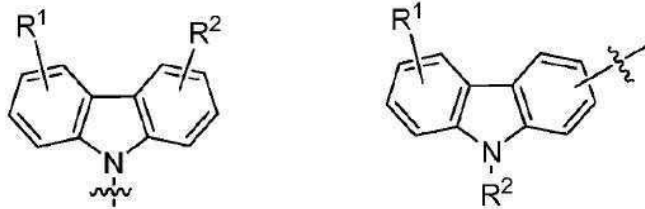
청구항 1

카르바졸 및 피리딘 구성 유닛 물질을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

음극, 양극 및 유기층을 포함하고, 상기 유기층은 정공수송층, 발광층, 정공차단층 및 전자수송층 중 하나 이상이며, 상기 유기층에는 식 (I)로 표시되는 화합물이 포함되고,



Ar은 하기 그룹 중의 하나이고,



여기에서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, C1-C4 치환 또는 미치환된 알킬(alkyl), C2-C4 치환 또는 미치환된 알케닐(alkenyl), C2-C4 치환 또는 미치환된 알키닐(alkynyl), C6-C10의 하나 이상의 치환기를 함유하는 치환 또는 미치환된 아릴(aryl), 방향족 탄화수소기, C3-C8의 하나 이상의 치환기를 함유하는 치환 또는 미치환된 하나 이상의 헤테로 원자를 함유하는 헤테로아릴(heteroaryl)로부터 선택되고; 상기 치환은 할로젠 원소, C1-C4의 알킬로 치환되는 것을 특징으로 하는 카르바졸 및 피리딘 구성 유닛 물질을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

여기에서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, C1-C4 알킬, C6-C10의 하나 이상의 치환 또는 미치환된 아릴, 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 3

제2항에 있어서,

여기에서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, 메틸(methyl), tert-부틸(tert-butyl), 페닐(phenyl), 톨릴(tolyl), 나프틸(naphthyl)로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4

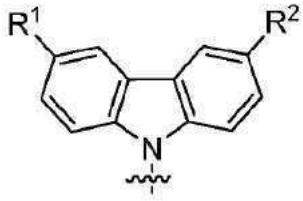
제3항에 있어서,

여기에서 R^1 및 R^2 는 수소, tert-부틸, 페닐 및 메틸로부터 선택된 동일한 치환기인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 5

제4항에 있어서,

여기에서 Ar은 하기 그룹이고,

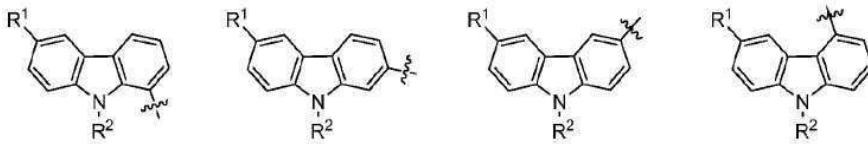


여기에서 R¹ 및 R²는 수소, tert-부틸, 페닐로부터 선택된 동일한 치환기인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

