



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0121516
(43) 공개일자 2013년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 211/54 (2006.01) C07D 409/14 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0044781

(22) 출원일자 2012년04월27일

심사청구일자 2012년04월27일

(71) 출원인

(주)위텔소재

서울특별시 성북구 안암로 145, 자연계캠퍼스 산학관 308호 (안암동5가, 고려대학교)

(72) 발명자

신선호

전라북도 전주시 덕진구 가리내로 216 휴먼빌 아파트 503동 1202호

심나영

서울특별시 강동구 아리수로62길 21

박성우

전라북도 전주시 완산구 용머리로 20 현대아파트 103동 704호

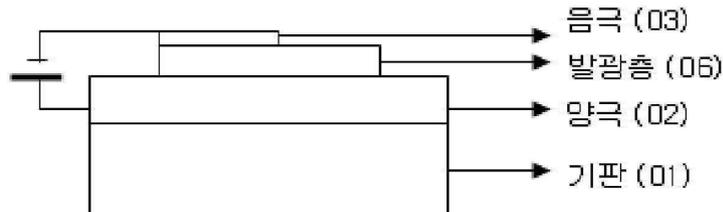
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 신규한 아릴아민을 사용한 정공 수송 물질 및 이를 포함한 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 티오펜 및 플루오렌 구조를 가지는 3차 아릴 아민 및 이를 포함하는 유기전계 발광 화합물을 제공하며, 이 화합물은 뛰어난 전기적 특성, 발광 특성 및 높은 전하 수송능력을 갖고 있으며 적색, 청색, 흰색등의 칼라의 형광과 인광 도판트에 적합한 전하 수송물질로 유용하다. 또한 합성과정이 경제적이면서도, 본 발명에서 제안하는 비대칭 구조로 인하여 정공 전달 및 전자의 수송 능력이 우수하며, 유리전이온도가 높아 열적 전기적으로 안정하여 소자의 보전 및 구동시 결정화 발생 현상이 적고, 소자의 수명을 향상시키는 효과가 있다.

대표도 - 도1

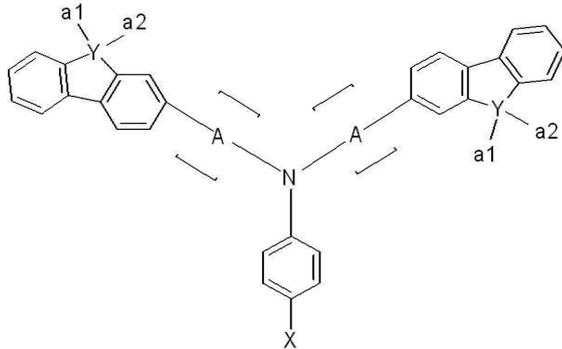


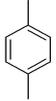
특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 3차 아릴 아민:

화학식 1



상기 A 각각   중에서 선택되며,

상기 a1 및 a2 는 동일 또는 상이한 것으로, 각각 H, C4~C25의 아릴기, C4~C25의 헤테로아릴기, 아미노기 및 치환된 아미노기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며,

상기 Y는 C 또는 N이며,

상기 Y가 N일 경우, a1는 비공유전자쌍이며, a2는 H, C1~C13의 알킬기, C4~C25의 아릴기 및 C4~C25의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고,

상기 Y가 C일 경우, a1 및 a2 는 동일 또는 상이한 것으로, 각각 H, C1~C13의 알킬기, C4~C25의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이거나, 상기 a1 및 a2가 C4~C20의 고리로 연결된 구조이다.

상기 X는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 15의 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴기 또는 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타낸다.

청구항 2

상기 화학식 1의 Y가 N인 경우, a1은 비공유전자쌍이며, a2는 H, C1~C13의 알킬기, 페닐기(phenyl), 나프틸기(naphthyl), 안트라세닐기(anthracenyl),

퀴놀리닐기(quinolinyl) 및 이소퀴놀릴리닐기(isoquinolinyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

청구항 3

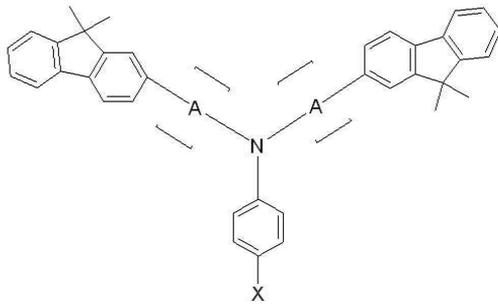
상기 화학식 1의 Y가 C 일 경우, a1 및 a2는 동일 또는 상이한 것으로 각각 H, C1~C13의 알킬기, 페닐기(phenyl), 나프틸기(naphthyl), 안트라세닐기(anthracenyl),

퀴놀리닐기(quinolinyl) 및 이소퀴놀릴리닐기(isoquinolinyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

청구항 4

제1항에 있어서 상기 화학식 1의 Y가 C 이며 a1,a2가 CH₃일 때, 하기 화학식으로 표시되는 화합물

화학식 2



청구항 5

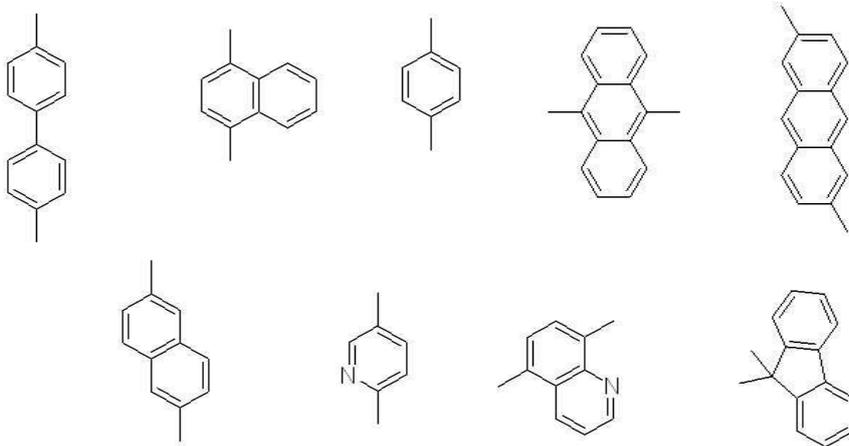
제4항에 있어서,

상기 화학식 2의 X는 각각 독립적으로 수소원자, 페닐기, 나프틸기, 플루오렌기, 카바졸릴기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기, 또는 C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₁~C₄₀의 알콕시기, C₁~C₄₀의 알콕시기, C₃~C₄₀의 시클로 알킬기, C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₄₀의 아릴기 및 C₅~C₄₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 화합물:

청구항 6

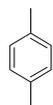
제4항에 있어서,

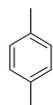
상기 화학식 2의 X는 하기 구조들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물일 수 있으며 이에 한정되는 것은 아니다.



