



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0019882
(43) 공개일자 2008년03월05일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *C07D 487/04* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0082364

(22) 출원일자 2006년08월29일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

동우 화인캠 주식회사

전북 익산시 신흥동 740-30호

(72) 발명자

김기용

경기 평택시 포승면 포승국가공단 1177 동우화인캠 평택연구소

김상동

경기 평택시 포승면 포승국가공단 1177 동우화인캠 평택연구소

김형주

경기 평택시 포승면 포승국가공단 1177 동우화인캠 평택연구소

(74) 대리인

한양특허법인

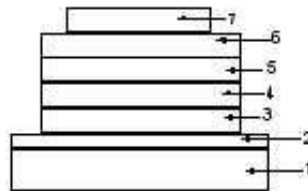
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 다이이미다조피리딜옥사디아졸구조를 갖는 헤테로 화합물 및 이를 포함한 유기전기발광소자

(57) 요약

본 발명은 다이이미다조피리딜옥사디아졸구조를 갖는 헤테로 화합물 및 이를 포함한 유기전기발광소자에 관한 것으로, 특히, 유기전기발광소자의 수명과 효율을 크게 향상시킬 수 있는 헤테로 화합물 및 이를 포함한 유기전기발광소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1

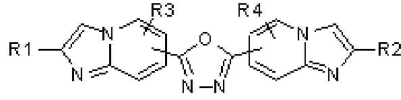


특허청구의 범위

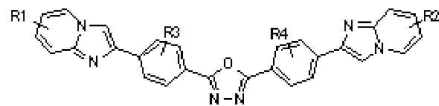
청구항 1

하기 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물.

[화학식 1]



[화학식 2]

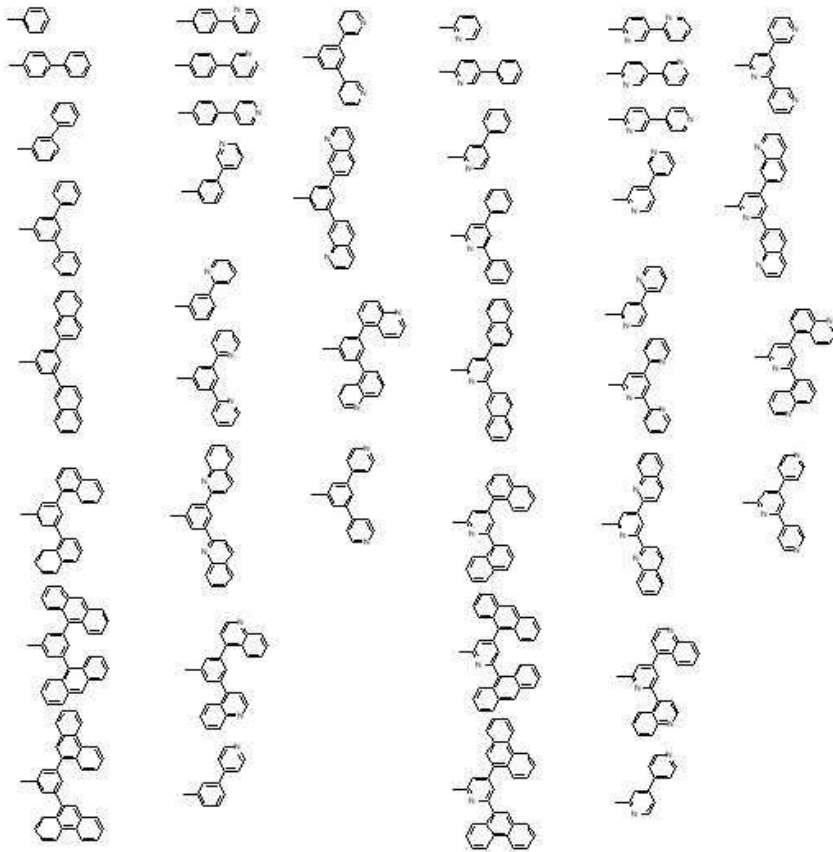


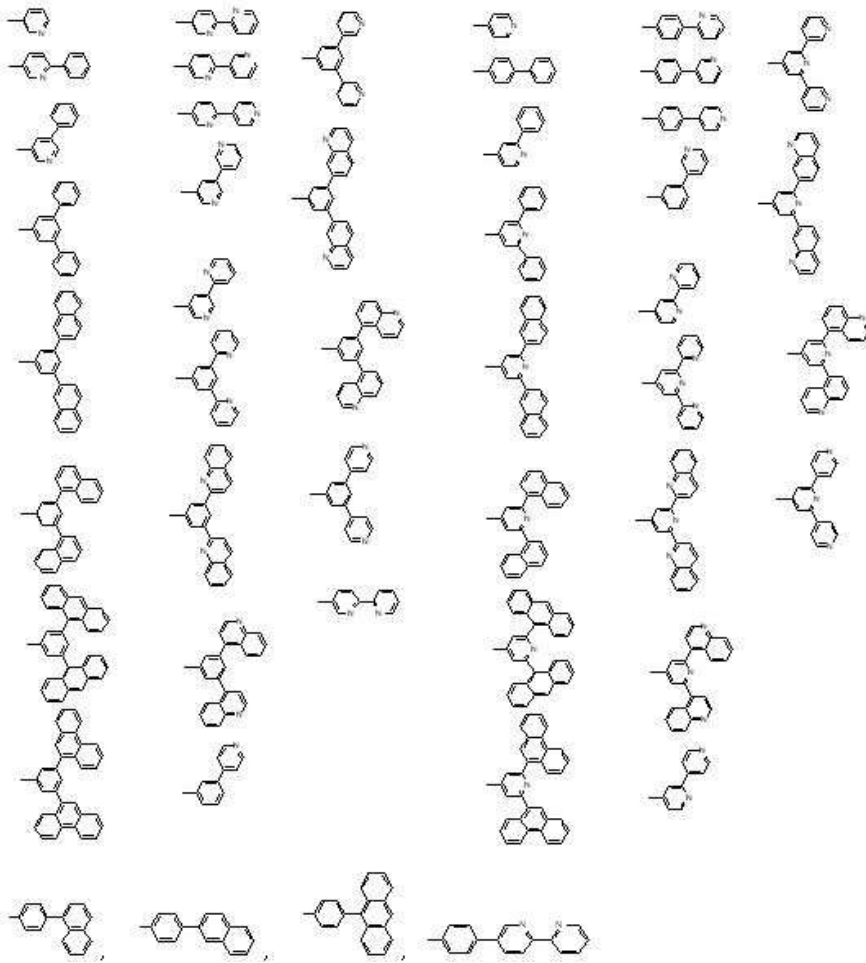
상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소; 할로젠; C1-C20의 지방족 탄화수소; 할로젠, C1-C10의 탄화수소, C6-C20의 방향족기, C5-C20의 헤테로 방향족기 및 -(Ar₁)_n-Ar₂로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C6-C20의 방향족기; 또는 할로젠, C1-C10의 탄화수소, C6-C20의 방향족기, C5-C20의 헤테로 방향족기 및 -(Ar₁)_n-Ar₂로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C5-C20의 헤테로 방향족기이고,

상기 Ar₁ 및 Ar₂는 독립적으로 C6-C20의 방향족기 또는 C5-C20의 헤테로 방향족기이고 n은 1 또는 2이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소 또는 하기의 기 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

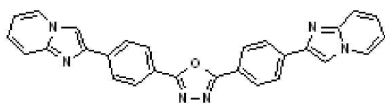




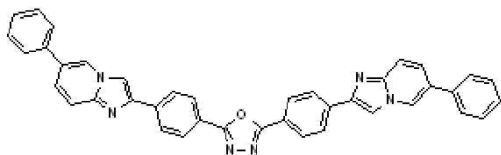
청구항 3

청구항 1에 있어서, 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물이 하기 화학식의 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 화합물.

