



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년04월12일
 (11) 등록번호 10-1612131
 (24) 등록일자 2016년04월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7026377
 (22) 출원일자(국제) 2008년06월16일
 심사청구일자 2013년05월30일
 (85) 번역문제출일자 2009년12월17일
 (65) 공개번호 10-2010-0017854
 (43) 공개일자 2010년02월16일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/060973
 (87) 국제공개번호 WO 2008/156052
 국제공개일자 2008년12월24일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2007-162666 2007년06월20일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2004043349 A

(73) 특허권자
 이데미쓰 고산 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고
 (72) 발명자
 이토 미츠노리
 일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치
 (74) 대리인
 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **다환계 환집합 화합물 및 그것을 이용한 유기 전기 발광 소자**

(57) 요약

특정한 굴곡부분구조, 즉 방향환 중의 인접 탄소원자에 다른 방향환기 및 지방족기 또는 방향환기가 치환한 구조를 갖는 다환계 환집합 화합물, 당해 다환계 환집합 화합물에 유래하는 구조를 반복 단위의 적어도 일부로서 갖는 고분자 화합물, 상기 다환계 환집합 화합물 또는 상기 고분자 화합물을 포함하는 유기 EL 재료 함유 용액, 및 유기 전기 발광 소자이며, 내열성이 우수하고, 색순도가 높으며, 수명이 길고, 고발광 효율인 청색 발광 또는 녹색 발광이 얻어지는 유기 전기 발광 소자 및 그것을 실현하는 다환계 환집합 화합물을 제공한다.

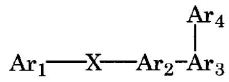
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 다환계 환집합 화합물.

[화학식 1]

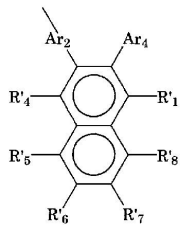


(상기 식에서, Ar₁은 수소원자, 또는 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 10의 방향족환기로서, 상기 방향족환기의 치환기는 나프틸기 및 나프틸페닐기로부터 선택되고,

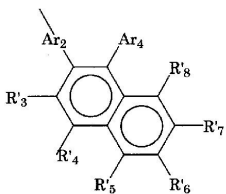
X는 안트라센 또는 피렌으로부터 유도되는 2가 방향족 축합환기이고,

-Ar₂-Ar₃-Ar₄는 하기 화학식 4 내지 6으로 표시된다.)

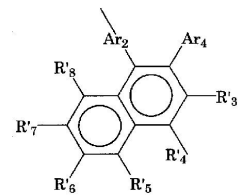
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



(상기 식에서, Ar₂는 페닐렌기이고,

Ar₄는 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 10의 방향족환기, 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, 상기 방향족환기의 치환기는 피렌일기이고,

R'1, R'3 및 R'4는 각각 수소원자이며, R'5 내지 R'8은 각각 독립적으로 수소원자, 페닐기 또는 피렌일페닐기이다.)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

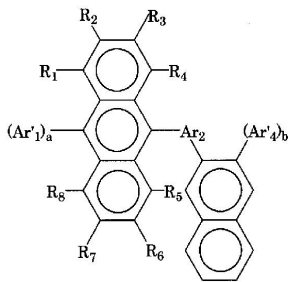
삭제

청구항 5

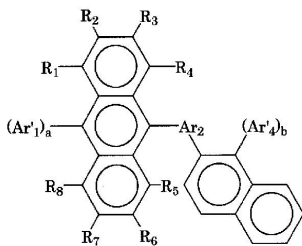
제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 다환계 환집합 화합물이 하기 화학식 14 또는 15로 표시되는 다환계 환집합 화합물.

[화학식 14]



[화학식 15]



(상기 식에서, (Ar'1)a는 전체로 화학식 1에서의 Ar1에 상당하며, (Ar'4)b는 전체로 화학식 1에서의 Ar4에 상당하며,

Ar2는 화학식 1에서와 같고,

a 및 b는 각각 1이고,

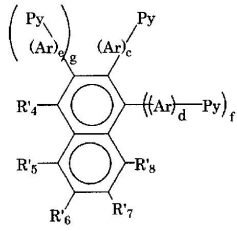
R1 내지 R8은 각각 수소원자이다.)

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 다환계 환집합 화합물이 하기 화학식 16으로 표시되는 다환계 환집합 화합물.

[화학식 16]



(상기 식에서, Py는 피렌으로부터 유도되는 1가의 기이며,

(Ar)_c의 Ar은 화학식 1의 Ar₂이고, (Ar)_d 및 (Ar)_e의 Ar은 화학식 1의 Ar₄이며,

화학식 16에서, c, d 및 e는 각각 1이고, f 및 g는 각각 0 또는 1이고, f+g=1이고, f가 0 또는 g가 0일 때 각 기는 각각 R'₁ 또는 R'₃을 나타낸다.)

청구항 7

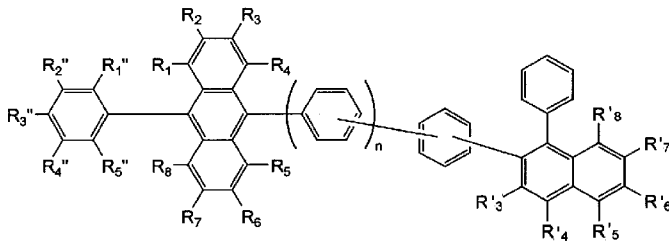
삭제

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 다환계 환집합 화합물이 하기 화학식 18로 표시되는 다환계 환집합 화합물.

[화학식 18]



(상기 식에서, R'₃ 내지 R'₈은 화학식 4 내지 6에서와 동일하고,

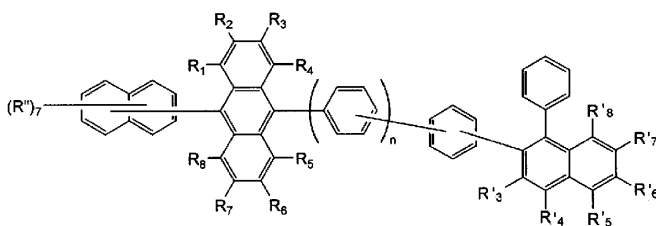
R₁ 내지 R₈은 각각 수소원자이며, R'₁ 내지 R'₅는 각각 독립적으로 수소원자, 나프틸기 또는 나프틸페닐기이고, n은 0이다.)

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 다환계 환집합 화합물이 하기 화학식 19로 표시되는 다환계 환집합 화합물.

[화학식 19]



(상기 식에서, R'₃ 내지 R'₈는 화학식 4 내지 6에서와 동일하고,

R₁ 내지 R₈은 각각 수소원자이며,

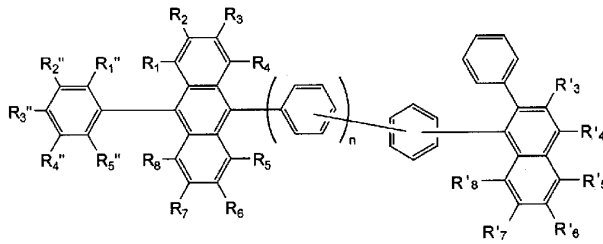
7개의 R''는 각각 독립적으로 수소원자, 나프틸기 또는 나프틸페닐기이고,
n은 0이다.)

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 다환계 환집합 화합물이 하기 화학식 20으로 표시되는 다환계 환집합 화합물.

[화학식 20]



(상기 식에서, R'3 내지 R'8은 화학식 4 내지 6에서와 동일하고,

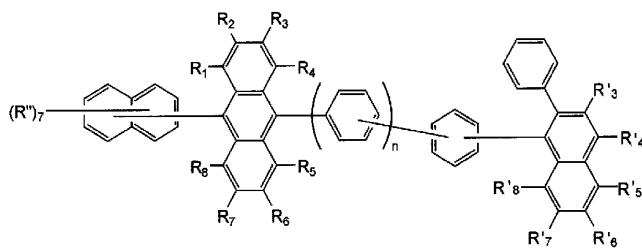
R₁ 내지 R₈은 각각 수소원자이고, R₁'' 내지 R₅''는 각각 독립적으로 수소원자, 나프틸기 또는 나프틸페닐기이고,
n은 0이다.)

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 다환계 환집합 화합물이 하기 화학식 21로 표시되는 다환계 환집합 화합물.

[화학식 21]



(상기 식에서, R'3 내지 R'8은 화학식 4 내지 6에서와 동일하고,

R₁ 내지 R₈은 각각 수소원자이며,

7개의 R''는 수소원자, 나프틸기 또는 나프틸페닐기이고,
n은 0이다.)

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 다환계 환집합 화합물이 하기 화학식 22로 표시되는 다환계 환집합 화합물.

삭제

청구항 23

제 1 항에 있어서,

Ar₄가 나타내는 탄소수 1 내지 6의 알킬기가, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, s-뷰틸기, 아이소뷰틸기, n-펜틸기 및 n-헥실기로부터 선택되는 다환계 환집합 화합물.

청구항 24

제 1 항에 있어서,

Ar₄가 나타내는 탄소수 1 내지 6의 알킬기가, 메틸기, 아이소프로필기, n-뷰틸기 또는 t-뷰틸기인 다환계 환집합 화합물.

청구항 25

제 1 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 8 항 내지 제 12 항, 제 14 항, 제 15 항, 제 21 항, 제 23 항 및 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

유기 전기 발광 소자용 발광 재료인 다환계 환집합 화합물.

청구항 26

삭제

청구항 27

음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 전기 발광 소자에 있어서,

상기 유기 박막층의 적어도 일층이, 제 1 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 8 항 내지 제 12 항, 제 14 항, 제 15 항, 제 21 항, 제 23 항 및 제 24 항 중 어느 한 항에 따른 다환계 환집합 화합물을 발광 재료로서 함유하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

발광층이 상기 다환계 환집합 화합물을 호스트 재료로서 함유하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

인광성 도펀트 및/또는 형광성 도펀트를 함유하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 30

제 28 항에 있어서,

스타이릴 아민 화합물 및/또는 방향족 아민 화합물을 함유하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 31

제 27 항에 있어서,

금속 착체 화합물을 함유하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 32

제 1 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 8 항 내지 제 12 항, 제 14 항, 제 15 항, 제 21 항, 제 23 항 및 제 24 항 중

어느 한 항에 따른 다환계 환집합 화합물을 포함하는 유기 전기 발광 재료 함유 용액.

청구항 33

제 32 항에 따른 유기 전기 발광 재료 함유 용액을 이용하여 제작한 유기 전기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 다환계 환집합 화합물, 당해 다환계 환집합 화합물에 유래하는 구조를 반복 단위의 적어도 일부로서 갖는 고분자 화합물, 유기 전기 발광 재료 함유 용액 및 유기 전기 발광(EL) 소자에 관한 것으로, 특히, 내열성이 우수하고, 색순도가 높고, 수명이 길며, 고발광 효율로 청색 또는 녹색 발광이 얻어지는 유기 EL 소자 및 그것을 실현하는 다환계 환집합 화합물에 관한 것이다.

[0002]

배경 기술

[0003] 유기 전기 발광 소자는, 전계를 인가함으로써 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자의 재결합 에너지에 의해 형광성 물질이 발광하는 원리를 이용한 자체 발광 소자이다. 이스트만 코닥사의 C. W. Tang 등에 의한 적층형 소자에 의한 저전압 구동 유기 EL 소자의 보고(C. W. Tang, S. A. Vanslyke, 어플라이드 피직스 레터즈(Applied Physics Letters), 51권, 913면, 1987년 등)가 이루어진 이래, 유기 재료를 구성 재료로 하는 유기 EL 소자에 관한 연구가 활발히 실시되고 있다. Tang 등은, 트리스(8-퀴놀리노레이토)알루미늄을 발광층에, 트라이페닐다이아민 유도체를 정공 수송층에 이용하고 있다. 적층 구조의 이점으로서, 발광층에의 정공의 주입효율을 높이는 것, 음극에서 주입된 전자를 블록하여 재결합에 의해 생성하는 여기자(勵起子)의 생성 효율을 높이는 것, 발광층 내에서 생성된 여기자를 가두는 것 등을 들 수 있다. 이 예와 같이 유기 EL 소자의 소자 구조로서는, 정공 수송(주입)층, 전자 수송성 발광층의 2층형, 또는 정공 수송(주입)층, 발광층, 전자 수송(주입)층의 3층형 등이 잘 알려져 있다. 이러한 적층형 구조 소자에서는, 주입된 정공과 전자의 재결합 효율을 높이기 위해, 소자 구조나 형성 방법의 고안이 이루어지고 있다.

[0004] 또한, 발광 재료로서는 트리스(8-퀴놀리노레이토)알루미늄착체 등의 킬레이트착체, 쿠마린 유도체, 테트라페닐뷰타다이엔 유도체, 비스스타이릴아릴렌 유도체, 옥사다이아졸 유도체 등의 발광 재료가 알려져 있고, 그것으로부터 청색으로부터 적색까지의 가시 영역의 발광이 얻어지는 것이 보고되어 있고, 컬러 표시 소자의 실현이 기대되고 있다(예컨대, 특허문헌 1 내지 3 등).

[0005] 최근, 인광성 화합물을 발광 재료로서 이용하여, 3중항 상태의 에너지를 EL 발광에 이용하는 검토가 많이 이루어지고 있다. 프린스턴대학의 그룹에 의해 이리듐 착체를 발광 재료로서 이용한 유기 발광 소자가 높은 발광 효율을 나타내는 것이 보고되어 있다(비특허문헌 1). 또한, 상기와 같은 저분자 재료를 이용한 유기 발광 소자 외에도, 공액계 고분자를 이용한 유기 발광 소자가 캠브리지 대학의 그룹(비특허문헌 2)에 의해 보고되어 있다. 이 보고에서는 폴리페닐렌바이닐렌(PPV)을 도공계로 성막함으로써 단층에서의 발광을 확인하고 있다.

[0006] 이와 같이, 유기 발광 소자에 있어서의 최근의 진보는 현저하고, 그 특징은 저인가 전압에서의 고휘도, 발광 파장의 다양성, 고속 응답성, 박형, 경량의 발광 디바이스화가 가능하다는 것이어서, 광범위한 용도에의 가능성을 시사하고 있다.

[0007] 유기 발광 소자에 있어서의 현저한 진보에 따라 발광 재료에 대한 요구 성능도 높아지고 있고, 특허문헌 4나 특허문헌 5에는, 특정한 구조를 가지는 플루오렌 화합물이 저전압에서 고휘도인 발광을 얻을 수 있고, 내구성도 우수한 재료로서 개시되어 있다.

[0008] 특허문헌 6에는, 오쏘결합과 같이 굴곡된 구조를 도입한 재료와 그것을 이용한 유기 EL 소자가 개시되어 있지만, 소자 성능에 대해서는 색순도가 향상하나, 수명이 매우 짧고, 실용에는 불충분했다.

[0009] 그러나, 현재 상황에서는 보다 고휘도의 광출력 또는 고변환 효율이 필요하다. 또한, 장시간의 사용에 의한 시간 경과에 따른 변화나 산소를 포함하는 분위기 기체나 습기 등에 의한 열화 등의 내구성 면에서 아직 많은 문제가 있다. 더욱이는 풀컬러 디스플레이 등에서의 응용을 생각하는 경우, 색순도가 좋은 파랑, 초록, 빨강의 발

[0031] 또한, 본 발명은 음극과 양극사이에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 EL 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 적어도 일층이, 상기 화학식 1로 표시되는 다환계 환집합 화합물 또는 상기 다환계 환집합 화합물에 유래하는 구조를 반복 단위의 적어도 일부로서 갖는 고분자 화합물을 발광 재료로서 함유하는 유기 EL 소자를 제공하는 것이다. 또한, 본 발명은 상기 다환계 환집합 화합물 또는 상기 고분자 화합물을 포함하는 유기 EL 재료 함유 용액을 제공하는 것이다.

[0032] **발명의 효과**

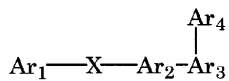
[0033] 상기 화학식 1로 표시되는 다환계 환집합 화합물 또는 상기 다환계 환집합 화합물에 유래하는 구조를 반복 단위의 적어도 일부로서 갖는 고분자 화합물로 이루어지는 발광 재료를 이용함으로써 종래 달성되지 않던 유기 EL 소자의 색순도의 개선과 장수명의 양립이 가능해졌다.

발명의 상세한 설명

[0034] **발명을 실시하기 위한 최선의 형태**

[0035] 본 발명의 유기 EL 소자용 발광 재료는 하기 화학식 1로 표시되는 다환계 환집합 화합물로 이루어지는 것이다.

[0036] [화학식 1]

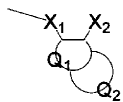


[0037] 상기 화학식에서, Ar₁은 수소원자, 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 50의 방향족환기 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기이다. X는 치환 또는 비치환된 핵탄소수 10 내지 50의 2가 방향족 축합환기이다. Ar₂는 단일 결합, 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 50의 2가 방향족환기, 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 2가 헤테로환기이다. Ar₃은 치환 또는 비치환된 핵탄소수 10 내지 50의 2가 방향족 축합환기, 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 2가 헤테로환기이다. Ar₄는 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 50의 방향족환기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 핵탄소수 3 내지 20의 사이클로 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기이다.

[0039] 단, Ar₂와 Ar₄는 Ar₃의 인접 탄소원자에 결합한다.

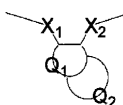
[0040] 본 발명의 다환계 환집합 화합물에 있어서, 바람직하게는 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 부분 구조를 갖는다.

화학식 2



[0041]

화학식 3



[0042]

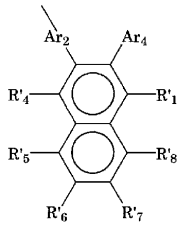
[0043] 상기 화학식에서, X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환

또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시 카보닐기, 또는 그로부터 유도되는 2가의 기이다. Q₁ 및 Q₂는, 각각 독립적으로 환상 구조 형성기이고, Q₁ 또는 Q₂에 의해 형성된 환이, 치환기를 가져도 좋고 핵탄소수 3 내지 20이며 탄소원자가 질소원자로 치환되어도 좋은 사이클로알칸 잔기, 치환기를 가져도 좋은 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가져도 좋은 핵원자수 5 내지 50의 헤테로환기이다.

[0044] 본 발명의 다환계 환집합 화합물에 있어서, 바람직하게는 상기 화학식 1에 있어서의 X가, 치환 또는 비치환된 안트라센 또는 치환 또는 비치환된 피렌으로부터 유도되는 2가의 방향족 축합환기이다.

