



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0000684  
(43) 공개일자 2014년01월03일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>H01L 51/50</i> (2006.01)<br/> <i>H01L 51/54</i> (2006.01) <i>C07D 209/86</i> (2006.01)<br/> <i>C07D 209/88</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2013-7010800</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2011년12월21일<br/>         심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2013년04월26일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/079594</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2012/090806<br/>         국제공개일자 2012년07월05일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>         JP-P-2010-290139 2010년12월27일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>도레이 카부시카이가이사</b><br/>         일본 103 도쿄도 주오꾸 니혼바시 무로마찌 2쥬메<br/>         1방 1고</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>마츠키 신이치</b><br/>         일본 시가켄 오츠시 소노야마 1쥬메 1-1 도레이<br/>         카부시카이가이사 시가 지교쥬 나이</p> <p><b>타나카 다이사쿠</b><br/>         일본 시가켄 오츠시 소노야마 1쥬메 1-1 도레이<br/>         카부시카이가이사 시가 지교쥬 나이</p> <p><b>토미나가 츠요시</b><br/>         일본 시가켄 오츠시 소노야마 1쥬메 1-1 도레이<br/>         카부시카이가이사 시가 지교쥬 나이</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>하영욱</b></p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **발광 소자 재료 및 발광 소자**

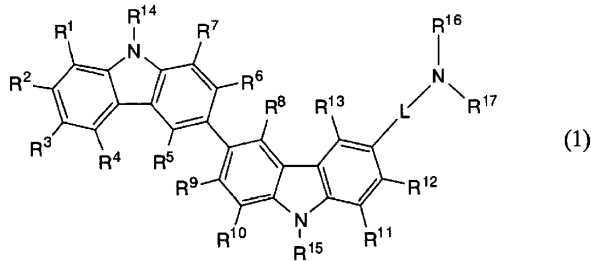
**(57) 요약**

본 발명은 유기 박막 발광 소자에 있어서 낮은 구동 전압, 높은 발광 효율, 또한 내구수명도 양립시키는 기술을 아직 찾아내지 못한 문제를 해결하는 것이고, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물을 함유하는 발광 소자 재료에 의해 구동 전압을 낮게 유지하면서 발광 효율 및 내구수명을 개선한 유기 박막 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

일반식(1)으로 나타내어지는 화합물을 갖는 것을 특징으로 하는 발광 소자 재료.



(R<sup>1</sup>~R<sup>13</sup>은 각각 같거나 달라도 좋고, 수소, 중수소, 알킬기, 시클로알킬기, 아미노기, 아릴기, 복소환기, 헤테로아릴기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 할로젠, 시아노기, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, -P(=O)R<sup>18</sup>R<sup>19</sup> 및 실릴기로 이루어지는 군에서 선택된다. R<sup>18</sup> 및 R<sup>19</sup>는 각각 아릴기 또는 헤테로아릴기이다. 이들 치환기는 더 치환되어 있어도 좋고, 인접하는 치환기끼리로 환을 더 형성하고 있어도 좋다. R<sup>14</sup> 및 R<sup>15</sup>는 각각 같거나 달라도 좋고, 알킬기, 아릴기, 알케닐기, 알킬티오기, 아릴티오기, 복소환기 및 헤테로아릴기로 이루어지는 군에서 선택된다. L은 알킬렌기, 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기이다. R<sup>16</sup> 및 R<sup>17</sup>은 각각 같거나 달라도 좋고, 알킬기, 아릴기, 알케닐기, 알킬티오기, 아릴티오기, 복소환기 및 헤테로아릴기로 이루어지는 군에서 선택된다. R<sup>14</sup>~R<sup>17</sup>은 더 치환되어 있어도 좋다)

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 비대칭 카르바졸 2량체인 것을 특징으로 하는 발광 소자 재료.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 일반식(1)에 있어서 R<sup>3</sup>은 수소, 중수소, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 무치환의 아릴기 또는 무치환의 헤테로아릴기인 것을 특징으로 하는 발광 소자 재료.

**청구항 4**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식(1)에 있어서 L은 페닐렌기, 비페닐렌기, 플루오레닐렌기, 푸라닐렌기, 티에닐렌기, 디벤조푸라닐렌기 또는 디벤조티오페닐렌기인 것을 특징으로 하는 발광 소자 재료.

**청구항 5**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식(1)에 있어서 R<sup>16</sup> 및 R<sup>17</sup>은 각각 페닐기, 비페닐기, 플루오레닐기, 디벤조푸라닐기 및 디벤조티오페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 발광 소자 재료.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식(1)에 있어서  $R^{14}$  및  $R^{15}$ 는 각각 아릴기 또는 헤테로아릴기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 발광 소자 재료.

**청구항 7**

양극과 음극 사이에 유기층이 존재하고 전기 에너지에 의해 발광하는 발광 소자로서, 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 발광 소자 재료를 상기 유기층에 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서,

상기 유기층으로서 적어도 정공 수송층이 존재하고, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물을 상기 정공 수송층에 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

**청구항 9**

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 유기층으로서 적어도 3중항 발광 재료를 함유하는 발광층이 존재하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 전기 에너지를 광으로 변환시킬 수 있는 발광 소자 및 그것에 사용되는 발광 소자 재료에 관한 것이다. 보다 상세하게는 표시 소자, 플랫 패널 디스플레이, 백라이트, 조명, 인테리어, 표식, 간판, 전자 사진기 및 광신호 발생기 등의 분야에 이용 가능한 발광 소자 및 그것에 사용되는 발광 소자 재료에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 음극으로부터 주입된 전자와 양극(陽極)으로부터 주입된 정공이 양극(兩極) 사이에 끼워진 유기 형광체 내에서 재결합할 때에 발광한다고 하는 유기 박막 발광 소자의 연구가 최근 활발하게 행해지고 있다. 이 발광 소자는 박형이고 또한 저구동 전압 하에서의 고휘도 발광과, 형광 재료를 선택하는 것에 의한 다색 발광이 특징이며, 주목을 모으고 있다.

[0003] 이 연구는 Kodak Co., Ltd.의 C. W. Tang 등에 의해서 유기 박막 소자가 고휘도로 발광하는 것을 나타낸 이래, 많은 연구 기관이 검토를 행하고 있다. Kodak Co., Ltd.의 연구 그룹이 제시한 유기 박막 발광 소자의 대표적인 구성은 ITO 유리 기판 상에 정공 수송성의 디아민 화합물, 발광층인 8-히드록시퀴놀린 알루미늄, 그리고 음극으로서 Mg:Ag를 순차 형성한 것이고, 10V 정도의 구동 전압에서 1,000cd/m<sup>2</sup>의 녹색 발광이 가능했다(예를 들면, 비특허문헌 1 참조).

[0004] 그 후, 다수의 실용화 검토가 이루어진 결과, 유기 박막 발광 소자는 휴대 전화의 메인 디스플레이 등에 채용되는 등 착실하게 실용화가 진행되고 있다. 그러나, 아직 기술적인 과제도 많고, 그 중에서도 소자의 고효율화와 장수명화의 양립은 큰 과제 중 하나이다.

[0005] 소자의 구동 전압은 정공이나 전자와 같은 캐리어를 발광층까지 수송하는 캐리어 수송 재료에 크게 좌우된다. 이 중 정공을 수송하는 재료(정공 수송 재료)로서 카르바졸 골격을 갖는 재료가 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 1~4 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 국제공개 W02009/61145호
- (특허문헌 0002) 국제공개 W02010/41872호
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 평8-3547호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허공개 2008-294161호 공보

**비특허문헌**

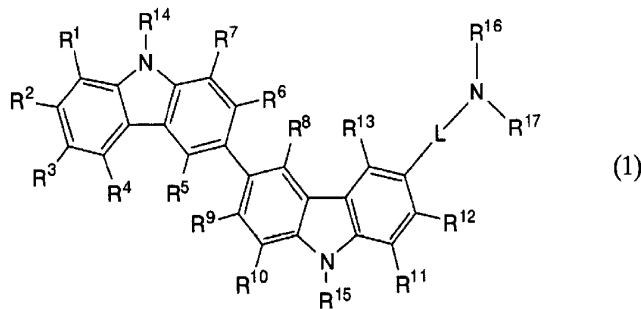
[0007] (비특허문헌 0001) 어플라이드 피직스 레터스(Applied Physics Letters)(미국), 1987년, 51권, 12호, 913페이지

**발명의 내용**

[0008] 그러나, 종래의 기술로는 소자의 구동 전압을 충분하게 낮추는 것은 곤란하고, 또한 구동 전압을 낮출 수 있었다고 해도 소자의 발광 효율, 내구수명이 불충분했다. 이와 같이, 낮은 구동 전압, 높은 발광 효율, 또한 내구수명도 양립시키는 기술은 아직 찾아내지 못했다.

[0009] 본 발명은 이러한 종래 기술의 문제를 해결하여 구동 전압을 낮게 유지하면서 발광 효율 및 내구수명을 개선한 유기 박막 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

[0010] 본 발명은 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 소자 재료이다.



[0011]

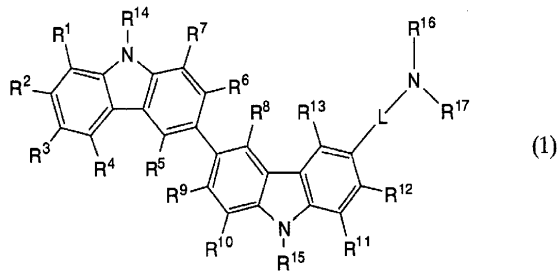
[0012] R<sup>1</sup>~R<sup>13</sup>은 각각 같거나 달라도 좋고, 수소, 중수소, 알킬기, 시클로알킬기, 아미노기, 아릴기, 복소환기, 헤테로아릴기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 할로젠, 시아노기, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, -P(=O)R<sup>18</sup>R<sup>19</sup> 및 실릴기로 이루어지는 군에서 선택된다. R<sup>18</sup> 및 R<sup>19</sup>는 각각 아릴기 또는 헤테로아릴기이다. 이들 치환기는 더 치환되어 있어도 좋고, 인접하는 치환기끼리로 환을 더 형성하고 있어도 좋다. R<sup>14</sup> 및 R<sup>15</sup>는 각각 같거나 달라도 좋고, 알킬기, 아릴기, 알케닐기, 알킬티오기, 아릴티오기, 복소환기 및 헤테로아릴기로 이루어지는 군에서 선택된다. L은 알킬렌기, 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기이다. R<sup>16</sup> 및 R<sup>17</sup>은 각각 같거나 달라도 좋고, 알킬기, 아릴기, 알케닐기, 알킬티오기, 아릴티오기, 복소환기 및 헤테로아릴기로 이루어지는 군에서 선택된다. R<sup>14</sup>~R<sup>17</sup>은 더 치환되어 있어도 좋다.

[0013] (발명의 효과)

[0014] 본 발명에 의해 구동 전압이 낮고, 높은 발광 효율을 가지며, 또한 충분한 내구수명도 겸비한 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0015] 본 발명에 있어서의 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물에 대해서 상세하게 설명한다.



- [0016]
- [0017] R<sup>1</sup>~R<sup>13</sup>은 각각 같거나 달라도 좋고, 수소, 중수소, 알킬기, 시클로알킬기, 아미노기, 아릴기, 복소환기, 헤테로아릴기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 할로젠, 시아노기, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, -P(=O)R<sup>18</sup>R<sup>19</sup> 및 실릴기로 이루어지는 군에서 선택된다. R<sup>18</sup> 및 R<sup>19</sup>는 각각 아릴기 또는 헤테로아릴기이다. 이들 치환기는 더 치환되어 있어도 좋고, 인접하는 치환기끼리로 환을 더 형성하고 있어도 좋다. R<sup>14</sup> 및 R<sup>15</sup>는 각각 같거나 달라도 좋고, 알킬기, 아릴기, 알케닐기, 알킬티오기, 아릴티오기, 복소환기 및 헤테로아릴기로 이루어지는 군에서 선택된다. L은 알킬렌기, 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기이다. R<sup>16</sup> 및 R<sup>17</sup>은 각각 같거나 달라도 좋고, 알킬기, 아릴기, 알케닐기, 알킬티오기, 아릴티오기, 복소환기 및 헤테로아릴기로 이루어지는 군에서 선택된다. R<sup>14</sup>~R<sup>17</sup>은 더 치환되어 있어도 좋다.
- [0018] 이들 치환기 중, 알킬기란, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등의 포화 지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 치환되어 있을 경우의 추가 치환기로는 특별히 제한은 없고, 예를 들면 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 예시할 수 있으며, 이 점은 이하의 기재에도 공통된다. 또한, 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 입수의 용이성이나 비용의 점으로부터 통상 1개 이상 20개 이하, 보다 바람직하게는 1개 이상 8개 이하의 범위이다.
- [0019] 시클로알킬기란, 예를 들면 시클로프로필, 시클로헥실, 노르보르닐, 아다만틸 등의 포화 치환식 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 알킬기 부분의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 3개 이상 20개 이하의 범위이다.
- [0020] 아미노기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋고, 치환기로서는 예를 들면 아릴기, 헤테로아릴기 등을 예시할 수 있으며, 이들 치환기는 더 치환되어 있어도 좋다.
- [0021] 아릴기란, 예를 들면 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 플루오레닐기, 페난트릴기, 안트라세닐기, 트리페닐레닐기, 터페닐기, 피레닐기 등의 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 아릴기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 6개 이상 40개 이하의 범위이다.
- [0022] 복소환기란, 예를 들면 피란환, 피페리딘환, 환상 아미드 등의 탄소 이외의 원자를 환 내에 갖는 지방족환을 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 복소환기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 2개 이상 20개 이하의 범위이다.
- [0023] 헤테로아릴기란 푸라닐기, 티오펜기, 피리딜기, 퀴놀리닐기, 피라지닐기, 나프티리딜기, 벤조푸라닐기, 벤조티오펜기, 인돌릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜기, 카르바졸릴기 등의 탄소 이외의 원자를 1개 또는 복수개 환 내에 갖는 환상 방향족기를 나타내고, 이것은 무치환이어서도 치환되어 있어도 상관없다. 헤테로아릴기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 2개 이상 30개 이하의 범위이다.
- [0024] 알케닐기란, 예를 들면 비닐기, 알릴기, 부타디에닐기 등의 2중 결합을 포함하는 불포화 지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 알케닐기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 2개 이상 20개 이하의 범위이다.
- [0025] 시클로알케닐기란, 예를 들면 시클로펜테닐기, 시클로헵타디에닐기, 시클로헥세닐기 등의 2중 결합을 포함하는 불포화 치환식 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 시클로알케닐기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 2개 이상 20개 이하의 범위이다.

