



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월03일
(11) 등록번호 10-1763712
(24) 등록일자 2017년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 249/10 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0131450
(22) 출원일자 2014년09월30일
심사청구일자 2014년09월30일
(65) 공개번호 10-2016-0038988
(43) 공개일자 2016년04월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120015138 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
주식회사 네페스
충청북도 음성군 삼성면 금일로965번길 105
(72) 발명자
허현수
충청북도 청주시 청원구 오창읍 오창중앙로 32
208동 104호 (각리, 중앙하이츠아파트)
이용우
충청북도 청주시 상당구 용정로 35 202동 1304호
(용정동, 용정한라비발디2단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인세림

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 지무근

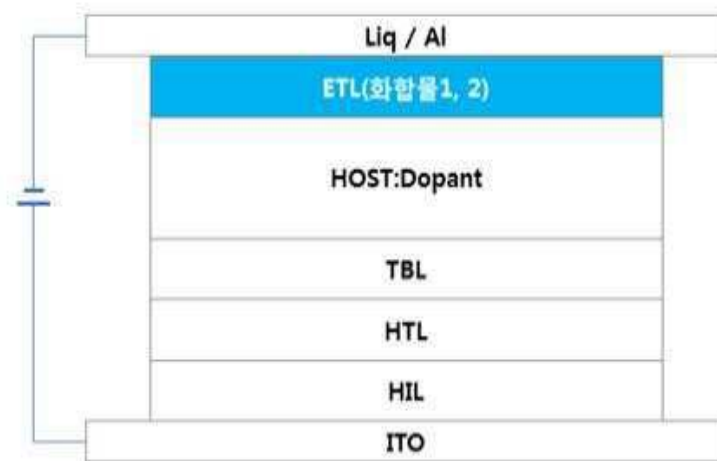
(54) 발명의 명칭 전자 끝개기를 포함하는 전자전달 화합물 및 이를 채용한 유기발광 소자

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 전자 끝개기를 포함하는 전자전달 화합물에 관한 것이다.

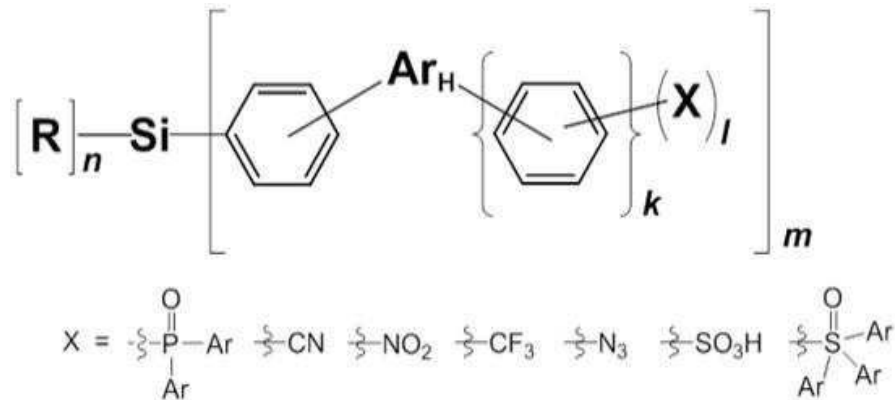
(뒷면에 계속)

대표도 - 도5



실시예 3, 4_소자구조

화학식 1



상기 화학식 1에서, R은 C₁-C₁₂ 지방족 알킬, C₃-C₁₂인 시클로 알킬 및 C₃-C₁₂인 아릴을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나이며, 상기 Ar_H은 질소(N), 산소(O), 황(S), 인(P)의 원소를 적어도 하나 이상 혹은 이중 원소를 포함하는 탄소수 1 내지 6의 헤테로 고리 화합물 중에서 선택되며, 상기 헤테로 고리 화합물의 탄소(C)가 아닌 헤테로 원소가 비공유 전자쌍을 가지지 않을 경우 수소(H)를 포함하거나 수소(H) 자리에 치환된 페닐렌기를 적어도 하나 이상 포함하고, 상기 X는 수소(H), 또는 디아릴포스핀옥사이드기(POAr₂), 시안기(CN), 니트로기(NO₂), 아자이드기(N₃), 설펜산기(SO₃H), 설퍼닐트리아릴기(SOAr₃), 트리플루오로메틸기(CF₃)를 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나 이상이며, 상기 l 및 k는 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수이며, 상기 n은 0 내지 3이고, m은 1 내지 4이며, n + m은 4이다.

(72) 발명자

이지홍

충청북도 청주시 상당구 원봉로 20 105동 909호 (용암동, 태산그린아파트)

김명석

대구광역시 북구 대학로25길 50-4 (산격동)

강성철

경기도 용인시 수지구 동부센트레빌 101동 704호

(56) 선행기술조사문헌

KR1020050000747 A

KR1020100045326 A

KR1020120078062 A

KR1020130034287 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 A0046 00226

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 충청지역사업평가원

연구사업명 충청권 광역경제권 선도산업 육성사업

연구과제명 AMOLED용 진한 청색인광 도판트 개발

기여율 1/1

주관기관 (주)네페스

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30

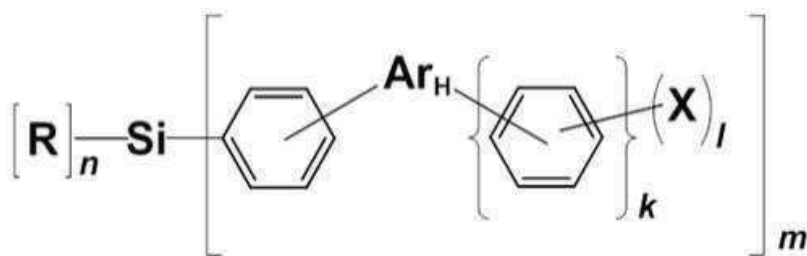
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 전자 끌개기를 포함하는 전자전달 화합물.

화학식 1



상기 화학식 1에서,

R은 C₁-C₁₂ 지방족 알킬, C₃-C₁₂인 시클로 알킬 및 C₃-C₁₂인 아릴로 이루어지는 그룹에서 선택되는 어느 하나이며,

상기 Ar_H은 트리아졸이며,

상기 X는 디아릴포스핀옥사이드기(POAr₂) 및 시안기(CN)로 이루어지는 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상이며,

상기 l 및 k는 각각 독립적으로 1 내지 5 의 정수이며,

상기 n은 0 내지 3 이고, m은 1 내지 4 이며, n + m 은 4 이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고,

상기 유기막은 상기 제1항의 전자 끌개기를 포함하는 전자전달 화합물을 포함하는 유기발광 소자.

청구항 5

제4항에 있어서,

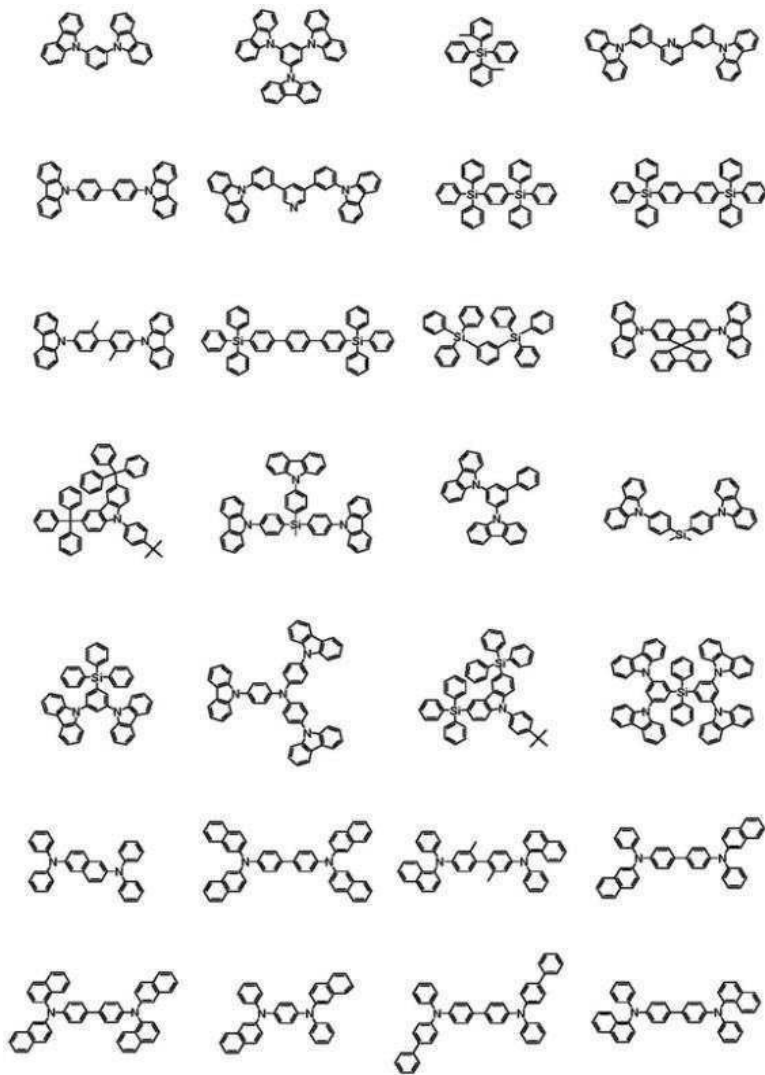
상기 유기막은 정공전달을 할 수 있는 화합물을 추가로 포함하고,

상기 전자 끌개기를 포함하는 전자전달 화합물 및 상기 정공전달을 할 수 있는 화합물을 혼합 호스트(Mixed Host)로 사용하는 유기발광 소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 정공전달을 할 수 있는 화합물은 하기 구조식들로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 어느 하나인 유기 발광 소자.



