



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0014118
(43) 공개일자 2009년02월06일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0075677

(22) 출원일자 2008년08월01일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2007-00202756 2007년08월03일 일본(JP)

(71) 출원인

고쿠리츠다이가쿠호진 토쿄고교 다이가꾸

일본국 도쿄 메구로쿠 오오카야마 2-12-1

제이에스알 가부시키가이샤

일본국 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10고오

(72) 발명자

하야카와, 테루아끼

일본 152-8550 도쿄 메구로쿠 오오카야마 2-12-1
고쿠리츠다이가쿠호진 토쿄고교 다이가꾸 내

가끼모토, 마사아끼

일본 152-8550 도쿄 메구로쿠 오오카야마 2-12-1
고쿠리츠다이가쿠호진 토쿄고교 다이가꾸 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이석재, 장수길, 김성완

전체 청구항 수 : 총 5 항

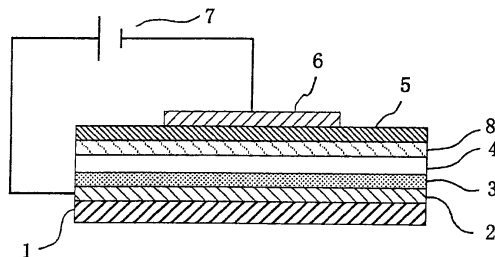
(54) 유기 전계 발광 소자용 화합물 및 유기 전계 발광 소자용 조성물, 및 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 습식법에 의해서 간단하게 박막을 형성할 수 있고, 유기 전계 발광 소자(이하, 「유기 EL 소자」라고 함)용 발광 재료로서 바람직하게 이용되는 유기 EL 소자용 화합물 및 유기 EL 소자용 조성물의 제공, 및 발광 특성 및 내구성이 우수한 유기 EL 소자의 제공에 관한 것이다.

본 발명의 유기 EL 소자용 화합물은 특정한 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하고, 유기 EL 소자용 조성물은 상기 화합물을 포함하는 성분 100 질량부와, 인광 발광성 화합물을 포함하는 성분 1 내지 20 질량부와, 유기 용제 100 내지 100,000 질량부를 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 하고, 유기 EL 소자는 상기 화합물에 의해 형성된 정공 주입 수송층, 전자 주입 수송층 및 발광층 중 어느 하나를 갖는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

지위, 게

일본 152-8550 도쿄 메구로쿠 오오카야마 2-12-1고
쿠리츠다이가쿠호진 도쿄고교 다이가꾸 내

안도, 신지

일본 152-8550 도쿄 메구로쿠 오오카야마 2-12-1고
쿠리츠다이가쿠호진 도쿄고교 다이가꾸 내

우에다, 미즈루

일본 152-8550 도쿄 메구로쿠 오오카야마 2-12-1고
쿠리츠다이가쿠호진 도쿄고교 다이가꾸 내

아끼이게, 도시유키

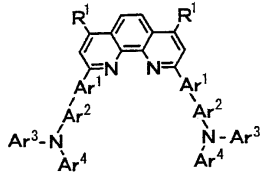
일본 1040045 도오교오도 주오오구 츠키지 5쵸오메
6반 10교오제이에스알 가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 (I)로 표시되는 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 화합물.

<화학식 (I)>



[Ar¹ 및 Ar²는 각각 독립적으로 그의 구조 내에 방향환, 축합환 및 복소환 중 어느 하나를 갖는 2가의 기, 또는 단결합을 나타내고, Ar³ 및 Ar⁴는 각각 독립적으로 그의 구조 내에 방향환, 축합환 및 복소환 중 어느 하나를 갖는 1가의 기를 나타내고, 동일한 질소 원자에 결합되어 있는 Ar³와 Ar⁴는 서로 결합하여 환 구조를 형성할 수도 있고, R¹은 1가의 유기기, 수소 원자 또는 불소 원자를 나타냄]

청구항 2

제1항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 화합물을 포함하는 성분 100 질량부와, 인광 발광성 화합물을 포함하는 성분 1 내지 20 질량부와, 유기 용제 100 내지 100,000 질량부를 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 조성물.

청구항 3

제1항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 화합물에 의해 형성된 정공 주입 수송층, 전자 주입 수송층 및 발광층 중 어느 하나를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4

제1항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 화합물과 인광 발광성 화합물을 포함하는 발광층을 갖는 것을 특징으로 하는 인광 발광성 유기 전계 발광 소자.

청구항 5

제4항에 있어서, 발광층이 제2항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 이용함으로써 형성되어 이루어지는 것임을 특징으로 하는 인광 발광성 유기 전계 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 유기 전계 발광 소자용 재료로서 이용되는 유기 전계 발광 소자용 화합물 및 유기 전계 발광 소자용 조성물, 및 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 유기 전계 발광 소자(이하, 「유기 EL 소자」라고도 함)는, 직류 전압에 의해서 구동하는 것이 가능한 것, 자기 발광 소자이므로 시야각이 넓고 시인성이 높은 것, 응답 속도가 빠른 것 등의 우수한 특성을 갖기 때문에, 차세대 표시 소자로서 기대되어 있고, 그 연구가 활발히 행해지고 있다.

<3> 이러한 유기 EL 소자로서는, 양극과 음극 사이에 유기 재료를 포함하는 발광층이 형성된 단층 구조의 것, 양극과 발광층 사이에 정공 수송층을 갖는 구조의 것, 음극과 발광층 사이에 전자 수송층을 갖는 것 등의 다층 구조

의 것이 알려져 있다. 이들 유기 EL 소자는 모두 음극으로부터 주입된 전자와, 양극으로부터 주입된 정공이 발광층에서 재결합함으로써 발광하는 것이다(예를 들면, 하기 특허 문헌 1 참조).

- <4> 종래에, 유기 EL 소자에 있어서는, 양극과 발광층 사이에 정공 수송층을 가짐과 함께 음극과 발광층 사이에 전자 수송층을 갖는 다층 구조로 하고, 정공 수송층 및 전자 수송층의 구성 재료로서 각각 바람직한 것, 구체적으로는, 정공 수송층의 구성 재료로서 바람직한 정공 수송성을 갖는 저분자 결정성 재료, 또한 전자 수송층의 구성 재료로서 바람직한 전자 수송성을 갖는 저분자 결정성 재료로, 서로 다른 특성을 갖는 것을 이용함으로써 고효율화가 도모되고 있다.
- <5> 여기서, 전자 수송성을 나타내는 저분자 결정성 재료로서는, 예를 들면 BND(2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸)를 들 수 있다(도 11에 B3LYP형 범함수를 이용한 밀도 범함수법에 의해 계산된 BND의 LUMO 및 HOMO의 형상을 나타냄).
- <6> 유기 EL 소자에 있어서, 음극으로부터 주입된 전자는 주로 전자 수송층을 구성하는 분자의 최저 비점유 궤도(LUMO)의 분자간 중첩을 따라서 이동하게 되는데, BND와 같은 전자 수송성을 갖는 재료의 LUMO는 일반적으로 분자 내에 퍼지고 비국재화된 π^* 궤도이고, 그의 에너지 순위가 저하(전자 친화력이 상승)됨으로써 전자의 주입 효율과 전자 수송성이 높아지는 것이 알려져 있다. 실제로, BND의 LUMO는 정공 수송성을 갖는 재료에 관한 분자의 LUMO에 비하여 저하되어 있는 한편, BND의 최고 점유 궤도(HOMO)의 분포 형상도 전형적인 π 궤도로서 그 분포의 범위(넓이)는 LUMO와 거의 일치하고 있다.
- <7> 한편, 정공 수송성을 갖는 저분자 결정성 재료로서는, 예를 들면 α -NPD([N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘])을 들 수 있다(도 12에 B3LYP형 범함수를 이용한 밀도 범함수법에 의해 계산된 α -NPD의 LUMO 및 HOMO의 형상을 나타냄).
- <8> 유기 EL 소자에 있어서, 양극으로부터 주입된 정공은 주로 정공 수송층을 구성하는 분자의 HOMO 궤도의 분자간 중첩을 따라서 이동하게 되는데, α -NPD와 같은 정공 수송성을 갖는 재료의 HOMO는 일반적으로 분자 내에 퍼지고 비국재화된 π 궤도이고, 그의 에너지 순위가 상승(이온화 포텐셜이 저하)함으로써 정공의 주입 효율과 정공 수송성이 높아지는 것이 알려져 있다. 실제로, α -NPD의 HOMO의 분포 형상은 전형적인 π 궤도로서 그 분포의 범위(넓이)는 LUMO와 거의 일치하고 있다.
- <9> 상기한 바와 같이, 정공 수송층 및 전자 수송층의 구성 재료는 각각 상반되는 특성이 요구되고 있기 때문에, 정공 수송층과 전자 수송층을 동일 구성 재료를 이용하여 형성하는 것은 곤란하게 되어 있다. 특히, 정공 수송층 및 전자 수송층을 동일한 재료에 의해서 구성하는 것이 곤란한 이유로서는, 전자 수송성을 나타내는 BND 등의 재료와 정공 수송성을 나타내는 α -NPD 등의 재료 중의 어느 쪽에서도 HOMO와 LUMO의 분포 형상이 분자 전체에서 크게 중첩되어 있고, 더구나 HOMO로부터 LUMO로의 일전자 천이가 진동자 강도가 큰 허용 천이인 점을 들 수 있다. 시간 의존의 밀도 범함수법(TD-DFT) 계산에 따르면, BND의 최저 에너지 일전자 여기는 HOMO로부터 LUMO로의 천이(파장: 370 nm, 진동자 강도: 0.479)이고, 또한 α -NPD의 최저 에너지 일전자 여기도 HOMO로부터 LUMO로의 천이(파장: 399 nm, 진동자 강도: 0.319)인 점에서, 유기 화합물에 있어서 HOMO와 LUMO가 공간적으로 크게 중첩되어 있고, 더구나 그 사이의 일전자 천이가 허용된 경우에는, 전자와 정공은 그의 화합물 내 또는 그의 화합물의 집합체가 형성하는 에너지 밴드 내에서 재결합할 확률이 높아져서, 결과적으로, 분자의 여기 에너지가 유기 EL 소자의 발광층의 구성 재료인 인광 발광성 재료까지 효율적으로 전달되기 어려워진다고 생각된다. 반대로, HOMO로부터 LUMO로의 일전자 천이에 있어서의 진동 강도가 제로(금제 천이) 또는 매우 낮은 경우에는, 무복사 실활의 확률이 높아지기 때문에, 유기 EL 소자용의 재료로서 바람직한 것은 아니라고 생각된다.
- <10> [특허 문헌 1] 일본 특허 공개 제2001-257076호 공보

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <11> 본 발명은 이상과 같은 사정에 기초하여 본 발명자들이 연구를 거듭한 결과, 하나의 재료가 전자 수송성과 정공 수송성을 겸비하기 위한 조건으로서, (a) HOMO와 LUMO의 분포 형상에 있어서, 양자의 공간적인 중첩이 가능한 작을 것, (b) 분자 내의 복수의 방향축환이 공평면이 아니라 비틀어진 구조를 갖고, HOMO와 LUMO의 분리가 강화되어 있을 것, (c) HOMO로부터 LUMO로의 일전자 여기가 금제가 아니라 허용 천이일 것, 및 (d) 전자 수송성과 정공 수송성의 균형 및 가시 영역에서의 투명성을 확보하기 위해서 HOMO와 LUMO는 각각 적절한 에너지 레벨에 있을 것을 요하는 분자 설계 지침을 발견하고, 또한 상기 조건을 만족시키는 화합물을 구축함으로써 이루어

진 것이다. 그 목적은, 정공 수송성 및 전자 수송성을 모두 갖고, 유기 전계 발광 소자용의 발광 재료로서 바람직하게 이용되는 유기 전계 발광 소자용 화합물 및 유기 전계 발광 소자용 조성물을 제공하는 데에 있다.

