



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0077485
(43) 공개일자 2016년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 209/82 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0187181
(22) 출원일자 2014년12월23일
심사청구일자 2014년12월23일

(71) 출원인
주식회사 네페스
충청북도 음성군 삼성면 금일로965번길 105
(72) 발명자
허현수
충북 청주시 청원구 오창읍 오창중앙로 32, 208동 104호 (중앙하이츠빌아파트)
이다해
서울 마포구 마포대로 195, 413동 1104호 (아현동, 마포래미안푸르지오)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인세림

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 질소 헥테로 고리계 호스트 화합물 및 이를 채용한 유기발광 소자

(57) 요약

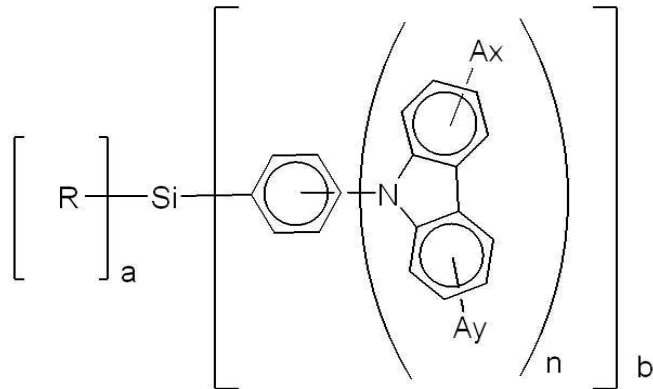
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 질소 헥테로 고리계 호스트 화합물 및 이를 채용하는 유기발광 소자에 관한 (뒷면에 계속)

대표도 - 도11



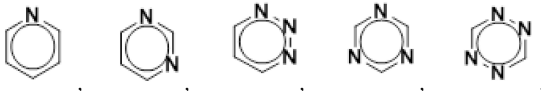
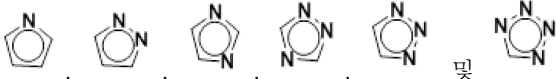
실시예 1, 2, 3_소자구조

것이다.



[화학식 1]

여기서, R은 C1-C12 지방족 알킬 및 C3-C12인 시클로 알킬 및 C3-C12인 아릴로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나이며, Ax 및 Ay는 각각 독립적으로 수소(H) 또는 하나 이상의 질소(N) 원소를 포함하는 헤테로 고리 화합물

이며, 상기 질소(N) 원소를 포함하는 헤테로 고리 화합물은 ,  로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나이며, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 적어도 하나 이상의 헤테로 고리 화합물을 포함하며, 상기 n은 1 내지 5의 정수이며, 상기 a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며, a+b는 4이다.

(72) 발명자

이용우

충북 청주시 상당구 용정로 35, 202동 1304호 (용정동, 용정한라비발디2단지)

신수정

인천 부평구 이규보로 5-5 (십정동)

김유경

인천 중구 자유공원서로 9, 지하 3호 (북성동3가, 한일연립)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 A0046 00226

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 충청지역사업평가원

연구사업명 충청권 광역경제권 선도산업 육성사업

연구과제명 AMOLED용 진한 청색인광 도판트 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)네패스

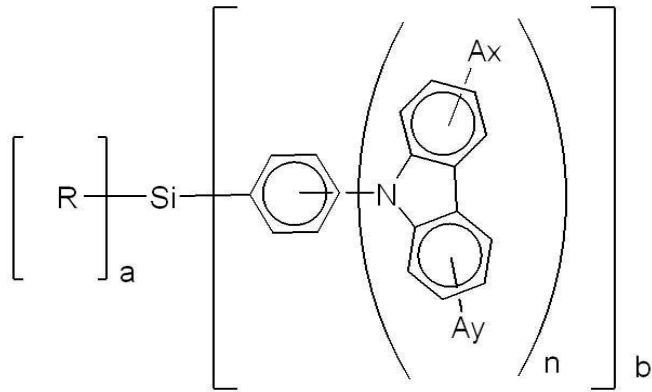
연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물.



[화학식 1]

(여기서, R은 C1-C12 지방족 알킬 및 C3-C12인 시클로 알킬 및 C3-C12인 아릴로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나이며,

Ax 및 Ay는 각각 독립적으로 수소(H) 또는 하나 이상의 질소(N) 원소를 포함하는 헤테로 고리 화합물이며, 상기

질소(N) 원소를 포함하는 헤테로 고리 화합물은 , , , , , , , ,

, , 및 로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나이며,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 적어도 하나 이상의 헤테로 고리 화합물을 포함하며,

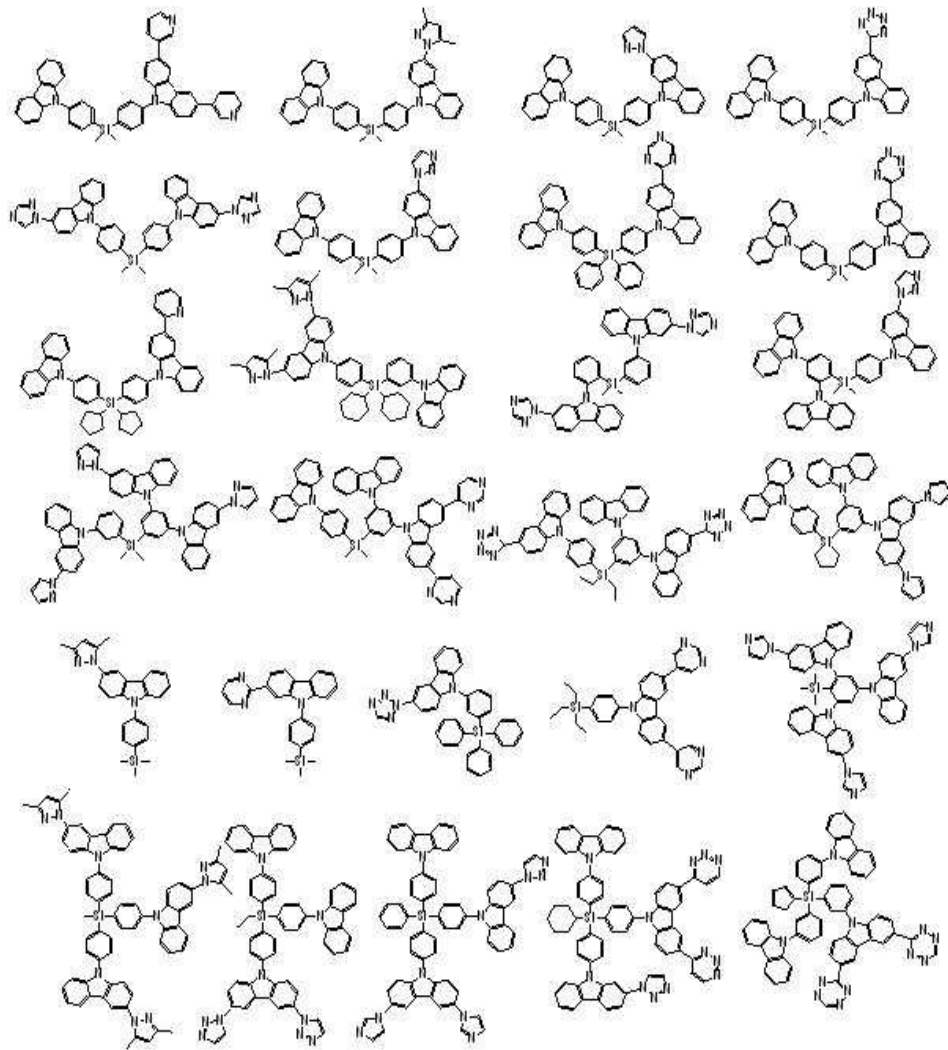
상기 n은 1 내지 5의 정수이며,

상기 a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며, a+b는 4이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물은 하기 화합물들로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물.



청구항 3

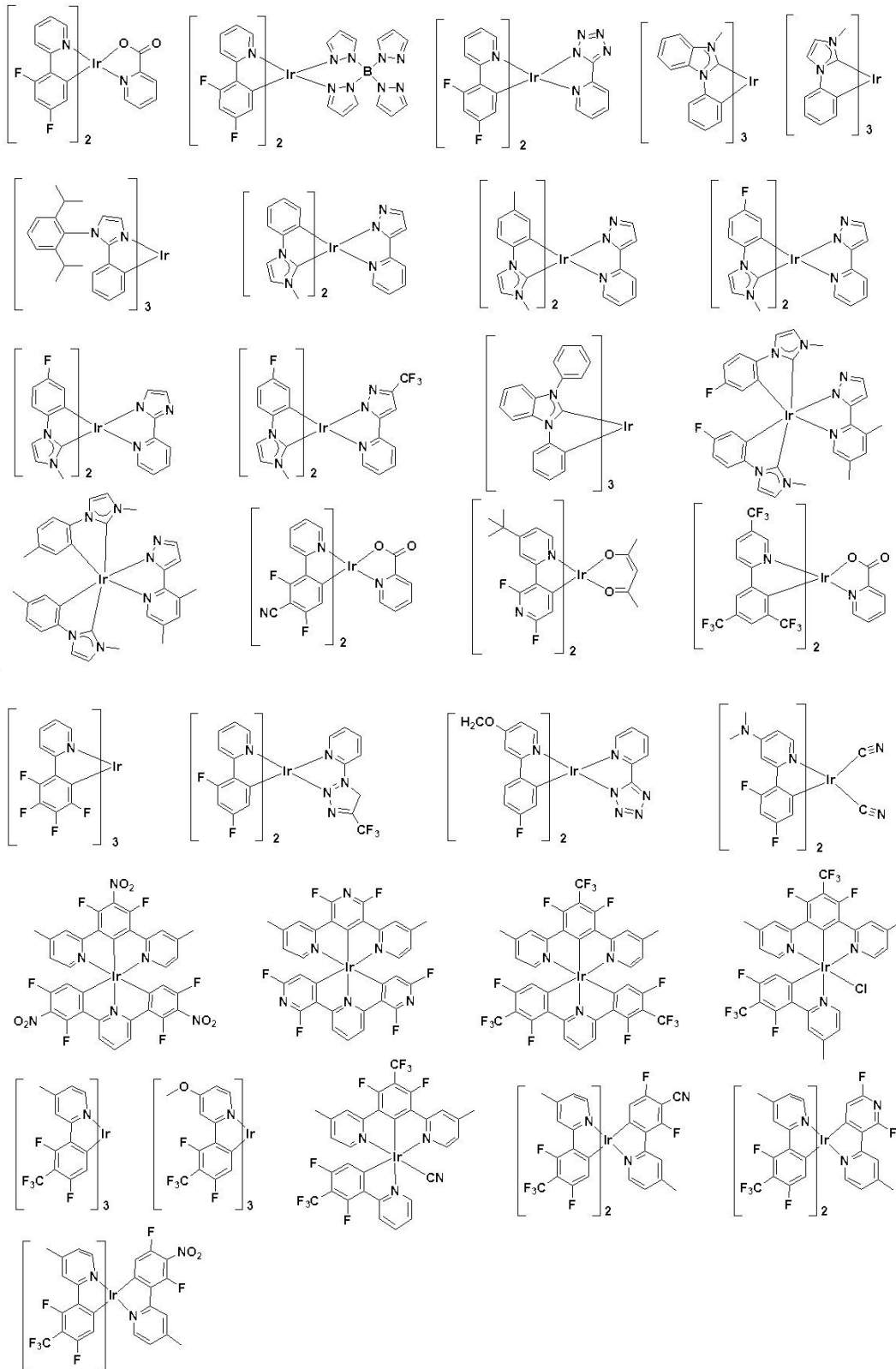
한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고,

상기 유기막은 상기 제1항 또는 상기 제2항의 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물 및 청색 이리듐 인광 화합물을 포함하는 유기발광 소자.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 청색 이리듐 인광 화합물은 하기 구조식들로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광 소자.