- [0026] 알킬닐기란, 예를 들면 에틸닐기 등의 3중 결합을 포함하는 불포화 지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 알킬닐기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 2개 이상 20개 이하의 범위이다.
- [0027] 알콕시기란, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기 등의 에테르 결합을 통해서 지방족 탄화수소기가 결합된 관능기를 나타내고, 이 지방족 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 알콕시기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 1개 이상 20개 이하의 범위이다.
- [0028] 알킬티오기란 알콕시기의 에테르 결합의 산소원자가 황원자로 치환된 것이다. 알킬티오기의 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 알킬티오기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 1개 이상 20개 이하의 범위이다.
- [0029] 아릴에테르기란, 예를 들면 페녹시기 등 에테르 결합을 통한 방향족 탄화수소기가 결합된 관능기를 나타내고, 방향족 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 아릴에테르기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 6개 이상 40개 이하의 범위이다.
- [0030] 아릴티오에테르기란 아릴에테르기의 에테르 결합의 산소원자가 황원자로 치환된 것이다. 아릴에테르기에 있어서의 방향족 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 아릴에테르기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 6개 이상 40개 이하의 범위이다.
- [0031] 할로겐이란 불소, 염소, 브롬, 요오드를 나타낸다.
- [0032] 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋고, 치환기로서는 예를 들면 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 등을 예시할 수 있으며, 이들 치환기는 더 치환되어도 좋다.
- [0033] 실릴기란 예를 들면 트리메틸실릴기 등의 규소원자로의 결합을 갖는 관능기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 실릴기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 3개 이상 20개 이하의 범위이다. 또한, 규소수는 통상 1개 이상 6개 이하의 범위이다.
- [0034] 알킬렌기란 알킬기로부터 유도되는 2가의 기를 나타내고, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, 이소프로필렌기, n-부틸렌기, sec-부틸렌기, tert-부틸렌기 등이 예시된다. 이것들은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 알킬렌기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 1개 이상 20개 이하의 범위이다.
- [0035] 아릴렌기란 아릴기로부터 유도되는 2가의 기를 나타내고, 예를 들면 페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐렌기, 플루오레닐렌기, 페난트릴렌기, 터페닐렌기, 안트라세닐렌기, 피레닐렌기 등이 예시된다. 이것들은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 아릴렌기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 6개 이상 40개 이하의 범위이다. 또한, 아릴렌기가 치환기를 가질 경우는 치환기도 포함해서 탄소수는 6개 이상 60개 이하의 범위인 것이 바람직하다.
- [0036] 헤테로아릴렌기란 탄소 이외의 원자를 1개 또는 복수개 환 내에 갖는 환상 방향족기로부터 유도되는 2가의 기를 나타내고, 예를 들면 푸라닐렌기, 티오펜닐렌기, 피리디닐렌기, 퀴놀리닐렌기, 이소퀴놀리닐렌기, 피라지닐렌기, 피리미디닐렌기, 나프틸리디닐렌기, 벤조푸라닐렌기, 벤조티오펜닐렌기, 인돌릴렌기, 디벤조푸라닐렌기, 디벤조티오펜닐렌기, 카르바졸릴렌기 등이 예시된다. 이것들은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 헤테로아릴렌기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 2개 이상 30개 이하의 범위이다. 또한, 헤테로아릴렌기가 치환기를 가질 경우는 치환기도 포함해서 탄소수는 2개 이상 50개 이하의 범위인 것이 바람직하다.
- [0037] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 소자의 내구성 향상의 관점에서 비대칭의 카르바졸 2량체인 것이 바람직하다. 특허문헌 4에 기재되어 있는 바와 같은 대칭 구조에 있어서는 결정성이 높아 박막의 안정성이 결여되어 소자의 내구성이 저하되기 때문이다. 본 발명에 있어서 비대칭 카르바졸 2량체란 일반식(1)에 있어서  $R^3$ 이  $LNMR^{16}R^{17}$ 로 나타내어지는 기 이외의 것을 말한다. 이때,  $R^3$ 은 수소, 중수소, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 무치환의 아릴기 또는 무치환의 헤테로아릴기인 것이 바람직하다.
- [0038]  $R^1 \sim R^{13}$ 은 원료 입수의 용이성이나 합성 비용을 고려하면, 그 모두가 수소 및 중수소로부터 선택되는 기이거나,  $R^3$ 이 수소 및 중수소 이외의 기이고 나머지가 수소 및 중수소로부터 선택되는 기인 것이 바람직하다.  $R^3$ 이 수소 및 중수소 이외의 기인 경우  $R^3$ 은 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 헤테로아릴기인 것이 바람직하다. 이들 기는 더 치환되어 있어도 좋다. 이들 기 중에서도 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기인 것이 보다 바람직

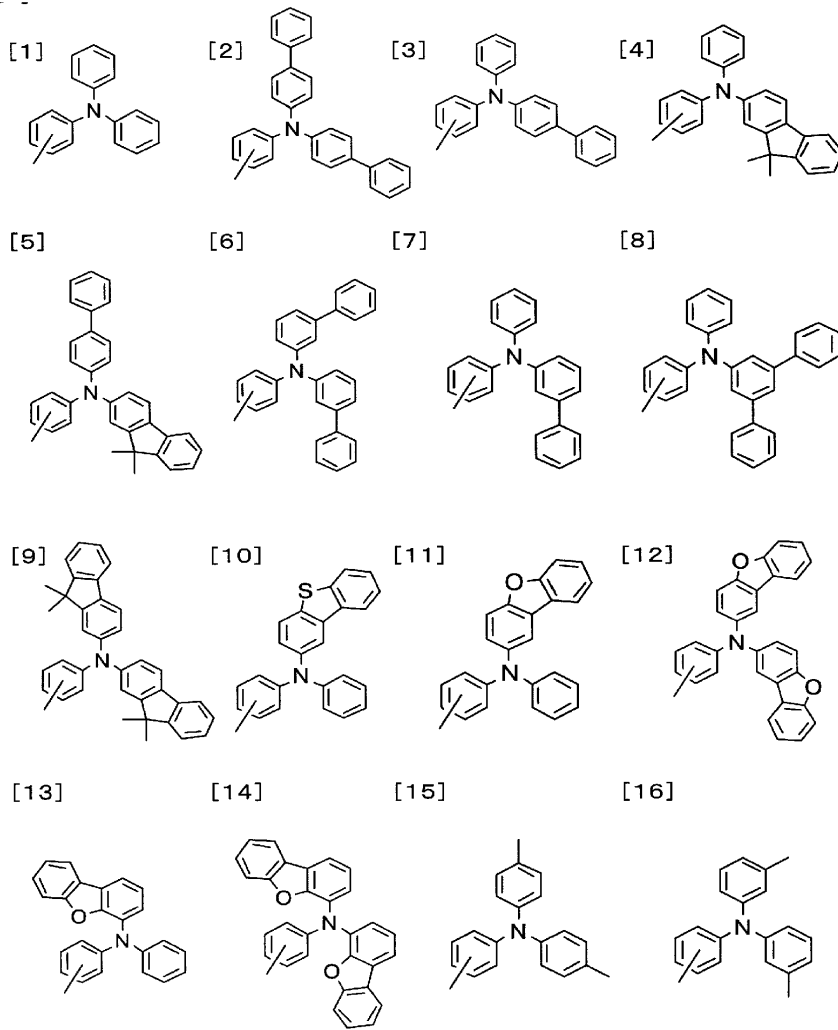
하다. 또한, R<sup>3</sup>이 N-페닐카르바졸릴기 등의 N-치환 카르바졸릴기인 것에 의해 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물이 카르바졸 3량체로 되어 있는 것도 바람직하다. 이 경우, N-페닐카르바졸릴기는 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 헤테로아릴기로 더 치환되어 있어도 좋다.

[0039] 또한, R<sup>14</sup> 및 R<sup>15</sup>는 재료의 열 안정성이나 전기 화학적 안정성을 고려하면 치환 또는 무치환의 아릴기 또는 헤테로아릴기인 것이 바람직하다. 이들 기가 치환되어 있을 경우의 바람직한 치환기로서는 중수소, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아미노기 등을 예시할 수 있다. 또한, R<sup>14</sup> 및 R<sup>15</sup>는 핵탄소수가 6~30개의 아릴기 또는 핵탄소수가 2~30개의 헤테로아릴기가 바람직하다. R<sup>14</sup> 및 R<sup>15</sup>의 분자량이 지나치게 크면 증착시의 열분해의 우려가 있기 때문이다. 이들 중에서도 페닐기, 비페닐기, 플루오레닐기, 디벤조푸라닐기 또는 디벤조티오펜이기가 보다 바람직하다. 또한, 3중항 준위를 저하시키지 않는다고 하는 관점에서 무치환의 페닐기 또는 알킬 치환 페닐기가 더욱 바람직하고, 무치환의 페닐기가 특히 바람직하다.

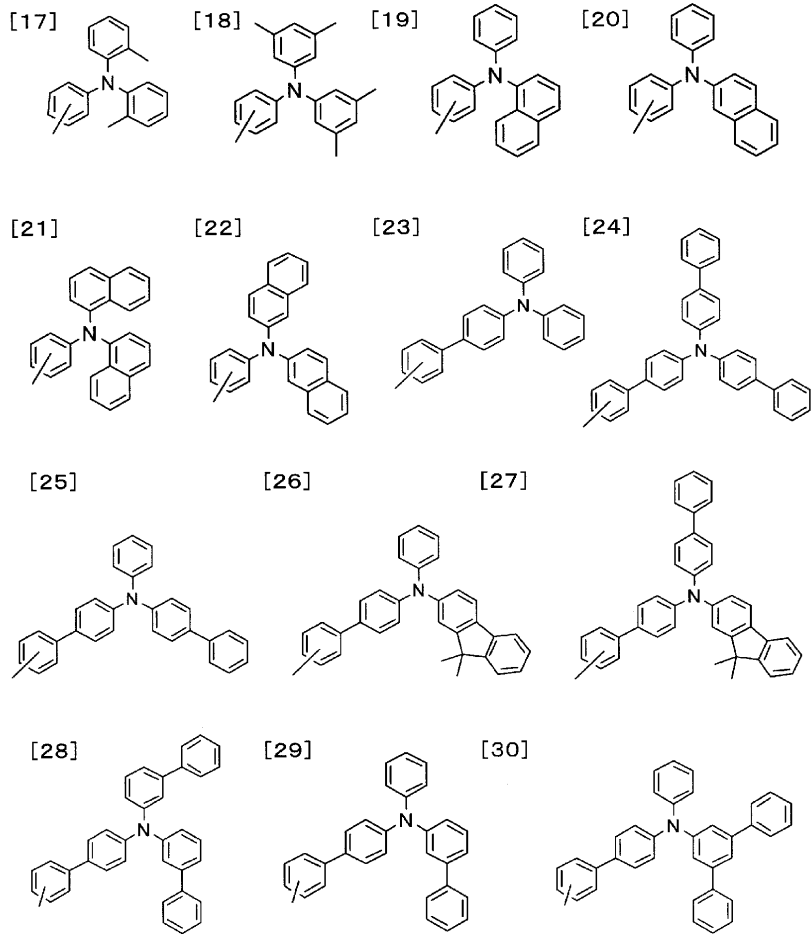
[0040] L은 원료 입수의 용이성이나 합성 비용을 고려하면 치환 또는 무치환의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기가 바람직하다. 이들 기가 치환되어 있을 경우의 바람직한 치환기로서는 중수소, 메틸기, 메톡시기 등을 예시할 수 있다. 또한, L은 핵탄소수가 6~30개의 아릴렌기 또는 핵탄소수가 2~30개의 헤테로아릴렌기가 바람직하다. L의 분자량이 지나치게 크면 증착시의 열분해의 우려가 있기 때문이다. 이들 중에서도 페닐렌기, 비페닐렌기, 플루오레닐렌기, 푸라닐렌기, 티에닐렌기, 디벤조푸라닐렌기 또는 디벤조티오펜이렌기가 보다 바람직하다. 그 중에서도, 크게 공역을 늘리지 않고 3중항 준위를 저하시키지 않는다고 하는 관점에서 치환 또는 무치환의 페닐렌기, 비페닐렌기 또는 플루오레닐렌기가 특히 바람직하다.

[0041] R<sup>16</sup> 및 R<sup>17</sup>은 재료의 열 안정성이나 전기 화학적 안정성을 고려하면 치환 또는 무치환의 아릴기 또는 헤테로아릴기인 것이 바람직하다. 이들 기가 치환되어 있을 경우의 바람직한 치환기로서는 중수소, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아미노기 등을 예시할 수 있다. 또한, R<sup>16</sup> 및 R<sup>17</sup>은 핵탄소수 2~30개의 아릴기 또는 핵탄소수가 2~30개의 헤테로아릴기가 바람직하다. R<sup>16</sup> 및 R<sup>17</sup>의 분자량이 지나치게 크면 증착시의 열분해의 우려가 있기 때문이다. 이들 중에서도 페닐기, 비페닐기, 플루오레닐기, 디벤조푸라닐기 또는 디벤조티오펜이기가 보다 바람직하다. 또한, 3중항 준위를 저하시키지 않는다고 하는 관점에서 무치환의 페닐기, 알킬 치환 페닐기, 비페닐기 또는 플루오레닐기가 특히 바람직하다.

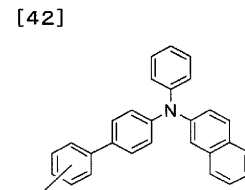
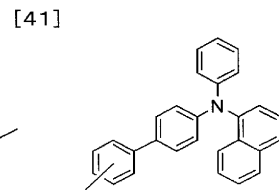
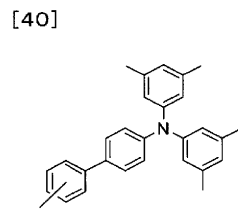
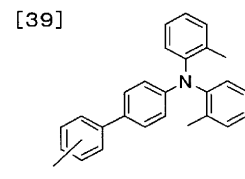
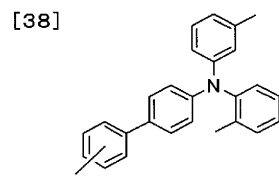
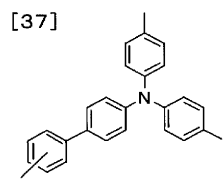
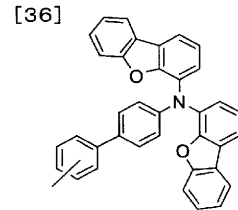
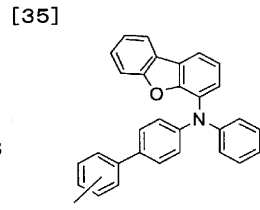
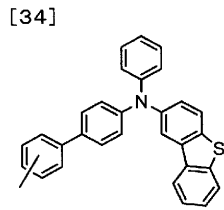
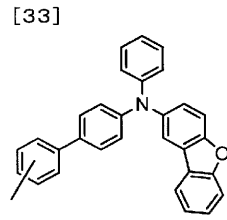
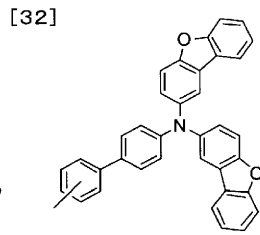
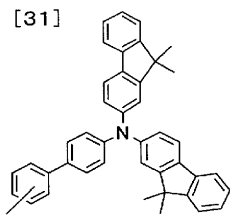
[0042] L, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>의 조합으로서는 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 이하와 같은 골격을 예시할 수 있다.



[0043]

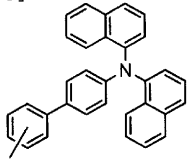


[0044]

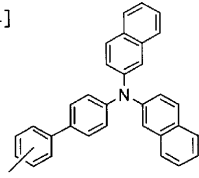


[0045]

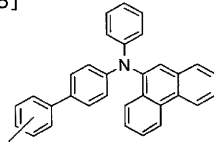
[43]



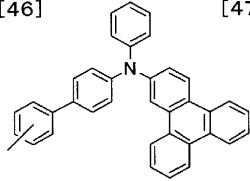
[44]



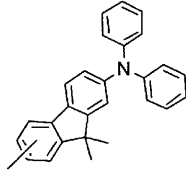
[45]



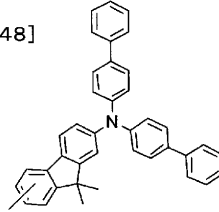
[46]



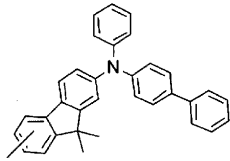
[47]



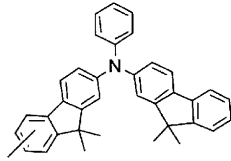
[48]



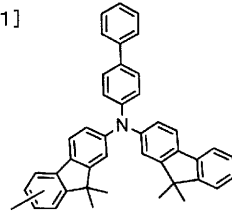
[49]



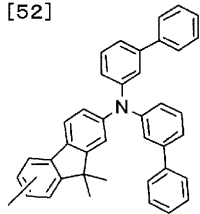
[50]



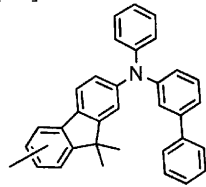
[51]



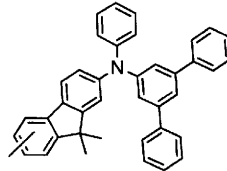
[52]



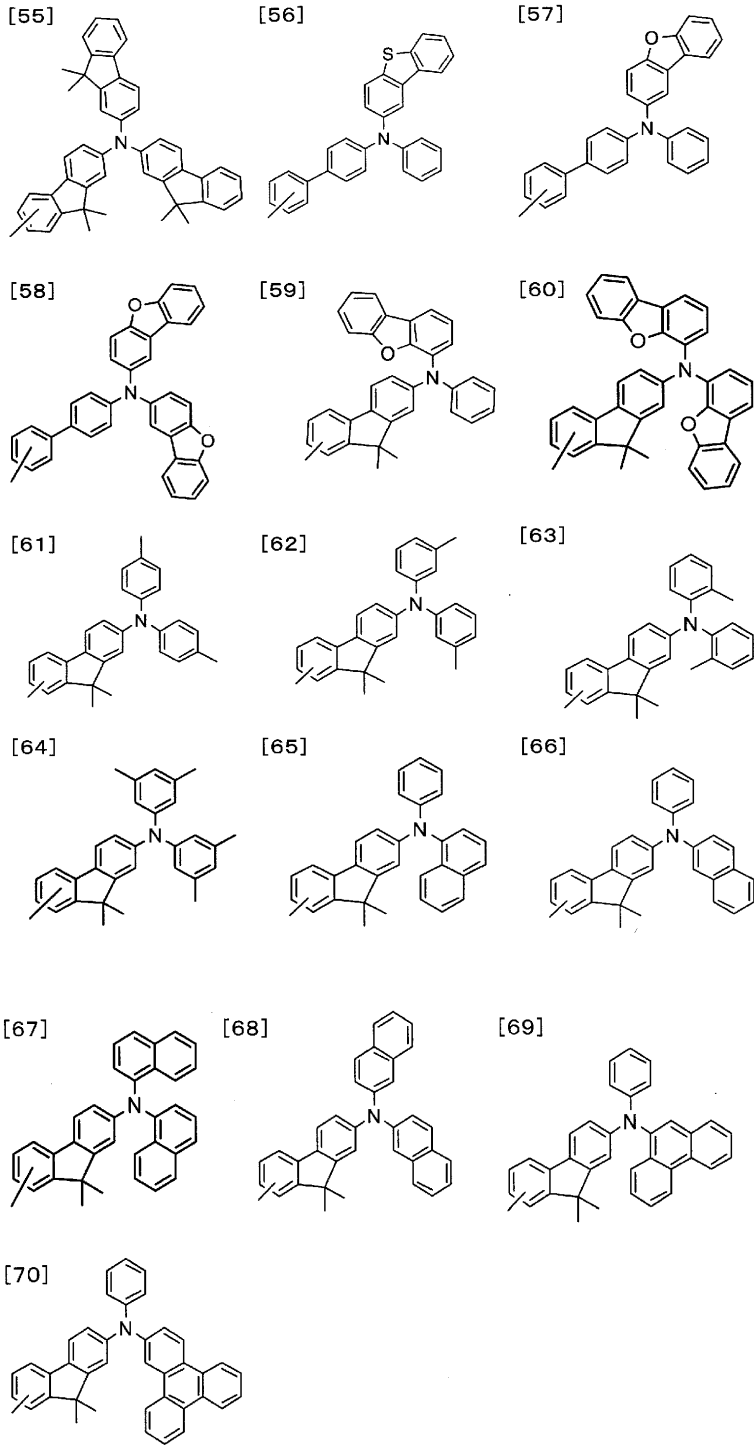
[53]



[54]



[0046]



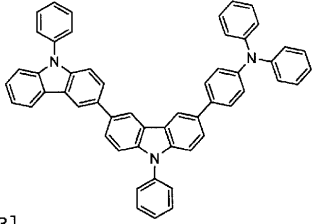
[0047]

[0048]

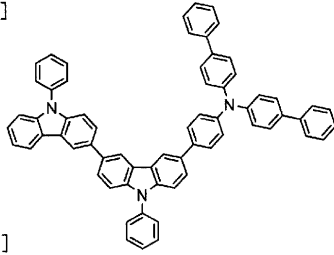
[0049]

또한, 이러한 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물로서 구체적으로는 이하와 같은 화합물을 예시할 수 있다. 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물의 예는 이것들에 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 이하의 예시 화합물 중의 카르바졸 2량체 또는 3량체 구조에 상기 예시한 L, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>의 조합 구조를 임의의 조합으로 결합시킨 화합물 등도 바람직하게 사용된다.

