



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년04월03일
(11) 등록번호 10-1132635
(24) 등록일자 2012년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 211/61 (2006.01) C07C 211/59 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0066815
(22) 출원일자 2009년07월22일
심사청구일자 2009년07월22일
(65) 공개번호 10-2010-0024894
(43) 공개일자 2010년03월08일
(30) 우선권주장
1020080083442 2008년08월26일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020040057862 A*
KR1020050107809 A*
US20060033421 A1*
WO2007108666 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에스에프씨 주식회사
충청북도 청원군 오창읍 각리1길 72
(72) 발명자
제종태
충북 청주시 상당구 용암동 건영아파트 106동 801호
이세진
대전광역시 동구 성동로7번길 52-1 (자양동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

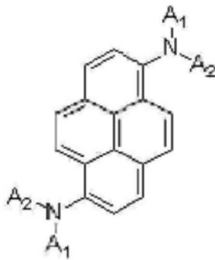
전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 피렌계 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 (1)로 표시되는 피렌계 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 청색의 색순도가 우수하며 장수명의 특성을 보이므로 디스플레이 및 조명에 유용하게 사용될 수 있다.



(1)

(상기 식에서, A₁ 과 A₂는 발명의 상세한 설명 및 청구항에 정의된 바와 같음)

대표도 - 도1

80
70
60
50
40
30
20
10

(72) 발명자

송보경

충청북도 청원군 내수읍 은곡목방길 28, 105동 80
8호 (덕일한마음아파트)

이상해

대전광역시 유성구 반석서로 98, 반석마을아파트
603동 1002호 (반석동)

박진우

경상남도 창원시 마산회원구 회원남17길 6-11 (회
원동)

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

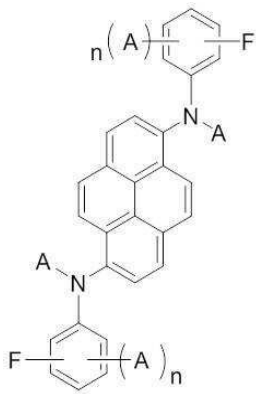
청구항 3

삭제

청구항 4

하기 화학식 (1)의 피렌계 화합물:

화학식 (1)

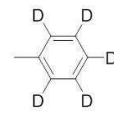


상기 식에서,

n은 1 또는 2의 정수이며, 복수의 A는 동일하거나 또는 상이할 수 있고,

A는 i) 탄소수 6 내지 40의 아릴기 또는 ii) 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 트리메틸실릴기 또는 중수소로 치

환된 탄소수 6 내지 40의 아릴기 중에서 선택되며, 이때 적어도 하나의 A는

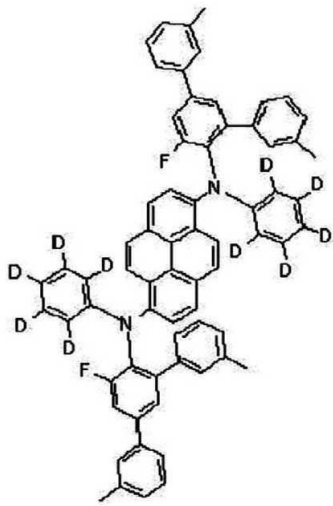


이다.

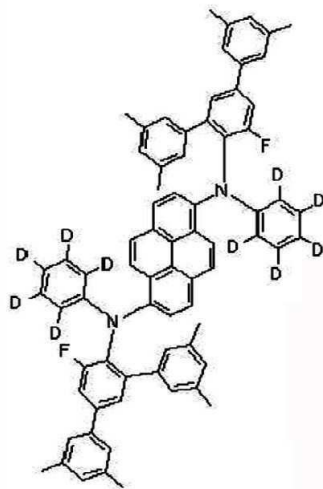
청구항 5

제4항에 있어서,

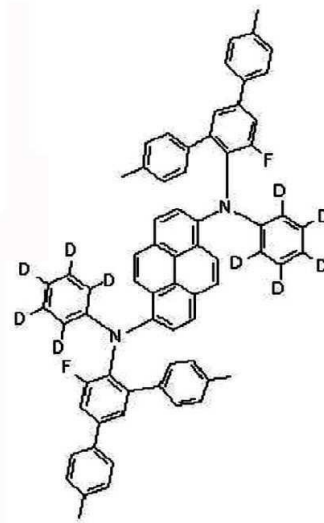
하기 화학식으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 피렌계 화합물:



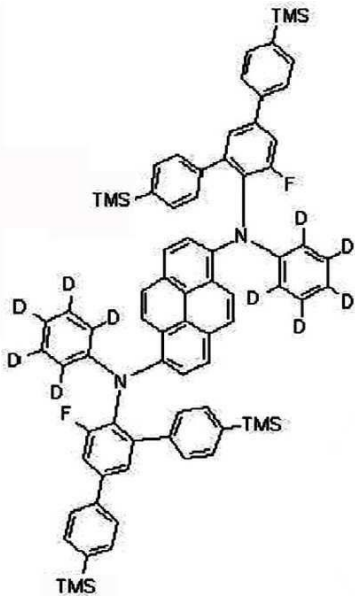
BD 37



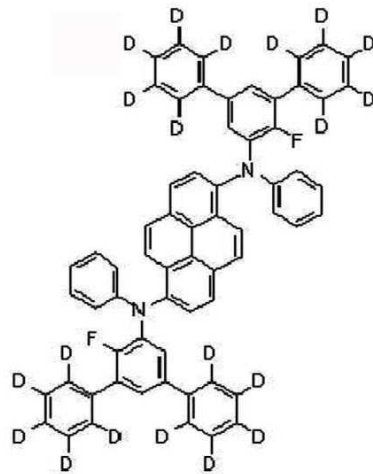
BD 38



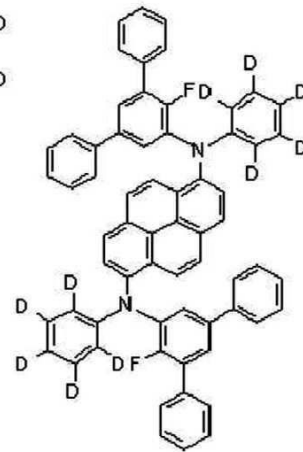
BD 39



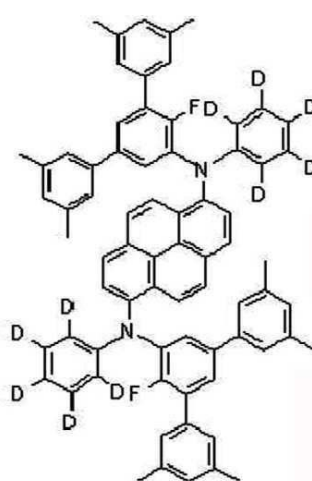
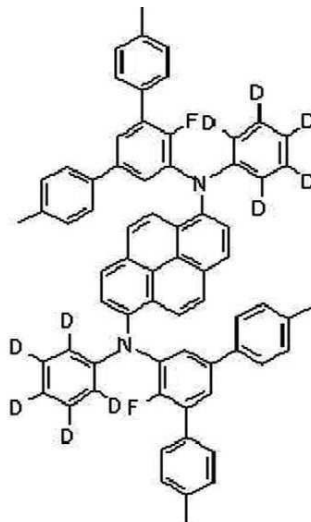
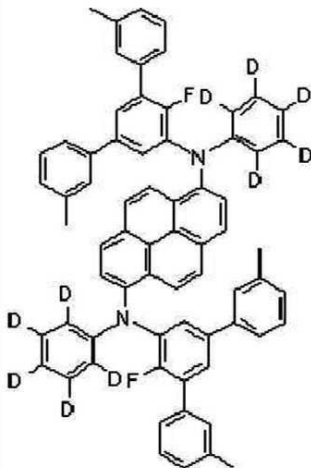
BD 40



