



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년05월12일
(11) 등록번호 10-0957288
(24) 등록일자 2010년05월03일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7014425

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년03월13일

심사청구일자 2008년01월17일

(85) 번역문제출일자 2004년09월14일

(65) 공개번호 10-2004-0094797

(43) 공개일자 2004년11월10일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/002995

(87) 국제공개번호 WO 2003/078541

국제공개일자 2003년09월25일

(30) 우선권주장

JP-P-2002-00071398 2002년03월15일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP03205479 A*

JP12053956 A*

US20010015614 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

이데미쓰 고산 가부시키가이샤

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고

(72) 발명자

이와쿠마도시히로

일본 299-0205 지바켄 소테가우라시 가미이즈미
1280반치

호소카와지시오

일본 299-0205 지바켄 소테가우라시 가미이즈미
1280반치

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김창세

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 오현식

(54) 유기 전기발광 소자용 재료 및 이를 이용한 유기 전기발광소자

(57) 요약

본 발명은 카바졸릴기에 질소 함유 헤테로환기가 결합된 화합물로 이루어진 유기 전기발광 소자용 재료; 및 음극과 양극 사이에 하나 이상의 층으로 이루어진 유기 박막층이 형성되어 있되, 상기 유기 박막층의 한층 이상이 상기 유기 전기발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전기발광 소자를 제공한다. 본 발명은 색 순도가 높은 청색계를 발광하는 유기 전기발광 소자를 제공할 수 있는 유기 전기발광 소자용 재료 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자를 제공한다.

(72) 발명자

이케다히데쓰구

일본 299-0205 지바켄 소테가우라시 가미이즈미
1280반치

도미타세이지

일본 299-0205 지바켄 소테가우라시 가미이즈미
1280반치

아라카네다카시

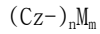
일본 299-0205 지바켄 소테가우라시 가미이즈미
1280반치

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진 유기 전기발광 소자용 재료:

화학식 1



상기 식에서,

Cz는 치환되거나 치환되지 않은 카바졸릴기이고;

M은 치환되거나 치환되지 않은 피리딘, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 아지리딘, 아자인돌리딘, 이미다졸, 인돌, 이소인돌, 인다졸, 퓨린, 프테리딘, β -카볼린, 나프틸리딘, 퀴나졸린, 페노티아진, 아크리딘, 페난트롤린 또는 페나진이고;

n 및 m은 각각 1 내지 3의 정수이고;

n이 2 또는 3일 때 복수의 Cz는 서로 상이할 수 있고, m이 2 또는 3일 때 복수의 M은 서로 상이할 수 있고, n이 3이고 m이 1일 때 M은 트리아진이 아니다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 하기 화학식 2 내지 10 중 어느 하나로 표시되는 화합물인 유기 전기발광 소자용 재료:

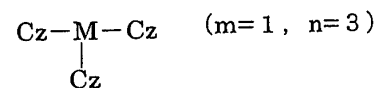
화학식 2



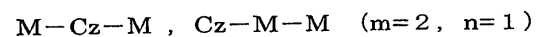
화학식 3



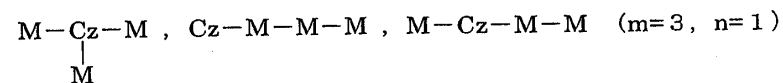
화학식 4



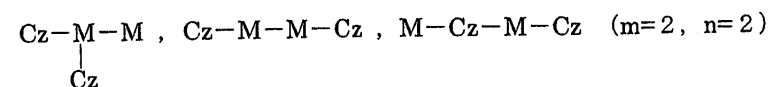
화학식 5



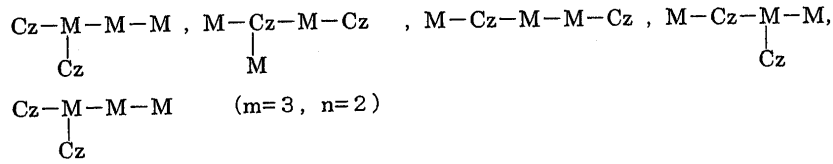
화학식 6



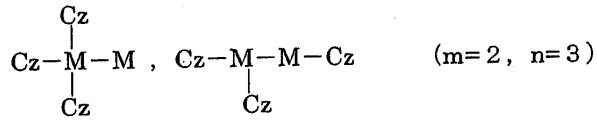
화학식 7



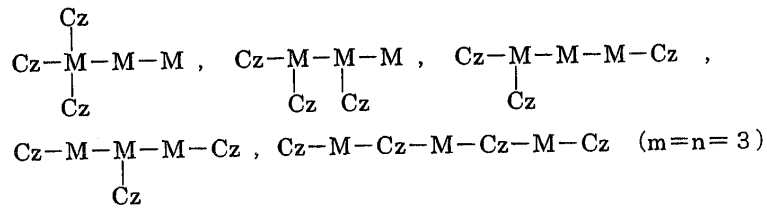
화학식 8



화학식 9



화학식 10



청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 1중항 에너지 갭이 2.8 내지 3.8eV인 유기 전기발광 소자용 재료.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 3중항 에너지 갭이 2.5 내지 3.3eV인 유기 전기발광 소자용 재료.

청구항 5

음극과 양극 사이에 하나 이상의 층으로 이루어진 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 한층 이상이 제 1 항에 따른 유기 전기발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 6

음극과 양극 사이에 하나 이상의 층으로 이루어진 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 발광층이 제 1 항에 따른 유기 전기발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 7

음극과 양극 사이에 하나 이상의 층으로 이루어진 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 발광층이 제 3 항에 따른 유기 전기발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 8

음극과 양극 사이에 하나 이상의 층으로 이루어진 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 발광층이 제 4 항에 따른 유기 전기발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 9

음극과 양극 사이에 하나 이상의 층으로 이루어진 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 전자 수송층이 제 1 항에 따른 유기 전기발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 10

음극과 양극 사이에 하나 이상의 층으로 이루어진 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 정공 수송층이 제 1 항에 따른 유기 전기발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 11

제 5 항에 있어서,

상기 유기 전기발광 소자용 재료가 유기 호스트 재료인 유기 전기발광 소자.

청구항 12

제 5 항에 있어서,

적어도 한쪽의 전극과 상기 유기 박막층 사이에 무기 화합물층이 협지되어 있는 유기 전기발광 소자.

청구항 13

제 5 항에 있어서,

3중항 여기 또는 그 이상의 다중항 여기에 의해 발광하는 유기 전기발광 소자.

청구항 14

제 5 항에 있어서,

청색계를 발광하는 유기 전기발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 전기발광 소자용 재료 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자(유기 EL 소자)에 관한 것으로, 특히 색순도가 높은 청색계를 발광하는 유기 EL 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 물질을 사용한 유기 EL 소자는 고체 발광형의 저렴한 대면적 풀 컬러 표시 소자로서의 용도가 기대되어 많은 개발이 이루어지고 있다. 일반적으로, 유기 EL 소자는 발광층 및 이 층을 협지한 한 쌍의 대향 전극으로 구성되어 있다.

[0003] 유기 EL 소자의 발광은 양 전극 사이에 전계가 인가되면, 음극측으로부터 전자가 주입되고 양극측으로부터 정공이 주입되어, 전자가 발광층에서 정공과 재결합하여 여기 상태를 생성한 후, 여기 상태가 기저 상태로 되돌아갈 때 에너지를 빛으로 방출하는 현상이다.

[0004] 발광 재료로서는 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄, 쿠마린 유도체, 테트라페닐 뷰타다이엔 유도체, 비스스타이릴아릴렌 유도체, 옥사다리아졸 유도체 등의 킬레이트 착체가 알려져 있다. 이들로부터 청색에서 적색까지의 가시 영역의 발광을 얻을 수 있다고 보고되어 있어 이러한 발광 재료를 이용한 컬러 표시 소자의 실현이 기대되고 있다(예컨대, 일본 특허 공개 공보 제 1996-239655 호, 일본 특허 공개 공보 제 1995-138561 호, 일본 특허 공개 공보 제 1991-200289 호 등).

[0005] 최근에는 유기 EL 소자 디스플레이의 실용화가 시작되고 있지만, 풀 컬러 표시 소자는 아직 개발중에 있다. 특히, 색순도가 높은 청색계를 높은 발광 효율로 발광하는 유기 EL 소자가 요구되고 있다.

[0006] 이를 해결하기 위해, 예컨대, 일본 특허 공개 공보 제 1996-12600 호에는 청색 발광 재료로서 페닐안트라센 유도체를 이용한 소자가 개시되어 있다. 페닐안트라센 유도체는 청색 발광 재료로 사용되며, 보통, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq) 착체층과 상기 청색 발광 재료층의 적층체로 사용되지만, 발광 효율, 수명 및 청색 순도가 실용화되는 수준으로서는 불충분하였다. 일본 특허 공개 공보 제 2001-160489 호에는, 아자플루오란텐

화합물을 발광층에 첨가한 소자가 개시되어 있지만, 이 소자는 황색 내지 녹색을 발광하여, 충분히 색순도가 높은 청색을 발광하기에는 이르지 못했다.

[0007] 발명의 요약

[0008] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 색순도가 높은 청색계를 발광하는 유기 EL 소자용 재료 및 이를 이용한 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 카바졸릴기에 질소 함유 헤테로환기가 결합된 화합물을 호스트 재료로 사용함으로써, 순도가 높은 청색계를 발광하는 유기 EL 소자가 수득됨을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0010] 즉, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진 유기 EL 소자용 재료를 제공하는 것이다:

화학식 1

[0011] $(Cz-)_nM_m$

[0012] 상기 식에서,

[0013] Cz는 치환되거나 치환되지 않은 카바졸릴기이고;

[0014] M은 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2 내지 40의 질소 함유 헤테로방향족환이고;

[0015] n 및 m은 각각 1 내지 3의 정수이고;

[0016] n이 2 또는 3일 때 복수의 Cz는 서로 상이할 수 있고, m이 2 또는 3일 때 복수의 M은 서로 상이할 수 있고, n이 3이고 m이 1일 때 M은 트리아진기가 아니다.

[0017] 또한, 본 발명은 음극과 양극 사이에 하나 이상의 층으로 이루어진 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 EL 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 한층 이상이 상기 유기 EL 소자용 재료를 함유하는 유기 EL 소자를 제공한다. 상기 유기 박막층에서, 발광층, 전자 수송층 또는 정공 수송층이 상기 유기 EL 소자용 재료를 함유할 수도 있다.

