

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0006549 (43) 공개일자 2012년01월18일
(51) Int. Cl. <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>C07D 209/86</i> (2006.01) <i>H05B 33/14</i> (2006.01) <i>H05B 33/22</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-7027400(분할) (22) 출원일자(국제출원일자) 2005년03월25일 심사청구일자 2011년11월17일 (62) 원출원 특허 10-2006-7019734 원출원일자(국제출원일자) 2005년03월25일 심사청구일자 2009년11월25일 (85) 번역문제출일자 2011년11월17일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2005/006426 (87) 국제공개번호 WO 2005/094133 국제공개일자 2005년10월06일 (30) 우선권주장 JP-P-2004-089836 2004년03월25일 일본(JP) JP-P-2004-090334 2004년03월25일 일본(JP)	(71) 출원인 호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 일본 105-0011 도쿄도 미나토구 시바코엔 2초메 4반 1고 (72) 발명자 미끼, 데쯔조 일본 305-0841 이바라끼켄 츠꾸바시 미유키가오까 45반짜 다루모또, 나오히로 일본 305-0841 이바라끼켄 츠꾸바시 미유키가오까 45반짜 (뒷면에 계속) (74) 대리인 위혜숙, 장수길

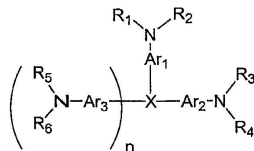
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 아릴아민 화합물 및 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

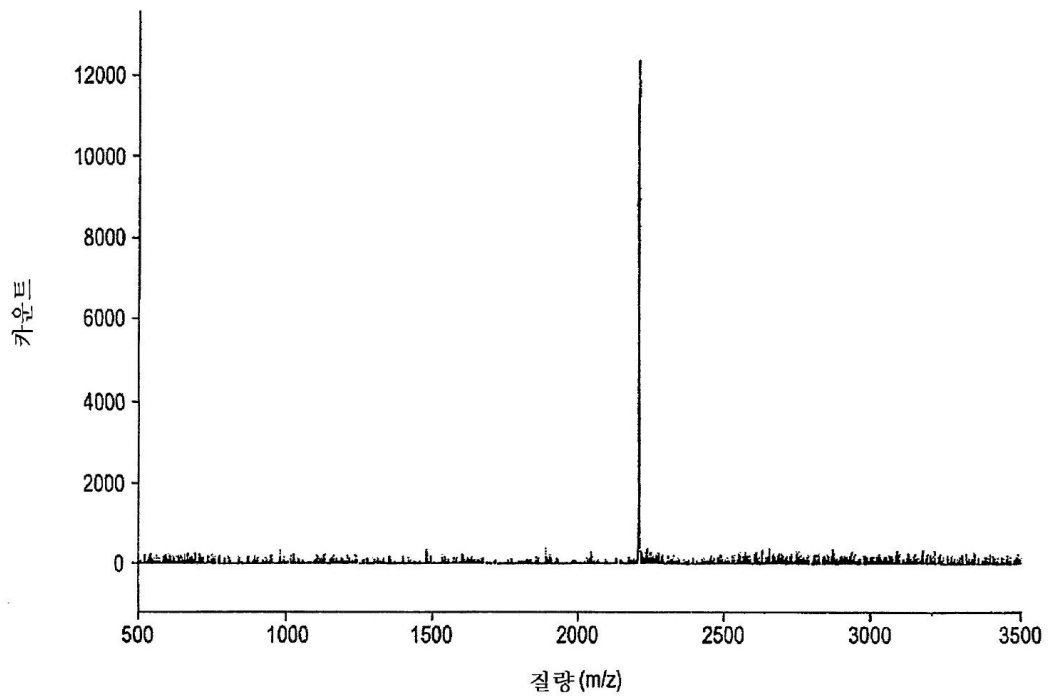
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 분자량 1500 내지 6000의 아릴아민 화합물을 제공한다.

<화학식 1>



본 발명에 따르면, 우수한 정공 주입·수송 특성을 가지며, 안정적인 박막을 형성할 수 있는 아릴아민 화합물이 제공된다. 상기 화합물을 사용함으로써 종래의 유기 EL 소자의 발광 효율과 내구성을 현저히 향상시킬 수 있다.

대표도



(72) 발명자

다니구찌, 요시오

일본 386-0018 나가노켄 우에다시 도끼다 3쵸메 1
5반 1코

이찌가와, 무스부

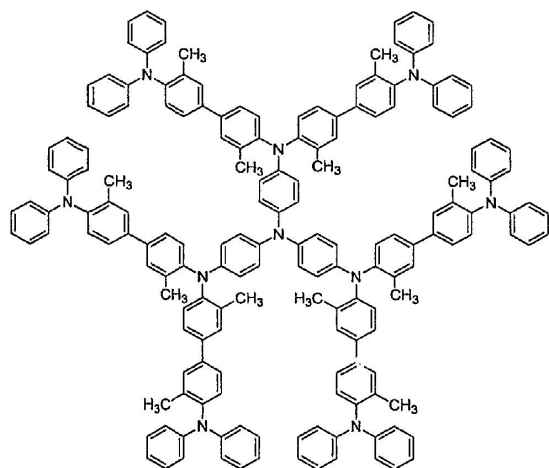
일본 386-0018 나가노켄 우에다시 도끼다 3쵸메 1
5반 1코

특허청구의 범위

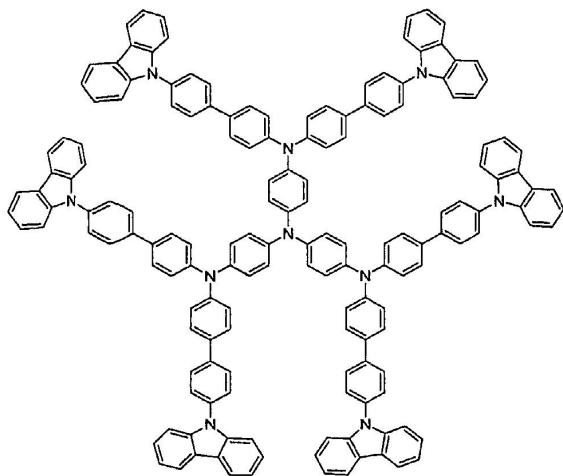
청구항 1

하기 화학식 중 어느 하나로 표시되는 아릴아민 화합물.