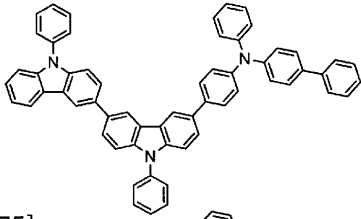
[71]



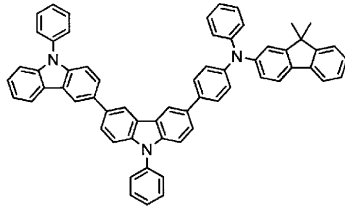
[72]



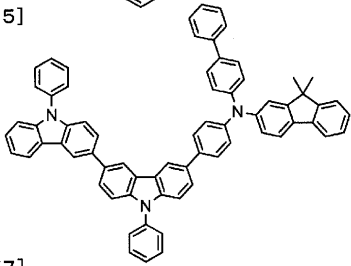
[73]



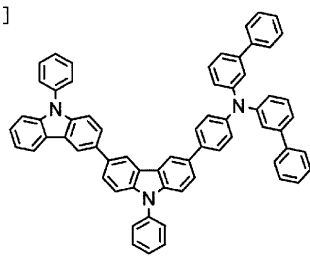
[74]



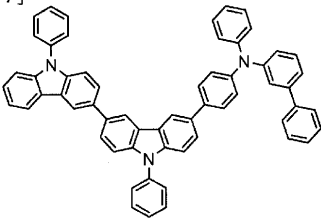
[75]



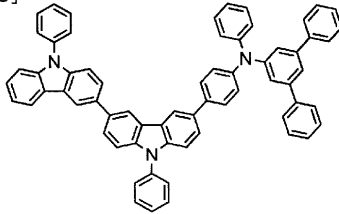
[76]



[77]

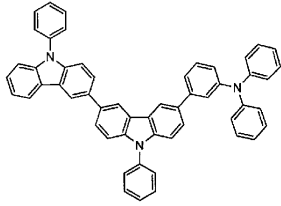


[78]

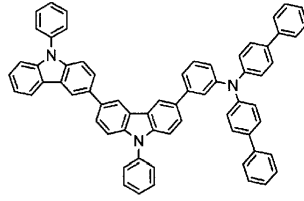


[0050]

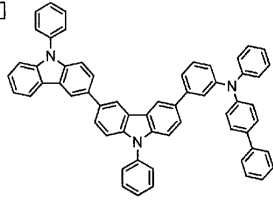
[79]



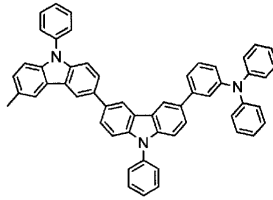
[80]



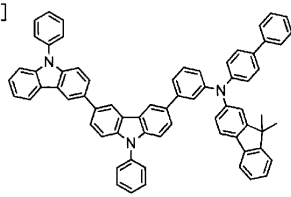
[81]



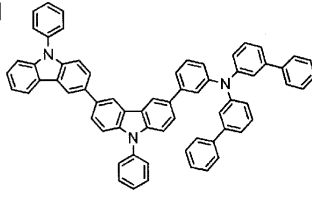
[82]



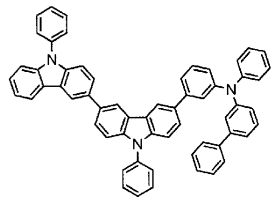
[83]



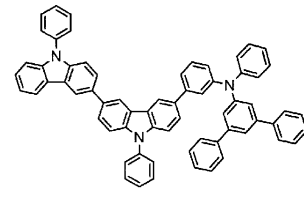
[84]



[85]

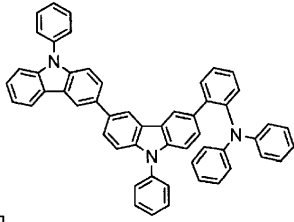


[86]

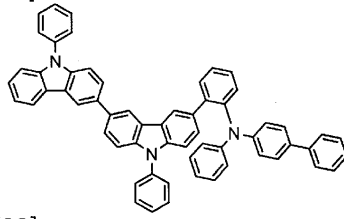


[0051]

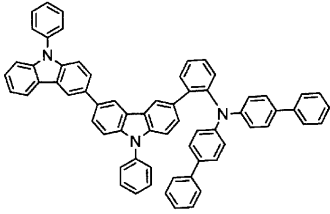
[87]



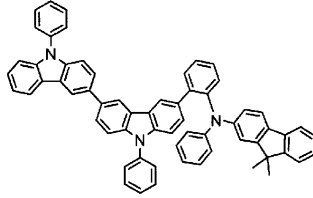
[88]



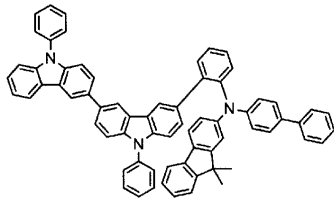
[89]



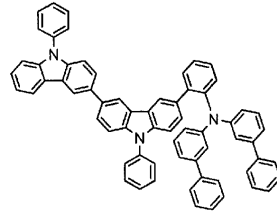
[90]



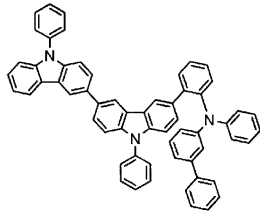
[91]



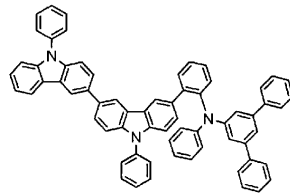
[92]



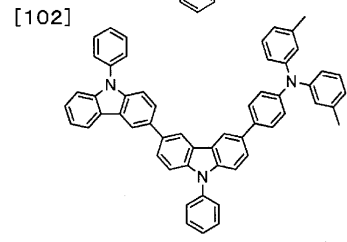
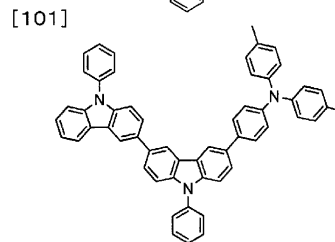
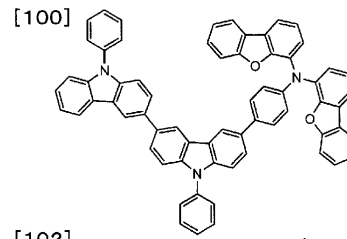
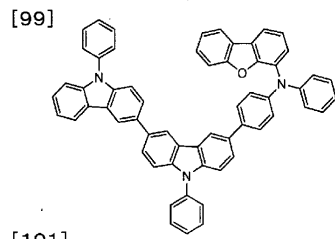
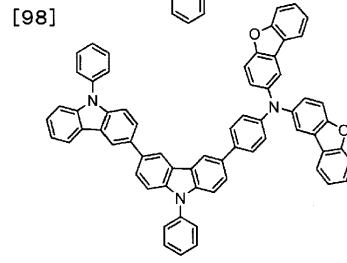
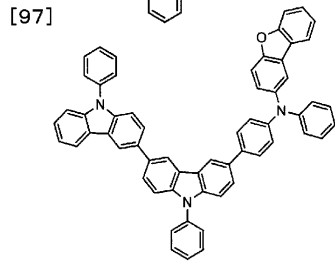
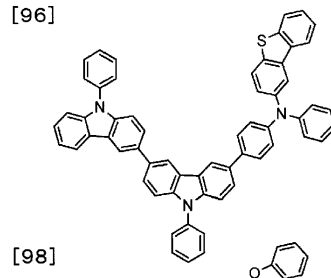
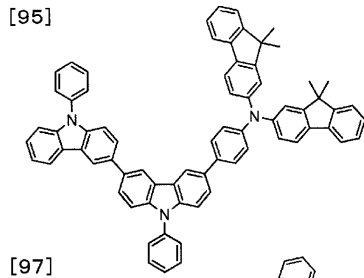
[93]



[94]

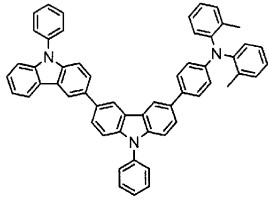


[0052]

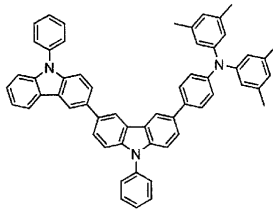


[0053]

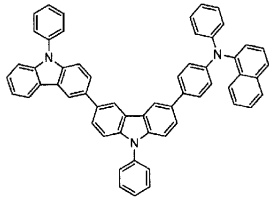
[103]



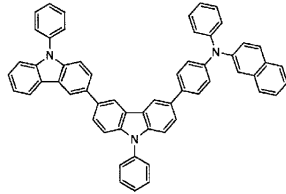
[104]



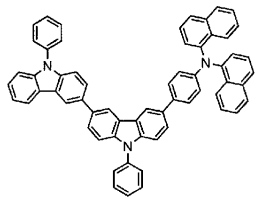
[105]



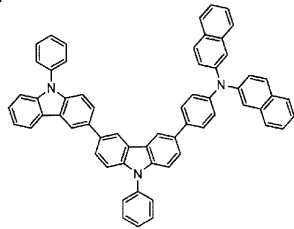
[106]



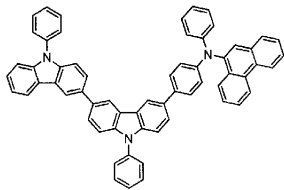
[107]



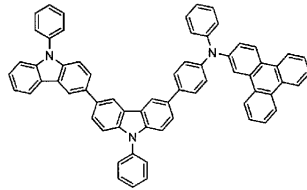
[108]



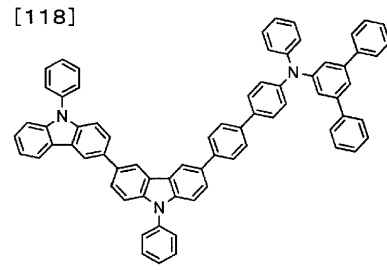
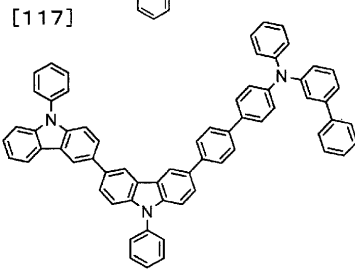
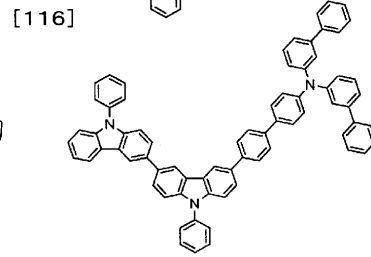
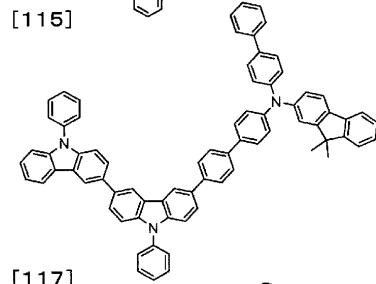
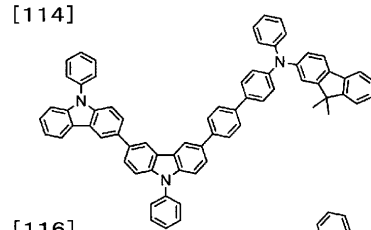
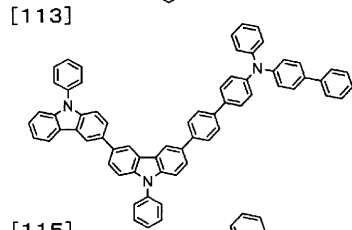
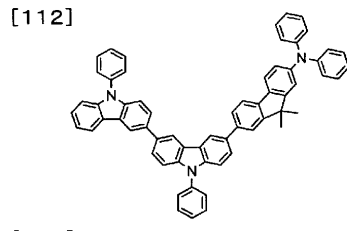
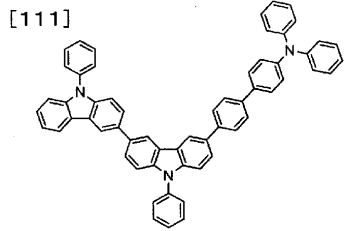
[109]



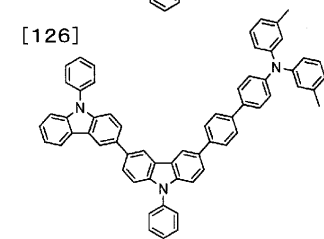
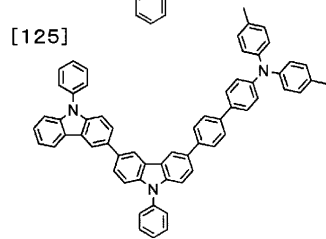
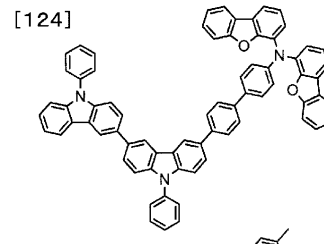
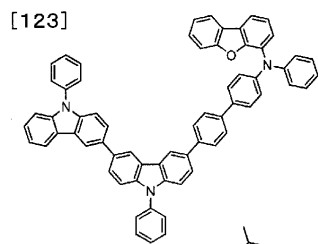
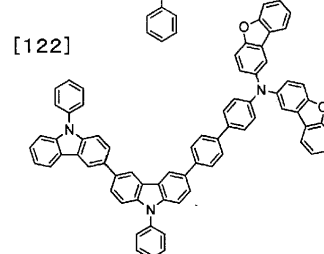
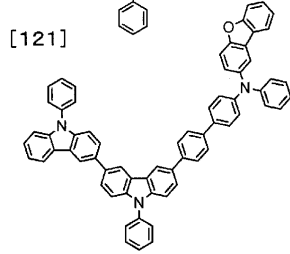
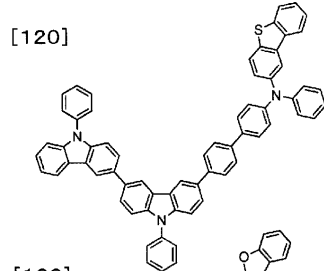
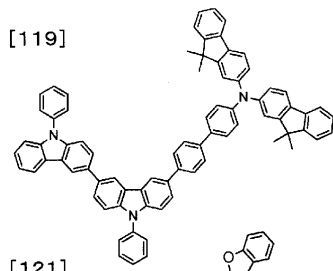
[110]



[0054]