발명의 상세한 설명

[0018] 본 발명의 유기 EL 소자용 재료는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진다:

[0019] 화학식 1

[0020] $(Cz-)_nM_m$

[0021] 상기 식에서,

[0022] Cz는 치환되거나 치환되지 않은 카바졸릴기이고;

[0023] M은 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 2 내지 40의 질소 함유 헤테로방향족환이고;

[0024] n 및 m은 각각 1 내지 3의 정수이고;

[0025] n이 2 또는 3일 때 복수의 Cz는 서로 상이할 수 있고, m이 2 또는 3일 때 복수의 M은 서로 상이할 수 있고, n이 3이고 m이 1일 때 M은 트리아진기가 아니다.

[0026] M으로 표시되는 질소 함유 헤테로방향족환기로서는, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 아지리딘, 아자인돌리딘, 인돌리딘, 이미다졸, 인돌, 이소인돌, 인다졸, 퓨린, 프테리딘, β-카볼린, 나프틸리딘, 퀴놀살린, 퀴나졸린, 페노티아진, 아크리딘, 페난트롤린 및 페나진 등으로부터 유도되는 기를 들 수 있다.

[0027] 또한, 상기 화학식 1에 있어서 Cz 또는 M의 치환기로서는, 염소, 브롬, 불소 등의 할로젠 원자, 카바졸기, 하이드록실기, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, 니트로기, 사이아노기, 실릴기, 트라이플루오로메틸기, 카보닐기, 카복실기, 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 방향족기, 치환되거나 치환되지 않은 헤테로방향족 헤테로환기, 치환되거나 치환되지 않은 아르알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴옥실기, 치환되거나 치환되지 않은 알킬옥실기 등을 들 수 있다. 이들 중, 불소 원자, 페닐기, 나프틸기, 피리딜기, 피라질기, 피리미딜기, 사이아노기,

치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아르알킬기가 바람직하다.

[0028] 본 발명에서 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2 내지 10중 어느 하나로 표시되는 화합물이면 바람직하다:

화학식 2

[0029] $Cz-M$ ($m=n=1$)

화학식 3

[0030] $Cz-M-Cz$ ($m=1, n=2$)

화학식 4

[0031]
$$\begin{array}{c} Cz-M-Cz \\ | \\ Cz \end{array} \quad (m=1, n=3)$$

화학식 5

[0032] $M-Cz-M$, $Cz-M-M$ ($m=2, n=1$)

화학식 6

[0033]
$$\begin{array}{c} M-Cz-M \\ | \\ M \end{array}, Cz-M-M-M, M-Cz-M-M \quad (m=3, n=1)$$

화학식 7

[0034]
$$\begin{array}{c} Cz-M-M \\ | \\ Cz \end{array}, Cz-M-M-Cz, M-Cz-M-Cz \quad (m=2, n=2)$$

화학식 8

[0035]
$$\begin{array}{c} Cz-M-M-M \\ | \\ Cz \end{array}, \begin{array}{c} M-Cz-M-Cz \\ | \\ M \end{array}, M-Cz-M-M-Cz, \begin{array}{c} M-Cz-M-M \\ | \\ Cz \end{array},$$

$$\begin{array}{c} Cz-M-M-M \\ | \\ Cz \end{array} \quad (m=3, n=2)$$

화학식 9

[0036]
$$\begin{array}{c} Cz \\ | \\ Cz-M-M \\ | \\ Cz \end{array}, \begin{array}{c} Cz-M-M-Cz \\ | \\ Cz \end{array} \quad (m=2, n=3)$$

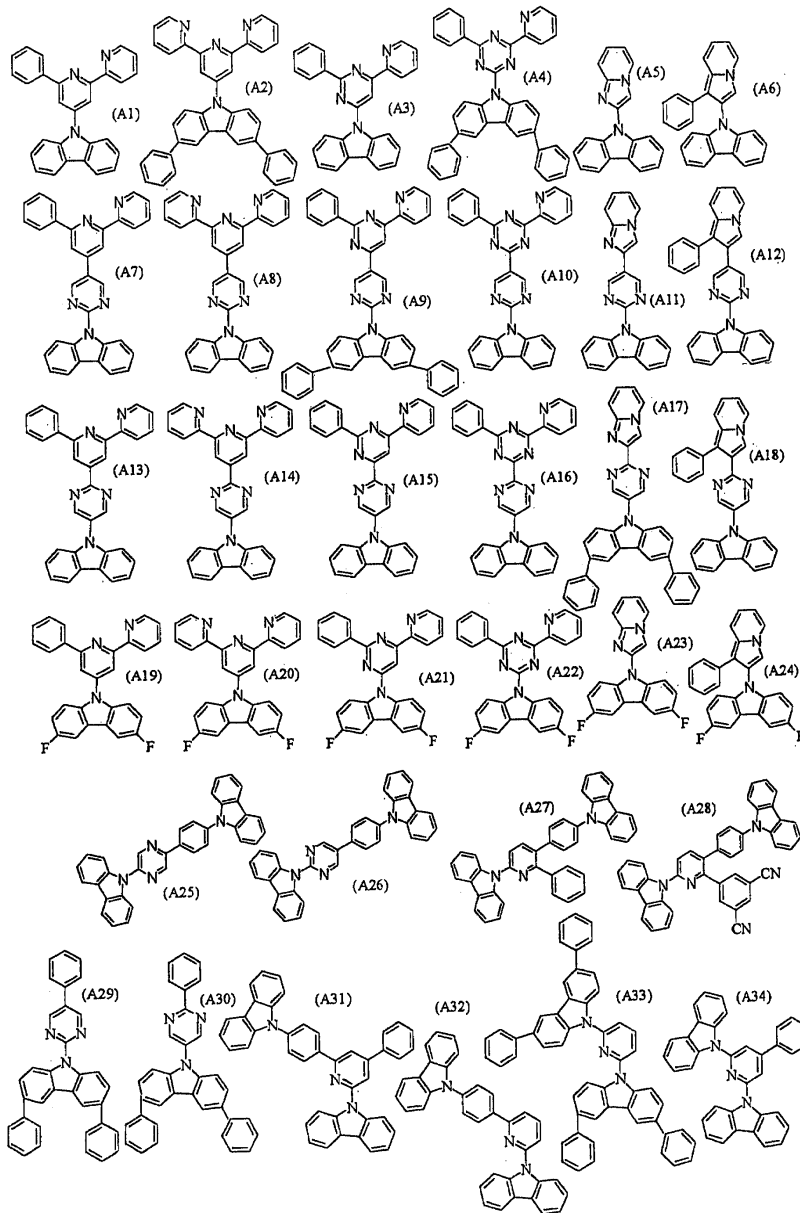
화학식 10

[0037]
$$\begin{array}{c} Cz \\ | \\ Cz-M-M-M \\ | \\ Cz \end{array}, \begin{array}{c} Cz-M-M-M \\ | \quad | \\ Cz \quad Cz \end{array}, \begin{array}{c} Cz-M-M-M-Cz \\ | \\ Cz \end{array},$$

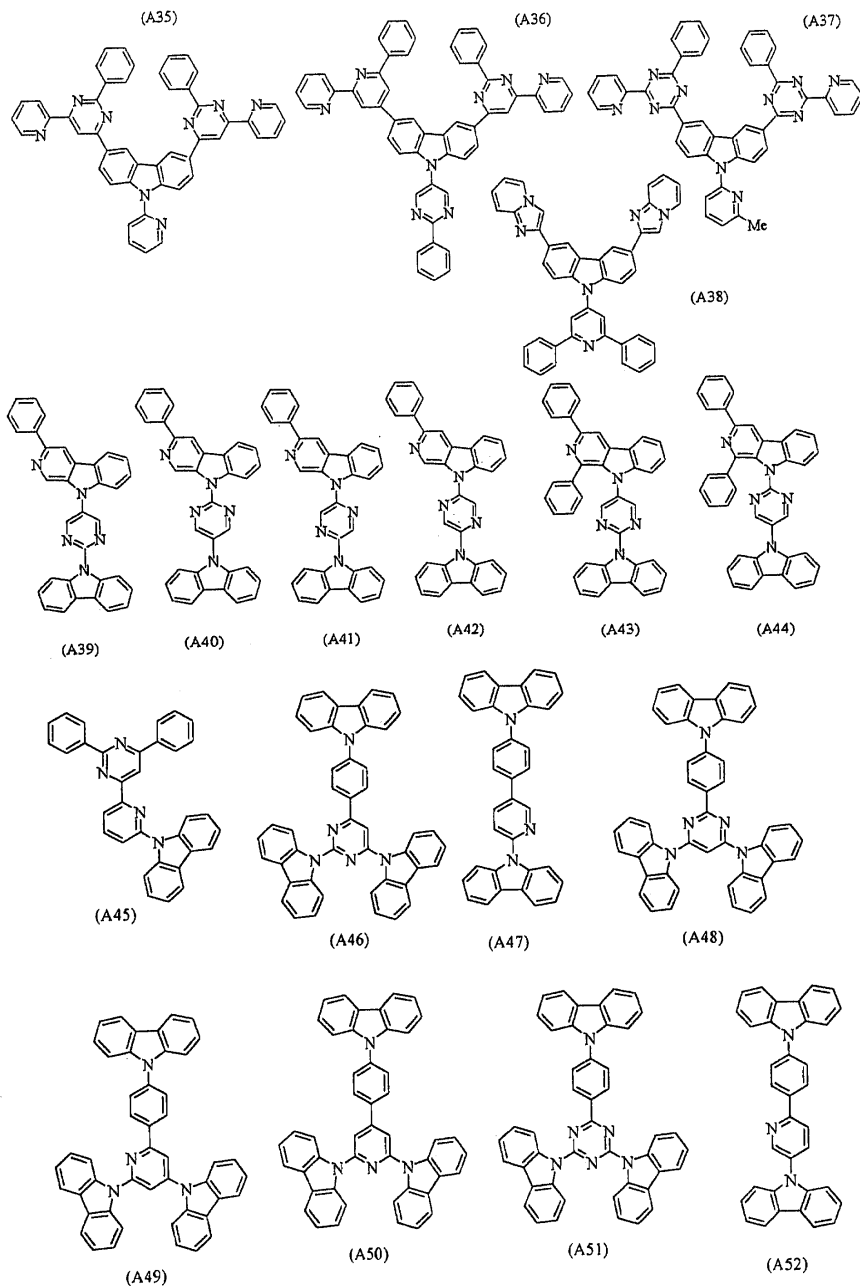
$$\begin{array}{c} Cz-M-M-M-Cz \\ | \\ Cz \end{array}, Cz-M-Cz-M-Cz-M-Cz \quad (m=n=3)$$

