



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0007683
(43) 공개일자 2017년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07C 211/54 (2006.01)
C07D 209/82 (2006.01) C07D 307/91 (2006.01)
C07D 333/76 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07C 211/54 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0155964
(22) 출원일자 2015년11월06일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2015-136619 2015년07월08일 일본(JP)

(71) 출원인
삼성디스플레이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)
(72) 발명자
진, 시우란
일본 가나가와켄 요코하마시 츠루미쿠 수가사와초
2-7 주식회사 삼성 요코하마 연구소내
이토이, 히로아키
일본 가나가와켄 요코하마시 츠루미쿠 수가사와초
2-7 주식회사 삼성 요코하마 연구소내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 고려

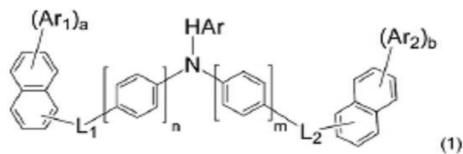
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

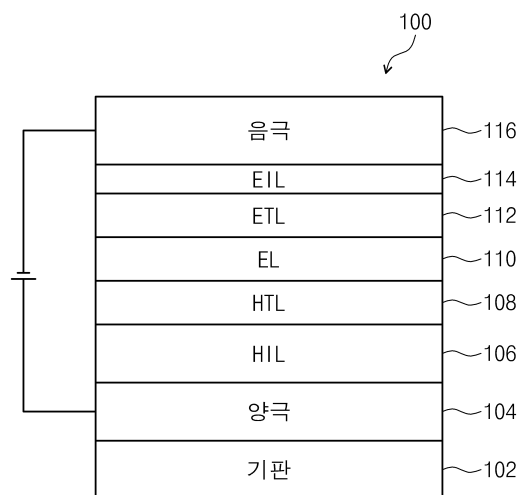
(57) 요약

고 발광 효율의 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 하기 화학식 1로 표시된다.

[화학식 1]



대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07D 209/82 (2013.01)

C07D 307/91 (2013.01)

C07D 333/76 (2013.01)

H01L 51/0071 (2013.01)

H01L 51/0072 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

C09K 2211/1088 (2013.01)

C09K 2211/1092 (2013.01)

(72) 발명자

후치와키, 준타

일본 가나가와켄 요코하마시 츠루미쿠 수가사와쵸
2-7 주식회사 삼성 요코하마 연구소내

사카모토, 아사미

일본 가나가와켄 요코하마시 츠루미쿠 수가사와쵸
2-7 주식회사 삼성 요코하마 연구소 내

미야케, 히데오

일본 가나가와켄 요코하마시 츠루미쿠 수가사와쵸
2-7 주식회사 삼성 요코하마 연구소내

이마다, 이치로

일본 가나가와켄 요코하마시 츠루미쿠 수가사와쵸
2-7 주식회사 삼성 요코하마 연구소내

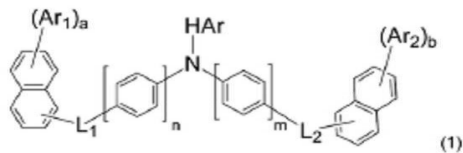
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 재료.

[화학식 1]



화학식 1 중,

HAr은 치환 혹은 비치환의 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 이상 30 이하의 알킬기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 실릴기, 할로겐 원자, 중수소 원자 또는 수소 원자이고,

L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 단결합, 또는 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 비치환의 아릴렌기이고,

a는 0 이상 4 이하의 정수이고,

b는 0 이상 5 이하의 정수이고,

c 및 d는 0 이상 7 이하의 정수이지만,

a+b≥1이고,

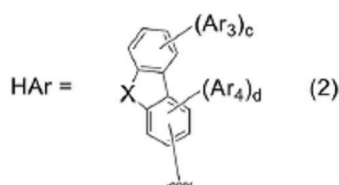
n 및 m은 각각 독립적으로 1 또는 2이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 재료.

[화학식 2]



화학식 2 중,

X는 CR₁R₂, NAr₅, O 또는 S이고,

Ar₃ 내지 Ar₅는 각각 독립적으로 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 이상 30 이하의 알킬기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 실릴기, 할로겐 원자, 중수소 원자 또는 수소 원자이고,

Ar₅는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 이상 30 이하의 알킬기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴

기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

R₁ 및 R₂는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 이상 30 이하의 알킬기, 실릴기, 할로겐 원자, 중수소 원자 또는 수소 원자이고,

c 및 d는 0 이상 3 이하의 정수이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 Ar₁ 및 Ar₂가 수소 원자인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 재료.

청구항 4

제3항에 있어서,

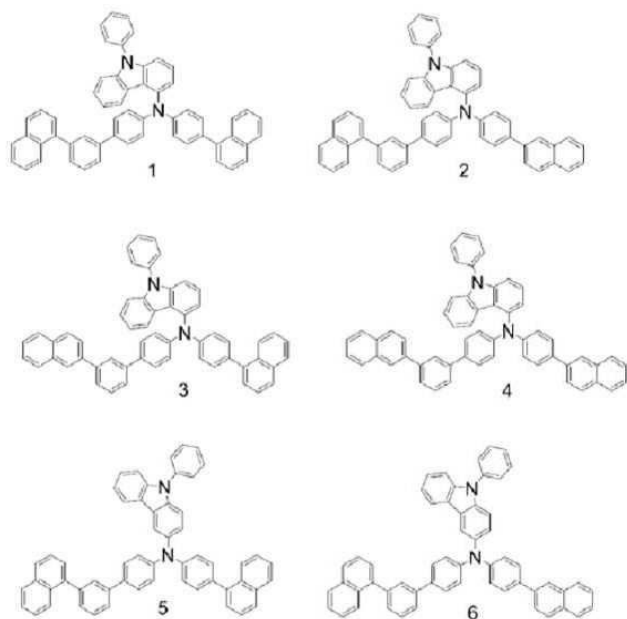
상기 Ar₃ 및 Ar₄가 수소 원자이고, Ar₅가 페닐기 또는 나프틸기인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 재료.

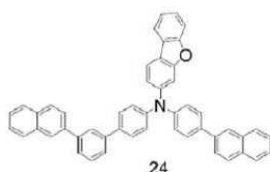
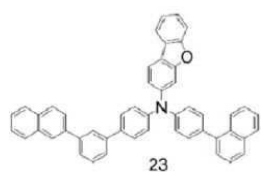
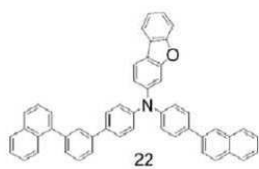
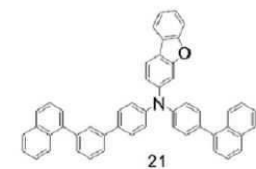
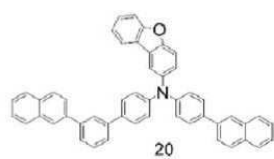
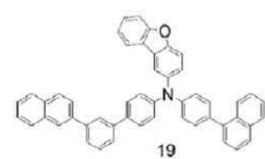
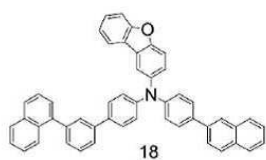
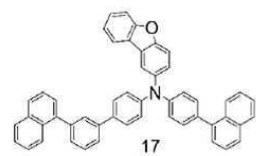
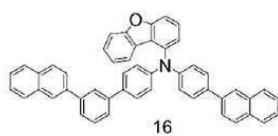
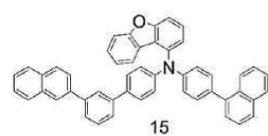
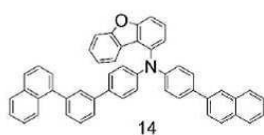
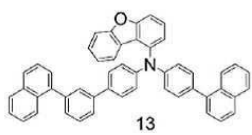
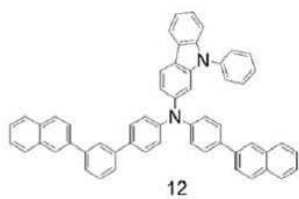
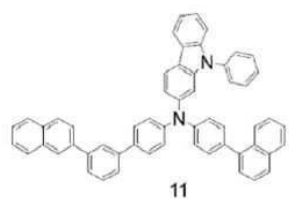
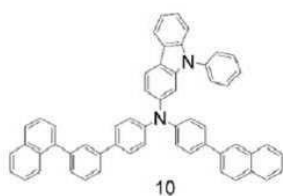
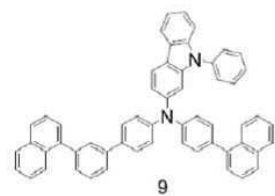
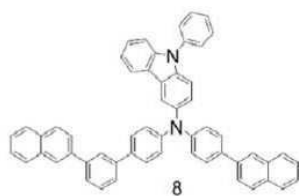
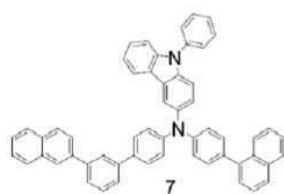
청구항 5

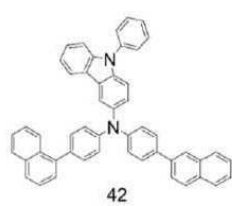
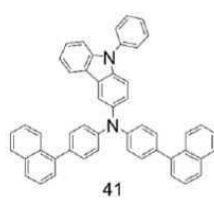
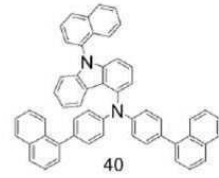
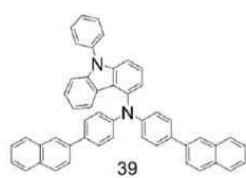
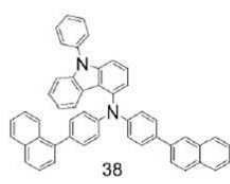
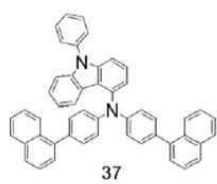
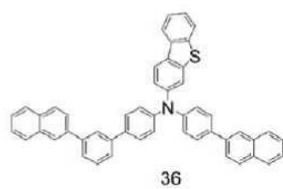
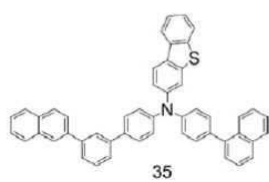
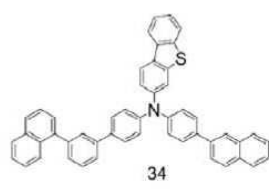
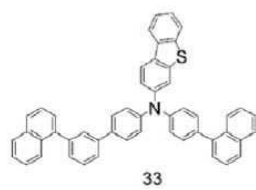
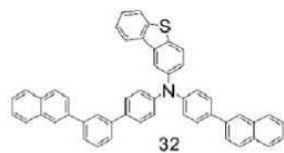
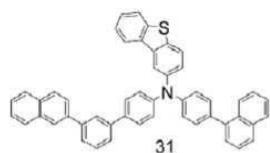
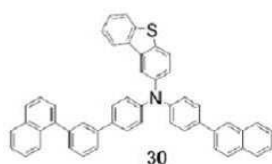
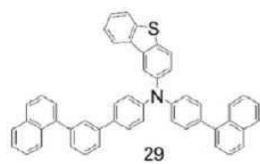
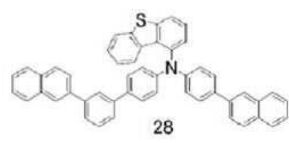
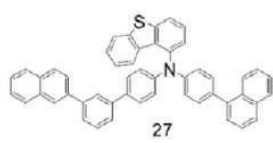
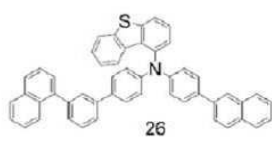
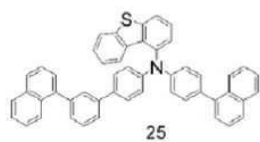
제1항에 있어서,

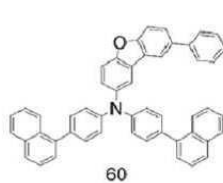
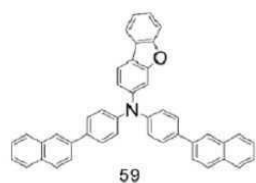
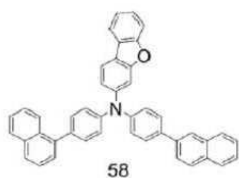
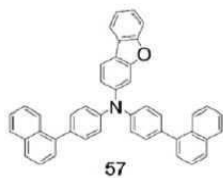
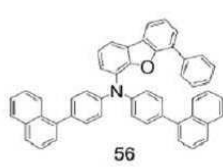
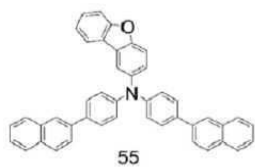
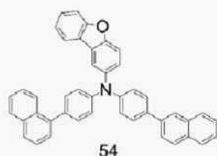
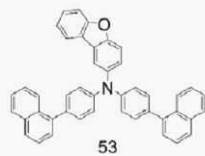
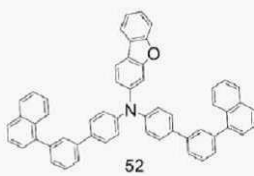
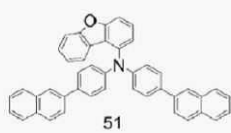
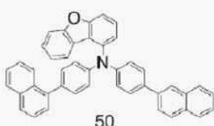
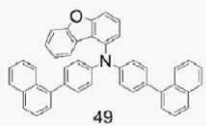
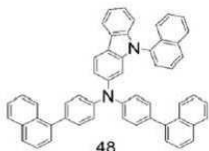
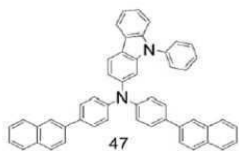
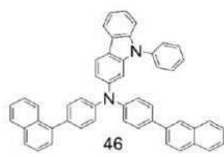
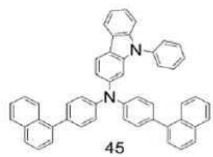
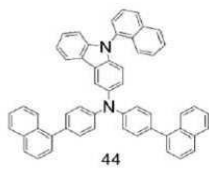
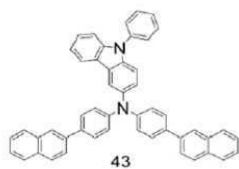
상기 유기 전계 발광 소자용 재료는 하기 화학식 3의 화합물들 중 하나로 표시되는 것인 유기 전계 발광 소자용 재료.

