



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0047210
(43) 공개일자 2008년05월28일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0117251

(22) 출원일자 2006년11월24일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 매탄동 416

(72) 발명자

신동우

서울 강남구 역삼2동 역삼 푸르지오 103-1103

한은실

경기 용인시 기흥구 농서동 삼성종합기술원 유기 EL STU

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

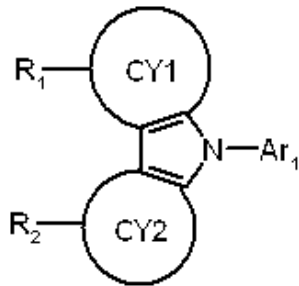
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 유기 발광 화합물 및 이를 구비한 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 이를 구비한 유기 발광 소자에 관한 것이다:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중, CY1, CY2, Ar₁, R₁ 및 R₂은 발명의 상세한 설명을 참조한다. 상기 화합물을 이용하면 낮은 구동 전압, 우수한 효율, 색순도 및 휘도를 갖는 유기 발광 소자를 얻을 수 있다.

대표도 - 도1a

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공주입층
제1전극

(72) 발명자

백운중

경기 용인시 기흥구 공세동 삼성종합기술원 기숙사
A동 206호

류이열

경기 용인시 상현동 금호베스트빌아파트 252동
1501호

권오현

서울 송파구 잠실6동 장미아파트 22동 703호

김명숙

경기 수원시 영통구 영통동 벽적골8단지두산아파트
802-606

최병기

경기 화성시 태안읍 반월리 860 현대타운아파트
301-1202

손준모

경기 용인시 기흥구 보정동 성호 샤인일즈 112-802

손영목

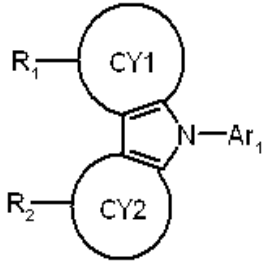
경기 화성시 태안읍 진안리 주공그린빌 1104-902

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물:

<화학식 1>



상기 식에서 CY1 및 CY2 는 서로 독립적으로 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리이며;

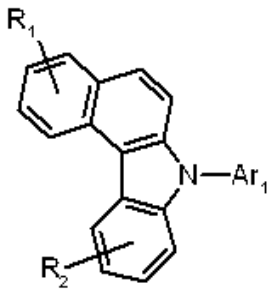
Ar₁은 치환 또는 비치환된 C₃₁-C₁₀₀아릴기이며;

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기 또는 -N(Z₁)(Z₂) 또는 -Si(Z₃)(Z₄)(Z₅)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ 및 Z₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기이며, 단, 상기 CY1 및 CY2가 동시에 벤젠 고리인 경우는 제외한다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물:

<화학식 2>



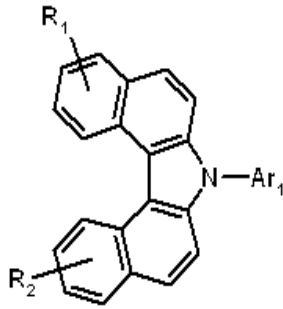
상기 식에서 Ar₁은 치환 또는 비치환된 C₃₁-C₁₀₀아릴기이며;

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기 또는 -N(Z₁)(Z₂) 또는 -Si(Z₃)(Z₄)(Z₅)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ 및 Z₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물:

<화학식 3>



상기 식에서 Ar₁은 치환 또는 비치환된 C₃₁-C₁₀₀아릴기이며;

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기 또는 -N(Z₁)(Z₂) 또는 -Si(Z₃)(Z₄)(Z₅)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ 및 Z₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기이다.

청구항 4

제1항 내지 3항에 있어서, 상기 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이클로알킬기 및 헤테로사이클로알킬기의 치환기가, -F; -Cl; -Br; -CN; -NO₂; -OH; 비치환 또는 -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₁-C₅₀알킬기; 비치환 또는 -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₁-C₅₀알콕시기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기, C₁-C₅₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₆-C₅₀아릴기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기, C₁-C₅₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기, C₁-C₅₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기; 비치환 또는 C₁-C₂₀알킬기, C₁-C₂₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기 및 -N(Z₉)(Z₁₀)으로 표시되는 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 상기 Z₉ 및 Z₁₀은 서로 독립적으로 수소; C₁-C₅₀알킬기; 또는 C₁-C₅₀알킬기로 치환된 C₆-C₅₀아릴기인 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 5

제1항 내지 3항에 있어서, 상기 Ar₁은, 디(C₆-C₅₀아릴)벤조[k]플로란세닐기, (C₁₁-C₅₀아릴)벤조[k]플로란세닐기, (펜타 C₆-C₅₀아릴)페닐기, (C₁₃-C₅₀아릴)터페닐기, 9,9-디(C₁₂-C₅₀아릴)플루오레닐기, (C₁₅-C₅₀아릴)플로란세닐기, , 9-(C₆-C₅₀아릴)-10-(C₁₁-C₅₀아릴)안트릴기, (C₁₃-C₅₀아릴)나프타세닐기, (C₁₇-C₅₀아릴)안트릴기, ((C₁₁-C₅₀아릴)나프틸)나프틸기, (C₆-C₅₀아릴)섹시페닐기, 터(디(C₆-C₅₀아릴)플루오레닐기, 비스(비페닐렌)-9,9-디(C₆-C₅₀아릴)플루오레닐기, (C₁₁-C₅₀아릴)벤조[j]플로란세닐기, (C₂₃-C₅₀아릴)펜타레닐기, , (C₂₂-C₅₀아릴)인데닐기, (C₂₁-C₅₀아릴)나프틸기, , (C₁₉-C₅₀아릴)비페닐레닐기, , (C₇-C₅₀아릴)안트릴기, , (C₂₁-C₅₀아릴)아즈레닐기, , (C₁₉-C₅₀아릴)헵타레닐기, , (C₁₉-C₅₀아릴) 아세나프틸레닐기, , (C₁₈-C₅₀아릴)페나레닐기, , (C₁₈-C₅₀아릴)플루오레닐기, , (C₁₆-C₅₀아릴)메틸안트릴기, (C₁₇-C₅₀아릴)페난트레닐기, (C₁₇-C₅₀아릴)피레닐기, (C₁₃-C₅₀아릴)크리세닐기, (C₉-C₅₀아릴)피세닐기, (C₁₃-C₅₀아릴)페릴레닐기, (C₉-C₅₀아릴)펜타페닐기, (C₉-C₅₀아릴)펜타세닐기, (C₇-C₅₀아릴)테트라페닐레닐기, (C₅-C₅₀아릴)헥사페닐기, (C₅-C₅₀아릴)헥사세닐기, (C₅-C₅₀아릴)루비세닐기, (C₇-C₅₀아릴)코로네닐기, (C₅-C₅₀아릴)트리나프틸레닐기, (C₅-C₅₀아릴)헵타페닐기, (C₅-C₅₀아릴)헵타세닐기, (C₁₈-C₅₀아릴)플루오레닐기, (C₅-C₅₀아릴)피란

트레닐기, (C₅-C₅₀아릴)오바레닐기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 6

제1항 내지 3항에 있어서, 상기 Ar₁은, 7, 12-디페닐벤조[k]플로란세닐기, (펜타페닐)페닐기, 9,9-디(1-비페닐)플루오레닐기, 7,8,9,10-테트라페닐플로란세닐기, 9-(4'-비페닐-4-yl)-10-페닐안트릴기, 5,6,11,12-테트라페닐나프타세닐기, 9,10-디(2-나프틸)안트라세닐기, 4-(1-비페닐)-1,1-비나프틸기, 6-(터페닐)크리세닐기, 4-섹시페닐기, 터(9.9-디(C₆-C₅₀아릴)플루오레닐기, 2.7-비스(비페닐렌)-9.9-디(C₆-C₅₀아릴)플루오레닐기, 12-(비페닐-2-일)벤조[j]플로란기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 7

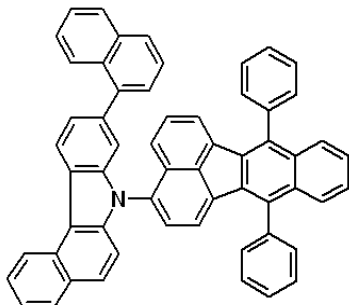
제1항 내지 3항에 있어서, 상기 R₁ 및 R₂ 는 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₅₀알킬기, C₁-C₅₀알콕시기, 페닐기, 톨일기, 비페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 비페닐레닐기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 메틸안트릴기, 페난트레닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페틸레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 플루오레닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 카르바졸릴기, 티오펜릴기, 인돌릴기, 푸리닐기, 벤즈이미다졸릴기, 퀴놀리닐기, 벤조티오펜릴기, 파라티아지닐기, 피롤릴기, 피라졸릴기, 이미다졸릴기, 이미다졸리닐기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기, 트리아졸릴기, 테트라졸릴기, 옥사디아졸릴기, 피리디닐기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 티안트레닐기(thianthrenyl), 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 옥시라닐기, 피롤리디닐기, 피라졸리디닐기, 이미다졸리디닐기, 피페리디닐기, 피페라지닐기, 모르폴리닐기, 디(C₆-C₅₀아릴)아미노기, 디(C₆-C₅₀아릴)아미노페닐기, 트리(C₆-C₅₀아릴)실릴기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 8

