



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0069999
(43) 공개일자 2015년06월24일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 487/04 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-0143464</p> <p>(22) 출원일자 2014년10월22일
심사청구일자 없음</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2013-259563 2013년12월16일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
삼성디스플레이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)</p> <p>(72) 발명자
타카다, 이치노리
일본 가나가와켄 요코하마시 츠루미쿠 수가사와쵸 2-7 주식회사 삼성 요코하마 연구소내</p> <p>(74) 대리인
특허법인 고려</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 10 항

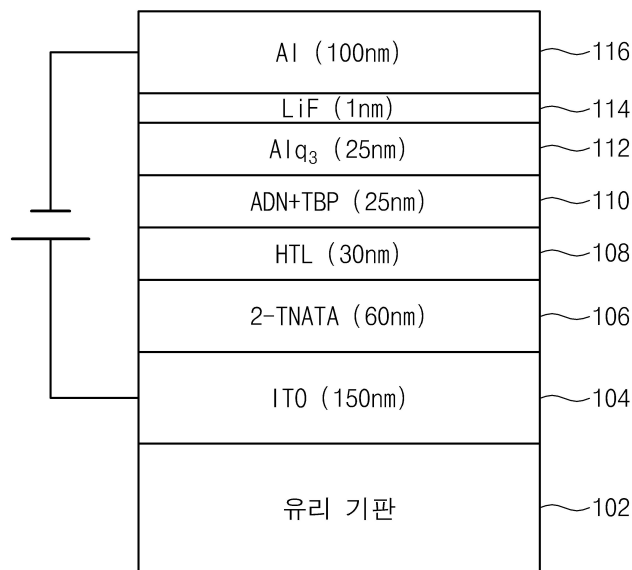
(54) 발명의 명칭 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료 및 이를 사용한 유기 일렉트로루미네센스 소자

(57) 요약

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

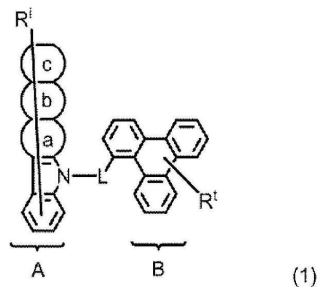
대표도 - 도1

100



를 제공한다. 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 하기의 일반식 (1)으로 나타내진다.

[화학식 1]



식 (1) 중에서, A는 분자 내에 있어서 치환기를 갖는 인드로카르바졸부이고, B는 치환기를 갖는 트리페닐렌부이고, L은 단결합 또는 고리 형성 탄소수 12 이하의 방향족 탄화 수소 혹은 복소 고리로부터 유도되는 2 가기이고, a 및 c는 각각 고리 형성 탄소수 6의 방향족 탄화수소 고리이고, b는 고리 형성 탄소수 5 및 질소수 1의 헤테로 방향고리이고, R^i 및 R^t 는 각각 동일 또는 다른 수의 치환기이고, 치환 수는 0 이상 11 이하이다.

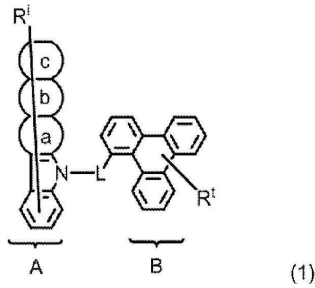
명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식 (1)로 나타내지는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료.

[화학식 1]



식 (1) 중에서, A는 분자 내에 있어서 치환기를 갖는 인드로카르바졸부이고,

B는 치환기를 갖는 트리페닐렌부이고,

L은 단결합 또는 고리 형성 탄소수 12 이하의 방향족 탄화수소 혹은 복소고리로부터 유도되는 2 가기이고,

a 및 c는 각각 고리 형성 탄소수 6의 방향족 탄화수소고리이고, b는고리 형성 탄소수 5 및 질소수 1의 헤테로 방향고리이고,

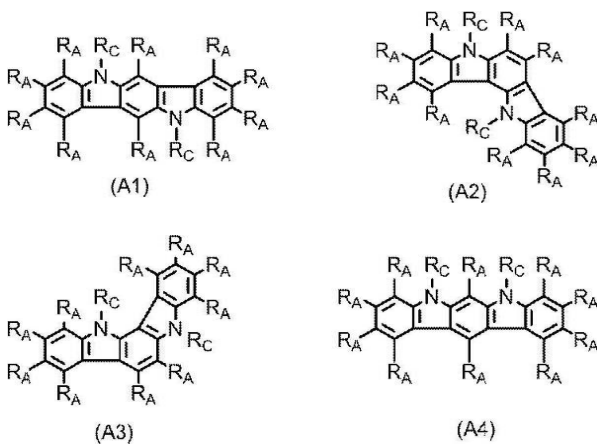
R^i 및 R^t 는 각각 동일 또는 다른 수의 치환기이고, 치환 수는 0 이상 11 이하이다.

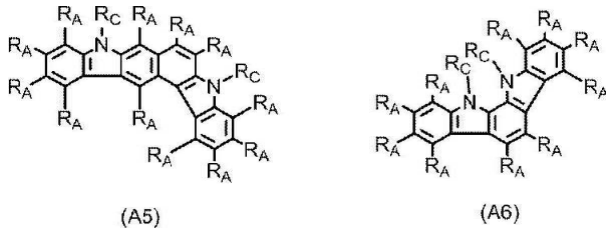
청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 식 (1) 중에서, 상기 A가 하기 일반식 (A1)~(A6)으로 나타내지는 방향족 탄화수소 중의 어느 하나로부터 선택된 것으로부터 유도되는 1 가기인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료.

[화학식 2]





식 (A1)~(A6) 중에서, R_A 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠 원자, 니트릴기, 탄소수 30 이하의 포화 또는 불포화 탄화수소기, $-OR_B$ 로 나타내지는 알킬옥시기, $-SR_B$ 로 나타내지는 알킬티오기, $-N(R_B)R_B$ 로 나타내지는 알킬 혹은 아릴아민기이고,

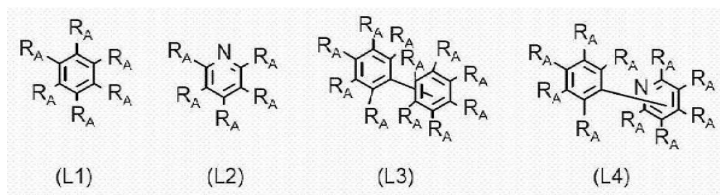
R_B 는 탄소수 10 이하의 포화 또는 불포화 탄화수소이고, R_C 는 단결합 혹은 R_A 이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 식 (1) 중에서, 상기 L이 단결합 또는 하기 일반식 (L1)~(L4)로 나타내지는 방향족 탄화수소 혹은 복소고리 중의 어느 하나로부터 선택된 것으로부터 유도되는 2 가기인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료.

[화학식 3]



식 (L1)~(L4) 중에서, R_A 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠 원자, 니트릴기, 탄소수 30 이하의 포화 또는 불포화 탄화수소, $-OR_B$ 로 나타내지는 알킬옥시기, $-SR_B$ 로 나타내지는 알킬티오기, $-N(R_B)R_B$ 로 나타내지는 알킬 혹은 아릴아민기이고,

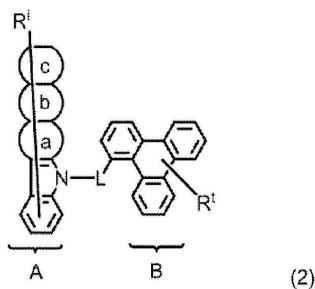
R_B 는 탄소수 10 이하의 포화 또는 불포화 탄화수소이다.

