



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C07C 255/50 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년04월17일 10-0708699 2007년04월11일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2005-0064058 2005년07월15일 2005년07월15일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2007-0009073 2007년01월18일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
 경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 황석환
 경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5

 김영국
 경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5

 이창호
 경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5

 이석중
 경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5

 양승각
 경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5

 김희연
 경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5

 신정한
 경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5

(74) 대리인 리엔목특허법인

(56) 선행기술조사문헌
KR1020040072004 A *
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 이숙주

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 디플루오로벤조니트릴계 화합물 및 이를 이용한 유기 발광소자

(57) 요약

본 발명은 분자 내에 하나 이상의 디플루오로벤조니트릴(difluorobenzonitrile)계 화합물을 개시한다. 상기 화합물은 우수한 전기적 특성과 높은 전하 수송능력을 바탕으로 적색, 녹색, 청색 및 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광 소자에 적합한 전자 주입재료, 전자 수송재료 및 정공 저지재료로 유효하게 사용될 수 있다. 또한 고효율, 저전압, 고휘도, 장수명의 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

대표도

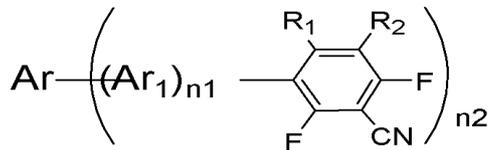
도 1b

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 디플루오로벤조니트릴계 화합물:

[화학식 1]



상기식중, Ar 및 Ar1은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환의 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환의 헤테로 고리 화합물이고,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠, 시아노기, 포르밀기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환의 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환의 아릴기, 및 탄소수 4 내지 30의 헤테로고리 화합물 중에서 선택된 하나이고, 또는 상기 R₁ 및 R₂는 서로 결합되어 고리를 형성할 수 있고,

n₁은 0 내지 3의 정수이고,

n₂는 1 내지 6의 정수이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서 Ar 및 Ar1은 각각 독립적으로 페닐기, 메틸페닐기, 다이메틸기, 트리메틸기, 에틸페닐기, 에틸비페닐기, o-, m- 및 p-플루오로페닐기, 디클로로페닐기, 디시아노페닐기, 트리플루오로메톡시페닐기, o-, m-, 및 p-토릴기, o-, m- 및 p-쿠메닐기, 메시틸기, 페녹시페닐기, (α,α-디메틸벤젠)페닐기, (N,N'-디메틸)아미노페닐기, (N,N'-디페닐)아미노페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 안트라퀴놀일기, 메틸안트릴기, 페난트릴기, 트리페닐렌기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 헵타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네릴기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 카르바졸릴기, 저급 알킬 카르바졸릴기, 비페닐기, 저급 알킬 비페닐기, 저급 알콕시비페닐기, 티오페닐기, 인돌일기, 및 피리딜기로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 디플루오로벤조니트릴계 화합물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서 Ar 및 Ar1은 각각 독립적으로 피라졸(pyrazole), 이미다졸(imidazole), 옥사졸(oxazole), 티아졸(thiazole), 트리아졸(triazole) (1,2,3- 또는 1,2,4-), 테트라졸(tetrazole), 옥사디아졸(oxadiazole), 피리딘(pyridine), 피리다진, 피리미딘(pyrimidine), 트리아진(triazine) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 디플루오로벤조니트릴계 화합물.

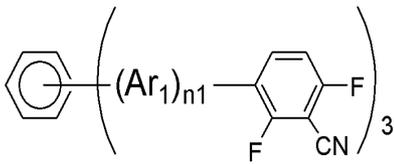
청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 R₁ 및 R₂가 수소이거나, 탄소수 1 내지 15인 치환 또는 비치환의 알킬기인 것을 특징으로 하는 디플루오로벤조니트릴계 화합물.

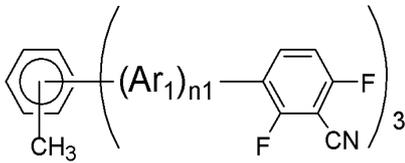
청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 구조식으로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 디플루오로벤조니트릴계 화합물:

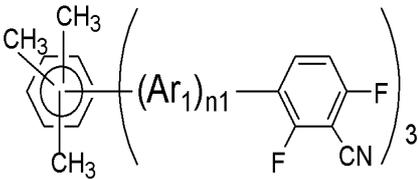
[화학식 2]



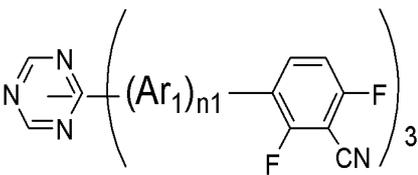
[화학식 3]



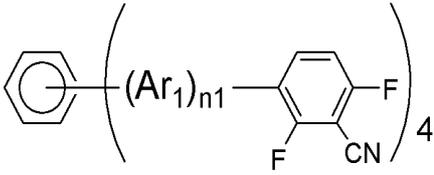
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]

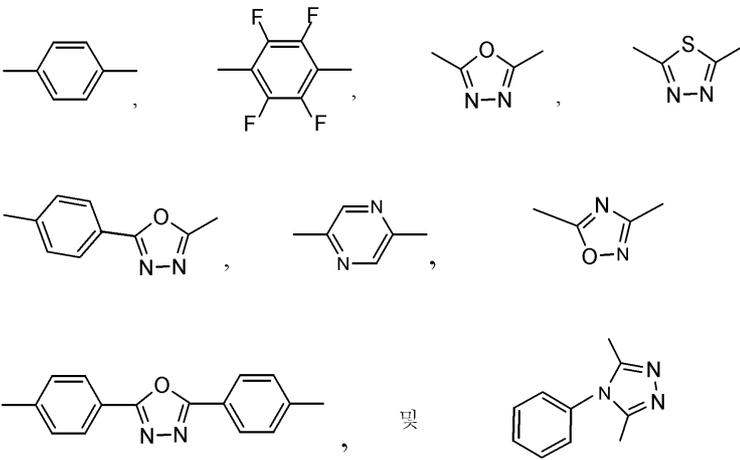


상기 식에서,

Ar1 및 n1은 각각 독립적으로 상기 정의한 바와 같다.

청구항 6.

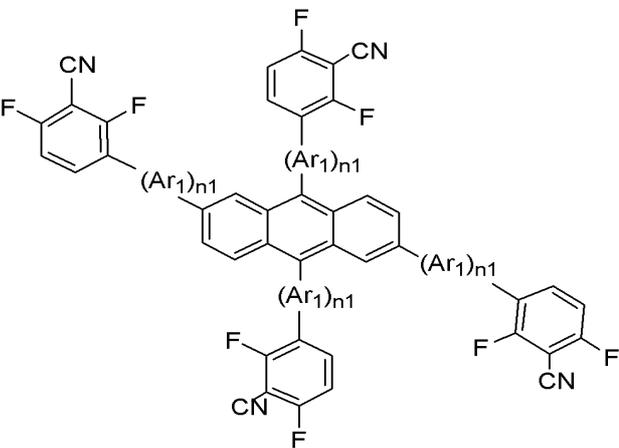
제5항에 있어서, 상기 Ar1이 하기 화학식으로 표시되는 그룹 중 하나인 것을 특징으로 하는 디플루오로벤조니트릴계 화합물:



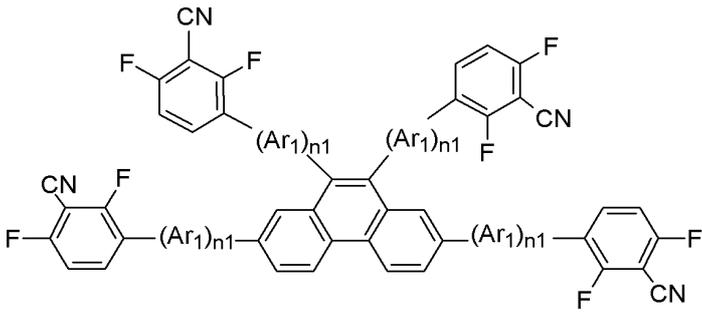
청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 구조식으로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 디플루오로벤조니트릴계 화합물:

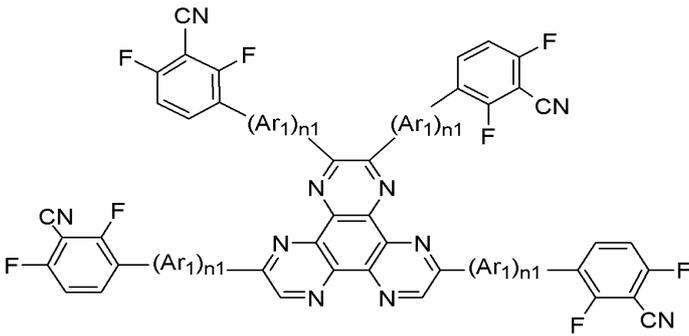
[화학식 7]



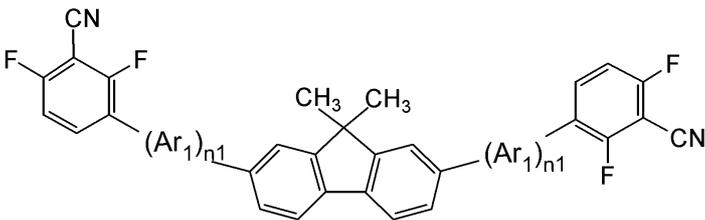
[화학식 8]



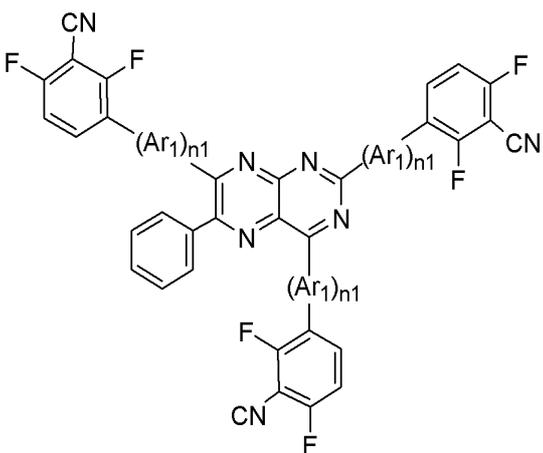
[화학식 9]



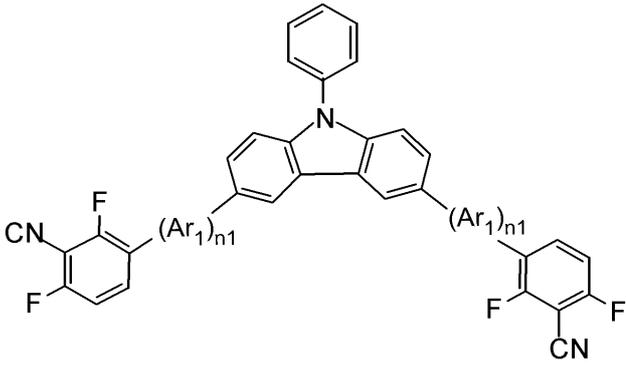
[화학식 10]



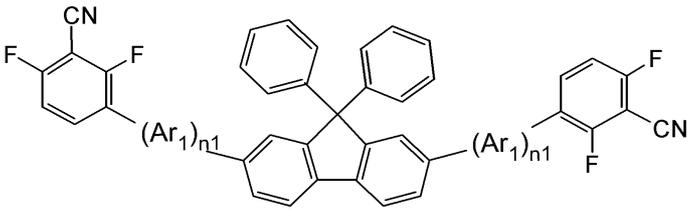
[화학식 11]



[화학식 12]



[화학식 13]

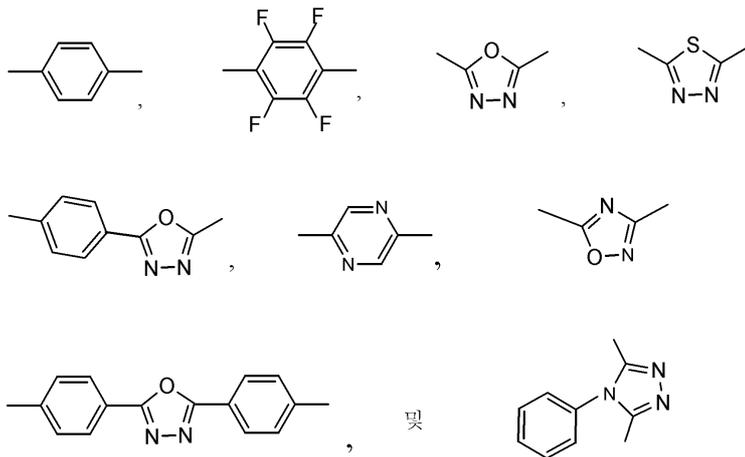


상기 식에서,

Ar1 및 n1은 각각 독립적으로 상기 정의한 바와 같다.

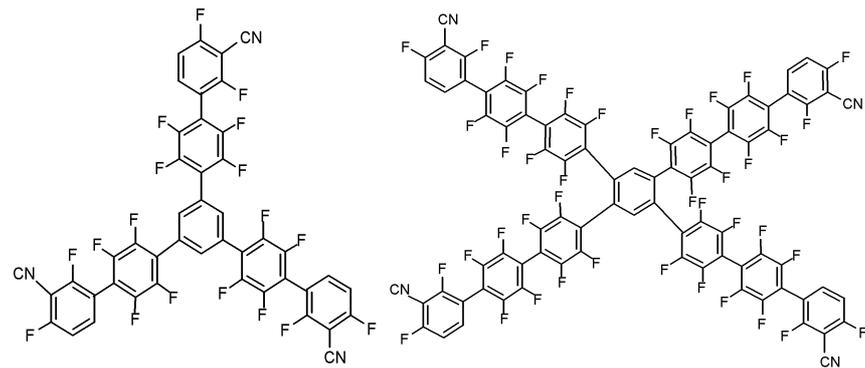
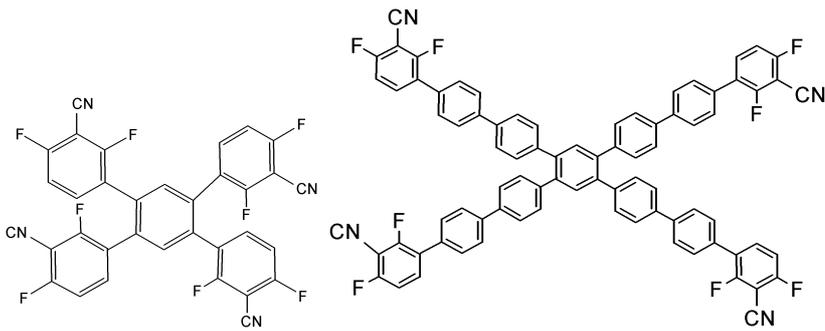
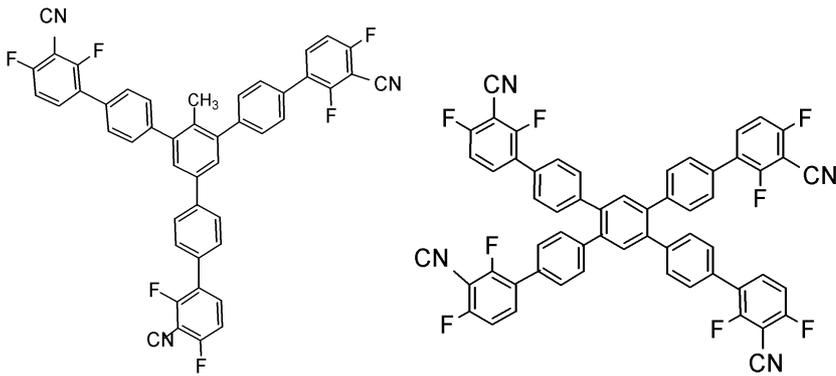
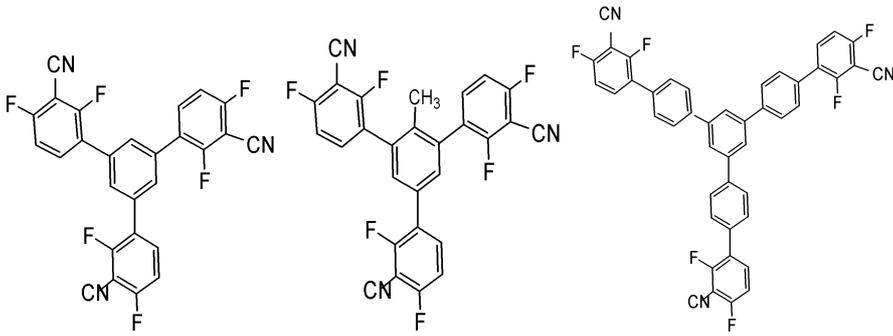
청구항 8.

