



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0010580

(43) 공개일자 2015년01월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) *C07D 209/82* (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0072988

(22) 출원일자 2014년06월16일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2013-149507 2013년07월18일 일본(JP)

(71) 출원인

삼성디스플레이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

(72) 발명자

이토이, 히로아키

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

(74) 대리인

권혁수, 오세준, 송윤호

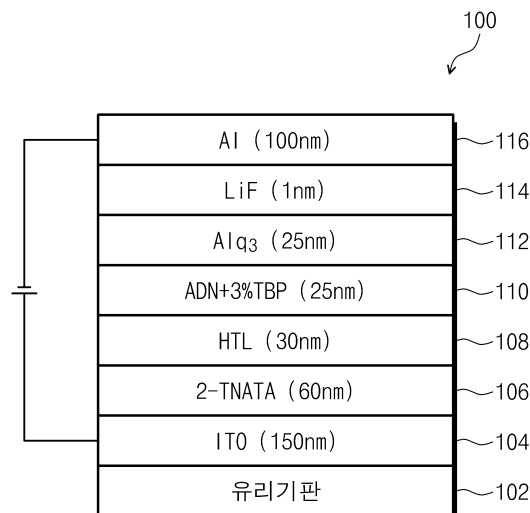
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료 및 이를 사용한 유기 일렉트로루미네센스 소자

(57) 요약

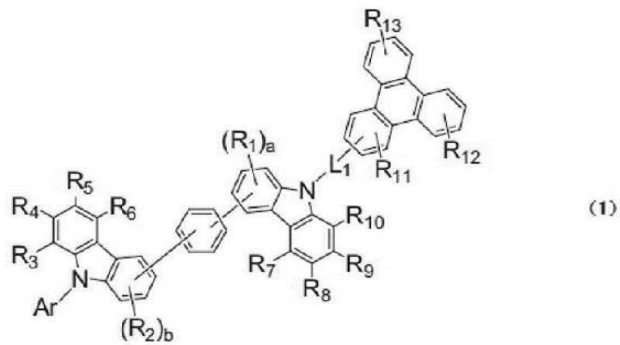
본 발명은 고효율, 장수명의 유기 일렉트로루미네센스 소자 재료 및 이를 사용한 유기 일렉트로루미네센스 소자 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



을 제공한다. 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 하기 화학식 1로 나타내진다.

[화학식 1]



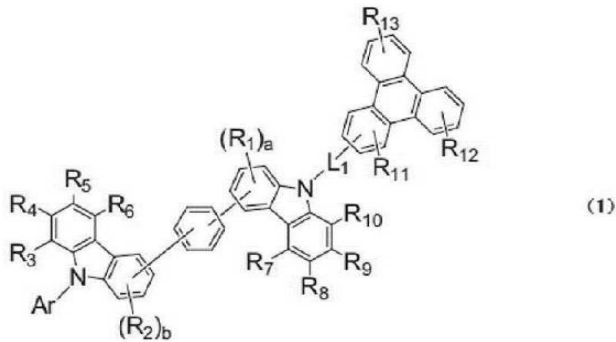
상기 화학식 1 중에서, Ar은 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기이고, R₁ ~ R₁₃은 각각 독립적으로 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 할로겐 원자 혹은 중수소 원자이고, L₁은 단일결합 또는 탄소수 4 이상의 2가 연결기이고, a 및 b는 0 이상 3 이하이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1으로 나타내지는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료.

[화학식 1]

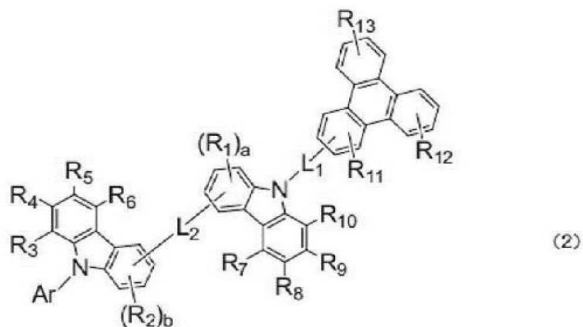


상기 화학식 1 중에서, Ar은 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로 아릴기, 또는 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기이고, R₁ ~ R₁₃은 각각 독립적으로 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 할로젠 원자 혹은 중수소 원자이고, L₁은 단일 결합 또는 탄소수 4 이상의 2가 연결기이고, a 및 b는 0 이상 3 이하이다.

청구항 2

하기 화학식 2으로 나타내지는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료.

[화학식 2]



상기 화학식 2 중에서, Ar은 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기이고, R₁ ~ R₁₃은 각각 독립적으로 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 할로젠 원자 혹은 중수소 원자이고, L₂는 단일 결합 또는 탄소수 4 이상의 2가 연결기이고, a 및 b는 0 이상 3 이하이다.

청구항 3

하기 화학식 3으로 나타내지는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료.

