



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2016-0093531

(43) 공개일자

2016년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/00 (2006.01) C07C 13/567 (2006.01)

C07C 211/54 (2006.01) C07D 209/82 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/0059 (2013.01)

C07C 13/567 (2013.01)

(21) 출원번호

10-2015-0162842

(22) 출원일자

2015년11월19일

심사청구일자

없음

(30) 우선권주장

JP-P-2015-016007 2015년01월29일 일본(JP)

JP-P-2015-016012 2015년01월29일 일본(JP)

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)

(72) 발명자

카토 후미아키

일본 가나가와켄 요코하마시 쓰루미구 스가사와쵸 2-7 주식회사 삼성요코하마연구소

이나야마 사토시

일본 가나가와켄 요코하마시 쓰루미구 스가사와쵸 2-7 주식회사 삼성요코하마연구소

누마타 마사키

일본 가나가와켄 요코하마시 쓰루미구 스가사와쵸 2-7 주식회사 삼성요코하마연구소

(74) 대리인

리엔목특허법인

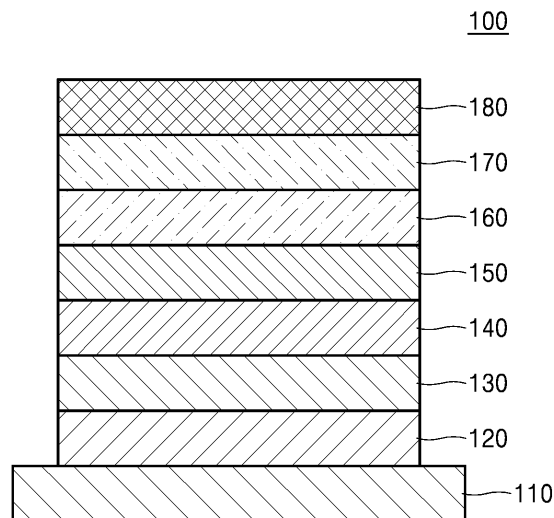
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 전하 수송 재료 및 이를 포함한 유기 발광 소자

(57) 요약

전하 수송 재료 및 이를 포함한 유기 발광 소자가 제시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 211/54 (2013.01)

C07D 209/82 (2013.01)

C09K 11/06 (2013.01)

H01L 51/0051 (2013.01)

H01L 51/0072 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1003 (2013.01)

C09K 2211/1014 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

명세서

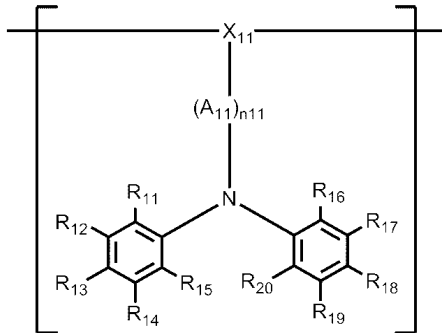
청구범위

청구항 1

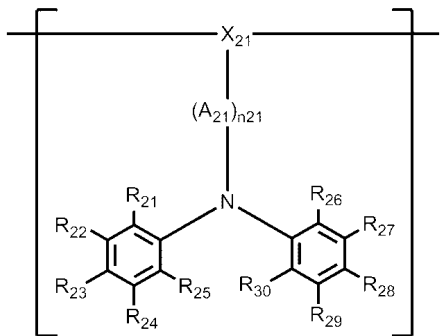
하기 화학식 1 및 2 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위 (1); 및

하기 화학식 3 및 4 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위 (2);를 포함하는 전하 수송 재료:

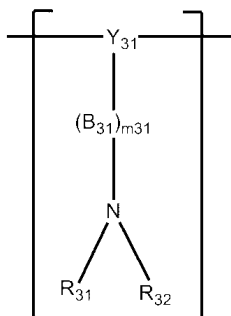
<화학식 1>



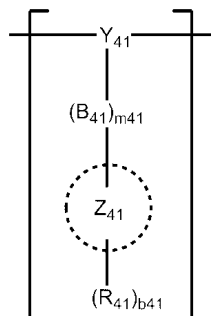
<화학식 2>



<화학식 3>



<화학식 4>



상기 화학식 1 내지 4 중,

X₁₁, X₂₁, Y₃₁ 및 Y₄₁은 서로 독립적으로, 주쇄를 구성하는 연결기이고;

A₁₁, A₂₁ 및 B₄₁은 서로 독립적으로, 단일 결합; 카바졸일렌기, 플루오레닐렌기, 아릴렌기 및 2가의 헤테로시클릭기; 및

할로겐 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 카바졸일렌기, 플루오레닐렌기, 아릴렌기 및 2가의 헤테로시클릭기; 중에서

선택되고;

B₃₁은 단일 결합; 카바졸일렌기, 플루오레닐렌기, 아릴렌기 및 2가의 헤테로시클릭기;

할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 카바졸일렌기, 플루오레닐렌기, 아릴렌기 및 2가의 헤테로시클릭기; 및

식 -N(Q₁₁)(Q₁₂)- 의 아미노기 중에서 선택되고;

n₁₁, n₂₁, m₃₁ 및 m₄₁은 서로 독립적으로, 1 및 2 중에서 선택되고;

Z₄₁은 카바졸일기, 플루오레닐기, 아릴기 및 헤테로시클릭기; 중에서 선택되고;

R₁₁, R₁₂, R₁₄ 내지 R₁₇, R₁₉ 및 R₂₀은 서로 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기; 중에서 선택되고,

i) R₁₃ 및 R₁₈은 서로 독립적으로, 수소 원자, 아릴기, tert-부틸기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 식 -N(Q₁₃)(Q₁₄)- 의 아미노기 중에서 선택되고, R₁₃ 및 R₁₈ 중 적어도 하나는 아릴기, tert-부틸기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 -N(Q₁₃)(Q₁₄)- 의 아미노기 중에서 선택되고, Q₁₄는 R₁₂, R₁₄, R₁₇ 또는 R₁₉와 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 또는

ii) R₁₃ 및 R₁₈은 서로 독립적으로, 수소 원자, 아릴기, tert-부틸기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 식 -N(Q₁₅)(Q₁₆)- 의 아미노기 중에서 선택되고, R₁₃ 및 R₁₈ 중 적어도 하나는 아릴기, tert-부틸기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 -N(Q₁₅)(Q₁₆)- 의 아미노기 중에서 선택되고, R₁₅ 및 R₂₀은 서로 결합하여 R₁₁ 내지 R₂₀을 포함하는 카바졸 고리를 형성할 수 있고;

R₂₁ 내지 R₃₀은 서로 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기 및 실릴기 중에서 선택되고;

R₃₁ 및 R₃₂는 서로 독립적으로, 아릴기; 및

가교기, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 아릴기; 중에서 선택되고, R₃₁ 및 R₃₂ 중 적어도 하나는, 가교기로 치환된 아릴기; 중에서 선택되고;

R₄₁은 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기; 및

가교기, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 아릴기; 중에서 선택되고, R₄₁ 중 적어도 하나는, 가교기로 치환된 아릴기; 중에서 선택되고;

b₄₁은 1, 2 및 3 중에서 선택되고;

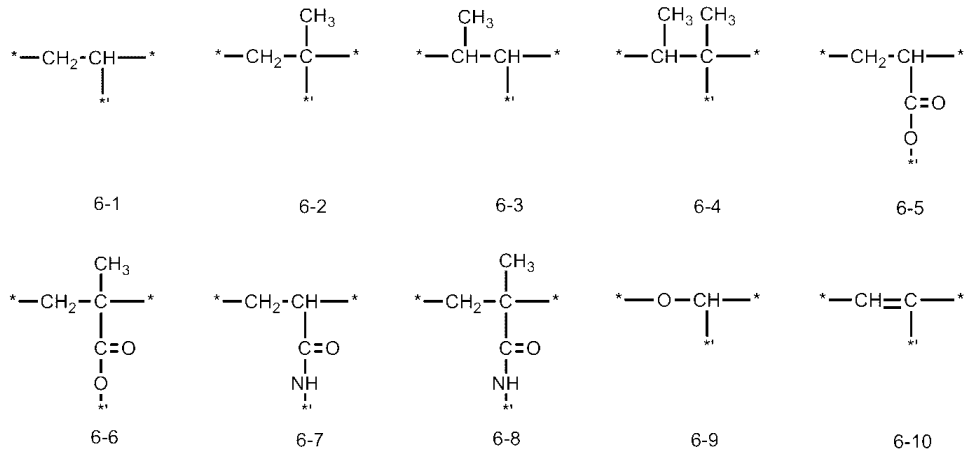
Q₁₁, Q₁₃, Q₁₅ 및 Q₁₆은 서로 독립적으로, 아릴기 및 헤테로시클릭기; 및 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 아릴기 및 헤테로시클릭기; 중에서 선택되고;

Q₁₂ 및 Q₁₄는 서로 독립적으로, 아릴렌기 및 2가의 헤테로시클릭기; 및 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 아릴렌기 및 2가의 헤테로시클릭기; 중에서 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

X_{11} , X_{21} , Y_{31} 및 Y_{41} 은 서로 독립적으로, 하기 화학식 6-1 내지 6-10 중 어느 하나로 표시되는 기인, 전하 수송 재료:



상기 화학식 6-1 내지 6-10 중,

*는 주쇄에 포함된 원자와의 결합 사이트이고;

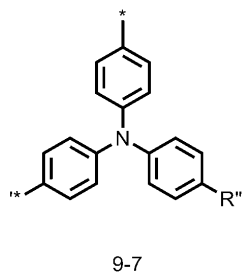
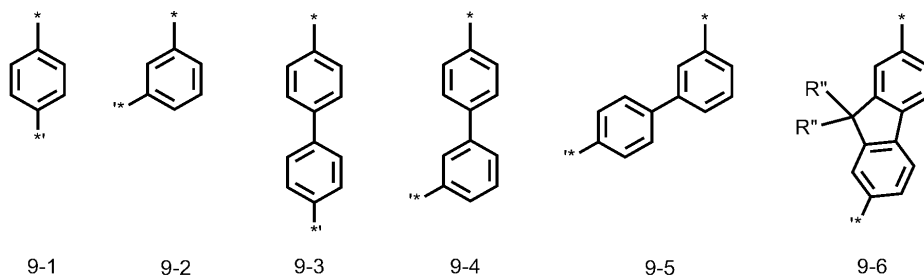
*'은 A_{11} , A_{21} , B_{31} 또는 B_{41} 과의 결합 사이트이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

$(A_{11})_{n11}$, $(A_{21})_{n21}$ 및 $(B_{41})_{m41}$ 은 서로 독립적으로, 하기 화학식 9-1 내지 9-6 중 어느 하나로 표시되는 기이고;

$(B_{31})_{m31}$ 은 하기 화학식 9-1 내지 9-7 중 어느 하나로 표시되는 기인, 전하 수송 재료:



상기 화학식 9-1 내지 9-7 중,

R'' 은 알킬기이고;

* 및 *'은 서로 독립적으로, 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

Z₄₁은 플루오레닐기인, 전하 수송 재료.

청구항 5

제1항에 있어서,

R₁₁, R₁₂, R₁₄ 내지 R₁₇, R₁₉ 및 R₂₀은 서로 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 아릴기 및 헤테로시클릭기 중에서 선택되는, 전하 수송 재료.

청구항 6

제1항에 있어서,

R₂₁, R₂₂, R₂₄ 내지 R₂₇, R₂₉ 및 R₃₀은 서로 독립적으로, 수소 원자, 알킬기 및 아릴기 중에서 선택되는, 전하 수송 재료.

청구항 7

제1항에 있어서,

R₂₃ 및 R₂₈은 서로 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 아미노기, 알콕시기 및 실릴기 중에서 선택되는, 전하 수송 재료.

청구항 8

제1항에 있어서,

R₃₁ 및 R₃₂는 서로 독립적으로, 페닐기 및 비페닐기; 및

가교기, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 페닐기 및 비페닐기; 중에서 선택되되, R₃₁ 및 R₃₂ 중 적어도 하나는, 가교기로 치환된 페닐기 및 비페닐기; 중에서 선택되는, 전하 수송 재료.

청구항 9

제1항에 있어서,

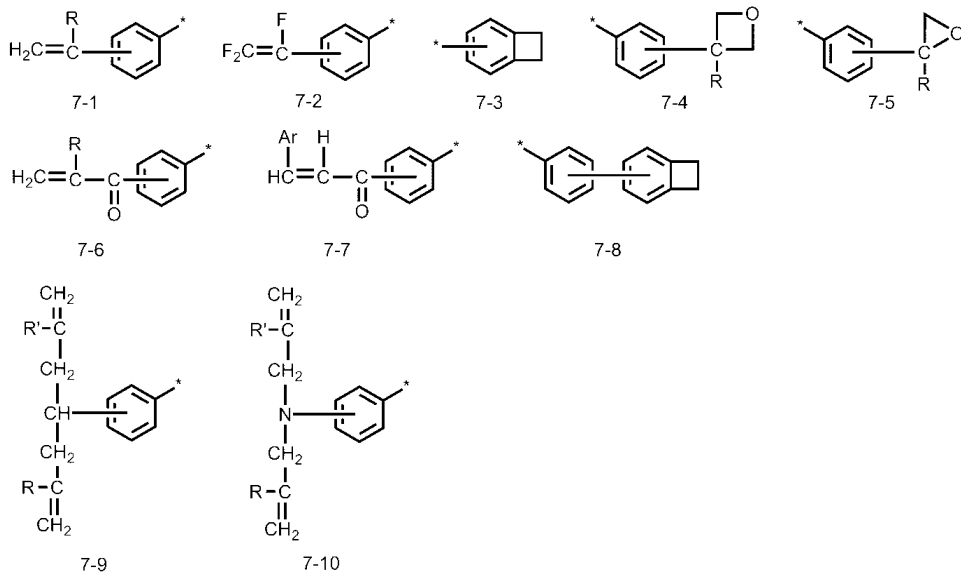
R₄₁은 수소 원자 및 가교기로 치환된 페닐기; 중에서 선택되되, R₄₁ 중 적어도 하나는, 가교기로 치환된 페닐기; 중에서 선택되는, 전하 수송 재료.

청구항 10

제1항에 있어서,

R₃₁ 및 R₃₂ 중 적어도 하나는 하기 화학식 7-1 내지 7-10 중 어느 하나로 표시되는 기이고;

R₄₁ 중 적어도 하나는 하기 화학식 7-1 내지 7-7, 7-9 및 7-10 중 어느 하나로 표시되는 기인, 전하 수송 재료:



상기 화학식 7-1 내지 7-10 중,

R 및 R'은 서로 독립적으로, 수소 원자 및 알킬기 중에서 선택되고;

Ar은 아릴기 및 헤테로시클릭기; 및

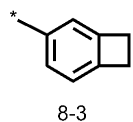
할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 아릴기 및 헤테로시클릭기; 중에서 선택되고;

*는 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 11

제1항에 있어서,

R₃₁ 및 R₃₂ 중 적어도 하나 및 R₄₁ 중 적어도 하나는 하기 화학식 8-3으로 표시되는 기인, 전하 수송 재료:



상기 화학식 8-3 중,

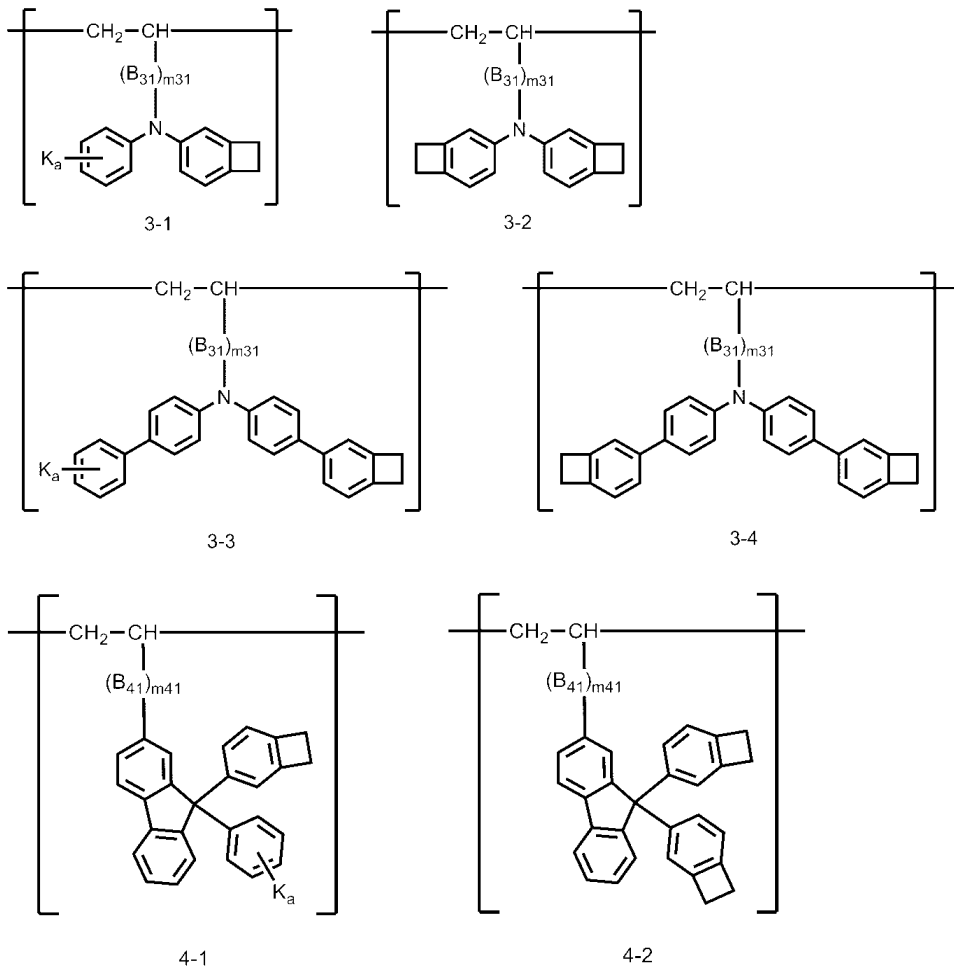
*는 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 구성 단위 (2)는 하기 화학식 3-1 내지 3-4 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위이고;

상기 화학식 4로 표시되는 구성 단위 (2)는 하기 화학식 4-1 및 4-2 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위인, 전하 수송 재료:



상기 화학식 3-1 내지 3-4, 4-1 및 4-2,

B₃₁ 및 m₃₁은 상기 화학식 3 중에서 정의한 바와 같고;

B₄₁ 및 m₄₁은 상기 화학식 4 중에서 정의한 바와 같고;

K_a는 수소 원자, 가교기, 할로겐 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중에서 선택된다.

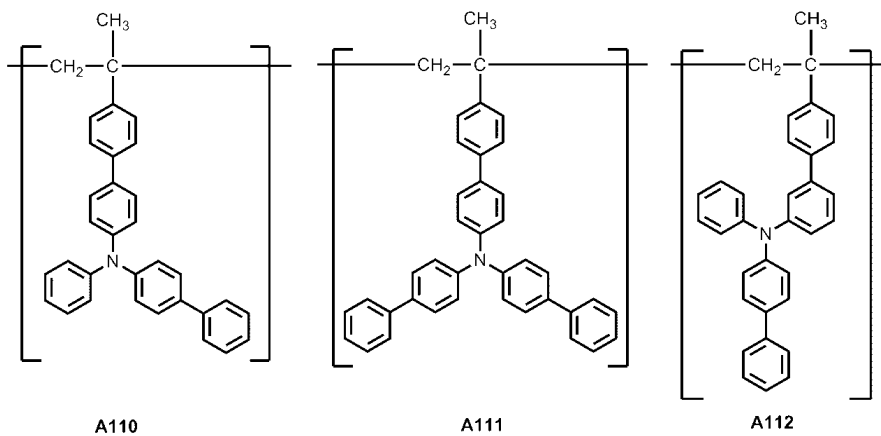
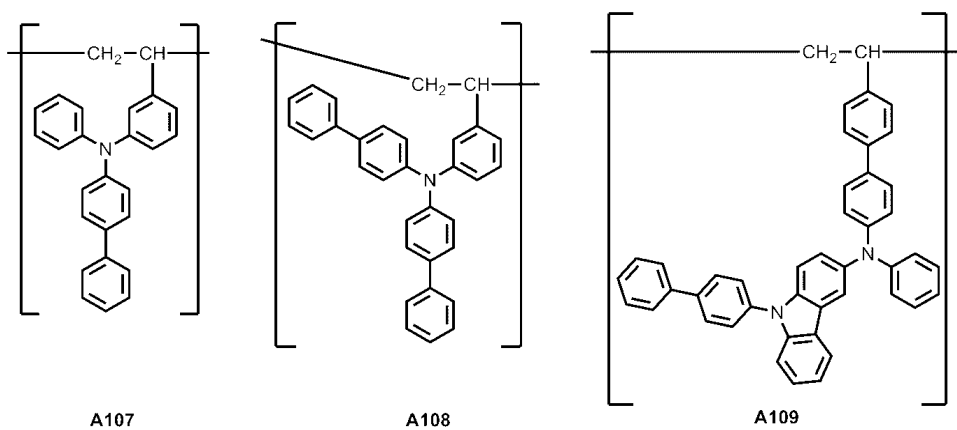
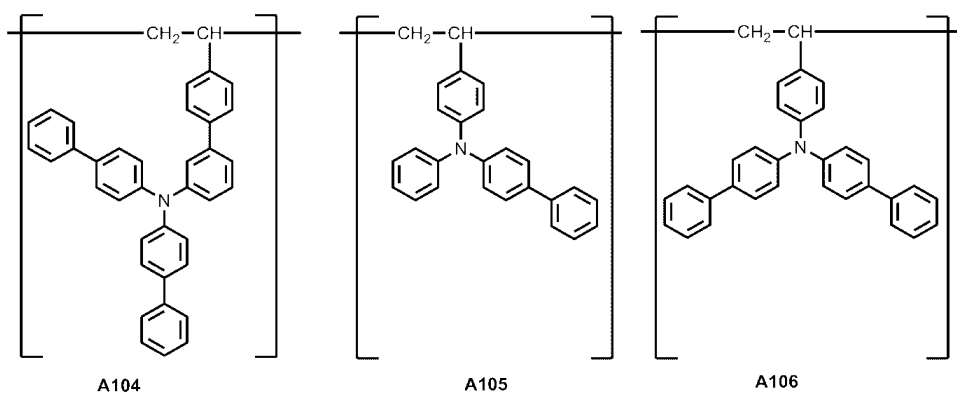
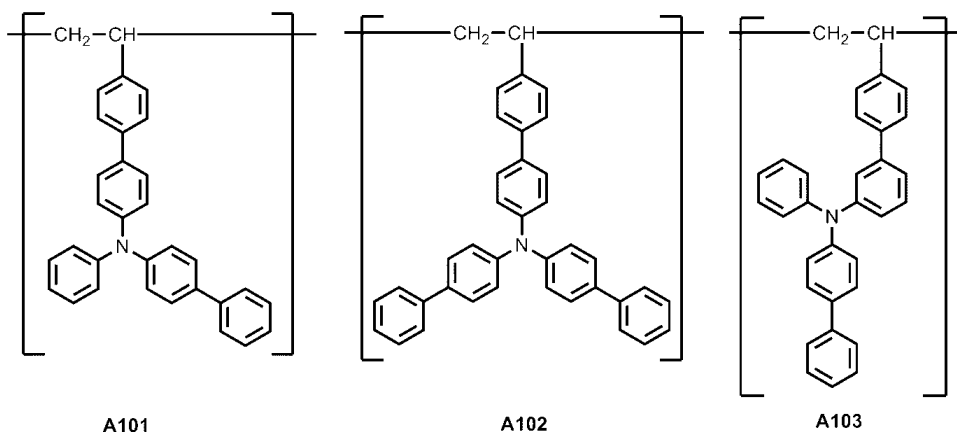
청구항 13

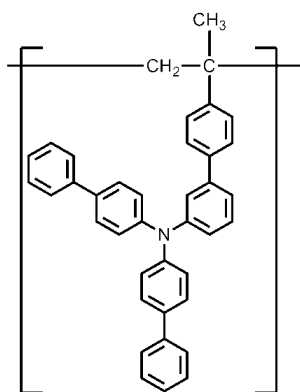
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 구성 단위 (1)은 하기 구조 A101 내지 A121 중에서 선택되고;

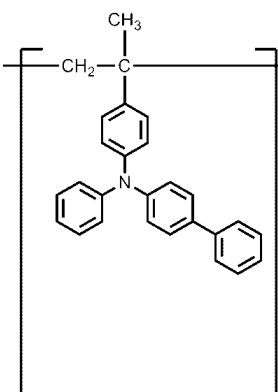
상기 화학식 2로 표시되는 구성 단위 (1)은 하기 구조 A201 내지 A212 중에서 선택되고;

