



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0010333
(43) 공개일자 2016년01월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0062 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0099686
(22) 출원일자 2015년07월14일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020140090382 2014년07월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인
룸엔드하스전자재료코리아유한회사
충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)
(72) 발명자
양정은
경기도 수원시 팔달구 덕영대로697번길 48, 403동
1203호(화서동, 화서주공아파트)
이수현
경기도 수원시 장안구 수일로 205 105동 1102호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 10 항

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

(57) 요약

본 발명은 특정 구조의 화합물을 포함하는 전자전달재료 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명의 전자전달재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자는 낮은 구동전압, 높은 발광효율을 제공하고, 색좌표도 우수하여 효과적으로 청색 발광을 나타낼 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/5076 (2013.01)

H01L 2251/50 (2013.01)

H01L 2924/12044 (2013.01)

(72) 발명자

김치식

경기도 화성시 동탄반석로 71 쌍용예가 아파트
441-1201

조영준

경기도 성남시 분당구 판교로 393 이지더원아파트
204-701

최경훈

경기도 화성시 동탄중앙로 189 337동 801호

조상희

경기도 수원시 영통구 권선로 908번길 72 래미안영
통마크원 102동 401호

전정환

경기도 안양시 만안구 박달로 554 202호

나홍엽

서울특별시 영등포구 국회대로37길 22 금호어울림
아파트 103동 401호

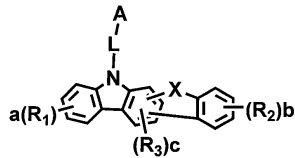
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 전자전달재료.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이고;

L은 단일 결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이며;

X는 O 또는 S이고;

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 모노- 또는 디-(C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된 모노- 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, 또는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노이거나; 인접한 치환체와 연결되어 치환 또는 비치환된 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 상기 형성된 치환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있으며;

R₃은 수소, 중수소, 할로겐, 시아노, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이거나; 인접한 치환체와 연결되어 치환 또는 비치환된 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 상기 형성된 치환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, a 또는 b가 2 이상인 경우 각각의 R₁ 또는 각각의 R₂는 동일하거나 상이할 수 있으며;

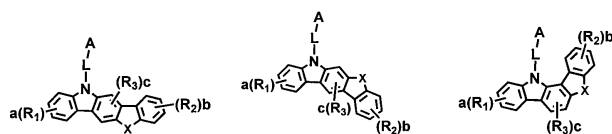
c는 1 내지 2의 정수이고, c가 2인 경우 각각의 R₃은 동일하거나 상이할 수 있고;

상기 헤테로아릴(렌)은 B, N, O, S, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

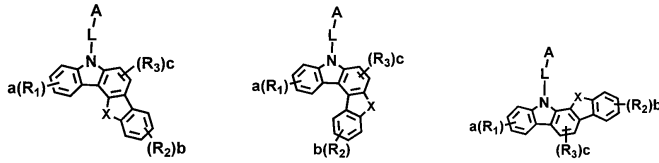
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2 내지 7 중 하나로 표시되는, 전자전달재료.

[화학식 2] [화학식 3] [화학식 4]



[화학식 5] [화학식 6] [화학식 7]



상기 화학식 2 내지 7에서,

A, L, R₁ 내지 R₃, a, b 및 c는 청구항 1에서 정의된 것과 같다.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 A, L, 및 R₁ 내지 R₃에서 치환 알킬, 치환 알콕시, 치환 시클로알킬, 치환 아릴(렌), 치환 헤테로아릴(렌), 치환 트리알킬실릴, 치환 트리아릴실릴, 치환 디알킬아릴실릴, 치환 알킬디아릴실릴, 치환 모노- 또는 디-아릴아미노, 치환 모노- 또는 디-알킬아미노, 치환 알킬아릴아미노, 치환 아르알킬, 및 치환 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 환의 치환체는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C1-C30)알킬티오, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)시클로알케닐, (3-7원)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴로 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, (C1-C30)알킬 또는 (3-30원)헤테로아릴로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴로 치환된 (C6-C30)아릴, 트리(C6-C30)아릴실릴로 치환된 (C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬 (C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 아미노, 모노- 또는 디-(C1-C30)알킬아미노, 모노- 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬카보닐, (C1-C30)알콕시카보닐, (C6-C30)아릴카보닐, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인, 전자전달재료.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 A는 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이고;

상기 L은 단일 결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴렌이며;

상기 X는 O 또는 S이고;

상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이며;

상기 R₃은 수소이고;

상기 a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 2의 정수이고;

상기 c는 1인, 전자전달재료.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 A는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴, (C1-C20)알킬 또는 (C6-C20)아릴로 치환되거나 비치환된 (5-20원)헤테로아릴로 치환된 (5-20원)헤테로아릴, (C6-C20)아릴로 치환된 (5-20원)헤테로아릴, (5-20원)헤테로아릴로 치환된 (C6-C20)아릴로 치환된 (5-20원)헤테로아릴, 트리(C1-C6)알킬실릴로 치환된 (C6-C20)아릴로 치환된 (5-20원)헤테로아릴, 트리(C6-C20)아릴실릴로 치환된 (C6-C20)아릴로 치환된 (5-20원)헤테로아릴 또는 (C1-C6)알킬(C6-C20)아릴로 치환된 (5-20원)헤테로아릴이고;

상기 L은 단일 결합, 비치환된 (C6-C20)아릴렌, 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴렌이며;

상기 X는 O 또는 S이고;

상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴, 또는 (C6-C20)아릴

로 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이며;

상기 R_3 은 수소이고;

상기 a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 2의 정수이고;

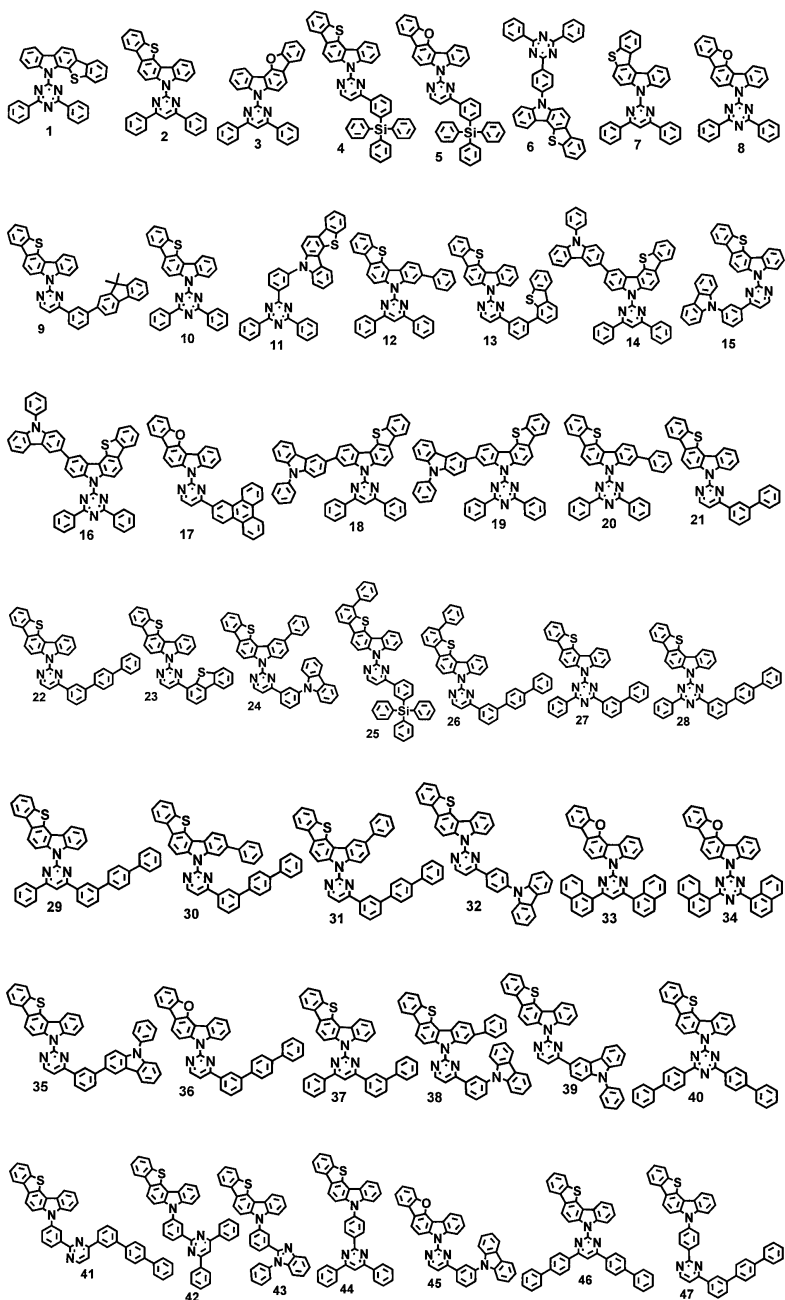
상기 c는 1인, 전자전달재료.

