



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월27일
(11) 등록번호 10-2640739
(24) 등록일자 2024년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/08 (2006.01) C07C 211/54 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
H10K 50/00 (2023.01) H10K 99/00 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C07F 7/0807 (2013.01)
C07C 211/54 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0022419
(22) 출원일자 2016년02월25일
심사청구일자 2021년02월02일
(65) 공개번호 10-2017-0100698
(43) 공개일자 2017년09월05일
(56) 선행기술조사문헌
JP2001172284 A*
KR1020110049244 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성디스플레이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)
(72) 발명자
우에노, 마사츠크
일본 가나가와켄 요코하마시 츠루미쿠 수가사와쵸
2-7 주식회사 삼성 요코하마 연구소내
(74) 대리인
특허법인 고려

전체 청구항 수 : 총 11 항

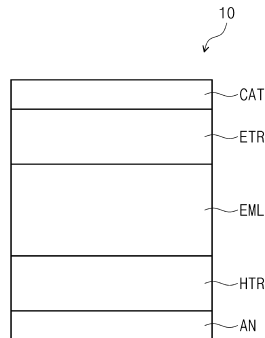
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 시를 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

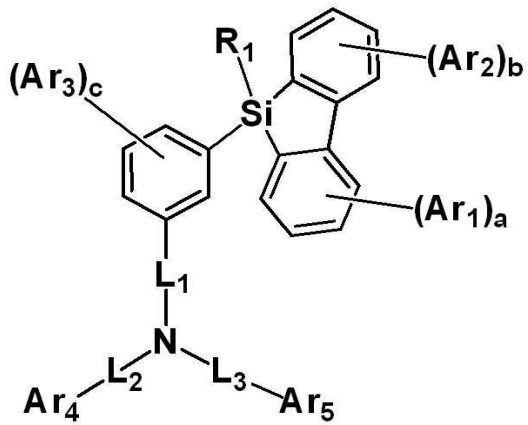
본 발명은 시를 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 시를 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[화학식 1]



(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2022.01)

H05B 33/14 (2013.01)

H10K 50/11 (2023.02)

H10K 50/14 (2023.02)

H10K 85/649 (2023.02)

C09K 2211/1011 (2013.01)

C09K 2211/1014 (2013.01)

C09K 2211/1096 (2013.01)

H01L 2924/12044 (2013.01)

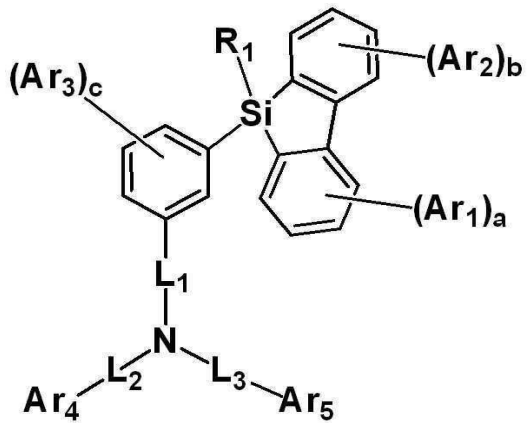
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 시를 화합물:

[화학식 1]

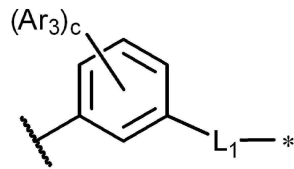


상기 화학식 1에서,

R₁은 비치환된 메틸기, 비치환된 페닐기, 또는 비치환된 나프틸기이고,

Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 비치환된 페닐기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고,

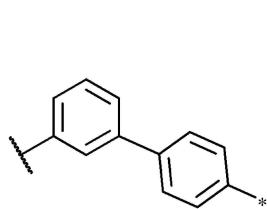
a 및 b는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,



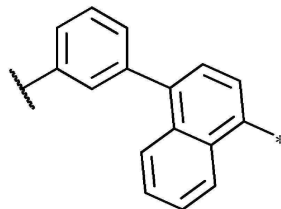
[화학식 L-1]

는 하기 화학식 L-1 내지 화학식 L-6 중 어느 하나로 표시되고,

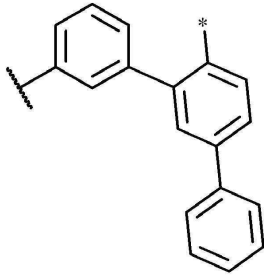
[화학식 L-2]



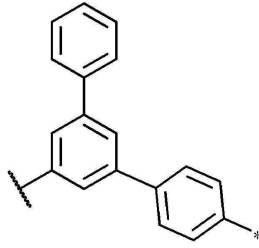
[화학식 L-3]



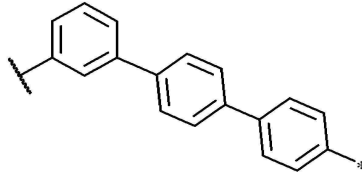
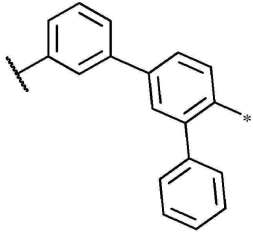
[화학식 L-4]



[화학식 L-5]



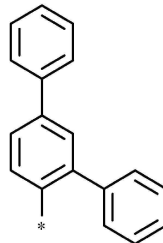
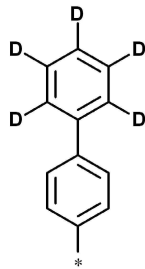
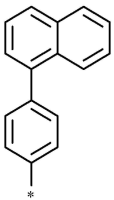
[화학식 L-6]



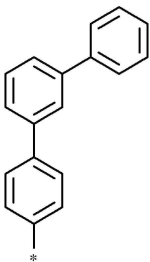
상기 화학식 L-1 내지 화학식 L-6에서 ---^* 는 N에 결합되는 위치이고, --- 는 Si에 결합되는 위치이고,

$\text{Ar}_4\text{---L}_2\text{---}^*$ 및 $\text{Ar}_5\text{---L}_3\text{---}^*$ 은 각각 독립적으로 비치환된 페닐기, 비치환된 바이페닐기, 비치환된 나프틸기, 비치환된 디벤조퓨란기, 또는 비치환된 페난트릴기이거나, 또는 하기 화학식 A-1 내지 화학식 A-8 중 어느 하나로 표시되고,

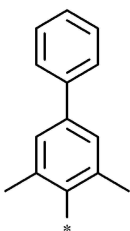
[화학식 A-1] [화학식 A-2] [화학식 A-3]



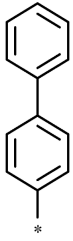
[화학식 A-4]



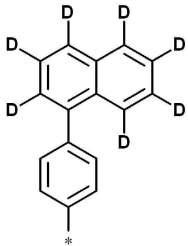
[화학식 A-5]



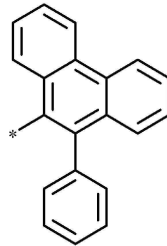
[화학식 A-6]



[화학식 A-7]



[화학식 A-8]



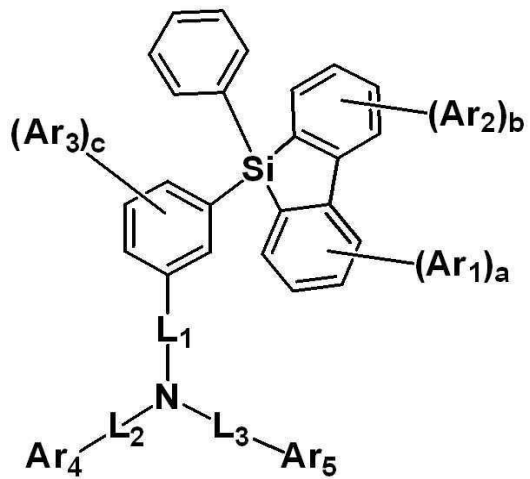
상기 화학식 A-1 내지 화학식 A-8에서 —* 는 N에 결합되는 위치이고, 상기 시물 화합물은 아민기를 1개만 포함한다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 2로 표시되는 것인 시물 화합물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

Ar₁ 내지 Ar₅, a 내지 c, 및 L₁ 내지 L₃은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 Ar₁ 및 상기 Ar₂은 각각 독립적으로,

인접하는 기와 고리를 형성하는 것인 시롤 화합물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 Ar₁ 및 상기 Ar₂은 각각 독립적으로,

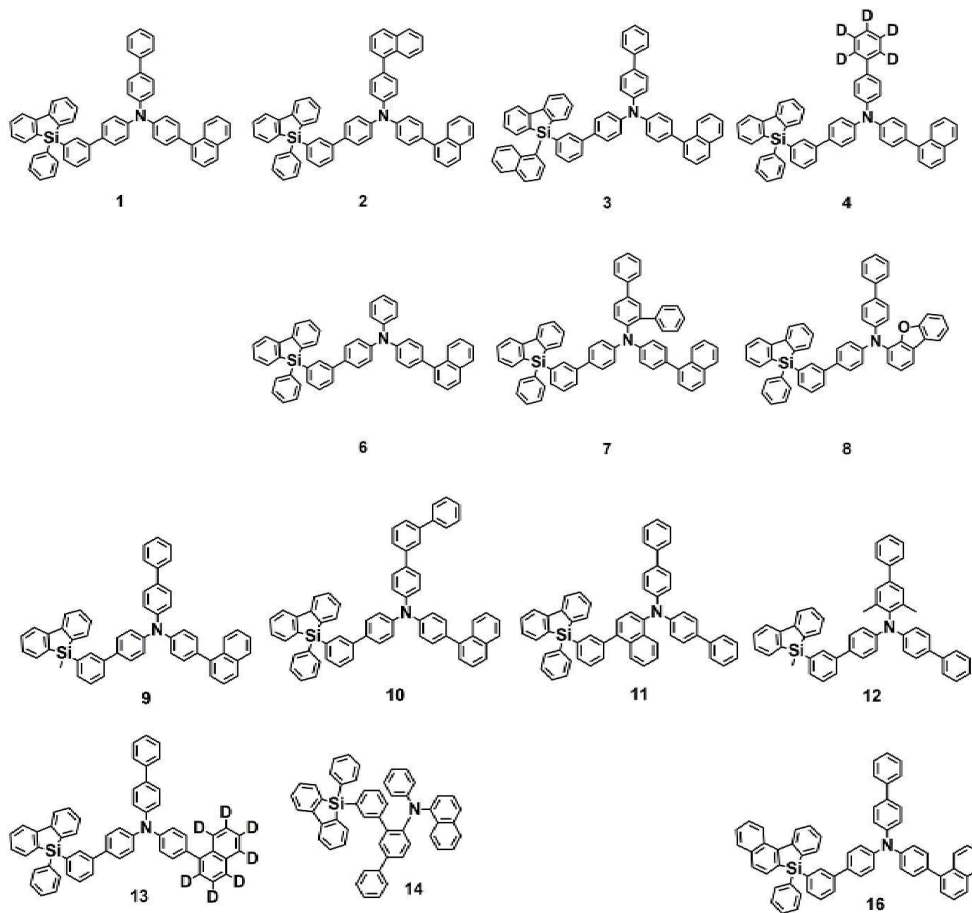
수소 원자 또는 비치환된 페닐기인 것인 시롤 화합물.

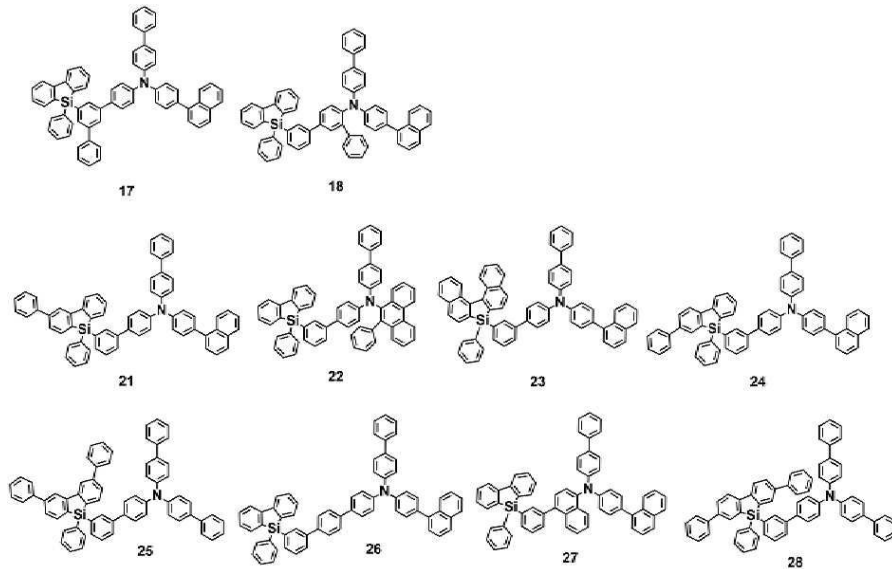
청구항 9

제1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화합물군 1에 표시되는 화합물들 중 선택되는 것인 시롤 화합물:

[화합물군 1]





청구항 10

애노드;

상기 애노드 상에 제공되는 정공 수송 영역;

상기 정공 수송 영역 상에 제공되는 발광층;

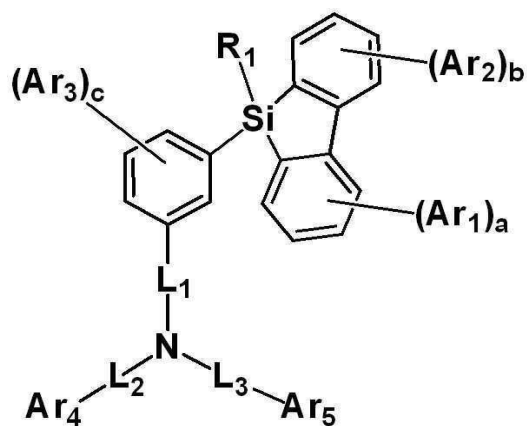
상기 발광층 상에 제공되는 전자 수송 영역; 및

상기 전자 수송 영역 상에 제공되는 캐소드를 포함하고,

상기 정공 수송 영역은

하기 화학식 1로 표시되는 시롤 화합물을 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자:

[화학식 1]

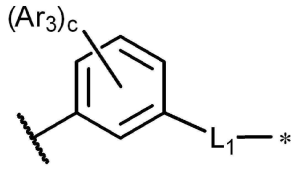


상기 화학식 1에서,

R₁은 비치환된 메틸기, 비치환된 페닐기, 또는 비치환된 나프틸기이고,

Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 비치환된 페닐기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고,

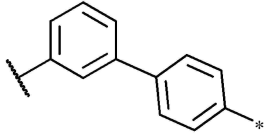
a 및 b는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,



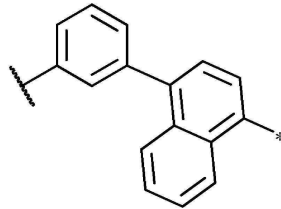
[화학식 L-1]

는 하기 화학식 L-1 내지 화학식 L-6 중 어느 하나로 표시되고,

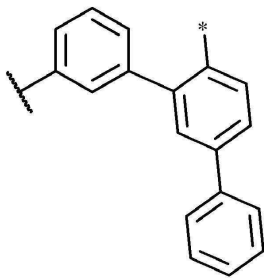
[화학식 L-2]



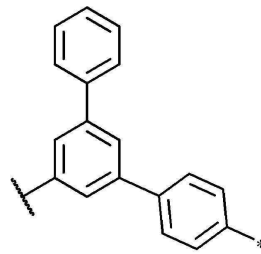
[화학식 L-3]



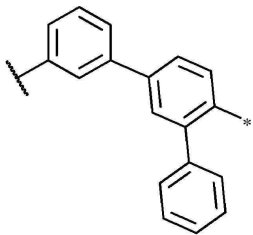
[화학식 L-4]



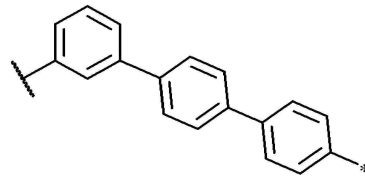
[화학식 L-5]



[화학식 L-6]



[화학식 L-5]



[화학식 L-6]

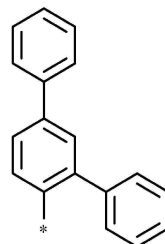
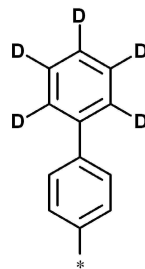
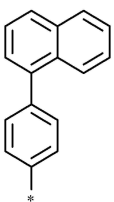
상기 화학식 L-1 내지 화학식 L-6에서 ---^* 는 N에 결합되는 위치이고, --- 는 Si에 결합되는 위치이고,

$\text{Ar}_4\text{---L}_2\text{---}^*$ 및 $\text{Ar}_5\text{---L}_3\text{---}^*$ 은 각각 독립적으로 비치환된 페닐기, 비치환된 바이페닐기, 비치환된 나프틸기, 비치환된 디벤조플루란기, 또는 비치환된 페난트릴기이거나, 또는 하기 화학식 A-1 내지 화학식 A-8 중 어느 하나로 표시되고,

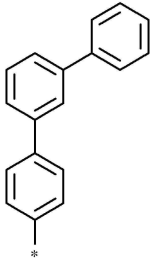
[화학식 A-1]

[화학식 A-2]

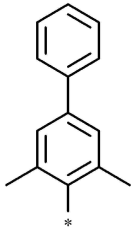
[화학식 A-3]



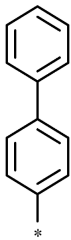
[화학식 A-4]



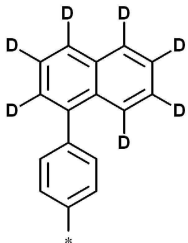
[화학식 A-5]



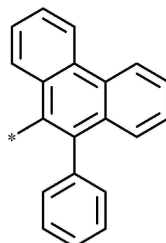
[화학식 A-6]



[화학식 A-7]



[화학식 A-8]



상기 화학식 A-1 내지 화학식 A-8에서 —* 는 N에 결합되는 위치이고,

상기 시물 화합물은 아민기를 1개만 포함한다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 정공 수송 영역은

정공 주입층; 및

상기 정공 주입층 상에 제공되는 정공 수송층을 포함하고,

상기 정공 주입층 및 상기 정공 수송층 중 적어도 하나는

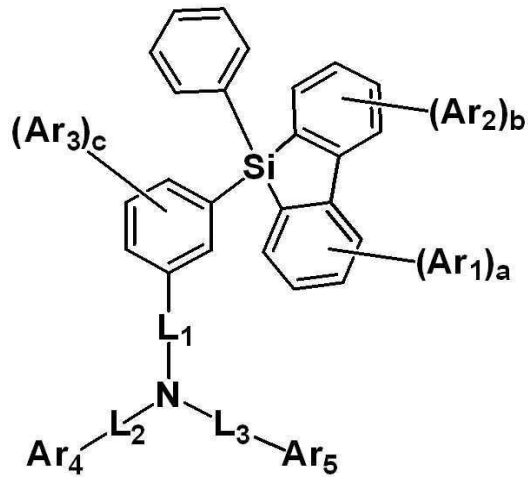
상기 화학식 1로 표시되는 시물 화합물을 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 2로 표시되는 것인 유기 전계 발광 소자:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

Ar₁ 내지 Ar₅, a 내지 c, 및 L₁ 내지 L₃은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

제10항에 있어서,

상기 Ar₁ 및 상기 Ar₂은 각각 독립적으로,

인접하는 기와 고리를 형성하는 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 18

제10항에 있어서,

상기 Ar₁ 및 상기 Ar₂은 각각 독립적으로,

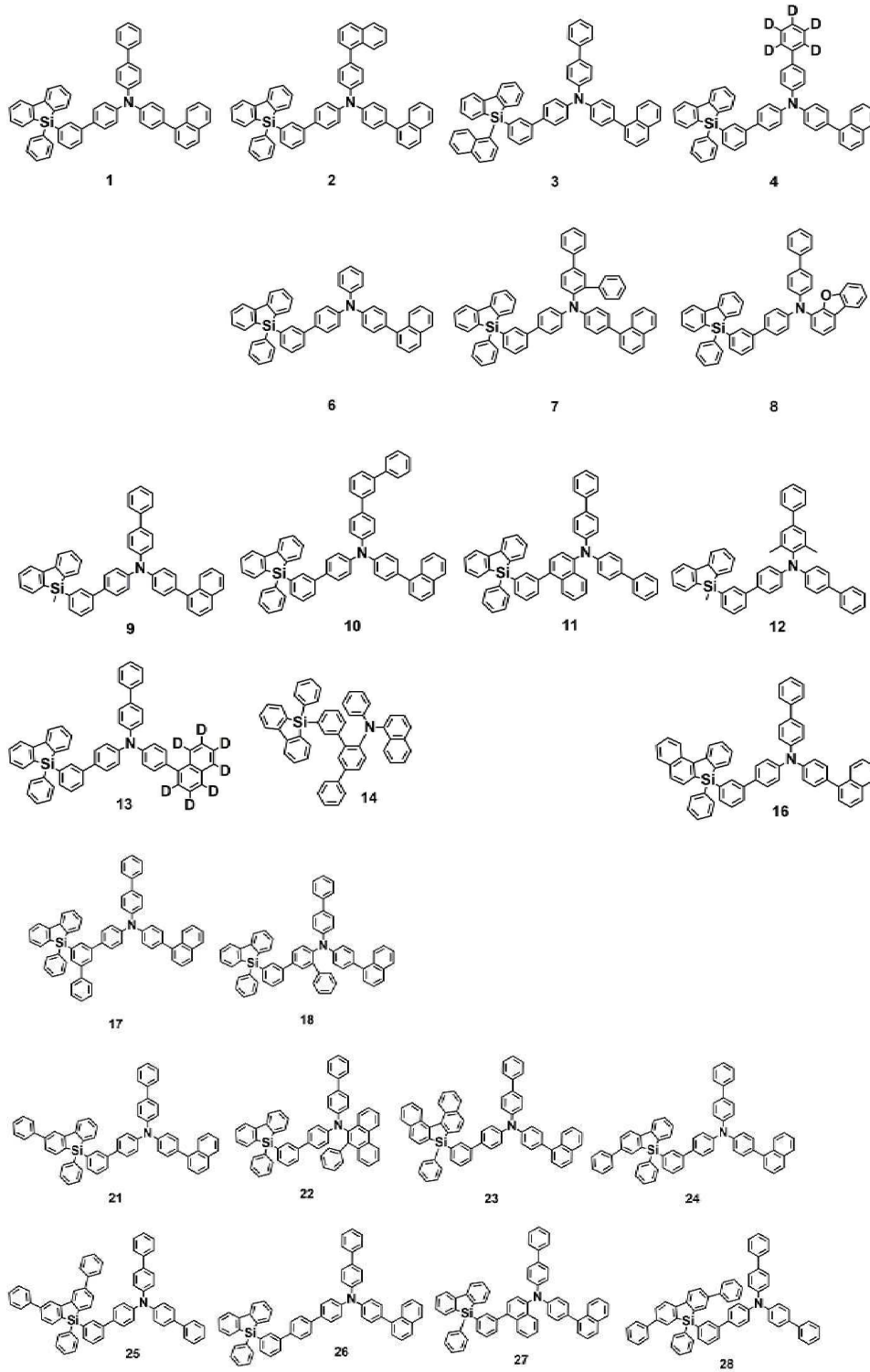
수소 원자 또는 비치환된 페닐기인 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 19

제10항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화합물군 1에 표시되는 화합물들 중 선택되는 것인 유기 전계 발광 소자:

[화합물군 1]



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 시를 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 영상 표시 장치로서, 유기 전계 발광 표시 장치(Organic Light Emitting Display)의 개발이 왕성하게 이

루어져 왔다. 유기 전계 발광 표시 장치는 액정 표시 장치 등과 는 다르고, 애노드 및 캐소드로부터 주입된 정공 및 전자를 발광층에 있어서 재결합시킴으로써, 발광층에 있어서 유기 화합물을 포함하는 발광 재료를 발광시켜서 표시를 실현하는 소위 자발광형의 표시 장치이다.

[0003] 유기 전계 발광 소자로서는, 예를 들어, 애노드, 애노드 상에 배치된 정공 수송 영역, 정공 수송 영역 상에 배치된 발광층, 발광층 상에 배치된 전자 수송 영역 및 전자 수송 영역 상에 배치된 캐소드로 구성된 유기 소자가 알려져 있다. 애노드로부터는 정공이 주입되고, 주입된 정공은 이동하여 발광층으로 주입된다. 한편, 캐소드로부터는 전자가 주입되고, 주입된 전자는 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 변경이 가능하다.

[0004] 유기 전계 발광 소자를 표시 장치에 응용함에 있어서, 유기 전계 발광 소자의 저 구동 전압화, 고 발광 효율화 및 장수명화가 요구되고 있다. 유기 전계 발광 소자의 저 구동 전압화, 고 발광 효율화 및 장수명화를 실현하기 위해, 정공 수송 영역의 정상화, 안정화 등이 검토되고 있다. 정공 수송 영역에 사용되는 정공 수송 재료로서는 카바졸계 화합물이 알려져 있었다. 다만, 카바졸계 화합물을 사용하는 유기 전계 발광 소자는 충분한 발광 수명을 갖기 어렵고, 저전압으로 구동할 때 높은 발광 효율을 갖기 어렵다. 카바졸계 화합물이란 화합물의 구조 내에 카바졸을 포함하는 것일 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

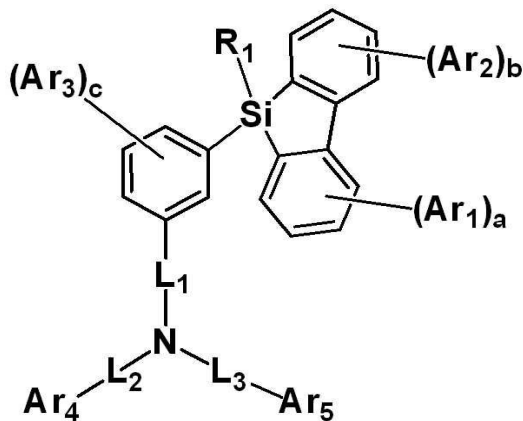
[0005] 본 발명의 목적은 높은 발광 효율의 유기 전계 발광 소자에 사용될 수 있는 시롤 화합물을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 높은 발광 효율의 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따른 시롤 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

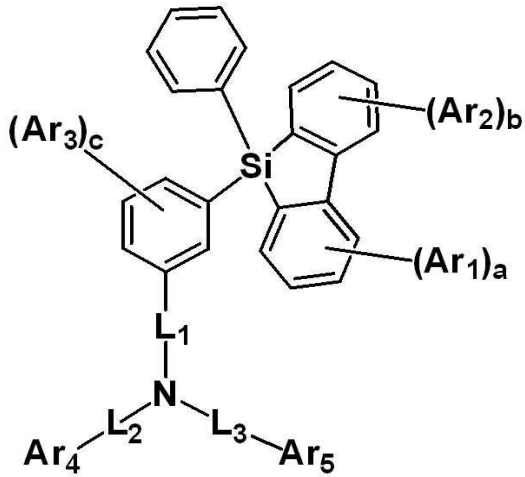
[0008] [화학식 1]



[0009] 상기 화학식 1에서, R₁은 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 10 이하의 아릴기, 또는 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고, Ar₁ 내지 Ar₅는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기 또는 비치환된 치환 또는 비치환된 탄소수 3 이상 60 이하의 실릴기고, L₁ 내지 L₃는 각각 독립적으로, 단일 결합 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 12 이하의 아릴기이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로, 0 이상 4 이하의 정수이다.

