



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월26일
(11) 등록번호 10-1129834
(24) 등록일자 2012년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C07D 487/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7025659
(22) 출원일자(국제) 2010년03월25일
심사청구일자 2011년12월09일
(85) 번역문제출일자 2011년10월28일
(65) 공개번호 10-2012-0005005
(43) 공개일자 2012년01월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/055223
(87) 국제공개번호 WO 2010/113755
국제공개일자 2010년10월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2009-085638 2009년03월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
W02008056746 A1

(73) 특허권자
신닛테츠가가쿠 가부시카이가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고
(72) 발명자
코모리 마사키
일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자
나카바루 사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠
가부시카이가이샤 내
카이 타카히로
일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자
나카바루 사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠
가부시카이가이샤 내
야마모토 토시히로
일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자
나카바루 사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠
가부시카이가이샤 내
(74) 대리인
윤동열

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 오세주

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

(57) 요약

소자의 발광 효율을 개선하고, 구동 안정성을 충분히 확보하고, 아울러 간략한 구성을 갖는 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)를 제공한다.

본 발명의 유기 EL 소자는 기판 상에 적층된 양극과 음극 사이에, 발광층, 정공 수송층을 갖는 유기 전계 발광 소자이며, 발광층에 인광 발광성 도펀트와 인돌로카르바졸 화합물을 호스트 재료로서 함유하는 것이거나, 또는 정공 수송층에 인돌로카르바졸 화합물을 함유하는 것이다. 여기서, 인돌로카르바졸 화합물은 하기 식(1)로 표시된다. 식중, A₁은 방향족 탄화 수소기 또는 방향족 복소환기이지만, 적어도 1개는 축환 구조를 갖는다. R₁은 수소, 알킬기, 알콕시기 또는 아실기이다.

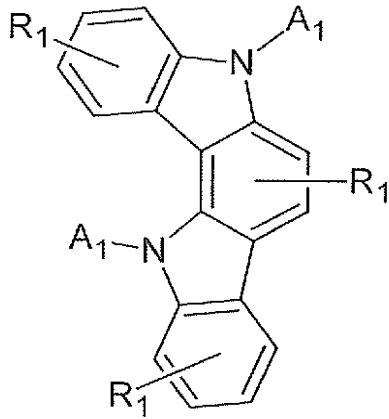
대표도 - 도1



특허청구의 범위

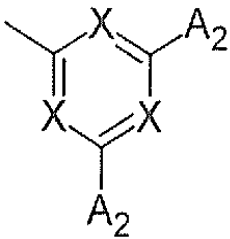
청구항 1

일반식(1)로 표현되는 인돌로카르바졸 화합물로 이루어지는 인광 발광 소자용 재료.

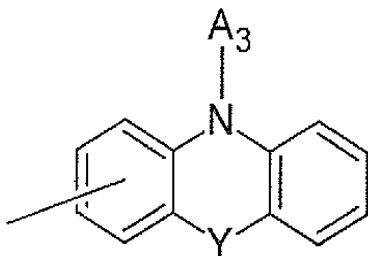


(1)

일반식(1) 중에서, A₁은 각각 독립적으로 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~50의 방향족 복소환기, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 3~11의 시클로알킬기를 나타내지만, A₁의 1개 또는 2개가 식 (1b)로 표시되는 방향족 복소환기이고, 아울러 식 (1a)로 표시되는 방향족 복소환기가 아니다. R₁은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기 또는 탄소수 2~6의 아실기를 나타낸다.



(1 a)



(1 b)

식 (1a) 중에서, X는 독립적으로 메틴 또는 질소를 나타내고, 3개의 X를 포함하는 고리에 있어서 X의 적어도 하나는 질소이다. 식 (1b) 중에서, Y는 직접 결합, -N_A-, -O- 또는 -S- 중의 어느 하나를 나타낸다. 식 (1a) 및

(1b) 중에서, A₂, A₃, A₄는 각각 독립적으로 탄소수 6~38의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~37의 방향족 복소환기, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 3~11의 시클로알킬기를 나타낸다.

청구항 2

기관 상에, 양극, 복수의 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 제1항에 기재된 인광 발광 소자용 재료를 포함하는 유기층을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 3

제2항에 있어서,

인광 발광 소자용 재료를 포함하는 유기층이, 발광층, 정공 수송층, 전자 수송층 및 정공 저지층으로 이루어지는 균에서 선택되는 적어도 하나의 층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4

제3항에 있어서,

인광 발광 소자용 재료를 포함하는 유기층이, 인광 발광 도펀트를 함유하는 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 5

제3항에 있어서,

인광 발광 소자용 재료를 포함하는 유기층이, 정공 수송층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 전계 발광 소자용의 인광 발광 소자용 재료 및 이것을 사용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 상세하게는 유기 화합물로 이루어지는 발광층에 전계를 가하여 빛을 방출하는 박막형 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로, 유기 전계 발광 소자(이하, 유기 EL 소자라 함)는 그 가장 간단한 구조로서는 발광층 및 이 층을 끼운 한 쌍의 대향 전극으로 구성되어 있다. 즉 유기 EL 소자에서는, 양 전극 사이에 전계가 인가되면, 음극으로부터 전자가 주입되고, 양극으로부터 정공이 주입되고, 이들이 발광층에서 재결합하여, 빛을 방출하는 현상을 이용한다.

[0003] 근래, 유기 박막을 사용한 유기 EL 소자가 개발되게 되었다. 특히 발광 효율을 높이기 위하여, 전극으로부터 캐리어 주입 효율 향상을 목적으로 하여 전극의 종류를 최적화하고, 방향족 디아민으로 이루어지는 정공 수송층과 8-히드록시퀴놀린알루미늄 착체(이하, Alq3라 함)로 이루어지는 발광층을 전극 사이에 박막으로서 설치한 소자의 개발에 의해, 종래의 안트라센 등의 단결정을 사용한 소자와 비교하여 대폭적으로 발광 효율이 개선되었기 때문에, 자발광·고속 응답성과 같은 특징을 갖는 고성능 플랫폼 패널로의 실용화를 목표로 하여 진행되어 왔다.

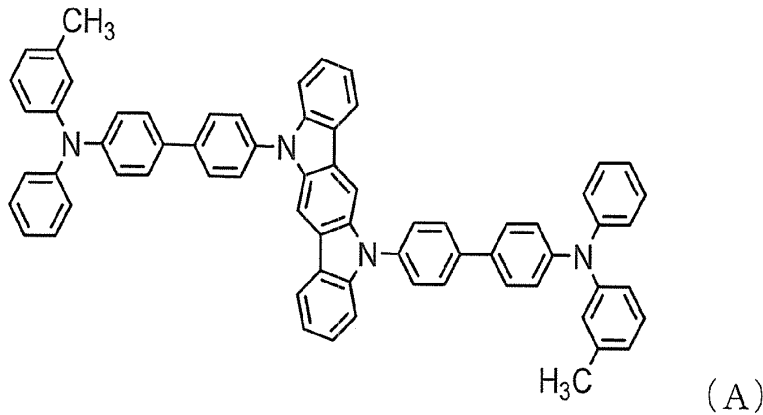
[0004] 또한, 소자의 발광 효율을 높이는 시도로서, 형광이 아니라 인광을 사용하는 것도 검토되고 있다. 상기의 방향족 디아민으로 이루어지는 정공 수송층과 Alq3로 이루어지는 발광층을 설치한 소자를 비롯한 많은 소자가 형광 발광을 이용한 것인데, 인광 발광을 사용하는, 즉 3중항 여기 상태에서부터의 발광을 이용함으로써, 종래의 형광

(1중항)을 사용한 소자에 비하여, 3~4배 정도의 효율 향상이 기대된다. 이러한 목적을 위하여 쿠마린 화합물이나 벤조페논 화합물을 발광층으로 하는 것이 검토되어 왔지만, 아주 낮은 휘도밖에 얻어지지 않았다. 또한, 삼중항 상태를 이용하는 시도로서, 유로퓸 착체를 사용하는 것이 검토되어 왔지만, 이것도 고효율의 발광에는 이르지 못했다. 근래에는, 특허문헌 1에 예시된 바와 같이 발광의 고효율화나 장수명화를 목적으로 이리듐 착체 등의 유기 금속 착체를 중심으로 연구가 다수 행해지고 있다.

[0005] 높은 발광 효율을 얻기 위해서는, 상기 도펀트 재료와 동시에, 사용하는 호스트 재료가 중요하다. 호스트 재료로서 제안되고 있는 대표적인 것으로서, 특허문헌 2에서 소개되어 있는 카르바졸 화합물의 4, 4'-비스(9-카르바졸릴)비페닐(이하, CBP라 함)이 예시된다. CBP는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 착체(이하, Ir(ppy)₃이라 함)로 대표되는 녹색 인광 발광 재료의 호스트 재료로서 사용한 경우, CBP는 정공을 흘리기 쉽고 전자를 흘리기 어려운 특성상, 전하 주입 밸런스가 무너지고, 과잉의 정공은 전자 수송층측에 유출되어, 그 결과, Ir(ppy)₃로부터의 발광 효율이 저하된다.

[0006] 상술한 바와 같이, 유기 EL 소자에서 높은 발광 효율을 얻기 위해서는, 높은 삼중항 여기 에너지를 가지며, 아울러 전하(정공·전자) 주입 수송 특성에 있어서 밸런스가 잡힌 호스트 재료가 필요하다. 또한, 전기 화학적으로 안정되고, 높은 내열성과 함께 우수한 아몰퍼스 안정성을 갖춘 화합물이 요망되고 있으며, 더욱 개량이 요구되고 있다.

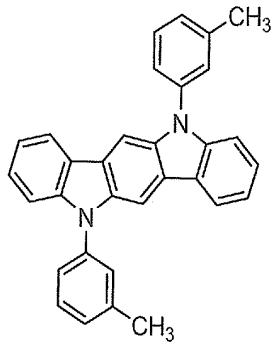
[0007] 특허문헌 3에 있어서는, 정공 수송 재료로서 이하에 나타낸 인돌로카르바졸 화합물(A)이 개시되어 있다.



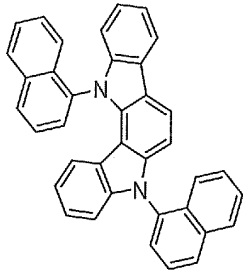
[0008]

[0009] 그러나, 특허문헌 3은 특정 구조의 인돌로카르바졸 골격과 트리아릴아민 골격을 갖는 화합물(A)을 정공 수송 재료로서의 사용을 추천하지만, 형광 발광 소자에 있어서의 실시예를 개시할 뿐이며, 인광 발광 소자용 재료로서의 사용을 개시하는 것이 아니다.

[0010] 또한, 특허문헌 4에서는, 정공 수송 재료로서 이하에 나타낸 바와 같은 인돌로카르바졸 화합물(B) 및 (C)가 개시되어 있다.



(B)



(C)

[0011]

[0012]

그러나, 이들은 인돌로카르바졸 골격을 갖는 화합물을 정공 수송 재료로서의 사용을 추천하지만, 형광 발광 소자에 있어서의 실시예일 뿐이며, 인광 발광 소자용 재료로서의 사용을 개시하는 것이 아니다. 또한, 화합물(C)에서는, 전하 수송 재료로서의 예시는 있지만, 구체에는 없고, 복소환이 치환된 인돌로[3,2-a] 카르바졸 골격을 갖는 화합물이 인광 발광 소자용 재료로서 유용하다는 것을 나타내는 것이 아니다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013]

- (특허문헌 0001) 일본 특허공표 2003-515879호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 2001-313178호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 평11-162650호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 평11-176578호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014]

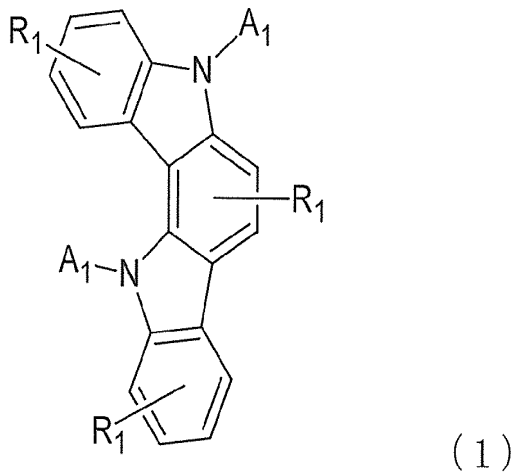
유기 EL 소자를 플랫 패널 디스플레이 등의 표시 소자에 응용하기 위해서는, 소자의 발광 효율을 개선함과 동시에, 구동시의 안정성을 충분히 확보할 필요가 있다. 본 발명은 상기 현상(現狀)을 감안하여, 고효율 및 높은 구동 안정성을 갖는 실용상 유용한 유기 EL 소자 및 이것에 적합한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015]

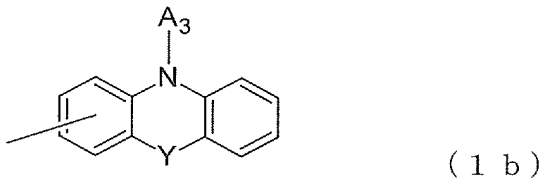
본 발명자들은 심도깊게 검토한 결과, 특정 구조의 인돌로카르바졸 골격을 갖는 화합물을 유기 EL 소자로서 사용함으로써 우수한 특성을 나타내는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0016] 본 발명은 일반식(1)로 표현되는 인돌로카르바졸 화합물로 이루어지는 인광 발광 소자용 재료에 관한 것이다.



