(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0029111
(43) 공개일자 2009년03월20일

(51) Int. Cl.
C07D 401/10 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
C07D 401/14 (2006.01) *C07D 409/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0094396
(22) 출원일자 2007년09월17일
심사청구일자 2007년09월17일

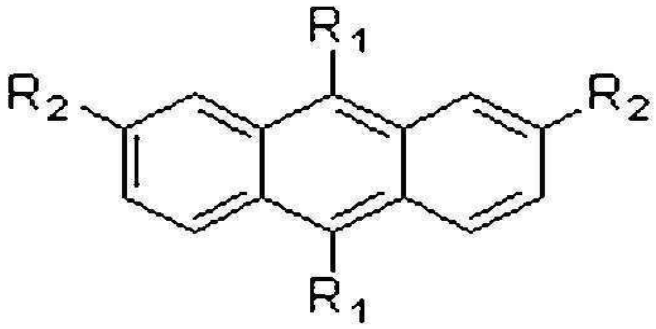
(71) 출원인
에스에프씨 주식회사
충청북도 청원군 오창면 각리 641-5
(72) 발명자
제종태
충북 청주시 상당구 용암동 건영아파트 106동 801호
황석광
충북 청원군 오창면 각리 646-6 이안아파트 711동 1103호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
현종철

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) n형 유기반도체 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자

(57) 요 약

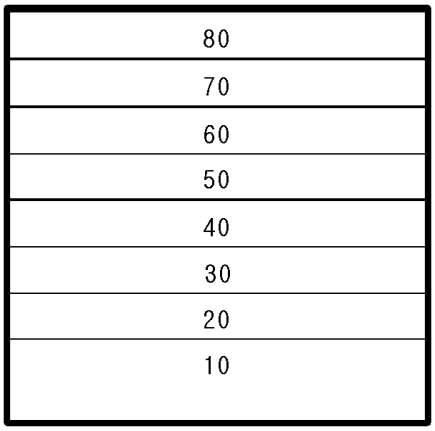
n형 유기반도체화합물 및 상기 반도체화합물을 이용한 유기전계발광소자가 제공된다. 보다 구체적으로는 하기 식(1) 로 표시되는 화합물 및 상기 화합물을 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.



(1)

본 발명에 따른 n형 유기반도체 화합물은 전력효율 및 발광효율이 우수한 유기전계발광소자를 제공할 수 있으며, 상기 유기전계발광소자뿐만 아니라 유기박막 트랜지스터, 포토볼타익셀 또는 유기광도전체(Organic Photo Conductor: OPC) 등과 같이 유기반도체 물질을 사용할 수 있는 다양한 분야에 응용이 가능하다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

김성훈

전북 전주시 완산구 효자동1가 대림아파트 102동 102호

이종돈

충북 청원군 오창면 각리 이안아파트 711동 1001호

유선근

충북 증평군 증평읍 연탄리 782

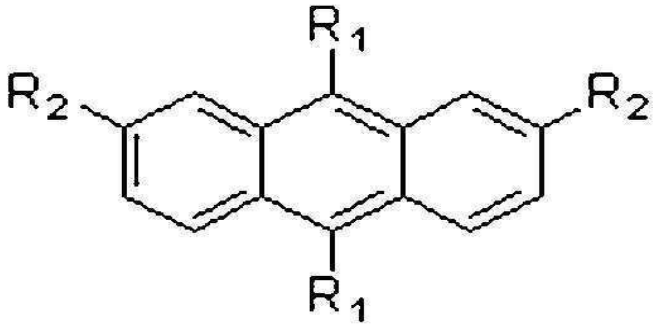
김남이

충북 청주시 흥덕구 가경동 태암수정아파트 103동 306호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 식 (1)로 표시되는 n형 유기반도체 화합물 :



(1)

(상기 식에서,

R_1, R_2는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 3 내지 19의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이고,

상기 치환된 아릴기 또는 헤테로아릴기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬아미노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴기, 할로겐기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 6 내지 10의 아릴옥시기, 탄소수 6 내지 10의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 10의 아릴실릴기, 탄소수 3 내지 19의 헤테로아릴기 및 수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기에 의하여 치환됨)

청구항 2

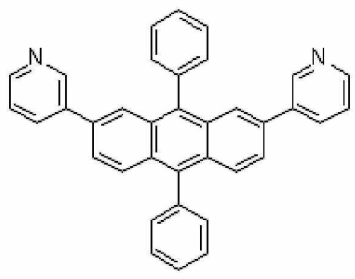
제 1항에 있어서, R_1 및 R_2 중 하나 이상은 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기인 것을 특징으로 하는 n형 유기반도체 화합물.

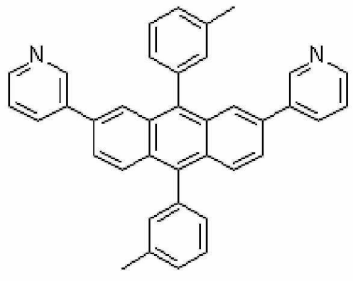
청구항 3

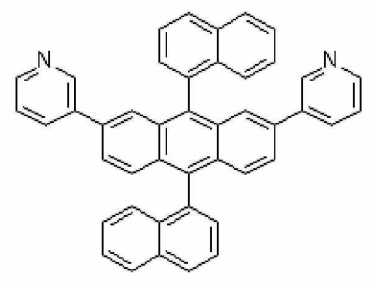
제 1항에 있어서, 상기 헤테로아릴기는 질소, 황, 산소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 고리원소로 가지는 것을 특징으로 하는 n형 유기반도체 화합물.

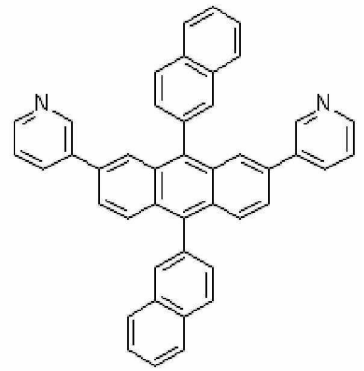
청구항 4

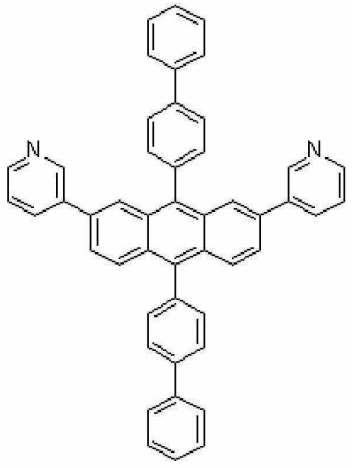
제 1항에 있어서, 상기 유기반도체 화합물은 하기 식으로 표시되는 군으로부터 선택된 어느 하나의 화합물인 것을 특징으로 하는 n형 유기반도체 화합물.

