



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0066486
 (43) 공개일자 2016년06월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07D 209/82* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07D 209/82 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0088431
 (22) 출원일자 2015년06월22일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 JP-P-2014-242824 2014년12월01일 일본(JP)

- (71) 출원인
삼성디스플레이 주식회사
 경기 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)
 (72) 발명자
카와무라, 히사유키
 일본 가나가와켄 요코하마시 츠루미쿠 수가사와쵸
 2-7 주식회사 삼성 요코하마 연구소내
황석환
 경기 수원시 영통구 영통로200번길 20, 108동 40
 3호 (망포동, 망포마을현대1차아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인 고려

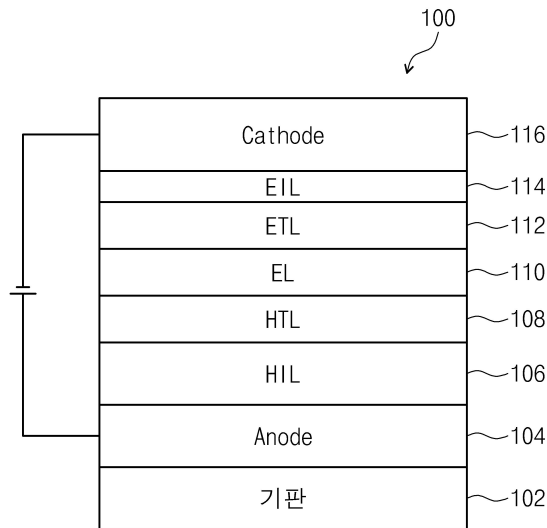
전체 청구항 수 : 총 10 항

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

(57) 요약

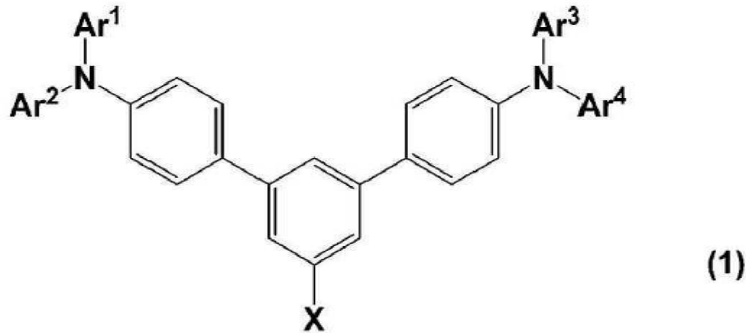
높은 발광 효율의 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 발명에 따른 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



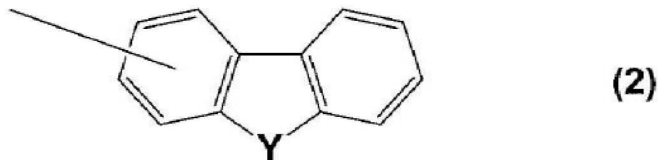
유기 전계 발광 소자용 재료는 하기 화학식 1로 표시된다.

[화학식 1]



상기 화학식 (1)에 있어서, Ar₁ 내지 Ar₄는 치환 또는 비치환의 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 고리 형성 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, X는 하기 화학식 (2)로 표시되는 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기이고,

[화학식 2]



상기 화학식 (2)에 있어서, Y는 O, S 또는 NR이고, R은 치환 또는 비치환의 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 고리 형성 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기이다.

(52) CPC특허분류

C09K 2211/1029 (2013.01)

(72) 발명자

이토이, 히로아키

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

우에노, 마사츠구

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

진, 시우란

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

사카모토, 나오야

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

후치와키, 준타

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

미야케, 히데오

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

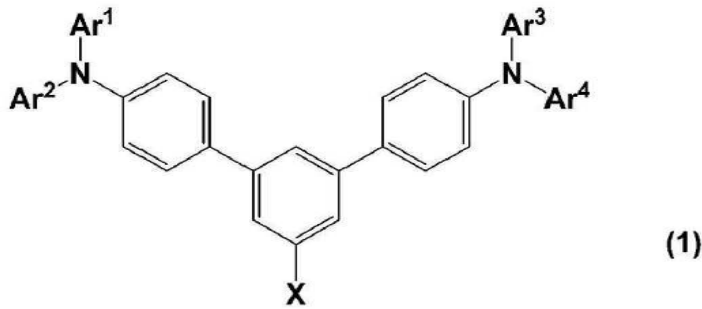
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 (1)로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 재료:

[화학식 1]

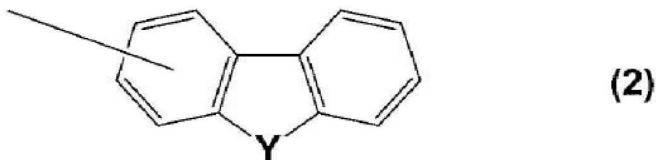


상기 화학식 (1)에 있어서,

Ar₁ 내지 Ar₄는 치환 또는 비치환의 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 고리 형성 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

X는 하기 화학식 (2)로 표시되는 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기이며,

[화학식 2]



상기 화학식 (2)에 있어서,

Y는 O, S 또는 NR이고,

R은 치환 또는 비치환의 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 고리 형성 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 Ar₁ 내지 Ar₄는 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 터페닐기 또는 페난트릴기인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 재료.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

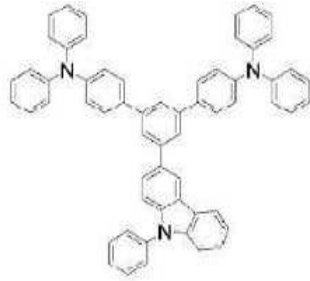
상기 화학식 (2)로 표시되는 헤테로아릴기는 1-카르바졸릴기, 2-카르바졸릴기, 3-카르바졸릴기, 4-카르바졸릴기, 1-디벤조퓨라닐기, 2-디벤조퓨라닐기, 3-디벤조퓨라닐기, 4-디벤조퓨라닐기, 1-디벤조티오펜일

기, 2-디벤조티오펜기, 3-디벤조티오펜기 및 4-디벤조티오펜기로 이루어지는 군으로부터 선택된 1 가기인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 재료.

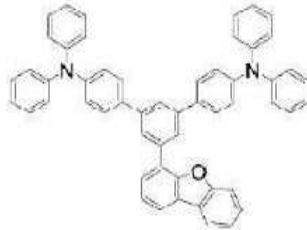
청구항 4

제 1 항에 있어서,

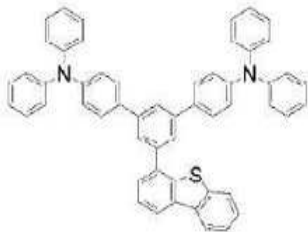
상기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 재료는 하기 화학식 1 내지 7 중 어느 하나로 표시되는 것인 유기 전계 발광 소자용 재료:



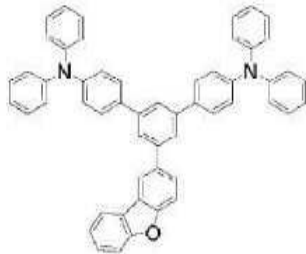
1



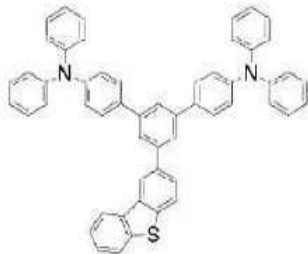
2



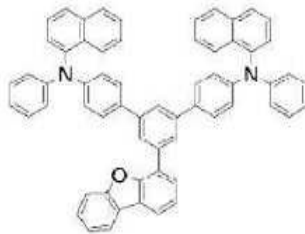
3



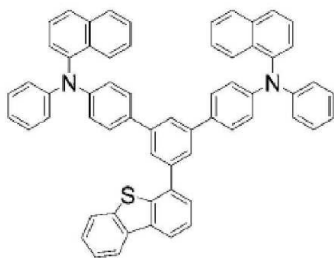
4



5



6

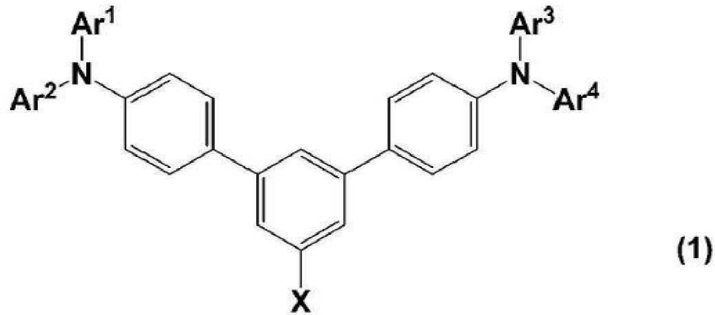


7

청구항 5

양극; 상기 양극에 대항하는 음극; 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 제공되는 복수의 층들을 포함하고,
 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 재료를 상기 복수의 층들 중 적어도 일층에 포함하는 것인 유
 기 전계 발광 소자:

[화학식 1]

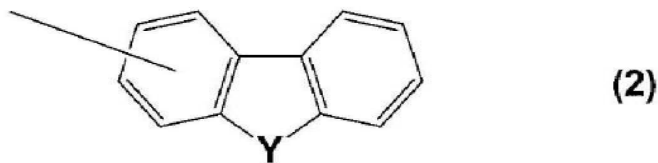


상기 화학식 (1)에 있어서,

Ar₁ 내지 Ar₄는 치환 또는 비치환의 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 고리
 형성 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

X는 하기 화학식 (2)로 표시되는 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기이며,

[화학식 2]



상기 화학식 (2)에 있어서,

Y는 O, S 또는 NR이고,

R은 치환 또는 비치환의 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 고리 형성 탄소수
 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기이다.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 양극과 상기 음극 사이에 제공되는 상기 복수의 층들은 발광층을 포함하고, 상기 유기 전계 발광 소자용
 재료는 상기 양극과 상기 발광층 사이에 제공된 층들 중 적어도 일 층에 포함되는 것인 유기 전계 발광 소자용
 재료.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자용 재료는 상기 발광층에 포함되는 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

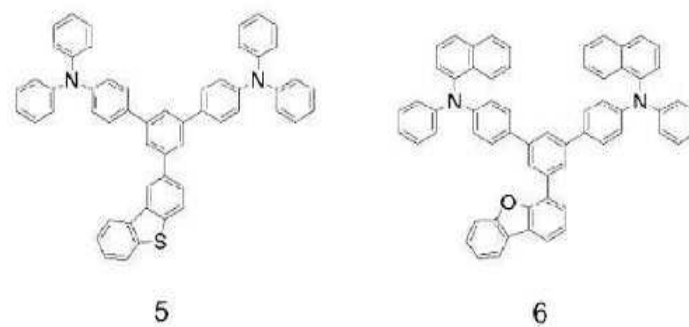
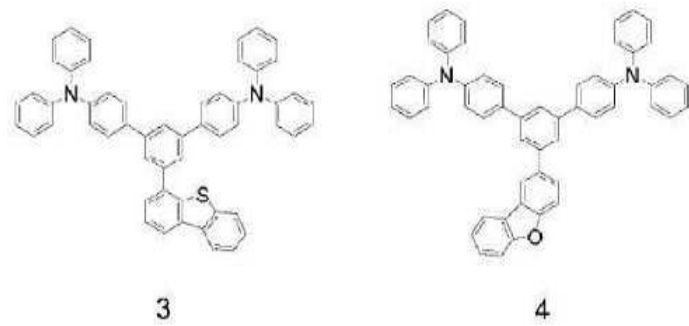
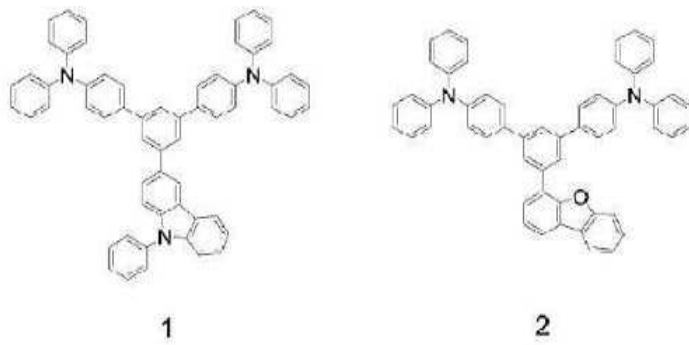
상기 양극과 상기 발광층 사이에 제공된 층들은 정공 수송층을 포함하고,
 상기 유기 전계 발광 소자용 재료는 상기 정공 수송층에 포함되는 것인 유기 전계 발광 소자.

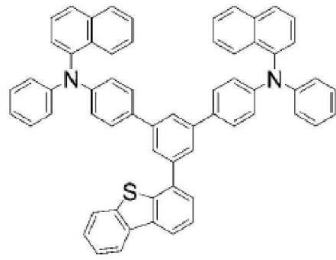
청구항 9

제 5 항에 있어서,
 상기 Ar₁ 내지 Ar₄가 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 터페닐기 또는 페난트릴기인 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제 5 항에 있어서,
 상기 유기 전계 발광 소자용 재료는 하기 화학식 1 내지 7 중 어느 하나로 표시되는 것인 유기 전계 발광 소자:





7

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 특히, 고발광 효율, 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 EL 표시 장치는 액정 표시 장치 등과는 다르게, 양극 및 음극으로부터 주입된 정공 및 전자를 발광층에서 재결합시킴으로써, 발광층에서 유기 화합물을 포함하는 발광 재료를 발광시켜서 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 충분한 것이라고는 말하기 어렵다. 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, 발광 효율에 과제가 있었다. 청색 발광 영역에 있어서, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율의 향상에 유리한 재료로서 예를 들어, 특허문헌 1 및 특허문헌 2에는 디아민 유도체가 제안되어 있다. 이와 같은 디아민 유도체는 특허문헌 3에서는 발광층의 호스트 재료로서도 제안되어 있고, 특허문헌 4에서는 유기 전계 발광 소자의 전극의 외측에 배치되는 캡핑층의 재료로서도 제안되어 있다. 그러나, 특허문헌 1 내지 4에 개시된 디아민 유도체는 정공 수송 재료로서의 기능을 충분히 만족시키지 못하며, 이들의 디아민 유도체를 사용한 유기 전계 발광 소자도 충분한 발광 효율을 갖고 있다고는 말하기 어렵다. 이에 따라, 현재로서는 한 층 더 고효율인 유기 전계 발광 소자가 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) JPH10-237438 A
- (특허문헌 0002) JP 2005-116247 A
- (특허문헌 0003) JP 2009-016718 A

(특허문헌 0004) WO 2013-038627 A

발명의 내용

해결하려는 과제

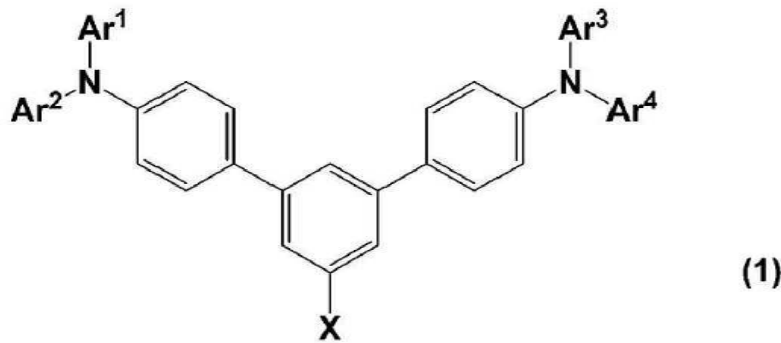
[0007] 본 발명은 상술한 문제를 해결하기 위한 것으로서, 발광 효율이 높은 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 특히, 본 발명은 청색 발광 영역에 있어서, 고 발광 효율의 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 적어도 일 층에 사용한 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

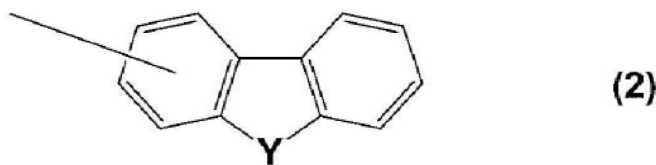
[0009] 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 재료가 제공된다.

[0010] [화학식 1]



[0011] 상기 화학식 (1)에 있어서, Ar₁ 내지 Ar₄는 치환 또는 비치환의 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 고리 형성 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, X는 하기 화학식 2로 표시되는 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기이며,

[0013] [화학식 2]



[0014] 상기 화학식 (2)에 있어서, Y는 O, S 또는 NR이고, R은 치환 또는 비치환의 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 고리 형성 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기이다.

[0016] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 1, 3, 5 부위가 치환된 3 치환 벤젠을 통하여 결합하여 있는 디아민 화합물에 관한 것으로, 2개의 아민 부위가 상기 3 치환 벤젠을 통하여 결합하여 있기 때문에, 공액계가 넓지 않고, 에너지 갭이 커지기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 3 치환 벤젠 부위에 헤테로아릴기를 도입함으로써, 전하 수송성이 향상되고, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율을 더 향상시킬 수 있다.

[0017] 상기 Ar₁ 내지 Ar₄는 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 터페닐기 또는 페난트릴기일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시형태에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 유기 전계 발광 소자의 고효율화를 실현할 수 있

다.

