



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년06월14일
(11) 등록번호 10-1041642
(24) 등록일자 2011년06월08일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7025724

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년05월28일

심사청구일자 2010년11월22일

(85) 번역문제출일자 2009년12월09일

(65) 공개번호 10-2010-0017737

(43) 공개일자 2010년02월16일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/059807

(87) 국제공개번호 WO 2008/146839

국제공개일자 2008년12월04일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-142274 2007년05월29일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006193729 A

전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자

신닛테츠가가쿠 가부시카이가이샤

일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고

(72) 발명자

카이 타카히로

일본국 후쿠오카현 기타큐슈시 토바타쿠 오아자
나카마루 사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠
가부시카이가이샤 내

코모리 마사키

일본국 후쿠오카현 기타큐슈시 토바타쿠 오아자
나카마루 사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠
가부시카이가이샤 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

윤동열

심사관 : 최차희

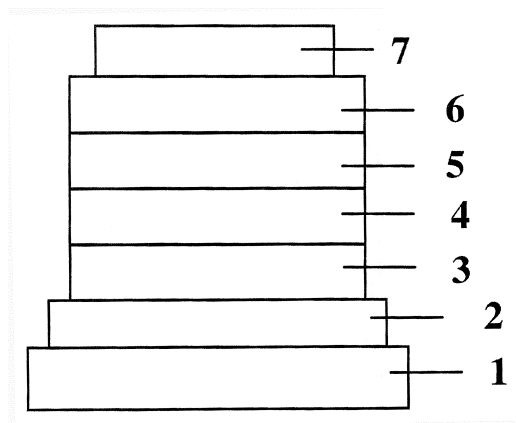
(54) 유기 전계 발광 소자용 화합물 및 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

소자의 발광 효율을 개선하여, 구동 안정성을 충분히 확보하면서, 간략한 구성을 가지는 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자) 및 그것에 사용하는 유기 EL 소자용 화합물을 제공한다.

이 유기 EL 소자용 화합물은 분자 중에 인돌로카르바졸 구조 또는 그 유사 구조를 가지고, 인돌로카르바졸의 질소원자에 방향족기가 결합한 구조를 가진다. 또한 이 유기 EL 소자는, 기판상에 적층된 양극과 음극 사이에 발광층을 가지는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 발광층이 인광 발광성 도펀트와 상기 유기 전계 발광 소자용 화합물을 호스트 재료로서 함유한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

야마모토 토시히로

일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자 나
카바루 사키노하마 46반치노 80 신넛테즈가가쿠 가
부시키가이샤 내

노구치 카츠히데

일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자 나
카바루 사키노하마 46반치노 80 신넛테즈가가쿠 가
부시키가이샤 내

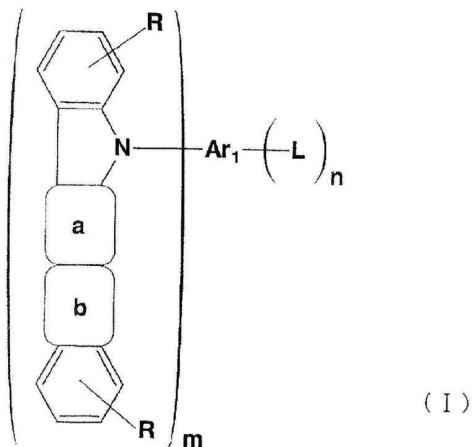
미야자키 히로시

일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자 나
카바루 사키노하마 46반치노 80 신넛테즈가가쿠 가
부시키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

하기 일반식 (I)로 표현되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 화합물.



여기서,

환 a는 2개의 인접환과 축합하는 식(a1)로 표현되는 방향환을 나타내고, X는 CH를 나타낸다. 환 b는 2개의 인접환과 축합하는 식(b1)로 표현되는 복소환을 나타내고,

Ar₁은 방향족 복소환기로 이루어지는 m+n개의 기를 나타내며,

L은 독립적으로, 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타내고,

적어도 하나는 축환 구조를 가지며,

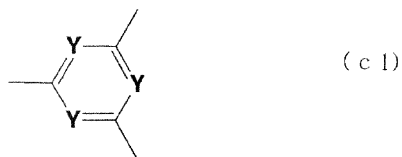
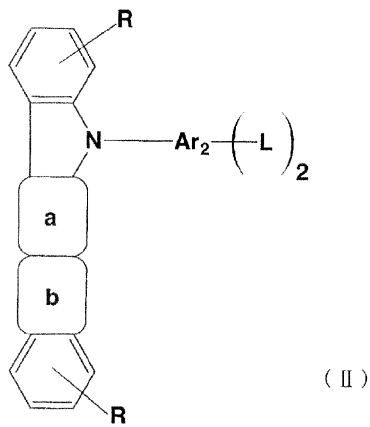
R은 독립적으로, 수소, 알킬기, 아랄킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시아노기, 디알킬아미노기, 디아릴아미노기, 디아랄킬아미노기, 아미노기, 니트로기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕실기, 알킬술포닐기, 할로알킬기, 수산기, 아미드기, 또는 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기 혹은 방향족 복소환기를 나타내고,

m은 1을 나타내며, n은 1 또는 2를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서,

하기 일반식(Ⅱ)로 표현되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 화합물.



여기서,

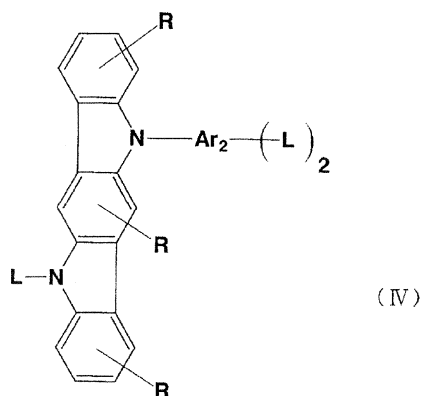
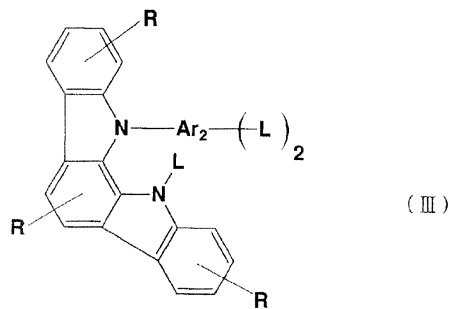
환 a, 환 b, L, 및 R은 일반식(Ⅰ)의 환 a, 환 b, L, 및 R과 같은 의미를 가지고,

Ar₂는 식(c1)로 표현되는 3개의 기이며, Y는 독립적으로 CH 또는 N을 나타내고, 적어도 하나는 N이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

하기 일반식(Ⅲ) 또는 (Ⅳ)로 표현되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 화합물.



일반식(Ⅲ) 및 (Ⅳ)에 있어서,

L, R, 및 Ar₂는 일반식(Ⅱ)의 L, R, 및 Ar₂와 같은 의미를 가진다.

청구항 4

기관상에 적층된 양극과 음극 사이에, 발광층을 가지는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 발광층이, 인광 발광성 도펀트와 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 화합물을 호스트 재료로서 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 5

제4항에 있어서,

양극과 발광층 사이에 정공 주입 수송층을 가지고, 음극과 발광층 사이에 전자 주입 수송층을 가지고 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

발광층과 전자 주입 수송층 사이에 정공 저지층을 가지고 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

기관상에 적층된 양극과 음극 사이에, 발광층을 가지는 유기 전계 발광 소자로서, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규의 유기 전계 발광 소자용 화합물 및 유기 전계 발광 소자(이하, 유기 EL 소자라 칭함)에 관한 것으로서, 상세하게는, 인광 발광 도펀트와 특정 구조를 가지는 호스트 화합물을 병용함으로써 고휘도를 나타내는 유기 EL 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 유기 EL 소자는, 그 가장 간단한 구조로서는 발광층 및 상기 층을 낀 한 쌍의 대향 전극으로 구성되어 있다. 즉, 유기 EL 소자에서는, 양 전극간에 전계가 인가되면, 음극으로 전자가 주입되고, 양극으로 정공이 주입되어, 이들이 발광층에 있어서 재결합 에너지 준위가 전도대로부터 가전자대에 돌아올 때에 에너지로서 광을 방출하는 현상을 이용한다.

