



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월23일

(11) 등록번호 10-1571114

(24) 등록일자 2015년11월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7026682
- (22) 출원일자(국제) 2009년04월30일
심사청구일자 2014년01월09일
- (85) 번역문제출일자 2010년11월29일
- (65) 공개번호 10-2011-0007233
- (43) 공개일자 2011년01월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/058451
- (87) 국제공개번호 WO 2009/136586
국제공개일자 2009년11월12일
- (30) 우선권주장
JP-P-2008-122060 2008년05월08일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
W02007063796 A1*
Applied Physics Letters, 92, 083308*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시카이가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1교
- (72) 발명자
카이 타카히로
일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자
나카바루 사키노하마 46반치노 80 신닛테즈가가쿠
가부시카이가이샤 내
코모리 마사키
일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자
나카바루 사키노하마 46반치노 80 신닛테즈가가쿠
가부시카이가이샤 내
야마모토 토시히로
일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자
나카바루 사키노하마 46반치노 80 신닛테즈가가쿠
가부시카이가이샤 내
- (74) 대리인
윤동열

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 지무근

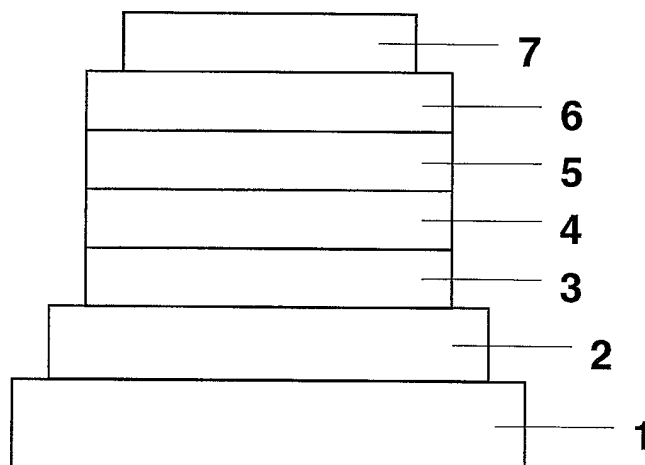
(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 소자용 화합물 및 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

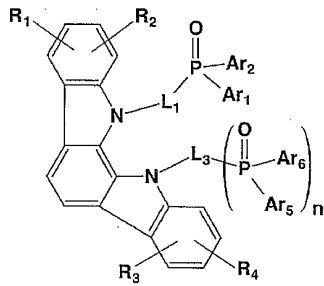
소자의 발광 효율을 개선하고, 구동 안정성을 충분히 확보하면서, 간략한 구성을 가지는 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자) 및 그것에 사용되는 유기 EL 소자용 화합물에 관한 것이다.

이 유기 EL 소자는, 기관상에 적층된 양극과 음극 사이에, 발광층을 가지고, 상기 발광층이, 인광 발광성 도펀트(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



와 인돌로카르바졸 유도체를 호스트 재료로서 함유하는 유기 전계 발광 소자이다. 인돌로카르바졸화합물로서는 하기 식(3)으로 표시되는 바와 같은 화합물이 예시된다. 또한 Ar은 방향족기를 나타내고, L은 직접 결합 또는 방향족기를 나타낸다.



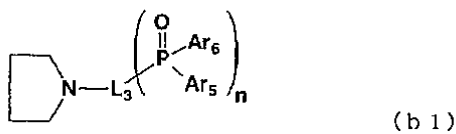
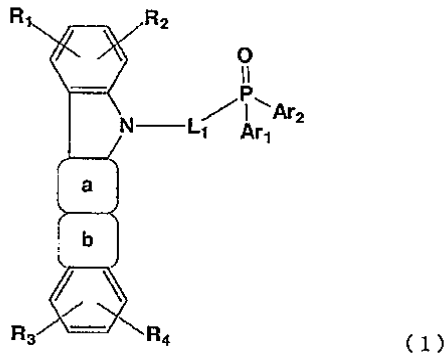
(3)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식(1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 화합물:



상기 일반식(1)에 있어서, 환 a는 2개의 인접환과 축합하는 상기 일반식(a1)로 표시되는 방향환 또는 복소환을 나타내고,

환 b는 2개의 인접환과 축합하는 상기 일반식(b1)로 표시되는 복소환을 나타내며,

X는 독립적으로 CR 또는 N을 나타내고,

Ar₁, Ar₂, Ar₅ 및 Ar₆은 독립적으로 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타내며,

R 및 R₁-R₅는 독립적으로 수소, 알킬기, 아릴킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 시아노기, 디알킬아미노기, 디아릴아미노기, 디아릴킬아미노기, 아미노기, 니트로기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕실기, 알킬술폰닐기, 할로알킬기, 수산기, 아미드기, 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 혹은 미치환의 방향족 복소환기를 나타내고, R 및 R₁-R₅의 치환기 중 2개가 인접할 경우 서로 결합하여 환을 형성할 수 있으며,

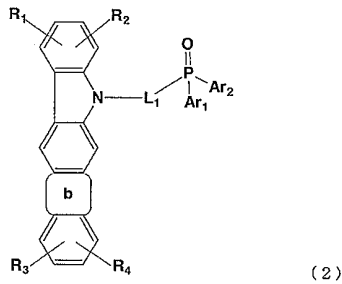
L₁ 및 L₃은 독립적으로 직접 결합, 또는 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기, 혹은 치환 혹은 미치환의 방향족 복소환기를 나타내고,

n은 독립적으로 0 또는 1의 정수를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서,

하기 일반식(2)로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 화합물:

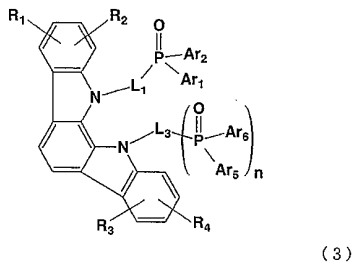


상기 일반식(2)에 있어서, 환 b, Ar₁, Ar₂, R₁~R₄, 및 L₁은 상기 일반식(1)의 환 b, Ar₁, Ar₂, R₁~R₄, 및 L₁과 같은 의미를 가진다.

