



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0050658
(43) 공개일자 2019년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) CO9K 11/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01L 51/0067 (2013.01)
CO9K 11/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0146258
(22) 출원일자 2017년11월03일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 두산
서울특별시 중구 장충단로 275 (을지로6가)

(72) 발명자
한송이
경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동)
엄민석
경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
윤여광, 조우제, 염주석

전체 청구항 수 : 총 10 항

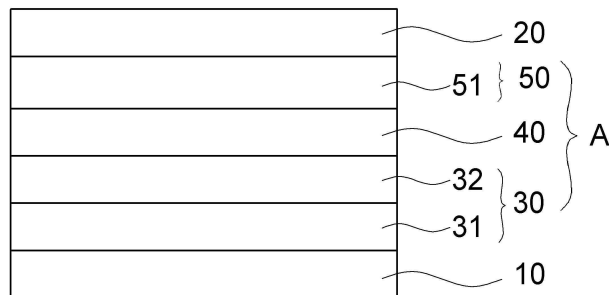
(54) 발명의 명칭 전자수송층용 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 전자 수송 능력이 우수한 전자 수송층 재료를 구비함으로써, 낮은 구동전압, 고효율 및 장수명 특성을 동시에 발휘하는 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1

100



(52) CPC특허분류

H01L 51/5004 (2013.01)
H01L 51/5016 (2013.01)
H01L 51/5036 (2013.01)
H01L 51/5056 (2013.01)
H01L 51/5072 (2013.01)
C09K 2211/1011 (2013.01)
C09K 2211/1029 (2013.01)

(72) 발명자

심재의

경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동)

이용환

경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동)

박우재

경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동)

김태형

경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동)

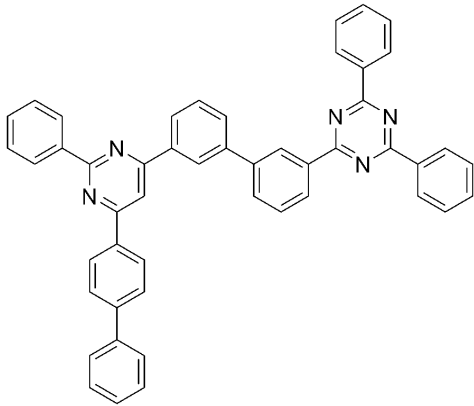
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 전자수송층용 화합물.

[화학식 1]



청구항 2

양극;

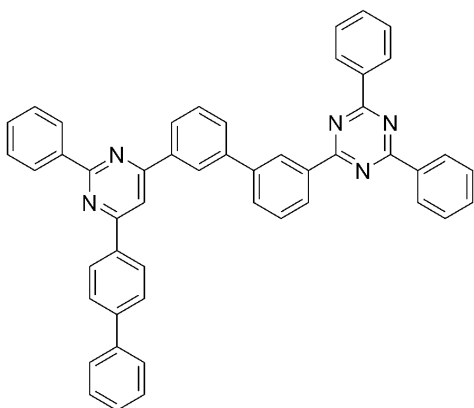
상기 양극과 대향하는 음극; 및

상기 양극과 음극 사이에 배치되는 적어도 1층의 유기물층을 포함하며,

상기 적어도 1층의 유기물층은 정공 수송 영역; 발광층; 및 전자 수송 영역을 구비하되,

상기 전자 수송 영역은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

[화학식 1]



청구항 3

제2항에 있어서,

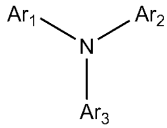
상기 전자 수송 영역은 전자수송층, 또는 전자수송층과 전자주입층을 포함하고, 상기 전자수송층이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 정공 수송 영역과 발광층 사이에 발광보조층을 더 포함하며, 상기 정공 수송 영역과 발광보조층 중 하나는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

Ar₁ 내지 Ar₃ 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 C₁-C₄₀의 알킬기, C₂-C₄₀의 알케닐기, C₂-C₄₀의 알키닐기, C₃-C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C₆-C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, C₁-C₄₀의 알킬옥시기, C₆-C₆₀의 아릴옥시기, C₁-C₄₀의 알킬실릴기, C₆-C₆₀의 아릴실릴기, C₁-C₄₀의 알킬보론기, C₆-C₆₀의 아릴보론기, C₆-C₆₀의 아릴포스핀기, C₆-C₆₀의 아릴포스핀옥사이드기 및 C₆-C₆₀의 아릴아민기에서 선택되며;

상기 Ar₁ 내지 Ar₄의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스핀기, 아릴포스핀옥사이드기 및 아릴아민기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, C₂-C₄₀의 알케닐기, C₂-C₄₀의 알키닐기, C₃-C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C₁-C₄₀의 알킬기, C₆-C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, C₁-C₄₀의 알킬옥시기, C₆-C₆₀의 아릴옥시기, C₁-C₄₀의 알킬실릴기, C₆-C₆₀의 아릴실릴기, C₁-C₄₀의 알킬보론기, C₆-C₆₀의 아릴보론기, C₆-C₆₀의 아릴포스핀기, C₆-C₆₀의 아릴포스핀옥사이드기 및 C₆-C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되고, 상기 치환기가 복수인 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 정공 수송 영역은 정공수송층인, 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지 레벨이 4.8 eV ~ 5.3 eV이고, LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 에너지 레벨이 1.8 ~ 2.5 eV 인 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 발광층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 비포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 발광층은

적색 인광 재료를 포함하는 적색 발광층;

녹색 인광 재료를 포함하는 녹색 발광층; 또는

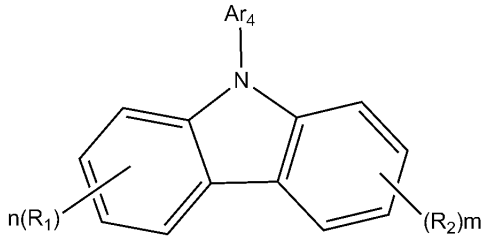
청색 인광 재료 또는 청색 형광 물질을 포함하는 청색 발광층인, 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

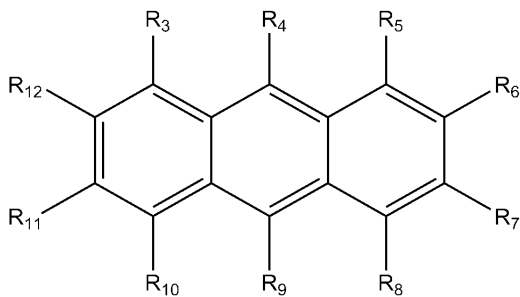
제2항에 있어서,

상기 발광층은 하기 화학식 3 및 화학식 4로 표시되는 화합물 중 적어도 하나를 포함하는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식에서,

Ar₄는 C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기이며,

R₁ 내지 R₁₂는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₆₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬실릴기, C₆~C₆₀의 아릴실릴기, C₁~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₆₀의 아릴보론기, C₁~C₄₀의 포스핀기, C₁~C₄₀의 포스핀옥사이드기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 이들은 인접한 기와 축합 고리를 형성할 수 있으며,

n과 m은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

상기 Ar₄, 및 R₁ 내지 R₁₂의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스핀기, 아릴포스핀옥사이드기 및 아릴아민기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₆₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬실릴기, C₆~C₆₀의 아릴실릴기, C₁~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₆₀의 아릴보론기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀옥사이드기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되고, 상기 치환기가 복수인 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 HOMO 에너지 레벨이 5.4 ~ 6.3 eV, LUMO 에너지 레벨이 2.0 ~ 2.5 eV 이고,

상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 HOMO 에너지 레벨이 5.3 ~ 6.2 eV, LUMO 에너지 레벨이 2.5 ~ 3.0 eV 인, 유기 전계 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자 수송 능력이 우수한 특정 화합물을 전자 수송층 재료를 구비함으로써, 낮은 구동전압, 고효율 및 장수명 특성을 동시에 발휘할 수 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 1965년 안트라센 단결정을 이용한 청색 전기발광으로 이어진 유기 전계발광 (electroluminescent, EL) 소자 (이하, 간단히 '유기 EL 소자'로 칭함)에 대한 연구가 이어져 오다가, 1987년 탕(Tang)에 의하여 정공층(NPB)과 발광층(Alq₃)으로 구성된 2층 적층 구조의 유기 EL 소자가 제안되었다. 이후 유기 EL 소자는 상용화를 위해 소자 내에 정공주입 및 수송을 담당하는 유기층; 전자주입 및 수송을 담당하는 유기층; 및 정공과 전자의 결합에 의해 전계 발광이 일어나도록 유도하는 유기층 등을 포함하는 다층 적층 구조의 형태가 제안되었다. 이러한 다층 적층 구조의 유기 EL 소자는, 차량용 라디오 디스플레이 제품을 시작으로 휴대용 정보표시기기 및 TV용 디스플레이 소자로까지 그 적용 범위를 확대시키고 있다.