청구항 7

제5항에 있어서,

상기 혼합 호스트(Mixed Host)는 전자 끌개기를 포함하는 전자전달 화합물 대비 정공전달을 할 수 있는 화합물이 0.1 내지 99.9 중량% 가 포함되는 유기발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 전자 끌개기를 포함하는 전자전달 화합물과 이를 채용한 유기발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전자를 끌어당기는 성질을 가지는 전자 끌개기를 포함하는 청색 인광용 전자전달 화합물과 이를 채용한 유기발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

유기발광 소자에서 이용되는 인광계 발광물질에 관한 기술분야에서 추구하는 목표는 고효율, 고색순도, 장수명으로 발광하는 물질을 개발하는 것이다. 인광계 발광물질은 가시광선 영역에서 발광하며, 주어진 발광물질에 의해 흡수되고 방출되는 에너지의 양을 증가시키기 위한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 인광 유기발광소자에서 발광 효율을 증가시키거나 색순도를 높이고 소자의 안정성 향상을 위한 방법으로 발광층은 호스트-도판트 시스템을 사용한다. 인광용 도판트는 여기 상태 수명이 길어 삼중항-삼중항 소멸이 나타나므로 호스트에 도핑을 하여 사용하는 것이 일반적이다. 호스트의 단일항 및 삼중항 에너지 준위는 인광 도판트 보다 높아야 역 에너지 전달을 방지하고 삼중항 엑시톤을 발광층 내에 구속할 수 있다 (L. Xiao., et. Al., Advanced Materials 23,

pp. 926-952, 2011).

- [0003] 일반적으로 형광 유기발광소자와 달리 인광 유기발광소자의 발광 파장대는 단일항 에너지 준위보다 삼중항 에너지 준위에 의해 달라진다. 발광층 내 호스트-도판트 시스템의 삼중항 에너지 준위가 적색의 경우 약 2.0eV, 녹색의 경우 약 2.4eV, 청색의 경우 2.7eV 이상이 되어야 한다. 유기발광소자가 높은 효율을 갖기 위해서는 발광층에서 정공과 전자의 재결합이 균형 있게 이루어지는 것이 필수적이다. 이를 위해 정공전달 물질과 전자전달 물질 역시 이와 유사한 삼중항 에너지 준위를 가지고 있어야 발광층 내로 전자와 정공을 효과적으로 주입 할 수 있다 (K.S. Yook., et. Al., Advanced Materials 24, pp. 3169-3190, 2012).
- [0004] 청색 인광 발광 소자의 경우 발광층의 삼중항 에너지 준위가 2.7eV 이상 되어야 하며 정공전달 물질과 전자전달 물질도 삼중항 에너지 준위가 2.7eV 이상 되어야 정공과 전자의 재결합이 용이하게 이루어져 효율적으로 청색 소자를 구현할 수 있다. 더불어 정공과 전자전달 물질의 이동도가 빨라야만 고효율, 고색순도, 장수명 청색 인광 발광소자를 구현할 수 있다. 높은 삼중항 에너지를 가지는 정공전달 물질은 잘 알려져 있으나 전자전달 물질은 매우 제한 되어 있다. 따라서 이를 개선하기 위해 삼중항 에너지가 높고 새로운 전자전달 물질의 개발이 청색 인광 발광소자 분야에 있어 매우 중요한 과제이다.
- [0005] 한국공개특허 제101214200호에서는 높은 삼중항 에너지를 갖는 트리아졸이 포함된 실란계 전자전달 물질을 고려 대학교 산학협력단 Sang Ook Kang 교수가 출원하였다. 이들이 출원한 청색 인광용 전자전달 재료는 2.84eV 삼중항 에너지, 80~115°의 유리전이온도(Tg)를 가지고 이를 사용한 소자의 특허 기술은 12.0~16%의 양자효율, (0.15, 0.22)의 색좌표 특성을 가진다 (S. Kwon., et. Al., J. Phys. Chem. Lett., 1, pp. 295-299, 2010).
- [0006] 상기 특허의 대표적 화합물인 SiTAZ(MeSi(CBP)2)은 $6.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 전자이동도를 나타낸다. 보다 우수한 효율과 진한 청색의 유기발광소자를 구현하기 위해서는 이동도가 빠른 새로운 전자전달 물질의 개발이 청색 인광 발광 소재 분야에 있어 매우 중요한 과제이다.
- [0007] 뿐만 아니라 상기 특허의 대표적 화합물인 SiTAZ(MeSi(CBP)2)은 115°의 유리전이온도(Tg)를 보였다. 유기발광소자의 경우 매우 높은 열 안정성이 요구 되는 이유는 소자 구동 시 발생하는 열로 인하여 열분해 현상을 촉진 시켜, 결과적으로 전극과 유기층의 박막 분리나 변형을 초래하여 소자의 수명 및 성능을 저하시키기 때문이다. 따라서 열에 대한 안정성이 개선된 구조를 가지는 화합물의 개발 및 이를 이용한 유기발광소자의 개발이 요구되는 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) J. Phys. Chem. Lett. 1, pp. 295-299, 2010

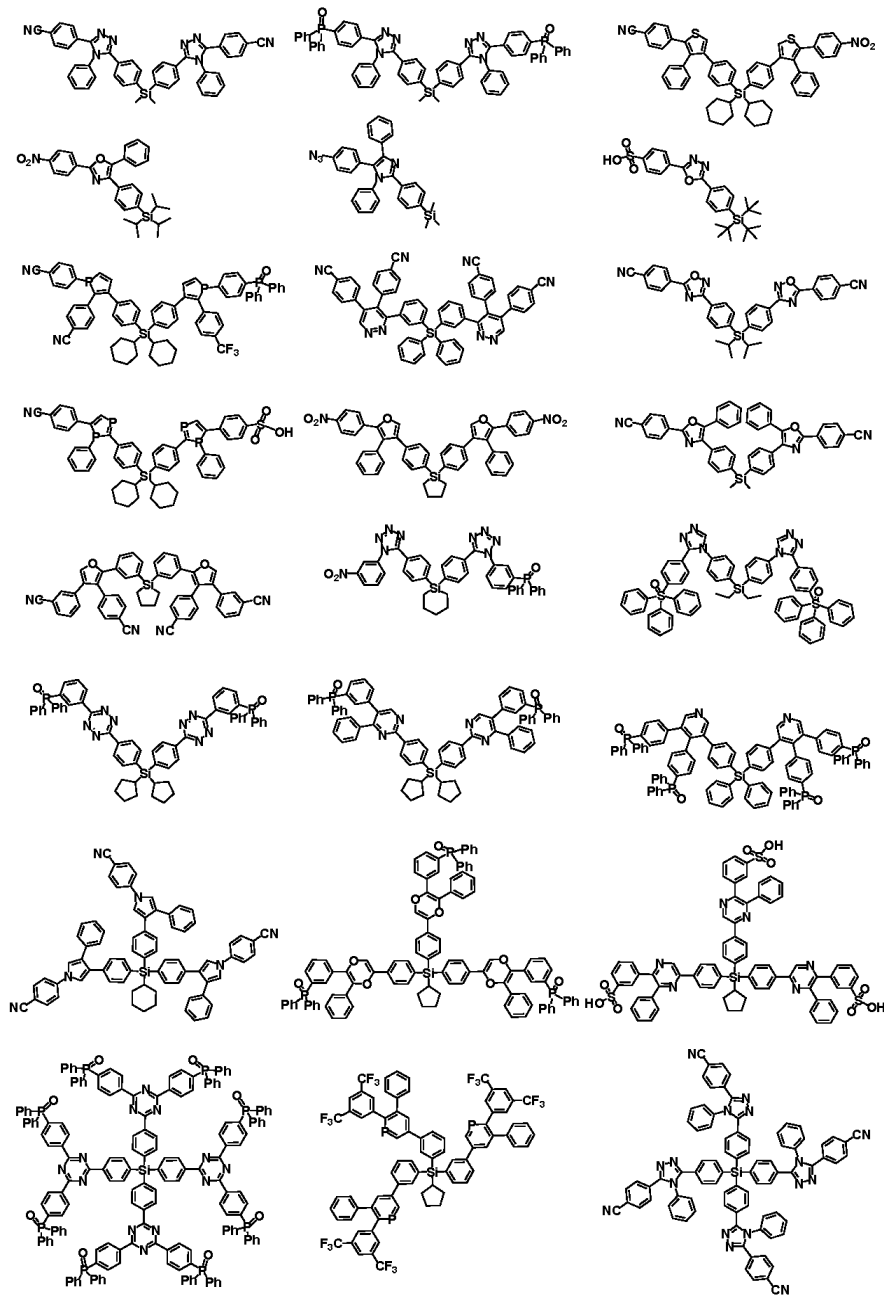
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 전자전달 특성 및 열 안정성이 개선된 전자전달 화합물과 이를 채용한 청색 유기발광소자를 제공하고 자 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 전자 끌개기를 포함하는 전자전달 화합물을 제공할 수 있다.



[0017]

[0018]

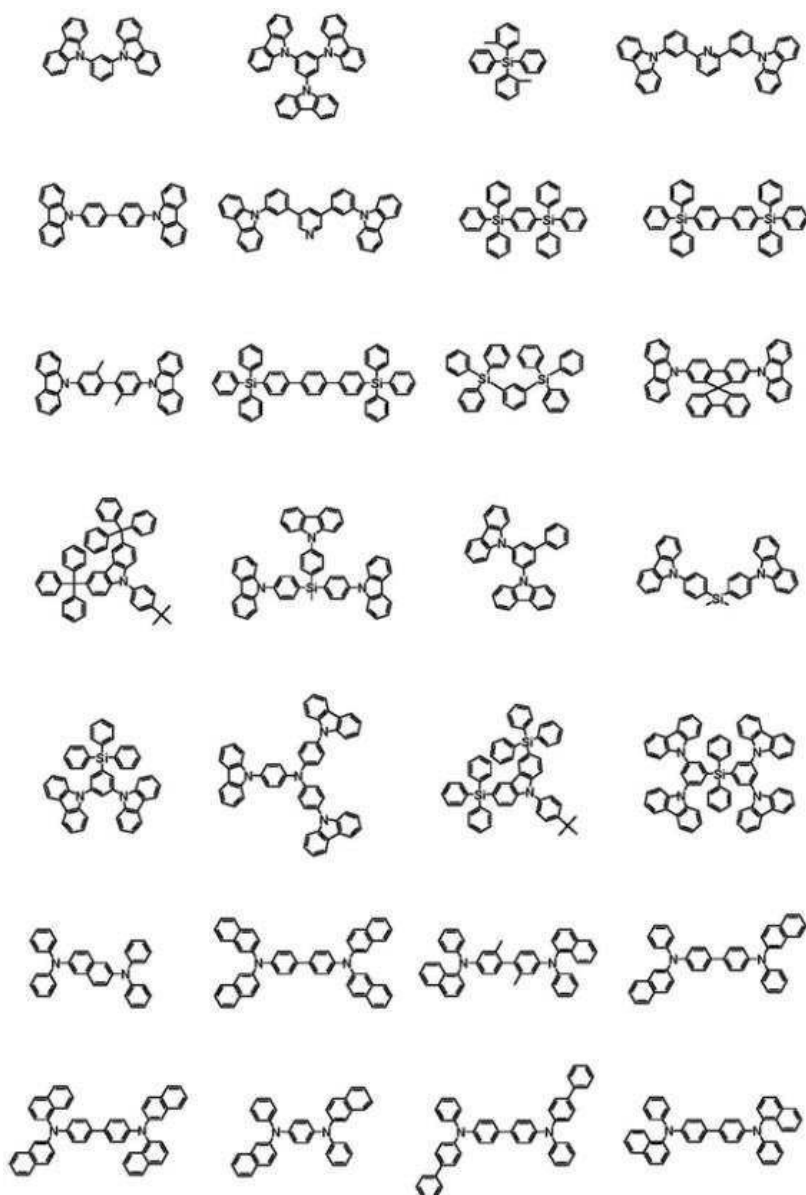
[0019]

[0020]

또한, 본 발명의 일 측면은 한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고, 상기 유기막은 상기 제1항 또는 상기 제2항의 전자 끌개기를 포함하는 전자전달 화합물을 포함하는 유기발광 소자를 제공할 수 있다.