배경 기술

- [0002] 최근, 영상 표시 장치로서, 유기 일렉트로루미네센스 표시 장치(Organic Electroluminescence Display:유기 EL 표시 장치)의 개발이 왕성하게 이루어져 왔다. 유기 EL 표시 장치는 액정 표시 장치 등과는 다르고, 양극 및 음극으로부터 주입된 정공 및 전자를 발광층에 있어서 재결합시킴으로써, 발광층에 있어서의 유기 화합물을 포함하는 발광 재료를 발광시켜서 표시를 실현하는 소위 자발광형의 표시 장치이다.
- [0003] 유기 일렉트로루미네센스 소자(유기 EL 소자)로서는, 예를 들어, 양극, 양극 상에 배치된 정공 수송층, 정공 수송층 상에 배치된 발광층, 발광층 상에 배치된 전자 수송 층 및 전자 수송층 상에 배치된 음극으로 구성된 유기 일렉트로루미네센스 소자가 알려져 있다. 양극으로부터는 정공이 주입되고, 주입된 정공은 정공 수송층을 이동하여 발광층에 주입된다. 한편, 음극으로부터는 전자가 주입되고, 주입된 전자는 전자 수송층을 이동하여 발광층에 주입된다. 발광층으로 주입된 정공과 전자가 재결합함으로써, 발광층내에서 여기자가 생성된다. 유기 일렉트로루미네센스 소자는 그 여기자의 복사 비활성에 의해 발생하는 광을 이용하여 발광한다. 또한, 유기 일렉트로루미네센스 소자는 이상에 설명한 구성에 한정되지 않고, 여러 가지의 변형이 가능하다.
- [0004] 유기 일렉트로루미네센스 소자를 표시 장치에 응용, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고효율화 및 장수명화가 요구되고, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고효율화 및 장수명화를 실현하기 위해서, 정공 수송층의 정상화, 안정화, 내구화 등이 검토되고 있다.
- [0005] 정공 수송층에 사용될 수 있는 정공 수송 재료로서는 안트라센 유도체나 방향족 아민계 화합물 등의 여러 가지 화합물이 알려져 있으나, 소자의 장수명화에 유리한 재료로서 축합고리가 치환된 카르바졸 유도가 제안되었고, 축합고리로서 트리페닐렌이 치환된 카르바졸 유도체가 제안되었다. 그러나, 방향족 아민계 화합물 등은 전자 내성이 낮기 때문에, 이들의 재료를 사용한 유기 EL 소자도 충분한 발광 수명을 갖고 있다고는 말하기 어렵고, 현재에서는 일층, 고효율이고, 저전압 구동이 가능하고, 발광 수명이 긴 유기 EL 소자가 요구되고 있다. 특히, 적색 발광 영역 녹색 발광 영역에 비해, 청색 발광 영역에서는, 유기 EL 소자의 발광 효율이 낮기 때문에, 발광 효율의 향상이 요구되고 있다.

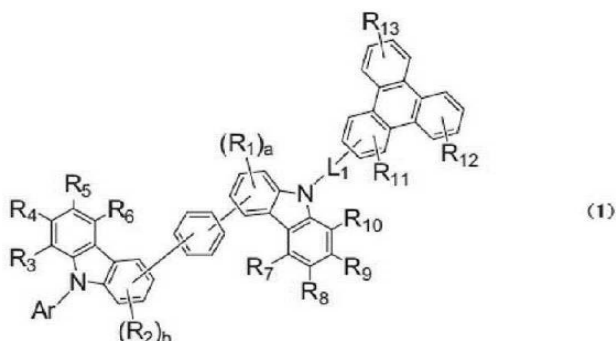
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 상술한 문제를 해결하는 것으로서, 고효율, 장수명의 유기 일렉트로루미네센스 소자 재료 및 이를 사용한 유기 일렉트로루미네센스 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 하기 화학식 1으로 나타내지는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료가 제공된다.
- [0008] [화학식 1]



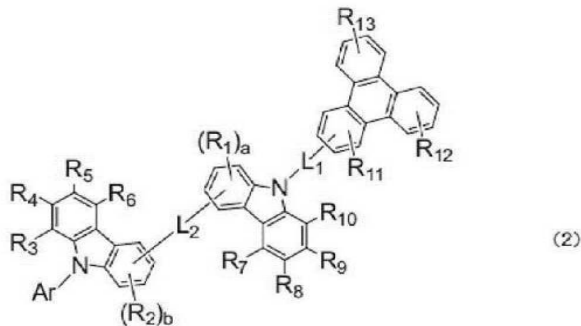
- [0009]
- [0010] 상기 화학식 1 중에서, Ar은 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 5 이상 30 이하의 헥테로아릴기, 또는 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기이고, R₁ ~ R₁₃은 각각 독립적으로 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 5 이

상 30 이하의 헤테로아릴 기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 할로겐 원자 혹은 중수소 원자이고, L_1 은 단일 결합 또는 탄소수 4 이상의 2가 연결기이고, a 및 b는 0 이상 3 이하이다.