[0011] 상기 화학식 1은 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0012] [화학식 2]



[0013]

[0014] 상기 L₁은 치환 또는 비치환된 페닐기 또는 치환 또는 비치환된 나프틸기인 것일 수 있다.

[0015] 상기 Ar₄ 및 Ar₅ 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 나프틸기인 것일 수 있다.

[0016] 상기 Ar₄ 및 상기 Ar₅은 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 다이벤조퓨란기 또는 치환 또는 비치환된 페난트렌기인 것일 수 있다.

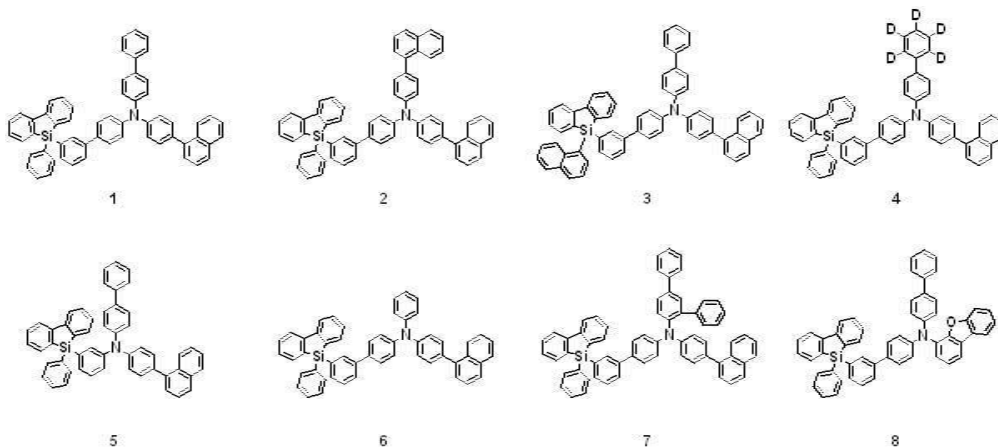
[0017] 상기 R₁은 치환 또는 비치환된 페닐기 또는 치환 또는 비치환된 나프틸기인 것일 수 있다.

[0018] 상기 Ar₁ 및 상기 Ar₂은 각각 독립적으로, 인접하는 기와 고리를 형성하는 것일 수 있다.

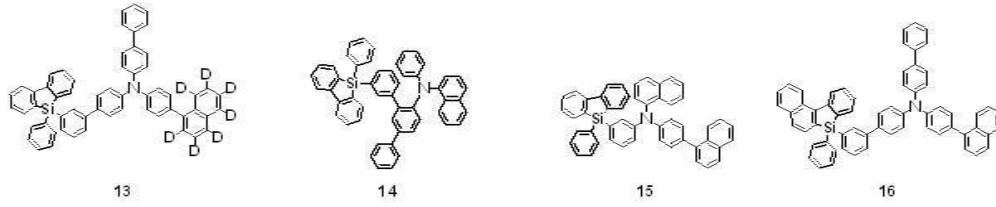
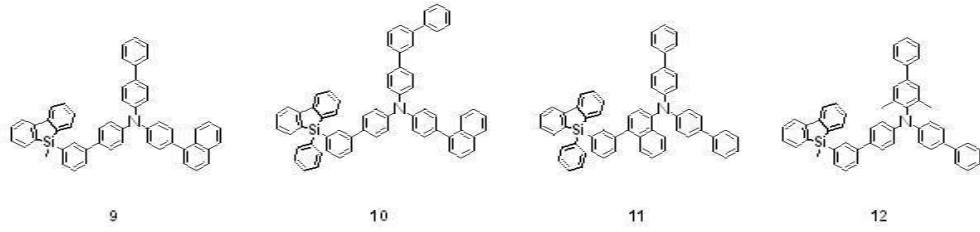
[0019] 상기 Ar₁ 및 상기 Ar₂은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환 또는 비치환된 페닐기인 것일 수 있다.

[0020] 상기 화학식 1은 하기 화합물군 1에 표시되는 화합물들 중 선택되는 것일 수 있다.

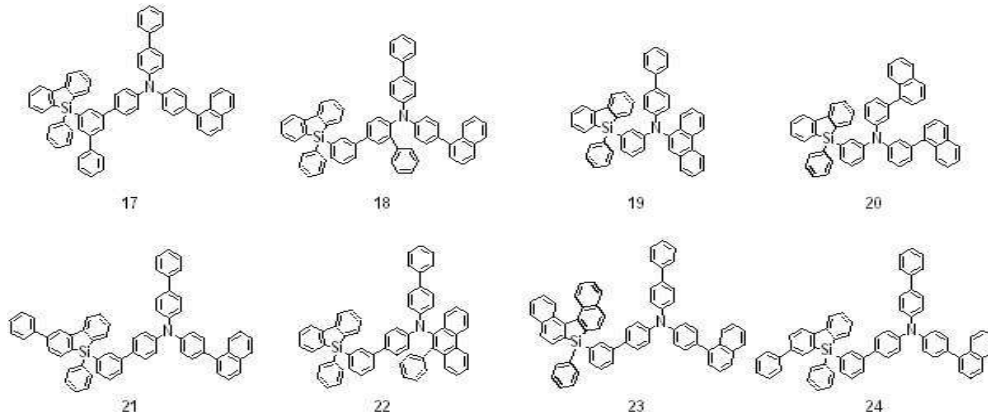
[0021] [화합물군 1]



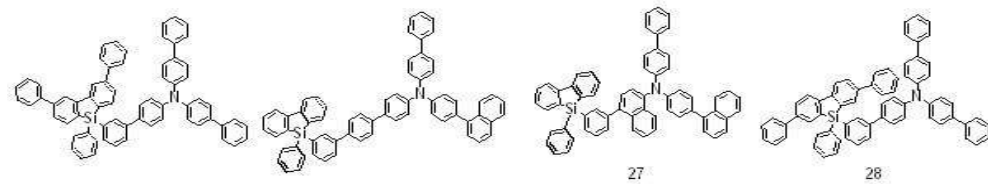
[0022]



[0023]



[0024]

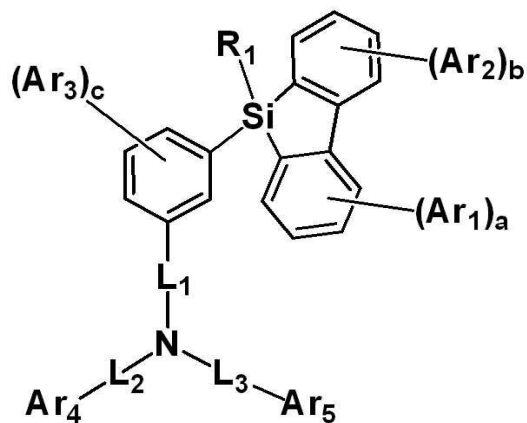


[0025]

본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자는 애노드, 정공 수송 영역, 발광층, 전자 수송 영역 및 캐소드를 포함한다. 상기 정공 수송 영역은 상기 애노드 상에 제공된다. 상기 발광층은 상기 정공 수송 영역 상에 제공된다. 상기 전자 수송 영역은 상기 발광층 상에 제공된다. 상기 캐소드는 상기 전자 수송 영역 상에 제공된다. 상기 정공 수송 영역은 하기 화학식 1로 표시되는 시롤 화합물을 포함한다.

[0026]

[화학식 1]



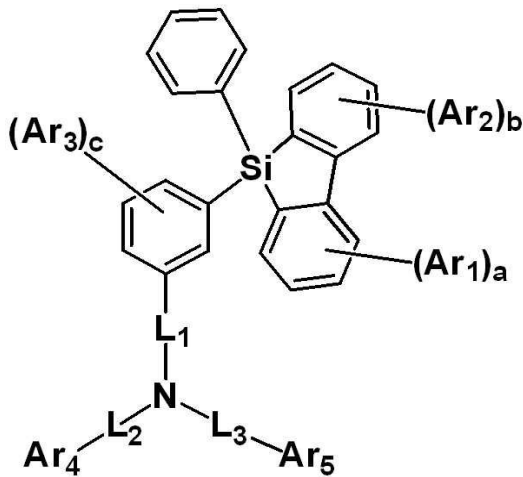
[0027]

[0028] 상기 화학식 1에서, R₁은 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 10 이하의 아틸기, 또는 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고, Ar₁ 내지 Ar₅는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아틸기 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로 아틸기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기 또는 비치환된 치환 또는 비치환된 탄소수 3 이상 60 이하의 실릴기이고, L₁ 내지 L₃는 각각 독립적으로, 단일 결합 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 12 이하의 아틸기이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로, 0 이상 4 이하의 정수이다.

[0029] 상기 정공 수송 영역은 정공 주입층 및 상기 정공 주입층 상에 제공되는 정공 수송층을 포함한다. 상기 정공 주입층 및 상기 정공 수송층 중 적어도 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 시롤 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0030] 상기 화학식 1은 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0031] [화학식 2]



[0032] 상기 L₁은 치환 또는 비치환된 페닐기 또는 치환 또는 비치환된 나프틸기인 것일 수 있다.

[0034] 상기 Ar₄ 및 Ar₅ 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 나프틸기인 것일 수 있다.

[0035] 상기 Ar₄ 및 상기 Ar₅은 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 다이벤조퓨란기 또는 치환 또는 비치환된 페난트렌기인 것일 수 있다.

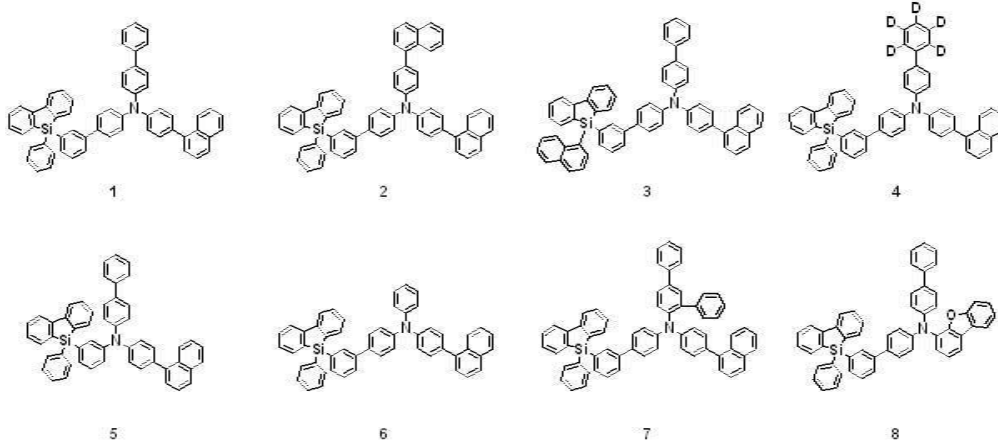
[0036] 상기 R₁은 치환 또는 비치환된 페닐기 또는 치환 또는 비치환된 나프틸기인 것일 수 있다.

[0037] 상기 Ar₁ 및 상기 Ar₂은 각각 독립적으로, 인접하는 기와 고리를 형성하는 것일 수 있다.

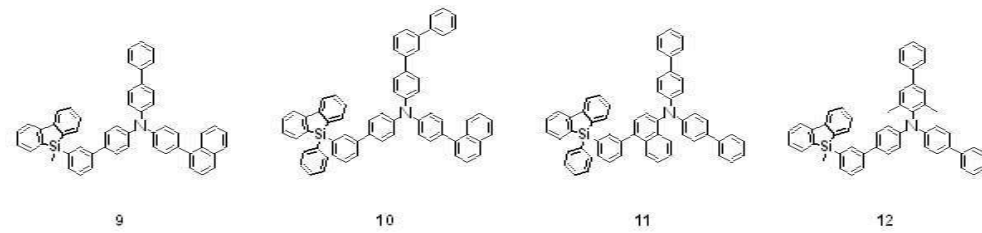
[0038] 상기 Ar₁ 및 상기 Ar₂은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환 또는 비치환된 페닐기인 것일 수 있다.

[0039] 상기 화학식 1은 하기 화합물군 1에 표시되는 화합물들 중 선택되는 것일 수 있다.