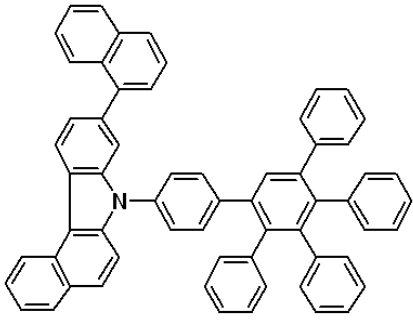
제1항 내지 3항에 있어서, 상기 R₁ 및 R₂ 는 서로 독립적으로, 메틸, 메톡시, 페닐기, 톨일기, 나프틸기, 안트라세닐기, 피레닐기, 페난트레닐기, 플루오레닐기, 이미다졸리닐기, 인돌릴기, 퀴놀리닐기, 디페닐아미노기, 2,3-디-p-톨일아미노페닐기, 나프틸페닐아미노기, 디나프틸아미노기 및 트리페닐실릴기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 9

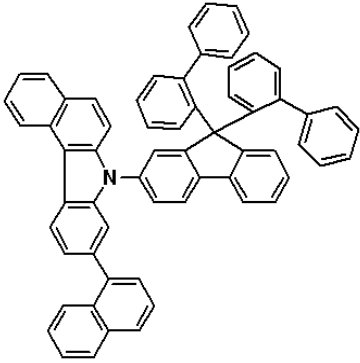
제1항 내지 3항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 4 내지 19 로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물:



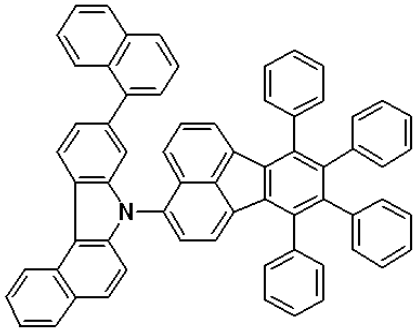
<화학식 4>



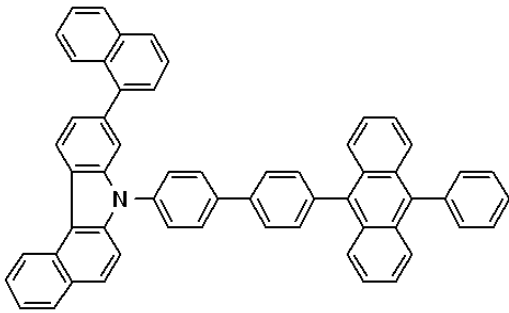
<화학식 5>



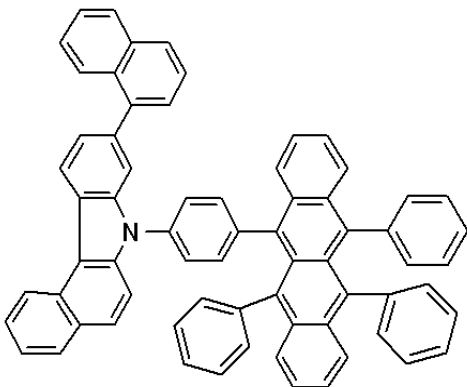
<화학식 6>



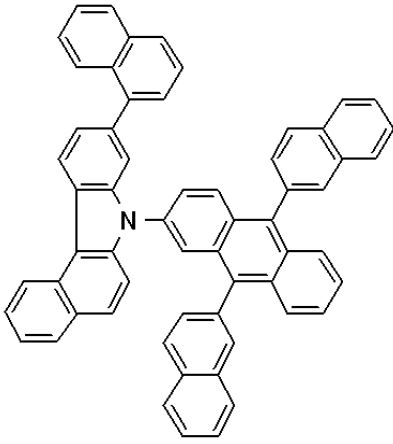
<화학식 7>



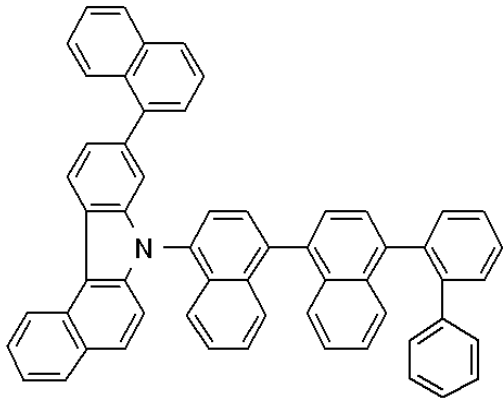
<화학식 8>



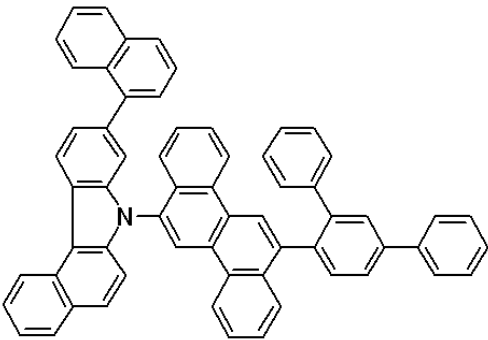
<화학식 9>



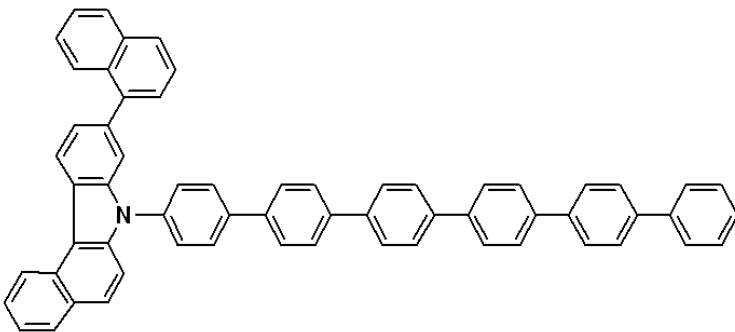
<화학식 10>



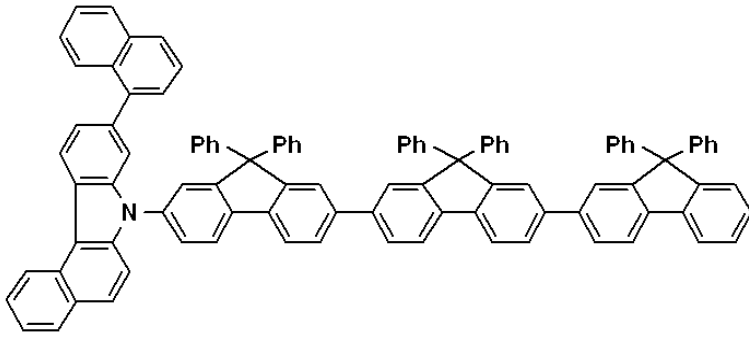
<화학식 11>



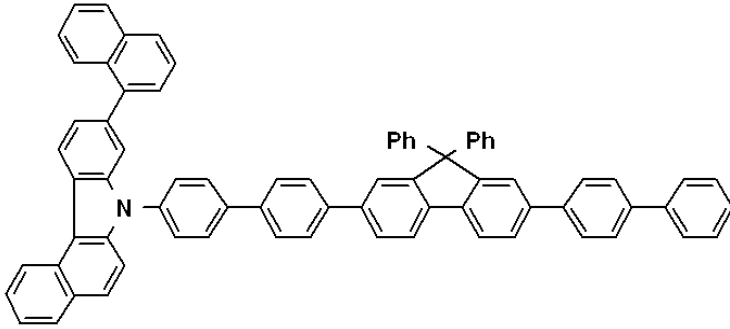
<화학식 12>



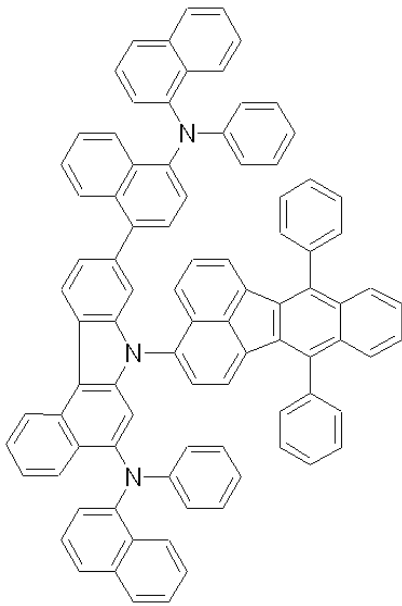
<화학식 13>



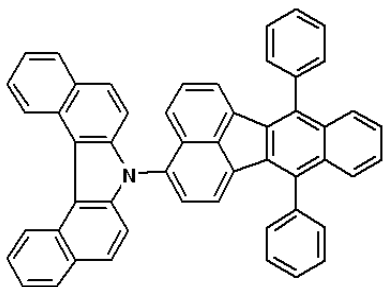
<화학식 14>



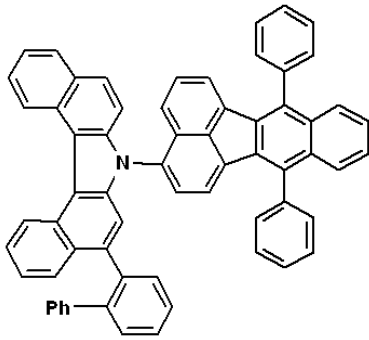
<화학식 15>



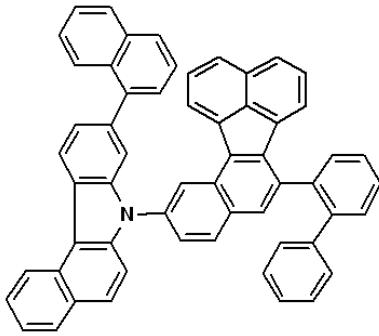
<화학식 16>



<화학식 17>



<화학식 18>



<화학식 19>

청구항 10

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기막이 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 유기막이 발광층, 정공주입층 또는 정공수송층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 13