또한, 상기 유기막은 정공전달을 할 수 있는 화합물을 추가로 포함하고, 상기 전자 끌개기를 포함하는 전자전달 화합물 및 상기 정공전달을 할 수 있는 화합물을 혼합 호스트(Mixed Host)로 사용하는 유기발광 소자를 제공할 수 있다.

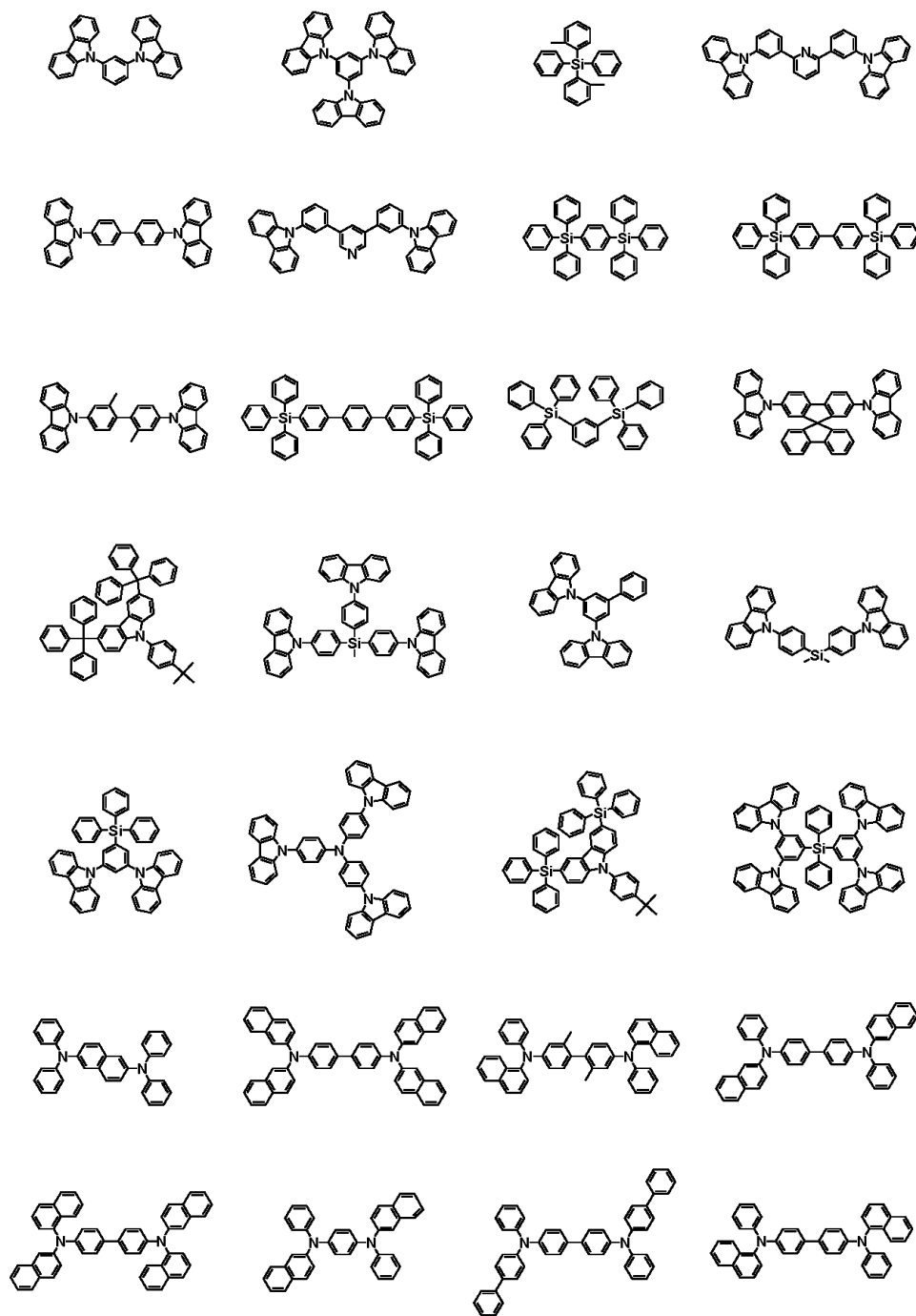
또한, 상기 정공전달을 할 수 있는 화합물은 하기 구조식을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.



[0021]

[0022]

또한, 상기 혼합 호스트(Mixed Host)는 전자 끌개기를 포함하는 전자전달 화합물 대비 정공전달을 할 수 있는 화합물이 0.1 내지 99.9 중량% 가 포함되는 유기발광 소자를 제공할 수 있다.



[0023]

[0024]

또한, 상기 정공전달 화합물은 상기 전자전달 화합물 대비 0.1 내지 99.9 중량%를 포함하는 유기발광소자를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0025]

본 발명의 일 측면에 따른 전자전달 화합물 및 이를 채용하고 있는 청색 유기발광소자에 의하면, 색좌표 및 양자 효율이 개선됨과 동시에 열적 안정성이 매우 개선된 청색 인광 유기발광소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026]

도 1은 4,4'-(5,5'-(4,4'-(디메틸실란디일)비스(4,1-페닐렌))비스(4-페닐-4-수소-1,2,4-트리아졸-5,3-디일))벤조나이트릴 (4,4'-(5,5'-(4,4'-(dimethylsilanediyl))bis(4,1-phenylene))bis(4-phenyl-4H-1,2,4-triazole-5,3-diyl))dibenzonitrile)의 수소 핵자기공명분광 자료이다.

도 2는 비스(4-(5-(4-디페닐포스포릴)페닐)-4-페닐-4수소-1,2,4-트리아졸-3-일)페닐)디메틸실란 (bis(4-(5-(4-(diphenylphosphoryl)phenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)phenyl)dimethylsilane)의 수소 핵자기공명분

광 자료이다.

도 3은 4,4'-(5,5'-(4,4'-(디메틸실란디일)비스(4,1-페닐렌))비스(4-페닐-4-수소-1,2,4-트리아졸-5,3-디일))벤조나이트릴 (4,4'-(5,5'-(4,4'-(dimethylsilanediyl)bis(4,1-phenylene))bis(4-phenyl-4H-1,2,4-triazole-5,3-diy1))dibenzonitrile)의 화합물의 용액상태에서 UV 흡광 그래프, 상온 및 저온에서의 광학발광을 나타낸 그래프이다.

도 4는 비스(4-(5-(4-디페닐포스포릴)페닐)-4-페닐-4수소-1,2,4-트리아졸-3-일)페닐)디메틸실란 (bis(4-(5-(4-(diphenylphosphoryl)phenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)phenyl)dimethylsilane)의 화합물의 용액상태에서 UV 흡광 그래프, 상온 및 저온에서의 광학발광을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 측면에 의한 전자전달 화합물을 이용하여 실시 예 3,4 에서 제작된 OLED 디바이스 소자 구조를 나타내었다.

도 6은 본 발명의 일 측면에 의한 전자전달 화합물을 이용하여 실시 예 3,4 에서 제작된 소자의 I-V-L 특성 커브이다.

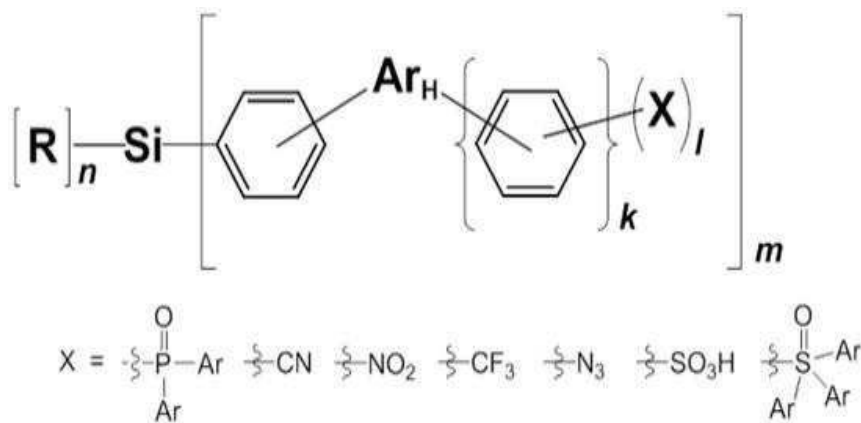
도 7은 본 발명의 일 측면에 의한 전자전달 화합물을 이용하여 실시 예 3,4 에서 제작된 소자의 발광효율 특성을 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 측면에 의한 전자전달 화합물을 이용하여 실시 예 3,4 에서 제작된 소자의 EL 스펙트럼 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

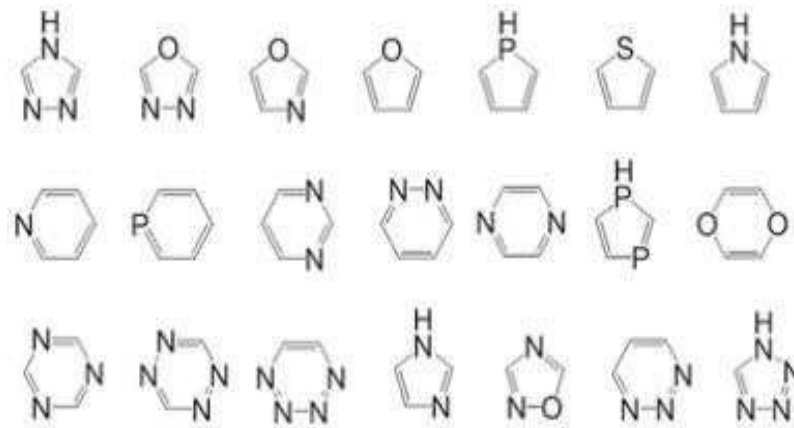
본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 전자전달 화합물을 제공할 수 있다.