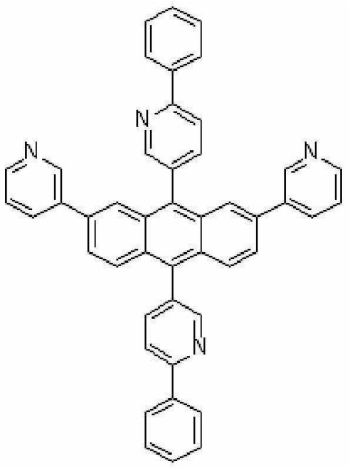


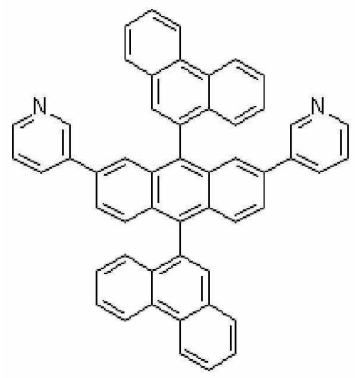


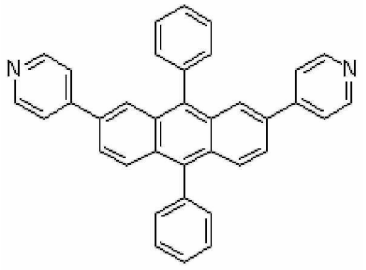


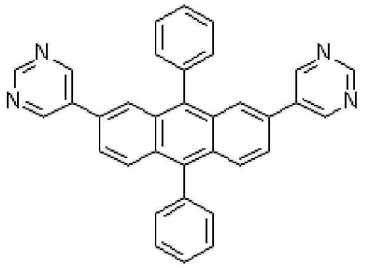


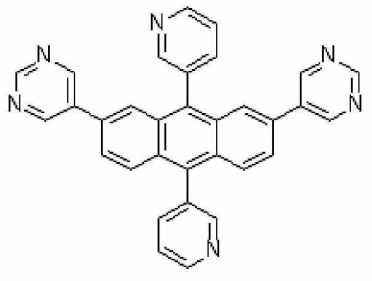


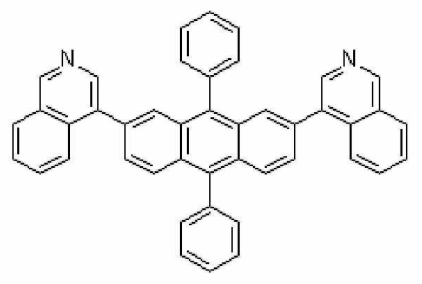
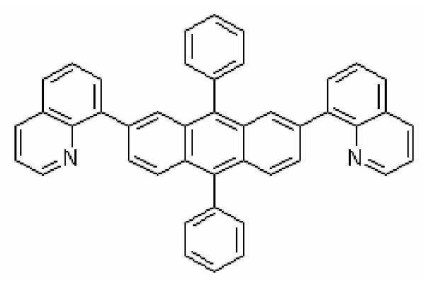
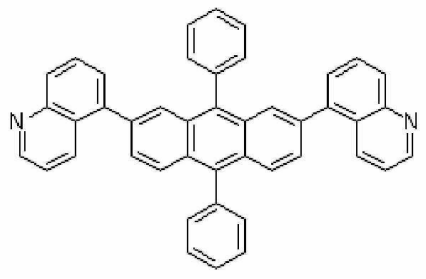
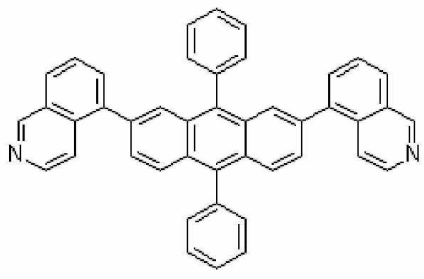
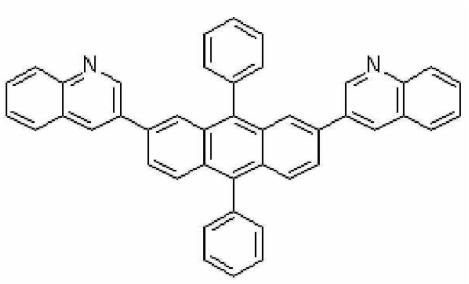
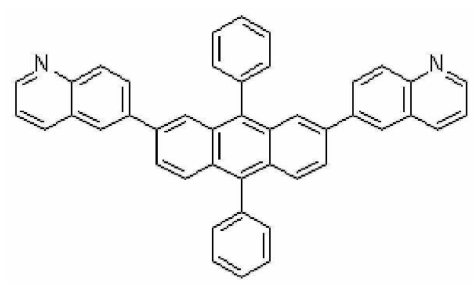
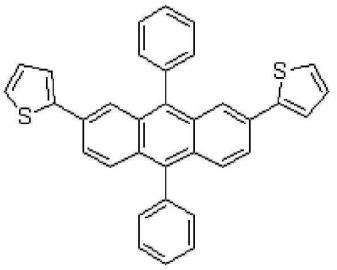
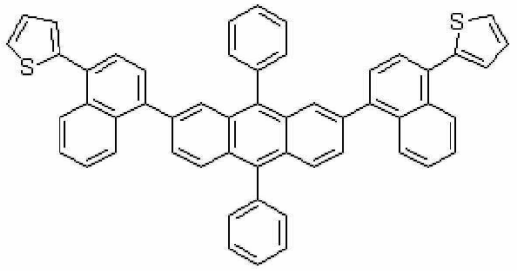
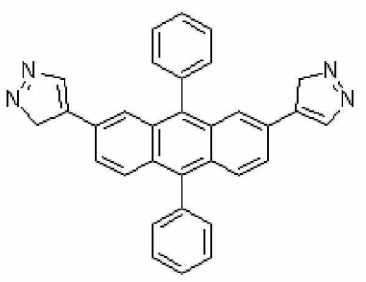
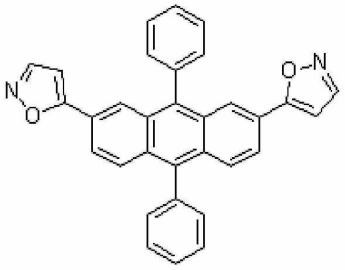
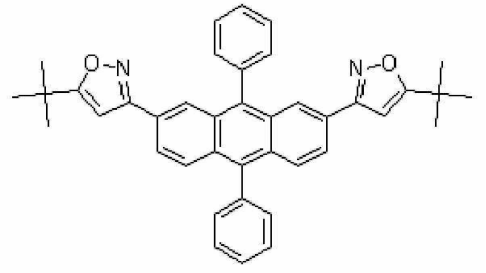
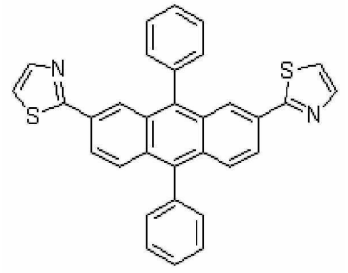