제 11 항에 있어서, 상기 발광층이 적색, 녹색, 청색 또는 백색을 포함하는 인광 또는 형광 도펀트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 인광 도펀트가 Ir, Pt, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb 및 Tm으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 유기 금속 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 15

제10항에 있어서, 상기 소자가 제1전극/정공주입층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극, 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극 또는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 16

제1전극을 형성시키는 단계;

상기 제1전극 상부에 제 1 항 내지 9 항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 유기 박막을 형성하는 단계; 및
상기 유기 박막 상부에 제2전극을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 상기 유기 박막의 형성방법이 습식 방사 또는 열전사 방법인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 상기 습식 방사 방법이 증착, 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅 및 스프레이 프린팅으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <4> 본 발명은 유기 발광 화합물 및 이를 구비한 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 우수한 전기적 특성, 열 안정성 및 광화학 안정성(photochemical stability)을 가지며, 유기 발광 소자 적용시, 낮은 구동 전압, 우수한 효율 색순도 및 휘도 특성을 나타낼 수 있는 유기 발광 화합물과 상기 화합물을 포함한 유기막을 채용한 유기 발광 소자에 관한 것이다. 발광 소자(light emitting device)는 자발광형 소자로 시야각이 넓으며 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점을 가지고 있다. 상기 발광 소자에는 발광층(emitting layer)에 무기 화합물을 사용하는 무기 발광 소자와 유기 화합물을 사용하는 유기 발광 소자(Organic Light Emitting Device : OLED)가 있는데, 유기 발광 소자는 무기 발광 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구가 이루어지고 있다.
- <5> 유기 발광 소자는 일반적으로 애노드/유기 발광층/캐소드의 적층구조를 가지며, 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/캐소드 또는 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/캐소드 등과 같은 다양한 구조도 가질 수 있다.
- <6> 유기 발광 소자에 사용하는 물질은 유기막의 제조 방법에 따라 진공증착성 물질과 용액도포성 물질로 나눌 수 있다. 진공 증착성 물질은 500℃이하에서 10⁻⁶ torr 이상의 증기압을 가질 수 있어야 하며 주로 분자량 1200 이하의 저분자 물질이 바람직하다. 용액 도포성 물질로는 용제에 대한 용해성이 높아서 용액으로 제조 가능하여야 하며 주로 방향족 또는 복소환을 포함한다.
- <7> 진공 증착 방법을 사용하여 유기 전계 발광 소자를 사용할 경우 진공 시스템의 사용으로 제조 비용이 증가하며 천연색 디스플레이용 픽셀을 제조하기 위해 웨도우 마스크를 사용할 경우 고해상도의 픽셀을 제조하기 어렵다. 이에 반해 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스핀 코팅과 같은 용액 도포법의 경우에는 제조가 용이하고 제조 비용이 저렴하며 웨도우 마스크를 사용할 경우보다 상대적으로 우수한 해상도를 얻을 수 있다.
- <8> 그러나, 용액 도포법에 사용할 수 있는 물질들의 경우 청색 발광 분자의 성능이 열적 안정성, 색순도 등의 측면에서 진공 증착법에 사용할 수 있는 물질에 비해 열등하였다. 또한 상기 성능이 우수한 경우에도 유기막으로 제조한 다음 점차 결정화하여 결정의 크기가 가시광선 파장의 범위에 해당하여 가시광선을 산란시켜 백탁 현상을 보일 수 있으며 핀홀(pin hole) 등이 형성되어 소자의 열화를 초래하기 쉽다는 문제점이 있었다.
- <9> 일본 특허 공개번호 제1999-003782호에는 발광층 또는 정공주입층에 사용될 수 있는 화합물로서 2 개의 나프틸기로 치환된 안트라센이 개시되어 있다. 그러나, 상기 화합물은 용제 용해성이 미흡할 뿐만 아니라 이를 채용한 유기 발광 소자의 특성 등은 만족할 만한 수준에 이르지 못하였다.
- <10> 그러므로, 유기 발광 소자에 사용할 수 있는 화합물로서 유기막 형성 방법에 구애 받지 않고 우수한 유기막을 형성할 수 있는 화합물이 필요한 실정이다.

<11> 따라서, 열적 안정성 등이 우수하면서도 우수한 유기막의 생성이 가능한 청색 발광 화합물을 사용하여 우수한 구동 전압, 휘도, 효율 및 색순도 특성을 향상시킨 유기 전계 발광 소자의 개발이 여전히 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<12> 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명이 이루고자 하는 첫번째 기술적 과제는 용해성, 색순도 및 열 안정성이 우수한 유기 발광 화합물을 제공하는 것이다.

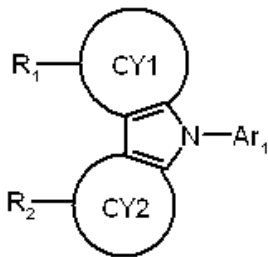
<13> 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 구동전압, 효율 및 휘도 특성이 향상된 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

<14> 본 발명이 이루고자 하는 세 번째 기술적 과제는 상기 유기 발광 화합물을 사용하여 유기 발광 소자를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<15> 상기 본 발명의 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 제1태양은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물을 제공한다:

<16> <화학식 1>



<17>
<18> 상기 식에서 CY1 및 CY2 는 서로 독립적으로 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리이며;

<19> Ar₁은 치환 또는 비치환된 C₃₁-C₁₀₀아릴기이며;

<20> R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기 또는 -N(Z₁)(Z₂) 또는 -Si(Z₃)(Z₄)(Z₅)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ 및 Z₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기이며,

<21> 단, 상기 CY1 및 CY2가 동시에 벤젠 고리인 경우는 제외한다.

<22> 상기 본 발명의 또 다른 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 제2태양은, 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기막이 전술한 바와 같은 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

<23> 상기 본 발명의 또 다른 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 제 3 태양은,

<24> 제1전극을 형성시키는 단계;

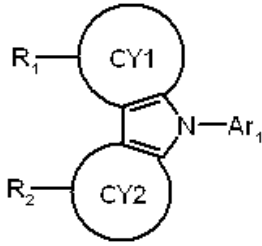
<25> 상기 제1전극 상부에 전술한 바와 같은 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 박막을 형성하는 단계; 및

<26> 상기 유기 박막 상부에 제2전극을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법을 제공한다.

<27> 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.

<28> 본 발명을 따르는 유기 발광 화합물은, 하기 화학식 1로 표시된다:

<29> <화학식 1>

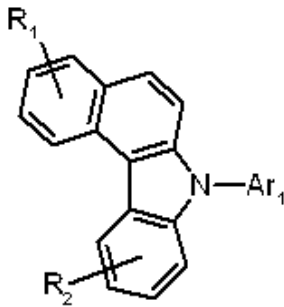


<30>
 <31> 상기 식에서 CY1 및 CY2 는 서로 독립적으로 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리이며;

<32> Ar₁은 치환 또는 비치환된 C₃₁-C₁₀₀아릴기이며;

<33> R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기 또는 -N(Z₁)(Z₂) 또는 -Si(Z₃)(Z₄)(Z₅)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ 및 Z₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기이며, 단, 상기 CY1 및 CY2가 동시에 벤젠 고리인 경우는 제외한다.

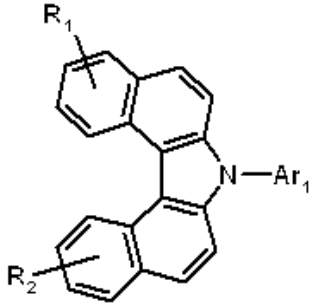
<34> 또한, 본 발명을 따르는 유기 발광 화합물은, 하기 화학식 2로 표시될 수 있다:<화학식 2>



<35>
 <36> 상기 식에서 Ar₁은 치환 또는 비치환된 C₃₁-C₁₀₀아릴기이며;

<37> R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기 또는 -N(Z₁)(Z₂) 또는 -Si(Z₃)(Z₄)(Z₅)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ 및 Z₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기이다. 또한, 본 발명을 따르는 유기 발광 화합물은, 하기 화학식 2로 표시될 수 있다:

<38> <화학식 3>



<39>

<40>

상기 식에서 Ar₁은 치환 또는 비치환된 C₃₁-C₁₀₀아릴기이며;

<41>

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기 또는 -N(Z₁)(Z₂) 또는 -Si(Z₃)(Z₄)(Z₅)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ 및 Z₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기이다.