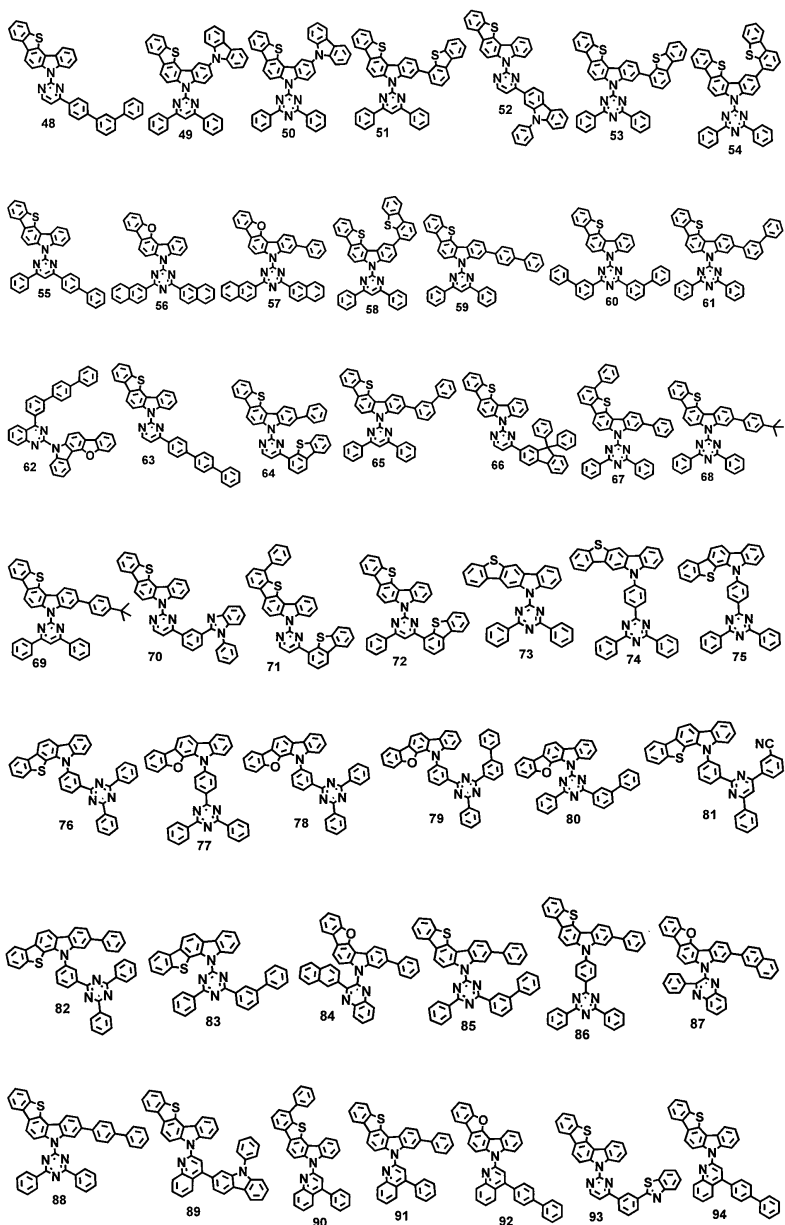
청구항 6

제1항에 있어서, 상기 A는 치환 또는 비치환된 피리딘, 치환 또는 비치환된 피리미딘, 치환 또는 비치환된 트리아진, 치환 또는 비치환된 피라진, 치환 또는 비치환된 퀴놀린, 치환 또는 비치환된 퀴나졸린, 치환 또는 비치환된 퀴녹살린, 치환 또는 비치환된 나프티리딘, 또는 치환 또는 비치환된 페난트롤린인, 전자전달재료.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물로부터 선택되는, 전자전달재료.





청구항 8

제1항의 전자전달재료를 포함하는 것인, 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제8항에 있어서, 환원성 도판트가 추가로 포함되는 것인, 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 환원성 도판트가, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리 토류 금속의 산화물, 알칼리 토류 금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기 착체, 알칼리 토류 금속의 유기 착체 및 희토류 금속의 유기 착체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 것인, 유기 전계 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자전달재료 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전계 발광 소자(electroluminescence device: EL device)는 자체 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있다. 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 다이아민과 알루미늄 착물을 이용하는 유기 전계 발광 소자를 처음으로 개발하였다[참조: Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

[0003] 유기 전계 발광 소자(organic electroluminescence device: OLED)는 유기 발광 재료에 전기를 가해 전기 에너지를 빛으로 바꾸는 소자로서, 통상 양극(애노드) 및 음극과 이들 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 유기 전계 발광 소자의 유기물층은 정공주입층, 정공전달층, 전자차단층, 발광층(호스트 및 도판트 재료 포함), 전자비퍼층, 정공차단층, 전자전달층, 전자주입층 등으로 이루어질 수 있으며, 유기물층에 사용되는 재료는 기능에 따라 정공주입재료, 정공전달재료, 전자차단재료, 발광재료, 전자비퍼재료, 정공차단재료, 전자전달재료, 전자주입재료 등으로 나뉜다. 이러한 유기 전계 발광 소자에서는 전압 인가에 의해 양극에서 정공이, 음극에서 전자가 발광층에 주입되고, 정공과 전자의 재결합에 의해 에너지가 높은 엑시톤이 형성된다. 이 에너지에 의해 발광 유기 화합물이 여기 상태로 되며, 발광 유기 화합물의 여기 상태가 기저 상태로 돌아가면서 에너지를 빛으로 방출하여 발광하게 된다.

[0004] 유기 전계 발광 소자의 발광 재료는 소자의 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인으로서, 발광 재료는 양자효율이 높고 전자와 정공의 이동도가 커야 하고, 형성된 발광 재료층은 균일하고 안정해야 한다. 이러한 발광 재료는 발광색에 따라 청색, 녹색 또는 적색 발광 재료로 나뉘고, 추가로 황색 또는 주황색 발광 재료도 있다. 또한, 발광 재료는 기능적인 측면에서 호스트 재료와 도판트 재료로 구분될 수 있다. 최근에 고효율 및 장수명의 유기 전계 발광 소자의 개발이 시급한 과제로 대두되고 있는데, 특히 중대형 OLED 패널에서 요구하고 있는 EL 특성 수준을 고려해 볼 때 기존의 발광 재료에 비해 매우 우수한 재료의 개발이 시급한 실정이다. 이를 위하여 고체 상태의 용매 및 에너지 전달자 역할을 하는 호스트 물질의 바람직한 특성은 순도가 높아야 하며, 진공 증착이 가능하도록 적당한 분자량을 가져야 한다. 또한 유리 전이온도와 열분해온도가 높아 열적 안정성을 확보해야 하며, 장수명화를 위해 높은 전기화학적 안정성이 요구되며, 무정형 박막을 형성하기 용이해야 하며, 인접한 다른 층의 재료들과는 접착력이 좋은 반면 층간 이동은 하지 않아야 한다.

[0005] 한편, 유기 전계 발광 소자에서 전자전달재료는 음극으로부터 전자를 발광층으로 원활히 전달하고 발광층에서 결합하지 못한 정공의 이동을 억제하여 발광층 내의 정공과 전자의 재결합 기회를 증가시키는 역할을 하는 것으로, 전자 친화성이 우수한 재료가 사용된다. 종래에는 Alq_3 와 같은 발광 기능을 가진 유기 금속 착체가 전자 이동 능력이 우수하여 전자전달재료로서 사용되었다. 그러나, Alq_3 은 다른 층으로 이동한다는 것이 문제가 되었고 청색 발광 소자에 사용되는 경우 색순도가 저하되는 문제점이 있었다. 따라서, 상기한 문제점이 없으면서도 전자 친화도가 높아 유기 전계 발광 소자에 사용되는 경우 빠른 전자 이동 특성을 보여 발광 소자가 높은 발광 효율을 나타낼 수 있는 새로운 전자전달재료가 요구되고 있다.

