



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0047971
(43) 공개일자 2016년05월03일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 491/048 (2006.01)
C07D 495/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07D 491/048 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-0061143
(22) 출원일자 2015년04월30일
심사청구일자 없음</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2014-215597 2014년10월22일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
삼성디스플레이 주식회사
경기 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)</p> <p>(72) 발명자
이토이, 히로아키
일본 가나가와켄 요코하마시 츠루미쿠 수가사와초
2-7 주식회사 삼성 요코하마 연구소내</p> <p>(74) 대리인
특허법인 고려</p> |
|--|---|

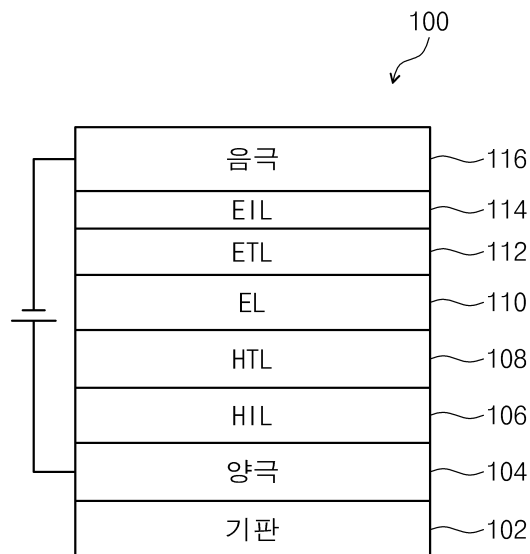
전체 청구항 수 : 총 6 항

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

(57) 요약

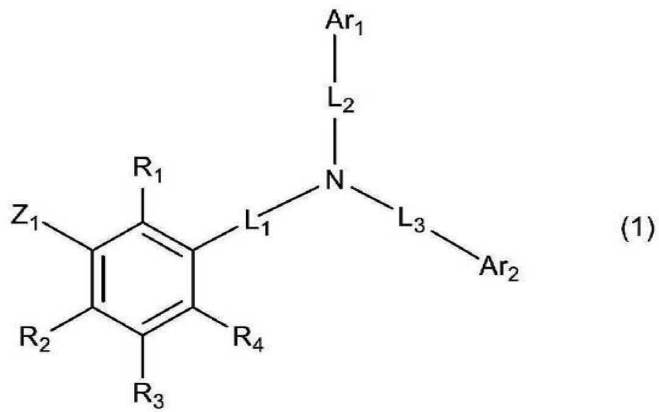
본 발명은 장수명의 유기 전계 발광 소자 재료 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 발명에 따른 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



유기 전계 발광 소자용 재료는 하기 화학식 (1)로 나타내진다.

[화학식 1]



(52) CPC특허분류

C07D 495/04 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1018 (2013.01)

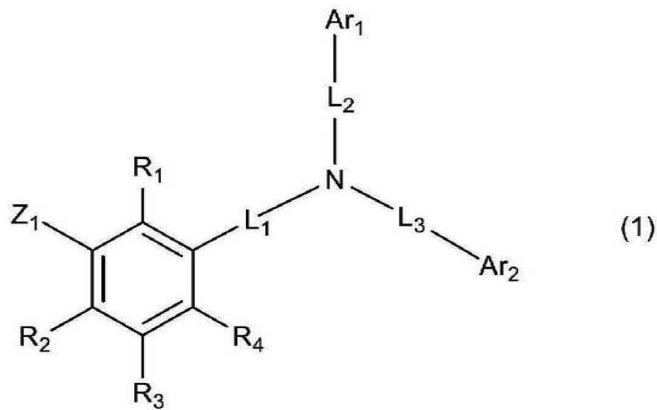
명세서

청구범위

청구항 1

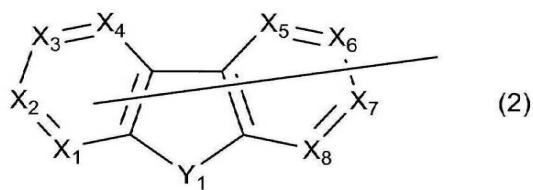
하기 화학식 (1)로 나타내지는 유기 전계 발광 소자용 재료:

[화학식 1]



상기 화학식 (1)에 있어서, $R_1 \sim R_4$ 는 각각 독립적으로 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로젠 원자, 수소 원자 또는 중수소 원자이고, $L_1 \sim L_3$ 은 각각 독립적으로 단일결합 또는 치환기 또는 비치환의 알킬렌기, 아랄킬렌기, 아릴렌기, 헤테로아릴렌기 및 실릴기로 이루어지는 군으로부터 선택된 2 가기이고, Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로, 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기 또는 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기이고, Z_1 은 하기 화학식 (2)로 표현되는 1 가기이고,

[화학식 2]

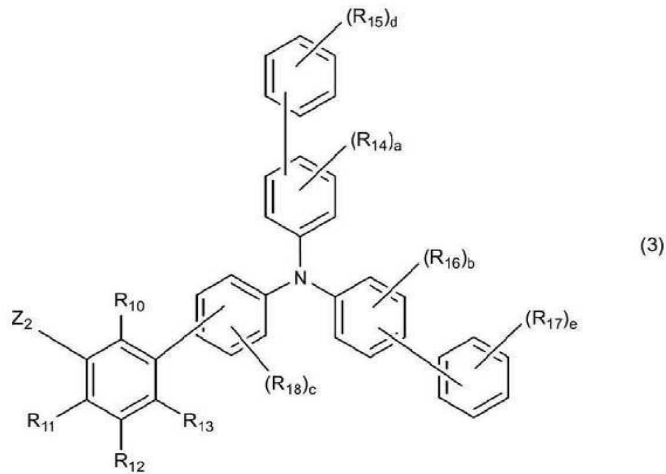


상기 화학식 (2)에 있어서, $X_1 \sim X_8$ 은 각각 독립적으로 N 또는 CR_5 이고, 또한 적어도 하나는 N이고, Y_1 은 O, S, CR_6R_7 또는 SiR_8R_9 이고, $R_5 \sim R_9$ 는 각각 독립적으로 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로젠 원자, 수소 원자 또는 중수소 원자이다.

청구항 2

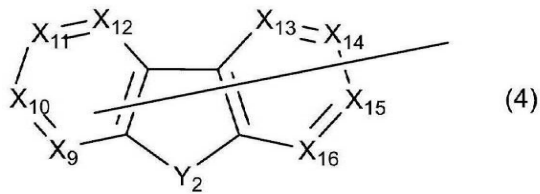
하기 화학식 (3)으로 나타내지는 유기 전계 발광 소자용 재료:

[화학식 3]



상기 화학식 (3)에 있어서, R_{10} ~ R_{18} 은 각각 독립적으로 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로젠 원자, 수소 원자 또는 중수소 원자이고, a~c는 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이고, d 및 e는 각각 독립적으로 0 이상 5 이하의 정수이고, Z_2 는 하기 화학식 (4)로 표현되는 1가기이고,

[화학식 4]

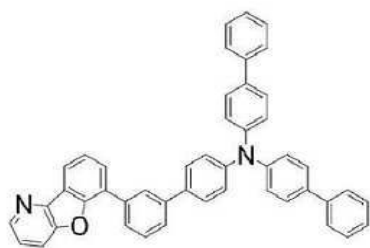


상기 화학식 (4)에 있어서, X_9 ~ X_{16} 은 각각 독립적으로 N 또는 CR_{19} 이고, 또한 적어도 하나는 N이고, Y_2 는 O, S, $CR_{20}R_{21}$ 또는 $SiR_{22}R_{23}$ 이고, R_{19} ~ R_{23} 은 각각 독립적으로 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로젠 원자, 수소 원자 또는 중수소 원자이다.

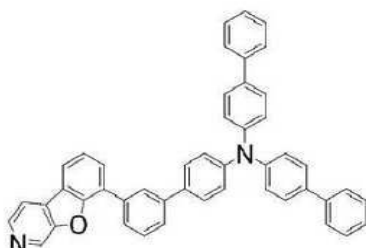
청구항 3

제 1 항에 있어서,

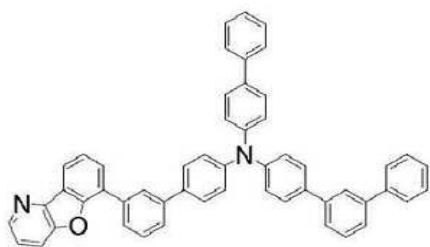
상기 화학식 (1)로 나타내지는 유기 전계 발광 소자용 재료는 하기 화합물 1 내지 84 중 어느 하나로 표시되는 것인 유기 전계 발광 소자용 재료:



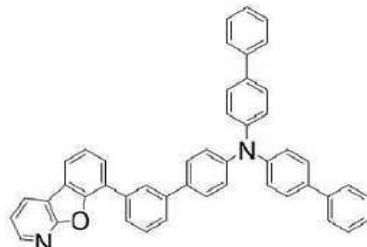
1



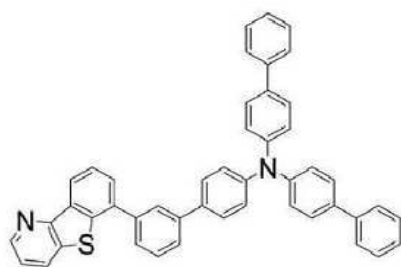
2



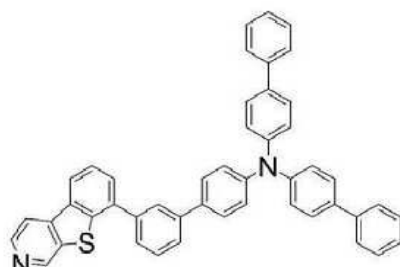
3



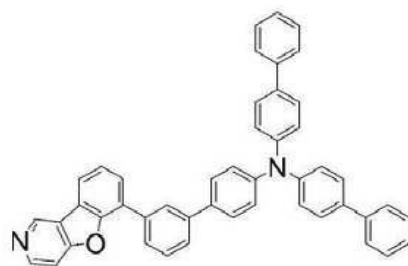
4



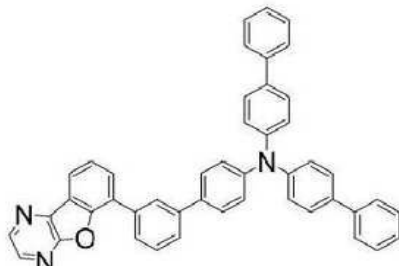
5



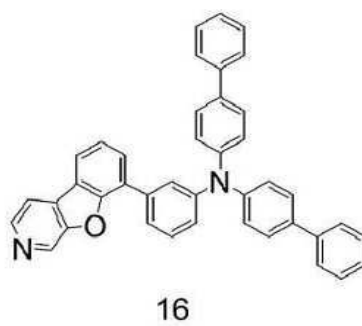
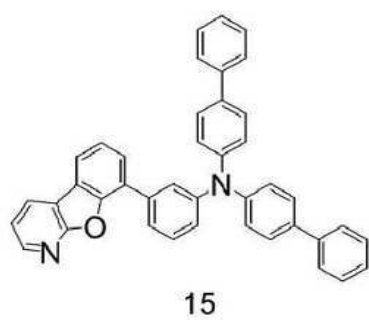
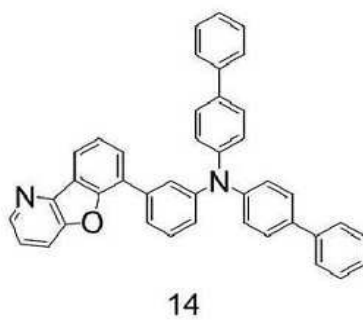
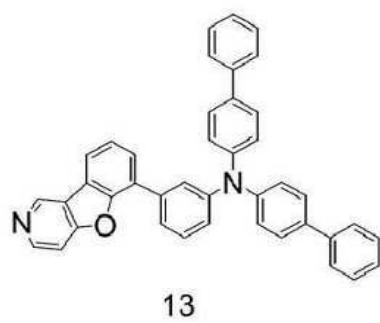
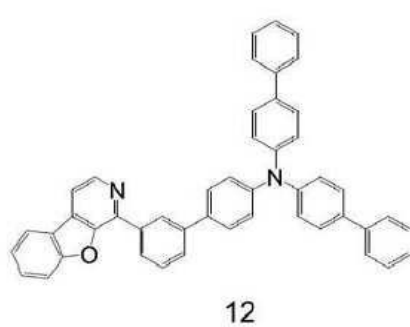
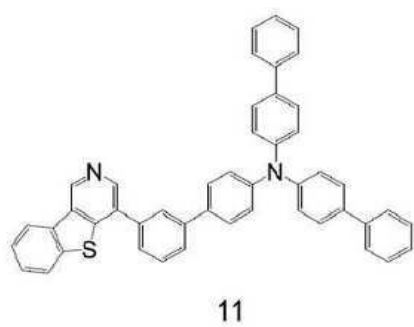
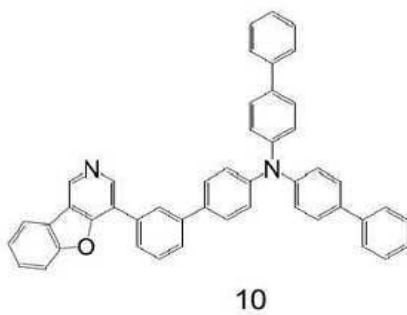
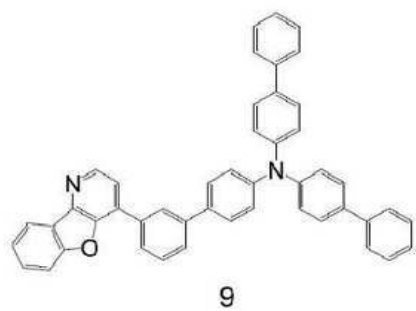
6

