



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0095131
(43) 공개일자 2018년08월24일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) C07D 209/86 (2006.01)
C07D 403/10 (2006.01) C07D 405/04 (2006.01)
C07D 405/14 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01L 51/0062 (2013.01)
C07D 209/86 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-7023659(분할)</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2011년03월29일
심사청구일자 없음</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2012-7025410
원출원일자(국제) 2011년03월29일
심사청구일자 2015년12월29일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2018년08월17일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/057905</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2011/125680
국제공개일자 2011년10월13일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2010-084476 2010년03월31일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
이데미쓰 고산 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고</p> <p>(72) 발명자
누마타 마사키
일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치
나가시마 히데아키
일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치</p> <p>(74) 대리인
제일특허법인(유)</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 유기 전기 발광 소자용 재료 및 그것을 이용한 유기 전기 발광 소자

(57) 요약

카바졸릴기의 N위치(9위치)에서 다이벤조싸이오페닐기 또는 카바졸릴기가 직접 또는 연결기를 통해서 결합하는 특정 구조를 갖는 유기 전기 발광 소자용 재료, 및 음극과 양극 사이에, 발광층을 포함하는 한 층 이상의 유기 박막층을 갖고, 상기 유기 박막층의 적어도 한 층이, 본 발명의 유기 전기 발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전기 발광 소자이다.

(52) CPC특허분류

C07D 403/10 (2013.01)

C07D 405/04 (2013.01)

C07D 405/14 (2013.01)

C09K 11/06 (2013.01)

H01L 51/0072 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

C09K 2211/1044 (2013.01)

C09K 2211/1059 (2013.01)

C09K 2211/1074 (2013.01)

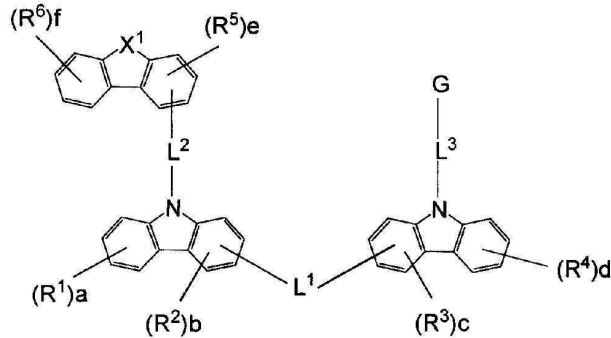
명세서

청구범위

청구항 1

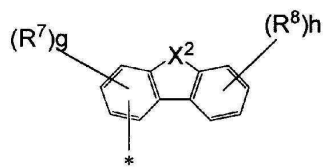
하기 화학식 1로 표시되는 유기 전기 발광 소자용 재료.

[화학식 1]



(화학식 1 중, G는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아틸기, 또는 하기 화학식 A이다.

[화학식 A]



화학식 A에서, *는 L³과의 결합을 나타낸다.

또한, 화학식 1에서, X¹은 황 원자, 또는 N-R⁹이다. 화학식 A에서, X²는 황 원자 또는 N-R¹⁰이다.

R¹ 내지 R⁸은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 치환 또는 비치환된 알킬기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 탄소수 1 내지 5의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 치환 또는 비치환된 사이클로알콕시기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 치환 또는 비치환된 아틸기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 치환 또는 비치환된 아틸옥시기, 환 형성 원자수 5 내지 18의 치환 또는 비치환된 헤테로아틸기, 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 아미노기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환 또는 비치환된 실릴기, 플루오로기, 또는 사이아노기이다. R¹ 내지 R⁸의 알킬기는 환을 이루어도 좋다.

G, R¹ 내지 R⁸이 치환기를 갖는 경우의 당해 치환기 R은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 사이클로알콕시기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아틸기, 환 형성 원자수 5 내지 18의 헤테로아틸기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아틸옥시기, 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 아미노기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환 또는 비치환된 실릴기, 플루오로기, 또는 사이아노기이다.

a, d, f는 각각 독립적으로 0 내지 4 중 어느 하나의 정수를 나타내고, b, c, e는 각각 독립적으로 0 내지 3 중 어느 하나의 정수를 나타내고, 0 ≤ (a+b+c+d+e+f) ≤ 4이다.

R⁹ 및 R¹⁰은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 페닐기, 톨일기, 다이메틸페닐기, 트라이메틸페닐기, 바이페닐기, 다이벤조플란틸기, 또는 다이벤조싸이오펜일을 나타낸다.

g는 0 내지 3 중 어느 하나의 정수를 나타내고, h는 0 내지 4 중 어느 하나의 정수를 나타내고, 0 ≤ (g+h) ≤ 4이다.

단, X^1 및 X^2 가 질소이며, 치환기 R^9 가 페닐기일 때, 치환기 R^{10} 이 페닐기인 경우는 없다.

L^1 은 단일 결합, N을 포함하는 2가의 연결기, O를 포함하는 2가의 연결기, Si를 포함하는 2가의 연결기, P를 포함하는 2가의 연결기, S를 포함하는 2가의 연결기, 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬렌기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아릴렌기, 환 형성 원자수 5 내지 18의 헤테로아릴렌기를 나타내고,

L^2 및 L^3 은 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬렌기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아릴렌기, 환 형성 원자수 5 내지 18의 헤테로아릴렌기를 나타낸다.

L^1 내지 L^3 은 추가로 상기 치환기 R 중 어느 하나로 치환되어 있어도 좋다. 단, L^1 이 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기일 때, $1 \leq a \leq 4$ 이며 또한 $1 \leq d \leq 4$ 이다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

화학식 1에서, X^1 이 황 원자이며, G가 하기 (a) 및 (b) 중 어느 하나인 유기 전기 발광 소자용 재료.

(a) G가 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아릴기.

(b) G가 화학식 A이고 X^2 가 황 원자.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

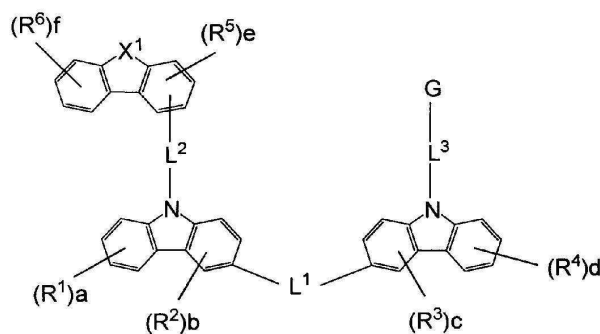
화학식 1에서, G가 화학식 A이고, X^2 가 황 원자인 유기 전기 발광 소자용 재료.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 1이 하기 화학식 2로 표시되는 유기 전기 발광 소자용 재료.

[화학식 2]



(화학식 2 중, X^1 , R^1 내지 R^6 , a 내지 f, L^1 내지 L^3 , G는 상기와 동일하다.)

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

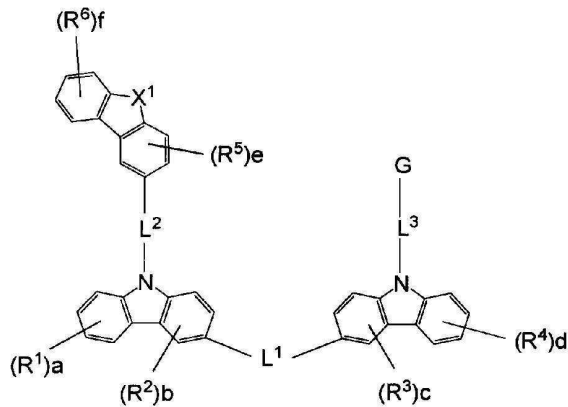
화학식 1에서, 상기 L^2 및 L^3 이 단일 결합인 유기 전기 발광 소자용 재료.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 1이 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 전기 발광 소자용 재료.

[화학식 3]



(화학식 3 중, R^1 , R^4 , R^6 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아틸기를 나타내고, 당해 아틸기는 추가로 상기 치환기 R로 치환되어 있어도 좋다. R^2 , R^3 , R^5 , X^1 , L^1 내지 L^3 , G는 상기과 동일하다.)

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 1에서, 상기 L^1 이, 단일 결합, O를 포함하는 2가의 연결기, Si를 포함하는 2가의 연결기, P를 포함하는 2가의 연결기, S를 포함하는 2가의 연결기, 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 사이클로 알킬렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나인 유기 전기 발광 소자용 재료.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

분자량이 1000 이하인 유기 전기 발광 소자용 재료.

청구항 9

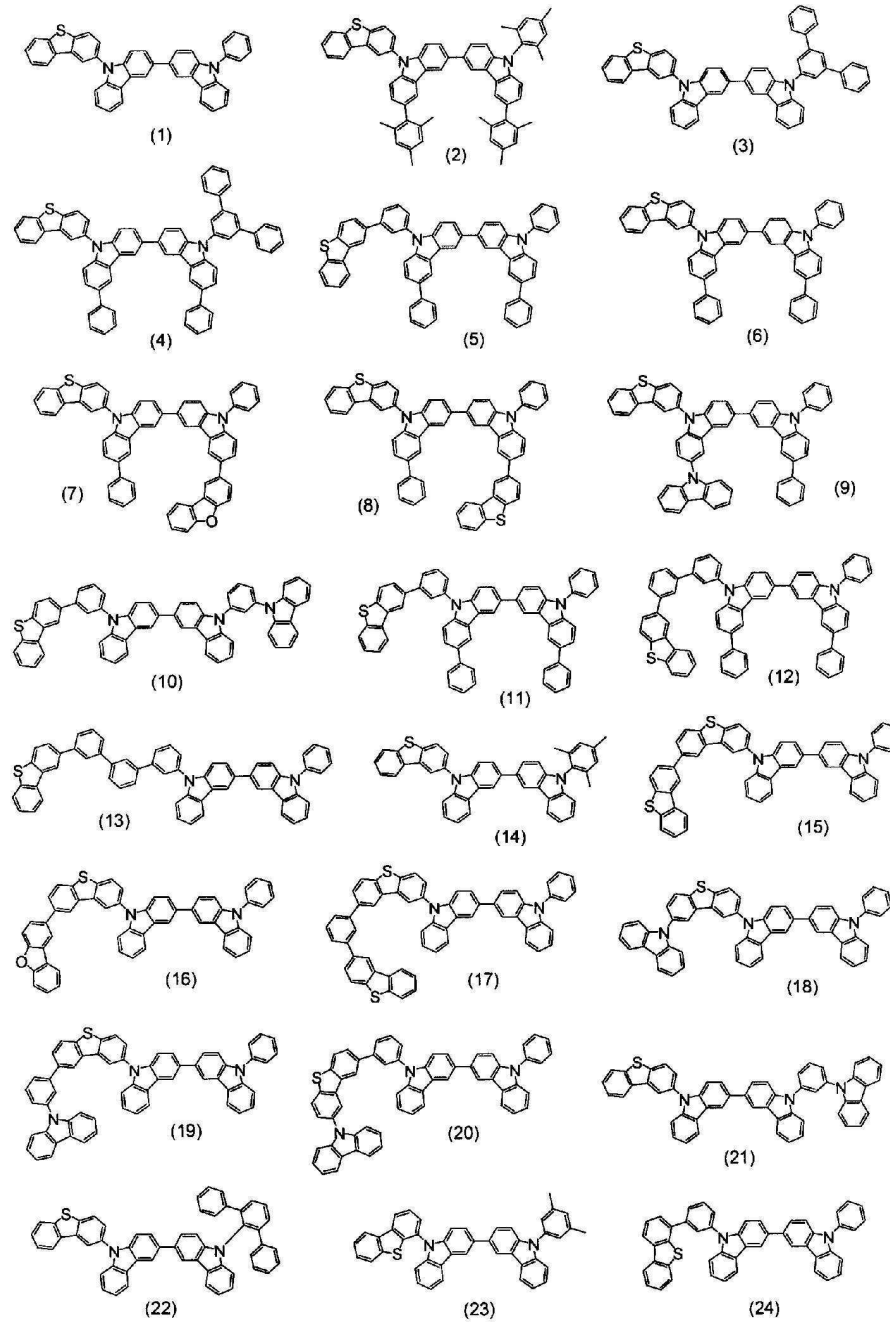
제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

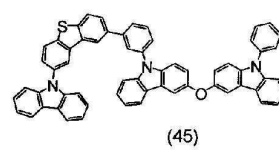
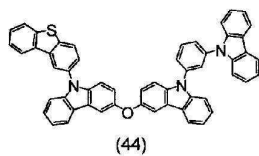
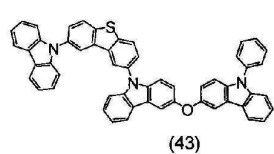
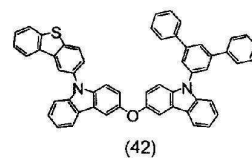
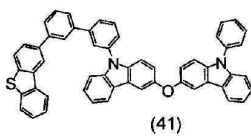
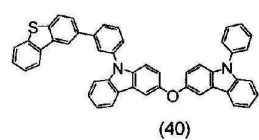
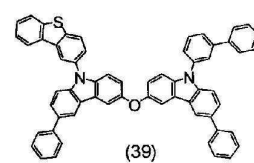
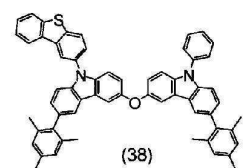
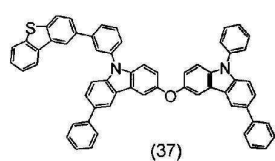
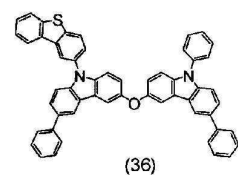
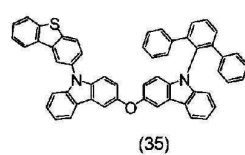
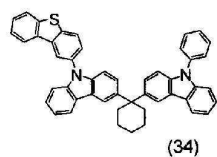
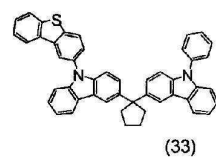
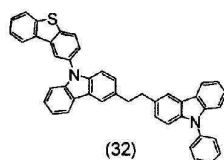
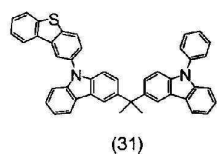
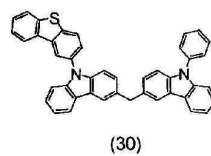
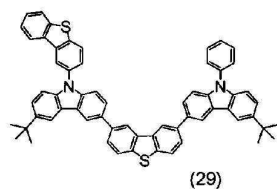
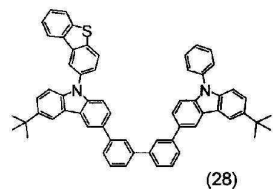
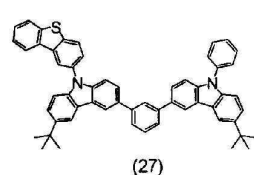
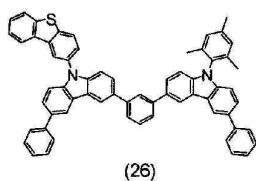
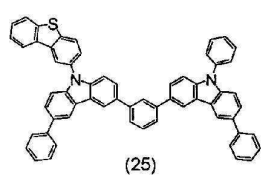
3중항 에너지가 2.70eV 이상인 유기 전기 발광 소자용 재료.

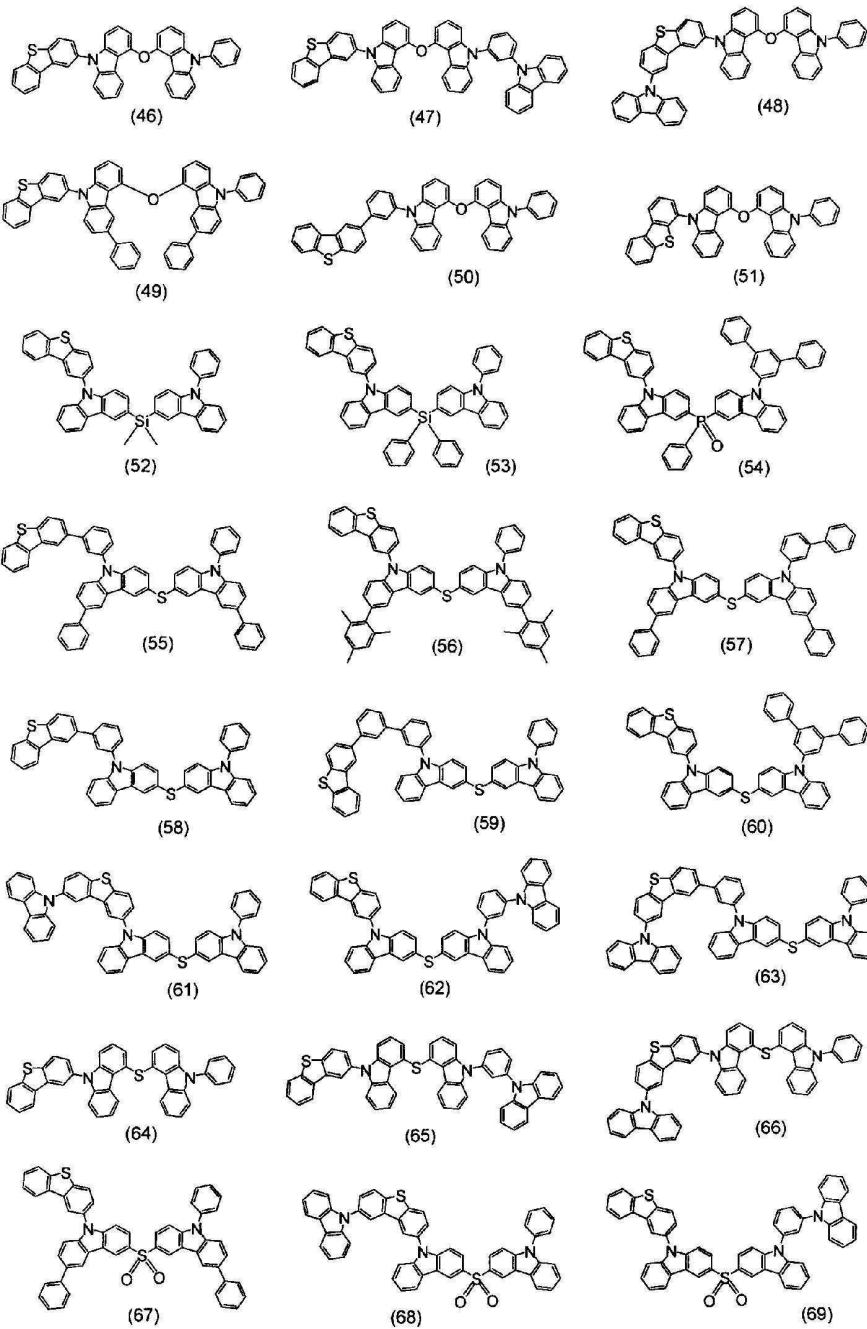
청구항 10

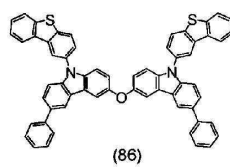
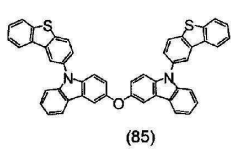
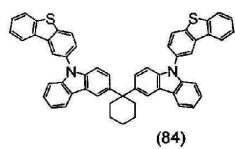
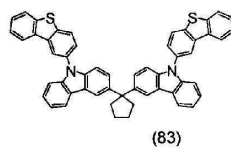
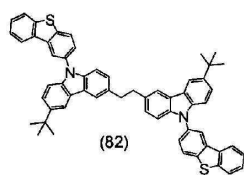
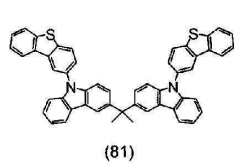
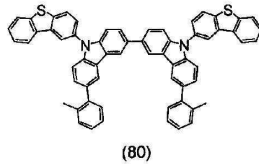
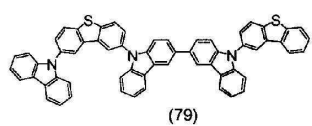
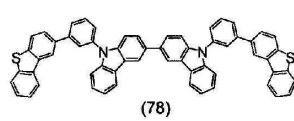
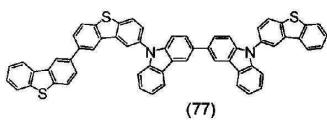
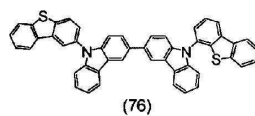
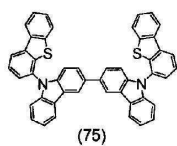
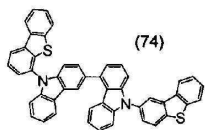
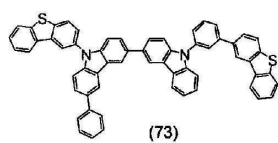
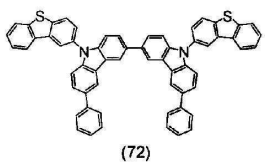
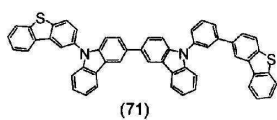
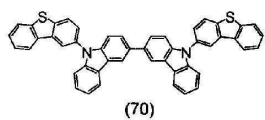
제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

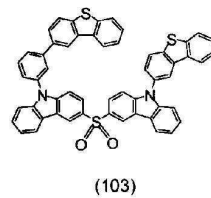
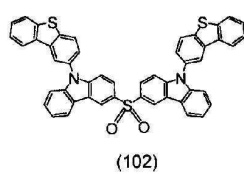
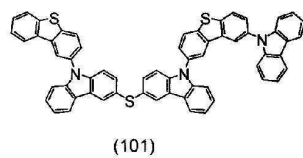
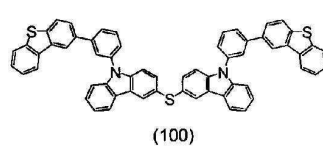
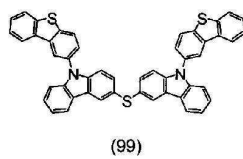
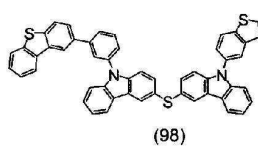
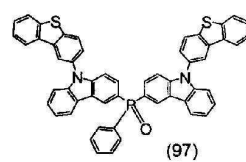
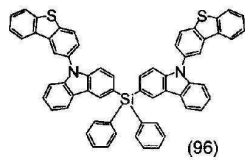
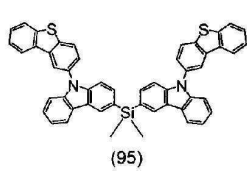
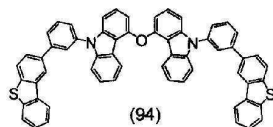
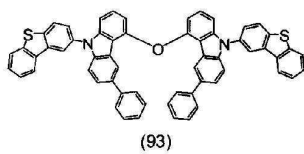
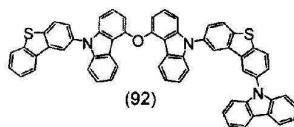
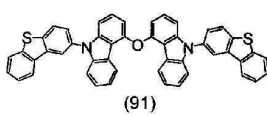
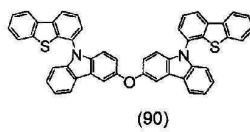
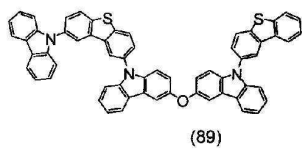
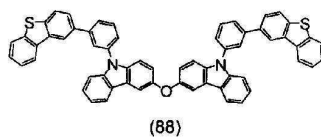
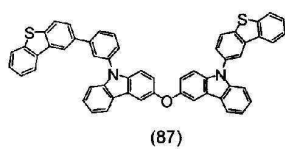
화학식 1로 표시되는 유기 전기 발광 소자용 재료가 하기 어느 하나의 화합물인 유기 전기 발광 소자용 재료.