[0003] 디스플레이 제품이 대형화 및 고해상도화되기 위해서는, 유기 EL 소자의 고효율화 및 장수명화가 이루어져야 한다. 특히 동일 면적에서 더 많은 화소를 형성하여 고해상도화를 구현하기 위해서는, 유기 EL 화소의 발광면적을 감소시키는 결과를 초래하여 수명을 감소시킬 수 밖에 없다. 따라서 장수명 특성은 유기 EL 소자가 극복해야 할 가장 중요한 기술적 과제가 되었다.

[0004] 유기 EL 소자는 두 전극에 전류, 또는 전압을 인가하면 양극에서는 정공이 유기물층으로 주입되고, 음극에서는 전자가 유기물층으로 주입된다. 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 바닥상태로 떨어져 빛을 내게 된다. 이때, 유기 EL 소자는 형성된 엑시톤의 전자 스핀 종류에 따라 일중항 엑시톤이 발광에 기여하는 형광 EL 소자와 삼중항 엑시톤이 발광에 기여하는 인광 EL 소자로 구분될 수 있다.

[0005] 전자와 정공의 재결합에 의해 형성되는 엑시톤의 전자 스핀은 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤이 각각 25% 및 75%의 비율로 생성된다. 일중항 엑시톤에 의해 발광이 이루어지는 형광 EL 소자는 생성 비율에 따라 이론적으로 내부 양자 효율이 25%를 넘을 수 없으며, 외부 양자 효율은 5% 정도가 한계로 인식되고 있다. 반면 삼중항 엑시톤에 의해 발광이 이루어지는 인광 EL 소자는 Ir, Pt와 같은 전이금속 중원자(heavy atoms)가 포함된 금속 착체 화합물을 인광 도판트로 사용했을 경우, 형광에 비해 최고 4배까지 발광 효율을 향상시킬 수 있다.

[0006] 상기와 같이 인광 EL 소자는 이론적인 사실을 근거로 발광효율 면에서 형광보다 높은 효율을 나타내지만, 녹색과 적색을 제외한 청색 인광소자의 분야에서는 진청색의 색순도, 고효율의 인광 도판트 및 이를 만족시키는 넓은 에너지 갭의 호스트 재료에 대한 개발이 미비하다. 따라서 현재까지 청색 인광소자가 상용화되지 못하고, 청색 형광소자가 제품에 사용되고 있는 실정이다.

[0007] 진술한 유기 EL 소자, 구체적으로 청색 유기 EL 소자의 성능(수명, 구동전압, 효율)을 향상시키기 위해 많은 연구가 진행되고 있는 중이며, 일례로 정공이 전자 전달층으로 확산되는 것을 방지하여 소자의 안정성을 증가시키기 위한 연구 결과 등이 보고되고 있다. 그러나 현재까지 만족할만한 결과를 얻지 못하는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2016-0150000호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 한편 본 발명자들은 종래 그린 인광 호스트(PGH)로 사용되는 특정 헤테로환 화합물을, 발광층 대신 유기 전계

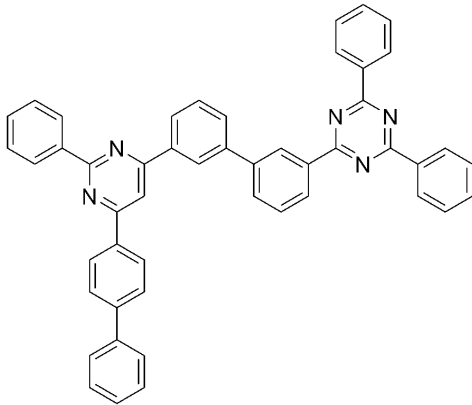
발광소자의 공통층인 전자수송층(ETL) 재료로 사용할 경우, 해당 화합물의 높은 전자특성에 기인하여 보다 우수한 저전압, 고효율 및 장수명 특성을 동시에 발휘한다는 것을 최초로 발견하였다.

[0010] 이에, 본 발명은 전자 수송 능력이 개선된 특정 화합물을 전자 수송층(ETL) 재료로 사용하여 고효율, 저전압, 및 장수명을 동시에 발휘하는 유기 EL 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 전술한 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 전자수송층용 화합물을 제공한다.

화학식 1



[0012]

[0013] 또한 본 발명은 양극; 상기 양극과 대향하는 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 적어도 1층의 유기물층을 포함하며, 상기 적어도 1층의 유기물층은 정공 수송 영역; 발광층; 및 전자 수송 영역을 구비하되, 상기 전자 수송 영역은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에서는 전자 수송 능력이 우수한 상기 화학식 1의 화합물을 전자수송층 재료로 도입함으로써 낮은 구동 전압, 및 높은 발광효율을 갖는 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다. 특히, 상기 화학식 1의 화합물을 전자 수송층의 단독 재료로 구비하는 본 발명의 유기 전계 발광 소자는, 종래 화학식 1의 화합물을 발광층의 그린 인광호스트 재료로 사용하는 소자보다 현저히 우수한 저전압, 고효율 및 장수명 효과를 발휘할 수 있다.

[0015] 또한 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 디스플레이 패널에 적용함에 따라 성능 및 수명이 향상된 디스플레이 패널을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조를 나타낸 단면도이다.

도 2는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조를 나타낸 단면도이다.

<부호의 간단한 설명>

100, 200: 유기 전계 발광 소자 A: 유기층

10: 양극 20: 음극

30: 정공 수송 영역 31: 정공주입층

32: 정공수송층 40: 발광층

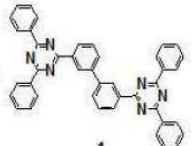
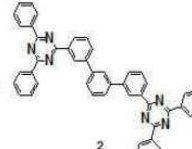
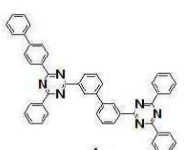
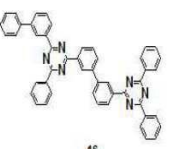
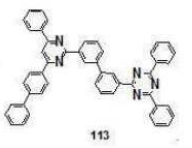
50: 전자 수송 영역 51: 전자수송층

52: 전자주입층

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0018] 선행기술(KR공개특허 제2016-0150000호)에서는 유기 광전자 소자의 고효율 및 장수명 특성을 구현하기 위해서, 헤테로환 화합물과 정공 주입/수송 능력이 강한 재료를 혼용하여 발광층 재료로 사용하였다.
- [0019] 한편 본 발명자들은 전술한 선행기술의 헤테로환 화합물 군 중에서 특정 화합물, 예컨대 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 강한 전자특성을 보유하여 발광층(EML) 재료보다는 전자수송층(ETL) 재료에 특히 적합하며, 이러한 전자수송층을 구비하는 유기전계 발광 소자는 저전압, 고효율 및 장수명 특성을 동시에 발휘한다는 것을 최초로 인식하였다.
- [0020] 구체적으로, 상기 화학식 1의 화합물을 발광층(EML) 재료로 사용할 경우, 화합물 본연의 강한 전자특성으로 인해 전자와 정공의 균형이 깨질 수 있으며, 이로 인해 유기 전계 발광 소자의 성능(예, 효율 및 수명)을 원하는 만큼 개선할 수 없게 된다(하기 표 1 참조). 하기 표 1을 참조하면, 트리아진-피리미딘 결합을 갖는 화합물을 발광층의 그린 인광 호스트(PGH)로 적용한 비교예 5 (예, 화합물 113)의 소자는, 트리아진-트리아진 결합을 갖는 화합물을 발광층으로 구비하는 비교예 1~4의 소자에 비해, 소자의 효율 및 수명 특성이 대략 0.5 배에 불과하다는 것을 확인할 수 있다(선행기술의 표 1 참조).

