



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0135357
(43) 공개일자 2016년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0072 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7029549
(22) 출원일자(국제) 2015년02월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년10월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/055579
(87) 국제공개번호 WO 2015/146455
국제공개일자 2015년10월01일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-059924 2014년03월24일 일본(JP)

(71) 출원인
신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고
(72) 발명자
오가와 준야
일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자
나카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠 수미킨 가
가쿠 가부시키키가이샤 내
카이 타카히로
일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자
나카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠 수미킨 가
가쿠 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
윤동열

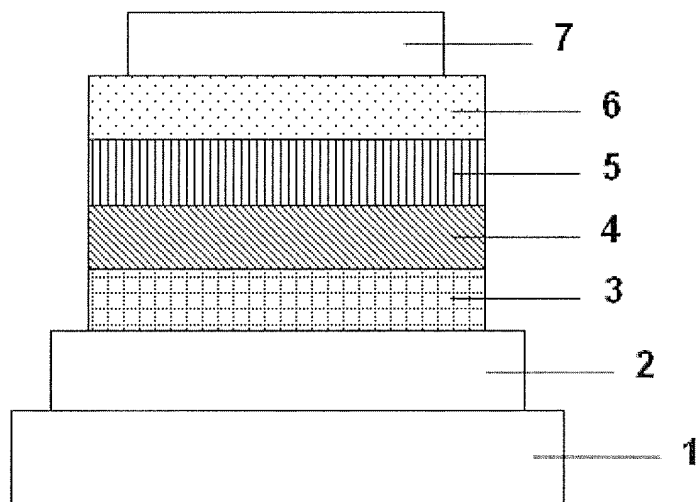
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 유기 전계발광 소자용 재료 및 이것을 사용한 유기 전계발광 소자

(57) 요약

발광 효율을 개선하고, 구동 안정성을 충분히 확보하면서, 간략한 구성을 가지는 유기 전계발광 소자와 그에 사용되는 재료를 개시한다. 카르보란환에 두개의 인돌로 카르바졸기가 방향족기를 통해 결합된 구조를 가지는 카르보란환 화합물로 이루어지는 유기 전계발광 소자 재료이다. 또한 기판 상에 적층된 양극과 음극 사이에 유기층을 가지는 유기 전계발광 소자로서, 이 유기층의 적어도 1층에 상기 유기 전계발광 소자 재료를 포함하는 유기 전계발광 소자이다. 이 유기층이 발광층인 경우, 인광 발광성 도펀트와 상기 유기 전계발광 소자 재료를 호스트 재료로서 함유한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0045 (2013.01)
H01L 51/0081 (2013.01)
H01L 51/5016 (2013.01)
H01L 51/5072 (2013.01)
H01L 51/5096 (2013.01)
C09K 2211/1029 (2013.01)
C09K 2211/1044 (2013.01)
C09K 2211/1059 (2013.01)
C09K 2211/1088 (2013.01)

(72) 발명자

우에다 토키코

일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자 나
카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠 수미킨 가가쿠
가부시킴가이샤 내

타다 마사시

일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자 나
카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠 수미킨 가가쿠
가부시킴가이샤 내

코모리 마사키

일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자 나
카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠 수미킨 가가쿠
가부시킴가이샤 내

야마모토 토시히로

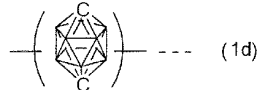
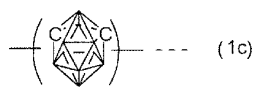
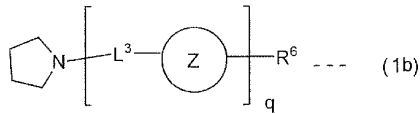
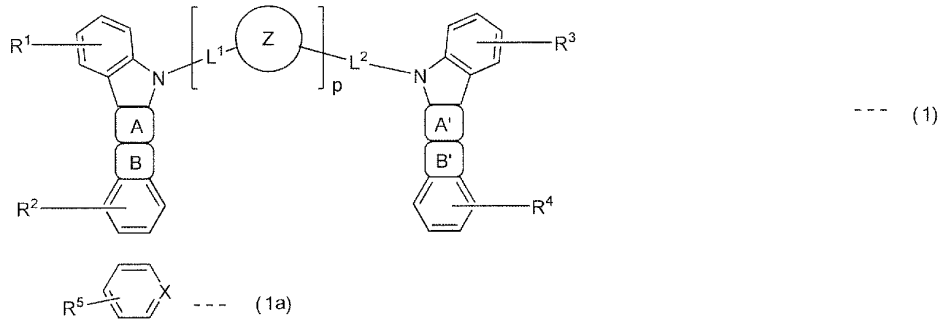
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 14번 1고
신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시킴가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식(1)로 나타내는 카르보란 화합물로 이루어지는 유기 전계발광 소자용 재료.



여기서, 환 A, 환 A'은 인접환과 임의의 위치에서 축합하는 식(1a)로 나타내는 방향족환을 나타내고, 환 B, 환 B'은 질소 함유 5원환이 인접환과 임의의 위치에서 축합하는 식(1b)로 나타내는 복소환을 나타내며, X는 메틴 또는 질소원자를 나타낸다. 환 Z는 식(1c) 또는 식(1d)로 나타내는 $C_2B_{10}H_{10}$ 의 2개의 카르보란기를 나타내며, 분자 내에 환 Z가 복수 존재하는 경우는 동일해도 되고 달라도 된다.

p, q는 반복 수를 나타내고, 0~5의 정수이며, p 및 2개의 q 중 적어도 하나는 1 이상의 정수이다. 또한 동일 분자 내에 존재하는 2개의 식(1a) 또는 식(1b)는 동일해도 되고 달라도 된다.

L^1 , L^2 , L^3 은 각각 독립적으로, 치환 혹은 미치환의 탄소수 6~22의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 미치환의 탄소수 3~18의 방향족 복소환기, 또는 상기 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기 및 상기 치환 혹은 미치환의 방향족 복소환기로부터 선택되는 임의의 방향족기가 2~6개 연결되어 구성되는 연결 방향족기를 나타내며, 연결 방향족기의 경우는 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 된다.

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 은 각각 독립적으로, 수소, 치환 혹은 미치환의 탄소수 6~22의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 미치환의 탄소수 3~18의 방향족 복소환기, 또는 상기 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기 및 상기 치환 혹은 미치환의 방향족 복소환기로부터 선택되는 임의의 방향족기가 2~6개 연결되어 구성되는 연결 방향족기를 나타내며, 연결 방향족기의 경우는 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

X가 메틴인, 유기 전계발광 소자용 재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

환 Z가 식(1c)로 나타내는 2가의 카르보란기인, 유기 전계발광 소자용 재료.

청구항 4

제1항에 있어서,

L^1 , L^2 , L^3 이 각각 독립적으로, 치환 혹은 미치환의 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 미치환의 탄소수 3~18의 방향족 복소환기, 또는 상기 방향족 탄화수소기 및 상기 방향족 복소환기 중에서 선택되는 방향족기가 2~6개 연결되어 구성되어 있는 연결 방향족기인, 유기 전계발광 소자용 재료.

청구항 5

제1항에 있어서,

L^1 , L^2 , L^3 이 각각 독립적으로, 치환 혹은 미치환의 탄소수 3~18의 방향족 복소환기, 또는 상기 방향족 복소환기로부터 선택되는 방향족기가 2~6개 연결되어 구성되어 있는 연결 방향족기인, 유기 전계발광 소자용 재료.

청구항 6

제1항에 있어서,

$R^1 \sim R^5$ 가 수소인, 유기 전계발광 소자용 재료.

청구항 7

기관 상에 양극, 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 전계발광 소자에서, 상기 유기층의 적어도 1층이 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계발광 소자용 재료를 포함하는 유기층인 것을 특징으로 하는, 유기 전계발광 소자.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 유기 전계발광 소자용 재료를 포함하는 유기층이, 발광층, 전자 수송층, 및 정공 저지층으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 층인, 유기 전계발광 소자.

청구항 9

제7항에 있어서,

유기 전계발광 소자용 재료를 포함하는 유기층이, 인광 발광 도펀트를 함유하는 발광층인 것을 특징으로 하는, 유기 전계발광 소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

인광 발광 도펀트의 발광 파장이 600nm 이하에서 발광 극대파장을 가지는, 유기 전계발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 카르보란 화합물을 유기 전계발광 소자용 재료로 사용한 유기 전계발광 소자에 관한 것이며, 상세하게는 유기 화합물을 포함하는 발광층에 전계를 인가하여 광을 방출하는 박막형 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 유기 전계발광 소자(이하, 유기 EL 소자라고 함)는, 그 가장 간단한 구조로는 발광층 및 상기 층을 낀 한 쌍의 대향전극으로 구성되어 있다. 즉, 유기 EL 소자에서는, 양(兩) 전극 간에 전계가 인가되면, 음극으

로부터 전자가 주입되고 양극으로부터 정공이 주입되며, 이들이 발광층에서 재결합되어 광을 방출하는 현상을 이용한다.

[0003] 최근, 유기 박막을 사용한 유기 EL 소자의 개발이 진행되어 왔다. 특히, 발광 효율을 높이기 위해, 전극으로부터 캐리어 주입의 효율 향상을 목적으로 하여 전극의 종류의 최적화를 실시하고, 방향족 디아민으로 이루어지는 정공 수송층과 8-하이드록시퀴놀린알루미늄 착체(Alq_3)로 이루어지는 발광층을 전극 간에 박막으로서 마련한 소자의 개발에 의해, 종래의 안트라센 등의 단결정을 사용한 소자와 비교하여 대폭적인 발광 효율의 개선이 이루어졌기 때문에, 자발광·고속 응답성과 같은 특징을 가지는 고성능 플랫 패널에 대한 실용화를 목표로 하여 진행되어 왔다.