상기 화학식 3 및 4 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위 (2)는 하기 구조 B101 내지 B118 중에서 선택되는, 전하 수송 재료:

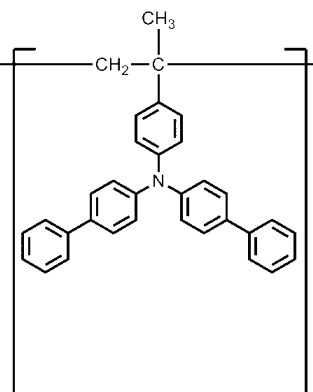




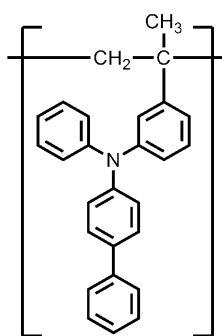
A113



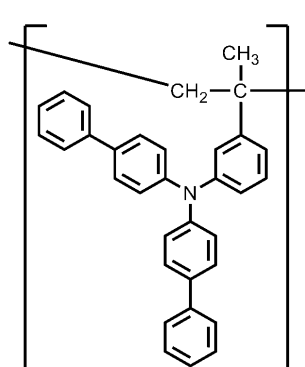
A114



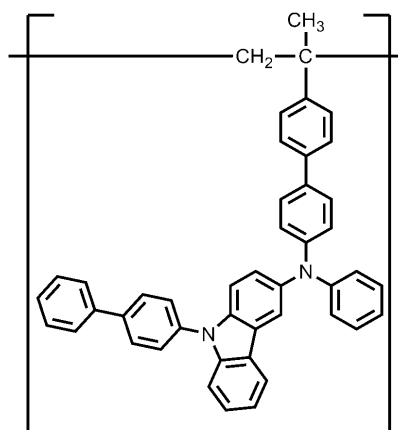
A115



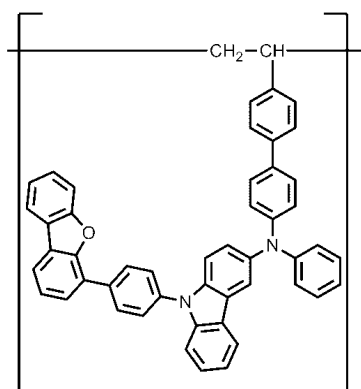
A116



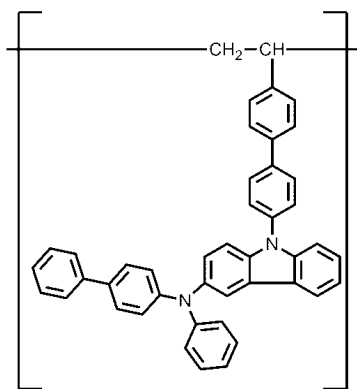
A117



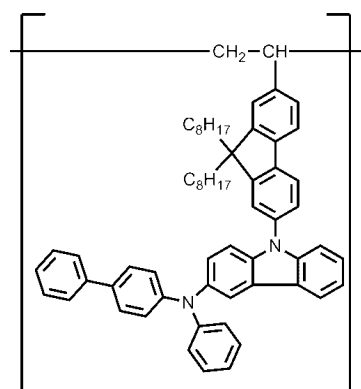
A118



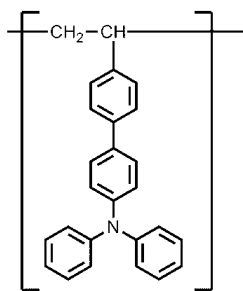
A119



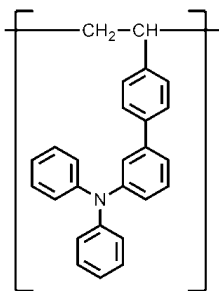
A120



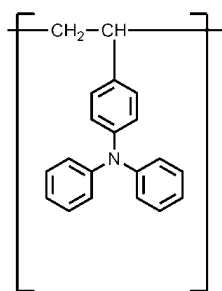
A121



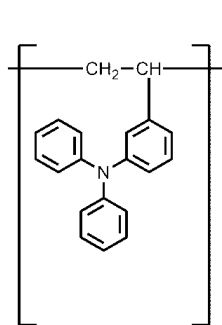
A201



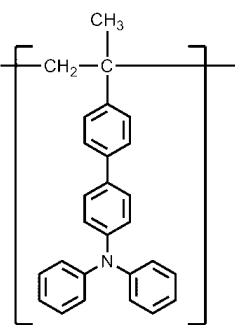
A202



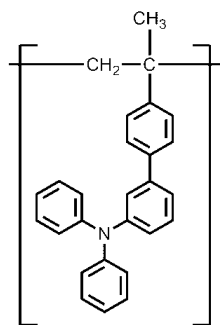
A203



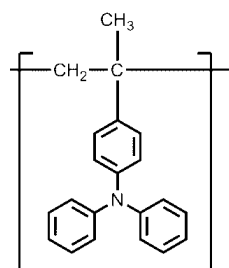
A204



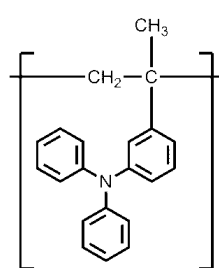
A205



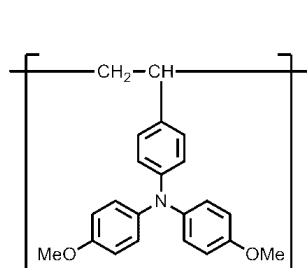
A206



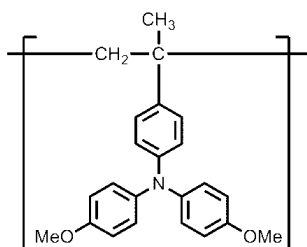
A207



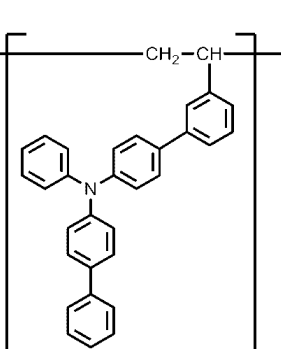
A208



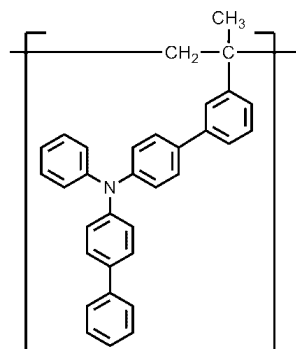
A209



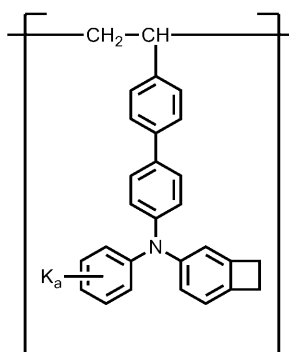
A210



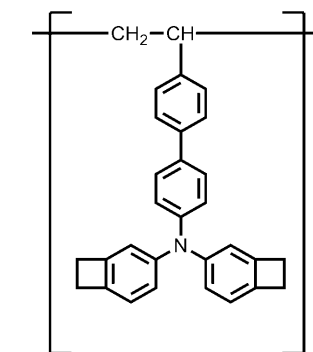
A211



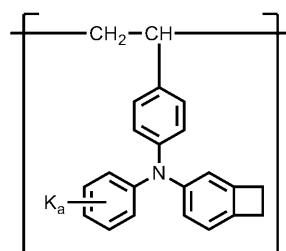
A212



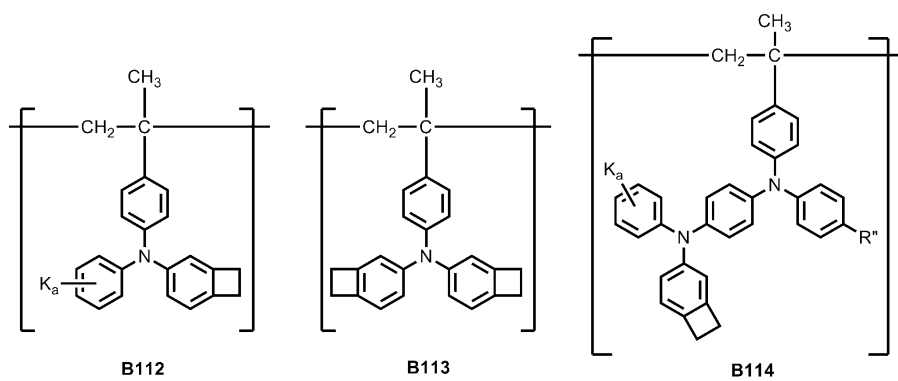
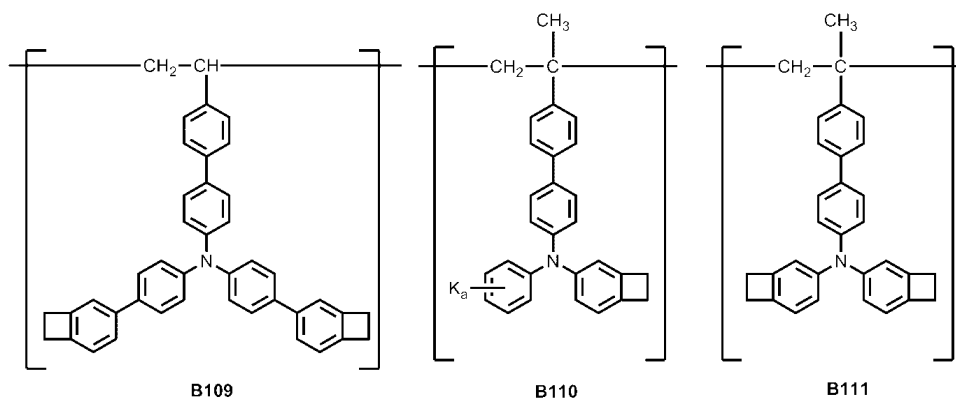
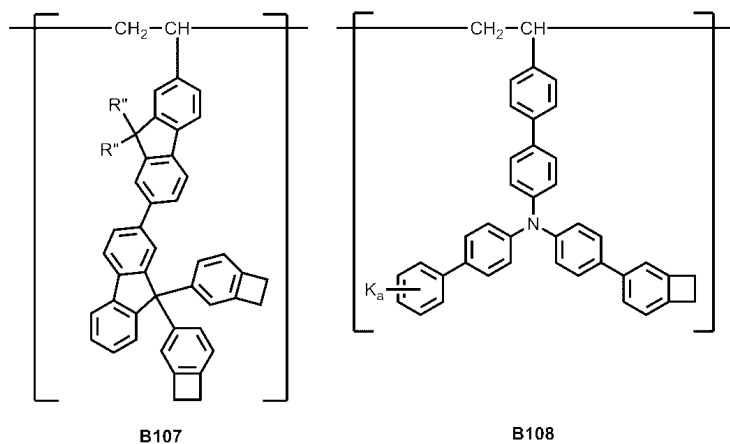
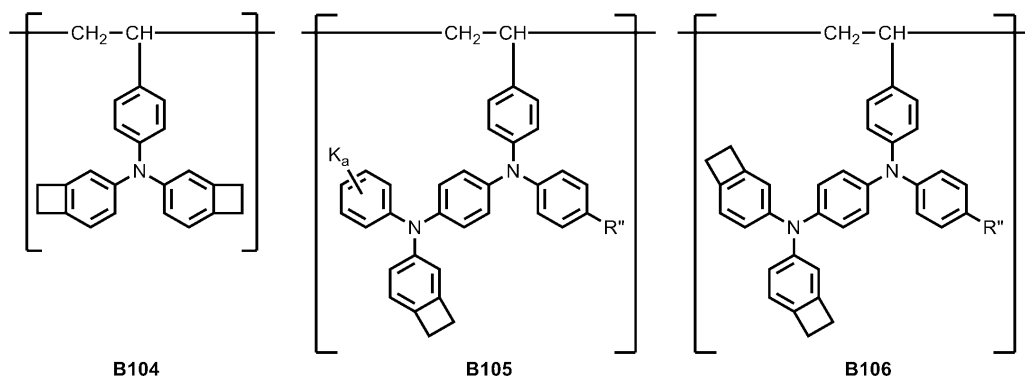
B101

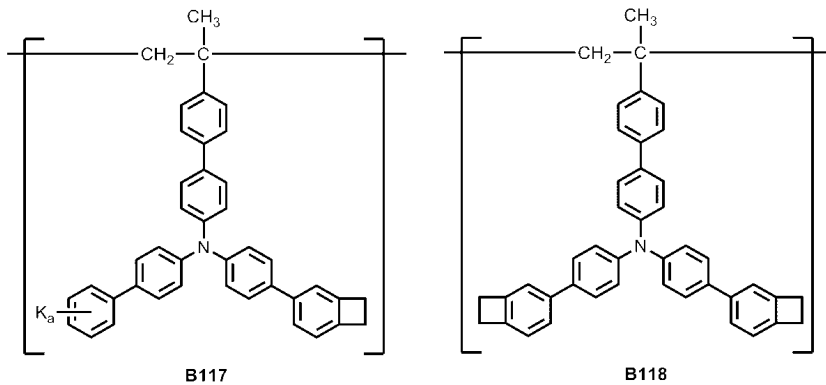
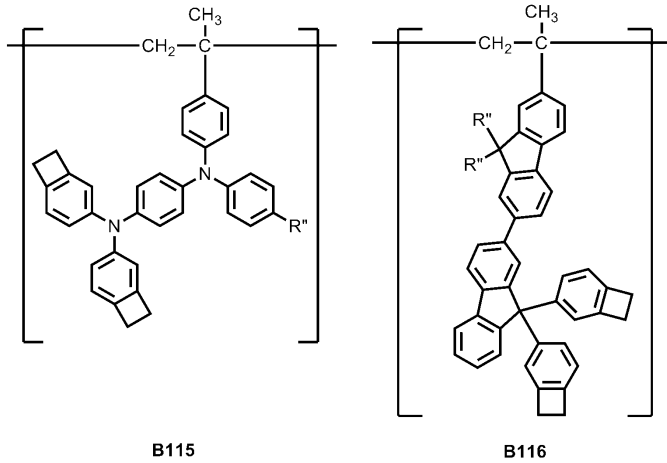


B102



B103





상기 구조 B101 내지 B118 중,

R''은 알킬기이고;

K_a는 수소 원자, 가교기, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중에서 선택된다.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 구성 단위 (1); 및

상기 화학식 3 및 4 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위 (2);를 포함하는 전하 수송 재료.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 구성 단위 (1) 대 상기 구성 단위 (2)는 99:1 내지 80:20의 몰비율로 포함되어 있는, 전하 수송 재료.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 구성 단위 (1); 및

상기 화학식 3으로 표시되는 구성 단위 (2);를 포함하는 전하 수송 재료.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 구성 단위 (1) 대 상기 구성 단위 (2)는 99:1 내지 50:50의 몰비율로 포함되어 있는, 전하 수송 재료.

청구항 18

제1항에 있어서,

중량 평균 분자량은 5,000 내지 500,000인, 전하 수송 재료.

청구항 19

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 상기 제2전극 사이에 개재된 유기막을 포함하고;

상기 유기막은 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항의 전하 수송 재료를 포함하는, 유기 발광 소자.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 유기막은 정공 주입층 및/또는 정공 수송층을 포함하고;

상기 전하 수송 재료는 상기 정공 주입층 및/또는 정공 수송층에 포함되어 있는, 유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 전하 수송 재료 및 이를 포함한 유기 발광 소자가 제시된다.

배경 기술

[0002] 유기 발광 소자(organic light-emitting device)는 자발광형 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라, 응답시간이 빠르며, 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

[0003] 일례에 따르면, 유기 발광 소자는, 애노드, 캐소드 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 개재되고 발광층을 포함한 유기층 포함할 수 있다. 상기 애노드와 발광층 사이에는 정공 수송 영역이 구비될 수 있고, 상기 발광층과 캐소드 사이에는 전자 수송 영역이 구비될 수 있다. 상기 애노드로부터 주입된 정공은 정공 수송 영역을 경유하여 발광층으로 이동하고, 캐소드로부터 주입된 전자는 전자 수송 영역을 경유하여 발광층으로 이동한다. 상기 정공 및 전자와 같은 캐리어들은 발광층 영역에서 재결합하여 엑시톤(exciton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저상태로 변하면서 광이 생성된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

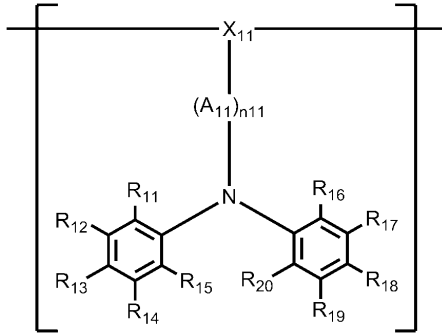
[0004] 전하 수송 재료 및 이를 채용한 유기 발광 소자를 제공하는 것이다. 구체적으로, 상기 전하 수송 재료는 트리페닐 아민계 유닛을 측쇄에 포함한다.

과제의 해결 수단

[0005] 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1 및 2 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위 (1); 및

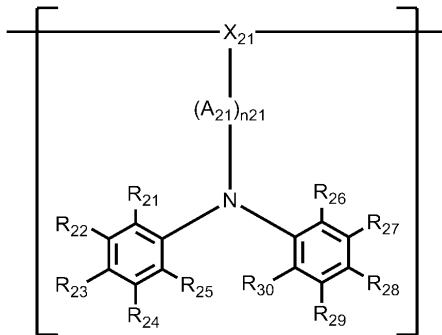
[0006] 하기 화학식 3 및 4 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위 (2);를 포함하는 전하 수송 재료를 제공한다:

[0007] <화학식 1>



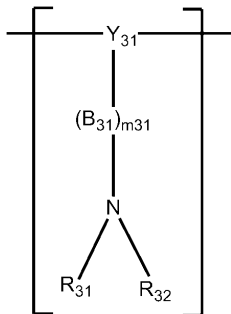
[0008]

[0009] <화학식 2>



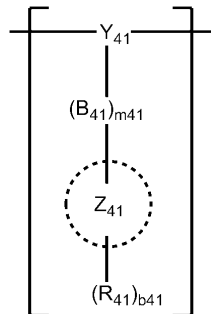
[0010]

[0011] <화학식 3>



[0012]

<화학식 4>



[0013] 상기 화학식 1 내지 4 중,

[0014] X_{11} , X_{21} , Y_{31} 및 Y_{41} 은 서로 독립적으로, 주쇄를 구성하는 연결기이고;

[0015] A_{11} , A_{21} 및 B_{41} 은 서로 독립적으로, 단일 결합; 카바졸일렌기, 플루오레닐렌기, 아릴렌기 및 2가의 헤테로시클릭기; 및

[0016] 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 카바졸일렌기, 플루오레닐렌기, 아릴렌기 및 2가의 헤테로시클릭기; 중에서 선택되고;

[0017] B_{31} 은 단일 결합; 카바졸일렌기, 플루오레닐렌기, 아릴렌기 및 2가의 헤테로시클릭기;

[0018] 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 카바졸일렌기, 플루오레닐렌기, 아릴렌기 및 2가의 헤테로시클릭기; 및

[0019] 식 $-N(Q_{11})(Q_{12})-$ 의 아미노기 중에서 선택되고;

[0020] n_{11} , n_{21} , m_{31} 및 m_{41} 은 서로 독립적으로, 1 및 2 중에서 선택되고;

- [0021] Z_{41} 은 카바졸일기, 플루오레닐기, 아릴기 및 헤테로시클릭기; 중에서 선택되고;
- [0022] R_{11} , R_{12} , R_{14} 내지 R_{17} , R_{19} 및 R_{20} 은 서로 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기; 중에서 선택되고,
- [0023] i) R_{13} 및 R_{18} 은 서로 독립적으로, 수소 원자, 아릴기, tert-부틸기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 식 $-N(Q_{13})(Q_{14})-$ 의 아미노기 중에서 선택되고, R_{13} 및 R_{18} 중 적어도 하나는 아릴기, tert-부틸기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 $-N(Q_{13})(Q_{14})-$ 의 아미노기 중에서 선택되고, Q_{14} 는 R_{12} , R_{14} , R_{17} 또는 R_{19} 와 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 또는
- [0024] ii) R_{13} 및 R_{18} 은 서로 독립적으로, 수소 원자, 아릴기, tert-부틸기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 식 $-N(Q_{15})(Q_{16})-$ 의 아미노기 중에서 선택되고, R_{13} 및 R_{18} 중 적어도 하나는 아릴기, tert-부틸기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 $-N(Q_{15})(Q_{16})-$ 의 아미노기 중에서 선택되고, R_{15} 및 R_{20} 은 서로 결합하여 R_{11} 내지 R_{20} 을 포함하는 카바졸 고리를 형성할 수 있고;
- [0025] R_{21} 내지 R_{30} 은 서로 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기 및 실릴기 중에서 선택되고;
- [0026] R_{31} 및 R_{32} 는 서로 독립적으로, 아릴기; 및
- [0027] 가교기, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 아릴기; 중에서 선택되고, R_{31} 및 R_{32} 중 적어도 하나는, 가교기로 치환된 아릴기; 중에서 선택되고;
- [0028] R_{41} 은 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기; 및
- [0029] 가교기, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 아릴기; 중에서 선택되고, R_{41} 중 적어도 하나는, 가교기로 치환된 아릴기; 중에서 선택되고;
- [0030] b_{41} 은 1, 2 및 3 중에서 선택되고;
- [0031] Q_{11} , Q_{13} , Q_{15} 및 Q_{16} 은 서로 독립적으로, 아릴기 및 헤테로시클릭기; 및 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 아릴기 및 헤테로시클릭기; 중에서 선택되고;
- [0032] Q_{12} 및 Q_{14} 는 서로 독립적으로, 아릴렌기 및 2가의 헤테로시클릭기; 및 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 아릴렌기 및 2가의 헤테로시클릭기; 중에서 선택된다.
- [0033] 다른 측면에 따르면, 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 상기 제2전극 사이에 개재된 유기막을 포함하고; 상기 유기막은 전술한 전하 수송 재료를 포함하는, 유기 발광 소자가 제공된다.

발명의 효과

- [0034] 상기 전하 수송 재료를 채용한 유기 발광 소자는 구동 전압이 낮아지고, 전류 효율이 향상되고, 내구성이 향상된다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 일 실시예를 따르는 유기 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- 도 2(a)는 소자실시예 5에서 제조된 유기 발광 소자 (1-5)의 단면을 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과를 도시한 것이다. 도 2(b)는 도 2(a)에서 관찰되는 상(image)의 콘트라스트(contrast)를 거리(막의 두께)에 대한 그

래프로 나타낸 그래프이다.