청구항 3

제1항에 있어서,

하기 일반식(3)으로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 화합물:



상기 일반식(3)에 있어서, Ar₁, Ar₂, Ar₅, Ar₆, R₁~R₄, L₁, L₃, 및 n은 상기 일반식(1)의 Ar₁, Ar₂, Ar₅, Ar₆, R₁~R₄, L₁, L₃, 및 n과 같은 의미를 가진다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 일반식(1)에 있어서, Ar₁, Ar₂, Ar₅ 및 Ar₆이 독립적으로 치환 혹은 미치환의 페닐기, 또는 치환 혹은 미치환의 탄소수 2~5의 방향족 복소환기인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 일반식(1)에 있어서, R₁~R₅가 독립적으로 수소, 치환 혹은 미치환의 탄소수 5~18의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 혹은 미치환의 탄소수 3~17의 방향족 복소환기인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 화합물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기층을 가지는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

유기 전계 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기층이 발광층, 정공 수송층, 정공 주입층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 정공 저지 소자층으로부터 선택되는 적어도 하나의 층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제6항에 있어서,

유기 전계 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기층이 발광층이고, 상기 발광층이 인광 발광성 도펀트와 상기 유기 전계 발광 소자용 화합물을 호스트 재료로서 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 신규의 유기 전계 발광 소자용 화합물 및 이것을 사용한 유기 전계 발광 소자(이하, 유기 EL 소자라 칭함)에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로, 유기 전계 발광 소자는, 그 가장 간단한 구조로서는 발광층 및 상기 층을 끼운 한쌍의 대향전극으로 구성되어 있다. 즉, 유기 EL 소자에서는, 양 전극간에 전계가 인가되면, 음극으로부터 전자가 주입되고, 양극으로부터 정공이 주입되어, 이들이 발광층에 있어서 재결합하여 광을 방출하는 현상을 이용한다.

[0003] 최근, 유기 박막을 사용한 유기 EL 소자의 개발이 행해지게 되었다. 특히, 발광 효율을 높이기 위해, 전극으로부터 캐리어 주입의 효율 향상을 목적으로 하여 전극의 종류의 최적화를 행하고, 방향족 디아민으로 이루어지는 정공 수송층과 8-히드록시퀴놀린알루미늄 착체(이하, Alq3이라 칭함)로 이루어지는 발광층을 전극간에 박막으로서 마련한 소자의 개발에 의해, 종래의 안트라센 등의 단결정을 사용한 소자와 비교하여 대폭의 발광 효율의 개선이 이루어졌기 때문에, 자발광·고속 응답성과 같은 특징을 가지는 고성능 플랫 패널에의 실용화를 목적으로 진척되어 왔다.

[0004] 또한 소자의 발광 효율을 높이는 시도로서, 형광이 아니라 인광을 사용하는 것도 검토되고 있다. 상기의 방향족 디아민으로 이루어지는 정공 수송층과 Alq3으로 이루어지는 발광층을 마련한 소자를 비롯한 많은 소자가 형광 발광을 이용한 것이었는데, 삼중항 여기상태로부터의 인광 발광을 이용함으로써, 종래의 형광(일중항)을 사용한 소자와 비교하여, 3-4배 정도의 효율 향상이 기대된다. 이 목적을 위해 쿠마린 유도체나 벤조페논 유도체를 발광층으로 하는 것이 검토되어 왔지만, 매우 낮은 휘도밖에 얻어지지 않았다. 또한 삼중항 상태를 이용하는 시도로서, 유로퓸 착체를 사용하는 것이 검토되어 왔지만, 이것도 고효율의 발광에는 이르지 못했다. 최근에는, 특허문헌 1에 드는 바와 같이 발광의 고효율화나 장수명화를 목적으로 이리듐 착체 등의 유기 금속 착체를 중심으로 연구가 다수 행해지고 있다.

[0005] 인광 발광을 이용하여 높은 발광 효율을 얻기 위해서는, 도펀트 재료와 동시에 사용하는 호스트 재료가 중요해진다. 호스트 재료로서 제안되어 있는 대표적인 것으로서, 특허문헌 2에서 소개되어 있는 카르바졸화합물의 4,4'-비스(9-카르바졸릴)비페닐(이하, CBP라 칭함)을 들 수 있다. 녹색 인광 발광 재료의 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 착체(이하, Ir(ppy)3이라 칭함)의 호스트 재료에 CBP를 사용하면, CBP는 정공 수송능에 대하여 전자 수송능이 떨어지기 때문에, 발광층 중의 전하의 밸런스가 무너지고, 과잉의 정공은 음극측에 유출되어, 발광층 중의 재결합 확률의 저하에 의한 발광 효율 저하를 초래한다. 또한 이 경우, 발광층의 재결합 영역은 음극측의 계면 근방의 좁은 영역에 한정되기 때문에, Alq3과 같은 Ir(ppy)3에 대하여 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 레벨이 낮은 전자 수송 재료를 사용한 경우, 도펀트로부터 전자 수송 재료에의 삼중항 여기 에너지의 이동에 의한 발광 효율 저하도 일어날 수 있다.

[0006] 한편, 특허문헌 3에서 개시되어 있는 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸(이하, TAZ라 칭함)도 인광 유기 EL 소자의 호스트 재료로서 제안되어 있는데, TAZ는 전자 수송능에 대하여 정공 수송능이 떨어지기 때문에 발광 영역이 정공 수송층측이 된다. 이 경우, 사용하는 정공 수송 재료가 Ir(ppy)3으로부터의 발광 효율에 영향을 준다. 예를 들면, 정공 수송층으로서 고성능, 고신뢰성, 장수명 면에서 가장 많이 사용되고 있는 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)비페닐(이하, NPB라 칭함)을 사용한 경우, 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 레벨의 관계로 인해, Ir(ppy)3으로부터 NPB에 삼중항 여기 에너지가 이동하여 발광 효율이 저하한다는 문제가 있다.

[0007] 또한 CBP나 TAZ 등의 화합물은 용이하게 결정화·응집하여 박막 형상이 열화하는 데다가, Tg는 높은 결정성 때

문에 관측마저 곤란하다. 이러한 발광층 내의 박막 형상이 안정적이지 않은 것은 소자의 구동 수명을 짧게 하며, 내열성도 저하시킨다는 악영향을 초래한다.

[0008] 상술한 예로부터, 유기 EL 소자로 높은 발광 효율을 얻기 위해서는, 높은 정공 수송능과 높은 전자 수송능을 동시에 겸비하면서, 양(兩) 전하(정공·전자) 수송능의 밸런스가 좋은 호스트 재료가 요구되는 것을 알 수 있다. 또한 전기 화학적으로 안정적이며, 높은 내열성과 함께 뛰어난 아모퍼스(amorphous) 안정성을 구비하는 화합물이 요망된다.