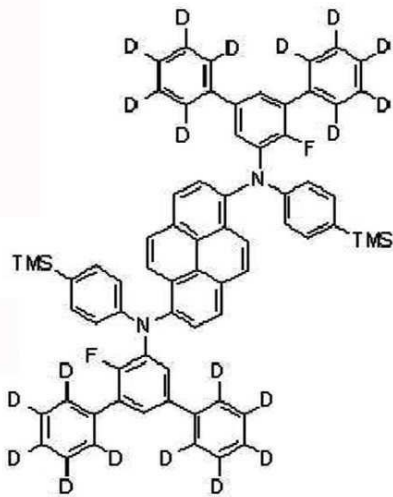
BD 43



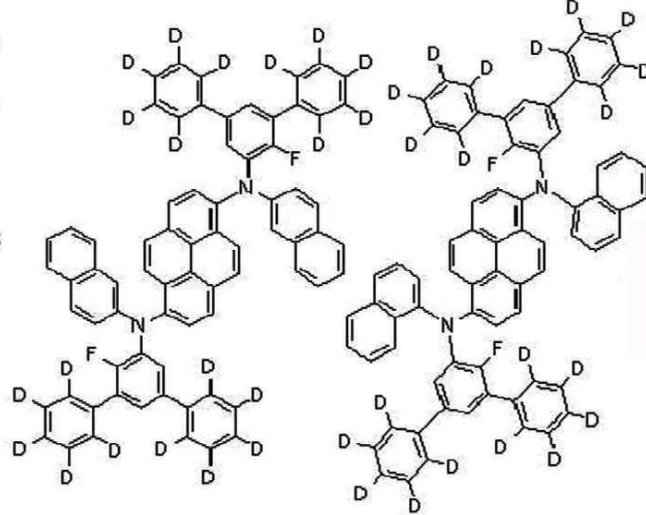
BD 44



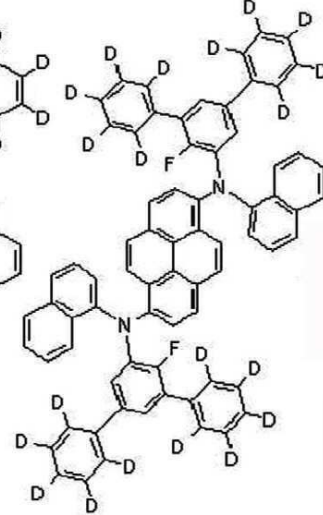
BD 45



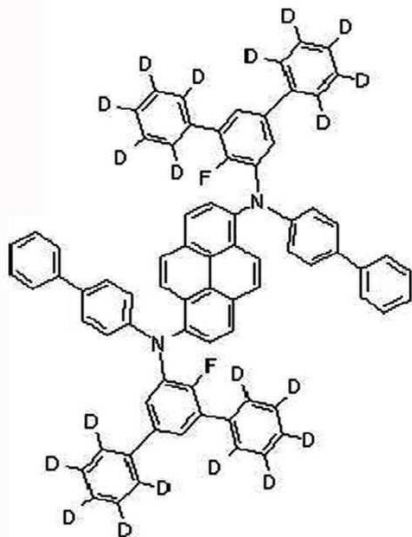
BD 46



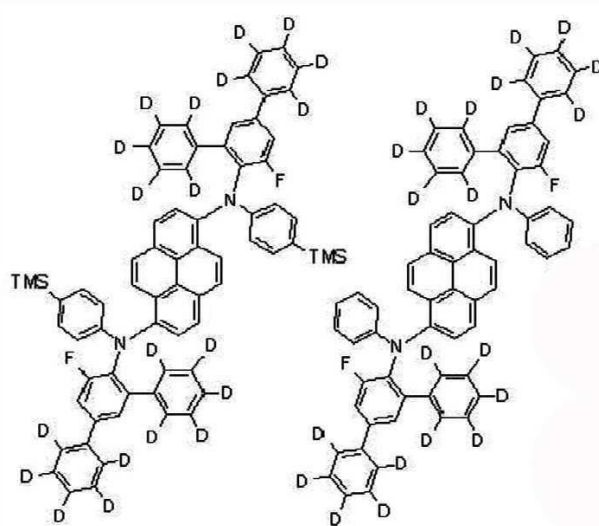
BD 47



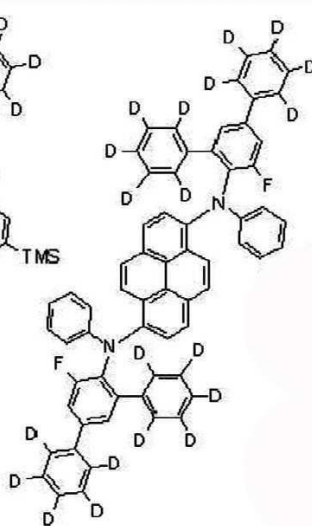
BD 48



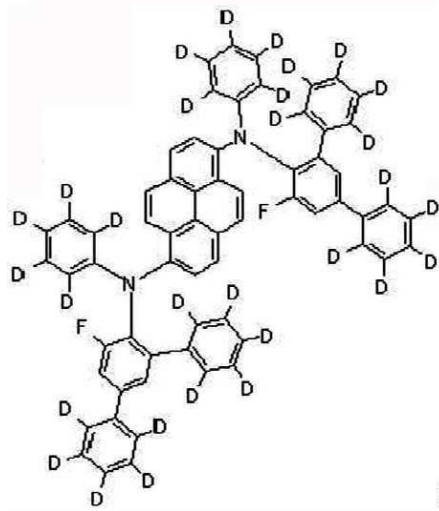
BD 49



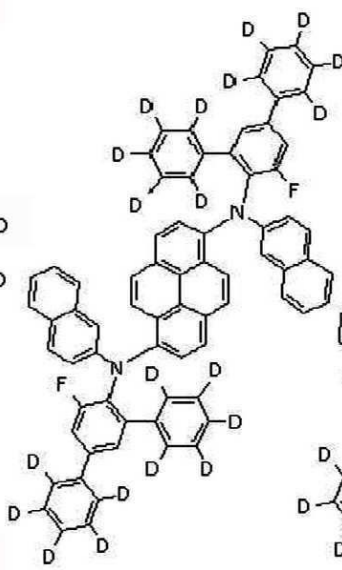
BD 50



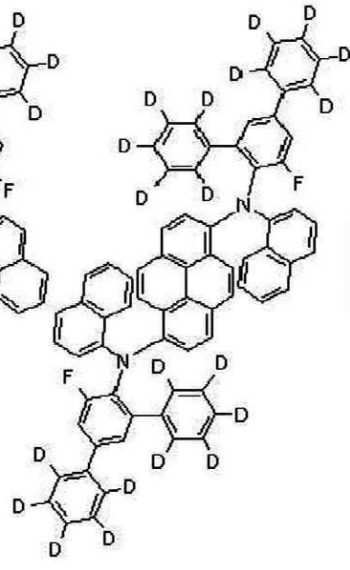
BD 51



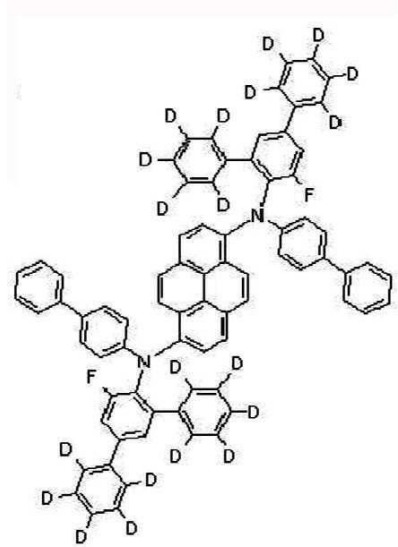
BD 54



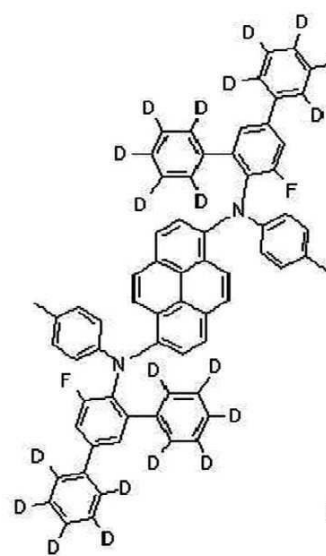
BD 55



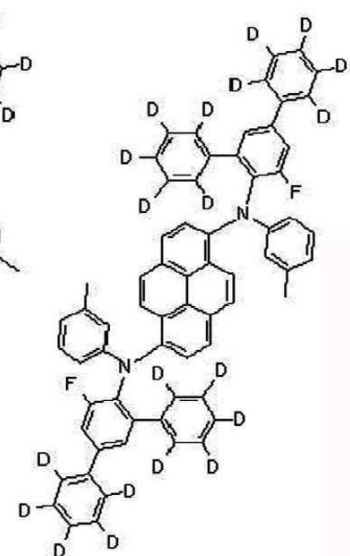
BD 56



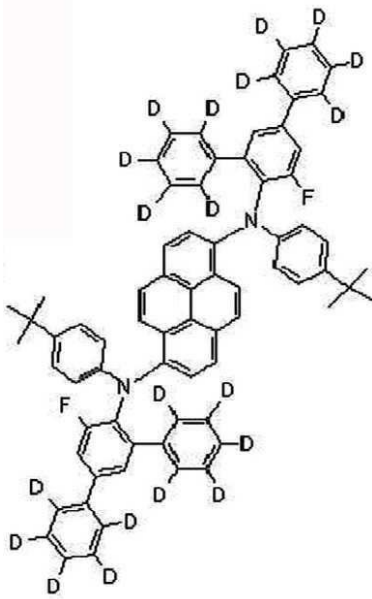
BD 57



BD 58

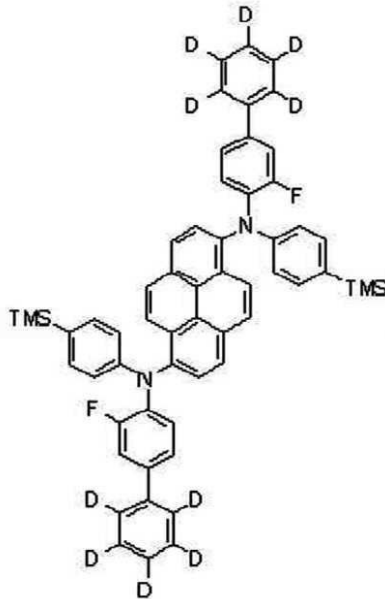


BD 59



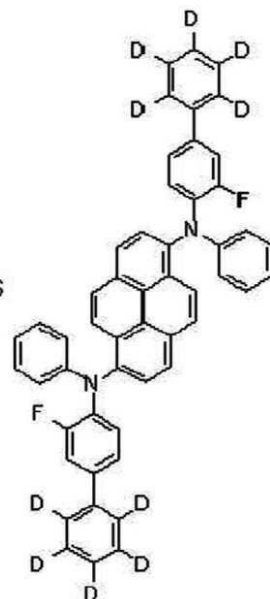
BD 62

BD 60

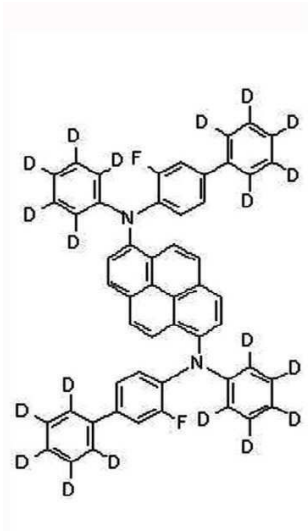


BD 78

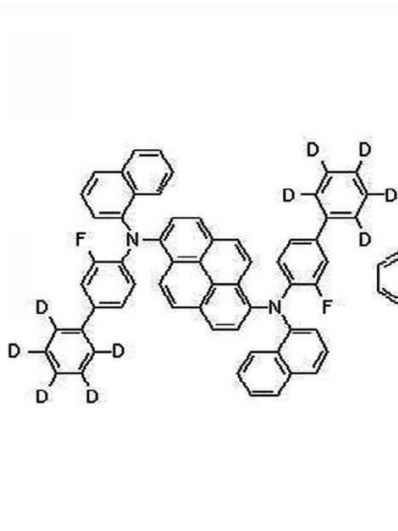
BD 61



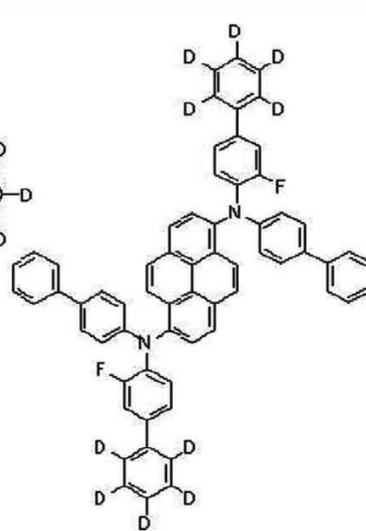
BD 79



BD 80



BD 82



BD 83

청구항 6

애노드;

캐소드; 및

상기 애노드와 캐소드 사이에 개재된, 제4항 또는 제5항 중 어느 한 항에 따른 피렌계 화합물이 함유된 층을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 피렌계 화합물은 상기 애노드 및 캐소드 사이의 발광층에 포함되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 애노드와 캐소드 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자수송층, 전자주입층 및 전자저지층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

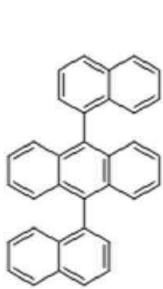
청구항 9

제8항에 있어서, 상기 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 전자저지층 중 적어도 한층 이상이 용액공정에 의하여 형성되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

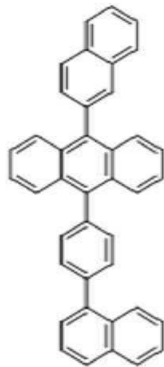
청구항 10

제7항에 있어서,

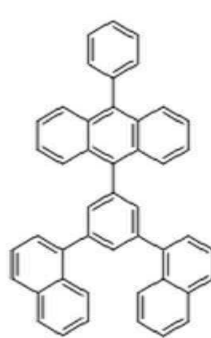
상기 발광층은 하기 화학식 BH1 내지 BH39의 화합물 중 어느 하나 이상의 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.



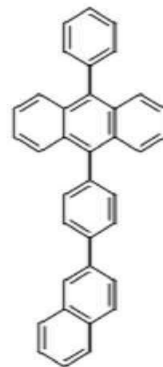
BH01



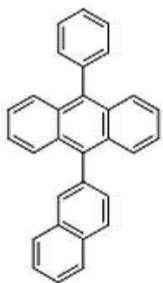
BH02



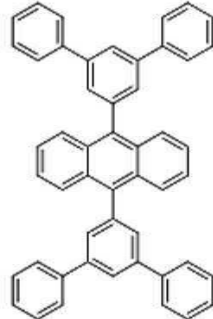
BH03



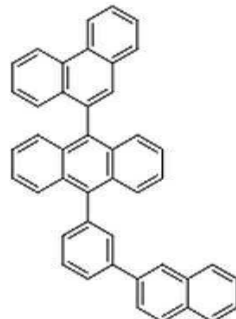
BH04



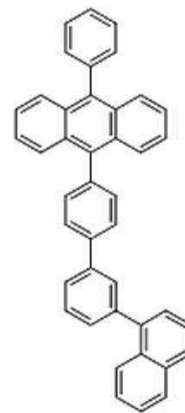
BH05



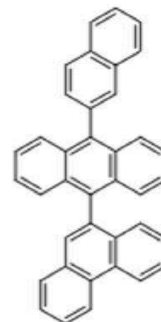
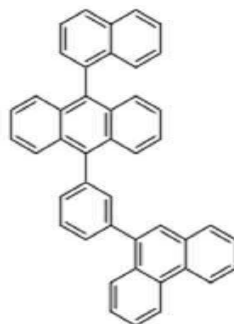
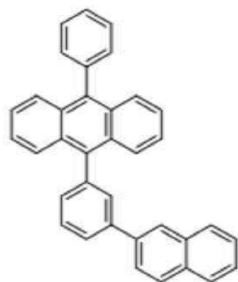
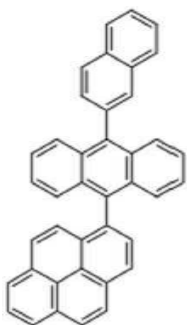
BH06



