



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월25일
(11) 등록번호 10-0989307
(24) 등록일자 2010년10월15일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C07C 211/54 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7011625(분할)

(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년05월16일

심사청구일자 2010년05월27일

(85) 번역문제출일자 2010년05월27일

(65) 공개번호 10-2010-0066587

(43) 공개일자 2010년06월17일

(62) 원출원 특허 10-2007-7028698

원출원일자(국제출원일자) 2006년05월16일

심사청구일자 2008년07월14일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/309758

(87) 국제공개번호 WO 2006/123667

국제공개일자 2006년11월23일

(30) 우선권주장

JP-P-2005-143569 2005년05월17일 일본(JP)

JP-P-2006-124450 2006년04월27일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2001019871 A

JP2000106279 A

JP2003064355 A

전체 청구항 수 : 총 3 항

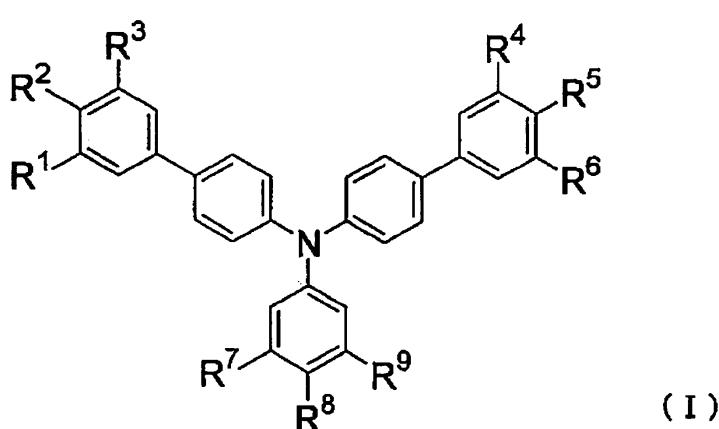
심사관 : 오현식

(54) 모노아민 화합물, 전하 수송 재료 및 유기 전계 발광 소자

(57) 요 약

수명이 길고, 고휘도이면서 또한 고효율인 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

기판 상에, 양극, 정공 수송층, 유기 발광층 및 음극을 갖는 유기 전계 발광 소자로서, 유기 발광층에는 부분 구조로서 피리딘 고리, 피라진 고리 또는 트리아진 고리를 갖는 유기 화합물이 함유되어 있고, 또한, 정공 수송층에는 하기 식 (I)로 표시되는 모노아민 화합물이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.



(식 중, R¹ ~ R⁹ 는, 수소 원자, 아릴기 또는 알킬기를 나타낸다. R¹ ~ R⁹ 는 각각 동일할 수도 상이할 수도 있다. R¹ ~ R⁹ 가 아릴기 또는 알킬기인 경우에는, R¹ ~ R⁹ 는 추가로 치환기로서 아릴기 또는 알킬기를 가지고 있어도 된다.)

대 표 도 - 도1

음극 8
발광층 5
정공수송층 4
양극 2
기판 1

(72) 발명자

이이다 고이치로

일본 가나가와肯 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
 1000반치 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠
 기쥬츠겐큐센타 나이

다케우치 마사코

일본 가나가와Ken 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
 1000반치 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠
 기쥬츠겐큐센타 나이

오가타 도모유키

일본 가나가와Ken 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
 1000반치 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠
 기쥬츠겐큐센타 나이

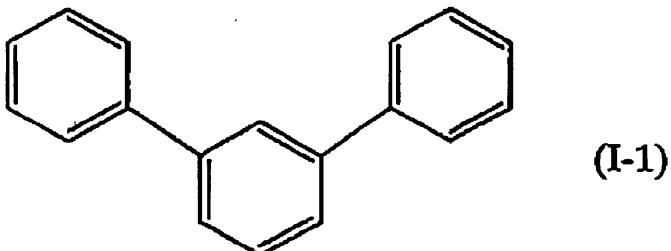
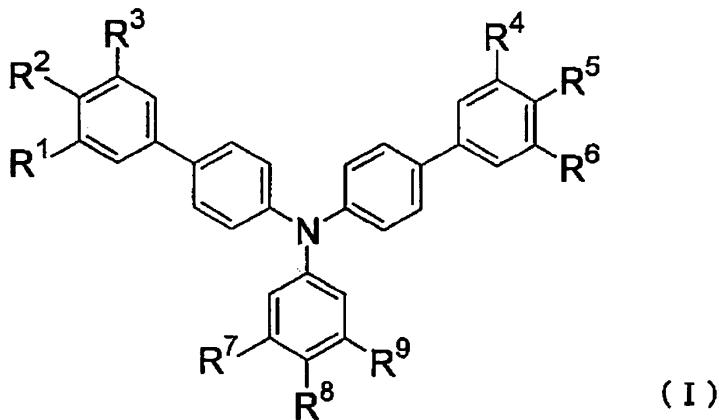
특허청구의 범위

청구항 1

하기 일반식 (I)로 표시되는 화합물로서,

당해 화합물의 분자 내에 하기 식 (I-1)로 표시되는 부분 구조를 갖고,

또한 당해 화합물의 유리 전이 온도가 90°C 이상인 것을 특징으로 하는 모노아민 화합물:



(상기 일반식 (I) 중, $R^1 \sim R^7$ 및 R^9 는, 수소 원자, 아릴기 또는 알킬기를 나타내고, 또한 $R^1 \sim R^7$ 및 R^9 가 아릴기 또는 알킬기인 경우에는, $R^1 \sim R^7$ 및 R^9 는 추가로 치환기로서 아릴기 또는 알킬기를 가지고 있어도 된다. R^8 은 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기이다. $R^1 \sim R^7$ 및 R^9 는 각각 동일할 수도 상이할 수도 있다.)

청구항 2

제 1 항에 기재된 모노아민 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전하 수송 재료.

청구항 3

기판 상에, 양극, 유기 발광층 및 음극을 갖는 유기 전계 발광 소자로서, 그 양극 및 그 음극 사이에, 제 1 항에 기재된 모노아민 화합물을 함유하는 층을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 상세하게는 수명이 긴 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

최근의 박막형 전계 발광 소자로서는, 무기 재료를 사용한 것을 대신하여 유기 박막을 사용한 유기 전계 발광

소자의 개발이 이루어지고 있다. 유기 전계 발광 소자는, 통상, 양극과 음극 사이에 정공 주입층, 정공 수송층, 유기 발광층, 전자 수송층 등을 갖고, 이 각 층에 적합한 재료가 개발되고 있다.

[0003] 예를 들어, 특히 문헌 1에서는, 정공 주입층 및 정공 수송층에 각각 특정한 구조를 갖는 아민 화합물을 함유시키고, 발광층에 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄을 함유시켜, 발광 휘도, 발광 효율 및 내열성이 우수한 유기 전계 발광 소자를 제안하고 있다.

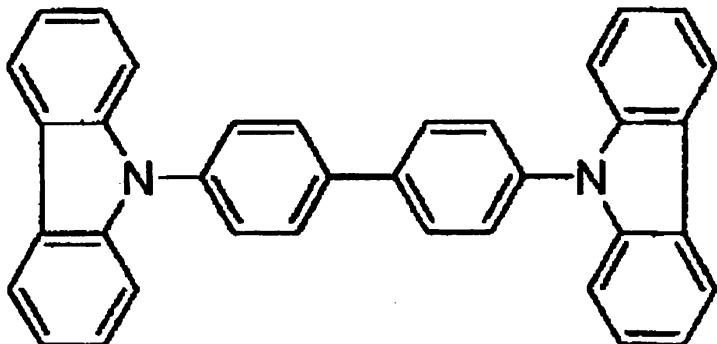
[0004] 그러나, 그 소자는 발광 휘도, 발광 효율 및 내열성은 어느 정도 우수하지만, 소자의 수명에 관해서는 또 다른 과제를 갖고 있다.

[0005] 또한, 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄은, 발광 효율, 최대 발광 휘도 및 색순도의 면에서 불충분하기 때문에, 폴-컬러 디스플레이 용도에 대한 적용은 한정적이라는 문제점이 있었다.

[0006] 또한, 종래에 유기 전계 발광 소자는 형광 발광을 이용해 왔는데, 소자의 발광 효율을 높이려는 시도로, 형광이 아니라 인광 발광을 사용하는 방법이 검토되고 있다. 그러나, 인광 발광을 사용한 경우라도, 아직 충분한 발광 효율을 얻지 못하고 있는 것이 현실이다.

[0007] 지금까지 개발된 인광 발광성 분자를 사용한 유기 전계 발광 소자의 대부분은, 발광층의 재료 (호스트 재료)로서 카르바졸릴기를 함유하는 재료를 사용하는 것을 특징으로 하고 있으며, 예를 들면, 비특허 문헌 1에서는 호스트 재료로서 이하에 나타내는 비페닐 유도체를 사용하고 있다.

[0008] [화학식 1]



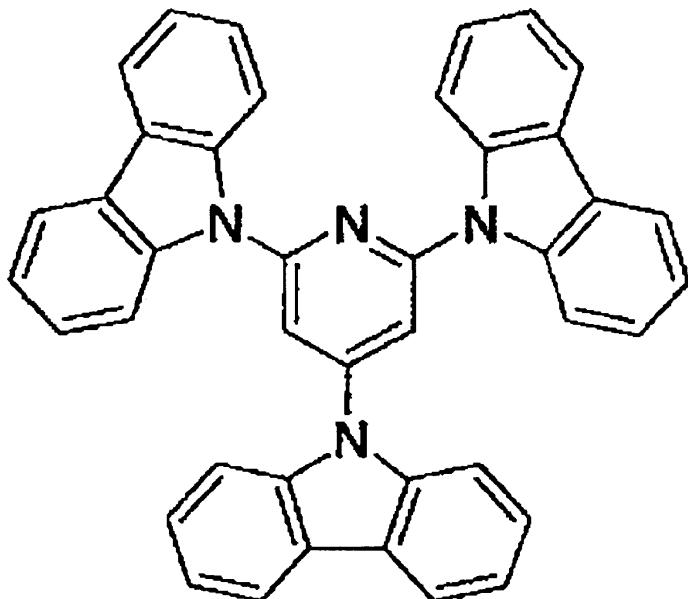
[0009]

[0010] 그러나, 상기 비페닐 유도체를 사용한 유기 전계 발광 소자는, 전자 수송성이나 전기적인 환원 내구성에 과제를 갖고 있었다.

[0011] 그래서, 최근 재결합 영역을 발광층에 집중시킬 목적으로 정공 수송성과 전자 수송성을 겸비한 호스트 재료가 제안되어, 특히 문헌 2에는, 유기 전계 발광 소자에 이하에 나타내는 화합물을 사용하는 것이 기재되어 있다.

[0012]

[화학식 2]



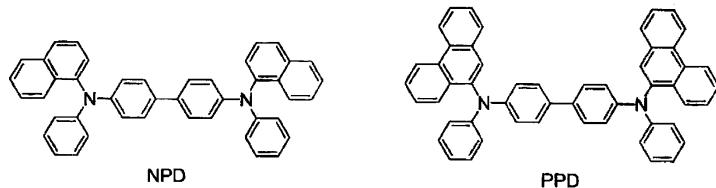
[0013]

[0014]

그러나, 상기한 바와 같은 정공 수송성과 전자 수송성을 겸비한 호스트 재료를 사용한 유기 전계 발광 소자는, 전하의 재결합 위치가 양극측으로 치우치는 경향이 있어, 정공 수송 재료에 PPD 나 NPD 를 사용한 소자에서는, 높은 발광 효율, 높은 발광 휘도 또는 긴 구동 수명을 얻을 수가 없었다.

[0015]

[화학식 3]



[0016]

특허 문현 1 : 일본 공개특허공보 2001-316338호

특허 문현 2 : 일본 공개특허공보 평6-1972호

비특허 문현 1 : Appl. Phys. Lett., 75 권, 4 페이지, 1999년

발명의 내용

[0020]

발명의 개시

[0021]

발명이 해결하고자 하는 과제

[0022]

본 발명은, 수명이 길고, 고휘도이면서 또한 고효율인 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 과제로 한다.

[0023]

과제를 해결하기 위한 수단

[0024]

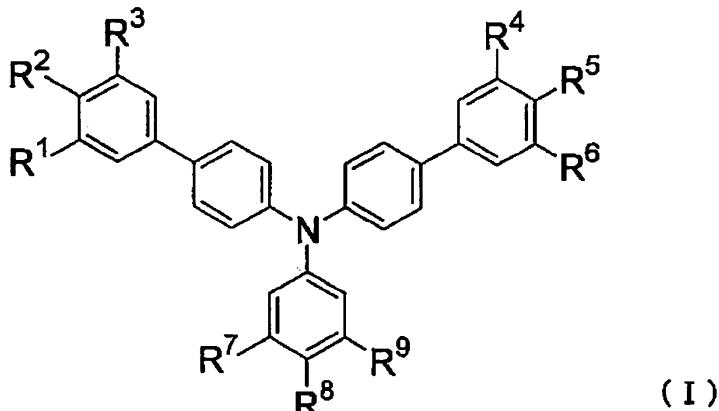
본 발명자들이 예의 검토한 결과, 발광층과 정공 수송층에 함유시키는 화합물을 특정함으로써, 수명이 길고, 고휘도이면서 또한 고효율인 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있음을 알아내어 본 발명에 도달하였다.

[0025]

즉, 본 발명은, 기판 상에, 양극, 정공 수송층, 유기 발광층 및 음극을 갖는 유기 전계 발광 소자로서, 유기 발광층에는 부분 구조로서 피리딘 고리, 피라진 고리 또는 트리아진 고리를 갖는 유기 화합물이 함유되어 있고, 또한, 정공 수송층에는 하기 식 (I)로 표시되는 모노아민 화합물이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 있다.

[0026]

[화학식 4]



[0027]

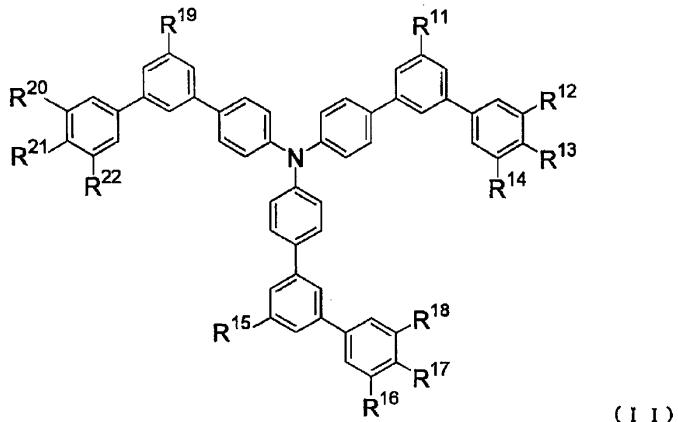
[0028] (식 중, $R^1 \sim R^9$ 는, 수소 원자, 아릴기 또는 알킬기를 나타낸다. $R^1 \sim R^9$ 는 각각 동일할 수도 상이할 수도 있다. $R^1 \sim R^9$ 가 아릴기 또는 알킬기인 경우에는, $R^1 \sim R^9$ 는 추가로 치환기로서 아릴기 또는 알킬기를 가지고 있어도 된다.)

[0029]

또한, 본 발명은, 하기 식 (II) 및 하기 식 (III) 으로 표시되는 모노아민 화합물에 있다.

[0030]

[화학식 5]



[0031]

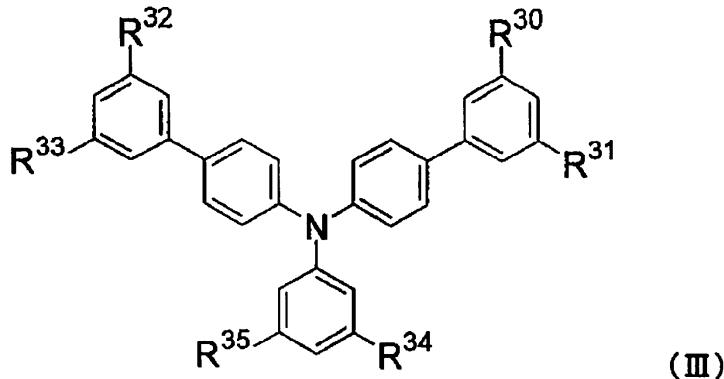
[0032] (식 중, $R^{11} \sim R^{22}$ 는, 수소 원자, 아릴기 또는 알킬기를 나타낸다. $R^{11} \sim R^{22}$ 는 각각 동일할 수도 상이할 수도 있다.

[0033]

단, $R^{11} \sim R^{22}$ 중 어느 하나는 아릴기 또는 알킬기이다. $R^{11} \sim R^{22}$ 가 아릴기 또는 알킬기인 경우에는, $R^{11} \sim R^{22}$ 는 추가로 치환기로서 아릴기 또는 알킬기를 가지고 있어도 된다. 또, $R^{11} \sim R^{22}$ 는 인접하는 치환기와 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.)

[0034]

[화학식 6]



[0035]

[0036] (식 중, R³⁰ ~ R³⁵ 는, 수소 원자, 아릴기 또는 알킬기를 나타낸다. R³⁰ ~ R³⁵ 는 각각 동일할 수도 상이할 수도 있다.

[0037] 단, R³⁰ ~ R³⁵ 중 어느 하나는 아릴기 또는 알킬기이다. R³⁰ ~ R³⁵ 가 아릴기 또는 알킬기인 경우에는, R³⁰ ~ R³⁵ 는 추가로 치환기로서 아릴기 또는 알킬기를 가지고 있어도 된다. 또, R³⁰ ~ R³⁵ 는 인접하는 치환기와 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.)

[0038]

발명의 효과

[0039] 본 발명에 의하면, 수명이 길고, 고휘도이면서 또한 고효율인 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 모노아민 화합물은 전기적 내구성이 우수하다는 점에서도 유기 전계 발광 소자용으로서 유용하다. 그리고, 전자 사진 감광체에도 사용할 수 있다.

[0040]

또한, 본 발명의 모노아민 화합물은, 전하 수송 재료용뿐만 아니라, 각종 발광 재료용, 태양 전지용, 배터리 재료용, 의료용, 도료용, 유기 반도체 재료용, 화장품류 재료용, 대전 방지 재료용, 열전 소자 재료용 등에 있어서도 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0041]

도 1 은 본 발명에 관련된 유기 전계 발광 소자의 실시형태의 일례를 나타낸 모식적 단면도이다.

도 2 는 본 발명에 관련된 유기 전계 발광 소자의 실시형태의 일례를 나타낸 모식적 단면도이다.

도 3 은 본 발명에 관련된 유기 전계 발광 소자의 실시형태의 일례를 나타낸 모식적 단면도이다.

도 4 는 본 발명에 관련된 유기 전계 발광 소자의 실시형태의 일례를 나타낸 모식적 단면도이다.

도 5 는 본 발명에 관련된 유기 전계 발광 소자의 실시형태의 일례를 나타낸 모식적 단면도이다.

[부호의 설명]

1 : 기판

2 : 양극

3 : 정공 주입층

4 : 정공 수송층

5 : 발광층

6 : 정공 저지층

7 : 전자 수송층

8 : 음극

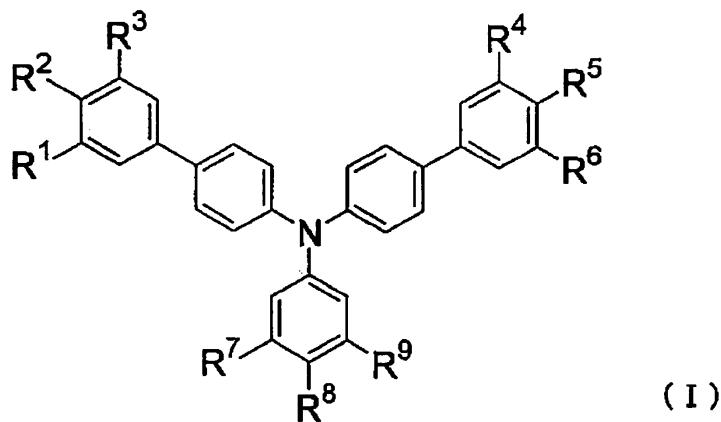
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0043] 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은 본 발명의 실시양태의 일례 (대표예)로서, 이들 내용에 특정되지는 않는다.

[0044] 본 발명은, 기판 상에, 양극, 정공 수송층, 유기 발광층 및 음극을 갖는 유기 전계 발광 소자로서, 유기 발광층에는 부분 구조로서 피리딘 고리, 피라진 고리 또는 트리아진 고리를 갖는 유기 화합물이 함유되어 있고, 또한, 정공 수송층에는 하기 식 (I)로 표시되는 모노아민 화합물이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[0045] [화학식 7]



[0046]

[0047] (식 중, $R^1 \sim R^9$ 는, 수소 원자, 아릴기 또는 알킬기를 나타낸다. $R^1 \sim R^9$ 는 각각 동일할 수도 상이할 수도 있다. $R^1 \sim R^9$ 가 아릴기 또는 알킬기인 경우에는, $R^1 \sim R^9$ 는 추가로 치환기로서 아릴기 또는 알킬기를 가지고 있어도 된다.)

[0048] 1. 부분 구조로서 피리딘 고리, 피라진 고리 또는 트리아진 고리를 갖는 유기 화합물

[0049] 본 발명에 있어서는, 유기 발광층에 부분 구조로서 피리딘 고리, 피라진 고리 또는 트리아진 고리를 갖는 유기 화합물을 함유하는 것을 특징으로 한다. 그 피리딘 고리, 피라진 고리 또는 트리아진 고리는 치환기를 가지고 있어도 되고, 치환기로서 구체적으로는, 예를 들어 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 내지 8 의 직사슬 또는 분기의 알킬기이고, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 2-프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸기 등을 들 수 있다.),

[0050] 치환기를 가지고 있어도 되는 알케닐기 (바람직하게는, 탄소수 2 내지 9 의 알케닐기이고, 예를 들어 비닐, 알릴, 1-부테닐기 등을 들 수 있다.),

[0051] 치환기를 가지고 있어도 되는 알키닐기 (바람직하게는, 탄소수 2 내지 9 의 알키닐기이고, 예를 들어 에티닐, 프로파르길기 등을 들 수 있다.),

[0052] 치환기를 가지고 있어도 되는 아르알킬기 (바람직하게는, 탄소수 7 내지 15 의 아르알킬기이고, 예를 들어 벤질기 등을 들 수 있다.),

[0053] 치환기를 가지고 있어도 되는 아미노기 [바람직하게는, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 내지 8 의 알킬기를 1 개 이상 갖는 알킬아미노기 (예를 들어 메틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디벤질아미노기 등을 들 수 있다.), 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 12 의 방향족 탄화수소기를 갖는 아릴아미노기 (예를 들어 폐닐아미노, 디폐닐아미노, 디톨릴아미노기 등을 들 수 있다.),

[0054] 치환기를 가지고 있어도 되는, 5 또는 6 원자 고리의 방향족 복소환을 갖는 헤테로아릴아미노기 (예를 들어 피리딜아미노, 티에닐아미노, 디티에닐아미노기 등이 포함된다.),

[0055] 치환기를 가지고 있어도 되는, 탄소수 2 ~ 10 의 아실기를 갖는 아실아미노기 (예를 들어 아세틸아미노, 벤조

일아미노기 등이 포함된다.)],

[0056] 치환기를 가지고 있어도 되는 알콕시기 (바람직하게는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 8 의 알콕시기이고, 예를 들어 메톡시, 에톡시, 부톡시기 등이 포함된다),

[0057] 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴옥시기 (바람직하게는 탄소수 6 ~ 12 의 방향족 탄화수소기를 갖는 것이고, 예를 들어 페닐옥시, 1-나프틸옥시, 2-나프틸옥시기 등이 포함된다.),

[0058] 치환기를 가지고 있어도 되는 헤테로아릴옥시기 (바람직하게는 5 또는 6 원자 고리의 방향족 복소환기를 갖는 것이고, 예를 들어 피리딜옥시, 티에닐옥시기 등이 포함된다),

[0059] 치환기를 가지고 있어도 되는 아실기 (바람직하게는, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 아실기이고, 예를 들어 포르밀, 아세틸, 벤조일기 등이 포함된다),

[0060] 치환기를 가지고 있어도 되는 알콕시카르보닐기 (바람직하게는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 알콕시카르보닐기이고, 예를 들어 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐기 등이 포함된다),

[0061] 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴옥시카르보닐기 (바람직하게는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 7 ~ 13 의 아릴옥시카르보닐기이고, 예를 들어 페녹시카르보닐기 등이 포함된다),

[0062] 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬카르보닐옥시기 (바람직하게는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 알킬카르보닐옥시기이고, 예를 들어 아세톡시기 등이 포함된다.),

[0063] 할로겐 원자 (특히, 불소 원자 또는 염소 원자),

[0064] 카르복시기,

[0065] 시아노기,

[0066] 수산기,

[0067] 메르캅토기,

[0068] 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬티오기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 8 까지의 알킬티오기이고, 예를 들어, 메틸티오기, 에틸티오기 등이 포함된다.),

[0069] 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴티오기 (바람직하게는 탄소수 6 ~ 12 까지의 아릴티오기이고, 예를 들어, 페닐티오기, 1-나프틸티오기 등이 포함된다.),

[0070] 치환기를 가지고 있어도 되는 술포닐기 (예를 들어 메실기, 토실기 등이 포함된다),

[0071] 치환기를 가지고 있어도 되는 실릴기 (예를 들어 트리메틸실릴기, 트리페닐실릴기 등이 포함된다),

[0072] 치환기를 가지고 있어도 되는 보릴기 (예를 들어 디메시틸보릴기 등이 포함된다),

[0073] 치환기를 가지고 있어도 되는 포스피노기 (예를 들어 디페닐포스피노기 등이 포함된다),

[0074] 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기 (예를 들어 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 폐난트렌 고리, 폐릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 플루오란텐 고리 등과 같은, 5 또는 6 원자 고리의 단 고리 또는 2 ~ 5 축합 고리 유래의 1 가의 기가 포함된다)

[0075] 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 복소환기 (예를 들어 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 피롤 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피롤 고리, 티에노피롤 고리, 티에노티오펜 고리, 프로피롤 고리, 프로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이속사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진환, 피리미딘환, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 신놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 벤조이미다졸 고리, 폐리미딘 고리, 퀴나졸린 고리 등과 같은, 5 또는 6 원자 고리의 단 고리 또는 2 ~ 4 축합 고리 유래의 1 가의 기가 포함된다)

[0076] 등을 들 수 있다.