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

[0004] 또한 소자의 발광 효율을 높이는 시도로서, 형광이 아닌 인광을 사용하는 것도 검토되고 있다. 상기의 방향족 디아민으로 이루어지는 정공 수송층과 Alq₃으로 이루어지는 발광층을 마련한 소자를 비롯한 많은 소자가 형광 발광을 이용한 것이었는데, 인광 발광을 사용하는, 즉 삼중항 여기상태로부터의 발광을 이용하면, 종래의 형광(일중항)을 사용한 소자에 비해 3배 정도의 효율 향상이 기대된다. 이 목적을 위해 쿠마린 유도체나 벤조페논 유도체를 발광층으로 하는 것이 검토되어 왔지만, 극히 적은 휘도밖에 얻어지지 않았다. 그 후, 삼중항 상태를 이용하는 시도로서, 유로퓸 착체를 사용하는 것이 검토되어 왔지만, 이것도 고효율의 발광에는 이르지 않았다. 인광 발광 도펀트로서는, 특허문헌 1에 드는 바와 같은 제안이 다수 행해지고 있다.

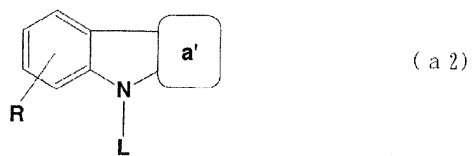
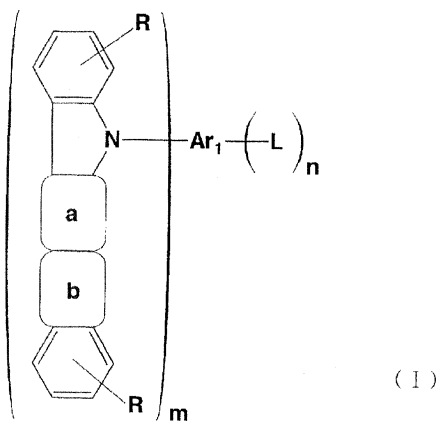
[0005] [특허문헌 1] 일본국 공표특허공보 2003-515897호

- [0006] [특허문헌 2] 일본국 공개특허공보 2001-313178호
- [0007] [특허문헌 3] 일본국 공개특허공보 2002-305083호
- [0008] [특허문헌 4] 일본국 공개특허공보 2002-352957호
- [0009] [특허문헌 5] 일본국 공개특허공보 평11-162650호
- [0010] [특허문헌 6] 일본국 공개특허공보 평11-176578호
- [0011] [특허문헌 7] 일본국 공개특허공보 2003-142264호
- [0012] 유기 EL 소자 개발에 있어서 발광층에 사용하는 호스트 재료로서 제안되어 있는 것은, 특허문헌 2에서 소개되어 있는 카르바졸화합물의 CBP이다. 녹색 인광 발광 재료의 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 착체(이하, Ir(ppy)₃이라 칭함)의 호스트재료로서 CBP를 사용하면, CBP는 정공을 흐르기 쉽고 전자를 흘려보내기 어려운 특성상, 전하 주입 밸런스가 무너져, 과잉의 정공은 전자 수송층으로 유출되어, 결과적으로 Ir(ppy)₃으로부터의 발광 효율이 저하한다.
- [0013] 상기의 해결 수단으로서, 예를 들면 특허문헌 3과 같이, 발광층과 전자 수송층 사이에 정공 저지층을 마련하는 수단이 있다. 이 정공 저지층에 의해 정공을 발광층 중에 효율적으로 축적함으로써, 발광층 중에서의 전자와의 재결합 확률을 향상시켜 발광의 고효율화를 달성할 수 있다. 현 상황에서 일반적으로 사용되고 있는 정공 저지 재료로서, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(이하, BCP라 칭함) 및 p-페닐페놀라토-비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토-N1,08)알루미늄(이하, BAlq라 칭함)을 들 수 있다. 이것에 의해 전자 수송층에서 전자와 정공의 재결합이 일어나는 것을 방지할 수 있는데, BCP는 실온에서도 결정화하기 쉬워 재료로서의 신뢰성이 떨어지기 때문에 소자 수명이 극단적으로 짧다. 또한 BAlq는 Tg가 약 100℃로 비교적 양호한 소자 수명 결과가 보고되어 있지만, 정공 저지 능력이 충분하지 않아 Ir(ppy)₃으로부터의 발광 효율은 저하한다.
- [0014] 한편, 특허문헌 4에서 소개되어 있는 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸(이하, TAZ라 칭함)도 인광 유기 EL 소자의 호스트재료로서 제안되어 있는데, 전자를 흘려 보내기 쉽고 정공을 흘려 보내기 어려운 특성상, 발광 영역이 정공 수송층층이 된다. 따라서, 정공 수송층의 재료에 따라서는 Ir(ppy)₃과의 상생(相生) 문제에 의해, Ir(ppy)₃으로부터의 발광 효율이 저하하는 것도 생각된다. 예를 들면, 정공 수송층으로서 고성능, 고신뢰성, 고수명 면에서 가장 많이 사용되고 있는 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)비페닐(이하, NPB라 칭함)은, Ir(ppy)₃과의 상생이 좋지 않고, Ir(ppy)₃으로부터 NPB에 에너지 전이가 일어나 발광 효율이 저하한다는 문제가 있다.
- [0015] 또한 특허문헌 7에서는, 적당한 전자 수송 능력을 가지는 상기 BAlq를 인광 유기 EL 소자의 호스트 재료로서 사용하는 것이 제안되어 있다. 본 문헌에 의하면, 층 구성을 복잡하게 하지 않고 장수명의 인광 유기 EL 소자를 실현할 수 있다고 되어 있지만, 실용상 충분한 것이라고는 할 수 없다.
- [0016] 또한 특허문헌 5 및 6에서 인돌로카르바졸화합물의 개시가 이루어져 있지만, 본 발명의 화합물에 관해서는 개시되어 있지 않다. 또한 특허문헌 5 및 6에서 개시되어 있는 인돌로카르바졸화합물은, 정공 수송 재료로서의 사용이 권장되어 있고, 화합물의 안정성도 강조되어 있지만, 인광 호스트 재료로서의 사용을 가르치는 것은 없다.

발명의 상세한 설명

- [0017] 유기 EL 소자를 플랫 패널·디스플레이 등의 표시 소자에 응용하기 위해서는, 소자의 발광 효율을 개선하는 동시에 구동시의 안정성을 충분히 확보할 필요가 있다. 본 발명은, 상기 현 상황에 비추어, 고효율이면서 높은 구동 안정성을 가진 실용상 유용한 유기 EL 소자 및 그에 적합한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0018] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 특정 인돌로카르바졸 골격 또는 그에 유사한 골격을 가지는 화합물을 유기 EL 소자에 사용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 찾아내어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0019] 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 화합물은 하기 일반식(I)로 표현된다.



[0020]

[0021] 여기서,

[0022] 환 a는 2개의 인접환과 축합하는 식(a1) 또는 (a2)로 표현되는 방향환 또는 복소환을 나타내고, 환 a'는 3개의 인접환과 축합하는 식(a1)로 표현되는 방향환 또는 복소환을 나타내며, X는 CH 또는 N을 나타낸다. 환 b는 2개의 인접환과 축합하는 식(b1)로 표현되는 복소환을 나타낸다.

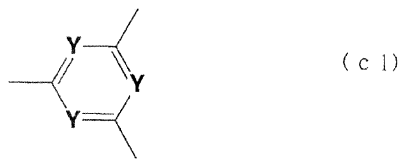
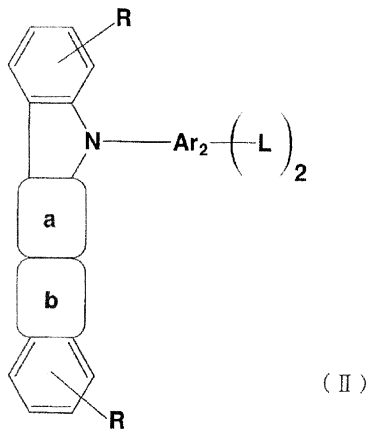
[0023] Ar₁은 방향족 복소환기로 이루어지는 m+n개의 기를 나타낸다.