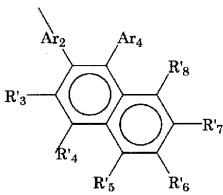
[0045] 본 발명의 다환계 환집합 화합물은 바람직하게는 상기 화학식 1에 있어서 -Ar₂-Ar₃-Ar₄의 부분 구조가 하기 화학식 4 내지 13으로 표시되는 것이다.

화학식 4



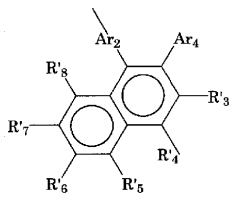
[0046]

화학식 5



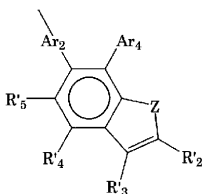
[0047]

화학식 6



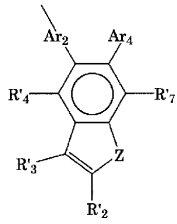
[0048]

화학식 7



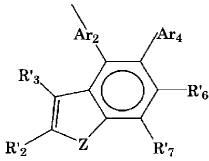
[0049]

화학식 8



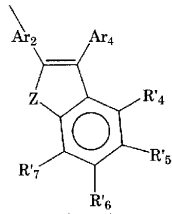
[0050]

화학식 9



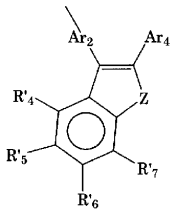
[0051]

화학식 10



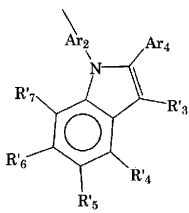
[0052]

화학식 11



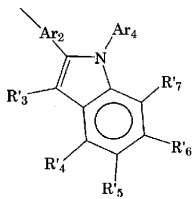
[0053]

화학식 12



[0054]

화학식 13



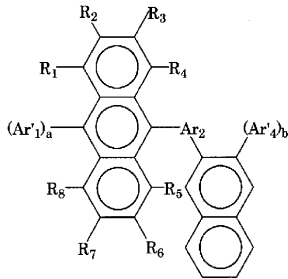
[0055]

[0056] 상기 화학식에서, Ar₂와 Ar₄는 화학식 1에서와 같다. 화학식 7 내지 11에서의 Z는 황원자 또는 치환기를 갖는

질소원자(>N-R₉' ; R₉'는 수소원자, 알킬기 또는 방향족환기이다)이다. R₁' 내지 R₈'는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기이다. R₁' 내지 R₈'의 이웃한 것끼리는 서로 결합하여 지방족 또는 방향족의 환상 구조를 형성하고 있어도 좋다.

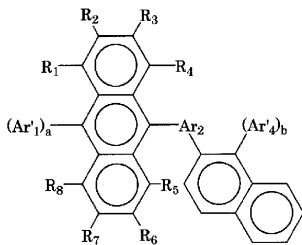
[0057] 본 발명의 다환계 환집합 화합물은, 바람직하게는 하기 화학식 14 또는 15로 표시된다.

화학식 14



[0058]

화학식 15

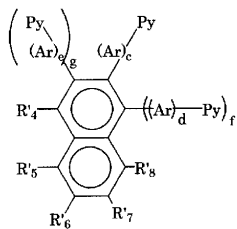


[0059]

[0060] 상기 화학식에서, (Ar₁')_a는 전체로 화학식 1에서의 Ar₁에 상응하며, 1개의 1가 방향족환기 Ar₁' 와 (a-1)개의 2가 방향족환기 Ar₁' 로 이루어져 있는 것을 나타낸다. (Ar₄')_b도 같은 의미이고, 전체로 화학식 1에서의 Ar₄에 상응하며, 1개의 1가 방향족환기 Ar₄' 와 (b-1)개의 2가 방향족환기 Ar₄' 로 이루어져 있는 것을 나타낸다. Ar₂는 화학식 1에서와 같다. a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고, a가 2 이상일 때 복수의 Ar₁' 는 동일하여도 좋고 상이하여도 좋으며, b가 2 이상일 때 복수의 Ar₄' 는 동일하여도 좋고 상이하여도 좋다. R₁ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기이다.

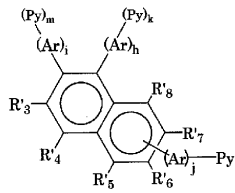
[0061] 본 발명의 다환계 환집합 화합물은, 바람직하게는 하기 화학식 16 또는 17로 표시된다.

화학식 16



[0062]

화학식 17



[0063]

[0064]

상기 화학식에서, Py는 치환 또는 비치환된 피렌으로부터 유도되는 1가의 기이며, 복수의 Py는 동일하여도 좋고 상이하여도 좋다. Ar는 화학식 1에서의 Ar₂ 또는 Ar₄의 구성단위이며, 2가 방향족환기 또는 2가 헤테로환기이다. 화학식 16에서, c, d 및 e는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이다. f 및 g는 각각 0 또는 1 이고, f+g=1이며, f가 0 또는 g가 0일 때 그 위치는 수소원자 또는 치환기이다. 화학식 17에서, h, i 및 j는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고, 복수의 Ar은 동일하여도 좋고 상이하여도 좋다. k와 m은 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, k+m=1이다.

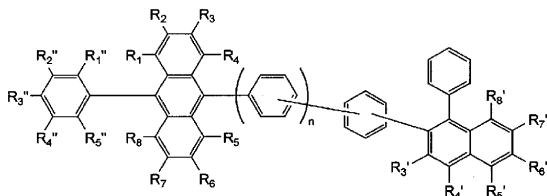
[0065]

본 발명의 다환계 환집합 화합물은, 바람직하게는 상기 화학식 16 또는 17에서, Ar가 치환 또는 비치환된 나프틸기, 또는 치환 또는 비치환된 페닐기이다.

[0066]

본 발명의 다환계 환집합 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 18로 표시된다.

화학식 18



[0067]

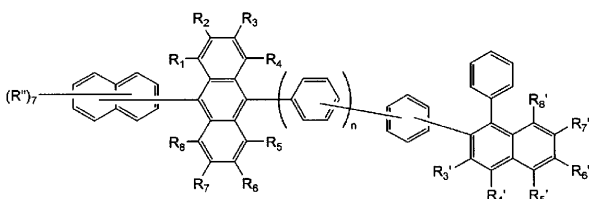
[0068]

상기 화학식에서, R₁ 내지 R₈, R_{3'} 내지 R_{8'} 및 R_{1''} 내지 R_{5''}는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기이며, 동일하여도 좋고 상이한 것이어도 좋다. R₁ 내지 R₈, R_{3'} 내지 R_{8'} 및 R_{1''} 내지 R_{5''}의 이웃한 것끼리는 서로 결합하여 지방족 또는 방향족의 환상 구조를 형성하고 있어도 좋다. n은 0 또는 1이다.

[0069]

본 발명의 다환계 환집합 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 19로 표시된다.

화학식 19



[0070]

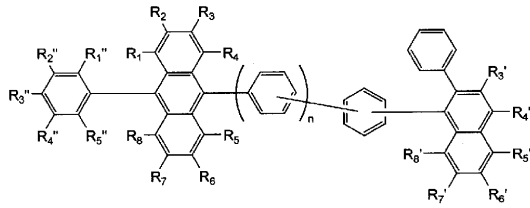
[0071]

상기 화학식에서, R₁ 내지 R₈ 및 R_{3'} 내지 R_{8'}는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기이며, 동일하여도 좋고 상이한 것이어도 좋다. 7개의 R''는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기이며, 동일하여도 좋고 상이한 것이어도 좋다. R₁ 내지 R₈, R_{3'} 내지 R_{8'} 및 R''의 이웃한 것끼리는 서로 결합하여 지방족 또는 방향족의 환상 구조를 형성하고 있어도 좋다. n은 0 또는 1이다.

[0072]

본 발명의 다환계 환집합 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 20으로 표시된다.

화학식 20



[0073]

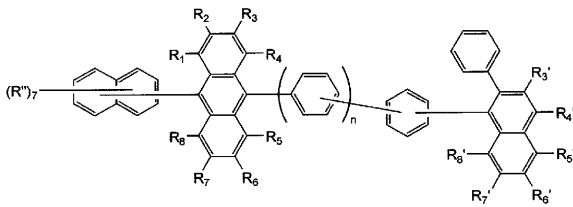
[0074]

상기 화학식에서, R₁ 내지 R₈, R_{3'} 내지 R_{8'} 및 R_{1''} 내지 R_{5''}는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기이며, 동일하여도 좋고 상이한 것이어도 좋다. R₁ 내지 R₈, R_{3'} 내지 R_{8'} 및 R_{1''} 내지 R_{5''}의 이웃한 것끼리는 서로 결합하여 지방족 또는 방향족의 환상 구조를 형성하고 있어도 좋다. n은 0 또는 1이다.

[0075]

본 발명의 다환계 환집합 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 21로 표시된다.

화학식 21



[0076]

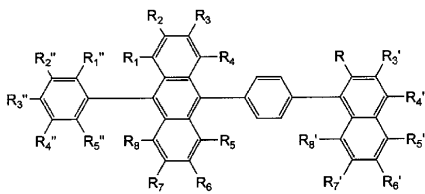
[0077]

상기 화학식에서, R₁ 내지 R₈ 및 R_{3'} 내지 R_{8'}는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기이며, 동일하여도 좋고 상이한 것이어도 좋다. 7개의 R''는 수소원자 또는 치환기이며, 동일하여도 좋고 상이한 것이어도 좋다. R₁ 내지 R₈, R_{3'} 내지 R_{8'} 및 R''의 이웃한 것끼리는 서로 결합하여 지방족 또는 방향족의 환상 구조를 형성하고 있어도 좋다. n은 0 또는 1이다.

[0078]

본 발명의 다환계 환집합 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 22로 표시된다.

화학식 22



[0079]

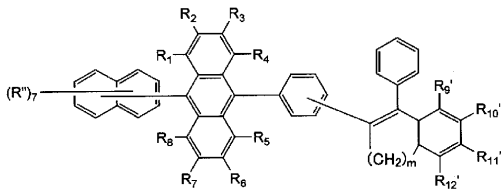
[0080]

상기 화학식에서, R은 탄소수 1 내지 30의 직쇄 또는 분기의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기이다. R₁ 내지 R₈, R_{3'} 내지 R_{8'} 및 R_{1''} 내지 R_{5''}는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기이고, 동일하여도 좋고 상이한 것이어도 좋다. R₁ 내지 R₈, R_{3'} 내지 R_{8'} 및 R_{1''} 내지 R_{5''}의 이웃한 것끼리는 서로 결합하여 지방족 또는 방향족의 환상 구조를 형성하고 있어도 좋다.

[0081]

본 발명의 다환계 환집합 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 23으로 표시된다.

화학식 23



- [0082]
- [0083] 상기 화학식에서, R₁ 내지 R₈ 및 R₉' 내지 R₁₂'는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기이며, 동일하여도 좋고 상이한 것이어도 좋다. 7개의 R[〃]는 수소원자 또는 치환기이며, 동일하여도 좋고 상이한 것이어도 좋다. R₁ 내지 R₈, R₉' 내지 R₁₂' 및 R[〃]의 이웃한 것끼리는 서로 결합하여 지방족 또는 방향족의 환상 구조를 형성하고 있어도 좋다. m은 1 내지 3의 정수이다.
- [0084] 핵탄소수 6 내지 50의 방향족환기의 예로서는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 2-바이페닐일기, 3-바이페닐일기, 4-바이페닐일기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-뷰틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸바이페닐일기, 4'-t-뷰틸-p-터페닐-4-일기 등, 및 이들의 2가의 기를 들 수 있다.
- [0085] 핵원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기의 예로서는, 1-피롤릴기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라진일기, 2-피리딘일기, 3-피리딘일기, 4-피리딘일기, 1-인돌릴기, 2-인돌릴기, 3-인돌릴기, 4-인돌릴기, 5-인돌릴기, 6-인돌릴기, 7-인돌릴기, 1-아이소인돌릴기, 2-아이소인돌릴기, 3-아이소인돌릴기, 4-아이소인돌릴기, 5-아이소인돌릴기, 6-아이소인돌릴기, 7-아이소인돌릴기, 2-퓨릴기, 3-퓨릴기, 2-벤조퓨란일기, 3-벤조퓨란일기, 4-벤조퓨란일기, 5-벤조퓨란일기, 6-벤조퓨란일기, 7-벤조퓨란일기, 1-아이소벤조퓨란일기, 3-아이소벤조퓨란일기, 4-아이소벤조퓨란일기, 5-아이소벤조퓨란일기, 6-아이소벤조퓨란일기, 7-아이소벤조퓨란일기, 퀴놀릴기, 3-퀴놀릴기, 4-퀴놀릴기, 5-퀴놀릴기, 6-퀴놀릴기, 7-퀴놀릴기, 8-퀴놀릴기, 1-아이소퀴놀릴기, 3-아이소퀴놀릴기, 4-아이소퀴놀릴기, 5-아이소퀴놀릴기, 6-아이소퀴놀릴기, 7-아이소퀴놀릴기, 8-아이소퀴놀릴기, 2-퀴녹살린일기, 5-퀴녹살린일기, 6-퀴녹살린일기, 1-카바졸릴기, 2-카바졸릴기, 3-카바졸릴기, 4-카바졸릴기, 9-카바졸릴기, 1-페난트리디닐기, 2-페난트리디닐기, 3-페난트리디닐기, 4-페난트리디닐기, 6-페난트리디닐기, 7-페난트리디닐기, 8-페난트리디닐기, 9-페난트리디닐기, 10-페난트리디닐기, 1-아크리딘일기, 2-아크리딘일기, 3-아크리딘일기, 4-아크리딘일기, 9-아크리딘일기, 1,7-페난트롤린-2-일기, 1,7-페난트롤린-3-일기, 1,7-페난트롤린-4-일기, 1,7-페난트롤린-5-일기, 1,7-페난트롤린-6-일기, 1,7-페난트롤린-8-일기, 1,7-페난트롤린-9-일기, 1,7-페난트롤린-10-일기, 1,8-페난트롤린-2-일기, 1,8-페난트롤린-3-일기, 1,8-페난트롤린-4-일기, 1,8-페난트롤린-5-일기, 1,8-페난트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기, 1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린-10-일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나진일기, 2-페나진일기, 1-페노싸이아진일기, 2-페노싸이아진일기, 3-페노싸이아진일기, 4-페노싸이아진일기, 10-페노싸이아진일기, 1-페녹사진일기, 2-페녹사진일기, 3-페녹사진일기, 4-페녹사진일기, 10-페녹사진일기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사다이아졸릴기, 5-옥사다이아졸릴기, 3-퓨라잔일기, 2-싸이엔일기, 3-싸이엔일기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-t-뷰틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-t-뷰틸-1-인돌릴기, 4-t-뷰틸-1-인돌릴기, 2-t-뷰틸-3-인돌릴기, 4-t-뷰틸-3-인돌릴기 등, 및 이들의 2가의 기를 들 수 있다.

