



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0031653
(43) 공개일자 2010년03월24일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7031375

(22) 출원일자 2008년07월14일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2008년12월24일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/062675

(87) 국제공개번호 WO 2009/011327

국제공개일자 2009년01월22일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-186912 2007년07월18일 일본(JP)

(71) 출원인

이데미쓰 고산 가부시키키가이사

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1코

(72) 발명자

모리시마, 히로노부

일본 2990293 치바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반지

(74) 대리인

박보현, 장수길

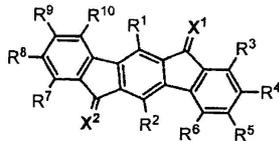
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 유기 전계발광 소자용 재료 및 유기 전계발광 소자

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 I로 표시되는 인테노플루오렌디온 유도체를 포함하는 유기 전계발광 소자용 재료에 관한 것이다.

<화학식 I>



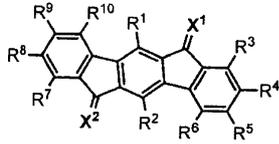
(식 중, X¹, X²는 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 특정 2개의 기 중 어느 것이고, R¹ 내지 R¹⁰은 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 복소환, 할로젠 원자, 플루오로알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기 또는 시아노기이다. R³ 내지 R⁶ 또는 R⁷ 내지 R¹⁰은 각각 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)

특허청구의 범위

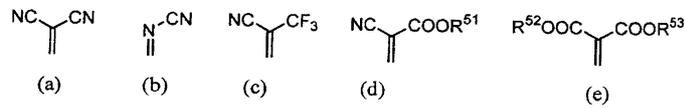
청구항 1

하기 화학식 I로 표시되는 인데노플루오렌디온 유도체를 포함하는 유기 전계발광 소자용 재료.

<화학식 I>



(식 중, X¹, X²는 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 하기 (a) 내지 (e)에 나타내는 2가의 기 중 어느 것이고, R¹ 내지 R¹⁰은 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 복소환, 할로젠 원자, 플루오로알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기 또는 시아노기이다. R³ 내지 R⁶ 또는 R⁷ 내지 R¹⁰은 각각 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)

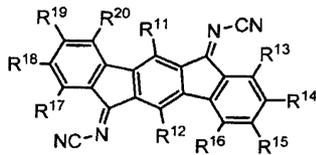


(식 중, R⁵¹ 내지 R⁵³은 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 수소 원자, 플루오로알킬기, 알킬기, 아릴기 또는 복소환기이고, R⁵²와 R⁵³이 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)

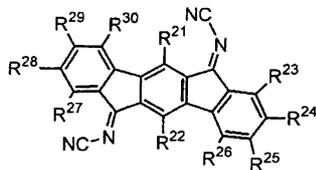
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 인데노플루오렌디온 유도체가 하기 화학식 IIa, IIb, IIc 또는 III으로 표시되는 어느 화합물을 적어도 1개 이상 포함하는 유기 전계발광 소자용 재료.

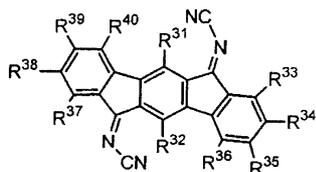
<화학식 IIa>



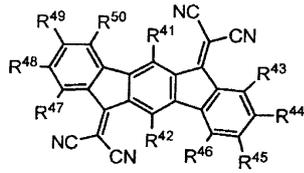
<화학식 IIb>



<화학식 IIc>



<화학식 III>



(식 중, R¹¹ 내지 R⁵⁰은 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 복소환, 불소 원자, 플루오로알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기 또는 시아노기이다. 단, R¹¹ 내지 R⁵⁰의 모두가 수소 원자인 경우는 제외한다. R¹¹ 내지 R⁵⁰은 각각 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 아세토니트릴 용액 중에서의 환원 전위가 -1.0 V(vsFc⁺/Fc; 여기서 Fc는 페로센을 나타냄) 이상인 유기 전계발광 소자용 재료.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 정공 주입 재료인 유기 전계발광 소자용 재료.

청구항 5

양극과 음극 사이에 유기 박막층을 가지고,

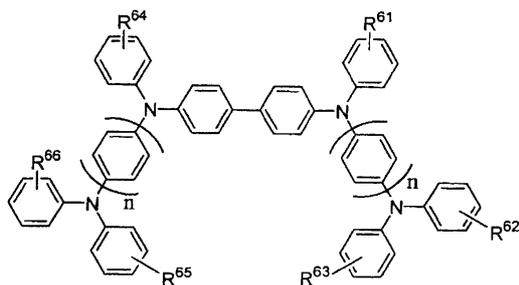
상기 유기 박막층이 양극측으로부터 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층을 이 순서로 포함하는 적층체이고,

상기 정공 주입층이 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전계발광 소자.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 정공 주입층이 하기 화학식 IV로 표시되는 페닐렌디아민 화합물을 더 함유하는 유기 전계발광 소자.

<화학식 IV>

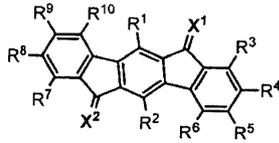


(식 중, R⁶¹ 내지 R⁶⁶은 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 수소 원자, 할로젠 원자, 트리플루오로메틸기, 알킬기, 아릴기 또는 복소환이거나, 또는 결합하는 페닐기와 함께 나프탈렌 골격, 카르바졸 골격 또는 플루오렌 골격을 형성할 수도 있다. n은 1 또는 2이다.)

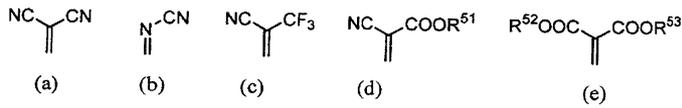
청구항 7

하기 화학식 I로 표시되는 인데노플루오렌디온 유도체.

<화학식 I>



(식 중, X¹, X²는 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 하기 (a) 내지 (e)에 나타내는 2가의 기 중 어느 것이고, R¹ 내지 R¹⁰은 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 복소환, 할로젠 원자, 플루오로알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기 또는 시아노기이다. R³ 내지 R⁶ 또는 R⁷ 내지 R¹⁰은 각각 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)

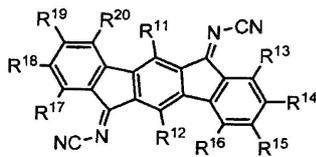


(식 중, R⁵¹ 내지 R⁵³은 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 수소 원자, 플루오로알킬기, 알킬기, 아릴기 또는 복소환기이고, R⁵²와 R⁵³이 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)

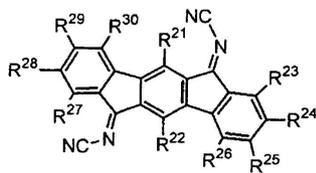
청구항 8

제7항에 있어서, 하기 화학식 IIa, IIb, IIc 또는 III으로 표시되는 어느 화합물인 인데노플루오렌디온 유도체.

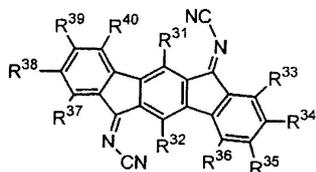
<화학식 IIa>



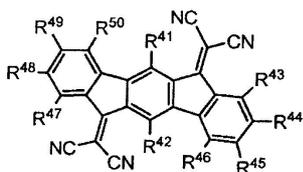
<화학식 IIb>



<화학식 IIc>



<화학식 III>



(식 중, R¹¹ 내지 R⁵⁰은 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 복소환, 불소 원자, 플루오로알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기 또는 시아노기이다. 단, R¹¹ 내지 R⁵⁰의 모두가 수소 원자인 경우는

제외한다. R^{11} 내지 R^{50} 은 각각 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 전계발광 소자용 재료 및 그것을 이용한 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 전계발광 소자(이하, 「전계발광」을 「EL」이라 약기하는 경우가 있음)는 전계를 인가함으로써 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자의 재결합 에너지에 의해 형광성 물질이 발광하는 원리를 이용한 자발광 소자이다.

[0003] 이스트만·코닥사의 씨. 더블유, 탕(C. W. Tang) 등에 의한 적층형 소자에 의한 저전압 구동 유기 EL 소자의 보고가 나온 후, 유기 재료를 구성 재료로 하는 유기 EL 소자에 관한 연구가 활발히 행해지고 있다.

[0004] 탕 등이 보고한 유기 EL 소자는 트리스(8-히드록시퀴놀리놀알루미늄)을 발광층으로, 트리페닐디아민 유도체를 정공 수송층으로 하는 적층 구조를 갖는다. 적층 구조의 이점으로서, 발광층에의 정공의 주입 효율을 높이는 것, 음극으로부터 주입된 전자를 블로킹하여 재결합에 의해 생성되는 여기자의 생성 효율을 높이는 것, 및 발광층 내에서 생성된 여기자를 차광하는 것 등을 들 수 있다.

[0005] 유기 EL 소자의 적층 구조로서는, 정공 수송(주입)층, 전자 수송성 발광층의 2층형, 또는 정공 수송(주입)층, 발광층, 전자 수송(주입)층의 3층형 등이 잘 알려져 있다. 이러한 적층형 구조 소자에서는, 주입된 정공과 전자의 재결합 효율을 높이기 위해서 소자 구조나 형성 방법의 고안이 제안되어 있다.

[0006] 종래, 유기 EL 소자에 이용되는 정공 수송 재료로서, 방향족 디아민 유도체나 방향족 축합환 디아민 유도체가 알려져 있었다.

[0007] 그러나, 이들의 방향족 디아민 유도체를 정공 수송 재료에 이용한 유기 EL 소자로 충분한 발광 휘도를 얻기 위해서는, 인가 전압을 높일 필요가 있기 때문에 소자 수명의 저하나 소비 전력이 커지는 등의 문제가 발생하였다.

[0008] 이들 문제의 해결법으로서, 유기 EL 소자의 정공 주입층에 루이스산 등의 전자 수용성 화합물을 도핑하는 방법이 제안되어 있다(특허 문헌 1 내지 7 등). 단, 특허 문헌 1 내지 4에서 이용되고 있는 전자 수용성 화합물은 유기 EL 소자의 제조 공정에서 취급상 불안정하거나, 또는 유기 EL 소자 구동시에 내열성 등의 안정성이 부족하고, 수명이 저하되는 등의 문제가 있었다.

[0009] 또한, 특허 문헌 3, 5 내지 7 등에 예시되어 있는 전자 수용성 화합물인 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄($TCNQF_4$)은 분자량이 작고, 또한 불소로 치환되어 있기 때문에 승화성이 높고, 유기 EL 소자를 진공 증착으로 제조할 때에 장치 내로 확산되어 장치나 소자를 오염시킬 우려가 있었다.

[0010] 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 제2003-031365호 공보

[0011] 특허 문헌 2: 일본 특허 공개 제2001-297883호 공보

[0012] 특허 문헌 3: 일본 특허 공개 제2000-196140호 공보

[0013] 특허 문헌 4: 일본 특허 공개 (평)11-251067호 공보

[0014] 특허 문헌 5: 일본 특허 공개 (평)4-297076호 공보

[0015] 특허 문헌 6: 일본 특허 공표 2004-514257호 공보

[0016] 특허 문헌 7: US2005/0255334A1

발명의 상세한 설명

[0017] 본 발명은 상술한 문제를 감안하여 이루어진 것이고, 유기 EL 소자의 구성 재료로서 바람직한 전자 수용성 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0018] <발명의 개시>

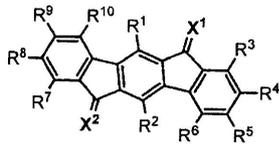
[0019] 본 발명자들은 예의 연구한 결과, 인데노플루오렌디온 골격에 주목하였다. 이들 화합물은 퀴논 부위를 디시아노메틸렌이나 시아노이미노기로 변환한 경우에도, 입체 장애가 작고, 분자 평면성을 유지하며, 열적으로 안정하고, 승화 온도도 높으며, 증착에 의한 유기 EL 소자 제조도 가능하다. 또한, 분자 내에 2개의 퀴논 부위를 가지고 있기 때문에 전자 수용성도 높다. 또한, 특정 치환기를 도입함으로써 전자 수용성을 높이거나, 결정성을 변화시키는 것이 가능하다. 예를 들면, 비치환된 인데노플루오렌디온 골격은 결정성이 높기 때문에, 막 두께를 두껍게 한 경우에 결정화에 의한 누설 전류의 발생 등의 우려가 있다. 그 때문에, 유기 EL 소자 제조시에는 박막으로 하거나 또는 아민계 화합물 등의 정공 수송 재료와 혼합함으로써 결정화를 억제할 수 있다. 또한, 막 두께를 두껍게 하여 사용하는 경우, 또는 소자의 제조 조건에 의해 결정화가 문제가 되는 경우에는, 인데노플루오렌디온 골격에 페닐기 등의 부피가 큰 치환기를 도입함으로써, 결정 상태를 변화시킨 유도체를 적용할 수 있다.

[0020] 이러한 특징을 갖는 본 발명의 인데노플루오렌디온 유도체를 유기 EL 소자, 특히 정공 주입층에 적용한 경우, 구동 전압의 저전압화나 장기 수명화, 전압 상승의 억제를 실현할 수 있는 것을 발견하였다.

[0021] 본 발명에 따르면, 이하의 유기 EL 소자용 재료 등이 제공된다.

[0022] 1. 하기 화학식 I로 표시되는 인데노플루오렌디온 유도체를 포함하는 유기 전계발광 소자용 재료.

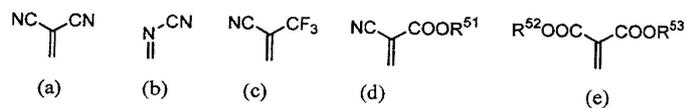
화학식 I



[0023]

[0024] (식 중, X¹, X²는 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 하기 (a) 내지 (e)에 나타내는 2개의 기 중 어느 것이고, R¹ 내지 R¹⁰은 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 복소환, 할로젠 원자, 플루오로알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기 또는 시아노기이다. R³ 내지 R⁶ 또는 R⁷ 내지 R¹⁰은 각각 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)

[0024]



[0025]

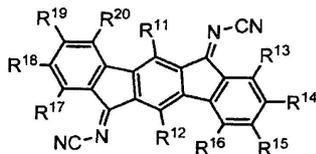
[0026] (식 중, R⁵¹ 내지 R⁵³은 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 수소 원자, 플루오로알킬기, 알킬기, 아릴기 또는 복소환기이고, R⁵²와 R⁵³이 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)

[0026]

[0027] 2. 1에 있어서, 상기 인데노플루오렌디온 유도체가 하기 화학식 IIa, IIb, IIc 또는 III으로 표시되는 어느 화합물을 적어도 1개 이상 포함하는 유기 전계발광 소자용 재료.

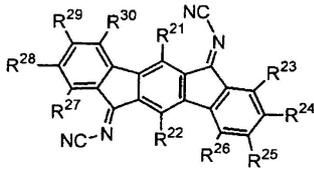
[0027]

화학식 IIa



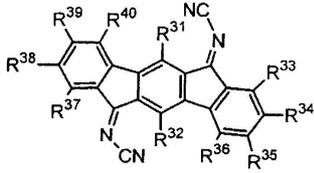
[0028]

화학식 IIb



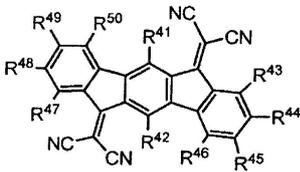
[0029]

화학식 IIc



[0030]

화학식 III



[0031]

[0032] (식 중, R¹¹ 내지 R⁵⁰은 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 복소환, 불소 원자, 플루오로알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기 또는 시아노기이다. 단, R¹¹ 내지 R⁵⁰의 모두가 수소 원자인 경우는 제외한다. R¹¹ 내지 R⁵⁰은 각각 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)

[0033] 3. 1 또는 2에 있어서, 아세토니트릴 용액 중에서의 환원 전위가 -1.0 V(vsFc⁺/Fc; 여기서 Fc는 페로센을 나타냄) 이상인 유기 전계발광 소자용 재료.

[0034] 4. 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서, 정공 주입 재료인 유기 전계발광 소자용 재료.