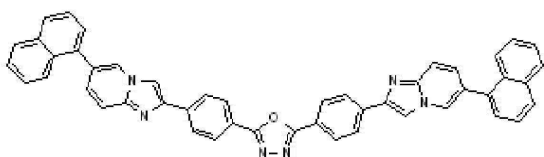
[화학식 2-1]



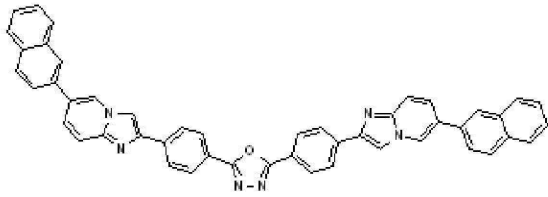
[화학식 2-2]



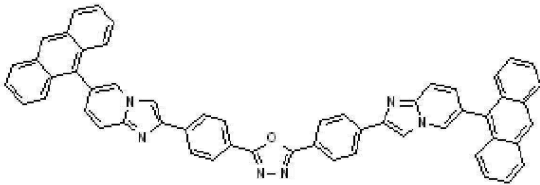
[화학식 2-3]



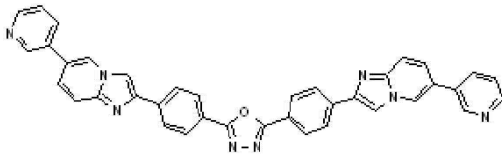
[화학식 2-4]



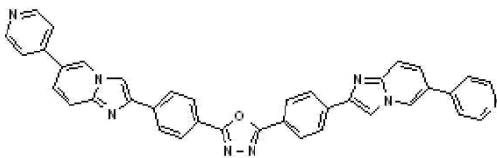
[화학식 2-5]



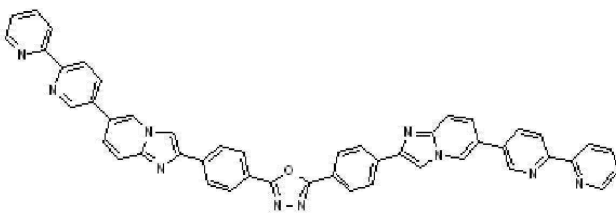
[화학식 2-6]



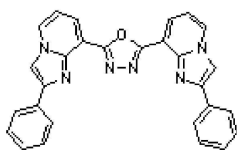
[화학식 2-7]



[화학식 2-8]

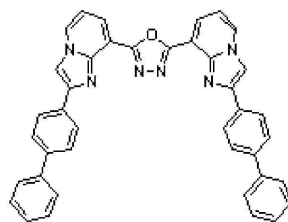


[화학식 3-1]

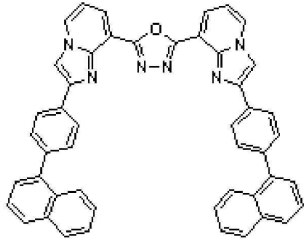


[화학식 3-3]

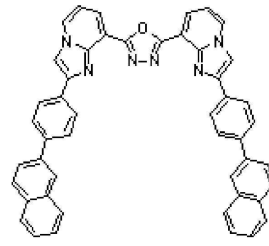
[화학식 3-2]



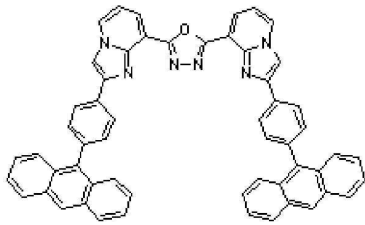
[화학식 3-4]



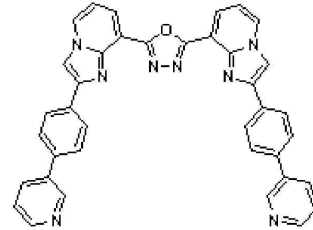
[화학식 3-5]



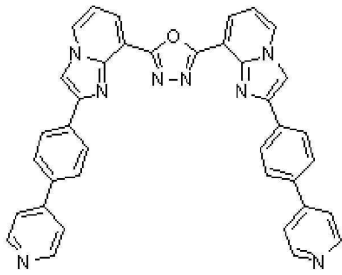
[화학식 3-6]



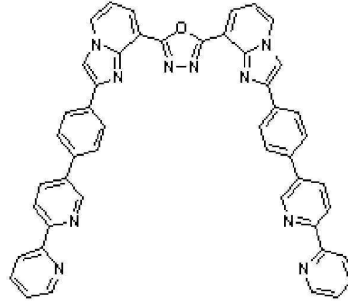
[화학식 3-7]



[화학식 3-8]



[화학식 4-1]



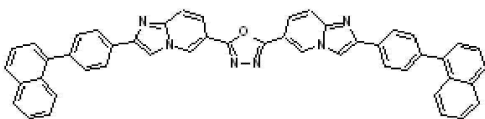
[화학식 4-2]



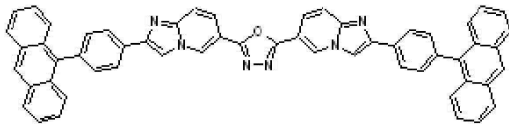
[화학식 4-3]



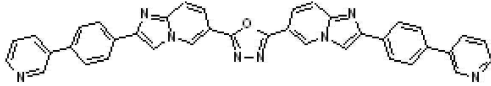
[화학식 4-4]



[화학식 4-5]



[화학식 4-6]



[화학식 4-7]



[화학식 4-8]

청구항 4

캐소드, 유기/무기 화합물층, 애노드를 포함하는 유기전기발광소자에 있어서, 상기 유기/무기 화합물층이 청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하는 유기전기발광소자.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 유기/무기 화합물층이 발광층 또는 전자수송층인 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<11> 본 발명은 다이이미다조피리딜옥사디아졸구조를 갖는 헤테로 화합물 및 이를 포함한 유기전기발광소자에 관한 것으로, 유기전기발광소자의 수명과 효율을 크게 향상시킬 수 있는 다이이미다조피리딜옥사디아졸구조를 갖는 헤테로 화합물 및 이를 포함한 유기전기발광소자에 관한 것이다. 전기 발광 소자는 고체 형광성 물질의 전기발광을 이용한 발광 디바이스로 정의되고, 현재 무기계 재료를 발광체로 이용한 무기물 전기 발광 소자가 실용화되고 있다. 그러나 무기물 전기 발광 소자는 발광시키기 위해 필요한 전압이 100V 이상으로 높고 청색 발광이 어렵기 때문에 RGB의 삼원색에 의한 풀 컬러화가 곤란하다.

<12> 한편, 유기 재료를 이용한 전기 발광 소자에 관한 연구도 오래 전부터 진행되어 왔지만 발광 효율이 낮아 실용화 연구는 크게 진전되지는 않고 있다. 유기전기발광소자는 단분자 또는 고분자로 이루어진 유기물 박막에 애노드와 캐소드를 통하여 주입된 전자와 정공이 여기자를 형성하고, 형성된 여기자로부터 특정한 파장의 빛이 발생되는 원리를 이용한 것으로 1965년에 포프(Pope)등에 의해 안트라센의 단결정으로부터 발견되었다. 이어 1987년에 코닥사의 탕(Tang)에 의하여 유기 재료를 정공수송층과 발광층의 2층으로 나눈 기능 분리형의 적층 구조를 갖는 유기전기발광소자가 제안되고, 10V 이하의 저 전압에도 불구하고 1000cd/m² 이상의 높은 발광 휘도가 확인되었다. (Tang, C. W. : VanSlyke, S. A. Appl, Phys, Lett. 1987. 51. 913) 이후에, 유기전기발광소자가 갑자기 주목받기 시작하고 현재도 동일한 기능분리형의 적층 구조를 갖는 유기전기발광소자에 관한 연구가 활발하게

진행되고 있다.

