(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월02일
(11) 등록번호 10-1598931
(24) 등록일자 2016년02월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07D 209/86* (2006.01)
C07D 401/14 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7023069
(22) 출원일자(국제) 2009년02월05일
심사청구일자 2013년11월22일
(85) 번역문제출일자 2010년10월15일
(65) 공개번호 10-2010-0135815
(43) 공개일자 2010년12월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/051973
(87) 국제공개번호 WO 2009/119163
국제공개일자 2009년10월01일
(30) 우선권주장
JP-P-2008-075192 2008년03월24일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2006232813 A*
JP2007067383 A*
US20050287393 A1*
US20070196692 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 14반 1고
(72) 발명자
사와다 유이치
일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자 나카바루 사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠 가부시키가이샤 내
카이 타카히로
일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자 나카바루 사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
윤동열

전체 청구항 수 : 총 2 항 심사관 : 지무근

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

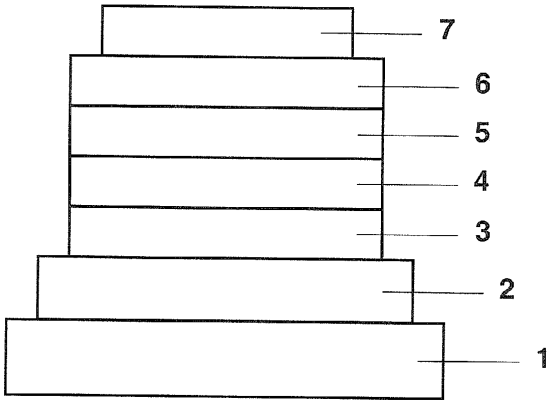
(57) 요 약

소자의 발광 효율을 개선하고 구동 안정성을 충분히 확보하면서, 또한 간략한 구성을 가지는 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)를 개시한다.

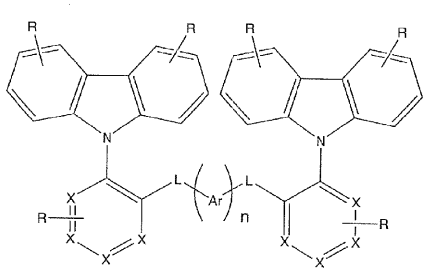
이 유기 EL 소자는 기판상에 적층된 양극과 음극 사이에, 인광 발광성 도펀트와, 하기 식(1)로 표시되는 카르바

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



졸릴기를 양 말단에 가지는 화합물을 호스트 재료로서 함유하는 발광층을 가진다. 식(1)에서 X는 독립하여 치환기를 가져도 되는 CH 또는 N을 나타내고, L은 직접 결합, 에틸렌기 또는 아세틸렌기를 나타낸다.



(1)

(72) 발명자

코모리 마사키

일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자 나카바루 사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠 가부시키가이샤 내

야마모토 토시히로

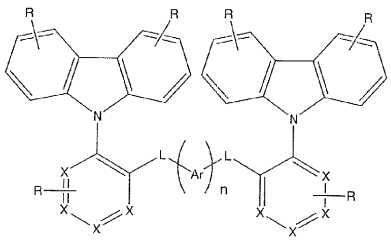
일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자 나카바루 사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠 가부시키가이샤 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판상에 양극, 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기층이 하기 일반식(1)로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 화합물과 인광 발광 도펀트를 함유하는 발광층을 가지는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자:



(1)

상기 일반식 (1)에 있어서,

Ar은 치환 또는 비치환된 탄소수 6~18의 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내고,

상기 치환된 방향족 탄화수소기의 치환기는, 각각 독립하여 페닐기, 피리딜기, 또는 탄소수 1~4의 알킬기이고,

L은 직접 결합을 나타내고,

X는 메틴기를 나타내며,

R은 각각 독립하여 수소 또는 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고,

n은 1을 나타내며,

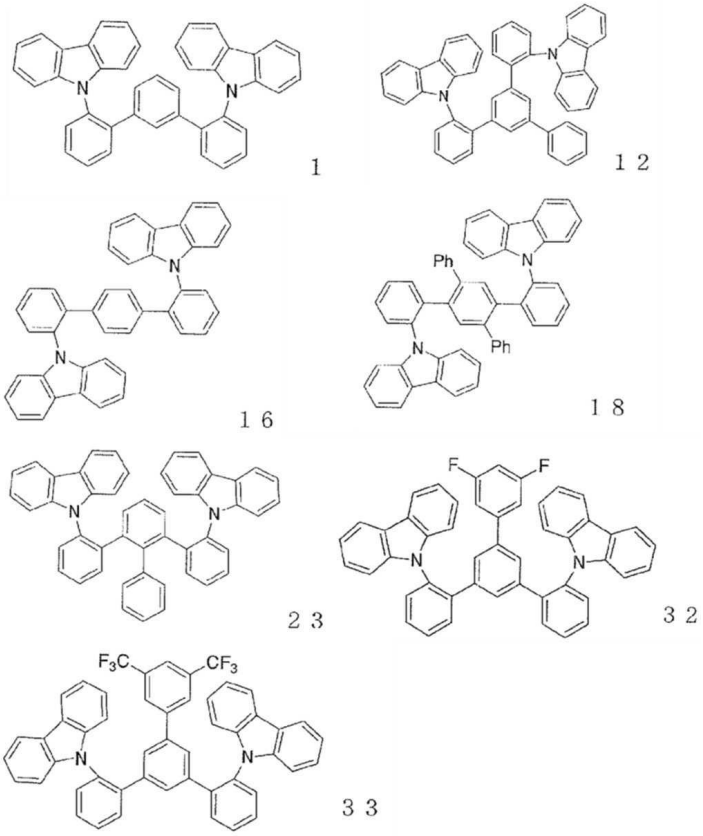
L과 Ar의 결합 및 n개의 Ar간의 결합 전부는 그 결합위가 메타위 (meta position) 또는 파라위 (para position)이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 일반식(1)로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 화합물 1, 화합물 12, 화합물 16, 화합물 18, 화합물 23, 화합물 32, 및 화합물 33으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자:

[화학식]



상기 화학식에서 화합물 18의 Ph는 페닐기를 나타낸다.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기 전계 발광 소자용 화합물 및 이것을 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이며, 상세하게는 유기 화합물로 이루어지는 발광층에 전계를 걸어 빛을 방출하는 박막형 디바이스에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 유기 전계 발광 소자(이하, 유기 EL 소자라고 함)는 그 가장 간단한 구조로서는 발광층 및 상기 층을 끼운 한쌍의 대향전극으로 구성되어 있다. 즉, 유기 EL 소자에서는 양쪽 전극간에 전계가 인가되면, 음극으로부터 전자가 주입되고, 양극으로부터 정공이 주입되며, 이들이 발광층에 있어서 재결합하여 빛을 방출하는 현상을 이용한다.

[0003] 최근, 유기 박막을 이용한 유기 EL 소자의 개발이 행해지게 되었다. 특히, 발광 효율을 높이기 위해, 전극으로부터 캐리어 주입의 효율 향상을 목적으로 하여 전극 종류의 최적화를 행하고, 방향족 디아민으로 이루어지는

정공수송층과 8-하이드록시퀴놀린알루미늄 착체(이하, Alq3라고 함)로 이루어지는 발광층을 전극간에 박막으로서 마련한 소자의 개발로 인해, 종래의 안트라센 등의 단결정을 이용한 소자와 비교해서 대폭적인 발광 효율의 개선이 이루어진 점에서, 자발광·고속응답성과 같은 특징을 가지는 고성능 플랫 패널에의 실용화를 목표로 하여 진행되어 왔다.

[0004] 또한, 소자의 발광 효율을 올리는 시도로서, 형광이 아니라 인광을 이용하는 일도 검토되고 있다. 상기의 방향족 디아민으로 이루어지는 정공수송층과 Alq3로 이루어지는 발광층을 마련한 소자를 비롯한 많은 소자가 형광 발광을 이용한 것이었지만, 인광 발광을 이용하는, 즉 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 이용함으로써, 종래의 형광(일중항)을 이용한 소자와 비교해서 3~4배 정도의 효율 향상이 기대된다. 이러한 목적을 위해 쿠마린 유도체나 벤조페논 유도체를 발광층으로 하는 것이 검토되어 왔지만 극히 낮은 휘도밖에 얻어지지 않았다. 또한, 삼중항 상태를 이용하는 시도로서 유로퓸 착체를 이용하는 것이 검토되어 왔지만 이것도 고효율의 발광에는 이르지 않았다. 최근에는 특허문헌 1에 예로 든 것과 같이 발광의 고효율화나 장수명화를 목적으로 이리듐 착체 등의 유기 금속 착체를 중심으로 연구가 다수 행해지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본국 공표특허공보 2003-515897호

(특허문헌 0002) 일본국 공개특허공보 2001-313178호

(특허문헌 0003) 일본국 공개특허공보 2004-273190호

(특허문헌 0004) 일본국 공개특허공보 2005-259412호

(특허문헌 0005) 일본국 공개특허공보 2006-199679호

(특허문헌 0006) 일본국 공개특허공보 2007-227658호

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Applied Physics Letters, 2003, 83, 569-571