[0011] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 카르바졸 골격에 트리페닐렌 부위를 도입함으로써, 정공 수송성과 전자 내성이 향상하고, 유기 일렉트로루미네센스 소자에 있어서 고효율, 장수명의 정공 수송층을 형성할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 하기 화학식 2로 나타내지는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료가 제공된다.

[0013] [화학식 2]



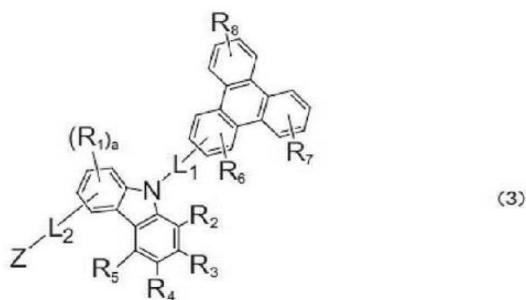
[0014]

[0015] 상기 화학식 2중에서, Ar은 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기이고, $R_1 \sim R_{13}$ 은 각각 독립적으로 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴 기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 할로겐 원자 혹은 중수소 원자이고, L_2 는 단일 결합 또는 탄소수 4 이상의 2가 연결기이고, a 및 b는 0 이상 3 이하이다.

[0016] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 카르바졸 골격에 트리페닐렌 부위를 도입함으로써, 정공 수송성과 전자 내성이 향상하고, 유기 일렉트로루미네센스 소자에 있어서 고효율, 장수명의 정공 수송층을 형성할 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 하기 화학식 3으로 나타내지는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료가 제공된다.

[0018] [화학식 3]



[0019]

[0020] 상기 화학식 3 중에서, $R_1 \sim R_8$ 은 각각 독립적으로 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 할로겐 원자 혹은 중수소 원자이고, L_1 은 단일결합 탄소수 4 이상의 2가 연결기 단일결합이고, L_2 는 탄소수 4 이상의 2가 연결기이고, Z는 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, a는 0 이상 3 이하이다.

[0021] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 카르바졸 골격에 트리페닐렌 부위를 도

입합으로써, 정공 수송성과 전자 내성이 향상하고, 유기 일렉트로루미네센스 소자에 있어서 고효율, 장수명의 정공 수송층을 형성할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 상기 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 발광층에 포함하는 유기 일렉트로루미네센스 소자가 제공된다.

[0023] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자는 카르바졸 골격에 트리페닐렌 부위가 도입된 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 발광층에 포함함으로써, 정공 수송성과 전자 내성이 향상하고, 고효율, 장수명을 실현할 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 상기 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 발광층과 양극 사이에배치된 적층막 중의 어느 하나에 포함하는 유기 일렉트로루미네센스 소자 가 제공된다.

[0025] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자는 카르바졸 골격에 트리페닐렌 부위가 도입된 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 어느 하나에 포함함으로써, 정공 수송성과 전자 내성이 향상하고, 고효율, 장수명을 실현할 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 의하면, 고효율, 장수명의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료 및 이를 사용한 유기 일렉트로루미네센스 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자를 나타내는 개략도이다.

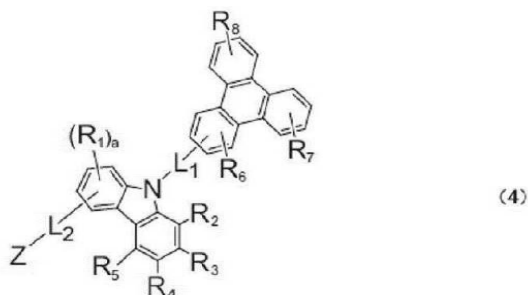
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 상술한 문제를 해결하고자 예의 검토한 결과, 본 발명자는 카르바졸 골격에 트리페닐렌 부위를 도입한 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를, 유기 일렉트로루미네센스 소자에 사용함으로써, 고효율, 장수명의 유기 일렉트로루미네센스 소자를 실현가능하다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시켰다.

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

[0030] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 이하의 화학식 4로 나타내지는, 카르바졸 골격에 트리페닐렌 부위를 도입한 카르바졸 유도체이다.

[0031] [화학식 4]



[0032]

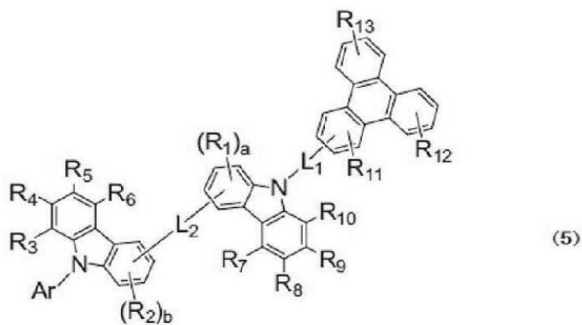
[0033] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료에 있어서, 화학식 4 중에서, R₁~R₈은 각각 독립적으로 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 할로겐 원자 혹은 중수소 원자이고, L₁은 단일결합 탄소수 4 이상의 2가 연결기 단일결합이고, L₂는 탄소수4 이상의 2가 연결기이고, Z는 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, a는 0 이상 3 이하이다.