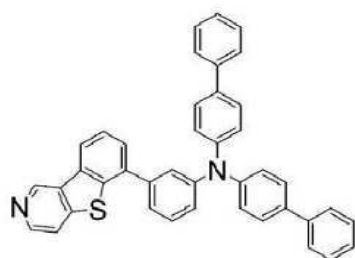


7

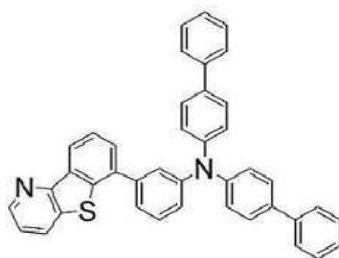


8

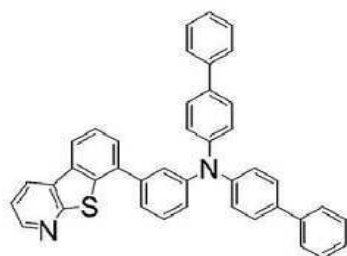




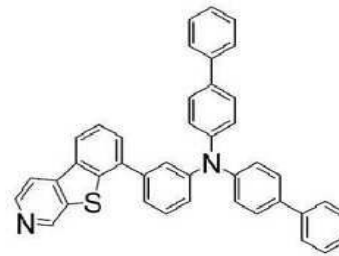
17



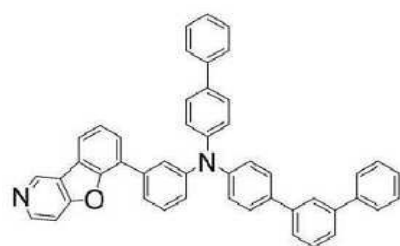
18



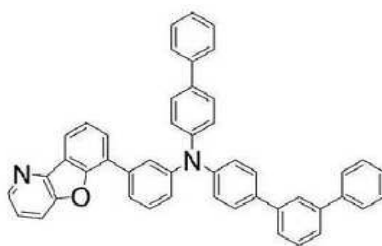
19



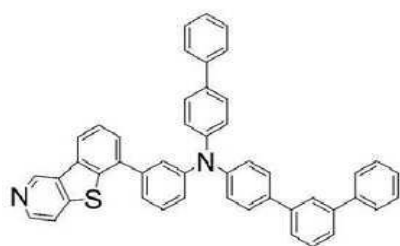
20



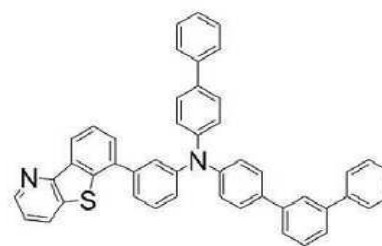
21



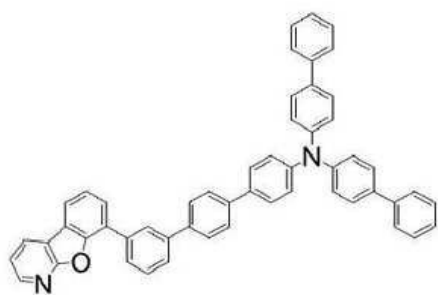
22



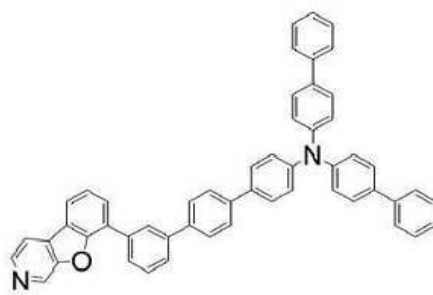
23



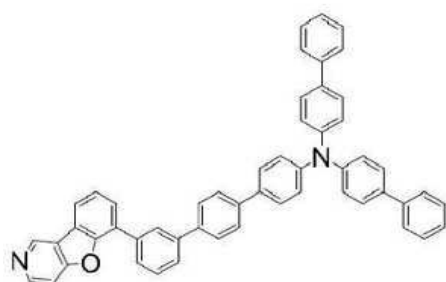
24



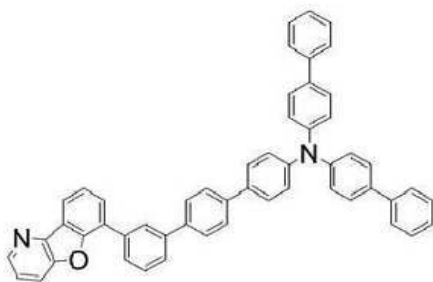
25



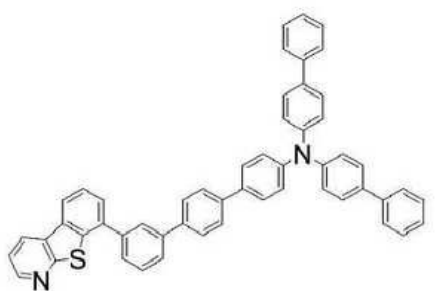
26



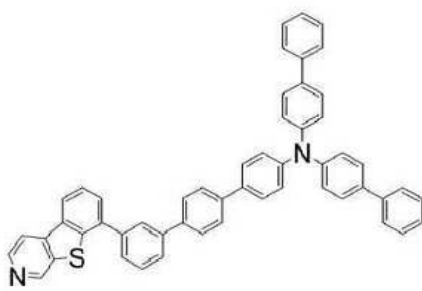
27



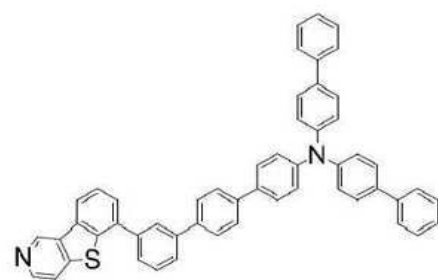
28



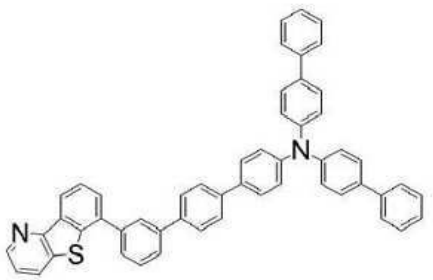
29



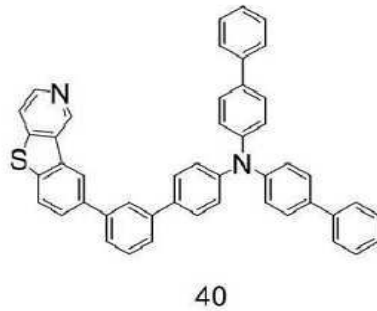
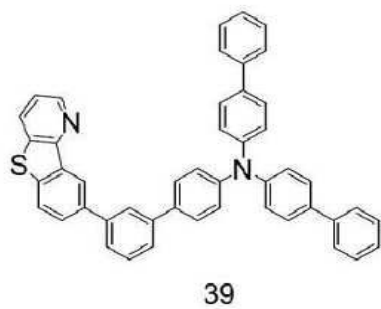
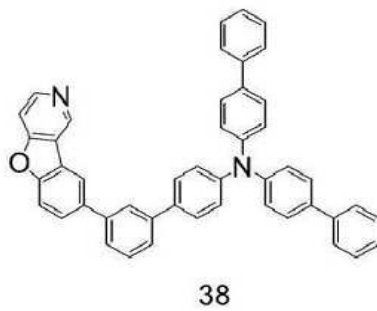
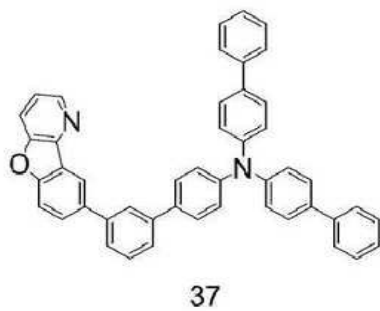
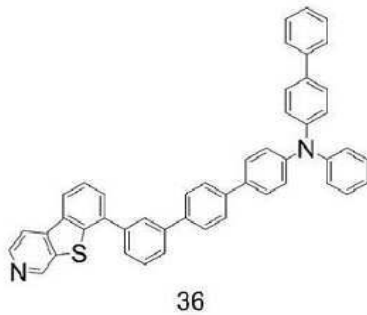
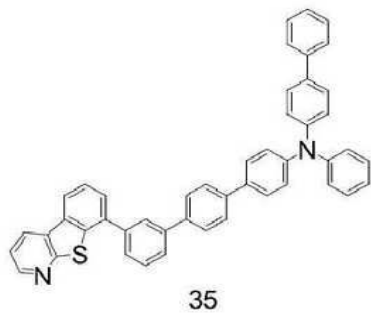
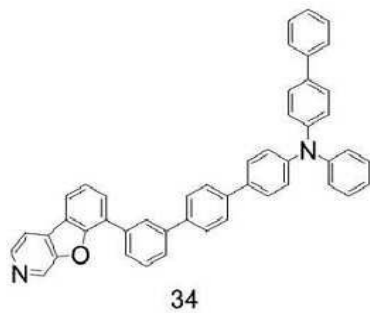
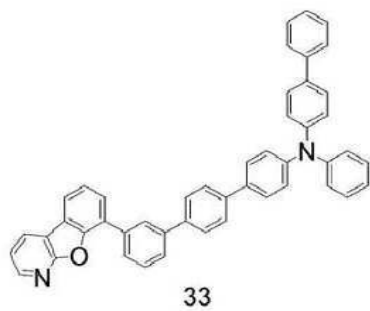
30

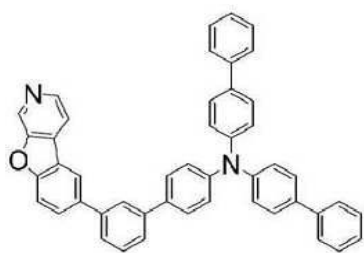


31

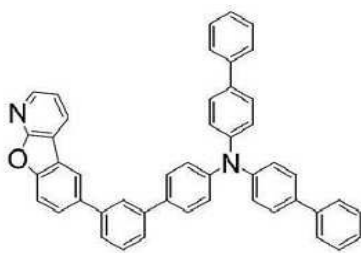


32

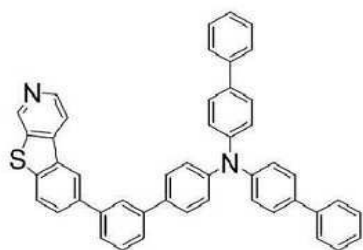




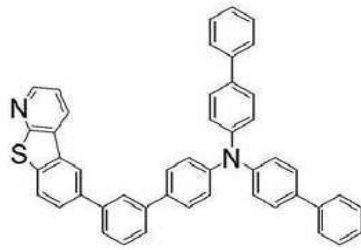
41



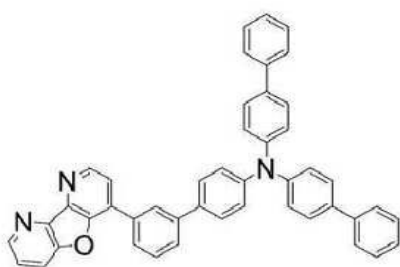
42



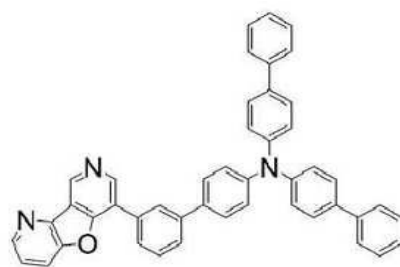
43



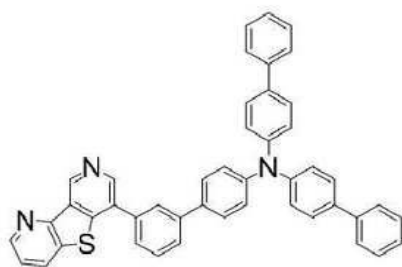
44



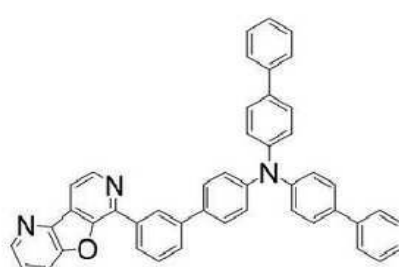
45



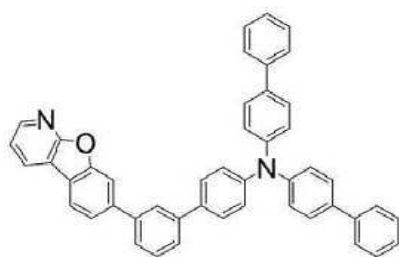
46



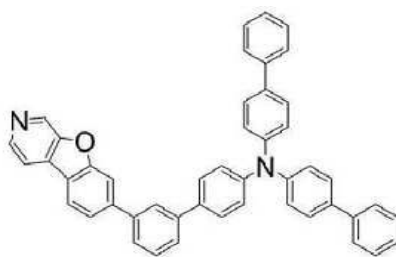
47



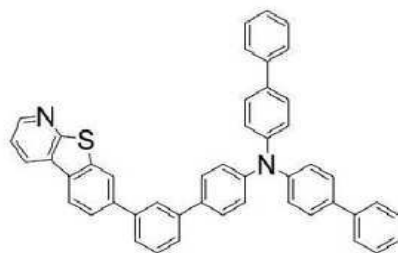
48



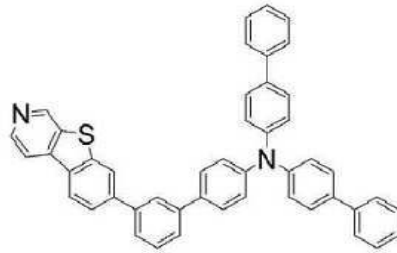
49



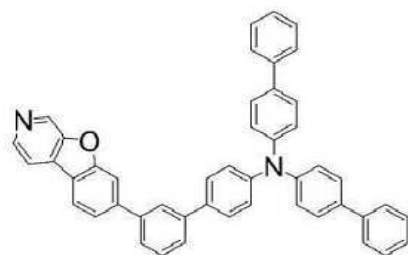
50



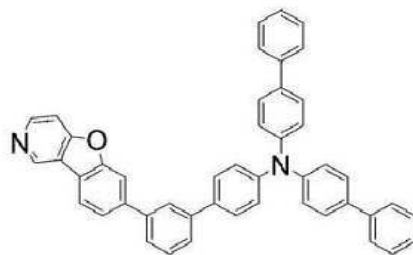
51



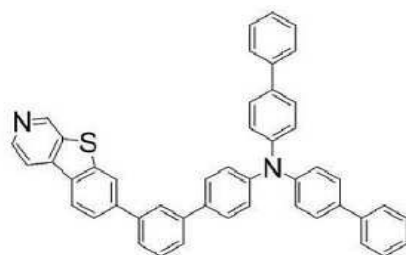
52



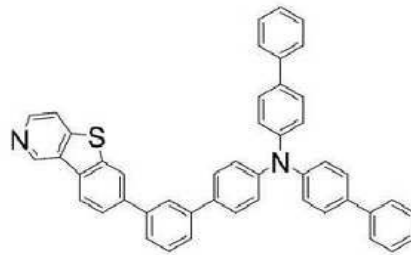
53



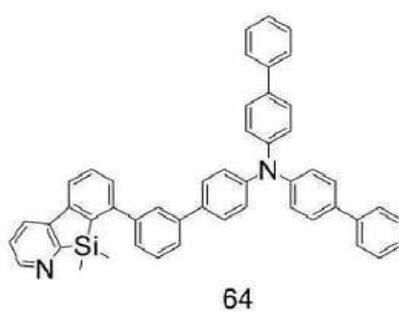
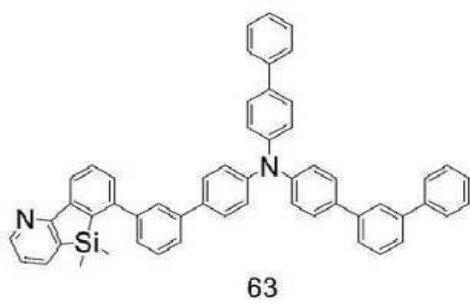
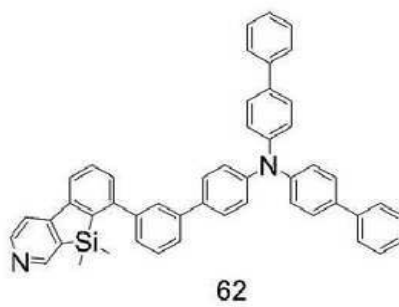
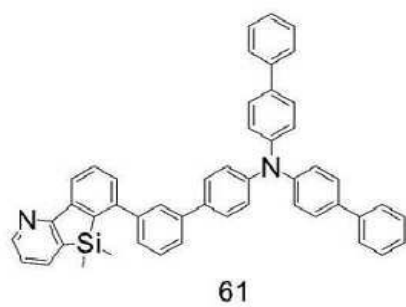
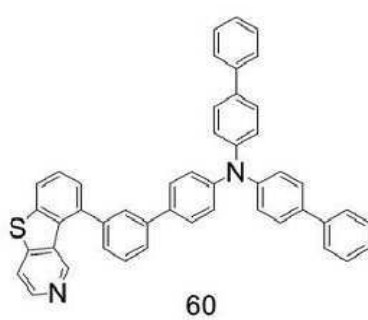
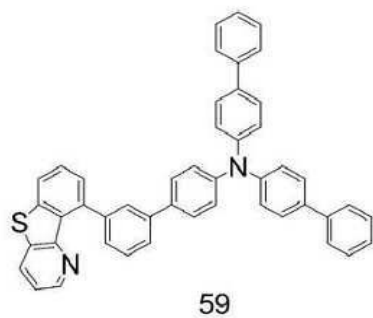
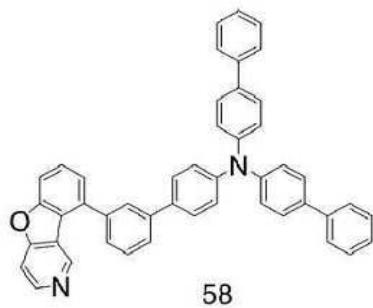
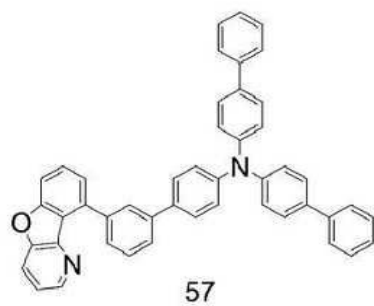
54

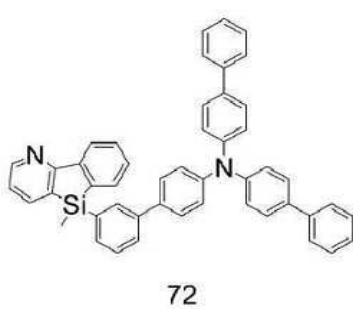
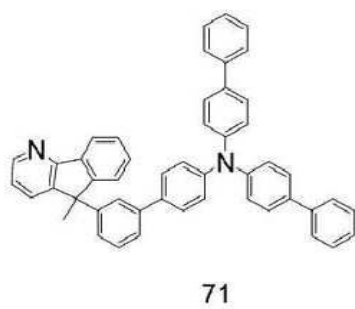
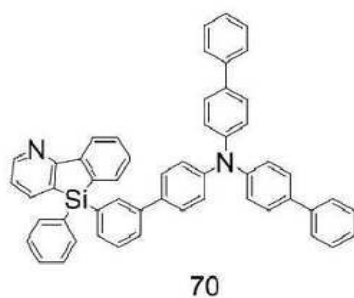
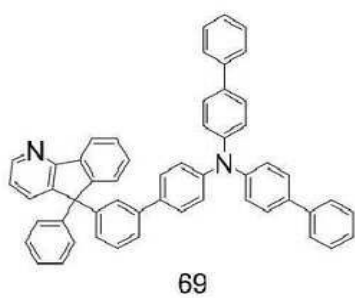
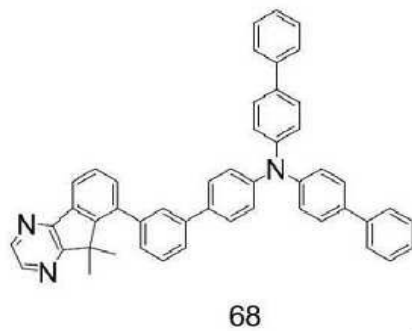
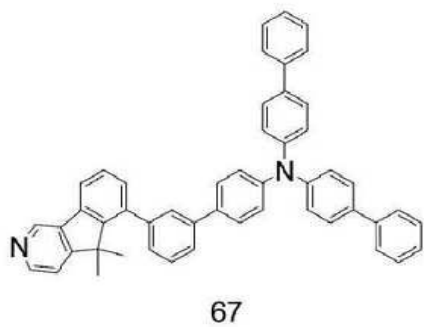
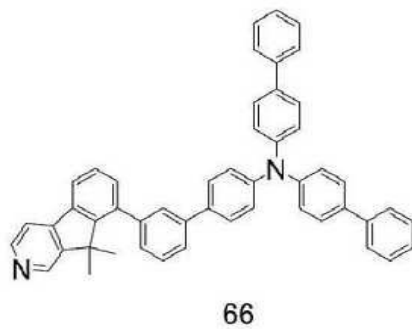
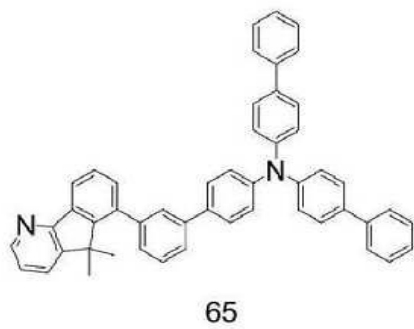


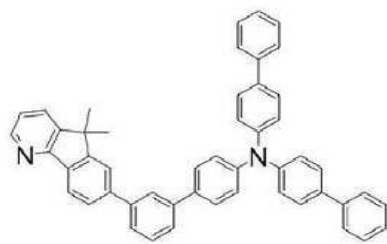
55



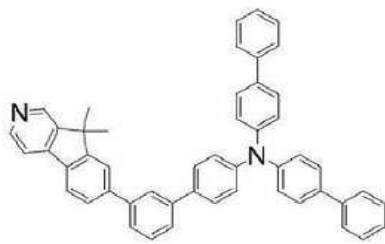
56



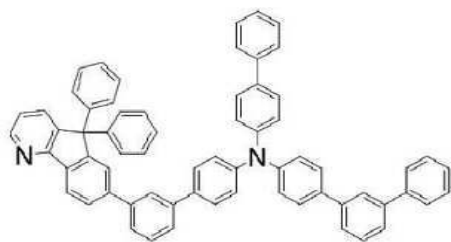




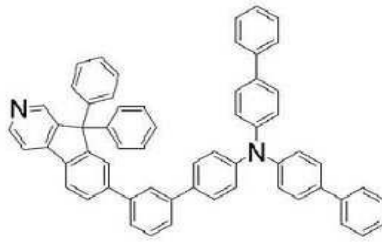
73



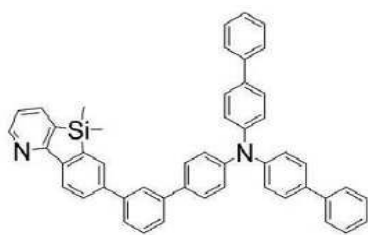
74



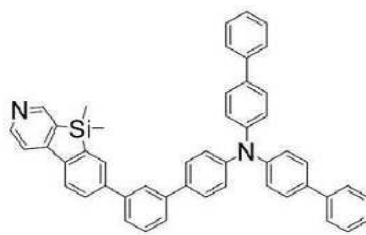
75



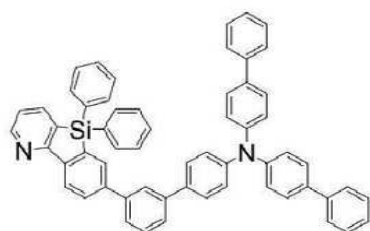
76



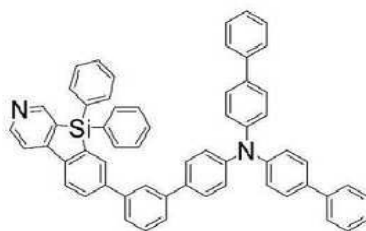
77



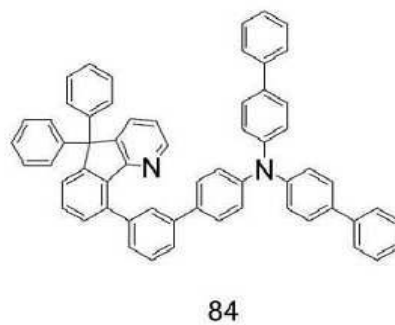
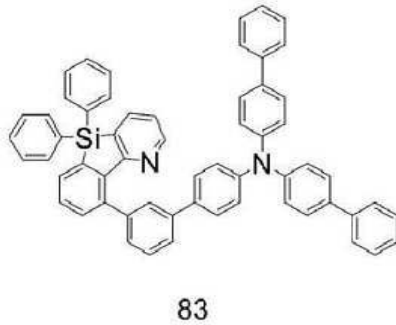
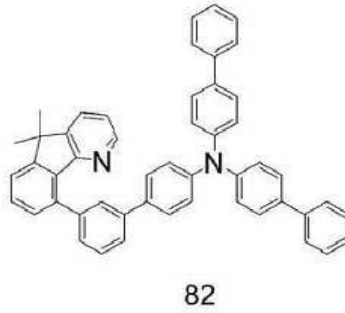
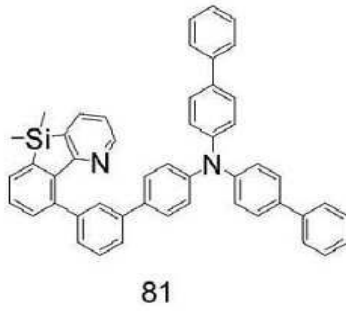
78