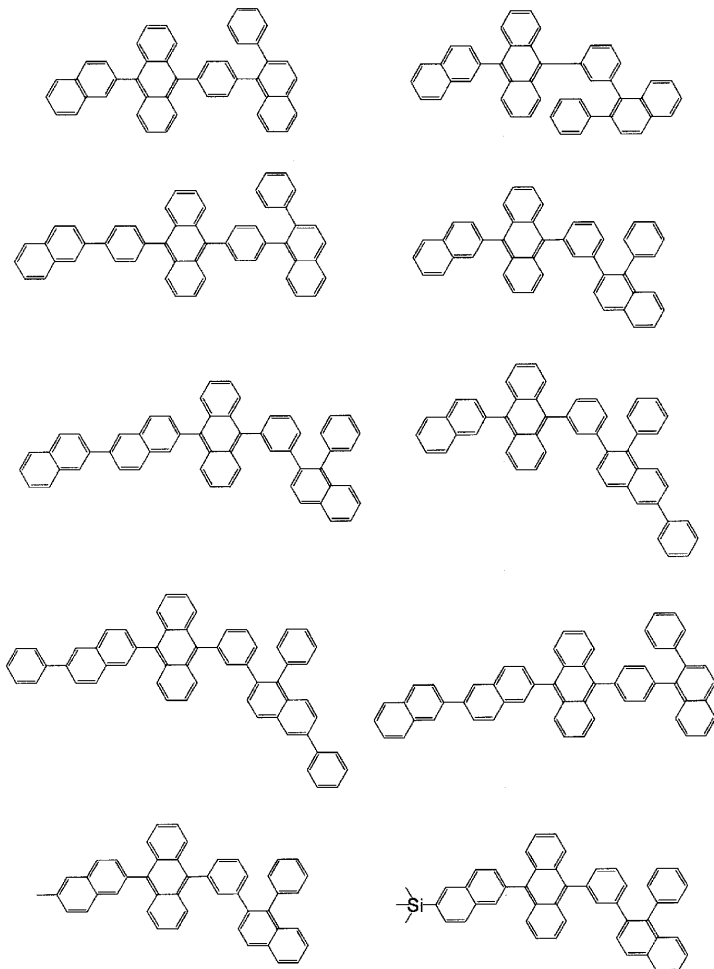
- [0086] 핵탄소수 10 내지 50의 2가 방향족 축합환기의 예로서는, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기 및 4-메틸-1-안트릴기로부터 수소원자를 추가로 하나 제거하여 얻어지는 2가의 기를 들 수 있다.
- [0087] 바람직한 핵탄소수 10 내지 50의 2가 방향족 축합환기는, 안트라센 또는 피렌으로부터 유도되는 2가의 기이다.
- [0088] 탄소수 1 내지 50인 알킬기의 예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, s-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 다이메틸메틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로아이소뷰틸기, 1,2-다이클로로에틸기, 1,3-다이클로로아이소프로필기, 1,2,3-트라이클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모아이소뷰틸기, 1,2-다이하로메틸기, 1,3-다이하로모아이소프로필기, 1,2,3-트라이브로모프로필기, 아이오도메틸기, 1-아이오도에틸기, 2-아이오도에틸기, 2-아이오도아이소뷰틸기, 1,2-다이아이오도에틸기, 1,3-다이아이오도아이소프로필기, 1,2,3-트라이아이오도프로필기 등을 들 수 있다. 또한, 알킬렌기로서는 이들의 2가 기를 들 수 있다.
- [0089] 핵탄소수 3 내지 50의 사이클로알킬기의 예로서는, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 4-메틸사이클로헥실기, 아다만테인-1,1-다이일기, 아다만테인-1,3-다이일기 등을 들 수 있다.
- [0090] 탄소수 1 내지 50의 알콕시기는 -OY로 표시되는 기이며, Y의 예로서는 상기 알킬기와 같은 예를 들 수 있다.
- [0091] 상기 치환기로서는, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 12, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 8이며, 예컨대 메틸, 에틸, 아이소프로필, t-뷰틸, n-옥틸, n-데실, n-헥사데실, 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 등을 들 수 있다), 알켄일기(바람직하게는 탄소수 2 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 12, 특히 바람직하게는 탄소수 2 내지 8이며, 예컨대 바이닐, 알릴, 2-뷰텐일, 3-펜텐일 등을 들 수 있다), 알킨일기(바람직하게는 탄소수 2 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 12, 특히 바람직하게는 탄소수 2 내지 8이며, 예컨대 프로파일, 3-펜텐일 등을 들 수 있다), 아미노기(바람직하게는 탄소수 0 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 0 내지 12, 특히 바람직하게는 탄소수 0 내지 6이며, 예컨대 아미노, 메틸아미노, 다이메틸아미노, 다이에틸아미노, 다이페닐아미노, 다이벤질아미노 등을 들 수 있다), 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 12, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 8이며, 예컨대 메톡시, 에톡시, 뷰톡시 등을 들 수 있다), 아릴옥시기(바람직하게는 탄소수 6 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 6 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 6 내지 12이며, 예컨대 페닐옥시, 2-나프틸옥시 등을 들 수 있다), 아실기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 12이며, 예컨대 아세틸, 벤조일, 폼일, 피발로일 등을 들 수 있다), 알콕시카보닐기(바람직하게는 탄소수 2 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 2 내지 12이며, 예컨대 메톡시카보닐, 에톡시카보닐 등을 들 수 있다), 아릴옥시카보닐기(바람직하게는 탄소수 7 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 7 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 7 내지 10이며, 예컨대 페닐옥시카보닐 등을 들 수 있다), 아실옥시기(바람직하게는 탄소수 2 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 2 내지 10이며, 예컨대 아세톡시, 벤조일옥시 등을 들 수 있다), 아실아미노기(바람직하게는 탄소수 2 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 2 내지 10이며, 예컨대 아세틸아미노, 벤조일아미노 등을 들 수 있다), 알콕시카보닐아미노기(바람직하게는 탄소수 2 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 2 내지 12이며, 예컨대 메톡시카보닐아미노 등을 들 수 있다), 아릴옥시카보닐아미노기(바람직하게는 탄소수 7 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 7 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 7 내지 12이며, 예컨대 페닐옥시카보닐아미노 등을 들 수 있다), 설펜일아미노기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 12이며, 예컨대 메테인설펜일아미노, 벤젠설펜일아미노 등을 들 수 있다), 설펜오일기(바람직하게는 탄소수 0 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 0 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 0 내지 12이며, 예컨대 설펜오일, 메틸설펜오일, 다이메틸설펜오일, 페닐설펜오일 등을 들 수 있다), 카밤오일기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 12이며, 예컨대 카밤오일, 메틸카밤오일, 다이메틸카밤오일, 페닐카밤오일 등을 들 수 있다), 알킬싸이오기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 12이며, 예컨대 메틸싸이오, 에틸싸이오 등을 들 수 있다), 아릴싸이오기(바람직하게는 탄소수 6 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 6 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 6 내지 12이며, 예컨대 페닐싸이오 등을 들 수 있다), 설펜일기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 16,

특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 12이며, 예컨대 메실, 토실 등을 들 수 있다), 설퍼닐기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 12이며, 예컨대 메테인설퍼닐, 벤젠설퍼닐 등을 들 수 있다), 유레이도기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 12이며, 예컨대 유레이도, 메틸유레이도, 페닐유레이도 등을 들 수 있다), 인산아마이드기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 16, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 12이며, 예컨대 다이에틸인산아마이드, 페닐인산아마이드 등을 들 수 있다), 하이드록시기, 머캅토기, 할로젠원자(예컨대 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 사이아노기, 설포기, 카복실기, 나이트로기, 하이드록삼산기, 설퍼노기, 하이드라지노기, 이미노기, 헤테로환기(바람직하게는 탄소수 1 내지 30, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 12이며, 헤테로원자로서는, 예컨대 질소원자, 산소원자, 황원자를 포함하는 것여 구체적으로는 예컨대 이미다졸릴, 피리딜, 퀴놀릴, 퓨릴, 싸이엔일, 피페리딜, 모폴리노, 벤조옥사졸릴, 벤조이미다졸릴, 벤조싸이아졸릴, 카바졸릴 등을 들 수 있다), 실릴기(바람직하게는 탄소수 3 내지 40, 보다 바람직하게는 탄소수 3 내지 30, 특히 바람직하게는 탄소수 3 내지 24이며, 예컨대 트라이메틸실릴, 트라이페닐실릴 등을 들 수 있다) 등을 들 수 있다. 이들의 치환기는 또한 치환되더라도 좋다. 또한 치환기가 두개 이상있는 경우는, 동일하여도 좋고 상이하여도 좋다. 또한, 가능한 경우에는 서로 연결하여 환을 형성하고 있더라도 좋다.

[0092] 또한, 상기 각 화학식에서의 「치환 또는 비치환」에 있어서의 치환기도 같은 것을 들 수 있다.

[0093] 이하에 화학식 1에 의해서 표시되는 본 발명의 다환계 환집합 화합물의 대표예를 예시하지만, 이 대표예에 한정되는 것이 아니다.

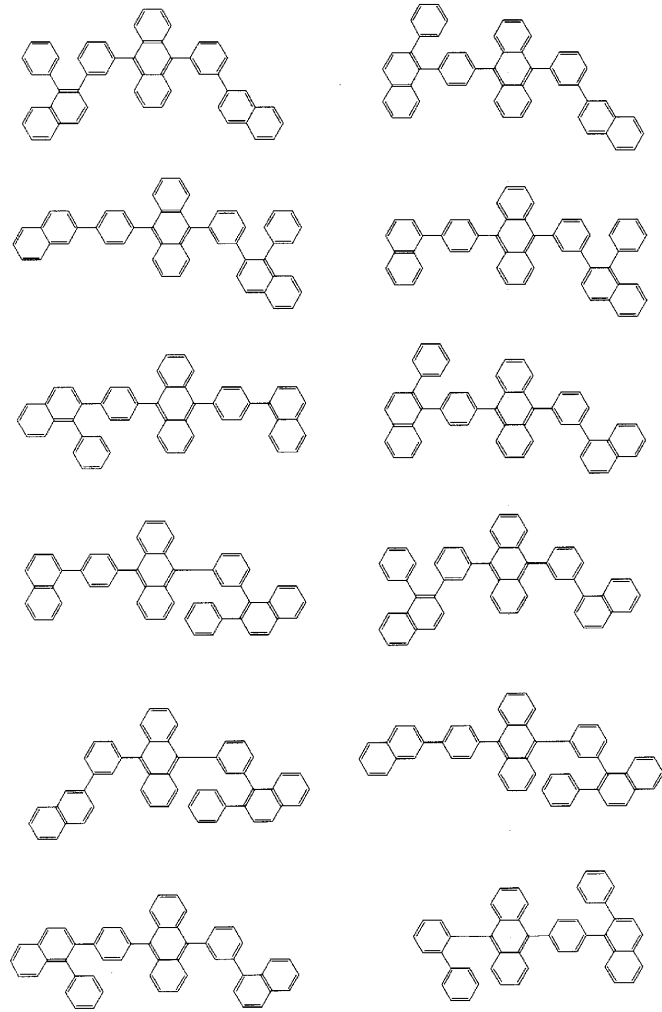
[0094] [화합물 1]



[0095]

[0096]

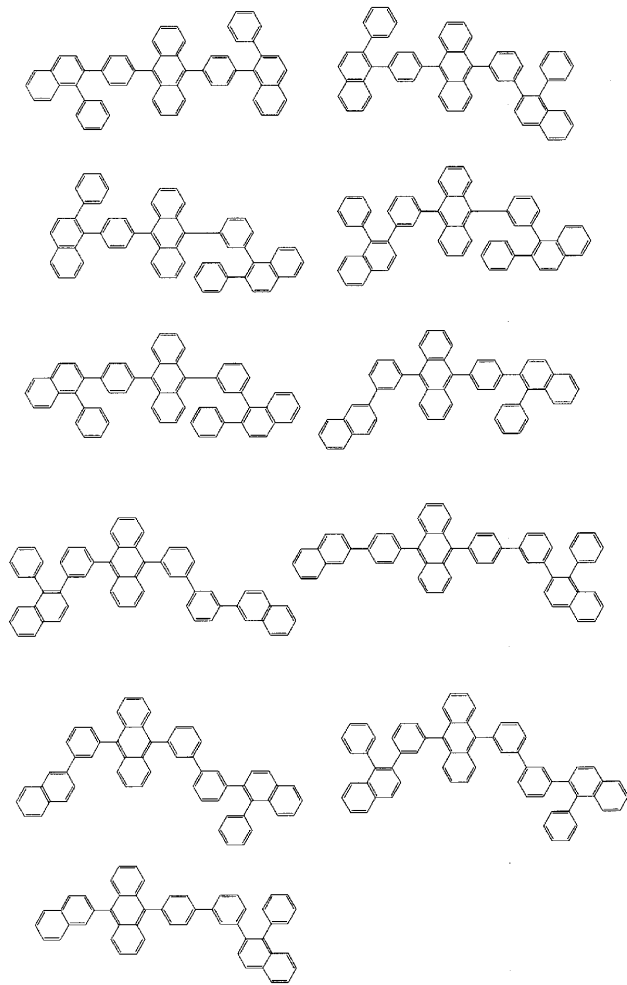
[화합물 2]



[0097]

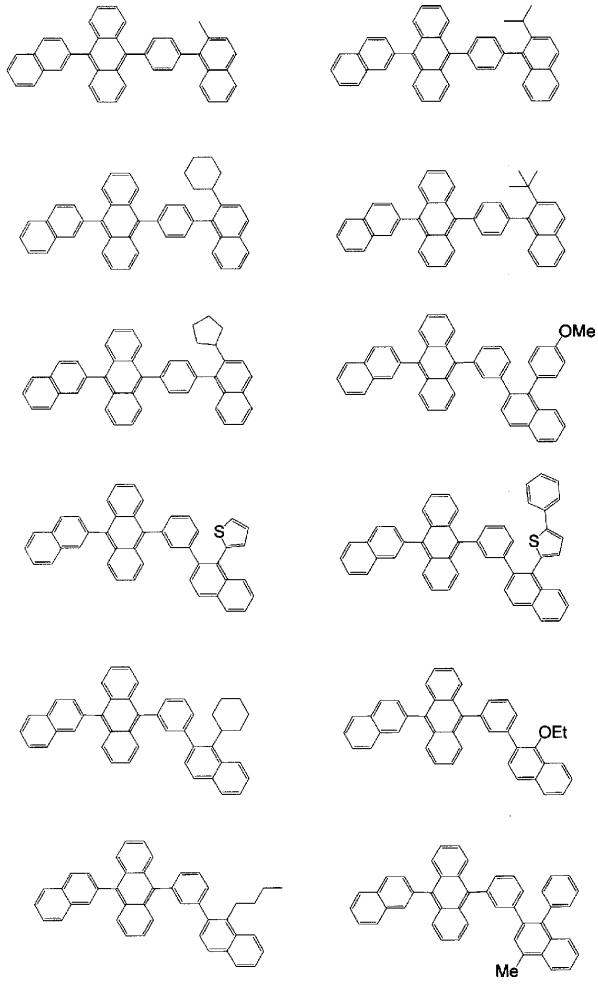
[0098]

[화합물 3]



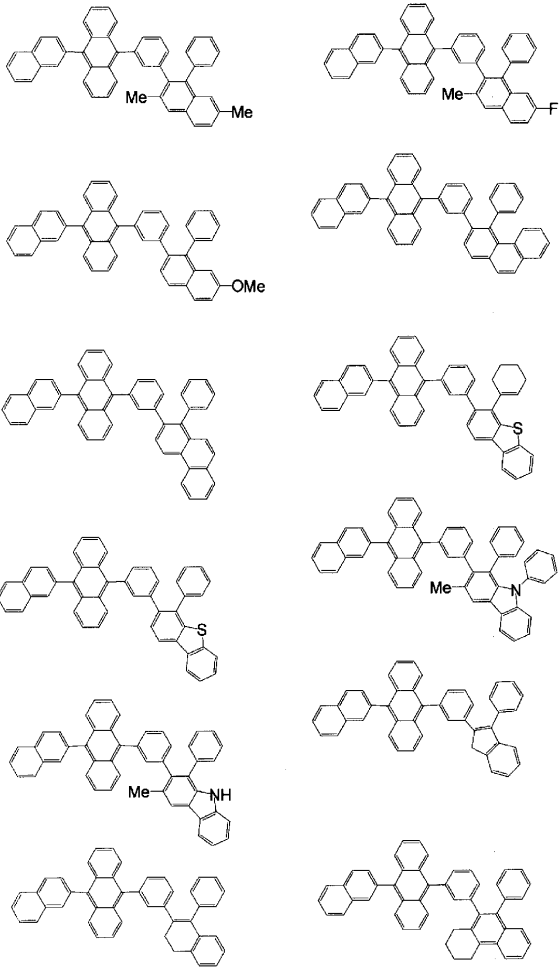
[0099]

[0100] [화합물 4]



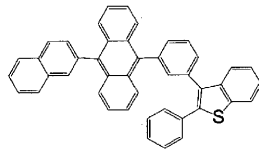
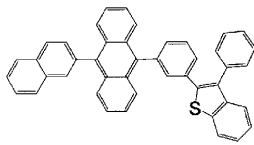
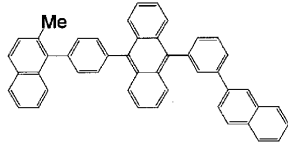
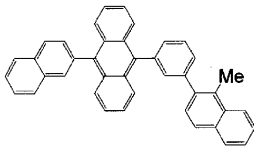
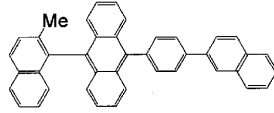
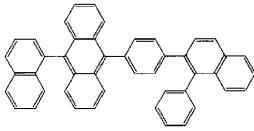
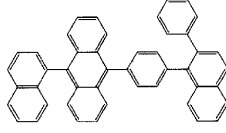
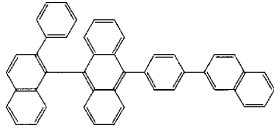
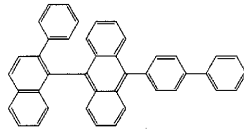
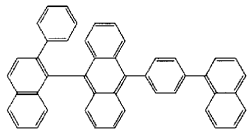
[0101]

[0102] [화합물 5]



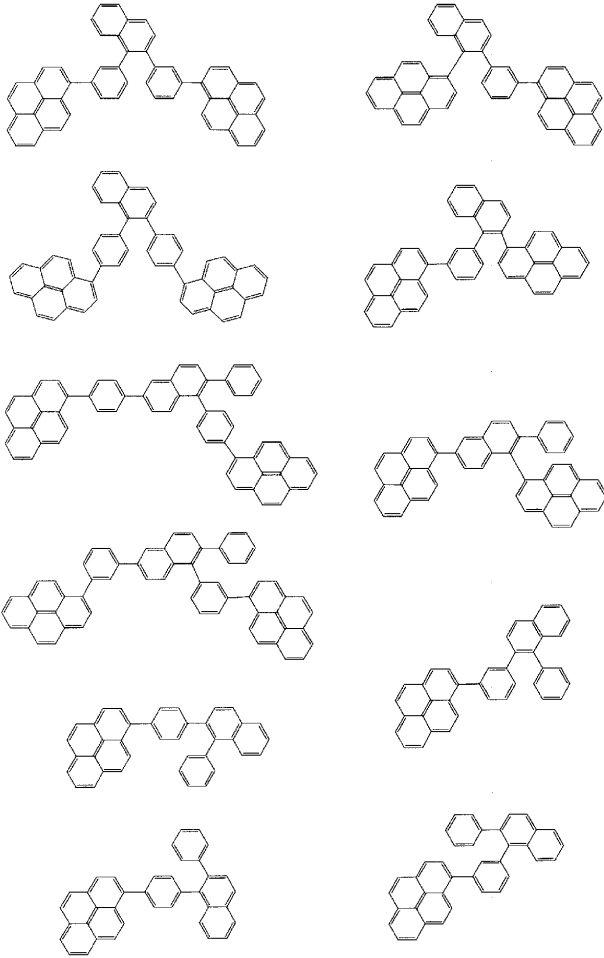
[0103]

[0104] [화합물 6]



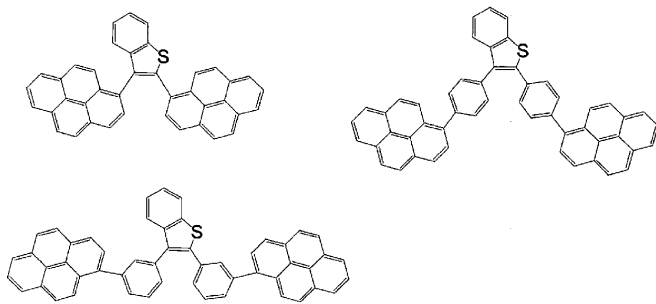
[0105]

[0106] [화합물 7]



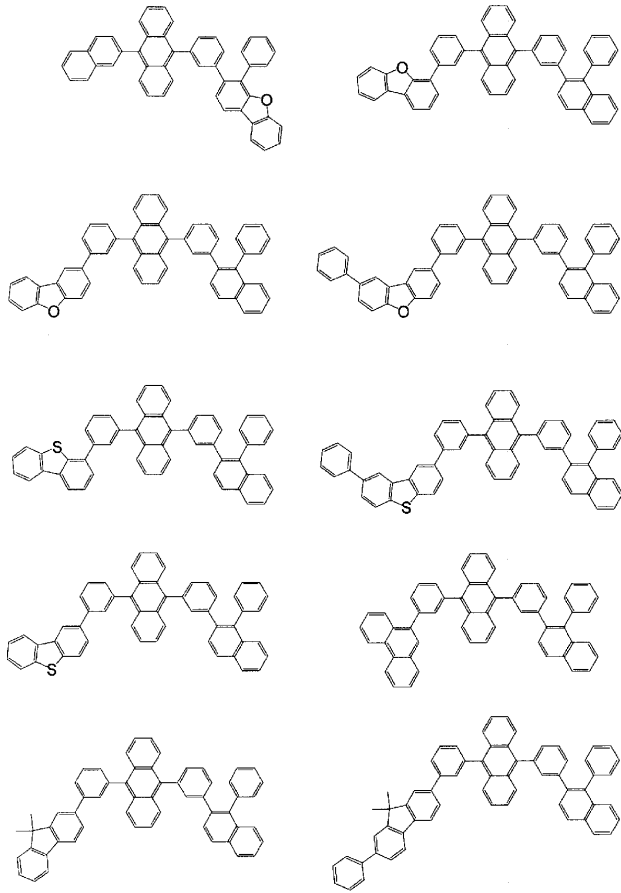
[0107]

