(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09K 11/06

(11) 공개번호 특2002-0062940
(43) 공개일자 2002년07월31일

(21) 출원번호 10-2002-7005857
(22) 출원일자 2002년05월06일
번역문 제출일자 2002년05월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2001/07477
(86) 국제출원출원일자 2001년08월30일
(87) 국제공개번호 WO 2002/20460
(87) 국제공개일자 2002년03월14일

(81) 지정국 국내특허 : 중국, 대한민국, 인도,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스, 터어키,

(30) 우선권주장 JP-P-2000-00268833 2000년09월05일 일본(JP)

(71) 출원인 이데미쓰 고산 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3쵸메 1반 1고

(72) 발명자 호소카와지시오
일본299-0205지바켕소데가우라시가미이즈미1280반치
후나하시마사카즈
일본299-0205지바켕소데가우라시가미이즈미1280반치

(74) 대리인 김창세

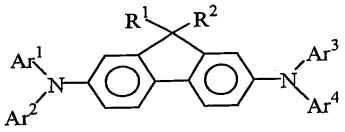
심사청구 : 없음

(54) 신규 아릴아민 화합물 및 유기 전기발광 소자

요약

본 발명은 하기 화학식 1의 신규 아릴아민 화합물, 이 신규 아릴아민 화합물을 포함하는 유기 화합물 층을 포함하는 유기 전기발광 소자를 제공한다:

화학식 1



상기 식중,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 알킬기, 알콕실기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 아릴옥실기를 나타내고;

Ar^1 내지 Ar^4 는 아릴기 또는 헤테로사이클기를 나타내지만, 단, Ar^1 내지 Ar^4 중 2종 이상이 각각 m-비페닐기 또는 아릴기로 치환된 비페닐기를 나타내는 경우에 Ar^1 내지 Ar^4 중 나머지는 각각 비페닐기를 나타내고, 아릴기로 치환된 비페닐기가 2개의 아릴기로 치환된 비페닐기이면 Ar^1 내지 Ar^4 중 나머지는 각각 아릴기를 나타낸다.

본 발명의 유기 전기발광 소자는 높은 휘도, 우수한 내열성 및 긴 수명을 가지며 높은 효율로 광을 방사한다. 본 발명의 신규 아릴아민 화합물은 유기 전기발광 소자에 유리한 특성을 제공한다.

명세서

기술분야

본 발명은 신규 아릴아민 화합물 및 유기 전기발광 소자에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 높은 휘도, 우수한 내열성, 긴 수명 및 우수한 정공(hole) 수송 특성을 가지며 높은 효율로 광을 방사하는 유기 전기발광 소자, 및 이 유기 전기발광 소자에 유리한 특성을 제공하는 신규 아릴아민 화합물에 관한 것이다.

배경기술

유기 전기발광(이후, " EL" 이라 칭함) 소자는 벽걸이 텔레비전의 평면 표시 장치 및 표시 장치의 역광체와 같은 평면 발광 부재로 사용되며 이러한 EL 소자의 개발이 널리 이루어지고 있다.

전기장에서 유기 물질의 발광은 1963년 포프(Pope)에 의해 안트라센 단결정의 발광이 관측되었다[J. Chem. Phys., 38(1963) 2042]. 1965년 헨핀치(Helfinch)와 슈나이더(Schneider)가 우수한 주입 효율을 갖는 용액 전극 시스템을 이용하여 비교적 강한 주입형의 전기발광을 관측하는 데 성공하였다[Phys. Rev. Lett.,14(1965) 229]. 그 후, 축합 벤젠 고리를 갖는 공액 유기 호스트 물질 및 공액 유기 활성화제로부터 유기 발광물질을 형성하는 데 대한 연구가 보고되었다. 유기 주재 물질의 예로서, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 테트라센, 피렌, 벤조피렌, 크리센, 피센, 카르바졸, 플루오렌, 비페닐, 터페닐, 트리페닐렌 옥사이드, 디할로비페닐, 트랜스-스틸벤 및 1,4-디페닐부타디엔이 예시되어 있다. 활성화제의 예로서, 안트라센, 테트라센 및 펜타센이 예시되어 있다. 그러나, 이들 유기 발광물질은 1㎛를 초과하는 두께를 갖는 단일층으로서 존재하므로 발광에 강한 전기장이 요구되었다. 그러므로, 진공 증착법을 이용한 박막 소자에 대한 연구가 수행되었다(예를 들면, 문헌[Thin Solid Films,94(1982) 171]). 그러나, 박막을 사용하여 구동 전압을 감소시키는 효과를 보았지만 실제 응용시 충분히 높은 휘도를 나타내는 소자를 얻을 수 없었다.

탕(Tang) 등은 진공 증착법에 따라 적층하고 양극(anode)과 음극(cathode) 사이에 배치한 두 개의 초박막(정공 수송층 및 발광층)을 갖는 EL 소자를 제조하였으며 낮은 구동 전압에서 높은 휘도를 얻는 데 성공하였다(문헌[Appl. Phys. Lett.,51(1987) 913] 및 미국 특허 제 4,356,429 호). 그후, 정공 수송층 및 발광층에 사용되는 유기 화합물의 개발이 10여년 이상 수행되어 실제 응용에 충분한 수명 및 발광 효율을 달성할 수 있었다. 그 결과, 자동차 스테레오 재생장치 및 이동 전화의 표시장치 분야에서 유기 EL 소자의 실제 응용이 시작되었다.

그러나, 장기간 사용후 발광의 휘도 및 열화에 대한 내구성이 불충분하여 추가적인 개선이 요구된다. 특히, 유기 EL 소자가 완전 색상 표시장치에 사용되는 경우, R, G 및 B 색상에 대하여 휘도가 300cd/m^2 이상 높아야하며 반감기가 수천 시간 이상 길어야 함이 요구된다. 특히, 이러한 특성은 청색에 대하여 달성하기 어렵다. 청색 발광에 대하여, 발광층의 간극(gap)이 2.8eV 이상으로 커야한다. 정공 수송층과 발광층의 사이에 정공 주입시 에너지 장벽은 크고 경계면(interface)에 적용되는 전기장의 강도도 크다. 그러므로 통상의 정공 수송층을 이용하여 안정한 정공 주입을 달성할 수 없으므로 개선이 요망된다.

유기 EL 소자의 자동차에의 응용을 고려하면, 통상의 유기 EL 소자는 100℃ 이상의 고온에서의 보존에 문제를 갖는다.

통상의 정공 수송층은 낮은 유리전이 온도를 가지며 단순히 100℃를 초과하는 온도로 유리전이 온도를 올리는 것으로는 이 문제를 극복할 수 없음이 확인되었다. 그러므로, 고온에서의 보존을 위한 충분한 특성을 달성하지 못하였다. 더욱이, 정공 수송층과 발광층 사이의 상호작용으로 들뜬 복합체(exciplex)가 형성되어 소자의 휘도가 열화되는 문제점이 제기된다.

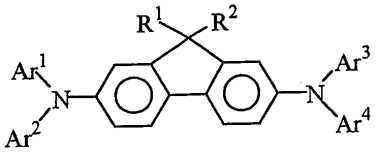
발명의 요약

본 발명은 전술한 바와 같은 문제들을 해결하기 위하여 이루어졌으며 높은 휘도, 우수한 내열성, 긴 수명 및 우수한 정공 수송 특성을 가지며 높은 효율로 광을 방사하는 유기 EL 소자, 및 이 유기 EL 소자에 유리한 특성을 제공하는 신규 아릴아민 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명자들은 전술한 바와 같은 유리한 특성을 갖는 유기 EL 소자를 개발하기 위하여 집중적으로 연구를 수행한 결과, 특정 구조를 갖는 신규 아릴아민 화합물을 유기 화합물 층에 첨가하면 유기 EL 소자의 휘도, 내열성, 수명 및 정공 수송 특성이 개선되고 높은 효율의 발광을 달성할 수 있음을 발견하였다. 본 발명은 이러한 발견에 기초하여 완성되었다.

즉, 본 발명은 하기 화학식 1의 신규 아릴아민 화합물:

화학식 1



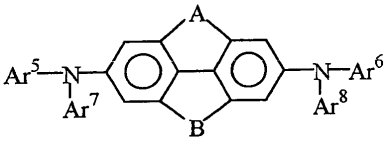
(상기 식중,

R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 알콕실기, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 7 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 아릴알킬기 또는 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 아릴옥실기를 나타내고;

Ar^1 내지 Ar^4는 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 또는 5 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로사이클기를 나타내지만, 단, Ar^1 내지 Ar^4 중 2종 이상이 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 m-비페닐기 또는 아릴기로 치환된 비페닐기를 나타내는 경우에 Ar^1 내지 Ar^4 중 나머지는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 비페닐기를 나타내고, Ar^1 내지 Ar^4 중 2종 이상이 각각 독립적으로 2개의 아릴기로 치환된 비페닐기를 나타내는 경우에 Ar^1 내지 Ar^4 중 나머지는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기를 나타낸다), 및

하기 화학식 2의 신규 아릴아민 화합물:

화학식 2



(상기 식중,

A 및 B중 1종 이상은 스피로 결합을 포함할 수 있는 치환되거나 치환되지 않은 포화 5원 내지 8원 고리를 형성하는 원자단을 나타내지만, 단, A 및 B중 어느 하나가 포화 5원 고리를 형성하는 원자단을 나타내는 경우에 A 및 B는 각각 독립적으로 고리 구조를 형성하는 기를 나타내거나 A 및 B중 어느 하나는 스피로기를 포함하는 기를 나타내며, A 및 B중 어느 하나 또는 둘다는 2종 이상의 불포화 6원 고리를 포함하지 않는 기를 나타내고;

Ar^5 내지 Ar^8 은 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 또는 5 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로사이클기를 나타낸다)을 제공한다.