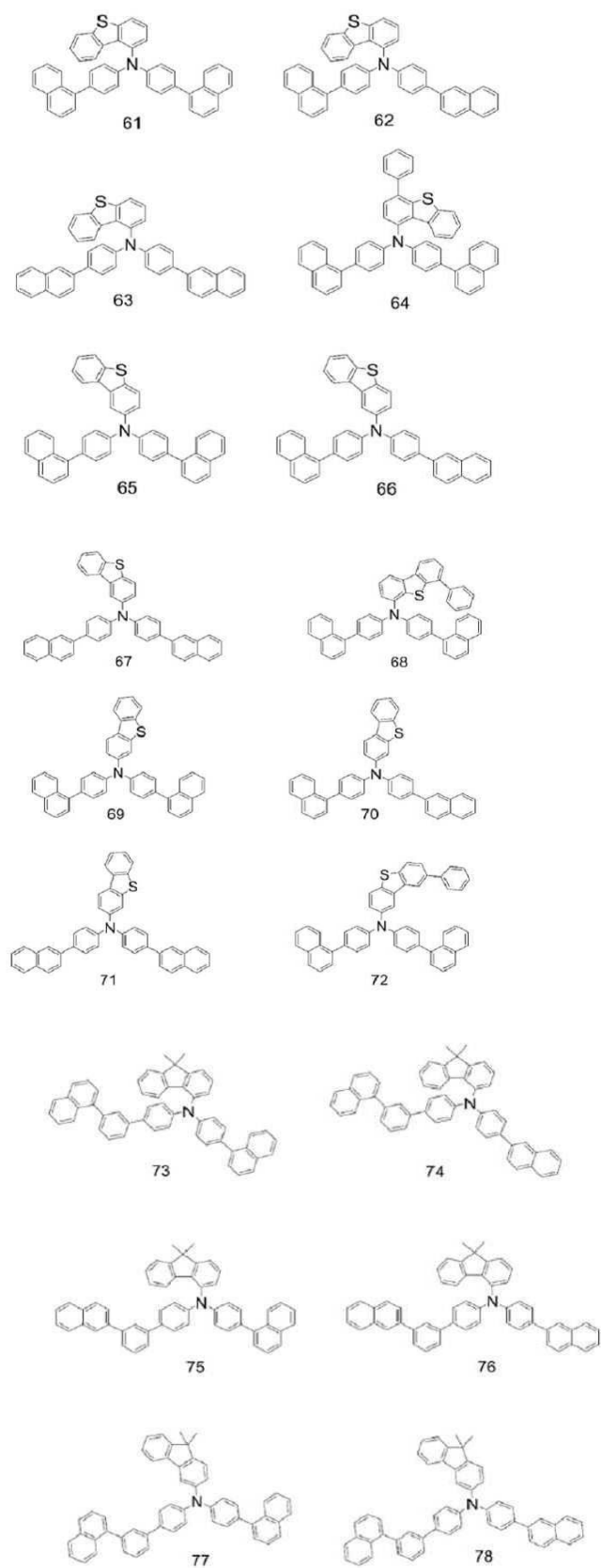
[화학식 3]

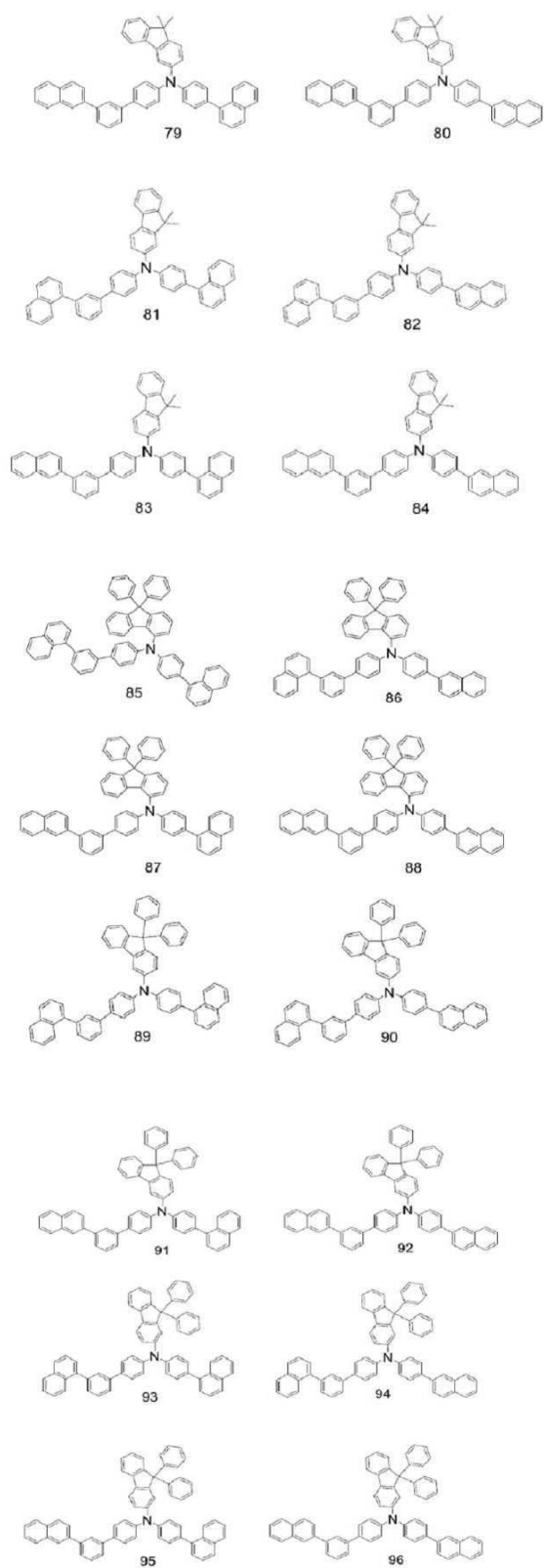


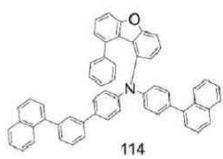
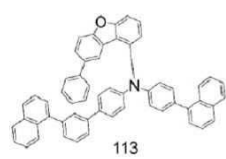
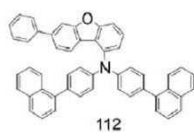
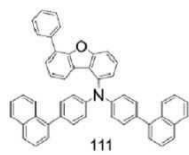
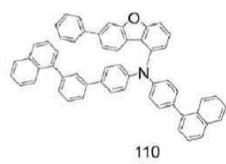
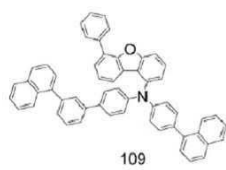
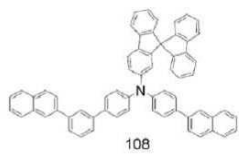
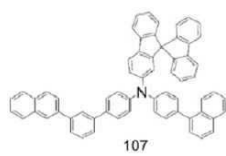
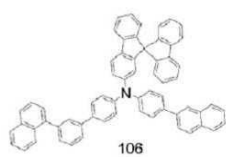
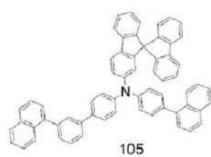
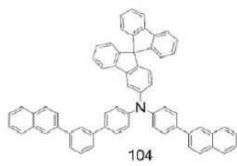
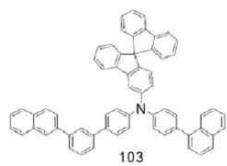
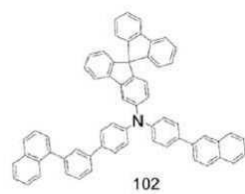
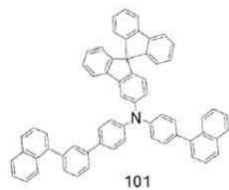
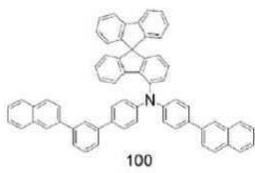
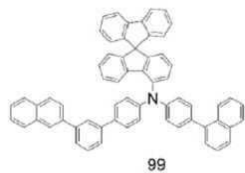
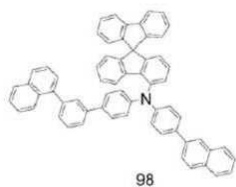
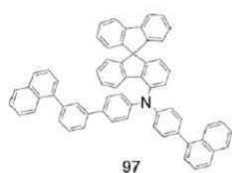


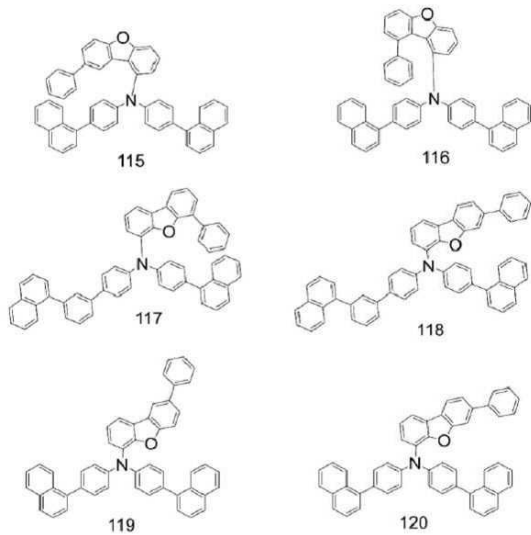








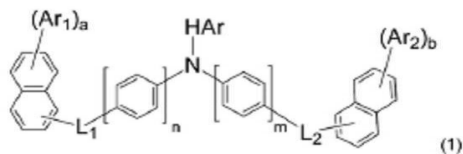




청구항 6

유기 전계 발광 소자용 재료를 적어도 한 층에 포함하고,
상기 유기 전계 발광 소자용 재료는
하기 화학식 1로 표시되는 것인 유기 전계 발광 소자.

[화학식 1]



화학식 1 중,

HAr은 치환 혹은 비치환의 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 이상 30 이하의 알킬기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 실릴기, 할로겐 원자, 중수소 원자 또는 수소 원자이고,

L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 단결합, 또는 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 비치환의 아릴렌기이고,

a는 0 이상 4 이하의 정수이고,

b는 0 이상 5 이하의 정수이고,

c 및 d는 0 이상 7 이하의 정수이지만,

a+b≥1이고,

n 및 m은 각각 독립적으로 1 또는 2이다.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자용 재료는

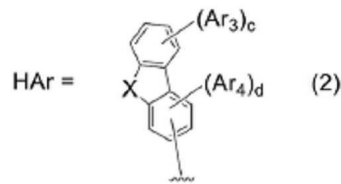
발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 적어도 한 층에 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제6항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 유기 전계 발광 소자.

[화학식 2]



화학식 2 중,

X는 CR_1R_2 , NAr_5 , O 또는 S이고,

Ar_3 내지 Ar_5 는 각각 독립적으로 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 이상 30 이하의 알킬기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 실릴기, 할로겐 원자, 중수소 원자 또는 수소 원자이고,

Ar_5 는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 이상 30 이하의 알킬기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

R_1 및 R_2 는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 이상 30 이하의 알킬기, 실릴기, 할로겐 원자, 중수소 원자 또는 수소 원자이고,

c 및 d는 0 이상 3 이하의 정수이다.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 Ar_1 및 Ar_2 가 수소 원자인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제8항에 있어서,

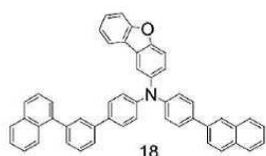
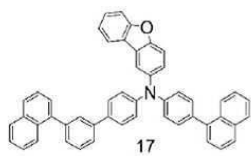
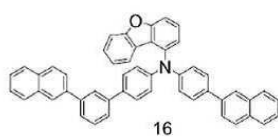
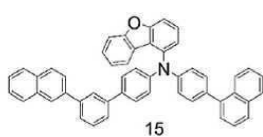
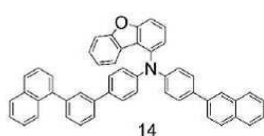
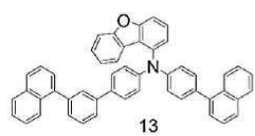
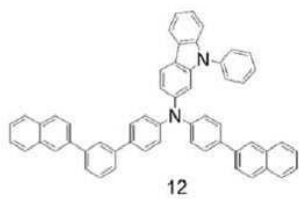
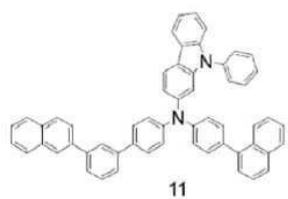
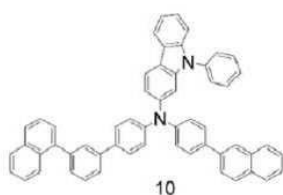
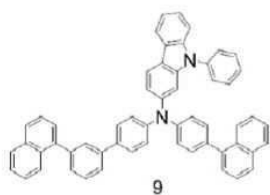
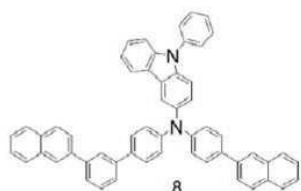
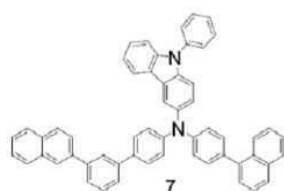
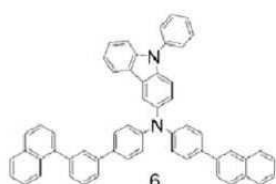
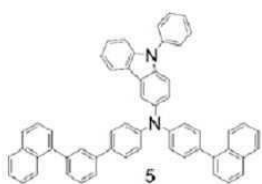
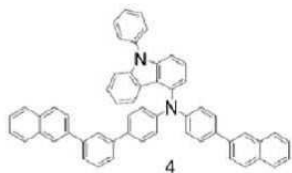
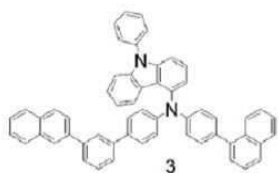
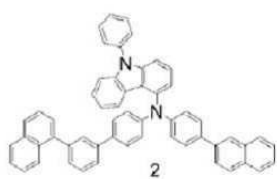
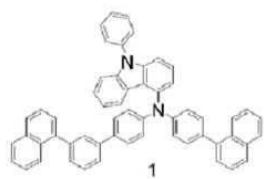
상기 Ar_3 및 Ar_4 가 수소 원자이고, Ar_5 가 페닐기 또는 나프틸기인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