<12> 본 발명의 다른 목적은 발광 특성이 우수한 유기 전계 발광 소자를 제공하는 데에 있다.

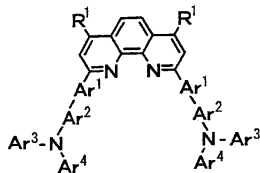
<13> 여기서, 상기 분자 설계 지침에 기초하여 구축된 화합물군은, 후쿠이 겐이치 박사에 의해 명명된 「프론티어 분자궤도」, 즉 HOMO와 LUMO가 그 분포 형상과 일전자 여기 상태에 있어서 거의 분리되어 있고, 그 결과, HOMO로부터 LUMO로의 전이가 분자 내를 전자가 이동하는 전이로 되는 것을 특징으로 하기 때문에, 「프론티어 분리형」 유기 EL 화합물이라고 명명할 수 있다.

<14> 그리고, 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물은 본 발명자들에 의해 프론티어 분리형 유기 EL 화합물의 분자 설계 지침에 기초하여, 많은 화합물군 중에서 전자 수송성이 우수한 부위와 정공 수송성이 우수한 부위를 취사 선택하여, 이들이 1개의 분자 내에서 융합하면서도, 상기 설계 지침(전자 상태)의 조건을 만족시키는 화합물로서 구축된 것이다.

과제 해결수단

<15> 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 화합물은 하기 화학식 (I)로 표시되는 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

<16> <화학식 (I)>



<17>

<18> [Ar¹ 및 Ar²는 각각 독립적으로 그의 구조 내에 방향환, 축합환 및 복소환 중 어느 하나를 갖는 2가의 기, 또는 단결합을 나타내고, Ar³ 및 Ar⁴는 각각 독립적으로 그의 구조 내에 방향환, 축합환 및 복소환 중 어느 하나를 갖는 1가의 기를 나타내고, 동일한 질소 원자에 결합되어 있는 Ar³와 Ar⁴는 서로 결합하여 환 구조를 형성할 수도 있고, R¹은 1가의 유기기, 수소 원자 또는 불소 원자를 나타냄]

<19> 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물은 상기 유기 전계 발광 소자용 화합물을 포함하는 성분 100 질량부와, 인광 발광성 화합물을 포함하는 성분 1 내지 20 질량부와, 유기 용제 100 내지 100,000 질량부를 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

<20> 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 상기 유기 전계 발광 소자용 화합물에 의해 형성된 정공 주입 수송층, 전자 주입 수송층 및 발광층 중 어느 하나를 갖는 것을 특징으로 한다.

<21> 본 발명의 인광 발광성 유기 전계 발광 소자는 상기 유기 전계 발광 소자용 화합물과 인광 발광성 화합물을 포함하는 발광층을 갖는 것을 특징으로 한다.

<22> 본 발명의 인광 발광성 유기 전계 발광 소자에 있어서, 발광층이 상기 유기 전계 발광 소자용 조성물을 이용함으로써 형성되어 이루어지는 것이 바람직하다.

효과

<23> 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 화합물은 양호한 전자 수송성 및 정공 수송성을 가짐과 함께, 양호한 발광 특성도 갖기 때문에, 유기 전계 발광 소자용 재료로서 유용한 것이다.

<24> 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 화합물은 진식법 및 습식법 중의 어느 수법에 의해서도 용이하게 박막을 형성할 수 있는 것인 점에서도, 유기 전계 발광 소자용 재료로서 유용한 것이다.

<25> 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물에 따르면, 습식법에 의해서 용이하게 박막을 형성할 수 있고, 또한 그의 제1 구성 성분으로서 인광 발광성을 갖는 인광 발광성 화합물을 함유함과 함께, 제2 구성 성분으로서, 상기 유기 전계 발광 소자용 화합물을 함유하여 이루어지는 것이기 때문에, 우수한 발광 특성을 갖는 유기 전계 발광

소자를 얻을 수 있다.

<26> 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 따르면, 상기 유기 전계 발광 소자용 화합물을 정공 주입 수송층, 전자 주입 수송층 및 발광층 중 어느 하나의 구성 재료로서 이용함으로써, 양호한 발광 특성을 얻을 수 있다.

<27> 또한, 본 발명의 인광 발광성 유기 전계 발광 소자에 따르면, 상기 유기 전계 발광 소자용 화합물을 인광 발광성 화합물과 함께 발광층의 구성 재료로서 이용함으로써, 인광 발광에 의한 우수한 발광 특성을 얻을 수 있다.

<28> 상기 인광 발광성 유기 전계 발광 소자는 상기 유기 전계 발광 소자용 조성물을 이용하여 발광층을 형성함으로써 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

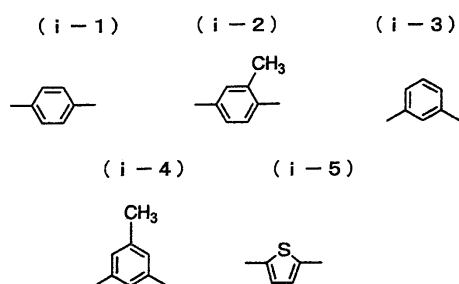
<29> 이하, 본 발명의 실시 형태에 관해서 상세히 설명한다.

<30> <유기 EL 소자용 화합물>

<31> 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물은 상기 화학식 (I)로 표시되는 것으로서, 유기 EL 소자용 재료로서 유용한 것이다.

<32> 화학식 (I)에 있어서, Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 그의 구조 내에 방향환, 축합환 및 복소환 중 어느 하나를 갖는 2가의 기, 또는 단결합을 나타내고, 이들 Ar^1 및 Ar^2 는 동일한 것이거나 서로 다른 것일 수 있다.

<33> 기 Ar^1 및 기 Ar^2 를 나타내는 2가의 기로서는, 예를 들면 페닐렌기, 톨릴렌기 등의 방향환을 그 구성 중에 포함하는 것, 예를 들면 나프틸렌기 등의 축합환을 그 구성 중에 포함하는 것 및, 예를 들면 티오펜기, 피리딜렌기 등의 복소환을 그 구성 중에 포함하는 것으로서, 구체적으로는, 예를 들면 하기 화학식 (i-1) 내지 화학식 (i-5)로 표시되는 기 등을 들 수 있다.



<34>

<35> 또한, 화학식 (I)에 있어서의 Ar^3 및 Ar^4 는 각각 독립적으로 그의 구조 내에 방향환, 축합환 및 복소환 중 어느 하나를 갖는 1가의 기를 나타내고, 이들 Ar^3 및 Ar^4 는, 동일한 것일 수도 있고 서로 다른 것일 수도 있지만, 동일한 것이 바람직하다. 그리고, 동일한 질소 원자에 결합되어 있는 Ar^3 와 Ar^4 는 서로 결합하여 환 구조를 형성하고 있을 수도 있다.

<36> 기 Ar^3 및 기 Ar^4 를 나타내는 1가의 기로서는, 예를 들면 페닐기, 톨릴기 등의 방향환을 그의 구조 내에 함유하는 기, 예를 들면 나프틸기 등의 축합환을 그의 구조 내에 함유하는 기, 예를 들면 피리딜기 등을 들 수 있다.

<37> 또한, 기 Ar^3 와 기 Ar^4 가 서로 결합하여 환 구조를 형성하는 경우로서는, 이들 2개의 기에 의해서, 예를 들면 카르바졸기 등이 형성된다.

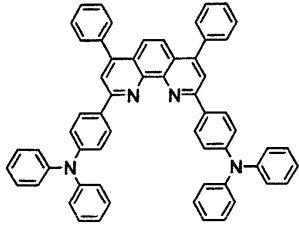
<38> 또한, 화학식 (I)에 있어서의 R^1 은 1가의 유기기, 수소 원자 또는 불소 원자를 나타낸다.

<39> 상기 기 R^1 을 나타내는 1가의 유기기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 예를 들면 페닐기, 톨릴기 등의 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 예를 들면 트리플루오로메틸기 등의 탄소수 1 내지 20의 불화알킬기 등을 들 수 있고, 이들 중에서는 페닐기가 바람직하다.

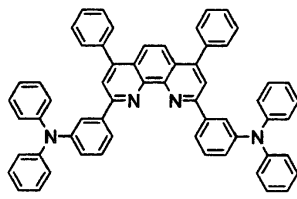
<40>

본 발명의 유기 EL 소자용 화합물의 바람직한 구체예로서는, 하기 화학식 (I-1) 내지 화학식 (I-12)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

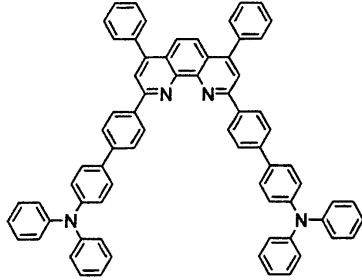
(I-1)



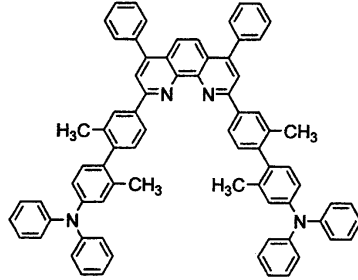
(I-2)



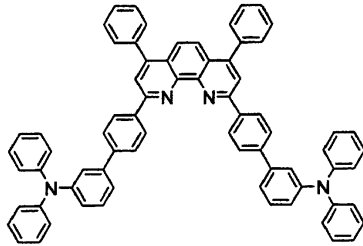
(I-3)



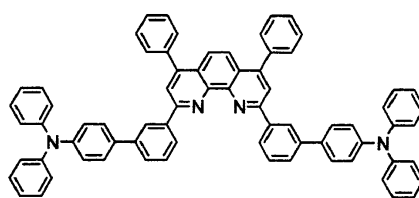
(I-4)



(I-5)

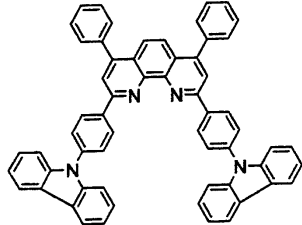


(I-6)

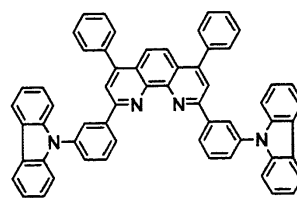


<41>

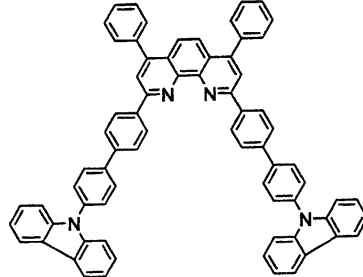
(I-7)



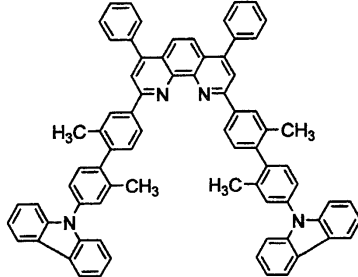
(I-8)