[0038] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들 예시 화합물에 한정되는 것은 아니

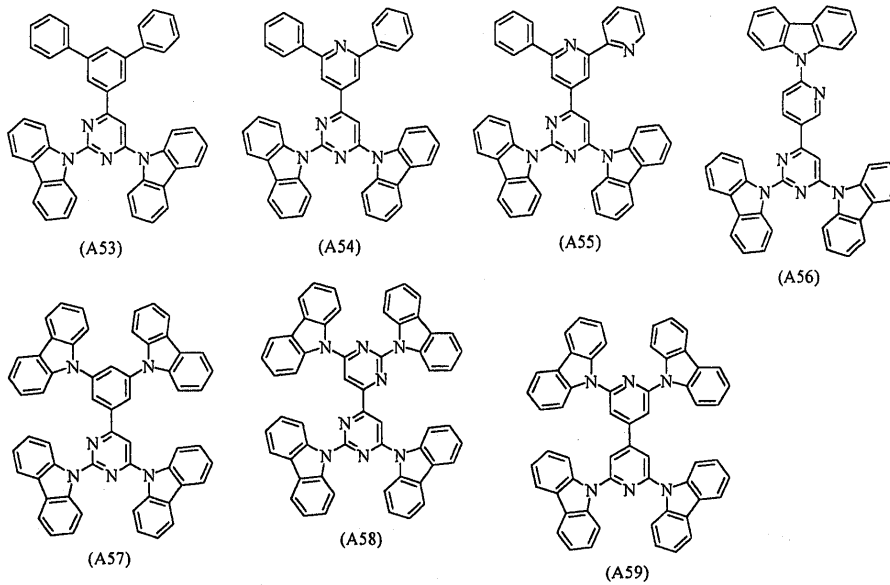
다.



[0039]



[0040]



[0041]

[0042] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 1중항 에너지 갭이 2.8 내지 3.8eV이며, 2.9 내지 3.6eV이면 바람직하다.

[0043] 본 발명의 유기 EL 소자는 음극과 양극 사이에 하나 이상의 층으로 이루어진 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 EL 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 한층 이상이 상기 화학식 1의 화합물로 이루어진 유기 EL 소자용 재료를 함유한다. 또한, 본 발명의 유기 EL 소자의 발광층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진 유기 EL 소자용 재료를 함유하는 것이 바람직하다.

[0044] 본 발명의 유기 EL 소자는 청색계를 발광하고, 그 순도가 (0.12, 0.11) 내지 (0.16, 0.19)로 높다. 이러한 특성은 본 발명의 화학식 1의 화합물로 이루어진 유기 EL 소자용 재료가 넓은 에너지 갭을 가지고 있기 때문에 나타난다.

[0045] 본 발명의 유기 EL 소자는 3중항 여기 또는 그 이상의 다중항 여기에 의해 발광하는 것이 바람직하다.

[0046] 본 발명의 유기 EL 소자용 재료는 유기 EL 소자의 호스트 재료인 것이 바람직하다. 이 호스트 재료란, 정공과 전자의 주입이 가능하고, 정공과 전자를 수송하여 이들의 재결합에 의해 형광을 발하는 기능을 갖는 것이다.

[0047] 또한, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 1중항 에너지 갭이 2.8 내지 3.8eV로 높고, 3중항 에너지갭도 2.5 내지 3.3eV로 높기 때문에, 인광 소자용 유기 호스트 재료로서도 유용하다.

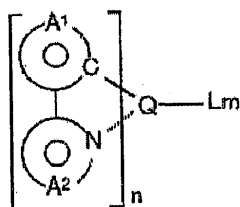
[0048] 여기에서, 인광 소자란 3중항 준위의 에너지 상태에서부터 기저 1중항 준위의 상태로의 천이에 기초한 발광의 강도가 다른 물질에 비해 높은 물질, 예컨대 주기율표 7 내지 11족에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 유기 금속 착체 등의 인광 물질을 포함하는, 소위 인광을 이용한 유기 전계 발광 소자를 말한다.

[0049] 유기 EL 소자의 발광층에 있어서, 일반적으로, 생성되는 분자 여기자에는 1중항 여기자와 3중항 여기자가 혼합되어 함유되어 있고, 1중항 여기자 및 3중항 여기자는 일반적으로는 1:3의 비율로 3중항 여기자 쪽이 더 많이 생성되는 것으로 보고되어 있다. 또한, 통상의 형광을 사용한 유기 EL 소자에서는 발광에 기여하는 여기자는 1중항 여기자이고, 3중항 여기자는 비발광성이다. 이 때문에 3중항 여기자는 최종적으로는 열로서 소비되어 버리고, 생성률이 낮은 1중항 여기자로부터 발광된다. 따라서, 유기 EL 소자에서는 정공과 전자의 재결합에 의해 발생하는 에너지 중 3중항 여기자로 이동한 에너지에 큰 손실이 발생한다.

[0050] 이 때문에, 본 발명의 화합물을 인광 소자에 이용함으로써 3중항 여기자의 에너지를 발광에 사용할 수 있기 때문에 형광을 사용한 소자의 3배의 발광 효율을 얻을 수 있다고 생각된다. 또한, 본 발명의 화합물을 인광 소자의 발광층에 사용하면, 상기 층에 포함되는 7 내지 11족에서 선택된 금속을 함유하는 인광성 유기 금속 착체의 여기 3중항 준위보다 높은 에너지 상태의 여기 3중항 준위를 갖고, 더욱 안정한 박막 형상을 제공하고, 더 높은 유리전이온도(Tg: 80 내지 160℃)를 가지며, 정공 및/또는 전자를 효율적으로 수송할 수 있고, 상기 화합물은 전기 화학적 및 화학적으로 안정하며, 트랩으로서 작용하거나 발광을 소광시킬 수 있는 불순물이 제조시나 사용시에 발생하기 어렵게 되는 것으로 생각된다.

- [0051] 또한, 정공 수송층, 전자 주입층 또는 정공 장벽층이 본 발명의 화합물을 함유할 수 있다. 또한, 인광 발광성 화합물과 본 발명의 화합물을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 유기 EL 소자는 양극과 음극 사이에 하나 이상의 층의 유기 박막층이 협지되어 있는 소자이다. 상기 유기 박막층이 단층형인 경우, 양극과 음극 사이에 발광층이 형성되어 있다. 발광층은 발광 재료를 함유하며, 여기에 더하여 양극으로부터 주입된 정공을 발광 재료로 수송하기 위한 정공 주입 재료, 또는 음극으로부터 주입된 전자를 발광 재료로 수송하기 위한 전자 주입 재료를 함유할 수도 있다. 또한, 발광 재료는 매우 높은 형광 양자 효율, 높은 정공 수송 능력 및 전자 수송 능력을 모두 갖고, 균일한 박막을 형성하는 것이 바람직하다. 다층형의 유기 EL 소자로서는, (양극/정공 주입층/발광층/음극), (양극/발광층/전자 주입층/음극) 및 (양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극) 등의 다층 구성으로 적층된 것이 있다.
- [0053] 발광층에는, 필요에 따라 본 발명의 화학식 1의 화합물에 더하여 추가로 공지된 호스트 재료, 발광 재료, 도핑 재료, 정공 주입 재료나 전자 주입 재료를 사용하며, 이들을 조합하여 사용할 수도 있다. 유기 EL 소자는 다층 구조로 함으로써 담금질에 의한 휘도나 수명의 저하를 막을 수 있고, 다른 도핑 재료에 의해 발광 휘도나 발광 효율을 향상시킬 수 있으며, 인광 발광에 기여하는 다른 도핑 재료와 조합하여 사용함으로써 종래의 발광 휘도나 발광 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0054] 또한, 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서의 정공 주입층, 발광층 및 전자 주입층은 각각 다층 구성에 의해 형성될 수 있다. 정공 주입층이 다층 구성인 경우, 전극으로부터 정공을 주입하는 층을 정공 주입층이라 부르고, 정공 주입층으로부터 정공을 받아 발광층으로 정공을 수송하는 층을 정공 수송층이라 부른다. 마찬가지로, 전자 주입층이 다층 구성인 경우, 전극으로부터 전자를 주입하는 층을 전자 주입층이라 부르고, 전자 주입층으로부터 전자를 받아 발광층으로 전자를 수송하는 층을 전자 수송층이라 부른다. 이들 각 층은 재료의 에너지 준위, 내열성, 유기 박막층 또는 금속 전극과의 밀착성 등의 각 요인에 의해 선택되어 사용된다.
- [0055] 본 발명의 유기 EL 소자에서 전자 수송층 및 정공 수송층은 화학식 1의 화합물로 이루어진 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 함유할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 화학식 1의 화합물과 함께 유기 박막층에 사용할 수 있는 발광 재료 또는 호스트 재료로서는, 안트라센, 나프탈렌, 페난트렌, 피렌, 테트라센, 코로넨, 크리센, 플루오레세인, 페틸렌, 프탈로페릴렌, 나프탈로페릴렌, 페리논, 프탈로페리논, 나프탈로페리논, 다이페닐뷰타다이엔, 테트라페닐뷰타다이엔, 쿠마린, 옥사다리아졸, 알다진, 비스벤즈옥사졸린, 비스스타이릴, 피라진, 사이클로펜타다이엔, 퀴놀린 금속 착체, 아미노퀴놀린 금속 착체, 벤조퀴놀린 금속 착체, 이민, 다이페닐에틸렌, 바이닐안트라센, 다이아미노안트라센, 다이아미노카바졸, 피란, 싸이오피란, 폴리메타인, 멜로사이아닌, 이미다졸 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 퀴나크리돈, 루브렌, 스틸벤계 유도체 및 형광 색소 등을 들 수 있지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 발광 재료로서는, 소자의 외부 양자 효율을 보다 향상시킬 수 있다는 점에서 인광성 유기 금속 착체가 바람직하다. 이러한 유기 금속 착체의 금속 원자로서는, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금을 들 수 있다. 이들 유기 금속 착체는 하기 화학식 A로 표시되는 유기 금속 착체인 것이 바람직하다:

화학식 A



- [0058]
- [0059] 상기 식에서,
- [0060] A^1 은 치환되거나 치환되지 않은 방향족 탄화수소환기 또는 방향족 헤테로환기를 나타내고, 바람직하게는, 페닐기, 바이페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 티에닐기, 피리딜기, 퀴놀릴기 또는 이소퀴놀릴기이며, 상기 치환기의 예로는, 불소 원자 등의 할로젠 원자; 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1 내지 30의 알킬기; 바이닐기 등의 알케닐기; 메톡시카보닐기, 에톡시카보닐기 등의 탄소수 1 내지 30의 알콕시카보닐기; 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 내지 30의 알콕시기; 페녹실기, 벤질옥실기 등의 아릴옥실기; 다이메틸아미노기, 다이에틸아미노기 등의

다이알킬아미노기; 아세틸기 등의 아실기; 트라이플루오로메틸기 등의 할로알킬기; 및 사이아노기가 포함된다.