청구항 5

제3항에 있어서,

상기 청색 이리듐 인광 화합물은 상기 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물 대비 0.1 내지 99.9 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 유기발광 소자.

발명의 설명

기술분야

- [0001] 본 발명은 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물과 이를 채용한 유기발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 질소 헤테로 고리를 포함하는 청색 인광용 호스트 화합물과 이를 채용한 유기발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 유기 발광 소자로서의 인광계 발광물질에 관한 기술분야에서 오랫동안 추구된 목표는 고효율, 고색순도, 장수명으로 발광하는 물질을 개발하는 것이다. 인광계 발광물질과 관련하여서는 가시광선 영역에서 발광하며, 주어진 발광물질에 의해 흡수되고 방출되는 에너지의 양을 증가시키기 위한 연구가 계속적으로 진행되고 있다. 인광 유기발광소자에서 발광 효율을 증가시키거나 색순도를 높이고 소자의 안정성 향상을 위한 방법으로 호스트-도판트 시스템을 사용한다. 인광용 도판트는 일반적으로 여기 상태 수명이 길고 삼중항-삼중항 소멸이 나타나므로 호스트에 도핑을 하여 사용하는 것이 일반적이다. 호스트의 단일항 및 삼중항 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 잘 알려진 청색 인광용 도판트인 Firpic의 경우 삼중항 에너지가 2.7eV를 가지므로 호스트 물질은 삼중항 에너지가 이보다 커야 한다. 이러한 삼중항 에너지가 큰 호스트를 구성하는 물질로는 카바졸계 화합물, 트리아졸계 화합물, 페닐 피리딘계 화합물, 옥시디아졸계 화합물, 벤즈이미다졸계 화합물, 실리콘계 화합물, 포스핀 옥사이드계 화합물 등이 알려져 있으나 이러한 화합물들은 유기발광소자에서 효율이 낮은 문제점이 있으며, 특히 청색 유기발광소자에서 우수한 효율을 구현 할 수 있는 호스트 물질은 매우 제한되어 있다 (S.O. Jeon., et. Al., J. Mater. Chem. 22, pp. 4233-4243, 2012). 따라서 이를 개선하기 위해 효율이 높은 새로운 호스트의 개발이 청색 인광 발광소자 분야에 있어 매우 중요한 과제이다.
- [0004] 미국공개특허 제2013-0119367 A1호에서는 카바졸계와 포스핀 옥사이드계 화합물이 동시에 포함되어 있는 다양한 청색 인광용 호스트 재료를 단국대학교 산학협력단 Jun Yeob Lee 교수가 출원하였다. 이들이 출원한 청색 인광용 호스트 재료를 사용한 소자의 특허 기술은 15.0~21.9% 양자효율, (0.14, 0.17)의 색좌표 특성을 가진다. 상기 특허의 대표적 우수한 화합물인 mCPP01을 사용할 경우 21.9%의 양자효율, (0.14, 0.17)의 색좌표 특성을 보였다 그러나, 상기 청색 발광 호스트 화합물은 색순도 및 양자 효율이 상대적으로 낮다는 문제가 있다. 따라서 발광 효율이 개선된 구조를 가지는 화합물의 개발 및 이를 이용한 유기 발광 소자의 개발이 요구되는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 미국공개특허 제2013-0119367 A1호

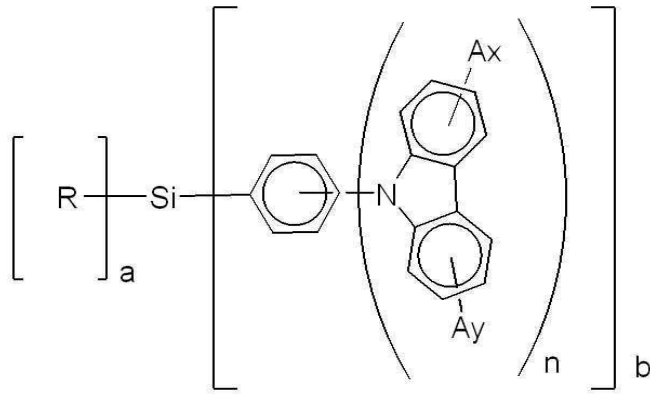
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 발광 특성이 개선된 질소 헤테로 고리계 발광용 호스트 화합물과 이를 채용한 청색 유기 발광 소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물을 제공할 수 있다.



[0008]

[0009]

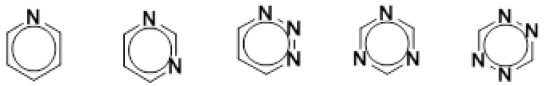
[화학식 1]

[0010]

여기서, R은 C1-C12 지방족 알킬 및 C3-C12인 시클로 알킬 및 C3-C12인 아릴로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나이며,

[0011]

Ax 및 Ay는 각각 독립적으로 수소(H) 또는 질소(N) 원소를 적어도 하나 이상을 포함하는 헤테로 고리 화합물이

며, 상기 질소(N) 원소를 포함하는 헤테로 고리 화합물은 , , , , , , , , ,  및  로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나이며,

[0012]

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 적어도 하나 이상의 헤테로 고리 화합물을 포함하며,

[0013]

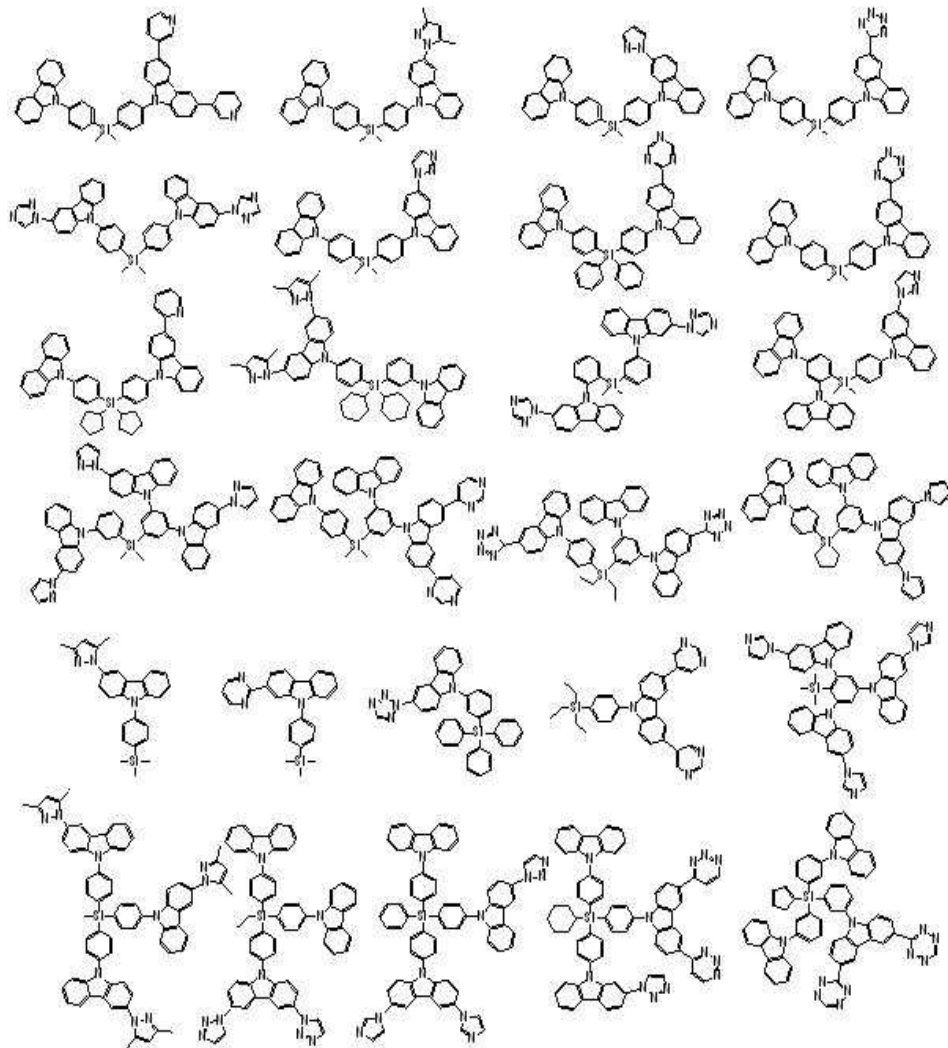
상기 n은 1 내지 5의 정수이며,

[0014]

상기 a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며, a+b는 4이다.

[0015]

일 실시예에 있어서, 상기 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물은 하기 화합물로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.