도 3(a)는 소자비교예 2에서 제조된 비교 유기 발광 소자 (1-2)의 단면을 TEM으로 관찰한 결과를 도시한 것이다. 도 3(b)는 도 3(a)에서 관찰되는 상(image)의 콘트라스트(contrast)를 거리(막의 두께)에 대한 그래프로 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 유기 발광 소자에는 정공 수송 재료 등의 전하 수송 재료를 비롯하여 다양한 전하 수송 재료가 사용될 수 있다. 전하 수송 재료는 전하를 발광층으로 수송하는 능력을 가진 뿐만 아니라 정공과 전자의 재결합에 의해서 발광층에서 형성된 엑시톤이 정공 수송 영역 및/또는 전자 수송 영역에 침입하는 것을 막는 기능도 하고 있다. 또한, 정공 수송 재료가 높은 전하 이동도와 높은 삼중항 에너지를 가짐으로써 특히 녹색 및 청색 유기 발광 소자의 고효율화를 달성할 수 있다고 생각되어 왔다.
- [0037] 예를 들어, 일본 특허 공개 2008-91894에는 정공 수송 물질로서 트리페닐 아민계 유닛을 측쇄에 갖는 중합성 화합물이 개시된다.
- [0038] 일본 특허 공개 2008-91894에 개시된 정공 수송 재료는 일정한 전하 수송 성능을 가진다. 그러나, 상기 정공 수송 재료로 구성된 층에 다른 층을 도포함으로써 적층 구조를 형성하는 경우, 상기 정공 수송 재료로 구성된 층은 다른 층을 도포하는데 사용한 용매에 용해되어, 전하 수송 성능을 유지할 수 없게 된다. 따라서, 나중에 형성될 층을 형성하는데 사용되는 용매는 이미 형성된 층이 용해되지 않는 종류의 것을 선택해야만 한다. 그러나, 용매에 의한 용해도를 고려하다 보면, 나중에 형성될 층을 위한 재료 선택의 폭이 좁아지는 문제가 있다. 한편, 일본 특허 공개 2008-91894에 개시되는 유닛 이외에, 용매에 대한 내성을 부여하는 별도의 유닛을 더 포함하는 정공 수송 재료를 정공 수송층 및 정공 주입층에 사용하는 것이 제안될 수 있다. 그러나, 이러한 경우에 있어서, 단위 밀도 당 전하 수송 유닛의 비율이 낮아지고, 전하 수송 성능이 저하되는 문제가 있다.
- [0039] 일본 특허 공개 2008-91894에 공개되는 정공 수송 재료는 전하 내성에 저하되기 때문에, 이러한 재료를 포함한 정공 수송층과 정공 주입층을 포함하는 유기 발광 소자는 수명이 짧다(내구성이 저하된다). 한편, 일본 특허 공개 2008-91894에 개시되는 유닛 이외에, 전하 내성을 부여하기 위한 별도의 유닛을 더 포함하는 정공 수송 재료를 정공 수송층 및 정공 주입층에 사용하는 것이 제안될 수 있다. 그러나, 이러한 경우에 있어서, 단위 밀도 당 전하 수송 유닛의 비율이 낮아지고 전하 수송 성능이 저하되는 문제가 있다.
- [0040] 전하 수송 재료에는 전하 수송 유닛을 주쇄에 갖는 주쇄형의 전하 수송 재료 및 전하 수송 유닛을 측쇄에 갖는 측쇄형의 전하 수송 재료가 있다. 측쇄 형의 전하 수송 재료는 일반적으로 주쇄형 재료에 비해 전하 이동도가 낮은 경향이 있다.
- [0041] 본 발명자들은 측쇄형의 전하 수송 재료의 전하 이동도가 낮은 원인을 검토한 결과, 측쇄형 재료의 주쇄 골격이 전하 수송에 관여하고 있지 않아, 부피당 전하 수송 성능이 낮기 때문이라고 추정했다. 따라서, 전하 수송 유닛의 밀도(비율)이 높은 전하 수송 재료 구조를 검토한 결과, 특정의 치환기를 도입한 트리페닐 아민계 유닛을 가진 전하 수송 재료가 상기 과제를 해결하는 것을 밝혀냈다.
- [0042] 이하, 본 발명의 실시 형태를 설명한다. 본 발명은 이하의 실시의 형태에만 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 본 명세서에서, 화학식 1 및 2 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위 (1)을 단순히 "구성 단위 (1)로 칭하고, 화학식 3 및 4 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위 (2)를 "구성 단위(2)"로 각각 칭한다.
- [0044] 본 명세서에서, 범위를 나타내는 "x 내지 y"는 "x 이상 y 이하"를 의미한다.
- [0045] 또한, 다르게 기재하지 않는 한, 조작 및 물성 등의 측정온도는 온도: 20 내지 25℃ 및 습도: 40 내지 50%의 조건에서 측정한 것이다.
- [0046] 본 명세서에서, "가교기"는 가열이나 활성 에너지 선 조사에 의하여, 주변에 위치하는 동일하거나 상이한 구성단위와 반응(가교)하여 새로운 결합을 형성할 수 있는 기(group)을 의미한다. 가교기가 시클로부탄인 경우, 상기 전하 수송 재료의 가교 반응성, 가교의 안정성 및 전기 화학적 안정성이 향상될 수 있다. 가교기가 에폭시기, 옥세탄기, 고리에테르기, 비닐에테르기인 경우, 상기 전하 수송 재료의 가교 반응성이 향상될 수 있다.
- [0047] 본 명세서에서, "아릴기"는 아렌으로부터 유도된 1가기를 의미하고, "아릴렌기"는 아렌으로부터 유도된 2가기를

의미한다. 상기 아렌은 탄소 원자 및 수소 원자로 구성되는 고리이기만 하면, 특별히 제한되지 않는다.

[0048] 구체적으로는, "아릴렌기"는 벤젠 고리(페닐렌기), 비페닐 고리(비페닐렌기), 나프탈렌 고리(나프탈렌기), 안트라센 고리(안트라세닐렌기) 및 플루오렌 고리(플루오렌기)에서 도출되는 것이다. 더 구체적으로, 아릴렌기는 벤젠 고리 유래의 기(페닐렌기) 또는 플루오렌 고리 유래의 기(플루오렌기)일 수 있다. 더욱 구체적으로는, 아릴렌기는 벤젠고리 유래의 기(페닐렌기)일 수 있다. 아릴기는 상기 아릴렌기에 대한 설명을 참고 하되, 1가기라는 점만이 구별된다.

[0049] 구체적으로, "아릴기"는 탄소수 6 내지 20의 아릴기일 수 있다. 상기 아릴기의 예시는, 페닐기, 벤질기, 페네틸기(phenethyl group), o-, m- 또는 p-톨일기, 2,3- 또는 2,4-자일릴기, 메시틸기(mesityl group), 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 비페닐기, 벤즈히드릴기(benzhydryl group), 트리틸기 및 피레닐기 등을 포함한다. 더 구체적으로는, 아릴기는 페닐기일 수 있다.

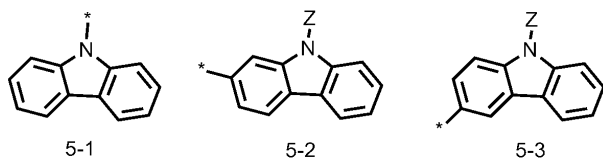
[0050] 본 명세서에서, "헤테로시클릭기"는 헤테로사이클로부터 유도된 1가기를 의미하고, "2가의 헤테로시클릭기"는 헤테로사이클로부터 유도된 2가기를 의미한다. 상기 헤테로사이클은 탄소 원자 및 수소 원자 이외에, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자에서 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 더 포함하여 구성되는 고리이기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는, 헤테로사이클은 티오펜 고리, 디티에노티오펜 고리, 시클로펜타티오펜 고리, 페닐-티오펜 고리, 디페닐-티오펜 고리, 이미다졸 고리, 옥사졸 고리, 이소옥사졸 고리, 티아졸 고리, 피롤 고리, 퓨란 고리, 벤조퓨란 고리, 이소벤조퓨란 고리, 쿠마린 고리(예를 들어, 3,4-디히드로쿠마린), 벤즈 이미다졸 고리, 벤조옥사졸 고리, 로다닌 고리, 디로다닌 고리, 피라졸론 고리, 이미다졸론 고리, 피란 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피라졸 고리, 피리미딘 고리, 피리다진 고리, 트리아진 고리, 플루오렌 고리, 벤조 티오펜 고리, 벤조(c)티오펜 고리, 벤즈이미다졸 고리, 벤조옥사졸 고리, 벤조이속사졸 고리, 벤조티아졸 고리, 인돌 고리, 프탈라진 고리, 시놀린 고리, 퀴나졸린 고리, 카바졸 고리, 카볼린 고리, 디아자카볼린 고리(카볼린의 탄소 원자 중 하나가 질소 원자로 전환된 것임), 1,10-페난트롤린 고리, 퀴논 고리, 티오히단토인(thiohydantoin) 고리, 피라졸론 고리, 피라졸린 고리에서 도출되는 것이다. 상기 헤테로사이클 중 선택되는 2 개 이상을 조합해서 사용해도 좋고, 예를 들어, 페닐-피리딘(예를 들어, 4-페닐 피리딘), 스티릴티오펜(예를 들어, 2-스티릴티오펜), 2-(9H-플루오렌-2-일)티오펜, 2-페닐벤조[b]티오펜, 페닐 티오펜 고리, (1,1-디페닐-4-페닐)-1,3-부타디엔, 1,4-디페닐-1,3-디부타디엔, 4-(페닐메틸렌)-2,5-시클로 헥사디엔, 페닐디티에노티오펜 고리에서 도출된 것 등이 있다. 더 구체적으로는, 헤테로사이클은 카바졸 고리일 수 있다. 헤테로시클릭기는 전술한 헤테로사이클에 관한 예시들의 1가기 형태이며, 2가의 헤테로시클릭기는 전술한 헤테로사이클에 관한 예시들의 2가기 형태이다.

[0051] 본 명세서에서, "할로젠 원자"는 플루오린 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 요오드 원자 중에서 선택될 수 있다.

[0052] 본 명세서에서, "알킬기"는 탄소수 1 내지 24의 선형 또는 분지형 알킬기일 수 있다. 구체적으로는, 알킬기는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, tert-펜틸기, 네오펜틸기, 1,2-디메틸 프로필기, n-헥실기, 이소헥실기, 1,3-디메틸 부틸기, 1-이소프로필 프로필기, 1,2-디메틸 부틸기, n-헵틸기, 1,4-디메틸 펜틸기, 3-에틸 펜틸기, 2-메틸-1-이소프로필 프로필기, 1-에틸-3-메틸 부틸기, n-옥틸기, 2-에틸 헥실기, 3-메틸-1-이소프로필 부틸기, 2-메틸-1-이소프로필기, 1-tert-부틸-2-메틸 프로필기, n-노닐기, 3,5,5-트리메틸헥실기, n-데실기, 이소데실기, n-운데실기, 1-메틸 데실기, n-라우틸기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기, n-헥사데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기, n-노나 데실기, n-에이코실기(n-eicosyl group), n-헨시코실기(n-henicosyl group), n-도코실기(docosyl group), n-트리코실기(n-tricosyl group), n-테트라코실기(n-tetracosyl group) 등이 꼽힌다. 더 구체적으로는, 알킬기는 탄소수 1 내지 8의 선형 또는 분지형 알킬기일 수 있다. 이들 중 탄소 수 1~8의 선형 혹은 분기 모양의 알킬기가 좋다.

[0053] 본 명세서에서, "알콕시기"는 탄소수 1 내지 24의 선형 또는 분지형의 알콕시기일 수 있다. 구체적으로는, 알콕시기는 메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기, 이소프로톡시기, 부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 헵틸옥시기, 옥틸옥시기, 노닐옥시기, 데실옥시기, 운데실옥시기, 도데실옥시기, 트리데실옥시기, 테트라데실옥시기, 펜타데실 옥시기, 헥사데실옥시기, 헵타데실옥시기, 옥타데실옥시기, 2-에틸헥실옥시기, 3-에틸펜틸옥시기 등이 있다. 더 구체적으로는, 알콕시기는 탄소수 1 내지 8의 선형 또는 분지형 알콕시기일 수 있다.

[0054] 본 명세서에서, "카바졸기"는 하기 화학식 5-1 내지 5-3 중 어느 하나로 표시될 수 있다:



[0055]

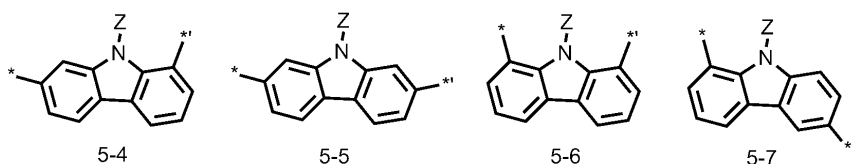
[0056] 상기 화학식 5-1 내지 5-3 중,

[0057] Z는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기 및 아릴기 중에서 선택되고;

[0058] *는 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0059] 여기서, 알킬기, 알콕시기 및 아릴기는 제한되지 않고, 상술한 바와 같다.

[0060] 본 명세서에서, "카바졸일렌기"는 하기 화학식 5-4 내지 5-7 중 어느 하나로 표시될 수 있다:



[0061]

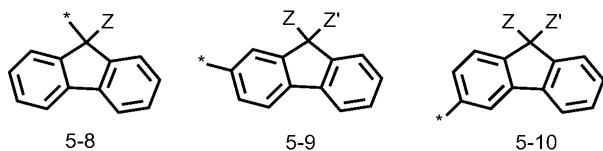
[0062] 상기 화학식 5-4 내지 5-7 중,

[0063] Z는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기 및 아릴기 중에서 선택되고;

[0064] * 및 *'은 서로 독립적으로, 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0065] 여기서, 알킬기, 알콕시기 및 아릴기는 제한되지 않고, 상술한 바와 같다.

[0066] 본 명세서에서, "플루오레닐기"는 하기 화학식 5-8 내지 5-10 중 어느 하나로 표시될 수 있다:



[0067]

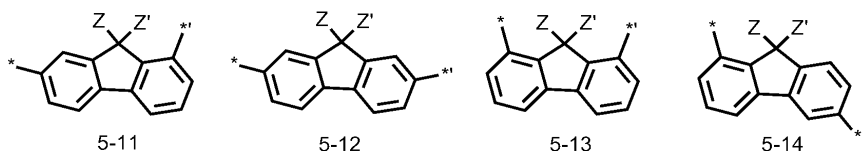
[0068] 상기 화학식 5-8 내지 5-10 중,

[0069] Z 및 Z'은 서로 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기 및 아릴기 중에서 선택되고;

[0070] *는 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0071] 여기서, 알킬기, 알콕시기 및 아릴기는 제한되지 않고, 상술한 바와 같다.

[0072] 본 명세서에서, "플루오레닐렌기"는 하기 화학식 5-11 내지 5-14 중 어느 하나로 표시될 수 있다:



[0073]

[0074] 상기 화학식 5-11 내지 5-14 중,

[0075] Z 및 Z'은 서로 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기 및 아릴기 중에서 선택되고;

[0076] * 및 *'은 서로 독립적으로, 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0077] 여기서, 알킬기, 알콕시기 및 아릴기는 제한되지 않고, 상술한 바와 같다.

[0078] 본 명세서에서, "실릴기"는 $-\text{Si}(Z_1)(Z_2)(Z_3)$ 로 표시된다. 여기서, Z_1 내지 Z_3 는 서로 독립적으로, 알킬기, 알콕시

기 및 아릴기 중에서 선택된다. 여기서, 알킬기, 알콕시기 및 아릴기는 제한되지 않고, 상술한 바와 같다.

[0079] 전하 수송 재료

[0080] 본 발명의 일 실시예에 따른 전하 수송 재료는 상기 화학식 1 및 2 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위 (1); 및 상기 화학식 3 및 4 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위 (2); 를 포함하는 공중합체이다.

[0081] 본 발명의 일 실시예에 따른 전하 수송 재료가 "상기 화학식 1 및 2 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위 (1); 및 상기 화학식 3 및 4 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위 (2); 를 포함"한다는 것은, i) 전하 수송 재료가 상기 화학식 1로 표시되는 구성 단위 (1) 및 상기 화학식 3으로 표시되는 구성 단위 (2)를 포함하는 경우일 수 있고, 또는 ii) 전하 수송 재료가 상기 화학식 1로 표시되는 구성 단위 (1), 상기 화학식 3으로 표시되는 구성 단위 (2) 및 상기 화학식 4로 표시되는 구성 단위 (2)를 포함하는 경우일 수도 있다.

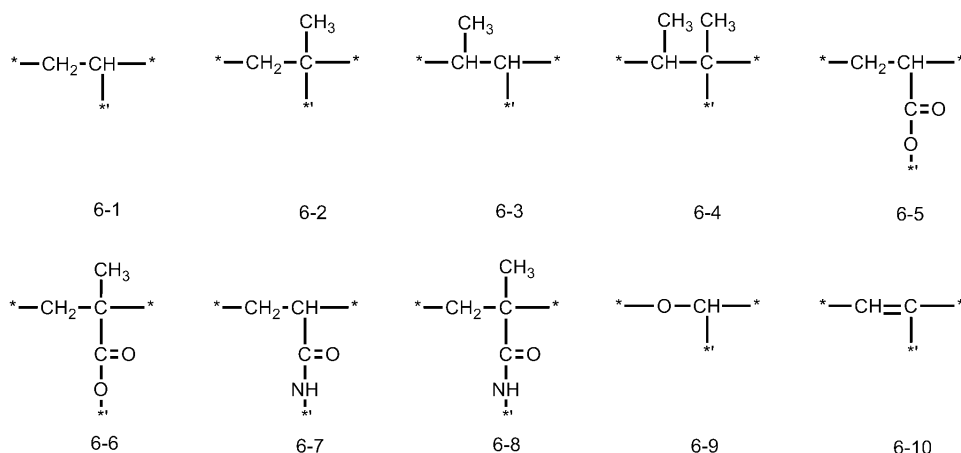
[0082] 구성 단위 (2)는 가교기를 갖는 트리페닐 아민계 유닛이기 때문에 가교기를 갖는 유닛 및 전하 수송 유닛의 역할을 모두 수행할 수 있다. 따라서, 상기 구성 단위 (2)를 포함하는 전하 수송 재료는 전체적으로 전하 수송 유닛의 비율을 높이면서(높은 전하 수송 성능을 확보하면서), 가교성을 높일 수 있다. 구성 단위 (2)에 가교기가 존재하기 때문에, 가열 및/또는 활성 에너지 선의 조사에 의해 가교 반응이 일어날 수 있다. 이러한 가교 반응에 의해 용매에 용해되지 않는, 내구성이 높은 막을 형성 할 수 있다. 따라서, 구성 단위 (2)를 포함하는 전하 수송 재료를 사용한 유기 발광 소자는 내구성이 높아질 수 있다.

[0083] 또한, 예를 들어, 상기 전하 수송 재료를 포함하는 층에 상에 다른 층을 형성하더라도 상기 전하 수송 재료를 포함하는 층은 다른 층의 도포 시에 용매에 용해될 수 없거나, 거의 용해되지 않는다. 도포시의 용매에 용해 할 수 없거나 거의 용해하지 않는다.

[0084] 또한, 상기 전하 수송 재료는 쉽게 합성 할 수있어 대량 생산의 관점에서도 바람직하다.

[0085] 상기 화학식 1 내지 4 중, X_{11} , X_{21} , Y_{31} 및 Y_{41} 은 서로 독립적으로, 주쇄를 구성하는 연결기일 수 있다. 여기서, 주쇄를 구성하는 연결기는 구성 단위 (1) 및 (2)의 주쇄를 구성할 수 있는 구조이지만 하면, 특별히 제한되지 않는다.

[0086] 예를 들어, 상기 화학식 1 내지 4 중, X_{11} , X_{21} , Y_{31} 및 Y_{41} 은 서로 독립적으로, 하기 화학식 6-1 내지 6-10 중 어느 하나로 표시되는 기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



[0087]

[0088] 상기 화학식 6-1 내지 6-10 중,

[0089] *는 주쇄에 포함된 원자와의 결합 사이트이고;

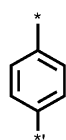
[0090] *'은 A_{11} , A_{21} , B_{31} 또는 B_{41} 과의 결합 사이트이다.

[0091] 다른 예로서, 상기 화학식 1 내지 4 중, X_{11} , X_{21} , Y_{31} 및 Y_{41} 은 서로 독립적으로, 상기 화학식 6-1 및 6-2 중 어느 하나로 표시되는 기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

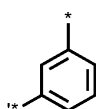
[0092] 상기 화학식 1, 2 및 4 중, A_{11} , A_{21} 및 B_{41} 은 서로 독립적으로, 단일 결합; 카바졸일렌기, 플루오레닐렌기, 아릴

렌기 및 2가의 헤테로시클릭기; 및

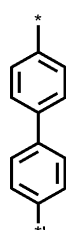
- [0093] 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 카바졸일렌기, 플루오레닐렌기, 아릴렌기 및 2가의 헤테로시클릭기; 중에서 선택될 수 있다.
- [0094] 예를 들어, 상기 화학식 1 중, A_{11} 은 단일 결합; 아릴렌기; 및 헤테로시클릭기로 치환된 아릴렌기; 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0095] 다른 예로서, 상기 화학식 1 중, A_{11} 은 단일 결합; 및 아릴렌기; 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0096] 예를 들어, 상기 화학식 2 중, A_{21} 은 단일 결합; 및 아릴렌기; 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0097] 예를 들어, 상기 화학식 2 중, A_{21} 은 단일 결합; 및 페닐렌기; 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 화학식 2 중, A_{21} 이 페닐렌기이면, 전기 화학적 안정성이 향상될 수 있으므로, 이를 포함하는 유기 발광 소자는 수명이 향상될 수 있다. 또한, 상기 화학식 2 중 A_{21} 이 페닐렌기이면, 이를 포함하는 전하 수송 재료의 중합 전 단량체 상태에서의 반응성을 억제할 수 있으므로, 제조상 취급성이 높아질 수 있다.
- [0098] 예를 들어, 상기 화학식 4 중, B_{41} 은 카바졸일렌기, 플루오레닐렌기, 아릴렌기 및 2가의 헤테로시클릭기; 및
- [0099] 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 어느 하나로 치환된, 카바졸일렌기, 플루오레닐렌기, 아릴렌기 및 2가의 헤테로시클릭기; 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0100] 다른 예로서, 상기 화학식 4 중, B_{41} 은 알킬기로 치환된 플루오레닐렌기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0101] 또 다른 예로서, 상기 화학식 4 중, B_{41} 은 탄소수 1 내지 12의 선형 또는 분지형 알킬기로 치환된 플루오레닐렌기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0102] 또 다른 예로서, 상기 화학식 4 중 B_{41} 은 플루오레닐기로 치환된 플루오레닐렌기는 제외될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0103] 상기 화학식 1 중, n_{11} 은 A_{11} 의 개수를 의미하며, n_{11} 은 1 및 2 중에서 선택될 수 있다. n_{11} 이 2인 경우, 복수 개의 A_{11} 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0104] 상기 화학식 2 중, n_{21} 은 A_{21} 의 개수를 의미하며, n_{21} 은 1 및 2 중에서 선택될 수 있다. n_{21} 이 2인 경우, 복수 개의 A_{21} 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0105] 상기 화학식 4 중, m_{41} 은 B_{41} 의 개수를 의미하며, m_{41} 은 1 및 2 중에서 선택될 수 있다. m_{41} 이 2인 경우, 복수 개의 B_{41} 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0106] 예를 들어, 상기 화학식 1, 2 및 4 중, $(A_{11})_{n_{11}}$, $(A_{21})_{n_{21}}$ 및 $(B_{41})_{m_{41}}$ 은 서로 독립적으로, 하기 화학식 9-1 내지 9-6 중 어느 하나로 표시되는 기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



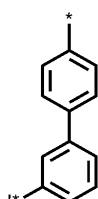
9-1



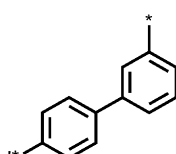
9-2



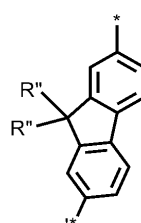
9-3



9-4



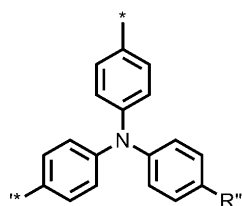
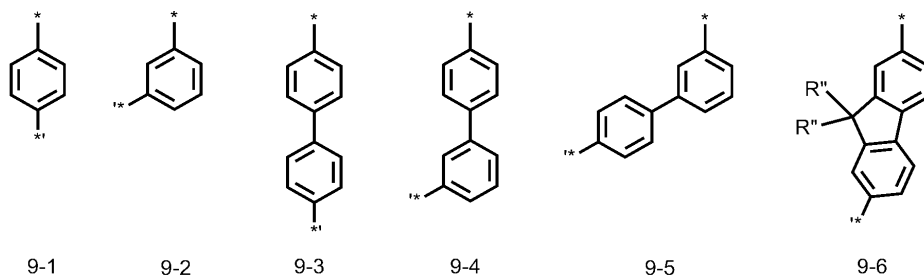
9-5



9-6

[0107]

- [0108] 상기 화학식 9-1 내지 9-6 중,
- [0109] R"은 알킬기이고;
- [0110] * 및 *'은 서로 독립적으로, 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.
- [0111] 상기 화학식 3 중, B₃₁은 단일 결합; 카바졸일렌기, 플루오레닐렌기, 아릴렌기 및 2가의 헤테로시클릭기;
- [0112] 할로겐 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 카바졸일렌기, 플루오레닐렌기, 아릴렌기 및 2가의 헤테로시클릭기; 및
- [0113] 식 -N(Q₁₁)(Q₁₂)- 의 아미노기 중에서 선택될 수 있고;
- [0114] Q₁₁ 및 Q₁₂는 후술하는 바를 참조한다.
- [0115] 예를 들어, 상기 화학식 3 중, B₃₁은 단일 결합; 아릴렌기 및 식 -N(Q₁₁)(Q₁₂)- 의 아미노기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0116] 다른 예로서, 상기 화학식 3 중, B₃₁은 단일 결합; 페닐렌기 및 식 -N(Q₁₁)(Q₁₂)- 의 아미노기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 화학식 3 중, B₃₁이 페닐렌기이면, 전기 화학적 안정성이 향상될 수 있으므로, 이를 포함하는 유기 발광 소자는 수명이 향상될 수 있다. 또한, 상기 화학식 3 중 B₃₁이 페닐렌기이면, 이를 포함하는 전하 수송 재료의 중합 전 단량체 상태에서의 반응성을 억제할 수 있으므로, 제조 상 취급성이 높아질 수 있다.
- [0117] 상기 화학식 3 중, m₃₁은 B₃₁의 개수를 의미하며, m₃₁은 1 및 2 중에서 선택될 수 있다. m₃₁이 2인 경우, 복수 개의 B₃₁은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0118] 예를 들어, 상기 화학식 3 중, (B₃₁)_{m31}은 하기 화학식 9-1 내지 9-7 중 어느 하나로 표시되는 기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

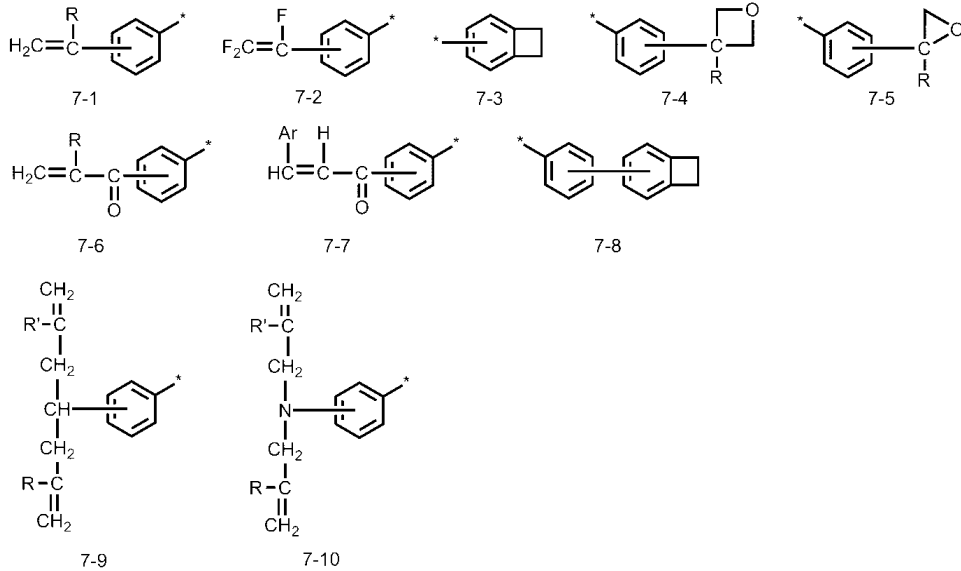


- [0120]
- [0121] 상기 화학식 9-1 내지 9-7 중,
- [0122] R"은 알킬기이고;
- [0123] * 및 *'은 서로 독립적으로, 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.
- [0124] 상기 화학식 4 중, Z₄₁은 카바졸일기, 플루오레닐기, 아릴기 및 헤테로시클릭기; 중에서 선택될 수 있다.
- [0125] 상기 화학식 1 내지 4 중, A₁₁, A₂₁, B₃₁ 및 B₄₁은 치환기를 포함할 수 있다. 이들이 치환기를 포함함으로써, 전하 수송시에 생성될 수 있는 퀸로이드 구조 및 이에 의한 부반응을 감소시킬 수 있고, 전기 화학적 안정성을 향상

시킬 수 있다. 따라서, 이러한 전하 수송 재료를 포함하는 유기 발광 소자의 내구성이 향상될 수 있다. 뿐만 아니라, 중합 전의 단량체의 반응성도 억제할 수 있어, 합성 및 제조 상의 취급이 용이해질 수 있다.