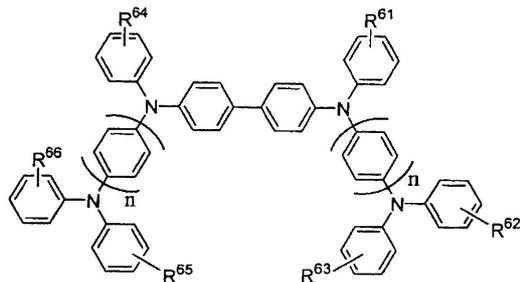
[0035] 5. 양극과 음극 사이에 유기 박막층을 가지고,

[0036] 상기 유기 박막층이 양극측으로부터 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층을 이 순서로 포함하는 적층체이고,

[0037] 상기 정공 주입층이 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전계발광 소자.

[0038] 6. 5에 있어서, 상기 정공 주입층이 하기 화학식 IV로 표시되는 페닐렌디아민 화합물을 더 함유하는 유기 전계발광 소자.

화학식 IV



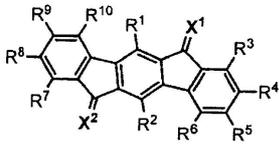
[0039]

[0040] (식 중, R⁶¹ 내지 R⁶⁶은 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 수소 원자, 할로젠 원자,

트리플루오로메틸기, 알킬기, 아릴기 또는 복소환이거나, 또는 결합하는 페닐기와 함께 나프탈렌 골격, 카르바졸 골격 또는 플루오렌 골격을 형성할 수도 있다. n은 1 또는 2이다.)

[0041] 7. 하기 화학식 I로 표시되는 인데노플루오렌디온 유도체.

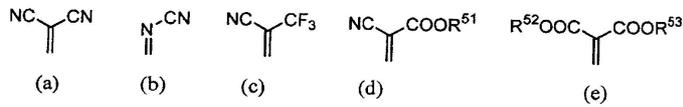
[0042] <화학식 I>



[0043]

[0044] (식 중, X¹, X²는 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 하기 (a) 내지 (e)에 나타내는 2가의 기 중 어느 것이고, R¹ 내지 R¹⁰은 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 복소환, 할로젠 원자, 플루오로알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기 또는 시아노기이다. R³ 내지 R⁶ 또는 R⁷ 내지 R¹⁰은 각각 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)

[0045]

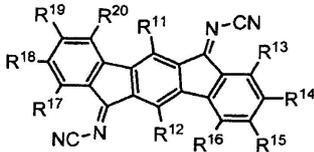


[0046]

(식 중, R⁵¹ 내지 R⁵³은 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 수소 원자, 플루오로알킬기, 알킬기, 아릴기 또는 복소환기이고, R⁵²와 R⁵³이 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)

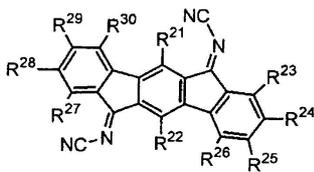
[0047] 8. 7에 있어서, 하기 화학식 IIa, IIb, IIc 또는 III으로 표시되는 어느 화합물인 인데노플루오렌디온 유도체.

[0048] <화학식 IIa>



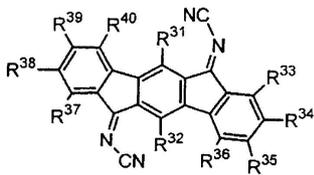
[0049]

[0050] <화학식 IIb>



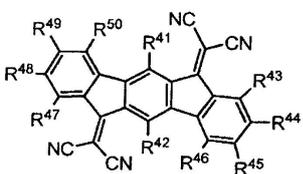
[0051]

[0052] <화학식 IIc>



[0053]

[0054] <화학식 III>



[0055]

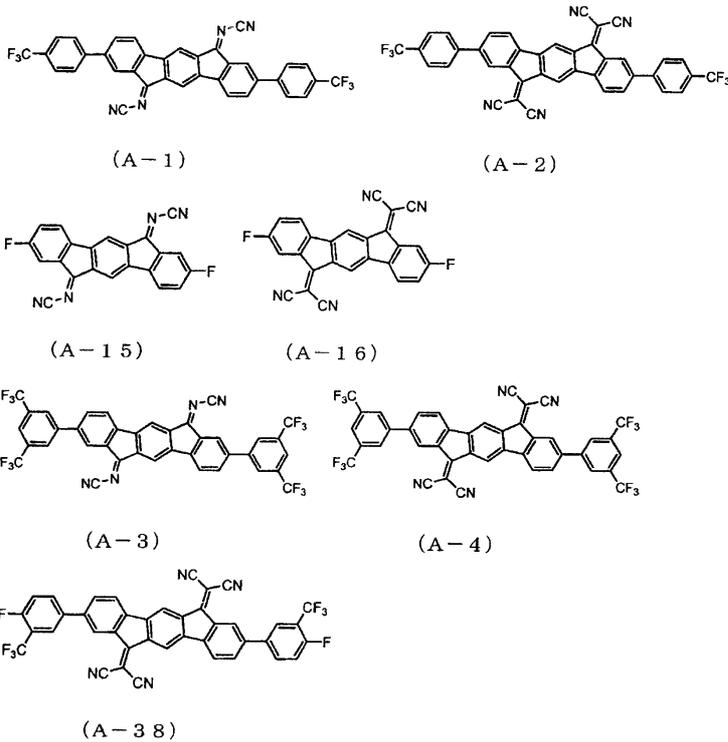
[0056] (식 중, R¹¹ 내지 R⁵⁰은 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 복소환, 불소 원자, 플루오로알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기 또는 시아노기이다. 단, R¹¹ 내지 R⁵⁰의 모두가 수소 원자인 경우는 제외한다. R¹¹ 내지 R⁵⁰은 각각 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)

[0057] 본 발명에 따르면, 신규한 유기 EL 소자용 재료를 제공할 수 있다. 또한, 저전압으로 구동할 수 있고, 긴 수명의 유기 EL 소자를 제공할 수 있다.

실시예

[0298] 이하, 본 발명의 유기 EL 소자용 재료 및 유기 EL 소자에 대하여 실시예를 바탕으로 상세하게 설명하지만, 본 발명은 그의 요지를 벗어나지 않는 한 실시예로 한정되지 않는다.

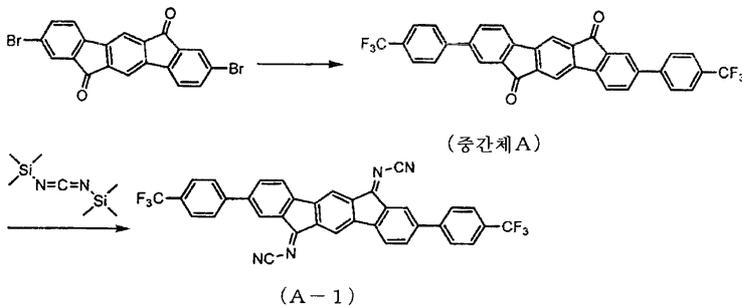
[0299] 또한, 각 실시예에서 합성 또는 사용한 화합물의 구조를 이하에 나타낸다.



[0300]

[0301] 실시예 1[화학식(A-1)로 표시되는 화합물의 합성]

[0302] (A-1)은 이하의 합성 반응식에 따라서 합성하였다.



[0303]

[0304] (1) 중간체 A의 합성

[0305] 문헌[Organic Letters 7권, 19호, 4229 페이지]에 기재된 합성법에 따라서 합성한 3,9-디브로모-인덴노플루오렌 디온 2.2 g을 아르곤 기류하에서 4-(트리플루오로메틸)페닐보론산 2.1 g, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.14 g, 트리스-t-부틸포스핀 0.091 g, 불화칼륨 1.9 g 및 톨루엔 40 ml와 혼합하여 8 시간 환류 교반을 행하였다. 냉각 후, 반응액을 여과하고, 적자색 고체를 물, 메탄올로 세정하였다. 얻어진 고체의 질량 스펙트럼 측

정에 의해 M/Z=570에 피크가 확인되었다.

[0306] (2) (A-1)의 합성

[0307] 앞서 합성한 중간체 A 2.0 g을 염화메틸렌 100 ml에 교반, 용해시켰다. 플라스크 내를 아르곤 분위기로 하고, 식염-빙욕에서 용액 온도를 -10 °C 이하로 냉각시켰다. 그 용액에 사염화티탄 2.7 g을 첨가하고, 그 후 비스트리메틸실릴카르보디이미드 8.2 g과 염화메틸렌 40 ml의 혼합액을 적하하였다. 적하 종료 후, 1 시간 냉각을 계속한 후, 4 시간 실온에서 교반하고, 또한 2 시간 환류 교반하였다. 석출된 적자색 고체를 여과하고, 메탄올로 세정하였다.

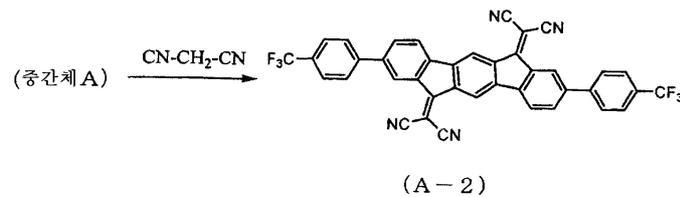
[0308] 또한 본 화합물의 승화 정제를 행하여 1.4 g을 얻었다.

[0309] 이 화합물의 IR을 측정할 때, 카르보닐기의 흡수가 소실되고, 새롭게 2183 cm⁻¹에 시아노기의 흡수가 관측되었다. 질량 스펙트럼 측정에 의해 M/Z=618에 피크가 확인되었다.

[0310] 이 화합물을 아세토니트릴 중에 0.01 몰/리터의 농도로 용해시키고, 지지 전해질로서 과염소산테트라부틸암모늄(TBAP), 작용 전극에 글래스 카본 전극, 대극(對極)에 백금 전극, 참조 전극에 은-염화은 전극을 이용하고, 시클릭·볼타메트리(voltammetry)에 의해 환원 전위를 측정하였다. 스캔 속도 0.1 V/s에서 (A-1)의 환원 전위는 -0.3 V였다.

[0311] 표준 물질로서 페로센(이하 Fc라 함)을 동일하게 측정하고, 제1 산화 전위는 0.5 V이고, 그 페로센의 산화 전위를 기준으로 한 경우, (A-1)의 환원 전위는 -0.8 V(vsFc⁺/Fc)였다.

[0312] 실시예 2[화학식(A-2)로 표시되는 화합물의 합성]



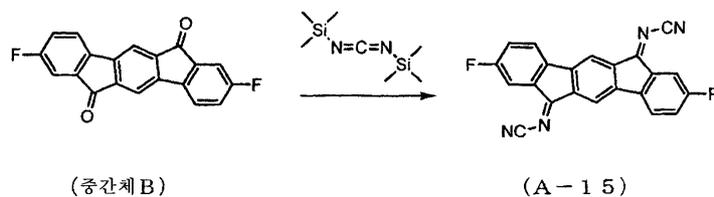
[0314] 앞서 합성한 중간체 A 1.5 g, 말로노니트릴 0.35 g, 피리딘 80 ml를 첨가하여 90 °C에서 8 시간 가열 교반을 행하였다. 냉각 후, 고체를 여과하고, 물, 메탄올로 세정 후, 감압 건조시켰다. 그 후, 승화 정제를 행하여 자색 결정 1.2 g을 얻었다.

[0315] 이 화합물의 IR을 측정할 때, 카르보닐기의 흡수가 소실되고, 새롭게 2222 cm⁻¹에 시아노기의 흡수가 관측되었다. 질량 스펙트럼 측정에 의해 M/Z=666에 피크가 확인되었다.

[0316] 이 화합물을 실시예 1과 동일하게 하여 시클릭·볼타메트리에 의해 환원 전위를 측정하였다. 표준 물질로서 페로센(이하 Fc라 함)의 제1 산화 전위를 기준으로 한 경우, (A-2)의 환원 전위는 -0.75 V(vsFc⁺/Fc)였다.

[0317] 실시예 3[화학식(A-15)로 표시되는 화합물의 합성]

[0318] 하기에 나타내는 화합물 B로부터 (A-15)를 합성하였다.

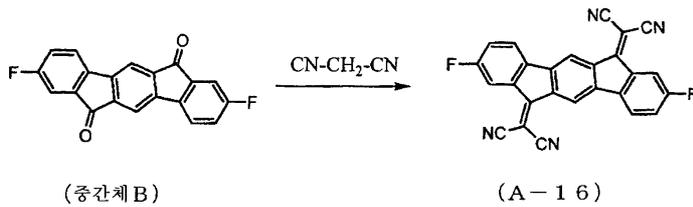


[0320] 실시예 1의 (A-1)의 합성에 있어서, 중간체 A를 화합물 B 1.1 g으로 변경한 것 이외에는, 동일하게 조작을 행하여 화합물(A-15)인 주황색 고체 0.8 g을 얻었다.

[0321] 이 화합물의 IR을 측정할 결과, 카르보닐기의 흡수가 소실되고, 새롭게 2181 cm⁻¹에 시아노기의 흡수가 관측되었다. 질량 스펙트럼 측정에 의해 M/Z=366에 피크가 확인되었다.

[0322] 이 화합물의 환원 전위를 실시예 1과 동일하게 하여 측정된 결과, $-0.7 \text{ V}(\text{vsFc}^+/\text{Fc})$ 였다.

[0323] 실시예 4[화학식(A-16)으로 표시되는 화합물의 합성]



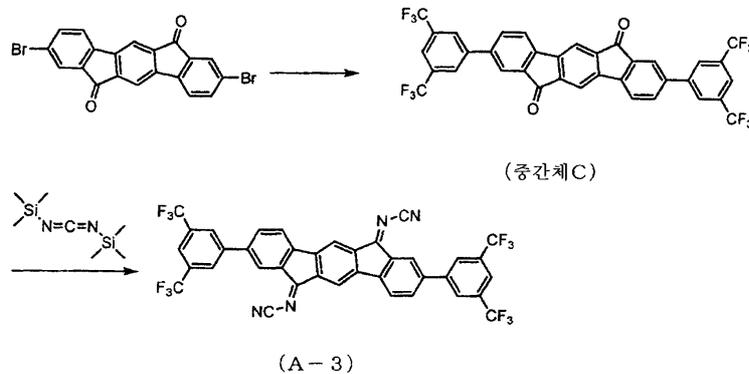
[0324]

[0325] 실시예 2의 (A-2)의 합성에 있어서, 중간체 A를 화합물 B 0.8 g으로 변경한 것 이외에는, 동일하게 조작을 행하여 화합물(A-16)인 주황색 고체 0.6 g을 얻었다.

[0326] 이 화합물의 IR을 측정된 결과, 카르보닐기의 흡수가 소실되고, 새롭게 2223 cm^{-1} 에 시아노기의 흡수가 관측되었다. 질량 스펙트럼 측정에 의해 $M/Z=414$ 에 피크가 확인되었다.

[0327] 이 화합물의 환원 전위를 실시예 1과 동일하게 하여 측정된 결과, $-0.7 \text{ V}(\text{vsFc}^+/\text{Fc})$ 였다.

[0328] 실시예 5[화학식(A-3)으로 표시되는 화합물의 합성]



[0329]

[0330] (1) 중간체 C의 합성

[0331] 3,9-디브로모-인덴노플루오렌디온 2.4 g을 아르곤 기류하에서 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐보론산 3.4 g, 테트라키스(트리페닐렌포스핀)팔라듐(0) 0.23 g, 2 M 탄산나트륨 20 ml 및 톨루엔 130 ml와 혼합하여 12 시간 환류 교반을 행하였다. 냉각 후, 반응액을 여과하여 물, 메탄올로 세정하고, 중간체 C인 적자색 고체를 3.5 g을 얻었다.

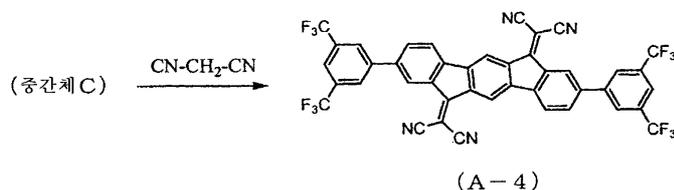
[0332] 얻어진 고체의 질량 스펙트럼 측정에 의해 $M/Z=706$ 에 피크가 확인되었다.

[0333] (2) (A-3)의 합성

[0334] 실시예 1의 (A-1)의 합성에 있어서, 중간체 A를 중간체 C 2.4 g으로 변경한 것 이외에는, 동일한 조작을 행하여 (A-3)을 1.5 g 얻었다. 이 화합물의 IR을 측정된 결과, 카르보닐기의 흡수가 소실되고, 새롭게 2182 cm^{-1} 에 시아노기의 흡수가 관측되었다. 질량 스펙트럼 측정에 의해 $M/Z=754$ 에 피크가 확인되었다.