(비특허문헌 0002) Applied Physics Letters, 2003, 82, 2422-2424

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 높은 발광 효율을 얻기 위해서는 상기 도펀트 재료와 동시에, 사용하는 호스트 재료가 중요해진다. 호스트 재료로서 제안되어 있는 대표적인 것으로서, 특허문헌 2에서 소개되어 있는 카르바졸 화합물의 4,4'-비스(9-카르바졸릴)비페닐(이하, CBP라고 함)을 들 수 있다. CBP는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 착체(이하, Ir(ppy) 3라고 함)로 대표되는 녹색 인광 발광 재료의 호스트 재료로서 사용했을 경우에 비교적 양호한 발광 특성을 나타낸다. 한편으로, 청색 인광 발광 재료의 호스트 재료로서 사용했을 경우에는 충분한 발광 효율이 얻어지지 않는다. 이것은 CBP의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 수준이, 일반적인 청색 인광 발광 재료의 그것보다 낮기 때문에, 청색 인광 발광 재료의 삼중항 여기 에너지가 CBP로 이동하는 것에 기인한다. 즉, 인광 호스트 재료는 인광 발광 재료보다도 높은 삼중항 여기 에너지를 가짐으로써, 인광 발광 재료의 삼중항 여기 에너지를 효과적으로 가두고, 그 결과 높은 발광 효율이 달성된다. 이 에너지 가둠 효과 개선을 목적으로 하여, 비특허문헌 1에서는 CBP의 구조 개변에 의해 삼중항 여기 에너지를 향상시키고 있으며, 이로 인해 비스[2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C2'](피콜리네이트)이리듐 착체(이하, FIrpic라고 함)의 발광 효율을 향상시키고 있다. 또한, 비특허문헌 2에서는 1,3-디카르바졸릴벤젠(이하, mCP라고 함)을 호스트 재료로 이용함으로써 동일한 효과에 의해 발광 효율을 개선하고 있다. 그러나 이들 재료는 특히 내구성의 관점에서 실용상 만족할 수 있는 것은 아니다.

[0008] 또한, 높은 발광 효율을 얻기 위해서는 밸런스가 좋은 양 전하(정공·전자)의 주입수송 특성이 필요하게 된다.

CBP는 정공수송능에 대하여 전자수송능이 떨어지기 때문에, 발광층 중의 전하의 밸런스가 무너지고, 과잉 정공은 음극측으로 유출되어, 발광층 중의 재결합 확률의 저하로 인한 발광 효율 저하를 초래한다. 또한 이 경우, 발광층의 재결합 영역은 음극측의 계면 근방의 좁은 영역에 한정되기 때문에, Alq3와 같은 Ir(ppy)3에 대하여 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 수준이 작은 전자수송 재료를 이용했을 경우, 도펀트에서 전자수송 재료로의 삼중항 여기 에너지의 이동에 의한 발광 효율 저하도 일어날 수 있다.

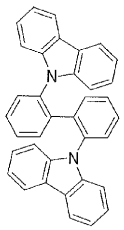
[0009] 전자수송층에의 정공의 유출 방지책으로서, 발광층과 전자수송층 사이에 정공저지층을 마련하는 수법이 있다. 이 정공저지층에 의해 정공을 발광층 중에 효율적으로 축적함으로써, 발광층 중에서의 전자와의 재결합 확률을 향상시켜, 발광 효율을 향상시킬 수 있는 것이 알려져 있다(특허문헌 2). 일반적으로 이용되고 있는 정공저지 재료로서 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(이하, BCP라고 함) 및 p-페닐페놀라토-비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(이하, BAlq라고 함)을 들 수 있다. 이로 인해, 발광층에서 전자수송층으로의 정공의 유출을 방지하는 것은 가능하지만, 양 재료 모두 Ir(ppy)3 등의 인광 발광 도펀트에 대하여 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 수준이 작기 때문에 만족할 수 있는 효율은 얻어지지 않는다.

[0010] 또한, BCP는 실온에서도 결정화하기 쉬워 재료로서의 신뢰성이 결여되기 때문에 소자 수명이 극단적으로 짧다. BAlq는 Tg가 약 100℃로 비교적 양호한 소자 수명 결과가 보고되어 있지만 정공저지능력이 충분하지 않다. 아울러, 층 구성이 1층 증가하므로 소자 구조가 복잡해지고 비용이 증가한다는 문제가 있다.

[0011] 전술한 바와 같이, 유기 EL 소자에서 높은 발광 효율을 얻기 위해서는 높은 삼중항 여기 에너지를 가지면서, 또한 양 전하(정공·전자)주입수송 특성에 있어서 균형이 잡힌 호스트 재료가 필요하다. 또한 전기화학적으로 안정적이고, 높은 내열성과 함께 뛰어난 아몰퍼스 안정성을 갖춘 화합물이 요망되는데, 이러한 특성을 실용 수준으로 만족하는 화합물은 아직 알려져 있지 않은 것이 현실이다.

[0012] 지금까지 개발된 인광 발광성 분자를 이용한 유기 EL 소자 중 몇 개는 발광층의 재료(호스트 재료)로서, 카르바졸환(카르바졸 골격)을 포함하는 재료를 이용하고 있다. 최근에는 삼중항 여기 에너지를 향상시키기 위해 카르바졸환을 함유하는 몇 가지 재료가 제안되어 있다.

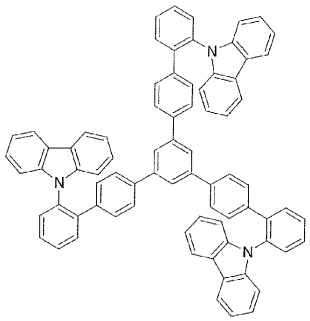
[0013] 특허문헌 3에서는 호스트 재료로서 이하에 나타내는 카르바졸환을 가지는 비페닐 유도체가 제안되어 있다.



[0014]

[0015] 상기 화합물은 카르바졸환을 연결하는 방향환이 비페닐 골격이기 때문에 정공수송성에 대하여 전자수송성이 결여되고, 그 때문에 전하의 밸런스가 나쁘고, 또한 내구성도 불충분하다. 또한 상기 비페닐 골격은 그 2개의 벤젠환에 착안하면, 카르바졸환과 결합하는 위치가 모두 오르토위(ortho position)이기 때문에, 변형이 발생하고 안정성이 결여된 것이 되어 상기 문제점을 보다 강조한다.

[0016] 또한 특허문헌 4에서는 발광 재료로서 이하에 나타내는 화합물 등이 예시되어 있다.

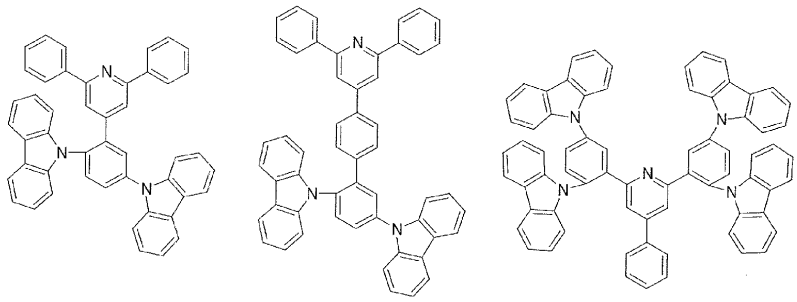


[0017]

[0018] 그러나 상기 화합물은 중심에 위치하는 3가의 벤젠환에 스타버스트(starburst)형상으로 5'-N-카르바졸릴비페닐

릴기가 결합하고 있기 때문에, 삼중항 여기 에너지가 저하하여 충분한 발광 효율이 얻어지지 않는다고 생각된다.

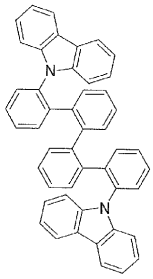
[0019] 또한 특허문헌 5에서는 발광 재료로서 이하에 나타내는 화합물 등이 제안되어 있다.



[0020]

[0021] 그러나 상기 화합물은 1개의 벤젠환에 2개의 카르바졸릴기가 치환해 있기 때문에, 전기적인 산화 환원을 받았을 때, 정공수송성을 담당하는 카르바졸환과 전자수송성을 담당하는 벤젠환 사이에서 전하의 국재화(局在化)가 커져 전기적인 안정성이 부족하다고 생각된다.

[0022] 또한 특허문헌 6에서는 발광 재료로서 이하에 나타내는 화합물이 예시되어 있다.



[0023]

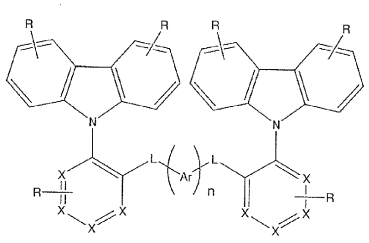
[0024] 그러나 상기 화합물은 오르토-카르바졸릴페닐기를 말단에 2개 가짐으로써 높은 삼중 여기 에너지를 가지기 때문에 발광 효율은 개선되어 있지만, 상기 화합물과 같이 모든 벤젠환이 오르토위에서 결합해서 연결되어 있을 경우, 분자에 큰 변형이 생기고, 전기적인 산화 환원을 받았을 때, 각 방향환 사이에서 비국재화가 일어나기 어려워지고, 분자에 과잉 부하가 걸려 내구성이 불충분하다.