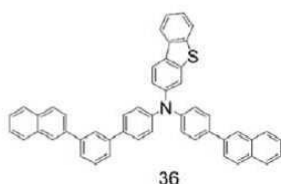
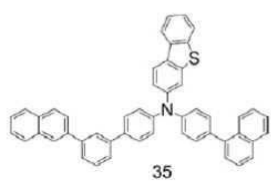
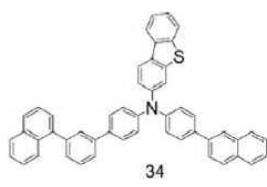
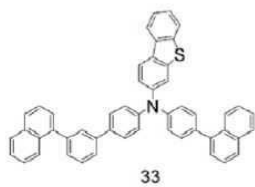
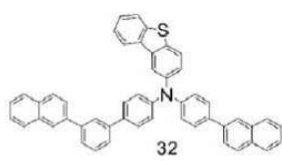
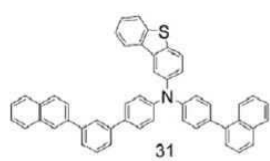
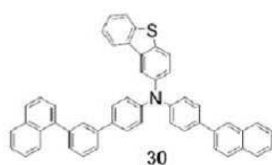
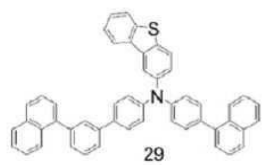
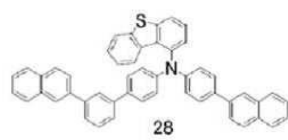
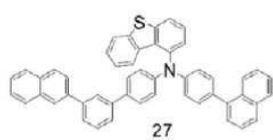
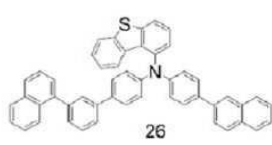
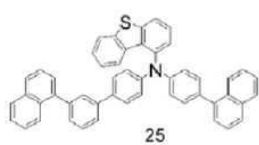
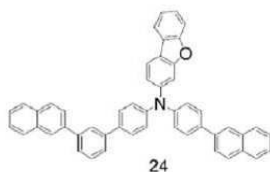
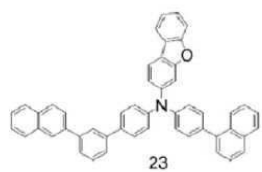
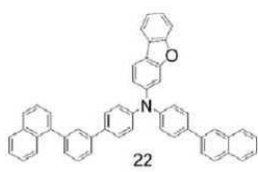
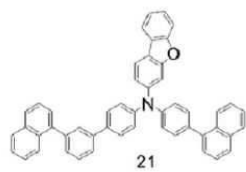
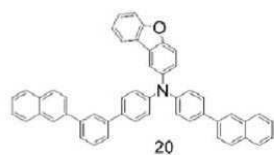
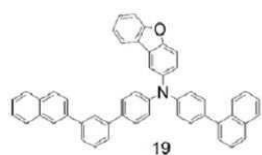
청구항 11

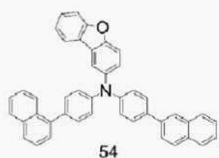
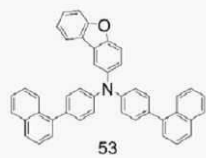
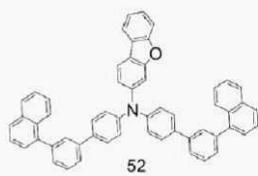
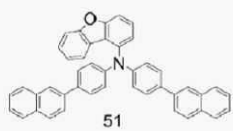
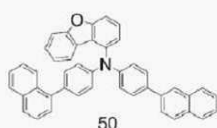
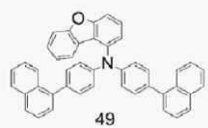
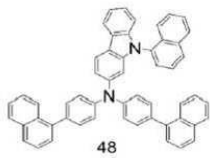
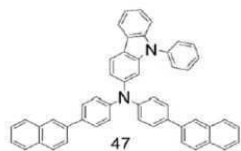
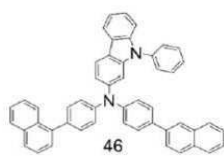
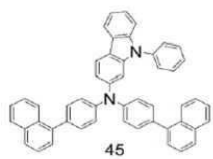
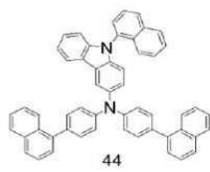
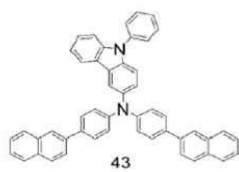
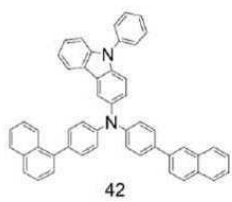
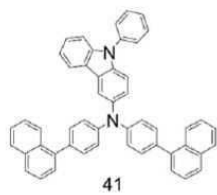
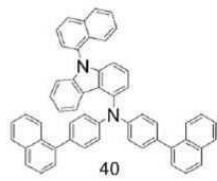
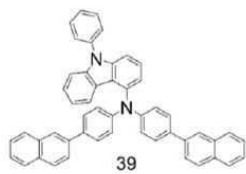
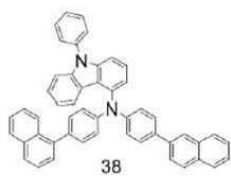
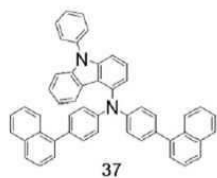
제6항에 있어서,

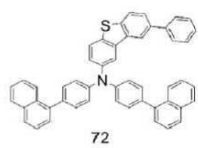
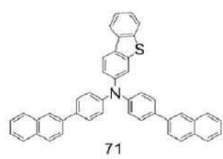
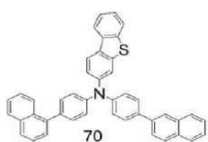
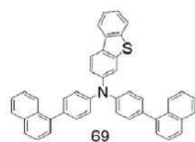
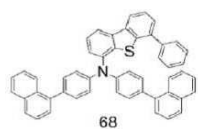
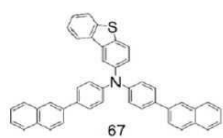
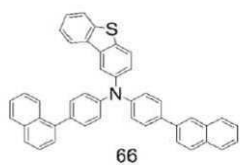
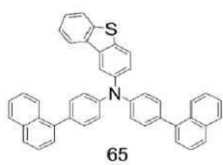
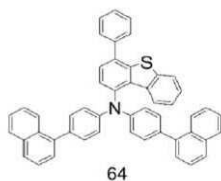
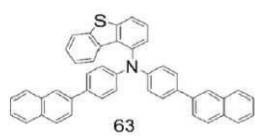
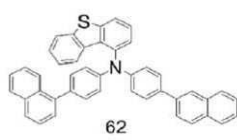
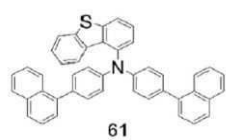
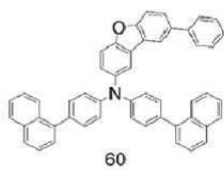
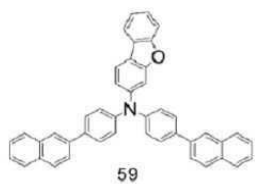
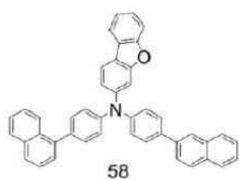
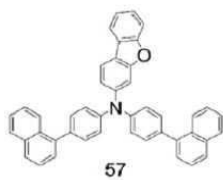
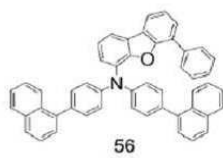
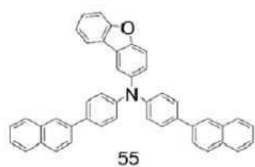
상기 유기 전계 발광 소자용 재료는 하기 화학식 3의 화합물들 중 하나로 표시되는 것인 유기 전계 발광 소자.

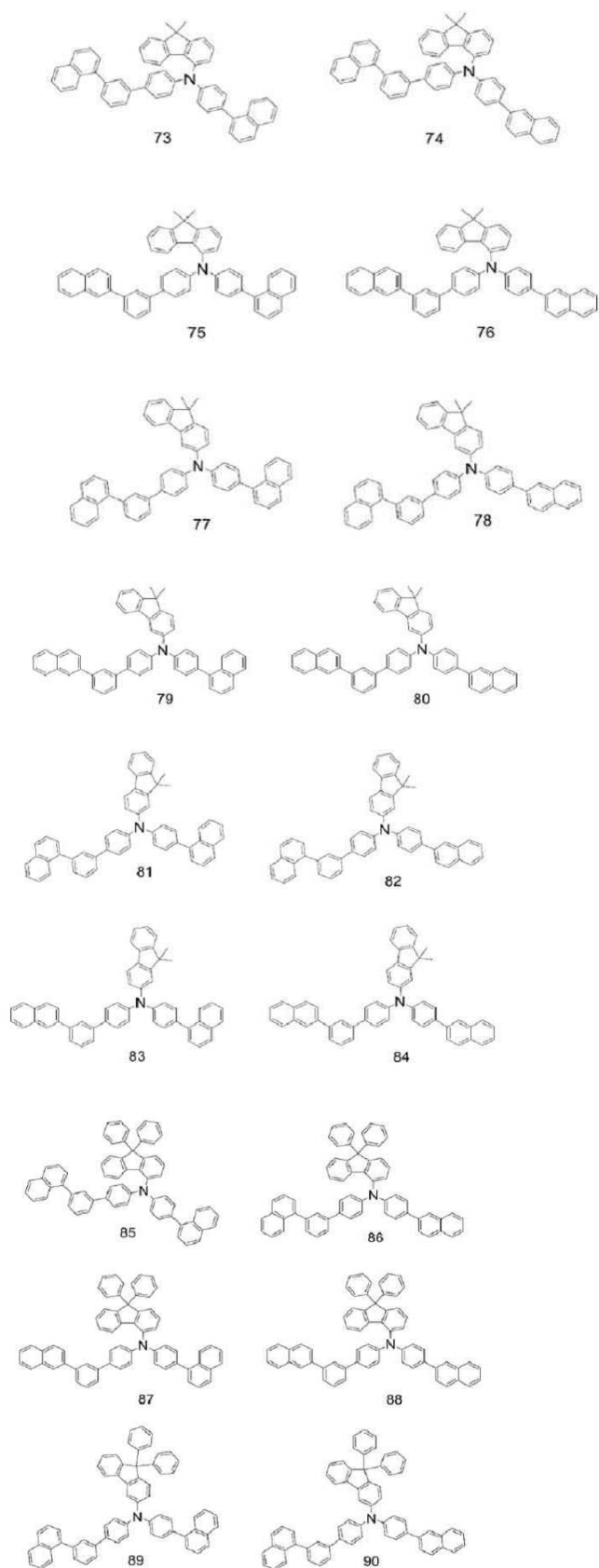
[화학식 3]

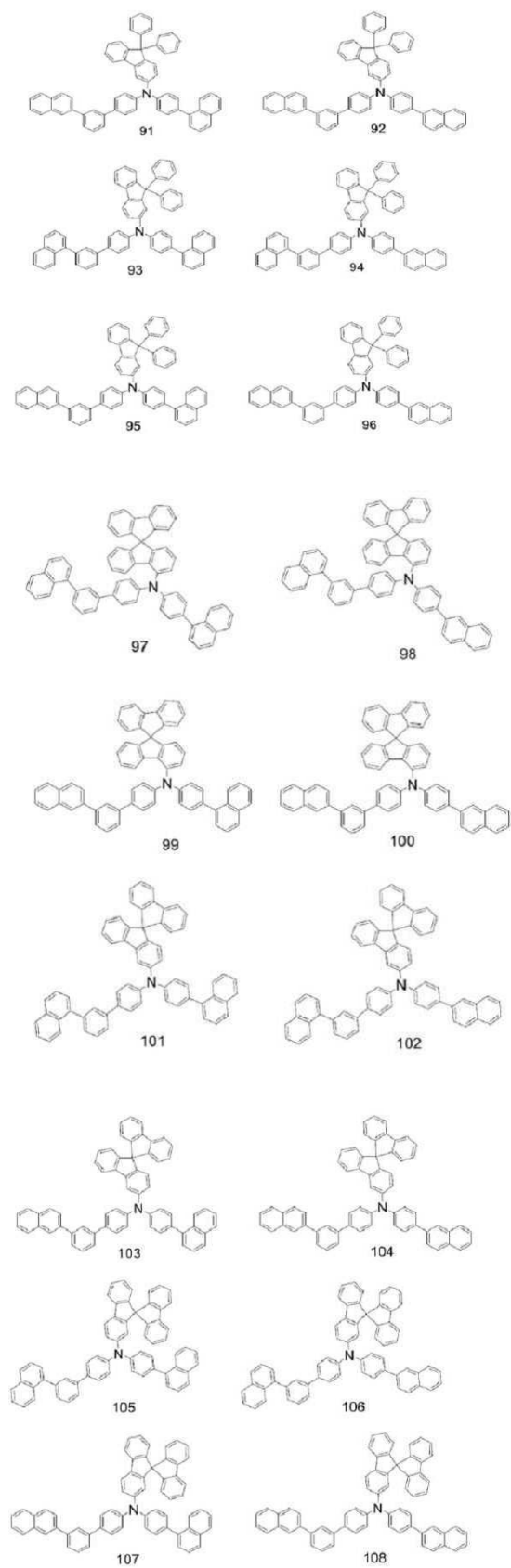


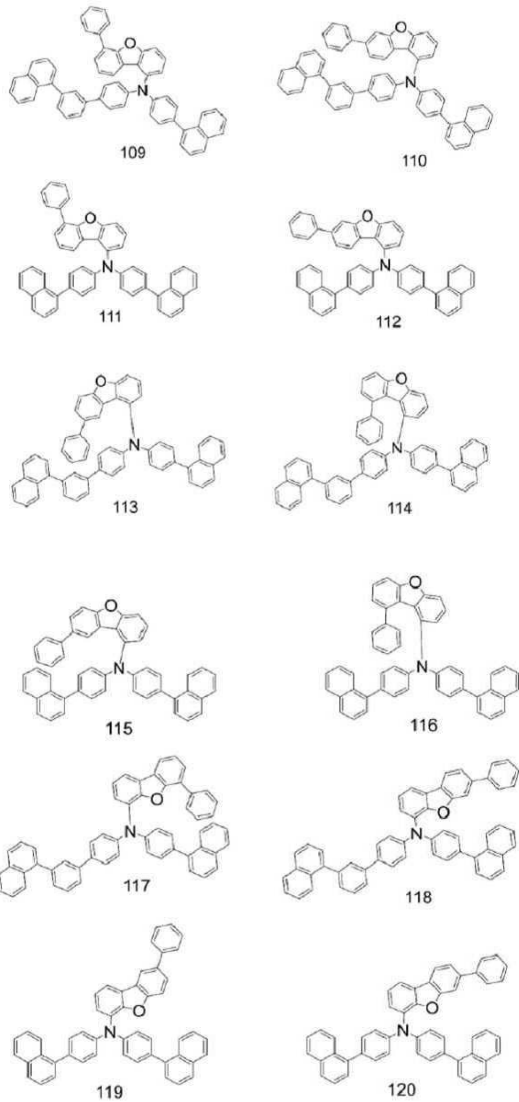












발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 특히, 고 발광 효율, 장수명의 유기 전계 발광 소자용의 정공 수송 재료 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 영상 표시 장치로서, 유기 전계 발광 표시 장치(Organic Electroluminescence Display: 유기 EL 표시 장치)의 개발이 활발하게 이루어져 왔다. 유기 EL 표시장치는 액정 표시 장치 등과 는 다르고, 양극 및 음극으로부터 주입된 정공 및 전자를 발광층에 있어서 재결합시킴으로써, 발광층에 있어서 유기화합물을 포함하는 발광 재료를 발광시켜서 표시를 실현하는 소위 자발광형의 표시 장치이다.

