



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월04일
(11) 등록번호 10-1965292
(24) 등록일자 2019년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07F 19/00 (2006.01)
C07F 5/02 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7018935
(22) 출원일자(국제) 2012년11월22일
심사청구일자 2017년07월10일
(85) 번역문제출일자 2014년07월08일
(65) 공개번호 10-2014-0112501
(43) 공개일자 2014년09월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/080303
(87) 국제공개번호 WO 2013/088934
국제공개일자 2013년06월20일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-271173 2011년12월12일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
Tetrahedon, Vol 63, Issue 35, Page 8586-8597
Inorganic Chemistry, Vol.3, No.10, 1444-1447

(73) 특허권자
닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시카이가이사
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 14반 1고
(72) 발명자
타다 마사시
일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자
나카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠 수미킨 가
가쿠 가부시카이가이사 내
카이 타카히로
일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자
나카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠 수미킨 가
가쿠 가부시카이가이사 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
윤동열

전체 청구항 수 : 총 6 항

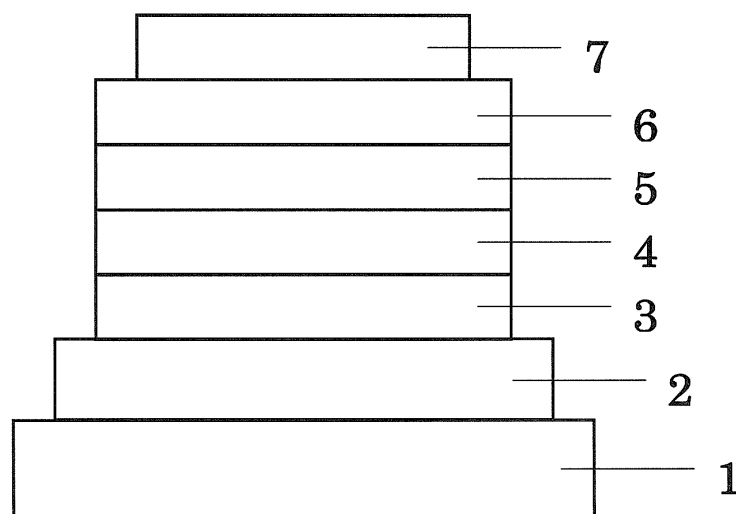
심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 유기전계발광 소자용 재료 및 그것을 사용한 유기전계발광 소자

(57) 요약

소자의 발광효율을 개선하고, 구동 안정성을 충분히 확보하면서, 간략한 구성을 가지는 유기전계발광 소자(유기 EL 소자)를 제공한다. 이 유기전계발광 소자는 기판상에 양극, 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지고, 발광층, 정공수송층, 전자수송층, 전자저지층, 및 정공저지층으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 유기층에, 적어도 1개의 카르보란환을 가지고, 그 탄소상에 실릴기를 가지는 카르보란 화합물을 함유시킨 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

아사리 토오루

일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자 나
카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠 수미킨 가가쿠
가부시키키가이샤 내

오가와 준야

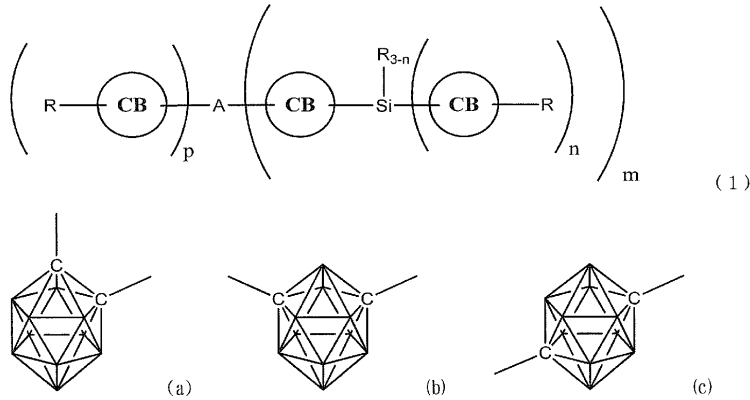
일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자 나
카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠 수미킨 가가쿠
가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

일반식(1)로 표시되는 카르보란 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자용 재료.

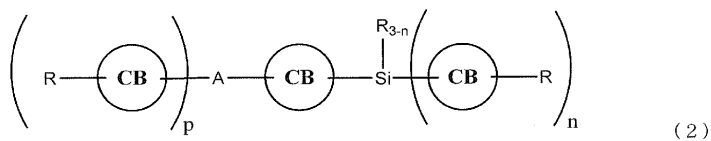


일반식(1) 중, 환CB는 식(a), 식(b) 또는 식(c) 중 어느 하나로 표시되는 $-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}-$ 의 2가의 카르보란기를 나타내고, 분자 내에 환CB가 복수 존재할 경우는 동일해도 되고, 달라도 된다. R은 수소, 치환 또는 미치환의 탄소수 1~12의 지방족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 3~50의 방향족 복소환기를 나타내고, 복수의 R은 동일해도 되고, 달라도 된다. A는 직접 결합, 수소, $\text{Si}(\text{R})_d$ 기, 치환 또는 미치환의 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 3~50의 방향족 복소환기를 나타내는데, $p+m$ 이 1인 경우 이외는 수소인 경우가 없고, $p+m$ 이 2인 경우 이외는 직접 결합인 경우가 없고, 수소 및 직접 결합 이외의 기인 경우는 $p+m$ 개의 기이며, $\text{Si}(\text{R})_d$ 기의 R은 상기의 R과 같은 의미이고, d 는 $4-(p+m)$ 의 정수이다. p 는 0~3의 정수, m 은 1~4의 정수, n 은 0~3의 정수를 나타내고, $p+m$ 은 1~4의 정수를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서,

일반식(2)로 표시되는 카르보란 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자용 재료.