[0017]

[0018] 일반식(1) 중에서, A₁은 각각 독립적으로 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~50의 방향족 복소환기, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 3~11의 시클로알킬기를 나타내지만, 적어도 하나는 식 (1a) 또는 식 (1b)로 나타낸 방향족 복소환기이며, 아울러 축환 구조를 갖는다. R₁은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기 또는 탄소수 2~6의 아실기를 나타낸다.



[0019]

[0020] 식 (1a) 중에서, X는 독립적으로 메틴 또는 질소를 나타내고, 3개의 X를 포함하는 고리에 있어서 X의 적어도 하나는 질소이다. 식 (1b) 중에서, Y는 직접 결합, -NA₄-, -O- 또는 -S- 중의 어느 하나를 나타낸다. 식 (1a) 및 (1b) 중에서, A₂, A₃, A₄는 각각 독립적으로 탄소수 6~38의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~37의 방향족 복소환기, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 3~11의 시클로알킬기를 나타낸다.

[0021]

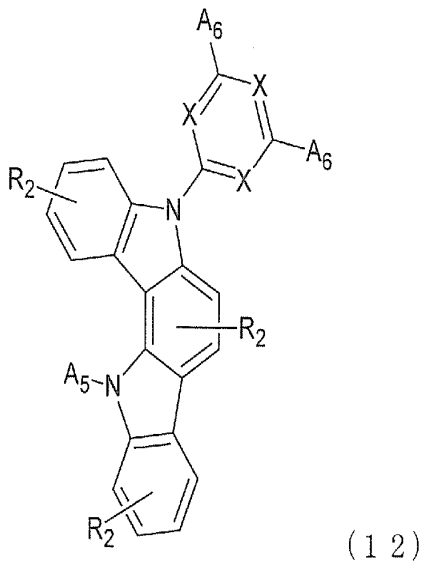
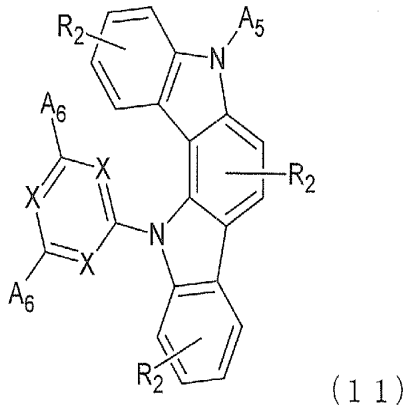
일반식 (1)에 있어서, A₁의 적어도 하나가 식 (1a)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물이 바람직하다. 또한, A₁의 하나 또는 두개가 식 (1b)로 표시되는 방향족 복소환기이며, 아울러 식 (1a)로 표시되는 방향족 복소환기가 아닌 것이 바람직하다.

[0022]

또한, 본 발명은 기관 상에, 양극, 복수의 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기의 인광 발광 소자용 재료를 포함하는 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[0023]

본 발명의 다른 양태는 일반식 (11) 또는 (12)로 표시되는 인돌로카르바졸 유도체로 이루어지는 인광 발광 소자용 재료에 관한 것이다.



[0024]

[0025]

일반식 (11) 및 (12) 중에, X는 독립적으로 메탄 또는 질소를 나타내고, 3개의 X를 포함하는 고리에 있어서 X의 적어도 하나는 질소이다. A₅는 탄소수 6~38의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~37의 방향족 복소환기, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 3~11의 시클로알킬기를 나타내고, A₆은 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~17의 방향족 복소환기, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 3~11의 시클로알킬기를 나타낸다. A₅, A₆ 중에서 적어도 하나는 2환 이상의 고리로 형성되는 탄소수 10~18의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 6~17의 방향족 복소환기이다. R₂는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기 또는 탄소수 2~6의 아실기를 나타낸다.

[0026]

일반식 (11) 또는 (12)로 표시되는 인돌로카르바졸 유도체로 이루어지는 인광 발광 소자용 재료는 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 유도체로 이루어지는 인광 발광 소자용 재료와 마찬가지로 유기 전계 발광 소자의 유기층에 포함된다. 유리하게는, 발광층, 정공 수송층, 전자 수송층 및 정공 저지층으로 이루어지는 균에서 선택되는 적어도 하나의 층에 포함된다. 더욱 유리하게는, 인광 발광 도펀트를 함유하는 발광층 또는 정공 수송층에 포함된다.

발명의 효과

[0027]

본 발명에 따르면, 소자의 발광 효율을 개선하고, 구동 안정성을 충분히 확보하고, 아울러 간략한 구성을 갖는 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028]

도 1은 유기 EL 소자의 한 구조예를 도시한 단면도이다.

도 2는 본 발명의 인돌로카르바졸 화합물 34의 ¹H-NMR 차트를 도시한다.

도 3은 본 발명의 인돌로카르바졸 화합물 36의 ¹H-NMR 차트를 도시한다.

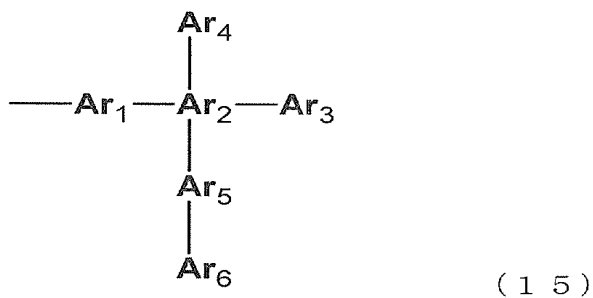
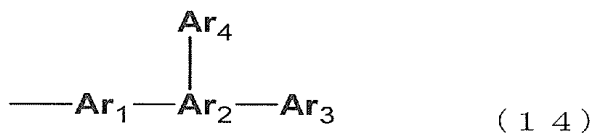
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명의 인광 발광 소자용 재료는 상기 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물이다. 이 인돌로카르바졸 화합물의 골격은 2개의 합질소 5원환과 축합하는 중앙의 벤젠고리에 주목하여, 한쪽의 합질소 5원환의 질소와 결합하는 탄소를 1위(位)로 하면, 3-위(位)에서 다른쪽의 합질소 5원환의 질소가 결합된 구조이기 때문에, 후기하는 바와 같이 우수한 효과를 가져온다고 생각된다.

[0030] 일반식 (1)에 있어서, A₁ 은 각각 독립적으로 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~50의 방향족 복소환기, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 3~11의 시클로알킬기를 나타낸다. 바람직하게는, A₁ 은 탄소수 6~38의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~37의 방향족 복소환기, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 3~8의 시클로알킬기, 식 (1a) 또는 식 (1b)로 표시되는 기(基)이다.

[0031] 일반식 (1)에 있어서, A₁이 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기인 경우, 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기의 구체예로서는 벤젠, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 페난트렌, 플루오란텐, 피렌, 크리센(chrysene), 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린(quinoxaline), 나프탈리딘(naphthyridine), 카르바졸, 페난트리딘, 페난트롤린, 아크리딘(acridine), 페나진(phenazine), 페녹사진, 페노치아진(phenothiazine), 안티리딘(anthrydine) 또는 이들 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 1개의 수소를 제외하고 생기는 1가의 기(基) 등이 예시된다. 바람직하게는, 벤젠, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 나프탈렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린, 나프탈리딘, 안트라센, 페난트렌, 피렌 또는 이들 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 1개의 수소를 제외하고 생기는 1가의 기(基) 등이 예시되고, 더욱 바람직하게는 벤젠, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 나프탈렌 또는 이들 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 1개의 수소를 제외하고 생기는 1가의 기(基)가 예시된다. 상기 방향환이 복수 연결되는 경우, 이들은 동일해도 되고 상이해도 된다. 상기 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 1개의 수소를 제외하고 생기는 1가의 기(基)의 구체예로서는, 예를 들면, 비페닐, 테르페닐(terphenyl), 비피리딘, 비피리미딘, 비트리아진, 비스트리아질벤젠, 비나프탈렌, 페닐 피리딘, 디페닐피리딘, 디페닐피리미딘, 디페닐트리아진, 페닐카르바졸, 피리딜카르바졸 등으로부터 수소를 제외하고 생기는 기(基)가 예시되고, 결합하는 인돌로카르바졸의 질소와의 연결 위치는 한정되지 않고, 말단의 고리이어도 무방하고 중앙부의 고리이어도 무방하다. 이들 기(基)는 치환기를 가져도 무방하고, 치환기를 갖는 경우, 바람직한 치환기로서는, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~2의 알콕시기, 아세틸기이다. 본 명세서에 있어서, 탄소수의 계산은 치환기를 갖는 경우는 치환기의 탄소수를 포함하여 계산한다.

[0032] 여기서, 방향환이 복수 연결되어 생기는 1가의 기(基)는 예를 들면 하기 식으로 표시된다.

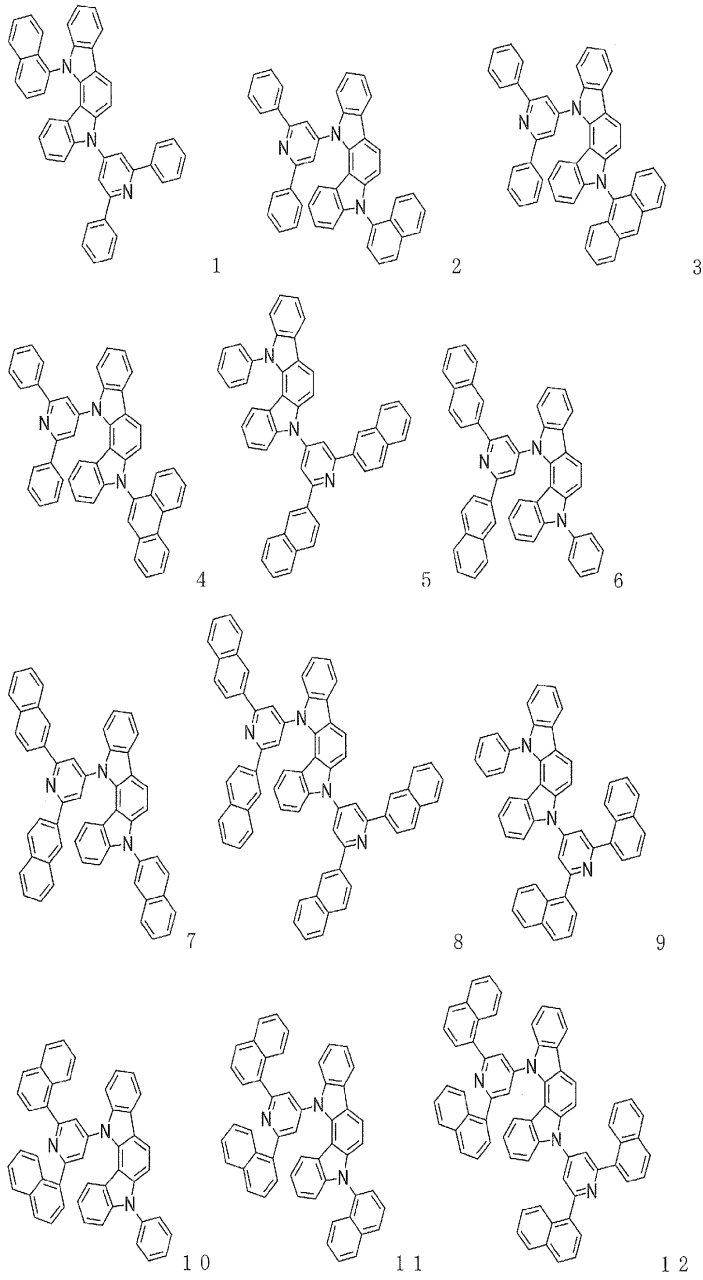


[0033]