또한 본 발명은 한 쌍의 전극 및 이 한 쌍의 전극 사이에 배치된 유기 화합물 층을 포함하는 전기발광 소자로서, 유기 화합물 층이 전술한 신규 아릴아민 화합물을 포함하는 유기 전기발광 소자를 제공한다.

발명의 상세한 설명

본 발명을 수행하기 위한 최적의 실시태양

본 발명의 신규 아릴아민 화합물은 위에 나타낸 바와 같이 화학식 1 및 화학식 2로 나타내진다.

화학식 1에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 알콕실기, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 7 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 아릴알킬기 또는 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 아릴옥실기를 나타낸다.

알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기 및 이소프로필기를 포함한다. 알콕실기의 예는 메톡실기 및 에톡실기가 포함된다. 아릴기의 예로는 페닐기, 비페닐기 및 나프틸기가 포함된다. 아릴알킬기의 예로는 벤질기, α-메틸벤질기, α-에틸벤질기, α,α-디메틸벤질기, 4-메틸벤질기, 4-에틸벤질기, 2-tert-부틸벤질기, 4-n-옥틸벤질기, 나프틸메틸기 및 디페닐메틸기가 포함된다. 아릴옥실기의 예로는 페녹실기, 나프틸옥실기, 안트릴옥실기, 피레닐옥실기, 플루오란테닐옥실기, 크리세닐옥실기 및 페릴레닐옥실기가 포함된다.

상기 기에 대한 치환기의 예로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자와 같은 할로겐 원자; 메틸기, 에틸기, n-프로필기 및 이소프로필기와 같은 알킬기; 메톡실기 및 에톡실기와 같은 알콕실기; 페녹실기와 같은 아릴옥시기; 벤질기, 펜에틸기 및 페닐프로필기와 같은 아릴알킬기; 니트로기; 시아노기; 디메틸아미노기, 디벤질아미노기, 디페닐아미노기 및 포르폴리노기와 같은 치환 아미노기; 페닐기, 톨릴기, 비페닐기, 나프틸기, 안트릴기 및 피레닐기와 같은 아릴기; 및 피리딜기, 티에틸기, 퓨릴기, 퀴놀릴기 및 카르바졸릴기와 같은 헤테로사이클기가 포함된다.

화학식 1에서, Ar^1 내지 Ar^4 는 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 또는 5 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로사이클기를 나타낸다.

아릴기의 예로는 페닐기, 톨릴기, 비페닐기, 나프틸기, 안트릴기 및 피레닐기와 같은 아릴기가 포함된다. 헤테로사이클기의 예로는 피리딜기, 티에틸기, 퓨릴기, 퀴놀릴기 및 카르바졸릴기와 같은 헤테로사이클기가 포함된다.

화학식 1에서, Ar^1 내지 Ar^4 중 2종 이상이 각각 치환되거나 치환되지 않은 m-비페닐기 또는 아릴기로 치환된 비페닐기를 나타내는 경우에 Ar^1 내지 Ar^4 중 나머지는 각각 치환되거나 치환되지 않은 비페닐기를 나타낸다. 그러나, Ar^1 내지 Ar^4 중 2종 이상이 각각 2개의 아릴기로 치환된 비페닐을 나타내는 경우에 Ar^1 내지 Ar^4 중 나머지는 각각 치환되거나 치환되지 않은 아릴기를 나타낸다.

Ar^1 내지 Ar^4 의 기에 대한 치환기의 예로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자와 같은 할로겐 원자; 메틸기, 에틸기, n-프로필기 및 이소프로필기와 같은 알킬기; 메톡실기 및 에톡실기와 같은 알콕실기; 페녹실기와 같은 아릴옥실기; 벤질기, 펜에틸기 및 페닐프로필기와 같은 아릴알킬기; 니트로기; 시아노기; 디메틸아미노기, 디벤질아미노기, 디페닐아미노기 및 모르폴리노기와 같은 치환 아미노기; 페닐기, 톨릴기, 비페닐기, 나프틸기, 안트릴기 및 피레닐기와 같은 아릴기; 및 피리딜기, 티에틸기, 퓨릴기, 퀴놀릴기 및 카르바졸릴기와 같은 헤테로사이클기가 포함된다

아릴기로 치환된 비페닐기에서 아릴기의 예로는 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 안트릴기 및 플루오레닐기가 포함된다.

바람직하게, Ar^1 및 Ar^3 은 각각 치환되거나 치환되지 않은 m-비페닐기를 나타내고 Ar^2 및 Ar^4 가 각각 치환되거나 치환되지 않은 비페닐기를 나타낸다.

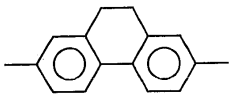
화학식 2에서, A 및 B중 1종 이상은 스피로 결합을 포함할 수 있는 치환되거나 치환되지 않은 포화 5원 내지 8원 고리를 형성하는 원자단을 나타낸다. A 및 B중 어느 하나가 포화 5원 고리를 형성하는 원자단을 나타내는 경우에 A 및 B는 각각 고리 구조를 형성하는 기를 나타내거나 A 및 B중 어느 하나가 스피로 결합을 포함하는 기를 나타낸다. A 및 B중 어느 하나 또는 둘다는 2종 이상의 불포화 6원 고리를 포함하지 않는 기를 나타낸다.

전술한 스피로 결합은 2개의 포화된 환 구조가 탄소 원자 또는 규소 원자와 같은 1개의 원자를 통하여 서로 결합된 구조를 의미하며, 이것은 둘 다 환 구조의 일원이다. 신규 아릴아민 화합물에서, 바람직하게 A 또는 B로 나타낸 원자단은 스피로 결합을 포함한다.

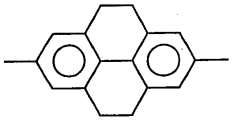
A 또는 B로 나타낸 원자단을 형성하는 원자의 예로는 탄소 원자 및 그 외 Si, O, S, N, B 및 P와 같은 다른 원자가 포함한다. 이들 원자는 포화 환 구조의 부분을 형성할 수 있다. 포화 환 구조는 알킬키, 알콕실기 및 아릴기와 같은 치환기를 가질 수 있다.

A 및 B중 1종 이상에 의해 나타내지는 원자단을 포함하는 비페닐 구조의 예로는 하기 화학식의 구조가 포함된다:

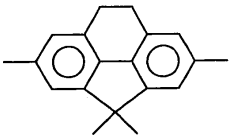
(1-1)



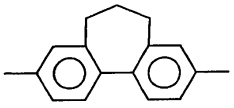
(1-2)



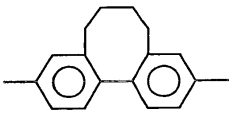
(1-3)



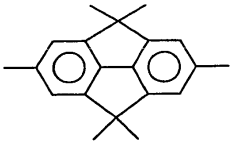
(1-4)



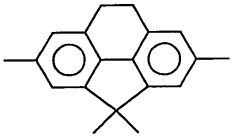
(1-5)



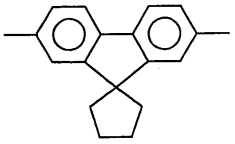
(1-6)



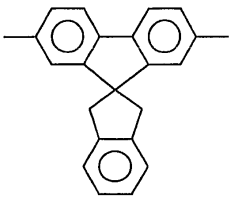
(1-7)



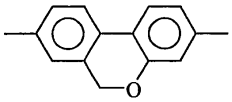
(1-8)



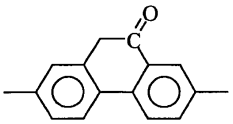
(1-9)



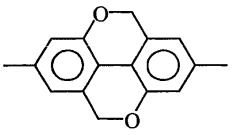
(1-10)



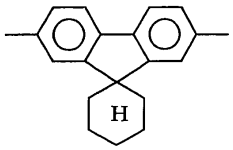
(1-11)



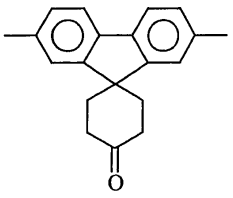
(1-12)



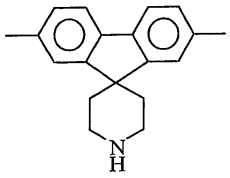
(1-13)



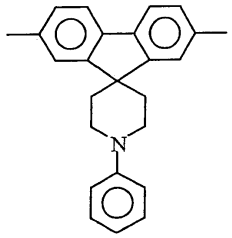
(1-14)



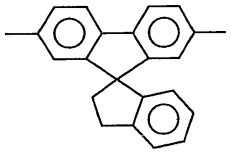
(1-15)



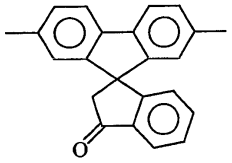
(1-16)



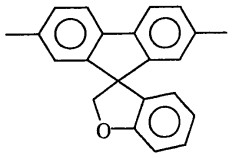
(1-17)



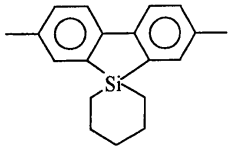
(1-18)



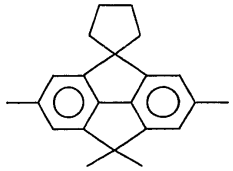
(1-19)



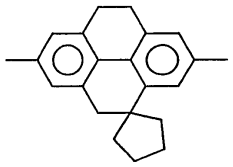
(1-20)



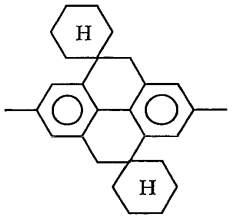
(1-21)



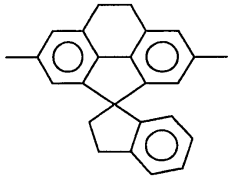
(1-22)



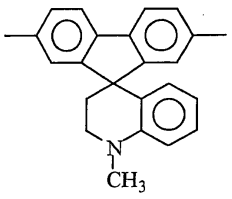
(1-23)



(1-24)



(1-25)



화학식 2에서, Ar^5 내지 Ar^8 은 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 또는 5 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로사이클기를 나타낸다.