화학식 1



상기 화학식 1에서, R은 C₁-C₁₂ 지방족 알킬, C₃-C₁₂인 시클로 알킬 및 C₃-C₁₂인 아릴을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나이며, 상기 Ar_H은 질소(N), 산소(O), 황(S), 인(P)의 원소를 적어도 하나 이상 혹은 이중 원소를 포함하는 탄소수 1 내지 6의 헤테로 고리 화합물 중에서 선택되며, 상기 헤테로 고리 화합물의 탄소(C)가 아닌 헤테로 원소가 비공유 전자쌍을 가지지 않을 경우 수소(H)를 포함하거나 수소(H) 자리에 치환된 페닐렌기를 적어도 하나 이상 포함하고, 상기 X는 수소(H), 또는 디아릴포스포늄사이드기(POAr₂), 시안기(CN), 니트로기(NO₂), 아자이드기(N₃), 설펜산기(SO₃H), 설펜트리아릴기(SOAr₃), 트리플루오로메틸기(CF₃)를 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나 이상이며, 상기 l 및 k는 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수이며, 상기 n은 0 내지 3이고, m은 1 내지 4이며, n + m은 4이다.

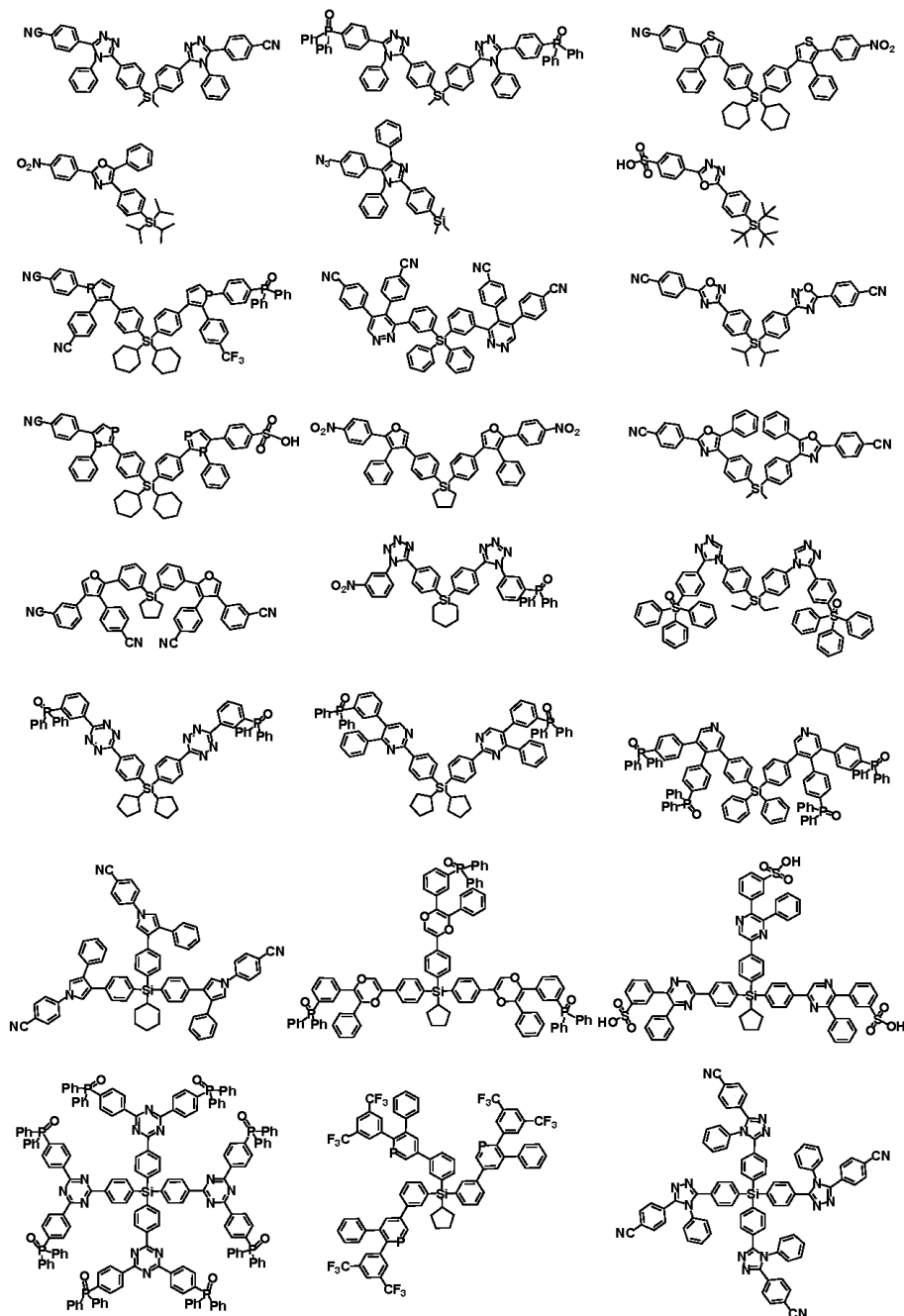
또한, 상기 Ar_H은 하기 화학 구조를 포함하는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 전자 끌개기를 포함하는 전자전달 화합물을 제공할 수 있다.



[0032]

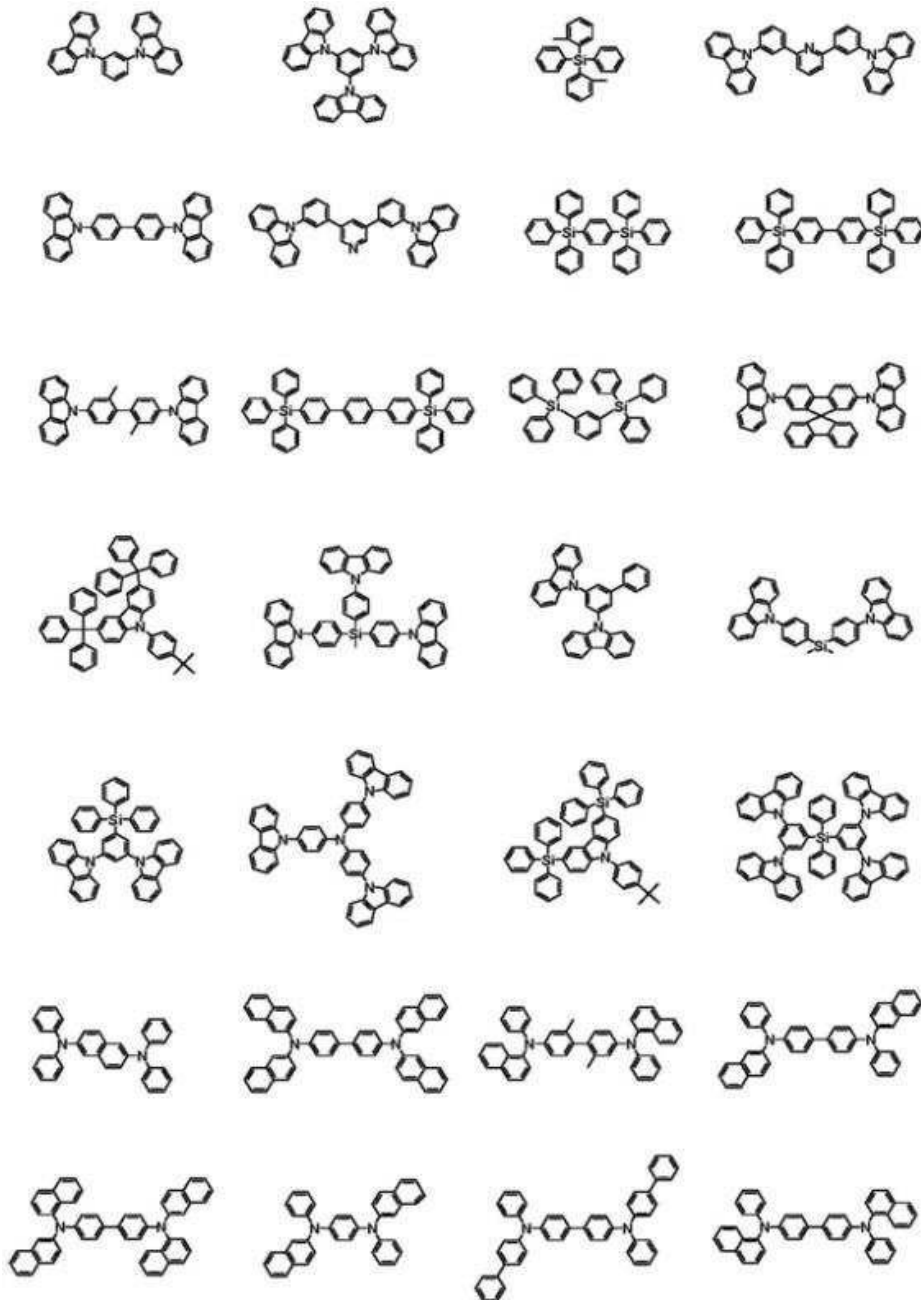
[0033]

또한, 상기 화학식 1의 구체적인 예로는 상기 화학식 1과 부합하는 전자전달 화합물이면 특별히 한정은 없으나, 하기 화합물을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.