- [0019] 상기 화학식 (2)로 표시되는 헤테로아릴기는 1-카르바졸릴기, 2-카르바졸릴기, 3-카르바졸릴기, 4-카르바졸릴기, 1-디벤조퓨라닐기, 2-디벤조퓨라닐기, 3-디벤조퓨라닐기, 4-디벤조퓨라닐기, 1-디벤조티오펜기, 2-디벤조티오펜기, 3-디벤조티오펜기 및 4-디벤조티오펜기 으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1 가기 일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시형태에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 유기 전계 발광 소자의 고효율화를 실현할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 상기 어느 하나의 유기 전계 발광 소자용 재료를 적어도 일 층에 포함하는 유기 전계 발광 소자가 제공된다.
- [0022] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자는 적어도 일 층에 상기 어느 하나의 유기 전계 발광 소자용 재료를 사용함으로써, 높은 발광 효율을 실현할 수 있다.
- [0023] 상기 어느 하나의 유기 전계 발광 소자용 재료는 유기 전계 발광 소자의 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 적어도 일 층에 포함될 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 어느 하나의 유기 전계 발광 소자용 재료는 유기 전계 발광 소자의 발광층에 포함될 수 있다.
- [0025] 또한, 상기 어느 하나의 유기 전계 발광 소자용 재료는 유기 전계 발광 소자의 정공 수송층에 포함될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자는 발광층과 양극 사이에 배치되는 적층막 중의 적어도 일 층에 상기 어느 하나의 유기 전계 발광 소자용 재료를 사용함으로써, 높은 발광 효율을 실현할 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 의하면, 고 발광 효율을 실현하는 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료는 1, 3, 5 부위가 치환된 3 치환 벤젠을 통하여 결합하여 있는 디아민 화합물에 관한 것으로, 2개의 아민 부위가 상기 3 치환 벤젠을 통하여 결합하여 있기 때문에, 공액계가 넓지 않고, 에너지 갭이 커지기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 3 치환 벤젠 부위에 헤테로아릴기를 도입함으로써, 전하 수송성이 향상되고, 유기 전계 발광 소자의 한층 더 고효율화를 실현할 수 있다. 특히, 청색 발광 영역에 있어서 현저한 효과를 얻을 수 있다.

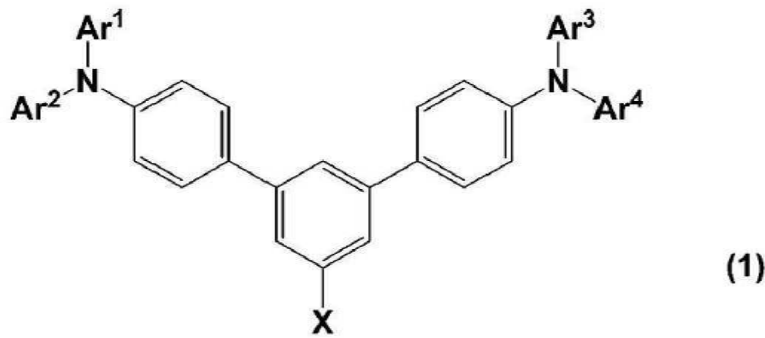
도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자(100)를 나타내는 개략도이다.
- 도 2은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자(200)를 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 상술한 문제를 해결하고자 예의 검토한 결과, 본 발명자들은, 1, 3, 5 부위가 치환된 3 치환 벤젠을 통하여 결합하여 있는 디아민 화합물에 있어서, 상기 3 치환 벤젠 부위에 헤테로아릴기를 도입함으로써, 상기 디아민 화합물을 사용하는 층의 전하 수송성이 향상되고, 유기 전계 발광 소자의 고효율화를 달성할 수 있는 것을 발견하였다.
- [0030] 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.
- [0031] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 하기 화학식 1로 표시되는 모노아민 화합물이다.

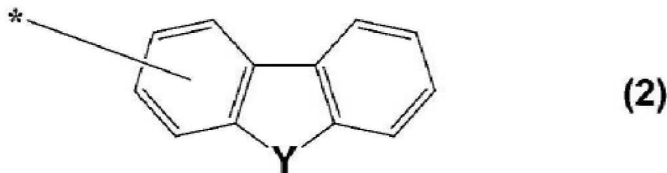
[0032] [화학식 1]



[0033]

[0034] 상기 화학식 (1)에 있어서, Ar₁ 내지 Ar₄는 치환 또는 비치환의 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 고리 형성 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, X는 이하의 화학식 (2)로 표시되는 치환 또는 비치환의 헤테로아릴기이고,

[0035] [화학식 2]



[0036]

[0037] 상기 화학식 (2)에 있어서, Y는 O, S 또는 NR이고, R은 치환 또는 비치환의 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 고리 형성 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기이다. 또한, *는 결합 위치를 나타낸다.

[0038] 화학식 (1)에 있어서 Ar₁ 내지 Ar₄에 사용하는 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기의 예로서는, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 비페닐기, 터페닐기, 쿼터페닐기, 플루오레닐기, 트리페닐렌기, 비페닐렌기, 피레닐기, 벤조플루오란테닐기, 글리세릴기, 페닐나프틸기, 나프틸 페닐기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정 되지 않는다.

[0039] Ar₁ 내지 Ar₄는 서로 동일하거나 상이하다.

[0040] 또한, Ar₁ 내지 Ar₄에 사용하는 고리 형성 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기의 예로서는 피리딜기, 퀴놀리닐기, 키녹사리닐기, 페난스로리닐기, 피로릴기, 인돌릴기, 카르바졸릴기, 벤조이미다졸릴기, 옥사졸릴기, 옥사디아조릴기, 트리아졸릴기, 퓨라닐기, 벤조퓨라닐기, 디벤조퓨라닐기, 티오펜기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 실롤기(silole group), 벤조실롤기, 디벤조실롤기 등을 들 수 있다.

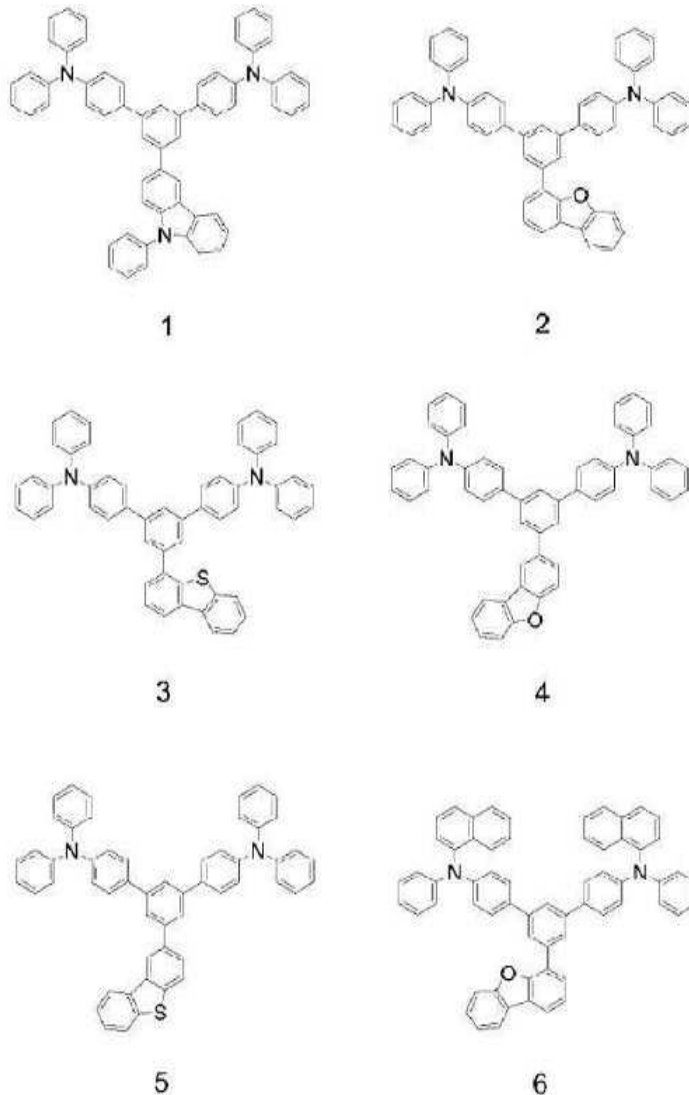
[0041] 또한, Ar₁ 내지 Ar₄의 치환기의 예로서는 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬기, 알콕시기 또는 페닐기 등을 들 수 있다. 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬기로서는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, c-프로필기, c-부틸기, c-펜틸기, c-헥실기 등을 들 수 있다. 탄소수 1 내지 6의 알콕시기로서는 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시(propoxy)기, i-프로폭시기, n-부톡시기, s-부톡시기, t-부톡시기, n-펜톡시(pentoxy)기, n-헥소시(hexoxy)기, c-프로폭시기, c-부톡시기, c-펜톡시기, c-헥소시기 등을 들 수 있다.

[0042] 또한, 상술한 바와 같이, 화학식 (1)에 있어서 X는 화학식 (2)로 표시되는 헤테로아릴기이고, 화학식 (2)에 있어서, Y는 O, S 또는 NR이다.