[0024] L은 독립적으로, 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타내고, 적어도 하나는 축환 구조를 가진다.

[0025] R은 독립적으로, 수소, 알킬기, 아릴킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시아노기, 디알킬아미노기, 디아릴아미노기, 디아릴아미노기, 아미노기, 니트로기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕실기, 알킬술폰닐기, 할로알킬기, 수산기, 아마이드기, 또는 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기 혹은 방향족 복소환기를 나타낸다.

[0026] m은 1을 나타내고, n은 1 또는 2를 나타낸다.

[0027] 일반식(I)로 표현되는 유기 전계 발광 소자용 화합물에는 일반식(II)~(IV)로 표현되는 화합물이 있다.

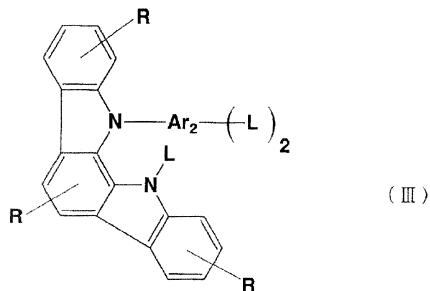


[0028]

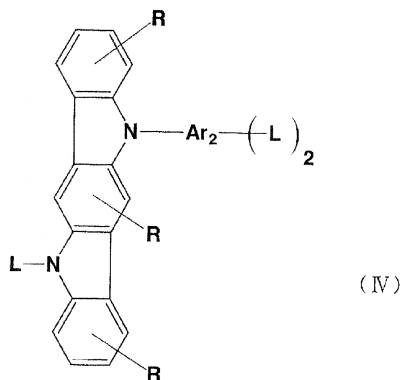
[0029] 여기서,

[0030] 환 a, 환 b, L, 및 R은 일반식(I)의 환 a, 환 b, L, 및 R과 같은 의미를 가진다.

[0031] Ar₂는 식(c1)로 표현되는 3가의 기이고, Y는 독립적으로 CH 또는 N을 나타내며, 적어도 하나는 N이다.



[0032]



[0033]

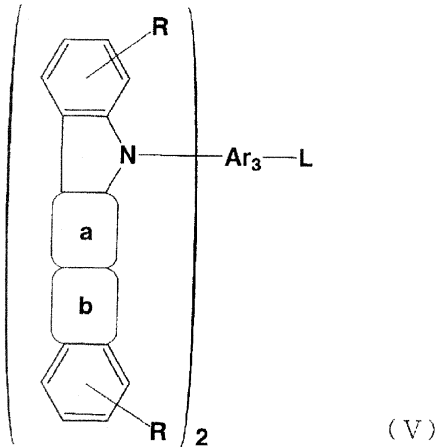
[0034] 일반식(III) 및 (IV)에 있어서,

[0035] L, R, 및 Ar₂는 일반식(II)의 L, R, 및 Ar₂와 같은 의미를 가진다.

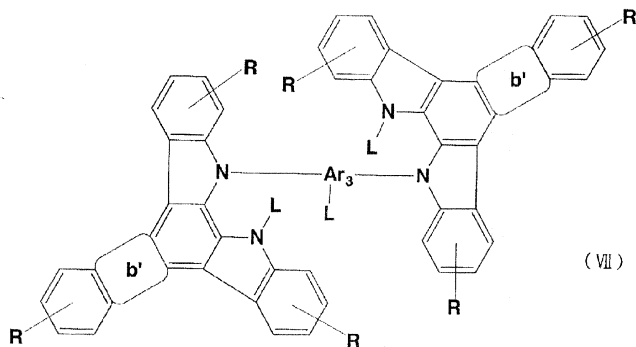
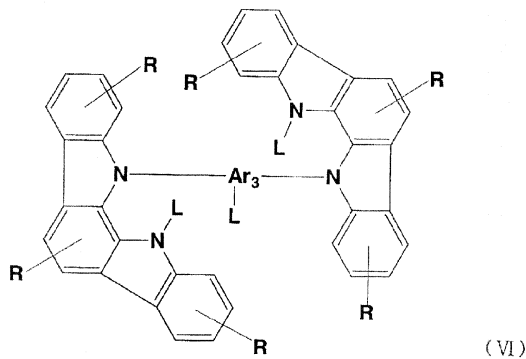
[0036] 또한 본 발명은, 기관상에 적층된 양극과 음극 사이에 발광층을 가지는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 발광층이 인광 발광성 도펀트와 상기의 유기 전계 발광 소자용 화합물을 호스트 재료로서 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[0037] 상기 유기 전계 발광 소자는, 양극과 발광층 사이에 정공 주입 수송층을 가지고 및 음극과 발광층 사이에 전자 주입 수송층을 가지고 이루어지는 것이 바람직하다. 또한 발광층과 전자 주입 수송층 사이에 정공 저지층을 가지고 이루어지는 것도 바람직하다.

[0038] 일반식(I)에 있어서, $m=2$ 인 화합물로서는, 하기 일반식(V)로 표현되는 화합물이고, 이 화합물도 유기 전계 발광 소자용 화합물로서 유용하다. 또한 일반식(V)로 표현되는 화합물에는 일반식(VI)~(VII)로 표현되는 화합물이 있다.

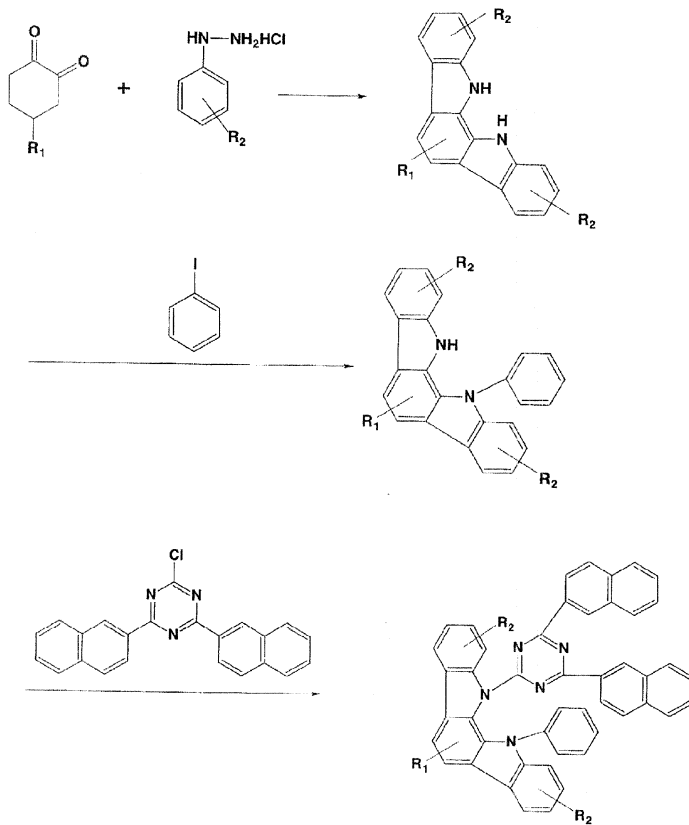


[0039] 여기서,
 [0040] 환 a, 환 b, L, 및 R은 일반식(1)의 환 a, 환 b, L, 및 R과 같은 의미를 가진다.
 [0042] Ar_3 은 방향족 복소환기로 이루어지는 3가의 기를 나타낸다.