[0025] 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 현상을 감안하여, 고효율인 동시에 높은 구동 안정성을 가진 실용상 유용한 유기 EL 소자 및 그것에 적합한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0026] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 부분 구조로서 6원환의 방향환에 카르바졸릴기가 오르토위에서 결합한 구조를 말단에 2개 가지는 화합물이 유기 EL 소자용 화합물로서 적합한 것을 발견하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0027] 본 발명은 하기 일반식(1)로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 화합물에 관한다.



(1)

[0028]

[0029] 식 중,

[0030] Ar은 치환기를 가져도 되는 탄소수 6~18의 2가의 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가져도 되는 탄소수 3~18의 2가의 방향족 복소환기를 나타내고, n개의 Ar은 서로 동일해도 되고 달라도 되며,

[0031] L은 직접 결합, 에틸렌기 또는 아세틸렌기를 나타내고,

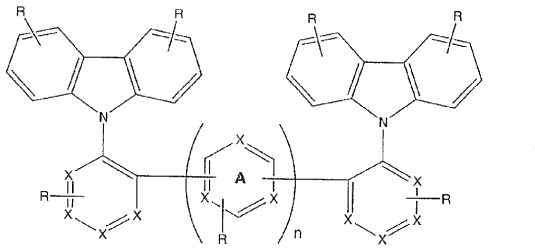
[0032] X는 독립하여 치환기를 가져도 되는 메틴기(methine group) 또는 질소를 나타내며,

[0033] R은 각각 독립하여 수소, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 탄소수 1~6의 아실기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가져도 되는 탄소수 3~18의 방향족 복소환기를 나타내고,

[0034] n은 1~3의 정수를 나타낸다.

[0035] 단, L이 직접 결합인 경우, L과 Ar의 결합 및 n개의 Ar간의 결합 전부가 Ar을 구성하는 방향족환의 인접위에서 결합하는 일은 없다.

[0036] 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물에 있어서, 바람직한 화합물로서는 하기 일반식(2)로 표시되는 화합물이 있다.

[0037] 

(2)

[0038] 식 중, n, X 및 R은 일반식(1)의 n, X 및 R과 같은 의미이다. 또한, n개의 환 A의 적어도 1개는 인접하는 환과 연결하기 위한 2개 결합이 오르토위가 아니다.

[0039] 또한 본 발명은 기판상에 양극, 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기의 유기 전계 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기층을 가지는 유기 전계 발광 소자에 관한다.

[0040] 또한 본 발명은 다음의 바람직한 형태를 가진다.

[0041] 1)일반식(1)에 있어서, Ar은 치환 혹은 미치환의 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 혹은 미치환의 탄소수 3~18의 방향족 복소환기인 상기의 유기 전계 발광 소자용 화합물.

[0042] 2)일반식(1)에 있어서, X는 메틴기인 상기의 유기 전계 발광 소자용 화합물.

[0043] 3)일반식(1)에 있어서, L은 직접 결합인 상기의 유기 전계 발광 소자용 화합물.

[0044] 4)일반식(1)에 있어서, R은 수소인 상기의 유기 전계 발광 소자용 화합물.

[0045] 5)기판상에 양극, 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기의 유기 전계 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기층이, 발광층, 정공수송층, 전자수송층 및 정공저지층으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 층인 상기의 유기 전계 발광 소자.

[0046] 6)상기의 유기 전계 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기층이, 인광 발광 도펀트를 더 함유하는 발광층인 상기의 유기 전계 발광 소자.

발명의 효과

[0047] 본 발명에 의하면, 고효율인 동시에 높은 구동 안정성을 가진 실용상 유용한 유기 EL 소자 및 그것에 적합한 화합물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은 본 발명의 유기 EL 소자의 일례를 나타낸 모식 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물은 상기 일반식(1)로 표시된다.

[0050] 일반식(1)에 있어서, Ar은 탄소수 6~18의 2가의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~18의 2가의 방향족 복소환기를 나타낸다. 이들 2가의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기는 치환기를 가져도 된다. 또한, n개의 Ar은 서로 동일해도 달라도 된다. 또한, 본 명세서에서 말하는 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기는 치환기를 가지지 않는 방향족 탄화수소기와, 치환기를 가지는 방향족 탄화수소기를 포함하는 의미로 사용된다. 치환기를 가져도 되는 방향족 복소환기, 및 메틴기 등에 대해서도 마찬가지이다.

[0051] 바람직한 2가의 방향족 탄화수소기의 구체예로서는 벤젠, 나프탈렌, 페난트렌, 안트라센, 플루오렌 등의 단환 또는 축합환의 방향족 탄화수소로부터 2개의 수소를 제거해서 생기는 기를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 페닐렌기, 나프틸렌기이다. 또한 일반식(1)에 있어서, n이 2이고, 2개의 Ar이 페닐렌기일 때에는 -(Ar)n-은 비페닐릴렌기(biphenylylene)가 된다.

[0052] 바람직한 2가의 방향족 복소환기의 예로서는 푸란, 피란, 피롤, 이미다졸, 피라졸, 이소티아졸, 이소옥사졸, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 티안트렌, 이소벤조푸란, 크로멘(chromene), 크산텐, 페녹크산텐, 인돌리진(indolizine), 이소인돌, 인다졸, 푸린(purine), 퀴놀린, 이소퀴놀린, 나프티리딘(naphthyridine), 퀴녹살린(quinoxaline), 퀴나졸린, 카르바졸, 페난트린, 아크리딘, 페리미딘, 페나진, 페니티아진, 페녹사진, 티아졸, 옥사졸, 디벤조디옥신(dibenzodioxin), 트리아졸, 벤조옥사졸, 벤조티아졸, 벤조이미다졸, 벤조트리아졸 등의 방향족 복소환 화합물로부터 2개의 수소를 제거해서 생기는 기를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 피리딘, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 카르바졸에서 2개의 수소를 제거해서 생기는 기를 들 수 있다.

[0053] 이들 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기는 치환기를 가져도 된다. 바람직한 치환기로서는 알킬기, 방향족 탄화수소기, 아실기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 할로겐원자, 아릴아미노기, 알킬아미노기, 방향족 복소환기이다. 높은 삼중항 여기 준위의 관점, 전하 분포의 치우침에 따른 전기적 내성의 저하를 피하는 관점에서, 보다 바람직하게는 페닐기, 피리딜기, 탄소수 1~4의 알킬기이다. 또한, 상기의 치환기가 2 이상의 탄소를 가질 수 있을 경우, 그 탄소수는 18 이하, 바람직하게는 10 이하인 것이 좋다. 나아가, 이들 치환기가 방향족 탄화수소기 등일 경우에는 할로겐원자 등의 치환기를 더 가져도 된다.

[0054] 일반식(1)에 있어서, L은 직접 결합, 에틸렌기 또는 아세틸렌기이다. 바람직하게는 직접 결합 또는 에틸렌기이다.

[0055] 일반식(1)에 있어서, R은 각각 독립하여 수소, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 탄소수 1~6의 아실기, 탄소수 6~18의 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기, 혹은 탄소수 3~18의 치환기를 가져도 되는 방향족 복소환기를 나타낸다. 높은 삼중항 여기 준위의 관점, 전하 분포의 치우침에 따른 전기적 내성의 저하를 피하는 관점에서, 바람직하게는 수소, 탄소수 1~6의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 페닐기 또는 피리딜기이다. 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기일 경우, 그 치환기는 상기한 치환기와 동일하다.

[0056] 일반식(1)에 있어서, X는 독립하여 치환기를 가져도 되는 메틴 또는 질소를 나타낸다. 바람직하게는 6원환 중의 4개의 X 중 3개 이상, 보다 바람직하게는 4개가 메틴이다. 그리고 기타는 질소이다.

[0057] 치환기를 가져도 되는 메틴인 경우, 치환기로서는 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 탄소수 1~6의 아실기, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~18의 방향족 복소환기 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0058] 일반식(1)에 있어서, n은 1~3의 정수를 나타낸다. 바람직하게는 1이다. n이 2 또는 3일 경우, n개의 Ar은 동일해도 달라도 된다.

[0059] 일반식(1)에 있어서, L이 직접 결합인 경우, L과 Ar의 결합 및 n개의 Ar간의 결합 전부가 Ar을 구성하는 방향족환의 인접위에서 결합하는 일은 없으며, 적어도 일부는 인접위 이외에서 결합한다. 즉, n개의 Ar을 Ar1, Ar2, Ar3이라고 하면, 일반식(1)에서는 -L-Ar1-Ar2-Ar3-L-과 같이 연결되지만, Ar1에 착안하면, L이 결합하는 위치와 Ar2가 결합하는 위치의 관계가 인접위(6원환일 경우에는 오르토위)가 되는 경우가 있다. Ar2에 착안하면, 인접하는 Ar1이 결합하는 위치와 Ar3이 결합하는 위치의 관계가 인접위가 되는 경우가 있다. 그리고 일반식(1)에 있어서, n개의 Ar 전부가, 인접하는 기와 연결하기 위한 2개의 결합이 인접위에 있는 일은 없다. n이 2 또는 3일 경우에는 1개의 Ar에 대하여 상기 2개의 결합이 인접위에 없으면 되고, 다른 Ar에 대한 결합위는 임의여도

된다. 그러나 바람직하게는 n개의 Ar 전부에 대하여 상기 2개의 결합이 인접위에 없는 것이 좋다. 또한, L이 직접 결합이 아닐 경우에는 이러한 제한은 필수는 아니지만 어느 1개의 Ar에 대하여 상기 2개의 결합이 인접위에 없는 것이 좋다.