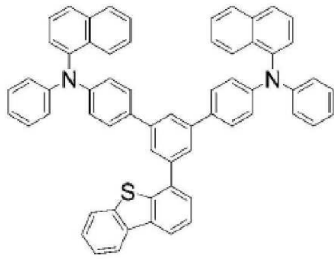
[0043] R에 사용하는 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기 또는 고리 형성 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴

기는 Ar₁ 내지 Ar₄에 사용하는 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기 또는 고리 형성 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로아릴기에 관한 설명이 적용될 수 있다.

- [0044] 화학식 (2)로 표시되는 헤테로아릴기 즉, 화학식 (1) 중의 X는 1-카르바졸릴기, 2-카르바졸릴기, 3-카르바졸릴기, 4-카르바졸릴기, 1-디벤조푸라닐기, 2-디벤조푸라닐기, 3-디벤조푸라닐기, 4-디벤조푸라닐기, 1-디벤조티오펜릴기, 2-디벤조티오펜릴기, 3-디벤조티오펜릴기 및 4-디벤조티오펜릴기로 이루어지는 군으로부터 선택된 1 가 기 바람직하다.
- [0045] 화학식 (2)로 표시되는 헤테로아릴기의 치환기로서는, 상술한 Ar₁ 내지 Ar₄의 치환기와 동일한 예시가 적용될 수 있다.
- [0046] 화학식 (1)로 표시되는 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료에 있어서, 화학식 (2)로 표시되는 헤테로아릴기, 즉, 일반식 (1) 중의 X와 결합하는 3 치환 벤젠의 탄소 원자(C)는 화학식 (2)로 표현되는 헤테로아릴기의 고리 형성 탄소 원자(C)와 결합하고, Y, 즉, 헤테로 원자와는 결합하지 않는다.
- [0047] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 1, 3, 5 부위가 치환된 3 치환 벤젠을 통하여 결합하여 있는 다이민 화합물에 관한 것으로, 2개의 아민 부위가 3 치환 벤젠을 통하여 결합하여 있기 때문에, 공액계가 넓지 않고, 에너지 갭이 커지기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 3 치환 벤젠에 헤테로아릴기를 도입함으로써, 전하 수송성이 향상되고, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율을 더 향상시킬 수 있다.
- [0048] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 일 예로서, 하기 화학식 1 내지 7 중 선택되는 적어도 하나로 표시될 수 있다.



[0049]



7

- [0050]
- [0051] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 유기 전계 발광 소자를 구성하는 복수의 유기층의 중, 적어도 일층에 포함될 수 있다. 특히, 유기 전계 발광 소자의 발광층과 양극 사이에 배치된 적층막 중의 적어도 일층에 포함될 수 있다.
- [0052] 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 1, 3, 5 부위가 치환된 3 치환 벤젠을 통하여 결합하여 있는 디아민 화합물에 관한 것으로, 2개의 아민 부위가 3 치환 벤젠을 통하여 결합하여 있기 때문에, 공액계가 넓지 않고, 에너지 갭이 커지기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 3 치환 벤젠에 헤테로아틸기를 도입함으로써, 디아민 화합물의 전하 수송성이 향상되고, 유기 전계 발광 소자의 한층 더 고효율화를 달성할 수 있다.
- [0053] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 유기 전계 발광 소자의 발광층과 양극 사이에 배치된 층에 포함되는 재료에 한정 되지 않고, 발광층의 재료로서 사용될 수도 있다.
- [0054] (유기 전계 발광 소자)
- [0055] 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, 기관(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 복수개의 층(적층막) 중의 적어도 한 층에 사용할 수 있다.
- [0056] 여기에서는 일 예로서 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료를 정공 수송층(108)에 사용하는 경우에 대해서 설명한다.
- [0057] 기관(102)은 예를 들어, 투명 유리 기관이나, 실리콘 등으로 이루어지는 반도체 기관 수지 등의 플렉시블한 기관일 수 있다.
- [0058] 양극(104)은 기관(102) 상에 배치되고, 산화인듐주석(ITO)이나 인듐아연산화물(IZO) 등을 사용하여 형성할 수 있다.
- [0059] 정공 주입층(HIL, 106)은 양극(104) 상에 10 nm 이상 150 nm 이하의 두께로 공지의 재료를 사용하여 형성할 수 있다. 정공 주입 재료의 예로서는, 트리페닐아민 함유 폴리테트라에틸렌(TPAPEK), 4-이소프로필-4'-메틸디페닐오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)붕산염(PPBI), N,N'-디페닐-N,N'-비스-[4-(페닐-m-톨릴-아미노)-페닐]-4,4'-디아민(DNTPD), 구리 프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물, 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4"-트리스{N,N 디페닐아미노} 트리페닐아민(TDATA), 4,4',4"-트리스(N,N-2-나프틸페닐아미노)트리페닐아민(2-TNATA), 폴리아닐린/도데실벤젠술폰산(PANI/DBSA), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트)(PEDOT/PSS), 폴리아닐린/캄퍼설폰산(PANI/CSA), 또는, 폴리아닐린/폴리(4-스티렌설포네이트)(PANI/PSS) 등을 포함할 수 있다.
- [0060] 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.
- [0061] 또한, 발광층(EL, 110)의 호스트 재료에 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료를 사용하는 경우, 정공 수송층(108)은 공지의 정공 수송 재료를 사용하여 형성될 수 있다. 공지의 정공 수송 재료로서, 예를 들어, 1,1-비스[4-(4-트리플아미노)페닐]시클로헥산(TAPC), N-페닐카르바졸(N-Phenyl carbazole), 폴리비닐카르바졸(Polyvinyl carbazole) 등의 카르바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민

(TPD), 4,4',4"-트리스(N-카르바졸릴)트리페닐아민(TCTA), N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(NPB) 등을 들 수 있다. 또한, 공지의 정공 수송 재료와 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료를 조합하여 정공 수송층(108)을 형성할 수 있다.

[0062] 발광층(EL, 110)은 정공 수송층(108) 상에, 공지의 호스트 재료를 사용하여 두께 10 nm 이상 60 nm 이하로 형성된다. 발광층(110)에 사용되는 공지의 호스트 재료로서는, 예를 들어, 트리스(8-퀴놀리나토(quinolinolato))알루미늄(Alq3), 4,4'-N,N'-디카르바졸-비페닐(CBP), 폴리(n-비닐카르바졸)(PVK), 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센(ADN), 4,4',4"-트리스(N-카르바졸릴)트리페닐아민(TCTA), 1,3,5-트리스(N-페닐벤지미다졸-(PHENYLBENZIMIDAZOLE)2-일)벤젠(TPBI), 3-tert-부틸-9, 10-디(나프토-2-일)안트라센(TBADN), 디스티랄아릴렌(DSA), 4,4'-비스(9-카르바졸)-2,2'-디메틸-비페닐(dmCBP) 등을 사용할 수 있다.

[0063] 발광층(110)은 도펀트 재료로서, 스티릴 유도체(예를 들어, 1,4-비스[2-(3-N-에틸카바졸릴)비닐]벤젠(1,4-bis[2-(3-N-ethylcarbazoyl)vinyl]benzene(BCzVB)), 4-(디-p-톨릴아미노)-4'-[(디-p-톨릴아미노)스티릴]스티벤(4-(di-p-tolylamino)-4'-[(di-p-tolylamino)styryl]stilbene(DPAVB)), N-(4-((E)-2-(6-((E)-4-(디페닐아미노)스티릴)나프탈렌-2-일)비닐)페닐-N-페닐벤젠아민(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-테트라-t-부틸페릴렌(2,5,8,11-Tetra-t-butylperylene(TBPe)), 피렌 및 그 유도체(예를 들어, 1,1-디피렌(1,1-dipyrene), 1,4-디피렌벤젠(1,4-dipyrenylbenzene), 1,4-비스(N,N-디페닐아미노)피렌(1,4-Bis(N,N-Diphenylamino)pyrene)) 등의 도펀트를 포함할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0064] 전자 수송층(ETL, 112)은 발광층(110) 상에 15 nm 이상 50 nm 이하의 두께로, 예를 들어, 트리스(8-하이드록실퀴놀리나토)알루미늄(Tris(8-hydroxyquinolato)aluminium(Alq3))이나 함질소 방향 고리를 갖는 재료(예를 들어, 1,3,5-트리[(3-피리딜)-벤-3-일]벤젠(1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene)이라는 피리딘 고리를 포함하는 재료나, 2,4,6-트리스(3'-(피리딘-3-일)비페닐-3-일)1,3,5-트리아진(2,4,6-tris(3'-(pyridine-3-yl)biphenyl-3-yl)1,3,5-triazine)이라는 트리아진 고리를 포함하는 재료나, 2-(4-N-페닐벤조이미다졸릴-1-일페닐)-9,10-디나프틸아트라센(2-(4-N-phenylbenzimidazolyl-1-ylphenyl)-9,10-dinaphthylanthracene)이라는 이미다졸 유도체를 포함하는 재료)를 포함하는 재료에 의해 형성된다.

