(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0015138
(43) 공개일자 2012년02월21일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01) *C07F 7/08* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0077404
(22) 출원일자 2010년08월11일
심사청구일자 2010년08월11일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
강상욱
경기도 용인시 수지구 수지로 41, 심곡마을 현대프레미오@ 101동 1706호 (상현동)
권순남
서울특별시 서대문구 증가로 191, 삼성아파트 101동 1504호 (남가좌동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
송경근, 박보경

전체 청구항 수 : 총 23 항

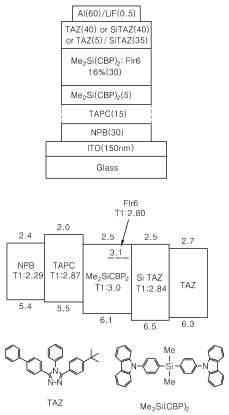
(54) 청색 인광 발광 소자에 적합한 유기 전자전달 화합물, 그 제조 방법 및 이를 포함하는 유기 인광 발광 소자용 박막 및 유기 인광 발광 소자

(57) 요 약

실리콘을 중심원소로 포함하고, 전자친화도가 높은 치환기로서 산소 및 질소 원자로부터 선택된 1이상의 원자를 포함하는 헤테로고리를 필수적으로 포함하며, 선택적으로 상기 헤테로고리에 아릴기를 추가적으로 포함하며, 상기의 전자친화도가 높은 치환기가 2 내지 4개가 실리콘에 결합되는 것을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달 화합물은 삼중항 에너지가 2.8 eV 이상이고 전자전달 이동도가 10^{-5} cm^2 V^{-1} s^{-1} 이상이며, 열적 안정도(Tg)가 80 °C 이상인 특성을 제공한다.

이 전자전달 화합물을 이용한 FIr6 인광 발광 소자에서 색좌표가 (0.15, 0.22), 이론적 최대 외부 양자 효율이 20%일 경우 최고 외부양자 효율이 15% 이상, 그리고 1000 cd/m^2 밝기에서 14% 이상의 외부 양자효율을 가진 소자를 제공한다.

대 표 도 - 도3



(72) 발명자

김애리

광주광역시 북구 송해로39번길 17-16, 3층 (삼각동)

위경량

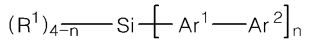
전라남도 여수시 율촌면 산수길 40

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표현되는 것을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달 화합물 :

<화학식 1>



상기 화학식 1에서 n은 2 내지 4의 범위를 가지며, R1은 서로 독립적으로 알킬, 알콕시, 시클로알킬, 알콕시카보닐, 아릴, 및 아릴옥시에서 선택되며, 2 이상의 알킬기가 서로 환을 형성할 수도 있으며,

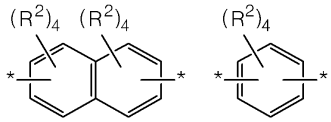
Ar1은 2가의 아릴기이며, Ar2는 1가의 아릴기로서 산소 및 질소 원자로부터 선택된 1이상의 원자를 포함하는 헤테로고리를 필수적으로 포함하며, 선택적으로 상기 헤테로고리에 아릴기를 추가적으로 포함하며, 각각의 치환기는 서로 독립적이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

Ar1은 각각 독립적으로 하기의 화학식 2로부터 1 이상 선택된 것임을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달 화합물 :

<화학식 2>



상기 화학식 2에서 R2는 각각 독립적으로 수소 및 C1~C6의 알킬기로부터 선택된 1 이상의 치환기이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

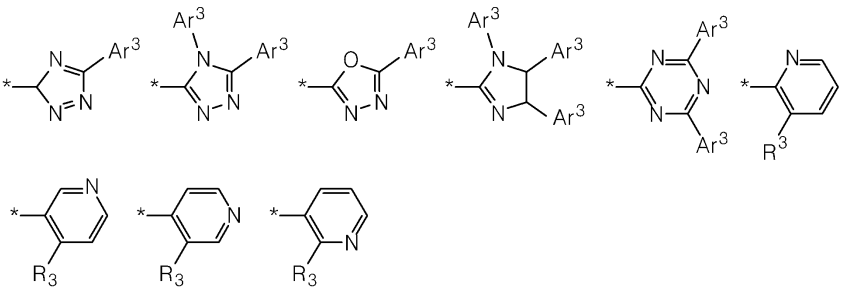
Ar2는 각각 독립적으로 트리아졸, 옥사디아졸, 트리아진, 이미다졸 및 피리딘으로부터 선택된 1 이상의 헤테로고리를 모핵으로 포함하고, 상기 헤테로고리에는 1 이상의 아릴기가 추가적으로 포함될 수 있음을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달 화합물.

청구항 4

제3항에 있어서,

Ar2는 각각 독립적으로 하기의 화학식 3으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달 화합물 :

<화학식 3>



R3는 C1~C6의 알킬기로부터 선택되며, Ar3는 각각 독립적으로 C6~C20의 아릴기로서, 인접한 Ar3과 함께 고리를

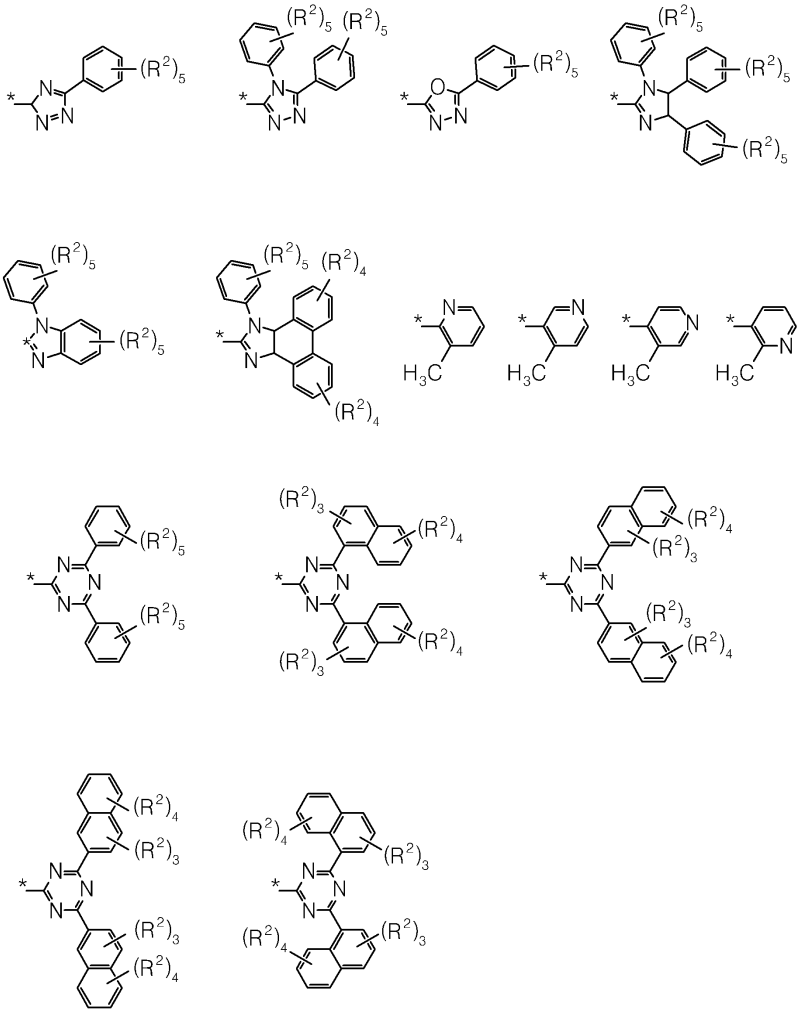
형성할 수도 있다.

청구항 5

제4항에 있어서,

Ar2는 각각 독립적으로 하기의 화학식 4로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달 화합물 :

<화학식 4>



상기 화학식 4에서 R2는 각각 독립적으로 수소 및 C1~C6의 알킬기로부터 선택된 1 이상의 치환기이다.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 한 항에 있어서,

R1은 서로 독립적으로 C1~C6의 알킬기, C6~C12의 아릴기, 및 C3~C8의 시클로알킬기에서 선택되며, 2 이상의 알킬기가 서로 환을 형성할 수도 있음을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달 화합물.

청구항 7

제6항에 있어서,

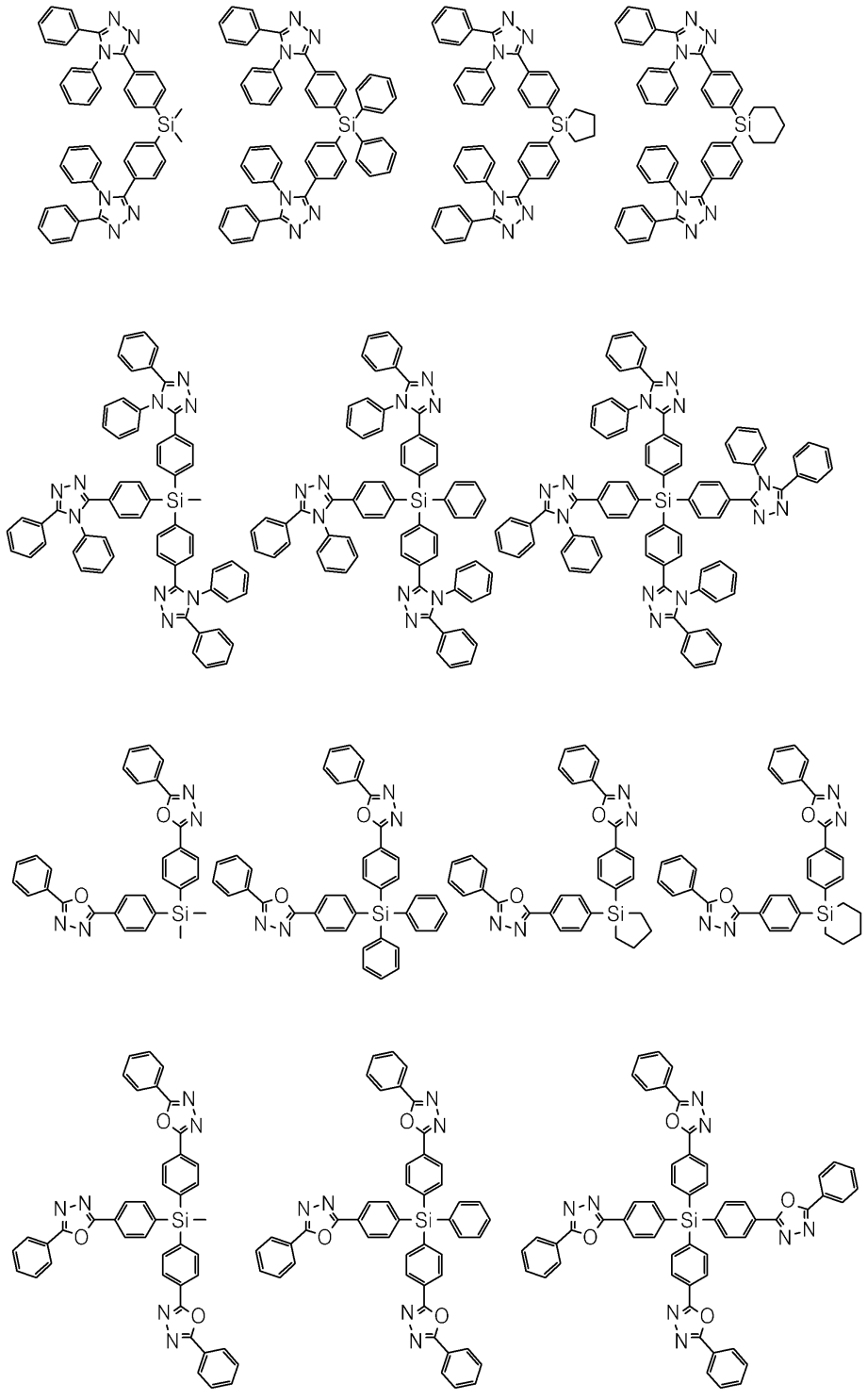
R1은 서로 독립적으로 메틸기 및 페닐기에서 선택되거나 2개의 R1이 서로 고리를 형성하여 1,5-시클로펜탄(1,5-cyclopentane) 및 1,6-시클로헥산(cyclohexane) 고리에서 선택되는 것을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달 화합물.

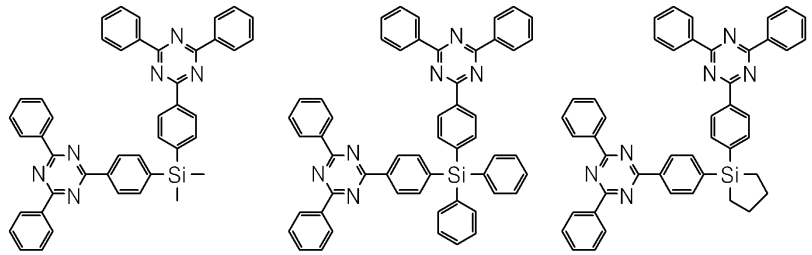
청구항 8

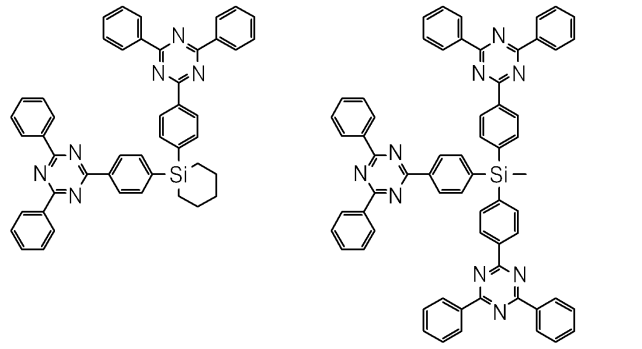
제1항에 있어서,

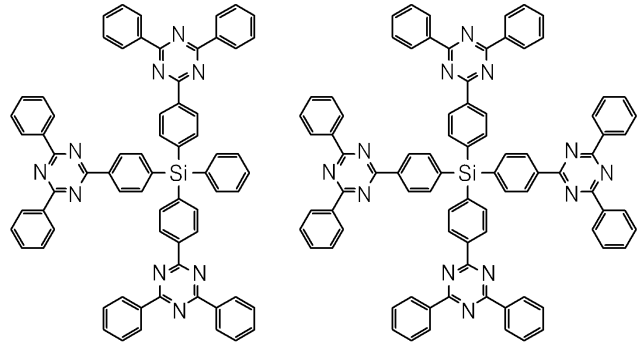
청색 인광용 전자전달 화합물은 하기의 화학식 5로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달 화합물.