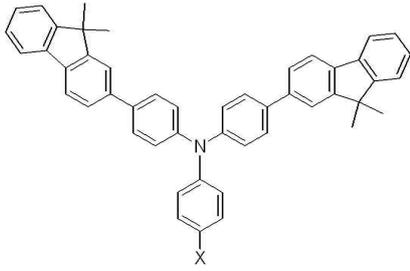
청구항 7

제 4항에 있어서,



상기 화학식 2에서 A가  인 경우, 하기 화학식으로 표시되는 화합물

화학식3

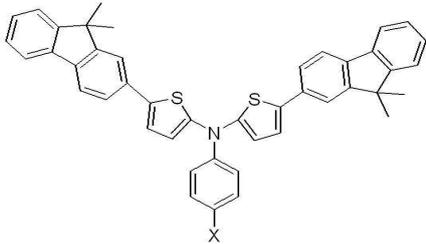


청구항 8

제4항에 있어서,

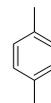
상기 화학식 2에서 A가  인 경우, 하기 화학식으로 표시되는 화합물

화학식4



청구항 9

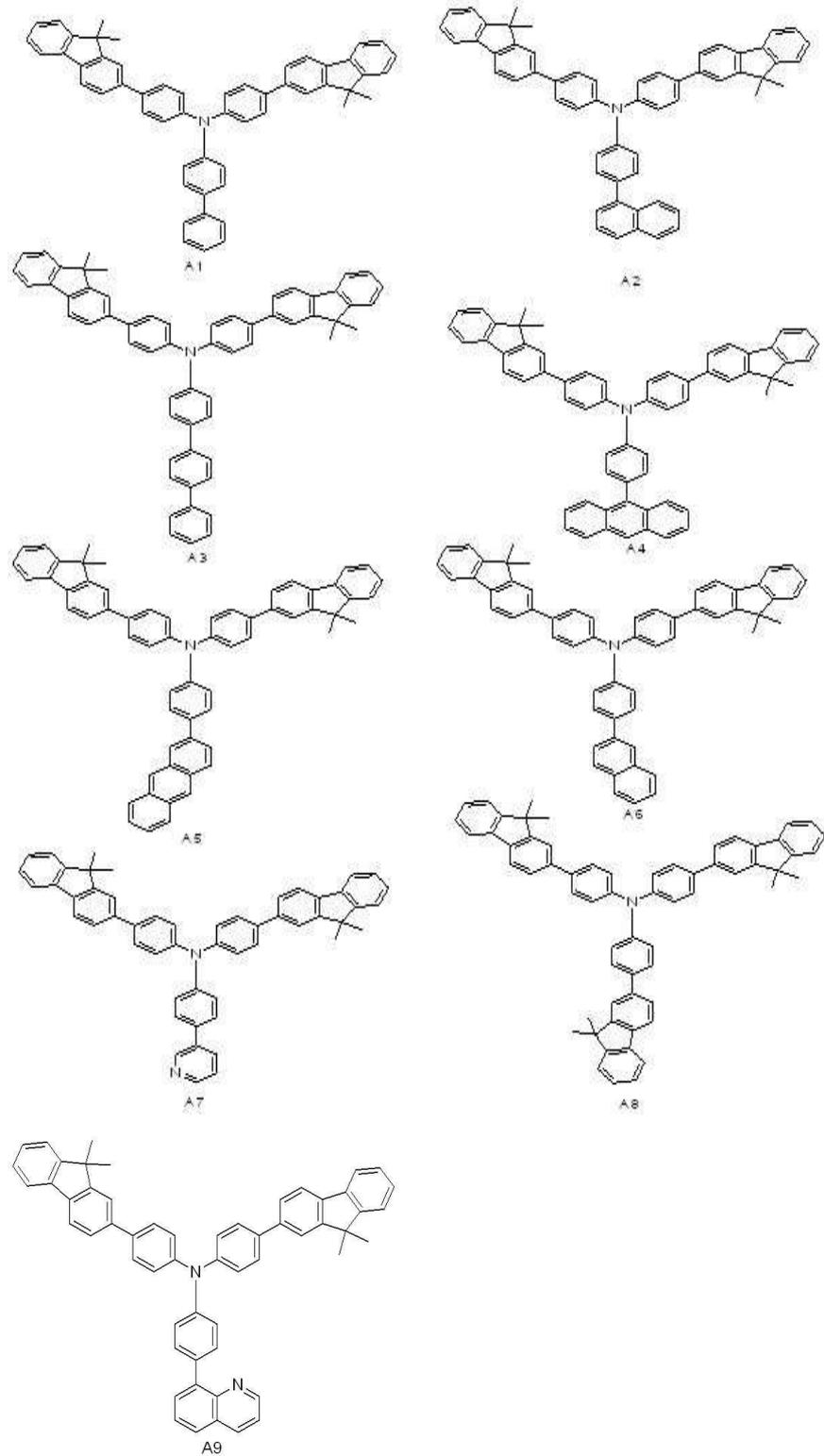
본 발명의 일 실시예에 따른 화합물인 화학식 3에 속하는 화합물의 구체적 예로서 A가



일 경우 화학식 5의

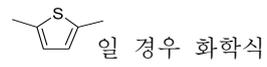
화합물들이 있으나, 본 발명이 이들에만 한정되는 것은 아니다.

