



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0076572
(43) 공개일자 2014년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07F 7/21 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7009387
(22) 출원일자(국제) 2012년08월31일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년04월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/072272
(87) 국제공개번호 WO 2013/038929
국제공개일자 2013년03월21일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-198703 2011년09월12일 일본(JP)

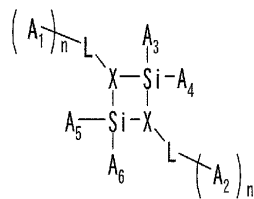
(71) 출원인
신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시카이가이사
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고
(72) 발명자
스다 미츠루
일본국 후쿠오카현 기타큐슈시 토바타쿠 오아자
나카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠가가쿠 가부
시카이가이사 내
(74) 대리인
윤동열

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 합규소 4원환구조를 가지는 유기전계발광 소자용 재료 및 유기전계발광 소자

(57) 요약

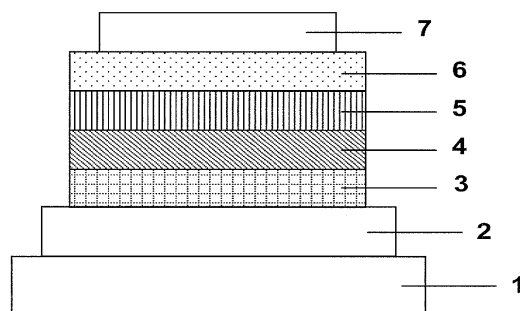
합규소 4원환 화합물로 이루어지는 유기전계발광 소자용 재료 및 그것을 이용한 유기전계발광 소자를 제공한다. 하기식(1)로 표시되는 화합물로 이루어지는 유기전계발광 소자용 재료이며, 유기전계발광 소자의 인광발광 도펀트를 함유하는 발광층 등에 사용된다.



(1)

식 중, X는 질소 또는 인을 나타내고, L은 n+1개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타내고, 적어도 1개는 방향족 복소환기이다. A₁~A₆은 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 방향족 탄화수소기, 방향족 복소환기 또는 아미노기를 나타내고, n은 0~3의 정수를 나타낸다.

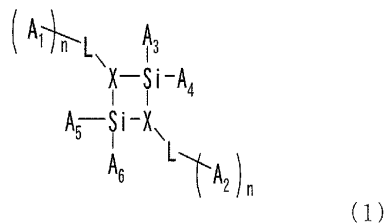
대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

일반식(1)로 표시되는 함유소 4원환 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자용 재료.



식(1) 중,

X는 각각 독립적으로 질소 또는 인을 나타내고,

L은 각각 독립적으로 n+1개의 탄소수 6~24의 방향족 탄화수소기 또는 n+1개의 탄소수 3~19의 방향족 복소환기를 나타내고, L 중 적어도 1개는 탄소수 3~19의 방향족 복소환기이며,

A₁~A₆은 각각 독립적으로 탄소수 1~30의 알킬기, 탄소수 3~30의 시클로알킬기, 탄소수 2~30의 알케닐기, 탄소수 2~30의 알키닐기, 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~50의 방향족 복소환기 또는 탄소수 2~30의 아미노기를 나타내고,

n은 각각 독립적으로 0~3의 정수를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서,

일반식(1)에 있어서 2개의 X가 모두 질소, 또는 모두 인인 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자용 재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

일반식(1)에 있어서 2개의 X가 모두 질소인 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자용 재료.

청구항 4

제3항에 있어서,

일반식(1)에 있어서 2개의 L이 모두 n+1개의 탄소수 3~19의 방향족 복소환기인 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자용 재료.

청구항 5

제4항에 있어서,

일반식(1)에 있어서 2개의 L이 동일한 방향족 복소환기인 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자용 재료.

청구항 6

기판 위에 양극, 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기전계발광 소자에 있어서, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 유기전계발광 소자용 재료를 포함하는 유기층을 가지는 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

유기전계발광 소자용 재료를 포함하는 유기층이, 발광층, 전자수송층, 정공수송층, 전자저지층 및 정공저지층으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 층인 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자.

청구항 8

제6항에 있어서,

유기전계발광 소자용 재료를 포함하는 유기층이, 인광발광 도펀트를 함유하는 발광층인 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 합규소 4원환 구조를 가지는 유기전계발광 소자용 재료 및 이를 이용한 유기전계발광 소자에 관한 것으로서, 자세하게는 유기 화합물로 이루어지는 발광층에 전계 인가시 광을 방출하는 박막형(薄膜型) 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 유기전계발광 소자(이하, 유기 EL 소자라고 함)는 그 가장 간단한 구조로서 발광층 및 상기 층을 사이에 낀 한 쌍의 대향전극으로 구성되어 있다. 즉, 유기 EL 소자에서는 양쪽 전극간에 전계가 인가되면, 음극으로부터 전자가 주입되고, 양극으로부터 정공이 주입되며, 이들이 발광층에 있어서 재결합하여 광을 방출하는 현상을 이용한다.

[0003] 최근, 유기박막을 이용한 유기 EL 소자의 개발이 이루어지게 되었다. 특히, 발광효율을 높이기 위해서 전극으로부터 캐리어 주입의 효율향상을 목적으로 하여 전극 종류를 최적화하고, 방향족 디아민으로 이루어지는 정공수송층과 8-히드록시퀴놀린알루미늄 착체(이하, Alq3이라고 함)로 이루어지는 발광층을 전극간에 박막으로서 마련한 소자의 개발로 인해, 종래의 안트라센 등의 단결정을 이용한 소자와 비교하여 대폭적인 발광효율이 개선된 점에서, 자발광·고속 응답성과 같은 특징을 가진 고성능 플랫 패널(flat panel)에 대한 실용화를 목표로 추진해 왔다.

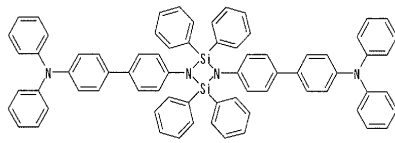
[0004] 또 소자의 발광효율을 높이는 시도로서, 형광이 아닌 인광을 이용하는 것도 검토되고 있다. 상기의 방향족 디아민으로 이루어지는 정공수송층과 Alq3으로 이루어지는 발광층을 마련한 소자를 비롯한 많은 소자가 형광발광을 이용한 것이었는데, 인광발광을 이용하는, 즉 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 이용함으로써 종래의 형광(일중항)을 이용한 소자와 비교하여 3~4배 정도의 효율향상이 기대된다. 이러한 목적을 위하여 쿠마린 유도체나 벤조페논 유도체를 발광층으로 하는 것이 검토되어 왔지만, 매우 낮은 휘도밖에 얻어지지 않았다. 또 삼중항 상태를 이용하는 시도로서 유로퓸 착체를 이용하는 것이 검토되어 왔지만 이것도 고효율의 발광에는 이르지 못했다. 최근에는 특허문헌 1에 제시된 바와 같이 발광의 고효율화나 장수명화를 목적으로 이리듐 착체 등의 유기금속 착체를 중심으로 연구가 다수 이루어지고 있다.

[0005] 높은 발광효율을 얻기 위해서는 상기 도펀트 재료와 동시에, 사용하는 호스트 재료가 중요해진다. 호스트 재료로서 제안되고 있는 대표적인 것으로서 특허문헌 2에서 소개되고 있는 카르바졸 화합물의 4,4'-비스(9-카르바졸릴)비페닐(이하, CBP라고 함)을 들 수 있다. CBP는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 착체(이하, Ir(ppy)3이라고 함)로 대표되는 녹색 인광발광 재료의 호스트 재료로서 사용한 경우에 비교적 양호한 발광 특성을 나타낸다. 한편으로 청색 인광발광 재료의 호스트 재료로서 사용한 경우에는 충분한 발광효율은 얻어지지 않는다. 이것은 CBP의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 레벨이 일반적인 청색 인광발광 재료보다 낮기 때문에 청색 인광발광 재료의 삼중항 여기 에너지가 CBP로 이동하는 것에 기인한다. 즉, 인광 호스트 재료는 인광발광 재료보다도 높은 삼중항 여기 에너지를 가짐으로써 인광발광 재료의 삼중항 여기 에너지를 효과적으로 가두고, 그 결과 높은 발광효율이 달성된다. 이 에너지 가둠 효과 개선을 목적으로 하여, 비특허문헌 1에서는 CBP의 구조 개변(改變)에 의해서 삼중항 여기 에너지를 향상시키고 있고, 이것에 의해서 비스[2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C2'] (피콜리나토)이리듐 착체(이하, FIrpic이라고 함)의 발광효율을 향상시키고 있다. 또 비특허문헌 2에서는 1,3-디카르바졸릴벤젠(이하, mCP라고 함)을 호스트 재료에 사용함으로써, 동일한 효과에 의해서 발광효율을 개선하고 있다. 그러나 이 재료들에 있어서는, 특히 내구성의 관점에서 실용상 만족할 수 있는 것이 아니다.

[0006] 또 높은 발광효율을 얻기 위해서는 밸런스가 좋은 양(兩) 전하(정공·전자)의 주입 수송 특성이 필요하게 된다. CBP는 정공 수송능과 비교하여 전자 수송능이 뒤떨어지기 때문에 발광층 중의 전하 밸런스가 무너지고 과잉의 정공은 음극측으로 유출되어서, 발광층 중의 재결합 확률 저하에 의한 발광효율 저하를 초래한다. 또한 이 경우, 발광층의 재결합 영역은 음극측의 계면 근방의 좁은 영역으로 한정되기 때문에, Alq3과 같은 Ir(ppy)3과 비교하여 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 레벨이 작은 전자수송 재료를 이용한 경우, 도펀트로부터 전자수송 재료에 대한 삼중항 여기 에너지의 이동에 의한 발광효율 저하도 일어날 수 있다.

[0007] 전술한 바와 같이 유기 EL 소자에서 높은 발광효율을 얻기 위해서는, 높은 삼중항 여기 에너지를 가지면서, 양쪽 전하(정공·전자) 주입 수송 특성에 있어서 밸런스가 잡힌 호스트 재료가 필요하다. 또한 전기화학적으로 안정되며, 높은 내열성과 함께 뛰어난 아모퍼스(amorphous) 안정성을 구비하는 화합물이 요망되고 있으며, 더 나은 개량이 요구되고 있다.

[0008] 또 본 발명에 관련된 화합물을 사용한 유기 EL 소자로서, 특허문헌 3에서는 이하에 나타내는 바와 같은 아틸기가 치환된 함규소 4원환 화합물을 정공수송층 재료로서 사용한 유기 EL 소자가 개시되어 있다. 그러나, 이들은 방향족 복소환기가 치환된 함규소 4원환 화합물 및 그 유용성을 개시하는 것이 아니다.



[0009]

[0010] 특허문헌 4는 아릴기가 치환된 합규소 4원환 화합물을 개시하지만, 이것이 유기 EL 소자용 재료로서 사용되는 것에 대해서는 아무것도 교시하지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 일본국 공표특허공보 2003-515897호

(특허문헌 0002) 일본국 공개특허공보 2001-313178호

(특허문헌 0003) W01990/14744A1호 공보

(특허문헌 0004) US3,140,288호 명세서

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) Applied Physics Letters, 2003, 83, 569-571.

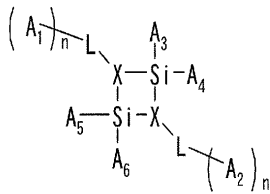
(비특허문헌 0002) Applied Physics Letters, 2003, 82, 2422-2424.

발명의 내용

[0013] 유기 EL 소자를 플랫 패널 디스플레이 등의 표시 소자에 응용하기 위해서는, 소자의 발광효율을 개선함과 동시에 구동시의 안정성을 충분히 확보할 필요가 있다. 본 발명은 상기 현상을 감안하여 고효율이면서 높은 구동 안정성을 가진 실용상 유용한 유기 EL 소자 및 그것에 적합한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0014] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 신규인 방향족 복소환 치환의 합규소 4원환 화합물이 유기전계발광 소자용 재료로서 유기전계발광 소자에 이용함으로써, 고효율, 장수명 등의 뛰어난 특성을 발현하는 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0015] 본 발명은 일반식(1)로 표시되는 함유소 4원환 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자용 재료에 관한 것이다.



(1)

[0016]

[0017]

일반식(1) 중, X는 각각 독립적으로 질소 또는 인을 나타내고, L은 각각 독립적으로 n+1가의 탄소수 6~24의 방향족 탄화수소기 또는 n+1가의 탄소수 3~19의 방향족 복소환기를 나타내고, 적어도 1개는 탄소수 3~19의 방향족 복소환기이다. A₁~A₆은 각각 독립적으로 탄소수 1~30의 알킬기, 탄소수 3~30의 시클로알킬기, 탄소수 2~30의 알케닐기, 탄소수 2~30의 알키닐기, 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~50의 방향족 복소환기 또는 탄소수 2~30의 아미노기를 나타낸다. n은 각각 독립적으로 0~3의 정수를 나타낸다.