[0061] A^2 는 헤테로환을 형성하는 원자로서 질소를 함유하는 치환되거나 치환되지 않은 방향족 헤테로환기를 나타내고, 바람직하게는, 피리딜기, 피리미딜기, 피라진기, 트리아진기, 벤조티아졸기, 벤즈옥사졸기, 벤즈이미다졸기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 퀴녹살릴기 또는 페난트리딘기이며, 상기 치환기로서는 A^1 에 대한 치환기와 동일하게 들 수 있다.

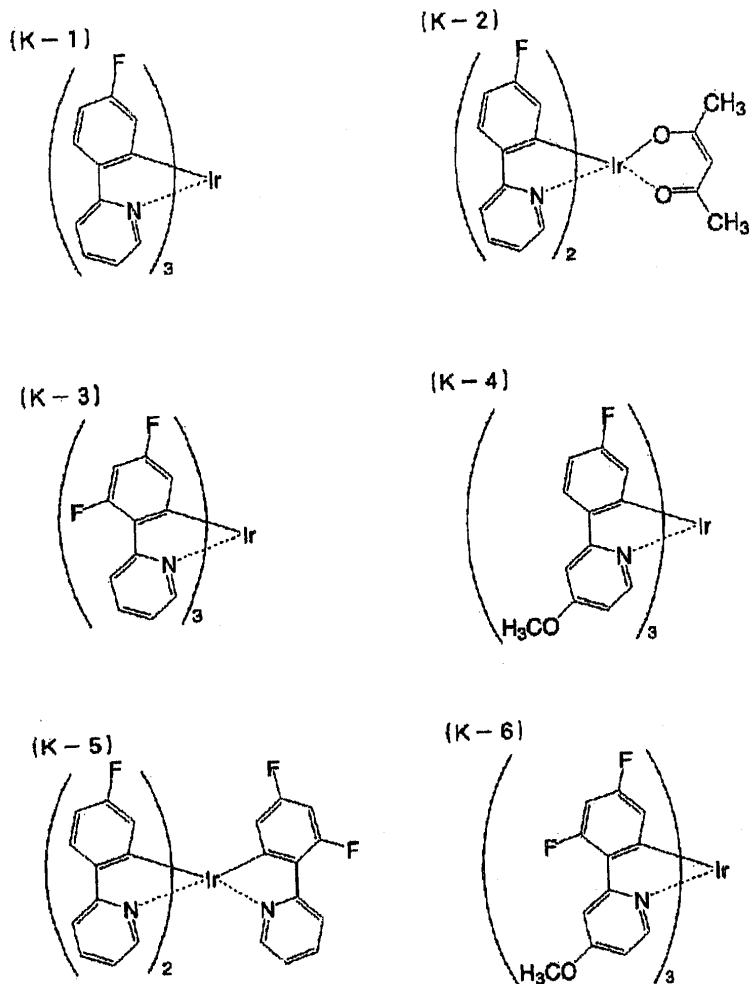
[0062] A^1 을 포함하는 고리와 A^2 를 포함하는 고리는 1개의 축합 고리를 형성할 수도 있고, 이러한 것으로서는, 예컨대, 7,8-벤조퀴놀린기 등을 들 수 있다.

[0063] Q는 주기표 7 내지 11족에서 선택되는 금속이며, 바람직하게는, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는 금을 나타낸다.

[0064] L은 두자리 리간드를 나타내고, 바람직하게는, 아세틸아세토네이트 등의 β -다이케톤형 리간드 및 피로멜리트산에서 선택된다.

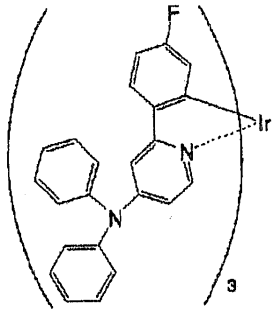
[0065] m 및 n은 정수를 나타내고, Q가 2가 금속인 경우에는 $n=2$ 및 $m=0$ 이며, Q가 3가 금속인 경우에는 $n=3$ 및 $m=0$, 또는 $n=2$ 및 $m=1$ 이다.

[0066] 상기 화학식 A로 표시되는 유기 금속 착체의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들 화합물로 한정되는 것은 아니다:

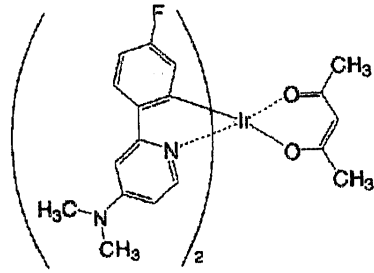


[0067]

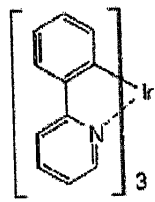
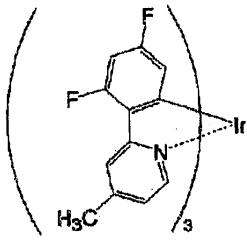
(K-7)



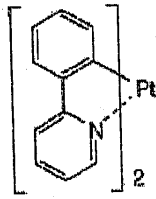
(K-8)



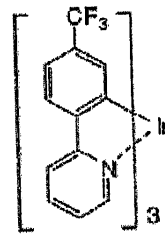
(K-9)



(K-10)

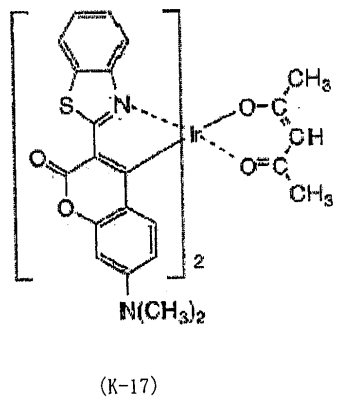
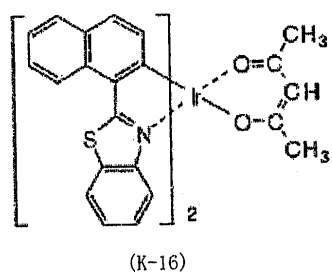
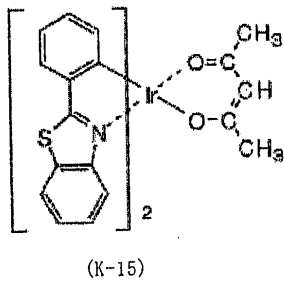
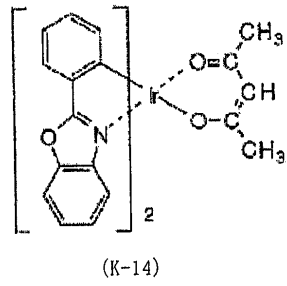
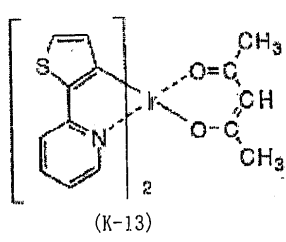


(K-11)

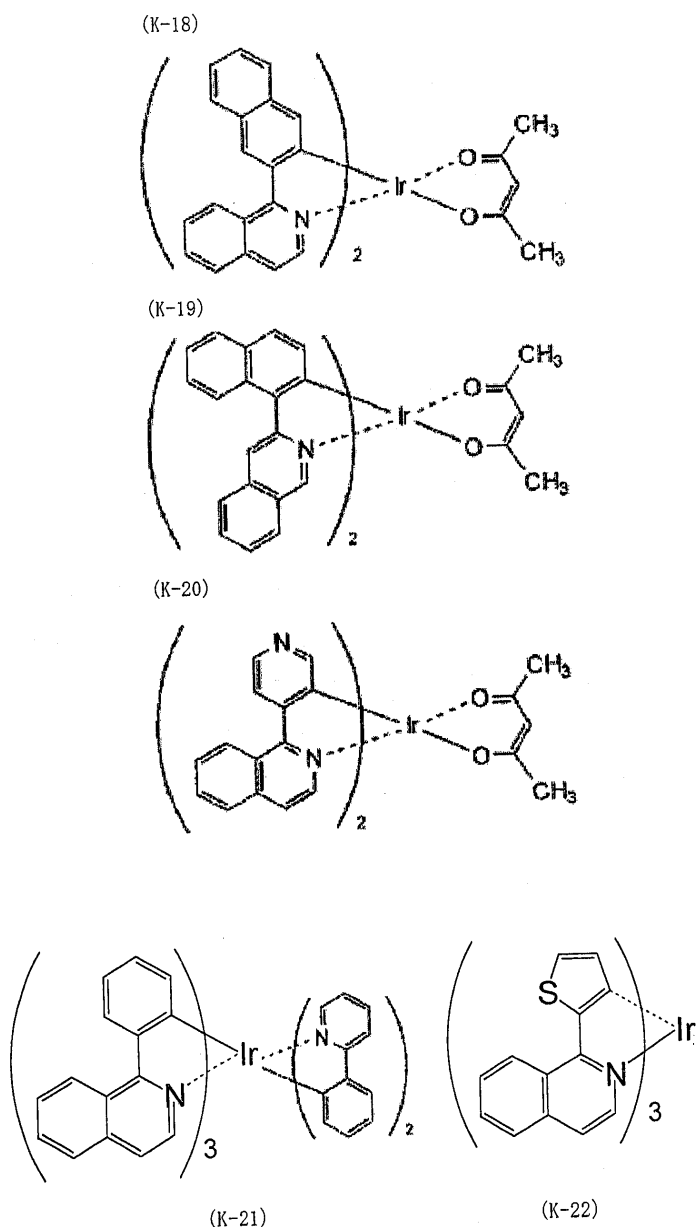


(K-12)