[0004] 또한 소자의 발광 효율을 높이는 시도로서, 형광이 아니라 인광을 사용하는 것도 검토되고 있다. 상기의 방향족 디아민으로 이루어지는 정공 수송층과 Alq_3 로 이루어지는 발광층을 마련한 소자를 비롯한 많은 소자가 형광 발광을 이용한 것이었지만, 인광 발광을 이용하는, 즉 삼중항 여기(勵起) 상태로부터의 발광을 이용함으로써, 종래의 형광(일중항)을 이용한 소자와 비교하여 3~4배 정도의 효율 향상이 기대된다. 이 목적을 위해 쿠마린 유도체나 벤조페논 유도체를 발광층으로 하는 것이 검토되어 왔지만, 매우 낮은 휘도밖에 얻지 못했다. 또한 삼중항 상태를 이용하는 시도로서, 유로퓸 착체를 이용하는 것이 검토되어 왔지만, 이것도 고(高)효율의 발광에는 이르지 못했다. 최근에는, 발광의 고효율화나 장(長)수명화를 목적으로 이리듐 착체 등의 유기 금속 착체를 중심으로 다수의 연구가 진행되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) W001/041512 A1
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2001-313178호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2005-162709호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2005-166574호
(특허문헌 0005) W02013/094834 A1
(특허문헌 0006) US2009/0167162 A1

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 17982-17990

발명의 내용

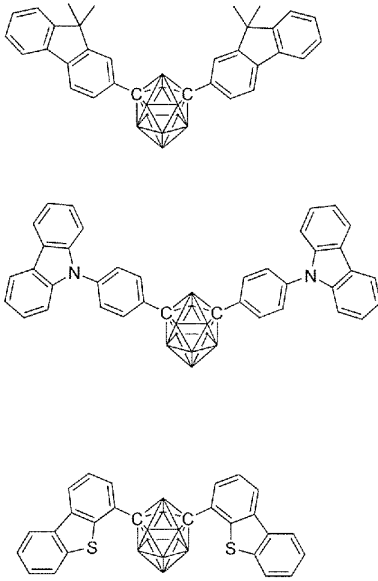
해결하려는 과제

[0007] 높은 발광 효율을 얻기 위해서는, 상기 도펀트 재료와 동시에, 사용하는 호스트 재료가 중요해진다. 호스트 재료로서 제안되고 있는 대표적인 것으로서, 특허문헌 2에서 소개되고 있는 카르바졸 화합물인 4,4'-비스(9-카르바졸릴)비페닐(CBP)을 들 수 있다. CBP는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 착체(Ir(ppy)_3)로 대표되는 녹색 인광 발광 재료의 호스트 재료로 사용한 경우, CBP는 정공을 흘리기 쉽고 전자를 흘리기 어려운 특성상, 전하 주입 균형이 무너지고, 과잉 정공은 전자 수송층 측으로 흘러 나가, 결과적으로 Ir(ppy)_3 으로부터의 발광 효율이 저하된다.

[0008] 상술한 바와 같이, 유기 EL 소자에서 높은 발광 효율을 얻기 위해서는, 높은 삼중항 여기 에너지를 가지면서, 양 전하(정공·전자) 주입 수송 특성에서 균형 잡힌 호스트 재료가 필요하다. 또한 전기 화학적으로 안정적이며, 높은 내열성과 함께 뛰어난 비결정질 안정성을 구비하는 화합물이 요구되고 있어, 새로운 개량이 요구되고 있다.

[0009] 특허문헌 3, 4, 5, 6 및 비특허문헌 1에서는, 이하에 나타내는 바와 같은 카르보란 화합물이 개시되어 있다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

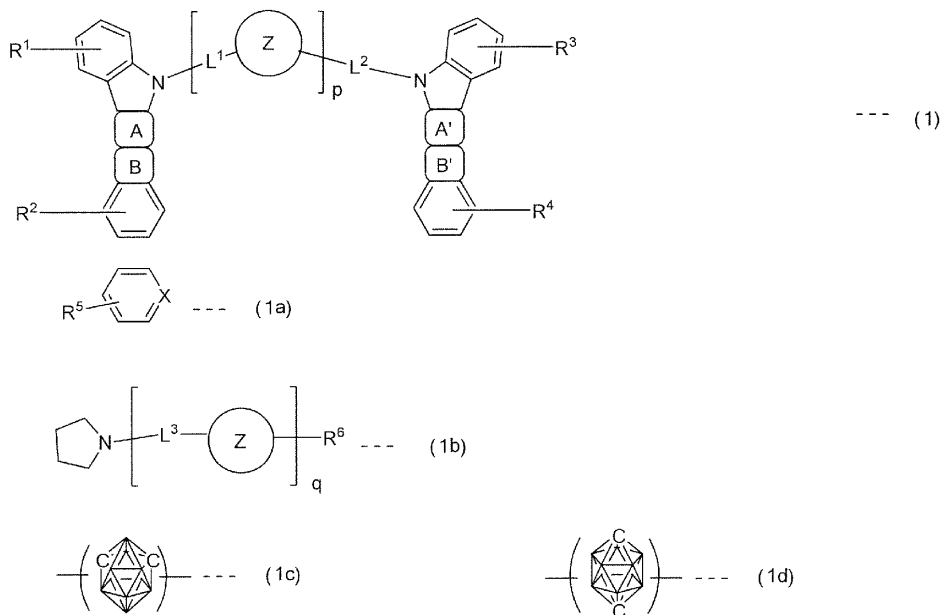
[0012] 유기 EL 소자를 플랫 패널 디스플레이 등의 표시 소자에 응용하기 위해서는, 소자의 발광 효율을 개선함과 동시에 구동 시의 안정성을 충분히 확보할 필요가 있다. 본 발명은 상기 현상에 비추어, 고효율이면서 높은 구동 안정성을 가진 실용상 유용한 유기 EL 소자 및 그에 적합한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 인돌로 카르바줄기 상에 적어도 하나 이상의 카르보란기가 결합되면서, 분자 중에 인돌로 카르바줄기를 2개 가지는 화합물을 유기 EL 소자에 사용함으로써 뛰어난 특성을 나타내는 것을 찾아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0014] 본 발명은 일반식(1)로 나타내는 카르보란 화합물로 이루어지는 유기 전계발광 소자용 재료에 관한 것이다.

[0015] [화학식 2]



[0016]

[0017] 여기서, 환 A, 환 A'은 인접환과 임의의 위치에서 축합하는 식(1a)로 나타내는 방향족환을 나타내고, 환 B, 환 B'은 질소 함유 5원환이 인접환과 임의의 위치에서 축합하는 식(1b)로 나타내는 복소환을 나타내며, X는 메틴

또는 질소원자를 나타낸다. 환 Z는 식(1c) 또는 식(1d)로 나타내는 $C_{2B_{10}H_{10}}$ 의 2개의 카르보란기를 나타내며, 분자 내에 환 Z가 복수 존재하는 경우는 동일해도 되고 달라도 된다.

[0018] p, q는 반복 수를 나타내고, 0~5의 정수이며, p 및 2개의 q 중 적어도 하나는 1 이상의 정수이다. 또한 동일 분자 내에 존재하는 2개의 식(1a) 또는 식(1b)는 동일해도 되고 달라도 된다.

[0019] L^1 , L^2 , L^3 은 각각 독립적으로, 치환 혹은 미치환의 탄소수 6~22의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 미치환의 탄소수 3~18의 방향족 복소환기, 또는 상기 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기 및 상기 치환 혹은 미치환의 방향족 복소환기로부터 선택되는 임의의 방향족기가 2~6개 연결되어 구성되는 연결 방향족기를 나타내며, 연결 방향족기의 경우는 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 된다.

[0020] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 은 각각 독립적으로, 수소, 치환 혹은 미치환의 탄소수 6~22의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 미치환의 탄소수 3~18의 방향족 복소환기, 또는 상기 치환 혹은 미치환의 방향족 탄화수소기 및 상기 치환 혹은 미치환의 방향족 복소환기로부터 선택되는 임의의 방향족기가 2~6개 연결되어 구성되는 연결 방향족기를 나타내며, 연결 방향족기의 경우는 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 된다.

[0021] 일반식(1)에서, X가 메틴인 것, 또는 일반식(1)에서, 환 Z가 식(1c)로 나타나는 $C_{2B_{10}H_8}$ 의 2개의 카르보란기인 것이 바람직하다.

[0022] 일반식(1) 중, L^1 , L^2 , L^3 이 각각 독립적으로, 치환 혹은 미치환의 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 미치환의 탄소수 3~18의 방향족 복소환기, 또는 상기 방향족 탄화수소기 및 상기 방향족 복소환기로부터 선택되는 방향족기가 2~6개 연결되어 구성되어 있는 연결 방향족기인 것이 바람직하고, L^1 , L^2 , L^3 이 각각 독립적으로, 치환 혹은 미치환의 탄소수 3~18의 방향족 복소환기, 또는 상기 방향족 복소환기로부터 선택되는 방향족기가 2~6개 연결되어 구성되어 있는 연결 방향족기인 것이 보다 바람직하다. 또한 R^1 ~ R^5 가 수소인 것이 바람직하다.

[0023] 또한 본 발명은 기관 상에 양극, 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 전계발광 소자에서, 상기의 유기 전계발광 소자용 재료를 포함하는 유기층을 가지는 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.

[0024] 또한 상기 유기 전계발광 소자용 재료를 포함하는 유기층이, 인광 발광 도펀트를 함유하는 것이 바람직하다. 그리고 인광 발광 도펀트의 발광 파장이 600nm 이하로 발광 극대파장을 가지는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 유기 전계발광 소자용 재료는, 2개의 인돌로 카르바졸환과 적어도 하나 이상의 카르보란기를 가지는 구조를 취한다. 이러한 구조적 특징을 가지는 카르보란 화합물은, 전자 주입 수송성에 영향을 주는 최저 공궤도(LUMO)가 카르보란기 상에 분포되고, 정공 주입 수송성에 영향을 주는 최고 피점궤도(HOMO)가 인돌로 카르바졸환 상에 각각 분포된다. 그러므로 카르보란기의 수, 카르보란기 혹은 인돌로 카르바졸환에 결합되는 치환기의 종류 또는 수를 바꿈으로써 소자의 전하 주입 수송성을 높은 수준으로 제어할 수 있다. 또한 도펀트의 최저 삼중항 여기 에너지(T1 에너지)를 가두기에 충분히 높은 T1 에너지를 가지기 때문에, 도펀트로부터의 효율적인 발광을 가능하게 한다. 이상의 특징으로부터, 이것을 유기 EL 소자에 사용함으로써 소자의 구동 전압의 저감 및 높은 발광 효율을 달성할 수 있다.