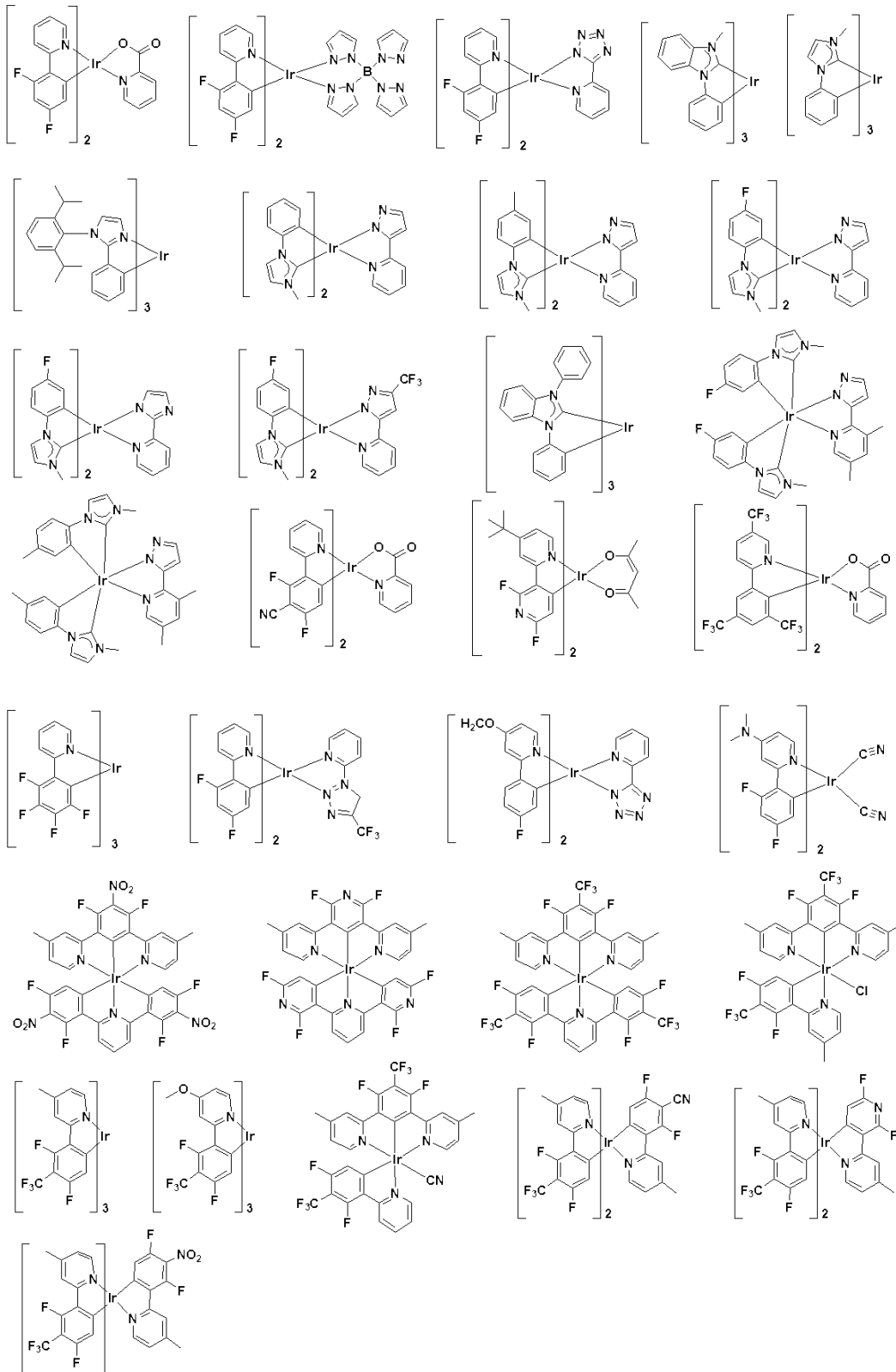
[0016]

[0017]

본 발명의 일 실시예에 따르면, 한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고, 상기 유기막은 상기 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물 및 청색 이리듐 인광 화합물을 포함하는 유기발광 소자를 제공할 수 있다.

[0018]

일 실시예에 있어서, 상기 청색 이리듐 인광 화합물은 하기 구조식들로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.



[0019]

[0020]

[0021]

일 실시예에 있어서, 상기 청색 이리듐 인광 화합물은 상기 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물 대비 0.1 내지 99.9 중량%로 포함될 수 있다.

발명의 효과

[0022]

본 발명의 일 실시예에 따른 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물 및 이를 호스트 재료를 채용하고 있는 청색 유기발광 소자에 의하면, 색좌표 및 발광 효율이 매우 개선된 청색 인광 유기발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023]

도 1은 9-(4-(3,6-디(피리딜))페닐)디메틸실릴)페닐)-9수소-카바졸 (9-(4-(3,6-di(pyridyl))phenyl)dimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole)의 수소 핵자기공명분광 자료이다.

도 2는 9-(4-(3-(3,5-디메틸피라조일))페닐)디메틸실릴)페닐)-9수소-카바졸 (9-(4-(3-(3,5-dimethylpyrazolyl))phenyl)dimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole)의 수소 핵자기공명분광 자료이다.

도 3은 9-(4-(2-피라조일)페닐)디메틸실릴)페닐)-9수소-카바졸 (9-(4-(2-pyrazolyl)phenyl)dimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole)의 수소 핵자기공명 분광 자료이다.

도 4는 9-(4-(3-테트라조일)페닐)디메틸실릴)페닐)-9수소-카바졸 (9-(4-(3-(tetrazolyl))phenyl)dimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole)의 수소 핵자기공명 분광 자료이다.

도 5는 9-(4-(3-(1,2,4-트리아조일))페닐)디메틸실릴)페닐)-9수소-카바졸 (9-(4-(3-(1,2,4-triazolyl)carbazole))phenyl)dimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole)의 수소 핵자기공명 분광 자료이다.

도 6는 9-(4-(3,6-디(피리딜))페닐)디메틸실릴)페닐)-9수소-카바졸 (9-(4-(3,6-di(pyridyl))phenyl)dimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole)의 화합물의 용액상태에서 UV 흡광 그래프, 상온 및 저온에서의 광학발광을 나타낸 그래프이다.

도 7은 9-(4-(3-(3,5-디메틸피라조일))페닐)디메틸실릴)페닐)-9수소-카바졸 (9-(4-(3-(3,5-dimethylpyrazolyl))phenyl)dimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole)의 화합물의 용액 상태에서 UV 흡광 그래프, 상온 및 저온에서의 광학발광을 나타낸 그래프이다.

도 8은 9-(4-(2-피라조일)페닐)디메틸실릴)페닐)-9수소-카바졸 (9-(4-(2-pyrazolyl)phenyl)dimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole)의 화합물의 용액상태에서 UV 흡광 그래프, 상온 및 저온에서의 광학발광을 나타낸 그래프이다.

도 9는 9-(4-(3-테트라조일)페닐)디메틸실릴)페닐)-9수소-카바졸 (9-(4-(3-(tetrazolyl))phenyl)dimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole)의 화합물의 용액상태에서 UV 흡광 그래프, 상온 및 저온에서의 광학발광을 나타낸 그래프이다.

도 10은 9-(4-(3-(1,2,4-트리아조일))페닐)디메틸실릴)페닐)-9수소-카바졸 (9-(4-(3-(1,2,4-triazolyl)carbazole))phenyl)dimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole)의 화합물의 용액상태에서 UV 흡광 그래프, 상온 및 저온에서의 광학발광을 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 의한 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물을 이용하여 실시 예 1,2,3 에 따라 제조된 유기발광 소자 구조를 나타내었다.

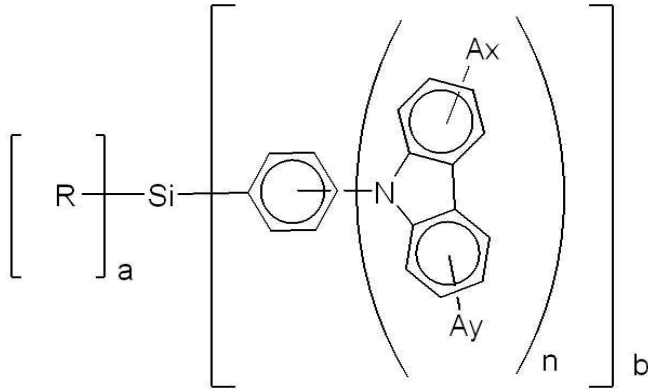
도 12는 본 발명의 일 실시예에 의한 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물을 이용하여 실시 예 1,2,3 에 따라 제조된 소자의 I-V-L 특성 커브이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 의한 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물을 이용하여 실시 예 1,2,3 에 따라 제조된 소자의 발광효율 특성을 나타내는 그래프이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 의한 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물을 이용하여 실시 예 1,2,3 에 따라 제조된 소자의 EL 스펙트럼 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명의 일 실시예는 하기 화학식 1로 표시되는 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물을 제공할 수 있다.



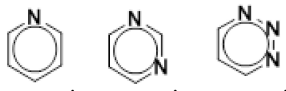
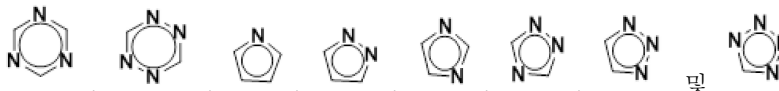
[0025]

[0026] [화학식 1]

[0027] 상기 화학식 1에서,

[0028] R은 C1-C12 지방족 알킬 및 C3-C12인 시클로 알킬 및 C3-C12인 아릴을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나이며,

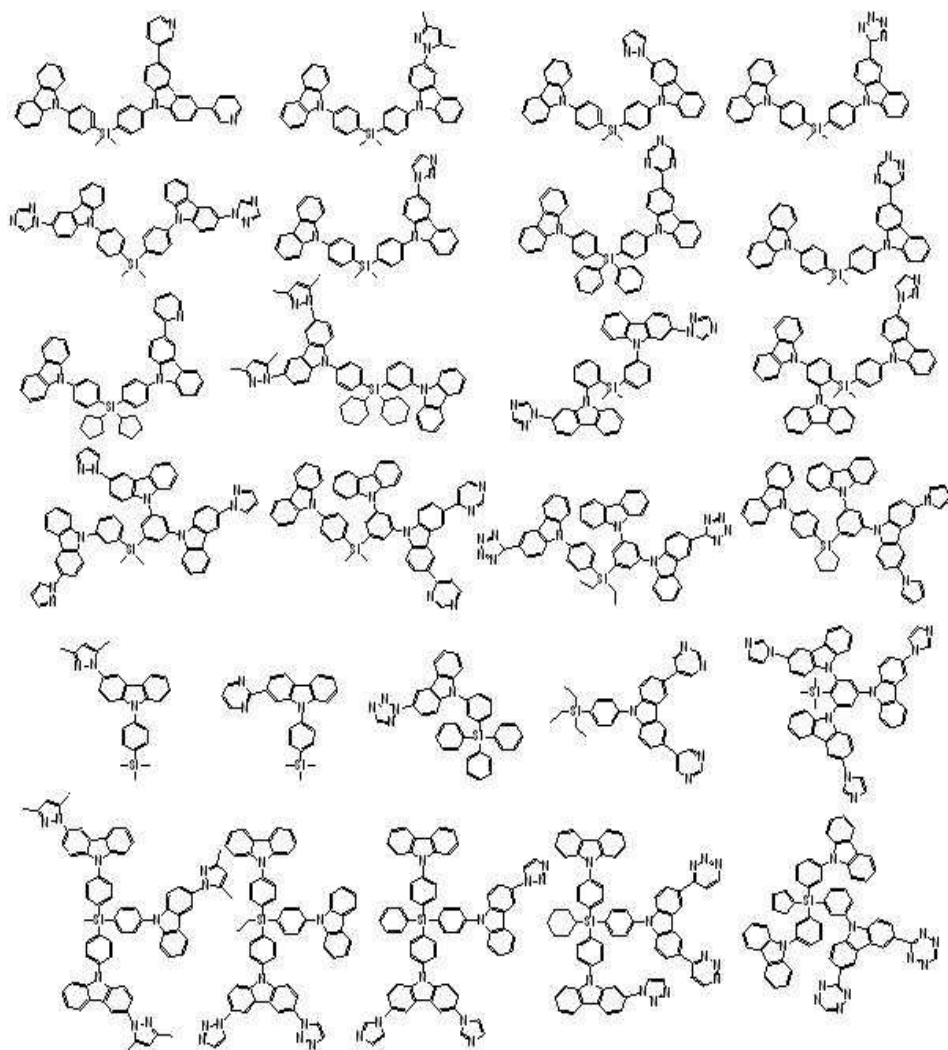
[0029] Ax 및 Ay는 각각 독립적으로 수소(H) 또는 질소(N) 원소를 적어도 하나 이상을 포함하는 헤테로 고리 화합물 군