79



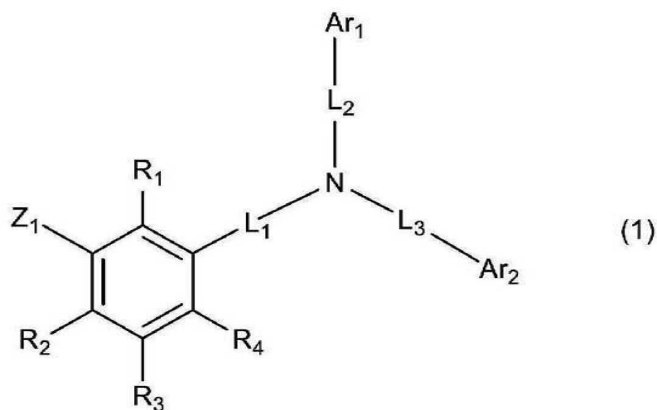
80



청구항 4

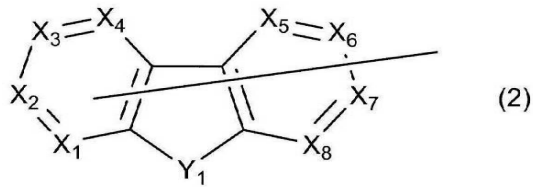
유기 전계 발광 소자용 재료를 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 적어도 하나의 층에 포함하고,
상기 유기 전계 발광 소자용 재료는 하기 화학식 (1)로 나타내지는 것인 유기 전계 발광 소자:

[화학식 1]



상기 화학식 (1)에 있어서, R₁~R₄는 각각 독립적으로 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로겐 원자, 수소 원자 또는 중수소 원자이고, L₁~L₃은 각각 독립적으로 단일결합 또는 치환기 또는 비치환의 알킬렌기, 아릴렌기, 아릴렌기, 헤테로아릴렌기 및 실릴기로 이루어지는 군으로부터 선택된 2 가기이고, Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로, 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기 또는 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기이고, Z₁은 하기 화학식 (2)로 표현되는 1 가기이고,

[화학식 2]



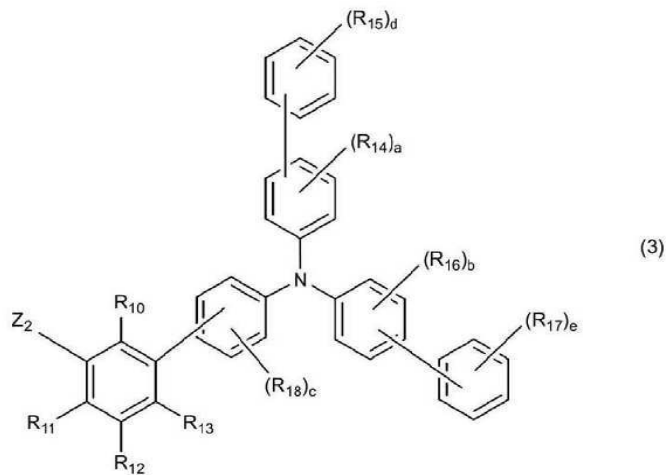
상기 화학식 (2)에 있어서, X₁~X₈은 각각 독립적으로 N 또는 CR₅이고, 또한 적어도 하나는 N이고, Y₁은 O, S, CR₆R₇ 또는 SiR₈R₉이고, R₅~R₉는 각각 독립적으로 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로젠 원자, 수소 원자 또는 중수소 원자이다.

청구항 5

유기 전계 발광 소자용 재료를 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 적어도 하나의 층에 포함하고,

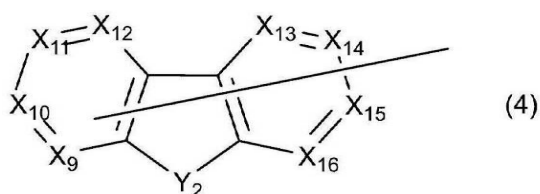
상기 유기 전계 발광 소자용 재료는 하기 화학식 (3)으로 나타내지는 것인 유기 전계 발광 소자:

[화학식 3]



상기 화학식 (3)에 있어서, R₁₀~R₁₈은 각각 독립적으로 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로젠 원자, 수소 원자 또는 중수소 원자이고, a~c는 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이고, d 및 e는 각각 독립적으로 0 이상 5 이하의 정수이고, Z₂는 하기 화학식 (4)로 표현되는 1가기이고,

[화학식 4]

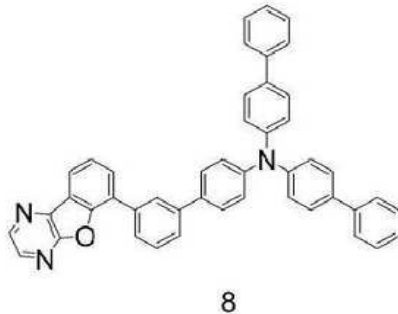
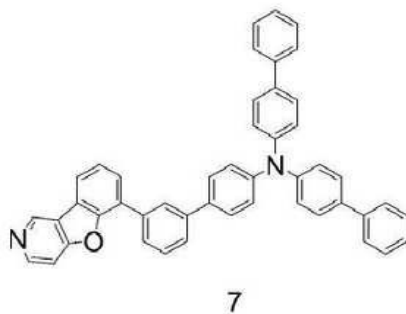
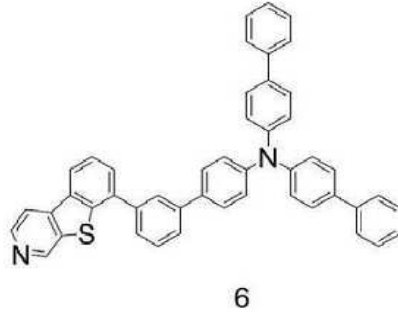
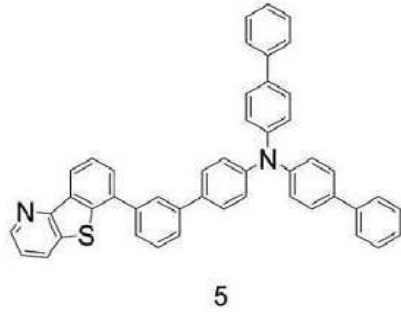
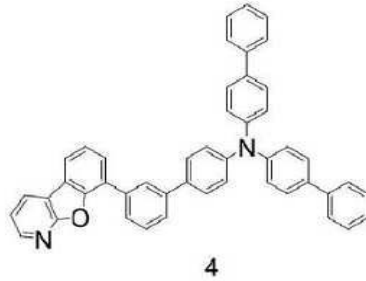
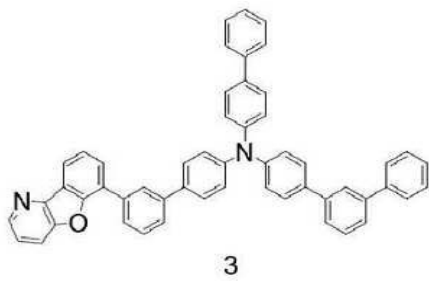
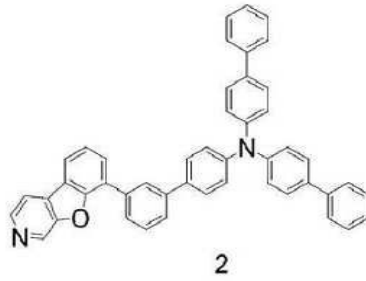
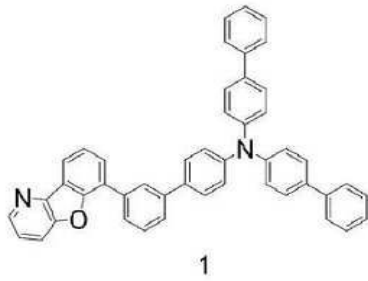


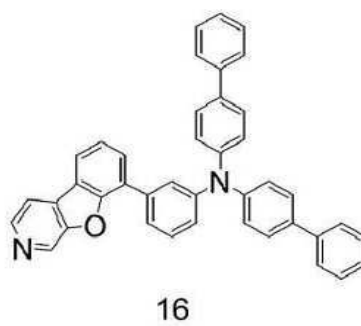
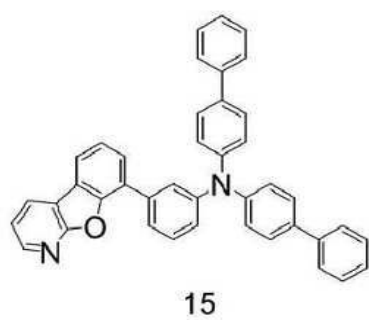
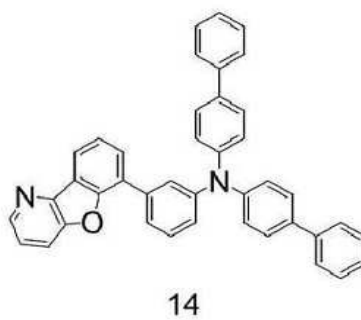
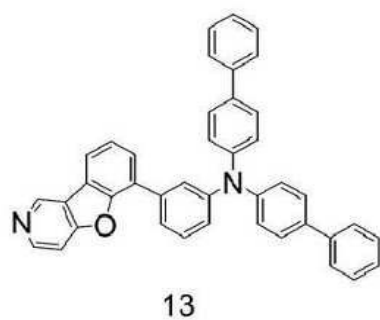
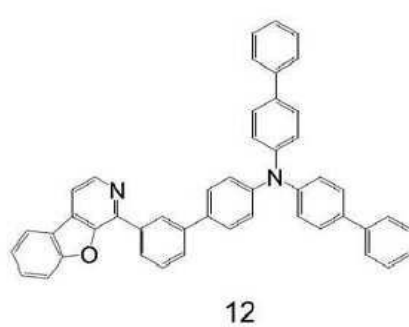
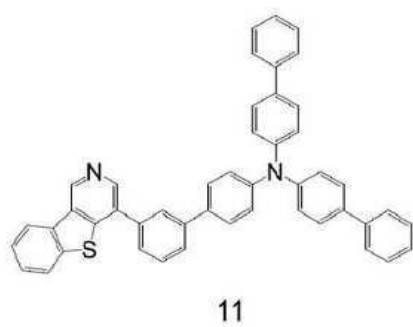
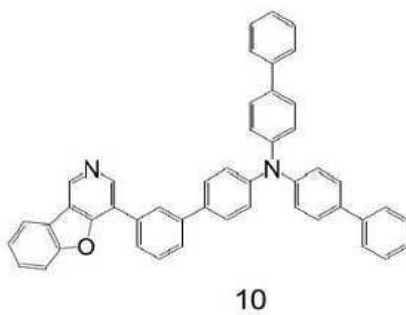
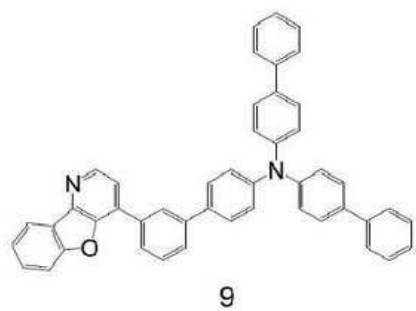
상기 화학식 (4)에 있어서, X₉~X₁₆은 각각 독립적으로 N 또는 CR₁₉이고, 또한 적어도 하나는 N이고, Y₂는 O, S, CR₂₀R₂₁ 또는 SiR₂₂R₂₃이고, R₁₉~R₂₃은 각각 독립적으로 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로젠 원자, 수소 원자 또는 중수소 원자이다.

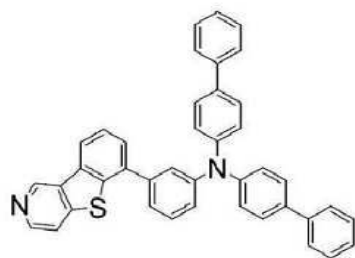
청구항 6

제 4 항에 있어서,

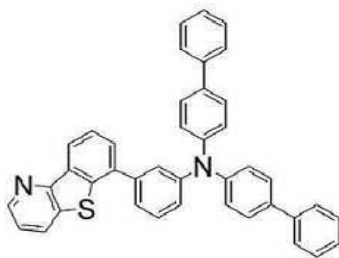
상기 화학식 (1)로 나타내지는 유기 전계 발광 소자용 재료는 하기 화합물 1 내지 84 중 어느 하나로 표시되는 것인 유기 전계 발광 소자:



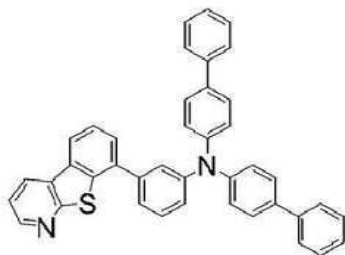




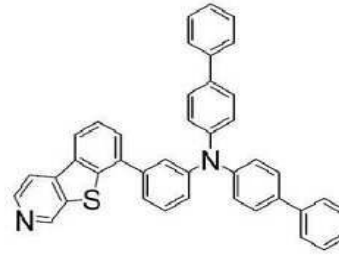
17



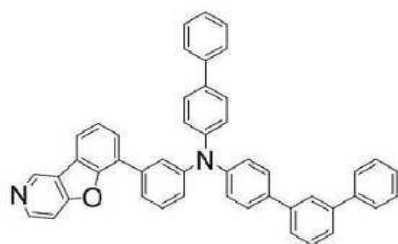
18



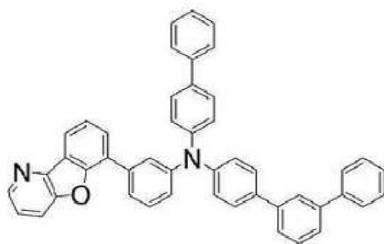
19



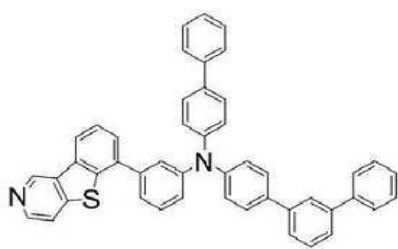
20



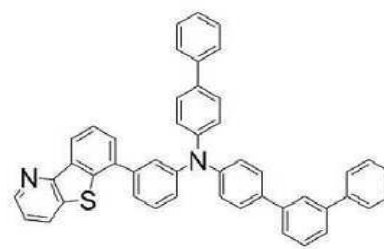
21



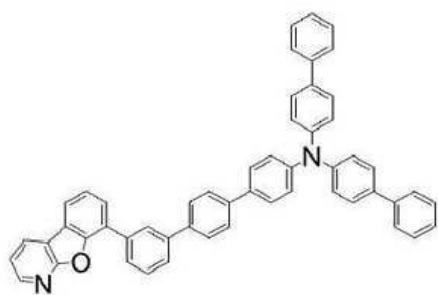
22



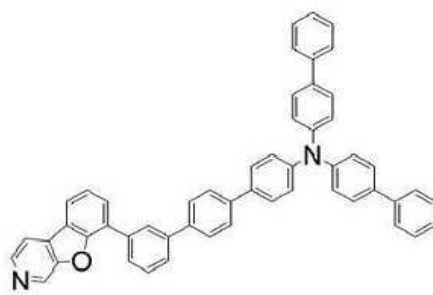
23



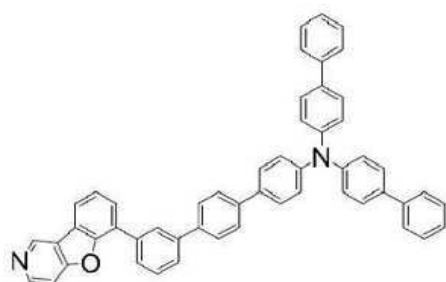
24



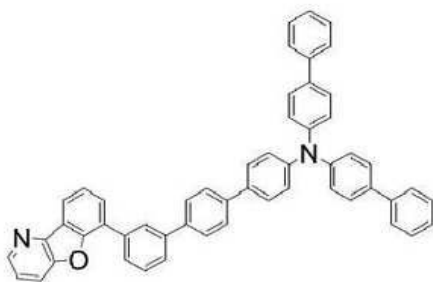
25



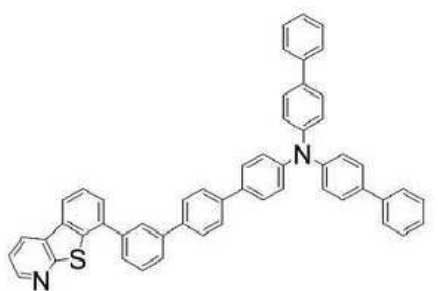
26



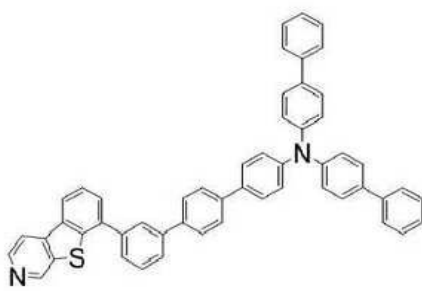
27



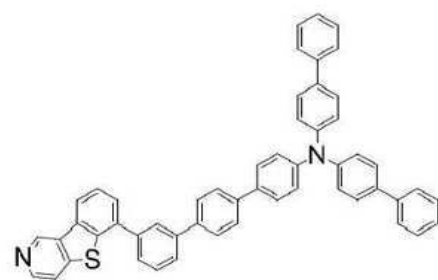
28



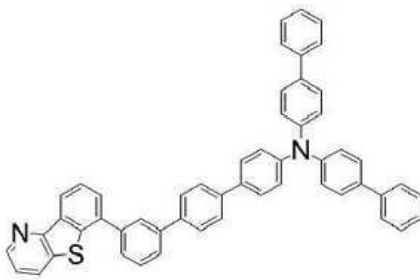
29



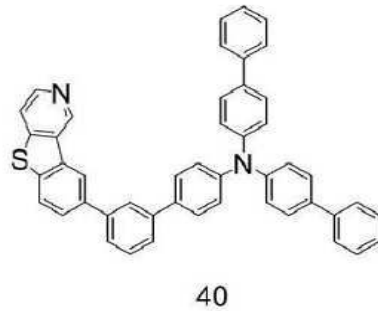
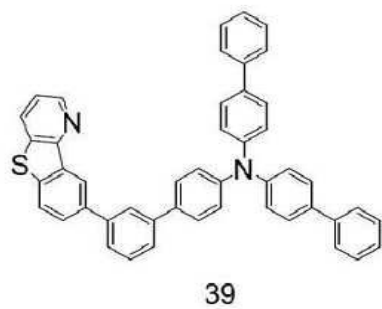
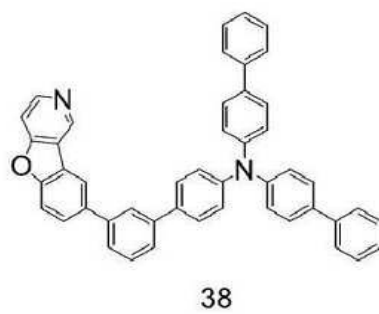
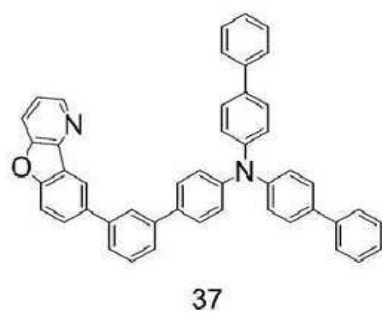
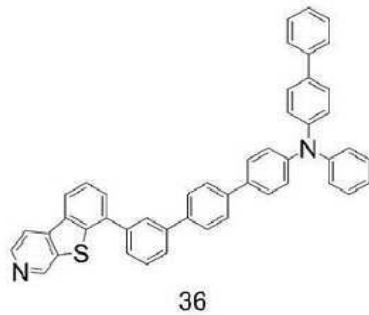
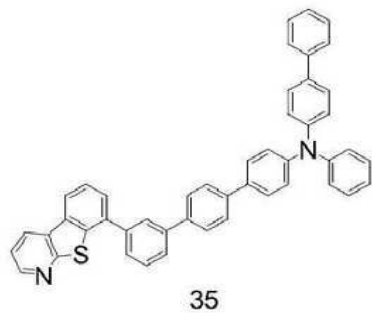
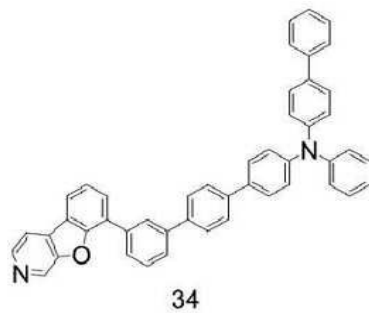
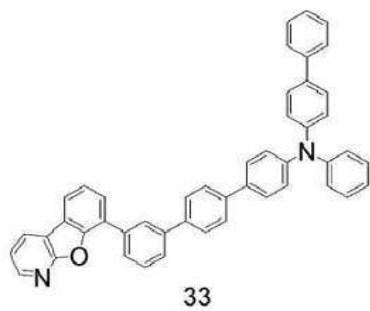
30