[0034]

- [0035] 트리아졸 같은 헤테로 방향족 고리 화합물이 포함되어 있는 실란계 화합물은 높은 삼중항에너지가 가질 뿐만 아니라 헤테로 방향족 고리의 전자끌개 성질 때문에 전자전달 물질로 사용할 수 있다. 이 보다 전자이동도가 우수한 전자전달 물질로 사용하기 위해서는 시안기, 포스핀 옥사이드기, 니트로기, 설퍼닐기 등의 강한 전자끌개기를 도입하여 전자이동도를 보다 빠르게 할 수 있다. 빠른 전자이동도는 청색 인광용 발광층에 전자를 효율적으로 전이시켜 보다 높은 양자효율 및 색순도를 개선하여 진한 청색에서 발광이 가능하도록 할 수 있다.
- [0036] 뿐만 아니라 강한 C-N 결합을 가지고 있는 시안 치환기와 알킬-실란의 탄소-실리콘 결합의 p-d 궤도함수의 중첩 뿐만 아니라 더불어 p- σ^* 의 궤도 함수 중첩에 의한 강한 결합에 의해 열적 안정성을 도모할 수 있다.
- [0037] 또한, 본 발명의 일 측면에 따른 유기발광소자는 한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고, 상기 유기막은 상기의 전자전달 화합물을 포함할 수 있다.
- [0038] 유기발광소자의 구조는 일반적인 유기발광소자와 동일할 수 있으며 전극 사이에 포함되는 유기막은 본 발명의 일 측면에 따른 유기발광소자를 포함할 수 있다. 또한, 상기의 전자전달 화합물은 유기발광소자의 발색재료로서 청색 인광용 이리듐 화합물과 호스트 화합물을 함께 사용되면 발광 효율이 우수하며, 보다 높은 색순도를 구현할 수 있다.
- [0039] 뿐만 아니라 상기 전자전달 화합물은 발광층 내 호스트 화합물로 채용할 수 있다. 발광층 내 호스트 화합물로 상기 전자전달 화합물을 단독으로 사용하기 보다 하기 화합물을 포함하는 군에서 선택되는 정공전달 능력을 갖는 화합물을 혼합하여 사용하면 보다 우수한 청색 발광 효율을 얻을 수 있다. 이러한 혼합 호스트(Mixed Host)는 발광층 내의 적절한 전자이동 능력과 정공이동 능력의 조합으로 생긴 결과이다.
- [0040] 그리고, 발광층 내 호스트 화합물에서 상기 전자전달 화합물과 혼합할 정공이동 능력이 우수한 화합물은 하기 구조식을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다. 상기 전자전달 화합물과 하기 구조식의 정공전달 능력이 우수한 화합물의 혼합 중량비는 99.9(전자전달):0.1(정공전달)~0.1:99.9가 될 수 있다.



[0041]

[0042]

또한, 본 발명의 일 측면은 한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고, 상기 유기막은 상기 전자전달 화합물을 전자전달층으로서 채용하고 있는 유기발광소자를 제공할 수 있다.

[0043]

이하 본 발명의 일 측면에 따른 유기발광소자의 제조 방법을 살펴보기로 한다.

[0044]

먼저, 기판 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅한다. 여기에서 기판으로 통상적인 유기발광소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 플라스틱 기판이 사용될 수 있다. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO), 산화인듐아연(IZO), 산화안티몬주석(ATO) 등을 사용할 수 있다.

[0045]

상기 애노드 전극 상부에 정공전달층 형성용 물질을 진공 증착 또는 스핀 코팅하여 정공전달층을 형성할 수 있다. 이 정공전달층 상부에 이리듐 인광 화합물과 호스트 화합물을 진공증착하여 발광층을 형성할 수 있다.

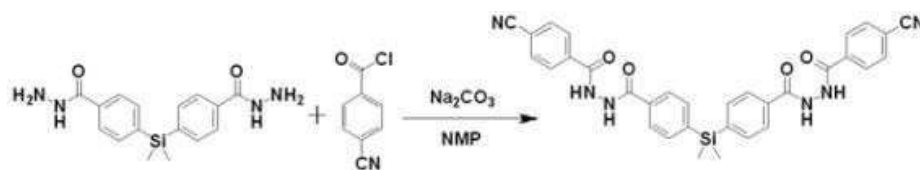
[0046]

상기 정공전달층 물질으로는 특별한 한정이 있는 것은 아니나, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-벤지딘(α -NPD), 9,9-비스[4-(N,N-비스-바이페닐-4-일-아미노)페닐]-9H-플루오렌(BPAPF), N,N'-비스(페난트렌-9-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘(PAPB), 디-[4-(N,N'-디톨일-아미노)-페닐]사이클로헥산(TAPC), N,N',N',N'-테트라-나프탈렌일-벤지딘(α -TNB) 등을 포함하는

군에서 선택되는 적어도 어느 하나가 사용될 수 있다.

- [0047] 상기 발광층은 통상적인 호스트-도판트 시스템을 채용하여 발광층을 형성한다. 호스트 물질은 특별한 한정이 있는 것은 아니나, 1,3-비스(카바졸-9-yl)벤젠 (mCP), 1,3,5-트리스(카바졸-9-yl)벤젠 (TCP), 비스(2-메틸페닐)디스페닐실란 (UGH-1), 2,6-비스(3-(9H-카바졸-9-yl)페닐)피리딘 (26DCzPPy), 4,4'-비스(카바졸-9-yl)바이페닐 (CBP), 3,5-비스(3-(9H-카바졸-9-yl)페닐)피리딘 (35DCzPPy), 1,4-비스(트리페닐실릴)벤젠 (UGH-2), 4,4'-비스(카바졸-9-yl)-2,2'-디메틸바이페닐 (CDBP), 4,4'-디(트리페닐실릴)-p-터페닐(BST), 1,3-비스(트리페닐실릴)벤젠 (UGH-3), 2,7-비스(카바졸-9-yl)-9,9-스파이로바이폴로우렌 (Spiro-2CBP), 9-(4-터셔리-부틸페닐)-3,6-디트리틸-9H-카바졸 (CzC), 비스(4-(N-카바졸)-페닐)-디메틸실란 (Me2Si(CBP)2), 3,5-디(9H-카바졸-9-yl)바이페닐 (Ph-MCP), 9,9'-(5-(트리페닐실릴)-1,3-페닐렌)비스(9H-카바졸)(SimCP), 4,4',4"-트리스(카바졸-9-yl)트리페닐아민 (TCTA), 9-(4-터셔리-부틸페닐)-3,6-비스(트리페닐실릴)-9H-카바졸(CzSi), 비스[3,5-디(9H-카바졸-9-yl)페닐]다이페닐실란 (SimCP2), N2,N2,N6,N6-테트라페닐나프탈렌-2,6-다이아민 (NDDP), N,N,N',N'-테트라-나프탈렌-2-yl-벤지딘 (β -TNB), N,N'-비스(나프탈렌-1-yl)-N,N'-비스(페닐)-2,2'-다이메틸벤지딘 (α -NPD), N,N'-비스(나프탈렌-2-yl)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘 (β -NPB), N,N'-디(나프)-N,N'-di(naphthalen-2-yl)-benzidine (α, β -TNB), N,N'-디(나프탈렌-2-yl)-N,N'-다이페닐벤젠-1,4-다이아민 (β -NPP), N4,N4'-디(바이페닐-4-yl)-N4,N4'-다이페닐다이페닐-4,4'-다이아민 (TPD10), N,N'-비스(나프탈렌-1-yl)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘 (NPB) 등을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나가 사용될 수 있다. 또한 호스트 물질은 인광용 이리듐 화합물이 사용될 수 있다.
- [0048] 상기 전자전달층은 본 발명의 일 측면에 따른 상기 화학식 1, 2의 화합물을 전자전달층으로 사용될 수 있다.
- [0049] 상기 전자전달층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 증착하여 캐소드를 형성함으로써, 유기발광소자가 완성될 수 있다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘-알루미늄(Ca-Al), 리튬플루라이드-알루미늄(LiF-Al), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag), 바륨-알루미늄(Ba-Al), 골드(Au), 은(Ag), 구리(Cu) 등이 이용될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 측면에 따른 유기발광소자는 애노드, 정공전달층, 발광층, 전자전달층 및 캐소드 중에서 선택된 2개의 층 사이에 특성 향상을 위한 중간층을 더 형성할 수도 있다. 예를 들어, 애노드, 정공전달층 사이에 정공주입층(hole injection layer:HIL)을 더 형성할 수 있는데, 이와 같이 정공주입층을 형성하면 정공전달층(예: α -NPD)과 애노드(ITO)간의 접착력을 향상시키는 동시에 애노드로부터 정공전달층으로 정공이 주입되는 것을 도와 줄 수 있다.
- [0051] 상기 정공주입층 형성물질로는 특별한 한정이 있는 것은 아니나, 프탈로시아닌 (CuPc), 4,4',4"-트리스(3-에틸페닐페닐아미노)트리페닐아민 (m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)-N-트리페닐아민 (1-TNATA), 4,4',4"-트리스[2-나프틸(페닐)아미노]-트리페닐아민 (2T-NATA), 디피라지노[2,3-f:2',3'-h]키녹살린-2,3,6,7,10,11-헥사카보나이트릴 (HAT-CN), N,N'-디페닐-N,N'-디-[4-(N,N-디토릴-아미노)페닐]벤지딘 (NTNPB) 및 N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)벤지딘 (MeO-TPD)등을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나가 사용될 수 있다.
- [0052] 또한 상기 발광층 상부에는 캐소드를 형성하기 이전에 정공장벽층 및 전자장벽층을 형성하여 특성향상을 도울 수 있다. 이 정공장벽층 및 전자장벽층은 통상적인 형성용 물질을 사용할 수 있다.
- [0053] 유기발광소자는 상술한 바와 같은 순서로 즉, 애노드/(정공주입층)/정공전달층/(전자장벽층)/발광층/(정공장벽층)/전자전달층/(전자주입층)/캐소드 순으로 제조하여도 되고, 그 반대의 순서 즉, 캐소드/(전자주입층)/전자전달층/(정공장벽층)/발광층/(전자장벽층)/정공전달층/(정공주입층)/애노드 순으로 제조하여도 무관하다.
- [0054] 다음은 본 발명의 일 측면에 의한 전자전달 화합물을 실제로 합성한 예이다.
- [0055] 이는 본 발명의 일 실시 예에 불과할 뿐이므로 본 발명의 권리범위는 이에 한정된다고 할 수 없으며 이를 포함하는 통상의 기술자가 용이하게 도출할 수 있는 모든 범위를 포함한다고 봄이 타당하다.
- [0056] 청색용 전자전달 화합물의 제조
- [0057] <합성예 1> 화합물 1의 합성
- [0058] 4,4'-(디메틸실란디일)비스(N'-(4-시아노벤조일)벤조하이드라자이드) (4,4'-(dimethylsilanediyl)bis(N'-(4-cyanobenzoyl)benzohydrazide))의 합성