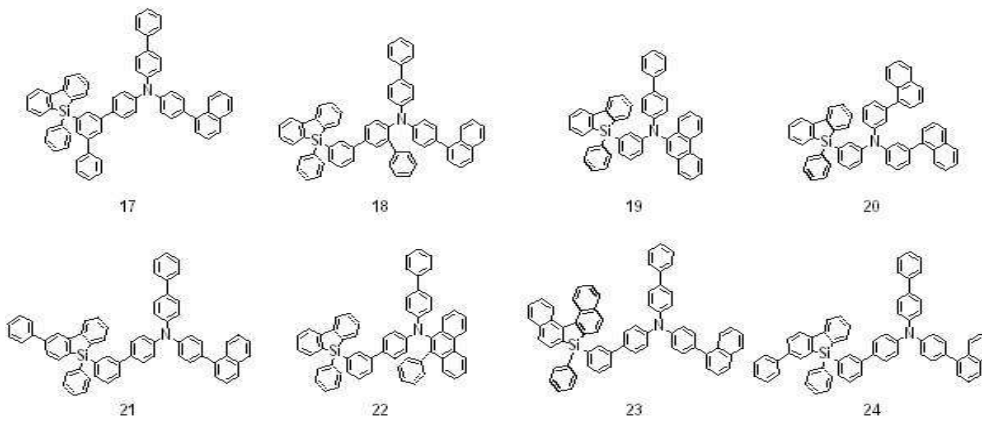
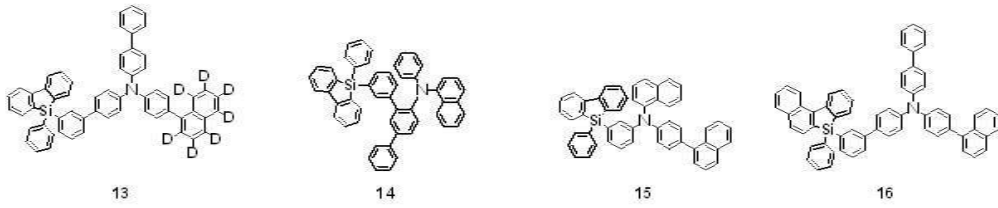
[0040] [화합물군 1]



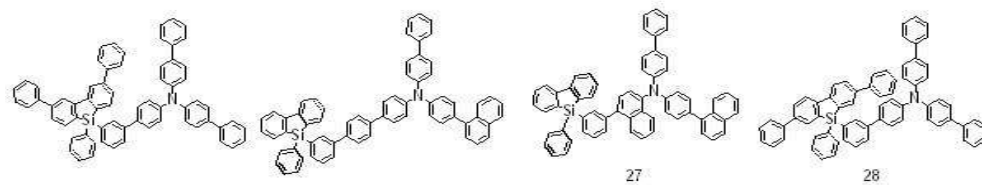
[0041]



[0042]



[0043]



발명의 효과

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 시롤 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자는 높은 발광 효율을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0045] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0046] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0047] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0048] 본 출원에서, "포함하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0049] 본 명세서에서, "치환 또는 비치환된"은 중수소, 할로젠기, 니트릴기, 니트로기, 아미노기, 실릴기, 붕소기, 포스핀 옥사이드기, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 플루오레닐기, 아릴기 및 헤테로 고리기로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 것을 의미할 수 있다. 또한, 상기 예시된 치환기 각각은 치환 또는 비치환된 것일 수 있다. 예를 들어, 비페닐기는 아릴기로 해석될 수도 있고, 페닐기로 치환 또는 비치환된 페닐기로 해석될 수도 있다.
- [0050] 본 명세서에서, "인접하는 기와 서로 결합하여 고리를 형성"한다는 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 탄화수소 고리, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로 고리를 형성하는 것을 의미할 수 있다. 탄화수소 고리는 지방족 탄화수소 고리 및 방향족 탄화수소 고리를 포함한다. 헤테로 고리는 지방족 헤테로 고리 및 방향족 헤테로 고리를 포함한다. 탄화수소 고리 및 헤테로 고리는 단환 또는 다환일 수 있다. 또한, 인접하는 기와 서로 결합하여 형성된 고리는 다른 고리와 연결되어 스피로 구조를 형성하는 것일 수도 있다.
- [0051] 본 명세서에서, "인접하는 기"는 해당 치환기가 치환된 원자와 직접 연결된 원자에 치환된 치환기, 해당 치환기가 치환된 원자에 치환된 다른 치환기 또는 해당 치환기와 입체구조적으로 가장 인접한 치환기를 의미할 수 있다. 예컨대, 1,2-디메틸벤젠(1,2-dimethylbenzene)에서 2개의 메틸기는 서로 "인접하는 기"로 해석될 수 있고, 1,1-디에틸시클로펜텐(1,1-diethylcyclopentene)에서 2개의 에틸기는 서로 "인접하는 기"로 해석될 수 있다.
- [0052] 본 명세서에서, 할로젠기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.
- [0053] 본 명세서에서, 알킬기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형일 수 있다. 알킬기의 탄소수는 1 이상 30 이하, 1 이상 20 이하, 1 이상 10 이하 또는 1 이상 6 이하이다. 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, n- 프로필기, 이소프로필기, n- 부틸기, s- 부틸기, t- 부틸기, i- 부틸기, 2- 에틸부틸기, 3, 3-디메틸부틸기, n-펜틸기, i-펜틸기, 네오펜틸기, t-펜틸기, 시클로펜틸기, 1-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 2-에틸펜틸기, 4-메틸-2-펜틸기, n-헥실기, 1-메틸헥실기, 2-에틸헥실기, 2-부틸헥실기, 시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 4-t-부틸시클로헥실기, n-헵틸기, 1-메틸헵틸기, 2, 2-디메틸헵틸기, 2-에틸헵틸기, 2-부틸헵틸기, n-옥틸기, t-옥틸기, 2-에틸옥틸기, 2-부틸옥틸기, 2-헥실옥틸기, 3, 7-디메틸옥틸기, 시클로옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 아다만틸기, 2-에틸데실기, 2-부틸데실기, 2-헥실데실기, 2-옥틸데실기, n-운데실기, n-도데실기, 2-에틸도데실기, 2-부틸도데실기, 2-헥실도데실기, 2-옥틸도데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기, n-헥사데실기, 2-에틸헥사데실기, 2-부틸

헥사데실기, 2-헥실헥사데실기, 2-옥틸헥사데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기, n-노나데실기, n-이코실기, 2-에틸이코실기, 2-부틸이코실기, 2-헥실이코실기, 2-옥틸이코실기, n-헨이코실기, n-도코실기, n-트리코실기, n-테트라코실기, n-펜타코실기, n-헥사코실기, n-헵타코실기, n-옥타코실기, n-노나코실기 및 n-트리아콘틸기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0054] 본 명세서에서, 아릴기는 방향족 탄화수소 고리로부터 유도된 임의의 작용기 또는 치환기를 의미한다. 아릴기는 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 아릴기의 고리 형성 탄소수는 6 이상 30 이하 또는 6 이상 20 이하일 수 있다. 아릴기의 예로는 페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 비페닐기, 터페닐기, 퀴터페닐기, 퀴크페닐기, 섹시페닐기, 트리페닐렌기, 피레닐기, 벤조 플루오란테닐기, 크리세닐기 등을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0055] 본 명세서에서, 플루오레닐기는 치환될 수 있고, 치환기 2개가 서로 결합하여 스피로 구조를 형성할 수도 있다.

[0056] 본 명세서에서, 헤테로 아릴기는 이종 원소로 O, N 및 S 중 1개 이상을 포함하는 헤테로 아릴기일 수 있다. 헤테로 아릴기의 고리 형성 탄소수는 2 이상 30 이하 또는 2 이상 20 이하이다. 헤테로 아릴기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딜기, 비피리딜기, 피리미딜기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딜기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴놀살리닐기, 페녹사질기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, N-아릴카바졸기, N-헤테로아릴카바졸기, N-알킬카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 티에노티오펜기, 벤조퓨라닐기, 페난쓰롤린기(phenanthroline), 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기 및 디벤조퓨라닐기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0057] 본 명세서에서, 아릴렌기는 2가기인 것을 제외하고는 전술한 아릴기에 관한 설명이 적용될 수 있다.

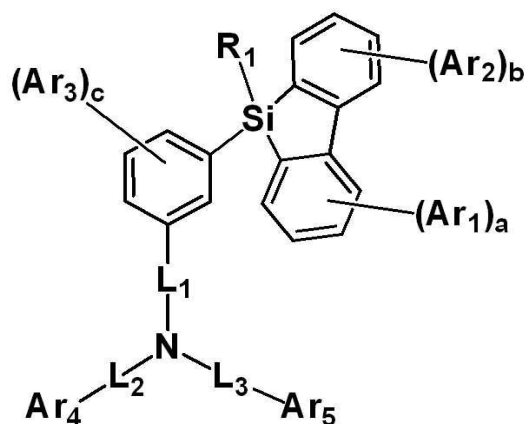
[0058] 본 명세서에서, 실릴기는 알킬 실릴기 및 아릴 실릴기를 포함한다. 실릴기의 예로는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0059] 본 명세서에서, 붕소기는 알킬 붕소기 및 아릴 붕소기를 포함한다. 붕소기의 예로는 트리메틸붕소기, 트리에틸붕소기, t-부틸디메틸붕소기, 트리페닐붕소기, 디페닐붕소기, 페닐붕소기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0060] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 시를 화합물에 대하여 설명한다.

[0061] 본 발명의 일 실시예에 따른 시를 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0062] [화학식 1]



[0063] 화학식 1에서, R₁은 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 10 이하의 아릴기, 또는 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이다.

[0065] R₁은 예를 들어, 치환 또는 비치환된 페닐기 또는 치환 또는 비치환된 나프틸기인 것일 수 있다.

[0066] Ar₁ 내지 Ar₅는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6

이상 30 이하의 아릴기 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기 또는 비치환된 치환 또는 비치환된 탄소수 3 이상 60 이하의 실릴기고, L_1 내지 L_3 는 각각 독립적으로, 단일 결합 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 12 이하의 아릴기이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로, 0 이상 4 이하의 정수이다.

[0067] Ar_1 및 Ar_2 은 각각 독립적으로, 인접하는 기와 고리를 형성하는 것일 수 있다.

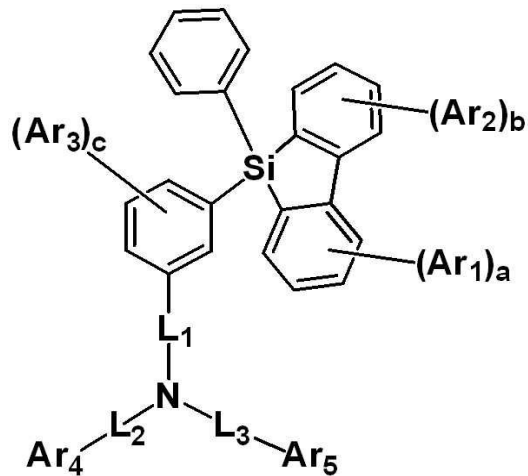
[0068] Ar_1 및 Ar_2 은 각각 독립적으로, 예를 들어, 수소 원자 또는 치환 또는 비치환된 페닐기인 것일 수 있다.

[0069] Ar_4 및 Ar_5 중 적어도 하나는 예를 들어, 치환 또는 비치환된 나프틸기인 것일 수 있다.

[0070] Ar_4 및 Ar_5 은 각각 독립적으로, 예를 들어, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 다이벤조퓨란기 또는 치환 또는 비치환된 페난트렌기인 것일 수 있다.

[0071] 상기 화학식 1은 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

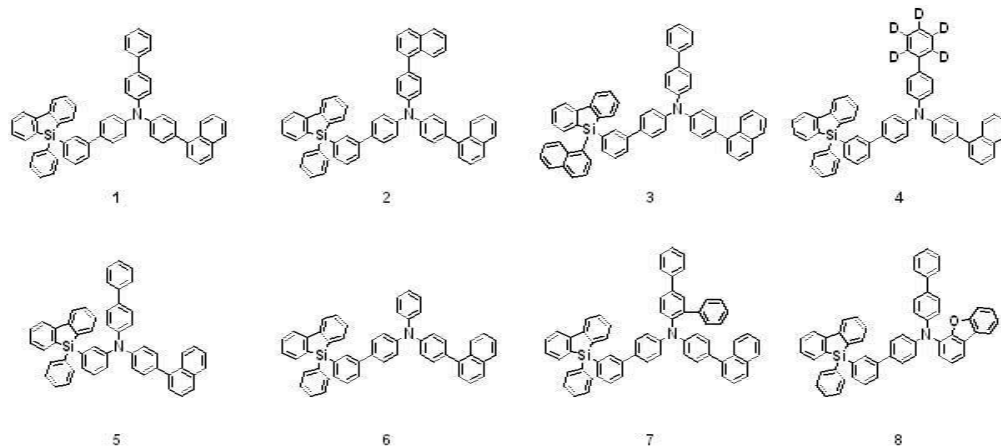
[0072] [화학식 2]