[0018]

또 본 발명은 일반식(1) 중, 2개의 X가 모두 질소 또는 모두 인인 화합물로 이루어지는 유기전계발광 소자용 재료에 관한 것으로서, 2개의 X가 모두 질소인 화합물로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0019]

또 본 발명은 일반식(1) 중, 2개의 L이 모두 n+1가의 탄소수 3~19의 방향족 복소환기인 화합물로 이루어지는 유기전계발광 소자용 재료에 관한 것으로서, 2개의 L이 모두 동일한 방향족 복소환기인 것이 바람직하다.

[0020]

또 본 발명은 기관 위에 양극, 적어도 1층의 유기층 및 음극이 적층되어서 이루어지는 유기전계발광 소자에 있어서, 일반식(1)로 표시되는 화합물로 이루어지는 유기전계발광 소자용 재료를 포함하는 유기층을 가지는 유기전계발광 소자에 관한 것이다.

[0021]

또 본 발명은 일반식(1)로 표시되는 화합물을 포함하는 유기층이, 발광층, 전자수송층, 정공수송층, 전자저지층 및 정공저지층으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 층인 유기전계발광 소자에 관한 것이다. 또 일반식(1)로 표시되는 화합물을 포함하는 유기층이 인광발광 도펀트를 함유하는 발광층인 유기전계발광 소자인 것이 바람직하다.

도면의 간단한 설명

[0022]

도 1은 유기 EL 소자의 일구조예를 나타낸 모식단면도이다.

도 2는 화합물 1-4의 ¹H-NMR차트를 나타낸다.

도 3은 화합물 3-3의 ¹H-NMR차트를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023]

본 발명의 유기전계발광 소자용 재료는 일반식(1)로 표시되는 합규소 4원환 화합물이다. 일반식(1)에 있어서 X는 각각 독립적으로 질소 또는 인을 나타낸다. 바람직하게는 2개의 X가 모두 질소 또는 모두 인이며, 보다 바람직하게는 모두 질소이다.

[0024]

일반식(1)에 있어서 L은 각각 독립적으로 n+1가의 탄소수 6~24의 방향족 탄화수소기 또는 n+1가의 탄소수 3~19의 방향족 복소환기를 나타내고, 적어도 1개는 탄소수 3~19의 방향족 복소환기이다. X는 모두 n+1가의 탄소수 3~19의 방향족 복소환기인 것이 바람직하고, 2개의 L이 동일한 방향족 복소환기인 것이 보다 바람직하다.

[0025]

방향족 탄화수소기의 구체예로는 벤젠, 펜탈렌, 인덴, 나프탈렌, 아줄렌, 헵탈렌, 옥탈렌, 인다센, 아세나프틸렌, 플루오렌, 페날렌, 페난트렌(phenanthrene), 안트라센, 트린덴(trindene), 플루오란텐, 아세페난트릴렌(acephenanthrylene), 아세안트릴렌(aceanthrylene), 트리페닐렌, 피렌, 크리센, 테트라렌, 테트라센, 플레이아덴(pleiadene), 피센(picene), 페릴렌, 펜타렌, 펜타센, 테트라페닐렌, 콜란트렌, 코로넨 등으로부터 n+1개의 수소를 제거하여 생기는 n+1가의 기를 들 수 있다. 바람직하게는 벤젠, 인덴, 나프탈렌, 아세나프틸렌, 플루오렌, 페난트렌, 안트라센, 플루오란텐, 트리페닐렌, 피렌, 크리센, 테트라센, 페릴렌, 펜타센, 테트라페닐렌으로부터 n+1개의 수소를 제거하여 생기는 n+1가의 기를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 벤젠, 나프탈렌, 플루오렌, 페난트렌, 안트라센, 플루오란텐, 트리페닐렌, 피렌으로부터 n+1개의 수소를 제거하여 생기는 n+1가의 기를 들 수 있다.

- [0026] 방향족 복소환기의 구체예로는 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 크산텐, 옥사트렌, 디벤조푸란, 페리크산테노크산텐(peri-xanthenoxanthene), 티오펜, 티오크산텐, 티안트렌, 페녹사티인, 티오나프텐, 이소티아나프텐, 티오프텐(thiophthene), 티오판트렌(thiophanthrene), 디벤조티오펜, 피롤, 피라졸, 텔룰라졸(tellurazole), 셀레나졸, 티아졸, 이소티아졸, 옥사졸, 푸라잔, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진, 인돌리진, 인돌, 이소인돌, 인다졸, 푸린, 퀴놀리진, 이소퀴놀린, 카르바졸, 이미다졸, 나프티리딘, 프탈라진, 퀴나졸린, 벤조디아제핀, 퀴녹살린, 신놀린, 퀴놀린, 프테리딘, 페난트리딘, 아크리딘, 페리미딘, 페난트롤린, 페나진, 카르볼린, 페노텔룰라진(phenotellurazine), 페노셀레나진(phenoselenazine), 페노티아진, 페녹사진, 안티리딘(anthridine), 벤조티아졸, 벤조이미다졸, 벤조옥사졸, 벤조이소옥사졸, 벤조이소티아졸, 인돌로인돌, 인돌로카르바졸 등으로부터 n+1개의 수소를 제거하여 생기는 n+1가의 기를 들 수 있다. 바람직하게는 벤젠, 인덴, 나프탈렌, 아세나프틸렌, 플루오렌, 페난트렌, 안트라센, 플루오란텐, 트리페닐렌, 피렌, 크리센, 테트라센, 페틸렌, 펜타센, 테트라페닐렌, 푸란, 벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 티안트렌, 디벤조티오펜, 피롤, 피라졸, 티아졸, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진, 인돌리진, 인돌, 이소인돌, 인다졸, 퀴놀리진, 이소퀴놀린, 카르바졸, 이미다졸, 나프티리딘, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 퀴놀린, 아크리딘, 페리미딘, 페난트롤린, 페나진, 카르볼린, 페노텔룰라진, 페노셀레나진, 페노티아진, 페녹사진, 벤조티아졸, 벤조이미다졸, 벤조옥사졸로부터 n+1개의 수소를 제거하여 생기는 n+1가의 기를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 벤젠, 나프탈렌, 플루오렌, 페난트렌, 안트라센, 플루오란텐, 트리페닐렌, 피렌, 푸란, 벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 티안트렌, 디벤조티오펜, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 인돌, 카르바졸, 퀴놀린, 페난트롤린으로부터 n+1개의 수소를 제거하여 생기는 n+1가의 기를 들 수 있다.
- [0027] L은 n+1가의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기이지만, A₁ 또는 A₂가 치환기가 되므로, L은 그 밖의 치환기를 가지지 않는 기라고 이해된다.
- [0028] 일반식(1)에 있어서 A₁~A₆은 각각 독립적으로 탄소수 1~30의 알킬기, 탄소수 3~30의 시클로알킬기, 탄소수 2~30의 알케닐기, 탄소수 2~30의 알키닐기, 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~50의 방향족 복소환기 또는 탄소수 2~30의 아미노기를 나타낸다.
- [0029] 일반식(1)의 A₁~A₆에 있어서 알킬기의 구체예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기를 들 수 있고, 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기를 들 수 있다. 상기 알킬기는 직쇄여도 되고 분기되어 있어도 무방하다.
- [0030] 상기 알킬기는 치환기를 가져도 되고, 이들이 치환기를 가질 경우, 치환기는 탄소수 3~11의 시클로알킬기, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~18의 방향족 복소환기이다.
- [0031] 상기 알킬기가 치환기를 가질 경우, 치환기의 총수는 1~6이다. 바람직하게는 1~4이며, 보다 바람직하게는 1~2이다. 또 2개 이상의 치환기를 가질 경우, 그들은 동일해도 되고 달라도 된다.
- [0032] 본 명세서 중, 탄소수의 계산에 있어서 치환기를 가질 경우는 그 치환기의 탄소수도 포함한다. 상기 알킬기의 탄소수는 1~30이지만, 바람직하게는 1~14이다.
- [0033] A₁~A₆에 있어서 시클로알킬기의 구체예로는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로헥실기, 테카히드로나프틸기를 들 수 있고, 바람직하게는 시클로헥실기, 시클로헥실기를 들 수 있다.
- [0034] 상기 시클로알킬기는 치환기를 가져도 되고, 이들이 치환기를 가질 경우, 치환기는 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~18의 방향족 복소환기이다.
- [0035] 상기 시클로알킬기가 치환기를 가질 경우, 치환기의 총수는 1~6이다. 바람직하게는 1~4이며, 보다 바람직하게는 1~2이다. 또 2개 이상의 치환기를 가질 경우, 그들은 동일해도 되고 달라도 된다. 상기 시클로알킬기의 탄소수는 3~30이지만, 바람직하게는 4~14이다.
- [0036] A₁~A₆에 있어서 알케닐기 또는 알키닐기의 구체예로는 에틸레닐기, 프로필레닐기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 헵테닐기, 옥테닐기, 아세틸레닐기, 프로피닐기, 부티닐기, 펜티닐기를 들 수 있고, 바람직하게는 에틸레닐기, 프로필레닐기, 부테닐기, 아세틸레닐기, 프로피닐기를 들 수 있다. 상기 알케닐기 및 알키닐기는 직쇄여도 되고 분기되어 있어도 무방하다.
- [0037] 상기 알케닐기 또는 알키닐기는 치환기를 가져도 되고, 이들이 치환기를 가질 경우, 치환기는 탄소수 3~11의 시

클로알킬기, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~18의 방향족 복소환기이다. 상기 알케닐기 또는 알킬닐기의 탄소수는 2~30이지만, 바람직하게는 2~14이다.

[0038]

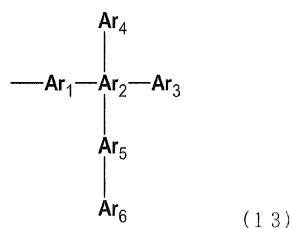
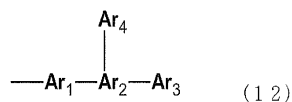
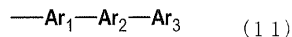
A₁~A₆에 있어서 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기의 구체에는 벤젠, 펜탈렌, 인덴, 나프탈렌, 아줄렌, 헵탈렌, 옥탈렌, 인다센, 아세나프틸렌, 페날렌, 페난트렌, 안트라센, 트린덴, 플루오란텐, 아세페난트릴렌, 아세안트릴렌, 트리페닐렌, 피렌, 크리센, 테트라렌, 테트라센, 플레이아덴, 피센, 페릴렌, 펜타펜, 펜타센, 테트라페닐렌, 콜란트릴렌(cholanthrylene), 헬리센(helicene), 헥사펜, 루비센, 코로넨, 트리나프틸렌, 헵타펜, 피란트렌, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 크산텐, 옥사트렌, 디벤조푸란, 페리크산테노크산텐, 티오펜, 티오크산텐, 티안트렌, 페녹사티인, 티오나프텐, 이소티아나프텐, 티오프텐, 티오판트렌, 디벤조티오펜, 피롤, 피라졸, 텔룰라졸, 셀레나졸, 티아졸, 이소티아졸, 옥사졸, 푸라잔, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진, 인돌리진, 인돌, 이소인돌, 인다졸, 푸린, 퀴놀리진, 이소퀴놀린, 카르바졸, 이미다졸, 나프티리딘, 프탈라진, 퀴나졸린, 벤조디아제핀, 퀴녹살린, 신놀린, 퀴놀린, 프테리딘, 페난트리딘, 아크리딘, 페리미딘, 페난트롤린, 페나진, 카르볼린, 페노텔룰라진, 페노셀레나진, 페노티아진, 페녹사진, 안티리딘, 벤조티아졸, 벤조이미다졸, 벤조옥사졸, 벤조이소옥사졸, 벤조이소티아졸 또는 이들 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물 등으로부터 수소를 제거하여 생기는 1가의 기를 들 수 있다. 바람직하게는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진, 이소인돌, 인다졸, 푸린, 이소퀴놀린, 이미다졸, 나프티리딘, 프탈라진, 퀴나졸린, 벤조디아제핀, 퀴녹살린, 신놀린, 퀴놀린, 프테리딘, 페난트리딘, 아크리딘, 페리미딘, 페난트롤린, 페나진, 카르볼린, 인돌, 카르바졸 또는 이들 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 수소를 제거하여 생기는 1가의 기를 들 수 있다.

[0039]

또한 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 생기는 기인 경우, 연결되는 수는 2~6이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2~3이며, 연결되는 방향환은 동일해도 되고 달라도 된다. 그 경우, Si 또는 L과 결합하는 A₁~A₆의 결합 위치는 한정되지 않고, 연결된 방향환의 말단부의 환이어도 되고 중앙부의 환이어도 된다. 여기에서 방향환은 방향족 탄화수소환 및 방향족 복소환을 총칭하는 의미이다. 또 연결된 방향환에 적어도 1개의 복소환이 포함될 경우는 방향족 복소환기에 포함시킨다.

[0040]

여기에서 방향환이 복수 연결되어서 생기는 1가의 기는, 예를 들면 하기식으로 표시된다.



[0041]

[0042]

식(11)~(13) 중, Ar₁~Ar₆은 치환 또는 무치환의 방향환을 나타낸다.