- <13> 일반적인 유기전기발광소자의 구조는 도 1 에서와 같이 기판(1), 캐소드(2), 정공을 캐소드로부터 받아들이는 정공주입층(3), 정공을 수송하는 정공수송층(4), 정공과 전자가 결합하여 발광을 하는 발광층(5), 전자를 애노드로부터 받아들여 발광층으로 전달하는 전자수송층(6), 및 애노드(7)로 구성되어 있다. 경우에 따라서는 별도의 발광층(5) 없이 전자수송층(6)이나 정공수송층(4)에 소량의 형광 또는 인광성 염료를 도핑하여 발광층을 구성할 수도 있다. 두 전극 사이의 유기물 박막층들은 진공증착법 또는 스펀코팅, 잉크젯 프린팅, 롤코팅 등의 방법으로 형성되며, 애노드로부터 전자의 효율적인 주입을 위해 별도의 전자주입층을 삽입하는 경우도 있다.
- <14> 이렇게 유기전기발광소자를 다층 박막 구조로 제작하는 이유는 전극과 유기물 사이의 계면 안정화를 위해서이다. 또한 유기 물질의 경우 정공과 전자의 이동속도가 크게 차이가 나므로 적절한 정공수송층과 전자수송층을 사용하면 정공과 전자가 발광층으로 효과적으로 전달될 수 있고 발광층에서 정공과 전자의 밀도가 균형을 이루도록 하면 발광효율을 높일 수 있기 때문이다.
- <15> 정공을 주입시키는 정공주입 물질로 캐소드와 안정된 계면을 유지하면서 열적 안정성이 우수한 화합물을 사용하는데, 대표적인 예로는 미국의 코닥사에서 연구되어 미국특허 제4,356,429호에 개시된 포피린계 구리 착화합물인 구리 프탈로시아닌(CuPC라 함)이 있다. 정공주입층으로 CuPc가 가장 안정하기 때문에 널리 사용되어 왔으나 적색영역에서의 흡수가 강하기 때문에 풀컬러의 디스플레이를 제작할 때에는 문제가 된다.
- <16> 정공수송층용 유기 단분자 물질은 높은 정공 이동 속도와 전기적 안정성이 뛰어난 아릴아민계가 대표적 물질이다. 아릴아민계 물질의 열적안정성을 높이기 위해 나프틸 치환체나 스피로 그룹을 도입한 정공수송 물질이 보고되었다(미국특허 제5,840,217호)
- <17> 초기의 정공수송층 유기 물질로는 N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-디페닐-4,4'-디아민(이하 TPD라 함)이 흔히 사용되었으나, 60℃ 이상에서 불안정하기 때문에 95℃까지 안정한 N-나프틸-N-페닐-1,1'-디페닐-4,4'-디아민(이하 NPD라 함)계열 또는 좀더 많은 방향족기가 치환된 아민류를 사용하고 있다. 이외에 코비온사에서 발표한 스피로 화합물을 함유한 아릴 아민계화합물, 모토롤라사에서 발표한 페릴렌을 함유한 아릴아민계화합물(미국특허 제6,013,383호), 미국특허 제6,150,043호에 개시된 아자시클로 헵타트리엔 화합물, 코닥사에서 발표하고 한국공개특허공보 제2000-48006호에 개시된 비스(디페닐비닐페닐)안트라센, TDK에서 발표하고 미국특허 제6,249,085호에 개시된 실리콘게르마늄옥사이드화합물, 일본공개특허공보 제2001-172284호에 개시된 실리콘계아릴아민화합물, 질소원자를 함유한 푸즈드된 화합물 등의 정공수송층용 물질들이 보고되었다. 특히 정공수송층 유기 단분자 물질은 정공 이동속도가 빨라야 하며 발광층과 접하여 계면을 형성하기 때문에 정공수송층-발광층 계면여기자의 발생을 억제하기 위해서 이온화포텐셜이 정공주입층과 발광층 사이의 적절한 값을 가지는 것이 매우 중요하다. 또 하나의 기능은 발광층에서 이동되어 오는 전자를 적절히 제어하는 능력이 필요하다. 따라서 전자친화도가 작은 것일수록 특성이 좋다.
- <18> 정공과 전자가 결합하여 발광을 하는 발광층용 유기 단분자는 기능적인 측면에서 크게 호스트(host)물질과 게스트(guest)물질로 나누어진다. 일반적으로 호스트용 또는 게스트용 물질 단독으로 빛을 낼 수 있으나 효율 및 휘도가 낮고 분자들끼리 셀프패킹(self-packing)현상 때문에 각 분자 고유의 특성이 아닌 엑시머(eximer)특성이 함께 나타내기 때문에 바람직하지 않다. 따라서 호스트에 게스트를 소량 도핑(doping)하여 이러한 문제점들을 보완할 수 있다.
- <19> 먼저 녹색 발광층으로는 8-히드록시퀴놀린 알루미늄 염(8-hydroxyquinoline aluminium salt. 이하 Alq3라 함)이 가장 보편적으로 사용되고 있으며 효율을 높이기 위해 퀴나크리돈(quinacridone)의 유도체, 쿼마린(coumarine)등의 유도체와 같은 양자효율이 높은 물질을 도핑하여 사용한다.
- <20> 청색 발광층용 유기 물질들은 녹색 발광체인 Alq3에 비해 용점과 초기 상태의 발광 안정성이 낮고 수명이 짧은 문제점들을 가지고 있다. 또한 대부분의 청색 발광층용 물질들은 순수한 청색이 아닌 하늘색(light blue)이기 때문에 여전히 풀컬러화 디스플레이에 부적합하며, 녹색의 경우처럼 발광효율을 높이기 위해 페릴렌(perylene)등을 도핑하여 사용한다. 대표적인 청색 발광층용 유기 물질들은 방향족 탄화수소, 스피로형 물질, 알루미늄을 포함한 유기 금속화합물, 이미다졸기를 가진 이형고리 화합물, 푸즈드된 방향족 화합물 등이 있는데, 이들은 미국특허 제5,516,577호, 제5,366,811호, 제5,840,217호, 제5,150,006호 및 제5,645,948호에 개시되었다.
- <21> 적색 발광층의 경우 밴드갭(band gap)이 작은 적색 발광의 특성상 다량의 녹색 발광 물질인 Alq3에 적색 발광 물질을 소량 도핑하여 사용하고 있으나 소자의 안정성과 높은 구동전압이 문제점으로 제기되고 있다. 다른 접근 방법으로는 별도의 정공수송층 없이 정공 수송과 발광의 역할을 동시에 하는 형광성 고분자를 사용하여 소자를

제작할 수 있다.

<22> 전자수송층용 유기 단분자 물질로는 전자에 대한 안정도와 전자이동 속도가 상대적으로 우수한 유기금속착체들이 좋은 후보들이다. 그중에서 안정성이 우수하고 전자 친화도가 큰 Alq3가 가장 우수한 것으로 보고되었으나 청색 발광소자에 사용할 경우 엑시톤 티퓨전(exciton diffusion)에 의한 발광 때문에 색순도가 떨어지는 문제점이 있다. 또한 종래에 공지된 헤테로 화합물로는 산요(Sanyo)사에서 발표한 플라본(Flavon) 유도체 또는 치소(Chisso)사의 게르마늄 및 실리콘 시클로페타디엔 유도체 등이 알려져 있다. (일본공개특허공보 제1998-017860호, 일본공개특허공보 제1999-087067호).

<23> 한편 미국 남가주대학의 톰슨 교수와 프린스턴 대학의 포리스트 교수는 전자 친화도가 크고 전자 수송능력이 우수한 PBD(2-(4-biphenyl)5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole), TPBI(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene)와 같은 호스트 물질에 페닐 피리딘 이리듐과 같은 유기 인광 물질을 도핑하여 고효율의 소자를 얻었다.(C. Adachi, M. A. Baldo. And S. R. Forrest, Applied Physics Letter, 77, 904, 2000, C. Adachi, M. A. Baldo. And S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompsom, and R. C. Kwong, Applied Physics Letter, 78, 1622, 2001). 이러한 결과는 현재까지의 싱글렛-싱글렛 전이(singlet-singlet transition)에 의한 한계효율을 트리플렛-싱글렛 전이(triplet-singlet transition)로 극복한 예로, 본 발명에서 개시되는 새로운 전자 주입 및 수송용 물질에 적용할 경우 훨씬 높은 발광효율과 긴 수명을 갖는 유기전기발광소자를 얻는 것이 가능할 것이다.

<24> 상기에서 각각의 층에 대한 적절한 유기 단분자 물질들을 이용한 유기전기발광소자는 발광수명이 짧고, 보존내구성 및 신뢰성이 낮은 문제점들을 가지고 있다. 이러한 원인들로서는 유기 물질의 물리, 화학적인 변화, 광화학적 변화, 전기화학적 변화, 애노드의 산화, 박리현상 및 내구성의 결여 등이 있다.

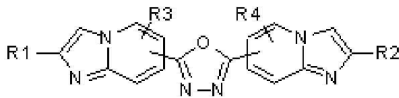
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<25> 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여, 발광효율, 안정성 및 소자 수명을 크게 향상시킬 수 있는 신규한 다이이미다조피리딘옥사디아졸구조를 갖는 헤테로 화합물 및 이를 포함한 유기전기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

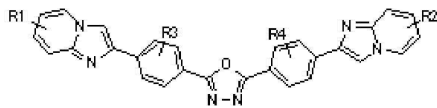
<26> 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 하기 화학식 1 또는 화학식 2의 다이이미다조피리딘옥사디아졸구조를 갖는 헤테로 화합물을 제공한다.