화학식5

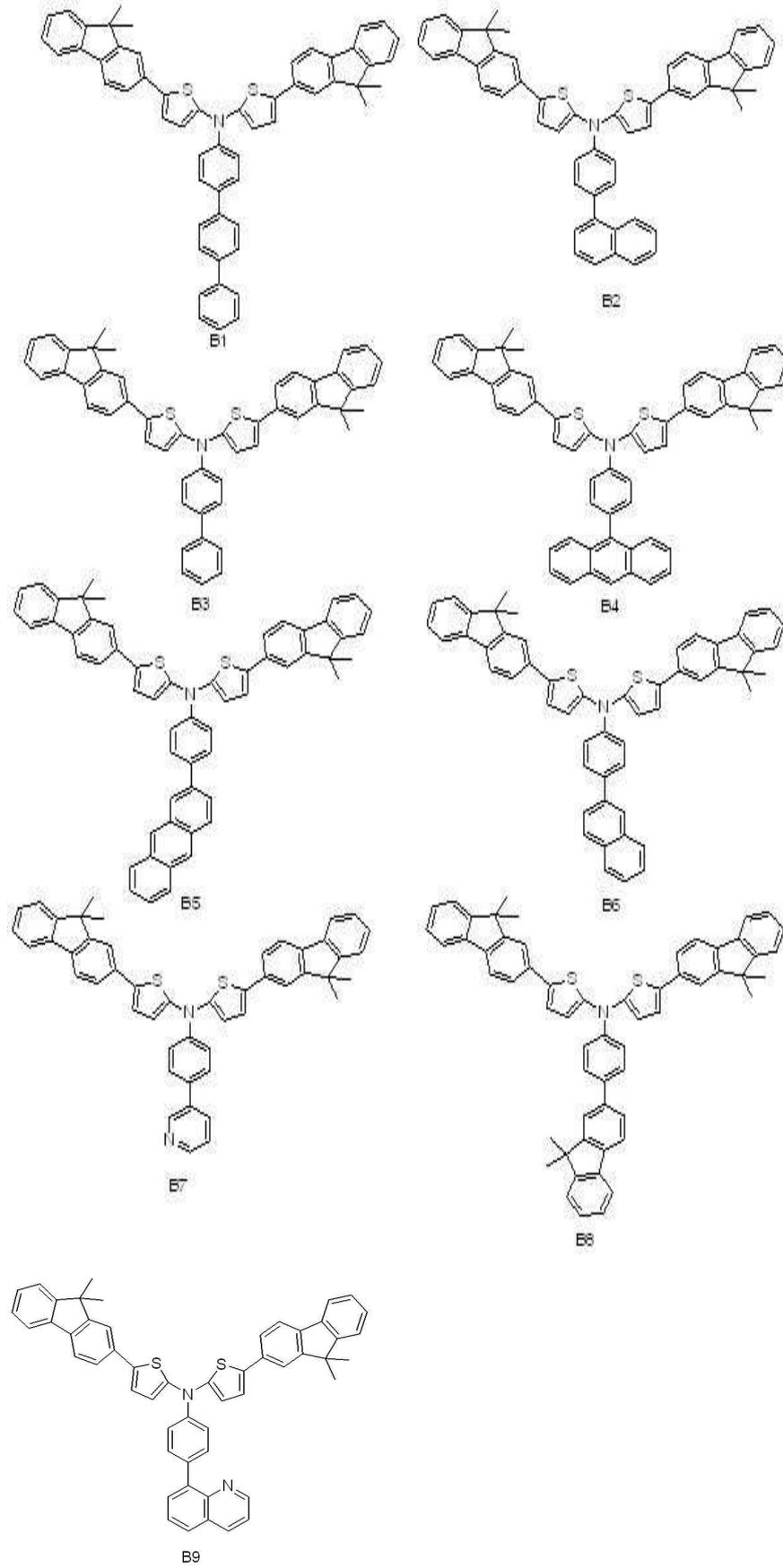


청구항 10

본 발명의 일 실시예에 따른 화합물인 화학식 4에 속하는 화합물의 구체적 예로서 A가 6의 화합물들이 있으나, 본 발명이 이들에만 한정되는 것은 아니다.



화학식6



청구항 11

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 아릴아민 화합물은 평면 패널 디스플레이, 평면 발광체, 조명용 면발광 OLED의 발광체, flexible 발광체, 복사기, 프린터, LCD 백라이트, 계량기 광원, 디스플레이판, 유기전계 발광소자(OLED), 유기태양전지(OSC), 전자 종이(e-paper), 유기 감광체(OPC) 및 유기트랜지스터(OTFT) 중에서 선택된 어느 하나에 적용되는 것을 특징으로 하는 3차 아릴아민 화합물

청구항 12

제 1전극, 제 2전극 및 이들 전극 사이에 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 유기물층의 적어도 1층 이상이 상기 제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 따른 3차 아릴 아민을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계 발광 소자.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 1층 이상의 유기물층은 발광층을 포함하며, 정공 주입층, 정공수송층, 정공 저지층, 전자 수송층 및 전자 주입층으로 이루어진 군에서 선택된 1층 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 아민계의 정공 수송 물질 유도체 및 이를 이용한 유기전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 3차 아릴 아민의 특정한 구조를 포함하는 유기전계 발광소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 전계 발광 소자는 1965년에 Pope 등에 의해 안트라센의 단결정으로부터 유기 발광물질이 처음 발견된 것을 이래로, 1987년 코닥사의 Tang에 의해 유기 재료를 정공 수송층과 발광층으로 나눈 기능 분리형의 적층 구조를 갖는 유기 발광 다이오드가 제안된 이후, "적층형 소자에 의한 저전압 구동 유기 EL 소자"(C.W.Tang, S.A.Vanslyke, Applied Physics Letters, 1987, 51, 913) 지금까지 다양한 종류의 유기 재료를 포함하는 발광 소자용 재료들이 개발되고 있다.

[0003] 디스플레이 소자의 기본적인 성능을 나타내는 기준은 구동전압, 소비전력, 효율, 휘도, 콘트라스트, 응답시간, 수명, 디스플레이색 (색좌표) 및 색순도 등이 있다. 비발광형 디스플레이 소자 중 하나인 LCD는 가볍고, 소비전력이 적은 이점이 있어 현재 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 응답시간, 콘트라스트, 시야각 등의 특성이 만족할 수 있는 수준에 도달하고 있지 않고, 개선의 여지가 아직 많다. 따라서 이러한 문제점을 보완할 수 있는 차세대 디스플레이 소자로서 유기 전기 발광 소자(Organic Light-Emitting Diode, 이하, OLED)가 주목받고 있다. OLED는 자체 발광형 디스플레이 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라, 응답시간이 빠른 장점이 있다.

[0004] 일반적인 유기 발광 소자는 유기물 박막에 음극과 양극을 통하여 주입된 전자와 정공이 재결합 에너지를 가지는 여기자를 형성하고, 형성된 여기자로부터 특정한 파장의 빛이 발생하는 원리를 이용한 자발광 소자다.

[0005] 이러한 발광 재료는 크게 형광과 인광으로 나뉘며, 발광층 형성 방법은 형광 호스트(Host)에 인광(Dopant)을 도핑하는 방법과 형광 호스트에 형광 도판트를 도핑하여 양자효율을 증가시키는 방법 및 발광체에 도판트 (DCM, Rubrene, DCJTb 등)를 이용하여 발광파장을 장파장으로 이동시키는 방법 등이 있다. 이러한 도핑을 통해 발광 파장, 효율, 구동전압, 수명 등을 개선하려 하고 있다.

[0006] 일반적인 유기 전계 발광 소자의 구조는 양극, 정공을 양극으로부터 받아들이는 정공 주입층(HIL), 정공을 이송하는 정공 수송층(HTL), 정공과 전자가 결합하여 빛을 내는 발광층(EML), 전자를 음극으로부터 받아들여 발광층으로 전달하는 전자 수송층(ETL), 그리고 음극으로 구성되어 있다. 진공증착법에 의해 형성된 이러한 박막 구조는 정공과 전자의 이동 속도를 조절하여 발광층에서 정공과 전자의 밀도가 균형을 이루도록 하여 발광효율을 높일 수 있게 한다. 또한 유기 전계 발광 소자의 실용화 및 특성 향상을 위해서는, 상기와 같이 다층 구조로 소자

아릴기 또는 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타낸다.

[0019] 상기 화학식 1의 Y가 N인 경우, a1은 비공유전자쌍이며, a2는 H, C1-C13의 알킬기, 페닐기(phenyl), 나프틸기(naphthyl), 안트라세닐기(anthracenyl),

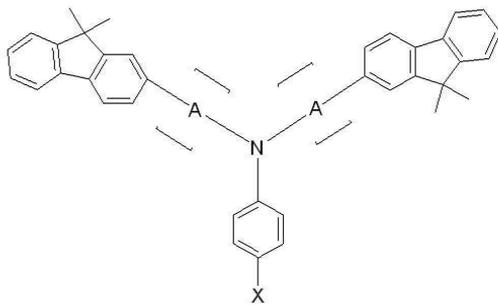
[0020] 퀴놀리닐기(quinolinyl) 및 이소퀴놀릴리닐기(isoquinolinyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0021] 상기 화학식 1의 Y가 C 일 경우, a1 및 a2는 동일 또는 상이한 것으로 각각 H, C1-C13의 알킬기, 페닐기(phenyl), 나프틸기(naphthyl), 안트라세닐기(anthrac

[0022] enyl), 퀴놀리닐기(quinolinyl) 및 이소퀴놀릴리닐기(isoquinolinyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