[0077] 그 중에서도, 전기적 산화 환원 내구성을 향상시키는 관점 및 내열성을 향상시킨다는 점에서 아릴기인 것이 보다 바람직하고, 예를 들어 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 폐난트렌 고리, 폐릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 플루오란텐 고리 등과 같은, 6 원자 고리의

단 고리 또는 2 ~ 5 축합 고리 유래의 1 가의 기, 혹은, 그들이 복수 개 연결되어 형성된 1 가의 기 (예를 들어, 비페닐기, 터페닐기 등) 를 바람직하게 들 수 있는데, 보다 바람직하게는, 페닐기, 비페닐기, 터페닐기 등 의 벤젠 고리를 1 ~ 8 개 연결하여 이루어지는 1 가의 기이다.

[0078] 부분 구조로서 피리딘 고리, 피라진 고리 또는 트리아진 고리를 갖는 유기 화합물 중, 높은 삼중항 여기 준위와 전기적 산화 환원 내구성의 면에서, 부분 구조로서 피리딘 고리를 갖는 유기 화합물이 바람직하다.

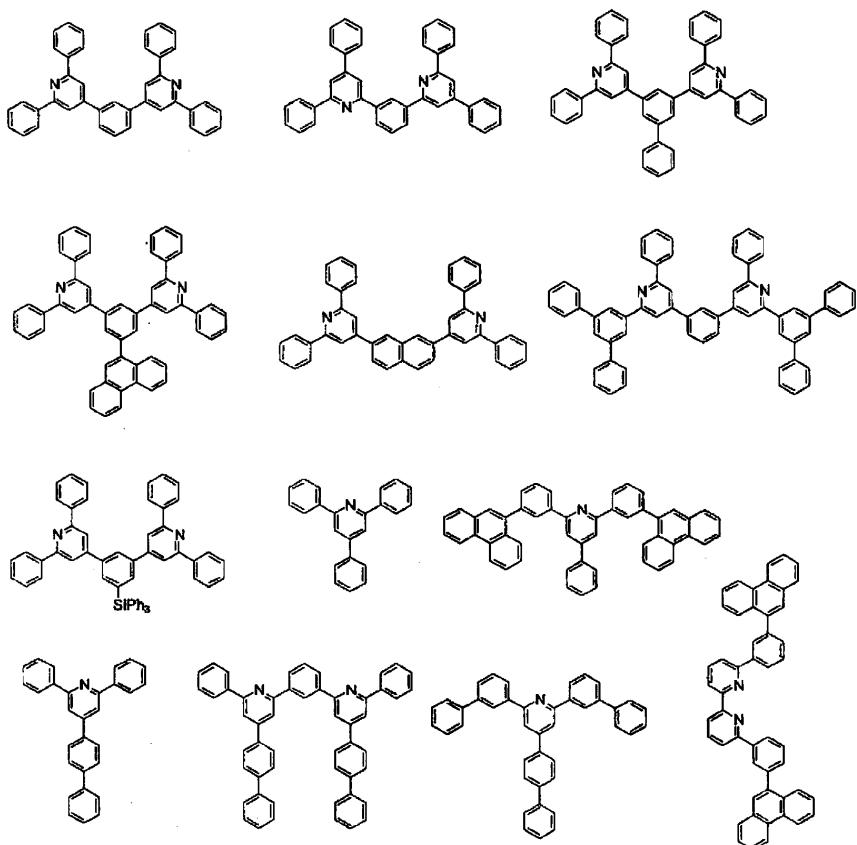
[0079] 또한, 부분 구조로서 피리딘 고리, 피라진 고리 또는 트리아진 고리를 갖는 유기 화합물은, 정공 주입 수송성 향상의 면에서 추가로 부분 구조로서 N-카르바졸 고리를 갖는 유기 화합물인 것이 바람직하고, 특히, N-페닐카르바졸 고리를 갖는 유기 화합물인 것이 바람직하다.

[0080] 부분 구조로서 피리딘 고리, 피라진 고리 또는 트리아진 고리를 갖는 유기 화합물의 분자량은, 통상 5000 이하, 바람직하게는 2000 이하이다.

[0081] 한편, 본 발명에 있어서 "치환기를 가지고 있어도 되는" 이란, 1 이상의 치환기를 가지고 있어도 되는 것을 의미한다.

[0082] 부분 구조로서 피리딘 고리를 갖는 화합물로는, 이하에 예시되는 것을 들 수 있다. 한편, 이하의 화합물에 있어서, -N-Cz 는 N-카르바졸릴기를 나타낸다. 또한, Ph 는 페닐기를 나타낸다.

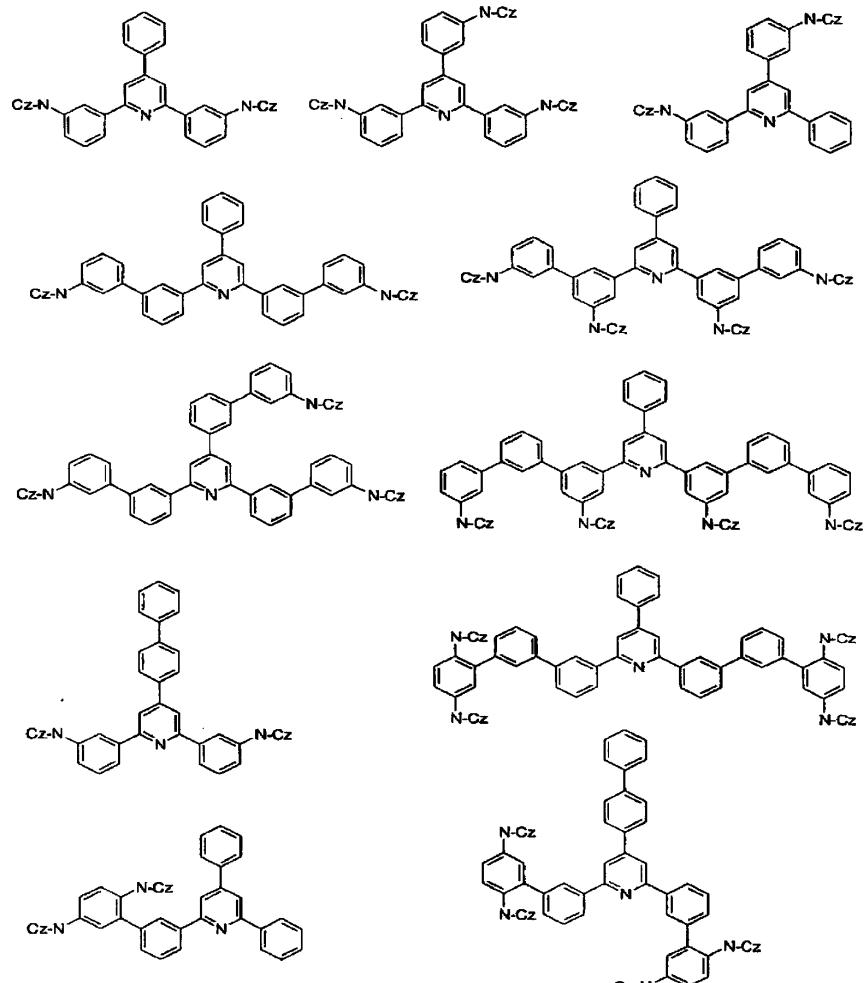
[0083] [화학식 8]



[0084]

[0085]

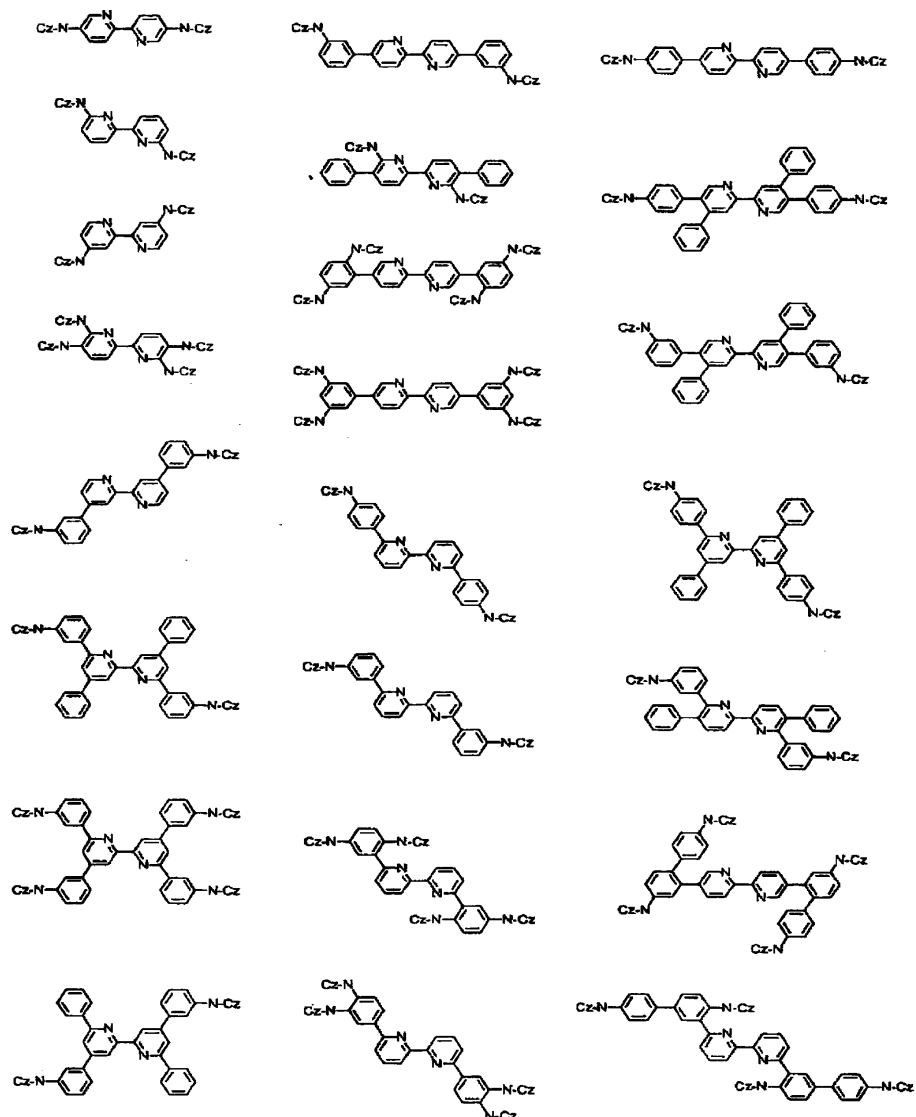
[화학식 9]



[0086]

[0087]

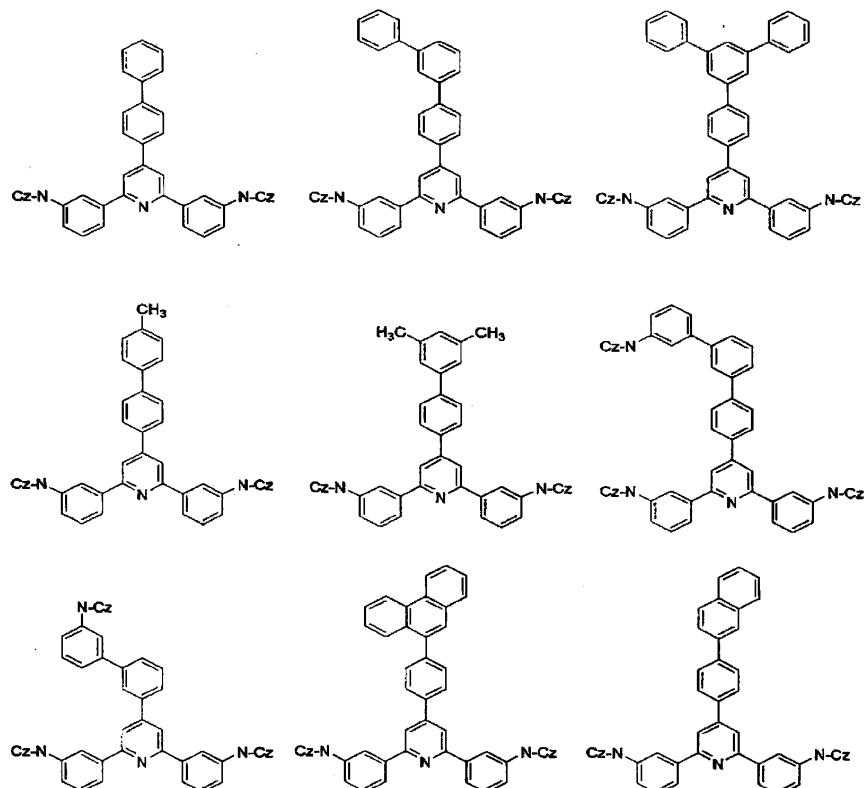
[화학식 10]



[0088]

[0089]

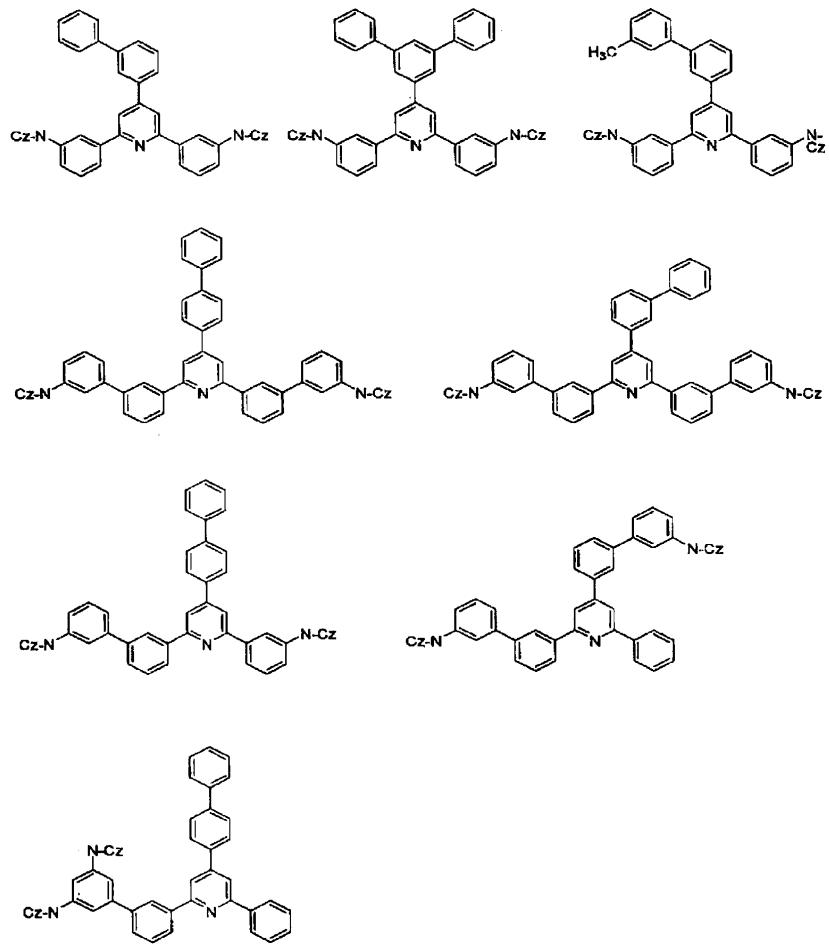
[화학식 11]



[0090]

[0091]

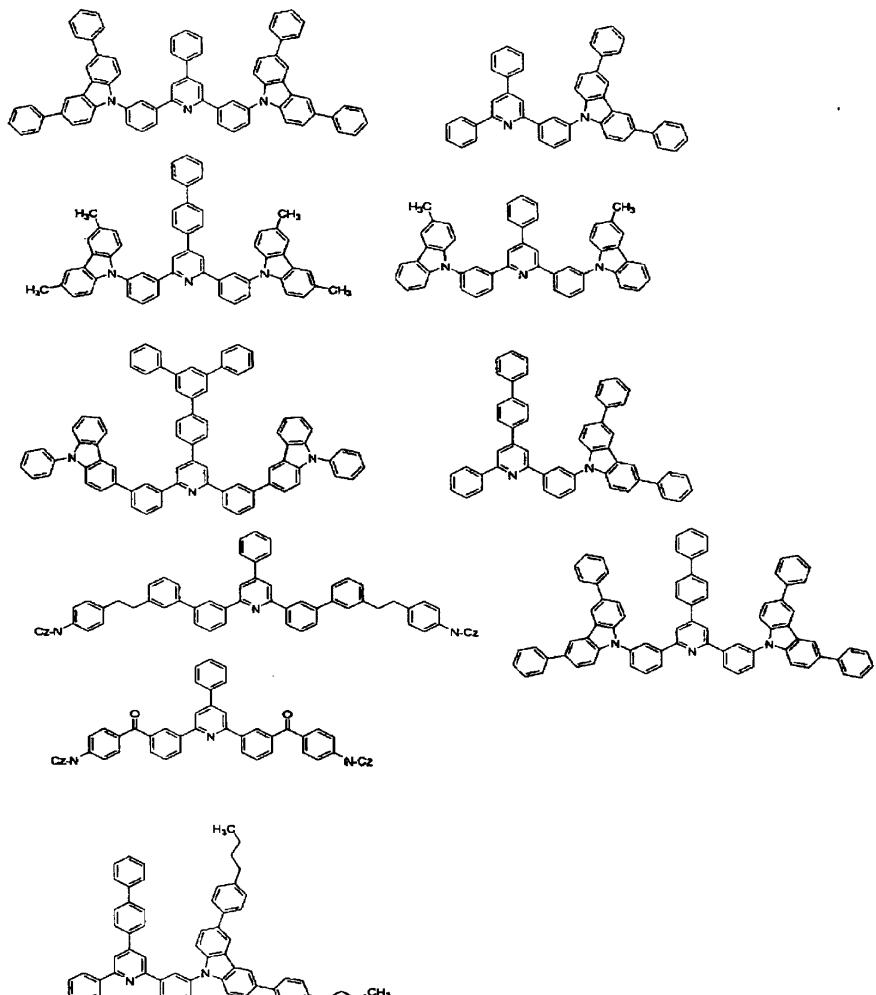
[화학식 12]



[0092]

[0093]

[화학식 13]



[0094]

[0095]

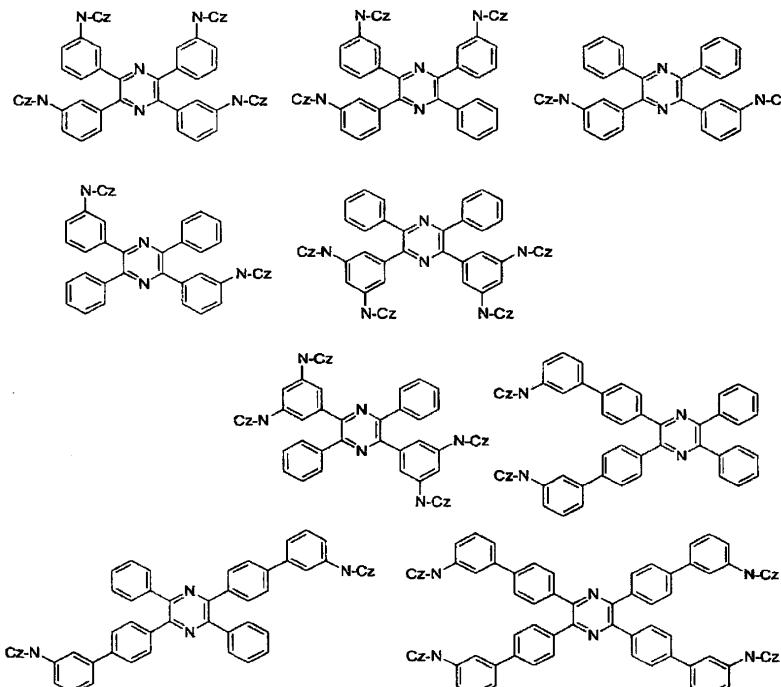
부분 구조로서 피라진 고리를 갖는 화합물로는, 이하에 예시되는 것을 들 수 있다.

한편, 하기 구조식 중,

-N-Cz 는, N-카르바졸릴기를 나타낸다.