청구항 4

발광층과 양극 사이에 배치되는 적층막 중 적어도 하나의 막 및 상기 발광층 중 적어도 하나에 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 포함하고,

상기 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 하기 일반식 (2)로 나타내지는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자.

[화학식 4]



식 (1) 중에서, A는 분자 내에 있어서 치환기를 갖는 인드로카르바졸부이고,

B는 치환기를 갖는 트리페닐렌부이고,

L은 단결합 또는 고리 형성 탄소수 12 이하의 방향족 탄화수소 혹은 복소고리로부터 유도되는 2 가기이고,

a 및 c는 각각 고리 형성 탄소수 6의 방향족 탄화수소고리이고, b는 고리 형성 탄소수 5 및 질소수 1의 헤테로 방향고리이고,

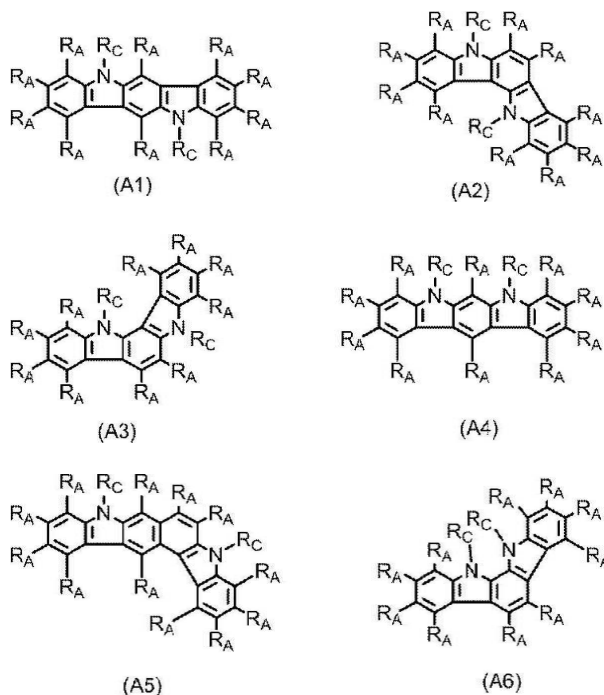
R^i 및 R^j 는 각각 동일 또는 다른 수의 치환기이고, 치환 수는 0 이상 11 이하이다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 식 (2) 중에서, 상기 A가 하기 일반식 (A1)~(A6)으로 나타내지는 방향족 탄화수소 중의 어느 하나로부터 선택된 것으로부터 유도되는 1 가기인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자.

[화학식 5]



식 (A1)~(A6) 중에서, R_A 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠 원자, 니트릴기, 탄소수 30 이하의 포화 또는 불포화 탄화수소기, $-OR_b$ 로 나타내지는 알킬옥시기, $-SR_b$ 로 나타내지는 알킬티오기, $-N(R_b)R_b$ 로 나타내지는 알킬 혹은 아릴아민기이고,

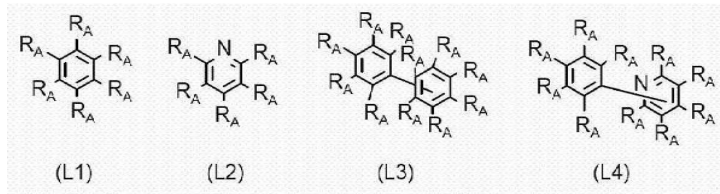
R_b 는 탄소수 10 이하의 포화 또는 불포화 탄화수소이고, R_c 는 단결합 혹은 R_A 이다.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 식 (2) 중에서, 상기 L이 단결합 또는 하기 일반식 (L1)~(L4)로 나타내지는 방향족 탄화수소 혹은 복소고리 중의 어느 하나로부터 선택된 것으로부터 유도되는 2 가기인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자.

[화학식 6]



식 (L1)~(L4) 중에서, R_A 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠 원자, 니트릴기, 탄소수 30 이하의 포화 또는 불포화 탄화수소, $-OR_B$ 로 나타내지는 알킬옥시기, $-SR_B$ 로 나타내지는 알킬티오기, $-N(R_B)R_B$ 로 나타내지는 알킬 혹은 아릴아민기이고,

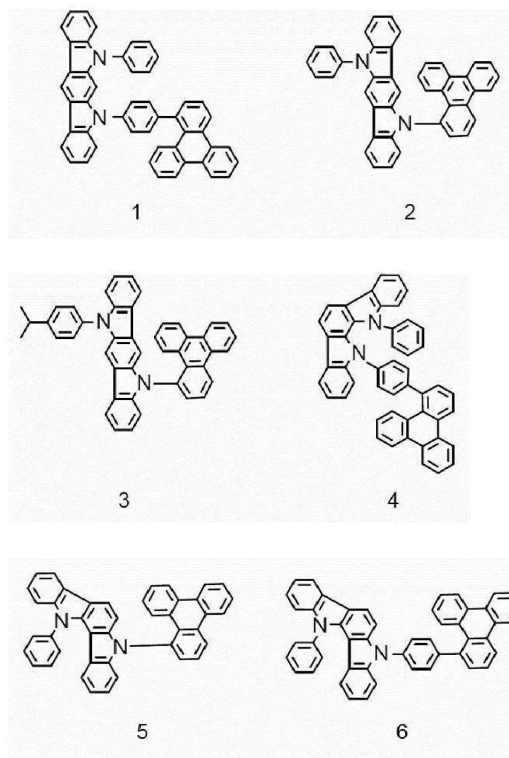
R_B 는 탄소수 10 이하의 포화 또는 불포화 탄화수소이다.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 하기 화학식 7의 화합물들 중에서 선택된 적어도 하나의 화합물인 것인 유기 일렉트로루미네센스 소자.

[화학식 7]

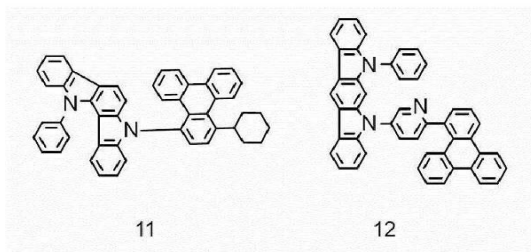
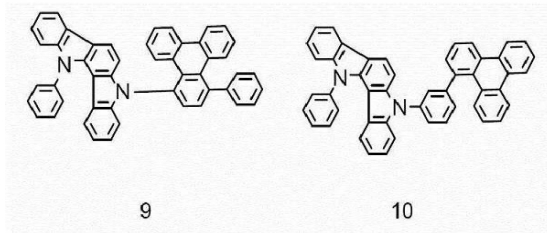
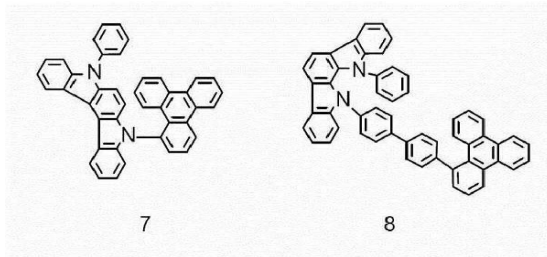


청구항 8

제4항에 있어서,

상기 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 하기 화학식 8의 화합물들 중에서 선택된 적어도 하나의 화합물인 것인 유기 일렉트로루미네센스 소자.