[0006] 한국 특허공개공보 제2010-0105099호는 카바졸에 벤조푸란 또는 벤조티오펜이 융합된 골격으로서, 질소 원자에 질소-함유 헤테로사이클이 결합되어 있는 화합물을 개시하고 있다. 그러나, 상기 문헌은 상기 화합물을 전자전달재료로 사용한 유기 전계 발광 소자를 구체적으로 개시하고 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국 특허공개공보 제2010-0105099호 (2010.09.29 공개)

발명의 내용

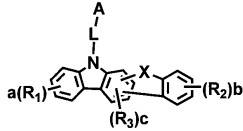
해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 고효율을 갖는 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있는 전자전달재료를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은 상기의 과제를 연구한 결과, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 전자전달재료가 상술한 목적을 달성함을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] 상기 화학식 1에서,

[0013] A는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이고;

[0014] L은 단일 결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이며;

[0015] X는 O 또는 S이고;

[0016] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 모노- 또는 디-(C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된 모노- 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, 또는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노이거나; 인접한 치환체와 연결되어 치환 또는 비치환된 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 상기 형성된 치환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있으며;

[0017] R₃은 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이거나; 인접한 치환체와 연결되어 치환 또는 비치환된 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 상기 형성된 치환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

[0018] a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, a 또는 b가 2 이상인 경우 각각의 R₁ 또는 각각의 R₂는 동일하거나 상이할 수 있으며;

[0019] c는 1 내지 2의 정수이고, c가 2인 경우 각각의 R₃은 동일하거나 상이할 수 있고;

[0020] 상기 헤테로아릴(렌)은 B, N, O, S, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 전자전달재료를 사용하면 고효율을 갖는 유기 전계 발광 소자가 제공되며, 이를 이용한 표시 장치 또는 조명 장치의 제조가 가능하다

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 양태에 따른 전자전달재료를 포함하는 전자전달층을 포함하는 유기 전계 발광 소자의 모식적인 단면도를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 양태에 따른 유기 전계 발광 소자의 층들 간 에너지 갭의 관계를 간략하게 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 양태에 따른 유기 전계 발광 소자와 종래기술의 유기 전계 발광 소자의, 휘도에 따른 전류 효율을 비교하여 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

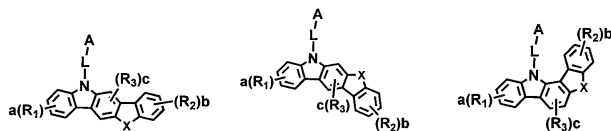
[0023] 이하에서 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 이는 설명을 위한 것으로 본 발명의 범위를 제한하는 방법으로 해석되어서는 안 된다.

[0024] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 대해 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0025] 본 발명에 기재되어 있는 "(C1-C30)알킬"은쇄를 구성하는 탄소수가 1 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알킬을 의미하고, 여기에서 탄소수가 1 내지 10개인 것이 바람직하고, 1 내지 6개인 것이 더 바람직하다. 상기 알킬의 구체적인 예로서, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸 등이 있다. 본원에서 "(C2-C30)알케닐"은쇄를 구성하는 탄소수가 2 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알케닐을 의미하고, 여기에서 탄소수가 2 내지 20개인 것이 바람직하고, 2 내지 10개인 것이 더 바람직하다. 상기 알케닐의 구체적인 예로서, 비닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 2-메틸부트-2-에닐 등이 있다. 본원에서 "(C2-C30)알키닐"은쇄를 구성하는 탄소수가 2 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알키닐을 의미하고, 여기에서 탄소수가 2 내지 20개인 것이 바람직하고, 2 내지 10개인 것이 더 바람직하다. 상기 알키닐의 예로서, 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐, 1-부티닐, 2-부티닐, 3-부티닐, 1-메틸펜트-2-이닐 등이 있다. 본원에서 "(C3-C30)시클로알킬"은 환 골격 탄소수가 3 내지 30개인 단일환 또는 다환 탄화수소를 의미하고, 여기에서 탄소수가 3 내지 20개인 것이 바람직하고, 3 내지 7개인 것이 더 바람직하다. 상기 시클로알킬의 예로서, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등이 있다. 본원에서 "(3-7원) 헤테로시클로알킬"은 환 골격 원자수가 3 내지 7개이고, B, N, O, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 O, S 및 N에서 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 시클로알킬을 의미하고, 예를 들어, 테트라하이드로푸란, 피롤리딘, 티올란, 테트라하이드로피란 등이 있다. 본원에서 "(C6-C30)아릴(렌)"은 환 골격 탄소수가 6 내지 30개인 방향족 탄화수소에서 유래된 단일환 또는 융합환계 라디칼을 의미하고, 여기에서 환 골격 탄소수가 6 내지 20개인 것이 바람직하고, 6 내지 15개인 것이 더 바람직하다. 상기 아릴의 예로서, 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 비나프틸, 페닐 나프틸, 나프틸페닐, 플루오레닐, 페닐플루오레닐, 벤조플루오레닐, 디벤조플루오레닐, 페난트레닐, 페닐페난트레닐, 안트라세닐, 인데닐, 트리페닐레닐, 피레닐, 테트라세닐, 페틸레닐, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란테닐 등이 있다. 본원에서 "(5-30원) 헤테로아릴(렌)"은 환 골격 원자수가 5 내지 30개이고, B, N, O, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 아릴기를 의미한다. 헤테로원자수는 바람직하게는 1 내지 4개이고, 단일 환계이거나 하나 이상의 벤젠환과 축합된 융합환계일 수 있으며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본원에서 상기 헤테로아릴(렌)은 하나 이상의 헤테로아릴 또는 아릴기가 단일 결합에 의해 헤테로아릴기와 연결된 형태도 포함한다. 상기 헤테로아릴의 예로서, 푸릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 푸라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단일 환계 헤테로아릴, 벤조푸란일, 벤조티오펜일, 이소벤조푸란일, 디벤조푸란일, 디벤조티오펜일, 벤조나프토티오펜일, 벤즈이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤즈이소티아졸릴, 벤즈이속사졸릴, 벤즈옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페녹사진일, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 융합 환계 헤테로아릴 등이 있다. 본원에서 "할로겐"은 F, Cl, Br 및 I 원자를 포함한다.

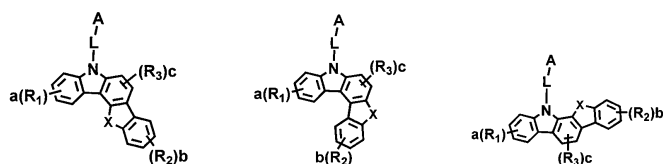
[0026] 본 발명에서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2 내지 7로 표시될 수 있다.

[0027] [화학식 2] [화학식 3] [화학식 4]



[0028]

[0029] [화학식 5] [화학식 6] [화학식 7]



[0030]