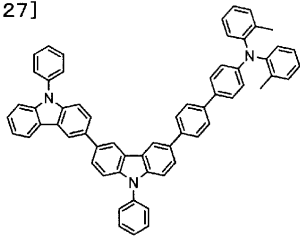


[0055]

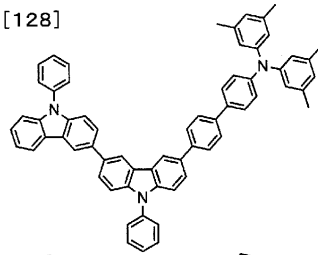


[0056]

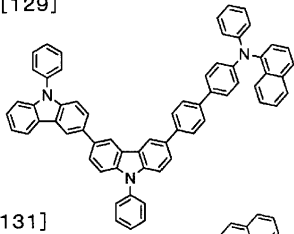
[127]



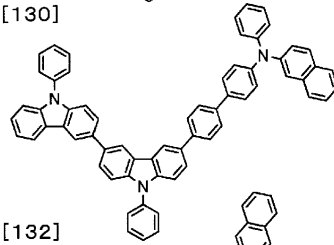
[128]



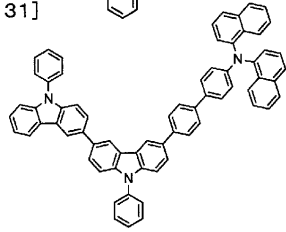
[129]



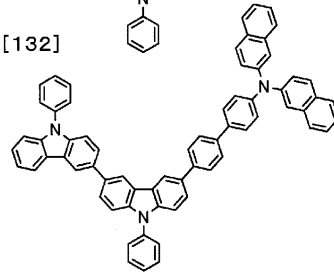
[130]



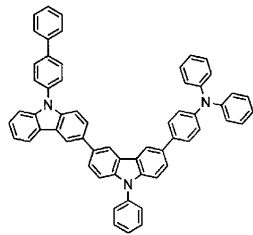
[131]



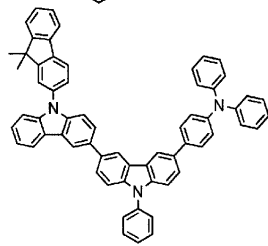
[132]



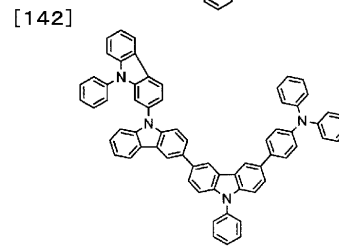
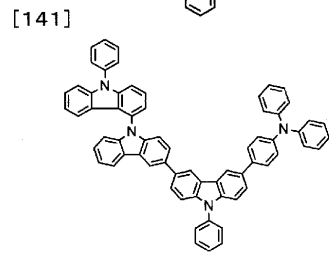
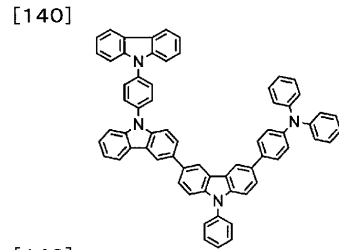
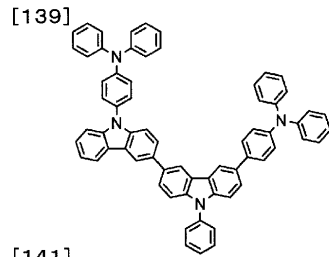
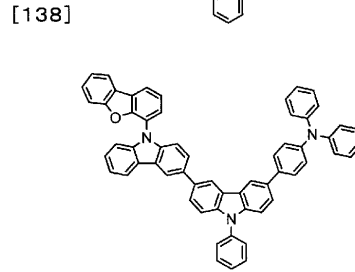
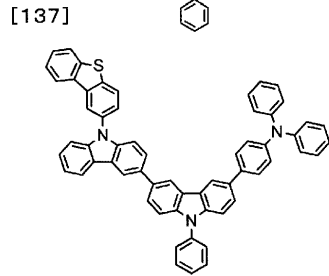
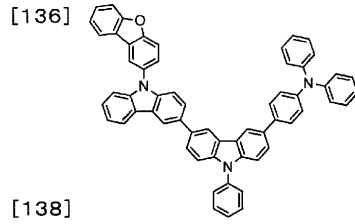
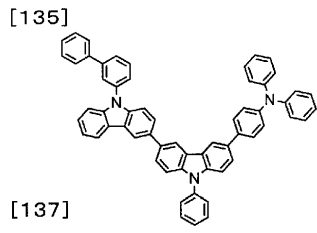
[133]



[134]

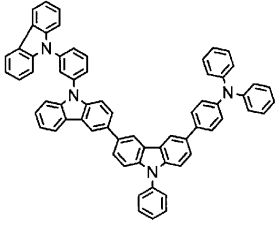


[0057]

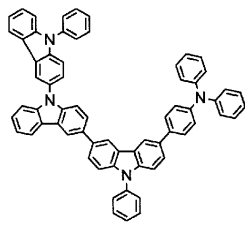


[0058]

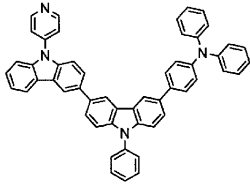
[143]



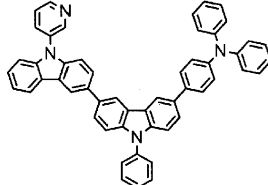
[144]



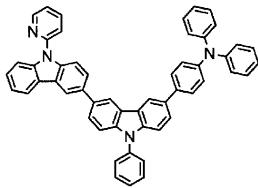
[145]



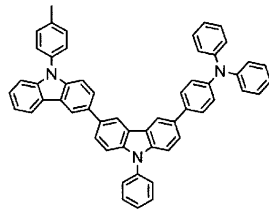
[146]



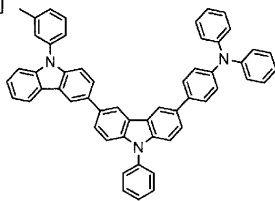
[147]



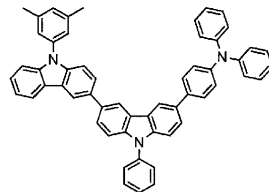
[148]



[149]

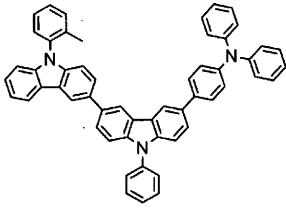


[150]

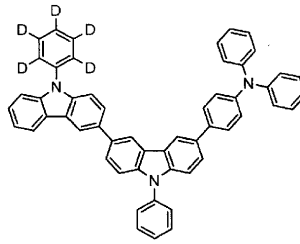


[0059]

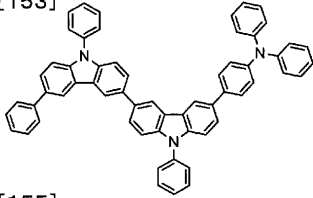
[151]



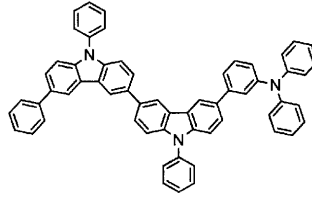
[152]



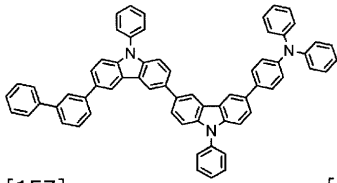
[153]



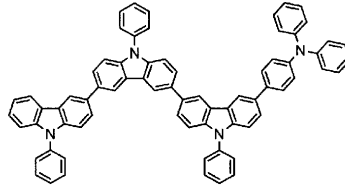
[154]



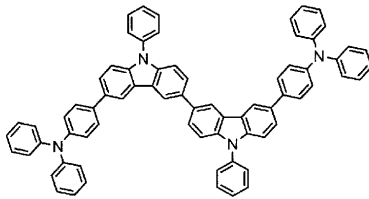
[155]



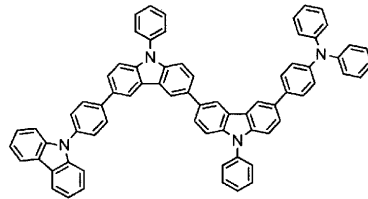
[156]



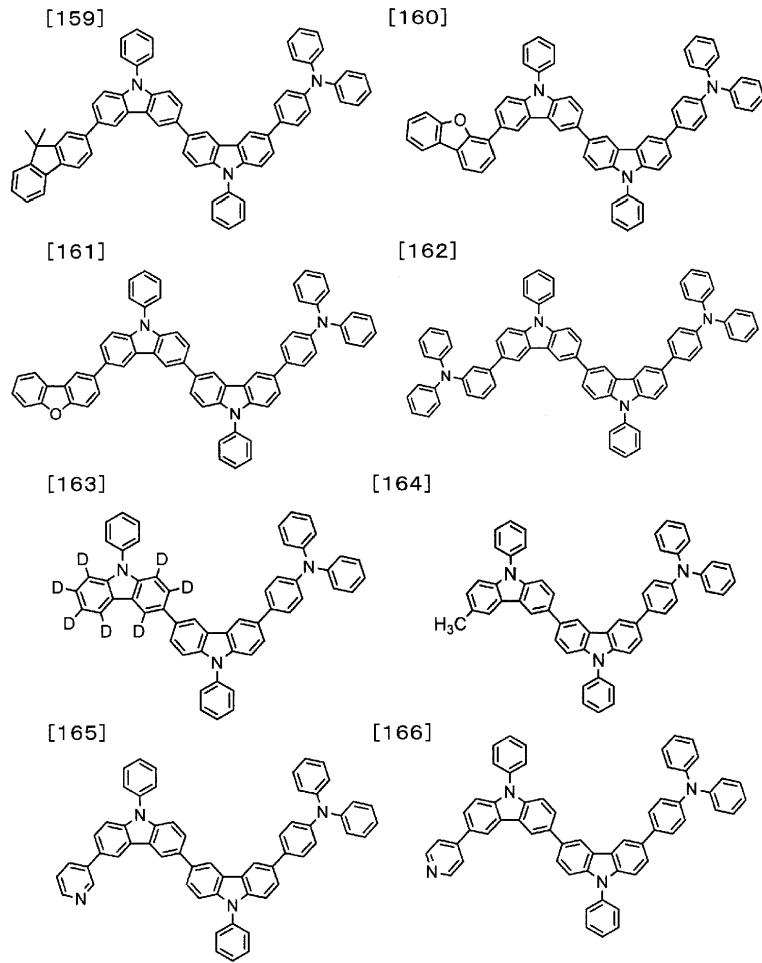
[157]



[158]

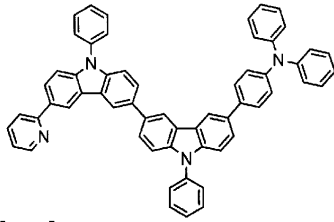


[0060]

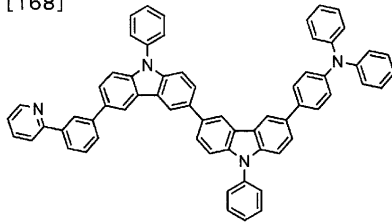


[0061]

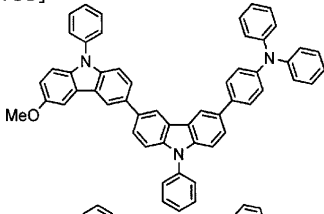
[167]



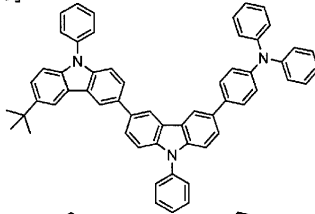
[168]



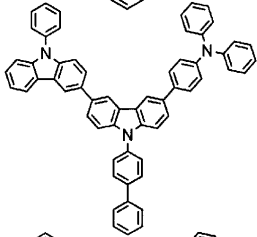
[169]



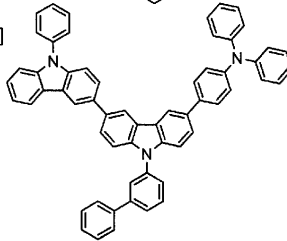
[170]



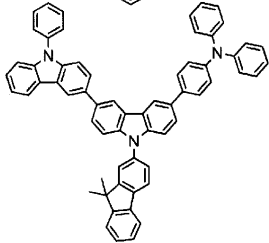
[171]



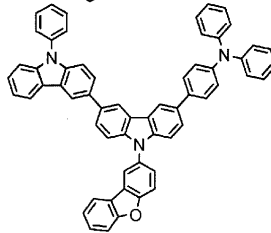
[172]



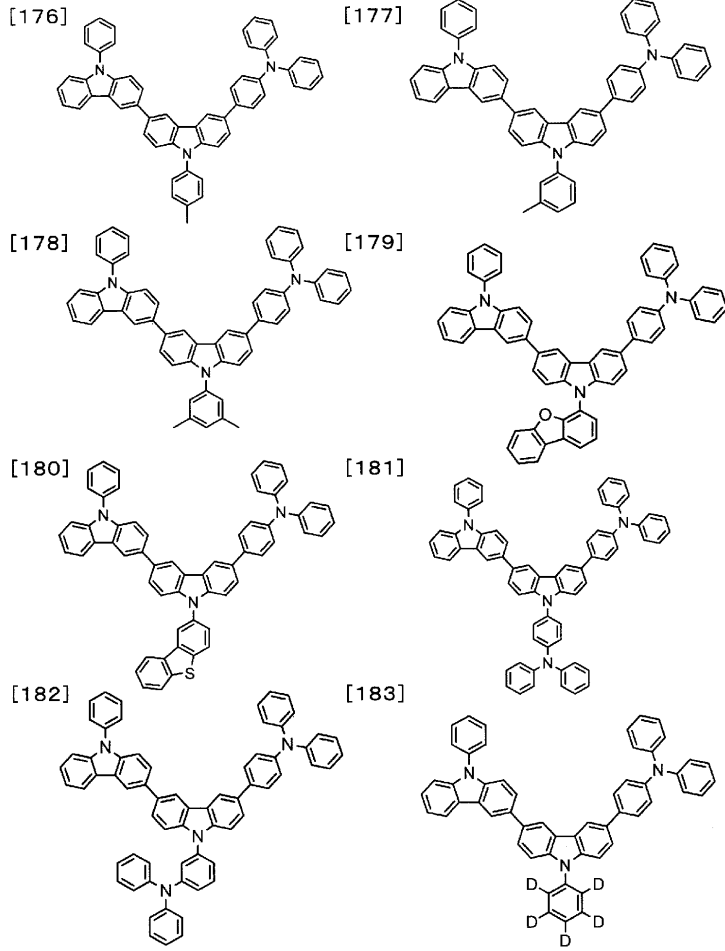
[174]



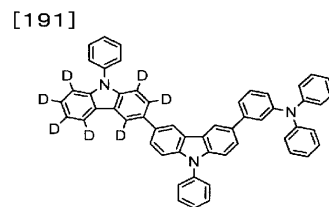
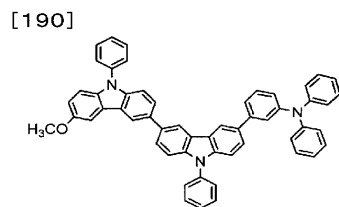
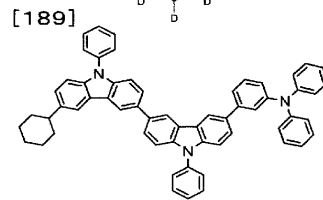
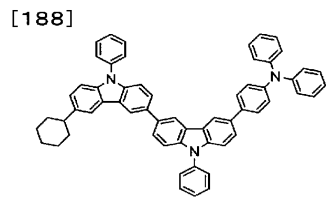
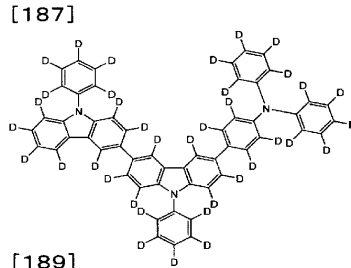
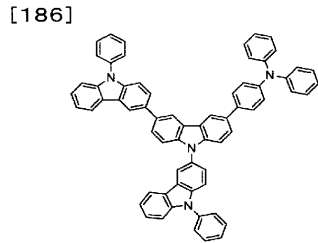
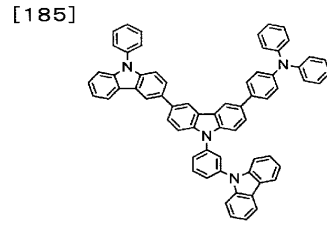
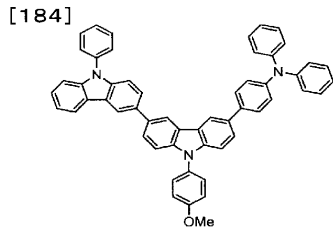
[175]



[0062]



[0063]



[0064]

[0065]

일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 우선 9위치가 치환된 카르바졸의 디브로모체와, 9위치가 치환된 카르바졸의 모노브로민산의 스킵키 커플링 반응으로 카르바졸 2량체의 모노브로모체를 합성한다. 한편, 트리아릴아민의 모노브로모체를 모노브로민산 에스테르체로 변환하고, 상술한 카르바졸 2량체의 모노브로모체와의 스킵키 커플링 반응에 의해 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물이 용이하게 합성될 수 있지만, 제조방법은 이것에 한정되지 않는다.