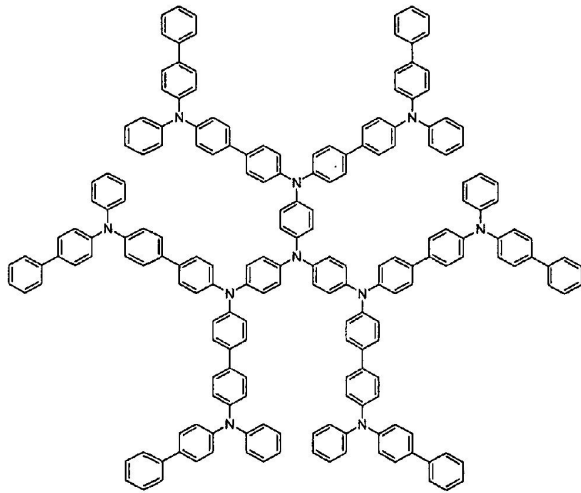
<화학식 3>



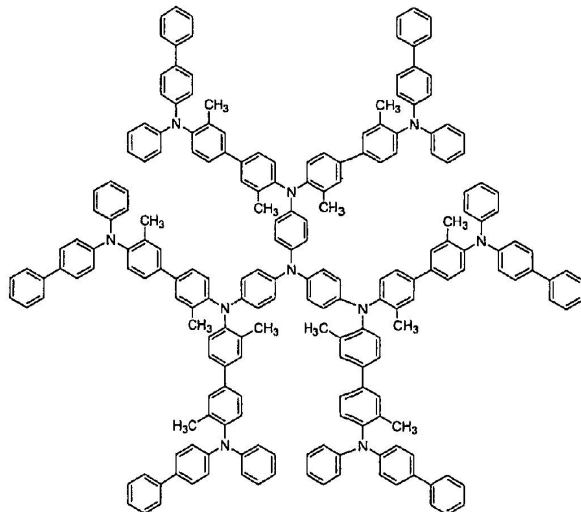
<화학식 4>



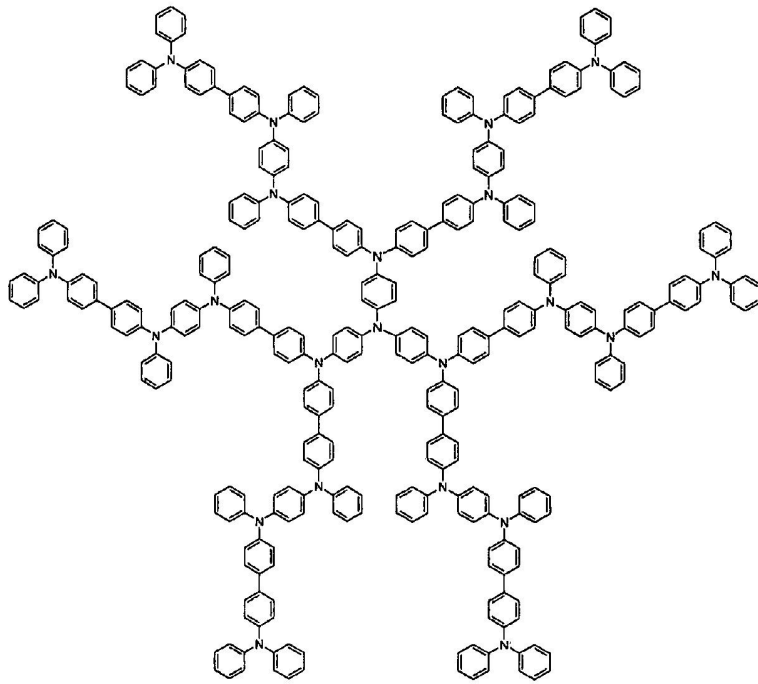
<화학식 9>



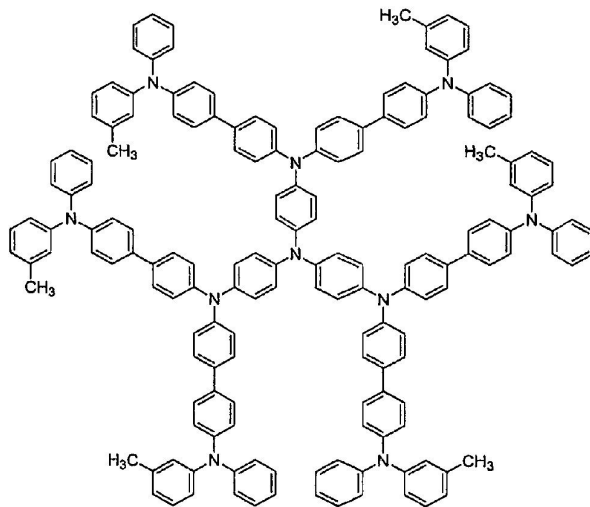
<화학식 11>



<화학식 12>



<화학식 13>



청구항 2

한쌍의 전극과 그 사이에 끼워진 1개 이상의 유기층을 가지며, 제1항에 기재된 아릴아민 화합물을 1개 이상의 유기층의 구성 재료로서 함유하는 유기 전계 발광 소자.

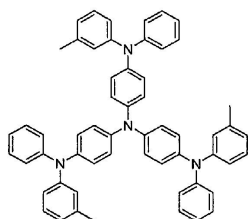
명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 각종 표시 장치에 적합한 자기 발광 소자인 유기 전계 발광(EL) 소자에 적합한 화합물과 소자에 관한 것이며, 상세하게는 분자량 1500 내지 6000의 아릴아민 화합물과, 상기 화합물을 사용한 유기 EL 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 유기 EL 소자는 자기 발광성 소자이기 때문에, 액정 소자에 비해 밝고 시인성(visibility)이 우수하며, 선명한 표시가 가능하다. 따라서, 활발한 연구가 이루어져 왔다.
- [0003] 1987년에 이스트만·코닥사의 C. W. Tang 등은 2층형의 적층 구조 소자를 개발함으로써 유기 재료를 사용한 유기 EL 소자를 실용화하였다. 이들은 전자 수송 형광체와 정공 수송 유기물을 적층하고, 양쪽 전하를 형광체의 층 중에 주입하여 발광시킴으로써, 10 V 이하의 전압에서 1000 cd/m² 이상의 고휘도가 얻어지게 되었다(예를 들면, 하기 특허 문헌 1 및 2를 참조).
- [0004] 특허 문헌 1: JP-A-8-48656호
- [0005] 특허 문헌 2: 일본 특허 제3194657호
- [0006] 유기 EL 소자는 소자 제조의 공정과 재료의 특성의 차이로부터, 저분자계 재료를 사용한 증착형 소자와 주로 고분자계 재료를 사용한 도포형 소자로 나뉘어진다.
- [0007] 증착형 소자는 성막을 위해 진공 증착 장치를 필요로 한다. 도포형 소자는 도포액을 기판에 도포하고, 이어서 도포액 중의 용매를 제거함으로써 용이하게 성막을 행할 수 있기 때문에, 제조 공정이 간단해지고, 저비용으로 제조할 수 있다. 잉크젯법이나 분무 코팅법, 인쇄법으로 간편히 도포할 수 있기 때문에, 생산에 고가의 설비를 필요로 하지 않는다.
- [0008] 도포형 소자의 제조에 사용되는 일반적인 재료는 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)(이후, PPV라 약칭함) 등의 고분자계의 재료였다(예를 들면, 하기 비-특허 문헌 1 참조).
- [0009] 비-특허 문헌 1: 문헌[Applied Physics Letters 71-1 page 34 (1997)]
- [0010] 또한 2층의 역할을 더욱 세분화하여, 발광층과는 별도로 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층을 설치한 유기 EL 소자가 검토되고 있다. 정공 주입층이나 정공 수송층을 도포에 의해서 제조하기 위한 정공 주입 또는 수송 재료로서, 폴리(에틸렌디옥시테오펜)/폴리(스티렌술포네이트)(이후, PEDOT/PSS라 약칭함)가 광범위하게 사용되고 있다(예를 들면, 하기 비-특허 문헌 2 참조).
- [0011] 비-특허 문헌 2: 문헌[Optical Materials 9(1998) 125]
- [0012] 그러나, PEDOT/PSS의 도포액은 PEDOT의 분자쇄가 이온적인 상호 작용을 미치고 있는 PSS에 의해서 수화(水和)된 겔 수분산액이기 때문에, 산성의 수용액이다. 이 때문에, 도포액이 잉크젯의 토출 헤드 등의 도포 또는 인쇄 장치를 부식시키는 등, 사용상의 난점이 있다.
- [0013] 또한 도막 중 PSS가 양극에 악영향을 주거나, 도포액에 사용한 물이 소자 내에 잔존하는 것이 구동 중의 열화로 연결된다고 지적되고 있다. 또한, PEDOT의 티오펜환이 전자의 유입에 의해서 환원된다고 한다. 이러한 난점을 갖기 때문에, PEDOT/PSS는 충분한 정공 주입·수송 재료라고는 할 수 없고, 특히 내구성에서 만족스러운 소자 특성이 얻어지고 있지 않았다.
- [0014] 한편, 증착형 소자에서의 정공 주입·수송 재료로는, 구리 프탈로시아닌이나, 하기 화학식으로 표시되는 MTDATA 또는 그의 유도체(예를 들면, 하기 특허 문헌 3 참조)가 제안되어 있지만, 이들은 도포에 의해서 안정적인 박막을 형성시킬 수 없다.



- [0015]
- [0016] 특허 문헌 3: JP-A-4-308688호
- [0017] 또한, 유기 EL 소자의 내구성을 높이기 위해서는 박막 안정성이 양호한 화합물을 사용하는 것이 좋다고 여겨진다. 비정질성이 높은 화합물일수록 박막 안정성이 높고, 비정질성의 지표로서 유리 전이점(Tg)이 사용되고 있다(예를 들면, 비-특허 문헌 3 참조).
- [0018] 비-특허 문헌 3: M&BE 연구회 Vol.11 No.132-41쪽 발행년:2000 (사)응용 물리 학회 발행

[0019] 유리 전이점(Tg)은 높을수록 좋다고 여겨지지만, MTDATA의 유리 전이점은 76 ℃이므로 비정질성이 높다고는 할 수 없다. 그 때문에, 유기 EL 소자의 내구성에서, 또한 정공 주입·수송의 특성에 기인하는 발광 효율에서도 만족스러운 소자 특성이 얻어지고 있지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 본 발명의 목적은 고효율, 고내구성의 유기 EL 소자용 재료로서, 우수한 정공 주입·수송성을 가지며, 비정질성이 우수한 균질한 화합물을 제공하는 것에 있다.

[0021] 본 발명의 다른 목적은, 상기 화합물을 사용하여 고효율, 고내구성의 유기 EL 소자를 제공하는 것에 있다.

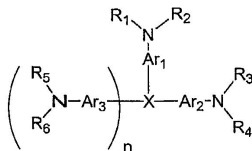
[0022] 본 발명에 알맞은 화합물의 물리적인 특성으로는, (1) 비정질성이 높고 도포에 의한 성막에 적합한 것, (2) 정공 주입 능력이 우수한 것, (3) 정공 수송 능력을 갖는 것, (4) 150 ℃ 이상의 유리 전이점을 가지고 박막 상태가 안정적인 것을 들 수 있다. 또한, 본 발명의 소자에 적합한 물리적인 특성으로는, (1) 도포에 의해서 성막할 수 있는 것, (2) 발광 효율이 높은 것, (3) 최대 발광 휘도가 높은 것, 및 (4) 도포에 의해서 적층 소자를 제조할 수 있는 것을 들 수 있다.