[0060] 본 발명의 바람직한 화합물로서는 상기 일반식(2)로 표시되는 화합물이 있다. 일반식(2)에 있어서 n, X 및 R은 일반식(1)의 n, X 및 R과 같은 의미이다. 그리고 일반식(1)에 있어서 Ar은 일반식(2)의 환 A에 대응하고, L은 직접 결합의 경우라고 이해된다.

[0061] 환 A는 일반식(1)의 Ar에 대응하는데, 6원환의 방향족기로서, 환 구성원자가 탄소와 X에 한정되어 있다. 여기서 X는 N-카르바졸릴기와 결합하는 환(N-결합환이라고도 함)의 X와 같은 의미를 가지지만 독립적으로 변화할 수 있다. 바람직한 환 A는 상기 Ar의 설명에서 바람직하다고 한 방향족기에서, 6원환의 방향족기이며, 환 구성원자가 탄소와 X인 방향족기를 선택함으로써 이해된다.

[0062] 그리고 일반식(2)에서, n개의 환 A 전부에 있어서, 인접하는 환과 연결하기 위한 2개 결합위가 오르토위에 있는 일은 없다. 이것은 일반식(1)에 있어서, n개의 Ar에 대한 결합위의 설명과 동일하며, 인접위 또는 오르토위에서 연결하면 화합물의 안정성, 내구성이 떨어져서 장기 수명이 저하하므로 이것을 방지하기 위함이다.

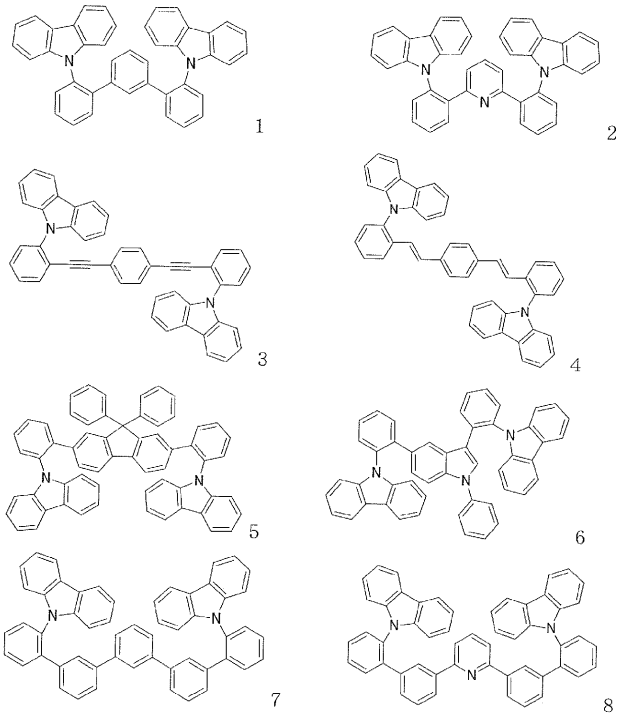
[0063] 일반식(1) 또는 (2)로 표시되는 본 발명의 화합물은 목적으로 하는 화합물의 구조에 따라 원료를 선택하고, 공지의 수법을 이용해서 합성할 수 있다.

[0064] 합성방법으로서는, 2개의 카르바졸환을 연결하는 방향족쇄의 골격을 부여하는 화합물을 합성하고, 최종 공정에서 카르바졸기를 도입하는 방법(방법 1)과, o-카르바졸릴아릴보론산과 할로겐화 아릴(일반식(1)에서 L-(Ar)n-L에 해당하는 골격)을 커플링 반응시키는 방법(방법 2) 등이 있다.

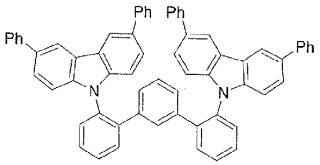
[0065] 방법 1로서는, 할로겐원자를 치환기에 가지는 기본 골격과, 치환 또는 무치환의 카르바졸을 건조 가스 분위기하 및/또는 불활성 가스 분위기하, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 디에틸에테르, N,N-디메틸포름아미드 등의 용매 중, 수소화나트륨, tert-부톡시칼륨, n-부틸리튬 등의 강염기를 혼합하고, 가열 환류하 교반하는 방법이 있다.

[0066] 방법 2로서는, o-카르바졸릴아릴보론산과 할로겐화 아릴을 용매 중, 금속 촉매와 염기 존재하에 반응시키는 방법이 있다.

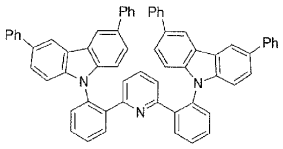
[0067] 일반식(1)로 표시되는 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물은 이들에 한정되지 않는다.



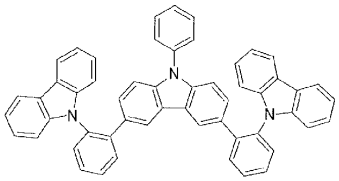
[0068]



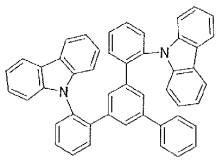
9



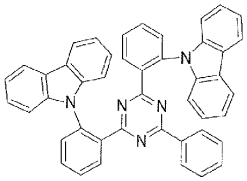
10



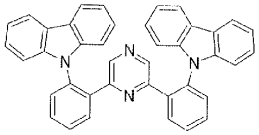
11



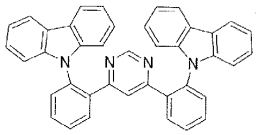
12



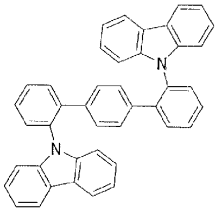
13



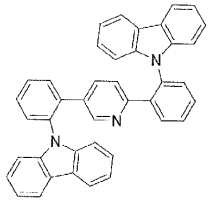
14



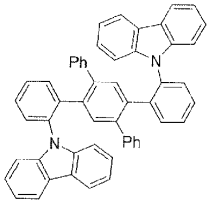
15



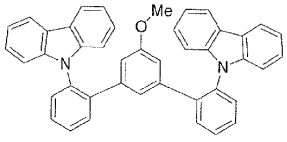
16



17

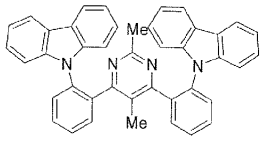


18

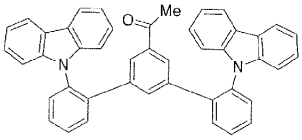


19

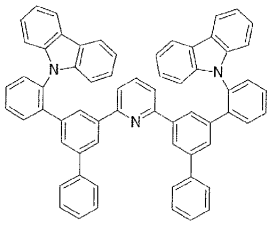
[0069]



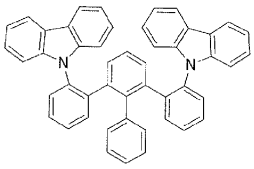
20



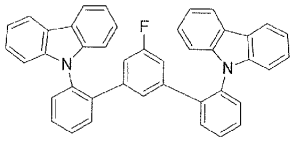
21



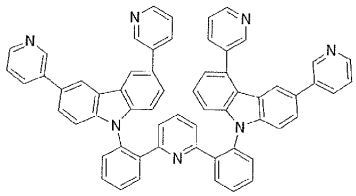
22



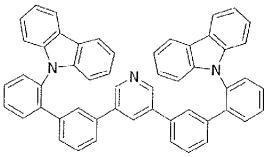
23



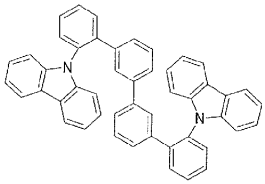
24



25

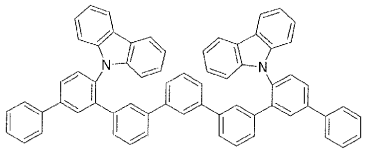


26

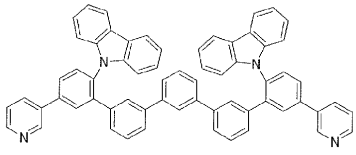


27

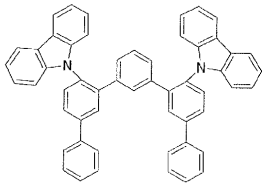
[0070]