[0066]

본 발명에 있어서의 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 발광 소자 재료로서 사용된다. 여기에서 본 발명에 있어서의 발광 소자 재료란 발광 소자 중 어느 하나의 층에 사용되는 재료를 나타내고, 후술하는 바와 같이 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및/또는 전자 수송층에 사용되는 재료인 것 이외에, 음극의 보호막에 사용되는 재료도 포함한다. 본 발명에 있어서의 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물을 발광 소자 중 어느 하나의 층에 사용함으로써 높은 발광 효율이 얻어지고, 또한 내구성이 뛰어난 발광 소자가 얻어진다.

[0067]

이어서, 본 발명의 발광 소자의 실시형태에 대해서 상세하게 설명한다. 본 발명의 발광 소자는 양극과 음극, 및 그들 양극과 음극 사이에 개재되는 유기층을 갖고, 상기 유기층이 전기 에너지에 의해 발광한다.

[0068]

이러한 발광 소자에 있어서의 양극과 음극 사이의 층 구성은 발광층만으로 이루어지는 구성 이외에 1) 발광층/전자 수송층, 2) 정공 수송층/발광층, 3) 정공 수송층/발광층/전자 수송층, 4) 정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층, 5) 정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층, 6) 정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층과 같은 적층 구성을 예시할 수 있다. 또한, 상기 각 층은 각각 단일층, 복수층의 어느 것이어도 좋다.

[0069]

일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 발광 소자에 있어서 상기의 어느 층에 사용되어도 좋지만, 정공 수송층에 특히 적합하게 사용된다.

[0070]

본 발명의 발광 소자에 있어서, 양극과 음극은 소자의 발광을 위해서 충분한 전류를 공급하기 위한 역할을 갖는 것이고, 광을 인출하기 위해서 적어도 한쪽은 투명 또는 반투명인 것이 바람직하다. 통상, 기관 상에 형성되는 양극을 투명 전극으로 한다.

- [0071] 양극에 사용되는 재료는 정공을 유기층에 효율적으로 주입할 수 있는 재료, 또한 광을 인출하기 위해서 투명 또는 반투명이면 산화 아연, 산화 주석, 산화 인듐, 산화 주석 인듐(ITO), 산화 아연 인듐(IZO) 등의 도전성 금속 산화물, 또는 금, 은, 크롬 등의 금속, 요오드화 구리, 황화 구리 등의 무기 도전성 물질, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 폴리머 등 특별히 한정되는 것이 아니지만, ITO 유리나 네사 유리를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 이들 전극 재료는 단독으로 사용해도 좋지만, 복수의 재료를 적층 또는 혼합해서 사용해도 좋다. 투명 전극의 저항은 소자의 발광에 충분한 전류를 공급할 수 있으면 좋으므로 한정되지 않지만, 소자의 소비 전력의 관점에서는 저저항인 것이 바람직하다. 예를 들면 300Ω/□ 이하의 ITO 기판이면 소자 전극으로서 기능하지만, 현재는 10Ω/□ 정도의 기판의 공급도 가능해졌기 때문에 20Ω/□ 이하의 저저항의 기판을 사용하는 것이 특히 바람직하다. ITO의 두께는 저항값에 맞춰서 임의로 선택할 수 있지만, 통상 50~300nm 사이에서 사용되는 것이 많다.
- [0072] 또한, 발광 소자의 기계적 강도를 유지하기 위해서 발광 소자를 기판 상에 형성하는 것이 바람직하다. 기판은 소다 유리나 무알칼리 유리 등의 유리 기판이 적합하게 사용된다. 유리 기판의 두께는 기계적 강도를 유지하는데 충분한 두께이면 좋으므로 0.5mm 이상이면 충분하다. 유리의 재질에 대해서는 유리로부터의 용출 이온이 적은 쪽이 좋으므로 무알칼리 유리 쪽이 바람직하다. 또는, SiO<sub>2</sub> 등의 배리어 코팅을 실시한 소다 라임 유리도 사용되고 있으므로 이것을 사용할 수도 있다. 또한, 제 1 전극이 안정되게 기능한다면 기판은 유리일 필요는 없고, 예를 들면 플라스틱 기판 상에 양극을 형성해도 좋다. ITO 막 형성방법은 전자선법, 스퍼터링법 및 화학반응법 등 특별히 제한을 받는 것은 아니다.
- [0073] 음극에 사용되는 재료는 전자를 효율적으로 발광층에 주입할 수 있는 물질이면 특별히 한정되지 않는다. 일반적으로는 백금, 금, 은, 구리, 철, 주석, 알루미늄, 인듐 등의 금속, 또는 이들 금속과 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘 등의 낮은 일함수 금속의 합금이나 다층 적층 등이 바람직하다. 그 중에서도, 주성분으로서는 알루미늄, 은, 마그네슘이 전기 저항값이나 제막하기 쉬움, 막의 안정성, 발광 효율 등의 면에서 바람직하다. 특히 마그네슘과 은으로 구성되면, 본 발명에 있어서의 전자 수송층 및 전자 주입층으로의 전자 주입이 용이해지고, 저전압 구동이 가능하기 때문에 바람직하다.
- [0074] 또한, 음극 보호를 위해서 백금, 금, 은, 구리, 철, 주석, 알루미늄 및 인듐 등의 금속, 또는 이들 금속을 사용한 합금, 실리카, 티타니아 및 질화 규소 등의 무기물, 폴리비닐알콜, 폴리염화비닐, 탄화수소계 고분자 화합물 등의 유기 고분자 화합물을 보호막층으로서 음극 상에 적층하는 것이 바람직한 예로서 예시할 수 있다. 단, 음극층으로부터 광을 인출하는 소자 구조(탑에미션 구조)의 경우는 보호막층은 가시광 영역에서 광투과성이 있는 재료로부터 선택된다. 이들 전극의 제작법은 저항 가열, 전자선법, 스퍼터링, 이온 플레이팅 및 코팅 등 특별히 제한되지 않는다.
- [0075] 정공 주입층은 양극과 정공 수송층 사이에 삽입되는 층이다. 정공 주입층은 1층이어도 복수의 층이 적층되어 있어도 어느 것이어도 좋다. 정공 수송층과 양극 사이에 정공 주입층이 존재하면 보다 저전압 구동하고, 내구수명도 향상될 뿐만 아니라, 또한 소자의 캐리어 밸런스가 향상되어 발광 효율도 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0076] 정공 주입층에 사용되는 재료는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 4,4'-비스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)비페닐(TPD), 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)비페닐(NPD), 4,4'-비스(N,N-비스(4-비페닐릴)아미노)비페닐(TBDB), 비스(N,N'-디페닐-4-아미노페닐)-N,N-디페닐-4,4'-디아미노-1,1'-비페닐(TPD232)과 같은 벤지딘 유도체, 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐(페닐)아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(1-나프틸(페닐)아미노)트리페닐아민(1-TNATA) 등의 스타버스트 아릴아민으로 불리는 재료군, 비스(N-아릴카르바졸) 또는 비스(N-알킬카르바졸) 등의 비스카르바졸 유도체, 피라졸린 유도체, 스틸벤계 화합물, 히드라존계 화합물, 벤조푸란 유도체, 티오펜 유도체, 옥사디아졸 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체 등의 복소환 화합물, 폴리머계로는 상기 단량체를 측쇄에 갖는 폴리카보네이트나 스티렌 유도체, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리플루오렌, 폴리비닐카르바졸 및 폴리실란 등이 사용된다. 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물을 사용할 수도 있다. 그 중에서도 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물보다 낮은 HOMO 준위를 갖고, 양극으로부터 정공 수송층으로 원활하게 정공을 주입 수송한다고 하는 관점에서 벤지딘 유도체, 스타버스트 아릴아민계 재료군이 보다 바람직하게 사용된다.
- [0077] 이들 재료는 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상의 재료를 혼합해서 사용해도 좋다. 또한, 복수의 재료를 적층해서 정공 주입층으로 해도 좋다. 또한 이 정공 주입층이 엑셉터성 화합물 단독으로 구성되어 있거나, 또는 상기와 같은 정공 주입 재료에 엑셉터성 화합물을 도프해서 사용하면 상승한 효과가 보다 현저하게 얻어지므로 보다 바람직하다. 엑셉터성 화합물이란 단층막으로서 사용되는 경우는 접하고 있는 정공 수송층과, 도프해서 사용되

는 경우는 정공 주입층을 구성하는 재료와 전하 이동 착체를 형성하는 재료이다. 이러한 재료를 사용하면 정공 주입층의 도전성이 향상하고, 보다 소자의 구동 전압 저하에 기여해서 발광 효율의 향상, 내구수명 향상과 같은 효과가 얻어진다.

- [0078] 역셉터성 화합물의 예로서는 염화 철(III), 염화 알루미늄, 염화 갈륨, 염화 인듐, 염화 안티몬과 같은 금속 염화물, 산화 몰리브덴, 산화 바나듐, 산화 텅스텐, 산화 루테튬과 같은 금속 산화물, 트리스(4-브로모페닐)아미늄 헥사클로로안티모네이트(TBPAH)와 같은 전하 이동 착체를 예시할 수 있다. 또한 분자 내에 니트로기, 시아노기, 할로젠 또는 트리플루오로메틸기를 갖는 유기 화합물이나, 퀴논계 화합물, 산무수물계 화합물, 풀러렌 등도 적합하게 사용된다. 이들 화합물의 구체적인 예로서는 헥사시아노부타디엔, 헥사시아노벤젠, 테트라시아노에틸렌, 테트라시아노퀴노디메탄(TCNQ), 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄(F4-TCNQ), p-플루오라닐, p-클로라닐, p-브로마닐, p-벤조퀴논, 2,6-디클로로벤조퀴논, 2,5-디클로로벤조퀴논, 테트라메틸벤조퀴논, 1,2,4,5-테트라시아노벤젠, o-디시아노벤젠, p-디시아노벤젠, 1,4-디시아노테트라플루오로벤젠, 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논, p-디니트로벤젠, m-디니트로벤젠, o-디니트로벤젠, p-시아노니트로벤젠, m-시아노니트로벤젠, o-시아노니트로벤젠, 1,4-나프토퀴논, 2,3-디클로로나프토퀴논, 1-니트로나프탈렌, 2-니트로나프탈렌, 1,3-디니트로나프탈렌, 1,5-디니트로나프탈렌, 9-시아노안트라센, 9-니트로안트라센, 9,10-안트라퀴논, 1,3,6,8-테트라니트로카르바졸, 2,4,7-트리니트로-9-플루오레논, 2,3,5,6-테트라시아노피리딘, 말레산 무수물, 프탈산 무수물, C60, 및 C70 등을 예시할 수 있다.
- [0079] 이들 중에서도 금속 산화물이나 시아노기 함유 화합물이 취급하기 쉽고, 증착도 하기 쉽기 때문에 용이하게 상술한 효과가 얻어지므로 바람직하다. 정공 주입층이 역셉터성 화합물 단독으로 구성될 경우, 또는 정공 주입층에 역셉터성 화합물이 도프되어 있을 경우의 어느 경우에도 정공 주입층은 1층이어도 좋고, 복수의 층이 적층되어서 구성되어 있어도 좋다.
- [0080] 정공 수송층은 양극으로부터 주입된 정공을 발광층까지 수송하는 층이다. 정공 수송층은 단층이어도 복수의 층이 적층되어서 구성되어 있어도 어느 쪽이어도 좋다.
- [0081] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 5.3~5.5eV의 이온화 포텐셜(증착막의 AC-2(RIKEN KEIKI Co., Ltd.) 측 정값), 높은 3중항 준위, 높은 정공 수송성 및 박막 안정성을 갖고 있기 때문에 발광 소자의 정공 주입층 및 정공 수송층에 사용되는 것이 바람직하다. 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 종래 재료인 벤지딘 골격을 갖는 정공 수송 재료에 대해서 에너지 갭이 크기 때문에 LUMO 준위가 높고 전자 블록성이 뛰어나다. 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 3중항 발광 재료를 사용한 소자의 정공 수송 재료로서 사용하는 것이 바람직하다. 종래 재료인 벤지딘 골격을 갖는 정공 수송 재료는 3중항 준위가 낮고, 3중항 발광성 도펀트를 함유하는 발광층에 직접 접하고 있으면 3중항 여기 에너지의 누설이 발생하여 발광 효율이 저하하지만, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 높은 3중항 준위를 갖고 있어 그러한 문제가 생기지 않기 때문이다.
- [0082] 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 종래 재료인 특허문헌 3에 기재된 화합물군에 비해서 연결기 L을 통한 아민 골격이 카르바졸 골격의 3위치에 결합하고 있음으로써 이온화 포텐셜이 작아져서 양호한 정공 주입 수송성을 나타낸다. 또한 전자 블록성도 향상되므로 고효율, 장수명의 발광 소자가 얻어진다. 연결기 L이 없고 아민 골격이 직접 카르바졸 골격에 결합되어 있을 경우에는 전자 블록성이 저하되고, 내구수명이 악화된다. 또한, 3중항 준위도 저하하고, 3중항 발광성 도펀트를 함유하는 발광층과 조합시켰을 경우에 발광 효율의 저하를 야기한다. 또한, 비대칭 구조로 됨으로써 어모퍼스성이 향상되고, 박막의 안정성이 향상된다.
- [0083] 복수층의 정공 수송층으로 구성될 경우에는 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물을 포함하는 정공 수송층은 발광층에 직접 접하고 있는 것이 바람직하다. 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 높은 전자 블록성을 갖고 있어 발광층으로부터 유출되는 전자의 침입을 방지할 수 있기 때문이다. 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 높은 3중항 준위를 갖고 있기 때문에 3중항 발광 재료의 여기 에너지를 가두는 효과도 갖고 있다. 그 때문에, 발광층에 3중항 발광 재료가 포함될 경우도 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물을 포함하는 정공 수송층은 발광층에 직접 접하고 있는 것이 바람직하다.
- [0084] 정공 수송층은 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물만으로 구성되어 있어도 좋고, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서 다른 재료가 혼합되어 있어도 좋다. 이 경우, 사용되는 다른 재료로서는, 예를 들면 4,4'-비스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)비페닐(TPD), 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)비페닐(NPD), 4,4'-비스(N,N-비스(4-비페닐틸)아미노)비페닐(TBDB), 비스(N,N'-디페닐-4-아미노페닐)-N,N-디페닐-4,4'-디아미노-1,1'-비페닐(TPD232)과 같은 벤지딘 유도체, 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐(페닐)아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(1-나프틸(페닐)아미노)트리페닐아민(1-TNATA) 등의 스타버스트 아릴아민으로 불리는 재료군, 비스(N-아릴

카르바졸) 또는 비스(N-알킬카르바졸) 등의 비스카르바졸 유도체, 피라졸린 유도체, 스틸벤계 화합물, 히드라존계 화합물, 벤조푸란 유도체, 티오펜 유도체, 옥사디아졸 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체 등의 복소환 화합물, 폴리머계로는 상기 단량체를 측쇄에 갖는 폴리카보네이트나 스티렌 유도체, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리플루오렌, 폴리비닐카르바졸 및 폴리실란 등을 예시할 수 있다.

[0085] 발광층은 단일층, 복수층의 어느 것이어도 좋고, 각각 발광 재료(호스트 재료, 도펀트 재료)에 의해 형성되며, 이것은 호스트 재료와 도펀트 재료의 혼합물이어도, 호스트 재료 단독이어도 어느 것이어도 좋다. 즉, 본 발명의 발광 소자로는 각 발광층에 있어서 호스트 재료 또는 도펀트 재료만이 발광해도 좋고, 호스트 재료와 도펀트 재료가 함께 발광해도 좋다. 전기 에너지를 효율적으로 이용하고, 고색순도의 발광을 얻는다고 하는 관점에서는 발광층은 호스트 재료와 도펀트 재료의 혼합으로 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 호스트 재료와 도펀트 재료는 각각 1종류이어도, 복수의 조합이어도, 어느 것이어도 좋다. 도펀트 재료는 호스트 재료의 전체에 포함되어 있어도, 부분적으로 포함되어 있어도, 어느 것이어도 좋다. 도펀트 재료는 적층되어 있어도, 분산되어 있어도, 어느 것이어도 좋다. 도펀트 재료는 발광색의 제어를 할 수 있다. 도펀트 재료의 양은 지나치게 많으면 농도 소광 현상이 일어나기 때문에 호스트 재료에 대해서 20중량% 이하로 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10중량% 이하이다. 도핑방법은 호스트 재료와의 공증착법에 의해서 형성할 수 있지만, 호스트 재료와 미리 혼합하고 나서 동시에 증착해도 좋다.