[0026] 또한 본 발명의 유기 전계발광 소자용 재료는, 양호한 비결정질 특성과 높은 열안정성을 나타냄과 동시에 여기 상태에서 매우 안정적이기 때문에, 이것을 사용한 유기 EL 소자는 구동 수명이 길어, 실용 수준의 내구성을 가진다.

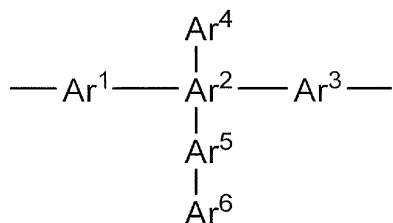
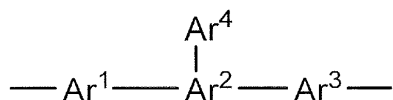
도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 유기 EL 소자의 한 구조예를 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

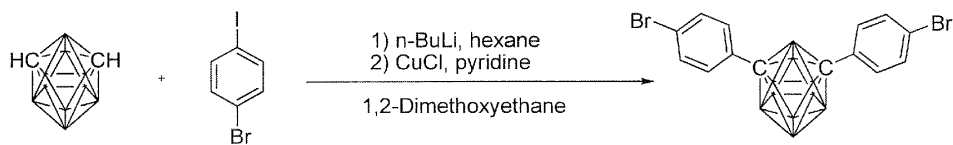
[0028] 본 발명의 유기 전계발광 소자용 재료는, 상기 일반식(1)로 나타내는 카르보란 화합물이다. 이 카르보란 화합물은, 적어도 하나 이상의 카르보란기와 결합되면서 인돌로 카르바졸기를 2개 가짐으로써, 뛰어난 효과를 가져온다고 생각된다.

- [0029] 일반식(1)에서, L^1 , L^2 , L^3 은 각각 독립적으로, 치환 혹은 미치환의 탄소수 6~22의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 미치환의 탄소수 3~18의 방향족 복소환기, 또는 연결 방향족기를 나타낸다. 여기서, 연결 방향족기는, 상기 미치환의 탄소수 6~22의 방향족 탄화수소기, 및 치환 혹은 미치환의 탄소수 3~18의 방향족 복소환기로부터 선택되는 방향족기의 방향족환이 2~6개 연결되어 구성되는쇄상으로 연결된 방향족기이다. 이 연결 방향족기는 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 되고, 연결되는 방향족환은 동일해도 되고 달라도 된다.
- [0030] 일반식(1)에서, $R^1 \sim R^6$ 은 수소, 또는 치환 혹은 미치환의 탄소수 6~22의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 미치환의 탄소수 3~18의 방향족 복소환기, 또는 연결 방향족기를 나타낸다. 여기서, 연결 방향족기는, 상기 미치환의 탄소수 6~22의 방향족 탄화수소기, 및 치환 혹은 미치환의 탄소수 3~18의 방향족 복소환기로부터 선택되는 방향족기의 방향족환이 2~6개 연결되어 구성되는쇄상으로 연결된 방향족기이다. 이 연결 방향족기는 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 되고, 연결되는 방향족환은 동일해도 되고 달라도 된다.
- [0031] 일반식(1)에서, 분자 내에 복수 존재할 수 있는 기는, 동일한 기호이어도 되고, 각각 독립적으로 변화해도 된다. 예를 들면, L^1 , L^3 , 환 Z, 식(1a), 식(1b) 및 식(1a), (1b) 중에 존재하는 X, R^5 , R^6 , q는 동일한 기호가 분자 내에 복수 존재할 수 있지만, 이들은 동일해도 되고 달라도 된다.
- [0032] 미치환의 방향족 탄화수소기의 구체예로는 벤젠, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 페난트렌, 트리페닐렌, 테트라페닐렌, 플루오란텐, 피렌, 크리센 등의 방향족 탄화수소 화합물, 또는 이들이 복수 연결된 방향족 탄화수소 화합물로부터 수소를 제거하고 생기는 기를 들 수 있고, 바람직하게는 벤젠, 나프탈렌, 플루오렌, 페난트렌, 또는 트리페닐렌으로부터 수소를 제거하고 생기는 기이다.
- [0033] 미치환의 방향족 복소환기의 구체예로는, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 나프티리딘, 카르바졸, 아크리딘, 아제핀, 트리벤조아제핀, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 디벤조포스폴, 디벤조보롤 등의 방향족 복소환 화합물, 또는 이들이 복수 연결된 방향족 복소환 화합물로부터 수소를 제거하고 생기는 연결기를 들 수 있고, 바람직하게는 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 카르바졸로부터 수소를 제거하고 생기는 기이다.
- [0034] 방향족 탄화수소 화합물 또는 방향족 복소환 화합물이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 수소를 제거하고 생기는 연결 방향족기는, 방향족환이 2~6개 연결되어 구성되는 기이며, 연결되는 방향족환은 동일해도 되고 달라도 되고, 방향족 탄화수소기와 방향족 복소환기의 양자가 포함되어도 된다. 연결되는 방향족환의 수는 2~4가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 또는 3이다.
- [0035] 상기 연결 방향족기의 구체예로는, 비페닐, 테르페닐, 페닐나프탈렌, 디페닐나프탈렌, 페닐안트라센, 디페닐안트라센, 디페닐플루오렌, 비피리딘, 비피리미딘, 비트리아진, 비스카르바졸, 페닐피리딘, 페닐피리미딘, 페닐트리아진, 페닐카르바졸, 디페닐피리딘, 디페닐트리아진, 비스카르바졸릴벤젠 등으로부터 수소를 제거하고 생기는 기를 들 수 있다.
- [0036] 상기 방향족 탄화수소기, 방향족 복소환기 또는 연결 방향족기는, 치환기를 가져도 되고, 치환기를 가지는 경우, 바람직한 치환기로는, 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 또는 아세틸기이다. 보다 바람직하게는, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~2의 알콕시기, 또는 아세틸기이다.
- [0037] 여기서, 상기 연결 방향족기는, 2개의 기인 경우, 예를 들면 하기식으로 나타내고, 직쇄상, 또는 분기상으로 연결되어도 된다.



(Ar¹~Ar⁶은 미치환의 방향족 탄화수소화 또는 방향족 복소화)

[화학식 4]

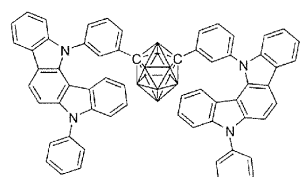


[A-1]

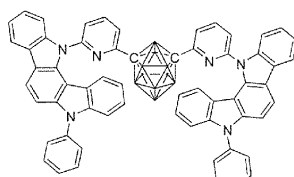
– 9 –

[0051]

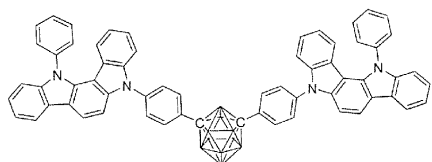
[화학식 5]



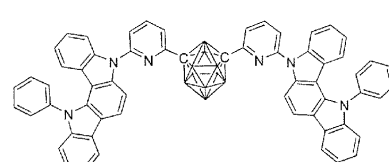
1



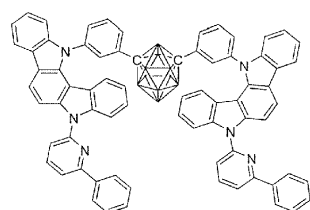
2



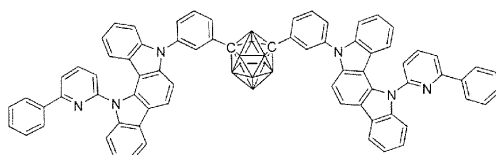
3



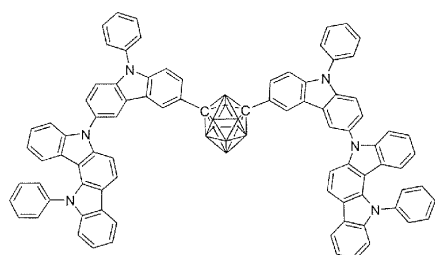
4



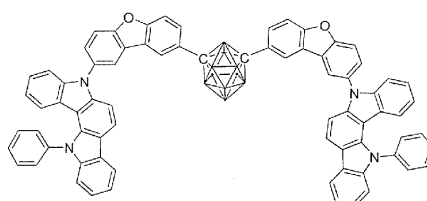
5



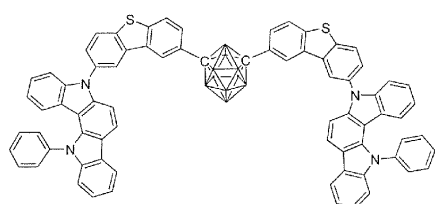
6



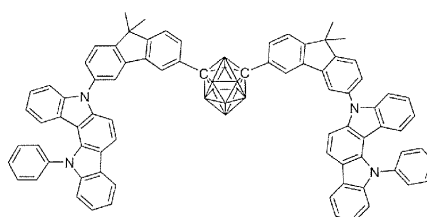
7



8



9

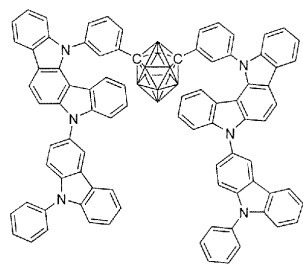


10

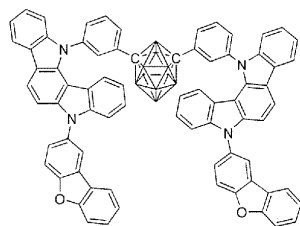
[0052]

[0053]

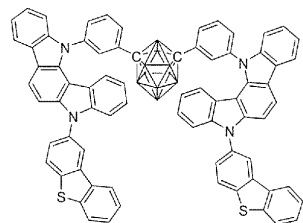
[화학식 6]