- [0126] 예를 들어, 상기 화학식 4 중, Z_{41} 은 플루오레닐기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0127] 상기 화학식 1 중, R_{11} , R_{12} , R_{14} 내지 R_{17} , R_{19} 및 R_{20} 은 서로 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기; 중에서 선택될 수 있다.
- [0128] 예를 들어, 상기 화학식 1 중, R_{11} , R_{12} , R_{14} 내지 R_{17} , R_{19} 및 R_{20} 은 서로 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 아릴기 및 헤테로시클릭기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0129] 다른 예로서, 상기 화학식 1 중, R_{11} , R_{12} , R_{14} 내지 R_{17} , R_{19} 및 R_{20} 은 서로 독립적으로, 수소 원자 및 아릴기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0130] 상기 화학식 1 중, i) R_{13} 및 R_{18} 은 서로 독립적으로, 수소 원자, 아릴기, tert-부틸기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 식 $-N(Q_{13})(Q_{14})-$ 의 아미노기 중에서 선택되되, R_{13} 및 R_{18} 중 적어도 하나는 아릴기, tert-부틸기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 식 $-N(Q_{13})(Q_{14})-$ 의 아미노기 중에서 선택되고, Q_{14} 는 R_{12} , R_{14} , R_{17} 또는 R_{19} 와 연결되어 고리를 형성할 수 있고; 또는
- [0131] ii) R_{13} 및 R_{18} 은 서로 독립적으로, 수소 원자, 아릴기, tert-부틸기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 식 $-N(Q_{15})(Q_{16})-$ 의 아미노기 중에서 선택되되, R_{13} 및 R_{18} 중 적어도 하나는 아릴기, tert-부틸기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 식 $-N(Q_{15})(Q_{16})-$ 의 아미노기 중에서 선택되고, R_{15} 및 R_{20} 은 서로 결합하여 R_{11} 내지 R_{20} 을 포함하는 카바졸 고리를 형성할 수 있고;
- [0132] Q_{13} 내지 Q_{16} 는 후술하는 바를 참조한다.
- [0133] R_{13} 및 R_{18} 은 상기 구성 단위 (1)의 트리페닐 아민계 유닛에 전하 내성을 부여하는 역할을 할 수 있다. 따라서, 상기 구성 단위 (1)은 높은 전하 수송 성능 및 높은 전하 내성을 가질 수 있다. 그러므로, 본 발명의 일 실시예에 따른 전하 수송 재료를 포함하는 유기 발광 소자는 장수명, 고효율 및 저구동전압의 특성을 가질 수 있다.
- [0134] 예를 들어, 상기 화학식 1 중, R_{13} 은 수소 원자이고, R_{18} 은 아릴기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0135] 다른 예로서, 상기 화학식 1 중, R_{13} 및 R_{18} 은 서로 독립적으로, 아릴기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0136] 또 다른 예로서, R_{13} 은 수소 원자이고, R_{18} 은 카바졸일기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0137] 또 다른 예로서, R_{13} 은 수소 원자이고, R_{18} 은 플루오레닐기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0138] 또 다른 예로서, R_{13} 은 수소 원자이고, R_{18} 은 $-N(Q_{13})(Q_{14})-$ 의 아미노기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0139] 또 다른 예로서, R_{13} 은 수소 원자이고, R_{18} 은 $-N(Q_{15})(Q_{16})-$ 의 아미노기이고; R_{15} 및 R_{20} 은 서로 결합하여 R_{11} 내지 R_{20} 을 포함하는 카바졸 고리를 형성할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0140] 상기 화학식 2 중, R_{21} 내지 R_{30} 은 서로 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기 및 실릴기 중에서 선택될 수 있다.
- [0141] 예를 들어, 상기 화학식 2 중, R_{21} , R_{22} , R_{24} 내지 R_{27} , R_{29} 및 R_{30} 은 서로 독립적으로, 수소 원자, 알킬기 및 아릴기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0142] 다른 예로서, 상기 화학식 2 중, R_{21} , R_{22} , R_{24} 내지 R_{27} , R_{29} 및 R_{30} 은 서로 독립적으로, 수소 원자 및 페닐기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0143] 예를 들어, 상기 화학식 2 중, R_{23} 및 R_{28} 은 서로 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 아미노기, 알콕시기 및 실릴기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0144] 다른 예로서, 상기 화학식 2 중, R_{23} 및 R_{28} 은 서로 독립적으로, 수소 원자일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0145] 상기 화학식 3 중, R_{31} 및 R_{32} 는 서로 독립적으로, 아릴기; 및
- [0146] 가교기, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 아릴기; 중에서 선택되되, R_{31} 및 R_{32} 중 적어도 하나는, 가교기로 치환된 아릴기; 중에서 선택될 수 있다.
- [0147] 예를 들어, 상기 화학식 3 중, R_{31} 및 R_{32} 는 서로 독립적으로, 페닐기 및 비페닐기; 및
- [0148] 가교기, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 페닐기 및 비페닐기; 중에서 선택되되, R_{31} 및 R_{32} 중 적어도 하나는, 가교기로 치환된 페닐기 및 비페닐기; 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0149] 다른 예로서, 상기 화학식 3 중, R_{31} 는 페닐기 및 비페닐기 중에서 선택되고, R_{32} 는 가교기로 치환된 페닐기 및 비페닐기; 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0150] 또 다른 예로서, 상기 화학식 3 중, R_{31} 및 R_{32} 는 서로 독립적으로, 가교기로 치환된 페닐기 및 비페닐기; 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0151] 상기 화학식 4 중, R_{41} 은 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기; 및
- [0152] 가교기, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 아릴기; 중에서 선택되되, R_{41} 중 적어도 하나는, 가교기로 치환된 아릴기; 중에서 선택될 수 있다.
- [0153] 예를 들어, 상기 화학식 4 중, R_{41} 은 수소 원자 및 가교기로 치환된 페닐기; 중에서 선택되되, R_{41} 중 적어도 하나는, 가교기로 치환된 페닐기; 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0154] 다른 예로서, 상기 화학식 4 중, b_{41} 은 1 및 2 중에서 선택되고;
- [0155] R_{41} 은 가교기로 치환된 페닐기; 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0156] 예를 들어, 상기 화학식 3 및 4 중, R_{31} 및 R_{32} 중 적어도 하나는 하기 화학식 7-1 내지 7-10 중 어느 하나로 표시되는 기일 수 있고, R_{41} 중 적어도 하나는 하기 화학식 7-1 내지 7-7, 7-9 및 7-10 중 어느 하나로 표시되는 기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



[0157]

[0158]

상기 화학식 7-1 내지 7-10 중,

[0159]

R 및 R'은 서로 독립적으로, 수소 원자 및 알킬기 중에서 선택되고;

[0160]

Ar은 아릴기 및 헤테로시클릭기; 및

[0161]

할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 가바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 아릴기 및 헤테로시클릭기; 중에서 선택되고;

[0162]

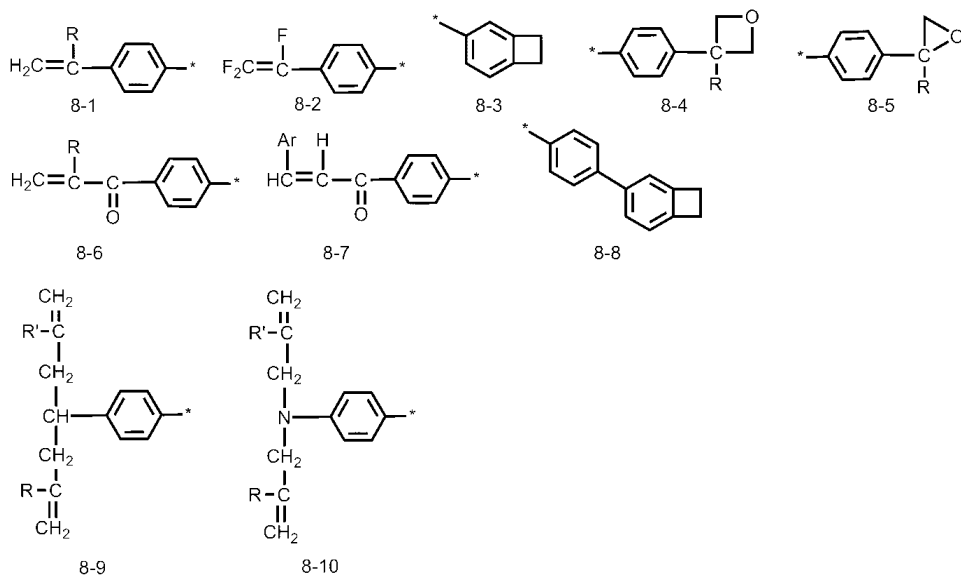
*는 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0163]

예컨대, 상기 화학식 7-1 내지 7-10은 가교기로 치환된 페닐기 또는 비페닐기를 의미한다. 상기 화학식 7-1 중, -C(R)=CH₂가 본 명세서에서 의미하는 "가교기"에 해당된다.

[0164]

다른 예로서, 상기 화학식 3 및 4 중, R₃₁ 및 R₃₂ 중 적어도 하나는 하기 화학식 8-1 내지 8-10 중 어느 하나로 표시되는 기일 수 있고, R₄₁ 중 적어도 하나는 하기 화학식 8-1 내지 8-7, 8-9 및 8-10 중 어느 하나로 표시되는 기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



[0165]

[0166]

상기 화학식 8-1 내지 8-10 중,

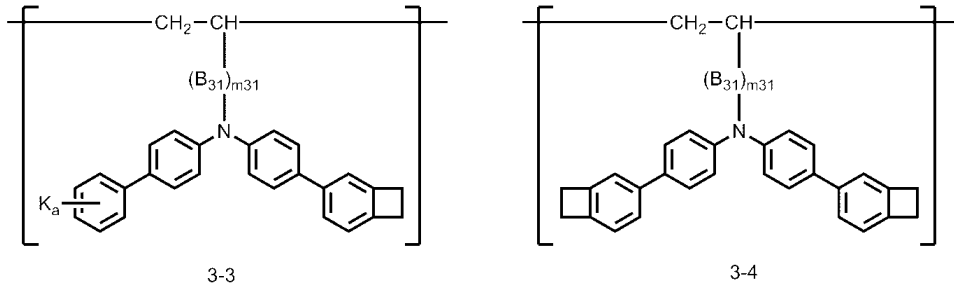
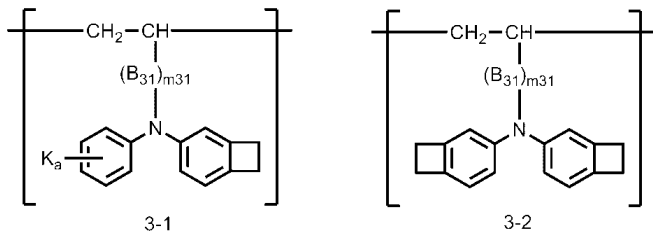
[0167]

R 및 R'은 서로 독립적으로, 수소 원자 및 알킬기 중에서 선택되고;

[0168]

Ar은 아릴기 및 헤테로시클릭기; 및

- [0169] 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 가바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 아릴기 및 헤테로시클릭기; 중에서 선택되고;
- [0170] *는 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.
- [0171] 또 다른 예로서, 상기 화학식 3 및 4 중, R_{31} 및 R_{32} 중 적어도 하나 및 R_{41} 중 적어도 하나는 상기 화학식 8-3으로 표시되는 기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0172] 상기 화학식 3 및 4 중, 가교기가 치환될 때, 가교기가 직접 치환될 수도 있으나, 다른 2가의 연결기(예를 들어, $-O-$, $-C(=O)-$, $-CH_2-$ 및 $-CH_2CH_2-$ 와 같은 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기, 페닐렌기와 같은 아릴렌기)를 통해 치환될 수도 있다.
- [0173] 상기 화학식 4 중, b_{41} 은 R_{41} 의 개수를 의미하며, b_{41} 은 1, 2 및 3 중에서 선택될 수 있다. b_{41} 이 2 이상인 경우, 복수개의 R_{41} 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0174] 예를 들어, 상기 화학식 4 중, b_{41} 은 2일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0175] 상기 화학식 1 및 3 중, Q_{11} , Q_{13} , Q_{15} 및 Q_{16} 은 서로 독립적으로, 아릴기 및 헤테로시클릭기; 및
- [0176] 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 아릴기 및 헤테로시클릭기; 중에서 선택될 수 있다.
- [0177] 예를 들어, 상기 화학식 1 및 3 중, Q_{11} , Q_{13} , Q_{15} 및 Q_{16} 은 서로 독립적으로, 아릴기; 및
- [0178] 아릴기, 카바졸일기, 플루오레닐기 및 헤테로시클릭기 중 적어도 하나로 치환된, 아릴기; 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0179] 다른 예로서, 상기 화학식 1 및 3 중, Q_{11} , Q_{13} , Q_{15} 및 Q_{16} 은 서로 독립적으로, 페닐기 및 비페닐기; 및
- [0180] 아릴기, 카바졸일기, 플루오레닐기 및 헤테로시클릭기 중 적어도 하나로 치환된, 페닐기 및 비페닐기; 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0181] 상기 화학식 1 및 3 중, Q_{12} 및 Q_{14} 는 서로 독립적으로, 아릴렌기 및 2가의 헤테로시클릭기; 및 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중 적어도 하나로 치환된, 아릴렌기 및 2가의 헤테로시클릭기; 중에서 선택될 수 있다.
- [0182] 예를 들어, 상기 화학식 1 및 3 중, Q_{12} 및 Q_{14} 는 서로 독립적으로, 아릴렌기; 및
- [0183] 아릴기, 카바졸일기, 플루오레닐기 및 헤테로시클릭기 중 적어도 하나로 치환된, 아릴렌기; 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0184] 다른 예로서, 상기 화학식 1 및 3 중, Q_{12} 및 Q_{14} 는 서로 독립적으로, 1,2-페닐렌기, 1,3-페닐렌기 및 1,4-페닐렌기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0185] 상기 화학식 1 중, Q_{14} 의 결합 위치 중 1개는 질소 원자와 결합하고, 다른 1개는 R_{12} , R_{14} , R_{17} 또는 R_{19} 와 결합할 수 있다.
- [0186] 상기 화학식 3 중, Q_{12} 의 결합 위치 모두는 이웃한 질소 원자와 결합할 수 있다.
- [0187] 예를 들어, 상기 화학식 3으로 표시되는 구성 단위 (2)는 하기 화학식 3-1 내지 3-4 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



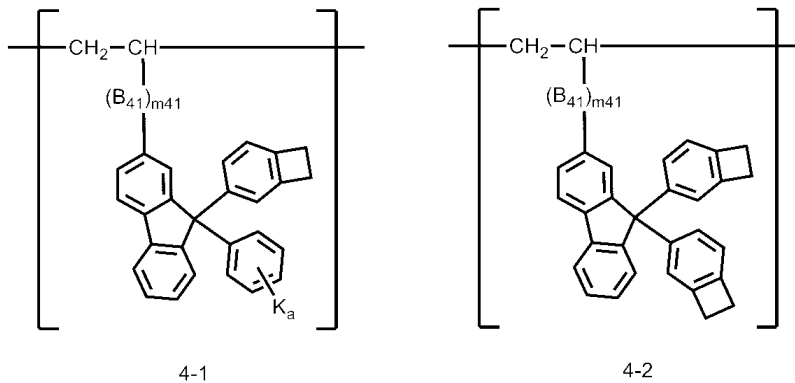
[0188]

[0189] 상기 화학식 3-1 내지 3-4 중,

[0190] B₃₁ 및 m₃₁은 상기 화학식 3 중에서 정의한 바와 같고;

[0191] K_a는 수소 원자, 가교기, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중에서 선택된다.

[0192] 예를 들어, 상기 화학식 4로 표시되는 구성 단위 (2)는 하기 화학식 4-1 및 4-2 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



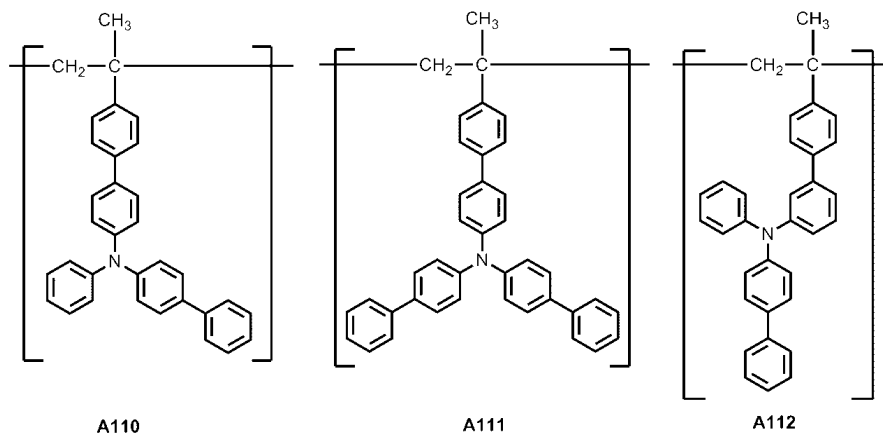
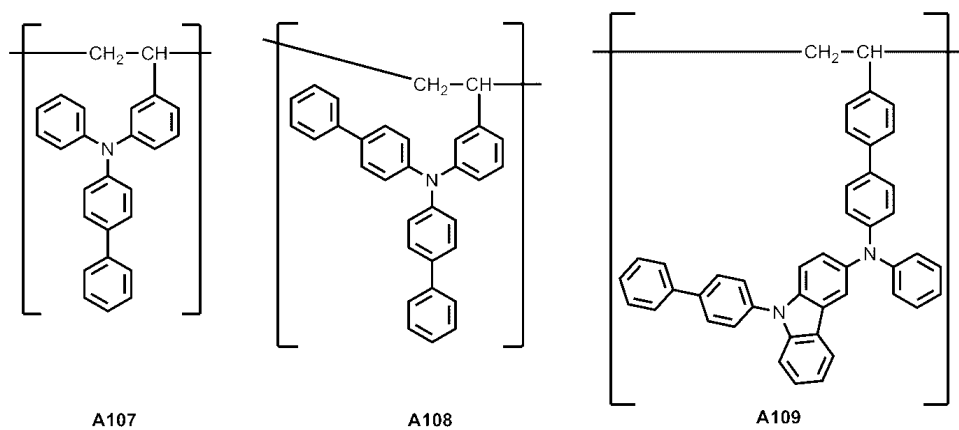
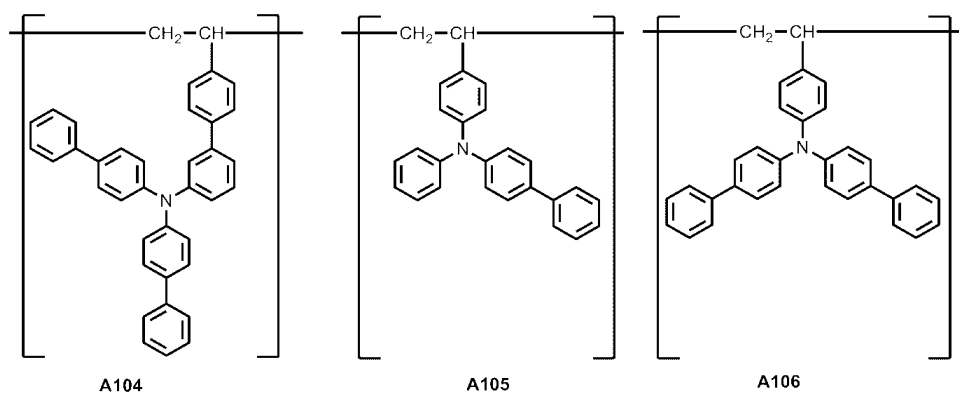
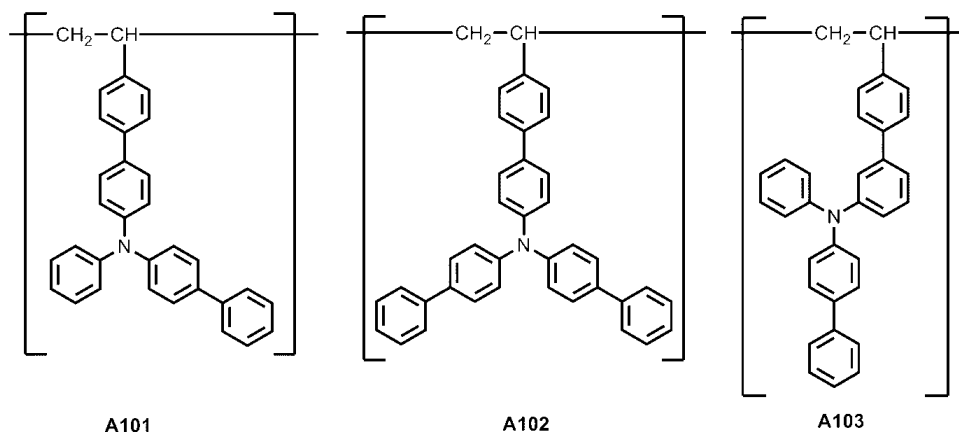
[0193]