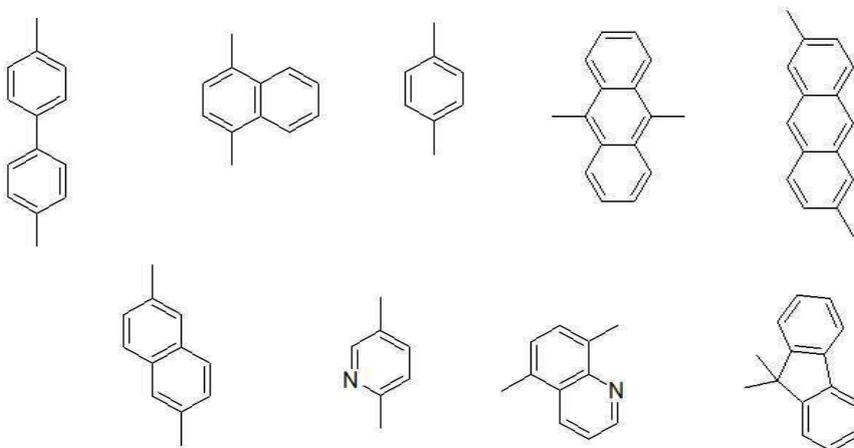
[0023] 상기 화학식 1의 Y가 C 이며 a1,a2가 CH₃일 때, 하기 화학식으로 표시되는 화합물

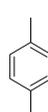
[0024] 화학식 2



[0025] 상기 화학식 2의 X는 각각 독립적으로 수소원자, 페닐기, 나프틸기, 플루오렌기, 카바졸릴기,니트릴기, 니트로기,아민기, 아릴아민기, 또는 C₁-C₄₀의 알킬기, C₂-C₄₀의 알케닐기, C₁-C₄₀의 알콕시기, C₁-C₄₀의 알콕시기, C₃-C₄₀의 시클로 알킬기, C₃-C₄₀의 헤테로시클로알킬기, C₆-C₄₀의 아릴기 및 C₅-C₄₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 화합물

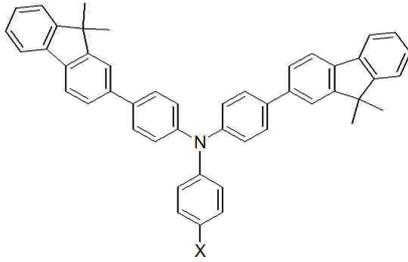
[0027] 상기 화학식 2의 X는 하기 구조들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물일 수 있으며 이에 한정되는 것은 아니다.



[0028] 상기 화학식 2에서 A가  인 경우, 하기 화학식으로 표시되는 화합물

[0029]

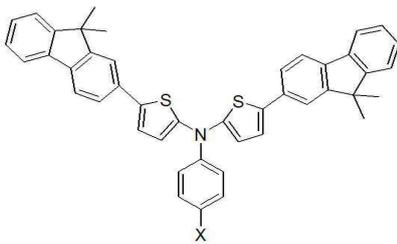
[0030] 화학식3



[0031]

[0032] 상기 화학식 2에서 A가  인 경우, 하기 화학식으로 표시되는 화합물

[0033] 화학식4



[0034]

[0035] 상기 3차 아릴 아민은 평면 패널 디스플레이, 평면 발광체, 조명용 면발광 OLED의 발광체, flexible 발광체, 복사기, 프린터, LCD 백라이트, 계량기 광원, 디스플레이판, 유기전계 발광소자(OLED), 유기태양전지(OSC), 전자 종이(E-paper), 유기 감광체(OPC) 및 유기트랜지스터(OTFT) 중에서 선택된 어느 하나에 적용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 본 발명은 또한, 제1 전극, 제 2 전극 및 이들 전극 사이에 1 층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 유기물층의 적어도 1층 이상이 상기 3차 아릴 아민을 포함하는 유기전계 발광소자를 제공한다.

[0037] 상기 1 층 이상의 유기물층은 발광층을 포함하며, 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 저지층, 전자수송층, 및 전자 주입층으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 층을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0038] 본 발명에 따른 화합물은 종래 기술의 문제점을 향상시키기 위하여 고안된 것으로, 아릴 아민에 방향족과 플로렌 헤테로 아릴기등을 도입하여 다층구조의 유기 전계발광 소자의 전달물질로써 열안정성이 우수하고 수명이 증가될 뿐만 아니라 발광 휘도 및 효율이 우수한 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있을 것이다. 또한 본 발명에 따른 아릴아민 유도체는 정공수송을 위한 물질 이외에 그 치환체의 종류에 따라 다양한 특성을 구비할 수 있어서 치환체에 따라 정공주입, 정공 수송, 전자 주입 및 수송의 역할을 모두 할 수 있으며, 고효율, 고색순도가 우수한 유기 전계 발광소자를 제공하여 디스플레이 산업의 기술 향상에 이바지 할 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

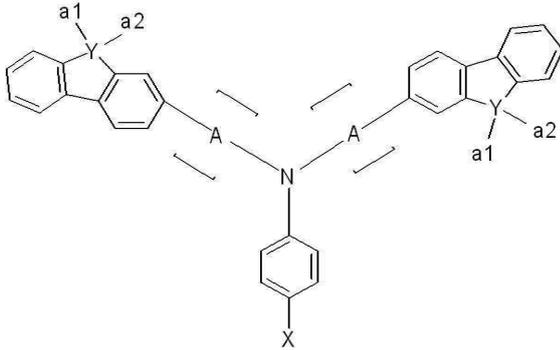
[0039] 본 발명에 따른 화합물은 종래 기술의 문제점을 향상시키기 위하여 고안된 것으로, 아릴 아민에 방향족과 플로렌 헤테로 아릴기등을 도입하여 다층구조의 유기 전계발광 소자의 전달물질로써 열안정성이 우수하고 수명이 증가될 뿐만 아니라 발광 휘도 및 효율이 우수한 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있을 것이다. 또한 본 발명에 따른 아릴아민 유도체는 정공수송을 위한 물질 이외에 그 치환체의 종류에 따라 다양한 특성을 구비할 수 있어서 치환체에 따라 정공주입, 정공 수송, 전자 주입 및 수송의 역할을 모두 할 수 있으며, 고효율, 고색순도가 우수한 유기 전계 발광소자를 제공하여 디스플레이 산업의 기술 향상에 이바지 할 것으로 기대된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

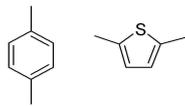
[0040] 상기 해결하고자 하는 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 하기 화학식1,

[0041] 표시되는 3차 아릴 아민계 화합물을 제공한다.

[0042] 화학식 1



[0043]



[0044] 상기 A 각각 중에서 선택되며,

[0045] 상기 a1 및 a2 는 동일 또는 상이한 것으로, 각각 H, C4~C25의 아릴기, C4~C25의 헤테로아릴기, 아미노기 및 치환된 아미노기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며,

[0046] 상기 Y는 C 또는 N이며,

[0047] 상기 Y가 N일 경우, a1는 비공유전자쌍이며, a2는 H, C1~C13의 알킬기, C4~C25의 아릴기 및 C4~C25의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 Y가 C일 경우, a1 및 a2 는 동일 또는 상이한 것으로, 각각 H, C1~C13의 알킬기, C4~C25의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이거나, 상기 a1 및 a2가 C4~C20의 고리로 연결된 구조이다.

[0048] 상기 X는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 15의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기 또는 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타낸다.