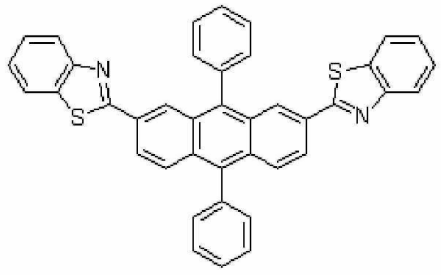


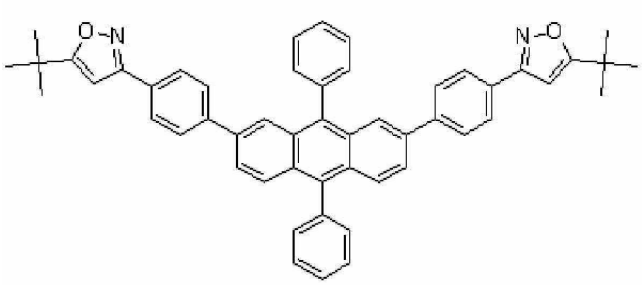


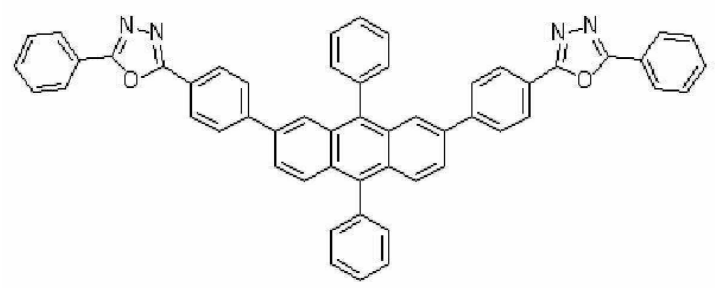


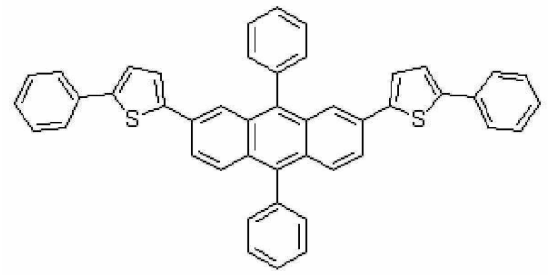


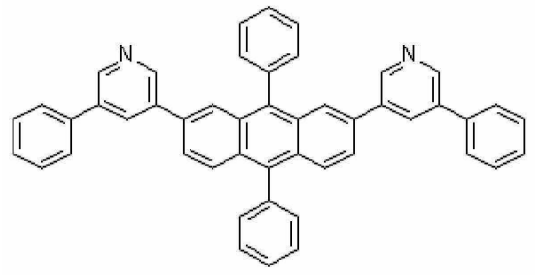













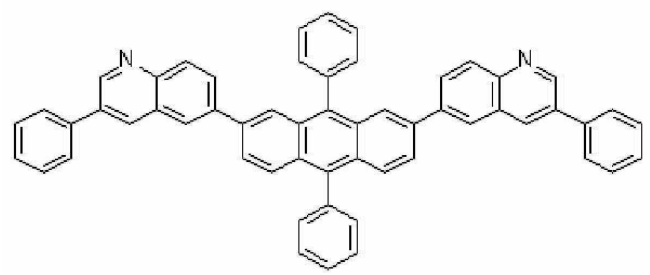


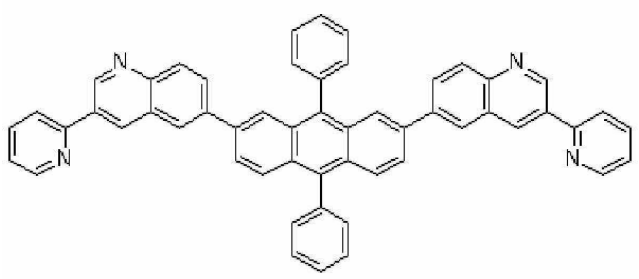


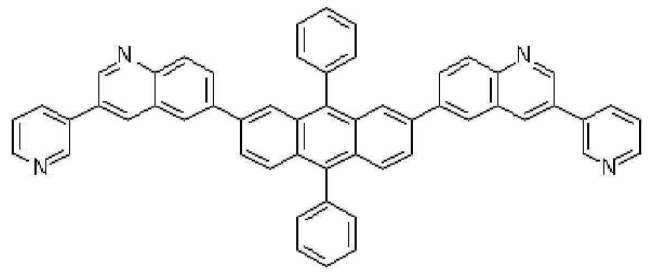


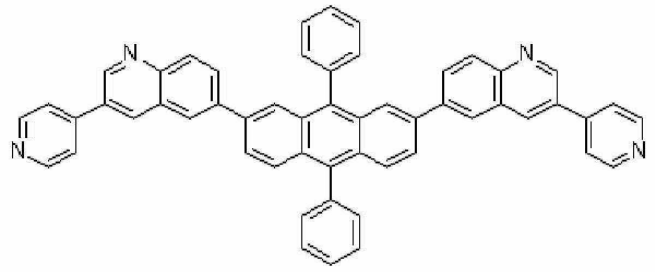


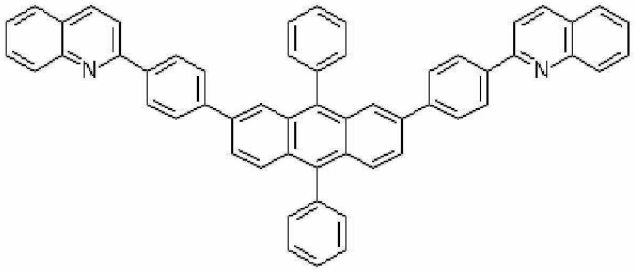


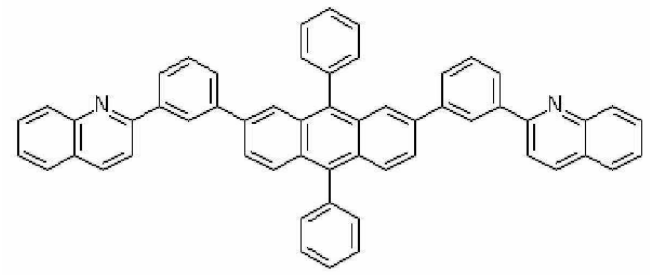


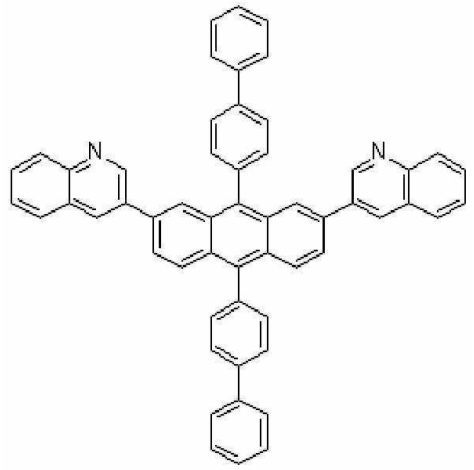


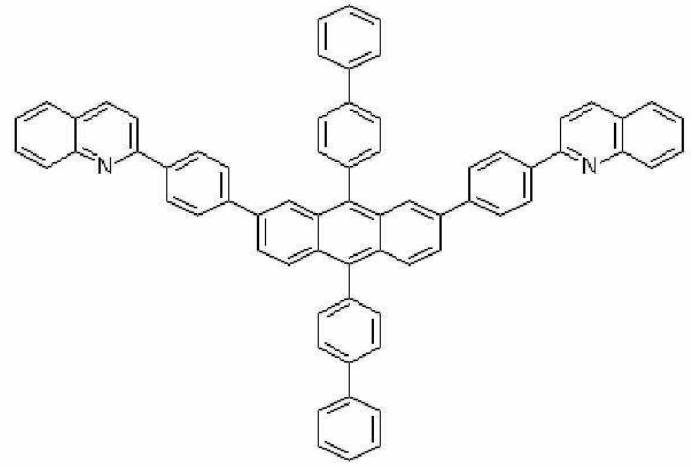












청구항 5

애노드; 캐소드; 및 상기 애노드 및 캐소드 사이에 구비되며, 제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 따른 유기반도체 화합물을 함유하는 층을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 유기반도체 화합물 함유층은 유기발광층 또는 전자수송층인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 n형 유기반도체 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전력효율과 발광효율이 우수한 n-형 유기반도체 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 최근 정보 통신 산업의 발달에 따라 유기전계발광소자의 수요는 급격히 증가하고 있다. 유기전계발광소자의 원리를 살펴보면, 전원이 유기전계발광소자에 공급되면 전자가 이동하면서 전류가 흐르게 되는데 캐소드에서는 전자(-)가 전자수송층의 도움으로 발광층으로 이동하고, 상대적으로 애노드에서는 정공(+개념, 전자가 빠져나간 상태)이 정공수송층의 도움으로 발광층으로 이동하게 된다. 유기물질인 발광층에서 만난 전자와 정공은 높은 에너지를 갖는 엑시톤을 생성하게 되는데, 엑시톤은 낮은 에너지로 떨어지면서 빛을 발생하게 된다.

<3> 이러한 유기전계발광소자에서, 정공수송층은 애노드로부터의 정공주입을 용이하게 해주어 궁극적으로 소자의 전력 효율를 개선시키며 소자의 수명을 증가시키는 재료이다. 정공주입 장벽을 낮추기 위해서는 애노드와의 이온화 에너지가 비슷하고, 애노드와 계면접착력이 높아야 하며 외부양자 효율을 높이기 위해서는 가시광영역에서의 흡수가 가능한 없어야 한다. 정공수송층의 정공전달 재료는 정공을 쉽게 운반시킬 뿐만 아니라 전자를 발광영역에 속박함으로서 엑시톤 형성확률을 높여주므로 정공수송층의 정공전달재료는 위에서 언급한 기본특성 외에도 정공이동도가 높은 물질이 바람직하다고 알려져 있다. 이 계통의 물질로는 주로 정공이 주입되었을 때 생성되는 양이온 라디칼이 안정화될 수 있는 방향족 아민이 많이 사용되고 있다.

<4> 전자수송층 또한 캐소드로부터 전자주입을 용이하게 해주어, 소자의 전력효율과 발광효율을 향상시킨다. 전자수송층의 재료로는 캐소드로부터 전자가 주입되었을 때 전자를 잘 수용할 수 있는 금속화합물이 주로 사용된다. 이러한 금속화합물 중 가장 많이 알려진 것은 안정성이 우수하고 전자 친화도가 큰 Alq_3 이다.

<5> 상기 Alq_3 이외에 전자수송재료로 제시된 물질을 살펴보면, 산요(Sanyo) 사에서 발표한 플라본(Flavon) 유도체, 치소(Chisso)사의 게르마늄 및 실리콘 시클로 펜타디엔 유도체 등이 있으며(일본공개 특허공보 제1998-017860호, 일본공개 특허공보 제1999-087067호 참조), 청색발광재료로 사용되고 있는 옥시디아졸 유도체인 PBD(2-(4-비페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥시디아졸) 역시 전자수송재료로 제안되었다. 하지만, 상기 물질들은 구동전압이 높고, 결정화가 쉽게 되어 박막의 안정성이 떨어진다는 등의 문제가 있으므로, 실용화된 전자수송재료는 Alq_3 정도이다. 하지만, Alq_3 를 전자수송재료로 사용하는 경우, 고휘도를 얻기 위하여 구동전압을 높이면 Alq_3 의 녹색발광이 관측되며, 특히 청색을 발광시키는 경우에는 색순도의 저하와 같이 발광효율이 떨어지게 된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

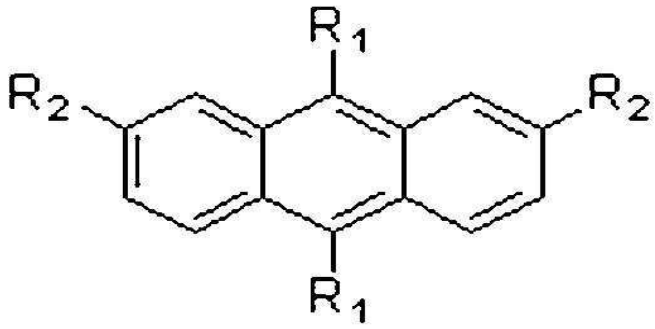
<6> 따라서, 상기 문제를 해결하기 위한 본 발명의 제 1과제는 전력효율 및 발광효율이 우수하고, 수명이 긴 n형 유기반도체 화합물을 제공하는 데 있다.