치환되거나 치환되지 않은 아릴기의 예로는 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 플루오레닐기 및 플루오란테닐기가 포함된다. 치환되거나 치환되지 않은 헤테로사이클기의 예로는 피리딜기, 퓨릴기, 티에틸기 및 카르바졸릴기가 포함된다.

상기 기에 대한 치환기의 예로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자와 같은 할로겐 원자; 메틸기, 에틸기, n-프로필기 및 이소프로필기와 같은 알킬기; 메톡실기 및 에톡실기와 같은 알콕실기; 페녹실기와 같은 아릴옥시기; 벤

질기, 펜에틸기 및 페닐프로필기와 같은 아릴알킬기; 니트로기; 시아노기; 디메틸아미노기, 디벤질아미노기, 디페닐아미노기 및 모르폴리노기와 같은 치환 아미노기; 페닐기, 톨릴기, 비페닐기, 나프틸기, 안트릴기 및 피레닐기와 같은 아릴기; 및 피리딜기, 티에틸기, 퓨릴기, 퀴놀릴기 및 카르바졸릴기와 같은 헤테로사이클기가 포함된다.

화학식 2로 나타내지는 신규 아릴아민 화합물에서, 바람직하게, Ar^5 내지 Ar^8 중 2종 이상은 각각 12개 이상의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 화학식 2의 화합물에서, 더욱 바람직하게, Ar^5 내지 Ar^8 중 2종 이상은 각각 치환되거나 치환되지 않은 비페닐기를 나타내고, Ar^5 내지 Ar^8 중 1종 이상은 디아릴아미노기로 치환된 기를 나타낸다.

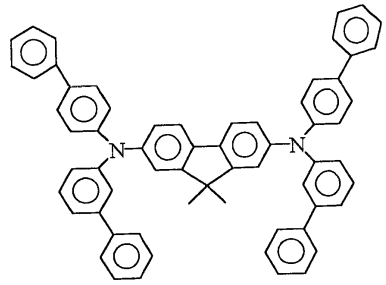
본 발명의 유기 EL 소자는 한 쌍의 전극 및 그 사이에 배치된 유기 화합물 층을 포함하며, 이 유기 화합물 층은 전술한 신규 아릴아민 화합물을 포함한다.

바람직하게, 유기 화합물 층은 발광층 또는 정공 수송층이다. 또한 바람직하게, 유기 화합물 층은 전술한 신규 아릴아민 화합물 및 발광 물질을 포함하는 층을 포함한다.

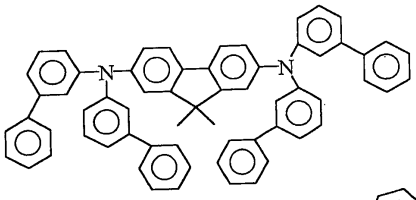
본 발명의 아릴아민 화합물이 우수한 정공 수송 특성을 보이므로 정공 주입이 안정하게 달성될 수 있으며, 높은 유리전이 온도를 가지며 발광 물질과 상호작용이 적어서 상호작용에 기인하는 방사 없는 전이가 방지될 수 있기 때문에, 유기 화합물 층의 1개 이상의 층에 전술한 신규 아릴아민 화합물을 도입함으로써 유기 EL 소자의 휘도, 내열성, 수명 및 발광 효율이 개선된다.

하기와 같이, 화학식 1로 나타내지는 본 발명의 신규 아릴아민 화합물의 대표적인 예는 화합물 (A-1) 내지 (A-13)으로 표시되고, 화학식 2로 나타내지는 본 발명의 신규 아릴아민 화합물의 대표적인 예는 화합물 (B-1) 내지 (B-20)으로 표시된다. 그러나, 본 발명의 아릴아민 화합물이 예로서 나타낸 이들 화합물로 제한되는 것은 아니다.

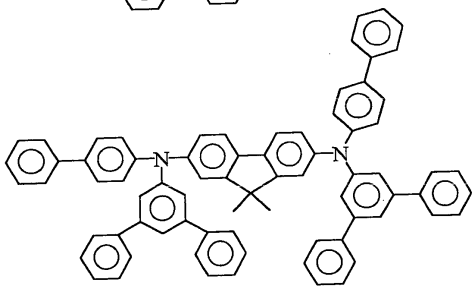
(A-1)



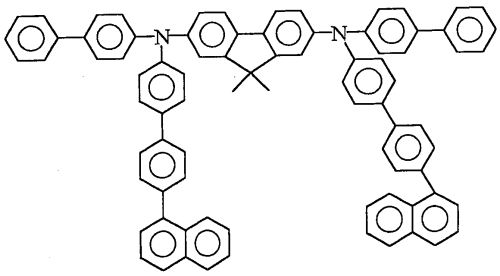
(A-2)



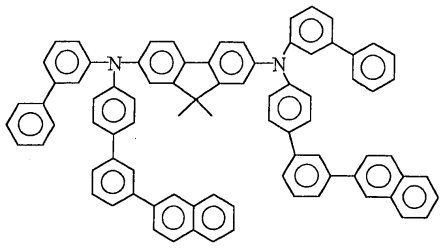
(A-3)



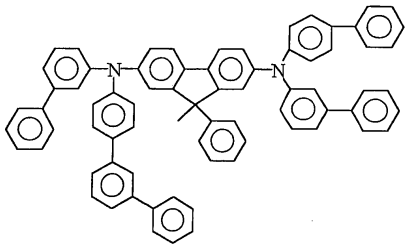
(A-4)



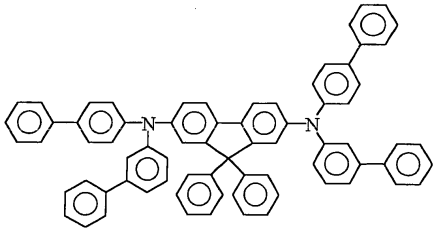
(A-5)



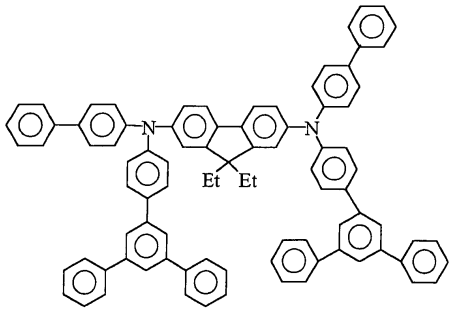
(A-6)



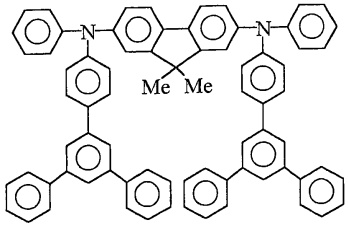
(A-7)



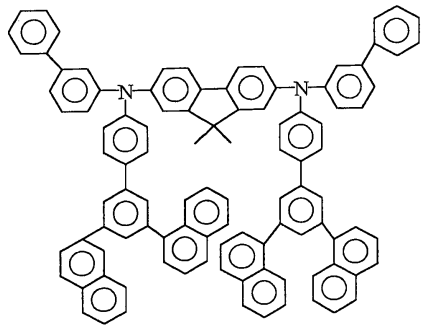
(A-8)



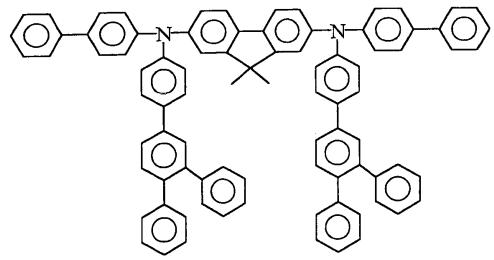
(A-9)



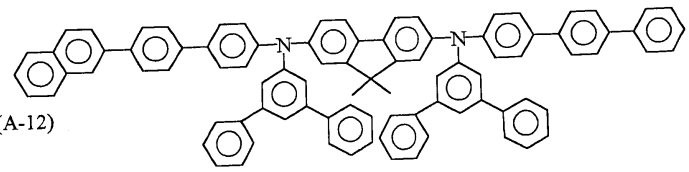
(A-10)



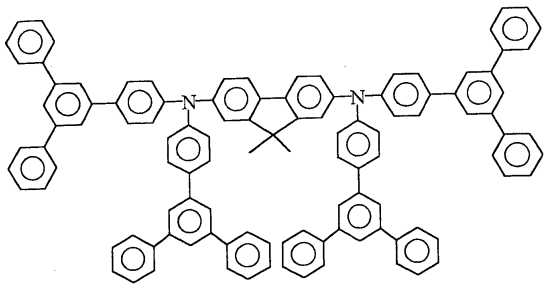
(A-11)



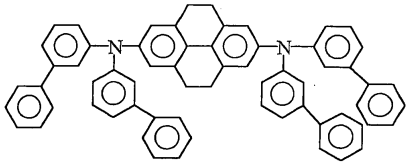
(A-12)



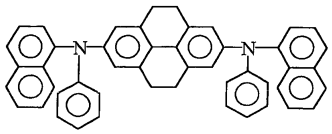
(A-13)



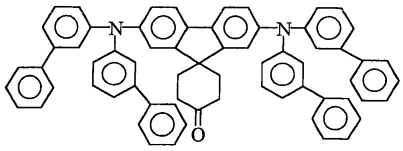
(B-1)



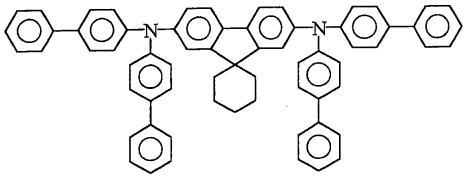
(B-2)



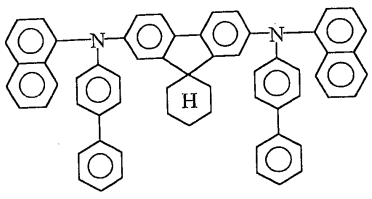
(B-3)