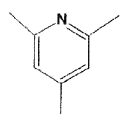
[0044]

- [0045] 일반식(VI) 및 (VII)에 있어서,
- [0046] L, R, 및 Ar₃은 일반식(V)의 L, R, 및 Ar₃과 같은 의미를 가진다.
- [0047] 환 b'는 독립적으로 2개의 인접환과 축합하는 식(b1)로 표현되는 복소환을 나타낸다.
- [0048] 일반식(V)~(VII)에 있어서, Ar₃이, 상기 식(c1)로 표현되는 3가의 기인 화합물은 뛰어난 유기 전계 발광 소자용 화합물을 부여한다.
- [0049] 이하, 본 발명의 실시의 형태를 상세하게 설명한다.
- [0050] 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 화합물은 상기 일반식(I)~(IV)로 표현된다. 일반식(I)의 바람직한 예로서 일반식(II)가 있고, 일반식(II)의 바람직한 예로서 일반식(III) 및 (IV)가 있다.
- [0051] 일반식(II)는 일반식(I)에 있어서 m이 1, n이 2인 경우에 해당한다.
- [0052] 일반식(I), (II)에 있어서, 환 a는 2개의 인접환과 축합하는 식(a1) 또는 (a2)로 표현되는 방향환 또는 복소환을 나타내고, 환 a'는 3개의 인접환과 축합하는 식(a1)로 표현되는 방향환 또는 복소환을 나타내며, X는 CH 또는 N을 나타낸다. 환 b는 2개의 인접환과 축합하는 식(b1)로 표현되는 복소환을 나타낸다. 이들 환의 바람직한 예는 일반식(III)~(IV)로부터 이해된다.
- [0053] Ar은 방향족 복소환기로 이루어지는 m+n가의 기를 나타낸다. Ar은 2~4가의 기일 수 있는데, 바람직하게는 3가의 기이다. 보다 바람직하게는, 식(c1)로 표현되는 3가의 기이다. m은 1이고, n은 1 또는 2인데, 바람직하게는 2이다. Ar₂는 바람직하게는 식(c1)로 표현되는 3가의 기이다.
- [0054] L은 독립적으로 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타내고, 적어도 하나는 축환 구조를 가진다. 축환 구조로서는, 방향족환이 2~3 축합한 방향족 탄화수소환 또는 방향족 복소환이 있다. 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기가 치환기를 가지는 경우, 바람직한 치환기로서는, 하기 R로 설명하는 바와 같은 기를 들 수 있다.
- [0055] R은 독립적으로, 수소, 알킬기, 아릴킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시아노기, 디알킬아미노기, 디아릴아미노기, 디아릴킬아미노기, 아미노기, 니트로기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕실기, 알킬술포닐기, 할로알킬기, 수산기, 아미드기, 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타낸다. 바람직한 R은 수소이다. 또한 R이 알킬기, 알콕실기, 알킬술포닐기, 할로알킬기, 알콕시카르보닐기인 경우, 탄소수는 1~6인 것이 바람직하고, 알케닐기, 알키닐기인 경우, 탄소수는 2~6인 것이 바람직하다. 아실기, 디알킬아미노기, 디아릴아미노기, 디아릴킬아미노기인 경우, 탄소수는 2~16인 것이 바람직하다.
- [0056] 일반식(I)~(IV)로 표현되는 화합물은 공지의 방법으로 용이하게 제조할 수 있다. 예를 들면, 일반식(I)~(IV)로 표현되는 화합물은, Synlett, 2005, No.1, p42~48에 나타나는 합성예를 참고로 하여 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.

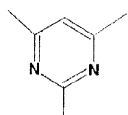


[0057]

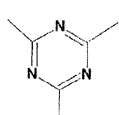
[0058] 일반식 (I)~(IV) 중의 Ar₁, Ar₂는 방향족 복소환기인데, 바람직하게는 3개의 기이다. 바람직한 기를 이하의 Ar-1~Ar-11에 나타낸다. Ar-1~Ar-11 중 2개의 결합은 L과 결합하고, 다른 결합은 환 구성 질소원자와 결합한다.



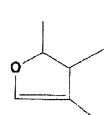
Ar-1



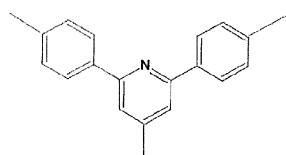
Ar-2



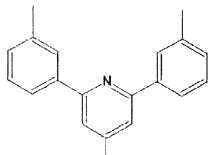
Ar-3



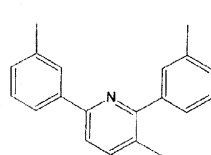
Ar-4



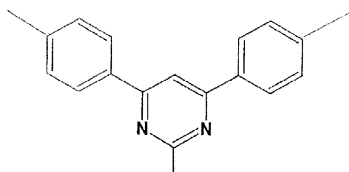
Ar-5



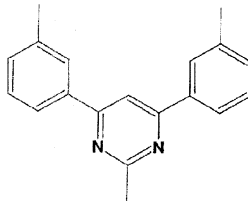
Ar-6



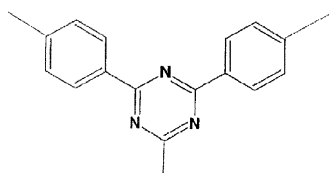
Ar-7



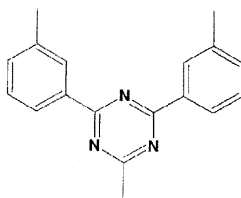
Ar-8



Ar-9



Ar-10

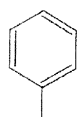


Ar-11

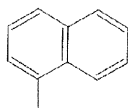
[0059]

[0060]

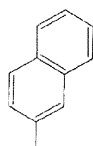
또한 치환기 L은, 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타내고, 축환 구조인 것이 바람직하다. 바람직한 예로서 하기에 나타내는 L-1~L-15를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 L-2~L-14를 들 수 있다.



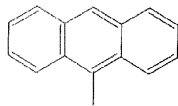
L - 1



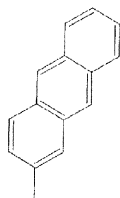
L - 2



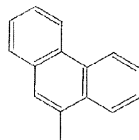
L - 3



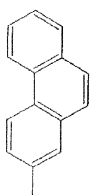
L - 4



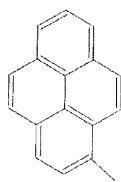
L - 5



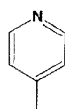
L - 6



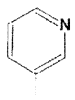
L - 7



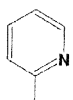
L - 8



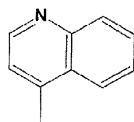
L - 9



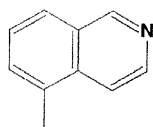
L - 10



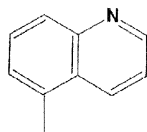
L - 11



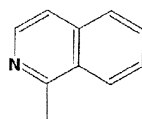
L - 12



L - 13



L - 14

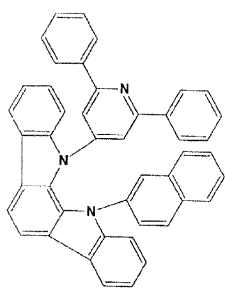


L - 15

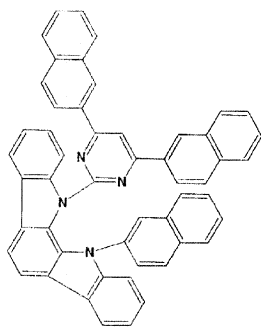
[0061]

[0062]

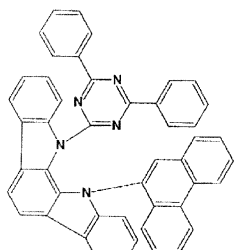
상기 일반식 (I)~(IV)로 표현되는 화합물의 바람직한 구체예를 이하에 나타내는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한 화합물 1~10은 일반식 (I)에 있어서, m=1인 화합물이다. 화합물 10~29는 일반식 (I)에 있어서, m=2인 화합물로서, 참고 화합물로 이해된다.