과제의 해결 수단

[0023] 상기한 목적을 달성하기 위해서, 본 발명자들은 분자량 1500 내지 6000의 아릴아민 화합물 및 그의 유도체인 신규 화합물을 설계하여 화학 합성하고, 상기 화합물을 사용하여 여러 가지 유기 EL 소자를 시험 제작하고, 소자의 특성 평가를 예의 행한 결과, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0024] 즉 본 발명의 상기 목적은, 화학식 1로 표시되는 분자량 1500 내지 6000의 아릴아민 화합물, 및 한쌍의 전극과 그 사이에 끼워진 상기 화합물을 구성 재료로서 함유하는 1개 이상의 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자를 제 공함으로써 달성되었다.

화학식 1



[0025]

[0026] 식 중, X는 단일 결합, CH, CH₂, N 또는 NH를 나타내고; Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃은 페닐렌기, 비페닐렌기 또는 테페닐렌기를 나타내며; R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 각각 독립적으로 아릴기를 나타내고, 이 아릴기는 트리페닐아민 부분 구조를 형성하도록 디아릴아미노기로 치환되어 있을 수도 있으며, 또한, 말단의 아릴기는 반복하여 트리페닐아민 모양의 부분 구조를 형성하도록 디아릴아미노 구조 함유기로 치환될 수도 있고; n은 0 또는 1을 나타낸다.

[0027] 화학식 1로 표시되는 본 발명의 분자량 1500 내지 6000의 아릴아민 화합물 중에서 바람직한 것은, 분자 내에 질소 원자를 9개 또는 10개 갖고 있는 것, 특히 바람직하게는 10개 갖고 있는 것이다. 또한, 화학식 1로 표시되는 분자량 1500 내지 6000의 아릴아민 화합물 중에서 바람직한 것은 분자 내에 트리페닐아민 모양의 부분 구조를 7 내지 9개 갖고 있는 것이다.

[0028] 화학식 1 중에서의 R₁ 내지 R₆의 구체예로는, 치환 또는 비치환 페닐기, 치환 또는 비치환 비페닐기, 치환 또는 비치환 나프틸기, 및 치환 또는 비치환 테페닐기를 들 수 있다.

[0029] 화학식 1로 표시되는 본 발명의 분자량 1500 내지 6000의 아릴아민 화합물은 우수한 정공 주입·수송 특성을 가질 뿐만 아니라, 도포에 의해서 안정적인 박막을 용이하게 형성할 수 있다. 이 결과, 고효율, 고내구성의 유기 EL 소자를 실현할 수 있다는 것이 명백해졌다.

[0030] 본 발명의 유기 EL 소자는 우수한 정공 주입·수송 특성을 가지며, 안정적인 박막을 형성하는 분자량 1500 내지 6000의 아릴아민 화합물을 사용했기 때문에, 고효율, 고내구성을 실현할 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명은 유기 EL 소자의 정공 주입층, 또는 정공 수송층의 박막의 재료로서 유용한 분자량 1500 내지 6000의 아릴아민 화합물, 및 상기 화합물을 사용하여 제조한 유기 EL 소자에 관한 것이다. 본 발명에 의해, 종래의 도포형 유기 EL 소자의 발광 효율과 내구성을 각별히 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 TOF-MS의 차트도이다.

도 2는 TOF-MS의 확대한 차트도이다.

도 3은 실시예 8의 EL 소자 구조를 나타낸 도면이다.

도 4는 실시예 9의 EL 소자 구조를 나타낸 도면이다.

도 5는 실시예 10의 EL 소자 구조를 나타낸 도면이다.

도 6은 실시예 11의 EL 소자 구조를 나타낸 도면이다.

도 7은 실시예 8과 비교예 1과 2의 전압/전류 밀도 특성을 비교한 그래프이다.

도 8은 실시예 8과 비교예 1과 2의 전압/휘도 특성을 비교한 그래프이다.

도 9는 실시예 8과 비교예 1과 2의 전류 밀도/휘도 특성을 비교한 그래프이다.

도 10은 실시예 8과 비교예 1과 2의 전류 밀도/전류 효율을 비교한 그래프이다.

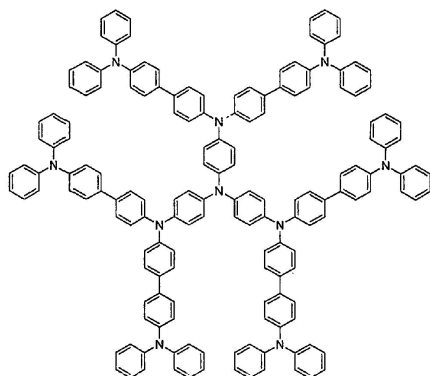
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명의 아릴아민 화합물 및 그 유도체의 분자량은, 분자량 1500 내지 6000가 바람직하다. 이와 같이 본 발명에서 분자량의 하한을 정하는 이유는, 분자량이 1500보다 작은 경우에는 도포에 의해서 안정적인 박막을 형성할 수 없고, 제조한 유기 EL 소자의 구동시에 결정화 등의 결함을 야기하기 때문이다. 한편, 분자량을 6000 이하로 하는 이유는, 화학 합성시에 다른 분자량의 부산물 때문이며, 이를 분리하는 것이 어렵기 때문이다.

[0034] 본 발명의 분자량 1500 내지 6000의 아릴아민 화합물은, 아릴아민과 아릴할라이드를 울만(Ullmann) 반응 등에 의해서 축합함으로써 합성할 수 있다.

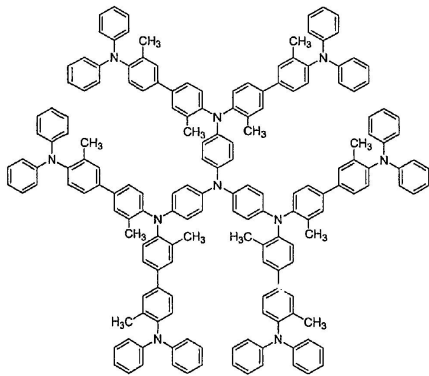
[0035] 화학식 1로 표시되는 아릴아민 화합물 중에서, 바람직한 화합물의 구체예를 하기 화학식 2 내지 13으로 나타내지만, 본 발명은 이들 화합물로 한정되는 것은 아니다.

화학식 2



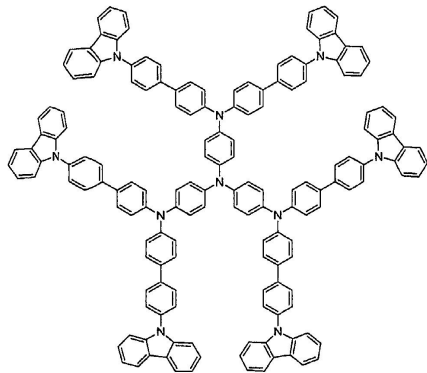
[0036]

화학식 3



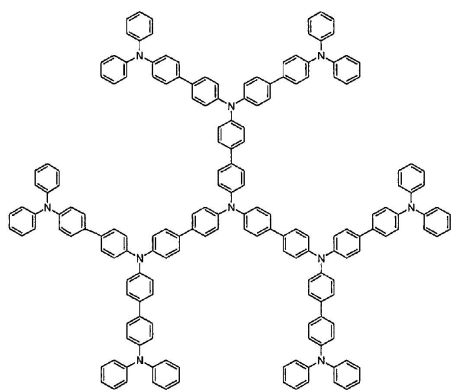
[0037]

화학식 4



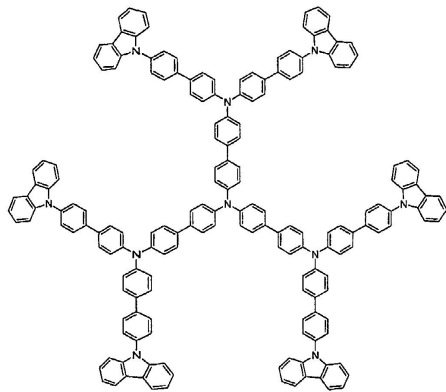
[0038]

화학식 5



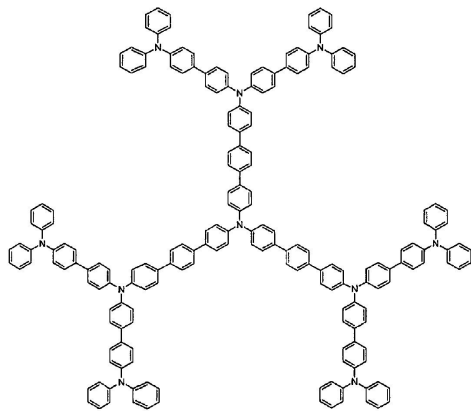
[0039]