[0108] [화합물 8]



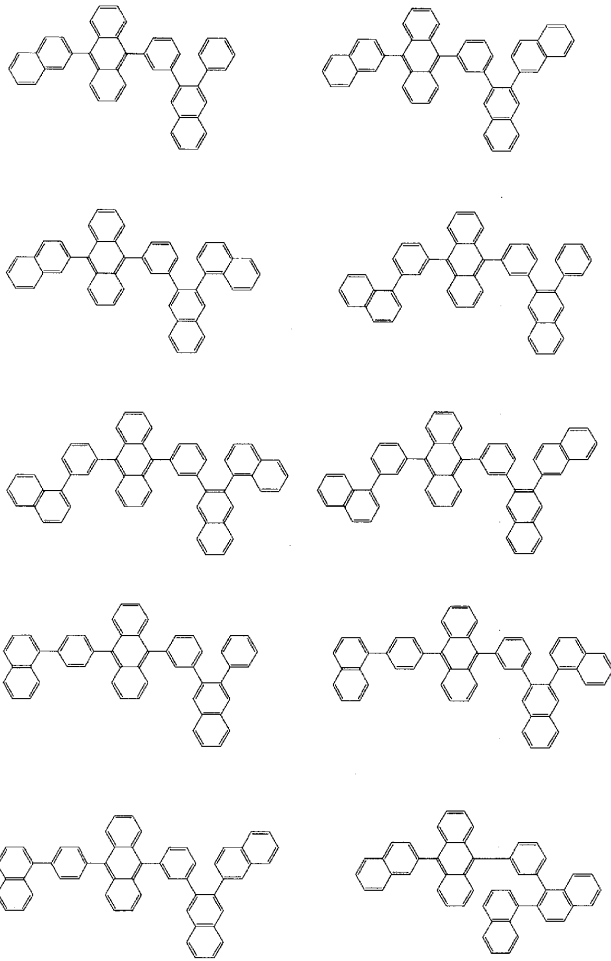
[0109]

[0110] [화합물 9]



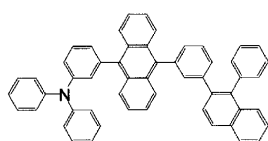
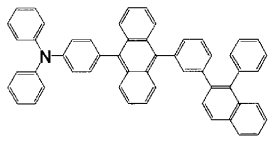
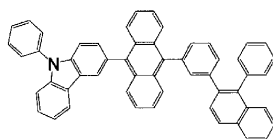
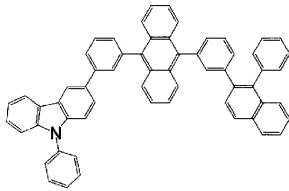
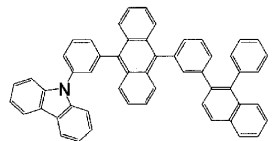
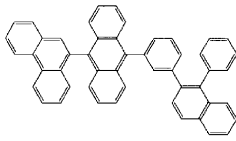
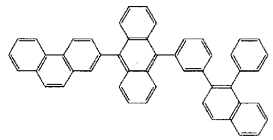
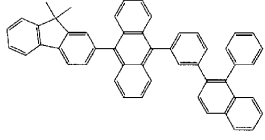
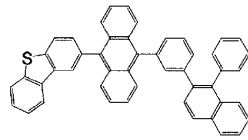
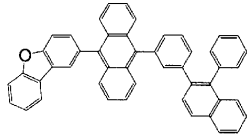
[0111]

[0112] [화합물 10]



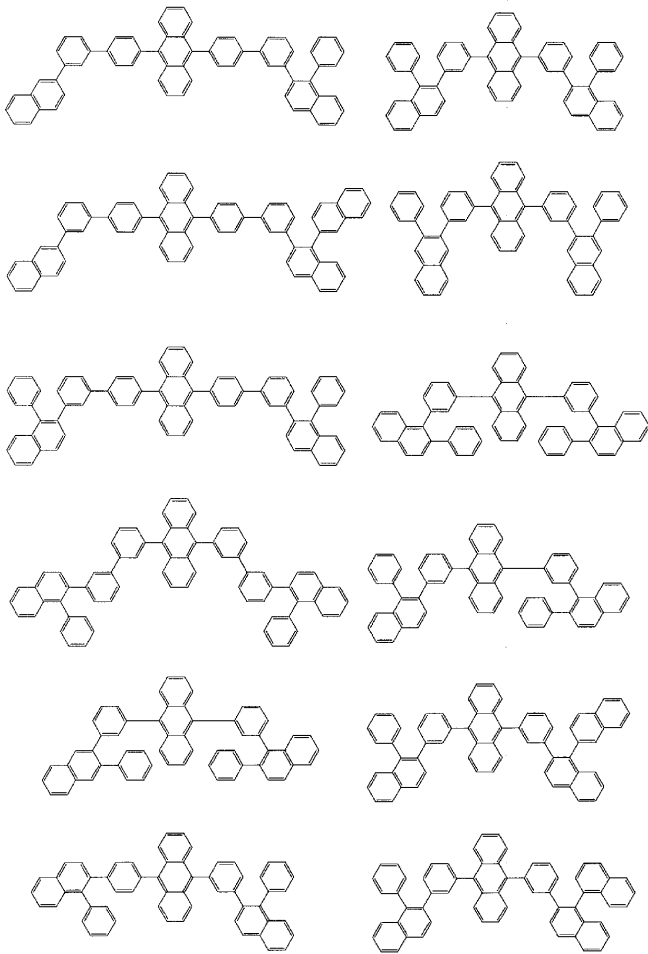
[0113]

[0114] [화합물 11]



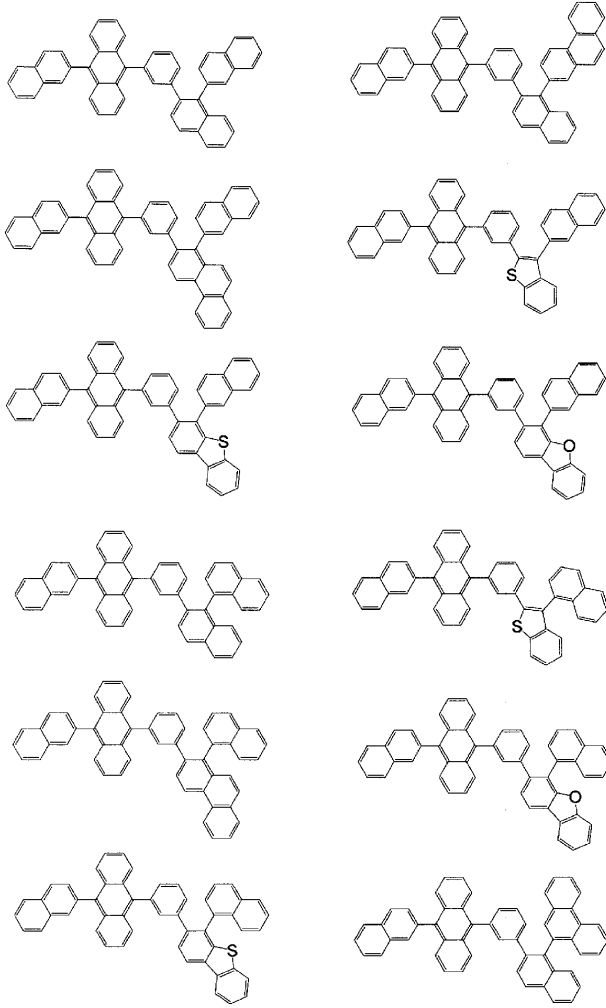
[0115]

[0116] [화합물 12]



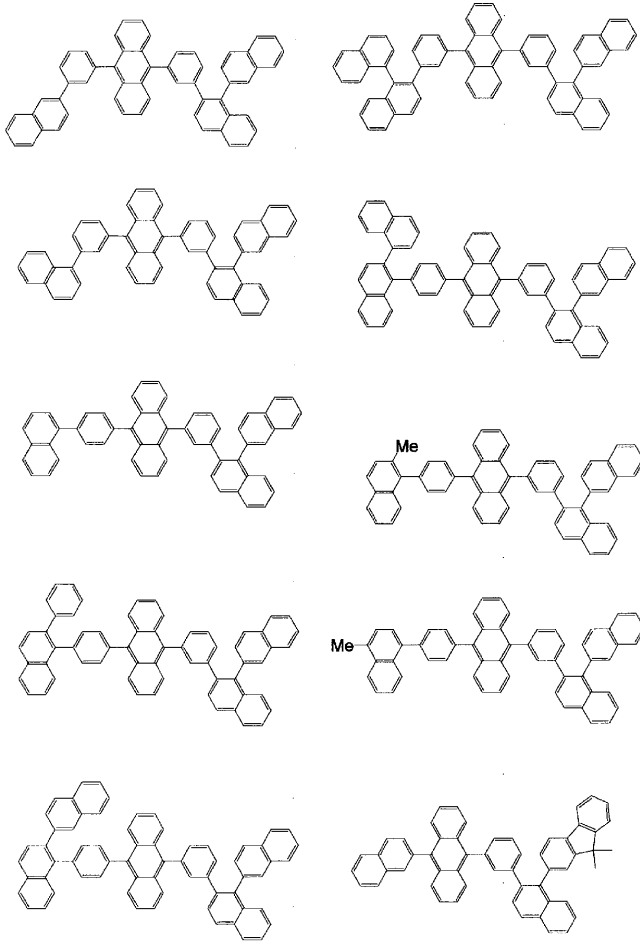
[0117]

[0118] [화합물 13]



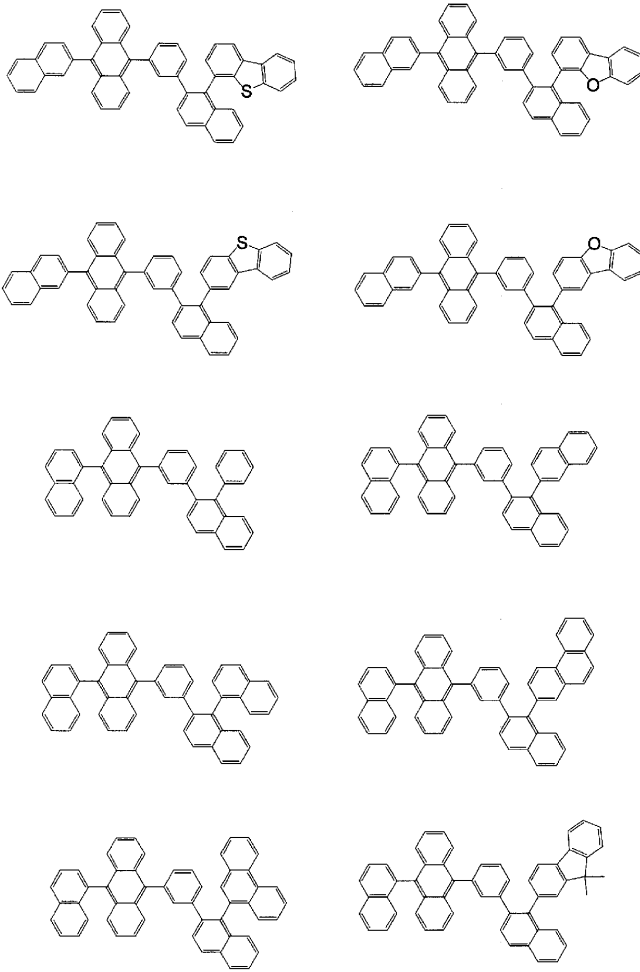
[0119]

[0120] [화합물 14]



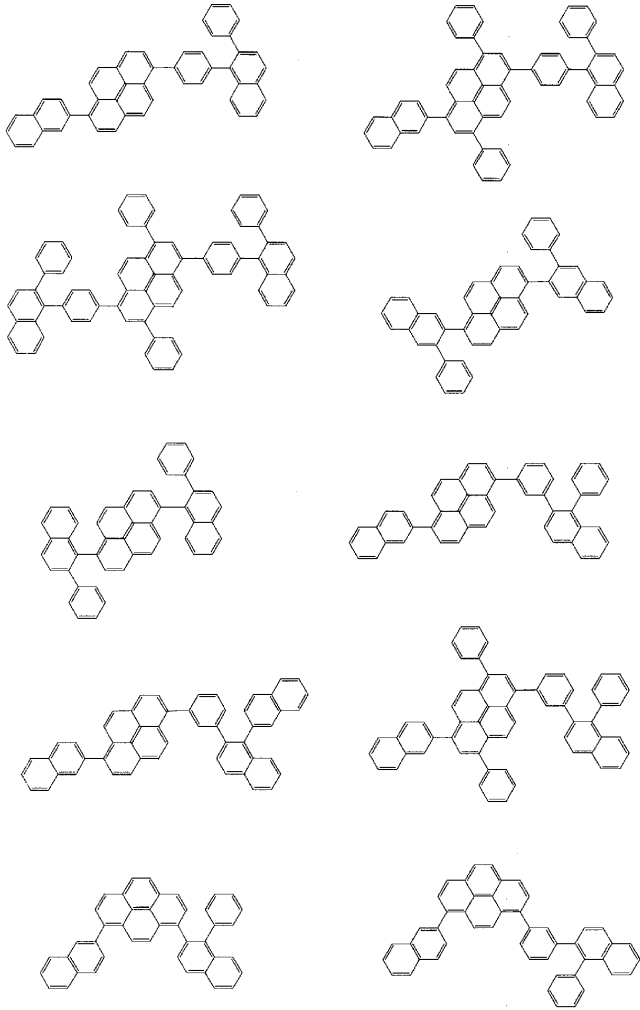
[0121]

[0122] [화합물 15]



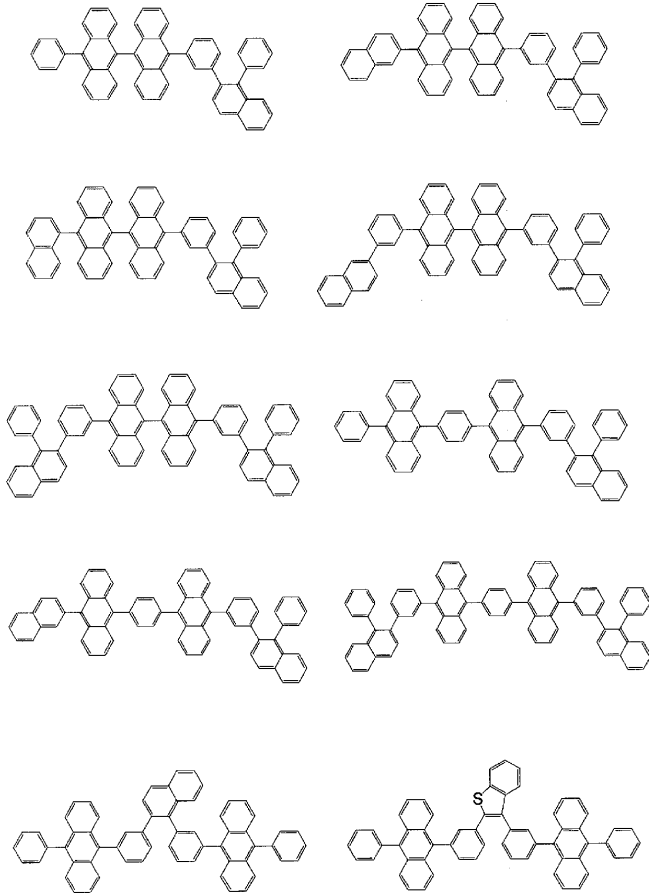
[0123]

[0124] [화합물 16]



[0125]

[0126] [화합물 17]



[0127]

[0128] 본 발명의 고분자 화합물은, 상기 다환계 환집합 화합물에 유래하는 구조를 반복 단위의 적어도 일부로서 갖는 고분자 화합물이다. 본 발명의 고분자 화합물은 보통 고분자 합성에서 사용되는 방법(중축합 반응, 커플링 반응, 라디칼 반응, 리빙 중합 등) 중의 어느 것을 이용하여 합성되는 것으로, 소자를 제작하는 데에 있어서 불량이 없는 한 구조 등에 특별한 제한은 필요없다.

[0129] 본 발명의 유기 EL 소자는, 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 EL 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 적어도 일층이, 상기 다환계 환집합 화합물 또는 상기의 고분자 화합물을 발광 재료로서 함유하는 것이다.

[0130] 본 발명의 유기 EL 소자는, 바람직하게는 발광층이 다환계 환집합 화합물 또는 상기의 고분자 화합물을 호스트 재료로서 함유한다.

[0131] 본 발명의 유기 EL 소자는, 바람직하게는 인광성 도펀트 및/또는 형광성 도펀트를 함유한다.

[0132] 본 발명의 유기 EL 소자는, 바람직하게는 아릴아민 화합물 및/또는 스타이릴아민 화합물을 함유한다.

[0133] 본 발명의 유기 EL 소자는, 바람직하게는 금속 착체 화합물을 함유한다.

[0134] 이하, 본 발명의 유기 EL 소자 구성에 대하여 설명한다.