<7> 본 발명의 제 2과제는 상기 n형 반도체 화합물을 이용한 유기전계발광소자를 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

<8> 상기 제 1과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1의 n형 유기반도체 화합물을 제공한다.

화학식 1



(1)

<9>

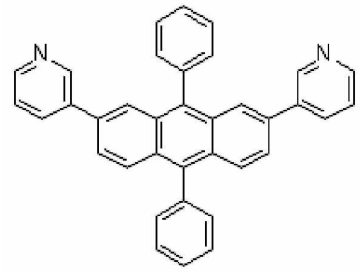
<10> (상기 식에서, R_1, R_2는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 3 내지 19의 헤테로아릴기이고, 상기 치환된 아릴기 또는 헤테로아릴기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬아미노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴기, 할로겐기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 6 내지 10의 아릴옥시기, 탄소수 6 내지 10의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 10의 아릴실릴기, 탄소수 3 내지 19의 헤테로아릴기 및 수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기에 의하여 치환된다)

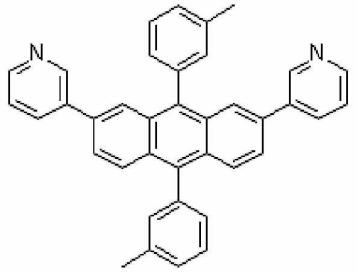
<11> 상기 R_1 및 R_2 중 어느 하나 이상은 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이며, 이때 고리원소로 탄소 이외에 질소,황, 산소 중 어느 하나 이상이 사용될 수 있다.

<12> 상기 유기반도체 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.

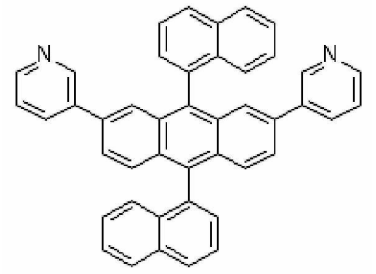
화학식 2

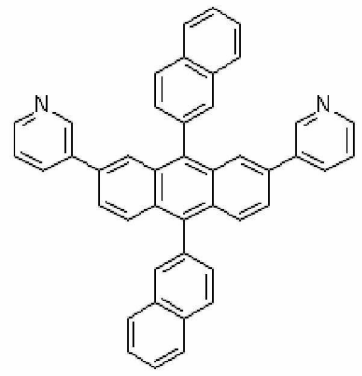
<13>





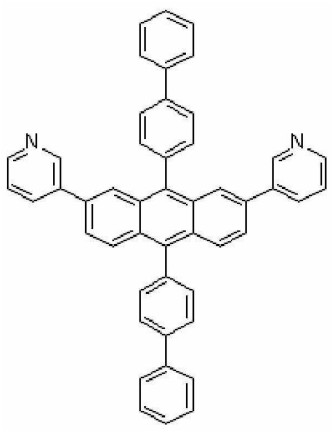
<14>

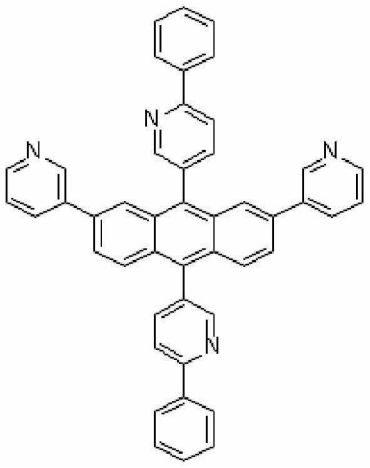




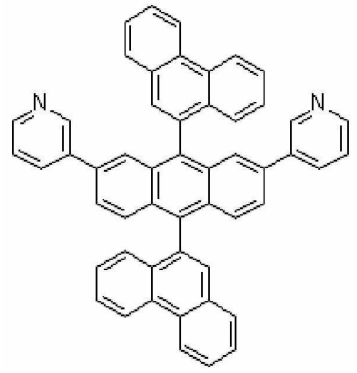
<15>

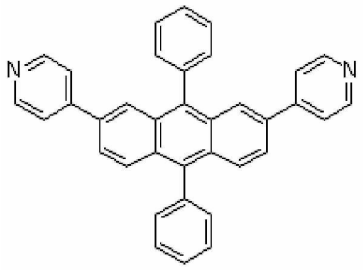
<16>



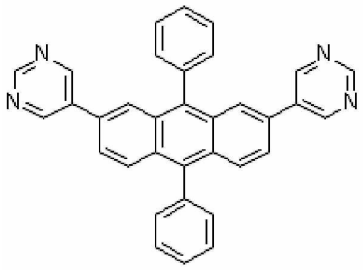


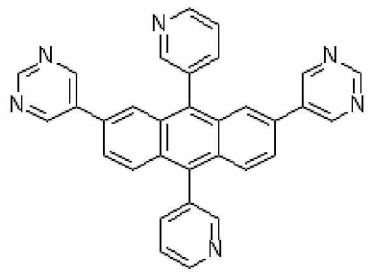
<17>



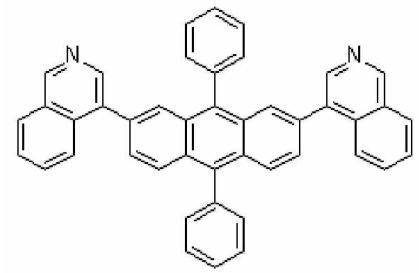


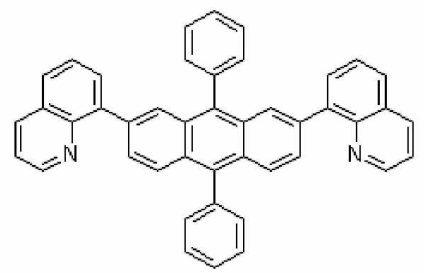
<18>



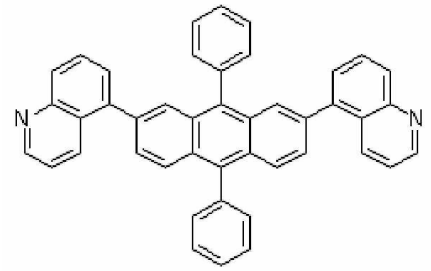


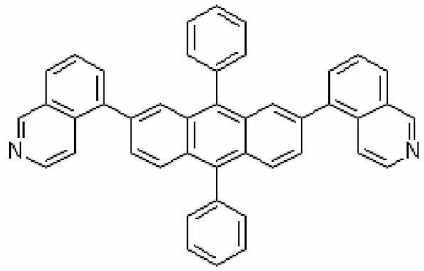
<19>



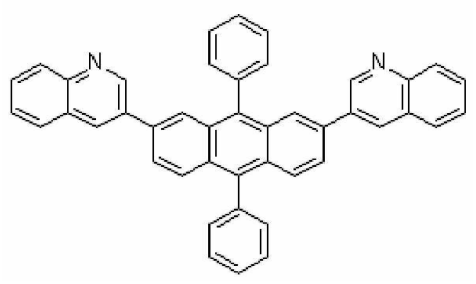
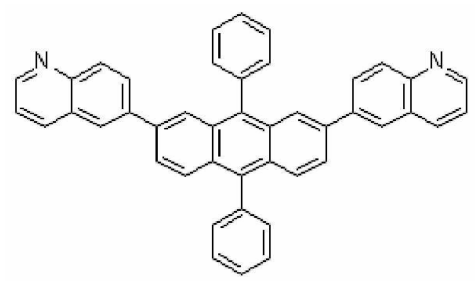