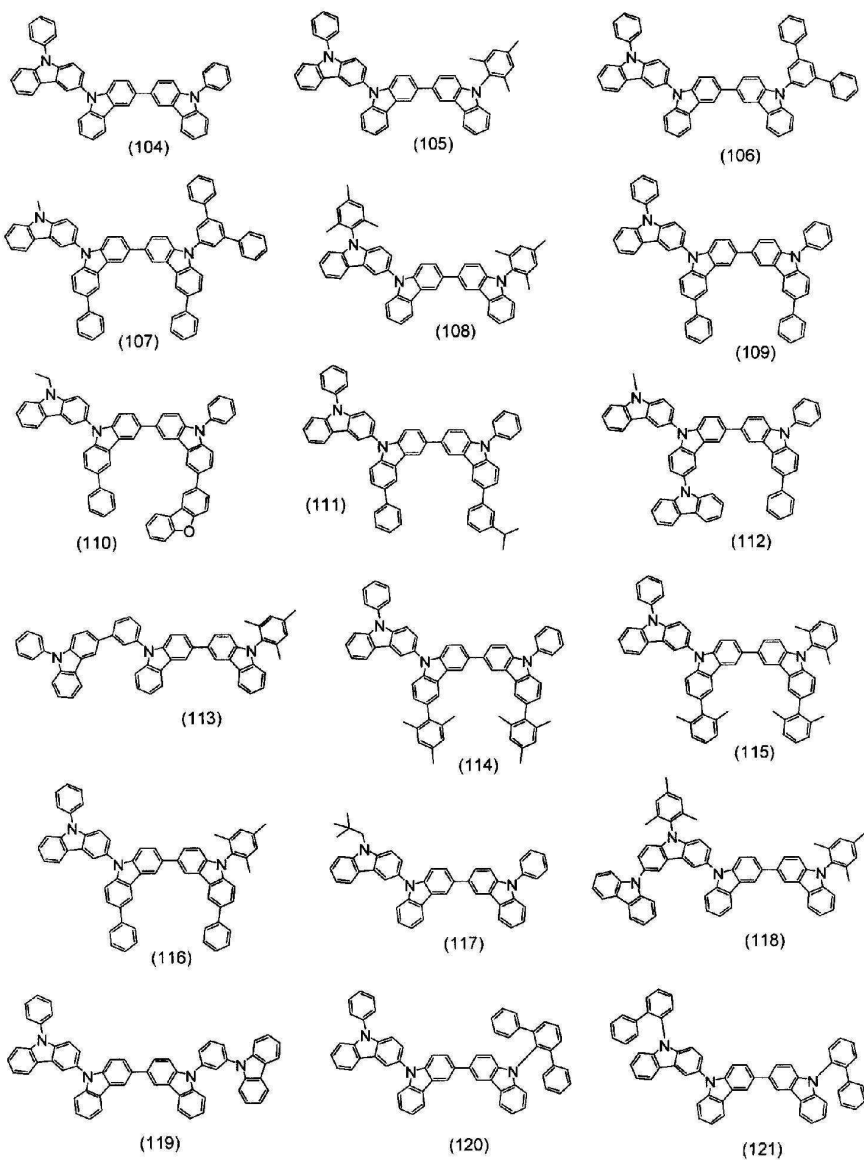


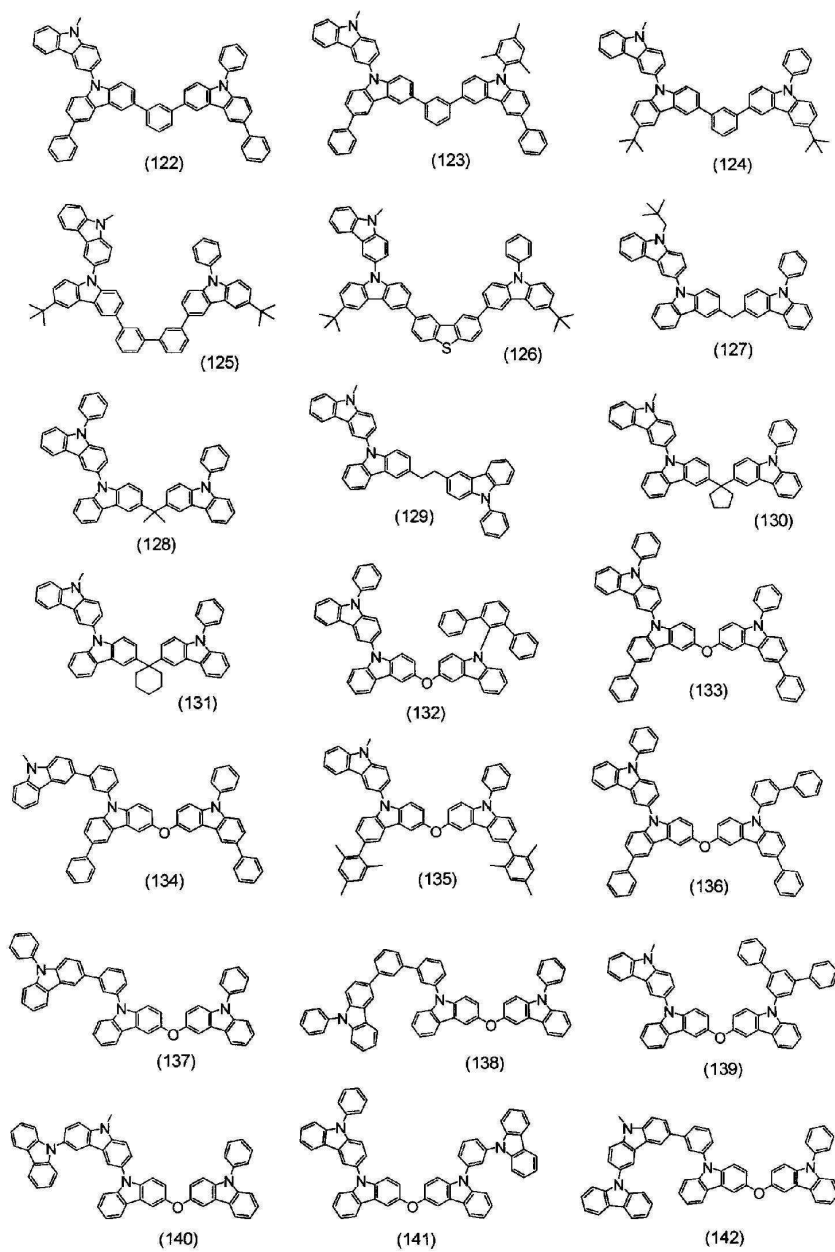


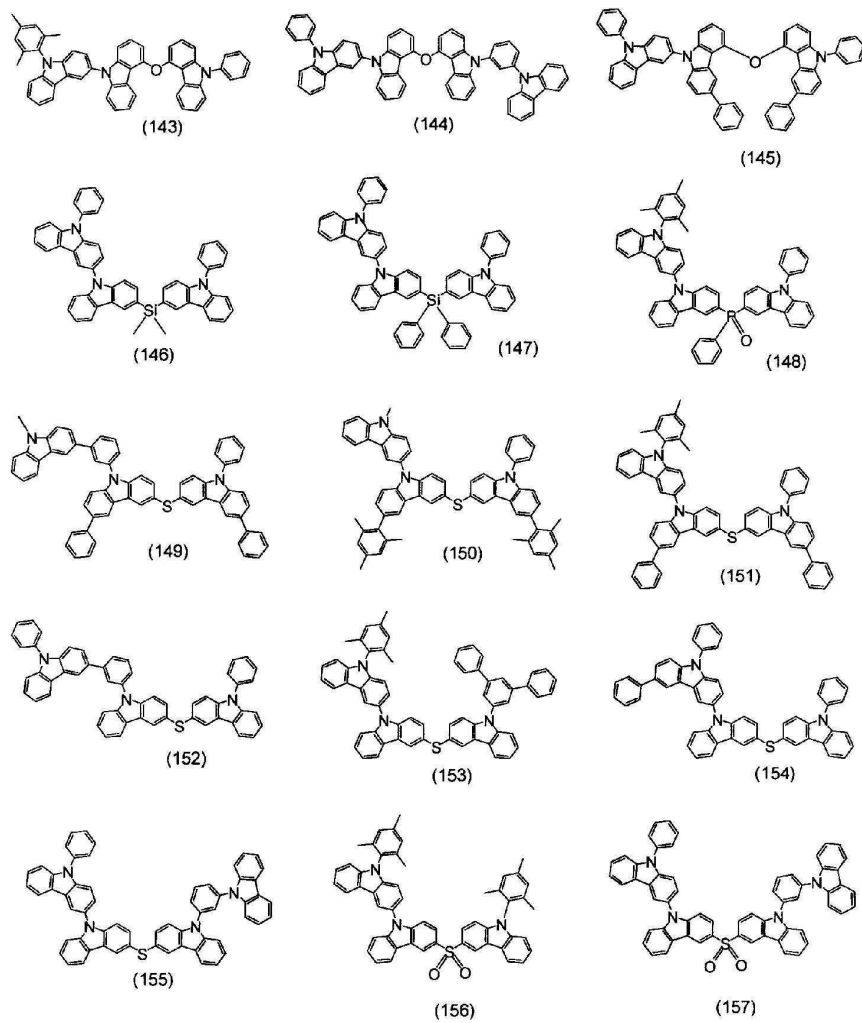


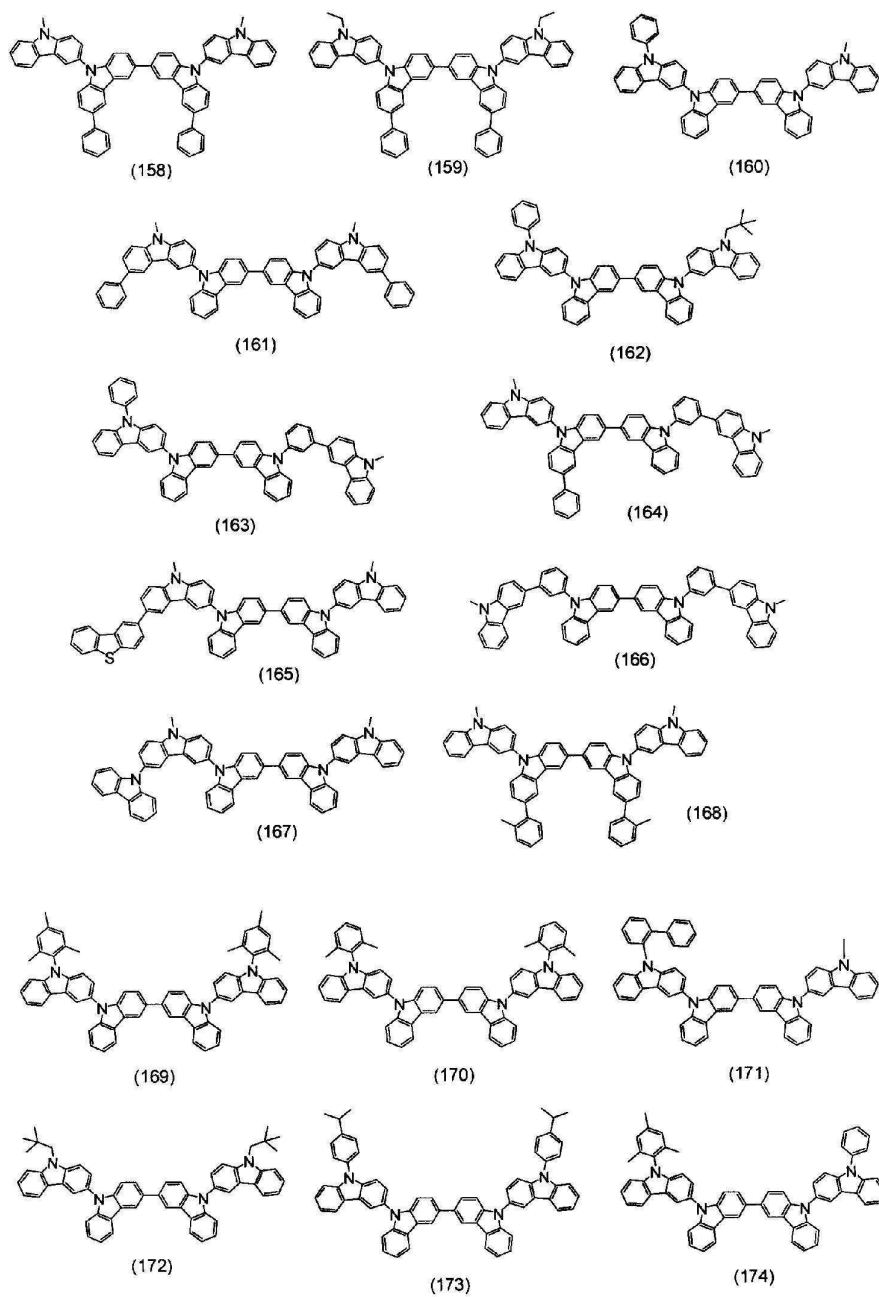


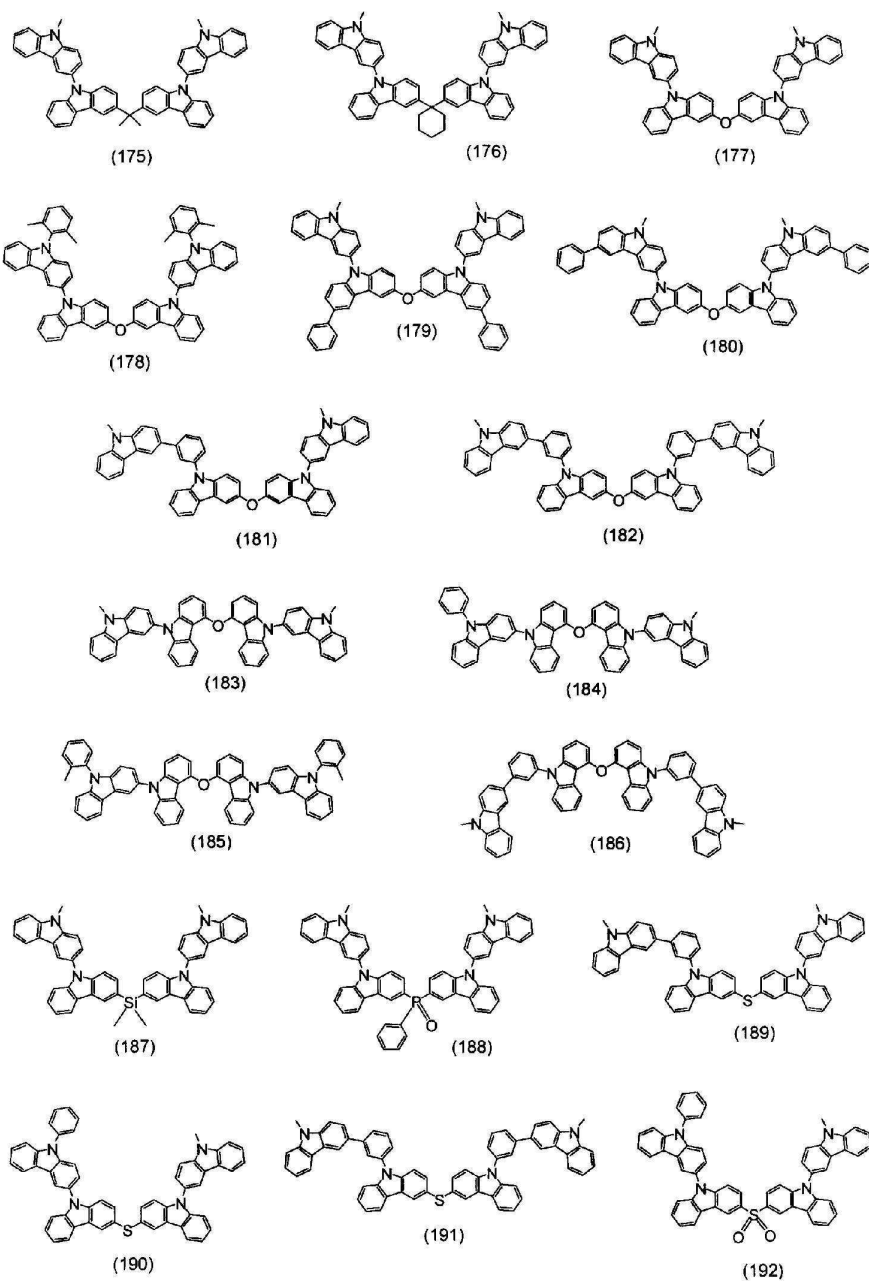


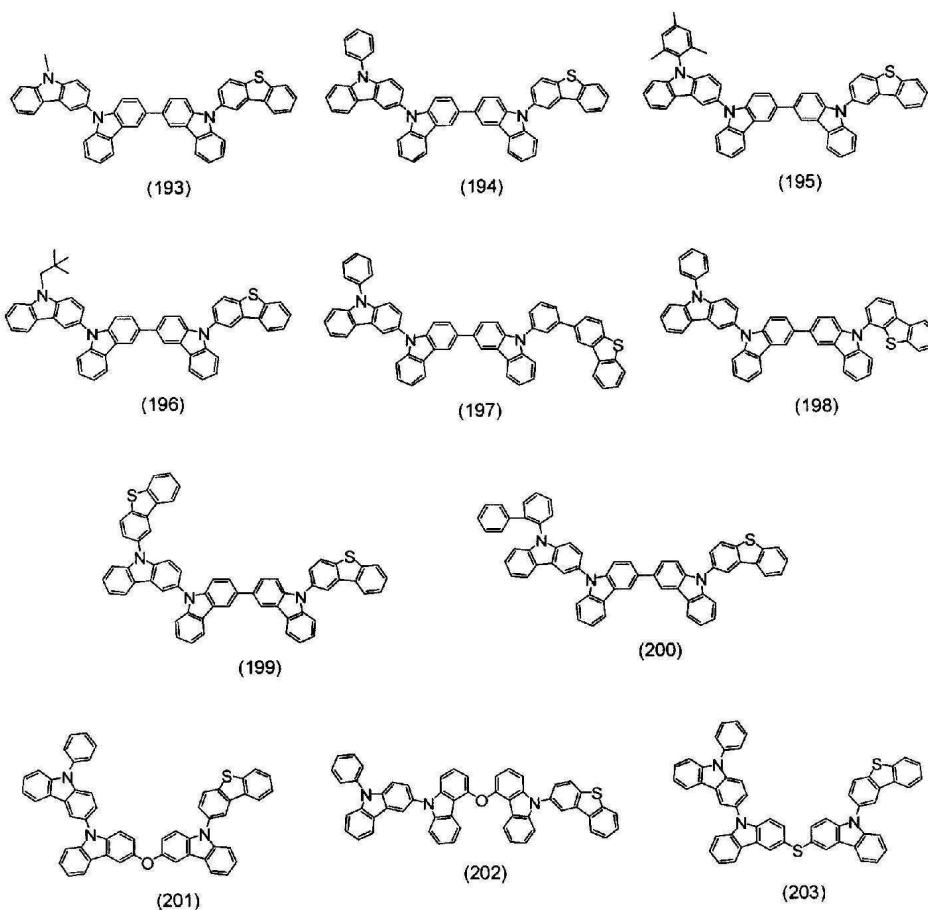












청구항 11

음극과 양극 사이에, 발광층을 포함하는 한 층 이상의 유기 박막층을 갖고, 상기 유기 박막층의 적어도 한 층이 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전기 발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전기 발광 소자용 재료를 발광층에 함유하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전기 발광 소자용 재료를 발광층의 호스트 재료로서 함유하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 발광층이 인광 발광성 재료를 함유하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 인광 발광성 재료가 이리듐(Ir), 오스뮴(Os) 및 백금(Pt)으로부터 선택되는 금속을 함유하는 화합물인 유기 전기 발광 소자.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 금속을 함유하는 화합물이 오쏘메탈화 금속 착체인 유기 전기 발광 소자.

청구항 17

제 11 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 음극과 상기 유기 박막층의 계면 영역에 환원성 도펀트를 갖는 유기 전기 발광 소자.

청구항 18

제 11 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 발광층과 상기 음극 사이에 전자 주입층을 갖고, 상기 전자 주입층이 질소 함유 환 유도체를 함유하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 19

제 11 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 발광층과 상기 양극 사이에 정공 수송층을 갖고, 상기 정공 수송층이 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전기 발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 유기 전기 발광 소자용 재료 및 그것을 이용한 유기 전기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 전기 발광 소자(이하, 전기 발광을 EL로 약기하는 경우가 있다)는 전계를 인가함으로써 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자의 재결합에너지에 의해 형광성 물질 또는 인광성 물질이 발광하는 원리를 이용한 자발광 소자이다. 저전압 구동의 적층형 유기 EL 소자가 보고된 이래, 유기 재료를 구성 재료로 하는 유기 EL 소자에 관한 연구가 활발히 행해지고 있다. 이 적층형 소자에서는, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄을 발광층에, 트라이페닐다이아민 유도체를 정공 수송층에 이용하고 있다. 적층 구조의 이점으로서, 발광층으로의 정공의 주입 효율을 높이는 것, 음극으로부터 주입된 전자를 블로킹하여 재결합에 의해 생성되는 여기자의 생성 효율을 높이는 것, 발광층 내에서 생성된 여기자를 가두는 것 등을 들 수 있다. 이러한 예와 같이 유기 EL 소자의 소자 구조로서는, 정공 수송(주입)층, 전자 수송 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 소자의 형성 방법의 연구가 이루어지고 있다.

[0003] 유기 EL 소자의 발광 재료로서는, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄 착체 등의 금속 착체, 쿠마린 유도체, 테트라페닐뷰타다이엔 유도체, 다이스타이릴아릴렌 유도체, 옥사다이아졸 유도체 등의 발광 재료가 알려져 있다. 이들 발광 재료로부터는 청색으로부터 적색까지의 가시 영역의 발광이 얻어지는 것이 보고되어 있고, 컬러 표시 소자가 실현되어 있다.

[0004] 종래, 유기 EL 소자의 발광 재료로서 1중항 여기자에 의해 발광하는 형광 발광 재료가 사용되고 있지만, 최근, 형광 발광 재료에 더하여 3중항 여기자에 의해 발광하는 인광 발광 재료를 이용하는 것도 제안되어 있다(예컨대, 비특허문헌 1 및 비특허문헌 2). 유기 EL 소자 내에서 전자와 정공이 재결합할 때에는 스핀 다중도의 차이로 인해 1중항 여기자와 3중항 여기자가 1:3의 비율로 생성된다고 생각되고 있기 때문에, 인광 발광 재료를 이용한 유기 EL 소자는, 형광 발광 재료만을 사용한 유기 EL 소자에 비하여 3 내지 4배의 발광 효율을 달성할 수 있다. 그러나, 청색 인광 발광에서는, 고효율 또한 장수명의 달성이 곤란하며, 그들을 달성하는 호스트 재료의 개발이 요망되고 있다.

[0005] 특허문헌 1에는, 2개의 카바졸 골격이 연결기를 통해서 결합된 화합물이 제안되어 있다. 특허문헌 2에는, 2개

의 카바졸 골격이 1개의 다이벤조싸이오펜 골격에 결합한 화합물이 기재되어 있다(예컨대, 화합물 24). 특허문헌 3에는, 2개의 카바졸 골격과 2개의 다이벤조싸이오펜 골격이 조합된 화합물이 기재되어 있다(예컨대, 화합물 21).

[0006] 그러나, 이들에는, 필요에 따라 연결기를 통해서 결합하여 이루어지는 2개의 카바졸 골격을 갖고, 적어도 한쪽의 카바졸 골격의 N의 부위에서 필요에 따라 연결기를 통해서 다이벤조싸이오펜 골격이나 카바졸 골격이 결합하고 있는 화합물은 기재되어 있지 않다.

[0007] 특허문헌 4에는, 2개의 카바졸 골격이 메타페닐렌 연결기를 통해서 결합되고, 각각의 카바졸 골격의 N의 부위에서 메타페닐렌 연결기를 통해서 다이벤조싸이오펜 골격이 치환되어 있는 화합물 (H-12)이 기재되어 있다.

[0008] 그러나, 이 화합물은 분자량이 크고, 또한 그의 분자 골격이 선 형상(일차원 형상)으로 되어 있기 때문에 분자간력이 크다고 생각되고, 승화성이 낮고, 승화 공정 또는 증착 공정에는 고온을 필요로 하여, 해당 공정 시에 열 분해를 수반할 것이 추측된다. 이 때문에, 승화 공정 또는 증착 공정을 이용하는 유기 EL 소자에 이용하는 재료로서는 부적당하다고 생각된다.

[0009] 또한, 특허문헌 4는 다크 스폿, 누출 전류 및 발광 소자 내에서의 발광 불균일이 적은 유기 EL 소자 등의 제공을 목적으로 하고 있고, 당해 유기 EL 소자에 의해, 고효율인 인광 발광이 저구동전압으로 얻어졌는지 여부에 관해서는 불명확하다.

[0010] 또한, 비특허문헌 3에는 2개의 카바졸 골격을 갖고, 각각의 카바졸 골격의 N의 부위에서 추가로 카바졸 골격이 3위치에서 치환되어 있는 화합물(화합물 8)이 기재되어 있다. 그러나, 이 화합물은 장쇄 알킬기를 갖고 있기 때문에, 유리 전이온도가 낮다. 또한, 분자량 및 장쇄 알킬기끼리의 뒤얽힘 효과 때문에, 승화성이 낮고, 승화 공정 또는 증착 공정에는 고온을 필요로 하여, 해당 공정 시에 열 분해를 수반할 것이 추측된다. 이 때문에, 승화 공정 또는 증착 공정을 이용하는 유기 EL 소자에 이용하는 재료로서는 부적당하다고 생각된다.

[0011] 또한, 특허문헌 1 내지 3에 기재된 화합물은 청색 인광 발광 소자의 구동 전압, 효율 및 수명이 불충분했다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) WO 2007/108459

(특허문헌 0002) WO 2007/119816

(특허문헌 0003) WO 2007/077810

(특허문헌 0004) WO 2010/004877

비특허문헌

[0013] (비특허문헌 0001) Applied Physics letters Vol.74 No.3, p 442-444

(비특허문헌 0002) Applied Physics letters Vol.75 No.1, p 4-6

(비특허문헌 0003) Synthetic Metals(2008), Vol.158, p 383-390

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은, 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 인광 발광이 저구동전압으로 얻어지고, 고효율이며 또한 장수명인 유기 EL 소자 및 그것을 실현하는 유기 전기 발광 소자용 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

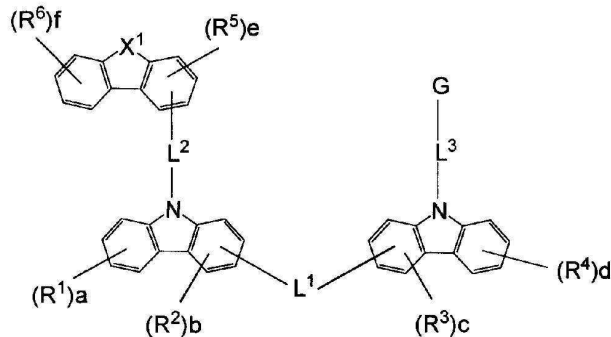
과제의 해결 수단

[0015] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 구성

이, 유기 EL 소자 재료로서 이용한 경우에, 후술하는 이유에 의해, 저구동전압, 높은 효율로 인광 발광을 생기게 하고, 또한 소자의 수명을 길게 할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 해결하기에 이르렀다.

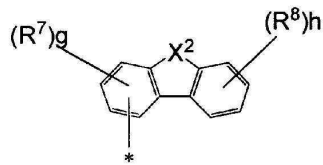
즉, 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전기 발광 소자용 재료이다.

[화학식 1]



화학식 1 중, G는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 또는 하기 화학식 A이다.

[화학식 A]



화학식 A에서 *는 L³과의 결합을 나타낸다.

또한, 화학식 1에서, X¹은 황 원자, 또는 N-R⁹이다. 화학식 A에서, X²는 황 원자 또는 N-R¹⁰이다.

R¹ 내지 R⁸은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 치환 또는 비치환된 알킬기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 탄소수 1 내지 4의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 치환 또는 비치환된 사이클로알콕시기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 치환 또는 비치환된 아릴기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 환 형성 원자수 5 내지 18의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 치환 또는 비치환된 아미노기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환 또는 비치환된 실릴기, 플루오로기, 또는 사이아노기이다. R¹ 내지 R⁸의 알킬기는 환을 이루어도 좋다.

G, R¹ 내지 R⁸이 치환기를 갖는 경우의 당해 치환기 R은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 사이클로알콕시기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 환 형성 원자수 5 내지 18의 헤테로아릴기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 치환 또는 비치환된 아미노기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환 또는 비치환된 실릴기, 플루오로기, 또는 사이아노기이다.

a, d, f는 각각 독립적으로 0 내지 4 중 어느 하나의 정수를 나타내고, b, c, e는 각각 독립적으로 0 내지 3 중의 어느 하나의 정수를 나타내고, 0 ≤ (a+b+c+d+e+f) ≤ 4이다.

R⁹ 및 R¹⁰은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 페닐기, 톨루일기, 다이메틸페닐기, 트라이메틸페닐기, 바이페닐기, 다이벤조퓨란일기, 또는 다이벤조싸이오페닐기를 나타낸다.

g는 0 내지 3 중 어느 하나의 정수를 나타내고, h는 0 내지 4 중 어느 하나의 정수를 나타내고, 0 ≤ (g+h) ≤ 4이다.

단, X¹ 및 X²가 질소이며, 치환기 R⁹가 페닐기일 때, 치환기 R¹⁰이 페닐기인 경우는 없다.

[0030] L^1 은 단일 결합, N을 포함하는 2가의 연결기, O를 포함하는 2가의 연결기, Si를 포함하는 2가의 연결기, P를 포함하는 2가의 연결기, S를 포함하는 2가의 연결기, 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬렌기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아릴렌기, 환 형성 원자수 5 내지 18의 헤테로아릴렌기를 나타내고, L^2 및 L^3 은 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬렌기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아릴렌기, 환 형성 원자수 5 내지 18의 헤테로아릴렌기를 나타낸다.

[0031] L^1 내지 L^3 은 추가로 상기 치환기 R 중 어느 하나로 치환되어 있어도 좋다. 단, L^1 이 아릴렌기 또는 헥테로아릴렌기일 때, $1 \leq a \leq 4$ 이며 또한 $1 \leq d \leq 4$ 이다.

[0032] 또한, 본 발명은, 음극과 양극 사이에, 발광층을 포함하는 한 층 이상의 유기 박막층을 갖고, 상기 유기 박막층의 적어도 한 층이, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 전기 발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전기 발광 소자이다.

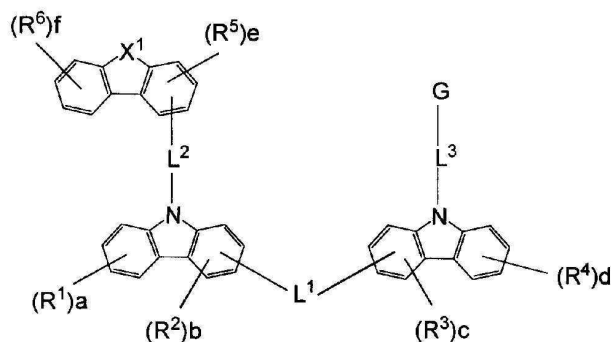
발명의 효과

[0033] 본 발명에 의하면, 인광 발광이 저구동전압으로 얻어지고, 고효율이며 또한 장수명인 유기 EL 소자 및 그것을 실현하는 유기 전기 발광 소자용 재료를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

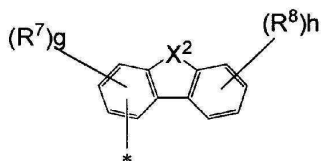
[0034] 본 발명의 유기 전기 발광 소자용 재료는, 하기 화학식 1로 표시된다.

[0035] [화학식 1]



[0037] 화학식 1 중, G는 치환 또는 비치환된 화 형성 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 또는 하기 화학식 A이다.

[0038] [화학식 A]



[0039]

↑
*

[0040] 화학식 A에서 *는 L³과의 결합을 나타낸다.

[0041] 또한, 화학식 1에서, X^1 은 황 원자, 또는 $N-R^9$ 이다. 화학식 A에서, X^2 는 황 원자, 또는 $N-R^{10}$ 이다.

[0042] R¹ 내지 R⁸은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 치환 또는 비치환된 알킬기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 탄소수 1 내지 4의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 치환 또는 비치환된 사이클로알콕시기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 치환 또는 비치환된 아릴기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 환 형성 원자수 5 내지 18의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 치환 또는 비치환된 아미노기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환 또는 비치환된 실릴기, 플루오로기, 또는 사이아노기이다. R¹ 내지 R⁸의 알킬기는 화을 이루어도 좋다.