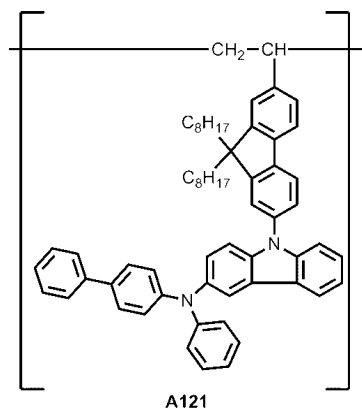
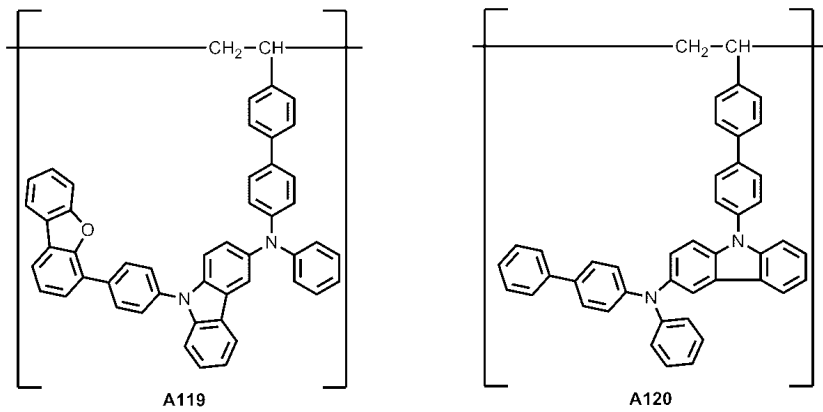
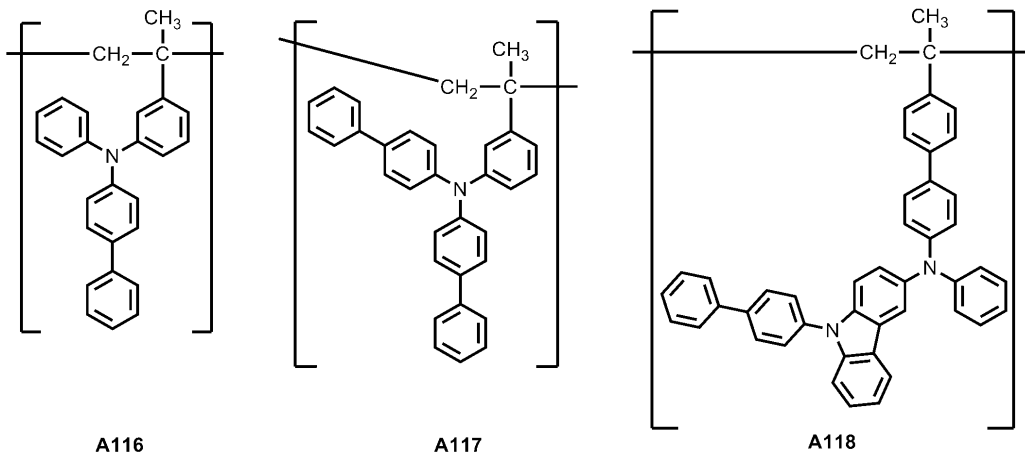
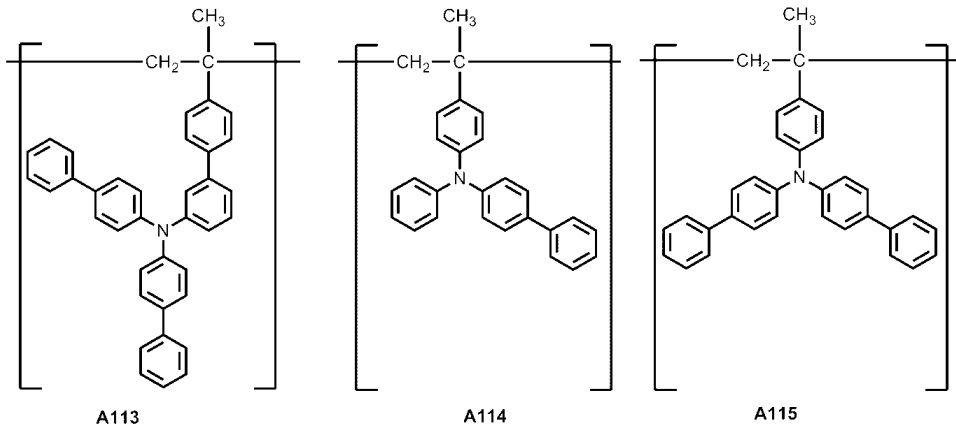
[0194] 상기 4-1 및 4-2 중

[0195] B₄₁ 및 m₄₁은 상기 화학식 4 중에서 정의한 바와 같고;

[0196] K_a는 수소 원자, 가교기, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중에서 선택된다.

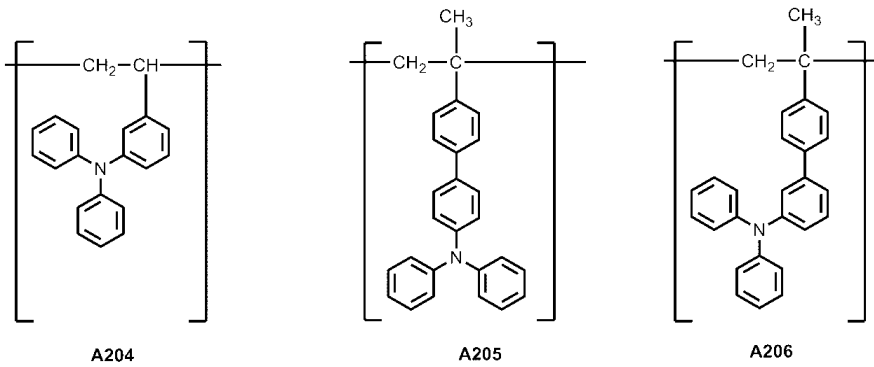
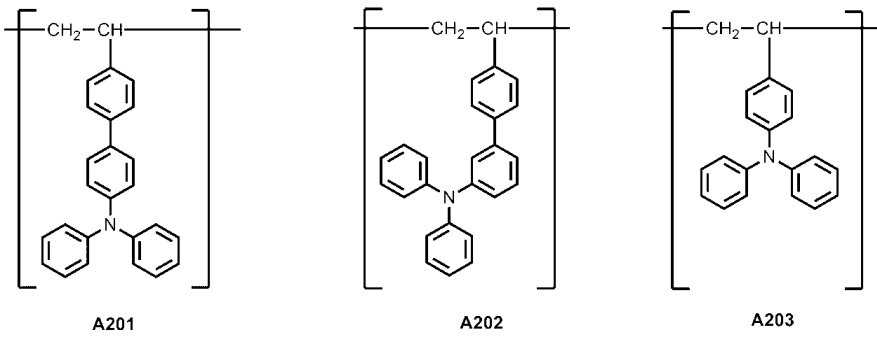
[0197] 예를 들어, 상기 화학식 1로 표시되는 구성 단위 (1)은 하기 구조 A101 내지 A121 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



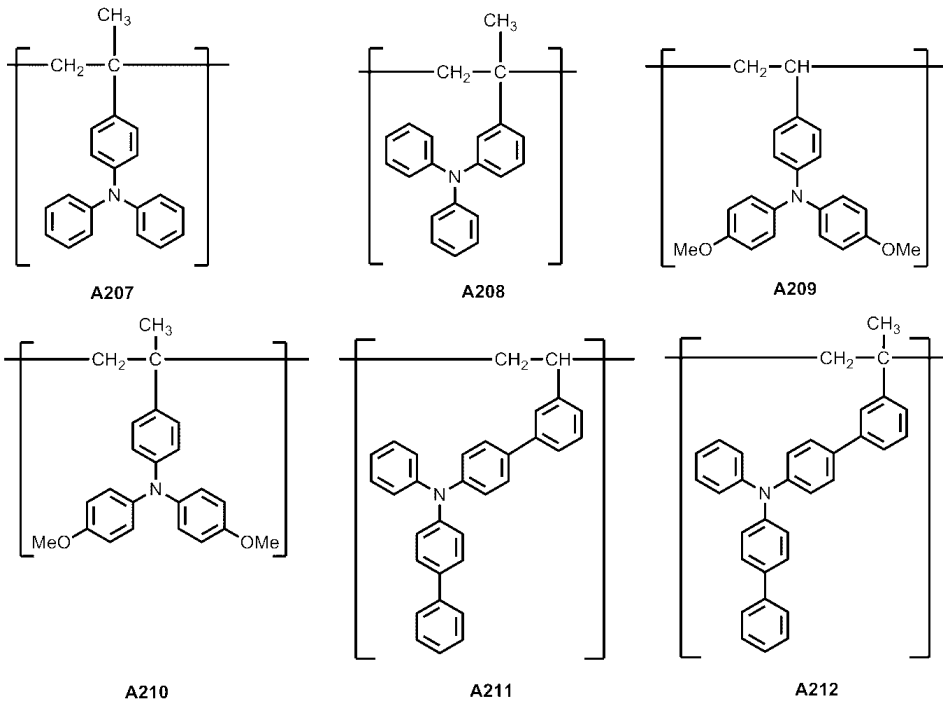


다른 예로서, 상기 화학식 1로 표시되는 구성 단위 (1)은 상기 구조 A101, A108, A109, A119 내지 A121 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0206] 예를 들어, 상기 화학식 2로 표시되는 구성 단위 (1)은 하기 구조 A201 내지 A212 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



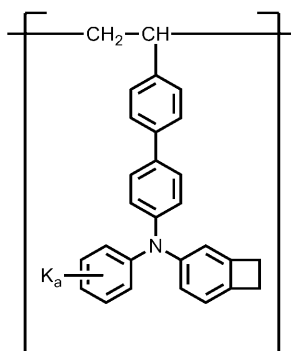
[0207]



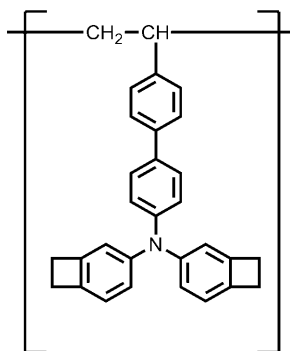
[0208]

[0209] 다른 예로서, 상기 화학식 2로 표시되는 구성 단위 (1)은 상기 구조 A201 및 A202 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

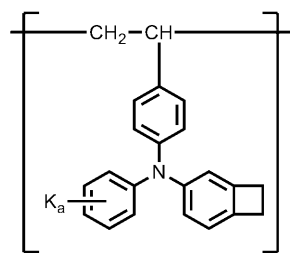
[0210] 예를 들어, 상기 화학식 3 및 4 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위 (2)는 하기 구조 B101 내지 B118 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



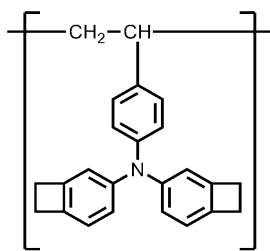
B101



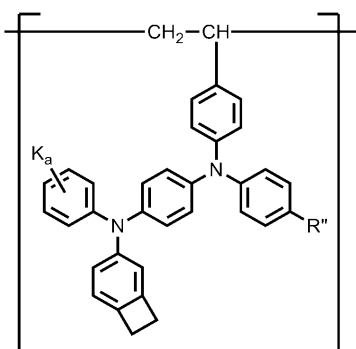
B102



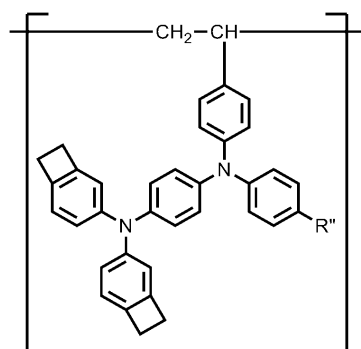
B103



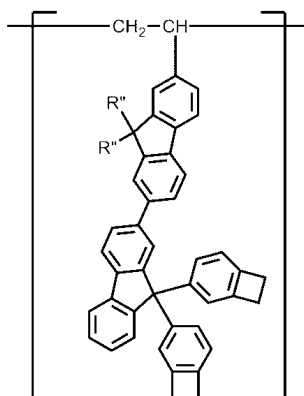
B104



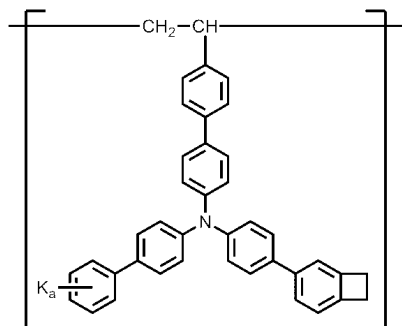
B105



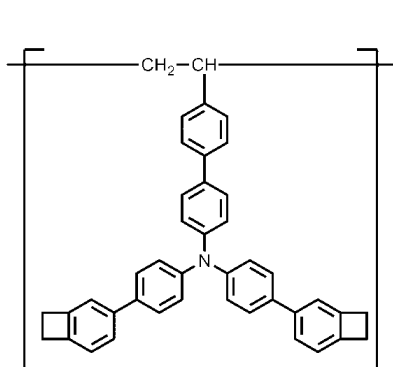
B106



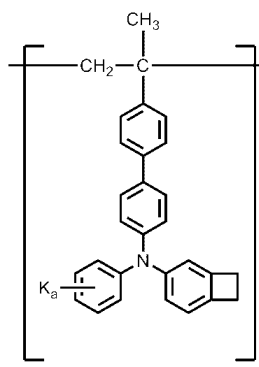
B107



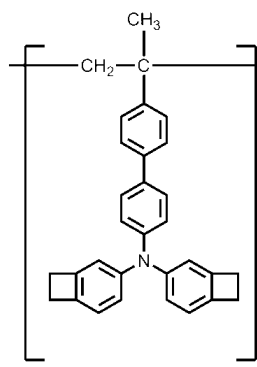
B108



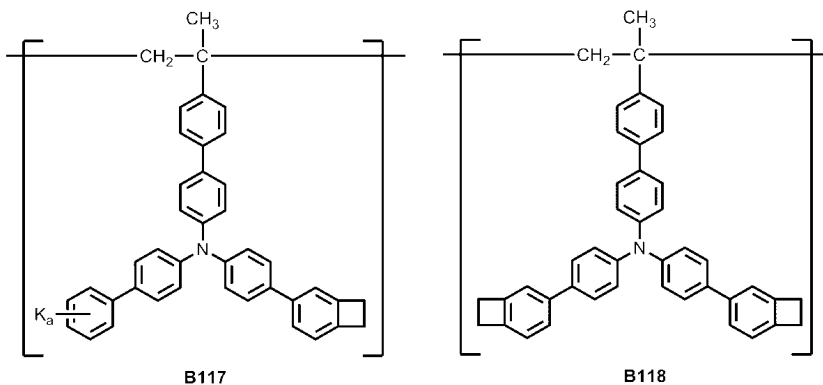
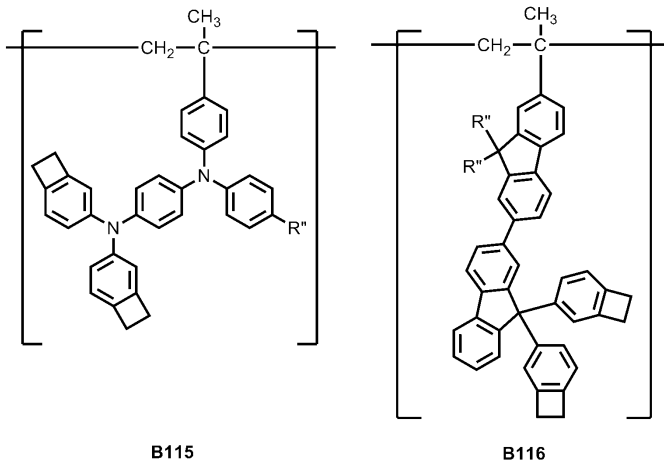
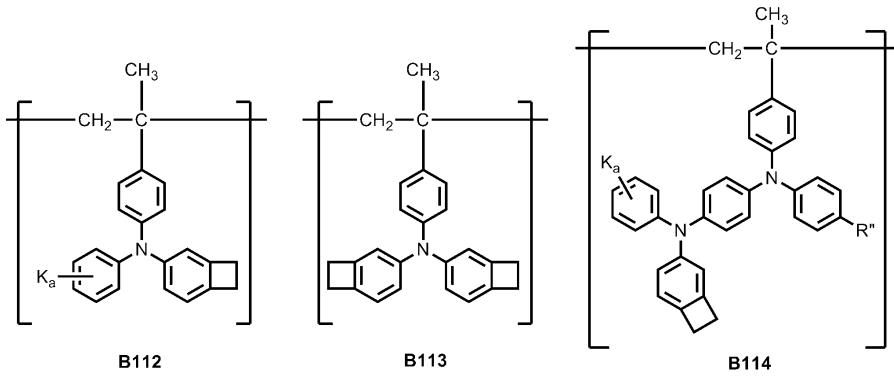
B109



B110



B111



상기 구조 B101 내지 B118 중,

R''은 알킬기이고;

K_a는 수소 원자, 가교기, 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 카바졸일기, 플루오레닐기, 헤테로시클릭기 및 실릴기 중에서 선택된다.

다른 예로서, 상기 화학식 3 및 4 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위 (2)는 상기 구조 B101, B102, B106, B110, B111 및 B115 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 전하 수송 재료의 구조는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 전하 수송 재료는 랜덤 공중합체, 교호 공중합체(alternating copolymer), 주기 공중합체(periodic copolymer) 및 블록 공중합체 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

일 실시예에 있어서, 상기 전하 수송 재료는 상기 화학식 1로 표시되는 구성 단위 (1); 및

상기 화학식 3 및 4 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위 (2);를 포함할 수 있다.

이러한 실시예에 있어서, 상기 구성 단위 (2) 및 상기 구성 단위 (1)은 구조 및 전자 상태가 유사한 트리페닐

아민계 유닛을 가지게 된다. 구성 단위 (1) 및 구성 단위 (2)가 모두 전하 수송 성능이 뛰어나고, 상기 구성 단위들 사이의 에너지 장벽이 매우 작으므로, 구성 단위 (1) 및 구성 단위 (2) 사이의 전하 수송이 용이할 수 있다. 따라서, 이러한 전하 수송 재료는 특히 뛰어난 전하 수송 성능을 얻을 수 있고, 이러한 전하 수송 재료를 포함하는 유기 발광 소자는 구동 전압이 낮아지고 전류 효율이 향상될 수 있다.

[0226] 이러한 실시예에 있어서, 상기 전하 수송 재료는 전하 내성에 뛰어나다. 이 때문에, 특히 상기 전하 수송 재료를 정공 수송 재료로 사용할 경우 전자에 의한 손상을 줄일 수 있고, 따라서 유기 발광 소자의 수명이 향상될 수 있다. 따라서, 상기 전하 수송 재료를 포함하는 유기 발광 소자는 내구성이 뛰어나다.

[0227] 이러한 실시예에 있어서, 상기 구성 단위 (1) 대 상기 구성 단위 (2)는 99:1 내지 80:20의 몰비율로 포함되어 있을 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0228] 이러한 실시예에 있어서, 상기 구성 단위 (1) 대 상기 구성 단위 (2)는 95:5 내지 85:15의 몰비율로 포함되어 있을 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0229] 이러한 실시예에 있어서, 상기 구성 단위 (1) 및 상기 구성 단위 (2)의 함유량의 합은 100%일 수 있다. 이러한 조성을 갖는 전하 수송 재료는 가교시에 용매에 대한 충분한 내성(불용성)을 가질 수 있다. 그러므로, 상기 전하 수송 재료를 포함하는 층 위에 다른 층을 형성하더라도, 상기 전자 수송 재료를 포함한 층은 용매에 전혀 용해되지 않거나, 거의 용해되지 않는다.

[0230] 다른 실시예에 있어서, 상기 전하 수송 재료는 상기 화학식 2로 표시되는 구성 단위 (1); 및

[0231] 상기 화학식 3으로 표시되는 구성 단위 (2);를 포함할 수 있다.

[0232] 이러한 실시예에 있어서, 상기 구성 단위 (2)는 가교기를 포함하지 않는다는 점에서 차이가 있을 뿐, 상기 구성 단위 (1)과 동일한 구조인 것일 수 있다. 이러한 전하 수송 재료는 구성 단위 (1) 및 구성 단위 (2)의 구조 및/또는 전자 상태가 매우 유사한 특정 구조의 트리페닐 아민계 유닛을 포함하게 된다. 구성 단위 (1) 및 구성 단위 (2)가 모두 전하 수송 성능이 뛰어나고, 상기 구성 단위들 사이의 에너지 장벽이 매우 작으므로, 구성 단위 (1) 및 구성 단위 (2) 사이의 전하 수송이 용이할 수 있다. 따라서, 이러한 전하 수송 재료는 특히 뛰어난 전하 수송 성능을 얻을 수 있고, 이러한 전하 수송 재료를 포함하는 유기 발광 소자는 구동 전압이 낮아지고 전류 효율이 향상될 수 있다.

[0233] 이러한 실시예에 있어서, 상기 구성 단위 (1) 대 상기 구성 단위 (2)는 99:1 내지 50:50의 몰비율로 포함되어 있을 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0234] 이러한 실시예에 있어서, 상기 구성 단위 (1) 대 상기 구성 단위 (2)는 95:5 내지 70:30의 몰비율로 포함되어 있을 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

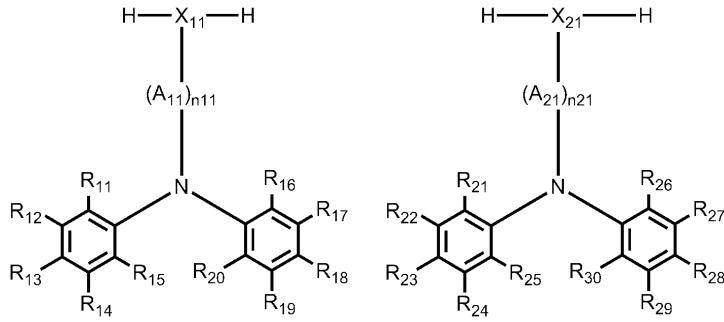
[0235] 이러한 실시예에 있어서, 상기 구성 단위 (1) 및 상기 구성 단위 (2)의 함유량의 합은 100%일 수 있다. 이러한 조성을 갖는 전하 수송 재료는 가교시에 용매에 대한 충분한 내성(불용성)을 가질 수 있다. 그러므로, 상기 전하 수송 재료를 포함하는 층 위에 다른 층을 형성하더라도, 상기 전자 수송 재료를 포함한 층은 용매에 전혀 용해되지 않거나, 거의 용해되지 않는다.

[0236] 상기 전하 수송 재료의 중량 평균 분자량(M_w)는 특별히 제한되는 것은 아니나, 5,000 내지 500,000일 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 전하 수송 재료의 중량 평균 분자량은 10,000 내지 200,000일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 전하 수송 재료를 포함하는 층(예를 들면, 정공 주입층 및/또는 정공 수송층)을 형성하기 위한 도포제의 점도가 적절히 조절될 수 있으며, 균일한 막 두께로 층을 형성할 수 있다. 중량 평균 분자량(M_w)의 측정 방법은 특히 제한되지 않고 공지된 방법과 같이 측정하고, 계산될 수 있다. 본 명세서에서, 중량 평균 분자량(M_w)은 하기 실시예로 측정된 값을 채용한다.

[0237] 상기 화학식 1 및 2 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위 (1); 및

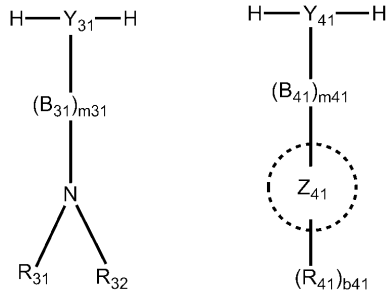
[0238] 상기 화학식 3 및 4 중 어느 하나로 표시되는 구성 단위 (2);를 포함하는 전하 수송 재료는 하기 화학식 1' 및 2' 중 어느 하나로 표시되는 단량체 (1) 및 하기 화학식 3' 및 4' 중 어느 하나로 표시되는 단량체 (2)를 이용한 호성 중합 반응에 의해 제조할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0239] <화학식 1'> <화학식 2'>



<화학식 3'>

<화학식 4'>



상기 화학식 1', 2', 3' 및 4' 중,

X₁₁, X₂₁, Y₃₁, Y₄₁, A₁₁, A₂₁, B₃₁, B₄₁, n₁₁, n₂₁, m₃₁, m₄₁, Z₄₁, R₁₁ 내지 R₂₀, R₂₁ 내지 R₃₂, R₄₁ 및 b₄₁에 대한 설명은 상기 화학식 1 내지 4 중에서 설명한 바와 같다.

상기 전하 수송 재료에 사용된 단량체는 공지의 합성 방법을 사용하여 합성할 수 있으며, 상기 단량체의 구조도 NMR 및 LC-MS 등을 사용하여 확인할 수 있다.

상기 전하 수송 재료의 중합 방법은 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 라디칼성 중합 반응, 음이온 중합, 양이온성 중합 반응 등의 공지의 중합 방법을 사용할 수 있다. 다른 예로서, 라디칼성 중합 반응일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 전하 수송 재료의 중합에 사용되는 용매는, 예를 들어, 톨루엔, 크실렌, 디에틸 에테르, 클로로포름, 아세트산 에틸 염화 메틸렌, 테트라히드로퓨란, 아세톤, 아세토니트릴, N, N-디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 아니솔, 헥사메틸인산트리아미드 등 중에서 선택될 수 있다. 다른 예로서, 상기 용매는 톨루엔 및 테트라히드로퓨란 중에서 선택될 수 있다. 용매는 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 함께 사용할 수도 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 전하 수송 재료의 중합에 이용되는 단량체는 상기 용매에 대해 높은 가용성을 갖는다.

