



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월11일
(11) 등록번호 10-1144357
(24) 등록일자 2012년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0118302
(22) 출원일자 2009년12월02일
심사청구일자 2009년12월02일
(65) 공개번호 10-2011-0061792
(43) 공개일자 2011년06월10일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080047209 A

(73) 특허권자
덕산하이메탈(주)
울산광역시 북구 무룡1로 66 (연암동)
(72) 발명자
김동하
경기도 성남시 분당구 장안로51번길 11, 108동
1102호 (분당동, 건영아파트)
박정철
경상남도 창원시 진해구 돌리로22번길 5-14, A동
301호 (석동, 락희빌라)
(74) 대리인
송해모, 김은구

전체 청구항 수 : 총 10 항

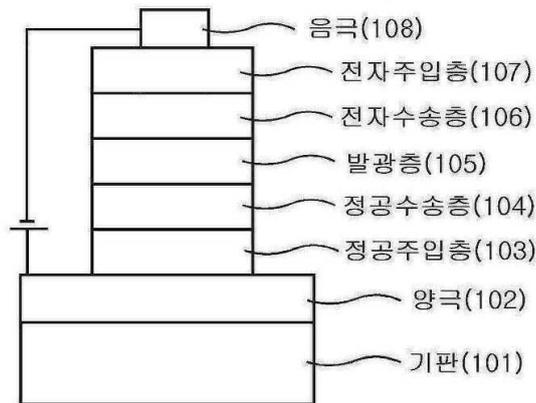
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 다이벤조카바졸을 가지는 화합물 및 이를 이용한 유기전기소자, 그 단말

(57) 요약

본 발명은 다이벤조카바졸을 가지는 화합물 및 이를 이용한 유기전기소자, 그 단말을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

주진욱

경기도 성남시 분당구 대왕판교로385번길 7, 프린스타운 204호 (백현동)

백장열

경기도 성남시 분당구 대왕판교로385번길 7, 프린스타운 105호 (백현동)

김원삼

경기도 성남시 분당구 백현동 336-7번지 프린스타운 205호

박성진

경기도 성남시 분당구 대왕판교로385번길 7, 프린스타운 205호 (백현동)

김은경

경기도 성남시 분당구 대왕판교로385번길 7, 프린스타운 203호 (백현동)

최대혁

경기도 수원시 영통구 매영로 132, 신원천주공아파트 1단지 102동 1501호 (매탄동)

박정환

서울특별시 송파구 송파대로28길 27, 성원상떼빌 101동 703호 (가락동)

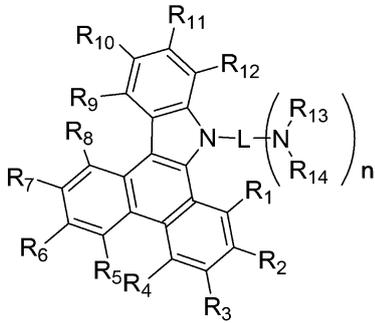
홍철광

경기도 광명시 가마산로 29, 1105동 409호 (철산동, 주공아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식으로 표시되는 화합물.



(1) 상기 화학식에서, R₁ 내지 R₁₄는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로

수소원자; 할로젠 원자; 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소기;

할로젠기, C₁ ~ C₆₀의 알킬기, C₁ ~ C₆₀의 알콕시기, C₁ ~ C₆₀의 알킬아민기, C₁ ~ C₆₀의 아릴아민기, C₁ ~ C₆₀의 알킬 티오펜기, C₆ ~ C₆₀의 아릴 티오펜기, C₂ ~ C₆₀의 알케닐기, C₂ ~ C₆₀의 알키닐기, C₃ ~ C₆₀의 시클로알킬기, C₆ ~ C₆₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆ ~ C₆₀의 아릴기, C₈ ~ C₆₀의 아릴알케닐기, 치환 또는 비치환된 실란기, 치환 또는 비치환된 붕소기, 치환 또는 비치환된 게르마늄기, 및 치환 또는 비치환된 C₅ ~ C₆₀의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₆₀의 아릴기;

할로젠, CN, NO₂, C₁ ~ C₆₀의 알킬기, C₁ ~ C₆₀의 알콕시기, C₁ ~ C₆₀의 알킬아민기, C₁ ~ C₆₀의 아릴아민기, C₁ ~ C₆₀의 알킬티오기, C₂ ~ C₆₀의 알케닐기, C₂ ~ C₆₀의 알키닐기, C₃ ~ C₆₀의 시클로알킬기, C₆ ~ C₆₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆ ~ C₆₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 실란기, 치환 또는 비치환된 붕소기, 치환 또는 비치환된 게르마늄기, 및 치환 또는 비치환된 C₅ ~ C₆₀의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C₅ ~ C₆₀의 헤테로고리기; 또는

C₆ ~ C₆₀의 방향족 고리와 C₄ ~ C₆₀의 지방족 고리의 축합 고리;로부터 선택되는 임의의 기이며,

여기서 R₁ 내지 R₁₄는 서로 인접하는 기와 고리를 형성할 수 있고,

(2) L은 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴렌기, 및 2가 또는 3가의 치환 또는 비치환된 지방족 탄화 수소로부터 선택되는 기를 나타내고,

(3) n은 1 또는 2이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

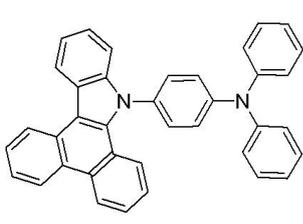
제1항에 있어서,

상기 R₁ 내지 R₁₄는 서로 인접하는 기와 고리를 형성하는 것을 특징으로 하는 화합물.

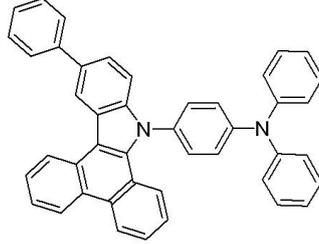
청구항 5

제1항에 있어서,

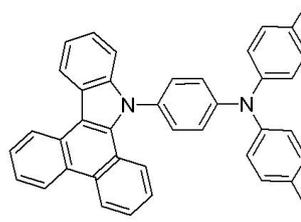
상기 화합물은 하기 화합물 중 하나인 것을 특징으로 하는 화합물.