[0068]



[0069]



[0070]

[0071]

정공 주입 재료로서는, 정공을 수송하는 능력을 가지고 양극으로부터 주입된 정공을 수용하는 효과가 우수하고 발광층 또는 발광 재료에 대한 정공 주입 효과가 우수하고 발광층에서 생성한 여기자의 전자 주입층 또는 전자 주입 재료로의 이동을 방지하며 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 프탈로사이아닌 유도체, 나프탈로사이아닌 유도체, 포르피린 유도체, 옥사졸, 옥사다이하졸, 트리아졸, 이미다졸, 이미다졸론, 이미다졸싸이온, 피라졸린, 피라졸론, 테트라하이드로이미다졸, 옥사졸, 옥사다이하졸, 하이드라존, 아실하이드라존, 폴리아릴알케인, 스틸벤, 뷰타다이엔, 벤지딘형 트라이페닐아민, 스타이릴아민형 트라이페닐아민, 다이아민형 트라이페닐아민 등과 이들의 유도체 및 폴리바닐카바졸, 폴릴리렌, 도전성 고분자 등의 고분자 재료를 들 수 있지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0072]

이들 정공 주입 재료 중에서, 더욱 효과적인 정공 주입 재료는 방향족 3차 아민 유도체 또는 프탈로사이아닌 유도체이다. 방향족 3차 아민 유도체의 구체예로서는, 트라이페닐아민, 트라이톨릴아민, 톨릴다이페닐아민, N,N'-다이페닐-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민, N,N,N',N'-(4-메틸페닐)-1,1'-페닐-4,4'-다이아민, N,N,N',N'-(4-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민, N,N'-다이페닐-N,N'-다이나프틸-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민, N,N'-(메틸페닐)-N,N'-(4-n-부틸페닐)-페난트렌-9,10-다이아민, N,N-비스(4-다이-4-톨릴아미노페닐)-4-페닐-사이클로헥세인 등 또는 이들의 방향족 3차 아민 골격 구조를 갖는 올리고머 또는 폴리머이지만, 여기에 한정되는 것이 아니다. 프탈로사이아닌(Pc) 유도체의 구체예는, H₂Pc, CuPc, CoPc, NiPc, ZnPc, PdPc, FePc, MnPc, ClAlPc, ClGaPc, ClInPc, ClSnPc, Cl₂SiPc, (HO)AlPc, (HO)GaPc, VOPc, TiOPc, MoOPc, GaPc-O-

GaPc 등의 프탈로사이아닌 유도체 및 나프탈로사이아닌 유도체이지만 여기에 한정되는 것은 아니다.

- [0073] 전자 주입 재료로서는, 전자를 수송하는 능력을 가지고 양극으로부터 주입된 전자를 수용하는 효과가 우수하고 발광층 또는 발광 재료에 대한 전자 주입 효과가 우수하고 발광층에서 생성된 여기자의 정공 주입층으로의 이동을 방지하며 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 플루오레논, 안트라퀴노다이메테인, 다이페노퀴논, 싸이오피란 다이옥사이드, 옥사졸, 옥사다리아졸, 트리아졸, 이미다졸, 페틸렌테트라카복실산, 퀴녹살린, 플루오레닐리덴메테인, 안트라퀴노다이메테인 및 안트론 등과 이들의 유도체를 들 수 있지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.
- [0074] 이들 전자 주입 재료중에서, 더욱 효과적인 전자 주입 재료는 금속 착체 화합물 및 질소 함유 5원 유도체이다. 금속 착체 화합물의 구체예는, 8-하이드록시퀴놀리나토리튬, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)아연, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)구리, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)망간, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)갈륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)클로로갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(o-크레졸라토)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(1-나프톨라토)알루미늄 및 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(2-나프톨라토)갈륨 등을 들 수 있지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.
- [0075] 또한, 질소 함유 5원 유도체는 옥사졸, 싸이아졸, 옥사다리아졸, 싸이아다리아졸 또는 트리아졸 및 이들의 유도체가 바람직하다. 구체적으로는, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-옥사졸, 다이메틸POPOP, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-싸이아졸, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-옥사다리아졸, 2-(4'-3차-뷰틸페닐)-5-(4"-바이페닐)-1,3,5-옥사다리아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사다리아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐옥사다리아졸릴)]벤젠, 1,4-비스[2-(5-페닐옥사다리아졸릴)-4-3차-뷰틸벤젠], 2-(4'-3차-뷰틸페닐)-5-(4"-바이페닐)-1,3,4-싸이아다리아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-싸이아다리아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐싸이아다리아졸릴)]벤젠, 2-(4'-3차-뷰틸페닐)-5-(4"-바이페닐)-1,3,4-트리아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-트리아졸 및 1,4-비스[2-(5-페닐트리아졸릴)]벤젠 등을 들 수 있지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 또한, 정공 주입 재료에 전자 수용 물질을, 전자 주입 재료에 전자 공여성 물질을 첨가함으로써 전하 주입성을 향상시킬 수도 있다.
- [0077] 본 발명의 유기 EL 소자의 양극에 사용되는 도전성 재료로서는 4eV보다 큰 일 함수를 갖는 것이 적합하며, 탄소, 알루미늄, 바나듐, 철, 코발트, 니켈, 텅스텐, 은, 금, 백금, 팔라듐, 이들의 합금, ITO 기관 및 NESA 기관에 사용되는 산화 주석, 산화 인듐 등의 산화 금속, 및 폴리싸이오펜 또는 폴리피롤 등의 유기 도전성 수지가 사용된다. 음극에 사용되는 도전성 물질로서는 4eV보다 작은 일 함수를 갖는 것이 적합하며, 마그네슘, 칼슘, 주석, 납, 티타늄, 이트륨, 리튬, 루테튬, 망간, 알루미늄 및 이들의 합금이 사용되지만, 이들에 한정되는 것이 아니다. 합금으로서의 마그네슘/은, 마그네슘/인듐 및 리튬/알루미늄 등을 대표예로서 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 합금의 비율은 증착원의 온도, 분위기, 진공도 등에 의해 제어되어, 적절한 비율로 선택된다. 양극 및 음극은 필요에 따라 2층 이상의 층구조에 의해 형성될 수 있다.
- [0078] 본 발명의 유기 EL 소자는 적어도 한쪽의 전극과 상기 유기 박막층과의 사이에 무기 화합물층을 가질 수 있다. 무기 화합물층에 사용되는 바람직한 무기 화합물의 예로는, 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토금속 산화물, 희토류 산화물, 알칼리 금속 할로젠화물, 알칼리 토금속 할로젠화물, 희토류 할로젠화물, SiO_x , AlO_x , SiN_x , SiON , AlON , GeO_x , LiO_x , LiON , TiO_x , TiON , TaO_x , TaON , TaN_x , C 등의 각종 산화물, 질화물, 산화질화물을 들 수 있다. 특히, 양극에 접하는 층의 성분으로서의 SiO_x , AlO_x , SiN_x , SiON , AlON , GeO_x 및 C가 안정한 주입 계면층을 형성하여 바람직하다. 또한, 특히 음극에 접하는 층의 성분으로서의 LiF , MgF_2 , CaF_2 , MgF_2 및 NaF 가 바람직하다.
- [0079] 본 발명의 유기 EL 소자는 효율적으로 발광시키기 위해, 적어도 한쪽 면은 소자의 발광 파장 영역에서 충분히 투명하게 하는 것이 바람직하다. 또한, 기관도 투명한 것이 바람직하다.
- [0080] 투명 전극은 상기 도전성 재료를 사용하여 증착 또는 스퍼터링 등의 방법으로 소정의 투광성이 확보되도록 설정한다. 발광면의 전극은 광 투과율을 10% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 기관은 기계적, 열적 강도를 갖고 투명성을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 그 예로는 유리 기관 및 투명성 수지 필름을 들 수 있다. 투명성 수지 필름으로서의 폴리에틸렌, 에틸렌-아세트산 바이닐 공중합체, 에틸렌-바이닐 알코올 공중합체, 폴리프로필렌, 폴리스타이렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리염화바이닐, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 뷰티랄, 나일론,

폴리에테르 에테르 케톤, 폴리설펜, 폴리에테르 설펜, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬 바이닐 에테르 공중합체, 폴리바이닐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리클로로트라이플루오로 에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 폴리이미드, 폴리에테르 이미드, 폴리이미드, 폴리프로필렌 등을 들 수 있다.

[0081] 본 발명의 유기 EL 소자는 온도, 습도, 분위기 등에 대한 안정성 향상을 위해 소자의 표면에 보호층을 마련하거나, 실리콘 오일, 수지 등에 의해 소자 전체를 보호하는 것도 가능하다.

[0082] 본 발명의 유기 EL 소자의 각 층의 형성은 진공 증착, 스퍼터링, 플라즈마 플레이팅, 이온 플레이팅 등의 건식 성막법이나 스핀 코팅, 딥핑, 플로우 코팅 등의 습식 성막법 모두를 적용할 수 있다. 각 층의 막 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 적절한 막 두께로 설정해야 한다. 막 두께가 너무 두꺼우면, 일정한 광출력을 얻기 위해 큰 인가 전압이 필요하게 되어 발광 효율이 나빠진다. 막 두께가 너무 얇으면 핀 홀 등이 발생하여 전계를 인가하더라도 충분한 발광 휘도를 얻을 수 없다. 통상의 막 두께는 5nm 내지 10 μ m의 범위가 적합하지만, 10nm 내지 0.2 μ m의 범위가 더욱 바람직하다.