[0043]

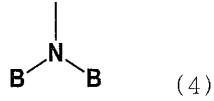
복수개의 방향환이 연결되어서 생기는 기의 구체예로는, 예를 들면, 비페닐, 터페닐, 비피리딘, 비피리미딘, 비트리아진, 터피리딘, 비스트리아질벤젠, 디카르바졸릴벤젠, 카르바졸릴비페닐, 디카르바졸릴비페닐, 페닐터페닐, 카르바졸릴터페닐, 비나프탈렌, 페닐피리딘, 페닐카르바졸, 디페닐카르바졸, 디페닐피리딘, 페닐피리미딘, 디페닐피리미딘, 페닐트리아진, 디페닐트리아진, 페닐나프탈렌, 디페닐나프탈렌 등으로부터 수소를 제거하여 생기는 1가의 기를 들 수 있다.

[0044]

상기 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기는 치환기를 가져도 되고, 이들이 치환기를 가질 경우, 치환기는 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 3~10의 시클로알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 아세틸기, 탄소수 6~18의 아미노기, 탄소수 6~18의 포스파닐기, 탄소수 3~18의 실릴기이다. 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 3~6의 시클로알킬기 또는 탄소수 6~15의 아미노기이다. 단, 이 경우 분기하여 연결하는 방향족기는 치환기로서는 다루지 않는다.

[0045] $A_1 \sim A_6$ 이 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기이며, 치환기를 가질 경우, 치환기의 총수는 1~6이다. 바람직하게는 1~4이며, 보다 바람직하게는 1~2이다. 또 2개 이상의 치환기를 가질 경우, 그들은 동일해도 되고 달라도 된다.

[0046] $A_1 \sim A_6$ 에 있어서 아미노기는 이하의 식(4)로 표시되는 탄소수 2~30의 1가의 기이다.



[0047]

[0048] 식(4)에 있어서 B는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 3~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~18의 방향족 복소환기를 나타내는데, 2개의 B에 포함되는 합계의 탄소수는 2~30이다.

[0049] 식(4)에 있어서 B가 알킬기인 구체예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기이다. 상기 알킬기는 직쇄여도 되고 분기되어 있어도 무방하다.

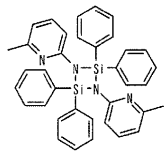
[0050] 식(4)에 있어서 B가 시클로알킬기인 구체예로는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 메틸시클로헥실기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 시클로헥실기, 메틸시클로헥실기이다.

[0051] 식(4)에 있어서 B가 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기인 구체예로는 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 피리딜기, 피리미딜기, 트리아질기, 퀴놀릴기, 카르바졸릴기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 페닐기, 나프틸기, 피리딜기, 퀴놀릴기이며, 보다 바람직하게는 페닐기 또는 나프틸기이다.

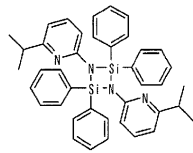
[0052] B가 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기인 경우 이들은 치환기를 가져도 되고, 치환기를 가질 경우, 치환기는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 3~6의 시클로알킬기, 탄소수 1~2의 알콕시기, 아세틸기이다.

[0053] 일반식(1)에 있어서 n은 각각 독립적으로 0~3의 정수를 나타내지만, 바람직하게는 n은 각각 독립적으로 0~2의 정수이다.

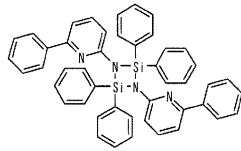
[0054] 일반식(1)로 표시되는 화합물의 구체예를 예시 화합물로서 이하에 나타낸다. 본 발명의 유기 EL 소자용 재료가 되는 화합물은 이 예시 화합물들에 한정되지 않는다.



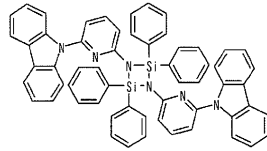
(1-1)



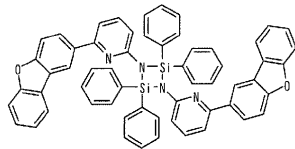
(1-2)



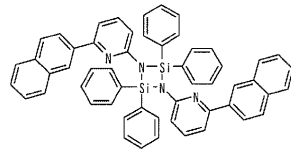
(1-3)



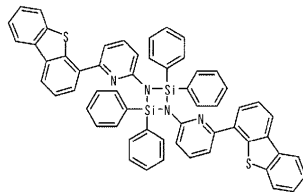
(1-4)



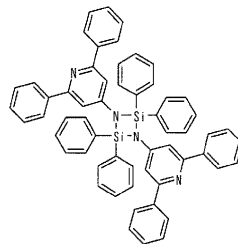
(1-5)



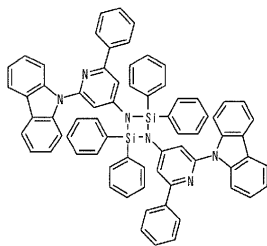
(1-6)



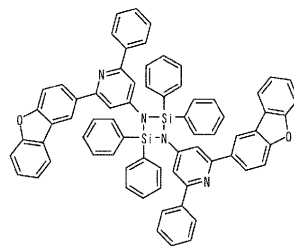
(1-7)



(1-8)

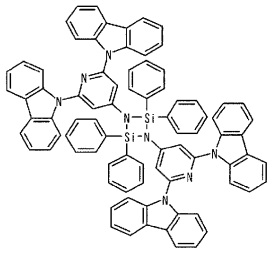


(1-9)

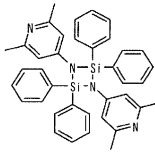


(1-10)

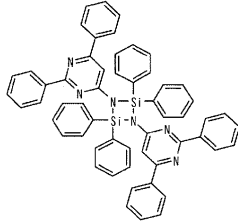
[0055]



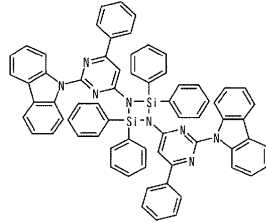
(1-11)



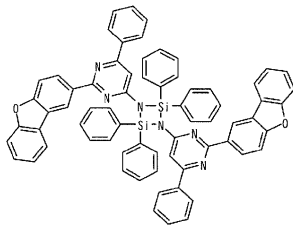
(1-12)



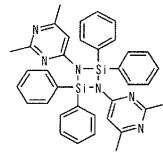
(1-13)



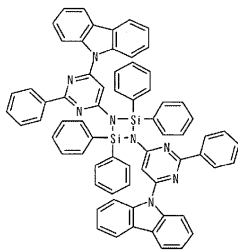
(1-14)



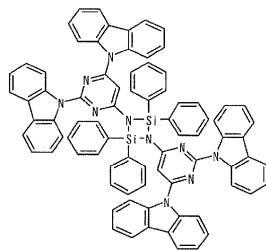
(1-15)



(1-16)

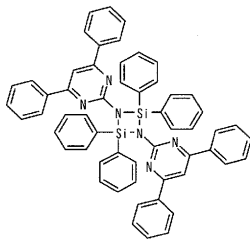


(1-17)

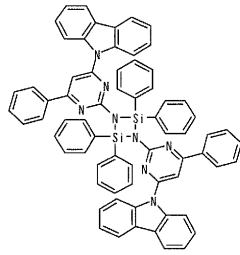


(1-18)

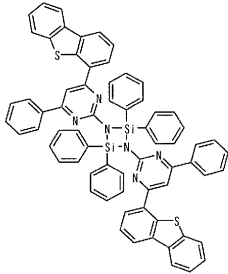
[0056]



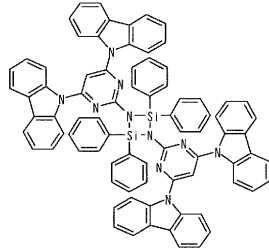
(1-19)



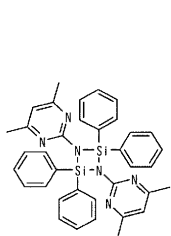
(1-20)



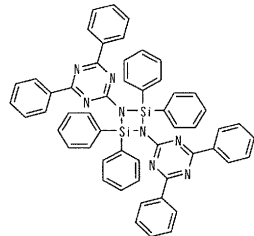
(1-20b)



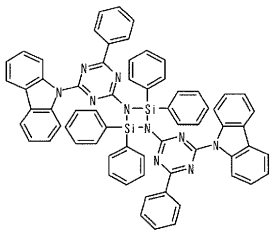
(1-21)



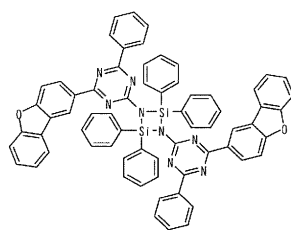
(1-22)



(1-23)

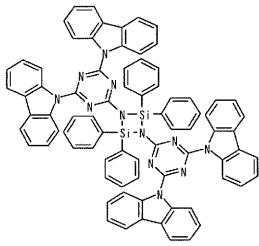


(1-24)

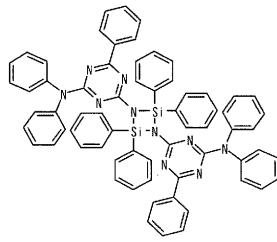


(1-25)

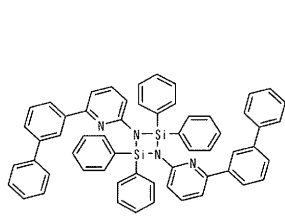
[0057]



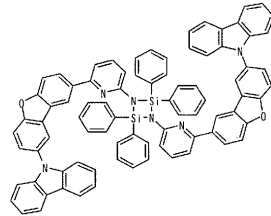
(1-26)



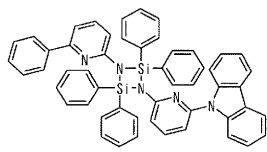
(1-27)



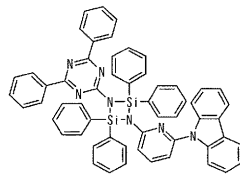
(1-28)



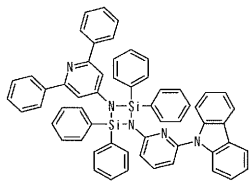
(1-29)



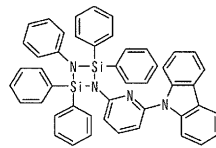
(1-30)



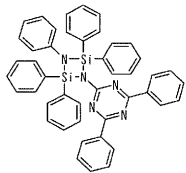
(1-31)



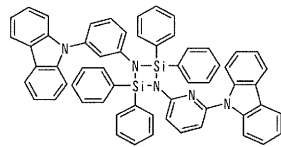
(1-32)



(1-33)

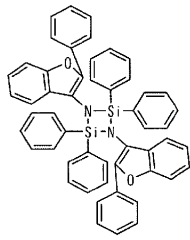


(1-34)

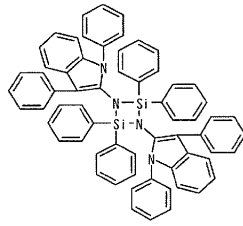


(1-36)

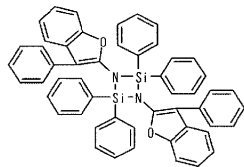
[0058]



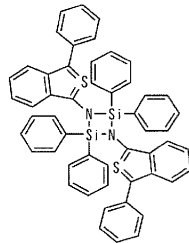
(2-1)



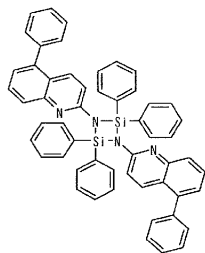
(2-2)



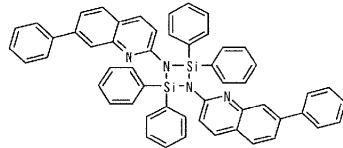
(2-3)



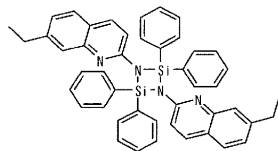
(2-4)



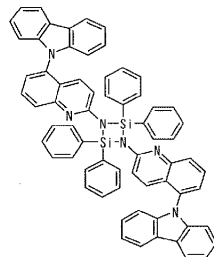
(2-5)



(2-6)

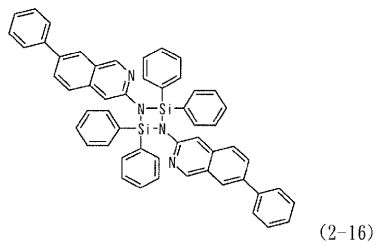
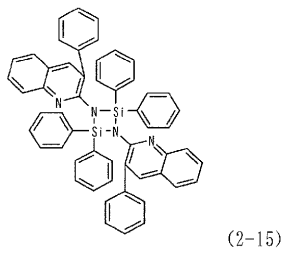
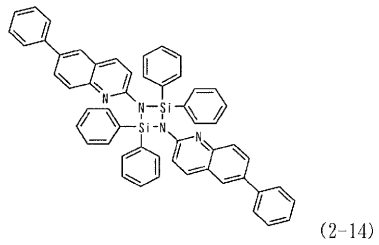
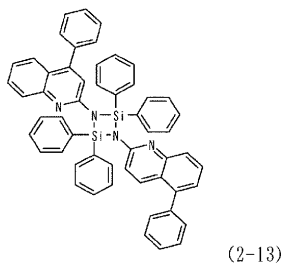
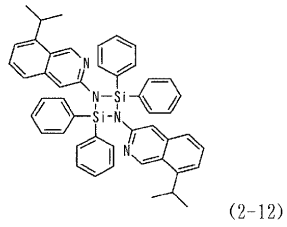
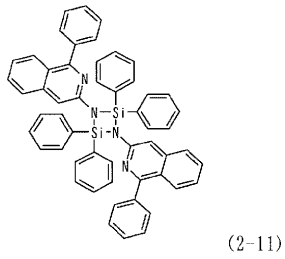
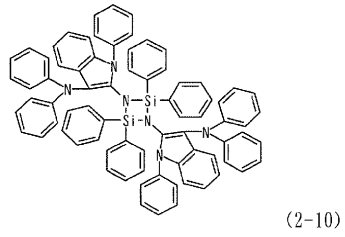
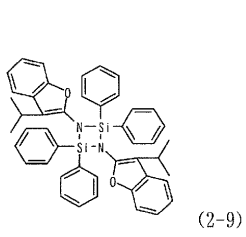