화학식 6



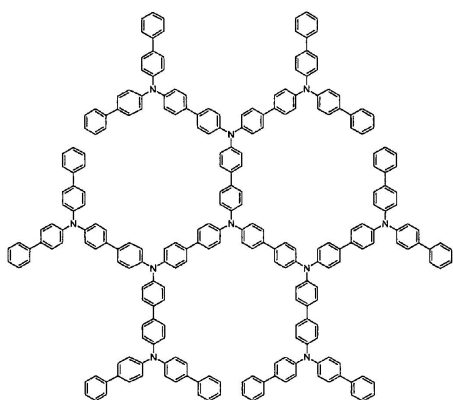
[0040]

화학식 7



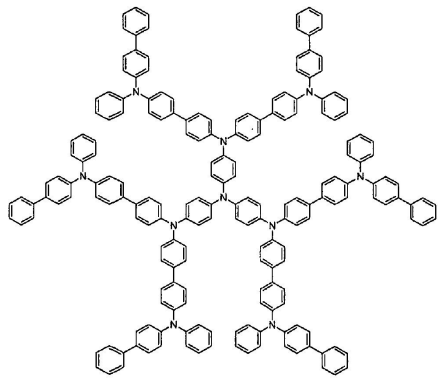
[0041]

화학식 8



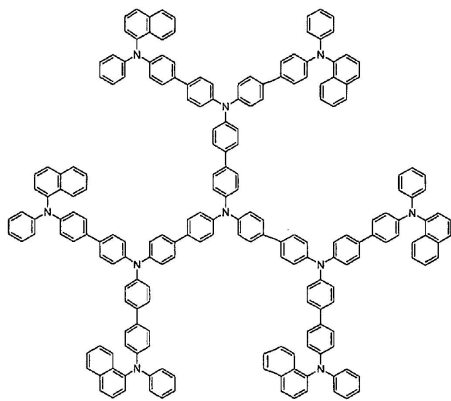
[0042]

화학식 9



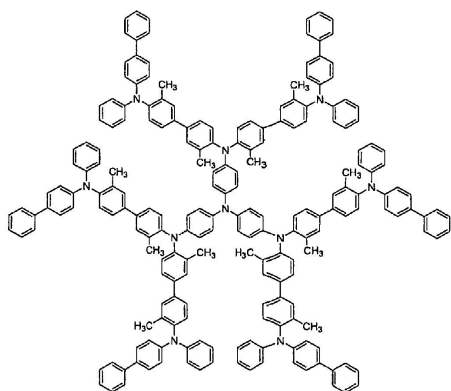
[0043]

화학식 10



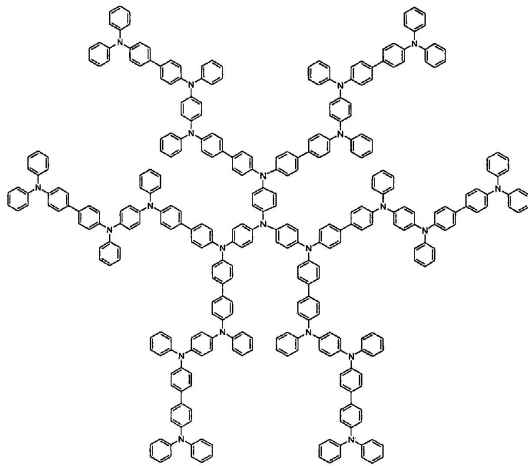
[0044]

화학식 11



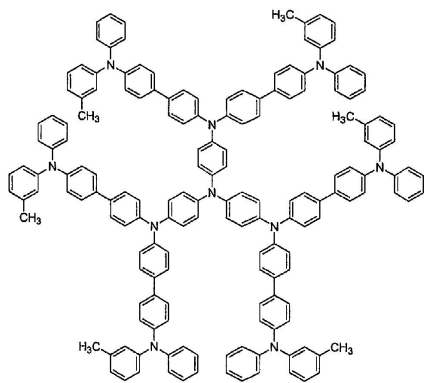
[0045]

화학식 12



[0046]

화학식 13



[0047]

[0048] 상기 예시 화합물에서 나타낸 바와 같이 "디아릴아미노 구조 함유기"로는, 4-(디아릴아미노)페닐기나, 4-(디아릴아미노)페닐기를 구성하는 페닐기 또는 페닐렌기 일부에 치환기를 가지는 기를 포함한다. 본 명세서에서 "트리페닐아민 모양의 부분 구조"란, 비치환의 트리페닐아민 구조 이외에, 치환기를 가지는 트리페닐아민 구조 및 상기 화학식 4 또는 6의 화합물이 가지는 말단기를 포함하는 것이다.

[0049] 본 발명의 화합물의 정제는 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제, 용매에 의한 재결정이나 결정 석출(晶析)법 등에 의해서 행하였다. 칼럼 정제 등에 의해 단일 분자종까지 정제할 수 있었다. 화합물의 구조는 원소 분석 등에 의해서 동정하였다. 본 발명의 화합물이 갖는 특징 중 하나는, 분자량이 크에도 불구하고, 고분자 재료와 같은 다양한 분자종의 혼합물이 아니고, 단일의 분자종으로 구성되어 있는 것이다.

[0050] 본 발명자들은 단일 분자종인 것을 실증하는 수단으로서, 화합물을 이온화하여 전위차 공간을 드리프트시켜 탐지하는, 비행 시간형 질량 분석 장치(이후, TOF-MS라 약칭함)를 이용하였다. TOF-MS를 이용한 분석 결과는, 본 발명에 사용한 화합물의 균질성을 입증하였다. 고순도의 단일 분자종이기 때문에, 유기 EL 소자의 내구성 열화의 요인인 불순물에 의한 캐리어 트랩이 적고, 유기 EL 소자를 구성하는 유기층으로서 바람직하다.

[0051] 화합물의 물성값으로서, DSC 측정(Tg)과 용점의 측정을 행하였다. 용점은 증착성의 지표가 되고, 유리 전이점(Tg)은 박막 상태의 안정성의 지표가 된다. 용점과 유리 전이점은 분말을 사용하여, 맥사이언스제의 시차 주사 열량 측정 장치를 이용하여 측정하였다.

[0052] 또한 일함수는 ITO 기판 위에 100 nm의 박막을 제조하여, 리켄 게이그제의 대기 중 광전자 분광 장치 AC2를 이용하여 측정하였다. 일함수는 정공 주입 능력의 지표가 되는 것이다.