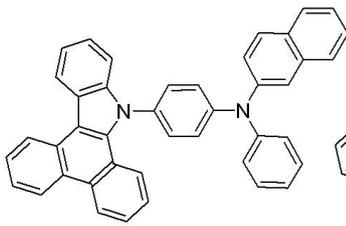
A-1



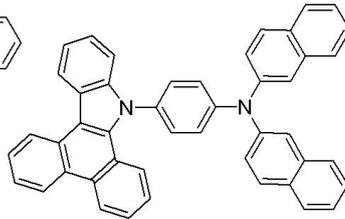
A-2



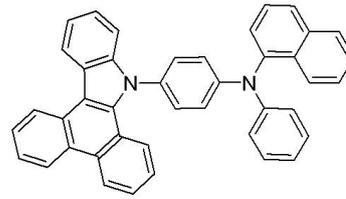
A-3



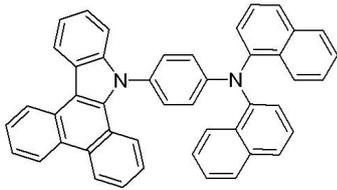
A-4



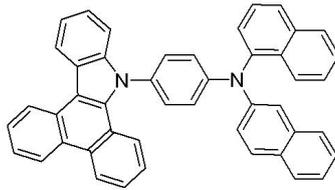
A-5



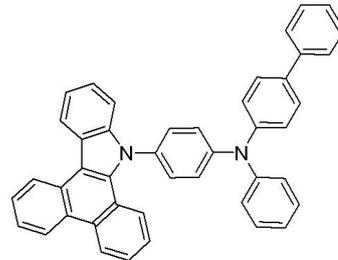
A-6



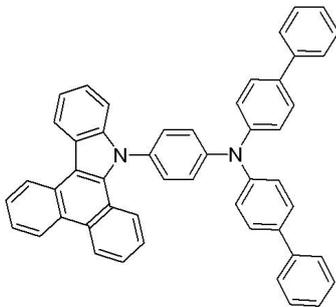
A-7



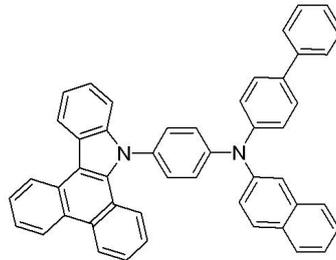
A-8



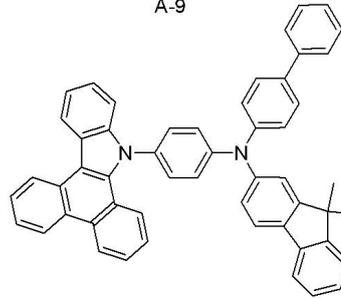
A-9



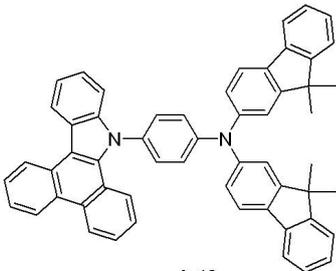
A-10



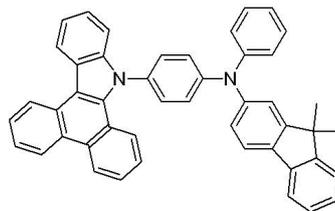
A-11



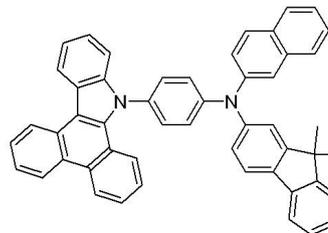
A-12



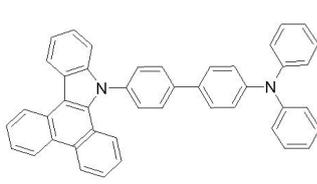
A-13



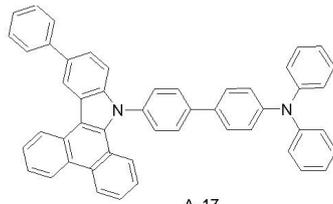
A-14



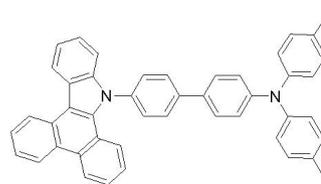
A-15



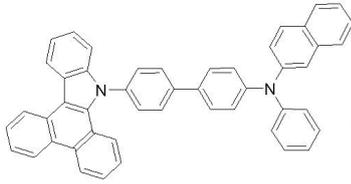
A-16



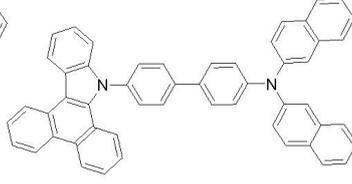
A-17



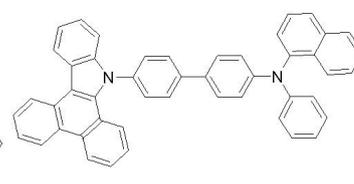
A-18



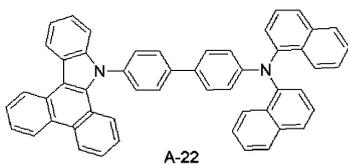
A-19



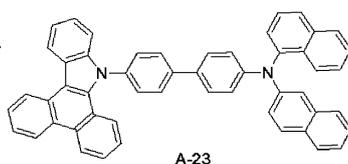
A-20



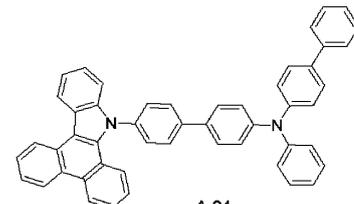
A-21



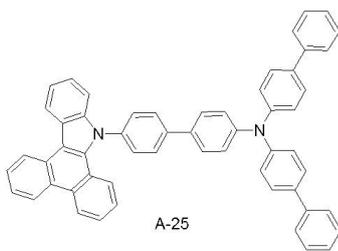
A-22



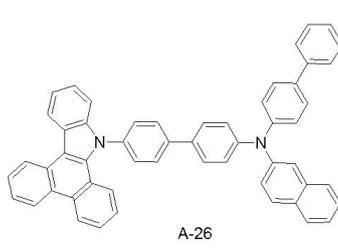
A-23



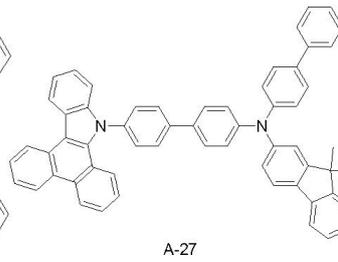
A-24



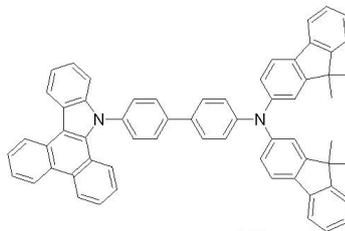
A-25



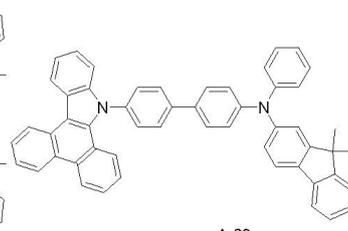
A-26



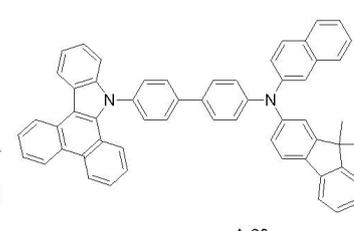
A-27



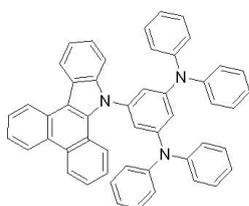
A-28



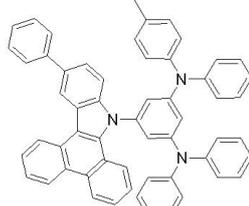
A-29



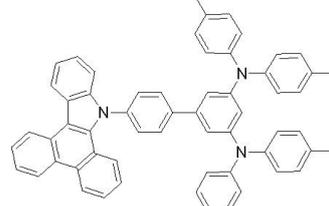
A-30



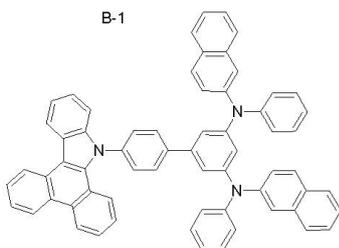
B-1



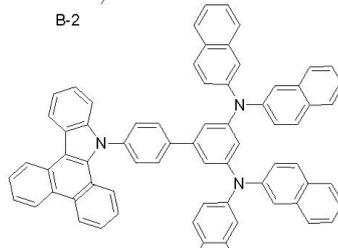
B-2



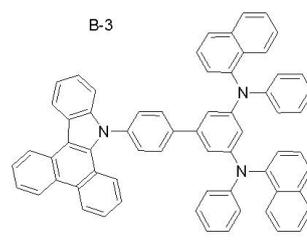
B-3



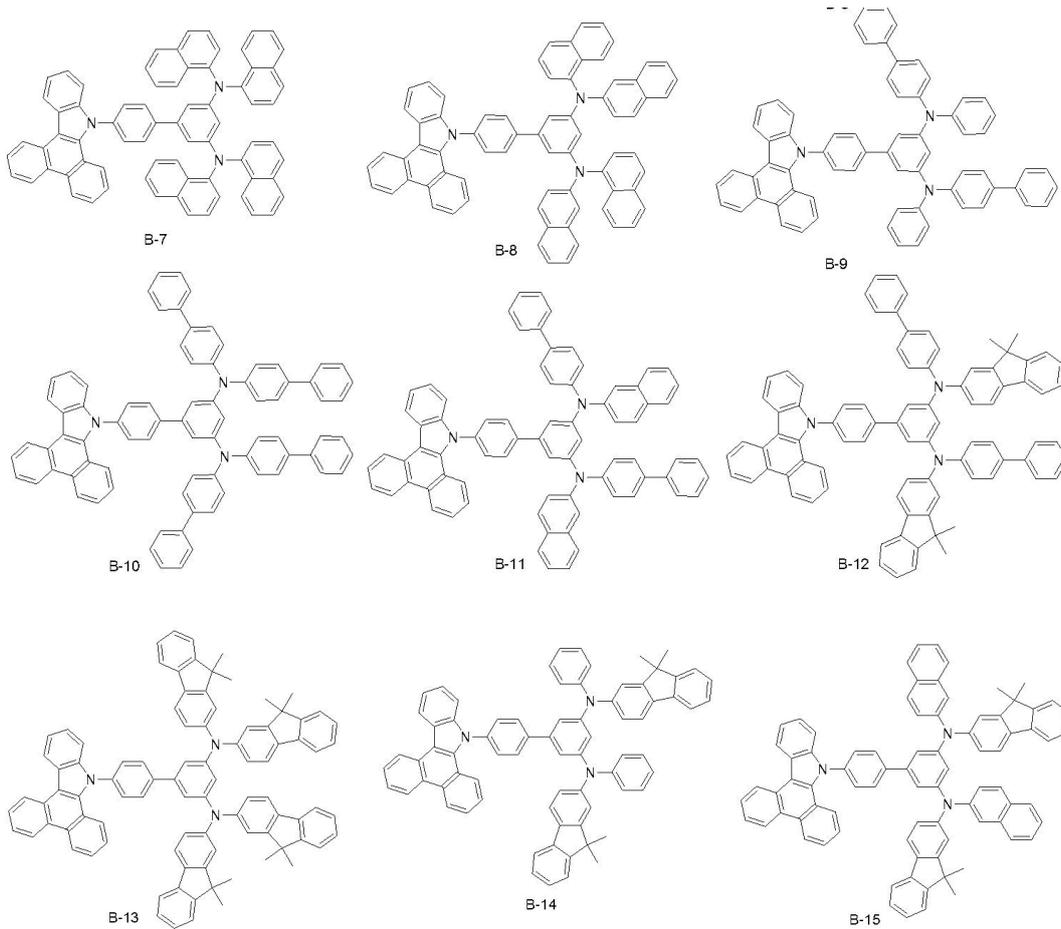
B-4



B-5



B-6



청구항 6

제1항의 화합물을 포함하는 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기전기소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 화합물을 용액 공정(soluble process)에 의해 상기 유기물층을 형성하는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 유기전기소자는 제1 전극, 상기 1층 이상의 유기물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 유기전계발광소자인 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층을 포함하며,

상기 발광층에서 상기 화합물이 호스트 또는 도판트 물질로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 11

제8항의 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치와;
상기 디스플레이장치를 구동하는 제어부를 포함하는 단말.

청구항 12

제6항에 있어서,
상기 유기전기소자는 유기태양전지, 유기감광체(OPC) 드럼, 유기트랜지스트(유기 TFT) 중 하나인 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다이벤조카바졸을 가지는 화합물 및 이를 이용한 유기전기소자, 그 단말에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기전기소자는 통상 양극과 음극 및 이 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기전기소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다.

[0003] 유기전기소자에서 유기물층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하 수송 재료, 예컨대 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다. 그리고, 상기 발광 재료는 분자량에 따라 고분자형과 저분자형으로 분류될 수 있고, 발광 메커니즘에 따라 전자의 일중항 여기상태로부터 유래되는 형광 재료와 전자의 삼중항 여기상태로부터 유래되는 인광 재료로 분류될 수 있다. 또한, 발광 재료는 발광 색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료와 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료로 구분될 수 있다.