(2-7)

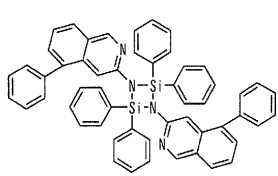


(2-8)

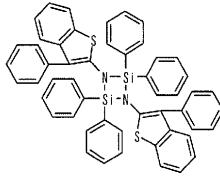
[0059]



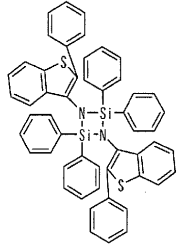
[0060]



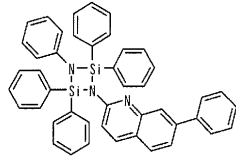
(2-17)



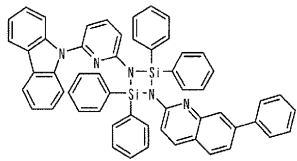
(2-18)



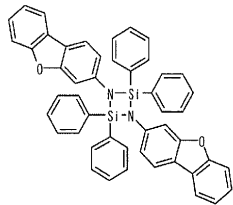
(2-19)



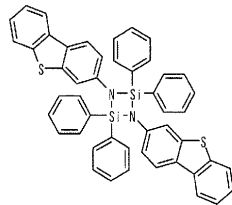
(2-20)



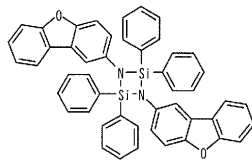
(2-21)



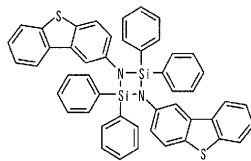
(3-1)



(3-2)

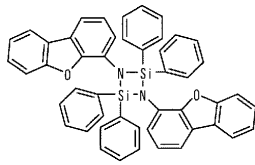


(3-3)

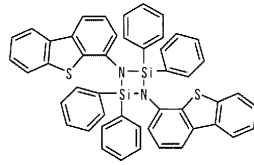


(3-4)

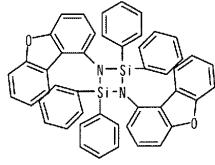
[0061]



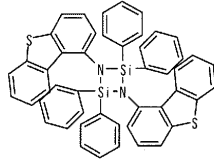
(3-5)



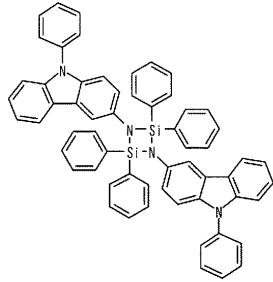
(3-6)



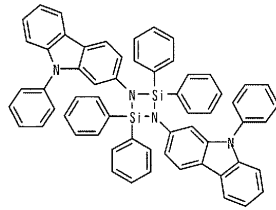
(3-7)



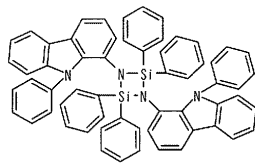
(3-8)



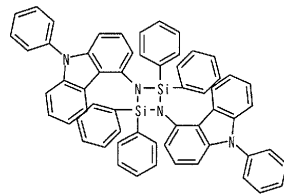
(3-9)



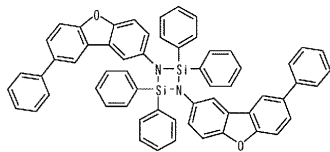
(3-10)



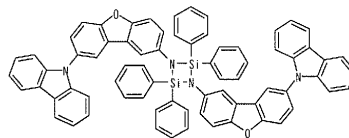
(3-11)



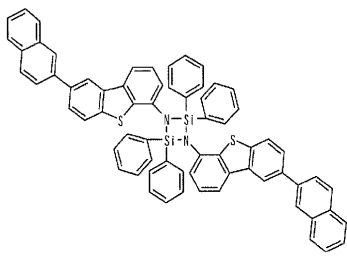
(3-12)



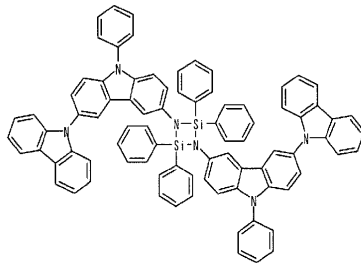
(3-13)



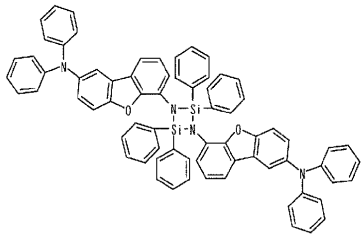
(3-14)



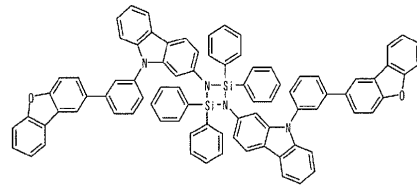
(3-15)



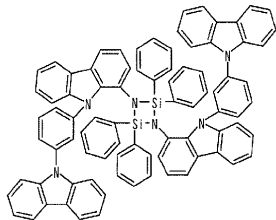
(3-16)



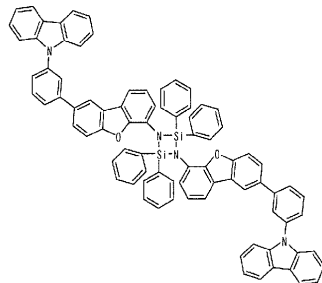
(3-17)



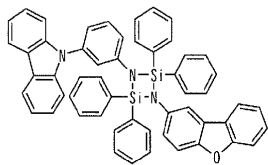
(3-18)



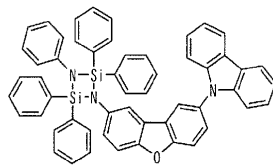
(3-19)



(3-20)

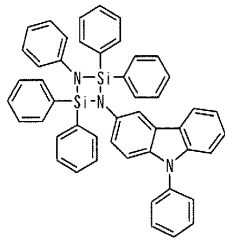


(3-21)

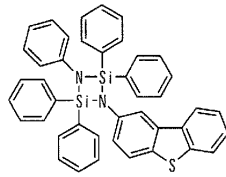


(3-22)

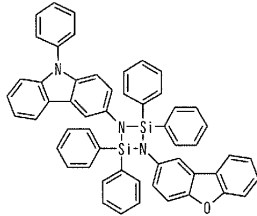
[0063]



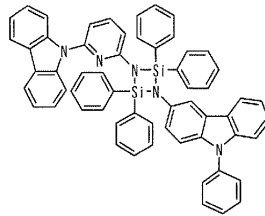
(3-23)



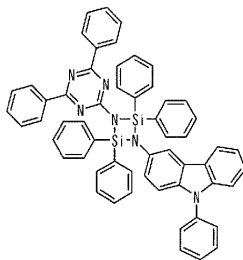
(3-24)



(3-25)



(3-26)



(3-27)

[0064]

[0065]

다음으로 본 발명의 유기 EL 소자용 재료 및 본 발명의 유기 EL 소자에 대해서 설명한다. 본 발명의 유기 EL 소자용 재료는 일반식(1)로 표시되는 함유소 4원환 화합물로 이루어진다. 본 발명의 유기 EL 소자용 재료는 단독으로, 또는 다른 유기 EL 소자용 재료와 혼합하여 사용해도 된다. 예를 들면, 다양한 도펀트와 혼합하여 사용해도 된다. 도펀트로는 예를 들면, 쿠마린, 퀴나크리돈, 루브렌, 스틸벤계 유도체 및 형광색소, 이리듐 착체나 백금 착체 등의 귀금속 착체를 이용할 수 있다.

[0066]

본 발명의 유기 EL 소자는, 본 발명의 유기 EL 소자 재료를 사용한 유기 EL 소자이다. 구체적으로 본 발명의 유기 EL 소자는 적어도 1층의 유기층을 구비하고, 이 유기층 중 적어도 1층이 상기 함유소 4원환 화합물을 포함한다.

[0067]

본 발명의 유기 EL 소자는 기판 위에 양극, 발광층을 포함하는 유기층 및 음극이 적층되어서 이루어지는 유기 EL 소자로서, 상기 유기층 중 어느 1 이상의 층에 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 포함한다.

[0068]

본 발명의 유기 EL 소자의 구조에 대해서 도면을 참조하면서 설명하지만, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조는 도시한 것에 어떤 한정되는 것은 아니다.

[0069]

도 1은 본 발명에 이용되는 일반적인 유기 EL 소자의 구조예를 나타내는 단면도로서, 1은 기판, 2는 양극, 3은 정공주입층, 4는 정공수송층, 5는 발광층, 6은 전자수송층, 7은 음극을 각각 나타낸다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는 발광층과 인접하여 여기자(勵起子)저지층을 가져도 되고, 또 발광층과 정공주입층 사이에 전자저지층을 가져도 된다. 여기자저지층은 발광층의 양극측, 음극측 중 어디에도 삽입할 수 있고, 양쪽 동시에 삽입하는 것도 가능하다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는 기판, 양극, 발광층 및 음극을 필수 층으로서 가지지만, 필수 층 이외의 층으로 정공주입 수송층, 전자주입 수송층을 가지는 것이 좋고, 또한 발광층과 전자주입 수송층 사이에 정공저지층을 가지는 것이 좋다. 또한 정공주입 수송층은 정공주입층과 정공수송층 중 어느 하나 또는 양자를 의미하고, 전자주입 수송층은 전자주입층과 전자수송층 중 어느 하나 또는 양자를 의미한다.

[0070]

한편 도 1과는 반대인 구조, 즉 기판(1) 위에 음극(7), 전자수송층(6), 발광층(5), 정공수송층(4), 양극(2)의 순서대로 적층하는 것도 가능하며, 이 경우도 필요에 따라서 층을 추가하거나 생략하는 것이 가능하다.

[0071]

본 발명의 유기 EL 소자용 재료는 유기 EL 소자 중의 어느 층에도 사용할 수 있다. 발광층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층으로 사용하는 것이 바람직하고, 발광층, 전자수송층, 정공저지층으로서 사용하는 것이 특히 바람직하다.