[0335] 이 화합물의 환원 전위를 실시예 1과 동일하게 하여 측정된 결과, $-0.65 \text{ V}(\text{vsFc}^+/\text{Fc})$ 였다.

[0336] 실시예 6[화학식(A-4)로 표시되는 화합물의 합성]



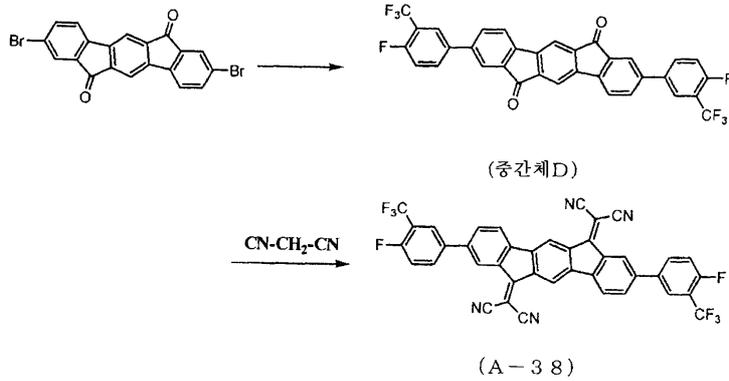
[0337]

[0338] 실시예 2의 (A-2)의 합성에 있어서, 중간체 A를 중간체 C 1.8 g으로 변경한 것 이외에는, 동일하게 조작을 행하여 화합물(A-4)인 주황색 고체 1.2 g을 얻었다.

[0339] 이 화합물의 IR을 측정된 결과, 카르보닐기의 흡수가 소실되고, 새롭게 2223 cm^{-1} 에 시아노기의 흡수가 관측되었다. 질량 스펙트럼 측정에 의해 M/Z=802에 피크가 확인되었다.

[0340] 이 화합물의 환원 전위를 실시예 1과 동일하게 하여 측정된 결과, $-0.6 \text{ V}(\text{vsFc}^+/\text{Fc})$ 였다.

[0341] 실시예 7[화학식(A-38)로 표시되는 화합물의 합성]



[0342]

[0343] (1) 중간체 D의 합성

[0344] 3,9-디브로모-인덴노플루오렌디온 3.0 g을 아르곤 기류하에서 4-플루오로-3-(트리플루오로메틸)페닐보론산 3.3 g, 테트라키스(트리페닐렌포스핀)팔라듐(0) 0.29 g, 2 M 탄산나트륨 25 ml 및 톨루엔 160 ml와 혼합하여 12 시간 환류 교반을 행하였다. 냉각 후, 반응액을 여과하여 물, 메탄올로 세정하고, 중간체 D인 적자색 고체를 3.7 g을 얻었다. 얻어진 고체는 질량 스펙트럼 측정에 의해 M/Z=606에 피크가 확인되었다.

[0345] (2) (A-38)의 합성

[0346] 합성한 중간체 D 2.7 g과 말로노니트릴 0.73 g, 피리딘 67 ml를 첨가하여 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 7 시간 가열 교반을 행하였다. 고체를 여과하여 물, 메탄올로 세정 후, 감압 건조시켰다. 그 후, 승화 정제를 행하여 화합물(A-38)인 자색 결정 1.7 g을 얻었다.

[0347] 얻어진 화합물의 IR을 측정된 결과, 카르보닐기의 흡수가 소실되고, 새롭게 2185 cm^{-1} 에 시아노기의 흡수가 관측되었다. 또한, 질량 스펙트럼 측정에 의해 M/Z=702에 피크가 확인되었다.

[0348] 이 화합물의 환원 전위를 실시예 1과 동일하게 하여 측정된 결과, $-0.75 \text{ V}(\text{vsFc}^+/\text{Fc})$ 였다.

[0349] [유기 EL 소자]

[0350] 실시예 8

[0351] 25 mm×75 mm×1.1 mm 두께의 ITO 투명 전극 부착 유리 기판(지오메텍사 제조)을 이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 5 분간 행한 후, UV 오존 세정을 30 분간 행하였다.

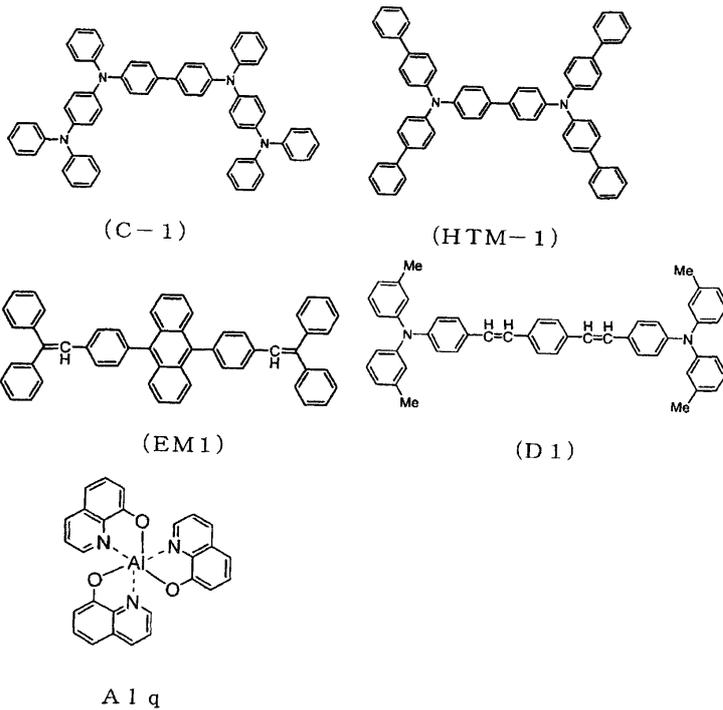
[0352] 세정 후의 투명 전극 라인 부착 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 투명 전극 라인이 형성된 측의 면 상에 상기 투명 전극을 덮도록 하여 막 두께 60 nm이며, 실시예 2에서 합성한 화학식(A-2)로 표시되는 화합물 및 하기 화학식(C-1)로 표시되는 화합물을 2:98(몰비)의 비가 되도록 성막하였다. 이 혼합막은 정공 주입층으로서 기능한다.

[0353] 계속해서, 이 혼합막 상에 막 두께 20 nm로 하기 화학식으로 나타내는 화합물(HTM-1)의 층을 성막하였다. 이 막은 정공 수송층으로서 기능한다.

[0354] 또한, 막 두께 40 nm의 EM1을 증착하여 성막하였다. 동시에 발광 분자로서, 하기 스티릴기를 갖는 아민 화합물 D1을, EM1과 D1의 중량비가 40:2가 되도록 증착시켰다. 이 막은 발광층으로서 기능한다.

[0355] 이 막 상에 막 두께 10 nm의 Alq막을 성막하였다. 이것은 전자 주입층으로서 기능한다. 이 후, 환원성 도펀트

인 Li(Li원: 사에스 케터사 제조)와 Alq를 이원 증착시켜 전자 주입층(음극)으로서 Alq:Li막(막 두께 10 nm)을 형성하였다. 이 Alq:Li막 상에 금속 Al을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 EL 발광 소자를 형성하였다.



- [0356] Alq
- [0357] 전류 밀도 10 mA/cm²에 있어서의 구동 전압과 초기 휘도 1000 nit, 실온, DC 정전류 구동에서의 발광의 반감 수명을 측정한 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0358] 실시예 9
- [0359] 실시예 8에 있어서, 정공 주입층에 실시예 6에서 합성한 (A-4)만을 이용하고, 그 막 두께를 10 nm로 하며, 정공 수송층인 (HTM-1)의 막 두께를 70 nm로 한 것 이외에는 동일하게 유기 EL 소자를 형성하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0360] 실시예 10
- [0361] 실시예 9에 있어서, 정공 주입층에 실시예 7에서 합성한 (A-38)만을 이용한 것 이외에는 동일하게 유기 EL 소자를 형성하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0362] 실시예 11
- [0363] 실시예 9에 있어서, 정공 주입층에 실시예 5에서 합성한 (A-3)만을 이용한 것 이외에는 동일하게 유기 EL 소자를 형성하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0364] 실시예 12
- [0365] 실시예 9에 있어서, 정공 주입층에 실시예 1에서 합성한 (A-1)만을 이용한 것 이외에는 동일하게 유기 EL 소자를 형성하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0366] 실시예 13
- [0367] 실시예 9에 있어서, 정공 주입층에 실시예 2에서 합성한 (A-2)만을 이용한 것 이외에는 동일하게 유기 EL 소자를 형성하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0368] 비교예 1
- [0369] 실시예 8에 있어서, 정공 주입층을 화학식(C-1)로 표시되는 화합물 단독으로 성막한 것 이외에는, 동일하게 유기 EL 소자를 형성하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0370] 비교예 1의 유기 EL 소자는 구동 시간이 5000 시간 경과하였을 때의 전압 상승이 1 V 이상이었던 것에 대하여,

실시예 8 내지 13의 유기 EL 소자는 전압 상승이 모두 0.5 V 이하이고, 전압 상승이 억제된 것을 알 수 있었다.

비교예 2

실시예 9에 있어서, 정공 주입층을 화합물 B(2,7-디플루오로인테노플루오렌디온) 단독으로 성막한 것 이외에는, 동일하게 유기 EL 소자를 형성하여 평가하였다. 그 결과, 얻어진 유기 EL 소자의 누설 전류가 크고, 또한 균일한 발광이 얻어지지 않았다. 이것은, 화합물 B의 결정화의 영향, 및 휘는 구조이기 때문에 역셉터가 부족한 것 등에 의한 것이라고 생각된다.

표 1

	정공 주입층의 구성 재료	구동 전압 (V)	반감 수명 (hr)
실시예 8	화학식 (A-2) 화학식 (C-1)	6.2	6,600
실시예 9	화학식 (A-4)	5.8	7,600
실시예 10	화학식 (A-38)	5.8	7,400
실시예 11	화학식 (A-3)	6.2	7,500
실시예 12	화학식 (A-1)	5.9	7,400
실시예 13	화학식 (A-2)	6.1	6,800
비교예 1	화학식 (C-1)	6.6	5,000

산업상 이용 가능성

본 발명의 유기 EL 소자용 재료는 유기 EL 소자의 구성 재료, 특히 정공 수송층, 정공 주입층의 재료로서 바람직하다. 또한, 전자 사진 감광체의 전하 수송 재료로서도 사용할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자는 평면 발광체나 디스플레이의 백 라이트 등의 광원, 휴대 전화, PDA, 카 내비게이션, 차량의 인스트루먼트 패널 등의 표시부, 조명 등에 바람직하게 사용할 수 있다.

이 명세서에 기재된 문헌 내용을 여기에 인용한다.

도면의 간단한 설명

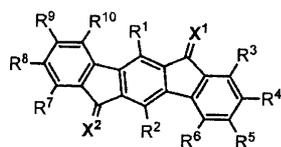
도 1은 본 발명의 유기 EL 소자의 일 실시 형태를 나타내는 개략 단면도이다.

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

먼저, 본 발명의 유기 EL 소자용 재료에 대하여 설명한다.

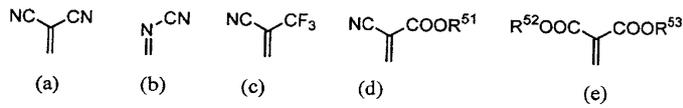
본 발명의 유기 EL 소자용 재료는 하기 화학식 I로 표시되는 인테노플루오렌디온 유도체를 포함한다.

<화학식 I>



(식 중, X¹, X²는 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 하기 (a) 내지 (e)에 나타내는 2개의 기 중 어느 것이고, R¹ 내지 R¹⁰은 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 복소환, 할로젠 원자, 플

플루오로알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기 또는 시아노기이다. R^3 내지 R^6 또는 R^7 내지 R^{10} 은 각각 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)



[0065]

[0066]

(식 중, R^{51} 내지 R^{53} 은 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 수소 원자, 플루오로알킬기, 알킬기, 아릴기 또는 복소환기이고, R^{52} 와 R^{53} 이 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)

[0067]

R^1 내지 R^{10} 으로 표시되는 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자를 들 수 있다.

[0068]

알킬기의 예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소-프로필기, n-부틸기, 이소-부틸기, tert-부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0069]

아릴기의 예로서는, 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 플루오로페닐기, 트리플루오로메틸페닐기 등을 들 수 있다.

[0070]

플루오로알킬기의 예로서는, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 퍼플루오로시클로헥실기, 퍼플루오로아다만틸기 등을 들 수 있다.

[0071]

알콕시기의 예로서는, 메톡시기, 에톡시기, 트리플루오로메톡시기 등을 들 수 있다.

[0072]

아릴옥시기의 예로서는, 벤질옥시기, 펜타플루오로벤질옥시기, 4-트리플루오로메틸벤질옥시기 등을 들 수 있다.

[0073]

복소환의 예로서는, 피리딘, 피라진, 푸란, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 티오펜 등을 들 수 있다.

[0074]

또한, R^1 내지 R^{10} 으로 표시되는 알킬기, 아릴기, 플루오로알킬기 또는 복소환은 각각 치환기로 추가로 치환될 수도 있다. 이들 치환기는 상기에서 예시된 할로젠 원자, 시아노기, 알킬기, 아릴기, 플루오로알킬기 또는 복소환과 동일할 수도 있다. 또한, R^{51} 내지 R^{53} 으로 표시되는 플루오로알킬기, 알킬기, 아릴기 또는 복소환기도 동일하다.

[0075]

또한, R^3 내지 R^6 또는 R^7 내지 R^{10} 은 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다. 환의 예로서는, 벤젠환, 나프탈렌환, 피라진환, 피리딘환, 푸란환 등을 들 수 있다.

[0076]

동일하게, R^{52} 와 R^{53} 은 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.

[0077]

화학식 I로 표시되는 구조를 가짐으로써 화합물의 내열성이나 승화성 등의 안정성이나 전자 수용성을 높일 수 있다. 이 화합물은 전자 수용성을 가지고, 또한 내열성이 우수하며, 승화 정제도 가능하기 때문에 고순도화가 가능해진다. 유기 EL 소자에 사용함으로써 소자의 구동 전압을 저하시킬 수 있고, 또한 수명을 향상시킬 수 있다. 또한, 소자의 제조시에 성막 장치 내부로 비산되지 않기 때문에 성막 장치 또는 유기 EL 소자를 오염시키지 않는다.

[0078]

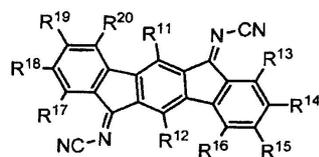
따라서, 유기 EL 소자용 재료, 특히 정공 주입 재료로서 바람직하다.

[0079]

상기 화학식 I로 표시되는 화합물은 하기 화학식 IIa, IIb, IIc 또는 III으로 표시되는 어느 화합물이 바람직하다.

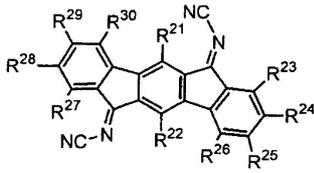
[0080]

<화학식 IIa>



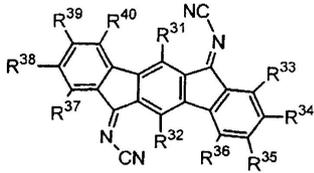
[0081]

[0082] <화학식 IIb>



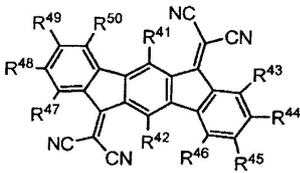
[0083]

[0084] <화학식 IIc>



[0085]

[0086] <화학식 III>



[0087]

[0088] (식 중, R¹¹ 내지 R⁵⁰은 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 복소환, 불소 원자, 플루오로알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기 또는 시아노기이다. 단, R¹¹ 내지 R⁵⁰의 모두가 수소 원자인 경우는 제외한다. R¹¹ 내지 R⁵⁰은 각각 결합하여 환을 형성할 수도 있다.)