[0003] 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)로서는, 예를 들어, 양극, 양극 상에 배치된 정공 수송층, 정공 수송층 상에 배치된 발광층, 발광층 상에 배치된 전자 수송층 및 전자 수송층 상에 배치된 음극으로 구성된 유기 소자가 알려져 있다. 양극으로부터는 정공이 주입되고, 주입된 정공은 정공 수송층을 이동하여 발광층으로 주입된다. 한편, 음극으로부터는 전자가 주입되고, 주입된 전자는 전자 수송층을 이동하여 발광층으로 주입된다. 발광층으로 주입된 정공과 전자가 재결합함으로써, 발광층 내에서 여기자가 생성된다. 유기 전계 발광 소자는 그 여기자의 복사 비활성에 의해 발생하는 광을 이용하여 발광한다. 또한, 유기 전계 발광 소자는 이상에서 설명한 구성에 한정되지 않고, 여러 가지의 변형이 가능하다.

[0004] 유기 전계 발광 소자를 표시 장치에 응용함에 있어서, 유기 전계 발광 소자의 고효율화가 요구되고 있다. 특히, 청색 발광 영역에서는, 녹색 발광 영역 및 적색 발광 영역에 비해, 유기 전계 발광 소자의 구동 전압이 높고, 발광 효율이 충분한 것이라고는 말하기 어렵다. 유기 전계 발광 소자의 고효율화를 실현하기 위해, 정공 수송층의 정상화, 안정화, 내구성의 향상 등이 검토되고 있다.

[0005] 정공 수송층에 사용되는 정공 수송 재료로서는 방향족 아민계 화합물 등의 여러 가지 화합물이 알려져 있지만, 발광 효율 및 소자 수명에 문제가 있었다. 유기 전계 발광 소자의 장수명화에 유리한 재료로서, 예를 들어, 특허문헌 1 및 특허문헌 2에는, 아릴기 또는 헤테로아릴기가 치환된 아민 유도체가 제안되어 있다. 그러나, 이들의 재료를 사용한 유기 전계 발광 소자도 충분한 발광 효율 및 수명을 갖고 있다고는 말하기 어렵다. 그러므로, 현재로서는 한 층, 수명이 향상된 유기 전계 발광 소자가 바람직하다. 특히, 적색 발광 영역 및 녹색 발광 영역에 비해서, 청색 발광 영역에서는, 유기 EL 소자의 발광 효율이 낮기 때문에, 발광 효율의 향상이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) JP 2009-267255 A

(특허문헌 0002) JP 2009-029726 A

발명의 내용

해결하려는 과제

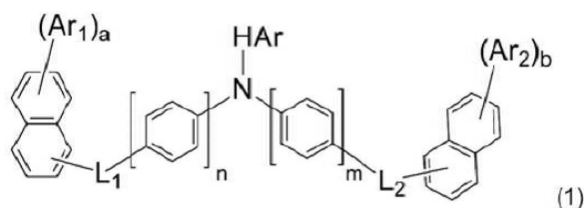
[0007] 본 발명은 상술한 문제를 해결함으로써, 고 발광 효율의 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 특히, 본 발명은 녹색~청색 발광 영역에 있어서, 발광층과 양극 사이에 배치되는 적층막 중의 적어도 하나의 막에 사용하는 고 발광 효율 및 장수명의 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 하기 화학식 1로 나타내는 유기 전계 발광 소자용 재료가 제공된다.

[0010] [화학식 1]



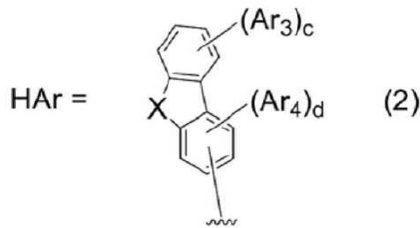
[0011]

[0012] 화학식 1 중, HAr은 치환 혹은 비치환의 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, Ar₁ 및 Ar₂는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 이상 30 이하의 알킬기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 실릴기, 할로젠 원자, 중수소 원자 또는 수소 원자이고, L₁ 및 L₂는 단결합, 또는 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 비치환의 아릴렌기이고, a는 0 이상 4 이하의 정수이고, b는 0 이상 5 이하의 정수이고, c 및 d는 0 이상 7 이하의 정수이지만, a+b≥1이고, n 및 m은 1 또는 2이다.

[0013] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 아민에 헤테로아릴기가 도입됨으로써, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율 및 수명을 향상시킬 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 이하의 화학식 2로 나타내는 유기 전계 발광 소자용 재료가 제공된다.

[0015] [화학식 2]



[0016]

[0017] 화합식 2 중, X는 CR_1R_2 , NR_5 , 0 또는 S이고, Ar_3 내지 Ar_5 는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 이상 30 이하의 알킬기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 실릴기, 할로젠 원자, 중수소 원자 또는 수소 원자이고, Ar_5 는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 이상 30 이하의 알킬기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, R_1 및 R_2 는 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 이상 30 이하의 알킬기, 실릴기, 할로젠 원자, 중수소 원자 또는 수소 원자이고, c 및 d는 0 이상 3 이하의 정수이다.

[0018] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 아민에 헥테로아릴기가 도입됨으로써, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율 및 수명을 향상시킬 수 있다.

[0019] 상기 Ar₁ 및 Ar₂가 수소일 수도 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 아민에 헤테로아릴기가 도입됨으로써, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율 및 수명을 향상시킬 수 있다.

[0021] 상기 Ar₃ 및 Ar₄가 수소이고, Ar₅가 페닐기 또는 나프틸기일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 아민에 헤테로아릴기가 도입됨으로써, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율 및 수명을 향상시킬 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자는 상기 유기 전계 발광 소자용 재료를 적어도 한 층에 포함함으로써, 장수명화를 실현할 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 상기 어느 하나의 유기 전계 발광 소자용 재료를 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 적어도 한 층에 포함하는 유기 전계 발광 소자가 제공된다.

[0025] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자는 상기 유기 전계 발광 소자용 재료를 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 적어도 한 층에 포함함으로써, 장수명화를 실현할 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따르면, 저전압 구동, 고 발광 효율 및 장수명화를 실현하는 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료는 헤테로아릴기를 갖고 있기 때문에, 아민 주변의 공액이 확보되고, 라디칼에 대한 안정성이 향상되어, 캐리어 내성이 높고, 장수명화를 실현할 수 있다. 또한, 헤테로아릴기의 높은 정공 수송성 때문에 고효율화를 실현할 수 있다. 또한, 헤테로아릴기로서 디벤조헥테롤이나 디벤조티오펜 등의 평면성이 높은 분자가 도입됨으로써, 분자 전체의 평면성이 높고, 패키징하기 쉽기 때문에, 지극히 낮은 구동 전압을 실현할 수 있다. 이와 같은 효과는 특히, 청색 발광 영역에 있어서 현저하다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자(100)를 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자(200)를 나타내는 개략도이다.

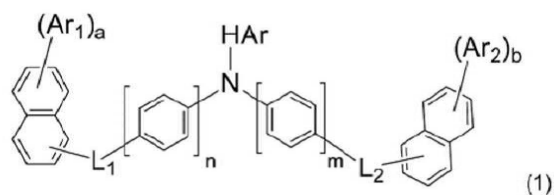
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 아민 부위에 평면성이 높은 헤테로아릴기를 도입함으로써, 캐리어 내성이 높아지기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 저전압 구동을 달성할 수 있는 것을 발견하였다. 또한, 아민 부위에 높은 정교 수송성을 가진 헤테로아릴기를 도입함으로써, 고효율화를 달성할 수 있는 것을 발견하였다.

[0029] 이하, 도면을 참조하여 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 대해서 설명한다. 단, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자는 많은 다른 실시 형태로 실시하는 것이 가능하고, 이하에 나타내는 실시 형태의 기재 내용에 한정하여 해석되는 것은 아니다. 또한, 본 실시 형태에서 참조하는 도면에 있어서, 동일 부분 또는 동일한 기능을 갖는 부분에는 동일한 부호를 붙이고, 그 반복 설명은 생략한다.

[0030] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 하기 화학식 1로 표시되는 아민 화합물이다.

[0031] [화학식 1]



[0032]

[0033] 화학식 1 중, HAr은 치환 혹은 비치환의 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, Ar₁ 및 Ar₂는 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 이상 30 이하의 알킬기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 혹은 비치환의 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 실릴기, 할로겐 원자, 중수소 원자 또는 수소 원자이고, L₁ 및 L₂는 단결합, 또는 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 비치환의 아릴렌기이고, a는 0 이상 4 이하의 정수이고, b는 0 이상 5 이하의 정수이고, c 및 d는 0 이상 7 이하의 정수이지만, a+b≥1이고, n 및 m은 1 또는 2이다.

[0034] 화학식 1에 있어서 HAr에 사용하는 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 헤테로아릴기로서는, 피리딜기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 벤조프릴기, 벤조티오펜기, 벤조티에닐기, 인돌릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기, 퀴놀살릴기, 벤조이미다졸릴기, 디벤조프릴기, 디벤조티에닐기, 카르바졸릴기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

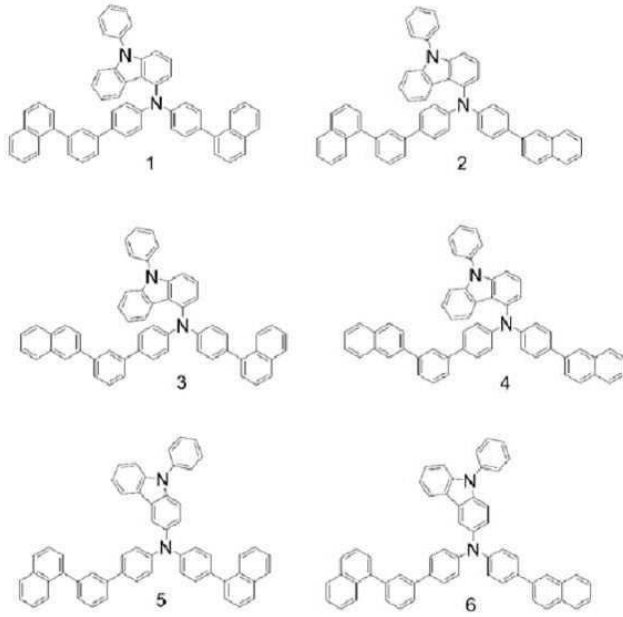
[0035] 화학식 1에 있어서 Ar₁ 및 Ar₂에 사용하는 탄소수 1 이상 30 이하의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, s-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 하이드록실메틸기, 1-하이드록실 에틸기, 2-하이드록실에틸기, 2-하이드록실이소부틸기, 1, 2-디하이드록실에틸기, 1, 3-디하이드록실이소프로필기, 2, 3-디하이드록실-t-부틸기, 1, 2, 3-트리하이드록실프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로이소부틸기, 1, 2-디클로로에틸기, 1, 3-디클로로이소프로필기, 2, 3-디클로로-t-부틸기, 1, 2, 3-트리클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모이소부틸기, 1, 2-디브로모에틸기, 1, 3-디브로모이소프로필기, 2, 3-디브로모-t-부틸기, 1, 2, 3-트리브로모프로필기, 요오드메틸기, 1-요오드에틸기, 2-요오드에틸기, 2-요오드이소부틸기, 1, 2-디요오드에틸기, 1, 3-디요오드이소프로필기, 2, 3-디요오드-t-부틸기, 1, 2, 3-트리요오드프로필기, 시아노메틸기, 1-시아노에틸기, 2-시아노에틸기, 2-시아노이소부틸기, 1, 2-디시아노에틸기, 1, 3-디시아노이소프로필기, 2, 3-디시아노-t-부틸기, 1, 2, 3-트리아시아노프로필기, 니트로메틸기, 1-니트로에틸기, 2-니트로에틸기, 2-니트로이소부틸기, 1, 2-디니트로에틸기, 1, 3-디니트로이소프로필기, 2, 3-디니트로-t-부틸기, 1, 2, 3-트리아시아노프로필기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노르보닐(norbornyl)기, 2-노르보닐기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지는 않는다.