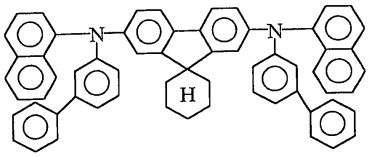
(B-4)



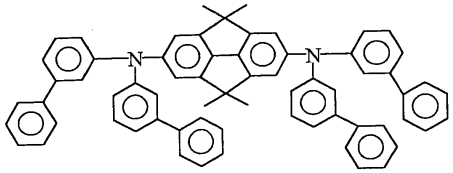
(B-5)



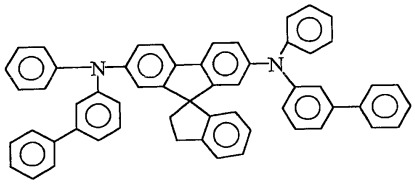
(B-6)



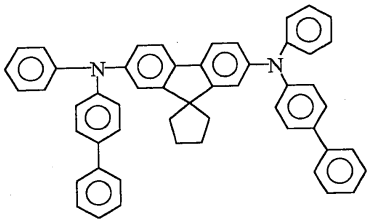
(B-7)



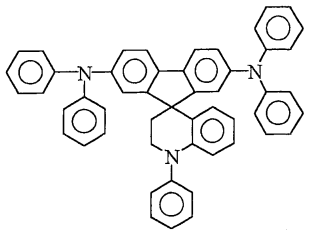
(B-8)



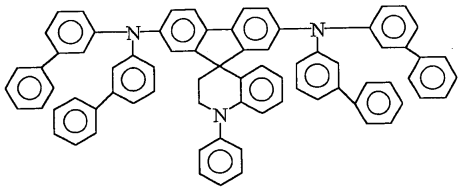
(B-9)



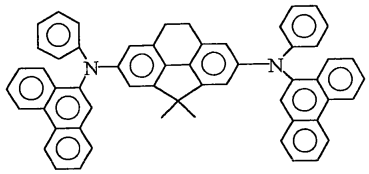
(B-10)



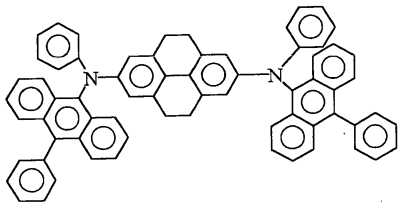
(B-11)



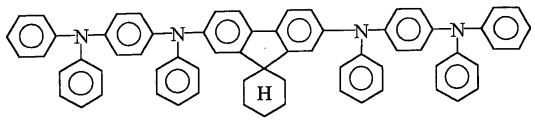
(B-12)



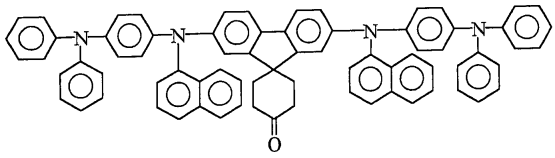
(B-13)



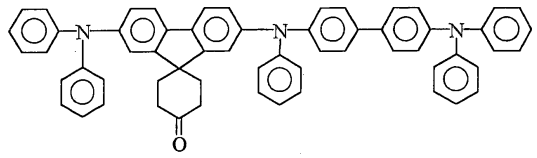
(B-14)



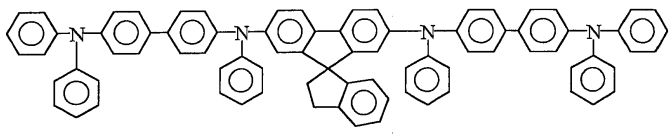
(B-15)



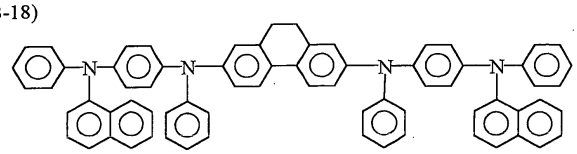
(B-16)



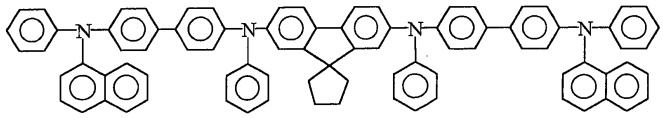
(B-17)



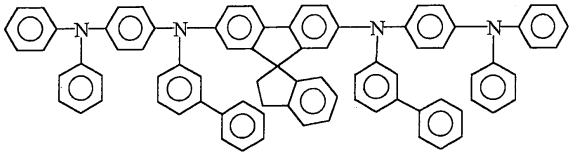
(B-18)



(B-19)



(B-20)



본 발명의 유기 EL 소자는 양극과 음극 사이에 배치된 단일층 또는 다수층을 갖는 유기 화합물 층을 포함하는 소자이다. 유기 화합물 피막이 단일층을 가지면, 발광층은 양극과 음극 사이에 배치된다. 발광층은 발광 물질을 포함하며, 양극으로부터 주입된 정공 또는 음극으로부터 주입된 전자를 각각 발광 물질로 수송하는 정공 주입 물질 또는 전자 주입 물질을 추가로 포함할 수 있다. 그러나, 바람직하게, 발광 물질은 매우 높은 형광 양자 효율, 및 우수한 정공 수송 능력 및 우수한 전자 수송 능력을 함께 가지며, 균일한 박막을 형성할 수 있어야 한다. 유기 EL 소자의 유기 화합물 피막이 다수의 층을 가질 때, 유기 EL 소자는 (양극/정공 주입층/발광층/음극), (양극/발광층/전자 주입층/음극) 및 (양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극)과 같은 다수의 층이 적층된 구조를 갖는다.

본 발명의 신규 아릴아민 화합물 이외에 통상의 발광 물질, 도핑 물질, 정공 주입 물질 및 전자 주입 물질을 발광층에 추가로 사용할 수 있다. 바람직하게, 신규 아릴아민 화합물은 발광층, 전자 주입층, 정공 수송층 및 정공 주입층에서 선택된 층에 0.5 내지 100중량%의 농도로, 더욱 바람직하게 50 내지 100중량%의 농도로 도입된다.

유기 EL 소자를 다수층 구조로 형성함으로써, 켄칭에 기인하는 휘도 및 수명의 감소가 방지될 수 있다. 필요하다면, 발광 물질, 도핑 물질, 정공 주입 물질 및 전자 주입 물질을 조합하여 사용할 수 있다. 다른 도핑 물질을 사용함으로써 휘도 및 발광의 효율이 개선되며 적광 또는 백광이 방사될 수 있다. 정공 주입층, 발광층 및 전자주입층을 각각 2개 이상의 층을 갖는 적층 구조로 형성할 수 있다. 정공 주입층이 2개 이상의 층을 갖는 적층 구조를 가질 때, 전극으로부터 정공이 주입되는 층은 정공 주입층이라 불리며 정공 주입층으로부터 정공을 받아 정공을 발광층으로 수송하는 층은 정공 수송층이라 불린다. 유사하게, 전자 주입층이 2개 이상의 층을 갖는 적층 구조를 가질 때, 전극으로부터 전자가 주입되는 층은 전자 주입층이라 불리고, 정공 주입층으로부터 전자를 받아 전자를 발광층으로 수송하는 층은 전자 수송층이라 불린다. 에너지 준위, 내열성 및 유기 화합물 피막 또는 금속 전극과의 접착성과 같은 물질의 특성에 따라서 층을 선택하여 사용한다.

신규 아릴아민 화합물과 함께 유기 화합물 피막에 사용될 수 있는 발광 물질 또는 호스트 물질로서 축합 다환 방향족 화합물을 사용할 수 있다. 이러한 다환 방향족 화합물의 예로는 안트라센, 나프탈렌, 페난트렌, 피렌, 테트라센, 펜타센, 코로넨, 크리센, 플루오레세인, 페릴렌, 루브렌, 프탈로페릴렌, 나프탈로페릴렌, 페리논, 프탈로페리논, 나프탈로페리논, 디페닐부타디엔, 테트라페닐부타디엔, 쿠마린, 옥사디아졸, 알다진, 비스벤족사졸린, 비스스티릴, 피라진, 사이클로펜타디엔, 퀴놀린의 금속 착물, 아미노퀴놀린의 금속 착물, 벤조퀴놀린의 금속 착물, 이민, 디페닐에틸렌, 비닐안트라센, 디아미노카르바졸, 피란, 티오피란, 폴리메틴, 메로시아닌, 이미다졸과 킬레이트화된 옥시노이드 화합물, 퀴나크리돈, 스틸벤의 유도체 및 형광 착색제가 포함된다. 그러나, 다환 방향족 화합물이 예로서 기술한 이들 화합물로 제한되는 것은 아니다.

통상의 정공 주입 물질로서, 정공을 수송하는 능력을 갖고, 양극으로부터 정공을 주입하는 효과 및 발광층 또는 발광 물질로 정공을 주입하는 우수한 효과를 나타내고, 발광층에 형성된 여기 입자의 전자 주입층 또는 전자 주입 물질로의 수송을 방지하고, 박막을 형성하는 우수한 능력을 갖는 화합물이 바람직하다. 정공 주입 물질의 예로는 프탈로시아닌 유도체, 나프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체, 트리아졸, 이미다졸, 이미다졸론, 이미다졸티온 피라졸린, 피라졸론, 테트라하이드로이미다졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 하이드라존, 아실하이드라존, 폴리아릴알칸, 스틸벤, 부타디엔, 벤지딘 유형의 트리페닐아민, 스티릴아민 유형의 트리페닐아민, 디아민 유형의 트리페닐아민, 이들 화합물의 유도체, 및, 폴리비닐카르바졸 및 폴리실란과 같은 거대분자 물질, 및 전기적으로 전도성인 거대분자 화합물이 포함된다. 그러나, 정공 주입 물질이 예로서 기술한 이들 화합물로 제한되는 것은 아니다.