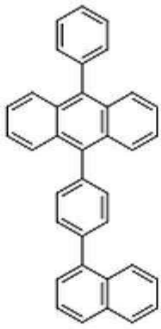
BH07



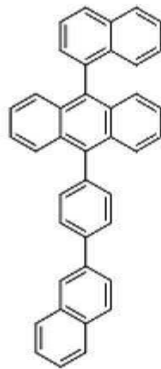
BH08



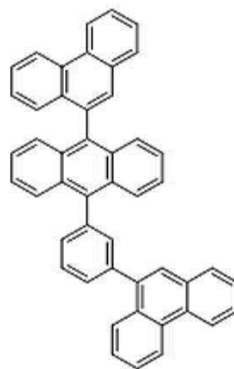
BH09



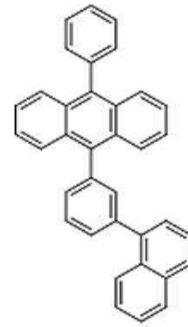
BH10



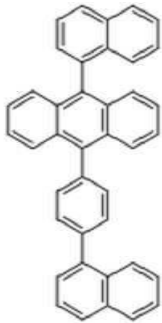
BH11



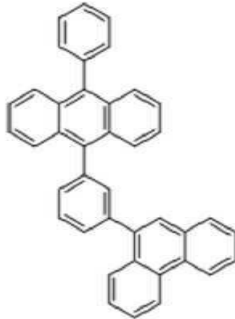
BH12



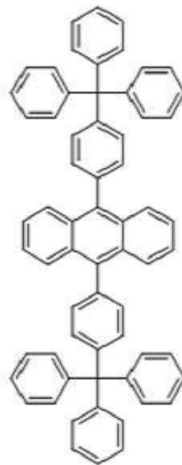
BH13



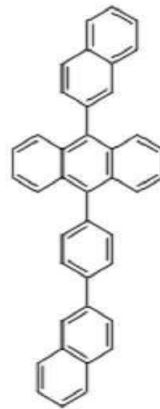
BH14



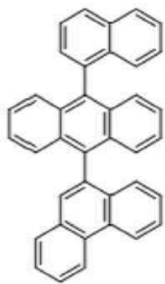
BH15



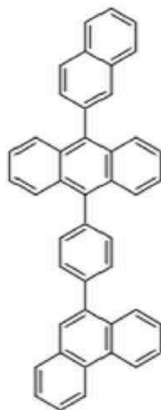
BH16



BH17



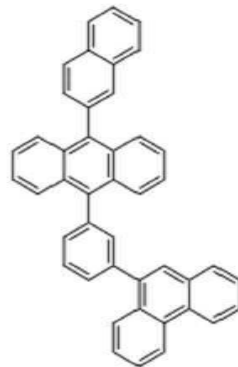
BH18



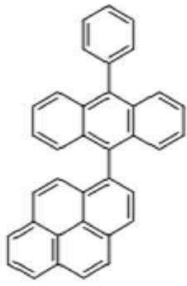
BH19



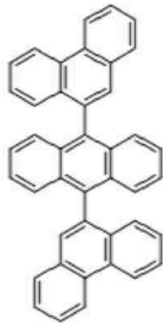
BH20



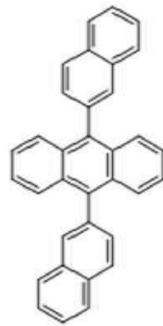
BH21



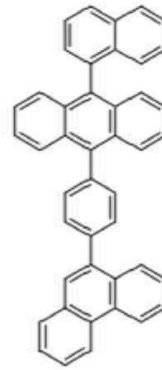
BH22



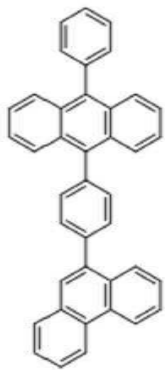
BH23



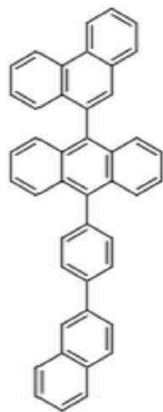
BH24



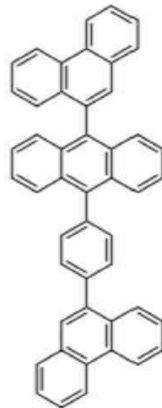
BH25



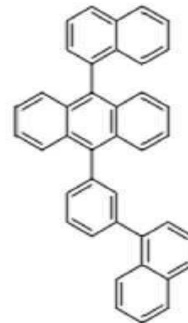
BH26



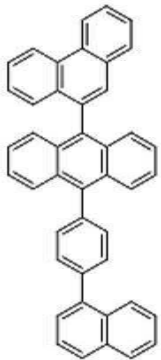
BH27



BH28



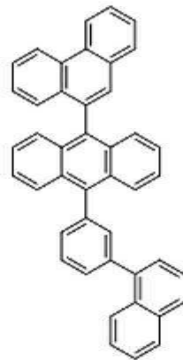
BH29



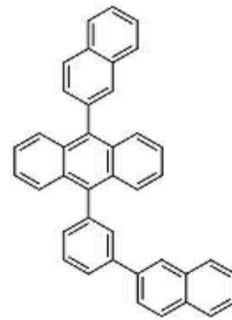
BH30



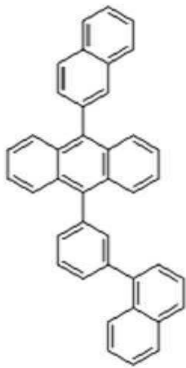
BH31



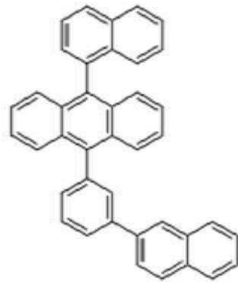
BH32



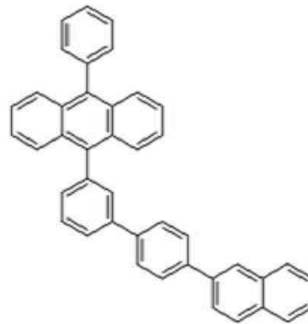
BH33



BH34



BH35



BH36

BH37

BH38

BH39

청구항 11

삭제

청구항 12

제6항에 있어서, 표시소자, 디스플레이 소자 및 단색 또는 백색 조명용 소자에 사용되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 피렌계 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 색순도가 우수하고 장수명을 갖는 피렌계 청색발광화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 작은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 대표적인 평면표시소자인 액정 디스플레이는 기존의 CRT에 비해 경량화가 가능하다는 장점은 있으나, 시야각(viewing angle)이 제한되고 배면 광(back light)이 반드시 필요하다는 등의 단점을 갖고 있다. 이에 반하여, 새로운 평면표시소자인 유기전계발광소자(organic light emitting diode:OLED)는 자기 발광 현상을 이용한 디스플레이로서, 시야각이 크고, 액정 디스플레이에 비해 경박, 단소해질 수 있으며, 빠른 응답 속도 등의 장점을 가지고 있으며, 최근에는 풀-컬러(full-color) 디스플레이 또는 조명용의 응용이 기대되고 있다. 이를 위하여 고휘도, 고효율 및 고색순도의 청색발광물질에 대한 필요성이 증가하고 있다.

[0003] 청색발광물질로서 미국 등록특허 제US 7053255에는 중심부는 디페닐안트라센 구조를 가지며, 아틸기가 말단에 치환된 청색 발광 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자가 개시되어 있지만 발광효율 및 휘도가 충분하지 않다는 문제점이 있었다.

[0004] 한편, 미국등록특허공보 제US 7233019호, 대한민국공개특허공보 제2006-0006760호에는 치환된 피렌계 화합물을 이용한 유기전계발광소자가 개시되어 있으나, 청색의 색순도가 낮아서 진한 청색(deep blue)의 구현이 어렵기 때문에 천연색의 풀컬러 디스플레이를 구현하는데 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

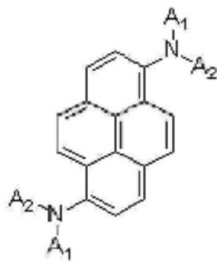
[0005] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 청색의 색순도가 우수하며, 장수명의 피렌계 화합물을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 피렌계 화합물을 이용한 유기전계발광소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0007] 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위해서, 본 발명은 하기 화학식 (1)로 표시되는 피렌계 화합물을 제공한다.

화학식 1



[0008]

[0009] (상기 식에서, A₁과 A₂는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기이며,

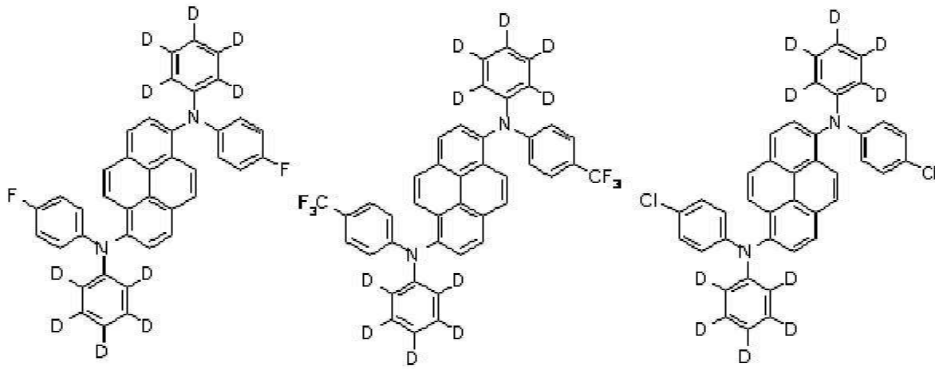
[0010] 상기 A₁과 A₂의 치환기는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 24의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 알콕시기, 시아노기, 할로젠기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 40의 게르마늄기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 보론기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 실릴기, 중수소로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고,

[0011] 이때, 상기 화학식 (1)은 적어도 하나 이상의 중수소와 적어도 하나 이상의 할로젠을 포함함)

[0012] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 A₁ 또는 A₂는 치환 또는 비치환된 페닐, 나프틸, 피리딘, 페난트릴, 바이페닐 또는 테페닐인 것이 바람직하다.

[0013] 또한 본 발명의 다른 일실시예에 의하면, 상기 A₁ 또는 A₂의 치환기는 할로젠을 포함하는 것이 바람직하며, 상기 할로젠은 플루오르(F)인 것이 더욱 바람직하다.

[0014] 또한 본 발명의 다른 일실시예에 의하면, 상기 피렌계 화합물은 하기 화학식 (BD1) 내지 (BD89)로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.



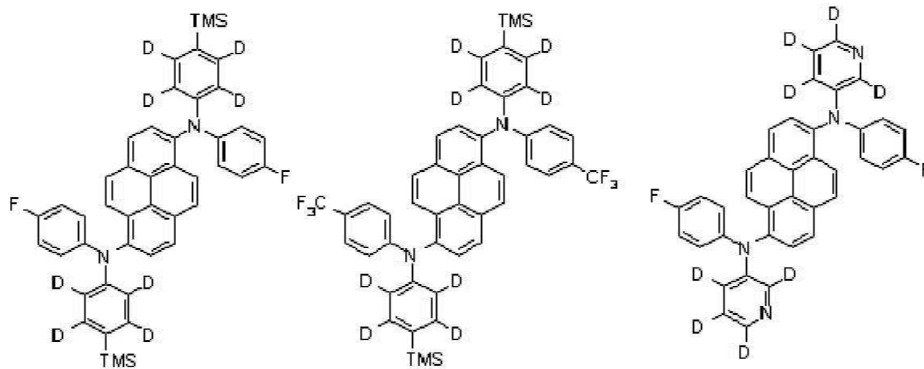
[0015]

[0016]

BD1

BD2

BD3



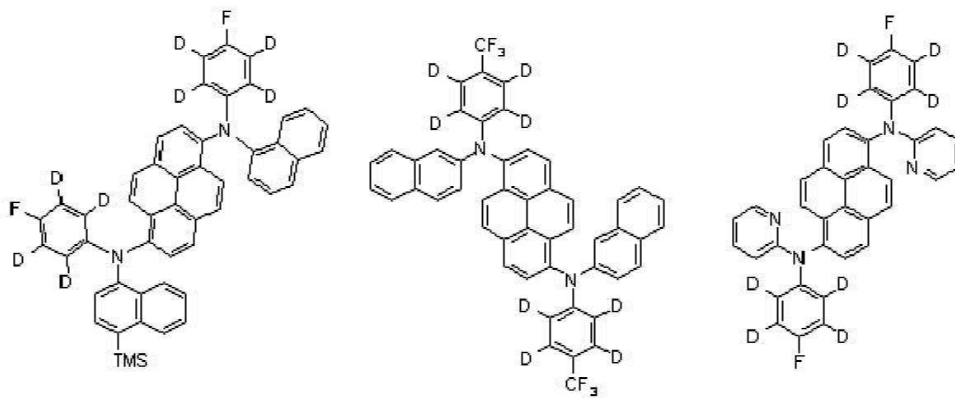
[0017]

[0018]

BD4

BD5

BD6



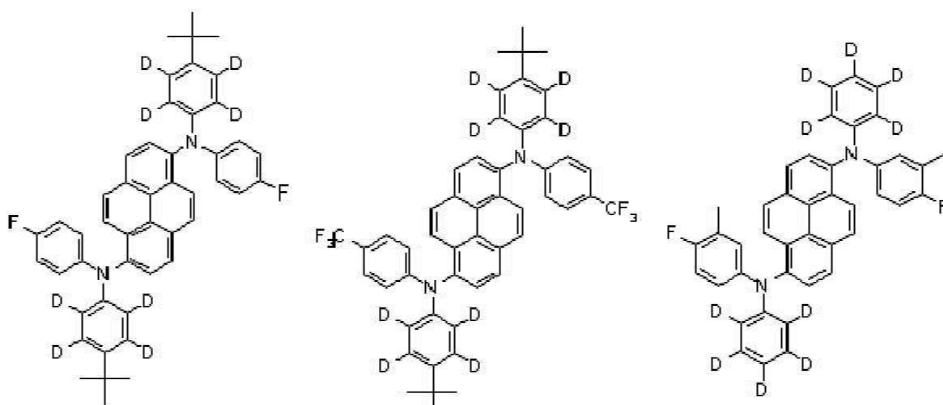
[0019]

[0020]

BD7

BD8

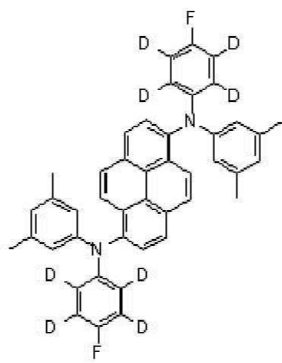
BD9



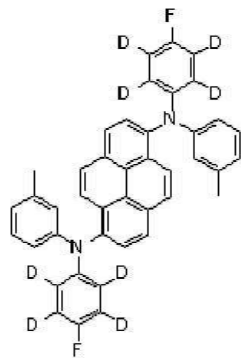
[0021]

[0022]

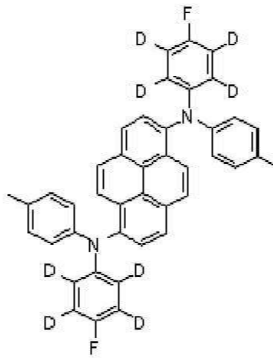
BD10



BD11



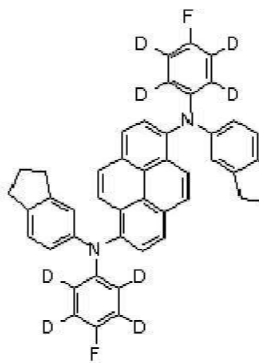
BD12



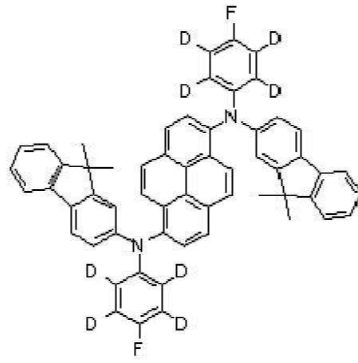
[0023]

[0024]

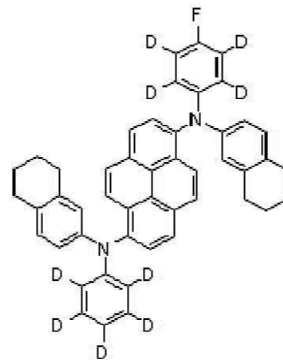
BD13



BD14



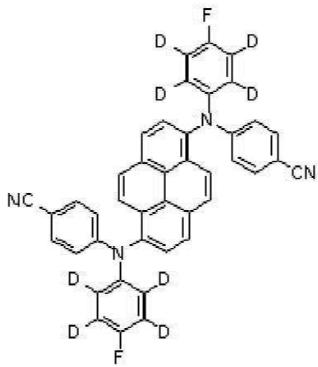
BD15



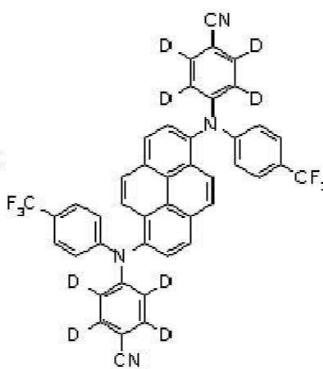
[0025]

[0026]