[0096]

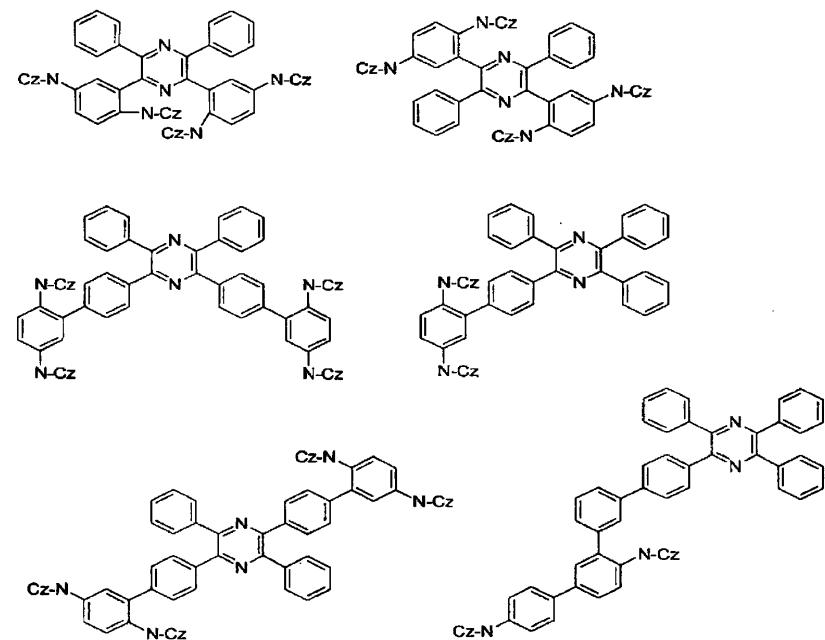
[화학식 14]



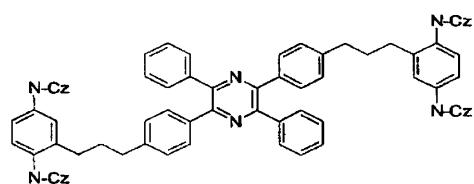
[0097]

[0098]

[화학식 15]



[0099]



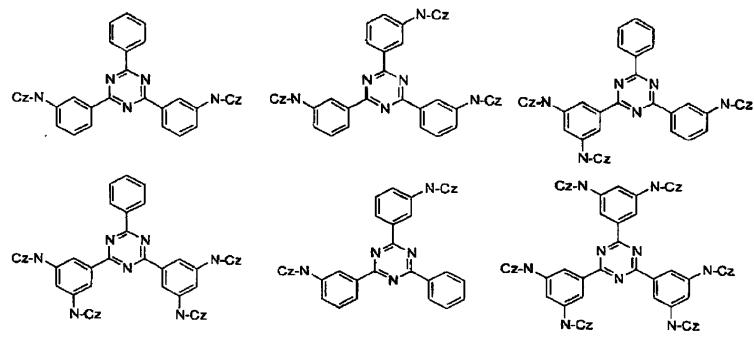
[0100]

부분 구조로서 트리아진 고리를 갖는 화합물로는, 이하에 예시되는 것을 들 수 있다.
있어서, $-N-Cz$ 는, N-카르바졸릴기를 나타낸다.

한편, 하기 구조식에

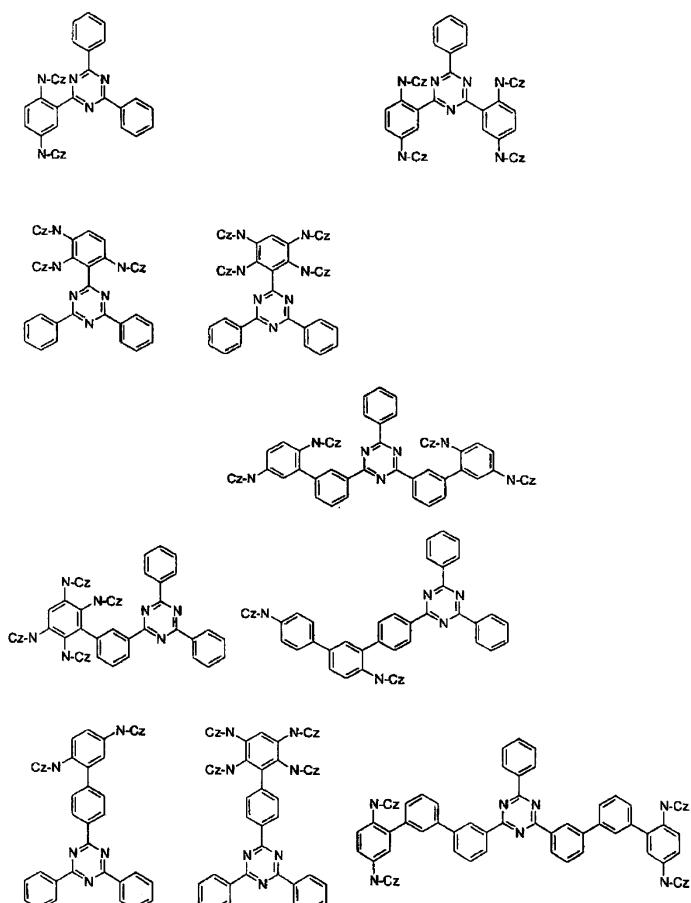
[0101]

[화학식] 16]



[0102]

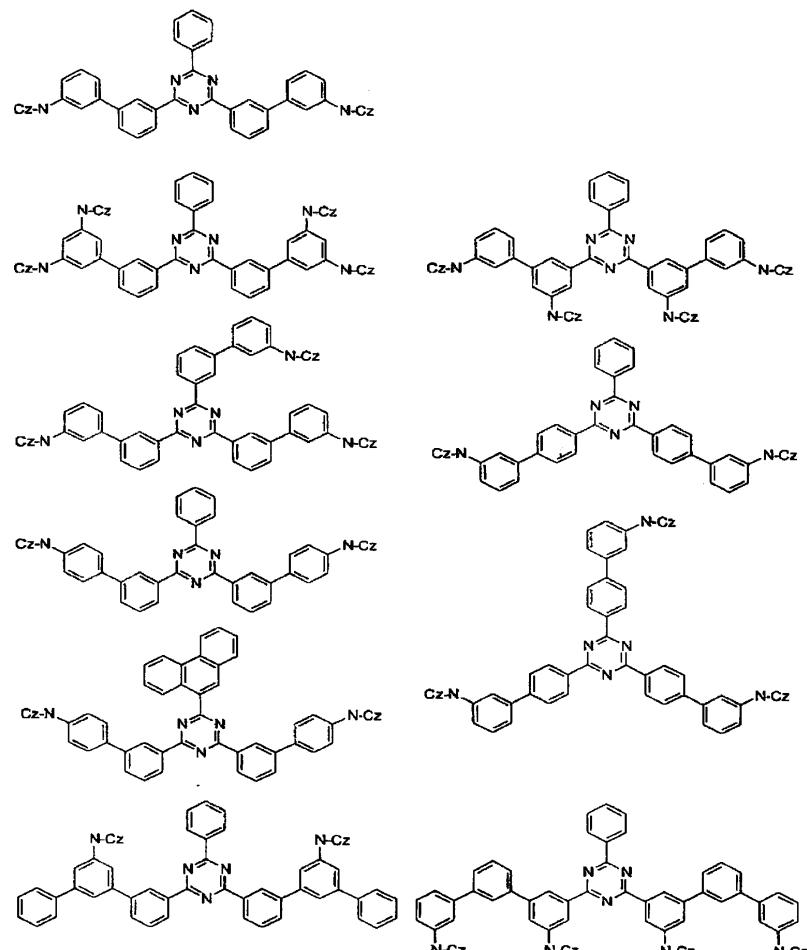
[화학식] 17]



[0104]

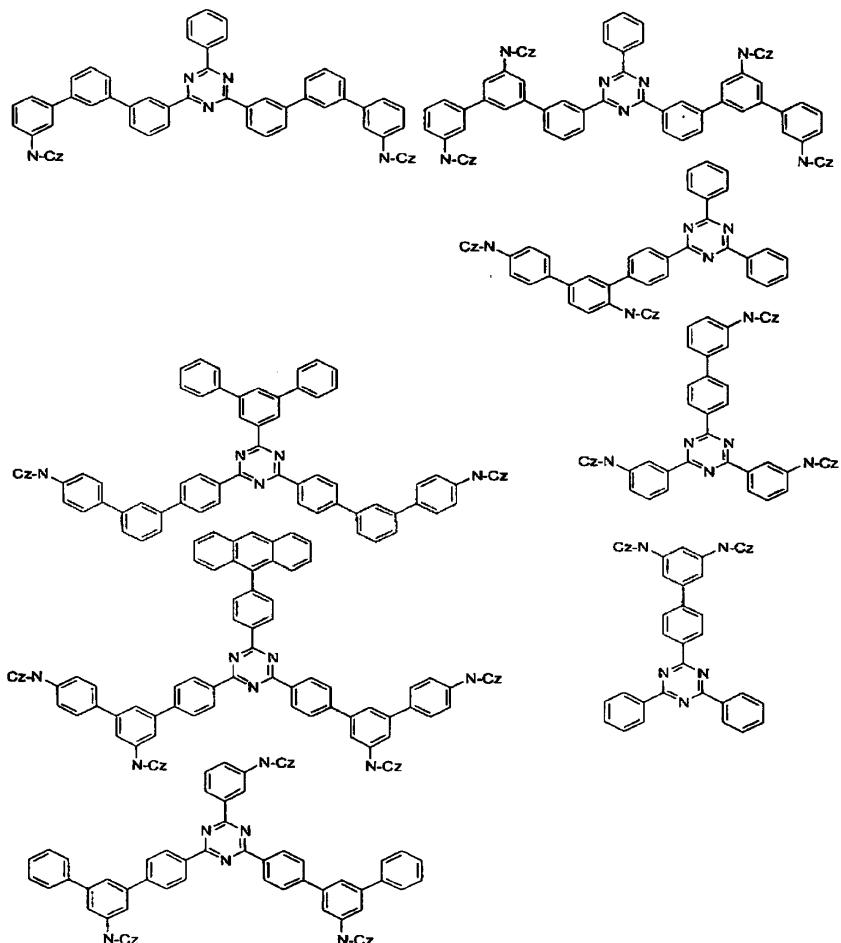
[0105]

[화학식 18]



[0106]

[화학식 19]



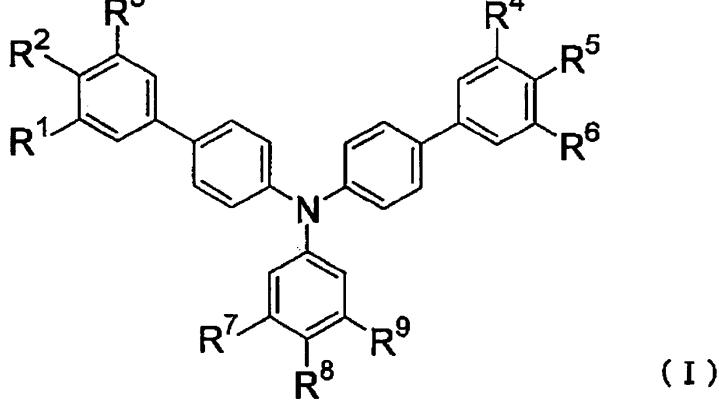
[0108]

2. 모노아민 화합물

본 발명에 있어서는, 정공 수송층에 하기 식 (I)로 표시되는 모노아민 화합물이 함유되어 있다.

[0109]

[화학식 20]



[0110]

식 중, $R^1 \sim R^9$ 는, 수소 원자, 아릴기 또는 알킬기를 나타낸다. $R^1 \sim R^9$ 는 각각 동일할 수도 상이할 수도 있다.

[0111]

아릴기로는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페닐렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈페렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 플루오란텐 고리 등과 같은, 6 원자 고리의 단 고리 또는 2 ~ 5 축합 고리 유래의 1 가의 기, 혹은, 그들이 복수 개 연결되어 형성된 1 가의 기 (예를 들어, 비페닐기, 터

페닐기 등)를 바람직하게 들 수 있는데, 보다 바람직하게는, 페닐기, 비페닐기, 터페닐기 등의 벤젠 고리를 1 ~ 10 개 연결하여 이루어지는 1 가의 기이다.

[0115] 알킬기로는, 바람직하게는 탄소수 1 이상, 28 이하, 더욱 바람직하게는 20 이하, 특히 바람직하게는 4 이하의 칙사슬 또는 분기의 알킬기이고, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 2-프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸기 등을 들 수 있다.

[0116] $R^1 \sim R^9$ 가 아릴기 또는 알킬기인 경우에는, 추가로 치환기로서 아릴기 또는 알킬기를 가지고 있어도 된다.

[0117] 아릴기로는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트レン 고리, 페닐렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 플루오란텐 고리 등과 같은, 6 원자 고리의 단 고리 또는 2 ~ 5 축합 고리 유래의 1 가의 기, 혹은, 그들이 복수 개 연결되어 형성된 1 가의 기 (예를 들어, 비페닐기, 터페닐기 등)를 바람직하게 들 수 있는데, 보다 바람직하게는, 페닐기, 비페닐기, 터페닐기 등의 벤젠 고리를 1 ~ 8 개 연결하여 이루어지는 1 가의 기이다.

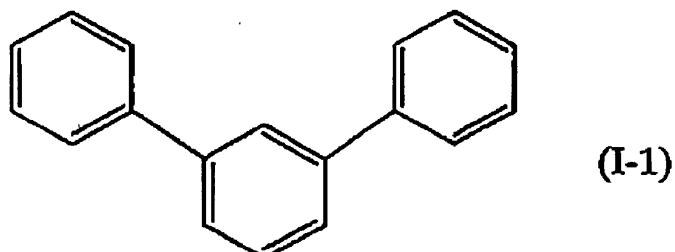
[0118] 알킬기로는, 바람직하게는 탄소수 1 이상, 20 이하의 칙사슬 또는 분기의 알킬기이고, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 2-프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸기 등을 들 수 있다.

[0119] 식 (I)로 표시되는 화합물은, 특히, N 원자와 아릴기로 이루어지는 화합물인 것이, 전기적 내구성 향상과 내열성 향상의 면에서 바람직하고, N 원자와 페닐기 (벤젠 고리)로 이루어지는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0120] 또, 식 (I)로 표시되는 화합물은, 추가로, R^8 이 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기인 것이 전기적 내구성 향상의 면에서 바람직하다.

[0121] 또한, 식 (I)로 표시되는 화합물은, 그 분자 내에, 하기 식 (I-1)로 표시되는 부분 구조를 가지고 있는 것이, 비정질성 향상과 전기적 환원 내구성 향상의 면에서 바람직하다.

[0122] [화학식 21]



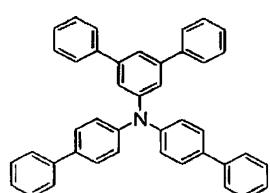
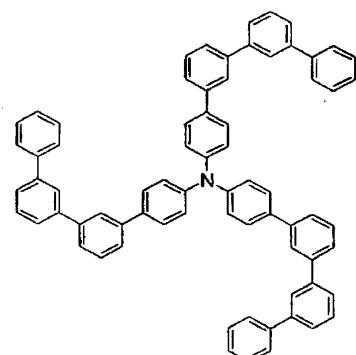
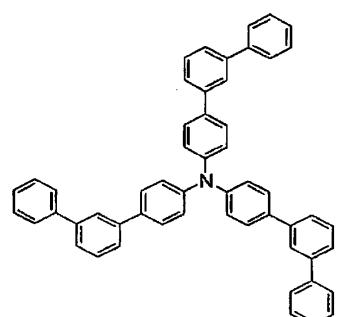
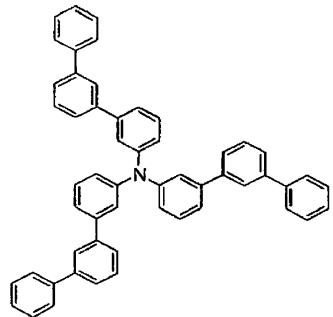
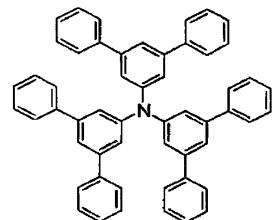
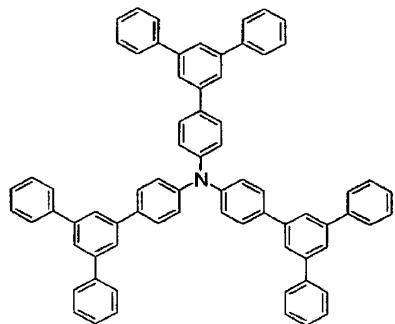
[0123]

[0124] 또한, 식 (I)로 표시되는 화합물은, N 원자에 결합하는 3 개의 기가, 각각, 그 치환기도 포함하여 동일한 것이 바람직하다.

[0125] 식 (I)로 표시되는 모노아민 화합물로서 구체적으로는, 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0126]

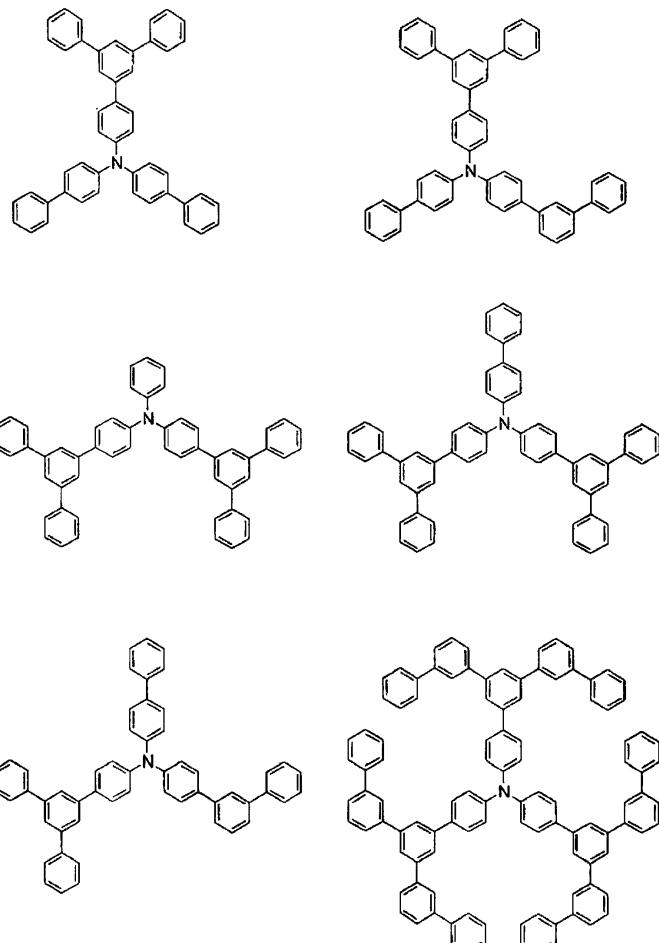
[화학식 22]



[0127]

[0128]

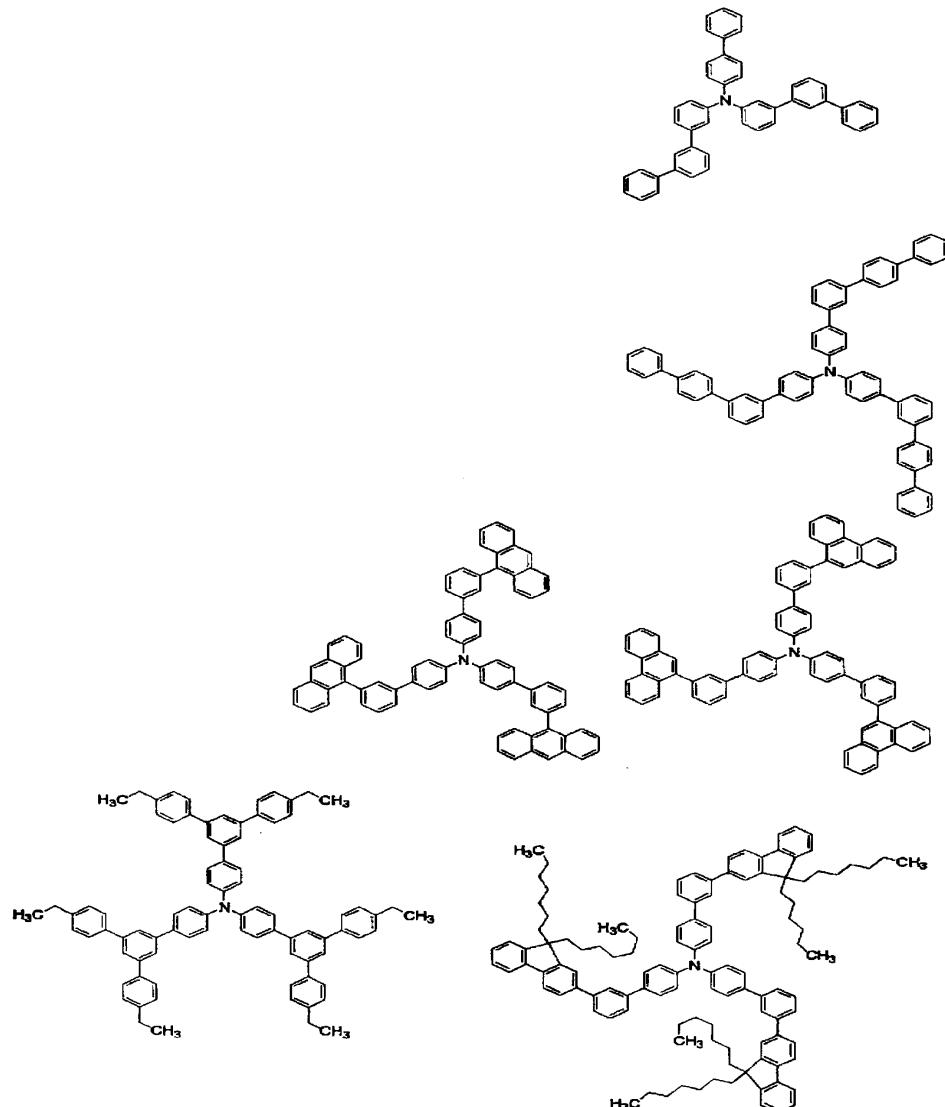
[화학식 23]



[0129]

[0130]

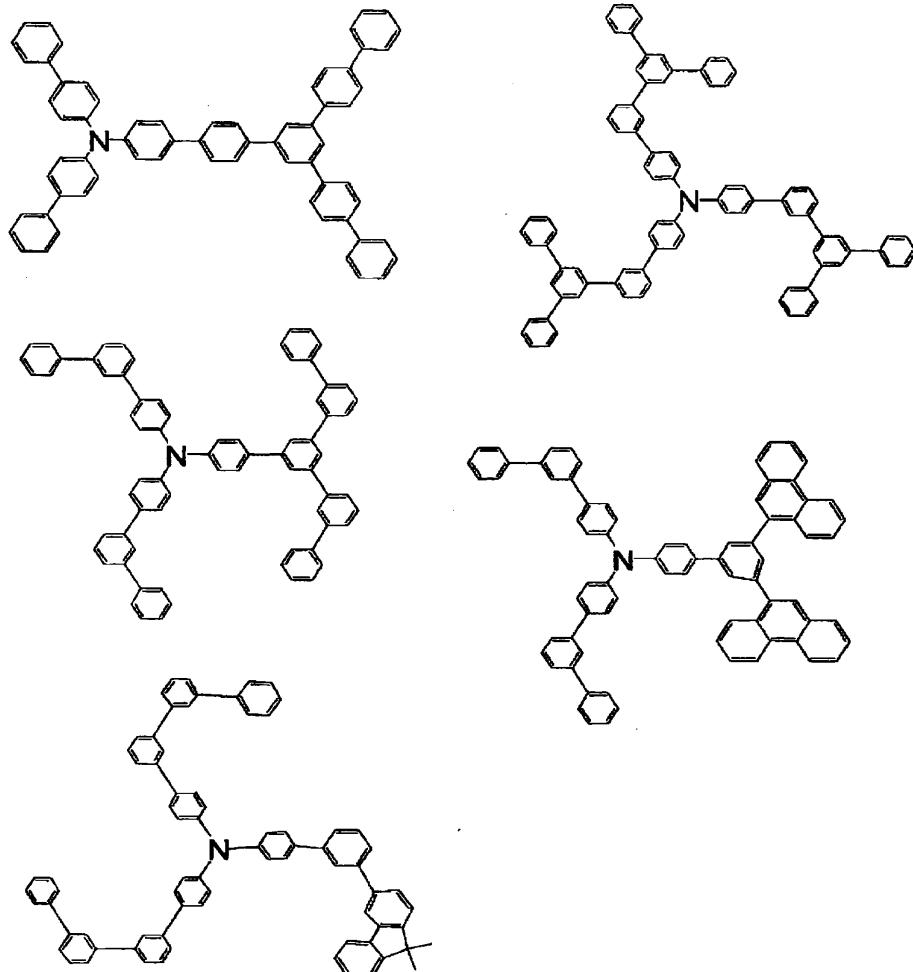
[화학식 24]



[0131]

[0132]

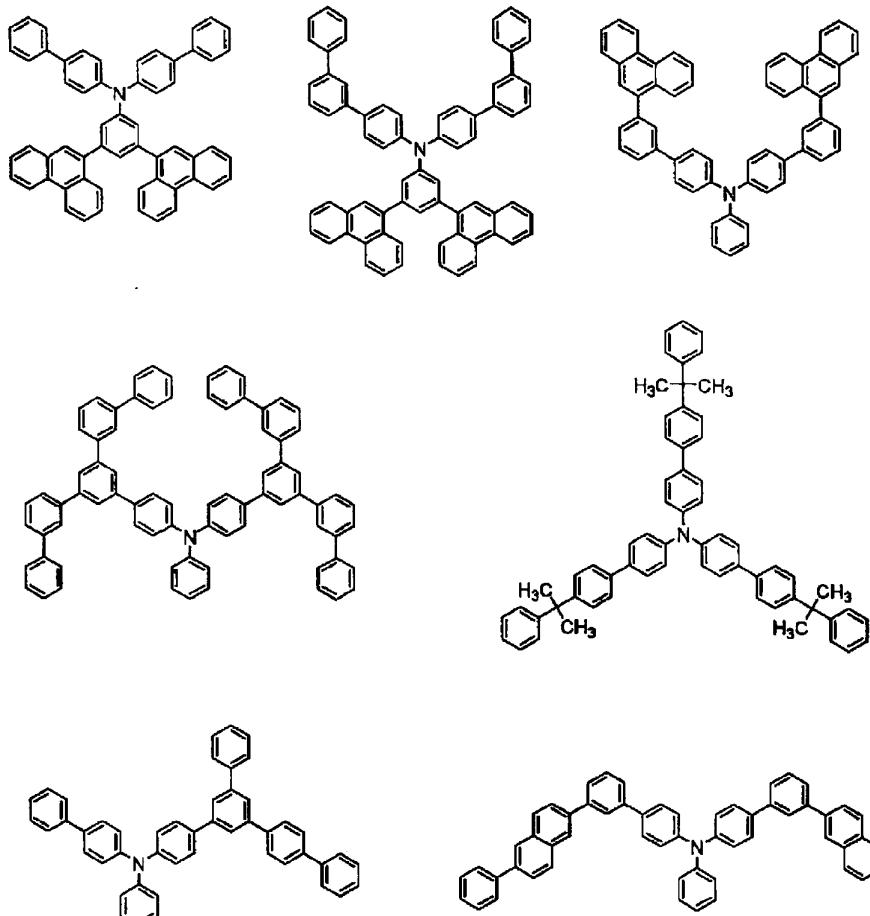
[화학식 25]



[0133]

[0134]

[화학식 26]



[0135]

[0136]

식 (I)로 표시되는 모노아민 화합물의 분자량은, 통상 400 이상, 바람직하게는 500 이상, 통상 2500 이하, 바람직하게는 1500 이하이다. 상한을 초과하면, 정공 수송성 저하의 우려가 있어 바람직하지 못하고, 하한을 밀들면 내열성 저하의 우려가 있어 바람직하지 못하다.