[화학식 8]

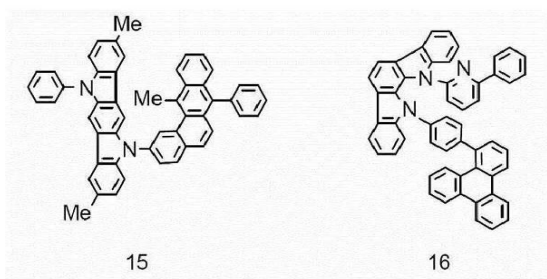
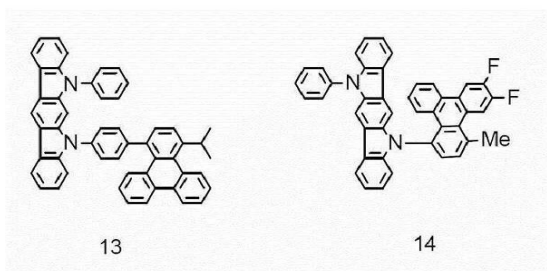


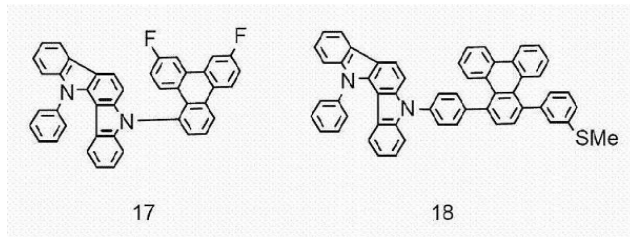
청구항 9

제4항에 있어서,

상기 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 하기 화학식 9의 화합물들 중에서 선택된 적어도 하나의 화합물인 것인 유기 일렉트로루미네센스 소자.

[화학식 9]



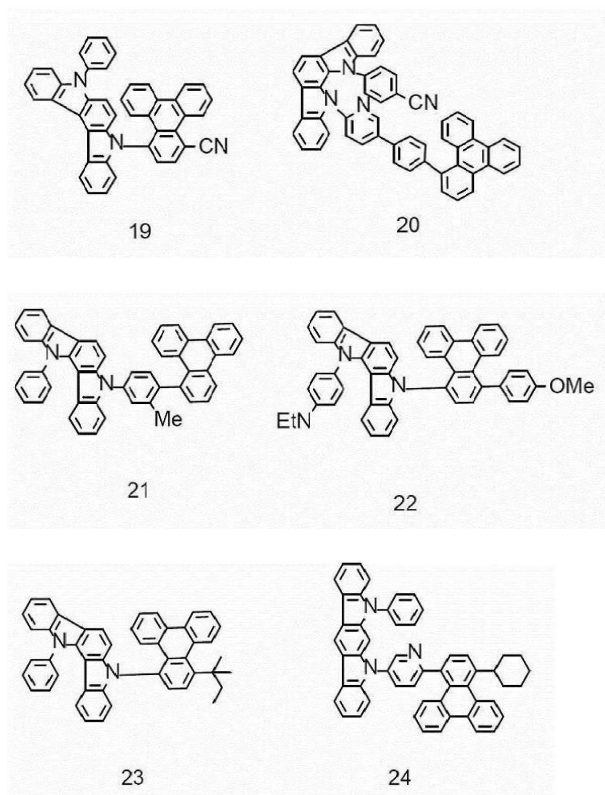


청구항 10

제4항에 있어서,

상기 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 하기 화학식 10의 화합물들 중에서 선택된 적어도 하나의 화합물인 것인 유기 일렉트로루미네센스 소자.

[화학식 10]



발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료 및 이를 사용한 유기 일렉트로루미네센스 소자에 관한 것이다. 특히, 저전압으로 구동하고, 청색 발광 영역에 있어서, 고효율이고, 장수명의 유기 일렉트로루미네센스 소자 재료 및 이를 사용한 유기 일렉트로루미네센스 소자에 관한 것이다.

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 포

합하는 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 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 일렉트로루미네센스 소자는 그 여기자의 복사 비활성에 의해 발생하는 광을 이용하여 발광한다. 또한, 유기 일렉트로루미네센스 소자는 이상에 설명한 구성에 한정되지 않고, 여러 가지의 변경이 가능하다.

[0004]

유기 일렉트로루미네센스 소자를 표시 장치에 응용함에 있어서, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고효율화 및 장수명화가 요구되고 있다. 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고효율화 및 장수명화를 실현하기 위해, 정공 수송층이나 발광층의 정상화, 안정화 등이 검토되고 있다. 정공 수송층이나 발광층에 사용되는 재료로서는, 안트라센 유도체나 카르바졸 유도체 등의 여러 가지 화합물이 알려져 있다. 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고효율화 및 장수명화에 유리한 재료로서, 단결합이나 방향족 화합물 등으로부터 유도된 2가기를 통하여, 2-트리페닐렌yl기와 다축고리성 N-인도릴기가 결합한 화합물이 제안되어 있다. 또한, 인도르카르바졸 유도체 골격 상의 질소 원자에 축합 방향 탄화수소 화합물의 잔기가 결합한 축합 다환 화합물이 제안되어 있다.

[0005]

그러나, 이들의 재료를 사용한 유기 일렉트로루미네센스 소자도 충분한 발광 효율과 발광 수명을 갖고 있다고는 말하기 어렵고, 현재에서는 한층 더 고효율이고, 발광 수명이 긴 유기 일렉트로루미네센스 소자가 요구되고 있다. 유기 일렉트로루미네센스 소자의 한층 더 고효율화와 장수명화를 실현하기 위해서는, 새로운 재료의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

본 발명은 상술한 문제를 해결하는 것으로서, 고효율이고, 또한 장수명의 유기 일렉트로루미네센스 소자 재료 및 이를 사용한 유기 일렉트로루미네센스 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

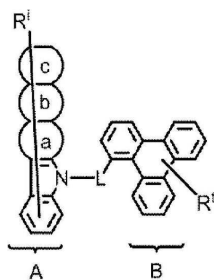
과제의 해결 수단

[0007]

본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 하기 일반식 (1)로 나타내지는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료가 제공된다.

[0008]

[화학식 1]



[0009]

(1)

[0010]

식 (1) 중에서, A는 분자 내에 있어서 치환기를 갖는 인도르카르바졸부이고, B는 치환기를 갖는 트리페닐렌부이고, L은 단결합 또는 고리 형성 탄소수 12 이하의 방향족 탄화수소 혹은 복소 고리로부터 유도되는 2 가기이고, a 및 c는 각각 고리 형성 탄소수 6의 방향족 탄화수소고리이고, b는 고리 형성 탄소수 5 및 질소수 1의 헤테로 방향고리이고, R^i 및 R^t 는 각각 동일 또는 다른 수의 치환기이고, 치환 수는 0 이상 11 이하이다.