<42>

상기 아릴기는 방향족 고리 시스템을 갖는 1가 그룹으로서, 2 이상의 고리 시스템을 포함할 수 있으며, 상기 2 이상의 고리 시스템은 서로 결합 또는 융합된 형태로 존재할 수 있다. 상기 헤테로아릴기는 상기 아릴기 중 하나 이상의 탄소가 N, O, S 및 P로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 치환된 그룹을 가리킨다. 한편, 사이클로알킬기는 고리 시스템을 갖는 알킬기를 가리키며, 상기 헤테로사이클로알킬기는 상기 사이클로알킬기 중 하나 이상의 탄소가 N, O, S 및 P로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 치환된 그룹을 가리킨다. 상기 화학식 1 내지 3 중, 상기 카바졸 유도체와 이에 연결된 아릴기는 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 열 안정성(thermal stability), 광화학 안정성(photochemical stability)을 증가시키는 역할을 하고, 상기 치환기인 R₁ 내지 R₂는 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 용해성 및 아모르퍼스(amorphous) 특성을 증가시켜 필름 형성 능력(film processibility)을 향상시키는 역할을 한다. 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물은 유기 발광 소자 중 제1전극과 제2전극 사이에 개재된 유기막을 이루는 물질로 적합하다. 상기 화학식 1 내지 3의 화합물은 유기 발광 소자의 유기막, 특히 발광층, 정공주입층 또는 정공수송층에 사용되기 적합하며 호스트 재료뿐만 아니라 도판트 재료로서도 사용된다.

<43>

상기 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이클로알킬기 및 헤테로사이클로알킬기가 치환될 경우, 이들의 치환기는, -F; -Cl; -Br; -CN; -NO₂; -OH; 비치환 또는 -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₁-C₅₀알킬기; 비치환 또는 -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₁-C₅₀알콕시기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기, C₁-C₅₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₆-C₅₀아릴기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기, C₁-C₅₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기, C₁-C₅₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기, C₁-C₅₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기 및 -N(Z₉)(Z₁₀)으로 표시되는 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 이 때, 상기 Z₉ 및 Z₁₀은 서로 독립적으로 수소; C₁-C₅₀알킬기; 또는 C₁-C₅₀알킬기로 치환된 C₆-C₅₀아릴기일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 Ar₁은, 디(C₆-C₅₀아릴)벤조[k]플로란세닐기, (C₁₁-C₅₀아릴)벤조[k]플로란세닐기, (펜타 C₆-C₅₀아릴)페닐기, (C₁₃-C₅₀아릴)터페닐기, 9,9-디(C₁₂-C₅₀아릴)플루오레닐기, (C₁₅-C₅₀아릴)플로란세닐기, 9-(C₆-C₅₀아릴)-10-(C₁₁-C₅₀아릴)안트릴기, (C₁₃-C₅₀아릴)나프타세닐기, (C₁₇-C₅₀아릴)안트릴기, ((C₁₁-C₅₀아릴)나프틸)나프틸기, (C₆-C₅₀아릴)섹시페닐기, 터(디(C₆-C₅₀아릴)플루오레닐기, 비스(비페닐렌)-9,9-디(C₆-C₅₀아릴)플루오레닐기, (C₁₁-C₅₀아릴)벤조[j]플로란세닐기, (C₂₃-C₅₀아릴)펜타레닐기, (C₂₂-C₅₀아릴)인덴닐기, (C₂₁-C₅₀아릴)나프틸기, (C₁₉-C₅₀아릴)비페닐레닐기, (C₇-C₅₀아릴)안트릴기, ,

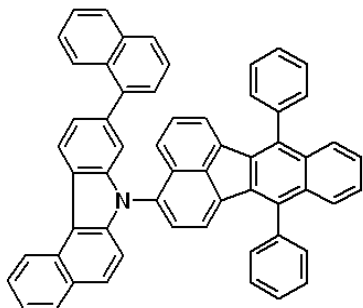
(C₂₁-C₅₀아릴)아즈레닐기, (C₁₉-C₅₀아릴)헵타레닐기, (C₁₉-C₅₀아릴) 아세나프틸레닐기, (C₁₈-C₅₀아릴)페나레닐기, (C₁₈-C₅₀아릴)플루오레닐기, (C₁₆-C₅₀아릴)메틸안트릴기, (C₁₇-C₅₀아릴)페난트레닐기, (C₁₇-C₅₀아릴)피레닐기, (C₁₃-C₅₀아릴)크리세닐기, (C₉-C₅₀아릴)피세닐기, (C₁₃-C₅₀아릴)페릴레닐기, (C₉-C₅₀아릴)펜타페닐기, (C₉-C₅₀아릴)펜타세닐기, (C₇-C₅₀아릴)테트라페닐레닐기, (C₅-C₅₀아릴)헥사페닐기, (C₅-C₅₀아릴)헥사세닐기, (C₅-C₅₀아릴)루비세닐기, (C₇-C₅₀아릴)코로네닐기, (C₅-C₅₀아릴)트리나프틸레닐기, (C₅-C₅₀아릴)헵타페닐기, (C₅-C₅₀아릴)헵타세닐기, (C₁₈-C₅₀아릴)플루오레닐기, (C₅-C₅₀아릴)피란트레닐기, (C₅-C₅₀아릴)오바레닐기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

<44> 본 명세서에 있어서, 상기 "유도체"란 용어는 상기 나열한 그룹들 중 하나 이상의 수소가 전술한 바와 같은 치환기로 치환된 그룹을 가리키는 것이다. 이 중, 7, 12-디페닐벤조[k]플로란세닐기, (펜타페닐)페닐기, 9,9-디(1-비페닐)플루오레닐기, 7,8,9,10-테트라페닐플로란세닐기, 9-(4'-비페닐-4-yl)-10-페닐안트릴기, 5,6,11,12-테트라페닐나프타세닐기, 9,10-디(2-나프틸)안트라세닐기, 4-(1-비페닐)-1,1-비나프틸기, 6-(터페닐)크리세닐기, 4-섹시페닐기, 터(9.9-디(C₆-C₅₀아릴)플루오레닐기, 2.7-비스(비페닐렌)-9.9-디(C₆-C₅₀아릴)플루오레닐기, 12-(비페닐-2-일)벤조[j]플로란세닐기가 바람직하다.

<45> 보다 구체적으로, R₁ 및 R₂ 는 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₅₀알킬기, C₁-C₅₀알콕시기, 페닐기, 톨일기, 비페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 비페닐레닐기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 메틸안트릴기, 페난트레닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 플루오레닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 카르바졸릴기, 티오펜릴기, 인돌릴기, 푸리닐기, 벤즈이미다졸릴기, 퀴놀리닐기, 벤조티오펜릴기, 파라티아지닐기, 피롤릴기, 피라졸릴기, 이미다졸릴기, 이미다졸리닐기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기, 트리아졸릴기, 테트라졸릴기, 옥사디아졸릴기, 피리디닐기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 티안트레닐기(thianthrenyl), 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 옥시라닐기, 피롤리디닐기, 피라졸리디닐기, 이미다졸리디닐기, 피페리디닐기, 피페라지닐기, 모르폴리닐기, 디(C₆-C₅₀아릴)아미노기, 디(C₆-C₅₀아릴)아미노페닐기, 트리(C₆-C₅₀아릴)실릴기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

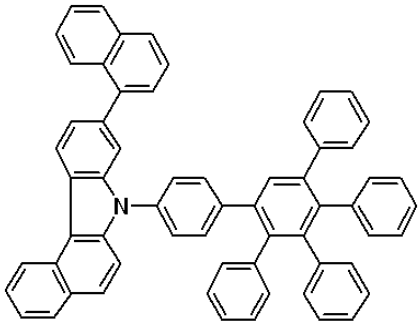
<46> 이 중, 메틸, 메톡시, 페닐기, 톨일기, 나프틸기, 안트라세닐기, 피레닐기, 페난트레닐기, 플루오레닐기, 이미다졸리닐기, 인돌릴기, 퀴놀리닐기, 디페닐아미노기, 2,3-디-p-톨일아미노페닐기, 나프틸페닐아미노기, 디나프틸아미노기 및 트리페닐실릴기가 바람직하다.