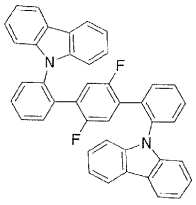
28



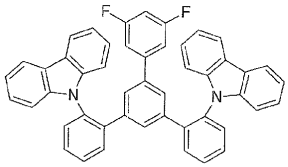
29



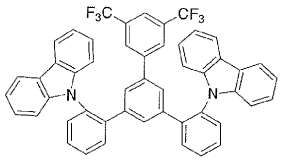
30



31



32



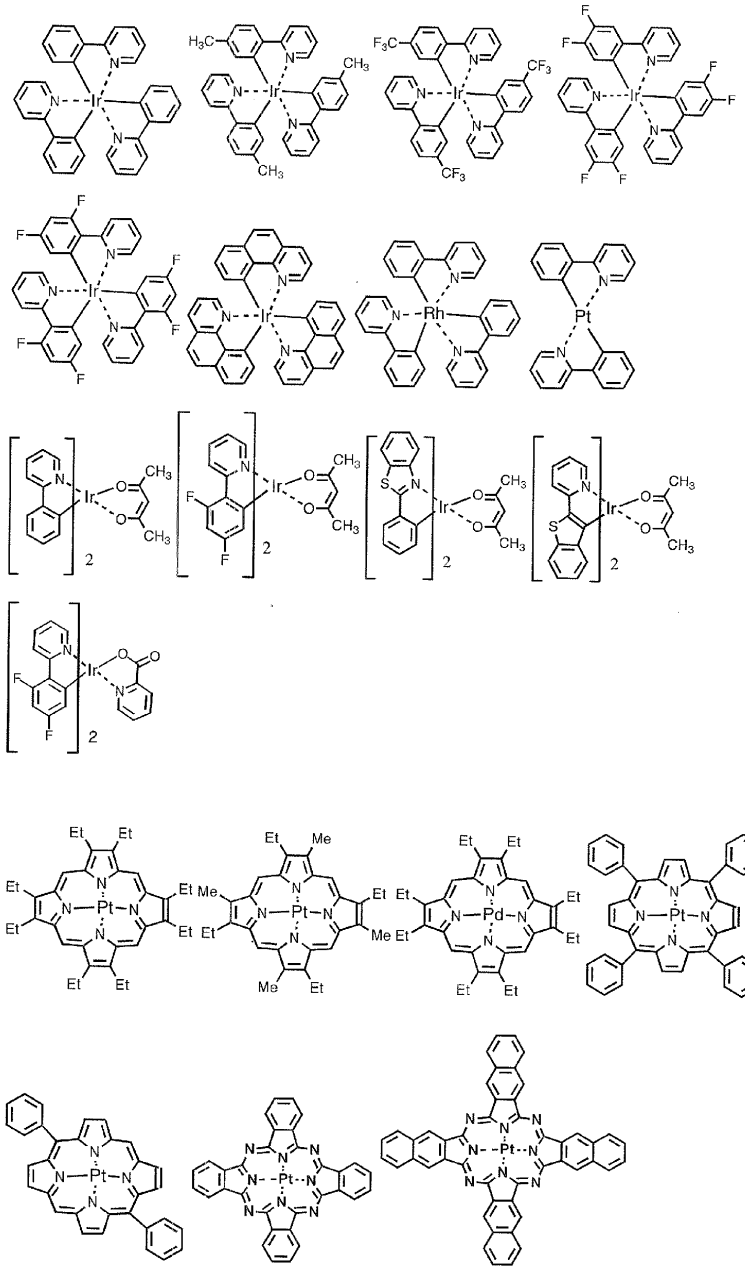
33

[0071]

[0072] 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 화합물은 기판상에 양극, 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 EL 소자의 유기층에 함유시킴으로써, 뛰어난 유기 전계 발광 소자를 부여한다. 함유시키는 유기층으로서는 발광층, 정공수송층, 전자수송층 또는 정공저지층이 적합하다. 보다 바람직하게는 발광층에 함유시키는 것이 좋지만, 더욱 바람직하게는 인광 발광 도펀트를 함유하는 발광층의 호스트 재료로서 함유시키는 것이 좋다.

[0073] 발광층에 있어서의 인광 발광 도펀트 재료로서는 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 유기 금속 착체를 함유하는 것이 좋다. 이러한 유기 금속 착체는 상기 특허문헌 등에서 공지이며, 이들을 선택해서 사용할 수 있다.

[0074] 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 나타내지만, 하기의 화합물에 한정되지 않는다.



[0075]

[0076] 상기 인광 발광 도펀트가 발광층 중에 함유되는 양은 5~10중량%의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0077] 다음으로 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물을 이용한 유기 EL 소자에 대하여 설명한다.

[0078] 본 발명의 유기 EL 소자는 기판상에 적층된 양극과 음극 사이에, 적어도 하나의 발광층을 가지는 유기층을 가지면서, 또한 적어도 하나의 유기층은 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물을 포함한다. 유리하게는 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물을 발광층 중에 포함한다. 더욱 유리하게는 인광 발광 도펀트와 함께 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물을 발광층 중에 포함한다.

[0079] 다음으로 본 발명의 유기 EL 소자의 구조에 대하여 도면을 참조하면서 설명하지만, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조는 도시된 것에 전혀 한정되지 않는다.

[0080] 도 1은 본 발명에 이용되는 일반적인 유기 EL 소자의 구조예를 모식적으로 나타내는 단면도이며, 1은 기판, 2는 양극, 3은 정공주입층, 4는 정공수송층, 5는 발광층, 6은 전자수송층, 7은 음극을 각각 나타낸다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는 기판, 양극, 발광층 및 음극을 필수층으로서 가지지만, 필수층 이외의 층으로, 정공주입 수송층, 전자주입 수송층을 가지는 것이 좋고, 발광층과 전자주입 수송층 사이에 정공저지층을 더 가지는 것이 좋다. 또한 정공주입 수송층은 정공주입층과 정공수송층 중 어느 하나 또는 양자를 의미하고, 전자주입 수송층

은 전자주입층과 전자수송층 중 어느 하나 또는 양자를 의미한다.

[0081] 또한 도 1과는 반대의 구조, 즉 기판(1)상에 음극(7), 전자수송층(6), 발광층(5), 정공수송층(4), 양극(2)의 순으로 적층하는 것도 가능하며, 이미 서술한 바와 같이 적어도 한쪽이 투명성이 높은 2장의 기판 사이에 본 발명의 유기 EL 소자를 마련하는 것도 가능하다. 이 경우에도 필요에 따라 층을 추가하거나 생략하거나 할 수 있다.

[0082] 본 발명은 유기 EL 소자가, 단일 소자, 어레이형상으로 배치된 구조로 이루어지는 소자, 양극과 음극이 X-Y 매트릭스형상으로 배치된 구조의 어느 것에도 적용할 수 있다. 본 발명의 유기 EL 소자에 의하면, 발광층에 상기 유기 EL 소자용 화합물과, 인광 발광 도펀트를 함유시킴으로써, 종래의 일중항 상태로부터의 발광을 이용한 소자보다도 발광 효율이 높으면서 구동 안정성도 크게 개선된 소자가 얻어지고, 풀 컬러 혹은 멀티 컬러 패널에의 응용에 있어서 뛰어난 성능을 발휘할 수 있다.

[0083] [실시예]

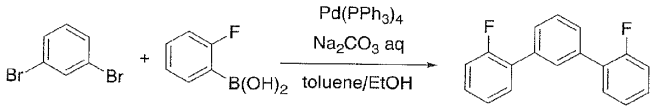
[0084] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 자세하게 설명하지만, 본 발명은 물론 이들 실시예에 한정되지 않으며, 그 요지를 넘지 않는 한 다양한 형태로 실시하는 것이 가능하다.

[0085] 이하에 나타내는 루트로 유기 EL 소자용 화합물을 합성하였다. 한편, 화합물 번호는 상기 화학식에 부여한 번호에 대응한다.

[0086] <실시예 1>

[0087] 화합물 1의 합성

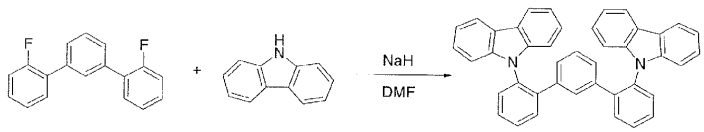
[0088] 2000mL 3구 플라스크에 2-플루오로페닐보론산 20g(143mmol), 1,3-디브로모벤젠 14g(59mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)을 첨가하고, 이것에 에탄올 300ml, 톨루엔 600ml를 첨가하여 교반시켰다. 그 후, 동(同) 플라스크 내에 탄산나트륨 76g(710mmol)을 물 400ml에 용해시킨 수용액을 투입하였다. 그 후 80℃까지 가열하고 4시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 반응액을 2000mL 분액 깔때기에 옮기고 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 200mL의 물로 3회 세정하고, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 다음으로 얻어진 반응 혼합물을 실리카겔칼럼크로마토그래피로 정제하여, 무색 투명의 액체로서 중간체(Ⅰ) 14g을 얻었다.



(1)

[0089]

[0090] 질소 기류하, 300ml 3구 플라스크에 수소화나트륨(55%품) 6.5g(149mmol), 무수 DMF 90mL를 투입하고 교반하였다. 그 현탁액에 카르바졸 20g(122mmol)의 DMF(30 mL) 용액을 첨가하였다. 실온하에서 20분 교반하고, 14g의 중간체(Ⅰ)의 DMF(30mL) 용액을 첨가하여, 120℃로 10일간 교반하였다. 그 후, 실온까지 냉각하여 메탄올 50mL, 물 200mL를 첨가하고, 석출한 고체를 여과 분별하였다. 얻어진 고체는 메탄올을 이용해서 가열 분산 세정한 후, THF와 메탄올을 이용한 정석(晶析) 생성과 염화메틸렌과 에탄올을 이용한 정석 정제를 행하였다. 얻어진 백색 고체를 감압하에서 가열 건조하여 화합물 1을 13g 얻었다. 화합물 1의 EI-MS는 561(M+1), 융점은 248℃, 유리전이온도는 91℃이었다.



