



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0070360  
(43) 공개일자 2014년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-0127428  
(22) 출원일자 2013년10월24일  
심사청구일자 없음  
(30) 우선권주장  
JP-P-2012-263853 2012년11월30일 일본(JP)

(71) 출원인  
삼성디스플레이 주식회사  
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)  
(72) 발명자  
진, 시우란  
일본 가나가와켄 요코하마시 츠루미쿠 수가사와초  
2-7 주식회사 삼성 요코하마 연구소내  
(74) 대리인  
권혁수, 송윤희, 오세준

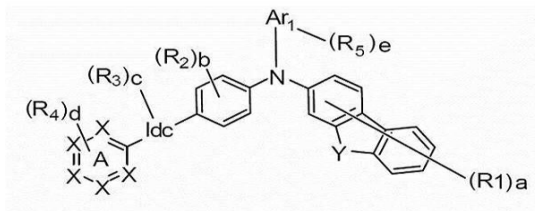
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료 및 그것을 사용한 유기 전계 발광 소자

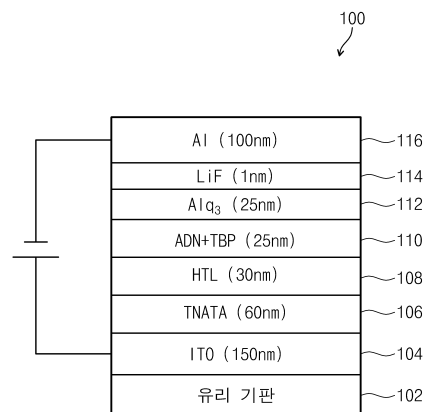
(57) 요약

본 발명은 고효율, 장수명의 유기 전계 발광 소자용의 정공 수송 재료 및 그것을 사용한 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료는, 하기 화학식 1로 표시된다.

[화학식 1]



대표도 - 도1

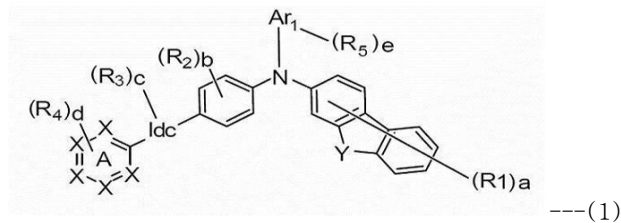


## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 화학식 1의 식 (1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료.

[화학식 1]



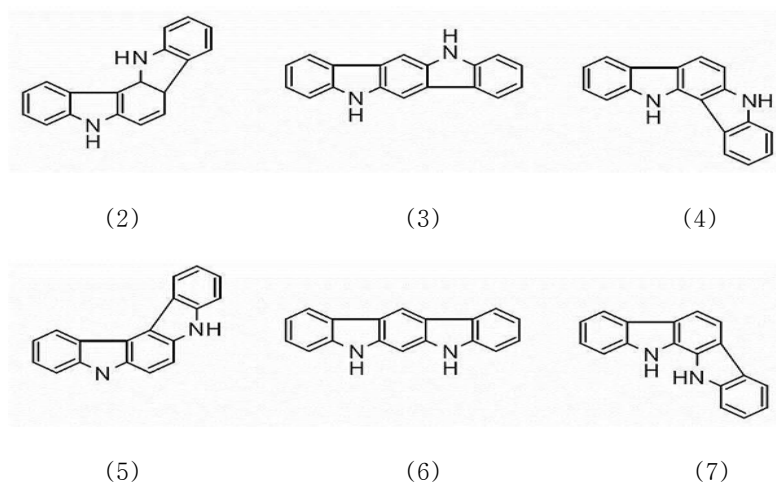
여기서, Idc는 인돌로카르바졸의 2가기이고, X는 메틴(methine)기 또는 질소 원자이며, Y는 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자이며, Ar<sub>1</sub>은 탄소수 6 이상 20 이하의 아릴기이고, R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>은 각각 독립적으로 치환 또는 무치환의 탄소수 6 이상 20 이하의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 6 이상 20 이하의 아릴기 혹은 헤테로아릴기이고, a는 0 이상 9 이하의 정수이며, b는 0 이상 4 이하의 정수이며, c는 0 이상 10 이하의 정수이며, d는 0 이상 5 이하의 정수이며, e는 0 이상 10 이하의 정수이다.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 Idc는 하기 화학식 2의 식 (2) 내지 (7) 중의 어느 하나로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료.

[화학식 2]



### 청구항 3

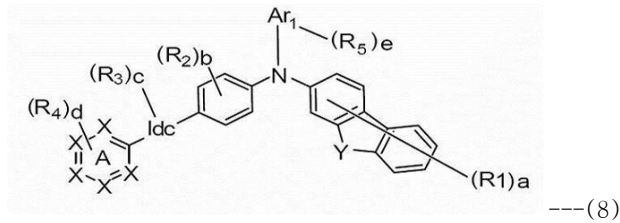
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 고리A는 질소 원자를 1개 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료.

### 청구항 4

하기 화학식 3의 식 (8)로 나타내는 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료로 형성한 정공 수송층을 구비하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

[화학식 3]



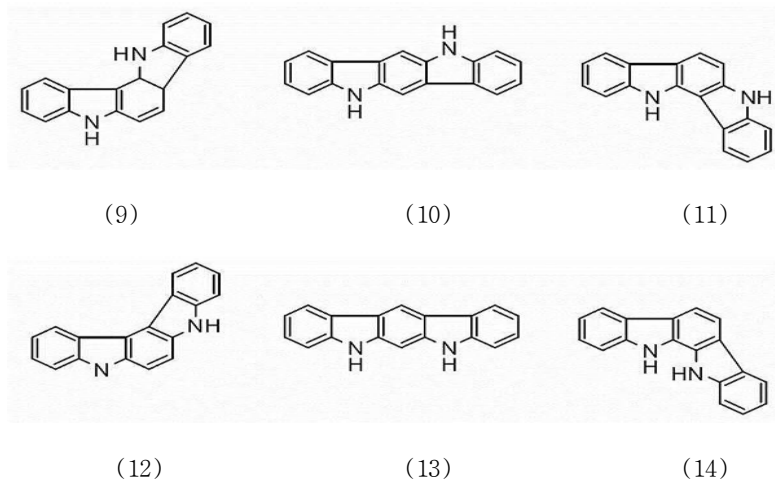
상기 Idc는 인돌로카르바졸의 2가기이고, X는 메틴(methine)기 또는 질소 원자이며, Y는 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자이며, Ar<sub>1</sub>은 탄소수 6 이상 20 이하의 아릴기이고, R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>은 각각 독립적으로 치환 또는 무치환의 탄소수 6 이상 20 이하의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 6 이상 20 이하의 아릴기 혹은 헤테로 아릴기이고, a는 0 이상 9 이하의 정수이며, b는 0 이상 4 이하의 정수이며, c는 0 이상 10 이하의 정수이며, d 은 0 이상 5 이하의 정수이며, e는 0 이상 10 이하의 정수이다.

#### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 Idc는, 하기 화학식 4의식 (9) 내지 (14) 중의 어느 하나로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

[화학식 4]



#### 청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 고리A는, 질소 원자를 1개 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료 및 그것을 사용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 특히, 고효율, 장수명의 유기 전계 발광 소자용의 정공 수송 재료 및 그것을 사용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 최근 영상 표시 장치로서, 유기 일렉트로루미네스 표시 장치(Organic Electroluminescence Display : 유기 EL 표시 장치)의 개발이 활발해지고 있다. 유기 EL 표시 장치는 액정 표시 장치 등과는 달리, 양극 및 음극으로

부터 주입된 정공 및 전자를 발광층에 있어서 재결합시킴으로써, 발광층에 있어서의 유기 화합물을 포함하는 발광 재료를 발광시켜서 표시를 실현하는 소위 자발광형의 표시 장치이다.

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

[0004] 유기 전계 발광 소자를 표시장치에 응용함에 있어서, 유기 전계 발광 소자의 고효율화 및 장수명화가 요구되고 있으며, 유기 전계 발광 소자의 고효율화 및 장수명화를 실현하기 위해서, 정공 수송층의 정상화, 안정화, 내구화 등이 검토되고 있다.

[0005] 정공 수송층에 사용할 수 있는 정공 수송 재료로서는 안트라센 유도체나 방향족 아민계 화합물 등의 여러 가지 화합물이 알려져 있지만, 유기 전계 발광 소자의 장수명화에 유리한 재료로서, 인돌로카르바졸(Indolocarbazole) 유도체가 제안되었다. 최근, 예를 들면, 특허문헌 1~10 등의 여러 가지 보고가 되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 1. 한국 공개 특허 제2012-092909호  
(특허문헌 0002) 2. 국제공개 번호W02012091471호  
(특허문헌 0003) 3. 한국 공개 특허 제2012-009984호  
(특허문헌 0004) 4. 국제공개 번호 2012-015265호  
(특허문헌 0005) 5. 미국 공개 특허 제2011/0240968호  
(특허문헌 0006) 6. 유럽 공개 특허 제2371828호  
(특허문헌 0007) 7. 한국 공개 특허 제2011-079402호  
(특허문헌 0008) 8. 한국 공개 특허 제2010-131745호  
(특허문헌 0009) 9. 중국 공개 특허 제101161765호  
(특허문헌 0010) 10. 유럽 공개 특허 제906948호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

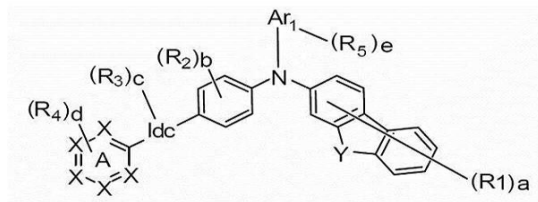
[0007] 유기 전계 발광 소자의 새로운 고효율화 및 장수명화를 도모하기 위해서는 전하 수송 성능의 향상시키고 정공 수송층으로 침입하는 전자에 대한 내성을 향상시킬 필요가 있다.

[0008] 본 발명은 상술의 문제를 해결하는 것으로서, 고효율, 장수명의 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료 및 그것을 사용한 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 하기 화학식 1의 식 (1)로 나타내는 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료가 제공된다.

[0010] [화학식 1]



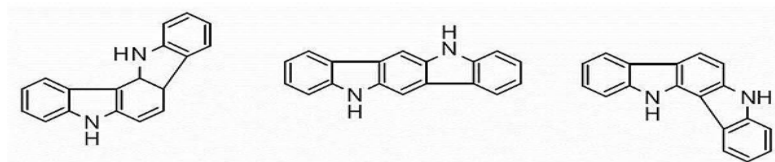
---(1)

식 (1)에 있어서, Idc는 인돌로카르바졸의 2가기이고, X는 메틴(methine)기 또는 질소 원자이며, Y는 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자이며, Ar<sub>1</sub>은 탄소수 6 이상 20 이하의 아릴기이고, R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>은 각각 독립적으로 치환 또는 무치환의 탄소수 6 이상 20 이하의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 6 이상 20 이하의 아릴기 또는 헤테로아릴기이고, a는 0 이상 9 이하의 정수이며, b는 0 이상 4 이하의 정수이며, c는 0 이상 10 이하의 정수이며, d는 0 이상 5 이하의 정수이며, e는 0 이상 10 이하의 정수이다.

본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료는 N-(아자아릴)인돌로카르바졸(N-(Azaaryl)indolocarbazole)에 헤테로 고리 치환기를 도입하고, 트리아릴아민(Triarylamine)에 플루오렌(Fluorene), 디벤조푸란(dibenzofuran) 또는 디벤조티오펜(dibenzothiophene)을 도입함으로써, 전자 친화성이 향상하는 동시에 발광에 사용되지 않은 상태에서 정공 수송층에 도달한 전자에 대한 내성이 향상한다. 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료는 정공 수송 재료의 안정성이 향상하는 동시에, 유기 전계 발광 소자의 저구동 전압화와 장수명화를 실현할 수 있다.

상기 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료에 있어서, 상기 Idc는 하기 화학식 2의 식 (2) 내지 (7) 중의 어느 하나로부터 선택될 수 있다.

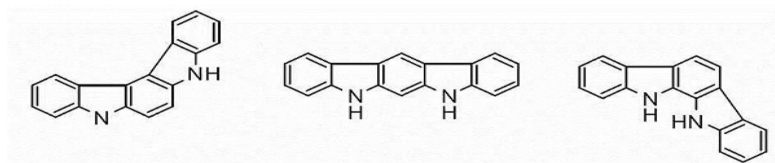
[화학식 2]



(2)

(3)

(4)



(5)

(6)

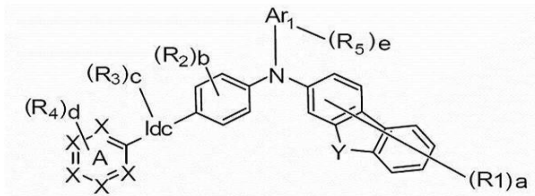
(7)

본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료는, 유기 전계 발광 소자에 있어서 고효율, 장수명의 정공 수송층을 형성할 수 있다.