본 발명의 유기 EL 소자에 사용될 수 있는 통상의 정공 주입 물질중에서, 방향족 3차 아민 유도체 및 프탈로시아닌 유도체가 더욱 효과적이다.

방향족 3차 아민 유도체의 예로는 트리페닐아민, 트리톨릴아민, 톨릴디페닐아민, N,N'-디페닐-N.N'-(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민, N,N,N',N'-(4-메틸페닐)-1,1'-페닐-4,4'-디아민, N,N,N',N'-(4-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-1,1'-비페닐-4,4'-디아민, N,N'-(메틸페닐)-N,N'-(4-n-부틸페닐)페난트렌-9,10-디아민, N,N-비스(4-디-4-톨릴아미노페닐)-4-페닐사이클로헥산, 및 이들 방향족 3차 아민의 골격 구조를 갖는 올리고머 및 폴리머가 포함된다. 그러나, 방향족 3차 아민 유도가 예로서 기술한 이들 화합물로 제한되는 것은 아니다.

프탈로시아닌(Pc) 유도체의 예로는 H_2Pc, CuPc, CoPc, NiPc, ZnPc, PdPc, FePc, MnPc, ClAlPc, ClGaPc, ClInPc, ClSnPc, Cl_2SiPc, (HO)AlPc, (HO)GaPa, VOPc, TiOPc, MoOPc 및 GaPc-O-GaPc와 같은 프탈로시아닌 유도체 및 나프탈로시아닌 유도체가 포함된다. 그러나 프탈로시아닌 유도체가 예로서 기술한 이들 화합물로 제한되는 것은 아니다.

통상의 전자 주입 물질로서, 전자 수송 능력을 갖고, 음극으로부터 전자를 주입하는 효과 및 발광층 또는 발광 물질로 전자를 주입하는 우수한 효과를 보이고, 발광층에 형성된 여기 입자의 정공 주입층으로의 수송을 방지하고, 박막을 형성하는 우수한 능력을 갖는 화합물이 바람직하다. 전자 주입 물질의 예로는 플루오레논, 안트라퀴노디메탄, 디페노퀴논, 티오피란 디옥사이드, 옥사졸, 옥사디아졸, 트리아졸, 이미다졸, 페릴렌테트라카르복실산, 플루오레닐리덴메탄, 안트론 및 이들 화합물의 유도체가 포함된다. 그러나, 전자 주입 물질이 예로서 기술한 이들 화합물로 제한되는 것은 아니다. 정공 주입 물질에 전자 수용(accepting) 물질을 첨가하거나, 또는 전자 주입 물질에 전자 공여(donating) 물질을 첨가함으로써 전하 주입 특성을 개선할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 금속 착물 화합물 및 질소를 포함하는 5원 고리 유도체가 통상의 전자 주입 물질로서 더욱 효과적이다.

금속 착물 화합물의 예로는 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-하이드록시벤 조[h]퀴놀리나토)베릴륨, 비스(1-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)갈륨이 포함된다. 그러나, 금속 착물 화합물이 예로서 기술한 이들 화합물로 제한되는 것은 아니다.

질소를 포함하는 5원 고리 유도체로서, 옥사졸, 티아졸, 옥사디아졸, 티아디아졸 및 트리아졸의 유도체가 바람직하다. 그러한 화합물의 예로는 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-옥사졸, 디메틸POPOP, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-티아졸, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4"-비페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐옥사디아졸릴)]벤젠, 1,4-비스[2-(5-페닐옥사디아졸릴)-4-tert-부틸벤젠], 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4"-비페닐)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-티아디아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐티아디아졸릴)]벤젠, 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4"-비페닐)-1,3,4-트리아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-트리아졸 및 1,4-비스[2-(5-페닐트리아졸릴)]벤젠이 포함된다. 그러나, 질소를 포함하는 5원 고리 유도체가 예로서 기술한 이들 화합물로 제한되는 것은 아니다.

본 발명에서, 전하 주입 특성을 개선하기 위하여 발광층과 전극 사이에 무기 화합물 층을 배치할 수 있다. 무기 화합물층에 사용되는 무기 화합물로서는, 알칼리 금속의 플루오라이드 및 옥사이드와 같은 알칼리 금속 화합물 및 알칼리 토금속 화합물을 사용할 수 있다. 무기 화합물의 예로는 LiF, Li_2O, RaO, SrO, BaF_2 및 SrF_2이 포함된다.

유기 EL 소자의 양극에 사용되는 전기적으로 전도성인 물질로서, 4eV 이상의 일함수(work function)을 갖는 물질이 적합하다. 그러한 물질의 예로는 탄소, 알루미늄, 바나듐, 철, 코발트, 니켈, 텅스텐, 은, 금, 백금, 팔라듐, 이들 금속의 합금, ITO 기판으로 사용되는 금속 산화물 및 산화 주석 및 산화 인듐과 같은 NESA 기판, 및 폴리티오펜 및 폴리피롤과 같은 전기적으로 전도성인 유기 수지가 포함된다. 음극에 사용되는 전기적으로 전도성인 물질은 4eV 미만의 일함수를 갖는 물질이 적합하다. 그러한 물질의 예로는 마그네슘, 칼슘, 주석, 납, 티탄, 이트륨, 리튬, 루테늄, 망간, 알루미늄 및 이들 금속의 합금이 포함된다. 그러나 전극용 물질이 예로서 기술한 이들 물질로 제한되는 것은 아니다. 합금의 예로는 마그네슘/은 합금, 마그네슘/인듐 합금 및 리튬/알루미늄 합금이 포함된다. 그러나, 합금이 예로서 기술한 이들 합금으로 제한되는 것은 아니다. 합금의 조성은 증착 공급원의 온도, 환경 및 진공의 정도에 의해 조절되며 적합하게 선택된다. 양극 및 음극은, 필요에 따라, 2개 이상의 층을 갖는 적층 구조를 가질 수 있다.

유기 EL 소자로부터 효율적인 발광을 얻기 위하여, 소자의 1측면 이상이 이 소자에 의해 방사되는 광의 파장의 영역에서 충분히 투명한 것이 바람직하다. 바람직하게 기판도 또한 투명하다. 투명 전극은, 특정 투명도가 얻어지도록 하는 방식으로 증착 및 스퍼터링(sputtering)과 같은 적합한 공정에 따라 전술한 전기적으로 전도성인 물질을 이용하여 제조할 수 있다. 바람직하게, 발광 측면의 전극은 10% 이상의 발광 투과도를 갖는다. 기판은 기계적 강도를 가지며 고온에서 강하고 투명하다면 특별히 제한되지 않는다. 기판의 예로는 유리 기판 및 투명 수지 필름이 포함된다. 이러한 투명 필름의 예로는 폴리에틸렌, 에틸렌 및 비닐 아세테이트의 공중합체, 에틸렌 및 비닐 알코올의 공중합체, 폴리스티렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 부티랄, 나일론, 폴리에테르, 에테르 케톤, 폴리설폰, 폴리에테르 설폰, 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로알킬 비닐 에테르의 공중합체, 폴리비닐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 및 에틸렌의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 폴리에테르 이미드, 폴리이미드 및 폴리프로필렌과 같은 수지 필름이 포함된다.

본 발명의 유기 EL의 열, 습기 및 주위환경에 대한 안정성을 개선하기 위하여 소자의 표면에 보호층을 형성하거나, 또는 소자 전체를 실리콘유 또는 보호용 수지로 피복할 수 있다.

유기 EL 소자의 층을 형성하기 위하여, 진공 증착법, 스퍼터링법, 플라즈마법 및 이온도금법과 같은 건식 성막법, 및 스핀코팅법, 액침법(dipping) 및 유동코팅법과 같은 습식 성막법에서 여하한 방법을 선택할 수 있다. 막의 두께는 특별히 제한되지 않는다. 막 두께는 적합한 범위 내로 설정될 필요가 있다. 막 두께가 적합한 범위를 초과하면, 특정 광출력을 얻기 위하여 더 큰 전압을 적용하여야 하며 효율이 저하된다. 막 두께가 적합한 범위보다 작으면 핀홀(pin hole)이 형성되어 전기장이 적용되었을 때 충분한 휘도를 얻을 수 없다. 일반적으로, 막 두께는 5nm 내지 10㎛의 범위가 바람직하며, 더욱 바람직하게, 10nm 내지 0.2㎛의 범위이다.

습식 성막법을 사용하는 경우, 각 층을 형성하는 물질을 에탄올, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란 및 디옥산과 같은 적합한 용매에 용해 또는 분산시킨 후 박막을 형성하는 데 사용한다. 용매로서 상기 용매의 어느 것이라도 사용할 수 있다. 유기 박막 층의 어느 것에나 성막성을 개선하고 핀홀 형성을 방지하기 위하여 적합한 수지 또는 첨가제를 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 수지의 예로는 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리설폰, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리메틸 아크릴레이트, 셀룰로스 및 이들 수지의 공중합체와 같은 절연 수지; 폴리-N-비닐카르바졸 및 폴리실란과 같은 광전도성 수지; 및 폴리티오펜 및 폴리피롤과 같은 전기적으로 전도성인 수지가 포함된다. 첨가제의 예로는 항산화제, 자외선 흡수제 및 가소제가 포함된다.

본 발명의 유기 EL 소자는, 예를 들면, 벽걸이 텔레비전의 평면 표시장치, 복사기, 인쇄기 및 액정 표시장치의 역광장치, 기계용 광원, 표시판 및 표시등에 사용될 수 있다.

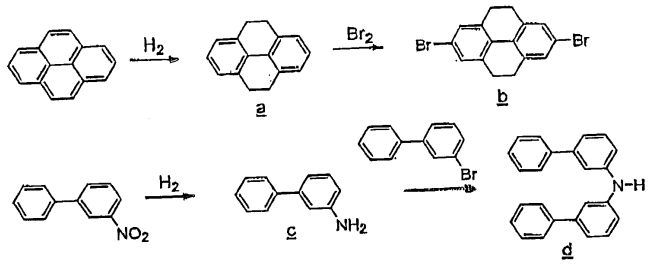
실시예

하기 합성예 및 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 명확하게 설명한다. 그러나, 본 발명이 이들 합성예 및 실시예로 제한되는 것은 아니다.