<27> [화학식 1]



<28>

<29> [화학식 2]



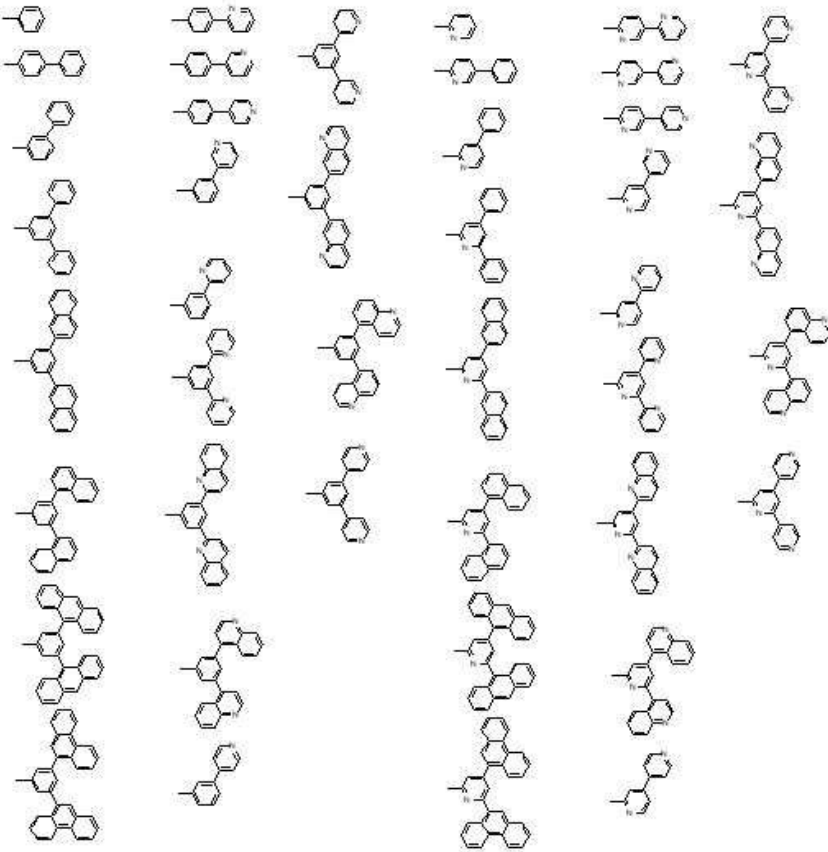
<30>

<31> [상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소; 할로젠; C1-C20의 지방족 탄화수소; 할로젠, C1-C10의 탄화수소, C6-C20의 방향족기, C5-C20의 헤테로 방향족기 및 -(Ar₁)_n-Ar₂로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C6-C20의 방향족기; 또는 할로젠, C1-C10의 탄화수소, C6-C20의 방향족기, C5-C20의 헤테로 방향족기 및 -(Ar₁)_n-Ar₂로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C5-C20의 헤테로 방향족기이고,

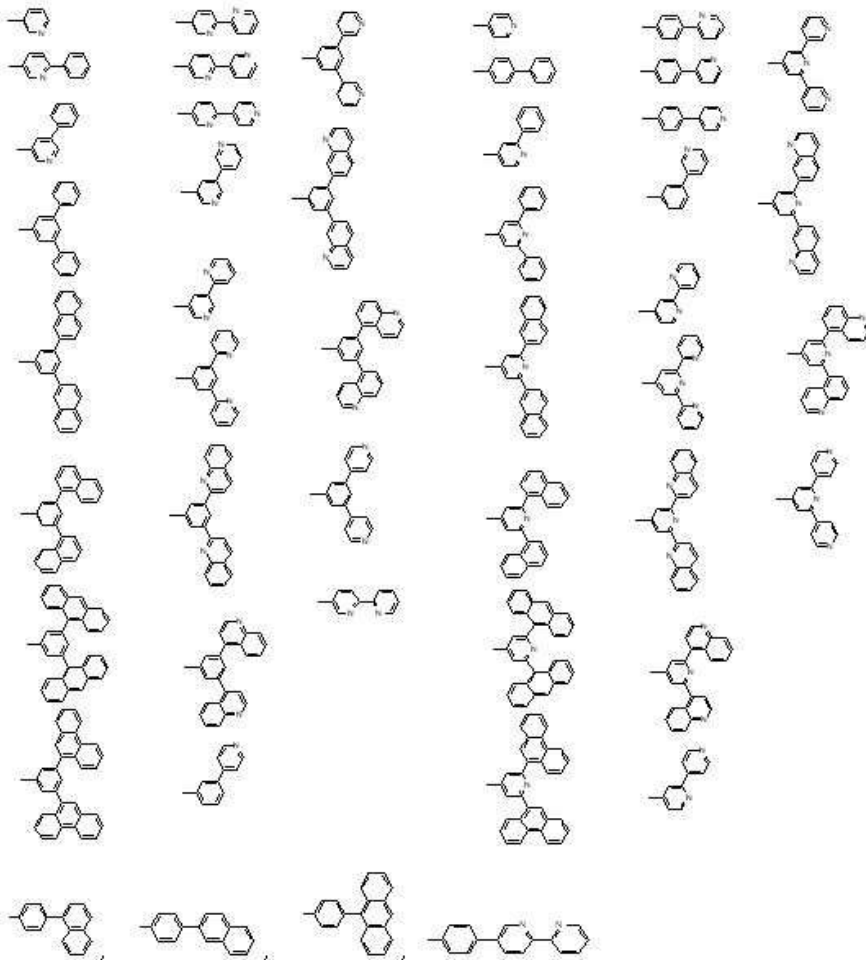
<32> 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 독립적으로 C6-C20의 방향족기 또는 C5-C20의 헤테로 방향족기이고 n은 1 또는 2이다.]

<33> 또한 본 발명은 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소 또는 하기의 기 중

에서 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물을 제공한다.



<34>



<35>

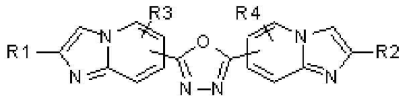
<36> 본 발명은 또한 캐소드, 유기/무기 화합물층, 애노드를 포함하는 유기전기발광소자에 있어서, 상기 유기/무기 화합물층이 상기의 헤테로 화합물을 포함하는 유기전기발광소자를 제공한다.

<37> 또한, 상기 유기/무기 화합물층이 발광층, 전자수송층인 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자를 제공한다.

<38> 이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

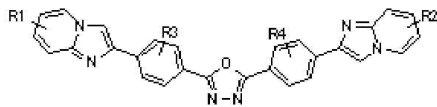
<39> 본 발명에 따른 헤테로 화합물은 하기 화학식 1 또는 화학식 2의 구조를 갖는다.

<40> [화학식 1]



<41>

<42> [화학식 2]



<43>

<44> [상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 독립적으로 수소; 할로젠; C1-C20의 지방족 탄화수소; 할로젠, C1-C10의 탄화수소, C6-C20의 방향족기, C5-C20의 헤테로 방향족기 및 -(Ar₁)_n-Ar₂로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C6-C20의 방향족기; 또는 할로젠, C1-C10의 탄화수소, C6-C20의 방향족기, C5-C20의 헤테로 방향족기 및 -(Ar₁)_n-Ar₂로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C5-C20의 헤테로 방향족기이고,

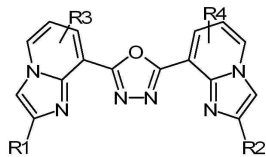
<45> 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 독립적으로 C6-C20의 방향족기 또는 C5-C20의 헤테로 방향족기이고 n은 1 또는 2이다.]

<46> 상기 헤테로 방향족기란 바람직하게는 N, O 및 S로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 방향족기를 의미한다.

<47> 상기 화학식 1 또는 2에서 R₁ 및 R₂는 바람직하게는 할로젠, C1-C10의 탄화수소, C6-C20의 방향족기, C5-C20의 헤테로 방향족기 및 -(Ar₁)_n-Ar₂로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C6-C20의 방향족기; 또는 할로젠, C1-C10의 탄화수소, C6-C20의 방향족기, C5-C20의 헤테로 방향족기 및 -(Ar₁)_n-Ar₂로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C5-C20의 헤테로 방향족기이다.