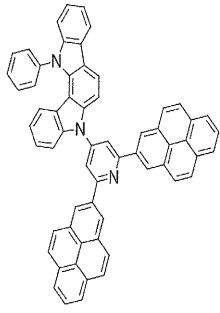
- [0034] (식 (11)~식 (13) 중에서, Ar₁~Ar₆은 치환 또는 비치환의 방향환을 나타낸다)
- [0035] 본 명세서에 있어서, Ar₁~Ar₄이 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물인 경우, 방향족 탄화수소기란 식 (13)~식 (15)에 있어서의 Ar₁이 방향족 탄화 수소인 경우로 하고, 방향족 복소환기란 Ar₁이 방향족 복소환인 경우로 한다.
- [0036] 일반식 (1)에 있어서, Ar₁이 탄소수 1~10의 알킬기인 경우의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기가 예시된다. 상기 알킬기는 직쇄이어도 무방하고, 분기해도 무방하다.
- [0037] 일반식 (1)에 있어서, Ar₁이 탄소수 3~11의 시클로알킬기인 경우의 구체예로서는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 메틸시클로헥실기가 예시되고, 바람직하게는 시클로헥실기, 메틸시클로헥실기가 예시된다.
- [0038] 식 (1a)에 있어서, X는 독립적으로 메틴 또는 질소를 나타내고, X를 포함하는 고리에 존재하는 X의 적어도 하나는 질소이다.
- [0039] 식 (1b)에 있어서, Y는 직접 결합, -NA₅-, -O- 또는 -S-를 나타낸다. 바람직하게는 직접 결합이다.
- [0040] 식 (1a) 및 (1b)에 있어서, A₂, A₃ 및 A₄는 각각 독립적으로 탄소수 6~38의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~37의 방향족 복소환기, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 3~11의 시클로알킬기를 나타낸다. 바람직하게는 A₂, A₃ 및 A₄는 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~17의 방향족 복소환기, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 3~8의 시클로알킬기를 나타낸다.
- [0041] A₂, A₃ 및 A₄가 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기인 경우의 구체예로서는 벤젠, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 페난트렌, 플루오란텐, 피렌, 크리센(chrysene), 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린(quinoxaline), 나프탈리딘(naphthyridine), 카르바졸, 아크리딘(acridine), 페녹사진, 페노치아진(phenothiazine) 또는 이들 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 1개의 수소를 제외하고 생기는 1개의 기(基) 등이 예시되고, 바람직하게는, 벤젠, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 나프탈렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린, 나프탈리딘, 안트라센, 페난트렌, 피렌 또는 이들 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 1개의 수소를 제외하고 생기는 1개의 기(基)가 예시되고, 더욱 바람직하게는 벤젠, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 나프탈렌 또는 이들 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 1개의 수소를 제외하고 생기는 1개의 기(基)가 예시된다. 상기 방향환이 복수 연결되는 경우, 이들은 동일해도 되고 상이해도 된다. 상기 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 1개의 수소를 제외하고 생기는 1개의 기(基)의 구체예로서는, 예를 들면, 비페닐, 테르페닐(terphenyl), 비피리딘, 비피리미딘, 비트리아진, 비스트리아질벤젠, 비나프탈렌, 페닐피리딘, 디페닐피리딘, 디페닐피리미딘, 디페닐트리아진, 페닐카르바졸, 피리딜카르바졸 등으로부터 수소를 제외하고 생기는 기(基)가 예시되고, 결합하는 인돌로카르바졸의 질소와의 연결 위치는 한정되지 않고, 말단의 고리이어도 되고 중앙부의 고리이어도 무방하다. 이들 기(基)는 치환기를 가져도 무방하고, 치환기를 갖는 경우, 바람직한 치환기로서는, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~2의 알콕시기, 아세틸기이다.
- [0042] 식 (1a) 및 (1b)에 있어서, A₂, A₃ 및 A₄가 알킬기 또는 시클로알킬기인 경우, 그 구체예 및 바람직한 범위는 A₁의 것과 동일하다.
- [0043] 일반식 (1)에 있어서 2개의 A₁이 존재하지만, 1개 또는 2개의 A₁은 식 (1a) 및 식 (1b)로 표시되는 방향족 복소환기일 필요가 있다. 또한, 적어도 1개의 A₁은 축환 구조를 가질 필요가 있다. 이 축환 구조는 인돌로카르바졸 고리의 N원자에 직접 결합해도 무방하고, N원자에 결합하는 축환 구조를 갖지 않는 기(基)에 결합하여 존재해도 무방하다. 예를 들면, 식 (1b)로 표시되는 방향족 복소환기는 축환 구조를 가지므로, 이것을 1개 이상 가짐으로써 상기 요건을 만족한다. 식 (1a)로 표시되는 방향족 복소환기는 치환기 A₂가 축환 구조를 가지면, 상기 요건을 만족하지만, 치환기 A₂가 축환 구조를 갖지 않는 경우에는, 다른 하나의 A₁은 축환 구조를 갖는 기(基)일 필요가 있다. 축환 구조로서는 2환 이상의 고리로 형성되는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기가 바람직하고, 식 (1b)로 표시되는 방향족 복소환기는 축환 구조를 갖는 방향족 복소환기로서 바람직하다.

- [0044] 상제하계는, 일반식 (1) 및 식 (1a)에 있어서, A_1 , A_2 중에서 적어도 1개가 2환 이상의 고리로 형성되는 축환 구조를 갖는다. 여기서, 방향환이 복수 연결되는 경우, 축환 구조란, 식 (13)~(15)에 있어서의 Ar_1 이 2환 이상의 고리로 형성되는 경우를 말한다. 즉 A_1 의 경우는 인돌로카르바졸 상의 질소에 직접 결합되는 고리가 2환 이상의 고리로 형성되는 경우를 나타내고, A_2 의 경우는 방향족 복소환기에 직접 결합되는 고리가 2환 이상의 고리로 형성되는 경우를 나타내지만, A_1 , A_2 는 상기에서 예시한 바와 같이 축환 구조가 아닌 방향환을 포함하여 복수 연결해도 무방하다. 축환 구조를 갖는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기의 바람직한 구체예로서, 나프탈렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린(quinoxaline), 나프탈리딘(naphthyridine), 안트라센, 페난트렌, 피렌, 카르바졸, 페난트리딘, 페난트롤린, 아크리딘(acridine), 페나진(phenazine), 페녹사진, 페노치아진(phenothiazine), 안티리딘(anthyridine)으로부터 1개의 수소를 제외하고 생기는 1개의 기(基)가 예시되고, 바람직하게는, 나프탈렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 피렌 또는 카르바졸, 아크리딘, 페나진, 페녹사진, 페노치아진으로부터 1개의 수소를 제외하고 생기는 1개의 기(基)가 예시된다.
- [0045] 일반식 (1)에 있어서, 복수의 R_1 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 또는 탄소수 2~6의 아실기를 나타낸다. 바람직하게는 수소, 탄소수 1~4이 알킬기, 탄소수 1~2의 알콕시기, 또는 탄소수 2의 아실기이다. 그리고 더욱 바람직하게는 수소이다.
- [0046] 본 발명의 인광 발광 소자용 재료는 상기 일반식 (11) 또는 (12)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물인 것이 바람직하다.
- [0047] 일반식 (11) 및 (12)에 있어서, X는 독립적으로 메틴 또는 질소를 나타내고, 3개의 X를 포함하는 고리에 있어서 X의 적어도 1개는 질소이다, A_5 는 탄소수 6~38의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~37의 방향족 복소환기, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 3~11의 시클로알킬기를 나타내고, A_6 은 각각 독립적으로 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~17의 방향족 복소환기, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 3~11의 시클로알킬기를 나타내지만, A_6 의 적어도 1개는 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~17의 방향족 복소환기이다. R_2 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기 또는 탄소수 2~6의 아실기를 나타낸다.
- [0048] 일반식 (11) 및 (12)에 있어서, A_5 , A_6 및 R_2 가 방향족 탄화수소기, 방향족 복소환기, 알킬기, 시클로알킬기 또는 아실기를 나타내는 경우, 이들은 일반식 (1)에 있어서 한 설명과 공통된 것이다. 그러나, 탄소수의 한정인 있는 경우는 그 탄소수 이외의 수인 경우는 없다. 또한, A_5 및 A_6 의 적어도 하나는 2환 이상의 고리로 형성되는 축환 구조를 갖는 것이 바람직하다.
- [0049] 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물은 목적으로 하는 화합물의 구조에 따라서 원료를 선택하고, 공지의 수법을 이용하여 합성할 수 있다.
- [0050] 상기 인돌로카르바졸 화합물의 합성 방법으로서, 인돌에 염화 수소 가스를 작용시키고, 팔라듐 카본을 사용하여 이량체를 합성하고, 초산 용액 중에서 N,N-디메틸아세트알데히드디에틸아세탈을 반응시켜서 인돌로[3,2-a]카르바졸을 합성한 후, 커플링 반응에 의해 각종 치환기를 도입하는 방법이 있다.

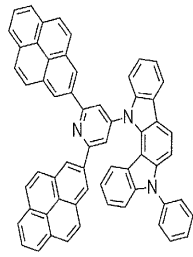
[0051] 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정되지 않는다.



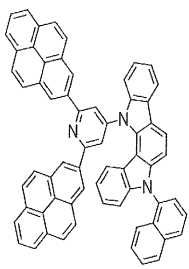
[0052]



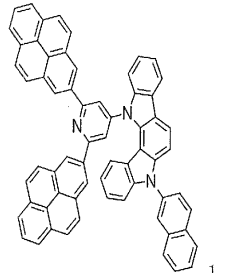
13



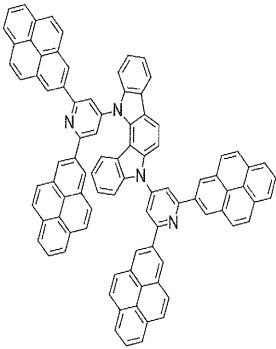
14



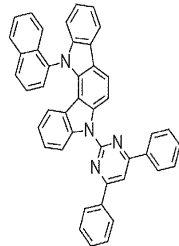
15



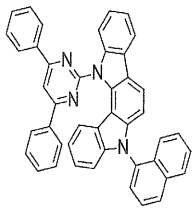
16



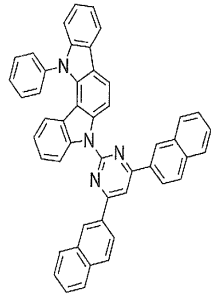
17



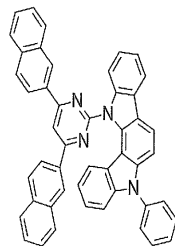
18



19

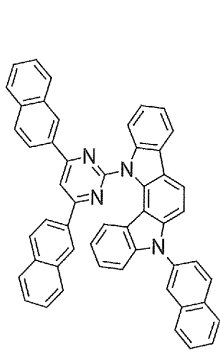


20

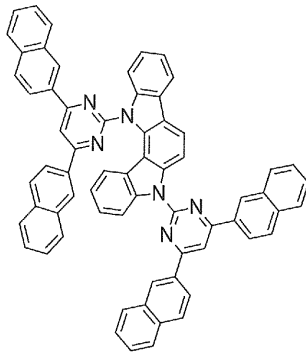


21

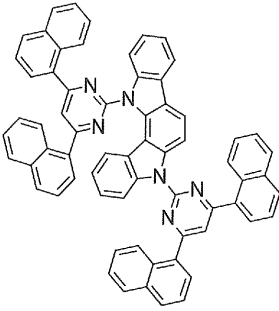
[0053]



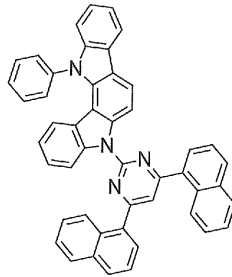
2 2



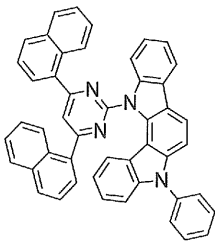
2 3



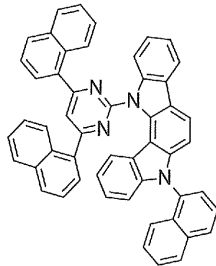
2 4



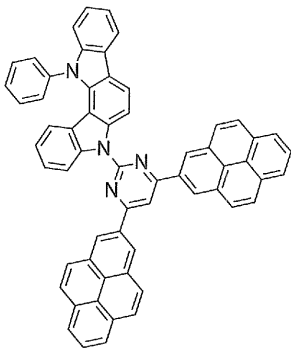
2 5



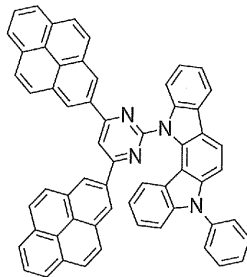
2 6



2 7

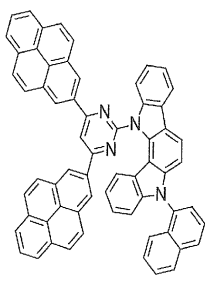


2 8

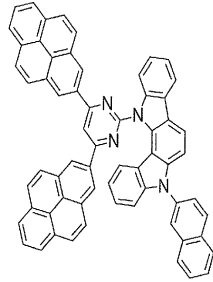


2 9

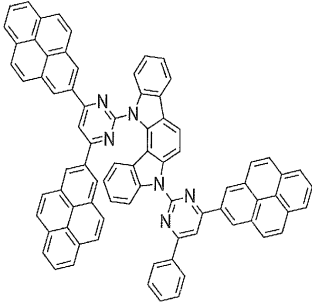
[0054]