합성예 1합성예 1(화합물 (B-1))

중간체 화합물 b 및 중간체 화합물 d를 합성하는 반응 경로를 하기 반응식 1에 나타낸다:

반응식 1



중간체 화합물 a의 합성

고압반응기(autoclave)에 피렌 19.5g(96mmole), Pd/C(5%) 7.8g 및 데칼린 100ml를 넣고 160℃에서 수소압력 70kg/cm^{2}로 2시간동안 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후, 촉매를 제거하고 남은 액체를 클로로포름 300ml로 세척하였다. 이어서, 감압증류하여 클로로포름을 제거하고 잔여 데칼린 용액을 얼음으로 냉각하였다. 침전된 결정을 여과하여 분리하고 에탄올로 세척하고 가열건조하여 목적 화합물인 중간체 화합물 a 13g(수율: 64%)을 수득하였다.

중간체 화합물 b의 합성

중간체 화합물 a 12.6g(60mmole)을 정제수 1리터에 현탁시키고 생성된 현탁액에 $FeCl_3 \cdot H_2O$ 0.2g을 첨가하였다. 이어서, 브롬 6.3ml(2당량) 및 정제수 3리터의 수용액을 실온에서 적가하고 동일 온도에서 하룻밤 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후, 침전된 결정을 여과하여 분리하고 물 및 에탄올로 세척하고 가열건조하여 목적 화합물인 중간체 화합물 b 3.2g(수율: 14%)을 수득하였다.

중간체 화합물 c의 합성

에탄올 75ml 중의 3-니트로디페닐 13g(65mmole)을 포함하는 현탁액에 Pd/C(7.5%) 1g을 첨가하고 30℃ 이하의 온도에서 7시간동안 반응 유체에 수소를 불어넣으며 반응을 진행하였다. 수득한 반응 혼합물을 여과하고 Pd/C를 제거한 후, 용매를 감압제거하여 목적 화합물인 중간체 화합물 c 10.8g(수율: 98%)을 수득하였다.

중간체 화합물 d의 합성

응축기가 장착된 300ml의 3구 플라스크에 중간체 화합물 c 6.8g(40mmole), 3-브로모페닐 9.2g(40mmole), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 1.1g(1.5몰%), 트리-o-폴릴포스핀 0.72g(3몰%), 소디움 t-부톡사이드 3.8g(40mmole) 및 건조 톨루엔 100ml를 넣고 생성된 혼합물을 100℃에서 하룻밤 가열교반하였다. 반응이 완료된 후, 침전된 결정을 여과하여 분리하고 메탄올 100ml로 세척하여 중간체 화합물 d 11.8g(수율: 90%)을 수득하였다.

화합물 (B-1)의 합성

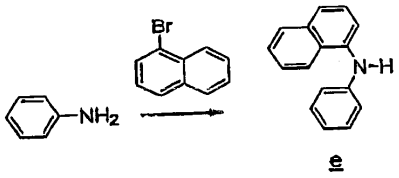
응축기가 장착된 300ml의 3구 플라스크에 중간체 화합물 b 3.6g(10mmole), 중간체 화합물 d 6.5g(20mmole), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 0.27g (1.5몰%), 트리-o-톨릴포스핀 0.18g(3몰%), 소디움 t-부톡사이드 2.9g(30mmole) 및 건조 톨루엔 100ml를 아르곤하에서 넣고 생성된 혼합물을 100℃에서 하룻밤 가열교반하였다. 반응이 완료된 후, 침전된 결정을 여과하여 분리하고 메탄올 100ml로 세척하여 황색 분말 5.0g을 수득하였다. 수득한 생성물을 NMR, IR 및 FD-MS(장탈착질량분광법)로 측정하여 화합물 (B-1)으로 동정하였다(수율: 60%).

합성예 2합성예 2(화합물 (B-2))

중간체 화합물 e의 합성

중간체 화합물 e를 합성하는 반응 경로를 하기 반응식 2에 나타낸다:

반응식 2



e

응축기가 장착된 300ml의 3구 플라스크에 아닐린 3.7g(40mmole), 1-브로모나프탈렌 8.2g(40mmole), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 1.1g(1.5몰%), 트리-o-톨릴포스핀 0.72g(3몰%), 소디움 t-부톡사이드 3.8g(40mmole) 및 건조 톨루엔 100ml를 아르곤하에서 넣고 생성된 혼합물을 100℃에서 하룻밤 가열교반하였다. 반응이 완료된 후 침전된 결정을 여과하여 분리하고 메탄올 100ml로 세척하여 중간체 화합물 e 8.3g(수율: 95%)을 수득하였다.

화합물 (B-2)의 합성

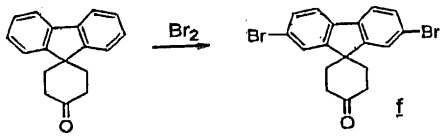
응축기가 장착된 300ml의 3구 플라스크에 중간체 화합물 b 3.6g(10mmole), 중간체 화합물 e 4.4g(20mmole), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 0.27g (1.5몰%), 트리-o-톨릴포스핀 0.18g(3몰%), 소디움 t-부톡사이드 1.9g(20mmole) 및 건조 톨루엔 100ml를 아르곤하에서 넣고 생성된 혼합물을 100℃에서 하룻밤 가열교반하였다. 반응이 완료된 후, 침전된 결정을 여과하여 분리하고 메탄올 100ml로 세척하여 황색 분말 4.5g을 수득하였다. 수득한 생성물을 NMR, IR 및 FD-MS로 측정하여 화합물 (B-2)로 동정하였다(수율: 70%).

합성예 3합성예 3(화합물 (B-3))

중간체 화합물 f의 합성

중간체 화합물 f의 합성을 위한 반응 경로를 하기 반응식 3에 나타낸다:

반응식 3



f

빛을 차단한 1리터의 3구 플라스크에 스피로[사이클로헥산-1,9'-플루오렌]-4-온[Journal of Organic Chemistry 26, 3280 (1961)] 12.4g(50mmole), 클로로포름 100ml 및 $FeCl_2$ 0.2g을 넣었다. 이어서, 브롬 24g(0.15mole)을 0℃에서 적가하였다. 수득한 혼합물을 실온에서 하룻밤 방치하여 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 침전된 결정을 여과하여 분리하고 물 및 에탄올로 세척하고 가열건조하여 목적 화합물인 중간체 화합물 f 6.0g(수율: 30%)을 수득하였다.

화합물 (B-3)의 합성

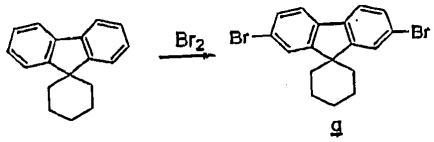
응축기가 장착된 300ml의 3구 플라스크에 중간체 화합물 f 4.1g(10mmole), 중간체 화합물 d 6.4g(20mmole), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 0.27g(1.5몰%), 트리-o-톨릴포스핀 0.18g(3몰%), 소디움 t-부톡사이드 1.9g(20mmole) 및 건조 톨루엔 100ml를 아르곤하에서 넣고 생성된 혼합물을 100℃에서 하룻밤 가열교반하였다. 반응이 완료된 후, 침전된 결정을 여과하여 분리하고 메탄올 100ml로 세척하여 황색 분말 4.4g을 수득하였다. 수득한 생성물을 NMR, IR 및 FD-MS로 측정하여 화합물 (B-3)으로 동정하였다(수율: 50%).

합성예 4합성예 4(화합물 (B-4))

중간체 화합물 g의 합성

중간체 화합물 g의 합성을 위한 반응 경로를 하기 반응식 4에 나타낸다:

반응식 4



g

빛을 차단한 1리터의 3구 플라스크에 스피로[사이클로헥산-1,9'-플루오렌] [Journal of Organic Chemistry26, 3280 (1961)] 11.7g(50mmole), 클로로포름 100ml 및 $FeCl_2$ 0.2g을 넣었다. 이어서, 0℃에서 브롬 24g(0.15mole)을 적가하였다. 수득한 혼합물을 실온에서 하룻밤 반응하도록 방치하였다. 반응이 완료된 후, 침전된 결정을 여과하여 분리하고 물 및 에탄올로 세척하고 가열건조하여 목적 화합물인 중간체 화합물 g 9.8g(수율: 50%)을 수득하였다.

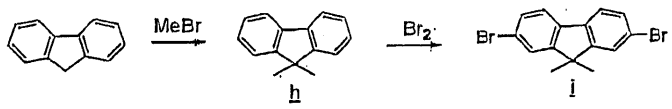
화합물 (B-4)의 합성

응축기가 장착된 300ml의 3구 플라스크에 중간체 화합물 g 3.9g(10mmole), 중간체 화합물 d 6.4g(20mmole), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 0.27g (1.5몰%), 트리-o-톨릴포스핀 0.18g(3몰%), 소디움 t-부톡사이드 1.9g(20mmole) 및 건조 톨루엔 100ml를 아르곤하에서 넣고 생성된 혼합물을 100℃에서 하룻밤 가열교반하였다. 반응이 완료된 후, 침전된 결정을 여과하여 분리하고 메탄올 100ml로 세척하여 황색 분말 6.1g을 수득하였다. 수득한 생성물을 NMR, IR 및 FD-MS로 측정하여 화합물 (B-4)로 동정하였다(수율: 70%).