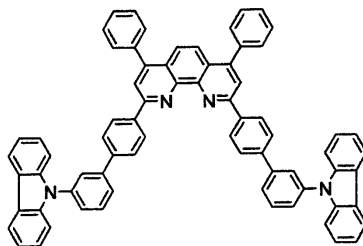
(I-9)



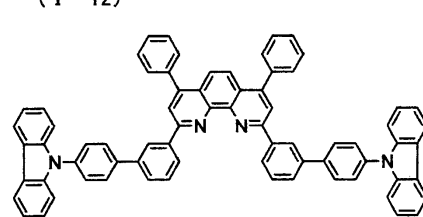
(I-10)



(I-11)



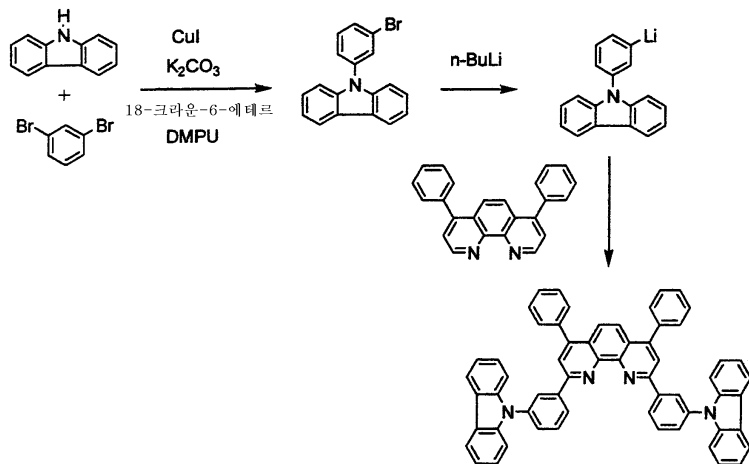
(I-12)



<42>

<43> 이상과 같은 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물의 합성 방법의 일례로서, 화학식 (I-8)로 표시되는 유기 EL 소자용 화합물의 합성 과정을 하기 반응식 (1)에 나타내었다.

반응식(1)



<44>

<45> 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물은, 진공증착법 등의 건식법에 의해서 용이하게 막을 형성할 수 있음과 함께, 용제에 대하여 우수한 용해성이 얻어져, 박막을 형성하기 위한 도포액을 용이하게 제조할 수 있기 때문에, 상기 도포액에 의해서 용이하게 박막을 형성할 수 있다. 따라서, 상기 유기 EL 소자용 화합물은 높은 박막 형성능을 갖는 것인 점에서도 유기 EL 소자용 재료로서 유용한 것이다.

<46> 구체적으로는, 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물은, 그의 구조에 유인하여 양호한 전자 수송성 및 정공 수송성을 모두 갖는 것인 점에서, 예를 들면 유기 EL 소자의 정공 주입 수송층 및 전자 주입 수송층을 구성하는 재료로서 바람직하게 사용할 수 있음과 함께, 호스트 화합물로서 인광 발광성을 갖는 후술된 인광 발광성 화합물과 조합함으로써, 인광 발광성 유기 EL 소자의 발광층을 구성하는 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 상기 유기 EL 소자용 화합물은, 그것 자체가 양호한 발광 특성을 갖기 때문에, 단독으로 유기 EL 소자의 발광층을 구성하는 발광 재료로서도 바람직하게 사용할 수 있다.

<47> 이와 같이 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물을 유기 EL 소자용 재료로 하는 경우에는, 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

<48> 여기서, 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물은, (a) HOMO와 LUMO의 분포 형상에 있어서, 양자의 공간적인 중첩이 가능한 한 작을 것, (b) 분자 내의 복수의 방향축환이 공평면이 아니라 비틀어진 구조를 갖고, HOMO와 LUMO의 분리가 강화되어 있을 것, (c) HOMO로부터 LUMO로의 일전자 여기가 금제가 아니라 허용 천이일 것, 및 (d) 전자 수송성과 정공 수송성의 균형 및 가시 영역에서의 투명성을 확보하기 위해서 HOMO와 LUMO는 각각 적절한 에너지 레벨에 있을 것을 조건으로 하는 분자 설계 지침을 만족시키는 것으로서, 이러한 상기 분자 설계 지침에 기초하여 구축된 화합물군은, HOMO와 LUMO가 그 분포 형상과 일전자 여기 상태에 있어서 거의 분리되어 있고, 그 결과, HOMO로부터 LUMO로의 천이가 분자 내를 전자가 이동하는 천이로 되는 것을 특징으로 하는 「프론티어 분리형 유기 EL 화합물」이다. 도 8 내지 도 10에 프론티어 분리형 유기 EL 화합물인 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물의 몇가지의 예에 관해서, B3LYP형 범함수를 이용한 밀도 범함수법에 의해 계산된 LUMO 및 HOMO의 형상을 도시한다.

<49> 즉, 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물은 프론티어 분리형 유기 EL 화합물의 분자 설계 지침을 만족시키는 것이고, 전자 수송성이 우수한 부위와 정공 수송성이 우수한 부위를 갖고, 또한 이들이 1개의 분자 내에서 융합되어 이루어지는 화합물이다.

<50> <유기 EL 소자용 조성물>

<51> 본 발명의 유기 EL 소자용 조성물은, 상기 유기 EL 소자용 화합물을 포함하는 성분(이하, 「EL 소자용 화합물 성분」이라고도 함) 100 질량부와, 인광 발광성 화합물을 포함하는 성분(이하, 「발광 성분」이라고도 함) 1 내지 20 질량부와, 유기 용제 100 내지 100,000 질량부를 함유하여 이루어지는 것이다.

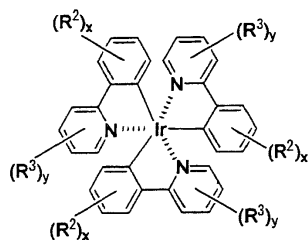
<52> 발광 성분을 구성하는 인광 발광성 화합물로서는, 이리듐 착체 화합물, 백금 착체 화합물, 팔라듐 착체 화합물, 루비듐 착체 화합물, 오스뮴 착체 화합물, 레늄 착체 화합물 등을 들 수 있고, 이들 중에서, 특히 이리듐 착체

화합물이 바람직하다.

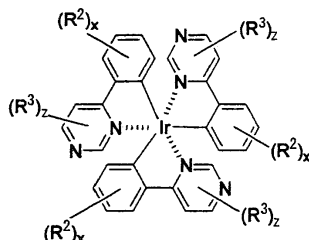
<53> 이리듐 착체 화합물로서는, 예를 들면 이리듐과, 2-페닐피리딘, 3-페닐피리딘, 2-페닐피리미딘, 4-페닐피리미딘, 5-페닐피리미딘, 비피리딜, 1-페닐피라졸, 2-페닐퀴놀린, 2-페닐벤조티아졸, 2-페닐-2-옥사졸린, 2,4-디페닐-1,3,4-옥사디아졸, 5-페닐-2-(4-피리딜)-1,3,4-옥사디아졸이나, 이들의 유도체 등의 질소 원자 함유 방향족 화합물과의 착체 화합물을 들 수 있다.

<54> 이러한 이리듐 착체 화합물의 구체예로서는, 예를 들면 하기 화학식 (1) 내지 화학식 (6)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

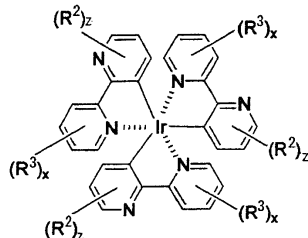
화학식 (1)



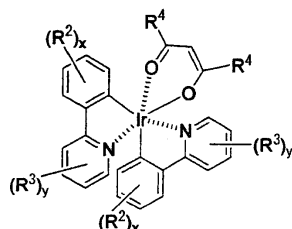
화학식 (2)



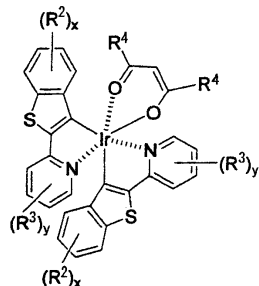
화학식 (3)



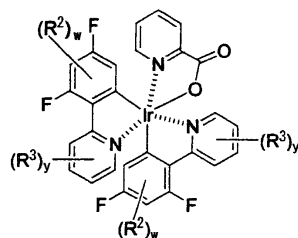
화학식 (4)



화학식 (5)



화학식 (6)



<55>

<56> 상기 화학식 (1) 내지 화학식 (6)에 있어서, R² 내지 R⁴는 각각 독립적으로 불소 원자, 트리플루오로메틸기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 포함하는 치환기를 나타내고, 서로 동일한 것이거나 서로 다른 것일 수 있다. x는 0 내지 4의 정수이고, y는 0 내지 4의 정수이고, z는 0 내지 3의 정수이고, w는 0 내지 2의 정수이다.

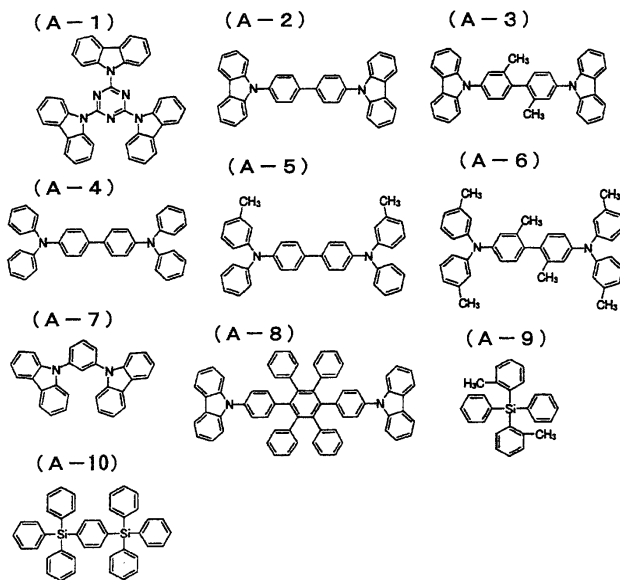
<57> 이상에 있어서, 치환기 R² 내지 R⁴에 관한 탄소수 1 내지 20의 알킬기의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, n-헥실기, n-옥틸기 등을 들 수 있다.

<58> 또한, 치환기 R² 내지 R⁴에 관한 탄소수 6 내지 20의 아릴기의 구체예로서는, 페닐기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, 2,3-크실릴기, 2,4-크실릴기, 2,5-크실릴기, 2,6-크실릴기, 3,4-크실릴기, 3,5-크실릴기, 4-비페닐기, 1-나프틸기 등을 들 수 있다.