- [0053] 본 발명의 화합물로 도포액을 제조할 수 있고, 도포에 의해서 박막을 성막하여 유기 EL 소자를 제조할 수 있다. 도포액을 제조하기 위해서 사용하는 용매에는 시클로헥산, THF, 트리클로로에탄 또는 o-디클로로벤젠 등의 용매가 적합하다. 도포액에는 발광 재료나 전자 수송 재료 등의 기능성 화합물을 혼합할 수 있다.
- [0054] 도포액을 사용한 성막 방법으로서, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로 그라비아법, 그라비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어 바 코팅법, 침지 코팅법, 분무 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉스 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 인쇄법 등의 도포 방법을 이용할 수 있다.
- [0055] 도막의 두께는 유기 EL 소자의 구동 전압과 내구성이 최적이 되도록 선택할 수 있다. 적어도 편홀이 발생하지 않는 두께가 필요하다. 너무 두꺼우면 유기 EL 소자의 구동 전압이 높아져 바람직하지 않다. 따라서, 도막의 막 두께는, 예를 들면 1 nm 내지 1 μm 이고, 바람직하게는 10 내지 200 nm이다.
- [0056] 본 발명의 유기 EL 소자의 구조로는 기관 상에 순차적으로 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 정공 저지층 및 음극으로 이루어지는 구조; 또는 기관 상에 순차적으로 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 정공 저지층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 음극으로 이루어지는 구조를 들 수 있다. 이들 다층 구조에서는, 예를 들면 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 정공 저지층 및 음극으로 이루어지는 것과 같이, 몇개의 유기층의 기능을 합함으로써, 유기층의 수를 줄일 수 있다. 또한, 본 발명의 유기 EL 소자는 상기 이외의 새로운 기능층을 가질 수도 있다.
- [0057] 본 발명의 양극으로는, ITO, NESA 및 산화주석과 같이 일함수가 큰 전극 재료가 사용된다. 정공 주입층으로는, 본 발명의 아릴아민 화합물이나 고분자 재료의 도막을 사용한다. 이 도막 위에 저분자 재료를 증착하거나, 고분자 재료를 적층함으로써, 정공 수송층이나 발광층 등을 적층할 수 있다. 고분자 재료의 예로는, PEDOT/PSS나, 측쇄 또는 주쇄에 정공 수송성의 방향족 아민을 갖는 중합성의 고분자 등을 들 수 있다.
- [0058] 또한, 구리 프탈로시아닌(이후, CuPc라 약칭함)이나 스타버스트형의 트리페닐아민 유도체, 나프탈렌아민 화합물 등의 재료를 증착하여 사용할 수 있다.
- [0059] 정공 수송층으로는, 본 발명의 아릴아민 화합물 이외에, 벤지딘 유도체인 N,N'-디페닐-N,N'-디(m-톨릴)벤지딘(이후, TPD라 약칭함)이나 N,N'-디페닐-N,N'-디(α -나프틸)벤지딘(이후, NPD라 약칭함) 및 여러 가지 트리페닐아민의 2량체나 3량체, 4량체를 사용할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 발광층 또는 전자 수송층으로는, 본 발명의 아릴아민 화합물에 발광 재료나 전자 수송 재료를 혼합한 것이나, 고분자 재료에 전자 수송 재료를 혼합한 것을 사용할 수 있다. 고분자 재료의 예로는, 폴리디알킬플루오렌 유도체, 폴리(N-비닐카르바졸)(이후, PVK라 약칭함), 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌비닐렌), 폴리실록산 등을 들 수 있다. 또한, 각종 발광 재료, 카르바졸 유도체, 퀴놀린의 알루미늄 착체, 옥사졸 유도체 등의 전자 수송 재료를 사용할 수도 있다.
- [0061] 또한, 발광층에 예를 들면, 퀴나크리돈, 쿠마린 6 또는 루블렌과 같은 형광 색소, 또는 페닐피리딘의 이리듐 착체 등의 인광 발광 재료, 도펀트라 불리는 발광 재료; 또는 옥사졸 유도체 또는 트리아졸 유도체와 같은 전자 수송 재료를 첨가함으로써, 본 발명의 유기 EL 소자의 성능을 높일 수 있다.
- [0062] 본 발명의 유기 EL 소자는 정공 저지층이나 전자 주입층을 갖고 있을 수도 있다. 정공 저지층으로는 바소큐-프로인이나 옥사졸 유도체 등을 사용할 수 있다. 전자 주입층으로는 불화리튬 등을 사용할 수 있다. 본 발명의 음극으로는, 마그네슘, 칼슘 또는 알루미늄과 같은 금속, 및 이들 중 1종 이상과 은이나 인듐 등과의 합금과 같이 일함수가 작은 전극 재료를 사용한다.
- [0063] **실시예**
- [0064] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해서, 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 초과하지 않는 한, 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0065] <실시예 1>
- [0066] 4,4',4"-트리스[N,N-비스(4'-디페닐아미노비페닐-4-일)]트리페닐아민(이후, TPA-9라 약칭함) (2)의 합성
- [0067] 질소 분위기하에 아세트아미드 12.4 g, 4-요오드-4'-디페닐아미노비페닐 45.0 g, 탄산칼륨 20.9 g, 구리 분말 2.0 g, 아황산수소나트륨 1.1 g 및 디페닐에테르 15 mL를 교반하면서 210 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 톨루엔 400 mL를 첨가하여 1 시간 동안 교반하였다. 혼합물을 열 여과하고, 여과액을 농축하여 아세틸체의 조 결정을 얻었다. 조 결정에 이소프로필 알코올 220 mL와 탄산칼륨 11.8 g을 첨가하여 7 시간 동안

환류하였다. 반응액을 농축하여 탈아세틸체의 조 생성물을 얻었다. 건조시킨 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해서 정제하고, N,N-비스(4'-디페닐아미노페닐-4-일)아민의 백색 분말 11.6 g을 얻었다.

[0068] 탈수 톨루엔 7 ml에 N,N-비스(4'-디페닐아미노페닐-4-일)아민 1.00 g, 트리스(4-브로모페닐)아민 0.23 g, 나트륨 터셔리부톡사이드 0.26 g, 아세트산팔라듐(II) 0.02 g 및 아황산수소나트륨 0.003 g을 첨가하여 가열하고, 환류하에서 트리터셔리부틸 포스핀을 탈수 톨루엔 3 ml에 용해시킨 용액을 첨가하여 4 시간 동안 반응시켰다.

[0069] 반응 종료 후, 톨루엔 60 ml를 첨가하여 1 시간 동안 교반하였다. 혼합물을 열 여과하였다. 방냉 후, 여과액 중의 침전물을 재차 여과하여 조 생성물을 얻었다. 건조시킨 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피(담체: 실리카겔, 용리액: 클로로포름/헥산=5/3)에 의해서 정제하여, TPA-9를 0.33 g(수율 31 %) 얻었다.

[0070] 정제한 후, 얻어진 백색 분말에 대한 원소 분석에 의해 화학 구조를 동정하였다. 원소 분석의 결과는 이하와 같다.

[0071] 이론값(탄소 88.17 %)(수소 5.94 %)(질소 6.35 %)

[0072] 실측치(탄소 87.85 %)(수소 5.98 %)(질소 6.17 %)

[0073] 동정한 화합물을 질량 분석기인 MALDI-TOF-MS(Perspective Biosystem Inc., 신슈 다이가꾸 섬유학부 기능 고분자학과)를 이용하여 분석하였다. TOF-MS의 측정 결과를 도 1에, 확대도를 도 2에 도시하였다.

[0074] TOF-MS의 결과로부터 TPA-9가 2206, 2207, 2205, 2208, 2210 등의 분자량을 갖는, 단일한 화학 구조의 동위체 군인 것을 확인하였다. 이상의 결과로부터 본 발명의 화합물이 1500 이상이라는 높은 분자량을 갖는 것임에도 불구하고, 고순도이고 균질하다는 것은 명백하다.

[0075] <실시예 2>

[0076] 4,4',4"-트리스[N,N-비스(4'-디페닐아미노-3,3'-디메틸비페닐-4-일)아미노]트리페닐아민(이후, DM-TPA-9라 약칭함) (3)의 합성

[0077] 탈수 톨루엔 150 ml에 N,N-비스(4'-디페닐아미노-3,3'-디메틸비페닐-4-일)아민 10 g, 트리스(4-브로모페닐)아민 2.18 g, 터셔리부톡시나트륨 2.6 g 및 아세트산팔라듐(II) 0.015 g을 첨가하고, 60 °C로 가열한 후, 트리터셔리부틸 포스핀 0.055 g을 첨가하여 95 °C에서 11 시간 동안 반응시켰다.

[0078] 반응 종료 후, 톨루엔 100 ml를 첨가하여 1 시간 동안 교반하였다. 혼합물을 45 °C까지 방냉하고, 열 여과하였다. 여과액을 농축하여 조 생성물 19 g을 얻었다. 건조시킨 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피(담체: 실리카겔, 용리액: 톨루엔/헥산=1/1)에 의해서 정제하고, DM-TPA-9를 3.53 g(수율 32 %, 융점 220.0 내지 222.5 °C) 얻었다.

[0079] <실시예 3>

[0080] (4,4',4"-트리스{N,N-비스[4'-(카르바졸-9-일)비페닐-4-일]아미노}트리페닐아민(이후, CZ-TPA-9라 약칭함) (4)의 합성)

[0081] 탈수 톨루엔 200 ml에 N,N-비스[4'-(카르바졸-9-일)비페닐-4-일]아민 10 g, 트리스(4-브로모페닐)아민 2.4 g, 터셔리부톡시나트륨 2.85 g 및 아세트산팔라듐(II) 0.017 g을 첨가하고, 60 °C로 가열한 후, 트리터셔리부틸 포스핀 0.06 g을 첨가하여 95 °C에서 12 시간 동안 반응시켰다.

[0082] 반응 종료 후, 톨루엔 100 ml를 첨가하여 1 시간 동안 교반하였다. 혼합물을 45 °C까지 방냉하고, 열 여과하였다. 여과액을 농축하여 조 생성물 33 g을 얻었다. 건조시킨 조 생성물을 톨루엔 200 ml에 넣고, 1 시간 동안 환류 교반한 후, 여과를 행하였다. 잔류물을 THF 200 ml에 용해시키고, 불용분을 여과에 의해 제거하였다. 여과액을 메탄올 300 ml 중에 적하함으로써 결정을 석출시키고, CZ-TPA-9를 2.55 g(수율 24 %, 융점 249.5 내지 252.0 °C) 얻었다.

[0083] <실시예 4>

[0084] 1', (1')', (1')"-트리스[N,N-비스(4'-디페닐아미노비페닐-4-일)아미노]-트리스-4,4',4"-비페닐아민(이후, BP-TPA-9라 약칭함) (5)의 합성

[0085] 탈수 톨루엔 50 ml에 N,N-비스(4'-디페닐아미노비페닐-4-일)-4-브로모아닐린 3.6 g, 트리페닐아민-4,4',4"-붕소 산 0.5 g, 2 M 탄산나트륨 2.6 ml를 첨가한 후, 질소 기류하에서 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.023 g

을 첨가하여 85 °C에서 96 시간 동안 반응시켰다.