제2항에 있어서,

여기에서 Ar은 하기 그룹 중 하나이고,

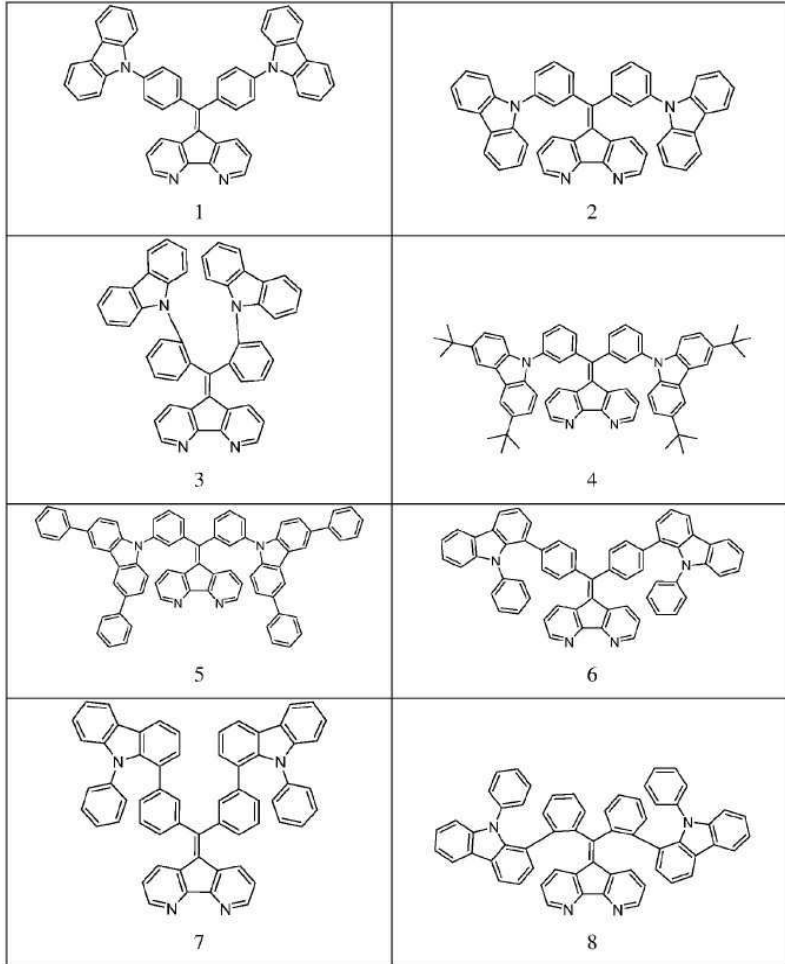


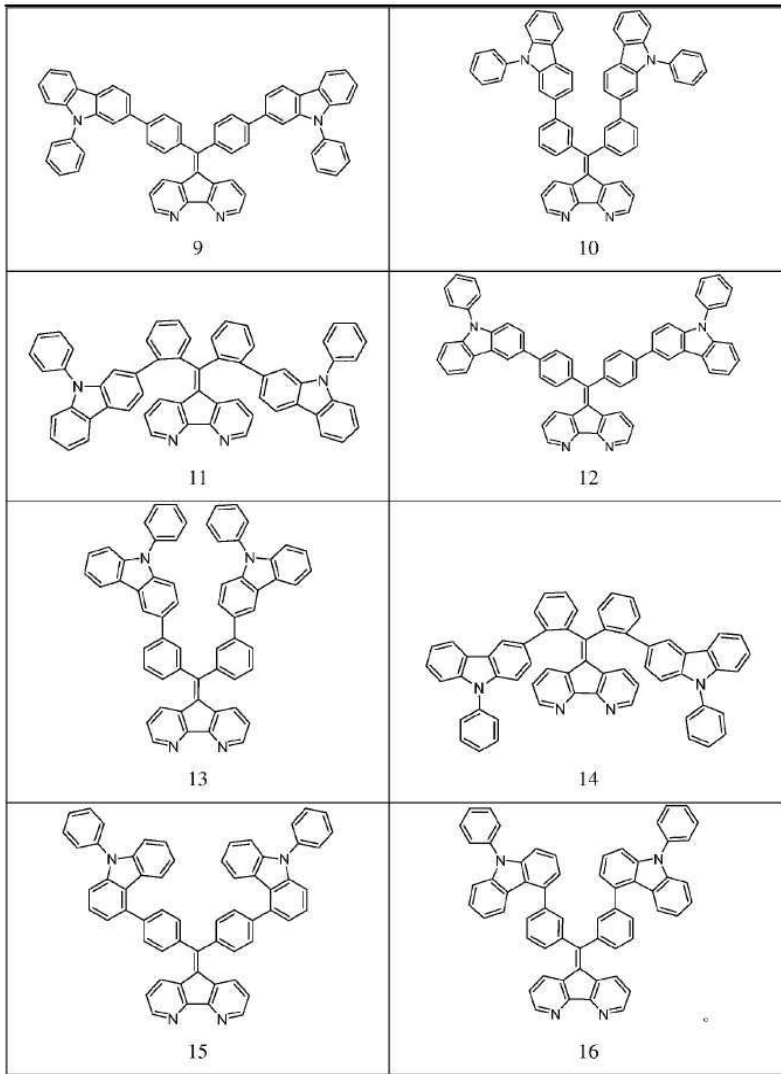
여기에서, R¹은 수소이고, R²는 tert-부틸, 페닐, 톨릴, 나프틸인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제2항에 있어서,