[0004] 한편, 발광 재료로서 하나의 물질만 사용하는 경우 분자간 상호 작용에 의하여 최대 발광 파장이 장파장으로 이동하고 색순도가 떨어지거나 발광 감쇄 효과로 소자의 효율이 감소되는 문제가 발생하므로, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여 발광 재료로서 호스트/도판트 계를 사용할 수 있다. 그 원리는 발광층을 형성하는 호스트 보다 에너지 대역 간극이 작은 도판트를 발광층에 소량 혼합하면, 발광층에서 발생한 엑시톤이 도판트로 수송되어 효율이 높은 빛을 내는 것이다. 이때 호스트의 파장이 도판트의 파장대로 이동하므로, 이용하는 도판트의 종류에 따라 원하는 파장의 빛을 얻을 수 있다.

[0005] 전술한 유기전기소자가 갖는 우수한 특징들을 충분히 발휘하기 위해서는 소자내 유기물층을 이루는 물질, 예컨대 정공주입 물질, 정공수송 물질, 발광 물질, 전자수송 물질, 전자주입 물질 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하나, 아직까지 안정하고 효율적인 유기전기소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이며, 따라서 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

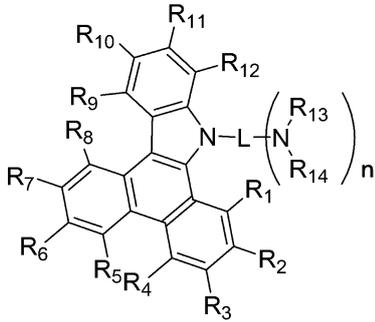
[0006] 상술한 배경기술의 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 실시예는, 신규한 구조를 갖는 다이벤조카바졸을 가지는 화합물을 밝혀내었으며, 또한 이 화합물을 유기전기소자에 적용시 소자의 발광효율, 안정성 및 수명을 크게 향상시킬 수 있다는 사실을 밝혀내었다.

[0007] 이에 본 발명은 신규한 다이벤조카바졸을 가지는 화합물 및 이를 이용한 유기전기소자, 그 단말을 제공하는 것

을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0008] 일 측면에서, 본 발명은 하기 화학식의 화합물을 제공한다.



[0009]

[0010] 본 발명은 다이벤조카바졸을 가지는 화합물로서 정공주입, 정공수송, 전자주입, 전자수송, 발광물질 및/또는 패시베이션(케핑) 물질로 사용될 수 있으며, 특히 단독으로 호스트 또는 도판트로 사용될 수 있다.

[0011] 또한, 본 발명은 유기전자소자에서 정공 주입층 또는 정공수송층으로 사용될 수 있으며, 이를 포함하는 유기 전자 소자의 효율 상승, 구동전압 하강, 수명 상승 및 안정성 상승 효과가 나타나는 사실을 밝혀내었다.

[0012] 따라서, 본 발명은 다이벤조카바졸을 핵심으로 하는 화합물, 이를 이용한 유기 전자 소자 및 이 유기 전자 소자를 포함하는 단말을 제공한다.

효과

[0013] 본 발명은 다이벤조카바졸을 가지는 화합물로서 정공주입, 정공수송, 전자주입, 전자수송, 발광물질 및/또는 패시베이션(케핑) 물질로 유용하며, 특히 단독으로 호스트 또는 도판트로 유용하다.

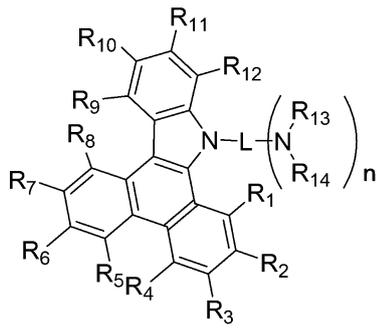
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명의 일부 실시예들을 예시적인 도면을 통해 상세하게 설명한다. 각 도면의 구성요소들에 참조부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가지도록 하고 있음에 유의해야 한다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.

[0015] 또한, 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성 요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성 요소에 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0016] 본 발명은 하기 화학식 1의 화합물을 제공한다.

화학식 1



[0017]

[0018]

상기 화학식에서,

(1) R₁ 내지 R₁₄는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로

수소원자; 할로젠 원자; 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소기;

할로젠기, C₁ ~ C₆₀의 알킬기, C₁ ~ C₆₀의 알콕시기, C₁ ~ C₆₀의 알킬아민기, C₁ ~ C₆₀의 아릴아민기, C₁ ~ C₆₀의 알킬 티오펜기, C₆ ~ C₆₀의 아릴 티오펜기, C₂ ~ C₆₀의 알케닐기, C₂ ~ C₆₀의 알키닐기, C₃ ~ C₆₀의 시클로알킬기, C₆ ~ C₆₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆ ~ C₆₀의 아릴기, C₈ ~ C₆₀의 아릴알케닐기, 치환 또는 비치환된 실란기, 치환 또는 비치환된 붕소기, 치환 또는 비치환된 게르마늄기, 및 치환 또는 비치환된 C₅ ~ C₆₀의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₆₀의 아릴기;

할로젠, CN, NO₂, C₁ ~ C₆₀의 알킬기, C₁ ~ C₆₀의 알콕시기, C₁ ~ C₆₀의 알킬아민기, C₁ ~ C₆₀의 아릴아민기, C₁ ~ C₆₀의 알킬티오기, C₂ ~ C₆₀의 알케닐기, C₂ ~ C₆₀의 알키닐기, C₃ ~ C₆₀의 시클로알킬기, C₆ ~ C₆₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆ ~ C₆₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 실란기, 치환 또는 비치환된 붕소기, 치환 또는 비치환된 게르마늄기, 및 치환 또는 비치환된 C₅ ~ C₆₀의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C₅ ~ C₆₀의 헤테로고리기; 또는