[0049] 상기 화학식 1의 Y가 N인 경우, a1은 비공유전자쌍이며, a2는 H, C1~C13의 알킬기, 페닐기(phenyl), 나프틸기(naphthyl), 안트라세닐기(anthracenyl),

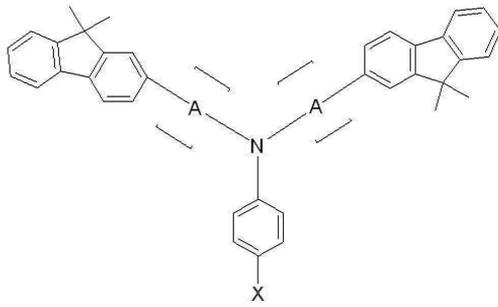
[0050] 퀴놀리닐기(quinolinyl) 및 이소퀴놀릴리닐기(isoquinolinyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 상기 화학식 1의 Y가 C 일 경우, a1 및 a2는 동일 또는 상이한 것으로 각각 H, C1~C13의 알킬기, 페닐기(phenyl), 나프틸기(naphthyl), 안트라세닐기(anthrac

[0052] enyl), 퀴놀리닐기(quinolinyl) 및 이소퀴놀릴리닐기(isoquinolinyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 또한, 상기 화학식 1의 Y가 C 이며 a1,a2가 CH₃일 때, 하기 화학식으로 표시되는 화합물

[0054] 화학식 2



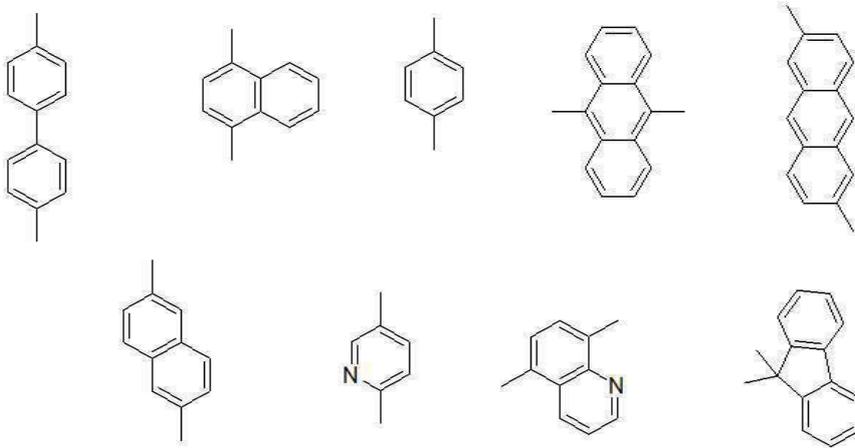
[0055]

[0056]

상기 화학식 2의 X는 각각 독립적으로 수소원자, 페닐기, 나프틸기, 플루오렌기, 카바졸릴기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기, 또는 C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₁~C₄₀의 알콕시기, C₁~C₄₀의 알콕시기, C₃~C₄₀의 시클로 알킬기, C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₄₀의 아릴기 및 C₅~C₄₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 화합물

[0057]

상기 화학식 2의 X는 하기 구조들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물일 수 있으며 이에 한정되는 것은 아니다.



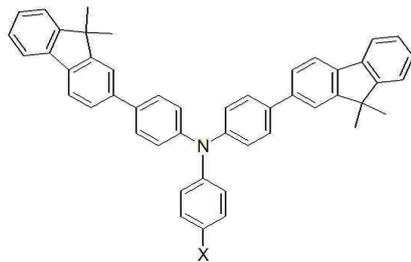
[0058]

[0059]

상기 화학식 2에서 A가  인 경우, 하기 화학식으로 표시되는 화합물

[0060]

화학식3

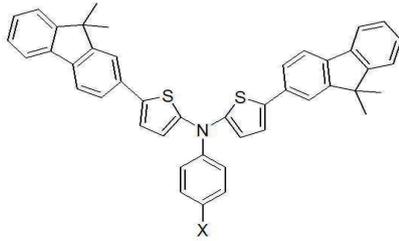


[0061]

[0062]

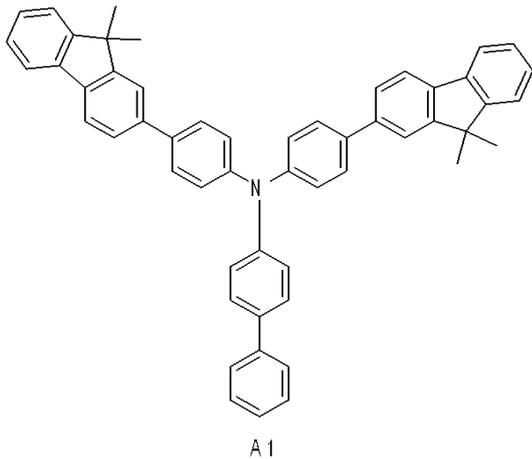
상기 화학식 2에서 A가  인 경우, 하기 화학식으로 표시되는 화합물

[0063] 화학식4



[0064]

[0065] 도3 및 도 4에는 상기 화학식1로 표시되는 3차아릴 아민의 일 예인 하기 화합물 A1의 UV(Ultraviolet)/PL(Photoluminescence) 스펙트럼 및 열적 안정성에 대한 데이터를 나타내었다.



[0066]

[0067] 상기 도 3의 UV(Ultraviolet)/PL(Photoluminescence) 스펙트럼은 OLED를 특성화하기 위하여 각 화합물이 갖는 발광 파장을 측정하는 것으로, UV를 통하여 흡수되는 파장의 빛을 조사하여 가장 발광이 잘 일어나는 파장을 측정한 그래프이다.

[0068] 상기 UV(Ultraviolet)/PL(Photoluminescence) 스펙트럼은 당 업계의 공지된 방법을 통하여 얻을 수 있으며, 본 발명에서는 퀴츠(quartz)에 상기 화합물 A1이 포함된 용액을 코팅하여 제조된 고체 필름에 약 340nm 파장의 여기광을 조사하여 도 3의 스펙트럼을 얻었으며, 도 3에 도시한 바와 같이 약 432nm에서 최대 발광 피크를 가지므로 발광 효율이 우수할 것으로 기대된다. 그러나, 그 구체적 수치는 화합물의 순도, 주변 환경 등에 따라 달라질 것인바, 세부적 수치보다는 데이터의 경향이 중요하다고 할 수 있다.

[0069] 상기 도4는 정공전달 물질의 열안정성 특성을 알아보기 위한 것으로, 이 역시 당 업계의 공지된 방법을 통하여 평가될 수 있으며, 본 발명에서는 열중량분석법(TGA)을 이용하여 질소 분위기 하에서 팬에 일정 무게의 화합물 A1의 시료를 달아 일정한 속도로 온도를 증가시키면서 시료의 무게 변화를 측정하여 열적 안정성에 대한 데이터를 얻었다. 그 결과 도 4에 도시한 바와 같이 화합물 A1의 열분해 온도가 약 300 °C 이상으로 우수한 열적 안정성을 갖는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 토대로 본 발명에 따른 상기 화학식1로 표시되는 3차 아릴 아민은 300 °C 정도의 고온에서도 열적 안정성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0070] 한편, 본 발명은 또한 상기와 같은 화학식 1의 아릴아민 화합물을 포함하는 유기전계 발광 재료를 더 제공한다.

[0071] 상기 유기전계 발광 재료는 전술한 화학식 1의 아릴아민 화합물을 이용하여 한 층 이상의 유기물 층을 형성하는 것을 제외하고는, 통상의 유기전자소자의 제조방법 및 재료에 의하여 제조될 수 있다.

[0072] 즉, 본 발명의 유기 전자소자는 제 1전극, 제 2전극 및 이들 전극사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 유기물층 중 적어도 1층 이상이 본 발명의 화학식 1로 표시되는 아릴아민유도체를 포함한다.