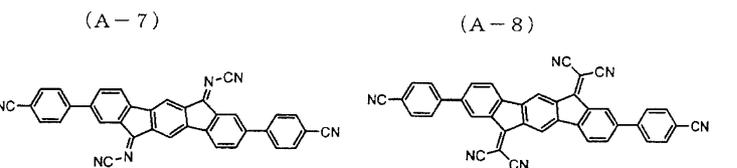
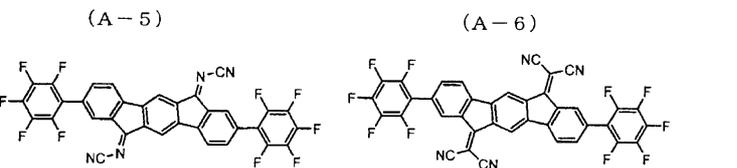
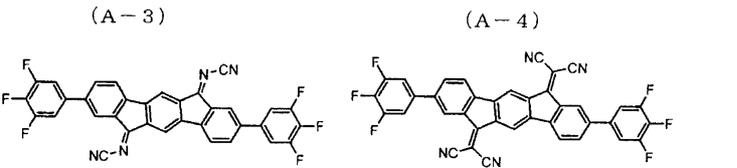
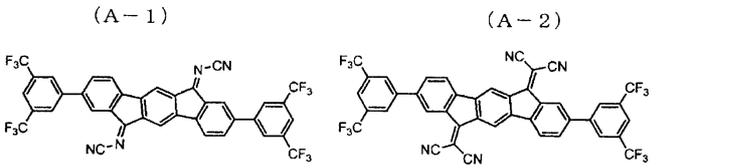
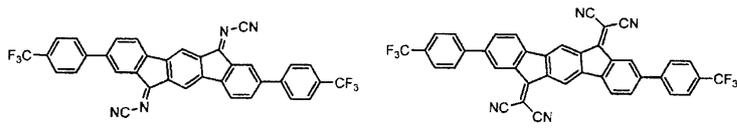
[0089] R¹¹ 내지 R⁵⁰으로 표시되는 알킬기, 아릴기, 플루오로알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기 또는 복소환의 예는, 상기 R¹ 내지 R¹⁰의 경우와 동일하다.

[0090] 또한, 화학식 I의 X¹ 및 X²의 치환기의 종류에 따라서는 이성체가 존재한다. 예를 들면, 화학식 IIa의 경우, 2개의 시아노이민기의 시아노기의 결합 위치에 의한 이성체(IIb)나 (IIc)가 존재하지만, 본 발명의 재료는 특정 이성체로 한정되지 않고, 각 단독의 구조 화합물일 수도 있고, 신(syn)형, 안티(anti)형 또는 이들의 혼합물을 포함할 수도 있다.

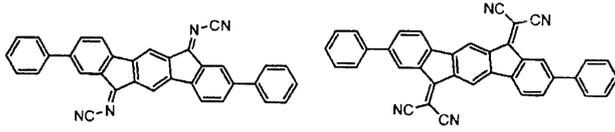
[0091] 본 발명의 유기 EL 소자용 재료는, 바람직하게는 아세토니트릴 용액 중에서의 환원 전위가 -1.0 V(vsFc⁺/Fc) 이상이고, 특히 바람직하게는 -0.8 V 이상(vsFc⁺/Fc)이다. 또한, Fc는 페로센이다. 환원 전위가 -1.0 V 이상인 화합물을 사용함으로써, 전자 수용성이 보다 강해진다.

[0092] 전자 수용성이 커짐으로써, ITO나 다른 ITO보다 낮은 일함수의 재료를 이용한 양극과의 전자 교환이 용이해지거나, 또한 정공 수송 재료의 HOMO 준위와 전자 수용성 화합물의 LUMO 준위가 가까워지는 것으로 정공을 보다 주입하기 쉬워진다.

[0093] 이하에 본 발명의 유기 EL 소자용 재료의 구체적인 예를 나타낸다.

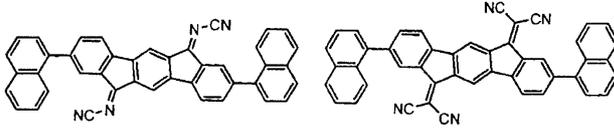


[0094]



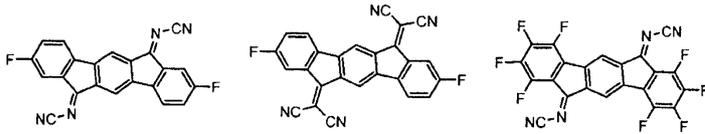
(A-11)

(A-12)



(A-13)

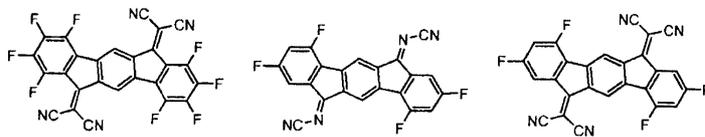
(A-14)



(A-15)

(A-16)

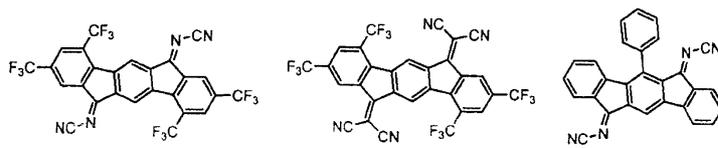
(A-17)



(A-18)

(A-19)

(A-20)

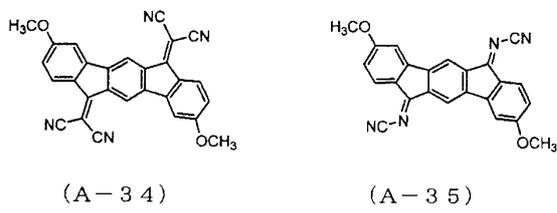
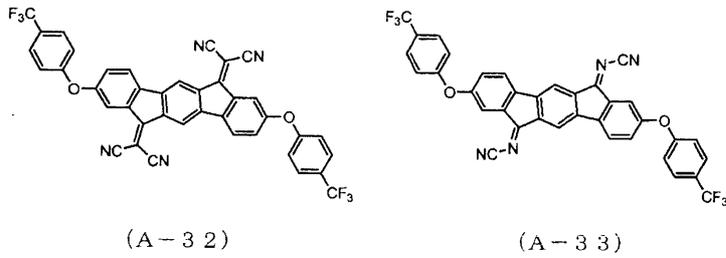
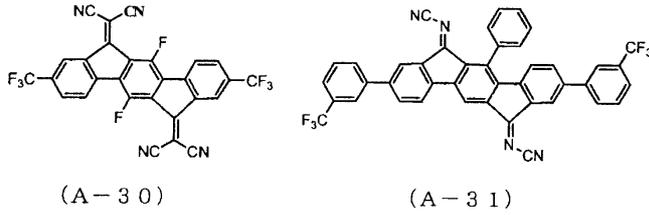
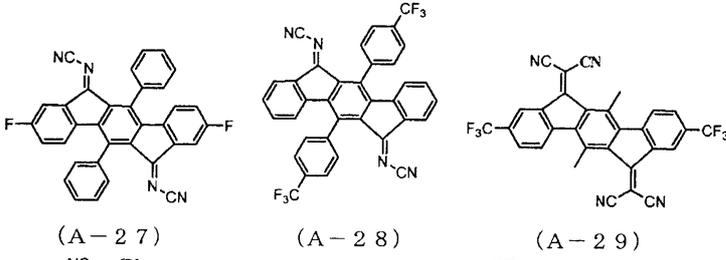
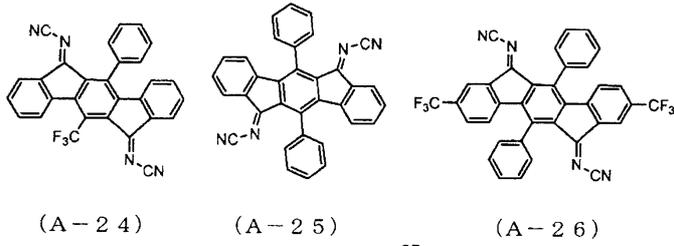


(A-21)

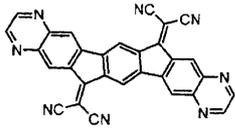
(A-22)

(A-23)

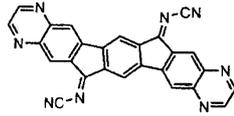
[0095]



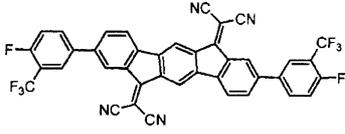
[0096]



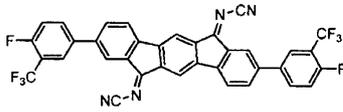
(A-36)



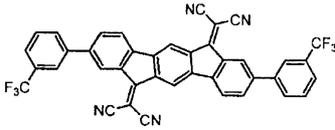
(A-37)



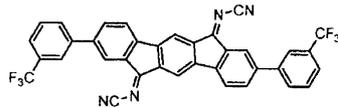
(A-38)



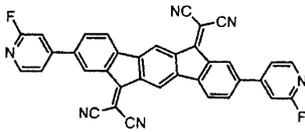
(A-39)



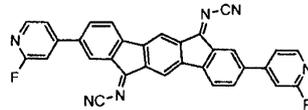
(A-40)



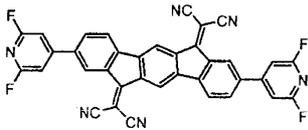
(A-41)



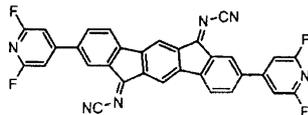
(A-42)



(A-43)

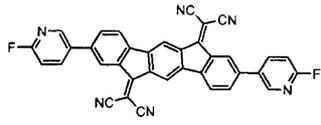


(A-44)

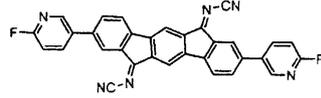


(A-45)

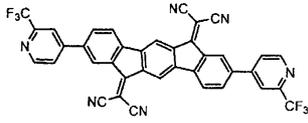
[0097]



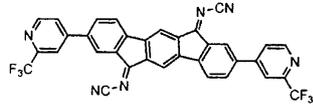
(A-46)



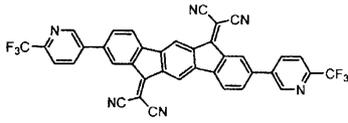
(A-47)



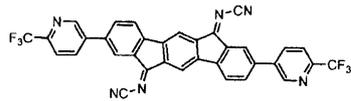
(A-48)



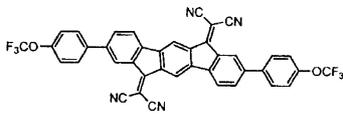
(A-49)



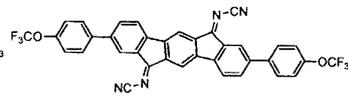
(A-50)



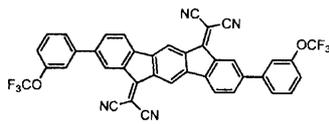
(A-51)



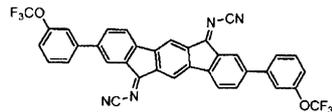
(A-52)



(A-53)

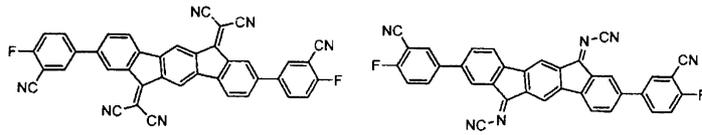


(A-54)



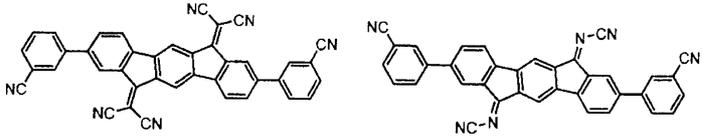
(A-55)

[0098]



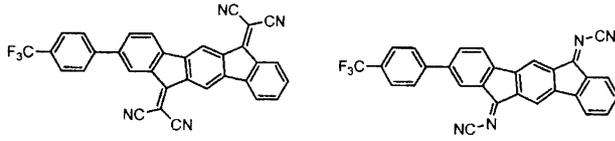
(A-56)

(A-57)



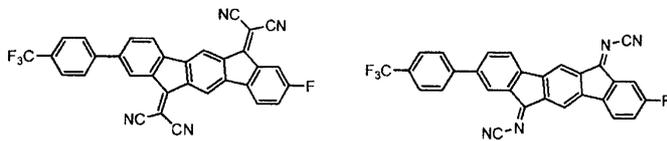
(A-58)

(A-59)



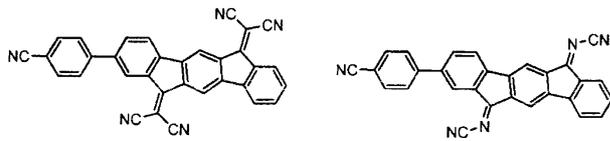
(A-60)

(A-61)



(A-62)

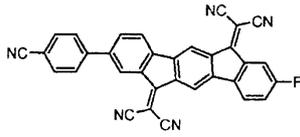
(A-63)



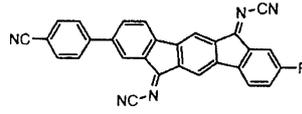
(A-64)

(A-65)

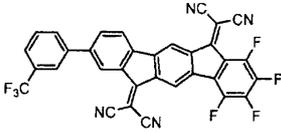
[0099]



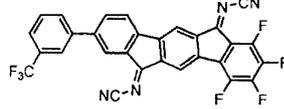
(A-66)



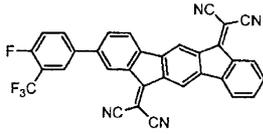
(A-67)



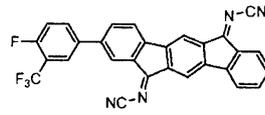
(A-68)



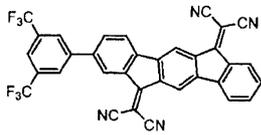
(A-69)



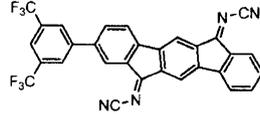
(A-70)



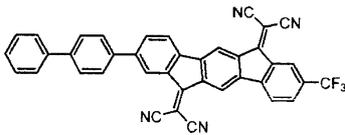
(A-71)



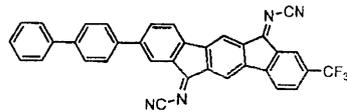
(A-72)



(A-73)

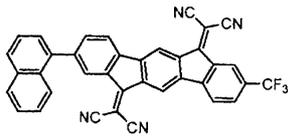


(A-74)

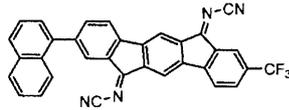


(A-75)

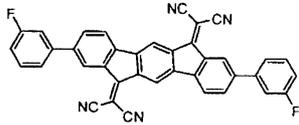
[0100]



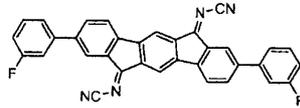
(A-76)



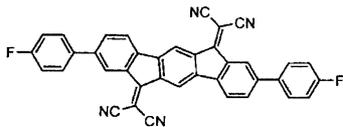
(A-77)



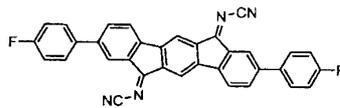
(A-78)



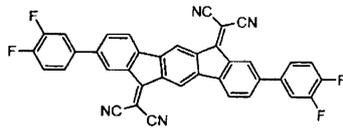
(A-79)



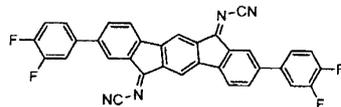
(A-80)



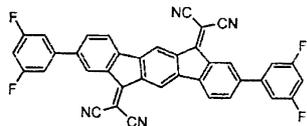
(A-81)



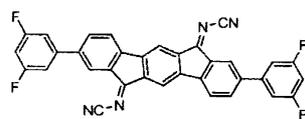
(A-82)



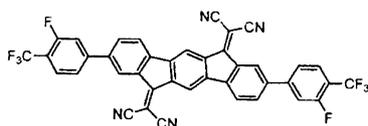
(A-83)



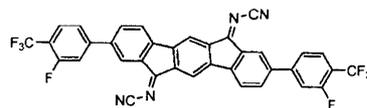
(A-84)



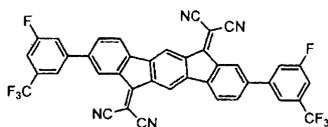
(A-85)



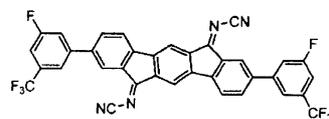
(A-86)



(A-87)



(A-88)



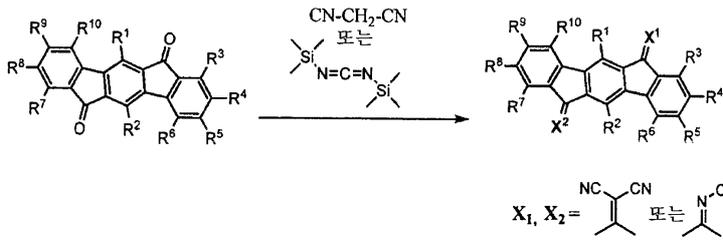
(A-89)

[0101]

[0102]

[0103]

본 발명의 인테노플루오렌디온 유도체는, 예를 들면 문헌[Organic Letters 4권 2157페이지(2002년)] 또는 [Organic Letters 7권 4229 페이지(2005년)]에 기재된 합성법에 따라서 합성한 인테노플루오렌디온 유도체를, 또한 하기 반응식 1에 의해 합성함으로써 얻어진다. 합성 조건 등, 상세한 것은 문헌[Liebigs Ann. Chem.(1986년) 142 페이지] 등을 참조할 수 있다. 이들 반응에 의해 얻어진 결정질, 또한 승화 정제함으로써 불순물을 감소시키고, 유기 EL 소자 재료에 이용하였을 때에 소자의 수명 등에서 양호한 성능을 제공할 수 있다.