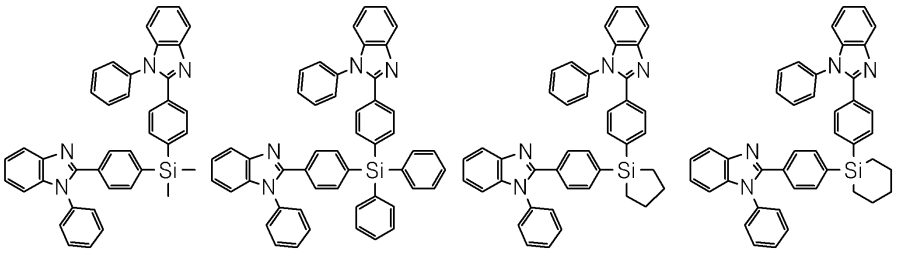
<화학식 5>

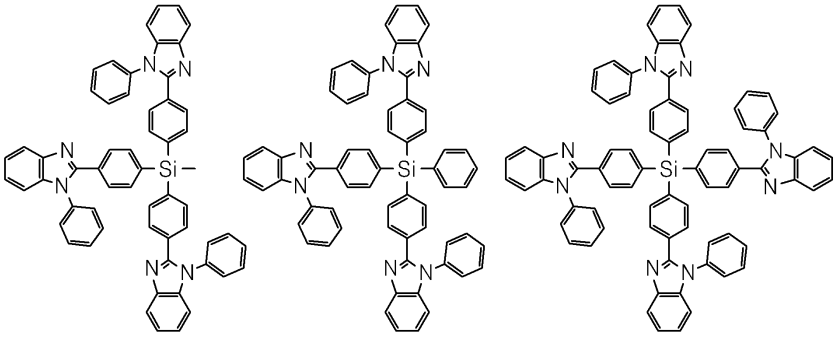


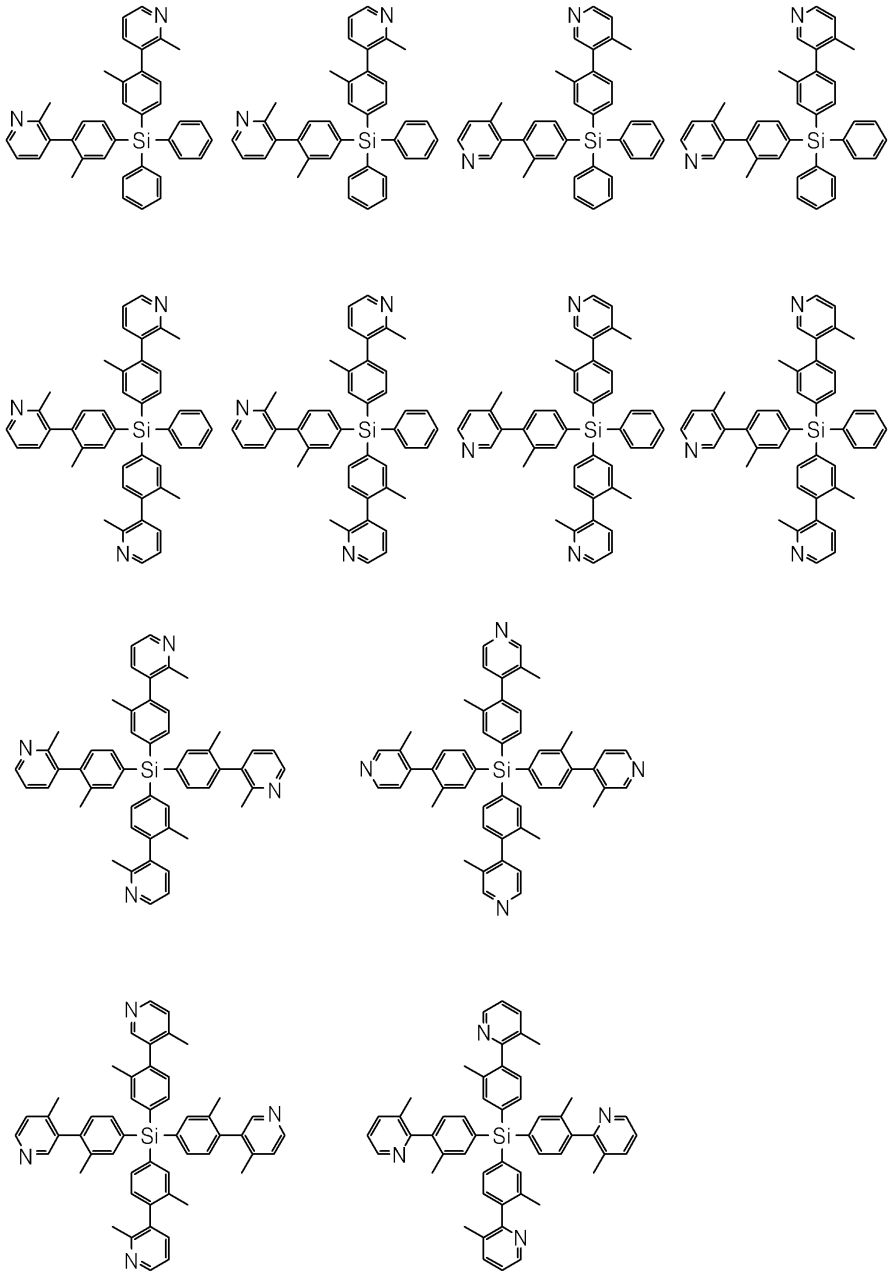










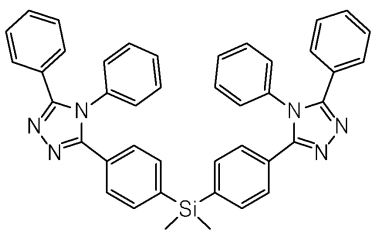


청구항 9

제8항에 있어서,

청색 인광용 전자전달 화합물은 하기의 화학식 6인 청색 인광용 전자전달 화합물.

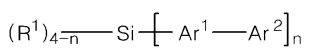
<화학식 6>



청구항 10

할로겐화 실리콘 함유 화합물과 Ar1-Ar2 치환기를 포함하는 화합물과의 결합 반응을 통해 하기 화학식 1로 표현되는 청색 인광용 전자전달 화합물을 제조하는 방법 :

<화학식 1>



상기 화학식 1에서 n은 2 내지 4의 범위를 가지며, R1은 서로 독립적으로 알킬, 알콕시, 시클로알킬, 알콕시카보닐, 아릴, 및 아릴옥시에서 선택되며, 2 이상의 알킬기가 서로 환을 형성할 수도 있으며,

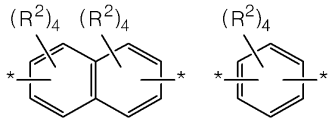
Ar1은 2가의 아릴기이며, Ar2는 1가의 아릴기로서 산소 및 질소 원자로부터 선택된 1이상의 원자를 포함하는 헤테로고리를 필수적으로 포함하며, 선택적으로 상기 헤테로고리에 아릴기를 추가적으로 포함하며, 각각의 치환기는 서로 독립적이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

Ar1은 각각 독립적으로 하기의 화학식 2로부터 1 이상 선택된 것임을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달 화합물을 제조하는 방법 :

<화학식 2>



상기 화학식 2에서 R2는 각각 독립적으로 수소 및 C1~C6의 알킬기로부터 선택된 1 이상의 치환기이다.

청구항 12

제10항에 있어서,

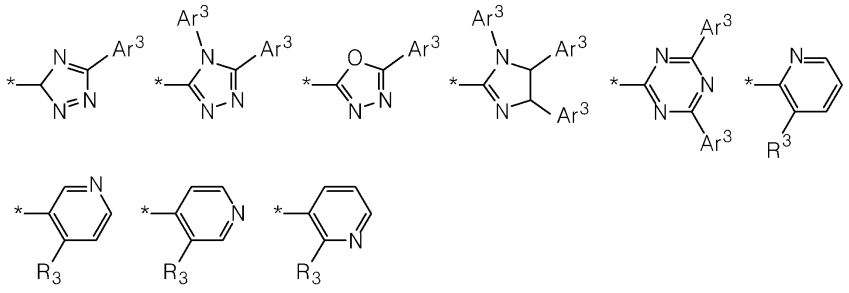
Ar2는 각각 독립적으로 트리아졸, 옥사디아졸, 트리아진, 이미다졸 및 피리딘으로부터 선택된 1 이상의 헤테로고리를 모핵으로 포함하고, 상기 헤테로고리에는 1 이상의 아릴기가 추가적으로 포함될 수 있음을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달 화합물을 제조하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

Ar2는 각각 독립적으로 하기의 화학식 3으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달 화합물을 제조하는 방법 :

<화학식 3>



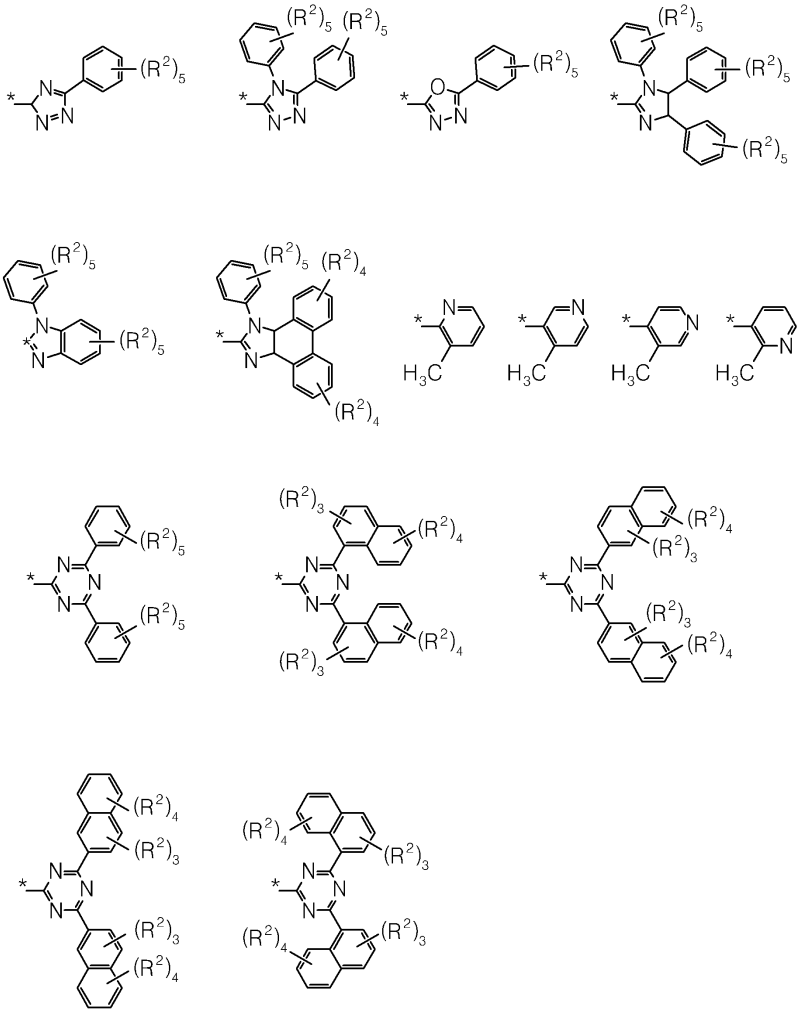
R3는 C1~C6의 알킬기로부터 선택되며, Ar3는 각각 독립적으로 C6~C20의 아릴기로서, 인접한 Ar3과 함께 고리를 형성할 수도 있다.

청구항 14

제13항에 있어서

Ar2는 각각 독립적으로 하기의 화학식 4로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달 화합물을 제조하는 방법 :

<화학식 4>



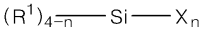
상기 화학식 4에서 R2는 각각 독립적으로 수소 및 C1~C6의 알킬기로부터 선택된 1 이상의 치환기이다.

청구항 15

제10항에 있어서,

할로겐화 실리콘 함유 화합물은 하기의 화학식 7로 표현되는 것을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달 화합물을 제조하는 방법 :

<화학식 7>



상기 화학식 7에서 n은 2 내지 4의 범위를 가지며, X는 할로겐족 원소, R1은 서로 독립적으로 C1~C6의 알킬기, C6~C12의 아릴기, 및 C3~C8의 시클로알킬기에서 선택되며, 2 이상의 알킬기가 서로 환을 형성할 수도 있다.

청구항 16

제10항 내지 제15항 중 어느 하나의 항에 있어서,

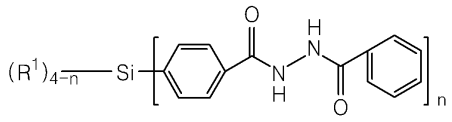
R1은 서로 독립적으로 메틸기 및 페닐기에서 선택되거나 2개의 R1이 서로 고리를 형성하여 1,5-시클로펜탄(1,5-cyclopentane) 및 1,6-시클로헥산(cyclohexane) 고리에서 선택되는 것을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달

화합물을 제조하는 방법.

청구항 17

하기 화학식 9로 표현되는 실리콘 원소 및 헤테로원자를 함유하는 화합물을 탈수제와 반응함으로써 페닐기 사이에 헤테로고리를 형성하여 청색 인광용 전자전달 화합물을 제조하는 방법 :

<화학식 9>



상기 화학식 9에서 n은 2 내지 4의 범위를 가지며, R1은 서로 독립적으로 C1~C6의 알킬기, C6~C12의 아릴기, 및 C3~C8의 시클로알킬기에서 선택되며, 2 이상의 알킬기가 서로 환을 형성할 수도 있다.

청구항 18

제17항에 있어서,

R1은 서로 독립적으로 메틸기 및 페닐기에서 선택되거나 2개의 R1이 서로 고리를 형성하여 1,5-시클로펜탄(1,5-cyclopentane) 및 1,6-시클로헥산(cyclohexane) 고리에서 선택되는 것을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달 화합물을 제조하는 방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

탈수제는 포스포릴 클로라이드(POCl3) 또는 인 삼염화물(PCl3) 및 아닐린 혼합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달 화합물을 제조하는 방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 화합물은 삼중항 에너지가 2.8 eV 이상이고 전자전달 이동도가 10^{-5} cm^2 V^{-1} s^{-1} 이상이며, 열적 안정도(Tg)가 80 °C 이상인 것을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달 화합물.

청구항 21

제1항 내지 제5항, 제7항 내지 제9항 중 어느 한 항의 청색 인광용 전자전달 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 인광 발광 소자용 박막.

청구항 22

양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 위치되는 복수의 유기박막층을 구비한 유기 인광 발광 소자에 있어서, 상기 복수의 유기박막층 중 적어도 하나의 층에 제 제1항 내지 제5항, 제7항 내지 제9항 중 어느 한 항의 청색 인광용 전자전달 화합물이 포함되는 것을 특징으로 하는 유기 인광 발광 소자.