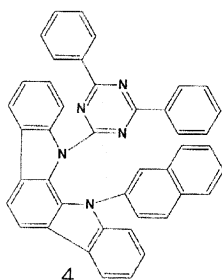
1



2

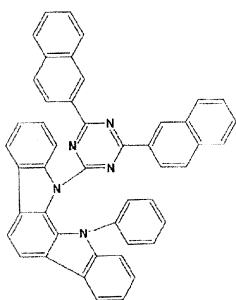


3

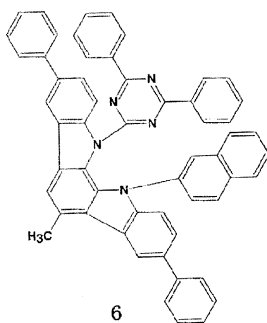


4

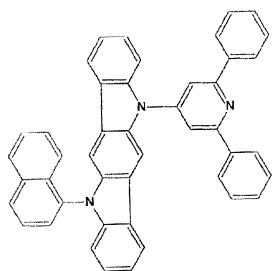
[0063]



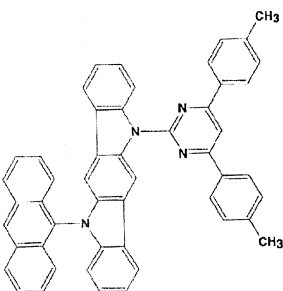
5



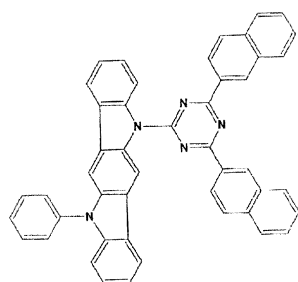
6



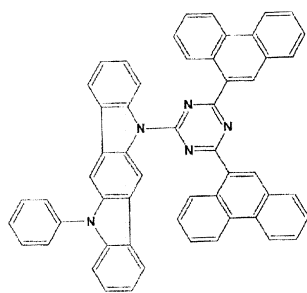
7



8

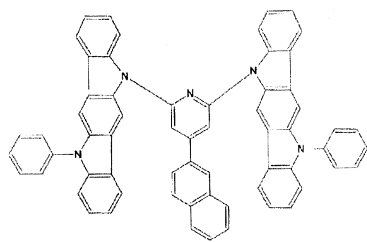


9

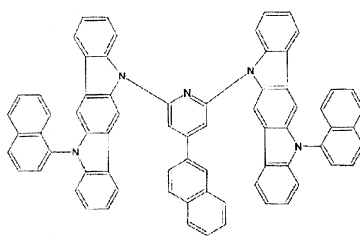


10

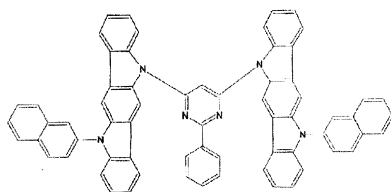
[0064]



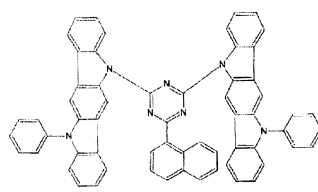
1 1



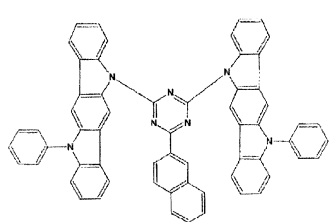
1 2



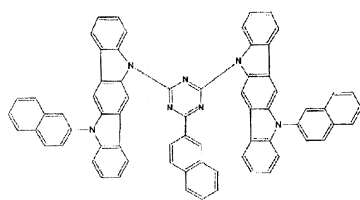
1 3



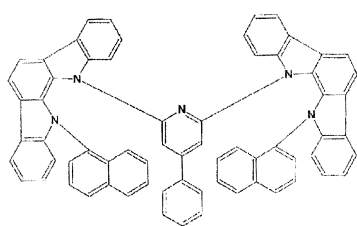
1 4



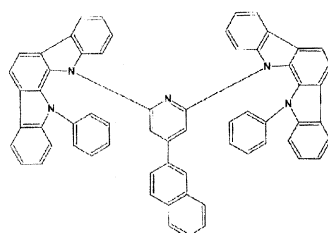
1 5



1 6

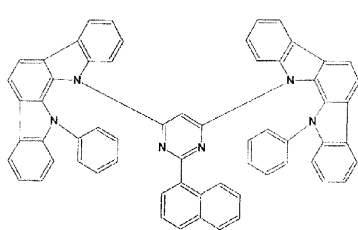


1 7

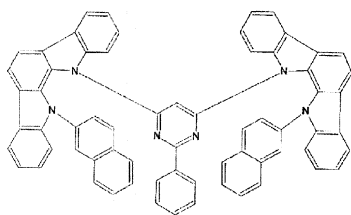


1 8

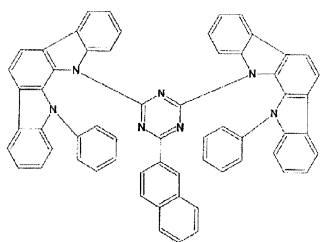
[0065]



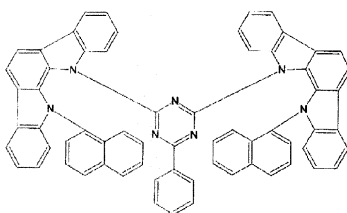
19



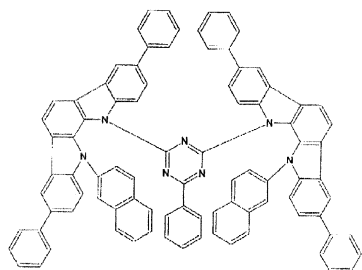
20



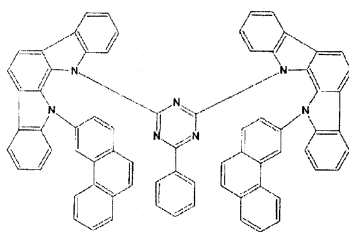
21



22

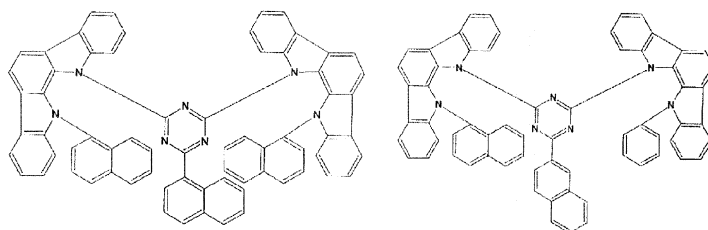


23



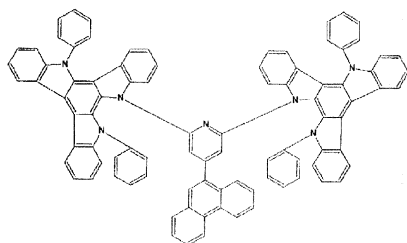
24

[0066]

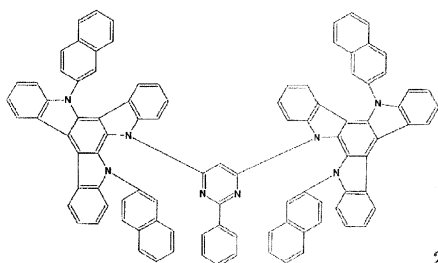


2 5

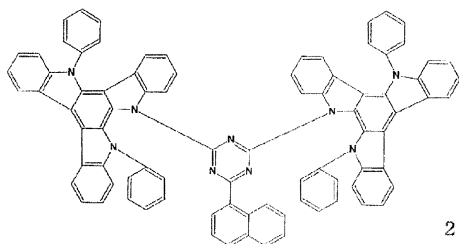
2 6



2 7



2 8



2 9

[0067]

[0068]

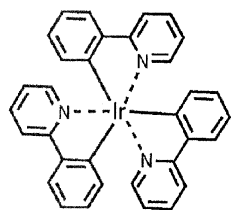
본 발명의 유기 EL 소자는, 기판상에 적층된 양극과 음극 사이에 적어도 한 개의 발광층을 가지고, 상기 발광층 중에 인광 발광성 도펀트와 상기 일반식(1)~(4)로 표현되는 유기 EL 소자용 화합물을 호스트 재료로서 함유한다. 그리고, 양극과 발광층 사이에 정공 주입 수송층 및 음극과 발광층 사이에 전자 주입 수송층을 가지는 것이 좋다. 또한 발광층과 전자 주입 수송층 사이에 정공 저지층을 가지는 것이 좋다.

[0069]

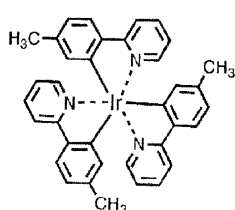
발광층에서의 인광 발광 도펀트 재료로서는, 루테튬, 로튬, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 및 금으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 유기 금속 착체를 함유하는 것이 좋다. 이러한 유기 금속 착체는 상기 특허 문헌 등에서 공지이며, 이들이 선택되어 사용 가능하다.