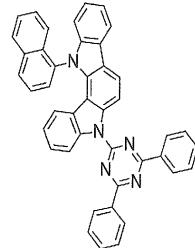
30



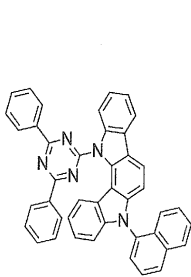
31



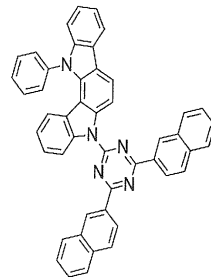
32



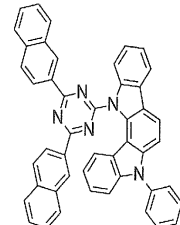
33



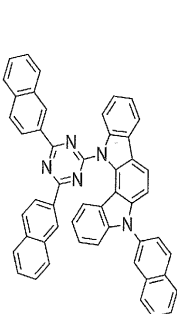
34



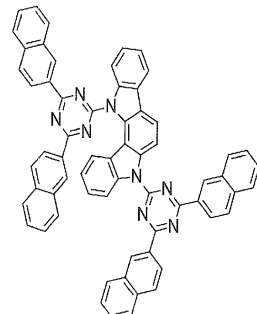
35



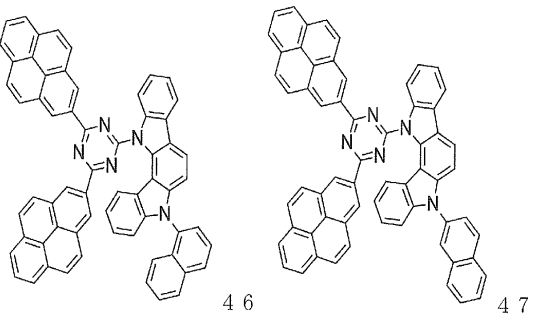
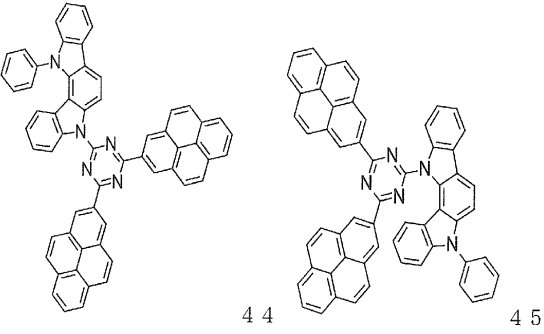
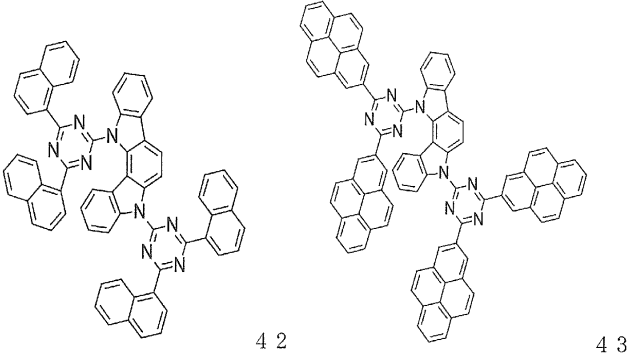
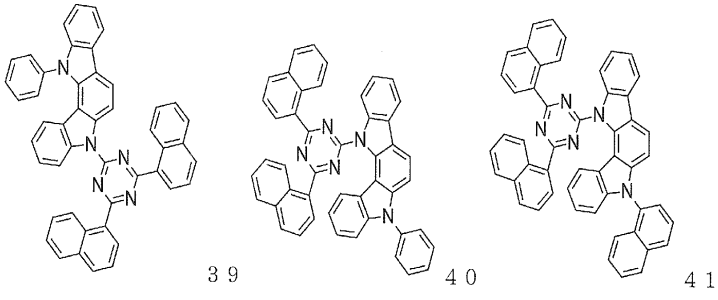
36



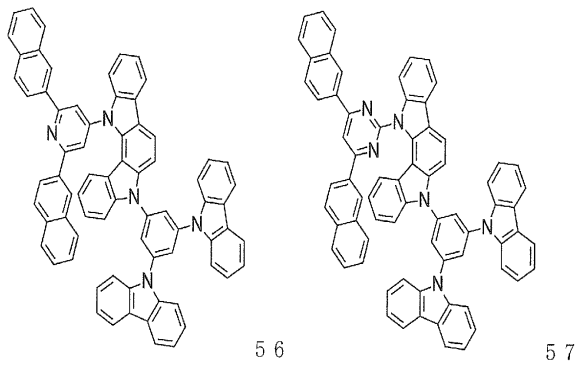
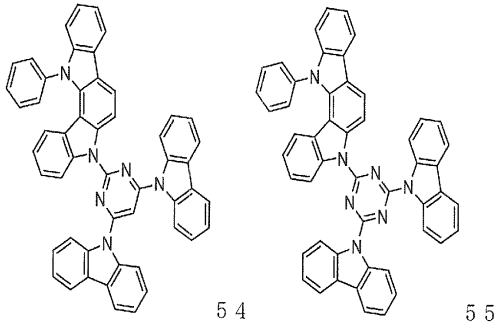
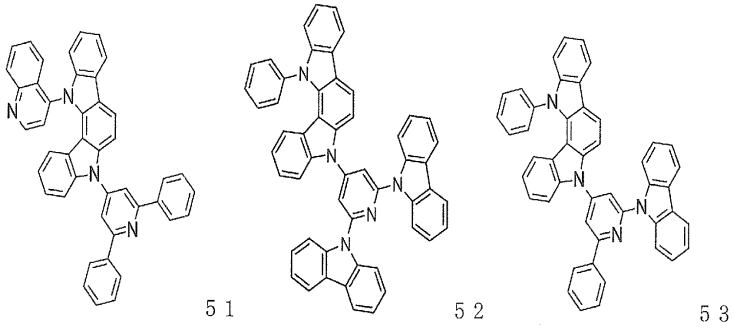
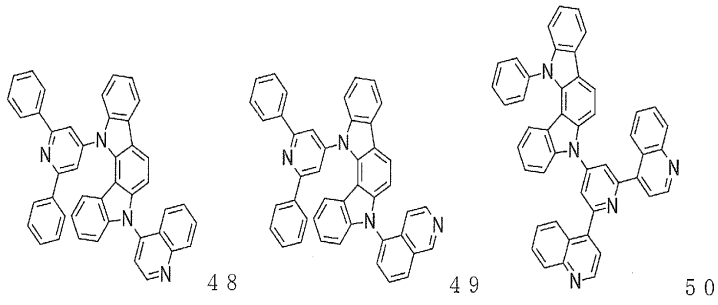
37

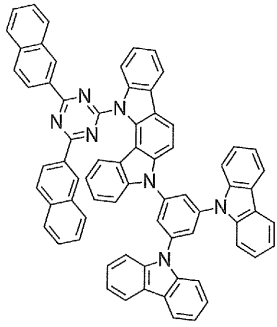


38

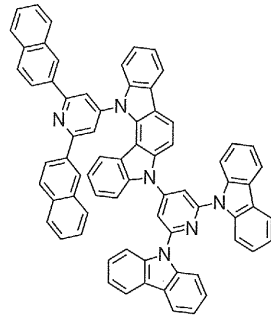


[0055]

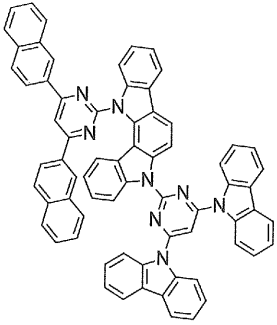




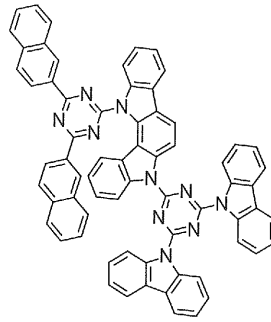
58



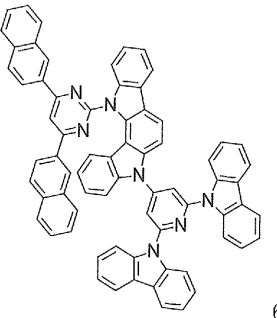
59



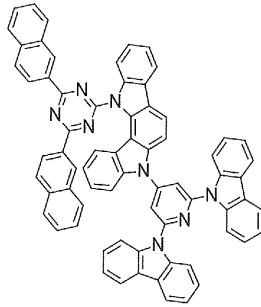
60



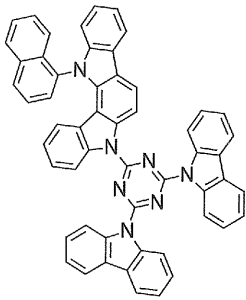
61



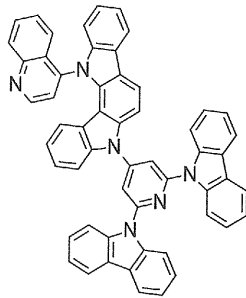
62



63

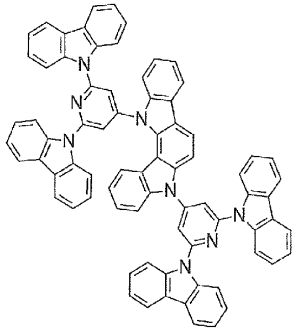


64

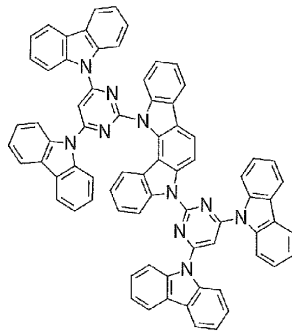


65

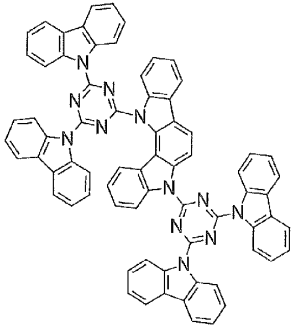
[0056]



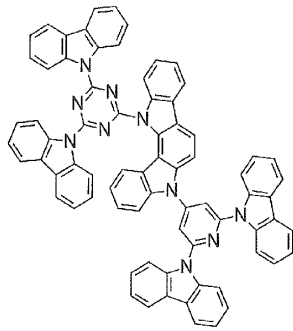
66



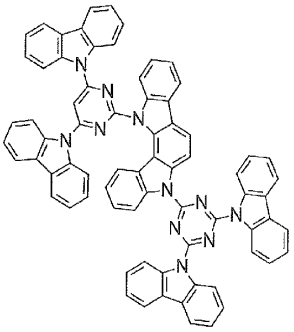
67



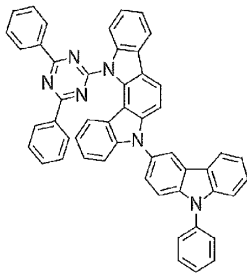
68



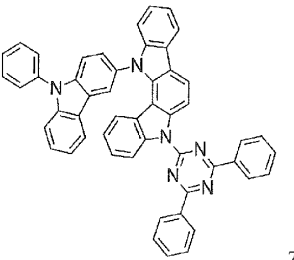
69



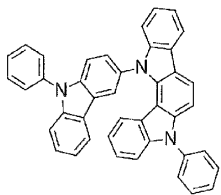
70



71

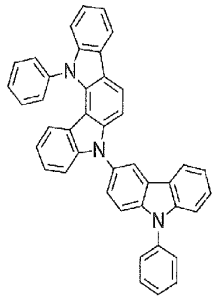


72

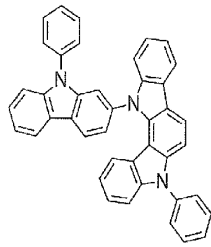


73

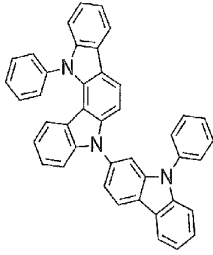
[0057]