[0009] 또한 특허문헌 4, 5 및 6 등에서는, 어떤 종류의 인돌로카르바졸화합물을 유기 EL 소자에 사용하는 것이 개시되고, 특허문헌 7, 8에서는, 어떤 종류의 인옥사이드화합물을 유기 EL 소자에 사용하는 것이 개시되어 있는데, 보다 뛰어난 성능을 가지는 유기 EL 소자용 화합물이 요망되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본국 공표특허공보 2003-515897호
- (특허문헌 0002) 일본국 공개특허공보 2001-313178호
- (특허문헌 0003) 일본국 공개특허공보 2002-352957호
- (특허문헌 0004) 일본국 공개특허공보 평11-162650호
- (특허문헌 0005) 일본국 공개특허공보 평11-176578호
- (특허문헌 0006) W02007/063796호 공보
- (특허문헌 0007) 일본국 공개특허공보 2007-129206호
- (특허문헌 0008) W02007/137725호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 유기 EL 소자를 플랫 패널·디스플레이 등의 표시 소자에 응용하기 위해서는, 소자의 발광 효율을 개선하는 동시에 구동시의 안정성을 충분히 확보할 필요가 있다. 본 발명은, 상기 현상항에 비추어, 고효율이면서 높은 구동 안정성을 가진 실용상 유용한 유기 EL 소자 및 그에 적합한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

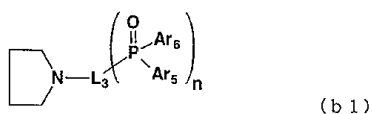
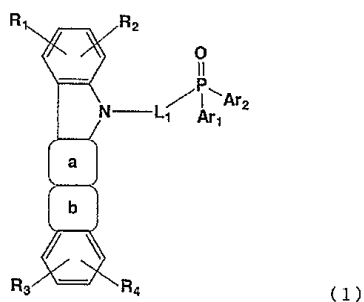
과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 특정 구조의 화합물을 유기 EL 소자에 사용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 찾아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0013] 즉, 본 발명은, 특정 인돌로카르바졸 골격의 화합물을 사용한 유기 EL 소자에 관한 것이다.

[0014]

본 발명의 유기 전계 발광 소자용 화합물은 하기 일반식(1)로 표시된다.



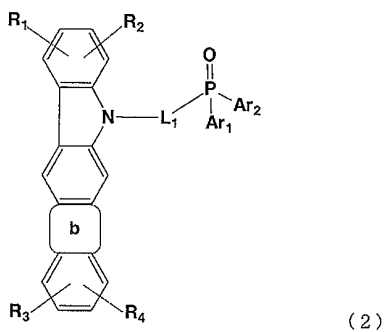
[0015]

[0016]

여기서, 환 a는 2개의 인접환과 축합하는 식(a1) 또는 (a2)로 표시되는 방향환 또는 복소환을 나타내고, 환 a'는 3개의 인접환과 축합하는 식(a1)로 표시되는 방향환 또는 복소환을 나타낸다. 환 b는 2개의 인접환과 축합하는 식(b1)로 표시되는 복소환을 나타낸다. X는 독립적으로 CR 또는 N을 나타낸다. Ar₁~Ar₆은 독립적으로 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타낸다. R 및 R₁~R₇은 독립적으로 수소, 알킬기, 아릴킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시아노기, 디알킬아미노기, 디아릴아미노기, 디아릴알킬아미노기, 아미노기, 니트로기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕실기, 알킬술폰닐기, 할로알킬기, 수산기, 아미드기, 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타내고, 그 중 2개가 인접할 경우, 서로 결합하여 축환을 형성해도 된다. L₁~L₃은 독립적으로 직접 결합 또는 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기로 구성되는 연결기를 나타낸다. n은 0 또는 1의 정수를 나타낸다.

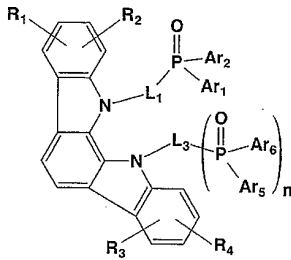
[0017]

일반식(1)로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 화합물에는, 하기 일반식(2)로 표시되는 화합물이 있고, 일반식(2)로 표시되는 화합물에는 하기 일반식(3)으로 표시되는 화합물이 있다.



[0018]

[0019] 여기서, 환 b, Ar₁, Ar₂, Ar₅, Ar₆, R₁~R₄, L₁, L₃은 일반식(1)의 환 b, Ar₁, Ar₂, Ar₅, Ar₆, R₁~R₄, L₁, L₃과 같은 의미를 가진다.



(3)

[0020] 여기서, Ar₁, Ar₂, Ar₅, Ar₆, R₁~R₄, L₁, L₃, n은 일반식(1)의 Ar₁, Ar₂, Ar₅, Ar₆, R₁~R₄, L₁, L₃, n과 같은 의미를 가진다.

[0022] 또한 본 발명은, 상기의 유기 전계 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기층을 가지는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 유리하게는 상기 유기층이 발광층, 정공 수송층, 정공 주입층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 정공 저지 소자층으로부터 선택되는 적어도 하나의 층이다. 더욱 유리하게는, 상기 발광층이 인광 발광성 도펀트와 상기 일반식(1), (2) 또는 (3)으로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 화합물을 호스트 재료로서 함유하는 유기 전계 발광 소자이다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 의하면, 소자의 발광 효율을 개선하고, 구동 안정성을 충분히 확보하면서, 간단한 구성을 가지는 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자) 및 그것에 사용되는 유기 EL 소자용 화합물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 유기 EL 소자의 일례의 단면도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물은 상기 일반식(1)로 표시된다. 일반식(1)로 표시되는 화합물의 바람직한 화합물로서, 상기 일반식(2)로 표시되는 화합물이 있다. 또한 일반식(2)로 표시되는 화합물의 바람직한 화합물로서 상기 일반식(3)으로 표시되는 화합물이 있다. 그리고, 일반식(1)로 표시되는 화합물은, 전형적으로는 카르바졸 환과, 인돌환이 축합된 인돌로카르바졸 골격을 가진다. 카르바졸환의 N은 직접 혹은 연결기를 통해, P=O과 결합하고, 또한 P=O은 2개의 Ar과 결합한 구조를 가진다.

[0026] 일반식(1)에 있어서, 환 a는, 2개의 인접환과 축합하는 식(a1) 또는 (a2)로 표시되는 방향환 또는 복소환을 나타낸다. 환 a가 식(a2)로 표시되는 복소환인 경우, 환 a'가 인접환과 축합한다. 환 a'는 식(a1)로 표시되는 방향환 또는 복소환을 나타낸다. 식(a1)에 있어서 X는 CR 또는 N을 나타낸다. 여기서 R은 R₁~R₇과 동일한 기를 나타내는데, 바람직하게는 수소이다.

[0027] 환 b는 2개의 인접환과 축합하는 식(b1)으로 표시되는 복소환을 나타낸다. 일반식(2) 및 일반식(3)은 일반식(1)에서의 환 a 및 환 b의 한쪽 또는 양쪽이 특정된 구조를 가진다. 그리고, 일반식(1)에서 사용되는 기호와 동일한 기호는 같은 의미를 가진다. 따라서, 일반식(1)의 설명으로부터 일반식(2) 및 일반식(3)도 이해된다.

[0028] 일반식(1), 식(a1) 및 (a2)에 있어서, Ar₁~Ar₆은 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기 또는 치환 혹은 미치환의 방향족 복소환기를 나타낸다.