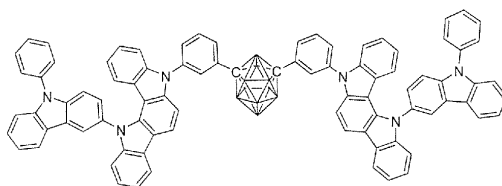
11



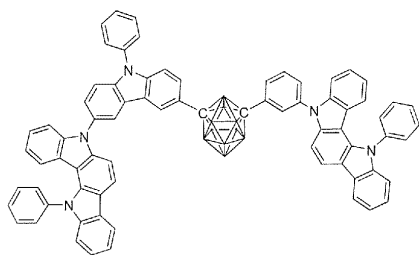
12



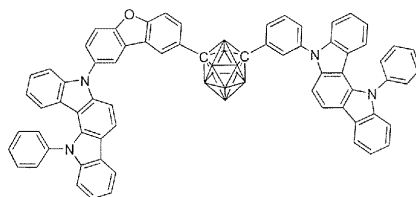
13



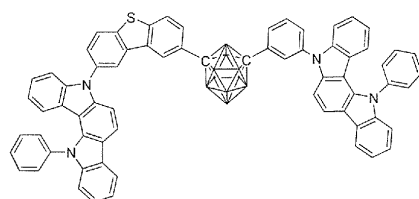
14



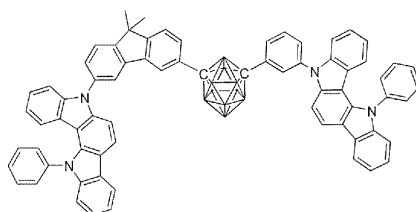
15



16



17

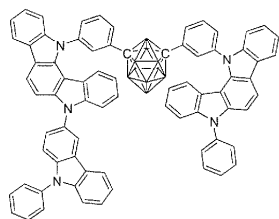


18

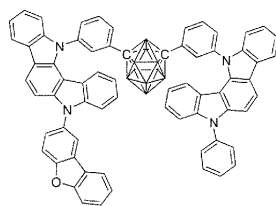
[0054]

[0055]

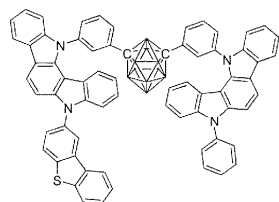
[화학식 7]



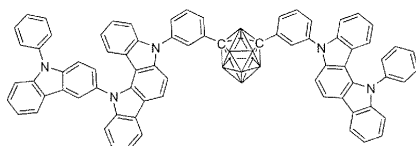
19



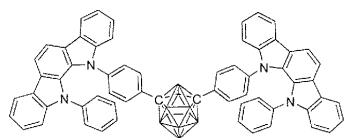
20



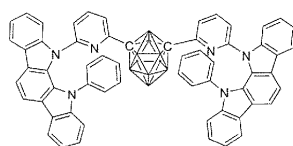
21



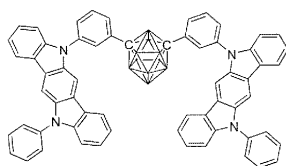
22



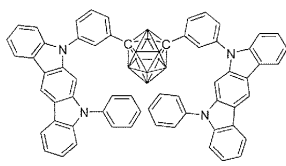
23



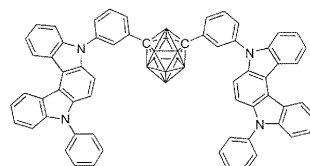
24



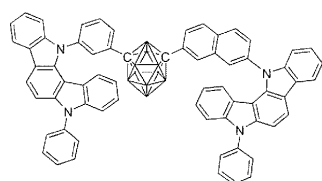
25



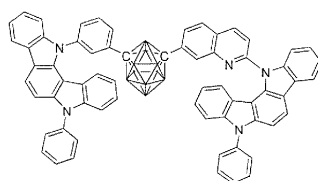
26



27



28

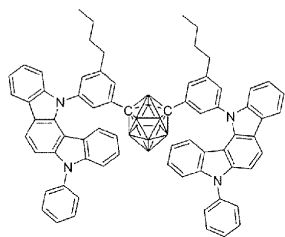


29

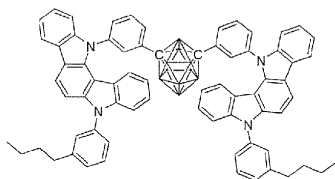
[0056]

[0057]

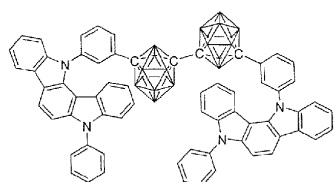
[화학식 8]



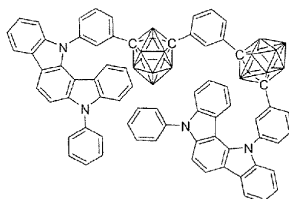
30



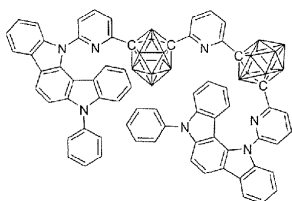
31



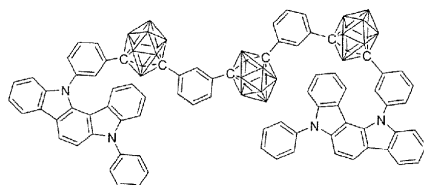
32



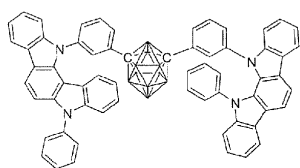
33



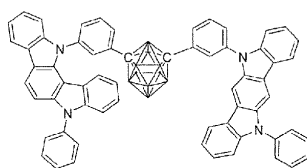
34



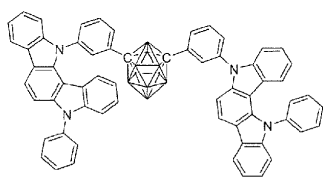
34-2



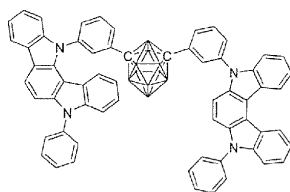
35



36



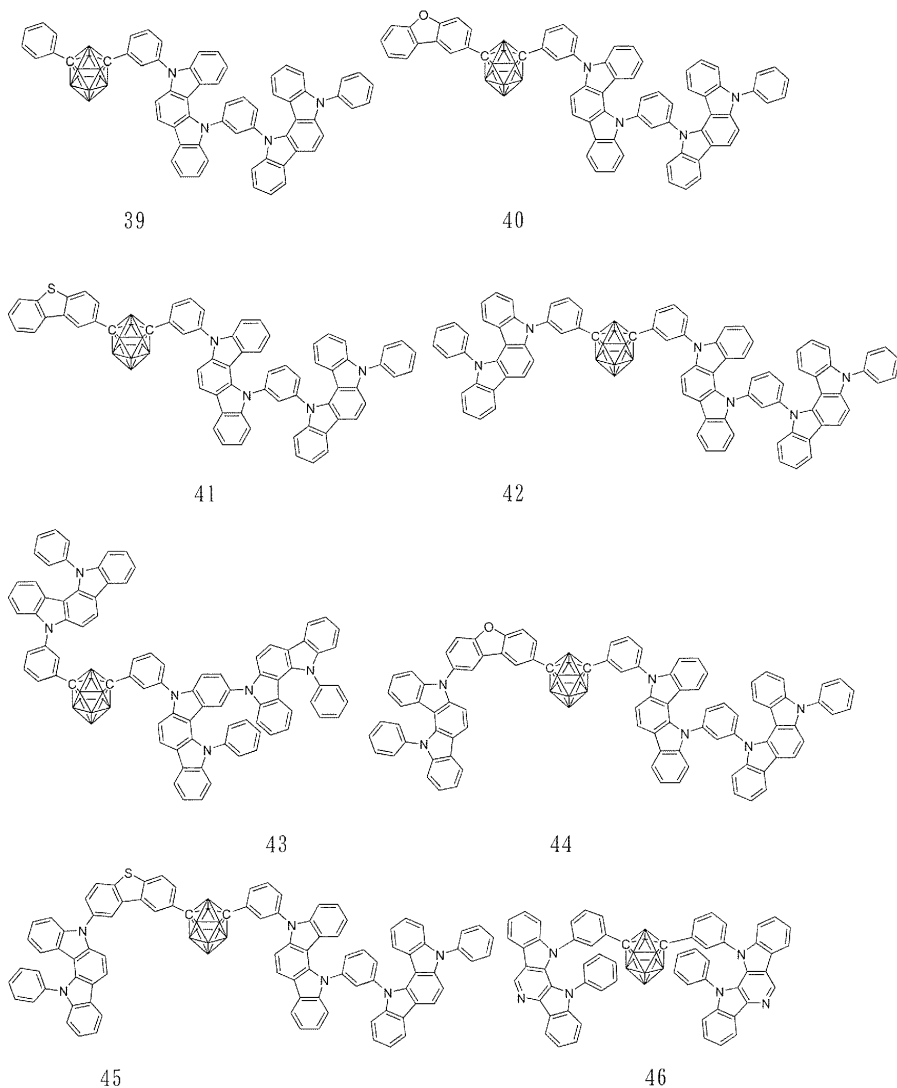
37



38

[0058]

[0059] [화학식 9]



[0060]

[0061] 본 발명의 유기 전계발광 소자용 재료는, 일반식(1)로 나타내는 카르보란 화합물로 이루어진다. 따라서 본 발명의 유기 전계발광 소자용 재료를, 본 발명의 카르보란 화합물, 일반식(1)로 나타내는 화합물, 본 발명의 재료 등이라고도 한다.