일반식(2) 중, 환CB, R, A는 일반식(1)의 환CB, R, A와 같은 의미이며, p 는 0~3의 정수, n 은 0~3의 정수를 나타낸다.

청구항 3

제1항에 있어서,

일반식(1)에 있어서, m 이 1이고, 환CB가 식(b)로 표시되는 2가의 카르보란기인 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자용 재료.

청구항 4

제1항에 있어서,

일반식(1)에 있어서, p가 0인 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자용 재료.

청구항 5

기관상에 양극, 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기전계발광 소자에 있어서, 발광층, 정공수송층, 전자수송층, 전자저지층, 및 정공저지층으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 층에 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 유기전계발광 소자용 재료를 함유시킨 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

발광층에 상기의 유기전계발광 소자용 재료와 인광발광 도펀트를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규 유기전계발광 소자용 재료 및 그것을 사용한 유기전계발광 소자에 관한 것으로서, 상세하게는 유기 화합물로 이루어지는 발광층에 전계 인가시 광을 방출하는 박막형(薄膜型) 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[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, 양극으로 정공이 주입되며, 이들이 발광층에 있어서 재결합하여 광을 방출하는 현상을 이용한다.

[0003] 최근, 유기박막을 사용한 유기 EL 소자의 개발이 이루어지게 되었다. 특히, 발광효율을 높이기 위해서 전극으로부터 캐리어 주입의 효율향상을 목적으로 하여 전극 종류를 최적화하고, 방향족 디아민으로 이루어지는 정공수송층과 8-하이드록시퀴놀린알루미늄 착체(이하, Alq3이라고 함)로 이루어지는 발광층을 전극간에 박막으로서 마련한 소자의 개발로 인해, 종래의 안트라센 등의 단결정을 사용한 소자와 비교하여 대폭적인 발광효율의 개선이 이루어진 점에서, 자발광·고속 응답성과 같은 특징을 가지는 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 3~4배정도의 효율향상이 기대된다. 이 목적을 위하여 쿠마린 유도체나 벤조페논 유도체를 발광층으로 하는 것이 검토되어 왔지만, 매우 낮은 휘도밖에 얻어지지 않았다. 또 삼중항 상태를 이용하는 시도로서, 유로퓸 착체를 사용하는 것이 검토되어 왔지만, 이것도 고효율의 발광에는 이르지 못했다. 최근에는 특허문헌 1에 제시된 바와 같이 발광의 고효율화나 장수명화를 목적으로 이리듐 착체 등의 유기 금속 착체를 중심으로 연구가 다수 이루어지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본국 공표특허공보 2003-515897호

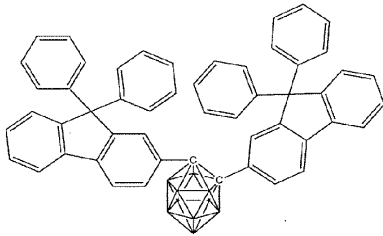
(특허문헌 0002) W001/041512A

(특허문헌 0003) 일본국 공개특허공보 2005-166574호

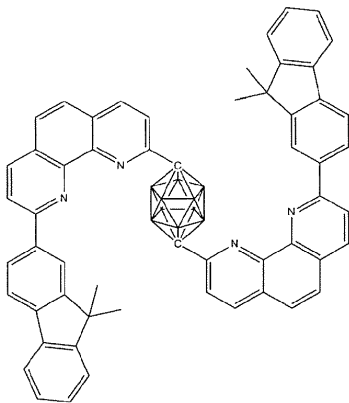
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 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 경우, CBP는 정공이 흐르기 쉽고, 전자가 흐르기 어려운 특성상, 전하주입 밸런스가 무너져서, 과잉 정공은 전자수송층측으로 유출되어서 결과적으로 Ir(ppy)3으로부터의 발광효율이 저하된다.
- [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 비결정질 안정성을 구비하는 화합물이 요망되고 있으며, 개량이 더욱 요구되고 있다.
- [0008] 특허문헌 3에 있어서는 유기 EL 소자의 전자수송 재료로서 이하에 나타내는 것과 같은 카르보란 화합물이 개시되어 있다.



- [0009]
- [0010] 그러나, 이 카르보란 화합물은 카르보란의 탄소상에 방향족 탄화수소기를 가지는 화합물을 개시할뿐이며, 카르보란의 한쪽 탄소상에 실릴기를 가지는 화합물의 유기 EL 소자용 재료로서의 유용성을 개시하는 것이 아니다.
- [0011] 특허문헌 3에 있어서는 유기 EL 소자의 전자수송 재료로서 이하에 나타내는 것과 같은 카르보란 화합물이 개시되어 있다.



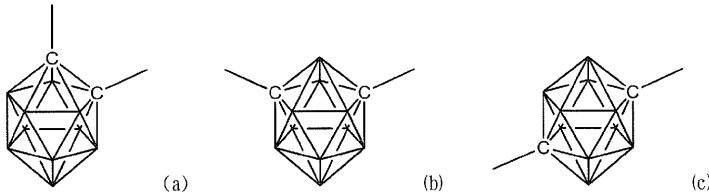
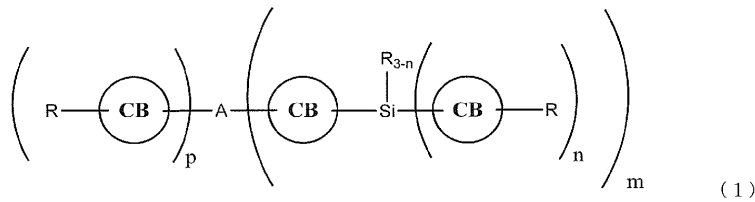
- [0012]
- [0013] 그러나, 이 카르보란 화합물은 카르보란의 탄소상에 방향족 복소환기를 가지는 화합물을 개시할뿐이며, 카르보란의 한쪽 탄소상에 실릴기를 가지는 화합물의 유기 EL용 재료로서의 유용성을 개시하는 것이 아니다.
- [0014] 유기 EL 소자를 플랫 패널 디스플레이 등의 표시 소자에 응용하기 위해서는, 소자의 발광효율을 개선함과 동시에 구동시의 안정성을 충분히 확보할 필요가 있다. 본 발명은 상기 현상을 감안하여, 고효율이면서 높은 구동 안정성을 가진 실용상 유용한 유기 EL 소자 및 그것에 적합한 유기 EL 소자용 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 카르보란의 한쪽 탄소상에 실릴기를 가지는 화합물을 유기 EL 소자용 재료로