- [0072] -기관-
- [0073] 본 발명의 유기 EL 소자는 기관에 지지되어 있는 것이 바람직하다. 이 기관에 대해서는 특별히 제한은 없고, 종래부터 유기 EL 소자에 관용되고 있는 것이면 되는데, 예를 들면 유리, 투명 플라스틱, 석영 등으로 이루어지는 것을 사용할 수 있다.
- [0074] -양극-
- [0075] 유기 EL 소자에서의 양극으로는 일 함수가 큰(4eV 이상) 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극물질로 하는 것이 바람직하게 사용된다. 이러한 전극물질의 구체예로는 Au 등의 금속, CuI, 인듐틴옥사이드(ITO), SnO₂, ZnO 등의 도전성 투명재료를 들 수 있다. 또 IDIXO(In₂O₃-ZnO) 등 비결정질로 투명 도전막을 제작할 수 있는 재료를 사용해도 된다. 양극은 이 전극물질들을 증착이나 스퍼터링(sputtering) 등의 방법으로 박막을 형성시키고, 포토리소그래피법으로 원하는 형상의 패턴을 형성해도 되고, 혹은 패턴 정밀도를 그다지 필요로 하지 않을 경우는(100 μ m 이상 정도), 상기 전극물질의 증착이나 스퍼터링시에 원하는 형상의 마스크를 통해서 패턴을 형성해도 된다. 혹은 유기 도전성 화합물과 같이 도포가능한 물질을 사용할 경우에는 인쇄 방식, 코팅 방식 등 습식 성막법(成膜法)을 이용할 수도 있다. 이 양극으로부터 발광을 추출할 경우에는 투과율을 10%보다 크게 하는 것이 바람직하고, 또 양극으로서의 시트 저항은 수백 $\Omega/\square$ 이하가 바람직하다. 또한 막두께는 재료에 따라 다르지만, 보통 10~1000nm, 바람직하게는 10~200nm의 범위에서 선택된다.
- [0076] -음극-
- [0077] 한편, 음극으로는 일 함수가 작은(4eV 이하) 금속(전자주입성 금속이라고 칭함), 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극물질로 하는 것이 사용된다. 이러한 전극물질의 구체예로는 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘/구리 혼합물, 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화 알루미늄(Al₂O₃) 혼합물, 인듐, 리튬/알루미늄 혼합물, 희토류금속 등을 들 수 있다. 이 중에서 전자주입성 및 산화 등에 대한 내구성의 점으로부터, 전자주입성 금속과 이것보다 일 함수의 값이 크고 안정된 금속인 제2금속의 혼합물, 예를 들면 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화 알루미늄(Al₂O₃) 혼합물, 리튬/알루미늄 혼합물, 알루미늄 등이 바람직하다. 음극은 이 전극물질들을 증착이나 스퍼터링 등의 방법으로 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다. 또 음극으로서의 시트 저항은 수백 $\Omega/\square$ 이하가 바람직하고, 막두께는 보통 10nm~5 μ m, 바람직하게는 50~200nm의 범위에서 선택된다. 한편 발광한 광을 투과시키기 위해서 유기 EL 소자의 양극 또는 음극 중 어느 한쪽이 투명 또는 반투명이면 발광 휘도가 향상되므로 유리하다.
- [0078] 또 음극에 상기 금속을 1~20nm의 막두께로 제작한 후에, 양극의 설명에서 든 도전성 투명재료를 그 위에 제작함으로써 투명 또는 반투명의 음극을 제작할 수 있고, 이를 응용함으로써 양극과 음극 모두 투과성을 가지는 소자를 제작할 수 있다.
- [0079] -발광층-
- [0080] 발광층은 형광발광층, 인광발광층 중 어느 것이어도 되지만, 인광발광층인 것이 바람직하다.
- [0081] 발광층이 형광발광층인 경우, 형광발광 재료는 적어도 1종의 형광발광 재료를 단독으로 사용해도 무방하지만, 형광발광 재료를 형광발광 도펀트로서 사용하고, 호스트 재료를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0082] 발광층에서의 형광발광 재료로는 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 이용할 수 있지만, 상기 재료를 다른 어느 하나의 유기층에 사용할 경우는 다른 형광발광 재료를 사용할 수 있다. 다른 형광발광 재료는 다수의 특허문헌 등에 의해서 알려져 있으므로 그들로부터 선택할 수도 있다. 예를 들면 벤조옥사졸 유도체, 벤조이미다졸 유도체, 벤조티아졸 유도체, 스티릴벤젠 유도체, 폴리페닐 유도체, 디페닐부타디엔 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 나프탈이미드 유도체, 쿠마린 유도체, 축합 방향족 화합물, 페리논(perinone) 유도체, 옥사디아졸 유도체, 옥사진 유도체, 알다진(aldazine) 유도체, 피랄리딘 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 비스스티릴안트라센 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 스티릴아민 유도체, 디케토피롤로피롤 유도체, 방향족 디메틸리딘 화합물, 8-퀴놀리놀 유도체의 금속 착체나 피로메텐 유도체의 금속 착체, 희토류 착체, 전이 금속 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, 전이 금속 착체, 란타노이드(lanthanoid) 착체를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 나프타센, 피렌, 크리센, 트리페닐렌, 벤조[c]페난트렌,

벤조[a]안트라센, 벤타센, 페릴렌, 플루오란텐, 아세나프토플루오란텐(acenaphthofluoranthene), 디벤조[a, j]안트라센, 디벤조[a, h]안트라센, 벤조[a]나프타센, 헥사센, 안탄트렌, 나프토[2,1-f]이소퀴놀린, α -나프타페난트리딘, 페난트로옥사졸, 퀴놀리노[6,5-f]퀴놀린, 벤조티오판트렌 등을 들 수 있다. 이들은 치환기로서 아릴기, 복소 방향환기, 디아릴아미노기, 알킬기를 가지고 있어도 된다.

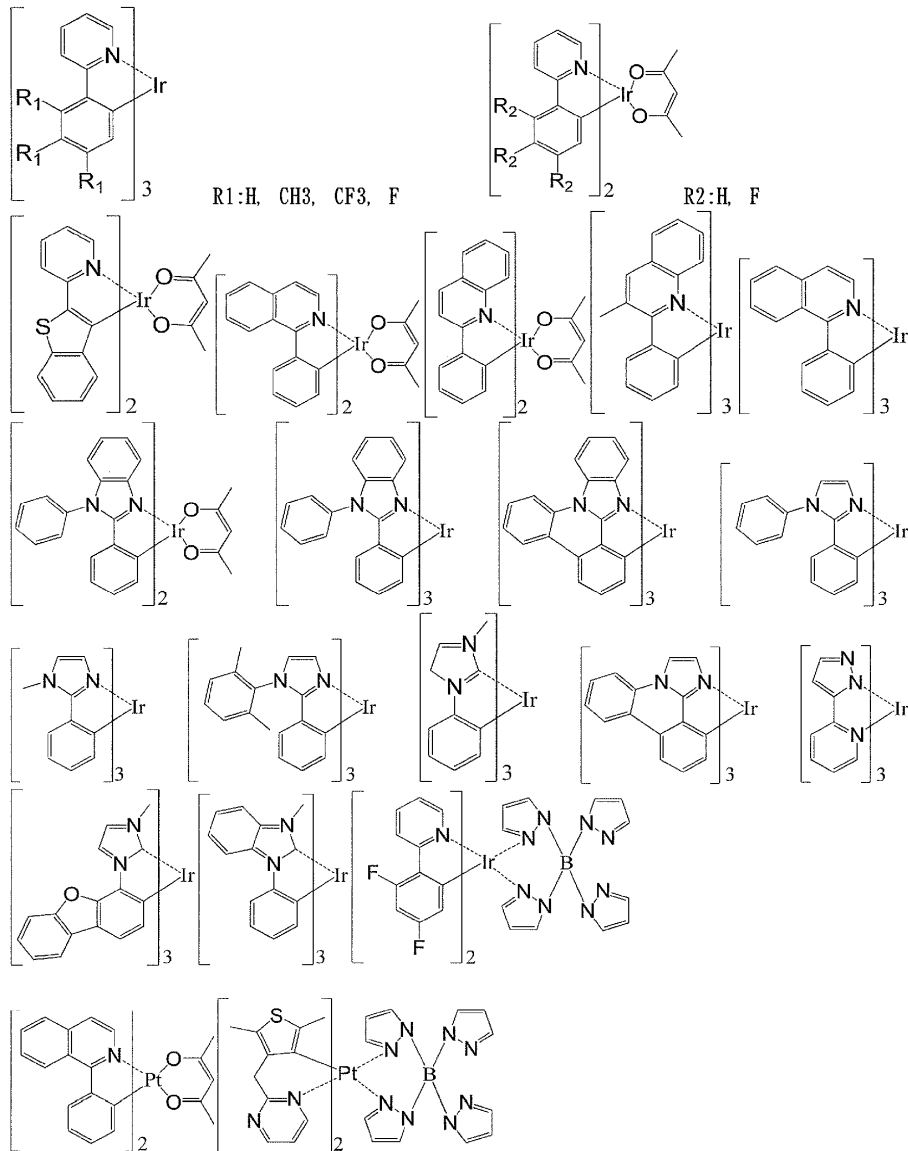
[0083] 상기 형광발광 재료를 형광발광 도펀트로서 사용하고 호스트 재료를 포함할 경우, 형광발광 도펀트가 발광층 중에 함유되는 양은 0.01~20중량%, 바람직하게는 0.1~10중량%의 범위에 있는 것이 좋다.

[0084] 보통, 유기 EL 소자는 양극, 음극의 양 전극으로부터 발광 물질에 전하를 주입하고, 여기 상태의 발광 물질을 생성하여 발광시킨다. 전하주입형의 유기 EL 소자의 경우, 생성한 여기자 중, 여기 일중항 상태로 여기 되는 것은 25%이며, 나머지 75%는 여기 삼중항 상태로 여기된다고 전해지고 있다. 특정 형광발광 물질은 계간(系間) 교차 등에 의해서 여기 삼중항 상태로 에너지가 전이한 후, 삼중항-삼중항 소멸 혹은 열 에너지의 흡수에 의해서 여기 일중항 상태로 역계간(逆系間) 교차되어서 형광을 방사하고, 열활성 지연 형광을 발현하는 것이 알려져 있다. 본 발명의 화합물을 이용한 유기 EL 소자에서도 지연 형광을 발현할 수 있다. 이 경우, 형광발광 및 지연 형광발광의 양쪽을 포함할 수도 있다. 단, 발광의 일부는 호스트 재료로부터의 발광이어도 된다.

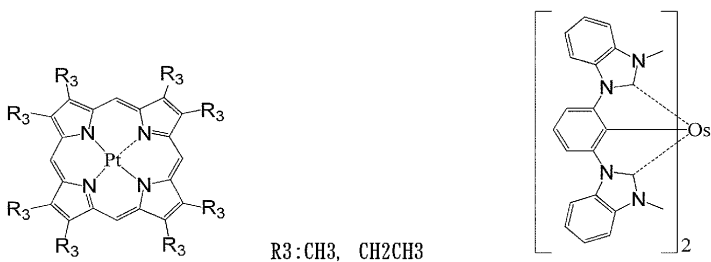
[0085] 발광층이 인광발광층일 경우, 인광발광 도펀트와 호스트 재료를 포함한다. 인광발광 도펀트 재료로는 루테튬, 로튬, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 유기금속 착체를 함유하는 것이 좋다. 구체적으로는 이하의 특허공보 등에 기재되어 있는 화합물을 들 수 있지만, 이 화합물들에 한정되지 않는다. 이하에 특허공보 등의 번호를 기재한다.

[0086] W02009/073245호, W02009/046266호, W02007/095118호, W02008/156879호, W02008/140657호, US2008/261076호, 일본국 공표특허 2008-542203호, W02008/054584호, 일본국 공표특허 2008-505925호, 일본국 공표특허 2007-522126호, 일본국 공표특허 2004-506305호, 일본국 공표특허 2006-513278호, 일본국 공표특허 2006-50596호, W02006/046980호, W02005/113704호, US2005/260449호, US2005/2260448호, US2005/214576호, W02005/076380호, US2005/119485호, W02004/045001호, W02004/045000호, W02006/100888호, W02007/004380호, W02007/023659호, W02008/035664호, 일본국 공개특허 2003-272861호, 일본국 공개특허 2004-111193호, 일본국 공개특허 2004-319438호, 일본국 공개특허 2007-2080호, 일본국 공개특허 2007-9009호, 일본국 공개특허 2007-227948호, 일본국 공개특허 2008-91906호, 일본국 공개특허 2008-311607호, 일본국 공개특허 2009-19121호, 일본국 공개특허 2009-46601호, 일본국 공개특허 2009-114369호, 일본국 공개특허 2003-253128호, 일본국 공개특허 2003-253129호, 일본국 공개특허 2003-253145호, 일본국 공개특허 2005-38847호, 일본국 공개특허 2005-82598호, 일본국 공개특허 2005-139185호, 일본국 공개특허 2005-187473호, 일본국 공개특허 2005-220136호, 일본국 공개특허 2006-63080호, 일본국 공개특허 2006-104201호, 일본국 공개특허 2006-111623호, 일본국 공개특허 2006-213720호, 일본국 공개특허 2006-290891호, 일본국 공개특허 2006-298899호, 일본국 공개특허 2006-298900호, W02007/018067호, W02007/058080호, W02007/058104호, 일본국 공개특허 2006-131561호, 일본국 공개특허 2008-239565호, 일본국 공개특허 2008-266163호, 일본국 공개특허 2009-57367호, 일본국 공개특허 2002-117978호, 일본국 공개특허 2003-123982호, 일본국 공개특허 2003-133074호, 일본국 공개특허 2006-93542호, 일본국 공개특허 2006-131524호, 일본국 공개특허 2006-261623호, 일본국 공개특허 2006-303383호, 일본국 공개특허 2006-303394호, 일본국 공개특허 2006-310479호, 일본국 공개특허 2007-88105호, 일본국 공개특허 2007-258550호, 일본국 공개특허 2007-324309호, 일본국 공개특허 2008-270737호, 일본국 공개특허 2009-96800호, 일본국 공개특허 2009-161524호, W02008/050733호, 일본국 공개특허 2003-73387호, 일본국 공개특허 2004-59433호, 일본국 공개특허 2004-155709호, 일본국 공개특허 2006-104132호, 일본국 공개특허 2008-37848호, 일본국 공개특허 2008-133212호, 일본국 공개특허 2009-57304호, 일본국 공개특허 2009-286716호, 일본국 공개특허 2010-83852호, 일본국 공표특허 2009-532546호, 일본국 공표특허 2009-536681호, 일본국 공표특허 2009-542026호 등.

[0087] 바람직한 인광발광 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. 이 착체류들의 구체예를 이하에 제시하지만, 하기 화합물에 한정되지 않는다.



[0088]



[0089]

[0090]

상기 인광발광 도펀트가 발광층 중에 함유되는 양은 0.1~50중량%의 범위에 있는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 1~30중량%이다.