[0104]

[0105] (R^1 내지 R^{10} 은 상기 화학식 I과 동일하다.)

[0106] 계속해서, 본 발명의 유기 EL 소자에 대하여 설명한다.

[0107] 본 발명의 유기 EL 소자는 양극과 음극 사이에 유기 박막층을 갖는다. 유기 박막층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층을 이 순서로 포함하고, 정공 주입층이 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 함유한다.

[0108] 도 1은 본 발명의 유기 EL 소자의 일 실시 형태를 나타내는 개략 단면도이다.

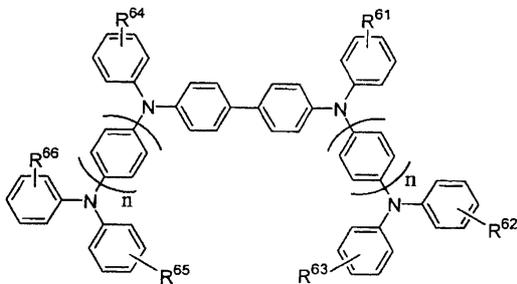
[0109] 유기 EL 소자 (1)에서는, 기판(도시하지 않음) 상에 양극 (10), 정공 주입층 (20), 정공 수송층 (30), 발광층 (40), 전자 수송층 (50), 음극 (60)이 이 순서로 적층되어 있다. 이 소자에 있어서, 유기 박막층은 정공 주입층 (20), 정공 수송층 (30), 발광층 (40) 및 전자 수송층 (50)으로 이루어지는 적층 구조로 되어 있다. 본 발명에서는 정공 주입층 (20)이 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 함유한다. 이에 따라, 유기 EL 소자의 구동 전압을 낮출 수 있고, 또한 장기 수명화, 전압 상승의 억제를 달성할 수 있다.

[0110] 또한, 정공 주입층 이외의 다른 유기층이 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 함유할 수도 있다. 이 경우, 후술하는 각 층을 구성하는 재료와 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0111] 정공 주입층에 있어서의 본 발명의 유기 EL 소자용 재료의 함유량은 바람직하게는 1 내지 100 몰%이다.

[0112] 본 발명의 유기 EL 소자에서는, 정공 주입층이 상기 화학식 I, IIa, IIb, IIc 또는 III의 화합물 외에 하기 화학식 IV로 표시되는 페닐렌디아민 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0113] <화학식 IV>



[0114]

[0115] (식 중, R^{61} 내지 R^{66} 은 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 수소 원자, 할로젠 원자, 트리플루오로메틸기, 알킬기, 아릴기 또는 복소환이거나, 또는 결합하는 페닐기와 함께 나프탈렌 골격, 카르바졸 골격 또는 플루오렌 골격을 형성할 수도 있다. n 은 1 또는 2이다.)

[0116] 이 페닐렌디아민 화합물을 함유시키면, 본 발명의 화합물을 단독으로 사용하였을 때의 막질의 균질성이나, 내열성 또는 전하 주입성을 개량할 수 있는 경우도 있다.

[0117] 화학식 IV에 있어서 R^{61} 내지 R^{66} 의 할로젠 원자로서는, 불소 원자가 바람직하다.

[0118] R^{61} 내지 R^{66} 의 알킬기로서, 예를 들면 메틸기, 이소프로필기, tert부틸기, 시클로헥실기가 바람직하다.

[0119] R^{61} 내지 R^{66} 의 아릴기로서, 예를 들면 페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기가 바람직하다. 또한, 이들은 메틸기 등으로 치환될 수도 있다.

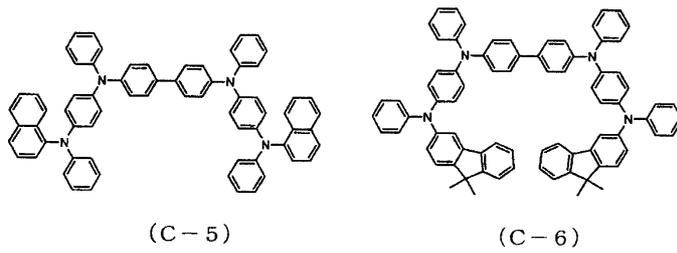
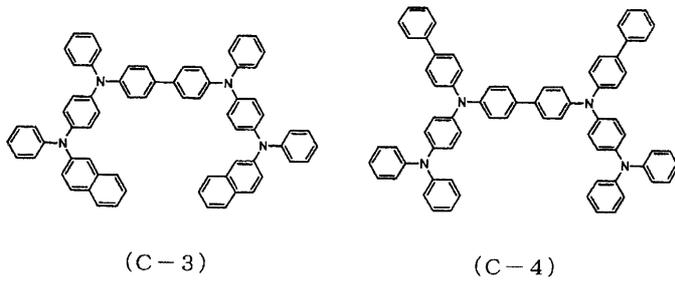
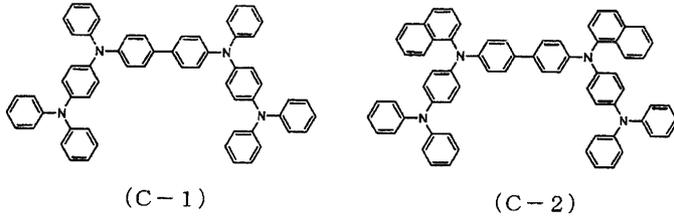
[0120] R^{61} 내지 R^{66} 의 복소환으로서, 예를 들면 피리딘환, 피라진환이 바람직하다.

[0121] 또한 R⁶¹ 내지 R⁶⁶은, 결합하는 페닐기를 포함하여 나프탈렌 골격, 카르바졸 골격 또는 플루오렌 골격을 형성할 수도 있다. 또한, 이들은 메틸기 등으로 치환될 수도 있다.

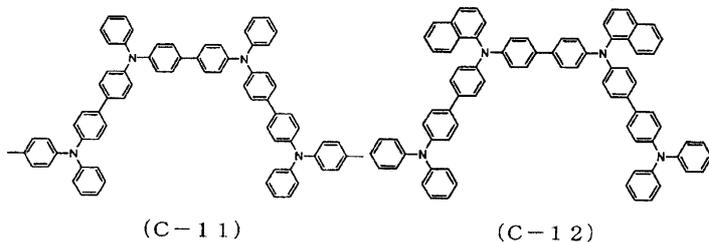
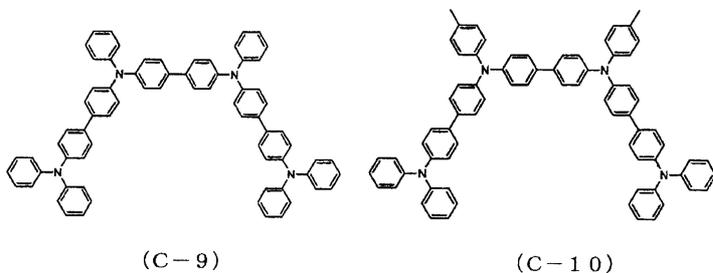
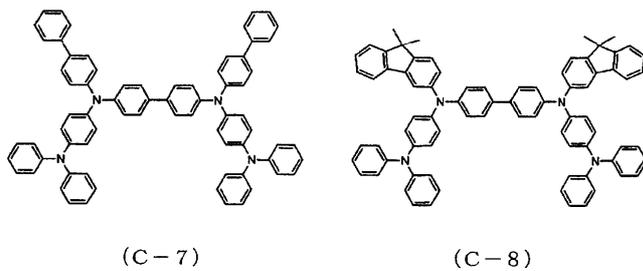
[0122] 정공 주입층에 대한 화학식 IV의 화합물의 함유량은 바람직하게는 0.1 내지 98 몰%이다.

[0123] 상기 화학식 I, IIa, IIb, IIc 또는 III으로 표시되는 화합물과 화학식 IV로 표시되는 페닐렌디아민 화합물과의 혼합 비율은 양극의 재료에 따라서 적절하게 선택할 수 있다.

[0124] 이하에 화학식 IV의 화합물의 적합한 예를 나타낸다.



[0125]

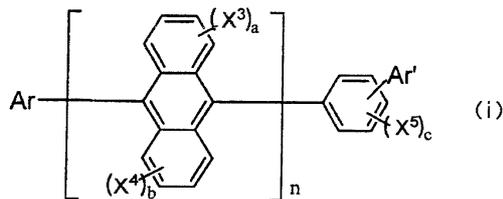


[0126]

- [0127] 또한, 본 발명의 유기 EL 소자용 재료는 상기 실시 형태의 구성 이외의 소자에도 사용할 수 있다. 예를 들면, 이하에 나타내는 (1) 내지 (15)의 구성을 갖는 소자에서, 소자를 형성하는 발광층 등의 각 유기층의 재료로서 사용할 수도 있다.
- [0128] (1) 양극/발광층/음극
- [0129] (2) 양극/정공 수송층/발광층/음극
- [0130] (3) 양극/발광층/전자 수송층/음극
- [0131] (4) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극
- [0132] (5) 양극/정공 수송층/발광층/부착 개선층/음극
- [0133] (6) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극(도 1)
- [0134] (7) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극
- [0135] (8) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극
- [0136] (9) 양극/절연층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극
- [0137] (10) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/절연층/음극
- [0138] (11) 양극/무기 반도체층/절연층/정공 수송층/발광층/절연층/음극
- [0139] (12) 양극/절연층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/절연층/음극
- [0140] (13) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/절연층/음극
- [0141] (14) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극
- [0142] (15) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/절연층/음극
- [0143] 이들 중에서 통상 (4), (6), (7), (8), (12), (13) 및 (15)의 구성이 바람직하게 이용된다.
- [0144] 이하, 본 발명의 유기 EL 소자를 구성하는 각 부재에 대하여 설명한다.
- [0145] (투광성 기관)
- [0146] 본 발명의 유기 EL 소자는 투광성 기관 상에 제조한다. 여기서 말하는 투광성 기관은 유기 EL 소자를 지지하는 기관이고, 400 내지 700 nm의 가시 영역의 광 투과율이 50 % 이상이며, 평활한 기관이 바람직하다.
- [0147] 구체적으로는 유리판, 중합체판 등을 들 수 있다. 유리판으로서는, 특히 소다 석회 유리, 바륨·스트론튬 함유 유리, 납 유리, 알루미늄규산 유리, 붕규산 유리, 바륨붕규산 유리, 석영 등을 들 수 있다. 또한, 중합체판으로서는, 폴리카르보네이트, 아크릴, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르술퍼드, 폴리술폰 등을 들 수 있다.
- [0148] 또한, 광 취출 방향의 반대측에 지지 기관이 위치하는 경우에는 투광성은 불필요하다.
- [0149] (양극)
- [0150] 유기 EL 소자의 양극은 정공을 정공 수송층 또는 발광층에 주입하는 역할을 담당하는 것이고, 양극측에 투명성을 필요로 하는 경우에는, 산화인듐주석 합금(ITO), 산화주석(NESA), 산화인듐아연 합금(IZO), 금, 은, 백금, 구리 등을 적용할 수 있다. 또한, 투명성을 필요로 하지 않는 반사형 전극으로 하는 경우에는, 이들 금속 외에, 알루미늄, 몰리브덴, 크롬, 니켈 등의 금속이나 합금을 사용할 수도 있다.
- [0151] 특히, 일함수가 낮은(예를 들면, 5.0 eV 이하) 양극과, 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 이용한 정공 주입층을 조합하여 이용하여도, 전자 교환이 가능하고, 양호한 주입성을 나타낸다.
- [0152] 이들 재료는 단독으로 이용할 수도 있지만, 이들 재료끼리의 합금이나, 그 밖의 원소를 첨가한 재료도 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.
- [0153] 양극은 이들 전극 물질을 증착법이나 스퍼터링법 등의 방법으로 박막을 형성시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0154] 발광층으로부터의 발광을 양극에서 취출하는 경우, 양극의 발광에 대한 투과율은 10 %보다 크게 하는 것이 바

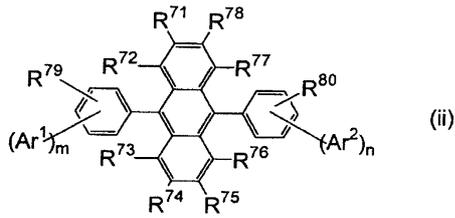
람직하다. 또한, 양극의 시트 저항은 수백 Ω/□ 이하인 것이 바람직하다. 양극의 막 두께는 재료에도 의존하지만, 통상 1 nm 내지 1 μm, 바람직하게는 10 내지 200 nm의 범위에서 선택된다.

- [0155] (발광층)
- [0156] 유기 EL 소자의 발광층은 이하 (1) 내지 (3)의 기능을 겸비하는 것이다.
- [0157] (1) 주입 기능; 전계 인가시에 양극 또는 정공 주입층으로부터 정공을 주입할 수 있고, 음극 또는 전자 주입층으로부터 전자를 주입할 수 있는 기능
- [0158] (2) 수송 기능; 주입한 전하(전자와 정공)를 전계의 힘으로 이동시키는 기능
- [0159] (3) 발광 기능; 전자와 정공의 재결합 장소를 제공하고, 이것을 발광으로 연결하는 기능
- [0160] 정공의 주입 용이성과 전자의 주입 용이성에 차이가 있을 수도 있고, 또한 정공과 전자의 이동도로 표시되는 수송능에 대소가 있을 수도 있지만, 어느 한쪽 전하를 이동시키는 것이 바람직하다.
- [0161] 이 발광층을 형성하는 방법으로서, 예를 들면 증착법, 스핀 코팅법, LB법 등의 공지된 방법을 적용할 수 있다. 발광층은 특히 분자 퇴적막인 것이 바람직하다. 여기서 분자 퇴적막이란, 기상 상태의 재료 화합물로부터 침착되어 형성된 박막이나, 용액 상태 또는 액상 상태의 재료 화합물로부터 고체화되어 형성된 막을 말하고, 통상 이 분자 퇴적막은 LB법에 의해 형성된 박막(분자 누적막)과는 응집 구조, 고차 구조의 차이나, 그것에서 기인하는 기능적인 차이에 의해 구분할 수 있다.
- [0162] 또한, 일본 특허 공개 (소)57-51781호 공보에 개시되어 있는 바와 같이, 수지 등의 결합제와 재료 화합물을 용제에 용해시켜 용액으로 만든 후, 이것을 스핀 코팅법 등에 의해 박막화함으로써도 발광층을 형성할 수 있다.
- [0163] 본 발명에 있어서는 본 발명의 목적이 손상되지 않는 범위에서, 목적에 따라서 발광층에 본 발명의 신규 화합물로 이루어지는 발광 재료 이외의 다른 공지된 발광 재료를 함유시킬 수도 있고, 또한 본 발명의 신규 화합물로 이루어지는 발광 재료를 포함하는 발광층에, 다른 공지된 발광 재료를 포함하는 발광층을 적층할 수도 있다.
- [0164] 발광층에 사용할 수 있는 발광 재료 또는 도핑 재료로서는, 예를 들면 안트라센, 나프탈렌, 페난트렌, 피렌, 테트라센, 코로넨, 크리센, 플루오레세인, 페릴렌, 프탈로페릴렌, 나프탈로페릴렌, 페리논, 프탈로페리논, 나프탈로페리논, 디페닐부타디엔, 테트라페닐부타디엔, 쿠마린, 옥사디아졸, 알다진, 비스벤조사졸린, 비스스티릴, 피라진, 시클로펜타디엔, 퀴놀린 금속 착체, 아미노퀴놀린 금속 착체, 벤조퀴놀린 금속 착체, 이민, 디페닐에틸렌, 비닐안트라센, 디아미노카르바졸, 피란, 티오피란, 폴리메틴, 메로시아닌, 이미다졸 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 퀴나크리돈, 루브렌 및 형광 색소 등을 들 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [0165] 발광층에 사용할 수 있는 호스트 재료로서는, 하기 화학식(i) 내지 (ix)로 표시되는 화합물이 바람직하다.
- [0166] 하기 화학식(i)로 표시되는 비대칭 안트라센.