청구항 23

제22항에 있어서,

청색 인광용 전자전달 화합물이 포함되는 유기박막층은 전자전달층(ETL)인 것을 특징으로 하는 유기 인광 발광 소자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 청색 인광 발광 소자에 적합한 유기 전자전달 화합물, 그 제조 방법, 이를 포함하는 유기 인광 발광 소자용 박막 및 이를 포함하는 유기 인광 발광 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 1989년 Tang에 의해 유기 발광 소자(organic light emitting devices, OLEDs)가 보고된 이후에 높은 효율, 뛰어난 색좌표, 그리고 빠른 반응속도 및 넓은 시야각을 갖는 OLEDs를 구현하기 위해 많은 연구를 진행해 왔다. 특히, 내부양자효율이 100%를 나타내는 인광 OLEDs(PHOLEDs)의 경우 재료화학과 소자 물리학에서 비약적인 발전을 이뤄내었다. 그 결과, 녹색의 경우 29% 그리고 적색의 경우 15%의 높은 외부양자효율을 가지는 PHOLEDs를 각각 성공적으로 보고하였다.

[0003] 그러나, 청색의 경우 녹색과 적색에 비해 낮은 효율을 나타내고 있으며 색좌표 또한 뛰어나지 않은 단점을 보이고 있다. 이를 해결하기 위해서 많은 연구자들은 크게 두가지 접근 방법으로 이 문제를 해결하기 위해 노력하고 있다.

[0004] 하나는 PHOLEDs의 색좌표 개선을 주요목표로 해서 접근하는 방법이다. 이 방법의 경우 새로운 인광 재료를 이용하여 뛰어난 색좌표를 나타내고 있지만 낮은 효율 때문에 실제로 적용하기에는 큰 문제점을 안고 있다. 또 하나의 접근 방법은 색좌표보다는 높은 효율을 주요목표로 해서 접근하는 방법이다. 이 방법은 새로운 재료뿐만 아니라 새로운 소자 설계를 통해 효율을 극대화시키는 방법으로 현재까지 청색 PHOLEDs 개발에서 많은 연구가 이뤄지고 있는 부분이다. 이 방법을 통해 최근 보고된 결과 중 iridium(III)[bis(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N,$C^{2`}$]picolinate(FIrpic)을 기반으로 제작한 소자의 경우 외부양자효율이 26.2% 그리고 색좌표가 (0.16, 0.38)을 각각 보여주고 있다. 이는 처음 FIrpic 재료를 이용하여 제작한 소자의 효율(7.5%) 보다 3배 이상 높은 수치이다. 이러한 효율 증가의 주된 원인은 효과적으로 삼중항 에너지를 발광층(Firpic)에 감금함으로써 다른 곳으로 에너지가 흐르지 않고 효과적으로 빛의 에너지로만 나올수 있도록 유도했기 때문이다. 이러한 경우 FIrpic 주위를 이루고 있는 정공전달층(HTL), 발광층(EML), 그리고 전자전달층 (electron-transport layer; ETL) 모두가 FIrpic의 삼중항 에너지 (E_T = 2.77 eV) 보다 큰 삼중항 에너지를 가지는 재료를 사용하였다. 다시말해 정공전달층은 1,1-bis(4-di-*p*-tolylaminophenyl) cyclohexane (TAPC) (E_T = 2.87 eV)를 사용하였고, 발광층은 mCP (E_T = 2.91 eV) 그리고 전자전달층은 TmPyPB (E_T = 2.75 eV)을 각각 사용하였다. FIrpic을 기반으로 한 PHOLEDs는 성공적으로 높은 효율을 달성 하였으나 이 소자의 경우 색좌표가 좋지 않기 때문에 실제로 이를 청색 소자로 사용하기에는 문제가 있다.

[0005] 따라서 이보다 더 진한 청색 색좌표를 가지면서 높은 효율을 나타내는 PHOLEDs를 개발해야한다. 그러나 진한 청색 색좌표를 가지는 새로운 발광 재료를 사용하였을 경우에 그 주위의 재료가 발광 재료보다 더 높은 삼중항 에너지를 가져야 한다. 따라서 기존에 FIrpic 소자에 사용된 재료를 이용해 다른 삼중항 재료를 사용하게 되면 엑시톤이 감금되지 못하게 되고 따라서 빛의 에너지가 아닌 다른 에너지로 방출되기 때문에 높은 효율의 소자를 구현해 내지 못한다. 예를 들어 iridium(III)[bis(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N,$C^{2`}$]tetrakis(1-pyrazolyl)borate (FIr6) (E_T =2.80 eV)의 발광 재료에 전자전달층으로서 TmPyPB (E_T = 2.75 eV)를 이용하게 되면 FIrpic 보다 훨씬 낮은 효율을 보이게 된다.

[0006] 따라서 높은 삼중항 에너지를 가지면서(E_T > 2.80 eV) 전자전달 특성이 뛰어나고 열적 안정성, 그리고 전기화학적 안정성이 뛰어난 새로운 전자전달 화합물의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서 본 발명은 높은 삼중항 에너지를 가지면서 전자전달 특성이 뛰어나고 열적안정성 및 전기화학적 안정성이 뛰어난 새로운 유기 전자전달 화합물을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0008] 본 발명은 상기 유기 전자전달 화합물을 쉽게 제조할 수 있는 제조방법을 제공하는 데 다른 목적이 있다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 유기 전자전달 화합물을 포함하는 유기 인광 발광 소자용 박막을 제공하는 데 있다.

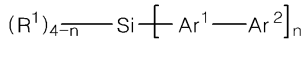
[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 유기 인광 발광 소자용 유기박막을 이용한 유기 인광 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기의 목적을 달성하기 위해 본 발명에서는 실리콘 원소와 전자친화도가 높은 치환기를 조합하여 제조된 화합물이 청색 인광용 전자전달 화합물로서 높은 삼중항 에너지를 가지면서 전자전달 특성에서 우수한 효과를 나타내는 것을 확인하고, 상기의 청색 인광용 전자전달 화합물을 제공한다.

[0012] 하기 화학식 1로 표현되는 것을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달 화합물은 중심 원소로 실리콘을 포함하고, 치환기로서 R1과 Ar1-Ar2를 포함하는 것을 특징으로 하며, 치환기의 수는 총 4개이다.

[0013] <화학식 1>

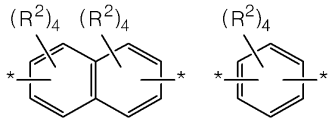
[0014] 

[0015] (상기 화학식 1에서 n은 2 내지 4의 범위를 가지며, R1은 서로 독립적으로 알킬, 알콕시, 시클로알킬, 알콕시카보닐, 아릴, 및 아릴옥시에서 선택되며, 2 이상의 알킬기가 서로 환을 형성할 수도 있으며,

[0016] Ar1은 2가의 아릴기이며, Ar2는 1가의 아릴기로서 산소 및 질소 원자로부터 선택된 1이상의 원자를 포함하는 헤테로고리를 필수적으로 포함하며, 선택적으로 상기 헤테로고리에 아릴기를 추가적으로 포함하며, 각각의 치환기는 서로 독립적이다.)

[0017] 상기의 화학식 1에서 Ar1은 각각 독립적으로 하기의 화학식 2로부터 1 이상 선택되는 것이 바람직하다.

[0018] <화학식 2>

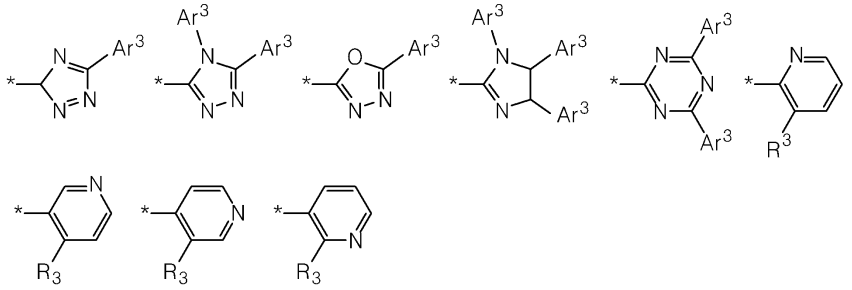
[0019] 

[0020] (상기 화학식 2에서 R2는 각각 독립적으로 수소 및 C1~C6의 알킬기로부터 선택된 1 이상의 치환기이다.)

[0021] 바람직하게는, 실리콘 원자에 직접 결합된 1가의 Ar2는 각각 독립적으로 트리아졸, 옥사디아졸, 트리아진, 이미다졸 및 피리딘으로부터 선택된 1 이상의 헤테로고리를 모핵으로 포함하고, 상기 헤테로고리에는 헤테로고리의 종류에 따라 1 이상의 아릴기가 추가적으로 포함될 수 있도록 함이 바람직하다.

[0022] Ar2는 보다 바람직하게, 각각 독립적으로 하기의 화학식 3으로 표현되는 치환기를 가지는 것이 바람직하다.

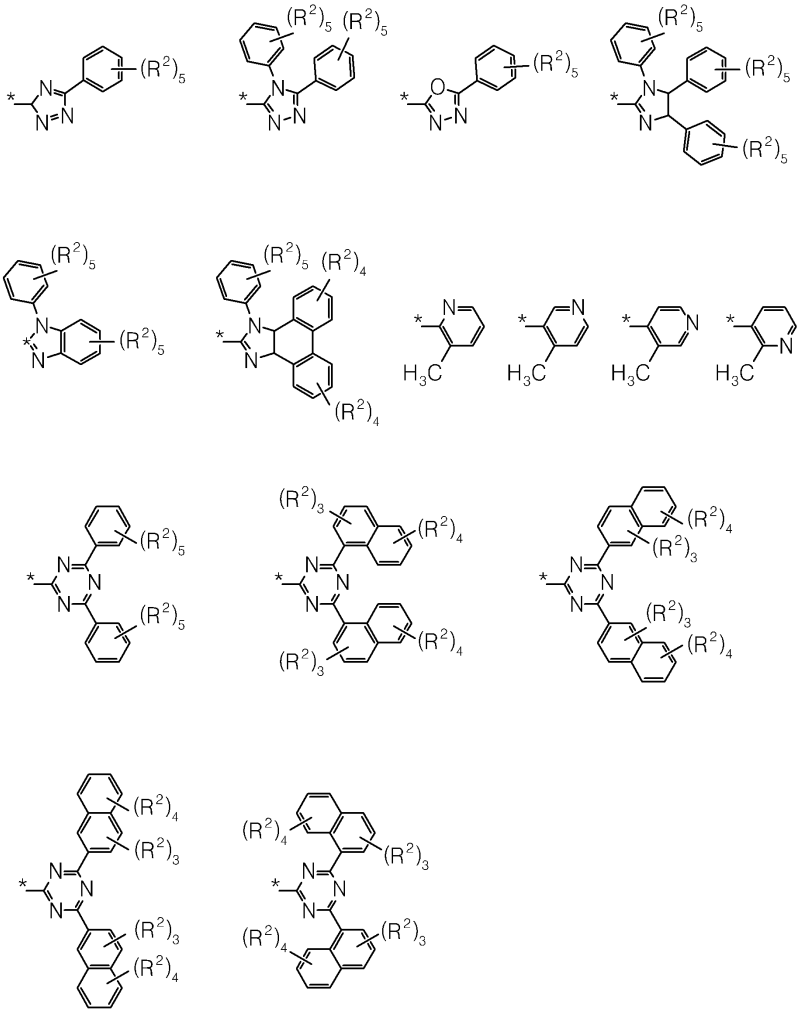
[0023] <화학식 3>

[0024] 

[0025] (R3는 C1~C6의 알킬기로부터 선택되며, Ar3는 각각 독립적으로 C6~C20의 아릴기로서, 인접한 Ar3과 함께 고리를 형성할 수도 있다.)

[0026] 더욱 바람직하게는 Ar2가 각각 독립적으로 하기의 화학식 4로부터 선택되도록 하는 것이다.

[0027] <화학식 4>



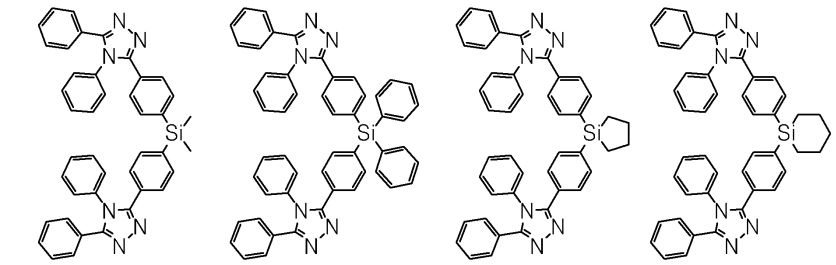
[0028]

[0029] (상기 화학식 4에서 R2는 각각 독립적으로 수소 및 C1~C6의 알킬기로부터 선택된 1 이상의 치환기이다.)

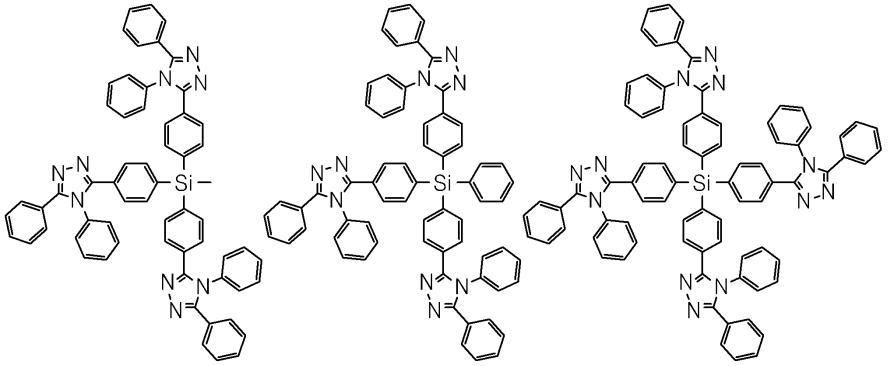
[0030] 한편 실리콘 원소에 직접 결합하고 있는 치환기 R1은 서로 독립적으로 C1~C6의 알킬기, C6~C12의 아릴기, 및 C3~C8의 시클로알킬기에서 선택되며, 2 이상의 알킬기가 서로 환을 형성할 수도 있음을 특징으로 한다. 바람직하게는, R1은 서로 독립적으로 메틸기 및 페닐기에서 선택되거나 실리콘 원소에 결합된 2개의 R1이 서로 고리를 형성하여 1,5-시클로펜탄(1,5-cyclopentane) 및 1,6-시클로헥산(cyclohexane) 고리에서 선택되는 것이 바람직하다.