[0137]

또한, 식 (I)로 표시되는 모노아민 화합물의 유리 전이 온도는 60°C 이상이고, 90°C 이상인 것이 바람직하다. 하한을 밀들면 내열성 저하의 우려가 있어 바람직하지 못하다.

[0138]

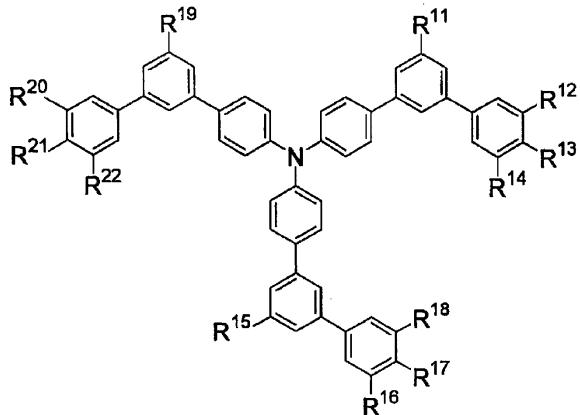
한편, 식 (I)로 표시되는 화합물 중에서도, 하기 식 (II) 및 하기 식 (III)으로 표시되는 화합물은 신규 화합물이다. 하기 식 (II) 및 하기 식 (III)으로 표시되는 화합물은 전기적 내구성이 우수하기 때문에 전하 수송 재료로서 유용하고, 특히 유기 전계 발광 소자에 사용되는 것이 바람직하다.

[0139]

<식 II>

[0140]

[화학식 27]



[0141]

[0142] (식 중, $R^{11} \sim R^{22}$ 는, 수소 원자, 아릴기 또는 알킬기를 나타낸다. $R^{11} \sim R^{22}$ 는 각각 동일할 수도 상이할 수도 있다.

[0143] 단, $R^{11} \sim R^{22}$ 중 어느 하나는 아릴기 또는 알킬기이다. $R^{11} \sim R^{22}$ 가 아릴기 또는 알킬기인 경우에는, $R^{11} \sim R^{22}$ 는 추가로 치환기로서 아릴기 또는 알킬기를 가지고 있어도 된다. 또, $R^{11} \sim R^{22}$ 는 인접하는 치환기와 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.)

[0144] $R^{11} \sim R^{22}$ 는, 수소 원자, 아릴기 또는 알킬기를 나타낸다. 그 아릴기로는, 상기 $R^1 \sim R^9$ 로서 예시한 아릴기를 들 수 있고, 바람직한 것도 동일하다. 또한, 그 알킬기로는, 상기 $R^1 \sim R^9$ 로서 예시한 알킬기를 들 수 있고, 바람직한 것도 동일하다.

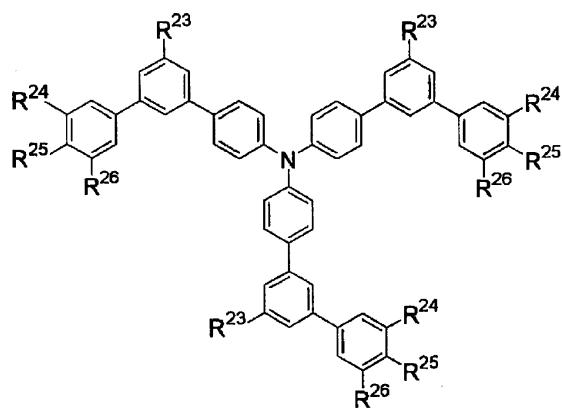
[0145] 또, $R^{11} \sim R^{22}$ 가 치환기로서 아릴기 또는 알킬기를 갖는 경우의, 아릴기 및 알킬기는, $R^1 \sim R^9$ 의 치환기로서 예시한 아릴기 및 알킬기와 동일하다.

[0146] $R^{11} \sim R^{22}$ 는, 인접하는 치환기와 결합하여 형성되는 고리로는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 트리페닐렌 고리, 페난트렌 고리, 피렌 고리 등을 들 수 있다.

[0147] 식 (II)로 표시되는 화합물의, 바람직한 분자량 및 유리 전이 온도는, 식 (I)에서 기재한 것과 동일하다.

[0148] 식 (II)로 표시되는 화합물 중에서도 하기 식 (II-1)로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0149]



[0150]

[0151] (식 중, $R^{23} \sim R^{26}$ 은, 수소 원자, 아릴기 또는 알킬기를 나타낸다. $R^{23} \sim R^{26}$ 은 각각 동일할 수도 상이할 수도 있다.

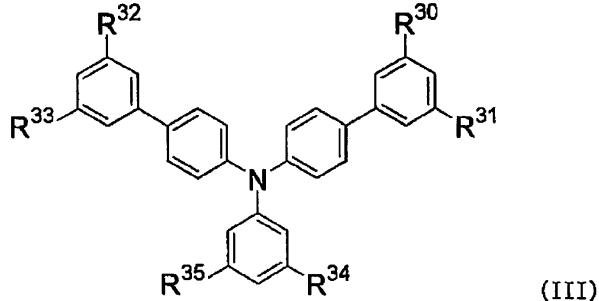
[0152] 단, $R^{23} \sim R^{26}$ 중 어느 하나는 아릴기 또는 알킬기이다. $R^{23} \sim R^{26}$ 이 아릴기 또는 알킬기인 경우에는, R^{23}

$\sim R^{26}$ 은 추가로 치환기로서 아릴기 또는 알킬기를 가지고 있어도 된다. 또, $R^{23} \sim R^{26}$ 은, 인접하는 치환기와 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.)

[0153] $R^{23} \sim R^{26}$ 은, 상기 $R^{11} \sim R^{22}$ 와 동일한 의미이다. $R^{23} \sim R^{26}$ 의 치환기도, 상기 $R^{11} \sim R^{22}$ 의 치환기와 동일한 의미이다.

[0154] <식 III>

[화학식 29]



[0156]

[0157] (식 중, $R^{30} \sim R^{35}$ 는, 수소 원자, 아릴기 또는 알킬기를 나타낸다. $R^{30} \sim R^{35}$ 는 각각 동일할 수도 상이할 수도 있다. 단, $R^{30} \sim R^{35}$ 중 어느 하나는 아릴기 또는 알킬기이다. $R^{30} \sim R^{35}$ 가 아릴기 또는 알킬기인 경우에는, $R^{30} \sim R^{35}$ 는 추가로 치환기로서 아릴기 또는 알킬기를 가지고 있어도 된다. 또, $R^{30} \sim R^{35}$ 는 인접하는 치환기와 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.)

[0158] $R^{30} \sim R^{35}$ 는, 수소 원자, 아릴기 또는 알킬기를 나타낸다. 그 아릴기로는, 상기 $R^1 \sim R^9$ 로서 예시한 아릴기를 들 수 있고, 바람직한 것도 동일하다. 또한, 그 알킬기로는, 상기 $R^1 \sim R^9$ 로서 예시한 알킬기를 들 수 있고, 바람직한 것도 동일하다.

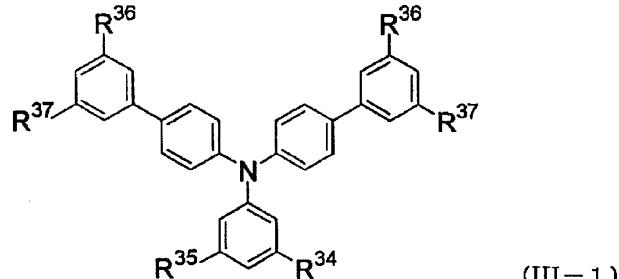
[0159] 또한, $R^{30} \sim R^{35}$ 가 치환기로서 아릴기 또는 알킬기를 갖는 경우의, 아릴기 및 알킬기는, $R^1 \sim R^9$ 의 치환기로서 예시한 아릴기 및 알킬기와 동일하다.

[0160] $R^{30} \sim R^{35}$ 는, 인접하는 치환기와 결합하여 형성되는 고리로는, 상기 식 (II)로 표시되는 화합물의 $R^{11} \sim R^{22}$ 가 인접하는 치환기와 결합하여 형성되는 고리로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0161] 식 (III)으로 표시되는 화합물의, 바람직한 분자량 및 유리 전이 온도는, 식 (I)에서 기재한 것과 동일하다.

[0162] 식 (III)으로 표시되는 화합물 중에서도 하기 식 (III-1)로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[화학식 30]



[0164]

[0165] (식 중, $R^{34} \sim R^{37}$ 은, 수소 원자, 아릴기 또는 알킬기를 나타낸다. $R^{34} \sim R^{37}$ 은 각각 동일할 수도 상이할 수도 있다.

[0166] 단, $R^{34} \sim R^{37}$ 중 어느 하나는 아릴기 또는 알킬기이다. $R^{34} \sim R^{37}$ 이 아릴기 또는 알킬기인 경우에는, R^{34}

$\sim R^{37}$ 은 추가로 치환기로서 아릴기 또는 알킬기를 가지고 있어도 된다. 또, $R^{34} \sim R^{37}$ 은, 인접하는 치환기와 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.)

[0167] $R^{34} \sim R^{37}$ 은, 상기 $R^{30} \sim R^{35}$ 와 동일한 의미이다. $R^{34} \sim R^{37}$ 의 치환기도, 상기 $R^{30} \sim R^{35}$ 의 치환기와 동일한 의미이다.

[0168] 식 (I) ~ (III) 으로 표시되는 모노아민 화합물의 합성법에 관해서 이하에 상세하게 예시한다.

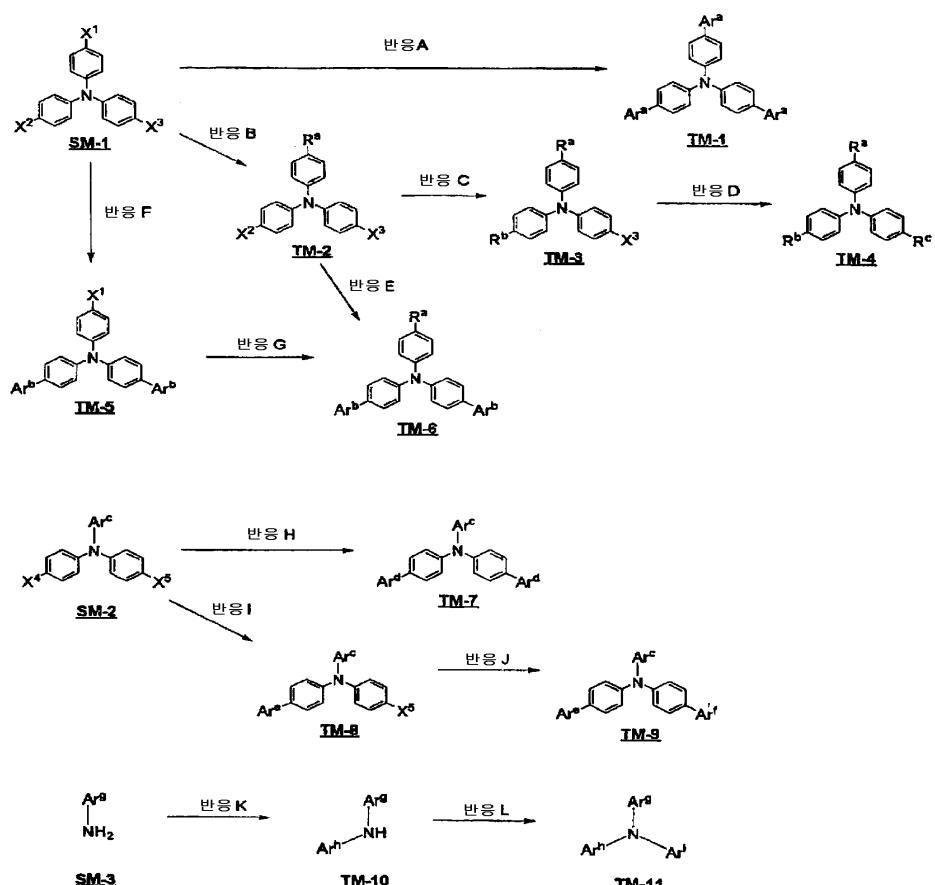
[0169] 도면 중, SM-1 ~ 3 은 출발 원료를 나타내고, TM-1 ~ 11 은, 합성 중간체 또는 최종 목적물을 나타낸다.

[0170] $Ar^a \sim Ar^i$ 는, 치환 또는 비치환의 페닐기를 나타낸다.

[0171] $R^a \sim R^c$ 는, 수소 원자, 아릴기 또는 알킬기를 나타낸다 (단, $R^a \sim R^c$ 중 어느 2 개는, 치환 또는 비치환의 페닐기이다).

[0172] $X^1 \sim X^5$ 는, 수소 원자, 아릴기 또는 알킬기로 치환 또는 변환 가능한 기 (수소 원자 ; 염소, 브롬, 요오드 등 의 할로겐 원자 ; $-OSO_2CF_3$ 기, $-OSO_2C_6H_4CH_3$ 기 등의 $-OSO_2R$ 기 (R 은 임의의 치환기) ; $-B(OH)_2$ 기, $-B(OR)_2$ 기 등의 치환 봉소 원자 ; $-MgX$ 기, $-ZnX$ 기, $-SnX_2$ 기 등의 할로겐화 금속 원자 ; 아세틸기, 에틸카르보닐기 등의 알킬카르보닐기 ; $-CHO$ 기 등) 을 나타낸다.

[0173] [화학식 31]



[0174]

[0175] 이하에, 구체적인 반응 수법 등에 관해서 설명하는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0176] · 방향 고리끼리를 결합시키는 반응 (반응 A ~ J)

[0177]

불활성 가스 분위기하, 아릴할라이드를, 아릴보론산, 아릴보론산에스테르, 아릴틴클로라이드, 아릴징크클로라이드, 아릴마그네슘브로마이드, 아릴마그네슘아이오다이드 등 (X 에 대하여, 1.0 ~ 3.0 당량) 과, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 등의 0 가의 팔라듐 촉매 (X 에 대하여, 0.0001 ~ 0.2 당량), tert-부톡시나트륨, tert-부톡시칼륨, 탄산세슘, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 인산3칼륨, 트리에틸아민, 수산화칼륨, 수산화나트륨 등의 염기

(X에 대하여, 2 ~ 10 당량), 물, 메탄올, 에탄올, 노르말헥산올, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸에테르, 디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 벤젠, 툴루엔, 자일렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 디클로로메탄, N,N-디메틸포름아미드, 시클로헥산, 시클로헥사논, 에틸벤조에이트, 아세트산에틸 등의 용매 (X에 대하여, 0.01 ~ 100 리터/몰 정도) 등과 함께, -40 ~ 150°C의 온도 조건하, 1 ~ 60 시간 정도 교반함으로써 얻는 방법을 들 수 있다.

[0178] 그 밖에도, 공지된 커플링 반응을 이용하여 합성하는 것이 가능하다. 공지된 커플링 수법으로는, 구체적으로는, 「Palladium in Heterocyclic Chemistry : A guide for the Synthetic Chemist」(제 2 판, 2002, Jie Jack Li and Gordon W. Gribble, Pergamon 사), 「천이 금속이 개척하는 유기 합성 그 다채로운 반응 형식과 최신 성과」(1997년, 츠지 지로, 화학동인사 (Kagaku-Dojin)), 「Vollhardt & Schore 현대 유기 화학 하(下)」(2004년, K.P.C.Vollhardt, 화학동인사) 등에 기재 또는 인용되어 있는, 할로겐화아릴과 아릴보레이트의 커플링 반응 등과 같은, 고리끼리의 결합 (커플링) 반응을 사용할 수 있다.

[0179] · 방향 고리에 알킬기를 도입하는 반응 (반응 B ~ D, G)

[0180] 공지된 반응을 적용할 수 있지만, 예를 들어, 불활성 가스 분위기하, 아릴할라이드에 대하여, 알킬보론산 또는 알킬마그네슘할라이드를 작용시키는 방법 등 (Tetrahedron (1998), 54, 12707-14 등 참조) 을 들 수 있다.

[0181] 또한, 불활성 가스 분위기하, 아릴렌에 대하여, 염화알루미늄 등의 루이스산 촉매 존재하에 알킬산클로라이드를 작용시키고, 알킬카르보닐기를 도입 후, 히드라진, 팔라듐-탄소 등을 사용하여 환원함으로써 얻는 방법 등을 들 수 있다.

[0182] 그 외에는, 디알킬황산 등의 알킬화제 등을 사용할 수도 있다.

[0183] 또한, 4급 알킬기의 도입에서는, 염화알루미늄 등의 루이스산 존재하, 알킬할라이드를 아릴렌에 작용시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0184] · 수소 원자, 아릴기 또는 알킬기로 치환 가능한 탈리기를 도입하는 반응

[0185] 공지된 할로겐화 수법, 치환 술포닐화 수법, 또는 치환 봉소화 수법 등을 적절히 적용할 수 있다. 할로겐화 수법의 예로는, 불활성 가스 분위기하, 아닐린을, 과잉량의 염소, 브롬, 요오드, N-브로모숙신이미드, N-클로로숙신이미드 등의 존재하, 디클로로메탄, N,N-디메틸포름아미드, 클로로벤젠, 툴루엔, 디에틸에테르 등의 용매 중, -20 ~ +80°C 정도의 온도 조건하, 1 ~ 24 시간 정도 혼합함으로써 할로겐화하는 수법 등을 들 수 있다.

[0186] · 방향 고리에 치환 또는 비치환 아미노기를 도입하는 반응 (반응 K, L)

[0187] 1급 아민 또는 2급 아민에 대하여, 2 ~ 100 당량의 아릴할라이드 ($Ar-X$, 바람직하게는 $X = Br, I$) 와, 1급 아민 또는 2급 아민을, 구리분말, 구리선, 할로겐화구리 (CuX ($X = Cl, Br, I$)), 산화구리 (CuO) 등의 구리 촉매 (X 에 대하여 0.1 ~ 5 당량 정도) 및, 트리에틸아민, 트리에탄올아민, 탄산칼륨, 탄산칼슘, 인산칼륨, 탄산세슘, tert-부톡시나트륨 등 염기성 물질 (할로겐 원자에 대하여 1 ~ 100 당량 정도)의 존재하, 불활성 가스 기류하, 무용매 또는, 니트로벤젠 등의 방향족 용매, 테트라그라임, 폴리에틸렌글리콜 등의 알코올계 용매 (통상, 1급 아민 또는 2급 아민의 1몰에 대하여, 0.1 ~ 100 리터) 중, 20 ~ 300°C의 온도 범위에서 1 ~ 60시간 교반 혼합하는 방법,

[0188] 또는 $Pd_2(dba)_3$ ($Pd =$ 팔라듐, $dba =$ 디벤질리덴아세톤), $Pd(dba)_2$, 아세트산팔라듐 등의 2가의 팔라듐 촉매와, BINAP (= 2,2'-비스(디페닐포스피노-1,1'-비나프ти), 트리(tert-부틸)포스핀, 트리페닐포스핀, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 1,3-비스(디페닐포스피노)부탄, dppf (= 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센) 등의 리간드류의 조합 등의 0가의 팔라듐 착물, 혹은 $PdCl_2(dppf)_2$ 등의 팔라듐염화물 착물 등의 촉매 (X 에 대하여 0.001 ~ 1 당량 정도) 와, tert-부톡시칼륨, tert-부톡시나트륨, 탄산칼륨, 탄산세슘, 트리에틸아민 등의 염기성 물질 (통상, X 에 대하여 2 ~ 100 당량) 존재하, 테트라히드로푸란, 디옥산, 디메톡시에탄, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸솔폭사이드, 자일렌, 툴루엔, 트리에틸아민, 피리딘 등의 용매 (통상, 1급 아민 또는 2급 아민의 1몰에 대하여 0.1 ~ 100 리터) 중, 0 ~ 200°C에서 1 ~ 60시간에 걸쳐 교반하는 방법,

[0189] 또는, 1급 아민 또는 2급 아민에 대하여 2 ~ 100 당량의 아릴보론산이나 아릴보론산에스테르와, 1급 아민 또는 2급 아민을, $CuCl$, $CuBr$, CuI 등의 1가의 구리 촉매 (통상, 목적물 2에 대하여, 0.001 ~ 5 당량), (필요에 따라, N,N'-디메틸에틸렌-1,2-디아민, 1,2-시클로헥산디아민, 페난트롤린, 살리실알독심 등의 리간드류

(할로겐 원자에 대하여 0.01 ~ 100 당량 정도), 또는 트리에틸아민, 트리에탄올아민, 탄산칼륨, 탄산칼슘, 인산칼륨, 탄산세슘, tert-부톡시나트륨 등 염기성 물질 (할로겐 원자에 대하여 1 ~ 100 당량 정도)) 와 함께, 산소 존재하, 메탄올, 에탄올, 노르말부탄올, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 용매 (통상, 목적물 2 의 1 몰에 대하여 0.1 ~ 100 리터) 중에서, -10 ~ 200°C 의 온도 범위에서 1 ~ 60 시간 교반하는 방법 등에 의해 얻을 수 있다.