표 1

	제1호스트	색	효율 (Cd/A)	수명 (T90)
비교예 1	 <p style="text-align: center;">1</p>	녹색	35	71
비교예 2	 <p style="text-align: center;">2</p>	녹색	35	80
비교예 3	 <p style="text-align: center;">4</p>	녹색	37	75
비교예 4	 <p style="text-align: center;">16</p>	녹색	40	77
비교예 5	 <p style="text-align: center;">113</p>	녹색	20.6	32

- [0022] 이에, 본 발명에서는 트리아진과 피리미딘이 결합된 상기 화학식 1의 화합물을 발광층이 아닌 전자수송층(ETL) 재료로 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 전자수송층(ETL)은 음극에서 전자를 받아 발광층으로 전자를 이동시키는 역할을 한다. 이에 따라, 전자수송층에 사용되는 재료는 전자를 받는 특성이 강할수록, 전자를 이동시키는데 적합하다.
- [0024] 본 발명에 따라 화학식 1로 표시되는 화합물은, 트리아진과 피리미딘이 바이페닐기를 통해 연결되는 구조를 가진다. 이러한 트리아진과 피리미딘은 각각 전자끌개기(Electron Withdrawing Group, EWG) 특성이 우수한 6원 헤테로환의 일종이므로, 전자를 받는 특성이 강하다. 또한 상기 화학식 1의 화합물은 분자의 장축을 기준으로 하

여 양(兩) 말단에 EWG 특성이 강한 트리아진과 피리미딘이 각각 결합되어 있으므로, 종래 전자끌개기(EWG)와 전자주개기(EDG)를 동시에 갖는 양극성(bipolar) 재료보다 훨씬 강한 전자특성을 나타내게 된다. 이에 따라, 상기 화학식 1의 화합물을 전자수송층으로 적용시, 음극으로부터 전자를 잘 수용할 수 있으므로, 발광층으로 전자를 원활히 전달할 수 있다.

- [0025] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 2개의 EWG기(예, 트리아진, 피리미딘)가 메타-메타(meta-meta)로 연결된 바이페닐 링커(Linker)를 통해 연결되어 전기화학적으로 안정하다. 이러한 바이페닐 링커는, 분자의 장축을 기준으로 하여 지그재그 형태로 꺾이는 구조(twisted structure)를 갖도록 하므로, 2개의 EWG 모이어티들 사이의 거리를 연장시켜 이들 EWG 모이어티 간의 상호작용을 최소화하고, 화합물 자체의 안정성을 상승시킨다. 또한, 메타-메타로 연결된 바이페닐 링커는 para-로 연결된 연결기에 비해, 유기층의 결정화 억제에도 효과가 있어, 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자는 내구성 및 수명 특성을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0026] 아울러 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 2개의 EWG기, 예컨대 트리아진과 피리미딘으로 인해 구조적으로 1차 비대칭성을 가질 뿐만 아니라, 상기 피리미딘기에 연결된 페닐기와 바이페닐기로 인해 2차 비대칭성을 갖는다. 이러한 분자의 비대칭성은 결정화를 억제하여 화학식 1로 표시되는 화합물의 공정성 및 소자의 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0027] 나아가, 유기 전계 발광 소자의 적색 및 녹색 발광층은 각각 인광 재료를 이용하고 있으며, 현재 이들의 기술 성숙도는 높은 상태이다. 이에 비해, 청색 발광층은 형광 재료와 인광 재료가 있는데, 이중 형광 재료는 성능 향상이 필요한 상태이며, 청색 인광재료는 아직 개발 중이어서 진입 장벽이 높은 상태이다. 이와 같이 청색 발광층은 개발 가능성이 큰 반면 기술난이도가 상대적으로 높기 때문에, 이를 구비하는 청색 유기발광소자의 성능(예, 구동전압, 효율, 수명 등)을 향상시키는데 한계가 있다.
- [0028] 본 발명에서는 상기 화학식 1의 화합물을 발광층(EML)이 아닌 전자수송층(ETL) 재료로 적용한다. 이와 같이, 유기 전계 발광 소자에서 공통층(common layer)으로 사용되는 전자수송층의 재료 변화를 통해 발광층, 구체적으로 청색 발광층의 성능과 이를 구비하는 유기 전계 발광 소자의 성능을 향상시킬 수 있다는 이점이 있다.
- [0029] <전자수송층 재료>
- [0030] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 전자수송층용 화합물을 제공한다.
- [0031] 상기 전자수송층(ETL)은 음극에서 주입되는 전자를 인접하는 층, 구체적으로 발광층으로 이동시키는 역할을 한다.
- [0032] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 전자수송층(ETL) 재료로서 단독으로 사용될 수 있으며, 또는 당 분야에 공지된 전자수송층 재료와 혼용될 수 있다. 바람직하게는 단독으로 사용되는 것이다.
- [0033] 상기 화학식 1의 화합물과 혼용될 수 있는 전자수송층 재료는, 당 분야에서 통상적으로 공지된 전자수송 물질을 포함한다.
- [0034] 사용 가능한 전자 수송 물질의 비제한적인 예로는 옥사졸계 화합물, 이소옥사졸계 화합물, 트리아졸계 화합물, 이소티아졸(isothiazole)계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 티아디아졸(thiadiazole)계 화합물, 페릴렌(perylene)계 화합물, 알루미늄 착물(예: Alq₃ (트리스(8-퀴놀리놀라토)-알루미늄(tris(8-quinolinolato)-aluminium) BA1q, SA1q, Almq₃, 갈륨 착물(예: Gaq'20Piv, Gaq'20Ac, 2(Gaq'2)) 등이 있다. 이들을 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상 혼용할 수 있다.
- [0035] 본 발명에서, 상기 화학식 1의 화합물과 전자수송층 재료를 혼용할 경우, 이들의 혼합 비율은 특별히 제한되지 않으며, 당 분야에 공지된 범위 내에서 적절히 조절될 수 있다.
- [0036] <유기 전계 발광 소자>
- [0037] 또한 본 발명은 상기 화학식 1의 화합물을 전자수송층(ETL) 재료로 구비하는 유기 전계 발광소자를 제공한다.
- [0038] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 바람직한 실시형태들을 설명한다. 그러나 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 설명되는 실시형태로 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 도 1 및 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조를 나타내는 도면이다.