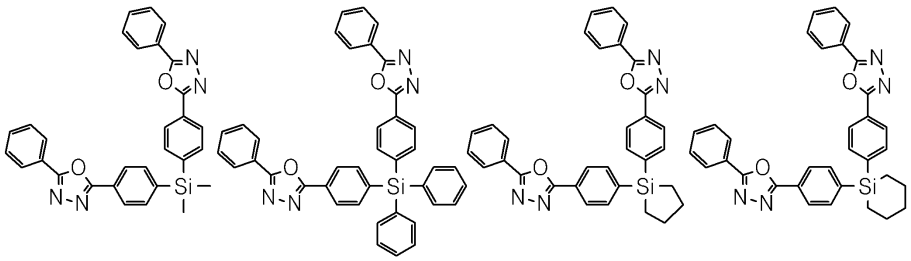
[0031] 청색 인광용 전자전달 화합물로서 바람직한 화합물은 하기의 화학식 5와 같다.

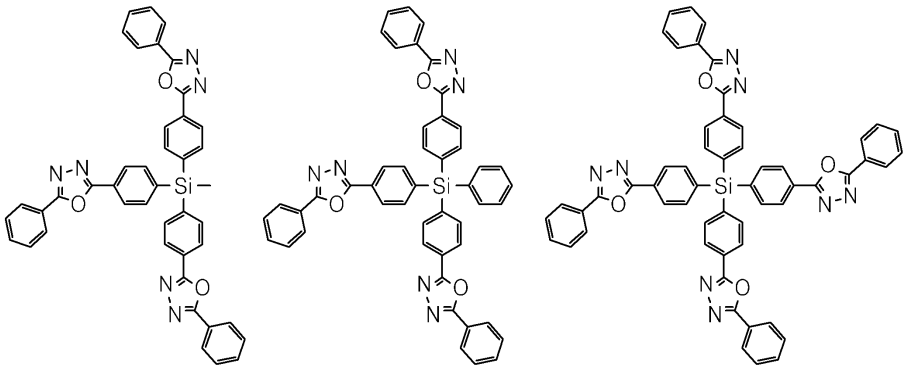
[0032] <화학식 5>



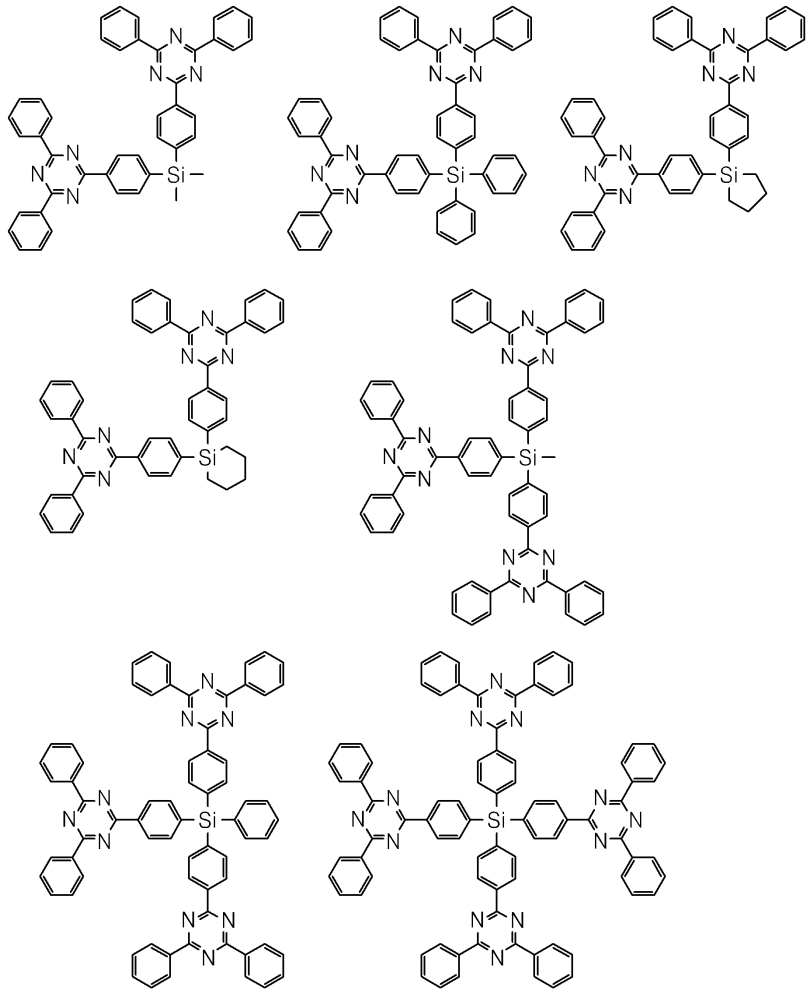
[0033]



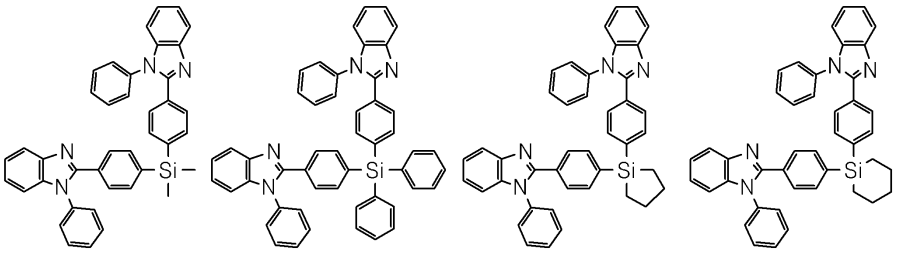


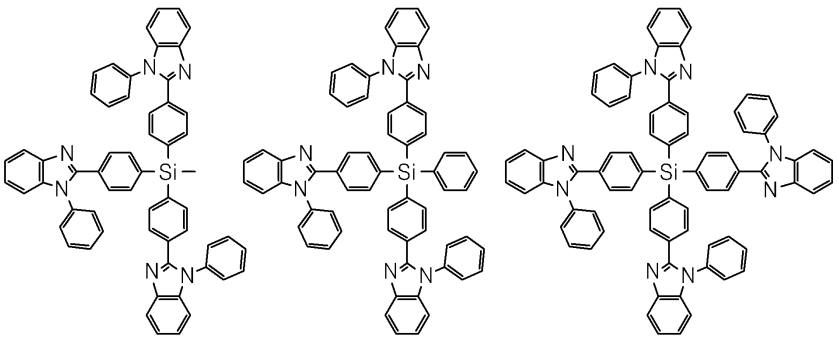


[0034]

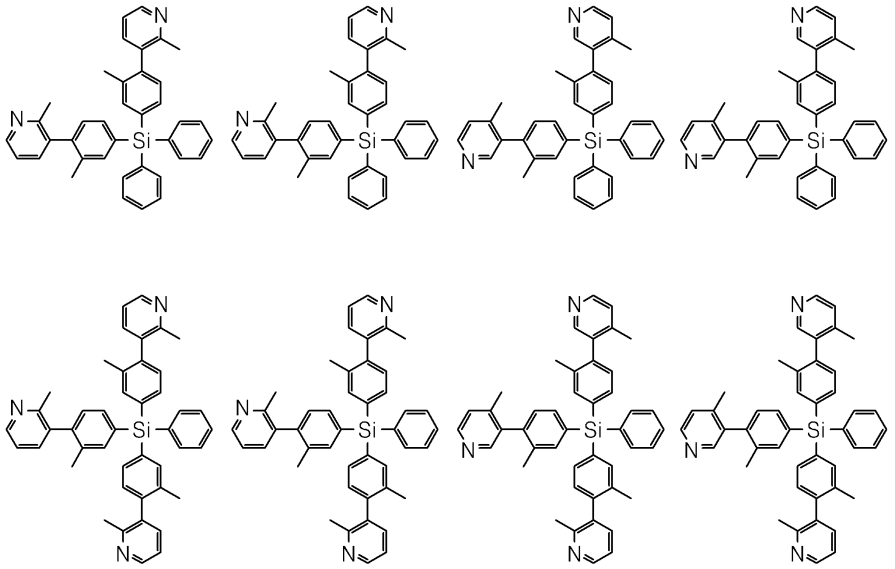


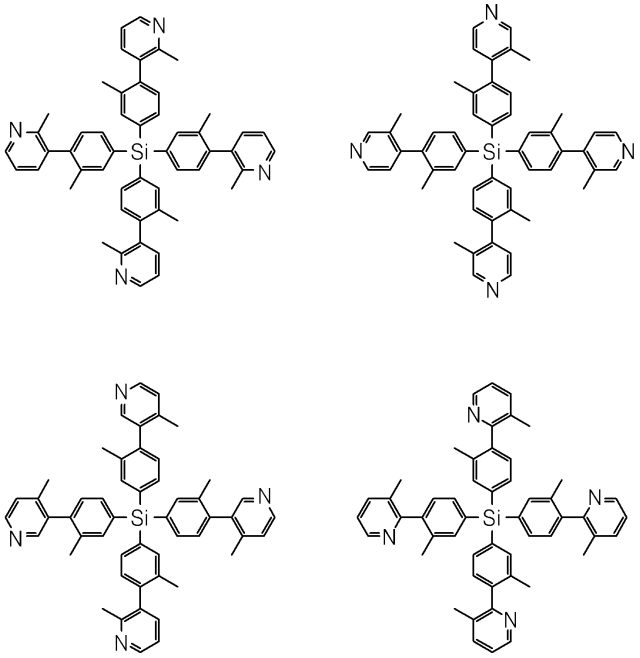
[0035]





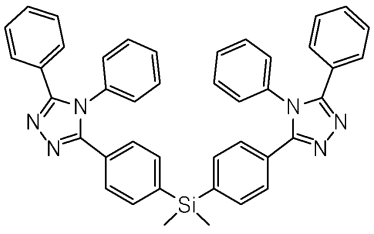
[0036]

[0037] 

[0038] 

[0039] 청색 인광용 전자전달 화합물로서 가장 바람직한 화합물은 하기의 화학식 6과 같다.

[0040] <화학식 6>

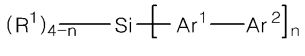
[0041] 

[0042] 상기 청색 인광용 전자전달 화합물은 삼중항 에너지가 2.8 eV 이상이고 전자전달 이동도가 10^{-5} cm^2 V^{-1} s^{-1} 이상이며, 열적 안정도(Tg)가 80 °C 이상인 것이 바람직하다.

[0043] 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 할로겐화 실리콘 함유 화합물과 Ar1-Ar2 치환기를 포함하는 화합물과의 결합반응을 통해 하기 화학식 1로 표현되는 청색 인광용 전자전달 화합물을 제조하는 방법을 제공한

다.

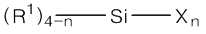
[0044] <화학식 1>

[0045] 

[0046] (상기 화학식 1에서 n은 2 내지 4의 범위를 가진다.)

[0047] 상기 할로겐화 실리콘 함유 화합물은 하기의 화학식 7로 표현되는 것을 특징으로 한다.

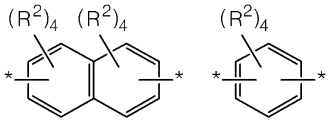
[0048] <화학식 7>

[0049] 

[0050] 상기 화학식 7에서 n은 2 내지 4의 범위를 가지며, X는 할로겐족 원소, R1은 서로 독립적으로 알킬, 알콕시, 시클로알킬, 알콕시카보닐, 아릴, 및 아릴옥시에서 선택되며, 2 이상의 알킬기가 서로 환을 형성할 수도 있다. 바람직하게는, 서로 독립적으로 C1~C6의 알킬기, C6~C12의 아릴기, 및 C3~C8의 시클로알킬기에서 선택되거나, 2 이상의 알킬기가 서로 환을 형성하는 것이며, 가장 바람직하게는, R1이 서로 독립적으로 메틸기 및 페닐기에서 선택되거나 2개의 R1이 서로 고리를 형성하여 1,5-시클로펜탄(1,5-cyclopentane) 및 1,6-시클로헥산(cyclohexane) 고리에서 선택되도록 하는 것이다.

[0051] Ar1은 2가의 아릴기이며, 바람직하게는 하기의 화학식 2로부터 1 이상 선택되는 것이며, 보다 바람직하게는 Ar1은 비치환된 2가의 페닐기를 가지는 것이다.

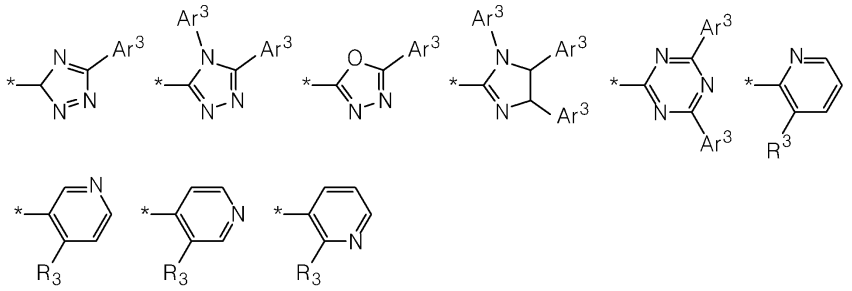
[0052] <화학식 2>

[0053] 

[0054] (상기 화학식 2에서 R2는 각각 독립적으로 수소 및 C1~C6의 알킬기로부터 선택된 1 이상의 치환기이다.)

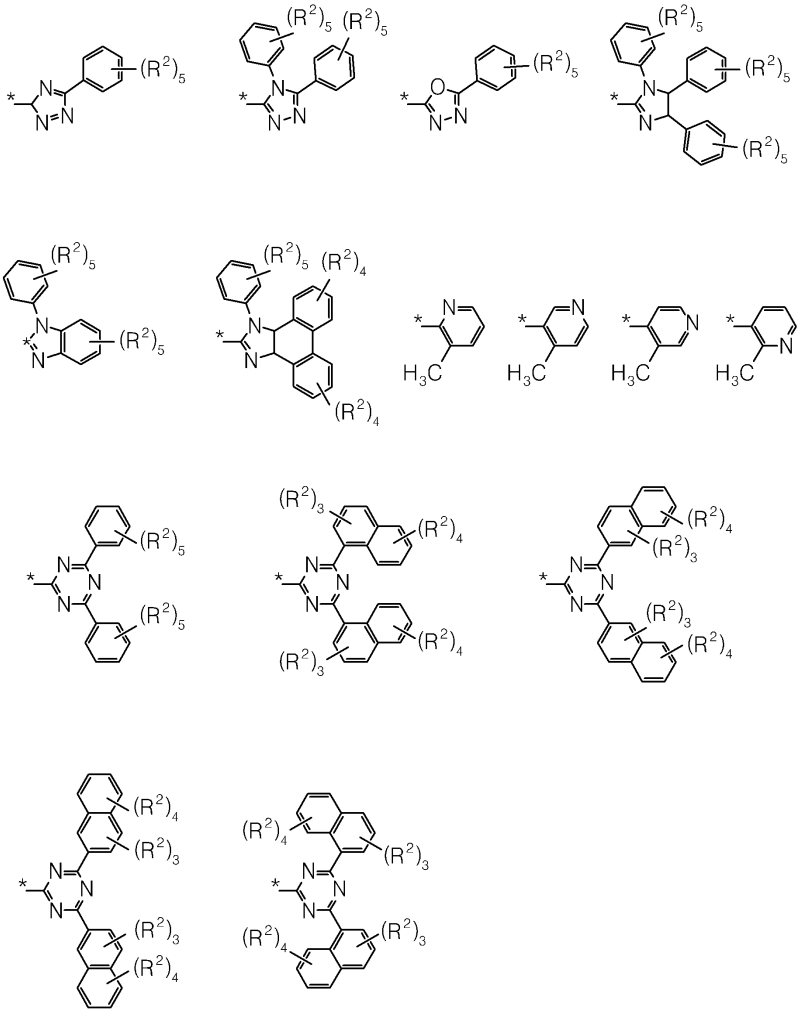
[0055] Ar2는 1가의 아릴기로서 산소 및 질소 원자로부터 선택된 1이상의 원자를 포함하는 헤테로고리를 필수적으로 포함하며, 선택적으로 상기 헤테로고리에 아릴기를 추가적으로 포함하며, 각각의 치환기는 서로 독립적이다. 바람직하게는 각각 독립적으로 트리아졸, 옥사디아졸, 트리아진, 이미다졸 및 피리딘으로부터 선택된 1 이상의 헤테로고리를 모핵으로 포함하고, 상기 헤테로고리에는 헤테로고리의 종류에 따라 1 이상의 아릴기가 추가적으로 포함될 수 있도록 함이 바람직하다. 보다 바람직하게, 각각 독립적으로 하기의 화학식 3으로 표현되는 치환기를 가지는 것이 바람직하다.