- [0043] G , R^1 내지 R^8 이 치환기를 갖는 경우의 당해 치환기 R 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 사이클로알콕시기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 환 형성 원자수 5 내지 18의 헤테로아릴기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 치환 또는 비치환된 아미노기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환 또는 비치환된 실릴기, 플루오로기, 또는 사이아노기이다.
- [0044] a , d , f 는 각각 독립적으로 0 내지 4 중 어느 하나의 정수를 나타내고, b , c , e 는 각각 독립적으로 0 내지 3 중 어느 하나의 정수를 나타내고, $0 \leq (a+b+c+d+e+f) \leq 4$ 이다.
- [0045] R^9 및 R^{10} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 페닐기, 톨루일기, 다이메틸페닐기, 트라이메틸페닐기, 바이페닐기, 다이벤조퓨란일기, 또는 다이벤조싸이오페닐기를 나타낸다.
- [0046] g 는 0 내지 3 중 어느 하나의 정수를 나타내고, h 는 0 내지 4 중 어느 하나의 정수를 나타내고, $0 \leq (g+h) \leq 4$ 이다.
- [0047] 단, X^1 및 X^2 가 질소이며, 치환기 R^9 가 페닐기일 때, 치환기 R^{10} 이 페닐기인 경우는 없다.
- [0048] L^1 은 단일 결합, N 을 포함하는 2가의 연결기, O 를 포함하는 2가의 연결기, Si 를 포함하는 2가의 연결기, P 를 포함하는 2가의 연결기, S 를 포함하는 2가의 연결기, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 환 형성 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬렌기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아릴렌기, 환 형성 원자수 5 내지 18의 헤테로아릴렌기를 나타내고,
- [0049] L^2 및 L^3 은 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 환 형성 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬렌기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아릴렌기, 환 형성 원자수 5 내지 18의 헤테로아릴렌기를 나타낸다.
- [0050] L^1 내지 L^3 은 추가로 상기 치환기 R 중 어느 하나로 치환되어 있어도 좋다. 단, L^1 이 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기일 때, $1 \leq a \leq 4$ 이며 또한 $1 \leq d \leq 4$ 이다.
- [0051] 특히 화학식 1과 같이, 카바졸릴기의 N 위치(9위치)에서 다이벤조싸이오페닐기 또는 카바졸릴기가 직접 또는 연결기를 통해서 결합함으로써, 다이벤조싸이오펜 또는 카바졸릴기의 LUMO 준위가 깊어져, 본 발명의 유기 전기 발광 소자용 재료를 이용한 유기 EL 소자의 발광층 등으로의 전자의 주입이 용이해진다. 이에 의해, 캐리어 밸런스 조절을 용이하게 하는 것이 가능해져, 본 발명의 효과가 양호하게 나타난다.
- [0052] R^1 내지 R^8 의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n -뷰틸기, s -뷰틸기, 아이소뷰틸기, t -뷰틸기, n -펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있다.
- [0053] R^1 내지 R^8 의 사이클로알킬기의 예로서는, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등을 들 수 있다.
- [0054] R^1 내지 R^8 의 알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 뷰톡시기, 헵틸옥시기 등을 들 수 있고, 탄소수가 3 이상인 것은 직쇄상, 환상 또는 분기를 갖는 것이어도 좋다.
- [0055] R^1 내지 R^8 의 사이클로알콕시기로서는, 사이클로펜톡시기, 사이클로헥실옥시기 등을 들 수 있다.
- [0056] R^1 내지 R^8 의 아릴옥시기로서는, 에컨대, 페녹시기, 바이페닐옥시기 등을 들 수 있다.
- [0057] G 및 R^1 내지 R^8 의 아릴기로서는, 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 메시틸기, o -바이페닐기, m -바이페닐기, p -바이페닐기, o -터페닐기, m -터페닐기, p -터페닐기, 나프틸기, 페난트릴기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 페닐기, 메시틸기가 바람직하다.
- [0058] R^1 내지 R^8 의 헤테로아릴기로서는, 카바졸릴기, 다이벤조퓨란일기, 다이벤조싸이오페닐기, 피롤릴기, 퓨릴기, 싸이엔일기, 실릴릴기, 피리딘기, 퀴놀릴기, 아이소퀴놀릴기, 벤조퓨릴기, 이미다졸릴기, 피리미딘기, 셀레노페닐기, 옥사다이아졸릴기, 트리아졸릴기 등을 들 수 있다.
- [0059] R^1 내지 R^8 의 아미노기 및 실릴기는 상기된 것과 같은 치환기로 치환되어 있어도 좋다. 실릴기에 대해서는, 트

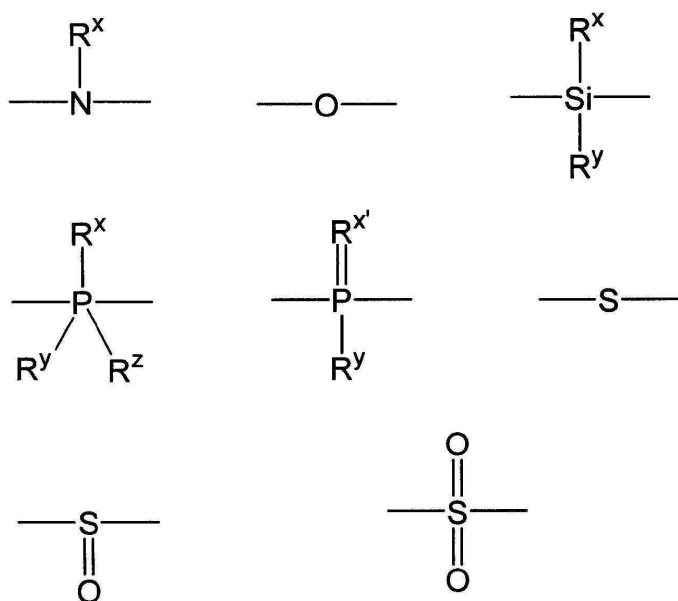
라이메틸실릴기가 바람직하다.

[0060] 또한, 화학식 1로 표시되는 화합물에서, 예컨대 $a \geq 2$ 인 때 R^1 로 표시되는 기가 복수 존재하지만, 이 경우, R^1 로 표시되는 기는 동일하여도 상이하여도 좋다. R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 에서도 동일하다.

[0061] R^1 내지 R^8 을 치환하여도 좋은 치환기로서는, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기, 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 사이클로알콕시기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 환 형성 원자수 5 내지 18의 헤테로아릴기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 치환 또는 비치환된 아미노기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환 또는 비치환된 실릴기 등을 들 수 있다. 구체예로서는, R^1 내지 R^8 에서 설명한 구체예와 동일하다.

[0062] a, d, f, h는 각각 독립적으로, 0 내지 3 중 어느 하나의 정수인 것이 바람직하고, 0 내지 2 중 어느 하나의 정수인 것이 보다 바람직하다. 또한, b, c, e, g는 각각 독립적으로, 0 내지 2 중 어느 하나의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1의 정수인 것이 보다 바람직하다. 또한, 분자량이 지나치게 크면 승화 또는 증착 시에 열 분해를 수반하기 쉬워지는 것을 고려하여, a 내지 h의 합계가 4 이하인 것이 바람직하다.

[0063] L^1 의, N을 포함하는 2가의 연결기, O를 포함하는 2가의 연결기, Si를 포함하는 2가의 연결기, P를 포함하는 2가의 연결기, S를 포함하는 2가의 연결기로서는, 하기와 같은 기를 들 수 있다.



[0064]

[0065] 상기 각 화학식 중, R^x , R^y 및 R^z 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 상기된 치환기 R로부터 선택되는 기이다. 또한, $R^{x'}$ 는 산소이다.

[0066] 상기 중에서는 「-S-」 기(설파이드기), 설폭사이드기, 포스포사이드기, 에터기가 바람직하다.

[0067] L^1 내지 L^3 의 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬렌기, 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아릴렌기, 환 형성 탄소수 5 내지 18의 헤테로아릴렌기, 2가의 아미노기, 또는 2가의 실릴기로서는, R^1 내지 R^8 에서 설명한 기 중 1개의 수소 원자를 결합수로 치환한 것을 들 수 있다. 또한, 본 발명에서는 아릴렌기로는 9,9-플루오렌일리덴기도 포함된다.

[0068] 아릴렌기로서는 그 외에, p-페닐렌기, m-페닐렌기, 바이페닐렌기가 적합하며, 아미노기로서는 그 외에, 바이페닐아미노기가 적합하다.

[0069] L^1 내지 L^3 의 연결기는 추가로 치환기를 가질 수도 있고, R^1 내지 R^8 을 치환하는 기 R에서 설명한 치환기와 동일 의미이다.

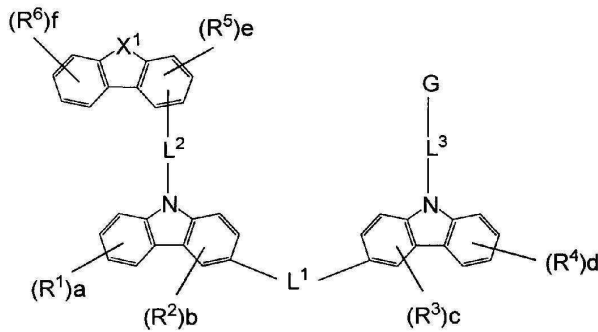
[0070] 본 발명의 유기 전기 발광 소자용 재료는, 화학식 1에서, X^1 이 황 원자이며, G가 하기 (a) 및 (b) 중 어느 하나인 것이 바람직하고, (b)인 것이 보다 바람직하다.

[0071] (a) G가 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아릴기

[0072] (b) G가 화학식 A이고 X^2 가 황 원자

[0073] 본 발명의 유기 전기 발광 소자용 재료는, 하기 화학식 2로 표시되는 것이 바람직하다.

[0074] [화학식 2]



[0075]

[0076] (화학식 2 중, X^1 , R^1 내지 R^6 , a 내지 f, L^1 내지 L^3 , G는 화학식 1과 동일하다.)

[0077] 상기 화학식 2와 같이, 2개의 카바졸릴기가 3위치에서, 직접 또는 연결기를 통해서 결합하는 경우의 이점으로서 는 하기한 대로이다.

[0078] (1) 합성 상의 편리성이 높다.

[0079] (2) 카바졸의 3,6위치는 화학적 안정성이 뒤떨어지는 부위이며, 3,6위치 중 한쪽이라도 수소 원자 이외의 치환기를 도입함으로써 화학적 안정성을 높일 가능성이 있다. 이 때문에, 추가로 6위치에도 치환기를 도입한 구조는 더욱 바람직하다.

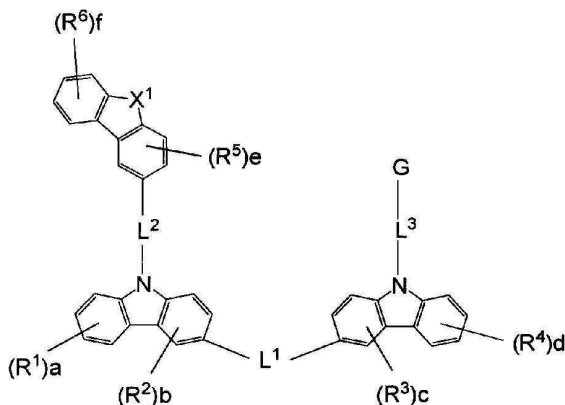
[0080] (3) 3위치에서 카바졸이 단일 결합을 통해서 결합한 경우는 2개의 카바졸 상의 N 원자끼리가 공액함으로써 HOMO가 높아져, 정공 주입·수송성이 높아져, 캐리어 밸런스 조절을 용이하게 할 수 있다.

[0081] 본 발명의 유기 전기 발광 소자용 재료는, 인광 발광성 재료와 함께 이용하는 호스트 재료, 정공 수송 재료 또는 전자 수송 재료인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 호스트 재료 또는 발광층에 직접 인접하는 정공 수송 재료인 것이 바람직하다.

[0082] 본 발명의 유기 전기 발광 소자용 재료는, L^2 및 L^3 이 단일 결합이면, 연결기를 통하는 경우에 비하여, 카바졸릴기의 N위치(9위치)에 결합되는 다이벤조싸이오페닐기 또는 카바졸릴기의, LUMO 준위가 깊어지는 효과가 강해지기 때문에 바람직하다. 또한, 단일 결합인 쪽이 분자량이 작아져, 승화 또는 증착 공정에 요하는 온도를 낮출 수 있어, 승화 또는 증착법을 이용하여 제작되는 유기 전기 발광 소자용의 재료로서 이용하는 경우에, 열 분해를 억제하기 쉬워지기 때문에 바람직하다.

[0083] 또한, 본 발명의 유기 전기 발광 소자용 재료는, 화학적 안정성을 더욱 높인다는 점에서, 하기 화학식 3으로 표시되는 것이 바람직하다.

[0084] [화학식 3]



[0085]

[0086] (화학식 3 중, R^1 , R^4 , R^6 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아틸기를 나타내고, 당해 아틸기는, 추가로 상기 치환기 R로 치환되어 있어도 좋다. R^2 , R^3 , R^5 , X^1 , L^1 내지 L^3 , G는 화학식 1과 동일하다.)

[0087] 화학식 1 내지 3에서, L^1 이 단일 결합인 경우에는, 연결기를 통하는 경우에 비하여, 2개의 카바졸 상의 N 원자 끼리의 π 공액 효과가 보다 높아지기 때문에 HOMO가 낮아져, 정공 주입·수송성이 높아져, 캐리어 밸런스 조절을 용이하게 할 수 있기 때문에, 바람직하다.

[0088] 또한, 단일 결합인 쪽이 분자량이 작아져, 승화 또는 증착 공정에 요하는 온도를 낮출 수 있어, 승화 또는 증착법을 이용하여 제작되는 유기 전기 발광 소자용 재료로서 이용하는 경우에, 열 분해를 억제하기 쉬워지기 때문에, 바람직하다.

[0089] 또한, 치환기의 성질 및 분자량에 의한 승화성 향상의 관점에서, 화학식 1로 표시되는 유기 전기 발광 소자용 재료는, G가 화학식 A의 기이며, X^1 및 X^2 가 질소인 때, R^9 와 R^{10} 은 탄소수 5 이하의 알킬기인 것이 바람직하다.

[0090] 또한, 동일한 관점에서, X^1 및 X^2 가 동시에 질소로 되지 않은(즉, 한쪽이 질소 원자, 한쪽이 황 원자인) 경우에는, 분자량을 보다 작게 하기 쉬워지기 때문에 바람직하다.

[0091] 화학식 1에서, L^1 이 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기인 때, R^1 또는 R^4 는, 적합하게는 비치환된 페닐기, 톨루일기, 자일릴기, 및 메시틸기 중 어느 하나인 것이 바람직하다. 이 경우, R^1 과 R^4 는 동일하여도, 상이하여도 좋다.

[0092] 또한, L^1 , L^2 또는 L^3 의 환 형성 탄소수 6 내지 18의 아릴렌기는, 적합하게는 o-페닐렌기, m-페닐렌기, p-페닐렌기, 또는 환 형성 탄소수 10 내지 18의 아릴렌기이다.

[0093] 또한, L^1 이 아릴렌기, 헤테로아릴렌기인 경우에 비하여, O를 포함하는 2가의 연결기, Si를 포함하는 2가의 연결기, P를 포함하는 2가의 연결기, S를 포함하는 2가의 연결기, 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 환 형성 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬렌기로부터 선택되는 1개인 경우는, 3중항 에너지를 높이기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0094] 본 발명의 유기 전기 발광 소자용 재료는, 분자량이 지나치게 크면 승화 또는 증착 시에 열 분해를 수반하기 쉬워진다는 것을 고려하여, 분자량이 1000 이하인 것이 바람직하고, 950 이하인 것이 보다 바람직하고, 925 이하인 것이 더욱 바람직하고, 900 이하인 것이 보다 더욱 바람직하다.

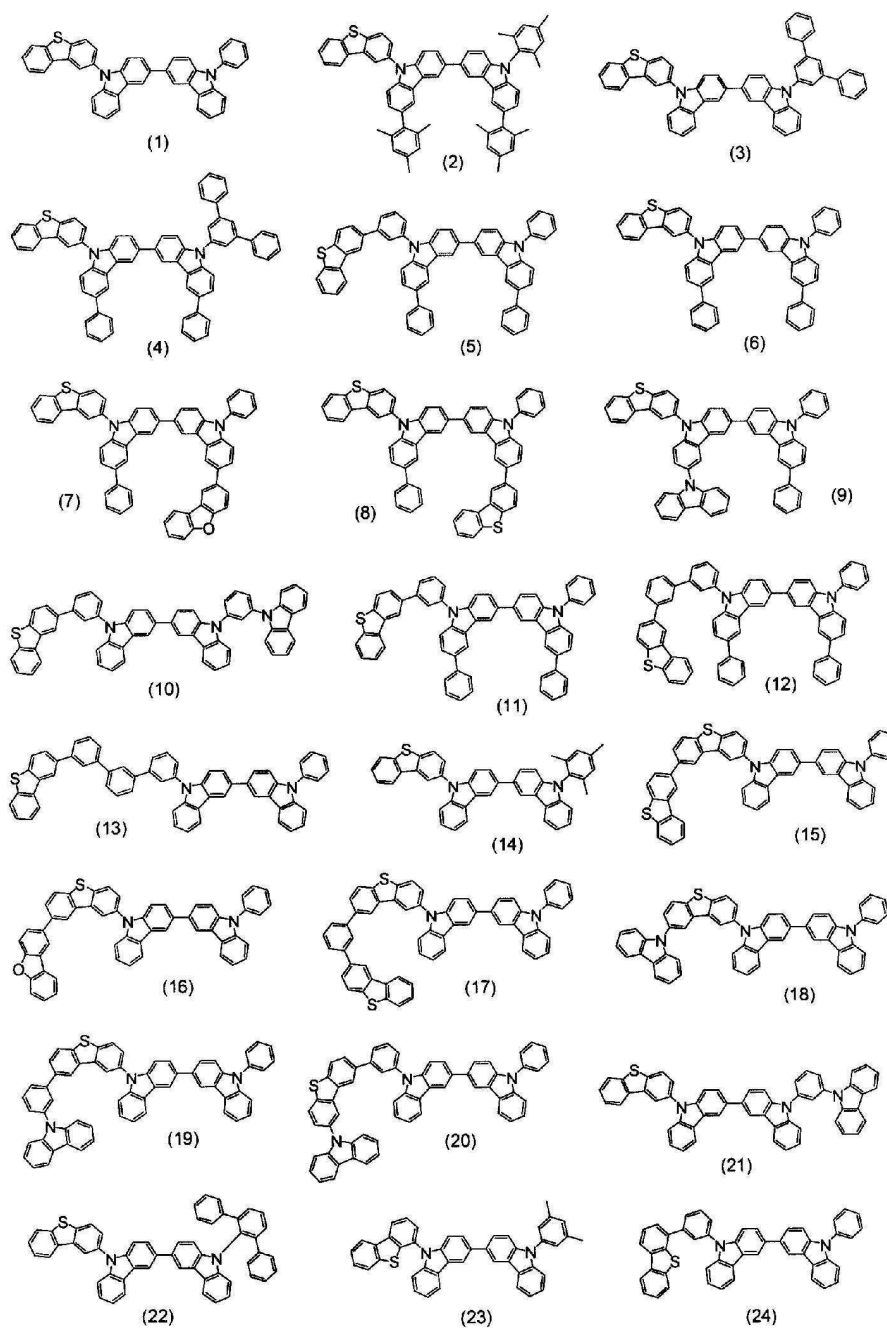
[0095] 유기 전기 발광 소자용 재료는, 분자간력이 클수록, 또한 분자량이 클수록, 승화 온도가 높아지는 경향이 있다는 것이 알려져 있다.

[0096] 한편, 유기 전기 발광 소자용의 유기 재료에는, 열 분해 온도가 높더라도 500℃ 미만이며, 400℃ 부근인 것이 많다. 종래의 유기 EL 소자용 재료로서 알려져 있는 것 중에는, 열 분해가 생기지 않는 온도에서 승화가 가능하지만, 유기 EL 소자를 제작했을 때에 얻어지는 성능이 불충분한 화합물도 많이 존재한다.

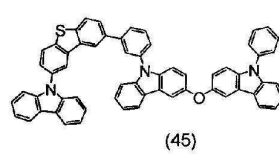
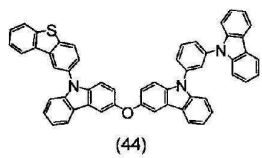
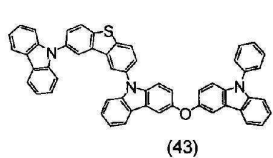
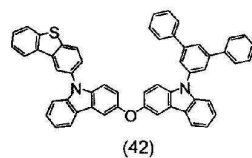
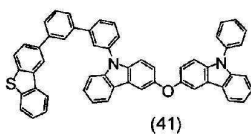
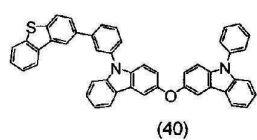
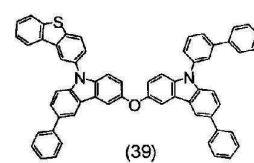
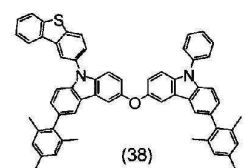
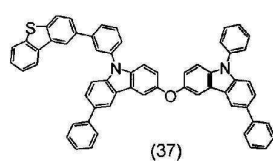
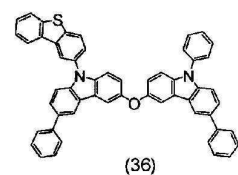
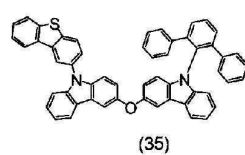
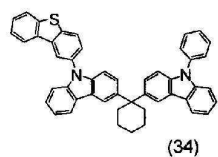
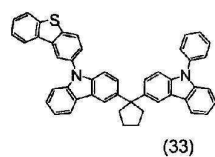
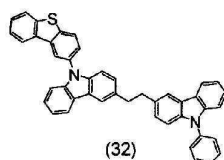
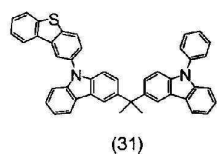
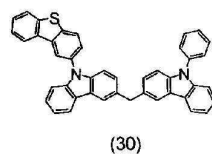
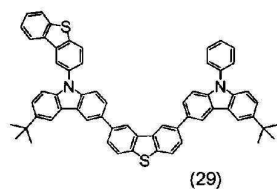
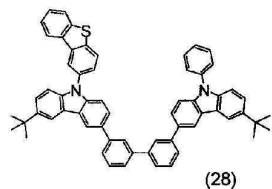
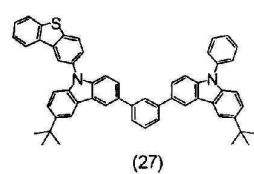
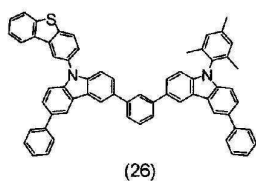
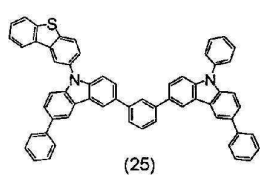
[0097] 그래서, 상기와 같은 분자량의 범위로 함으로써 열 분해가 그다지 생기지 않는 정도의 온도에서 승화가 가능하

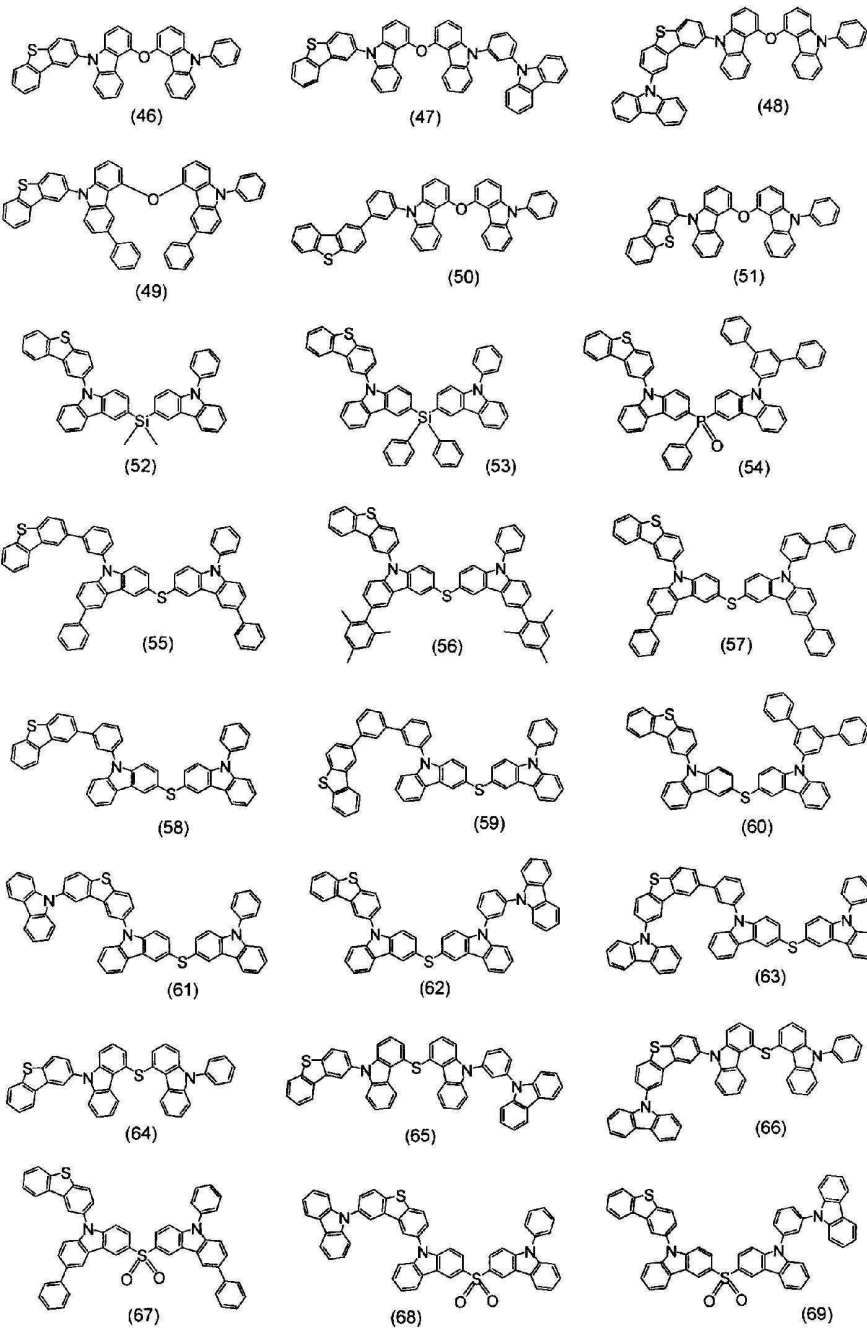
고, 또한 유기 EL 소자(특히 인광 소자)로서 바람직한 성질을 나타낼 수 있다.