[0034] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 카르바졸 골격에 트리페닐렌 부위를 도입함으로써, 정공 수송성과 전자 내성이 향상하고, 유기 일렉트로루미네센스 소자에 있어서 고효율, 장수명의 정공 수송층을 형성할 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료에 있어서, 화학식 4에 있어서 인접한 복수의 $R_1 \sim R_8$ 은 결합하고, 포화 혹은 불포화의 고리를 형성할 수 있지만, R_1 과 R_5 , 혹은 R_6 , R_7 , R_8 끼리가 결합하고, 방향고리를 형성하는 것은 아니다.

[0036] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 보다 구체적으로는, 이하의 화학식 5로 나타내지는, 2개의 카르바졸 부위를 포함하고, 한 쪽의 카르바졸 부위에 트리페닐렌 부위를 도입한 카르바졸 유도체이다.

[0037] [화학식 5]



[0038]

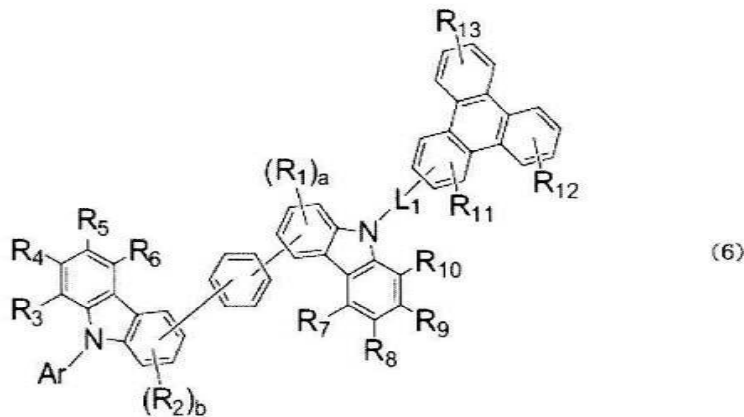
[0039] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료에 있어서, 화학식 5 중에서, Ar은 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기이고, $R_1 \sim R_{13}$ 은 각각 독립적으로 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 할로겐 원자 혹은 중수소 원자이고, L_2 는 단일결합 또는 탄소수 4 이상의 2가 연결기이고, a 및 b는 0 이상 3 이하이다.

[0040] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는, 2가 연결기 L_2 를 통해 결합된 정공수송성을 나타내는 2개의 카르바졸 부위를 포함하고, 한 쪽의 카르바졸 부위가 전자 내성이 높은 트리페닐렌 부위를 도입한 카르바졸 유도체인이므로, 정공 수송성과 전자 내성의 향상을 기대할 수 있다.

[0041] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료에 있어서, 화학식 5에 있어서 인접한 복수의 $R_1 \sim R_{13}$ 은 결합하고, 포화 혹은 불포화 고리를 형성할 수 있으나, 단, R_1 과 R_7 혹은 R_2 와 R_6 혹은 R_{11} , R_{12} , R_{13} 끼리가 결합하고, 방향고리를 형성하는 것은 아니다.

[0042] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 보다 구체적으로는, 이하의 화학식 6으로 나타내지는, 페닐렌기를 통해 결합한 2개의 카르바졸 부위를 포함하고, 한 쪽의 카르바졸 부위에 트리페닐렌 부위를 도입한 카르바졸 유도체이다.

[0043] [화학식 6]



[0044]

[0045] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료에 있어서, 화학식 6 중에서, Ar은 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기이다. R₁ ~ R₁₃은 각각 독립적으로 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 할로겐 원자 혹은 중수소 원자이고, L₁은 단일결합 또는 탄소수 4 이상의 2가 연결기이고, a 및 b는 0 이상 3 이하이다.

[0046]

본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 페닐렌기를 통해 결합한 2개의 카르바졸 부위를 포함하고 있기 때문에, 화합물 전체의 콘쥬게이트(conjugate)가 적절한 정도로 크고, 정공 수송성의 향상을 기대할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 한 쪽의 카르바졸 부위에 전자 내성이 높은 트리페닐렌 부위를 도입한 카르바졸 유도체이므로, 전자 내성의 향상을 기대할 수 있다.