- [0167]
- [0168] (식 중, Ar은 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 10 내지 50의 축합 방향족기이다.
- [0169] Ar'는 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기이다.
- [0170] X³ 내지 X⁵는 각각 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 복소환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 아틸티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 히드록실기이다.
- [0171] a, b 및 c는 각각 0 내지 4의 정수이다.
- [0172] n은 1 내지 3의 정수이다. 또한, n이 2 이상인 경우에는, [] 내는 동일할 수도 상이할 수도 있다.)

[0173] 하기 화학식(ii)로 표시되는 비대칭 모노안트라센 유도체.

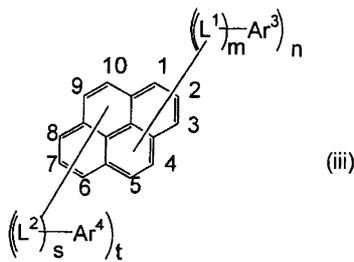


[0174]

[0175] (식 중, Ar¹ 및 Ar²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족환기이고, m 및 n은 각각 1 내지 4의 정수이다. 단, m=n=1이면서 Ar¹과 Ar²의 벤젠환에의 결합 위치가 좌우 대칭형인 경우에는, Ar¹과 Ar²는 동일하지 않고, m 또는 n이 2 내지 4의 정수인 경우에는 m과 n은 상이한 정수이다.

[0176] R⁷¹ 내지 R⁸⁰은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족환기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 복소환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 카르복실기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 히드록실기이다.)

[0177] 하기 화학식(iii)으로 표시되는 비대칭 피렌 유도체.



[0178]

[0179] (식 중, Ar³ 및 Ar⁴는 각각 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기이다.

[0180] L¹ 및 L²는 각각 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 나프탈레닐렌기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌기 또는 치환 또는 비치환된 디벤조실롤렌기이다.

[0181] m은 0 내지 2의 정수, n은 1 내지 4의 정수, s는 0 내지 2의 정수, t는 0 내지 4의 정수이다.

[0182] 또한, L¹ 또는 Ar³은 피렌의 1 내지 5 위치 중 어느 것에 결합하고, L² 또는 Ar⁴는 피렌의 6 내지 10 위치 중 어느 것에 결합한다.

[0183] 단, n+t가 짝수일 때, Ar³, Ar⁴, L¹, L²는 하기 (1) 또는 (2)를 만족시킨다.

[0184] (1) Ar³ ≠ Ar⁴ 및/또는 L¹ ≠ L²(여기서, ≠는 다른 구조의 기인 것을 나타냄)

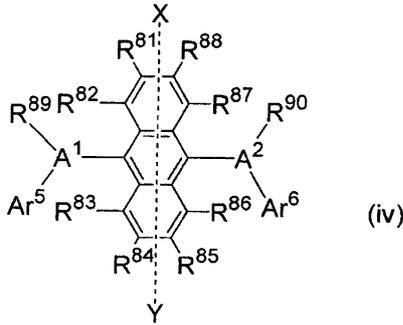
[0185] (2) Ar³ = Ar⁴ 이면서 L¹ = L²일 때

[0186] (2-1) m ≠ s 및/또는 n ≠ t, 또는

[0187] (2-2) m = s 또한 n = t일 때,

[0188] (2-2-1) L¹ 및 L², 또는 피렌이 각각 Ar³ 및 Ar⁴ 상의 상이한 결합 위치에 결합되어 있거나,
 (2-2-2) L¹ 및 L², 또는 피렌이 각각 Ar³ 및 Ar⁴ 상의 동일 결합 위치에 결합되어 있는 경우, L¹ 및 L² 또는 Ar³ 및 Ar⁴의 피렌에 있어서의 치환 위치가 1 위치와 6 위치 또는 2 위치와 7 위치인 경우는 없다.)

[0189] 하기 화학식(iv)로 표시되는 비대칭 안트라센 유도체.



[0190]

[0191] (식 중, A¹ 및 A²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 10 내지 20의 축합 방향족환기이다.

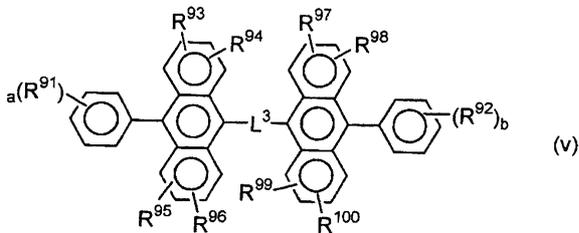
[0192] Ar⁵ 및 Ar⁶은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족환기이다.

[0193] R⁸¹ 내지 R⁹⁰은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족환기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 복소환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 카르복실기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기 또는 히드록실기이다.

[0194] Ar⁵, Ar⁶, R⁸⁹ 및 R⁹⁰은 각각 복수개일 수도 있고, 인접하는 것끼리 포화 또는 불포화된 환상 구조를 형성할 수도 있다.

[0195] 단, 화학식(iv)에 있어서, 중심의 안트라센의 9 위치 및 10 위치에, 상기 안트라센 상에 나타내는 X-Y축에 대하여 대칭형이 되는 기가 결합하는 경우는 없다.)

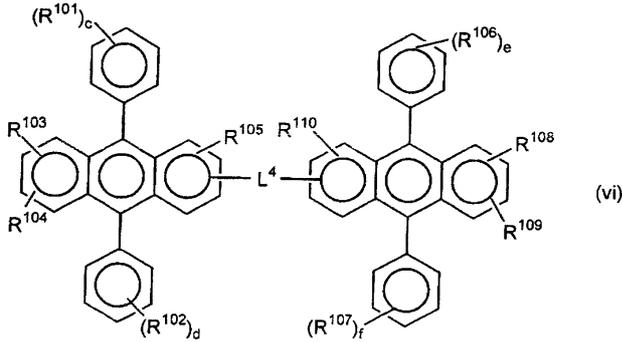
[0196] 하기 화학식(v)로 표시되는 안트라센 유도체.



[0197]

[0198] (식 중, R⁹¹ 내지 R¹⁰⁰은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 치환될 수도 있는 아릴기, 알콕실기, 아릴옥시기, 알킬아미노기, 알케닐기, 아릴아미노기, 또는 치환될 수도 있는 복소환식기를 나타내고, a 및 b는 각각 1 내지 5의 정수를 나타내고, 이들이 2 이상인 경우, R⁹¹끼리 또는 R⁹²끼리는 각각에 있어서 동일할 수도 상이할 수도 있고, 또한 R⁹¹끼리 또는 R⁹²끼리 결합하여 환을 형성할 수도 있고, R⁹³과 R⁹⁴, R⁹⁵와 R⁹⁶, R⁹⁷과 R⁹⁸, R⁹⁹와 R¹⁰⁰이 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다. L³은 단결합, -O-, -S-, -N(R)-(R은 알킬기, 또는 치환될 수도 있는 아릴기임), 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타낸다.)

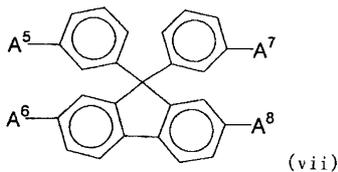
[0199] 하기 화학식(vi)으로 표시되는 안트라센 유도체.



[0200]

[0201] (식 중, R^{101} 내지 R^{110} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알콕실기, 아릴옥시기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 또는 치환될 수도 있는 복수환식기를 나타내고, c, d, e 및 f는 각각 1 내지 5의 정수를 나타내고, 이들이 2 이상인 경우, R^{101} 끼리, R^{102} 끼리, R^{106} 끼리 또는 R^{107} 끼리는 각각에 있어서 동일할 수도 상이할 수도 있고, 또한 R^{101} 끼리, R^{102} 끼리, R^{106} 끼리 또는 R^{107} 끼리 결합하여 환을 형성할 수도 있고, R^{103} 과 R^{104} , R^{108} 과 R^{109} 가 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다. L^4 는 단결합, -O-, -S-, -N(R)-(R은 알킬기, 또는 치환될 수도 있는 아릴기임), 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타낸다.)

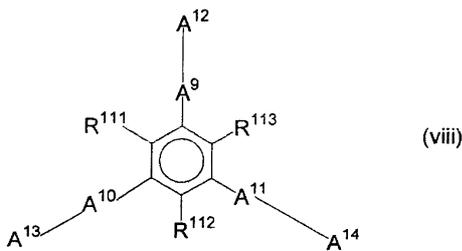
[0202] 하기 화학식(vii)로 표시되는 스피로플루오렌 유도체.



[0203]

[0204] (식 중, A^5 내지 A^8 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 비페닐기 또는 치환 또는 비치환된 나프틸기이다.)

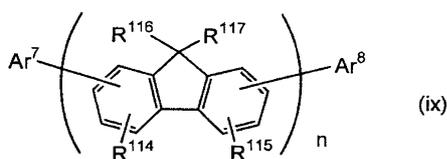
[0205] 하기 화학식(viii)로 표시되는 축합환 함유 화합물.



[0206]

[0207] (식 중, A^9 내지 A^{14} 는 상기와 동일하고, R^{111} 내지 R^{113} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕실기, 탄소수 5 내지 18의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 18의 아르알킬옥시기, 탄소수 5 내지 16의 아릴아미노기, 니트로기, 시아노기, 탄소수 1 내지 6의 에스테르기 또는 할로젠 원자를 나타내고, A^9 내지 A^{14} 중 1개 이상은 3환 이상의 축합 방향족환을 갖는 기이다.)

[0208] 하기 화학식(ix)로 표시되는 플루오렌 화합물.



[0209]

[0210] (식 중, R^{114} 및 R^{115} 는 수소 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 또는 치환 또는 비치환된 비페닐기를 나타내고, R^{116} 및 R^{117} 는 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알콕실기, 아릴옥시기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 또는 치환될 수도 있는 복수환식기를 나타내고, n은 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)

환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 복소환기, 치환 아미노기, 시아노기 또는 할로젠 원자를 나타낸다. 상이한 플루오렌기에 결합하는 R¹¹⁴끼리는 동일할 수도 상이할 수도 있고, 동일한 플루오렌기에 결합하는 R¹¹⁴ 및 R¹¹⁵는 동일할 수도 상이할 수도 있다. R¹¹⁶ 및 R¹¹⁷은 수소 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 복소환기를 나타내고, 상이한 플루오렌기에 결합하는 R¹¹⁶끼리, R¹¹⁷끼리는 동일할 수도 상이할 수도 있고, 동일한 플루오렌기에 결합하는 R¹¹⁶ 및 R¹¹⁷은 동일할 수도 상이할 수도 있다. Ar⁷ 및 Ar⁸은 벤젠환의 합계가 3개 이상인 치환 또는 비치환된 축합 다환 방향족기, 또는 벤젠환과 복소환의 합계가 3개 이상인 치환 또는 비치환된 탄소로 플루오렌기에 결합하는 축합 다환 복소환기를 나타내고, Ar⁷ 및 Ar⁸은 동일할 수도 상이할 수도 있다. n은 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)

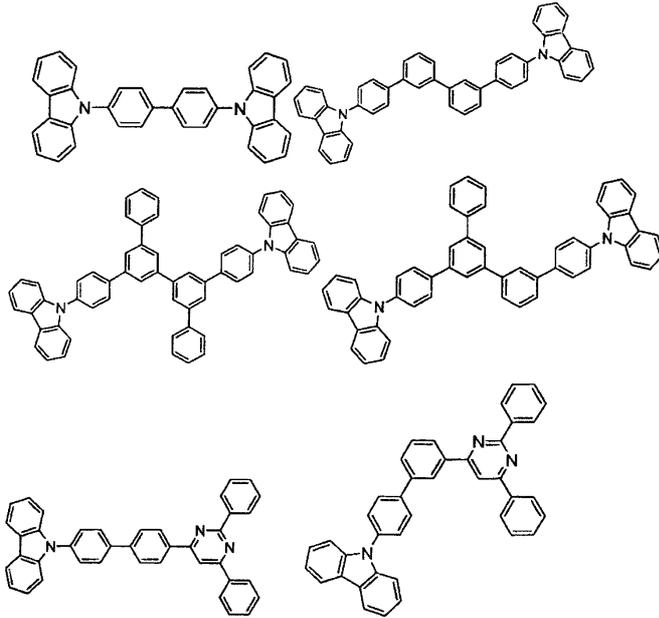
[0211] 이상의 호스트 재료 중에서도 바람직하게는 안트라센 유도체, 더욱 바람직하게는 모노안트라센 유도체, 특히 바람직하게는 비대칭 안트라센이다.

[0212] 또한, 발광 재료로서는, 인광 발광성 화합물을 이용할 수도 있다. 인광 발광성 화합물을 사용하는 경우, 호스트 재료는 카르바졸환을 포함하는 화합물이 바람직하다. 도펀트로서는 삼중항 여기자로부터 발광할 수 있는 화합물이고, 삼중항 여기자로부터 발광하는 한 특별히 한정되지 않지만, Ir, Ru, Pd, Pt, Os 및 Re로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 금속 착체인 것이 바람직하고, 포르피린 금속 착체 또는 오르토메탈화 금속 착체가 바람직하다.

[0213] 카르바졸환을 포함하는 화합물로 이루어지는 인광 발광에 바람직한 호스트는, 그의 여기 상태에서부터 인광 발광성 화합물로 에너지 이동이 발생하는 결과, 인광 발광성 화합물을 발광시키는 기능을 갖는 화합물이다. 호스트 화합물로서는 여기자 에너지를 인광 발광성 화합물로 에너지 이동할 수 있는 화합물이면 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있다. 카르바졸환 이외에 임의의 복소환 등을 가질 수도 있다.

[0214] 이러한 호스트 화합물의 구체적인 예로서는, 카르바졸 유도체, 트리아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 방향족 제3 아민 화합물, 스티릴아민 화합물, 방향족 디메틸리덴계 화합물, 포르피린계 화합물, 안트라퀴노디메탄 유도체, 안트론 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드 유도체, 카르보디이미드 유도체, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 디스티릴피라진 유도체, 나프탈렌페릴렌 등의 복소환 테트라카르복실산 무수물, 프탈로시아닌 유도체, 8-퀴놀리놀 유도체의 금속 착체나 메탈프탈로시아닌, 벤조옥사졸이나 벤조티아졸을 배위자로 하는 금속 착체로 대표되는 각종 금속 착체 폴리실란계 화합물, 폴리(N-비닐카르바졸) 유도체, 아닐린계 공중합체, 티오펜 올리고머, 폴리티오펜 등의 도전성 고분자 올리고머, 폴리티오펜 유도체, 폴리페닐렌 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체 등의 고분자 화합물 등을 들 수 있다. 호스트 화합물은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0215] 구체적 예로서는, 이하와 같은 화합물을 들 수 있다.



[0216]

[0217] 인광 발광성 도펀트는 삼중항 여기자로부터 발광할 수 있는 화합물이다. 삼중항 여기자로부터 발광하는 한 특별히 한정되지 않지만, Ir, Ru, Pd, Pt, Os 및 Re로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 금속 착체인 것이 바람직하고, 포르피린 금속 착체 또는 오르토메탈화 금속 착체가 바람직하다. 포르피린 금속 착체로서는, 포르피린 백금 착체가 바람직하다. 인광 발광성 화합물은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0218]

오르토메탈화 금속 착체를 형성하는 배위자로서는 다양한 것이 있지만, 바람직한 배위자로서는, 2-페닐피리딘 유도체, 7,8-벤조퀴놀린 유도체, 2-(2-티에닐)피리딘 유도체, 2-(1-나프틸)피리딘 유도체, 2-페닐퀴놀린 유도체 등을 들 수 있다. 이들 유도체는 필요에 따라서 치환기를 가질 수도 있다. 특히 불소화물, 트리플루오로메틸기를 도입한 것이, 청색계 도펀트로서는 바람직하다. 또한 보조 배위자로서 아세틸아세토네이토, 피크르산 등의 상기 배위자 이외의 배위자를 가질 수도 있다.