- [0098] 본 발명의 유기 전기 발광 소자용 재료는, 3중항 에너지가 클수록 인광 발광성 도펀트의 3중항 여기자의 가두기 효과가 높아져, 소자의 발광 효율의 향상으로 이어지기 때문에, 3중항 에너지가 높을수록 바람직하다. 2.70eV 이상인 것이 바람직하고, 특히 청색 발광 소자로 이용하는 경우에는 2.90eV 이상인 것이 바람직하다.
- [0099] 여기서, 본 발명에서의 3중항 에너지란, 시료를 EPA 용매(다이에틸에터:아이소펜테인:에탄올 = 5:5:2(용적비))에 10 μ mol/L로 용해시키고, 인광 측정용 시료로 한다. 이 인광 측정용 시료를 석영셀에 넣고, 온도 77K에서 여기광을 조사하여, 방사되는 인광의 인광 스펙트럼을 측정한다. 이를 기초로 환산식 $E^T(\text{eV}) = 1239.85/\lambda_{\text{edge}}$ 에 의해서 구한 값으로 정의한다. 「 λ_{edge} 」란, 세로축에 인광 강도, 가로축에 파장을 취하여, 인광 스펙트럼을 나타내었을 때에, 인광 스펙트럼의 단파장측의 상승점에 대하여 접선을 그어, 그 접선과 가로축의 교점의 파장값(단위:nm)을 의미한다.
- [0100] 또한, 본 발명의 유기 전기 발광 소자용 재료는, 유리전이점이 140℃ 이상, 보다 바람직하게는 150℃ 이상인 것이면, 열적 안정성이 우수하기 때문에 바람직하다. 유리전이점의 상한으로서는, 보통 260℃ 정도이다. 여기서, 본 발명에서의 상기 유리전이점이란, 3mg 정도의 시료를 이용하고, Perkin Elmer사제 DSC8500을 이용하여, 하기 (1) 내지 (6)까지의 2 사이클의 온도 승강 프로세스를 행하여, (6)의 승온 시의 DSC 곡선의 베이스 라인이 단(段) 형상으로 변화되고 있는 변곡점의 중간 온도를 가지고 정의한다.
- [0101] (1) 30℃에서 1분간 유지한다.
- [0102] (2) 30℃로부터 해당 시료의 열 분해 온도 미만의 일정 온도까지 승온 속도 10℃/min으로 가열한다.
- [0103] (3) 해당 일정 온도에서 3분간 유지한다.
- [0104] (4) 해당 일정 온도로부터 0℃까지 200℃/min으로 냉각한다.
- [0105] (5) 0℃에서 10분간 유지한다.
- [0106] (6) 0℃로부터 200℃까지 승온 속도 10℃/min으로 가열한다.
- [0107] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 유기 전기 발광 소자용 재료의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은, 이들 예시 화합물로 한정되는 것은 아니다. 한편, 하기 구체예에 나타나 있는 치환기는, 본 발명에서 바람직한 치환기로서 들 수 있다.

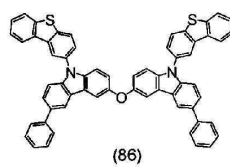
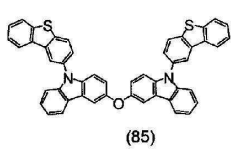
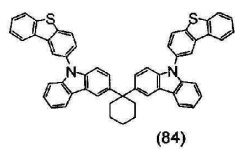
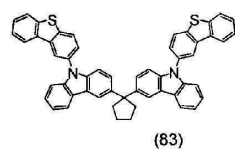
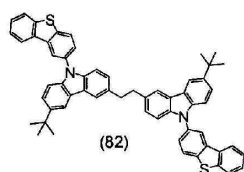
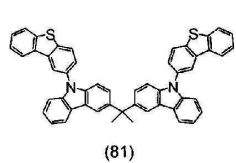
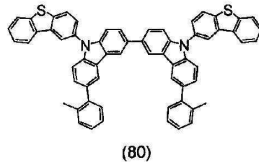
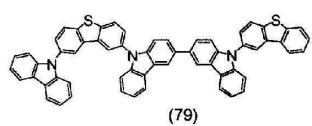
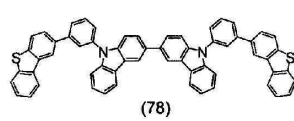
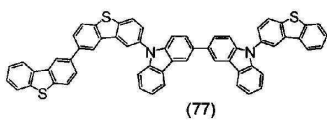
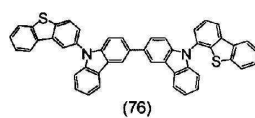
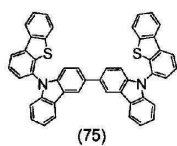
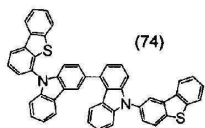
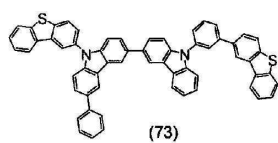
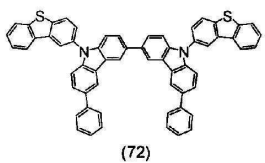
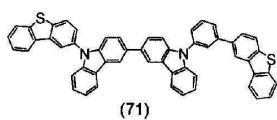
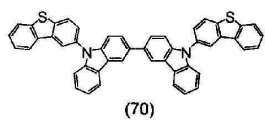


[0108]

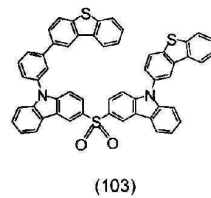
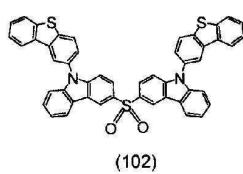
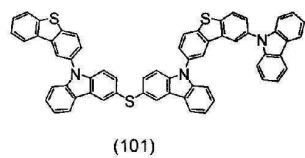
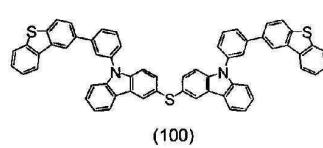
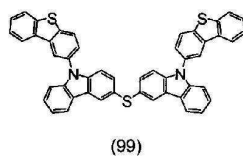
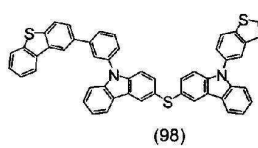
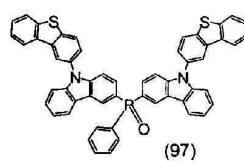
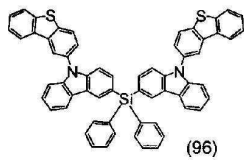
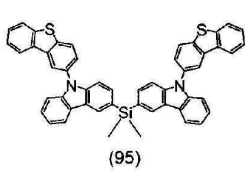
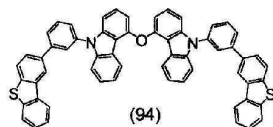
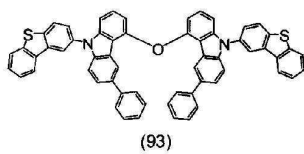
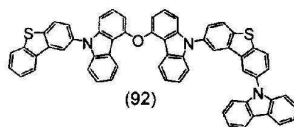
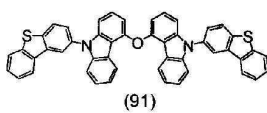
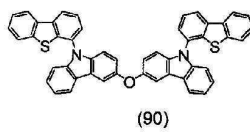
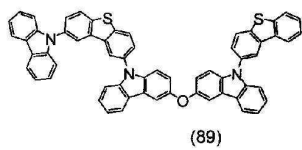
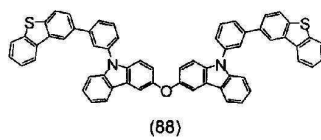
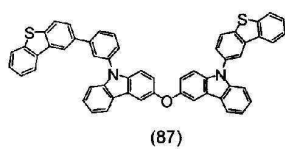




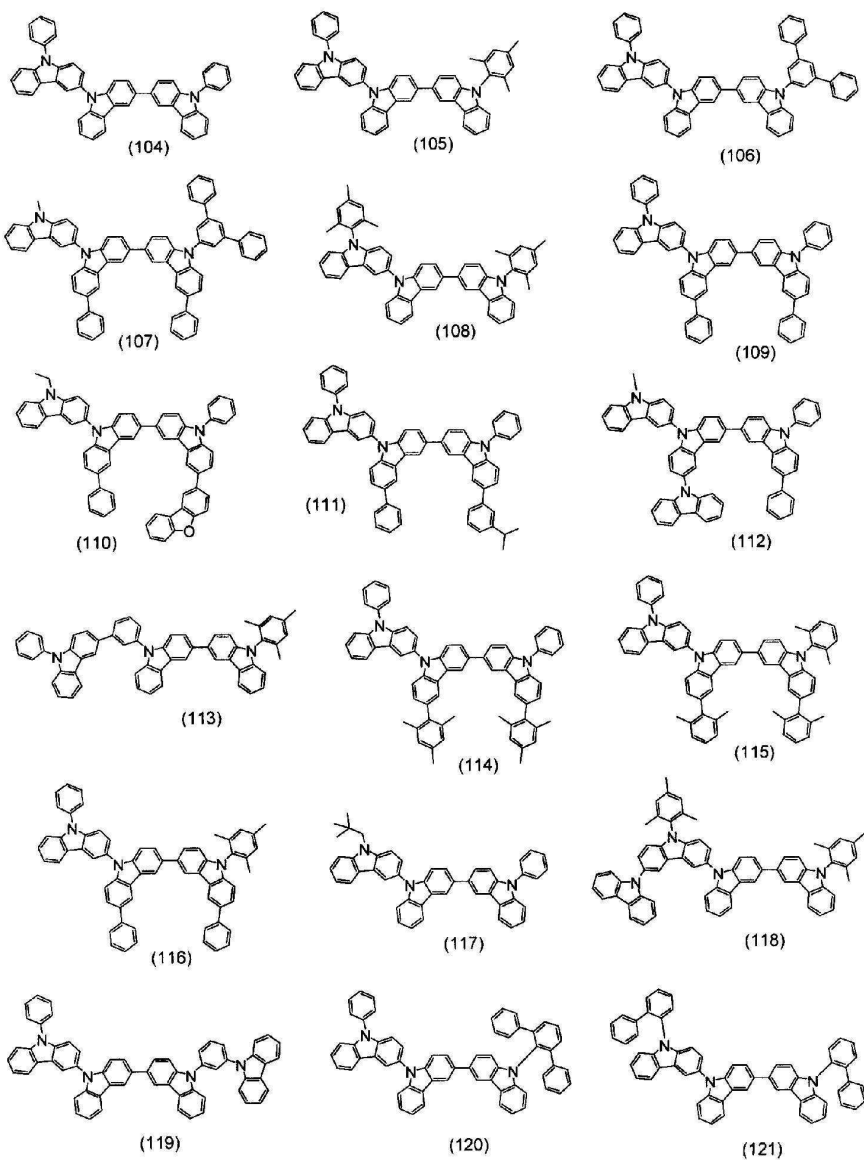
[0110]



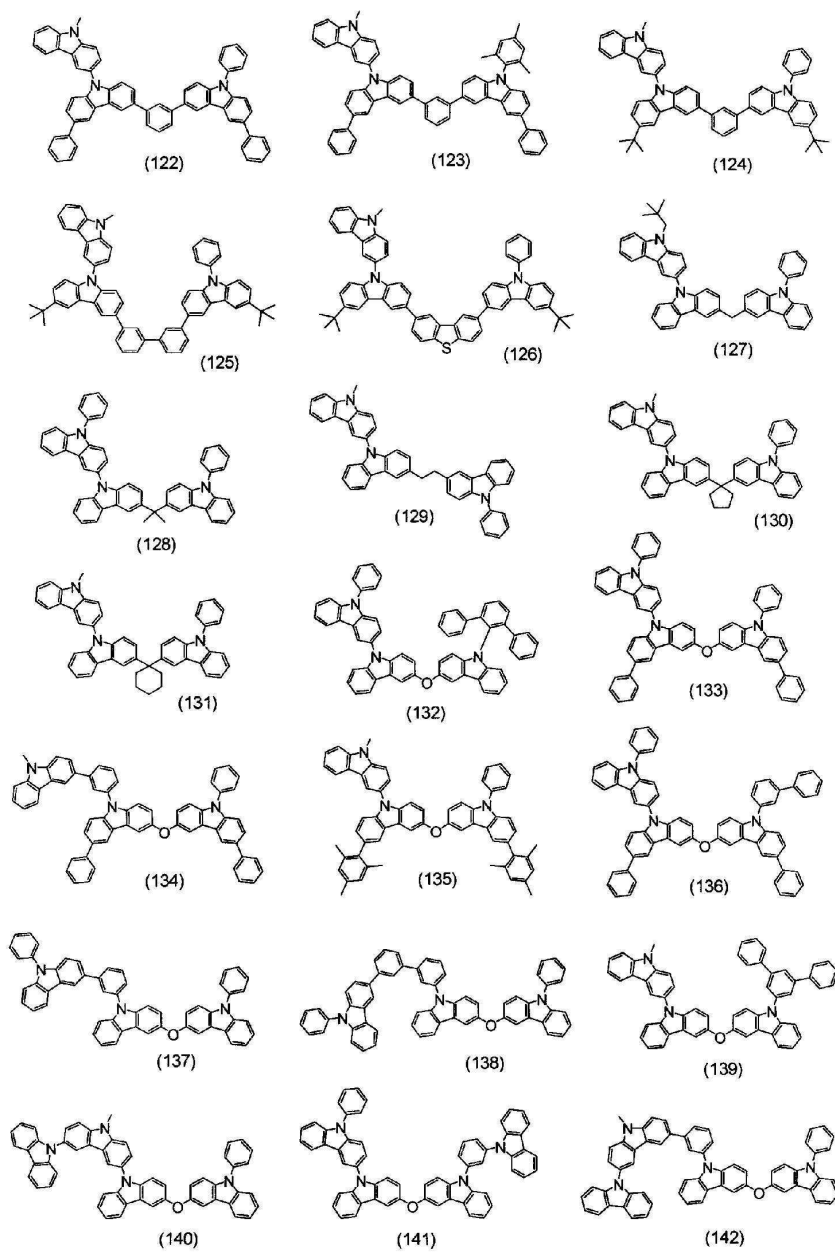
[0111]



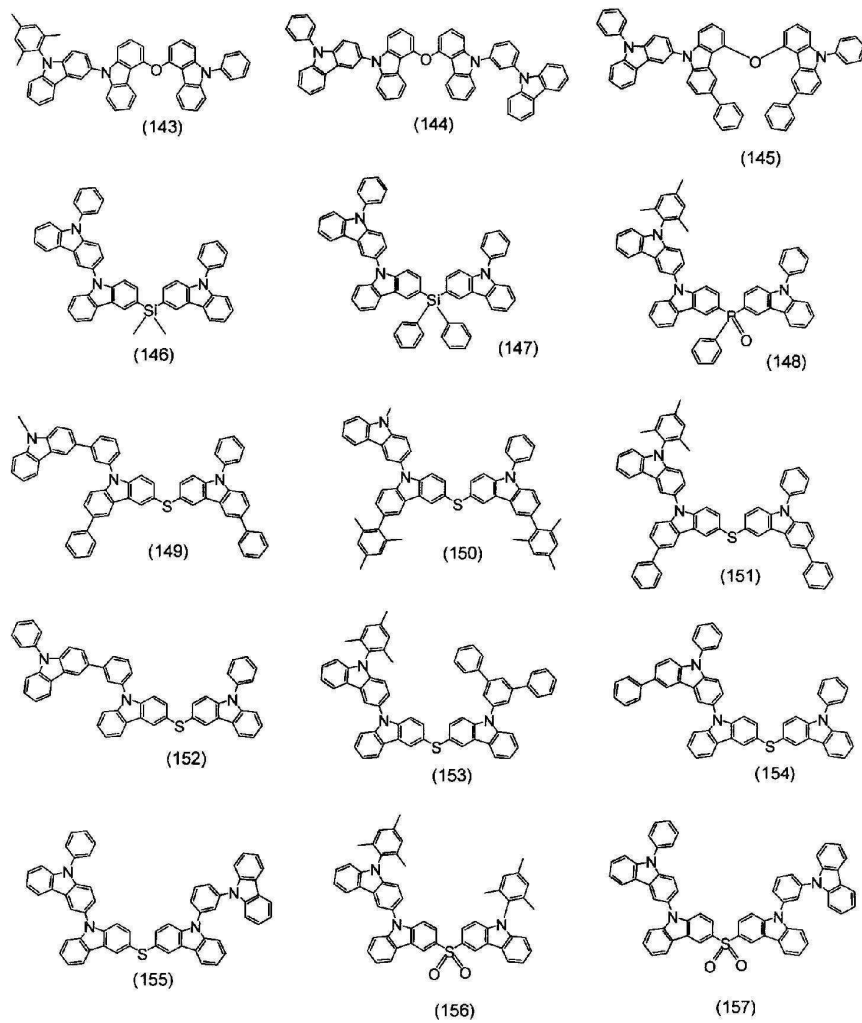
[0112]



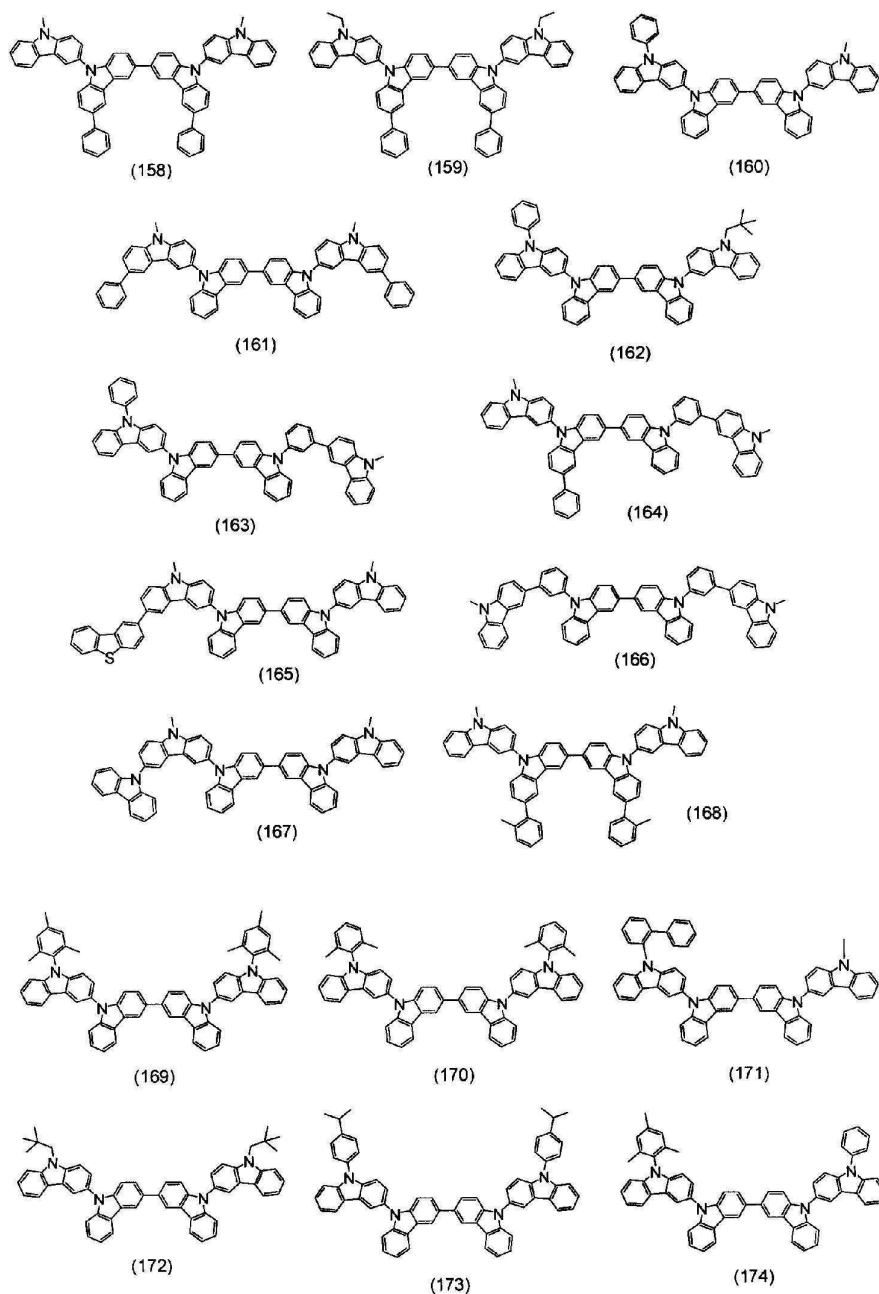
[0113]



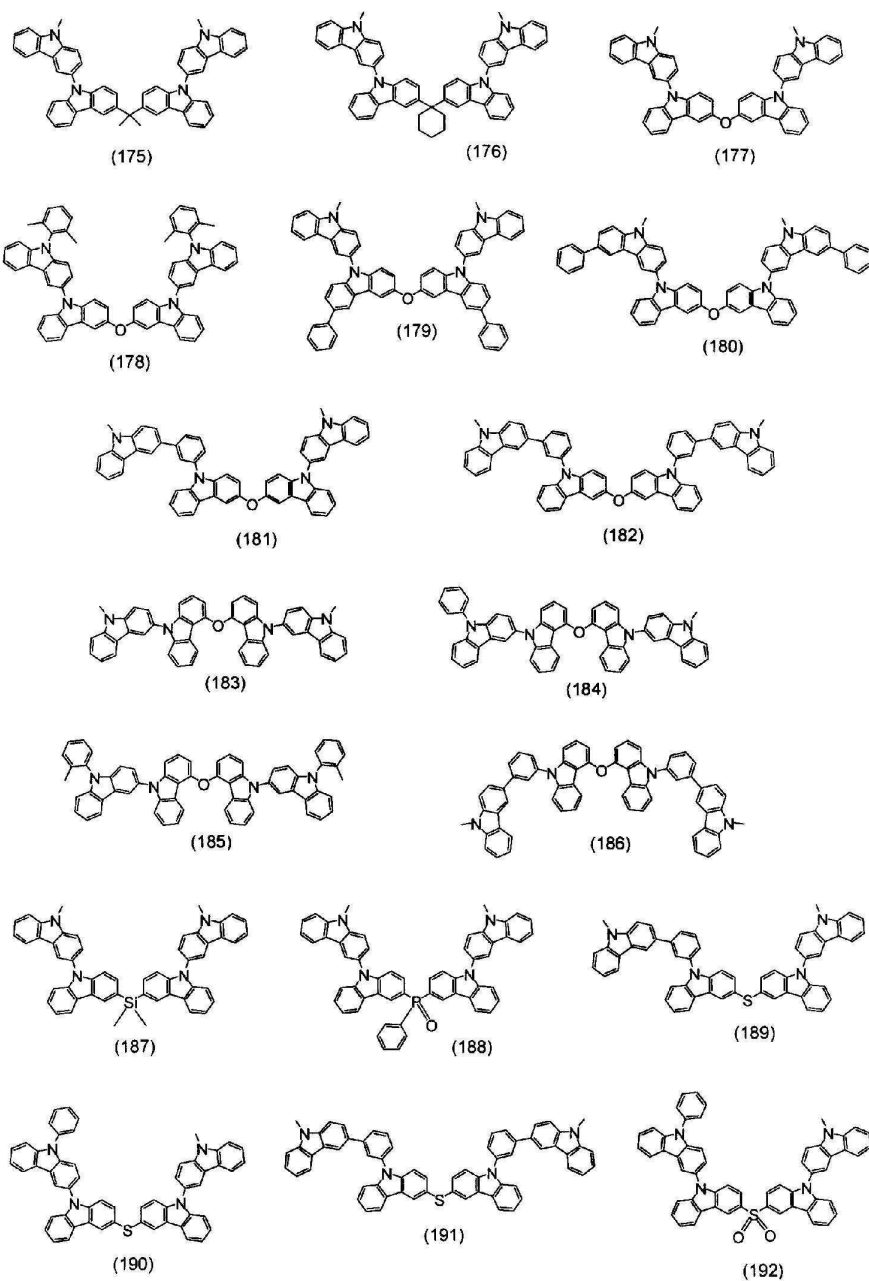
[0114]



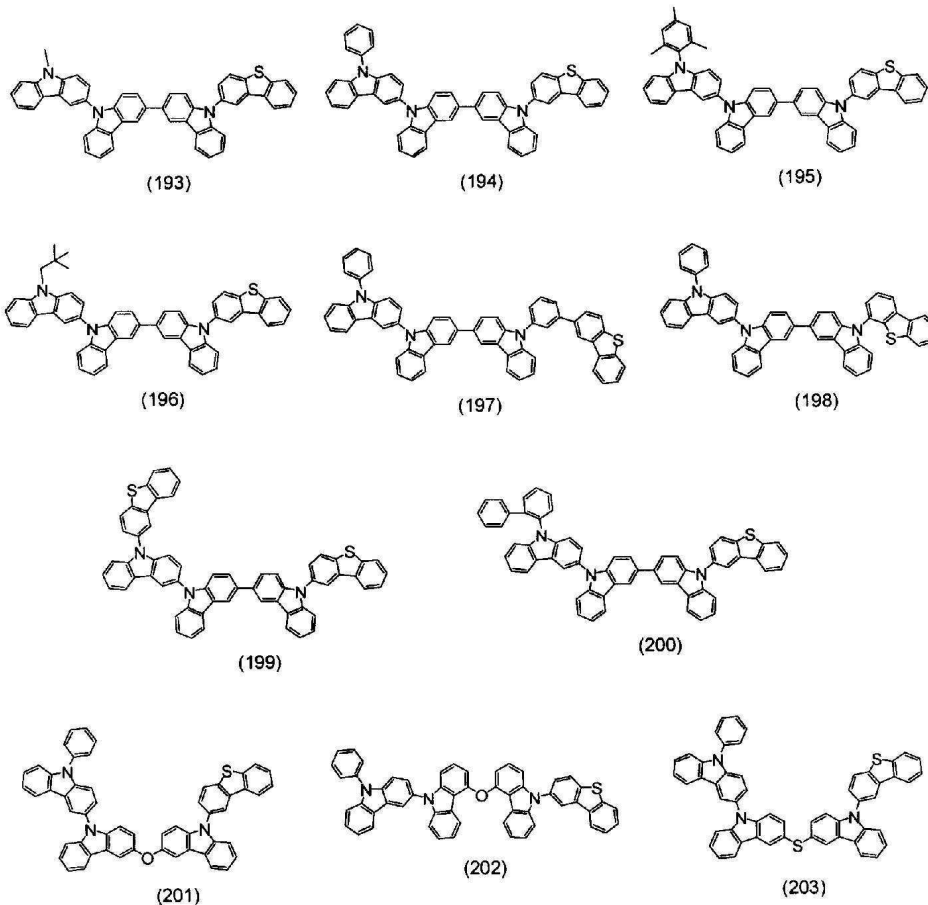
[0115]



[0116]



[0117]



[0118]

본 발명의 유기 전기 발광 소자용 재료는, 유기 EL 소자의 발광층에 포함되는 호스트 재료이면 바람직하다.

[0120]

다음으로, 본 발명의 유기 EL 소자에 대하여 설명한다.

[0121]

본 발명의 유기 EL 소자는, 음극과 양극 사이에, 발광층을 포함하는 한 층 이상의 유기 박막층을 갖고, 이 유기 박막층의 적어도 한 층이 본 발명의 유기 전기 발광 소자용 재료를 함유한다.

[0122]

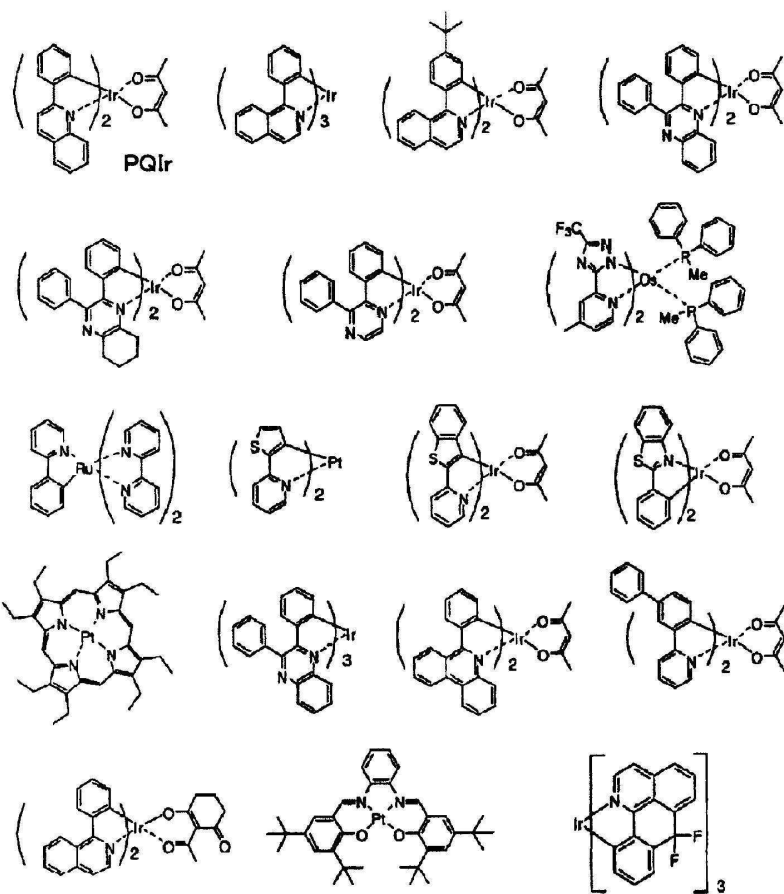
다층형의 유기 EL 소자의 구조로서는, 예컨대, 양극/정공 수송층(정공 주입층)/발광층/음극, 양극/발광층/전자 수송층(전자 주입층)/음극, 양극/정공 수송층(정공 주입층)/발광층/전자 수송층(전자 주입층)/음극, 양극/정공 수송층(정공 주입층)/발광층/정공 장벽층/전자 수송층(전자 주입층)/음극 등의 다층 구성으로 적층한 것을 들 수 있다. 한편, 본 발명에서 「정공 주입·수송층」은, 정공 수송층의 태양에 포함된다.