[0047]

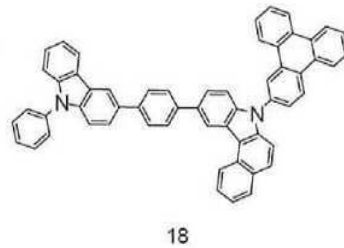
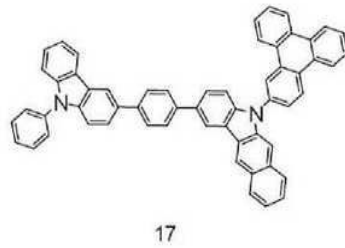
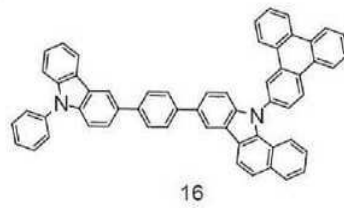
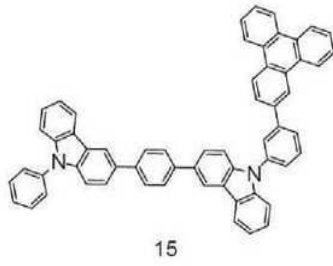
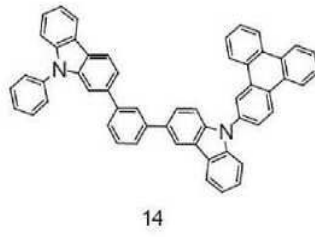
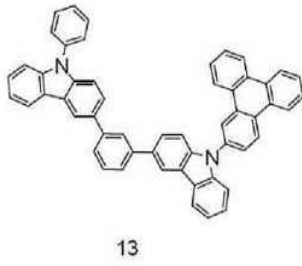
본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료에 있어서, 화학식 6에 있어서 인접한 복수의 R₁ ~ R₁₃은 결합하고, 포화 혹은 불포화 고리를 형성할 수 있으나, 단, R₁과 R₇ 혹은 R₂와 R₆ 혹은 R₁₁, R₁₂, R₁₃ 끼리가 결합하고, 방향고리를 형성하는 것은 아니다.

[0048]

본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 일 예로서 이하의 구조식에 의해 나타낸 물질이다.

[0053]

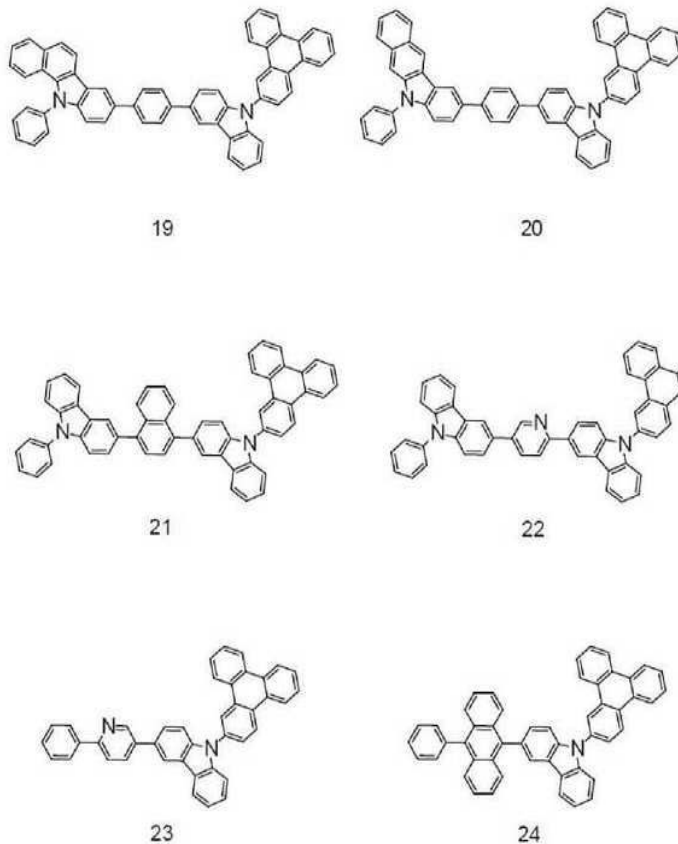
[화학식 9]



[0054]

[0055]

[화학식 10]



[0056]

[0057]

본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 유기 일렉트로루미네센스 소자의 발광층에 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 유기 일렉트로루미네센스 소자의 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 어느 한 층 사용할 수 있다. 이것에 의해, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 포함하는 층의 정공 수송성과 전자 내성이 향상하고, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고효율화, 장수명화를 실현할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 청색 발광 영역의 유기 일렉트로루미네센스 소자의 발광층 또는 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 어느 한 층에 적합하게 사용할 수 있다.

[0058]

(유기 일렉트로루미네센스 소자)

[0059]

본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 사용한 유기 일렉트로루미네센스 소자에 대해서 설명한다. 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자(100)을 나타내는 개략도이다. 유기 일렉트로루미네센스 소자(100)은, 예를 들어, 기판(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 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 유기 일렉트로루미네센스 소자의 발광층에 사용할 수 있다. 또한, 일 실시 형태에 있어서, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 어느 한 층에 사용할 수 있다.