[0073] 또한 본 발명의 유기 전자소자에서 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 정공저지층, 전자수송층을 포함하고, 필요에 따라 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자수송층이 한 개 또는 두 개 층이 생략된 상태로

사용할 수 있다.

- [0074] 본 발명의 유기 발광 소자 중 유기물층은 1층으로 이루어진 단층 구조일 수도 있으나, 발광층을 포함하는 2층 이상의 다층구조일 수도 있다. 본 발명의 유기 발광 소자 중 유기물층이 다층 구조인 경우, 이는 예컨대 정공주입층 (Hole Injection Layer), 정공수송층 (Hole Transport Layer), 발광층 (Electroluminescence Layer), 정공저지층, (Hole Blocking Layer), 전자수송층 (Electron Transport Layer) 등이 적층된 구조일 수 있다.
- [0075] 예컨대, 본 발명의 유기 발광 소자의 구조는 도 1 내지 도 3에 나타난 것과 같은 구조를 가질 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 예컨대, 본 발명에 따른 유기발광소자는 스퍼터링(sputtering) 이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 공지의 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 정공저지층 및 전자수송층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0077] 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기발광소자를 만들 수도 있다.
- [0078] 상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 정공저지층 및 전자수송층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다. 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 용매 공정(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.
- [0079] 상기 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 티타늄 산화물 (TiO), 인듐아연산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0080] 상기 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiAl 및 LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0081] 정공주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입받을 수 있는 물질로서, 정공주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 또한 양극과의 표면 접촉력이 좋으며, 양극의 표면 거칠기를 완화해줄 수 있는 평탄화 능력이 있는 물질이 바람직하다. 그리고 발광층의 밴드갭보다 큰 HOMO와 LUMO 값을 갖는 물질이 바람직하다. 또한 화학 구조적으로 열적 안정성이 높은 물질이 바람직하다.
- [0082] 정공주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0083] 정공수송 물질로는 양극이나 정공주입층으로부터 정공을 수송 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 발광층의 밴드갭보다 큰 HOMO와 LUMO 값을 갖는 물질이 적합하다. 또한 화학 구조적으로 열적 안정성이 높은 물질이 적합하다.
- [0084] 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0085] 발광 물질로는 정공수송층과 전자수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 양자효율이 좋은 물질이 바람직하다.
- [0086] 구체적인 예로는 청색 계열의 ADN 또는 MADN 및 DPVBi, BA1q 등과 녹색 계열의 Alq3 및 기타의 안트라센, 파이

렌, 플루오렌, 스파이(spiro)로 플루오렌, 카르바졸, 벤족사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열로 표시되는 화합물 및 고분자성의 폴리(p-페닐렌비닐렌), 폴리스파이로, 폴리플루오렌 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0087] 정공저지층 물질로는 발광의 HOMO 값보다 큰 물질이 적합하다. 또한 화학 구조적으로 열적 안정성이 높은 물질이 적합하다.

[0088] 구체적인 예로 TPBi와 BCP가 주로 이용되며, CBP와 PBD 및 PTCBI, BPhen 등이 사용될 수 있으며, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0089] 전자수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다.

[0090] 또한 화학 구조적으로 열적 안정성이 높은 물질이 적합하다.

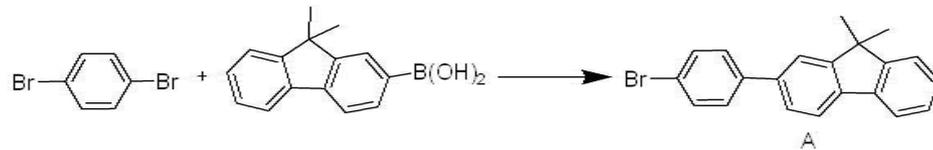
[0091] 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq₃를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0092] 본 발명에 따른 유기발광소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다. 본 발명에 따른 화합물은 유기태양전지, 유기감광체, 유기트랜지스터, 전자종이 (e-Paper) 등을 비롯한 유기전자소자에서도 유기발광소자에 적용되는 것과 유사한 원리로 작용할 수 있다.

[0093] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0094] 본 발명의 아릴 아민 화합물은 우수한 전기적 특성 및 정공 수송 특성을 보이므로 유기전계발광소자의 정공 수송층 물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0095] 합성예 1: 화합물 A의 제조



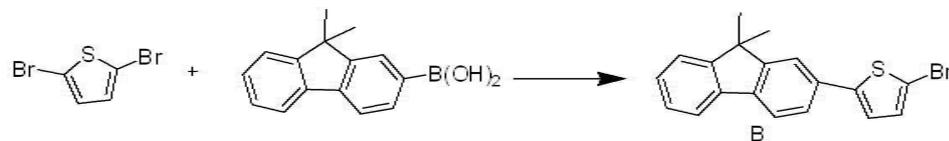
[0096]

[0097] 건조된 둥근플라스크에 2-보로닉애시드-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 (8g, 33.60mmol)1.0eq, 1,4다이브로모벤젠 (15.85g 67.20mmol)2eq, 테트라키즈 (트리페닐포스핀)팔라듐 (0) (1.16g, 1.00mmol)0.03eq, 2M K₂CO₃ 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 테트라하이드로퓨란 250ml 을 넣어 110℃에서 18시간 환류 교반을 시킨다.

[0098] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 다이에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 A (8.6g, 72%)를 얻었다.

[0099] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.90 (d, 1H), 7.84 (d, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.53-7.60(m, 6H), 7.38 (t, 1H), 7.28 (t, 1H), 1.67(s, 6H)

[0100] 합성예 2: 화합물 B의 제조



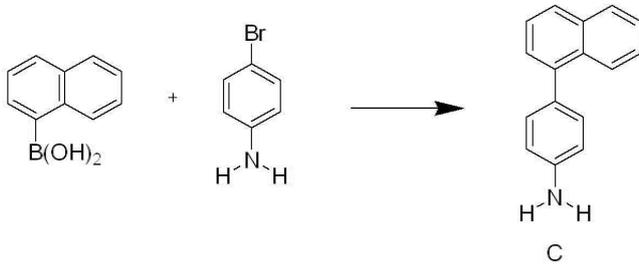
[0101]

[0102] 건조된 둥근플라스크에 2-보로닉애시드-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 (2.86g 12.01mmol)1eq, 2,5다이브로모티오펜 (5.83g, 24.02mmol)2eq, 테트라키즈 (트리페닐포스핀)팔라듐 (0) (0.416, 0.36mmol)0.03eq, 2M K₂CO₃ 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 테트라하이드로퓨란 250ml 을 넣어 110℃에서 18시간 환류 교반을 시킨다.

[0103] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 디에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 B (3.2g, 76%)를 얻었다.

[0104] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.92 (d, 1H), 7.86 (d, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.55~7.60(q, 6H), 7.40 (t, 1H), 7.30 (t, 1H), 6.9(d, 1H), 6.7(d, 1H), 1.69(s, 6H)

[0105] 합성예 3: 화합물 C의 제조



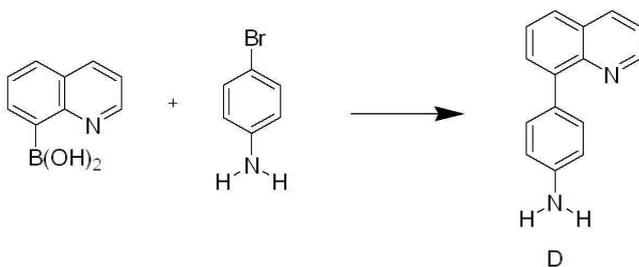
[0106]

[0107] 건조된 둥근플라스크에 1-보로닉애시드 나프탈렌(3g, 17.44mmol)1eq, 4-브로모아닐린(3g, 17.44mmol)1eq, 테트라키즈(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) (0.604g, 0.523mmol) 0.03eq, 2M Na_2CO_3 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 테트라하이드로퓨란 90ml 을 넣어 110°C에서 24시간 환류 교반을 시킨다.