[0065] 전자 주입층(EIL, 114)은 전자 수송층(112) 상에 0.3 nm 이상 9 nm 이하의 두께로, 예를 들어, 불화리튬(LiF), 리튬-8-퀴놀리나토(Liq) 등을 포함하는 재료에 의해 형성된다.

[0066] 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 인듐아연 옥사이드(IZO) 등의 투명 재료에 의해 형성된다.

[0067] 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.

[0068] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자(100)에 있어서는, 상술한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료를 사용함으로써, 유기 전계 발광 소자의 고효율화가 실현 가능한 정공 수송층을 형성할 수 있다.

[0069] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자(100)에 있어서는, 상술한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 정공 주입층의 재료, 또는 발광층의 호스트 재료로서 사용될 수 있다. 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 유기 전계 발광 소자를 구성하는 복수의 유기층의 중, 적어도 일 층에 포함됨으로써, 유기 전계 발광 소자의 고효율화를 실현할 수 있다.

[0070] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 TFT를 사용한 액티브 매트릭스의 유기 전계 발광 발광 장치에도 적용할 수 있다.

[0071] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료의 합성 방법 및 유기 전계 발광 소자의 제조는 하기 실시예에서 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기의 실시예에는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

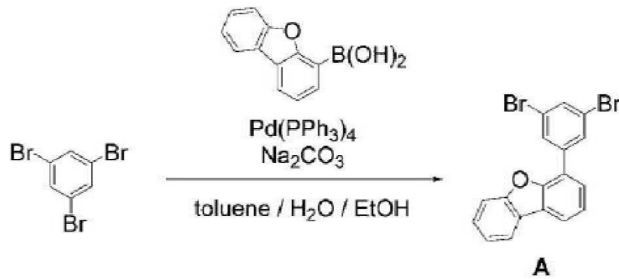
[0072] (제조 방법)

[0073] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 예를 들어, 이하와 같이 합성할 수 있다.

[0074] 화합물 2의 합성 방법

[0075] (화합물 A의 합성)

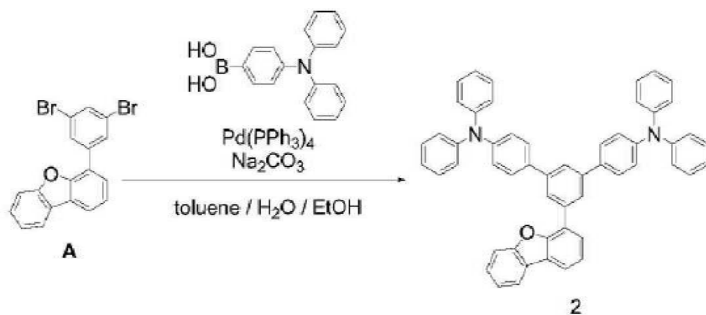
[0076] 먼저, 이하에 나타내는 화합물 A를 하기의 합성식과 같이 합성하였다. 아르곤 분위기 하, 1 L의 3 입구 플라스크에, 1,3,5-트리브로모벤젠을 11.14g, 디벤조퓨란-4-보론산을 5.00g, 테트라키스(트리페닐포스핀)파라듐(0)을 1.36g, 및 탄산나트륨을 5.00g 넣고, 250 mL의 톨루엔/물/에탄올(10:1:1) 혼합 용매 중, 80에서 5 시간 동안 교반하였다. 물을 가하여 유기층을 분리하고, 용매 증류하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(톨루엔/헥산)로 정제하고, 흰색 고체의 화합물 A를 4.74g(수율 50%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 400이고, 화학식은 C₁₈H₁₀Br₂O으로 추정되고, 목적물이 화합물 A인 것이 확인되었다.



[0077]

[0078] (화합물 2의 합성)

[0079] 이어서, 하기의 합성식과 같이 화합물 2를 합성하였다. 구체적으로, 아르곤 분위기 하, 500 mL의 3 입구 플라스크에, 화합물 A를 4.74g, 4-(디페닐아미노)페닐보론산을 7.50g, 테트라키스(트리페닐포스핀)파라듐(0)을 1.36g, 및 탄산나트륨을 5.00g 넣고, 120mL의 톨루엔/물/에탄올(10:1:1) 혼합 용매 중, 80에서 6 시간동안 교반하였다. 물을 가하여 유기층을 분리하고, 용매 증류하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(톨루엔/헥산)로 정제하고, 흰색 고체의 화합물 2를 6.12g(수율 71%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 730이고, 화학식은 C₅₄H₃₈N₂O으로 추정되고, 목적물이 화합물 2인 것이 확인되었다.



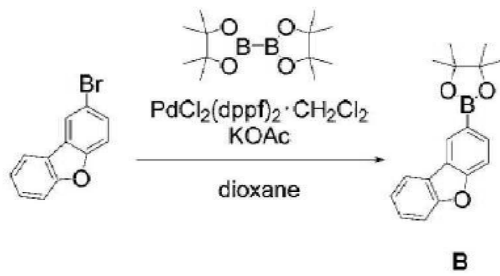
[0080]

[0081] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 예를 들어, 이하와 같이 합성할 수 있다.

[0082] 화합물 4의 합성

[0083] (화합물 B의 합성)

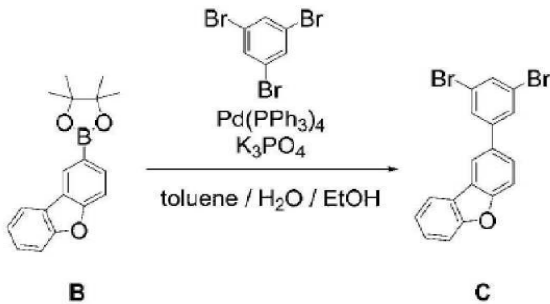
[0084] 먼저, 이하에 나타내는 화합물 B를 하기의 합성식과 같이 합성하였다. 아르곤 분위기 하, 500 mL의 3 입구 플라스크에, 2-브로모디벤조퓨란을 10.00g, 비스(피나콜라토)디보란을 12.33g, [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]파라듐(II)디클로라이드(dichloride)·디클로로메탄 부가물을 1.65g, 및 초산칼륨을 11.95g 넣고, 200 mL의 탈수 1,4-디옥산 중, 100에서 2 시간동안 교반하였다. 물을 가하여 초산에틸로 추출 후, 유기층을 모아서 용매 증류하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(톨루엔/헥산)로 정제하고, 흰색 고체의 화합물 B를 10.64g(수율 89%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 294이고, 화학식은 C₁₈H₁₉BO₃으로 추정되고, 목적물이 화합물 B인 것이 확인되었다.



[0085]

[0086] (화합물 C의 합성)

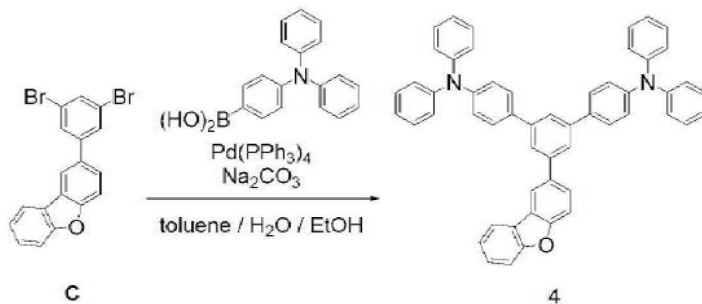
[0087] 이어서, 하기의 합성식과 같이 이하에 나타내는 화합물 C를 합성하였다. 아르곤 분위기 하, 1 L의 3 입구 플라스크에, 1,3,5-트리브로모벤젠을 17.08g, 화합물 B를 10.64g, 테트라키스(트리페닐포스핀) 파라듐(0)을 2.09g, 및 제 3 인산칼륨을 15.36g 넣고, 400 mL의 톨루엔/물/에탄올(10:1:1) 혼합 용매 중, 80에서 6 시간동안 교반하였다. 물을 가하여 유기층을 분리하고, 용매 증류하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(톨루엔/헥산)로 정제하고, 흰색 고체의 화합물 C를 7.56g(수율 52%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 400이고, 화학식은 $C_{18}H_{10}Br_2O$ 으로 추정되고, 목적물이 화합물 C인 것이 확인되었다.



[0088]

[0089] (화합물 4의 합성)

[0090] 이어서, 하기의 합성식과 같이 하기 화합물 4를 합성하였다. 구체적으로, 아르곤 분위기 하, 500 mL의 3 입구 플라스크에, 화합물 C를 3.80g, 4-(디페닐아미노)페닐보론산을 6.01g, 테트라키스(트리페닐포스핀)파라듐(0)을 1.09g, 및 탄산나트륨을 4.01g 넣고, 120 mL의 톨루엔/물/에탄올(10:1:1) 혼합 용매 중, 80에서 3 시간동안 교반하였다. 물을 가하여 유기층을 분리하고, 용매 증류하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(톨루엔/헥산)로 정제하고, 흰색 고체의 화합물 4를 6.03g(수율 87%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 730이고, 화학식은 $C_{54}H_{38}N_2O$ 으로 추정되고, 목적물이 화합물 4인 것이 확인되었다.