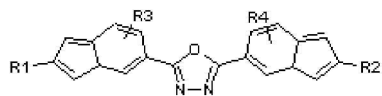
<48> 상기 화학식 1은 바람직하게는 하기 화학식 3 또는 화학식 4의 화합물이다.

<49> [화학식 3]



<50>

<51> [화학식 4]

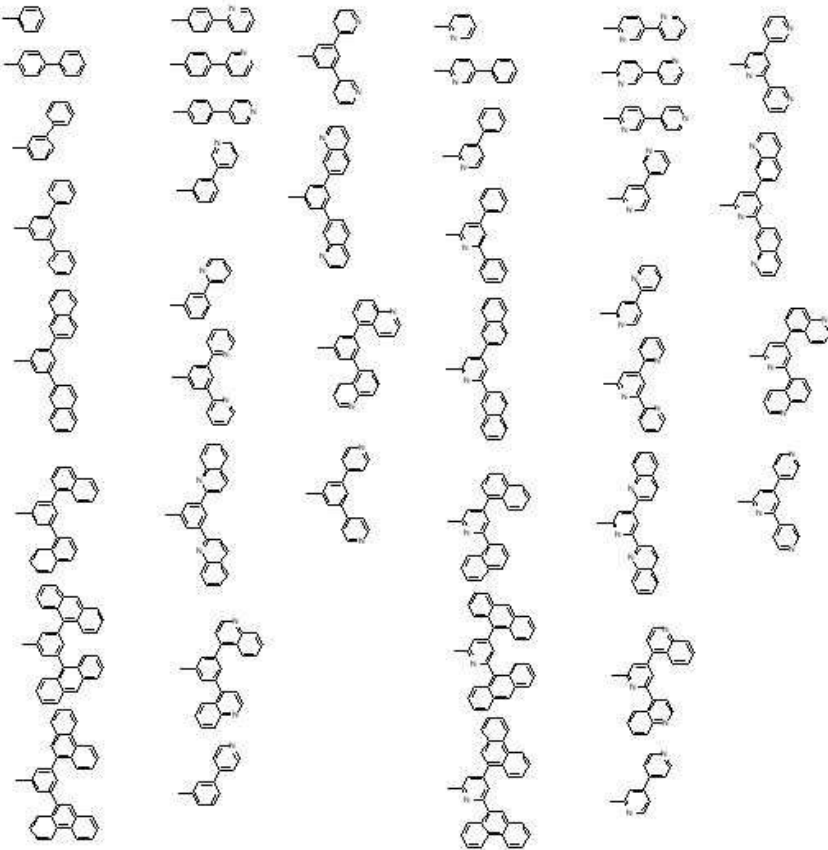


<52>

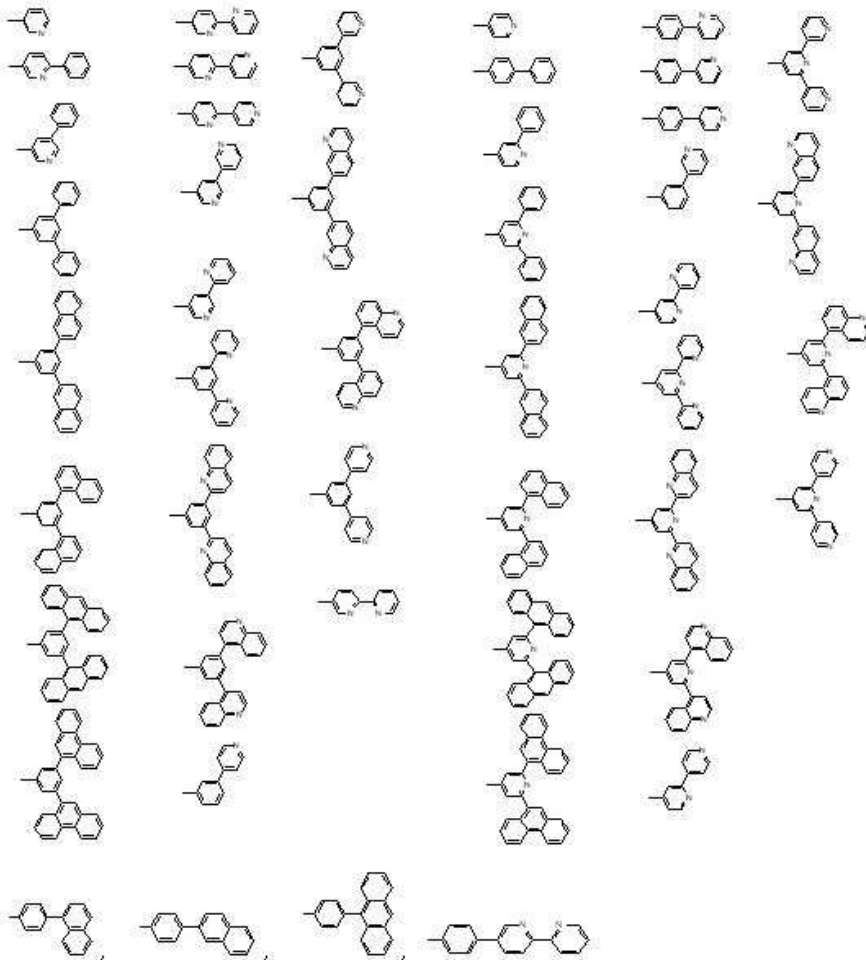
<53> [상기 화학식 3 또는 화학식 4에서 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.]

<54> 상기 화학식 1 내지 화학식 4에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 독립적으로 바람직하게는 수소 또는 하기의 기 중에서 선

택된다.



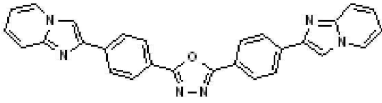
<55>



<56>

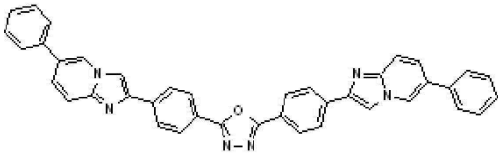
<57> 본 발명의 헤테로 화합물의 보다 바람직한 예로서는 하기 화학식 2-1 내지 2-8, 화학식 3-1 내지 3-8, 화학식 4-1 내지 4-8의 화합물이 있으나 이에 한정되지 않는다.

<58> [화학식 2-1]



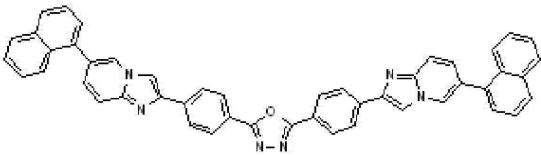
<59>

<60> [화학식 2-2]



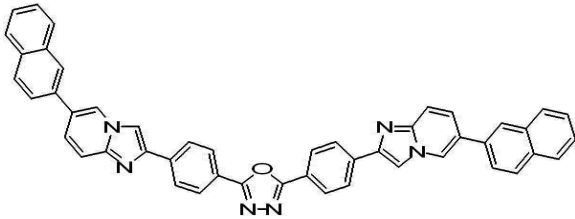
<61>

<62> [화학식 2-3]



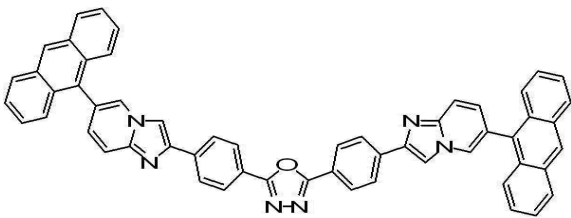
<63>

<64> [화학식 2-4]



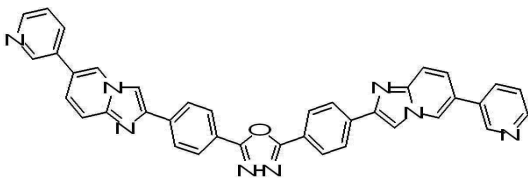
<65>

<66> [화학식 2-5]



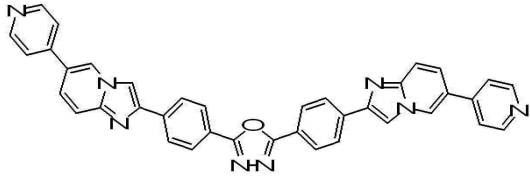
<67>

<68> [화학식 2-6]