[0062] 기관 상에 양극, 복수의 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 EL 소자의 적어도 하나의 유기층에 본 발명의 유기 전계발광 소자용 재료를 함유시킴으로써, 뛰어난 유기 전계발광 소자를 부여한다. 함유시키는 유기층으로는, 발광층, 전자 수송층 또는 정공 저지층이 적합하다. 여기서, 발광층에 사용하는 경우는, 형광 발광, 지연 형광 발광 또는 인광 발광성의 도펀트를 함유하는 발광층의 호스트 재료로 사용할 수 있는 것 외에도, 본 발명의 화합물을 형광 및 지연 형광을 방사하는 유기 발광 재료로 사용할 수 있다. 형광 및 지연 형광을 방사하는 유기 발광 재료로 사용하는 경우, 여기 일중항 에너지, 여기 삼중항 에너지의 적어도 어느 한쪽이 본 발명의 화합물보다도 높은 값을 가지는 다른 유기 화합물을 호스트 재료로 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 화합물은, 인광 발광 도펀트를 함유하는 발광층의 호스트 재료로서 함유시키는 것이 특히 바람직하다.

[0063] 다음으로, 본 발명의 유기 전계발광 소자용 재료를 사용한 유기 EL 소자에 대해 설명한다.

[0064] 본 발명의 유기 EL 소자는, 기관 상에 적층된 양극과 음극 사이에, 적어도 하나의 발광층을 가지는 유기층을 가지면서, 적어도 하나의 유기층은, 본 발명의 유기 전계발광 소자용 재료를 포함한다. 유리하게는, 인광 발광 도펀트와 함께 본 발명의 유기 전계발광 소자용 재료를 발광층 중에 포함한다.

[0065] 다음으로, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조에 대해 도면을 참조하면서 설명하지만, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조는, 조금도 도시한 것에 한정되는 것이 아니다.

- [0066] 도 1은 본 발명에 사용되는 일반적인 유기 EL 소자의 구조예를 나타내는 단면도이며, 1은 기판, 2는 양극, 3은 정공 주입층, 4는 정공 수송층, 5는 발광층, 6은 전자 수송층, 7은 음극을 각각 나타낸다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는 발광층과 인접하여 여기자 저지층을 가져도 되고, 또한 발광층과 정공 주입층 사이에 전자 저지층을 가져도 된다. 여기자 저지층은 발광층의 양극 측, 음극 측의 어디에도 삽입할 수 있고, 양쪽 동시에 삽입하는 것도 가능하다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는, 기판, 양극, 발광층 및 음극을 필수적인 층으로서 가지지만, 필수적인 층 이외의 층에 정공 주입 수송층, 전자 주입 수송층을 가지는 것이 좋고, 또한 발광층과 전자 주입 수송층 사이에 정공 저지층을 가지는 것이 좋다. 또한 정공 주입 수송층은, 정공 주입층과 정공 수송층의 어느 하나 또는 양자를 의미하고, 전자 주입 수송층은 전자 주입층과 전자 수송층의 어느 하나 또는 양자를 의미한다.
- [0067] 또한 도 1과는 반대의 구조, 즉 기판(1) 상에 음극(7), 전자 수송층(6), 발광층(5), 정공 수송층(4), 양극(2)의 순서대로 적층하는 것도 가능하며, 이 경우도, 필요에 의해 층을 추가하거나 생략하는 것이 가능하다.
- [0068] -기판-
- [0069] 본 발명의 유기 EL 소자는, 기판에 지지되어 있는 것이 바람직하다. 이 기판에 대해서는, 특별한 제한은 없으며, 종래부터 유기 EL 소자로 관용되고 있는 것이면 되고, 예를 들면 유리, 투명 플라스틱, 석영 등으로 이루어지는 것을 사용할 수 있다.
- [0070] -양극-
- [0071] 유기 EL 소자에서의 양극으로는, 일함수(work function)가 큰(4eV 이상) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 바람직하게 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로는 Au 등의 금속, CuI, 인듐틴옥사이드(ITO), SnO₂, ZnO 등의 도전성 투명 재료를 들 수 있다. 또한 IDIXO(In₂O₃-ZnO) 등 비결정질로 투명 도전막을 제작 가능한 재료를 사용해도 된다. 양극은 이들 전극 물질을 증착이나 스퍼터링(sputtering) 등의 방법에 의해 박막을 형성시켜, 포토리소그래피(photolithography)법으로 원하는 형상의 패턴을 형성해도 되고, 혹은 패턴 정밀도를 그다지 필요로 하지 않는 경우는(100 μ m 이상 정도), 상기 전극 물질의 증착이나 스퍼터링 시에 원하는 형상의 마스크를 통해 패턴을 형성해도 된다. 혹은 유기 도전성 화합물과 같이 도포 가능한 물질을 사용하는 경우에는, 인쇄 방식, 코팅 방식 등 습식 성막법을 사용할 수도 있다. 이 양극으로부터 발광을 취출하는 경우에는, 투과율을 10%보다 크게 하는 것이 바람직하고, 또한 양극으로서의 시트 저항은 수백 $\Omega/\square$ 이하가 바람직하다. 또한 막두께는 재료에 따라서도 다르지만, 통상 10~1000nm, 바람직하게는 10~200nm의 범위에서 선택된다.
- [0072] -음극-
- [0073] 한편, 음극으로는, 일함수가 작은(4eV 이하) 금속(전자 주입성 금속이라고 칭함), 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로는, 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘/구리 혼합물, 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화알루미늄(Al₂O₃) 혼합물, 인듐, 리튬/알루미늄 혼합물, 희토류 금속 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 전자 주입성 및 산화 등에 대한 내구성 면에서, 전자 주입성 금속과 이보다 일함수의 값이 크고 안정된 금속인 제2 금속의 혼합물, 예를 들면 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화알루미늄(Al₂O₃) 혼합물, 리튬/알루미늄 혼합물, 알루미늄 등이 바람직하다. 음극은 이들 전극 물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다. 또한 음극으로서의 시트 저항은 수백 $\Omega/\square$ 이하가 바람직하고, 막두께는 통상 10nm~5 μ m, 바람직하게는 50~200nm의 범위에서 선택된다. 또한 발광한 광을 투과시키기 위해, 유기 EL 소자의 양극 또는 음극의 어느 한쪽이, 투명 또는 반투명하면 발광 휘도가 향상되어 알맞다.
- [0074] 또한 음극에 상기 금속을 1~20nm의 막두께로 제작한 후에, 양극의 설명에서 예로 든 도전성 투명 재료를 그 위에 제작함으로써 투명 또는 반투명의 음극을 제작할 수 있고, 이것을 응용함으로써 양극과 음극 양쪽이 투과성을 가지는 소자를 제작할 수 있다.
- [0075] -발광층-
- [0076] 발광층은 양극 및 음극의 각각으로부터 주입된 정공 및 전자가 재결합함으로써 여기자가 생성된 후 발광하는 층이며, 발광층에는 유기 발광 재료와 호스트 재료를 포함한다.
- [0077] 발광층이 형광 발광층인 경우, 형광 발광 재료는 적어도 1종의 형광 발광 재료를 단독으로 사용해도

상관없지만, 형광 발광 재료를 형광 발광 도펀트로 사용하고, 호스트 재료를 포함하는 것이 바람직하다.

[0078] 발광층에서의 형광 발광 재료로는, 일반식(1)로 나타내는 카르보란 화합물을 사용할 수 있지만, 다수의 특허문헌 등에 의해 알려져 있으므로, 그들로부터 선택할 수도 있다. 예를 들면, 벤조옥사졸 유도체, 벤조티아졸 유도체, 벤조이미다졸 유도체, 스티릴벤젠 유도체, 폴리페닐 유도체, 디페닐부타디엔 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 나프탈이미드 유도체, 쿠마린 유도체, 축합 방향족 화합물, 페리논 유도체, 옥사디아졸 유도체, 옥사진 유도체, 알다진 유도체, 피롤리딘 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 비스스티릴안트라센 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 스티릴아민 유도체, 디케토피롤로피롤 유도체, 방향족 디메틸리딘 화합물, 8-퀴놀리논 유도체의 금속 착체나 피로메텐 유도체의 금속 착체, 희토류 착체, 전이금속 착체로 대표되는 각종 금속 착체 등, 폴리티오펜, 폴리페닐렌, 폴리페닐렌비닐렌 등의 폴리머 화합물, 유기 실란 유도체 등을 들 수 있다. 바람직하게는 축합 방향족 화합물, 스티릴 화합물, 디케토피롤로피롤 화합물, 옥사진 화합물, 피로메텐 금속 착체, 전이금속 착체, 란타노이드 착체를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 나프타센, 피렌, 크리스센, 트리페닐렌, 벤조[c]페난트렌, 벤조[a]안트라센, 펜타센, 페틸렌, 플루오란텐, 아세나프토플루오란텐, 디벤조[a,j]안트라센, 디벤조[a,h]안트라센, 벤조[a]나프타센, 헥사센, 안탄트렌, 나프토토[2,1-f]이소퀴놀린, α-나프타페난트리딘, 페난트록사졸, 퀴놀리노[6,5-f]퀴놀린, 벤조티오판트렌 등을 들 수 있다. 이들은 치환기로서 알킬기, 아릴기, 방향족 복소환기, 디아릴아미노기를 가지고 있어도 된다.

[0079] 발광층에서의 형광 호스트 재료로는, 일반식(1)로 나타내는 카르보란 화합물을 사용할 수 있지만, 다수의 특허문헌 등에 의해 알려져 있으므로, 그들로부터 선택할 수도 있다. 예를 들면, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리스센, 나프타센, 트리페닐렌, 페틸렌, 플루오란텐, 플루오렌, 인덴 등의 축합 아릴환을 가지는 화합물이나 그 유도체, N,N'-디나프틸-N,N'-디페닐-4,4'-디페닐-1,1'-디아민 등의 방향족 아민 유도체, 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)을 비롯한 금속 킬레이트화 옥사노이드 화합물, 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 인덴 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리논 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 피롤로피롤 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 디벤조푸란 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 트리아진 유도체, 폴리머계에서는, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체, 폴리비닐카르바졸 유도체, 폴리티오펜 유도체 등을 사용할 수 있지만 특별히 한정되는 것이 아니다.

[0080] 상기 형광 발광 재료를 형광 발광 도펀트로 사용하고, 호스트 재료를 포함하는 경우, 형광 발광 도펀트가 발광층 중에 함유되는 양은 0.01~20중량%, 바람직하게는 0.1~10중량%의 범위에 있는 것이 좋다.