- [0031] 상기 화학식 2 내지 7에서, A, L, R₁ 내지 R₃, a, b 및 c는 화학식 1에서의 정의와 동일하다.
- [0032] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 "치환 또는 비치환"이라는 기재에서 "치환"은 어떤 작용기에서 수소 원자가 다른 원자 또는 다른 작용기(즉, 치환체)로 대체되는 것을 뜻한다. 본 발명의 상기 A, L, 및 R₁ 내지 R₃에서 치환 알킬, 치환 알콕시, 치환 시클로알킬, 치환 아릴(렌), 치환 헤테로아릴(렌), 치환 트리알킬실릴, 치환 트리아릴실릴, 치환 디알킬아릴실릴, 치환 알킬디아릴실릴, 치환 모노- 또는 디-아릴아미노, 치환 모노- 또는 디-알킬아미노, 치환 알킬아릴아미노, 치환 아르알킬, 및 치환 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 환의 치환체는 각각 독립적으로 중수소, 할로겐, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C1-C30)알킬티오, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)시클로알케닐, (3-7원)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴로 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, (C1-C30)알킬 또는 (3-30원)헤테로아릴로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴로 치환된 (C6-C30)아릴, 트리(C6-C30)아릴실릴로 치환된 (C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 아미노, 모노- 또는 디-(C1-C30)알킬아미노, 모노- 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬카보닐, (C1-C30)알콕시카보닐, (C6-C30)아릴카보닐, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 의미하고, 각각 독립적으로 (5-20원)헤테로아릴, (C1-C20)알킬로 치환된 (5-20원)헤테로아릴, (C6-C20)아릴로 치환된 (5-20원)헤테로아릴, (C6-C20)아릴, (C1-C20)알킬로 치환된 (C6-C20)아릴, (5-20원)헤테로아릴로 치환된 (C6-C20)아릴, 트리(C1-C6)알킬실릴로 치환된 (C6-C20)아릴, 트리(C6-C20)아릴실릴로 치환된 (C6-C20)아릴 및 (C1-C6)알킬(C6-C20)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하다.
- [0033] 상기 화학식 1에서, A는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이고, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이며, 더욱 바람직하게는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴, (C1-C20)알킬 또는 (C6-C20)아릴로 치환되거나 비치환된 (5-20원)헤테로아릴로 치환된 (5-20원)헤테로아릴, (C6-C20)아릴로 치환된 (5-20원)헤테로아릴, (5-20원)헤테로아릴로 치환된 (C6-C20)아릴로 치환된 (5-20원)헤테로아릴, 트리(C1-C6)알킬실릴로 치환된 (C6-C20)아릴로 치환된 (5-20원)헤테로아릴, 트리(C6-C20)아릴실릴로 치환된 (C6-C20)아릴로 치환된 (5-20원)헤테로아릴 또는 (C1-C6)알킬(C6-C20)아릴로 치환된 (5-20원)헤테로아릴이다.
- [0034] 상기 A의 정의에서 (5-30원)헤테로아릴은 질소 함유 헤테로아릴인 것이 바람직하다. 구체적으로 A는 치환 또는 비치환된 피리딘, 치환 또는 비치환된 피리미딘, 치환 또는 비치환된 트리아진, 치환 또는 비치환된 피라진, 치환 또는 비치환된 퀴놀린, 치환 또는 비치환된 퀴나졸린, 치환 또는 비치환된 퀴녹살린, 치환 또는 비치환된 나프티리딘, 또는 치환 또는 비치환된 페난트롤린일 수 있다. 구체적으로, A에서 치환 헤테로아릴의 치환기는 페닐; 비페닐; 테페닐; 나프틸; 페난트레닐; 트리페닐실릴; 트리페닐실릴로 치환된 페닐, 비페닐 또는 나프틸; (C1-C4)알킬 또는 페닐로 치환 또는 비치환된 플루오레닐; (C1-C4)알킬 또는 페닐로 치환 또는 비치환된 플루오렌으로 치환된 페닐, 비페닐 또는 나프틸; (C1-C4)알킬로 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜일; (C1-C4)알킬로 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜으로 치환된 페닐, 비페닐 또는 나프틸; (C1-C4)알킬로 치환 또는 비치환된 디벤조푸란일; (C1-C4)알킬로 치환 또는 비치환된 디벤조푸란일로 치환된 페닐, 비페닐 또는 나프틸; 페닐로 치환 또는 비치환된 카바졸; 카바졸로 치환된 페닐, 비페닐 또는 나프틸; (C1-C4)알킬로 치환 또는 비치환된 벤조티아졸; 또는 (C1-C4)알킬로 치환 또는 비치환된 벤조티아졸로 치환된 페닐, 비페닐 또는 나프틸일 수 있다.
- [0035] 상기 L은 단일 결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이고, 바람직하게는 단일 결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴렌이며, 더욱 바람직하게는 단일 결합, 비치환된 (C6-C20)아릴렌, 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴렌이고, 더욱 바람직하게는 단일 결합 또는 비치환된 (C6-C12)아릴렌이다. 구체적으로, L은 단일 결합, 페닐렌, 비페닐렌, 또는 나프틸렌일 수 있다.
- [0036] 상기 X는 0 또는 S이다.
- [0037] 상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬실릴, 치환

또는 비치환된 (C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴아미노, 또는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노이거나, 인접한 치환체와 연결되어 치환 또는 비치환된 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고; 바람직하게는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이며; 더욱 바람직하게는 각각 독립적으로 수소, (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴, 또는 (C6-C20)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이다. 구체적으로, 상기 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소; (C1-C4)알킬로 치환 또는 비치환된 페닐; (C1-C4)알킬로 치환 또는 비치환된 비페닐; (C1-C4)알킬로 치환 또는 비치환된 터페닐; (C1-C4)알킬로 치환 또는 비치환된 나프틸; (C1-C4)알킬로 치환 또는 비치환된 페난트레닐; (C1-C4)알킬로 치환 또는 비치환된 플루오레닐; (C1-C4)알킬 또는 페닐로 치환 또는 비치환된 카바졸; (C1-C4)알킬 또는 페닐로 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜일; 또는 (C1-C4)알킬 또는 페닐로 치환 또는 비치환된 디벤조푸란일일 수 있다.

[0038] 상기 R_3 은 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이거나, 인접한 치환체와 연결되어 치환 또는 비치환된 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고; 바람직하게는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이다. 구체적으로는, 상기 R_3 은 수소이다.

[0039] 상기 a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 2의 정수이며, a 또는 b가 2 이상인 경우 각각의 R_1 및 각각의 R_2 는 동일하거나 상이할 수 있다.

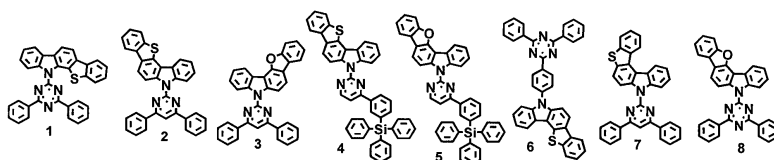
[0040] 상기 c는 1 내지 2의 정수이고, 바람직하게는 1이다.

[0041] 상기 헤테로아릴(렌)은 B, N, O, S, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 N, O 및 S에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

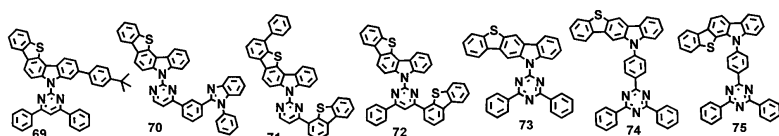
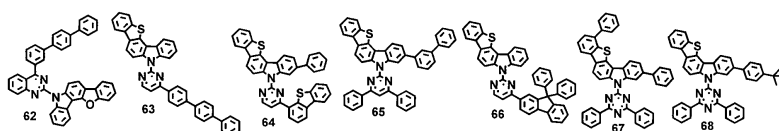
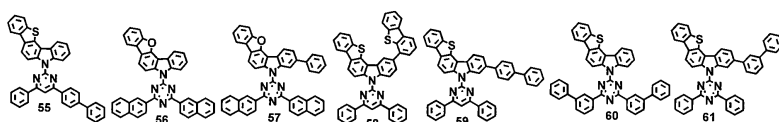
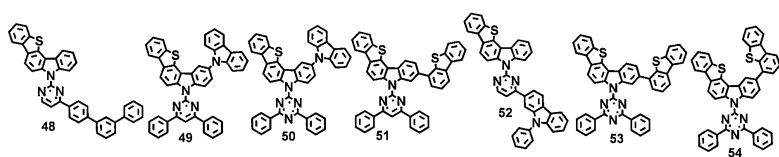
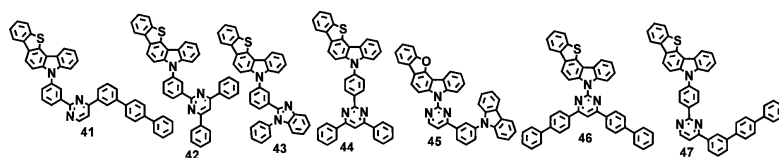
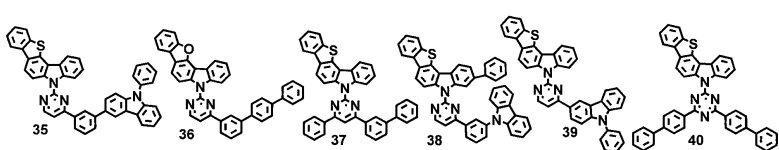
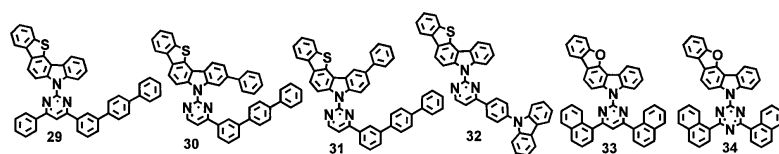
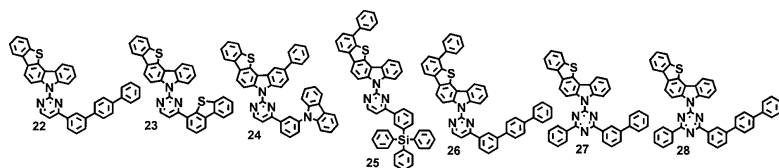
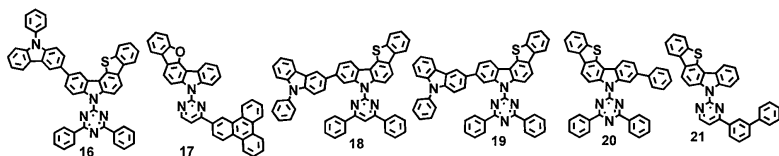
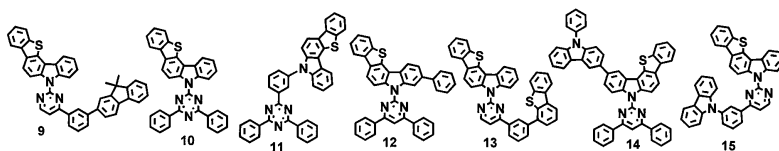
[0042] 본원 발명의 일 양태에 따르면, 상기 화학식 1에서, A는 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이고; L은 단일 결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴렌이며; X는 S 또는 O이고; R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이며; R_3 은 수소이고; a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 2의 정수이고; c는 1이다.