상기 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료에 있어서, 상기 고리 A는, 질소 원자를 1 이상 포함할 수 있다.

본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료는, N-(아자아릴)인돌로카르바졸에 질소 원자를 1개 이상 포함함으로써, 전자 친화성이 향상하는 동시에, 발광에 사용되지 않고 정공 수송층에 도달한 전자에 대한 내성이 향상하고, 유기 전계 발광 소자를 장수명화할 수 있다.

또한, 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 하기 화학식 3의 식 (8)로 나타내는 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료로 형성한 정공 수송층을 구비하는 유기 전계 발광 소자가 제공된다.

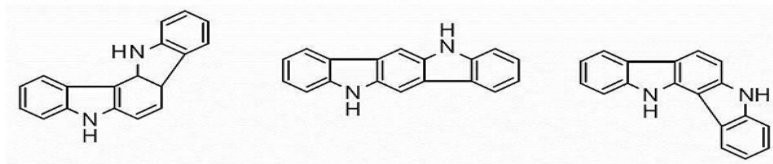


[0024] [화학식 3] --(8)

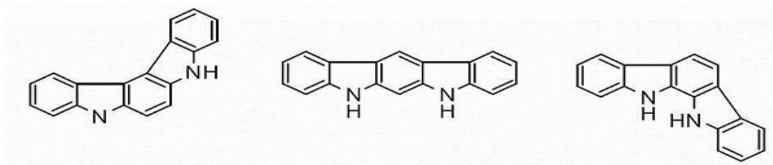
[0025] 상기 식 (8)에 있어서, Idc는 인돌로카르바졸의 2가기이고, X는 메틴(methine)기 또는 질소 원자이며, Y는 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자이며, Ar<sub>1</sub>은 탄소수 6 이상 20 이하의 아릴기이고, R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>은 각각 독립적으로, 치환 또는 무치환의 탄소수 6 이상 20 이하의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 6 이상 20 이하의 아릴기 혹은 헤테로 아릴기이고, a는 0 이상 9 이하의 정수이며, b는 0 이상 4 이하의 정수이며, c는 0 이상 10 이하의 정수이며, d는 0 이상 5 이하의 정수이며, e는 0 이상 10 이하의 정수이다.

[0026] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자는 N-(아자아릴)인돌로카르바졸에 헤테로 고리 치환기를 도입하고, 트리아릴아민(Triarylamine)에 플루오렌, 디벤조푸란 또는 디벤조티오펜을 도입한 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료를 사용하여 정공 수송을 형성함으로써, 전자 친화성이 향상하는 동시에, 발광에 사용되지 않고 정공 수송층에 도달한 전자에 대한 내성이 향상한다. 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자는, 정공 수송층의 안정성이 향상하는 동시에, 저구동 전압화와 장수명화를 실현할 수 있다.

[0027] 상기 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 Idc는, 하기 화학식 4의 식 (9) 내지 (14) 중의 어느 하나로부터 선택될 수 있다.



[0028] (9) (10) (11)



[0030] (12) (13) (14)

[0032] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자는, 고효율, 장수명의 정공 수송층에 의해 형성할 수 있다.

[0033] 상기 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 고리A는, 질소 원자를 1개 이상 포함할 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자는, N-(아자아릴)인돌로카르바졸에 질소 원자를 1 개 이상 포함하는 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료로 정공 수송층을 형성함으로써, 전자 친화성이 향상하는 동시에, 발광에 사용되지 않고 정공 수송층에 도달한 전자에 대한 내성이 향상하고, 유기 전계 발광 소자를 장수명화할 수 있다.

### 발명의 효과

[0035] 본 발명에 의하면, 고효율, 장수명의 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료 및 그것을 사용한 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

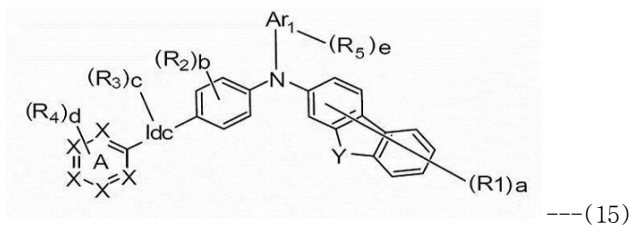
[0036] 도1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자를 나타내는 모식도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0037] 상술한 문제를 해결하도록 예의 검토한 결과, 본 발명자는, N-(아자아릴)인돌로카르바졸에 헤테로 고리 치환기를 도입하고, 트리아릴아민에 플루오렌, 디벤조푸란(dibenzofuran) 또는 디벤조티오펜(dibenzothiophene)을 도입한 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료를 사용함으로써, 고효율, 장수명의 유기 전계 발광 소자를 완성하였다.

[0038] 이하, 도면을 참조하여 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료 및 그것을 사용한 유기 전계 발광 소자에 대해서 설명한다. 단, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료 및 그것을 사용한 유기 전계 발광 소자는 많은 다른 실시 형태로 실시하는 것이 가능하고, 이하에 나타내는 실시 형태의 기재 내용에 한정하여 해석되는 것이 아니다. 또한, 본 실시의 형태에서 참조하는 도면에 있어서, 동일부분 또는 같은 기능을 갖는 부분에는 동일한 부호를 첨부하고, 그 반복 설명은 생략한다.

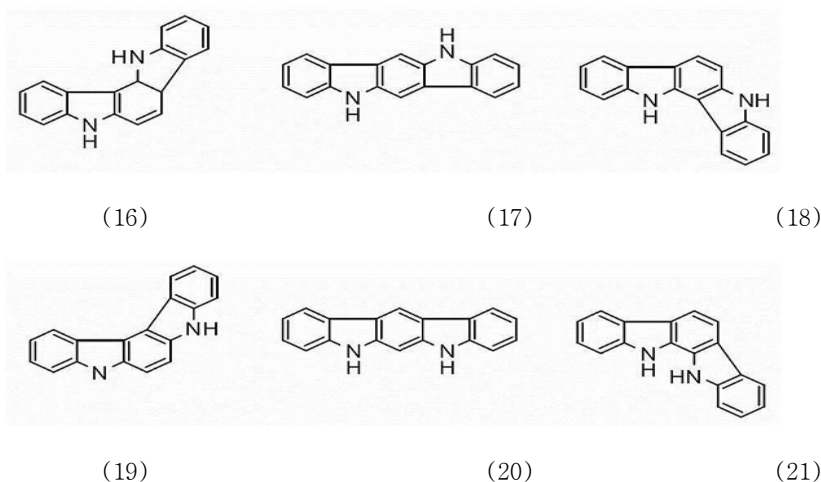
[0039] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료는 하기 화학식 5의 식 (15)으로 표시되는, 아자아릴 치환기로 치환된 인돌로카르바졸을 포함하고 아릴아민에 헤테로 고리기를 갖는 아민 유도체이다.