[0081] 통상, 유기 EL 소자는, 양극, 음극의 양 전극으로부터 발광 물질에 전하를 주입하고, 여기 상태의 발광 물질을 생성하여 발광시킨다. 전하 주입형의 유기 EL 소자의 경우, 생성된 여기자 중, 일중항 여기 상태로 여기 되는 것은 25%이며, 나머지 75%는 삼중항 여기 상태로 여기 된다고 한다. 문헌 [Advanced Materials 2009, 21, 4802-4806.]에 제시되어 있는 바와 같이, 특정 형광 발광 물질은 항간 교차 등에 의해 삼중항 여기 상태로 에너지가 전이된 후, 삼중항-삼중항 소멸 혹은 열 에너지의 흡수에 의해, 일중항 여기 상태로 역항간 교차되어 형광을 방사하고, 열활성화 지연 형광을 발현하는 것이 알려져 있다. 본 발명의 유기 EL 소자에서도 지연 형광을 발현할 수 있다. 이 경우, 형광 발광 및 지연 형광 발광 양쪽을 포함할 수도 있다. 단, 발광의 일부 혹은 부분적으로 호스트 재료로부터의 발광이 있어도 된다.

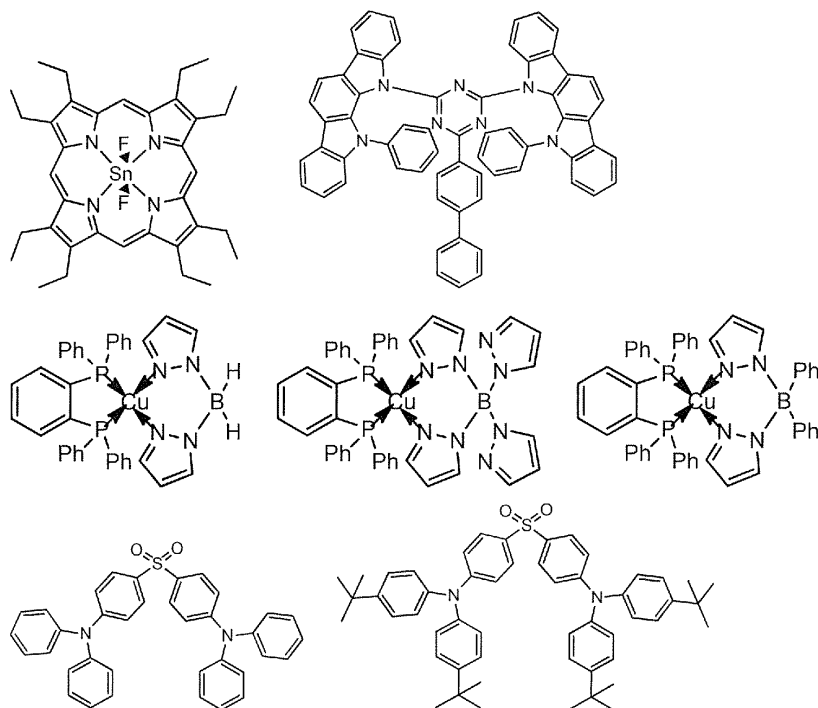
[0082] 발광층이 지연 형광 발광층인 경우, 지연 발광 재료는 적어도 1종의 지연 발광 재료를 단독으로 사용해도 상관없지만, 지연 형광 재료를 지연 형광 발광 도펀트로 사용하고, 호스트 재료를 포함하는 것이 바람직하다.

[0083] 발광층에서의 지연 형광 발광 재료로는, 일반식(1)로 나타내는 카르보란 화합물을 사용할 수 있지만, 공지의 지연 형광 발광 재료로부터 선택할 수도 있다. 예를 들면, 주석 착체, 인돌로카르바졸 유도체, 구리 착체, 카르바졸 유도체 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 이하의 비특허문헌, 특허문헌에 기재되어 있는 화합물을 들 수 있지만, 이들 화합물에 한정되는 것이 아니다.

[0084] 1)Adv. Mater. 2009, 21, 4802-4806, 2)Appl. Phys. Lett. 98, 083302(2011), 3)일본 공개특허공보 2011-213643호, 4)J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14706-14709.

[0085] 지연 발광 재료의 구체적인 예를 나타내지만, 하기의 화합물에 한정되는 것이 아니다.

[0086] [화학식 10]



[0087]

[0088] 상기 지연 형광 발광 재료를 지연 형광 발광 도펀트로 사용하고, 호스트 재료를 포함하는 경우, 지연 형광 발광 도펀트가 발광층 중에 함유되는 양은 0.01~50중량%, 바람직하게는 0.1~20중량%, 보다 바람직하게는 0.01~10%의 범위에 있는 것이 좋다.

[0089]

발광층에서의 지연 형광 호스트 재료로는, 일반식(1)로 나타내는 카르보란 화합물을 사용할 수 있지만, 카르보란 이외의 화합물로부터 선택할 수도 있다. 예를 들면, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 나프타센, 트리페닐렌, 페릴렌, 플루오란텐, 플루오렌, 인덴 등의 축합 아릴환을 가지는 화합물이나 그 유도체, N,N'-디나프틸-N,N'-디페닐-4,4'-디페닐-1,1'-디아민 등의 방향족 아민 유도체, 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)을 비롯한 금속 킬레이트화 옥사노이드 화합물, 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 인덴 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리논 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 피롤로피롤 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 디벤조푸란 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 트리아진 유도체, 폴리머계에서는, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체, 폴리비닐카르바졸 유도체, 폴리티오펜 유도체, 아릴실란 유도체 등을 사용할 수 있지만 특별히 한정되는 것이 아니다.

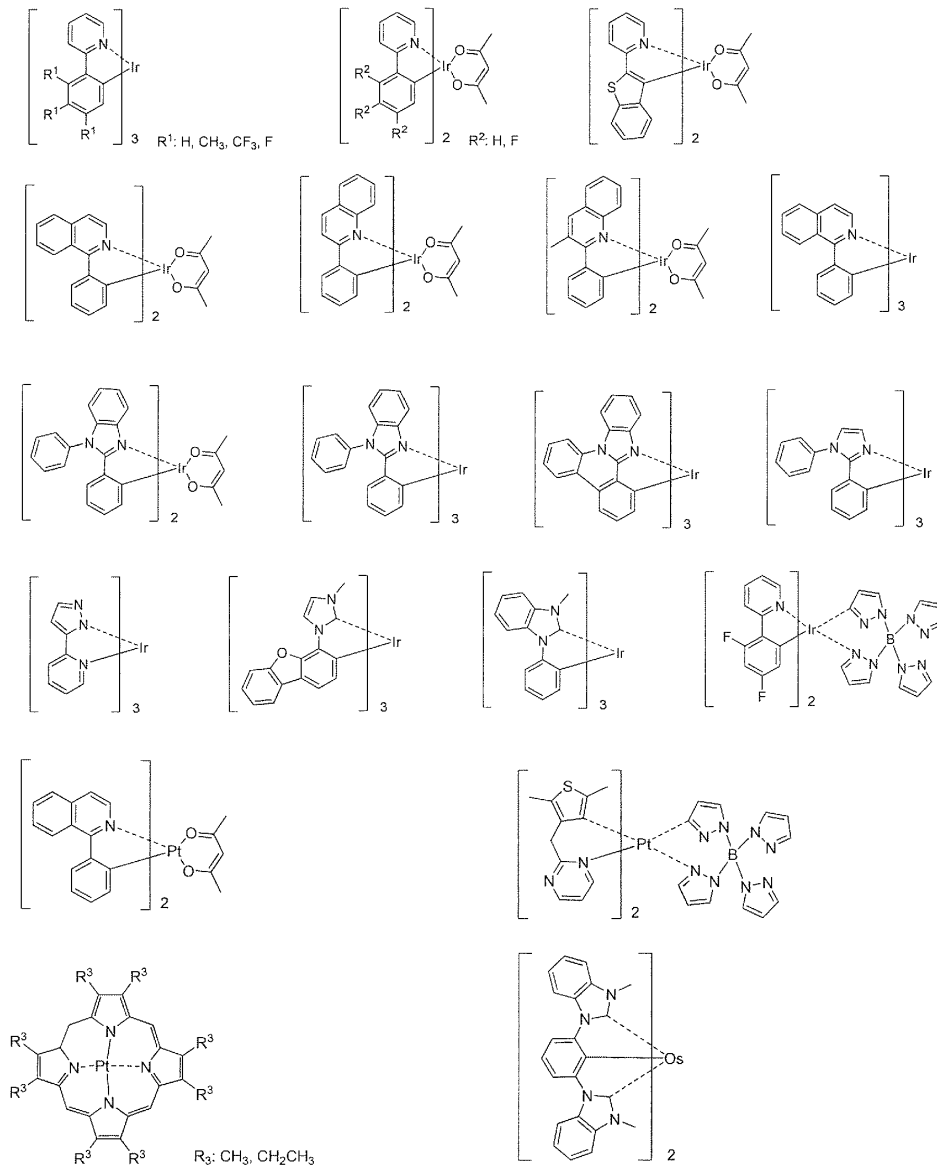
[0090]

발광층이 인광 발광층인 경우, 발광층은 인광 발광 도펀트와 호스트 재료를 포함한다. 인광 발광 도펀트 재료로는, 루테튬, 로튬, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 유기 금속 착체를 함유하는 것이 좋다.

[0091]

바람직한 인광 발광 도펀트로는, Ir 등의 귀금속 원소를 중심 금속으로서 가지는 Ir(ppy)₃ 등의 착체류, Ir(bt)₂·acac₃ 등의 착체류, PtOEt₃ 등의 착체류를 들 수 있다. 이들 착체류의 구체예를 이하에 나타내지만, 하기의 화합물에 한정되지 않는다.

[0092] [화학식 11]



[0093]

[0094] 상기 인광 발광 도펀트가 발광층 중에 함유되는 양은 2~40중량%, 바람직하게는 5~30중량%의 범위에 있는 것이 좋다.