식 (I)로 표시된 화합물은 하기 중의 하나인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

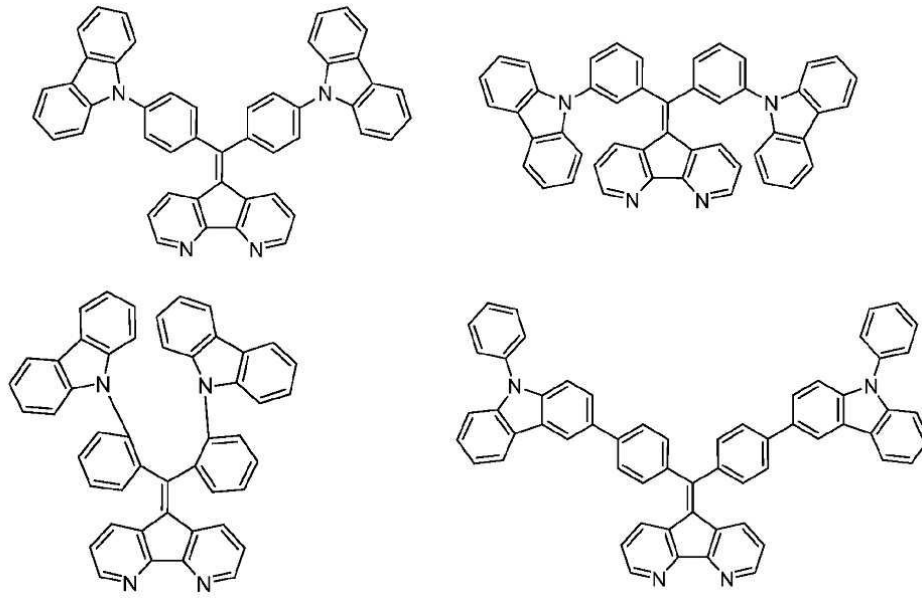




청구항 8

제8항에 있어서,

식 (I)로 표시되는 화합물은 하기 중의 하나인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.



청구항 9

제8항에 있어서,

상기 식 (I)의 상기 화합물은 발광층에서의 호스트 물질인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 유기층의 총 두께는 1 내지 1000nm이며, 상기 유기층은 증착 또는 용액법에 의해 박막을 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 발광 다이오드에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 카르바졸(carbazole) 및 피리딘(pyridine) 구성 유닛 물질을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이고, 상기 물질은 진공 증착으로 박막을 형성하며 유기 발광 다이오드 소자에서 발광층 호스트 물질로 사용된다.

배경 기술

[0002] 최근 활용 전망이 우수한 조명 및 디스플레이 기술로서 유기 발광 다이오드(OLED)가 학계와 산업계에서 널리 주목을 받고 있다. OLED 소자는 자체 발광, 광시야각, 짧은 반응시간 및 플렉시블 소자 제조 가능성 등의 특성을 가지고 있어 차세대 디스플레이 및 조명 기술 분야의 강력한 경쟁자이다. 그러나 현재 OLED는 여전히 낮은 효율 및 짧은 수명 등과 같은 문제점이 있으므로 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

[0003] 유기 발광 다이오드는 전자 발광 소자이며, 전압 구동 하에서 전자와 정공이 각각 전자수송층과 정공수송층을 통해 발광층으로 유입되어 재결합되며 엑시톤(exciton)을 형성한다. 그 후, 엑시톤은 발광 특성을 갖는 유기 분자로 에너지를 전달하여 여기시키고, 여기 상태 분자가 기저 상태로 돌아올 때 방사 전이가 일어나면서 발광한다. 1998년 Forrest 등이 전계 발광 인광 소자(PHOLED)를 보고한 이래, PHOLED는 삼중항 및 일중항 엑시톤 발광을 고효율로 사용하면서 많은 주목을 받았다. 고효율 PHOLED 소자는 통상적으로 다층 구조이며, 캐리어 주입, 전송 및 재결합 등의 과정을 편리하게 조절할 수 있는 이점이 있다. 발광층에서 게스트 물질의 도핑 농도가 높을 경우 농도 소광 및 T₁-T₁ 소멸이 발생하여 발광 효율이 떨어질 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 통상적으로 게스트 물질을 호스트 물질에 도핑시켜 게스트 물질의 농도를 "희석"시킨다. 호스트에 형성된 엑시톤

은 Förster 및 텍스터 에너지 전달 방식을 통해 게스트로 전달되며, 여기된 게스트 방사 발광은 기저 상태로 돌아온다. 따라서 고효율 PHOLED 소자를 얻기 위해서는 신규한 고성능의 호스트 물질을 개발하는 것이 중요하다.

[0004] 호스트 물질은 정공형, 전자형 및 양극형의 세 가지 유형으로 나눌 수 있다. 정공형 호스트 물질을 사용하면 정공, 전자 재결합이 통상적으로 발광층과 전자수송층 계면에서 발생하고, 전자형 호스트 물질을 사용하면 정공, 전자 재결합이 통상적으로 발광층과 정공수송층 계면에서 발생한다. 여기에서 단극성 호스트 물질은 캐리어 재결합 영역을 좁게 만드는 경향이 있음을 알 수 있다. 좁은 재결합 영역은 국부적으로 엑시톤 밀도가 높아져 T₁-T₁ 소멸을 가속화시키므로 소자 성능의 개선에 유익하지 않다. 반면 양극형 호스트 물질은 상기 문제를 효과적으로 해결할 수 있다. 양극형 호스트 물질을 사용하면 소자 내에서 정공과 전자의 균형을 맞추고, 캐리어 재결합 영역을 넓힐 뿐만 아니라 소자 구조를 단순화할 수 있기 때문에, 이 분야의 연구원들로부터 큰 관심을 받고 있다.