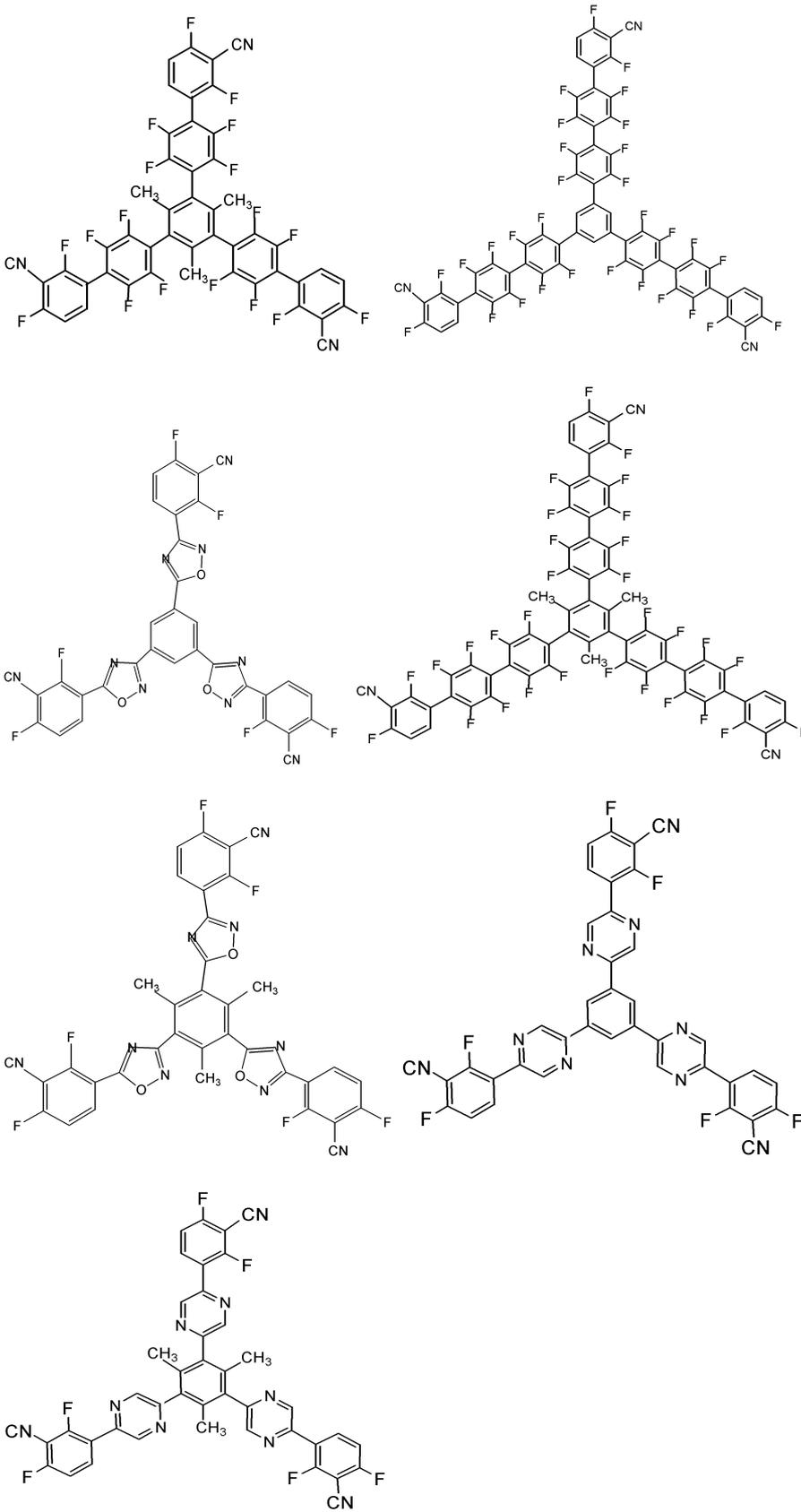
제7항에 있어서, 상기 Ar1이 하기 화학식으로 표시되는 그룹 중 하나인 것을 특징으로 하는 디플루오로벤조니트릴계 화합물:



청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 구조식으로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 디플루오로벤조니트릴계 화합물:

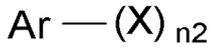




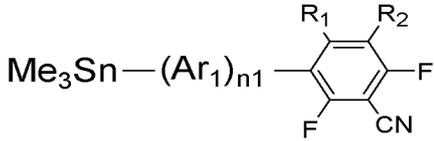
청구항 10.

하기 화학식 1A로 표시되는 화합물과 하기 화학식 1B 또는 화학식 1C로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는, 하기 화학식 1로 표시되는 디플루오로벤조니트릴계 화합물의 제조방법:

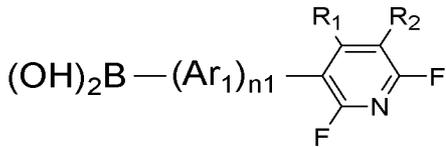
<화학식 1A>



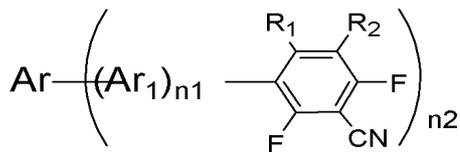
<화학식 1B>



<화학식 1C>



<화학식 1>



상기 식에서, Ar 및 Ar₁은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환의 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환의 헤테로 고리 화합물이고,

X는 할로젠 화합물이고,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠, 시아노기, 포르밀기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환의 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환의 아릴기, 및 탄소수 4 내지 30의 헤테로고리 화합물 중에서 선택된 하나이고, 또는 상기 R₁ 및 R₂는 서로 결합되어 고리를 형성할 수 있고,

n₁은 0 내지 3의 정수이고,

n₂는 1 내지 6의 정수이다.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 Ar 및 Ar₁은 각각 독립적으로 피라졸(pyrazole), 이미다졸(imidazole), 옥사졸(oxazole), 티아졸(thiazole), 트리아졸(triazole) (1,2,3- 또는 1,2,4-), 테트라졸(tetrazole), 옥사디아졸(oxadiazole), 피리딘(pyridine), 피리다진, 피리미딘(pyrimidine), 트리아진(triazine) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나이고,

X는 Br 또는 Cl이고,

상기 R₁ 및 R₂가 수소이거나, 탄소수 1 내지 15인 치환 또는 비치환의 알킬기이고,

n₁은 0 내지 2의 정수이고,

n2는 3 내지 4의 정수인 것을 특징으로 하는 디플루오로벤조니트릴계 화합물의 제조방법.

청구항 12.

한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 디플루오로벤조니트릴계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 유기막이 전자 주입층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 14.

제12항에 있어서, 상기 유기막이 전자 수송층, 정공 저지층 또는 전자 수송층 및 정공 저지층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 15.

제12항에 있어서, 상기 소자가 제1전극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/제2전극, 제1전극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/제2전극, 또는 제1전극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전자 수송층/전자 주입층/제2전극의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 분자 내 적어도 1개 이상의 디플루오로벤조니트릴계 화합물을 포함하는 유기 발광 화합물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기 발광 소자의 전자 주입층, 전자 수송층, 발광층 또는 정공 저지층으로 사용할 수 있는 신규 발광화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

발광 표시 소자(luminescent display device)는 자발광형 표시소자로 시인성이 높고, 시야각이 넓으며 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점을 가지고 있기 때문에 커다란 주목을 받고 있다. 이 EL 소자에는 발광층(emitting layer)에 무기 화합물을 사용하는 무기 EL 소자와 유기 화합물을 사용하는 유기 EL소자가 있고, 이 중에서 특히 유기 EL소자는 무기 EL소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구가 이루어지고 있다.