에서 선택되는 어느 하나이며, 상기 질소(N) 원소를 포함하는 헤테로 고리 화합물은 , , 및 로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나이다.

[0030] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 적어도 하나 이상의 헤테로 고리 화합물을 포함한다.

[0031] 상기 n은 1 내지 5의 정수이며, 상기 a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며, a+b는 4이다.

[0032] 또한, 상기 화학식 1의 구체적인 예로는 상기 화학식 1과 부합하는 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물이면 특별히 한정 없으나, 하기 화합물들로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.



[0033]

[0034]

치환기 중 질소 헤테로 고리계, 실리콘계, 카바졸계의 3가지 치환기를 동시에 도입하는 경우에는 기존의 카바졸계 화합물, 트리아졸계 화합물, 페닐 피리딘계 화합물, 옥시디아졸계 화합물, 벤즈이미다졸계 화합물, 실리콘계 화합물, 포스핀 옥사이드계 화합물을 단독으로 사용하는 경우와 비교하여 보다 높은 삼중항 에너지를 가지도록 할 수 있다. 특히 알킬-실란의 탄소-실리콘 결합의 p-d 궤도함수의 중첩 뿐만 아니라 더불어 p-σ*의 궤도 함수 중첩에 의한 강한 결합에 의해 화학적 안정성을 도모할 수 있다. 또한 높은 삼중항 에너지와 질소 헤테로 고리계의 강한 전자끌개 그룹에 의해 청색 인광용 발광 화합물에 에너지를 효율적으로 전이시켜 보다 높은 양자효율 및 색순도를 개선하여 진한 청색에서 발광이 가능하도록 할 수 있다.

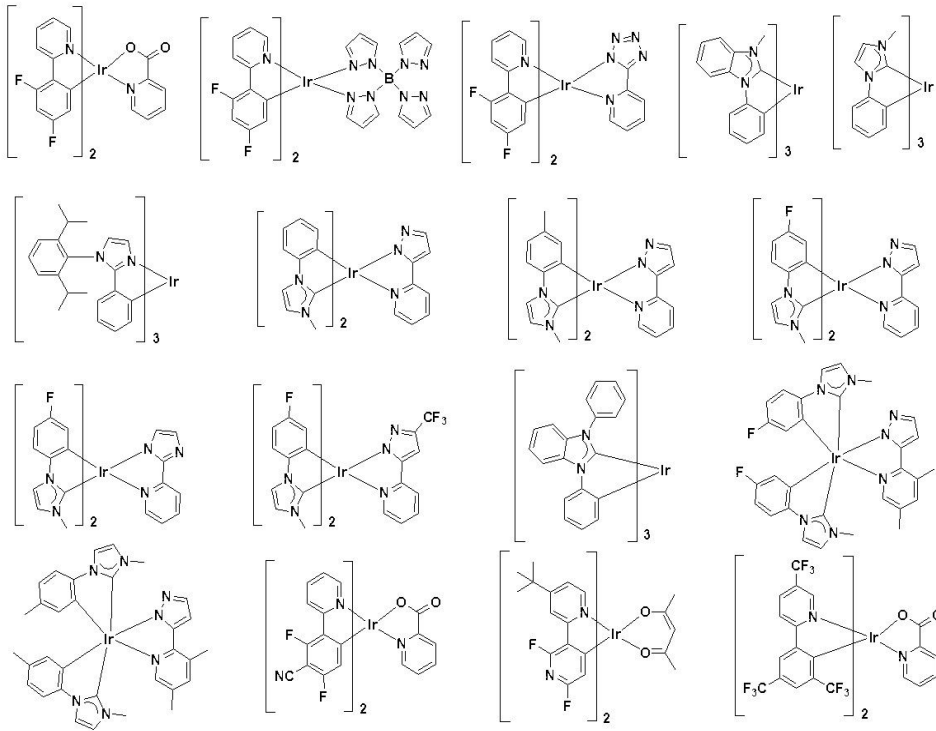
[0035]

또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광 소자는 한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고, 상기 유기막은 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물 및 청색 이리듐 인광 화합물을 포함할 수 있다.

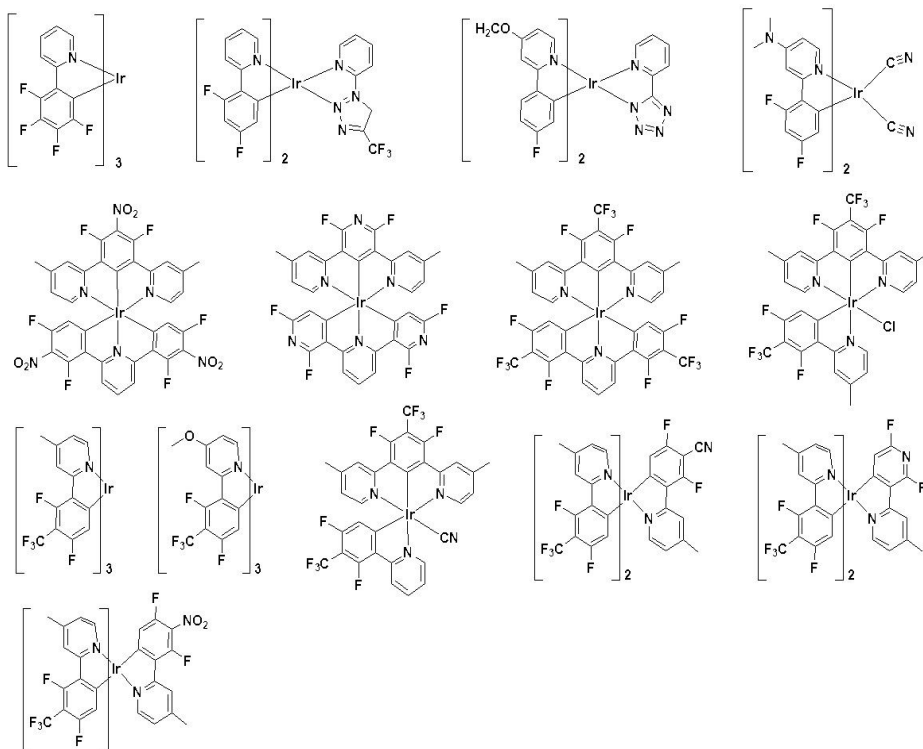
[0036]

유기발광 소자의 구조는 통상의 유기발광 소자와 동일할 수 있으며 전극 사이에 포함되는 유기막은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광 소자를 포함할 수 있다. 또한, 후술할 반응식 3, 4 및 5의 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물은 청색 인광용 이리듐 화합물과 함께 사용되면 청색 발광 재료로서 발광 효율이 우수하며, 유기발광 소자의 발색재료로서 유용할 수 있다. 청색 이리듐 인광 화합물은 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물과 더불어 청색 빛을 보다 효율적으로 발광하도록 한다.

[0037] 그리고, 청색 이리듐 인광 화합물은 하기 구조식을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.



[0038]

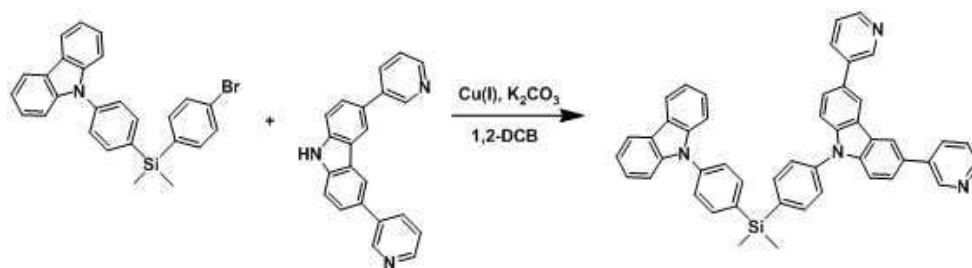


[0039]

[0040] 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물과 상기 구조식의 청색 이리듐 인광 화합물의 혼합 중량비는 99(host):1(dopant)~60:40가 될 수 있다. 여기에서 청색 발광 화합물에 대한 청색 질소 헤테로 고리계 호스트의 함량이 상기 범위를 초과하는 경우와 청색 질소 헤테로 고리계 호스트의 함량이 상기 범위 미만인 경우에는 발광효율이 감소하는 경향이 있을 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명의 일 실시예는 상기 발광 화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 유기발광 소자를 제공할 수 있다. 즉, 한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 유기발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 이리듐 인광 화합물 하나 혹은 둘 사이의 혼합물을 포함하고 있는 유기발광 소자를 제공할 수 있다.