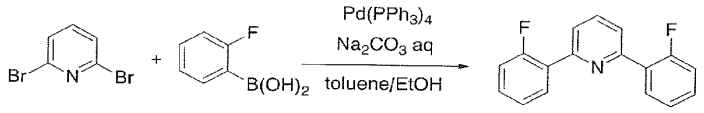
[0091]

[0092] <실시예 2>

[0093] 화합물 2의 합성

[0094] 2000mL 3구 플라스크에 2-플루오로페닐보론산 20g(143mmol), 2,6-디브로모피리딘 14g(59mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)을 첨가하고, 이것에 에탄올 300ml, 톨루엔 600ml를 첨가하여 교반시켰다. 그 후, 동 플라스크 내에 탄산나트륨 76g(710mmol)을 물 400ml에 용해시킨 수용액을 투입하였다. 그 후 80℃까지 가열하고 4

시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 반응액을 2000mL 분액 깔때기에 옮기고 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 200mL의 물로 3회 세정하고, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 다음으로 얻어진 반응 혼합물을 실리카겔칼럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체로서 중간체(Ⅱ) 9.8g을 얻었다.



(II)

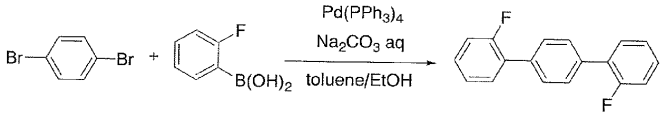
[0095]

[0096] 질소 기류하, 300ml 3구 플라스크에 수소화나트륨(55%품) 4.3g(99mmol), 무수 DMF 60mL를 투입하여 교반하였다. 그 현탁액에 카르바졸 11g(66mmol)의DMF(20mL) 용액을 첨가하였다. 실온하에서 20분 교반하고, 8g의 중간체(Ⅱ)의 DMF(20mL) 용액을 첨가하여, 120℃로 4일간 교반하였다. 그 후, 실온까지 냉각하여 메탄올 40mL, 물 180mL를 첨가하고, 석출한 고체를 여과 분별하였다. 얻어진 고체는 메탄올을 이용해서 가열 분산 세정한 후, THF와 메탄올을 이용한 정석 정제를 행하였다. 얻어진 백색 고체를 감압하에서 가열 건조하여 화합물 2를 7.6g 얻었다. 화합물 2의 EI-MS는 562(M+1), 융점은 279℃, 유리전이온도는 94℃이었다.

[0097] <실시예 3>

[0098] 화합물 16의 합성

[0099] 2000mL 3구 플라스크에 2-플루오로페닐보론산 20g(143mmol), 1,4-디브로모벤젠 14g(59mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)을 첨가하고, 이것에 에탄올 300ml, 톨루엔 600ml를 첨가하여 교반시켰다. 그 후, 동 플라스크 내에 탄산나트륨 76g(710mmol)을 물 400ml에 용해시킨 수용액을 투입하였다. 그 후 80℃까지 가열하고 4시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 반응액을 2000mL 분액 깔때기에 옮기고 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 200mL의 물로 3회 세정하고, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 다음으로 얻어진 반응 혼합물을 실리카겔칼럼크로마토그래피로 정제하여, 백색의 고체로서 중간체(Ⅲ) 7g을 얻었다.



(III)

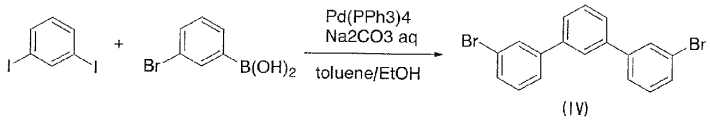
[0100]

[0101] 질소 기류하, 200ml 3구 플라스크에 수소화나트륨(55%품) 3.5g(80mmol), 무수 DMF 45mL를 투입하여 교반하였다. 그 현탁액에 카르바졸 11g(66mmol)의DMF(30mL) 용액을 첨가하였다. 실온하에서 20분 교반하고, 7g의 중간체(Ⅲ)의 DMF(15mL) 용액을 첨가하여, 120℃로 13일간 교반하였다. 그 후, 실온까지 냉각하여 메탄올 50mL, 물 200mL를 첨가하고, 석출한 고체를 여과 분별하였다. 얻어진 고체는 메탄올을 이용해서 가열 분산 세정한 후, THF와 메탄올을 이용한 정석 생성과 염화메틸렌과 에탄올을 이용한 정석 정제를 행하였다. 얻어진 백색 고체를 감압하에서 가열 건조하여 화합물 16을 5g 얻었다. 화합물 16의 EI-MS는 561(M+1), 융점은 305℃, 유리전이온도는 관측되지 않았다.

[0102] <실시예 4>

[0103] 화합물 7의 합성

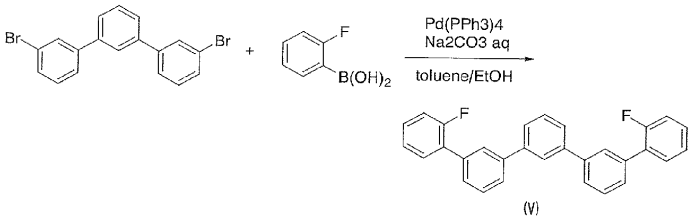
[0104] 2000mL 3구 플라스크에 3-브로모페닐보론산 31.24g(155.6mmol), 1,3-디요오드벤젠 25.75g(78mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 10.24g(8.9mmol)을 첨가하고, 이것에 에탄올 300ml, 톨루엔 600ml를 첨가하여 교반시켰다. 그 후, 동 플라스크 내에 탄산나트륨 76g(710mmol)을 물 400ml에 용해시킨 수용액을 투입하였다. 그 후 80℃까지 가열하고 4시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 반응액을 2000mL 분액 깔때기에 옮기고 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 200mL의 물로 3회 세정하고, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 다음으로 얻어진 반응 혼합물을 실리카겔 칼럼크로마토그래피로 정제하여, 무색 투명의 액체로서 중간체(IV) 16.96g을 얻었다.



(IV)

[0105]

[0106] 1000mL 3구 플라스크에 2-플루오로페닐보론산 14.25g(101.84mmol), 중간체(IV)를 15.66g(40.35mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 3.62g(3.1mmol)을 첨가하고, 이것에 에탄올 100ml, 톨루엔 300ml를 첨가하여 교반시켰다. 그 후, 동 플라스크 내에 탄산나트륨 31.6g(298.1mmol)을 물 130ml에 용해시킨 수용액을 투입하였다. 그 후 80℃까지 가열하고 4시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 반응액을 1000mL 분액 깔때기에 옮기고 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 200mL의 물로 3회 세정하고, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 다음으로 얻어진 반응 혼합물을 실리카겔칼럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체로서 중간체(V) (9.00g)을 얻었다.



(V)

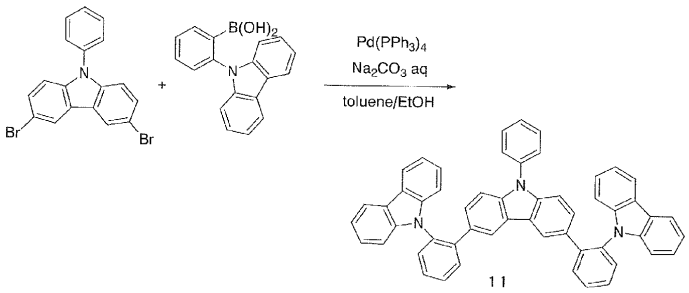
[0107]

[0108] 질소 기류하, 500ml 3구 플라스크에 수소화나트륨(58.8%품) 4.22g(103mmol), 무수 DMF 100mL를 투입하여 교반하였다. 그 현탁액에 카르바졸 8.65g(51.7mmol)의 DMF(30mL) 용액을 첨가하였다. 실온하에서 30분 교반하고, 8.46g(20.7mmol)의 중간체(V)의 DMF(70mL) 용액을 첨가하여 120℃로 10일간 교반하였다. 그 후, 실온까지 냉각하여 메탄올 50mL, 물 200mL를 첨가하고, 석출한 고체를 여과 분별하였다. 얻어진 고체는 메탄올을 이용해서 가열 분산 세정한 후, THF와 메탄올을 이용한 정석 생성과 염화메틸렌과 에탄올을 이용한 정석 정제를 행하였다. 얻어진 백색 고체를 감압하에서 가열 건조한 후, 실리카겔칼럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 7을 3.51g(4.92mmol) 얻었다. 화합물 7의 EI-MS는 713(M+1), 융점은 203℃, 유리전이온도는 98℃이었다.