예를 들면, 1987년 코닥(Kodak)사의 연구("Appl. Phys. Lett." 51, 913 (1987))에서는 양극에 ITO, 음극에 마그네슘(Mg)은의 합금을 각각 이용하고, 전자수송재료 및 발광재료로서 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄 착체(Alq₃)를 이용하고,

정공수송재료에 트리페닐 아민 유도체를 이용한 기능 분리형 2층구성의 소자로 10V정도의 인가전압에서 1,000cd/m² 정도의 발광이 보고되어 있다. 여기서 유기 발광 소자는 전자수송재료와 정공수송재료의 적층구조를 가지고, 종래의 단층형 소자에 비교해 그 발광특성이 대폭 향상되고 있다.

일반적인 유기 발광 소자는 양극/유기 발광층/음극 구성의 적층형을 기본으로 하고 이것에 정공 주입 수송층 및 전자 주입층을 적절히 설치한 것, 예를 들면, 양극/정공 주입층/정공 수송층/유기 발광층/음극; 양극/정공 주입층/정공 수송층/유기 발광층/전자 주입층/음극; 및 양극/정공 주입층/정공 수송층/유기 발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극 등의 구조가 알려져 있다. 이 적층형 소자의 전자 주입층이나 전자 수송층 등에 이용하는 유기 화합물로는 여러 가지가 사용될 수 있다. 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq₃)으로 대표되는 경금속 착체나, 옥사디아졸(oxadiazole), 트리아졸(triazole), 벤즈이미다졸(benzimidazole), 벤조옥사졸(benzoxazole), 벤조티아졸(benzothiazole) 등을 들 수 있지만 발광휘도, 내구성 등에서 충분히 만족스러운 화합물은 얻어지지 않고 있다. 그 중에서 안정성이 우수하고 전자친화도가 큰 Alq₃가 가장 좋은 것으로 보고되었으나, 청색발광소자에 사용할 경우 엑시톤의 확산(exciton diffusion)에 의한 발광 때문에 색순도가 떨어지는 단점이 있다.

이처럼 유기 발광 소자의 실용화를 위한 최근의 진보는 현저하며, 그 특징은 저인가 전압으로 고휘도, 발광과장의 다양성, 고속응답성, 박형의 발광 디바이스를 얻는 것으로 보다 장수명, 고효율의 소자를 위해서는 저소비 전력이 필수적이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

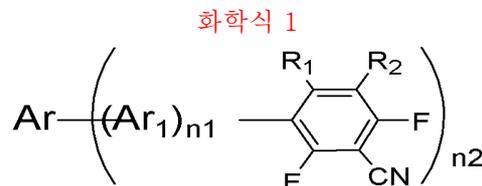
상술한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 전기적인 안정성과 높은 전자 수송 능력을 가지며, 또한 내구성이 우수하고 결정화를 방지할 수 있는 재료의 개발에 관한 것으로서 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광 소자에 적합한 전자 주입 및/또는 전자 수송 물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한 본 발명은 상기 화합물의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한 본 발명은 상기 화합물을 이용한 고휘도, 저전압, 장수명의 유기 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 디플루오로벤조니트릴계 화합물을 제공한다:



상기식중, Ar 및 Ar₁은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환의 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환의 헤테로 고리 화합물이고,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠, 시아노기, 포르밀기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환의 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환의 아릴기, 및 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환의 헤테로 고리 화합물 중에서 선택된 하나이고, 또는 상기 R₁ 및 R₂는 서로 결합되어 고리를 형성할 수 있고,

n₁은 0 내지 3의 정수이고,

n₂는 1 내지 6의 정수이다.

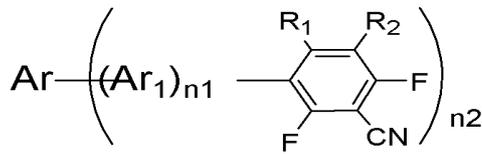
상기의 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 상기 화학식 1로 표시되는 디플루오로벤조니트릴계 화합물의 제조방법을 제공한다.

상기의 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 상기 화학식 1로 표시되는 디플루오로벤조니트릴계 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 디플루오로벤조니트릴계 화합물을 제공한다:

[화학식 1]



상기 식중, Ar 및 Ar1은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환의 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환의 헤테로 고리 화합물이고,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠, 시아노기, 포르밀기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환의 알킬기, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 부틸기, t-부틸기, 시클로헥실기 등이고, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환의 아릴기, 및 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환의 헤테로 고리 화합물 중에서 선택된 하나이고, 또는 상기 R₁ 및 R₂는 서로 결합되어 고리를 형성할 수 있고,

n1은 0 내지 3의 정수이고, n2는 1 내지 6의 정수이다.

상기 아릴기는 방향족 탄화수소에서 수소 원자 1개를 제외한 나머지의 원자단을 말한다. 1가의 치환기로서 지방족 알킬기에 상응하는 용어이다. 또한 결합(bond)되거나 연결기(linking group)에 의해 연결된 임의의 조합을 포함한다. 상기 연결기는 지방족, 방향족, 헤테로시클릭기 또는 이들의 조합을 포함한다.

상기 헤테로 고리 화합물은 이종(異種) 원자를 포함한 고리식 유기 화합물로서 고리를 구성하는 원소가 탄소 원자만이 아닌 산소, 황, 질소, 인, 비소 등을 고리 내에 포함하는 것을 말한다. '헤테로 고리 화합물'은 단순히 헤테로 원자를 갖는 고리 화합물뿐만 아니라 이종 원자를 포함한 5원자 고리와 6원자 고리의 방향성을 가진 것과 그의 유도체 화합물, 이종 원자를 두 개 이상 갖는 방향성 화합물, 헤테로 고리가 벤젠 고리와 축합되거나 헤테로 고리끼리 축합되는 헤테로 고리 화합물을 포함한다.

본 발명의 일구현예에 의하면, Ar 및 Ar1은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30, 바람직하게는 탄소수 6 내지 15의, 치환 또는 비치환의 아릴기로는 페닐기, 메틸페닐기, 다이메틸기, 트리메틸기, 에틸페닐기, 에틸비페닐기, o-, m- 및 p-플루오로페닐기, 디클로로페닐기, 디시아노페닐기, 트리플루오로메톡시페닐기, o-, m-, 및 p-토릴기, o-, m- 및 p-쿠메닐기, 메시틸기, 페녹시페닐기, (α,α-디메틸벤젠)페닐기, (N,N'-디메틸)아미노페닐기, (N,N'-디페닐)아미노페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 안트라퀴놀일기, 메틸안트릴기, 페난트릴기, 트리페닐렌기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 카르바졸릴기, 저급 알킬 카르바졸릴기, 비페닐기, 저급 알킬 비페닐기, 저급 알콕시 비페닐기, 티오펜기, 인돌일기 및 피리딜기로 이루어진 군에서 선택된 하나이고, 상기 저급 알킬, 저급 알콕시는 탄소수가 1 내지 5이다.

더욱 바람직하게는 플루오레닐기, 카르바졸릴기, 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기에서 선택되는 1 내지 3환의 아릴기 또는 이들의 방향족 고리에 탄소수 3이하의 저급알킬, 탄소수 3이하의 저급알콕시, 시아노, 페녹시, 페닐 또는 할로젠이 1 내지 3개, 바람직하게는 1개가 치환된 아릴기 등을 들 수 있다.

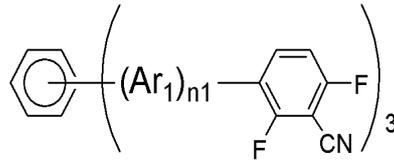
상기 탄소수 4 내지 30, 바람직하게는 탄소수 2 내지 15의 치환 또는 비치환의 헤테로 고리 화합물은 5원환 또는 6원환이며, 헤테로 원자로는 질소원자, 산소원자, 황원자를 들 수 있다.