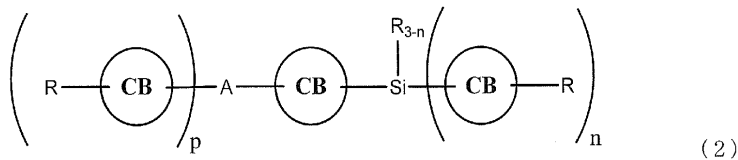
서 사용함으로써 뛰어난 특성을 나타내는 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

본 발명은 일반식(1)로 표시되는 카르보란 화합물로 이루어지는 유기전계발광 소자용 재료에 관한 것이다.



일반식(1) 중, 환CB는 식(a), 식(b) 또는 식(c) 중 어느 하나로 표시되는 $-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}-$ 의 2가의 카르보란기를 나타내고, 분자 내에 환CB가 복수 존재할 경우는 동일해도 되고, 달라도 된다. R은 수소, 치환 또는 미치환의 탄소수 1~12의 지방족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 3~50의 방향족 복소환기를 나타내고, 복수의 R은 동일해도 되고, 달라도 된다. A는 직접 결합, 수소, 치환 또는 미치환의 탄소수 1~12의 지방족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 $\text{Si}(\text{R})_d$ 기, 치환 또는 미치환의 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 3~50의 방향족 복소환기를 나타내는데, $p+m$ 이 1인 경우 이외는 수소인 경우가 없고, $p+m$ 이 2인 경우 이외는 직접 결합인 경우가 없고, 수소 및 직접 결합 이외의 기인 경우는 $p+m$ 가의 기이며, $\text{Si}(\text{R})_d$ 기의 R은 상기의 R과 같은 의미이고, d 는 $4-(p+m)$ 의 정수이다. p 는 0~3의 정수, m 은 1~4의 정수, n 은 0~3의 정수를 나타내고, $p+m$ 은 1~4의 정수를 나타낸다.

일반식(1)로 표시되는 카르보란 화합물로는, 일반식(2)로 표시되는 카르보란 화합물을 들 수 있다.



일반식(2) 중 환CB, R, A는, 일반식(1)의 환CB, R, A와 같은 의미이며, p 는 0~3의 정수, n 은 0~3의 정수를 나타낸다.

일반식(1)에 있어서, 환CB는 식(b)로 표시되는 2가의 카르보란기인 것이 바람직하고, m 이 1인 것 또는 p 가 0인 것도 바람직하다.

또 본 발명은, 기관상에 양극, 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기전계발광 소자에 있어서, 발광층, 정공수송층, 전자수송층, 전자저지층, 및 정공저지층으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 층에 청구항 1~4 중 어느 한 항에 기재된 유기전계발광 소자용 재료를 함유시킨 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자이다. 여기서 상기 유기전계발광 소자용 재료는 인광발광 도펀트를 함유하는 발광층 중에 존재하는 것이 바람직하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 유기 EL 소자의 한 구조예를 나타내는 단면도이다.