[0135] 본 발명의 유기 EL 소자의 대표적인 소자 구성으로서는,

[0136] (1) 양극/발광층/음극

[0137] (2) 양극/정공 주입층/발광층/음극

[0138] (3) 양극/발광층/전자 주입층/음극

[0139] (4) 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극

[0140] (5) 양극/유기 반도체층/발광층/음극

- [0141] (6) 양극/유기 반도체층/전자 장벽층/발광층/음극
- [0142] (7) 양극/유기 반도체층/발광층/부착 개선층/음극
- [0143] (8) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극
- [0144] (9) 양극/절연층/발광층/절연층/음극
- [0145] (10) 양극/무기 반도체층/절연층/발광층/절연층/음극
- [0146] (11) 양극/유기 반도체층/절연층/발광층/절연층/음극
- [0147] (12) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/절연층/음극
- [0148] (13) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극
- [0149] 등의 구조를 들 수 있다.
- [0150] 이들 중에서 보통 (8)의 구성이 바람직하게 사용되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0151] 또한, 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 다환계 환집합 화합물은, 상기의 어떤 유기층에 사용되어도 좋지만, 이들 구성 요소의 중의 발광대역에 함유되어 있는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는 발광층에 함유되어 있는 경우이다. 함유시키는 양은 30 내지 100몰%에서 선택된다.
- [0152] 이 유기 EL 소자는 보통 투광성의 기판상에 제작한다. 이 투광성 기판은 유기 EL 소자를 지지하는 기판이며, 그 투광성에 관해서는, 파장 400 내지 700nm의 가시 영역의 빛의 투과율이 50% 이상인 것이 바람직하고, 또한 평활한 기판을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0153] 이러한 투광성 기판으로서, 예컨대 유리판, 합성 수지판 등이 적합하게 사용된다. 유리판으로서, 특히 소다석회 유리, 바륨·스트론튬 함유 유리, 납 유리, 알루미늄산화물 유리, 붕규산염 유리, 바륨 붕규산염 유리, 석영 등으로 성형된 판을 들 수 있다. 또한, 합성 수지판으로서, 폴리카보네이트 수지, 아크릴수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트수지, 폴리에터설파이드수지, 폴리설폰수지 등의 판을 들 수 있다.
- [0154] 다음으로, 양극은 정공을 정공 수송층 또는 발광층에 주입하는 역할을 담당하는 것이며, 45eV 이상의 일함수를 갖는 것이 효과적이다. 본 발명에 사용되는 양극재료의 구체예로서는, 산화인듐석(ITO), 산화인듐과 산화아연의 혼합물(IZO), ITO와 산화세륨의 혼합물(ITCO), IZO와 산화세륨의 혼합물(IZCO), 산화인듐과 산화세륨의 혼합물(ICO), 산화아연과 산화알루미늄의 혼합물(AZO), 산화주석(NESA), 금, 은, 백금, 구리 등이 적용될 수 있다.
- [0155] 양극은 이들의 전극 물질을 증착법이나 스퍼터링법 등의 방법으로 박막을 형성시키는 것에 의해 제작할 수 있다.
- [0156] 이와 같이 발광층으로부터의 발광을 양극으로부터 취출(取出)하는 경우, 양극의 발광에 대한 투과율이 10%보다 크도록 하는 것이 바람직하다. 또한, 양극의 시트 저항은 수백Ω/□ 이하가 바람직하다. 양극의 막 두께는 재료에도 의존하지만, 보통 10nm 내지 1μm, 바람직하게는 10 내지 200nm의 범위에서 선택된다.
- [0157] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서는, 발광층은,
- [0158] (i) 주입기능; 전계 인가 시에 양극 또는 정공 주입층으로부터 정공을 주입할 수 있고, 음극 또는 전자 주입층으로부터 전자를 주입할 수 있는 기능
- [0159] (ii) 수송기능; 주입한 전하(전자와 정공)를 전계의 힘으로 이동시키는 기능
- [0160] (iii) 발광기능; 전자와 정공의 재결합의 장소를 제공하고, 이것을 발광에 연결하는 기능
- [0161] 을 갖는다.
- [0162] 이 발광층을 형성하는 방법으로서, 예컨대 증착법, 스핀 코팅법, LB법 등의 공지된 방법을 적용할 수 있다. 발광층은 특히 분자 퇴적막인 것이 바람직하다. 여기서 분자 퇴적막이란, 기상(氣相) 상태의 재료 화합물로부터 침착되어 형성된 박막이나, 용액 상태 또는 액상 상태의 재료 화합물로부터 고체화되어 형성된 막이며, 보통 이 분자 퇴적막은, LB법에 의해 형성된 박막(분자 누적막)과는 응집구조, 고차구조(高次構造)의 차이나, 그것에 기인하는 기능적인 차이에 의해 구분할 수 있다.

[0163] 또한, 일본 특허 공개 소57-51781호 공보에 개시되어 있는 바와 같이, 수지 등의 결합제와 재료 화합물을 용제에 녹여 용액으로 한 후, 이것을 스핀 코팅법 등에 의해 박막화하는 것에 의해서도, 발광층을 형성할 수 있다.

[0164] 본 발명에 있어서는, 본 발명의 목적이 손상되지 않는 범위에서, 소망에 따라 발광층에, 피렌계 유도체 및 아민 화합물로 이루어지는 발광 재료 이외의 다른 공지된 금속 착체 화합물을 함유시켜도 좋고, 또한 본 발명에 다른 화합물을 포함하는 발광층에, 다른 공지된 금속 착체 화합물을 포함하는 발광층을 적층시켜도 좋다.

[0165] 상기 금속 착체 화합물로서는 Ir, Ru, Pd, Pt, Os 및 Re 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 착체 화합물인 것이 바람직하고, 리간드는 페닐피리딘골격, 바이피리딜골격 및 페난트롤린골격으로부터 선택되는 적어도 하나의 골격을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 금속 착체의 구체예는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐, 트리스(2-페닐피리딘)루테튬, 트리스(2-페닐피리딘)팔라듐, 비스(2-페닐피리딘)백금, 트리스(2-페닐피리딘)오스뮴, 트리스(2-페닐피리딘)레늄, 옥타에틸백금포르피린, 옥타페닐백금포르피린, 옥타에틸팔라듐포르피린, 옥타페닐팔라듐포르피린 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것이 아니라, 요구되는 발광색, 소자 성능, 호스트 화합물과의 관계로부터 적절한 착체가 선택된다.

[0166] 인광 발광성의 도펀트는 3중항 여기자로부터 발광할 수 있는 화합물이다. 3중항 여기자로부터 발광하는 한 특별히 한정되지 않지만, Ir, Ru, Pd, Pt, Os 및 Re로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 착체인 것이 바람직하고, 포르피린 금속 착체 또는 오쏘메탈화 금속 착체가 바람직하다. 포르피린 금속 착체로서는 포르피린 백금착체가 바람직하다. 인광 발광성 화합물은 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다.

[0167] 오쏘메탈화 금속 착체를 형성하는 리간드로서는 여러 가지 것이 있지만, 바람직한 리간드로서는 2-페닐피리딘 유도체, 7,8-벤조퀴놀린 유도체, 2-(2-싸이엔일)피리딘 유도체, 2-(1-나프틸)피리딘 유도체, 2-페닐퀴놀린 유도체 등을 들 수 있다. 이들 유도체는 필요에 따라 치환기를 가져도 좋다. 특히, 불소화물, 트라이플루오로메틸기를 도입한 것이 청색계 도펀트로서는 바람직하다. 또한, 보조 리간드로서 아세틸아세토네이트, 피크르산 등의 상기 리간드 이외의 리간드를 갖고 있어도 좋다.

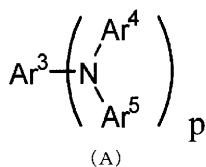
[0168] 인광 발광성 도펀트의 발광층에 있어서의 함유량으로서, 특별히 제한은 없고 목적에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 예컨대 0.1 내지 70질량%이며, 1 내지 30질량%가 바람직하다. 인광 발광성 화합물의 함유량이 0.1질량% 미만에서는 발광이 미약하며 그 함유 효과가 충분히 발휘되지 않고, 70질량%를 넘는 경우는, 농도 소광이라고 일컬어지는 현상이 현저하게 되어 소자 성능이 저하된다.

[0169] 또한, 발광층은 필요에 따라 정공 수송재, 전자 수송재, 폴리머 바인더를 함유하여도 좋다.

[0170] 또한, 발광층의 막 두께는, 바람직하게는 5 내지 50nm, 보다 바람직하게는 7 내지 50nm, 가장 바람직하게는 10 내지 50nm이다. 5nm 미만에서는 발광층 형성이 곤란하여 색도의 조정이 곤란하게 될 우려가 있고, 50nm를 초과하면 구동 전압이 상승할 우려가 있다.

[0171] 형광성 도펀트로서는, 아민계 화합물, 방향족 화합물, 트리스(8-퀴놀린올라토)알루미늄 착체 등의 킬레이트 착체, 쿠마린 유도체, 테트라페닐뷰타다이엔 유도체, 비스스타이릴아릴렌 유도체, 옥사디아아졸 유도체 등으로부터, 요구되는 발광색에 맞춰 선택되는 화합물인 것이 바람직하고, 특히 아릴아민 화합물, 아릴다이아민 화합물을 들 수 있고, 그중에서도 스타이릴아민 화합물, 스타이릴다이아민 화합물, 방향족아민 화합물, 방향족 다이아민 화합물이 더욱 바람직하다. 또한, 축합 다환 방향족 화합물(아민 화합물을 제외한다)이 더욱 바람직하다. 이들의 형광성 도펀트는 단독이어도 좋고, 또는 복수 조합하여 사용하여도 좋다.

[0172] 이러한 스타이릴아민 화합물 및 스타이릴다이아민 화합물로서는, 하기 화학식 (A)로 표시되는 것이 바람직하다.



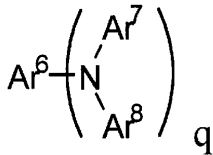
[0173]

[0174] (상기 화학식에서, Ar³은 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 터페닐기, 스틸벤기, 다이스타이릴아릴기로부터 선택되

는 기이며, Ar⁴ 및 Ar⁵는 각각 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기이며, Ar³, Ar⁴ 및 Ar⁵는 치환되어 있어도 좋다. p는 1 내지 4의 정수이며, 그중에서도 p는 1 내지 2의 정수인 것이 바람직하다. Ar³ 내지 Ar⁵ 중 어느 것 하나는 스타이릴기를 함유하는 기이다. 더욱 바람직하게는 Ar⁴ 또는 Ar⁵ 중 적어도 한편은 스타이릴기로 치환되어 있다)

[0175] 여기서, 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기로서는 페닐기, 나프틸기, 안트라닐기, 페난트릴기, 터페닐기 등을 들 수 있다.

[0176] 방향족 아민 화합물 및 방향족 다이아민 화합물로서는, 하기 화학식 (B)로 표시되는 것이 바람직하다.

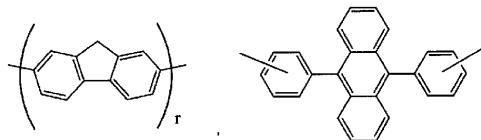


(B)

[0177]

[0178] (상기 식에서, Ar⁶ 내지 Ar⁸은 치환 또는 비치환된 핵탄소수 5 내지 40의 아릴기이다. q는 1 내지 4의 정수이며, 그중에서도 q는 1 내지 2의 정수인 것이 바람직하다)

[0179] 여기서, 핵탄소수 5 내지 40의 아릴기로서는, 예컨대 페닐기, 나프틸기, 안트라닐기, 페난트릴기, 피렌일기, 코론일기, 바이페닐기, 터페닐기, 피롤릴기, 퓨란일기, 싸이오페닐기, 벤조싸이오페닐기, 옥사디아아졸릴기, 다이페닐안트라닐기, 인돌릴기, 카바졸릴기, 피리딜기, 벤조퀴놀릴기, 플루오란텐일기, 아세나프토플루오란테닐기, 스틸벤기, 페리렌일기, 크라이센일기, 피센일기, 트라이페닐렌일기, 루비센일기, 벤즈안트라센일기, 페닐안트라닐기, 비스안트라센일기, 또는 하기 화학식 (C), (D)로 표시되는 아릴기 등을 들 수 있고, 나프틸기, 안트라닐기, 크라이센일기, 피렌일기, 또는 화학식 (D)로 표시되는 아릴기가 바람직하다.



(C)

(D)

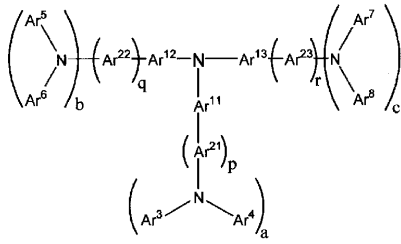
[0180]

[0181] (화학식 (C)에 있어서, r은 1 내지 3의 정수이다)

[0182] 한편, 상기 아릴기로 치환되는 바람직한 치환기로서는, 탄소수 1 내지 6의 알킬기(에틸기, 메틸기, i-프로필기, n-프로필기, s-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등), 탄소수 1 내지 6의 알콕시기(에톡시기, 메톡시기, i-프로폭시기, n-프로폭시기, s-부톡시기, t-부톡시기, 펜톡시기, 헥실옥시기, 사이클로펜톡시기, 사이클로헥실옥시기 등), 핵탄소수 5 내지 40의 아릴기, 핵탄소수 5 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 핵탄소수 5 내지 40의 아릴기를 갖는 에스테르기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 갖는 에스테르기, 사이아노기, 나이트로기, 할로젠원자 등을 들 수 있다.

[0183] 다음으로, 정공 주입·수송층은 발광층으로의 정공 주입을 도와 발광영역까지 수송하는 층으로, 정공이동도가 크고, 이온화에너지가 보통 5.5eV 이하로 작다. 이러한 정공 주입·수송층으로서는 보다 낮은 전계 강도에서 정공을 발광층에 수송하는 재료가 바람직하고, 또한 정공의 이동도가 예컨대 10⁴ 내지 10⁶V/cm의 전계 인가시에, 적어도 10⁻⁴ cm²/V·초 이상이면 바람직하다.

[0184] 정공 주입·수송층을 형성하는 재료로서는, 상기 바람직한 성질을 갖는 것이면 특별히 제한은 없고, 종래 광도전 재료에 있어서 정공의 전하 수송 재료로서 관용되어 있는 것이나, 유기 EL 소자의 정공 주입층에 사용되고 있는 공지된 것 중에서 임의의 것을 선택하여 이용할 수 있다. 방향족아민 유도체로서 하기 화학식으로 표시되는 화합물이 고려된다.



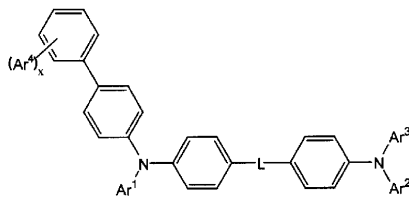
[0185]

[0186]

Ar¹¹ 내지 Ar¹³, Ar²¹ 내지 Ar²³ 및 Ar³ 내지 Ar⁸은 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 또는 핵원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기이다. a 내지 c, 및 p 내지 r은 각각 0 내지 3의 정수이다. Ar³ 과 Ar⁴, Ar⁵와 Ar⁶, Ar⁷과 Ar⁸은 각각 서로 연결하여 포화 또는 불포화의 환을 형성하더라도 좋다.

[0187]

치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기의 구체예로서는, 상기 R' 및 R"에서 예시한 기와 같은 것을 들 수 있다.



[0188]

[0189]

Ar¹ 내지 Ar⁴는 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 또는 핵원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기이다. L은 연결기이며, 단일 결합, 또는 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 또는 핵원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기이다. x는 0 내지 5의 정수이다. Ar²와 Ar³은 서로 연결하여 포화 또는 불포화의 환을 형성하여도 좋다. 여기서 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 및 핵원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기의 구체예로서는, 상기와 같은 것을 들 수 있다.

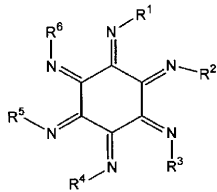
[0190]

구체예로서는, 예컨대 트리아이아졸 유도체(미국 특허 3,112,197호 명세서 등 참조), 옥사다이아졸 유도체(미국 특허 3,189,447호 명세서 등 참조), 이미다졸 유도체(일본 특허 공고 소37-16096호 공보 등 참조), 폴리아릴알케인 유도체(미국 특허 3,615,402호 명세서, 동 제3,820,989호 명세서, 동 제3,542,544호 명세서, 일본 특허 공고 소45-555호 공보, 동 51-10983호 공보, 일본 특허 공개 소51-93224호 공보, 동 55-17105호 공보, 동 56-4148호 공보, 동 55-108667호 공보, 동 55-156953호 공보, 동 56-36656호 공보 등 참조), 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체(미국 특허 제3,180,729호 명세서, 동 제4,278,746호 명세서, 일본 특허 공개 소55-88064호 공보, 동 55-88065호 공보, 동 49-105537호 공보, 동 55-51086호 공보, 동 56-80051호 공보, 동 56-88141호 공보, 동 57-45545호 공보, 동 54-112637호 공보, 동 55-74546호 공보 등 참조), 페닐렌다이아민 유도체(미국 특허 제3,615,404호 명세서, 일본 특허 공고 소51-10105호 공보, 동 46-3712호 공보, 동 47-25336호 공보, 일본 특허 공개 소54-119925호 공보 등 참조), 아릴아민 유도체(미국 특허 제3,567,450호 명세서, 동 제3,240,597호 명세서, 동 제3,658,520호 명세서, 동 제4,232,103호 명세서, 동 제4,175,961호 명세서, 동 제4,012,376호 명세서, 일본 특허 공고 소49-35702호 공보, 동 39-27577호 공보, 일본 특허 공개 소55-144250호 공보, 동 56-119132호 공보, 동 56-22437호 공보, 서독 특허 제1,110,518호 명세서 등 참조), 아미노치환 칼콘 유도체(미국 특허 제3,526,501호 명세서 등 참조), 옥사졸 유도체(미국 특허 제 3,257,203호 명세서 등에 개시된 것), 스타이릴안트라센 유도체(일본 특허 공개 소56-46234호 공보 등 참조), 플루오렌온 유도체(일본 특허 공개 소54-110837호 공보 등 참조), 하이드라존 유도체(미국 특허 제3,717,462호 명세서, 일본 특허 공개 소54-59143호 공보, 동 55-52063호 공보, 동 55-52064호 공보, 동 55-46760호 공보, 동 57-11350호 공보, 동 57-148749호 공보, 일본 특허 공개 평2-311591호 공보 등 참조), 스틸벤 유도체(일본 특허 공개 소61-210363호 공보, 동 제 61-228451호 공보, 동 61-14642호 공보, 동 61-72255호 공보, 동 62-47646호 공보, 동 62-36674호 공보, 동 62-10652호 공보, 동 62-30255호 공보, 동 60-93455호 공보, 동 60-94462호 공보, 동 60-174749호 공보, 동 60-175052호 공보 등 참조), 실라잔 유도체(미국 특허 제4,950,950호 명세서), 폴리실레인계(일본 특허 공개 평 2-204996호 공보), 아닐린계 공중합체(일본 특허 공개 평2-282263호 공보), 도전성 고분자 올리고머(특히 싸이오렌 올리고머) 등을 들 수 있다.