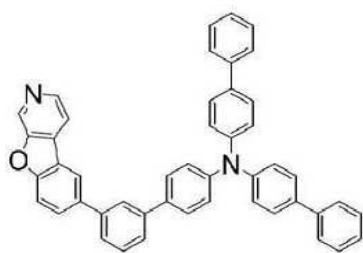


31

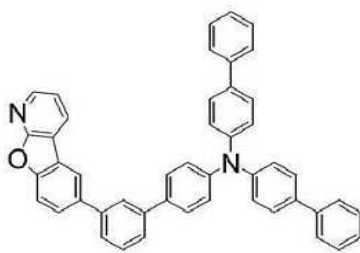


32

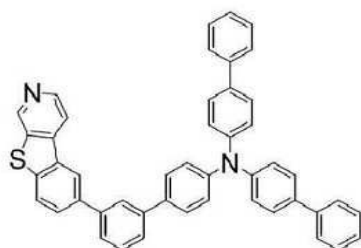




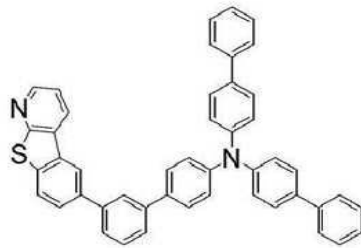
41



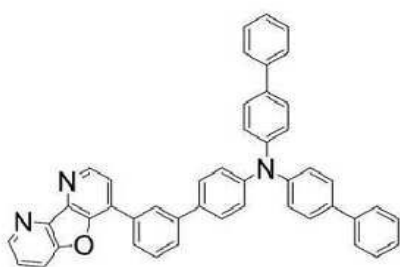
42



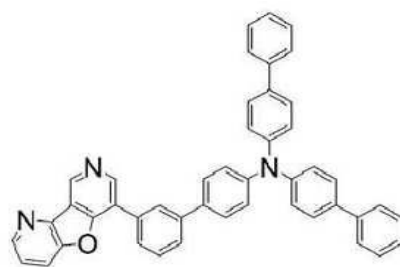
43



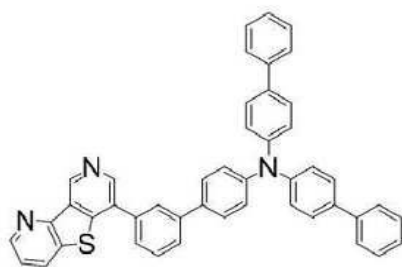
44



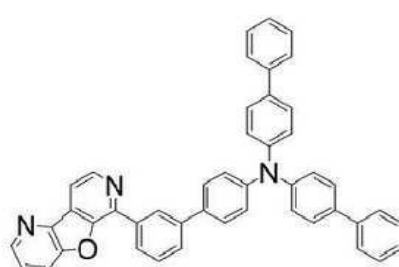
45



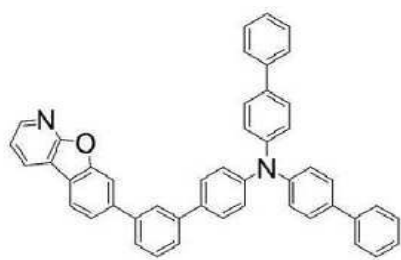
46



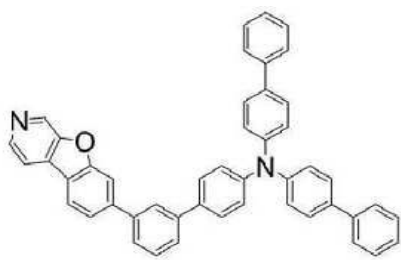
47



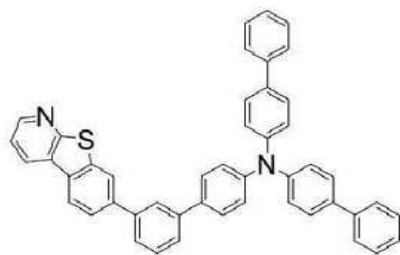
48



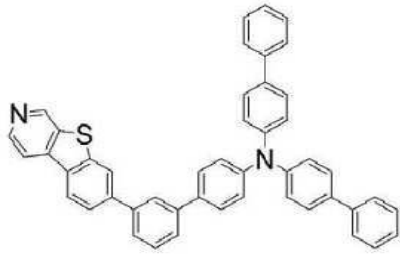
49



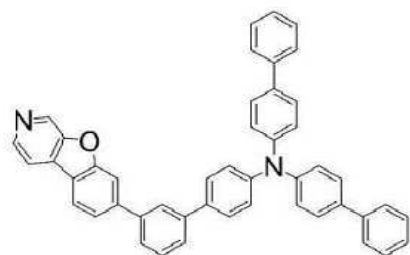
50



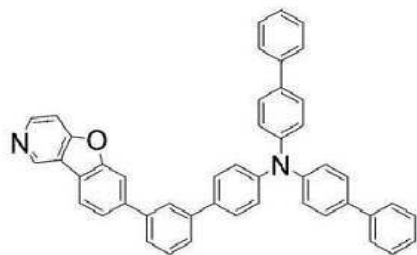
51



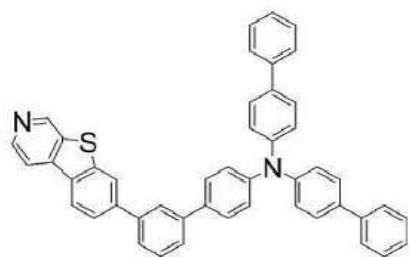
52



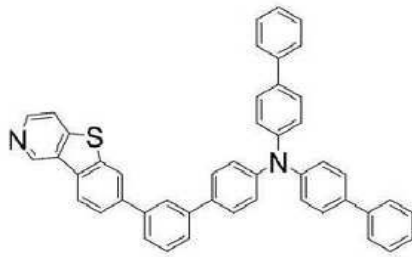
53



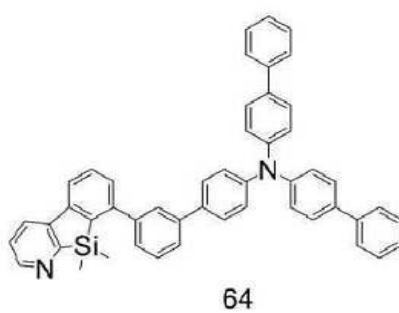
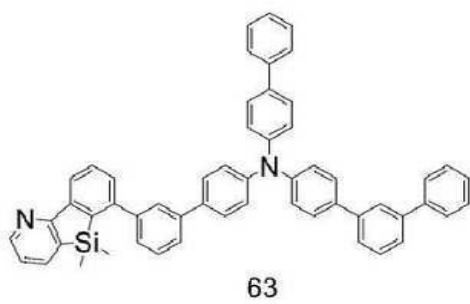
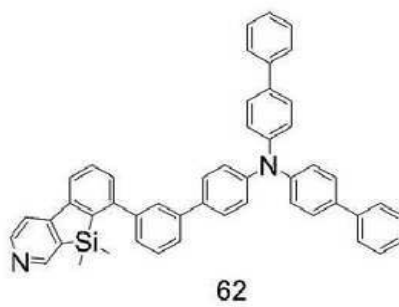
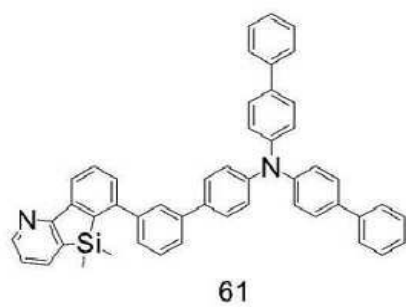
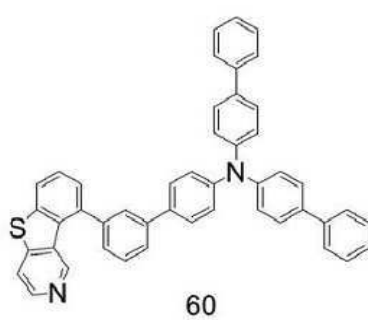
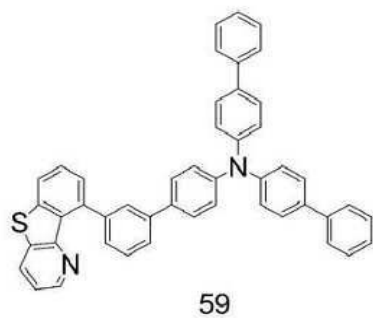
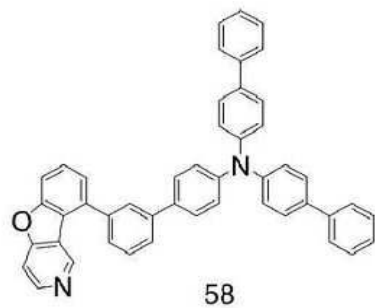
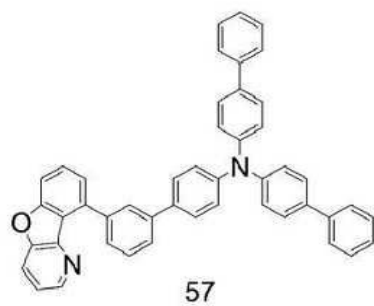
54

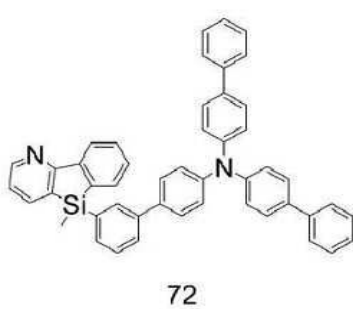
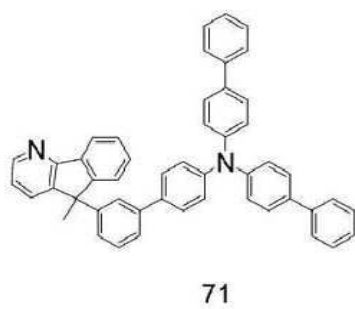
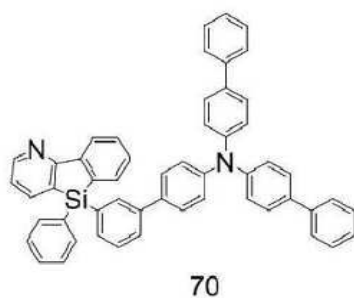
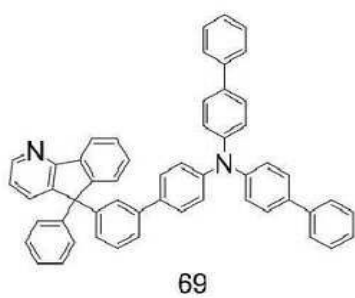
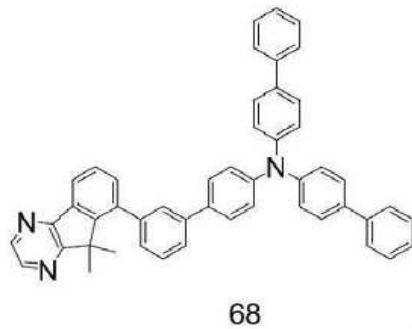
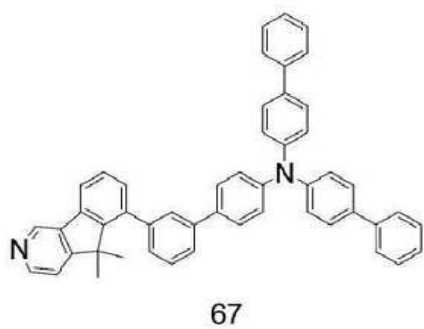
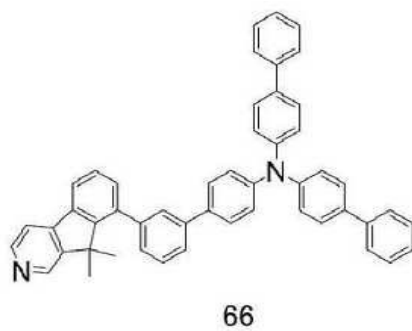
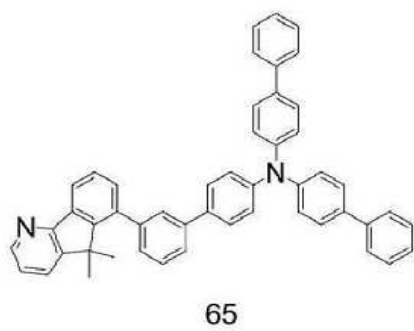


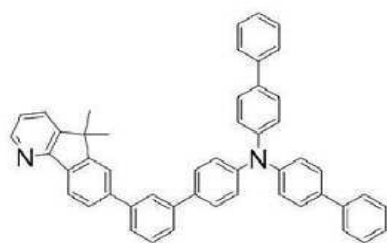
55



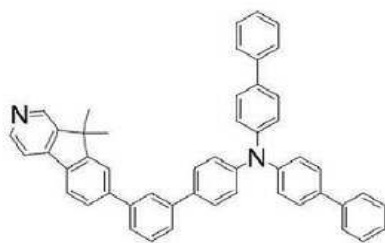
56



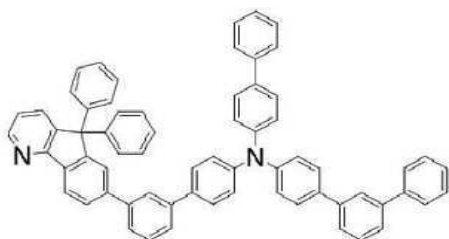




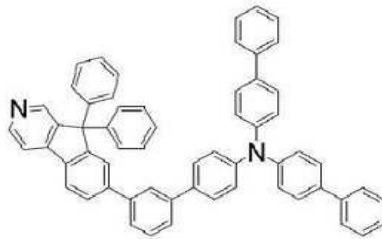
73



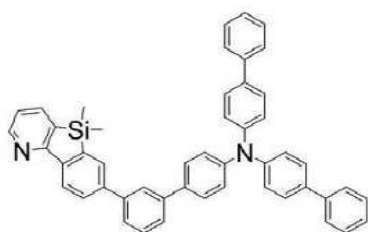
74



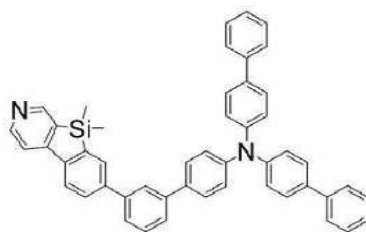
75



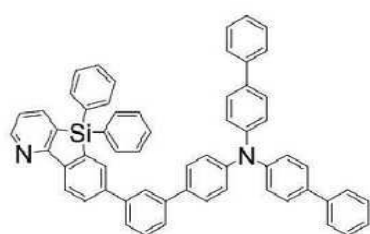
76



77



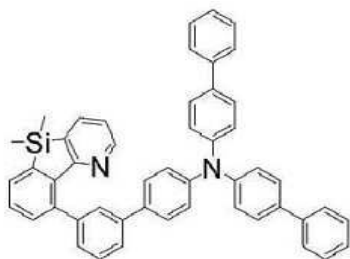
78



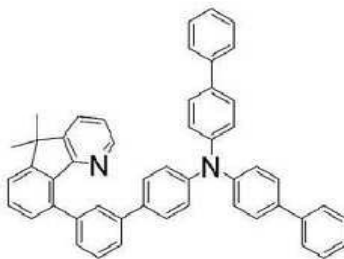
79



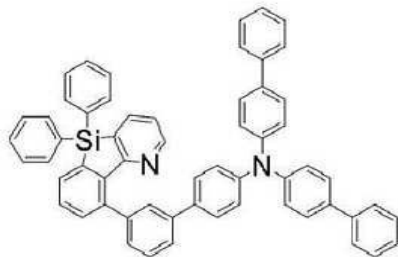
80



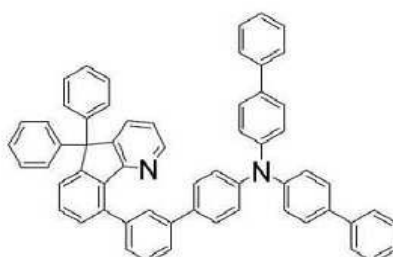
81



82



83



84

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 최근, 영상 표시 장치로서, 유기 전계 발광 표시 장치(Organic Electroluminescence Display : 유기 EL 표시 장치)의 개발이 왕성하게 이루어져 왔다. 유기 전계 발광 표시 장치는 액정 표시 장치 등과 달리, 양극 및 음극으로부터 주입된 정공 및 전자를 발광층에서 재결합시킴으로써, 발광층에 포함되는 유기 화합물을 포함하는 발광 재료를 발광시켜 표시를 실현하는 소위 자발광형의 표시 장치이다.

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

[0004] 유기 전계 발광 소자를 표시 장치에 응용함에 있어서, 유기 전계 발광 소자의 고효율화 및 장수명화가 요구되고 있다. 특히, 청색 발광 영역에서는, 녹색 발광 영역 및 적색 발광 영역에 비해, 유기 전계 발광 소자의 구동 전압이 높고, 발광 효율이 충분하지 못하다. 유기 전계 발광 소자의 고효율화 및 장수명화를 실현하기 위해, 정공 수송층의 정상화, 안정화, 내구성의 향상 등이 검토되고 있다.

[0005] 정공 수송층에 사용되는 정공 수송 재료로서는, 방향족 아민계 화합물 등의 여러 가지 화합물이 알려져 있지만, 소자 수명에 문제가 남아 있었다. 유기 전계 발광 소자의 장수명화에 유리한 재료로서, 예를 들어, 아릴기 또는 헤테로아릴기가 치환된 아민 유도체가 제안되어 있다. 그러나, 이들의 재료를 사용한 유기 전계 발광 소자도 충분한 발광 수명을 갖고 있다고는 말하기 어렵다. 따라서, 발광 수명이 향상된 유기 전계 발광 소자에 대한 연구가 지속적으로 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

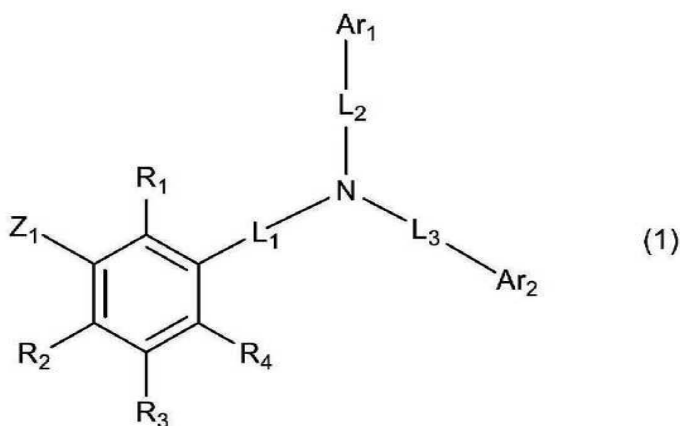
[0006] 본 발명은 상술한 문제를 해결하는 것으로서, 장수명의 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 특히, 본 발명은 청색 발광 영역에 있어서, 발광층과 양극 사이에 배치되는 적층막 중의 적어도 하나의 막에 사용하는 장수명의 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 하기 화학식 (1)로 나타내는 유기 전계 발광 소자용 재료가 제공된다.