[0109] <실시예 5>

[0110] 화합물 11의 합성

[0111] 1000mL 3구 플라스크에 2-카르바졸릴페닐보론산 11.0g(38.3mmol), 3,6-디브로모-9-페닐카르바졸을 6.0g(15.0mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 1.6g(1.4mmol)을 첨가하고, 이것에 에탄올 100ml, 톨루엔 200ml를 첨가하여 교반시켰다. 그 후, 동 플라스크 내에 탄산나트륨 15.0g(142.0mmol)을 물 200ml에 용해시킨 수용액을 투입하였다. 그 후 80℃까지 가열하고 15시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 반응액을 1000mL 분액 깔때기에 옮기고 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 200mL의 물로 3회 세정하고, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 다음으로 얻어진 반응 혼합물을 THF와 메탄올을 이용한 재결정으로 정제하여, 백색 고체로서 화합물 11(5.1g)을 얻었다. 화합물 11의 EI-MS는 726(M+1), 융점은 275℃, 유리전이온도는 143℃이었다.



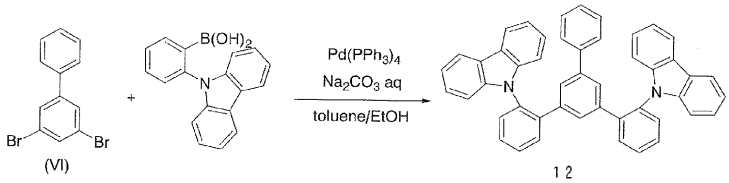
11

[0112]

[0113] <실시예 6>

[0114] 화합물 12의 합성

[0115] 1000mL 3구 플라스크에 2-카르바졸릴페닐보론산 8.0g(27.8mmol), 중간체(VI)를 4.0g(12.8mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 1.6g(1.4mmol)을 첨가하고, 이것에 에탄올 75ml, 톨루엔 150ml를 첨가하여 교반시켰다. 그 후, 동 플라스크 내에 탄산나트륨 14.3g(135.0mmol)을 물 150ml에 용해시킨 수용액을 투입하였다. 그 후 80℃까지 가열하고 17시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 반응액을 1000mL 분액 깔때기에 옮기고 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 200mL의 물로 3회 세정하고, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 다음으로 얻어진 반응 혼합물을 THF와 메탄올을 이용한 재결정으로 정제하여, 백색 고체로서 화합물 12(5.1g)을 얻었다. 화합물 12의 EI-MS는 637(M+1), 융점은 235℃, 유리전이온도는 98℃이었다.

[0116] 

[0117] <실시예 7>

[0118] 화합물 24의 합성

[0119] 1000mL 3구 플라스크에 2-카르바졸릴페닐보론산 8.0g(27.8mmol), 1,3-디브로모-5-플루오로벤젠을 4.0g(12.8mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 1.6g(1.4mmol)을 첨가하고, 이것에 에탄올 75ml, 톨루엔 150ml를 첨가하여 교반시켰다. 그 후, 동 플라스크 내에 탄산나트륨 14.3g(135.0mmol)을 물 150ml에 용해시킨 수용액을 투입하였다. 그 후 80℃까지 가열하고 17시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 반응액을 1000mL 분액 깔때기에 옮기고 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 200mL의 물로 3회 세정하고, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 다음으로 얻어진 반응 혼합물을 THF와 메탄올을 이용한 재결정으로 정제하여, 백색 고체로서 화합물 24(5.1g)를 얻었다. 화합물 24의 EI-MS는 579(M+1), 융점은 279℃, 유리전이온도는 86℃이었다.

[0120] <실시예 8>

[0121] 화합물 27의 합성

[0122] 1000mL 3구 플라스크에 2-카르바졸릴페닐보론산 25.4g(84.0mmol), 3,3'-디브로모비페닐을 12.5g(40.0mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.8g(0.7mmol)을 첨가하고, 이것에 에탄올 40ml, 톨루엔 80ml를 첨가하여 교반시켰다. 그 후, 동 플라스크 내에 탄산나트륨 14.3g(135.0mmol)을 물 150ml에 용해시킨 수용액을 투입하였다. 그 후 80℃까지 가열하고 17시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 반응액을 1000mL 분액 깔때기에 옮기고 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 200mL의 물로 3회 세정하고, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 다음으로 얻어진 반응 혼합물을 실리카겔칼럼크로마토그래피를 이용해서 정제하여, 백색 고체로서 화합물 27(5.0g)을 얻었다. 화합물 27의 EI-MS는 637(M+1), 융점은 관측되지 않고, 유리전이온도는 96℃이었다.

[0123] <실시예 9>

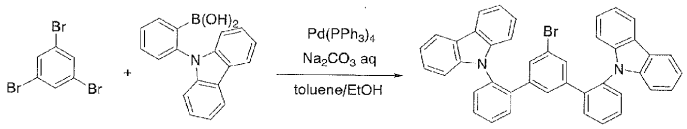
[0124] 화합물 31의 합성

[0125] 1000mL 3구 플라스크에 2-카르바졸릴페닐보론산 8.0g(27.8mmol), 1,4-디브로모-2,5-디플루오로벤젠을 4.0g(12.8mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 1.6g(1.4mmol)을 첨가하고, 이것에 에탄올 75ml, 톨루엔 150ml를 첨가하여 교반시켰다. 그 후, 동 플라스크 내에 탄산나트륨 14.3g(135.0mmol)을 물 150ml에 용해시킨 수용액을 투입하였다. 그 후 80℃까지 가열하고 17시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 반응액을 1000mL 분액 깔때기에 옮기고 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 200mL의 물로 3회 세정하고, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 다음으로 얻어진 반응 혼합물을 THF와 메탄올을 이용한 재결정으로 정제하여, 백색 고체로서 화합물 31(5.1g)을 얻었다. 화합물 31의 EI-MS는 597(M+1), 융점은 263℃, 유리전이온도는 92℃이었다.

[0126] <실시예 10>

[0127] 화합물 32의 합성

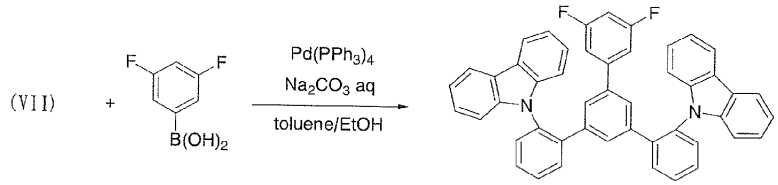
[0128] 2000mL 3구 플라스크에 1,3,5-트리브로모벤젠 19.0g(60.0mmol), 2-카르바졸릴페닐보론산을 36.0g(125mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 1.6g(1.4mmol)을 첨가하고, 이것에 에탄올 100ml, 톨루엔 600ml를 첨가하여 교반시켰다. 그 후, 동 플라스크 내에 탄산나트륨 50.0g(471.0mmol)을 물 480ml에 용해시킨 수용액을 투입하였다. 그 후 80℃까지 가열하고 24시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 반응액을 2000mL 분액 깔때기에 옮기고 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 200mL의 물로 3회 세정하고, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 다음으로 얻어진 반응 혼합물을 실리카겔칼럼크로마토그래피를 이용해서 정제하여, 백색 고체로서 중간체(Ⅶ) 17.2g을 얻었다.



(VII)

[0129]

[0130] 1000mL 3구 플라스크에 3,5-디플루오로페닐보론산 2.6g(16.2mmol), 중간체(Ⅶ)를 8.0g(12.5mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.8g(0.7mmol)을 첨가하고, 이것에 에탄올 60ml, 톨루엔 120ml를 첨가하여 교반시켰다. 그 후, 동 플라스크 내에 탄산나트륨 5.9g(135.0mmol)을 물 48ml에 용해시킨 수용액을 투입하였다. 그 후 80℃까지 가열하고 17시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 반응액을 1000mL 분액 깔때기에 옮기고 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 200mL의 물로 3회 세정하고, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 다음으로 얻어진 반응 혼합물을 THF와 메탄올을 이용한 재결정으로 정제하여, 백색 고체로서 화합물 32(5.6g)를 얻었다. 화합물 32의 EI-MS는 673(M+1), 융점은 217℃, 유리전이온도는 92℃이었다.



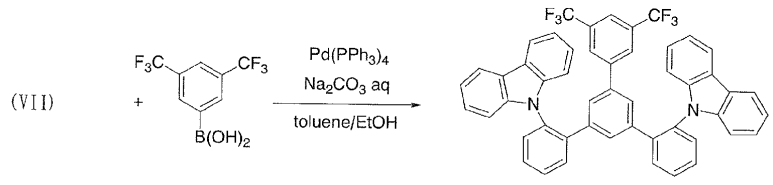
3 2

[0131]

[0132] <실시예 11>

[0133] 화합물 33의 합성

[0134] 1000mL 3구 플라스크에 3,5-디트리플루오로메틸페닐보론산 4.7g(18.0mmol),중간체(Ⅶ)를 9.0g(14.0mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.8g(0.7mmol)을 첨가하고, 이것에 에탄올 60ml, 톨루엔 120ml를 첨가하여 교반시켰다. 그 후, 동 플라스크 내에 탄산나트륨 5.9g(135.0mmol)을 물 48ml에 용해시킨 수용액을 투입하였다. 그 후 80℃까지 가열하고 17시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 반응액을 1000mL 분액 깔때기에 옮기고 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 200mL의 물로 3회 세정하고, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 다음으로 얻어진 반응 혼합물을 THF와 메탄올을 이용한 재결정으로 정제하여, 백색 고체로서 화합물 33(7.1g)을 얻었다. 화합물 33의 EI-MS는 772(M+1), 융점은 178℃, 유리전이온도는 80℃이었다.