[0123]

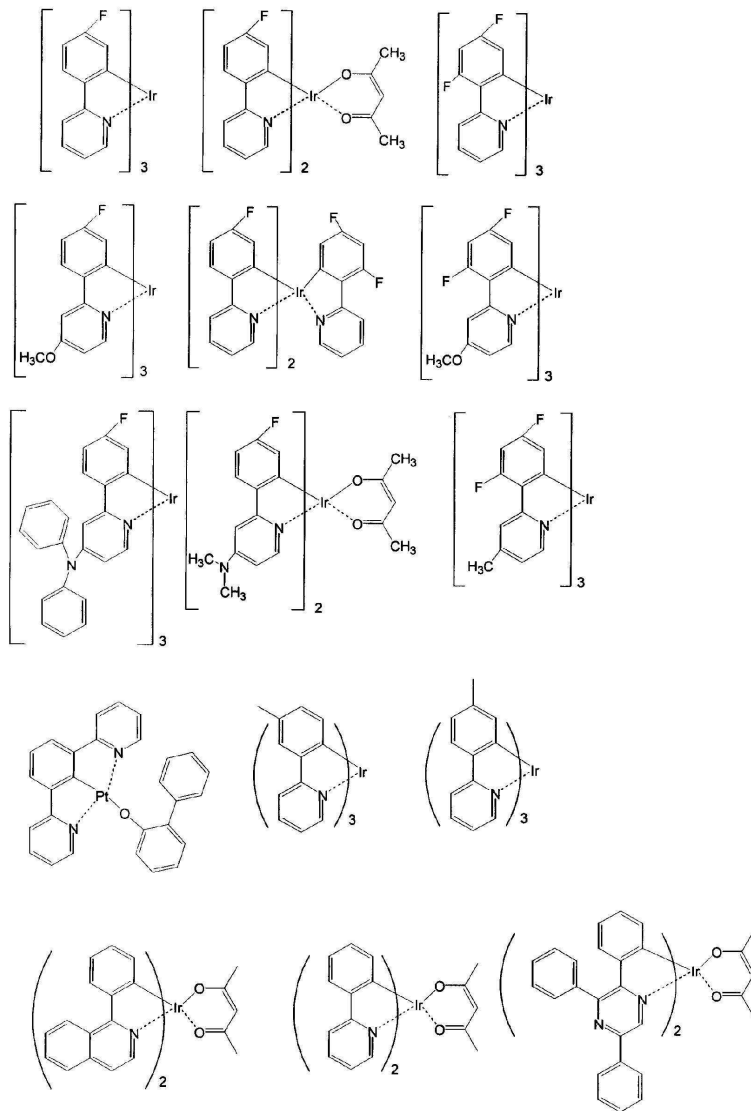
본 발명의 유기 EL 소자에서는, 상기 발광층이, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 전기 발광 소자용 재료를 호스트 재료로서 함유하는 것이 바람직하고, 추가로 인광 발광성 재료를 함유하고 있는 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 발명의 유기 EL 소자가 정공 수송층(정공 주입층)을 갖는 경우, 해당 정공 수송층(정공 주입층)에 본 발명의 유기 전기 발광 소자용 재료를 바람직하게 함유시킬 수 있다.

[0124]

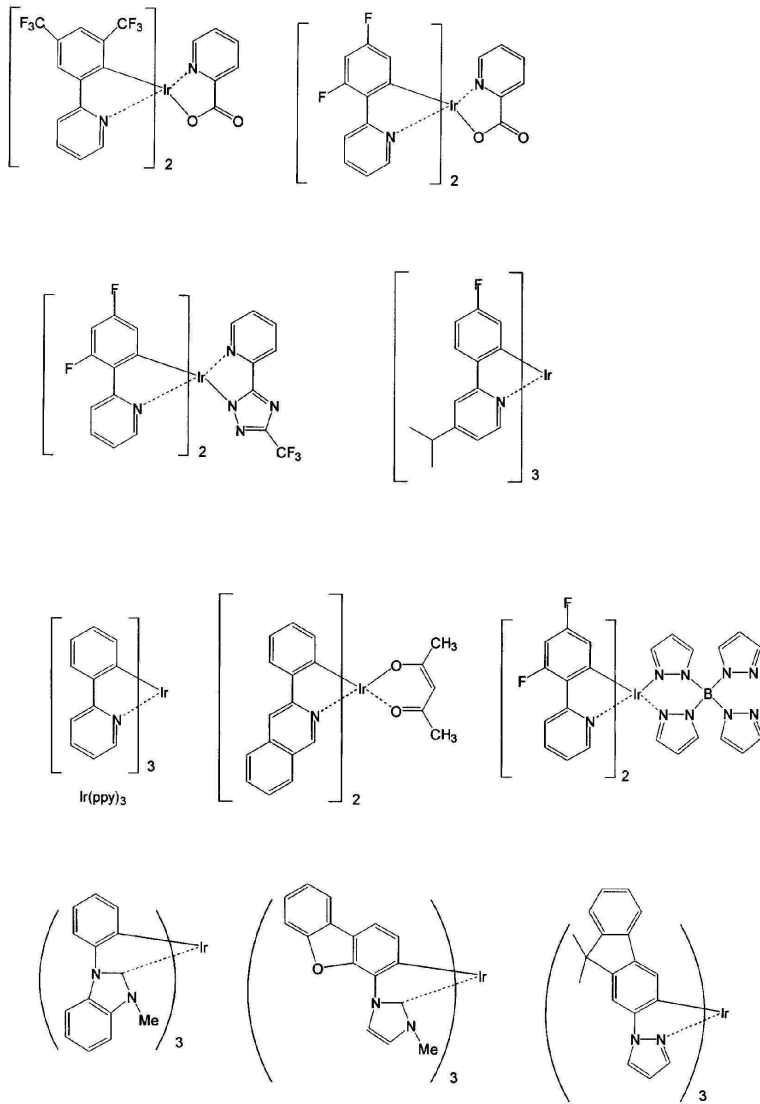
인광 발광성 재료로서는, 인광 양자 수율이 높고, 발광 소자의 외부 양자 효율을 보다 향상시킬 수 있다고 하는 점에서, 이리듐(Ir), 오스뮴(Os) 및 백금(Pt)으로부터 선택되는 금속을 함유하는 화합물이면 바람직하고, 이리듐 착체, 오스뮴 착체, 백금 착체 등의 금속 착체이면 더욱 바람직하고, 그 중에서도 이리듐 착체 및 백금 착체가 보다 바람직하다. 상기 금속 착체는, 중심 금속 원자와 리간드에 포함되는 탄소 원자가 오쏘메탈 결합하고 있는 오쏘메탈화 금속 착체인 것이 바람직하고, 오쏘메탈화 이리듐 착체가 보다 바람직하다. 오쏘메탈화 금속 착체의 더욱 바람직한 형태로서는, 이하에 나타내는 이리듐 착체를 들 수 있다.



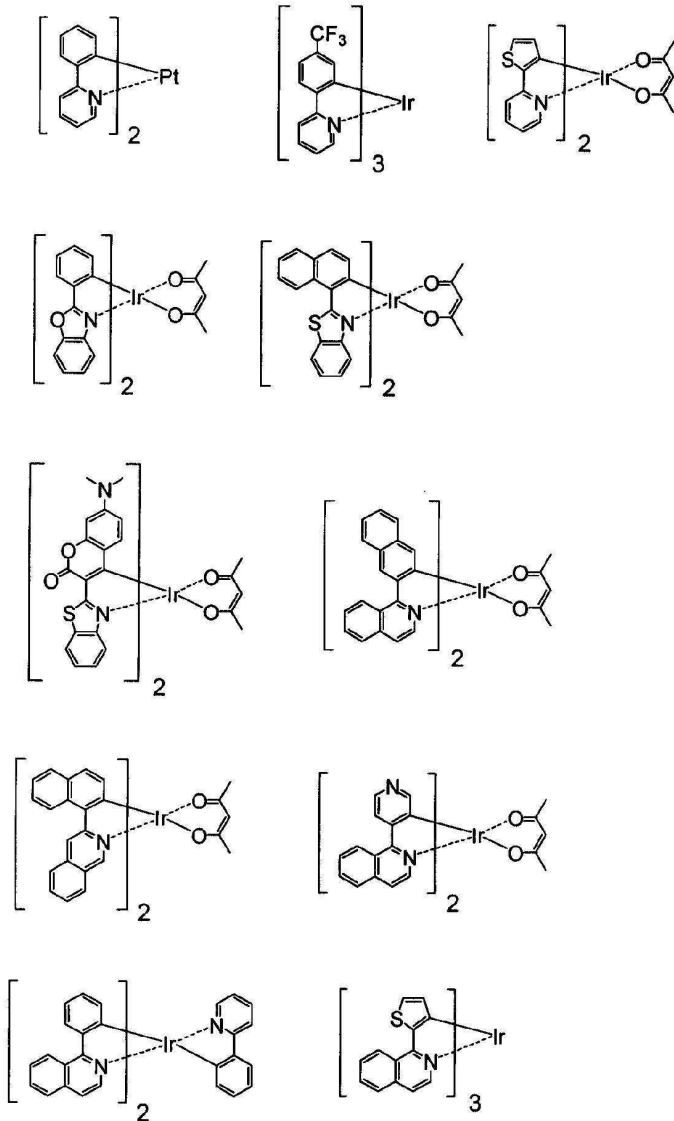
[0125]



[0126]



[0127]



[0128]

[0129] 또한, 본 발명의 유기 EL 소자는, 상기 발광층이 본 발명의 유기 EL용 소자용 재료를 함유하는 호스트 재료와 인광 발광성 재료를 함유하고, 인광 발광성 재료로서 발광 파장의 극대값이 500nm 이하인 청색계 금속 착체를 함유하는 것이 바람직하다.

[0130] 즉, 본 발명의 유기 EL용 소자용 재료는, 가시광 영역 중의 파랑 ~ 초록 영역의 발광을 얻기 위한, 420nm 이상 500nm 이하의 발광 극대 파장을 갖는 인광성 발광 재료를 포함하는 소자에 이용하는 것이 바람직하고, 해당 발광 극대 파장이 430nm 이상 480nm 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0131] 추가로, 다른 실시 형태로서, 본 발명의 유기 EL 소자는, 상기 발광층이 본 발명의 유기 EL용 소자용 재료를 함유하는 호스트 재료와 인광 발광성 재료를 함유하고, 인광 발광성 재료로서 발광 파장의 극대값이 505nm 이상 560nm 이하인 녹색계 금속 착체를 함유하는 것도 적합하다.

[0132] 추가로, 다른 실시 형태로서, 본 발명의 유기 EL 소자는, 상기 발광층이 본 발명의 유기 EL용 소자용 재료를 함유하는 호스트 재료와 인광 발광성 재료를 함유하고, 인광 발광성 재료로서 발광 파장의 극대값이 580nm 이상 680nm 이하인 적색계 금속 착체를 함유하는 것도 적합하다.

[0133] 본 발명의 유기 EL 소자는, 전술한 바와 같이, 양극과 발광층 사이에 정공 수송 대역을 갖고, 발광층 또는 정공 수송 대역이 본 발명의 유기 전기 발광 소자용 재료를 함유하여도 좋고, 또한 발광층과 상기 음극 사이에 전자 수송 대역을 갖고, 전자 수송 대역이 본 발명의 유기 전기 발광 소자용 재료를 함유하여도 좋다.

[0134] 본 발명의 유기 EL 소자는, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 전기 발광 소자용 재료를, 상기 발광층, 정공 수송 대역(정공 수송층, 정공 주입층), 전자 수송 대역(전자 수송층, 전자 주입층) 중 어느 것을 1층 이상으로 포함

하는 것이 바람직하고, 특히, 적어도 발광층 또는 정공 수송 대역에 포함하는 것이 보다 바람직하다.

- [0135] 상기 정공 수송 대역은, 발광층에 인접하는 부분에 장벽층을 갖는 것이 바람직하다. 장벽층은, 후술하는 것과 같이, 발광층에서 생성되는 3중항 여기자가 정공 수송 대역으로 확산하는 것을 방지하여, 3중항 여기자를 발광층 내에 가두는 것에 의해 3중항 여기자의 발광 도펀트 이외의 정공 수송 대역의 분자상에서의 에너지 실패를 억제하는 기능을 갖는다.
- [0136] 본 발명의 이해를 쉽게 하기 위해서 설명하면, 본 발명 화합물을 정공 수송 대역의 장벽층으로서 사용함으로써 발광층에 효율 좋게 정공을 주입하면서, 3중항 여기자가 정공 수송 대역에서 에너지 실패하는 것을 방지하는 것이 가능하다고 추측된다. 즉, 본 발명 화합물을 장벽층에 이용함으로써 전자·정공의 재결합 영역 및 3중항 여기자 분포를 제어하는 것이 용이해진다고 추측된다. 또한, 본 발명 화합물은 전자 주입·전자 수송에 대한 높은 전기 화학적 안정성도 겸비하기 때문에, 본 발명 화합물을 장벽층으로서 사용하면, 전자 주입·전자 수송에 대하여 전기 화학적 안정성이 낮은 정공 수송층의 전기 화학적 열화를 방지할 수 있다고 추측되어, 내구성이 우수한 유기 전기 발광 소자를 얻을 수 있다고 생각된다.
- [0137] 본 발명의 화합물을 장벽층으로서 이용하는 경우, 발광층 중의 인광 발광성 도펀트의 3중항 에너지를 E_d^T , 장벽층으로서 이용하는 화합물의 3중항 에너지를 E_{TB}^T 라고 하면, $E_d^T < E_{TB}^T$ 의 에너지 대소 관계인 경우, 에너지 관계상, 인광 발광성 도펀트의 3중항 여기자가 가두어져(다른 분자로 이동할 수 없게 되어), 해당 도펀트상에서 발광하는 것 이외의 에너지 실패 경로가 끊어져서, 고효율로 발광할 수 있다는 것으로 추측된다.
- [0138] 단, $E_d^T < E_{TB}^T$ 의 관계가 성립하는 경우에도 이 에너지 차 $\Delta E^T = E_{TB}^T - E_d^T$ 가 작은 경우에는, 실제의 소자 구동 환경인 실온 정도의 환경하에서는, 주변의 열에너지로부터 흡열적으로 이 에너지 차 ΔE^T 를 극복하여 3중항 여기자가 다른 분자로 이동하는 것이 가능하다고 생각된다. 특히 인광 발광의 경우는 형광 발광에 비하여 여기자 수명이 길기 때문에, 상대적으로 흡열적 여기자 이동 과정의 영향이 나타나기 쉬워지기 때문에, 본 발명의 화합물을 장벽층으로 이용하는 것은 인광 소자의 고효율화를 위해 효과적인 것으로 추측된다. 실온의 열에너지에 대하여 이 에너지 차 ΔE^T 는 클수록 바람직하고, 0.1eV 이상이면 더욱 바람직하고, 0.2eV 이상이면 특히 바람직하다.
- [0139] 본 발명의 유기 EL 소자는, 음극과 유기 박막층의 계면 영역에 환원성 도펀트를 갖는 것이 바람직하다. 환원성 도펀트로서는, 알칼리 금속, 알칼리 금속 착체, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토금속, 알칼리 토금속 착체, 알칼리 토금속 화합물, 희토류 금속, 희토류 금속 착체, 및 희토류 금속 화합물 등으로부터 선택된 적어도 1종류를 들 수 있다.
- [0140] 알칼리 금속으로서, Li(일함수: 2.9eV), Na(일함수: 2.36eV), K(일함수: 2.28eV), Rb(일함수: 2.16eV), Cs(일함수: 1.95eV) 등을 들 수 있고, 일함수가 2.9eV 이하인 것이 특히 바람직하다. 이들 중 바람직하게는 K, Rb, Cs, 더욱 바람직하게는 Rb 또는 Cs이며, 가장 바람직하게는 Cs이다.
- [0141] 알칼리 토금속으로서, Ca(일함수: 2.9eV), Sr(일함수: 2.0 내지 2.5eV), Ba(일함수: 2.52eV) 등을 들 수 있고, 일함수가 2.9eV 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0142] 희토류 금속으로서, Sc, Y, Ce, Tb, Yb 등을 들 수 있고, 일함수가 2.9eV 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0143] 이상의 금속 중 바람직한 금속은, 특히 환원 능력이 높고, 전자 주입역으로의 비교적 소량의 첨가에 의해, 유기 EL 소자에서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 가능하다.
- [0144] 알칼리 금속 화합물로서는, Li_2O , Cs_2O , K_2O 등의 알칼리 산화물, LiF, NaF, CsF, KF 등의 알칼리 할로젠화물 등을 들 수 있고, LiF, Li_2O , NaF가 바람직하다.
- [0145] 알칼리 토금속 화합물로서는, BaO, SrO, CaO 및 이들을 혼합한 $Ba_xSr_{1-x}O$ ($0 < x < 1$), $Ba_xCa_{1-x}O$ ($0 < x < 1$) 등을 들 수 있고, BaO, SrO, CaO가 바람직하다.
- [0146] 희토류 금속 화합물로서는, YbF_3 , ScF_3 , ScO_3 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , GdF_3 , TbF_3 등을 들 수 있고, YbF_3 , ScF_3 , TbF_3 이 바람직하다.
- [0147] 알칼리 금속 착체, 알칼리 토금속 착체, 희토류 금속 착체로서는, 각각 금속 이온으로서 알칼리 금속 이온, 알

칼리 토금속 이온, 희토류 금속 이온 중 적어도 1개 함유하는 것이면 특별히 한정은 없다. 또한, 리간드로는 퀴놀린을 등이 바람직하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

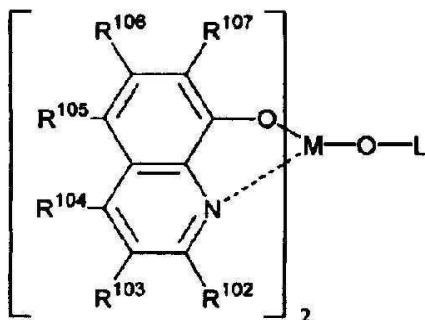
[0148] 환원성 도펀트의 첨가 형태로서는, 계면 영역에 층 형상 또는 섬 형상으로 형성하면 바람직하다. 형성 방법으로서, 저항 가열 증착법에 의해 환원성 도펀트를 증착하면서, 계면 영역을 형성하는 발광 재료나 전자 주입 재료인 유기물을 동시에 증착시켜, 유기물 중에 환원 도펀트를 분산시키는 방법이 바람직하다. 분산 농도는 몰비로 유기물:환원성 도펀트 = 100:1 내지 1:100, 바람직하게는 5:1 내지 1:5이다. 환원성 도펀트를 층 형상으로 형성하는 경우는, 계면의 유기층인 발광 재료나 전자 주입 재료를 층 형상으로 형성한 후에, 환원 도펀트를 단독으로 저항 가열 증착법에 의해 증착하여, 바람직하게는 층의 두께 0.1 내지 15nm로 형성한다. 환원성 도펀트를 섬 형상으로 형성하는 경우는, 계면의 유기층인 발광 재료나 전자 주입 재료를 섬 형상으로 형성한 후에, 환원 도펀트를 단독으로 저항 가열 증착법에 의해 증착하여, 바람직하게는 섬의 두께 0.05 내지 1nm로 형성한다.

[0149] 본 발명의 유기 EL 소자는, 발광층과 음극 사이에 전자 주입층을 갖고, 해당 전자 주입층이 질소 함유 복소환 유도체를 주성분으로서 함유하면 바람직하다. 전자 주입층에 이용하는 전자 수송 재료로서는, 분자 내에 헤테로 원자를 1개 이상 함유하는 방향족 헤테로환 화합물이 바람직하게 사용되고, 특히 질소 함유 복소환 유도체가 바람직하다.

[0150] 이러한 질소 함유 복소환 유도체로서는, 예컨대, 화학식 A로 표시되는 질소 함유 복소환 금속 킬레이트 착체가 바람직하다.

[0151] 이러한 질소 함유 복소환 유도체로서는, 예컨대, 화학식 A로 표시되는 질소 함유 복소환 금속 킬레이트 착체가 바람직하다.

[0152] [화학식 A]



[0153]

[0154] R^{102} 내지 R^{107} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 아미노기, 탄소수 1 내지 40의 탄화수소기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알콕시카보닐기, 또는 복소환기이며, 이들은 치환되어 있어도 좋다.

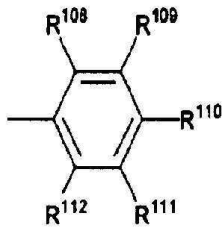
[0155] 할로젠 원자의 예로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다. 또한, 치환되어 있어도 좋은 아미노기의 예로서는, 상기 알킬아미노기, 아릴아미노기와 같은 것을 들 수 있다. 또한, 아르알킬아미노기여도 좋다.

[0156] 탄소수 1 내지 40의 탄화수소기로서는, 치환 또는 비치환된 알킬기, 알켄일기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기 등을 들 수 있다. 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 아릴기, 복소환기, 아릴옥시기의 예로서는, 상기과 같은 것을 들 수 있다. 알켄일기로서는 상기 알킬기에 대응하는 기를 들 수 있다. 아르알킬기로서는, 상기 아릴로 치환된 상기 알킬기를 들 수 있다. 알콕시카보닐기는 $-COOY'$ 로 나타내며, Y' 의 예로서는 상기 알킬기와 같은 것을 들 수 있다.

[0157] M은 알루미늄(Al), 갈륨(Ga) 또는 인듐(In)이며, In이면 바람직하다.

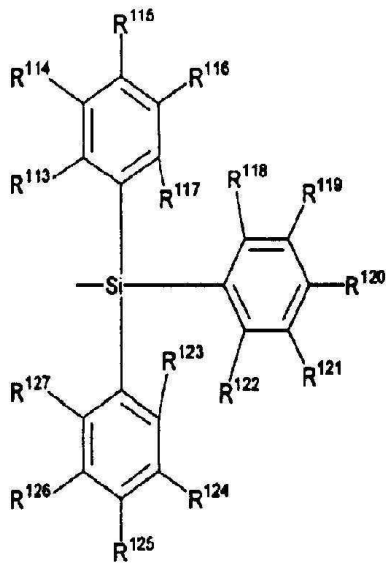
[0158] 화학식 A의 L은 하기 화학식 A' 또는 A''로 표시되는 기이다.

[0159] [화학식 A']



[0160]

[0161] [화학식 A'']



[0162]

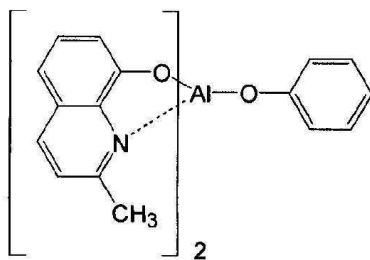
[0163] 화학식 A' 및 화학식 A'' 중, R¹⁰⁸ 내지 R¹¹²는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 40의 탄화수소기이며, 서로 인접하는 기가 환상 구조를 형성하고 있어도 좋다. 또한, R¹¹³ 내지 R¹²⁷은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 40의 탄화수소기이며, 서로 인접하는 기가 환상 구조를 형성하고 있어도 좋다.

[0164] 화학식 A' 및 화학식 A''의 R¹⁰⁸ 내지 R¹¹² 및 R¹¹³ 내지 R¹²⁷이 나타내는 탄소수 1 내지 40의 탄화수소기로서는, R² 내지 R⁷의 구체예와 같은 것을 들 수 있다.

[0165] 또한, R⁸ 내지 R¹² 및 R¹³ 내지 R²⁷의 서로 인접하는 기가 환상 구조를 형성한 경우의 2가의 기로서는, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 다이페닐메테인-2,2'-다이일기, 다이페닐메테인-3,3'-다이일기, 다이페닐프로페인-4,4'-다이일기 등을 들 수 있다.

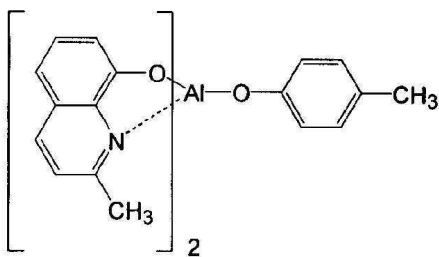
[0166] 화학식 A로 표시되는 질소 함유 복소환의 금속 킬레이트 착체의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들 예시 화합물에 한정되는 것은 아니다.

[0167] [화학식 A-1]



[0168]

[0169] [화학식 A-2]



[0170]

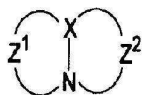
[0171] 질소 함유 복소환 유도체로서는, 이하의 화학식을 갖는 유기 화합물로 이루어지는 질소 함유 복소환 유도체로서, 금속 착체가 아닌 질소 함유 화합물도 들 수 있다. 예컨대, 화학식 a에 나타내는 골격을 함유하는 5원환 또는 6원환이나, 화학식 b에 나타내는 구조의 것을 들 수 있다.

[0172] [화학식 a]



[0173]

[0174] [화학식 b]

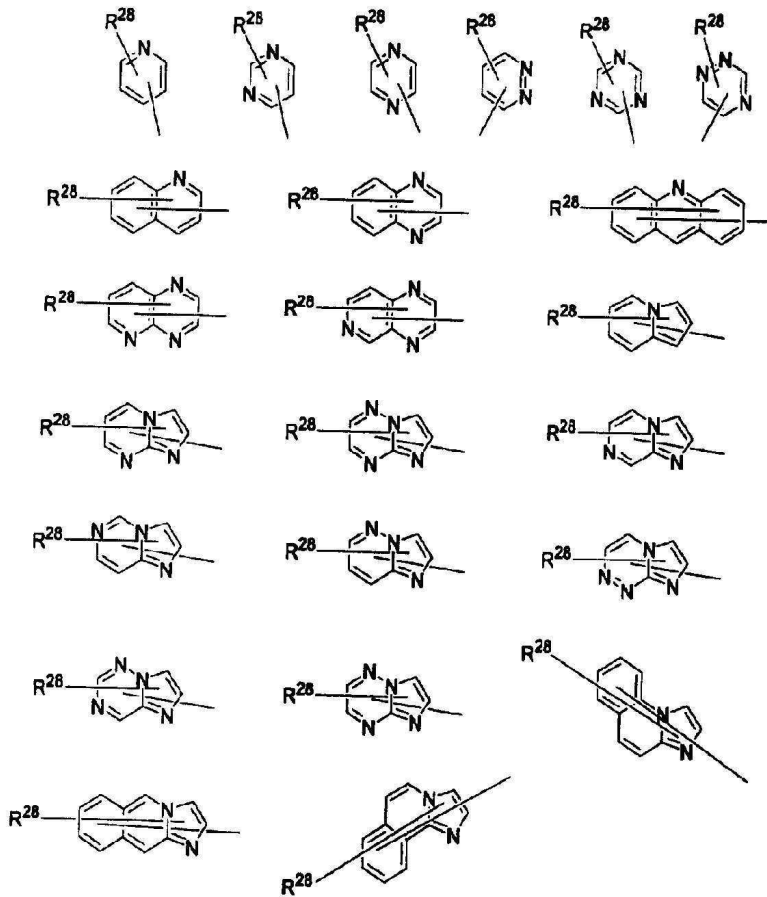


[0175]

[0176] 화학식 b 중, X는 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타낸다. Z^1 및 Z^2 는, 각각 독립적으로 질소 함유 헤테로환을 형성 가능한 원자군을 나타낸다.

[0177] 바람직하게는, 5원환 또는 6원환으로 이루어지는 질소 함유 방향 다환족을 갖는 유기 화합물이며, 또한 이러한 복수 질소 원자를 갖는 질소 함유 방향 다환족의 경우는, 상기 화학식 a와 b를 조합시킨 골격을 갖는 질소 함유 방향 다환 유기 화합물이다.