C₆ ~ C₆₀의 방향족 고리와 C₄ ~ C₆₀의 지방족 고리의 축합 고리;로부터 선택되는 임의의 기이며,

여기서 R₁ 내지 R₁₄는 서로 인접하는 기와 고리를 형성할 수 있고,

[0019]

(2) L은 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴렌기, 및 2가 또는 3가의 치환 또는 비치환된 지방족 탄화 수소로부터 선택되는 기를 나타내고,

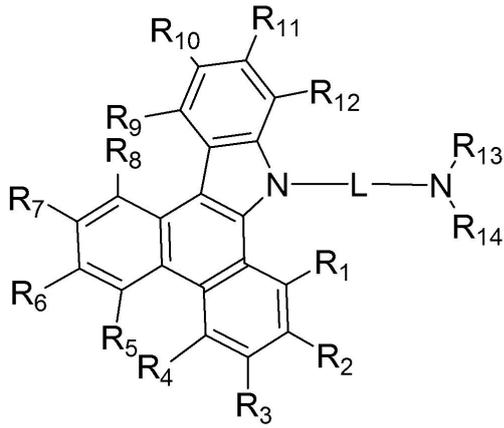
[0020]

(3) n은 1 또는 2이다.

[0021]

다른 측면에서 본 발명은 하기 화학식 2의 화합물을 제공한다. 화학식2의 화합물은 화학식 1에서 L이 2개인 경우에 해당한다. 즉, n=1인 경우에 해당한다.

화학식 2

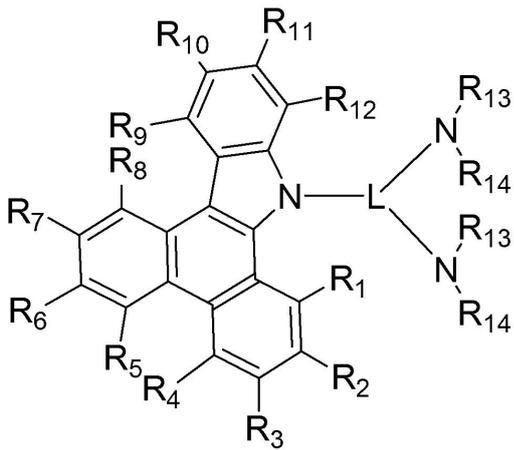


[0022]

[0023] 위 화학식 2에서, R1 내지 R14, L은 화학식 1과 동일하다.

[0024] 다른 측면에서 본 발명은 하기 화학식 3의 화합물을 제공한다. 화학식3의 화합물은 화학식 1에서 L이 3개인 경우에 해당한다. 즉, n=2인 경우에 해당한다.

화학식 3

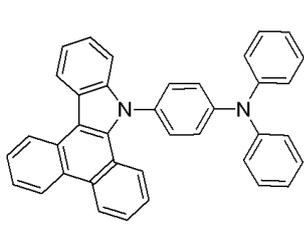


[0025]

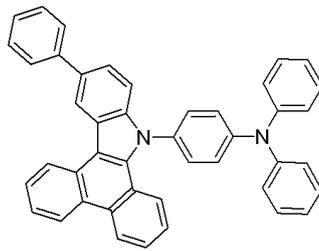
[0026] 위 화학식 2에서, R1 내지 R14, L은 화학식 1과 동일하다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 다이벤조카바졸을 가지는 화합물인 화학식 1 내지 3에 속하는 화합물의 구체적 예로서 하기 화학식 4 및 5의 화합물들일 수 있으나, 본 발명이 이들에만 한정되는 것은 아니다.

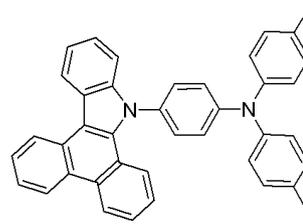
화학식 4



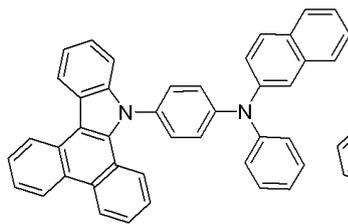
A-1



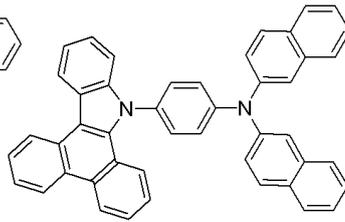
A-2



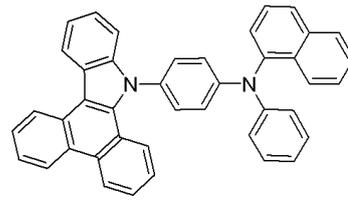
A-3



A-4

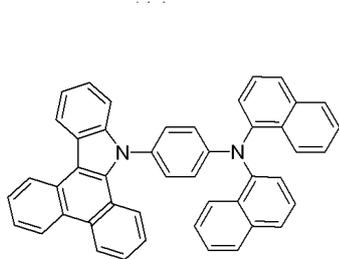


A-5

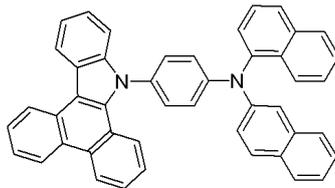


A-6

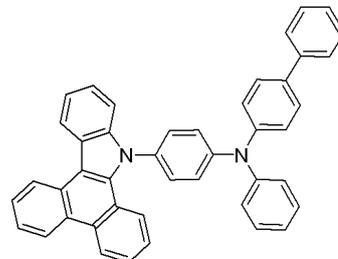
[0028]



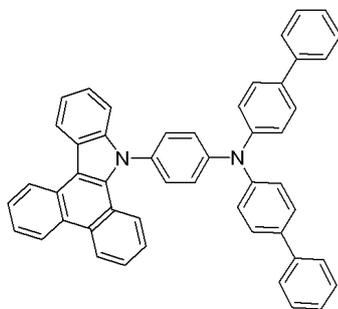
A-7



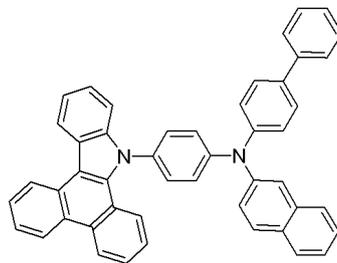
A-8



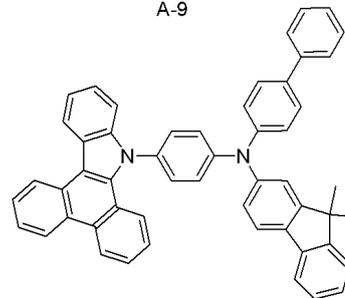
A-9



A-10

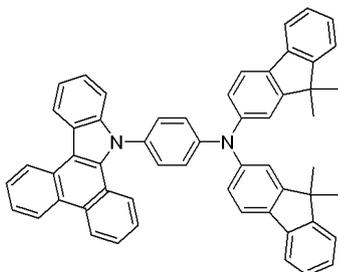


A-11

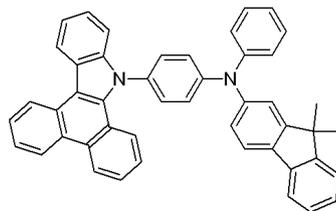


A-12

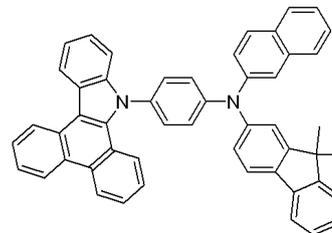
[0029]