- [0040] 도 1을 참조하여 설명하면, 상기 유기 전계 발광 소자(100)는, 양극(10); 음극(20); 상기 양극(10)과 음극(20) 사이에 위치한 발광층(40); 상기 양극(10)과 상기 발광층(40) 사이에 위치한 정공 수송 영역(30); 및 상기 발광층(40)과 상기 음극(20) 사이에 위치한 전자 수송 영역(50)을 포함하되, 상기 전자 수송 영역(50)은 상기 화학식 1의 화합물을 함유하는 전자 수송층(51)을 구비한다.
- [0041] 양극
- [0042] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자(100)에 있어서, 양극(10)은 정공을 유기물층(A)으로 주입하는 역할을 한다.
- [0043] 상기 양극(10)을 이루는 물질은 특별히 한정되지 않으며, 당 업계에 알려진 통상적인 것을 사용할 수 있다. 이의 비제한적인 예로는, 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금 등의 금속; 이들의 합금; 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO) 등의 금속 산화물; ZnO:Al, SnO₂:Sb 등의 금속과 산화물의 조합; 폴리티오오펜, 폴리(3-메틸티오오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오오펜](PEDT), 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 전도성 고분자; 및 카본블랙 등이 있다.
- [0044] 상기 양극(10)은 반사율이 높은 은(Ag)계 반사막을 포함할 수 있다. 이 경우, 양극(10)은 반사형 전극으로서, 상기 양극(10)을 포함하는 유기 전계 발광소자는 전면 발광형 구조를 가질 수 있다. 일례에 따르면, 상기 양극(10)은 은(Ag) 반사막과, 상기 반사막 상에 배치된 투명 도전막을 포함하는 적어도 2중막 구조를 가질 수 있다. 다른 일례에 따르면, 상기 양극(10)은 투명 도전막('제1 투명 도전막'), 반사막 및 투명 도전막('제2 투명 도전막')을 포함하는 3중막 구조를 가질 수 있다.
- [0045] 상기 은(Ag)계 반사막은 은(Ag) 또는 은 합금(Ag alloy) 반사막일 수 있다. 이때 은 합금은 마그네슘(Mg), 금(Au), 칼슘(Ca), 리튬(Li), 크롬(Cr), 구리(Cu) 및 알루미늄(Al) 중에서 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 양극(10)을 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 당 업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 일례로, 실리콘 웨이퍼, 석영, 유리판, 금속판 또는 플라스틱 필름으로 이루어진 기판 상에 양극 물질을 코팅하는 방법을 들 수 있으며, 또는 스퍼터링법, 증착법 등이 있다.
- [0047] 음극
- [0048] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자(100)에 있어서, 음극(20)은 전자를 유기물층(A), 구체적으로 전자 수송 영역(50)으로 주입하는 역할을 한다.
- [0049] 상기 음극(20)을 이루는 물질은 특별히 한정되지 않으며, 당 업계에 알려진 통상적인 것을 사용할 수 있다. 이의 비제한적인 예로, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 납 등의 금속; 이들의 합금; 및 LiF/Al, LiO₂/Al 등의 다층 구조 물질을 들 수 있다. 바람직하게는 은(Ag), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg) 또는 이들의 합금일 수 있다.
- [0050] 상기 음극(20)을 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 전술한 양극(10)과 마찬가지로, 당 분야에서 알려진 통상적인 방법을 통해 제조될 수 있다. 예컨대, 스퍼터링법, 증착법 등이 있다.
- [0051] 유기물층
- [0052] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자에 포함되는 유기물층(A)은 기존 유기 EL 소자의 유기물층으로 사용되는 통상적인 구성을 제한 없이 사용할 수 있으며, 일례로 정공 수송 영역(30), 발광층(40), 전자 수송 영역(50)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 이때 유기 전계 발광 소자의 특성을 고려할 때, 전술한 유기물 층들을 모두 포함하는 것이 바람직하다.
- [0053] 정공 수송 영역
- [0054] 본 발명의 유기물층(A)에 포함되는 정공 수송 영역(30)은, 양극(10)에서 주입된 정공을 발광층(40)으로 이동시키는 역할을 한다.
- [0055] 이러한 정공 수송 영역(30)은, 정공주입층(31), 및 정공수송층(32)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 이때 유기 전계 발광 소자의 특성을 고려할 때, 전술한 정공주입층(31)과 정공수송층(32)을 모두 포함하는 것이 바람직하다.
- [0056] 전술한 정공주입층(31)과 정공수송층(32)을 이루는 물질은, 정공 주입 장벽이 낮고 정공 이동도가 큰 물질이라

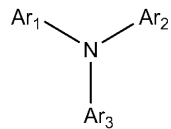
면 특별히 한정되지 않으며, 당 업계에 사용되는 정공 주입 물질/ 정공 수송 물질을 제한없이 사용할 수 있다.

[0057] 상기 정공 주입 물질은 당 분야에 공지된 정공 주입 물질을 제한 없이 사용할 수 있다. 사용 가능한 정공 주입 물질의 비제한적인 예로는 구리프탈로시아닌(copper phthalocyanine) 등의 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물; DNTPD (N,N'-diphenyl-N,N'-bis-[4-(phenyl-m-tolyl-amino)-phenyl]-biphenyl-4,4'-diamine), m-MTDATA(4,4',4"-tris(3-methylphenylphenylamino) triphenylamine), TDATA(4,4'4"-Tris(N,N-diphenylamino)triphenylamine), 2TNATA(4,4',4"-tris(N,-(2-naphthyl)-N-phenylamino)-triphenylamine), PEDOT/PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate)), PANI/DBSA(Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid), PANI/CSA(Polyaniline/Camphor sulfonic acid), PANI/PSS((Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate)) 등이 있다. 이들을 각각 단독으로 사용하거나, 또는 2종 이상 혼용할 수 있다.

[0058] 또한 상기 정공 수송 물질은 당 분야에 공지된 정공 수송 물질을 제한 없이 사용할 수 있다. 사용 가능한 정공 수송 물질의 비제한적인 예로는, 페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸계 유도체, 플루오렌(fluorene)계 유도체, TPD(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1-biphenyl]-4,4'-diamine), TCTA(4,4',4"-tris(N-carbazolyl)triphenylamine) 등과 같은 트리페닐아민계 유도체, NPB(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine), TAPC(4,4'-Cyclohexylidene bis[N,N'-bis(4-methylphenyl)benzenamine]) 등이 있다. 이들을 단독으로 사용되거나, 또는 2종 이상 혼용할 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 발광층(40)과 인접한 정공 수송 영역(30)의 일 영역, 예컨대 정공수송층(32)은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

화학식 2



[0060]

[0061] 상기 화학식 2에서,

[0062] Ar₁ 내지 Ar₃ 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₆₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬실릴기, C₆~C₆₀의 아릴실릴기, C₁~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₆₀의 아릴보론기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀옥사이드기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기에서 선택되며;

[0063] 상기 Ar₁ 내지 Ar₄의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스핀기, 아릴포스핀옥사이드기 및 아릴아민기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₆₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬실릴기, C₆~C₆₀의 아릴실릴기, C₁~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₆₀의 아릴보론기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀옥사이드기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되고, 상기 치환기가 복수인 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

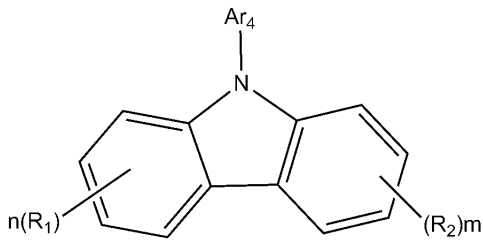
[0064] 본 발명에서, 상기 Ar₁ 내지 Ar₃ 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 C₆~C₆₀의 아릴기, 또는 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기인 것이 바람직하다.

[0065] 본 발명에 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)의 에너지 레벨이 4.8 eV ~ 5.3 eV이고, LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)의 에너지 레벨

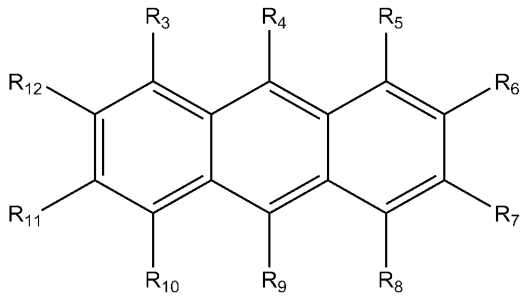
이 1.8 ~ 2.5 eV 일 수 있다.