[0091]

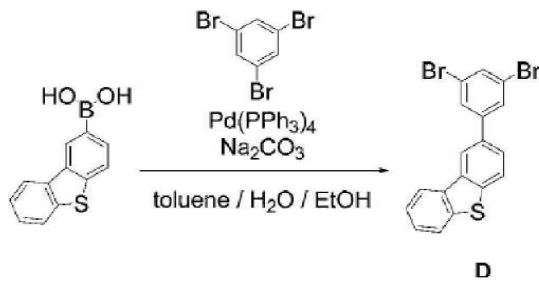
[0092] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 예를 들어, 이하와 같이 합성할 수 있다.

[0093] 화합물 5의 합성 방법

[0094] (화합물 D의 합성)

[0095] 먼저, 이하에 나타내는 화합물 D를 하기의 합성식과 같이 합성하였다. 아르곤 분위기 하, 1 L의 3 입구 플라스크에, 1, 3, 5-트리브로모벤젠을 21.28g, 디벤조퓨란-4-보론산을 10.33g, 테트라키스(트리페닐포스핀)파라듐

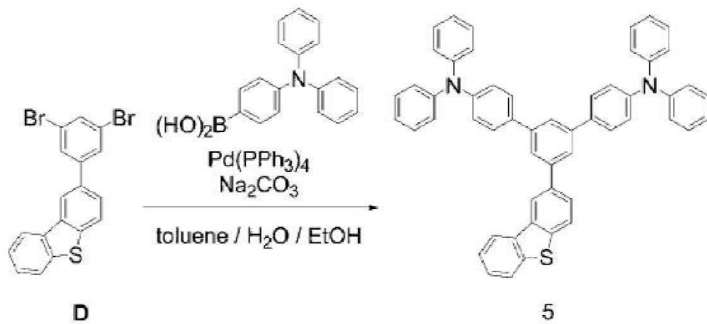
(0)을 2.03g, 및 탄산나트륨을 7.44g 넣고, 400 mL의 톨루엔/물/에탄올(10:1:1) 혼합 용매 중, 80에서 4 시간 동안 교반하였다. 물을 가하여 유기층을 분리하고, 용매 증류하였다. 얻어진 조 생성물을 톨루엔으로 재결정하고, 흰색 고체의 화합물 D를 3.64g(수율 25%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 416이고, 화학식은 $C_{18}H_{10}Br_2S$ 으로 추정되고, 목적물이 화합물 D인 것이 확인되었다.



[0096]

[0097] (화합물 5의 합성)

[0098] 이어서, 하기의 합성식에 따라 하기 화합물 5를 합성하였다. 구체적으로, 아르곤 분위기 하, 500 mL의 3 입구 플라스크에, 화합물 D를 3.60g, 4-(디페닐아미노)페닐보론산을 5.48g, 테트라키스(트리페닐포스핀)파라듐(0)을 0.99g, 및 탄산나트륨을 3.65g 넣고, 110 mL의 톨루엔/물/에탄올(10:1:1) 혼합 용매 중, 80에서 3 시간동안 교반하였다. 물을 가하여 유기층을 분리하고, 용매 증류하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(톨루엔)로 정제하고, 톨루엔으로 재결정하여 흰색 고체의 화합물 5를 4.77g(수율 74%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 746이고, 화학식은 $C_{54}H_{38}N_2S$ 으로 추정되고, 목적물이 화합물 5인 것이 확인되었다.



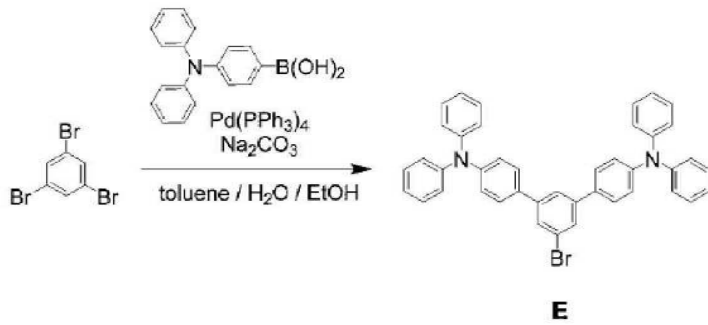
[0099]

[0100] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 예를 들어, 이하와 같이 합성할 수 있다.

[0101] 화합물 3의 합성 방법

[0102] (화합물 E의 합성)

[0103] 먼저, 이하에 나타내는 화합물 E를 하기의 합성식에 따라 합성하였다. 반응 용기에 1,3,5-트리브로모벤젠을 20.0g, 4-(디페닐아미노)페닐보론산을 36.7g, 톨루엔을 54 mL, 에탄올을 27 mL, 및 2M 탄산나트륨 수용액을 64 mL 더하고, 용기 내를 아르곤 치환하였다. 이어서 아르곤 기류 하, Pd(PPh₃)₄를 2.2g 더하고, 가열 환류하에서 1 시간동안 교반하였다. 방냉 후, 유기층을 추출하고, 무수 황산마그네슘에서 건조시키고, 여과 후에, 여과액을 로터리 에버레이터로 감압 농축하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 디클로로메탄/헥산)에 의해 정제하고, 얻어진 고체를 톨루엔/헥산으로 재결정하였는 바, 목적물인 화합물 E의 흰색 분말 상 고체를 16.4g(수율 40%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 642이고, 화학식은 $C_{42}H_{31}BrN_2$ 으로 추정되고, 목적물이 화합물 E인 것이 확인되었다.

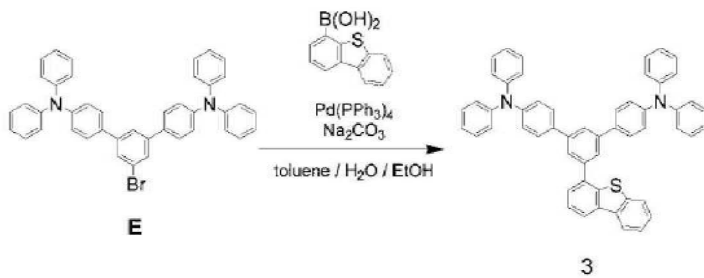


[0104]

[0105] (화합물 3의 합성)

[0106]

이어서, 하기 합성식에 따라 하기 화합물 3을 합성하였다. 구체적으로, 반응 용기에 화합물 E를 7.0g, 디벤조티오펜-4-보론산을 2.7g, 톨루엔을 44 mL, 에탄올을 22 mL, 및 2M 탄산나트륨 수용액을 11 mL 더하고, 용기 내를 아르곤 치환하였다. 이어서 아르곤 기류 하, Pd(PPh₃)₄를 0.4g 더하고, 가열 환류하에서 2 시간동안 교반하였다. 방냉 후, 유기층을 추출하고, 무수 황산마그네슘에서 건조시키고, 여과 후에, 여과액을 로터리 에버포레이터로 감압 농축하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 톨루엔/헥산)에 의해 정제하고, 얻어진 고체를 톨루엔/에탄올로 재결정하였는 바, 목적물인 화합물 3으로 나타내는 담황색 결정을 5.7g(수율 70%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 746이고, 화학식은 C₅₄H₃₈N₂S으로 추정되고, 목적물이 화합물 3인 것이 확인되었다.



[0107]

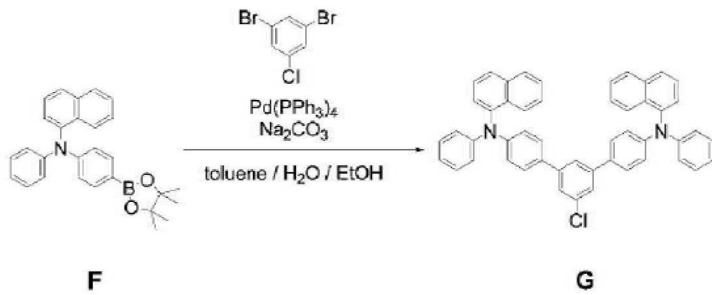
[0108] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 예를 들어, 이하와 같이 합성할 수 있다.