[0059] 반응식 1



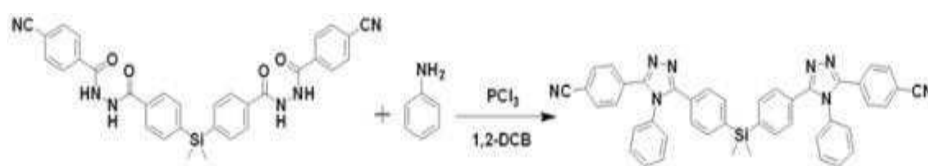
[0060]

[0061] 상기 반응식 1과 같이, 반응용기에 4,4'-(디메틸실란디일)디벤조하이드라자이드 (4,4'-(dimethylsilanediyl)dibenzohydrazide) (4.5g, 13.7mmol)의 화합물과 탄산나트륨(5.8g, 54.8mmol)을 넣고 NMP 200mL에 완전히 용해시킨 후 4-시아노벤조일클로라이드(5.4g, 32.8mmol)을 천천히 적가하고 200℃에서 24시간 동안 교반한다. 반응이 종결 되면 증류수를 넣고 생성된 분말을 필터 후 증류수로 수회 세척한다. 이 결과물을 감압하에서 건조 한 후 흰색 고체를 95%(7.6g) 수율로 얻었다. 결과값은 하기와 같다.

[0062] $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300MHz) δ (ppm) = 8.01(d, 4H), 7.70(d, 4H), 7.48-7.42(d, 4H), 7.39-7.30(t, 4H), 7.15-7.01(t, 4H), 0.50(s, 6H)

[0063] 4,4'-(5,5'-(4,4'-(디메틸실란디일)비스(4,1-페닐렌))비스(4-페닐-4-수소-1,2,4-트리아졸-5,3-디일))디벤조나이트릴 (4,4'-(5,5'-(4,4'-(dimethylsilanediyl)bis(4,1-phenylene))bis(4-phenyl-4H-1,2,4-triazole-5,3-diyl))dibenzonitrile)의 합성

[0064] 반응식 2



[0065]

[0066] 상기 반응식 2와 같이 반응용기에 (4,4'-(디메틸실란디일)비스(N'-(4-시아노벤조일)벤조하이드라자이드)) (4,4'-(dimethylsilanediyl)bis(N'-(4-cyanobenzoyl)benzohydrazide)) (7.0g, 11.9mmol)의 화합물과 아닐린 (11.1g, 119.0mmol)을 넣고 1,2-디클로로벤젠에 용해 시킨 후 인 삼염화물 (3.9g, 28.5mmol)를 천천히 적가하고 200℃에서 24시간 동안 가열한다. 반응이 종결되어 혼합물을 200ml의 디에틸 에테르에 침전시켜 옅은지색의 침전물을 얻었고 디클로로메탄으로 추출 후 회전식 감압증발기로 유기용매를 증발시킨다. 이 결과물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 흰색 고체를 65%(5.4g)수율로 얻었다. 결과값은 하기와 같고 이를 도 1에 도시하였다.

[0067] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl $_3$, 300MHz) δ (ppm) = 7.66(d, 4H), 7.46-7.40(m, 10H), 7.38-7.26(m, 8H), 7.2-7.16(d, 4H), 0.49(s, 6H)

[0068] <합성예 2> 화합물 2의 합성

[0069] 4,4'-(디메틸실란디일)비스(N'-(4-브로모벤조일)벤조하이드라자이드) (4,4'-(dimethylsilanediyl)bis(N'-(4-bromobenzoyl)benzohydrazide))의 합성

[0070] 반응식 3



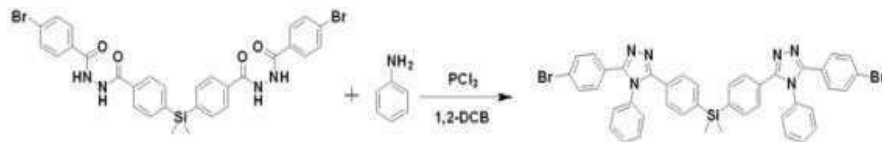
[0071]

[0072] 상기 반응식 3과 같이, 반응용기에 (4,4'-(디메틸실란디일)디벤조하이드라자이드) (4,4'-(dimethylsilanediyl)dibenzohydrazide) (4.5g, 13.7mmol)의 화합물과 탄산나트륨(5.8g, 54.8mmol)을 넣고 NMP 200mL에 완전히 용해시킨 후 4-브로모벤조일클로라이드(7.2g, 32.8mmol)을 천천히 적가하고 200℃에서 24시간 동안 교반한다. 반응이 종결 되면 증류수를 넣고 생성된 분말을 필터 후 증류수로 수회 세척한다. 이 결과물을 감압하에서 건조 한 후 흰색 고체를 91%(8.6g) 수율로 얻었다. 결과값은 하기와 같다.

[0073] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) = 8.07(d, 4H), 7.82(d, 4H), 7.58-7.54(d, 4H), 7.39-7.32(t, 4H), 7.13-7.02(t, 4H), 0.49(s, 6H)

[0074] 비스(4-(5-(4-브로모페닐)-4-페닐-4수소-1,2,4-트리아졸-3-일)페닐)디메틸실란 (bis(4-(5-(4-bromophenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)phenyl)dimethylsilane)의 합성

[0075] 반응식 4



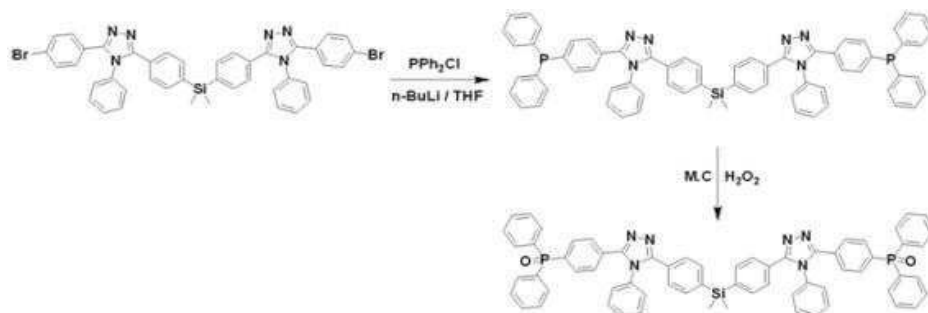
[0076]

[0077] 상기 반응식 4와 같이 반응용기에 4,4'-(디메틸실란디일)비스(N'-(4-브로모벤조일)벤조하이드라자이드) 4,4'-(dimethylsilanediy)bis(N'-(4-bromobenzoyl)benzohydrazide) (8.5g, 12.2mmol)의 화합물과 아닐린(11.3g, 122.0mmol)을 넣고 1,2-디클로로벤젠에 용해 시킨 후 인 삼염화물 (4.0g, 29.2mmol)를 천천히 적가하고 200℃에서 24시간 동안 가열한다. 반응이 종결되어 혼합물을 200ml의 디에틸 에테르에 침전시켜 오렌지색의 침전물을 얻었고 디클로로메탄으로 추출 후 회전식 감압증발기로 유기용매를 증발시킨다. 이 결과물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 흰색 고체를 58%(5.7g)수율로 얻었다. 결과값은 하기와 같다.

[0078] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) = 7.86(d, 4H), 7.56-7.50(m, 10H), 7.42-7.35(m, 8H), 7.18-7.10(d, 4H), 0.51(s, 6H)

[0079] 비스(4-(5-(4-디페닐포스포릴)페닐)-4-페닐-4수소-1,2,4-트리아졸-3-일)페닐)디메틸실란 (bis(4-(5-(4-diphenylphosphoryl)phenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)phenyl)dimethylsilane)의 합성

[0080] 반응식 5



[0081]

[0082] 상기 반응식 5와 같이, 테트라히드로퓨란 150mL에 비스(4-(5-(4-브로모페닐)-4-페닐-4수소-1,2,4-트리아졸-3-일)페닐)디메틸실란 bis(4-(5-(4-bromophenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)phenyl)dimethylsilane (5.0g, 6.1mmol)의 화합물을 용해한 후 -78℃를 유지하며 2.5M n-부틸리튬(5.3mL, 13.4mmol)를 30분 동안 천천히 적가한 다음 1시간 동안 교반한다. 이후에 -78℃를 유지하며 클로로디페닐포스핀(2.95g, 13.4mmol)를 적가한 다음 30분 동안 교반한 후 상온으로 천천히 올려주고 12시간 동안 추가로 교반한다. 반응이 끝난 중간체를 디클로로메탄에 용해한 후 과량의 과산화수소를 넣어서 상온에서 12시간 교반한다. 반응을 종결하고 디클로로메탄으로 추출 후 회전식 감압증발기로 유기용매를 증발시킨다. 이 결과물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 흰색 고체를 62%(3.9g) 수율로 얻었다. 결과값은 하기와 같고 이를 도 2에 도시하였다.

[0083] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) = 8.15(d, 4H), 7.92(m, 4H), 7.87(d, 8H), 7.74-7.63(m, 8H) 7.56-7.49(m, 10H), 7.33-7.28(m, 8H), 7.18-7.10(d, 4H), 0.49(s, 6H)

[0084] 도 1 내지 4를 참고하여 상기 결과물인 전자전달 화합물들의 성질을 살펴보면, 도 1 내지 2는 상기 결과물의 수소 핵자기공명분광 자료이며, 또한, 도 3 내지 4는 상기 결과물의 용액상태에서의 상온의 흡광, 광학 발광 및 저온에서 광학 발광을 나타낸 그래프이다.