[0190] 그 외에도, 방향 고리로의 아미노기의 도입에는, J. Am. Chem. Soc. (2001), 123, 7727-9, Angew. Chem. Int. Ed. (2003), 42, 5400-49, Coordination Chemistry Reviews (2004), 248, 2337-64, 「제 4 판 실험 화학 강좌 20」(일본 화학회편, 마루젠), 제 6 장 (아민) 의 항에 기재된 방법 등을 적용할 수 있다.

[0191] 화합물의 정제 방법으로는, 「분리 정제 기술 핸드북」(1993년, (재)일본 화학회편), 「화학 변환법에 의한 미량 성분 및 난정제 물질의 고도 분리」(1988년, (주)아이피씨 발행), 또는 「실험 화학 강좌 (제 4 판) 1」(1990년, (재)일본 화학회편)의 「분리와 정제」항에 기재된 방법을 비롯하여, 공지된 기술을 이용할 수 있다.

[0192] 구체적으로는, 추출 (현탁 세정, 자비(煮沸) 세정, 초음파 세정, 산염기 세정을 포함한다), 흡착, 흡장, 용해, 정석 (용매로부터의 재결정, 재침전을 포함한다), 증류 (상압 증류, 감압 증류), 증발, 승화 (상압 승화, 감압 승화), 이온 교환, 투석, 여과, 한외 여과, 역침투, 압침투, 대역 용해, 전기 영동, 원심 분리, 부상 분리, 침강 분리, 자기 분리, 각종 크로마토그래피 (형상 분류 : 칼럼, 페이퍼, 박층, 캐필러리. 이동상 분류 : 가스, 액체, 미셀, 초임계 유체. 분리 기구 : 흡착, 분배, 이온 교환, 분자체 (molecular sieve), 킬레이트, 겔 여과, 배제, 어퍼니티) 등을 들 수 있다.

[0193] 생성물의 확인이나 순도의 분석 방법으로는, 가스 크로마토그래프 (GC), 고속 액체 크로마토그래프 (HPLC), 고속 아미노산 분석계 (AAA), 캐필러리 전기 영동 측정 (CE), 사이즈 배제 크로마토그래프 (SEC), 겔 침투 크로마토그래프 (GPC), 교차 분별 크로마토그래프 (CFC) 질량 분석 (MS, LC/MS, GC/MS, MS/MS), 핵자기 공명 장치 (NMR (^1H NMR, ^{13}C NMR)), 푸리에 변환 적외 분광 고도계 (FT-IR), 자외 가시근적외 분광 고도계 (UV.VIS, NIR), 전자 스핀 공명 장치 (ESR), 투파형 전자현미경 (TEM-EDX) 전자선 마이크로 애널라이저 (EPMA), 금속 원소 분석 (이온 크로마토그래피, 유도 결합 플라즈마-발광 분광 (ICP-AES) 원자 흡광 분석 (AAS) 형광 X-선 분석 장치 (XRF), 비금속 원소 분석, 미량 성분 분석 (ICP-MS, GF-AAS, GD-MS) 등을 필요에 따라 적용할 수 있다.

[0194] 3. 유기 전계 발광 소자

[0195] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는, 기판 상에, 양극, 음극, 및 이를 양극 사이에 형성된 정공 수송층 및 유기 발광층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[0196] 이하에, 본 발명에 관련된 유기 전계 발광 소자 구조의 일례에 관해서 도면을 참조하면서 설명하지만, 본 발명에 관련된 유기 전계 발광 소자의 구조는 이하에 도시된 것으로 한정되는 것은 아니다.

[0197] 도 1 ~ 5 는 본 발명에 관련된 유기 전계 발광 소자의 구조예를 모식적으로 나타내는 단면도로, 1 은 기판, 2 는 양극, 3 은 정공 주입층 (양극 베퍼층), 4 는 정공 수송층, 5 는 발광층, 6 은 정공 저지층, 7 은 전자 수송층, 8 은 음극을 각각 나타낸다. 한편, 본 발명에 있어서, 유기 발광층을 발광층이라고 부르는 경우가 있다.

[0198] (기판)

[0199] 기판 (1) 은 유기 전계 발광 소자의 지지체가 되는 것으로, 석영이나 유리의 판, 금속판이나 금속박, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용된다. 특히 유리판이나, 폴리에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리술폰 등의 투명한 합성 수지의 판 또는 필름이 바람직하다. 합성 수지 기판을 사용하는 경우에는 가스 배리어성에 유의할 필요가 있다. 기판의 가스 배리어성이 지나치게 작으면, 기판을 통과한 외기에 의해 유기 전계 발광 소자가 열화되는 경우가 있기 때문에 바람직하지 못하다. 이 때문에, 합성 수지 기판의 적어도 편면에 치밀한 규소산화막 등을 형성하여 가스 배리어성을 확보하는 방법도 바람직한 방법의 하나이다.

[0200] (양극)

[0201] 기판 (1) 상에는 양극 (2) 이 형성된다. 양극 (2) 은 정공 수송층 (4) 으로의 정공 주입 역할을 하는 것이다. 양극 (2) 은, 통상, 알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금 등의 금속, 인듐 및 /또는 주석의 산화물 등의 금속 산화물, 요오드화구리 등의 할로겐화 금속, 카본 블랙, 또는, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 고분자 등에 의해 구성된다. 양극 (2) 은 통상, 스퍼터링법, 진공 증착법 등에 의해 형성

되는 경우가 많다. 또한, 은 등의 금속 미립자, 요오드화구리 등의 미립자, 카본 블랙, 도전성의 금속 산화물 미립자, 도전성 고분자 미세분말 등으로 양극 (2) 을 형성하는 경우에는, 적당한 바인더 수지 용액 중에 분산시키고 기판 (1) 상에 도포함으로써 형성할 수도 있다. 또한, 도전성 고분자로 양극 (2) 을 형성하는 경우에는, 전해 중합에 의해 기판 (1) 상에 직접 중합 박막을 형성하거나, 기판 (1) 상에 도전성 고분자를 도포하여 형성할 수도 있다 (Appl. Phys. Lett., 60 권, 2711 페이지, 1992년).

[0202] 양극 (2) 은 통상은 단층 구조이지만, 원한다면 복수의 재료로 이루어지는 적층 구조로 하는 것도 가능하다.

[0203] 양극 (2) 의 두께는 필요로 하는 투명성에 따라서 상이하다. 투명성이 필요한 경우에는, 가시광의 투과율을 통상 60% 이상, 바람직하게는 80% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 양극의 두께는 통상 5nm 이상, 바람직하게는 10nm 이상이고, 또한 통상 1000nm 이하, 바람직하게는 500nm 이하 정도이다. 불투명해도 상관없는 경우에는 양극 (2) 의 두께는 임의이며, 원한다면 금속으로 형성하여 기판 (1) 의 기능을 겸하게 해도 된다.

[0204] (정공 수송층)

[0205] 통상, 양극 (2) 위에는 정공 수송층 (4) 이 형성된다. 정공 수송층에 사용되는 재료는, 상기 식 (I) 로 표시되는 모노아민 화합물이다. 그 모노아민 화합물은, 유리 전이 온도가 90°C 이상인 것이 내열성 면에서 바람직하다.

[0206] 정공 수송층 (4) 은, 스프레이법, 인쇄법, 스픬 코트법, 딥 코트법, 다이 코트법 등의 통상적인 도포법이나, 잉크젯법, 스크린 인쇄법 등 각종 인쇄법 등의 습식 막 형성법이나, 진공 증착법 등의 건식 막 형성법으로 형성할 수 있다.

[0207] 도포법의 경우에는, 정공 수송 재료의 1 종 또는 2 종 이상만을, 혹은 필요에 따라서 정공의 트랩이 되지 않은 바인더 수지나 도포성 개량제 등의 첨가제를 첨가하여, 적당한 용제에 용해시켜 도포 용액을 조제하고, 스픬 코트법 등의 방법에 의해 양극 (2) 상에 도포한 후, 건조시켜 정공 수송층 (4) 을 형성한다. 바인더 수지로는, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리에스테르 등을 들 수 있다. 바인더 수지는 첨가량이 많으면 정공 이동도를 저하시키기 때문에 적은 쪽이 바람직하고, 통상, 정공 수송층 중의 함유량으로 50 중량% 이하가 바람직하다.

[0208] 진공 증착법의 경우에는, 정공 수송 재료를 진공 용기 안에 설치된 도가니에 넣고, 진공 용기 안을 적당한 진공 펌프로 10^{-4} Pa 정도까지 배기시킨 후, 도가니를 가열하여 정공 수송 재료를 증발시키고, 도가니와 마주보게 놓여 있는, 양극 (2) 이 형성된 기판 (1) 상에 정공 수송층 (4) 을 형성시킨다.

[0209] 정공 수송층 (4) 의 막두께는, 통상 5nm 이상, 바람직하게는 10nm 이상이고, 또한 통상 300nm 이하, 바람직하게는 100nm 이하이다. 이렇게 얇은 막을 균일하게 형성하기 위해서는, 일반적으로 진공 증착법이 자주 사용된다.

[0210] (발광층)

[0211] 통상, 정공 수송층 (4) 위에는 발광층 (5) 이 형성된다. 본 발명에 있어서는, 유기 발광층에 상기 서술한 부분 구조로서 피리딘 고리, 피라진 고리 또는 트리아진 고리를 갖는 유기 화합물이 함유된다.

[0212] 발광층 (5) 은 통상 전계가 부여된 전극 사이에 있어서, 양극 (2) 으로부터 주입되어 정공 수송층 (4) 을 이동하는 정공과, 음극으로부터 주입되어 이동하는 전자와의 재결합에 의해 여기되어 강한 발광을 나타내는 발광 재료에 의해 형성된다. 통상, 발광층 (5) 에는 발광 재료와 호스트 재료가 포함된다. 부분 구조로서 피리딘 고리, 피라진 고리 또는 트리아진 고리를 갖는 유기 화합물은, 호스트 재료로서 사용되는 것이 바람직하다.

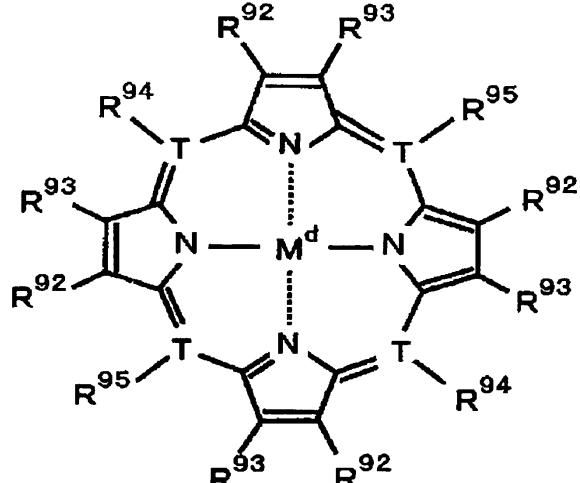
[0213] 본 발명에 있어서, 발광층에 사용되는 발광 재료로서 바람직하게는 유기 금속 착물을 들 수 있고, 특히 주기율표 7 내지 11 쪽에서 선택되는 금속을 포함하는 유기 금속 유기 금속 착물에 있어서의, 그 금속으로서 바람직하게는, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 아리듐, 백금, 및 금을 들 수 있다. 이들 유기 금속 착물로서, 바람직하게는 이하에 예시되는 화합물을 들 수 있다.

[0214] 이들 유기 금속 착물로서, 바람직하게는 하기 식 (9) 또는 식 (10) 으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0215] $ML(q-j)L'j$ (9)

[0217] {식 (9) 중, M 은 금속을 나타내고, q 는 상기 금속의 가수 (價數) 를 나타낸다. 또한, L 및 L' 는 이좌 (二座) 배위자를 나타낸다. j 는 0, 1 또는 2 를 나타낸다.}

[0218] [화학식 32]



(10)

[0219]

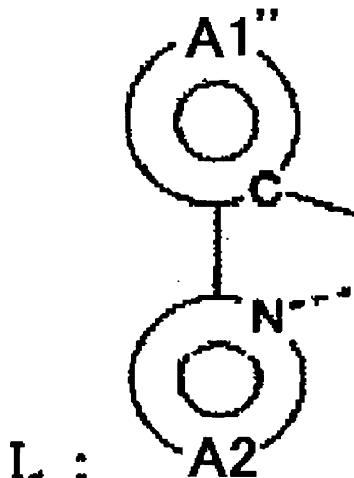
[0220] {식 (10) 중, M^d 는 금속을 나타내고, T 는 탄소 또는 질소를 나타낸다. R^92 ~ R^95 는, 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다. 단, T 가 질소인 경우에는, R^94 및 R^95 는 없다.}

[0221] 이하, 우선, 식 (9) 로 나타내는 화합물에 관해서 설명한다.

[0222] 식 (9) 중, M 은 임의의 금속을 나타내고, 바람직한 것의 구체예로는, 주기율표 7 내지 11 족에서 선택되는 금속으로서 전술한 금속을 들 수 있다.

[0223] 또한, 식 (9) 중의 이좌 배위자 L 및 L' 는, 각각, 이하의 부분 구조를 갖는 배위자를 나타낸다.

[0224] [화학식 33]

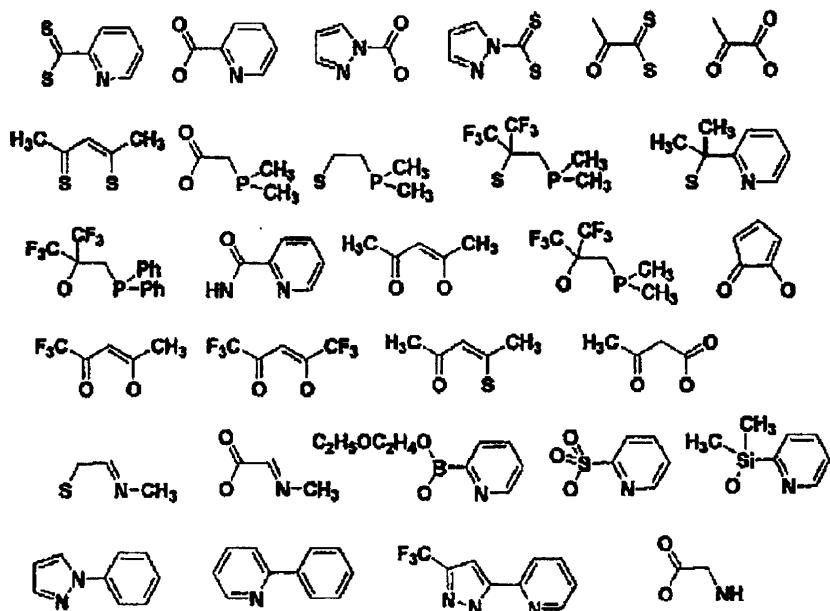


[0225]

[0226] L' :

[0227]

[화학식 34]

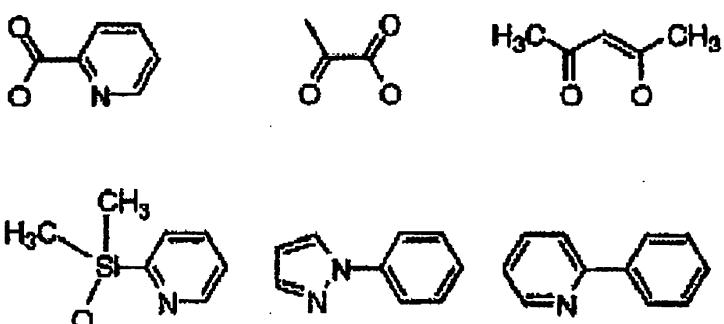


[0228]

L'로서, 착물의 안정성 관점에서, 특히 바람직하게는,

[0230]

[화학식 35]



[0231]

이다.

[0232]

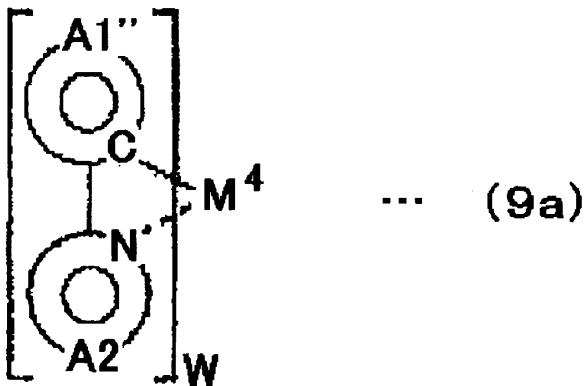
상기 L, L'의 부분 구조에 있어서, 고리 A1"는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타내고, 이들은 치환기를 가지고 있어도 된다. 또, 고리 A2는 질소 함유 방향족 복소환기를 나타내고, 이들은 치환기를 가지고 있어도 된다. 바람직한 치환기로는, 불소 원자 등의 할로겐 원자 ; 메틸기, 에틸기 등의 알킬기 ; 비닐기 등의 알케닐기 ; 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등의 알콕시카르보닐기 ; 메톡시기, 에톡시기 등의 알콕시기 ; 폐녹시기, 벤질옥시기 등의 아릴옥시기 ; 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 등의 디알킬아미노기 ; 디페닐아미노기 등의 디아릴아미노기 ; 카르바졸릴기 ; 아세틸기 등의 아실기 ; 트리플루오로메틸기 등의 할로알킬기 ; 시아노기 ; 폐닐기, 나프틸기, 폐난틸기 등의 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0234]

식 (9)로 표시되는 화합물로서, 더욱 바람직하게는, 하기 식 (9a), (9b), (9c)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0235]

[화학식 36]



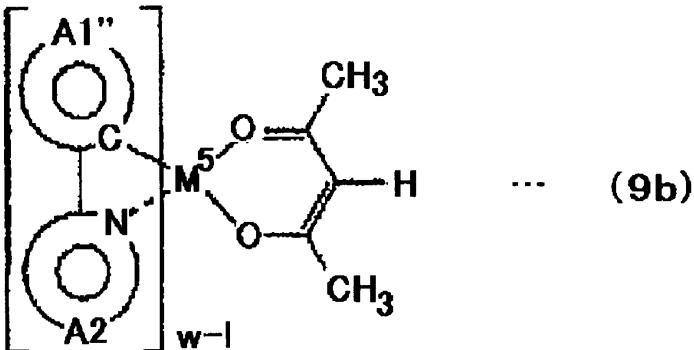
[0236]

[0237]

{식 (9a) 중, M^4 는 M 과 동일한 금속을 나타내고, w 는 상기 금속의 가수를 나타낸다. 또한, 고리 $A1''$ 는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기를 나타내고, 고리 $A2$ 는 치환기를 가지고 있어도 되는 질소 함유 방향족 복소환기를 나타낸다.}

[0238]

[화학식 37]



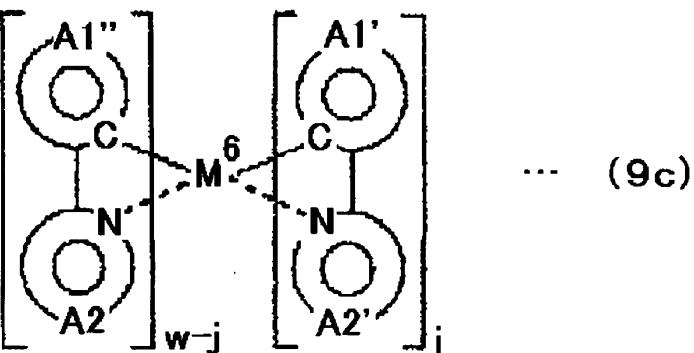
[0239]

[0240]

{식 (9b) 중, M^5 는 M 과 동일한 금속을 나타내고, w 는 상기 금속의 가수를 나타낸다. 또한, 고리 $A1''$ 는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타내고, 고리 $A2$ 는 치환기를 가지고 있어도 되는 질소 함유 방향족 복소환기를 나타낸다.}

[0241]

[화학식 38]



[0242]

[0243]

단, 식 (9c) 중, M^6 은 M 과 동일한 금속을 나타내고, w 는 상기 금속의 가수를 나타낸다.

[0244]

또, j 는 0, 1 또는 2 를 나타낸다. 그리고, 고리 $A1''$ 및 고리 $A1'$ 는, 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타낸다. 또한, 고리 $A2$ 및 고리 $A2'$ 는, 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 질소 함유 방향족 복소환기를 나타낸다.

[0245]

상기 식 (9a), (9b), (9c) 에 있어서, 고리 $A1''$ 및 고리 $A1'$ 로는, 바람직하게는, 예를 들면 페닐기, 비페닐기,

나프틸기, 안트릴기, 티에닐기, 푸릴기, 벤조티에닐기, 벤조푸릴기, 피리딜기, 쿠놀릴기, 이소쿠놀릴기, 카르바졸릴기 등을 들 수 있다.

[0246] 또한, 고리 A2, 고리 A2'로는, 바람직하게는, 예를 들어 피리딜기, 피리미딜기, 피라질기, 트리아질기, 벤조티아졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 쿠놀릴기, 이소쿠놀릴기, 쿠녹살릴기, 폐난트리딜기 등을 들 수 있다.

[0247] 그리고, 식 (9a), (9b), (9c)로 표시되는 화합물이 가지고 있어도 되는 치환기로는, 불소 원자 등의 할로겐 원자 ; 메틸기, 에틸기 등의 알킬기 ; 비닐기 등의 알케닐기 ; 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등의 알콕시 카르보닐기 : 메톡시기, 에톡시기 등의 알콕시기 ; 폐녹시기, 벤질옥시기 등의 아릴옥시기 ; 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 등의 디알킬아미노기 ; 디페닐아미노기 등의 디아릴아미노기 ; 카르바졸릴기 ; 아세틸기 등의 아실기 ; 트리플루오로메틸기 등의 할로알킬기 ; 시아노기 등을 들 수 있다.

[0248] 또한, 치환기가 알킬기인 경우에는, 그 탄소수는 통상 1 이상 6 이하이다. 또, 치환기가 알케닐기인 경우에는, 그 탄소수는 통상 2 이상 6 이하이다. 또한, 치환기가 알콕시카르보닐기인 경우에는, 그 탄소수는 통상 2 이상 6 이하이다. 그리고, 치환기가 알콕시기인 경우에는, 그 탄소수는 통상 1 이상 6 이하이다.

또한, 치환기가 아릴옥시기인 경우에는, 그 탄소수는 통상 6 이상 14 이하이다. 또, 치환기가 디알킬아미노기인 경우에는, 그 탄소수는 통상 2 이상 24 이하이다. 또한, 치환기가 디아릴아미노기인 경우에는, 그 탄소수는 통상 12 이상 28 이하이다. 그리고, 치환기가 아실기인 경우에는, 그 탄소수는 통상 1 이상 14 이하이다. 또한, 치환기가 할로알킬기인 경우에는, 그 탄소수는 통상 1 이상 12 이하이다.

[0249] 또, 이들 치환기는 서로 연결하여 고리를 형성해도 된다. 구체예로는, 고리 A1"가 갖는 치환기와 고리 A2가 갖는 치환기가 결합하거나, 또는, 고리 A1'가 갖는 치환기와 고리 A2'가 갖는 치환기가 결합하거나 하여 하나의 축합 고리를 형성해도 된다. 이러한 축합 고리으로는, 7,8-벤조퀴놀린기 등을 들 수 있다.