[0041] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료에 있어서, 식 (15) 중에서, Idc는 인돌로카르바졸 2가지이고, X는 메틴(methine)기 또는 질소 원자이며, Y는 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자이며, Ar<sub>1</sub>은 탄소수 6 이상 20 이하의 아릴기이고, R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>은 각각 독립적으로 치환 또는 무치환의 탄소수 6 이상 20 이하의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 6 이상 20 이하의 아릴기 혹은 헤테로 아릴기이고, A는 0 이상 9 이하의 정수이며, b는 0 이상 4 이하의 정수이며, c는 0 이상 10 이하의 정수이며, d는 0 이상 5 이하의 정수이며, e는 0 이상 10 이하의 정수이다.

[0042] 인돌로카르바졸에는, 6종류의 이성체가 알려져 있는 바, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료에 있어서 Idc는 하기 화학식 6의 식 (16) 내지 (21) 중의 어느 하나로부터 선택될 수 있다.

[화학식 6]



[0048] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료에 있어서, N-(아자아릴)인돌로카르바졸의 고리A는 질소 원자를 1 개 이상 포함한다. 일 실시 형태에 있어서, 고리A에 포함되는 질소 원자는 3 이하의 정수일 수 있다. 또한, 고리A에 있어서, 질소 원자끼리 직접 결합하지 않도록 배치될 수 있다. 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료는, 이러한 구조를 가짐으로써, 전자 친화성이 향상되고, 캐리어 수송성이 향상되는 동시

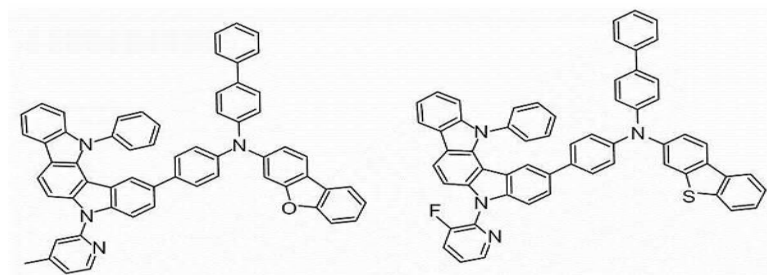
에, 발광에 사용되지 않고 정공 수송층에 침입한 전자에 대한 내성이 향상되며, 유기 전계 발광 소자의 수명이 늘어날 수 있다.

[0049] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료는 아릴아민에 헤테로 고리기를 갖는다. 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료는 헤테로 고리로 카르바졸을 포함한다. 식 (15)에 있어서, Y는 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자이다. 즉, 일 실시 형태에 있어서, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료는, 플루오렌, 디벤조푸란(dibenzofuran) 또는 디벤조티오펜(dibenzothiophene)을 포함한다. 이러한 구조를 가짐으로써, 본 발명에 관계되는 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료는 전자 친화성이 향상되는 동시에, 발광에 사용되지 않고 정공 수송층에 도달한 전자에 대한 내성이 향상된다.

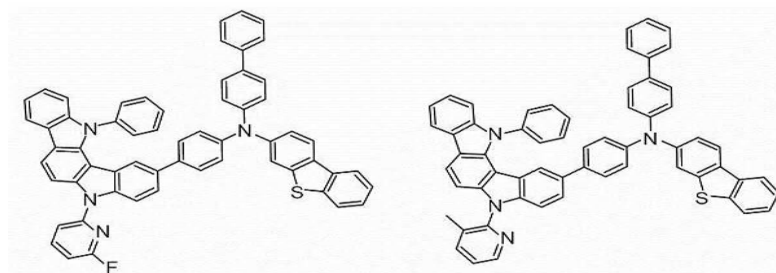
[0050] 상술한 바와 같이, 식 (15)에 있어서  $R_1 \sim R_5$ 은 각각 독립적으로, 치환 또는 무치환의 탄소수 6 이상 20 이하의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 6 이상 20 이하의 아릴기 혹은 헤테로 아릴기이고, a는 0 이상 9 이하의 정수이며, b는 0 이상 4 이하의 정수이며, c는 0 이상 10 이하의 정수이며, d는 0 이상 5 이하의 정수이며, e는 0 이상 10 이하의 정수이다.  $R_1$  내지  $R_5$ 은, 아릴아민 화합물의 치환가능한 임의인 위치에, 각각 a 내지 e개가 도입 가능한 것을 나타낸다.

[0051] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료는 일 예로서, 이하의 화학식 7로 표시된 물질일 수 있다.

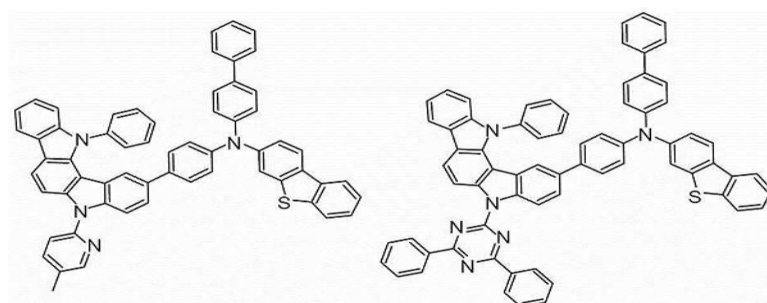
[0052] [화학식 7]



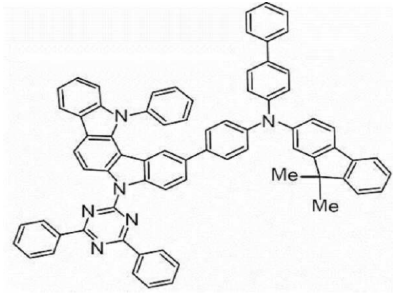
[0053] (22) [0054] (23)