[0056] <화학식 3>

[0057] 

[0058] (R3는 C1~C6의 알킬기로부터 선택되며, Ar3는 각각 독립적으로 C6~C20의 아릴기로서, 인접한 Ar3과 함께 고리를 형성할 수도 있다.) 더욱 바람직하게는 Ar2가 각각 독립적으로 하기의 화학식 4로부터 선택되는 것이다.

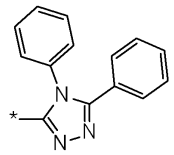
[0059] <화학식 4>



[0060]

[0061] (상기 화학식 4에서 R2는 각각 독립적으로 수소 및 C1~C6의 알킬기로부터 선택된 1 이상의 치환기이다.) 가장 바람직하게는 Ar2가 하기의 화학식 8로 표현되는 치환기를 가지는 것이다.

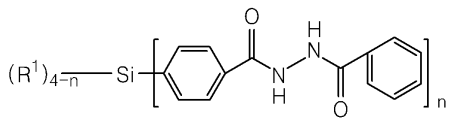
[0062] <화학식 8>



[0063]

[0064] 지금까지 상술한 화합물의 제조방법은 전자친화도가 높은 치환기를 먼저 합성한 후 할로겐화 실리콘 화합물과 결합하는 방식이었으나, 본 발명의 청색 인광용 전자전달 화합물을 제조하기 위한 또 다른 방법으로는 실리콘 원소를 치환기를 합성하는 초기 단계에 미리 도입한 후 최종적으로 헤테로고리를 형성하는 방법을 취하는 것이다. 보다 구체적으로, 하기 화학식 9로 표현되는 실리콘 원소 및 헤테로원자를 함유하는 화합물을 탈수제와 반응함으로써 페닐기 사이에 헤테로고리를 형성하여 청색 인광용 전자전달 화합물을 제조하는 것이다.

[0065] <화학식 9>



[0066]

[0067] 상기 화학식 9에서 n은 2 내지 4의 범위를 가지며, R1은 서로 독립적으로 C1~C6의 알킬기, C6~C12의 아릴기, 및 C3~C8의 시클로알킬기에서 선택되며, 2 이상의 알킬기가 서로 환을 형성할 수도 있다. 바람직하게는 R1은 서로

독립적으로 메틸기 및 페닐기에서 선택되거나 2개의 R1이 서로 고리를 형성하여 1,5-시클로펜탄(1,5-cyclopentane) 및 1,6-시클로헥산(cyclohexane) 고리에서 선택되는 것이다.

[0068] 상기의 탈수제는 포스포릴 클로라이드(POCl3) 또는 인 삼염화물(PCl3)에서 선택되는 것이 바람직하여 포스포릴 클로라이드를 사용할 경우 산소가 포함되면서 폐환되어 옥사디아졸 헤테로고리가 형성되며, 인 삼염화물은 아닐린과 병용하여 사용되며 이 경우 폐환되면서 트리아졸 헤테로고리가 형성된다.

[0069] 본 발명의 또 다른 목적을 위하여, 본 발명은 유기 인광 발광 소자에 응용하기 위해, 실리콘 원소 및 전자친화도가 높은 치환기를 포함하고 화학식 1로 표현되는 청색 인광용 전자전달 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 인광 발광 소자용 박막을 제공한다.

[0070] 본 발명의 또 다른 목적을 위하여, 본 발명은 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 위치되는 복수의 유기박막층을 구비한 유기 인광 발광 소자에 있어서, 상기 복수의 유기박막층 중 적어도 하나의 층에 청색 인광용 전자전달 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 인광 발광 소자를 제공한다. 상기의 청색 인광용 전자전달 화합물이 포함되는 유기박막층은 전자전달층(ETL)인 것이 바람직하다. 또한, 청색 인광용 전자전달 화합물을 이용하여 FIr6 인광 발광 재료를 기본으로 한 소자구조에서 (이론적 최대 외부 양자 효율이 20%일 경우) 최고 외부양자 효율이 15% 이상, 그리고 1000 cd/m^2 밝기에서 14% 이상의 외부 양자효율을 가지는 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0071] 본 발명의 구현예들에 따른 청색 인광용 전자전달 화합물은 삼중항 에너지가 2.8 eV 이상이고 전자전달 이동도가 10^{-5} cm^2 V^{-1} s^{-1} 이상이며, 열적 안정도(Tg)가 80 °C 이상인 특성을 제공한다.

[0072] 이 전자전달 화합물을 이용한 FIr6 인광 발광 소자에서 색좌표가 (0.15, 0.22), 이론적 최대 외부 양자 효율이 20%일 경우 최고 외부양자 효율이 15% 이상, 그리고 1000 cd/m^2 밝기에서 14% 이상의 외부 양자효율을 달성 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0073] 도 1은 할로겐화 실리콘 화합물을 반응 마지막 단계에 포함하는 청색 인광용 전자전달 화합물의 제조방법,

도 2은 할로겐화 실리콘 화합물을 반응 첫번째 단계에 포함하는 청색 인광용 전자전달 화합물의 제조 방법,

도 3은 청색인광용 전자전달 화합물 SiTAZ (bis(4-(4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)phenyl)dimethylsilane) 및 TAZ (3- 4-biphenyl -4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole)를 전자전달 화합물로 사용하여 제작된 유기 인광 발광 소자의 구조 도식도,

도 4는 SiTAZ와 TAZ의 순환전압전류법에 의한 전기화학적 특성 그래프(좌) 및 UV/VIS 흡수, 형광 및 인광 스펙트럼(우),

도 5은 SiTAZ 및 TAZ 각각에 대해 10 중량%의 FIr6-도핑된 샘플의 순간 인광 소멸(transient photoluminescence decay)특성 그래프,

도 6은 (A) TAZ 단독, (B) SiTAZ 단독 및 (C) SiTAZ(35 nm)/TAZ(5 nm)의 각 3개의 샘플에 대한 전류밀도-전압 특성(좌) 및 외부양자효율 그래프(우),

도 7은 SiTAZ와 TAZ를 전자전달 화합물로 사용한 유기 인광 발광 소자의 색좌표 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0074] 이하 본 발명의 실시를 위해 보다 상세하게 설명한다. 하기의 구체적인 내용은 본 발명을 일례를 들어 설명하는 것이므로 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0075] 본 발명의 구현예에서는, 실리콘을 중심 원소로 포함하고 전자친화도가 높은 치환기로서 트리아졸, 옥사디아졸, 트리아진, 이미다졸 및 피리딘으로부터 선택된 1 이상의 헤테로고리를 모핵으로 포함하고, 1 이상의 아릴기가 상기 모핵에 추가적으로 포함될 수 있는 것을 특징으로 하는 청색 인광용 전자전달 화합물 및 그 제조방법을 제공한다. 상기의 화합물은 헤테로고리를 포함함으로써 밴드 갭이 넓고 우수한 전자전달 능력을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0076] 보다 바람직한 구현예에서, 상기 청색 인광용 전자전달 화합물은 실리콘 원소를 중심금속으로 하고, 실리콘에 보조 리간드로서 메틸, 페닐, 1,5-시클로펜탄 및 1,6-시클로헥산으로부터 선택된 1 이상의 치환기를 포함하고, 전자친화도가 높은 치환기로서 트리아졸, 옥사디아졸, 트리아진, 이미다졸 및 피리딘으로부터 선택된 1 이상의 헤테로고리를 모핵으로 포함하고, 1 이상의 아릴기가 상기 헤테로고리 모핵에 추가적으로 포함될 수 있는 것을 특징으로 한다.

[0077] 보다 바람직하게는 상기의 전자친화도가 높은 치환기가 실리콘 원소에 2개가 치환되고 상기의 다른 보조 리간드가 치환되는 것이 바람직하다. 또는 전자친화도가 높은 치환기가 실리콘 원소에 3개가 치환되고 상기의 다른 보조 리간드가 1개 치환되거나, 실리콘 원소에 상기의 전자친화도가 높은 치환기 4개가 치환된 조합도 가능하다.

[0078] 상기 청색 인광용 전자전달 화합물은 삼중항 에너지가 2.8 eV 이상이고 전자전달 이동도가 10^{-5} cm^2 V^{-1} s^{-1} 이상이며, 열적 안정도(Tg)가 80 °C 이상인 것이 바람직하다.

[0079] 본 발명에 따른 청색 인광용 전자전달 화합물은 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같은 방법에 의해 제조될 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 화합물의 제조는 본 발명에서 예시하고 있는 반응식에 제한되는 것은 아니고, 공지의 유기합성 방법을 이용하여 다양하게 제조할 수 있다.

[0080] 도 1은 전자친화도가 높은 치환기와 할로겐화 실리콘 화합물과의 반응을 통해 전자친화도가 높은 치환기를 실리콘 원소로 결합시켜주는 반응 도식도이다. 구체적으로 도 1은 전자친화도가 높은 치환기를 먼저 합성한 후, 할로겐화 실리콘 화합물을 반응 마지막 단계에 포함함으로써 본 발명의 청색 인광용 전자전달 화합물을 제조한다. 일례로, 2-(4-브로모페닐)-4,6,-디페닐-1,3,5-트리아진을 전자친화도가 높은 치환기로 사용하고, 할로겐 원소를 2 내지 4개 함유하고 있는 실리콘 화합물을 반응물로 사용하며, 2개 반응물 사이의 결합을 위해 알킬리튬 또는 마그네슘 등의 알칼리 금속 화합물을 사용할 경우, 페닐기의 파라 위치에 있던 브롬기 및 실리콘 화합물의 할로겐기가 각각 알칼리 금속과 반응함으로써 최종적으로 2 이상의 전자친화도가 높은 치환기가 실리콘 원소에 의해 연결된 화합물을 얻을 수 있다. 상기의 전자친화도가 높은 치환기의 제조방법은 참고문헌(Hung,M.-C. 외, Tuning the Purity of Blue Emission from Polydioctylfluorene by End-Capping with Electron-Deficient Moieties. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 14576 - 14577)에 자세히 기술되어 있다.

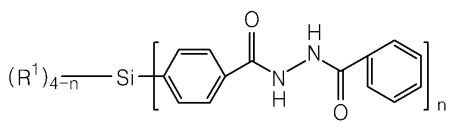
[0081] 상기 화합물 내에서 전자친화도가 높은 치환기의 수는 실리콘 화합물내에 존재하는 할로겐 원소의 수에 비례하며, 일례로 테트라클로로실란을 사용할 경우 4개의 전자친화도가 높은 치환기로 치환된 실리콘 화합물을 얻을 수 있다.

[0082] 전자친화도가 높은 치환기는 트리아졸, 옥사디아졸, 트리아진, 이미다졸 및 피리딘 등의 헤테로고리의 형태에 따라 다양하게 선택될 수 있으며 동일한 반응 메커니즘에 따라 원하는 화합물을 얻을 수 있다.

[0083] 지금까지 상술한 화합물의 제조방법은 전자친화도가 높은 치환기를 먼저 합성한 후 할로겐화 실리콘 화합물과 결합하는 방식이었으나, 본 발명의 청색 인광용 전자전달 화합물을 제조하기 위한 또 다른 방법으로는 도 2에 도시된 바와 같이, 실리콘 원소를 치환기를 합성하는 초기 단계에 미리 도입한 후 최종적으로 헤테로고리를 형성하는 방법을 취하는 것이다.

[0084] 보다 구체적으로, 하기 화학식 9로 표현되는 실리콘 원소 및 헤테로원자를 함유하는 화합물을 미리 합성한 후, 탈수제와 반응함으로써 헤테로원자가 포함된 관능기를 폐환시킴으로써 페닐기 사이에 헤테로고리를 형성하여 청색 인광용 전자전달 화합물을 제조하는 것이다.

[0085] <화학식 9>

[0086] 

[0087] 상기 화학식 9에서 n은 2 내지 4의 범위를 가지며, R1은 서로 독립적으로 C1~C6의 알킬기, C6~C12의 아릴기, 및 C3~C8의 시클로알킬기에서 선택되며, 2 이상의 알킬기가 서로 환을 형성할 수도 있다. 바람직하게는 R1은 서로 독립적으로 메틸기 및 페닐기에서 선택되거나 2개의 R1이 서로 고리를 형성하여 1,5-시클로펜탄(1,5-cyclopentane) 및 1,6-시클로헥산(cyclohexane) 고리에서 선택되는 것이다.

[0088] 상기의 탈수제는 포스포릴 클로라이드(POCl3) 또는 인 삼염화물(PCl3)에서 선택되는 것이 바람직하여 포스포릴

클로라이드를 사용할 경우 산소가 포함되면서 폐환되어 옥사디아졸 헤테로고리가 형성되며, 인 삼염화물과 아닐린을 병용할 경우 트리아졸 헤테로고리가 형성된다.

[0089] 상기 화합물 내에서 전자친화도가 높은 치환기의 수는 반응초기 실리콘 화합물 내에 존재하는 할로겐 원소의 수에 비례하며, 일례로 테트라클로로실란을 사용할 경우 4개의 전자친화도가 높은 치환기로 치환된 실리콘 화합물을 얻을 수 있다.