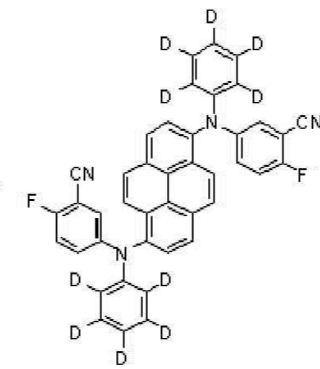
BD16



BD17



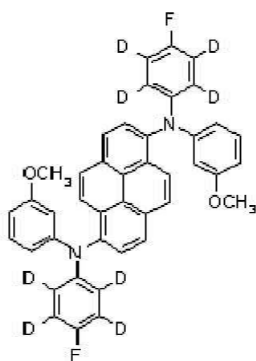
BD18



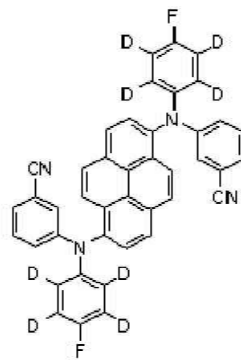
[0027]

[0028]

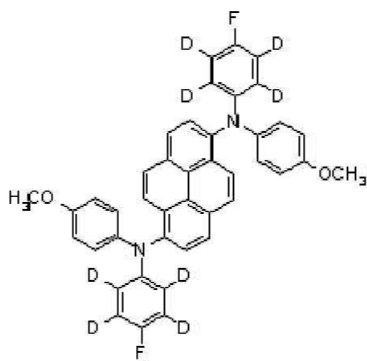
BD19



BD20



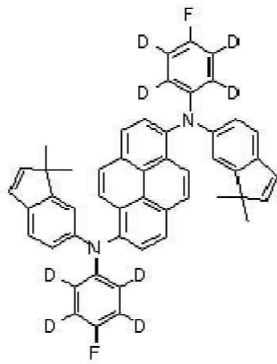
BD21



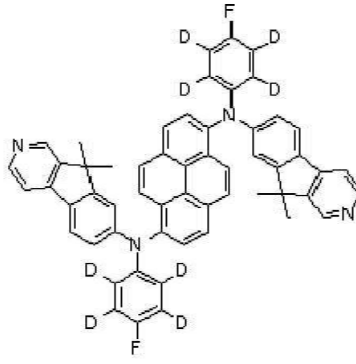
[0029]

[0030]

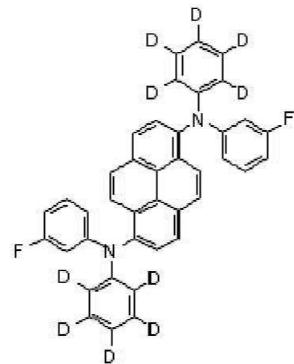
BD22



BD23



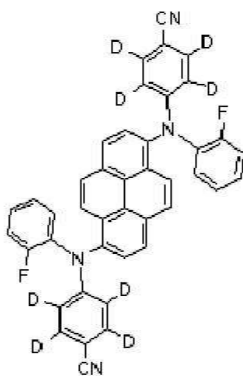
BD24



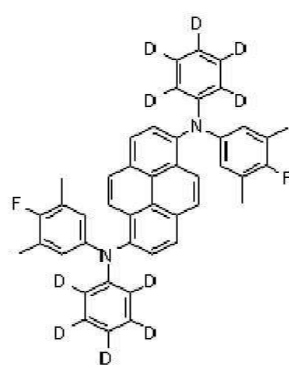
[0031]

[0032]

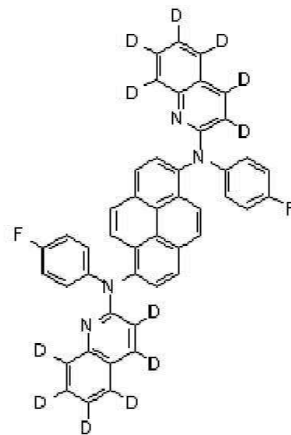
BD25



BD26



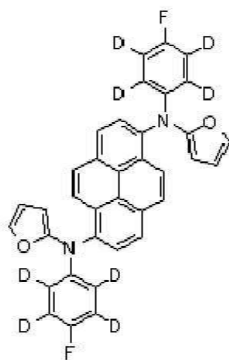
BD27



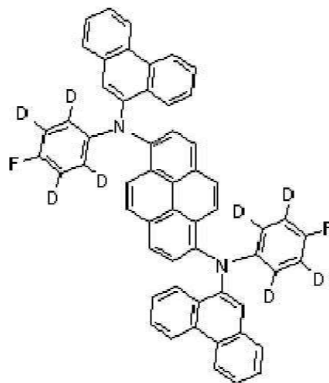
[0033]

[0034]

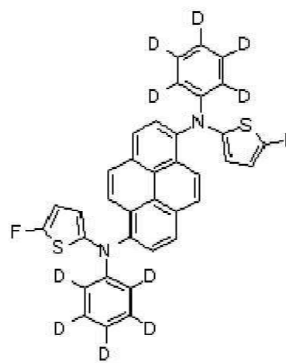
BD28



BD29



BD30



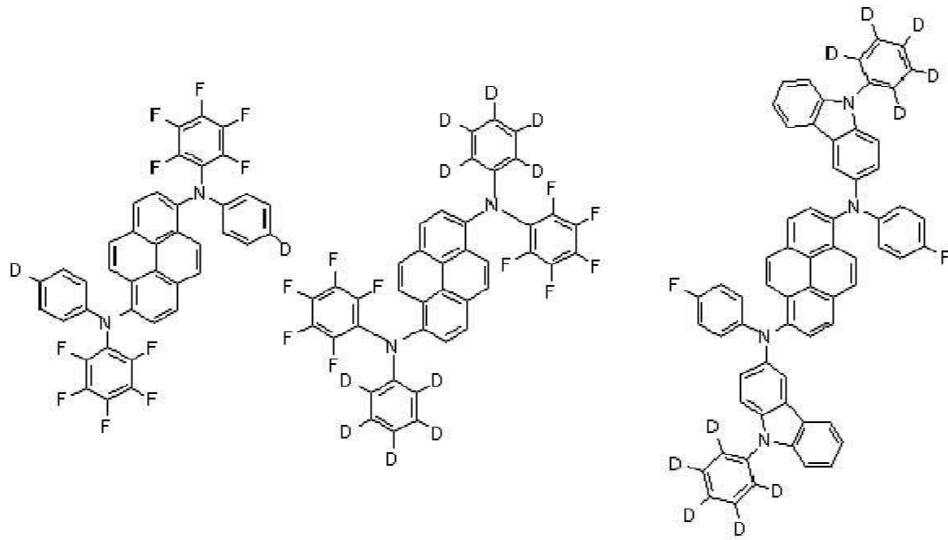
[0035]

[0036]

BD31

BD32

BD33



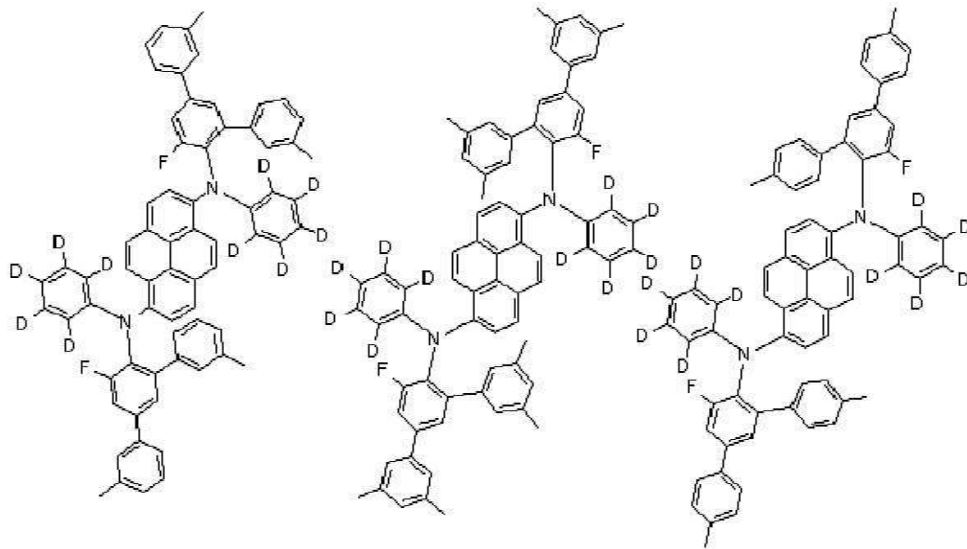
[0037]

[0038]

BD34

BD35

BD36



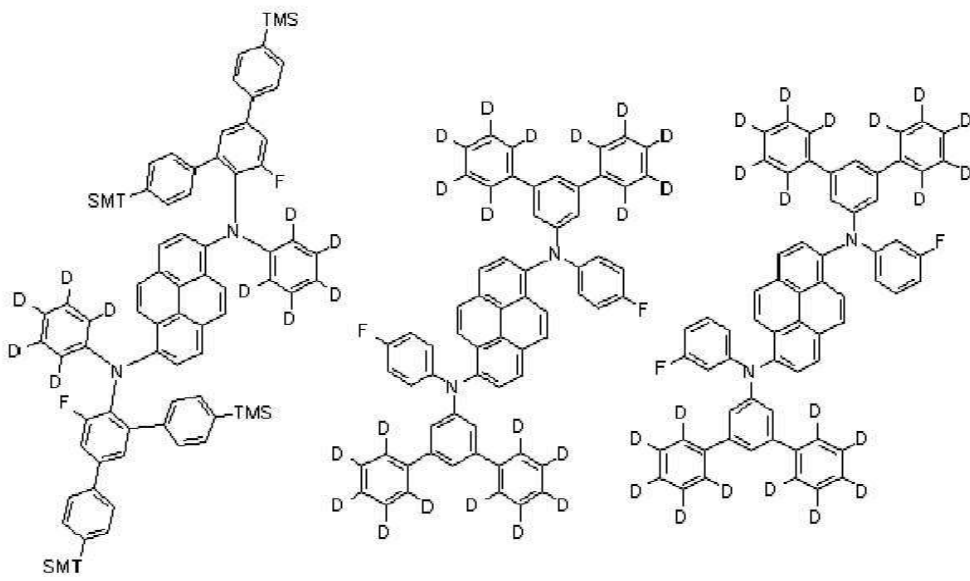
[0039]

[0040]

BD37

BD38

BD39



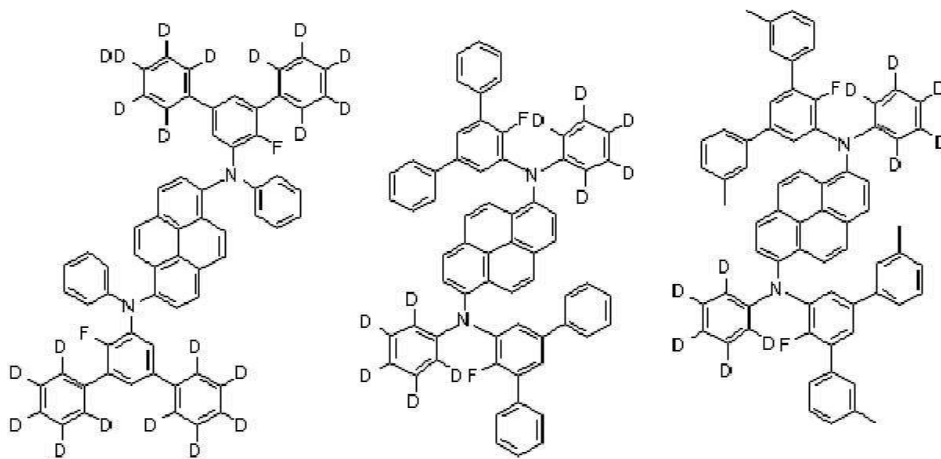
[0041]

[0042]

BD40

BD41

BD42



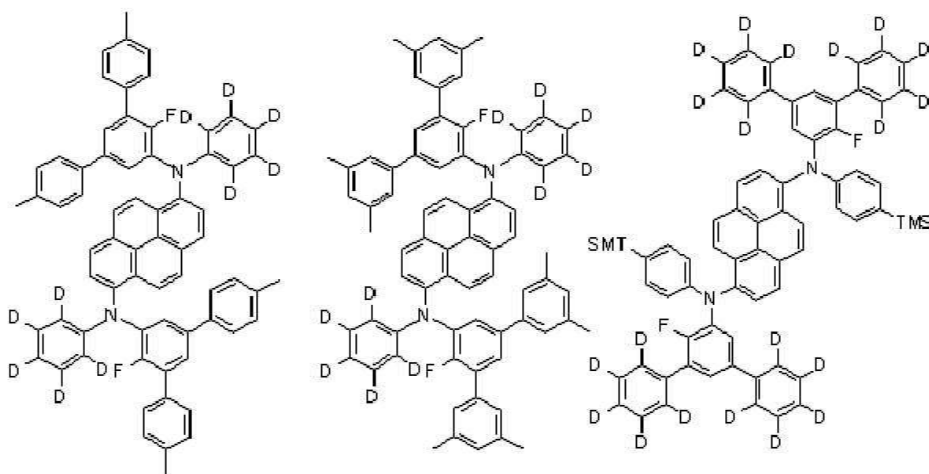
[0043]

[0044]

BD43

BD44

BD45



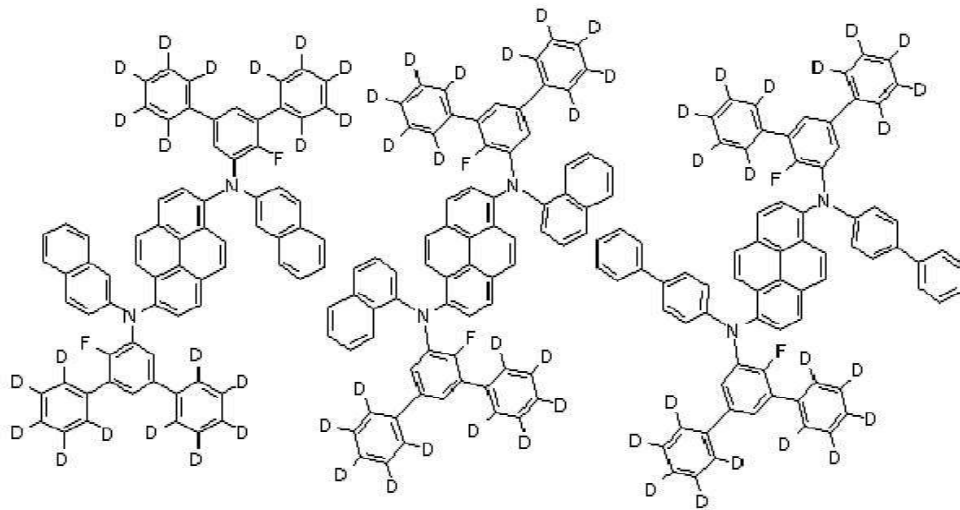
[0045]