<47> 보다 상세하게 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명의 유기 발광 화합물은 하기 화학식 4 내지 19의 구조를 가질 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다:



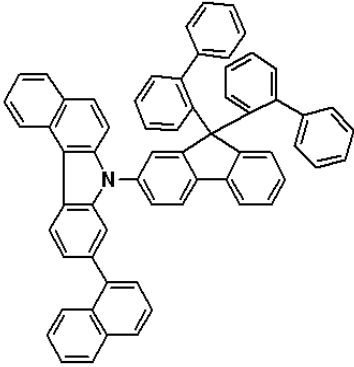
<화학식 4>

<48>



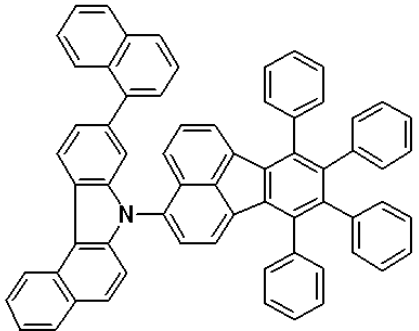
<49>

<화학식 5>



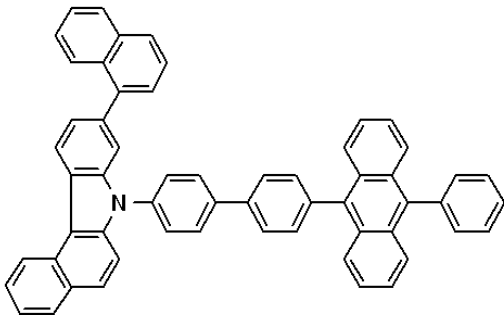
<50>

<화학식 6>



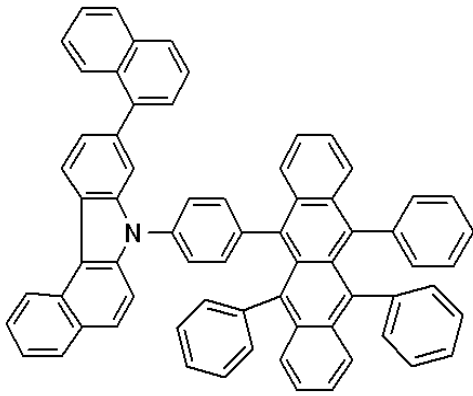
<51>

<화학식 7>



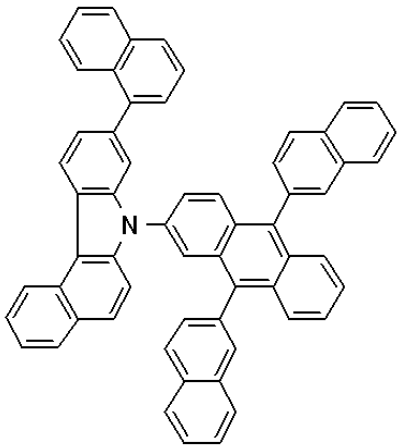
<52>

<화학식 8>



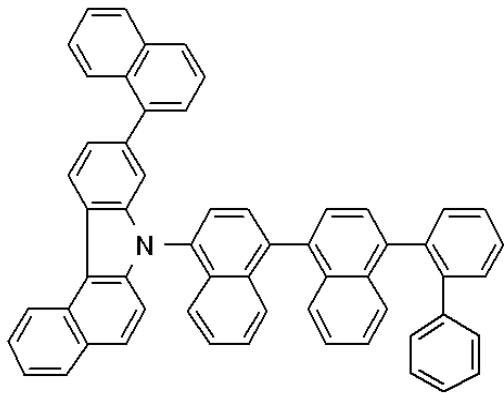
<53>

<화학식 9>



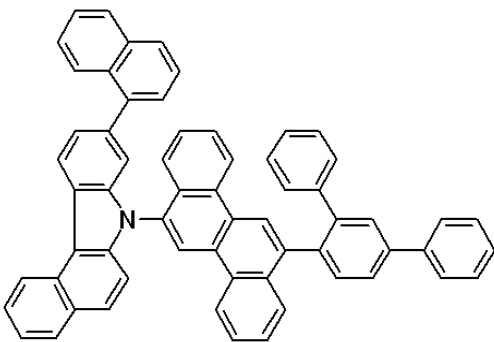
<54>

■ <화학식 10>



<55>

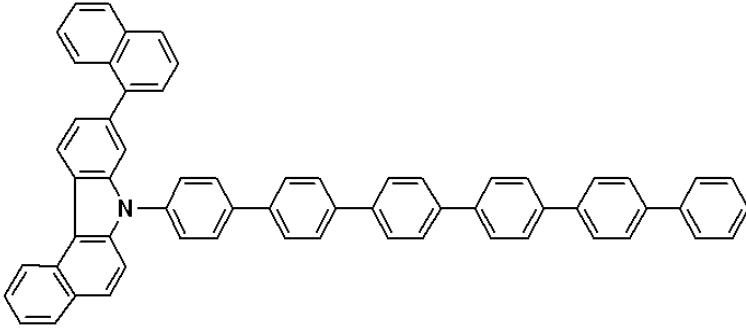
<화학식 11>



<56>

<57>

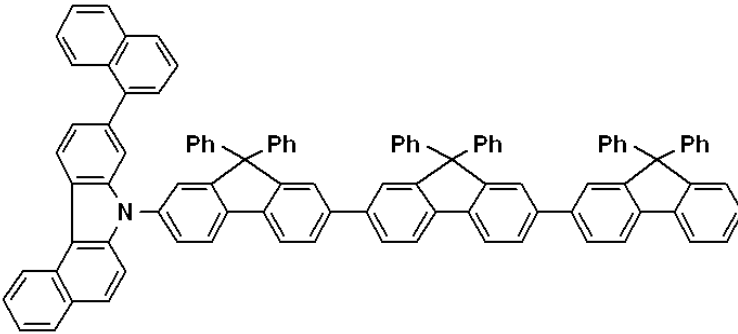
<화학식 12>



<58>

<59>

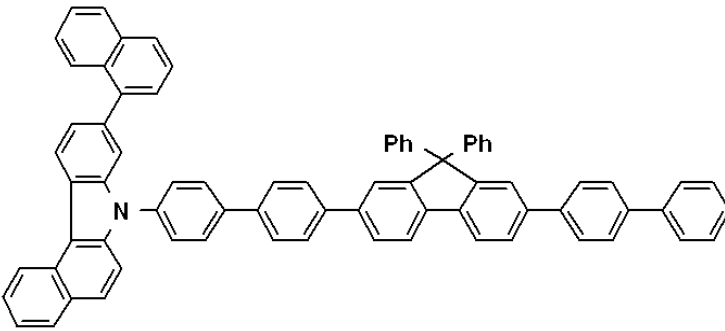
<화학식 13>



<60>

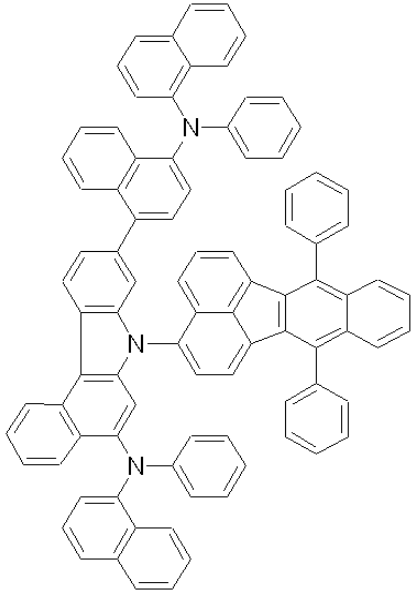
<61>

<화학식 14>



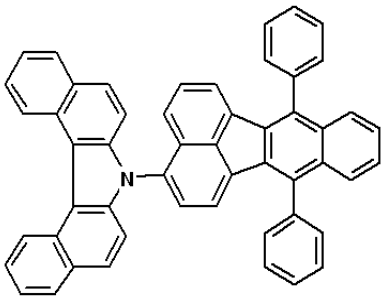
<62>

<63> <화학식 15>



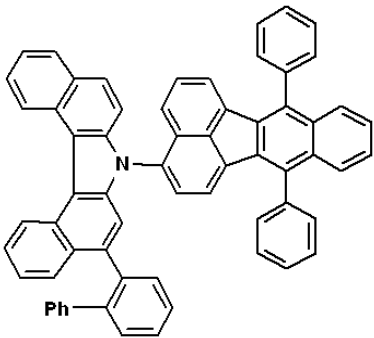
<64>

<65> <화학식 16>



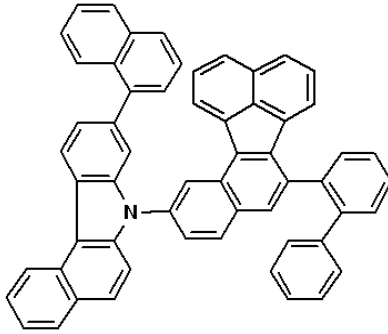
<66>

<67> <화학식 17>



<68>

<69> <화학식 18>



<70>

<71> <화학식 19>

<72> 상기 화학식 4 내지 19으로 표시되는 본 발명에 따른 화합물은 통상의 합성 방법을 이용하여 합성될 수 있으며, 상기 화합물의 보다 상세한 합성 경로는 하기 합성예의 반응식을 참조한다.