바람직한 헤테로 고리 화합물의 예로는 2개 이상의 헤테로 원자를 갖는 피라졸(pyrazole), 이미다졸(imidazole), 옥사졸(oxazole), 티아졸(thiazole), 1,2,3- 또는 1,2,4-의 트리아졸(triazole), 테트라졸(tetrazole), 1,2,4-, 1,2,5- 또는 1,3,4-의 옥사디아졸(oxadiazole) 등의 질소 5원환의 헤테로 고리 화합물과 피리딘(pyridine), 피리다진, 피리미딘(pyrimidine), 트리아진(triazine) 등의 질소 6원환의 헤테로 고리 화합물 등을 들 수 있다.

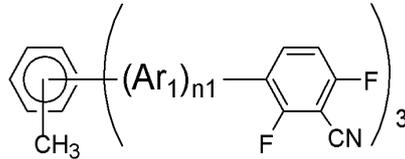
본 발명에서 사용하는 신규 화합물들은 전자친화도가 큰 피리딘 고리 내 시아노기가 치환된 탄소의 양쪽 오르토(ortho) 위치에 전자당김그룹(electon withdrawing group)인 불소를 구조 중에 가지기 때문에 전자 수송능력이 높아진다. 이들 화합물을 유기 발광 소자의 전자 주입층, 전자 수송층이나 발광재료, 발광층의 호스트 재료 및 정공 저지층으로 사용한 경우, 우수한 전자 수송능력을 바탕으로 저전압에서 구동되기 때문에 높은 발광휘도를 나타내고 장시간 발광시킬 때에도 유리하다. 특히 분자 내에 이 전자 수송능력이 뛰어난 2,6-디플루오로벤조니트릴기를 2개 이상 가질 때 상기 효과를 더욱 높일 수 있다. 화학식 1로 표현되는 화합물들은 전자 주입재료, 전자 수송재료, 정공 저지층, 또는 정공 수송층 재료로서의 기능을 가진다. 이하 본 발명의 신규 화합물들의 대표적인 구조들을 나타내지만, 본 발명이 이들 화합물들로 한정되어서는 안 된다.

상기 화학식 1의 화합물은 하기 구조식으로 표시되는 화합물중에서 선택될 수 있다:

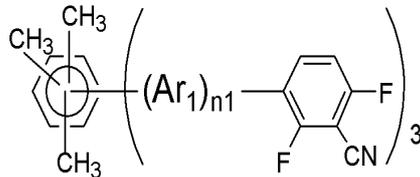
화학식 2



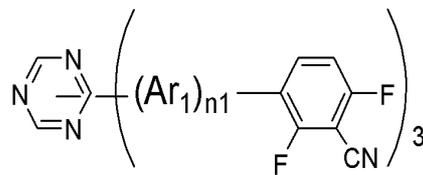
화학식 3



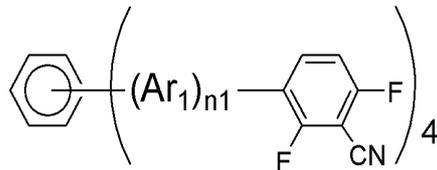
화학식 4



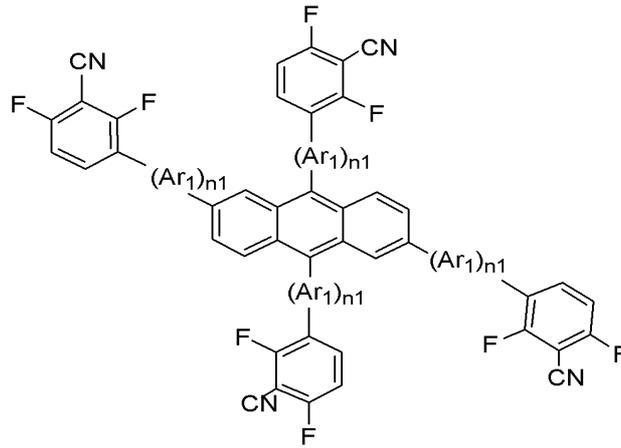
화학식 5



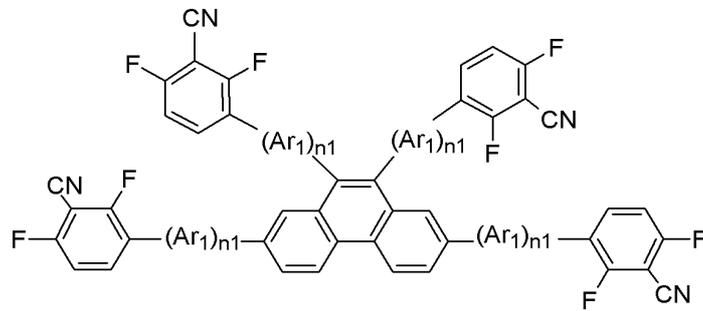
화학식 6



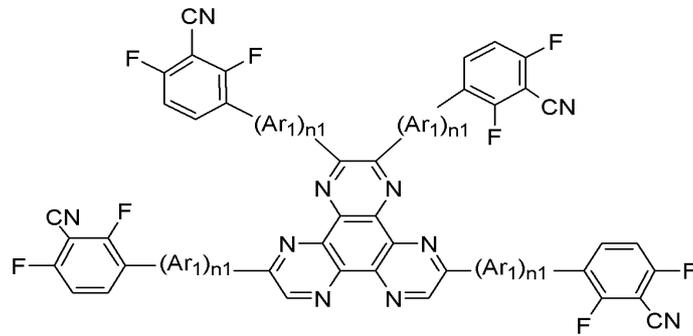
화학식 7



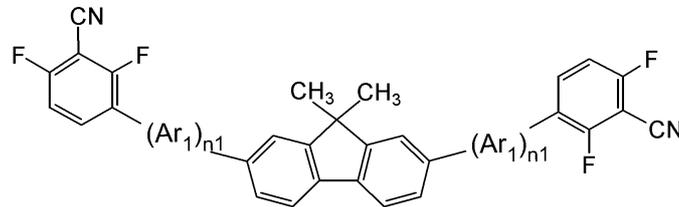
화학식 8



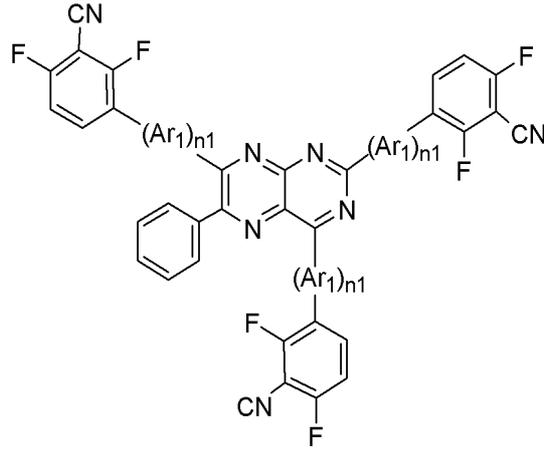
화학식 9



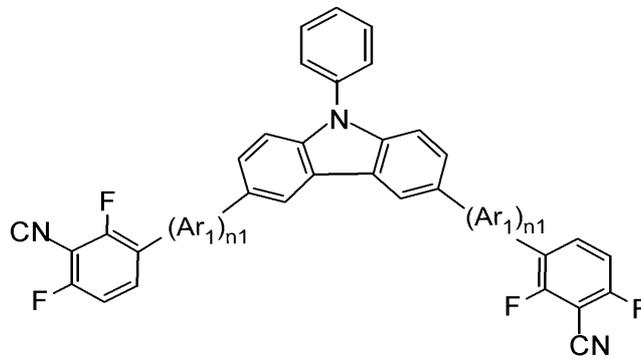
화학식 10



화학식 11



화학식 12



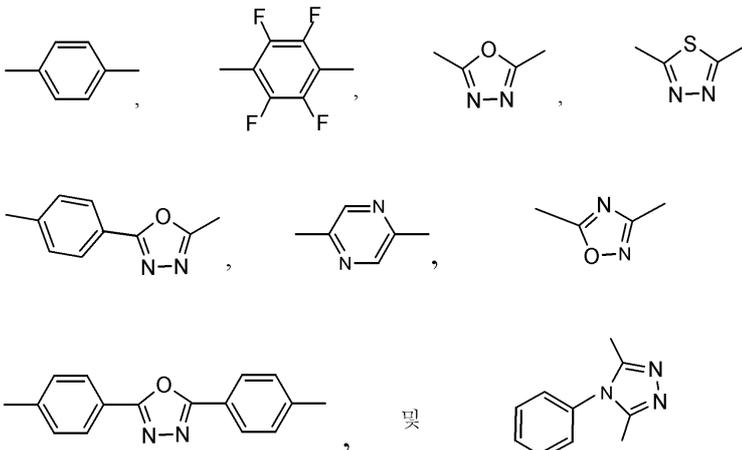
화학식 13



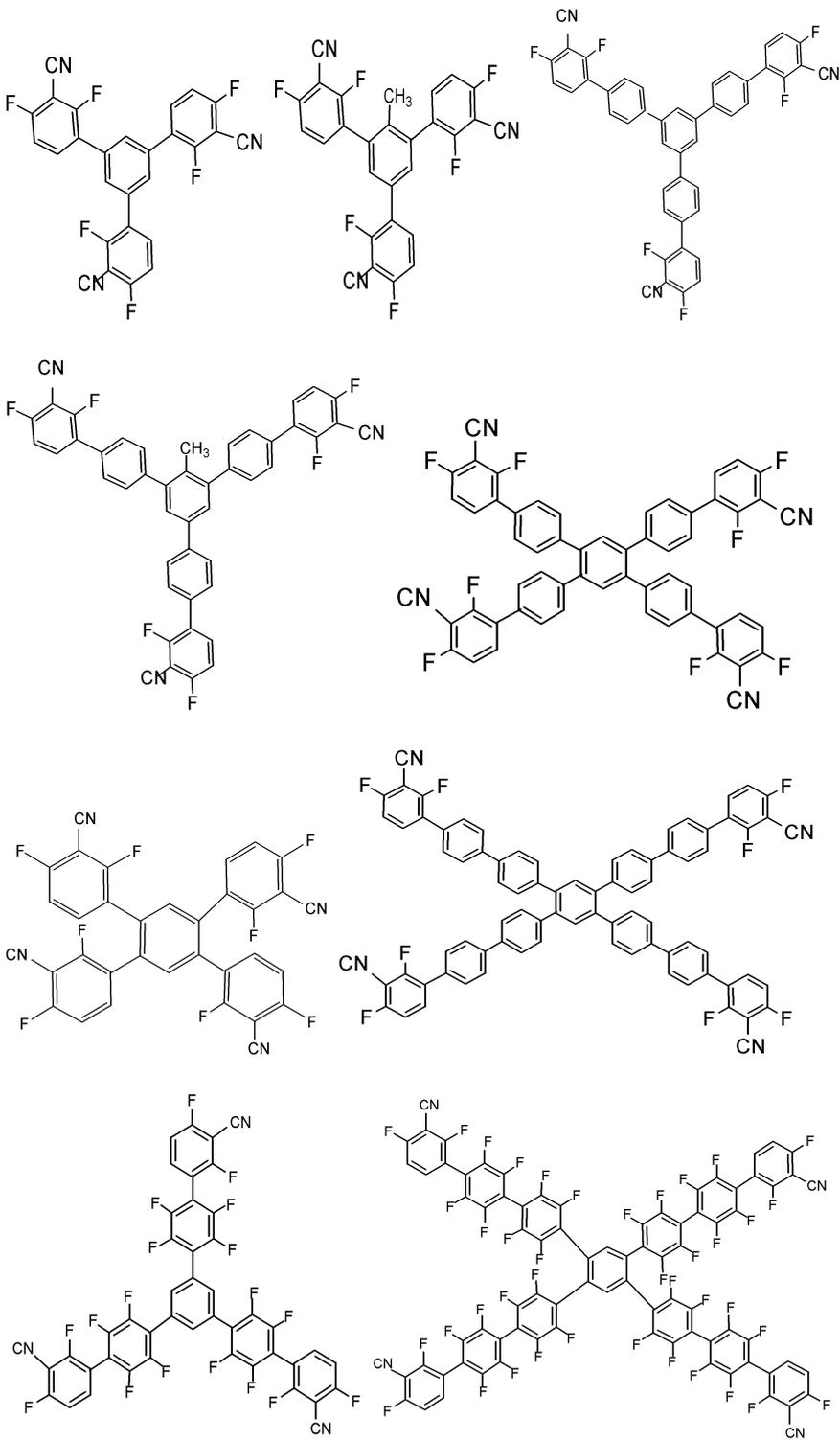
상기 식에서,

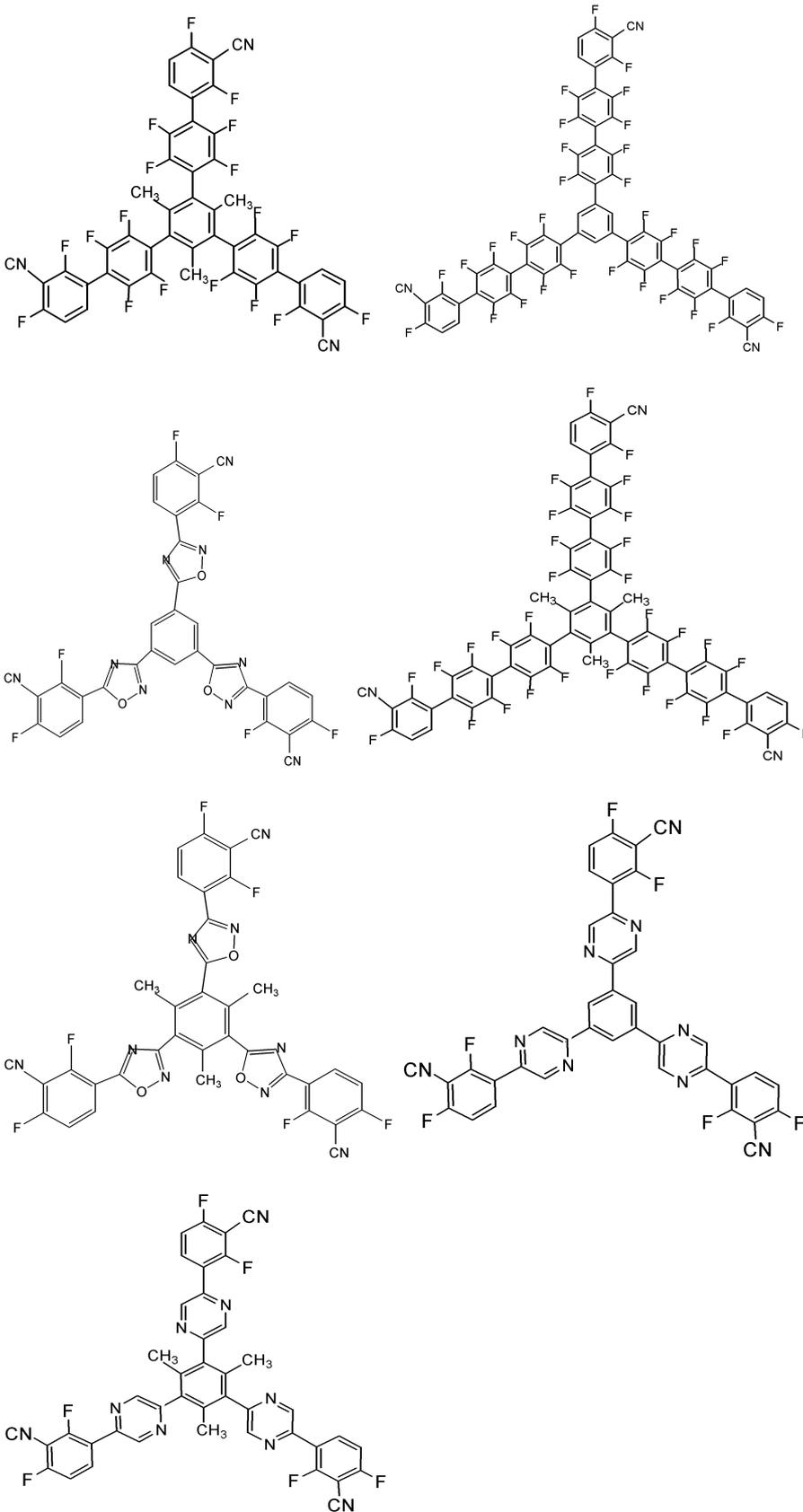
n_1 은 0 내지 3의 정수이고,

Ar_1 은 상기 정의한 바와 같고, 바람직하게는 하기 화학식중 하나일 수 있다:



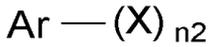
본 발명의 디플루오로벤조니트릴계 화합물은 하기 구조식으로 표시될 수 있으나, 하기에 제한되는 것은 아니다:



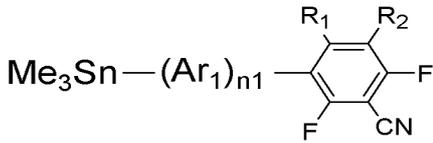


본 발명은 하기 화학식 1A로 표시되는 화합물과 하기 화학식 1B로 표시되는 화합물 또는 화학식 1C로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는, 하기 화학식 1로 표시되는 디플루오로벤조니트릴계 화합물의 제조방법을 제공한다:

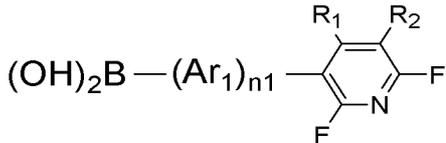
<화학식 1A>



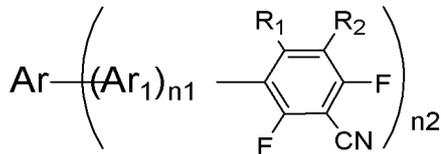
<화학식 1B>



<화학식 1C>



<화학식 1>



상기 식에서, Ar 및 Ar₁은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환의 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환의 헤테로 고리 화합물이고, 바람직하게는 각각 독립적으로 피라졸(pyrazole), 이미다졸(imidazole), 옥사졸(oxazole), 티아졸(thiazole), 트리아졸(triazole) (1,2,3- 또는 1,2,4-), 테트라졸(tetrazole), 옥사디아졸(oxadiazole), 피리딘(pyridine), 피리다진, 피리미딘(pyrimidine), 트리아진(triazine) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나이고, X는 할로젠 화합물, 바람직하게는 Br 또는 Cl이고,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠, 시아노기, 포르밀기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환의 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환의 아릴기, 및 탄소수 4 내지 30의 헤테로고리 화합물 중에서 선택된 하나이고, 바람직하게는 수소이거나, 탄소수 1 내지 15인 치환 또는 비치환의 알킬기이고, 또는 상기 R₁ 및 R₂는 서로 결합되어 고리를 형성할 수 있고,

n₁은 0 내지 3의 정수, 바람직하게는 0 내지 2의 정수이고, n₂는 1 내지 6의 정수, 바람직하게는 3 또는 4의 정수이다.

본 발명은 유기 발광 소자에 사용되는 분자 내 적어도 1개 이상의 디플루오로벤조니트릴(difluorobenzonitrile)계 화합물을 갖는 신규한 구조의 유기 발광 화합물을 제공하고, 이들 화합물을 유기 발광 소자에서 애노드와 캐소드 사이에 유기발광층, 전자 주입층, 전자 수송층, 또는 정공 저지층의 어느 한층으로 사용할 수 있다.

이하 본 발명에 따른 유기 발광 소자의 제조방법을 살펴보기로 한다.

도 1a-1c는 본 발명 및 일반적인 유기 발광 표시소자의 구조를 나타내는 단면도이다. 먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 애노드 전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법에 의해 형성하고 양극(Anode)으로 사용한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 발광(EL) 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

다음으로 이 애노드 전극 상부에 정공 주입층(HIL) 물질을 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 편홀이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공증착법에 의해 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 정공 주입층의 재료로서 사용하는 화합

물, 목적으로 하는 정공 주입층의 구조 및 열적특성 등에 따라 다르지만 일반적으로 증착온도 50 내지 500°C, 진공도 10^{-8} 내지 10^{-3} torr, 증착속도 0.01 내지 100 Å/sec, 막두께는 통상 10 Å 내지 5 μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 상기 정공 주입층 물질로는 특별히 제한되지 않으며 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 등을 정공 주입층으로 사용할 수 있다.

다음으로 이 정공 주입층 상부에 정공 수송층(HTL) 물질을 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 편광이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공증착법에 의해 정공 수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 상기 정공 수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며 정공 수송층에 사용되고 있는 공지의 것에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 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 등이 사용된다.

다음으로 이 정공 수송층 상부에 발광층(EML) 물질을 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 편광이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 발광층 재료는 특별히 제한되지 않으며 형광 호스트로서는 공지의 물질인 Alq₃ 등을 사용할 수 있으며, 도펀트의 경우 형광 도펀트로서는 Idemitsu사에서 구입 가능한 IDE102,

IDE105 및 하야시바라사(HAYASHIBARA BIOCHEMICAL LABORATORIES, INC)에서 구입 가능한 C545T 등을 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로서는 공지의 물질인 녹색 인광 도펀트 Ir(ppy)₃, 청색 인광 도펀트인 F₂Irpic, UDC사의 적색 인광 도펀트 RD 61 등이 공통 진공증착(도핑) 될 수 있다. 도핑농도는 특별히 제한되지 않으나 통상적으로 호스트 대비 0.01 ~ 15 w%의 도펀트를 사용한다. 발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자 수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 정공저지재료(HBL)를 추가로 진공증착법 또는 스펀코팅법에 의해 적층시키는 것이 바람직하다. 이때 사용할 수 있는 정공저지물질은 특별히 제한되지는 않으며, 본 발명에 의한 상기 화학식 1의 화합물 또는 정공저지재료로 사용되고 있는 공지의 것에서 임의의 것을 선택해서 이용할 수 있다. 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 또는 일본 공개특허공보 평11-329734에 기재되어 있는 정공저지재료 등을 들 수 있으며 대표적으로 Balq, BCP 등이 사용된다.

다음으로 전자 수송층(ETL)이 진공증착법, 또는 스펀코팅법, 캐스트법 등의 방법으로 형성되며, 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 이 전자 수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 특별히 제한되지는 않으며 본 발명에 의한 상기 화학식 1의 화합물 또는 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq₃)을 사용할 수 있다. 또한 전자 수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자 주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다. 전자 주입층으로서 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다. 상기 정공 저지층(HBL), 전자 수송층(ETL), 전자 주입층(EIL)의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

마지막으로 전자 주입층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법에 의해 형성하고 음극(Cathode)으로 사용한다. 여기에서 캐소드 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.

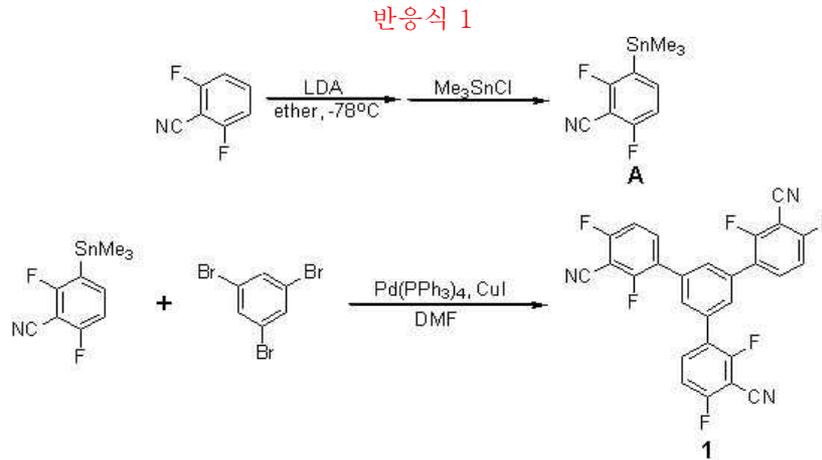
본 발명의 유기 발광 소자는 도 1a-1c에 도시된 애노드(Anode), 정공 주입층(HIL), 발광층(EML), 전자 수송층(ETL), 전자 주입층(EIL), 캐소드(Cathode) 구조의 유기 발광 소자 뿐만 아니라, 다양한 구조의 유기 발광 소자가 가능하며, 필요에 따라 한층 또는 두층 이상의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다.