[0085] <실시예 1> 제조된 전자전달 화합물의 열 안정성 비교

[0086] 본 발명의 일 측면에 따른 화합물 1, 2 및 선행 기술의 대표물질인 SiTAZ(MeSi(CBP)2)을 각각 질소 분위기에서

시차주사 열용량(DSC) 분석을 비교하여 그 결과를 하기 표 1로 나타내었다.

표 1

화합물	유리전이온도(Tg)
화합물 1	163℃
화합물 2	135℃
SiTAZ(MeSi(CBP)2)	115℃

상기 표 1에서 볼 수 있듯이, 본 발명의 일 측면에 따른 화합물 1, 2는 유리전이온도에서 기존 화합물 SiTAZ(MeSi(CBP)2)와 비교하였을 때, 작게는 20℃에서 크게는 50℃ 가량 높은 온도를 보이는 것을 알 수 있다. 이는 열적 안정성이 기존 화합물에 비해서 높다는 의미일 수 있다.

<실시예 2> 제조된 전자전달 화합물의 전자이동도 비교

본 발명의 일 측면에 따른 화합물 1, 2 및 선행기술의 대표적인 물질은 SiTAZ (MeSi(CBP)2)를 각각 시간비행법 (TOF, Time of Flight)을 이용하여 전자이동도를 측정하였다. 시간비행법은 투명전극인 ITO(Indium Tin Oxide) 기판에 본 발명의 일 측면에 따른 화합물 1, 2를 각각 증착하여 박막을 형성하고 그 위에 Al을 얇게 증착하여 소자를 구성한다. 그 후 시료에 전압(V)을 걸어둔 상태에서 수 nm의 펄스 레이저를 조사하여 내부 정공과 전자의 이동도를 오실로스코프를 이용하여 측정한다. 상기 진행한 전자이동도의 결과는 표 2로 나타내었다.

표 2

화합물	전자이동도
화합물 1	$7.5 \times 10^{-4} \text{ cm/V} \cdot \text{s}$
화합물 2	$8.1 \times 10^{-4} \text{ cm/V} \cdot \text{s}$
SiTAZ(MeSi(CBP)2)	$6.2 \times 10^{-4} \text{ cm/V} \cdot \text{s}$

상기 표 2에서 볼 수 있듯이 본 발명의 일 측면에 따른 화합물 1, 2의 전자이동도 측정 결과, 화합물 1의 경우 $7.5 \times 10^{-4} \text{ cm/V} \cdot \text{s}$, 화합물 2의 경우 $8.1 \times 10^{-4} \text{ cm/V} \cdot \text{s}$ 로 대표적인 선행 기술 대표 물질인 SiTAZ(MeSi(CBP)2)와 비교하였을 때, 보다 빠른 전자이동도를 보인다. 이는 보다 향상된 소자특성을 구현할 수 있음을 의미한다.

<실시예 3> 화합물 1을 채용한 유기발광소자의 제조

본 발명의 일 측면에 따른 유기발광소자는 청색 인광 전자전달층을 평가하기 위해 청색 단일 발광구조로 제작한다. 소자의 각 층은 다음과 같다. 우선, ITO(Indium Tin Oxide)를 150nm 두께로 박막이 형성된 기판에 정공주입층으로 10nm 두께의 HAT-CN (dipyrazino([2,3-f:2',3'-h]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile)를 사용하고 정공전달층으로 40nm 두께의 TACP (di-[4-(N,N-ditolyl-amino)-phenyl]cyclohexane)를, 삼중항 에너지 장벽층으로 10nm 두께의 mCP (1,3-bis(9-carbazolyl)benzene)를 사용한다. 그리고 상부에 발광층으로는, NH01((9-(4-(3-diphenylphosphorylcarbazole)phenyl)dimethylsilyl)phenyl)-9Hcarbazole)을 호스트로 사용하고 청색 이리듐 인광용 도판트 Ir(dfCF3pepy)를 사용하여 호스트 중량 대비 10%로 도핑하여 증착 한다. 전자전달층은 본 발명에 합성한 화합물 1(4,4'-(5,5'-(4,4'-(dimethylsilanediyl)bis(4,1-phenylene))bis(4-phenyl-4H-1,2,4-triazole-5,3-diyl))dibenzonitrile)을 사용하고 전자주입층에 3nm 두께의 Liq(8-hydroxyquinolinolato-lithium)를 사용하고 케소드에는 100nm 두께의 알루미늄을 사용하여 증착한다. 그 다음 공정으로 봉지(Encapsulation) 공정을 진행한다. Gap Glass에 수분과 산소를 흡수하는 흡습제(Getter)를 부착 후 커버 글라스를 UV 본드로 합착하여 소자를 제조한다.

제조된 유기발광소자는 [ITO / HAT-CN(10nm) / TAPC(40nm) / mCP(10nm) / NH01:청색 인광도판트 Ir(dfCF3pepy) 10% / 화합물 1 / Liq (3nm) / Al(100nm)] 가 아래로부터 차례대로 적층된 구조를 가진다. 그 효과에 대해서는 하기 표 3에 나타내었다.

<실시예 4> 화합물 2를 채용한 유기발광소자의 제조

상기 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하되, 전자전달층을 본 발명에서 합성한 화합물 2로 사용한다.

[0098] 제조된 유기발광소자는 [ITO / HAT-CN(10nm) / TAPC(40nm) / mCP(10nm) / NH01:청색 인광도판트 Ir(dfCF3pepy) 10% / 화합물2 / Liq (3nm) / Al(100nm)] 가 아래로부터 차례대로 적층된 구조를 가진다. 그 효과에 대해서는 하기 표 3에 나타내었다.

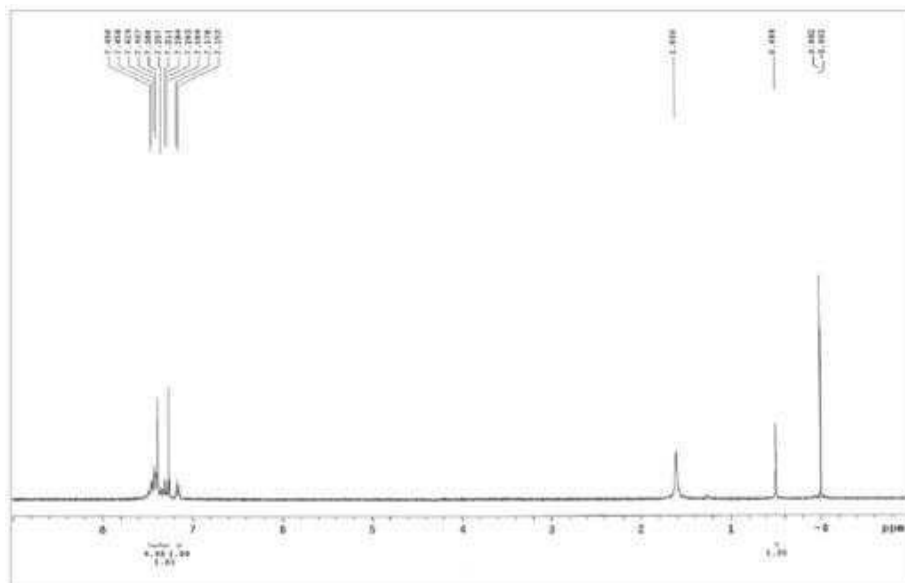
표 3

[0099]	발광효율 (cd/A)	전력효율 (lm/W)	색좌표	구동전압 (V)	비고
실시예3 화합물1	19.1	10.9	(0.15, 0.16)	3.6	MAX
실시예4 화합물2	21.6	13.5	(0.15, 0.16)	3.6	MAX
SiTAZ(MeSi(CBP)2)	17.6	10	(0.15, 0.16)	4.2	MAX

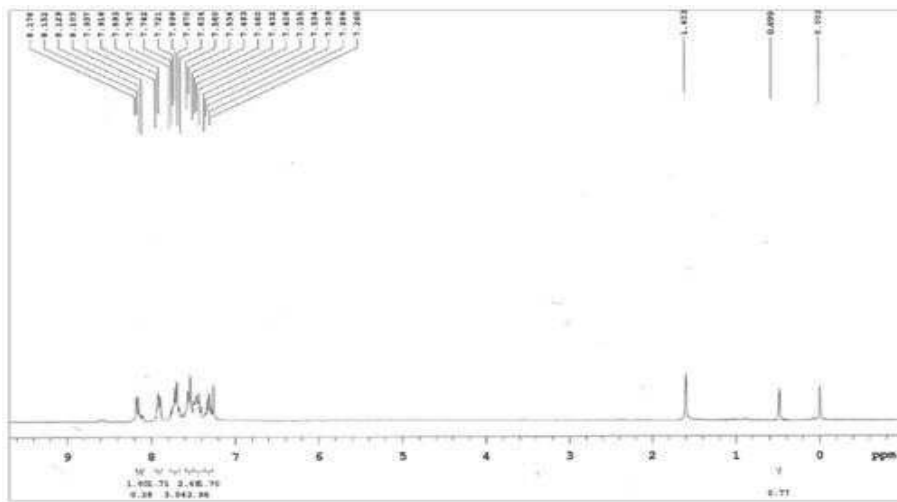
[0100] 상기 표 3에서 볼 수 있듯이, 본 발명의 일 측면에 따른 화합물 1, 2를 단위 소자로 평가한 결과, 화합물 1의 경우 19.1cd/A, 화합물 2의 경우 21.6cd/A로 높은 발광효율을 보여 선행 기술의 대표 물질인 SiTAZ(MeSi(CBP)2)를 사용할 경우 17.6cd/A에 대비하여 높은 효율을 보였다. 구동전압 또한 화합물1의 경우 3.6V, 화합물2의 경우 3.6V로 선행 기술 대표 물질인 SiTAZ(MeSi(CBP)2)의 경우 4.2V보다 우수한 특성을 확인하였다. 본 발명에 의한 화합물 1,2는 SiTAZ(MeSi(CBP)2)보다 높은 효율과 낮은 구동전압을 나타낸다. 이는 빠른 전하이동도에 의한 특성 개선이 되었음을 알 수 있다.