[0219]

인광 발광성 도펀트의 발광층에 있어서의 함유량으로서는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 적절하게 선택할 수 있지만, 예를 들면 0.1 내지 70 질량%이고, 1 내지 30 질량%가 바람직하다. 인광 발광성 화합물의 함유량이 0.1 질량% 미만이면 발광이 미약하여, 그의 함유 효과가 충분히 발휘되지 않으며, 70 질량%를 초과하는 경우에는, 농도 소광이라고 알려져 있는 현상이 현저해져 성능이 저하된다.

[0220]

발광층은 필요에 따라서 정공 수송재, 전자 수송재, 중합체 결합제를 함유할 수도 있다.

[0221]

발광층의 막 두께는 바람직하게는 5 내지 50 nm, 보다 바람직하게는 7 내지 50 nm, 가장 바람직하게는 10 내지 50 nm이다. 5 nm 미만이면 발광층 형성이 곤란해지고, 색도 조절이 곤란해질 우려가 있고, 50 nm를 초과하면 구동 전압이 상승할 우려가 있다.

[0222]

(정공 수송층:정공 주입층)

[0223]

정공 수송층은 발광층에의 정공 주입을 돕고, 발광 영역까지 수송하는 층이며, 정공 이동도가 크고, 이온화 에너지가 통상 5.5 eV 이하로 작다. 이러한 정공 수송층으로서는, 보다 낮은 전계 강도로 정공을 발광층에 수송하는 재료가 바람직하고, 또한 정공의 이동도가, 예를 들면 10^4 내지 10^6 V/cm의 전계 인가시에 적어도 10^{-4} cm²/V·초이면 바람직하다.

[0224]

정공 수송층 재료의 구체적 예로서, 예를 들면 트리아졸 유도체(미국 특허 3,112,197호 명세서 등 참조), 옥사디아졸 유도체(미국 특허 3,189,447호 명세서 등 참조), 이미다졸 유도체(일본 특허 공고 (소)37-16096호 공보 등 참조), 폴리아릴알칸 유도체(미국 특허 3,615,402호 명세서, 동 제3,820,989호 명세서, 동 제3,542,544호 명세서, 일본 특허 공고 (소)45-555호 공보, 동 51-10983호 공보, 일본 특허 공개 (소)51-93224호 공보, 동 55-17105호 공보, 동 56-4148호 공보, 동 55-108667호 공보, 동 55-156953호 공보, 동 56-36656호 공보 등 참

조), 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체(미국 특허 제3,180,729호 명세서, 동 제4,278,746호 명세서, 일본 특허 공개 (소)55-88064호 공보, 동 55-88065호 공보, 동 49-105537호 공보, 동 55-51086호 공보, 동 56-80051호 공보, 동 56-88141호 공보, 동 57-45545호 공보, 동 54-112637호 공보, 동 55-74546호 공보 등 참조), 페닐렌디아민 유도체(미국 특허 제3,615,404호 명세서, 일본 특허 공고 (소)51-10105호 공보, 동 46-3712호 공보, 동 47-25336호 공보, 동 54-119925호 공보 등 참조), 아릴아민 유도체(미국 특허 제3,567,450호 명세서, 동 제3,240,597호 명세서, 동 제3,658,520호 명세서, 동 제4,232,103호 명세서, 동 제4,175,961호 명세서, 동 제4,012,376호 명세서, 일본 특허 공고 (소)49-35702호 공보, 동 39-27577호 공보, 일본 특허 공개 (소)55-144250호 공보, 동 56-119132호 공보, 동 56-22437호 공보, 서독 특허 제1,110,518호 명세서 등 참조), 아미노치환 칼콘 유도체(미국 특허 제3,526,501호 명세서 등 참조), 옥사졸 유도체(미국 특허 제3,257,203호 명세서 등에 개시된 것), 스티릴안트라센 유도체(일본 특허 공개 (소)56-46234호 공보 등 참조), 플루오레논 유도체(일본 특허 공개 (소)54-110837호 공보 등 참조), 히드라존 유도체(미국 특허 제3,717,462호 명세서, 일본 특허 공개 (소)54-59143호 공보, 동 55-52063호 공보, 동 55-52064호 공보, 동 55-46760호 공보, 동 57-11350호 공보, 동 57-148749호 공보, 일본 특허 공개 (평)2-311591호 공보 등 참조), 스티벤 유도체(일본 특허 공개 (소)61-210363호 공보, 동 제61-228451호 공보, 동 61-14642호 공보, 동 61-72255호 공보, 동 62-47646호 공보, 동 62-36674호 공보, 동 62-10652호 공보, 동 62-30255호 공보, 동 60-93455호 공보, 동 60-94462호 공보, 동 60-174749호 공보, 동 60-175052호 공보 등 참조), 실라잔 유도체(미국 특허 제4,950,950호 명세서), 폴리실란계(일본 특허 공개 (평)2-204996호 공보), 아닐린계 공중합체(일본 특허 공개 (평)2-282263호 공보), 도전성 고분자 올리고머(특히 티오펜 올리고머) 등을 들 수 있다.

[0225] 정공 수송층 외에, 정공의 주입을 돕기 위해서 다른 정공 주입층을 더 설치한다. 정공 주입층의 재료로서는 본 발명의 유기 EL용 재료 단독일 수도 있고, 다른 재료와 혼합하여 이용할 수도 있다. 다른 재료로서는 정공 수송층과 동일한 재료나, 상기 화학식 IV에서 예시한 화합물을 사용할 수 있다. 그 외에, 포르피린 화합물(일본 특허 공개 (소)63-295695호 공보 등에 개시된 것), 방향족 3급 아민 화합물 및 스티릴아민 화합물(미국 특허 제4,127,412호 명세서, 일본 특허 공개 (소)53-27033호 공보, 동 54-58445호 공보, 동 55-79450호 공보, 동 55-144250호 공보, 동 56-119132호 공보, 동 61-295558호 공보, 동 61-98353호 공보, 동 63-295695호 공보 등 참조)를 이용할 수도 있다.

[0226] 또한, 미국 특허 제5,061,569호에 기재되어 있는 2개의 축합 방향족환을 분자 내에 갖는, 예를 들면 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)비페닐(NPD), 또한 일본 특허 공개 (평)4-308688호 공보에 기재되어 있는 트리페닐아민 유닛이 3개 스타버스트형으로 연결된 4,4',4"-트리스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)트리페닐아민(MTDATA) 등을 들 수 있다.

[0227] 또한, 방향족 디메틸리딘계 화합물 외에, p형 Si, p형 SiC 등의 무기 화합물도 정공 주입층의 재료로서 사용할 수 있다.

[0228] 정공 주입층 또는 정공 수송층은, 예를 들면 상술한 화합물을 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 공지된 방법에 의해 박막화합으로써 형성할 수 있다. 정공 주입층, 정공 수송층으로서의 막 두께는 특별히 제한은 없지만, 통상은 1 nm 내지 5 μm이다. 정공 주입, 수송층은 정공 수송 대역에 본 발명의 화합물을 함유하고 있으면, 상술한 재료 중 1종 또는 2종 이상으로 이루어지는 한층으로 구성될 수도 있고, 또는 상기 정공 주입, 수송층과는 다른 종류의 화합물로 이루어지는 정공 주입, 수송층을 적층한 것일 수도 있다.

[0229] 또한, 유기 반도체층도 정공 수송층의 일부이지만, 이것은 발광층에의 정공 주입 또는 전자 주입을 돕는 층이며, 10⁻¹⁰ S/cm 이상의 도전율을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 유기 반도체층의 재료로서는, 티오펜 함유 올리고머나 일본 특허 공개 (평)8-193191호 공보에 개시되어 있는 아릴아민 함유 올리고머 등의 도전성 올리고머, 아릴아민 함유 텐드리머 등의 도전성 텐드리머 등을 사용할 수 있다.

[0230] (전자 주입층·수송층)

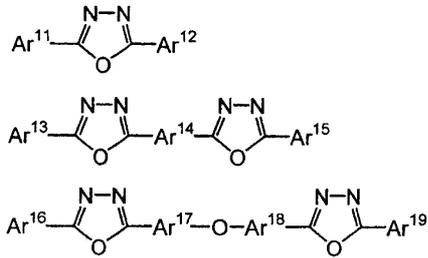
[0231] 전자 주입층·수송층은 발광층에의 전자의 주입을 돕고, 발광 영역까지 수송하는 층이며, 전자 이동도가 크다. 또한, 부착 개선층은 전자 주입층 중에서 특히 음극과의 부착이 양호한 재료로 이루어지는 층이다.

[0232] 전자 수송층은 수 nm 내지 수 μm의 막 두께로 적절하게 선택되지만, 특히 막 두께가 두꺼울 때, 전압 상승을 피하기 위해서 10⁴ 내지 10⁶ V/cm의 전계 인가시에 전자 이동도가 적어도 10⁻⁵ cm²/Vs 이상인 것이 바람직하다.

[0233] 전자 주입층에 이용되는 재료로서는, 8-히드록시퀴놀린 또는 그의 유도체의 금속 착체나 옥사디아졸 유도체가

바람직하다. 상기 8-히드록시퀴놀린 또는 그의 유도체의 금속 착체의 구체적인 예로서는, 옥신(일반적으로 8-퀴놀리놀 또는 8-히드록시퀴놀린)의 킬레이트를 포함하는 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물, 예를 들면 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄을 전자 주입 재료로서 사용할 수 있다.

[0234] 한편, 옥사디아졸 유도체로서는, 이하의 식으로 표시되는 전자 전달 화합물을 들 수 있다.

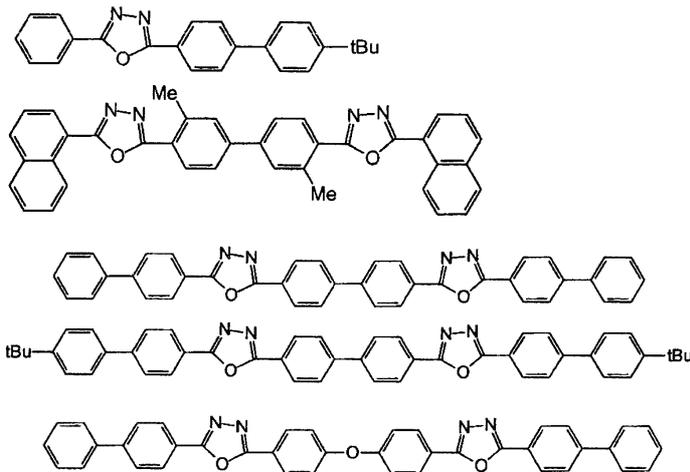


[0235]

[0236] (식 중, A¹¹, Ar¹², Ar¹³, Ar¹⁵, Ar¹⁶, Ar¹⁹는 각각 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내고, 각각 서로 동일할 수도 상이할 수도 있다. 또한, Ar¹⁴, Ar¹⁷, Ar¹⁸은 치환 또는 비치환된 아릴렌기를 나타내고, 각각 동일할 수도 상이할 수도 있다.)

[0237] 여기서 아릴기로서는 페닐기, 비페닐릴기, 안트릴기, 페릴레닐기, 피레닐기를 들 수 있다. 또한, 아릴렌기로서는 페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐렌기, 안톨릴렌기, 페릴레닐렌기, 피레닐렌기 등을 들 수 있다. 또한, 치환기로서는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 시아노기 등을 들 수 있다. 이 전자 전달 화합물은 박막 형성성의 것이 바람직하다.

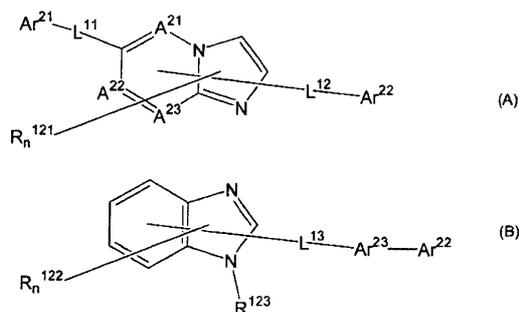
[0238] 상기 전자 전달성 화합물의 구체적인 예로서는 하기의 것을 들 수 있다.



[0239]

[0240] 또한, 전자 주입층 및 전자 수송층에 이용되는 재료로서, 하기 화학식(A) 내지 (F)로 표시되는 것도 사용할 수 있다.

[0241] 하기 화학식(A) 내지 (F)로 표시되는 질소 함유 복소환 유도체.



[0242]

[0243] (화학식(A) 및 (B) 중, A²¹ 내지 A²³은 각각 독립적으로 질소 원자 또는 탄소 원자이다.

[0244] Ar²¹은 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이고, Ar²²는 수소 원자, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다. 단, Ar²¹ 및 Ar²² 중 어느 하나는 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 10 내지 60의 축합환기, 또는 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 3 내지 60의 모노헤테로 축합환기이다.

[0245] Ar²³은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기이다.

[0246] L¹¹, L¹² 및 L¹³은 각각 독립적으로 단결합, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌기이다.

[0247] R¹²¹ 및 R¹²²는 각각, 수소 원자, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, n은 0 내지 5의 정수이고, n이 2 이상인 경우, 복수개의 R¹²¹ 및 R¹²²는 동일할 수도 상이할 수도 있고, 또한 인접하는 복수개의 R¹²¹ 및 R¹²²끼리 결합하여 탄소환식 지방족환 또는 탄소환식 방향족환을 형성할 수도 있다.

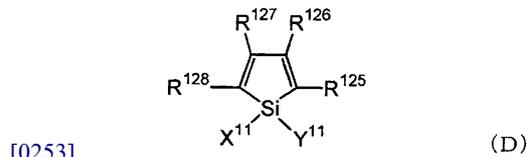
[0248] R¹²³은 수소 원자, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 또는 -L¹¹-Ar²¹-Ar²²이다.)

[0249] 하기 화학식(C)로 표시되는 질소 함유 복소환 유도체.



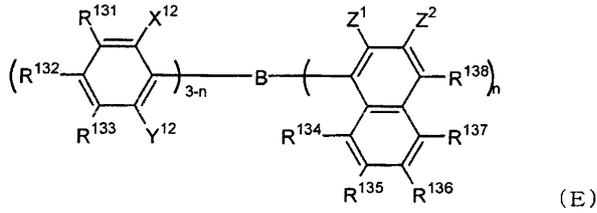
[0251] (식 중, HAr은 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 40의 질소 함유 복소환이고, L¹⁴는 단결합, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기 또는 치환기를 가질 수도 있는 플루오레닐렌기이고, Ar²⁴는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 2가의 방향족 탄화수소기이고, Ar²⁵는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이다.)

[0252] 하기 화학식(D)로 표시되는 실라시클로펜타디엔 유도체.



[0254] (식 중, X¹¹ 및 Y¹¹은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 포화 또는 불포화된 탄화수소기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로환, 또는 X¹¹ 및 Y¹¹이 결합하여 포화 또는 불포화된 환을 형성한 구조이고, R¹²⁵ 내지 R¹²⁸은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6까지의 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기, 아미노기, 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아조기, 알킬카르보닐옥시기, 아릴카르보닐옥시기, 알콕시카르보닐옥시기, 아릴옥시카르보닐옥시기, 술폰닐기, 술폰닐기, 술폰닐기, 실릴기, 카르바모일기, 아릴기, 헤테로환기, 알케닐기, 알킬닐기, 니트로기, 포르밀기, 니트로소기, 포르밀옥시기, 이소시아노기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기, 이소티오시아네이트기 또는 시아노기, 또는 인접한 경우에는 치환 또는 비치환된 환이 축합된 구조이다.)

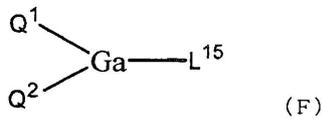
[0255] 하기 화학식(E)로 표시되는 보란 유도체.