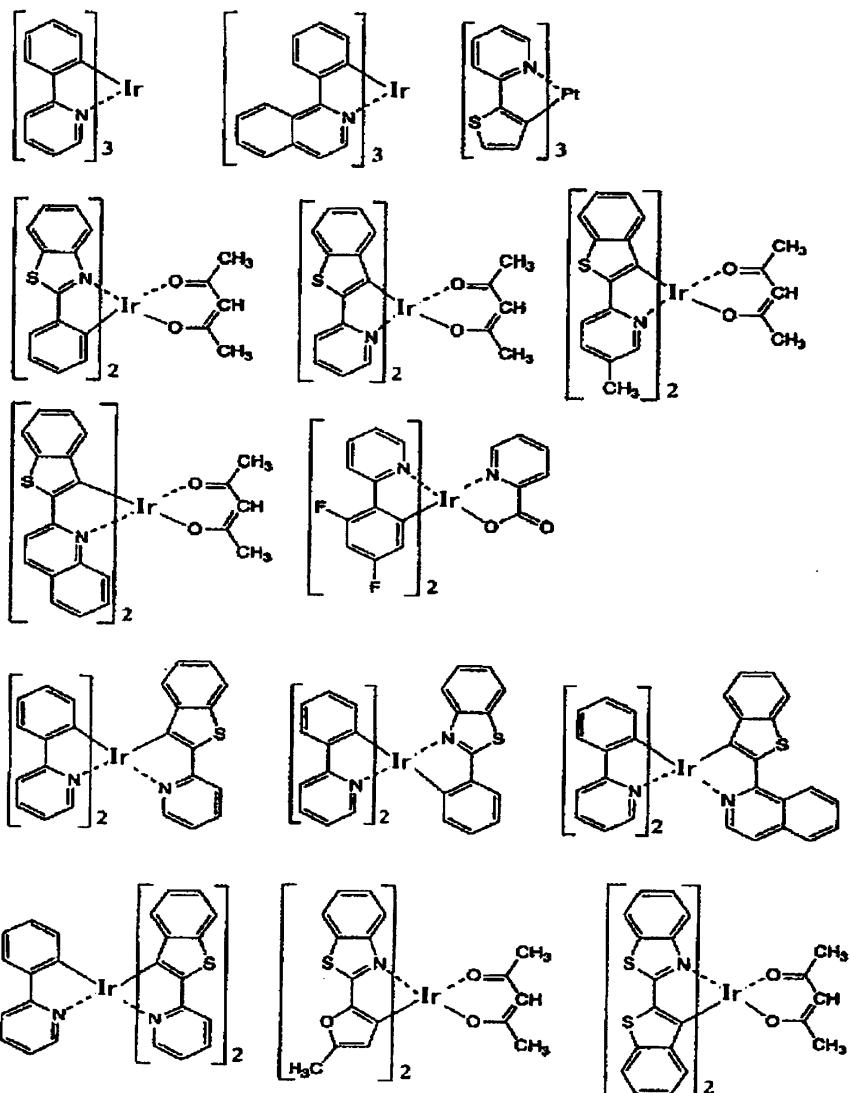
[0250] 그 중에서도, 고리 A1", 고리 A1', 고리 A2 및 고리 A2'의 치환기로서, 보다 바람직하게는 알킬기, 알콕시기, 방향족 탄화수소기, 시아노기, 할로겐 원자, 할로알킬기, 디아릴아미노기, 카르바졸릴기를 들 수 있다.

[0251] 또한, 식 (9a), (9b), (9c)에 있어서의 M^4 , M^5 로서 바람직하게는, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는 금을 들 수 있다.

[0252] 상기 식 (9), (9a), (9b) 또는 (9c)로 나타내는 유기 금속 착물의 구체예를 이하에 나타낸다. 단, 하기의 화합물에 한정되는 것은 아니다.

[0253]

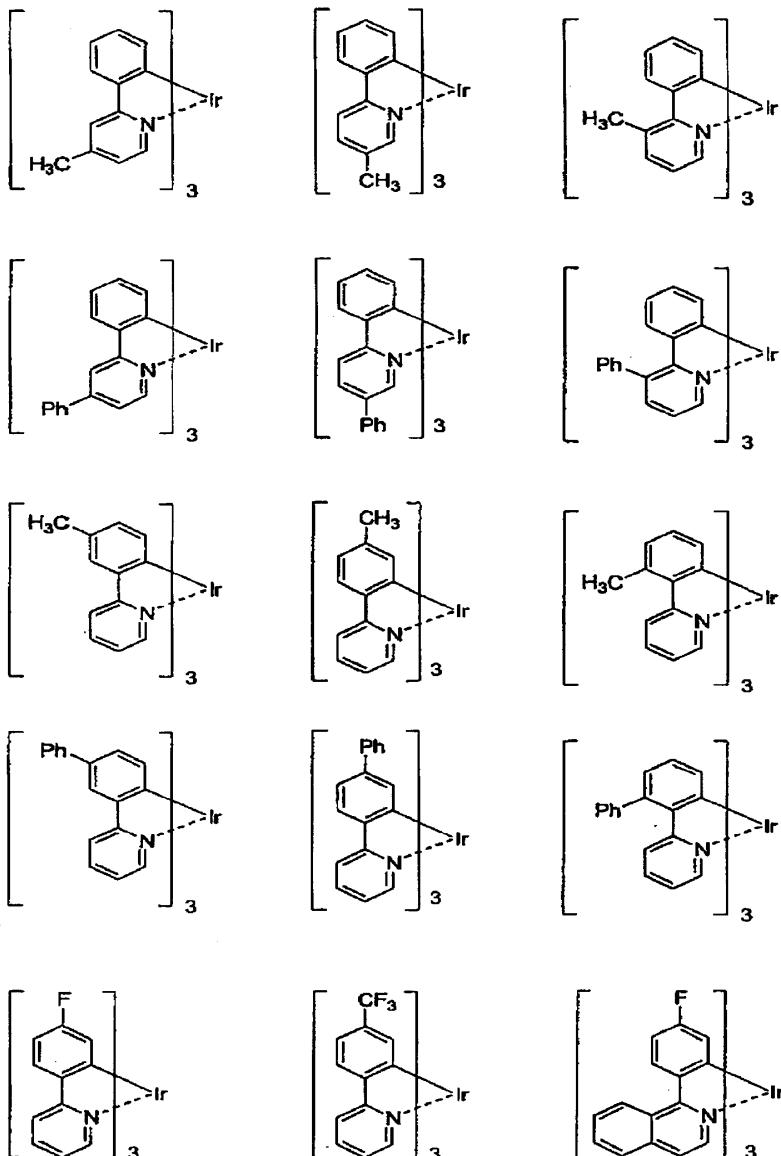
[화학식 39]



[0254]

[0255]

[화학식 40]



[0256]

[0257]

그리고, 상기 식 (9), (9a), (9b), (9c)로 표시되는 유기 금속 착물 중에서도, 특히, 배위자 L 및 / 또는 L'로서 2-아릴피리딘계 배위자, 즉, 2-아릴피리딘, 여기에 임의의 치환기가 결합한 것, 및 여기에 임의의 기가 축합하여 이루어지는 것을 갖는 화합물이 바람직하다.

[0258]

다음으로, 식 (10)으로 나타내는 화합물에 관해서 설명한다.

[0259]

식 (10) 중, M^d 는 금속을 나타내고, 구체예로는, 주기율표 7 내지 11 족에서 선택되는 금속으로서 전술한 금속을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는 금을 들 수 있고, 특히 바람직하게는, 백금, 팔라듐 등의 2 가의 금속을 들 수 있다.

[0260]

또한, 식 (10)에 있어서, R^{92} 및 R^{93} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 아르알킬기, 알케닐기, 시아노기, 아미노기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕시기, 알킬아미노기, 아르알킬아미노기, 할로알킬기, 수산기, 아릴옥시기, 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타낸다.

[0261]

또, T가 탄소인 경우, R^{94} 및 R^{95} 는, 각각 독립적으로, R^{92} 및 R^{93} 과 동일한 예시물로 표시되는 치환기를 나타낸다. 또한, T가 질소인 경우에는 R^{94} 및 R^{95} 는 없다.

[0262]

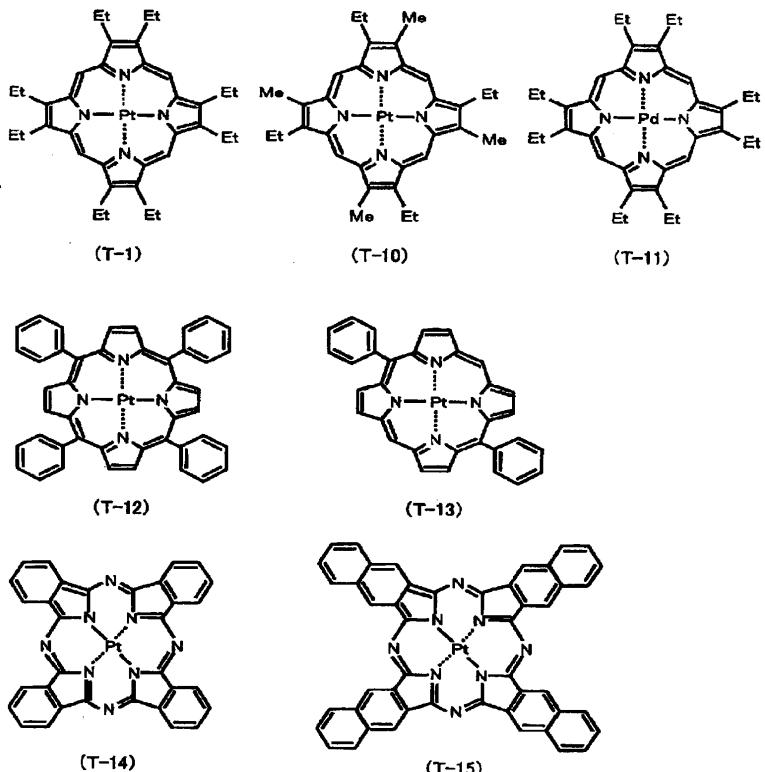
또한, $R^{92} \sim R^{95}$ 는 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 그리고 가지고 있어도 되는 치환기에 제한은 없

으며, 임의의 기를 치환기로 할 수 있다.

[0263] 또, R⁹² ~ R⁹⁵는 서로 연결하여 고리를 형성해도 된다.

[0264] 식 (10)으로 나타내는 유기 금속 촉물의 구체예 (T-1, T-10 ~ T-15)를 이하에 나타낸다. 단, 도편트는 하기 예시물에 한정되는 것은 아니다. 또한, Me는 메틸기를 나타내고, Et는 에틸기를 나타낸다.

[화학식 41]



[0266]

[0267] 발광층 (5)의 막두께는, 통상 3nm 이상, 바람직하게는 5nm 이상이고, 또한 통상 200nm 이하, 바람직하게는 100 nm 이하이다.

[0268]

발광층 (5)도 정공 수송층 (4)과 동일한 방법으로 형성할 수 있다.

[0269]

(음극)

[0270]

음극 (8)은, 발광층 (5)에 전자를 주입하는 역할을 한다. 음극 (8)으로서 사용되는 재료는 상기 양극 (2)에 사용되는 재료를 사용할 수 있는데, 효율적으로 전자 주입을 실시하기 위해서는 일함수가 낮은 금속이 바람직하고, 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 세슘, 알루미늄, 은 등의 적당한 금속 또는 그들의 합금이 사용된다. 구체예로는, 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금, 알루미늄-리튬 합금 등의 저(低)일함수 합금 전극을 들 수 있다.

[0271]

음극 (8)의 막두께는 통상, 양극 (2)과 동일하다.

[0272]

저일함수 금속으로 이루어지는 음극 (8)을 보호할 목적으로, 이 위에 추가로, 일함수가 높고 대기에 대하여 안정적인 금속층을 적층하는 것은 소자의 안정성을 늘린다. 이 목적을 위해서, 알루미늄, 은, 구리, 니켈, 크롬, 금, 백금 등의 금속이 사용된다.

[0273]

또, 음극 (8)과 발광층 (5) 또는 후술하는 전자 수송층 (7)의 계면에 LiF, MgF₂, Li₂O 등의 극박 절연막 (0.1 ~ 5nm)을 삽입하는 것도, 소자의 효율을 향상시키는 유효한 방법이다 (Appl. Phys. Lett., 70 권, 152 페이지, 1997년 ; 일본 공개특허공보 평10-74586호; IEEE Trans. Electron. Devices, 44 권, 1245 페이지, 1997년).

[0274]

(전자 수송층)

[0275]

소자의 발광 효율을 더욱 향상시키는 것을 목적으로 하여, 도 2에 나타내는 바와 같이, 발광층 (5)과 음극

(8) 사이에 전자 수송층 (7) 이 형성되는 것이 바람직하다. 전자 수송층 (7) 은, 전계가 부여된 전극 사이에 있어서 음극 (8) 으로부터 주입된 전자를 효율적으로 발광층 (5) 방향으로 수송할 수 있는 화합물로 형성된다.

[0276] 이러한 조건을 만족하는 재료로는, 8-히드록시퀴놀린의 알루미늄 착물 등의 금속 착물 (일본 공개특허공보 소 59-194393호), 10-히드록시벤조[h]퀴놀린의 금속 착물, 옥사디아졸 유도체, 디스티릴비페닐 유도체, 실론 유도체, 3- 또는 5-히드록시플라본 금속 착물, 벤즈옥사졸 금속 착물, 벤조티아졸 금속 착물, 트리스벤즈이미다졸릴 벤젠 (미국 특허 제5,645,948호), 퀴녹살린 화합물 (일본 공개특허공보 평6-207169호), 페난트롤린 유도체 (일본 공개특허공보 평5-331459호), 2-t-부틸-9,10-N,N'-디시아노안트라퀴논디이민, n 형 수소화 비정질 탄화규소, n 형 황화아연, n 형 셀렌화 아연 등을 들 수 있다.

[0277] 또한, 전술한 바와 같은 전자 수송 재료에, 알칼리 금속을 도프 (일본 공개특허공보 평10-270171호, 일본 공개특허공보 2002-100482호, 일본 공개특허공보 2002-100478호 등에 기재) 함으로써, 전자 수송성이 향상되기 때문에 바람직하다.

[0278] 전자 수송층 (7) 의 막두께는, 통상 5nm 이상, 바람직하게는 10nm 이상이고, 또한 통상 200nm 이하, 바람직하게는 100nm 이하이다.

[0279] 전자 수송층 (7) 은, 정공 수송층 (4) 과 동일하게 도포법 또는 진공 증착법에 의해 발광층 (5) 상에 적층함으로써 형성되는데, 통상은, 진공 증착법이 사용된다.

[0280] (정공 저지층)

[0281] 도 3 에 나타내는 소자에 있어서, 정공 저지층 (6) 은 발광층 (5) 위에, 발광층 (5) 과 전자 수송층 (7) 의 계면에 접하도록 적층된다.

[0282] 정공 저지층 (6) 은, 정공 수송층 (4) 으로부터 이동되어 오는 정공이 발광층을 통과하는 것을 저지할 수 있고, 또한, 음극 (8) 으로부터 주입된 전자를 효율적으로 발광층 (5) 방향으로 수송할 수 있는 화합물로 형성되는 것이 바람직하다. 따라서, 정공 저지층 (6) 을 구성하는 재료에 요구되는 물성으로는, 전자 이동도가 높고 정공 이동도가 낮은 것이 필요하다. 정공 저지층 (6) 은 정공과 전자를 발광층 (5) 안에 가둬, 발광 효율을 향상시키는 기능을 갖는다.

[0283] 이러한 조건을 만족하는 정공 저지 재료로는, 공지된 재료를 사용할 수 있다.

[0284] (정공 주입층)

[0285] 정공 주입의 효율을 더욱 향상시키고, 또한, 유기층 전체의 양극 (2) 에 대한 부착력을 개선시킬 목적으로, 도 4 에 나타내는 바와 같이, 정공 수송층 (4) 과 양극 (2) 사이에 정공 주입층 (3) 을 삽입하는 방법도 행해지고 있다. 정공 주입층 (3) 을 삽입함으로써, 초기의 소자의 구동 전압이 내려감과 동시에, 소자를 정전류로 연속 구동하였을 때의 전압 상승도 억제되는 효과가 있다.

[0286] 정공 주입층 (3) 에 사용되는 재료에 요구되는 조건으로는, 양극 (2) 과의 컨택트가 양호하고 균일한 박막을 형성할 수 있으며, 열적으로 안정적인 것을 들 수 있고, 융점 및 유리 전이 온도가 높고, 융점으로는 300°C 이상, 유리 전이 온도로는 100°C 이상인 것이 바람직하다. 또한, 이온화 포텐셜이 낮고 양극 (2) 으로부터의 정공 주입이 용이한 것, 정공 이동도가 큰 것을 들 수 있다.

[0287] 이 목적을 위해서, 정공 주입층 (3) 의 재료로서, 지금까지 포르피린 유도체 또는 프탈로시아닌 화합물 (일본 공개특허공보 소63-295695호), 히드라존 화합물, 알콕시 치환의 방향족 디아민 유도체, p-(9-안트릴)-N,N'-디-p-톨릴아닐린, 폴리티에닐렌비닐렌이나 폴리-p-페닐렌비닐렌, 폴리아닐린 (AppI. Phys. Lett., 64 권, 1245 페이지, 1994 년), 폴리티오펜 (Optical Materials, 9 권, 125 페이지, 1998 년), 스타버스트형 방향족 트리아민 (일본 공개특허공보 평4-308688호) 등의 유기 화합물이나, 스퍼터·카본막 (Synth. Met., 91 권, 73 페이지, 1997 년)이나, 바나듐 산화물, 루테늄 산화물, 몰리브덴 산화물 등의 금속 산화물 (J. Phys. D, 29 권, 2750 페이지, 1996 년) 이 보고되어 있다.

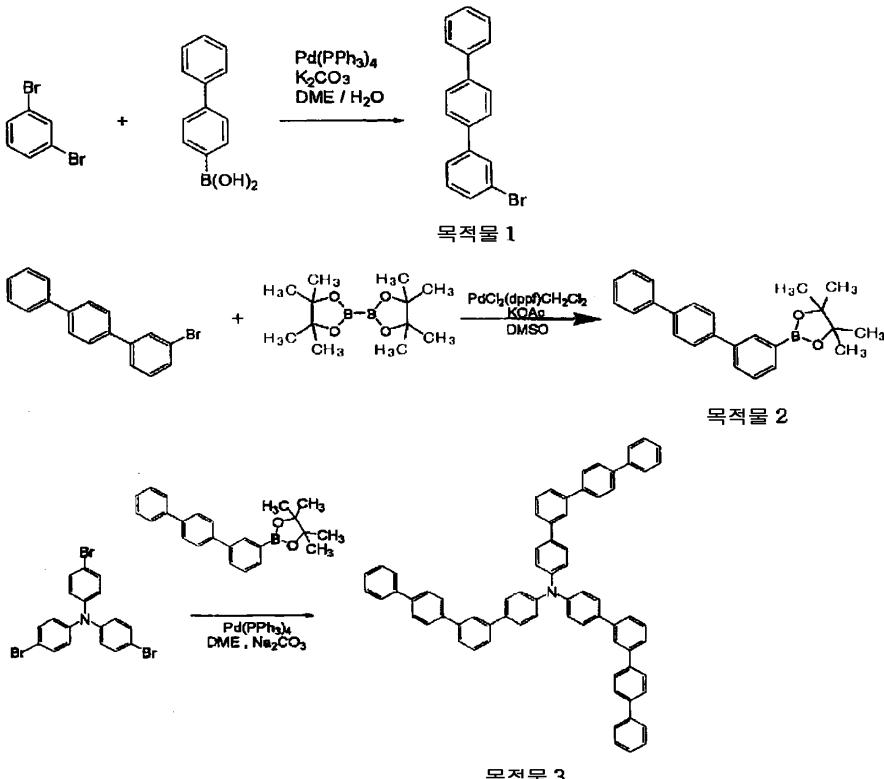
[0288] 상기 정공 주입층 (3) 의 재료로는, 저분자·고분자 어느 화합물도 사용할 수 있다.

[0289] 정공 주입층 (3) 도 정공 수송층 (4) 과 동일하게 하여 박막 형성이 가능하지만, 무기물의 경우에는, 추가로 스퍼터법이나 전자빔 증착법, 플라즈마 CVD 법이 사용된다.

- [0290] 이상과 같이 하여 형성되는 정공 주입층 (3)의 막두께는, 저분자 화합물을 사용하여 형성되는 경우, 하한은 통상 3nm, 바람직하게는 10nm 정도이고, 상한은 통상 100nm, 바람직하게는 50nm 정도이다.
- [0291] 정공 주입층 (3)의 재료로서 고분자 화합물을 사용하는 경우에는, 예를 들어, 상기 고분자 화합물이나 전자 수용성 화합물, 추가로 필요에 의해 정공의 트랩이 되지 않는, 바인더 수지나 레벨링제 등의 도포성 개량제 등의 첨가제를 첨가하여 용해시킨 도포 용액을 조제하고, 스프레이법, 인쇄법, 스플 코트법, 딥 코트법, 다이 코트법 등의 통상적인 코팅법이나, 잉크젯법 등에 의해 양극 (2) 상에 도포하여, 건조시킴으로써 정공 주입층 (3)을 박막 형성할 수 있다. 바인더 수지로는, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리에스테르 등을 들 수 있다. 바인더 수지는 그 층 중의 함유량이 많으면 정공 이동도를 저하시킬 우려가 있으므로 적은 쪽이 바람직하고, 정공 주입층 (3) 중의 함유량으로 50 중량% 이하가 바람직하다.
- [0292] 또한, 필름, 지지 기판, 를 등의 매체에, 전술한 박막 형성 방법에 의해서 미리 박막을 형성해 두고, 매체 상의 박막을, 양극 (2) 상에 열전사 또는 압력 전사함으로써, 박막 형성할 수도 있다.
- [0293] 이상과 같이 하여, 고분자 화합물을 사용하여 형성되는 정공 주입층 (3)의 막두께의 하한은 통상 5nm, 바람직하게는 10nm 정도이고, 상한은 통상 1000nm, 바람직하게는 500nm 정도이다.
- [0294] (충구성)
- [0295] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는, 도 1 과는 반대의 구조, 즉, 기판 (1) 상에 음극 (8), 발광층 (5), 정공 수송층 (4), 양극 (2)의 순서로 적층하는 것도 가능하고, 앞서 서술한 바와 같이 적어도 일방이 투명성이 높은 2장의 기판 사이에 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 형성하는 것도 가능하다. 마찬가지로, 도 2 ~ 4 중 어느 하나에 나타낸 상기 각 충구성과 반대의 순으로 적층하는 것도 가능하다. 또한, 도 1 ~ 4 중 어느 충구성에 있어서도, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 범위에서 상기 서술한 것 이외의 임의의 층을 가지고 있어도 되며, 또한 상기 복수의 층의 기능을 함께 갖는 층을 형성함으로써 충구성을 간략화하는 등, 적절히 변형을 가능하다.
- [0296] 또는, 텁 에미션 구조나 음극 · 양극 모두 투명 전극을 사용하여 투과형으로 하는 것, 또한, 도 1에 나타내는 충구성을 복수 단 중첩시킨 구조 (발광 유닛을 복수 적층시킨 구조)로 하는 것도 가능하다. 그 때에는 단 사이 (발광 유닛 사이)의 계면층 (양극이 ITO, 음극이 Al인 경우에는 그 2층) 대신에, 예를 들어 V₂O₅ 등을 전하 발생층 (CGL)으로서 사용하면 단 사이의 장벽이 적어져, 발광 효율 · 구동 전압의 관점에서 보다 바람직하다.
- [0297] 본 발명은, 유기 전계 발광 소자가, 단일 소자, 어레이상으로 배치된 구조로 이루어지는 소자, 양극과 음극이 X-Y 매트릭스상으로 배치된 구조로 이루어진 소자의 어느 경우에 있어서나 적용할 수 있다.
- [0298] [실시예]
- [0299] 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 초과하지 않은 한, 이하의 실시예의 기재에 한정되는 것은 아니다.
- [0300] (합성 예 1) 목적물 1 ~ 3의 합성

[0301]

[화학식 42]



[0302]

[0303]

질소 분위기하, 1,3-디브로모벤젠 (23g), 4-비페닐보론산 (21g), 탄산칼륨 (40.6g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (2.0g), 디메톡시에탄 (294mL), 물 (147mL)의 혼합물을, 가열 환류하, 6 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 여과, 에탄올 및 물을 끼얹어 세정하여, 목적물 1을 함유하는 조정 제물 37g을 얻었다. 이 조정제물로부터 클로로포름에 의한 추출 및 재결정에 의해 목적물 1을 정제하였다.