[0083] 습식 성막법의 경우, 각 층을 형성하는 재료를, 에탄올, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 다이옥세인 등의 적절한 용매에 용해 또는 분산시켜 박막을 형성하지만, 그 용매는 상기 용매 중 어느 것이든 상관없다. 또한, 어느 층에 있어서도, 성막성 향상, 막의 핀 홀 형성 방지 등을 위해 적절한 수지나 첨가제를 사용할 수도 있다. 사용이 가능한 수지로서는, 폴리스타이렌, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리에스터, 폴리아마이드, 폴리우레탄, 폴리설펜, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리메틸 아크릴레이트, 셀룰로오스 등의 절연성 수지 및 이들의 공중합체, 폴리-N-바이닐카바졸, 폴리실레인 등의 광도전성 수지, 폴리싸이오펜, 폴리피롤 등의 도전성 수지를 들 수 있다. 또한, 첨가제로서는, 산화방지제, 자외선 흡수제, 가소제 등을 들 수 있다.

[0084] 이상과 같이, 유기 EL 소자의 유기 박막층에 본 발명의 화학식 1의 화합물을 사용함으로써, 색 순도가 높은 청색계를 발광하는 유기 EL 소자를 얻을 수 있으며, 이 유기 EL 소자는, 예컨대 전자 사진 감광체, 벽걸이형 TV용 플랫 패널 디스플레이 등의 평면 발광체, 복사기, 프린터, 액정 디스플레이의 백 라이트 또는 계기류 등의 광원, 표시판, 표식등, 액세서리 등에 바람직하게 사용된다.

실시예

[0085] 다음으로 실시예를 이용하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0086] 또한, 화합물의 3중항 에너지 갭 및 1중항 에너지 갭은 다음과 같이 하여 측정하였다.

[0087] (1) 3중항 에너지 갭의 측정

[0088] 최저 여기 3중항 에너지 준위(T1)를 측정하였다. 즉, 시료의 인광 스펙트럼을 측정하여 (10 μ mol/리터 EPA(다이에틸에테르: 아이소펜테인: 에탄올= 5:5:2 용적비) 용액, 77K, 석영 셀, 스펙스 캄파니(SPEX Company)제 FLUOROLOG 11), 인광 스펙트럼의 단파장측의 상승에 대하여 접선을 그어 형측과의 교점인 파장(발광 단부)을 구하였다. 이 파장을 에너지 값으로 환산하였다.

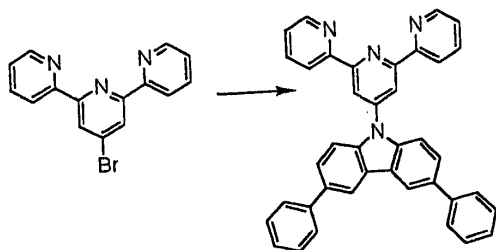
[0089] (2) 1중항 에너지 갭의 측정

[0090] 여기 1중항 에너지 갭의 값을 측정하였다. 즉, 시료의 톨루엔 용액(10⁻⁵몰/리터)을 이용하여 히타치 캄파니 리미티드(HITACHI Co., Ltd.) 제품인 자외 가시 흡광계를 이용하여 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 스펙트럼의 장파장측의 상승에 대하여 접선을 그어 형측과의 교점인 파장(흡수 단부)을 구하였다. 이 파장을 에너지 값으로 환산하였다.

[0091] **합성예 1**

[0092] 화합물(A2): 9-(2,6-다이피리딜피리딘-4-일)카바졸의 합성

[0093] 화합물(A2)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.



[0094]

[0095] Ar 분위기하, 2,6-다이피리딜-4-브로모피리딘(9.4g, 30mmol), 3,6-다이페닐카바졸(9.6g, 30mmol), 요오드화 구리(0.06g, 0.32mmol, 1% Cu), 트랜스-1,2-사이클로헥세인디아민(0.4ml, 3.3mmol, Cu에 대해 10eq) 및 인산 칼륨(14g, 66mmol, 2.2eq)을 무수 다이옥산(30ml)에 현탁시키고, 10시간 가열 환류시켰다. 반응 혼합물을 여과 분리하여 톨루엔으로 세정하고, 여액을 농축한 후, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 고체(13.2g, 수율 80%)를 수득하였다. $^1\text{H-NMR}$ 및 FD-MS(필드 탈착 질량 분석)에 의해 목적물(A2)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타내었다.

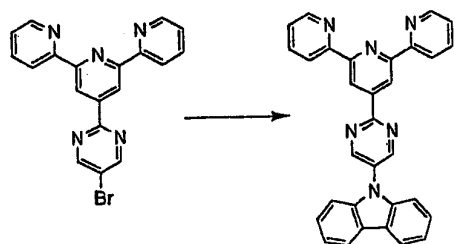
[0096] FD-MS, $\text{C}_{39}\text{H}_{26}\text{N}_4$ 에 대한 계산치: 550, 실측치: $m/z = 550(\text{M}^+, 100)$.

[0097] 또한, 수득된 화합물의 1중항 에너지 갭 및 3중항 에너지 갭의 값을 표 1에 나타내었다.

[0098] 합성예 2

[0099] 화합물(A14): 2-(2,6-다이피리딜피리딘-4-일)-5-(9-카바졸릴)피리미딘의 합성

[0100] 화합물(A14)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.



[0101]

[0102] Ar 분위기하, 2-(2,6-다이피리딜피리딘-4-일)-5-브로모피리미딘(12g, 30mmol), 카바졸(5g, 30mmol), 요오드화 구리(0.06g, 0.32mmol, 1% Cu), 트랜스-1,2-사이클로헥세인디아민(0.4ml, 3.3mmol, Cu에 대해 10eq) 및 인산 칼륨(14g, 66mmol, 2.2eq)을 무수 다이옥산(30ml)에 현탁시키고, 10시간 가열 환류시켰다. 반응 혼합물을 여과 분리하여 톨루엔으로 세정하고, 여액을 농축한 후, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 고체(10.9g, 수율 76%)를 수득하였다. $^1\text{H-NMR}$ 및 FD-MS에 의해 목적물(A14)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

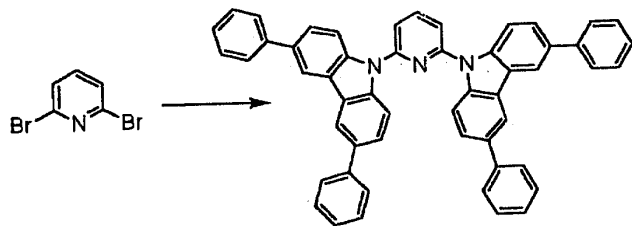
[0103] FD-MS, $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{N}_6$ 에 대한 계산치: 476, 실측치: $m/z = 476(\text{M}^+, 100)$.

[0104] 또한, 수득된 화합물의 1중항 에너지 갭 및 3중항 에너지 갭의 값을 표 1에 나타내었다.

[0105] 합성예 3

[0106] 화합물(A33): 2,6-다이(9-카바졸릴)피리딘의 합성

[0107] 화합물(A33)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.



[0108]

[0109] Ar 분위기하, 2,6-다이브로모피리딘(2.4g, 10mmol), 3,6-다이페닐카바졸(9.6g, 30mmol), 요오드화 구리(0.06g, 0.32mmol, 1% Cu), 트랜스-1,2-사이클로헥세디아민(0.4ml, 3.3mmol, Cu에 대해 10eq) 및 인산 칼륨(14g, 66mmol, 2.2eq)을 무수 다이옥산(30ml)에 현탁시키고, 10시간 가열 환류시켰다. 반응 혼합물을 여과 분리하여 톨루엔으로 세정하고, 여액을 농축한 후, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 고체(4.8g, 수율 67%)를 수득하였다. ¹H-NMR 및 FD-MS에 의해 목적물(A33)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

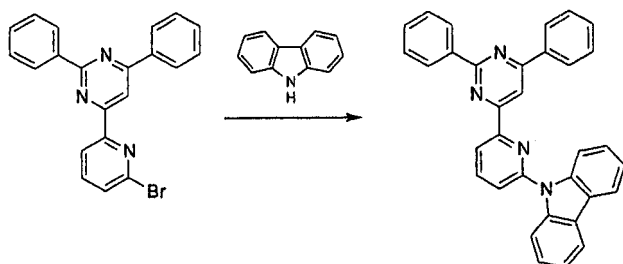
[0110] FD-MS, C₅₃H₃₅N₃에 대한 계산치: 713, 실측치: m/z= 713(M⁺, 100).

[0111] 또한, 수득된 화합물의 1중량 에너지 갭 및 3중량 에너지갭의 값을 표 1에 나타내었다.

[0112] 합성예 4

[0113] 화합물(A45)의 합성

[0114] 화합물(A45)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.



[0115]

[0116] 2-(2,4-다이페닐피리미딘-6-일)-6-브로모피리딘 3.2g(8mmol), 카바졸 1.4g(9mmol), 요오드화 구리 0.08g(0.4mmol) 및 인산 칼륨 3.7g(17mmol)을 1,4-다이옥산 16ml에 현탁시키고, 트랜스-1,2-사이클로헥세디아민 0.5ml(4mmol)를 가하여, 아르곤 분위기하에서 15시간 가열 환류시켰다. 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 물을 가하였다. 염화 메틸렌 추출한 후, 수득된 유기층을 물로 세정하여, 무수 황산 나트륨으로 건조하였다. 유기 용매를 감압하에서 증류 제거한 후, 아세트산 에틸 25ml를 가하였다. 석출한 결정을 여과하여 분리하고, 아세트산 에틸로 세정하여 결정 2.3g(수율 59%)을 수득하였다. 수득된 결정은 90MHz ¹H-NMR 및 FD-MS에 의해 목적물(A45)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

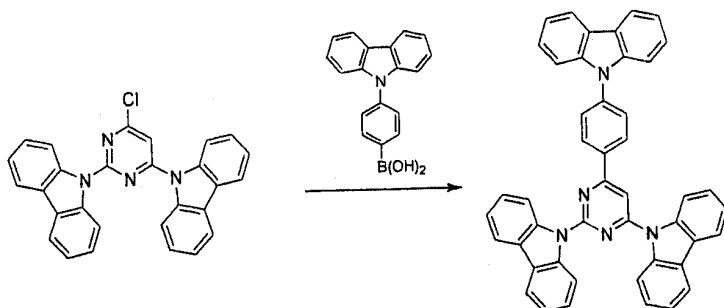
[0117] FD-MS, C₃₃H₂₂N₄에 대한 계산치: 474, 실측치: m/z= 474(M⁺, 100).