합성예 5합성예 5(화합물 (A-2))

중간체 화합물 h 및 중간체 화합물 i의 합성을 위한 반응 경로를 하기 반응식 5에 나타낸다:

반응식 5



중간체 화합물 h의 합성

500ml의 3구 플라스크에 플루오렌 22g(0.13mmole) 및 건조 테트하하이드로퓨란 100ml를 아르곤하에서 넣고 생성된 혼합물을 -78℃로 냉각하였다. 냉각된 혼합물에 n-부틸리튬(0.32mole)의 헥산 용액(2.6M) 120ml를 적가하였다. 생성된 용액을 동일 온도에서 1시간동안 교반한 후, 메틸 브로마이드 28g(0.3mole) 및 테트라하이드로퓨란 60ml로 제조한 용액을 -78℃에서 적가하였다. 생성된 용액의 온도를 서서히 실온으로 승온시키고 용액을 하룻밤 교반하였다. 반응이 완료된 후, 반응액을 물 1리터에 붓고 이소프로필 에테르로 추출하고 포화 염화 나트륨 수용액으로 세척하고 무수 황산 마그네슘으로 건조하였다. 용매를 증류하여 제거하였다. 잔사를 실리카겔 크로마토그라피(실리카겔; 전개용매:헥산)로 정제하여 중간체 화합물 h 25g(수율: 98%)을 수득하였다.

중간체 화합물 i의 합성

빛을 차단한 1리터의 3구 플라스크에 중간체 화합물 h 9.7g(50mmole), 클로로포름 100ml 및 $FeCl_2$ 0.2g을 넣었다. 이어서, 브롬 24g(0.15mole)을 0℃에서 적가하였다. 수득한 혼합물을 실온에서 하룻밤 반응하도록 방치하였다. 반응이 완료된 후, 침전된 결정을 여과하여 분리하고 물 및 에탄올로 세척하고 가열건조하여 목적 화합물인 중간체 화합물 i 15g(수율: 85%)을 수득하였다.

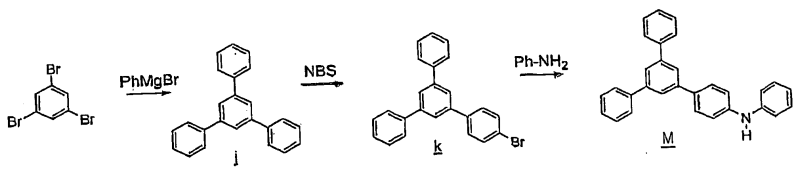
화합물 (A-2)의 합성

응축기가 장착된 300ml의 3구 플라스크에 중간체 화합물 i 3.5g(10mmole), 중간체 화합물 d 6.4g(20mmole), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 0.27g(1.5몰%), 트리-o-톨릴포스핀 0.18g(3몰%), 소디움 t-부톡사이드 1.9g(20mmole) 및 건조 톨루엔 100ml를 아르곤하에서 넣고 생성된 혼합물을 100℃에서 하룻밤 가열교반하였다. 반응이 완료된 후, 침전된 결정을 여과하여 분리하고 메탄올 100ml로 세척하여 황색 분말 6.6g을 수득하였다. 수득한 생성물을 NMR, IR 및 FD-MS로 측정하여 화합물 (A-2)로 동정하였다(수율: 80%).

합성예 6합성예 6(화합물 (A-9))

중간체 화합물 j, 중간체 화합물 k 및 중간체 화합물 M의 합성을 위한 반응 경로를 하기 반응식 6에 나타낸다:

반응식 6



1리터의 3구 플라스크에 1,3,5-트리브로모벤젠 31g(0.1mmole), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐 4g(5몰%), 디이소부틸알루미늄의 톨루엔 용액(1.0M) 10ml(1mmole) 및 테트라하이드로퓨란 200ml를 아르곤하에서 넣었다. 생성된 용액에, 통상의 방법에 따라 제조한 페닐마그네슘 브로마이드의 테트라하이드로퓨란 용액(2.0M) 250ml를 실온에서 적가하였다. 수득한 용액의 온도를 승온시키고 용액을 하룻밤 환류하였다. 반응이 완료된 후, 반응액을 빙수로 냉각하였다. 침전된 결정을 여과하여 분리하고 메탄올 100ml 및 아세톤 50ml로 연속하여 세척하여 중간체 화합물 j 15.6g(수율: 51%)을 수득하였다.

중간체 화합물 k의 합성

500ml의 3구 플라스크에 중간체 화합물 j 15.3g(50mmole), N-브로모석신이미드 9g(50mmole), 2,2'-아조이소부티로니트릴 0.41g(5몰%) 및 디메틸포름아미드 200ml를 아르곤하에서 넣고 생성된 용액을 110℃에서 4시간동안 교반하였다. 반응이 완료된 후, 불용성 물질을 여과하여 제거하고 여액을 회전증발기를 이용하여 감압농축하였다. 수득한 조질 결정을 실리카겔 칼럼 크로마토그라피로 정제하여 중간체 화합물 k 11.5g(수율: 60%)을 수득하였다.

중간체 화합물 M의 합성

응축기가 장착된 300ml의 3구 플라스크에 중간체 화합물 k 11.5g(30mmole), 아닐린 9.3g(0.1mole), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 0.8g(1.5몰%), 트리스-o-톨릴포스핀 0.54g(3몰%), 소디움 t-부톡사이드 5.7g(60mmole) 및 건조 톨루엔 100ml를 아르곤하에서 넣고 생성된 혼합물을 100℃에서 하룻밤 가열교반하였다. 반응이 완료된 후, 침전된 결정을 분리하고 메탄올 100ml로 세척하여 중간체 화합물 M 10.7g(수율: 90%)을 수득하였다.

화합물 (A-9)의 합성

응축기가 장착된 300ml의 3구 플라스크에 중간체 화합물 i 3.5g(10mmole), 중간체 화합물 M 8.0g(20mmole), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 0.27g(1.5몰%), 트리-o-톨릴포스핀 0.18g(3몰%), 소디움 t-부톡사이드 1.9g(20mmole) 및 건조 톨루엔 100ml를 아르곤하에서 넣고 생성된 혼합물을 100℃에서 하룻밤 가열교반하였다. 반응이 완료된 후, 침전된 결정을 여과하여 분리하고 메탄올 100ml로 세척하여 황색 분말 4.9g을 수득하였다. 수득한 생성물을 NMR, IR 및 FD-MS로 측정하여 화합물 (A-9)로 동정하였다(수율: 50%).

실시예 1실시예 1

ITO 투명 전극을 갖는 25mmx75mmx1.1mm 두께의 유리 기판(게오마텍 캄파니(GEOMATEC Company) 제조)을 이소프로필 알코올 중에서 5분동안 초음파 처리하고 30분동안 자외선에 의해 발생되는 오존에 노출시켜 세정하였다. 세정된 투명 전극 라인을 갖는 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 지지구에 부착하였다. 투명 전극을 갖는 측면의 세정된 기판의 표면 상에 두께 60nm의 N,N'-비스(N,N'-디페닐-4-아미노페닐)-N,N'-디페닐-4,4'-디아미노-1,1'-비페닐(이후, TPD232로 언급함)의 피막이 투명 전극을 덮도록 하는 방식으로 형성시켰다. 형성된 TPD232 피막은 정공 주입층으로서 기능하였다. 이어서, 형성된 TPD232 피막 상에, 두께 20nm의 상기 정공 수송 화합물(화합물 (A-2))의 피막을 형성시켰다. 형성된 화합물 (A-2)의 피막은 정공 수송층으로서 기능하였다. 형성된 화합물 (A-2) 피막 상에, 두께 40nm의 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄(이후, Alq로 언급함) 피막을 형성시켰다. Alg 피막은 발광층으로서 기능하였다. 이어서, Li(리튬 공급원: 새스 게터스 캄파니(SAES GETTERS Company) 제조) 및 Alq를 이원 증착시켜서 두께 20nm의 Alq:Li 피막을 전자 주입층(음극)으로서 형성시켰다. 형성된 Alq:Li 피막 상에, 금속 알루미늄을 증착시켜 금속 음극(cathode)을 형성시켜서 유기 EL 소자를 제조하였다.

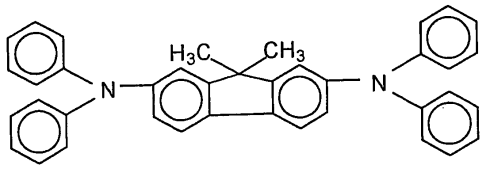
6V의 직류 전압을 위에서 제조한 유기 EL 소자에 적용하였을 때, 휘도 153cd/m ^{2}, 최대 휘도 50,000cd/m ^{2} 및 발광 효율 3.2cd/A로 청색광이 방사되었다. 가열시 보존시험으로서 유기 EL 소자를 500시간동안 100℃의 환경에서 보존하였다. 시험후, 유기 EL 소자에 6V의 직류 전압을 적용하였다. 초기 휘도의 98%의 휘도를 얻었고 휘도 보유율(%)은 98%이었다.

실시예 2 내지 7실시예 2 내지 7

실시예 1에서와 동일한 과정에 따라 유기 EL 소자를 제조하되, 실시예 1에서 사용한 화합물 (A-2) 대신에 표 1에 나타낸 화합물을 사용하였다. 6V의 직류 전압을 적용하여 발광 휘도 및 발광 효율을 측정하고 발광색을 관찰하였다. 가열시 보존시험으로서 유기 EL 소자를 500시간동안 85℃의 환경에서 보존하였다. 시험후, 초기 휘도를 기준으로 휘도 보유율(%)을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

비교예 1비교예 1

실시예 1에서와 동일한 과정에 따라 유기 EL 소자를 제조하되, 실시예 1에서 사용한 화합물 (A-2) 대신에 하기 화학식의 화합물 TPAF(유리 전이 온도: 100℃ 미만)를 사용하였다:



5V의 직류 전압을 적용하여 발광 휘도 및 발광 효율을 측정하고 발광색을 관찰하였다. 가열시 보존시험으로서 유기 EL 소자를 500시간동안 85℃의 환경에서 보존하였다. 시험후, 초기 휘도를 기준으로 휘도 보유율(%)을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다:

[표 1]

	화합물	전압(V)	발광 휘도(cd/m^2)	발광 효율(cd/A)	발광색	휘도 보유율(%)
실시예 2	(B-1)	6	130	3.5	녹색	98
실시예 3	(B-2)	6	131	3.7	녹색	96
실시예 4	(B-3)	6	155	3.7	녹색	99
실시예 5	(B-4)	6	310	3.8	녹색	105
실시예 6	(A-2)	6	320	4.1	녹색	101
실시예 7	(A-9)	6	260	4.0	녹색	96
비교예 1	TPAF	5	150	2.5	녹색	56

표 1에 나타난 바와 같이, 신규 아릴아민 화합물을 사용하여 수득한 본 발명의 유기 EL 소자는 높은 휘도 및 높은 발광 효율을 나타냈으며 우수한 내열성을 가졌다. 이러한 우수한 결과는 본 발명의 신규 아릴아민 화합물이 100℃ 이상의 높은 유리 전이 온도를 가지며 발광층과의 상호작용이 없기 때문에 얻을 수 있었다.