[0109] 화합물 6의 합성 방법

[0110] (화합물 G의 합성)

[0111]

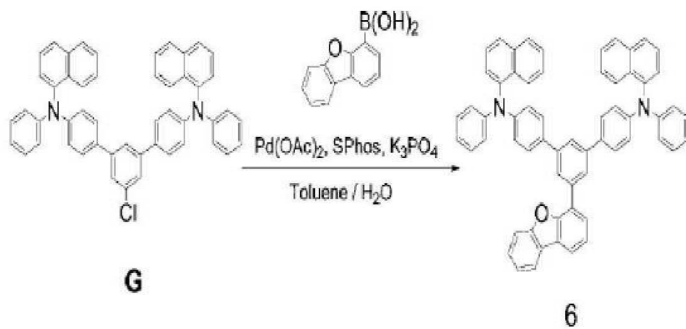
먼저, 이하에 나타내는 화합물 G를 하기의 합성식에 따라 합성하였다. 반응 용기에 보론산에스테르(화합물 F)를 15.4g, 1,3-디브로모-5-클로로벤젠을 4.4g, 톨루엔을 176 mL, 에탄올을 73 mL, 및 2M 탄산나트륨 수용액을 37 mL 더하고, 용기 내를 아르곤 치환하였다. 이어서 아르곤 기류 하, Pd(PPh₃)₄를 2.5g 더하고, 85에서 5 시간동안 가열 교반하였다. 방냉 후, 유기층을 추출하고, 무수 황산마그네슘에서 건조시키고, 여과 후에, 여과액을 로터리 에버포레이터로 감압 농축하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 디클로로메탄/헥산)에 의해 정제하고, 얻어진 고체를 디클로로메탄/에탄올로 재결정하였는 바, 목적물인 화합물 G의 담황색 분말 상 고체를 10.9g(수율 95%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 698이고, 화학식은 C₅₀H₃₅ClN₂으로 추정되고, 목적물이 화합물 G인 것이 확인되었다.



[0112]

[0113] (화합물 6의 합성)

[0114] 이어서, 하기의 합성식에 따라 하기 화합물 6을 합성하였다. 구체적으로, 반응 용기에 화합물 G를 4.80g, 디벤조퓨란-4-보론산을 2.18g, 제 3 인산칼륨을 2.91g, 톨루엔을 27.5 mL, 및 물을 2.8 mL를 더하고, 용기 내를 아르곤 치환하였다. 이어서 아르곤 기류 하, 초산파라듐(II)을 0.05g, 및 SPhos를 0.17g를 더하고, 100 에서 3 시간동안 가열 교반하였다. 방냉 후, 유기층을 추출하고, 무수 황산마그네슘에서 건조시키고, 여과 후에, 여과액을 로터리 에버포레이터로 감압 농축하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 디클로로메탄/헥산)에 의해 정제하고, 얻어진 고체를 디클로로메탄/에탄올로 재결정하였는 바, 목적물인 화합물 6의 백색 고체를 5.56g(수율 97%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 830이고, 화학식은 $C_{62}H_{42}N_2O$ 으로 추정되고, 목적물이 화합물 6인 것이 확인되었다.



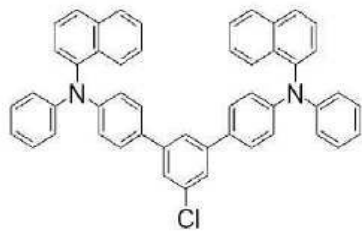
[0115]

[0116] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 예를 들어, 이하와 같이 합성할 수 있다.

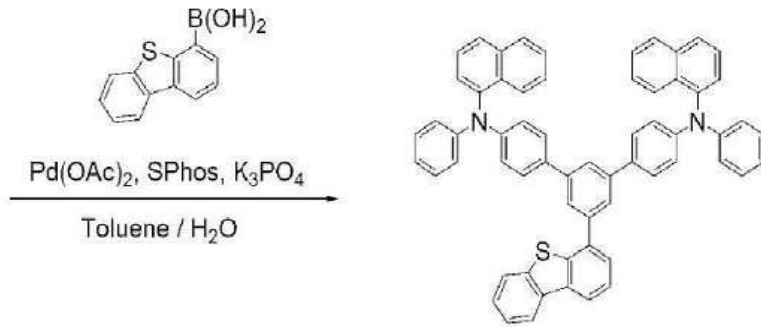
[0117] 화합물 7의 합성 방법

[0118] (화합물 7의 합성)

[0119] 앞서 합성한 화합물 G를 출발물질로 하여 하기 합성식에 따라 하기 화합물 7을 합성하였다. 구체적으로, 반응 용기에 화합물 G를 4.80g, 디벤조퓨란-4-보론산을 2.35g, 제 3 인산칼륨을 2.91g, 톨루엔을 27.5 mL, 및 물을 2.8 mL를 더하고, 용기 내를 아르곤 치환하였다. 이어서 아르곤 기류 하, 초산파라듐(II)을 0.05g, 및 SPhos를 0.17g를 더하고, 100 에서 3 시간동안 가열 교반하였다. 방냉 후, 유기층을 추출하고, 무수 황산마그네슘에서 건조시키고, 여과 후에, 여과액을 로터리 에버포레이터로 감압 농축하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 디클로로메탄/헥산)에 의해 정제하고, 얻어진 고체를 디클로로메탄/에탄올로 재결정하였는 바, 목적물인 화합물 7인 흰색 고체를 5.40g(수율 93%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 846이고 화학식은 $C_{62}H_{42}N_2S$ 로 추정되고, 목적물이 화합물 7인 것이 확인되었다.



G



7

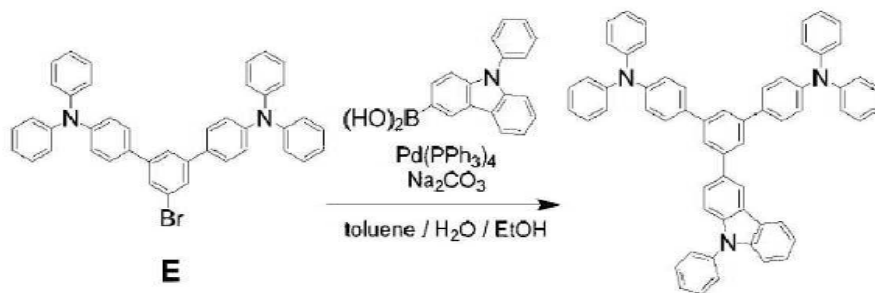
[0120]

[0121] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 예를 들어, 이하와 같이 합성할 수 있다.

[0122] 화합물 1의 합성 방법

[0123] (화합물 1의 합성)

[0124] 앞서 합성한 화합물 E를 출발물질로 하여 하기 합성식에 따라 하기 화합물 1을 합성하였다. 구체적으로, 반응 용기에 화합물 E를 7.0g, N-페닐카르바졸-3-보론산을 3.4g, 톨루엔을 44 mL, 에탄올 22mL, 및 2M 탄산나트륨 수용액을 11 mL 더하고, 용기 내를 아르곤 치환하였다. 이어서 아르곤 기류 하, Pd(PPh₃)₄를 0.4g 더하고, 가열 환류하에서 2 시간동안 교반하였다. 방냉 후, 유기층을 추출하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 여과 후에, 여과액을 로터리 에버포레이터로 감압 농축하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 톨루엔/헥산)에 의해 정제하고, 얻어진 고체를 톨루엔/에탄올로 재결정하였는 바, 목적물인 화합물 1의 담황색 결정을 6.0g(수율 68%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 목적물의 분자량은 806이고, 화학식은 C₆₀H₄₃N₃으로 추정되고, 목적물이 화합물 1인 것이 확인되었다.

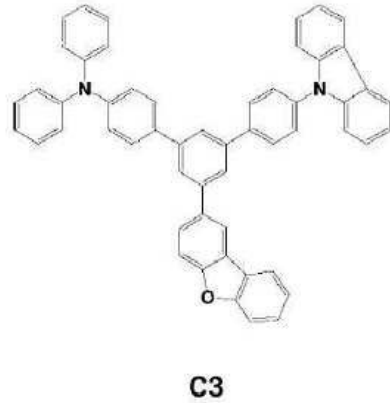
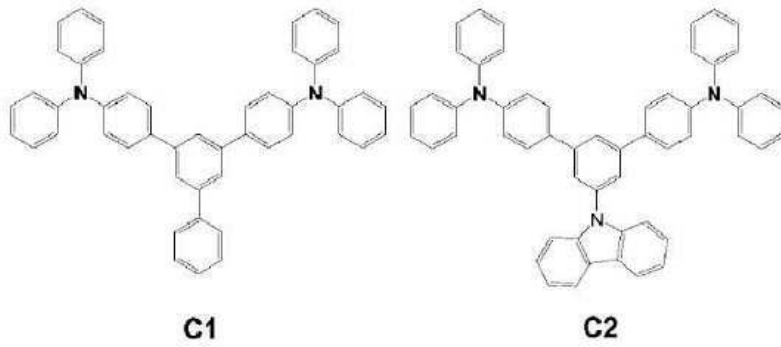


1

[0125]

[0126] 상술한 화합물 1 내지 7을 정공 수송 재료로서 사용하여 상술한 제조 방법에 의해, 실시예 1 내지 7의 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0127] 또한, 비교예로서, 이하에 나타내는 비교예 화합물 C1 내지 C3을 정공 수송 재료로서 사용하여 비교예 1 내지 3의 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.