[0304]

질소 기류 중, 목적물 1 (7g), 비스(피나콜레이트디보론) (6.90g), 아세트산칼륨 (7.55g), DMSO (200mL)를, 60°C에서 가열하, 15분간 교반하고, [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]디클로로팔라듐 (II) 디클로로메탄 착물 (0.555g)을 첨가하여, 80°C에서 가열하, 8시간 교반하였다. 실온까지 방랭한 후, 반응액에 물 (250mL), 톨루엔 (500mL)을 첨가하여, 교반하였다. 수층을 톤루엔으로 재추출한 후, 유기층을 합하여, 포화식염수로 5회 세정한 후, 황산마그네슘 및 활성 백토를 첨가하였다. 황산마그네슘 및 활성 백토를 여과 분리하고, 톤루엔을 감압 증류 제거하였다. 석출된 고형분을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 목적물 2 (6.6g)를 얻었다.

[0305]

질소 기류 중, 목적물 2 (7.32g), 트리스(4-브로모페닐)아민 (3g), 디메톡시에탄 (120mL)의 혼합물에, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.718g), 2M 탄산나트륨 수용액 (60mL)을 순차적으로 투입하여, 가열 환류하, 4시간 교반하였다. 실온까지 방랭한 후, 석출된 침전을 여과 분리하고, 탄산수소나트륨 수용액에 의해 2회, 메탄올에 의해 1회 끼얹어 세정하였다. 잔류물을 N,N-디메틸포름아미드 용매 중에서 1회, 메탄올을 용매 중에서 1회씩 가열 환류하에 혼탁 세정 후, 건조시켜, 목적물 3의 조정제물 3.43g을 얻었다. 질소 기류 중, 목적물 3의 조정제물 (3.43g), 목적물 2 (2.08g), 디메톡시에탄 (120mL)의 혼합물에, 테트라키스(프리페닐포스핀)팔라듐 (0.337g), 2M 탄산나트륨 수용액 (60mL)을 순차적으로 투입하고, 가열 환류하, 9.5시간 교반하였다. 실온까지 방랭한 후, 석출된 침전을 여과 분리하고, 물을 끼얹어 세정하였다. 얻어진 잔류물에 활성 백토를 첨가한 후, 가열 환류 조건에서, 아니솔 (600mL)을 사용하여 추출, 여과하고, 여과액을 메탄올에 투입함으로써 결정을 석출시킨 후, 얻어진 결정을, 아니솔로부터의 재결정 및 감압하에서의 승화 정제에 의해 정제하여, 목적물 3 (0.614g)를 얻었다.

[0306]

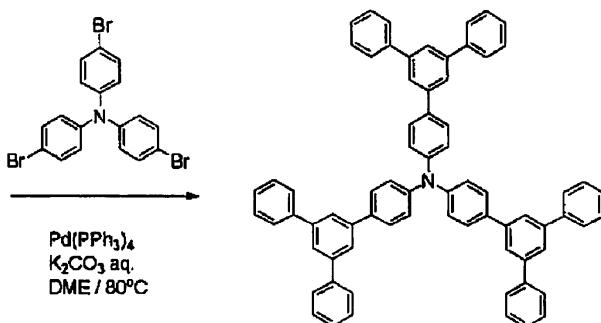
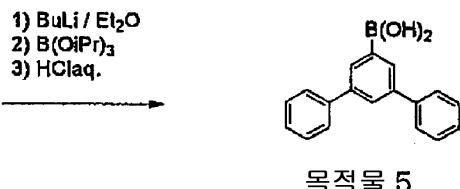
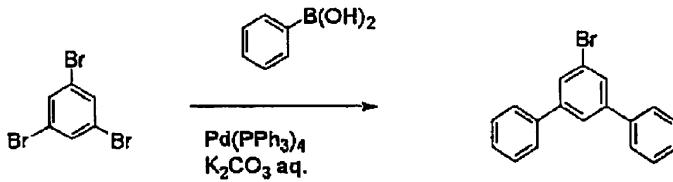
DEI-MS ($m/z = 929(M^+)$)에 의해, 목적물 3임을 확인하였다.

[0307]

이것의 기화 온도는 567°C, 용점은 290°C, 유리 전이 온도는 127°C 이었다.

[0308] (합성 예 2) 목적물 4 ~ 6 의 합성

[0309] [화학식 43]



[0310]

[0311] 질소 기류 중, 1,3,5-트리브로모벤젠 (25.18g), 폐닐보론산 (21.46g), 톨루엔 (310ml)의 혼합물에, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (2.773g), 탄산칼륨 (33.17g)을 물 (100g)에 용해시킨 수용액을 순차적으로 투입하고, 가열 환류하, 9.5 시간 교반하였다. 얻어진 용액으로부터 유기층을 분취하고, 유기층을 식염수로 세정 후, 무수 황산마그네슘, 활성 백토를 첨가하여, 교반 후, 여과, 농축해서 얻어진 잔류물을, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 목적물 4 (14.28g)를 얻었다.

[0312]

[0312] 질소 기류 중, 목적물 4 (9.28g), 무수 디에틸에테르 (75ml), 무수 톨루엔 (50ml)의 혼합 용액에, -40 ~ -20 °C 조건하에서, 1.6M 노르말부틸리튬-노르말헥산 용액을 10 분에 걸쳐 적하하였다. 그대로 1 시간 교반 후, -70°C 까지 냉각하고 나서, 봉산트리이소프로필 (20.8ml)을 30 분에 걸쳐 적하하고, 그대로 40 분간 교반하였다. 이것을 2 시간에 걸쳐 실온으로 되돌린 후, 1N 염산 수용액 (65ml)을 첨가하여 1 시간 교반하였다. 얻어진 용액에 톨루엔과 포화식염수를 첨가하여, 분액하고, 유기층을 식염수로 세정 후, 무수 황산마그네슘으로 건조, 농축 후, 헥산-톨루엔으로부터의 재결정에 의해 정제하여, 목적물 5 (6.14g)를 얻었다.

[0313]

[0313] 질소 기류 중, 트리스(4-브로모페닐)아민 (2.41g), 목적물 5 (4.94g), 디메톡시에탄 (150ml)의 혼합물에, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.52g), 2M 탄산칼륨 수용액 (30g)을 순차적으로 투입하고, 가열 환류하, 6.2 시간 교반하였다. 얻어진 용액에 에탄올 및 물을 첨가하여, 석출된 침전을 여과, 에탄올로 세정하고, 얻어진 고형분을 클로로포름 (250ml × 2 회)으로 추출 처리한 후, 추출액을 농축하여 얻어진 고형분을 톤루엔 중, 가열 환류하에서 혼탁 세정하였다.

[0314]

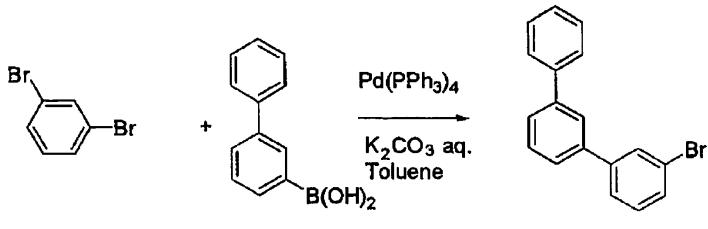
[0314] 또 N,N-디메틸포름아미드 (200ml) 중에서, 가열 환류하에서 혼탁 세정 후, 감압하에 승화 정제함으로써 목적물 6 (0.83g)을 얻었다.

[0315] DEI-MS m/z = 929(M⁺)

- [0316] 이것이 유리 전이 온도는 겹출되지 않고, 융점은 346°C , 기화 온도는 557°C 이었다.

- [0317] (합성예 3) 목적물 7 ~ 9

- [0318] [화학식 44]

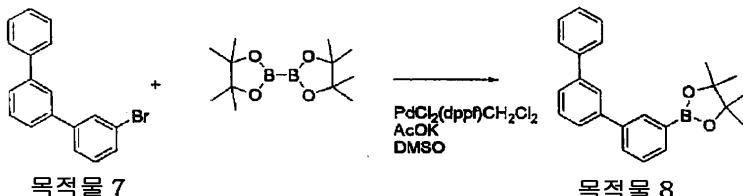


목적물 7

- [0319]

- [0320] 질소 분위기하, 1,3-디브로모벤젠 (14.45g), 3-비페닐보론산 (10g), 탄산칼륨 (19.0g), 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.9g), 톨루엔 (120mL), 물 (60mL) 의 혼합물을 가열 환류하, 6 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물의 유기층과 수층을 분리하여, 유기층을 세정, 농축 후, 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 투명 무색한 액체로서 목적물 7 (8.73g) 을 얻었다.

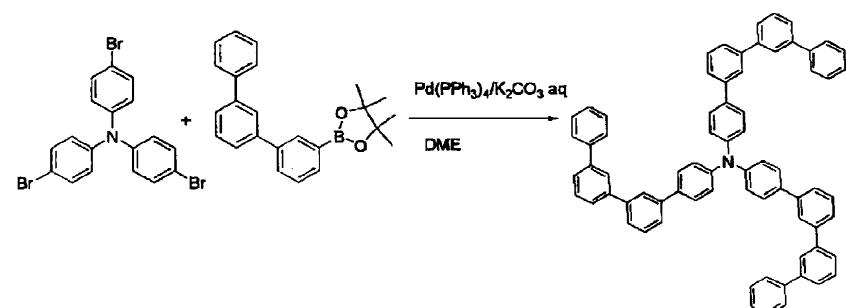
- [0321] [화학식 45]



[0322]

- [0323] 질소 기류 중, 목적물 7 (6.24g), 비스(피나콜레이트디보론) (5.65g), 아세트산칼륨 (6.75g), DMSO (140mL) 를, 60°C에서 가열하, [1,1'-비스(디페닐포스포노)페로센]디클로로팔라듐 (II) 디클로로메탄 착물 (0.49g)을 첨가하여, 80°C에서 가열하, 8시간 교반하였다. 실온까지 방랭한 후, 반응액에 물 (100mL), 툴루엔 (200mL)을 첨가하여, 교반하였다. 수증을 툴루엔으로 재추출한 후, 유기층을 합하여 포화식염수로 2회 세정한 후, 황산마그네슘 및 활성 백토를 첨가하였다. 이들을 여과 분리하고, 툴루エン을 농축하였다. 농축한 oil 상태의 잔류물에 염화메틸렌 5mL, 메탄올 20mL를 첨가하여, 결정화시키고, 백색 결정으로서 석출하였다. 메탄올 (100mL)로 가열 세정하여, 목적물 8 (4.3g)을 얻었다.

- [0324]
- [화학식 46]



목적물 8

목적물 9

- [0325]

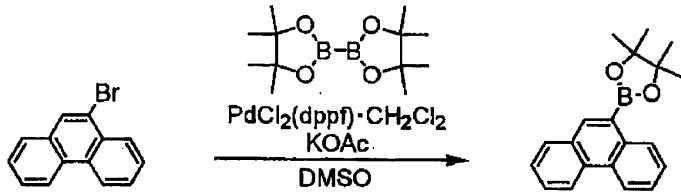
- 질소 기류 중, 상기로부터 얻어진 목적물 8 (4g), 트리스(4-브로모페닐)아민 (1.35g) 을 에틸렌글리콜디메틸에테르 (84ml) 에 용해하고, 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) (0.3g), 탄산칼륨 3.48g 을 물 13ml 에 용해한 수용액을 계내에 순차적으로 첨가, 가열 교반한다. 가열 환류하 4 시간 반응시키고, 실온으로 방랭한 후 유기층을 농축하였다. 물, 클로로포름을 첨가하여 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조 후, 농축하고, 다시 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제, 메탄올을 첨가하여 혼탁 세정하였다. 얻어진 결정을 건조 후, 감압하에서의 승화 정제에 의해 정제하여, 목적물 9 (1g) 를 얻었다.

[0327] DEI-MS ($m/z = 929(M^+)$) 에 의해, 목적물 9 임을 확인하였다.

[0328] 이것의 기화 온도는 562°C , 용점은 225°C , 유리 전이 온도는 95°C 이었다.

[0329] (합성 예 4) 목적물 10 ~ 12

[0330] [화학식 47]



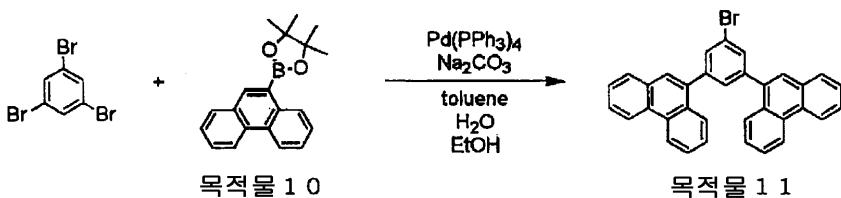
목적물 1 0

[0331]

[0332] 질소 기류 중, 9-브로모페난트伦 (11.7g), 비스(피나콜레이트디보론) (15.0g), 아세트산칼륨 (17.9g), DMSO (200mL) 를, 60°C 에서 가열하, [1,1-비스(디페닐포스피노)페로센]디클로로팔라듐 (II) 디클로로메탄 착물 (1.32g) 을 첨가하여, 80°C 에서 가열하, 5.5 시간 교반하였다. 실온까지 방랭한 후, 반응액에 물 (300mL), 톨루엔 (200mL) 을 첨가하여, 교반하였다. 수층을 톤루엔 ($200\text{mL} \times 2$) 으로 재추출하여, 유기층을 합하여 포화식염수로 2 회 세정한 후, 황산마그네슘 및 활성 백토를 첨가하였다. 그들을 여과 분리하여, 톤루엔을 감압 증류 제거한 후, 염화메틸렌 5mL, 메탄올 20mL 를 첨가하고, 석출된 백색 결정을 여과 채취하여, 목적물 10 (11.9g) 을 얻었다.

[0333]

[화학식 48]



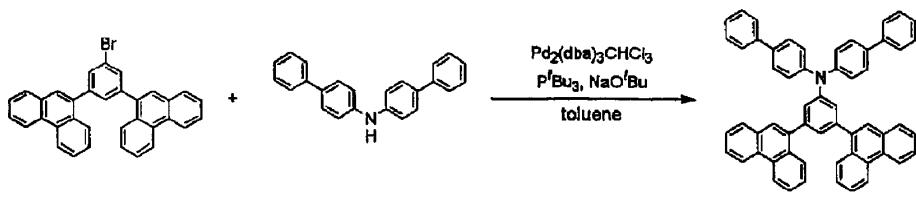
목적물 1 1

[0334]

[0335] 질소 기류 중, 상기에서 얻어진 목적물 10 (6.00g), 1,3,5-트리브로모벤젠 (2.86g) 을 톤루엔 (120mL) 에 용해하고, 탄산나트륨 (4.81g) 을 물 50mL 에 용해한 수용액, 에탄올 (10mL), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) (0.210g) 를 계내에 순차적으로 첨가하여, 가열 환류하, 8.5 시간 교반하였다. 실온으로 방랭한 후, 수층을 톤루엔 ($100\text{mL} \times 2$) 으로 추출하고, 유기층을 합하여, 황산마그네슘 및 활성 백토를 첨가하였다. 그들을 여과 분리하여, 톤루엔을 감압 증류 제거한 후, 클로로포름/에탄올로 재침전시킴으로써 결정을 얻었다. 다시, 칼럼크로마토그래피에 의해 정제 후, 에탄올로 혼탁 세정함으로써, 백색 결정으로서 목적물 11 (1.56g) 을 얻었다.

[0336]

[화학식 49]



목적물 1 1

목적물 1 2

[0337]

[0338] 질소 기류 중, 목적물 11 (1.50g), 비스(4-비페닐)아민 (0.945g), tert-부톡시나트륨 (0.678g), 및 톤루엔 (30mL) 의 용액에, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (0) 클로로포름 착물 (0.030g), 트리-tert-부틸포스핀 (0.048g), 및 톤루엔 (3mL) 을 질소 분위기하, 60°C 에서 15 분간 교반하여 조제한 용액을 첨가하고, 가열 환류하, 8 시간 교반하였다. 방랭 후, 활성 백토 및 클로로포름 (100mL) 을 첨가하여, 15 분간 교반하였다. 불용물을 여과 분리하고, 여과액을 농축하여, 염화메틸렌/메탄올로 재침전시킴으로써 결정을 얻었다.

다시, 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제 후, 염화메틸렌/메탄올로 재침전하고, 감압하에서 승화 정제함으로써, 목적물 12 (1.50g) 를 얻었다.

[0339] DEI-MS ($m/z = 749(M^+)$) 에 의해 목적물 12 임을 확인하였다.

[0340] 이것의 기화 온도는 523°C , 용점은 검출되지 않고, 유리 전이 온도는 138°C 이었다.

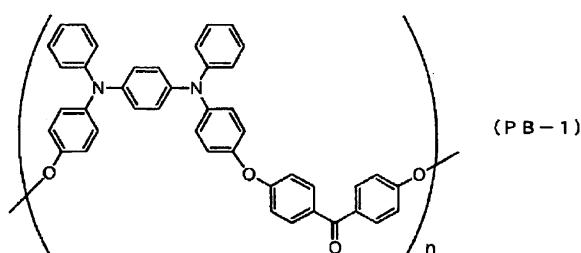
[0341] (실시예 1)

[0342] 도 5 에 나타내는 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자를 이하의 방법으로 제작하였다.

[0343] 유리 기판 (1) 위에 인듐·주석산화물 (ITO) 투명 도전막 (2) 을 150nm 퇴적한 것 (스퍼터 막 형성품 ; 시트 저항 15Ω) 을 통상적인 포토리소그래피 기술과 염산에 칭을 사용하여 2mm 폭의 스트라이프로 패터닝하여 양극을 형성하였다. 패턴 형성한 ITO 기판을, 아세톤에 의한 초음파 세정, 순수에 의한 물세정, 이소프로필알코올에 의한 초음파 세정의 순으로 세정한 후, 질소 블로우에 의해 건조시키고, 마지막으로 자외선 오존 세정을 실시하였다.

[0344] 정공 주입층 (3) 의 재료로서, 하기에 나타내는 구조식의 방향족 아미노기를 갖는 비공액계 고분자 화합물 (PB-1)

[0345] [화학식 50]



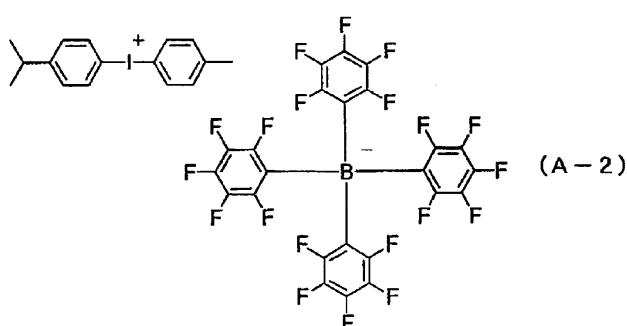
[0346]

[0347] 중량평균분자량 : 29400

[0348] 수평균분자량 : 12600

[0349] 을 전자 수용성 화합물 (A-2)

[0350] [화학식 51]



[0351]

[0352] 과 함께 이하의 조건으로 스핀 코트하였다.

[0353] 스핀 코트 조건

[0354] 용매 : 벤조산에틸

[0355] 도포액 농도 : 2[wt%]

[0356] PB-1 : A-2 10 : 2

[0357] 스피너 회전수 : 1500[rpm]

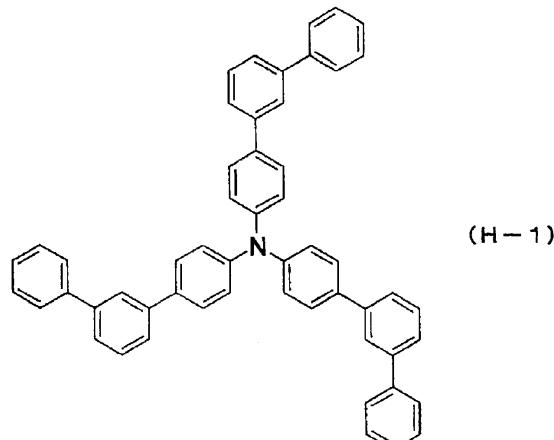
[0358] 스피너 회전 시간 : 30[초]

[0359] 전조 조건 : 230[°C] 15[분]

[0360] 상기의 스판 코트에 의해 막두께 30nm 의 균일한 박막이 형성되었다.

[0361] 다음으로 정공 주입층을 막 형성한 기판을 진공 증착 장치 내에 설치하였다. 상기 장치의 대략적인 배기를 오일 회전 펌프에 의해 실시한 후, 장치 내의 진공도가 약 2.0×10^{-5} Pa 이하가 될 때까지 오일 확산 펌프를 사용하여 배기하였다. 상기 장치 내에 배치된 세라믹 도가니에 넣은, 하기에 나타내는 모노아민 화합물 (아릴아민 화합물) (H-1)

[0362] [화학식 52]

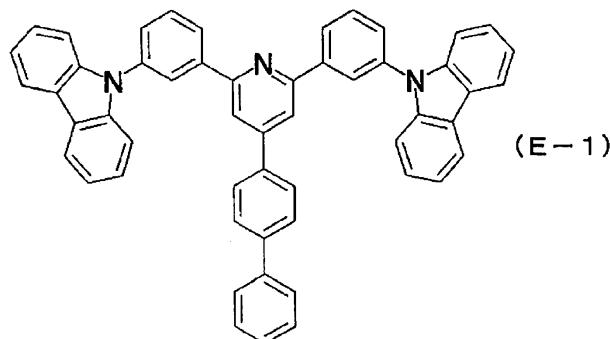


[0363]

[0364] 을 도가니 주위의 탄탈선 히터로 가열하여 증착시켰다. 증착시의 진공도 2.0×10^{-5} Pa, 증착 속도는 0.12nm /초로 하여 막두께 40nm 의 정공 수송층 (4) 을 얻었다.

[0365] 계속해서, 발광층 (5) 의 주성분 (호스트 재료) 으로서 하기에 나타내는 (E-1) 를, 부성분 (도편트) 으로서 유기 이리듐 착물 (D-1) 을, 각각 별도의 세라믹 도가니에 설치하고, 2 원 동시 증착법에 의해 막 형성하였다.

[0366] [화학식 53]



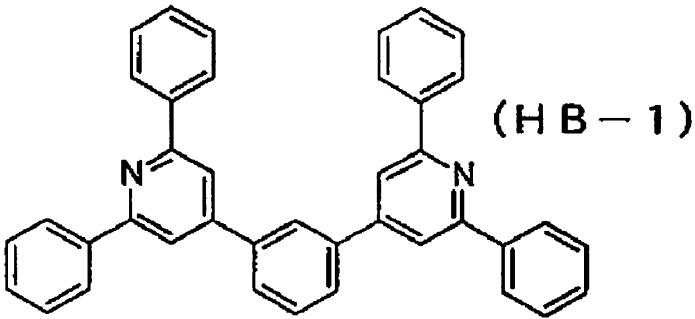
[0367]

[0368] (E-1) 의 도가니 온도는 327 ~ 328°C, 증착 속도는 0.09nm/초, 화합물 (D-1) 의 도가니 온도는 250°C 로 각각 제어하여, 막두께 30nm 이고 화합물 (D-1) 이 6 중량% 함유된 발광층 (5) 을 정공 수송층 (4) 위에 적층하였다. 증착시의 진공도는 2.7×10^{-5} Pa 이었다.