[0029] 미치환의 방향족 탄화수소기의 바람직한 구체예로서는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 인덴 등으로부터 수소원자를 1개 제거하여 생기는 1가의 기를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 페닐기, 나프틸기를 들 수 있다.

[0030] 미치환의 방향족 복소환기의 바람직한 구체예로서는 티오펜, 티아졸, 푸란, 옥사졸, 피란, 피롤, 이미다졸, 피라졸, 이소티아졸, 이소옥사졸, 프라잔(frazan), 트리아졸, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진, 벤

조티오펜, 벤조티아졸, 티안트렌, 이소벤조푸란, 벤조옥사졸, 크로멘, 크산텐, 페녹사티인(phenoxathiin), 인돌리진, 이소인돌, 인돌, 벤조이미다졸, 인다졸, 벤조트리아졸, 푸린(purine), 퀴놀리진, 이소퀴놀린, 퀴놀린, 프탈라진, 나프티리딘, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 신놀린(cinnoline), 프테리진(pterizine), 카르바졸, 카르볼린(carboline), 페난트리딘, 아크리딘, 페리미딘, 페난트롤린, 페나진, 페노티아진, 페녹사진, 디벤조디옥신 등으로부터 수소원자를 1개 제거하여 생기는 1가의 기를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진으로부터 수소원자를 1개 제거하여 생기는 1가의 기를 들 수 있다.

[0031] $L_1 \sim L_3$ 은 독립적으로 직접 결합 또는 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기 또는 치환 혹은 미치환의 방향족 복소환기로 구성되는 2가의 연결기, 또는 1가의 기를 나타낸다. 또한 n 이 0인 경우는 L_2 또는 L_3 은 1가의 기가 되지만, 그 이외의 경우의 L_2 , L_3 , 및 L_1 은 2가의 연결기가 된다.

[0032] 미치환의 방향족 탄화수소기의 바람직한 구체예로서는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 인덴, 비페닐, 터페닐, 퀴터페닐로부터 수소원자를 1개 또는 2개 제거하여 생기는 1가 또는 2가기 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 벤젠, 비페닐, 터페닐로부터 수소원자를 1개 또는 2개 제거하여 생기는 1가 또는 2가기 등을 들 수 있다.

[0033] 미치환의 방향족 복소환기의 바람직한 구체예로서는 티오펜, 티아졸, 푸란, 옥사졸, 피란, 피롤, 이미다졸, 피라졸, 이소티아졸, 이소옥사졸, 프라잔, 트리아졸, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진, 벤조티오펜, 벤조티아졸, 티안트렌, 이소벤조푸란, 벤조옥사졸, 크로멘, 크산텐, 페녹사티인, 인돌리진, 이소인돌, 인돌, 벤조이미다졸, 인다졸, 벤조트리아졸, 푸린, 퀴놀리진, 이소퀴놀린, 퀴놀린, 프탈라진, 나프티리딘, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 신놀린, 프테리진, 카르바졸, 카르볼린, 페난트리딘, 아크리딘, 페리미딘, 페난트롤린, 페나진, 페노티아진, 페녹사진, 디벤조디옥신으로부터 수소원자를 1개 또는 2개 제거하여 생기는 1가 또는 2가기 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진으로부터 수소원자를 1개 또는 2개 제거하여 생기는 1가 또는 2가기 등을 들 수 있다.

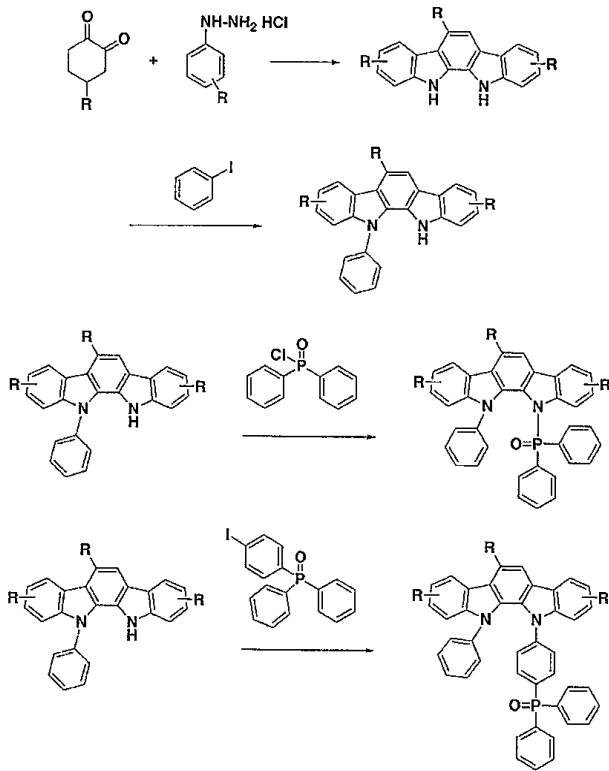
[0034] $R_1 \sim R_7$ 은 독립적으로 수소, 알킬기, 아랄킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시아노기, 디알킬아미노기, 디아릴아미노기, 디아랄킬아미노기, 아미노기, 니트로기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕실기, 알킬술폰닐기, 할로알킬기, 수산기, 아미드기, 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타낸다. 그 중 2개가 인접할 경우, 서로 결합하여 축환을 형성해도 된다.

[0035] $R_1 \sim R_7$ 이 알킬기인 경우, 그 탄소수는 1~6인 것이 바람직하고, 알케닐기, 알키닐기인 경우, 그 탄소수는 2~6인 것이 바람직하며, 아랄킬기인 경우, 그 탄소수는 7~13인 것이 바람직하고, 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기인 경우, 그 탄소수는 3~15인 것이 바람직하다. 또한 디알킬아미노기인 경우, 그 탄소수는 2~10인 것이 바람직하고, 디아릴아미노기, 디아랄킬아미노기 알킬인 경우, 그 탄소수는 6~20인 것이 바람직하며, 아실기, 알콕시카르보닐기인 경우, 그 탄소수는 2~10인 것이 바람직하고, 알콕실기, 알킬술폰닐기, 할로알킬기인 경우, 그 탄소수는 1~6인 것이 바람직하다.

[0036] 상기 $Ar_1 \sim Ar_6$, $L_1 \sim L_3$ 및 $R_1 \sim R_7$ 에 있어서, 이들이 치환기를 가지는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기인 경우, 바람직한 치환기로서는 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴옥시기, 알킬티오기, 치환 아미노기, 아세틸기, 페닐기, 비페닐릴기, 터페닐릴기, 나프틸기, 피리딜기, 피리미딜기, 트리아질기, 이미다졸릴기, 티에닐기, 카르바졸릴기 등을 들 수 있다.