[0046]

BD46

BD47

BD48



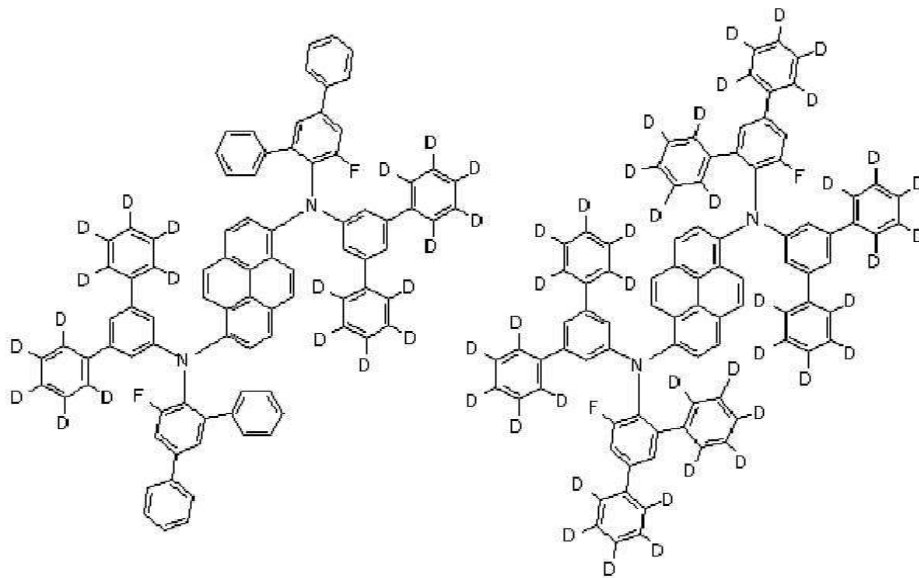
[0047]

[0048]

BD49

BD50

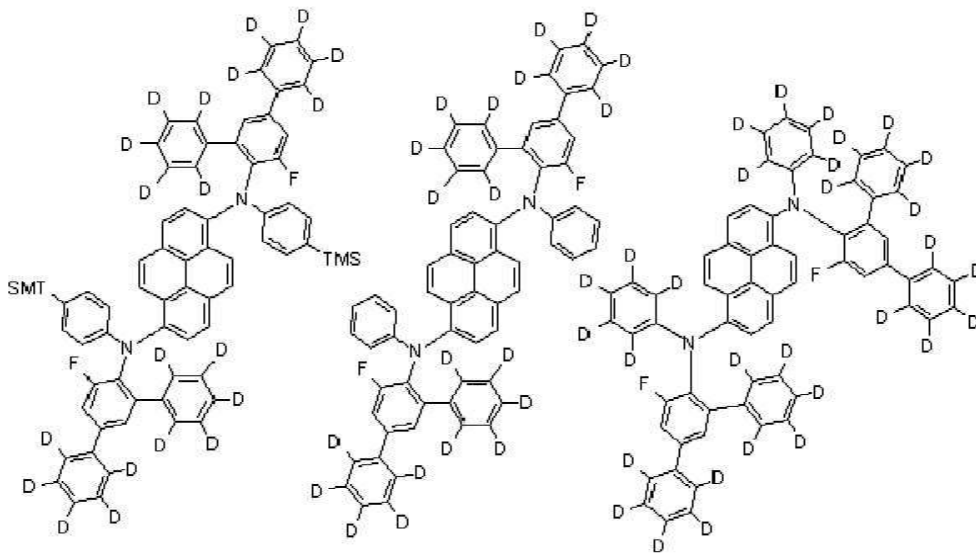
BD51



[0049]

[0050] BD52

BD53

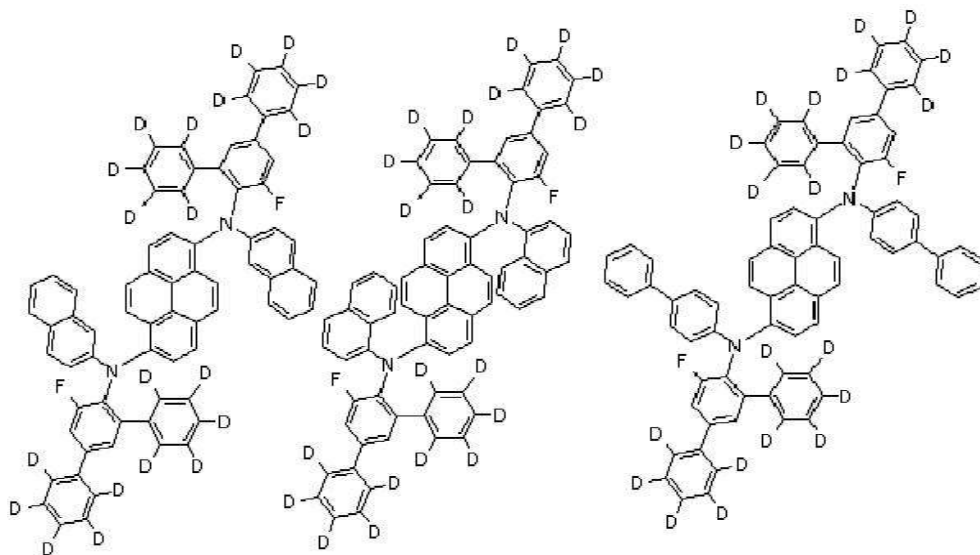


[0051]

[0052] BD54

BD55

BD56



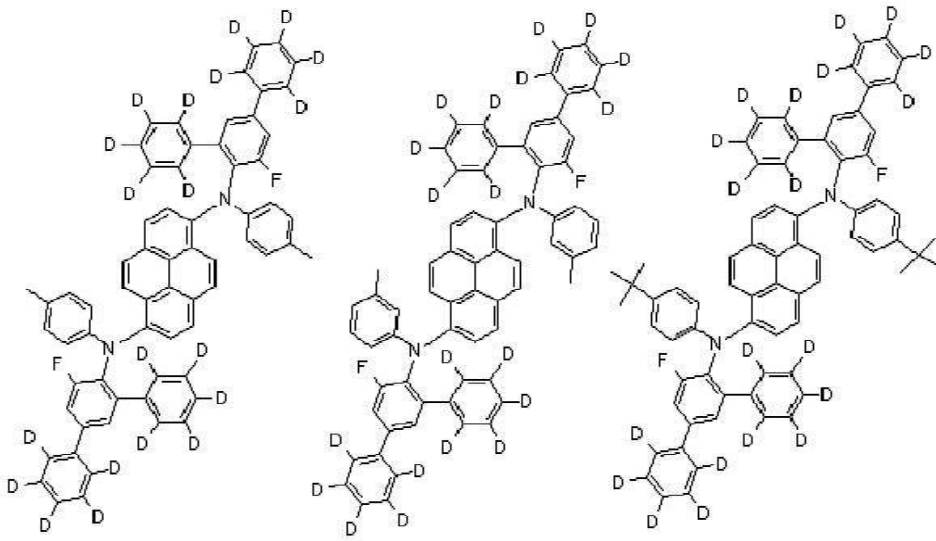
[0053]

[0054]

BD57

BD58

BD59



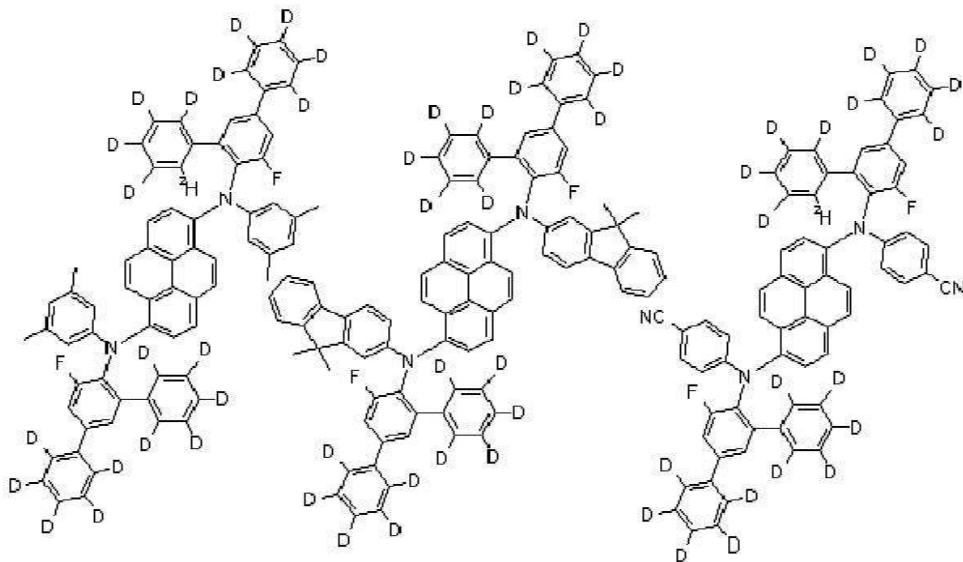
[0055]

[0056]

BD60

BD61

BD62



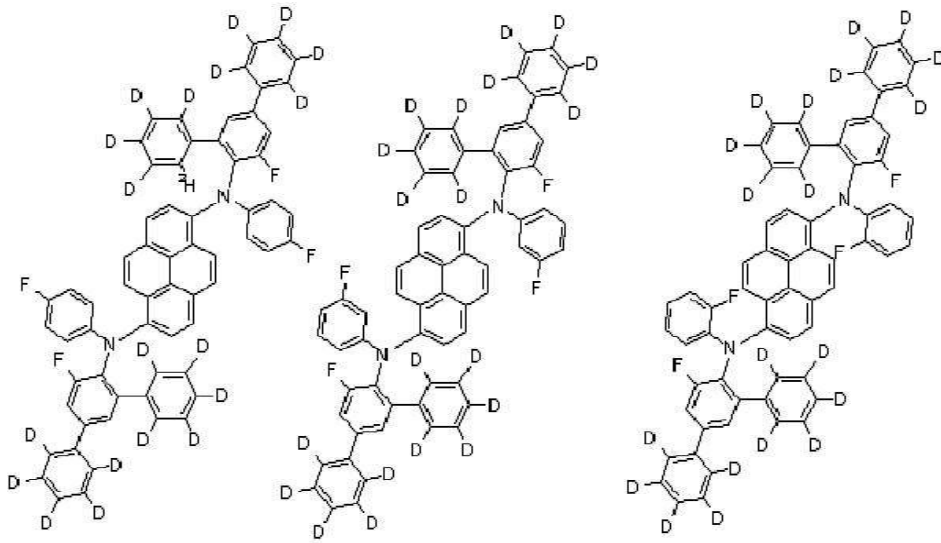
[0057]

[0058]

BD63

BD64

BD65



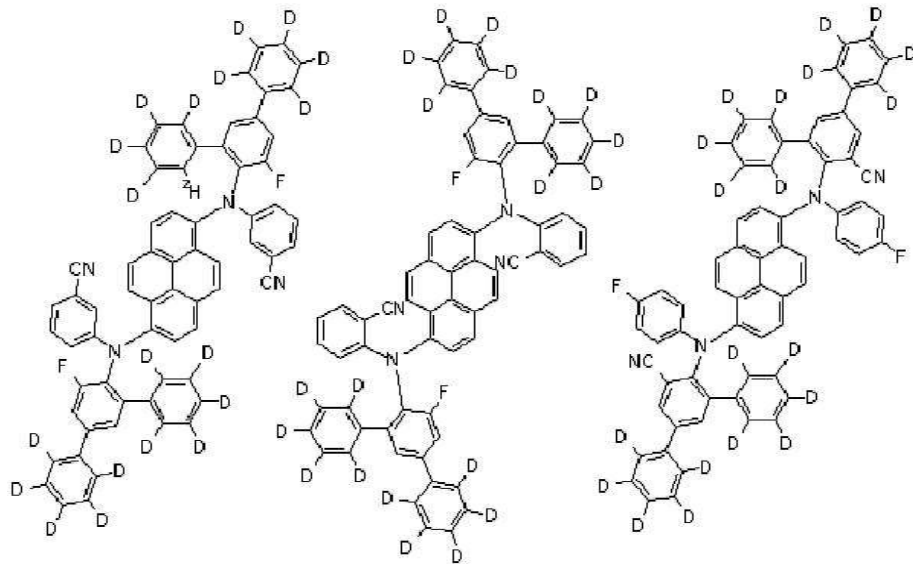
[0059]

[0060]