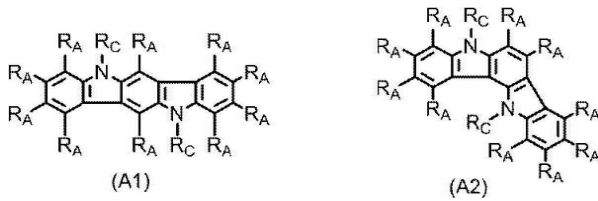
[0011]

본 발명의 일 실시형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 높은 정공 내성을 갖는 인도르카르바졸부와 정공 내성 및 전자 내성을 갖는 트리페닐렌부를, 연결기를 통하여 결합함으로써, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 정공 내성과 전자 내성을 향상시키고, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고효율 화 및 장수명화를 달성할 수 있다. 특히, 트리페닐렌부의 1번 부위의 위치에서 연결기를 통하여 인도르카르바졸부와 결합함으로써, 분자의 2 면 각이 넓어지고, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 장수명화를 실현할 수 있다.

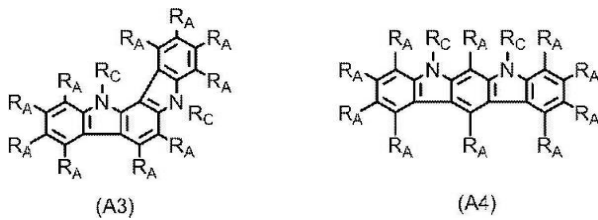
[0012] 상기 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료에 있어서, 상기 식 (1) 중에서, 상기 A가 하기 일반식 (A1)~(A6)으로 나타내지는 방향족 탄화수소 중의 어느 하나로부터 선택된 것으로부터 유도되는 1 가기일 수 있다.

[0013] [화학식 2]

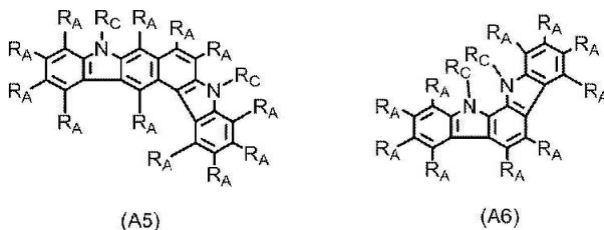
[0014]



[0015]



[0016]



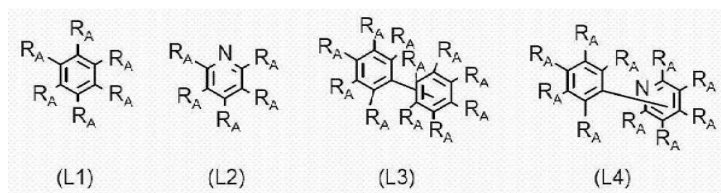
[0017] 식 (A1)~(A6) 중에서, R_A 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠 원자, 니트릴기, 탄소수 30 이하의 포화 또는 불포화 탄화수소기, $-OR_B$ 로 나타내지는 알킬옥시기, $-SR_B$ 로 나타내지는 알킬티오기, $-N(R_B)R_B$ 로 나타내지는 알킬 혹은 아릴아민기이고, R_B 는 탄소수 10 이하의 포화 또는 불포화 탄화수소이고, R_C 는 단결합 혹은 R_A 이다.

[0018] 본 발명의 일 실시형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 인드로카르바졸부를 가짐으로써, 높은 정공 내성을 갖고, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고효율화 및 장수명화를 달성할 수 있다.

[0019] 상기 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료에 있어서, 상기 식 (1) 중에서, 상기 L이 단결합 또는 하기 일반식 (L1)~(L4)으로 나타내지는 방향족 탄화수소 혹은 복소고리 중의 어느 하나로부터 선택된 것으로부터 유도되는 2 가기일 수 있다.

[0020] [화학식 3]

[0021]



[0022] 식 (A1)~(A4) 중에서, R_A 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠 원자, 니트릴기, 탄소수 30 이하의 포화 또는 불포화 탄화수소기, $-OR_B$ 로 나타내지는 알킬옥시기, $-SR_B$ 로 나타내지는 알킬티오기, $-N(R_B)R_B$ 로 나타내지는 알킬 혹은 아릴아민기이고, R_B 는 탄소수 10 이하의 포화 또는 불포화 탄화수소이다.

[0023] 본 발명의 일 실시형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자는 단결합 또는 연결기로서 일반식 (L1)~(L4)으로 나타내지는 방향족 탄화수소 혹은 복소고리 중의 어느 하나로부터 선택된 것으로부터 유도되는 2 가기를 사용함으로써, 구동 중의 막질 변화가 억제되는 등의 효과가 커지고, 구동 수명의 장수명화가 인정되었다.

[0024] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 상기 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 발광층에 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자가 제공된다.

[0025] 본 발명의 일 실시형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 높은 정공 내성을 갖는 인드로카르바졸부와 정공 내성 및 전자 내성을 갖는 트리페닐렌부를, 연결기를 통하여 결합함으로써, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 정공 내성과 전자 내성을 향상시키고, 발광층의 재료로서 사용함으로써, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고효율화 및 장수명화를 달성할 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 상기 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 어느 하나에 포함하는 유기 일렉트로루미네센스 소자가 제공된다.

[0027] 본 발명의 일 실시형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 높은 정공 내성을 갖는 인드로카르바졸부와 정공 내성 및 전자 내성을 갖는 트리페닐렌부를, 연결기를 통하여 결합함으로써, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 정공 내성과 전자 내성을 향상시키고, 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 하나의 막의 재료로서 사용함으로써, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고효율화 및 장수명화를 달성할 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 의하면, 고효율이고, 또한 장수명의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료 및 이를 사용한 유기 일렉트로루미네센스 소자를 제공할 수 있다. 특히, 본 발명에 따르면, 발광층 또는 발광층과 양극 사이에 배치되는 적층막 중의 하나의 막으로 사용하는 고효율이고, 장수명인 유기 일렉트로루미네센스 소자 재료 및 이를 사용할 유기 일렉트로루미네센스 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은 높은 정공 내성을 갖는 인드로카르바졸부와 정공 내성 및 전자 내성을 갖는 트리페닐렌부를, 연결기를 통하여 결합함으로써, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 정공 내성과 전자 내성을 향상시키고, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고효율화 및 장수명화를 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자(100)를 나타내는 모식도이다.

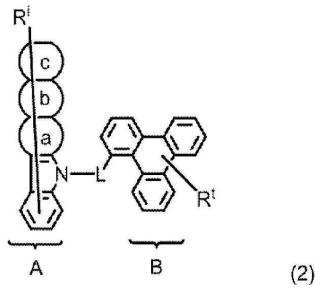
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 상술한 문제를 해결하고자 예의 검토한 결과, 본 발명자들은 높은 정공 내성을 갖는 인드로카르바졸부와 정공 내성 및 전자 내성을 갖는 트리페닐렌부를, 연결기를 통하여 결합함으로써, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 정공 내성과 전자 내성을 향상시키고, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고효율화 및 장수명화를 달성할 수 있다는 것을 발견하였다. 이와 같은 연결기를 통하여 인드로카르바졸부와 트리페닐렌부를 도입한 화합물은 장수명화를 위해 한층 더 검토가 필요하였다. 검토의 결과, 트리페닐렌부의 1번 부위의 탄소와 다른 쪽의 인드로카르바졸부의 질소를, 연결기를 통하여 결합함으로써, 현격한 고효율화 및 장수명을 실현할 수 있는 것을 발견하고, 발명을 완성시켰다.

[0031] 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.

[0032] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 하기 일반식 (2)로 나타내는 2개의 카르바졸 부위가 연결기를 통하여 결합한 화합물을 포함한다.