[0037] 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물 중에서도, 바람직한 화합물로서 상기 일반식(2) 및 (3)으로 표시되는 화합물이 있다. 일반식(1)로 표시되는 화합물은, 상기 일반식(2) 및 (3)으로 표시되는 화합물을 포함하는 개념이므로, 이들을 일반식(1)로 표시되는 화합물로 대표하여 설명하는 경우가 있다.

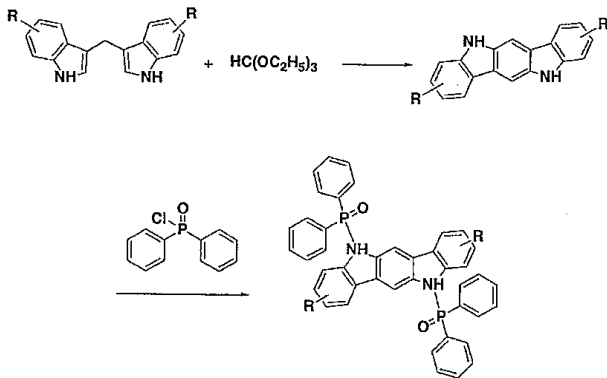
[0038] 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물은 공지의 방법으로 용이하게 제조할 수 있다. 예를 들면, 일반식(1)로 표시되는 화합물은 Synlett, 2005, No.1, p42-48에 표시되는 합성예를 참고로 하여 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.



[0039]

[0040]

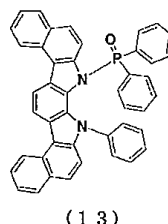
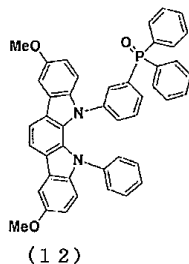
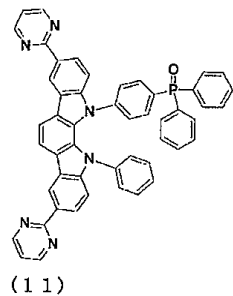
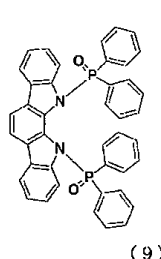
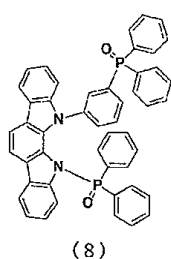
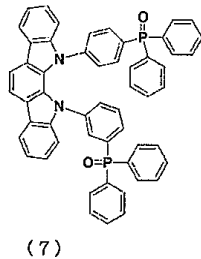
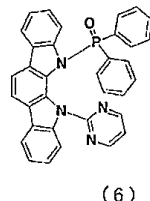
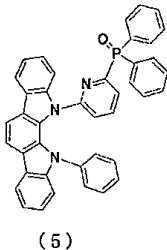
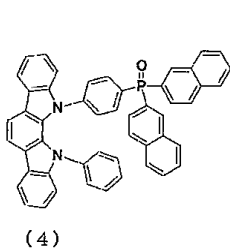
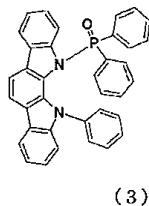
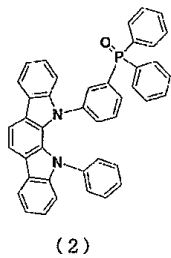
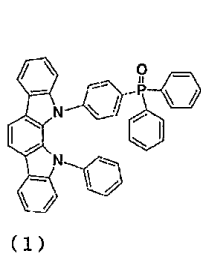
또한 Archiv der Pharmazie(Weinheim, Germany), 1987, 320(3), p280-2에 표시되는 합성예를 참고로 하여 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.



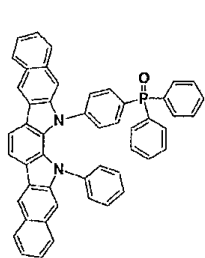
[0041]

[0042]

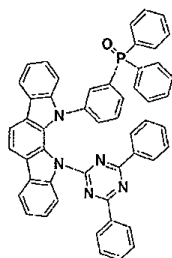
일반식(1) 또는 (2), (3)으로 표시되는 화합물의 바람직한 구체예를 이하에 나타내는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.



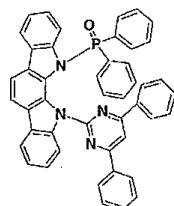
[0043]



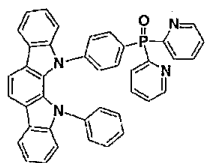
(14)



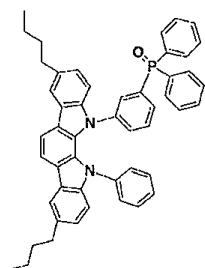
(15)



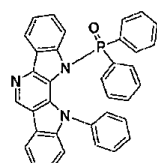
(16)



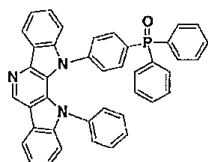
(17)



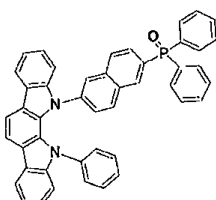
(18)



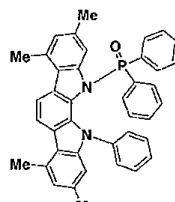
(19)



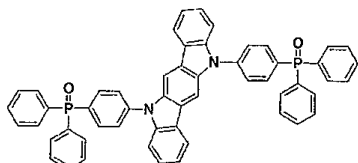
(20)



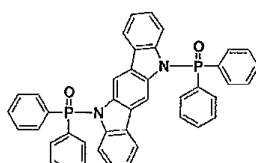
(21)



(22)

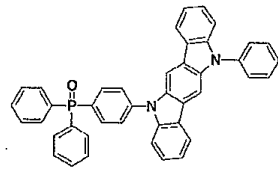


(23)

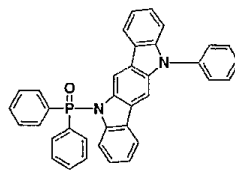


(24)

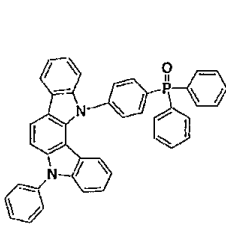
[0044]



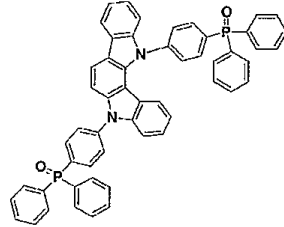
(25)



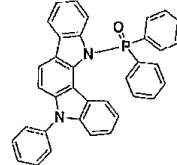
(26)



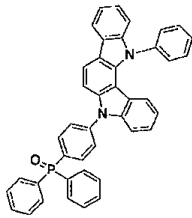
(27)



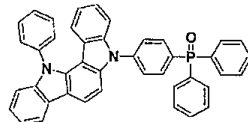
(28)