[0070]

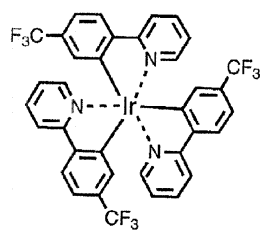
바람직한 인광 발광 도펀트로서는, Ir 등의 귀금속 원소를 중심 금속으로서 가지는 Ir(ppy)₃ 등의 착체류, Ir(bt)₂·acac₃ 등의 착체류, PtOEt₃ 등의 착체류를 들 수 있다. 이들 착체류의 구체예를 이하에 나타내는데, 하기의 화합물에 한정되지 않는다.



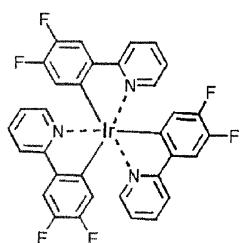
3 0



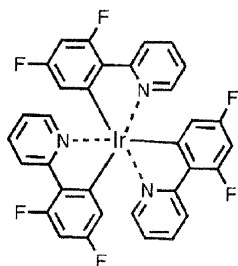
3 1



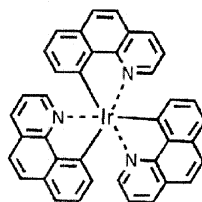
3 2



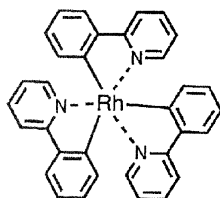
3 3



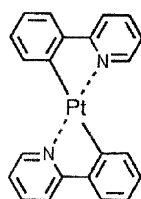
3 4



3 5

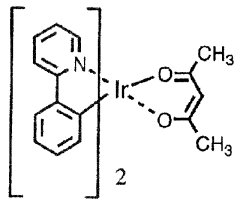


3 6

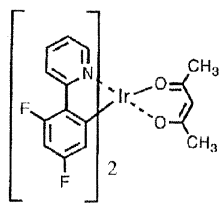


3 7

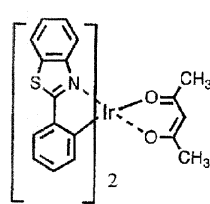
[0071]



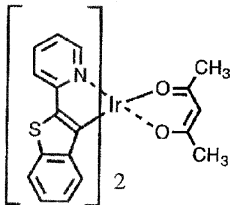
3 8



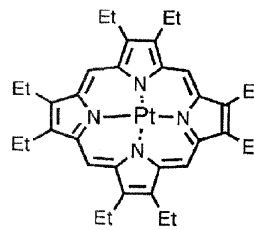
3 9



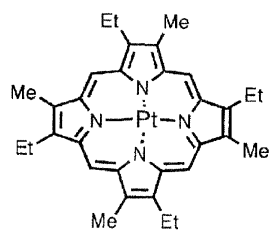
4 0



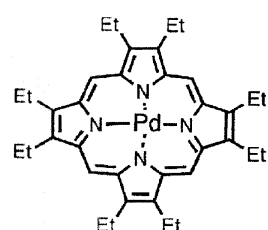
4 1



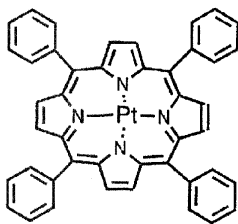
4 2



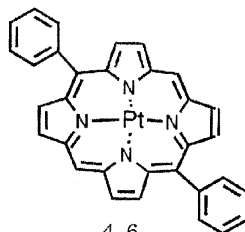
4 3



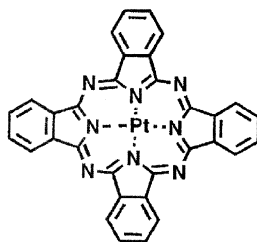
4 4



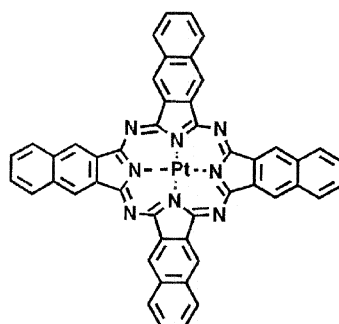
4 5



4 6



4 7



4 8

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

실시예

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

- [0078] 도 1은 본 발명에 사용되는 일반적인 유기 EL 소자의 구조예를 모식적으로 나타내는 단면도이고, 1은 기판, 2는 양극, 3은 정공 주입층, 4는 정공 수송층, 5는 발광층, 6은 전자 수송층, 7은 음극을 각각 나타낸다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는, 기판, 양극, 발광층, 및 음극을 필수층으로서 가지는데, 필수층 이외에 정공 주입 수송층, 전자 주입 수송층을 가지는 것이 좋고, 또한 발광층과 전자 주입 수송층 사이에 정공 저지층을 가지는 것이 좋다. 또한 정공 주입 수송층은 정공 주입층과 정공 수송층의 어느 하나 또는 양자를 의미하고, 전자 주입 수송층은 전자 주입층과 전자 수송층의 어느 하나 또는 양자를 의미한다.
- [0079] 또한 도 1과는 반대의 구조, 즉 기판(1)상에 음극(7), 전자 수송층(6), 발광층(5), 정공 수송층(4), 양극(2)의 순서대로 적층하는 것도 가능하고, 기술한 바와 같이 적어도 한 쪽이 투명성이 높은 2개의 기판 사이에 본 발명의 유기 EL 소자를 마련하는 것도 가능하다. 이 경우도, 필요에 따라 층을 추가하거나, 생략하는 것이 가능하다.
- [0080] 본 발명은, 유기 EL 소자가 단일의 소자, 어레이상으로 배치된 구조로 이루어지는 소자, 양극과 음극이 X-Y 매트릭스상으로 배치된 구조의 어느 것에 있어서도 적용할 수 있다. 본 발명의 유기 EL 소자에 의하면, 발광층에 특정 골격을 가지는 화합물과, 인광 발광 도펀트를 함유시킴으로써, 종래의 일중향 상태로부터의 발광을 사용한 소자보다도 발광 효율이 높으면서 구동 안정성에 있어서도 크게 개선된 소자가 얻어져, 풀 컬러 혹은 멀티 컬러 패널에의 응용에 있어서 뛰어난 성능을 발휘할 수 있다.
- [0081] <실시예>
- [0082] 이하, 본 발명에 대하여, 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 물론, 이들 실시예에 한정되는 것은 아니고, 그 요지를 넘지 않는 한 다양한 형태로 실시하는 것이 가능하다.
- [0083] [실시예 1]
- [0084] (화합물 21의 합성)
- [0085] 탈기 질소 치환한 200ml 3구 플라스크에 1,2-시클로헥산디올 33.3g(0.297mol), 페닐히드라진염산염 86.0g(0.595mol)을 첨가하고, 이것에 에탄올 1000ml를 첨가하여 교반시켰다. 그 후, 동(同) 플라스크 내에 진한 황산 3.0g(0.03mol)을 5분간 적하하였다. 그 후 65℃까지 가열하여 4시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 생긴 자갈(紫褐)색 결정을 여과 채취한 후, 여과 채취한 결정을 에탄올 500ml로 2회, 리슬러리 세정을 행하였다. 이것을 감압 건조하여 자갈색 분말 80.0g(0.286mol, 수율 96.3%)을 얻었다.
- [0086] 다음으로, 상기 자갈색 분말 72.0g(0.258mol)에, 이것에 아세트산 720g, 트리플루오로아세트산 72.0g을 첨가하여 교반시켰다. 그 후 100℃까지 가열하여 15시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 생긴 황색 결정을 여과 채취한 후, 여과 채취한 결정을 아세트산 200ml로 린스 세정을 행한 후, 헥산 200ml로 린스 세정을 행하였다. 이것을 감압 건조하여 백색 분말 A 30.0g(0.117mol, 수율 45.3%)을 얻었다.
- [0087] 다음으로, 탈기 질소 치환한 1000ml 3구 플라스크에 상기에서 얻은 백색 분말 A 26.0g(0.101mol), 요오드벤젠 122.7g(0.601mol), 요오드화구리 54.7g(0.287mol), 탄산칼륨 66.7g(0.482mol), 이것에 퀴놀린 800ml를 첨가하여 교반시켰다. 그 후 190℃까지 가열하여 72시간 교반하였다. 일단, 실온까지 냉각한 후, 물 500ml, 디클로로메탄 500ml를 첨가하여 교반을 행한 후, 생긴 황색 결정을 여과 채취하였다. 여과액을 2000ml 분액 깔때기에 옮겨 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 500ml의 물로 3회 세정하여, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수를 행하고, 일단, 황산마그네슘을 여과 분별한 후 용매를 감압 증류 제거하였다. 그 후, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 분말 B 13.7g(0.04mol, 수율 40.8%)을 얻었다.
- [0088] 다음으로, 탈기 질소 치환한 500ml 3구 플라스크에 55% 수소화나트륨 2.16g(0.0495mol), 탈수 N,N'-디메틸포름아미드 70ml를 첨가하여 질소기류 중 하에서 교반을 행한다. 상기에서 얻은 백색 분말 B 13.7g(0.04mol)에 탈수 N,N'-디메틸포름아미드 70ml를 첨가하여 용해시키고, 그 후 동 플라스크 내에 15분간 적하하였다. 적하 종료 후 1시간 교반을 계속하였다. 그 후, 염화시아누르 3.76g(0.02mol)에 탈수 N,N'-디메틸포름아미드 70ml를 첨가하여 용해시키고, 그 후 동 플라스크 내에 15분간 적하하였다. 적하 종료 후, 2시간 교반을 계속한 후 물 350g을 첨가하여 석출한 결정을 여과 채취하였다. 여과 채취한 결정을 물 300g으로 2회 리슬러리를 행하고, 그 후 메탄올 300g으로 리슬러리를 행하였다. 이것을 감압 건조한 후, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 분말 C 10.9g(0.014mol, 수율 70.0%)을 얻었다.
- [0089] 다음으로, 300ml 3구 플라스크에 상기에서 얻은 백색 분말 C 10.0g(0.013mol), 2-나프틸보론산 2.8g(0.016mol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 1.5g(0.0013mol), 에탄올 50ml, 톨루엔 100ml를 첨가하