<20>

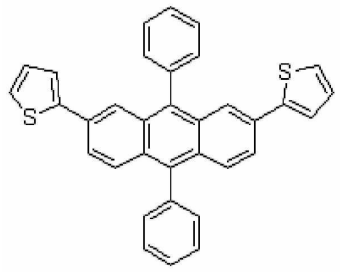
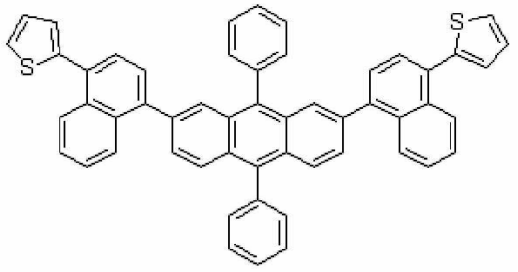




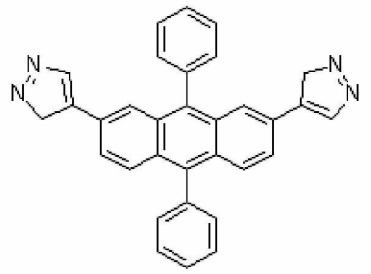
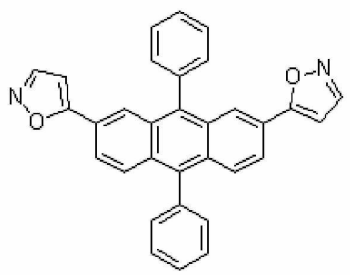
<21>

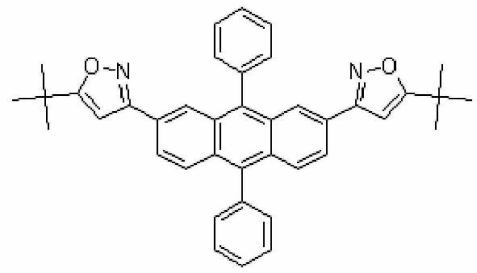
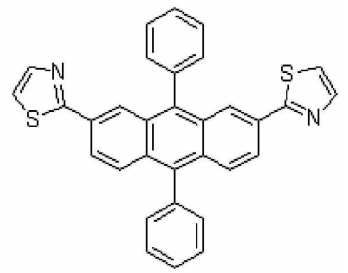
<22>