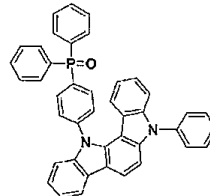
(29)



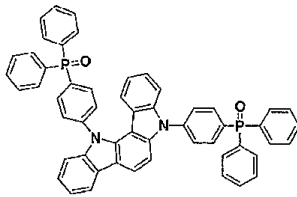
(30)



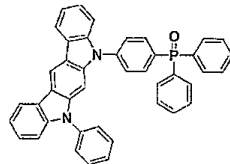
(31)



(32)

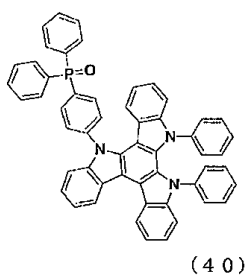
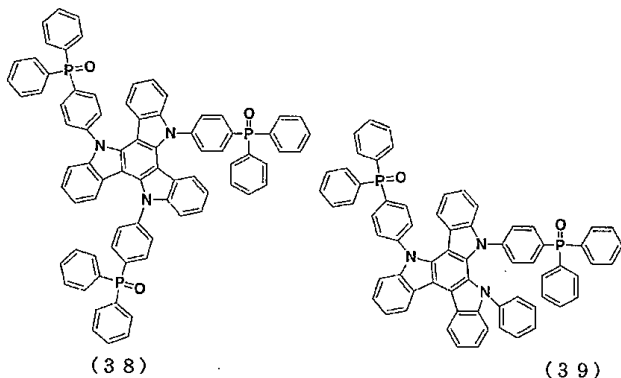
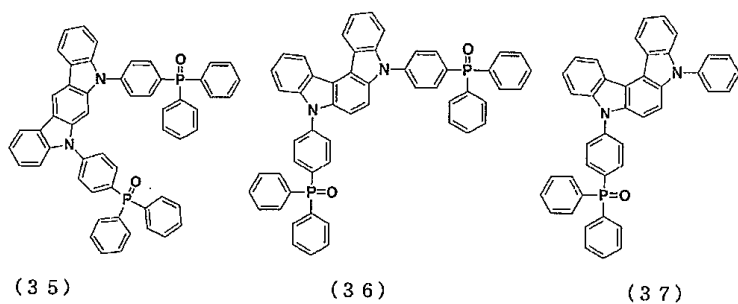


(33)



(34)

[0045]



[0046]

[0047]

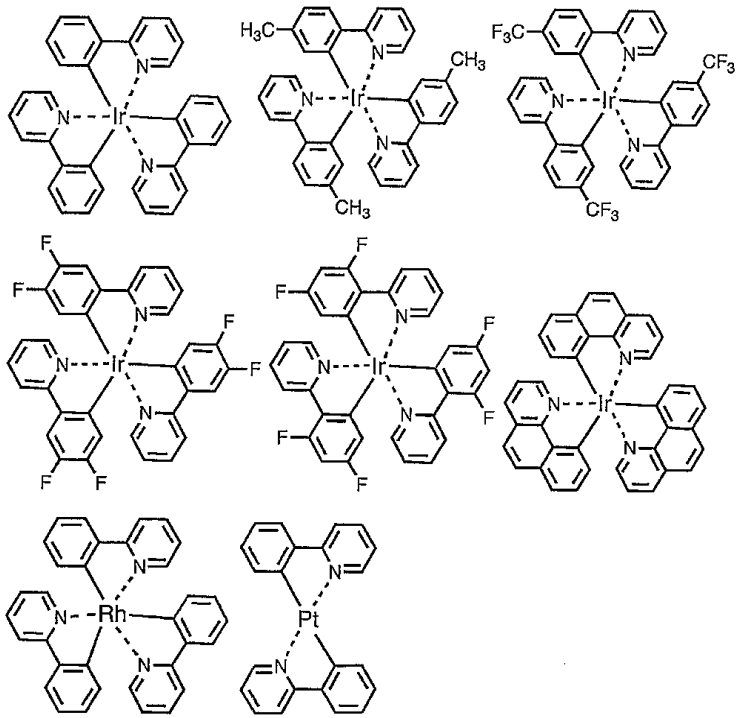
본 발명의 유기 전계 발광 소자용 화합물은, 유기 EL 소자의 유기층에 함유시킴으로써 뛰어난 유기 전계 발광 소자를 부여한다. 유리하게는 발광층, 정공 수송층, 전자 수송층 및 정공 저지 소자층으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기층에 함유시키는 것이 좋다. 더욱 바람직하게는 인광 발광 도펀트를 함유하는 발광층의 호스트 재료로서 함유시키는 것이 좋다.

[0048]

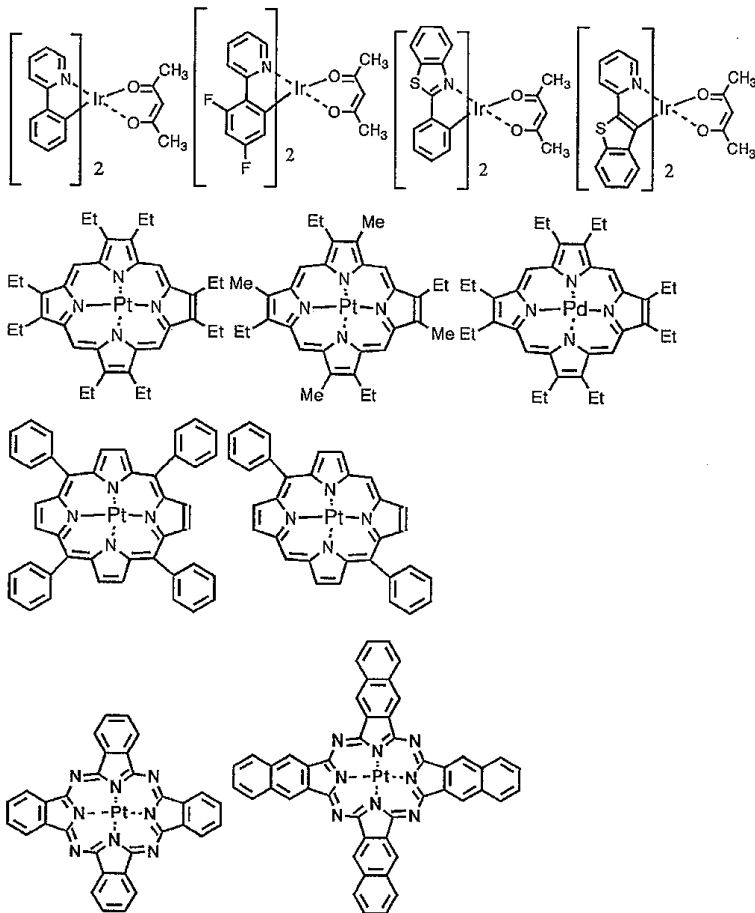
발광층에서의 인광 발광 도펀트 재료로서는 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 유기 금속 착체를 함유하는 것이 좋다. 이러한 유기 금속 착체는 상기 특허문헌 등으로 공지이며, 이들이 선택되어 사용 가능하다.