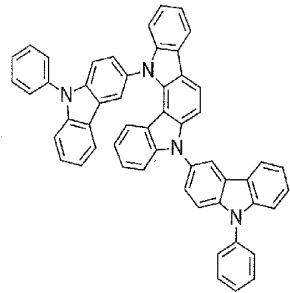
74



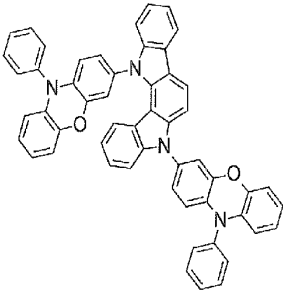
75



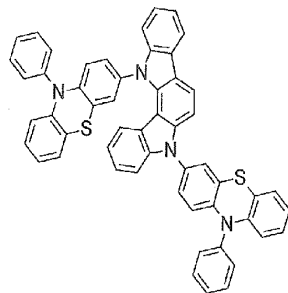
76



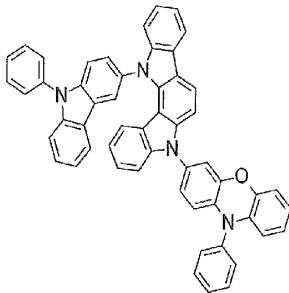
77



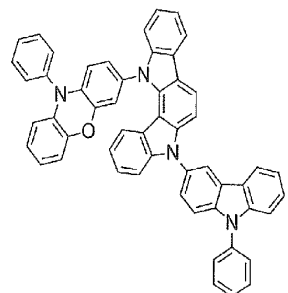
78



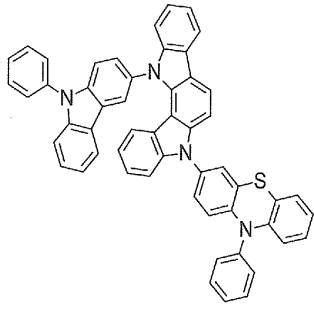
79



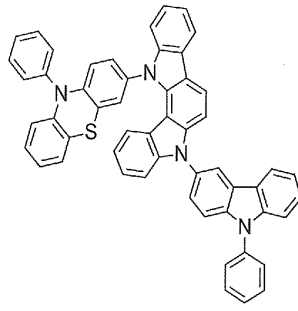
80



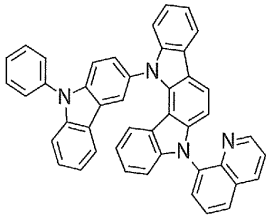
81



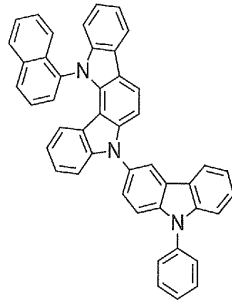
8 2



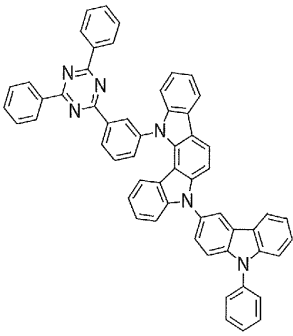
8 3



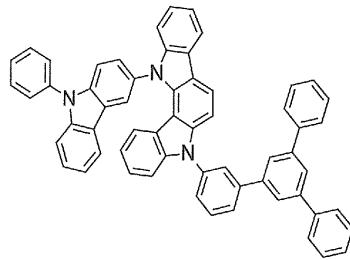
8 4



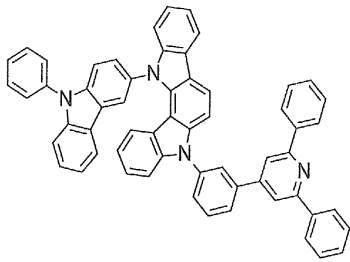
8 5



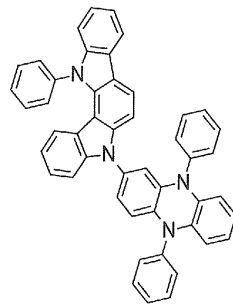
8 6



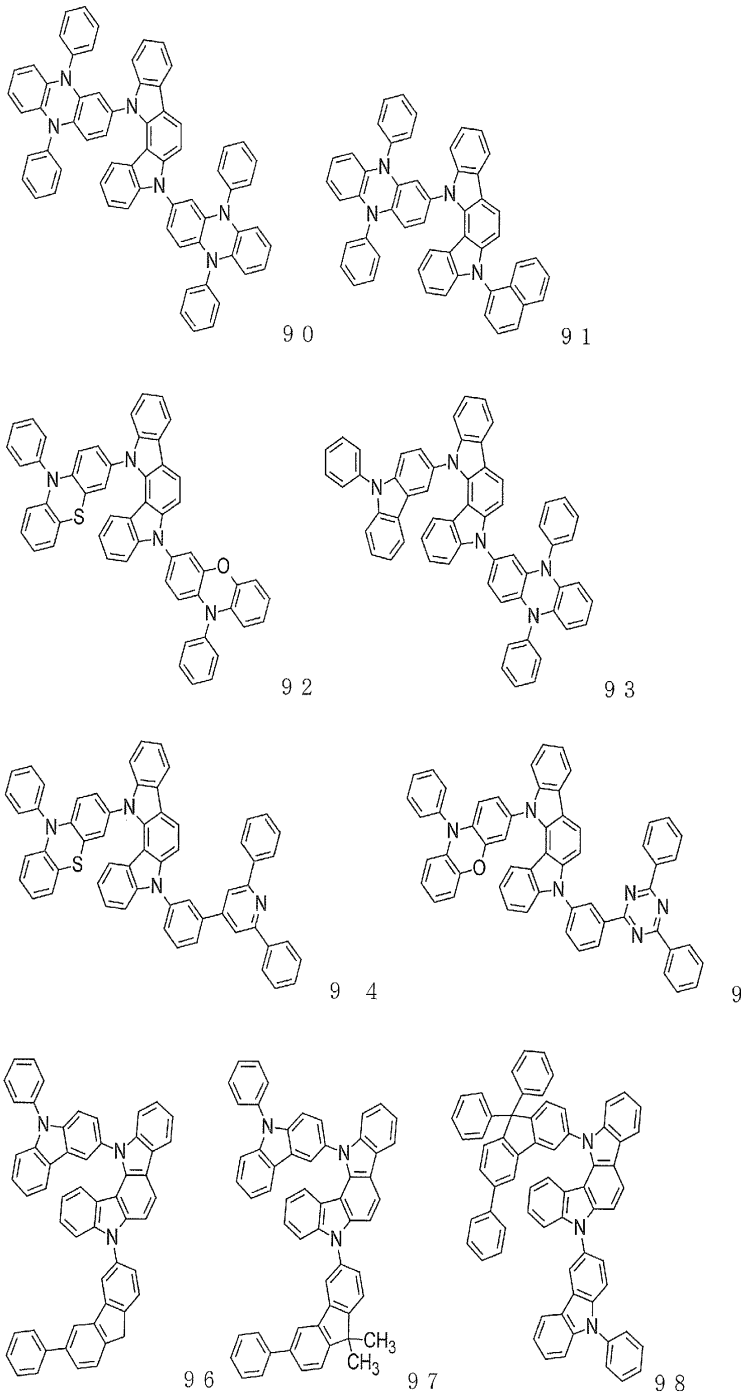
8 7



8 8



8 9



[0058]

[0059]

본 발명의 인광 발광 소자용 재료는 기관 상에, 양극, 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 EL 소자의 유기층에 함유시킴으로써, 우수한 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 함유시키는 유기층으로서, 발광층, 정공 수송층, 전자 수송층 및 정공 저지층이 적합하다. 더욱 바람직하게는, 발광층에 함유시키는 것이 좋지만, 더욱 바람직하게는 인광 발광 도펀트를 함유하는 발광층의 호스트 재료로서 함유시키는 것이 좋다.

[0060]

다음으로, 본 발명의 인광 발광 소자용 재료를 사용한 유기 EL 소자에 대하여 설명한다.

[0061]

본 발명의 유기 EL 소자는 기관 상에 적층된 양극과 음극의 사이에, 복수의 유기층을 갖는다. 복수의 유기층 중의 적어도 1개는 인광 발광하는 발광층이고, 아울러 유기층의 적어도 1개는 본 발명의 인광 발광 소자용 재료를 포함하는 층이다. 유리하게는, 본 발명의 인광 발광 소자용 재료를 발광층 중에 포함한다. 더욱 유리하게는, 인광 발광 도펀트와 함께 본 발명의 인광 발광 소자용 재료를 발광층 중에 포함한다.

[0062]

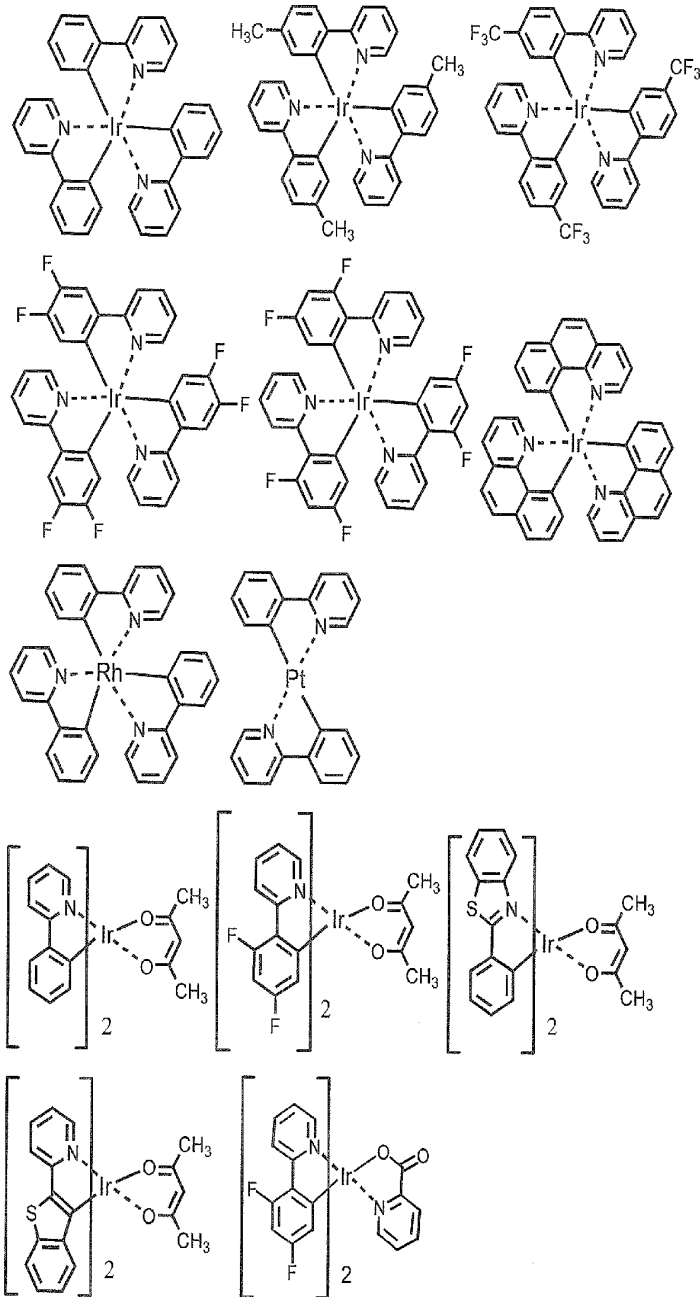
다음으로, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조에 대하여, 도면을 참조하면서 설명하지만, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조는 도시한 것에 조금도 한정되는 것이 아니다.

- [0063] 도 1은 본 발명에 사용되는 일반적인 유기 EL 소자의 구조예를 모식적으로 나타낸 단면도이고, 1은 기판, 2는 양극, 3은 정공 주입층, 4는 정공 수송층, 5는 발광층, 6은 전자 수송층, 7은 음극을 각각 나타낸다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는 발광층과 인접하여 여기자 저지층을 가져도 무방하고, 또한 발광층과 정공 주입층 사이에 전자 저지층을 가져도 무방하다. 여기자 저지층은 발광층의 양극측, 음극측 중의 어디에나 삽입할 수 있으며, 양자를 동시에 삽입하는 것도 가능하다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는, 기판, 양극, 발광층 및 음극을 필수층으로서 갖지만, 필수층 이외의 층에, 정공 주입 수송층, 전자 주입 수송층을 갖는 것이 좋고, 또한 발광층과 전자 주입 수송층 사이에 정공 저지층을 갖는 것이 좋다. 또한, 정공 주입 수송층은 정공 주입층과 정공 수송층의 어느 한쪽 또는 양자를 의미하고, 전자 주입 수송층은 전자 주입층과 전자 수송층 중의 어느 한쪽 또는 양자를 의미한다.
- [0064] 또한, 도 1과는 반대의 구조, 즉 기판(1) 상에 음극(7), 전자 수송층(6), 발광층(5), 정공 수송층(4), 양극(2)의 순으로 적층하는 것도 가능하고, 이 경우도, 필요에 따라 층을 추가하거나, 생략하는 것이 가능하다.
- [0065] -기판-
- [0066] 본 발명의 유기 EL 소자는 기판에 지지되어 있는 것이 바람직하다. 이 기판에 대해서는, 특히 제한은 없고, 종래부터 유기 EL 소자에 관용되고 있는 것이면 무방하고, 예를 들면 유리, 투명 플라스틱, 석영 등으로 이루어지는 것을 사용할 수 있다.
- [0067] -양극-
- [0068] 유기 EL 소자에 있어서의 양극으로서, 일함수가 큰 (4eV이상) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 바람직하게 사용된다. 이와 같은 전극 물질의 구체예로서는 Au 등의 금속, CuI, 인듐 틴 옥사이드(ITO), SnO₂, ZnO 등의 도전성 투명 재료가 예시된다. 또한, IDIXO(In₂O₃-ZnO) 등 비정질로 투명 도전막을 제작 가능한 재료를 사용해도 무방하다. 양극은 이들 전극 물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시키고, 포토리소그래피법으로 소망하는 형상의 패턴을 형성해도 무방하고, 또는 패턴 정밀도를 그다지 필요로 하지 않는 경우는 (100 μ m이상 정도), 상기 전극 물질의 증착이나 스퍼터링시에 소망하는 형상의 마스크를 통하여 패턴을 형성해도 무방하다. 또는, 유기 도전성 화합물과 같이 도포 가능한 물질을 사용하는 경우에는, 인쇄 방식, 코팅 방식 등 습식 성막법을 사용할 수도 있다. 이 양극으로부터 발광을 취출하는 경우에는 투과율을 10%보다 크게 하는 것이 바람직하고, 또한 양극으로서의 시트 저항은 수백 Ω/\square 이하가 바람직하다. 또한 막두께는 재료에도 따르지만, 통상 10~1000nm, 바람직하게는 10~200nm의 범위에서 선택된다.
- [0069] -음극-
- [0070] 한편, 음극으로서, 일함수가 작은(4eV이하) 금속(전자 주입성 금속이라 함), 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 사용된다. 이와 같은 전극 물질의 구체예로서는, 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘/구리 혼합물, 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화 알루미늄(Al₂O₃) 혼합물, 인듐, 리튬/알루미늄 혼합물, 희토류 금속 등이 예시된다. 이들 중에서, 전자 주입성 및 산화 등에 대한 내구성의 관점에서, 전자 주입성 금속과 이것보다 일함수의 값이 크고 안정된 금속인 제2 금속과의 혼합물, 예를 들면, 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화 알루미늄(Al₂O₃) 혼합물, 리튬/알루미늄 혼합물, 알루미늄 등이 바람직하다. 음극은 이들 전극 물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다. 또한, 음극으로서의 시트 저항은 수백 Ω/\square 이하가 바람직하고, 막두께는 통상 10nm~5 μ m, 바람직하게는 50~200nm의 범위에서 선택된다. 또한, 발광한 빛을 투과시키기 위해, 유기 EL 소자의 양극 또는 음극 중의 어느 한쪽이, 투명 또는 반투명이면 발광 휘도가 향상되어 바람직하다.
- [0071] 또한, 음극에 상기 금속을 1~20nm의 막두께로 제작한 후에, 양극의 설명에서 예시한 도전성 투명 재료를 그 위에 제작함으로써, 투명 또는 반투명의 음극을 제작할 수 있으며, 이것을 응용함으로써 양극과 음극의 양쪽이 투과성을 갖는 소자를 제작할 수 있다.
- [0072] -발광층-
- [0073] 발광층은 인광 발광층이며, 인광 발광 도펀트와 호스트 재료를 포함한다. 인광 발광 도펀트 재료로서는, 루테튬, 로튬, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금으로부터 선택되는 적어도 1개의 금속을 포함하는 유기 금속 착체를 함유하는 것이 좋다. 이러한 유기 금속 착체는 상기 선행 기술 문헌 등에서 공지이고, 이들이