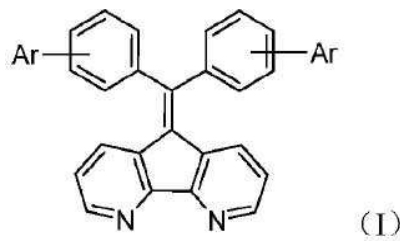
발명의 내용

해결하려는 과제

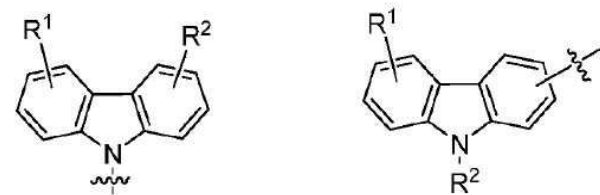
[0005] 본 발명의 목적은 피리딘(pyridine) 및 카르바졸(carbazole) 구성 유닛에 기초한 신규한 양극형 호스트 물질을 제공하는 것이며, 상기 물질은 유기 발광 다이오드 소자에 사용되어 우수한 발광 효율을 획득하였다.

과제의 해결 수단

[0006] 카르바졸 및 피리딘 구성 유닛 물질을 포함하는 유기 전계 발광 소자는 음극, 양극 및 유기층을 포함하고, 상기 유기층은 정공수송층, 발광층, 정공차단층 및 전자수송층 중 하나 이상이며, 상기 유기층에는 식 (I)로 표시되는 화합물이 포함된다.



[0007] Ar은 하기 그룹 중의 하나이다.
[0008]



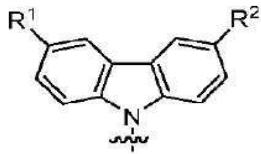
[0009] 여기서, R¹ 및 R²는 독립적으로 수소, C1-C4 치환 또는 미치환된 알킬(alkyl), C2-C4 치환 또는 미치환된 알케닐(alkenyl), C2-C4 치환 또는 미치환된 알키닐(alkynyl), C6-C10의 하나 이상의 치환기를 함유하는 치환 또는 미치환된 아릴(aryl), 방향족 탄화수소기, C3-C8의 하나 이상의 치환기를 함유하는 치환 또는 미치환된 하나 이상의 헤테로 원자를 함유하는 헤테로아릴(heteroaryl)로부터 선택되고; 상기 치환은 할로젠 원소, C1-C4의 알킬로 치환된다.

[0011] 바람직하게는, R¹ 및 R²는 독립적으로 수소, C1-C4 알킬, C6-C10의 하나 이상의 치환 또는 미치환된 아릴, 방향족 탄화수소기로부터 선택되고,

[0012] 더욱 바람직하게는, R¹ 및 R²는 독립적으로 수소, 메틸(methyl), tert-부틸(tert-butyl), 페닐(phenyl), 톨릴(tolyl), 나프틸(naphthyl)로부터 선택되고,

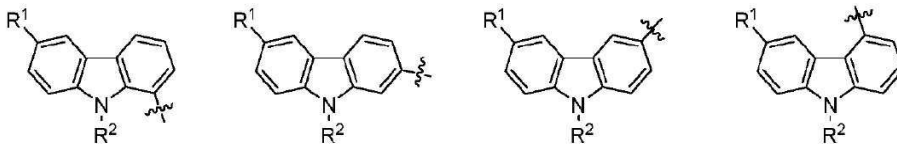
[0013] 보다 바람직하게는, R¹ 및 R²는 수소, tert-부틸, 페닐 및 메틸로부터 선택된 동일한 치환기이고,