3 3

[0135]

[0136] <실시예 12>

[0137] 막두께 110nm의 산화인듐주석(ITO)으로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판상에, 각 박막을 진공증착법으로 진

공도 4.0×10^{-4}Pa로 적층시켰다. 먼저, ITO상에 정공주입층으로서, 구리프탈로시아닌(CuPC)을 30nm의 두께로 형성하였다. 다음으로 정공수송층으로서 NPB를 80nm의 두께로 형성하였다. 다음으로 정공수송층상에, 발광층의 호스트 재료로서의 화합물 1과 도펀트로서의 청색 인광 재료인 이리듐 착체[이리듐(Ⅲ)비스(4,6-디-플루오로페닐)-피리디네이트-N,C2']피콜리네이트](FIrpic)를 다른 증착원으로부터 공증착하여 35nm의 두께로 발광층을 형성하였다. FIrpic의 농도는 8.0wt%이었다. 다음으로 전자수송층으로서 Alq3를 25nm의 두께로 형성하였다. 또한 전자수송층상에, 전자주입층으로서 불화리튬(LiF)을 0.5nm의 두께로 형성하였다. 마지막으로 전자주입층상에, 전극으로서 알루미늄(Al)을 170nm의 두께로 형성하고, 도 1에 나타내는 소자 구성예의 음극과 전자수송층 사이에 전자주입층을 추가한 구성의 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0138] 얻어진 유기 EL 소자에 외부 전원을 접속하여 직류 전압을 인가한 결과, 표 1과 같은 발광 특성을 가지는 것이 확인되었다. 표 1에서 휘도, 전압, 및 발광 효율은 10mA/㎠에서의 값을 나타낸다. 또한 소자발광 스펙트럼의 극대파장은 470nm이고, FIrpic로부터의 발광이 얻어지고 있음을 알 수 있었다.

[0139] <실시예 13>

[0140] 실시예 12에서의 발광층의 호스트 재료로서 화합물 2를 사용한 것 이외에는 실시예 12와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0141] <실시예 14>

[0142] 실시예 12에서의 발광층의 호스트 재료로서 화합물 16을 사용한 것 이외에는 실시예 12와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0143] <실시예 15>

[0144] 실시예 12에서의 발광층의 호스트 재료로서 화합물 7을 사용한 것 이외에는 실시예 12와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0145] <실시예 16>

[0146] 실시예 12에서의 발광층의 호스트 재료로서 화합물 11을 사용한 것 이외에는 실시예 12와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0147] <실시예 17>

[0148] 실시예 12에서의 발광층의 호스트 재료로서 화합물 12를 사용한 것 이외에는 실시예 12와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0149] <실시예 18>

[0150] 실시예 12에서의 발광층의 호스트 재료로서 화합물 24를 사용한 것 이외에는 실시예 12와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0151] <실시예 19>

[0152] 실시예 12에서의 발광층의 호스트 재료로서 화합물 27을 사용한 것 이외에는 실시예 12와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0153] <실시예 20>

[0154] 실시예 12에서의 발광층의 호스트 재료로서 화합물 31을 사용한 것 이외에는 실시예 12와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0155] <실시예 21>

[0156] 실시예 12에서의 발광층의 호스트 재료로서 화합물 32를 사용한 것 이외에는 실시예 12와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0157] <실시예 22>

[0158] 실시예 12에서의 발광층의 호스트 재료로서 화합물 33을 사용한 것 이외에는 실시예 12와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0159] <비교예 1>

[0160] 실시예 12에서의 발광층의 호스트 재료로서 mCP를 사용한 것 이외에는 실시예 12와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0161] <비교예 2>

[0162] 발광층의 호스트 재료로서 특허문헌 3에 기재된 2,2'-비스(N-카르바졸릴)비페닐을 사용한 것 이외에는 실시예 12와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0163] 각 실시예 및 비교예의 발광 특성을 표 1에 나타낸다. 또한, 실시예 12~22 및 비교예 1~2에서 얻어진 유기 EL 소자는 모두 소자발광 스펙트럼의 극대파장이 470nm이고, FIrpic로부터의 발광이 얻어지고 있다고 식별되었다.

표 1

	휘도 (cd/m²) (@2.5mA/cm²)	전압 (@2.5mA/cm²)	시각발광효율 (@2.5mA/cm²)	구동 수명 (@7.5mA/cm²)
실시예12	437	11	4.2	343
실시예13	341	11	4.2	290
실시예14	292	10	3.9	235
실시예15	340	10	4.2	453
실시예16	316	11	1.4	326
실시예17	263	11	3.1	380
실시예18	292	11	3.1	253
실시예19	342	11	3.9	291
실시예20	296	10	3.5	235
실시예21	371	10	2.9	199
실시예22	398	10	4.0	235
비교예1	243	11	2.8	181
비교예2	24	11	0.2	109

[0164]

산업상 이용가능성

[0165] 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물은 양 전하의 주입수송능이 높고, 이것을 유기 EL 소자에 사용함으로써 소자의 구동 전압이 저감된다. 나아가 발광층 중의 전하의 밸런스가 양호해지므로 재결합 확률이 향상한다. 또한 상기 화합물은 도펀트의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지를 가두는 데에 충분히 높은 최저 여기 삼중항 상태의 에너지를 가지고 있기 때문에, 도펀트에서 호스트 분자로의 삼중항 여기 에너지의 이동을 효과적으로 억제할 수 있다. 이상의 점에서 높은 발광 효율을 달성하였다. 아울러, 상기 화합물은 양호한 아몰퍼스 특성과 높은 열안정성을 나타내고 또한 전기화학적으로 안정되므로 구동 수명이 길고 내구성이 높은 유기 EL 소자를 실현하였다.

[0166] 본 발명에 의한 유기 EL 소자는 발광 특성, 구동 수명 및 내구성에 있어서 실용상 만족할 수 있는 수준에 있으며, 플랫 패널 디스플레이(휴대전화 표시소자, 차재 표시소자, OA 컴퓨터 표시소자나 텔레비전 등), 면 발광체로서의 특징을 살린 광원(조명, 복사기의 광원, 액정 디스플레이나 계기류의 백라이트 광원), 표시판이나 표식 등 등에의 응용에 있어서 그 기술적 가치가 큰 것이다.

부호의 설명

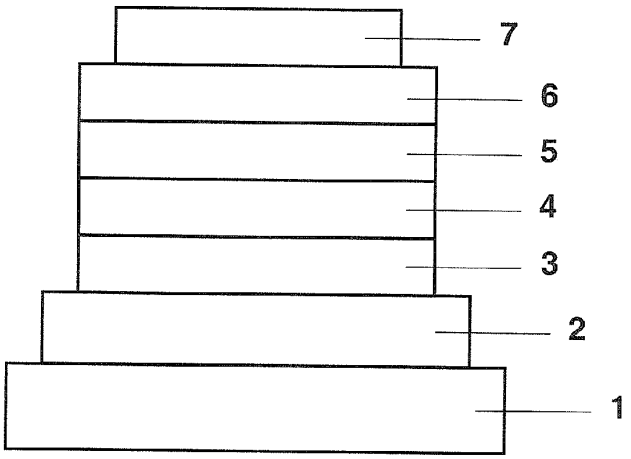
[0167]

1	기판	2	양극
3	정공주입층	4	정공수송층
5	발광층	6	전자수송층

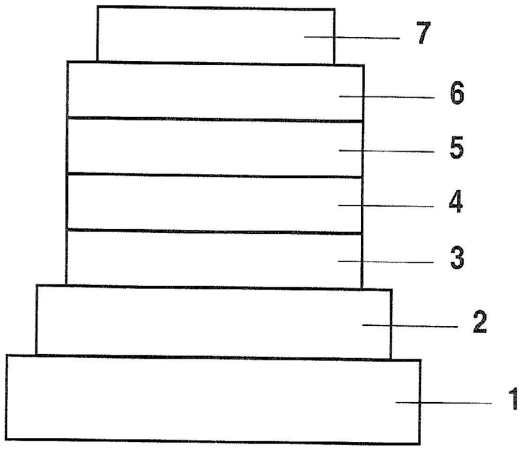
7 음극

도면

도면1



专利名称(译)	标题：有机电致发光器件化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101598931B1	公开(公告)日	2016-03-02
申请号	KR1020107023069	申请日	2009-02-05
[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	SAWADA YUICHI 사와다유이치 KAI TAKAHIRO 카이타카히로 KOMORI MASAKI 코모리마사키 YAMAMOTO TOSHIHIRO 야마모토토시히로		
发明人	사와다유이치 카이타카히로 코모리마사키 야마모토토시히로		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 C07D401/14 H01L51/54		
CPC分类号	C07D209/86 C07D401/10 C07D401/14 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1044 H01L51/006 H01L51/5048 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	Yundongyeol		
优先权	2008075192 2008-03-24 JP		
其他公开文献	KR1020100135815A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了一种具有简单结构的有机电致发光元件（有机EL元件），同时提高了器件的发光效率并充分确保了驱动稳定性。 该有机EL器件具有包含磷光掺杂剂的发光层和具有由下式（1）表示的咔唑基两端的化合物作为堆叠在基板上的阳极和阴极之间的主体材料。在式（1）中，X表示可独立地具有取代基的CH或N，L表示直接键，亚乙基或乙炔基。