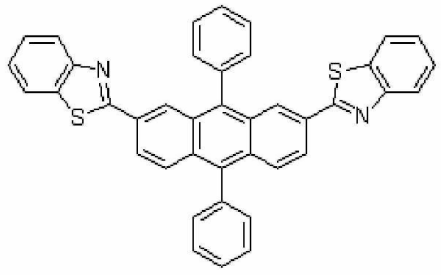
<23>

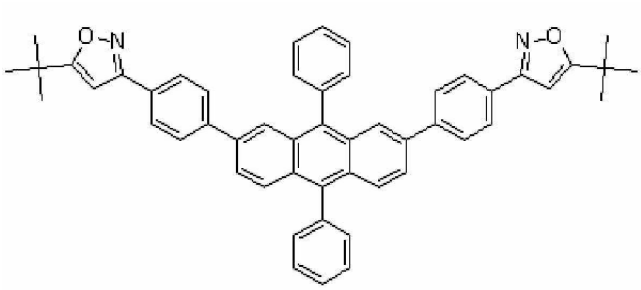
<24>

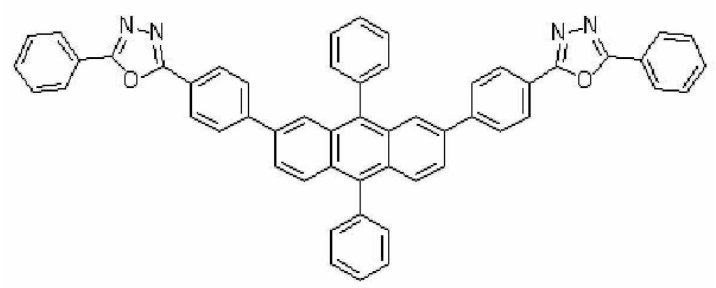
<25>



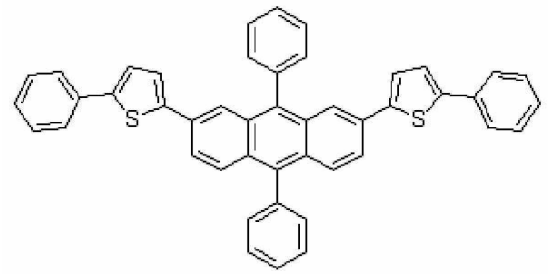
<26>



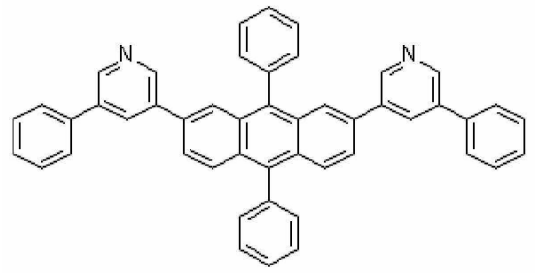
<27>



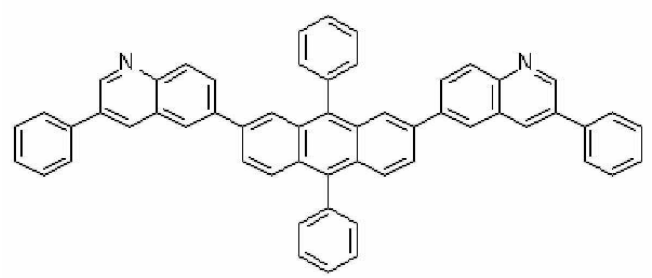
<28>

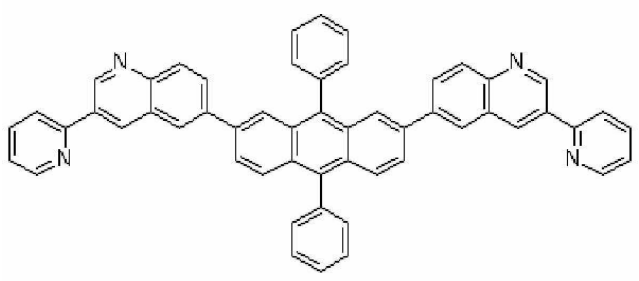


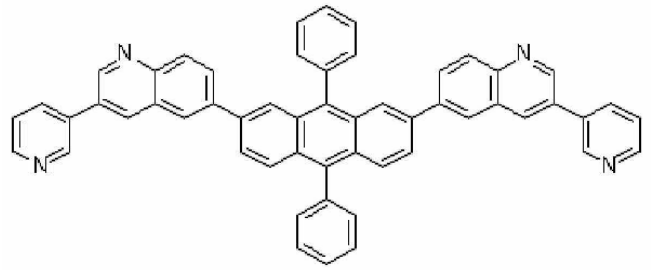
<29>

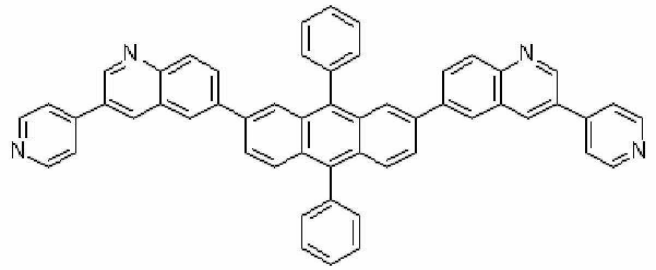


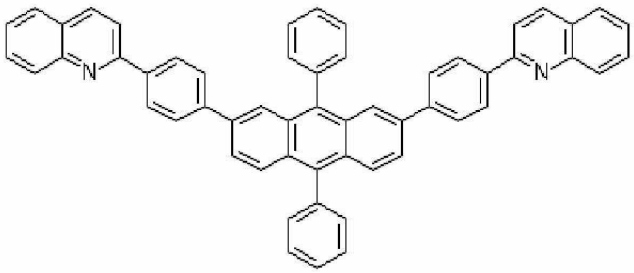
<30>

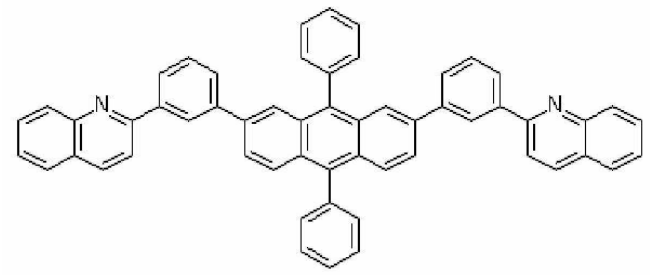


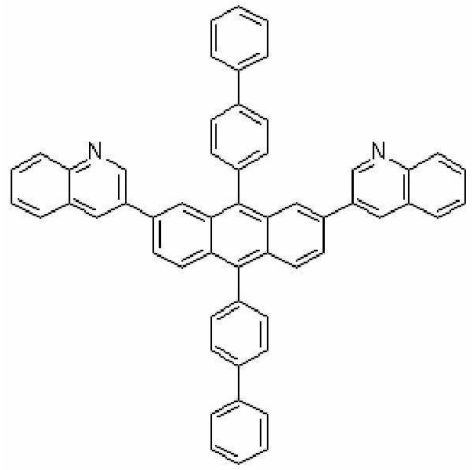
<31> 

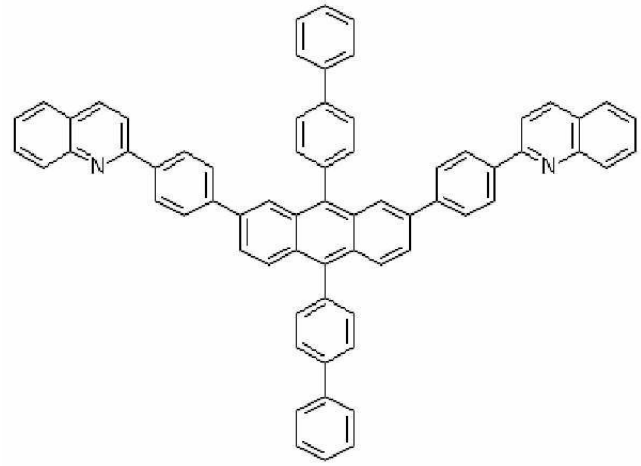
<32> 

<33> 

<34> 

<35> 

<36> 

<37> 

<38>

<39> 상기 제 2과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드 및 캐소드 사이에 구비되며, 상술한 유기반도체 화합물을 함유하는 층을 포함하는 유기전계발광소자를 개시한다. 여기에서 상기 유기반도체 화합물 함유층은 유기발광층 또는 전자수송층일 수 있다.

효 과

<40> 본 발명에 따른 n형 유기반도체 화합물은 유기전계발광소자 내에서 전자의 이동을 용이하게 한다. 그 결과 상기 n형 유기반도체 화합물을 이용하여 제조된 유기전계발광소자는 전력효율 및 발광효율이 우수하며, 긴 수명을 갖는다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<41> 이하 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

<42> 상기 화학식 1의 n형 유기반도체 화합물은 안트라센을 기본골격으로 하고, 2, 7, 9, 10번 위치에 아릴기 또는 헤테로아릴기의 치환제를 도입한 것을 특징으로 한다. 이와 같이 2, 7, 9, 10의 위치에 방향족 고리구조를 치환

체로 가지는 안트라센 유도체는 우수한 π-π 스태킹(stacking)을 갖게 되는데, 특히 2, 6, 9, 10의 위치에 아릴기 또는 헤테로아릴기가 치환된 안트라센 유도체보다 우수하며, 그 결과 우수한 π-π 스태킹을 갖는 본 발명의 n형 유기반도체 화합물은 전자가 캐소드로부터 주입되었을 때, 보다 안정적이고 효율적으로 전자를 발광층에 수송할 수 있다.

<43> 더 나아가, 본 발명에서는 전자친화도가 우수한 질소, 산소, 황 등을 고리성분으로 가지는 헤테로아릴기가 상기 R_1 및 R_2 중 적어도 어느 하나에 사용될 수 있다. 이러한 헤테로아릴기은 전자가 캐리어로 사용되는 n형 유기반도체 화합물의 동작특성 및 안정성을 증가시킨다.

<44> 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 애노드와 캐소드 사이에, 상술한 n형 유기반도체 화합물을 함유하는 층을 적어도 하나 이상 포함하고 있다. 이때, 상기 n형 유기반도체 화합물 함유층은 유기발광층 또는 전자수송층일 수 있다. 상술한 바와 같이 상기 n형 유기반도체 화합물은 전자를 유기전계발광소자의 캐소드로부터 발광층으로 용이하게 전달하므로, 이러한 유기반도체 화합물을 이용하는 본 발명의 유기전계발광소자는 전력효율 및 발광효율이 우수하다.

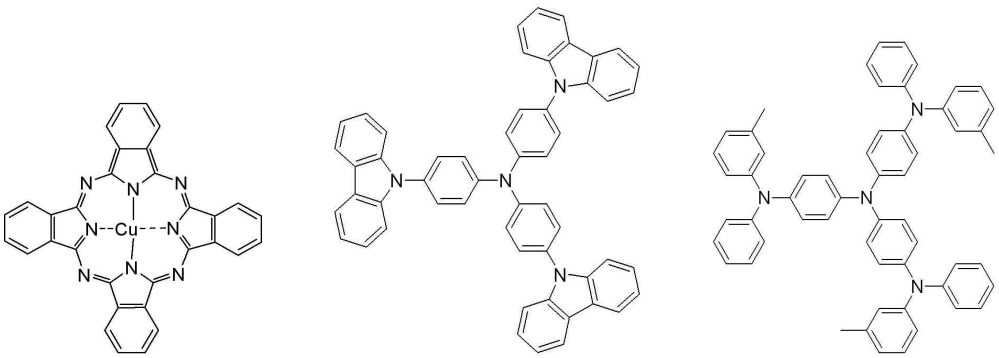
<45> 본 발명에 따른 n형 유기반도체 화합물은 상술한 바와 같이 유기전계발광소자의 전자수송층에 사용하는 경우 특히 유리하지만, 그 이외에도 유기박막 트랜지스터, 포토볼타익셀 또는 유기광도전체(Organic Photo Conductor: OPC) 등과 같이 다양한 분야에 응용이 가능하다.

<46> 이와 같이 본 발명의 n형 유기반도체 화합물이 함유된 유기전계발광소자를 보다 상세히 살펴보면, 상기 애노드와 발광층 사이에 정공수송층(HTL: Hole Transport Layer)이 추가로 적층되어 있고, 상기 캐소드와 상기 유기발광층 사이에 전자수송층(ETL: Electron Transport Layer)이 추가로 적층되는데, 상기 정공수송층은 애노드로부터 정공을 주입하기 쉽게 하기 위하여 적층되는 것으로서, 상기 정공수송층의 재료로는 이온화 포텐셜이 작은 전자 공여성 분자가 사용되는데, 주로 트리페닐아민을 기본골격으로 하는 디아민, 트리아민 또는 테트라아민 유도체가 많이 사용되고 있다. 본 발명에서도 상기 정공수송층의 재료로서 당업계에 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐 -[1,1-비페닐]-4,4'- 디아민(TPD) 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α-NPD) 등을 사용할 수 있다.

<47> 상기 정공수송층의 하부에는 정공주입층(HIL: Hole Injecting Layer)을 추가적으로 더 적층할 수 있는데, 상기 정공주입층 재료 역시 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않는데, 예를 들어 하기 화학식 3에 열거되어 있는 CuPc 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA, m-MTDATA, IDE406 (이데미쓰사 재료) 등을 사용할 수 있다.

화학식 3

<48>



<49> CuPc, TCTA, *m*-MTDATA

<50>

<51> 또한, 본 발명에 따른 유기전계발광소자에 사용되는 전자수송층은 캐소드로부터 공급된 전자를 유기발광층으로 원활히 수송하고 상기 유기발광층에서 결합하지 못한 정공의 이동을 억제함으로써 발광층 내에서 재결합할 수 있는 기회를 증가시키는 역할을 한다. 상기 전자수송층 재료로는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 다른 한가지 이상의 물질과 혼합하여 사용될 수 있으며, 혼합하여 사용시 상기 물질은 총 중량 기준으로 10 ~ 99.9중량% 이다. 상기 혼합 가능한 물질로는 당 업계에서 전자수송층 재료로 사용되는 물질인 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, Alq3, PBD(2-(4-비페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸), TNF(2,4,7-트리니트로

플루오레논), BND(2,5-(Dinaphth-1-yl)-1,3,4-oxadiaxole) 등을 함께 사용할 수 있다.