도 2는 카르보란 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 차트를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명의 유기 EL 소자용 재료는 상기 일반식(1)로 표시되는 카르보란 화합물이다. 이 카르보란 화합물은 식 (a), (b) 또는 (c) 중 어느 하나로 표시되는 구조의 2개의 탄소원자와 10개의 보란원자로 이루어지는 구(球)형 상 구조(환CB)를 기본 골격으로서 가진다. 예를 들면, 일반식(1)로 표시되는 카르보란 화합물에 있어서, $p=0$, $m=1$, $n=0$ 의 경우는 $A-(\text{환CB})-\text{SiR}_3$ 이 되고, 즉 $A-\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{B}_{10}-\text{SiR}_3$ 의 분자식으로 표시된다. 2개의 카르보란기는 식 (a), (b) 또는 (c) 중 어느 하나로 표시되고, $-\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{B}_{10}-$ 의 화학식을 가진다. 이하, 식(a), (b) 또는 (c)로 표시되는 2개의 카르보란기를 카르보란기(a), (b) 또는 (c)라고도 한다.
- [0026] 일반식(1)에 있어서, p 는 0~3의 정수, m 은 1~4의 정수, n 은 0~3의 정수를 나타내고, $p+m$ 은 1~4의 정수이다. 바람직하게 p 는 1~2이고 m 은 1, p 는 0이고 m 은 1~2, 또는 $p+m$ 이 2~3인 것이 좋고, n 은 0~2인 것이 좋다.
- [0027] 또 일반식(1)의 바람직한 예로서 일반식(2)를 들 수 있다. 또 일반식(1)의 바람직한 예로서 환CB가 카르보란기(b)인 경우를 들 수 있다.
- [0028] 일반식(1)~(2)에 있어서 공통 기호는 같은 의미를 가진다. R은 수소, 치환 또는 미치환의 탄소수 1~12의 지방족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 3~50의 방향족 복소환기를 나타내고, R이 복수 존재할 경우, 동일해도 되고, 달라도 된다.
- [0029] R이 지방족 탄화수소기일 경우, 이들의 구체예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기를 들 수 있고, 직쇄여도 되고, 분기되어 있어도 되고, 치환식이어도 무방하다. 바람직하게는 탄소수 1~8의 지방족 탄화수소기이다. 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 메틸시클로헥실기 등을 들 수 있다.
- [0030] 상기 지방족 탄화수소기가 치환기를 가질 경우, 치환기의 총수는 1~6이다. 바람직하게는 1~4이며, 보다 바람직하게는 1~2이다. 또 치환기가 2개 이상의 치환기를 가질 경우, 그들은 동일해도 되고, 달라도 된다. 또 상기 지방족 탄화수소기의 탄소수의 계산에 있어서, 치환기를 가질 경우 그 치환기의 탄소수를 포함한다.
- [0031] 이들의 바람직한 치환기로는, 탄소수 1~6의 알콕시기, 탄소수 2~7의 아실기, 탄소수 6~18의 아릴기, 또는 탄소수 3~18의 헤테로아릴기를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 탄소수 1~4의 알콕시기, 탄소수 2~5의 아실기, 탄소수 6~12의 아릴기, 또는 탄소수 3~12의 헤테로아릴기를 들 수 있고, 구체예로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 헥실옥시기, 아세틸기, 프로피오닐기, 페닐기, 나프틸기, 피리딜기, 피페리딜기, 트리아질기, 인돌릴기, 카르바졸릴기, 벤조푸라닐기, 디벤조푸라닐기, 벤조티오펜릴기, 디벤조티오펜릴기 등을 예시할 수 있다.
- [0032] 다음으로, R이 방향족 탄화수소기, 또는 방향족 복소환기일 경우에 대해서 설명한다.
- [0033] 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기는 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~50의 방향족 복소환기이다. 그 구체예로는 벤젠, 나프탈렌, 플루오렌, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴놀살린, 나프티리딘, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 아크리딘, 페난트롤린, 페나진, 벤조푸란, 디벤조푸란, 크산텐, 옥산트렌(oxanthrene), 페녹사진, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 티오크산텐, 티안트렌, 페녹사티인(phenoxathiin), 페노티아진, 또는 이들이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 1개의 수소를 제외하고 생기는 1가의 기를 들 수 있고, 바람직하게는 벤젠, 피리딘, 트리아진, 카르바졸, 디벤조푸란, 디벤조티오펜으로부터 선택되는 방향족 화합물로부터 1개의 수소를 제외하고 생기는 1가의 기이며, 보다 바람직하게는 벤젠, 및 카르바졸로부터 선택되는 방향족 화합물, 또는 이들이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 1개의 수소를 제외하고 생기는 1가의 기이다. 상기 방향족 화합물이 복수 연결될 경우, 그들은 동일해도 되고, 달라도 된다. 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 생기는 기일 경우, 연결되는 수는 2~5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 또는 3이다. 상기 복수 연결된 방향족 화합물로부터 수소를 제외하고 생기는 기의 구체예로는 비페닐, 터페닐, 페닐피리딘, 디페닐피리딘, 비피리딘, 디페닐피리미딘, 디페닐트리아진, 페닐나프탈렌, 디페닐나프탈렌, 디페닐플루오렌 등을 들 수 있다.
- [0034] 상기 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기가 치환기를 가질 경우, 치환기의 총수는 1~10이다. 바람직하게는 1~6이며, 보다 바람직하게는 1~4이다. 또 치환기가 2개 이상의 치환기를 가질 경우, 그들은 동일해도 되고, 달라도 된다. 또 상기 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기의 탄소수의 계산에 있어서, 치환기를 가질 경우 그 치환기의 탄소수를 포함한다.

[0035] 이들의 바람직한 치환기로는 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 3~10의 시클로알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 탄소수 2~7의 아실기, 또는 탄소수 12~24의 디아릴아미노기를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 3~8의 시클로알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 탄소수 2~5의 아실기, 또는 탄소수 12~20의 디아릴아미노기를 들 수 있고, 구체예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 메틸시클로헥실기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 헥실옥시기, 아세틸기, 프로피오닐기, 디페닐아미노기 등을 예시할 수 있다.

[0036] 일반식(1)~(3)에 있어서, A는 직접 결합, 수소, p+m가의 치환 또는 미치환의 탄소수 1~12의 지방족 탄화수소기, p+m가의 Si(R)_d기, p+m가의 치환 또는 미치환의 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기, p+m가의 치환 또는 미치환의 탄소수 3~50의 방향족 복소환기를 나타낸다. 단, p+m이 2 이상의 정수인 경우, A는 수소인 경우가 없고, 2 이외의 정수인 경우는 직접 결합인 경우가 없다. 그리고, p+m이 1 또는 2여도, 수소 및 직접 결합 이외의 p+m가의 기인 경우가 있다. Si(R)_d기의 R은 상기와 같은 의미이며, d는 4-(p+m)으로 계산되는 정수이다.

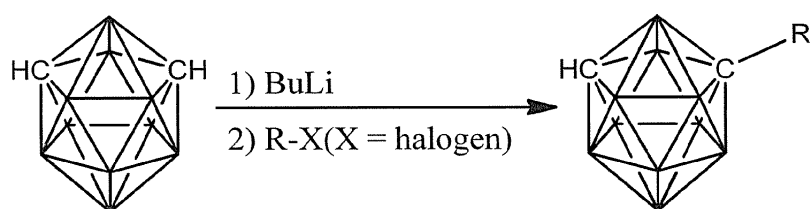
[0037] A가 p+m가의 치환 또는 미치환의 지방족 탄화수소기일 경우, 이들의 구체예로는 상기 R의 설명에서의 지방족 탄화수소기로부터 p+m-1개의 수소를 제외한 것이라고 해석되며, 치환기를 가질 경우의 치환기는 동일하다.