BD66

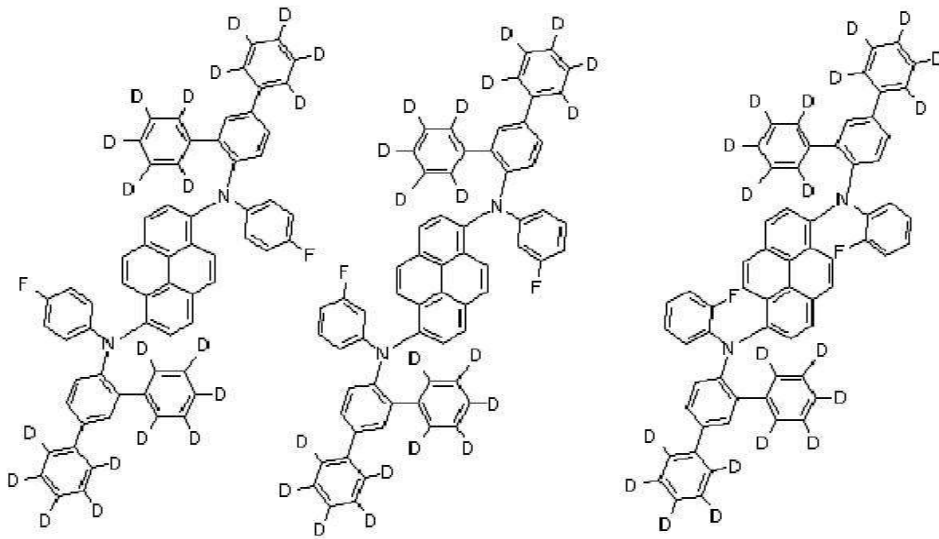
BD67

BD68

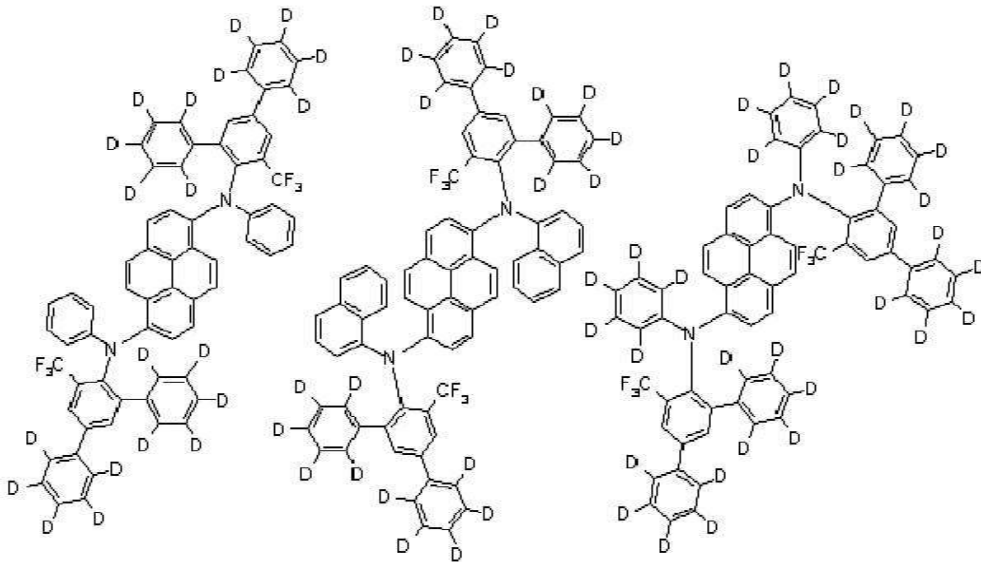


[0061]

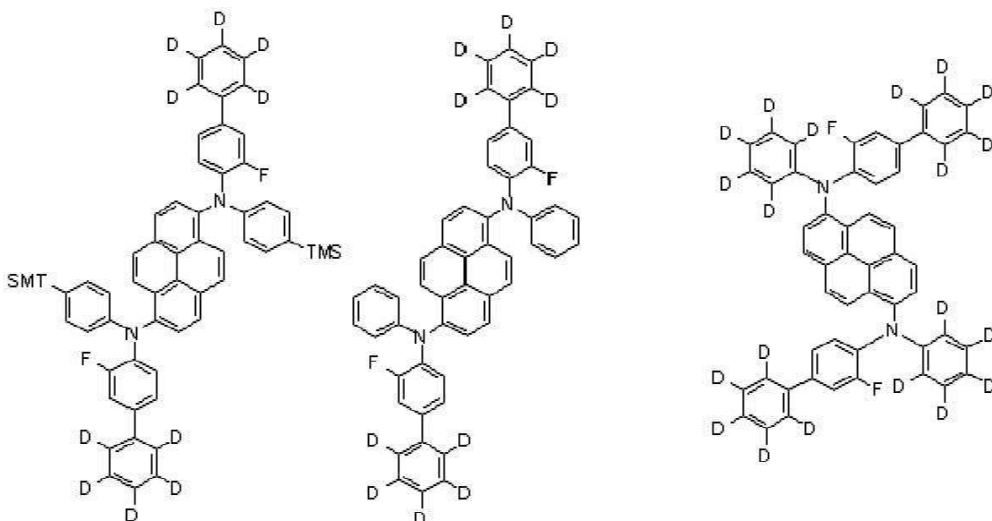
[0062] BD69 BD70 BD71



[0063]
[0064] BD72 BD73 BD74



[0065]
[0066] BD75 BD76 BD77



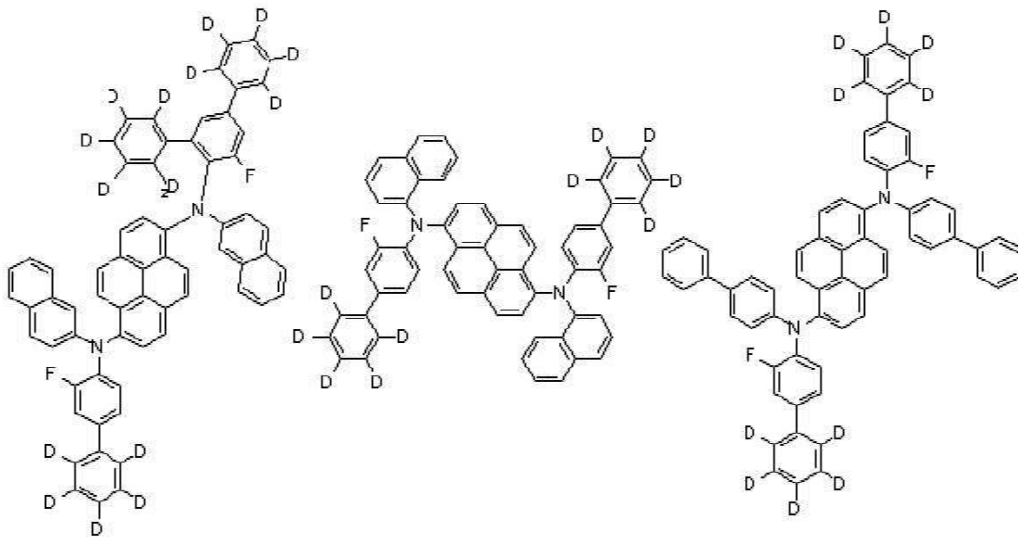
[0067]
- 22 -

[0068]

BD78

BD79

BD80



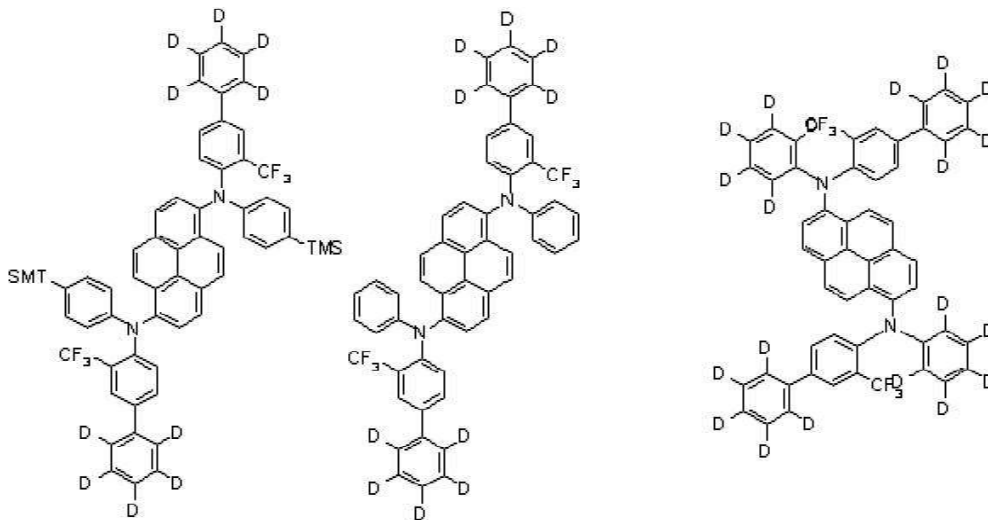
[0069]

[0070]

BD81

BD82

BD83



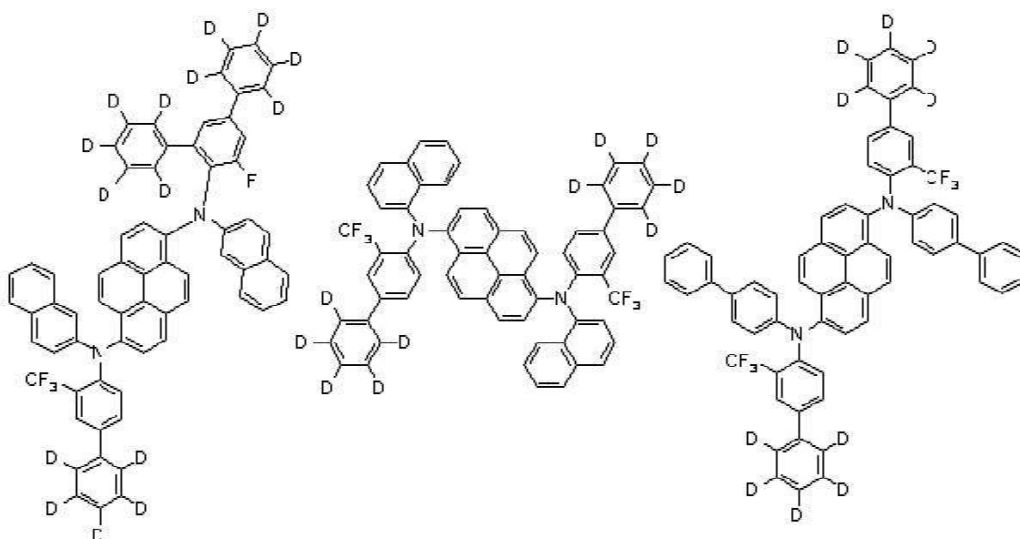
[0071]

[0072]

BD84

BD85

BD86



[0073]

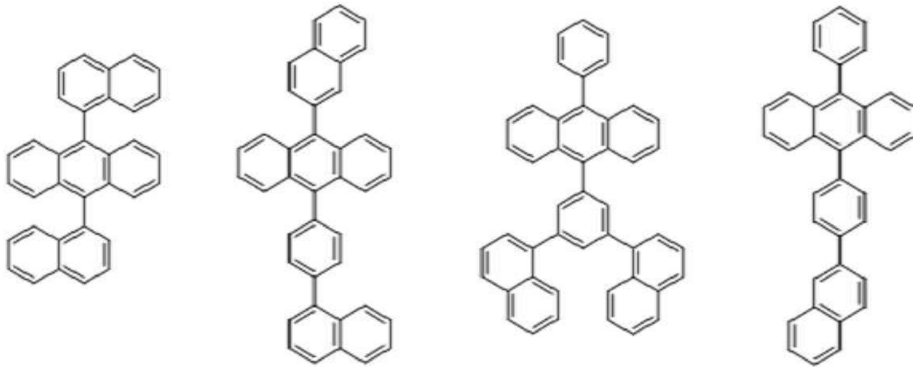
[0074] BD87 BD88 BD89

[0075] 또한 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 해결하기 위하여, 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 개재된 상기 화학식 (1)에 따른 피렌계 화합물이 함유된 층을 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다.

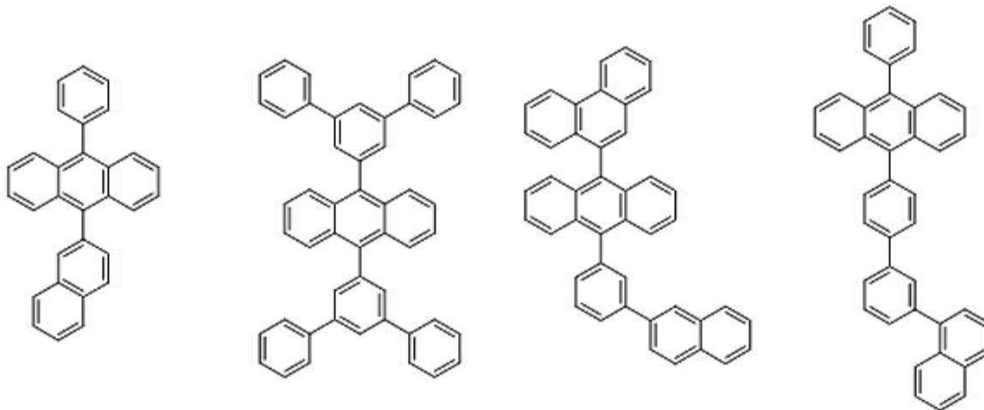
[0076] 본 발명의 일실시예에 의하면, 본 발명에 따른 피렌계 화합물은 상기 애노드 및 캐소드 사이의 발광층에 포함되는 것이 바람직하다.

[0077] 또한 본 발명의 다른 일실시예에 의하면, 상기 애노드 및 캐소드 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자수송층, 전자주입층 및 전자저지층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.

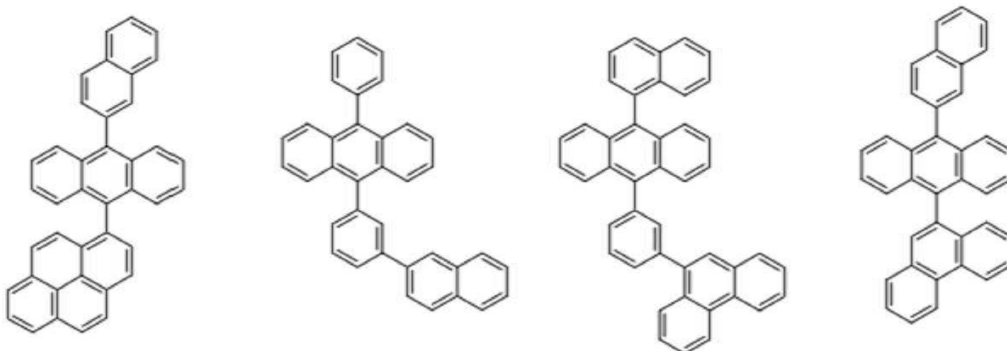
[0078] 또한 본 발명의 또 다른 일실시예에 의하면, 상기 발광층은 하기 화학식 BH1 내지 BH39의 화합물 중 어느 하나 이상의 화합물을 더 포함할 수 있다.