[0178] 질소 함유 유기 화합물의 질소 함유기는, 예컨대, 이하의 화학식으로 표시되는 질소 함유 복소환기로부터 선택된다.

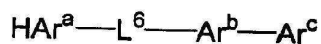


[0179]

[0180] 상기 각 화학식 중, R^{28} 은, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며, n 은 0 내지 5의 정수이며, n 이 2 이상의 정수인 때, 복수의 R^{28} 은 서로 동일 또는 상이하어도 좋다.

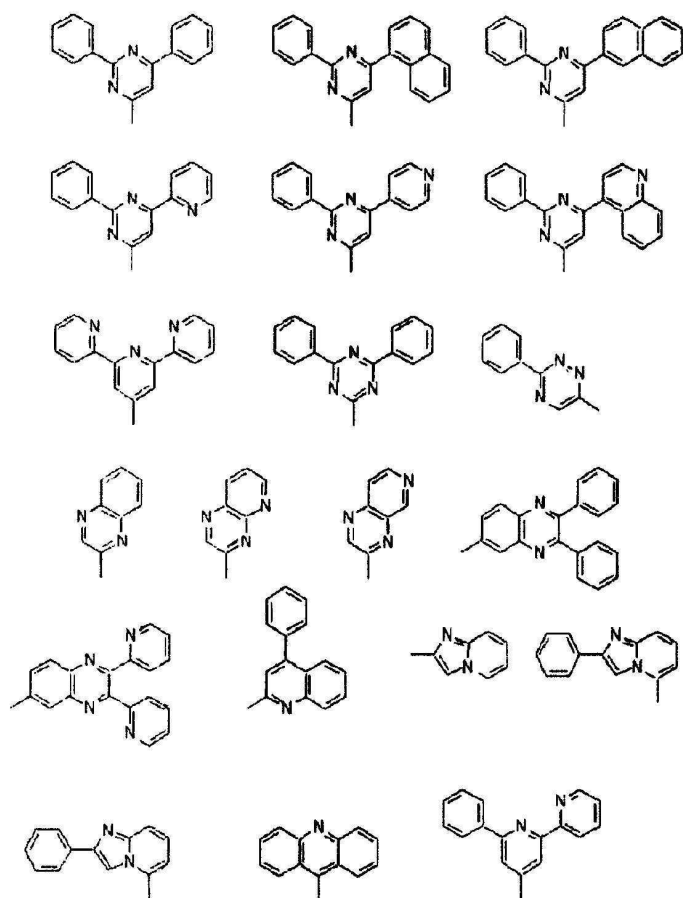
[0181] 또한, 바람직한 구체적인 화합물로서, 하기 화학식으로 표시되는 질소 함유 복소환 유도체를 들 수 있다.

[0182]



[0183] 상기 화학식 중, HAr^a 는, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 3 내지 40의 질소 함유 복소환이며, L^6 는 단일 결합, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 40의 아릴렌기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴렌기이며, Ar^b 는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 40의 2가의 방향족 탄화수소기이며, Ar^c 는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 40의 아릴기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기이다.)

[0184] HAr^a 는, 예컨대, 하기의 군으로부터 선택된다.



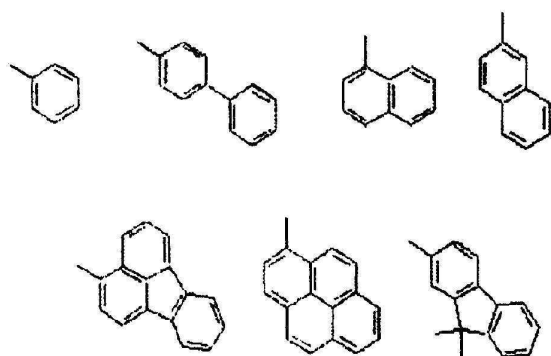
[0185]

[0186] L^6 은, 예컨대, 하기의 군으로부터 선택된다.



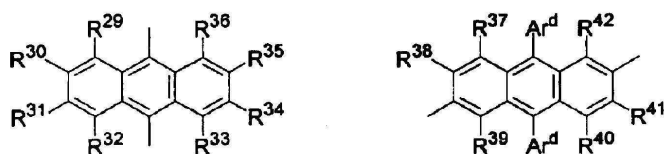
[0187]

[0188] Ar^c 는, 예컨대, 하기의 군으로부터 선택된다.



[0189]

[0190] Ar^b 는, 예컨대, 하기의 아릴안트라닐기로부터 선택된다.

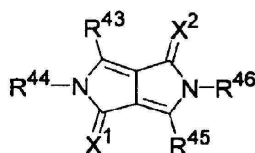


[0191]

[0192] 상기 화학식 중, R^{29} 내지 R^{42} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 40의 아릴옥시기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 40의 아릴기 또는 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기이며, Ar^d 는, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 40의 아릴기 또는 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기이다.

[0193] 또한, 상기 화학식으로 표시되는 Ar^b 에서, R^{29} 내지 R^{36} 은 어느 것이든 수소 원자인 질소 함유 복소환 유도체가 바람직하다.

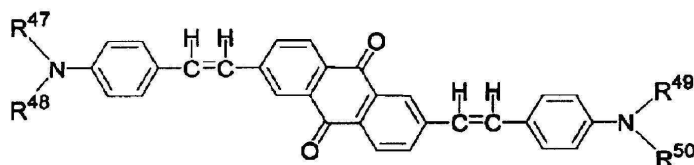
[0194] 이 외에, 하기 화합물(일본 특허공개 평9-3448호 공보 참조)도 적합하게 사용된다.



[0195]

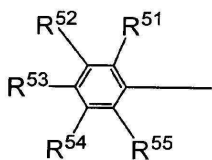
[0196] 상기 화학식 중, R^{43} 내지 R^{46} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 미치환된 지방족기, 치환 또는 미치환된 지방족식 환기, 치환 또는 미치환된 탄소환식 방향족 환기, 치환 또는 미치환된 복소환기를 나타내고, X^1 , X^2 는, 각각 독립적으로, 산소 원자, 황 원자 또는 다이사이아노메틸렌기를 나타낸다.

[0197] 또한, 하기 화합물(일본 특허공개 제2000-173774호 공보 참조)도 적합하게 사용된다.



[0198]

[0199] 상기 화학식 중, R^{47} , R^{48} , R^{49} 및 R^{50} 은 서로 동일 또는 상이한 기이며, 하기 화학식으로 나타내는 아릴기이다.



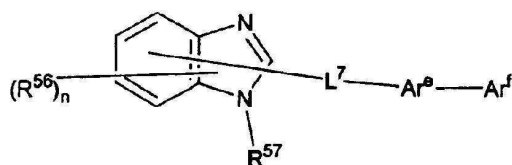
[0200]

[0201] 상기 화학식 중, R^{51} , R^{52} , R^{53} , R^{54} 및 R^{55} 는 서로 동일 또는 상이한 기이며, 수소 원자, 또는 그들의 적어도 1개가 포화 또는 불포화 알콕실기, 알킬기, 아미노기 또는 알킬아미노기이다.

[0202] 또한, 해당 질소 함유 복소환기 또는 질소 함유 복소환 유도체를 포함하는 고분자 화합물이어도 좋다.

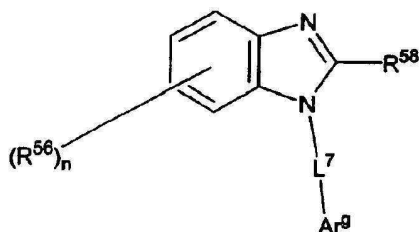
[0203] 또한, 전자 수송층은, 하기 화학식 201 내지 203으로 표시되는 질소 함유 복소환 유도체 중 적어도 어느 1개를 함유하는 것이 바람직하다.

[0204] [화학식 201]



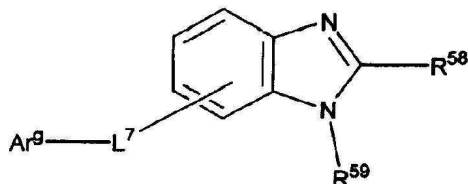
[0205]

[0206] [화학식 202]



[0207]

[0208] [화학식 203]



[0209]

[0210] 화학식 201 내지 203 중, R⁵⁶은, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 피리딜기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 퀴놀릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알콕시기로, n은 0 내지 4의 정수이며, R⁵⁷은, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 피리딜기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 퀴놀릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며, R⁵⁸ 및 R⁵⁹는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 피리딜기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 퀴놀릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며, L⁷은, 단일 결합, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 피리디닐렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 퀴놀리닐렌기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 플루오렌일렌기이며, Ar^e는, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 피리디닐렌기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 퀴놀리닐렌기이며, Ar^f는, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 피리딜기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 퀴놀릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다.

[0211] Ar^g는, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 피리딜기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 퀴놀릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 또는 -Ar^e-Ar^f로 표시되는 기(Ar^e 및 Ar^f는, 각각 상기와 같음)이다.

[0212] 한편, 상기 화학식 201 내지 203에서, R⁵⁶은, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 피리딜기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 퀴놀릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다.

[0213] 상기 탄소수 6 내지 60의 아릴기로서는, 탄소수 6 내지 40의 아릴기가 바람직하고, 탄소수 6 내지 20의 아릴기

가 더욱 바람직하고, 구체적으로는, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 나프타센일기, 크라이센일기, 피렌일기, 바이페닐기 등이 바람직하다.

[0214] 탄소수 1 내지 20의 알킬기로서는, 탄소수 1 내지 6의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기 등을 들 수 있고, 탄소수 3 이상의 것은 직쇄상, 환상 또는 분기를 갖는 것이어도 좋다.

[0215] 탄소수 1 내지 20의 알콕시기로서는, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기가 바람직하고, 구체적으로는, 메톡시기, 에톡시기 등을 들 수 있고, 탄소수 3 이상의 것은 직쇄상, 환상 또는 분기를 갖는 것이어도 좋다.

[0216] R^{56} 이 나타내는 각 기의 치환기로서는, 할로젠 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 40의 아릴옥시기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 40의 아릴기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기 등을 들 수 있다.

[0217] 할로젠 원자로서는, 불소, 염소, 브롬, 요오드 등을 들 수 있다.

[0218] 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기로서는, 상기과 같은 것을 들 수 있다.

[0219] 탄소수 6 내지 40의 아릴옥시기로서는, 예컨대, 페녹시기, 바이페닐옥시기 등을 들 수 있다.

[0220] 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기로서는, 예컨대, 피롤릴기, 퓨릴기, 싸이엔일기, 실롤릴기, 피리딜기, 퀴놀릴기, 아이소퀴놀릴기, 벤조퓨릴기, 이미다졸릴기, 피리미딜기, 카바졸릴기 등을 들 수 있다.

[0221] n 은 0 내지 4의 정수이며, 0 내지 2이면 바람직하다.

[0222] 상기 화학식 201에서, R^{57} 은, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 피리딜기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 퀴놀릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다.

[0223] 이들 각 기의 구체예, 바람직한 탄소수 및 치환기로서는, 상기 R에 대하여 설명한 것과 같다.

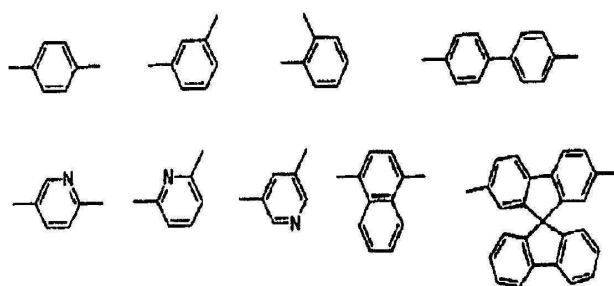
[0224] 상기 화학식 202 및 203에서, R^{58} 및 R^{59} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 피리딜기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 퀴놀릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다.

[0225] 이들 각 기의 구체예, 바람직한 탄소수 및 치환기로서는, 상기 R^{56} 에 대하여 설명한 것과 같다.

[0226] 상기 화학식 201 내지 203에서, L^7 은, 단일 결합, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 피리디닐렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 퀴놀리닐렌기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 플루오렌일렌기이다.

[0227] 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기로서는, 탄소수 6 내지 40의 아릴렌기가 바람직하고, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기가 더욱 바람직하고, 구체적으로는, 상기 R에 대하여 설명한 아릴기로부터 수소 원자 1개를 제거하여 형성되는 2가의 기를 들 수 있다. L^7 이 나타내는 각 기의 치환기로서는, 상기 R^{56} 에 대하여 설명한 것과 같다.

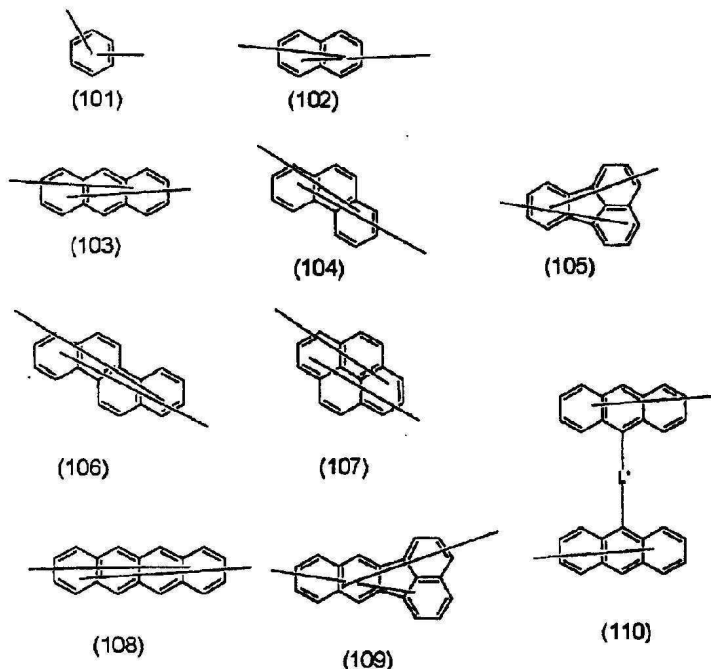
[0228] 또한, L^7 은, 하기 화학식으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이면 바람직하다.



[0229]

[0230] 상기 화학식 201에서, Ar^e 는, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 피리디닐렌기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 퀴놀리닐렌기이다. Ar^e 및 Ar^g 가 나타내는 각 기의 치환기로서는, 각각 상기 R에 대하여 설명한 것과 같다.

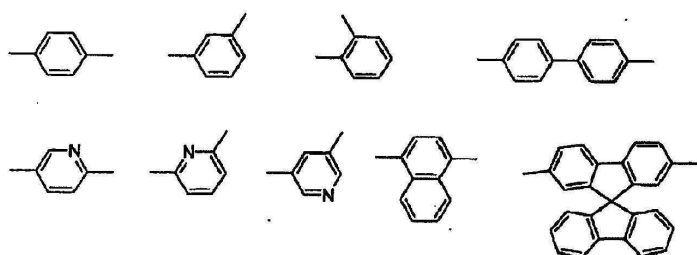
[0231] 또한, Ar^e 는, 하기 화학식 101 내지 110으로 표시되는 축합환기로부터 선택되는 어떤 기이면 바람직하다.



[0232]

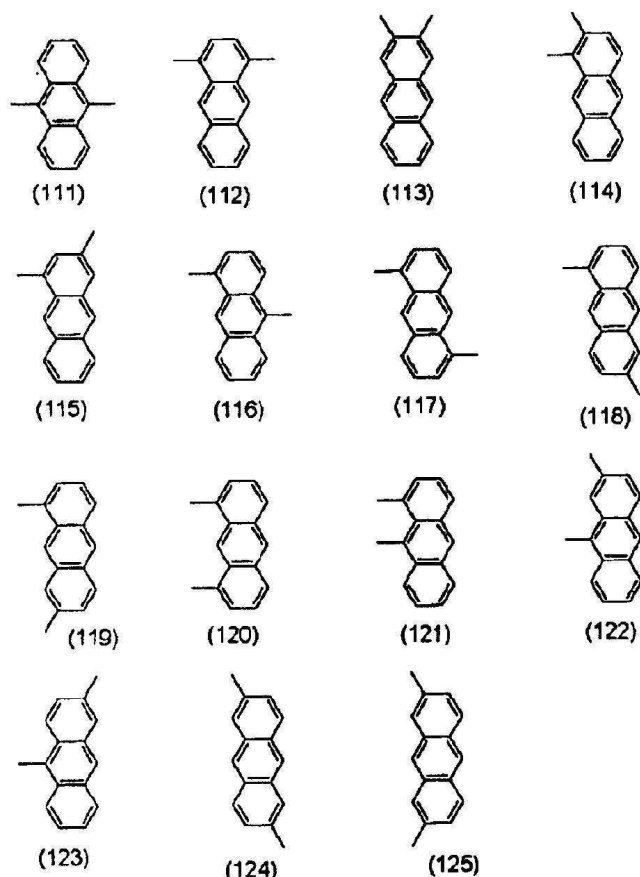
[0233] 상기 화학식 101 내지 110 중, 각각의 축합환은, 할로젠 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 40의 아릴옥시기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 40의 아릴기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기로 이루어지는 결합기가 결합하고 있어도 좋고, 해당 결합기가 복수인 경우는, 해당 결합기는 서로 동일하여도 상이하여도 좋다. 이들 각 기의 구체예로서는, 상기과 같은 것을 들 수 있다.

[0234] 상기 화학식 110에서, L'는, 단일 결합, 또는 하기 화학식으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다.



[0235]

[0236] Ar^e 가 나타내는 상기 화학식 103이, 하기 화학식 111 내지 125로 표시되는 축합환기이면 바람직하다.



[0237]

[0238] 상기 화학식 111 내지 125 중, 각각의 축합환은, 할로젠 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 40의 아릴옥시기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 40의 아릴기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기로 이루어지는 결합기가 결합하고 있어도 좋고, 해당 결합기가 복수인 경우는, 해당 결합기는 서로 동일하여도 상이하여도 좋다. 이들 각 기의 구체예로서는, 상기과 같은 것을 들 수 있다.

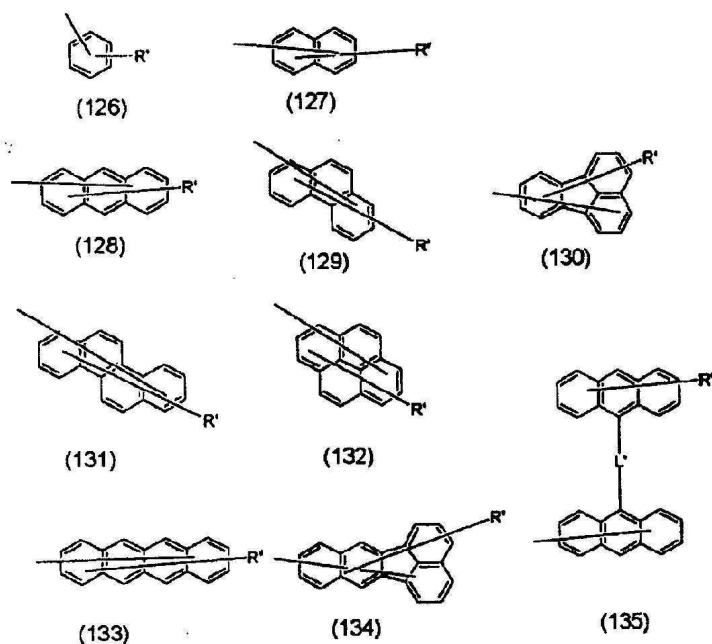
[0239] 상기 화학식 201에서, Ar^f 는, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 피리딜기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 퀴놀릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다.

[0240] 이들 각 기의 구체예, 바람직한 탄소수 및 치환기로서는, 상기 R^{56} 에 대하여 설명한 것과 같다.

[0241] 상기 화학식 202 및 203에서, Ar^g 는, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 피리딜기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 퀴놀릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 또는 $-Ar^e-Ar^f$ 로 표시되는 기(Ar^e 및 Ar^f 는, 각각 상기과 같은)이다.

[0242] 이들 각 기의 구체예, 바람직한 탄소수 및 치환기로서는, 상기 R^{56} 에 대하여 설명한 것과 같다.

[0243] 또한, Ar^g 는, 하기 화학식 126 내지 135로 표시되는 축합환기로부터 선택되는 어떤 기이면 바람직하다.



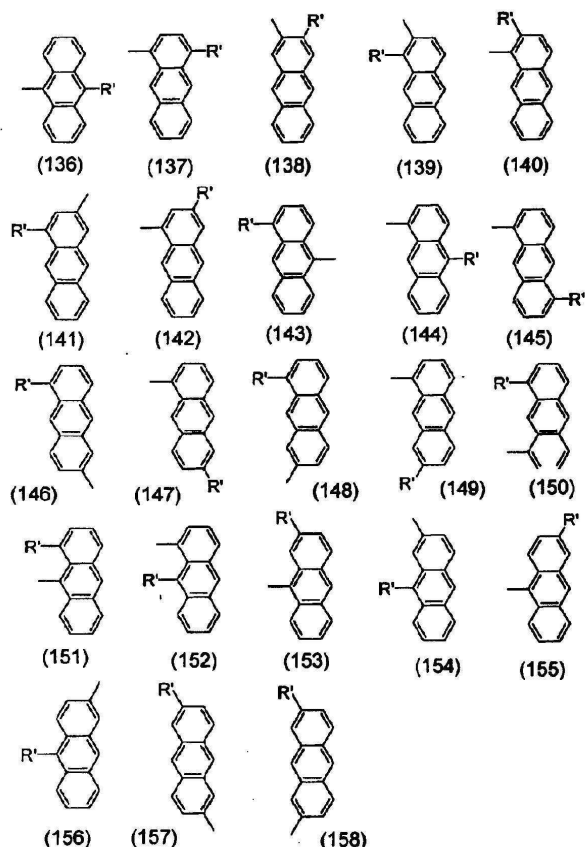
[0244]

[0245] 상기 화학식 126 내지 135 중, 각각의 축합환은, 할로젠 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 40의 아릴옥시기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 40의 아릴기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기로 이루어지는 결합기가 결합하고 있어도 좋고, 해당 결합기가 복수인 경우는, 해당 결합기는 서로 동일하여도 상이하여도 좋다. 이들 각 기의 구체예로서는, 상기와 같은 것을 들 수 있다.

[0246] 상기 화학식 135에서, L' 는 상기와 같다.

[0247] 상기 화학식 126 내지 135에서, R' 는, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 40의 아릴기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기이다. 이들 각 기의 구체예로서는, 상기와 같은 것을 들 수 있다.

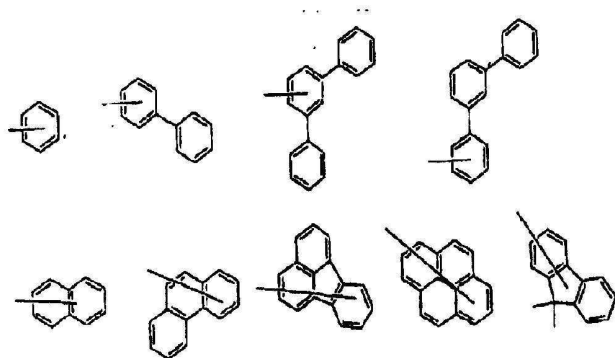
[0248] Ar^g 가 나타내는 화학식 128이, 하기 화학식 136 내지 158로 표시되는 축합환기이면 바람직하다.



[0249]

[0250] 상기 화학식 136 내지 158 중, 각각의 축합환은, 할로젠 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 40의 아릴옥시기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 6 내지 40의 아릴기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기로 이루어지는 결합기가 결합하고 있어도 좋고, 해당 결합기가 복수인 경우는, 해당 결합기는 서로 동일하여도 상이하여도 좋다. 이들 각 기의 구체예로서는, 상기과 같은 것을 들 수 있다. R' 는 상기와 같다.

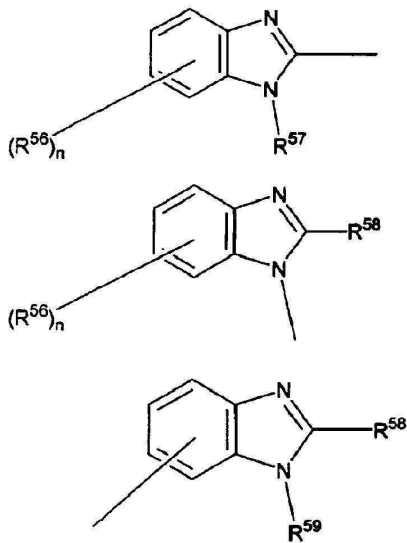
[0251] 또한, Ar^f 및 Ar^g 는, 각각 독립적으로, 하기 화학식으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이면 바람직하다.



[0252]

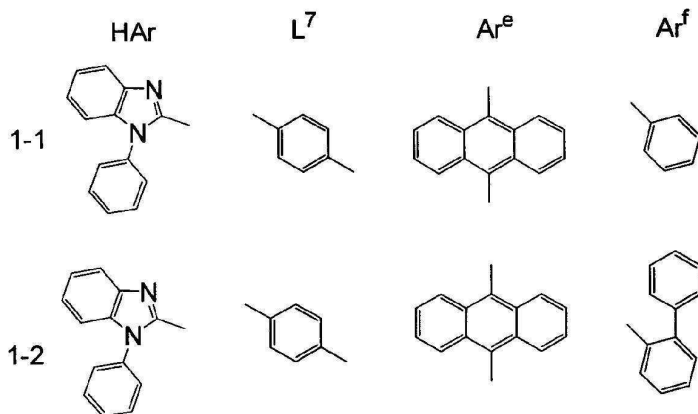
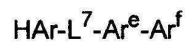
[0253] 본 발명의 상기 화학식 201 내지 203으로 표시되는 질소 함유 복소환 유도체의 구체예를 하기에 나타내지만, 본 발명은 이들의 예시 화합물에 한정되는 것이 아니다.

[0254] 한편, 하기 표에서, HAr은, 상기 화학식 201 내지 203에서의,



[0255]

[0256] 를 나타낸다.

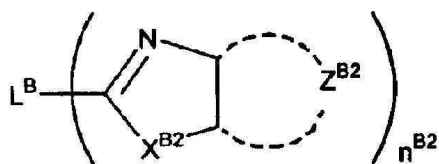


[0257]

[0258] 이상의 구체예 중, 특히, 1-1이 바람직하다.

[0259] 또한, 질소 함유 환 유도체로서는, 질소 함유 5원환 유도체도 바람직하게 들 수 있다. 해당 질소 함유 5원환으로서, 예컨대 이미다졸환, 트리아졸환, 테트라졸환, 옥사다리아졸환, 싸이아다리아졸환, 옥사트리아졸환, 싸이아트리아졸환 등을 들 수 있고, 질소 함유 5원환 유도체로서는, 벤조이미다졸환, 벤조트리아졸환, 피리디노이미다졸환, 피리미디노이미다졸환, 피리다지노이미다졸환이며, 특히 바람직하게는, 하기 화학식 B로 표시되는 것이다.