[0055] (24) [0056] (25)



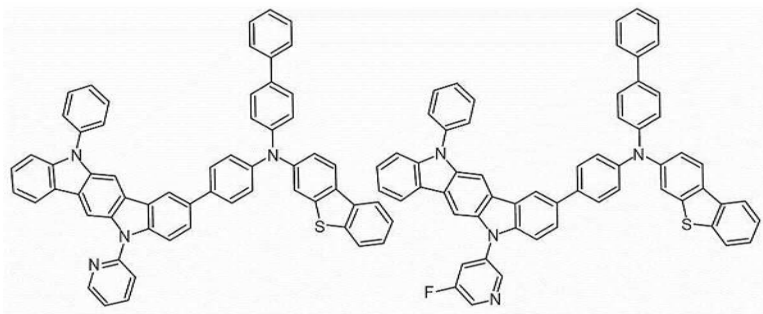
[0057] (26) [0058] (27)



(28)

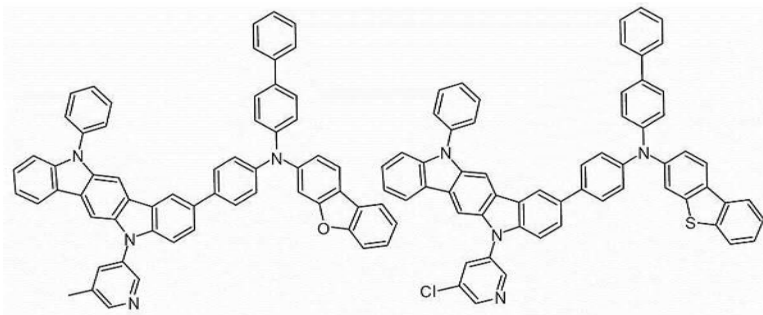
또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료는, 일 예로서, 이하의 화학식 8 로 표시된 물질일 수 있다.

[화학식 8]



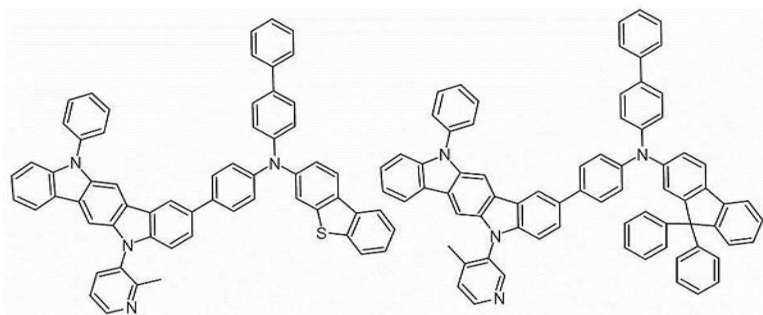
(29)

(30)



(31)

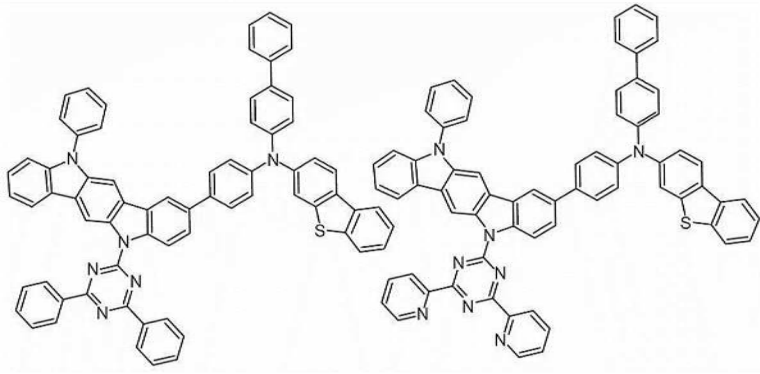
(32)



(33)

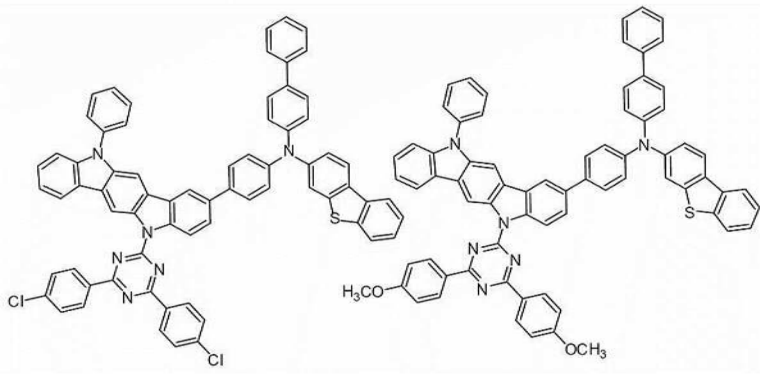
(34)

또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료는, 일 예로서, 이하의 화학식 9로 표시된 물질일 수 있다.



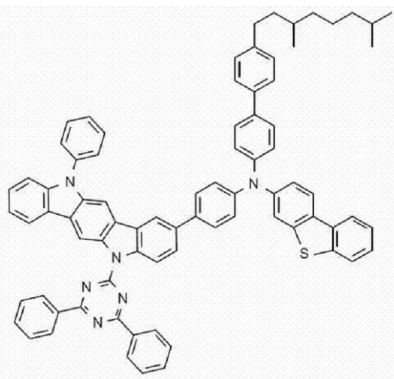
(35)

(36)



(37)

(38)



(39)

본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료는 상술한 화학 구조를 가짐으로써, 유기 전계 발광 소자에 있어서의 고효율 및 장수명을 갖는 정공 수송층을 형성할 수 있다. 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료는, N-(아자아릴)인돌로카르바졸을 가지며 트리아릴아민 부위에 플루오렌, 디벤조푸란(dibenzofuran) 또는 디벤조티오펜(dibenzothiophene)을 도입함으로써, 캐리어 수송성이 향상되고, 유기 전계 발광 소자의 저전압 구동이 실현될 수 있는 동시에, 발광층으로 사용되지 않고 정공 수송층에 침입한 전자에 대한 내성이 향상되고, 장수명화가 실현될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료는, 이것들의 구조를 가짐으로써, 캐리어에 대한 안정성이 향상되고, 유기 전계 발광 소자의 장수명화가 실현될 수 있다.