<52> 한편 상기 전자수송층의 상부에는 캐소드로부터 전자 주입을 용이하게 해주어 궁극적으로 파워효율을 개선 시키는 기능을 수행하는 전자주입층(EIL: Electron Injecting Layer)을 더 적층 시킬 수도 있는데, 상기 전자주입층 재료 역시 당 업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, LiF, NaCl, CsF, Li_2O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다.

<53> 유기전계발광소자의 발광재료로 트리스(8-퀴놀린올라토)알루미늄 착제 등의 킬레이트, 쿠마린 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 디스티릴아릴렌 유도체, 옥사디아졸 유도체 등이 알려져 있다. 하지만 발광물질로 하나의 물질만을 사용하는 경우 분자간 상호작용에 의해 최대 발광파장이 장파장으로 이동하고 장파장에서의 둔덕 피크가 생겨나 색순도가 떨어지거나 분자간 상호작용에 의한 발광감쇄효과로 효율이 떨어지게 되므로 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광효율을 증가시키기 위해 호스트(host)/도판트(dopant)계를 많이 사용한다. 이러한 호스트에는 안트라센계와 같이 방향족 화합물이 사용될 수 있으며, 발광하고자 하는 색에 따라 다양한 도판트가 사용될 수 있다. 대표적인 예로 C-545T (10-(2-Benzothiazolyl)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H,11H-benzo[l]pyrano[6,7,8,ij]quinolizin-11-one), 비스(2-(4,6-다이플루오르페닐)피리딜-N, C2')이리듐(III) 피콜리네이트

<54> (bis(2-(4,6-difluorophenyl)pyridyl-N,C2')iridium(III) picolinate(Firpic) 등이 있다.

<55> 도 1은 상기 설명한 본 발명의 유기전계발광 소자의 구조를 나타내는 단면도이다.

<56> 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 기판(10), 애노드(20), 정공수송층(40), 유기발광층(50), 전자수송층(60) 및 캐소드(80)을 포함하는데, 필요에 따라 정공주입층(30)과 전자주입층(70)을 더 포함할 수 있으며, 그 이외에도 1층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하며, 정공저지층 또는 전자저지층을 더 형성시킬 수도 있다.

<57> 도 1을 참조하여 본 발명의 유기전계발광소자 및 그 제조 방법에 대하여 살펴보면 다음과 같다.

<58> 먼저 기판(10) 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅하여 애노드(20)를 형성한다. 여기에서 기판(10)으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다. 상기 애노드(20) 전극 상부에 정공 주입층 물질을 진공 열증착, 또는 스핀 코팅하여 정공주입층(30)을 선택적으로 형성할 수 있다. 그 다음으로 상기 정공주입층(30)의 상부에 정공수송층 물질을 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 정공수송층(40)을 형성한다. 이어서, 상기 정공수송층(40)의 상부에 유기발광층(50)을 적층하고 상기 유기발광층(50)의 상부에 선택적으로 정공저지층(미도시)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법으로서 박막을 형성할 수 있다. 상기 정공저지층은 정공이 유기발광층을 통과하여 캐소드로 유입되는 경우에는 소자의 수명과 효율이 감소되기 때문에 HOMO 레벨이 매우 낮은 물질을 사용함으로써 이러한 문제를 방지하는 역할을 한다. 이때 사용되는 정공 저지 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자수송능력을 가지면서 발광 화합물보다 높은 이온화 포텐셜을 가져야 하며 대표적으로 BAlq(1,1'-Bisphenyl-4-olato)bis(2-methyl-8-quinolinplate,N1,08)Aluminum(II)), BCP(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), TPBI(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene) 등이 사용될 수 있다. 이러한 정공저지층 위에 전자수송층(60)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법을 통해 증착한 후에 전자주입층(70)을 선택적으로 형성하고 상기 전자주입층(70)의 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 열 증착하여 캐소드(80) 전극을 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 사용할 수 있으며, 전면 발광 소자를 얻기 위해서는 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수 있다.

<59> 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

<60> 실시예 1

<61> 실시예 1-(1)

<62> 2,7-디브로모-9,10-디(4'-바이페닐)안트라센 [2,7-Dibromo-9,10-di(4'- biphenyl)anthracene]의 합성

<63> 둥근 바닥 플라스크에 4'-브로모바이페닐 (4'-bromobiphenyl) 49.7g (0.21 mol), THF(Tetrahydrofuran) 600ml를 질소 분위기에서 넣은 후, 교반하면서 -78℃까지 냉각시켰다. 반응액에 1.6M n-부틸리튬(n-BuLi) 133 ml

(0.21 mol) 를 천천히 주입하고, 동일 온도에서 1시간 이상 교반한 후, 2,7-디브로모안트라퀴논 (2,7-dibromoanthraquinone) 30.0g (0.08 mol)을 첨가하였다. 상기 반응 결과물을 상온으로 승온하고, 3시간 후 반응 여부를 TLC(Thin layer chromatography)로 확인하여 반응을 종료시켰다. 반응물을 MC(methylene chloride)/NH_4Cl 수용액으로 층 분리하고, MC 층을 물로 2회 세척 후 유기층을 무수$MgSO_4$로 건조하였다. 여과하여 여액을 농축하여 결정을 생성시키고, 소량의 에탄올 (Ethanol)로 세척 후 결정을 여과하여 48.0g 을 얻었다. 이후, 둥근 바닥 플라스크에 상기 반응 결과물 48.0g (0.07 mol)을 넣은 후, KI 118.1g (0.71 mol), NaH_2PO_2-H_2O 125.2 g (1.42 mol), 아세트산 (Acetic acid) 2400 ml를 첨가하여 3시간 동안 110°C 유지반응을 시켰다. 반응 종료를 TLC로 확인 후 상온으로 냉각하여 생성된 흰색 결정을 여과하여 얻었다. 결정을 과량의 물로 세척 후 CH_2Cl_2 단독으로 컬럼 분리 하였다. 분리액을 농축 후 결정을 메탄올 (Methanol)로 세척하고 감압 건조하여 2,7-디브로모-9,10-디(4'-바이페닐)안트라센(2,7-Dibromo-9,10-di(4'-biphenyl)anthracene) 30.0 g (57.1%)을 얻었다.

<64> 실시예 1-(2)

<65> 2,7-디(3-피리딜)-9,10-디(4'-바이페닐)안트라센 【2,7-Di(3-pyridyl)-9,10-di(4'-biphenyl)anthracene】의 합성

<66> 500ml 둥근바닥 플라스크에 실시예 1-(1)에서 수득한 2,7-디브로모-9,10-디(4'-바이페닐)안트라센 (2,7-Dibromo-9,10-di(4'-biphenyl)anthracene) 7.7g (0.01 mol), 3-피리딘 보론산 (3-Pyridine boronic acid) 4.4g (0.04 mol), K_2CO_3 10.0g (0.07 mol), $Pd(PPh_3)_4$ 0.7g (0.6 mmol), 물 18ml, 1,4-다이옥산 (1,4-Dioxane) 36ml 및 THF (Tetrahydrofurane) 36 ml 를 넣고, 80°C 에서 유지 반응시켰다. 반응 종료 후 상온으로 냉각하고, CH_2Cl_2 로 세척하면서 여과하였다. 여액을 층 분리하여 유기층을 물로 3회 세척한 후, 감압 농축하여 컬럼 분리하였다. 분리액을 감압 농축한 후, 메탄올로 결정을 석출시켜 여과하고, 메탄올로 수회 세척하였다. 이후 결정을 감압 건조하여 2,7-디(3-피리딜)-9,10-디(4'-바이페닐)안트라센 (2,7-Di(3-pyridyl)-9,10-di(4'-biphenyl)anthraxcene) 3.0g (수득률 39.3 %, HPLC 99.8 %, 녹는점 342.7℃)을 제조하였다.

<67> ^1H NMR (300MHz, $CDCl_3$) : σ7.32-7.40(dd, 2H), 7.41-7.51(m, 2H), 7.52-7.61(m, 4H), 7.61-7.73(m, 6H), 7.79-7.95(m, 10H), 7.95-8.02(d, 2H), 8.02-8.08(d, 2H), 8.55-8.62(dd, 2H), 8.85-8.92(d, 2H)

<68> 실시예 1-(3)

<69> 유기전계발광소자의 제조

<70> ITO(Indium Tin Oxide) 글래스의 발광면적이 3mm × 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1 × 10^{-6}torr가 되도록 한 후 유기물을 애노드인 상기 ITO위에 정공주입층인 상기 CuPC 200Å, 정공수송층인 NPD(N,N'-Di(naphthylen-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine) 400Å, 발광층인 ADN(9,10-Di-(2-naphtyl)-anthracene) + C545T(10-(2-Benzothiazolyl)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H,11H-benzo[l]pyrano[6,7,8,ij]quinolizin-11-one)(5%) 200Å, 상기 실시예 1-(2)에서 제조되었으며, 전자수송층인 n형 유기반도체 물질 350Å, 전자주입층인 LiF 5Å, 캐소드인 Al 1000Å의 순서로 도포, 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.