[0108] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 디에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 C (2.1g, 55%)를 얻었다.

[0109] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.55 (d, 1H), 8.42 (d, 1H), 7.61~7.67 (m, 3H), 7.46 (m, 3H), 7.32 (t, 1H), 6.52 (d, 2H) 5.85 (s, 2H)

[0110] 합성예 4: 화합물 D의 제조



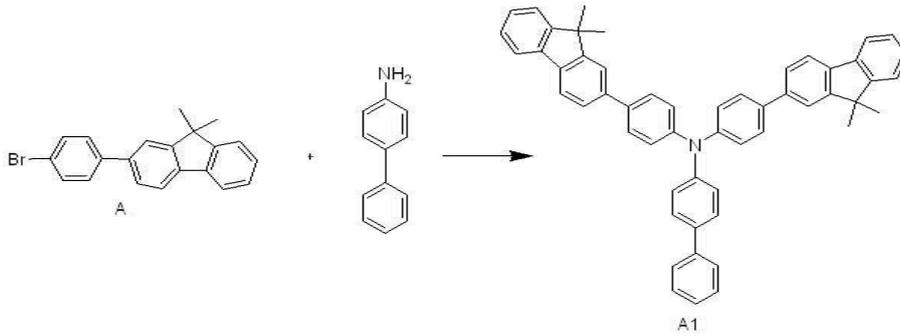
[0111]

[0112] 건조된 둥근플라스크에 8-보로닉애시드 퀸놀린(3g, 17.34mmol)1eq, 4-브로모아닐린(2.98g, 17.34mmol)1eq, 테트라키즈(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) (0.601g,0.520mmol) 0.03eq, 2M Na_2CO_3 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 테트라하이드로퓨란 90ml 을 넣어 110°C에서 24시간 환류 교반을 시킨다.

[0113] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 디에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 D (2.1g, 55%)를 얻었다.

[0114] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.81 (d, 1H), 8.00 (d, 1H), 7.46~7.83 (m, 6H), 6.52 (d, 2H), 5.83 (s, 2H)

[0115] 합성예 5: 화합물 A1의 제조



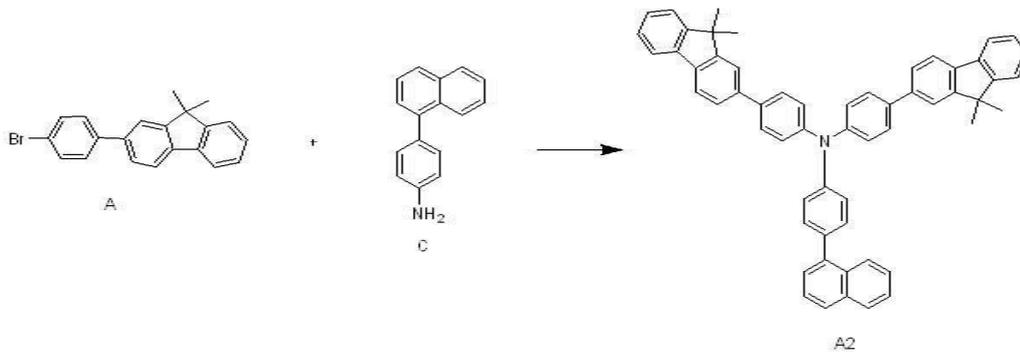
[0116]

[0117] 건조된 둥근플라스크에 화합물 A (2g, 5.726mmol) 2.2eq, 바이페닐-4-아민(0.44g, 2.6mmol)1.0eq, 트리스(다이벤질디네아세톤)다이팔라듐(0) (0.0476g, 0.052mmol) 0.03eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (0.0315g, 0.156mmol) 0.06eq, 소듐 tert-부톡사이드 (0.375g, 3.9mmol) 1.5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 50ml 을 넣어 110℃에서 12시간 환류 교반을 시킨다.

[0118] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 다이에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 A1 (1.32g, 72%)를 얻었다.

[0119] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.5~7.90 (m, 8H), 7.38~7.60 (m, 15H), 7.28 (t, 2H), 6.52 (d, 6H), 1.67 (s, 4H)

[0120] 합성예 6: 화합물 A2의 제조



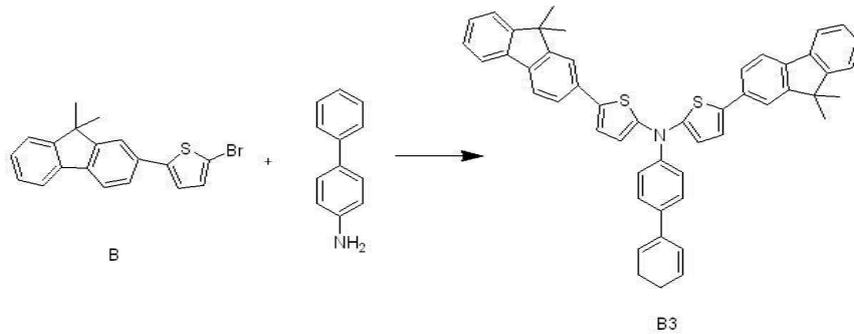
[0121]

[0122] 건조된 둥근플라스크에 화합물 A (2g, 5.726mmol) 2.2eq, 화합물 C (0.57g, 2.6mmol)1.0eq, 트리스(다이벤질디네아세톤)다이팔라듐(0) (0.0476g, 0.052mmol) 0.03eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (0.0315g, 0.156mmol) 0.06eq, 소듐 tert-부톡사이드 (0.375g, 3.9mmol) 1.5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 50ml 을 넣어 110℃에서 12시간 환류 교반을 시킨다.

[0123] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 다이에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 A2 (1.355g, 69%)를 얻었다.

[0124] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.55(d, 1H), 8.42(d, 1H) 7.75~7.88 (m, 6H), 7.36~7.65 (m, 16H), 7.26~7.30 (m, 3H), 6.50 (d, 6H), 1.65 (s, 4H)

[0125] 합성예 7: 화합물 B3의 제조



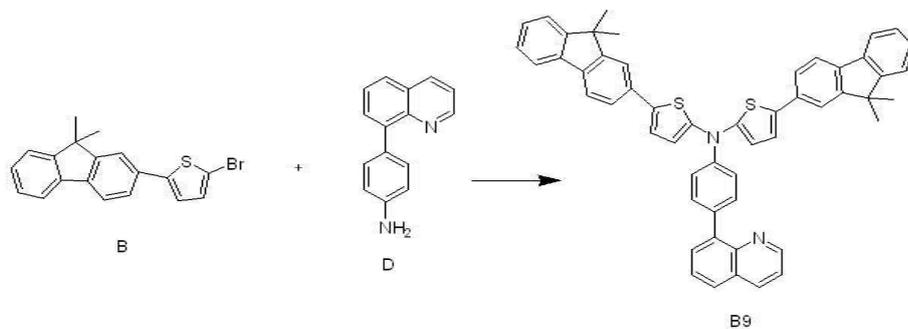
[0126]

[0127] 건조된 둥근플라스크에 화합물 B (2g, 5.629mmol) 2.2eq, 바이페닐-4-아민(0.433g, 2.56mmol)1.0eq, 트리스(다이벤질디네아세톤)다이팔라듐(0) (0.0468g, 0.051mmol) 0.03eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (0.0310g, 0.153mmol) 0.06eq, 소듐 터트-부톡사이드 (0.369g, 3.84mmol) 1.5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 50ml 을 넣어 110℃에서 12시간 환류 교반을 시킨다.