#### 유기 전계 발광 소자

본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료를 이용한 유기 전계 발광 소자에 대해서 설명한다. 도1

은, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자(100)을 나타내는 모식도이다. 유기 전계 발광 소자(100)은, 예를 들면, 기관(102), 양극(104), 정공 주입층(106), 정공 수송층(108), 발광층(110), 전자 수송층(112), 전자 주입층(114) 및 음극(116)을 구비한다.

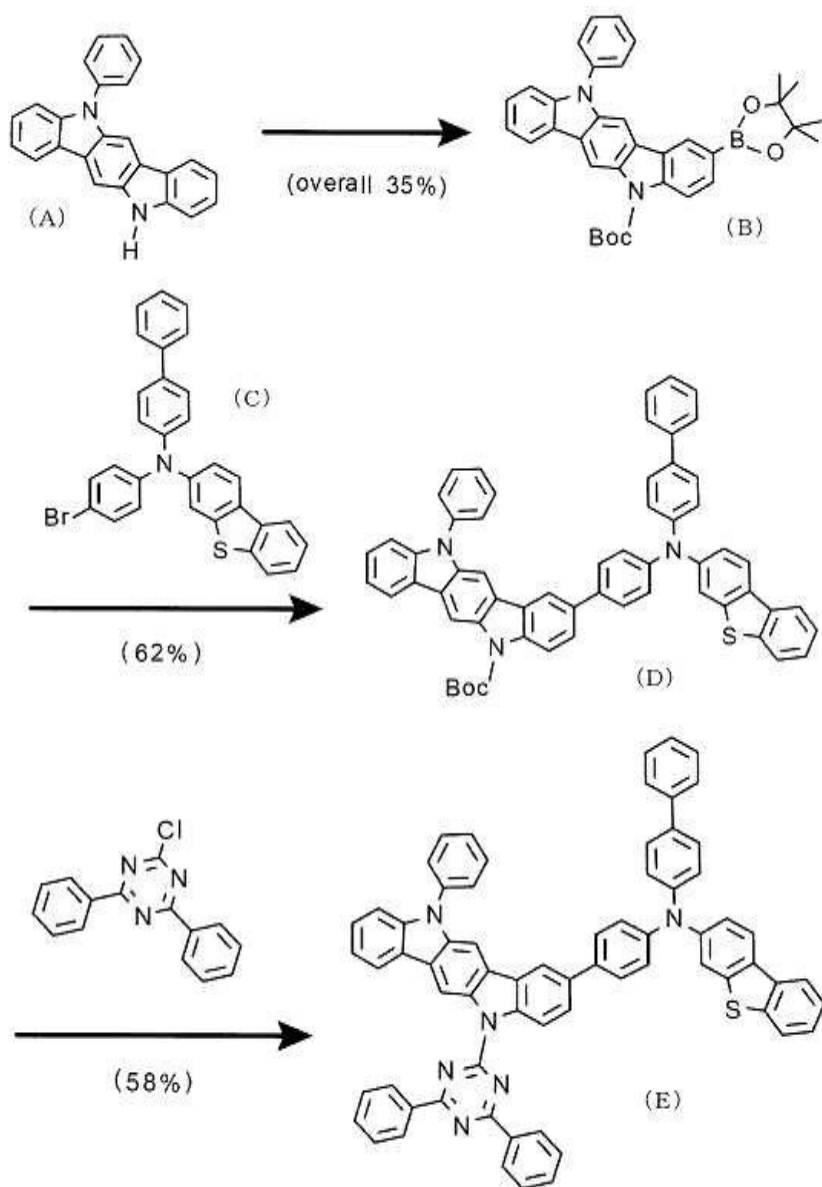
[0079] 기관(102)은, 예를 들면, 투명 유리 기관이나, 실리콘 등으로 이루어지는 반도체 기관 수지 등의 유연한 기관일 수 있다. 또 유기 박막의 성막 방법은, 일반적으로 사용되고 있는 진공 증착법에 한하지 않고, 각종 도포 성막 방법 등, 기존의 방법을 사용할 수 있다. 양극(104)은, 기관(102) 위에 배치되고, 산화 인듐 주석(ITO)이나 인듐 아연산화물(IZO) 등을 사용하여 형성할 수 있다. 정공 주입층(106)은, 양극(104) 위에 배치되고, 예를 들면, 4,4',4"-트리스(N-1-나프틸-N-페닐아미노)트리페닐아민(4,4',4"-Tris (N-1-naphthyl-N-phenylamino) triphenylamine ; 1-TNATA), 4,4-비스(N,N -디(3-톨릴)아미노)-3,3-디메틸비페닐(4,4'-Bis (N,N -di(3-tolyl)amino)-3,3-dimethylbiphenyl; HMTDP) 등을 포함한다. 정공 수송층(108)은, 정공 주입층(106) 위에 배치되고, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료를 사용하여 형성된다. 발광층(110)은, 정공 수송층(108) 위에 배치되고, 예를 들면, 9,10-디(2-나프틸)안트라센 (9,10-Di-(2-naphthyl)anthracene; ADN)을 포함하는 호스트 재료에 테트라-t-부틸페릴렌(Tetra-t-butylperylene ; TBP)을 도핑하여 형성할 수 있다. 전자 수송층(112)은, 발광층(110) 위에 배치되고, 예를 들면, 트리스(8-히드록시퀴놀리나토)알루미늄(Tris(8-hydroxyquinolino) aluminium; Alq3)을 포함하는 재료에 의해 형성된다. 전자 주입층(114)은, 전자 수송층(112) 위에 배치되고, 예를 들면, 불화 리튬(LiF)을 포함하는 재료에 의해 형성된다. 음극(116)은, 전자 주입층(114) 위에 배치되고, Al 등의 금속이나 산화 인듐 주석(ITO)이나 인듐 아연산화물(IZO) 등의 투명 재료에 의해 형성된다. 상기 박막은, 진공 증착, 스퍼터, 각종 도포 등 재료에 따른 적절한 성막 방법을 선택함으로써, 형성할 수 있다.

[0080] 본 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자(100)에 있어서는, 상술한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료를 사용함으로써, 고효율, 장수명의 정공 수송층이 형성된다. 한편, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료는, TFT를 사용한 액티브 매트릭스의 유기 EL 발광 장치에도 적용할 수 있다.

[0081] **실시예**

[0082] **제조 방법**

[0083] 상술한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 정공 수송 재료는, 예를 들면, 하기 화학식 10과 같이 합성할 수 있다.