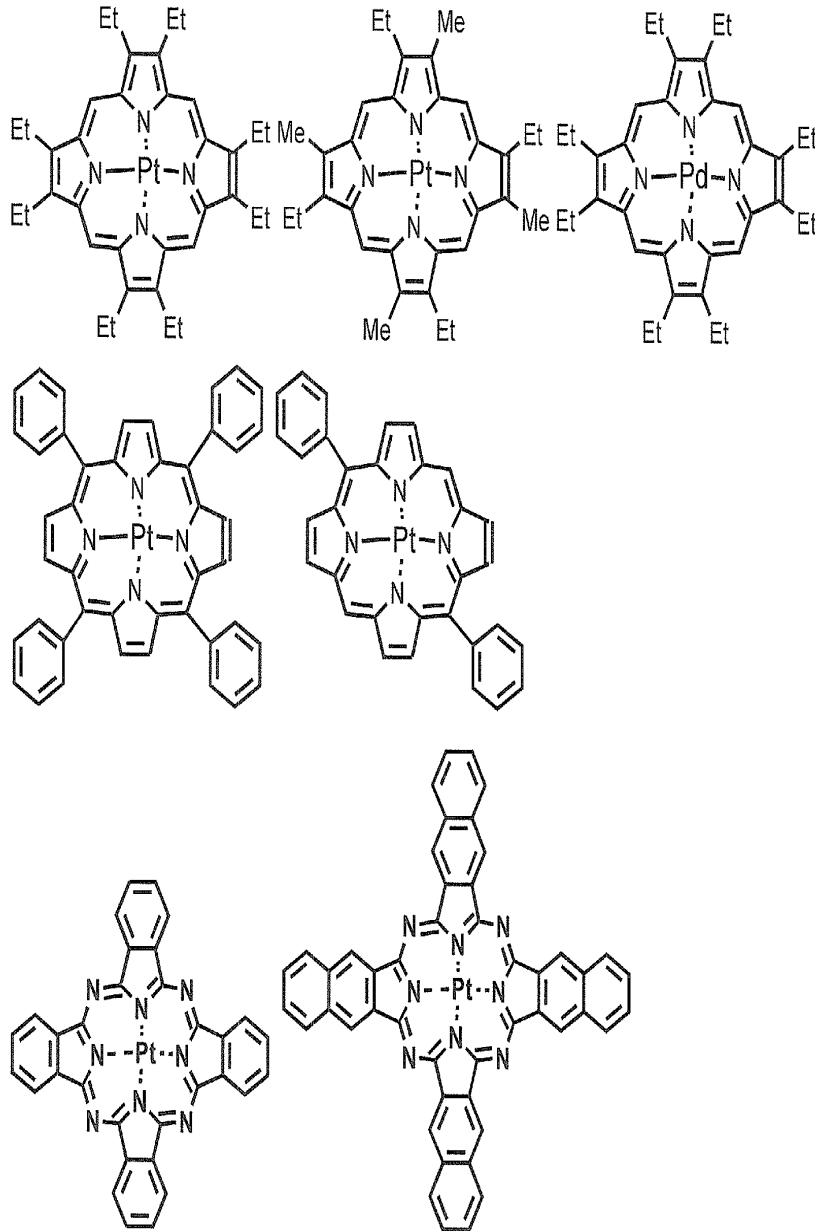
선택되어 사용 가능하다.

[0074]

바람직한 인광 발광 도펀트로서는, Ir 등의 귀금속 원소를 중심 금속으로 갖는 Ir(ppy)₃ 등의 착체류, Ir(bt)₂·acac₃ 등의 착체류, PtOEt₃ 등의 착체류가 예시된다. 이들 착체류의 구체예를 이하에 나타내지만, 하기의 화합물에 한정되지 않는다.



[0075]



- [0076]
- [0077] 상기 인광 발광 도펀트가 발광층 중에 함유되는 양은 1~50중량%, 더욱 바람직하게는 5~30중량%의 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [0078] 발광층에 있어서의 호스트 재료로서는, 본 발명에 따른 상기 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물을 이용하는 것이 바람직하다. 그러나, 상기 인돌로카르바졸 화합물을 발광층 이외의 다른 어떤 유기층에 사용하는 경우에는 발광층에 사용하는 재료는 인돌로카르바졸 화합물 이외의 다른 호스트 재료이어도 무방하다. 또한, 인돌로카르바졸 화합물과 다른 호스트 재료를 병용해도 무방하다. 또한, 공지의 호스트 재료를 복수종류 병용하여 사용해도 무방하다.
- [0079] 사용할 수 있는 공지의 호스트 화합물로서는, 정공 수송능, 전자 수송능을 가지며, 아울러 발광의 장과장화를 막고, 아울러 높은 유리 전이 온도를 갖는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0080] 이와 같은 다른 호스트 재료는 다수의 특허문헌 등에 의해 알려져 있으므로, 이들로부터 선택할 수 있다. 호스트 재료의 구체예로서는, 특히 한정되지 않지만, 인돌 유도체, 카르바졸 유도체, 트리아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 방향족 제3아민 화합물, 스티릴아민 화합물, 방향족 디메틸리덴계

화합물, 포르피린계 화합물, 안트라퀴노디메탄 유도체, 안트론 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드 유도체, 나프탈렌페릴렌 등의 복소환 테트라카르본산 무수물, 프탈로시아닌 유도체, 8-퀴놀리놀 유도체의 금속 착체나 메탈프탈로시아닌, 벤조옥사졸이나 벤조티아졸 유도체의 금속 착체로 대표되는 각종 금속 착체, 폴리실란계 화합물, 폴리(N-비닐카르바졸) 유도체, 아닐린계 공중합체, 티오펜 올리고머, 폴리티오펜 유도체, 폴리페닐렌 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체 등의 고분자 화합물 등이 예시된다.

[0081] -주입층-

[0082] 주입층이란 구동 전압 저하나 발광 휘도 향상을 위하여 전극과 유기층 사이에 설치되는 층을 말하며, 정공 주입층과 전자 주입층이 있으며, 양극과 발광층 또는 정공 수송층의 사이, 및 음극과 발광층 또는 전자 수송층 사이에 존재해도 무방하다. 주입층은 필요에 따라서 설치할 수 있다.

[0083] -정공 저지층-

[0084] 정공 저지층이란 넓은 의미에서는 전자 수송층의 기능을 가지며, 전자를 수송하는 기능을 가지면서 정공을 수송하는 능력이 현저히 작은 정공 저지 재료로 이루어지고, 전자를 수송하면서 정공을 저지함으로써 전자와 정공의 재결합 확률을 향상시킬 수 있다.

[0085] 정공 저지층에는 본 발명에 따른 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 인돌로카르바졸 화합물을 다른 어떤 유기층에 사용하는 경우에는 공지의 정공 저지층 재료를 사용해도 무방하다. 또한, 정공 저지층 재료로서는, 후술하는 전자 수송층의 재료를 필요에 따라서 사용할 수 있다.

[0086] -전자 저지층-

[0087] 전자 저지층이란 정공을 수송하는 기능을 가지면서 전자를 수송하는 능력이 현저히 작은 재료로 이루어지고, 정공을 수송하면서 전자를 저지함으로써 전자와 정공이 재결합하는 확률을 향상시킬 수 있다.

[0088] 전자 저지층의 재료로서는, 후술하는 정공 수송층의 재료를 필요에 따라서 사용할 수 있다. 전자 저지층의 막두께는 바람직하게는 3~100nm이며, 더욱 바람직하게는 5~30nm이다.

[0089] -여기자 저지층-

[0090] 여기자 저지층이란 발광층 내에서 정공과 전자가 재결합함으로써 생긴 여기자가 전하 수송층에 확산되는 것을 저지하기 위한 층이며, 본 층의 삽입에 의해 여기자를 효율적으로 발광층 내에 구금하는 것이 가능해지고, 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 여기자 저지층은 발광층에 인접하여 양극측, 음극측의 어디에나 삽입할 수 있으며, 양자를 동시에 삽입하는 것도 가능하다.

[0091] 여기자 저지층의 재료로서는, 예를 들면, 1, 3-디카르바졸릴벤젠(mCP)나, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토)-4-페닐페놀라토알루미늄(I I I)(BAIq)가 예시된다.

[0092] -정공 수송층-

[0093] 정공 수송층이란 정공을 수송하는 기능을 갖는 정공 수송 재료로 이루어지고, 정공 수송층은 단층 또는 복수층 설치할 수 있다.

[0094] 정공 수송층 재료로서는, 정공의 주입 또는 수송, 전자의 장벽성 중의 어느 하나를 갖는 것이며, 유기물, 무기물 어느 것이어도 무방하다. 정공 수송층에는 본 발명에 따른 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 종래 공지의 화합물 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 공지의 정공 수송 재료로서는 예를 들면 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼론 유도체, 옥사졸 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 아닐린계 공중합체, 또는 도전성 고분자 올리고머, 특히 티오펜 올리고머 등이 예시되지만, 포르피린(porphyrin) 화합물, 방향족 제3급 아민 화합물 및 스티릴아민 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 방향족 제3급 아민 화합물을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0095] -전자 수송층-

[0096] 전자 수송층이란 전자를 수송하는 기능을 갖는 재료로 이루어지고, 전자 수송층은 단층 또는 복수층 설치할 수 있다.

[0097] 전자 수송 재료(정공 저지 재료를 겸하는 경우도 있음)로서는, 음극으로부터 주입된 전자를 발광층에 전달하는

기능을 갖고 있으면 무방하다. 전자 수송층에는 본 발명에 따른 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 종래 공지 화합물 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있으며, 예를 들면 니트로 치환 플루오렌 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드 유도체, 카르보다이미드, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 안트론 유도체, 옥사디아졸 유도체 등이 예시된다. 또한, 상기 옥사디아졸 유도체에 있어서, 옥사디아졸 고리의 산소 원자를 유황 원자로 치환한 티아디아졸 유도체, 전자 흡인기로서 알려져 있는 퀴녹살린(quinoxaline) 고리를 갖는 퀴녹살린 유도체도, 전자 수송 재료로서 사용할 수 있다. 또한, 이들 재료를 고분자 쇄에 도입한, 또는 이들 재료를 고분자의 주쇄로 한 고분자 재료를 사용할 수도 있다.

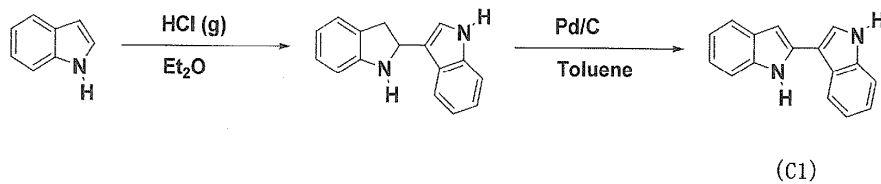
[0098] (실시예)

[0099] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 물론 이들 실시예에 한정되는 것은 아니며, 그 요지를 벗어나지 않는 한, 여러가지 형태로 실시하는 것이 가능하다.

[0100] 이하에 나타낸 루트에 의해 인광 발광 소자가 되는 인돌로카르바졸 화합물을 합성하였다. 또한, 화합물 번호는 상기 화학식에 붙인 번호에 대응한다.