[0118] 또한, 수득된 화합물의 1중량 에너지 갭 및 3중량 에너지 갭의 값을 표 1에 나타내었다.

[0119] 합성예 5

[0120] 화합물(A46)의 합성

[0121] 화합물(A46)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.



[0122]

[0123] 2,4-다이카바졸릴-6-클로로피리미딘 2.5g(6mmol), 4-카바졸릴페닐보론산 1.6g(6mmol), 요오드화 구리 0.08g(0.4mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐 0.13g(0.1mmol)을 1,2-다이메톡시에탄 25ml에 현탁하고, 탄산 나트륨 1.8g(17mmol)을 물 8ml에 용해한 용액을 가하여, 9시간 20분간 가열 환류시켰다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후, 석출한 결정을 여과하고, 물, 메탄올 및 아세트산 에틸로 순차적으로 세정하여 조 결정 3.7g을 수득하였다. 수득된 결정을 감압하에서 승화 정제하여 정제 결정 3.1g(수율 85%)을 수득하였다. 수득된 결정은 90MHz $^1\text{H-NMR}$ 및 FD-MS에 의해 목적물(A46)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

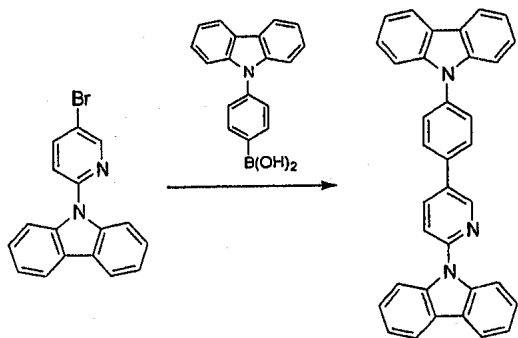
[0124] FD-MS, $\text{C}_{46}\text{H}_{29}\text{N}_5$ 에 대한 계산치: 651, 실측치: $m/z = 651(\text{M}^+, 100)$.

[0125] 또한, 수득된 화합물의 1중항 에너지 갭 및 3중항 에너지 갭의 값을 표 1에 나타내었다.

[0126] 합성예 6

[0127] (화합물(A47)의 합성)

[0128] 화합물(A47)의 합성 경로를 이하에 나타낸다.



[0129]

[0130] 2-카바졸릴-5-브로모피리딘 1.9g(6mmol), 4-카바졸릴페닐보론산 1.7g(6mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐 0.14g(0.1mmol)을 1,2-다이메톡시에탄 18ml에 현탁하고, 탄산 나트륨 1.9g(18mmol)을 물 9ml에 용해한 용액을 가하여 9시간 15분간 가열 환류시켰다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후, 석출한 결정을 여과하고, 물, 메탄올 및 아세트산 에틸로 순차적으로 세정하여 조 결정 2.9g을 수득하였다. 수득된 결정을 감압하에서 승화 정제하여 정제 결정 2.4g(수율 84%)을 수득하였다. 수득된 결정은 90 MHz $^1\text{H-NMR}$ 및 FD-MS에 의해 목적물(A47)임을 확인하였다. 또한, FD-MS의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

[0131] FD-MS, $\text{C}_{35}\text{H}_{23}\text{N}_3$ 에 대한 계산치: 485, 실측치: $m/z = 485(\text{M}^+, 100)$.

[0132] 또한, 수득된 화합물의 1중항 에너지 갭 및 3중항 에너지 갭의 값을 표 1에 나타내었다.

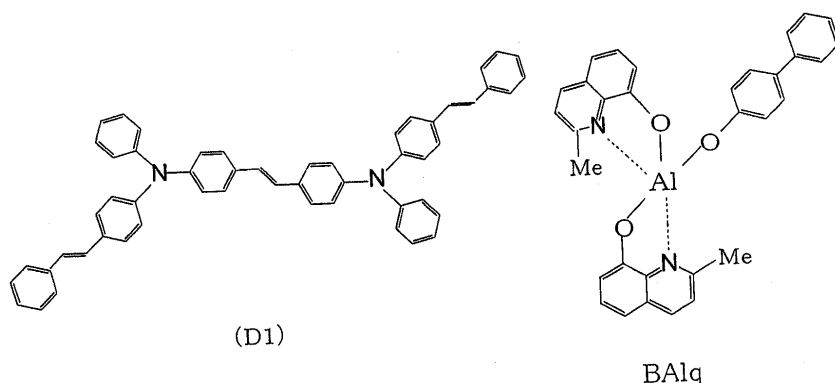
표 1

	화합물	1중항 에너지 갭(eV)	3중항 에너지 갭(eV)
합성예 1	A2	3.2	2.7
합성예 2	A14	3.2	2.8
합성예 3	A33	3.3	2.7
합성예 4	A45	3.2	2.8
합성예 5	A46	3.3	2.8
합성예 6	A47	3.4	2.8

실시예 1

25mm×75mm×1.1mm 두께의 ITO 투명 전극이 부착된 유리 기판(지오마텍사(GEOMATEC Company) 제품)을 아이소프로필 알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 실시한 후, UV 오존 세정을 30분간 실시하였다. 세정 후의 투명 전극 라인이 부착된 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 투명 전극이 형성되어 있는 측의 면 위에 상기 투명 전극을 덮도록 하여 막 두께 60nm의 N,N'-비스(N,N'-다이페닐-4-아미노페닐)-N,N'-다이페닐-4,4'-다이아미노-1,1'-바이페닐막(TPD232막)을 성막하였다. 이 TPD232막은 정공 주입층으로서 기능한다. 다음으로, 이 TPD232막 위에 막 두께 20nm의 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐막(NPD막)을 성막하였다. 이 NPD막은 정공 수송층으로서 기능한다. 또한, 이 NPD막 위에 막 두께 40nm의 상기 화합물(A2) 막을 증착하여 성막하였다. 이와 동시에, 하기 화합물(D1)을 (A2):(D1)의 중량비 40:3로 증착했다. 또한, 화합물(D1)은 1중항 에너지가 2.79eV로 낮은 발광성 분자이므로 청색을 발광시킨다. 화합물(A2)과 (D1)과의 혼합막은 발광층으로서 기능한다. 이 막 위에 막 두께 20nm로 하기 BAlq막(Me는 메틸기)을 성막하였다. BAlq막은 전자 주입층으로서 기능한다. 그 후, 환원성 도펀트인 Li(Li원: 사에스 게터 캄파니(SAES GETTERS Company) 제품)와 Alq를 2원 증착시켜, 제 2 전자 주입층(음극)으로서 Alq/Li막(막 두께 10nm)을 형성하였다. 이 Alq/Li막 위에 금속 Al을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 EL 소자를 제조하였다.

이 소자는 직류 전압 5.0V에서 발광 휘도 150cd/m², 발광 효율 6.7cd/A의 고효율로 청색 발광이 수득되었다. 또한, 색도 좌표는 (0.15, 0.16)이며, 색 순도가 높았다.

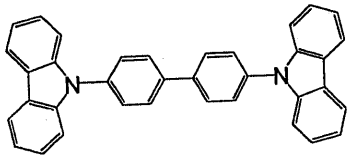


실시예 2 및 3

실시예 1에 있어서, 화합물(A2) 대신에, 표 2에 기재된 화합물을 이용한 이외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였고, 마찬가지로 직류 전압, 발광 휘도, 발광 효율, 발광색 및 색 순도를 측정하여 표 2에 나타내었다.

비교예 1

실시예 1에 있어서, 화합물(A2) 대신에, 종래 공지된 화합물인 하기 화합물 BCz를 이용한 이외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였고, 마찬가지로 직류 전압, 발광 휘도, 발광 효율, 발광색 및 색 순도를 측정하여 표 2에 나타내었다.



BCz

표 2

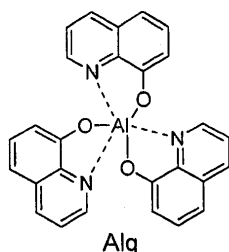
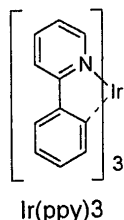
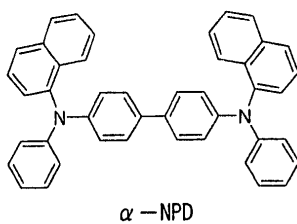
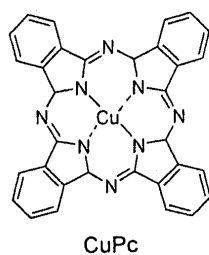
	발광층의 유기 호스트 재료	전압(V)	발광 휘도 (cd/m ²)	발광 효율 (cd/A)	발광색	색도 좌표
실시예 1	A2	5.0	150	6.7	청색	(0.15,0.16)
실시예 2	A14	6.0	130	5.5	청색	(0.14,0.16)
실시예 3	A33	7.0	161	6.9	청색	(0.15,0.16)
비교예 1	BCz	8.5	120	3.4	청색	(0.14,0.16)

표 2에 나타낸 바와 같이, 비교예 1의 종래 공지된 화합물 BCz에 대하여, 본 발명의 화합물을 이용한 유기 EL 소자는 더 낮은 전압으로 구동되고, 또한 더 높은 효율의 청색 발광을 수득할 수 있다. 또한, 본 발명의 화합물은 에너지 갭이 넓기 때문에, 에너지 갭이 넓은 발광성 분자를 발광층에 혼합하여 발광시킬 수 있다.

실시예 4

25mm×75mm×1.1mm 두께의 ITO 투명 전극이 부착된 유리 기판을 아이소프로필 알코올 중에서 초음파 세정을 5분 간 실시한 후, UV 오존 세정을 30분간 실시하였다. 세정 후의 투명 전극이 부착된 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 투명 전극이 형성되어 있는 측의 면 위에 상기 투명 전극을 덮도록 하여 막 두께 10nm의 구리 프탈로사이아닌막(이하, CuPc막)을 성막하였다. 이 CuPc막은 정공 주입층으로서 기능한다. 다음으로 이 CuPc막 위에 막 두께 30nm의 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐막(이하, α-NPD막)을 성막하였다. 이 α-NPD막은 정공 수송층으로서 기능한다. 또한, 이 α-NPD막 위에 막 두께 30nm의 상기 화합물(A46)막을 호스트 재료로서 증착하여 발광층을 성막하였다. 동시에 인광 발광성의 Ir 금속 착체 도펀트로서 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(이하, Ir(ppy)₃으로 약기함)을 첨가하였다. 발광층 중에 있어서의 Ir(ppy)₃의 농도는 5 중량%로 하였다. 이 막은 발광층으로서 기능한다. 이 막 위에 막 두께 10nm의 (1,1'-비스페닐)-4-올라토)비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄막(BAlq막)을 성막하였다. 이 BAlq막은 정공 장벽층으로서 기능한다. 또한, 이 막 위에 막 두께 40nm의 8-하이드록시퀴놀린의 알루미늄 착체막(이하, Alq막)을 성막하였다. 이 Alq막은 전자 주입층으로서 기능한다. 그 후, 할로젠화 알칼리 금속인 LiF를 0.2nm의 두께로 증착하고, 이어서 알루미늄을 150nm의 두께로 증착하였다. 이 Al/LiF막은 음극으로서 작용한다. 이렇게 해서 유기 EL 소자를 제작하였다.