[0033] [화학식 4]



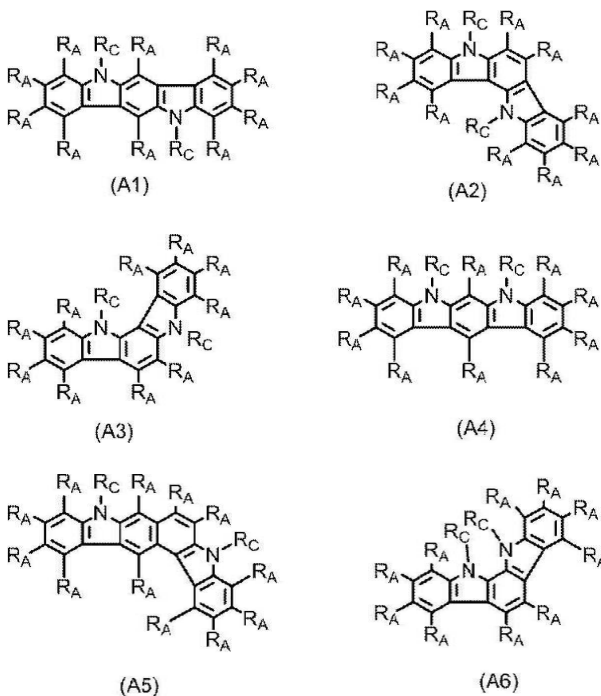
[0034]

[0035] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료에 있어서, A는 분자 내에 있어서 치환기를 갖는 인드로 카르바졸부이다. B는 치환기를 갖는 트리페닐렌부이다. L은 단결합 또는 고리 형성 탄소수 12 이하의 방향족 탄화수소 혹은 복소고리로부터 유도되는 2 가지이다. a 및 c는 각각 고리 형성 탄소수 6의 방향족 탄화수소 고리 이고, b는 고리 형성 탄소수 5 및 질소수 1의 헤테로 방향고리이다. Rⁱ 및 R^t는 각각 동일 또는 다른 수의 치환 기이고, 치환수는 0 이상 11 이하이다.

[0036] 여기서, Rⁱ 및 R^t 로서 사용하는 치환기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, s-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실(hexyl)기, n-헵틸(heptyl)기, n-옥틸기, 시클로프로필기, 시클로부틸 기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노르보닐(norbornyl)기, 2-노르보닐(norbornyl)기, 디메틸알릴기, 게라닐기, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-펜안트릴기, 2-펜안트릴기, 3-펜안트릴기, 4-펜안트릴기, 9-펜안트릴기, 1-나프타세닐기, 2-나프 타세닐기, 9-나프타세닐기, 1-피레닐기, 2-피레닐기, 4-피레닐기, 2-비페닐일기, 3-비페닐일기, 4-비페닐일기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o- 톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-부틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸비페닐일기, 4"-t-부틸-p-터페닐-4-일기, 플루오란테닐, 플루오 레닐기, 9,9-디메틸플루오레닐기 등을 예로 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0037] 또한, 식 (2) 중에서, A는 하기 일반식 (A1)~(A6)으로 나타내지는 방향족 탄화수소 중의 어느 하나로부터 선택 된 것으로부터 유도되는 1 가지이다.

[0038] [화학식 5]



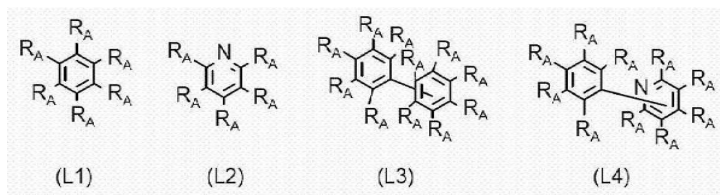
[0041]

[0042] 식 (A1)~(A6) 중에서, R_A 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠 원자, 니트릴기, 탄소수 30 이하의 포화 또는 불포화 탄화수소기, $-OR_B$ 로 나타내지는 알킬옥시기, $-SR_B$ 로 나타내지는 알킬티오기, $-N(R_B)R_B$ 로 나타내지는 알킬 혹은 아릴아민기이다. R_B 는 탄소수 10 이하의 포화 또는 불포화 탄화수소이다.

[0043] 여기서, R_A 및 R_B 로서 사용하는 탄소수 30 이하의 포화 또는 불포화 탄화수소기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, s-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실(hexyl)기, n-헵틸(heptyl)기, n-옥틸기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노르보닐(norbornyl)기, 2-노르보닐(norbornyl)기, 디메틸알릴기, 게라닐기, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-펜안트릴기, 2-펜안트릴기, 3-펜안트릴기, 4-펜안트릴기, 9-펜안트릴기, 1-나프타세닐기, 2-나프타세닐기, 9-나프타세닐기, 1-피레닐기, 2-피레닐기, 4-피레닐기, 2-비페닐일기, 3-비페닐일기, 4-비페닐일기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-부틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸비페닐일기, 4'-t-부틸-p-터페닐-4-일기, 플루오란테닐, 플루오레닐기, 9,9-디메틸플루오레닐기 등을 예로 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0044] 또한, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 상기 식 (2) 중에서, L이 단결합 또는 하기 일반식 (L1)~(L4)로 나타내지는 방향족 탄화수소 혹은 복소고리 중의 어느 하나로부터 선택된 것으로부터 유도되는 2 가지일 수 있다.

[0045] [화학식 6]



[0046] 식 (A1)~(A4) 중에서, R_A 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠 원자, 니트릴기, 탄소수 30 이하의 포화 또는 불포화 탄화수소기, $-OR_B$ 로 나타내지는 알킬옥시기, $-SR_B$ 로 나타내지는 알킬티오기, $-N(R_B)R_B$ 로 나타내지는 알킬 혹은 아릴아민기이다. R_B 는 탄소수 10 이하의 포화 또는 불포화 탄화수소이다. 또한, R_A 및 R_B 로서 사용하는 탄소수 10 이하의 포화 또는 불포화 탄화수소기의 구체에는 상술하였으므로, 상세한 것은 생략한다.

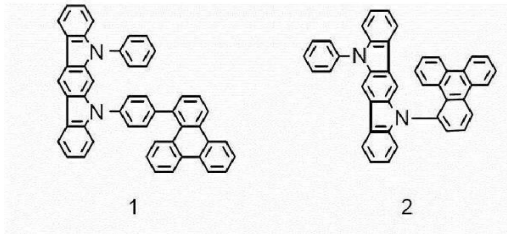
[0048] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 상술한 구조를 갖고, 진공 증착 프로세스에 적합하도록 하기 위해, 분자량을 800 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0049] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 헤테로아릴기를 A, 아릴기를 B, 단결합 또는 연결기를 L로 나타내었을 때에, A-L-B 구조를 갖는다. 발광층 또는 발광층과 양극 사이의 유기 박막을 구성하는 재료로 사용하는데에는 음극으로부터 유기 일렉트로루미네센스 소자로 주입된 전자 중에서, 발광층에 도달 또는 발광층을 통과한 전자에 대한 내성이 요구된다. 또한, 발광층과 양극 사이의 유기 박막으로서 사용하는 경우, 발광층으로부터의 여기 에너지를 발광층 내에 가두는 동작도 요구된다. 그러므로, 분자 전체로서, 바이폴라성을 갖고 있는 것이 중요하고, HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)와 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)의 Orbital 사이에 양호한 분단이 있는 것이 본 발명의 재료의 큰 특징이다.