[0014] 특히 바람직하게는, 여기에서 Ar은 하기 그룹이고,



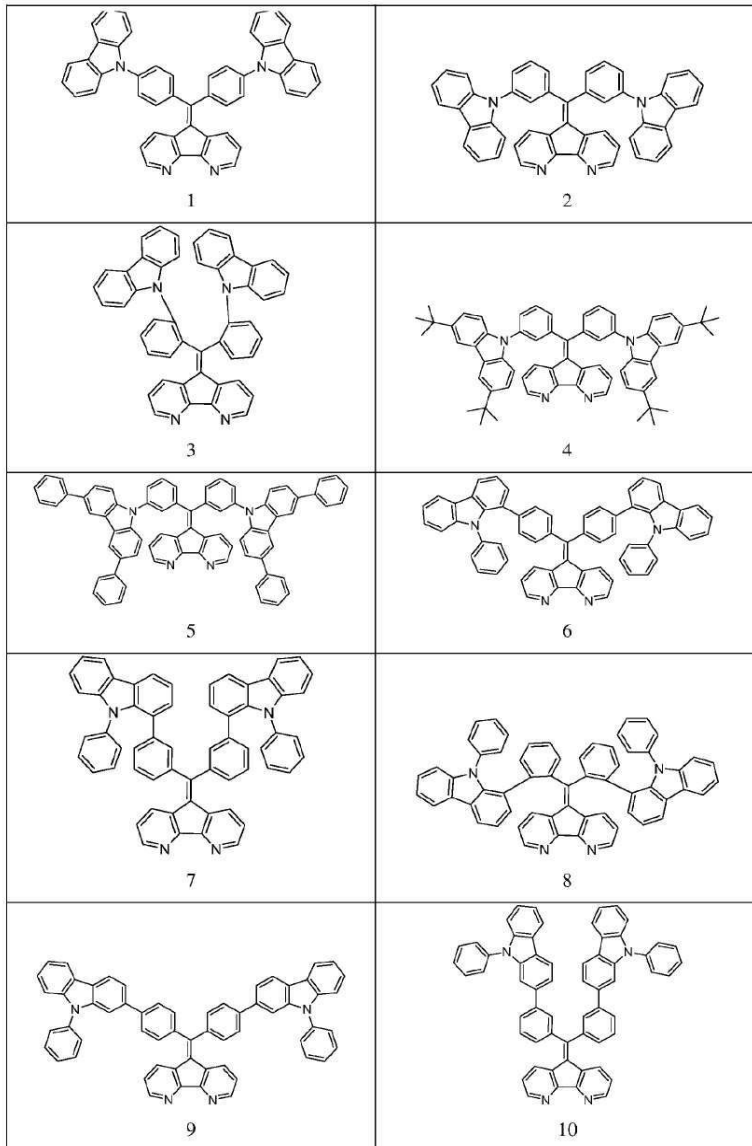
[0015] R¹ 및 R²는 수소, tert-부틸, 페닐로부터 선택된 동일한 치환기이다.

[0016] 보다 바람직하게는, 여기에서 Ar은 하기 그룹 중 하나이다.

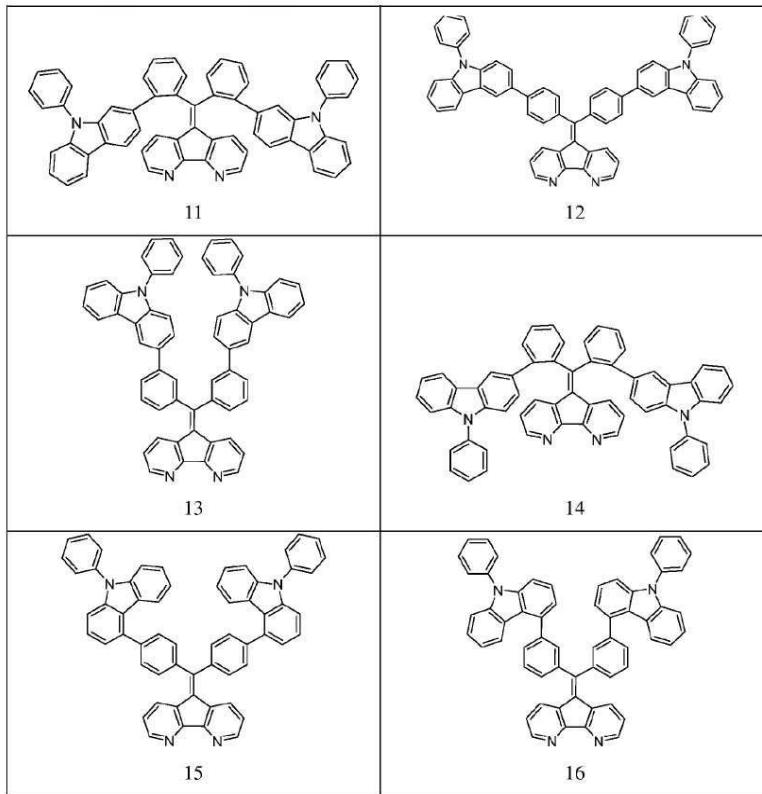


[0017] R¹은 수소이고, R²는 tert-부틸, 페닐, 톨릴, 나프틸이다.

[0019] 상기에서 언급한 바와 같이, 본 발명의 식 (I)의 화합물은 하기와 같지만 하기에 나열된 구조에 한정되지 않는다.



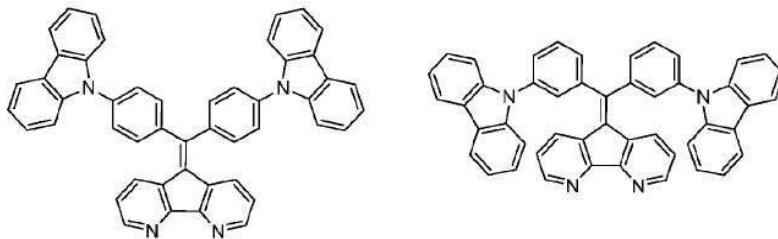
[0020]



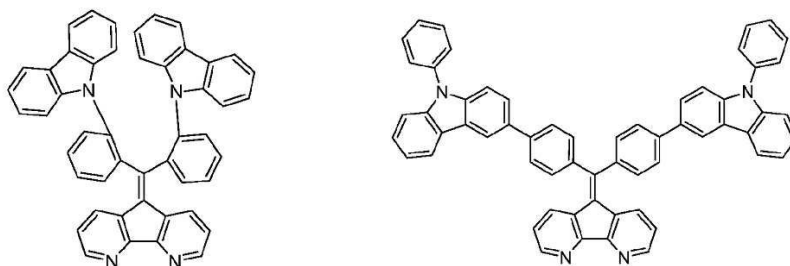
[0021]

[0022]

또한 바람직하게는, 식 (I)로 표시되는 화합물의 구조는 하기와 같다.