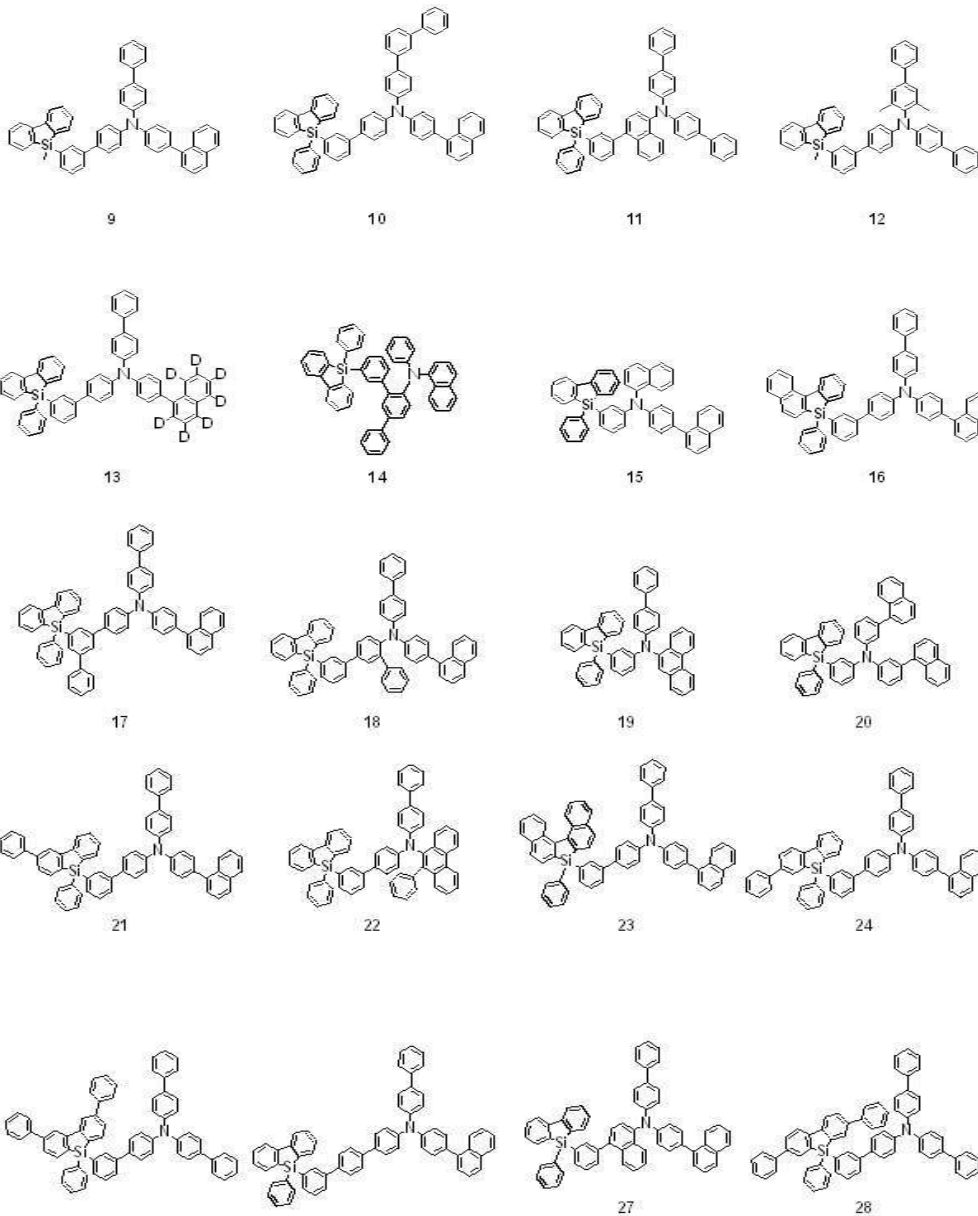
[0073]

[0074] 화학식 1은 하기 화합물군 1에 표시되는 화합물들 중 선택되는 것일 수 있다.

[0075] [화합물군 1]



[0076]



[0077]

[0078]

[0079]

[0080]

[0081]

[0082]

[0083]

본 발명의 일 실시예에 따른 시롤 화합물은 아민기를 포함하여, 강한 전자 내성을 가질 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 시롤 화합물은 아민기의 L₁과 시롤 화합물의 Si가 서로 meta 위치에 결합하여, 아민기의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 궤도 확산을 제어할 수 있고, 분자 대칭성을 무너뜨려 아모포스성을 향상시킬 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 일 실시예에 따른 시롤 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자는 장수명 높은 발광 효율을 얻을 수 있다.

이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자에 대하여 설명한다. 이하에서는 앞서 설명한 본 발명의 일 실시예에 따른 시롤 화합물과의 차이점을 위주로 구체적으로 설명하고, 설명되지 않은 부분은 앞서 설명한 본 발명의 일 실시예에 따른 시롤 화합물에 따른다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자(10)는 애노드(AN), 정공 수송 영역(HTR), 발광층(EML), 전자 수송 영역(ETR) 및 캐소드(CAT)를 포함한다.

애노드(AN)는 도전성을 갖는다. 애노드(AN)는 화소 전극 또는 양극일 수 있다. 애노드(AN)는 투과형 전극, 반투과형 전극 또는 반사형 전극일 수 있다. 애노드(AN)가 투과형 전극인 경우, 애노드(AN)는 투명 금속 산화물, 예를 들어, ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 이루어질 수 있다. 애노드(AN)가 반투과형 전극 또는 반사형 전극인 경우, 애노드(AN)는 Ag, Mg, Cu,

Al, Pt, Pd, Au, Ni, Nd, Ir, Cr, Li, Ca, LiF/Ca, LiF/Al, Mo, Ti 또는 이들의 화합물이나 혼합물(예를 들어, Ag와 Mg의 혼합물)을 포함할 수 있다. 또는 상기 물질로 형성된 반사막이나 반투과막 및 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 형성된 투명 도전막을 포함하는 복수의 층 구조일 수 있다.

[0084] 정공 수송 영역(HTR)은 애노드(AN) 상에 제공된다. 정공 수송 영역(HTR)은 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 정공 버퍼층 및 전자 저지층 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 정공 수송 영역(HTR)의 두께는 예를 들어, 약 1000Å 내지 약 1500Å인 것일 수 있다.

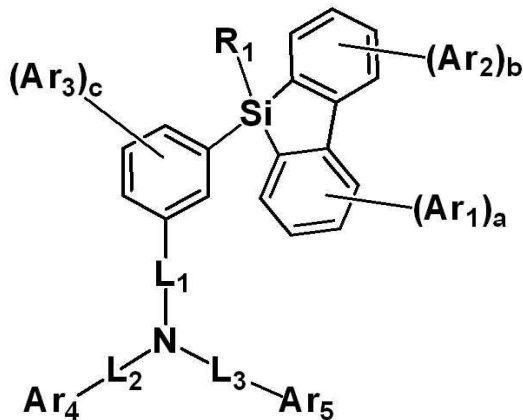
[0085] 정공 수송 영역(HTR)은 단일 물질로 이루어진 단일층, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층 또는 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있다.

[0086] 예를 들어, 정공 수송 영역(HTR)은 정공 주입층(HIL) 또는 정공 수송층(HTL)의 단일층의 구조를 가질 수도 있고, 정공 주입 물질과 정공 수송 물질로 이루어진 단일층 구조를 가질 수도 있다. 또한, 정공 수송 영역(HTR)은, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층의 구조를 갖거나, 애노드(AN)로부터 차례로 적층된 정공 주입층(HIL)/정공 수송층(HTL), 정공 주입층(HIL)/정공 수송층(HTL)/정공 버퍼층, 정공 주입층(HIL)/정공 버퍼층, 정공 수송층(HTL)/정공 버퍼층 또는 정공 주입층(HIL)/정공 수송층(HTL)/전자 저지층의 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0087] 정공 수송 영역(HTR)은, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다.

[0088] 정공 주입층(HIL) 및 정공 수송층(HTL) 중 적어도 하나는 하기 화학식 1로 표시되는 시를 화합물을 포함할 수 있다.

[0089] [화학식 1]



[0090] 화학식 1에서, R₁은 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 10 이하의 아릴기, 또는 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이다.

[0092] R₁은 예를 들어, 치환 또는 비치환된 페닐기 또는 치환 또는 비치환된 나프틸기인 것일 수 있다.

[0093] Ar₁ 내지 Ar₅는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 5 이상 30 이하의 헤테로 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기 또는 비치환된 치환 또는 비치환된 탄소수 3 이상 60 이하의 실릴기이고, L₁ 내지 L₃는 각각 독립적으로, 단일 결합 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 12 이하의 아릴기이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로, 0 이상 4 이하의 정수이다.

[0094] Ar₁ 및 Ar₂은 각각 독립적으로, 인접하는 기와 고리를 형성하는 것일 수 있다.

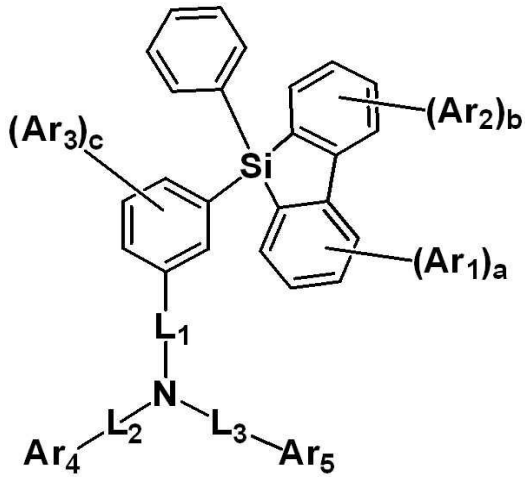
[0095] Ar₁ 및 Ar₂은 각각 독립적으로, 예를 들어, 수소 원자 또는 치환 또는 비치환된 페닐기인 것일 수 있다.

[0096] Ar₄ 및 Ar₅ 중 적어도 하나는 예를 들어, 치환 또는 비치환된 나프틸기인 것일 수 있다.

[0097] Ar₄ 및 Ar₅은 각각 독립적으로, 예를 들어, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 다이벤조퓨란기 또는 치환 또는 비치환된 페난트렌기인 것일 수 있다.

[0098] 상기 화학식 1은 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

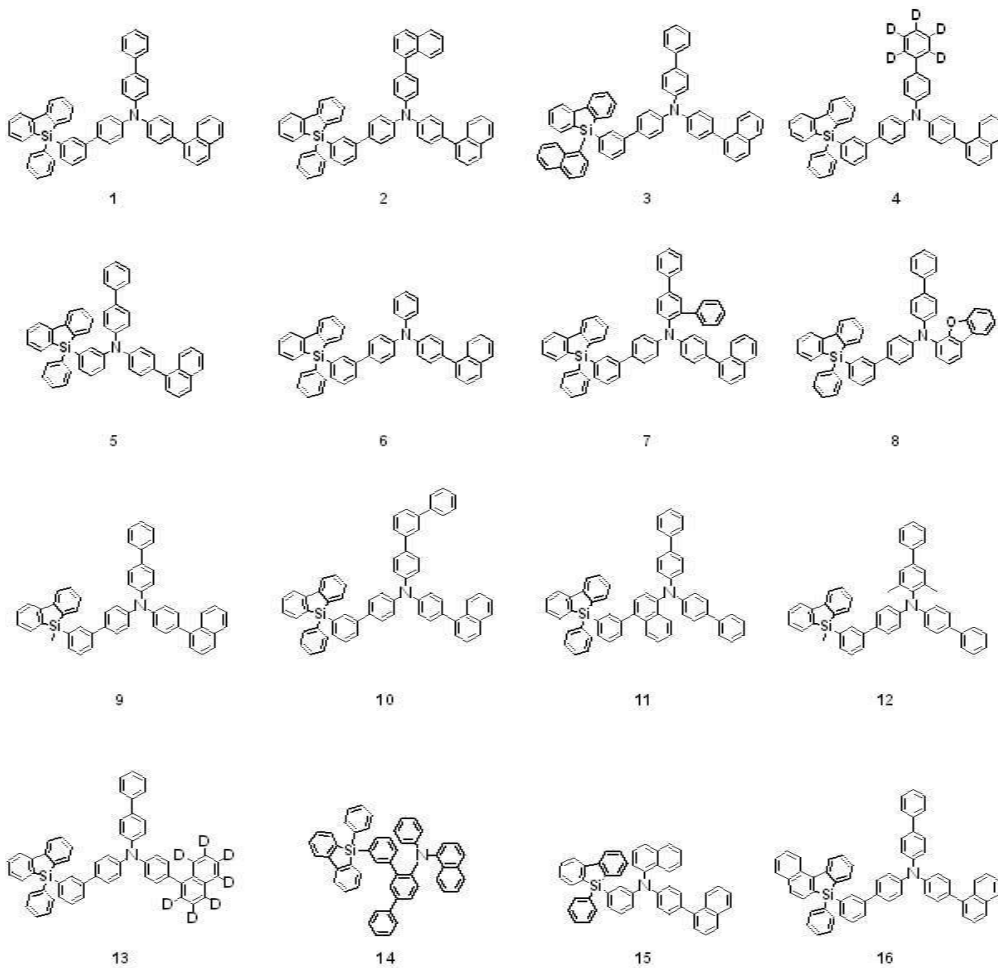
[0099] [화학식 2]



[0100]

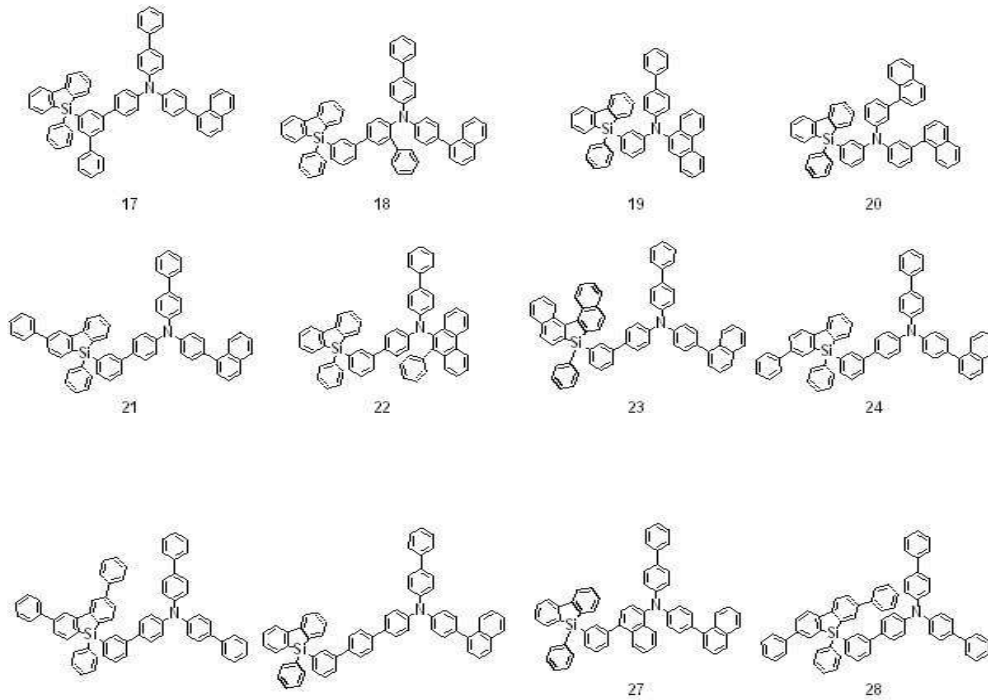
[0101] 정공 수송 영역(HTR) 은 하기 화합물군 1에 표시되는 화합물들 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0102] [화합물군 1]



[0103]

[0104]



[0105]

[0106]

정공 주입층(HIL)은 예를 들어, 구리프탈로시아닌(copper phthalocyanine) 등의 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물; DNTPD(N,N'-diphenyl-N,N'-bis-[4-(phenyl-m-tolyl-amino)-phenyl]-biphenyl-4,4'-diamine), m-MTDATA(4,4',4''-tris(3-methylphenylphenylamino) triphenylamine), TDATA(4,4',4''-Tris(N,N-diphenylamino)triphenylamine), 2-TNATA(4,4',4''-tris(N,-(2-naphthyl)-N-phenylamino)-triphenylamine), PEDOT/PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate)), PANI/DBSA(Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid), PANI/CSA(Polyaniline/Camphor sulfonic acid), PANI/PSS((Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate)), NPB(N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diiphenylbenzidine), 트리페닐아민을 포함하는 폴리에테르케톤(TPAPEK), 4-Isopropyl-4'-methyldiphenyliodonium Tetrakis(pentafluorophenyl)borate] 등을 포함할 수도 있다.