이하에서, 본 발명의 분자 내에 적어도 1개 이상의 디플루오로벤조니트릴계 화합물을 측쇄로 가지는 유기 발광화합물의 대표예인 화합물 1의 바람직한 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 상기 화학식 1의 화합물들은 발광특성 및 전자수송 특성이 우수한 발광재료로서 청색, 녹색, 적색 형광 및 인광의 전자 주입, 전자 수송재료 및 정공 저지재료로서 유용하며, 호스트 재료로서도 사용 가능하다.

합성예 1

화합물 1

하기 화학 반응식 1의 반응 경로를 거쳐 화합물 1을 합성하였다.



중간체 A의 합성

디플로로벤조니트릴 1.4g (10.0mmol)과 디에틸에테르 (50mL) 용액에 -78°C에서 LDA (Lithium diisopropylamide) 6.0mL (12.0mmol)를 한 방울씩 첨가한 후 1시간 동안 교반한다. 1M 염화트리메틸틴 용액 12.5mL (12.5mmol)를 반응 혼합물에 첨가하고 온도를 상온으로 올린 후 1시간 동안 교반한다. 5% 수산화나트륨 수용액 (20mL)을 첨가하고 수용액층을 3N 염산 수용액으로 중화시킨다. 수용액층은 에틸아세테이트 20mL로 3번 추출한다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물은 진공하에서 건조하여 흰색고체 A를 2.0g을 얻었다(수율:66%)

화합물 1의 합성

중간체 A 1.08mg (3.6mmol), 1,3,5-트리브로모벤젠 0.227g (0.72mmol)을 DMF 18mL에 녹인 후 테트라키스트리페닐 포스핀팔라듐 (200mg, 0.18mmol), K₂CO₃ (2.48g, 17.9mmol)를 가하고 120°C에서 2시간 교반한다. 반응액을 에틸에테르 10mL 씩 3번 추출한다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카젤판 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 1을 흰색 고체로 159mg (수율 45%) 얻었다. 구조는 ¹H NMR로 확인하였다. : ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 7.76 (t, 3H), 7.65 (s, 3H), 7.22 (m, 3H)

실시예 1

에노드는 코닝(corning) 15Ω/cm² (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고, 진공 증착장치에 상기 유리기판을 설치하였다. 상기 기판 상부에 우선 정공 주입층으로서 잘 알려진 공지의 물질인 IDE 406을 진공 증착하여 600Å 두께로 형성하였다. 이어서 정공 수송성 화합물로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐 (NPB)을 300Å의 두께로 진공증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 정공 수송층을 형성한 후, 이 정공 수송층 상부에 공지의 녹색 형광 호스트인 Alq₃와 공지의 녹색 형광 도펀트인 C545T를 증량비 98 : 2로 동시 증착하여 200Å의 두께로 발광층을 형성하였다. 이어서 전자 수송층으로 본 발명에 의한 화합물 1을 300Å의 두께로 증착한 후, 이 전자 수송층 상부에 할로젠화 알칼리금속인 LiF를 전자 주입층으로 10Å의 두께로 증착하고, Al를 3000Å (음극 전극)의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 도면 1b에 도시한 바와 같은 유기 발광 소자를 제조하였다.

이 소자의 turn-on 전압은 2.5V이며, 인가전압 6.0V에서 전류밀도 29.26mA/cm², 발광 휘도 1943cd/m²을 나타냈으며, 색 좌표는 (0.30, 0.64)이고, 발광 효율은 6.64cd/A이었다. 이 소자의 EL 발광 스펙트럼을 도면 2에 나타내었다.

비교예 1

전자 수송층을 형성하는 상기 화합물 1 대신에 잘 알려진 공지의 물질인 Alq₃를 사용하여 증착한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 유기 발광 소자를 제작했다.

이 소자의 turn-on 전압은 3.0V이며, 인가전압 6.0V에서 전류밀도 7.77mA/cm², 발광 휘도 905.5cd/m²을 나타냈으며, 색 좌표는 (0.30, 0.64)이고 발광 효율은 10.55cd/A이었다.

본 발명에 의한 화합물 1을 전자 수송층으로 사용한 결과, 전자의 주입 및 수송능력이 향상됨으로 인해 turn-on 전압이 0.5V 낮아졌고, 동일전류치에서의 인가전압이 대폭 낮아졌으며, 전류 밀도(current density) 특성이 향상됨에 따라 동일 인가전압에서 약 2배 정도의 휘도값의 증가를 확인할 수 있었다. 결과적으로 동일휘도 대비 저인가 전압으로 고휘도 구현이 가능한 저소비 전력의 유기 발광 소자를 달성할 수 있었다. 동일 인가전압하에서의 전류밀도치 및 휘도치의 비교결과를 도면 3과 도면 4에 나타내었다.

발명의 효과

본 발명은 화학식 1로 표시되는 분자 내에 적어도 1개 이상의 디플루오로벤조니트릴(difluorobenzonitrile) 유도체를 측쇄로 갖는 유기 발광 화합물에 관한 것이다. 상기 화합물을 녹색 형광소자의 전자수송재료로 사용하여 기존재료 대비 우수한 특성을 갖는 저전압, 고휘도의 유기 발광 소자를 제공한다.

본 발명에 의한 화합물들은 우수한 전기적 특성과 높은 전하수송능력을 바탕으로 적색, 녹색, 청색 및 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광 소자에 적합한 전자 주입재료, 전자 수송재료 및 정공 저지재료로 유효하게 사용될 수 있다. 또한 고효율, 저전압, 고휘도, 장수명의 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1a-1c는 본 발명의 일실시예에 따른 유기 발광 소자의 구조들을 나타낸 것이고,

도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 유기 발광 소자의 EL 발광 스펙트럼을 도시한 것이고,

도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 전압에 따른 전류밀도 변화를 나타낸 그래프이고,

도 4는 본 발명의 실시예 1에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 전압에 따른 휘도 변화를 나타낸 그래프이다.

도면

도면1a

제2전극
전자수송층
발광층
정공수송층
제1전극
기판

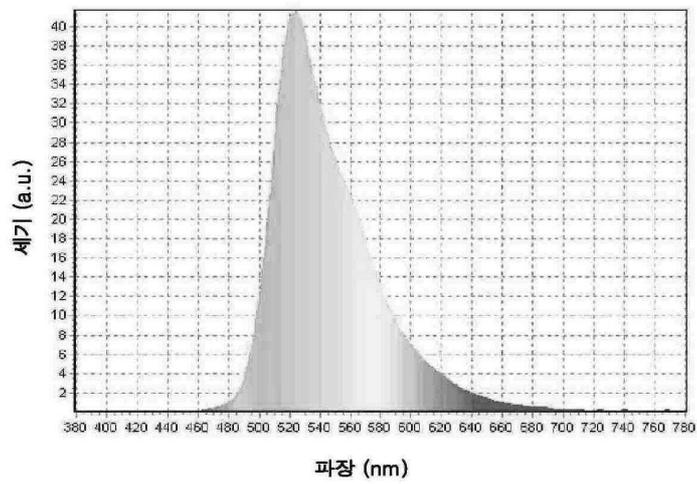
도면1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극
기판

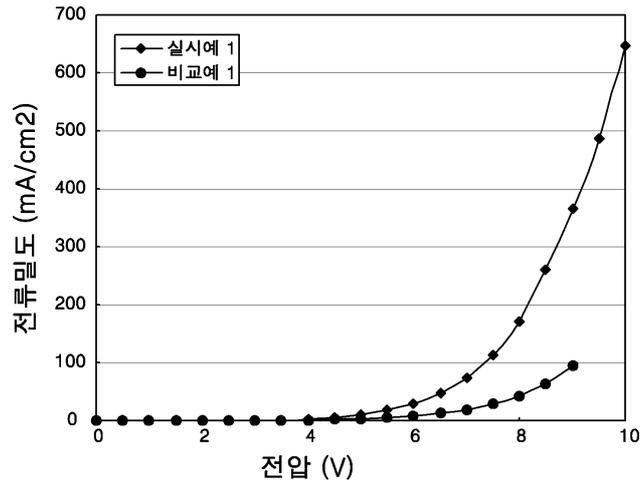
도면1c

제2전극
전자주입층
전자수송층
정공저지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극
기판

도면2



도면3



도면4