[0023]



[0024]

[0025]

유기 전계 발광 다이오드 소자는 음극, 양극 및 유기층을 포함하고, 상기 유기층은 정공수송층, 발광층, 정공차단층 및 전자수송층 중 하나 이상이며, 이러한 유기층은 각층이 반드시 존재할 필요는 없다.

[0026]

상기 정공수송층, 정공차단층, 발광층 및/또는 전자수송층은 식 (I)의 화합물을 포함한다.

[0027]

상기 식 (I)의 화합물은 발광층에 사용되는 호스트 물질이다.

[0028]

본 발명의 소자 유기층의 총 두께는 1 내지 1000nm이며, 바람직하게는 1 내지 500nm, 더욱 바람직하게는 5 내지 300nm이다.

[0029]

상기 유기층은 증착 또는 용액법에 의해 박막을 형성할 수 있다.

발명의 효과

[0030] 실험 결과는 본 발명의 유기 호스트 물질을 OLED에 사용하면 발광 효율이 우수하여 유기 전계 발광 소자 분야에 활용될 가능성이 있음을 보여준다.

도면의 간단한 설명

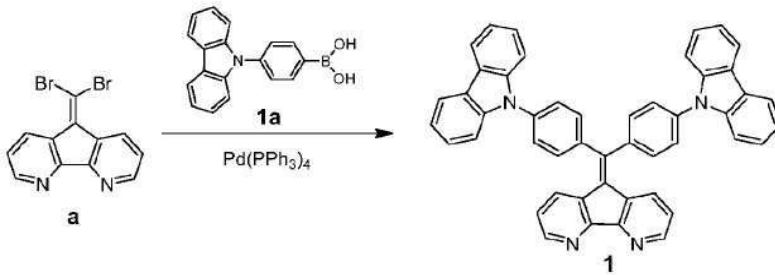
[0031] 도 1은 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위해, 이하의 예시를 특별히 나열하였으나 이에 한정되지 않는다.

[0033] 실시예 1

[0034] 화합물 1의 합성 경로



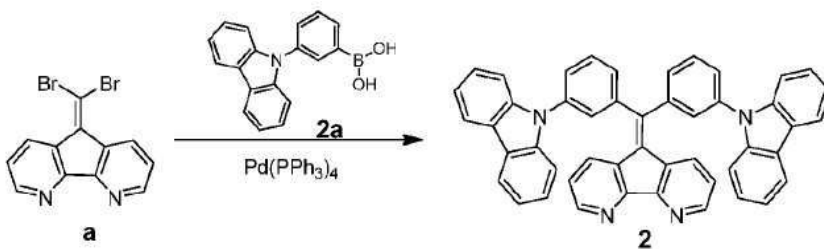
[0035]

[0036] 화합물 1의 합성

[0037] 질소 보호 하에서, 화합물 a(3.2g, 9.5mmol)(참고문헌: *J. Heterocycl. Chem.*, 2016, 53, 615-619 합성), 화합물 1a(3.0g, 10.5mmol)(참고문헌: *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 12529-12538), Pd(PPh₃)₄(208mg, 0.2mmol), 디옥산(dioxane)(40mL) 및 탄산칼륨 수용액(2M, 5mL)을 Schlenk관에 순차적으로 첨가한다. 80°C까지 가열하고 12시간 동안 반응시킨다. 실온으로 냉각시킨 후 상기 반응액을 물에 넣고, 디클로로메탄(dichloromethane)으로 3회 추출하여 유기상을 합친다. 유기층은 무수 황산나트륨으로 건조한 후, 용매를 제거하고, 잔여물은 칼럼 크로마토그래피로 분리하여 담황색 고체를 수득하였고(5.4g, 수율 85%), 승화 후 순도는 99.8%였다. MS(EI):m/z: 662.5(M⁺)

[0038] 실시예 2

[0039] 화합물 2의 합성 경로



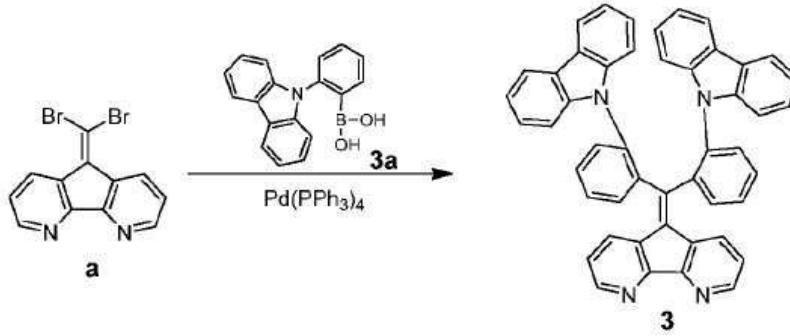
[0040]