[0128]

[0129]

본 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자(200)를 도 2에 나타낸다. 본 실시예에 있어서는, 기판(202)에는 투명 유리 기판을 사용하고, 150nm의 막 두께의 ITO로 양극(204)을 형성하고, 60nm의 막 두께의 2-TNATA로 정공 주입층(206)을 형성하고, 30 nm의 막 두께의 정공 수송층(208)을 형성하고, ADN에 TBP를 3% 도포한 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.

[0130]

제작한 유기 전계 발광 소자(200)에 대해서, 발광 효율을 평가하였다. 또한, 발광 효율은 전류 밀도가 10 mA/cm²에 있어서 값을 나타낸다. 평가 결과를 하기 표 1에 나타낸다. 제작한 유기 전계 발광 소자의 발광 특성의 평가에는, 하마마츠 포토닉스 제 C9920-11 휘도 배향 특성 측정 장치를 사용하였다.

표 1

[0131]

소자 작성예	정공 수송 재료	발광 효율 (cd/A)
실시예 1	화합물 1	7.1
실시예 2	화합물 2	6.8
실시예 3	화합물 3	6.9
실시예 4	화합물 4	6.8
실시예 5	화합물 5	6.8
실시예 6	화합물 6	6.4
실시예 7	화합물 7	6.3
비교예 1	비교예 화합물 C1	5.5
비교예 2	비교예 화합물 C2	5.1
비교예 3	비교예 화합물 C3	4.0

[0132]

표 1의 결과를 참조하면, 실시예 1 내지 7은 비교예 1 내지 3에 비하여 높은 발광 효율을 나타내었다. 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 1, 3, 5 부위가 치환된 3 치환 벤젠을 통하여 2개의 아민 부위가 결합하여 있기 때문에, 공액계가 넓어지지 않고, 에너지 갭이 커지기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 3 치환 벤젠에 헤테로아릴기를 도입함으로써, 본 발명에 따른 디아민 화합물을 사용하는 층의 전하 수송성이 향상되고, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율이 향상한 것으로 생각될 수 있다. 비교예 1에

서는, 3 치환 벤젠에 아릴기가 도입되어 있으므로, 실시예 1 내지 7에 비하여 발광 효율이 저하하고 있다. 비교예 2에서는, 카르바졸릴기로의 헤테로 원자인 질소 원자가 3 치환 벤젠과 결합함으로써, 카르바졸릴기의 전자 공여성에 의해 전하의 상태가 변화하여 발광 효율이 저하된 것으로 생각될 수 있다. 또한, 비교예 3에서는, 1, 3, 5 부위가 치환된 3 치환 벤젠을 통하여 결합하여 있는 2개의 아민의 한 쪽이 축합하여 카르바졸릴기로 됨으로써, 전하 수송성이 저하하고, 발광 효율이 저하한 것으로 생각될 수 있다.

[0133] 표 1의 결과로부터 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료를 정공 수송 재료로서 사용한 경우, 비교예의 화합물에 비하여 고효율을 나타내는 것이 인정되었다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료인 디아민 화합물은 1, 3, 5 부위가 치환된 3 치환 벤젠을 통하여 2개의 아민 부위가 결합하여 있기 때문에, 공액계가 넓어지지 않고, 에너지 갭이 커지기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 높은 발광 효율을 실현하고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 그 3 치환 벤젠에 헤테로아릴기를 도입함으로써, 전하 수송성이 향상되고, 유기 전계 발광 소자의 한층 더 고효율화를 실현할 수 있는 것을 알 수 있다.

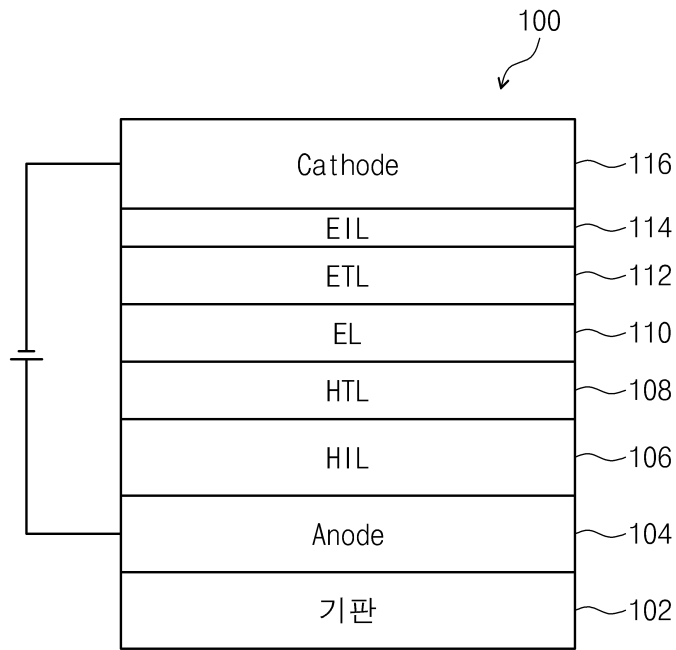
[0134] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 1, 3, 5 부위가 치환된 3 치환 벤젠을 통하여 결합하여 있는 디아민 화합물에 있어서, 2개의 아민 부위가 치환 벤젠을 통하여 결합하여 있기 때문에, 공액계가 넓지 않고, 에너지 갭이 커지기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 3 치환 벤젠 부위에 헤테로아릴기를 도입함으로써, 전하 수송성이 향상되고, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율을 더 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 재료는 넓은 에너지 갭을 갖고 있기 때문에, 녹색 내지 적색 영역으로의 적용도 가능하다.

부호의 설명

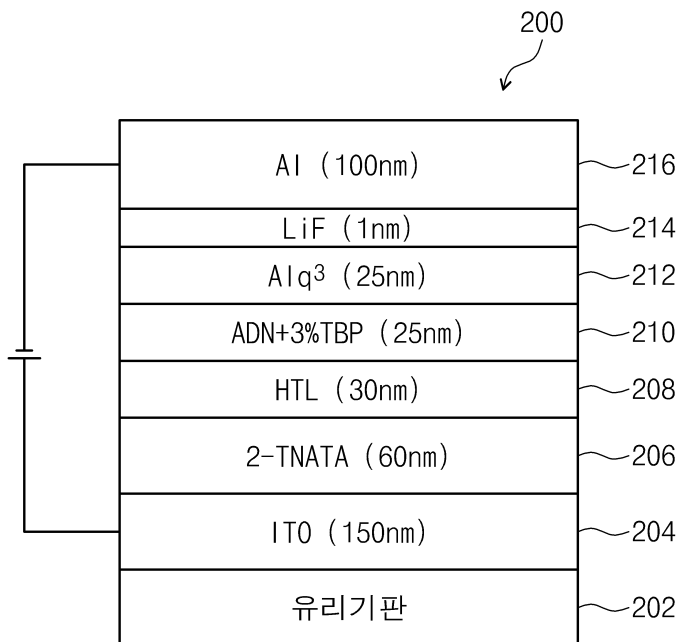
- [0135] 100 : 유기 전계 발광 소자 102 : 기판
 104 : 양극 106 : 정공 주입층
 108 : 정공 수송층 110 : 발광층
 112 : 전자 수송층 114 : 전자 주입층
 116 : 음극 200 : 유기 전계 발광 소자
 202 : 기판 204 : 양극
 206 : 정공 주입층 208 : 정공 수송층
 210 : 발광층 212 : 전자 수송층
 214 : 전자 주입층 216 : 음극

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	KR1020160066486A	公开(公告)日	2016-06-10
申请号	KR1020150088431	申请日	2015-06-22
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
[标]发明人	KAWAMURA HISAYUKI 카와무라히사유키 HWANG SEOK HWAN 황석환 ITOI HIROAKI 이토이히로아키 UENO MASATSUGU 우에노 마사츠크 JIN XIULAN 진시우란 SAKAMOTO NAOYA 사카모토나오야 FUCHIWAKI JUNTA 후치와키준타 MIYAKE, HIDEO 미야케히데오		
发明人	카와무라,히사유키 황석환 이토이,히로아키 우에노,마사츠크 진,시우란 사카모토,나오야 후치와키,준타 미야케,히데오		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/82		
CPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 C09K2211/1029 H01L51/0072 C07D209/86 C07D307/91 C07D333/76 C09K11/025 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5056		
优先权	2014242824 2014-12-01 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了一种用于具有高发光效率的有机电致发光器件的材料和使用该材料的有机电致发光器件。根据本发明的有机电致发光器件的材料由下式(1)表示。[化学式1]在上式(1)中, Ar 1至Ar 4表示具有6至30个成环碳原子的取代或未取代的芳基或具有5至30个成环碳原子的取代或未取代的杂芳基, 取代或未取代的杂芳基, [式2] Y为O, S或NR, R为具有6个以上且30个以下成环碳原子的取代或未取代的芳基或具有5至30个成环碳原子的取代或未取代的杂芳基。 Sakamoto, Naoya