A-13

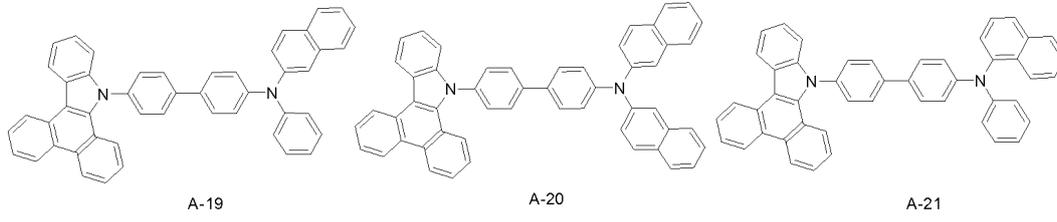
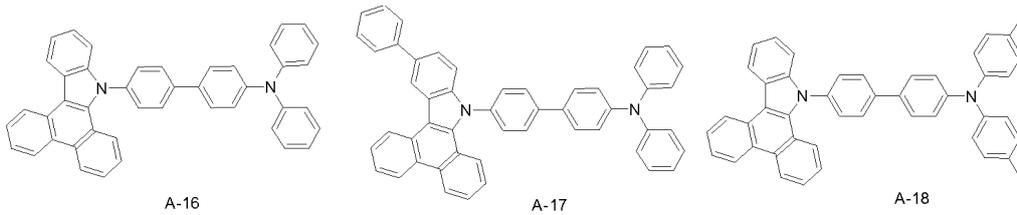


A-14

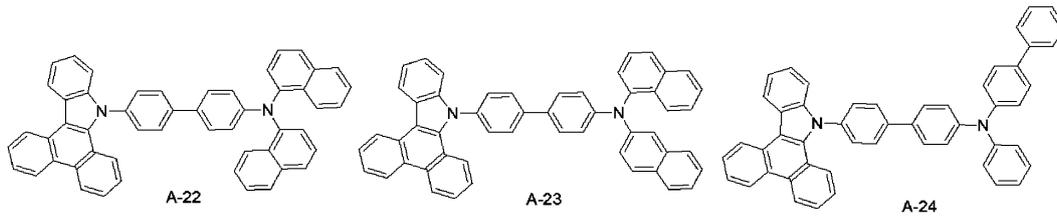


A-15

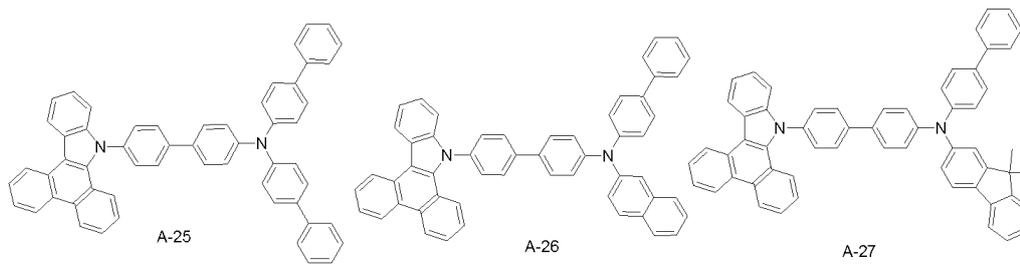
[0030]



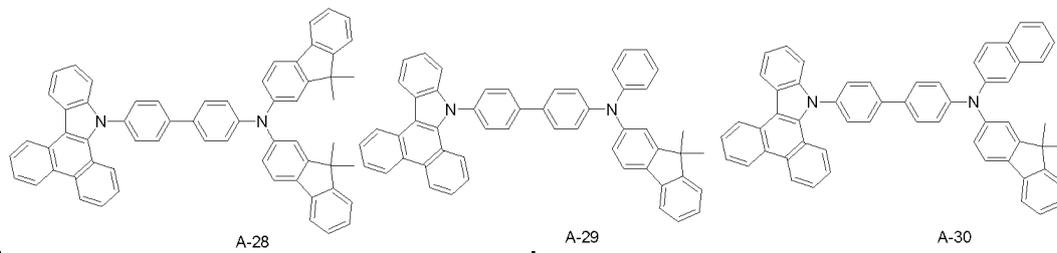
[0031]



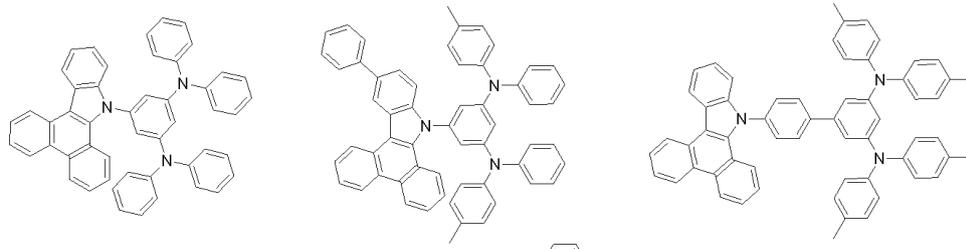
[0032]



[0033]



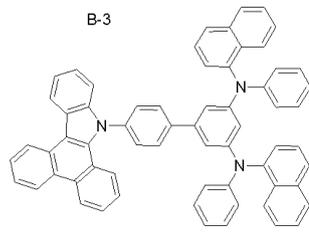
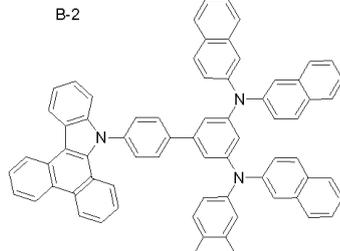
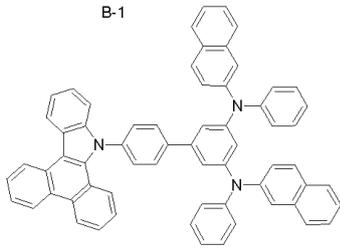
화학식 5



B-1

B-2

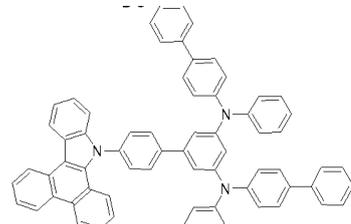
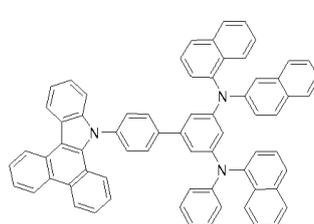
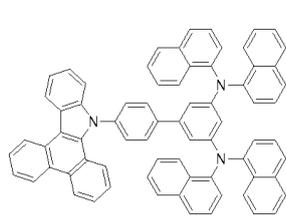
B-3



B-4

B-5

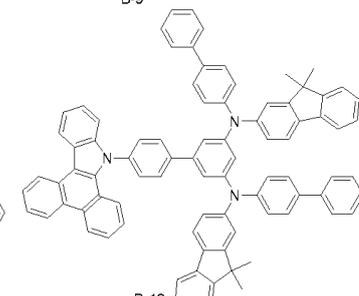
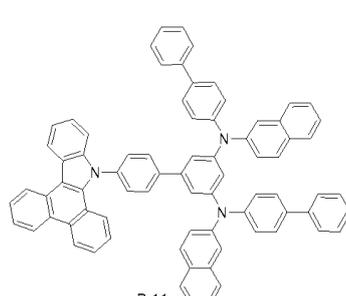
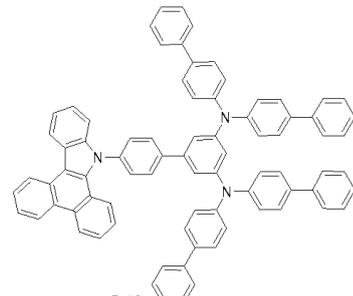
B-6



B-7

B-8

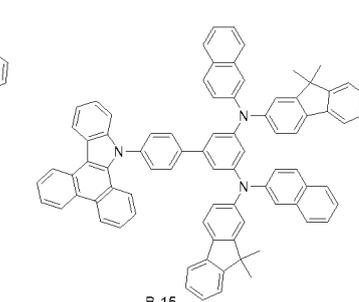
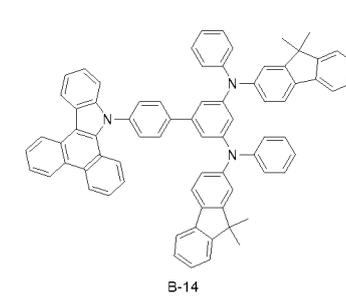
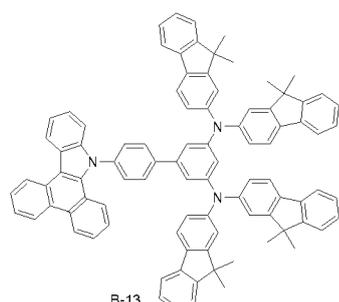
B-9



B-10

B-11

B-12



B-13

B-14

B-15

[0034]

[0035]

[0036]

[0037]

[0038]

[0039]

화학식 1 내지 5를 참조하여 설명한 다이벤조카바졸을 가지는 화합물들이 유기물층으로 사용되는 다양한 유기전 기소자들이 존재한다. 화학식 1 내지 5를 참조하여 설명한 다이벤조카바졸을 가지는 화합물들이 사용될 수 있는 유기전기소자는 예를 들어, 유기전계발광소자(OLED), 유기태양전지, 유기감광체(OPC) 드럼, 유기트랜지스트(유 기 TFT) 등이 있다.