[0107]

정공 수송층(HTL)은 예를 들어, N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸계 유도체, 플루오렌(fluorine)계 유도체, TPD(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1-biphenyl]-4,4'-diamine), TCTA(4,4',4''-tris(N-carbazolyl)triphenylamine) 등과 같은 트리페닐아민계 유도체, NPB(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine), TAPC(4,4'-Cyclohexylidene bis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine]), HMPD(4,4'-Bis[N,N'-(3-tolyl)amino]-3,3'-dimethylbiphenyl) 등을 포함할 수도 있다.

[0108]

정공 수송 영역(HTR)의 두께는 약 100Å 내지 약 10000Å, 예를 들어, 약 100Å 내지 약 1000Å 일 수 있다. 정공 수송 영역(HTR)이 정공 주입층(HIL) 및 정공 수송층(HTL)을 모두 포함하면, 정공 주입층(HIL)의 두께는 약 100Å 내지 약 10000Å, 예를 들어, 약 100Å 내지 약 1000Å이고, 정공 수송층(HTL)의 두께는 약 30Å 내지 약 1000Å 일 수 있다. 정공 수송 영역(HTR), 정공 주입층(HIL) 및 정공 수송층(HTL)의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승 없이 만족스러운 정도의 정공 수송 특성을 얻을 수 있다.

[0109]

정공 수송 영역(HTR)은 앞서 언급한 물질 외에, 도전성 향상을 위하여 전하 생성 물질을 더 포함할 수 있다. 전하 생성 물질은 정공 수송 영역(HTR) 내에 균일하게 또는 불균일하게 분산되어 있을 수 있다. 전하 생성 물질은 예를 들어, p-도펀트(dopant)일 수 있다. p-도펀트는 퀴논(quinone) 유도체, 금속 산화물 및 시아노(cyano)기 함유 화합물 중 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, p-도펀트의 비제한적인 예로는, TCNQ(Tetracyanoquinodimethane) 및 F4-TCNQ(2,3,5,6-tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane) 등과 같은 퀴논 유도체, 텅스텐 산화물 및 몰리브덴 산화물 등과 같은 금속 산화물 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0110]

앞서 언급한 바와 같이, 정공 수송 영역(HTR)은 정공 주입층(HIL) 및 정공 수송층(HTL) 외에, 정공 버퍼층 및 전자 저지층 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다. 정공 버퍼층은 발광층(EML)에서 방출되는 광의 파장에 따른 공진 거리를 보상하여 광 방출 효율을 증가시킬 수 있다. 정공 버퍼층에 포함되는 물질로는 정공 수송 영역(HTR)에 포함될 수 있는 물질을 사용할 수 있다. 전자 저지층은 전자 수송 영역(ETR)으로부터 정공 수송 영역

(HTR)으로의 전자 주입을 방지하는 역할을 하는 층이다.

- [0111] 발광층(EML)은 정공 수송 영역(HTR) 상에 제공된다. 발광층(EML)의 두께는 예를 들어, 약 100Å 내지 약 300Å 인 것일 수 있다. 발광층(EML)은 단일 물질로 이루어진 단일층, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층 또는 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있다.
- [0112] 발광층(EML)은 레드광, 그린광, 블루광, 화이트광, 옐로우광, 시안광 중 하나를 발광하는 것일 수 있다. 발광층(EML)은 형광 물질 또는 인광물질을 포함할 수 있다. 또한, 발광층(EML)은 호스트 및 도펀트를 포함할 수 있다.
- [0113] 호스트는 통상적으로 사용하는 물질이라면 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어, Alq3(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), CBP(4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl), PVK(poly(n-vinylcabazole), ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene), TCTA(4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine), TPBi(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene), TBADN(3-tert-butyl-9,10-di(naphth-2-yl)anthracene), DSA(distyrylarylene), CDBP(4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2''-dimethyl-biphenyl), MADN(2-Methyl-9,10-bis(naphthalen-2-yl)anthracene) 등을 사용될 수 있다.
- [0114] 도펀트는 예를 들어, 스티릴 유도체(예를 들어, 1, 4-bis[2-(3-N-ethylcarbazoryl)vinyl]benzene(BCzVB), 4-(di-p-tolylamino)-4'-[(di-p-tolylamino)styryl]stilbene(DPAVB), N-(4-((E)-2-(6-((E)-4-(diphenylamino)styryl)naphthalen-2-yl)vinyl)phenyl)-N-phenylbenzenamine(N-BDAVBi), 페릴렌 및 그 유도체(예를 들어, 2, 5, 8, 11-Tetra-t-butylperylene(TBP)), 피렌 및 그 유도체(예를 들어, 1, 1-dipyrene, 1, 4-dipyrenylbenzene, 1, 4-Bis(N, N-Diphenylamino)pyrene) 등의 도펀트를 포함할 수 있다.
- [0115] 발광층(EML)이 레드광을 발광할 때, 발광층(EML)은 예를 들어, PBD:Eu(DBM)₃(Phen)(tris(dibenzoylmethanato)phenanthroline europium) 또는 퍼릴렌(Perylene)을 포함하는 형광 물질을 포함할 수 있다. 발광층(EML)이 적색을 발광할 때, 발광층(EML)에 포함되는 도펀트는 예를 들어, PIQIr(acac)(bis(1-phenylisoquinoline)acetylacetonate iridium), PQIr(acac)(bis(1-phenylquinoline)acetylacetonate iridium), PQIr(tris(1-phenylquinoline)iridium) 및 PtOEP(octaethylporphyrin platinum)과 같은 금속 착화합물(metal complex) 또는 유기 금속 착체(organometallic complex), 루브렌(rubrene) 및 그 유도체 및 4-디시아노메틸렌-2-(p-디메틸아미노스티릴)-6-메틸-4H-피란(DCM) 및 그 유도체에서 선택할 수 있다.
- [0116] 발광층(EML)이 그린광을 발광할 때, 발광층(EML)은 예를 들어, Alq3(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum)을 포함하는 형광 물질을 포함할 수 있다. 발광층(EML)이 녹색을 발광할 때, 발광층(EML)에 포함되는 도펀트는 예를 들어, Ir(ppy)₃(fac-tris(2-phenylpyridine)iridium)와 같은 금속 착화합물(metal complex) 또는 유기 금속 착체(organometallic complex) 및 쿠머린(coumarin) 및 그 유도체에서 선택할 수 있다.
- [0117] 발광층(EML)이 블루광을 발광할 때, 발광층(EML)은 예를 들어, 스피로-DPVBi(spiro-DPVBi), 스피로-6P(spiro-6P), DSB(distyryl-benzene), DSA(distyryl-arylene), PFO(Polyfluorene)계 고분자 및 PPV(poly(p-phenylene vinylene)계 고분자로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 형광 물질을 포함할 수 있다. 발광층(EML)이 청색을 발광할 때, 발광층(EML)에 포함되는 도펀트는 예를 들어, (4,6-F2ppy)₂Irpic와 같은 금속 착화합물(metal complex) 또는 유기 금속 착체(organometallic complex), 페릴렌(perlene) 및 그 유도체에서 선택할 수 있다.
- [0118] 전자 수송 영역(ETR)은 발광층(EML) 상에 제공된다. 전자 수송 영역(ETR)은, 전자 저지층, 전자 수송층(ETL) 및 전자 주입층(EIL) 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0119] 전자 수송 영역(ETR)은 단일 물질로 이루어진 단일층, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층 또는 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있다.
- [0120] 예를 들어, 전자 수송 영역(ETR)은 전자 주입층(EIL) 또는 전자 수송층(ETL)의 단일층의 구조를 가질 수도 있고, 전자 주입 물질과 전자 수송 물질로 이루어진 단일층 구조를 가질 수도 있다. 또한, 전자 수송 영역(ETR)은, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층의 구조를 갖거나, 애노드(AN)로부터 차례로 적층된 전자 수송층(ETL)/전자 주입층(EIL), 정공 저지층/전자 수송층(ETL)/전자 주입층(EIL) 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 전자 수송 영역(ETR)의 두께는 예를 들어, 약 1000Å 내지 약 1500Å인 것일 수 있다.
- [0121] 전자 수송 영역(ETR)은, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레

이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다.

- [0122] 전자 수송 영역(ETR)이 전자 수송층(ETL)을 포함할 경우, 전자 수송 영역(ETR)은 Alq3(Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), 1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene, 2,4,6-tris(3'-(pyridin-3-yl)biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazine, 2-(4-(N-phenylbenzimidazolyl-1-yl)phenyl)-9,10-dinaphthylanthracene, TPBi(1,3,5-Tri(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl), BCP(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), Bphen(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline), TAZ(3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole), NTAZ(4-(Naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole), tBu-PBD(2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole), BA1q(Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,O8)-(1,1'-Biphenyl-4-olato)aluminum), Bebq2(berylliumbis(benzoquinolin-10-olate), ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene) 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 전자 수송층(ETL)들의 두께는 약 100Å 내지 약 1000Å, 예를 들어 약 150Å 내지 약 500Å일 수 있다. 전자 수송층(ETL)들의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 만족스러운 정도의 전자 수송 특성을 얻을 수 있다.
- [0123] 전자 수송 영역(ETR)이 전자 주입층(EIL)을 포함할 경우, 전자 수송 영역(ETR)은 LiF, LiQ(Lithium quinolate), Li₂O, BaO, NaCl, CsF, Yb와 같은 란타넘족 금속, 또는 RbCl, RbI와 같은 할로겐화 금속 등이 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 전자 주입층(EIL)은 또한 전자 수송 물질과 절연성의 유기 금속염(organo metal salt)이 혼합된 물질로 이루어질 수 있다. 유기 금속염은 에너지 밴드 갭(energy band gap)이 대략 4eV 이상의 물질이 될 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 유기 금속염은 금속 아세테이트(metal acetate), 금속 벤조에이트(metal benzoate), 금속 아세토아세테이트(metal acetoacetate), 금속 아세틸아세토네이트(metal acetylacetonate) 또는 금속 스테아레이트(stearate)를 포함할 수 있다. 전자 주입층(EIL)들의 두께는 약 1Å 내지 약 100Å, 약 3Å 내지 약 90Å일 수 있다. 전자 주입층(EIL)들의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승 없이 만족스러운 정도의 전자 주입 특성을 얻을 수 있다.
- [0124] 전자 수송 영역(ETR)은 앞서 언급한 바와 같이, 정공 저지층을 포함할 수 있다. 정공 저지층은 예를 들어, BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) 및 Bphen(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0125] 캐소드(CAT)는 전자 수송 영역(ETR) 상에 제공된다. 캐소드(CAT)는 공통 전극 또는 음극일 수 있다. 캐소드(CAT)는 투과형 전극, 반투과형 전극 또는 반사형 전극일 수 있다. 캐소드(CAT)가 투과형 전극인 경우, 캐소드(CAT)는 투명 금속 산화물, 예를 들어, ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 이루어질 수 있다.
- [0126] 캐소드(CAT)가 반투과형 전극 또는 반사형 전극인 경우, 캐소드(CAT)는 Ag, Mg, Cu, Al, Pt, Pd, Au, Ni, Nd, Ir, Cr, Li, Ca, LiF/Ca, LiF/Al, Mo, Ti 또는 이들의 화합물이나 혼합물(예를 들어, Ag와 Mg의 혼합물)을 포함할 수 있다. 또는 상기 물질로 형성된 반사막이나 반투과막 및 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 형성된 투명 도전막을 포함하는 복수의 층 구조일 수 있다.
- [0127] 도시하지는 않았으나, 캐소드(CAT)는 보조 전극과 연결될 수 있다. 캐소드(CAT)가 보조 전극과 연결되면, 캐소드(CAT)의 저항을 감소시킬 수 있다.
- [0128] 유기 전계 발광 소자(10)에서, 애노드(AN)와 캐소드(CAT)에 각각 전압이 인가됨에 따라 애노드(AN)로부터 주입된 정공(hole)은 정공 수송 영역(HTR)을 거쳐 발광층(EML)으로 이동되고, 캐소드(CAT)로부터 주입된 전자가 전자 수송 영역(ETR)을 거쳐 발광층(EML)으로 이동된다. 전자와 정공은 발광층(EML)에서 재결합하여 여기자(exciton)을 생성하며, 여기자가 여기 상태에서 바닥 상태로 떨어지면서 발광하게 된다.
- [0129] 유기 전계 발광 소자(10)가 전면 발광형일 경우, 애노드(AN)는 반사형 전극이고, 캐소드(CAT)는 투과형 전극 또는 반투과형 전극일 수 있다. 유기 전계 발광 소자(10)가 배면 발광형일 경우, 애노드(AN)는 투과형 전극 또는 반투과형 전극이고, 캐소드(CAT)는 반사형 전극일 수 있다.
- [0130] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자(10)에서는 상기 화학식 1로 표시되는 시를 화합물이 정공 수송 영역(HTR)에 포함되는 것을 예를 들어 설명하였으나, 이에 한정되는 것은 아니고, 발광층(EML) 또는 전자 수

송 영역(ETR)에도 포함될 수 있다.