- [0042] 이하 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광 소자의 제조 방법을 살펴보기로 한다.
- [0043] 먼저, 기판 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅한다. 여기에서 기판으로 통상적인 유기 발광 소자에서 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(SnO₂), 산화아연(ZnO), 산화인듐아연(IZO), 산화안티몬주석(ATO) 등을 사용할 수 있다.
- [0044] 상기 애노드 전극 상부에 정공수송층 형성용 물질을 진공 증착 또는 스핀 코팅하여 정공수송층을 형성할 수 있다. 이 정공수송층 상부에 이리듐 인광 화합물을 진공증착 하여 발광층을 형성할 수 있다.
- [0045] 상기 정공수송층 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 (알파-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(알파-TNB) 등이 사용될 수 있다.
- [0046] 상기 발광층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 증착하여 캐소드를 형성함으로써, 유기 발광 소자가 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.
- [0047] 상기 발광층 상부에는 캐소드를 형성하기 이전에 정공장벽층 및 전자수송층을 형성하기도 한다. 이 정공장벽층 및 전자수송층은 통상적인 정공장벽층 전자수송층 형성용 물질을 사용할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광 소자는 애노드, 정공전달층, 발광층, 전자수송층 및 캐소드 중에서 선택된 2개의 층 사이에 특정 향상을 위한 중간층을 더 형성할 수도 있다. 예를 들어, 애노드, 정공수송층 사이에 정공주입층(hole injection layer:HIL)을 더 형성할 수 있는데, 이와 같이 정공주입층을 형성하면 정공수송층(예:알파-NPD)과 애노드(ITO)간의 접착력을 향상시키는 동시에 애노드로부터 정공수송층으로 정공이 주입되는 것을 도와줄 수 있다.
- [0049] 상기 정공주입층 형성물질로는 특별한 한정이 있는 것은 아니나, 프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4"-트리스(3-에틸피페닐페닐아미노)트리페닐아민-(4, 4',4"-tris(3-ethylphenylphenylamino)triphenylamine, m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)-N-트리페닐아민(4,4',4"-tris(N-(1-naphthyl) -N-phenylamino)-triphenylamine, 1-TNATA), 4,4',4"-트리스[2-나프틸(페닐)아미노] -트리페닐아민 (4, 4,4',4"-tris[2-naphthyl(phenyl)amino]-triphenylamine, 2T-NATA), 디피라지노[2,3-f:2',3'-h]키녹살린-2,3,6,7,10,11-헥사카보나이트릴(Dipyrzino[2,3-f:2',3'-h]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile HAT-CN), N,N'-디페닐-N,N'-디-[4-(N,N-디톨일-아미노)페닐]벤지딘(N,N'-diphenyl-N,N'-di-[4-(N,N-ditolyl-amino)phenyl]-benzidine, NTNBP) 및 N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)벤지딘(N,N,N',N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)benzidine, MeO-TPD)을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나가 사용될 수 있다.
- [0050] 유기발광 소자는 상술한 바와 같은 순서로 즉, 애노드/정공수송층/발광층/정공장벽층/전자수송층/캐소드 순으로 제조하여도 되고, 그 반대의 순서 즉, 캐소드/전자수송층/정공장벽층/발광층/정공수송층/애노드 순으로 제조하여도 무관하다.
- [0051] 다음은 본 발명의 일 실시예에 의한 질소 헤테로 고리계 호스트 화합물을 실제로 합성한 예이다. 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.
- [0052] **질소 헤테로 고리계 청색 호스트 화합물의 제조**
- [0053] <합성에 1> 화합물 1의 합성
- [0054] 9-(4-(3,6-디(피리딜))페닐)디메틸실릴(페닐)-9수소-카바졸 (9-(4-(3,6-di(pyridyl))phenyl)dimethylsilyl(phenyl)-9H-carbazole)의 합성



[0055]

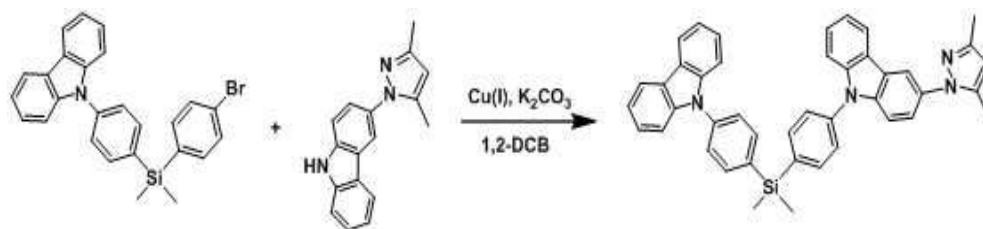
[0056] [반응식 1]

[0057] 상기 반응식 1과 같이, 반응용기에 9-(4-((4-브로모페닐)디메틸실릴)페닐)-9수소-카바졸(9-(4-((4-bromophenyl)dimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole)(13.20g, 29mmol), 3-(3,5-디메틸피라조일)카바졸(3,6-di(pyridyl)carbazole)(7.70 g, 24mmol), 요오드화구리(copper iodide)(9.30g, 49mmol), 탄산칼륨(potassium carbonate)(13.10g, 95mmol), 1,2-디클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene)를 210℃로 12시간 동안 가열한다. 반응을 종결하고 디클로로메탄(dichloromethane)으로 추출 후 회전식 감압증발기로 유기용매를 증발시킨다. 이 결과물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 흰색 고체를 67%(13.53g) 수율로 얻었다. 결과값은 하기와 같고 이를 도 1에 도시하였다.

[0058] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 400\text{MHz}) \delta (\text{ppm}) = 8.30(\text{s}, 2\text{H}), 8.27(\text{d}, 2\text{H}), 8.14(\text{t}, 2\text{H}), 8.10(\text{d}, 2\text{H}), 7.84(\text{d}, 2\text{H}), 7.77(\text{d}, 2\text{H}), 7.65(\text{d}, 2\text{H}), 7.61(\text{d}, 2\text{H}), 7.58(\text{d}, 4\text{H}), 7.49(\text{m}, 6\text{H}), 7.44(\text{d}, 2\text{H}), 7.33(\text{d}, 2\text{H}), 0.77(\text{s}, 6\text{H}).$

[0059] <합성예 2> 화합물 2의 합성

[0060] 9-(4-(3-(3,5-디메틸피라조일)페닐)디메틸실릴)페닐)-9수소-카바졸 (9-(4-(3-(3,5-dimethylpyrazolyl))phenyl)dimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole)의 합성



[0061]

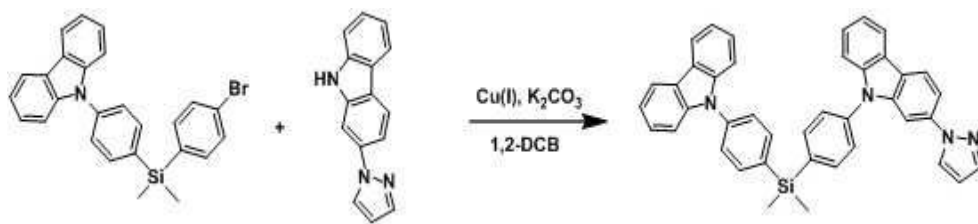
[0062] [반응식 2]

[0063] 상기 반응식 2과 같이, 반응용기에 9-(4-((4-브로모페닐)디메틸실릴)페닐)-9수소-카바졸(9-(4-((4-bromophenyl)dimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole)(13.20g, 29mmol), 3-(3,5-디메틸피라조일)카바졸(3-(3,5-dimethyl pyrazolyl)carbazole)(6.26 g, 24mmol), 요오드화구리(copper iodide)(9.30g, 49mmol), 탄산칼륨(potassium carbonate)(13.10g, 95mmol), 1,2-디클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene)를 210℃로 12시간 동안 가열한다. 반응을 종결하고 디클로로메탄(dichloromethane)으로 추출 후 회전식 감압증발기로 유기용매를 증발시킨다. 이 결과물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 흰색 고체를 65%(12.00g) 수율로 얻었다. 결과값은 하기와 같고 이를 도 2에 도시하였다.

[0064] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 400\text{MHz}) \delta (\text{ppm}) = 8.15(\text{m}, 4\text{H}), 7.86(\text{dd}, 4\text{H}), 7.64(\text{dd}, 4\text{H}), 7.51(\text{m}, 4\text{H}), 7.43(\text{m}, 4\text{H}), 7.31(\text{m}, 3\text{H}), 6.04(\text{s}, 1\text{H}), 2.36(\text{s}, 3\text{H}), 2.33(\text{s}, 3\text{H}), 0.76(\text{s}, 6\text{H}).$

[0065] <합성예 3> 화합물 3의 합성

[0066] 9-(4-(2-피라조일)페닐)디메틸실릴)페닐)-9수소-카바졸 (9-(4-(2-pyrazolyl)phenyl)dimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole)의 합성



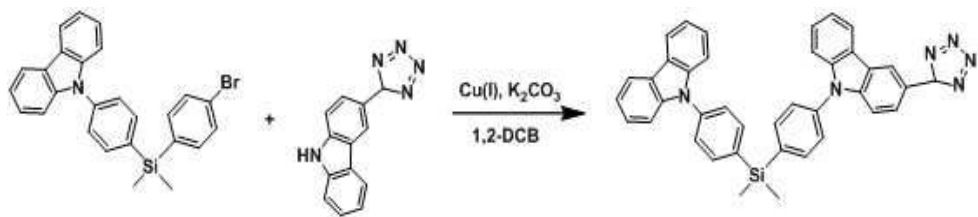
[반응식 3]

상기 반응식 3과 같이, 반응용기에 9-(4-((4-브로모페닐)디메틸실릴)페닐)-9수소-카바졸(9-(4-((4-bromophenyl)dimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole)(13.20g, 29mmol), 2-피라조일카바졸(2-pyrazolyl carbazole)(5.59 g, 24mmol), 요오드화구리(copper iodide)(9.30g, 49mmol), 탄산칼륨(potassium carbonate)(13.10g, 95mmol), 1,2-디클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene)를 210℃로 12시간 동안 가열한다. 반응을 종결하고 디클로로메탄(dichloromethane)으로 추출 후 회전식 감압증발기로 유기용매를 증발시킨다. 이 결과 물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 흰색 고체를 60%(10.59g) 수율로 얻었다. 결과값은 하기와 같고 이를 도 3에 도시하였다.

¹H-NMR(CDCl₃, 400MHz) δ(ppm) = 8.70(dd, 4H), 8.00(d, 1H), 7.87(d, 2H), 7.86(s, 3H), 7.74(s, 1H), 7.65(dd, 4H), 7.57(d, 1H), 7.46(d, 2H), 7.42(d, 2H), 7.30(dd, 2H), 6.49(s, 1H), 0.76(s, 6H).