[0036] 화학식 1에 있어서 Ar₁ 및 Ar₂에 사용하는 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기로서는, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난톨릴기, 비페닐기, 터페닐기, 쿼터페닐기, 플루오레닐기, 트리페닐렌기, 비페닐렌기, 피레닐기, 벤조플루오란테닐기, 크리세닐기, 페닐나프틸기, 나프틸 페닐기 등이고, 페닐기, 나프틸기, 및 비페닐기가 특히 바람직하다. 또한, Ar₁ 내지 Ar₅에 사용하는 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기는 이들에 한정되지

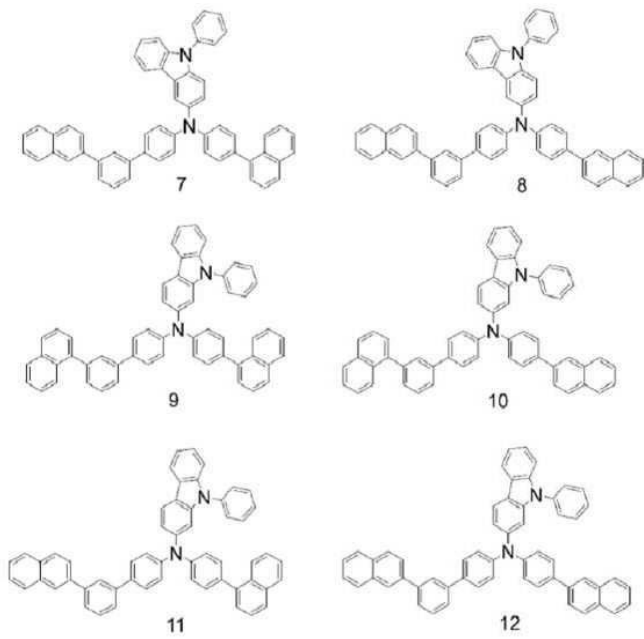
않는다.

- [0037] 또한, Ar₁ 및 Ar₂에 사용하는 고리 형성 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기로서는, 피리딜기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 벤조프릴기, 벤조티에닐기, 인돌릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기, 퀴녹살릴기, 벤조이미다졸릴기, 디벤조프릴기, 디벤조티에닐기, 카르바졸릴기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 또한, Ar₁ 및 Ar₂에 사용하는 실릴기로서는 트리알킬실릴기, 트리아릴실릴기, 모노알킬디아릴실릴기, 디알킬모노아릴실릴기일 수 있고, 예를 들어, 트리메틸실릴기, 트리페닐실릴기 등을 들 수 있다.
- [0039] 또한, Ar₁, Ar₂의 치환기로서는, 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬기, 알콕시기 또는 페닐기 등을 들 수 있다. 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬기로서는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, c-프로필기, c-부틸기, c-펜틸기, c-헥실기 등을 들 수 있다. 탄소수 1~6의 알콕시기로서는, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, n-부톡시기, s-부톡시기, t-부톡시기, n-펜톡시기, n-헥소시기, c-프로폭시기, c-부톡시기, c-펜톡시기, c-헥소시기 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되지 않는다.
- [0040] 화학식 1에 있어서 L₁ 및 L₂에 사용하는 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴렌기로서는, 페닐렌기, 비페닐렌기, 터페닐렌기, 나프티렌기, 안트라세니렌기, 플루오레닐렌기, 트리페닐렌기, 쿼터페닐렌기, 킹크페닐렌기, 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 화학식 1에 있어서 L₁ 및 L₂에 사용하는 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴렌기로서는, 고리 형성 탄소수 6 이상 12 이하의 아릴렌기가 바람직하고, 페닐렌기, 비페닐렌기, 나프티렌기 등을 들 수 있다.
- [0041] 화학식 2에 있어서 R₁ 및 R₂ 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 알킬기, 실릴기, 할로겐 원자, 중수소 원자 또는 수소 원자이다.
- [0042] 또한, R₁ 내지 R₅에 사용하는 할로겐 원자는 불소 원자(F), 염소 원자(Cl), 브롬 원자(Br)일 수 있다.
- [0043] 화학식 1에 있어서 R₁ 및 R₂ 및 Ar₁ 내지 Ar₅가 치환기를 갖는 경우, 그 치환기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 펜틸기, 헥실기와 같은 알킬기나, 페닐기, 비페닐기, 나프틸기와 같은 아릴기를 들 수 있다. 또한, Ar₁ 내지 Ar₅는 치환기를 각각 복수로 가질 수 있다. 또한, 그 치환기끼리는 서로 연결되고, 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있다.
- [0044] 이상에 나타난 화학식 1로 표현되는 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료인 아민 화합물은 헤테로아릴기를 갖고 있기 때문에, 아민 주변에 공액이 확보되고, 라디칼에 대한 안정성이 향상되어, 캐리어 내성이 높고 장수명화를 실현할 수 있다.
- [0045] 또한, 이상에 나타난 화학식 1로 표현되는 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료인 아민 화합물은 헤테로아릴기의 높은 정공 수송성 때문에 고효율화를 실현할 수 있다.
- [0046] 또한, 이상에 나타난 화학식 1로 표현되는 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료인 아민 화합물은 헤테로아릴기로서 디벤조헤테몰이나 디벤조티오펜 등의 평면성이 높은 분자가 도입됨으로써, 분자 전체의 평면성이 높고, 패킹하기 쉽기 때문에, 극히 낮은 구동 전압을 실현할 수 있다.
- [0047] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 일 예로서, 이하의 구조식에 의해 나타난 물질이다.

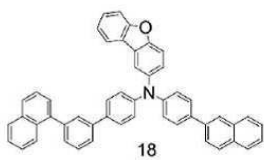
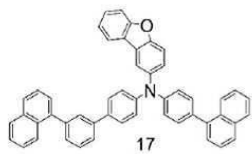
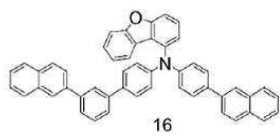
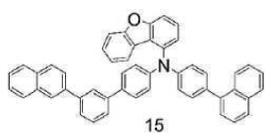
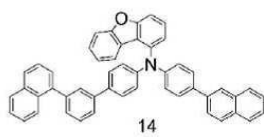
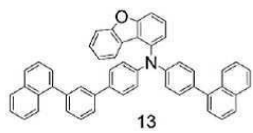
[0048] [화학식 3]



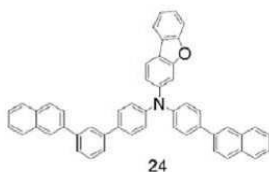
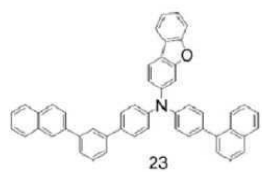
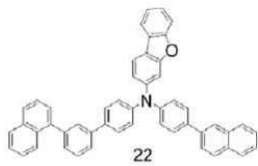
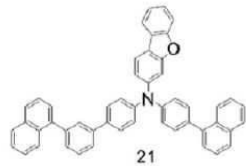
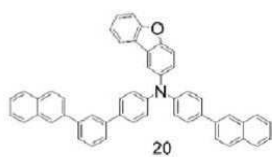
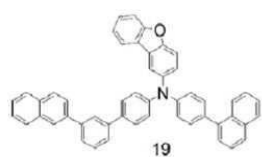
[0049]



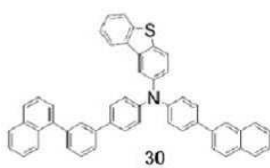
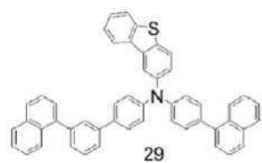
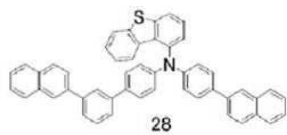
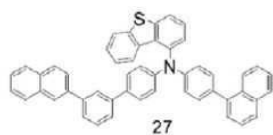
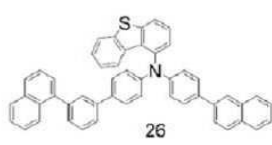
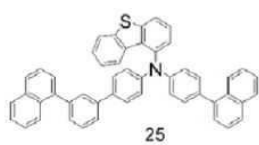
[0051]



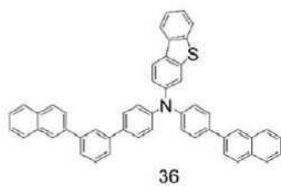
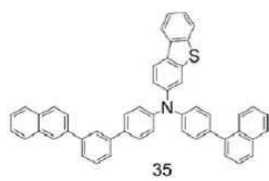
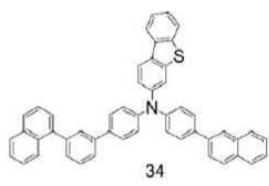
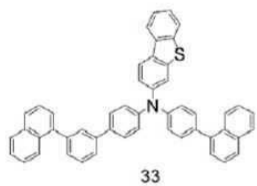
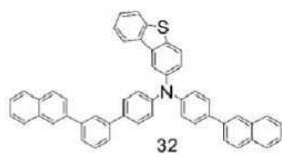
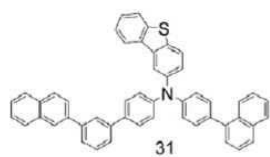
[0052]



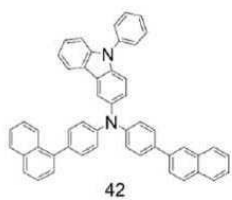
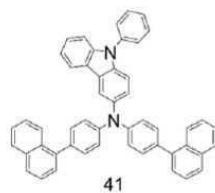
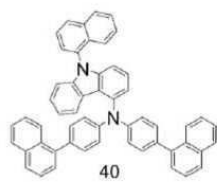
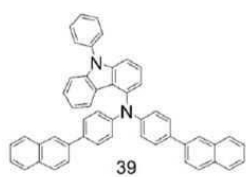
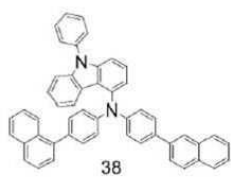
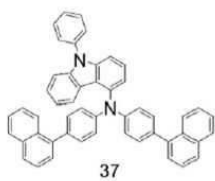
[0053]



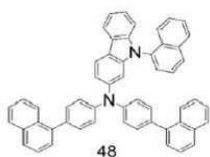
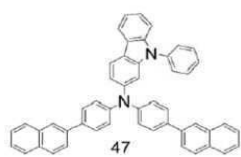
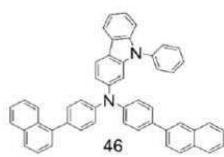
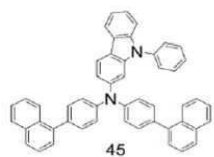
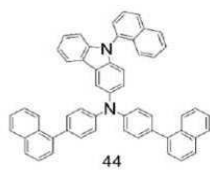
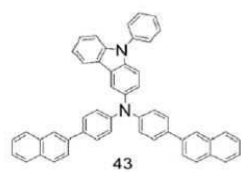
[0055]



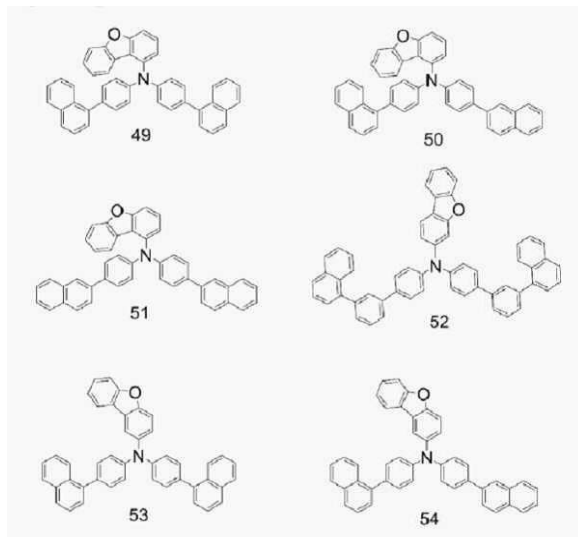
[0056]



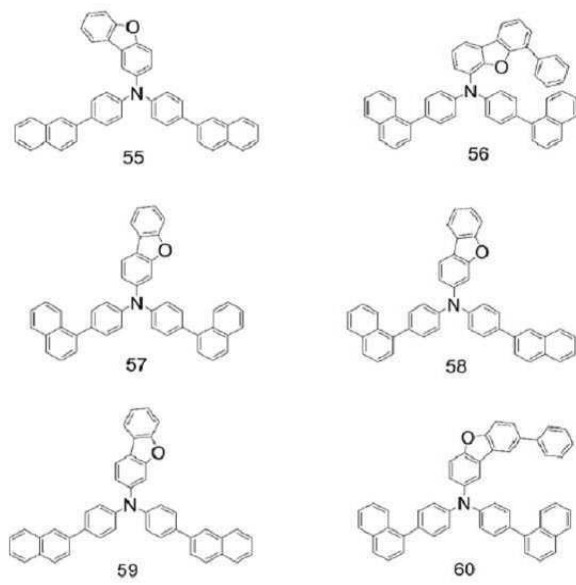
[0057]



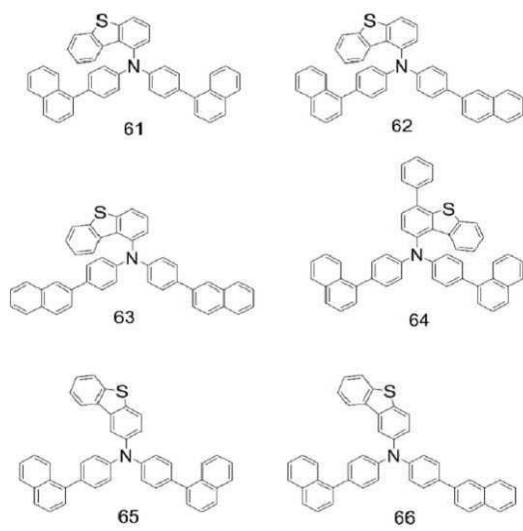
[0058]



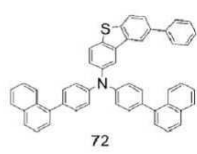
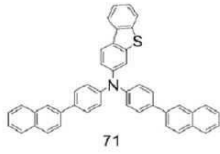
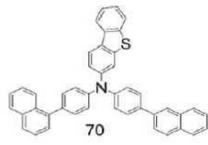
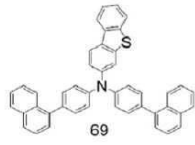
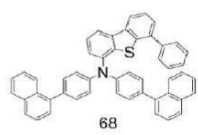
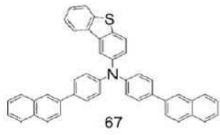
[0059]