[0095] 발광층이 인광 발광층인 경우, 발광층에서의 호스트 재료로는, 본 발명에 따른 일반식(1)로 나타내는 카르보란 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나 상기 카르보란 화합물을 발광층 이외의 다른 어느 하나의 유기층에 사용하는 경우는, 발광층에 사용하는 재료는 상기 카르보란 화합물 이외의 다른 호스트 재료이어도 된다. 또한 상기 카르보란 화합물과 다른 호스트 재료를 병용해도 된다. 또한 공지의 호스트 재료를 복수 종류 병용하여 사용해도 된다.

[0096] 사용할 수 있는 공지의 호스트 화합물로는, 정공 수송능, 전자 수송능을 가지면서, 발광의 장파장(長波長)화를 막고, 또한 높은 유리 전이 온도를 가지는 화합물인 것이 바람직하다.

[0097] 이러한 다른 호스트 재료는, 다수의 특허문헌 등에 의해 알려져 있으므로, 그들로부터 선택할 수 있다. 호스트 재료의 구체예로는, 특별히 한정되는 것이 아니지만, 인돌 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 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, 하이드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 방향족 제3아민 화합물, 스티릴아민 화합물, 방향족 디메틸리덴계 화합물, 포르피린계 화합물, 안트라퀴노디메탄 유도체, 안트론 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥사이드 유도체, 나프탈렌페릴렌 등의 복소환 테트라카르복실산 무수물, 프탈로시

아닌 유도체, 8-퀴놀리놀 유도체의 금속 착체나 메탈프탈로시아닌, 벤조옥사졸이나 벤조티아졸 유도체의 금속 착체로 대표되는 각종 금속 착체, 폴리실란계 화합물, 폴리(N-비닐카르바졸) 유도체, 아닐린계 공중합체, 티오펜올리고머, 폴리티오펜 유도체, 폴리페닐렌 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체 등의 고분자 화합물 등을 들 수 있다.

[0098] 발광층은 형광 발광층, 지연 형광 발광층 혹은 인광 발광층 중 어느 것이어도 되지만, 인광 발광층인 것이 바람직하다.

[0099] -주입층-

[0100] 주입층이란, 구동 전압 저하나 발광 휘도 향상을 위해 전극과 유기층 간에 마련되는 층으로, 정공 주입층과 전자 주입층이 있으며, 양극과 발광층 또는 정공 수송층 사이, 및 음극과 발광층 또는 전자 수송층 사이에 존재시켜도 된다. 주입층은 필요에 따라 마련할 수 있다.

[0101] -정공 저지층-

[0102] 정공 저지층이란 넓은 의미에서는 전자 수송층의 기능을 가지고, 전자를 수송하는 기능을 가지면서 정공을 수송하는 능력이 현저하게 작은 정공 저지 재료로 이루어지고, 전자를 수송하면서 정공을 저지함으로써 전자와 정공의 재결합 확률을 향상시킬 수 있다.

[0103] 정공 저지층에는, 본 발명에 따른 일반식(1)로 나타내는 카르보란 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 상기 카르보란 화합물을 다른 어느 하나의 유기층에 사용하는 경우는, 공지의 정공 저지층 재료를 사용해도 된다. 또한 정공 저지층 재료로는, 후술하는 전자 수송층의 재료를 필요에 따라 사용할 수 있다.

[0104] -전자 저지층-

[0105] 전자 저지층이란, 정공을 수송하는 기능을 가지면서 전자를 수송하는 능력이 현저하게 작은 재료로 이루어지고, 정공을 수송하면서 전자를 저지함으로써 전자와 정공이 재결합할 확률을 향상시킬 수 있다.

[0106] 전자 저지층의 재료로는, 후술하는 정공 수송층의 재료를 필요에 따라 사용할 수 있다. 전자 저지층의 막두께는, 바람직하게는 3~100nm이며, 보다 바람직하게는 5~30nm이다.

[0107] -여기자 저지층-

[0108] 여기자 저지층이란, 발광층 내에서 정공과 전자가 재결합함으로써 생긴 여기자가 전하 수송층에 확산되는 것을 저지하기 위한 층이며, 본 층의 삽입에 의해 여기자를 효율적으로 발광층 내에 가두는 것이 가능해져 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 여기자 저지층은 발광층에 인접하여 양극 측, 음극 측의 어디에도 삽입할 수 있고, 양쪽 동시에 삽입하는 것도 가능하다.

[0109] 여기자 저지층의 재료로는, 일반식(1)로 나타내는 카르보란 화합물을 사용할 수 있지만, 다른 재료로서, 예를 들면 1,3-디카르바졸릴벤젠(mCP)이나, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)-4-페닐페놀라토알루미늄(III)(BALq)을 들 수 있다.

[0110] -정공 수송층-

[0111] 정공 수송층이란 정공을 수송하는 기능을 가지는 정공 수송 재료로 이루어지고, 정공 수송층은 단층 또는 복수층 마련할 수 있다.

[0112] 정공 수송 재료로는, 정공의 주입 또는 수송, 전자의 장벽성 중 어느 하나를 가지는 것이며, 유기물, 무기물의 어느 것이어도 된다. 사용할 수 있는 공지의 정공 수송 재료로는, 일반식(1)로 나타내는 카르보란 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 종래 공지의 화합물 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 공지의 정공 수송 재료로는, 예를 들면 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 하이드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 아닐린계 공중합체, 또한 도전성 고분자 올리고머, 특히 티오펜올리고머 등을 들 수 있지만, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체 등의 방향족 제3급 아민 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0113] -전자 수송층-

[0114] 전자 수송층이란 전자를 수송하는 기능을 가지는 재료로 이루어지고, 전자 수송층은 단층 또는 복수층 마련할

수 있다.

[0115] 전자 수송 재료(정공 저지 재료를 겸하는 경우도 있음)로는, 음극으로부터 주입된 전자를 발광층에 전달하는 기능을 가지고 있으면 된다. 전자 수송층에는, 본 발명에 따른 일반식(1)로 나타내는 카르보란 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 종래 공지 화합물 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있고, 예를 들면 니트로 치환 플루오렌 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥사이드 유도체, 카르보다이미드, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 안트론 유도체, 옥사디아졸 유도체 등을 들 수 있다. 또한 상기 옥사디아졸 유도체에서, 옥사디아졸환의 산소원자를 황원자로 치환한 티아디아졸 유도체, 전자 흡인기로서 알려져 있는 퀴녹살린환을 가지는 퀴녹살린 유도체도, 전자 수송 재료로 사용할 수 있다. 또한 이들 재료를 고분자쇄에 도입했거나, 이들 재료를 고분자의 주쇄로 한 고분자재료를 사용할 수도 있다.

[0116] 실시예

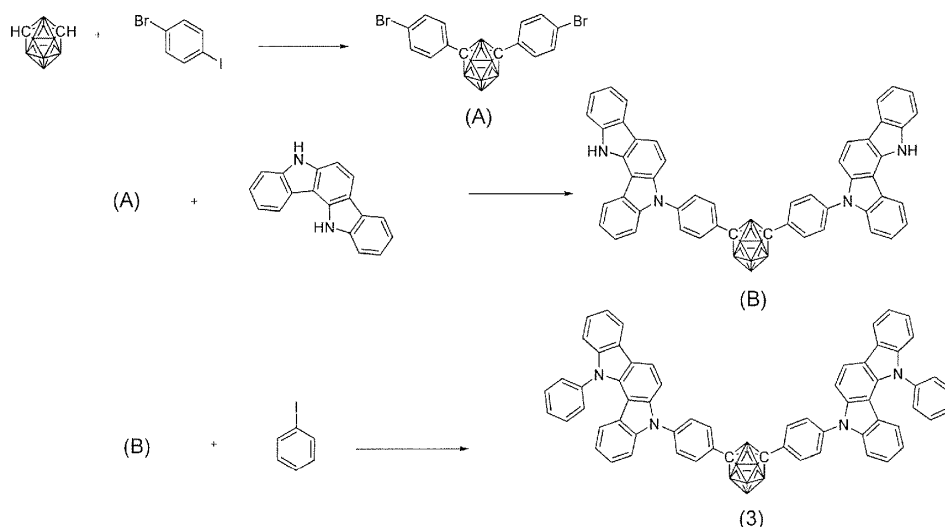
[0117] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 물론, 이들 실시예에 한정되는 것이 아니라, 그 요지를 벗어나지 않는 한에서, 다양한 형태로 실시하는 것이 가능하다.

[0118] 이하에 나타내는 루트에 의해 유기 전계발광 소자용 재료가 되는 카르보란 화합물을 합성했다. 또한 화합물 번호는, 상기 화학식에 붙인 번호에 대응한다.

[0119] 실시예 1

[0120] 다음 반응식에 따라 화합물 3을 합성한다.

[0121] [화학식 12]



[0122]

[0123] 질소 분위기하, m-카르보란 21.2g(0.147mol), 1,2-디메톡시에탄(DME)을 210ml 더하여 얻어진 DME 용액을 0℃까지 냉각했다. 2.65M의 n-부틸리튬헥산 용액을 118.7ml 적하하고 빙냉하에서 30분 교반했다. 피리딘 80ml을 더하고 실온에서 30분 교반 후, 염화 구리(I)를 90.2g(0.911mol) 더하고 65℃에서 30분 교반했다. 그 후, p-브로모요오드벤젠 100g(0.353mol)을 더하고 95℃에서 밤새 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에 석출된 결정을 여과 추출하고 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(silica gel column chromatography)로 정제를 실시하여 중간체 A를 38.0g(83.7mmol, 수율 56.9%) 얻었다.

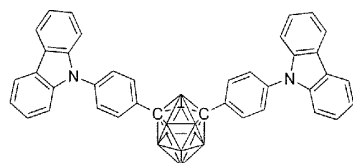
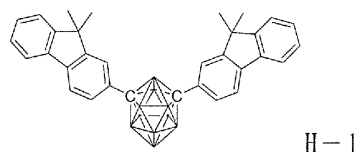
[0124] 질소 분위기하, 중간체 A 38.0g(83.7mmol), 인돌로[3,2-a]카르바졸 51.5g(0.20mol), 요오드화구리 3.19g(16.7mmol), 인산삼칼륨106g(0.50mol), 트랜스-1,2-시클로헥산디아민 19.1g(0.17mol), 1,4-디옥산을 540ml 더하고 120℃에서 밤새 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에 석출된 결정을 여과 추출하고 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제를 실시하여, 백색 고체로서 중간체 B를 41.8g(51.9mmol, 수율 62.0%)을 얻었다.