[0041] 화합물 2의 합성

[0042] 질소 보호 하에서, 화합물 a(2.2g, 6.5mmol), 화합물 2a(2.3g, 8.0mmol)(참고문헌: *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 12529-12538 합성), Pd(PPh₃)₄(208mg, 0.2mmol), 디옥산(40mL) 및 탄산칼륨 수용액(2M, 5mL)을 Schlenk관에 순차적으로 첨가한다. 80°C까지 가열하고 12시간 동안 반응시킨다. 실온으로 냉각시킨 후 상기 반응액을 물에 넣고, 디클로로메탄으로 3회 추출하여 유기상을 합친다. 유기층은 무수 황산나트륨으로 건조한 후, 용매를 제거하고, 잔여물은 칼럼 크로마토그래피로 분리하여 담황색 고체를 수득하였고(3.1g, 수율 72%), 승화 후 순도는 99.8%였다. MS(EI):m/z: 662.5(M⁺)

[0043] 실시예 3

[0044] 화합물 3의 합성 경로



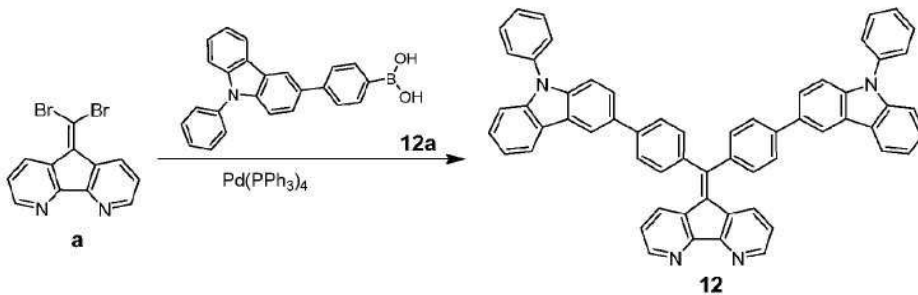
[0045]

[0046] 화합물 3의 합성

[0047] 질소 보호 하에서, 화합물 a(3.2g, 9.5mmol), 화합물 3a(3.0g, 10.5mmol)(참고문헌: *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 12529-12538 합성), Pd(PPh₃)₄(208mg, 0.2mmol), 디옥산(40mL) 및 탄산칼륨 수용액(2M, 5mL)을 Schlenk관에 순차적으로 첨가한다. 80℃까지 가열하고 12시간 동안 반응시킨다. 실온으로 냉각시킨 후 상기 반응액을 물에 넣고, 디클로로메탄으로 3회 추출하여 유기상을 합친다. 유기층은 무수 황산나트륨으로 건조한 후, 용매를 제거하고, 잔여물은 칼럼 크로마토그래피로 분리하여 담황색 고체를 수득하였고(3.4g, 수율 54%), 승화 후 순도는 99.8%였다. MS(EI):*m/z*: 662.2(M⁺)

[0048] 실시예 4

[0049] 화합물 12의 합성 경로



[0050]

[0051] 화합물 12의 합성

[0052] 질소 보호 하에서, 화합물 a(1.2g, 3.6mmol), 화합물 12a(1.1g, 3.83mmol)(참고문헌: CN105601613A 합성), Pd(PPh₃)₄(50mg, 0.04mmol), 디옥산(20mL) 및 탄산칼륨 수용액(2M, 5mL)을 Schlenk관에 순차적으로 첨가한다. 80℃까지 가열하고 12시간 동안 반응시킨다. 실온으로 냉각시킨 후 상기 반응액을 물에 넣고, 디클로로메탄으로 3회 추출하여 유기상을 합친다. 유기층은 무수 황산나트륨으로 건조한 후, 용매를 제거하고, 잔여물은 칼럼 크로마토그래피로 분리하여 담황색 고체를 수득하였고(2.4g, 수율 83%), 승화 후 순도는 99.7%였다. MS(EI):*m/z*: 814.5(M⁺)

[0053] 실시예 5

[0054] 유기 전계 발광 소자(1)의 제조

[0055] 본 발명의 유기 호스트 물질을 사용하여 OLED를 제조하며 도 1과 같다.

[0056] 먼저, 투명 전도성 ITO 유리 기판(10)(상표면에 양극(20)이 있음)을 순차적으로 세정제 용액, 탈이온수, 에탄올, 아세톤, 탈이온수로 세정한 후 다시 산소 플라즈마로 30초간 처리한다.