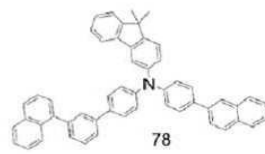
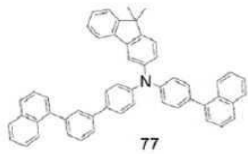
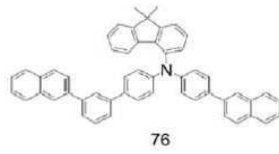
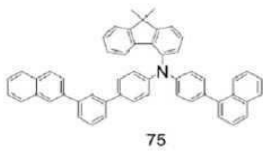
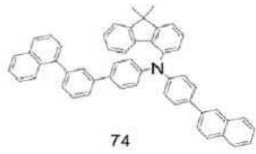
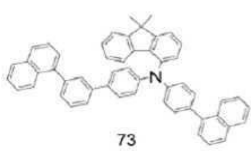
[0060]



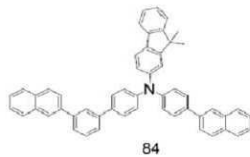
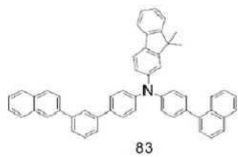
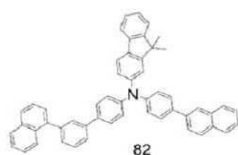
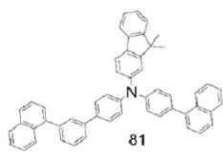
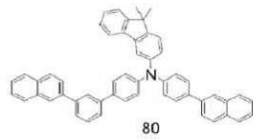
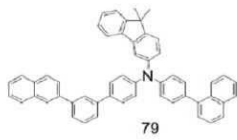
[0061]



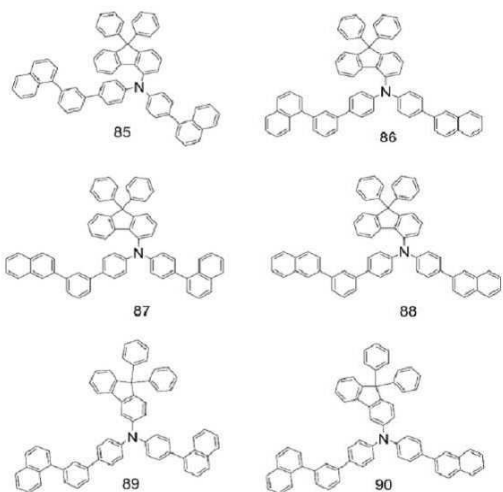
[0062]



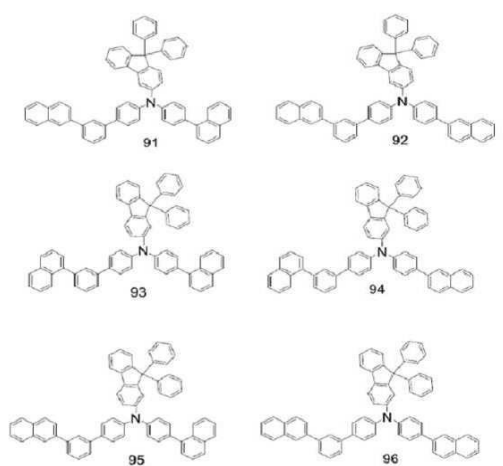
[0063]



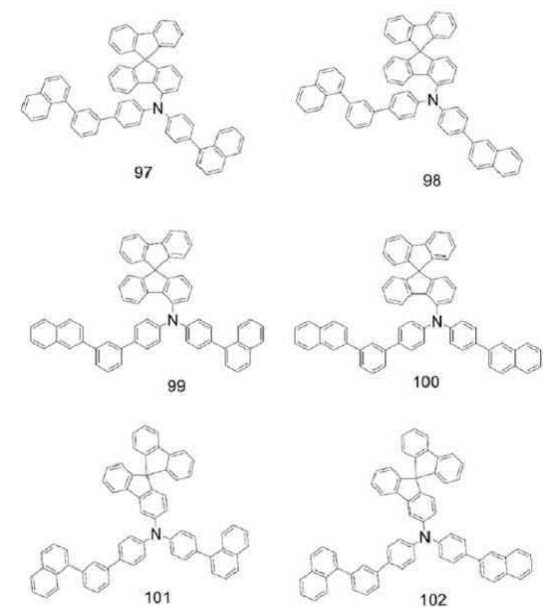
[0064]



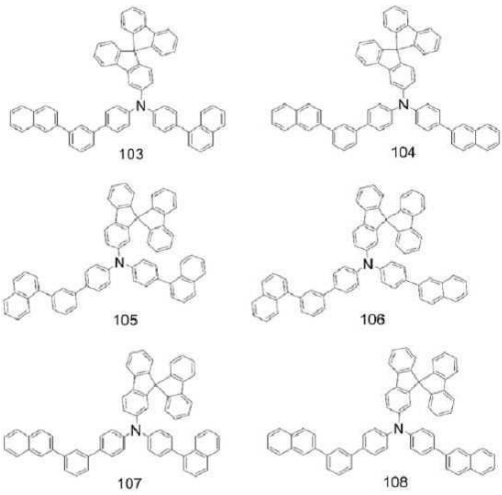
[0065]



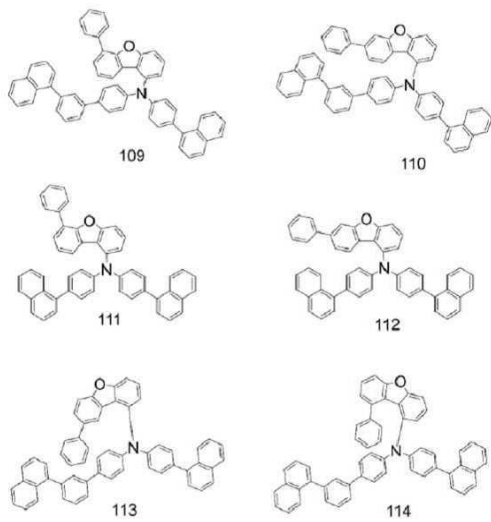
[0066]



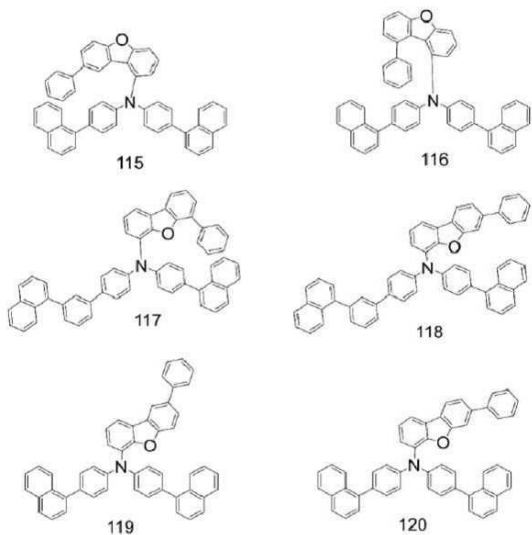
[0067]



[0068]



[0069]



[0070]

[0071]

본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 유기 전계 발광 소자를 구성하는 복수의 유기층 중 적어도 한 층에 포함될 수 있다. 특히, 유기 전계 발광 소자의 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 적어도 한 층에 포함될 수 있다.

[0072]

상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 헤테로아릴기를 갖고 있기 때문에, 아민 주위의 공액이 확보되고, 라디칼에 대한 안정성이 향상되어, 캐리어 내성이 높고, 장수명화를 실현할 수 있다.

또한, 헤테로아릴기의 높은 정공 수송성 때문에 고효율화를 실현할 수 있다. 또한, 헤테로아릴기로서 디벤조헤테롤이나 디벤조티오펜 등의 평면성이 높은 분자가 도입됨으로써, 분자 전체의 평면성이 높고, 패킹하기 쉽기 때문에, 지극히 낮은 구동 전압을 실현할 수 있다.

[0073] (유기 전계 발광 소자)

[0074] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료를 사용한 유기 전계 발광 소자에 대해서 설명한다. 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자(100)를 나타내는 개략도이다. 유기 전계 발광 소자(100)는 예를 들어, 기관(102), 양극(104), 정공 주입층(106), 정공 수송층(108), 발광층(110), 전자 수송층(112), 전자 주입층(114), 및 음극(116)을 구비한다. 일 실시 형태에 있어서, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 적어도 한 층에 사용할 수 있다.

[0075] 여기에서는 일 예로서, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료를 정공 수송층(108)에 사용하는 경우에 대해서 설명한다.

[0076] 기관(102)은 예를 들어, 투명 유리 기관이나, 실리콘 등으로 이루어지는 반도체 기관 수지 등의 플렉시블한 기관일 수 있다.

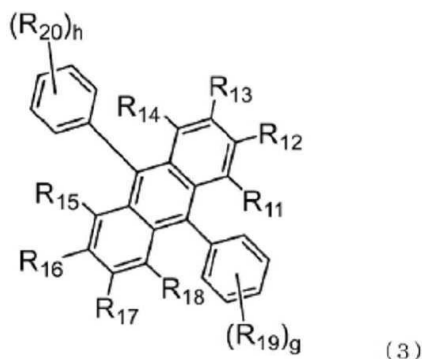
[0077] 양극(Anode, 104)은 기관(102) 상에 배치되고, 산화인듐주석($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$: ITO)이나 인듐아연산화물($\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$) 등을 사용하여 형성될 수 있다.

[0078] 정공 주입층(HIL, 106)은 양극(104) 상에 10 nm 이상 150 nm 이하의 두께로 공지의 재료를 사용하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 트리페닐아민 함유 폴리테트라케톤(TPAPEK), 4-이소프로필-4'-메틸디페닐요오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)붕산염(PPBI), N, N'-디페닐-N, N'-비스-[4-(페닐-m-톨릴-아미노)-페닐]-비페닐-4, 4'-디아민(DNTPD), 구리 프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물, 4, 4', 4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), N, N'-디(1-나프틸)-N, N'-디페닐벤지딘(NPB), 4, 4', 4"-트리스{N, N 디페닐아미노}트리페닐아민(TDATA), 4, 4', 4"-트리스(N, N-2-나프틸페닐아미노)트리페닐아민(2-TNATA), 폴리아닐린/도데실벤젠술포산(PANI/DBSA), 폴리(3, 4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)(PEDOT/PSS), 폴리아닐린/캄페르술포산(PANI/CSA), 또는, 폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트)(PANI/PSS) 등을 포함할 수 있다.

[0079] 정공 수송층(HTL, 108)은 정공 주입층(106) 상에, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료를 사용하여 3 nm 이상 100 nm 이하의 두께로 형성된다. 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료를 포함하는 정공 수송층(108)은 예를 들어, 진공 증착에 의해 형성될 수도 있다.

[0080] 발광층(EL, 110)은 정공 수송층(108) 상에, 공지의 호스트 재료를 사용하여 두께 10 nm 이상 60 nm 이하로 형성된다. 발광층(110)에 사용되는 공지의 호스트 재료로서, 예를 들어, 축합 다환 방향족의 유도체를 함유하는 것이 바람직하고, 안트라센 유도체, 피렌 유도체, 플루오란텐 유도체, 크리센 유도체, 벤조안트라센 유도체 및 트리페닐렌 유도체로부터 선택되는 것이 바람직하다. 특히, 발광층(110)은 안트라센 유도체 또는 피렌 유도체를 함유하는 것이 바람직하다. 발광층(110)에 사용하는 안트라센 유도체로서는, 하기 화학식 4로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0081] [화학식 4]



[0082]

[0083] 화학식 4 중, R_{11} 내지 R_{20} 은 치환 혹은 비치환의 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 혹은 비치환의 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 실릴기, 할로젠 원자,

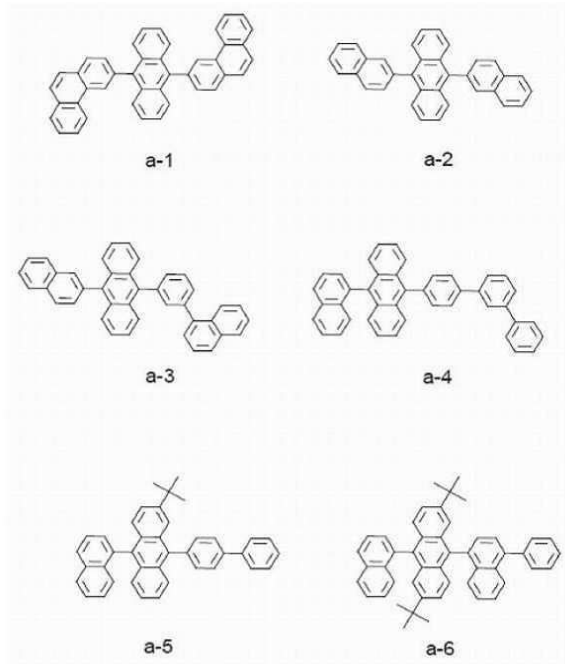
수소 원자 혹은 중수소 원자이다. 또한, g 및 h 는 0 이상 5 이하의 정수이다. 또한, 인접한 복수의 R_{11} 내지 R_{20} 은 결합하고, 포화 혹은 불포화의 고리를 형성할 수 있다.