- [0066] 상기 정공 수송 영역(30)은 당해 기술분야에서 알려진 통상적인 방법을 통해 제조될 수 있다. 예컨대, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [0067] 발광층
- [0068] 본 발명의 유기물층(A)에 포함되는 발광층(40)은, 정공과 전자가 만나 엑시톤(exciton)이 형성되는 층으로, 발광층(40)을 이루는 물질에 따라 유기 전계 발광 소자가 내는 빛의 색이 달라질 수 있다.
- [0069] 상기 발광층(40)은 호스트를 포함하고, 선택적으로 도펀트를 더 포함할 수 있다. 상기 발광층(40)이 호스트 및 도펀트를 포함할 경우, 상기 호스트를 70 내지 99.9 중량% 범위로 포함하고, 상기 도펀트를 0.1 내지 30 중량% 범위로 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 발광층(40)이 청색 형광, 녹색 형광 또는 적색 형광일 경우, 상기 호스트를 80 내지 99.9 중량% 범위로 포함하고, 상기 도펀트를 0.1 내지 20 중량% 범위로 포함할 수 있다. 또한 상기 발광층(40)이 청색 형광, 녹색 형광 또는 적색 인광일 경우 상기 호스트를 70 내지 99 중량% 범위로 포함하고 상기 도펀트를 1 내지 30 중량% 범위로 포함할 수 있다.
- [0070] 본 발명의 발광층(40)에 포함되는 호스트는 당 업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 이의 비제한적인 예로는, 알칼리 금속 착화합물; 알칼리토금속 착화합물; 또는 축합 방향족환 유도체 등이 있다.
- [0071] 보다 구체적으로, 상기 호스트 재료로는 유기 전계 발광 소자의 발광효율 및 수명을 높일 수 있는 알루미늄 착화합물, 베릴륨 착화합물, 안트라센 유도체, 파이렌 유도체, 트리페닐렌 유도체, 카바졸 유도체, 디벤조퓨란 유도체, 디벤조싸이오펜 유도체, 또는 이들의 1종 이상의 조합을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0072] 또한 본 발명의 발광층(40)에 포함되는 도펀트는 당 업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 이의 비제한적인 예로는, 안트라센 유도체, 파이렌 유도체, 아릴아민 유도체, 이리듐(Ir) 또는 백금(Pt)을 포함하는 금속 착체 화합물 등을 들 수 있다.
- [0073] 한편, 상기 도펀트는 적색 도펀트, 녹색 도펀트 및 청색 도펀트로 분류될 수 있는데, 당해 기술 분야에 통상적으로 공지된 적색 도펀트, 녹색 도펀트 및 청색 도펀트는 특별히 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0074] 구체적으로, 상기 적색 도펀트의 비제한적인 예로는 PtOEP(Pt(II) octaethylporphine: Pt(II) 옥타에틸포르핀), Ir(piq)₃ (tris(2-phenylisoquinoline)iridium: 트리스(2-페닐이소퀴놀린)이리듐), Btp2Ir(acac) (bis(2-(2'-benzothienyl)-pyridinato-N,C3')iridium(acetylacetonate): 비스(2-(2'-벤조티에닐)-피리디나토-N,C3')이리듐(아세틸아세토네이트)) 등이 있고, 이는 단독으로 사용되거나, 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.
- [0075] 또, 상기 녹색 도펀트의 비제한적인 예로는 Ir(ppy)₃ (tris(2-phenylpyridine) iridium: 트리스(2-페닐피리딘)이리듐), Ir(ppy)₂(acac) (Bis(2-phenylpyridine)(Acetylacetonato)iridium(III): 비스(2-페닐피리딘)(아세틸아세토)이리듐(III)), Ir(mppy)₃ (tris(2-(4-tolyl)phenylpyridine)iridium: 트리스(2-(4-톨릴)페닐피리딘)이리듐), C545T (10-(2-benzothiazolyl)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H,11H-[1]benzopyrano[6,7,8-ij]-quinolizin-11-one: 10-(2-벤조티아졸릴)-1,1,7,7-테트라메틸-2,3,6,7-테트라하이드로-1H,5H,11H-[1]벤조피라노[6,7,8-ij]-퀴놀리진-11-온) 등이 있는데, 이는 단독으로 사용되거나, 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.
- [0076] 또, 상기 청색 도펀트의 비제한적인 예로는 F2Irpic (Bis[3,5-difluoro-2-(2-pyridyl)phenyl](picolinato)iridium(III): 비스[3,5-디플루오로-2-(2-피리딜)페닐(피콜리나토)이리듐(III)), (F2ppy)₂Ir(tmd), Ir(dfppz)₃, DPVBi (4,4'-bis(2,2'-diphenylethen-1-yl)biphenyl: 4,4'-비스(2,2'-디페닐에텐-1-일)비페닐), DPAVBi (4,4'-Bis[4-(diphenylamino)styryl]biphenyl: 4,4'-비스(4-디페닐아미노스티릴)비페닐), TBPe (2,5,8,11-tetra-tert-butyl perylene: 2,5,8,11-테트라-tert-부틸 페릴렌) 등이 있는데, 이는 단독으로 사용되거나, 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.
- [0077] 본 발명에서, 상기 발광층(40)은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 비포함한다. 이러한 발광층은 적색 인광 재료를 포함하는 적색 발광층; 녹색 인광 재료를 포함하는 녹색 발광층; 또는 청색 인광 재료 또는 청색 형광 물질을 포함하는 청색 발광층일 수 있다.
- [0078] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 발광층(40)은 하기 화학식 3 및 화학식 4로 표시되는 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

화학식 3



화학식 4



[0081] 상기 화학식 3~4에서,

[0082] Ar₄는 C₆~C₆₀의 아릴기, 또는 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기이며,

[0083] R₁ 내지 R₁₂는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₆₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬실릴기, C₆~C₆₀의 아릴실릴기, C₁~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₆₀의 아릴보론기, C₁~C₄₀의 포스핀기, C₁~C₄₀의 포스핀옥사이드기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 이들은 인접한 기와 축합 고리를 형성할 수 있으며,

[0084] n과 m은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

[0085] 상기 Ar₄, 및 R₁ 내지 R₁₂의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스핀기, 아릴포스핀옥사이드기 및 아릴아민기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₆₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬실릴기, C₆~C₆₀의 아릴실릴기, C₁~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₆₀의 아릴보론기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀옥사이드기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되고, 상기 치환기가 복수인 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0086] 본 발명의 바람직한 일례를 들면, 상기 화학식 3에서 Ar₄는 C₆~C₆₀의 아릴기 또는 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기이며, R₁과 R₂는 서로 동일하거나 또는 상이하며 각각 독립적으로 수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0087] 본 발명의 바람직한 일례를 들면, 상기 화학식 4에서 R₃ 내지 R₁₂는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립

적으로 수소, C₁-C₄₀의 알킬기, C₆-C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 및 C₆-C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0088] 본 발명에 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 HOMO의 에너지 레벨이 5.4 ~ 6.3 eV이고, LUMO의 에너지 레벨은 2.0 ~ 2.5 eV 일 수 있다. 또한 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 HOMO의 에너지 레벨이 5.3 ~ 6.2 eV이고, LUMO의 에너지 레벨은 2.5 ~ 3.0 eV일 수 있다.

[0089] 전술한 발광층(40)은 단일층이거나, 또는 2층 이상의 복수층으로 이루어질 수 있다. 여기서 발광층(40)이 복수 개의 층일 경우 유기 전계 발광 소자는 다양한 색의 빛을 낼 수 있다. 구체적으로, 본 발명은 이종(異種) 재료로 이루어진 발광층을 직렬로 복수 개 구비하여 혼합색을 띠는 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다. 또한 복수 개의 발광층을 포함할 경우 소자의 구동전압은 커지는 반면, 유기 전계 발광 소자 내의 전류 값은 일정하게 되어 발광층의 수만큼 발광 효율이 향상된 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

[0090] 이러한 발광층(40)은 당해 기술분야에서 알려진 통상적인 방법을 통해 제조될 수 있다. 예컨대, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[0091] 전자 수송 영역

[0092] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자(100)에 있어서, 상기 유기물층(A)에 포함되는 전자 수송 영역(50)은 음극(20)에서 주입된 전자를 발광층(40)으로 이동시키는 역할을 한다.

[0093] 이러한 전자 수송 영역(50)은, 전자수송층(51) 및 전자주입층(52)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 이때 유기 전계 발광 소자의 특성을 고려할 때, 전술한 전자수송층(51) 및 전자주입층(52)을 모두 포함하는 것이 바람직하다. 특히, 본 발명에서는 전자수송층(51)을 이루는 물질로서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.