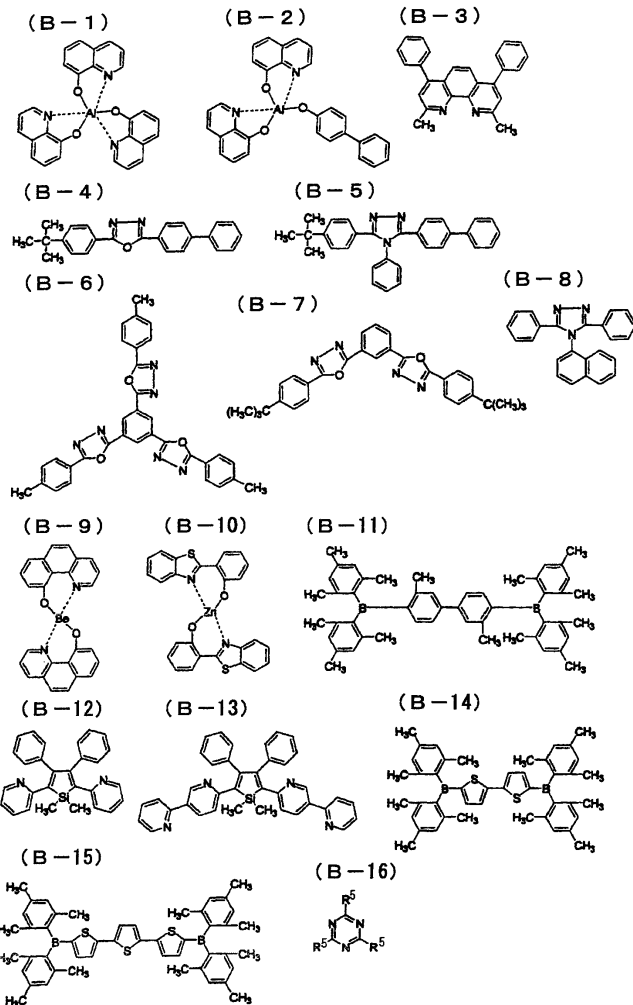
<59> 본 발명의 유기 EL 소자용 조성물에 있어서, 이리듐 착체 화합물로서는 화학식 1에 있어서 x 및 y가 모두 0인 이리듐 착체 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

<60> 본 발명의 유기 EL 소자용 조성물에 있어서의 발광 성분의 함유 비율은, EL 소자용 화합물 성분 100 질량부에 대하여 1 내지 20 질량부이고, 바람직하게는 1 내지 10 질량부이다.

- <61> 발광 성분의 비율이 과대한 경우에는, 발광 휘도가 도리어 감소되는 농도 소광의 현상이 생길 우려가 있다.
- <62> 유기 용제는, EL 소자용 화합물 성분을 구성하는 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물과, 발광 성분을 구성하는 인광 발광성 화합물을 용해시키고, 이에 따라, EL 소자용 화합물 성분과 발광 성분을 함유하는 용액을 제조하기 위한 것이다.
- <63> 유기 용제로서는, 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물 및 인광 발광성 화합물을 용해할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 그 구체예로서는, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소류; 클로로포름, 디클로로에탄, 테트라클로로에탄, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 1-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드류나, 2-헵타논, 시클로헥사논, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 락트산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아니솔 등을 들 수 있다. 이들 유기 용제는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- <64> 이 중에서는, 균일한 두께를 갖는 박막이 얻어지기 쉬운 점에서, 적합한 증발 속도를 갖는 것, 구체적으로는 비점이 70 내지 200℃ 정도인 유기 용제를 이용하는 것이 바람직하다.
- <65> 본 발명의 유기 EL 소자용 조성물에 있어서의 유기 용제의 함유 비율은, EL 소자용 화합물 성분 및 발광 성분의 종류에 따라서 다르지만, EL 소자용 화합물 성분 100 질량부에 대하여 100 내지 100,000 질량부이고, 바람직하게는 1,000 내지 10,000 질량부이다.
- <66> 유기 용제의 함유 비율이 상기 범위인 것에 의해, 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물 및 인광 발광성 화합물을 균일하게 용해할 수 있어, 바람직한 막두께로 성막할 수 있다.
- <67> 본 발명의 유기 EL 소자용 조성물에는, 필요에 따라서, 예를 들면 전하 수송성 화합물 등의 임의의 첨가물을 가할 수 있다.
- <68> 전하 수송성 화합물의 구체예로서는, 하기 화학식 (A-1) 내지 화학식 (A-10)으로 표시되는 전하 수송성을 갖는 화합물, 하기 화학식 (B-1) 내지 화학식 (B-20)으로 표시되는 전자 수송성을 갖는 화합물, 및 하기 화학식 (C-1) 내지 화학식 (C-34)로 표시되는 정공 수송성을 갖는 화합물 등을 들 수 있다.



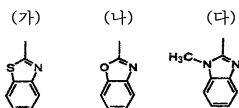
<69>



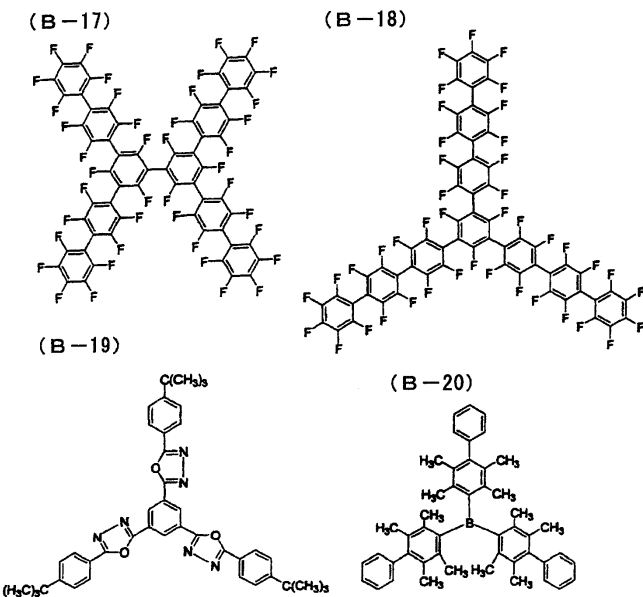
<70>

<71>

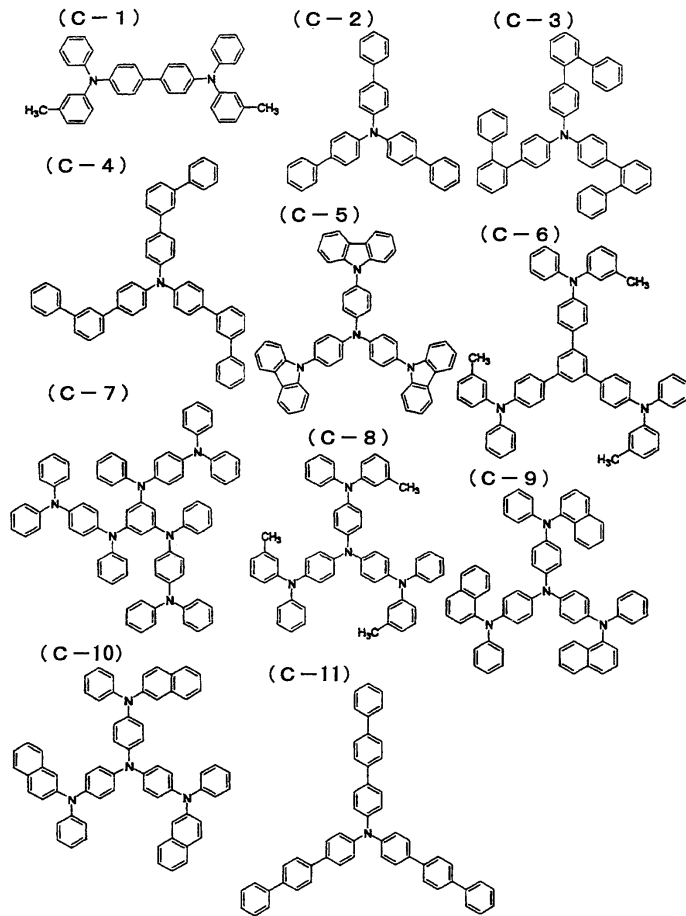
여기서, 화학식 (B-16)에 있어서, R^5 는 하기 화학식 (가) 내지 화학식 (다)로 표시되는 것 중의 어느 하나의 기를 나타낸다.

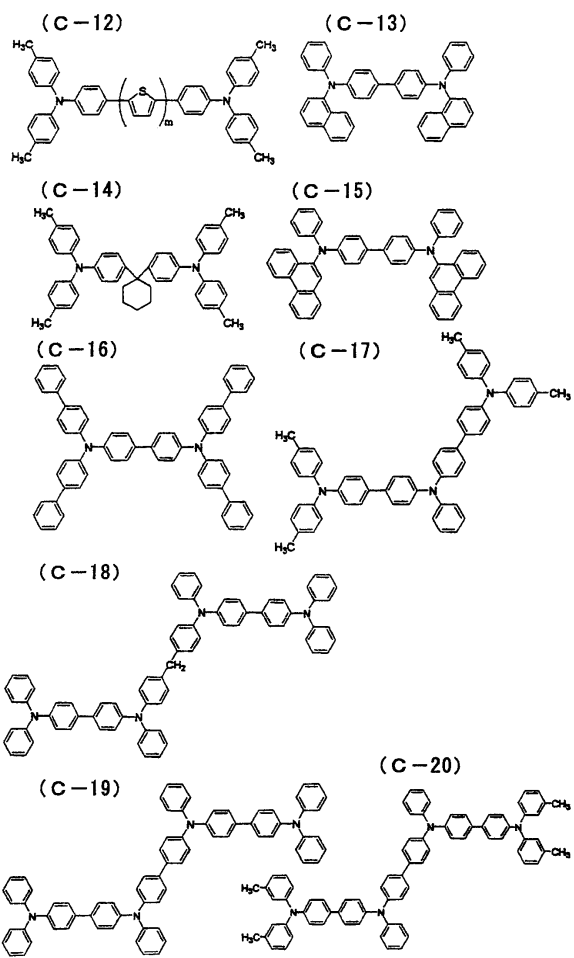


<72>



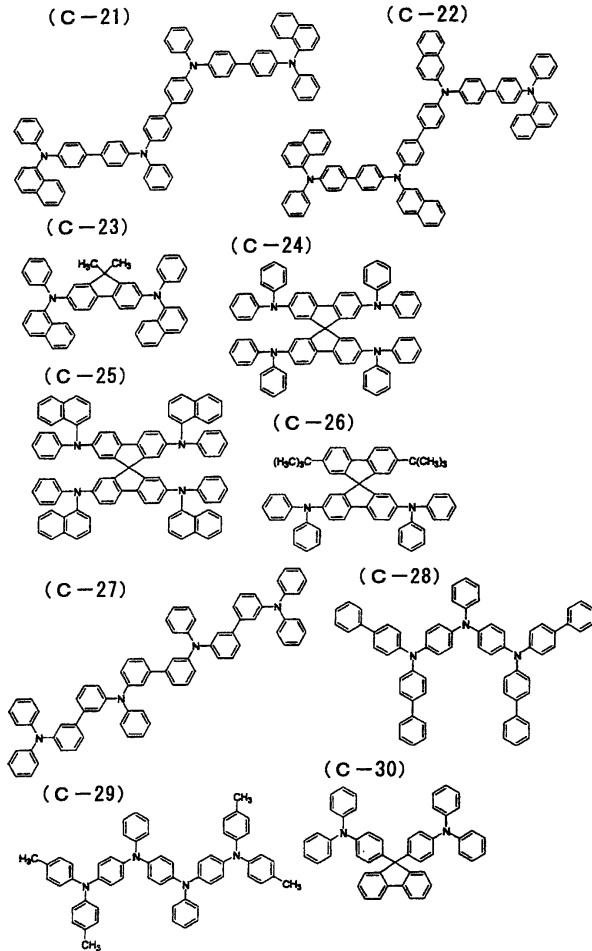
<73>



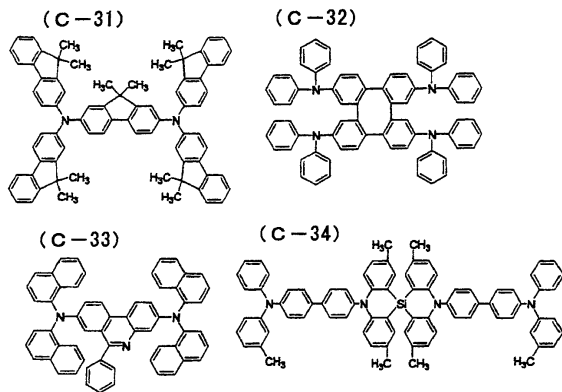


<75>

<76> 여기서, 화학식 (C-12)에 있어서, m은 1 이상의 정수를 나타낸다.