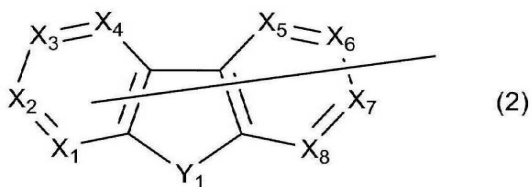
[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] 상기 화학식 (1)에 있어서, $R_1 \sim R_4$ 는 각각 독립적으로 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로젠 원자, 수소 원자 또는 중수소 원자이고, $L_1 \sim L_3$ 는 각각 독립적으로 단일결합 또는 치환 또는 비치환의 알킬렌기, 아랄킬렌기, 아릴렌기, 헤테로아릴렌기 및 실릴기로 이루어지는 군으로부터 선택된 2 가기이고, Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기 또는 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기이고, Z_1 은 하기 화학식 (2)로 표현되는 1 가기이고,

[0012] [화학식 2]



[0013]

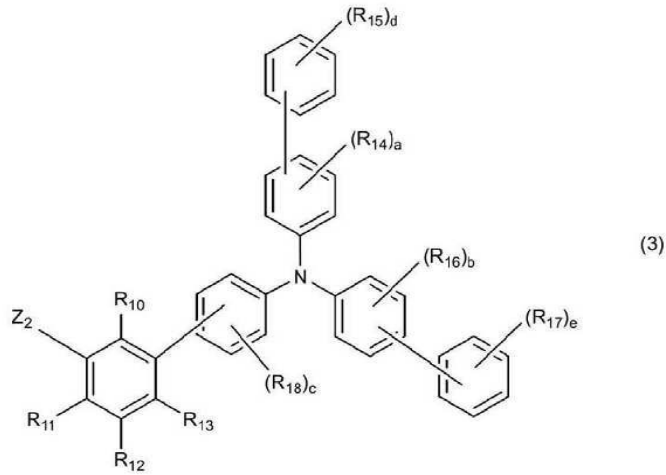
[0014] 상기 화학식 (2)에 있어서, $X_1 \sim X_8$ 는 각각 독립적으로 N 또는 CR_5 이고, 또한 적어도 하나는 N이고, Y_1 은 O, S, CR_6R_7 또는 SiR_8R_9 이고, $R_5 \sim R_9$ 는 각각 독립적으로 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로젠 원자, 수소 원자 또는 중수소 원자이다.

[0015] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 아민에 직접 또는 L_1 을 통하여 결합하는 페닐렌기의 메타(m) 부위에 아자디벤조헥테를 부위를 도입함으로써, 재료의 아모퍼스성(amorphous)이 향상하여 전하의 이동도가 높아지고, 또한 아자디벤조헥테를 부위가 전자 수용성이기 때문에, 전자 내성이 향상되고, 재료의 장

수명화에 기여하기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 장수명화를 실현할 수 있다. 특히, 청색 발광 영역에 있어서 현저한 효과를 얻을 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 하기 화학식 (3)으로 나타내는 유기 전계 발광 소자용 재료가 제공된다.

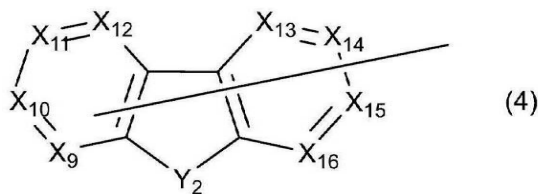
[0017] [화학식 3]



[0018]

[0019] 상기 화학식 (3)에 있어서, R₁₀~R₁₈은 각각 독립적으로 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로젠 원자, 수소 원자 또는 중수소 원자이고, a~c는 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이고, d 및 e는 각각 독립적으로 0 이상 5 이하의 정수이고, Z₂는 하기 화학식 (4)로 표현되는 1가기이고,

[0020] [화학식 4]



[0021]

[0022] 상기 화학식 (4)에 있어서, X₉~X₁₆은 각각 독립적으로 N 또는 CR₁₉이고, 또한 적어도 하나는 N이고, Y₂는 O, S, CR₂₀R₂₁ 또는 SiR₂₂R₂₃이고, R₁₉~R₂₃은 각각 독립적으로 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로젠 원자, 수소 원자 또는 중수소 원자이다.

[0023] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 화학식 (1)에 있어서 Ar₁, Ar₂ 및 L₁~L₃이 각각 치환 또는 비치환의 페닐기 또는 페닐렌기이므로, 아민의 공액이 확보되고, 재료의 전하 내성이 향상한다.

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

[0025] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자는 발광층과 양극 사이에 배치되는 적층막 중의 적어도 하나의 막에 상기 어느 하나의 유기 전계 발광 소자용 재료를 사용함으로써, 장수명을 실현할 수 있다. 특히, 청색 발광 영역에 있어서 현저한 효과를 얻을 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 의하면, 장수명을 실현하는 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다. 특히, 본 발명에 의하면, 청색 발광 영역에 있어서, 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 적어도 일 층에 사용하는, 장수명을 실현하는 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자를

제공할 수 있다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료는 아민의 질소 원자(N)에 직접 또는 연결기(L₁)를 통하여 결합하는 페닐렌기의 메타(m) 부위에 아자디벤조헥테를 부위를 도입함으로써, 유기 전계 발광 소자용 재료의 아모퍼스성(amorphous)이 향상하여 전하의 이동도가 높아지고, 또한 전자 수용성의 아자디벤조헥테를 부위에 의해 재료의 전자 내성이 향상된다. 따라서, 유기 전계 발광 소자의 장수명화를 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

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

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

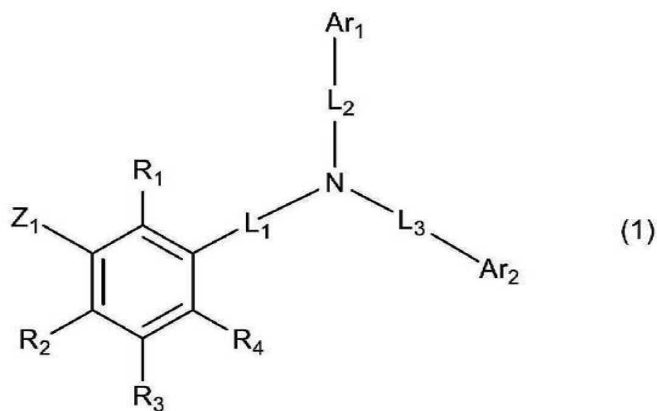
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

상술한 문제를 해결하고자 예의 검토한 결과, 본 발명자들은 아민의 질소 원자(N)에 직접 또는 연결기를 통하여 결합하는 페닐렌기의 메타(m) 부위에 아자디벤조헥테를 부위를 도입함으로써, 재료의 아모퍼스성(amorphous)이 향상하여 전하의 이동도가 높아지고, 또한 전자 수용성의 아자디벤조헥테를 부위에 의해 재료의 전자 내구성이 향상됨으로써, 장수명을 실현할 수 있는 것을 발견하였다.

이하, 도면을 참조하여 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자에 대해서 설명한다. 단, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 사용한 유기 전계 발광 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.

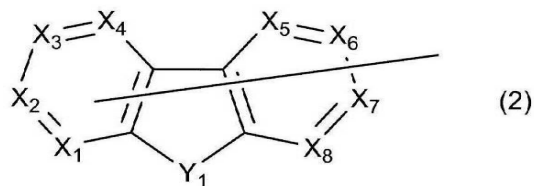
본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 하기 화학식 (1)로 나타내는 아민에 결합한 페닐렌기의 메타(m) 부위에 아자디벤조헥테를 부위가 도입된 아민 화합물이다.

[화학식 1]



본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료에 있어서, 상기 화학식 (1)에 있어서, R₁~R₄는 각각 독립적으로 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로젠 원자, 수소 원자 또는 중수소 원자이다. L₁~L₃은 각각 독립적으로, 단일결합 또는 치환기 또는 비치환의 알킬렌기, 아랄킬렌기, 아릴렌기, 헤테로아릴렌기 및 실릴기로 이루어지는 군으로부터 선택된 2 가지이다. Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로, 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기 또는 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기이다. Z₁은 하기 화학식 (2)로 표현되는 1 가지이다.

[0034] [화학식 2]



[0035]

[0036] 상기 화학식 (2)에 있어서, $X_1 \sim X_8$ 은 각각 독립적으로, N 또는 CR_5 이고, 또한 적어도 하나는 N이다. Y_1 은 O, S, CR_6R_7 또는 SiR_8R_9 이다. $R_5 \sim R_9$ 는 각각 독립적으로, 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로겐 원자, 수소 원자 또는 중수소 원자이다. $X_1 \sim X_8$ 에 있어서 질소 원자(N)의 수는 하나인 것이 바람직하지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 여기서, 화학식 (1), (2)에 있어서 $R_1 \sim R_9$ 에 사용하는 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기로서는, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 비페닐기, 터페닐기, 퀴터페닐기, 퀴크페닐기, 섹시페닐기, 플루오레닐기, 트리페닐렌기, 비페닐렌기, 피레닐기, 벤조플루오란테닐기, 글리세릴기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0038] 또한, $R_1 \sim R_9$ 에 사용하는 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기로서는 피리딜기, 프릴기, 티에닐기, 키노릴기, 이소키노릴기, 벤조프릴기, 벤조티에닐기, 인도릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기, 퀴녹살릴기, 벤조이미다졸릴기, 디벤조프릴기, 디벤조티에닐기, 카르바졸릴기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 또한, $R_1 \sim R_9$ 에 사용하는 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, s-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 히드록시 메틸기, 1-하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시이소부틸기, 1,2-디하이드록시에틸기, 1,3-디하이드록시이소프로필기, 2,3-디하이드록시-t-부틸기, 1,2,3-트리하이드록시프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로이소부틸기, 1,2-디클로로에틸기, 1,3-디클로로이소프로필기, 2,3-디클로로-t-부틸기, 1, 2, 3-트리클로로프로필기, 브로모 메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모이소부틸기, 1,2-디브로모에틸기, 1,3-디브로모이소프로필기, 2,3-디브로모-t-부틸기, 1,2,3-트리브로모프로필기, 요오드메틸기, 1-요오드에틸기, 2-요오드에틸기, 2-요오드이소부틸기, 1,2-디요오드에틸기, 1,3-디요오드이소프로필기, 2,3-디요오드-t-부틸기, 1,2,3-트ριο오드프로필기, 시아노메틸기, 1-시아노에틸기, 2-시아노에틸기, 2-시아노이소부틸기, 1,2-디시아노에틸기, 1,3-디시아노이소프로필기, 2,3-디시아노-t-부틸기, 1,2,3-트리아노프로필기, 니트로메틸기, 1-니트로에틸기, 2-니트로에틸기, 2-니트로이소부틸기, 1,2-디니트로에틸기, 1,3-디니트로이소프로필기, 2,3-디니트로-t-부틸기, 1,2,3-트리아노프로필기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노르보닐(norbornyl)기, 2-노르보닐기 등을 들 수 있다.

[0040] 또한, $R_1 \sim R_9$ 에 사용하는 실릴기는 트리알킬실릴기, 트리아릴실릴기, 모노알킬디아릴실릴기, 디알킬모노아릴실릴기일 수 있고, 예를 들어, 트리메틸실릴기, 트리페닐실릴기 등을 들 수 있다.

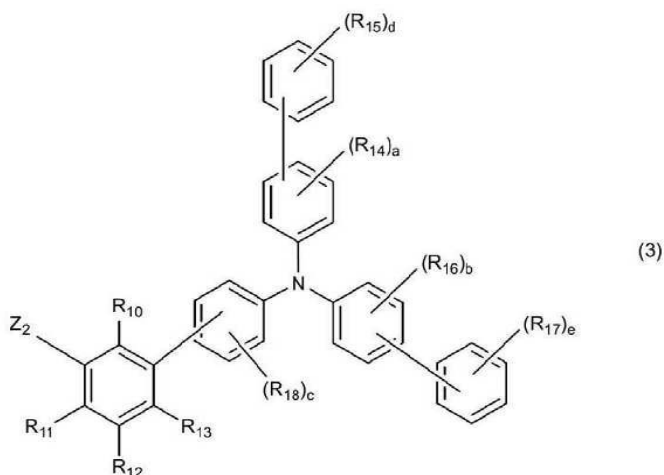
[0041] 또한, $R_1 \sim R_9$ 에 사용하는 할로겐 원자는 불소 원자(F), 염소 원자(Cl), 브롬 원자(Br)일 수 있다.

[0042] 또한, $R_1 \sim R_9$ 는 수소 원자 또는 중수소 원자일 수 있다.

[0043] 여기서, 화학식 (1) 및 (2)에 있어서, 서로 인접한 복수의 $R_1 \sim R_9$ 는 결합하고, 포화 또는 불포화의 고리를 형성할 수 있다.

[0044] 화학식 (1)에 있어서 Ar_1 및 Ar_2 에 사용하는 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기로서는, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 비페닐기, 터페닐기, 퀴터페닐기, 플루오레닐기, 트리페닐렌기, 비페닐렌기, 피레닐기, 벤조플루오란테닐기, 글리세릴기, 페닐나프틸기, 나프틸 페닐기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. Ar_1 및 Ar_2 로서는, 치환 또는 비치환의 페닐렌기가 바람직하다.

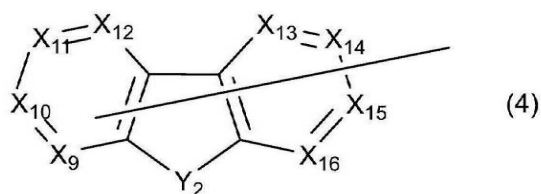
- [0045] 또한, Ar₁ 및 Ar₂에 사용하는 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기로서는, 피리딜기, 프릴기, 티에닐기, 키노릴기, 이소키노릴기, 벤조프릴기, 벤조티에닐기, 인도릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기, 퀴놀살릴기, 벤조이미다졸릴기, 디벤조프릴기, 디벤조티에닐기, 카르바졸릴기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 화학식 (1)에 있어서 L₁~L₃에 사용하는 2 개의 연결기 중, 치환 또는 비치환의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, n-부틸렌기, n-헥실렌기, n-헵틸렌기, n-옥틸렌기, n-도데실렌기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 또한, L₁~L₃에 사용하는 2 개의 연결기 중, 치환 또는 비치환의 아랄킬렌기로서는 -(CH₂)_x-Ar'-, -Ar'-(CH₂)_x-, -(CH₂)_x-Ar'-(CH₂)_y-로 표현된다. Ar'은 페닐렌기, 나프티렌기 등의 고리 형성 탄소수 6 이상 18 이하의 아릴렌기를 나타내고, x, y는 각각 1 이상 24 이하의 정수를 나타낸다. x, y 및 Ar'으로 나타내는 아릴렌기의 탄소수의 합이 7 이상 20 이하, 바람직하게는 7 이상 14 이하일 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 또한, L₁~L₃에 사용하는 2 개의 연결기 중, 치환 또는 비치환의 아릴렌기로서는, 페닐렌기, 비페닐렌기, 터페닐렌기, 나프티렌기, 안트라세닐렌기, 플루오레닐렌기, 트리페닐렌기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. L₁~L₃으로서, 치환 또는 비치환의 페닐렌기가 바람직하다.
- [0049] 또한, L₁~L₃에 사용하는 2 개의 연결기 중, 치환 또는 비치환의 헤테로아릴렌기로서는, 피리디렌기, 디벤조프릴렌기, 디벤조에틸리렌기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 또한, L₁~L₃에 사용하는 2 개의 연결기 중, 치환 또는 비치환의 실릴기의 2 개로서는, 디메틸시릴렌기, 디페닐시릴렌기를 들 수 있다.
- [0051] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 아민의 질소 원자(N)에 직접 또는 L₁을 통하여 결합하고 있는 페닐렌기의 메타(m) 부위에 아자디벤조헥테롤 부위를 도입함으로써, 유기 전계 발광 소자용 재료의 아모퍼스성(amorphous)이 향상하여 전하의 이동도가 높아진다. 그러므로, 수명을 향상시키는 아민의 특성을 유지할 수 있다. 또한, 전자 수용성이 높은 아자디벤조헥테롤 부위를 도입함으로써, 유기 전계 발광 소자용 재료의 전자 내성이 높아지고, 재료의 내구성이 향상되기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 한층 더 장수명화를 실현할 수 있다.
- [0052] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 화학식 (1)에 있어서 Ar₁ 및 Ar₂가 각각 치환 또는 비치환의 페닐기이고, 또한, L₁~L₃이 각각 치환 또는 비치환의 페닐렌기인 것이 바람직하다. 즉, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 하기 화학식 (3)으로 나타내는 아민 화합물인 것이 바람직하다.
- [0053] [화학식 3]



- [0054]
- [0055] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료에 있어서, 상기 화학식 (3)에 있어서, R₁₀~R₁₈은 각각 독립적으로 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는

비치환의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로젠 원자, 수소 원자 또는 중수소 원자이고, a~c는 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이고, d 및 e는 각각 독립적으로 0 이상 5 이하의 정수이다. Z_2 는 하기 화학식 (4)로 표현되는 1 가기이다.

[0056] [화학식 4]



[0057]

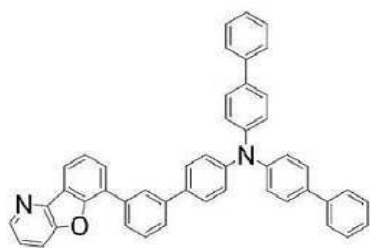
[0058] 상기 화학식 (4)에 있어서, $X_9 \sim X_{16}$ 은 각각 독립적으로 N 또는 CR_{19} 이고, 또한 적어도 하나는 N이다. Y_2 는 O, S, $CR_{20}R_{21}$ 또는 $SiR_{22}R_{23}$ 이다. $R_{19} \sim R_{23}$ 은 각각 독립적으로 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로젠 원자, 수소 원자 또는 중수소 원자이다. $X_9 \sim X_{16}$ 에 있어서 질소 원자(N)의 수는 하나인 것이 바람직하지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0059] 화학식 (3), (4)에 있어서 $R_{10} \sim R_{23}$ 에 사용하는 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 실릴기, 할로젠 원자로서는 화학식 (1)에 있어서 $R_1 \sim R_9$ 에 사용하는 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 고리 형성 탄소수 1 이상 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기, 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로젠 원자와 동일하다.

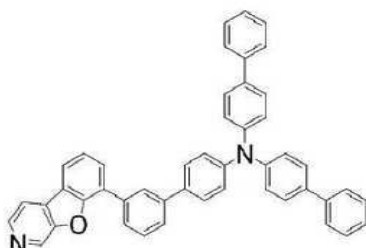
[0060] 여기서, 화학식 (3) 및 (4)에 있어서, 서로 인접한 복수의 $R_{10} \sim R_{23}$ 은 결합하여, 포화 또는 불포화의 고리를 형성할 수 있다.

[0061] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 화학식 (1)에 있어서 Ar_1 및 Ar_2 가 각각 치환 또는 비치환의 페닐기이고, 또한, $L_1 \sim L_3$ 가 각각 치환 또는 비치환의 페닐렌기이므로, 아민의 공액이 확보되고, 재료의 전하 내성이 향상한다.

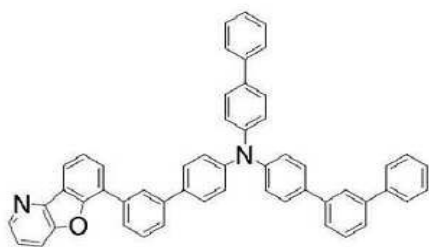
[0062] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 일 예로서, 하기의 화합물 1 내지 84 중 어느 하나로 나타내어지는 물질이다.