도면

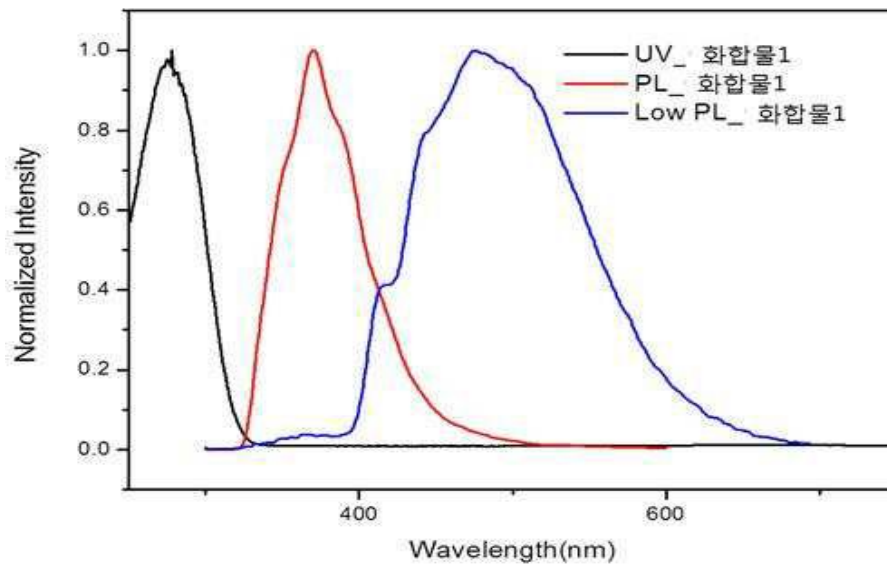
도면1



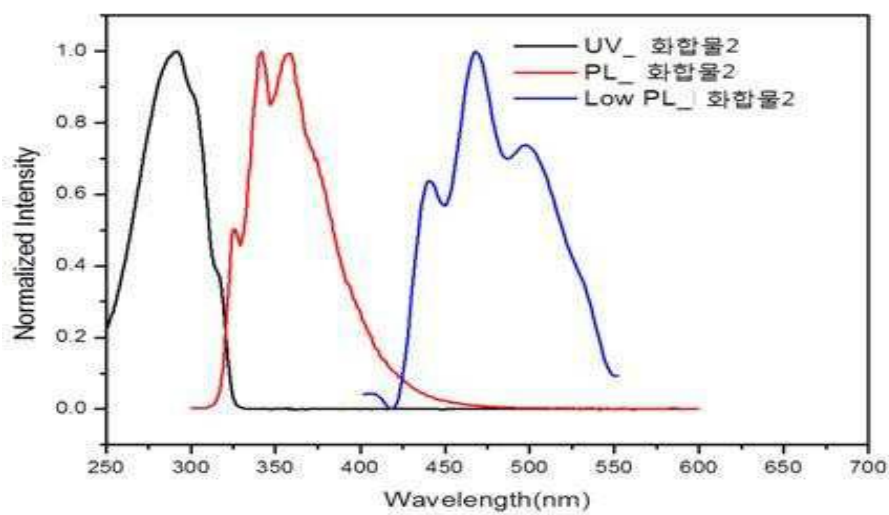
도면2



도면3



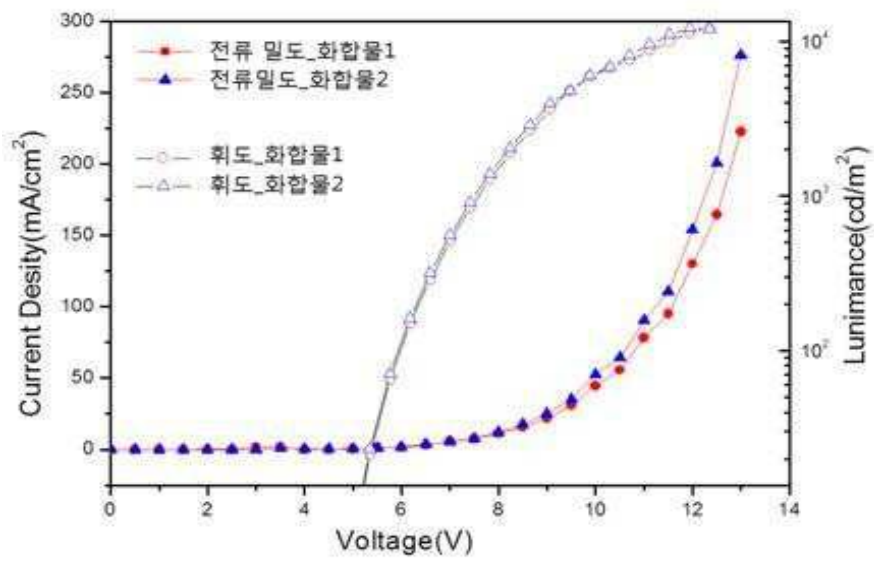
도면4



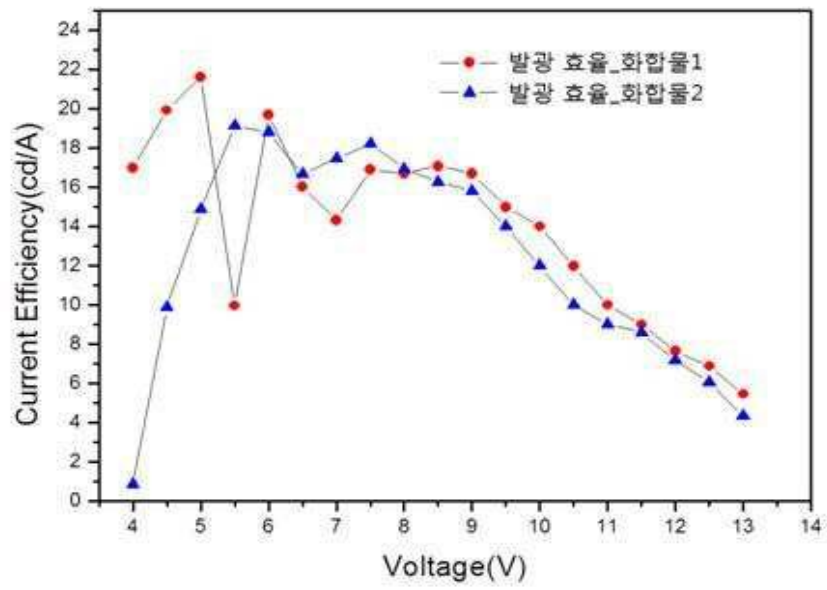
도면5



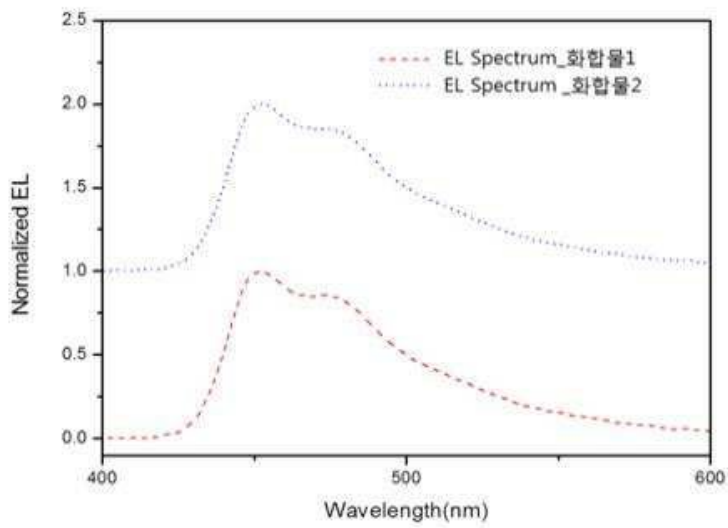
도면6



도면7



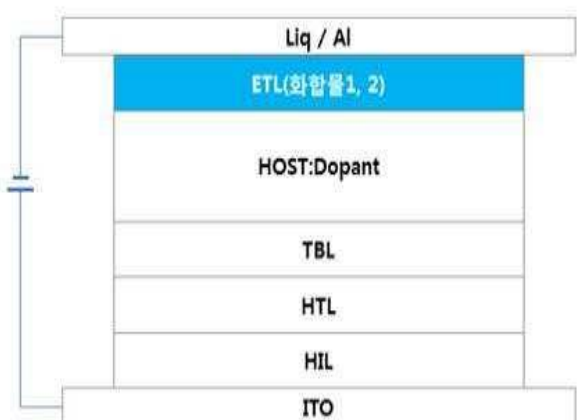
도면8



专利名称(译)	标题：包含吸电子基团的电子转移化合物和使用该电子转移化合物的有机发光器件		
公开(公告)号	KR101763712B1	公开(公告)日	2017-08-03
申请号	KR1020140131450	申请日	2014-09-30
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社纳沛斯		
申请(专利权)人(译)	该公司有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	有限公司企业数据		
[标]发明人	HUH HYUN SUE 허현수 LEE YONG WOO 이용우 LEE JI HONG 이지홍 KIM MYUNG SEOK 김명석 KANG SUNG CHUL 강성철		
发明人	허현수 이용우 이지홍 김명석 강성철		
IPC分类号	C09K11/06 C07D249/10 H01L21/027 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D249/10 H01L21/027 H01L51/5056 H01L51/5072 C07F13/00 H01L51/50 C07D307/78 C07D471/04		
其他公开文献	KR1020160038988A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包含下式 (1) 表示的吸电子基团的电子转移化合物。 并非杞人忧天 一级方程式 在式1中, R是选自下组中的任意一种, 其包括芳基C1-C12脂族烷基, C3-C12环烷基 - 烷基, 和C 3 -C 12, 其特征在于, ARH是氮 (N), 氧 (O), 硫的杂环化合物的除碳 (C) 其它杂元素具有孤对 (S), 其选自具有1至6个碳原子, 包括至少一个或多个或所述异构元件的元件 (P) 的杂环化合物中, (H), 或二芳基膦氧化物基团 (POAr2), 氰基 (CN) 或含有氢的亚苯基 (H), 硝基 (NO 2), 叠氮基 (N 3), 磺酸基 (SO3H), 磺酸peonil三芳基 (SOAr3), 是至少一种选自由甲基基团的 (CF 3) 三氟乙酸盐的组中, L选择并且k各自独立地为1至5的整数, n为0至3, m为1至4, 中, n + m为4。



실시예 3, 4_소자구조