<합성예 4> 화합물 4의 합성

9-(4-(3-테트라조일)페닐)디메틸실릴)페닐)-9수소-카바졸 (9-(4-(3-(tetrazolyl))phenyl)dimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole)의 합성



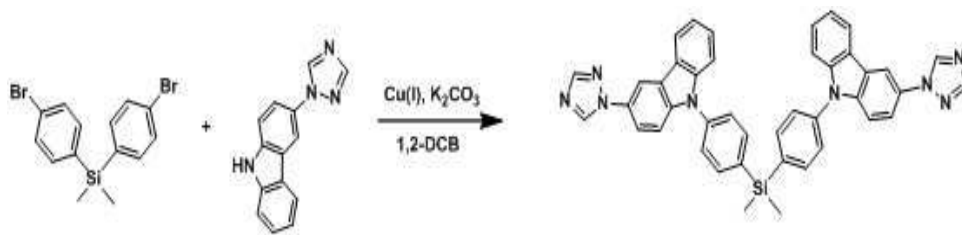
[반응식 4]

상기 반응식 4와 같이, 반응용기에 9-(4-((4-브로모페닐)디메틸실릴)페닐)-9수소-카바졸(9-(4-((4-bromophenyl)dimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole)(13.20g, 29mmol), 3-(테트라조일)카바졸(3-(tetrazolyl)carbazole)(5.64 g, 24mmol), 요오드화구리(copper iodide)(9.30g, 49mmol), 탄산칼륨(potassium carbonate)(13.10g, 95mmol), 1,2-디클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene)를 210℃로 12시간 동안 가열한다. 반응을 종결하고 디클로로메탄(dichloromethane)으로 추출 후 회전식 감압증발기로 유기용매를 증발시킨다. 이 결과 물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 흰색 고체를 63%(11.15g) 수율로 얻었다. 결과값은 하기와 같고 이를 도 4에 도시하였다.

¹H-NMR(DMSO, 400MHz) δ(ppm) = 8.95(s, 1H), 8.35(d, 1H), 8.25(d, 2H), 8.11(d, 1H), 7.92(t, 4H), 7.70(t, 4H), 7.62(d, 1H), 7.45-7.41(m, 8H), 7.30(t, 2H), 0.75(s, 6H).

<합성예 5>

9-(4-(3-(1,2,4-트리아조일)페닐)디메틸실릴)페닐)-9수소-카바졸 (9-(4-(3-(1,2,4-triazolyl)carbazole))phenyl)dimethylsilyl)phenyl)-9H-carbazole)의 합성



[0079]

[0080]

[반응식 5]

[0081]

상기 반응식 5와 같이, 반응용기에 디(4-브로모페닐)디메틸실란(di(4-bromophenyl)dimethylsilane)(8.83g, 29mmol), 3-(1,2,4-트리아조일)카바졸(3-(1,2,4-triazolyl)carbazole)(11.24 g, 48mmol), 요오드화구리(copper iodide)(9.30g, 49mmol), 탄산칼륨(potassium carbonate)(13.10g, 95mmol), 1,2-디클로로벤젠(1,2-dichlorobenzene)를 210℃로 12시간 동안 가열한다. 반응을 종결하고 디클로로메탄(dichloromethane)으로 추출 후 회전식 감압증발기로 유기용매를 증발시킨다. 이 결과물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 흰색 고체를 64%(12.55g) 수율로 얻었다. 결과값은 하기와 같고 이를 도 5에 도시하였다.

[0082]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) = 8.68(s, 2H), 8.59(s, 2H), 8.48(s, 2H), 8.18(d, 2H), 7.87(d, 4H), 7.66(q, 4H), 7.60(d, 4H), 7.60(d, 4H), 7.49(m, 8H), 7.38(t, 2H), 0.78(s, 6H).

[0083]

도 1 내지 10를 참고하여 상기 결과물인 질소 헥테로 고리계 호스트 화합물들의 성질을 살펴보면, 도 1 내지 5는 상기 결과물의 수소 핵자기공명분광 자료이며, 또한, 도 6 내지 10는 상기 결과물의 용액상태에서의 상온의 흡광, 광학 발광 및 저온에서 광학 발광을 나타낸 그래프이다.

[0084]

<실시예 1> 화합물 2 채용한 유기발광 소자의 제조

[0085]

본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광 소자는 청색 인광 호스트를 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 정공수송층으로 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, 본 발명의 화합물 2를 호스트 화합물로 사용하고 청색 이리듐 인광용 도판트를 도핑하여 박막을 형성한다. 인광 호스트로는 본 발명에서 합성한 화합물 2를 사용하였고 청색 인광용 도판트는 Ir(dfCF3pepy)를 사용하여 호스트 중량 대비 10%로 도핑하여 증착 한다. 전자수송층은 30nm 두께의 TSP01(Diphenyl-4-triphenylsilylphenyl-phosphine oxide)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.

[0086]

제조된 유기발광 소자는 [ITO / HAT-CN(10nm) / TAPC(40nm) / mCP(10nm)/ 화합물 2: 청색 인광도판트 Ir(dfCF3pepy) 10% / TSP01 (30nm) / Liq (3nm) / Al(100nm)]가 아래로부터 차례대로 적층된 구조를 가진다. 그 효과에 대해서는 하기 표 1에 나타내었다.

[0087]

<실시예 2> 화합물 3 채용한 유기발광 소자의 제조

[0088]

상기 실시예 1와 동일한 방법으로 제조하되, 발광층의 호스트를 본 발명에서 합성한 화합물 3으로 사용한다.

[0089]

제조된 유기발광 소자는 [ITO / HAT-CN(10nm) / TAPC(40nm) / mCP(10nm)/ 화합물 3: 청색 인광도판트 Ir(dfCF3pepy) 10% / TSP01 (30nm) / Liq (3nm) / Al(100nm)]가 아래로부터 차례대로 적층된 구조를 가진다. 그 효과에 대해서는 하기 표 1에 나타내었다.

[0090]

<실시예 3> 화합물 4 채용한 유기발광 소자의 제조

[0091] 상기 실시예 2와 동일한1 방법으로 제조하되, 발광층의 호스트를 본 발명에서 합성한 화합물 4으로 사용한다.

[0092] 제조된 유기발광 소자는 [ITO / HAT-CN(10nm) / TAPC(40nm) / mCP(10nm)/ 화합물 4: 청색 인광도판트 Ir(dfCF3pepy) 10%/ TSP01 (30nm) / Liq (3nm) / Al(100nm)]가 아래로부터 차례대로 적층된 구조를 가진다. 그 효과에 대해서는 하기 표 1에 나타내었다.

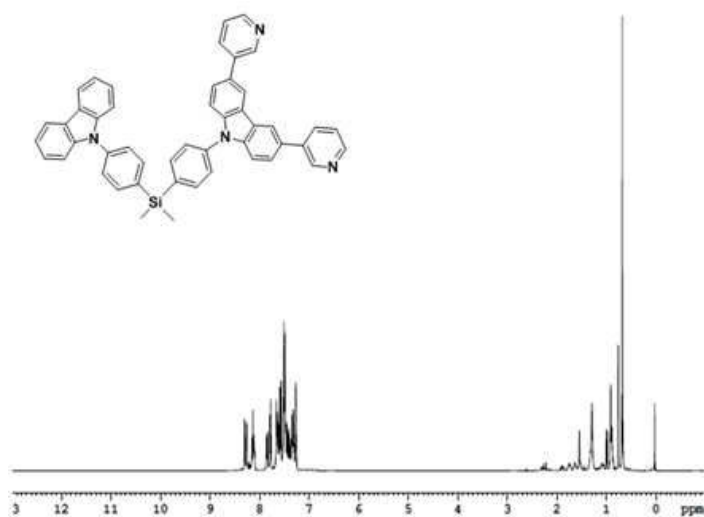
표 1

	양자효율 (%)	발광효율 (cd/A)	전력효율 (lm/W)	색좌표	비고
실시예1 화합물2	24.0	23.8	17.2	(0.15, 0.15)	MAX
실시예2 화합물3	23.5	22.1	13.9	(0.15, 0.15)	MAX
실시예3 화합물4	22.6	18.3	12.8	(0.15, 0.15)	Max
mCPP01	21.9	-	-	(0.14, 0.17)	Max

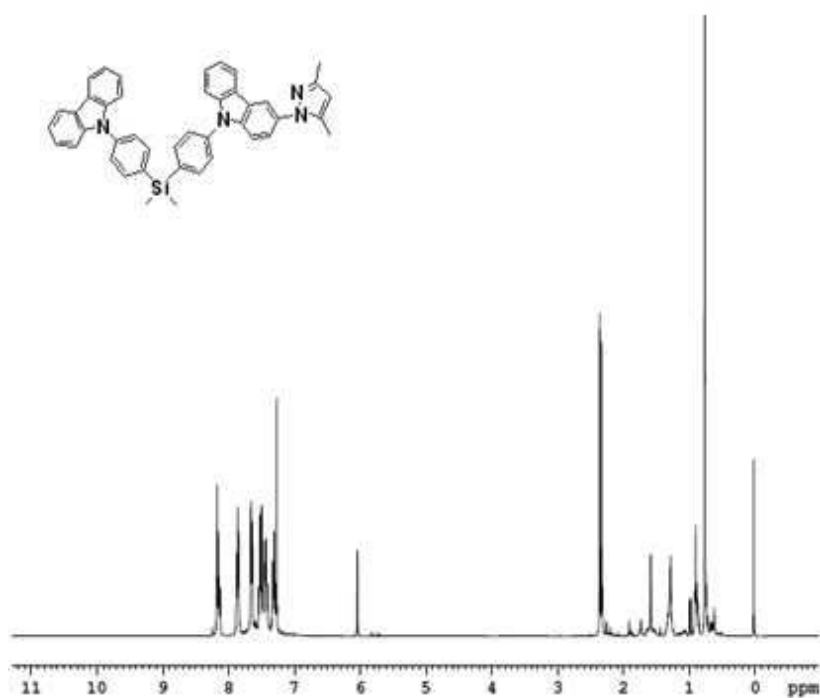
[0094] 상기 표 1에서 볼 수 있듯이, 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 2, 3, 4를 단위 소자로 평가한 결과, 화합물 2의 경우 24.0%, 화합물 3의 경우 23.5%, 화합물 4의 경우 22.6%의 높은 양자효율 효율을 보여 선행 기술의 대표 물질인 mCPP01을 사용할 경우 21.9%에 대비하여 높은 효율을 보였다. 또한 (0.15, 0.15)의 색좌표를 보여 색 순도면에서 선행 특허의 대표적 우수한 화합물인 호스트 mCPP01을 사용했을 때보다 우수한 색좌표를 나타내었다. 따라서 발광층 내부에서 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 호스트로서 특성이 향상되어 전자기 동도가 균형적으로 개선된 것을 알 수 있다.