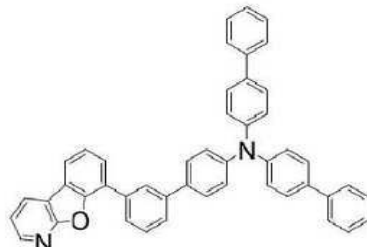
1



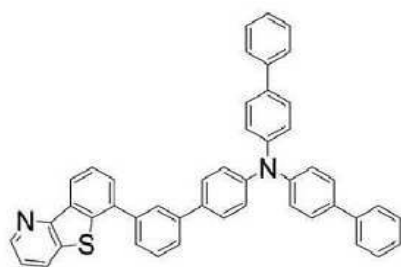
2



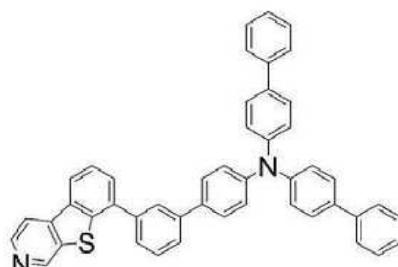
3



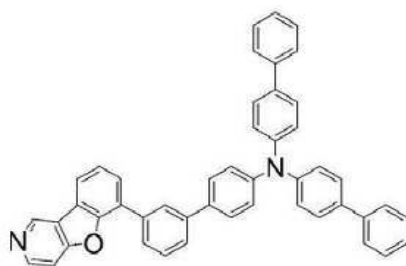
4



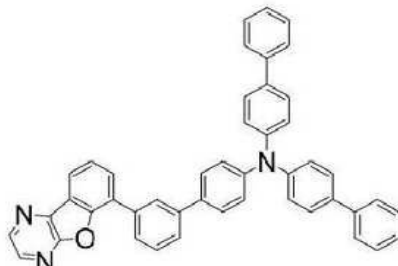
5



6



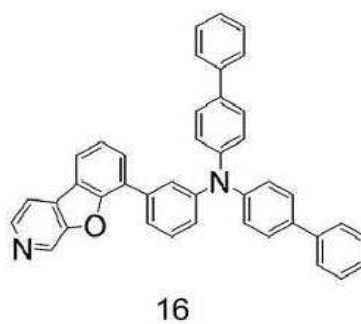
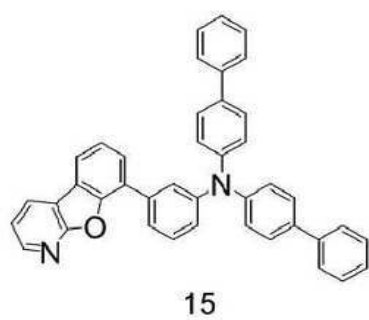
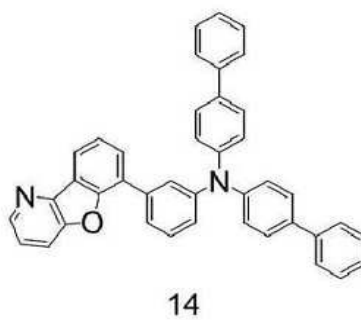
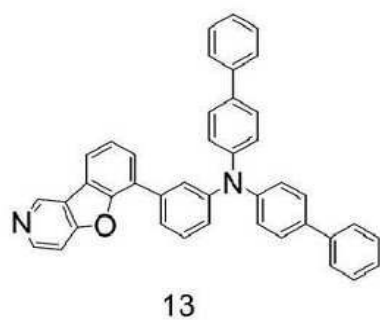
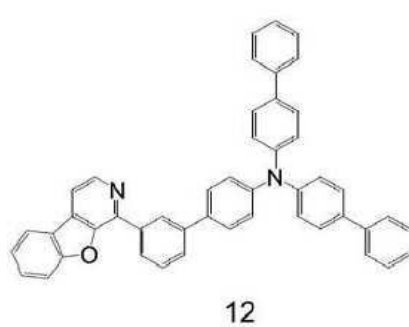
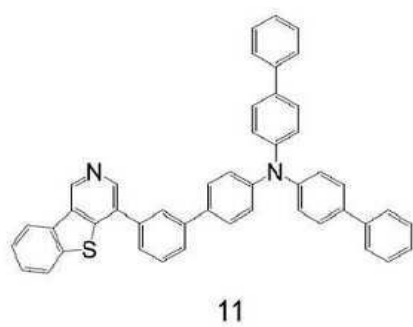
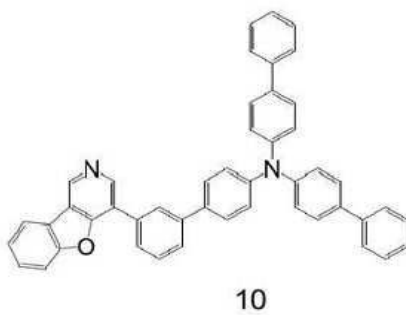
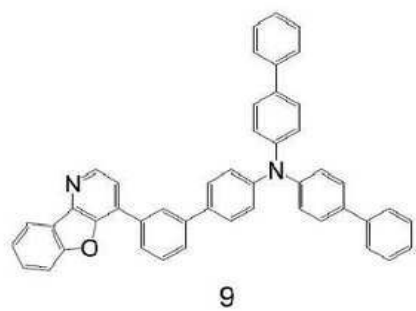
7

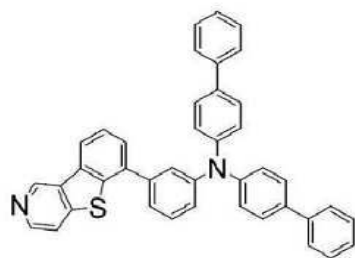


8

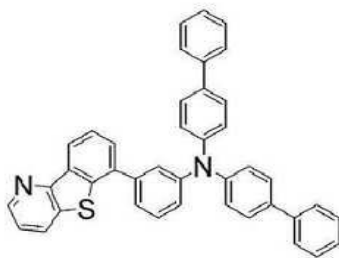
[0063]

[0064]

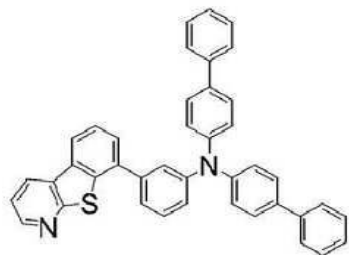




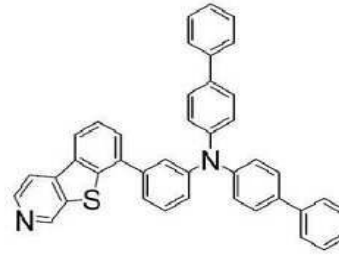
17



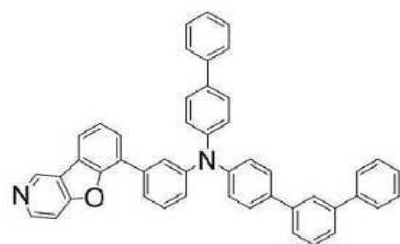
18



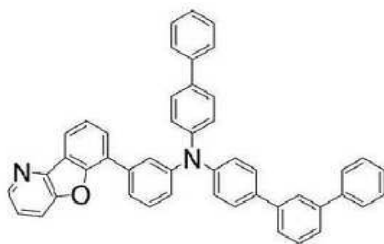
19



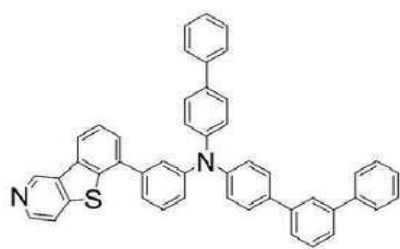
20



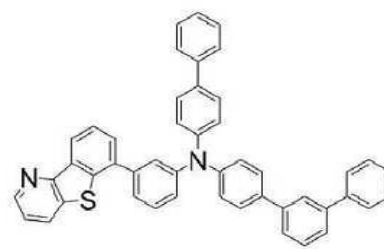
21



22



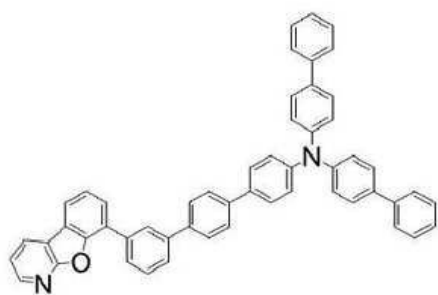
23



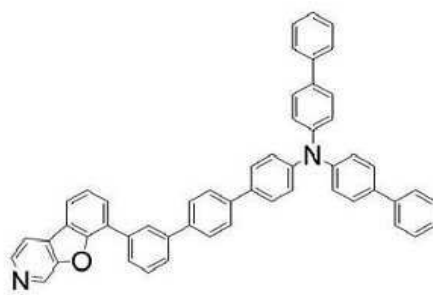
24

[0067]

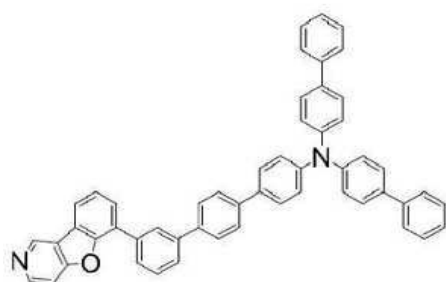
[0068]



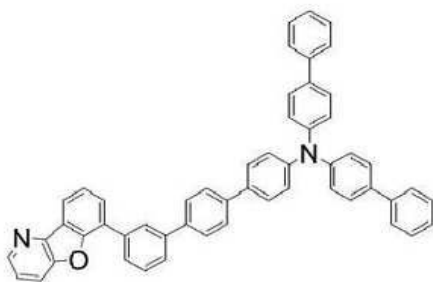
25



26

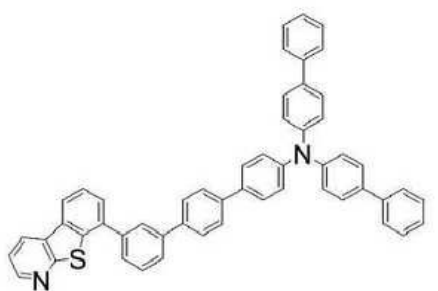


27

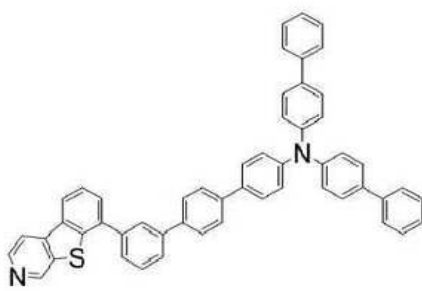


28

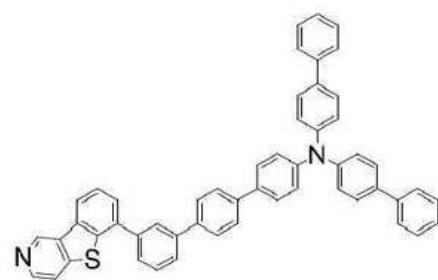
[0069]



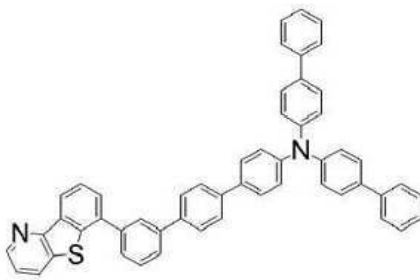
29



30

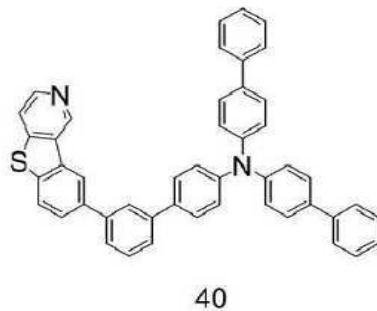
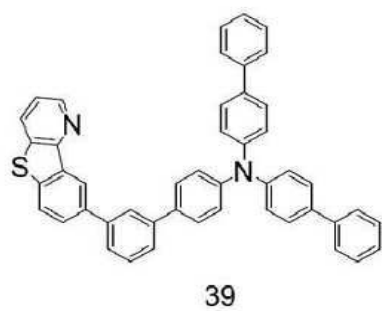
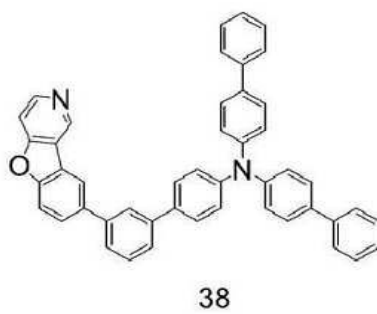
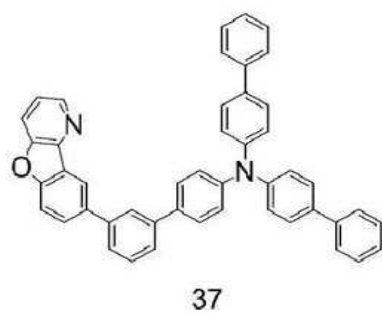
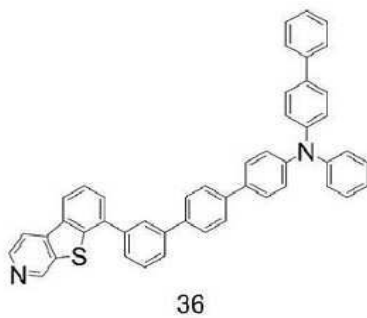
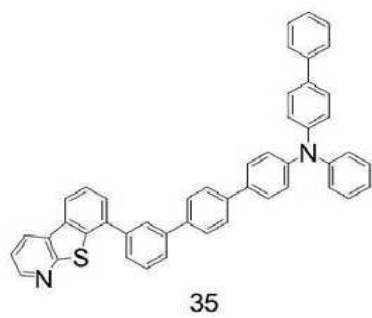
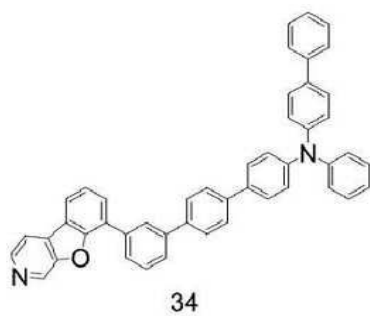
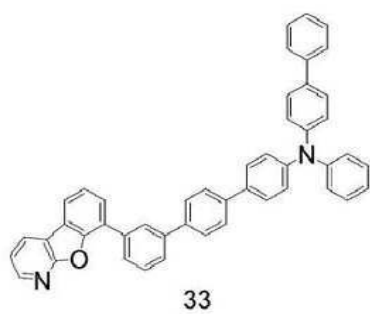


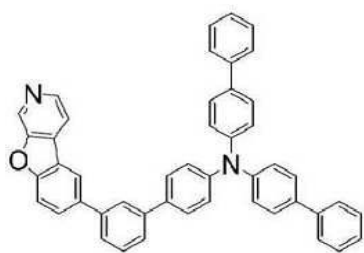
31



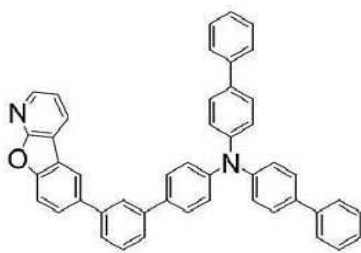
32

[0070]

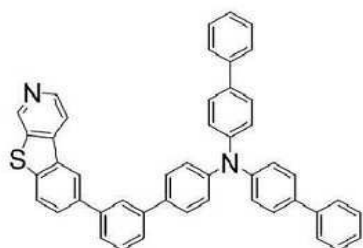




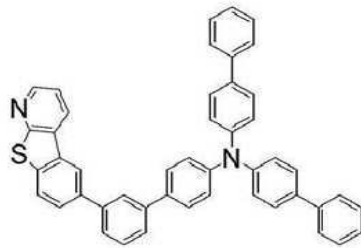
41



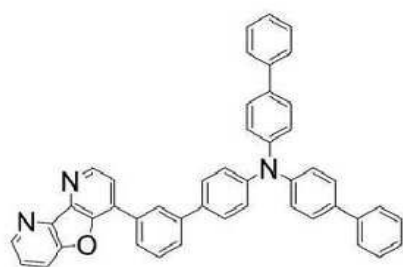
42



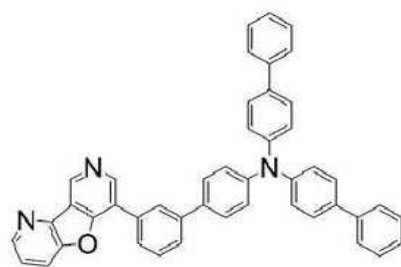
43



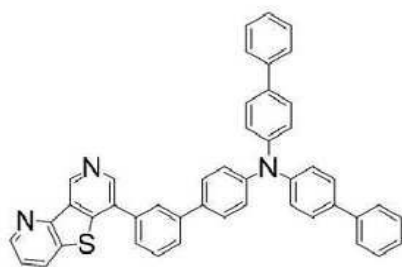
44



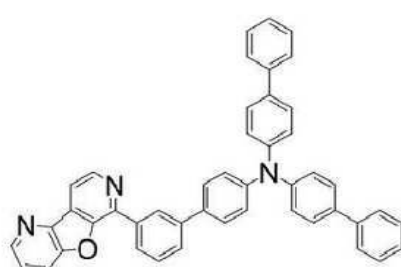
45



46



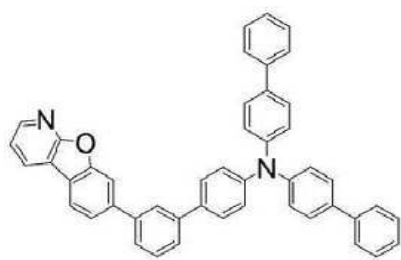
47



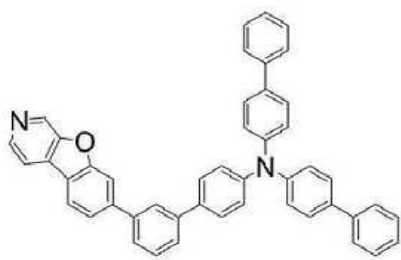
48

[0073]

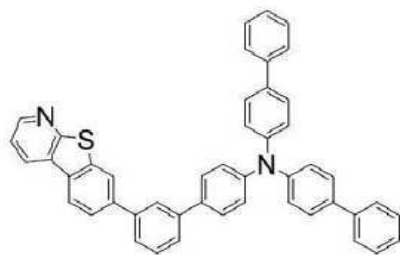
[0074]