[0049]

바람직한 인광 발광 도펀트로서는, Ir 등의 귀금속 원소를 중심 금속으로서 가지는 Ir(ppy)₃ 등의 착체류, Ir(bt)₂·acac₃ 등의 착체류, PtOEt₃ 등의 착체류를 들 수 있다. 이들 착체류의 구체예를 이하에 나타내는데, 하기의 화합물에 한정되지 않는다.



[0050]



[0051]

[0052]

상기 인광 발광 도펀트가 발광층 중에 함유되는 양은 1~20중량%, 바람직하게는 5~10중량%의 범위에 있는 것이

좋다. 이 경우, 호스트 재료로서는, 본 발명의 화합물을 사용하고, 발광층 중에 함유되는 양을 50중량%이상, 바람직하게는 80~95중량%의 범위로 하는 것이 좋다.

[0053] 다음으로, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조에 대하여, 도면을 참조하면서 설명하는데, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조는 하등 도시한 것에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 도 1은 본 발명에 사용되는 일반적인 유기 EL 소자의 구조예를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

[0055] 본 발명의 유기 EL 소자에서는 기관, 양극, 발광층 및 음극을 필수층으로서 가지는데, 필수층 이외의 층에 정공 주입 수송층, 전자 주입 수송층을 가지는 것이 좋고, 또한 발광층과 전자 주입 수송층 사이에 정공 지지층을 가지는 것이 좋다. 또한 정공 주입 수송층은 정공 주입층과 정공 수송층의 어느 하나 또는 양자를 의미하고, 전자 주입 수송층은 전자 주입층과 전자 수송층의 어느 하나 또는 양자를 의미한다.

[0056] 기관(1)은, 유기 EL 소자의 지지체가 되는 것이며, 석영이나 유리판, 금속판이나 금속박, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용된다. 특히 유리판이 바람직하다.

[0057] 양극(2)은 정공 주입층(3)에 정공 주입의 역할을 하는 것이다. 양극(2)은 통상 알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금 등의 금속, 인듐 및/또는 주석의 산화물(ITO) 등의 금속 산화물, 요오드화구리 등의 할로겐화 금속, 카본블랙, 혹은 폴리(3-메틸티오펜), 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 고분자 등에 의해 구성된다.

[0058] 발광층(5)은, 전계를 부여받은 전극간에 있어서, 양극(2)으로부터 주입되어, 정공 수송층(4)을 이동하는 정공과, 음극(7)으로부터 주입되어, 전자 수송층(6)을 이동하는 전자의 재결합에 의해 여기되어 발광을 나타내는 발광 물질에 의해 형성된다. 발광층(5)은 발광 물질인 도펀트 재료와 상기 유기 EL 소자용 화합물로 이루어지는 호스트 재료를 포함하는 것이 좋다.

[0059] 음극(7)은 전자 수송층(6)을 통해 발광층(5)에 전자를 주입하는 역할을 한다. 음극(7)으로서 사용되는 재료는, 효율적으로 전자 주입을 행하기 위해, 일 함수가 낮은 금속이 바람직하고, 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 세슘, 알루미늄, 은 등의 적당한 금속 또는 그들의 합금이 사용된다. 구체예로서는 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금, 알루미늄-리튬 합금 등을 들 수 있다.

[0060] 정공 주입층(3), 정공 수송층(4), 전자 수송층(6)에 관해서는, 임의의 유기층이 되는데, 정공 주입층(3)은, 양극(2)으로부터, 정공 수송층(4)으로 정공을 주입하는 효율을 높일 목적으로 사용되는 것이며, 정공 수송층(4) 및 전자 수송층(6)은 각각 정공, 전자를 발광층(5)으로 이동시키는 역할을 하는 것이다. 또한 전자 주입층을 음극(7)과 전자 수송층(6) 사이에 마련할 수도 있다. 이들 층에 사용되는 재료는 공지이다.

[0061] 정공 주입 재료로서는 구리프탈로시아닌(CuPC) 등의 프탈로시아닌화합물, 폴리아닐린, 폴리티오펜 등의 유기 화합물이나, 바나듐 산화물, 루테튬 산화물, 몰리브덴 산화물 등의 금속 산화물을 들 수 있다.

[0062] 정공 수송 재료로서는 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, NPB 등의 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 아릴린계 공중합체, 또한 도전성 고분자 올리고머, 특히 티오펜 올리고머 등을 들 수 있다.

[0063] 전자 수송 재료로서는 Alq3 등의 금속 착체, 10-히드록시벤조[h]퀴놀린의 금속 착체, 옥사디아졸 유도체, 디스티릴비페닐 유도체, 실롤(silole) 유도체, 3- 또는 5-히드록시플라본 금속 착체, 벤즈옥사졸 금속 착체, 벤조티아졸 금속 착체, 트리스벤즈이미다졸릴벤젠퀴놀린화합물, 페난트롤린 유도체, 2-t-부틸-9,10-N,N'-디시아노안트라퀴논디아민, n형 수소화 비결정질 탄화실리콘, n형 황화아연, n형 셀렌화아연 등을 들 수 있다.

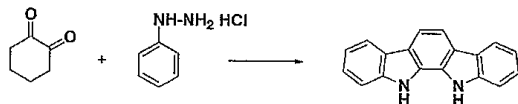
[0064] 또한 도 1과는 반대의 구조, 즉, 기관(1)상에 음극(7), 전자 수송층(6), 발광층(5), 정공 수송층(4), 양극(2)의 순서로 적층하는 것도 가능하고, 이미 기술한 바와 같이 적어도 한쪽이 투명성이 높은 2장의 기관 사이에 본 발명의 유기 EL 소자를 마련하는 것도 가능하다. 이 경우도 필요에 따라 층을 추가하거나, 생략하는 것이 가능하다.

[0065] 본 발명의 유기 EL 소자는 단일의 소자, 어레이상으로 배치된 구조로 이루어지는 소자, 양극과 음극이 X-Y 매트릭스상으로 배치된 구조의 어느 것에 있어서도 적용할 수 있다. 본 발명의 유기 EL 소자에 의하면, 발광층에 특정의 골격을 가지는 화합물과, 인광 발광 도펀트를 함유시킴으로써, 종래의 일중향 상태에서부터의 발광을 사용한 소자보다도 발광 효율이 높으면서 구동 안정성에 있어서도 크게 개선된 소자가 얻어져, 풀 컬러 혹은 멀티 컬러의 패널에 응용에 있어서 뛰어난 성능을 발휘할 수 있다.

[0066] <실시예>

[0067] 이하, 본 발명에 대하여, 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한 화합물 번호는 상기 화학식에 부여한 번호에 대응한다.