[0191] 정공 주입층의 재료로서는 상기의 것을 사용할 수 있지만, 포르피린 화합물(일본 특허 공개 소63-295695호 공보 등에 개시된 것), 방향족 제3급 아민 화합물 및 스타이릴아민 화합물(미국 특허 제4,127,412호 명세서, 일본 특허 공개 소53-27033호 공보, 동 54-58445호 공보, 동 55-79450호 공보, 동 55-144250호 공보, 동 56-119132호 공보, 동 61-295558호 공보, 동 61-98353호 공보, 동 63-295695호 공보 등 참조), 특히 방향족 제3급 아민 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

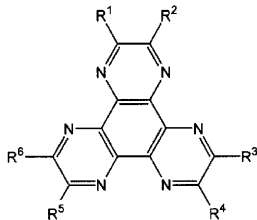
[0192] 또한, 미국 특허 제5,061,569호에 기재되어 있는 2개의 축합 방향족환을 분자내에 갖는, 예컨대 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)바이페닐(이하 NPD로 약기한다), 또한 일본 특허 공개 평4-308688호 공보에 기재되어 있는 트라이페닐아민 유닛 3개가 스타 버스트(star burst)형으로 연결된 4,4',4"-트리스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)트라이페닐아민(이하 MTDATA와 약기한다) 등을 들 수 있다.

[0193] 이 밖에 특허 3571977에서 개시되어 있는 하기 화학식으로 표시되는 합질소 복소환 유도체도 이용할 수 있다.



[0194] 상기 화학식에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶은 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 헤테로환기 중 어느 것을 나타낸다. 단, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶은 동일하여도 좋고 상이하여도 좋다. R¹과 R², R³과 R⁴, R⁵와 R⁶ 또는 R¹과 R⁶, R²와 R³, R⁴와 R⁵가 축합환을 형성하고 있더라도 좋다.

[0196] 또한, 미국 특허 2004-0113547에 기재되어 있는 하기 화학식의 화합물도 이용할 수 있다.



[0197] R¹ 내지 R⁶은 치환기이며, 바람직하게는 사이아노기, 나이트로기, 설펜일기, 카보닐기, 트라이플루오로메틸기, 할로젠 등의 전자 흡인기이다.

[0199] 또한, p형 Si, p형 SiC 등의 무기 화합물도 정공 주입층의 재료로서 사용할 수 있다.

[0200] 정공 주입, 수송층은 상술한 화합물을, 예컨대 진공증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 공지된 방법에 의해 박막화하는 것에 의해 형성할 수 있다. 정공 주입, 수송층으로서의 막 두께는 특별히 제한은 없지만, 보통은 5nm 내지 5μm이다. 이 정공 주입, 수송층은 정공 수송 대역에 본 발명의 화합물을 함유하고 있으면, 상술한 재료의 1종 또는 2종 이상으로 이루어지는 일층으로 구성되더라도 좋고, 또는 상기 정공 주입, 수송층과는 별개의 종류의 화합물로 이루어지는 정공 주입, 수송층을 적층한 것이더라도 좋다.

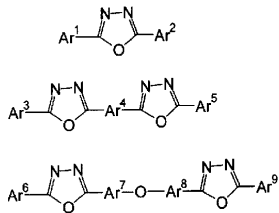
[0201] 또한, 유기 반도체층은 발광층에의 정공 주입 또는 전자 주입을 돕는 층이고, 10⁻¹⁰S/cm 이상의 도전율을 갖는 것이 적합하다. 이러한 유기 반도체층의 재료로서는, 함 싸이오펜올리고머나 일본 특허 공개 평8-193191호 공보에 개시되어 있는 함 아릴아민올리고머 등의 도전성올리고머, 함 아릴아민텐드리머 등의 도전성 텐드리머 등을 이용할 수 있다.

[0202] 다음으로, 전자 주입층·수송층은 발광층으로의 전자의 주입을 도와, 발광 영역까지 수송하는 층으로 전자 이동도가 크고, 또한 부착 개선층은 이 전자 주입층 중에서 특히 음극과의 부착이 좋은 재료로 이루어지는 층이다.

[0203] 또한, 유기 EL 소자는 발광한 빛이 전극(이 경우는 음극)에 의해 반사하기 때문에, 직접 양극에서 추출되는 발광과, 전극에 의한 반사를 경유하여 추출되는 발광이 간섭한다는 것이 알려져 있다. 이 간섭 효과를 효율적으로 이용하기 위해, 전자 수송층은 수 nm 내지 수 μm 의 막 두께로 적절히 선택되지만, 특히 막 두께가 두꺼울 때 전압 상승을 피하기 위해서, $10^4\sim 10^6\text{V/cm}$ 의 전계 인가시에, 전자 이동도가 적어도 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 이상인 것이 바람직하다.

[0204] 전자 주입층에 사용되는 재료로서는, 8-하이드록시퀴놀린 또는 그 유도체의 금속 착체나 옥사다이아졸 유도체가 적합하다. 상기 8-하이드록시퀴놀린 또는 그 유도체의 금속 착체의 구체예로서는, 옥신(일반적으로 8-퀴놀린올 또는 8-하이드록시퀴놀린)의 킬레이트를 포함하는 금속킬레이트옥시노이드 화합물, 예컨대 트리스(8-퀴놀리노레이토)알루미늄을 전자 주입 재료로서 이용할 수 있다.

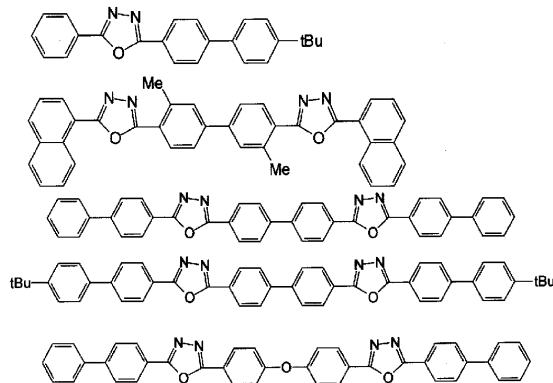
[0205] 한편, 옥사다이아졸 유도체로서는, 이하의 화학식으로 표시되는 전자 전달 화합물을 들 수 있다.



[0206] (상기 식에서, $\text{Ar}^1, \text{Ar}^2, \text{Ar}^3, \text{Ar}^5, \text{Ar}^6$, 및 Ar^9 는 각각 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내고, 각각 서로 동일하여도 좋고 상이하여도 좋다. 또한, $\text{Ar}^4, \text{Ar}^7, \text{Ar}^8$ 은 치환 또는 비치환된 아릴렌기를 나타내고, 각각 동일하여도 좋고 상이하여도 좋다)

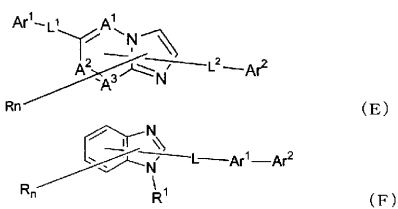
[0208] 여기서, 아릴기로서는 페닐기, 바이페닐기, 안트라닐기, 페리레닐기, 피렌일기를 들 수 있다. 또한, 아릴렌기로서는 페닐렌기, 나프틸렌기, 바이페닐렌기, 안트라닐렌기, 페리레닐렌기, 피렌일렌기 등을 들 수 있다. 또한, 치환기로서는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 사이아노기 등을 들 수 있다. 이 전자 전달 화합물은 박막 형성성인 것이 바람직하다.

[0209] 상기 전자 전달성 화합물의 구체예로서는 하기의 것을 들 수 있다.



[0210] 또한, 전자 주입층 및 전자 수송층에 사용되는 재료로서, 하기 화학식 (E) 내지 (J)로 표시되는 것도 이용할 수 있다.

[0212] 하기 화학식으로 표시되는 합질소 복소환 유도체.



[0213]

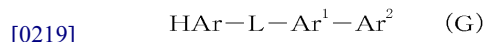
[0214] (화학식 (E) 및 (F) 중, A¹ 내지 A³은 각각 독립적으로, 질소원자 또는 탄소원자이고,

[0215] Ar¹은 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 핵탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이며, Ar²는 수소원자, 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 또는 이들의 2가 기이며, 단, Ar¹ 및 Ar² 중 어느 것 한쪽은 치환 또는 비치환된 핵탄소수 10 내지 60의 축합환기, 또는 치환 또는 비치환된 핵탄소수 3 내지 60의 모노헤테로 축합환기이고,

[0216] L¹, L² 및 L은 각각 독립적으로, 단일 결합, 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 핵탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 플루오렌일렌기이며,

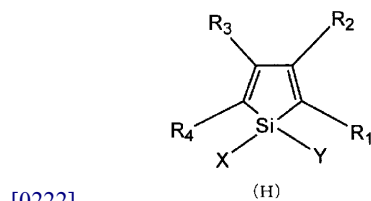
[0217] R은 수소원자, 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, n은 0 내지 5의 정수이고, n이 2 이상인 경우, 복수의 R은 동일하여도 좋고 상이하여도 좋으며, 또한 인접하는 복수의 R기 끼리 결합하여, 탄소환식 지방족환 또는 탄소환식 방향족환을 형성하고 있어도 좋다)

[0218] 하기 화학식으로 표시되는 합질소 복소환 유도체.



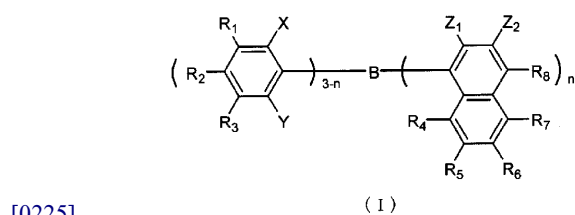
[0220] (상기 식에서, HAr는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 3 내지 40의 합질소 헤테로환이며, L은 단일 결합, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 플루오렌일렌기이며, Ar¹은 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 60의 2가의 방향족 탄화수소기이며, Ar²는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이다)

[0221] 하기 화학식으로 표시되는 실라사이클로펜타다이엔 유도체.

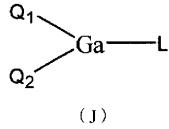


[0223] (상기 식에서, X 및 Y는, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 포화 또는 불포화 탄화수소기, 알콕시기, 알켄일옥시기, 알킨일옥시기, 하이드록시기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로환 또는 X와 Y가 결합하여 포화 또는 불포화의 환을 형성한 구조이며, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, 할로겐원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1로부터 6까지의 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기, 아미노기, 알킬카보닐기, 아릴카보닐기, 알콕시카보닐기, 아릴옥시카보닐기, 아조기, 알킬카보닐옥시기, 아릴카보닐옥시기, 알콕시카보닐옥시기, 아릴옥시카보닐옥시기, 설퍼닐기, 설포닐기, 설퍼닐기, 실릴기, 카뮬오일기, 아릴기, 헤테로환기, 알켄일기, 알킨일기, 나이트로기, 폼일기, 나이트로소기, 폼일옥시기, 아이소시아아노기, 사이아네이트기, 아이소시아네이트기, 싸이오시아네이트기, 아이소싸이오시아네이트기 또는 사이아노기 또는 인접한 경우에는 치환 또는 비치환된 환이 축합한 구조이다)

[0224] 하기 화학식으로 표시되는 보레인 유도체.

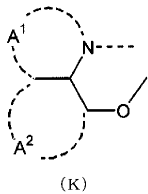


[0226] (상기 식에서, R_1 내지 R_8 및 Z_2 는 각각 독립적으로, 수소원자, 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 방향족 탄화수소기, 헤테로환기, 치환아미노기, 치환 보틸기, 알콕시기 또는 아릴옥시기를 나타내고, X, Y 및 Z_1 은 각각 독립적으로, 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 방향족 탄화수소기, 헤테로환기, 치환아미노기, 알콕시기 또는 아릴옥시기를 나타내고, Z_1 과 Z_2 의 치환기는 서로 결합하여 축합환을 형성할 수도 있고, n은 1 내지 3의 정수를 나타내며, n이 2 이상인 경우, Z_1 은 다르더라도 좋다. 단, n이 1, X, Y 및 R_8 가 메틸기이고, R_8 이 수소원자 또는 치환 보틸기인 경우, 및 n이 3으로 Z_1 이 메틸기인 경우를 포함하지 않는다)



[0227]

[0228] [상기 식에서, Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로, 하기 화학식 (K)로 표시되는 리간드를 나타내고, L은 할로젠원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로환기, $-OR^1$ (R^1 은 수소원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로환기이다) 또는 $-O-Ga-Q^3(Q^4)$ (Q^3 및 Q^4 는 Q^1 및 Q^2 와 같다)로 표시되는 리간드를 나타낸다]



[0229]

[0230] [상기 식에서, 환 A^1 및 A^2 는 치환기를 가져도 좋은, 서로 축합한 6원 아릴환 구조이다]

[0231] 이 금속 착체는 n형 반도체로서의 성질이 강하고, 전자 주입능력이 크다. 또한, 착체 형성시의 생성 에너지도 낮기 때문에, 형성한 금속 착체의 금속과 리간드와의 결합성도 강고하게 되어, 발광 재료로서의 형광 양자 효율도 커지고 있다.

[0232] 화학식 (K)의 리간드를 형성하는 환 A^1 및 A^2 의 치환기의 구체적인 예를 들면, 염소, 브롬, 요오드, 불소의 할로젠원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 스테아릴기, 트라이클로로메틸기 등의 치환 또는 비치환된 알킬기, 페닐기, 나프틸기, 3-메틸페닐기, 3-메톡시페닐기, 3-플루오로페닐기, 3-트라이클로로메틸페닐기, 3-트라이플루오로메틸페닐기, 3-나이트로페닐기 등의 치환 또는 비치환된 아릴기, 메톡시기, n-뷰톡시기, t-뷰톡시기, 트라이클로로메톡시기, 트라이플루오로메톡시기, 펜타플루오로프로폭시기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로폭시기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로폭시기, 6-(피플루오로에틸)헥실옥시기 등의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 페녹시기, p-나이트로페녹시기, p-t-뷰틸페녹시기, 3-플루오로페녹시기, 펜타플루오로페닐기, 3-트라이플루오로메틸페녹시기 등의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 메틸싸이오기, 에틸싸이오기, t-뷰틸싸이오기, 헥실싸이오기, 옥틸싸이오기, 트라이플루오로메틸싸이오기 등의 치환 또는 비치환된 알킬싸이오기, 페닐싸이오기, p-나이트로페닐싸이오기, p-t-뷰틸페닐싸이오기, 3-플루오로페닐싸이오기, 펜타플루오로페닐싸이오기, 3-트라이플루오로메틸페닐싸이오기 등의 치환 또는 비치환된 아릴싸이오기, 사이아노기, 나이트로기, 아미노기, 메틸아미노기, 다이에틸아미노기, 에틸아미노기, 다이에틸아미노기, 다이프로필아미노기, 다이뷰틸아미노기, 다이페닐아미노기 등의 모노 또는 다이치환아미노기, 비스(아세톡시메틸)아미노기, 비스(아세톡시에틸)아미노기, 비스(아세톡시프로필)아미노기, 비스(아세톡시뷰틸)아미노기 등의 아실아미노기, 하이드록실기, 실록시기, 아실기, 메틸카밤오일기, 다이메틸카밤오일기, 에틸카밤오일기, 다이에틸카밤오일기, 프로필카밤오일기, 뷰틸카밤오일기, 페닐카밤오일기 등의 카밤오일기, 카복실산기, 설폰산기, 이미드기, 사이클로펜테인기, 사이클로헥실기 등의 사이클로알킬기, 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 안트라닐기, 페난트릴기, 플루오렌일기, 피렌일기 등의 아릴기, 피리딘일기, 피라진일기, 피리미딘일기, 피리다진일기, 트리아진일기, 인돌린일기, 퀴놀린일기, 아크리딘일기, 피롤리딘일기, 다이옥산일기, 피페리딘일기, 모폴리딘일기, 피페라진일기, 트리아진일기, 카바졸릴기, 퓨란일기, 싸이오페닐기, 옥사

졸릴기, 옥사다이아졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 싸이아졸릴기, 싸이아다이아졸릴기, 벤조싸이아졸릴기, 트라이아졸릴기, 이미다졸릴기, 벤조이미다졸릴기, 프란일이기 등의 헤테로환기 등이 있다. 또한, 이상의 치환기끼리가 결합하여 한층 더 6원 아릴환 또는 헤테로환을 형성하더라도 좋다.

[0233] 본 발명의 유기 EL 소자의 바람직한 형태로, 전자를 수송하는 영역 또는 음극과 유기층의 계면영역에, 환원성 도펀트를 함유하는 소자가 있다. 여기서, 환원성 도펀트란 전자 수송성 화합물을 환원 할 수 있는 물질로 정의된다. 따라서, 일정한 환원성을 갖는 것이면 다양한 것이 사용되고, 예컨대 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로젠화물, 알칼리 토금속의 산화물, 알칼리 토금속의 할로젠화물, 희토류금속의 산화물 또는 희토류금속의 할로젠화물, 알칼리 금속의 탄산염, 알칼리 토금속의 탄산염, 알칼리 금속의 유기 착체, 알칼리 토금속의 유기 착체, 희토류 금속의 유기 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 물질을 적합하게 사용할 수 있다.

[0234] 또한, 보다 구체적으로 바람직한 환원성 도펀트로서는 Na(일함수: 2.36eV), K(일함수: 2.28eV), Rb(일함수: 2.16eV) 및 Cs(일함수: 1.95eV)로부터 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 알칼리 금속이거나, Ca(일함수: 2.9eV), Sr(일함수: 2.0 내지 2.5eV), 및 Ba(일함수: 2.52eV)로부터 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 알칼리 토금속을 들 수 있고, 일함수가 2.9eV 이하인 것이 특히 바람직하다. 이들 중, 보다 바람직한 환원성 도펀트는 K, Rb 및 Cs로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속이며, 더 바람직하게는 Rb 또는 Cs이며, 가장 바람직하게는 Cs이다. 이들 알칼리 금속은 특히 환원능력이 높고, 전자 주입 영역으로의 비교적 소량의 첨가에 의해, 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 도모된다. 또한, 일함수가 2.9eV 이하인 환원성 도펀트로서, 이들 2종 이상의 알칼리 금속의 조합도 바람직하고, 특히 Cs를 포함해서 조합하여, 예컨대 Cs와 Na, Cs와 K, Cs와 Rb, 또는 Cs와 Na와 K의 조합인 것이 바람직하다. Cs를 조합시켜 포함하는 것에 의해 환원 능력을 효율적으로 발휘할 수 있고, 전자 주입 영역으로의 첨가에 의해 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 도모된다.