<77>



<78>

<79> 본 발명의 유기 EL 소자용 재료 조성물에 있어서의 전하 수송성 화합물의 함유량은, EL 소자용 화합물 성분 100 질량부에 대하여, 0 내지 200 중량부인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0 내지 100 중량부이다.

<80> 이러한 유기 EL 소자용 조성물에 따르면, 충분히 높은 발광 휘도로 발광하여, 양호한 내구성을 구비한 발광층을 갖는 인광 발광성 유기 EL 소자를 얻을 수 있고, 더구나, 상기 발광층을 습식법에 의해 용이하게 형성할 수 있다.

<81> 상기 유기 EL 소자용 조성물에 의해서 발광층을 형성하는 방법으로서, 상기 유기 EL 소자용 조성물을 적절한 기체의 표면에 도포한 후, 유기 용제를 제거함으로써 형성할 수 있다.

<82> 유기 EL 소자용 조성물을 도포하는 방법으로서, 예를 들면 스핀 코팅법, 침지법, 롤 코팅법, 잉크젯법, 인쇄법 등의 적절한 방법을 채용할 수 있다.

<83> 형성되는 발광층의 두께는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상적으로 10 내지 200 nm, 바람직하게는 30 내지

100 nm의 범위에서 선택된다.

<84> <유기 EL 소자>

<85> 도 1은 본 발명의 유기 EL 소자의 구성의 일례를 도시하는 설명용 단면도이다.

<86> 상기 예의 유기 EL 소자는 투명 기관 (1) 상에, 정공을 공급하는 전극인 양극 (2)가, 예를 들면 투명 도전막에 의해 설치되고, 이 양극 (2) 상에 정공 주입 수송층 (3)이 설치되고, 이 정공 주입 수송층 (3) 상에 발광층 (4)가 설치되고, 이 발광층 (4) 상에 홀 블록층 (8)이 설치되고, 이 홀 블록층 (8) 상에 전자 주입 수송층 (5)가 설치되고, 이 전자 주입 수송층 (5) 상에 전자를 공급하는 전극인 음극 (6)이 설치된다. 그리고, 양극 (2) 및 음극 (6)은 직류 전원 (7)에 전기적으로 접속된다.

<87> 상기 유기 EL 소자에 있어서, 투명 기관 (1)로서는, 소다유리 기관, 투명성 수지 기관 또는 석영유리 기관 등을 사용할 수 있다.

<88> 양극 (2)를 구성하는 재료로서는, 바람직하게는, 일함수가 큰, 예를 들면 4 eV 이상의 투명성 재료가 이용된다. 여기서, 일함수란 고체로부터 진공중에 전자를 추출하는 데 요하는 최소한의 일의 크기를 말한다. 양극 (2)로서는, 예를 들면 IT0(인듐-주석 산화물)막, 산화주석(IV)막, 산화구리(II)막, 산화아연막 등을 사용할 수 있다.

<89> 또한, 양극 (2)의 두께는, 재료의 종류에 따라 다르지만, 통상적으로 10 내지 1,000 nm의 범위에서 선택되고, 바람직하게는 50 내지 200 nm이다.

<90> 정공 주입 수송층 (3)은 정공을 효율적으로 발광층 (4)에 공급하기 위해서 설치된 것으로서, 양극 (2)로부터 정공(홀)을 수취하여 발광층 (4)에 수송하는 기능을 갖는 것이다.

<91> 이 정공 주입 수송층 (3)을 구성하는 재료로서는, 예를 들면 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리스티렌술폰산염 등의 전하 주입 수송 재료를 바람직하게 사용할 수 있고, 또한 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물을 이용할 수도 있다.

<92> 또한, 정공 주입 수송층 (3)의 두께는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상적으로 10 내지 200 nm의 범위에서 선택된다.

<93> 발광층 (4)는 전자와 정공을 결합시키고, 그 결합에너지를 광으로서 방사하는 기능을 갖는 것이고, 이 발광층 (4)는 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물 또는 본 발명의 유기 EL 소자용 조성물에 의해서 형성되어 있다. 여기서, 발광층 (4)가 본 발명의 유기 EL 소자용 조성물을 이용하여 형성된 것, 및 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물과 인광 발광성 화합물을 포함하면, 특히 인광 발광성 유기 EL 소자로 된다.

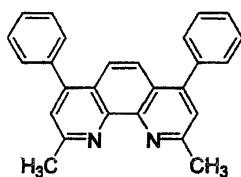
<94> 또한, 발광층 (4)의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상적으로 5 내지 200 nm의 범위에서 선택된다.

<95> 홀 블록층 (8)은 정공 주입 수송층 (3)을 통해 발광층 (4)에 공급된 정공이 전자 주입 수송층 (5)에 침입하는 것을 억제하여, 발광층 (4)에 있어서의 정공과 전자의 재결합을 촉진시켜, 발광 효율을 향상시키는 기능을 갖는 것이다.

<96> 이 홀 블록층 (8)을 구성하는 재료로서는, 예를 들면 하기 화학식 (a)로 표시되는 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(바소쿠프로인: BCP), 하기 화학식 (b)로 표시되는 1,3,5-트리(페닐-2-벤조이미다졸릴)벤젠(TPBI) 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

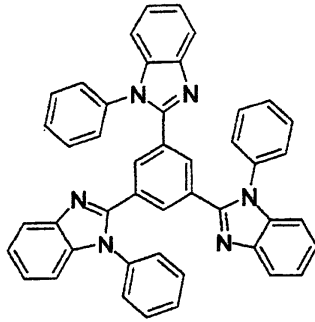
<97> 또한, 홀 블록층 (8)의 두께는, 통상적으로 10 내지 100 nm의 범위에서 선택된다.

(a)



<98>

(b)



<99>

<100>

전자 주입 수송층 (5)는 음극 (6)으로부터 수취한 전자를 홀 블록층 (8)을 통해 발광층 (4)까지 수송하는 기능을 갖는 것이다. 이 전자 주입 수송층 (5)를 구성하는 재료로서는, 바소페난트롤린계 재료와 세슘의 공증착계(BPCs)를 이용하는 것이 바람직하고, 그 밖의 재료로서는, 알칼리 금속 및 그의 화합물(예를 들면, 불화리튬, 산화리튬), 알칼리 토금속 및 그의 화합물(예를 들면, 불화마그네슘, 불화스트론튬) 등을 사용할 수 있고, 또한 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물을 이용할 수도 있다. 이 전자 주입 수송층 (5)의 두께는 통상적으로 0.1 내지 100 nm의 범위에서 선택된다.

<101>

음극 (6)을 구성하는 재료로서는, 일함수가 작은 예를 들면 4 eV 이하의 것이 이용된다. 음극 (6)의 구체예로서는, 알루미늄, 칼슘, 마그네슘, 인듐 등을 포함하는 금속막, 또는 이들 금속의 합금막 등을 사용할 수 있다.

<102>

음극 (6)의 두께는, 재료의 종류에 따라서 다르지만, 통상적으로 10 내지 1,000 nm의 범위에서 선택되고, 바람직하게는 50 내지 200 nm이다.

<103>

본 발명에 있어서, 상기 유기 EL 소자는, 예를 들면 이하와 같이 하여 제조된다. 우선, 투명 기판 (1) 상에 양극 (2)를 형성한다.

<104>

양극 (2)를 형성하는 방법으로서, 진공증착법 또는 스퍼터링법 등을 이용할 수 있다. 또한, 유리 기판 등의 투명 기판의 표면에, 예를 들면 ITO막 등의 투명 도전막이 형성되어 이루어지는 시판 중인 재료를 이용할 수도 있다.

<105>

이와 같이 하여 형성된 양극 (2) 상에 정공 주입 수송층 (3)을 형성한다.

<106>

정공 주입 수송층 (3)을 형성하는 방법으로서, 구체적으로, 전하 주입 수송 재료를 적절한 용제에 용해시킴으로써 정공 주입 수송층 형성액을 제조하고, 이 정공 주입 수송층 형성액을 양극 (2)의 표면에 도포하고, 얻어진 도포막에 대하여 용제의 제거 처리를 행함으로써 정공 주입 수송층 (3)을 형성하는 수법을 사용할 수 있다.

<107>

이어서, 형성된 정공 주입 수송층 (3) 상에 발광층 (4)를 형성한다.

<108>

발광층 (4)를 형성하는 방법으로서, 예를 들면 본 발명의 유기 EL 소자용 조성물을 발광층 형성액으로서 이용하여, 이 발광층 형성액을 정공 주입 수송층 (3) 상에 도포하고, 얻어진 도포막에 대하여 용제의 제거 처리를 행함으로써 발광층 (4)를 형성하는 수법을 사용할 수 있다.

<109>

또한, 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물에 의해서 발광층을 형성하는 방법으로서, 진공증착법 등을 이용할 수 있음과 함께, 상기 유기 EL 소자용 화합물을 유기 용제에 용해시킨 용액을 정공 주입 수송층 (3) 상에 도포하고, 얻어진 도포막을 열처리함으로써 발광층 (4)를 형성하는 수법을 이용할 수도 있다. 또한, 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물과 인광 발광성 화합물을 공증착함으로써 발광층 (4)를 형성할 수 있고, 이 수법에 의해서 발광층 (4)를 형성함으로써 인광 발광성 유기 EL 소자를 얻을 수 있다.

<110>

그리고, 이와 같이 하여 형성된 발광층 (4) 상에 홀 블록층 (8)을 형성함과 함께, 이 홀 블록층 (8) 상에 전자 주입 수송층 (5)를 형성하고, 또한 이 전자 주입 수송층 (5) 상에 음극 (6)을 형성함으로써, 도 1에 나타내는 구성을 갖는 유기 EL 소자가 얻어진다.

<111>

이상에서, 홀 블록층 (8), 전자 주입 수송층 (5) 및 음극 (6)을 형성하는 방법으로서, 진공증착법 등의 건식법을 이용할 수 있다.

<112>

상기 유기 EL 소자에 있어서는, 직류 전원 (7)에 의해, 양극 (2)와 음극 (6) 사이에 직류 전압이 인가되면, 발

광층 (4)가 발광하고, 이 광은 정공 주입 수송층 (3), 양극 (2) 및 투명 기관 (1)을 통해 외부에 방사된다.

<113> 이러한 구성의 유기 EL 소자에 따르면, 발광층 (4)가 상기 유기 EL 소자용 화합물 또는 유기 EL 소자용 조성물에 의해서 형성되어 있기 때문에, 우수한 내구성이 얻어지고, 또한 높은 발광 휘도와 함께 높은 발광 효율도 얻어지고, 특히, 발광층 (4)가 상기 유기 EL 소자용 조성물, 또는 상기 유기 EL 소자용 화합물과 인광 발광성 화합물에 의해서 형성되어 이루어지는 것인 경우에는, 더욱 우수한 발광 휘도 및 발광 효율이 얻어진다.