[0060]

여기에서는 일 예로서 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 정공 수송층(108)에 사용하는 경우에 대해서 설명한다. 기판(102)은, 예를 들어, 투명 유리 기판이나, 실리콘 등으로 이루어지는 반도체 기판 수지 등의 플렉시블한 기판일 수 있다. 양극(104)은 기판(102) 상에 배치되고, 산화인듐주석(ITO)이나 인듐아연산화물(IZO) 등을 사용하여 형성할 수 있다. 정공 주입층(106)은 양극(104) 상에 배치되고, 예를 들어, 4, 4', 4''-Tris (N-1-naphthyl-N-phenylamino) triphenylamine (1-TNATA), 또는 4, 4', 4''-tris(N-(2-naphthyl)-N-phenylamino)-triphenylamine (2-TNATA), 4, 4'-Bis(N, N-di(3-tolyl)amino)-3, 3-dimethylbiphenyl (HMTDP) 등을 포함한다. 정공 수송층(108)은 정공 주입층(106) 상에 배치되고, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 사용하여 형성된다. 발광층(110)은, 정공 수송층(108) 상에 배치되고, 예를 들어, 9,

10-Di(2-naphthyl)anthracene(AND) 등을 포함하는 호스트 재료에 Tetra-*t*-butylperylene (TBP) 등을 도프하여 형성할 수 있다. 전자 수송층(112)은 발광층(110) 상에 배치되고, 예를 들어, Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium(Alq3)을 포함하는 재료에 의해 형성된다. 전자 주입층(114)은, 전자 수송층(112) 상에 배치되고, 예를 들어, 불화 리튬(LiF)을 포함하는 재료에 의해 형성된다. 음극(116)은 전자 주입층(114) 상에 배치되고, Al 등의 금속 이나 산화인듐주석(ITO)이나 인듐아연산화물(IZO) 등의 투명 재료에 의해 형성된다. 상기 박막은 진공 증착, 스퍼터, 각종 도포 등 재료에 응한 적절한 성막 방법을 선택함으로써, 형성할 수 있다.

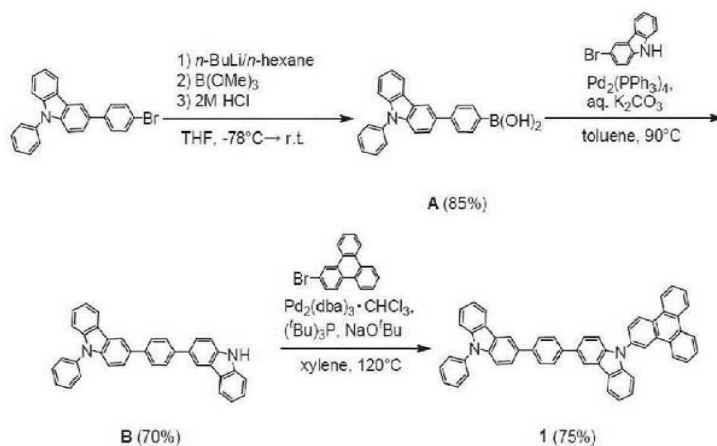
[0061] 본 실시 형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자(100)에 있어서는, 상술한 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 사용함으로써, 고효율, 장수명의 정공 수송층이 형성된다. 또한, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 박막 트랜지스터(TFT)를 사용한 액티브 매트릭스의 유기 EL 발광 장치에도 적용할 수 있다.

[0062] 또한, 본 실시 형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자(100) 있어서는, 상술한 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 발광층, 또는 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 어느 한 층에 사용함으로써, 고효율, 장수명을 실현할 수 있다.

[0063] (제조 방법)

[0064] 상술한 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 예를 들어, 이하와 같이 합성할 수 있다.

[0065] [화학식 11]



[0066] 아르곤 분위기 하에서, 1L의 4 구 플라스크에 3-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-카르바졸 20.0 g을 넣고, 350 mL의 테트라 하이드로푸란(THF:Tetrahydrofuran) 용매 중에서 -78 °에서 5 분동안 교반하였다. 여기에, 1.64 M의 *n*-부틸리튬(*n*-헥산 용액) 36.7 mL 가하고, -78 °에서 1 시간동안 교반하였다. 그 다음, 트리메톡시보란 11.2mL 가하고, 실온에서 2 시간동안 교반하였다. 그 후, 2 M의 염산 수용액 200 mL을 가하고, 실온에서 3 시간 동안 교반하였다. 유기층을 분리하여 용매 증류하였다. 그 후, 초산 에틸 및 헥산 용매계에서 재침전을 수행하였고, 백색 고체의 화합물A를 15.69 g(수율 85%) 얻었다.

[0069] (화합물 B의 합성)

[0070] 아르곤 분위기 하에서, 1 L의 4 구 플라스크에, 화합물 A 14.0 g과 3-브로모카르바졸 10.4g, 테트라키스(트리페닐호스핀) 파라듐(Pd(PPh₃)₄) 3.12g, 탄산칼륨(K₂CO₃) 10.7g, 물 80 mL, 에탄올 30 mL을 가하고, 400 mL의 톨루엔 용매 중에서 90° 에서 4 시간동안 교반하였다. 공기 중에서 냉각한 후, 유기층을 분리하여 용매 증류하였다. 그 후, 톨루엔으로 재결정을 수행하고, 백색 고체의 화합물 B를 13.1 g(수율 70%) 얻었다.