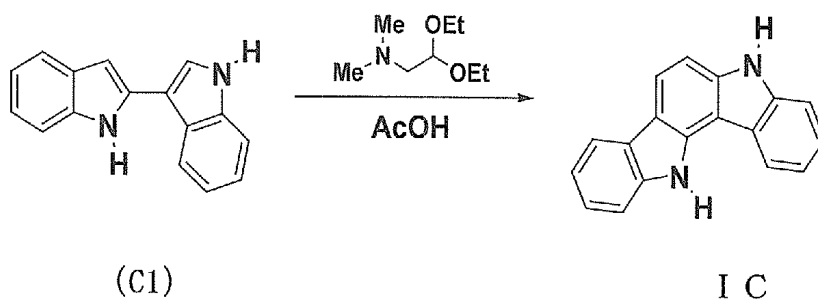
[0101] (합성예 1)

[0102] 5, 12-디히드로인돌로[3, 2-a]카르바졸(IC)의 합성



[0103]

[0104] 질소 분위기 하에서, 인돌 20.0g(0.17mol)의 탈수 디에틸에테르 300ml 용액을 실온에서 교반하면서, 진한 황산 211.7g(2.16mol)에 진한 염산 112.0g(1.10mol)을 1시간에 걸쳐 적하하여 발생시킨 염화 수소 가스를 붙여 넣었다. 반응 용액을 실온에서 15시간 교반한 후, 초산에틸 121.0g과 포화 탄산수소나트륨 수용액 303.2g을 가하였다. 수층을 초산 에틸(2×100ml)로 추출한 후, 유기층을 포화 탄산수소 나트륨 수용액(100ml)와 증류수(2×100ml)로 세정하였다. 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조한 후에, 황산 마그네슘을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 톨루엔 150ml에 용해하고, 팔라듐/활성탄 2.5g을 가한 후에, 111℃에서 가열 환류하면서 3시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 팔라듐/활성탄을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 재결정에 의해 정제를 행하고, 백색 결정으로서 중간체(C1) 14.7g(수율 37%)을 얻었다.

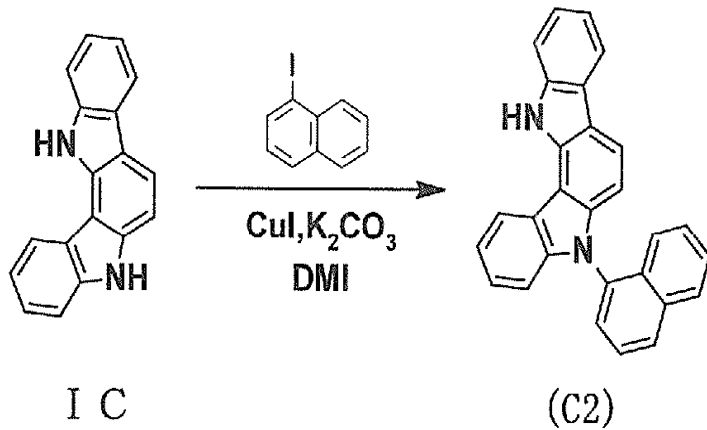


[0105]

[0106] 질소 분위기 하에서, 중간체(C1) 14.1g(0.061mol), N,N-디메틸아미노아세트알데히드디에틸아세탈 11.4g(0.071mol)과 초산 110.0g을 118℃에서 가열 환류하면서 8시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 석출된 결정을 여과 채취하고, 초산(30ml)로 세정하였다. 얻어진 결정을 리슬러리 정제하고, 백색 결정으로서 IC 10.4g(수율 67%)을 얻었다.

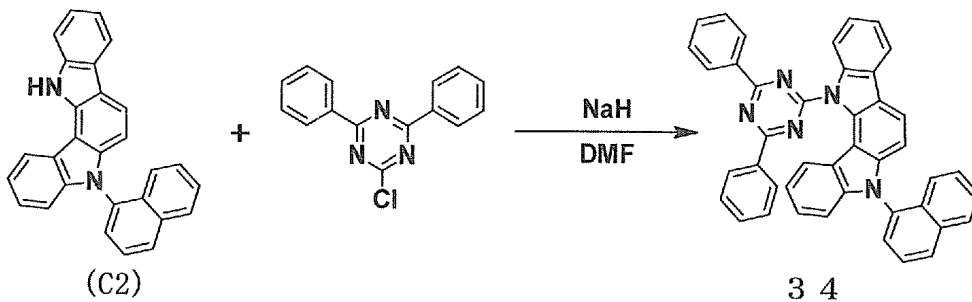
[0107] 실시예 1

[0108] 화합물 34의 합성



[0109]

[0110] 질소 분위기 하에서, IC 73.3g(0.29mol), 1-요오드나프탈렌 87.8g(0.35mol), 요오드화 구리 18.6g(0.098mol), 탄산 칼륨 154.8g(1.1mol), 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘 800.0g을 가하여 교반하였다. 그 후, 190℃까지 가열하고, 120시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 무기물을 여과 분별하였다. 물 3000ml에 여과액을 가하여 교반하고, 석출된 결정을 여과 분별하였다. 이것을 감압 건조한 후, 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 분말의 중간체(C2) 43.8g(0.11mol, 수율 40%)을 얻었다.



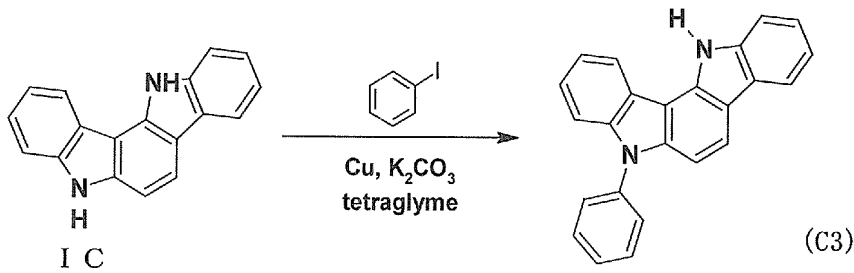
[0111]

[0112] 질소 분위기 하에서, 56.4% 수소화 나트륨 1.7g(0.041mol), 탈수 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 50ml를 가하여, 교반하였다. 상기에서 얻은 C2 10.0g(0.026mol)에 탈수 DMF 50ml를 가하고, 일단 용해시키고, 10분간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 실온에서 1시간 교반을 계속하였다. 그 후, 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 7.4g(0.027mol)에 탈수 DMF 50ml를 가하고, 일단 용해시키고 1시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 3시간 교반을 계속하였다. 그 후, 물 300ml를 가하고, 석출된 결정을 여과 채취하였다. 여과 채취한 결정을 감압 건조시킨 후, 메탄올로 2회 가열 리슬러리를 행하고, 얻어진 결정을 감압 건조한 후, 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 미황색 분말의 화합물 34 3.0g(0.049mol, 수율 19%)을 얻었다.

[0113] APCI-TOFMS, m/z 614 [M+H]⁺, ¹H-NMR 측정 결과(측정 용매: THF-d8)을 도 2에 나타낸다.

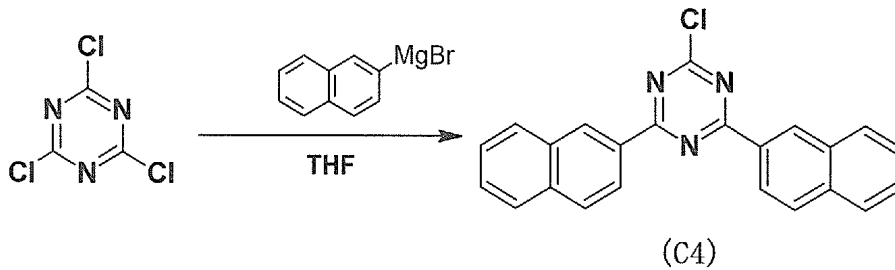
[0114] 실시예 2

[0115] 화합물 36의 합성



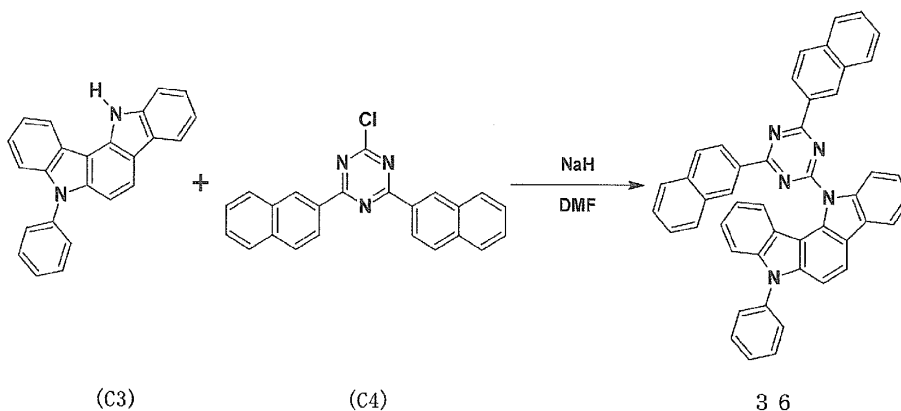
[0116]

[0117] 질소 분위기 하에서, IC 10.0g(0.039mol), 요오드벤젠 39.8g(0.20mol), 구리 6.2g(0.098mol), 탄산 칼륨 8.1g(0.059mol), 테트라글라임 200ml을 가하여 교반하였다. 그 후, 190℃까지 가열하고, 24시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 구리, 무기물을 여과 분별하였다. 여과액에 증류수 200ml를 가하여 교반하고, 석출된 결정을 여과 분별하였다. 이것을 감압 건조한 후, 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 분말의 중간체 (C3) 9.7g(0.029mol, 수율 75.0%)을 얻었다.



[0118]

[0119] 질소 분위기 하에서, 마그네슘 3.65g(0.15mol), 탈수 테트라히드로푸란(THF) 10g을 가하여 교반하였다. 그 중에 요소 0.05g(0.0040mol)를 가하고, 70℃까지 가열하였다. 70℃를 유지하면서 2-브로모나프탈렌 32.1g(0.155mol)을 탈수 THF 100.0g에 용해시킨 용액을 1시간에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 2시간 환류하였다. 그 후, 얼음 베스에서 내부온도 3℃까지 냉각하였다. 그 중에 염화시아눌 9.2g(0.050mol)을 THF 50.0g에 용해시킨 용액을 내부 온도 15℃이하로 유지하면서 30분에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 5시간 교반하였다. 재차, 얼음 베스에서 내부온도 5℃로 내리고 10% 염산 용액 50g(0.16mol)을 10분간에 걸쳐 적하하였다. 톨루엔 150g을 가하여 교반하였다. 그 후, 분액 로트로 옮기고, 유기층을 증류수(3×50g)로 세정하였다. 얻어진 유기층을 농축 건조한 후, THF 75.0g을 가하고, 용해시킨 후, 메탄올 200.0g을 가하고, 리슬러리를 1시간 행한 후, 백색 결정을 여과 분별하였다. 이것을 리슬러리 정제하고, 감압 건조하여 백색 분말의 중간체(C4) 11.0g(0.030mol)을 얻었다.



[0120]

[0121] 질소 분위기 하에서, 60.8% 수소화 나트륨 1.0g(0.025mol), 탈수 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 10.0g을 가하여, 교반하였다. 동일 플라스크 내에 상기에서 얻은 (C3) 6.45g(0.019mol)을 DMF 10.0g에 용해시킨 용액을 10분에 걸쳐서 적하한 후, 1시간 교반을 행하였다. 그 후, (C4) 7.00g(0.019mol)을 DMF 10.0g에 용해시킨 용액을 10분에 걸쳐 적하한 후, 7시간 교반을 행하였다. 그 후, 증류수 4.0g을 가하고, 메탄올 100.0g을 가하였다. 석출된 결정을 여과 분별하고, 이것을 감압 건조한 후, 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 분말의 화합물 36 9.5g(0.014

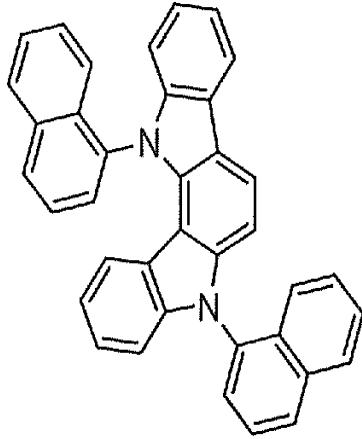
mol, 수율 75.0%)을 얻었다. 용점 274°C, 287°C, APCI-TOFMS, m/z 664 [M+H]⁺, ¹H-NMR 측정 결과(측정 용매: THF-d8)을 도 3에 나타낸다.