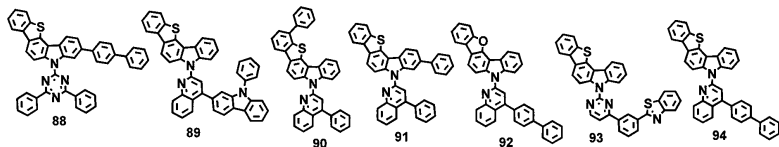
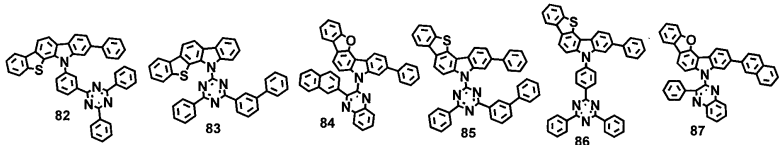
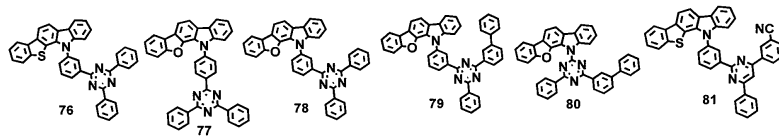
[0043] 본원 발명의 다른 일 양태에 따르면, 상기 화학식 1에서, A는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴, (C1-C20)알킬 또는 (C6-C20)아릴로 치환되거나 비치환된 (5-20원)헤테로아릴로 치환된 (5-20원)헤테로아릴, (C6-C20)아릴로 치환된 (5-20원)헤테로아릴, (5-20원)헤테로아릴로 치환된 (C6-C20)아릴로 치환된 (5-20원)헤테로아릴, 트리(C1-C6)알킬실릴로 치환된 (C6-C20)아릴로 치환된 (5-20원)헤테로아릴, 트리(C6-C20)아릴실릴로 치환된 (C6-C20)아릴로 치환된 (5-20원)헤테로아릴 또는 (C1-C6)알킬(C6-C20)아릴로 치환된 (5-20원)헤테로아릴이고; L은 단일 결합, 비치환된 (C6-C20)아릴렌, 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴렌이며; X는 S 또는 O이고; R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴, 또는 (C6-C20)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이며; R_3 은 수소이고; a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 2의 정수이고; c는 1이다.

[0044] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.



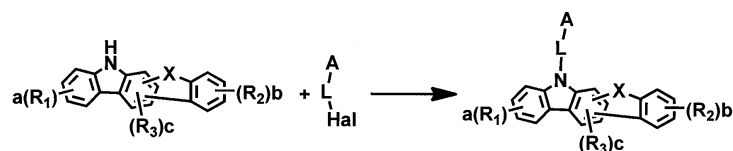
[0045]





본 발명에 따르는 전자전달재료에 포함되는 화학식 1의 화합물은 당업자에게 공지된 합성 방법으로 제조할 수 있으며, 예를 들면 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 제조할 수 있다.

[반응식 1]



상기 반응식 1에서 A, L, X, R₁ 내지 R₃, a, b 및 c는 화학식 1에서의 정의와 동일하고, Hal은 할로젠이다.

본 발명은 화학식 1의 화합물을 포함하는 전자전달재료 및 이 전자전달재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 상기 전자전달재료는 화학식 1의 화합물 단독으로 이루어지거나, 또는 전자전달재료에 포함되는 통상의 물질들을 추가로 포함하는 전자전달층용 혼합물 또는 조성물일 수도 있다.

본 발명은 다른 일 양태로서 본 발명의 상기 전자전달재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

상기 유기 전계 발광 소자는 환원성 도판트를 추가로 포함할 수 있다. 상기 환원성 도판트는 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리 토류 금속의 산화물, 알칼리 토류 금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기 착체, 알칼리 토류 금속의 유기 착체 및 희토류 금속의 유기 착체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 것일 수 있다. 상기 환원성 도판트의 구체적인 예로는, 리튬 퀴놀레이트, 나트륨 퀴놀레이트, 세슘 퀴놀레이트, 칼륨 퀴놀레이트, LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO, BaF₂가 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 유기 전계 발광 소자에서 상기 환원성 도판트는 상기 전자 전달 재료와의 조합물로서 포함될 수도 있고, 상기 전자전달재료와는 별개의 층을 형성할 수도 있다.

본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 양극; 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기층을 포함한다. 상기 유기층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 호스트와 도판트를 함유할 수 있다. 상기 발광층의 의미는 발광이 이루어지는 층으로서 단일층일 수 있으며, 또한 2개 이상의 층이 적층된 복수의 층일 수 있다. 상기 발광층의 호스트 화합물에 대한 도판트 화합물의 도핑농도가 20중량% 미만인 것이 바람직하다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자는 유기물층에 아릴아민계 화합물 및 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 추가로 포함할 수도 있다.

또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층은 1족, 2족, 4주기 전이금속, 5주기 전이금속, 란타네이드금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속, 또는 이러한 금속을 포함하는 하나 이상의 착체화합물을 추가로 포함할 수도 있다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽 내측표면에, 칼코제나이드

(chalcogenide)층, 할로겐화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 하나 이상의 층(이하, 이들을 "표면층"이라고 지칭함)을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 양극 표면에 규소 및 알루미늄의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광 매체층 측의 음극 표면에 할로겐화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 상기 표면층에 의해 유기 전계 발광 소자의 구동 안정화를 얻을 수 있다. 상기 칼코제나이드의 바람직한 예로는 $\text{SiO}_x (1 \leq x \leq 2)$, $\text{AlO}_x (1 \leq x \leq 1.5)$, SiON , SiAlON 등이 있고, 할로겐화 금속의 바람직한 예로는 LiF , MgF_2 , CaF_2 , 불화 회토류 금속 등이 있으며, 금속 산화물의 바람직한 예로는 Cs_2O , Li_2O , MgO , SrO , BaO , CaO 등이 있다.

[0070] 양극과 발광층 사이에 정공주입층, 정공전달층 또는 전자차단층 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다. 정공주입층은 양극에서 정공전달층 또는 전자차단층으로의 정공주입 장벽(또는 정공주입 전압)을 낮출 목적으로 복수의 층이 사용될 수 있으며, 각 층은 2개의 화합물이 동시에 사용될 수 있다. 정공전달층 또는 전자차단층도 복수의 층이 사용될 수 있다.

[0071] 발광층과 음극 사이에 전자버퍼층, 정공차단층, 전자전달층 또는 전자주입층 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다. 전자버퍼층은 전자주입을 조절하고 발광층과 전자주입층 사이의 계면 특성을 향상시킬 목적으로 복수의 층이 사용될 수 있으며, 각 층은 2개의 화합물이 동시에 사용될 수 있다. 정공차단층 또는 전자전달층도 복수의 층이 사용될 수 있고, 각 층에 복수의 화합물이 사용될 수 있다.

[0072] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽 표면에 전자전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역, 또는 정공전달 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식에 의해 전자전달 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이해진다. 또한, 이러한 방식에 의해 정공 전달 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 전달하기 용이해진다. 여기서, 전자전달 화합물은 본 발명의 전자 전달 재료에 사용되는 화학식 1의 화합물 이외의 통상의 전자전달 화합물일 수 있다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 루이스산 및 억셉터(acceptor) 화합물을 들 수 있고, 바람직한 환원성 도판트로는 전술한 것들을 들 수 있다. 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진, 백색 발광을 하는 유기 전계 발광소자를 제조할 수 있다.

[0073] 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 각층의 형성은 진공증착, 스퍼터링, 플라즈마, 이온플레이팅 등의 건식 성막법이나, 스프인코팅, 침지 코팅(dip coating), 플로우코팅 등의 습식 성막법 중 어느 하나의 방법을 적용할 수 있다.

[0074] 습식 성막법의 경우, 각층을 형성하는 재료를 에탄올, 클로로포름, 테트라하이드로푸란, 디옥산 등의 적절한 용매에 용해 또는 분산시켜 박막을 형성하는데, 그 용매는 각 층을 형성하는 재료가 용해 또는 분산될 수 있고, 성막성에 문제가 없는 것이라면 어느 것이어도 된다.

[0075] 이하, 도 1을 참조하여 유기 전계 발광 소자의 구성에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0076] 도 1은 본 발명의 일 양태에 따른 전자전달재료를 포함하는 전자전달층을 포함하는 유기 전계 발광 소자의 모식적인 단면도를 도시한 것이다.

[0077] 도 1을 참조하면, 유기 발광 소자(100)는 제1 전극(110), 상기 제1 전극(110) 상에 형성된 유기층(120) 및 상기 제1 전극(110)과 대향하며 상기 유기층(120) 상에 형성된 제2 전극(130)을 포함한다.