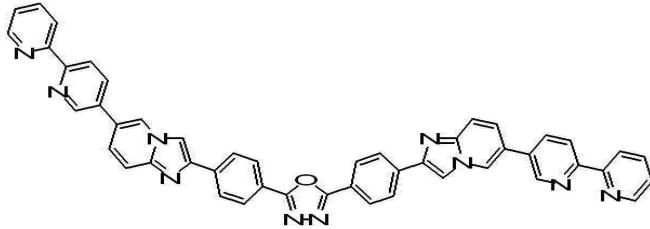
<69>

<70> [화학식 2-7]



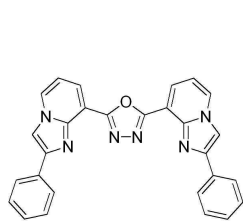
<71>

<72> [화학식 2-8]



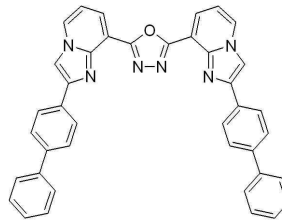
<73>

<74> [화학식 3-1]



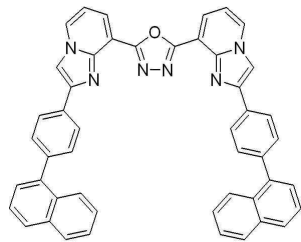
<75>

[화학식 3-2]



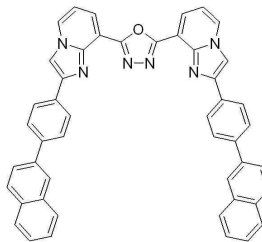
<76>

[화학식 3-3]



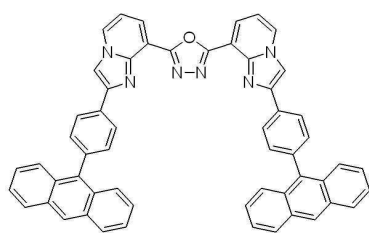
<77>

[화학식 3-4]



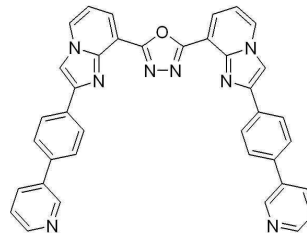
<78>

[화학식 3-5]



<79>

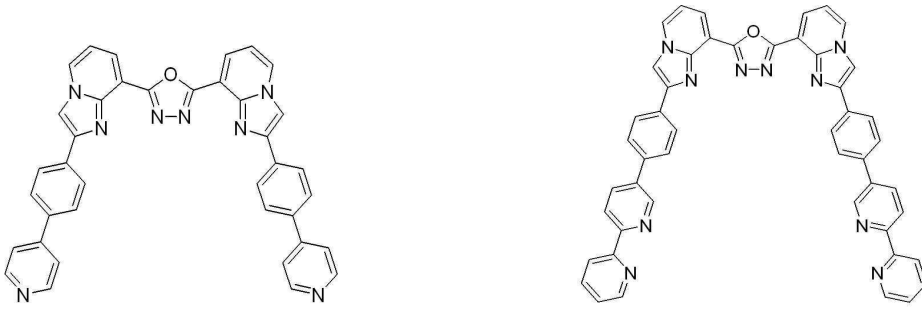
[화학식 3-6]



<80>

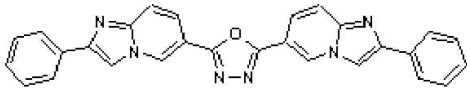
[화학식 3-7]

[화학식 3-8]



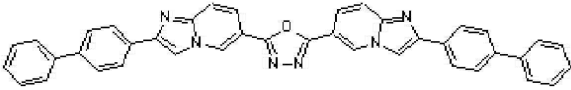
<81>

<82> [화학식 4-1]



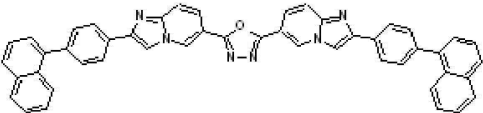
<83>

<84> [화학식 4-2]



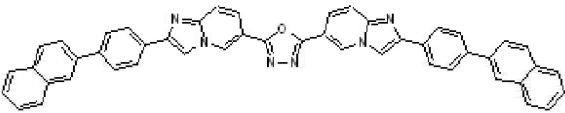
<85>

<86> [화학식 4-3]



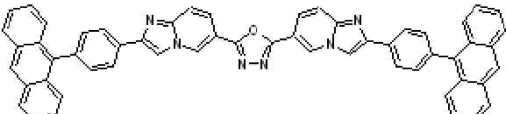
<87>

<88> [화학식 4-4]



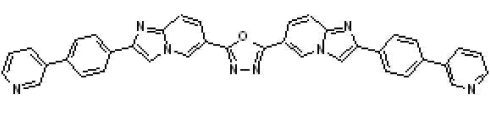
<89>

<90> [화학식 4-5]



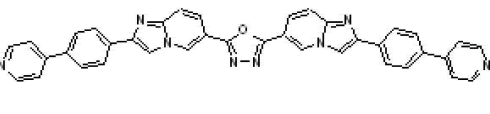
<91>

<92> [화학식 4-6]



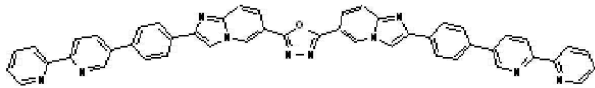
<93>

<94> [화학식 4-7]



<95>

<96> [화학식 4-8]



- <97>
- <98> 본 발명은 또한 캐소드, 유기/무기 화합물층, 애노드를 포함하는 유기전기발광소자에 있어서, 상기 유기/무기 화합물층이 상기에 기재된 화학식 1 내지 화학식 4의 헤테로 화합물을 포함하는 유기전기발광소자를 제공한다.
- <99> 상기 유기/무기 화합물층은 발광층 또는 전자수송층인 것을 특징으로 한다.
- <100> 우선 본 발명의 헤테로 화합물을 포함하는 유기전기발광소자의 구조에 대하여 도 1을 참조하여 설명한다. 이것은 단지 본 발명의 일 실시형태에 대한 것으로 본 발명을 한정하는 것은 아니다.
- <101> 도 1은 본 발명의 유기전기발광소자의 일 실시형태의 단면도로, 부호 1은 기관, 2는 캐소드, 3은 정공주입층, 4는 정공수송층, 5는 유기 발광층, 6은 전자수송층, 7은 애노드를 각각 나타낸다.
- <102> 기관(1)은 유기전기발광소자의 지지체이며, 실리콘 웨이퍼, 석영 또는 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있다.
- <103> 상기 기관(1) 위에는 캐소드(2)이 배치된다. 이러한 캐소드(2)는 그 위에 배치되는 정공주입층(3)으로 정공을 주입하며, 알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금 등의 금속, 인듐-주석 산화물, 인듐-아연 산화물 등의 일함수가 큰 물질이 사용될 수 있으며, 카본블랙, 폴리티오펜, 폴리피롤, 또는 폴리아닐린 등의 전도성 고분자도 사용될 수 있다.
- <104> 상기 캐소드(2) 위에는 정공주입층(3)이 배치된다. 이러한 정공주입층(3)의 물질로 요구되는 조건은 캐소드로부터의 정공을 전달받아 그 위에 위치되는 유기 발광층(5)으로 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(또는 NPB라 함.), 스피로-아릴아민계 화합물, 페릴렌-아릴아민계화합물, 아자시클로헥타트리엔화합물, 비스(디페닐비닐페닐)안트라센, 실리콘계르마늄옥사이드화합물, 실리콘계아릴아민화합물 등이 있다.
- <105> 상기 정공수송층(4) 위에는 유기 발광층(5)이 배치된다. 이러한 유기 발광층(5)은 캐소드(2)과 애노드(7)으로부터 각각 주입된 정공과 전자가 재결합하여 발광을 하는 층이며, 양자효율이 높은 물질로 이루어져 있다.
- <106> 이와 같은 조건을 만족하는 물질로는 녹색의 경우 Alq3가 사용되고, 본 발명의 헤테로 화합물 이외, 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(디페닐비닐페닐비닐)벤젠, 알루미늄-퀴놀린 금속착체, 이미다졸 금속착체, 티아졸 금속착체 및 옥사디아졸의 금속착체 등이 있으며, 청색 발광 효율을 높이기 위하여 페릴렌, 및 BczVBi(3,3'[(1,1'-biphenyl)-4,4'-diyldi-2,1-ethenediyl]bis(9-ethyl)-9H-carbazole: DSA(distyrylamine)류)를 소량 도핑하여 사용할 수 있다.
- <107> 적색의 경우는 녹색 발광 물질에 DCJTb([2-(1,1-dimethylethyl)-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1,1,7,7-tetramethyl-1H,5H-benzoquinolizin-9-yl)ethenyl]-4H-pyran-4-ylidene]-propanedinitrile)와 같은 물질을 소량 도핑하여 사용한다. 잉크젯 프린팅, 몰코팅, 스프인코팅 등의 공정을 사용하여 발광층을 형성할 경우에 폴리페닐렌비닐렌(PPV) 계통의 고분자나 폴리플로렌(poly fluorene) 등의 고분자를 유기 발광층(5)에 사용할 수 있다.
- <108> 상기 유기발광층(5) 위에는 전자수송층(6)이 배치된다. 이러한 전자수송층(6)은 그 위에 배치되는 애노드(7)로부터 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 재료로는, 본 발명의 헤테로 화합물 이외, 테트라페닐부타다이엔 등의 방향족 화합물(일본공개특허공보 소57-51781호), 8-히드록시퀴놀린의 알루미늄 등의 금속착체(일본공개특허공보 소59-194393호), 10-히드록시벤조[h]퀴놀린의 금속착체(일본공개특허공보 평6-322362호), 시클로 펜타디엔 유도체(일본공개특허공보 평2-289675호), 비스스틸벤젠유도체(일본공개특허공보 평1-245087호, 및 일본공개특허공보 평2-222484호), 페릴렌 유도체(일본공개특허공보 평2-189890호, 및 일본공개특허공보 평3-791호), p-페닐렌 유도체(일본 공개특허공보 평3-33183호), 및 옥사졸 유도체(일본공개특허공보 평11-345686호) 등이 사용될 수 있다.