[0038] A가 Si(R)_d기일 경우, 그 Si상의 R의 총수 d는 4-(p+m)이며, R이 2 이상일 경우, 그들은 동일해도 되고, 달라도 된다. 이 R의 구체예로는, 상기 일반식(1) R의 설명과 동일하며, 치환기를 가질 경우의 치환기도 동일하다.

[0039] Si(R)_d기에서의 바람직한 R로는 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 3~10의 시클로알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 탄소수 6~18의 아릴기, 또는 탄소수 3~18의 헤테로아릴기를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 탄소수 1~8의 알킬기, 탄소수 3~8의 시클로알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~14의 방향족 복소환기를 들 수 있고, 구체예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 메틸시클로헥실기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 헥실옥시기, 페닐기, 나프틸기, 피리딜기, 피페리딜기, 트리아질기, 인돌릴기, 카르바졸릴기, 벤조푸라닐기, 디벤조푸라닐기, 벤조티오펜닐기, 디벤조티오펜닐기 등을 예시할 수 있다.

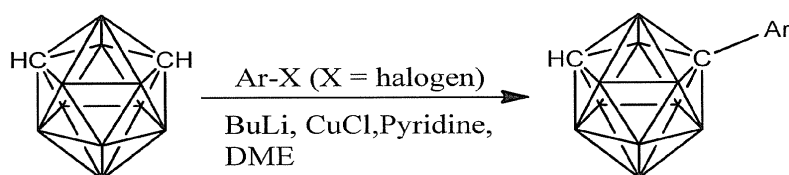
[0040] 다음으로, A가 p+m가의 치환 또는 미치환의 방향족 탄화수소기, 또는 방향족 복소환기일 경우, 상기 R의 설명에서의 방향족 탄화수소기, 또는 방향족 복소환기로부터 p+m-1개의 수소를 제외한 것이라고 해석되고, 치환기를 가질 경우의 치환기는 동일하다.

[0041] 일반식(1)~(2)로 표시되는 골격 중, 카르보란 위의 치환기가 알킬기로 표시되는 골격은 J.Org.Chem. 1999, 64, 1045에 제시되는 합성예를 참고로 하여 이하의 반응식으로 합성할 수 있다.



[0042]

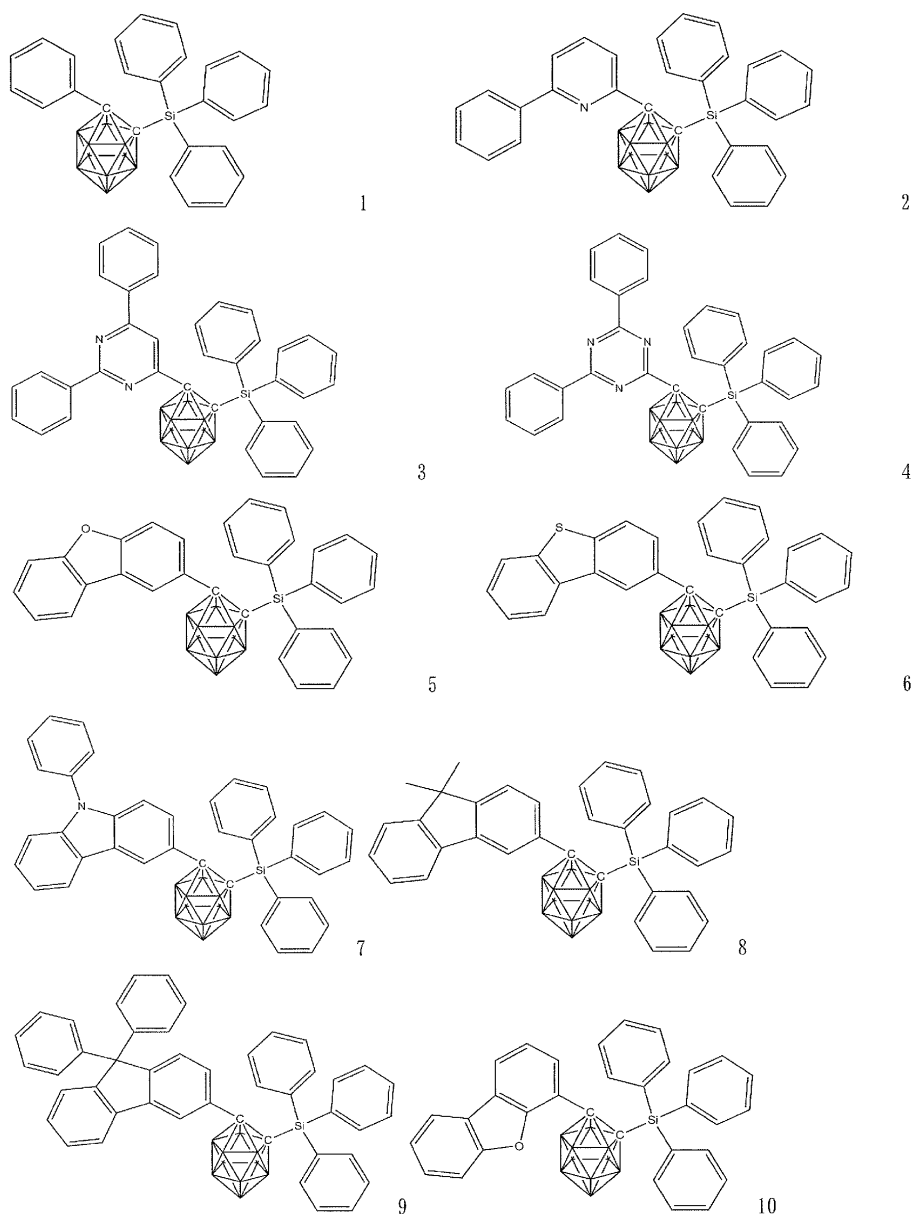
[0043] 일반식(1)~(2)로 표시되는 골격 중, 카르보란 위의 치환기가 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기로 표시되는 골격은 Inorg.Chem. 2011, 50, 5485에 제시되는 합성예를 참고로 하여 이하의 반응식으로 합성할 수 있다.