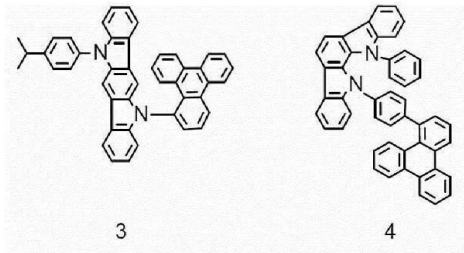
[0050] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 높은 정공 내성을 갖는 인드로카르바졸부와 정공 내성 및 전자 내성을 갖는 트리페닐렌부를, 연결기를 통하여 결합함으로써, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 정공 내성과 전자 내성을 향상시키고, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고효율 화 및 장수명화를 달성할 수 있다. 특히, 트리페닐렌부의 1번 부위의 위치에서 연결기를 통하여 인드로카르바졸부와 결합함으로써, 분자의 2 면 각이 넓어지고, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 장수명화를 실현할 수 있다.

[0051] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 일 예로서 이하의 구조식에 의해 나타낸 물질이다.

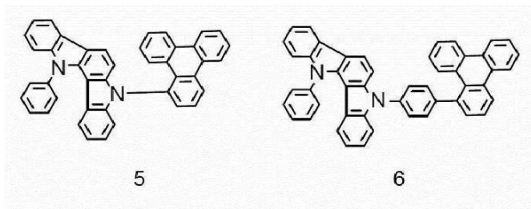
[0052] [화학식 7]



[0053]



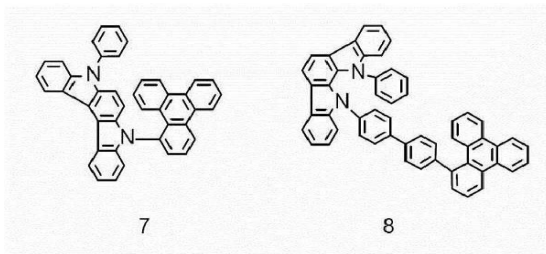
[0054]



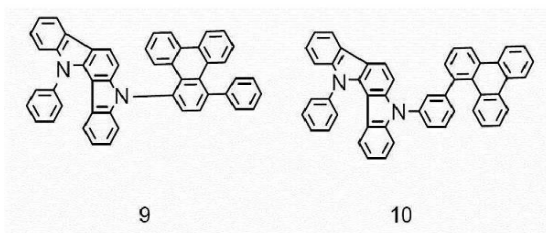
[0055]

[0056] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 일 예로서 이하의 구조식에 의해 나타낸 물질이다.

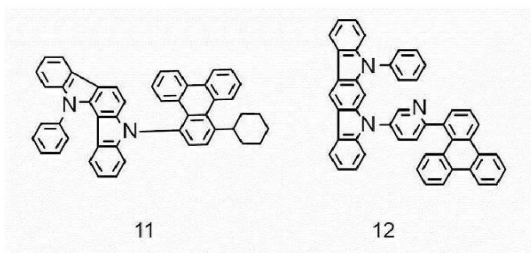
[0057] [화학식 8]



[0058]



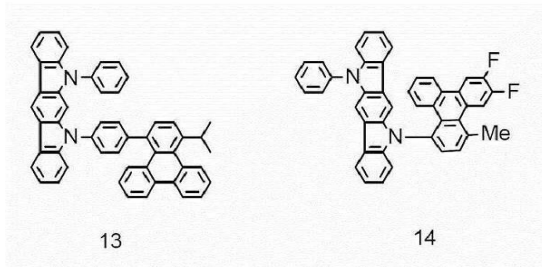
[0059]



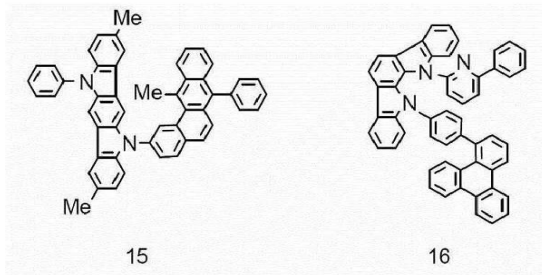
[0060]

[0061] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 일 예로서 이하의 구조식에 의해 나타낸 물질이다.

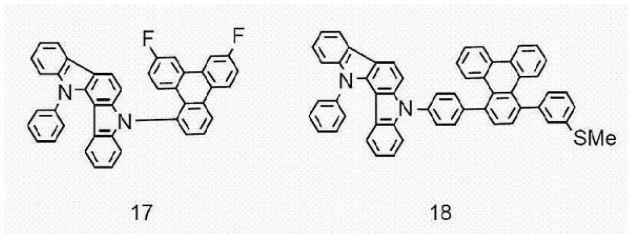
[0062] [화학식 9]



[0063]



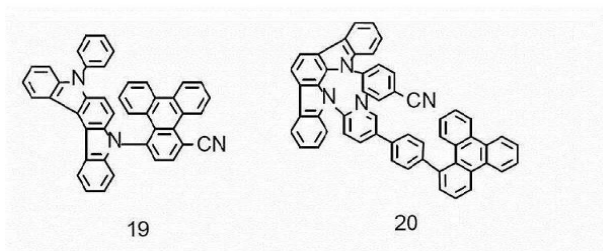
[0064]



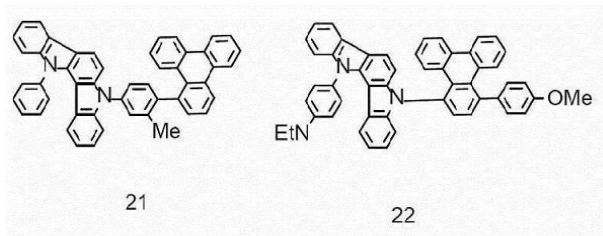
[0065]

[0066] 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 일 예로서 이하의 구조식에 의해 나타낸 물질이다.

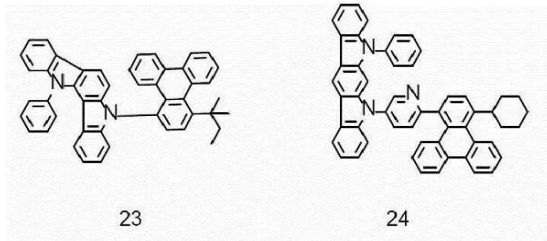
[0067] [화학식 10]



[0068]



[0069]



[0070]

[0071]

본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 유기 소자의 발광층에 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 어느 한 층에 사용할 수 있다. 이것에 의해, 정공 수송성이 향상되고, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 구동 전압의 저전압화와 고효율화를 실현할 수 있다.

[0072]

(유기 일렉트로루미네센스 소자)

[0073]

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)를 나타내는 모식도이다. 유기 일렉트로루미네센스 소자(100)는 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.

[0074]

예를 들어, 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)는 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[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine(2-TNATA), N,N,N'-N'-Tetrakis(3-methylphenyl)-3,3'-dimethylbenzidine(HMTDP), Dipyrzino[2, 3-f:2',3'-h]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile(HAT(CN)₆) 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, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 사용하여 형성된다. 또한, 예를 들어 9,10-Di(2-naphthyl)anthracene(ADN)를 포함하는 호스트 재료로 2,5,8,11-Tetra-t-butylperylene(TBP)를 도프하여 형성할 수도 있다. 전자 수송층(112)은 발광층(110) 상에 배치되고, 예를 들어, Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium(Alq3)을 포함하는 재료에 의해 형성된다. 전자 주입층(114)은 전자 수송층(112) 상에 배치되고, 예를 들어, 불화리튬(LiF)을 포함하는 재료에 의해 형성된다. 음극(116)은 전자 주입층(114) 상에 배치되고, Al 등의 금속이나 산화인듐주석(ITO)이나 인듐아연산화물(IZO) 등의 투명 재료에 의해 형성된다. 상기 박막은 진공 증착, 스퍼터, 각종 도포 등 재료에 따른 적절한 성막 방법을 선택함으로써, 형성할 수 있다.