[0091]

발광층에서의 호스트 재료로는 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 이용하는 것이 바람직하다. 그러나 상기 재료를 발광층 이외의 다른 어느 유기층에 사용할 경우, 발광층에 사용하는 재료는 본 발명의 화합물 이외의 다른 호스트 재료여도 된다. 또 본 발명의 유기 EL 소자용 재료와 다른 호스트 재료를 병용해도 된다. 또한 공지의 호스트 재료를 복수 종류 병용하여 사용해도 된다.

[0092]

사용할 수 있는 공지의 호스트 화합물로는 정공 수송능 또는 전자 수송능을 가지면서 발광의 장파장화(長波長化)를 막고, 또한 높은 유리 전이 온도를 가지는 화합물인 것이 바람직하다.

- [0093] 이러한 다른 호스트 재료는 다수의 특허문헌 등에 의해서 알려져 있으므로 그들로부터 선택할 수 있다. 호스트 재료의 구체예로는 특별히 한정되는 것은 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(chalcone) 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존(hydrazone) 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 방향족 제3아민 화합물, 스티릴아민 화합물, 방향족 디메틸리덴계 화합물, 포르피린계 화합물, 안트라퀴노디메탄 유도체, 안트론 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드 유도체, 나프탈렌페틸렌 등의 복소환 테트라카르본산 무수물, 프탈로시아닌 유도체, 8-퀴놀리놀 유도체의 금속 착체나 메탈프탈로시아닌, 벤조옥사졸이나 벤조티아졸 유도체의 금속 착체로 대표되는 각종 금속 착체, 폴리실란계 화합물, 폴리(N-비닐카르바졸) 유도체, 아닐린계 공중합체, 티오펜 올리고머, 폴리티오펜 유도체, 폴리페닐렌 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체 등의 고분자 화합물 등을 들 수 있다.
- [0094] -주입층-
- [0095] 주입층이란 구동 전압 저하나 발광 휘도 향상을 위해서 전극과 유기층 사이에 마련되는 층으로서, 정공주입층과 전자주입층이 있고, 양극과 발광층 또는 정공수송층 사이, 및 음극과 발광층 또는 전자수송층 사이에 존재시켜도 된다. 주입층은 필요에 따라서 마련할 수 있다. 주입 재료로는 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 이용할 수 있지만, 상기 재료를 다른 어느 하나의 유기층에 사용할 경우는 종래 공지의 화합물 중에서 임의의 것을 선택하여 이용할 수 있다.
- [0096] -정공저지층-
- [0097] 정공저지층이란 넓은 의미에서는 전자수송층의 기능을 가지고, 전자를 수송하는 기능을 가지면서 정공을 수송하는 능력이 현저하게 작은 정공저지 재료로 이루어지고, 전자를 수송하면서 정공을 저지함으로써 전자와 정공의 재결합 확률을 향상시킬 수 있다.
- [0098] 정공저지층에는 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 이용하는 것이 바람직하지만, 상기 화합물을 다른 어느 하나의 유기층에 사용할 경우는 공지의 정공저지층 재료를 사용해도 된다. 또 정공저지층 재료로는 후술하는 전자수송층의 재료를 필요에 따라서 사용할 수 있다.
- [0099] -전자저지층-
- [0100] 전자저지층이란 정공을 수송하는 기능을 가지면서 전자를 수송하는 능력이 현저하게 작은 재료로 이루어지고, 정공을 수송하면서 전자를 저지함으로써 전자와 정공이 재결합하는 확률을 향상시킬 수 있다.
- [0101] 전자저지층의 재료로는 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 이용하는 것이 바람직하지만, 상기 재료를 다른 어느 하나의 유기층에 사용할 경우는 후술하는 정공수송층의 재료를 필요에 따라서 이용할 수 있다. 전자저지층의 막 두께는 바람직하게는 3~100nm이며, 보다 바람직하게는 5~30nm이다.
- [0102] -여기자저지층-
- [0103] 여기자저지층이란 발광층 내에서 정공과 전자가 재결합함으로써 생긴 여기자가 전자수송층으로 확산되는 것을 저지하기 위한 층이며, 본 층의 삽입에 의해서 여기자를 효율적으로 발광층 내에 가둘 수 있게 되어서 소자의 발광효율을 향상시킬 수 있다. 여기자저지층은 발광층에 인접하여 양극측, 음극측 어느 것에도 삽입할 수 있고, 양쪽 동시에 삽입하는 것도 가능하다.
- [0104] 여기자저지층의 재료로는 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 이용할 수 있지만, 상기 재료를 다른 어느 하나의 유기층에 사용할 경우는 종래 공지의 화합물 중에서 임의의 것을 선택하여 이용할 수 있다. 예를 들면, 1,3-디카르바졸릴벤젠(mCP)이나, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)-4-페닐페놀라토알루미늄(III)(BALq)을 들 수 있다.
- [0105] -정공수송층-
- [0106] 정공수송층이란 정공을 수송하는 기능을 가지는 정공수송 재료로 이루어지며, 정공수송층은 단층 또는 복수층 마련할 수 있다.
- [0107] 정공수송 재료로는 정공의 주입 또는 수송, 전자의 장벽성(障壁性) 중 어느 하나를 가지는 것으로서, 유기물, 무기물 중 어느 것이어도 된다. 정공수송층에는 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 이용하는 것이 바람직하지만, 상기 재료를 다른 어느 하나의 유기층에 사용할 경우는 종래 공지의 화합물 중에서 임의의 것을 선택하여 이용할 수 있다. 사용할 수 있는 공지의 정공수송 재료로는 예를 들면, 포르피린 화합물, 방향족 제3급 아민

화합물, 스티릴아민 화합물, 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 아닐린계 공중합체, 또 도전성 고분자 올리고머, 특히 티오펜 올리고머 등을 들 수 있는데, 포르피린 화합물, 방향족 제3급 아민 화합물 및 스티릴아민 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 방향족 제3급 아민 화합물을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0108] -전자수송층-

[0109] 전자수송층이란 전자를 수송하는 기능을 가지는 재료로 이루어지며, 전자수송층은 단층 또는 복수층 마련할 수 있다.

[0110] 전자수송 재료(정공저지 재료를 겸하는 경우도 있음)로는, 음극으로부터 주입된 전자를 발광층에 전달하는 기능을 가지고 있으면 된다. 전자수송층에는 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 이용하는 것이 바람직하지만, 상기 재료를 다른 어느 하나의 유기층에 사용할 경우는 종래 공지의 화합물 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있고, 예를 들면 니트로 치환 플루오렌 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드 유도체, 카르보디이미드, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 안트론 유도체, 옥사디아졸 유도체 등을 들 수 있다. 또한 상기 옥사디아졸 유도체에 있어서 옥사디아졸환의 산소원자를 유황원자로 치환한 티아디아졸 유도체, 전자 흡인기로서 알려져 있는 퀴놀살린환을 가지는 퀴놀살린 유도체도 전자수송 재료로서 사용할 수 있다. 또한 이 재료들을 고분자체에 도입했거나, 이 재료들을 고분자의 주쇄로 한 고분자 재료를 사용할 수도 있다.

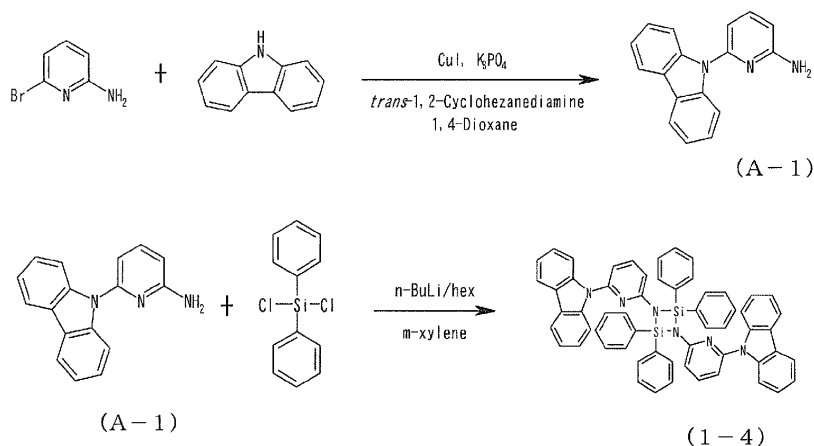
[0111] 실시예

[0112] 이하, 본 발명을 실시예에 의해서 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 물론 이 실시예들에 한정되지 않으며, 그 요지를 넘어서지 않는 한 다양한 형태로 실시하는 것이 가능하다.

[0113] 아래에 나타내는 루트에 의해서 본 발명에 사용한 함칼코겐 방향족 화합물을 합성했다. 또한 화합물 번호는 상기 예시 화합물에 부여한 번호에 대응한다.

[0114] 실시예 1

[0115] 화합물(1-4)의 합성



[0116]

[0117] 질소 분위기하, 2-아미노-6-브로모피리딘 20.0g(0.12mol), 카르바졸 38.7g(0.23mol), 요오드화 구리 4.4g(0.0023mol), 인산3칼륨 190.5g(0.92mol), 1,4-디옥산 1000ml를 첨가하여 교반했다. 거기에 trans-1,2-시클로헥산디아민 21.0g(0.184mol)을 첨가하여 120℃에서 6시간 교반했다. 이어서 반응 용액을 실온까지 냉각하고 무기염을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 잔사(殘渣)를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체A-1을 16.0g(0.062mol, 수율 51%) 얻었다.

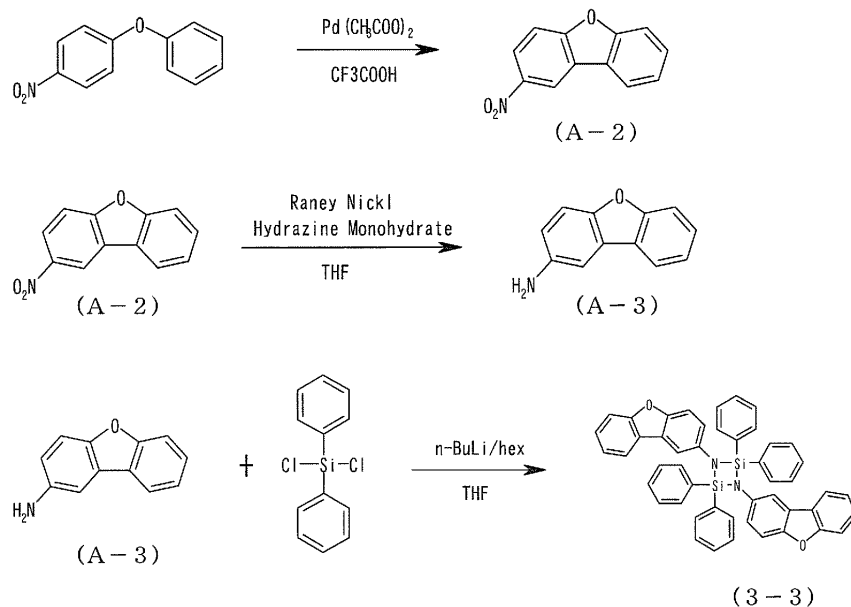
[0118] 질소 분위기하, 중간체A-1 14.0g(0.054mol), m-크실렌 140ml를 첨가하여 교반했다. 0℃까지 냉각하고 거기에 1.57M n-BuLi/hex 75.6ml(0.12mol)을 적하(滴下)했다. 그 후, 디클로로디페닐실란 13.7g(0.054mol)을 적하하고, 140℃에서 4일간 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각했다. 교반하면서 증류수 100ml, 디클로로메탄 800ml를 첨가하고 2N의 염산수용액 100ml를 첨가했다. 유기층을 증류수(2×100ml)로 세정한 후, 얻어진 유기층을 무수황산 마그네슘으로 건조한 후에 황산 마그네슘을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 잔

사를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색분말의 화합물(1-4)을 2.2g(0.003mol, 수율 9%) 얻었다.

[0119] APCI-TOFMS, m/z 879 $[M+H]^+$, 1H -NMR 측정결과(측정 용매: THF-d8)를 도 2에 나타낸다.

[0120] 실시예 2

[0121] 화합물(3-3)의 합성



[0122]

[0123] 질소 분위기하, 4-니트로디페닐에테르 50g(0.23mol), 아세트산 팔라듐 62.5g(0.28mol), 트리플루오로 아세트산 1000ml를 첨가하여 70℃에서 4시간 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각하여 교반하면서 증류수 500ml, 디클로로메탄 500ml를 첨가했다. 유기층을 증류수(2×100ml)로 세정한 후, 얻어진 유기층을 무수황산 마그네슘으로 건조한 후에, 황산 마그네슘을 여과 분별하고 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체A-2를 26.2g(0.12mol, 수율 53%) 얻었다.