반응 종료 후, 톨루엔 100 ml를 첨가하여 80 ℃에서 1 시간 교반한 후, 45 ℃까지 방냉하였다. 반응액을 분액로트로 옮겼다. 톨루엔층을 수세한 후, 가지형 플라스크에 옮겼다. 용매를 30 ml 농축하여 결정을 석출시켰다. 결정을 여과하고, 조 생성물을 THF 30 ml에 용해시켰다. 실온에서 톨루엔 60 ml에 적하함으로써 결정을 석출시키고, BP-TPA-9를 0.42 g(수율 12.7 %, 용점 222.0 내지 225.0 ℃) 얻었다.

결정화를 추가로 2회 반복하여 정제한 백색 분말에 대한 원소 분석에 의해 화학 구조를 동정하였다. 원소 분석의 결과는 이하와 같다.

이론값(탄소 88.78 %)(수소 5.46 %)(질소 5.75 %)

실측값(탄소 89.09 %)(수소 5.74 %)(질소 5.68 %)

<실시예 5>

본 발명의 화합물과 MTDATA에 대해서, 시차 주사 열량 측정 장치(맥사이언스제)에 의해서 유리 전이점을 구하였다. 측정 결과는 이하와 같고, 본 발명의 화합물이 현저히 높은 유리 전이점을 갖는다는 것이 확인되었다.

TPA-9 유리 전이점: 188 °C

DM-TPA-9 유리 전이점: 173 °C

CZ-TPA-9 유리 전이점: 221 °C

BP-TPA-9 유리 전이점: 204 °C

MTDATA 유리 전이점: 76 °C

<실시예 6>

본 발명의 TPA-9(2)를 1,1,2-트리클로로에탄에 2 질량%의 농도로 용해시킨 후, 생성된 도포액을 스핀 코팅법에 의해서 ITO 기판 상에 도막하고, 진공 오븐 중 100 °C에서 건조시켜 약 20 nm의 정공 주입층을 성막하였다. 편광 현미경에 의해서, 본 발명의 합성예의 화합물이 균일하고 결함이 없는 박막을 형성하는 것이 관찰되었다.

<실시예 7>

도포에 의해서 제조한 본 발명의 화합물의 박막에 대해서, 대기 중 광전자 분광 장치(리켄 게이끼제, AC2)로 일함수를 측정하였다. 측정 결과를 다음에 나타낸다.

TPA-9 일함수: 5.06 eV

DM-TPA-9 일함수: 5.07 eV

CZ-TPA-9 일함수: 5.26 eV

BP-TPA-9 일함수: 5.21 eV

이상의 결과로부터 본 발명의 유기 EL 소자에 사용한 화합물을 사용하여 제조한 박막은 정공 주입·수송층으로서 적합한 에너지 준위를 갖고 있다고 할 수 있다.

<실시예 8>

도 3에 도시한 바와 같이, 유리 기판 (1) 상에 투명 양극 (2)로서 미리 형성한 ITO 전극 위에, 정공 주입층 (3), 정공 수송층 (4), 발광층겸 전자 수송층 (5) 및 음극(알루미늄마그네슘 전극) (7)을 순차적으로 적층하여 유기 EL 소자를 제조하였다.

ITO를 막 두께 150 nm로 성막한 유리 기판 (1)을 유기 용매로 세정한 후에, 산소 플라즈마 처리를 행하여 표면을 세정하였다.

1,1,2-트리클로로에탄에 용해시킨 TPA-9(2)의 도포액을 스핀 코팅법에 의해서 ITO 기판 위에 도막하고, 진공 오븐 중 100 °C에서 건조시켜서 약 20 nm 두께의 정공 주입층 (3)을 성막하였다. 이것을 진공 증착기 내에 부착하고 0.001 Pa 이하까지 감압하였다.

계속해서, 정공 수송층 (4)로서, TPD를 증착 속도 0.6 Å/s로 약 30 nm 형성하였다. 이어서, 발광층점 전자 수

송층 (5)로서 Alq를 증착 속도 0.6 Å/s로 약 50 nm 형성하였다. 여기까지의 증착을 모두 진공을 깨지 않고 연속하여 행하였다. 마지막으로, 음극 증착용 마스크를 삽입하여, MgAg의 합금을 10:1의 비율로 약 200 nm 증착하여 음극 (7)을 형성하였다. 제조한 소자는 진공 건조기 중에 보존하고, 대기중, 상온에서 특성 측정을 행하였다.

[0111] 이와 같이 형성된 본 발명의 유기 EL 소자의 특성을 400 mA/cm²의 전류 밀도를 부하한 경우의 발광 휘도, 발광 휘도/전압으로 정의되는 발광 효율 및 전류 밀도 부하를 증대시켰을 때의 파괴(breakthrough) 전의 최대 휘도로 평가하였다. 이 방법에 의해서 측정된 최대 휘도는 소자의 전기적인 안정성을 반영하고 있기 때문에, 유기 EL 소자의 내구성의 지표가 된다.

[0112] 유기 EL 소자에 400 mA/cm²의 전류 밀도를 부하하면, 25000 cd/m²의 안정적인 녹색 발광이 얻어졌다. 이 휘도에서의 발광 효율은 5.10 cd/A로 고효율이었다. 이 때의 소자 전압은 14.0 V였다. 또한 부하를 증대시키면 최대 휘도 21000 cd/m²를 나타내어 소자는 열화하였다.

[0113] <비교예 1>

[0114] 비교를 위해, 정공 주입층 (3)의 재료를 MTDATA로 변경하여 그 특성을 조사하였다. MTDATA로는 도포에 의해서 균일하고 결함이 없는 박막을 제조할 수 없기 때문에, 증착에 의해서 박막을 제조하였다. 즉, ITO 기판을 진공 증착기 내에 부착하여 0.001 Pa 이하까지 감압하고, 정공 주입층 (3)으로서 MTDATA를 증착 속도 0.6 Å/s로 약 20 nm 형성하였다. 계속해서 실시예 5와 마찬가지로 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 음극을 전부 증착에 의해서 형성하였다. 이들 증착은 모두 진공을 깨지 않고 연속하여 행하였다.

[0115] MTDATA를 사용한 유기 EL 소자에 400 mA/cm²의 전류 밀도를 부하하면, 15300 cd/m²의 안정적인 녹색 발광이 얻어졌다. 이 휘도에서의 발광 효율은 3.90 cd/A였다. 이 때의 소자 전압은 14.8 V였다. 또한 부하를 증대시키면 최대 휘도 16000 cd/m²를 나타내어 소자는 열화하였다.

[0116] <비교예 2>

[0117] 또한 비교를 위해, 정공 주입층 (3)의 재료를 구리 프탈로시아닌으로 변경하여 그 특성을 조사하였다. 비교예 1의 MTDATA 대신에 정제된 구리 프탈로시아닌을 증착 속도 4 nm/분으로 약 20 nm 형성하였다. 계속해서 비교예 1과 동일하게 하여 소자를 제조하였다.

[0118] 구리 프탈로시아닌을 사용한 유기 EL 소자 400 mA/cm²의 전류 밀도를 부하하면, 16200 cd/m²의 안정적인 녹색 발광이 얻어졌다. 이 휘도에서의 발광 효율은 4.12 cd/A였다. 이 때의 소자 전압은 12.4 V였다. 부하를 추가로 증대시키면 최대 휘도 18000 cd/m²를 나타내어 소자는 열화하였다.

[0119] 이상의 결과로부터 본 발명의 유기 EL 소자의 발광 효율과 내구성이 종래의 유기 EL 소자보다 우수하다는 것이 명백하다.

[0120] <실시예 9>

[0121] 도 4에 도시한 바와 같이, 유리 기판 (1) 상에 투명 양극 (2)로서 미리 형성한 ITO 전극 위에, 정공 주입층, 정공 수송층 (3) 및 (4), 발광층, 전자 수송층 (5), 음극(알루미늄마그네슘 전극) (7)을 순차적으로 적층하여 유기 EL 소자를 제조하였다. ITO를 막 두께 150 nm로 성막한 유리 기판 (1)을 유기 용매 세정 후에, 산소 플라즈마 처리를 하여 표면을 세정하였다.

[0122] 실시예 8과 마찬가지로, TPA-9(2)를 스핀 코팅법에 의해서 ITO 기판 위에 도막하고, 진공 오븐 중에서 건조시켜서 약 50 nm의 정공 주입층, 정공 수송층 (3) 및 (4)를 성막하였다. 이것을, 진공 증착기 내에 부착하여 0.001 Pa 이하까지 감압하였다. 이어서, 발광층, 전자 수송층 (5)로서 Alq를 증착 속도 0.6 Å/s로 약 50 nm 형성하였다. 마지막으로, 음극 증착용 마스크를 삽입하여, MgAg의 합금을 증착하여 음극 (7)을 형성하였다.