<109> 상기 전자수송층(6) 위에는 애노드(7)가 배치된다. 이러한 애노드(7)는 전자수송층(6)에 전자를 주입하는 역할을 한다. 애노드로 사용되는 재료는 상기 캐소드(2)에 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 μ m 이하 두께의 리튬플루오라이드와 알루미늄, 산화리튬과 알루미늄 등의 2층 구조의 전극도 사용될 수 있다.

<110> 본 발명의 유기전기발광소자는 전자주입층을 도 1에 도시하고 있지 않으나, 이를 배제하는 것은 아니고, 본 발명의 상기 화학식 1, 즉 화학식 2 내지 4로 표시되는 헤테로 화합물을 캐소드와 애노드 사이의 유기/무기 화합물층에 포함하는 구성은 본 발명의 범위에 포함된다.

<111> 본 발명에 따라 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 헤테로 화합물을 캐소드와 애노드 사이의 유기/무기 화합물층에 포함함으로써, 유기전기발광소자의 효율과 수명을 크게 향상시킬 수 있다. 또한 구동전압을 낮추며 안정성이 우수한 유기전기발광소자를 제공할 수 있다.

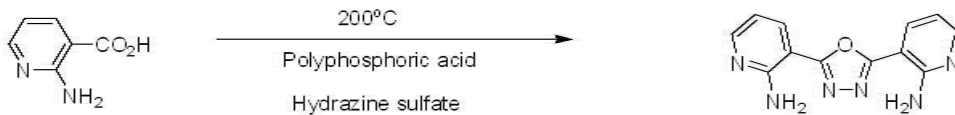
<112> 이들은 유기전기발광소자에서 전자수송능력을 함유하는 층으로 사용하였을 때 구동전압이 낮고, 동시에 소자의 수명이 향상됨을 알 수 있었다.

<113> 이하에서는 본 발명의 헤테로 화합물의 합성에 및 이를 포함하는 유기전기발광소자의 실시예를 통하여 본 발명을 더 상세하게 설명한다.

<114> [합성예 1]

<115> 비스-2-페닐-8(2-페닐이미다조피리딘옥사디아졸)(화학식 3-1) 합성

<116> 단계 1



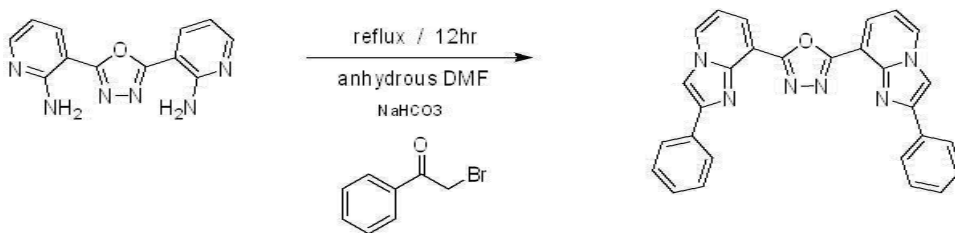
<117> 2-아미노니코틴산

화학식 10

<119> 2-아미노니코틴산 10.0g(72mmol)과 히드라진설페이트 4.71g(36mmol) 그리고 반응용매로 폴리포스포산 200mL 를 넣고 200 $^{\circ}$ C에서 12시간 가열 환류하였다. 반응종료 후 상온에서 3몰 포타슘 하이드록사이드를 천천히 적가하였다. 그후 생성된 수득물을 물로 여러 번 씻은 후 건조시켜 노란색 생성물인 비스-2-아미노피리딘옥사디아졸(화학식 10)을 수득했다

<120> $^1\text{H NMR}(\text{d}_6\text{-DMSO}) \delta 6.775(\text{q}, 2\text{H}), \delta 7.310(\text{s}, 4\text{H}), \delta 8.226(\text{t}, 2\text{H}), \delta 8.290(\text{q}, 2\text{H})$

<121> 단계 2



<122> 화학식 10

화학식 3-1

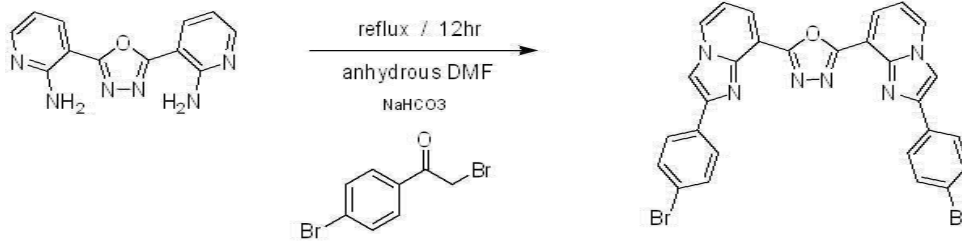
<124> 비스-2-아미노피리딘옥사디아졸(화학식 10), 2-브로모아세트페논, 탄산수소나트륨 수용액 그리고 DMF 용매를 사용하여 12시간 반응시킨다. 반응종료 후 DMF와 아세트나이트릴 용매를 이용하여 재침전하여 상기 비스-2-페닐-8(2-페닐이미다조피리딘옥사디아졸) (화학식 3-1)을 합성하였다.

<125> $^1\text{H NMR}(\text{d}_6\text{-DMSO}) \delta 7.186(\text{t}, 2\text{H}), \delta 7.322(\text{t}, 2\text{H}), \delta 7.405(\text{t}, 4\text{H}), \delta 8.073(\text{q}, 4\text{H}), \delta 8.139(\text{q}, 2\text{H}), \delta 8.625(\text{s}, 1\text{H}), \delta 8.830(\text{q}, 1\text{H})$

<126> [합성예 2]

<127> 비스-4-피리딜-4-페닐이미다조피리딘옥사디아졸(화학식 3-6) 합성

<128> 단계 1



<129>

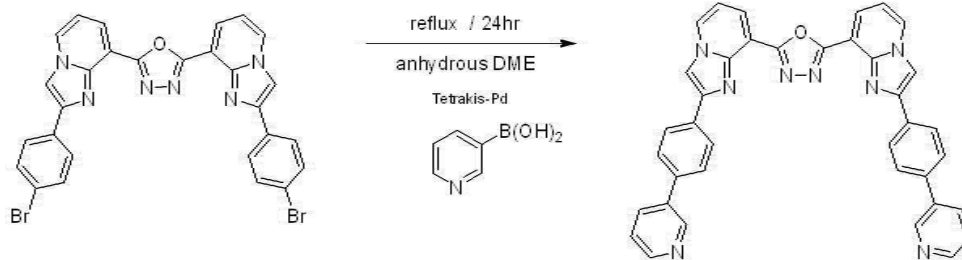
<130> 화학식 10

화학식 11

<131> 비스-2-아미노피리딘옥사디아졸(화학식 10)의 화합물과 2,4'-디브로모아세트페논, 탄산수소나트륨 수용액 그리고 DMF를 용매를 사용하여 12시간 반응시킨다. 반응종료 후 DMF와 아세트나이트릴 용매를 이용하여 재침전하여 상기 비스-4-브로모페닐이미다조피리딘옥사디아졸(화학식 11)을 합성하였다.