[0131] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자에 포함되는 시롤 화합물은 아민기를 포함하여, 강한 전자 내성을 가질 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자에 포함되는 시롤 화합물은 아민기의 L₁과 시롤 화합물의 Si가 서로 meta 위치에 결합하여, 아민기의 HOMO 궤도 확산을 제어할 수 있고, 분자 대칭성을 무너뜨려 아모포스성을 향상시킬 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자는 장수명 높은 발광 효율을 얻을 수 있다.

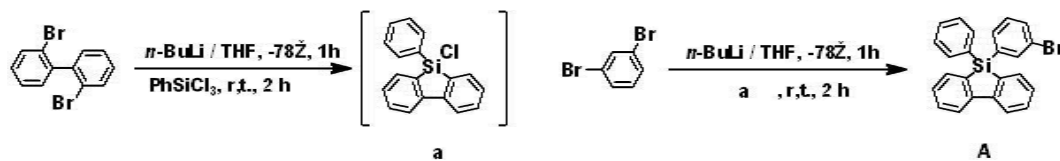
[0133] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0135] 실시예

[0137] [합성에]

[0138] [화합물 1의 합성]

[0139] (화합물 A의 합성)



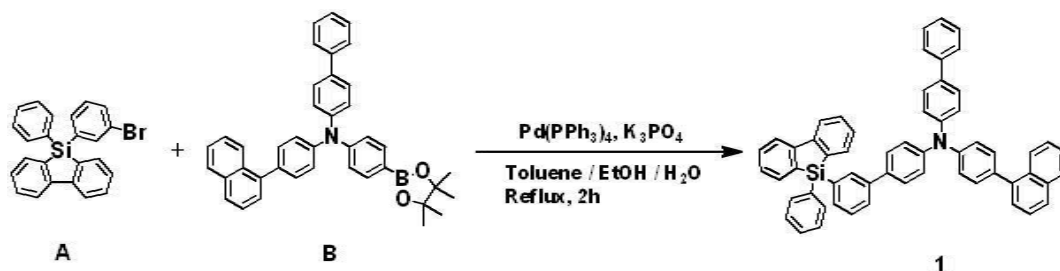
[0140]

[0141] 아르곤 치환한 반응 용기에 2,2'-다이브로모바이페닐(25.00g, 80.13mmol), 탈수 THF(Tetrahydrofuran)(240mL)을 가해 -78°C까지 냉각하고, n-부틸리튬 및 헥산 용액(1.6M, 106.50mL, 168.27mmol)을 적하하였다.

[0142] 적하 후 1시간동안 교반을 계속하고, 트리클로로페닐실란(12.84mL, 80.13mmol)을 적하하였다. 적하 후, 용액 온도를 서서히 실온까지 되돌리고 계속해서 2시간동안 교반을 실시하여 용액 a를 얻었다.

[0143] 다른 반응 용기에 1,3-다이브로모벤젠(20.79g, 88.14mmol), 탈수 THF(240mL)을 가해 -78°C까지 냉각하고, n-부틸리튬 헥산 용액(1.6M, 55.78mL, 88.14mmol)을 적하하였다. 적하 종료 후 1시간동안 교반을 계속했다. 여기에 용액 a를 떨어뜨린 후, 용액 온도를 실온으로 내리면서 2시간동안 교반하였다. 물을 첨가해 담금질한 후 에틸아세테이트로 추출했다. 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조시키고 여과한 뒤 여과액을 진공회전농축기로 농축하였다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피(전개 용매: 톨루엔 및 헥산)로 정제하고 얻은 고체를 에탄올로 재결정하여 화합물 A로 나타나는 흰색 분말 형태 고체를 14.90g, 수율 56%로 얻었다(FAB-MS: C₂₄H₁₇BrSi, 측정치 412.03). FAB-MS는 JEOL제 JMS-700을 사용하여 측정하였다.

[0145] (화합물 1의 합성)

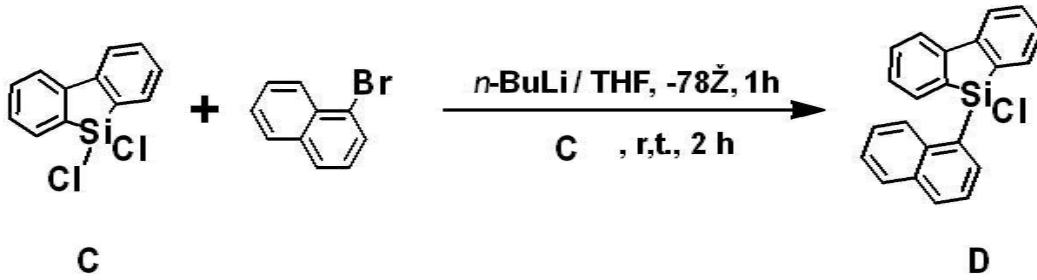


[0146]

[0147] 반응 용기에 화합물 A(5.00g, 12.10mmol), 화합물 B(7.63g, 13.30mmol), 톨루엔(48mL), 에탄올(24mL), 2M 인산화칼륨(K₃PO₄) 수용액(12mL)을 첨가하고, 용기 내를 아르곤 치환하였다. 다음에 Pd(PPh₃)₄(0.84g, 24.19mmol)을 추가하였다. 그 후 환류 하에서 2시간동안 교반하였다. 방랭후 유기층을 추출하고, 무수 황산 마그네슘으로 건조시키고 여과한 뒤 여과액을 진공회전농축기로 농축하였다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피(전개 용매: 톨루엔 및 헥산)으로 정제하고 얻은 고체를 톨루엔 및 에탄올로 재결정하여 화합물 1로 나타나는 흰색 분말 형태 고체를 8.5g, 수율 90%로 얻었다(FAB-MS: C₅₈H₄₁NSi, 측정치 779.30). FAB-MS는 JEOL제 JMS-700을 사용하여 측정하였다.

[0149] [화합물 3의 합성]

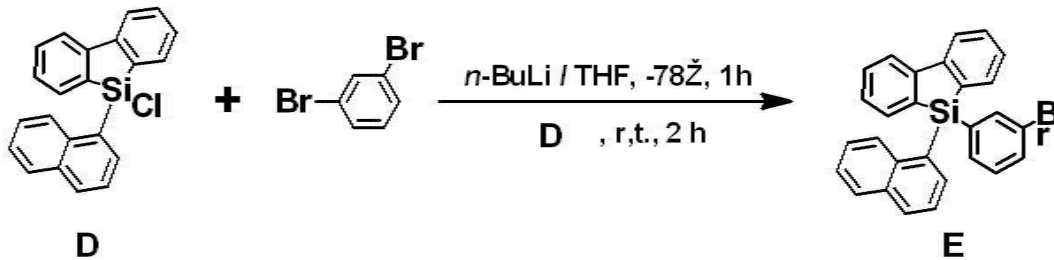
[0150] (화합물 D의 합성)



[0151]

[0152] 아르곤 치환한 반응 용기에 1-브로모나프탈렌(4.12g, 19.91mmol) 및 THF(100mL)를 첨가하고 -78°C까지 냉각 한 후, n-부틸리튬 및 1.6M 헥산 용액(12.44mL)을 적하하였다. 적하 후 1시간 교반하였다. 여기에 화합물 C(5.00g, 19.91mmol)과 THF(100mL)의 혼합 용액을 적하한 후, 30분간 교반하였다. 그런 다음 천천히 실온까지 되돌려 계속해서 2시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, THF 및 미반응한 1-브로모나프탈렌을 증류했다. 추가의 생성은 실시하지 않고, 하기 반응에 사용하였다. FAB-MS는 JEOL제 JMS-700을 사용하여 측정하였다.

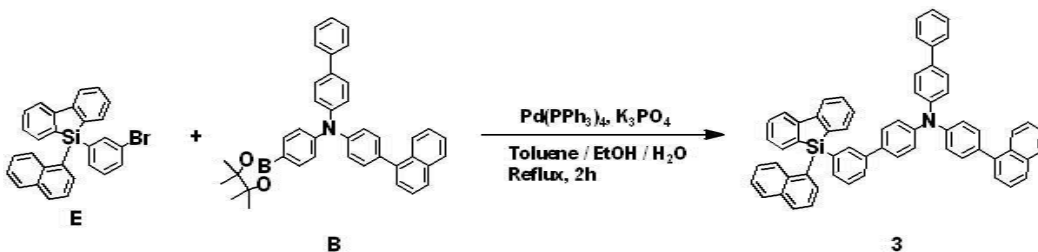
[0154] (화합물 E의 합성)



[0155]

[0156] 아르곤 치환한 반응 용기에 1,3- 디브로모나프탈렌(4.70g, 19.91mmol) 및 THF(100mL)를 첨가하고 -78°C까지 냉각 한 후, n-부틸리튬 및 1.6M 헥산 용액(12.44mL)을 적하하였다. 적하 후 1시간 동안 교반하였다. 여기에 앞에서 합성한 화합물 D(6.83g, 19.91mmol)와 THF(100mL)의 혼합 용액을 적하한 후, 30분간 교반하였다. 그런 다음 천천히 실온까지 되돌리고, 계속하여 2 시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 반응 용액에 물과 에틸아세테이트를 첨가하여 유기층을 추출 하였다. 얻어진 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조시키고, 여과 후 여과액을 진공회전농축기로 농축 하였다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피(전개 용매: 톨루엔 및 헥산)로 정제하여 목적물인 화합물 E로 표시되는 무색 투명 오일을 6.2g, 수율 67%로 얻었다(FAB- MS: C₂₈H₁₉BrSi 측정값 462.04). FAB-MS는 JEOL제 JMS-700을 사용하여 측정하였다.

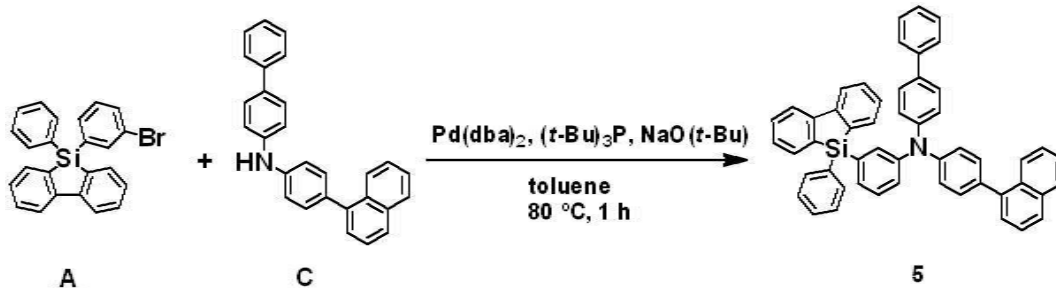
[0158] (화합물 3의 합성)



[0159]

[0160] 반응 용기에 화합물 E(3.00g, 6.47mmol), 화합물 B(4.08g, 7.12mmol), 톨루엔(26mL), 에탄올(13mL), 2M 인산 칼륨 수용액(6.5mL) 첨가해, 용기 내를 아르곤 치환하였다. 다음으로 Pd(PPh₃)₄(0.84g, 24.19mmol)를 첨가하였다. 그 후 환류 적하에서 2시간동안 교반하였다. 방랭 후 유기층을 추출하고 무수 황산 마그네슘으로 건조시키고, 여과 후 여과액을 진공회전농축기로 농축 하였다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피(전개 용매: 톨루엔 및 헥산)에 의해 정제하여 얻어진 고체를 톨루엔 및 에탄올로 재결정 한 결과, 목적물 인 화합물 3으로 표시되는 담황색 분말 고체를 5.0g, 수율 78%로 얻었다(FAB-MS: C₆₂H₄₃NSi 측정값 829.32). FAB-MS는 JEOL 제 JMS-700을 사용하여 측정하였다.

[0162] [화합물 5의 합성]

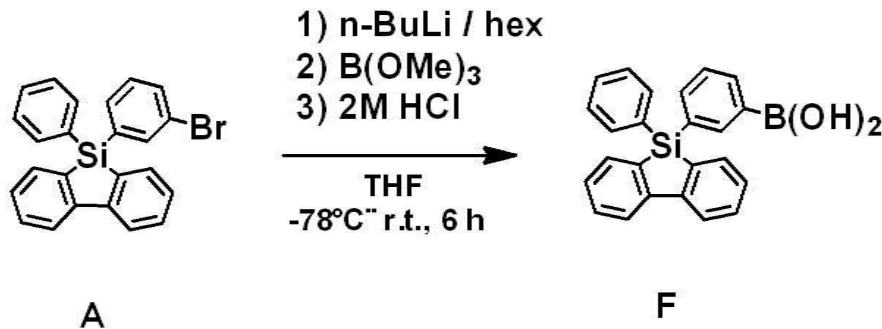


[0163]

[0164] 반응 용기에 화합물 A(4.00g, 9.68mmol), 화합물 C(3.95g, 10.64mmol), Pd(dba)₂(0.28g, 0.48mmol), 나트륨 t-부톡시드(0.93g, 9.68mmol)를 첨가하고, 아르곤 치환하였다. 다음으로 탈수 톨루엔(97mL), 트리(t-부틸)포스핀 톨루엔 용액(1.5M, 1.29mL, 1.94mmol)을 첨가한 후 80°C에서 1시간동안 가열 교반하였다. 방랭 후, 반응 용액에 물을 첨가하여 유기층을 추출 하였다. 얻어진 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조시키고, 여과 후 여과액을 진공회전농축기로 농축 하였다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피(전개 용매: 톨루엔 및 헥산)에 의해 정제하여 얻어진 고체를 톨루엔 및 에탄올로 재결정 한 결과, 목적물인 화합물 5로 나타나는 백색 분말 고체를 6.47g, 수율 95%로 얻었다(FAB-MS: C₅₂H₃₇NSi 측정값 703.27). FAB-MS는 JEOL제 JMS-700을 사용하여 측정하였다.