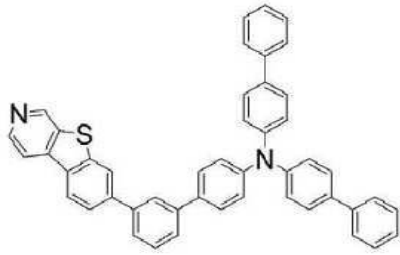
49



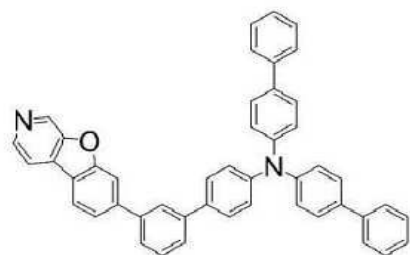
50



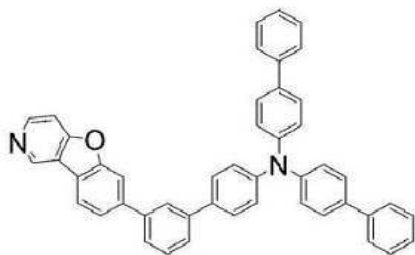
51



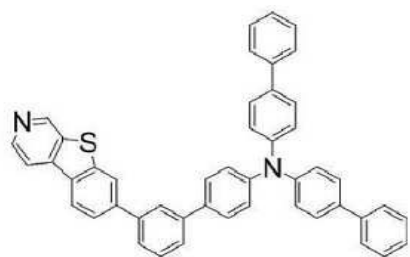
52



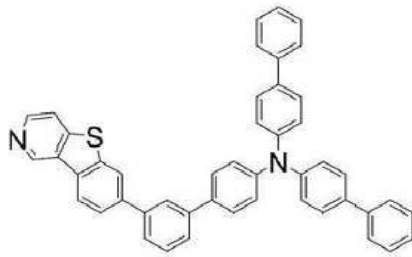
53



54



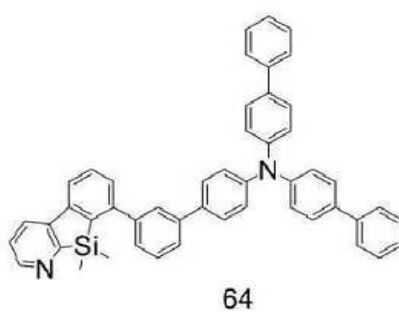
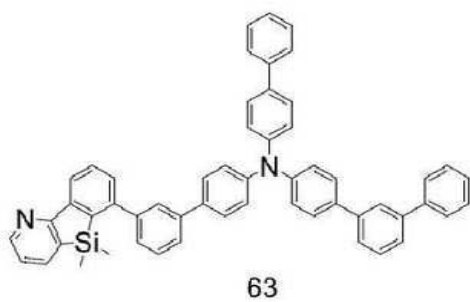
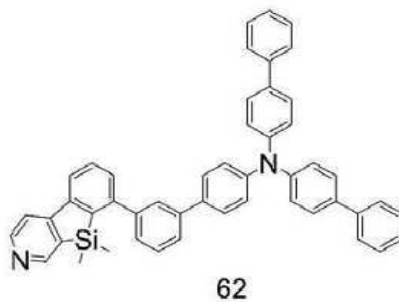
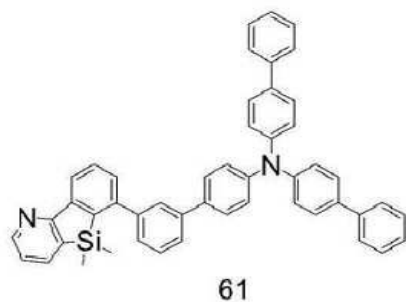
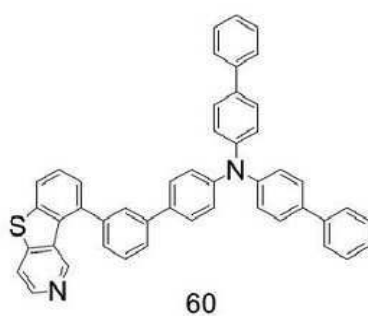
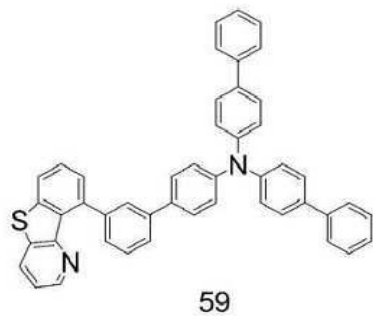
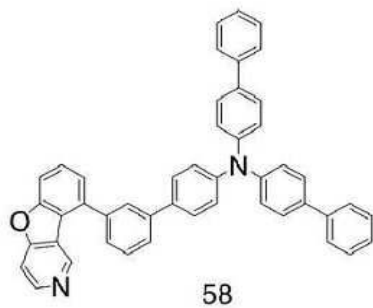
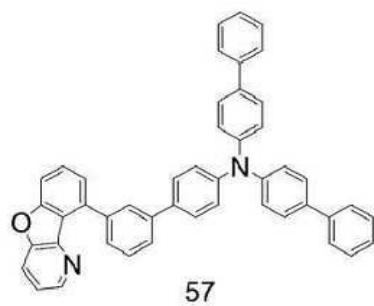
55

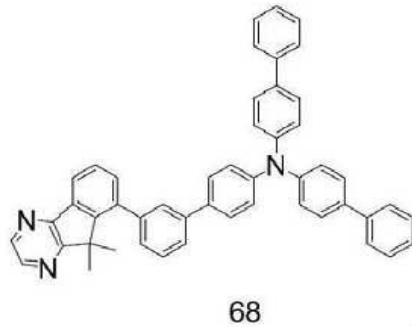
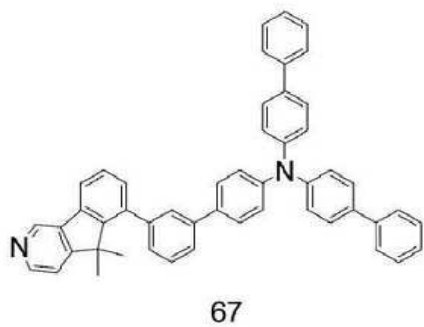
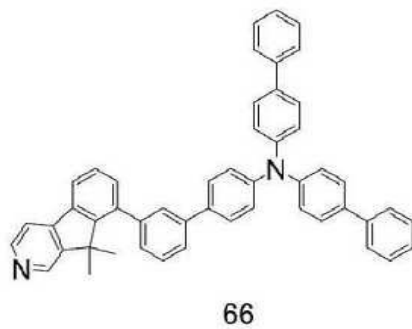
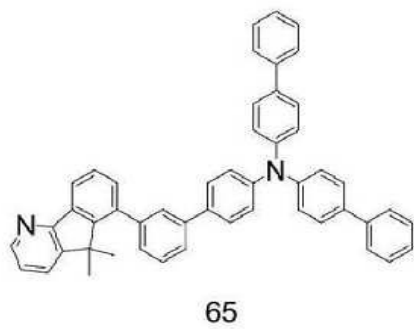


56

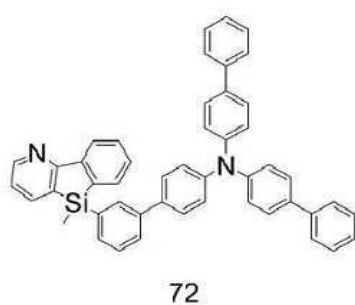
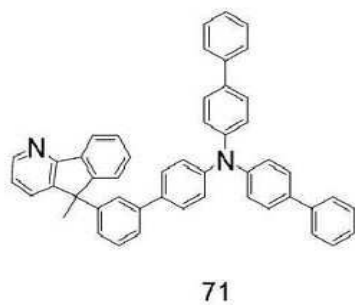
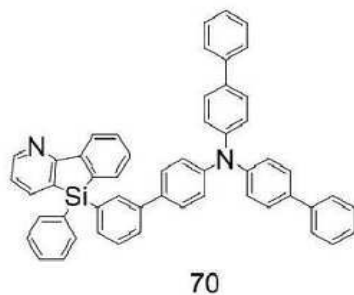
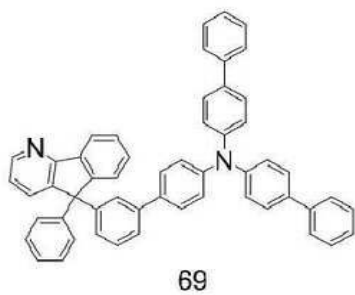
[0075]

[0076]

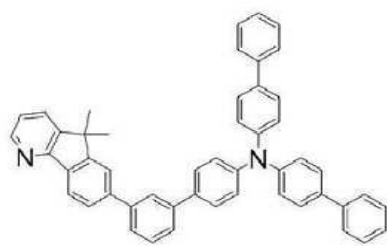




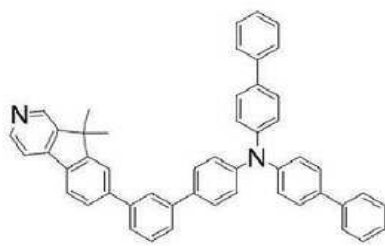
[0079]



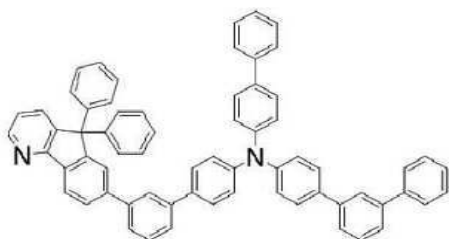
[0080]



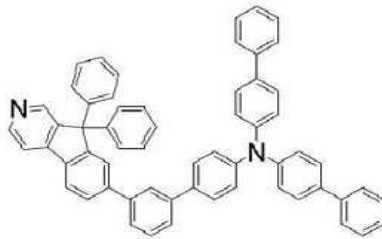
73



74

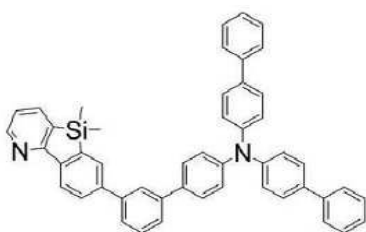


75

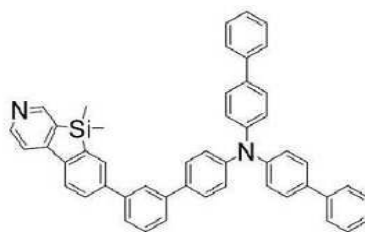


76

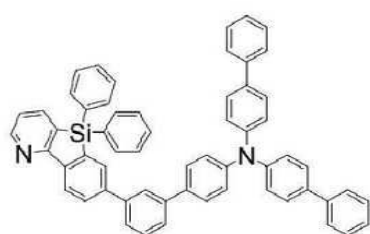
[0081]



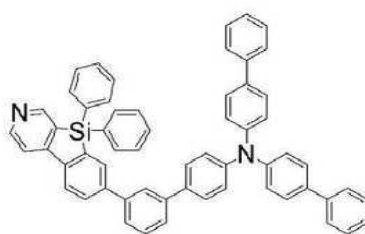
77



78

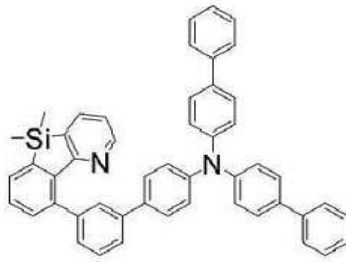


79

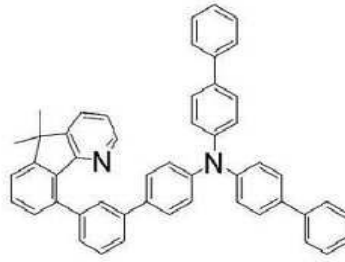


80

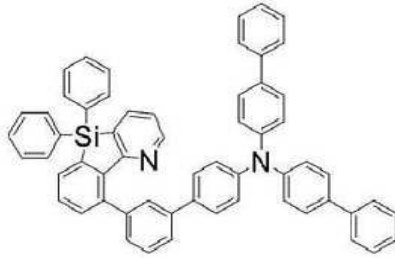
[0082]



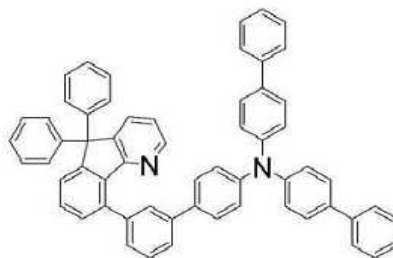
81



82



83



84

[0083]

[0084]

본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 유기 전계 발광 소자의 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 적어도 한 층에 사용할 수 있다. 이것에 의해, 재료의 아모퍼스성(amorphous)이 향상하여 전하의 이동도가 높아지고, 유기 전계 발광 소자의 장수명화를 실현할 수 있다. 또한, 재료의 전자 내성이 상승하기 때문에, 내구성이 향상되고, 유기 전계 발광 소자의 한층 더 장수명화를 실현할 수 있다.

[0085]

본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료를 포함하는 층은 유기 전계 발광 소자의 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중, 발광층에 인접하고 있는 것이 바람직하다. 전자 내성을 갖는 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료를 포함하는 층이 발광층에 인접하여 배치됨으로써, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료를 포함하는 층과 양극 사이에 배치되는 층의 전자에 의한 열화를 효과적으로 억제할 수 있다.

[0086]

(유기 전계 발광 소자)

[0087]

본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료를 사용한 유기 전계 발광 소자에 대해서 설명한다. 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자(100)를 나타내는 개략도이다. 유기 전계 발광 소자(100)는 예를 들어, 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 전계 발광 소자용 재료는 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 적어도 한 층에 사용할 수 있다.

[0088]

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

[0089]

기판(102)은 예를 들어, 투명 유리 기판이나, 실리콘 등으로 이루어지는 반도체 기판 수지 등의 플렉시블한 기판일 수 있다.

[0090]

양극(Anode, 104)은 기판(102) 상에 배치되고, 산화인듐주석(ITO)이나 인듐아연산화물(IZO) 등을 사용하여 형성할 수 있다.

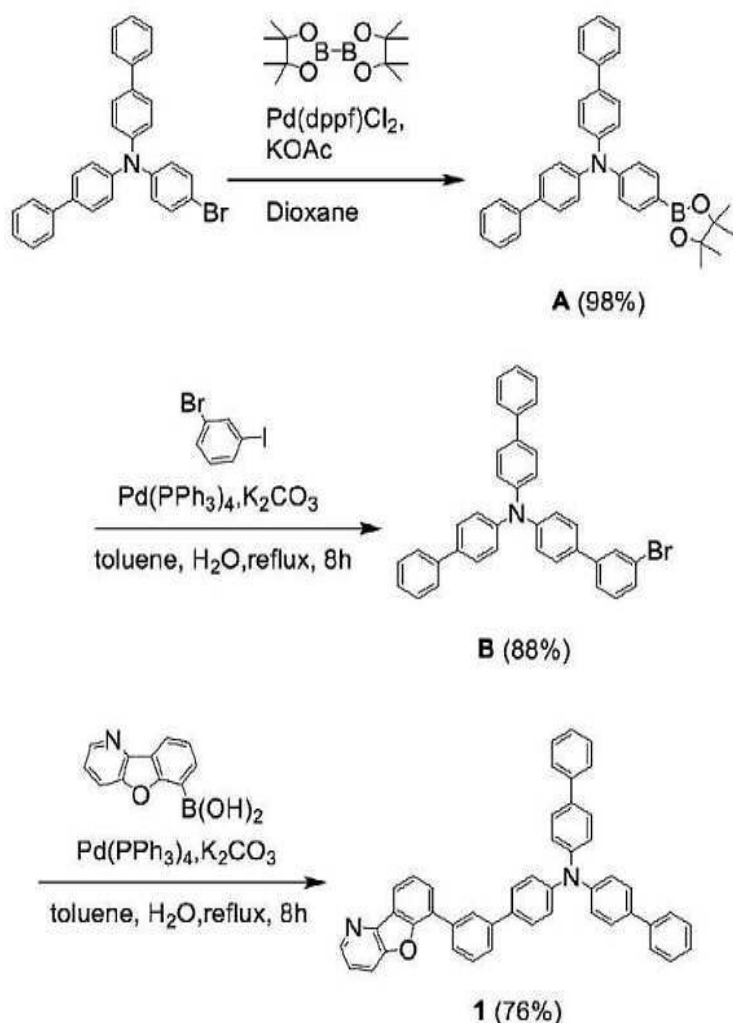
[0091]

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

(PANI/CSA), 또는, 폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트)(PANI/PSS) 등을 포함할 수 있다.

- [0092] 정공 수송층(HTL, 108)은 정공 주입층(106) 상에, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료를 사용하여 10 nm 이상 150 nm 이하의 두께로 형성된다. 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료를 포함하는 정공 수송층(108)은 진공 증착에 의해 형성된다.
- [0093] 발광층(EL, 110)은 정공 수송층(108) 상에, 공지된 호스트 재료를 사용하여 두께 10 nm 이상 60 nm 이하로 형성된다. 발광층(110)에 사용되는 공지의 호스트 재료로서, 예를 들어, 트리스(8-퀴노리놀라토) 알루미늄(Alq3), 4, 4'-N, N'-디카르바졸-비페닐(CBP), 폴리(n-비닐카르바졸)(PVK), 9, 10-다(나프타렌-2-일)안트라센(ADN), 4, 4'-4"-트리스(N-카르바졸릴)트리페닐아민(TCTA), 1, 3, 5-트리스(N-페닐벤지이미다졸-2-일) 벤젠(TPBI), 3-tert-부틸-9, 10-다(나프토-2-일)안트라센(TBADN), 디스티릴아릴렌(DSA), 4, 4'-비스(9-카르바졸)-2, 2'-디메틸-비페닐(dmCBP)을 들 수 있다.
- [0094] 발광층(110)은 도펀트 재료로서, 스티릴 유도체(예를 들어, 1, 4-bis[2-(3-N-ethylcarbazoyl)vinyl]benzene(BCzVB), 4-(di-p-tolylamino)-4'-[(di-p-tolylamino)styryl]stilbene(DPAVB), N-(4-((E)-2-(6-((E)-4-(diphenylamino)styryl)naphthalene-2-yl)vinyl)phenyl-N-phenylbenzenamine(N-BDAVB)), 페릴렌 및 그 유도체(예를 들어, 2,5,8,11-Tetra-t-butylperylene(TBPe), 피렌 및 그 유도체(예를 들어, 1,1-dipyrene, 1,4-dipyrenylbenzene, 1,4-Bis(N, N-Diphenylamino)pyrene) 등의 도펀트를 포함할 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0095] 전자 수송 층(ETL, 112)은 발광층(110) 상에 15 nm 이상 50 nm 이하의 두께로, 예를 들어, Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium(Alq3)이나 함질소 방향 고리를 갖는 재료(예를 들어, 1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene과 같은 피리딘 고리를 포함하는 재료나, 2,4,6-tris(3'-(pyridine-3-yl)biphenyl-3-yl)1,3,5-triazine과 같은 트리아진 고리를 포함하는 재료, 2-(4-N-phenylbenzoimidazolyl-1-ylphenyl)-9,10-dinaphthylanthracene과 같은 이미다졸 유도체를 포함하는 재료)를 포함하는 재료에 의해 형성된다.
- [0096] 전자 주입층(EIL, 114)은 전자 수송층(112) 상에 0.3 nm 이상 9 nm 이하의 두께로, 예를 들어, 불화리튬(LiF), 리튬-8-퀴노리나토(Liq) 등을 포함하는 재료에 의해 형성된다.
- [0097] 음극(Cathode, 116)은 전자 주입층(114) 상에 배치되고, 알루미늄(Al)이나 은(Ag), 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 등의 금속, 이들의 혼합물, 및 산화인듐주석(ITO) 및 인듐아연옥사이드(IZO) 등의 투명 재료에 의해 형성된다.
- [0098] 이상에 설명한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자를 구성하는 각 전극 및 각 층은 진공 증착, 스퍼터, 각종 도포 등 재료에 따른 적절한 성막 방법을 선택함으로써, 형성할 수 있다. 또한, 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료를 사용하여 형성되는 정공 수송층(108)은 진공 증착에 의해 형성된다.
- [0099] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자(100)에 있어서는, 상술한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료를 사용함으로써, 장수명화를 실현 가능한 정공 수송층을 형성할 수 있다.
- [0100] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자(100)에 있어서는, 상술한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 정공 주입층의 재료로서 사용될 수 있다. 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 적어도 한 층에 사용함으로써, 유기 전계 발광 소자의 장수명화를 실현할 수 있다.
- [0101] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 TFT를 사용한 액티브 매트릭스의 유기 전계 발광 발광 장치에도 적용할 수 있다.
- [0102] (제조 방법)
- [0103] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 예를 들어, 이하와 같이 합성할 수 있다.