[0084]

[0085] **인돌로카르바졸보론산피나콜에스테르 (화합물B)의 합성**

[0086]

인돌로카르바졸(화합물A) (5.82 g, 17.5 mmol)을, N,N-디메틸포름아미드(dimethylformamide)(200mL)에 투입하고, 얼음 냉각, 질소 가스 하에서, N-브로모숙신이미드(Bromosuccinimide) (3.43 g, 19.2 mmol)의 N, N-디메틸포름아미드 용액(30mL)을 15분에 걸쳐서 적하하였다. 반응액을 교반하면서 실온까지 승온시키고, 5시간 동안 교반하였다. 반응액을 물에 투입하고, 클로로포름-헥산으로 3회 추출하고, 유기층을 물, 포화 식염수로 세정하고, 무수황산 마그네슘으로 건조하였다. 여과 후, 여과액을 농축하여 농축 잔여물을 얻었다.

[0087]

농축 잔여물을, 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran)(300mL)에 투입하고, 질소 반응 분위기에서의 질소 가스를 치환한 후, 교반하면서 트리에틸아민 (5.84 g, 57.8 mmol), 4-디메틸아미노피리딘(dimethylaminopyridine) (428 mg, 3.50 mmol)을 첨가하고, 이에 더해 얼음으로 냉각하면서, 2탄산디-t-부틸(8.40 g, 38.5 mmol)의 테트라히드로푸란 용액(50 mL)을 10분에 걸쳐서 적하하였다. 반응액을 교반하면서 실온까지 승온시키고, 50℃로 6시간 동안 교반하였다. 반응액을 물에 투입하고, 클로로포름으로 3회 추출하고, 유기층을 물, 포화 식염수로 세정한 후, 무수황산 마그네슘으로 건조하였다. 셀라이트(celite)-실리카겔로 여과한 후, 여과액을 농축하여 농축물을 얻었다. 농축물을 톨루엔에 용해시킨 후, 감압 농축하는 공정을 3회 반복한 후, 질소 가스 분위기 하에서, 테트라히드로푸란(100mL)에 용해시키고, 드라이아이스-아세톤 배스(bath)에서 냉각하였다. 반응액에, 교반하면서 n-부틸리튬(butyllithium) (1.6M in hexanes, 12.0 mL, 19.2 mmol)을 10분에 걸쳐서 적하하고, 1시간 동안 동일한 온도로 교반하였다. 반응액에, 4,4,5,5-테트라메틸-2-이소프로폭시-1,3,2-디옥사보로란 (4.88 g, 26.2 mmol)을 주입하고, 반응액을 교반하면서 실온까지 승온시키고, 2시간 더 실온에서 교반하였다. 반응액에, 물을

주입하고, 클로로포름으로 3회 추출하고, 유기층을 물, 포화 식염수로 세정하고, 무수황산 마그네슘으로 건조하였다. 여과 후, 여과액을 농축하고, 잔여물을 실리카겔 크로마토그래피(시클로헥산/톨루엔=10/1→2/1)로 정제하여 인돌로카르바졸보론산 피나콜에스테르(화합물B) (3.42 g, 6.12 mmol, overall 35%)을 얻었다.

[0088] **결합물 (화합물D)의 합성**

[0089] 인돌로카르바졸보론산 피나콜에스테르(화합물B) (4.41 g, 7.90 mmol), 브로모아릴아민(화합물C) (4.40 g, 8.68 mmol)을, 톨루엔(200mL), 디옥산(200mL), 2M-탄산나트륨 수용액(100mL)의 혼합물에 투입하고, 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0) (456 mg, 0.395 mmol)을 첨가하고, 질소 분위기 하에서 교반하면서 8시간 동안 환류 가열하였다. 반응 혼합물에 물을 첨가한 후, 클로로포름으로 추출하고, 유기층을 물, 포화 식염수로 순차 세정 후, 무수황산 마그네슘으로 건조하였다. 얻어진 유기층을, 여과, 농축하고, 플래시크로마토그래피(시클로헥산/톨루엔=5/1→1/1)로 정제하여 결합물 (화합물D) (4.20 g, 4.90 mmol, 수율 62%)을 얻었다.

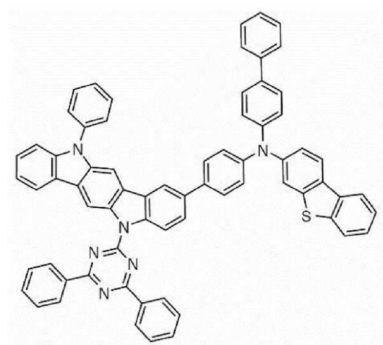
[0090] **화합물E의 합성**

[0091] 커플링체(화합물D) (2.58 g, 4.62 mmol)을, 염화메틸렌100mL에 투입하고, 질소 가스 분위기 하에서, 얼음 냉각 교반하면서, 트리플로로아세트산(trifluoroacetic acid) 50 mL을 15분에 걸쳐서 적하하였다. 반응액을, 1시간 교반한 뒤, 감압 하에서, 용매와 함께 트리플로로아세트산을 증류하였다. 잔여물에 톨루엔100mL을 첨가하고, 농축하는 공정을 3회 반복하여 얻어진 잔여물을 테트라히드로푸란(200 mL)에 용해시켰다. 다른 반응 용기에, 수소 나트륨 (60% in oil, 277 mg, 6.93 mmol)의 테트라히드로푸란 현탁액(100 mL)을 준비하고, 얼음 냉각 하에서 교반하면서 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(1.23 g, 4.62 mmol)을 첨가하고, 이어서, 먼저 얻어진 잔여물의 테트라히드로푸란 용액을 15분에 걸쳐서 적하하였다. 반응액을 교반하면서 실온까지 승온시키고, 50℃로 6시간 동안 교반하였다. 반응 직후 반응물에, 5mL의 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)을 첨가한 후, 물을 투입하고, 클로로포름으로 추출하고, 유기층을 물, 포화 식염수로 순차 세정 후, 무수황산 마그네슘으로 건조하였다. 얻어진 유기층을, 여과, 농축하고, 플래시크로마토그래피(시클로헥산/톨루엔=5/1→1/1)로 정제하여 화합물E (2.65 g, 2.68 mmol, 수율 58%)을 얻었다.