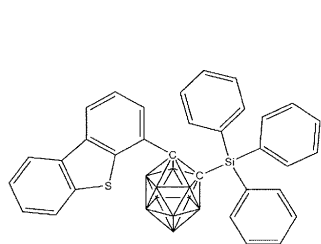
[0044]

[0045]

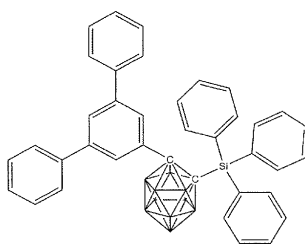
일반식(1)~(2)로 표시되는 화합물이 구체적인 예를 이하에 나타내지만, 이들의 예시에 한정되는 것이 아니다.



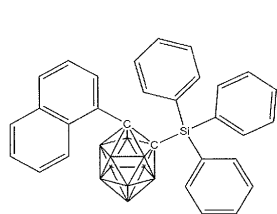
[0046]



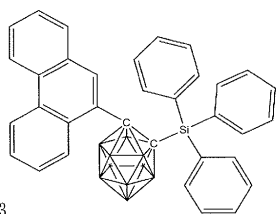
11



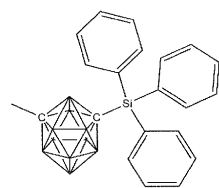
12



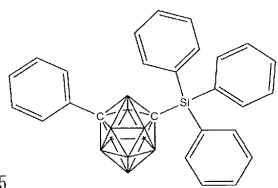
13



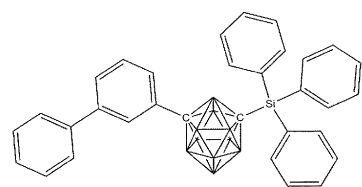
14



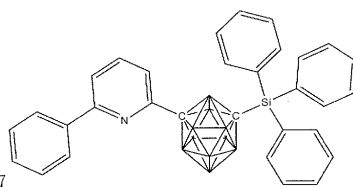
15



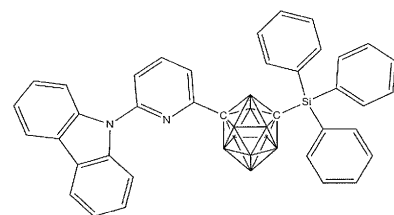
16



17

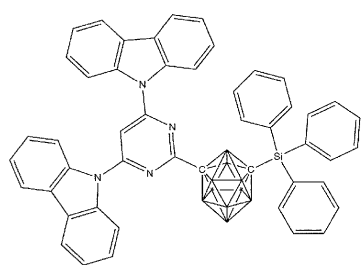


18

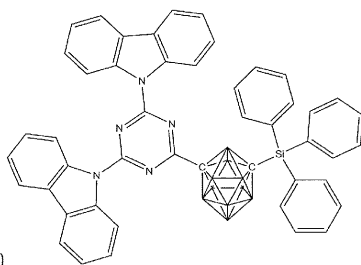


19

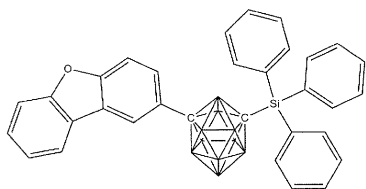
[0047]



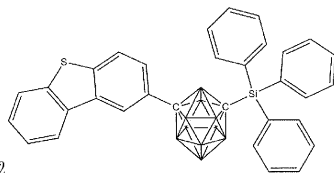
20



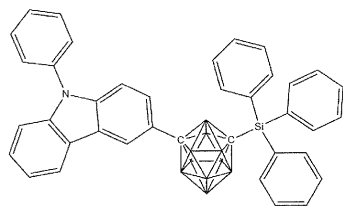
21



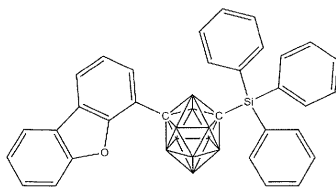
22



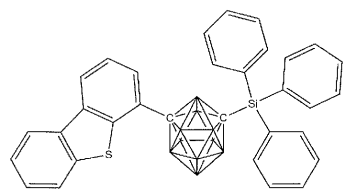
23



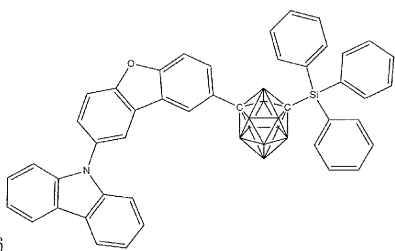
24



25

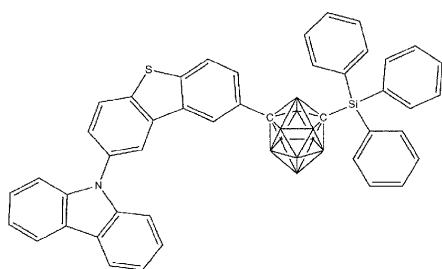


26

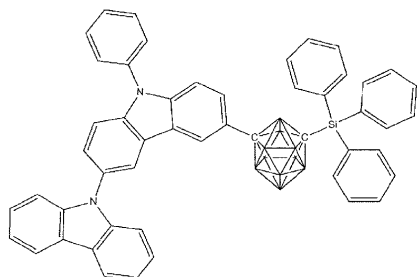


27

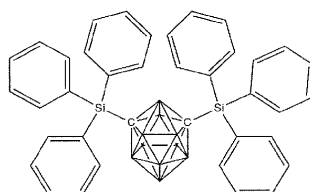
[0048]