[0078] 상기 제1 전극(110)은 양극일 수 있고, 상기 제2 전극(130)은 음극일 수 있다.

[0079] 상기 유기층(120)은 정공주입층(122), 상기 정공주입층(122) 상에 형성된 정공전달층(123), 상기 정공전달층(123) 상에 형성된 발광층(125), 상기 발광층(125) 상에 형성된 전자 전달 대역(128)을 포함하고, 상기 전자 전달 대역(128)은 상기 발광층(125) 상에 형성된 전자전달층(126) 및 상기 전자전달층(126) 상에 형성된 전자주입층(127)을 포함한다. 상기 정공주입층(122), 정공전달층(123), 발광층(125), 전자전달층(126) 및 전자주입층(127)의 각각은 단일층으로 하거나 2층 이상의 층으로 할 수 있다.

[0080] 상기 발광층(125)은 호스트 화합물 및 도판트 화합물을 사용하여 형성할 수 있다. 상기 호스트 화합물 및 도판트 화합물은 특별히 제한되지 않으며, 공지의 화합물 중에서 적절히 선택하여 사용하면 된다.

[0081] 상기 전자 전달 대역(128)은 본 발명의 전자전달재료를 포함한다. 또한, 도 1에서 상기 전자 전달 대역(128)은 전자전달층(126)과 전자주입층(127)을 포함하고 있으나, 전자전달층만 단독으로 포함하여도 된다. 본 발명의 전

자전달재료는 상기 전자 전달 대역의 전자전달층에 포함되는 것이 바람직하다.

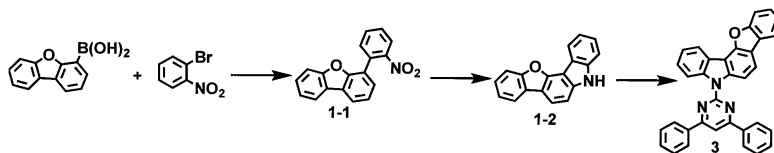
[0082] 상기 도 1의 유기 전계 발광 소자는 본원의 내용이 당업자에게 충분히 전달될 수 있도록 제공되는 일 구현예일 뿐, 본 발명이 해당 구현예에 한정되어서는 아니되며, 다른 형태로 구체화될 수 있다. 예를 들어, 상기 도 1의 유기 전계 발광 소자에서 발광층과 전자 전달 대역을 제외한, 정공주입층과 같은 일 임의 구성 요소가 생략될 수 있다. 또한, 일 임의 구성 요소가 추가될 수 있다. 상기 추가될 수 있는 일 구성 요소의 예로는 전술한 전자 버퍼층을 들 수 있다.

[0083] 도 2는 본 발명의 일 양태에 따른 유기 전계 발광 소자의 층들 간 에너지 갭의 관계를 간략하게 도시한 것이다.

[0084] 도 2에서, 정공전달층, 발광층, 및 전자전달층은 순차적으로 적층되어 있으며, 음극으로부터 주입된 전자가 전자전달층을 통해 발광층으로 주입된다. 전자전달층의 LUMO 에너지 값은 발광층의 호스트 화합물과 도판트 화합물의 LUMO 에너지 값보다 크다. 또한, 도 2에 도시한 바와 같이, 발광층과 전자전달층 사이에 에너지 장벽이 크더라도, 본 발명에 따른 전자 전달 재료를 사용하면 빠른 전자 전류 특성에 따라 저전압 구동, 높은 효율을 가지는 유기 전계 발광 소자가 제공된다.

[0085] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전자전달재료를 포함하는 소자의 발광특성을 설명한다.

[실시예 1] 화합물 3의 제조



[0087]

화합물 1-1의 제조

[0088] 1-브로모-2-나이트로벤젠 39g(0.19mol), 디벤조[b,d]퓨란-4-일보론산45g(0.21mol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(O) (Pd(PPh₃)₄) 11.1g(0.0096mol), 2M K₂CO₃ 수용액 290mL, 에탄올(EtOH) 290mL 및 톨루엔 580mL를 혼합한 후 120℃로 가열시키면서 4시간 동안 교반하였다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 에틸 아세테이트(EA)로 추출한 뒤 유기층을 무수 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-1(47g, 85%)을 얻었다.

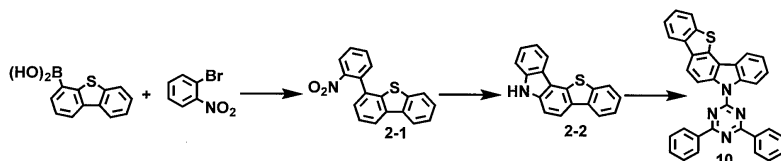
화합물 1-2의 제조

[0090] 화합물 1-1, 47g(0.16mol), 트리에틸포스파이트 600mL 및 1,2-디클로로벤젠 300mL를 혼합한 후 150℃로 가열하여 12시간 동안 교반하였다. 반응이 끝나면 증류(distillation) 장치를 이용해서 미반응 트리에틸포스파이트와 1,2-디클로로벤젠을 제거한 후, 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 무수 MgSO₄로 건조시켰다. 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-2(39g, 81%)를 얻었다.

화합물 3의 제조

[0091] NaH(1.9mg, 42.1mmol)을 디메틸포름아미드(DMF)에 녹여 교반시켰다. 화합물1-2(7g, 27.2mmol)를 디메틸포름아미드(DMF)에 녹인 후, 교반시키는 NaH 용액에 첨가하여 1시간 동안 교반하였다. 2-클로로-4,6-디페닐피리미딘(8.7g, 32.6mmol)을 DMF에 녹인 후 교반시키고 1시간 동안 교반시킨 반응물을 첨가하고 실온에서 24시간 동안 교반시켰다. 반응이 끝나면 생성된 고체를 거른 후, 에틸 아세테이트로 씻어주고 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물 3(3.5g, 25%)을 얻었다.

[실시예 2] 화합물 10의 제조



화합물 2-1의 제조

디벤조[b,d]티오펜-4-일보론산 10g(43.84mmol)을 사용하여 화합물 1-1의 제조방법과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 2-1(10g, 32.74mmol, 74.68%)을 얻었다.

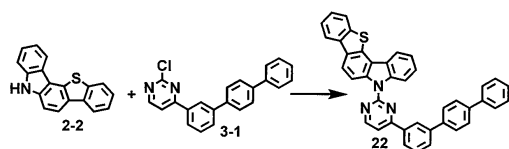
화합물 2-2의 제조

화합물 2-1(10g, 32.74mmol)을 사용하여 화합물 1-2의 제조방법과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 2-2(7g, 25.60mmol, 78.19%)를 얻었다.

화합물 10의 제조

화합물 2-2(7g, 25.6mmol)와 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(8.7g, 32.6mmol)을 사용하여 화합물 3의 제조방법과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 10(5.6g, 40%)을 얻었다.

[실시예 3] 화합물 22의 제조



화합물 2-2(7g, 25.6mmol)와 화합물 3-1(8.2g, 32.6mmol)을 사용하여 화합물 3의 제조방법과 동일한 방법으로 제조하여 목적 화합물 22(5.3g, 49%)를 얻었다.

상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 화합물과 동일한 방식으로 화합물 1 내지 72를 합성하였다. 이중 대표적인 화합물의 구체적인 물성 데이터를 하기 표 1에 나타냈다.

[0106]

[표 1]

화합물	수율(%)	녹는점(° C)	UV(nm)	PL(nm)	MS/EIMS (Found)
3	25	260	358	471	488.5
4	30	259	336	463	686.9
6	26	350	356	429	581.7
7	46	225	338	482	504.3
8	78	312	344	385	489.5
9	67	249	324	458	610.7
10	40	324	352	482	505.7
11	45	255	334	451	581.7
12	89	275	320	456	580.7
13	72	267	334	459	610.7
15	46	270	344	471	593.7
18	42	288	370	475	745.9
19	28	323	N/A	N/A	746.8
20	39	320	325	516	581.7
21	38	198	317	461	504.6
22	49	274	322	491	580.7
24	49	284	368	474	669.8
25	23	270	324	456	763
26	26	245	300	460	656.8
27	52	241	294	464	581.7
28	42	328	343	481	656.8
29	32	294	296	467	655.2
31	34	294	N/A	N/A	656.8
32	60	280	294	468	593.7
34	46	324	324	495	589.7
35	82	250	356	448	669.8
38	30	293	344	469	669.8
39	23	238	362	429	593.7
40	44	357	322	460	655.8
44	48	278	344	395	580.7
47	48	221	334	396	656.8
49	16	347	324	525	669.9
50	34	410	258	324	670.8
51	36	300	258	487	686.9
52	57	261	344	431	593.7
55	23	300	336	458	580.7
64	24	275	344	467	610.8
67	50	305	350	502	656.8
68	66	305	306	407	637.8
69	22	238	304	465	636.8
70	27	274	308	463	620.7