[0235] 본 발명에 있어서는 음극과 유기층의 사이에 절연체나 반도체로 구성되는 전자 주입층을 추가로 설치하더라도 좋다. 이 때, 전류의 누설(leak)을 유효히 방지하여 전자 주입성을 향상시킬 수 있다. 이러한 절연체로서는, 알칼리 금속 칼코겐화물(chalcogenide), 알칼리 토금속 칼코겐화물, 알칼리 금속의 할로젠화물 및 알칼리 토금속의 할로젠화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 전자 주입층이 이들 알칼리 금속 칼코겐화물 등으로 구성되어 있으면, 전자 주입성을 더욱 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다. 구체적으로, 바람직한 알칼리 금속 칼코겐화물로서는, 예컨대 Li₂O, K₂O, Na₂S, Na₂Se 및 Na₂O를 들 수 있고, 바람직한 알칼리 토금속 칼코겐화물로서는, 예컨대 CaO, BaO, SrO, BeO, BaS, 및 CaSe를 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 금속의 할로젠화물로서는, 예컨대 LiF, NaF, KF, CsF, LiCl, KCl 및 NaCl 등을 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 토금속의 할로젠화물로서는, 예컨대 CaF₂, BaF₂, SrF₂, MgF₂ 및 BeF₂라고 하는 불화물이나, 불화물 이외의 할로젠화물을 들 수 있다.

[0236] 또한, 전자 수송층을 구성하는 반도체로서는, Ba, Ca, Sr, Yb, Al, Ga, In, Li, Na, Cd, Mg, Si, Ta, Sb 및 Zn 중 적어도 하나의 원소를 포함하는 산화물, 질화물 또는 산화질화물 등의 1종 단독 또는 2종 이상의 조합을 들 수 있다. 또한, 전자 수송층을 구성하는 무기 화합물이 미결정(微結晶) 또는 비정질의 절연성 박막인 것이 바람직하다. 전자 수송층이 이들 절연성 박막으로 구성되어 있으면, 보다 균질한 박막이 형성되기 때문에, 다크스팟 등의 화소 결함을 감소시킬 수 있다. 한편, 이러한 무기 화합물로서는 상술한 알칼리 금속 칼코겐화물, 알칼리 토금속 칼코겐화물, 알칼리 금속의 할로젠화물 및 알칼리 토금속의 할로젠화물 등을 들 수 있다.

[0237] 다음으로, 음극으로서의 일함수가 작은(4eV 이하) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 한 것이 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로서는, 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 세슘, 마그네슘·은 합금, 알루미늄/산화알루미늄, Al/LiO, Al/LiO, Al/LiF, 알루미늄·리튬합금, 인듐, 희토류 금속 등을 들 수 있다.

[0238] 이 음극은 이들의 전극 물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시켜 제작할 수 있다.

[0239] 여기서, 발광층으로부터의 발광을 음극으로부터 취출하는 경우, 음극의 발광에 대한 투과율은 10%보다 크게 하는 것이 바람직하다. 또한, 음극으로서의 시트 저항은 수백Ω/□ 이하가 바람직하고, 또한 막 두께는 보통 10nm 내지 1μm, 바람직하게는 50 내지 200nm이다.

[0240] 또한, 일반적으로 유기 EL 소자는 초박막에 전계를 인가하기 때문에, 누설이나 쇼트에 의한 화소 결함이 생기기

쉽다. 이것을 방지하기 위해서, 한 쌍의 전극 사이에 절연성의 박막층을 삽입하여도 좋다.

- [0241] 절연층에 사용되는 재료로서는, 예컨대 산화알루미늄, 불화리튬, 산화리튬, 불화세슘, 산화세슘, 산화마그네슘, 불화마그네슘, 산화칼슘, 불화칼슘, 질화알루미늄, 산화타이타늄, 산화규소, 산화저마늄, 질화규소, 질화붕소, 산화몰리브덴, 산화루테튬, 산화바나듐 등을 들 수 있다. 이들의 혼합물이나 적층물을 사용할 수 있다.
- [0242] 다음으로, 본 발명의 유기 EL 소자를 제작하는 방법에 관해서는, 예컨대 상기의 재료 및 방법에 의해 양극, 발광층, 필요에 따라 정공 주입층, 및 필요에 따라 전자 주입층을 형성하고, 최후에 음극을 형성하면 바람직하다. 또한, 음극으로부터 양극으로, 상기와 역순으로 유기 EL 소자를 제작할 수도 있다.
- [0243] 이하, 투광성 기판상에 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극이 순차적으로 설치된 구성의 유기 EL 소자의 제작예에 대하여 설명한다.
- [0244] 우선, 적당한 투광성 기판상에 양극 재료로 이루어지는 박막을 1 μm 이하, 바람직하게는 10 내지 200nm의 범위의 막 두께가 되도록 증착법 또는 스퍼터링법에 의해 형성하여, 양극으로 한다. 다음으로, 이 양극상에 정공 주입층을 설치한다. 정공 주입층의 형성은, 상술한 것 같이 진공증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 방법에 의해 할 수 있지만, 균질한 막이 얻어지기 쉽고, 또한 핀홀이 발생하기 어렵다는 등의 관점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공증착법에 의해 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 사용하는 화합물(정공 주입층의 재료), 목적으로 하는 정공 주입층의 결정 구조나 재결합 구조 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착원 온도 50 내지 450℃, 진공도 10⁻⁷ 내지 10⁻³Torr, 증착 속도 0.01 내지 50nm/초, 기판 온도 150 내지 300℃, 막 두께 5nm 내지 5 μm의 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0245] 다음으로, 이 정공 주입층상에 발광층을 설치한다. 이 발광층의 형성도, 본 발명에 따른 발광 재료를 이용하여 진공증착법, 스퍼터링, 스핀 코팅법, 캐스팅법 등의 방법에 의해 발광 재료를 박막화하는 것에 의해 형성할 수 있지만, 균질한 막이 얻어지기 쉽고, 또한 핀홀이 발생하기 어렵다는 등의 관점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 같은 조건 범위 중에서 선택할 수 있다. 막 두께는 10 내지 40nm의 범위가 바람직하다.
- [0246] 다음으로, 이 발광층상에 전자 주입층을 설치한다. 이 경우에도 정공 주입층, 발광층과 같이 균질한 막을 얻을 필요에 의해 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 증착 조건은 정공 주입층, 발광층과 같은 조건 범위로부터 선택할 수 있다.
- [0247] 그리고, 최후에 음극을 적층하여 유기 EL 소자를 얻을 수 있다. 음극은 금속으로부터 구성되는 것으로, 증착법, 스퍼터링을 이용할 수 있다. 그러나, 베이스의 유기물층을 제막시의 손상으로부터 지키기 위해서는 진공증착법이 바람직하다.
- [0248] 이상의 유기 EL 소자의 제작은, 일회의 진공 흡인으로 일관하여 양극에서 음극까지 제작하는 것이 바람직하다.
- [0249] 본 발명의 유기 EL 소자의 각 층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않는다. 종래 공지된 진공증착법, 스핀코팅법 등에 의한 형성 방법을 이용할 수 있다. 본 발명의 유기 EL 소자에 이용하는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유하는 유기 박막층은, 진공증착법, 분자선증착법(MBE법) 또는 용매에 녹인 용액의 디핑법, 스핀코팅법, 캐스팅법, 바코팅법, 롤코팅법 등의 도포법에 따른 공지된 방법으로 형성할 수 있다.
- [0250] 일반적으로 도포 방식라고 일컬어지는 방법, 즉 유기 EL 재료 함유 용액을 사용하여 유기 EL 소자의 각 층을 형성하는 방법의 경우, 사용하는 용매는 그 목적에 따라서 유기 EL 재료에 대하여 양용매를 사용하고, 균일 용액을 조정하여 사용하는 것도 가능하며, 비용매를 이용하거나 양용매와 비용매의 혼합용매를 이용하여 분산액을 조제하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0251] 본 발명의 유기 EL 재료 함유 용액은, 상술한 본 발명의 다환계 환집합 화합물 또는 고분자 화합물을 포함하는 것이다.
- [0252] 사용하는 용매로서는, 일반적으로 입수 가능한 것이면 제한은 없고, 프로세스 적합성에 맞춰, 점도나 용해성에 의해 선택하면 좋다.
- [0253] 예컨대, 양용매인 것이 많은 것으로서는 방향족계 용매, 할로젠계 용매, 에터계 용매 등을 들 수 있고, 비용매인 것이 많은 것으로서는 알코올계 용매, 케톤계 용매, 파라핀계 용매, 또는 탄소수 4 이상의 알킬벤젠 유도체

등을 들 수 있다.

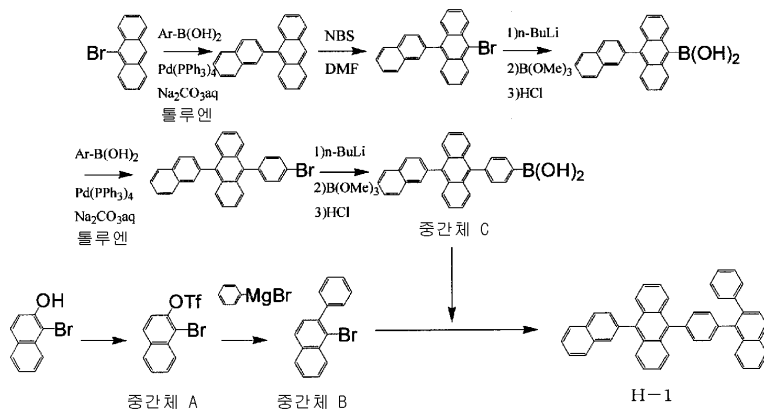
- [0254] 구체예를 하기 한다. 양용매인 것이 많은 것으로서는 방향족계 용매인 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 할로젠계 용매인 클로로벤젠, 에터계 용매인 다이페닐에터 등이 있고, 비용매인 것이 많은 것으로서는 알코올계 용매인 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분기 알코올인 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올 등이나 벤질알코올 유도체, 하이드록시알킬벤젠 유도체, 알킬벤젠 유도체로서는 직쇄 또는 분기의 부틸벤젠, 도데실벤젠, 테트라린, 사이클로헥실벤젠 등을 들 수 있다.
- [0255] 용매의 사용량은, 다환계 환집합 화합물 또는 고분자 화합물의 양이나 종류, 유기 박막층의 두께 등을 고려하여 적절히 조절할 수 있다.
- [0256] 본 발명의 유기 EL 소자는, 상술한 본 발명의 유기 EL 재료 함유 용액을 이용하여, 유기 박막층의 적어도 1층을 제작한 것이어도 좋다.
- [0257] 본 발명의 유기 EL 소자의 각 유기층의 막 두께는 특별히 제한되지 않지만, 편홀 등의 결함이나, 효율을 좋게 하기 위해, 보통은 수 nm에서 1 μ m의 범위가 바람직하다.
- [0258] 한편, 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가하는 경우, 양극을 +, 음극을 -의 극성으로 하여, 5 내지 40V의 전압을 인가하면 발광이 관측될 수 있다. 또한, 역의 극성으로 전압을 인가하여도 전류는 흐르지 않고, 발광은 전혀 생기지 않는다. 또한, 교류 전압을 인가한 경우에는 양극이 +, 음극이 -의 극성이 되었을 때만 균일한 발광이 관측된다. 인가하는 교류의 파형은 임의여도 좋다.

실시예

- [0259] 이하, 본 발명의 실시예를 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에 의해 한정되는 것이 아니다. 한편, 각 예에서 수득된 유기 EL 소자의 평가는 하기 대로이다.
- [0260] (1) 초기 성능: 소정의 전압을 인가하여, 그 때의 전류치를 측정하는 동시에, 휘도계(미놀타사제, 분광휘도방사계 CS-1000)로 발광 휘도치와 CIE1931 색도 좌표를 측정하여 평가했다.
- [0261] (2) 수명: 특정한 초기 휘도로 정전류 구동하고, 휘도의 반감기, 및 색도의 변화로 평가했다.

합성 실시예 1

[0263] 하기의 반응식대로 H-1를 합성했다.



- [0264]
- [0265] [중간체 A의 합성]

[0266] 아르곤 분위기 하, 1-브로모나프톨 260.5g(1.17mol)에 염화메틸렌 2L를 가하여 용해하고, 이어서 다이아이소프로필아민 129.1g(1.28mol)을 첨가했다. 이어서, -5 $^{\circ}$ C까지 냉각하고, 트라이플루오로메테인설폰산무수물 363.2g(1.28mol)을 적하하여, 실온까지 승온시키고 나서 1시간 교반 반응했다. 그 후, 5% 탄산수소나트륨 수용액 0.8L를 가하여, 반응을 정지하고, 염화메틸렌/이온교환수로 추출하고, 유기층을 0.7N 염산 수용액, 이온교환수로 세정했다. 이어서, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켜, 용매를 감압 증류 제거하여 중간체 A 369g(수율 89%, 순도 98%)를 얻었다.

[0267] [중간체 B의 합성]

[0268] 아르곤 분위기 하, 마그네슘 47.6g(1.96mol)에 에터 0.5L를 가하여, 35℃ 부근으로 온도 제어하면서, 브로모벤젠 294.2g(1.87mol)/에터(0.6L) 용액을 적하하고, 1시간 교반하여, 그리냐르 시약을 조정(調整)했다.

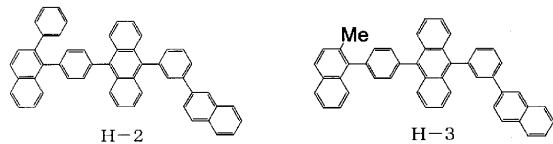
[0269] 이어서, 아르곤 분위기 하, 중간체 A 345.7g(0.97mol), 리튬브로마이드 87.7g(1.01mol), PdCl₂(dppp) 8.8g(14.9mol)(dppp는 다이페닐포스포노프로페인 리간드), 에터 2.3L를 가했다. 이어서, -10℃까지 냉각하고, 위에서 조정한 그리냐르 시약을 적하하여, 밤새 교반했다. 다음날, 0.2N 염산 수용액 2.0L를 0℃로 온도 제어하면서 적하하여, 반응을 정지했다. 이어서, 석출물을 여과 분리하고 유기층을 0.2N 염산 수용액, 이온교환수로 세정했다. 이어서, 유기층을 농축 후, 헥세인으로 실리카겔처리하고, 또한 헥세인으로 재결정 하여, 백색 결정을 수득했다. 수득된 백색 결정을 건조하여 중간체 B 175.9g(수율54.7%, 순도99%)를 수득했다

[0270] 중간체 C는 상기 반응식대로 기지의 방법으로써 합성했다.

[0271] 또한, H-1도 기지의 방법(스즈키 커플링 반응)으로써 합성했다.

[0272] **합성 실시예 2 내지 3**

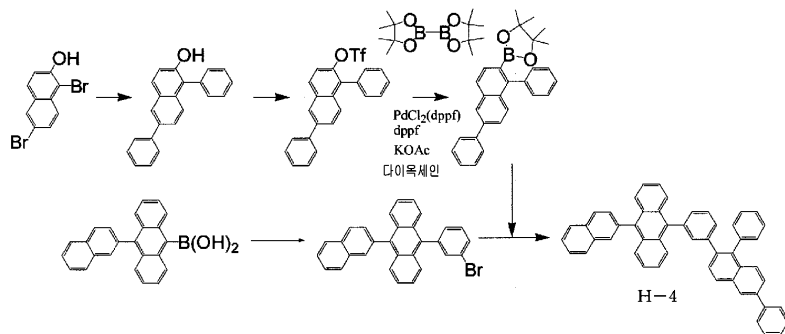
[0273] 합성 실시예 1과 같은 반응식대로 H-2 및 H-3을 합성했다.



[0274]

[0275] **합성 실시예 4**

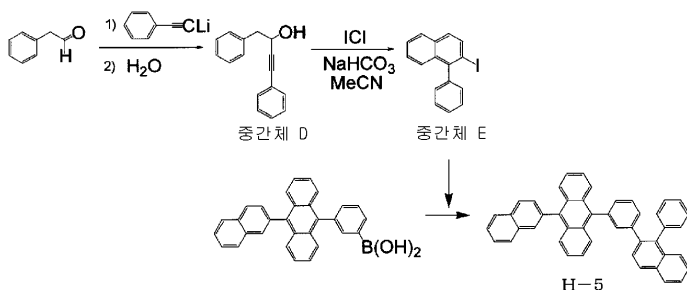
[0276] 하기의 반응식대로 H-4를 합성했다.



[0277]

[0278] **합성 실시예 5**

[0279] 하기의 반응식대로 H-5를 합성했다.



[0280]

[0281] 한편, 중간체 E는 문헌 J. Org. Chem., 71(1), 237(2006)에 따라서 합성했다.

[0282] [중간체 D의 합성]

[0283] 아르곤 분위기 하, 에틸벤젠 465g(4.55mol)에 탈수 테트라하이드로퓨란(THF) 4L를 가하여, 0℃ 이하로 냉각했다. 이어서, 1.6M의 n-부틸리튬 2.9L를 적하하여, 0℃ 이하에서 4시간 교반했다. 그 후, 페닐아세트알데하이드 323g(2.69mol)/탈수 THF 2L를 적하하고, 적하 후, 실온으로써 15시간 교반 반응했다. 이어서, 이온교

환수 1L와 아세트산에틸 2L를 가하여, 목적물을 추출하고, 유기층을 농축 하는 것으로 조성물(粗成物) 652g를 수득했다. 이어서, 컬럼 크로마토그래피(실리카겔 5kg, 아세트산에틸/헥세인=1/5)처리로써 정제하고, 수득된 용액을 농축, 건조하여, 중간체 D 447g(수율 74%, 순도 91.1%)을 수득했다.