<114> 또한, 홀 블록층 (8)이 배치되어 있는 것에 의해, 양극 (2)로부터의 정공과 음극 (2)로부터의 전자의 결합이 높은 효율을 갖고 실현되고, 그 결과, 한층 높은 발광 휘도가 얻어짐과 함께 높은 발광 효율이 얻어진다.

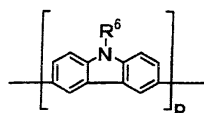
<115> 이러한 구성의 유기 EL 소자에 있어서는, 홀 블록층 (8)이 형성되어 있는 것이 바람직하지만, 상기 홀 블록층 (8)이 배치되어 있지 않은 것일 수도 있다.

<116> 또한, 이러한 구성의 유기 EL 소자에 있어서는, 필요에 따라서 정공 주입 수송층 (3)과 발광층 (4) 사이에 전자 블록층이 형성되어 있을 수도 있다.

<117> 이 전자 블록층은, 전자가 정공 주입 수송층 (3)에 침입하는 것을 억제하여, 발광층 (4)에 있어서의 전자와 정공과의 결합을 촉진시켜, 발광 효율을 보다 향상시키는 기능을 갖는 것이다.

<118> 전자 블록층을 구성하는 재료로서는, 예를 들면 상술한 화학식 (C-1) 내지 화학식 (C-34)로 표시되는 아민 화합물이나 폴리비닐카르바졸, 하기 화학식 (7)으로 표시되는 중합체 등의 전자 수송성에 비하여 정공 수송성을 갖는 재료를 사용할 수 있고, 또한 이들 재료에 실란 커플링제 등의 가교제를 첨가함으로써 용제 불용의 전자 블록층을 얻을 수 있다. 이 전자 블록의 두께는, 통상적으로 1 내지 100 nm의 범위에서 선택된다.

화학식 (7)



<119> [식 중, R⁶은 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타내고, p는 반복수임]

실시예

<121> 이하, 본 발명의 구체적인 실시예에 관해서 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<122> (유기 EL 소자용 화합물의 합성에 1)

<123> 우선, 질소 도입관 및 냉각관을 구비한 100 mL의 2구 플라스크에, 카르바졸 5.02 g(30 mmol), 1,3-디브로모벤젠 10.62 g(45 mmol), 요오드화 구리 1.71 g(4.5 mmol), 탄산칼륨 12.44 g(90 mmol), 18-크라운-6-에테르 0.37 g(1.4 mmol) 및 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로-2(1H)-피리미딘은 1.35 mL(이하, 「DMPU」라고 함)를 가하고, 질소 분위기 하에서 온도 170℃의 조건으로 6시간에 걸쳐서 반응시켰다. 반응 종료 후, 아세트산에틸로 추출하고, hex산을 전개 용매로 한 실리카 컬럼으로 정제하여 9-(3-브로모페닐)-9H-카르바졸 4.74 g을 얻었다.

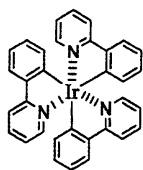
<124> 다음으로, 질소 도입관을 구비한 100 mL의 2구 플라스크에 9-(3-브로모페닐)-9H-카르바졸 1.16 g(3.6 mmol)을 투입하고, 40 mL의 건조 디에틸에테르를 가하고, 질소 분위기 하에서 온도 0℃의 조건으로 용해시켰다. 그 후, 2.6 Mn-부틸리튬hex산 용액을 1.52 mL(3.96 mmol)를 적하하고, 4시간 교반을 행하였다. 이어서, 건조 톨루엔 20 mL에 녹인 바소페난트릴린 0.5 g(1.5 mmol)을 가하고 실온에서 48시간 교반을 행하였다. 반응 종료 후, 염화메틸렌으로 추출하여, hex산:염화메틸렌=1:1 혼합 용매를 전개 용매로 한 실리카 컬럼으로 정제하고, 또한 클로로포름/hex산 혼합 용매로 재결정을 행함으로써, 반응 생성물로서 백색 결정 0.6 g을 얻었다. 이 유기 EL 소자용 화합물의 합성에 1에 관한 합성 공정은, 상기 반응식 (1)에 나타내어져 있다.

<125> 얻어진 반응 생성물에 관해서, ¹H-NMR 스펙트럼 및 ¹³C-NMR 스펙트럼을 측정한 바, 상기 화학식 (I-8)로 표시되는 화합물(이하, 「유기 EL 소자용 화합물 (1)」이라고 함)인 것이 확인되었다.

<126> 도 2에 ¹H-NMR 스펙트럼도를 나타내고, 도 3에 ¹³C-NMR 스펙트럼도를 나타낸다.

- <127> (유기 EL 소자용 화합물의 합성에 2)
- <128> 유기 EL 소자용 화합물의 합성에 1에 있어서, 1,3-디브로모벤젠 대신에 1,4-디브로모벤젠을 사용한 것 이외에는 유기 EL 소자용 화합물의 합성에 1과 동일하게 하여 반응 생성물로서 황색 결정 0.68 g을 얻었다.
- <129> 얻어진 반응 생성물에 관해서, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼을 측정한 바, 상기 화학식 (I-7)으로 표시되는 화합물(이하, 「유기 EL 소자용 화합물 (2)」이라고 함)인 것이 확인되었다.
- <130> 도 4에 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼도를 도시하고, 도 5에 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼도를 도시한다.
- <131> (유기 EL 소자용 화합물의 합성에 3)
- <132> 우선, 질소 도입관 및 냉각관을 구비한 100 mL의 2구 플라스크에 디페닐아민 5.08 g(30 mmol), 1,3-디브로모벤젠 10.62 g(45 mmol), 요오드화 구리 1.71 g(4.5 mmol), 탄산칼륨 12.44 g(90 mmol), 18-크라운-6-에테르 0.37 g(1.4 mmol) 및 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로-2(1H)-피리미딘은 1.35 mL를 가하고, 질소 분위기 하에서 온도 170℃의 조건으로 6시간에 걸쳐서 반응시켰다. 반응 종료 후, 아세트산에틸로 추출하여, hexan을 전개 용매로 한 실리카 컬럼으로 정제하여 3-브로모-N,N-디페닐아미노벤젠의 백색 결정을 5.0 g 얻었다.
- <133> 다음으로, 질소 도입관을 구비한 200 mL의 3구 플라스크에 3-브로모-N,N-디페닐아미노벤젠 3.24 g(10.0 mmol)을 투입하고, 80 mL의 건조 디에틸에테르를 가하고, 질소 분위기 하에서, 0℃에서 용해시켰다. 그 후, 2.6 Mn-부틸리튬hexan 용액을 4.6 mL(12.0 mmol)를 적하하고, 4시간 교반을 행하였다. 이어서, 건조 톨루엔 40 mL에 녹인 바소페난트론린 0.997 g(3.0 mmol)을 가하고 실온에서 48시간 교반을 행하였다. 반응 종료 후, 염화메틸렌으로 추출하여, hexan:염화메틸렌=1:1 혼합 용매를 전개 용매로 한 실리카 컬럼으로 정제하고, 또한 클로로포름/hexan 혼합 용매로 재결정을 행함으로써, 반응 생성물로서 담황색 결정 1.30 g을 얻었다.
- <134> 얻어진 반응 생성물에 관해서, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼을 측정한 바, 상기 화학식 (I-2)로 표시되는 화합물(이하, 「유기 EL 소자용 화합물 (3)」이라고 함)인 것이 확인되었다.
- <135> 도 6에 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼도를 도시하고, 도 7에 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼도를 도시한다.
- <136> (유기 EL 소자용 조성물의 제조예 1)
- <137> 유기 EL 소자용 화합물 (2) 0.1 g과, 하기 화학식 (c)로 표시되는, 화학식 (1)에 x 및 y가 모두 0인 이리듐 착체 화합물(이하, 「이리듐 착체 화합물 (1)」이라고 함) 0.004 g을 클로로벤젠 3.4 g에 용해시킴으로써, 유기 EL 소자용 조성물 (A-1)을 얻었다.

(c)



- <138>
- <139> (유기 EL 소자용 조성물의 제조예 2)
- <140> 유기 EL 소자용 화합물 (3) 0.1 g과, 이리듐 착체 화합물 (1) 0.004 g을 클로로벤젠 3.4 g에 용해시킴으로써 유기 EL 소자용 조성물 (A-2)를 얻었다.
- <141> [실시예 1]
- <142> (유기 EL 소자의 제조예 1)
- <143> 투명 기판 상에 ITO막이 형성되어 이루어지는 ITO 기판을 준비하고, 이 ITO 기판을, 중성 세제, 초순수, 이소프로필알코올, 초순수, 아세톤을 상기 순으로 이용하여 초음파 세정한 후, 다시 자외선-오존(UV/O₃) 세정하였다.
- <144> 이어서, 이 ITO 기판 상에 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리스티렌술포산염 수용액을 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 얻어진 두께 65 nm의 도막을 질소 분위기 하 250℃에서 30분간 건조시킴으로써 정공 주입 수송층을 형성하였다.

- <145> 이 정공 주입 수송층 상에, 발광층 형성액으로서 유기 EL 소자용 조성물 (A-1)을 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 얻어진 두께 40 nm의 도막을 질소 분위기하 150℃에서 10분간 건조시킴으로써 발광층을 형성하였다.
- <146> 이어서, ITO막 상에 정공 주입 수송층 및 발광층이 상기 순으로 적층된 적층체를 진공 장치 내에 고정하고, 진공 장치 내를 1×10^{-2} Pa 이하로 감압하고, TPBI를 30 nm의 두께로 증착하여 홀 블록층을 형성하고, 그 후, 불화리튬을 0.5 nm의 두께로 증착하여 전자 주입 수송층을 형성하고, 또한 두께 30 nm의 칼슘 금속층 및 두께 100 nm의 알루미늄 금속층을 상기 순으로 증착하여 음극을 형성하였다. 그 후, 유리로 밀봉함으로써 유기 EL 소자(1)을 제조하였다.
- <147> (유기 EL 소자의 특성 평가)
- <148> 얻어진 유기 EL 소자(1)에 관해서, 발광층을 발광시켜 최고 발광 휘도 및 발광 효율을 측정한 바, 최고 발광 휘도는 300 Cd/m^2 이고, 발광 효율은 8.0 Cd/A 였다.
- <149> [실시예 2]
- <150> (유기 EL 소자의 제조예 2)
- <151> 실시예 1에서의 유기 EL 소자의 제조예 1에 있어서, 유기 EL 소자용 조성물 (A-1) 대신에 유기 EL 소자용 조성물 (A-2)을 사용한 것 이외에는 유기 EL 소자의 제조예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자(2)를 제조하였다.
- <152> (유기 EL 소자의 특성 평가)
- <153> 얻어진 유기 EL 소자(2)에 관해서, 발광층을 발광시켜 최고 발광 휘도 및 발광 효율을 측정한 바, 최고 발광 휘도는 200 Cd/m^2 이고, 발광 효율은 0.3 Cd/A 였다.
- <154> [실시예 3]
- <155> (유기 EL 소자의 제조예 3)
- <156> 투명 기판 상에 ITO막이 형성되어 이루어지는 ITO 기판을 준비하고, 이 ITO 기판을, 중성 세제, 초순수, 이소프로필알코올, 초순수, 아세톤을 상기 순으로 이용하여 초음파 세정한 후, 추가로 자외선-오존(UV/O₃) 세정하였다.
- <157> 이어서, 이 ITO 기판 상에 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리스티렌술포산염 수용액을 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 얻어진 두께 65 nm의 도막을 질소 분위기하 250℃에서 30분간 건조시킴으로써, 정공 주입 수송층을 형성하였다.
- <158> 이 정공 주입 수송층 상에, 유기 EL 소자용 화합물 (2)와 이리듐 착체 화합물 (1)을, 유기 EL 소자용 화합물 (2)에 대하여 이리듐 착체 화합물 (1)의 농도가 6 mol%가 되게 하고 공증착에 의해, 두께 40 nm의 발광층을 형성하였다.
- <159> 이어서, ITO막 상에 정공 주입 수송층 및 발광층이 상기 순으로 적층된 적층체를 진공 장치 내에 고정하고, 진공 장치 내를 1×10^{-2} Pa 이하로 감압하고, TPBI를 30 nm의 두께로 증착하여 홀 블록층을 형성하고, 그 후, 불화리튬을 0.5 nm의 두께로 증착하여 전자 주입 수송층을 형성하고, 또한 두께 30 nm의 칼슘 금속층 및 두께 100 nm의 알루미늄 금속층을 상기 순으로 증착하여 음극을 형성하였다. 그 후, 유리로 밀봉함으로써 유기 EL 소자(3)를 제조하였다.
- <160> (유기 EL 소자의 특성 평가)
- <161> 얻어진 유기 EL 소자(3)에 관해서, 발광층을 발광시켜 최고 발광 휘도 및 발광 효율을 측정한 바, 최고 발광 휘도는 1200 Cd/m^2 이고, 발광 효율은 0.2 Cd/A 였다.
- <162> [실시예 4]
- <163> (유기 EL 소자의 제조예 4)
- <164> 실시예 3에 있어서의 유기 EL 소자의 제조예 3에 있어서, 유기 EL 소자용 화합물 (2) 대신에 유기 EL 소자용 화합물 (1)을 사용한 것 이외에는 유기 EL 소자의 제조예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자(4)를 제조하였다.