[0086] 발광 재료는 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물 이외에, 이전부터 발광체로서 알려져 있었던 안트라센이나 피렌 등의 축합환 유도체, 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄을 비롯하는 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 비스스티릴안트라센 유도체나 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 인덴 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리논 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 옥사디아졸 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 디벤조푸란 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 폴리머계로는 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 그리고 폴리티오펜 유도체 등을 사용할 수 있지만 특별히 한정되는 것은 아니다.

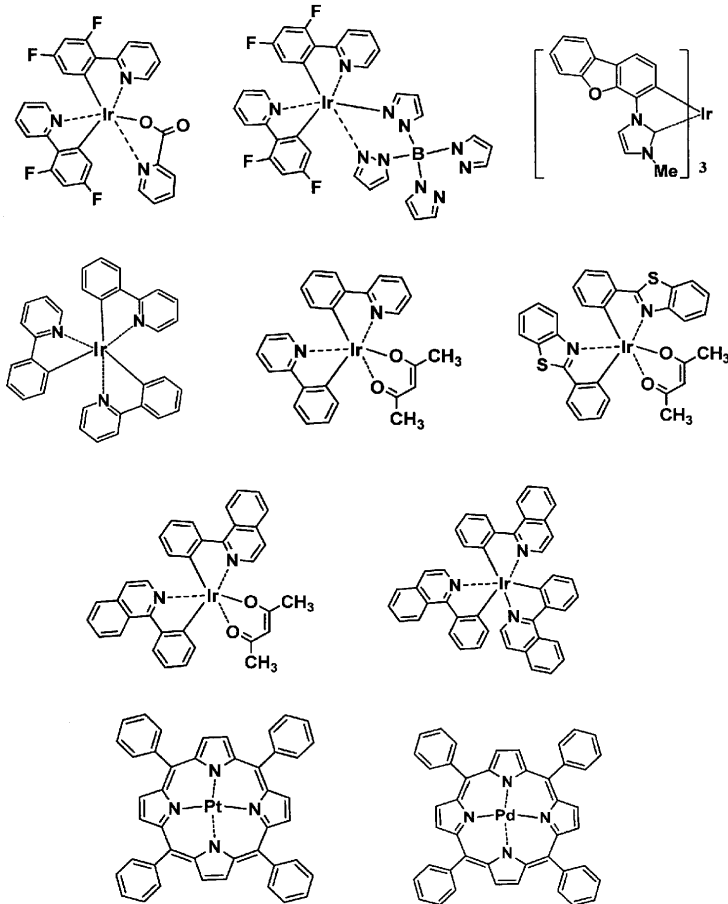
[0087] 발광 재료에 함유되는 호스트 재료는 화합물 1종에만 한정될 필요는 없고, 본 발명의 복수의 화합물을 혼합해서 사용하거나, 그 밖의 호스트 재료의 1종류 이상을 혼합해서 사용해도 좋다. 혼합할 수 있는 호스트 재료로서는 특별히 한정되지 않지만, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 나프타센, 트리페닐렌, 페틸렌, 플루오란텐, 플루오렌, 인덴 등의 축합 아릴환을 갖는 화합물이나 그 유도체, N,N'-디나프틸-N,N'-디페닐-4,4'-디페닐-1,1'-디아민 등의 방향족 아민 유도체, 트리스(8-퀴놀리노이드)알루미늄(III)을 비롯한 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 인덴 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리논 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 피롤로피롤 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 디벤조푸란 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 트리아진 유도체, 폴리머계로는 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체, 폴리비닐카르바졸 유도체, 폴리티오펜 유도체 등을 사용할 수 있지만, 특별히 한정되는 것은 아니다. 그 중에서도 발광층이 3중항 발광(인광 발광)을 행할 때에 사용되는 호스트로서는 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 디벤조푸란 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 트리아진 유도체 등이 적합하게 사용된다.

[0088] 도펀트 재료로서 사용되는 3중항 발광 재료로서는 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 오스뮴(Os), 및 레늄(Re)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 금속을 포함하는 금속 착체 화합물인 것이 바람직하다. 배위자는 페닐피리딘 골격 또는 페닐퀴놀린 골격 등의 질소 함유 방향족 복소환을 갖는 것이 바람직하다. 그러나, 이것들에 한정되는 것은 아니고, 요구되는 발광색, 소자 성능, 호스트 화합물과의 관계로부터 적절한 착체가 선택된다. 구체적으로는, 트리스(2-페닐피리딜)이리듐 착체, 트리스{2-(2-티오펜)피리딜}이리듐 착체, 트리스{2-(2-벤조티오펜)피리딜}이리듐 착체, 트리스(2-페닐벤조티아졸)이리듐 착체, 트리스벤조퀴놀린이리듐 착체, 비스(2-페닐 피리딜)(아세틸아세토네이트)이리듐 착체, 비스{2-(2-티오펜)피리딜}이리듐 착체, 비스{2-(2-벤조티오펜)피리딜}(아세틸아세토네이트)이리듐 착체, 비스(2-페닐벤조티아졸)(아세틸아세토네이트)이리듐 착체, 비스(2-페닐벤조옥사졸)(아세틸아세토네이트)이리듐 착체, 비스벤조퀴놀린(아세틸아세토네이트)이리듐 착체, 비스{2-(2,4-디플루오로페닐)피리딜}(아세틸아세토네이트)이리듐 착체, 테트라에틸포르피린백금 착체, {트리스(테노일트리플루오로아세톤)모노(1,10-페난트롤린)}유로퓸 착체, {트리스(테노일트리플루오로아세톤)모노(4,7-디페닐-1,10-페난트롤린)}유로퓸 착체, {트리스(1,3-디페닐-1,3-프로판디온)모노(1,10-페난트롤린)}유로퓸 착체, 트리아세틸아세톤테르븀 착체 등을 예시할 수 있다. 또한, 일본 특허공개 2009-130141호에 기재되어 있는 인광 도펀트도 적합하게 사용된다. 이것들에 한정되는 것은 아니지만, 고효율 발광이 얻어지기 쉽기 때문에 이리듐 착체 또는 백금 착체가 바람직하게 사용된다.

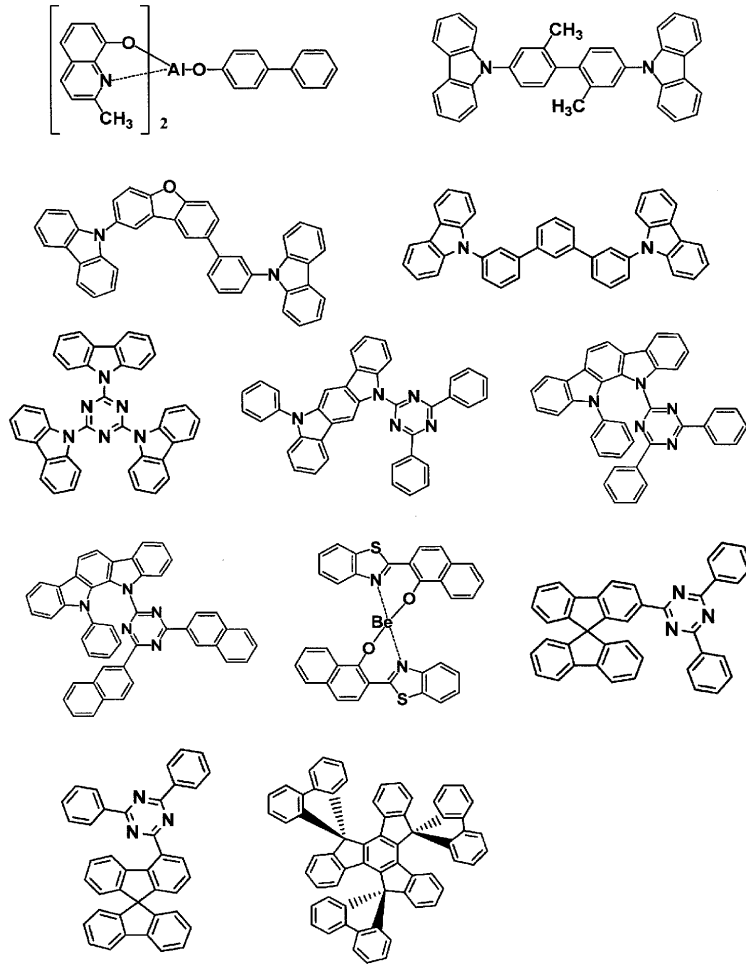
[0089] 도펀트 재료로서 사용되는 상기 3중항 발광 재료는 발광층 중에 각각 1종류만이 포함되어 있어도 좋고, 2종 이상을 혼합해서 사용해도 좋다. 3중항 발광 재료를 2종 이상 사용할 때에는 도펀트 재료의 총 중량이 호스트 재료에 대해서 20중량% 이하인 것이 바람직하다.

[0090] 또한, 발광층에는 상기 호스트 재료 및 3중항 발광 재료 이외에 발광층 내의 캐리어 밸런스를 조정하기 위해서나 발광층의 층 구조를 안정화시키기 위한 제 3 성분을 더 포함하고 있어도 좋다. 단, 제 3 성분으로서는 상기 카르바졸 골격을 갖는 화합물로 이루어지는 호스트 재료 및 3중항 발광 재료로 이루어지는 도펀트 재료와의 사이에서 상호 작용을 일으키지 않는 재료를 선택한다.

[0091] 3중항 발광계에 있어서의 바람직한 호스트 및 도펀트로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로는 이하와 같은 예를 예시할 수 있다.



[0092]



[0093]

[0094]

본 발명에 있어서, 전자 수송층이란 음극으로부터 전자가 주입되고, 또한 전자를 수송하는 층이다. 전자 수송층에는 전자 주입 효율이 높고, 주입된 전자를 효율적으로 수송하는 것이 바람직하다. 그 때문에 전자 수송층은 전자 친화력이 크고, 또한 전자 이동도가 크며, 또한 안정성이 뛰어나고, 트랩이 되는 불순물이 제조시 및 사용시에 발생되기 어려운 물질인 것이 요구된다. 특히 막두께를 두껍게 적층할 경우에는 저분자량의 화합물은 결정화하거나 해서 막질이 열화되기 쉽기 때문에 안정된 막질을 유지하는 분자량 400 이상의 화합물이 바람직하다. 그러나, 정공과 전자의 수송 밸런스를 고려했을 경우에 전자 수송층이 양극으로부터의 정공이 재결합하지 않고 음극측으로 흐르는 것을 효율적으로 저지할 수 있는 역할을 주로 한다면, 전자 수송 능력이 그 정도 높지 않은 재료로 구성되어 있어도 발광 효율을 향상시키는 효과는 전자 수송 능력이 높은 재료로 구성되어 있을 경우와 동등해진다. 따라서, 본 발명에 있어서의 전자 수송층에는 정공의 이동을 효율적으로 저지할 수 있는 정공 저지층도 같은 의미의 것으로서 포함한다.

[0095]

전자 수송층에 사용되는 전자 수송 재료로서는 나프탈렌, 안트라센 등의 축합 다환 방향족 유도체, 4,4'-비스(디페닐에테닐)비페닐로 대표되는 스티릴계 방향족 유도체, 안트라퀴논이나 디페노퀴논 등의 퀴논 유도체, 인옥사이드 유도체, 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(III) 등의 퀴놀리놀 착체, 벤조퀴놀리놀 착체, 히드록시아졸 착체, 아조메틴 착체, 트로폴론 금속 착체 및 플라보놀 금속 착체 등의 각종 금속 착체를 예시할 수 있지만, 구동 전압을 저감하고, 고효율 발광이 얻어지기 때문에 탄소, 수소, 질소, 산소, 규소, 인 중에서 선택되는 원소로 구성되며, 전자 수용성 질소를 포함하는 헤테로아릴환 구조를 갖는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0096]

여기에서 말하는 전자 수용성 질소란 인접 원자와의 사이에 다중 결합을 형성하고 있는 질소원자를 나타낸다. 질소원자가 높은 전자 음성도를 갖기 때문에 상기 다중 결합은 전자 수용적인 성질을 갖는다. 그 때문에, 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환은 높은 전자 친화성을 갖는다. 전자 수용성 질소를 갖는 전자 수송 재료는 높은 전자 친화력을 갖는 음극으로부터의 전자를 수취하기 쉽게 하여 보다 저전압 구동이 가능해진다. 또한, 발광층으로의 전자의 공급이 많아지고, 재결합 확률이 높아지므로 발광 효율이 향상된다.

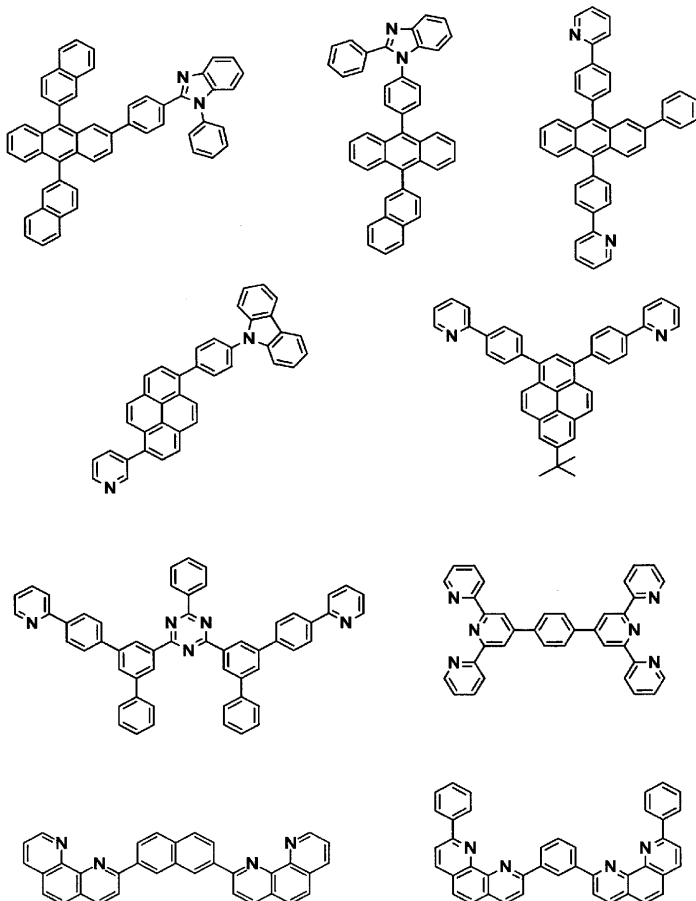
[0097]

전자 수용성 질소를 포함하는 헤테로아릴환으로서는, 예를 들면 피리딘환, 피라진환, 피리미딘환, 퀴놀린환, 퀴

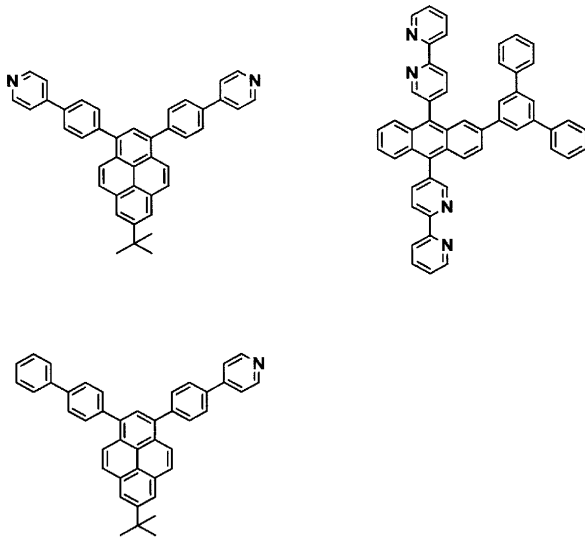
녹살린환, 나프틸리딘환, 피리미도피리미딘환, 벤조퀴놀린환, 페난트롤린환, 이미다졸환, 옥사졸환, 옥사디아졸환, 트리아졸환, 티아졸환, 티아디아졸환, 벤조옥사졸환, 벤조티아졸환, 벤즈이미다졸환, 페난트로이미다졸환 등을 예시할 수 있다.