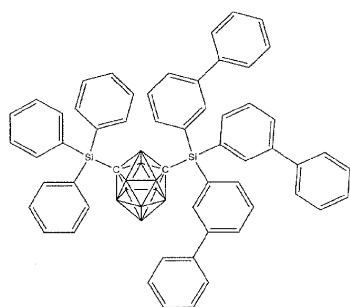
28



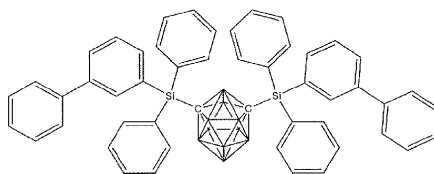
29



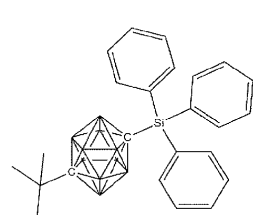
30



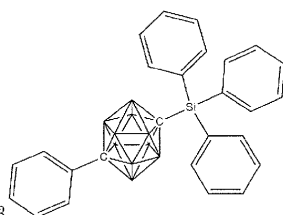
31



32

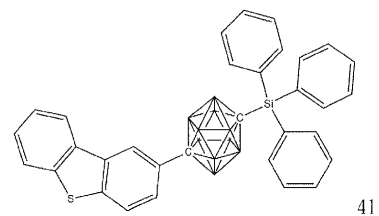
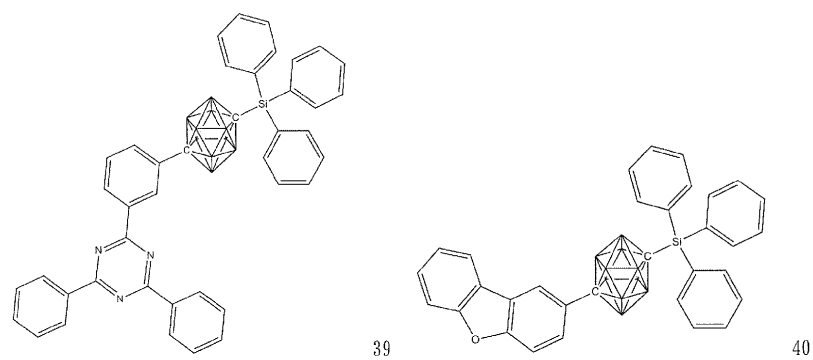
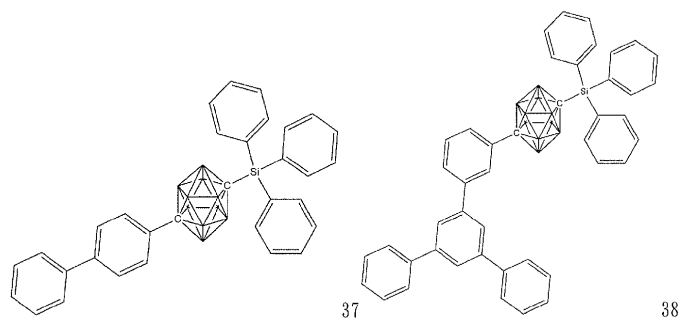
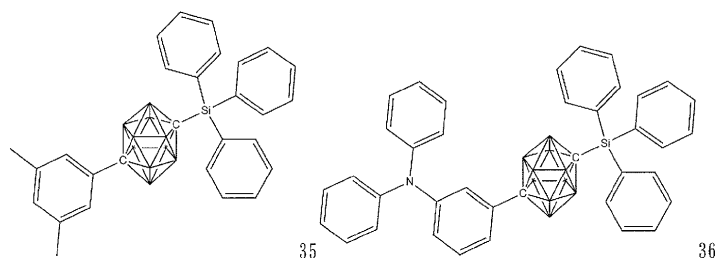


33

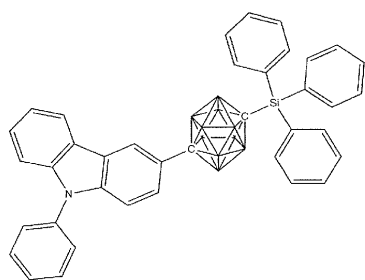


34

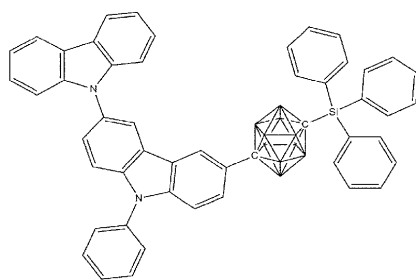
[0049]



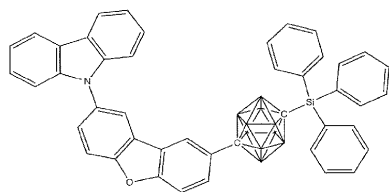
[0050]