용매 중의 단량체 농도(복수의 단량체를 사용하는 경우에는 전체 단량체)는 반응 용액 전체에 대하여, 5 내지 90 중량%일 수 있다. 구체적으로, 용매 중의 단량체 농도는 10 내지 80 중량%일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

중합 온도는 분자량 제어 관점에서 40 내지 100℃일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

중합 반응은 30분 내지 24시간 동안 진행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

단량체를 첨가한 용매는 중합 개시제의 첨가 전에 탈기 처리될 수 있다. 예를 들어, 상기 탈기 처리는 동결 탈기(freeze deaeration), 질소 가스 등의 불활성 가스를 사용한 탈기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

중합 개시제는 공지의 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어 벤조 페논, 과산화 벤조일, 과산화 아세틸, 과산화라우로일 및 아조비스이소부티로니트릴 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 중합 개시제의 첨가량은 전하 수송 재료의 제조에 사용되는 전체 단량체 1몰을 기준으로, 예를 들어 0.0001 내지 1몰이 되는 양일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

전술한 전하 수송 재료의 주쇄 말단은 사용되는 재료의 종류에 따라 적절하게 정의될 수 있고, 예를 들어 수소 원자일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0254] 전술한 전하 수송 재료의 합성 방법은, 후술하는 합성예를 참조하여, 당업자가 용이하게 인식할 수 있다.
- [0255] **유기 발광 소자**
- [0256] 상기 전하 수송 재료는 유기 발광 소자에 사용될 수 있다. 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 상기 제2전극 사이에 개재된 유기막을 포함하고; 상기 유기막은 상기 전하 수송 재료를 포함 유기 발광 소자가 제공될 수 있다. 유기 발광 소자의 장수명화 및 고효율화의 관점에서, 상기 전하 수송 재료는 정공 주입층 및/또는 정공 수송층에 포함될 수 있다.
- [0257] 상기 전하 수송 재료는 습식 공정으로 제조되는 유기 발광 소자에 더욱 적절할 수 있다.
- [0258] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자(100)의 단면을 나타낸 도면이다.
- [0259] 도 1은 유기 발광 소자(100)가 제1전극(120)/정공 주입층(130)/정공 수송층(140)/발광층(150)/전자 수송층(160)/전자 주입층(170)/제2전극(180)을 포함하는 것으로 표시되어 있으나, 이러한 구조에 한정되는 것은 아니다. 유기 발광 소자는 제1전극/정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 가진 단일 막/발광층/전자 수송층/ 제2전극 또는 제1전극/정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 가진 단일 막/발광층/전자 수송층/전자 주입층/제2전극 같은 구조일 수도 있다.
- [0260] 유기 발광 소자는 전면 발광형 또는 후면 발광형일 수 있다.
- [0261] 이하에서 도 1을 참조하여, 본 발명의 일 실시예에 관한 유기 발광 소자에 대해 설명한다.
- [0262] 유기 발광 소자(100)는 기판(110), 기판(110) 상에 배치된 제1전극(120), 제1전극(120) 상에 배치된 정공 주입층(130), 정공 주입층(130) 상에 배치된 정공 수송층(140), 정공 수송층(140) 상에 배치된 발광층(150), 발광층(150) 상에 배치된 전자 수송층(160), 전자 수송층(160) 상에 배치된 전자 주입층(170) 및 전자 주입층(170) 상에 배치된 제2전극(180)를 포함한다.
- [0263] 기판(110)은 통상적인 유기 발광 소자로 사용되는 기판을 사용할 수 있다. 예를 들어, 기판(110)은 유리(glass)기판, 반도체 기판 또는 투명한 플라스틱(plastic) 기판일 수 있다.
- [0264] 제1전극(120)은 예를 들면, 애노드이고, 증착법 또는 스퍼터링(sputtering) 법 등을 사용하여 기판(110) 상에 형성될 수 있다. 구체적으로는, 제1전극(120)은 일 함수가 큰 금속, 합금, 도전성 화합물 등에 의해서 투과형 전극으로서 형성될 수 있다. 제1전극(120)은 예를 들면, 투명하고, 도전성 이 뛰어난 산화 인듐스즈(ITO), 산화 인듐 아연(IZO), 산화 주석(SnO₂), 산화 아연(ZnO) 등에서 형성될 수 있다. 또한, 제1전극(120)은 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al) 등을 사용하여 반사형 전극으로서 형성될 수 있다.
- [0265] 정공 주입층(130)은 제1전극(120)으로부터의 정공의 주입을 용이하게 하는 기능을 갖춘 층이며, 진공 증착법, 스핀 코팅(spin coating) 법, 잉크젯(ink jet) 법 등을 사용하여 제1전극(120) 상에 형성될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 전하 수송 재료는 유기 용매 용해성이 뛰어나기 때문에 스핀 코팅 방식, 캐스트 법, 인쇄 법 또는 LB법 등의 습식 공정에 의한 정공 주입층의 형성에 사용될 수 있다. 또한 상기 방법에 의한 경우에는 정공 주입층 형성용 재료를 용해할 수 있지만 하면, 용매의 종류는 특별히 제한되지 않는다.
- [0266] 또한 정공 주입층(130)은 구체적으로는 약 10 nm 내지 약 500 nm, 더욱 구체적으로는, 약 10 nm 내지 약 100 nm의 두께(건조 두께)에서 형성될 수 있다.
- [0267] 정공 주입층(130)은, 전술한 전하 수송 재료 외에, 공지의 재료를 사용하여 형성할 수 있는데, 예를 들어, N,N'-디페닐-N,N'-비스-[4-(페닐-m-톨일-아미노)-페닐]-비페닐르4,4'-디아민(DNTPD), 구리 프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물, 4,4',4"-트리스(3-메틸 페닐 페닐 아미노) 트리페닐 아민(m-MTDATA), N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(NPB), 4,4',4"-트리스{N,N'-디페닐 아미노}트리페닐 아민(TDATA), 4,4',4"-트리스(N,N-2-나프틸페닐아미노) 트리페닐 아민(2-TNATA), PANI/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠설폰산), PEDOT/PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설폰네이트)), PANI/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid:폴리아닐린/캄페르설폰산), PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린/폴리(4-스티렌설폰네이트)) 등을 사용하여 형성할 수 있다.
- [0268] 상기 전하 수송 재료를 습식 공정에 사용한 경우, 도포제 전체에 대하여, 상기 전하 수송 재료는 0.1 내지 20

중량%일 수 있고, 구체적으로는 0.1 내지 10 중량%일 수 있다.

- [0269] 상기 전하 수송재료가 정공 주입층에 사용되는 경우, 층 전체에 대한 함유량은 50 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있고, 구체적으로는 80 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있다.
- [0270] 정공 수송층(140)은 정공을 수송하는 기능을 가지는 정공 수송 재료를 포함하는 층이고, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 잉크젯법 등을 사용하여 정공 주입층(130) 상에 형성될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 전하 수송 재료는 유기 용매 용해성이 뛰어나기 때문에 스핀 코팅 방식, 캐스트 법, 인쇄 법 또는 LB법 등의 습식 공정에 의한 정공 수송층의 형성에 사용될 수 있다. 또한 상기 방법에 의한 경우에는 정공 수송층 형성용 재료를 용해할 수 있지만 하면, 용매의 종류는 특별히 제한되지 않는다.
- [0271] 또한, 정공 수송층(140)은 구체적으로는, 약 5 nm 내지 약 500 nm, 더욱 구체적으로는 약 10 nm 내지 약 100 nm의 두께(건조 두께)에서 형성될 수 있다. 정공 수송층(140)은, 전술한 전하 수송 재료 외에, 공지의 재료를 사용하여 형성할 수 있는데, 예를 들어, N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸 유도체, TPD(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1-biphenyl]-4,4'-diamine, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민), TCTA(4,4',4''-tris(N-carbazolyl)triphenylamine, 4,4',4''-트리스(N-카바졸일)트리페닐아민), NPB(N,N'-bis(naphthalen-2-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine, N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘) 등을 사용하여 형성할 수 있다.
- [0272] 상기 전하 수송 재료가 정공 주입층에 사용되는 경우, 층 전체에 대한 함유량은 50 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있고, 구체적으로는 80 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있다.
- [0273] 발광층(150)은 인광, 형광 등의 빛을 발광하는 층이고, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 잉크젯법 등을 사용하여 정공 수송층(140) 상에 형성될 수 있다. 또한, 발광층(150)은 호스트 재료 및 도펀트(dopant) 재료를 포함하거나, 전술한 전하 수송 재료를 포함할 수도 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 전하 수송 재료는 유기 용매 용해성이 뛰어나기 때문에 스핀 코팅 방식, 캐스트 법, 인쇄 법 또는 LB법 등의 습식 공정에 의한 발광층의 형성에 사용될 수 있다. 또한 상기 방법에 의한 경우에는 발광층 형성용 재료를 용해할 수 있지만 하면, 용매의 종류는 특별히 제한되지 않는다.
- [0274] 발광층(150)은 구체적으로는 약 10 nm 내지 약 100 nm, 더욱 구체적으로는, 약 20 nm 내지 약 60 nm의 두께(건조 두께)로 형성될 수 있다.
- [0275] 또한, 발광층(150)은 다른 호스트 재료를 포함할 수 있는데, 예를 들면, 1,3-비스(카바졸)벤젠(mCP), Alq₃(트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄), CBP(4,4'-N,N'-dicabazole-biphenyl, 4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), PVK(poly(n-vinylcabazole), 폴리(n-비닐카바졸)), ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene, 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센), TCTA, TPBI(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene, 1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠), TBADN(3-tert-butyl-9,10-di(naphth-2-yl) anthracene, 3-tert-부틸-9,10-디(나프트-2-일)안트라센), DSA(distyrylarylene, 디스티릴아릴렌), dmCBP(4,4'-bis(9-carbazol)-2,2'-dimethylbiphenyl, 4,4'-비스(9-카바졸)-2,2'-디메틸비페닐), 2,4,6-트리스(디페닐아미노)-1,3,5-트리아진 등을 사용할 수 있다.
- [0276] 발광층(150)은 특정한 색상의 빛을 발하는 발광층으로서 형성될 수 있다. 예를 들어, 발광층(150)은 적색 발광층, 녹색 발광층, 및 청색 발광층으로서 형성될 수 있다.
- [0277] 발광층(150)이 청색 발광층인 경우, 청색 도펀트로서는 공지의 재료가 사용 가능한데, 예를 들면, 페릴렌(perilene) 및 그 유도체, 비스[2-(4,6-디플루오로 페닐) 피리디네이트]피콜리네이트이리듐(III)(FIrpic)등의 이리듐(Ir) 착체 등을 사용할 수 있다.
- [0278] 또한, 발광층(150)이 적색 발광층인 경우, 적색 도펀트로서는 공지의 재료가 사용 가능한데, 예를 들면, 루브렌(rubrene) 및 그 유도체, DCM(4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-[p-(dimethylamino)styryl]-4H-pyran, 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-[p-(디메틸아미노)스티릴]-4H-피란) 및 그 유도체, Ir(piq)₂(acac)(Bis(1-phenylisoquinoline)(acetylacetonate)iridium(III)) 등의 이리듐 착체, 오스뮴(Os) 착체, 백금 착체 등을 사용할 수 있다.
- [0279] 발광층(150)이 녹색 발광층인 경우, 녹색 도펀트로서는 공지의 재료가 사용 가능한데, 예를 들면, 쿠마린(coumarin) 및 그 유도체, 트리스(2-페닐 피리딘) 이리듐(III)(Ir(ppy)₃), 트리스(2-(3-p-자일릴)페닐)피리딘 이리듐(III)(TEG), 트리스(아세틸아세토나토)이리듐(III)(Ir(acac)₃) 등의 이리듐 착체 등을 사용할 수 있다.

- [0280] 상기 전하 수송 재료가 발광층에 사용되는 경우, 층 전체에 대한 함유량은 10 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있고, 구체적으로는 50 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있다.
- [0281] 전자 수송층(160)은 전자를 수송하는 기능을 가지는 전자 수송 재료를 포함하는 층이고, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 잉크젯법 등을 사용하여 발광층(150) 상에 형성될 수 있다.
- [0282] 전자 수송층(160)은 구체적으로는 약 10 nm 내지 약 100 nm, 더욱 구체적으로는, 약 15 nm 내지 약 70 nm의 두께에서 형성될 수 있다.
- [0283] 전자 수송층(160)은 공지의 전자 수송 재료를 사용하여 형성할 수 있는데, 예를 들면, 리튬퀴놀레이트(LiQ) 등의 Li 착체, 트리스(8-퀴놀리나토) 알루미늄(AlQ_3) 등의 퀴놀린(quinoline) 유도체, 1,2,4-트리아졸 유도체(TAZ), 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토)-(p-페닐페놀라트)-알루미늄($BAIq$), 베릴륨 비스(벤조퀴놀린 10-오라트)($BeBq_2$) 등을 사용하여 형성할 수 있다. 이들 전자 수송 층 형성용 재료는, 시판품을 사용해도 좋고 합성품을 사용해도 좋다. 시판품의 예로는 KLET-01, KLET-02, KLET-03, KLET-10, KLET-M1(이상, Chemipro Kasei로부터 입수 가능) 등이 있을 수 있다. 이들 전자 수송층 형성용 재료는 단독으로 사용되거나 2종 이상이 혼합되어 사용될 수도 있다.
- [0284] 상기 전하 수송 재료가 전자 수송층에 사용되는 경우, 층 전체에 대한 함유량은 50 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있고, 구체적으로는 90 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있다.
- [0285] 전자 주입층(170)은 제2전극(180)으로부터의 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 갖춘 층이며, 진공 증착법 등을 사용하여 전자 수송층(160) 상에 형성될 수 있다.
- [0286] 전자 주입층(170)은 구체적으로는 약 0.1 nm 내지 약 10 nm, 더욱 구체적으로는, 약 0.3 nm 내지 약 9 nm의 두께에서 형성될 수 있다.
- [0287] 전자 주입층(170)은 공지의 전자 주입 재료를 사용하여 형성할 수 있는데, 예를 들면, 불화 리튬(LiF), 염화 나트륨(NaCl), 불화 세슘(CsF), 산화 리튬(Li_2O), 산화 바륨(BaO) 등을 사용하여 형성할 수 있다.
- [0288] 상기 전하 수송 재료가 전자 주입층에 사용되는 경우, 층 전체에 대한 함유량은 50 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있고, 구체적으로는 90 내지 100중량%(건조 중량)일 수 있다.
- [0289] 제2전극(180)은 예를 들면, 캐소드이며, 증착법 또는 스퍼터링법 등을 사용하여 전자 주입층(170) 상에 형성될 수 있다. 구체적으로는, 제2전극(180)은 일 함수가 작은 금속, 합금, 도전성 화합물 등으로 반사형 전극으로서 형성될 수 있다. 제2전극(180)은 예를 들면, 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등에서 형성될 수 있다. 또한, 제2전극(180)은 산화 인듐 주석(ITO), 산화 인듐 아연(IZO) 등을 사용하여 투과형 전극으로서 형성될 수 있다.
- [0290] 이상에서, 본 발명의 일 실시 형태와 관련되는 유기 발광소자(100)의 구조의 일 예를 설명하였으나, 본 발명의 일 실시 형태와 관련된 유기 발광소자(100)의 구조는 상기 예시로 한정되지 않는다. 본 발명의 일 실시 형태와 관련되는 유기 발광소자(100)은 공지의 다른 여러가지 유기 발광소자의 구조를 사용하여 형성될 수 있다. 예를 들면, 유기 발광소자(100)은 정공 주입층(130), 정공 수송층(140), 전자 수송층(160), 및 전자 주입층(170) 중 1층 이상을 갖지 않을 수 있다. 또한, 유기 발광소자(100)의 각층은 단층으로 형성될 수도 있고, 복수층으로 형성될 수도 있다.
- [0291] 유기 발광 소자(100)는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자 수송층(160)에 확산하는 현상을 방지하기 위하여 정공 수송층(140)과 발광층(150)의 사이에 정공 저지층을 포함할 수 있다. 정공 저지층은 예를 들면, 옥사디아졸(oxadiazole) 유도체, 트리아졸(triazole) 유도체, 또는 페난트롤린(phenanthroline) 유도체 등에 의하여 형성할 수 있다.
- [0292] 이하, 합성에 및 실시예를 들어, 본 발명의 일 실시예를 따르는 전하 수송 재료 및 유기 발광 소자에 대하여 보다 구체적으로 설명하나, 본 발명이 하기의 합성에 및 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0293] [실시예]

[0294] 하기 합성예에서 후술하는 방법에 따른 분석을 하였다.

[0295] (1) 수평균 분자량, 중량평균 분자량 및 분산도의 측정

[0296] 수평균 분자량(Mn), 중량평균 분자량(Mw) 및 분산도(Mw/Mn)는 폴리스티렌을 표준 시료로 사용하는 GPC(겔투과크로마토그래피)로 하기 조건 하에서 측정하였다.

[0297] 분석 장비: 시마즈 제작소 제품, 상품명: LC-20AD

[0298] 컬럼: 폴리머 랩스사제, PLgel MIXED-B

[0299] 컬럼 온도: 40℃

[0300] 유량: 1.0mL/분

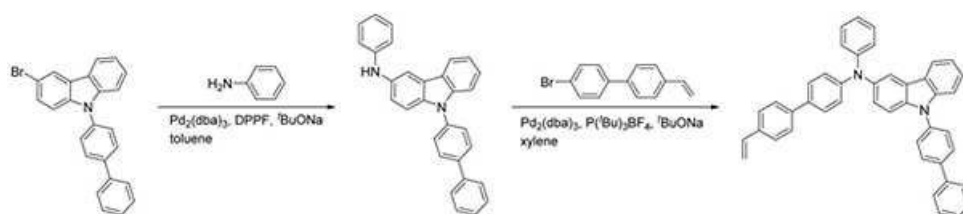
[0301] 주입량: 20 μ L

[0302] 용매: 테트라히드로퓨란(THF)(농도: 약 0.05 중량%)

[0303] 검출기: UV-VIS 검출기(시마즈 제작소 제품, 상품명: SPD-10AV)

[0304] 표준 시료: 폴리스티렌

[0305] **합성예 1-1: 단량체 A109의 합성**

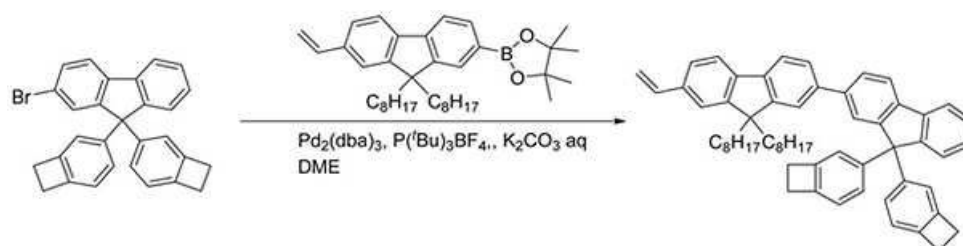


[0306]

[0307] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 9-(4-비페닐)3-브로모카바졸(10.0g), 아닐린(2.46g), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0.690g), 1,1'-비스(디페닐 포스피노)페로센(1.66g), 나트륨 tert-부톡사이드(4.82g) 및 톨루엔(100mL)을 첨가하고, 110℃에서 3시간 가열하였다. 실온(25℃)까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 9-(4-비페닐)-N-페닐-9H-카바졸-3-아민(5.84g)을 얻었다.

[0308] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 9-(4-비페닐)-N-페닐-9H-카바졸-3-아민(5.80g), 4-브로모-4'-비닐 비페닐(3.61g), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0.648g), 트리-tert-부틸포스포늄테트라플루오로보레이트(0.430g), 나트륨 tert-부톡사이드(2.96g) 및 크실렌(80mL)을 첨가하고, 140℃에서 3시간 가열하였다. 실온(25℃)까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여 단량체 A109(0.855g)를 얻었다.

[0309] **합성예 1-2: 단량체 B107의 합성**

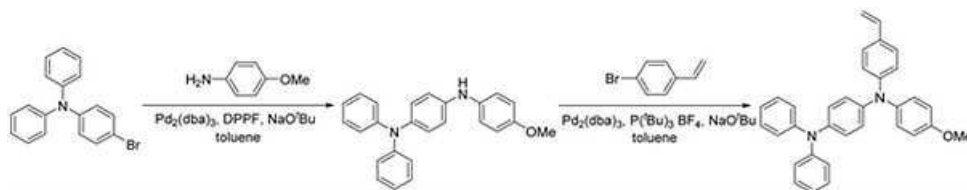


[0310]

[0311] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 9-(비시클로[4.2.0]옥타-1(6),2,4-트리엔-3-일)-9-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)-2-브로모-9H-플루오렌(1.00g), 2-(9,9-디옥틸-7비닐-9H-플루오렌-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(1.21g), 트리-tert-부틸포스포늄테트라플루오로보레이트 (0.129g), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0.10g), 탄산 칼륨(0.63g), 1,2-디메톡시에탄(DME)(9mL)물(4mL)을 가해 85℃에서 5시간 가열했

다. 실온(25℃)까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압 증류하고, 컬럼크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여 단량체 B107 (1.20g)을 얻었다.

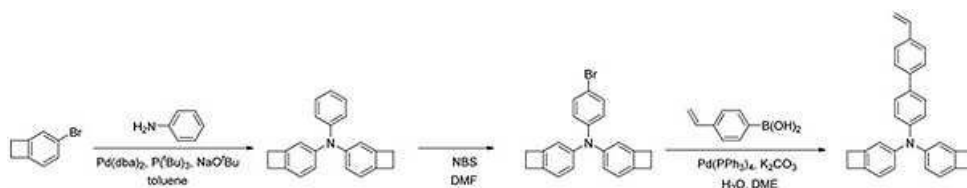
[0312] 합성예 1-3: 비교단량체 C1의 합성



4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 N-4-브로모페닐-N,N-비스페닐아민(5.01g), 4-메톡시 아닐린(2.16g), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0.572g), 1,1'-비스(디페닐 포스피노)페로센(1.384g), 나트륨 tert-부톡사이드(2.97g) 및 톨루엔(78mL)을 첨가하고, 110℃에서 6시간 가열하였다. 실온(25℃)까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 N-(4-메톡시페닐)-N', N'-디페닐-벤젠-1,4-디아민(4.57g)을 얻었다.

4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 N-(4-메톡시페닐)-N', N'-디페닐-벤젠-1,4-디아민(1.11g), 4-브로모스티렌(0.663g), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0.138g), 테트라부틸포스핀 페로센(0.176g), 나트륨 tert-부톡사이드(0.588g) 및 톨루엔(15mL)을 첨가하고 110℃에서 6시간 가열했다. 실온(25℃)까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 단량체 C1(0.604g)을 얻었다.

[0316] 합성예 1-4: 단량체 B102의 합성

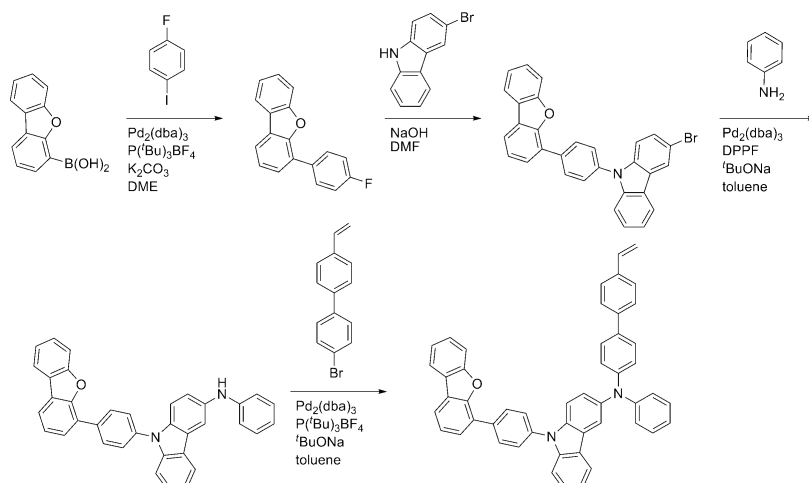


4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 아닐린(2.79g), 3-브로모-비시클로[4.2.0]옥타-1(6),2,4-트리엔(11.5g), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0.549g), 트리-tert-부틸포스포늄테트라플루오로보레이트(0.696g), 나트륨 tert-부톡사이드(8.55g) 및 톨루엔(150mL)을 넣고 110℃에서 2시간 가열했다. 실온(25℃)까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 N-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)-N-페닐-비시클로[4.2.0]옥타-1(6), 2,4-트리엔-3-아민(9.16g)을 얻었다.