[0090] 일례로, 1-브로모-4-메틸벤젠을 출발물질로 하고, 할로겐 원소를 2 내지 4개 함유하고 있는 실리콘 화합물을 반응물로 사용하며 알킬리튬 또는 마그네슘 등의 알칼리 금속 화합물을 사용할 경우, 1번 위치의 브롬기 및 실리콘 화합물의 할로겐기가 각각 알칼리 금속과 반응함으로써 2개의 메틸벤젠이 실리콘 원소에 의해 연결된 화합물을 얻을 수 있다. 실리콘 화합물은 테트라클로로실란, 디클로로디메틸실란, 트리메틸클로로실란, 디페닐디클로로실란, 트리페닐클로로실란, 1,1-디클로로실로란 (1,1-dichlorosilolane) 및 1,1-디클로로실리난 (1,1-dichlorosilinane)에서 선택되며, 디클로로디메틸실란을 반응물로 사용할 경우, 중간체로서 디메틸-디(3-톨릴)실란 (dimethyl-di(3-tolyl)silane)을 얻는다. 이어서 피리딘/과망간칼륨으로 산화반응을 하여 페닐기에 결합된 메틸기를 카르복실기로 치환하며, 이어 메틸화 반응 및 아민기 도입반응을 한 후 벤조일 클로라이드와 반응을 통해 헤테로 원소로서 질소와 산소가 페닐기 사이에 위치한 치환기를 2개 가진 실리콘 화합물 중간체를 얻을 수 있다.

[0091] 이어서 탈수반응을 위해 포스포릴 클로라이드(POCl3) 또는 인 삼염화물(PCl3)에서 탈수제를 선택하며, 포스포릴 클로라이드를 사용할 경우 산소가 포함되면서 폐환되어 페닐기 사이에 옥사디아졸 헤테로고리가 형성되며, 인 삼염화물과 아닐린을 병용할 경우 페닐기 사이에 트리아졸 헤테로고리가 형성됨과 동시에 추가적으로 페닐기가 헤테로고리에 형성된다.

[0092] 상술한 바와 같이, 전자친화도가 높은 헤테로고리 함유 치환기를 2개 이상 포함하고, 치환기 사이에 실리콘 원소를 포함함으로써 제조되는 화합물들은 전자전달층에 특히 유리하며, 높은 열적 안정성, 넓은 밴드갭 및 높은 전자 전달 능력을 가지고 있으며 특히 청색 인광 발광 소자에 적합하다.

[0093] 이하에서는 본 발명에 따른 유기 인광 발광 소자용 박막 및 유기 인광 발광 소자를 설명한다. 본 발명은 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함하는 유기 인광 발광 소자용 박막을 제공한다. 상기 화학식 1로 표현되는 화합물을 함유하는 유기 인광 발광 소자용 박막이라면 모두 본 발명에 포함되며, 상기 화합물을 포함하는 박막은 전자 전달층이 바람직하다.

[0094] 이하 본 발명의 유기 인광 발광 소자에 대한 설명에서 일례를 들어 설명한다.

[0095] 본 발명에 따른 유기 인광 발광 소자는, 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 위치되는 다수의 유기박막층을 구비한 유기 인광 발광 소자에 있어서, 상기 유기박막층 중 적어도 하나의 층에 상기 유기 인광 발광 소자용 박막이 포함된다.

[0096] 상기 유기박막층은 정공 주입층, 정공 전달층, 발광층, 전자 주입층 및 전자 전달층 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하며, 바람직하게는 상기 유기 인광 발광 소자용 유기박막이 포함되는 유기박막층은 전자 전달층이다.

[0097] 보다 구체적인 일례를 들어 설명하면 다음과 같다.

[0098] 통상적으로 유기 인광 발광 소자는 기판, 양극, 정공 전달층, 발광층, 전자 전달층, 음극을 구비하게 되며, 양극과 음극 사이에 놓여질 수 있는 정공 주입층, 정공 전달층, 발광층, 전자 전달층, 전자 주입층 등이 유기박막층에 해당되며, 상기 화학식 1로 표현되는 본 발명의 화합물은 각각의 유기박막층에 포함될 수 있으나, 바람직하게는 이들 중 전자 전달층에 상기 화학식으로 표현되는 화합물이 포함된 유기박막에 포함된다.

[0099] 상기 양극 재료의 예로는 ITO, IZO, 주석 옥사이드, 아연 옥사이드, 아연 알루미늄 옥사이드, 및 티타늄 니트라이드 등의 금속 옥사이드 또는 금속 니트라이드; 금, 백금, 은, 구리, 알루미늄, 니켈, 코발트, 리드, 몰리브덴, 텅스텐, 탄탈륨, 니오븀 등의 금속; 이러한 금속의 합금 또는 구리 요오드화물의 합금; 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리(3-메틸티오펜), 및 폴리페닐렌설파가드 등의 전도성 중합체가 있다. 상기 양극은 전술한 재료들 중 한가지 타입으로만 형성되거나 또는 복수개의 재료의 혼합물로도 형성될 수 있다. 또한, 동일한 조성 또는 상이한 조성의 복수개의 층으로 구성되는 다층 구조가 형성될 수 있다.

[0100] 본 발명의 정공 주입층은 본 기술분야에서 알려진 유기박막 재료들을 사용할 수 있으며, 제한되지 않으나 PEDOT/PSS 또는 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐-아미노)-트리페닐아민(2-TNATA) 등의 물질을 5nm ~ 40nm 두께로 하여 형

성할 수 있다.

[0101] 상기 정공 전달층은 본 기술분야에서 알려진 유기박막 재료인 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐 (NPD)나 N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-디아민 (TPD) 등의 물질을 사용하여 형성할 수 있다.

[0102] 상기 발광층은 본 기술분야에서 알려진 형광 및 인광 호스트 및 도펀트 재료가 사용될 수 있다. 상기 발광층의 호스트 재료는 제한되지 않으나, 4,4'-N,N-디카바졸비페닐(CBP)과 1,3-N,N-디카바졸벤젠(mCP) 및 그 유도체를 사용할 수 있다. 또한 최근에는 전자수송성이 있는 BAlq 또는 그것과 비슷한 종류의 Al착체 물질들이 인광호스트로 유용하다고 알려져 있으며, 구체적으로 (4,4'-비스(2,2-디페닐-에텐-1-일)디페닐(DPVBi), 비스(스티릴)아민(DSA)계, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(트리페닐실록시)알루미늄(III)(SAlq), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(파라-페놀라토)알루미늄(III)(BAlq), 비스(살렌)진크(II), 1,3-비스[4-(N,N-디메틸아미노)페닐-1,3,4-옥사디아조릴]벤젠(OXD8), 3-(비페닐-4-일)-5-(4-디메틸아미노)4-(4-에틸페닐)-1,2,4-트리아졸(p-EtTAZ), 3-(4-비페닐)-4-페닐-5-(4-터셔리-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ), 2,2',7,7'-테트라키스(비-페닐-4-일)-9,9'-스피로플루오렌(Spiro-DPVBI), 트리스(파라-터-페닐-4-일)아민(p-TTA), 5,5-비스(디메지틸보릴)-2,2-비티오펜(BMB-2T) 및 퍼릴렌(perylene) 등이 사용 가능하다.

[0103] 또한, 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3), DCM1(4-디시아노메틸렌-2-메틸-6-(파라-디메틸아미노스틸릴)-4H-피란), DCM2(4-디시아노메틸렌-2-메틸-6-(줄로리딘-4-일-비닐)-4H-피란), DCJT(4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로리딜-9-에닐)-4H-피란), DCJTB(4-(디시아노메틸렌)-2-터셔리부틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로리딜-9-에닐)-4H-피란), DCJTI(4-디시아노메틸렌)-2-아이소프로필-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로리딜-9-에닐)-4H-피란) 및 나일레드(Nile red), 루브렌(Rubrene) 등이 호스트 또는 도펀트로 사용 가능하다.

[0104] 상술한 호스트와 도펀트는 하나 또는 둘 이상을 선택하여 추가할 수 있다.

[0105] 상기 전자 전달층은 본 발명에 따른 화학식 1로 표현되는 화합물 이외에, 아릴-치환된 옥사디아졸, 아릴-치환된 트리아졸, 아릴-치환된 펜안트롤린, 벤족사졸, 또는 벤즈시아졸 화합물을 포함할 수 있으며, 예를 들면, 1,3-비스(N,N-t-부틸-페닐)-1,3,4-옥사디아졸(OXD-7); 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸(TAZ); 2,9-디메틸-4,7-디페닐-펜안트롤린(바소큐프로인 또는 BCP); 비스(2-(2-히드록시페닐)-벤족사졸레이트)징크; 또는 비스(2-(2-히드록시페닐)-벤즈시아졸레이트)아연; 전자 전달 물질은 (4-비페닐)(4-t-부틸페닐)옥시디아졸(PDB)과 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3) 등에서 선택된 화합물을 병용할 수 있다.

[0106] 상기 전자 주입층과 음극은 본 기술분야에서 알려진 재료를 사용할 수 있으며, 제한되지 않으나 LiF를 전자주입층으로 사용하고 Al, Ca, Mg, Ag 등 일함수가 낮은 금속을 음극으로 사용할 수 있으며, 바람직하게는 Al이 바람직하다.

[0107] 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 보다 상세하게 설명하기로 하되, 본 발명은 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다. 특히, 합성예에서는 일부의 화합물 합성법을 예시하고 있으나, 그 이외의 화합물 역시 동일한 합성경로를 통하여 합성되는 것으로, 당업자라면 누구나 본 발명 또는 공지된 방법에 따라 본 발명의 분자 내에 실리콘 원소를 도입하고 전자친화도가 높은 헤테로고리 함유 치환기를 도입하는 것을 특징으로 하는 화합물을 합성하는 것이 가능하므로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0108] <합성예1> N'-벤조일-4-브로모벤조히드라지드 (N'-benzoyl-4-bromobenzohydrazide)의 합성

[0109] 반응용기에 15그램의 4-브로모벤조히드라지드(69.75 mmol) 및 20그램의 탄산칼륨(14.47 mmol)을 150ml의 NMP 용매에 첨가하고, 이어서 10그램의 벤조일 클로라이드(71.14 mmol)을 상기 반응용기에 첨가하였다. 상기 반응 혼합물은 10시간동안 50도의 온도에서 교반하였고, 반응종결을 위해 250ml의 물에 부어 흰색 침전물을 수득하였다. 상기 침전물은 여과 및 물로 세척을 반복한 후 감압하에서 건조하여 수율 91%로 20.4그램의 N'-벤조일-4-브로모벤조히드라지드을 최종적으로 수득하였다.

[0110] CDCl3 용매에 상기 화합물을 용해한 후 ^{1}H-NMR 상에서 주요 피크로서, 10.62 (s, 2H), 7.85 (d, 2H), 7.75 (d, 2H), 7.64 (d, 4H), 7.49 (t, 1H)를 확인하였다. 원소분석을 한 결과 이론적인 수치는 상기 생성물은 C14H11BrN2O2으로서 C, 52.69; H, 3.47; Br, 25.04; N, 8.78; O, 10.03이었으며, 원소분석 결과값은 C, 52.61; H, 3.44; N, 8.72으로, 오차범위내에서 동일한 값을 나타냄으로써 생성물이 N'-벤조일-4-브로모벤조히드라지드임을 확인하였다.

[0111] <합성예2> 3-(4-브로모페닐)-4,5-디페닐-1,2,4-트리아졸 (3-(4-bromophenyl)-4,5-diphenyl-1,2,4-triazole)의

합성

[0112] 환류 응축기가 구비된 500mL의 반응 플라스크에 20 그램의 아닐린(214.8 mmol)과 60ml의 오르토-디클로로벤젠(o-dichlorobenzene)을 주입한후 질소 분위기를 형성하였다. 탈수제로서 5.4 그램의 인 삼염화물(39.3 mmol)을 상기 반응용기에 시린지를 통해 서서히 첨가하였다. 이어서 12.1그램의 N'-벤조일-4-브로모벤조히드라지드(38.0 mmol)를 오르토-디클로로벤젠 60ml에 용해시킨 후 상기 용액을 드로핑 펀넬을 통해 반응용기에 첨가하였다. 반응 혼합물은 12시간동안 150도 및 질소분위기하에서 교반을 지속하였으며, 이후 상온으로 냉각하였다. 반응 종결후 혼합물을 200ml의 디에틸 에테르에 침전시켜 오렌지 빛깔의 침전물을 수득하였고, 침전물은 여과 및 에테르에서 세척을 반복한 후, 감압하에서 건조하였다. 생성물은 메틸렌클로라이드/테트라히드로퓨란 15:1의 혼합 용매 조건에서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 최종적으로 52%의 수율로 7.4그램의 흰색 분말을 최종 생성물로 수득하였다.

[0113] CDCl3 용매에 상기 화합물을 용해한 후 ^{1}H-NMR 상에서 주요 피크로서, 7.50~7.42 (m, 6H), 7.39~7.34 (m, 2H), 7.31~7.23 (m, 4H), 7.16~7.13 (m, 2H)를 확인하였다. 원소분석을 한 결과 이론적인 수치는 상기 생성물은 C20H14BrN3으로서 C, 63.84; H, 3.75; Br, 21.24; N, 11.17이었으며, 원소분석 결과값은 C, 63.79; H, 3.72; N, 11.16으로, 오차범위내에서 동일한 값을 나타냄으로써 생성물이 3-(4-브로모페닐)-4,5-디페닐-1,2,4-트리아졸임을 확인하였다.

[0114] <합성예3> 비스(4-(4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)페닐)디메틸실란 (bis(4-(4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)phenyl)dimethylsilane; SiTAZ)의 합성

[0115] 300ml의 무수 테트라히드로퓨란을 반응기에 충전하고, 5그램의 3-(4-브로모페닐)-4,5-디페닐-1,2,4-트리아졸(13.29mmol)을 용해시킨 후 -78도에서 2.54M의 농도로 헥산에 n-부틸리튬을 녹인 용액(5.6 ml, 14.0 mmol)을 한 방울씩 서서히 첨가하였다. 이어서 0.757ml의 디클로로디메틸실란(6.27 mmol)을 상기 반응 혼합물에 서서히 첨가하였다. 상기 반응 혼합물은 상온으로 온도를 상승시킨후 장시간 교반하였다. 반응종결후, 용매를 통상의 방법으로 제거한 후, 반응 생성물은 메틸렌클로라이드/테트라히드로퓨란 7:1의 혼합 용매 조건에서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 최종적으로 32%의 수율로 흰색 분말의 SiTAZ를 생성물로 수득하였으며, 추가정제를 위해 승화 정제법을 통해 67%의 수율로 최종 생성물을 수득하였다.

[0116] CDCl3 용매에 상기 화합물을 용해한 후 ^{1}H-NMR 상에서 주요 피크로서, 7.51~7.39 (m, 16H), 7.37~7.29 (m, 8H), 7.18 (d, 4H), 0.50 (s, 6H)를 확인하였으며, ^{13}C-NMR상에서 139.9, 134.3, 130.2, 129.9, 129.8, 129.0, 128.6, 128.1, 128.0 127.8, 127.1, -2.5를 확인하였다.