[0107]

[0108]

[비교예 1] 본 발명에 따르지 않는 청색 발광 유기 전계 발광 소자의 제작

[0109]

본 발명에 따르지 않는 유기 전자전달재료용 화합물을 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(지오마텍사 제조) 기판 상의 투명 전극 ITO 박막(10Ω/□)을 아세톤, 에탄올 및 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기판 홀더에 ITO기판을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 N⁴,N^{4'}-디페닐-N⁴,N^{4'}-비스(9-페닐-9H-카바졸-3-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(화합물 HI-1)을 넣고 챔버 내의 진공도가 10⁻⁶ torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기판 위에 60nm 두께의 정공주입층 1을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 1,4,5,8,9,12-헥사아자트리페닐렌-헥사카르보니트릴(화합물 HI-2)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공주입층 1위에 5nm 두께의 정공주입층 2를 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민(화합물 HT-1)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공주입층 2 위에 20nm 두께의 정공전달층 1을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N,N-디([1,1'-비페닐]-4-일)-4'-(9H-카바졸-9-일)-[1,1'-비페닐]-4-아

민(화합물 HT-2)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공전달층 1 위에 5nm 두께의 정공전달층 2를 증착하였다. 정공주입층과 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 화합물 BH-1을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 BD-1을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 호스트와 도판트의 합계량에 대해 도판트를 2중량%의 양으로 도핑함으로써 상기 정공전달층 위에 20nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자 전달 재료로서 한쪽 셀에 화합물 ETL-1을 넣고 증발시켜 33nm 두께의 전자전달층을 증착하였다. 이어서 전자주입층으로 리튬 퀴놀레이트를 4nm두께로 증착한 후, 다른 진공 증착장비를 이용하여 Al 음극을 80nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다. 재료 별로 각 화합물은 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다.

[0110] 이상과 같이 제작된 유기 전계 발광 소자의 휘도에 따른 전류 효율을 도 3에 그래프로 나타내었다. 또한, 비교예 1의 유기 전계 발광 소자의 1,000nits 휘도 기준의 구동전압, 발광효율, 및 CIE 색좌표 결과를 하기 [표 2]에 나타내었다.

[0111] [소자 실시예 1 내지 12] 본 발명에 따른 청색 발광 유기 전계 발광 소자의 제작

[0112] 소자 실시예 1 내지 12에서는, 전자 전달 재료를 하기 [표 2]에 나타낸 바와 같이 변경한 것 외에는 비교예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하고 평가하였다. 각 소자 실시예 1 내지 12의 유기 전계 발광 소자의 평가 결과를 하기 [표 2]에 나타내었다. 또한, 소자 실시예 1에서 제작된 유기 전계 발광 소자의 휘도에 따른 전류 효율을 도 3에 그래프로 나타내었다.

[0113] [비교예 2] 본 발명에 따르지 않는 청색 발광 유기 전계 발광 소자의 제작

[0114] 전자 전달 재료로서 화합물 ETL-2를 사용한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방식으로 OLED 소자를 제작하고 평가하였다. 비교예 2의 유기 전계 발광 소자 평가 결과를 하기 [표 2]에 나타내었다.

[0115] [표 2]

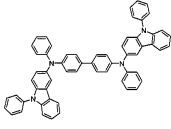
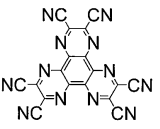
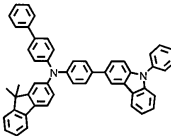
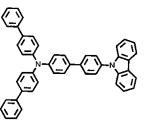
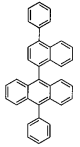
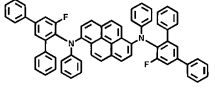
	전자 전달 재료	구동전압 (V)	발광효율 (cd/A)	색좌표 (x)	색좌표 (y)	LUMO (eV)	HOMO (eV)
비교예 1	ETL-1	5.0	5.4	0.141	0.142	1.81	5.12
비교예 2	ETL-2	5.4	5.5	0.138	0.101	1.96	5.37
소자 실시예1	ETL-3 (화합물 77)	4.2	7.3	0.138	0.103	1.92	5.40
소자 실시예2	ETL-4 (화합물 78)	4.2	7.5	0.138	0.107	1.92	5.35
소자 실시예3	ETL-5 (화합물 79)	4.3	7.3	0.138	0.105	1.93	5.35
소자 실시예4	ETL-6 (화합물 80)	5.0	6.6	0.138	0.103	1.90	5.60
소자 실시예5	ETL-7 (화합물 76)	4.4	6.7	0.138	0.109	1.98	5.30
소자 실시예6	ETL-8 (화합물 75)	4.5	6.3	0.138	0.108	1.99	5.30
소자 실시예7	ETL-9 (화합물 73)	4.6	5.7	0.138	0.106	1.95	5.50
소자 실시예8	ETL-10 (화합물 10)	4.4	6.9	0.138	0.105	1.97	5.59
소자 실시예9	ETL-11 (화합물 33)	4.7	6.3	0.138	0.111	1.82	5.34
소자 실시예10	ETL-12 (화합물 56)	4.4	6.4	0.138	0.115	2.06	5.54
소자 실시예11	ETL-13 (화합물 66)	4.9	7.4	0.138	0.112	1.86	5.37
소자 실시예12	ETL-14 (화합물 93)	5.0	6.2	0.138	0.106	1.97	5.45

[0116] 상기 [표 2]로부터, 소자 실시예 1 내지 소자 실시예 12는 본 발명의 전자 전달층의 빠른 전자 전류 특성으로 인해, 비교예 1 및 비교예 2와 대비했을 때, 높은 효율을 보였다. 또한, 도 3으로부터, 비교예 1의 유기 전계 발광 소자에 비해, 소자 실시예 1의 유기 전계 발광 소자는 전체 휘도 영역에서 높은 전류 효율을 보이는 것을 알 수 있다. 비교예 2와 소자 실시예 2를 비교하였을 때, 비교예 2의 전자전달재료에 사용된 화합물은 카바졸과

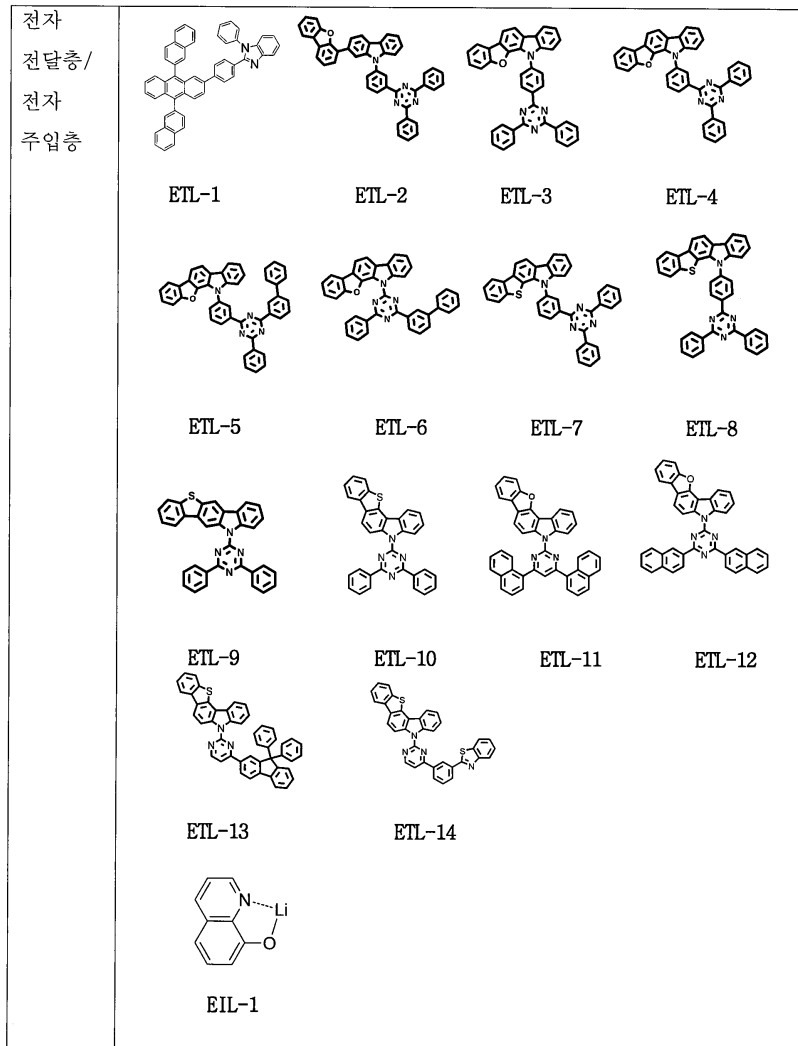
벤조푸란 고리가 직접 결합으로 연결되어 있는 반면, 소자 실시예 2의 전자전달재료에 사용된 화합물은 카바졸에 벤조푸란 고리가 바로 융합되어 있어, 비교예 2의 전자전달재료 화합물이 이면각(dihedral angle)이 상대적으로 더 크다. 따라서, 소자 실시예 2에 비하여 비교예 2에서 전자 주입이 원활하지 않아 높은 구동전압과 낮은 발광효율 특성을 보인 것으로 생각된다.