<73> 상기 화합물들의 열 안정성은 TGA(Thermo Gravimetric Analysis) 및 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용한 열분석을 통해 화합물의 Tg (유리전이 온도) 및 Tm(융점)을 측정하여 알 수 있다. 일례로 화학식 4의 화합물의 분해 온도와 유리전이 온도가 각각 470℃와 215℃이다. 이로써 상기 화합물들은 본 발명이 이루고자 하는 첫번째 기술적 과제인 열 안정성(thermal stability)이 우수한 유기 발광 화합물을 제공함을 알 수 있다. 또한 상기 화합물들의 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 평가함으로써, 각 화합물의 발광 특성을 평가할 수 있다. 일례로 화학식 4의 화합물은 용액상에서 최대파장이 445 nm이며 CIE좌표는 (0.15, 0.10)이다. 이로써 본 발명이 우수한 색순도를 가진 청색 발광물질을 제공함을 알 수 있다.

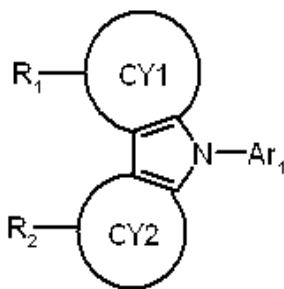
<74> 본 발명의 두번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

<75> 제1전극;

<76> 제2전극; 및

<77> 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 유기막이 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다:

<78> <화학식 1>



<79>

<80> 상기 식에서 CY1 및 CY2 는 서로 독립적으로 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리이며;

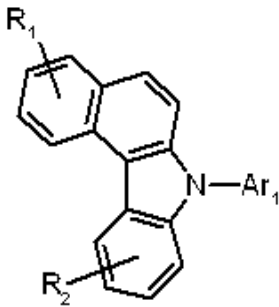
<81> Ar₁은 치환 또는 비치환된 C₃₁-C₁₀₀아릴기이며;

<82> R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기 또는 -N(Z₁)(Z₂) 또는 -Si(Z₃)(Z₄)(Z₅)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ 및 Z₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬

기 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기이며,

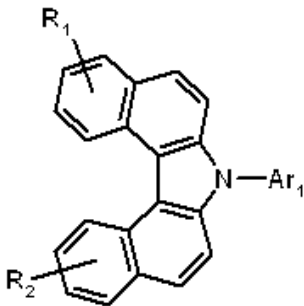
<83> 단, 상기 CY1 및 CY2가 동시에 벤젠 고리인 경우는 제외한다.

<84> <화학식 2>



<85>
<86> 상기 식에서 Ar₁은 치환 또는 비치환된 C₃₁-C₁₀₀아릴기이며;

<87> R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기 또는 -N(Z₁)(Z₂) 또는 -Si(Z₃)(Z₄)(Z₅)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ 및 Z₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기이다. <화학식 3>



<88>
<89> 상기 식에서 Ar₁은 치환 또는 비치환된 C₃₁-C₁₀₀아릴기이며;

<90> R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기 또는 -N(Z₁)(Z₂) 또는 -Si(Z₃)(Z₄)(Z₅)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ 및 Z₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기이다.

<91> 상기 화학식 1 내지 3의 화합물은 유기 발광 소자의 유기막, 특히 발광층, 정공주입층 또는 정공수송층에 사용되기 적합하다.

<92> 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는, 용액 도포법으로 제조할 경우 유기막의 안정성이 떨어지는 종래의 유기 전계 발광 소자의 경우와 달리, 우수한 용해성과 열 안정성을 가지면서도 안정한 유기막의 형성이 가능한 유기 발광 화합물을 포함하여, 우수한 구동 전압 및 색순도 등의 향상된 발광 특성을 제공할 수 있다.

<93> 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 구조는 매우 다양하다. 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을

더 포함할 수 있다.

<94> 보다 구체적으로, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 구현에는 도 1a, 1b 및 1c를 참조한다. 도 1a의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖고, 도 1b의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖는다. 또한, 도 1c의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는다. 이 때, 상기 발광층, 정공주입층 및 정공수송층 중 하나 이상은 본 발명을 따르는 화합물을 포함할 수 있다. 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 발광층은 적색, 녹색, 청색 또는 백색을 포함하는 인광 또는 형광 도펀트를 포함할 수 있다. 이 중, 상기 인광 도펀트는 Ir, Pt, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb 및 Tm 으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 유기금속화합물일 수 있다.

<95> 또한, 본 발명에 따르는 화합물은 발광층에서 형광 도펀트로도 사용될 수 있다.

<96> 이하, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 제조 방법을 도 1c에 도시된 유기 발광 소자를 참조하여, 살펴보기로 한다.

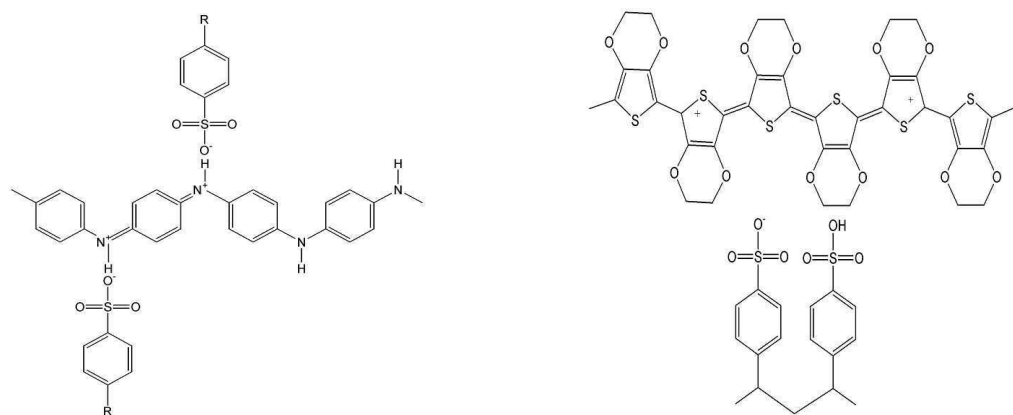
<97> 먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등에 의해 형성하여 제1전극을 형성한다. 상기 제1전극은 애노드(Anode)일 수 있다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 제1전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

<98> 다음으로, 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공주입층(HIL)을 형성할 수 있다.

<99> 진공증착법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 100 내지 500℃, 진공도 10⁻⁸ 내지 10⁻³ torr, 증착속도 0.01 내지 100Å/sec, 막 두께는 통상 100Å 내지 10μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

<100> 스펀코팅법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80℃ 내지 200℃의 온도 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

<101> 상기 정공주입층 물질은 전술한 바와 같은 화학식 1을 갖는 화합물일 수 있다. 또는, 예를 들어, 미국특허 제 4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 Advanced Material, 6, p.677(1994)에 기재되어 있는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB, 용해성이 있는 전도성 고분자인 Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid: 폴리아닐린/도데실벤젠술포산) 또는 PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate): 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid: 폴리아닐린/캄퍼술포산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate): 폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트)) 등과 같은 공지된 정공주입 물질을 사용할 수 있다.



<102>

<103>

Pani/DBSA PEDOT/PSS

<104>

상기 정공주입층의 두께는 약 100Å 내지 10000Å, 바람직하게는 100Å 내지 1000Å일 수 있다. 상기 정공주입층의 두께가 100Å 미만인 경우, 정공주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공주입층의 두께가 10000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

<105>

다음으로 상기 정공주입층 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스펀코팅법에 의하여 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

<106>

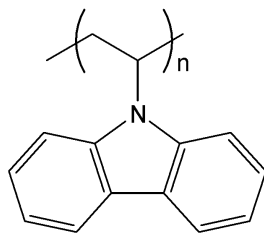
상기 정공수송층 물질은 전술한 바와 같은 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다. 또는, 예를 들어, N-페닐카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등의 카르바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α-NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체 등과 같은 공지된 정공수송 물질을 사용할 수 있다. 상기 정공수송층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 정공수송층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

<107>

다음으로 상기 정공수송층 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스펀코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

<108>

상기 발광층은 전술한 바와 같이 본 발명을 따르는 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다. 이 때, 화학식 1의 화합물에 적합한 공지의 호스트 재료와 함께 사용될 수 있거나, 공지의 도펀트 재료와 함께 사용될 수 있다. 상기 화학식 1의 화합물을 단독으로 사용하는 것도 가능하다. 호스트 재료의 경우, 예를 들면, Alq3 또는 CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 또는 PVK(폴리(n-비닐카르바졸)) 등을 사용할 수 있다.



<109>

<110>

PVK

<111>

도펀트 재료의 경우, 형광 도펀트로서는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102, IDE105 및 하야시바라사에서 구입 가능한 C545T 등을 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로서는 적색 인광 도펀트 PtOEP, UDC사의 RD 61, 녹색 인광 도펀트 Ir(PPy)3(PPy=2-phenylpyridine), 청색 인광 도펀트인 F2Irpic, UDC사의 적색 인광 도펀트 RD 61 등을 사용할 수 있다.