[0094] 여기서, 상기 전자수송층(51)은 전술한 전자수송층 재료와 동일하므로, 이에 대한 개별적인 설명은 생략한다.

[0095] 또한 상기 전자주입층(52)은 전자 주입이 용이하고 전자 이동도가 큰 전자 주입 물질을 제한 없이 사용할 수 있다. 사용 가능한 전자 주입 물질의 비제한적인 예로, 상기 양극성 화합물, 안트라센 유도체, 헤테로방향족 화합물, 알칼리 금속 착화합물 등이 있다. 구체적으로, LiF, Li₂O, BaO, NaCl, CsF; Yb 등과 같은 란타넘족 금속; 또는 RbCl, RbI 등과 같은 할로겐화 금속 등이 있는데, 이들은 단독으로 사용되거나 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

[0096] 보다 구체적으로, 본 발명의 전자 수송 영역(50), 보다 구체적으로 상기 전자수송층(51) 및/또는 전자 주입층(52)은 음극으로부터 전자의 주입이 용이하도록 n형 도펀트와 공증착된 것을 사용할 수도 있다. 이때, 상기 n형 도펀트는 당 분야에 공지된 알칼리 금속 착화합물을 제한없이 사용할 수 있으며, 일례로 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 희토류 금속 등을 들 수 있다.

[0097] 상기 전자 수송 영역(50)은 당해 기술분야에서 알려진 통상적인 방법을 통해 제조될 수 있다. 예컨대, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[0098] 발광보조층

[0099] 선택적으로, 본 발명의 유기 발광 소자(100)는 상기 정공 수송 영역(30)과 발광층(40) 사이에 배치된 발광보조층(미도시)을 더 포함할 수 있다.

[0100] 상기 발광 보조층은 정공 수송 영역(30)으로부터 이동되는 정공을 발광층(40)으로 수송하는 역할을 하면서, 유기층(A)의 두께를 조절하는 역할을 한다. 또한 정공 수송 영역(30)과 발광층(40) 사이, 바람직하게는 정공수송층(32)과 발광층(40) 사이에서 전자와 엑시톤을 블로킹하는 역할을 할 수 있다.

[0101] 이러한 발광보조층은 높은 LUMO 값을 가져 전자가 정공 수송층(32)으로 이동하는 것을 막고, 높은 삼중항 에너지를 가져 발광층(40)의 엑시톤이 정공 수송층(32)으로 확산되는 것을 방지한다.

[0102] 이러한 발광 보조층은 정공 수송 물질을 포함할 수 있고, 정공 수송 영역과 동일한 물질로 만들어질 수 있다. 또한 적색, 녹색 및 청색 유기 발광 소자의 발광 보조층은 서로 동일한 재료로 만들어질 수 있다.

[0103] 상기 발광보조층 재료로는 특별히 제한되지 않으며, 일례로 카바졸 유도체 또는 아릴아민 유도체 등을 들 수 있

다. 사용 가능한 발광 보조층의 비제한적인 예로는 NPD(N, N-dinaphthyl-N, N'-diphenyl benzidine), TPD(N, N'-bis-(3-methylphenyl)-N, N'-bis(phenyl)- benzidine), s-TAD, MTDATA(4, 4', 4''-Tris(N-3-methylphenyl-Nphenyl-amino)- triphenylamine) 등이 있다. 이들은 단독으로 사용되거나 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다. 또한, 상기 발광 보조층은 전술한 물질 이외에, p형 도펀트를 포함할 수 있다. 상기 p형 도펀트로는 당해 기술분야에서 사용되는 공지의 p형 도펀트가 사용될 수 있다.

[0104] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 발광보조층은 전술한 정공수송층(32)의 재료로서 예시된 전술한 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다. 본 발명에서, 상기 발광보조층이 전술한 화학식 2의 화합물을 포함할 경우, 정공수송층(32)은 화학식 2의 화합물을 비포함하는 것이 바람직하다. 이러한 화학식 2로 표시되는 화합물은 HOMO 에너지 레벨이 4.8 eV ~ 5.3 eV이고, LUMO 에너지 레벨은 1.8 ~ 2.5 eV 일 수 있다.

[0105] 전자수송 보조층

[0106] 선택적으로, 본 발명의 유기 전계 발광 소자(100)는 상기 전자 수송 영역(50)과 발광층(40) 사이에 배치된 전자수송보조층(미도시)을 더 포함할 수 있다. 상기 전자수송보조층은 발광층에서 생성된 엑시톤 또는 정공이 전자수송 영역으로 확산되는 것을 방지할 수 있다.

[0107] 상기 전자수송보조층은 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체(예, BCP), 질소를 포함하는 헤테로환 유도체 등을 포함할 수 있다.

[0108] 상기 전자수송보조층은 당해 기술분야에서 알려진 바와 같이, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등에 의해 형성될 수 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[0109] 캡핑층

[0110] 선택적으로, 본 발명의 유기 전계 발광 소자(100)는 전술한 음극(20) 상에 배치되는 캡핑층(미도시)을 더 포함할 수 있다. 상기 캡핑층은 유기 발광 소자를 보호하면서, 유기층에서 발생된 빛이 효율적으로 외부로 방출될 수 있도록 돕는 역할을 한다.

[0111] 상기 캡핑층은 트리스-8-하이드록시퀴놀린알루미늄(Alq3), ZnSe, 2,5-bis(6'-(2',2''-bipyridyl))-1,1-dimethyl-3,4-diphenylsilole, 4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amion] biphenyl (α -NPD), N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD), 1,1'-bis(di-4-tolylaminophenyl)cyclohexane (TAPC) 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 이러한 캡핑층을 형성하는 물질은 유기발광소자의 다른 층의 재료들에 비하여 저렴하다.

[0112] 이러한 캡핑층은 단일층일 수도 있으나, 서로 다른 굴절률을 갖는 2 이상의 층을 포함하여, 상기 2 이상의 층을 통과하면서 점점 굴절률이 변화하도록 할 수 있다.

[0113] 상기 캡핑층은 당 기술분야에서 알려진 통상적인 방법을 통해 제조될 수 있으며, 일례로 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법 또는 LB(Langmuir-Blodgett)법 등과 같은 다양한 방법을 이용할 수 있다.

[0114] 도 2은 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조를 나타내는 도면이다.

[0115] 상기 도 2을 참조하여 설명하면, 상기 유기 전계 발광 소자(200)는, 양극(10); 음극(20); 상기 양극(10)과 음극(20) 사이에 위치한 발광층(40); 상기 양극(10)과 상기 발광층(40) 사이에 위치한 정공 수송 영역(30); 및 상기 발광층(40)과 상기 음극(20) 사이에 위치한 전자 수송 영역(50)을 포함하되, 상기 전자 수송 영역(50)은 전자수송층(51) 및 전자 주입층(52)을 포함하는 구조를 갖는다. 이때, 상기 전자수송층은 전술한 화학식 1의 화합물을 포함한다.

[0116] 한편 상기 도 2에 도시된 유기 전계 발광 소자의 각 구성요소(10, 20, 30-32, 40, 51)는 전술한 도 1의 구성과 동일하므로, 이에 대한 개별적인 설명은 생략한다.

[0117] 전술한 구성을 포함하는 본 발명의 유기 발광 소자는 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 일례로, 기판 상에 양극 물질을 진공 증착한 다음, 상기 양극 상에 정공 수송 영역 물질, 발광층 물질, 전자 수송 영역 물질, 및 음극 물질의 재료를 순서로 진공 증착하여 유기 발광 소자를 제조할 수 있다.