도면

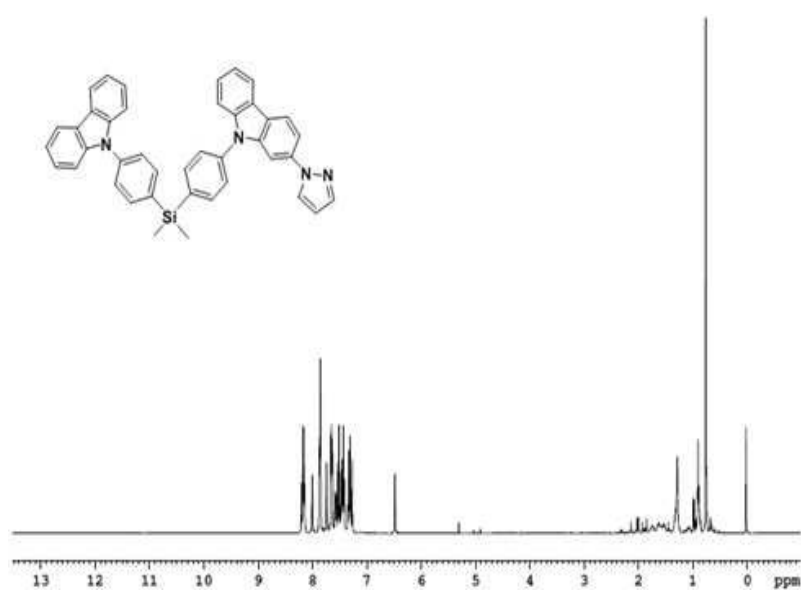
도면1



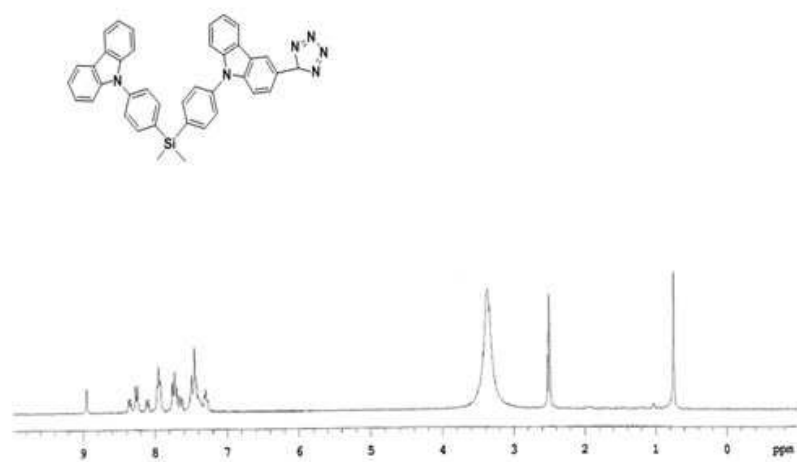
도면2



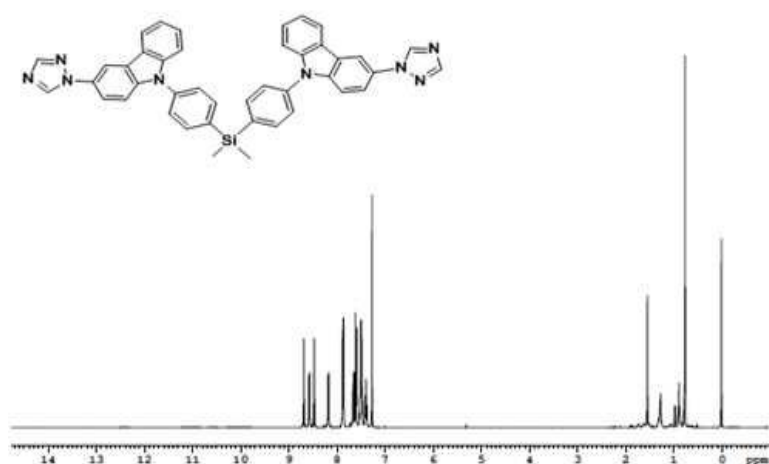
도면3



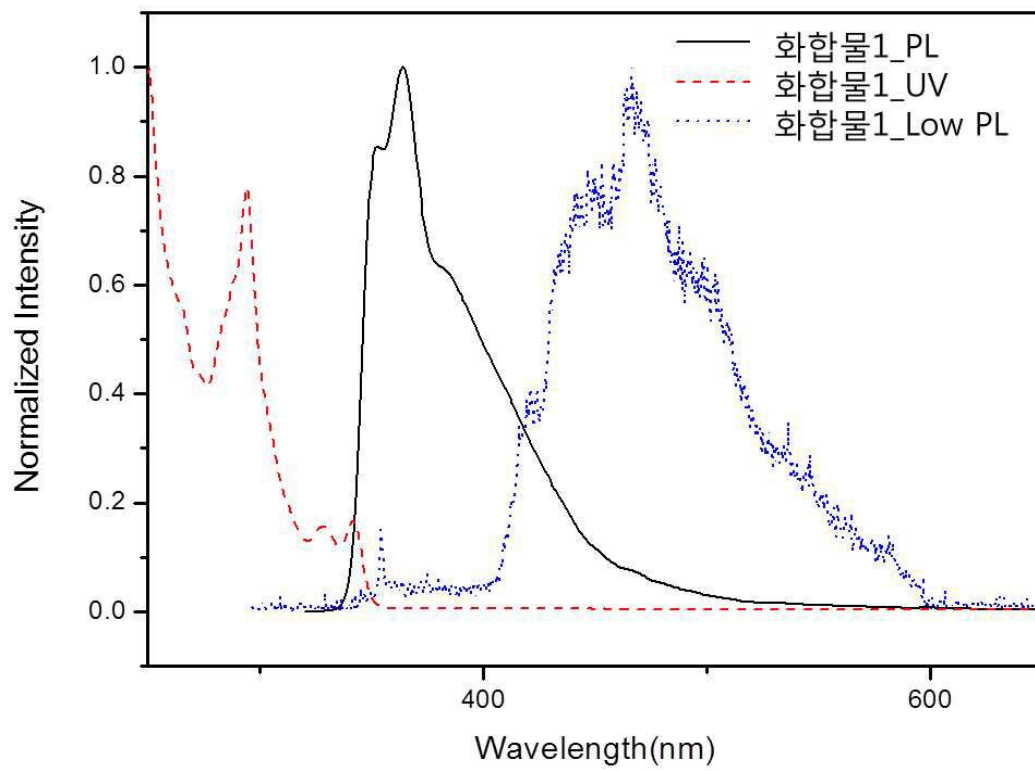
도면4



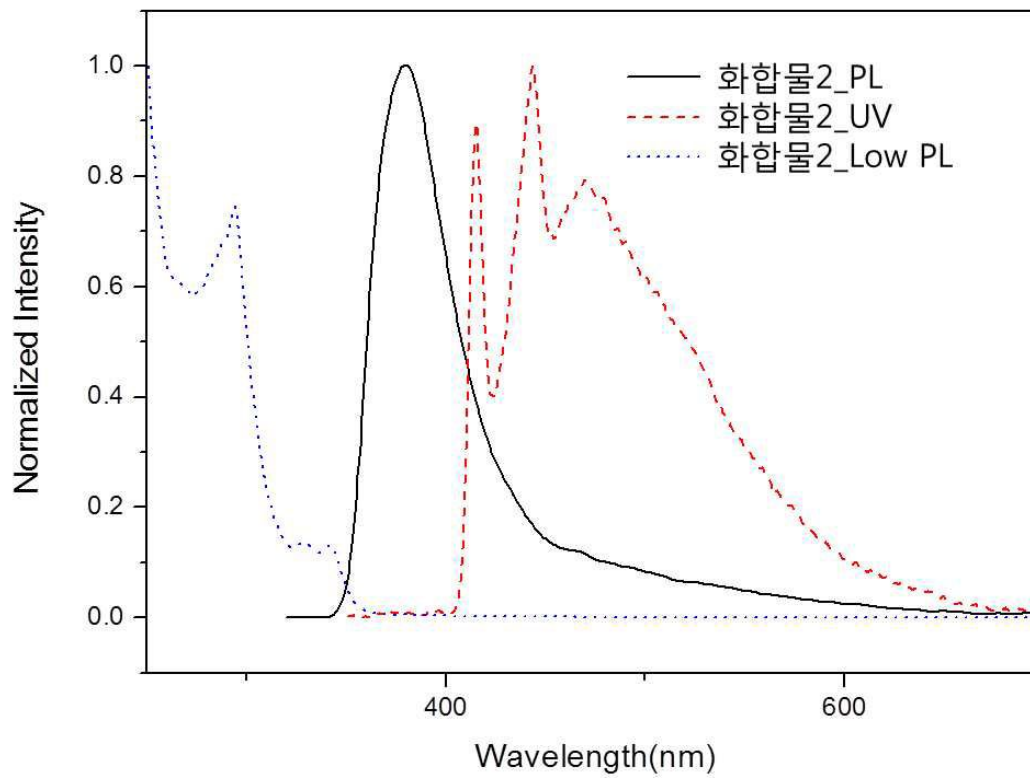
도면5



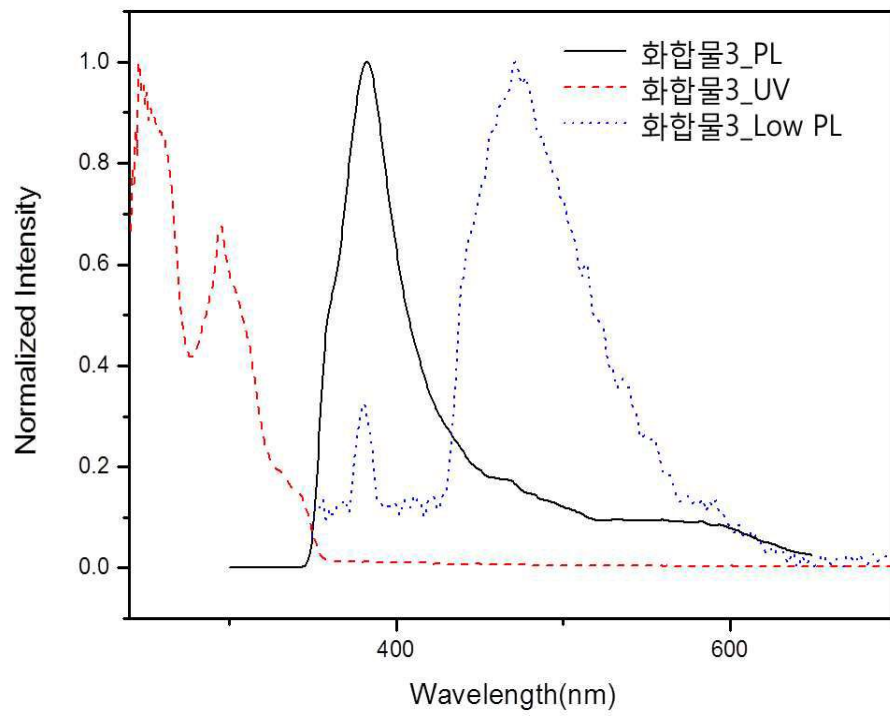