[0128] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 다이에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 B3 (1.231g, 67%)를 얻었다.

[0129] ¹H NMR (400 MHz, CDC13): δ 7.79~7.93 (m, 8H), 7.41~7.70 (m, 11H), 7.32 (t, 2H), 6.50 (d, 4H), 6.00 (d, 2H), 1.70 (s, 4H)

[0130] 합성예 8: 화합물 B9의 제조



[0131]

[0132] 건조된 둥근플라스크에 화합물 B (2g, 5.629mmol) 2.2eq, 화합물 D(0.564g, 2.56mmol)1.0eq, 트리스(다이벤질디네아세톤)다이팔라듐(0) (0.0468g, 0.051mmol) 0.03eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (0.0310g, 0.153mmol) 0.06eq, 소듐 터트-부톡사이드 (0.369g, 3.84mmol) 1.5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 50ml 을 넣어 110℃에서 12시간 환류 교반을 시킨다.

[0133] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 다이에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 B9 (1.22g, 62%)를 얻었다.

[0134] ¹H NMR (400 MHz, CDC13): δ 8.81(d, 1H) 8.00(d, 1H) 7.74~7.88 (m, 7H), 7.33~7.64 (m, 11H), 7.23 (t, 2H), 6.48 (d, 4H), 6.02 (d, 2H), 1.65 (s, 4H)

[0135] 실시 예1: 유기전계 발광소자의 제조

[0136] ITO(indium tin oxide)가 1500 Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 피셔사의 세제를 녹인 2차 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. ITO를 30분간 세척한 후 증류수로 2회 반복하여 초음파 세척을 10분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후, 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후, 플라즈마 세

정기로 이송시켰다. 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송시켰다.

[0137] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 아민 계열의 ELM200을 500Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공 주입층을 형성하였다. 그 위에 정공 수송하는 물질인 상기 합성 예 5에서 얻어진 화합물 A1(300Å)을 진공증착한 후, 발광층으로 안트라센 계열의 MADN을 300Å의 두께로 진공 증착 하였으며, 전자 수송층으로 Alq3 화합물을 300Å의 두께로 진공증착 한 후, 순차적으로 리튬 플루오라이드(LiF) 7 Å과 1000Å 두께의 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다.

[0138] 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 1 Å/sec를 유지하였고, 리튬플루오라이드는 0.2 Å/sec, 알루미늄은 3~7 Å/sec의 증착속도를 유지하였다.

[0139] 상기에서 제조된 유기전계 발광소자의 전류밀도 50mA/cm²에서의 구동전압, 발광휘도, 발색좌표, 발광효율 등의 특성을 조사하여 표 1에 나타내었다.

[0140] 실시 예2: 유기전계 발광소자의 제조

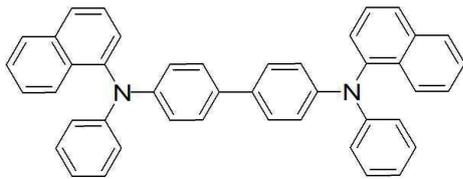
[0141] 정공을 수송하는 물질로 화합물 A1대신 합성예 7에서 얻어진 화합물 B3를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 유기전계 발광소자를 제작하였다.

[0142] 상기 유기전계 발광소자의 전류밀도 50 mA/cm²에서의 구동전압, 발광휘도, 발색좌표, 발광효율 등의 특성을 조사하여 표 1에 나타내었다.

[0143] 비교 예1:유기전계 발광소자의 제조

[0144] 정공을 수송하는 물질로 화합물 A1 대신 다음 화학식 7로 표시되는 N,N'디(나프탈렌-1-일)-N,N'디페닐벤지딘(NPB)를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 유기전계 발광소자를 제작하였다.

[0145] 화학식 7



NPB

[0146]

[0147] 상기에서 제조된 유기전계 발광소자의 전류밀도 50mA/cm²에서의 구동전압, 발광휘도, 발색좌표, 발광효율 등의 특성을 조사하여 표1에 나타내었다.

표 1

[0148]

	실시예 1	실시예 2	비교예 1
구동전압(V)	6.49	6.60	7.45
발광휘도(cd/m ²)	5920	4870	4305
색좌표	(0.14, 0.19)	(0.14, 0.18)	(0.14, 0.19)
발광효율(cd/A)	10.5	10.1	9.3

[0149] 본 발명에 따른 화학식1로 표시되는 비대칭 구조의 3차아릴 아민을 정공수송물질로 유기전계 발광소자에 사용한 결과를 상용화되어 있는 물질인 NPB를 유기전계 발광소자에 사용한 결과와 비교해 볼 때, 본 발명에 따른 유기전계 발광소자는 모두 구동전압이 낮으면서도 효율이 대폭 향상된 우수한 I-V-L 특성을 나타내었다. 이와 같이, 본 발명에 따르면 월등하게 홀과 전자의 이동 능력이 향상됨으로써 우수한 정공수송 및 전자 수송 능력을 바탕으로 한 저전압, 고효율, 고휘도, 장수명의 유기전계 발광소자를 제작할 수 있다.

부호의 설명

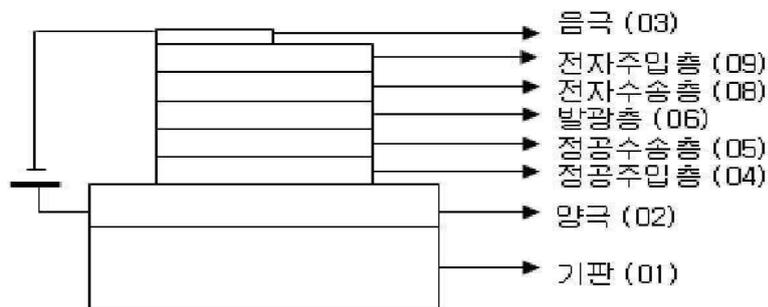
- [0150] 01 기판
- 02 양극
- 03 음극
- 04 정공주입층
- 05 정공수송층
- 06 발광층
- 07 정공저지층
- 08 전자수송층
- 09 전자주입층

도면

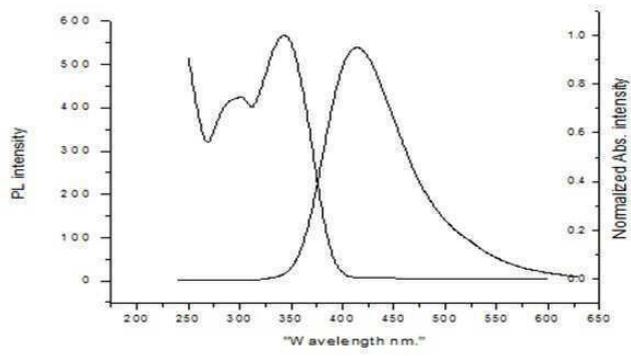
도면1



도면2



도면3



도면4