[0071] (화합물 1의 합성)

[0072] 아르곤 분위기 하에서, 500 mL의 3 구 플라스크에, 화합물B 9.70 g과 2-브로모트리페닐렌 6.76 g, 트리스(디벤지리덴아세트론) 디파라듐(0)(Pd₂(dba)₃) 1.45g, 트리-*tert*-부틸(호스핀((*t*-Bu)₃P) 510mg, 나트륨 *tert*-부톡시

드 5.77 g을 가하여, 50 mL 크실렌 용매 중에서 120°로 12 시간동안 가열 교반하였다. 공기 중에서 냉각한 후, 물을 가하여 유기층을 분리하고, 용매 증류하였다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(디클로로메탄과 헥산의 혼합 용매를 사용)로 정제 후, 톨루엔 및 헥산 혼합 용매로 재결정을 행하고, 백색 고체의 화합물 1을 10.7g(수율 75%) 얻었다.

[0073] (화합물의 인식 방법)

[0074] 화합물의 인식은, $^1\text{H-NMR}$ 및 FAB-MS 측정에 의해 행하였다. 또한, $^1\text{H-NMR}$ 측정에서는, 용매에 CDCl_3 을 사용하였다.

[0075] (화합물A의 인식)

[0076] $^1\text{H-NMR}$ 측정으로 측정된 화합물 A의 케미컬 시프트 값은, 8.47(d, 1H), 8.40(d, 2H), 8.23(d, 1H), 7.89(d, 1H), 7.75-7.79(m, 1H), 7.59-7.64(m, 4H), 7.42-7.52(m, 4H), 7.25-7.36(m, 1H), 1.58(s, 2H)이었다.

[0077] (화합물B의 인식)

[0078] FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물B의 분자량은 484이었다.

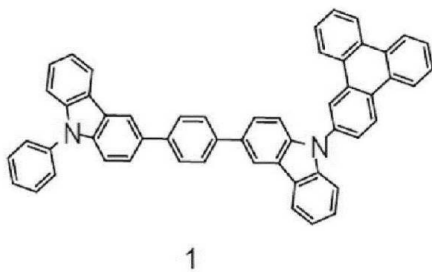
[0079] (화합물 1의 인식)

[0080] $^1\text{H-NMR}$ 측정으로 측정된 화합물 1의 케미컬 시프트 값은, 8.86-8.88(m, 2H), 8.69-8.72(m, 3H), 8.57(d, 1H), 8.45(q, 2H), 8.20-8.30(m, 2H), 7.82-7.88(m, 5H), 7.53-7.76(m, 12H), 7.28-7.49(m, 7H) 이었다. 또한, FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 1의 분자량은 710이었다.

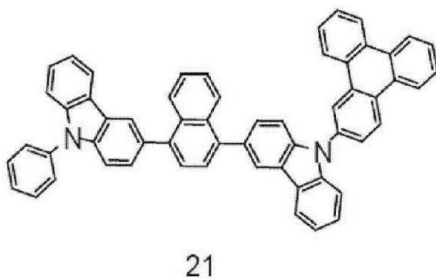
[0081] 상술한 바와 같은 제조 방법을 사용하여, 화합물 1에 가하고, 상술한 화합물 21 및 화합물 24를 얻었다.

[0082] 또한, 비교예로서 비교예 화합물 1 및 비교예 화합물 2를 준비하였다.

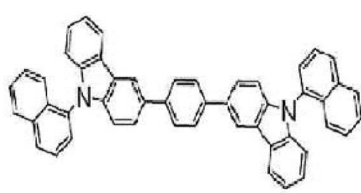
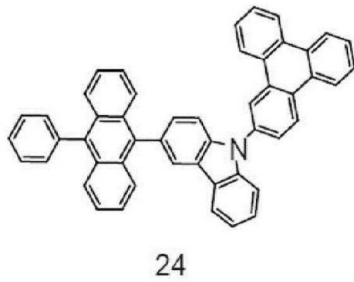
[0083] [화학식 12]



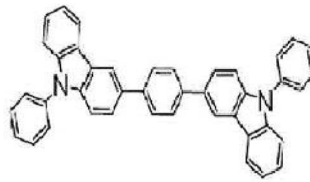
[0084]



[0085]



비교예화합물1



비교예화합물2

화합물 1, 화합물 21, 화합물 24, 비교예 화합물 1 및 비교예 화합물 2를 정공 수송 재료로서 사용하여, 상술한 유기 일렉트로루미네센스 소자를 형성하였다. 본 실시예에 있어서는, 기판(102)에는 투명 유리 기판을 사용하고, 150 nm의 막 두께의 ITO로 양극(104)을 형성하고, 60 nm의 막 두께의 2-TNATA로 정공 주입층(106)을 형성하고, 30 nm의 막 두께의 정공 수송층(108)을 형성하고, ADN 에 TBP를 3% 도포한 25 nm의 막 두께의 발광층(110)을 형성하고, 25 nm의 막 두께의 Alq3 으로 전자 수송층(112)을 형성하고, 1 nm의 막 두께의 LiF로 전자 주입층(114)을 형성하고, 100 nm의 막 두께의 Al으로 음극(116)을 형성하였다.