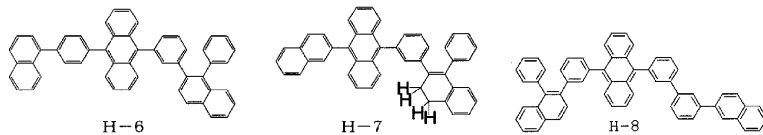
[0284] [중간체 E의 합성]

[0285] 아르곤 분위기 하, 중간체 E 447g(2.01mol), 탄산수소나트륨 338g(4.02mol), 아세토나이트릴 6L를 가했다. 이어서, 일염화요오드(IC1) 653g(4.02mol)/아세토나이트릴 1L를 적하하여, 30분 교반했다. 이어서, 포화 싸이오황산나트륨 1L, 아세트산에틸 3L를 첨가하여 교반, 추출했다. 유기층을 물로 씻고, 농축하여 조성물 480g를 수득했다. 이어서, 컬럼 크로마토그래피(실리카겔 5kg, 헥세인 내지 톨루엔/헥세인=1/4)처리로써 정제하고, 수득된 용액을 농축 후, 메탄올로써 재침전했다. 수득된 개체를 건조하여, 중간체 E 396g(수율 59%, 순도 99.4%)을 수득했다.

[0286] H-5는 기지의 방법(스즈키 커플링 반응)으로써 합성했다.

[0287] **합성 실시예 6 내지 8**

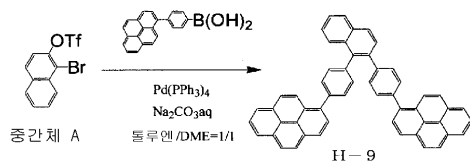
[0288] 합성 실시예 5와 같은 반응식대로, H-6, H-7 및 H-8을 합성했다.



[0289]

[0290] **합성 실시예 9**

[0291] 하기의 반응식대로 H-9를 합성했다.

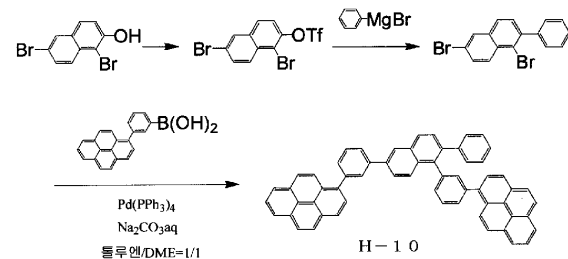


[0292]

[0293] 상기 반응식 중, Pd(PPh₃)₄는 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐, Na₂CO₃aq는 탄산나트륨 수용액, 톨루엔/DME는 톨루엔/디메톡시에탄을 각각 의미한다.

[0294] **합성 실시예 10**

[0295] 하기의 반응식대로 H-10를 합성했다.



[0296]

[0297] **실시예 1**

[0298] 25×75×1.1mm 크기의 유리기관상에, 막 두께 130nm의 인듐주석산화물로 이루어지는 투명 전극을 마련했다. 이 유리기관에 자외선 및 오존을 조사하여 세정한 후, 진공증착 장치에 이 기관을 설치했다.

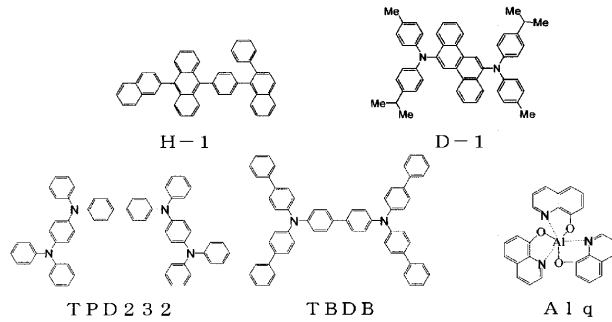
[0299] 우선, 정공 주입층으로서, N, N'-비스(N, N'-다이페닐-4-아미노페닐)-N, N'-다이페닐-4,4'-다이아미노-1,1'-바이페닐 막(이하 「TPD232막」이라고 약기한다)을 60nm의 두께로 증착한 후, 그 위에 정공 수송층으로서, N, N, N', N'-테트라(4-바이페닐)-다이아미노바이페닐렌 층(이하 「TBDB층」)을 20nm의 두께로 증착했다. 이어서, 하기 화합물(H-1)과 (D-1)를 중량비 40:2로 동시 증착하여, 두께 40nm의 발광층을 형성했다.

[0300] 다음으로, 전자 주입층으로서, 트리스(8-하이드록시퀴놀리네이트)알루미늄을 20nm의 두께로 증착했다. 다음으

로 불화리튬을 0.3nm의 두께로 증착하고, 이어서 알루미늄을 150nm의 두께로 증착했다. 이 알루미늄/불화리튬은 음극으로서 작동한다. 이렇게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0301] 다음으로, 이 소자에 통전 시험을 한 바, 전압 6.2V, 전류 밀도 10mA/cm²에서 650cd/m²의 청색 발광이 얻어졌다.

[0302] 또한, 초기 휘도 1000cd/cm²로 직류의 연속 통전 시험을 한 바, 반감 수명은 17,800시간이었다. 소자 평가의 결과를 표 1에 정리했다.



[0303]

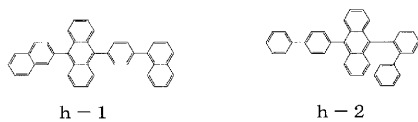
[0304] 실시예 2 내지 8

[0305] 실시예 1에 있어서 발광층의 호스트 재료(H-1) 대신에, 각각 표 1에 기재된 발광 재료를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 같이하여 유기 EL 소자를 제조했다.

[0306] 소자 평가의 결과를 표 1에 정리했다.

[0307] 비교예 1 및 2

[0308] 실시예 1에 있어서 호스트 재료(H-1) 대신에, 각각 하기 비교 화합물 (h-1) 및 (h-2)를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 같이하여 유기 EL 소자를 제작했다.



[0309]

[0310] 소자 평가의 결과를 표 1에 정리했다.

표 1

	발광 재료		색도 (CIE _x , CIE _y)	발광 효율 (cd/A)	1000cd/m ² 에서의 수명 (시간)
	호스트	도펀트			
실시예 1	H-1	D-1	(0.136, 0.137)	7.26	8300
실시예 2	H-2	D-1	(0.136, 0.138)	7.16	8930
실시예 3	H-3	D-1	(0.136, 0.135)	7.36	8500
실시예 4	H-4	D-1	(0.136, 0.134)	7.46	9100
실시예 5	H-5	D-1	(0.136, 0.137)	7.13	8900
실시예 6	H-6	D-1	(0.136, 0.138)	7.09	8830
실시예 7	H-7	D-1	(0.136, 0.134)	6.80	7930
실시예 8	H-8	D-1	(0.136, 0.136)	7.27	8380
비교예 1	h-1	D-1	(0.138, 0.158)	5.70	3980
비교예 2	h-2	D-1	(0.139, 0.148)	5.63	1880

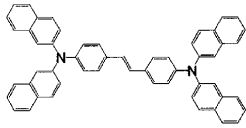
[0311]

[0312] 표 1의 실시예의 색도(CIE_y 값)는 비교예의 값과 비교하여 모두 저하되어 있고, 본 발명의 특정한 골격구조, 즉 방향환 중의 인접 탄소원자에 다른 방향환기 및 지방족기 또는 방향환기가 치환한 구조를 갖는 호스트 재료를 이용하는 것으로, 색순도가 향상하고, 이에 맞춰 고효율화와 장수명화가 양립될 수 있는 것을 알 수 있다.

[0313] 실시예 9

[0314] 실시예 1에 있어서 발광층의 도펀트 재료(D-1) 대신에, (D-2)를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 같이 유기 EL 소자를 작성했다.

[0315] 소자 평가의 결과를 표 2에 정리했다.



D-2

[0316]

[0317] 비교예 3

[0318] 비교예 1에 있어서 발광층의 도펀트 재료(D-1) 대신에, (D-2)를 이용한 것 이외에는 비교예 1과 같이 유기 EL 소자를 작성했다.

[0319] 소자 평가의 결과를 표 2에 정리했다.

표 2

	발광 재료		색도 (CIE _x , CIE _y)	발광 효율 (cd/A)	1000cd/m ² 에서의 수명 (시간)
	호스트	도펀트			
실시예 9	H-1	D-2	(0.146, 0.157)	7.56	7790
비교예 3	h-1	D-2	(0.157, 0.178)	6.58	3600

[0320]

[0321] 표 2로부터, (D-2)와 같은 스타이릴다이아민계의 도펀트를 이용하더라도, 본 발명의 특정한 굴곡구조, 즉 방향 환 중의 인접 탄소원자에 다른 방향환기 및 지방족기 또는 방향환기가 치환한 구조를 갖는 호스트 재료와 조합하는 것에 의해 색순도가 향상하고, 이에 맞춰 고효율화와 장수명화가 양립될 수 있는 것을 알 수 있다.

[0322] 실시예 10 및 11

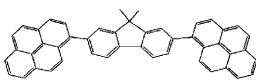
[0323] 실시예 1에 있어서 발광층의 호스트 재료(H-1) 대신에, 각각 표 3에 기재된 발광 재료를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 같이하여 유기 EL 소자를 작성했다.

[0324] 소자 평가의 결과를 표 3에 정리했다.

[0325] 비교예 3

[0326] 실시예 1에 있어서 (H-1) 대신에, 각각 하기 비교 화합물(h-3)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 같이하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0327] 소자 평가의 결과를 표 3에 정리했다.



h-3

[0328]

표 3

	발광 재료		색도 (CIE _x , CIE _y)	발광 효율 (cd/A)	1000cd/m ² 에서의 수명 (시간)
	호스트	도펀트			
실시예 10	H-9	D-1	(0.148, 0.180)	7.86	8790
실시예 11	H-10	D-1	(0.150, 0.184)	7.53	8930
비교예 3	h-3	D-1	(0.150, 0.216)	5.83	3820

[0329]

[0330] 표 3으로부터, 표 1이나 2와 같은 안트라센계의 호스트뿐만 아니라 피렌계의 호스트 재료에서도, 본 발명의 특정한 굴곡구조, 즉 방향 환 중의 인접 탄소원자에 다른 방향환기 및 지방족기 또는 방향환기가 치환한 구조를 도

입하는 것에 의해 색순도가 향상하고, 이에 맞춰 고효율화와 장수명화가 양립될 수 있는 것을 알 수 있다.

실시예 12

실시예 10에 있어서 발광층의 도펀트 재료(D-1) 대신에, (D-2)를 이용한 것 이외에는 실시예 10과 같이하여 유기 EL 소자를 작성했다.

소자 평가의 결과를 표 4에 정리했다.

비교예 4

비교예 3에 있어서 발광층의 도펀트 재료(D-1) 대신에, (D-2)를 이용한 것 이외에는 비교예 3과 같이하여 유기 EL 소자를 작성했다.

소자 평가의 결과를 표 4에 정리했다.

표 4

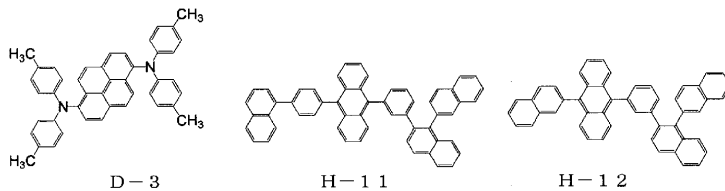
	발광 재료		색도 (CIE _x , CIE _y)	발광 효율 (cd/A)	1000cd/m ² 에서의 수명 (시간)
	호스트	도펀트			
실시예 12	H-9	D-2	(0.159, 0.183)	7.03	7290
비교예 4	h-3	D-2	(0.161, 0.204)	5.84	3690

표 4로부터, (D-2)와 같은 스타이릴디아미닌계의 도펀트를 이용하더라도 본 발명의 특정한 굴곡구조, 즉 방향환 중의 인접 탄소원자에 다른 방향환기 및 지방족기 또는 방향환기가 치환한 구조를 갖는 피렌계 호스트 재료와 조합하는 것에 의해 색순도가 향상하고, 이에 맞춰 고효율화와 장수명화가 양립될 수 있는 것을 알 수 있다.

실시예 13 및 14

실시예 1에 있어서 발광층의 도펀트 재료(D-1) 대신에 (D-3)를 이용하고, 호스트 재료(H-1)의 대신에 각각 하기 화합물(H-11), (H-12)를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 같이하여 유기 EL 소자를 작성했다.

소자 평가의 결과를 표 5에 정리했다.



비교예 6

실시예 1에 있어서 발광층의 도펀트 재료(D-1) 대신에 (D-3)를 이용하고, 호스트 재료(H-1) 대신에 (h-2)를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 같이하여 유기 EL 소자를 작성했다.

소자 평가의 결과를 표 5에 정리했다.

표 5

	발광 재료		색도 (CIE _x , CIE _y)	발광 효율 (cd/A)	1000cd/m ² 에서의 수명 (시간)
	호스트	도펀트			
실시예 13	H-1 1	D-3	(0.159, 0.179)	7.33	9290
실시예 14	H-1 2	D-3	(0.159, 0.182)	7.15	8890
비교예 6	h-2	D-3	(0.161, 0.214)	5.74	3390

실시예 15 내지 17

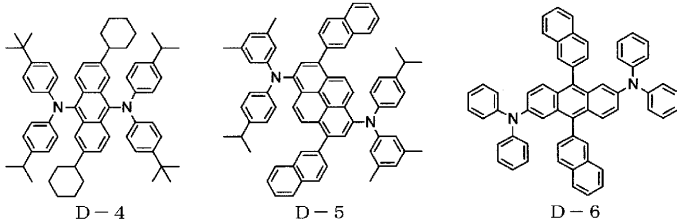
실시예 1에 있어서 발광층의 도펀트 재료(D-1) 대신에 각각 하기 (D-4) 내지 (D-6)를 이용하고, 호스트 재료(H-1) 대신에 (H-5)를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 같이하여 유기 EL 소자를 작성했다.

[0349] 소자 평가의 결과를 표 6에 정리했다.

[0350] 실시예 18 내지 20

[0351] 실시예 1에 있어서 발광층의 도펀트 재료(D-1) 대신에 각각 하기 (D-4) 내지 (D-6)를 이용하고, 호스트 재료(H-1) 대신에 (H-12)를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 같이하여 유기 EL 소자를 작성했다.

[0352] 소자 평가의 결과를 표 6에 정리했다.



[0353]

[0354] 비교예 7 및 8

[0355] 실시예 1에 있어서 발광층의 도펀트 재료(D-1) 대신에, 각각 (D-6)을 이용하고, 호스트 재료(H-1) 대신에 각각 (h-1), (h-2)를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 같이하여 유기 EL 소자를 작성했다.

[0356] 소자 평가의 결과를 표 6에 정리했다.

표 6

	발광 재료		색도 (CIEx, CIEy)	발광 효율 (cd/A)	1000cd/m ² 에서의 수명 (시간)
	호스트	도펀트			
실시예 15	H-5	D-4	(0.333, 0.620)	25.62	10200
실시예 16	H-5	D-5	(0.280, 0.642)	22.13	11800
실시예 17	H-5	D-6	(0.319, 0.638)	23.89	10300
실시예 18	H-1 2	D-4	(0.334, 0.624)	24.50	11500
실시예 19	H-1 2	D-5	(0.285, 0.650)	22.52	12300
실시예 20	H-1 2	D-6	(0.321, 0.640)	23.30	10500
비교예 7	h-1	D-6	(0.319, 0.639)	18.99	5800
비교예 8	h-2	D-6	(0.313, 0.640)	19.53	3300

[0357]

[0358] 실시예와 비교예를 비교하면, 본 발명의 특정한 골격부분구조, 즉 방향환 중의 인접 탄소원자에 다른 방향환기 및 지방족기 또는 방향환기가 치환한 구조를 가지는 다환계 환집합 화합물로 이루어지는 유기 EL용 발광 재료를 이용하면, 청색 또는 녹색 순도의 개선과 동시에, 고효율이면서 장수명인 발광 소자가 얻어지는 것이 밝혀졌다.

산업상 이용 가능성

[0359] 이상 구체적으로 설명한 바와 같이, 본 발명의 특정한 골격부분구조, 즉 방향환 중의 인접 탄소원자에 다른 방향환기 및 지방족기 또는 방향환기가 치환한 구조를 가지는 다환계 환집합 화합물 또는 상기 다환계 환집합 화합물에 유래하는 구조를 반복 단위의 적어도 일부로서 갖는 고분자 화합물을 유기 EL용 발광 재료로서 이용하면, 청색 또는 녹색 순도의 개선과 동시에, 내열성이 우수하고, 색순도가 높으며, 수명이 길고, 고발광 효율인 유기 EL 소자가 얻어진다. 또한, 이러한 유기 EL 소자를 용이하고, 또한 비교적 저렴하게 제조 가능하다. 또한, 상기 다환계 환집합 화합물 또는 상기 고분자 화합물을 포함하는 유기 EL 재료 함유 용액을 이용하여, 본 발명의 유기 EL 소자를 제작할 수도 있다.

[0360] 본 발명의 유기 EL 소자는, 벽걸이 텔레비전의 플랫 패널 디스플레이 등의 평면 발광체, 복사기, 프린터, 액정 디스플레이의 백라이트 또는 계량기류 등의 광원, 표시판, 표시등 등에 이용할 수 있다.

专利名称(译)	标题：多环闭环化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101612131B1	公开(公告)日	2016-04-12
申请号	KR1020097026377	申请日	2008-06-16
申请(专利权)人(译)	出光兴产CO.LTD.		
当前申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社		
[标]发明人	ITO MITSUNORI 이토미츠노리		
发明人	이토미츠노리		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/0054 H01L51/0059 C07C43/202 C07D307/91 C07D333/54 C07D333/76 C07C13/48 C07C15/28 C07C15/38 C07C13/567 C07C13/60 C07C17/263 C07C25/22 C07C211/54 C07C2601/08 C07C2601/14 C07C2602/08 C07C2602/10 C07C2603/18 C07C2603/24 C07C2603/26 C07C2603/50 C07F7/0805 C09B1/00 C09B6/00 C09B57/001 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/007 H01L51/0081 H01L51/5012 H05B33/14		
优先权	2007162666 2007-06-20 JP		
其他公开文献	KR1020100017854A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种多环化合物，其具有特定的柔性部分结构，即包含其中相邻碳原子与其键合的芳环的结构，另一种芳环基团和脂族基团或芳环基团。还提供了由重复单元构成的聚合物，所述重复单元的至少一部分是衍生自多环化合物化合物的结构；包含多环化合物或聚合物的有机EL材料的溶液；和有机电致发光器件。该有机电致发光器件具有优异的耐热性，高色纯度和长寿命，并且可以以高发光效率发射蓝光或绿光。多环组装化合物实现了该装置。COPYRIGHT KIPO 0026 #WIPO 2010