[0075]

본 실시형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자(100)에 있어서는, 상술한 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 사용함으로써, 구동 전압의 저전압화와 고효율화를 실현가능한 정공 수송층이 형성된다. 또한, 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 TFT를 사용한 액티브 매트릭스의 유기 EL 발광 장치에도 적용할 수 있다.

[0076]

또한, 본 실시형태에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자(100)에 있어서는, 상술한 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 발광층, 또는 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 어느 한 층에 사용함으로써, 구동 전압의 저전압화와 유기 일렉트로루미네센스 소자의 고효율화 및 장수명화를 실현할 수 있다.

[0077]

[실시예]

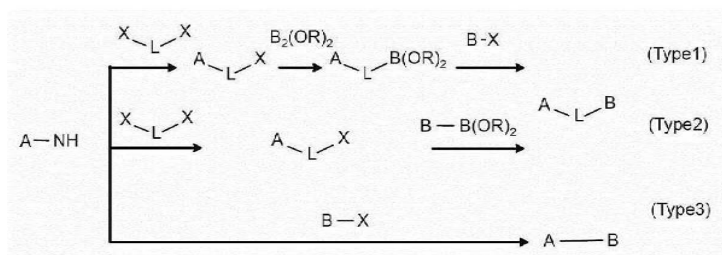
[0078]

(제조 방법)

[0079]

상술한 본 발명에 따른 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료는 예를 들어, 이하의 Type 1 ~ Type 3 중의 어느 하나의 방법으로 합성할 수 있다.

[0080] [화학식 11]



[0081]

[0082] (Type 1의 합성 방법)

[0083] 인드르카르바졸 화합물(A-NH)에 디할라이드(dihalide) 화합물(X-L-X)를, Ullmann 반응을 사용하고, 연결기(L)를 신장하여 얻어진 중간체(A-L-X)의 잔류 할로겐부를, (1)과라툼 촉매와 동시에 디보란(B₂(OR)₂)을 작용시키거나, 또는, (2)n-부틸리튬 등으로, 리티오화한 후, 트리스보레이트(tris borate)로 처리하여, 보론산에스테르(A-L-B(OR)₂)로 변환한 후, 스즈끼-미야우라 커플링(Suzuki-Miyaura coupling) 반응에서, B부의 할로겐화물(B-X)을 작용시켜서, A-L-B 형의 직결형 재료를 얻는다.

[0084] (Type 2의 합성 방법)

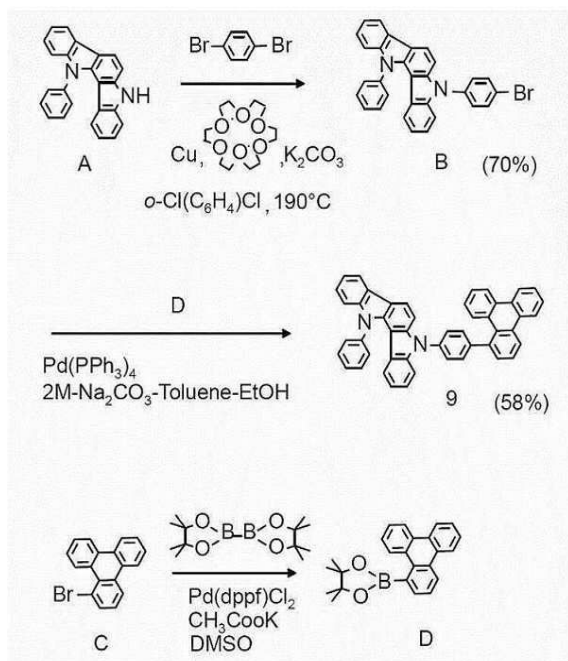
[0085] Type 1과 같은 방법으로, A-L-X 형의 중간체를 얻은 후, 스즈끼-미야우라 커플링 반응에 의해, B부의 보론산에스테르(B-B(OR)₂)를 반응시켜서, A-L-B 형의 재료를 얻는다.

[0086] (Type 3의 합성 방법)

[0087] 인드르카르바졸 화합물(A-NH)에, Ullmann 반응, 혹은 Hartwig 반응형 Pd 촉매 반응을 사용하여, B부의 할로겐화물(B-X)을 직접 작용시키고, A-B 형의 직결형 재료를 얻는다.

[0088] 실시예로서, Type 2의 방법에 의해, 화합물 9를 합성하였다. 합성한 화합물은 FAB-MS 측정에 의해 인식(identification)되었다.

[0089] [화학식 12]



[0090]

[0091] (브로모체 B의 합성)

[0092] 인드르카르바졸 A(2.00g, 6.20mmol), 1, 4-디브로모벤젠(14.6g, 62.0mmol), 구리 분말(3.15g, 49.6mmol), 18-

crown-6(860mg, 3.72mmol)를 o-디클로로벤젠(20mL)에 용해시켜서 190℃에서 14 시간 교반하였다. 반응 혼합물을 냉각 후, 헥산에 투입하고, 침전물을 여과하여 얻었다. 고형물을 클로로포름(chloroform)으로 세정하고, 세정액을 농축하고, 잔류물(residue)을 실리카겔크로마토그래피로 정제하고, 브로모체 B(2.12g, 4.34mmol)를 수율 70%로 얻었다.

[0093] (화합물 B의 합성)

[0094] 아르곤 분위기 하에서, 200 mL의 3 입구 플라스크에, 화합물 A 4.70g과 1-브로모-4-요오드벤젠 6.24g, 구리 7.48g, 탄산칼륨(K₂CO₃) 16.3g, 18-크라운6-에테르 2.33g, DMF 47mL를 첨가하고, 190℃에서 10 시간 교반하였다. 공냉 후, 유기층을 분리하여 용매 증류하였다. 그 후, 톨루엔으로 재결정을 행하고, 흰색 고체의 화합물 B를 4.61g(수율 66%) 얻었다.

[0095] (보론산 피나콜(pinacol)에스테르 D의 합성)

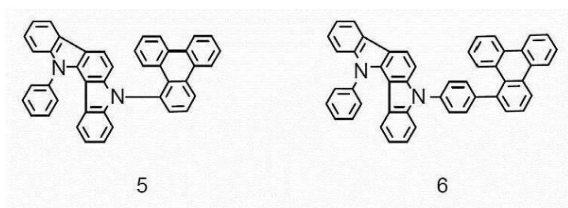
[0096] 브롬화물(bromide) C(3.50g, 11.6mmol), 비스피나콜라토디보란(bis(pinacolatodiborane))(4.40g, 17.3mmol), [1, 1'-비스(디페닐포스포노(phosphino))페로센(ferrocene)]디클로로파라듐(II)디클로로메탄 착체(470mg, 0.58mmol), 초산칼륨(3.40g, 34.9mmol)를 디메틸설폭사이드(sulfoxide)(100mL)에 용해시키고, 90℃에서 8 시간 교반하였다. 반응 혼합물을, 물에 투입하고, 클로로포름(chloroform)으로 추출 후, 유기층을 포화 식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 유기층을 농축하고, 잔류물(residue)을 실리카겔크로마토그래피로 정제하고, 보론산피나콜(pinacol)에스테르D (2.26g, 6.38mmol)를 수율 55%로 얻었다.