[0125] 질소 분위기하, 중간체 B 20.0g(24.8mmol), 요오드벤젠 607g(2.96mol), 구리 분말 20.5g(0.32mol), 탄산칼륨 75.4g(0.55mol)을 더하고 120℃에서 밤새 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에 석출된 결정을 여과 추출하고 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제를 실시하여, 화합물 3을

7.4g(7.73mmol, 수율 31.2%) 얻었다. (APCI-TOFMS, m/z 958 $[M+H]^+$)

[0126] 상기 합성에 및 명세서 중에 기재된 합성 방법에 준하여, 화합물 4, 23, 24 및 하기의 화합물 H-1, H-2를 합성했다.

[0127] [화학식 13]



[0128]

[0129] 실시예 2

[0130] 막두께 70nm의 산화인듐주석(ITO)으로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판 상에, 각 박막을 진공 증착법으로 진공도 2.0×10^{-5} Pa로 적층시켰다. 먼저, ITO 상에 정공 주입층으로서, 구리 프탈로시아닌(CuPC)을 30nm의 두께로 형성했다. 다음으로, 정공 수송층으로서 디페닐나프틸디아민(NPD)을 15nm의 두께로 형성했다. 다음으로, 정공 수송층 상에, 발광층의 호스트 재료로서의 화합물 3과 도펀트로서의 청색 인광 재료인 이리듐 착체[이리듐(III)비스(4,6-디-플루오로페닐)-피리디나토-N,C2']피콜리네이트](FIrpic)를 다른 증착원으로부터 공(共)증착하여 30nm의 두께로 발광층을 형성했다. FIrpic의 농도는 20%이었다. 다음으로, 전자 수송층으로서 Alq_3 을 25nm 두께로 형성했다. 또한 전자 수송층 상에, 전자 주입층으로서 불화 리튬(LiF)을 1.0nm 두께로 형성했다. 마지막으로, 전자 주입층 상에, 전극으로서 알루미늄(Al)을 70nm 두께로 형성했다. 얻어진 유기 EL 소자는, 도 1에 나타내는 유기 EL 소자에서, 음극과 전자 수송층 사이에 전자 주입층이 추가된 층 구성을 가진다.

[0131] 얻어진 유기 EL 소자에 외부 전원을 접속하여 직류 전압을 인가한 바, 표 1에 나타내는 바와 같은 발광 특성을 가지는 것이 확인되었다. 표 1에서 휘도, 전압, 및 발광 효율은 $2.5mA/cm^2$ 에서의 값(초기 특성)을 나타낸다. 또한 소자 발광 스펙트럼의 극대파장은 475nm이며, FIrpic로부터의 발광이 얻어진 것을 알 수 있다.

[0132] 실시예 3~5

[0133] 실시예 2에서의 발광층의 호스트 재료로서, 화합물 3을 대신하여 화합물 4, 23, 또는 24를 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0134] 비교예 1

[0135] 실시예 2에서의 발광층의 호스트 재료로서, 화합물 3을 대신하여 mCP를 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0136] 비교예 2~3

[0137] 실시예 2에서의 발광층의 호스트 재료로서, 화합물 3을 대신하여 화합물 H-1, 또는 H-2를 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0138] 실시예 3~5 및 비교예 1~3에서 얻어진 유기 EL 소자에 대해 실시예 2와 동일하게 하여 평가한 바, 표 1에 나타내는 바와 같은 발광 특성을 가지는 것이 확인되었다. 또한 실시예 3~5 및 비교예 1~3에서 얻어진 유기 EL 소자의 발광 스펙트럼의 극대파장은 475nm이며, FIrpic로부터의 발광이 얻어졌다고 동정(同定)되었다.

표 1

	호스트 재료 화합물	휘도 (cd/m ²)	전압 (V)	시감 발광 효율 (lm/W)
실시예 2	3	220	7.3	3.8
실시예 3	4	220	7.1	3.9
실시예 4	23	190	7.6	3.2
실시예 5	24	190	7.1	3.4
비교예 1	mCP	140	8.7	2.0
비교예 2	H-1	100	7.7	1.6
비교예 3	H-2	140	7.5	2.3

[0139]

[0140]

실시예 6

[0141]

막두께 70nm의 산화인듐주석(ITO)으로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판 상에, 각 박막을 진공 증착법으로 진공도 2.0×10^{-5} Pa로 적층시켰다. 먼저, ITO 상에 정공 주입층으로서, 구리 프탈로시아닌(CuPC)을 30nm의 두께로 형성했다. 다음으로, 정공 수송층으로서 디페닐나프틸디아민(NPD)을 15nm의 두께로 형성했다. 다음으로, 정공 수송층 상에, 발광층의 호스트 재료로서의 화합물 3과 도펀트로서의 Ir(ppy)₃을 다른 증착원으로부터 공증착하여 30nm의 두께로 발광층을 형성했다. Ir(ppy)₃의 농도는 10%이었다. 다음으로, 전자 수송층으로서 Alq₃을 25nm의 두께로 형성했다. 또한 전자 수송층 상에, 전자 주입층으로서 불화 리튬(LiF)을 1nm의 두께로 형성했다. 마지막으로, 전자 주입층 상에, 전극으로서 알루미늄(Al)을 70nm의 두께로 형성하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0142]

얻어진 유기 EL 소자에 외부 전원을 접속하여 직류 전압을 인가한 바, 표 2에 나타내는 바와 같은 발광 특성을 가지는 것이 확인되었다. 표 2에서 휘도, 전압 및 발광 효율은 20mA/cm²에서의 구동 시의 값(초기 특성)을 나타낸다. 소자 발광 스펙트럼의 극대파장은 530nm이며, Ir(ppy)₃으로부터의 발광이 얻어진 것을 알았다.

[0143]

실시예 7~9

[0144]

실시예 6에서의 발광층의 호스트 재료로서, 화합물 3을 대신하여 화합물 4, 23, 또는 24를 사용한 것 이외에는 실시예 6과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0145]

비교예 4~6

[0146]

실시예 6에서의 발광층의 호스트 재료로서 화합물 3을 대신하여 CBP, H-1, 또는 H-2를 사용한 것 이외에는 실시예 6과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0147]

실시예 7~9 및 비교예 4~6에서 얻어진 유기 EL 소자에 대해 실시예 6과 동일하게 하여 평가한 바, 표 2에 나타내는 바와 같은 발광 특성을 가지는 것이 확인되었다. 또한 실시예 7~9 및 비교예 4~6에서 얻어진 유기 EL 소자의 발광 스펙트럼의 극대파장은 530nm이며, Ir(ppy)₃으로부터의 발광이 얻어졌다고 동정되었다.

표 2

	호스트 재료 화합물	휘도 (cd/m ²)	전압 (V)	시감 발광 효율 (lm/W)
실시예 6	3	2100	8.8	3.7
실시예 7	4	2100	8.5	3.9
실시예 8	23	2000	9.1	3.4
실시예 9	24	1800	8.6	3.3
비교예 4	CBP	1120	8.7	2.0
비교예 5	H-1	1200	8.5	2.2
비교예 6	H-2	1000	8.3	1.9

[0148]

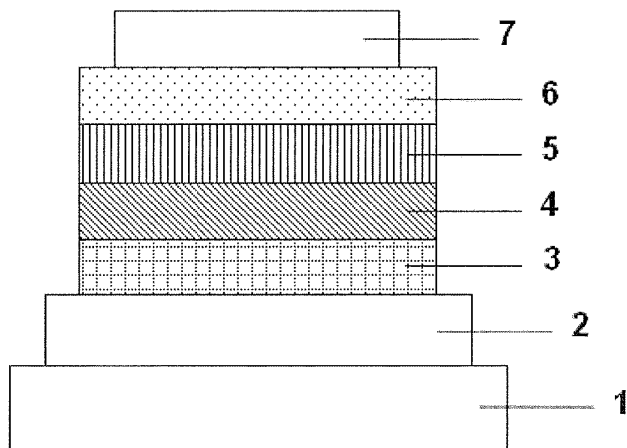
부호의 설명

[0149]

- 1: 기판
- 2: 양극
- 3: 정공 주입층
- 4: 정공 수송층
- 5: 발광층
- 6: 전자 수송층
- 7: 음극

도면

도면1



专利名称(译)	标题：有机电致发光器件材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020160135357A	公开(公告)日	2016-11-25
申请号	KR1020167029549	申请日	2015-02-26
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	Sinnit铁路寿美健化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	Sinnit铁路寿美健化学株式会社		
[标]发明人	OGAWA JUNYA 오가와준야 KAI TAKAHIRO 카이타카히로 UEDA TOKIKO 우에다토키코 TADA MASASHI 타다마사시 KOMORI MASAKI 코모리마사키 YAMAMOTO TOSHIHIRO 야마모토토시히로		
发明人	오가와준야 카이타카히로 우에다토키코 타다마사시 코모리마사키 야마모토토시히로		
IPC分类号	H01L51/00 C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/0045 H01L51/0081 C09K11/06 H01L51/5016 H01L51/5072 H01L51/5096 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C07D519/00 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1092 C09K2211/188 H01L51/0085 C09K11/025 C09K2211/185 H01L51/5056 H01L51/56		
代理人(译)	Yundongyeol		
优先权	2014059924 2014-03-24 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了一种具有简单结构和其中使用的材料的有机电致发光器件，同时提高发光效率并充分确保驱动稳定性。并且碳硼烷环化合物具有其中两个吡啶并咪唑基团通过芳族基团与碳硼烷环键合的结构。一种有机电致发光器件，具有堆叠在基板上的正电极和负电极之间的有机层，其中所述有机电致发光器件在所述有机层的至少一层中包括所述有机电致发光器件材料。当有机层是发光层时，包含磷光掺杂剂和有机电致发光器件材料作为主体材料。 Masaki Komori