[0098] 이들 헤테로아릴환 구조를 갖는 화합물로서는, 예를 들면 벤즈이미다졸 유도체, 벤즈옥사졸 유도체, 벤즈티아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 피라진 유도체, 페난트롤린 유도체, 퀴녹살린 유도체, 퀴놀린 유도체, 벤조퀴놀린 유도체, 비피리딘이나 터피리딘 등의 올리고피리딘 유도체, 퀴녹살린 유도체 및 나프틸리딘 유도체 등이 바람직한 화합물로서 예시할 수 있다. 그 중에서도, 트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠 등의 이미다졸 유도체, 1,3-비스[(4-tert-부틸페닐)1,3,4-옥사디아졸릴]페닐렌 등의 옥사디아졸 유도체, N-나프틸-2,5-디페닐-1,3,4-트리아졸 등의 트리아졸 유도체, 바쏘쿠프로인이나 1,3-비스(1,10-페난트롤린-9-일)벤젠 등의 페난트롤린 유도체, 2,2'-비스(벤조[h]퀴놀린-2-일)-9,9'-스피로비플루오렌 등의 벤조퀴놀린 유도체, 2,5-비스(6'-(2',2"-비피리딜))-1,1-디메틸-3,4-디페닐실롤 등의 비피리딘 유도체, 1,3-비스(4'-(2,2':6'2"-터피리디닐))벤젠 등의 터피리딘 유도체, 비스(1-나프틸)-4-(1,8-나프틸리딘-2-일)페닐포스핀옥사이드 등의 나프틸리딘 유도체가 전자 수송능의 관점에서 바람직하게 사용된다. 또한, 이것들의 유도체가 축합 다환 방향족 골격을 갖고 있으면 유리 전이 온도가 향상됨과 아울러 전자 이동도도 커져서 발광 소자의 저전압화의 효과가 크므로 보다 바람직하다. 또한, 소자 내구수명이 향상되고, 합성의 쉬움, 원료 입수가 용이한 것을 고려하면 축합 다환 방향족 골격은 안트라센 골격, 피렌 골격 또는 페난트롤린 골격인 것이 특히 바람직하다. 상기 전자 수송 재료는 단독으로도 사용되지만, 상기 전자 수송 재료의 2종 이상을 혼합해서 사용하거나, 그 밖의 전자 수송 재료의 1종 이상을 상기 전자 수송 재료에 혼합해서 사용해도 상관없다.

[0099] 바람직한 전자 수송 재료로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로는 이하와 같은 예를 예시할 수 있다.



[0100]



[0101]

[0102]

상기 전자 수송 재료는 단독으로도 사용되지만, 상기 전자 수송 재료의 2종 이상을 혼합해서 사용하거나, 그 밖의 전자 수송 재료의 1종 이상을 상기 전자 수송 재료에 혼합해서 사용해도 상관없다. 또한, 도너성 화합물을 함유해도 좋다. 여기에서, 도너성 화합물이란 전자 주입 장벽의 개선에 의해 음극 또는 전자 주입층으로부터의 전자 수송층으로의 전자 주입을 용이하게 하고, 또한 전자 수송층의 전기 전도성을 향상시키는 화합물이다.

[0103]

도너성 화합물의 바람직한 예로서는 알칼리 금속, 알칼리 금속을 함유하는 무기염, 알칼리 금속과 유기물의 착체, 알칼리 토류 금속, 알칼리 토류 금속을 함유하는 무기염 또는 알칼리 토류 금속과 유기물의 착체 등을 예시할 수 있다. 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속의 바람직한 종류로서는 낮은 일함수로 전자 수송능 향상의 효과가 큰 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘과 같은 알칼리 금속이나, 마그네슘, 칼슘, 세륨, 바륨과 같은 알칼리 토류 금속을 예시할 수 있다.

[0104]

또한, 진공 중에서의 증착이 용이하고 취급이 뛰어나기 때문에 금속 단체보다 무기염, 또는 유기물과의 착체의 상태인 것이 바람직하다. 또한, 대기 중에서의 취급을 용이하게 하고, 첨가 농도를 제어하기 쉽다는 점에서 유기물과의 착체의 상태에 있는 것이 보다 바람직하다. 무기염의 예로서는 LiO, Li<sub>2</sub>O 등의 산화물, 질화물, LiF, NaF, KF 등의 플루오르화물, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 등의 탄산염 등을 예시할 수 있다. 또한, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 바람직한 예로서는 큰 저전압 구동 효과가 얻어진다고 하는 관점에서는 리튬, 세슘을 예시할 수 있다. 또한, 유기물과의 착체에 있어서의 유기물의 바람직한 예로서는 퀴놀리놀, 벤조퀴놀리놀, 피리딜페놀, 플라보놀, 히드록시이미다조피리딘, 히드록시벤조아졸, 히드록시트리아졸 등을 예시할 수 있다. 그 중에서도 보다 발광 소자의 저전압화의 효과가 크다고 하는 관점에서는 알칼리 금속과 유기물의 착체가 바람직하고, 또한 합성하기 쉬움, 열 안정성이라고 하는 관점에서 리튬과 유기물의 착체가 보다 바람직하며, 비교적 저렴하게 입수할 수 있는 리튬 퀴놀리놀이 특히 바람직하다.

[0105]

전자 수송층의 이온화 포텐셜은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 5.8eV 이상 8.0eV 이하이고, 보다 바람직하게는 6.0eV 이상 7.5eV 이하이다.

[0106]

발광 소자를 구성하는 상기 각 층의 형성방법은 저항 가열 증착, 전자빔 증착, 스퍼터링, 분자 적층법, 코팅법 등 특별히 한정되지 않지만, 통상은 소자 특성의 점으로부터 저항 가열 증착 또는 전자빔 증착이 바람직하다.

[0107]

유기층의 두께는 발광 물질의 저항값에도 의존하므로 한정할 수는 없지만, 1~1000nm인 것이 바람직하다. 발광층, 전자 수송층, 정공 수송층의 막두께는 각각 바람직하게는 1nm 이상 200nm 이하이고, 더욱 바람직하게는 5nm 이상 100nm 이하이다.

[0108]

본 발명의 발광 소자는 전기 에너지를 광으로 변환시킬 수 있는 기능을 갖는다. 여기에서 전기 에너지로서는 주로 직류 전류가 사용되지만 펄스 전류나 교류 전류를 사용하는 것도 가능하다. 전류값 및 전압값은 특별히 제한은 없지만, 소자의 소비 전력이나 수명을 고려하면 될 수 있는 한 낮은 에너지로 최대의 휘도가 얻어지도록 선택되어야 한다.

[0109]

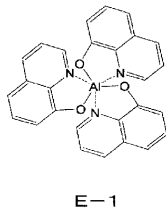
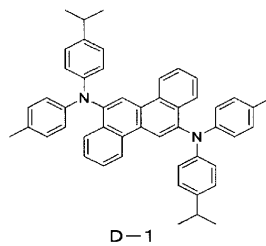
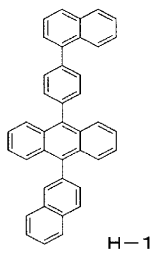
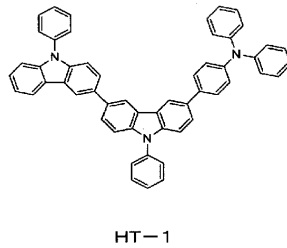
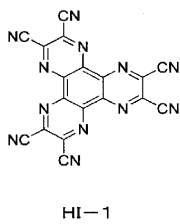
본 발명의 발광 소자는, 예를 들면 매트릭스 및/또는 세그먼트 방식으로 표시하는 디스플레이로서 적합하게 사

용된다.

- [0110] 매트릭스 방식이란 표시를 위한 화소가 격자 형상이나 모자이크 형상 등 2차원적으로 배치되어 화소의 집합으로 문자나 화상을 표시한다. 화소의 형상이나 사이즈는 용도에 따라서 결정된다. 예를 들면, 퍼스널 컴퓨터, 모니터, 텔레비전 화상 및 문자 표시에는 통상 1변이 300 $\mu$ m 이하인 4각형의 화소가 사용되고, 또한 표시 패널과 같은 대형 디스플레이인 경우는 1변이 mm오더의 화소를 사용하게 된다. 모노크로매틱 표시의 경우는 같은 색의 화소를 배열하면 좋지만 컬러 표시의 경우에는 적색, 녹색, 청색의 화소를 배열하여 표시시킨다. 이 경우, 전형적으로는 델타 타입과 스트라이프 타입이 있다. 그리고, 이 매트릭스의 구동방법은 선순차 구동방법이나 액티브 매트릭스의 어느 것이어도 좋다. 선순차 구동은 그 구조가 간단하지만 동작 특성을 고려했을 경우 액티브 매트릭스 쪽이 뛰어난 경우가 있으므로 이것도 용도에 따라서 가려 쓰는 것이 필요하다.
- [0111] 본 발명에 있어서의 세그먼트 방식이란 미리 결정된 정보를 표시하도록 패턴을 형성하고, 이 패턴의 배치에 의해 결정된 영역을 발광시키는 방식이다. 예를 들면, 디지털 시계나 온도계에 있어서의 시각이나 온도 표시, 오디오 기기나 전자 조리기 등의 동작 상태 표시 및 자동차의 패널 표시 등을 예시할 수 있다. 그리고, 상기 매트릭스 표시와 세그먼트 표시는 같은 패널 중에 공존하고 있어도 좋다.
- [0112] 본 발명의 발광 소자는 각종 기기 등의 백라이트로서도 바람직하게 사용된다. 백라이트는 주로 자발광하지 않는 표시 장치의 시인성을 향상시키는 목적으로 사용되고, 액정 표시 장치, 시계, 오디오 장치, 자동차 패널, 표시판 및 표시 등에 사용된다. 특히, 액정 표시 장치, 그 중에서도 박형화가 검토되고 있는 퍼스널 컴퓨터 용도의 백라이트에 본 발명의 발광 소자는 바람직하게 사용되고, 종래의 것보다 박형이고 경량인 백라이트를 제공할 수 있다.
- [0113] (실시예)
- [0114] 이하, 실시예를 들어서 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이것들의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기 각 실시예에 있는 화합물의 번호는 상기에 기재된 화합물의 번호를 가리키는 것이다.
- [0115] (합성예 1)
- [0116] 화합물[71](HT-1)의 합성
- [0117] 3,6-디브로모페닐카르바졸 20.9g, 페닐카르바졸-3-보론산 15.0g, 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II)디클로라이드 366mg, 1M 탄산 나트륨 수용액 105ml, 디메톡시에탄 260ml의 혼합 용액을 질소 기류 하 5시간 환류했다. 실온으로 냉각한 후 톨루엔으로 추출했다. 유기층을 물로 2회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조 후 에바포레이트했다. 얻어진 농축물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 진공 건조한 후 6-브로모-9,9'H-3,3'-비카르바졸 13.5g을 얻었다.
- [0118] 이어서, 6-브로모-9,9'H-3,3'-비카르바졸 5.3g, 4-(디페닐아미노)페닐보론산 3.0g, 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II)디클로라이드 66mg, 1M 탄산 나트륨 수용액 21ml, 디메톡시에탄 47ml의 혼합 용액을 질소 기류 하 5시간 환류했다. 실온으로 냉각한 후 물을 주입하고, 여과를 행해서 회수한 고체를 진공 건조했다. 얻어진 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 진공 건조한 후 톨루엔으로 추출했다. 유기층을 물로 2회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조 후 에바포레이트했다. 얻어진 농축물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제한 후 톨루엔과 메탄올의 혼합 용매로 2회 재결정을 행하고, 진공 건조한 후 백색 분말 1.3g을 얻었다.
- [0119] 얻어진 분말의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 결과는 다음과 같고, 상기에서 얻어진 백색 결정이 화합물[71](HT-1)인 것이 확인되었다.
- [0120] <sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>(d=ppm)): 7.04-7.14(m, 8H), 7.30-7.61(m, 12H) 7.67-7.89(m, 11H), 7.91(d, 2H, 9.99), 8.39(d, 1H, d=7.83Hz), 8.72(m, 2H, d=1.62), 8.82(d, 1H, d=1.35).
- [0121] 또한, 이 화합물[71]은 기름 확산 펌프를 사용해서 1×10<sup>-3</sup>Pa의 압력 하 약 350℃에서 승화 정제를 행하고나서 발광 소자 재료로서 사용했다. HPLC 순도(측정 파장 254nm에 있어서의 면적%)는 승화 정제 전이 99.8%, 승화 정제 후가 99.9%였다.
- [0122] (실시예 1)
- [0123] ITO 투명 도전막을 165nm 퇴적시킨 유리 기판(GEOMATEC Co., Ltd. 제품, 11Ω/□, 스퍼터폼)을 38×46mm로 절단하고, 에칭을 행했다. 얻어진 기판을 “세미코클린56”(상품명, Furuuchi Chemical Corporation 제품)으로 15

분간 초음파 세정하고나서 초순수로 세정했다. 이 기판을 소자를 제작하기 직전에 1시간 UV-오존 처리하고, 진공 증착 장치 내에 설치해서 장치 내의 진공도가  $5 \times 10^{-4}$  Pa 이하가 될 때까지 배기했다. 저항 가열법에 의해서 정공 주입층으로서 HI-1을 10nm 증착했다. 이어서, 정공 수송층으로서 HT-1을 60nm 증착했다. 이어서, 발광층으로서 호스트 재료로 화합물 H-1을, 도펀트 재료로 화합물 D-1을 사용하고, 도펀트 재료의 도프 농도가 5중량%가 되도록 해서 40nm의 두께로 증착했다. 이어서, 전자 수송층으로서 화합물 E-1을 20nm의 두께로 적층했다.

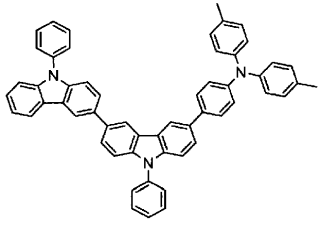
[0124] 이어서, 플루오르화 리튬을 0.5nm, 알루미늄을 60nm 증착해서 음극으로 하고, 5×5mm의 소자를 제작했다. 여기에서 말하는 막두께는 수정발진식 막두께 모니터 표시값이다. 이 발광 소자를 10mA/cm<sup>2</sup>로 직류 구동한 바 구동 전압 4.8V, 외부 양자 효율 4.8%의 청색 발광이 얻어졌다. 이 소자를 초기 휘도 1000cd/m<sup>2</sup>로 설정하고, 내구수명을 측정한 바 초기 휘도로부터 20% 감소된 시간은 450시간이었다. 또한 화합물 HI-1, HT-1, H-1, D-1, E-1은 이하에 나타낸 화합물이다.



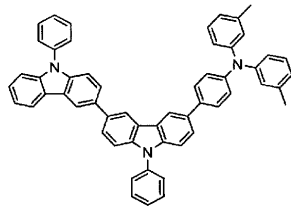
[0125]

[0126] (실시예 2~19)

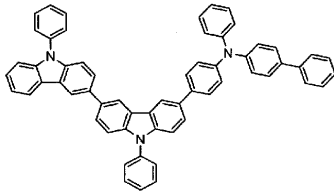
[0127] 정공 수송층으로서 표 1에 기재한 재료를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 발광 소자를 제작하고, 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, HT-2~HT-19는 이하에 나타낸 화합물이다.



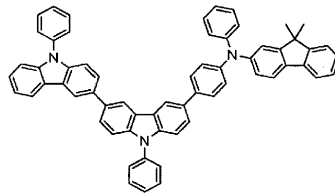
HT-2



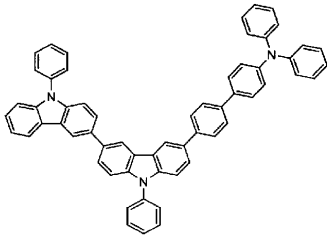
HT-3



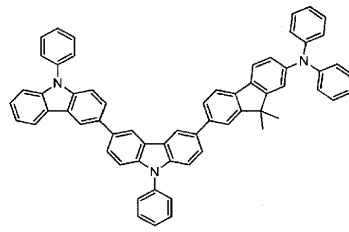
HT-4



HT-5

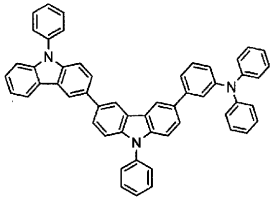


HT-6

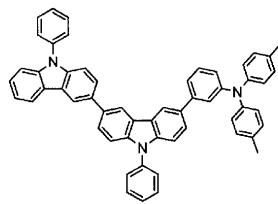


HT-7

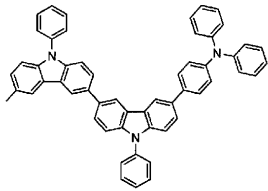
[0128]



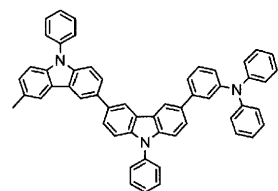
HT-8



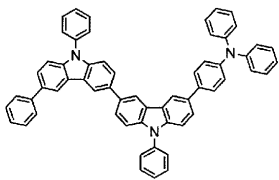
HT-9



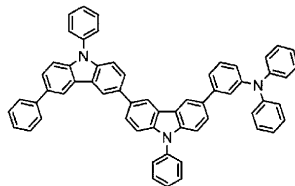
HT-10



HT-11

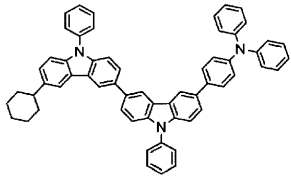


HT-12

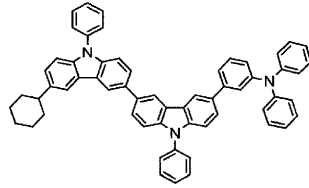


HT-13

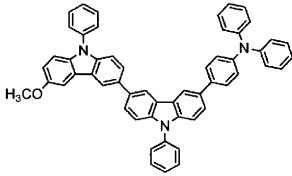
[0129]



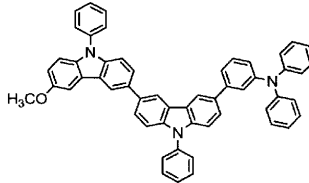
HT-14



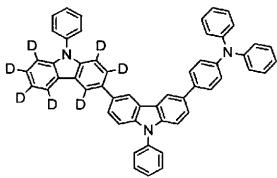
HT-15



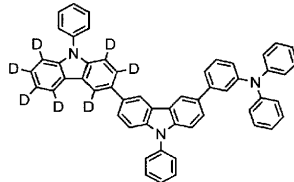
HT-16



HT-17



HT-18

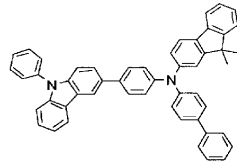


HT-19

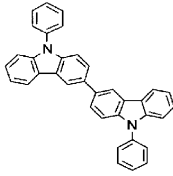
[0130]

[0131] (비교예 1~7)

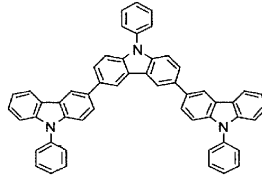
[0132] 정공 수송층으로서 표 1에 기재한 재료를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 발광 소자를 제작하고, 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, HT-20~HT-26은 이하에 나타낸 화합물이다.