[0097] (화합물 9의 합성)

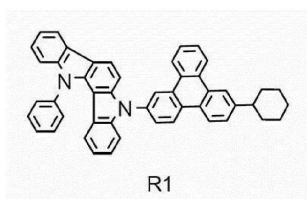
[0098] 브로모체 B(1.46g, 3.00mmol), 보론산피나콜에스테르 D(1.17g, 3.30mmol), 테트라키스트리페닐호스핀파라듐(0)(170mg, 0.15mmol)를, 톨루엔(50mL)-2M 탄산나트륨 수용액(50mL)-에탄올(50mL)의 혼합 용매에 투입하고, 탈기 후, 8 시간 가열 환류를 행하였다. 얻어진 침전물을 가열 여과하고, 톨루엔, 물, 에탄올로 순차 세정하고, 화합물 9를, (1.05g, 1.65mmol)를 거의 순수한 흰색 고체로서 수율 55%로 얻었다.

[0099] 상술한 화합물 5 및 6을 정공 수송 재료로서 사용하여, 상술한 제조 방법에 의해, 실시예 1 및 2의 유기 일렉트로루미네센스 소자를 형성하였다. 또한, 비교예로서, 하기에 나타내는 화합물 R₁~R₃을 정공 수송 재료로서 사용하여, 비교예 1~ 3의 유기 일렉트로루미네센스 소자를 형성하였다. 또한, 화합물 R₁은 특허 문헌 1 및 2에 기재된 바와 같은 연결기를 통하여 트리페닐렌부의 2번 부위의 위치에 인드로카르바졸부를 도입한 화합물이다.

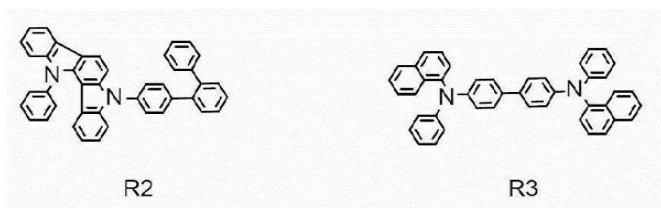
[0100] [화학식 13]



[0101]



[0102]



[0103]

[0104] 본 실시 예에 있어서는, 기관(102)에는 투명 글래스 기관을 사용하고, 150nm의 막 두께의 산화인듐주석(ITO)로

양극(104)를 형성하고, 60nm의 막 두께의 2-TNATA으로 정공 주입층(106)을 형성하고, 실시예 및 비교예의 화합물을 사용하여 30nm의 막 두께의 정공 수송층(108)을 형성하고, ADN에 TBP를 3%도프한 25nm의 막 두께의 발광층(110)을 형성하고, 25nm의 막 두께의 Alq3로 전자 수송층(112)을 형성하고, 1nm의 막 두께의 LiF으로 전자 주입층(114)를 형성하고, 100nm의 막 두께의 Al으로 음극(116)을 형성하였다.

[0105] 작성된 유기 일렉트로루미네선스 소자에 대해서, 전압, 발광 효율 및 수명을 평가하였다. 또한, 전류 밀도를 10 mA/cm²로 하고, 반감 수명은 1, 000 cd/m²에서 측정하여 평가하였다.

표 1

[0106]

	발광 효율(cd/A)	수명(LT50(h))
실시예 1	6.8	2,800
실시예 2	6.5	2,500
비교예 1	6.5	1,900
비교예 2	5.8	1,500
비교예 3	5.3	1,200

[0107]

표 1에서 확인할 수 있듯이, 연결기를 통하여 인드로카르바졸부를 트리페닐렌부의 1번 부위의 위치에 도입한 실시예의 화합물은 연결기를 통하여 인드로카르바졸부를 트리페닐렌부의 2번 부위의 위치에 도입한 비교예 1의 화합물과 비교하여, 발광 효율의 향상과 동시에, 소자 반감 수명의 신장이 인정되었다. 따라서, 단지 재료의 구성 요소의 조합만이 아니라, 트리페닐렌부의 1번 부위의 위치에 인드로카르바졸부를 도입함으로써, 유기 일렉트로루미네선스 소자의 고효율화 및 현격한 장수명화를 실현하는 것이 명확하게 되었다.

[0108]

또한, 트리페닐렌 치환기의 1번 부위 치환체인, 실시예 2의 화합물은 연결기 L이 단결합이 아니고, 방향족으로부터 유도된 2 가지일지라도, 소자의 발광 효율 향상과 휘도 반감 수명의 신장 효과가 크게 나타나고 있는 것을 나타내고 있다.

[0109]

이들의 상관 관계로부터, 다환 방향고리부(트리페닐렌) 부위와 인드로카르바졸부 사이의 거리가 작게 되거나, 혹은 1-트리페닐레닐기와 같은 틀어짐이 커지는 접속 양식을 도입하면, HOMO와 LUMO와의 Orbital의 사이에 양호하게 분단되고, 발광층으로부터의 여기 에너지를 발광층 내에 가두는 효과가 크게 되는 것으로 생각할 수 있다.

부호의 설명

[0110]

100 : 유기 EL 소자 102 : 기판

104 : 양극 106 : 정공 주입층

108 : 정공 수송층 110 : 발광층

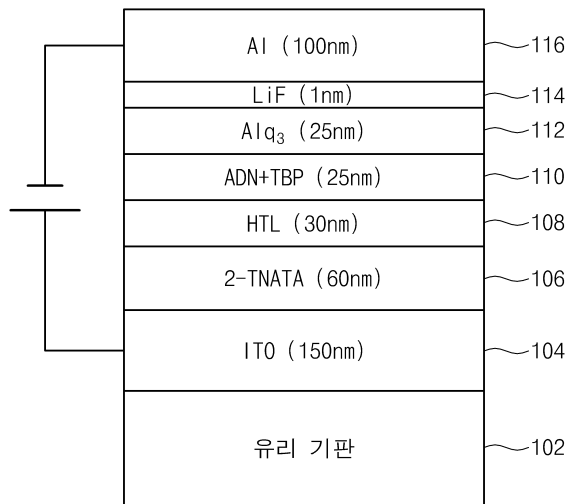
112 : 전자 수송층 114 : 전자 주입층

116 : 음극

도면

도면1

100



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	KR1020150069999A	公开(公告)日	2015-06-24
申请号	KR1020140143464	申请日	2014-10-22
[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	TAKADA ICHINORI 타카다이치노리		
发明人	타카다,이치노리		
IPC分类号	C09K11/06 C07D487/04 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0054 C07D487/04 C09K11/06 H01L51/0072 H01L51/5056 H01L2251/308		
优先权	2013259563 2013-12-16 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以下通式(1)表示。[化学式1]在式(1)中，A是分子中具有取代基的吡啶并咪唑部分，B是具有取代基的三亚苯基部分，L是具有12个以下成环碳原子的芳烃或杂环。并且a和c各自是具有6个成环碳原子的芳烃环，b是具有5个成环碳原子和1个氮原子的杂-5元环并且R和R各自具有相同或不同数目的取代基，取代基的数目为0或更多且11或更少。