<112>

도핑 농도는 특별히 제한 되지 않으나 통상적으로 호스트100 중량부를 기준으로 하여 상기 도펀트의 함량은 0.01 ~ 15 중량부이다.

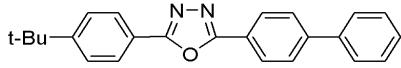
<113>

상기 발광층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 발광층의 두께가 100Å 미만인 경우, 발광 특성이 저하될 수 있으며, 상기 발광층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다. 발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자 수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여, 상기 발광층 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 정공저지층(HBL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스펀코팅법에 의해 정공저지층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 사용가능한 공지의 정공저지재료, 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, BCP 등을 들 수 있다.

<114>

상기 정공저지층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 300Å일 수 있다. 상기 정공저지층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공저지 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공저지층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

<115> 다음으로 전자수송층(ETL)을 진공증착법, 또는 스핀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성한다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 전자수송층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq3), TAZ, Balq 등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있다.



<116>
<117> TAZ

<118> 상기 전자수송층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 500Å일 수 있다. 상기 전자수송층의 두께가 100Å 미만인 경우, 전자수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

<119> 또한 전자수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다.

<120> 전자 주입층으로서 LiF, NaCl, CsF, Li2O, BaO 등과 같은 전자주입층 형성 재료로서 공지된 임의의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자주입층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

<121> 상기 전자주입층의 두께는 약 1Å 내지 100Å, 바람직하게는 5Å 내지 50Å일 수 있다. 상기 전자주입층의 두께가 1Å 미만인 경우, 전자주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자주입층의 두께가 100Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다. 마지막으로 전자주입층 상부에 진공증착법이나 스핀코팅법 등의 방법을 이용하여 제2전극을 형성할 수 있다. 상기 제2전극은 캐소드(Cathode)로 사용될 수 있다. 상기 제2전극 형성용 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등을 들 수 있다. 또한 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.

<122> 본 발명은 상기 세 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

<123> 제1전극을 형성시키는 단계; 상기 제1전극 상부에 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 박막을 형성하는 단계; 상기 유기 박막을 소성시키는 단계; 및 상기 유기 박막 상부에 제2전극을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법을 제공한다. 상기 유기 박막의 형성방법은 증착, 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅 및 스프레이 프린팅을 포함하는 습식 방사 또는 열전사 방법인 것이 바람직하다.

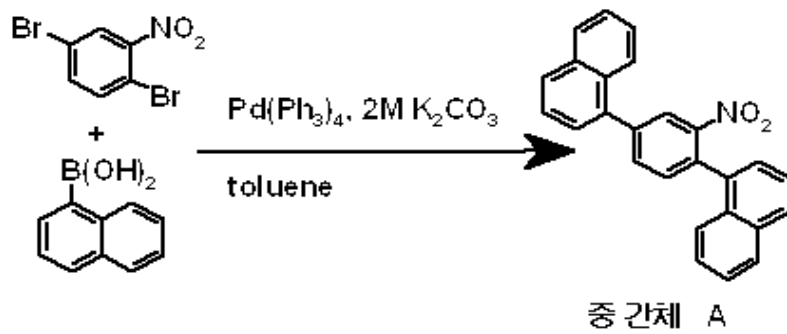
<124> 이하에서, 본 발명의 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 합성에 및 실시예로 한정되는 것은 아니다.

<125> 실시예

<126> **합성예 1**

<127> 하기 반응식 1, 2, 및 3의 반응 경로에 따라 화학식 4로 표현되는 화합물 4를 합성하였다:

반응식 1



<128>

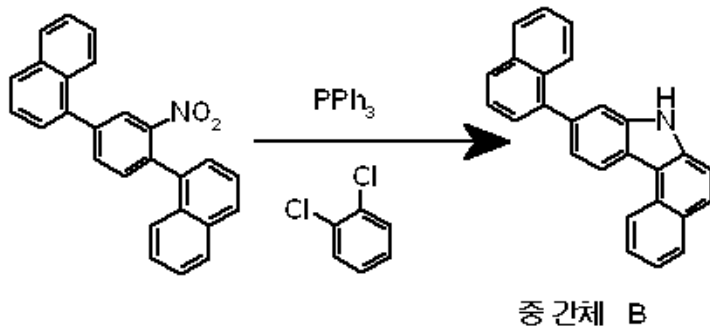
<129>

중간체 A의 합성

<130>

2,5-디브로모니트로벤젠 8.4 g (30 mmol), 1-나프탈렌보로닉산 10.8 g(62.6 mmol), 테트라키스 트라이페닐포스핀 팔라듐 (Pd(PPh₃)₄ 520 mg (0.45 mmol) 및 2M 탄산칼륨 (K₂CO₃) 수용액 63 ml (126 mmol)을 각각 톨루엔 100ml에 용해시켜 첨가한 후, 24시간 동안 환류시켰다. 반응이 완결된 후 용매를 증발시켜 제거한 후, 에틸아세테이트 500 ml 및 물 500 ml를 각각 첨가하여 세척한 후, 유기층을 수거하여 무수 마그네슘설페이트로 건조시켰다. 이어서, 실리카크로마토그래피로 분리하여 중간체 A로 표시되는 화합물을 9.5 g (수율 84%) 얻었다.

반응식 2



<131>

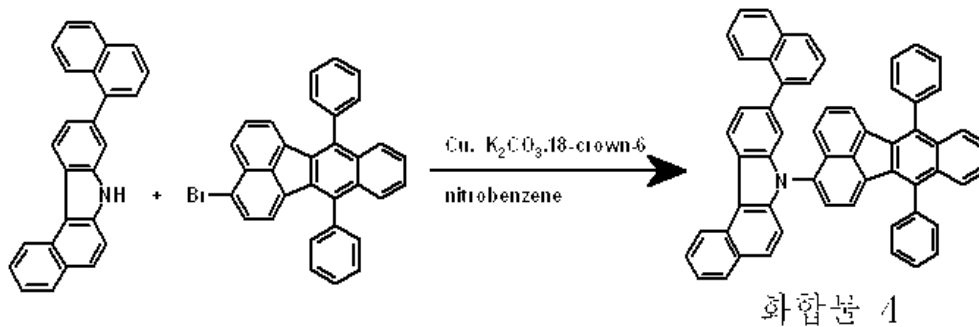
<132>

중간체 B의 합성

<133>

중간체 A 8.0 g (21.3 mmol)와 트라이페닐포스핀 (PPh₃) 14 g (53.3 mmol)을 1,2-디클로로벤젠 42ml에 용해시켜 첨가한 후, 24시간 동안 환류시켰다. 반응이 완결된 후 반응물을 실리카크로마토그래피로 분리하여 중간체 B로 표시되는 화합물을 4.1 g (수율 56%) 얻었다.

반응식 3



<134>

<135>

화합물 4의 합성

<136>

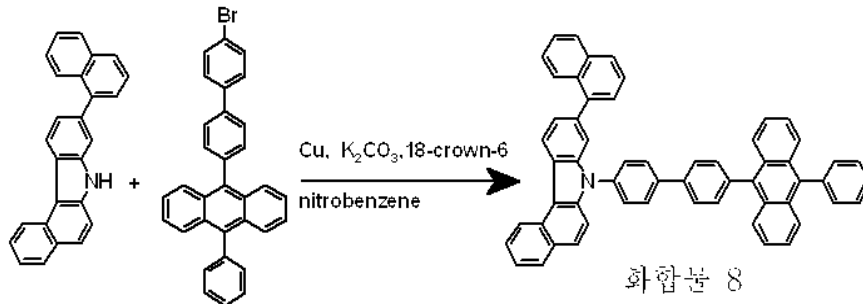
중간체 B 546 mg (1.6 mmol), 구리 202 mg (3.2 mmol), 탄산칼륨 879 mg (6.4 mmol), 18-크라운-6 126 mg (0.48 mmol), 4-브로모-(7,12-디페닐)벤조[k]플로란센 1.0 g (2.1 mmol)을 니트로벤젠 5ml에 용해시켜 첨가한

후, 24시간 동안 환류시켰다. 반응이 완결된 후 용매를 증발시켜 제거한 후 에틸아세테이트 50 ml 및 물 50 ml 를 각각 첨가하여 세척한 후, 유기층을 수거하여 무수 마그네슘설페이트로 건조시켰다. 이어서, 실리카크로마토 그래피로 분리하여 화합물 4로 표시되는 화합물을 400 mg (수율 34%) 얻었다. ¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz, ppm) : 8.9-6.5 (m, 35H).