이 소자에 대하여 통전 시험을 실시한 결과, 전압 5.5V, 전류 밀도 0.22 mA/cm²에서, 발광 휘도 100cd/m², 발광 효율 44.5cd/A의 녹색 발광이 얻어졌으며, 색도 좌표는 (0.32,0.61)였다.



실시예 5

실시예 4에 있어서, 발광층의 호스트 재료로서 화합물(A46) 대신에 화합물(A45)를 이용한 이외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였고, 마찬가지로 전압, 전류 밀도, 발광 휘도, 발광 효율 및 색도를 측정하여 표 3에 나타내었다.

비교예 2

실시예 4에 있어서, 발광층의 호스트 재료로서 화합물(A46) 대신에 종래 공지된 화합물인 상기 화합물 BCz를 이용한 이외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였고, 마찬가지로 전압, 전류 밀도, 발광 휘도, 발광 효율, 색도를 측정하여 표 3에 나타내었다.

비교예 3

실시예 4에 있어서, 발광층의 호스트 재료로서 화합물(A46) 대신에 미국 특허공개 공보 제 2002-0028329 A1 호에 기재된 하기 화합물(A-10)을 이용한 것 이외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였고, 마찬가지로 전압, 전류 밀도, 발광 휘도, 발광 효율 및 색도를 측정하여 표 3에 나타내었다.

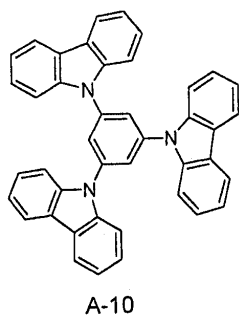


표 3

	발광층의 유기 호스트 재료	3중항 에너지 갭(eV)	1중항 에너지 갭(eV)	전압 (V)	전류 밀도 (mA/m ²)	발광 휘도 (cm/m ²)	발광 효율 (cd/A)	색도 좌표 (x, y)
실시예 4	A46	2.8	3.3	5.5	0.22	100	44.5	(0.32,0.61)
실시예 5	A45	2.8	3.2	5.7	0.23	97	41.8	(0.32,0.61)
비교예 2	BCz	2.8	3.6	5.4	0.31	101	32.6	(0.32,0.61)
비교예 3	A-10	3.1	3.7	5.9	0.32	100	31.8	(0.32,0.61)

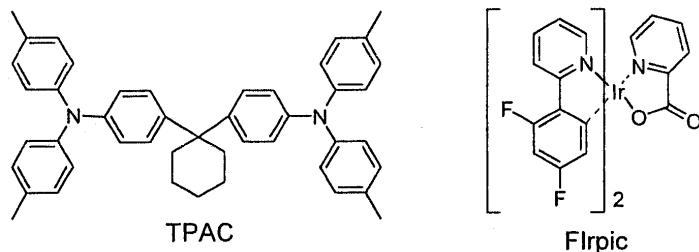
표 3에 나타낸 바와 같이, 비교예 2 및 3의 종래 공지된 화합물(BCz, A-10)에 대하여, 본 발명의 화합물을 이용한 유기 EL 소자는 더 높은 효율로 녹색 발광이 수득되었다. 또한, 본 발명의 화합물은 에너지 갭이 넓기 때문

에, 에너지 갭이 넓은 발광성 분자를 발광층에 혼합하여 발광시킬 수 있다.

[0158] 실시예 6

[0159] 25mm×75mm×1.1mm 두께의 ITO 투명 전극이 부착된 유리 기판을 아이소프로필 알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 실시한 후, UV 오존 세정을 30분간 실시하였다. 세정 후의 투명 전극이 부착된 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 투명 전극이 형성되어 있는 측의 면 위에 상기 투명 전극을 덮도록 하여 막 두께 10nm의 구리 프탈로시아닌막(CuPc막)을 성막하였다. 이 CuPc 막은 정공 주입층으로서 기능한다. 다음으로 이 CuPc 막 위에 막 두께 30nm의 1,1'-비스[4-N,N-다이(파라톨릴)아미노페닐]사이클로헥세인막(이하, TPAC막)을 성막하였다. 이 TPAC 막은 정공 수송층으로서 기능한다. 또한, TPAC막 위에 막 두께 30nm의 상기 화합물(A46)막을 증착하여 발광층을 성막하였다. 동시에 인광성의 Ir 금속 착체로서 Ir 비스[(4,6-다이플루오로페닐)-피리디나토-N,C^{2'}]피콜리네이트(이하, FIrpic)를 첨가하였다. 발광층 중에 있어서의 FIrpic의 농도는 7중량%로 하였다. 이 막은 발광층으로서 기능한다. 이 막 위에 막 두께 30nm의 8-하이드록시퀴놀린의 알루미늄 착체막(Alq막)을 성막하였다. 이 Alq막은 전자 주입층으로서 기능한다. 그 후, 할로젠화 알칼리 금속인 LiF를 0.2nm의 두께로 증착하고, 이어서 알루미늄을 150nm의 두께로 증착하였다. 이 Al/LiF는 음극으로서 작용한다. 이와 같이 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0160] 이 소자에 대하여 동전 시험을 실시한 결과, 전압 6.4V, 전류 밀도 0.44mA/cm²에서, 발광 휘도 99cd/m², 발광 효율은 22.4cd/A의 청색 발광이 취득되었고, 색도 좌표는 (0.17,0.39)였다.



[0162] 실시예 7

[0163] 실시예 6에 있어서, 발광층의 호스트 재료로서 화합물(A46) 대신에 화합물(A45)을 이용한 이외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였고, 마찬가지로 전압, 전류 밀도, 발광 휘도, 발광 효율, 색도를 측정하여 표 4에 나타내었다.

[0164] 비교예 4

[0165] 실시예 6에 있어서, 발광층의 호스트 재료로서 화합물(A46) 대신에 종래 공지된 화합물인 상기 화합물 BCz를 이용한 이외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였고, 마찬가지로 전압, 전류 밀도, 발광 휘도, 발광 효율 및 색도를 측정하여 표 4에 나타내었다.

[0166] 비교예 5

[0167] 비교예 4에 있어서, 정공 수송층으로서 화합물(TPAC) 대신에 α-NPD를 사용하였고, 또한 전자 주입층으로서 화합물 Alq 대신에 BAlq를 사용한 것 이외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였고, 마찬가지로 전압, 전류 밀도, 발광 휘도, 발광 효율 및 색도를 측정하여 표 4에 나타내었다.

표 4

	발광층의 유기 호스트 재료	3중항 에너지 갭(eV)	1중항 에너지 갭(eV)	전압 (V)	전류 밀도 (mA/m ²)	발광 휘도 (cd/m ²)	발광 효율 (cd/A)	색도 좌표 (x, y)
실시예 6	A46	2.8	3.3	6.4	0.44	99	22.4	(0.17,0.39)
실시예 7	A45	2.8	3.2	6.8	0.55	99	18.2	(0.17,0.39)
비교예 4	BCz	2.8	3.6	7.8	1.70	98	5.80	(0.16,0.37)
비교예 5	BCz	2.8	3.6	7.6	1.09	99	9.15	(0.17,0.37)

[0169] 표 4에 나타난 바와 같이, 종래 공지된 화합물 BCz를 이용한 비교예의 유기 EL 소자에 비하여, 본 발명의 화합

물을 이용한 유기 EL 소자는 더 낮은 전압으로 구동되고, 또한 더 높은 발광 효율의 청색 발광이 얻어진다. 또한, 본 발명의 화합물은 에너지 갭이 넓기 때문에, 에너지 갭이 넓은 발광성 분자를 발광층에 혼합하여 발광시킬 수 있다.

산업상 이용 가능성

[0170]

이상 구체적으로 설명한 바와 같이, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진 유기 전기발광 소자용 재료를 이용하면 발광 효율 및 색 순도가 높은 청색계를 발광하는 유기 전기발광 소자를 얻을 수 있다. 이 때문에, 본 발명의 유기 EL 소자는 각종 전자 기기의 광원으로써 매우 유용하다.

专利名称(译)	有机电致发光器件材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100957288B1	公开(公告)日	2010-05-12
申请号	KR1020047014425	申请日	2003-03-13
申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社		
[标]发明人	IWAKUMA TOSHIHIRO 이와쿠마도시히로 HOSOKAWA CHISHIO 호소카와지시오 IKEDA HIDE TSUGU 이케다히데쓰구 TOMITA SEIJI 도미타세이지 ARAKANE TAKASHI 아라카네다카시		
发明人	이와쿠마도시히로 호소카와지시오 이케다히데쓰구 도미타세이지 아라카네다카시		
IPC分类号	C09K11/06 C07D401/04 C07D401/14 C07D403/04 C07D403/14 C07D471/04 C07F15/00 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50		
CPC分类号	C07D401/04 C07D401/14 C07D403/04 C07D403/14 C07D471/04 C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 H01L51/0059 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5048 H01L2251/308 Y10S428/917		
代理人(译)	Gimchangse		
优先权	2002071398 2002-03-15 JP		
其他公开文献	KR1020040094797A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种有机电致发光器件用材料，由具有含氮杂环基与卟啉基键合的结构的化合物组成。和有机电致发光器件，包括阴极，阳极和置于阴极和阳极之间的一个或多个有机薄膜，其中至少一个有机薄膜含有上述材料。该材料可以使有机电致发光器件具有高色纯度并呈现蓝色。©KIPO & WIPO 2007