화학식 1 내지 5를 참조하여 설명한 다이벤조카바졸을 가지는 화합물들이 적용될 수 있는 유기전기소자 중 일 예 로 유기전계발광소자(OLED)에 대하여 설명하나, 본 발명은 이에 제한되지 않고 다양한 유기전기소자에 위에서 설명한 다이벤조카바졸을 가지는 화합물이 적용될 수 있다.

본 발명의 다른 실시예는 제1 전극, 제2 전극 및 이들 전극 사이에 배치된 유기물층을 포함하는 유기전기소자에

있어서, 상기 유기물층 중 1층 이상이 상기 화학식 1 내지 5의 화합물들을 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다.

- [0040] 도 1 내지 도 6은 본 발명의 화합물을 적용할 수 있는 유기전계발광소자의 예를 도시한 것이다.
- [0041] 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기전계발광소자는, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층을 포함하는 유기물층 중 1층 이상을 상기 화학식 1 내지 5의 화합물들을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는, 당 기술 분야에 통상의 제조 방법 및 재료를 이용하여 당 기술 분야에 알려져 있는 구조로 제조될 수 있다.
- [0042] 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기전계발광소자의 구조는 도 1 내지 6에 예시되어 있으나, 이들 구조에만 한정된 것은 아니다. 이때, 도면번호 101은 기관, 102는 양극, 103는 정공주입층(HIL), 104는 정공수송층(HTL), 105는 발광층(EML), 106은 전자주입층(EIL), 107은 전자수송층(ETL), 108은 음극을 나타낸다. 미도시하였지만, 이러한 유기전계발광소자는 정공의 이동을 저지하는 정공저지층(HBL), 전자의 이동을 저지하는 전자저지층(EBL) 및 보호층이 더 위치할 수도 있다. 보호층의 경우 최상위층에서 유기물층을 보호하거나 음극을 보호하도록 형성될 수 있다.
- [0043] 이때, 화학식 1 내지 5를 참조하여 설명한 다이벤조카바졸을 가지는 화합물은 정공주입층, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층을 포함하는 유기물층 중 하나 이상에 포함될 수 있다. 구체적으로, 화학식 1 내지 5를 참조하여 설명한 다이벤조카바졸을 가지는 화합물은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 정공저지층, 전자저지층, 보호층 중 하나 이상을 대신하여 사용되거나 이들과 함께 층을 형성하여 사용될 수도 있다. 물론 유기물층 중 한층에만 사용되는 것이 아니라 두층 이상에 사용될 수 있다.
- [0044] 특히, 화학식 1 내지 5를 참조하여 설명한 다이벤조카바졸을 가지는 화합물에 따라서 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자주입 재료, 전자수송 재료, 발광 재료 및 패시베이션(케핑) 재료로 사용될 수 있고, 특히 단독으로 발광 재료 및 호스트 또는 도판트로 사용될 수 있다.
- [0045] 특히, 화학식 1 내지 5를 참조하여 설명한 다이벤조카바졸을 가지는 화합물에 따라서 정공주입 재료로 사용될 수 있다.
- [0046] 예컨대, 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기전계발광소자는 스퍼터링(sputtering)이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기관 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0047] 이와 같은 방법 외에도, 기관 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기전기소자를 만들 수도 있다. 상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다. 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 솔벤트 프로세스(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기전계발광소자는 위에서 설명한 다이벤조카바졸을 가지는 화합물을 스핀 코팅(spin coating)이나 잉크젯(ink jet) 공정과 같은 용액 공정(soluble process)에 사용될 수도 있다.
- [0049] 기관은 유기전계발광소자의 지지체이며, 실리콘 웨이퍼, 석영 또는 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있다.
- [0050] 기관 위에는 양극이 위치된다. 이러한 양극은 그 위에 위치되는 정공주입층으로 정공을 주입한다. 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0051] 양극 위에는 정공주입층이 위치된다. 이러한 정공주입층의 물질로 요구되는 조건은 양극으로부터의 정공주입 효율이 높으며, 주입된 정공을 효율적으로 수송할 수 있어야 한다. 이를 위해서는 이온화 포텐셜이 작고 가시광선에 대한 투명성이 높으며, 정공에 대한 안정성이 우수해야 한다.

- [0052] 정공주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입받을 수 있는 물질로서, 정공주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 상기 정공주입층 위에는 정공수송층이 위치된다. 이러한 정공수송층은 정공주입층으로부터 정공을 전달받아 그 위에 위치되는 유기발광층으로 수송하는 역할을 하며, 높은 정공 이동도와 정공에 대한 안정성 및 전자를 막아주는 역할을 한다. 이러한 일반적 요구 이외에 차체 표시용으로 응용할 경우 소자에 대한 내열성이 요구되며, 유리 전이 온도(Tg)가 70 °C 이상의 값을 갖는 재료가 바람직하다. 이와 같은 조건을 만족하는 물질들로는 NPD (혹은 NPB라 함), 스피로-아릴아민계화합물, 페릴렌-아릴아민계화합물, 아자시클로헥타트리엔화합물, 비스(디페닐비닐페닐)안트라센, 실리콘게르마늄옥사이드화합물, 실리콘계아릴아민화합물 등이 될 수 있다.
- [0054] 정공수송층 위에는 유기발광층이 위치된다. 이러한 유기발광층은 양극과 음극으로부터 각각 주입된 정공과 전자가 재결합하여 발광을 하는 층이며, 양자효율이 높은 물질로 이루어져 있다. 발광 물질로는 정공수송층과 전자수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자효율이 좋은 물질이 바람직하다.
- [0055] 이와 같은 조건을 만족하는 물질 또는 화합물로는 녹색의 경우 Alq3가, 청색의 경우 Balq(8-hydroxyquinoline beryllium salt), DPVBi(4,4'-bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl) 계열, 스피로(Spiro) 물질, 스피로-DPVBi(Spiro-4,4'-bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl), LiPBO(2-(2-benzoxazolyl)-phenol lithium salt), 비스(디페닐비닐페닐)벤젠, 알루미늄-퀴놀린 금속착체, 이미다졸, 티아졸 및 옥사졸의 금속착체 등이 있으며, 청색 발광 효율을 높이기 위해 페릴렌, 및 BczVBi(3,3'[(1,1'-biphenyl)-4,4'-diyldi-2,1-ethenediy]bis(9-ethyl)-9H-carbazole; DSA(distrylamine)류)를 소량 도핑하여 사용할 수 있다. 적색의 경우는 녹색 발광 물질에 DCJT([2-(1,1-dimethylethyl)-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1,1,7,7-tetramethyl-1H,5H-benzo(ij)quinolizin-9-yl)ethenyl]-4H-pyran-4-ylidene]-propanedinitrile)와 같은 물질을 소량 도핑하여 사용할 수 있다. 잉크젯프린팅, 롤코팅, 스프인코팅 등의 공정을 사용하여 발광층을 형성할 경우에, 폴리페닐렌비닐렌(PPV) 계통의 고분자나 폴리 플루렌(poly 플루오렌(fluorene)) 등의 고분자를 유기발광층에 사용할 수 있다.
- [0056] 유기발광층 위에는 전자수송층이 위치된다. 이러한 전자수송층은 그 위에 위치되는 음극으로부터 전자주입 효율이 높고 주입된 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 물질이 필요하다. 이를 위해서는 전자 친화력과 전자 이동속도가 크고 전자에 대한 안정성이 우수한 물질로 이루어져야 한다. 이와 같은 조건을 충족시키는 전자수송 물질로는 구체적인 예로 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq₃를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 전자수송층 위에는 전자주입층이 적층된다. 전자주입층은 Balq, Alq3, Be(bq)2, Zn(BTZ)2, Zn(phq)2, PBD, spiro-PBD, TPBI, Tf-6P 등과 같은 금속착체 화합물, imidazole ring 을 갖는 aromatic화합물이나 boron화합물 등을 포함하는 저분자 물질을 이용하여 제작할 수 있다. 이때, 전자주입층은 100Å ~ 300Å의 두께 범위에서 형성될 수 있다.
- [0058] 전자주입층 위에는 음극이 위치된다. 이러한 음극은 전자를 주입하는 역할을 한다. 음극으로 사용하는 재료는 양극에 사용된 재료를 이용하는 것이 가능하며, 효율적인 전자주입을 위해서는 일 함수가 낮은 금속이 보다 바람직하다. 특히 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 나트륨, 리튬, 알루미늄, 은 등의 적당한 금속, 또는 그들의 적절한 합금이 사용될 수 있다. 또한 100 μm 이하 두께의 리튬플루오라이드와 알루미늄, 산화리튬과 알루미늄, 스트론튬산화물과 알루미늄 등의 2 층 구조의 전극도 사용될 수 있다.
- [0059] 전술하였듯이, 화학식 1 내지 5를 참조하여 설명한 다이벤조카바졸을 가지는 화합물에 따라서 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자주입 재료, 전자수송 재료, 발광 재료 및 패시베이션(케핑) 재료로 사용될 수 있고, 특히 단독으로 발광 재료 및 호스트 또는 도판트로 사용될 수 있다.
- [0060] 특히, 화학식 1 내지 5를 참조하여 설명한 다이벤조카바졸을 가지는 화합물에 따라서 정공주입 재료로 사용될 수 있다.
- [0061] 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0062] 한편 본 발명은, 위에서 설명한 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치와, 이 디스플레이장치를 구동하는 제어부를 포함하는 단말을 포함한다. 이 단말은 현재 또는 미래의 유무선 통신단말을 의미한다. 이상에서 기술한 본 발명에 따른 단말은 휴대폰 등의 이동 통신 단말기일 수 있으며, PDA, 전자사전, PMP, 리모콘, 네비게이션, 게임기, 각종 TV, 각종 컴퓨터 등 모든 단말을 포함한다.