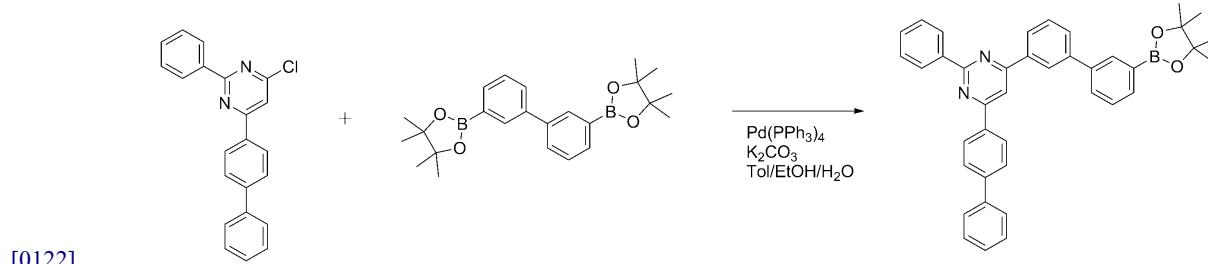
[0118] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자(100, 200)는 양극(10), 유기물층(A) 및 음극(20)이 순차적으로 적층된 구조를 가지되, 양극(10)과 유기물층(A) 사이 또는 음극(20)과 유기물층(A) 사이에 절연층 또는 접착층을 더 포함

할 수도 있다. 이러한 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 전압, 전류, 또는 이들 모두를 인가하는 경우 최대 발광효율을 유지하면서 초기 밝기의 반감시간(Life time)이 증가되기 때문에 수명 특성이 우수할 수 있다.

[0119] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0120] **[합성예] 화합물 1의 합성**

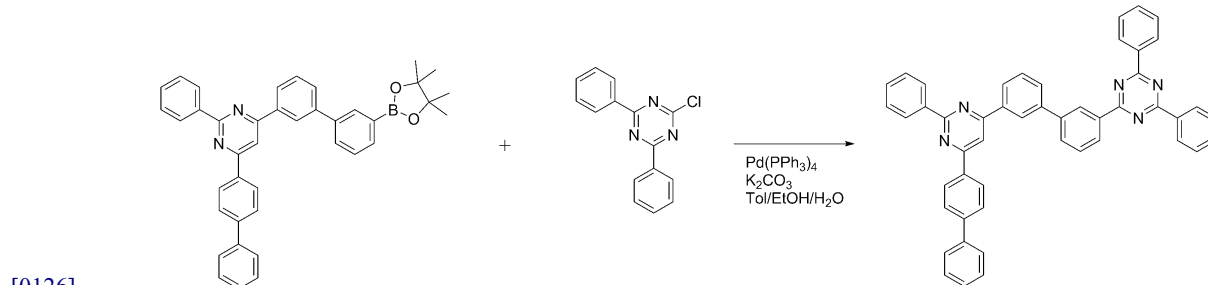
[0121] <단계 1> 4-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-phenyl-6-(3'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)pyrimidine 의 합성



[0123] 질소 기류 하에서 4-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-6-chloro-2-phenylpyrimidine (3.42 g, 10 mmol), 3,3'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,1'-biphenyl (4.06 g, 10.0 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.57 g, 5 mol%), K₂CO₃ (2.76 g, 20 mmol), Toluene/Ethanol/H₂O(100 ml/75 ml/50 ml)를 혼합한 다음 80℃에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출한 다음 MgSO₄를 넣고 여과하였다. 얻어진 유기층에서 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 4-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-phenyl-6-(3'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)pyrimidine (4.11 g, 수율 70%)을 얻었다.

[0124] [LCMS]: 586

[0125] <단계 2> 화합물 1의 합성



[0127] 4-chloro-2,6-diphenylpyrimidine 대신 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (2.67 g, 10.0 mmol)를 사용하고 3,3'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,1'-biphenyl 대신 단계 1에서 합성된 4-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-phenyl-6-(3'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)pyrimidine (5.86 g, 10.0 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예의 단계 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 화합물 1 (3.46 g, 수율 50%)를 얻었다.

[0128] [LCMS]: 691

[0129] **[실시예 1] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[0130] 상기 합성예에서 합성된 화합물 1을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 한 후, 하기와 같이 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0131] 구체적으로, ITO(Indium tin oxide)가 1500 Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면, 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후, UV OZONE 세정기(Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음 UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

[0132] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에, DS-205 (주두산전자, 80 nm)/NPB (15 nm)/ADN + 5 % DS-405 (주두산 전자, 30 nm)/화합물 1(30 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다(하기 표 2 참조).

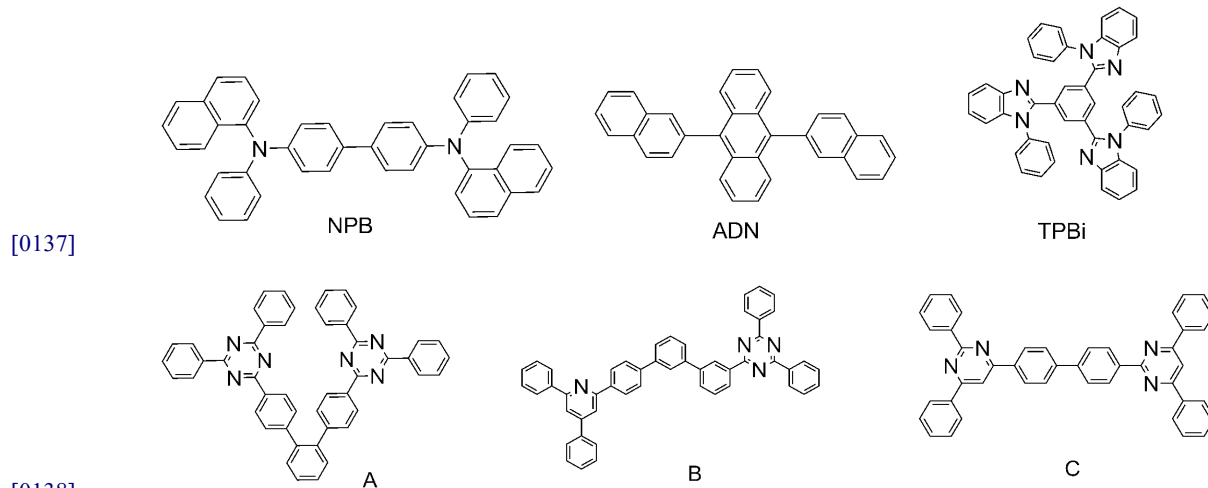
표 2

구성	화합물	두께 (nm)
정공주입층	DS-205	80
정공수송층	NPB	15
발광층	ADN + 5% DS-405	30
전자수송층	화합물 1	30
전자주입층	LiF	1
음극	Al	200

[0134] [비교예 1 ~4] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작

[0135] 전자 수송층 재료로서 화합물 1 대신 TPBi, 및 화합물 A~C를 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 비교예 1~4의 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0136] 참고로, 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 4 에서 사용된 NPB, ADN, TPBi, 화합물 A 내지 C의 구조는 하기와 같다.



[0138]

[0139] [평가예 1]

[0140] 실시예 1 및 비교예 1~4에서 제작된 각각의 청색 유기 전계 발광 소자에 대하여, 전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동 전압, 전류효율, 수명 특성을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

샘플	전자수송층 재료	구동전압(V)	전류효율(cd/A)	수명(T97)
실시예 1	화합물 1	3.5	8.9	60
비교예 1	TPBi	6.5	5.5	10
비교예 2	화합물 A	4.7	7.1	20
비교예 3	화합물 B	4.2	7.8	30
비교예 4	화합물 C	4.8	6.4	25

[0142] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 상기 합성예에서 합성된 화합물 1을 전자 수송층에 사용한 청색 유기 전계 발광 소자(실시예 1)는 종래 TPBi를 전자수송층에 적용한 청색 유기 발광 소자(비교예 1)에 비해 구동전압, 전류효율 및 수명 특성 면에서 월등히 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있었다. 특히 실시예 1의 소자는, 비교예 1의 소자에 비해 구동전압과 전류효율 면에서 각각 대략 50% 이상 개선된 효과를 나타내었으며, 수명 특성면에서는 6배 정도의 향상 효과를 발휘하였다.