여 교반시켰다. 그 후, 탄산나트륨 6.5g을 물 50ml에 용해시키고, 동 플라스크 내에 첨가해 85℃까지 가열하여 5시간 교반하였다. 일단, 실온까지 냉각한 후, 물 100ml, 톨루엔 100ml를 첨가하여 교반을 행한 후 불용물을 여과 분별하였다. 여과액을 1000ml 분액 깔때기에 옮겨 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 100ml의 물로 3회 세정하여, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수를 행하고, 일단, 황산마그네슘을 여과 분별한 후 용매를 감압 증류 제거하였다. 그 후, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 황색 고체의 예시 화합물 21을 34.7g(0.04mol, 수율 40.8%) 얻었다.

[0090] 예시 화합물 21의 EI-MS(M+1)는 868, 융점은 398℃였다.

[0091] [실시예 2]

[0092] 정공 주입층에 구리프탈로시아닌(CuPC)을 사용하고, 정공 수송층에 α -NPD 및 전자 수송층에 Alq3을 사용하였다. 막 두께 150nm의 ITO로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판상에, 각 박막을 진공 증착법으로 진공도 5.0×10^{-4} Pa로 적층시켰다. 우선, ITO상에 정공 주입층으로서 CuPC를 3.0Å/초로 25nm의 막 두께로 성막(成膜)하였다. 이어서, 정공 주입층상에, 정공 수송층으로서 α -NPD를 증착 속도 3.0Å/초로 55nm의 두께로 형성하였다.

[0093] 다음으로, 정공 수송층상에, 발광층으로서 (예시 화합물 21)과 (Btp)2Iracac(예시 화합물 41)을 다른 증착원로부터 공증착하여 47.5nm의 두께로 형성하였다. 이 때 (Btp)2Iracac의 농도는 8.0%였다.

[0094] 다음으로, 전자 수송층으로서 Alq3을 증착 속도 3.0Å/초로 30nm의 두께로 형성하였다. 또한 전자 수송층상에, 전자 주입층으로서 불화리튬(LiF)을 증착 속도 0.1Å/초로 1nm의 두께로 형성하였다. 마지막으로, 전자 주입층상에, 전극으로서 알루미늄(Al)을 증착 속도 10Å/초로 200nm의 두께로 형성하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0095] [실시예 3]

[0096] (화합물 4의 합성)

[0097] 질소 치환한 200ml 3구 플라스크에 실시예 1에서 얻어진 백색 분말 A 10.0g(0.036mol), 탄산칼륨 12.9g(0.093mol), 구리분 5.7g(0.090mol), 테트라글라이름(tetraglyme) 50.0g을 첨가하여 질소기류하에서 교반하였다. 동 플라스크 내에 2-브로모나프탈렌 9.87g(0.047mol)을 테트라글라이름 10.0g에 용해시킨 용액을 10분 동안 적하하였다. 적하 종료 후 195℃로 1시간 교반을 계속하였다. 그 후, 실온까지 냉각하여 불용물을 여과 채취하였다. 여과액에 메탄올 30g 및 물 150g을 첨가하여 2시간 교반하였다. 그 후, 석출물을 여과 채취하고, 이것을 물 100g으로 2회, 또한 메탄올 100g으로 1회 리슬러리 세정하였다. 감압 건조 후, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 분말 D 13.0g(0.034mol, 수율 94.7%)을 얻었다.

[0098] 다음으로, 질소 치환한 200ml 3구 플라스크에 염화시아누르 12.5g(0.068mol), 탈수 THF 50g을 첨가하고, 질소기류하, 빙욕에 의해 냉각하여 교반하였다. 그 후, 32% 브롬화페닐마그네슘 THF 용액 105.6g(0.186mol)을 2시간 적하하였다. 적하 중의 온도는 15℃이하를 유지하였다. 적하 종료 후 1.5시간 교반을 계속한 후, 동 플라스크 내에 톨루엔 80g을 첨가하였다. 그 후, 빙욕에서 냉각을 행하고, 동 플라스크 내에 12% HClaq 76.5g(0.254mol)을 15분 동안 적하하였다. 적하 중의 온도는 30℃이하를 유지하였다. 플라스크 내용물을 500ml 분액 깔때기로 옮겨 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 100ml의 물로 3회 세정하여, 그 후, 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단, 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거하여 21.1g의 클루드품을 얻었다. 그 후, 메탄올 110g을 첨가하고, 1시간 교반 후, 석출물을 여과 채취하여 감압 건조에 의해 백색 분말 E 14.5g(6.5mmol, 수율 50.2%)을 얻었다.

[0099] 다음으로, 질소 치환한 200ml 3구 플라스크에 60.8% 수소화나트륨 1.31g(0.033mol), 탈수 N,N'-디메틸포름아미드 10ml를 첨가하여 질소기류하에서 교반하였다. 이것에, 상기에서 얻은 백색 분말 D 10.0g(0.026mol)의 탈수 N,N'-디메틸포름아미드(30ml) 용액을 20분간 적하하였다. 적하 종료 후 1시간 교반을 계속하였다. 계속해서, 상기에서 얻은 백색 분말 E 6.75g(0.025mol)의 탈수 N,N'-디메틸포름아미드(10ml) 용액을 20분간 적하하였다. 적하 종료 후 17시간 교반을 계속하였다. 그 후 물 3.2g, 메탄올 40.0g을 순서대로 첨가하여 석출한 결정을 여과 채취하였다. 이것을 메탄올 50g으로 리슬러리 세정한 후, 감압 건조하여 담황색 결정의 예시 화합물 4를 12.8g(0.021mol, 수율 80.0%) 얻었다.

[0100] 예시 화합물 4의 APCI-MS는 m/Z 614[M+H]⁺, 융점은 317℃였다.