[0063] 실시예

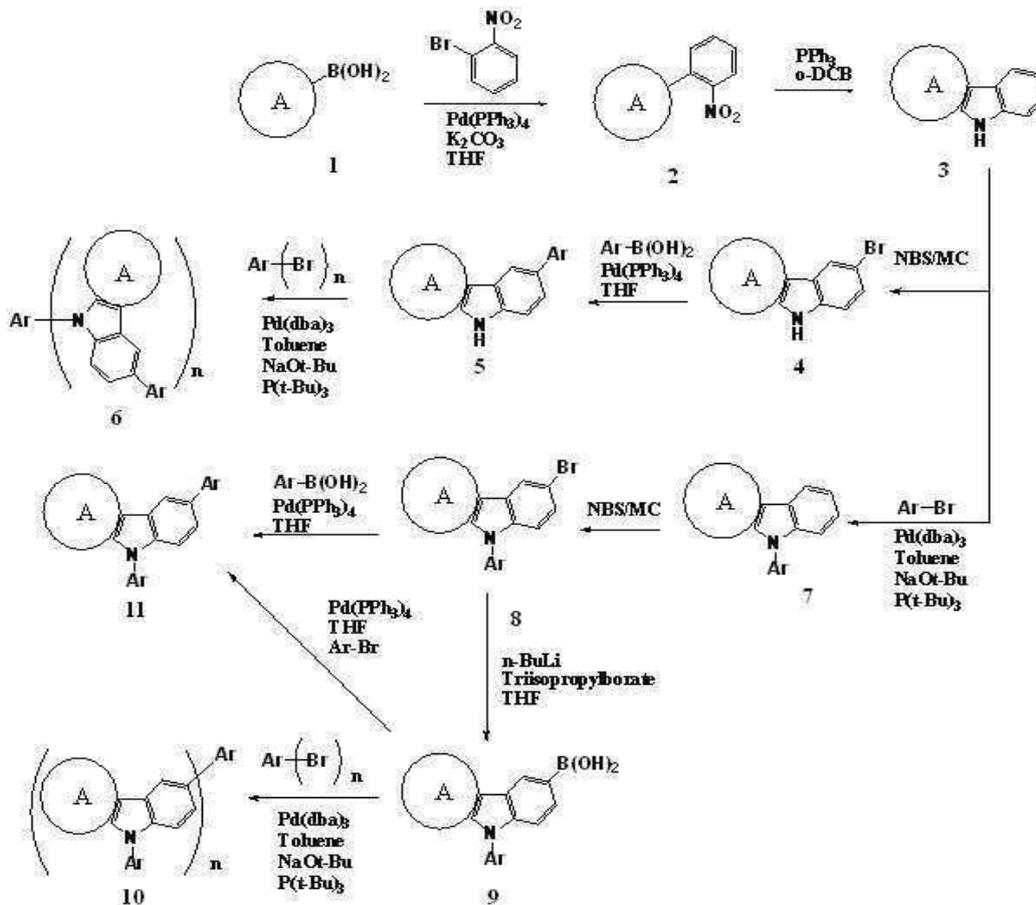
[0064] 이하, 제조예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 제조예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0065] 제조예

[0066] 이하, 화학식 4 및 5에 속하는 다이벤조카바졸을 가지는 화합물들에 대한 제조예 또는 합성예를 설명한다. 다만, 화학식 4 및 5에 속하는 다이벤조카바졸을 가지는 화합물들의 수가 많기 때문에 화학식 4 및 5에 속하는 다이벤조카바졸을 가지는 화합물들 중 하나 또는 둘을 예시적으로 설명한다. 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자, 즉 당업자라면 하기에서 설명한 제조예들을 통해, 예시하지 않은 본 발명에 속하는 다이벤조카바졸을 가지는 화합물을 제조할 수 있다.

[0067] 합성안

반응식 1

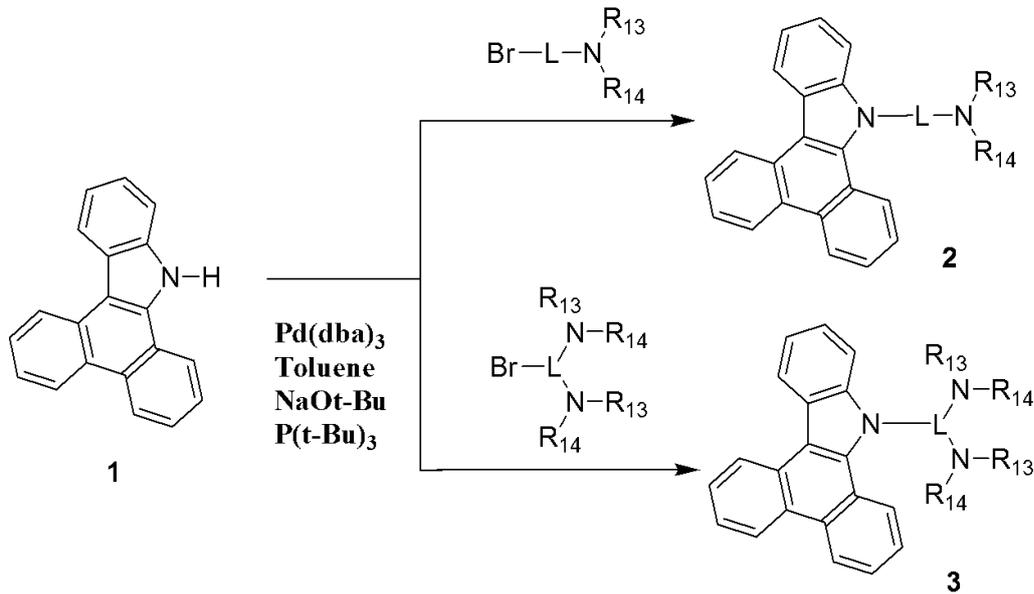


[0068] 위의 합성안에서 A가 Phenanthrene이고, Ar이 H, Phenyl 또는 Methyl일 경우 중간체 3과 중간체 7를 당업자라면 용이하게 합성할 수 있으므로 구체적인 설명은 생략한다(보다 구체적인 합성방법을 확인하고자 한다면

[0069]

tetrahedron Vol. 30. 2983, (1974 참조).

반응식 2



[0070]

[0071]

1. 화합물 A-28의 합성 방법

[0072]

반응식 2를 참조하면, 출발물질 1과 N-(4'-bromobiphenyl-4-yl)-N-(9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-amine, Pd₂(dba)₃, Triphenylphosphine, Sodium tert-butoxide를 toluene 용매에 넣고 130도에서 24시간 환류 교반한다.

[0073]

반응 종결 후 MC와 물로 추출하고, MgSO₄로 건조하여 농축한 후 생성된 화합물을 컬럼크로마토그래피를 이용하여 분리해서 원하는 화합물인 A-29를 67%의 수율로 얻었다.