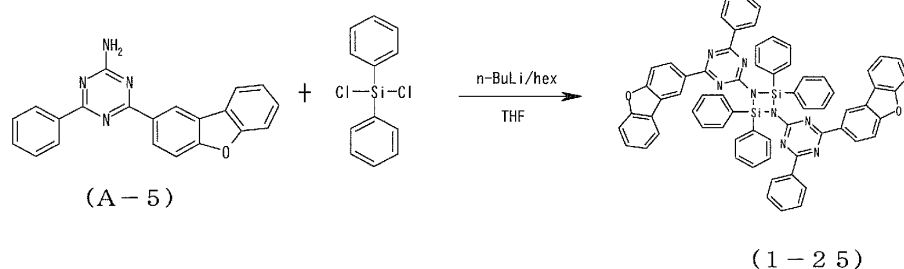
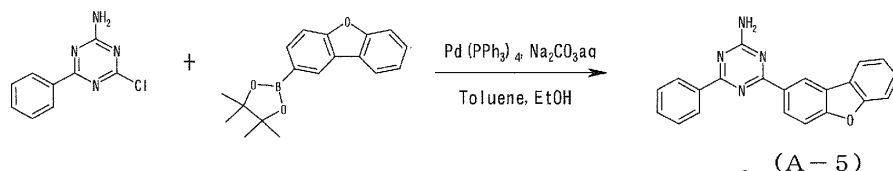
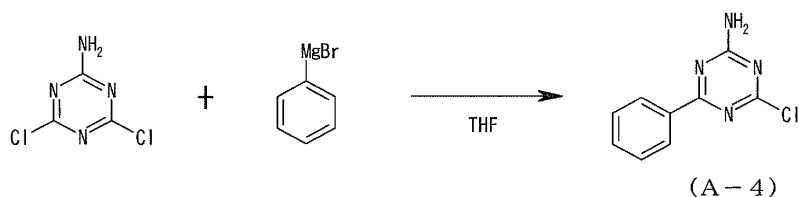
[0124] 질소 분위기하, 중간체A-2 25g(0.12mol), 라니니켈(Raney nickel) 6.25g, 히드라진-수화물 50g(0.16mol), THF 150ml를 첨가하여 80℃에서 교반했다. 거기에 히드라진-수화물 50g(0.16mol)을 첨가하여 80℃에서 13시간 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 무기염을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체A-3을 14.3g(0.078mol, 수율 65%) 얻었다.

[0125] 질소 분위기하, 중간체A-3 11.5g(0.063mol), THF 120ml를 첨가하여 교반했다. 0℃까지 냉각하고 거기에 1.63M n-BuLi/hex 85ml(0.14mol)를 적하했다. 그 후, 디클로로디페닐실란 15.9g(0.063mol)을 적하하고, 80℃에서 3일간 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각하여 교반하면서 2N의 염산수용액 100ml를 첨가했다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 여과 분별했다. 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색분말의 화합물(3-3)을 4.1g(0.006mol, 수율 18%) 얻었다.

[0126] APCI-TOFMS, m/z 727 $[M+H]^+$, 1H -NMR 측정결과(측정 용매: THF-d8)를 도 3에 나타낸다.

[0127] 실시예 3

[0128] 화합물(1-25)의 합성



[0129]

[0130] 질소 분위기하, 1,3-디클로로-5-아미노트리아진 17.5g(0.11mol), THF 300ml를 첨가하여 0℃에서 교반했다. 거기에 1.06M의 브롬화 페닐 마그네슘/THF용액 100mlg(0.11mol)을 천천히 적하하고 그대로 2시간 교반했다. 그 후, 교반하면서 톨루엔 200ml와 2N의 염산수용액 300ml를 첨가했다. 유기층을 증류수(2×100ml)로 세정한 후, 얻어진 유기층을 무수황산 마그네슘으로 건조한 후에, 황산 마그네슘을 여과 분별하여 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체A-4를 11.9g(0.058mol, 수율 52%) 얻었다.

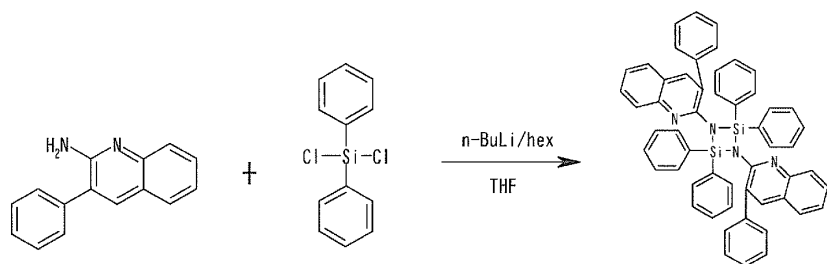
[0131] 질소 분위기하, 중간체A-4 10.0g(0.048mol), 2-피나콜라토보론디벤조푸란(pinacolatoborondibenzofuran) 14.1g(0.048mol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐[0] 5.5g(0.0048mol), 톨루엔 400ml, 에탄올 100ml를 첨가하여 교반했다. 거기에 탄산 나트륨 20.35g(0.192mol)을 물 400ml로 용해한 탄산 나트륨 수용액을 첨가하여 100℃에서 5시간 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 유기층을 증류수(2×100ml)로 세정한 후, 얻어진 유기층을 무수황산 마그네슘으로 건조한 후에, 황산 마그네슘을 여과 분별하고 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체A-5를 12.3g(0.036mol, 수율 76%) 얻었다.

[0132] 질소 분위기하, 중간체A-5 11.5g(0.034mol), THF 100ml를 첨가하여 교반했다. 0℃까지 냉각하고, 거기에 1.63M n-BuLi/hex 46ml(0.075mol)를 적하했다. 그 후, 디클로로디페닐실란 8.6g(0.034mol)을 적하하고, 80℃에서 3일간 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각하여 교반하면서 2N의 염산수용액 100ml를 첨가했다. 용매를 감압 증류 제거하고 얻어진 고체를 여과 분별했다. 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색분말의 화합물(1-25)를 4.2g(0.004mol, 수율 17%) 얻었다.

[0133] 화합물의 APCI-TOFMS는 1037m/z에서 $[M+H]^+$ 피크를 나타내었다.

[0134] 실시예 4

[0135] 화합물(2-15)의 합성



(2-15)

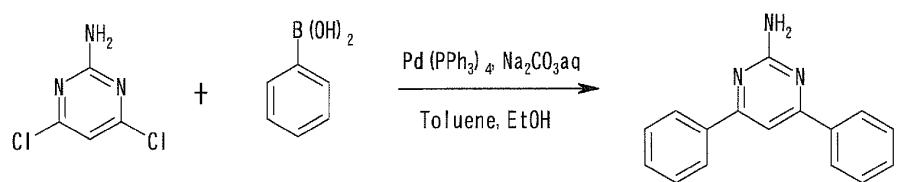
[0136]

[0137] 질소 분위기하, 2-아미노-3-페닐퀴놀린 15.0g(0.068mol), THF 120ml를 첨가하여 교반했다. 0℃까지 냉각하고 거기에 1.63M n-BuLi/hex 92ml(0.15mol)를 적하했다. 그 후, 디클로로디페닐실란 17.2g(0.068mol)을 적하하고 80℃에서 3일간 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각하여 교반하면서 2N의 염산수용액 100ml를 첨가했다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 여과 분별했다. 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색분말의 화합물(2-15)을 3.8g(0.005mol, 수율 14%) 얻었다.

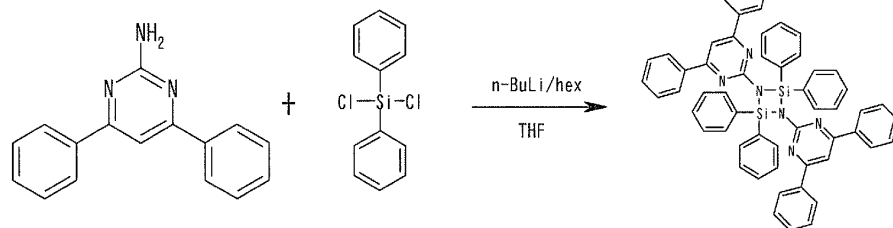
[0138] 화합물의 APCI-TOFMS는 801m/z에서 $[M+H]^+$ 피크를 나타내었다.

[0139] 실시예 5

[0140] 화합물(1-19)의 합성



(A-6)



(A-6)

(1-19)

[0141]

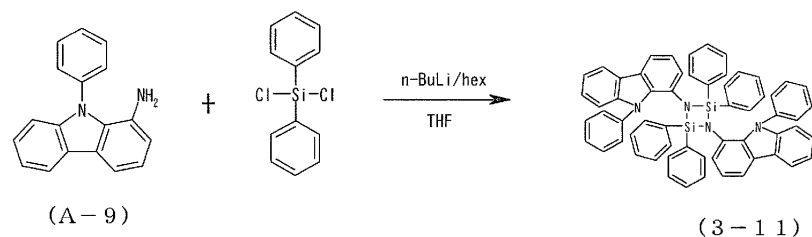
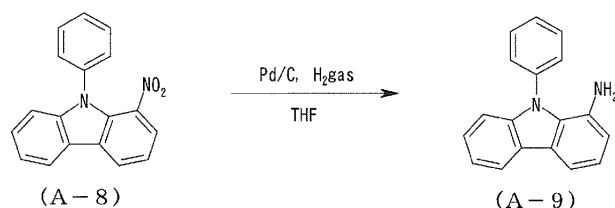
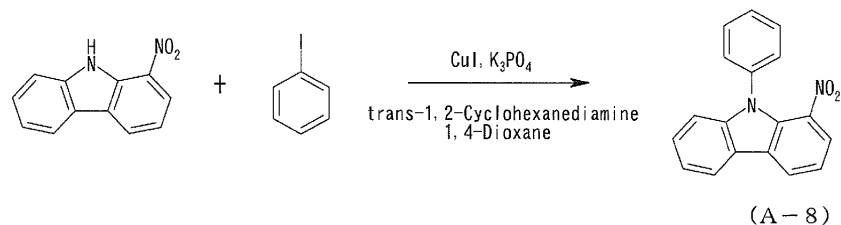
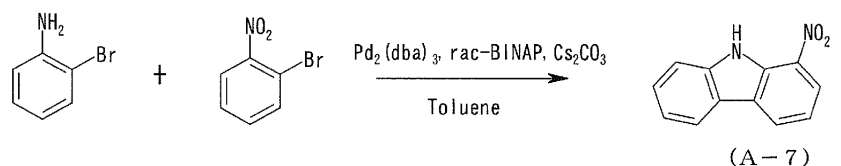
[0142] 질소 분위기하, 2-아미노-4,6-디클로로피리미딘 20.0g(0.12mol), 페닐보론산 24.7g(0.27mol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐[0] 3.1g(0.0027mol), 톨루엔 400ml, 에탄올 100ml를 첨가하여 교반했다. 거기에 탄산 나트륨 85.9g(0.81mol)을 물 400ml로 용해한 탄산 나트륨 수용액을 첨가하여 100℃에서 3시간 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각했다. 유기층을 증류수(2×100ml)로 세정한 후, 얻어진 유기층을 무수황산 마그네슘으로 건조한 후에, 황산 마그네슘을 여과 분별하고 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체A-6을 22.3g(0.09mol, 수율 75%) 얻었다.

[0143] 질소 분위기하, 중간체A-6 15.2g(0.06mol), THF 100ml를 첨가하여 교반했다. 0℃까지 냉각하고 거기에 1.63M n-BuLi/hex 92ml(0.15mol)를 적하했다. 그 후, 디클로로디페닐실란 8.6g(0.034mol)을 적하하고, 80℃에서 3일간 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각하여 교반하면서 2N의 염산수용액 100ml를 첨가했다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 여과 분별했다. 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색분말의 화합물(1-19)을 3.2g(0.004mol, 수율 13%) 얻었다.

[0144] 화합물의 APCI-TOFMS는 855m/z에서 $[M+H]^+$ 피크를 나타내었다.

[0145] 실시예 6

[0146] 화합물(3-11)의 합성



[0147]

[0148] 질소 분위기하, 2-브로모아닐린 21.3g(0.124mol), 2-브로모니트로벤젠 25.0g(0.124mol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐 5.6g(0.0062mol), (±)-2,2'-비스(디페닐포스핀)-1,1'-비나프틸 8.5g(0.0093mol), 탄산 세슘 80.8g(0.248mol), 톨루엔 500ml를 첨가하여 110℃에서 24시간 교반했다. 용매를 감압 증류 제거하고, 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체A-7을 20.0g(0.094mol, 수율 76%) 얻었다.

[0149] 질소 분위기하, 중간체A-7 15.0g(0.071mol), 요오드벤젠 15.9g(0.078mol), 요오드화 구리 1.5g(0.008mol), 인산3칼륨 66.2g(0.31mol), 1,4-디옥산 500ml를 첨가하여 교반했다. 거기에 trans-1,2-시클로헥산디아민 8.9g(0.078mol)을 첨가하여 120℃에서 8시간 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각하고 무기염을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체A-8 17.2g(0.06mol, 수율 84%) 얻었다.