[0260] [화학식 B]



[0261]

[0262] 화학식 B 중, L^B는 2가 이상의 연결기를 나타내고, 예컨대, 탄소 원자, 규소 원자, 질소 원자, 붕소 원자, 산소

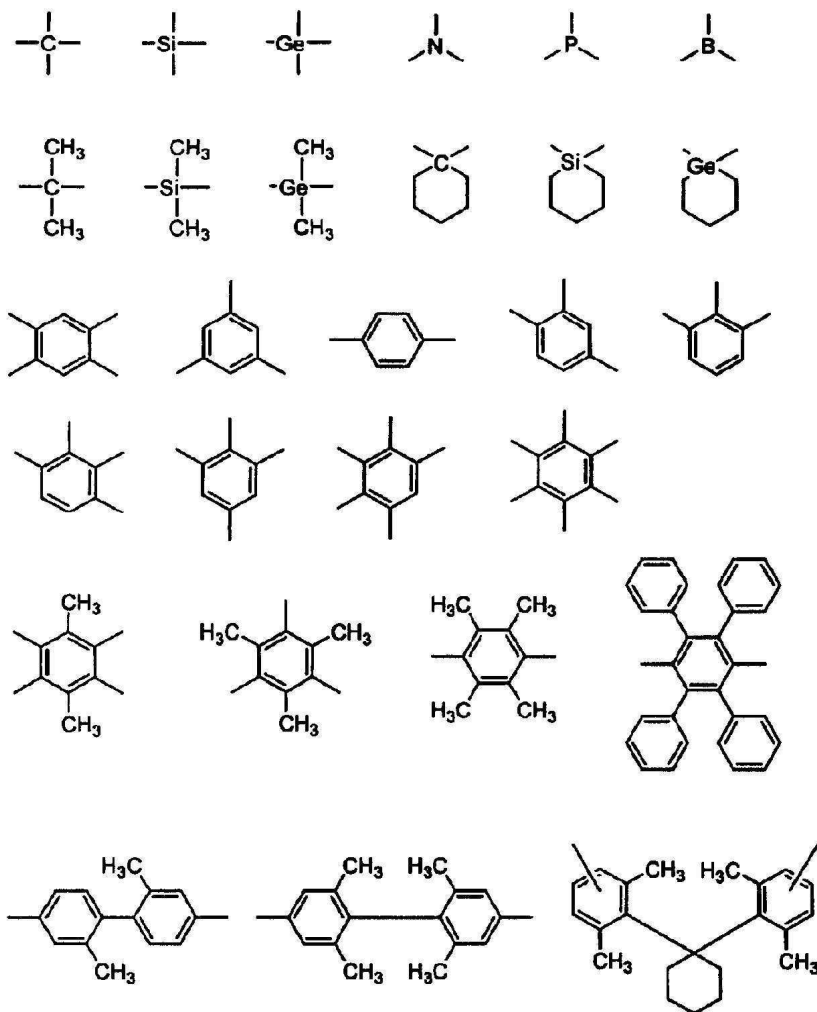
원자, 황 원자, 금속 원자(예컨대, 바륨 원자, 베릴륨 원자), 방향족 탄화수소환, 방향족 복소환 등을 들 수 있고, 이들 중 탄소 원자, 질소 원자, 규소 원자, 붕소 원자, 산소 원자, 황 원자, 방향족 탄화수소환, 방향족 복소환기가 바람직하고, 탄소 원자, 규소 원자, 방향족 탄화수소환, 방향족 복소환기가 더욱 바람직하다.

[0263]

L^B 의 방향족 탄화수소환 및 방향족 복소환기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 이러한 치환기로서는, 바람직하게는 알킬기, 알켄일기, 알킨일기, 아릴기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아실기, 알콕시카보닐기, 아릴옥시카보닐기, 아실옥시기, 아실아미노기, 알콕시카보닐아미노기, 아릴옥시카보닐아미노기, 설펜일아미노기, 설펜모일기, 카바모일기, 알킬싸이오기, 아릴싸이오기, 설펜일기, 할로젠 원자, 사이아노기, 방향족 복소환기이다.

[0264]

L^B 의 구체예로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있다.



[0265]

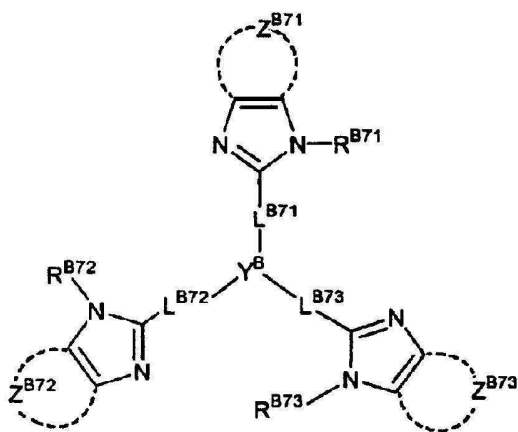
[0266]

화학식 B에서의 X^{B2} 는, $-O-$, $-S-$ 또는 $-N(R^{B2})-$ 를 나타낸다. R^{B2} 는, 수소 원자, 지방족 탄화수소기, 아릴기 또는 복소환기를 나타낸다.

[0267]

R^{B2} 의 지방족 탄화수소기는, 직쇄상 또는 분기상 알킬기(바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 12, 특히 바람직하게는 탄소수 1 내지 8의 알킬기이며, 예컨대, 메틸기, 에틸기 등을 들 수 있다.), 사이클로알킬기(바람직하게는 환형 탄소수 3 내지 10이며, 예컨대, 사이클로프로필기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등을 들 수 있다.), 알켄일기(바람직하게는 탄소수 2 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 12, 특히 바람직하게는 탄소수 2 내지 8의 알켄일기이며, 예컨대, 바이닐기, 알릴기, 2-뷰텐일기, 3-펜텐일기 등을 들 수 있다.), 알킨일기(바람직하게는 탄소수 2 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 12, 특히 바람직하게는 탄소수 2 내지 8의 알킨일기이며, 예컨대 프로파길기, 3-펜틴일기 등을 들 수 있다.)이며, 알킬기가 바람직하다.

- [0268] R^{B2} 의 아틸기는 단환 또는 축합환이며, 바람직하게는 환 형성 탄소수 6 내지 30, 보다 바람직하게는 환 형성 탄소수 6 내지 20, 더욱 바람직하게는 환 형성 탄소수 6 내지 12의 아틸기이며, 예컨대, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등을 들 수 있고, 페닐기가 바람직하다.
- [0269] R^{B2} 의 복소환기는, 단환 또는 축합환이며, 바람직하게는 환 형성 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 환 형성 탄소수 1 내지 12, 더욱 바람직하게는 환 형성 탄소수 2 내지 10의 복소환기이며, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자의 적어도 1개의 헤테로 원자를 포함하는 방향족 복소환기이다. 이러한 복소환기의 예로서는, 예컨대 피롤리딘, 피페리딘, 카바졸, 아제핀 등으로부터 유도되는 기를 들 수 있다.
- [0270] R^{B2} 로 표시되는 지방족 탄화수소기, 아틸기 및 복소환기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 이러한 치환기로서는, 바람직하게는 알킬기, 알켄일기, 알킨일기, 아틸기이다.
- [0271] R^{B2} 로서는, 바람직하게는 지방족 탄화수소기, 아틸기 또는 복소환기이며, 보다 바람직하게는 지방족 탄화수소기 (바람직하게는 탄소수 6 내지 30, 보다 바람직하게는 탄소수 6 내지 20, 더욱 바람직하게는 탄소수 6 내지 12인 것) 또는 아틸기이며, 더욱 바람직하게는 지방족 탄화수소기 (바람직하게는 탄소수 1 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 12, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 내지 10인 것)이다.
- [0272] X^{B2} 로서는, 바람직하게는 $-O-$ 또는 $N(R^{B2})-$ 이며, 보다 바람직하게는 $-N(R^{B2})-$ 이다.
- [0273] Z^{B2} 는, 방향족 환을 형성하기 위해서 필요한 원자군을 나타낸다. Z^{B2} 로 형성되는 방향족 환은 방향족 탄화수소환, 방향족 복소환 중 어느 것이어도 좋고, 구체예로서는, 예컨대, 벤젠환, 피리딘환, 피라진환, 피리미딘환, 피리다진환, 트라이아진환이다.
- [0274] Z^{B2} 로 형성되는 방향족 환은, 추가로 다른 환과 축합환을 형성하여도 좋고, 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환기로서는 상기 L^B 로 표시되는 기의 치환기로서 든 것과 같다.
- [0275] 상기 화학식 B로 표시되는 질소 함유 5원환 유도체 중, 더욱 바람직하게는 하기 화학식 B'로 표시되는 것이 바람직하다.
- [0276] [화학식 B']

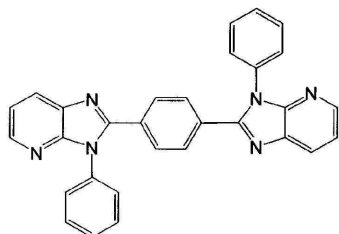


- [0277]
- [0278] 화학식 B' 중, R^{B71} , R^{B72} 및 R^{B73} 은, 각각 화학식 B에서의 R^{B2} 와 동일하고, 또한 바람직한 범위도 동일하다.
- [0279] Z^{B71} , Z^{B72} 및 Z^{B73} 은, 각각 화학식 B에서의 Z^{B2} 와 동일하고, 또한 바람직한 범위도 동일하다.
- [0280] L^{B71} , L^{B72} 및 L^{B73} 은, 각각 연결기를 나타내고, 화학식 B에서의 L^B 의 예를 2개로 한 것을 들 수 있고, 바람직하게는, 단일 결합, 2가의 방향족 탄화수소환기, 2가의 방향족 복소환기 및 이들의 조합으로 이루어지는 연결기이며, 보다 바람직하게는 단일 결합이다. L^{B71} , L^{B72} 및 L^{B73} 은 치환기를 갖고 있어도 좋고, 치환기로서는 상기 화학식 B에서의 L^B 로 표시되는 기의 치환기로서 든 것과 같고, 또한 바람직한 치환기도 같다.

[0281] Y^B 는, 질소 원자, 1,3,5-벤젠트라이일기 또는 2,4,6-트리아진트라이일기를 나타낸다. 1,3,5-벤젠트라이일기는 2,4,6-위치에 치환기를 갖고 있어도 좋고, 치환기로서는, 예컨대 알킬기, 방향족 탄화수소환기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

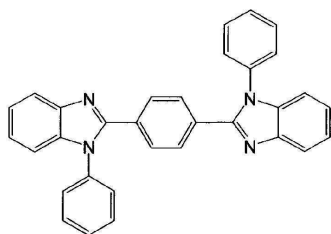
[0282] 화학식 B 또는 화학식 B'로 표시되는 질소 함유 5원환 유도체의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들 예시 화합물에 한정되는 것은 아니다.

[0283] [화학식 B-1]



[0284]

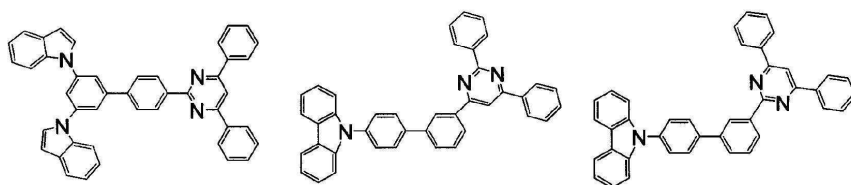
[0285] [화학식 B-2]



[0286]

[0287] 전자 주입층 및 전자 수송층을 구성하는 화합물로서는, 전자 결핍성 질소 함유 5원환 또는 전자 결핍성 질소 함유 6원환 골격과, 치환 또는 비치환된 인돌 골격, 치환 또는 비치환된 카바졸 골격, 치환 또는 비치환된 아자카바졸 골격을 조합시킨 구조를 갖는 화합물 등도 들 수 있다. 또한, 바람직한 전자 결핍성 질소 함유 5원환 또는 전자 결핍성 질소 함유 6원환 골격으로서, 예컨대 피리딘, 피리미딘, 피라진, 트리아진 골격 및 그들이 서로 축합한 벤즈이미다졸, 이미다조피리딘 등의 분자 골격을 들 수 있다.

[0288] 전자 수송성 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 특별히 이들에 한정되지 않는다.



[0289]

[0290] 전자 주입층 및 전자 수송층은, 상기 재료의 1종 또는 2종 이상으로 이루어지는 단층 구조여도 좋고, 동일 조성 또는 이종 조성의 복수층으로 이루어지는 다층 구조여도 좋다. 이들 층의 재료는, π 전자 결핍성 질소 함유 헤테로환기를 갖고 있는 것이 바람직하다.

[0291] 또한, 전자 주입층의 구성 성분으로서, 질소 함유 환 유도체 외에 무기 화합물로서, 절연체 또는 반도체를 사용하는 것이 바람직하다. 전자 주입층이 절연체나 반도체로 구성되어 있으면, 전류의 누출을 유효하게 방지하여, 전자 주입성을 향상시킬 수 있다.

[0292] 이러한 절연체로서는, 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로젠화물 및 알칼리 토금속의 할로젠화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 금속 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 전자 주입층이 이들 알칼리 금속 칼코게나이드 등으로 구성되어 있으면, 전자 주입성을 더욱 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다. 구체적으로, 바람직한 알칼리 금속 칼코게나이드로서는, 예컨대 Li_2O , K_2O , Na_2S , Na_2Se 및 Na_2O 를 들 수 있고, 바람직한 알칼리 토금속 칼코게나이드로서는, 예컨대 CaO , BaO , SrO , BeO ,

BaS 및 CaSe를 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 금속의 할로젠화물로서는, 예컨대 LiF, NaF, KF, LiCl, KCl 및 NaCl 등을 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 토금속의 할로젠화물로서는, 예컨대 CaF₂, BaF₂, SrF₂, MgF₂ 및 BeF₂ 등의 불화물이나, 불화물 이외의 할로젠화물을 들 수 있다.

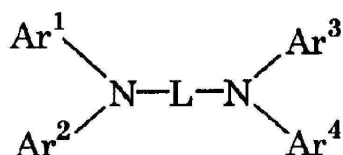
[0293] 또한, 반도체로서는, 예컨대 Ba, Ca, Sr, Yb, Al, Ga, In, Li, Na, Cd, Mg, Si, Ta, Sb 및 Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 원소를 포함하는 산화물, 질화물 또는 산화질화물 등을 들 수 있고, 이들은 1종을 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다. 또한, 전자 주입층을 구성하는 무기 화합물이, 미(微)결정 또는 비정질의 절연성 박막인 것이 바람직하다. 전자 주입층이 이들 절연성 박막으로 구성되어 있으면, 보다 균질한 박막이 형성되기 때문에, 다크 스폿 등의 화소 결함을 감소시킬 수 있다. 한편, 이러한 무기 화합물로서는, 예컨대 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로젠화물 및 알칼리 토금속의 할로젠화물 등을 들 수 있다.

[0294] 또한, 본 발명에 있어서의 전자 주입층에는, 전술된 환원성 도펀트를 바람직하게 함유시킬 수 있다.

[0295] 한편, 전자 주입층 또는 전자 수송층의 막 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1 내지 100nm 이다.

[0296] 정공 주입층 또는 정공 수송층(정공 주입 수송층도 포함함)에는 방향족 아민 화합물, 예컨대, 화학식 I로 나타나는 방향족 아민 유도체가 적합하게 사용된다.

[0297] [화학식 I]



[0298]

[0299] 화학식 I에서, Ar¹ 내지 Ar⁴는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 복소환기를 나타낸다.

[0300] 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기로서는, 예컨대, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등을 들 수 있다.

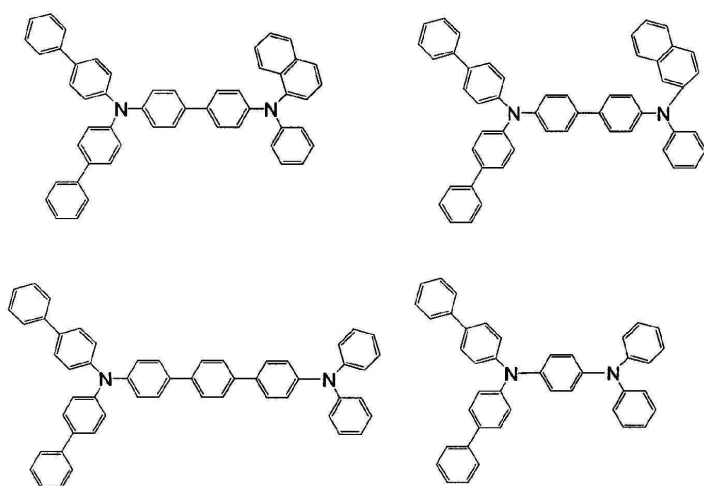
[0301] 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 복소환기로서는, 예컨대, 1-피롤릴기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기 등을 들 수 있다.

[0302] L은 연결기이다. 구체적으로는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 헤테로아릴렌기, 또는 2개 이상의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기를 단일 결합, 에터 결합, 싸이오에터 결합, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 아미노기로 결합하여 얻어지는 2가의 기이다. 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴렌기로서는, 예컨대, 1,4-페닐렌기, 1,2-페닐렌기, 1,3-페닐렌기, 1,4-나프틸렌기, 2,6-나프틸렌기, 1,5-나프틸렌기, 9,10-안트라닐렌기이다.

[0303] L이 2개 이상의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기로 이루어지는 연결기인 경우, 이웃이 되는 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기는 2가 기를 통해서 서로 결합하여 새로운 환을 형성하여도 좋다. 환을 형성하는 2가 기의 예로서는, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 다이페닐메테인-2,2'-다이일기, 다이페닐메테인-3,3'-다이일기, 다이페닐프로페인-4,4'-다이일기 등을 들 수 있다.

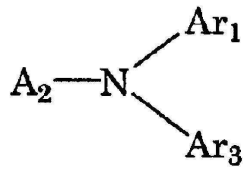
[0304] Ar¹ 내지 Ar⁴ 및 L의 치환기로서는, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 복소환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 헤테로아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 복소환기로 치환된 아미노기, 할로젠기, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 등이다.

- [0305] 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기의 예로서는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등을 들 수 있다.
- [0306] 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 복소환기의 예로서는, 1-피롤릴기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기 등을 들 수 있다.
- [0307] 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기의 예로서는, 메틸기, 에틸기 등을 들 수 있다.
- [0308] 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 사이클로알킬기의 예로서는, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 4-메틸사이클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노보닐기, 2-노보닐기 등을 들 수 있다.
- [0309] 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기는, -OY로 표시되는 기이다. Y의 예로서는, 메틸기, 에틸기 등을 들 수 있다.
- [0310] 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 50의 아르알킬기의 예로서는, 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기 등을 들 수 있다.
- [0311] 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기는, -OY'로 표시되고, Y'의 예로서는 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등을 들 수 있다.
- [0312] 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 헤테로아릴옥시기는, -OZ'로 표시되고, Z'의 예로서는 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라진일기, 2-피리딘일기, 3-피리딘일기, 4-피리딘일기 등을 들 수 있다.
- [0313] 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴싸이오기는, -SY"로 표시되고, Y"의 예로서는 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등을 들 수 있다.
- [0314] 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 헤테로아릴싸이오기는, -SZ"로 표시되고, Z"의 예로서는 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라진일기, 2-피리딘일기, 3-피리딘일기, 4-피리딘일기 등을 들 수 있다.
- [0315] 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 알콕시카보닐기는 -COOZ로 표시되고, Z의 예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, s-뷰틸기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기 등을 들 수 있다.
- [0316] 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 복소환기로 치환된 아미노기는 -NPQ로 표시되고, P, Q의 예로서는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등을 들 수 있다.
- [0317] 화학식 I의 화합물의 구체예를 이하에 기재하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.



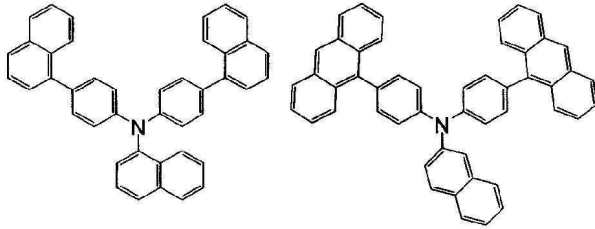
- [0318]
- [0319] 또한, 하기 화학식 II의 방향족 아민도 정공 주입층 또는 정공 수송층의 형성에 적합하게 사용된다.

[0320] [화학식 II]



[0321]

[0322] 화학식 II에서, Ar₁ 내지 Ar₃의 정의는 상기 화학식 I의 Ar¹ 내지 Ar⁴의 정의와 동일하다. 이하에 화학식 II의 화합물의 구체예를 기재하지만 이들로 한정되는 것은 아니다.



[0323]

[0324] 본 발명에서, 유기 EL 소자의 양극은, 정공을 정공 수송층 또는 발광층에 주입하는 역할을 맡은 것이고, 4.5eV 이상의 일함수를 갖는 것이 효과적이다. 본 발명에 사용되는 양극 재료의 구체예로서는, 산화 인듐 주석 합금(ITO), 산화 주석(NESA), 금, 은, 백금, 구리 등이 적용될 수 있다. 또한 음극으로서는, 전자 주입층 또는 발광층에 전자를 주입할 목적으로, 일함수가 작은 재료가 바람직하다. 음극 재료는 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 인듐, 알루미늄, 마그네슘, 마그네슘-인듐 합금, 마그네슘-알루미늄 합금, 알루미늄-리튬 합금, 알루미늄-스칸듐-리튬 합금, 마그네슘-은 합금 등이 사용될 수 있다.

[0325]

본 발명의 유기 EL 소자의 각 층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않는다. 종래 공지된 진공 증착법, 스핀 코팅법 등에 의한 형성 방법을 이용할 수 있다. 본 발명의 유기 EL 소자에 이용하는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유하는 유기 박막층은, 진공 증착법, 분자선 증착법(MBE법) 또는 용매에 녹인 용액의 디핑법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법 등의 도포법에 의한 공지된 방법으로 형성할 수 있다.

[0326]

본 발명의 유기 EL 소자의 각 유기층의 막 두께는 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로 막 두께가 지나치게 얇으면 핀홀 등의 결함이 생기기 쉽고, 반대로 지나치게 두꺼우면 높은 인가 전압이 필요해져 효율이 나빠지기 때문에, 보통은 수 nm에서 1μm의 범위가 바람직하다.

[0327]

실시예

[0328]

다음으로, 합성에 및 실시예를 이용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 합성에, 실시예로 한정되지 않는다.

[0329]

유기 EL 소자의 평가 방법은 하기된 대로이다.

[0330]

(1) 외부 양자 효율(%)

[0331]

23℃, 건조 질소 가스 분위기 하에서, 휘도 1000cd/m² 시의 외부 양자 효율을 휘도계(미놀타사제 분광 휘도 방사계 CS-1000)를 이용하여 측정했다.

[0332]

(2) 반감 수명(시간)

[0333]

초기 휘도 1000cd/m²에서 연속 통전 시험(직류)을 행하고, 초기 휘도가 반감하기까지의 시간을 측정했다.

[0334]

(3) 전압(V)

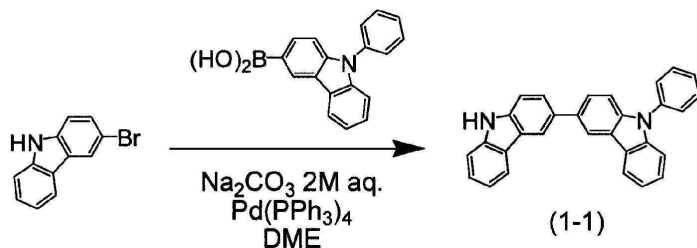
[0335]

23℃, 건조 질소 가스 분위기 하에서, KEITHLY 236 SOURCE MEASURE UNIT를 이용하여, 전기 배선된 소자에 전압을 인가하여 발광시켜, 소자 이외의 배선 저항에 이러한 전압을 공제하여 소자 인가 전압을 측정했다.

[0336]

합성에 1(화합물 (1)의 합성)

[0337] (1) 화합물 (1-1)의 합성



[0338]

[0339] 3구 플라스크에 3-브로모카바졸 49.22g(200mmol), 9-페닐카바졸-3-보론산 63.17g(220mmol), 탄산나트륨 2M 수용액(200ml), 1,2-다이메톡시에테인 400ml를 넣고, 이어서, Pd(PPh₃)₄ 2.31g(2mmol)을 가하여, 질소 분위기 하에서 24시간 환류시켰다.

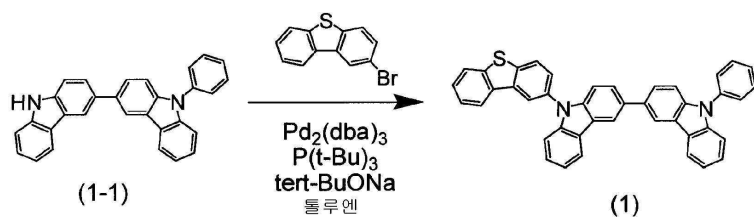
[0340] 반응 종료 후, 시료를 분액 깔때기로 옮기고, 다이클로로메테인으로 수회 추출했다. 무수 황산마그네슘으로 건조 후, 여과, 농축했다. 이것을 실리카 겔 크로마토그래피(다이클로로메테인:헥세인 = 6:4)로 정제하고, 그 후, 메탄올로 분산 세정을 행하여, 백색의 고체(화합물 (1-1))를 수득했다.

[0341] 동정은 ¹H-NMR과 FD/MS에 의한 분자량 측정에 의해서 행했다.

[0342] 수량: 50.6g

[0343] 수율: 62%

[0344] (2) 화합물 (1)의 합성



[0345]

[0346] 3구 플라스크에 화합물 (1-1) 4.08g(10mmol), 2-브로모다이벤조싸이오펜 3.16g(12mmol), 나트륨tert-부톡사이드 1.92g(20mmol), Pd₂(dba)₃ 183mg(0.2mmol), 트라이tert-부틸포스핀/톨루엔 용액(2.0M) 0.4ml(0.8mmol), 톨루엔 40ml를 넣고, 질소 분위기 하에서 16시간 환류시켰다.

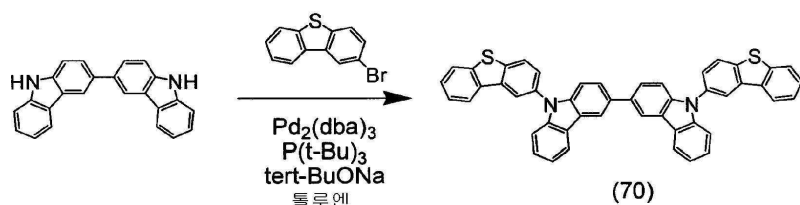
[0347] 반응 종료 후, 실온까지 냉각한 후, 시료 용액을 톨루엔(500ml)으로 희석하고, 셀라이트를 통해서 여과했다. 이 여과액을 추가로 실리카 겔 쇼트 컬럼을 통과시켜, 원점 불순물 성분을 제거한 후, 실리카 겔 크로마토그래피(헥세인:톨루엔 = 5:5)로 정제했다. 그 후, 아세트산에틸/헥세인 혼합 용매로 분산 세정을 행하여, 백색의 고체(화합물 (1))를 수득했다. 한편, 화합물 (1)의 분자량은 755.92이다.

[0348] 동정은 ¹H-NMR과 FD/MS에 의한 분자량 측정에 의해서 행했다.

[0349] 수량 2.84g

[0350] 수율 48%

[0351] 합성에 2(화합물 (70)의 합성)



[0352]

[0353] 3구 플라스크에 3,3'-바이카바졸 3.32g(10mmol), 2-브로모다이벤조싸이오펜 6.32g(24mmol), 나트륨tert-부톡사이드 3.84g(40mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 137mg(0.15mmol), 트라이tert-부틸포스핀/톨루엔 용액(2.0M) 0.3ml(0.6mmol), 톨루엔 40ml를 넣고, 질소 분위기하에서 24시간 환류시켰다.

[0354] 반응 종료 후, 시료 용액에 톨루엔 500ml를 가하고, 질소 기류 하에서 1시간 환류 후, 실온까지 냉각한 후, 셀라이트를 통해서 여과했다. 이 여과액을 추가로 실리카 겔 쇼트 컬럼을 통과시켜, 원점 불순물 성분을 제거한 후, 아세트산에틸로 재결정을 2회 행하여, 얇게 갈색을 띤 고체(화합물 (70))를 수득했다. 한편, 화합물 (70)의 분자량은 696.88이다.

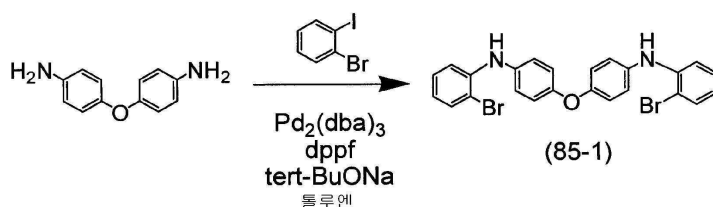
[0355] 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 과 FD/MS에 의한 분자량 측정에 의해서 행했다.

[0356] 수량 3.03g

[0357] 수율 43%

[0358] 합성에 3(화합물 (85)의 합성)

[0359] (1) 화합물 (85-1)의 합성



[0360]

[0361] 3구 플라스크에 4,4'-다이아미노다이페닐에터 48.1g(240mmol), 2-브로모요오도벤젠 149.4g(528mmol), 나트륨tert-부톡사이드 92.3g(960mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 2.2g(2.4mmol), 1,1'-비스(다이페닐포스포노)페로센 2.66g(4.8mmol), 톨루엔 960ml를 넣어, 질소 분위기 하에 80℃에서 8시간 가열 교반했다.