[0057] 그 후, ITO 상에 10nm 두께의 HATCN을 정공주입층(30)으로 증착한다.

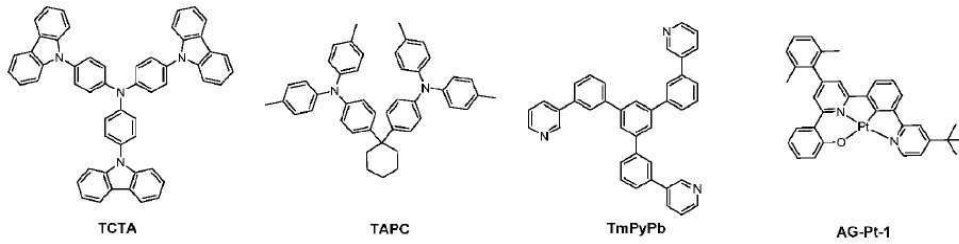
[0058] 그 후, 화합물 TAPC를 증착시켜 40nm 두께의 정공수송층(40)을 형성한다.

[0059] 그 후, 정공수송층 상에 30nm 두께의 AG-Pt-1(10%), TCTA(60%) 및 화합물 1(30%)을 발광층(50)으로 증착한다.

[0060] 그 후, 발광층 상에 50nm 두께의 TmPyPb를 정공차단층(60)으로 증착한다.

[0061] 마지막으로, 1nm LiF를 전자주입층(70)으로, 100nm Al을 소자 음극(80)으로 증착한다.

[0062] 소자 중 상기 구조식



[0063]

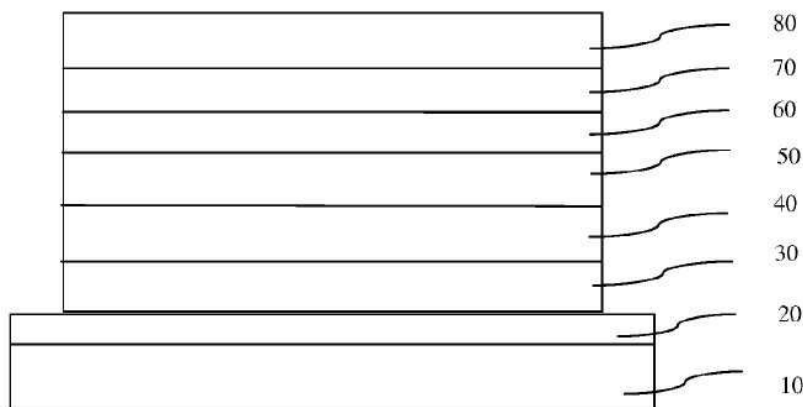
[0064] 제조된 소자는 20mA/cm²의 작동 전류 밀도 하에서 9060cd/m²의 밝기, 45.3cd/A의 전류 효율로 녹색광을 방출한다. 본 발명의 유기 물질로 제조된 소자는 전계 발광 성능이 우수하여 고성능 OLED 소자의 호스트 물질의 요건을 충족시킨다.

부호의 설명

- [0065] 10: 유리 기판
- 20: 양극
- 30: 정공주입층
- 40: 정공수송층
- 50: 발광층
- 60: 정공차단층
- 70: 전자주입층
- 80: 음극

도면

도면1



专利名称(译)	包含咔唑和吡啶构成单元材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020200057753A	公开(公告)日	2020-05-26
申请号	KR1020207011730	申请日	2018-09-25
[标]申请(专利权)人(译)	广东阿格蕾雅光电材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	广东eogeul层APTO伊莱克特拉, 尼克穆雷层材料有限公司		
[标]发明人	다이레이 차이리페이		
发明人	리, 후이양 다이, 레이 차이, 리페이		
IPC分类号	H01L51/00 C07D471/04 C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 C07D471/04 C09K11/06 H01L51/0003 H01L51/001 H01L51/5012 H01L51/5024 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5096 C07D401/02 H01L51/50 H01L51/56		
代理人(译)	李贞贤		
优先权	201711061728.5 2017-11-02 CN		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

包含咔唑和吡啶结构单元材料的有机电致发光器件包括阴极, 阳极和有机层。有机层是空穴传输层, 发光层, 空穴阻挡层和电子传输层中的一种或多种。有机层包含由式 (I) 表示的化合物, R₁和R₂分别选自氢, 取代或未取代的C₁-C₄烷基, 取代或未取代的C₂-C₄烯基和烷基, 取代或未取代的C₂-C₄炔基和烷基, 含有一个或多个取代基的取代或未取代的C₆-C₁₀芳基和芳基, 以及含有一个或多个杂原子并含有一个或多个取代基的取代或未取代的C₃-C₈杂芳基。实验表明, 含有咔唑和吡啶结构单元材料的OLED具有良好的电致发光性能。