[0123] 유기 EL 소자에 400 mA/cm²의 전류 밀도를 부하를 가하면, 8100 cd/m²의 안정적인 녹색 발광이 얻어졌다.

[0124] <실시예 10>

[0125] 도 5에 도시한 바와 같은, 발광층, 전자 수송층 (5)와 음극(알루미늄마그네슘 전극) (7) 사이에 정공 저지층을 적층한 소자를 제조하였다. 유기 EL 소자를 정공 주입층, 정공 수송층 (3) 및 (4)와, 발광층, 전자 수송층 (5)를 각각에 도포막으로서 적층하고, 그 위에 정공 저지층 (6)과 음극을 증착으로 적층함으로써 제조하였다. 즉 실시예 8과 마찬가지로, ITO 기판 위에 TPA-9(2)를 스핀 코팅법에 의해서 도막하고, 진공 오븐 중에서 건조

시켜서 약 20 nm 두께의 정공 주입층겸 정공 수송층 (3) 및 (4)를 성막하였다.

[0126] 계속해서, PVK의 도포액(PVK와 2-(4-비페닐틸)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(이후, PBD라 약칭함) 및 쿠마린 6을 10:3:0.2의 비율로 o-디클로로벤젠에 용해시킨 것)을 스핀 코팅법에 의해서 도막하고, 진공 오븐 중에 100 °C에서 건조시켜 약 70 nm의 발광층겸 전자 수송층 (5)를 성막하였다. 이어서, 바소큐-프로인(이후, BCP라 약칭함)을 증착하여 정공 저지층 (6)을 형성하였다. 마지막으로, 음극 증착용 마스크를 삽입하고, MgAg의 합금을 증착하여 음극 (7)을 형성하였다.

[0127] 이와 같이 제조한 유기 EL 소자에 300 mA/cm²의 전류 밀도를 부하하면, 2800 cd/m²의 안정적인 녹색 발광이 얻어졌다.

[0128] <실시예 11>

[0129] 도 6에 도시한 바와 같이, 유리 기판 (1) 상에 투명 양극 (2)로서 미리 형성한 ITO 전극 위에, 정공 주입층겸 정공 수송층겸 발광층겸 전자 수송층 (3), (4) 및 (5)를 도포막 형태로 제조하고, 정공 저지층 (6)과 음극(알루미늄마그네슘 전극) (7)을 증착으로 적층하여 유기 EL 소자를 제조하였다.

[0130] ITO 기판 위에 TPA-9(2)의 도포액(PVK, PBD 및 쿠마린 6을 10:3:0.2의 비율로 1,1,2-트리클로로에탄에 용해시킨 것)을 스핀 코팅법에 의해서 도막하고, 진공 오븐 중에 100 °C에서 건조시켜 약 70 nm의 정공 주입층겸 정공 수송층겸 발광층겸 전자 수송층 (3), (4) 및 (5)를 성막하였다. 이어서, BCP를 증착하여 정공 저지층 (6)을 형성하였다. 마지막으로, 음극 증착용 마스크를 삽입하여, MgAg의 합금을 증착하고 음극 (7)을 형성하였다.

[0131] 유기 EL 소자에 6.3 V의 전압을 부하하면, 400 cd/m²의 안정적인 녹색 발광이 얻어졌다.

[0132] 이상의 결과로부터, 본 발명의 아릴아민 화합물을 사용하여 제조한 유기 EL 소자의 발광 특성과 내구성이 종래의 유기 EL 소자보다 우수한 것이 명백하다.

[0133] 본 발명을 특정 실시 태양을 참조하여 상세히 설명했지만, 본 발명의 본지와 범위를 일탈하지 않고 여러 가지 변형이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에게서 자명하다.

[0134] 본 출원은 2004년 3월 25일 출원한 일본 특허 출원 제2004-089836호 및 2004년 3월 25일 출원한 일본 특허 출원 제2004-090334호에 기초하는 것으로, 그 전문은 본 명세서에 참조로서 포함된다.

산업상 이용가능성

[0135] 본 발명의 분자량 1500 내지 6000의 아릴아민 화합물은 비정질성이 높고 도포에 의해서 박막을 형성할 수 있으며, 박막 상태가 안정적이기 때문에, 유기 EL 소자용 화합물로서 우수하다. 본 발명의 아릴아민 화합물을 도포하여 수득한 박막을 정공 주입층 또는 정공 수송층으로서 사용하여 유기 EL 소자를 제조함으로써, 종래의 도포형 유기 EL 소자의 발광 효율과 내구성을 현저히 개량할 수 있다. 예를 들면, 가전 제품이나 조명에 적용할 수 있게 되었다.

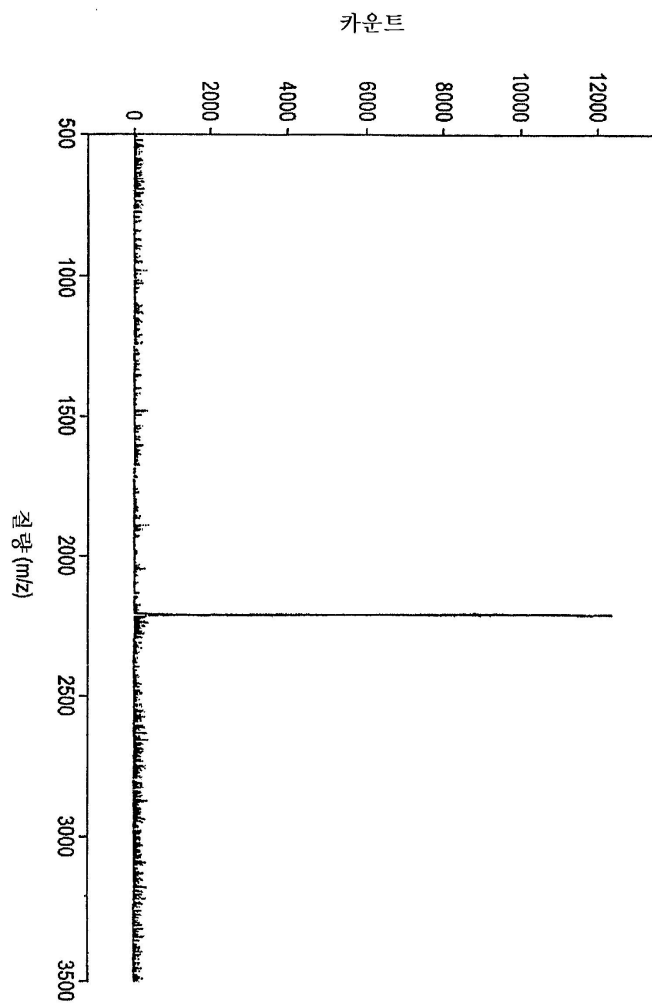
부호의 설명

[0136] 도면 중의 인용 기호는 각각 이하의 것을 나타낸다.

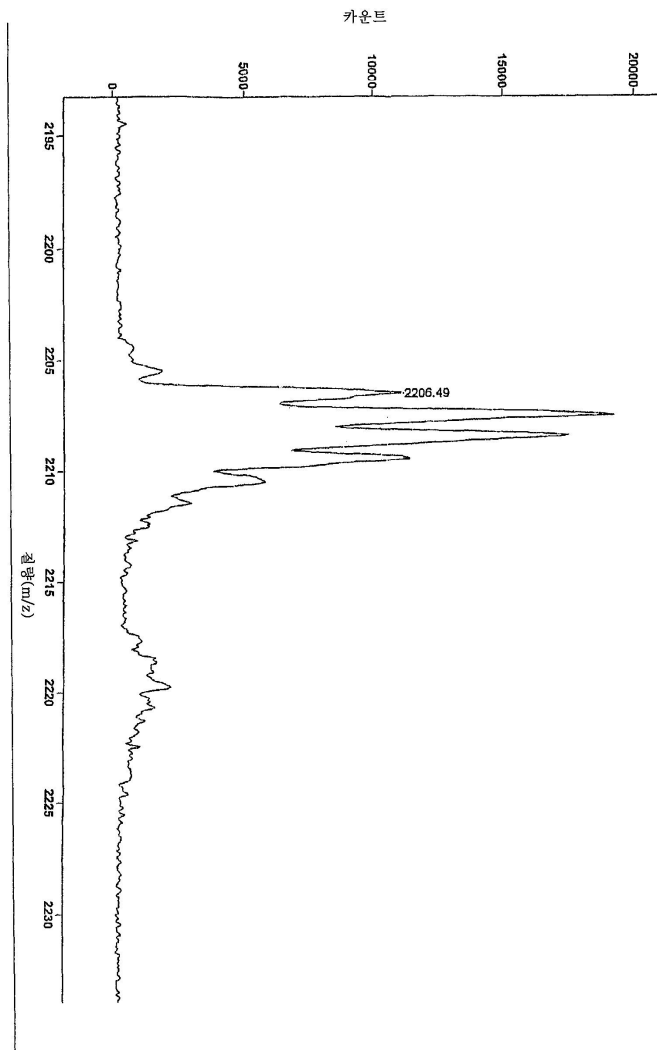
- 1: 유리 기판
- 2: 투명 양극
- 3: 정공 주입층
- 4: 정공 수송층
- 5: 발광층겸 전자 수송층
- 6: 정공 저지층
- 7: 음극