<71> 실시예 2

<72> 실시예 2-(1)

<73> 2,7-디(3-퀴놀린일)-9,10-디(4'-바이페닐)안트라센 【2,7-Di(3-quinolinyl)-9,10-di(4'-biphenyl)anthracene】의 합성

<74> 500ml 둥근바닥 플라스크에 상기 1-(1)에서 수득한 2,7-디브로모-9,10-디(4'-바이페닐)안트라센 (2,7-Dibromo-9,10-di(4'-biphenyl)anthracene) 8.5g (0.01 mol), 3-퀴놀린 보론산 (3-Quinoline boronic acid) 6.0g (0.04 mol), K_2CO_3 27.5g (0.20 mol), $Pd(PPh_3)_4$ 0.6g (0.5 mmol), 에탄올 (Ethanol) 85ml, 톨루엔 (Toluene) 170ml 및 THF (Tetrahydrofurane) 85 ml를 넣고, 80°C 에서 유지 반응시켰다. 반응 종료 후 상온으로 냉각하고, CH_2Cl_2 로 세척하면서 여과하였다. 여액을 층 분리하여 유기층을 물로 3회 세척한 후, 감압 농축하여 컬럼 분리하였다. 분리액을 감압 농축한 후, 메탄올로 결정을 석출시켜 여과하고, 메탄올로 수회 세척하였다. 이후 결정

을 감압 건조하여 2,7-디(3-퀴놀린일)-9,10-디(4'-바이페닐)안트라센 (2,7-Di(3-quinolinyl)-9,10-di(4'-biphenyl)anthraxcene) 3.0g(수득률 30.7 %, HPLC 99.0 %, 녹는점 350.0℃)을 제조하였다.

<75> ^{1}H NMR (300MHz, $CDCl_3$) : σ7.41-7.51(m, 2H), 7.52-7.62(m, 6H), 7.66-7.76(m, 6H), 7.78-7.98(m, 12H), 8.00-8.08(d, 2H), 8.08-8.17(d, 2H), 8.17-8.26(d, 2H), 8.26-8.37(d, 2H), 9.13-9.26(d, 2H)

<76> 실시예 2-(2)

<77> 유기전계발광소자의 제조

<78> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm × 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1 × 10^{-6}torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO위에 CuPC (200Å), NPD(400Å), ADN + C545T (5%)(200Å), 상기 실시예 2-(1)에서 제조된 n형 유기반도체 물질(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.

<79> 실시예 3

<80> 실시예 3-(1)

<81> 2,7-디(4-(2-퀴놀린일)페닐)-9,10-디(4'-바이페닐)안트라센[2,7-Di(4-(2-quinolinyl)phenyl)-9,10-di(4'-biphenyl)anthracene]의 합성

<82> 1000ml 둥근바닥 플라스크에 실시예 1-(1)에서 수득한 2,7-디브로모-9,10-디(4'-바이페닐)안트라센 (2,7-Dibromo-9,10-di(4'-biphenyl)anthracene) 12.0g (0.02 mol), 4-(2-퀴놀린일)페닐 보론산 (4-(2-quinolinyl)phenyl boronic acid) 11.7g (0.05 mol), K_2CO_3 25.9g (0.19 mol), $Pd(PPh_3)_4$ 0.9g (0.8 mmol), 에탄올 (Ethanol) 150ml, 톨루엔 (Toluene) 300ml 및 THF (Tetrahydrofurane) 150 ml를 넣고, 80℃ 에서 유지 반응시켰다. 반응 종료 후 상온으로 냉각하고, CH_2Cl_2 로 세척하면서 여과하였다. 여액을 층 분리하여 유기층을 물로 3회 세척한 후, 감압 농축하여 컬럼 분리하였다. 분리액을 감압 농축한 후, 메탄올로 결정을 석출시켜 여과하고, 메탄올로 수회 세척하였다. 이후 결정을 감압 건조하여 2,7-디(4-(2-퀴놀린일)페닐)-9,10-디(4'-바이페닐)안트라센 (2,7-Di(4-(2-quinolinyl)phenyl)-9,10-di(4'-biphenyl)anthraxcene) 6.0g (수득률 43.5 %, HPLC 99.2 %, 녹는점 329.7℃)을 제조하였다.

<83> ^{1}H NMR (300MHz, $CDCl_3$) : σ7.40-7.62(m, 8H), 7.64-8.02(m, 26H), 8.07-8.32(m, 10H)

<84> 실시예 3-(2)

<85> 유기전계발광소자의 제조

<86> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm × 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1×10^{-6}torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO위에 CuPC (200Å), NPD(400Å), ADN + C545T (5%)(200Å), 상기 실시예 3-(1)에서 제조된 n형 유기반도체 물질(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.

<87> 비교예 1

<88> 1-(1) 유기전계발광소자의 제조

<89> Alq_3를 전자수송층으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1, 2, 3과 동일한 방법으로 유기전계발광소자를 제조하였다.

<90> 비교예 2

<91> 2,6-디(3-피리딜)-9,10-디페닐안트라센을 전자수송층으로 사용하는 유기전계발광소자의 제조

<92> Alq_3 대신 2,6-디(3-피리딜)-9,10-디페닐-안트라센을 전자수송층으로 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 유기전계발광소자를 제조하였다.

<93> 비교예 3

<94> 2,6-디(3-퀴놀린일)-9,10-디페닐안트라센을 전자수송층으로 사용하는 유기전계발광소자의 제조

<95> Alq_3 대신 2,6-디(3-퀴놀린일)-9,10-디페닐안트라센을 전자수송층으로 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 유기전계발광소자를 제조하였다.

<96> 비교예 4

<97> 2,6-디(3-퀴놀린일)-9,10-디(4'-바이페닐)안트라센을 전자수송층으로 사용하는 유기전계발광소자의 제조

<98> Alq_3 대신 2,6-디(3-퀴놀린일)-9,10-디(4'-바이페닐)페닐안트라센을 전자수송층으로 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 조건으로 유기전계발광소자를 제조하였다.

<99> 시험예 1

<100> 실시예 1, 2, 3 및 비교예 1 내지 4의 유기전계발광소자에 대한 전압, 전류, 휘도, CIE 등과 같은 특성들을 측정하여, 하기의 표 1에 정리하였다.

표 1

<101>

	전압(V)	전류(mA)	휘도(cd/m^2)	CIE(X)	CIE(Y)
실시예 1	5.2	0.4	1470	0.35	0.61
실시예 2	5.1	0.4	1340	0.35	0.61
실시예 3	5.4	0.4	1490	0.34	0.60
비교예 1	6.1	0.4	1232	0.35	0.60
비교예 2	5.8	0.4	1150	0.35	0.62
비교예 3	6.2	0.4	1280	0.35	0.60
비교예 4	5.7	0.4	1230	0.34	0.61

<102>

<103> 상기 분석결과를 참조하면, 실시예 1 내지 3에 따른 유기전계발광소자는 비교예 1 내지 4의 유기전계발광소자에 비해서 낮은 구동전압을 갖는다는 것을 알 수 있다. 특히, 피리딘 또는 퀴놀린이 2,6에 치환된 안트라센 유도체를 전자수송층으로 사용하는 비교예 2, 3, 4의 유기전계발광소자는 5.7볼트 이상의 구동전압을 요구하며, 휘도 역시 $1280cd/m^2$ 이하였다. 따라서, 안트라센의 2,7번 위치에 아릴기 또는 헤테로아릴기가 치환된 본 발명의 n형 유기반도체 화합물은 2,6에 아릴기 또는 헤테로아릴기가 치환된 안트라센 유도체에 비하여 월등히 낮은 구동전압 및 우수한 발광효율을 가진다는 점을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

<104> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자의 단면도이다.

<105> <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

<106> 10: 기판 20: 애노드

<107> 30: 정공주입층 40: 정공수송층

<108> 50: 유기발광층 60: 전자수송층

<109> 70: 전자주입층 80: 캐소드

도면

도면1