[0079] BH01 BH02 BH03 BH04



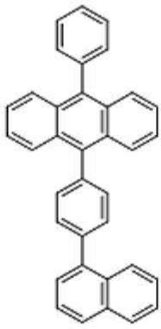
[0081] BH05 BH06 BH07 BH08



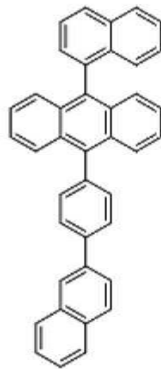
[0083]

[0084]

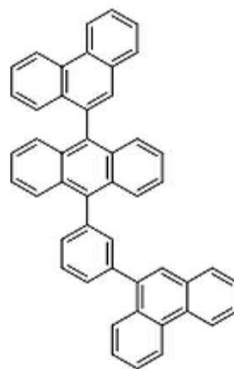
BH09



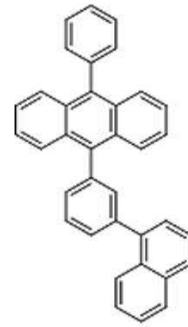
BH10



BH11



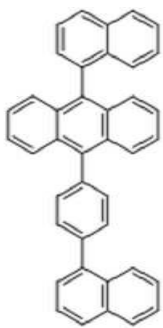
BH12



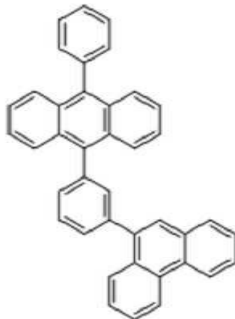
[0085]

[0086]

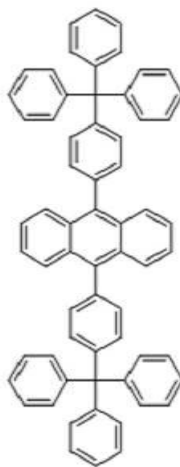
BH13



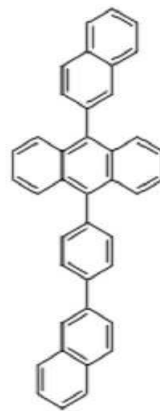
BH14



BH15



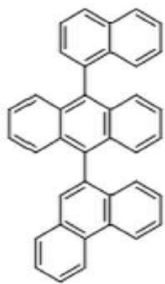
BH16



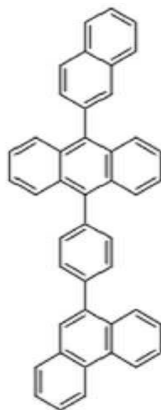
[0087]

[0088]

BH17



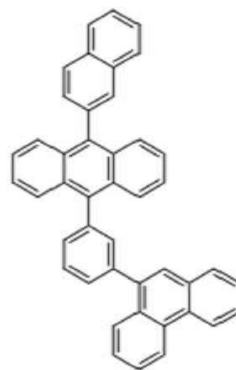
BH18



BH19



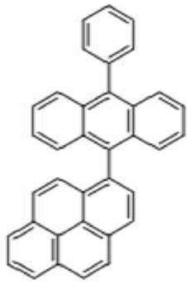
BH20



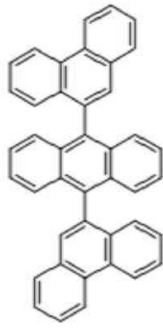
[0089]

[0090]

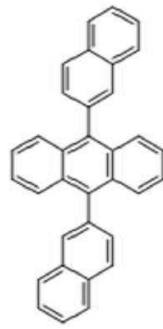
BH21



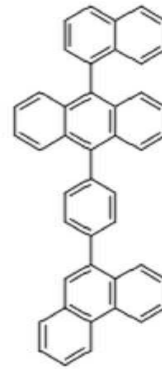
BH22



BH23



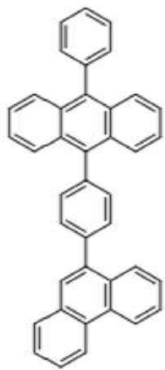
BH24



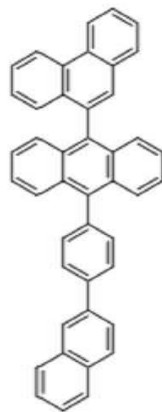
[0091]

[0092]

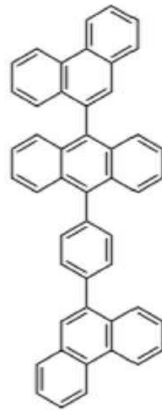
BH25



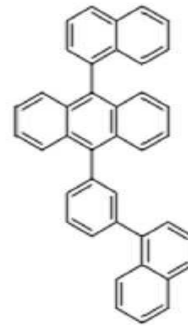
BH26



BH27



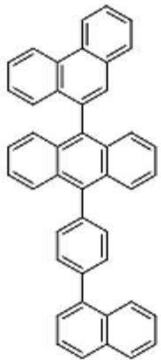
BH28



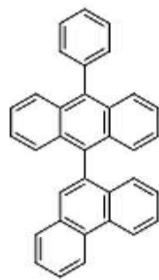
[0093]

[0094]

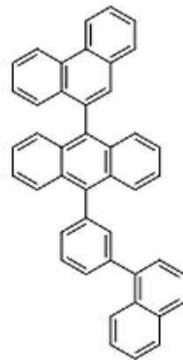
BH29



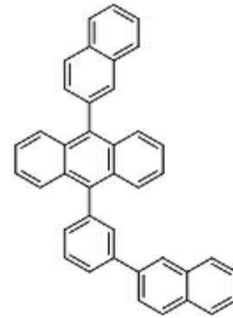
BH30



BH31

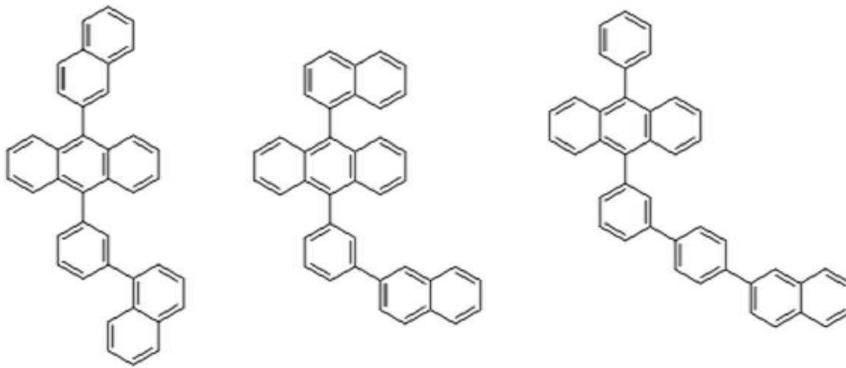


BH32



[0095]

[0096] BH33 BH34 BH35 BH36



[0097]

[0098] BH37 BH38 BH39

[0099] 또한 본 발명의 다른 일실시예에 의하면, 상기 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 발광층, 전자수송층, 전자 주입층 및 전자저지층 중 적어도 한층 이상이 용액공정에 의하여 형성되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자를 제공한다.

[0100] 또한 본 발명이 또 다른 일실시예에 의하면, 상기 발광층은 상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 1종 이상 더 포함하거나 또는 1931 CIE(x,y)의 x와 y의 합이 0.3 이상인 1종 이상의 화합물을 더 포함할 수 있다.

[0101] 또한 본 발명의 일실시예에 따른 유기전계발광소자는 표시소자, 디스플레이 소자 및 단색 또는 백색 조명용 소자 등에 사용될 수 있다.

효 과

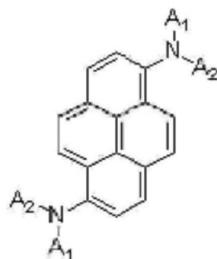
[0102] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 (1)의 화합물을 유기물층에 포함하는 유기전계발광소자는 청색의 색순도가 우수하며, 수명특성이 우수하기 때문에 디스플레이 및 조명 등에 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0103] 본 발명에 따른 발광 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 피렌의 아민유도체에 중수소 및 할로젠이 치환되어 있음으로 인해서 색순도 및 수명 특성을 동시에 향상시킬 수 있다는 것을 특징으로 한다.

[0104] 또한 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 애노드; 캐소드; 및 상기 화학식 (1)로 표시되는 피렌계 화합물을 함유하는 층을 애노드와 캐소드 사이에 포함하는 것이 특징이며, 상기 청색 발광 화합물의 색순도가 우수하기 때문에 디스플레이 및 조명 등에 광범위하게 적용될 수 있는 장점이 있다.

[0105] 구체적으로 본 발명에 따른 피렌계 화합물은 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물인 것이 특징이다.



[0106] (1)

[0107] (상기 식에서, A₁과 A₂는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기이며,

- [0108] 상기 A₁과 A₂의 치환기는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 24의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 알콕시기, 시아노기, 할로젠기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 40의 게르마늄, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 보론, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 실릴기, 중수소로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고,
- [0109] 이때, 상기 화학식 (1)은 적어도 하나 이상의 중수소와 적어도 하나 이상의 할로젠을 포함함)
- [0110] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 A1 또는 A2는 치환 또는 비치환된 페닐, 나프틸, 피리딘, 페난트릴, 바이페닐 또는 터페닐인 것이 바람직하다.
- [0111] 또한 본 발명의 다른 일실시예에 의하면, 상기 A1 또는 A2의 치환기는 할로젠을 포함하는 것이 바람직하며, 상기 할로젠은 플루오르(F)인 것이 더욱 바람직하다.
- [0112] 또한 본 발명의 다른 일실시예에 의하면, 상기 피렌계 화합물은 상기 화학식 (BD1) 내지 (BD89)로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0113] 본 발명에서 사용되는 치환기인 알킬기의 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, iso-아밀기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 스테아릴기, 트리클로로메틸기, 트리플루오르메틸기 등을 들 수 있으며, 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 중수소원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 실릴기 (이 경우 "알킬실릴기"라 함), 치환 또는 비치환된 아미노기 (-NH₂, -NH(R), -N(R')(R'')), R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며, 이 경우 "알킬아미노기"라 함), 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 탄소수 1 내지 20의 알키닐기, 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 6 내지 60의 아릴알킬기, 탄소수 4 내지 40의 헤테로아릴기 또는 탄소수 4 내지 40의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.
- [0114] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 시클로알킬기의 구체적인 예로는, 시클로 프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 아다만틸기 등을 들 수 있으며 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0115] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부틸옥시기, sec-부틸옥시기, 펜틸옥시기, iso-아밀옥시기, 헥실옥시기 등을 들 수 있으며, 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0116] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 할로젠기의 구체적인 예로는 플루오르(F), 클로린(Cl), 브롬(Br)등을 들 수 있다.
- [0117] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기의 구체적인 예로는 페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-에틸페닐기, o-비페닐기, m-비페닐기, p-비페닐기, 4-메틸비페닐기, 4-에틸비페닐기, o-터페닐기, m-터페닐기, p-터페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-메틸나프틸기, 2-메틸나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 피레닐기, 플루오레닐기, 테트라히드로나프틸기 등과 같은 방향족 그룹을 들 수 있으며, 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0118] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기의 구체적인 예로는 피리디닐기, 피리미디닐기, 트리아지닐기, 인돌리닐기, 퀴놀린닐기, 피롤리디닐기, 피페리디닐기, 모폴리디닐기, 피페라디닐기, 카바졸릴기, 옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 치아졸릴기, 치아디아졸릴기, 벤조치아졸릴기, 트리아졸릴기, 이미다졸릴기 또는 벤조이미다졸기 등이 있으며, 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환가능하다.
- [0119] 한편 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 애노드; 캐소드; 및 애노드와 캐소드 사이에 개재된 상기 화학식 (1)에 따른 피렌계 화합물이 함유된 층을 포함하는 것이 특징이다. 이때, 본 발명의 일구현예에 따른 피렌계 화합물은 상기 애노드 및 캐소드 사이의 발광층에 포함되는 것이 바람직하며, 상기 애노드 및 캐소드 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 전자저지층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.