실시예 8실시예 8

ITO 투명 전극을 갖는 25mmx75mmx1.1mm 두께의 유리 기판(게오마텍 캄파니 제조)을 이소프로필 알코올 중에서 5분동안 초음파 처리한 후 30분동안 자외선에 의해 발생되는 오존에 노출시켜 세정하였다. 세정된 투명 전극 라인을 갖는 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 지지구에 부착하였다. 투명 전극을 갖는 측면의 세정된 기판의 표면 상에 두께

60nm의 TPD232 피막이 투명 전극을 덮도록 하는 방식으로 형성시켰다. 형성된 TPD232 피막은 정공 주입층으로서 기능하였다. 이어서, 형성된 TPD232 피막 상에, 두께 20nm의 상기 정공 수송 화합물(화합물 (B-4)) 피막을 형성시켰다. 형성된 화합물 (B-4)의 피막은 정공 수송층으로서 기능하였다. 형성된 화합물 (B-4) 피막 상에, Alq 및 루브렌을 이원 증착시켜서 두께 40nm의 Alq 및 루브렌을 30:1의 상대 중량비로 포함하는 피막을 형성시켰다. 이 Alq 및 루브렌의 피막은 발광층으로서 기능하였다. 이렇게 형성된 Alq 및 루브렌의 피막 상에, 두께 20nm의 Alq 피막을 형성시켰다. 형성된 Alq 피막은 전자 주입층으로서 기능하였다. 이어서, Li(리튬 공급원: 새스 게터스 캄파니 제조) 및 Alq를 이원 증착시켜서 Alq:Li 피막을 전자 주입층(음극)으로서 형성시켰다. 형성된 Alq:Li 피막 상에, 금속 알루미늄을 증착시켜 금속 음극(cathode)을 형성시켜서 유기 EL 소자를 제조하였다.

6V의 직류 전압을 위에서 제조한 유기 EL 소자에 적용하였을 때, 휘도 250cd/m^2, 최대 휘도 98,000cd/m^2 및 광방사 효율 9.5cd/A로 황색광이 방사되었다. 수명시험으로서 이 유기 EL 소자를 초기 휘도 1,000cd/m^2 의 일정 전류하에 구동하였을 이 소자의 반감수명은 6,900시간으로 길었다.

위에 나타난 바와 같이, 본 발명의 신규 아릴아민 화합물은 정공 수송 화합물로서 매우 우수하였다.

비교예 2비교예 2

실시예 8에서와 동일한 과정에 따라 유기 EL 소자를 제조하되, 화합물 (B-4) 대신에 화합물 TPAF를 사용하였다.

이와 같이 제조된 유기 EL 소자의 반감수명은 수명시험으로서 이 유기 EL 소자를 초기 휘도 1,000cd/m^2 의 일정 전류하에 구동하였을 때 750시간으로 짧았다.

산업상 이용 가능성

위에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 신규 아릴아민 화합물을 이용한 유기 EL 소자는 높은 휘도, 높은 내열성, 긴 수명 및 우수한 정공 수송 특성을 가지며 높은 효율로 광을 방사한다.

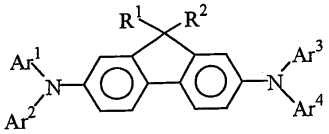
그러므로, 본 발명의 유기 EL 소자는 벽걸이 텔레비전 및 표시 장치의 역광장치용 평면 발광 부재와 같은 광원용으로 유리하게 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1의 아릴아민 화합물:

화학식 1



상기 식중,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 알콕실기, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 7 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 아릴알킬기 또는 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 아릴옥실기를 나타내고;

Ar^1 내지 Ar^4 는 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 또는 5 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로사이클기를 나타내지만, 단, Ar^1 내지 Ar^4 중 2종 이상이 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 m-비페닐기 또는 아릴기로 치환된 비페닐기를 나타내는 경우에 Ar^1 내지 Ar^4 중 나머지는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 비페닐기를 나타내고, Ar^1 내지 Ar^4 중 2종 이상이 각각 독립적으로 2개의 아릴기로 치환된 비페닐기를 나타내는 경우에 Ar^1 내지 Ar^4 중 나머지는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기를 나타낸다.

청구항 2.

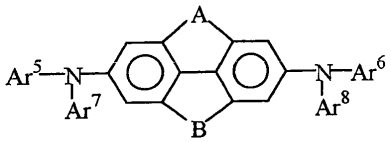
제 1 항에 있어서,

Ar^1 및 Ar^3 이 각각 치환되거나 치환되지 않은 m-비페닐기를 나타내고, Ar^2 및 Ar^4 가 각각 치환되거나 치환되지 않은 비페닐기를 나타내는 아릴아민 화합물.

청구항 3.

하기 화학식 2의 아릴아민 화합물:

화학식 2



상기 식중,

A 및 B중 1종 이상은 스피로 결합을 포함할 수 있는 치환되거나 치환되지 않은 포화 5원 내지 8원 고리를 형성하는 원자단을 나타내지만, 단, A 및 B중 어느 하나가 포화 5원 고리를 형성하는 원자단을 나타내는 경우에 A 및 B는 각각 독립적으로 고리 구조를 형성하는 기를 나타내거나 A 및 B중 어느 하나는 스피로기를 포함하는 기를 나타내며, A 및 B중 어느 하나 또는 둘다는 2종 이상의 불포화 6원 고리를 포함하지 않는 기를 나타내고;

Ar^5 내지 Ar^8 은 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 또는 5 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로사이클기를 나타낸다.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

Ar^5 내지 Ar^8 중 2종 이상이 각각 12개 이상의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소기를 나타내는 아릴아민 화합물.

청구항 5.

제 3 항에 있어서,

Ar^5 내지 Ar^8 중 2종 이상이 각각 치환되거나 치환되지 않은 비페닐기를 나타내는 아릴아민 화합물.

청구항 6.

제 3 항에 있어서,

Ar^5 내지 Ar^8 중 1종 이상이 디아릴아미노기로 치환된 기를 나타내는 아릴아민 화합물.

청구항 7.

한 쌍의 전극 및 그 사이에 배치된 유기 화합물 층을 포함하는 유기 전기발광 소자로서, 유기 화합물 층이 제 1 항에 따른 아릴아민 화합물을 포함하는 유기 전기발광 소자.

청구항 8.

한 쌍의 전극 및 그 사이에 배치된 유기 화합물 층을 포함하는 유기 전기발광 소자로서, 유기 화합물 층이 제 3 항에 따른 아릴아민 화합물을 포함하는 유기 전기발광 소자.

청구항 9.

제 7 항에 있어서,

유기 화합물 층이 발광층 또는 정공 수송층인 유기 전기발광 소자.

청구항 10.

제 8 항에 있어서,

유기 화합물 층이 발광층 또는 정공 수송층인 유기 전기발광 소자.

청구항 11.

한 쌍의 전극 및 그 사이에 배치된 유기 화합물 층을 포함하는 유기 전기발광 소자로서, 유기 화합물 층이 제 1 항에 따른 아릴아민 화합물 및 발광 물질을 포함하는 층을 포함하는 유기 전기발광 소자.

청구항 12.

한 쌍의 전극 및 그 사이에 배치된 유기 화합물 층을 포함하는 유기 전기발광 소자로서, 유기 화합물 층이 제 3 항에 따른 아릴아민 화합물 및 발광 물질을 포함하는 층을 포함하는 유기 전기발광 소자.

专利名称(译)	新的芳胺化合物和有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020020062940A	公开(公告)日	2002-07-31
申请号	KR1020027005857	申请日	2001-08-30
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	HOSOKAWA CHISHIO 호소카와지시오 FUNAHASHI MASAKAZU 후나하시마사카즈		
发明人	호소카와지시오 후나하시마사카즈		
IPC分类号	H01L51/50 C07C211/61 C07C225/22 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	C07C211/61 C07C225/22 C07C2603/18 C07C2603/94 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0081 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L2251/308 H05B33/14 H05B33/22 Y10S428/917		
代理人(译)	KIM, CHANG SE		
优先权	2000268833 2000-09-05 JP		
其他公开文献	KR100831510B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光器件，其包含由下式（1）表示的新型芳胺化合物和含有该新型芳胺化合物的有机化合物层： 一级方程式 -1- 在公式中， R1和R2是烷基，各自独立地，烷氧基，芳基，芳氧基或芳基表示; AR1至Ar4就表示芳基或杂环，条件是中，Ar 1至Ar 4中的每两个或更多个间的以指示与联苯基或芳基AR1到另一Ar4中联苯基代表每个取代的联苯基，是被芳基联苯基与两个芳AR1取代的其他的Ar 4中取代的联苯基团是芳基，分别它代表。 本发明的有机电致发光器件具有高亮度，优异的耐热性和长寿命，并且高效地发光。本发明的新型芳胺化合物提供了对有机电致发光器件有利的性能。