- <165> (유기 EL 소자의 특성 평가)
- <166> 얻어진 유기 EL 소자(4)에 관해서, 발광층을 발광시켜 최고 발광 휘도 및 발광 효율을 측정한 바, 최고 발광 휘도는 1700 Cd/m^2 이고, 발광 효율은 0.3 Cd/A 였다.
- <167> [실시예 5]
- <168> (유기 EL 소자의 제조예 5)
- <169> 실시예 3에 있어서의 유기 EL 소자의 제조예 3에 있어서, 유기 EL 소자용 화합물 (2) 대신에 유기 EL 소자용 화합물 (3)을 사용한 것 이외에는 유기 EL 소자의 제조예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자(4)를 제조하였다.
- <170> (유기 EL 소자의 특성 평가)
- <171> 얻어진 유기 EL 소자(4)에 관해서, 발광층을 발광시켜 최고 발광 휘도 및 발광 효율을 측정한 바, 최고 발광 휘도는 200 Cd/m^2 이고, 발광 효율은 0.2 Cd/A 였다.

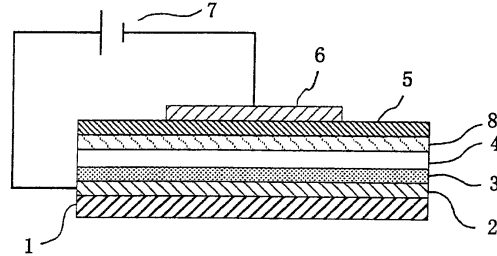
도면의 간단한 설명

- <172> 도 1은 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 구성의 일례를 도시하는 설명용 단면도이다.
- <173> 도 2는 유기 EL 소자용 화합물의 합성에 1에 관한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼도이다.
- <174> 도 3은 유기 EL 소자용 화합물의 합성에 1에 관한 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼도이다.
- <175> 도 4는 유기 EL 소자용 화합물의 합성에 2에 관한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼도이다.
- <176> 도 5는 유기 EL 소자용 화합물의 합성에 2에 관한 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼도이다.
- <177> 도 6은 유기 EL 소자용 화합물의 합성에 3에 관한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼도이다.
- <178> 도 7은 유기 EL 소자용 화합물의 합성에 3에 관한 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼도이다.
- <179> 도 8은 B3LYP형 범함수를 이용한 밀도 범함수법에 의해 계산된, 화학식 (I-8)로 표시되는 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물의 LUMO 및 HOMO의 형상을 도시하는 설명도이다.
- <180> 도 9는 B3LYP형 범함수를 이용한 밀도 범함수법에 의해 계산된, 화학식 (I-2)로 표시되는 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물의 LUMO 및 HOMO의 형상을 도시하는 설명도이다.
- <181> 도 10은 B3LYP형 범함수를 이용한 밀도 범함수법에 의해 계산된, 화학식 (I-7)으로 표시되는 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물의 LUMO 및 HOMO의 형상을 도시하는 설명도이다.
- <182> 도 11은 B3LYP형 범함수를 이용한 밀도 범함수법에 의해 계산된, BND(2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸)의 LUMO 및 HOMO의 형상을 도시하는 설명도이다.
- <183> 도 12는 B3LYP형 범함수를 이용한 밀도 범함수법에 의해 계산된, α -NPD([N, N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘])의 LUMO 및 HOMO의 형상을 도시하는 설명도이다.
- <184> <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- <185> 1 : 투명 기판
- <186> 2 : 양극
- <187> 3 : 정공 주입 수송층
- <188> 4 : 발광층
- <189> 5 : 전자 주입 수송층
- <190> 6 : 음극
- <191> 7 : 직류 전원