[0256]

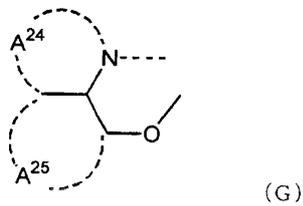
[0257] (식 중, R^{131} 내지 R^{138} 및 Z^2 는 각각 독립적으로 수소 원자, 포화 또는 불포화된 탄화수소기, 방향족기, 헤테로환기, 치환 아미노기, 치환 보릴기, 알콕시기 또는 아릴옥시기를 나타내고, X^{12} , Y^{12} 및 Z^1 은 각각 독립적으로 포화 또는 불포화된 탄화수소기, 방향족기, 헤테로환기, 치환 아미노기, 알콕시기 또는 아릴옥시기를 나타내고, Z^1 과 Z^2 의 치환기는 서로 결합하여 축합환을 형성할 수도 있고, n 은 1 내지 3인 정수를 나타내고, n 이 2 이상인 경우, Z^1 은 상이할 수도 있다. 단, n 이 1, X^{12} , Y^{12} 및 R^{132} 가 메틸기이며, R^{138} 이 수소 원자 또는 치환 보릴기인 경우, 및 n 이 3이며 Z_1 이 메틸기인 경우를 포함하지 않는다.)

[0258]



[0259] [식 중, Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 하기 화학식(G)로 표시되는 배위자를 나타내고, L^{15} 는 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 복소환기, $-OR'$ (R' 는 수소 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 복소환기임) 또는 $-O-Ga-Q^3(Q^4)(Q^3$ 및 Q^4 는 Q^1 및 Q^2 와 동일함)로 나타내어지는 배위자를 나타낸다.]

[0260]



[0261] [식 중, 환 A^{24} 및 A^{25} 는 치환기를 가질 수도 있는 서로 축합된 6원 아릴환 구조이다.]

[0262] 이 금속 착체는 n 형 반도체로서의 성질이 강하고, 전자 주입 능력이 크다. 또한, 착체 형성시의 생성 에너지도 낮기 때문에, 형성된 금속 착체의 금속과 배위자와의 결합성도 견고해지고, 발광 재료로서의 형광 양자 효율도 커졌다.

[0263] 화학식(G)의 배위자를 형성하는 환 A^{24} 및 A^{25} 의 치환기의 구체적인 예를 들면, 염소, 브롬, 요오드, 불소의 할로젠 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 스테아릴기, 트리클로로메틸기 등의 치환 또는 비치환된 알킬기, 페닐기, 나프틸기, 3-메틸페닐기, 3-메톡시페닐기, 3-플루오로페닐기, 3-트리클로로메틸페닐기, 3-트리플루오로메틸페닐기, 3-니트로페닐기 등의 치환 또는 비치환된 아릴기, 메톡시기, n-부톡시기, t-부톡시기, 트리클로로메톡시기, 트리플루오로에톡시기, 펜타플루오로프로폭시기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로폭시기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로폭시기, 6-(퍼플루오로에틸)헥실옥시기 등의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 페녹시기, p-니트로페녹시기, p-t-부틸페녹시기, 3-플루오로페녹시기, 펜타플루오로페닐기, 3-트리플루오로메틸페녹시기 등의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 메틸티오기, 에틸티오기, t-부틸티오기, 헥실티오기, 옥틸티오기, 트리플루오로메틸티오기 등의 치환 또는 비치환된 알킬티오기, 페닐티오기, p-니트로페닐티오기, p-t-부틸페닐티오기, 3-플루오로페닐티오기, 펜타플루오로페닐티오기, 3-트리플루오로메틸페닐티오기 등의 치환 또는 비치환된 아릴티오기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 메틸아미노기, 디에틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기, 디프로필아미노기, 디부틸아미노기, 디페닐아미노기 등의 모노

또는 디치환 아미노기, 비스(아세톡시메틸)아미노기, 비스(아세톡시에틸)아미노기, 비스(아세톡시프로필)아미노기, 비스(아세톡시부틸)아미노기 등의 아실아미노기, 수산기, 실록시기, 아실기, 카르바모일기, 메틸카르바모일기, 디메틸카르바모일기, 에틸카르바모일기, 디에틸카르바모일기, 프로필카르바모일기, 부틸카르바모일기, 페닐카르바모일기 등의 치환 또는 비치환된 카르바모일기, 카르복실산기, 술폰산기, 이미드기, 시클로펜탄기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기, 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 안트릴기, 페난트릴기, 플루오레닐기, 피레닐기 등의 아릴기, 피리디닐기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 피리다지닐기, 트리아지닐기, 인돌리닐기, 퀴놀리닐기, 아크리디닐기, 피롤리디닐기, 디옥사닐기, 피페리디닐기, 모르폴리디닐기, 피페라지닐기, 트리아지닐기, 카르바졸릴기, 푸라닐기, 티오펜기, 옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 티아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 트리아졸릴기, 이미다졸릴기, 벤조이미다졸릴기, 푸라닐기 등의 복소환기 등이 있다. 또한, 이상의 치환기끼리 결합하여 추가로 6원 아릴환 또는 복소환을 형성할 수도 있다.

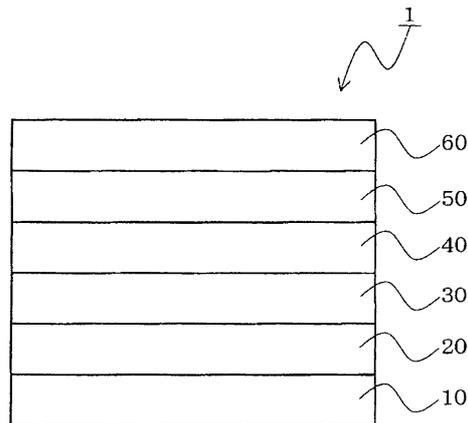
- [0264] 본 발명의 바람직한 형태로, 전자를 수송하는 영역 또는 음극과 유기층의 계면 영역에 환원성 도펀트를 함유하는 소자가 있다. 여기서, 환원성 도펀트란, 전자 수송성 화합물을 환원시킬 수 있는 물질이라 정의된다. 따라서, 일정 환원성을 갖는 것이면, 여러 가지의 것이 이용되고, 예를 들면 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리 토류 금속의 산화물, 알칼리 토류 금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물 또는 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기 착체, 알칼리 토류 금속의 유기 착체, 희토류 금속의 유기 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 물질을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0265] 또한, 보다 구체적으로 바람직한 환원성 도펀트로서는, Li(일함수: 2.9 eV), Na(일함수: 2.36 eV), K(일함수: 2.28 eV), Rb(일함수: 2.16 eV) 및 Cs(일함수: 1.95 eV)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속이나, Ca(일함수: 2.9 eV), Sr(일함수: 2.0 내지 2.5 eV) 및 Ba(일함수: 2.52 eV)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 토류 금속을 들 수 있는, 일함수가 2.9 eV 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0266] 이들 중에서 보다 바람직한 환원성 도펀트는 K, Rb 및 Cs로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속이고, 더욱 바람직하게는 Rb 또는 Cs이고, 가장 바람직한 것은 Cs이다.
- [0267] 이들 알칼리 금속은 특히 환원 능력이 높고, 전자 주입 영역에의 비교적 소량의 첨가에 의해 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장기 수명화가 도모된다. 또한, 일함수가 2.9 eV 이하인 환원성 도펀트로서, 이들 2종 이상의 알칼리 금속의 조합도 바람직하고, 특히 Cs를 포함한 조합, 예를 들면 Cs와 Na, Cs와 K, Cs와 Rb 또는 Cs와 Na와 K의 조합인 것이 바람직하다.
- [0268] Cs를 조합하여 포함함으로써 환원 능력을 효율적으로 발휘할 수 있고, 전자 주입 영역에의 첨가에 의해 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장기 수명화가 도모된다.
- [0269] 본 발명에 있어서는 음극과 유기층 사이에 절연체나 반도체로 구성되는 전자 주입층을 더 설치할 수도 있다. 이 때, 전류의 누설을 효과적으로 방지하고, 전자 주입성을 향상시킬 수 있다.
- [0270] 이러한 절연체로서는, 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토류 금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로겐화물 및 알칼리 토류 금속의 할로겐화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 전자 주입층이 이들 알칼리 금속 칼코게나이드 등으로 구성되어 있으면, 전자 주입성을 더욱 향상시킬 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0271] 구체적으로 바람직한 알칼리 금속 칼코게나이드로서는, 예를 들면 Li_2O , LiO , Na_2S , Na_2Se 및 NaO 를 들 수 있고, 바람직한 알칼리 토류 금속 칼코게나이드로서는, 예를 들면 CaO , BaO , SrO , BeO , BaS 및 $CaSe$ 를 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 금속의 할로겐화물로서는, 예를 들면 LiF , NaF , KF , CsF , $LiCl$, KCl 및 $NaCl$ 등을 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 토류 금속의 할로겐화물로서는, 예를 들면 CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 , MgF_2 및 BeF_2 라는 불화물이나, 불화물 이외의 할로겐물을 들 수 있다.
- [0272] 또한, 전자 수송층을 구성하는 반도체로서는, Ba, Ca, Sr, Yb, Al, Ga, In, Li, Na, Cd, Mg, Si, Ta, Sb 및 Zn 중 하나 이상의 원소를 포함하는 산화물, 질화물 또는 산화질화물 등의 1종 단독 또는 2종 이상의 조합을 들 수 있다.
- [0273] 또한, 전자 수송층을 구성하는 무기 화합물이 미세 결정 또는 비정질의 절연성 박막인 것이 바람직하다. 전자 수송층이 이들 절연성 박막으로 구성되어 있으면, 보다 균질한 박막이 형성되기 때문에, 다크 스폿 등의 화소 결함을 감소시킬 수 있다.

- [0274] 또한, 이러한 무기 화합물로서는, 상술한 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토류 금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로겐화물 및 알칼리 토류 금속의 할로겐화물 등을 들 수 있다.
- [0275] (음극)
- [0276] 음극으로서는 일함수가 작은 (4 eV 이하) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 만드는 것이 이용된다. 이러한 전극 물질의 구체적인 예로서는, 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘·은 합금, 알루미늄/산화알루미늄, 알루미늄·리튬 합금, 인듐, 희토류 금속 등을 들 수 있다.
- [0277] 이 음극은 이들 전극 물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0278] 여기서 발광층으로부터의 발광을 음극에서 취출하는 경우, 음극의 발광에 대한 투과율은 10 %보다 크게 하는 것이 바람직하다.
- [0279] 또한 음극으로서의 시트 저항은 수백 Ω/\square 이하인 것이 바람직하고, 막 두께는 통상 10 nm 내지 1 μm , 바람직하게는 50 내지 200 nm이다.
- [0280] (절연층)
- [0281] 유기 EL은 초박막에 전계를 인가하기 때문에 누설이나 쇼트에 의한 화소 결함이 생기기 쉽다. 이것을 방지하기 위해서, 한쌍의 전극 사이에 절연성 박막층을 삽입하는 것이 바람직하다.
- [0282] 절연층에 이용되는 재료로서는, 예를 들면 산화알루미늄, 불화리튬, 산화리튬, 불화세슘, 산화세슘, 산화마그네슘, 불화마그네슘, 산화칼슘, 불화칼슘, 불화세슘, 탄산세슘, 질화알루미늄, 산화티탄, 산화규소, 산화게르마늄, 질화규소, 질화붕소, 산화몰리브덴, 산화루테튬, 산화바나듐 등을 들 수 있다.
- [0283] 이들의 혼합물이나 적층물을 이용할 수도 있다.
- [0284] (유기 EL 소자의 제조예)
- [0285] 이상, 예시한 재료에 의해 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 주입층 등을 형성하고, 또한 음극을 형성함으로써 유기 EL 소자를 제조할 수 있다. 또한, 음극으로부터 양극으로, 상기와 반대 순서로 유기 EL 소자를 제조할 수도 있다.
- [0286] 이하, 투광성 기판 상에 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극이 순차로 설치된 구성의 유기 EL 소자의 제조예를 기재한다.
- [0287] 우선, 적당한 투광성 기판 상에 양극 재료로 이루어지는 박막을 1 μm 이하, 바람직하게는 10 내지 200 nm 범위의 막 두께가 되도록 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 형성하여 양극을 제조한다.
- [0288] 다음에, 이 양극 상에 정공 주입층 및 정공 수송층을 설치한다. 이들 형성은 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 방법에 의해 행할 수 있지만, 균질한 막이 얻어지기 쉽고, 또한 핀홀이 발생하기 어려운 등의 점에서 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.
- [0289] 진공 증착법에 의해 정공 주입층 및 정공 수송층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 사용되는 화합물, 목적으로 하는 정공 주입층 및 정공 수송층의 결정 구조나 재결합 구조 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착원 온도 50 내지 450 $^{\circ}\text{C}$, 진공도 10^{-7} 내지 10^{-3} torr, 증착 속도 0.01 내지 50 nm/초, 기판 온도 150 내지 300 $^{\circ}\text{C}$, 막 두께 1 nm 내지 5 μm 의 범위에서 적절하게 선택하는 것이 바람직하다.
- [0290] 다음에, 정공 수송층 상에 발광층을 설치한다. 발광층의 형성도 원하는 유기 발광 재료를 이용하여 진공 증착법, 스퍼터링, 스핀 코팅법, 캐스팅법 등의 방법에 의해 유기 발광 재료를 박막화함으로써 형성할 수 있지만, 균질한 막이 얻어지기 쉽고, 또한 핀홀이 발생하기 어려운 등의 점에서 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공 증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 사용되는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 수송층과 동일한 조건 범위 중에서 선택할 수 있다.
- [0291] 다음에 이 발광층 상에 전자 수송층을 설치한다. 정공 수송층, 발광층과 동일하게, 균질한 막을 얻기 위해서 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 증착 조건은 정공 수송층, 발광층과 동일한 조건 범위에서 선택할 수 있다.
- [0292] 마지막으로 음극을 적층하여 유기 EL 소자를 얻을 수 있다.

- [0293] 음극은 금속으로 구성되는 것이며, 증착법, 스퍼터링을 사용할 수 있다. 그러나 바탕의 유기물층을 제막시의 손상으로부터 지키기 위해서는 진공 증착법이 바람직하다.
- [0294] 지금까지 기재한 유기 EL 소자의 제조는 1회의 탈기로 일관해서 양극에서 음극까지 제조하는 것이 바람직하다.
- [0295] 또한, 본 발명의 유기 EL 소자의 각 층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는 진공 증착법, 분자선 증착법(MBE법), 또는 재료를 용매에 용해시킨 용액을 사용한 디핑법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법 등의 도포법에 의한 공지된 방법으로 형성할 수 있다.
- [0296] 본 발명의 유기 EL 소자의 각 유기층의 막 두께는 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로 막 두께가 너무 얇으면 편향 등의 결함이 생기기 쉽고, 반대로 너무 두꺼우면 높은 인가 전압이 필요해져 효율이 나빠지기 때문에, 통상은 수 nm 내지 1 μ m의 범위인 것이 바람직하다.
- [0297] 유기 EL 소자는 전극 사이에 전압을 인가함으로써 발광한다. 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가하는 경우, 양극을 +, 음극을 -의 극성으로 하고, 5 내지 40 V의 전압을 인가하면 발광을 관측할 수 있다. 또한, 반대 극성으로 전압을 인가하더라도 전류는 흐르지 않고, 발광은 전혀 생기지 않는다. 또한, 교류 전압을 인가한 경우에는 양극이 +, 음극이 -의 극성이 되었을 때만 균일한 발광이 관측된다. 인가하는 교류의 파형은 임의적일 수 있다.

도면

도면1



专利名称(译)	有机电致发光器件材料和有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020100031653A	公开(公告)日	2010-03-24
申请号	KR1020087031375	申请日	2008-07-14
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	MORISHITA HIRONOBU 모리시따히로노부		
发明人	모리시따, 히로노부		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/5088 H01L51/5072 H01L51/5056 C07C211/51 C07C255/34 C07C255/35 C07C261/04 C07C2603/52 C07D215/30 C07D271/06 C07D401/10 C07D403/10 C07D413/10 C07D487/04 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1044 H01L51/0051 H01L51/0052 H01L51/0053 H01L51/5012		
代理人(译)	Jangsugil Bakbohyeon		
优先权	2007186912 2007-07-18 JP		
其他公开文献	KR101414914B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明公开了一种有机电致发光器件材料，其含有由下式 (I) 表示的茚并芴二酮衍生物。(式中，X1和X2可以相同或不同，各自表示特定的二价基团; R1-R10可以相同或不同，各自表示氢原子，烷基，芳基，杂环卤原子，氟烷基，烷氧基，芳氧基或氰基，R3-R6或R7-R10可分别结合在一起形成环。)