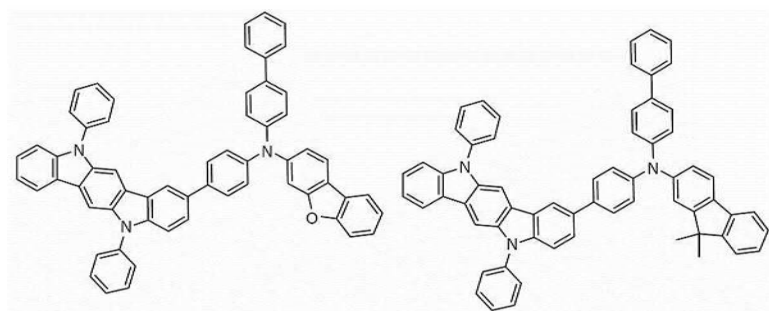
[0092] 합성한 화합물의 식별(identification)은, 질량스펙트럼의 측정에 의해 행하였다.

[0093] 상술한 바와 같은 제조 방법을 사용하여, 실시예 1의 화합물을 얻었다. 또한, 비교예로서, 비교예 1~3을 준비하였다. 실시예 1 및 비교예 1 내지 3은 하기 화학식 11에 표시되었다.

[0094] [화학식 11]



[0095]  
[0096] 실시예 1

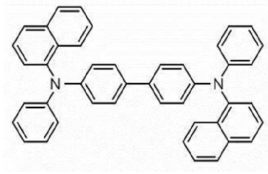


[0097]

[0098]

비교예 1

비교예 2



[0099]

[0100]

비교예 3

[0101]

실시예 1 및 비교예 1~3을 정공 수송 재료로서 사용하여, 상술한 유기 전계 발광 소자를 형성하였다. 본 실시예에 있어서는, 기판(102)에는 투명 유리 기판을 사용하고, 150nm의 막 두께의 IT0로 양극(104)을 형성하고, 60nm의 막 두께의 HMTPO로 정공 주입층(106)을 형성하고, 30nm의 막 두께의 정공 수송층(108)을 형성하고, ADN에 TBP을 3% 도핑한 25nm의 막 두께의 발광층(110)을 형성하고, 25nm의 막 두께의 Alq3로 전자 수송층(112)을 형성하고, 1nm의 막 두께의 LiF로 전자 주입층(114)을 형성하고, 100nm의 막 두께의 Al으로 음극(116)을 형성하였다.

[0102]

작성한 유기 전계 발광 소자에 대해서, 전압, 전류효율 및 반감 수명을 평가하였다. 또한, 전류 효율은  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 에 있어서의 값을 나타내고, 반감 수명은 초기 휘도  $1,000\text{cd}/\text{m}^2$ 로부터의 휘도 반감 시간을 나타낸다. 평가 결과는 표 1에 표시하였다.

표 1

[0103]

|       | 전압(V) | 전류 효율(cd/A) | 반감 수명(시간) |
|-------|-------|-------------|-----------|
| 실시예 1 | 6.3   | 6.5         | 3,150     |
| 비교예 1 | 6.8   | 6.0         | 2,150     |
| 비교예 2 | 7.0   | 5.8         | 1,800     |
| 비교예 3 | 8.0   | 5.3         | 1,200     |

[0104]

표 1로부터 명확한 바와 같이, 실시예 1의 화합물은, 비교예 1~3의 화합물에 비하여, 저전압으로 유기 전계 발광 소자를 구동시켰다. 또한, 전류 효율에 있어서는, 실시예 1의 화합물은, 비교예 1~3보다도 높은 전류 효율을 실현하였다. 반감 수명에 대해서도, 실시예 1의 화합물은, 비교예 1~3에 비해 상당히 긴 수명을 나타냈다. 비교예 1과 비교예 2에 대해서 검토하면, 비교예 1은 트리아릴아민 부위에 디벤조푸란(dibenzofuran) 등의 헤테로고리기를 도입함으로써, 전자 친화성이 향상하고, 발광에 사용되지 않고 정공 수송층에 도달한 전자에 대한 내성이 향상한 것이라고 추측되지만, 실시예 1에 있어서는, N-(아자아릴)인돌로카르바졸 부위에, 트리아진e 등의 헤테로고리 치환기를 도입함으로써, 전자 친화성이 더 향상되는 동시에, 발광에 사용되지 않고 정공 수송층에 도달한 전자에 대한 내성이 향상되고, 유기 전계 발광 소자를 장수명화될 수 있는 것으로 추측된다.

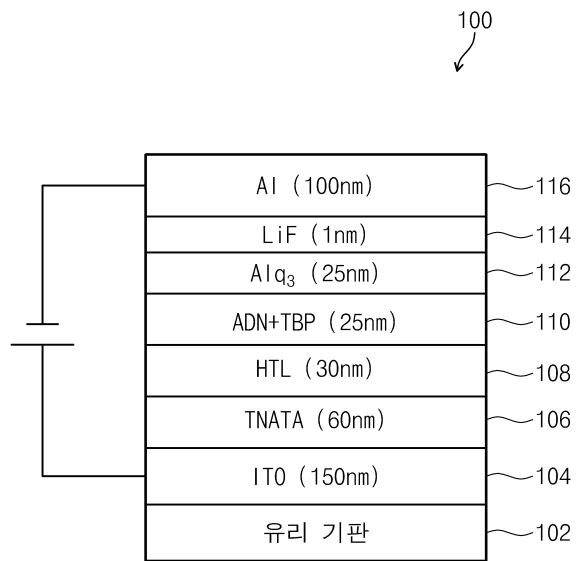
### 부호의 설명

[0105]

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：用于有机电致发光器件的空穴传输材料和使用它的有机电致发光器件                                                                          |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">KR1020140070360A</a>                                                                           | 公开(公告)日 | 2014-06-10 |
| 申请号            | KR1020130127428                                                                                            | 申请日     | 2013-10-24 |
| [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<br>진시우란                                                                                         |         |            |
| 发明人            | 진,시우란                                                                                                      |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06 H01L51/50                                                                                        |         |            |
| CPC分类号         | H01L51/0061 C07D487/04 H01L51/0065 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5056<br>C09K11/06 H01L51/506 |         |            |
| 代理人(译)         | KWON , HYUK SOO<br>SE JUN OH<br>宋，云何                                                                       |         |            |
| 优先权            | 2012263853 2012-11-30 JP                                                                                   |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                  |         |            |

#### 摘要(译)

本发明提供一种用于高效长寿命有机电致发光器件的空穴传输材料和使用该空穴传输材料的有机电致发光器件。根据本发明的用于有机电致发光器件的空穴转移材料由以下化学式1表示。