[0084] R_{11} 내지 R_{20} 에 사용하는 치환 혹은 비치환의 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 헤테로아릴기로서는, 벤조티아졸릴기, 티오펜릴기, 티에노티오펜릴기, 티에노티에노티오펜릴기, 벤조티오펜릴기, 벤조프릴기, 디벤조티오펜릴기, 디벤조프릴기, N-아릴 카르바졸릴기, N-헤테로아릴카르바졸릴기, N-알킬카르바졸릴기, 페녹사질기, 페노티아질기, 피리딜기, 피리미딜기, 트리아질기, 퀴놀리닐기, 퀴녹살릴기 등을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

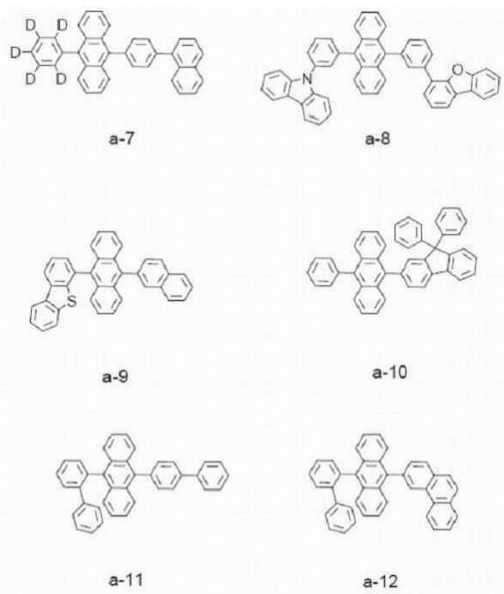
[0085] R_{11} 내지 R_{20} 에 사용하는 치환 혹은 비치환의 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 헤테로아릴기로서는, 벤조티아졸릴기, 티오펜릴기, 티에노티오펜릴기, 티에노티에노티오펜릴기, 벤조티오펜릴기, 벤조프릴기, 디벤조티오펜릴기, 디벤조프릴기, N-아릴 카르바졸릴기, N-헤테로아릴카르바졸릴기, N-알킬카르바졸릴기, 페녹사질기, 페노티아질기, 피리딜기, 피리미딜기, 트리아질기, 퀴놀리닐기, 퀴녹살릴기 등을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, R_{11} 내지 R_{20} 에 사용하는 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, s-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 하이드록실메틸기, 1-하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록실이소부틸기, 1, 2-디하이드록시에틸기, 1, 3-디하이드록실이소프로필기, 2, 3-디하이드록실-t-부틸기, 1, 2, 3-트리하이드록실프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로이소부틸기, 1, 2-디클로로에틸기, 1, 3-디클로로이소프로필기, 2, 3-디클로로-t-부틸기, 1, 2, 3-트리클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모이소부틸기, 1, 2-디브로모에틸기, 1, 3-디브로모이소프로필기, 2, 3-디브로모-t-부틸기, 1, 2, 3-트리브로모프로필기, 요오드메틸기, 1-요오드에틸기, 2-요오드에틸기, 2-요오드이소부틸기, 1, 2-디요오드 에틸기, 1, 3-디요오드이소프로필기, 2, 3-디요오드-t-부틸기, 1, 2, 3-트리요오드프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 2-아미노이소부틸기, 1, 2-디아미노에틸기, 1, 3-디아미노이소프로필기, 2, 3-디아미노-t-부틸기, 1, 2, 3-트리아미노프로필기, 시아노메틸기, 1-시아노에틸기, 2-시아노에틸기, 2-시아노이소부틸기, 1, 2-디시아노에틸기, 1, 3-디시아노이소프로필기, 2, 3-디시아노-t-부틸기, 1, 2, 3-트리아미노프로필기, 니트로메틸기, 1-니트로에틸기, 2-니트로에틸기, 2-니트로이소부틸기, 1, 2-디니트로에틸기, 1, 3-디니트로이소프로필기, 2, 3-디니트로-t-부틸기, 1, 2, 3-트리니트로프로필기 등을 들 수 있다. 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노르보닐기, 2-노르보닐기 등을 들 수 있지만, 특히 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0086] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 발광층(110)에 사용하는 안트라센 유도체는 일 예로서, 이하의 구조식에 의해 나타낸 물질이다.

[0087] [화학식 5]



[0088]



[0089]

[0090] 발광층(110)은 도펀트 재료로서, 스티릴 유도체(예를 들어, 1, 4-bis[2-(3-N-ethylcarbazoyl)vinyl]benzene(BCzVB), 4-(di-p-tolylamino)-4'-[(di-p-tolylamino)styryl]stilbene(DPAVB), N-(4-((E)-2-(6-((E)-4-(diphenylamino)styryl)naphthalene-2-yl)vinyl)phenyl-N-phenylbenzenamine(N-BDAVB)), 페릴렌 및 그 유도체(예를 들어, 2, 5, 8, 11-Tetra-t-butylperylene(TBPe), 피렌 및 그 유도체(예를 들어, 1, 1-dipyrene, 1, 4-dipyrenylbenzene, 1, 4-Bis(N, N-Diphenylamino)pyrene) 등의 도펀트를 포함할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0091] 전자 수송층(ETL, 112)은 발광층(110) 상에 15 nm 이상 50 nm 이하의 두께로, 예를 들어, Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium(Alq₃)나 함질소 방향 고리를 갖는 재료(예를 들어, 1, 3, 5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene이라는 피리딘 고리를 포함하는 재료나, 2, 4, 6-tris(3'-(pyridine-3-yl)biphenyl-3-yl)1, 3, 5-triazine이라는 트리아진 고리를 포함하는 재료, 2-(4-N-phenylbenzoimidazolyl-1-ylphenyl)-9, 10-dinaphthylanthracene이라는 이미다졸 유도체를 포함하는 재료)를 포함하는 재료에 의해 형성된다.

[0092] 전자 주입층(EIL, 114)은 전자 수송층(112) 상에 0.3 nm 이상 9 nm 이하의 두께로, 예를 들어, 불화리튬(LiF), 리튬-8-퀴놀리나토(Liq) 등을 포함하는 재료에 의해 형성된다.

[0093] 음극(Cathode, 116)은 전자 주입층(114) 상에 배치되고, 알루미늄(Al)이나 은(Ag), 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 등의 금속, 이들의 혼합물, 및 산화인듐주석(ITO) 및 인듐아연산화물($\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$) 등의 투명 재료에 의해 형성된다.

[0094] 이상에 설명한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자를 구성하는 각 전극 및 각 층은 진공 증착, 스퍼터, 각종 도포 등 재료에 따른 적절한 성막 방법을 선택함으로써, 형성할 수 있다.

[0095] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자(100)에 있어서는, 상술한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료를 사용함으로써, 유기 전계 발광 소자의 고효율화 및 장수명화를 실현 가능한 정공 수송층을 형성할 수 있다.

[0096] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자(100)에 있어서는, 상술한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 정공 주입층의 재료로서 사용될 수 있다. 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 유기 전계 발광 소자를 구성하는 복수의 유기층의 중, 적어도 한 층에 포함됨으로써, 유기 전계 발광 소자의 고효율화 및 장수명화를 실현할 수 있다.

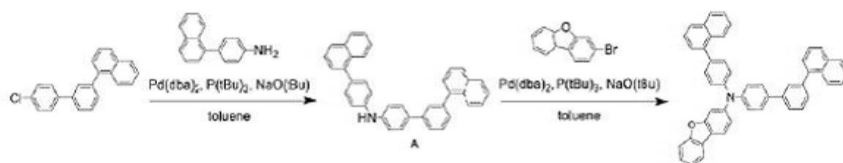
[0097] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 TFT를 사용한 액티브 매트릭스의 유기 전계 발광 발광 장치에도 적용할 수 있다.

[0098] (제조 방법)

[0099] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 예를 들어, 이하와 같이 합성할 수 있다.

[0100] 화합물 21의 합성 방법

[0101] [화합식 6]



[0102]

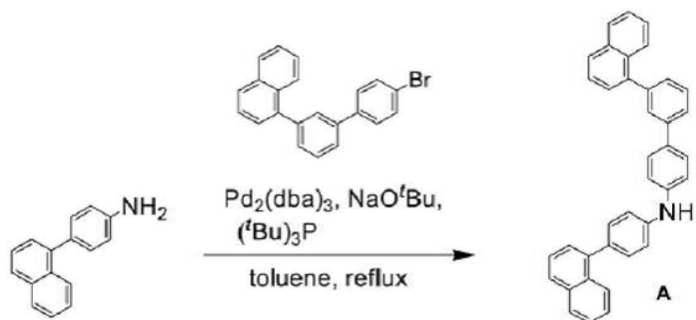
[0103] (화합물 A의 합성)

[0104] Ar 분위기 하, 500mL의 3구 플라스크에, 1-(4'-chloro-[1,1'-biphenyl]-3-yl)naphthalene를 10.05g(31.92mmol) 과 4-(naphthalen-1-yl)aniline를 7.0g(31.92mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ 를 2.313g(2.235mmol), $(\text{tBu})_3\text{P}$ (1.50M)를 3.352ml(6.704mmol), NaOtBu 를 9.203g(95.768mmol) 첨가하고, 200ml Toluene의 혼합 용매 중에서 4 시간 가열 환류 교반하였다. 공냉 후, 물을 가하여 유기층을 분리하고, 용매 증류하였다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(CH_2Cl_2 와 Hexane의 혼합 용매를 사용)로 정제 후, Toluene/Hexane 혼합 용매로 재결정을 행하고, 흰색 고체의 화합물 A를 12.4g(수율 78%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 A의 분자량은 497이었다.

[0105] (화합물 21의 합성)

[0106] Ar 분위기 하, 200mL의 3구 플라스크에, 화합물 A를 3.00g(6.03mmol)과 3-bromodibenzo[b,d]furan를 1.788g(7.23mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 을 0.243g(0.422mmol), $(\text{tBu})_3\text{P}$ (1.50M)를 0.633ml(1.266mmol), NaOtBu 를 1.738g(18.086mmol)을 첨가하고, 70mL Toluene의 혼합 용매 중에서 3 시간 가열 환류 교반하였다. 공냉 후, 물을 가하여 유기층을 분리하고, 용매 증류하였다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(CH_2Cl_2 와 Hexane의 혼합 용매를 사용)로 정제 후, Toluene/Ethanol 혼합 용매로 재결정을 행하고, 흰색 고체의 화합물 21을 3.68g(수율 92%) 얻었다.

[0107] [화학식 7]



[0108]

[0109] 화합물 37의 합성 방법

[0110] Ar 분위기 하, 300mL의 3구 플라스크에, 9-phenyl-9H-carbazol-4-amine를 1.37g(5.30mmol)와 1-(4-bromophenyl)naphthalene를 3.00g(10.59mmol), Pd₂(dba)₃를 0.30g(2.12mmol), (tBu)₃P (1.50M)를 1.41ml(2.12mmol), NaO^tBu를 8.89g(6.03mmol)을 첨가하고, 106ml Toluene의 혼합 용매 중에서 1.5 시간 가열 환류 교반하였다. 공냉 후, 물을 가하여 유기층을 분리하고, 용매 증류하였다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(CH₂Cl₂와 Hexane의 혼합 용매를 사용)로 정제 후, Toluene/Ethanol 혼합 용매로 재결정을 행하고, 화합물 37을 3.34g(수율 95%) 얻었다.

[0111] FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 37의 분자량은 662이었다. 또한, ¹H- NMR(CDCl₃) 측정으로 측정된 37의 케미칼 쉬프트값(δ)은 8.01-7.96(m, 3H,), 7.90(d, 2H, J=8.10Hz), 7.83(d, 2H, J=8.10Hz), 7.53-7.33(m, 20H), 7.23(d, 1H, J=7.50Hz), 7.16-7.12(m, 1H)이었다.

[0112] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 예를 들어, 이하와 같이 합성할 수 있다.

[0113] [화학식 8]



[0114]

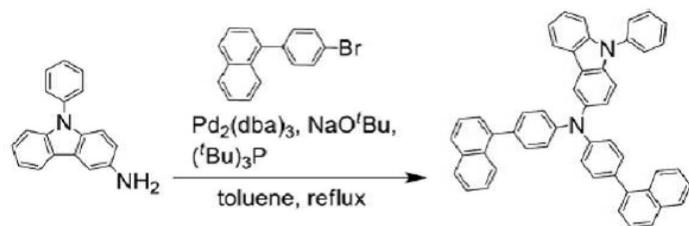
[0115] 화합물 41의 합성 방법

[0116] 이상에 설명한 화합물 37의 합성 방법에 있어서, 9-phenyl-9H-carbazol-4-amine 대신에 9-phenyl-9H-carbazol-3-amine을 사용하고, 마찬가지로 화합물 41을 합성하였다.

[0117] FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 41의 분자량은 662이었다. 또한, ¹H- NMR(CDCl₃) 측정으로 측정된 41의 케미칼 쉬프트값(δ)은 8.13-8.07(m, 4H), 7.91-7.88(m, 2H), 7.84(d, 2H, J=7.80Hz), 7.63-7.59(m, 4H), 7.55-7.40(m, 17H), 7.34-7.29(m, 5H)이었다.

[0118] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 예를 들어, 이하와 같이 합성할 수 있다.

[0119] [화학식 9]



[0120]

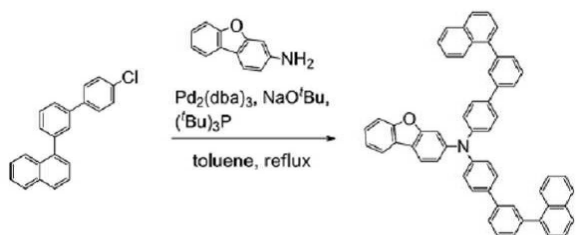
[0121] 화합물 52의 합성 방법

[0122] 이상에 설명한 화합물 37의 합성 방법에 있어서, 9-phenyl-9H-carbazol-4-amine 대신에 dibenzo[b, d]furan-3-amine을 사용하고, (4-bromophenyl)naphthalene 대신에 1-(4'-chloro-[1, 1'-biphenyl]-3-yl)naphthalene을 사용하고, 마찬가지로 화합물 52를 합성하였다.

[0123] FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 C의 분자량은 739이었다. 또한, ^1H -NMR(CDCl_3) 측정으로 측정된 52의 케미칼 쉬프트값(δ)은 ^1H -NMR(CDCl_3) 측정으로 측정된 Y570의 케미칼 쉬프트값(δ)은 7.98-7.86(m, 7H), 7.82(d, 1H, $J=8.40\text{Hz}$), 7.73-7.72(m, 2H), 7.67-7.64(m, 2H), 7.59-7.43(m, 16H), 7.42-7.28(m, 4H), 7.25-7.23(m, 4H), 7.19(dd, 1H, $J=1.8$, $J=8.4\text{Hz}$)이었다.

[0124] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 예를 들어, 이하와 같이 합성할 수 있다.