<132> $^1\text{H NMR}$ (d6-DMSO) δ 7.194(t, 2H), δ 7.50(d, 4H), δ 8.0(d, 4H), δ 8.132(d, 2H), δ 8.664(s, 2H), δ 8.840(d, 1H)

<133> 단계 2



<134>

<135> 화학식 11

화학식 3-6

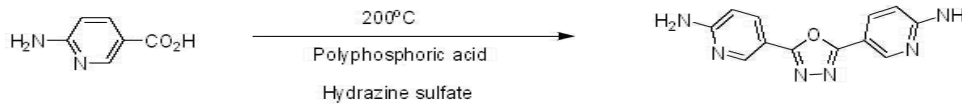
<136> 비스-4-브로모페닐이미다조피리딘옥사디아졸(화학식 11)과 테트라키스팔라듐 촉매, 피리딘보론산과 탄산수소나트륨 수용액, 용매로 1,2-디메톡시에탄을 넣은 후 24시간 환류시킨 후에 반응 종료 후 물로 씻어준 후, DMF와 아세트나이트릴로 재침전하여 상기 비스-4-피리딜-4-페닐이미다조피리딘옥사디아졸(화학식 3-6)을 수득하였다.

<137> $^1\text{H NMR}$ (d6-DMSO) δ 7.262(t, 2H), δ 7.50(t, 2H), δ 7.770(d, 4H), δ 8.043(d, 2H), δ 8.230(q, 6H), δ 8.580(d, 2H), δ 8.770(s, 2H), δ 8.914(t, 4H)

<138> [합성예 3]

<139> 비스-2-페닐-6-(2-페닐이미다조피리딘옥사디아졸)(화학식 4-1) 합성

<140> 단계 1



<141>

<142> 화학식 9

<143> 6-아미노니코틴산 10.0g(72mmol)과 히드라진설페이트 4.71g(36mmol) 그리고 반응 용매로 폴리포스포산 200mL를 넣고 200°C에서 12시간 가열 환류하였다. 반응 종료 후 상온에서 3물 포타슘하이드록사이드를 천천히 적가하였다. 그 후 생성된 고체를 물로 여러 번 씻은 후 건조시켜 노란색의 생성물인 비스-6-아미노피리딘옥사디아졸(화학식 9)을 수득했다(8g, 87%)

<144> 위 생성물을 NMR로 분석하였다.

<145> $^1\text{H NMR}$ (d6-DMSO) δ 6.583(d, 2H), δ 6.772(s, 4H), δ 7.971(q, 2H), δ 8.625(d, 2H)

에 나타냈다.

(비교예 1)

ITO 투명 전극 위에 정공을 이송하는 물질인 NPD를 500Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하였다. 그 위에 Alq3를 전자수송층으로서 500Å 형성한 후 바로 리튬플로라이드와 알루미늄을 쌓았다. 이와 같이 유기 전기발광소자를 단순화하여 구동전압 측정을 용이하도록 하였고, 소자구성은 도 2에 나타내었다. 이의 측정 결과는 표 1에 나타냈다.

(표 1)

	실시예 1	비교예 1
주입 [V]	1.8	2.0
LUMO [-eV]	2.8	2.9
기울기 요소 (@ 10 ~ 100 mA/cm ²)	0.97	1.27
구동전압 [V] (@ 100 mA/cm ²)	7.7	10.6

(실시예 2)

ITO 투명 전극 위에 MtDATA를 600Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하고, 상기 정공주입층 위에 정공수송층으로 NPD를 200Å로, 발광층으로 Alq3를 300Å로 형성 후 전자수송층으로서 화학식 2-1의 화합물을 300Å로 형성한 후 그 위에 리튬플로라이드와 알루미늄을 쌓았다. 소자구성을 도 3에 나타내었다. 이의 측정 결과는 표 2에 나타냈다.

(비교예 2)

ITO 투명 전극 위에 TPD를 400Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하고, 그 위에 발광층으로 Alq3를 200Å로 형성 후 전자수송층으로서 PBD(2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole))를 400Å로 형성한 후 바로 리튬플로라이드와 알루미늄을 쌓았다. 이의 측정 결과는 표 2에 나타냈다.

(표 2)

	실시예 2	비교예 2
최대 발광파장 (nmax)	520(10.5V)	520(12V)
초기 효율 (cd/m ²)	4621	950
구동전압 [V] (@ 100 mA/cm ²)	12	11.6
수명(hr)	4	2

측정 평가 및 결과

전류 밀도 측정

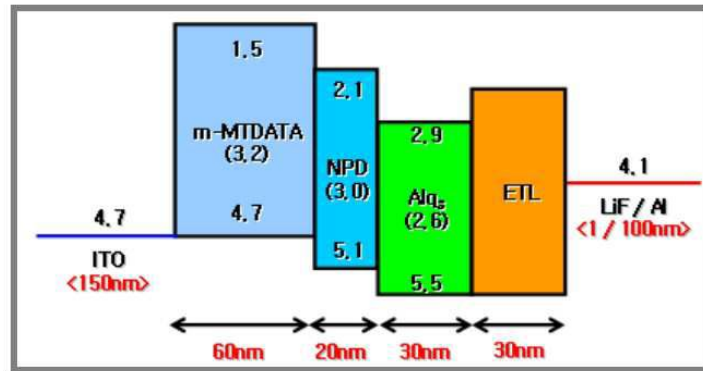
결과 값을 도 4에 나타냈다.

도 4로부터 화학식 2-1의 화합물을 전자수송층으로서 이용함으로써 기존의 전자수송재료인 Alq3(비교예 1)보다 월등히 우수한 전류밀도를 갖게 됨을 확인할 수 있다. 또한 우수한 전류밀도를 바탕으로 하여 Alq3보다 구동전압이 현저히 낮아짐을 확인할 수 있다. 또한 실시예 2와 비교예 2의 결과로부터 유기전기발광소자에서 같은 최대발광파장에서의 초기효율이 화학식 2-1의 화합물이 PBD보다 월등히 앞서는 결과를 보여주었다.

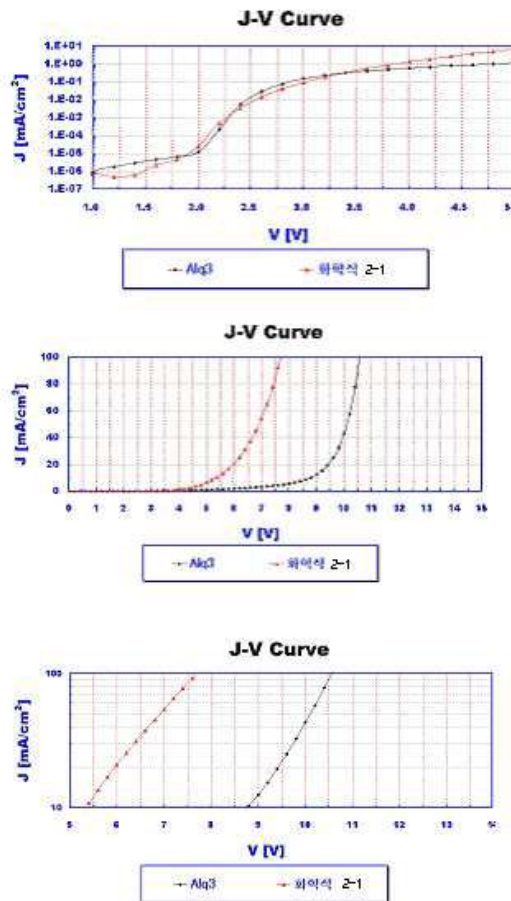
UV/PL 측정

UV 측정은 UV-Visible spectrophotometer(Cary 100 conc)를 통해서 화학식 2-1의 화합물에 대하여 측정하였다. PL 측정은 Fluorescence spectrophotometer(cary Eclipse)를 통해서 측정하였다. 측정결과 용액상태에서의 최대발광이 450nm 임으로 발광층에서의 청색발광물질로도 사용할 수 있다.

도면3



도면4



도면5