도면6



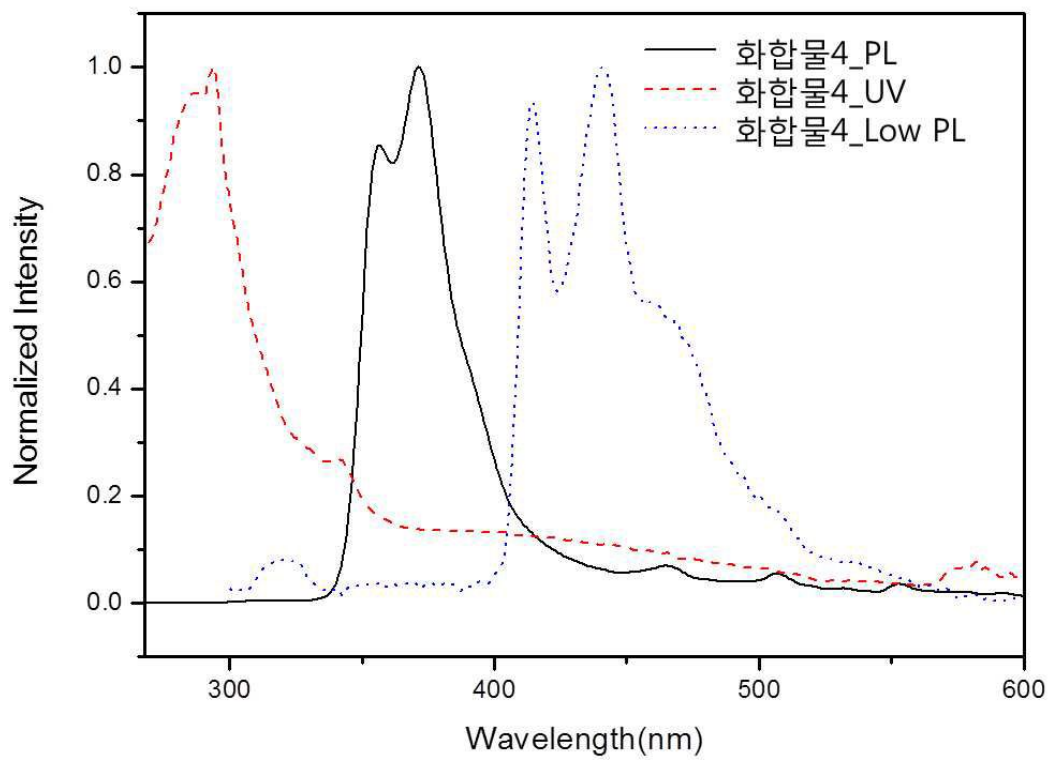
도면7



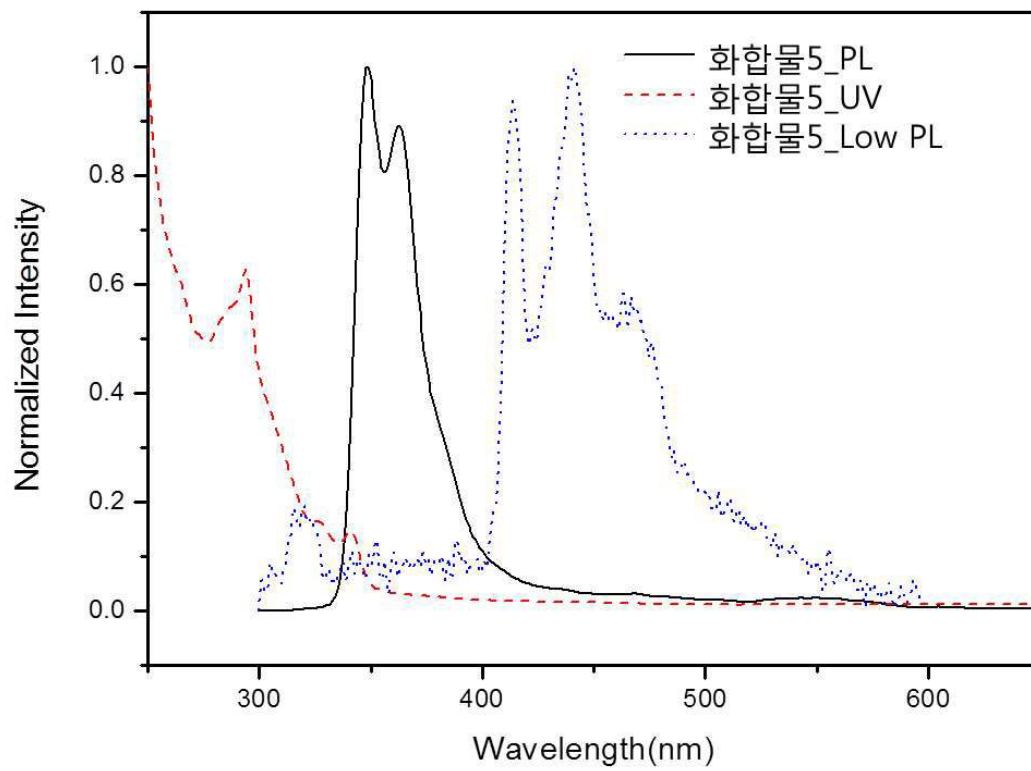
도면8



도면9



도면10

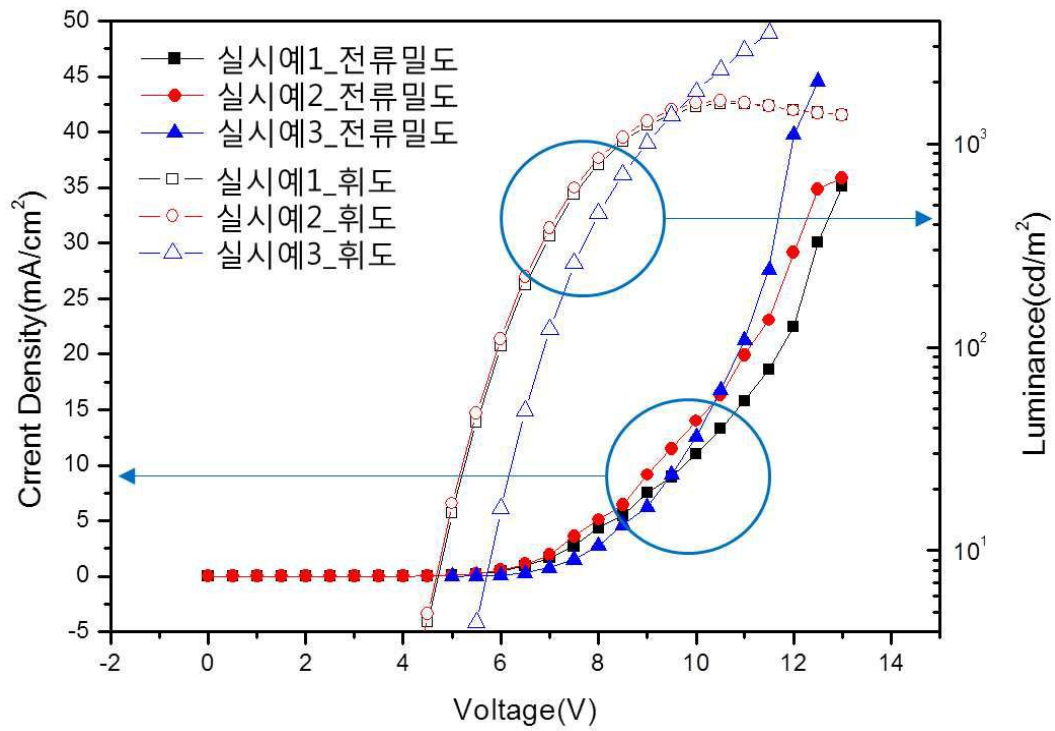


도면11

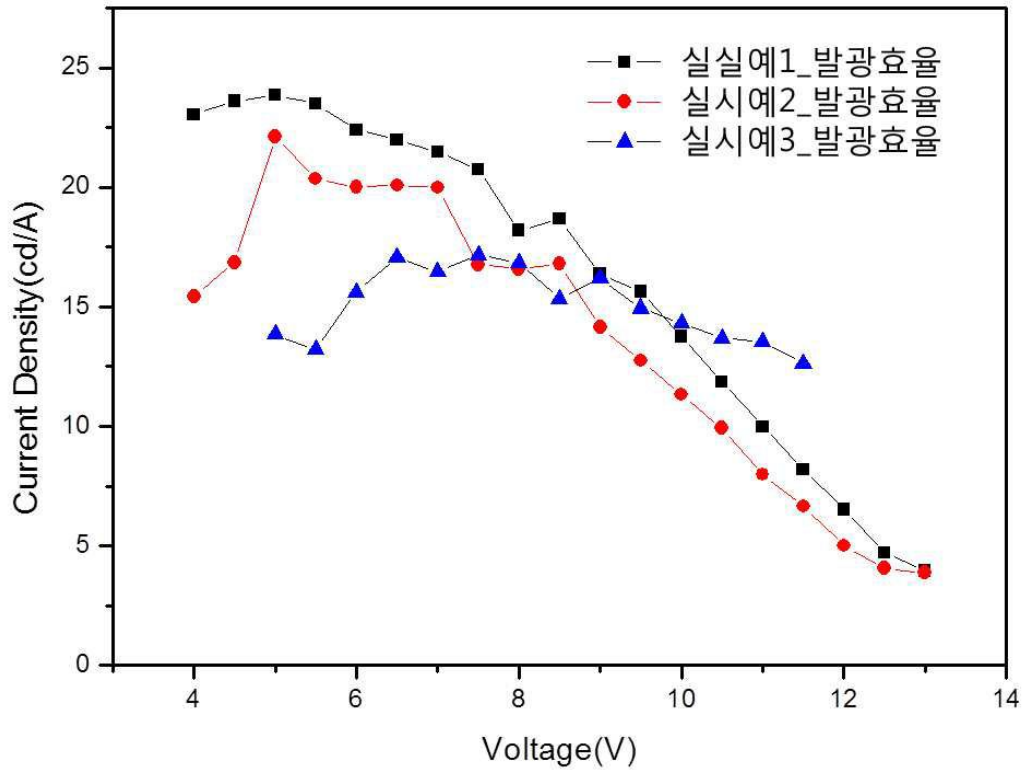


실시예 1, 2, 3_소자구조

도면12



도면13



도면14