[0166] [화합물 14의 합성]

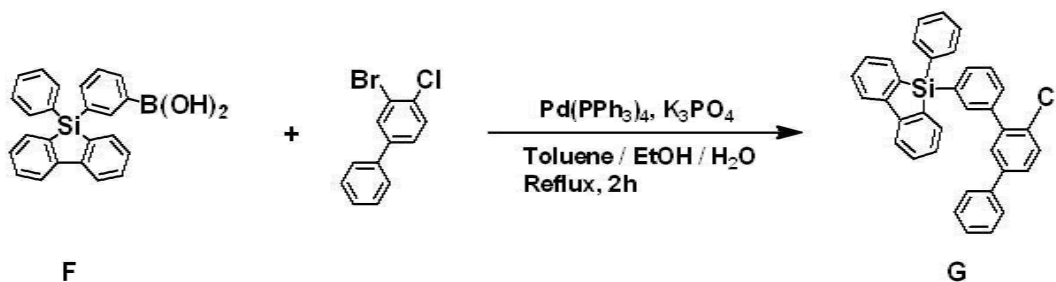
[0167] (화합물 F의 합성)



[0168]

[0169] 아르곤 치환 된 반응 용기에 화합물 A(5.00g, 12.10mmol)과 THF(60mL)를 첨가하고 -78°C까지 냉각 한 후, n-부틸리튬 및 1.6M 헥산 용액(9.1mL)을 적하하였다. 적하 후 1시간 동안 교반하였다. 계속해서, 트리메톡시보란(2.7mL, 18.1mmol)을 적하하였다. 2시간 동안 교반 후 실온까지 서서히 승온하고, 2M 염산(60mL)을 첨가하여 실온에서 3시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 에틸아세테이트로 추출 하였다. 얻어진 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조시키고, 여과 후 여과액을 진공회전농축기로 농축 하였다. 얻은 헥산으로 세척하고, 목적물인 화합물 F로 나타나는 백색 분말 고체를 4.5g, 수율 98%로 얻었다(FAB-MS: C₂₄H₁₉BO₂Si 측정값 378.12). FAB-MS는 JEOL제 JMS-700을 사용하여 측정하였다.

[0171] (화합물 G의 합성)

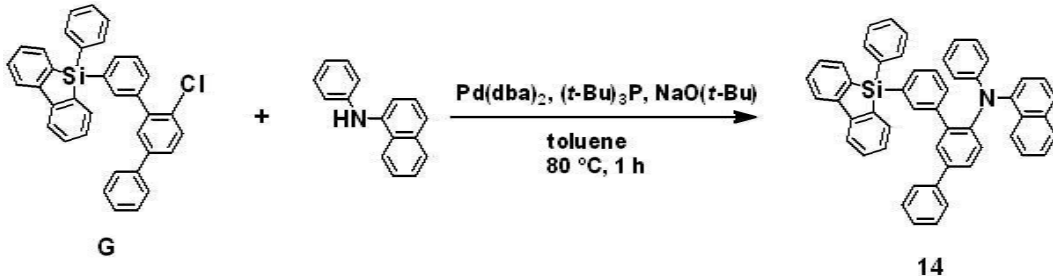


[0172]

[0173] 반응 용기에 화합물 F(2.50g, 9.34mmol), 3-브로모-4-클로로바이페닐(3.88g, 10.30mmol), 톨루엔(40mL), 에탄올(20mL), 2M 인산화칼륨 수용액(10mL)첨가해, 용기 내를 아르곤 치환하였다. 다음으로 Pd(PPh₃)₄(0.65g,

18.69mmol)를 첨가하였다. 그 후 환류하에서 2시간동안 교반하였다. 방랭 후 유기층을 추출하고 무수 황산 마그네슘으로 건조시키고, 여과 후 여과액을 진공회전농축기로 농축 하였다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피(전개 용매: 톨루엔 및 헥산)에 의해 정제하여 얻어진 고체를 톨루엔 및 에탄올로 재결정 한 결과, 목적물인 화합물 3으로 표시되는 백색 분말 고체를 3.70g, 수율 76%로 얻었다(FAB-MS: C₃₆H₂₅ClSi 측정값 520.14). FAB-MS는 JEOL제 JMS-700을 사용하여 측정하였다.

[0175] (화합물 14의 합성)



[0176]

[0177] 반응 용기에 화합물 G(3.5g, 6.72mmol), N-페닐-1-나프틸 아민(1.62g, 7.39mmol), Pd(dba)₂(0.19g, 0.34mmol), 나트륨t-부톡사이드(1.29g, 13.43mmol)를 넣고 아르곤 치환하였다. 다음으로 탈수 톨루엔(67mL), 트리(t-부틸)포스핀톨루엔 용액(1.5 M, 0.90mL, 1.34mmol)을 첨가한 후 80°C에서 1시간동안 가열 교반하였다. 방랭 후, 반응 용액에 물을 첨가하여 유기층을 추출 하였다. 얻어진 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조시키고, 여과 후 여과액을 진공회전농축기로 농축 하였다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피(전개 용매: 톨루엔 및 헥산)에 의해 정제하여 얻어진 고체를 톨루엔 및 에탄올로 재결정한 결과, 목적물인 화합물 5로 나타나는 백색 분말 고체를 4.5g, 수율 95%로 얻었다(FAB-MS: C₅₃H₃₇NSi 측정값 703.27). FAB-MS는 JEOL제 JMS-700을 사용하여 측정하였다.

[0179] [유기 전계 발광 소자의 제작]

[0180] 150nm 두께의 ITO로 양극을 형성하고, 60nm 두께의 2-TNATA로 정공 주입층을 형성하고, 30nm 두께의 정공 수송층을 형성하고, ADN에 TBP를 3% 도포한 25 nm 두께의 발광층을 형성하고, Alq3로 25nm 두께의 전자 수송층을 형성하고, LiF로 1nm 두께의 전자 주입층을 형성하고, Al으로 100nm 두께의 음극을 형성하였다.

[0181] 실시예 1 내지 4, 비교예 1 내지 5에서 정공 수송층을 형성하는데 사용한 화합물은 표 2에 나타내었다.

[0182] 소자 특성 평가에는 하마마츠포토닉스제 C9920-11 휘도 배향 특성 측정 장치를 사용하였다.

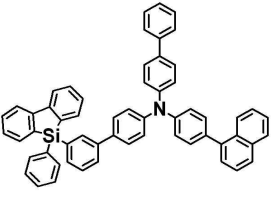
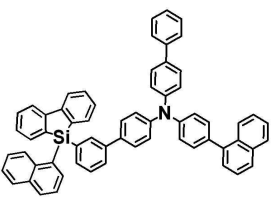
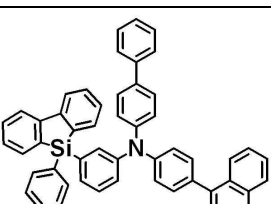
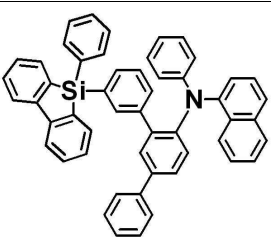
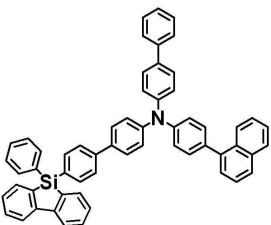
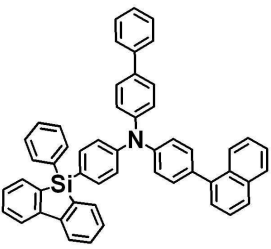
표 1

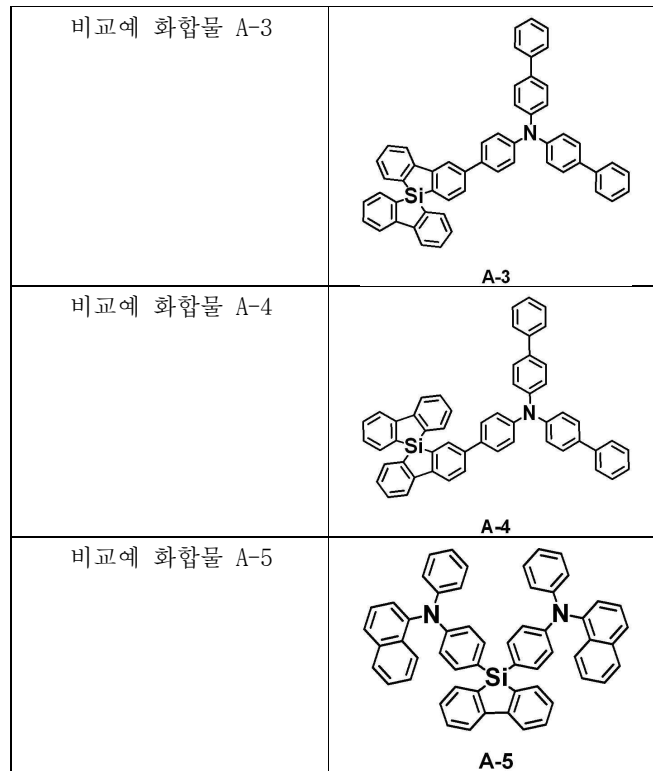
[0183]

소자 작성 예	정공 수송층	전류 밀도 (mA/cm ²)	전압 (V)	발광효율(cd/A)
실시예 1	실시예 화합물 1	10	5.8	6.7
실시예 2	실시예 화합물 3	10	5.6	6.7
실시예 3	실시예 화합물 5	10	5.5	7.0
실시예 4	실시예 화합물 14	10	5.9	7.0
비교예 1	비교예 화합물 A-1	10	6.5	5.2
비교예 2	비교예 화합물 A-2	10	6.5	5.0
비교예 3	비교예 화합물 A-3	10	7.0	5.5
비교예 4	비교예 화합물 A-4	10	6.9	5.6
비교예 5	비교예 화합물 A-5	10	7.2	5.3

표 2

[0185]

<p>실시예 화합물 1</p>	 <p>1</p>
<p>실시예 화합물 3</p>	 <p>3</p>
<p>실시예 화합물 5</p>	 <p>5</p>
<p>실시예 화합물 14</p>	 <p>14</p>
<p>비교예 화합물 A-1</p>	 <p>A-1</p>
<p>비교예 화합물 A-2</p>	 <p>A-2</p>



[0187] 표 1을 참조하면, 실시예 1 내지 4의 유기 전계 발광 소자가 비교예 1 내지 5의 유기 전계 발광 소자보다 장수명을 갖는 것을 확인할 수 있다. 실시예 1 내지 4는 시롤기 및 아민기가 연결된 시롤 화합물을 이용한다. 실시예 1 내지 4의 시롤 화합물은 시롤기 및 아민기를 포함하여, 강한 전자 내성을 갖는다. 시롤기와 아민기는 서로 meta 위치에 연결되어, 아민기의 HOMO궤도의 확산을 제한할 수 있다. 또한, 실시예 1 내지 4의 시롤 화합물은 정공 수송층에 침입한 전자에 의해 발생할 수 있는 소자의 열화를 억제하면서, 정공 수송성을 향상시킬 수 있고, 이에 따라 유기 전계 발광 소자의 발광 효율의 향상을 실현할 수 있었다.

[0188] 다만 비교예 1, 2, 3, 5의 화합물에서는 아민기와 시롤기가 서로 para 위치에 연결되어 HOMO의 궤도가 확산되어, 실시예 1 내지 4와 비교할 때, 저효율을 갖는다. 또한, 비교예 3 및 4의 화합물은 스피로 구조를 가져 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)가 떨어지고, 이에 따라, 저효율을 갖는다.

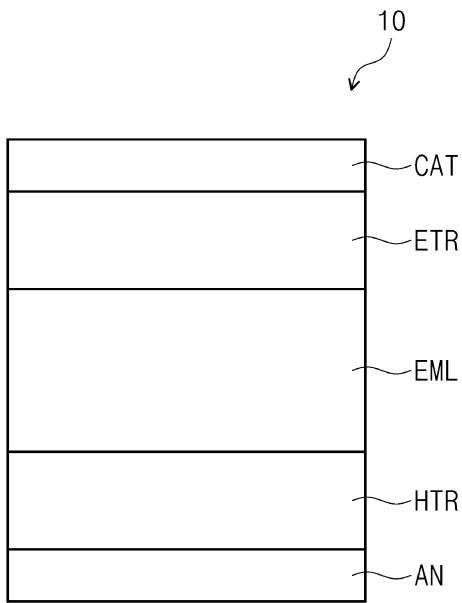
[0189] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징으로 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

- | | |
|------------------------|----------|
| [0190] 10: 유기 전계 발광 소자 | AN: 애노드 |
| HTR: 정공 수송 영역 | EML: 발광층 |
| ETR: 전자 수송 영역 | CAT: 캐소드 |

도면

도면1



도면2