도면

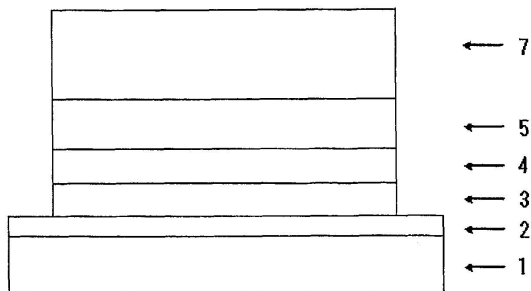
도면1



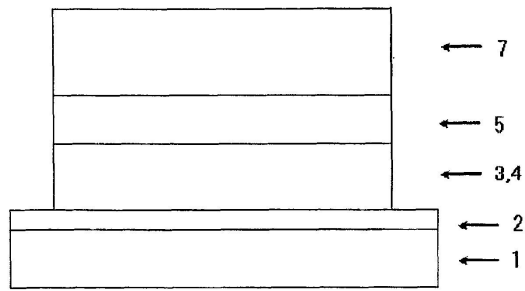
도면2



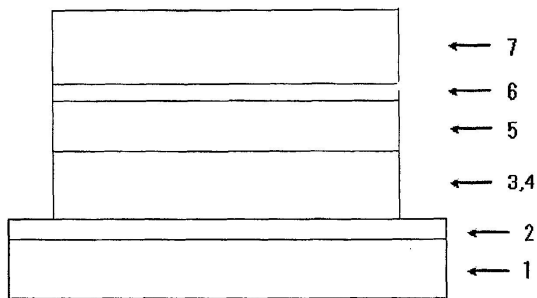
도면3



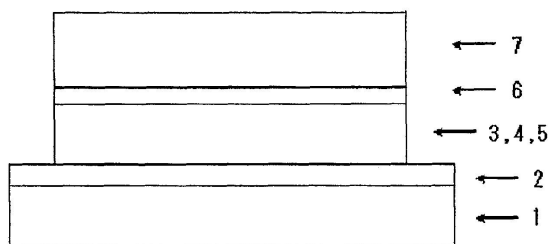
도면4



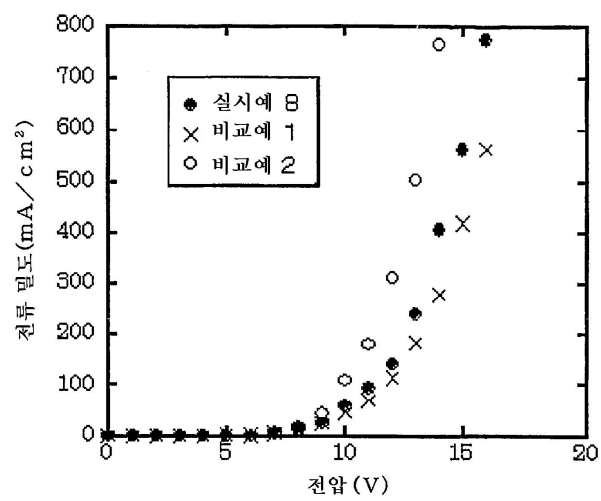
도면5



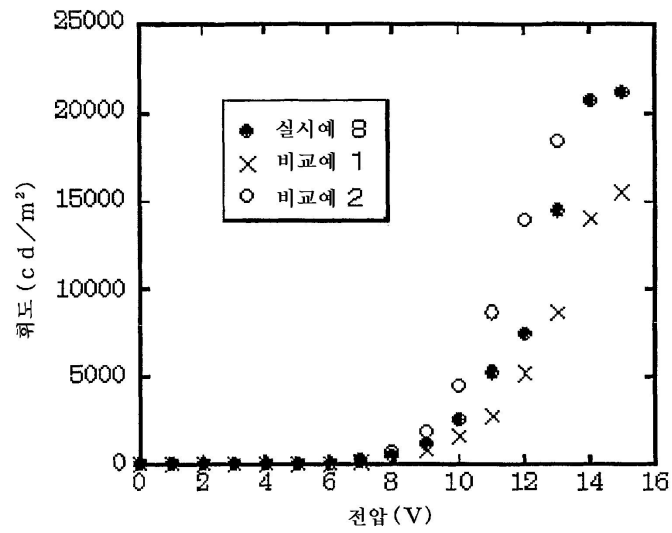
도면6



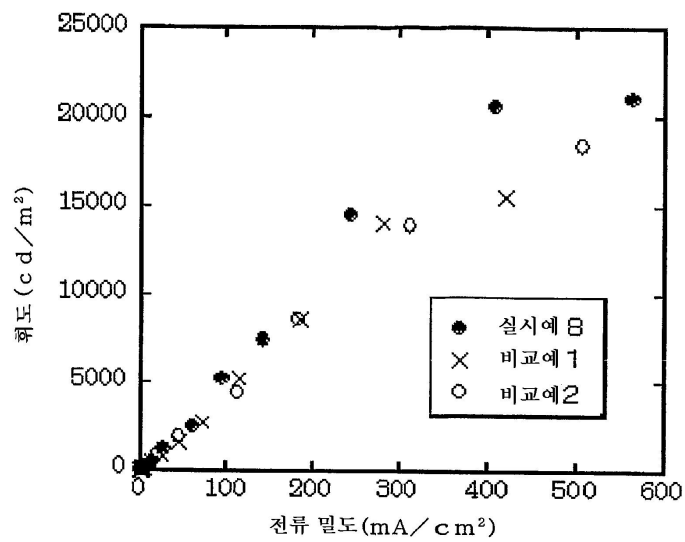
도면7



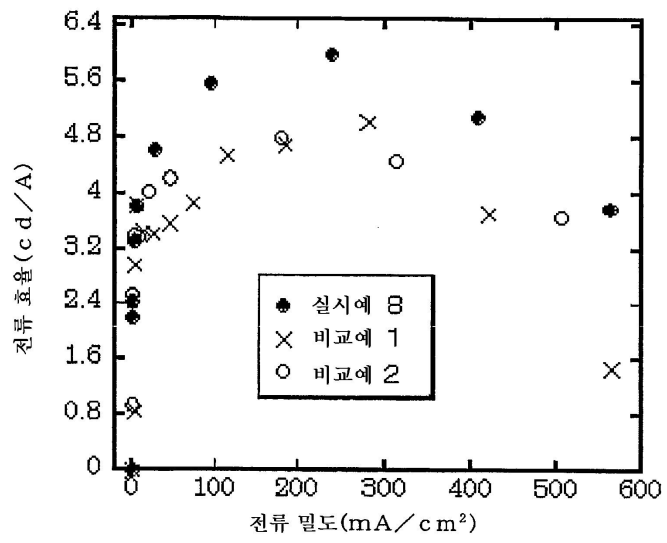
도면8



도면9



도면10



专利名称(译)	芳胺化合物和有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020120006549A	公开(公告)日	2012-01-18
申请号	KR1020117027400	申请日	2005-03-25
[标]申请(专利权)人(译)	保土谷化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	호도가야가가쿠고교가부시키가이샤		
当前申请(专利权)人(译)	호도가야가가쿠고교가부시키가이샤		
[标]发明人	MIKI TETSUZO 미끼데쯔조 TARUMOTO NAOHIRO 다루모토나오히로 TANIGUCHI YOSHIO 다니구찌요시오 ICHIKAWA MUSUBU 이찌가와무스부		
发明人	미끼,데쯔조 다루모토,나오히로 다니구찌,요시오 이찌가와,무스부		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 H05B33/14 H05B33/22 C07C211/54		
CPC分类号	C09K11/06 C07C211/54 C07D209/86 C09K2211/1014 H01L2251/5384 H05B33/14		
代理人(译)	Jangsugil		
优先权	2004089836 2004-03-25 JP 2004090334 2004-03-25 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供由下式 (1) 表示的分子量为1500至6000的芳胺化合物。
 <math display="block">\text{Ar-NH-Ar'}
 根据本发明，提供了一种能够形成具有优异的空穴注入和传输性能的稳定薄膜的芳胺化合物。通过使用上述化合物，可以显著提高常规有机EL器件的发光效率和耐久性。