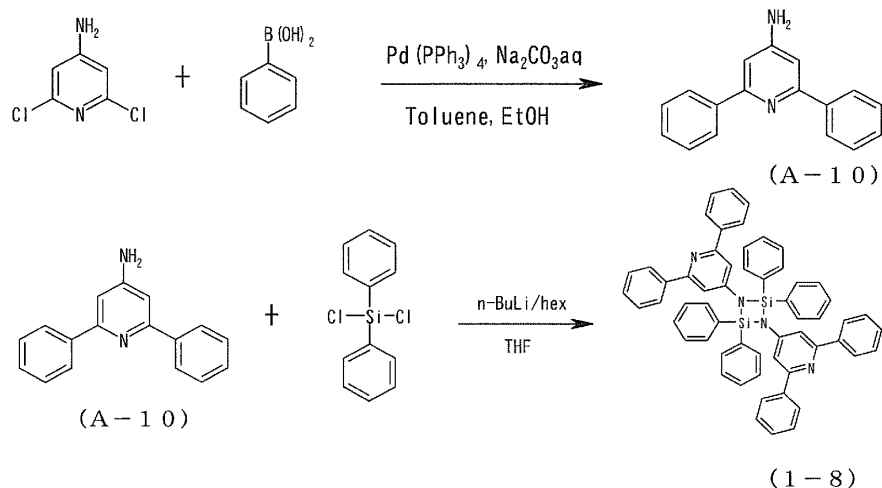
[0150] 질소 분위기하, 중간체A-8 15.0g(0.052mol), THF 200ml를 첨가하여 실온에서 교반했다. 거기에 10% 팔라듐 탄소 촉매를 3g 첨가하여 다이어프램 펌프(diaphragm pump)를 사용해서 용기 내를 탈기했다. 거기에 수소 가스를 충전하여 72시간 교반했다. 팔라듐 탄소를 여과 후, 용매를 감압 증류 제거하여 중간체A-9 11.3g(0.044mol, 수율 84%) 얻었다.

[0151] 질소 분위기하, 중간체A-9 10.4g(0.04mol), THF 100ml를 첨가하여 교반했다. 0℃까지 냉각하고 거기에 1.63M n-BuLi/hex 54ml(0.088mol)를 적하했다. 그 후, 디클로로디페닐실란 10.1g(0.04mol)을 적하하고, 80℃에서 5일간 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각하여 교반하면서 2N의 염산수용액 100ml를 첨가했다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 여과 분별했다. 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색분말의 화합물(3-11)을 1.9g(0.002mol, 수율 10%) 얻었다.

[0152] 화합물의 APCI-TOFMS는 877m/z에서 [M+H]⁺ 피크를 나타내었다.

[0153] 실시예 7

[0154] 화합물(1-8)의 합성



[0155]

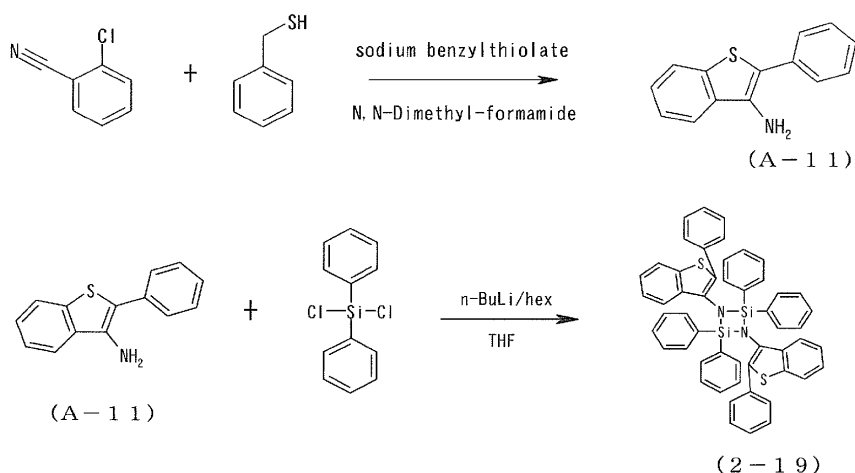
[0156] 질소 분위기하, 4-아미노-2,6-디클로로피리딘 20.0g(0.12mol), 페닐보론산 24.9g(0.27mol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐[0] 3.1g(0.0027mol), 톨루엔 400ml, 에탄올 100ml를 첨가하여 교반했다. 거기에 탄산 나트륨 85.9g(0.81mol)을 물 400ml로 용해한 탄산 나트륨 수용액을 첨가하여 100℃에서 5시간 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각했다. 유기층을 증류수(2×100ml)로 세정한 후, 얻어진 유기층을 무수황산 마그네슘으로 건조한 후에, 황산 마그네슘을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체A-10을 26.3g(0.11mol, 수율 89%) 얻었다.

[0157] 질소 분위기하, 중간체A-10 14.7g(0.06mol), THF 100ml를 첨가하여 교반했다. 0℃까지 냉각하고 거기에 1.63M n-BuLi/hex 92ml(0.15mol)를 적하했다. 그 후, 디클로로디페닐실란 8.6g(0.034mol)을 적하하고 80℃에서 4일간 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각하여 교반하면서 2N의 염산수용액 100ml를 첨가했다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 여과 분별했다. 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색분말의 화합물(1-8)을 2.1g(0.002mol, 수율 8%) 얻었다.

[0158] 화합물의 APCI-TOFMS는 853m/z에서 $[M+H]^+$ 피크를 나타내었다.

[0159] 실시예 8

[0160] 화합물(2-19)의 합성



[0161]

[0162] 질소 분위기하, 수소화 나트륨 3.4g(0.084mol), DMF 150ml를 첨가하여 0℃에서 교반했다. 거기에 벤질메르캅탄 9.7g(0.078mol)을 DMF 100ml에 용해시킨 용액을 천천히 적하하고 0℃에서 1시간 교반했다. 그 후, 나트륨벤질티올레이트 10.5g(0.084mol)을 첨가하고, 이어서 2-클로로벤조니트릴 11.6g(0.084mol)을 DMF 100ml에 용해시킨 용액을 적하하여 실온에서 3시간 교반했다. 그 후, 증류수 200ml와 디클로로메탄 200ml를 첨가하여 유기층을 증류수(2×100ml)로 세정한 후, 얻어진 유기층을 무수황산 마그네슘으로 건조한 후에, 황산 마그네슘을 여과 분별

하고, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체A-11을 13.5g(0.06mol, 수율 71%) 얻었다.

[0163] 질소 분위기하, 중간체A-11 9.2g(0.041mol), THF 100ml를 첨가하여 교반했다. 0℃까지 냉각하고 거기에 1.63M n-BuLi/hex 55ml(0.09mol)을 적하했다. 그 후, 디클로로디페닐실란 10.4g(0.041mol)을 적하하고 80℃에서 3일간 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각하여 교반하면서 2N의 염산수용액 100ml를 첨가했다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 여과 분별했다. 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색분말의 화합물(2-19)을 2.0g(0.002mol, 수율 12%) 얻었다.

[0164] 화합물의 APCI-TOFMS는 811m/z에서 $[M+H]^+$ 피크를 나타내었다.

[0165] 실시예 9

[0166] 막두께 110nm의 ITO로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판 위에 각 박막을 진공증착법으로, 진공도 4.0×10^{-5} Pa로 적층했다. 먼저, ITO 위에 구리 프탈로시아닌(CuPC)을 25nm의 두께로 형성했다. 다음으로 정공수송층으로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(NPB)을 40nm의 두께로 형성했다. 다음으로 정공수송층 위에 호스트 재료로서의 화합물(1-4)과, 인광발광 도펀트로서의 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(Ir(ppy)₃)을 다른 증착원으로부터 공증착하여 40nm의 두께로 발광층을 형성했다. 발광층 중의 Ir(ppy)₃의 농도는 10.0wt%였다. 다음으로 전자수송층으로서 트리스(8-히드록시퀴놀리네이트)알루미늄(III)(Alq3)을 20nm의 두께로 형성했다. 또한 전자수송층 위에 전자주입층으로서 플루오르화 리튬(LiF)을 1.0nm의 두께로 형성했다. 마지막으로 전자주입층 위에 전극으로서 알루미늄(Al)을 70nm의 두께로 형성하여 유기 EL 소자를 작성했다.

[0167] 얻어진 유기 EL 소자에 외부전원을 접속하여 직류 전압을 인가한 결과, 표 1과 같은 발광 특성을 가지는 것이 확인되었다. 표 1에 있어서 휘도, 전압 및 발광효율은 10mA/cm²에서의 값을 나타낸다. 또한 소자발광 스펙트럼의 극대파장은 530nm이며, Ir(ppy)₃으로부터의 발광이 얻어지고 있는 것을 알 수 있었다.

[0168] 실시예 10~16

[0169] 실시예 9의 발광층의 호스트 재료로서, 화합물(1-4)을 대신하여 화합물(3-3), (1-25), (2-15), (1-19), (3-11), (1-8), 또는 (2-19)을 이용한 것 외에는 실시예 9와 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작했다. 각각의 소자발광 스펙트럼의 극대파장은 530nm이며, Ir(ppy)₃으로부터의 발광이 얻어지고 있는 것을 알 수 있었다. 각각의 발광 특성을 표 1에 나타낸다.

[0170] 실시예 H1(비교)

[0171] 실시예 9에서의 발광층의 호스트 재료로서 CBP을 이용한 것 이외는 실시예 9와 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작했다. 소자발광 스펙트럼의 최대파장은 535nm이었으며, 그에 따라 Ir(ppy)₃으로부터의 발광이 얻어지고 있다고 확인되었다. 표 1에 발광 특성을 나타낸다.

표 1

실시예	호스트 재료 화합물	휘도 (cd/m ²)	전압 (V)	시감 발광 효율 (lm/W)
9	1-4	2950	8.3	11.2
10	3-3	3020	8.4	11.3
11	1-25	3220	8.0	12.6
12	2-15	2780	8.1	10.8
13	1-19	3140	8.1	12.2
14	3-11	2940	8.7	10.6
15	1-8	3100	8.2	12.2
16	2-19	2650	8.6	9.7
H1	CBP	2420	9.3	8.2

[0172]

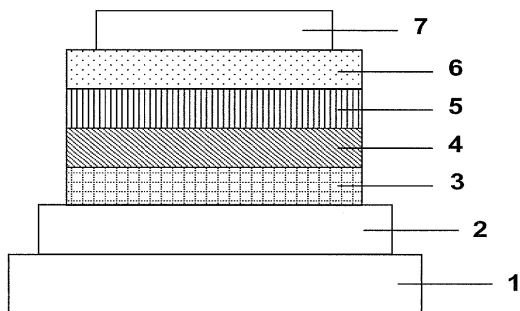
산업상 이용가능성

[0173]

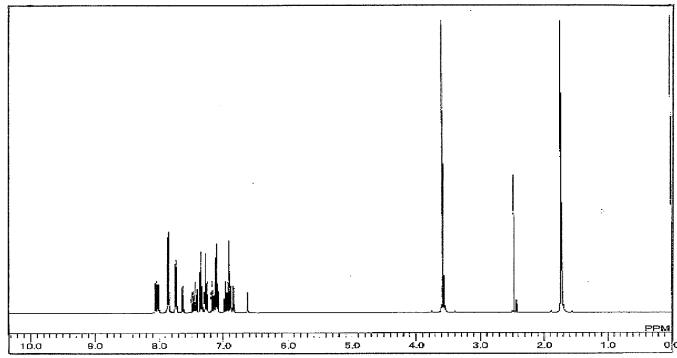
본 발명의 유기전계발광 소자에 있어서 사용되는 함유소 4원환 화합물은, 이 골격에 방향족 복소환기를 도입함으로써 이온화 포텐셜, 전자친화력, 삼중항 여기 에너지의 각종 에너지값의 밸런스가 양호하게 되고, 또 정공과 전자의 이동능을 담당하는 분자궤도인 HOMO와 LUMO를 분리함으로써 높은 내전하 특성과 양호한 전하 밸런스를 가지는 것이 가능하다고 생각된다.

도면

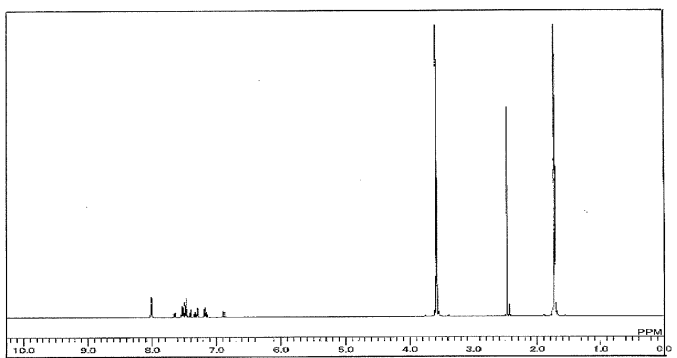
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	标题：具有硅4环结构的有机电致发光器件材料和有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020140076572A	公开(公告)日	2014-06-20
申请号	KR1020147009387	申请日	2012-08-31
[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		
[标]发明人	SUDA MITSURU 스다미츠루		
发明人	스다미츠루		
IPC分类号	C09K11/06 C07F7/21 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0094 C07F7/10 C09K11/06 C09K2211/1055 C09K2211/1092 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5016 H05B33/14		
代理人(译)	Yundongyeol		
优先权	2011198703 2011-09-12 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了用于有机电致发光器件的材料和使用该材料的盒状硅四元环化合物的有机电致发光器件。它是由下式(1)所示化合物组成的有机电致发光器件的材料，它用于包含有机电致发光器件的磷光发光掺杂剂的发光层等。X表示式中的氮或磷，L表示n+1的芳香族烃基或芳香族杂环基，并且至少1个是芳香族杂环基。A₁~A₆表示烷基，环烷基，链烯基，炔基，芳香族烃基，芳香族杂环基或氨基，n表示0~3的整数。