[0118]

[표 3] 비교예 및 소자 실시예에서 사용된 화합물

정공 주입층/ 정공 전달층	 HI-1	 HI-2
	 HT-1	 HT-2
발광층	 BH-1	 BD-1

[0119]



<본 발명의 화합물을 포함하는 전자전달재료의 특성>

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 벤조푸란 또는 벤조티오펜이 카바졸 유도체와 융합되어 벤조프로카바졸 또는 벤조티에노카바졸을 형성한다.

해당 구조는 카바졸과 벤조티오펜 또는 벤조푸란 고리들이 융합되어 강직한(rigid) 구조를 가지므로써, 이면각이 0° 에 가까운 특성을 보인다. 이에 따라, 해당 bulky한 그룹이 분자간 π -오비탈의 겹침(overlap)이 커져 상호 분자간 전하 전달(intermolecular transition)이 용이해지고, 이러한 분자간 π - π 겹침(stacking)이 강화되면 평판(coplanar) 구조를 통해 빠른 전자 전류 특성을 구현할 수 있는 것으로 생각된다. 이와 반대로, 비교예에서는 카바졸과 벤조티오펜 또는 벤조푸란 고리들이 직접 결합으로 연결되었기 때문에, 그 사이의 이면각이 약 36° 의 편차를 보여 상대적으로 무질서하게 분자배열(random molecular orientation)이 되어 전자 전류 특성이 저하되고 효율이 저하되는 문제점을 나타내는 것으로 생각된다. 따라서, 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 전자 전달 재료는 유기 전계 발광 소자의 저전압 구동과 효율에 크게 기여할 수 있다.

[표 2]의 상기 데이터는 전자전달층 전자친화도(Ab)가 호스트 전자친화도(Ah, LUMO=1.6eV) 보다 큰 조건에서 측정된 것이며, 본원 발명에 따른 소자 실시예의 전자전달층의 전자친화도는 비교예 1에 비해 큰 값을 갖는다. 본래 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 및 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 값은 음수의 값을 가지나, 본원 발명에서 LUMO 에너지 값(A) 및 HOMO 에너지 값은 편의상 그 절대값으로 나타낸다. 또한, LUMO 에너지 값의 크기를 비교함에 있어서도 그 절대값을 기준으로 비교한다. 본원에서 LUMO 에너지 값 및 HOMO 에너지 값은 밀도 함수 이론(Density Functional Theory, DFT) 계산에 의한 값이다.

상기 전자전달층 및 전자주입층 각각은 2 이상의 층으로 구성될 수 있다. 상기 전자전달층의 LUMO 에너지 값은 상기 발광층의 LUMO 에너지 값보다 작을 수 있다. 예를 들어, 상기 전자전달층과 상기 발광층의 LUMO 에너지 값

이 각각 1.9eV 및 1.6eV일 수 있고, 이에, 이들의 LUMO 에너지 값의 차이는 0.3eV일 수 있다. 상기 전자전달층이 상기한 바와 같은 LUMO 에너지 값을 가짐으로써, 전자가 전자전달층을 통하여 쉽게 발광층까지 전자가 주입되기 어려우나 화학식 1의 화합물을 포함하는 전자전달재료를 사용하여 제조한 전자전달층은 발광층으로의 전자 전달이 용이하여, 본 발명의 유기전계 발광 소자는 구동전압이 낮고, 발광 효율이 우수한 특성을 확보할 수 있다.

[0126]

상기 LUMO 에너지 값은 다양한 공지의 방법에 의해 용이하게 측정될 수 있다. 통상적으로, cyclic voltammetry 또는 자외선 광전자 분광학(UPS)을 이용하여 LUMO 에너지 값을 측정한다. 따라서, 당업자라면 본 발명의 LUMO 에너지 값의 관계를 만족하는 전자 버퍼층, 호스트 물질, 및 전자 전달 대역을 용이하게 파악하여 본 발명을 구현할 수 있다. HOMO 에너지 값도 LUMO 에너지 값과 동일한 방식으로 용이하게 측정될 수 있다.

[0127]

본 발명에 따르면, 도 2에 도시한 바와 같이, 전자 전달 과정에 있어 비교예 1과 비교했을 때 발광층과 전자전달층 사이에 장벽이 큰 소자 구조를 가지고 있음에도(LUMO 값 참조) 불구하고, 빠른 전자 전류 특성에 따라 비교예 1에 비해 저전압 구동, 높은 효율을 가지는 유기 전계 발광 소자가 제공된다. 또한, 비교화합물에 비해 본 발명의 화합물들은 큰 HOMO 에너지 값을 가지고 있어 도 3과 같이 발광층 내에 생성된 엑시톤(exciton) 및 정공 캐리어를 효율적으로 속박시킬 수 있는 특성을 가지고 있다. 이에 따라, 비교화합물에 비해 본 발명의 화합물들이 순수 청색에 가까운 색좌표를 나타낸 것으로 볼 수 있다.

부호의 설명

[0128]

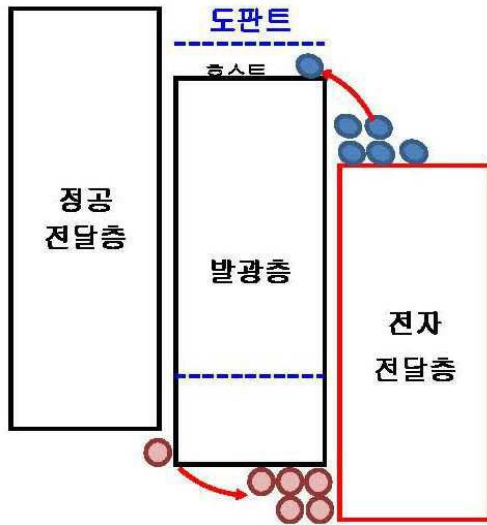
100: 유기 발광 소자 110: 제1 전극
120: 유기층 122: 정공주입층
123: 정공전달층 125: 발광층
126: 전자전달층 127: 전자주입층
128: 전자 전달 대역 130: 제2 전극

도면

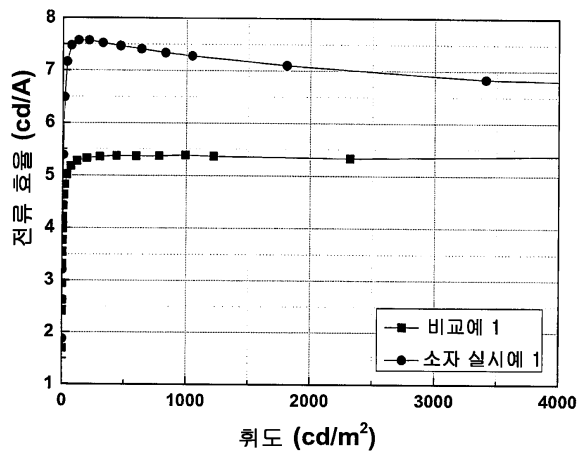
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	电子转移材料和包括其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020160010333A	公开(公告)日	2016-01-27
申请号	KR1020150099686	申请日	2015-07-14
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
当前申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
[标]发明人	YANG JEONG EUN 양정은 LEE SU HYUN 이수현 KIM CHI SIK 김치식 CHO YOUNG JUN 조영준 CHOI KYUNG HOON 최경훈 CHO SANG HEE 조상희 JEON JEONG HWAN 전정환 NA HONG YEOP 나홍엽		
发明人	양정은 이수현 김치식 조영준 최경훈 조상희 전정환 나홍엽		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0071 C07D405/14 C07D491/048 C07D495/04 C07F5/025 C07F7/08 C07F7/0812 C09K11/025 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0077 H01L51/5004 H01L51/5072 H01L51/5076 H01L2251/552		
代理人(译)	李昌勋		
优先权	1020140090382 2014-07-17 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及含有特定结构化合物的电子传输材料和包含该电子传输材料的有机电致发光器件。包含本发明的电子传输材料的有机电致发光器件提供低驱动电压和高发光效率，并且色坐标优异并且可以有效地发射蓝光。 Cho Sang-hee