- [0122] 상기 합성예에 준하여 화합물 22, 33, 49, 71, 72, 77, 78, 81, 87을 합성하고, 유기 EL 소자의 작성에 제공하였다.
- [0123] 실시예 3
- [0124] 막두께 150nm의 ITO로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판 상에, 각 박막을 진공 증착법으로 진공도 4.0×10^{-4} Pa로 적층시켰다. 먼저, ITO 상에 정공 주입법으로서 구리 프탈로시아닌(CuPc)를 25nm의 두께로 형성하였다. 다음으로, 정공 주입층 상에, 정공 수송층으로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(NPB)를 55nm의 두께로 형성하였다. 다음으로, 정공 수송층 상에, 발광층의 호스트 성분으로서의 화합물 34와 게스트 성분으로서의 비스(2-(2'-벤조[4,5-a]티에닐)피리디나토-N,C3)이리듐(아세틸아세토네이트)[(Btp)₂Iracac]를 상이한 증착 원으로부터, 공증착하고, 47.5nm의 두께로 형성하였다. 이 때, (Btp)₂Iracac의 농도는 8.0wt%였다. 다음으로, 전자 수송층으로서 트리스(8-히드록시퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3)을 30nm의 두께로 형성하였다. 또한, 전자 수송층 상에, 전자 주입층으로서 불화 리튬(LiF)을 1nm의 두께로 형성하였다. 최후에, 전자 주입층 상에, 전극으로서 알루미늄(Al)을 200nm의 두께로 형성하고, 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0125] 얻어진 유기 EL 소자에 외부 전원을 접속하고 직류 전압을 인가한 바, 표 1과 같은 발광 특성을 갖는 것이 확인되었다. 표 1에 있어서, 휘도, 전압 및 발광 효율은 10mA/cm²에서의 값을 나타낸다. 또한, 소자 발광 스펙트럼의 극대 파장은 620nm이고, (Btp)₂Iracac로부터의 발광이 얻어지고 있다는 것을 알 수 있었다.
- [0126] 실시예 4
- [0127] 발광층의 호스트 성분으로서 화합물 33을 사용한 이외에는 실시예 3과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0128] 실시예 5
- [0129] 발광층의 호스트 성분으로서 화합물 36을 사용한 이외에는 실시예 3과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0130] 실시예 6
- [0131] 발광층의 호스트 성분으로서 화합물 71을 사용한 이외에는 실시예 3과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0132] 실시예 7
- [0133] 발광층의 호스트 성분으로서 화합물 72을 사용한 이외에는 실시예 3과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0134] 실시예 8
- [0135] 발광층의 호스트 성분으로서 화합물 22을 사용한 이외에는 실시예 3과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0136] 실시예 9
- [0137] 발광층의 호스트 성분으로서 화합물 49을 사용한 이외에는 실시예 3과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0138] 실시예 10
- [0139] 발광층의 호스트 성분으로서 화합물 87을 사용한 이외에는 실시예 3과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0140] 비교예 1
- [0141] 발광층의 호스트 성분으로서, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토)-4-페닐페놀라토알루미늄(III)(BA1q)을 사용한 이

외에는 실시예 3과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0142] 비교예 2

[0143] 발광층의 호스트 성분으로서 하기 화합물 C를 사용한 이외에는 실시예 3과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.



(C)

[0144]

[0145] 실시예 3~8 및 비교예 1~2에서 얻어진 소자 발광 스펙트럼의 극대 파장은 모두 620nm이고, (Btp)₂Iracac로부터의 발광이 얻어지고 있다는 것을 알 수 있었다. 발광 특성을 표 1에 나타낸다.

표 1

[0146]

	호스트 성분	발광특성 (@10mA/cm ²)		
		휘도(cd/m ²)	전압(V)	시감 발광 효율(1m/V)
실시예 3	화합물 34	1390	6.2	7.0
실시예 4	화합물 33	1370	6.3	6.8
실시예 5	화합물 36	1240	6.4	6.1
실시예 6	화합물 71	1420	6.5	6.9
실시예 7	화합물 72	1410	6.6	6.7
실시예 8	화합물 22	1430	6.7	6.8
실시예 9	화합물 49	1480	6.8	6.8
실시예 10	화합물 87	1260	7.2	5.5
비교예 1	BAlq	1020	8.4	3.8
비교예 2	화합물 C	1070	7.9	4.1

[0147] 실시예 11

[0148] 막두께 150nm의 ITO로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판 상에, 각 박막을 진공 증착법으로 진공도 4.0×10⁻⁴Pa로 적층시켰다. 먼저, ITO 상에 정공 주입층으로서 CuPc를 25nm의 두께로 형성하고, 다음으로, 정공 수송층으로서 화합물 77을 30nm의 두께로 형성하였다. 다음으로, 정공 수송층 상에, 발광층으로서 2,6-디(4-카르바졸릴페닐)피리딘과 Ir(PPy)₃을 상이한 증착원으로부터 공증착하고, 40nm의 두께로 형성하였다. 이 때, Ir(PPy)₃의 농도는 6.0wt%였다. 다음으로, 전자 수송층으로서 Alq₃를 20nm의 두께로 형성하였다. 또한, 전자 수송층 상에, 전자 주입층으로서 불화 리튬(LiF)를 0.5nm의 두께로 형성하였다. 최후에, 전자 주입층 상에, 전극으로서 알루미늄(Al)을 170nm의 두께로 형성하고, 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0149] 얻어진 유기 EL 소자에 외부 전원을 접속하고 직류 전압을 인가한 바, 표 1과 같은 발광 특성을 얻는 것이 확인되었다. 표 1에 있어서, 휘도, 전압 및 발광 효율은 2.5mA/cm²에서의 구동시의 값을 나타낸다. 또한, 휘도 반감 시간은 20mA/cm²의 일정 전류 구동으로 평가하고, 그 결과를 초기 휘도 1000cd/m²의 경우로 환산한 값을 나타낸

다. 소자 발광 스펙트럼의 극대 파장은 517nm이고, Ir(PPy)₃로부터의 발광이 얻어지고 있다는 것을 알 수 있었다.

[0150] 실시예 12

[0151] 정공 수송층 재료로서, 화합물 78을 사용한 이외는 실시예 11과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0152] 실시예 13

[0153] 정공 수송층 재료로서, 화합물 81을 사용한 이외는 실시예 11과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0154] 비교예 3

[0155] 정공 수송층 재료로서, NPB를 사용한 이외는 실시예 11과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0156] 실시예 11~13 및 비교예 3에서 얻어진 소자 발광 스펙트럼의 극대 파장은 모두 517nm이고, Ir(PPy)₃로부터의 발광이 얻어지고 있다는 것을 알 수 있었다. 발광 특성을 표 2에 나타낸다.

표 2

	호스트 성분	발광특성 (@10mA/cm ²)		
		휘도(cd/m ²)	전압(V)	시감 발광 효율(1m/V)
실시예 11	화합물 77	1230	4.3	35.9
실시예 12	화합물 78	1270	4.4	36.3
실시예 13	화합물 81	1340	4.2	40.1
비교예 3	NPB	832	4.3	24.2

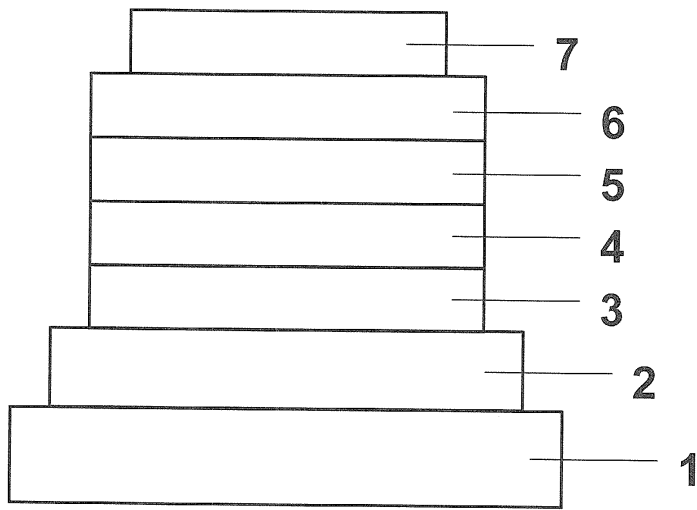
산업상 이용가능성

[0158] 본 발명의 인광 발광 소자용 재료는 양쪽 전하의 주입 수송능이 높고, 이것을 유기 EL 소자에 사용함으로써, 소자의 구동 전압이 감소한다. 또한, 발광층 중에 이 인광 발광 소자용 재료를 포함하는 경우, 전하의 밸런스가 양호해지므로, 재결합 확률이 향상된다. 또한, 상기 인광 발광 소자용 재료는 도펀트의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지를 구금하기에 충분히 높은 최저 여기 삼중항 상태의 에너지를 갖고 있기 때문에, 도펀트로부터 호스트 분자로의 삼중항 여기 에너지의 이동을 효과적으로 억제할 수 있다. 이상의 점에서, 높은 발광 효율을 달성하였다. 게다가, 상기 인광 발광 소자용 재료는 양호한 아몰퍼스 특성과 높은 열안정성을 나타내고, 또한 전기 화학적으로 안정되기 때문에, 구동 수명이 길고 내구성이 높은 유기 EL 소자를 실현하였다.

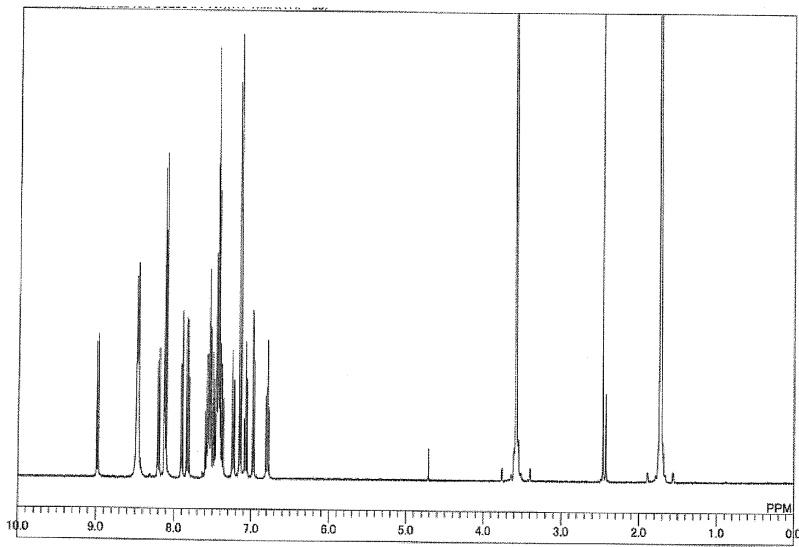
[0159] 본 발명에 따른 유기 EL 소자는 발광 특성, 구동 수명 및 내구성에 있어서, 실용상 만족할 수 있는 레벨에 있으며, 플랫폼 패널 디스플레이(휴대 전화 표시 소자, 차량탑재 표시 소자, OA 컴퓨터 표시 소자나 텔레비전 등), 면 발광체로서의 특성을 살린 광원(조명, 복사기의 광원, 액정 디스플레이나 계기류의 백라이트 광원), 표시판이나 표시등 등의 응용에 있어서, 그 기술적 가치는 큰 것이다.

도면

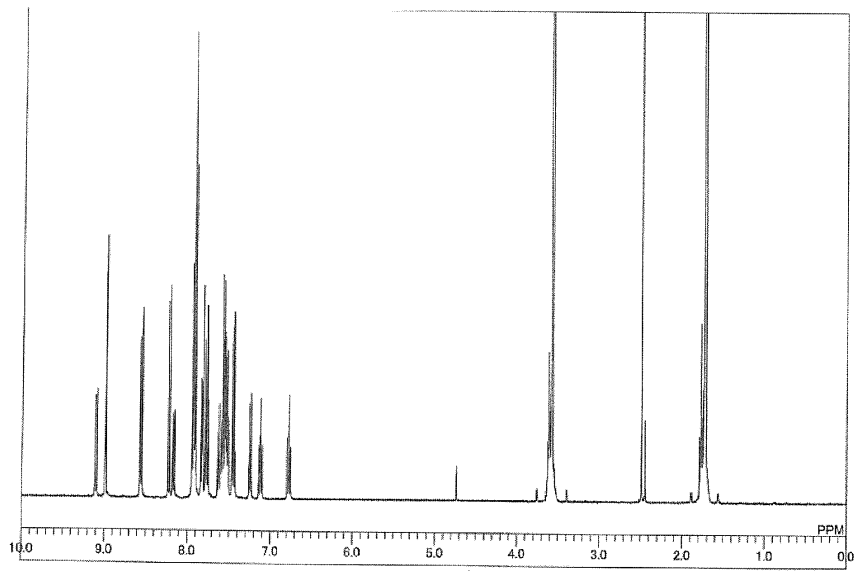
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	标题：磷光发光器件材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101129834B1	公开(公告)日	2012-03-26
申请号	KR1020117025659	申请日	2010-03-25
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	Sinnit铁路寿美健化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	Sinnit铁路寿美健化学株式会社		
[标]发明人	KOMORI MASAKI 코모리마사키 KAI TAKAHIRO 카이타카히로 YAMAMOTO TOSHIHIRO 야마모토토시히로		
发明人	코모리마사키 카이타카히로 야마모토토시히로		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D487/04		
CPC分类号	C09K11/06 C07D403/14 C07D487/04 H01L51/0072 H05B33/14 H01L51/0058 H01L51/5016 H01L51/5056 C09K2211/1011 C09K2211/1033 C09K2211/1044 C09K2211/1029 C09K2211/1037 C09K2211/1059 Y10S428/917		
代理人(译)	Yundongyeol		
优先权	2009085638 2009-03-31 JP		
其他公开文献	KR1020120005005A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提高了器件的发光效率，并且确保了驱动稳定性，并且提供了具有简单结构的有机电致发光器件。它是具有发光层的有机电致发光器件，以及阳极和阴极之间的空穴传输层，其中本发明的***层压在基板上，并且磷光发光掺杂剂和吡啶并咪唑化合物包含在其中。在空穴传输层中包含作为主体材料或/或吡啶并咪唑化合物的发光层。此处，吡啶并咪唑化合物如下式(1)所示。在该式中，a 1是芳族烃基或芳族杂环基。然而，至少1具有轴环结构。R 1为氢，烷基，烷氧基或酰基。