4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 N-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)-N-페닐-비시클로[4.2.0]옥타-1(6), 2,4-트리엔-3-아민(6.12g) 및 디메틸포름아미드(DMF)(41.2mL)을 첨가한 다음 얼음 물로 냉각하였다. DMF(20.6mL)에 용해된 N-브로모석신이미드(3.67g)을 적하하고 2시간 교반하였다. 톨루엔(150mL)을 첨가하고, 물로 세척하고 황산 마그네슘으로 건조하였다. 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 N-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)-N-(4-브로모페닐)비시클로[4.2.0]옥타-1(6), 2,4-트리엔-3-아민(7.08g)을 얻었다.

4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 N-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)-N-(4-브로모페닐)비시클로[4.2.0]옥타-1(6), 2,4-트리엔-3-아민 (6.45 g), 4-비닐페닐 보론산(3.03g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0.40g), 탄산 칼륨(7.73g), 1,2-디메톡시에탄(DME)(68mL) 및 물(17mL)을 첨가하고 85℃에서 5시간 가열하였다. 실온(25℃)까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압 증류하고, 컬럼크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여 단량체 B102(3.67g)을 얻었다.

[0321] **합성예 1-5: 단량체 A119의 합성**



[0322]

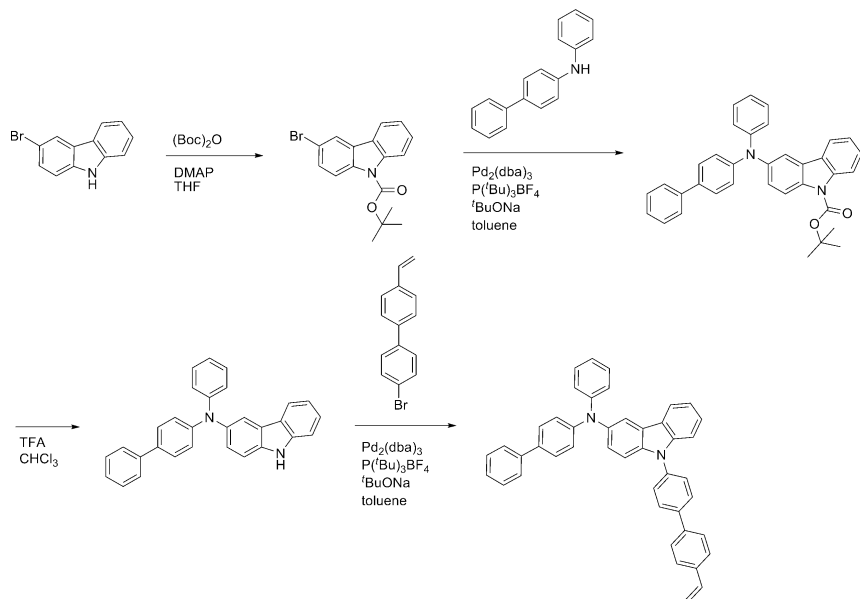
[0323] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 디벤조퓨란-4-보론산 (5.00 g), 1- 플루오로-4-요오도 벤젠 (6.28 g), 트리-tert-부틸포스포늄테트라플루오로보레이트(0.82 g), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (0.65 g), 탄산 칼륨 (6.52 g), 1,2- 디메톡시 에탄 (DME) (94 mL) 및 물 (24 mL)을 넣고 85 ℃에서 5 시간 가열하였다. 실온 (25 ℃)까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여 4-(4- 플루오로페닐)디벤조퓨란 (6.08 g)를 얻었다.

[0324] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 4-(4-플루오로페닐)디벤조퓨란 (5.24 g), 3- 브로모-9H-카바졸 (4.90 g), 수산화 나트륨 (1.00 g), N, N-디메틸포름아미드 (86 mL)를 더해 140 ℃에서 50 시간 가열하였다. 실온 (25 ℃)까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 3-브로모-9-(4-(디벤조퓨란-4-일)페닐)-9H-카바졸 (6.10 g)를 얻었다.

[0325] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 3-브로모-9-(4-(디벤조퓨란-4-일)페닐)-9H-카바졸 (6.10 g) 아nil린 (1.40 g), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (0.57 g), 1,1'-비스(디페닐포스포노)페로센 (1.39 g), 나트륨 tert-부톡사이드 (2.40 g) 및 톨루엔 (63 mL)을 넣고 110 ℃에서 3 시간 가열 하였다. 실온 (25 ℃)까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 9-(4(디 벤조퓨란-4-일)페닐)-N-페닐-9H-카바졸-3-아민 (3.27 g)을 얻었다.

[0326] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 9-(4(디 벤조퓨란-4-일)페닐)-N-페닐-9H-카바졸-3-아민 (3.25 g), 4-브로모-4'-비닐비페닐 (1.85 g), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (0.30 g), 트리-tert-부틸포스포늄테트라플루오로보레이트 (0.19 g), 나트륨 tert-부톡사이드 (1.25 g) 및 톨루엔 (33 mL)을 넣고 120 ℃에서 3 시간 가열 하였다. 실온 (25 ℃)까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여 단량체 A119(2.21 g)를 얻었다.

[0327] **합성예 1-6: 단량체 A120의 합성**



[0328]

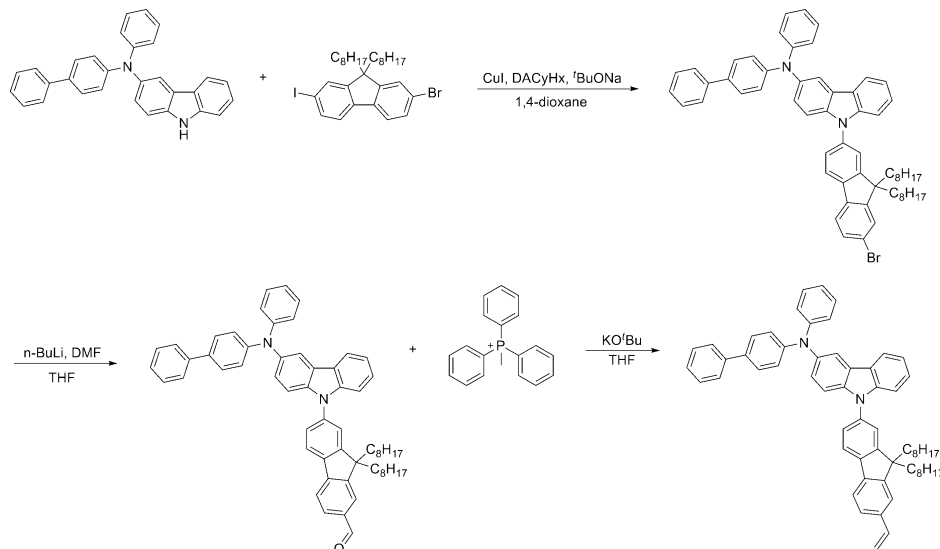
[0329] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 3-브로모-9H-카바졸 (20.3 g) 디-tert- 부틸 디카보네이트 (24.8 g), N, N-디메틸-4-아미노피리딘 (0.80 g), 테트라하이드로퓨란 (THF) (300 mL)를 첨가하여 실온에서 1 시간 동안 교반 하였다. 용매를 감압 증류하고 컬럼크로마토그래피로 정제하여 tert-부틸-3-브로모-9H-카바졸-9-카르복실레이트 (28.9 g)를 얻었다.

[0330] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 tert-부틸-3-브로모-9H-카바졸-9-카르복실 레이트 (9.00 g), N-페닐-(1,1'-비페닐)-4-아민(9.18 g), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (0.29 g), 트리-tert-부틸포스포늄테트라플루오로보레이트 (0.75 g), 나트륨 tert-부톡사이드 (2.87 g), 톨루엔 (240 mL)을 넣고 110 ℃에서 3 시간 가열 하였다. 실온 (25 ℃)까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 tert-부틸-3-([1,1'-페닐]-4-일-(페닐)아미노)-9H-카바졸-9-카르복실레이트 (9.29 g)를 얻었다.

[0331] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 tert-부틸-3-([1,1'-페닐]-4-일 (페닐)아미노) -9H-카바졸-9-카르복실레이트 (9.00 g), 염산 (10 mL), 1,4-다이옥산 (100 mL)을 넣고 6 시간 동안 가열 환류하였다. 실온 (25 ℃)까지 냉각시킨 다음, 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 N-(1,1'-비페닐]-4-일)-N-페닐-9H-카바졸-3-아민 (6.51 g)를 얻었다.

[0332] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 N-(1,1'-비페닐]-4-일)-N-페닐-9H-카바졸-3-아민 (5.00g), 4-브로모-4'-비닐페닐 (3.47 g), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (0.56 g), 트리-tert-부틸포스포늄테트라플루오로보레이트 (0.71 g), 나트륨 tert-부톡사이드 (4.68 g) 톨루엔 (50 mL)을 넣고 120 ℃에서 3 시간 가열하였다. 실온 (25 ℃)까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여 단량체 A120(2.59 g)를 얻었다.

[0333] **합성예 1-7: 단량체 A121의 합성**



[0334]

[0335]

4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 N-(1,1'-비페닐)-4-일)-N-페닐-9H-카바졸-3-아민 (4.00 g), 2-브로모-7-요오드-9,9-디옥틸-9H-플루오렌 (6.96 g) 요오드화 구리(0.19 g), trans-1,2- 시클로헥산디아민 (0.22 g), 나트륨 tert-부톡사이드 (1.87 g) 1,4-다이옥산 (35 mL)을 넣고 85 ℃에서 5 시간 가열 하였다. 실온 (25 ℃)까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 N-(1,1'-비페닐)-4-일)-9-(7-브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌-2-일)-N-페닐-9H-카바졸-3-아민 (7.82 g)를 얻었다.

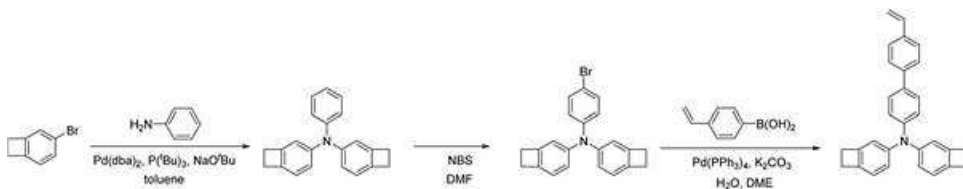
[0336]

4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 N-(1,1'-비페닐)-4-일)-9-(7-브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌-2-일)-N-페닐-9H-카바졸-3-아민 (7.82 g), THF (45 mL)를 더해 -45 ℃로 냉각했다. 여기에, n-부틸리튬 (0.63 g)를 첨가한 다음, 2 시간 냉각 교반하고, N,N-디메틸포름아미드 (3.43 mL)를 첨가한 다음, 1 시간 동안 교반하였다. 실온 (25 ℃)까지 승온하고 물을 넣어 반응을 정지시켰다. 톨루엔을 가하여 추출 후 용매를 감압 증류하고 컬럼크로마토그래피로 정제하여 7-(3-(1,1'- 비페닐)-4-일(페닐)아미노)-9H-카바졸-9-일)-9,9-디옥틸-9H-플루오렌-2-카르알데히드 (5.90 g)를 얻었다.

[0337]

4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 메틸트리페닐포스포늄요오드 (3.21 g), THF (46 mL)을 첨가한 다음, 얼음 욕조에서 -2 ℃로 냉각 교반하였다. 거기에 나트륨 tert-부톡사이드 (0.72 g)을 넣고 -2 ℃에서 30 분간 교반 하였다. 거기에 별도 THF (46 mL)에 용해시킨 7-(3-(1,1'- 비페닐)-4-일(페닐)아미노)-9H-카바졸-9-일)-9,9-디옥틸-9H-플루오렌-2-카르알데히드 (4.40 g)을 1 시간에 걸쳐 적하했다. 실온 (25 ℃)까지 승온시켜 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여 단량체 A121(1.80 g)를 얻었다.

[0338] **합성예 2-1: 단량체 B102의 합성**



[0339]

[0340]

4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 아닐린(2.79g), 3-브로모비시클로[4.2.0]옥타-1(6),2,4-트리엔(11.5g), 트리스(디메틸릴리텐아세톤)디팔라듐(0.549g), 트리-tert-부틸포스포늄테트라플루오로보레이트 (0.696g), 나트륨 tert-부톡사이드(8.55g), 톨루엔(150mL)을 넣고 110℃에서 2시간 가열했다. 실온 (25 ℃)까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피로 정제 하여 N-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)-N-페닐비시클로[4.2.0]옥타-1(6), 2,4-트리엔-3-아민(9.16

g)을 얻었다.

[0341] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 N-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)-N-페닐비시클로[4.2.0]옥타-1(6), 2,4-트리엔-3-아민 (6.12g), DMF(41.2mL)을 넣은 뒤 얼음 물로 냉각했다. DMF(20.6mL)에 용해된 N-브로모석신이미드(3.67g)을 적하하고 2시간 교반했다. 톨루엔(150mL)을 가해 물로 세척하고 황산 마그네슘으로 건조했다. 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 N-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)-N-(4-브로모페닐)비시클로[4.2.0]옥타-1(6), 2,4-트리엔-3-아민(7.08g)을 얻었다.

[0342] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 N-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)-N-(4-브로모페닐)비시클로[4.2.0]옥타-1(6), 2,4-트리엔-3-아민(6.45 g), 4-비닐페닐붕소산(3.03g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0.40g), 탄산 칼륨(7.73g), DME(68mL)물(17mL)을 가해 85℃에서 5시간 가열했다. 실온 (25 ℃)까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여 단량체 B102(3.67g)을 얻었다.

[0343]

[0344] 합성예 2-2: 단량체 B101의 합성



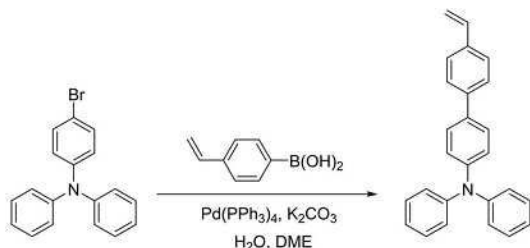
[0345]

[0346] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 아닐린(3.07g), 3-브로모 비시클로[4,2,0]옥타-1(6), 2,4-트리엔(5.49g), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0.549g), 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센(0.665g), 나트륨 tert-부톡사이드(5.77g), 톨루엔(150mL)을 넣고 110℃에서 6시간 가열했다. 실온 (25 ℃)까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 N-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)-N-페닐아민(5.46g)을 얻었다.

[0347] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 N-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)-N-페닐아민(3.97g), 4-브로모요오드벤젠(6.31g), 요오드화 구리(0.149g), 시클로헥산디아민(0.49ml), 나트륨 tert-부톡사이드(3.90g), 1,4-다이옥산(40mL)을 넣고 14시간 동안 반응시켰다. 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 N-4-브로모페닐-N-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)-N-페닐아민(5.50g)을 얻었다.

[0348] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 N-4-브로모페닐-N-(비시클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트리엔-3-일)-N-페닐아민(5.43g), 4-비닐페닐붕소산(2.75g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0.36g), 탄산 칼륨(4.28g), DME(62mL)물(15.5mL)을 가해 85℃에서 5시간 가열했다. 실온 (25 ℃)까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여 단량체 B101(2.87g)을 얻었다.

[0349] 합성예 2-3: 단량체 A201의 합성



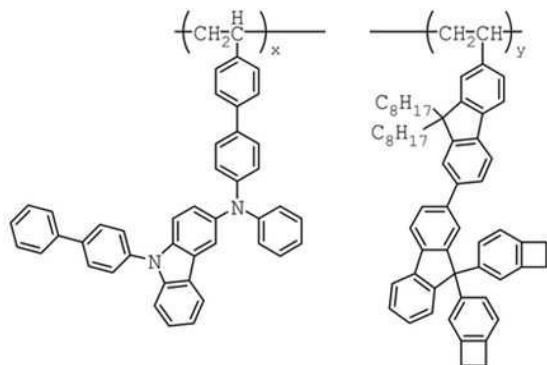
[0350]

[0351] 4구-플라스크에 아르곤 분위기 하에서 N-4-브로모페닐-N,N'-디페닐아민(45.40 g), 4-비닐페닐붕소산(24.80g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(3.23g), 탄산 칼륨(38.70g), DME(560mL)물(15.5mL)을 가해 85℃에서 5시간 가열했다. 실온 (25 ℃)까지 냉각시킨 다음, 녹지 않은 물질을 셀라이트를 통과시켜 걸러내었다. 여액에서 용매

를 감압증류하고, 컬럼크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여 단량체 A201(8.40g)을 얻었다.

[0352] 실시예 1: 정공 수송 재료 (1-1)의 합성

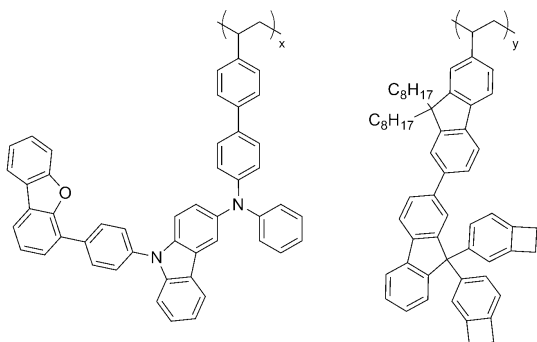
[0353] 이하의 방법으로 상기 합성예 1-1로 합성한 단량체 A109 및 상기 합성예 1-2로 합성한 단량체 B107을 이용하여 하기 구조를 갖는 정공 수송 재료 (1-1)을 합성하였다:



[0354] 슈렌크 튜브에 단량체 A109(795mg), 단량체 B107(118mg), 아조 비스이소부티로니트릴(4.5mg), 톨루엔(9ml)을 첨가하고, 여기에 동결 탈기를 수행하였다. 그 다음, 60℃에서 6시간 가열 교반했다. 실온까지 냉각시킨 다음, 양용매(good solvent)로 THF, 빈용매(bad solvent)로 과량의 메탄올을 사용하여 5차례 재침전시킨 다음, 얻어진 물질을 진공 건조하여 단량체 A109 및 단량체 B107의 공중합체(단량체 A109로부터 유래된 구성 단위:단량체 B107로부터 유래된 구성 단위 =90:10(몰비율))(500mg)을 얻었다. 이렇게 얻어진 공중합체를 정공 수송 재료 1-1이라고 칭한다. 상기 정공 수송 재료 1-1의 중량 평균 분자량(Mw)측정 결과 29,000이었다.

[0356] 실시예 2: 정공 수송 재료 (1-2)의 합성

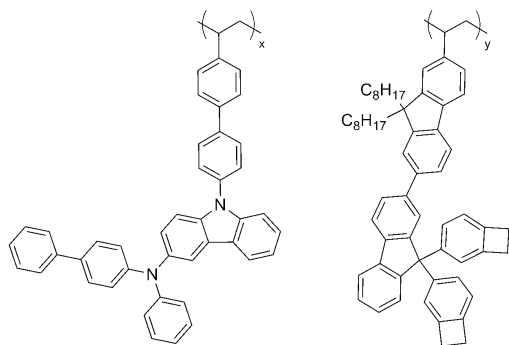
[0357] 이하의 방법으로 상기 합성예 1-5로 합성한 단량체 A119 및 상기 합성예 1-2로 합성한 단량체 B107을 이용하여 하기 구조를 갖는 정공 수송 재료 (1-2)를 합성하였다:



[0358] 슈렌크 튜브에 단량체 A119(828 mg), 단량체 B107(106 mg), 아조 비스이소부티로니트릴(4.1 mg), 톨루엔(9ml)을 첨가하고, 여기에 동결 탈기를 수행하였다. 그 다음, 60℃에서 6시간 가열 교반했다. 실온까지 냉각시킨 다음, 양용매(good solvent)로 THF, 빈용매(bad solvent)로 과량의 메탄올을 사용하여 5차례 재침전시킨 다음, 얻어진 물질을 진공 건조하여 단량체 A119 및 단량체 B107의 공중합체(단량체 A119로부터 유래된 구성 단위:단량체 B107로부터 유래된 구성 단위=90:10(몰비율))(500mg)을 얻었다. 이렇게 얻어진 공중합체를 정공 수송 재료 1-2라고 칭한다. 상기 정공 수송 재료 1-2의 중량 평균 분자량(Mw)측정 결과 30,000 이었다.

[0360] 실시예 3: 정공 수송 재료 (1-3)의 합성

[0361] 이하의 방법으로 상기 합성예 1-6으로 합성한 단량체 A120 및 상기 합성예 1-2로 합성한 단량체 B107을 이용하여 하기 구조를 갖는 정공 수송 재료 (1-3)을 합성하였다:



[0362]

[0363]

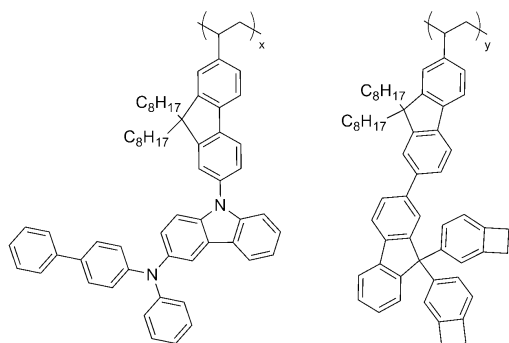
슈링크 튜브에 단량체 A120(795 mg), 단량체 B107(118 mg), 아조 비스이소부티로니트릴(4.5mg), 톨루엔(9ml)을 첨가하고, 여기에 동결 탈기를 수행하였다. 그 다음, 60℃에서 6시간 가열 교반했다. 실온까지 냉각시킨 다음, 양용매(good solvent)로 THF, 비용매(bad solvent)로 과량의 메탄올을 사용하여 5차례 재침전시킨 다음, 얻어진 물질을 진공 건조하여 단량체 A120 및 단량체 B107의 공중합체(단량체 A120로부터 유래된 구성 단위:단량체 B107로부터 유래된 구성 단위 =90:10(몰비율))(500mg)을 얻었다. 이렇게 얻어진 공중합체를 정공 수송 재료 1-3 이라고 칭한다. 상기 정공 수송 재료 1-3의 중량 평균 분자량(Mw)측정 결과 28,900이었다.

[0364]

실시예 4: 정공 수송 재료 (1-4)의 합성

[0365]

이하의 방법으로 상기 합성예 1-7로 합성한 단량체 A121 및 상기 합성예 1-2로 합성한 단량체 B107을 이용하여 하기 구조를 갖는 정공 수송 재료 (1-4)를 합성하였다:



[0366]

[0367]

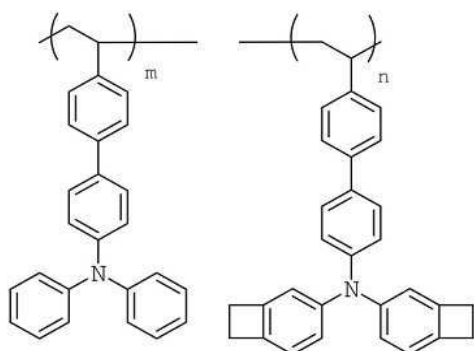
슈링크 튜브에 단량체 A121(811 mg), 단량체 B107(78.5 mg), 아조 비스이소부티로니트릴(3.0 mg), 톨루엔(2.5 ml)을 첨가하고, 여기에 동결 탈기를 수행하였다. 그 다음, 60℃에서 6시간 가열 교반했다. 실온까지 냉각시킨 다음, 양용매(good solvent)로 THF, 비용매(bad solvent)로 과량의 메탄올을 사용하여 5차례 재침전시킨 다음, 얻어진 물질을 진공 건조하여 단량체 A121 및 단량체 B107의 공중합체(단량체 A121로부터 유래된 구성 단위:단량체 B107로부터 유래된 구성 단위 =90:10(몰비율))(500mg)을 얻었다. 이렇게 얻어진 공중합체를 정공 수송 재료 1-3이라고 칭한다. 상기 정공 수송 재료 1-3의 중량 평균 분자량(Mw)측정 결과 67,900 이었다.