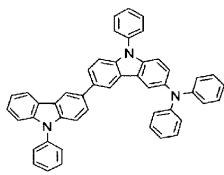
HT-20



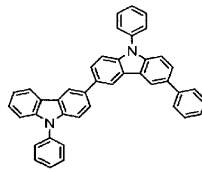
HT-21



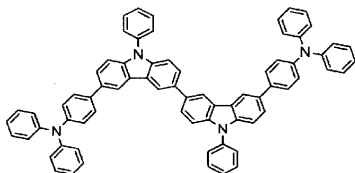
HT-22



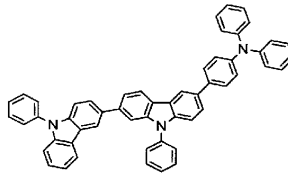
HT-23



HT-24



HT-25



HT-26

[0133]

[0134]

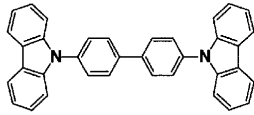
(실시예 20)

[0135]

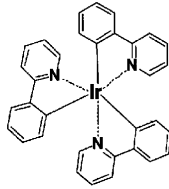
ITO 투명 도전막을 165nm 퇴적시킨 유리 기판(GEOMATEC Co., Ltd. 제품, 11Ω/□, 스퍼터폼)을 38×46mm로 절단하고, 에칭을 행했다. 얻어진 기판을 “세미코클린56”(상품명, Furuuchi Chemical Corporation 제품)으로 15분간 초음파 세정하고나서 초순수로 세정했다. 이 기판을 소자를 제작하기 직전에 1시간 UV-오존 처리하고, 진공 증착 장치 내에 설치해서 장치 내의 진공도가  $5 \times 10^{-4}$  Pa 이하가 될 때까지 배기했다. 저항 가열법에 의해서 정공 주입층으로서 HI-1을 10nm 증착했다. 이어서, 정공 수송층으로서 HT-1을 60nm 증착했다. 이어서, 발광층으로서 호스트 재료에 화합물 H-2를, 도펀트 재료에 화합물 D-2를 사용하고, 도펀트 재료의 도프 농도가 10중량%가 되도록 해서 40nm의 두께로 증착했다. 이어서, 전자 수송층으로서 화합물 E-2를 20nm의 두께로 적층했다.

[0136]

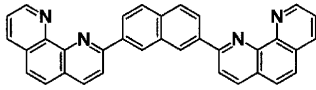
이어서, 플루오르화 리튬을 0.5nm, 알루미늄을 60nm 증착해서 음극으로 하고, 5×5mm의 소자를 제작했다. 여기에서 말하는 막두께는 수정발진식 막두께 모니터 표시값이다. 이 발광 소자를 10mA/cm<sup>2</sup>로 직류 구동한 바 구동 전압 3.7V, 외부 양자 효율 13.5%의 녹색 발광이 얻어졌다. 이 소자를 초기 휘도 1000cd/m<sup>2</sup>로 설정하고, 내구수명을 측정한 바 초기 휘도로부터 20% 감소된 시간은 250시간이었다. 또한 화합물 H-2, D-2, E-2는 이하에 나타낸 화합물이다.



H-2



D-2



E-2

[0137]

[0138] (실시예 21~38)

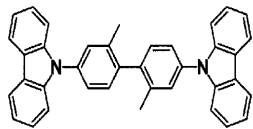
[0139] 정공 수송층으로서 표 2에 기재한 재료를 사용한 것 이외에는 실시예 20과 마찬가지로 해서 발광 소자를 제작하고, 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0140] (비교예 8~14)

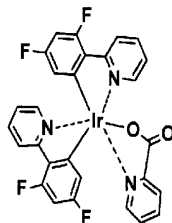
[0141] 정공 수송층으로서 표 2에 기재한 화합물을 사용한 것 이외에는 실시예 20과 마찬가지로 해서 발광 소자를 제작하고, 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0142] (실시예 39~57)

[0143] 정공 수송층, 호스트 재료, 도펀트 재료로서 표 3에 기재한 재료를 사용한 것 이외에는 실시예 20과 마찬가지로 발광 소자를 제작하고, 평가했다. 결과를 표 3에 나타낸다. 또한 화합물 H-3, D-3은 이하에 나타낸 화합물이다.



H-3



D-3

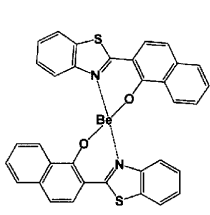
[0144]

[0145] (비교예 15~21)

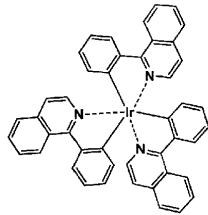
[0146] 정공 수송층, 호스트 재료, 도펀트 재료로서 표 3에 기재한 화합물을 사용한 것 이외에는 실시예 20과 마찬가지로 해서 발광 소자를 제작하고, 평가했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0147] (실시예 58~76)

[0148] 정공 수송층, 호스트 재료, 도펀트 재료로서 표 4에 기재한 재료를 사용한 것 이외에는 실시예 20과 마찬가지로 발광 소자를 제작하고, 평가했다. 결과를 표 4에 나타낸다. 또한 화합물 H-4, D-4는 이하에 나타낸 화합물이다.



H-4



D-4

[0149]

[0150] (비교예 22~28)

[0151] 정공 수송층, 호스트 재료, 도펀트 재료로서 표 4에 기재한 화합물을 사용한 것 이외에는 실시예 20과 마찬가지로 해서 발광 소자를 제작하고, 평가했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 1

	정공 수송층	호스트 재료	도펀트 재료	발광색	구동 전압 (V)	외부 양자 효율 (%)	휘도 20% 감소 수명 (시간)
실시예1	HT-1	H-1	D-1	청색	4.8	4.8	450
실시예2	HT-2	H-1	D-1	청색	4.7	4.8	440
실시예3	HT-3	H-1	D-1	청색	4.7	4.8	430
실시예4	HT-4	H-1	D-1	청색	4.9	4.7	430
실시예5	HT-5	H-1	D-1	청색	4.9	4.7	430
실시예6	HT-6	H-1	D-1	청색	4.9	4.5	440
실시예7	HT-7	H-1	D-1	청색	4.9	4.4	430
실시예8	HT-8	H-1	D-1	청색	5.0	4.8	440
실시예9	HT-9	H-1	D-1	청색	4.9	4.8	430
실시예10	HT-10	H-1	D-1	청색	4.8	4.7	435
실시예11	HT-11	H-1	D-1	청색	4.9	4.8	440
실시예12	HT-12	H-1	D-1	청색	4.9	4.8	430
실시예13	HT-13	H-1	D-1	청색	4.9	4.9	430
실시예14	HT-14	H-1	D-1	청색	4.8	4.8	440
실시예15	HT-15	H-1	D-1	청색	4.8	4.8	430
실시예16	HT-16	H-1	D-1	청색	4.9	4.6	435
실시예17	HT-17	H-1	D-1	청색	4.9	4.7	430
실시예18	HT-18	H-1	D-1	청색	4.8	4.8	430
실시예19	HT-19	H-1	D-1	청색	4.9	4.9	440
비교예1	HT-20	H-1	D-1	청색	5.0	4.3	280
비교예2	HT-21	H-1	D-1	청색	5.4	4.0	120
비교예3	HT-22	H-1	D-1	청색	5.0	4.3	280
비교예4	HT-23	H-1	D-1	청색	5.1	3.8	220
비교예5	HT-24	H-1	D-1	청색	5.2	3.9	130
비교예6	HT-25	H-1	D-1	청색	5.1	4.0	200
비교예7	HT-26	H-1	D-1	청색	5.4	3.8	210

[0152]

표 2

	정공 수송층	호스트 재료	도펀트 재료	발광색	구동 전압 (V)	외부 양자 효율 (%)	휘도 20% 감소 수명 (시간)
실시예 20	HT-1	H-2	D-2	녹색	3.7	13.5	250
실시예 21	HT-2	H-2	D-2	녹색	3.8	13.4	245
실시예 22	HT-3	H-2	D-2	녹색	3.9	13.6	251
실시예 23	HT-4	H-2	D-2	녹색	3.8	13.5	190
실시예 24	HT-5	H-2	D-2	녹색	3.9	13.4	180
실시예 25	HT-6	H-2	D-2	녹색	3.9	13.4	180
실시예 26	HT-7	H-2	D-2	녹색	3.9	13.4	175
실시예 27	HT-8	H-2	D-2	녹색	3.8	13.5	250
실시예 28	HT-9	H-2	D-2	녹색	3.8	13.4	245
실시예 29	HT-10	H-2	D-2	녹색	3.9	13.6	220
실시예 30	HT-11	H-2	D-2	녹색	3.9	13.5	200
실시예 31	HT-12	H-2	D-2	녹색	3.9	13.5	250
실시예 32	HT-13	H-2	D-2	녹색	3.7	13.6	250
실시예 33	HT-14	H-2	D-2	녹색	3.8	13.1	190
실시예 34	HT-15	H-2	D-2	녹색	3.9	13.2	180
실시예 35	HT-16	H-2	D-2	녹색	3.8	13.2	190
실시예 36	HT-17	H-2	D-2	녹색	3.9	13.0	180
실시예 37	HT-18	H-2	D-2	녹색	3.8	13.5	250
실시예 38	HT-19	H-2	D-2	녹색	3.9	13.6	240
비교예 8	HT-20	H-2	D-2	녹색	4.0	8.0	180
비교예 9	HT-21	H-2	D-2	녹색	4.6	12.0	140
비교예 10	HT-22	H-2	D-2	녹색	4.1	12.2	180
비교예 11	HT-23	H-2	D-2	녹색	4.5	8.1	140
비교예 12	HT-24	H-2	D-2	녹색	4.5	12.1	110
비교예 13	HT-25	H-2	D-2	녹색	4.2	10.2	110
비교예 14	HT-26	H-2	D-2	녹색	4.6	11.1	100

[0153]

표 3

	정공 수송층	호스트 재료	도펀트 재료	발광색	구동 전압 (V)	외부 양자 효율 (%)	휘도 20% 감소 수명 (시간)
실시예 39	HT-1	H-3	D-3	청색	4.1	13.0	200
실시예 40	HT-2	H-3	D-3	청색	4.2	13.0	205
실시예 41	HT-3	H-3	D-3	청색	4.4	12.9	195
실시예 42	HT-4	H-3	D-3	청색	4.4	12.4	150
실시예 43	HT-5	H-3	D-3	청색	4.6	12.3	148
실시예 44	HT-6	H-3	D-3	청색	4.5	12.3	150
실시예 45	HT-7	H-3	D-3	청색	4.6	12.2	145
실시예 46	HT-8	H-3	D-3	청색	4.1	13.0	200
실시예 47	HT-9	H-3	D-3	청색	4.2	13.0	205
실시예 48	HT-10	H-3	D-3	청색	4.4	12.9	195
실시예 49	HT-11	H-3	D-3	청색	4.4	12.9	185
실시예 50	HT-12	H-3	D-3	청색	4.6	12.9	190
실시예 51	HT-13	H-3	D-3	청색	4.1	12.8	195
실시예 52	HT-14	H-3	D-3	청색	4.2	12.5	150
실시예 53	HT-15	H-3	D-3	청색	4.4	12.4	145
실시예 54	HT-16	H-3	D-3	청색	4.4	12.2	150
실시예 55	HT-17	H-3	D-3	청색	4.6	12.3	148
실시예 56	HT-18	H-3	D-3	청색	4.5	12.3	200
실시예 57	HT-19	H-3	D-3	청색	4.6	12.1	200
비교예 15	HT-20	H-3	D-3	청색	5.0	8.0	120
비교예 16	HT-21	H-3	D-3	청색	5.6	11.5	50
비교예 17	HT-22	H-3	D-3	청색	5.1	11.4	125
비교예 18	HT-23	H-3	D-3	청색	5.7	6.0	70
비교예 19	HT-24	H-3	D-3	청색	5.8	11.7	60
비교예 20	HT-25	H-3	D-3	청색	5.7	10.2	70
비교예 21	HT-26	H-3	D-3	청색	5.9	10.8	80

[0154]

표 4

	정공 수송층	호스트 재료	도펀트 재료	발광색	구동 전압 (V)	외부 양자 효율 (%)	휘도 20% 감소 수명 (시간)
실시예 58	HT-1	H-4	D-4	적색	3.7	15.0	350
실시예 59	HT-2	H-4	D-4	적색	3.8	15.1	340
실시예 60	HT-3	H-4	D-4	적색	3.9	14.9	330
실시예 61	HT-4	H-4	D-4	적색	3.8	14.8	300
실시예 62	HT-5	H-4	D-4	적색	3.9	14.5	290
실시예 63	HT-6	H-4	D-4	적색	3.9	14.9	280
실시예 64	HT-7	H-4	D-4	적색	3.9	14.7	270
실시예 65	HT-8	H-4	D-4	적색	3.8	14.4	280
실시예 66	HT-9	H-4	D-4	적색	3.8	14.6	350
실시예 67	HT-10	H-4	D-4	적색	3.9	14.2	290
실시예 68	HT-11	H-4	D-4	적색	3.9	14.2	280
실시예 69	HT-12	H-4	D-4	적색	3.9	14.3	280
실시예 70	HT-13	H-4	D-4	적색	3.7	14.5	280
실시예 71	HT-14	H-4	D-4	적색	3.8	14.3	250
실시예 72	HT-15	H-4	D-4	적색	3.9	14.7	250
실시예 73	HT-16	H-4	D-4	적색	3.8	14.5	280
실시예 74	HT-17	H-4	D-4	적색	3.9	14.7	270
실시예 75	HT-18	H-4	D-4	적색	3.8	14.6	350
실시예 76	HT-19	H-4	D-4	적색	3.9	14.7	350
비교예 22	HT-20	H-4	D-4	적색	4.3	11.7	240
비교예 23	HT-21	H-4	D-4	적색	4.5	11.8	150
비교예 24	HT-22	H-4	D-4	적색	4.2	11.9	250
비교예 25	HT-23	H-4	D-4	적색	4.3	11.6	140
비교예 26	HT-24	H-4	D-4	적색	4.4	11.4	120
비교예 27	HT-25	H-4	D-4	적색	4.5	11.6	140
비교예 28	HT-26	H-4	D-4	적색	4.5	11.5	160

[0155]

专利名称(译)	发光器件材料和发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020140000684A</a>	公开(公告)日	2014-01-03
申请号	KR1020137010800	申请日	2011-12-21
[标]申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
申请(专利权)人(译)	东丽有限公司卡布隆		
当前申请(专利权)人(译)	东丽有限公司卡布隆		
[标]发明人	MATSUKI SHINICHI 마츠키신이치 TANAKA DAISAKU 타나카다이사쿠 TOMINAGA TSUYOSHI 토미나가츠요시		
发明人	마츠키신이치 타나카다이사쿠 토미나가츠요시		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H01L51/54 C07D209/86 C07D209/88		
CPC分类号	H01L51/5012 C09B57/00 H01L51/0072 C09B57/008 C07D209/86 H01L51/0061 H01L51/0059 C07D209/88 H01L51/5016 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 H05B33/10 H01L51/5056		
代理人(译)	HA, 杨郁		
优先权	2010290139 2010-12-27 JP		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明解决了有机薄膜发光器件尚未找到同时实现低驱动电压，高发光效率和长寿命的技术的问题。本发明提供一种含有通式(1)表示的化合物的发光器件材料通过使用有机电致发光器件，在保持低驱动电压的同时提高了发光效率和耐久寿命。