[0125] [화학식 10]



[0126]

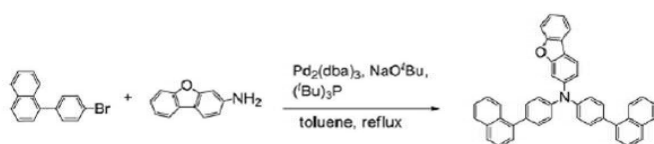
[0127] 화합물 57의 합성 방법

[0128] 이상에 설명한 화합물 37의 합성 방법에 있어서, 9-phenyl-9H-carbazol-4-amine 대신에 dibenzo[b, d]furan-3-amine을 사용하고, 마찬가지로 화합물 57을 합성하였다.

[0129] FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 57의 분자량은 739이었다. 또한, ^1H -NMR(CDCl_3) 측정으로 측정된 화합물 57의 케미칼 쉬프트값(δ)은 8.10-8.02(m, 2H), 7.95-7.82(m, 6H), 7.60-7.42(m, 14H), 7.42-7.27(m, 7H)이었다.

[0130] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 예를 들어, 이하와 같이 합성할 수 있다.

[0131] [화학식 11]



[0132]

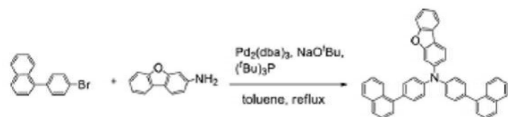
[0133] 화합물 59의 합성 방법

[0134] 이상에 설명한 화합물 37의 합성 방법에 있어서, 9-phenyl-9H-carbazol-4-amine 대신에 9-phenyl-9H-carbazol-3-amine을 사용하고, 1-(4-bromophenyl)naphthalene 대신에 2-(4-bromophenyl)naphthalene을 사용하고, 마찬가지로 화합물 59를 합성하였다.

[0135] FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 59의 분자량은 587이었다. 또한, ^1H -NMR(CDCl_3) 측정으로 측정된 59의 케미칼 쉬프트값(δ)은 8.05(m, 2H), 7.95-7.80(m, 8H), 7.76(d, 2H, $J=7.5\text{Hz}$), 7.68(d, 4H, $J=8.7\text{Hz}$), 7.56-7.35(m, 7H) 7.31(d, 4H, $J=8.7\text{Hz}$) 7.26-7.20(m, 2H)이었다.

[0136] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 예를 들어, 이하와 같이 합성할 수 있다.

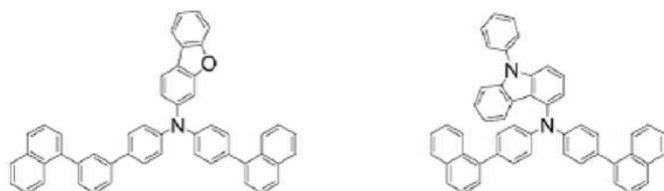
[0137] [화학식 12]



[0138]

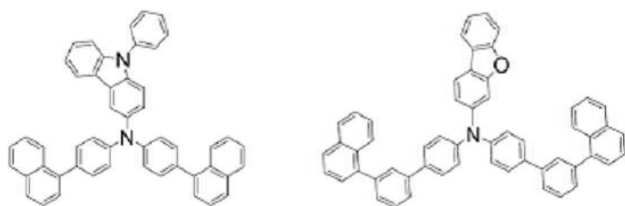
[0139] 상술한 화합물 21, 화합물 37, 화합물 41, 화합물 52, 화합물 57, 및 화합물 59를 정공 수송 재료로서 사용하여, 상술한 제조 방법에 의해, 실시예 1~ 실시예 6의 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0140] [화학식 13]



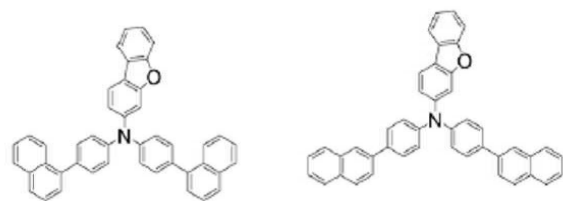
[0141]

[0142] 실시예 화합물 21 실시예 화합물 37



[0143]

[0144] 실시예 화합물 41 실시예 화합물 52

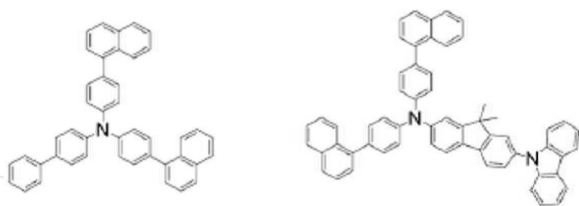


[0145]

[0146] 실시예 화합물 57 실시예 화합물 59

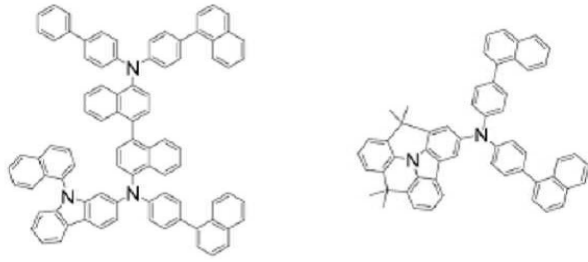
[0147] 또한, 비교예로서, 이하에 나타내는 비교예 화합물 A1 내지 A7을 정공 수송 재료로서 사용하여, 비교예 1 내지 6의 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0148] [화학식 14]



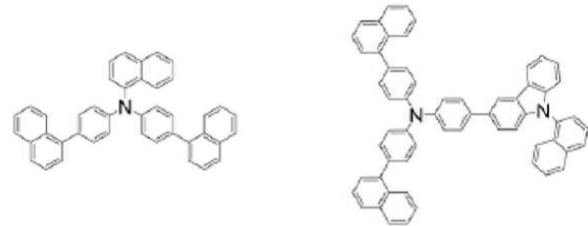
[0149]

[0150] 비교예 화합물 c-1 비교예 화합물 c-2



[0151]

[0152] 비교예 화합물 c-3 비교예 화합물 c-4



[0153]

[0154] 비교예 화합물 c-5 비교예 화합물 c-6

[0155] 본 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자(200)를 도 2에 나타낸다. 본 실시예에 있어서는, 기관(202)에는 투명 유리 기관을 사용하고, 150 nm의 막 두께의 ITO로 양극(204)을 형성하고, 60 nm의 막 두께의 2-TNATA에 정공 주입층(206)을 형성하고, 30 nm의 막 두께의 정공 수송층(208)을 형성하고, ADN에 TBP를 3% 도프한 25 nm의 막 두께의 발광층(210)을 형성하고, Alq₃에 25 nm의 막 두께의 전자 수송층(212)을 형성하고, LiF에 1 nm의 막 두께의 전자 주입층(214)을 형성하고, Al에 100 nm의 막 두께의 음극(216)을 형성하였다.

[0156] 제작된 유기 전계 발광 소자(200)에 대해서, 발광 효율 및 반감 수명을 평가하였다. 또한, 전압 및 발광 효율은 전류 밀도가 10mA/cm²에 있는 값이고, 반감 수명은 초기 휘도 1,000cd/m²로부터의 휘도 반감 시간을 나타낸다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

소자 작성예	정공 수송층	전류 밀도 (mA/cm ²)	전압 (V)	발광 효율 (cd/A)	수명 LT50(h)
실시예 1	실시예 화합물 21	10	5.2	6.3	1,950
실시예 2	실시예 화합물 37	10	5.1	6.2	1,850
실시예 3	실시예 화합물 41	10	5.0	6.2	1,750
실시예 4	실시예 화합물 52	10	5.1	6.2	1,750
실시예 5	실시예 화합물 57	10	5.2	6.3	1,800
실시예 6	실시예 화합물 59	10	5.1	6.1	1,850
비교예 1	비교예 화합물 c-1	10	6.3	5.2	1,350
비교예 2	비교예 화합물 c-2	10	6.5	5.1	1,450
비교예 3	비교예 화합물 c-3	10	6.6	5.2	1,500
비교예 4	비교예 화합물 c-4	10	6.5	5.3	1,400
비교예 5	비교예 화합물 c-5	10	6.6	5.2	1,350
비교예 6	비교예 화합물 c-6	10	6.5	5.2	1,400

[0158] 표 1의 결과를 참조하면, 실시예 1~6은 비교예 1~6에 비해서 장수명, 고효율화되어 있다. 본 발명에 따른 화합물은 헤테로아릴기를 갖고 있기 때문에, 아민 주위의 공액이 확보되고, 라디칼에 대한 안정성이 향상되어, 캐리어 내성이 높고, 장수명화에 기여하고 있는 것으로 생각될 수 있다. 또한, 헤테로아릴기의 높은 정공 수송성 때문에 고효율화에도 기여하고 있다. 그리고 특히, 본 발명에 따른 화합물은 구동 전압이 지극히 낮은 것에 특징이 있는 것을 알 수 있다. 이것은 헤테로아릴기로서 디벤조헤테몰이나 디벤조티오펜 등의 평면성이 높은 분자가 도입됨으로써, 분자 전체의 평면성이 높고, 패킹하기 쉽기 때문인 것으로 생각될 수 있다. 비교예 1~6에서는,

헤테로아릴기를 갖고 있지 않기 때문에 수명이 짧고, 효율도 낮아지는 것으로 생각된다. 비교예 2 및 4 에서는, 제 4 급 탄소를 가지고 있고, 열내성이 약하여 수명이 저하하고 있는 것으로 생각될 수 있다. 비교예 3은 디아민 화합물이기 때문에, 캐리어 내성이 낮고, 저수명화하고 있는 것으로 생각될 수 있다.

[0159] 표 1의 결과로부터 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료를 정공 수송 재료로서 사용한 경우, 비교예의 화합물에 비하여 고효율 및 장수명을 나타내는 것이 인정되었다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료는 전하 내성의 높은 플루오레닐기 및 나프틸기를 아민에 도입함으로써, 고효율 및 장수명을 실현할 수 있는 것을 알 수 있다.

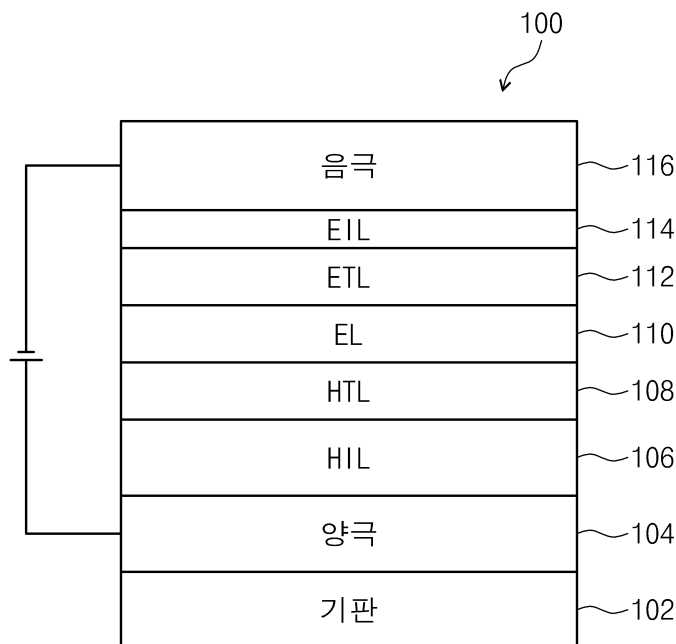
[0160] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 넓은 에너지 갭을 갖고 있기 때문에, 적색 영역 및 녹색 영역으로의 적용도 가능하다.

부호의 설명

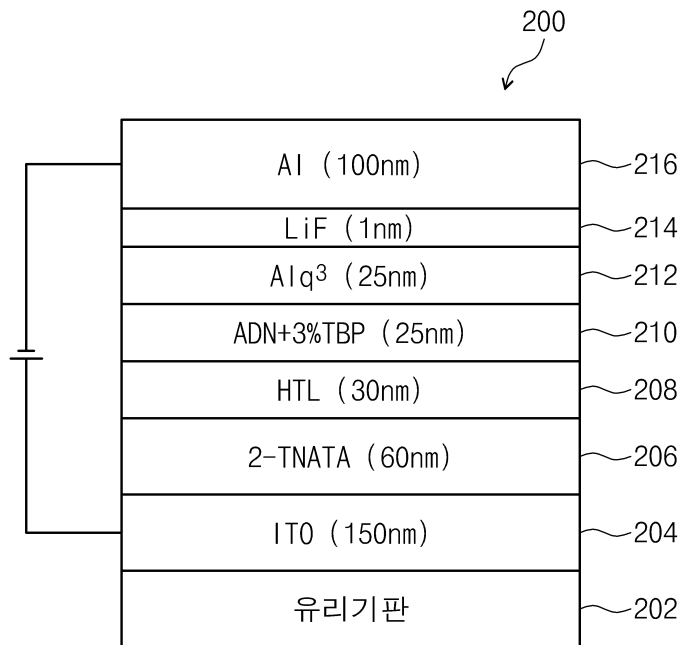
[0161] 100 유기 EL 소자 102 기판
104 양극 106 정공 주입층
108 정공 수송층 110 발광층
112 전자 수송층 114 전자 주입층
116 음극 200 유기 EL 소자
202 기판 204 양극
206 정공 주입층 208 정공 수송층
210 발광층 212 전자 수송층
214 전자 주입층 216 음극

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	标题：有机电致发光器件材料和含有它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020170007683A	公开(公告)日	2017-01-19
申请号	KR1020150155964	申请日	2015-11-06
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
[标]发明人	JIN XIULAN 진시우란 ITOI HIROAKI 이토이히로아키 FUCHIWAKI JUNTA 후치와키준타 SAKAMOTO ASAMI 사카모토아사미 MIYAKE , HIDEO 미야케히데오 IMADA ICHIRO 이마다이치로		
发明人	진,시우란 이토이,히로아키 후치와키,준타 사카모토,아사미 미야케,히데오 이마다,이치로		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 C07C211/54 C07D307/91 C07D333/76 H01L51/50 H01L51/00		
CPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 C07C211/54 C07D307/91 C07D333/76 H01L51/50 H01L51/0071 H01L51/0072 C09K2211/1029 C09K2211/1088 C09K2211/1092 C07D209/88 H01L51/0058 H01L51/0061 H01L51/0073 H01L51/5056		
优先权	2015136619 2015-07-08 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了用于高发光效率的有机电致发光器件的材料和包括该材料的有机电致发光器件。根据本发明的有机电致发光器件的材料表示为以下化学式1. [化学式1] imgtagRe @