작성된 유기 일렉트로루미네센스 소자에 대해서, 전압, 전류 효율 및 반감 수명을 평가하였다. 또한, 전류 효율은 10 mA/cm^2 에 있어서 값을 나타내고, 반감 수명은 초기 휘도 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 으로부터의 휘도 반감 시간을 나타낸다. 평가 결과를 표1에 나타낸다.

표 1

	전압(V)	전류 효율(cd/A)	반감수명(시간)
화합물 1	4.7	9.5	4,300
화합물 21	4.9	8.9	2,800
화합물 24	5.1	7.1	1,900
비교예화합물 1	7.7	5.8	1,500
비교예화합물 2	7.8	5.8	1,200

표 1로부터 명확한 바와 같이, 비교예 화합물 1에서는, 비교예 화합물 2에 비해 장수명이라 말할 수 있는 결과였다. 그리고, 본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료인 화합물 1, 화합물 21 및 화합물 24은, 비교예 화합물 1 및 비교예 화합물 2의 화합물에 비하여, 저전압으로 유기 일렉트로루미네센스 소자를 구동될 수 있었다. 또한, 전류 효율에 있어서는, 화합물 1, 화합물 21 및 화합물 24은, 비교예 화합물 1 및 비교예 화합물 2 보다도 높은 전류 효율을 실현하고, 반감 수명에 대해서도, 상당히 긴 수명을 나타낸다. 비교예 화합물 1이 비교예 화합물 2 보다도 장수명이었던 이유는 비교예 화합물 1은 축합고리인 나프탈렌을 갖짐으로써, 비교예 화합물 2 보다도 높은 전자 내성을 나타낸 것에 의한 것이다. 본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료인 화합물 1, 화합물 21 및 화합물 24에서는, 카르바졸 골격에 트리페닐렌 부위를 도입함으로써, 정공 수송성과 전자 내성이 향상되었기 때문인 것으로 추정된다. 특히, 화합물 1 및 화합물 21에서는, 정공수송성을 나타내는 카르바졸 부위를 2개 갖기 때문에, 화합물 1 및 화합물 21을 정공 수송 재료로서 사용한 유기 일렉트로루미네센스 소자는 양호한 전류 효율 및 긴 수명을 실현할 수 있었다고 추정된다.

[0092]

본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 카르바졸 골격에 트리페닐렌 부위를 도입함으로써, 정공 수송성과 전자 내성이 향상하고, 유기 일렉트로루미네센스 소자에 있어서 고효율, 장수명의 정공 수송층을 형성할 수 있다.

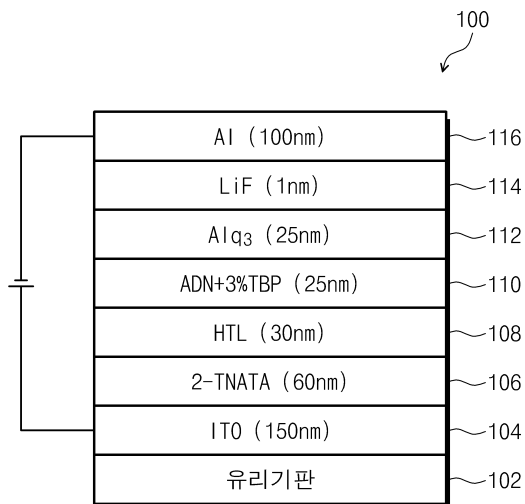
부호의 설명

[0093]

100 : 유기 EL 소자	102 : 기판
104 : 양극	106 : 정공 주입층
108 : 정공 수송층	110 : 발광층
112 : 전자 수송층	114 : 전자 주입층
116 : 음극	

도면

도면1



专利名称(译)	标题：有机电致发光器件材料和使用它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020150010580A	公开(公告)日	2015-01-28
申请号	KR1020140072988	申请日	2014-06-16
[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	ITO I HIROAKI 이토이히로아키		
发明人	이토이,히로아키		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/0072 H01L51/0054 C07C15/00 C07C13/00 H01L51/0058 C07D209/86 C07D401/04 C09B57/00 C09K11/06 H01L2251/308		
代理人(译)	KWON HYUK SOO SE JUN OH 宋月浩		
优先权	2013149507 2013-07-18 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种高效，长寿命的有机电致发光器件材料和使用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由下式(1)表示。[化学式1] 其中Ar是具有6个以上且30个以下碳原子的芳基，具有5个以上且30个以下碳原子的杂芳基，或具有1至15个碳原子的烷基且R₁至R₁₃各自独立地具有6个以上且30个以下的碳原子。芳基，具有5至30个碳原子的杂芳基，具有1至15个碳原子的烷基，卤素原子或氘原子，L₁是单键或具有4个或更多个碳原子的二价连接基团，并且a和b为0至3。