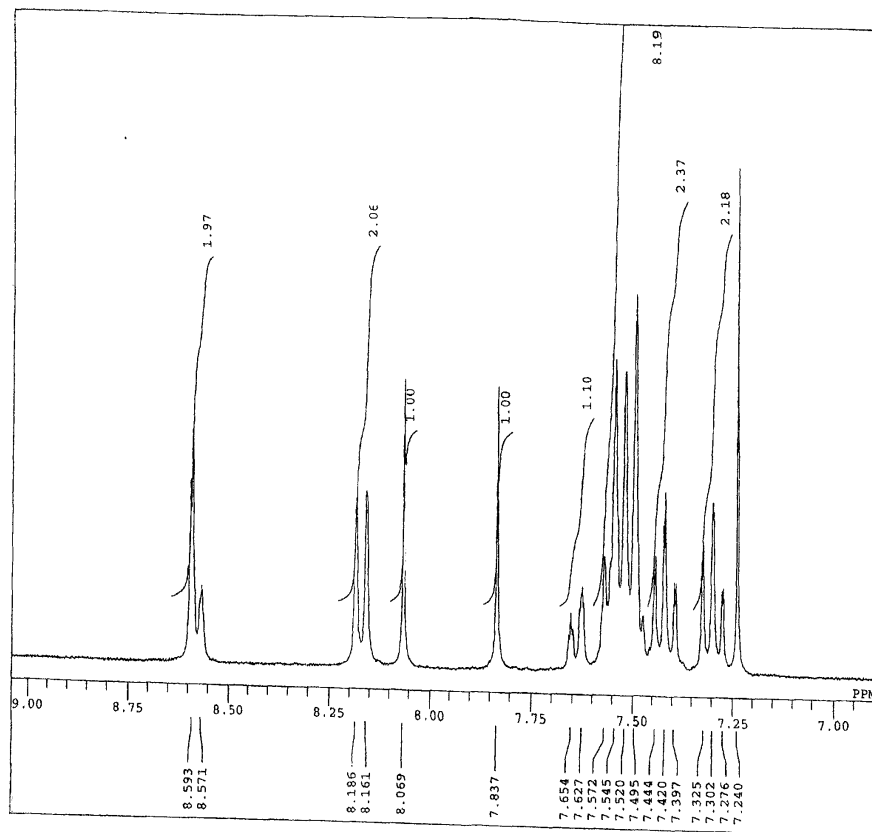
<192> 8 : 홀 블록층

도면

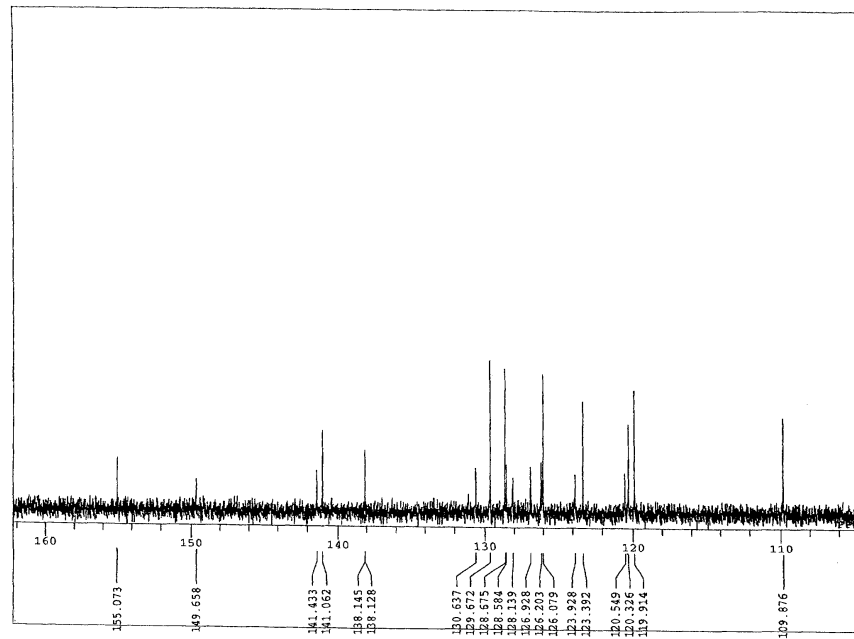
도면1



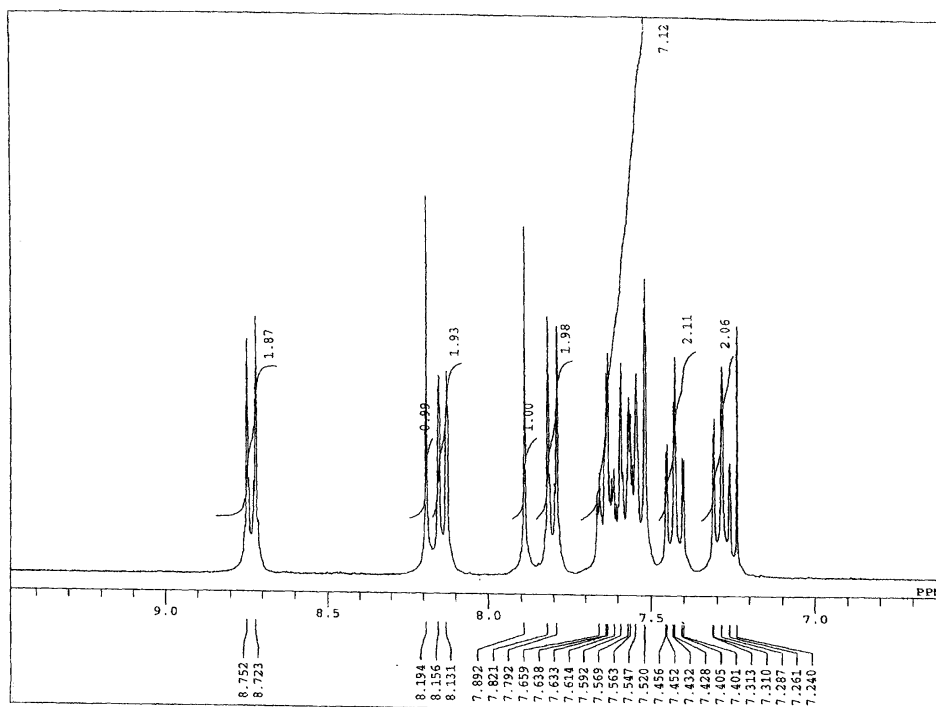
도면2



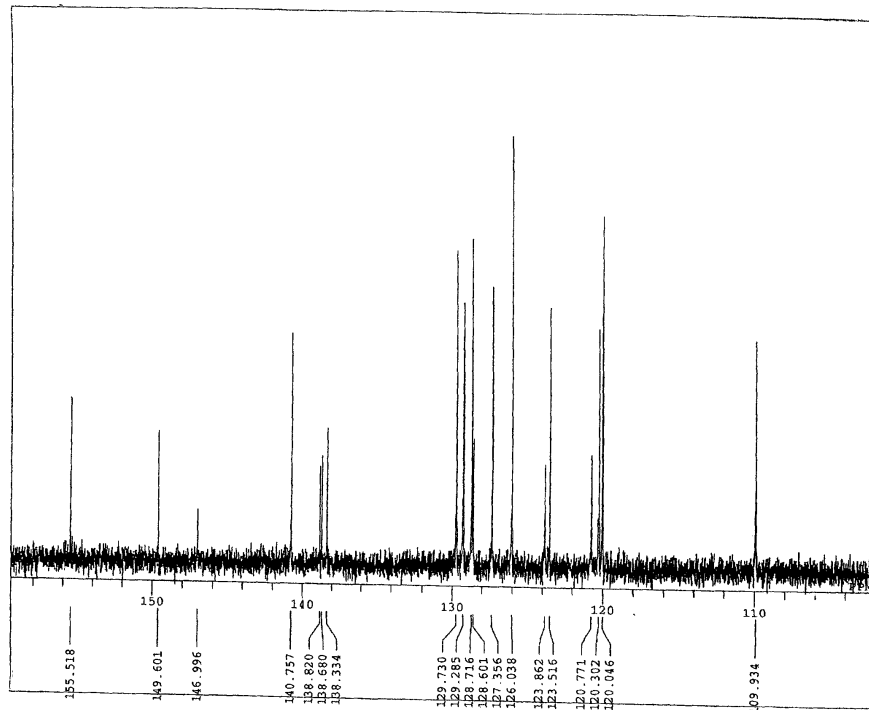
도면3



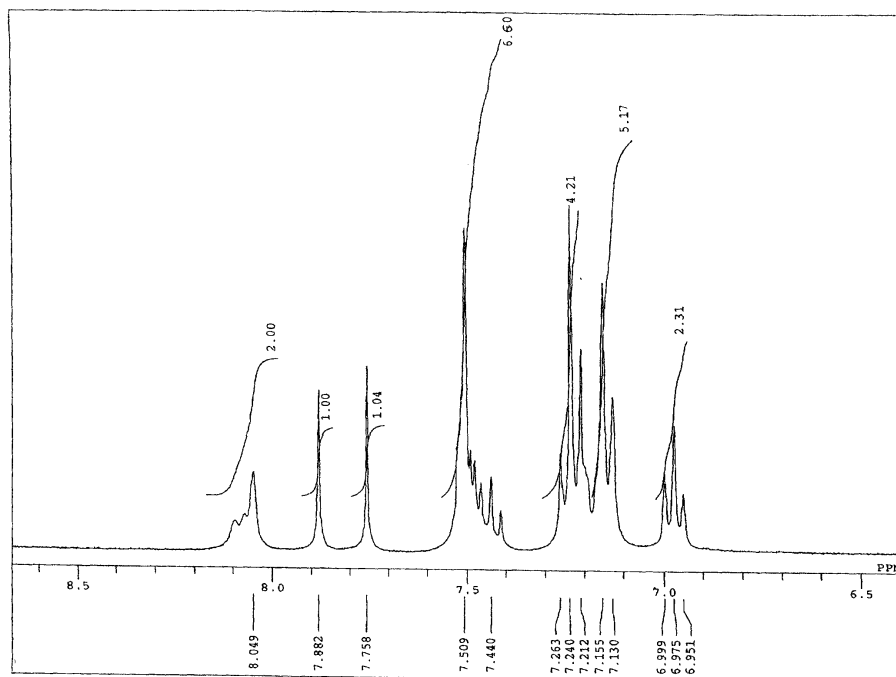
도면4



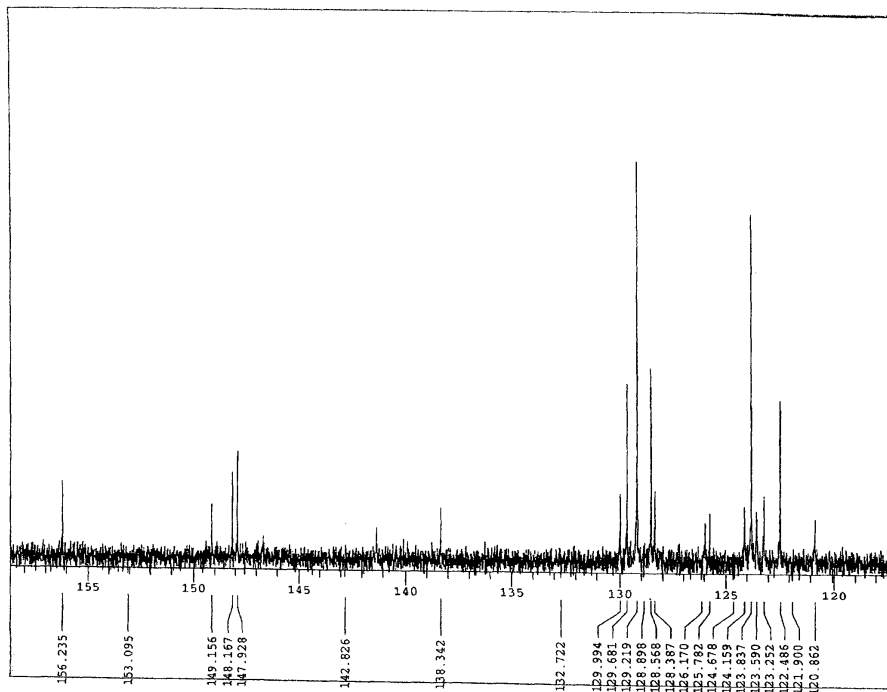
도면5



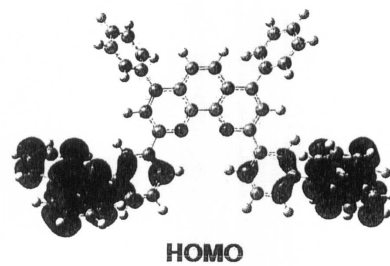
도면6



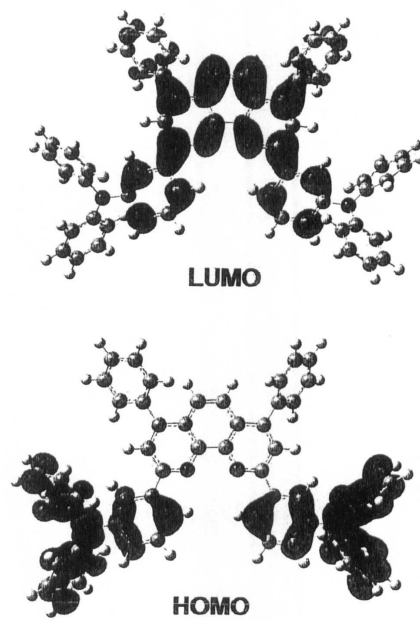
도면7



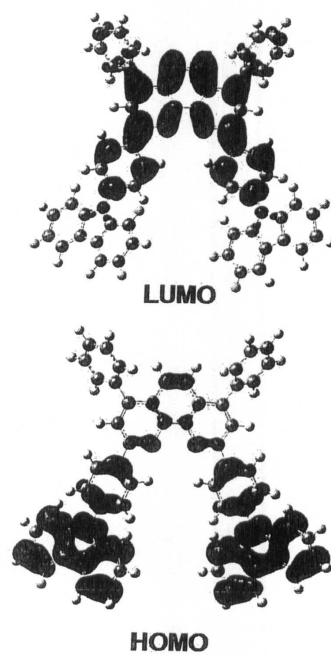
도면8



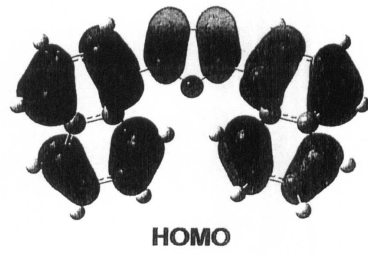
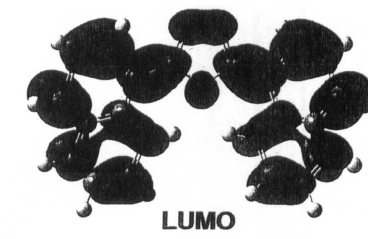
도면9



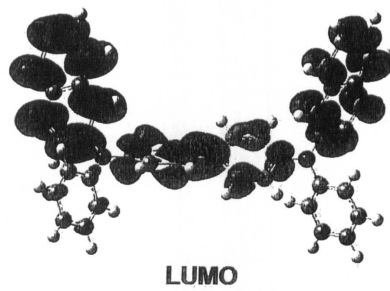
도면10



도면11



도면12



专利名称(译)	有机电致发光器件，用于有机电致发光器件的组合物和有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020090014118A	公开(公告)日	2009-02-06
申请号	KR1020080075677	申请日	2008-08-01
[标]申请(专利权)人(译)	国立大学法人东京工业大学 RICH冲去，库库湖的软银高中钻石换 杰瑟股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	国际大Daigaku丽思查法人东京化学工业死 杰sikki JSR有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	国际大Daigaku丽思查法人东京化学工业死 杰sikki JSR有限公司		
[标]发明人	HAYAKAWA TERUAKI 하야카와테루아끼 KAKIMOTO MASA AKI 가끼모또마사아끼 ZIYI GE 지위게 ANDO SHINJI 안도신지 UEDA MITSURU 우에다미쯔루 AKIIKE TOSHIYUKI 아끼이께도시유키		
发明人	하야카와,테루아끼 가끼모또,마사아끼 지위,게 안도,신지 우에다,미쯔루 아끼이께,도시유키		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1029 H01L51/0072 H01L51/50 H05B33/14		
代理人(译)	CHANG, SOO KIL LEE, SEOK JAE KIM, SEONG WAN		
优先权	2007202756 2007-08-03 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及有机电致发光显示器的提供，其优选用于有机EL元件的有机EL化合物和有机电致发光显示器的发光材料和耐久性作为有机电致发光器件的发光材料（下文中），“有机电致发光显示器”盒子，简洁。本发明的元件用有机EL化合物具有空穴注入传输层中的任一个的特定化合物，其包含并且其中用于有机电致发光显示器的组合物包含100质量份的组分，包括该化合物和组分1至20个部分按质量计，包括磷光体发光化合物和100至100,000质量份的有机溶剂，并且由于化合物，包含并且其中形成有机电致发光显示器，以及电子注入传输层和发光层。透明基板，空穴注入传输层，发光层，电子注入传输层，直流电源，空穴阻挡层，有机电致发光器件。