[0143] 또한 상기 실시예 1의 청색 유기 전계 발광 소자는, 구조가 일부 유사한 화합물 A-C를 전자수송층에 적용한 비교예 2-3의 소자에 비해, 구동전압, 전류효율 및 수명 특성 면에서 현저히 우수한 성능을 나타냈으며, 특히 수명특성의 경우 대략 2-3배 정도의 상승 효과를 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

[0144] **[비교예 5] 녹색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[0145] 상기 합성예에서 합성된 화합물 1을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 한 후 아래의 과정에 따라 녹색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0146] 먼저, ITO(Indium tin oxide)가 1500Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 UV OZONE 세정기 (Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음 UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

[0147] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에 m-MTDATA (60 nm)/TCTA (80 nm)/90%의 화합물 1 + 10%의 Ir(ppy)₃ (300 nm)/BCP (10 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다(하기 표 4 참조).

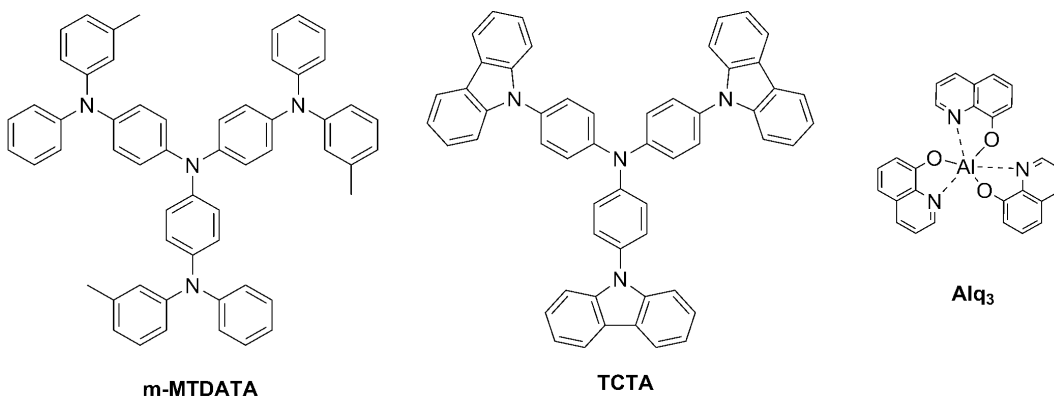
표 4

	화합물	두께 (nm)
정공주입층	m-MTDATA	60
정공수송층	TCTA	80
발광층	화합물 1 (90%) + Ir(ppy) ₃ (10%)	30
전자수송보조층	BCP	5
전자수송층	Alq ₃	25
전자주입층	LiF	1
음극	Al	200

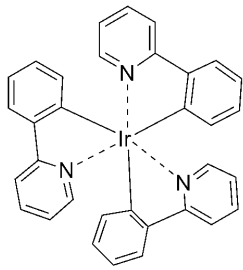
[0149] **[비교예 6-9] 녹색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[0150] 발광층 형성시 발광 호스트 재료로서 화합물 1 대신 CBP와 화합물 A-C를 각각 사용하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 5와 동일하게 실시하여 비교예 6-9의 녹색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

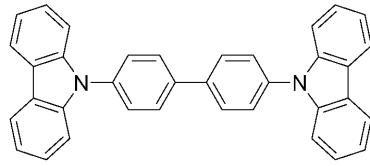
[0151] 참고로, 상기 비교예 5-6에서 사용된 m-MTDATA, TCTA, Ir(ppy)₃, CBP, BCP 및 Alq₃의 구조는 하기와 같다.



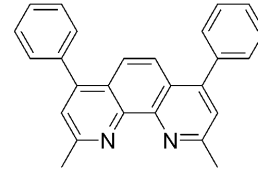
[0152]



Ir(ppy)₃



CBP



BCP

[0153]

[0154]

[평가예 2]

[0155]

비교예 5~9에서 제작된 각각의 녹색 유기 전계 발광 소자에 대하여 전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동전압, 전류효율 및 수명 특성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0156]

샘플	호스트 재료	구동전압(V)	전류효율(cd/A)	수명(T97)
비교예 5	화합물 1	6.4	44.9	10
비교예 6	CBP	6.9	38.2	5
비교예 7	화합물 A	6.5	39.4	8
비교예 8	화합물 B	6.4	40.1	8
비교예 9	화합물 C	6.6	41.2	5

[0157]

상기 표 5에 나타난 바와 같이, 상기 화합물 1을 발광층에 사용한 녹색 유기 전계 발광 소자(비교예 5)는 종래 CBP를 발광층에 사용한 녹색 유기 전계 발광 소자(비교예6), 및 화합물 A~C를 발광층으로 사용한 비교예 7~9의 녹색 유기 전계 발광 소자에 비해, 전류효율 및 수명 특성 면에서 보다 우수하였으며, 구동전압 면에서도 대등하거나 보다 우수한 특성을 갖는다는 것을 알 수 있었다.

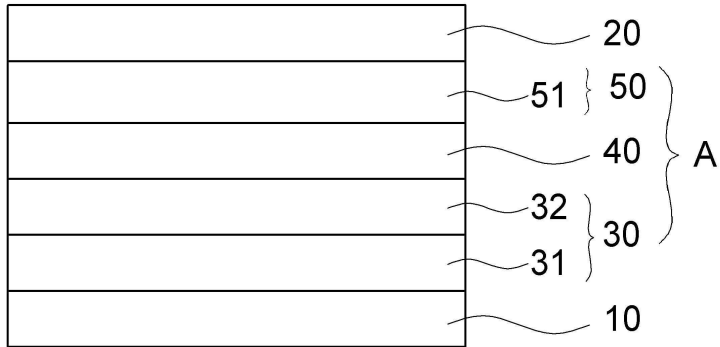
[0158]

전술한 평가예 1 및 2의 결과를 살펴볼 때, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 전계 발광 소자의 발광층으로 적용한 경우(비교예 5) 보다 전자수송층(ETL)으로 적용하는 경우(실시예 1), 소자의 구동전압, 전류효율 및 수명 특성 면에서 변화가 더 커져서 보다 우수한 성능을 발휘한다는 것을 알 수 있었다. 실제로, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 전자수송층(ETL) 재료로 적용시 소자의 수명 면에서 효과의 각별한 현저성이 입증되므로, 발광층 보다는 전자수송층(ETL) 재료로 보다 적합하다는 것을 확인할 수 있었다.

도면

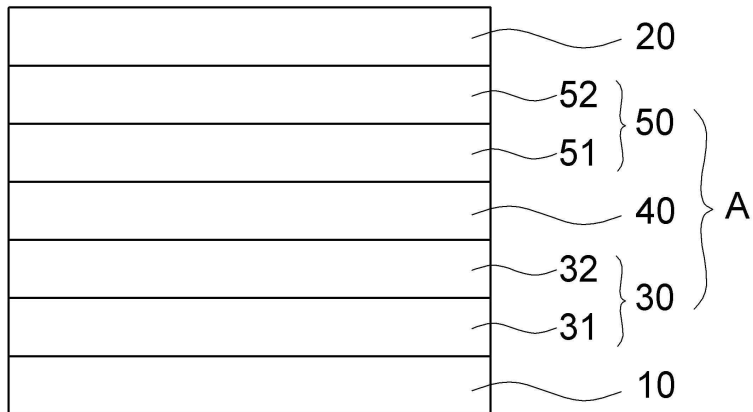
도면1

100



도면2

200



专利名称(译)	用于电子传输层的化合物和包括其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020190050658A	公开(公告)日	2019-05-13
申请号	KR1020170146258	申请日	2017-11-03
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社斗山		
申请(专利权)人(译)	斗山公司		
[标]发明人	한송이 엄민식 심재의 이용환 박우재 김태형		
发明人	한송이 엄민식 심재의 이용환 박우재 김태형		
IPC分类号	H01L51/00 C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0067 C09K11/06 H01L51/5004 H01L51/5016 H01L51/5036 H01L51/5056 H01L51/5072 C09K2211/1011 C09K2211/1029		
代理人(译)	Yunyeogwang Jowooje 锡盐		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明通过提供具有优异的电子传输能力的电子传输层材料，可以提供同时显示低驱动电压，高效率和长寿命的有机电致发光器件。

100