[0369] 또, 정공 저지층 (6) 으로서 하기에 나타내는 화합물 (HB-1)

[0370]

[화학식 54]



[0371]

[0372]

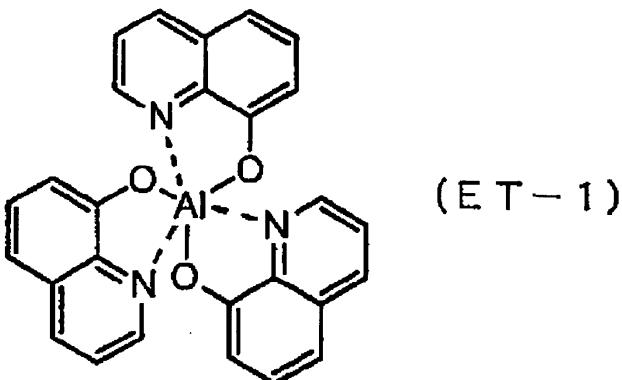
을 도가니 온도를 $239 \sim 243^{\circ}\text{C}$ 로 하고, 증착 속도 $0.1\text{nm}/\text{초}$ 로 5nm 의 막두께로 적층하였다. 증착시의 진공도는 $2.6 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 이었다.

[0373]

정공 저지층 (6) 위에, 전자 수송층 (7)으로서 하기에 나타내는 알루미늄의 8-히드록시퀴놀린 착물 (ET-1)

[0374]

[화학식 55]



[0375]

[0376]

을 동일한 방법으로 증착하였다. 이 때의 알루미늄의 8-히드록시퀴놀린 착물의 도가니 온도는 $307 \sim 309^{\circ}\text{C}$ 의 범위로 제어하고, 증착시의 진공도는 $2.7 \times 10^{-5}\text{Pa}$, 증착 속도는 $0.1\text{nm}/\text{초}$ 로 막두께는 30nm 로 하였다.

[0377]

상기의 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층을 진공 증착할 때의 기판 온도는 실온으로 유지하였다.

[0378]

여기서, 전자 수송층 (7) 까지 증착시킨 소자를 한번 상기 진공 증착 장치 안에서 대기 중으로 꺼내어, 음극 증착용의 마스크로서 2mm 폭의 스트라이프상 새도우 마스크를, 양극 (2)의 ITO 스트라이프와 직교하도록 소자에 밀착시키고, 별도의 진공 증착 장치 내에 설치하여 유기층과 동일한 방법으로 장치 내의 진공도가 $2.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 이하가 될 때까지 배기하였다. 음극 (8)으로서, 먼저, 불화리튬 (LiF)을 몰리브덴 보트를 사용하여, 증착 속도 $0.01\text{nm}/\text{초}$, 진공도 $2.2 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 에서, 0.5nm 의 막두께로 전자 수송층 (7) 위에 막 형성하였다. 다음으로, 알루미늄을 동일하게 몰리브덴 보트에 의해 가열하고, 증착 속도 $0.4\text{nm}/\text{초}$, 진공도 $7.4 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 에서 막두께 80nm 의 알루미늄층을 형성하여 음극 (8)을 완성시켰다. 이상의 2 층형 음극 (8)의 증착시 기판 온도는 실온으로 유지하였다.

[0379]

이상과 같이 하여, $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 사이즈의 발광 면적 부분을 갖는 유기 전계 발광 소자가 얻어졌다. 이 소자의 발광 특성을 표-1에 나타낸다. 표-1에 있어서, 최대 발광 휘도는 전류 밀도 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 에서의 값, 휘도/전류 · 전압은 휘도 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 에서의 값을 각각 나타낸다. 소자의 발광 스펙트럼의 극대 파장은 514nm 로, 유기 이리듐 착물 (D-1)로부터인 것으로 동정되었다. 색도는 $\text{CIE}(x, y) = (0.31, 0.62)$ 이었다. 또한, 구동 시간은 실온에서, 통전 개시시의 발광 휘도가 $5000\text{cd}/\text{m}^2$ 가 되는 일정 전류치로 직류 정전류를 연속 통전하여, 발광 휘도가 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 가 되었을 때의 통전 시간이다. 결과를 표-1에 나타낸다.

[0380]

한편, 표 중, L/L_0 은, 구동 초기에서의 휘도 (L_0)에 대한 상대 휘도를 나타낸다.

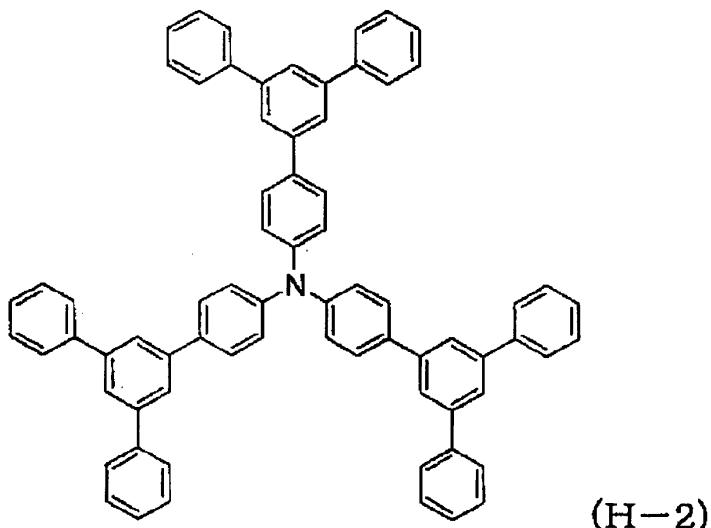
[0381] (실시예 2)

도 4에 나타내는 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. 정공 저지층 (6)을 적층하지 않은 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 2mm × 2mm 사이즈의 발광 면적 부분을 갖는 유기 전계 발광 소자가 얻어졌다. 이 소자의 발광 특성을 표-1에 나타낸다. 표-1에 있어서, 최대 발광 휘도는 전류 밀도 0.25A/cm²에서의 값, 휘도/전류·전압은 휘도 2500cd/m²에서의 값을 각각 나타낸다. 발광 스펙트럼의 극대 파장은 514nm로, 유기 이리듐 착물 (D-1)로부터인 것으로 동정되었다. 색도는 CIE(x, y) = (0.31, 0.62)이었다. 또한, 구동 시간은 실온에서, 통전 개시시의 발광 휘도가 5000cd/m²가 되는 일정 전류치로 직류 정전류를 연속 통전하여, 발광 휘도가 4000cd/m²가 되었을 때의 통전 시간이다. 결과를 표-1에 나타낸다.

[0383] (실시예 3)

도 5에 나타내는 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. (H-1) 대신에 하기에 나타내는 (H-2)를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 2mm × 2mm 사이즈의 발광 면적 부분을 갖는 유기 전계 발광 소자가 얻어졌다. 이 소자의 발광 특성을 표-1에 나타낸다. 표-1에 있어서, 최대 발광 휘도는 전류 밀도 0.25A/cm²에서의 값, 휘도/전류·전압은 휘도 2500cd/m²에서의 값을 각각 나타낸다. 발광 스펙트럼의 극대 파장은 514nm로, 유기 이리듐 착물 (D-1)로부터인 것으로 동정되었다. 색도는 CIE(x, y) = (0.31, 0.62)이었다.

[0385] [화학식 56]



[0386]

[0387] (실시예 4)

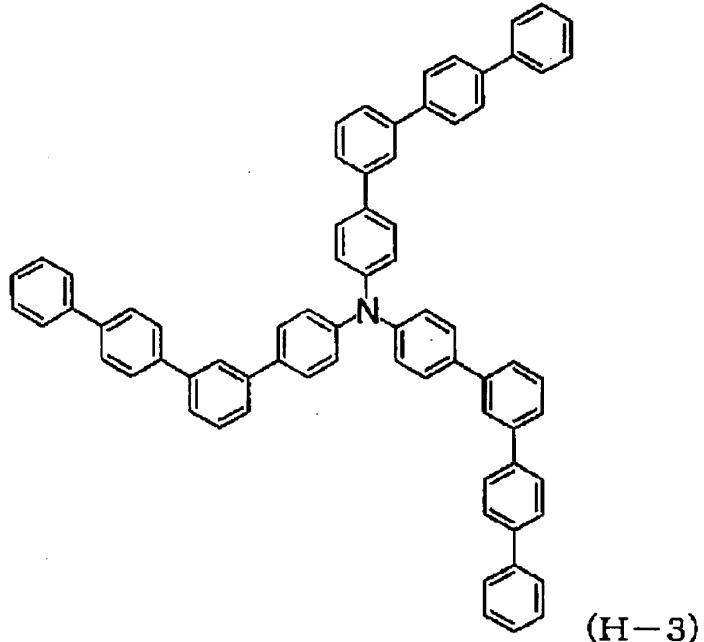
도 4에 나타내는 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. 정공 저지층 (6)을 적층하지 않은 것 외에는 실시예 3과 동일하게 하여, 2mm × 2mm 사이즈의 발광 면적 부분을 갖는 유기 전계 발광 소자가 얻어졌다. 이 소자의 발광 특성을 표-1에 나타낸다. 표-1에 있어서, 최대 발광 휘도는 전류 밀도 0.25A/cm²에서의 값, 휘도/전류·전압은 휘도 2500cd/m²에서의 값을 각각 나타낸다. 발광 스펙트럼의 극대 파장은 515nm로, 유기 이리듐 착물 (D-1)로부터인 것으로 동정되었다. 색도는 CIE(x, y) = (0.31, 0.62)이었다.

[0389] (실시예 5)

도 5에 나타내는 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. (H-1) 대신에 하기에 나타내는 (H-3)을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 2mm × 2mm 사이즈의 발광 면적 부분을 갖는 유기 전계 발광 소자가 얻어졌다. 이 소자의 발광 특성을 표-1에 나타낸다. 표-1에 있어서, 최대 발광 휘도는 전류 밀도 0.25A/cm²에서의 값, 휘도/전류·전압은 휘도 2500cd/m²에서의 값을 각각 나타낸다. 발광 스펙트럼의 극대 파장은 513nm로, 유기 이리듐 착물 (D-1)로부터인 것으로 동정되었다. 색도는 CIE(x, y) = (0.31, 0.62)이었다.

[0391]

[화학식 57]



[0392]

[0393]

(실시예 6)

[0394]

도 4 에 나타내는 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. 정공 저지층 (6) 을 적층하지 않은 것 외에는 실시예 5 와 동일하게 하여, 2mm × 2mm 사이즈의 발광 면적 부분을 갖는 유기 전계 발광 소자가 얻어졌다. 이 소자의 발광 특성을 표-1 에 나타낸다. 표-1 에 있어서, 최대 발광 휘도는 전류 밀도 0.25A/cm² 에서의 값, 휘도/전류 · 전압은 휘도 2500cd/m² 에서의 값을 각각 나타낸다. 발광 스펙트럼의 극대 파장은 515nm 로, 유기 이리듐 착물 (D-1) 로부터인 것으로 동정되었다. 색도는 CIE(x, y) = (0.31, 0.62) 이었다.

[0395]

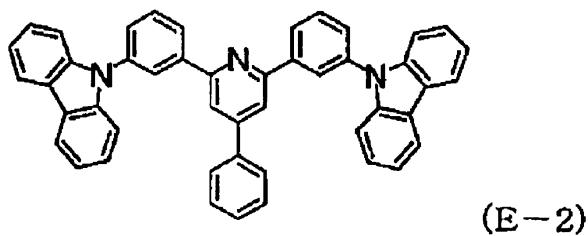
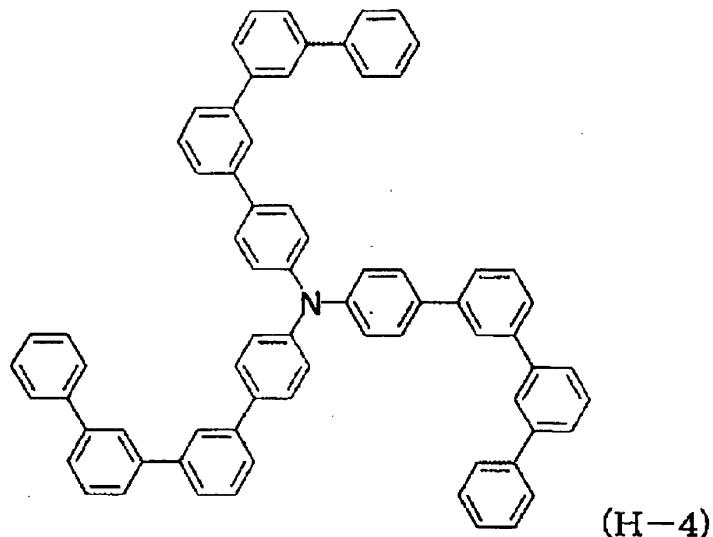
(실시예 7)

[0396]

도 5 에 나타내는 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. (H-1) 대신에 하기에 나타내는 (H-4) 를 사용하고, (E-1) 대신에 하기에 나타내는 (E-2) 를 사용한 것 외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 2mm × 2mm 사이즈의 발광 면적 부분을 갖는 유기 전계 발광 소자가 얻어졌다. 이 소자의 발광 특성을 표-1 에 나타낸다. 표-1 에 있어서, 최대 발광 휘도는 전류 밀도 0.25A/cm² 에서의 값, 휘도/전류 · 전압은 휘도 2500cd/m² 에서의 값을 각각 나타낸다. 발광 스펙트럼의 극대 파장은 513nm 로, 유기 이리듐 착물 (D-1) 로부터인 것으로 동정되었다. 색도는 CIE(x, y) = (0.31, 0.62) 이었다.

[0397]

[화학식 58]



[0398]

[0399] (실시예 8)

[0400]

도 4 에 나타내는 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. 정공 저지층 (6) 을 적층하지 않은 것 외에는 실시예 7 과 동일하게 하여, $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 사이즈의 발광 면적 부분을 갖는 유기 전계 발광 소자가 얻어졌다. 이 소자의 발광 특성을 표-1 에 나타낸다. 표-1 에 있어서, 최대 발광 휘도는 전류 밀도 0.25A/cm^2 에서의 값, 휘도/전류 · 전압은 휘도 2500cd/m^2 에서의 값을 각각 나타낸다. 발광 스펙트럼의 극대 파장은 513nm 로, 유기 이리듐 착물 (D-1) 로부터인 것으로 동정되었다. 색도는 $\text{CIE}(x, y) = (0.31, 0.62)$ 이었다. 또한, 구동 시간은 실온에서, 통전 개시시의 발광 휘도가 5000cd/m^2 가 되는 일정 전류치로 직류 정전류를 연속 통전하여, 발광 휘도가 2500cd/m^2 가 되었을 때의 통전 시간이다.

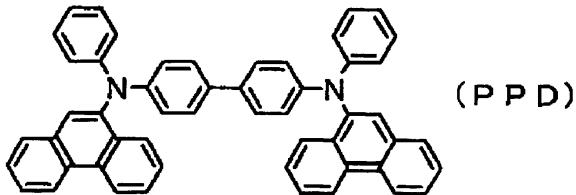
[0401] (비교예 1)

[0402]

도 5 에 나타내는 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. (H-1) 대신에 하기에 나타내는 (PPD) 를 사용한 것 외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 사이즈의 발광 면적 부분을 갖는 유기 전계 발광 소자가 얻어졌다. 이 소자의 발광 특성을 표-1 에 나타낸다. 표-1 에 있어서, 최대 발광 휘도는 전류 밀도 0.25A/cm^2 에서의 값, 휘도/전류 · 전압은 휘도 2500cd/m^2 에서의 값을 각각 나타낸다. 발광 스펙트럼의 극대 파장은 514nm 로, 유기 이리듐 착물 (D-1) 로부터인 것으로 동정되었다. 색도는 $\text{CIE}(x, y) = (0.31, 0.62)$ 이었다. 또한, 구동 시간은 실온에서, 통전 개시시의 발광 휘도가 5000cd/m^2 가 되는 일정 전류치로 직류 정전류를 연속 통전하여, 발광 휘도가 2500cd/m^2 가 되었을 때의 통전 시간이다. 결과를 표-1 에 나타낸다.

[0403]

[화학식 59]



[0404]

(비교예 2)

[0406]

도 4 에 나타내는 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. (H-1) 대신에 상기에 나타낸 (PPD) 를 사용한 것 외에는 실시예 2 와 동일하게 하여, $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 사이즈의 발광 면적 부분을 갖는 유기 전계 발광 소자가 얻어졌다. 이 소자의 발광 특성을 표-1 에 나타낸다. 표-1 에 있어서, 최대 발광 휘도는 전류 밀도 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 에서의 값, 휘도/전류 · 전압은 휘도 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 에서의 값을 각각 나타낸다. 발광 스펙트럼의 극대 파장은 514nm 로, 유기 이리듐 착물 (D-1) 로부터인 것으로 동정되었다. 색도는 $\text{CIE}(x, y) = (0.31, 0.62)$ 이었다. 또한, 구동 시간은 실온에서, 통전 개시시의 발광 휘도가 $5000\text{cd}/\text{m}^2$ 가 되는 일정 전류치로 직류 정전류를 연속 통전하여, 발광 휘도가 $4000\text{cd}/\text{m}^2$ 가 되었을 때의 통전 시간이다. 결과를 표-1 에 나타낸다.

[0407]

(비교예 3)

[0408]

도 5 에 나타내는 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. (H-4) 대신에 상기의 PPD 를 사용한 것 외에는 실시예 7 과 동일하게 하여, $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 사이즈의 발광 면적 부분을 갖는 유기 전계 발광 소자가 얻어졌다. 이 소자의 발광 특성을 표-1 에 나타낸다. 표-1 에 있어서, 최대 발광 휘도는 전류 밀도 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 에서의 값, 휘도/전류 · 전압은 휘도 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 에서의 값을 각각 나타낸다. 발광 스펙트럼의 극대 파장은 513nm 로, 유기 이리듐 착물 (D-1) 로부터인 것으로 동정되었다. 색도는 $\text{CIE}(x, y) = (0.31, 0.61)$ 이었다.

[0409]

(비교예 4)

[0410]

도 4 에 나타내는 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. (H-4) 대신에 상기의 PPD 를 사용한 것 외에는 실시예 8 과 동일하게 하여, $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 사이즈의 발광 면적 부분을 갖는 유기 전계 발광 소자가 얻어졌다. 이 소자의 발광 특성을 표-1 에 나타낸다. 표-1 에 있어서, 최대 발광 휘도는 전류 밀도 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 에서의 값, 휘도/전류 · 전압은 휘도 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 에서의 값을 각각 나타낸다. 발광 스펙트럼의 극대 파장은 513nm 로, 유기 이리듐 착물 (D-1) 로부터인 것으로 동정되었다. 색도는 $\text{CIE}(x, y) = (0.30, 0.61)$ 이었다. 또한, 구동 시간은 실온에서, 통전 개시시의 발광 휘도가 $5000\text{cd}/\text{m}^2$ 가 되는 일정 전류치로 직류 정전류를 연속 통전하여, 발광 휘도가 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 가 되었을 때의 통전 시간이다.

[0411]

이상, 실시예 1 ~ 8, 비교예 1 ~ 4 의 결과로부터, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 수명이 길고, 고휘도이며 또한 고효율인 유기 전계 발광 소자임을 알 수 있다.

표 1

	발광개시전압 [V]	최대발광휘도 [cd/m ²]	휘도/전류 [cd/A]	전압 [V]	구동시간[시간]	
					L/L ₀ =0.5	L/L ₀ =0.8
실시예1	3.1	81100	49.2	7.2	1764	—
실시예2	3.0	83700	51.5	6.3	—	225
실시예3	3.5	73932	51.4	8.3	—	—
실시예4	3.3	72322	51.2	7.3	—	—
실시예5	3.0	61104	42.8	7.2	—	—
실시예6	3.0	55284	33.1	6.6	—	—
실시예7	4.0	75634	50.0	8.4	—	—
실시예8	4.0	84290	53.6	7.6	994	—
비교예1	3.1	43580	28.9	7.0	423	—
비교예2	3.0	41120	26.3	6.1	—	118
비교예3	4.0	31440	21.7	8.2	—	—
비교예4	4.0	26760	16.9	7.3	528	—

[0412]

[0413] 본 발명을 특정한 양태를 사용하여 상세히 설명하였지만, 본 발명의 의도와 범위를 벗어나는 일 없이 여러 가지로 변경 및 변형이 가능함은 당업자에 있어서 분명한 일이다. 또, 본 출원은, 2005년 5월 17일자로 출원된 일본국 특허출원 (특원 2005-143569) 및 2006년 4월 27일자로 출원된 일본국 특허출원 (특원 2006-124450)에 기초하고 있으며, 그 전체가 원용된다.

산업상 이용가능성

[0414]

본 발명에 의하면, 수명이 길고, 고휘도이면서 또한 고효율인 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 모노아민 화합물은 전기적 내구성이 우수하다는 점에서도 유기 전계 발광 소자용으로서 유용하다. 그리고, 전자 사진 감광체에도 사용할 수 있다.

[0415]

또한, 본 발명의 모노아민 화합물은, 전하 수송 재료용뿐만 아니라, 각종 발광 재료용, 태양 전지용, 배터리 재료용, 의료용, 도료용, 유기 반도체 재료용, 화장품류 재료용, 대전 방지 재료용, 열전 소자 재료용 등에 있어서도 유용하다.

도면

도면1

음극 8
발광층 5
정공수송층 4
양극 2
기판 1

도면2

음극 8
전자수송층 7
발광층 5
정공수송층 4
양극 2
기판 1

도면3

음극 8
전자수송층 7
정공저지층 6
발광층 5
정공수송층 4
양극 2
기판 1

도면4

음극 8
전자수송층 7
발광층 5
정공수송층 4
정공주입층 3
양극 2
기판 1

도면5

음극 8
전자수송층 7
정공저지층 6
발광층 5
정공수송층 4
정공주입층 3
양극 2
기판 1

专利名称(译)	单胺化合物，电荷传输材料和有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100989307B1	公开(公告)日	2010-10-25
申请号	KR1020107011625	申请日	2006-05-16
[标]申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三菱化学有限公司		
[标]发明人	YABE MASAYOSHI 아베마사요시 FUGONO MASAYO 후고노마사요 IIDA KOICHIRO 이이다고이치로 TAKEUCHI MASAKO 다케우치마사코 OGATA TOMOYUKI 오가타도모유키		
发明人	야베마사요시 후고노마사요 이이다고이치로 다케우치마사코 오가타도모유키		
IPC分类号	C09K11/06 C07C211/54 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/5048 H01L51/0067 H01L51/0035 H01L51/0052 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/5016 H01L51/006 H05B33/14 H01L2251/30 C07C211/54 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1092 C09K2211/185 C09K2211/186 H01L51/0058 H01L51/008 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/0095 H01L51/50 H01L2251/308 Y10S428/917		
优先权	2005143569 2005-05-17 JP 2006124450 2006-04-27 JP		
其他公开文献	KR1020100066587A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种具有长寿命，高亮度和高效率的有机电致发光器件。一种有机电致发光器件，在基板上具有阳极，空穴传输层，有机发光层和阴极，其中有机发光层含有具有吡啶环，吡嗪环或三嗪环的有机化合物作为部分结构，一种有机电致发光器件，其特征在于含有由下式(I)表示的单胺化合物。 191 (其中R至R代表氢原子，芳基或烷基。 1919 R至R可以彼此相同或不同。还有。当R1至R6为芳基或烷基时，R1至R6可进一步具有芳基或烷基作为取代基。)

음극 8

발광층 5

정공수송층 4

양극 2

기판 1