[0074]

2. 화합물 B-3의 합성 방법

[0075]

반응식 2를 참조하면, 출발물질 1과 4'-bromo-N3,N3,N5,N5-tetrap-tolylbiphenyl-3,5-diamine, Pd₂(dba)₃, Triphenyl-phosphine, Sodium tert-butoxide를 toluene 용매에 넣고 130도에서 24시간 환류 교반한다.

[0076]

반응 종결 후 MC와 물로 추출하고, MgSO₄로 건조하여 농축한 후 생성된 화합물을 컬럼크로마토 그래피를 이용하여 분리해서 원하는 화합물인 B-3를 61%의 수율로 얻었다.

[0077]

유기 전계 소자의 제조 평가

[0078]

합성을 통해 얻은 여러 화합물을 각각 발광층의 발광 호스트 물질이나 정공 수송층으로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전계 발광소자를 제작하였다. 먼저, 유리 기판에 형성된 ITO층(양극) 위에 우선 홀 주입층으로서 구리프탈로시아닌(이하 CuPc로 약기함)막을 진공증착하여 10 nm 두께로 형성하였다.

[0079]

이어서, 전공수송 화합물로서 상기 계발한 재료를 30 nm의 두께로 진공증착하여 홀 수송층을 형성하였다. 홀 수송층을 형성한 후, 개발한 물질을 홀 수송층을 측정할 시에는 이 홀 수송층 상부에 45nm두께의 BD-052X(Idemitus사)가 7% 도핑된 발광층 (이때, BD-052X는 청색 형광 도펀트이고, 발광 호스트 물질로는 9,10-다이(나프탈렌-2-안트라센(AND))을 사용하였다.

[0080]

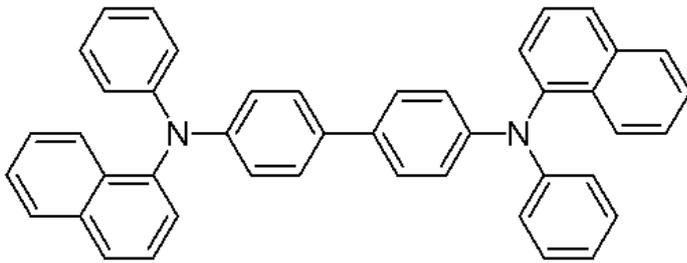
홀 저지층으로 (1,1'-비스페닐)-4-올레이토)비스(2-메틸-8-퀴놀린올레이토)알루미늄 (이하 BA1q 로 약기함)을

10 nm 의 두께로 진공증착하고, 이어서 전자수송층으로 트리스(8-퀴놀리놀) 알루미늄(이하 Alq₃로 약칭함)을 40 nm의 두께로 성막하였다. 이 후, 할로젠화 알칼리 금속인 LiF를 0.2 nm의 두께로 증착하고, 이어서 Al을 150 nm의 두께로 증착하여 이 Al/LiF를 음극으로 사용함으로써 유기전계 발광소자를 제조하였다.

[0081] 비교실험예

[0082] 위에서 설명한 화학식 1 내지 5 중 화합물들을 정공수송층으로 측정했을 경우, 비교를 위해 본 발명의 화합물 대신에 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물(이하 NPB로 약칭함)를 정공수송 물질로 사용하여 실험예와 동일한 구조의 유기전계발광소자를 제작하였다.

화학식 6



NPB

[0083]

표 1

[0084]

	정공 수송 재료	전압 (V)	전류밀도 (mA/cm ²)	발광효율 (cd/A)	색도좌표 (x, y)
실시예 1	화합물 A-13	6.7	12.98	8.1	(0.15, 0.13)
실시예 2	화합물 A-27	6.3	12.78	8.4	(0.15, 0.14)
실시예 3	화합물 A-28	6.3	13.02	8.3	(0.15, 0.13)
실시예 4	화합물 B-3	6.6	13.21	8.1	(0.15, 0.14)
비교예 1	NPB	7.2	13.35	7.5	(0.15, 0.15)

[0085] 위 표 1의 결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 유기전계발광소자용 재료를 이용한 유기전계발광소자는 유기 전자 소자의 효율 상승, 구동전압 하강, 수명 상승 및 안정성 상승 효과가 나타나는 것을 알 수 있다.

[0086] 이상의 본 발명의 화합물들은 유기전계발광소자의 다른 유기물층들, 예를 들어 정공수송층 뿐만 아니라, 전자주입층, 전자수송층, 발광층 및 정공주입층 등 사용되더라도 동일한 효과를 얻을 수 있는 것은 자명하다.

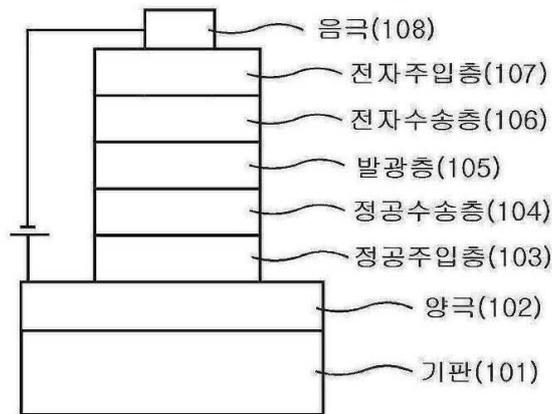
[0087] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 상술한 본 발명의 기술적 구성은 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자가 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 한다. 아울러, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어진다. 또한, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면의 간단한 설명

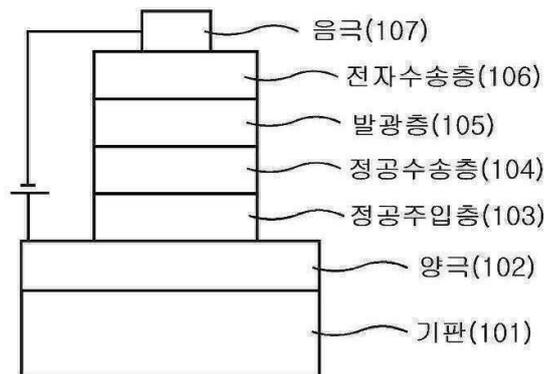
[0088] 도 1 내지 도 6은 본 발명의 화합물을 적용할 수 있는 유기전계발광소자의 예를 도시한 것이다.

도면

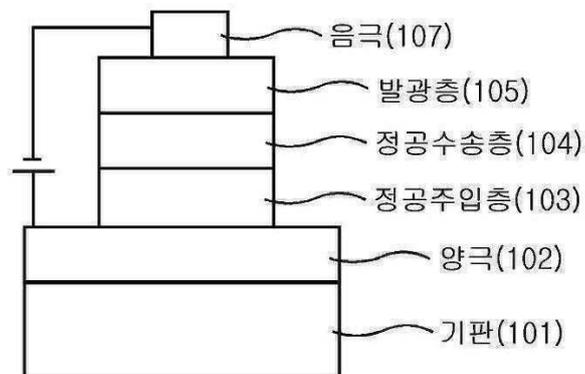
도면1



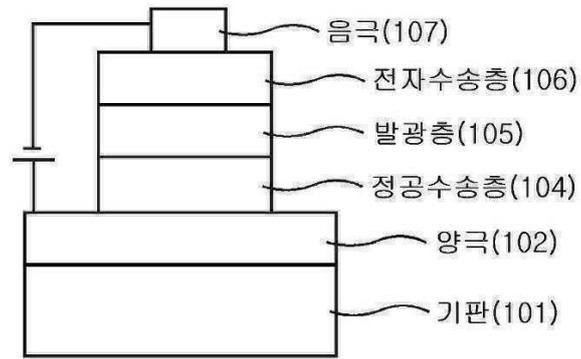
도면2



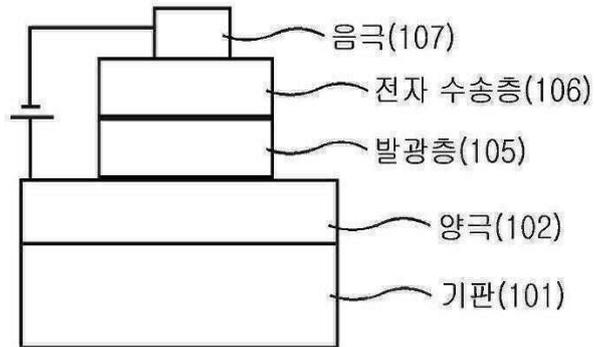
도면3



도면4



도면5



도면6