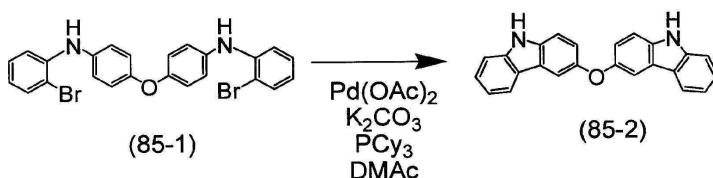
[0362] 반응 종료 후, 물 500ml를 가한 후, 분액 깔때기로 옮겨, 아세트산에틸로써 수회 추출했다. 이것을 무수 황산 마그네슘으로 건조하고, 여과, 농축했다. 이것을 실리카 겔 크로마토그래피(톨루엔:헥세인 = 3:7)로 정제하여, 무색의 점체(粘體)(화합물 (85-1))를 수득했다.

[0363] 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 과 FD/MS에 의한 분자량 측정에 의해서 행했다.

[0364] 수량 109.68g

[0365] 수율 90%

[0366] (2) 화합물 (85-2)의 합성



[0367]

[0368] 3구 플라스크에 화합물 (85-1) 28.01g(54.9mmol), 아세트산팔라듐 2.47g(10.98mmol), 탄산칼륨 30.35g(54.9mmol), N,N-다이메틸아세트아마이드 274ml, 트라이사이클로헥실포스핀(톨루엔 용액(20wt%)) 30.8ml(21.96mmol)을 넣고, 질소 분위기 하에서 150℃, 8시간 가열 교반했다.

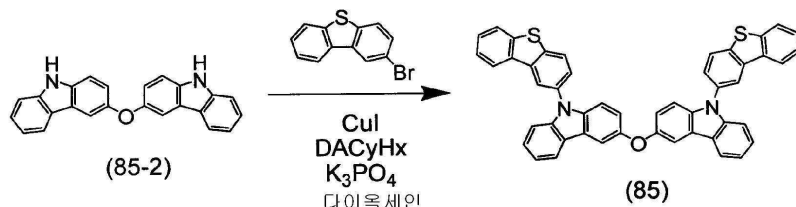
[0369] 반응 종료 후, 시료 용액을 셀라이트를 통해서 무기염을 여별(濾別)하고, 여과액을 물 1l에 넣어, 석출한 시료를 여취(濾取)했다. 시료를 메탄올:아세트산에틸 = 200ml:200ml의 혼합 용매로 분산 세정하고, 여취, 진공 건조(60℃, 4시간)를 행하여 백색의 고체(화합물 (85-2))를 수득했다.

[0370] 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 과 FD/MS에 의한 분자량 측정에 의해서 행했다.

[0371] 수량 13.63g

[0372] 수율 71%

[0373] (3) 화합물 (85)의 합성



[0374]

[0375] 3구 플라스크에 화합물 (85-2) 5.23g(15mmol), 2-브로모다이벤조싸이오펜 9.47g(36mmol), K_3PO_4 12.74g(60mmol), CuI 1.43g(7.5mmol), trans-1,2-다이아미노사이클로헥세인 1.80ml(15mmol), 1,4-다이옥세인 15ml를 넣고, 질소 분위기 하에서 24시간 환류시켰다.

[0376] 반응 종료 후, 톨루엔(200ml)으로 희석하고 셀라이트를 통해서 여과하여 무기염을 제거하고, 농축했다. 이것을 실리카 겔 크로마토그래피(톨루엔:헥세인 = 5:5)로 정제하고, 그 후, 아세트산에틸로 재결정을 2회 행하여, 백색의 고체(화합물 (85))를 수득했다. 한편, 화합물 (85)의 분자량은 712.88이다.

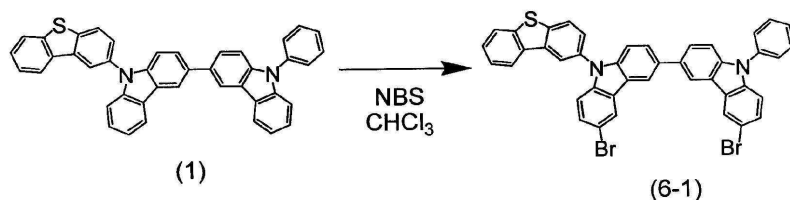
[0377] 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 과 FD/MS에 의한 분자량 측정에 의해서 행했다.

[0378] 수량 1.5g

[0379] 수율 21%

[0380] 합성에 4(화합물 (6)의 합성)

[0381] (1) 화합물 (6-1)의 합성



[0382]

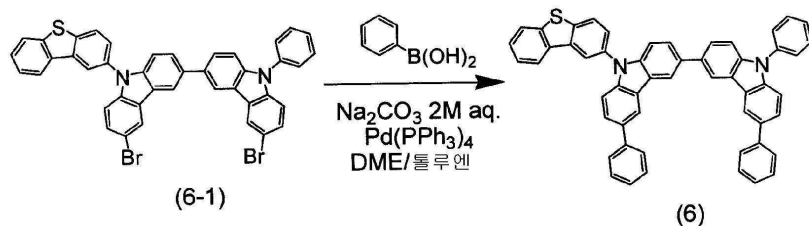
[0383] 3구 플라스크에 화합물 (1) 11.81g(20mmol), 클로로폼(400ml)을 가하여 용해시키고, 그곳으로, N,N-다이메틸폼아마이드 40ml에 용해시킨 N-브로모석신이미드 7.48g(42mmol)을 10분간에 걸쳐 적하했다. 실온에서 16시간 교반한 후, 클로로폼(500ml)으로 시료를 희석하고, 분액 깔때기로 옮기고, 식염수로 2회 세정했다. 이것을 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 여과, 농축했다. 이것을 실리카 겔 크로마토그래피(헥세인:톨루엔 = 3:7)로 정제하여, 엷게 갈색을 띤 고체(화합물 (6-1))를 수득했다.

[0384] 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 과 FD/MS에 의한 분자량 측정에 의해서 행했다.

[0385] 수량 14.2g

[0386] 수율 95%

[0387] (2) 화합물 (6)의 합성



[0388]

[0389] 3구 플라스크에 화합물 (6-1) 7.43g(10mmol), 페닐보론산 3.66g(24mmol), 탄산나트륨 2M 수용액(20ml), 1,2-다이메톡시에테인(80ml), 톨루엔(80ml)을 넣고, 이어서, Pd(PPh₃)₄ 0.58g(0.5mmol)을 가하여, 질소 분위기 하에서 18시간 환류시켰다.

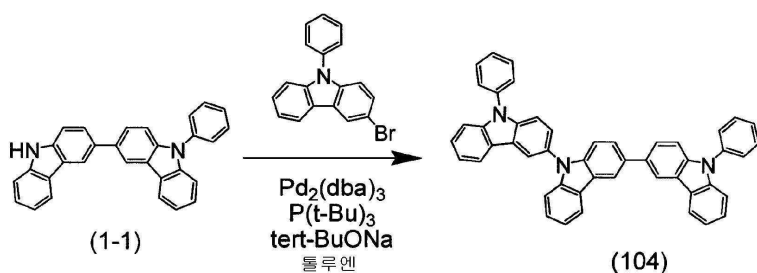
[0390] 반응 종료 후, 증발기로 용매를 제거하고, 시료에 메탄올(200ml), 물(200ml)을 가하여 분산 세정하여, 석출 시료를 여취했다. 이것을 실리카 겔 크로마토그래피(헥세인:톨루엔 = 4:6)로 정제하고, 그 후, 아세트산에틸로부터 재결정을 행하여, 고체(화합물 (6))를 수득했다. 한편, 화합물 (6)의 분자량은 742.93이다.

[0391] 동정은 ¹H-NMR과 FD/MS에 의한 분자량 측정에 의해서 행했다.

[0392] 수량: 4.53g

[0393] 수율: 61%

[0394] 합성예 5(화합물 (104)의 합성)

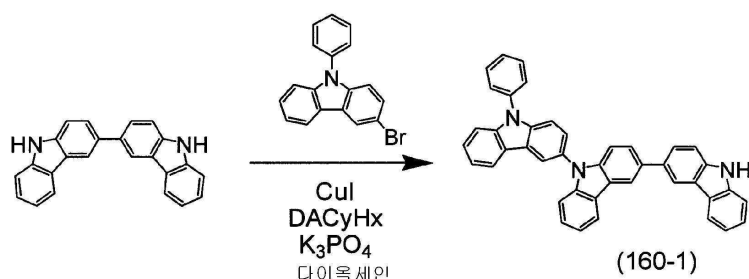


[0395]

[0396] 원료로서 2-브로모다이벤조싸이오펜을 3-브로모-9-페닐카바졸로 변경한 것 이외는 화합물 (1)의 합성과 동일하게 하여 화합물 (104)를 합성했다. 한편, 화합물 (104)의 분자량은 649.78이다.

[0397] 합성예 6(화합물 (160)의 합성)

[0398] (1) 화합물 (160-1)의 합성



[0399]

[0400] 3구 플라스크에 3,3'-바이카바졸 33.24g(100mmol), 3-브로모-9-페닐카바졸 29.0g(90mmol), K₃PO₄ 63.68g(300mmol), CuI 3.81g(20mmol), trans-1,2-다이아미노사이클로헥세인 7.2ml(60mmol), 1,4-다이옥세인 200ml를 넣고, 질소 분위기 하에서 20시간 환류시켰다.

[0401] 반응 종료 후, 다이옥세인(500ml)으로 희석하고 셀라이트를 통해서 여과하여 무기염을 제거하고, 농축했다. 이것을 실리카 겔 크로마토그래피(헥세인:다이클로로메테인 = 5:5)로 정제하고, 그 후, 메탄올로 분산 세정하여

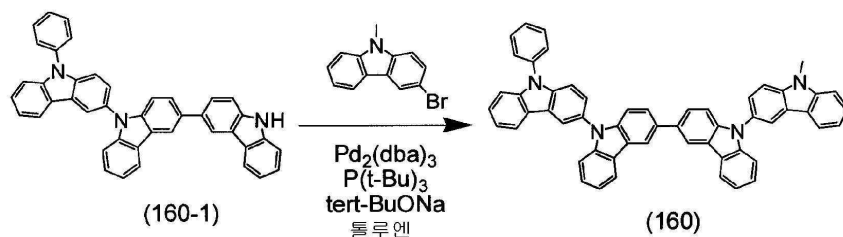
백색의 고체(화합물 (160-1))를 수득했다.

[0402] 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 과 FD/MS에 의한 분자량 측정에 의해서 행했다.

[0403] 수량 17.2g

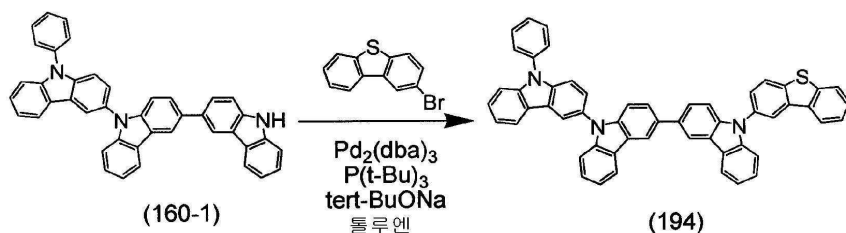
[0404] 수율 30%

[0405] (2) 화합물 (160)의 합성



[0407] 원료로서 화합물 (1-1)을 화합물 (160-1), 2-브로모다이벤조사이오펜을 3-브로모-9-메틸카바졸로 변경한 것 이외는 화합물 (1)의 합성과 동일하게 하여 화합물 (160)을 합성했다. 한편, 화합물 (160)의 분자량은 752.9이다.

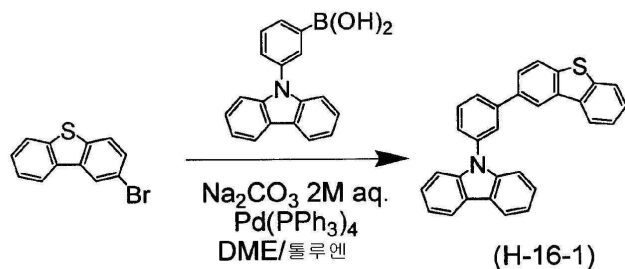
[0408] 합성에 7(화합물 (194)의 합성)



[0410] 원료로서 화합물 3-브로모-9-메틸카바졸을 2-브로모다이벤조사이오펜으로 변경한 것 이외는 화합물 (160)의 합성과 동일하게 하여 화합물 (194)을 합성했다. 한편, 화합물 (194)의 분자량은 755.92이다.

[0411] 합성에 8(화합물 (H-16)의 합성)

[0412] (1) 화합물 (H-16-1)의 합성



[0414] 3구 플라스크에 2-브로모다이벤조사이오펜 26.32g(100mmol), 3-(9-카바졸릴)페닐보론산 31.58g(110mmol), 탄산나트륨 2M 수용액(100ml), 1,2-다이메톡시에테인(100ml), 톨루엔(100ml)을 넣고, 이어서, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 2.31g(2mmol)을 가하고, 질소 분위기 하에서 10시간 환류시켰다.

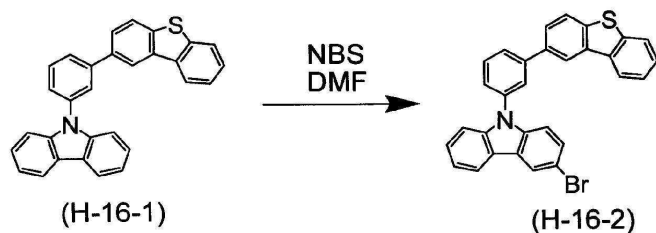
[0415] 반응 종료 후, 시료를 분액 깔때기로 옮겨, 다이클로로메테인으로 수회 추출했다. 무수 황산마그네슘으로 건조 후, 여과, 농축했다. 이것을 실리카 겔 크로마토그래피(다이클로로메테인:헥세인 = 4:6)로 정제하고, 그 후, 메탄올로 분산 세정, 여취, 진공 건조(60℃, 6시간)를 행하여 백색의 고체(화합물 (H-16-1))를 수득했다.

[0416] 동정은 $^1\text{H-NMR}$ 과 FD/MS에 의한 분자량 측정에 의해서 행했다.

[0417] 수량: 39.6g

[0418] 수율: 93%

[0419] (2) 화합물 (H-16-2)의 합성



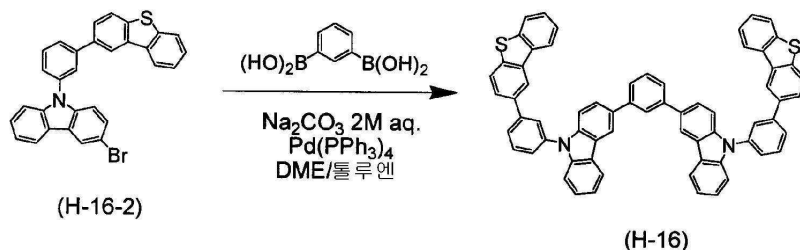
[0420]

[0421] 3구 플라스크에 화합물 (H-16-1) 18.72g(44mmol), N,N-다이메틸폼아마이드(200ml)를 넣어 용해시키고, 얼음물로 0℃로 냉각하고, 그곳으로, N,N-다이메틸폼아마이드(40ml)에 용해시킨 N-브로모석신이미드 7.12g(40mmol)을 10 분간에 걸쳐 적하했다. 그 후, 0℃에서 4시간 유지한 채로 교반하고, 그 후 16시간 실온에서 교반했다. 반응 종료 후, 시료 용액을 톨루엔(300ml)으로 희석하고, 분액 깔때기로 옮기고, 물로 2회 세정했다. 이 톨루엔 용액을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 실리카 겔 쇼트 컬럼을 통과시키고, 용액을 농축, 건조(乾固)시켜 백색의 고체(화합물 (H-16-2))를 수득했다.

[0422] 동정은 FD/MS에 의한 분자량 측정에 의해서 행했다.

[0423] 수량: 20.5g

[0424] (3) 화합물 (H-16)의 합성



[0425]

[0426] 3구 플라스크에 화합물 (H-16-2) 6.05g(12mmol), 1,3-벤젠다이보론산 0.83g(5mmol), 탄산나트륨 2M 수용액 (10ml), 1,2-다이메톡시에테인(20ml), 톨루엔(20ml)을 넣고, 이어서, Pd(PPh₃)₄ 0.29g(0.25mmol)을 가하고, 질소 분위기 하에서 10시간 환류시켰다.

[0427] 반응 종료 후, 실온까지 냉각한 후, 시료 용액에 메탄올(200ml), 물(200ml)을 가하고, 분산 세정하고, 석출 시료를 여취했다. 이것을 진공 건조(60℃, 5시간)시킨 후, 실리카 겔 크로마토그래피(톨루엔:헥세인 = 7:3)로 정제하여, 백색의 고체(화합물 (H-16))를 수득했다.

[0428] 동정은 ¹H-NMR과 FD/MS에 의한 분자량 측정에 의해서 행했다.

[0429] 수량: 2.64g

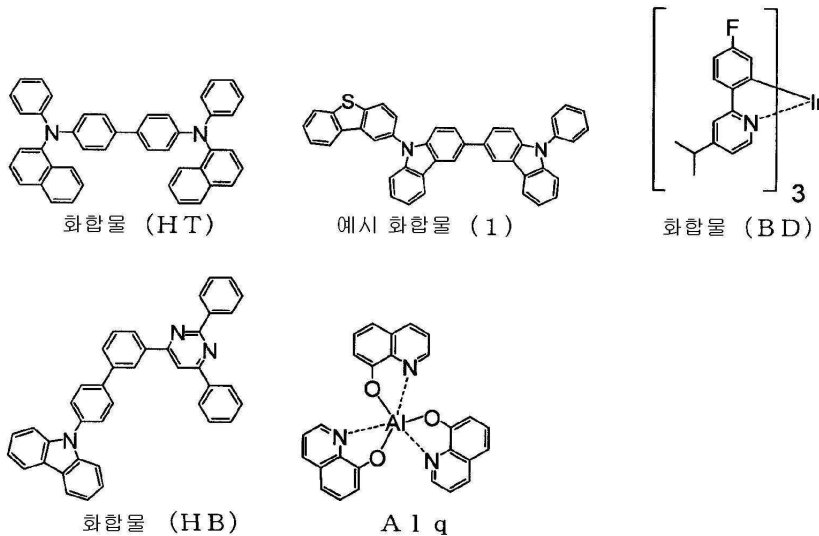
[0430] 수율: 57%

[0431] 실시예 1

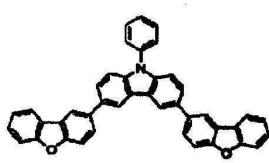
[0432] 막 두께 130nm의 ITO 전극 라인 부착 유리 기판(지오마테크사제)을, 아이소프로필알코올 중에서 5분간, 초음파 세정한 후, UV 오존 세정을 30분간 행했다.

[0433] 세정 후의 ITO 전극 라인 부착 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 ITO 전극 라인이 형성되어 있는 측의 면 상에, ITO 전극 라인을 덮도록 하여 화합물 (HT)을 두께 60nm에서 저항 가열 증착하여, 박막을 성막했다. 성막 속도는 1Å/s로 했다. 이 박막은, 정공 주입층 및 정공 수송층으로서 기능한다.

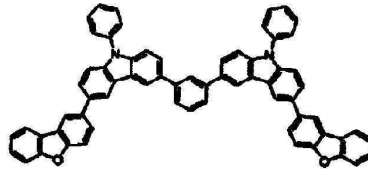
- [0434] 다음으로, 정공 주입·수송층 상에, 화합물 (1)과 화합물 (BD)를 동시에 저항 가열 증착하여 막 두께 30nm의 박막을 성막했다. 이때, 화합물 (BD)를, 화합물 (1)과 화합물 (BD)의 총질량에 대한 질량비로 10%가 되도록 증착했다. 성막 속도는 화합물 (1)과 화합물 (BD)에 대하여, 각각 1.0Å/s, 0.11Å/s로 했다. 이 박막은, 인광 발광층으로서 기능한다.
- [0435] 다음으로, 이 인광 발광층 상에, 화합물 (HB)를 저항 가열 증착하여, 두께 10nm의 HB 막을 성막했다. 성막 속도는 1Å/s였다. 이 HB 막은 정공 블록층으로서 기능한다.
- [0436] 이 정공 블록층 상에 성막 속도 1Å/s로 트리스(8-퀴놀린올)알루미늄(Alq) 착체를 증착하였다(막 두께 30nm). 이 막은 전자 주입층으로서 기능한다.
- [0437] 그 후, 이 전자 주입층 상에 LiF를 성막 속도 0.1Å/s로 증착하였다(막 두께 0.5nm). 이 LiF 막 상에 금속 Al을 성막 속도 1Å/s로 증착하여 금속 음극(막 두께 100nm)을 형성하여 유기 EL 소자를 수득했다.



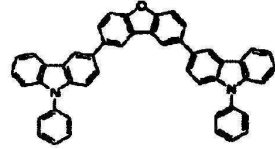
- [0438]
- [0439] 실시예 2 내지 4
- [0440] 실시예 1에서 예시 화합물 (1)을 이용하는 것 대신에 표 1에 기재된 호스트 재료(예시 화합물 70, 85, 6)를 이용한 것 이외는 실시예 1과 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.
- [0441] 비교예 1 내지 6
- [0442] 화합물 (1) 대신에 표 1에 기재된 대로, 하기 화합물을 이용한 것 이외는 실시예 1과 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.



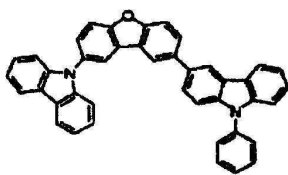
화합물 (H 1)



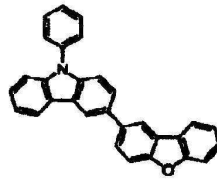
화합물 (H 2)



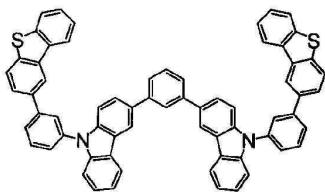
화합물 (H 4)



화합물 (H 5)



화합물 (H 6)



화합물 (H-16)

[0443]

[0444]

실시에 및 비교예에서 제작한 유기 EL 소자에 대하여, 상기 「외부 양자 효율」, 「반감 수명」 및 「전압」의 평가를 행했다. 결과를 하기 표 1에 정리했다.

표 1

	호스트	전압 (V)	외부 양자 효율 (%)	반감 수명 (시간)
실시에 1	화합물 (1)	7. 5	9. 6	900
실시에 2	화합물 (70)	7. 3	8. 1	950
실시에 3	화합물 (85)	7. 1	11. 4	700
실시에 4	화합물 (6)	7. 0	7. 8	1000
비교예 1	H1	8. 8	7. 0	700
비교예 2	H2	8. 8	7. 1	650
비교예 3	H4	9. 3	6. 4	450
비교예 4	H5	9. 5	6. 9	480
비교예 5	H6	9. 3	6. 9	250
비교예 6	H-16	—	—	—

[0445]

[0446]

상기 표 1의 결과로부터, 본원 화합물을 이용한 실시예의 유기 EL 소자에서, 고효율, 장수명으로 되는 것이 확인되었다. 또한, 본원 화합물은, 저전압으로 구동할 수 있다는 것이 확인되었다. 즉, 본원 화합물을 이용함으로써 저소비전력의 유기 EL 소자를 작성하는 것이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

[0447]

한편, 비교예 6에서는 화합물 H-16이 승화 공정 시에 분해되는 것이 확인되었다. 그 결과, 비교예 6에서는, 소

자를 제작할 수 없었다.

실시예 5

막 두께 130nm의 ITO 전극 라인 부착 유리 기판(지오마테크사제)을, 아이소프로필알코올 중에서 5분간, 초음파 세정한 후, UV 오존 세정을 30분간 행했다.

세정 후의 ITO 전극 라인 부착 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 ITO 전극 라인이 형성되어 있는 측의 면 상에, ITO 전극 라인을 덮도록 하여 화합물 (HT)을 두께 50nm에서 저항 가열 증착하여, 박막을 성막했다. 성막 속도는 1Å/s로 했다. 이 박막은, 정공 주입층 및 정공 수송층으로서 기능한다.

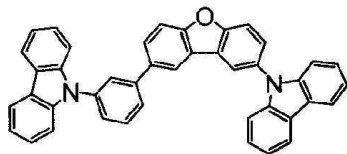
다음으로, 이 정공 수송층 상에, 화합물 (6)을 저항 가열 증착하여, 두께 10nm의 박막을 성막했다. 성막 속도는 1Å/s였다. 이 박막은 장벽층으로서 기능한다.

다음으로, 장벽층 상에, 하기 화합물 (A-1)과 화합물 (BD)를 동시에 저항 가열 증착하여 막 두께 30nm의 박막을 성막했다. 이때, 화합물 (BD)를, 화합물 (A-1)과 화합물 (BD)의 총질량에 대하여 질량비로 10%가 되도록 증착했다. 성막 속도는 화합물 (A-1)과 화합물 (BD)에 대하여, 각각 1.0Å/s, 0.11Å/s로 했다. 이 박막은, 인광 발광층으로서 기능한다.

다음으로, 이 인광 발광층 상에, 화합물 (HB)를 저항 가열 증착하여, 두께 10nm의 HB 막을 성막했다. 성막 속도는 1Å/s였다. 이 HB 막은 정공 블록층으로서 기능한다.

이 정공 블록층 상에 성막 속도 1Å/s로 트리스(8-퀴놀린올)알루미늄(Alq) 착체를 증착하였다(막 두께 30nm). 이 막은 전자 주입층으로서 기능한다.

그 후, 이 전자 주입층 상에 LiF를 성막 속도 0.1Å/s로 증착하였다(막 두께 0.5nm). 이 LiF 막 상에 금속 Al을 성막 속도 1Å/s로 증착하여 금속 음극(막 두께 100nm)을 형성하여 유기 EL 소자를 수득했다.



화합물 (A-1)

실시예 6 내지 8

실시예 5에서 화합물 (6)을 이용하는 대신에 표 2에 기재된 화합물을 장벽층으로 이용한 것 이외는 실시예 5와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

비교예 6

화합물 (6) 대신에 화합물 (HT)를 이용한 것 이외는 실시예 5와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

표 2

	장벽층	전압 (V)	외부 양자 효율 (%)	반감 수명 (시간)
실시예 5	화합물 (6)	8. 6	15. 3	1000
실시예 6	화합물 (104)	8. 5	16. 9	950
실시예 7	화합물 (160)	8. 5	16. 2	800
실시예 8	화합물 (194)	8. 6	16. 0	1100
비교예 7	(HT)	9. 1	5. 5	420

상기 표 2로부터, 어느 실시예도 비교예 7보다 저전압이고, 또한 고효율이며 장수명인 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0463] 이상 상세하게 설명한 것과 같이, 본 발명의 유기 전기 발광 소자용 재료를 이용하면, 구동 전압이 낮고 발광 효율이 높고, 또한 수명이 긴 유기 EL 소자가 얻어진다. 이 때문에, 본 발명의 유기 EL 소자는 각종 전자 기기의 디스플레이, 광원 등으로서 극히 유용하다.

专利名称(译)	有机电致发光器件材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020180095131A	公开(公告)日	2018-08-24
申请号	KR1020187023659	申请日	2011-03-29
申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社		
[标]发明人	NUMATA MASAKI 누마타마사키 NAGASHIMA HIDEAKI 나가시마히데아키		
发明人	누마타마사키 나가시마히데아키		
IPC分类号	H01L51/00 C07D209/86 C07D403/10 C07D405/04 C07D405/14 C09K11/06		
CPC分类号	C07D405/14 C07D209/86 C07D403/10 C07D405/04 C09K11/025 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1074 C09K2211/1092 C09K2211/185 H01L51/0062 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5024 H01L51/5056 H01L51/5092 H05B33/14 H05B33/20		
优先权	2010084476 2010-03-31 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

在咔唑基的N位(9位),只要发光层包含在具有二苯并噻吩基或咔唑基通过直接或连接基团结合的特定方案的有机电致发光器件的材料之间,阴极和阳极具有多于该层的有机薄膜层,并且它是有机电致发光器件,其中至少单层有机薄膜层含有用于本发明的有机电致发光器件的材料。