[0117] 원소분석을 한 결과 이론적인 수치는 상기 생성물은 C42H34N6Si으로서 C, 77.51; H, 5.27; N, 12.91; Si, 4.32이었으며, 원소분석 결과값은 C, 77.49; H, 5.22; N, 12.84으로 오차범위내에서 동일한 값을 나타내었다. 고해상도 질량분석기를 통해 질량을 분석해본 결과 이론값은 C42H34N6Si에 대해 650.2614인 반면 측정값은 650.2598 $[M]^{+}$으로서 오차범위내에서 동일한 값을 나타냄으로서, 최종 생성물은 비스(4-(4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)페닐)디메틸실란임을 확인하였다.

[0118] <합성예4> 디메틸-디(3-톨릴)실란 (dimethyl-di(3-tolyl)silane)의 합성

[0119] 200ml의 무수 테트라히드로퓨란을 반응기에 충전하고, 반응용기에 20그램의 1-브로모-4-메틸벤젠(117mmol)을 용해시킨 후, -78도에서 2.54M의 농도로 헥산에 n-부틸리튬을 녹인 용액(48 ml, 120 mmol)을 한 방울씩 서서히 첨가하였다. 이어서 7.35그램의 디클로로디메틸실란(57mmol)을 상기 반응 혼합물에 서서히 첨가하였다. 상기 반응 혼합물은 상온으로 온도를 상승시킨후 장시간 교반하였다. 반응 생성물은 반응종결을 위해 250ml의 물에 부어 흰색 침전물을 수득하였다. 상기 침전물은 여과 및 물로 세척을 반복한 후 감압하에서 건조하여 수율 85%로 흰색 분말의 디메틸-디(3-톨릴)실란을 생성물로 수득하였다.

[0120] <합성예5> 디메틸-디(3-카르복시페닐)실란 (dimethyl-di(3-carboxyphenyl)silane)의 합성

[0121] 반응용기에 20그램의 디메틸-디(3-톨릴)실란(83.33 mmol) 및 10그램의 과망간칼륨(63.34 mmol)을 200ml의 피리딘 용매에 첨가하였다.고, 이어서 10그램의 벤조일 클로라이드(71.14 mmol)을 상기 반응용기에 첨가하였다. 상기 반응 혼합물은 10시간동안 60도의 온도에서 교반하였고, 반응종결을 위해 350ml의 물에 부어 흰색 침전물을 수득하였다. 상기 침전물은 여과 및 물로 세척을 반복한 후 감압하에서 건조하여 수율 75%로 디메틸-디(3-카르복시페닐)실란을 최종적으로 수득하였다.

[0122] <합성예6> 비스(4-(N'-벤조일-4-벤조히드라질)페닐)디메틸실란 (bis(4-(N -benzoyl-4-benzohydrazyl)phenyl)dimethylsilane)의 합성

[0123] 반응용기에 15그램의 디메틸-디(3-카르복시페닐)실란을(50 mmol) 및 3.85그램의 메탄올(120 mmol)을 200ml의 피리딘 용매에 첨가하였고, 황산을 0.5 그램 첨가하여 7시간동안 80도의 온도에서 교반하여 실리콘 원자에 결합된 벤조일기에 메틸화반응을 수행하였다. 반응종결후 통상의 침전, 여과 및 세척 단계를 거친 후 수득한 중간체(수율: 83%)를 다시 에탄올에 용해한 후, 히드라진 1수화물을 당량비로 첨가하여 히드라질기를 도입한 후, 벤조일 클로라이드를 당량비로 첨가하여 6시간동안 50도의 온도에서 교반하였으며, 과량의 디에틸 에테르 용매에 침전 후 여과 및 세척 단계를 거친 후 비스(4-(N'-벤조일-4-벤조히드라질)페닐)디메틸실란을 43%의 수율로 최종적으로 수득하였다.

[0124] <합성예7> 비스(4-(4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)페닐)디메틸실란 (bis(4-(4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)phenyl)dimethylsilane; SiTAZ)의 합성

[0125] 환류 응축기가 구비된 250mL의 반응 플라스크에 4 그램의 아닐린(42.96 mmol)과 30ml의 오르토-디클로로벤젠(o-dichlorobenzene)을 주입한후 질소 분위기를 형성하였다. 탈수제로서 1.08 그램의 인 삼염화물(7.86 mmol)을 상기 반응용기에 시린지를 통해 서서히 첨가하였다. 이어서 2.5그램의 비스(4-(N'-벤조일-4-벤조히드라질)페닐)디메틸실란 (7.6 mmol)를 오르토-디클로로벤젠 30ml에 용해시킨 후 상기 용액을 드로핑 펀넬을 통해 반응용기에 첨가하였다. 반응 혼합물은 12시간동안 120도 및 질소분위기하에서 교반을 지속하였으며, 이후 상온으로 냉각하였다. 반응 종결후 혼합물을 200ml의 디에틸 에테르에 침전시켜 오렌지 빛깔의 침전물을 수득하였고, 반응종결후, 용매를 통상의 방법으로 제거한 후, 반응 생성물은 메틸렌클로라이드/테트라히드로퓨란 7:1의 혼합 용매 조건에서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 최종적으로 35%의 수율로 흰색 분말의 SiTAZ를 생성물로 수득하였으며, 추가정제를 위해 승화 정제법을 통해 65%의 수율로 최종 생성물을 수득하였다.

[0126] [실시예 1]유기 인광 발광 소자의 제조

[0127] 유기 인광 발광 소자는 유기 기판위에서 ITO 층을 150nm 두께로 코팅하여 제조된다. ITO 글래스는 통상의 용매 세정 방법에 의해 세정하고 UV-오존 처리에 의해 다시 세정하였다.

[0128] TAZ (3- 4-biphenyl -4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole)가 FIrpic 기반의 유기 인광 발광 소자에서 전자전달층의 주요 물질로 널리 사용되기 때문에 TAZ를 비교예로서 사용하였다. TAPC (1,1-bis-(di-4-tolylaminophenyl)cyclohexane)는 높은 삼중항 에너지(E_T ~ 2.9 eV)와 높은 정공 이동도, 호스트 물질(2.5 eV)에 비해 낮은 LUMO 준위(2.0 eV)을 가지므로, 발광층내에 전자와 삼중항 엑시톤을 가두기 위해 TAPC 층을 NPB와 발광층내에 삽입하였다. 진청색 이미터로서 FIr6이 높은 양자 효율과 상업적으로 판매가 되고 있는바 FIr6를 선택하였으며, 호스트 물질로서 Me2Si(CBP)2가 높은 삼중항 에너지 (3.0 eV) 및 FIr6와 유사한 수준인 HOMO 준위 (6.1 eV)을 가지고 있는바 이를 선택하였다.

[0129] 따라서, 본 발명의 유기 인광 발광 소자는 ITO/NPB (30 nm) /TAPC (15 nm) /Me2Si(CBP)2 (5nm) /Me2Si(CBP)2-FIr6 (30 nm, 15%) /ETL (40 nm) /LiF (0.5 nm) /Al (100 nm)의 구조를 가지며, 전자전달층(ETL) 물질로서 본 발명의 SiTAZ와 비교예로서 TAZ가 사용될 수 있으므로 (A) TAZ 단독, (B) SiTAZ 단독 및 (C) SiTAZ(35 nm)/TAZ(5 nm)로 각각 3 종류의 전자전달층을 형성하여 발광특성을 살펴보았다.

[0130] 기타 박막층 및 유기 인광 발광 소자의 제작은 이 기술분야에 널리 알려져 있는바 자세한 설명을 생략하며, 본 발명에서 제작한 유기 인광 발광 소자는 도 3에 도시되어 있다.

[0131] [실시예 2] 열적 특성 측정

[0132] SiTAZ의 열적안정성은 시차주사열량계(DSC)로 측정하였다. 상기 화합물은 첫번째 가열시험에서 294도의 용융온도를 나타내었으며, 유리 전이 온도는 두번째 및 세번째 가열 시험 모두에서 동일하게 115도를 나타내었다. 결정화 온도는 두번째 및 세번째 가열 시험 모두에서 동일하게 185도로 나타났다.

[0133] [실시예 3] 전기화학적 특성분석에 의한 HOMO/LUMO 계산

[0134] 전기화학적 특성은 순환전압전류법(cyclic voltammetry)에 의해 측정하였다. 전압전류 실험결과는 도 4에 도시하고 있으며, HOMO 에너지 준위는 관계식을 이용하여 계산할 경우 SiTAZ는 -6.45 eV를 나타내었다. 한편 LUMO 에너지 준위는 UV/VIS 흡광곡선과 형광 스펙트럼의 교차점에서의 갭 에너지를 측정할 경우 3.93 eV를 나타내었으며 HOMO 에너지 준위로부터 계산한 결과 -2.52 eV를 나타내었다.

[0135] 이에 반해 TAZ는 HOMO 에너지 준위는 -6.6 eV를 나타내었으며, LUMO 에너지 준위는 -2.7 eV를 나타내었다.

[0136] [실시예 4] 삼중항 에너지의 측정

[0137] 삼중항 에너지는 77K에서 인광 스펙트럼을 측정하여 계산하였다. 도 4에 도시된 바와 같이, SiTAZ는 일차 인광 피크를 436 nm에서 나타내고 있으며 이는 환산해 볼 때 2.84 eV에 해당하였다. 이는 도 4의 또 다른 결과인 FIr6의 삼중항 에너지인 2.80 eV에 비해 높은 값으로서, SiTAZ가 효과적으로 FIr6내로 삼중항 에너지를 감금할 수 있다는 것을 보여주고 있다.

[0138] 도 5는 순간 인광 소멸(transient photoluminescence decay)특성을 보여준다. SiTAZ와 TAZ 각각에 대해 10 중량%의 FIr6-도핑된 샘플을 제조한 후 용융 실리카 기판 상에 적층한 후 460nm의 파장으로 상온에서 조사후 소멸 특성을 측정하였다. TAZ의 경우 0.63 및 7.3 μs의 소멸시간을 가지는 반면, SiTAZ는 3.05 μs의 단일의 소멸시간을 가지는 것으로 나타났다. TAZ의 긴 소멸시간은 FIr6에서 TAZ로 삼중항 에너지가 전이된 것을 나타내는 것이며, SiTAZ는 삼중항 에너지의 전이 없이 FIr6에 감금되고 있는바, SiTAZ가 TAZ에 비해 삼중함 에너지 감금효과에 있어 우수한 효과를 나타내는 것을 보여주었다.

[0139] [실시예 5] 전류밀도-전압 특성 및 외부 양자효율의 측정

[0140] 도 6은 전자전달층으로서 제조된 (A) TAZ 단독, (B) SiTAZ 단독 및 (C) SiTAZ(35 nm)/TAZ(5 nm)의 각 3개의 샘플에 대해 전류밀도-전압 특성을 측정한 결과이다. SiTAZ는 9V 이상의 높은 전압에서 다른 두개의 샘플에 비해 훨씬 높은 전류밀도 및 휘도를 보여주었다. A, B, C 각각의 샘플은 100 Cd/m^2에서 각각 5.5, 5.8, 5.4 V의 인가전압을 나타내었으며, 1000 Cd/m^2에서는 각각 7.6, 7.4, 6.9 V의 인가전압을 나타내었다. 특히 능동 매트릭스 유기 발광 소자(AMOLED)에서 사용되고 있는 1000 Cd/m^2의 고휘도에서 SiTAZ는 TAZ에 비해 낮은 인가전압을 요하는 우수한 효과를 나타내었다.

[0141] 외부 양자효율을 측정한 결과, SiTAZ는 TAZ에 비해 높은 효율을 나타내었으며 A, B, C 각각의 샘플에 대해 최고값은 12.5, 15.5, 16.0%를 나타내었으며, 1000 Cd/m^2

[0142] 에서의 효율 역시 A 샘플은 65%를 나타낸 반면, B와 C는 각각 89.0 및 90.0%를 나타냄으로써 외부양자효율에 있어서도 SiTAZ가 탁월한 효과를 나타내었다.

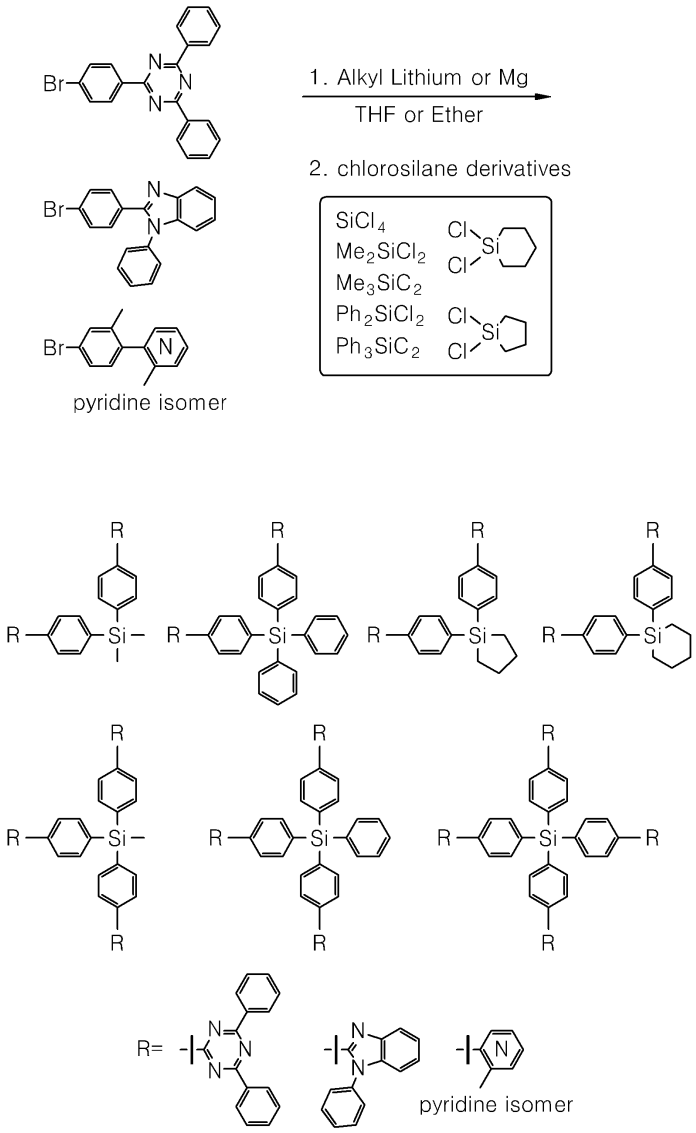
[0143] [실시예 6] 색좌표의 측정

[0144] 도 7은 전자전달층으로서 제조된 (A) TAZ 단독, (B) SiTAZ 단독 각 2개의 샘플에 대해 전압의 변화에 따른 색좌표의 변화값을 도시하고 있다.