<137> **합성예 2**

<138> 하기 반응식 4의 반응 경로에 따라 화학식 8로 표현되는 화합물 8을 합성하였다:

반응식 4



<139>
<140> **화합물 8의 합성**

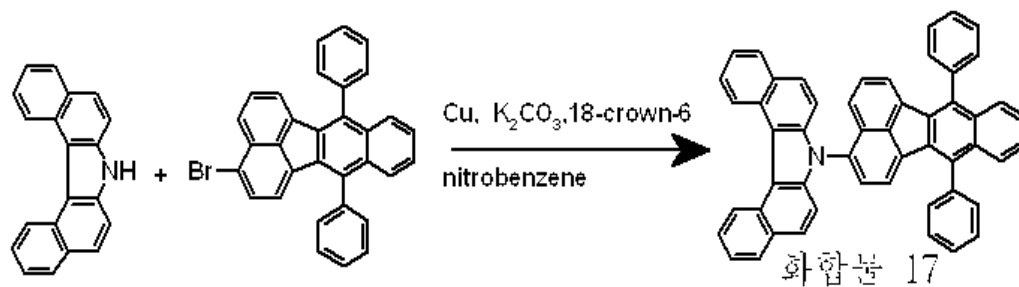
<141> 중간체 B 1.1 g (3.2 mmol), 구리 405 mg (6.4 mmol), 탄산칼륨 1.8 g (12.8 mmol), 18-크라운-6 250 mg (1 mmol), 9-(4-브로모비페닐-4-일)-10-페닐안트라센 970 mg (2.2 mmol)을 니트로벤젠 10 ml에 용해시켜 첨가한 후, 24시간 동안 환류시켰다. 반응이 완결된 후 용매를 증발시켜 제거한 후 에틸아세테이트 100 ml 및 물 100 ml를 각각 첨가하여 세척한 후, 유기층을 수거하여 무수 마그네슘설페이트로 건조시켰다. 이어서, 실리카크로마토그래피로 분리하여 화합물 8로 표시되는 화합물을 674 mg (수율 41%) 얻었다.

<142> ¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz, ppm) : 8.9-7.3 (m, 37H).

<143> **합성예 3**

<144> 하기 반응식 5의 반응 경로에 따라 화학식 17로 표현되는 화합물 17을 합성하였다:

반응식 5



<145>
<146> **화합물 17의 합성**

<147> 7H-dibenzo[c,g]carbazole 427 mg (1.6 mmol), 구리 202 mg (3.2 mmol), 탄산칼륨 879 mg (6.4 mmol), 18-크라운-6 126 mg (0.48 mmol), 4-브로모-(7,12-디페닐)벤조[k]플로란센 1.0 g (2.1 mmol)을 니트로벤젠 5ml에 용해시켜 첨가한 후, 24시간 동안 환류시켰다. 반응이 완결된 후 용매를 증발시켜 제거한 후 에틸아세테이트 50 ml 및 물 50 ml를 각각 첨가하여 세척한 후, 유기층을 수거하여 무수 마그네슘설페이트로 건조시켰다. 이어서, 실리카크로마토그래피로 분리하여 화합물 17로 표시되는 화합물을 268 mg (수율 25%) 얻었다.

<148> ¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz, ppm) : 8.9-6.5 (m, 31H).

<149> **평가예 1 : 화합물의 발광 특성 평가(용액 상태)**

<150> 화합물의 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 평가함으로써, 각 화합물의 발광 특성을 평가하였다. 먼저, 화합물 4를 톨루엔에 10mM의 농도로 희석시켜, 제논(Xenon) 램프가 장착되어 있는 ISC PC1 스펙트로플로로미터(Spectrofluorometer)를 이용하여, PL(Photoluminescence) 스펙트럼을 측정하였다. 이를 화합물 8 및 17에 대하여 반복하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 특히 화합물 4에 대한 실험 결과를 도 2에 나타내었다.

표 1

<151>

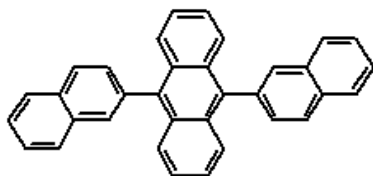
화합물 No.	PL 파장(nm)
4	445
8	445
17	460

<152> 이로써, 본 발명을 따르는 화합물은 유기 발광 소자에 적용되기 적합한 발광 특성을 가짐을 확인할 수 있다.

실시예 1

<154> 화합물 4를 발광층의 도판트로 사용하여, 다음과 같은 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제작하였다: ITO/-NPD (500Å)/화합물 4 + ADN (500Å)/Alq3(200Å)/LiF(10Å) /Al(2000Å). 애노드는 코닝(Corning)사의 15Ω/cm² (1000Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 아세톤 이소프로필 알콜과 순수물 속에서 각 15분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(-NPD)을 진공 증착하여 500Å의 정공주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층 상부에, 화합물 4와 하기 화학식 20으로 표시되는 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센(ADN)(ADN 100 체적부 당 화합물 4는 2 체적부임)을 진공 증착하여, 500Å두께의 발광층을 형성하였다. 이 후, 상기 발광층 상부에 Alq3 화합물을 200Å의 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상부에 LiF 10Å(전자주입층)과 Al 2000Å(캐소드)을 순차적으로 진공증착하여, 도 1A에 도시된 바와 같은 유기 발광 소자를 제조하였다. 이를 샘플 1이라고 한다.

<155> <화학식 20>



<156>

실시예 2

<158> 상기 실시예 1 중, 도판트로서 화합물 4 대신에 화합물 8을 이용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 ITO/-NPD (500Å)/화합물 8 + ADN(500Å)/Alq3(200Å)/LiF(10Å)/Al(2000Å)의 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제조하였다. 이를 샘플 2라고 한다.

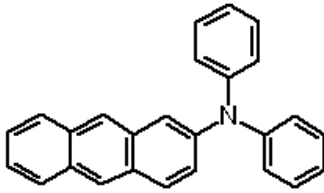
실시예 3

<160> 상기 실시예 1 중, 도판트로서 화합물 4 대신 화합물 17을 이용하였다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로, ITO/-NPD (500Å)/화합물 17 + ADN(500Å)/Alq3(200Å)/LiF(10Å)/Al(2000Å)의 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제조하였다. 이를 샘플 3이라고 한다.

비교예 1

<162> 상기 실시예 1 중, 도판트로서 화합물 4 대신 하기 화학식 21 의 화합물 21 을 이용하였다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로, ITO/-NPD (500Å)/화합물 21+ ADN (500Å)/Alq3(200Å)/LiF(10Å)/Al(2000Å)의 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제조하였다. 이를 샘플 4라고 한다.

<163> <화학식 21>



<164>

<165> 평가예 4 : 샘플 1, 2, 3 및 4의 특성 평가

<166> 샘플 1, 2, 3 및 비교 샘플 4에 대하여, PR650 (Spectroscan) Source Measurement Unit.를 이용하여 구동전압, 효율 및 휘도를 각각 평가하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 특히 샘플 1의 전기적 효율 곡선을 도 3에 나타내었다.

표 2

샘플 No.	Turn on 전압(V)	효율(cd/A)	휘도(cd/m ²)
1	3.2	7.4	8159
2	3.2	5.5	7221
3	3.2	7.2	7821
4	3.4	3.1	4500

<168> 상기 표 2로부터 본 발명을 따르는 샘플 1 내지 3은 우수한 전기적 특성을 갖는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

<169> 본 발명을 따르는 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물은 용해성이 우수할 뿐만 아니라 우수한 발광 특성 및 열 안정성을 갖는다. 따라서, 본 발명을 따르는 화합물을 이용하면 낮은 구동전압, 효율 및 휘도를 갖는 유기 발광 소자를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- <1> 도 1a 내지 1c는 각각, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 일 구현예의 구조를 간략하게 나타낸 단면도이다.
- <2> 도 2은 본 발명에 따른 화합물 4의 UV 및 PL 스펙트럼 실험 결과를 나타내는 그래프이다.
- <3> 도 3은 본 발명에 따른 화합물 4를 사용하여 제조된 유기발광소자 샘플 1의 전기적 효율 곡선을 나타내는 그래프이다.

도면

도면1a

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공주입층
제1전극

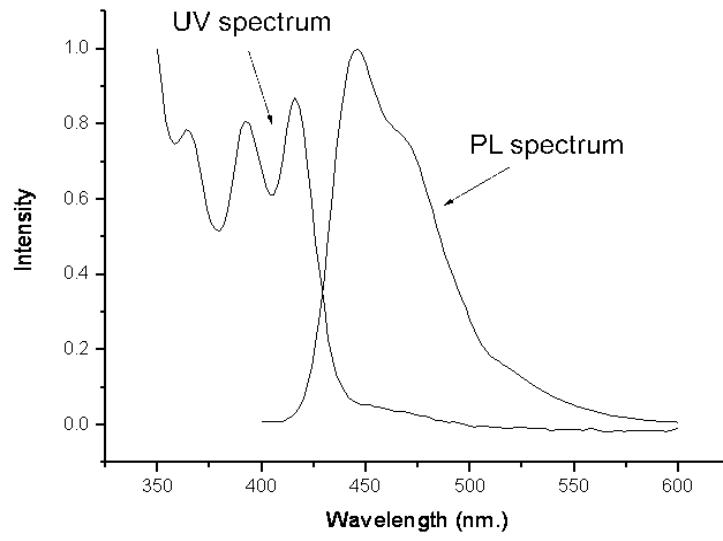
도면1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

도면1c

제2전극
전자주입층
전자수송층
정공저지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

도면2



도면3