[0101] [실시예 4]

[0102] 발광층의 호스트 재료로서 예시 화합물 21을 대신하여 예시 화합물 4를 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0103] [실시예 5]

[0104] (화합물 5의 합성예)

[0105] 질소 치환한 500ml 3구 플라스크에, 마그네슘 3.65g(0.150mol), 탈수 THF 10.0g, 요오드 0.01g을 첨가하여 질소기류하에서 교반하였다. 60℃까지 승온한 후, 2-브로모나프탈렌 32.1g(0.155mol)의 탈수 THF(100.0ml) 용액을 1시간 적하하였다. 그 후 가열 환류하 2시간 교반을 계속하였다. 실온까지 냉각을 행한 후, 또한 빙욕에서 3℃까지 냉각하였다. 이것에, 염화시아누르 9.21g(0.050mol)의 탈수 THF(50.0ml) 용액을, 빙욕에서 10℃이하로 유지하면서 30분간 적하하고, 적하 종료 후 또한 실온에서 5시간 교반하였다. 그 후, 동 플라스크를 빙욕에 침지하여 15℃이하로 유지하면서 10% 염산 50.0g을 30분간 적하하였다. 빙욕을 떼어내고, 톨루엔 150.0ml를 첨가하여 500ml 분액 깔때기로 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 50ml의 물로 3회 세정하여, 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단, 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거함으로써 농축물 33.6g을 얻었다. 얻어진 농축물을 75.0g의 THF에 용해시키고, 교반하면서 메탄올 200.0g을 서서히 첨가하였다. 석출한 결정을 여과 분별하고, 이것을 헥산으로 재결정하여 7.6g(0.021mol, 수율 41.3%)의 백색 분말 F를 얻었다.

[0106] 다음으로, 질소 치환한 200ml 3구 플라스크에 60.8% 수소화나트륨 0.98g(0.025mol), 탈수 N,N'-디메틸포름아미드 10ml를 첨가하여 질소기류하에서 교반하였다. 이것에, 실시예 1에서 얻은 백색 분말 B 6.45g(0.019mol)의 탈수 N,N'-디메틸포름아미드(20ml) 용액을 20분간 적하하고, 적하 종료 후 또한 1시간 교반하였다. 이것을 빙욕에서 냉각하고, 백색 분말 F 7.0g(0.019mol)의 탈수 N,N'-디메틸포름아미드(10ml) 용액을 내온(內溫) 5℃이하로 유지하면서 10분간 적하하였다. 적하 종료 후 실온에서 또한 7시간 교반하였다. 그 후, 물 4.0g, 메탄올 100.0g을 첨가하여 석출한 결정을 여과 채취하였다. 이것을 메탄올 50g으로 리슬러리 세정한 후, 감압 건조하여 황색 결정의 예시 화합물 5를 8.0g(0.012mol, 수율 62.1%) 얻었다.

[0107] 예시 화합물 5의 APCI-MS는 m/z 664[M+H]⁺, 융점은 355℃였다.

[0108] [실시예 6]

[0109] 발광층의 호스트 재료로서 예시 화합물 21을 대신하여 예시 화합물 5를 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0110] [실시예 7(비교)]

[0111] 발광층의 호스트 재료로서 예시 화합물 21을 대신하여 BA1q를 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0112] 실시예에서 얻어진 유기 EL 소자 각각의 발광 피크 파장, 최고 발광 효율, 휘도 반감 수명(초기 휘도 2,000cd/m²)을 표 1에 나타낸다.

표 1

	발광 피크 파장 (nm)	최고 발광 효율 (cd/A)	휘도 반감 시간 (hr)
실시예 2	620	9.2	3000
실시예 4	620	9.0	4500
실시예 6	620	8.9	18000
실시예 7	620	8.8	1500

[0113]

산업상 이용 가능성

[0114] 본 발명의 유기 EL 소자는, 저전압에 있어서 고휘도·고효율로 발광시키는 것이 가능해진다. 따라서, 본 발명에 의한 유기 EL 소자는 플랫 패널·디스플레이(예를 들면 OA 컴퓨터용이나 벽걸이 텔레비전), 차재 표시 소자, 휴

대전화 표시나 면 발광체로서의 특징을 살린 광원(예를 들면, 복사기의 광원, 액정 디스플레이나 계기류의 백라이트 광원), 표시판, 표식등에의 응용을 생각할 수 있어 그 기술적 가치는 큰 것이다.

도면의 간단한 설명

[0075]

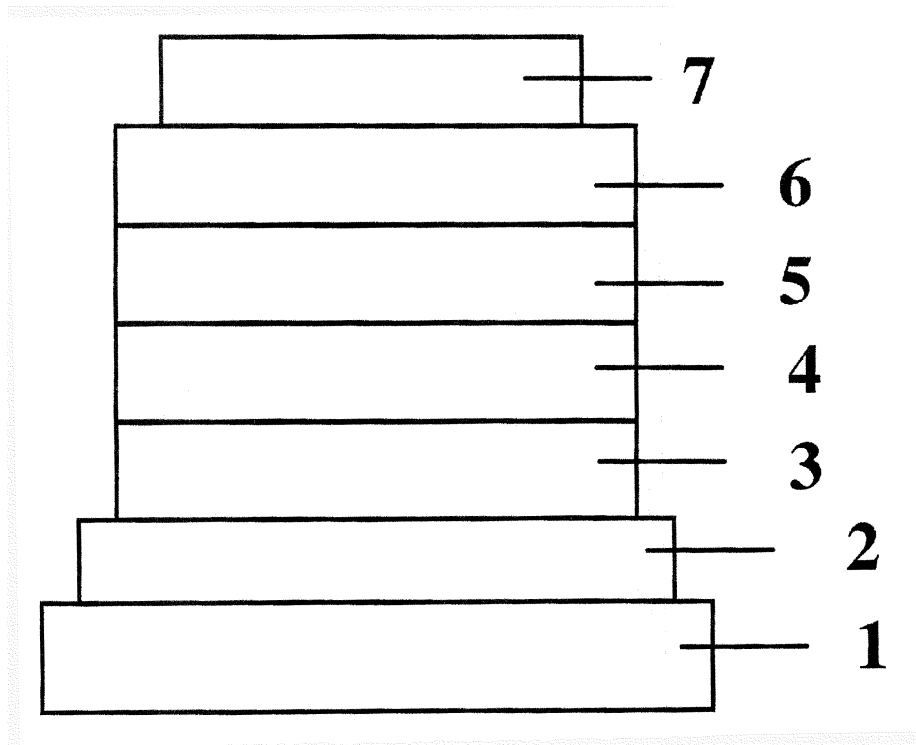
도 1은 유기 EL 소자의 일례를 나타낸 모식 단면도이다.

[0076]

1은 기판, 2는 양극, 3은 정공 주입층, 4는 정공 수송층, 5는 발광층, 6은 전자 수송층, 7은 음극을 나타낸다.

도면

도면1



专利名称(译)	有机电致发光器件化合物和有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101041642B1	公开(公告)日	2011-06-14
申请号	KR1020097025724	申请日	2008-05-28
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	Sinnit铁路寿美健化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	Sinnit铁路寿美健化学株式会社		
[标]发明人	KAI TAKAHIRO 카이타카히로 KOMORI MASAKI 코모리마사키 YAMAMOTO TOSHIHIRO 야마모토토시히로 NOGUCHI KATSUhide 노구치카츠히데 MIYAZAKI HIROSHI 미야자키히로시		
发明人	카이타카히로 코모리마사키 야마모토토시히로 노구치카츠히데 미야자키히로시		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	C07D487/04 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0085 H01L51/0087 H01L51/5012		
代理人(译)	Yundongyeol		
优先权	2007142274 2007-05-29 JP		
其他公开文献	KR1020100017737A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了一种结构简单的有机电致发光器件(有机EL器件),其在发光效率方面得到改善,同时充分确保了驱动稳定性。还公开了用于有机EL器件的化合物,其用于这种有机电致发光器件中。用于有机EL器件的化合物在分子中具有吡啶并咪唑结构或与其类似的结构,并且芳族基团与吡啶并咪唑中的氮原子键合。有机电致发光器件包括位于基板上的阳极和阴极之间的发光层,并且发光层含有磷光掺杂剂和用于有机EL器件的化合物作为主体材料。COPYRIGHT KIPO 0026 # WIPO 2010