[0104] 화합물 1의 합성 방법



[0105]

[0106] (화합물 A의 합성)

[0107] Ar 분위기 하에서, 2L의 플라스크에 N-[1,1'-biphenyl]-4-yl-N-(4-bromophenyl)-[1,1'-Biphenyl]-4-amine를 53.8 g, Pd(dppf)Cl₂CH₂Cl₂를 6.46 g, KOAc를 33.3 g, 및 Bis(pinacolato)diboron를 33.0 g 넣고, 750 mL의 Dioxane 용매 중에서 진공 탈기 후에 100℃에서 12 시간 교반하였다. 그 후, 용매 증류하고, CH₂Cl₂와 물을 더 하고, 유기 상을 분리하고, 황산마그네슘 및 활성 백토를 더한 후에, 흡인 여과하고 용매 증류를 행하였다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(디클로로메탄/헥산의 혼합 용매를 사용)로 정제를 행하고, 흰색 고체의 화합물 A를 56.8 g(수율 98%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 A의 분자량은 523이었다.

[0108]

(화합물 B의 합성)

[0109] Ar 분위기 하, 300 mL의 삼구 플라스크에, 화합물 A를 10.0 g, 1-iodo-3-bromobenzene를 6.00 g, Pd(PPh₃)₄를 1.54 g, 및 탄산칼륨을 5.25g 가하여, 톨루엔 450 mL 및 물 60 mL의 혼합 용매 중에서 90℃에서 8 시간 가열 교반하였다. 공냉 후, 물을 가하여 유기층을 분리하고, 용매 증류하였다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(디클로로메탄과 헥산의 혼합 용매를 사용)로 정제 후, 톨루엔/헥산 혼합 용매로 재결정을 행하고, 백색 고체의 화합물 B를 9.29 g(수율 87%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 B의 분자량은 553이었다.

[0110]

(화합물 1의 합성)

[0111] Ar 분위기 하, 300 mL의 삼구 플라스크에, 화합물 B를 2.00 g, Benzofuro[3, 2-b]pyridine-10-boronic acid를 0.81 g, Pd(PPh₃)₄를 0.42 g, 및 탄산칼륨을 1.11 g 가하여, 톨루엔 90 mL 및 물 40 mL의 혼합 용매 중에서 90℃에서 8 시간 가열 교반하였다. 공냉 후, 물을 가하여 유기층을 분리하고, 용매 증류하였다. 얻어진 조생성물

을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(디클로로메탄과 헥산의 혼합 용매를 사용)로 정제 후, 톨루엔/헥산 혼합 용매로 재결정을 행하고, 백색 고체의 화합물 1을 1.76 g(수율 76%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 1의 분자량은 640이었다. 또한, $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 측정으로 측정된 화합물 1의 케미칼 쉬프트 값(δ)은 8.47-8.41(m, 7H), 8.20(d, 1H, $J=7.80\text{Hz}$), 8.07-7.98(m, 3H), 7.57-7.50(m, 11H), 7.45-7.34(m, 3H), 6.96(d, 1H, $J=7.76\text{Hz}$), 6.90-6.87(m, 2H), 6.59(d, 2H, $J=7.82\text{Hz}$), 6.58(d, 1H, $J=7.70\text{Hz}$)이었다.

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

[0113] (화합물 2의 합성)

[0114] Benzofuro[3,2-b]pyridine-10-boronic acid 대신에 Benzofuro[2,3-c]pyridine-10-boronic acid을 사용한 것 이외에는, 상술한 화합물 1의 합성 방법과 동일한 방법으로 화합물 2를 합성하였다. 또한, $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 측정으로 측정된 화합물 2의 케미칼 쉬프트 값(δ)은 8.45-8.41(m, 7H), 8.30(d, 1H, $J=7.80\text{Hz}$), 8.07-7.98(m, 3H), 7.57-7.51(m, 11H), 7.48-7.38(m, 3H), 7.08(d, 1H, $J=7.76\text{Hz}$), 6.99-6.91(m, 2H), 6.77(d, 2H, $J=7.82\text{Hz}$), 6.68(d, 1H, $J=7.70\text{Hz}$)이었다.

[0115] (화합물 3의 합성)

[0116] Benzofuro[3, 2-b]pyridine-10-boronic acid 대신에 Benzofuro[2,3-b]pyridine-10-boronic acid을 사용한 것 이외에는, 상술한 화합물 1의 합성 방법과 동일한 방법으로 화합물 3을 합성하였다. 또한, $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 측정으로 측정된 화합물 3의 케미칼 쉬프트 값(δ)은 8.52-8.45(m, 7H), 8.40(d, 1H, $J=7.90\text{Hz}$), 8.17-7.88(m, 3H), 7.67-7.55(m, 11H), 7.42-7.28(m, 3H), 6.88(d, 1H, $J=7.56\text{Hz}$), 6.90-6.87(m, 2H), 6.59(d, 2H, $J=7.82\text{Hz}$), 6.48(d, 1H, $J=7.60\text{Hz}$)이었다.

[0117] (화합물 5의 합성)

[0118] Benzofuro[3,2-b]pyridine-10-boronic acid 대신에 Benzothieno[3,2-b]pyridine-10-boronic acid을 사용한 것 이외에는, 상술한 화합물 1의 합성 방법과 동일한 방법으로 화합물 5를 합성하였다. 또한, $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 측정으로 측정된 화합물 5의 케미칼 쉬프트 값(δ)은 8.35-8.31(m, 7H), 8.17(d, 1H, $J=7.80\text{Hz}$), 8.07-8.00(m, 3H), 7.77-7.59(m, 11H), 7.44-7.29(m, 3H), 7.08(d, 1H, $J=7.76\text{Hz}$), 6.90-6.85(m, 2H), 6.77(d, 2H, $J=7.88\text{Hz}$), 6.59(d, 1H, $J=7.90\text{Hz}$)이었다.

[0119] (화합물 33의 합성)

[0120] Benzofuro[3,2-b]pyridine-10-boronic acid 대신에 Benzofuro[2, 3-b]pyridine-10-boronic acid를 사용한 것 이외에는, 상술한 화합물 1의 합성 방법과 동일한 방법으로 화합물 33을 합성하였다. 또한, $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 측정으로 측정된 화합물 33의 케미칼 쉬프트 값(δ)은 8.45-8.40(m, 7H), 8.21(d, 1H, $J=7.80\text{Hz}$), 8.06-7.97(m, 3H), 7.56-7.50(m, 14H), 6.98(d, 1H, $J=7.76\text{Hz}$), 6.90-6.87(m, 2H), 6.69(d, 2H, $J=7.82\text{Hz}$), 6.55(d, 1H, $J=7.70\text{Hz}$)이었다.

[0121] (화합물 45의 합성)

[0122] Benzofuro[3,2-b]pyridine-10-boronic acid 대신에 Furo[3,2-b:4,5-b']dipyridine-10-boronic acid를 사용한 것 이외에는, 상술한 화합물 1의 합성 방법과 동일한 방법으로 화합물 45를 합성하였다. 또한, $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 측정으로 측정된 화합물 45의 케미칼 쉬프트 값(δ)은 8.68-8.60(m, 6H), 8.35(d, 1H, $J=7.60\text{Hz}$), 8.07-7.98(m, 3H), 7.77-7.50(m, 11H), 7.40-7.28(m, 3H), 6.98(d, 1H, $J=7.76\text{Hz}$), 6.90-6.80(m, 2H), 6.70(d, 2H, $J=7.82\text{Hz}$), 6.59(d, 1H, $J=7.80\text{Hz}$)이었다.

[0123] (화합물 49의 합성)

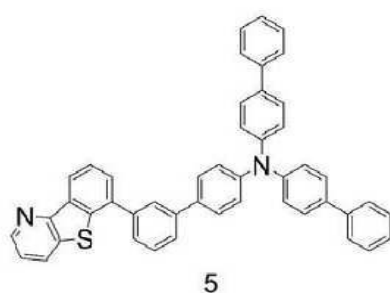
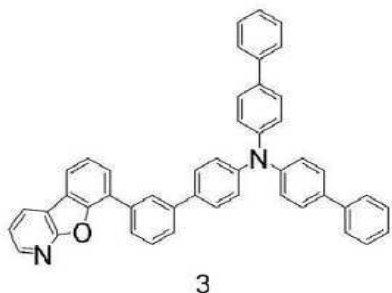
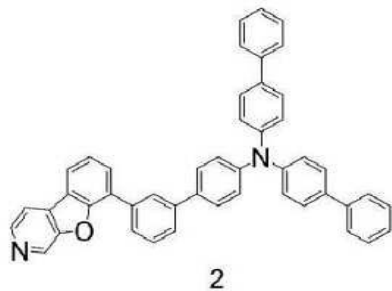
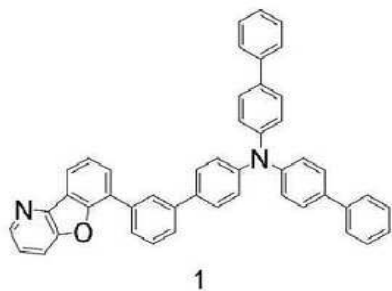
[0124] Benzofuro[3,2-b]pyridine-10-boronic acid 대신에 Benzofuro[3,2-b]pyridine-9-boronic acid를 사용한 것 이외에는, 상술한 화합물 1의 합성 방법과 동일한 방법으로 화합물 49를 합성하였다. 또한, $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 측정으로 측정된 화합물 49의 케미칼 쉬프트 값(δ)은 8.55-8.41(m, 7H), 8.23(d, 1H, $J=7.90\text{Hz}$), 8.05-7.95(m, 3H), 7.67-7.54(m, 11H), 7.44-7.38(m, 3H), 7.11(d, 1H, $J=7.74\text{Hz}$), 6.90-6.83(m, 2H), 6.71(d, 2H, $J=7.82\text{Hz}$),

6.59(d, 1H, J=7.85Hz)이었다.

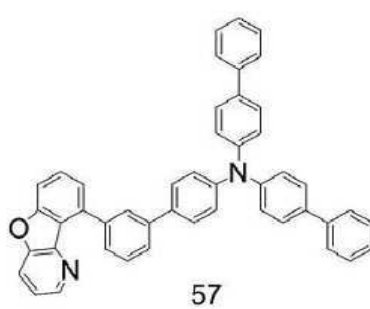
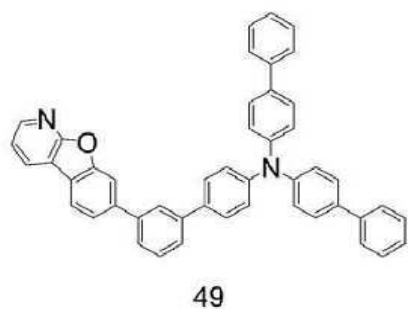
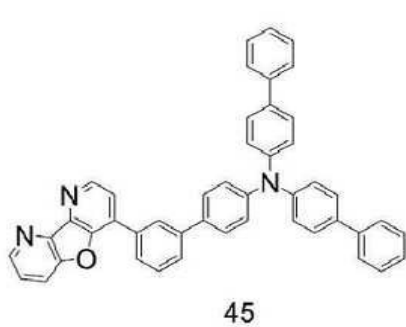
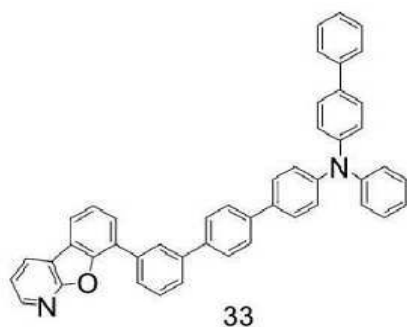
[0125] (화합물 57의 합성)

[0126] Benzofuro[3,2-b]pyridine-10-boronic acid 대신에 Benzofuro[3,2-b]pyridine-7-boronic acid를 사용한 것 이외에는, 상술한 화합물 1의 합성 방법과 동일한 방법으로 화합물 57을 합성하였다. 또한, $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 측정으로 측정된 화합물 57의 케미칼 쉬프트 값(δ)은 8.36-8.31(m, 7H), 8.22(d, 1H, J=7.20Hz), 8.05-7.92(m, 3H), 7.67-7.58(m, 11H), 7.40-7.32(m, 3H), 7.08(d, 1H, J=7.76Hz), 6.80-6.71(m, 2H), 6.59(d, 2H, J=7.82Hz), 6.46(d, 1H, J=7.80Hz)이었다.

[0127] 상술한 화합물 1, 화합물 2, 화합물 3, 화합물 5, 화합물 33, 화합물 45, 화합물 49 및 화합물 57을 정공 수송 재료로서 사용하여, 상술한 제조 방법에 의해, 실시예 1 내지 8의 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

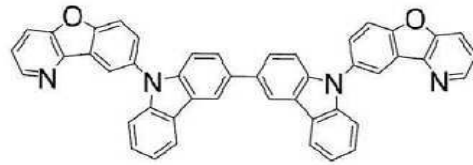


[0128]

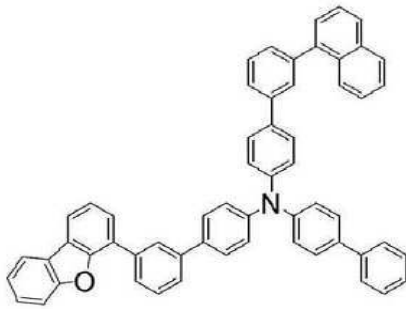


[0129]

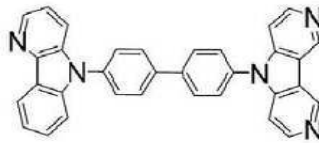
[0130] 또한, 비교예로서, 이하에 나타내는 비교예 화합물 C1~C3을 정공 수송 재료로서 사용하여, 비교예 1 내지 3의 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.



C1



C2



C3

[0131]

[0132] 본 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자(200)를 도 2에 나타낸다. 본 실시예에 있어서는, 기관(202)에는 투명 유리 기관을 사용하고, 150 nm의 막 두께의 ITO로 양극(204)을 형성하고, 60 nm의 막 두께의 2-TNATA로 정공 주입층(206)을 형성하고, 30 nm의 막 두께의 정공 수송층(208)을 형성하고, ADN에 TBP를 3% 도프한 25 nm의 막 두께의 발광층(210)을 형성하고, Alq3로 25 nm의 막 두께의 전자 수송층(212)을 형성하고, LiF로 1 nm의 막 두께의 전자 주입층(214)를 형성하고, Al으로 100 nm의 막 두께의 음극(216)을 형성하였다.

[0133] 제작한 유기 전계 발광 소자(200)에 대해서, 구동 전압, 반감 수명을 평가하였다. 또한, 전압은 10 mA/cm²에 있어서 값을 나타내고, 반감 수명은 초기 휘도 1,000cd/m²로부터의 휘도 반감 시간을 나타낸다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0134]

소자 작성예	전자 수송층	전압	수명
		(V)	LT50(h)
실시예 1	화합물 1	5.7	2,500
실시예 2	화합물 2	5.8	2,450
실시예 3	화합물 3	5.6	2,500
실시예 4	화합물 5	5.7	2,400
실시예 5	화합물 33	5.7	2,450
실시예 6	화합물 45	5.9	2,300
실시예 7	화합물 49	5.9	2,350
실시예 8	화합물 57	5.7	2,350
비교예 1	비교예 화합물 C1	7.3	1,700
비교예 2	비교예 화합물 C2	7.1	1,500
비교예 3	비교예 화합물 C3	7.6	1,300

[0135] 표 1의 결과를 참조하면, 실시예 1~8은 비교예 1~3에 비하여, 장수명을 나타내는 것이 인정되었다. 실시예 1~8에서는, 정공 수송층의 아민에, 전자 수송층의 아자디벤조헥테를 부위를 도입함으로써, 정공 수송층의 전자 내성이 향상되고, 장수명화하고 있다.

[0136] 표 1의 결과로부터 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료를 정공 수송 재료로서 사용한 경우, 비교예의 화합물에 비하여 장수명을 나타내는 것이 인정되었다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료는 아민에 결합하는 페닐렌기의 메타(m) 부위에 아자디벤조헥테를 부위를 도입함으로써, 장수명을 나타내는 아민의 특성을 유지하면서,

재료의 아모퍼스성(amorphous)을 향상시키고, 장수명을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 전자 수용성의 아자디벤조헥테를 부위를 도입함으로써, 유기 전계 발광 소자용 재료의 전자 내성이 높아지고, 재료의 내구성이 향상되기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 한층 더 장수명화를 실현하는 것을 알 수 있다.

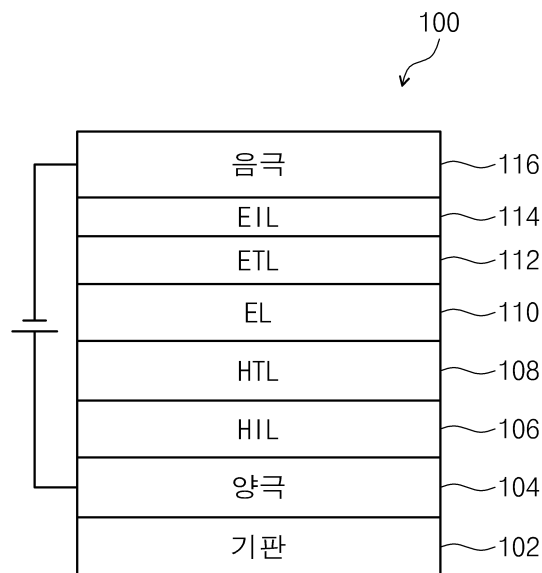
[0137] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 아민에 결합하는 페닐렌기의 메타(m) 부위에 아자디벤조헥테를 부위를 도입함으로써, 재료의 아모퍼스성이 향상되고, 또한 전자 내성도 향상된다. 그러므로, 전하의 이동도가 높아지고, 장수명을 실현할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 넓은 에너지 갭을 갖고 있기 때문에, 녹색, 적색 영역으로 적용하는 것도 가능하다.

부호의 설명

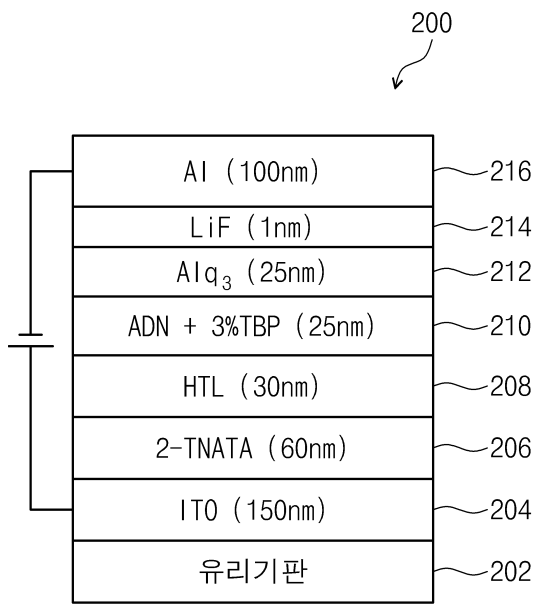
[0138] 100 : 유기 EL 소자 102 : 기판
104 : 양극 106 : 정공 주입층
108 : 정공 수송층 110 : 발광층
112 : 전자 수송층 114 : 전자 주입층
116 : 음극 200 : 유기 EL 소자
202 : 기판 204 : 양극
206 : 정공 주입층 208 : 정공 수송층
210 : 발광층 212 : 전자 수송층
214 : 전자 주입층 216 : 음극

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	标题：有机电致发光器件材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020160047971A	公开(公告)日	2016-05-03
申请号	KR1020150061143	申请日	2015-04-30
[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	ITOI HIROAKI 이토이히로아키		
发明人	이토이,히로아키		
IPC分类号	C09K11/06 C07D491/048 C07D495/04 H01L51/50		
CPC分类号	C07D491/048 C07D495/04 H01L51/0061 H01L51/0071 H01L51/0094 H01L51/5056		
优先权	2014215597 2014-10-22 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供长寿命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。 [公式 1]