[0368]

실시예 5: 정공 수송 재료 (2-1)의 합성

[0369]

이하의 방법으로 상기 합성예 2-1로 합성한 단량체 B102 및 상기 합성예 2-3으로 합성한 단량체 A201을 이용하여 하기 구조를 갖는 정공 수송 재료 (2-1)을 합성하였다:



[0370]

[0371]

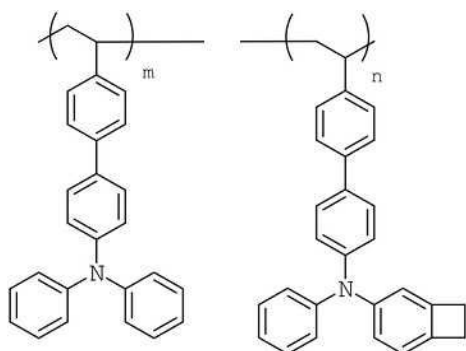
슈랭크 튜브에 단량체 B102(204mg), 단량체 A201(1.6g), 아조 비스이소부티로니트릴(10.2mg), 톨루엔(10ml)을 첨가하고, 여기에 동결 탈기를 수행하였다. 그 다음, 60℃에서 6시간 가열 교반했다. 실온까지 냉각시킨 다음, 양용매(good solvent)로 THF, 비용매(bad solvent)로 과량의 메탄올을 사용하여 5차례 재침전시킨 다음, 얻어진 물질을 진공 건조하여 단량체 B102 및 단량체 A201의 공중합체(단량체 B102로부터 유래된 구성 단위:단량체 A201로부터 유래된 구성 단위=10:90(몰비율))로서 정공 수송 재료(2-1)(1.26g)을 얻었다. 정공 수송 재료(2-1)의 수평균 분자량 및 중량평균 분자량은 각각 $M_n=21,000$, $M_w=43,000$, $M_w/M_n=2.1$ 이었다.

[0372]

실시예 6: 정공 수송 재료 (2-2)의 합성

[0373]

이하의 방법으로 상기 합성예 2-2로 합성한 단량체 B101 및 상기 합성예 2-3으로 합성한 A201을 이용하여 아래 구조를 가지는 정공 수송 재료 (2-2)를 합성하였다:



[0374]

[0375]

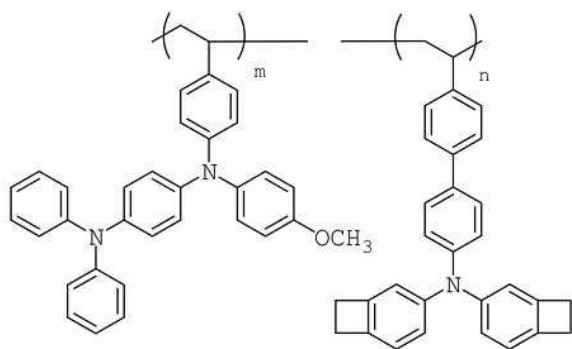
슈랭크 튜브에 단량체 B101(74.7mg), 단량체 A201(0.625g), 아조 비스이소부티로니트릴(4.0mg), 톨루엔(4ml)을 첨가하고, 여기에 동결 탈기를 수행하였다. 그 다음, 60℃에서 6시간 가열 교반했다. 실온까지 냉각시킨 다음, 양용매(good solvent)로 THF, 비용매(bad solvent)로 과량의 메탄올을 사용하여 5차례 재침전시킨 다음, 얻어진 물질을 진공 건조하여 단량체 B101 및 단량체 A201의 공중합체(단량체 B101로부터 유래된 구성 단위:단량체 A201로부터 유래된 구성 단위 =10:90(몰비율))로서 정공 수송 재료 (2-2)(0.75g)를 얻었다. 정공 수송 재료 (2-2)의 수평균 분자량 및 중량평균 분자량은 각각 $M_n=25,000$, $M_w=52,000$, $M_w/M_n=2.1$ 이었다.

[0376]

비교예 1: 비교 정공 수송 재료 (1-1)의 합성

[0377]

이하의 방법으로 상기 합성예 1-3으로 합성한 단량체 C1 및 상기 합성예 1-4로 합성한 단량체 B102를 이용하여 하기 구조를 갖는 비교 정공 수송 재료 (1-1)를 합성하였다:



[0378]

[0379]

슈링크 튜브에 단량체 C1(160mg), 단량체 B102(1.69g), 아조 비스이소부티로니트릴(8.0mg), 톨루엔(8ml) 을 첨가하고, 여기에 동결 탈기를 수행하였다. 그 다음, 60℃에서 6시간 가열 교반했다. 실온까지 냉각시킨 다음, 양용매(good solvent)로 THF, 빈용매(bad solvent)로 과량의 메탄올을 사용하여 5차례 재침전시킨 다음, 얻어진 물질을 진공 건조하여 단량체 C1 및 단량체 B102의 공중합체(단량체 C1로부터 유래된 구성 단위:단량체 B102로부터 유래된 구성 단위=90:10(몰비율))(1.80g)를 얻었다. 이렇게 얻어진 공중합체를 비교 정공 수송 재료 (1-1)이라고 칭한다. 이렇게 얻어진 비교 정공 수송 재료 (1-1)의 중량 평균 분자량(Mw)을 측정한 결과 25,000이었다.

[0380]

소자실시예 1: 유기 발광 소자 (1-1)의 제조

[0381]

하기에 설명하는 방법에 따라 도 1로 표시되는 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0382]

스트라이프형 ITO(두께 150nm)가 배치된 ITO 유리 기판 상에 PEDOT/PSS(Sigma-Aldrich 제품)으로 건조 후의 두께가 30nm가 되도록 스핀 코팅하여 정공 주입층을 형성하였다.

[0383]

그 다음, 정공 수송 재료 (1-1)(1중량%, 크실렌 용액)을 상기 정공 주입층 상에 질소 분위기 하에서 스핀 코팅한 다음, 230℃의 핫 플레이트 상에서, 1시간 동안 열처리 하여 30nm 두께의 정공 수송층을 형성하였다.

[0384]

그 다음, 1,3-비스(*N*-카바졸일)벤젠(이하, mCP) 및 4,4'-비스(카바졸-9-일)비페닐(이하, CBP)을 7:3(중량비)의 비율로 혼합한 호스트 및 트리스(2-(3-*p*-자일릴)페닐)피리딘 이리듐(III)(이하, TEG) 도펀트를 진공 증착 장치에서 동시 증착하여, 30nm 두께의 발광층(상기 호스트 재료에 대하여 상기 도펀트의 함량은 10중량%)을 형성하였다.

[0385]

이어서, 발광층까지 형성된 기판을 진공 증착기에 도입하고, Liq 및 KLET-03을 동시 증착하여 50nm 두께의 전자 수송층을 상기 발광층 상에 형성하였다.

[0386]

이어서, 전자 주입 재료(LiF)를 1nm의 두께로 증착하였다.

[0387]

이어서, 상기 전자 주입층 상에 알루미늄을 증착하여 100nm 두께의 음극(캐소드)를 형성함으로써 유기 발광 소자 (1-1)을 제작하였다.

[0388]

소자실시예 2: 유기 발광 소자 (1-2)의 제조

[0389]

정공 수송층 형성시, 상기 정공 수송 재료 (1-1) 대신 실시예 2에서 합성한 정공 수송 재료 (1-2)를 사용하였다는 것을 제외하고는 상기 소자실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 유기 발광 소자 (1-2)를 제작하였다.

[0390]

소자실시예 3: 유기 발광 소자 (1-3)의 제조

[0391]

정공 수송층 형성시, 상기 정공 수송 재료 (1-1) 대신 실시예 3에서 합성한 정공 수송 재료 (1-3)를 사용하였다는 것을 제외하고는 상기 소자실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 유기 발광 소자 (1-3)를 제작하였다.

[0392]

소자실시예 4: 유기 발광 소자 (1-4)의 제조

[0393] 정공 수송층 형성시, 상기 정공 수송 재료 (1-1) 대신 실시예 4에서 합성한 정공 수송 재료 (1-4)를 사용하였다는 것을 제외하고는 상기 소자실시에 1과 동일한 방법을 사용하여 유기 발광 소자 (1-4)를 제작하였다.

[0394] **소자비교예 1: 비교 유기 발광 소자 (1-1)의 제조**

[0395] 정공 수송층 형성시, 상기 정공 수송 재료 (1-1) 대신 비교예 1에서 합성한 비교 정공 수송 재료 (1-1)를 사용하였다는 것을 제외하고는 상기 소자실시에 1과 동일한 방법을 사용하여 비교 유기 발광 소자 (1-1)을 제작하였다.

[0396] **평가예 1: 유기 발광 소자의 평가**

[0397] 소자실시에 1 및 소자비교예 1의 유기 발광 소자에 대하여, 하기의 방법에 따라 효율 및 수명을 평가하였다. 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다. 하기 표 1에서 효율은 상대값으로서, 소자비교예 1의 효율을 100으로 하였을 때의 값을 나타낸다. 하기 표 1에서 소자 수명은 상대값으로서, 소자비교예 1의 수명을 100으로 하였을 때의 값을 나타낸다.

[0398] (1) 수명

[0399] 유기 발광 소자에 직류 정전압 전원(예를 들어, 소스 미터 KEYENCE사 제품)를 이용해서 전압을 가하면, 특정 전압 하에서 전류가 흐르기 시작하고 상기 유기 발광 소자는 발광을 한다. 상기 발광을 휘도 측정 장치(예를 들어, SR-3: Topcom사 제품)를 이용하여 검출하였다. 유기 발광 소자에 가하는 전류를 점차 상승시키면서, 휘도가 1000cd/m^2 가 되었을 때 전류를 일정하게 하고 방치한다. 상기 휘도 측정 장치로 측정된 휘도 값이 변동하여, 초기 휘도의 80%가 되었을 때의 시간을 소자 수명으로 기록하였다.

[0400] (2) 효율

[0401] 유기 발광 소자에 직류 정전압 전원(예를 들어, 소스 미터 KEYENCE사 제품)를 이용해서 전압을 가하면, 특정 전압 하에서 전류가 흐르기 시작하고 상기 유기 발광 소자는 발광을 한다. 상기 발광을 휘도 측정 장치(예를 들어, SR-3: Topcom사 제품)를 이용하여 검출하였다. 유기 발광 소자에 가하는 전류를 점차 상승시키면서, 휘도가 1000cd/m^2 가 되었을 때 전압을 일정하게 유지한다. 이 때의 전압 및 전류 값을 기록한다. 상기 전압 값이 구동 전압이다. 이로부터, 유기 발광 소자의 전류 밀도 및 휘도를 얻을 수 있고, 전류 밀도 및 휘도로부터 전류 효율을 계산할 수 있다.

표 1

[0402]

	효율 (상대값)	수명(상대 값)
소자실시에 1	124	1600
소자실시에 2	130	3700
소자실시에 3	122	8000
소자실시에 4	133	10000
소자비교예 1	100	100

[0403] 상기 표 1의 결과부터 소자실시에 1 내지 4는 소자비교예 1에 비하여, 탁월한 수명을 보인다. 이는, 정공 수송층에 사용된 본 발명의 일 실시예에 따른 전하 수송 재료의 전하 내성이 높기 때문으로 추측된다.

[0404] **소자실시에 5: 유기 발광 소자 (1-5)의 제조**

[0405] 하기에 설명하는 방법에 따라 도 1로 표시되는 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0406] 스트라이프형 ITO(두께 150nm)가 배치된 ITO 유리 기판 상에 PEDOT/PSS(Sigma-Aldrich 제품)으로 건조 후의 두께가 30nm가 되도록 스핀 코팅하여 정공 주입층을 형성하였다.

[0407] 그 다음, 정공 수송 재료 (1-2)(1중량%, 크실렌 용액)을 상기 정공 주입층 상에 질소 분위기 하에서 스핀 코팅한 다음, 230℃의 핫 플레이트 상에서, 1시간 동안 열처리 하여 30nm 두께의 정공 수송층을 형성하였다.

[0408] mCP, CBP 및 TEG를 7:3:1의 중량비로 포함하는 테트라하이드로퓨란 용액(1중량% 용액)을 제조하여, 상기 용액을

상기 정공 수송층 상부에 스핀코팅하였다. 그 다음, 100℃에서 30분간 가열하여, 30nm 두께(건조 후 두께)의 발광층을 형성하였다.

[0409] 이어서, 발광층까지 형성된 기판을 진공 증착기에 도입하고, Liq 및 KLET-03을 동시 증착하여 50nm 두께의 전자 수송층을 상기 발광층 상에 형성하였다.

[0410] 이어서, 전자 주입 재료(LiF)를 1nm의 두께로 증착하였다.

[0411] 이어서, 상기 전자 주입층 상에 알루미늄을 증착하여 100nm 두께의 음극(캐소드)를 형성함으로써 유기 발광 소자 (1-5)를 제작하였다.

[0412] 소자비교예 2: 비교 유기 발광 소자 (1-2)의 제조

[0413] 정공 수송층 형성시, 상기 정공 수송 재료 (1-2) 대신 비교예 1에서 합성한 비교 정공 수송 재료 (1-1)를 사용하였다는 것을 제외하고는 상기 소자실시에 5와 동일한 방법을 사용하여 비교 유기 발광 소자 (1-2)를 제작하였다.

[0414] 평가예 2: 유기 발광 소자의 평가

[0415] 소자실시에 5 및 소자비교예 2의 유기 발광 소자에 대하여, 전술한 평가예 1의 방법에 따라 효율 및 수명을 평가하였다. 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다. 하기 표 2에서 효율은 상대값으로서, 소자비교예 2의 효율을 100으로 하였을 때의 값을 나타낸다. 하기 표 2에서 소자 수명은 상대값으로서, 소자비교예 2의 수명을 100으로 하였을 때의 값을 나타낸다.

[0416] 또한, 소자실시에 5 및 소자비교예 2의 유기 발광 소자에 대하여, TEM으로 관찰한 결과를 각각 도 2a 및 3a에 도시하였다. 상기 도 2a 및 3a에서 관찰되는 상(image)의 콘트라스트(contrast)를 거리(막의 두께)에 대한 그래프로 나타낸 것이 각각 도 2b 및 3b이다. 상기 도 2b 및 3b에서 콘트라스트가 급격하게 변하는 지점(콘트라스트 그래프를 미분한 값의 절대값이 큰 지점)을 각 층의 계면으로 볼 수 있다.

표 2

	효율 (상대값)	수명(상대 값)	적층 상태
소자실시에 5	130	2300	양호
소자비교예 2	100	100	불량

[0418] 상기 표 2의 결과부터 소자실시에 5는 소자비교예 2에 비하여, 효율이 향상되고, 수명이 향상됨을 보인다.

[0419] 또한, 도 2a, 2b, 3a 및 3b의 결과로부터, 소자실시에 5는 소자비교예 2에 비하여, 적층 상태가 양호함을 보인다. 구체적으로, 소자비교예 2(발광층 두께: 20.0nm, 정공 수송층 두께: 54.7nm)는 소자실시에 5(발광층 두께: 26.5nm, 정공 수송층 두께: 26.7nm)에 비하여, 정공 수송층의 두께가 두꺼워진 반면 발광층의 두께는 더 얇아진 것을 확인할 수 있었다

[0420] 소자실시에 6: 유기 발광 소자 (2-1)의 제조

[0421] 정공 수송층 형성시, 상기 정공 수송 재료 (1-1) 대신 실시예 6에서 합성한 정공 수송 재료 (2-2)를 사용하였다는 것을 제외하고는 상기 소자실시에 1과 동일한 방법을 사용하여 유기 발광 소자 (2-1)을 제작하였다.

[0422] 평가예 3: 유기 발광 소자의 평가

[0423] 소자실시에 6 및 소자비교예 1의 유기 발광 소자에 대하여, 전술한 평가예 1의 방법에 따라 구동 전압 및 효율을 평가하였다. 그 결과를 하기 표 3에 기재하였다. 하기 표 3에서 구동 전압은 상대값으로서, 소자비교예 1의 구동 전압을 100으로 하였을 때의 값을 나타낸다. 하기 표 3에서 효율은 상대값으로서, 소자비교예 1의 효율을 100으로 하였을 때의 값을 나타낸다.

[0424] 전류 효율이 높을수록 전류에 대한 발광 에너지 변환 효율이 높은 것이다. 또한, 열일 발생하고 소비 전력을 낮

추는 관점에서도 구동 전압은 작고 전류 효율은 높은 것이 바람직할 수 있다.

표 3

[0425]

	구동 전압 (상대값)	전류 효율(상대 값)
소자실시예 6	85	122
소자비교예 1	100	100

[0426]

상기 표 3의 결과부터 소자실시예 6은 소자비교예 1에 비하여, 구동 전압이 낮아짐을 보이고, 효율이 높아짐을 보인다. 이는, 정공 수송층에 사용된 본 발명의 일 실시예에 따른 전하 수송 재료의 전하 수송 성능이 높기 때문으로 추측된다.

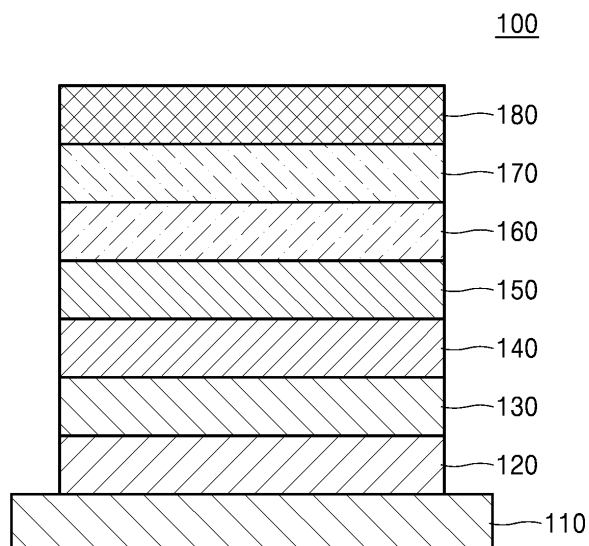
부호의 설명

[0427]

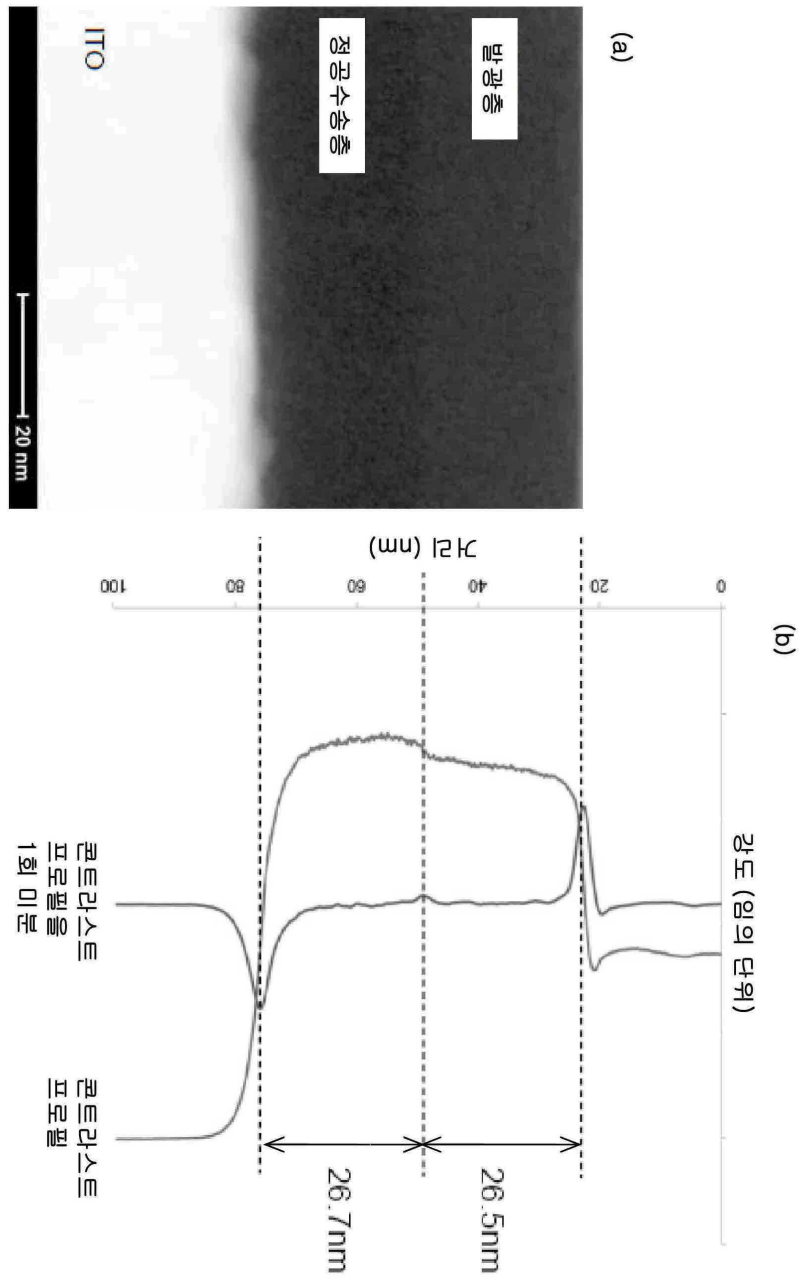
- 100: 유기 발광 소자,
- 110: 기판
- 120: 제1전극
- 130: 정공 주입층
- 140: 정공 수송층
- 150: 발광층
- 160: 전자 수송층
- 170: 전자 주입층
- 180: 제2전극

도면

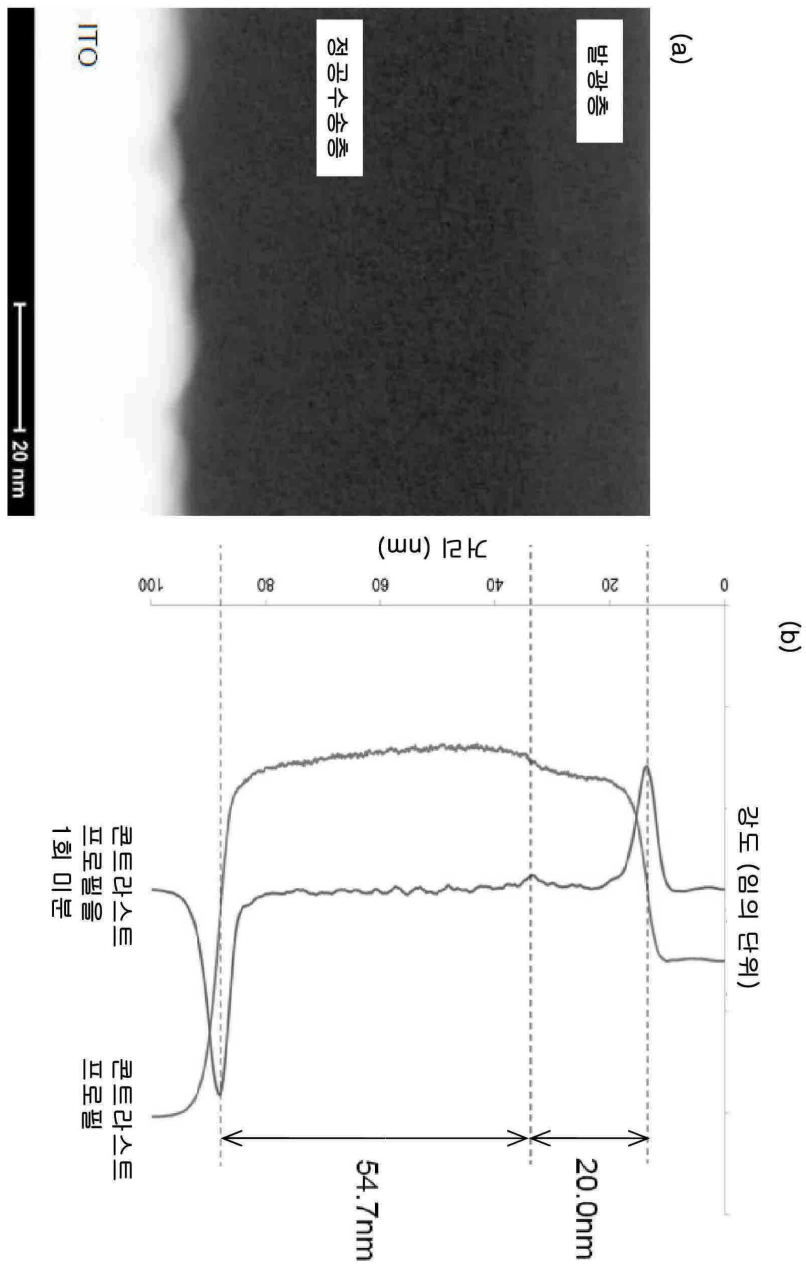
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	标题：电荷传输材料和含有它的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020160093531A	公开(公告)日	2016-08-08
申请号	KR1020150162842	申请日	2015-11-19
[标]申请(专利权)人(译)	三星电子株式会社		
申请(专利权)人(译)	三星电子有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星电子有限公司		
[标]发明人	KATO FUMIAKI 카토후미아키 INAYAMA SATOSHI 이나야마사토시 NUMATA MASAKI 누마타마사키		
发明人	카토후미아키 이나야마사토시 누마타마사키		
IPC分类号	H01L51/00 C07C13/567 C07C211/54 C07D209/82 C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/0072 H01L51/0051 C07C211/54 C07D209/82 C07C13/567 C09K11/06 H01L51/50 C09K2211/1003 C09K2211/1014 C09K2211/1029		
优先权	2015016007 2015-01-29 JP 2015016012 2015-01-29 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提出了电荷传输材料和包括电荷传输材料的有机发光器件。