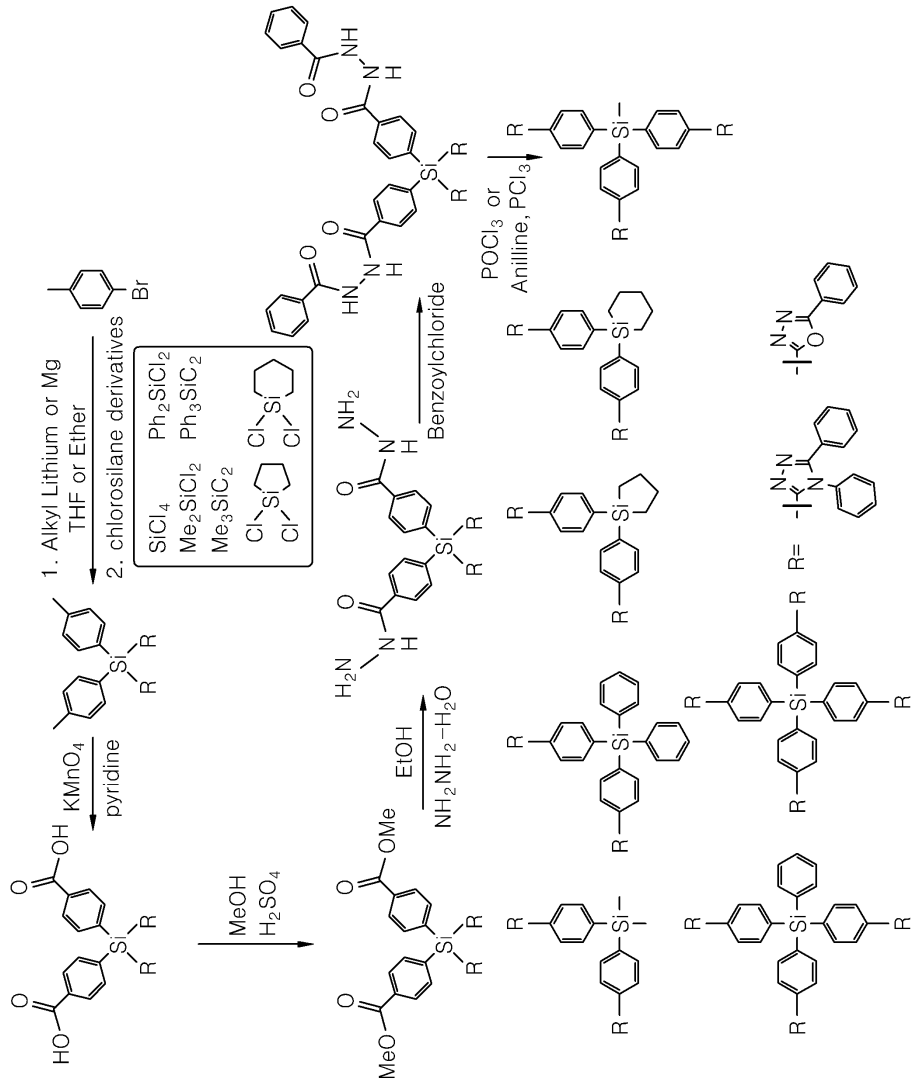
[0145] 전압이 증가함에 따라 색좌표에서의 x, y 값은 전압이 8 내지 9V에 도달할 때까지 감소하는 경향을 나타내었으며, 색좌표의 변화를 감안하더라도 SiTAZ가 TAZ에 비해 더욱 청색에 가까운 색좌표(0.16, 0.22)를 나타내었다.

도면

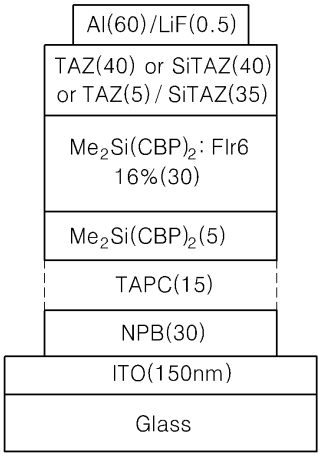
도면1

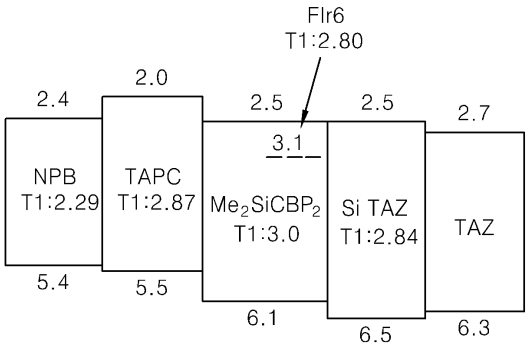

Br
N
N
N
1. Alkyl Lithium or Mg
THF or Ether
2. chlorosilane derivatives
SiCl4
Me2SiCl2
Me3SiC2
Ph2SiCl2
Ph3SiC2
Cl
Si
Cl
pyridine isomer
R
Si
R=
N
pyridine isomer

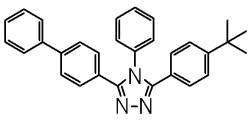
도면2


1. Alkyl Lithium or Mg
THF or Ether
2. chlorosilane derivatives
SiCl4 Ph2SiCl2
Me2SiCl2 Ph3SiC2
Me3SiC2
KMnO4
pyridine
MeOH
H2SO4
EtOH
NH2NH2-H2O
Benzoylchloride
POCl3 or
Anilline, PCl3
R=

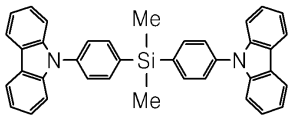
도면3





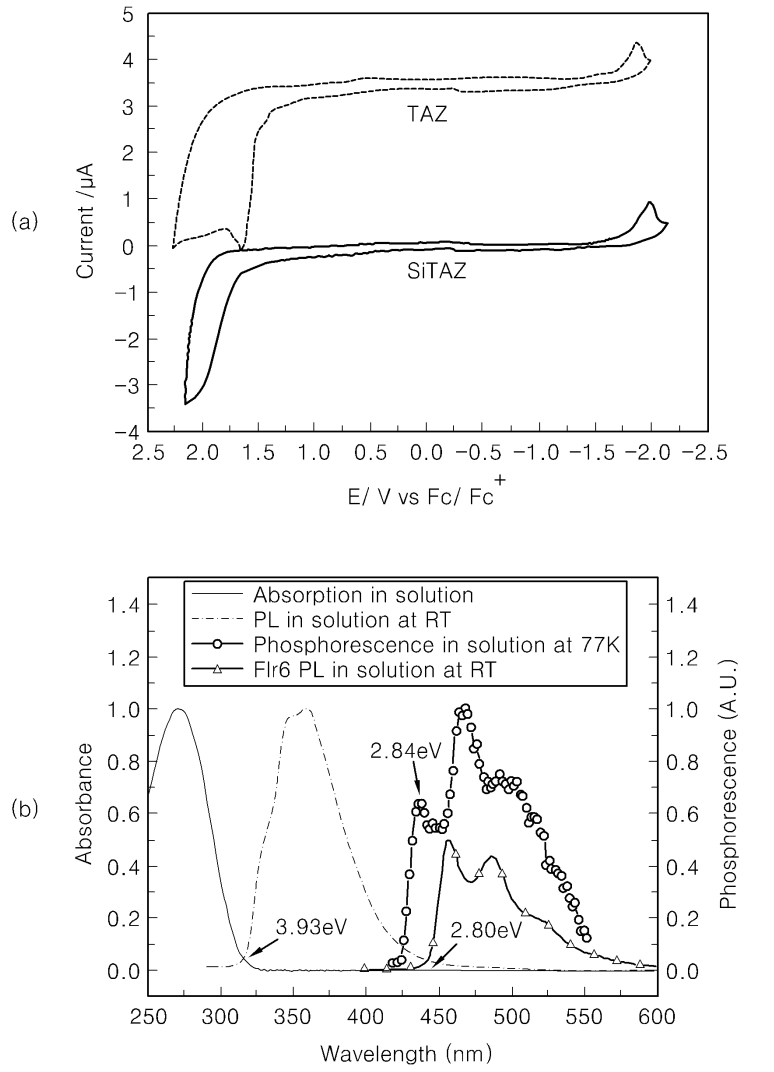


TAZ

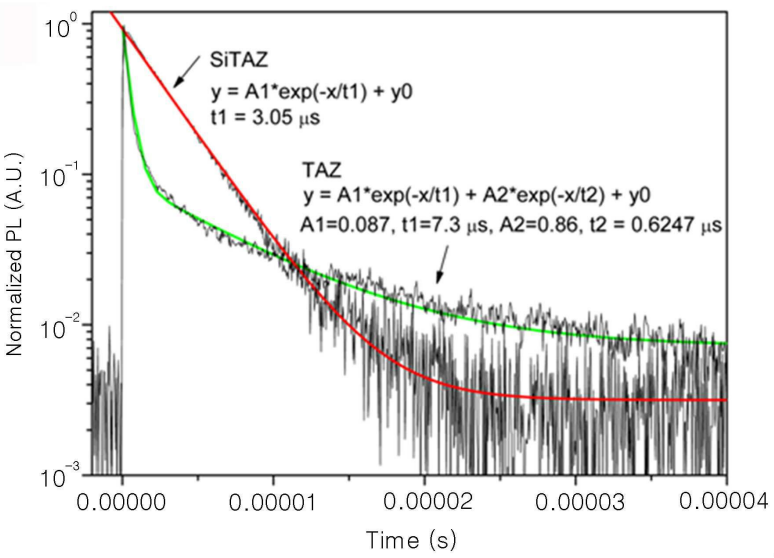


$Me_2Si(CBP)_2$

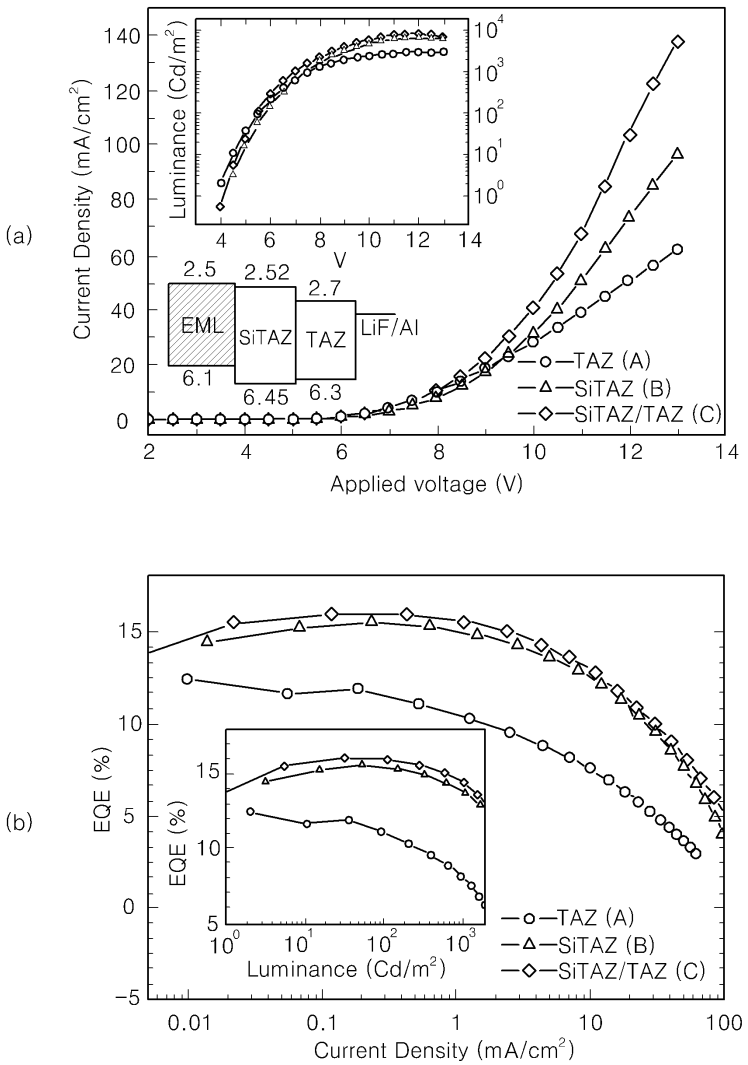
도면4


(a)
Current /μA
TAZ
SiTAZ
E/ V vs Fc/ Fc+
(b)
Absorption in solution
PL in solution at RT
Phosphorescence in solution at 77K
FIr6 PL in solution at RT
Absorbance
Phosphorescence (A.U.)
2.84eV
3.93eV
2.80eV
Wavelength (nm)

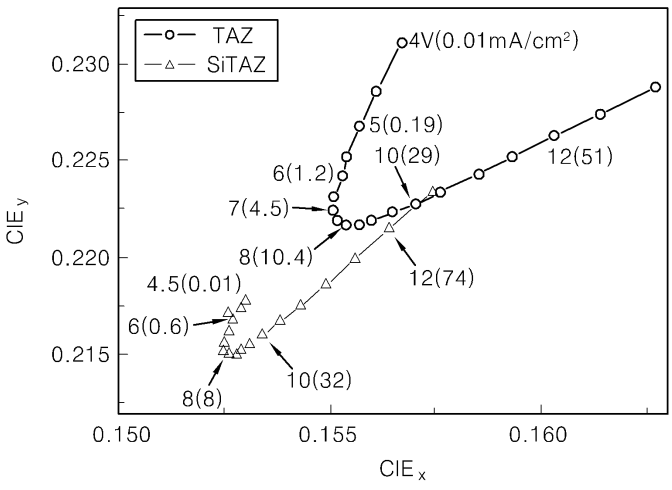
도면5


SiTAZ
y = A1*exp(-x/t1) + y0
t1 = 3.05 μs
TAZ
y = A1*exp(-x/t1) + A2*exp(-x/t2) + y0
A1=0.087, t1=7.3 μs, A2=0.86, t2 = 0.6247 μs
Normalized PL (A.U.)
Time (s)

도면6


(a)
Current Density (mA/cm²)
Applied voltage (V)
Luminance (Cd/m²)
V
2.5
2.52
2.7
EML
SiTAZ
TAZ
LiF/Al
6.1
6.45
6.3
—o—TAZ (A)
—△—SiTAZ (B)
—◇—SiTAZ/TAZ (C)
(b)
EQE (%)
Current Density (mA/cm²)
Luminance (Cd/m²)
—o—TAZ (A)
—△—SiTAZ (B)
—◇—SiTAZ/TAZ (C)

도면7


TAZ
SiTAZ
4V(0.01mA/cm²)
5(0.19)
10(29)
12(51)
6(1.2)
7(4.5)
8(10.4)
12(74)
4.5(0.01)
6(0.6)
10(32)
8(8)
CIE y
CIE x