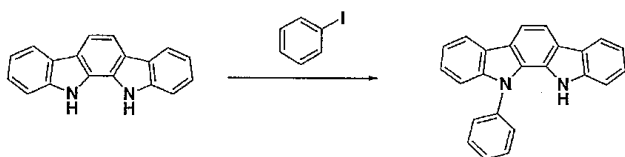
[0068] (실시예 1)



[0069]

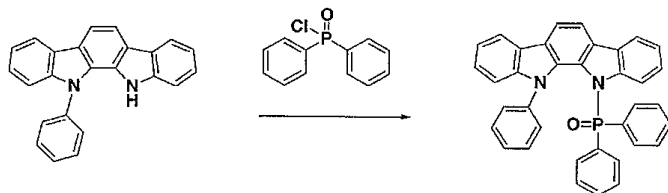
[0070] 질소 치환한 2000ml 3구 플라스크에, 1,2-시클로헥산디온 33.3g(297.0mmol), 페닐히드라진염산염 86.0g(594.7mmol)을 첨가하고, 이것에 에탄올 1000ml를 첨가하여 교반하였다. 그 후, 동 플라스크 내에 진한 황산 3.0g(30.6mmol)을 5분간 적하한 후, 65℃까지 가열하고, 4시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 발생한 자갈색 결정을 여과 채취하여, 얻어진 결정을 에탄올 500ml로 2회, 리슬러리 세정하였다. 이것을 감압 건조하여 자갈색 분말 80.0g(280.5mmol, 수율 96.3%)을 얻었다.

[0071] 다음으로 1000ml 3구 플라스크에 상기 자갈색 분말 72.0g(261.5mmol)을 첨가하고, 이것에 아세트산 720g, 트리플루오로아세트산 72.0g을 첨가하여 교반하였다. 그 후 100℃까지 가열하고, 15시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 발생한 황색 결정을 여과 채취하고, 얻어진 결정을 아세트산 200ml로 린스 세정한 후, 헥산 200ml로 린스 세정하였다. 이것을 감압 건조하여 백색 분말 A' 30.0g(117.1mmol, 수율 44.8%)을 얻었다. 얻어진 백색 분말 A'는 인돌로[2,3-a]카르바졸이다.



[0072]

[0073] 다음으로 질소 치환한 1000ml 3구 플라스크에, 상기에서 얻은 백색 분말 26.0g(101.4mmol), 요오드벤젠 122.7g(601.4mmol), 요오드화구리 54.7g(287.2mmol), 탄산칼륨 66.7g(482.6mmol), 퀴놀린 800ml를 첨가하여 교반하였다. 그 후 190℃까지 가열하고, 72시간 교반하였다. 일단, 실온까지 냉각한 후, 물 500ml, 디클로로메탄 500ml를 첨가하고, 교반을 행한 후, 발생한 황색 결정을 여과 채취하였다. 여과액을 2000ml 분액 깔때기에 옮겨 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 500ml의 물로 3회 세정하고, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하여, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후 용매를 감압 증류 제거하였다. 그 후, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 A 13.7g(41.2mmol, 수율 40.6%)을 얻었다. 얻어진 백색 고체 A는 11-페닐인돌로[2,3-a]카르바졸이다.



[0074]

[0075] 다음으로 질소 치환한 500ml 3구 플라스크에 60% 수소화나트륨 2.70g(0.0677mol), 탈수 N,N'-디메틸포름아미드 80ml를 첨가하고, 질소 기류중하에서 교반을 행한다. 상기에서 얻은 백색 분말 12.55g(0.038mol)에 탈수 N,N'-디메틸포름아미드 50ml를 첨가하여, 용해시키고, 그 후 동 플라스크 내에 15분간 적하하였다. 적하 종료 후 1시간 교반을 계속하였다. 그 후, 디페닐포스핀클로라이드 15.21g(0.064mol)을 15분간 투입하였다. 그 후 2시간 교반을 계속하였다. 그 후, 교반을 하고 있는 물 1500g 중에 반응 용액을 서서히 첨가하고, 석출한 결정을 여과 채취하였다. 여과 채취한 결정을 물 300g으로 2회 리슬러리를 행하고, 그 여과 채취분을 감압 건조하였다. 미황백색 분말 16.2g(0.030mol, 수율 80.0%)을 얻었다. 감압 건조한 후 클로로포름 120g을 첨가하고, 1시간 교반한 후 결정을 여과 채취하였다. 그 후, 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수를 행하고, 일단 황산마그네슘을 여과

3: 정공 주입층

4: 정공 수송층

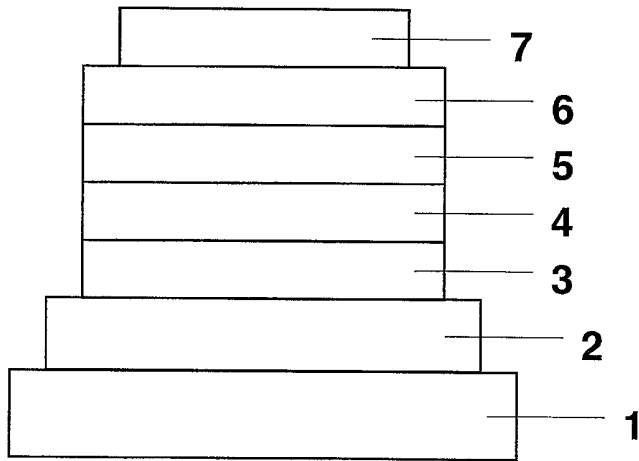
5: 발광층

6: 전자 수송층

7: 음극

도면

도면1



专利名称(译)	标题：有机电致发光器件和有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101571114B1	公开(公告)日	2015-11-23
申请号	KR1020107026682	申请日	2009-04-30
[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	KAI TAKAHIRO 카이타카히로 KOMORI MASAKI 코모리마사키 YAMAMOTO TOSHIHIRO 야마모토토시히로		
发明人	카이타카히로 코모리마사키 야마모토토시히로		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0072 C07F9/5728 C07F9/65583 C09K11/06 C09K2211/1044 H01L51/5016 H05B33/14		
代理人(译)	Yundongyeol		
优先权	2008122060 2008-05-08 JP		
其他公开文献	KR1020110007233A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

该装置的发光效率得到改善，并且在驱动稳定性足够稳定的同时，它是关于有机电致发光器件和用于其的元件的有机EL化合物具有简单的结构。该***是作为发光层含有的有机电致发光器件，是磷光发光掺杂剂和吡啶并咪唑衍生物的主体材料，它具有层叠在基板上的阳极和阴极之间的发光层。如下式(3)所示的化合物作为吡啶并咪唑化合物举例说明。此外，Ar表示芳香族基团，L表示直接偶合或芳香族基团。