- [0120] 또한 본 발명의 다른 일실시예에 의하면, 상기 발광층은 상기 화학식 BH1 내지 BH39의 화합물 중 어느 하나 이상의 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0121] 또한 본 발명의 다른 일실시예에 의하면, 상기 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 전자저지층 중 적어도 한층 이상이 용액공정에 의하여 형성되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자를 제공한다.
- [0122] 또한 본 발명이 또 다른 일실시예에 의하면, 상기 발광층은 상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 1종 이상 더 포함하거나 또는 1931 CIE(x,y)의 x와 y의 합이 0.3 이상인 1종 이상의 화합물을 추가로 포함할 수 있다.
- [0123] 구체적인 예로서, 정공수송층(HTL: Hole Transport Layer)이 추가로 적층되어 있고, 상기 캐소드와 상기 유기발광층 사이에 전자수송층(ETL: Electron Transport Layer)이 추가로 적층되어 있는 것일 수 있는데, 상기 정공수송층은 애노드로부터 정공을 주입하기 쉽게 하기 위하여 적층되는 것으로서, 상기 정공수송층의 재료로는 이온화 포텐셜이 작은 전자공여성 분자가 사용되는데, 주로 트리페닐아민을 기본골격으로 하는 디아민, 트리아민 또는 테트라아민 유도체가 많이 사용되고 있다.
- [0124] 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(a-NPD) 등을 사용할 수 있다.
- [0125] 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 않고 사용할 수 있으며, 예를 들어 하기 화학식으로 열거되어 있는 CuPc 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA, m-MTDATA 등을 사용할 수 있다.
- [0126] 또한, 본 발명에 따른 유기전계발광소자에 사용되는 상기 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 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있음은 물론이며, 예를 들어, 옥사디아졸 유도체인 PBD, BMD, BND 또는 Alq₃ 등을 사용할 수 있다.
- [0127] 한편 상기 전자수송층의 상부에는 캐소드로부터의 전자 주입을 용이하게 해주어 궁극적으로 파워효율을 개선시키는 기능을 수행하는 전자주입층(EIL: Electron Injecting Layer)을 더 적층시킬 수도 있는데, 상기 전자주입층 재료 역시 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다.
- [0128] 본 발명의 일실시예에 따른 유기전계발광소자는 표시소자, 디스플레이 소자 및 단색 또는 백색 조명용 소자 등에 사용될 수 있다.
- [0129] 도 1은 본 발명의 유기전계발광 소자의 구조를 나타내는 단면도이다. 본 발명에 따른 유기발광 다이오드는 애노드(20), 정공수송층(40), 유기발광층(50), 전자수송층(60) 및 캐소드(80)를 포함하며, 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.
- [0130] 도 1을 참조하여 본 발명의 유기전계발광소자 및 그 제조 방법에 대하여 살펴보면, 다음과 같다. 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 유기 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.
- [0131] 상기 애노드(20) 전극 상부에 정공 주입층 물질을 진공열 증착, 또는 스프인 코팅하여 정공주입층(30)을 형성한다. 그 다음으로 상기 정공주입층(30)의 상부에 정공수송층 물질을 진공 열증착 또는 스프인 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 스프인 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 사용되

는 정공 저지 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자수송능력을 가지면서 발광 화합물보다 높은 이온화 포텐셜을 가져야 하며 대표적으로 BA1q, BCP, TPBI 등이 사용될 수 있다.

[0132] 이러한 정공저지층 위에 전자수송층(60)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법을 통해 증착한 후에 전자주입층(70)을 형성하고 상기 전자주입층(70)의 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 열증착하여 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.

[0133] 이하, 본 발명을 하기 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다.

[0134] **실시예 1: 화합물 BD51의 합성**

[0135] 실시예 1-(1) : 2,4-비스(페닐-d₅)-6-플루오로아닐린의 합성

[0136] 1L 둥근 바닥 플라스크에 2,4-다이브로모-6-플루오로아닐린 30 g(111.56 mmol), 페닐보론산-d₅ 31.2 g(245.44 mmol), 탄산칼륨(K₂CO₃) 61.9 g(446.27 mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 (Pd(PPh₃)₄) 2.6 g(2.20 mmol), 물 120mL, 톨루엔 300ml 및 테트라하이드로퓨란 300mL를 투입하고 24시간 동안 환류시켰다. 반응이 종결되면, 반응의 결과물을 층 분리하여 수층을 제거하고 유기층을 분리하여 감압농축한 후, 헥산과 디클로로메탄을 전개 용매로 사용하여 칼럼크로마토그래피로 분리하여 얻은 고체를 건조한 결과, 24.2 g 수율 79.4%의 흰색 고체를 얻었다.

[0137] 실시예 1-(2): N-[2,4-비스(페닐-d₅)-6-플루오로벤조]-N'-(바이페닐-4-일) 아민의 합성

[0138] 250mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 실시예 1-(1)에서 제조된 2,4-비스(페닐-d₅)-6-플루오로아닐린 20.0 g(73.16 mmol), 4-브로모비페닐 17.90 g(76.82 mmol), 팔라듐 아세테이트 {Pd(OAc)₂} 0.33 g (1.46 mmol), 소듐 터셔리 부톡사이드 14.06 g (146.32 mmol), 2,2'-비스 디페닐포스피노-1,1'-바이나프틸 0.91 g (1.46 mmol) 및 톨루엔 180ml를 투입하고 24시간 동안 환류시켰다. 반응이 종결되면, 뜨거운 상태에서 여과한 뒤 톨루엔을 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리한 후 디클로로메탄에 녹인 뒤 헥산을 첨가하여 결정을 석출시켜 여과 후 건조하여 건조한 결과, 23.1 g 수율 70.7%의 흰색 고체를 얻었다.

[0139] 실시예 1-(3): BD51의 합성

[0140] 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 실시예 1-(2)에서 제조된 N-[2,4-비스(페닐-d₅)-6-플루오로벤조]-N'-(바이페닐-4-일)아민 23.7 g(53.33 mmol), 다이브로모피리렌 8 g(22.22 mmol), 팔라듐 아세테이트 {Pd(OAc)₂} 0.10 g (0.44 mmol), 소듐 터셔리 부톡사이드 8.54 g (88.89 mmol), 트리 터셔리 부틸포스핀 0.18 g (0.89 mmol) 및 톨루엔 300ml를 투입하고 24시간 동안 환류시켰다. 반응이 종결되면, 온도를 상온으로 내리고 결정이 생성되면 결정을 여과한다. 여과된 결정을 톨루엔에 녹이고 에탄올을 첨가하여 결정을 석출시켜 여과 후 건조하여 건조한 결과, 9.5 g (수율40.7%) 연노란색 고체를 얻었다.

[0141] MS(MALDI-TOF): m/z 1048[M]⁺

[0142] **실시예 2: 화합물 BD83의 합성**

[0143] 실시예 1-(1)에서 2,4-다이브로모-6-플루오로아닐린 대신 4-브로모- 2-플루오로아닐린을 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법으로 합성하여 BD83 3.7g (수율32%)을 연노랑색 고체 상태로 얻었다.

[0144] MS(MALDI-TOF): m/z 886[M]⁺

[0145] **실시예 3: 화합물 BD1의 합성**

[0146] 실시예 1-(2)에서 4-비스(페닐-d₅)-6-플루오로아닐린, 4-브로모바이페닐 대신 4-플루오로아닐린, 브로모벤젠-d₅를 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법으로 합성하여 BD1 1.8g(수율29%)을 연노랑색 고체 상태로 얻었다.

[0147] MS(MALDI-TOF): m/z 582[M]⁺

[0148] **실시예 4: 화합물 BD39의 합성**

[0149] 실시예 1-(1)에서 페닐보론산-d₅, 1-(2)에서 4-브로모바이페닐 대신 p-톨릴보론산, 브로모벤젠-d₅를 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법으로 합성하여 BD39 1.2g(수율11%)를 연노랑색 고체 상태로 얻었다.

[0150] MS(MALDI-TOF): m/z 942[M]⁺

[0151] **실시예 5: 화합물 BD78의 합성**

[0152] 실시예 1-(1)에서 2,4-다이브로모-6-플루오로아닐린), 1-(2)에서 4-브로모바이페닐 대신 4-브로모-2-플루오로아닐린, 1-브로모-4-(트리메틸 실릴)벤젠을 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법으로 합성하여 BD78 1.6g(수율 18%)을 연노랑색 고체 상태로 얻었다.

[0153] MS(MALDI-TOF): m/z 878[M]⁺

[0154] **실시예 6: 화합물 BD27의 합성**

[0155] 실시예 1-(2)에서 2,4-비스(페닐-d₅)-6-플루오로아닐린, 4-브로모바이페닐 대신 3-플루오로아닐린, 브로모벤젠-d₅를 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법으로 합성하여 BD27 3.1g(수율43%)을 연노랑색 고체 상태로 얻었다.

[0156] MS(MALDI-TOF): m/z 582[M]⁺

[0157] **실험예 : 유기전계발광소자의 제조**

[0158] ITO 글래스의 발광면적이 2mm×2mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 ITO 글래스를 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1×10⁻⁷ torr가 되도록 한 후 상기 ITO 위에 CuPc(800 Å), α-NPD(300 Å) 순으로 성막한 후 실시예 1-(3)에서 제조된 BH1 + BD51 화합물 3%를 혼합하여 성막(250Å)한 다음 Alq₃(350 Å), LiF (5 Å), Al (500 Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다. 상기 유기전계발광소자의 발광특성은 0.4mA에서 측정하였다.

[0159] 상기 실험과정에서, BD51 대신 하기 [표 1]에 기재된 것을 이용한 것 이외에는 동일하게 유기전계발광소자를 제작하였으며, 상기 유기전계발광소자의 발광특성은 0.4mA에서 측정하였다.

[0160] **비교예 1 - 2**

[0161] 상기 실험예에 사용된 화합물을 BD51 대신 BD90 및 BD91을 사용한 것 이외에는 동일하게 유기전계발광소자를 제작하였으며, 상기 유기전계발광소자의 발광특성은 0.4mA에서 측정하였다. 상기 BD90 및 BD91의 구조는 다음과 같다.

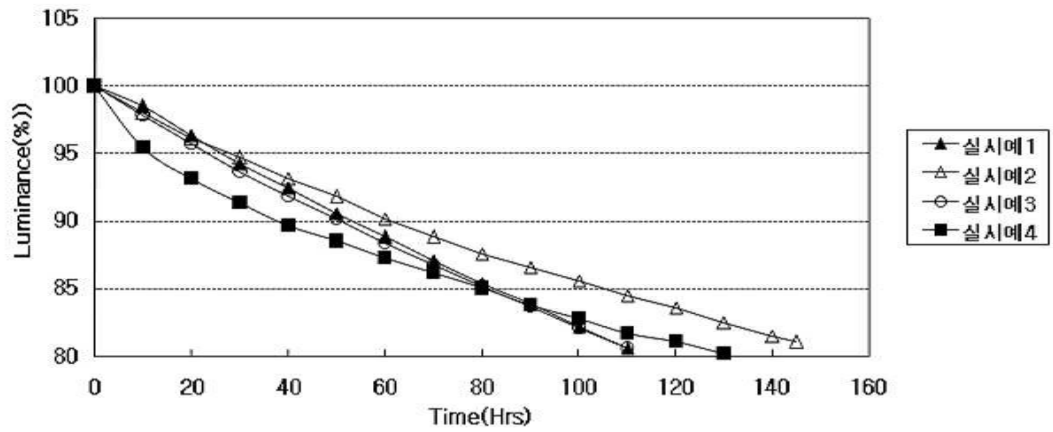
휘도 변화(T80)를 나타낸 그래프이다.

도면

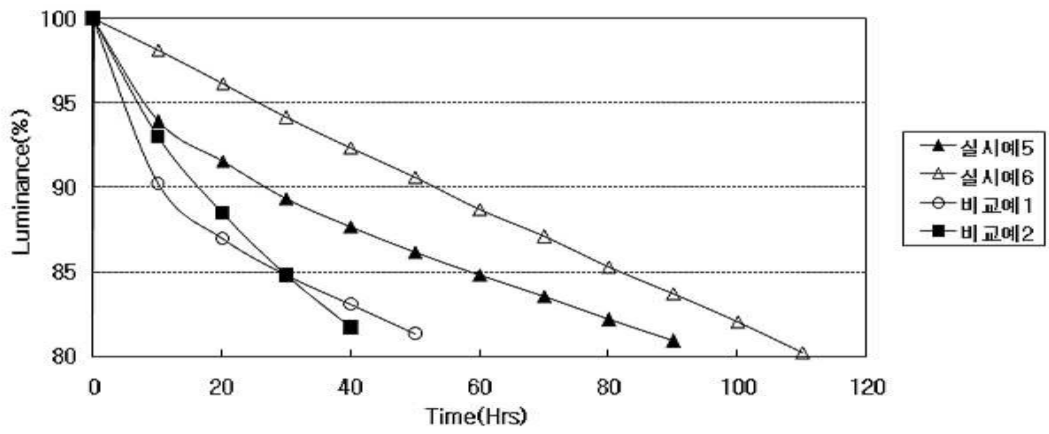
도면1

80
70
60
50
40
30
20
10

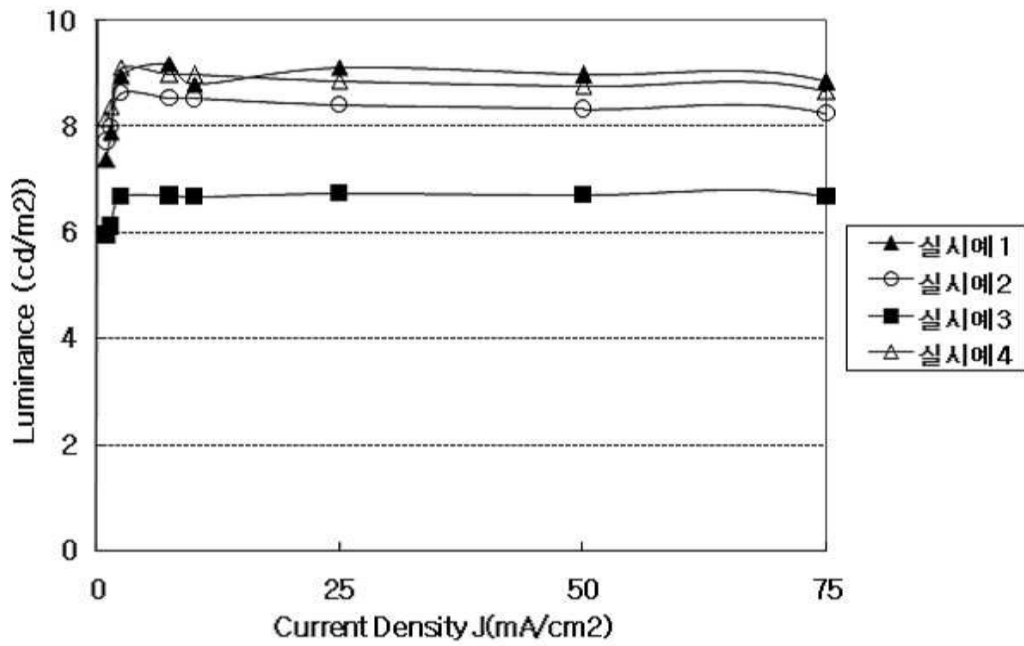
도면2



도면3



도면4



도면5