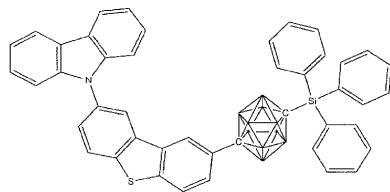
42



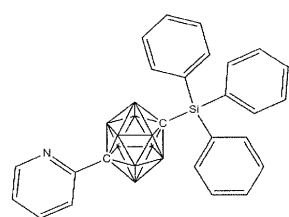
43



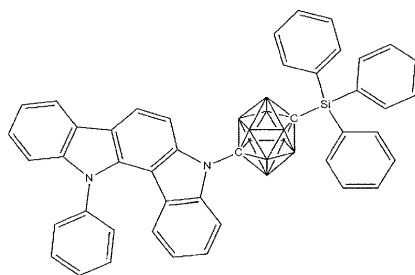
44



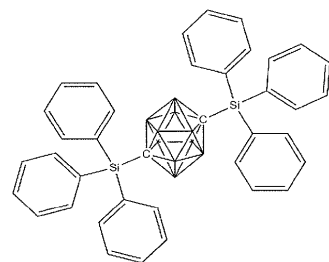
45



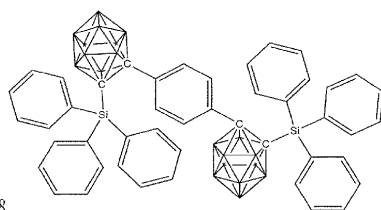
46



47

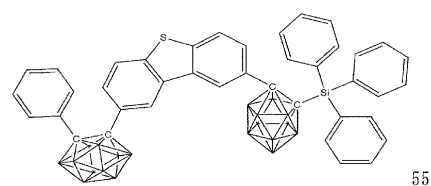
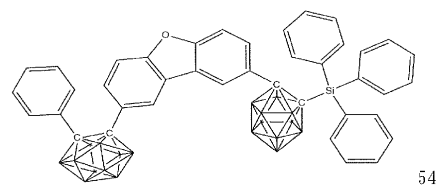
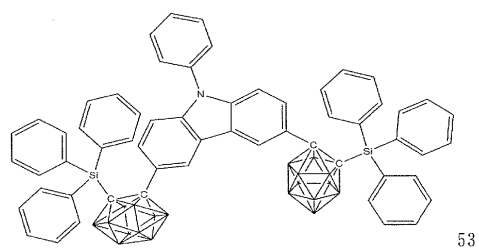
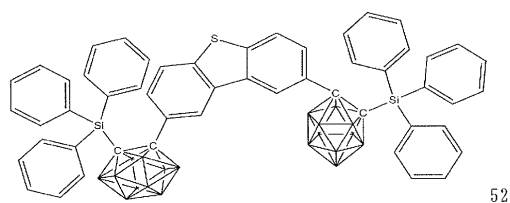
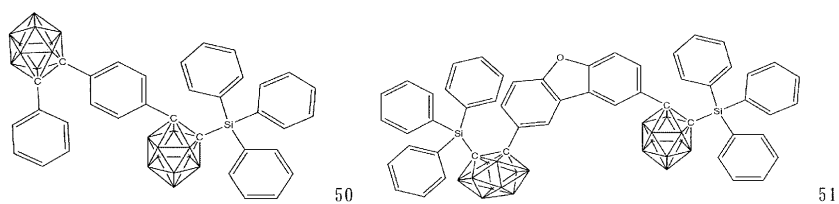


48

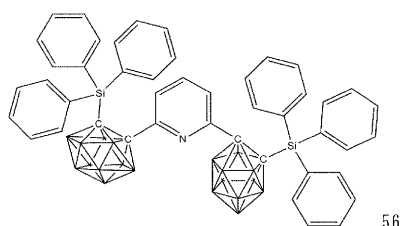


49

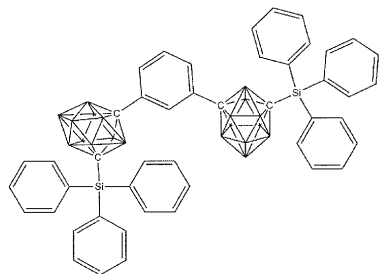
[0051]



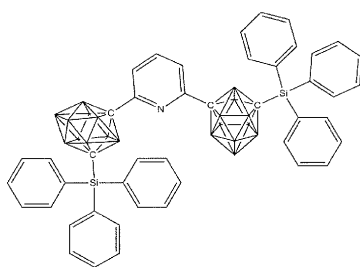
[0052]



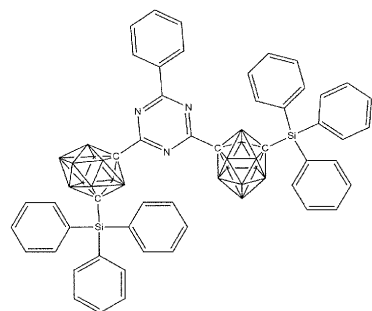
56



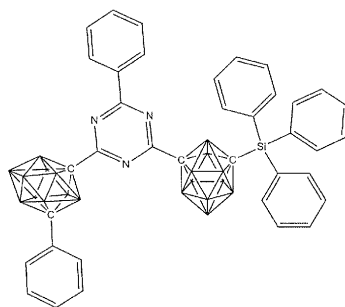
57



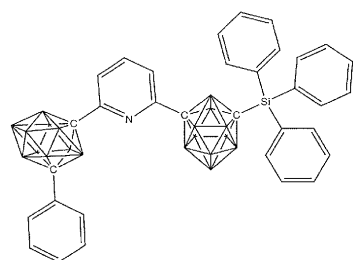
58



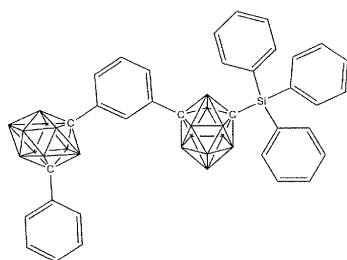
59



60

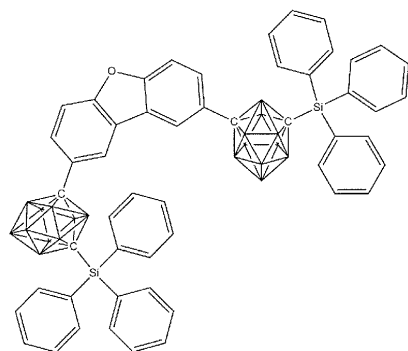


61

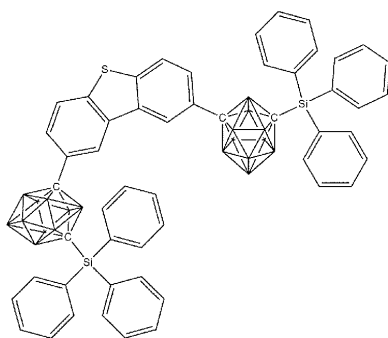


62

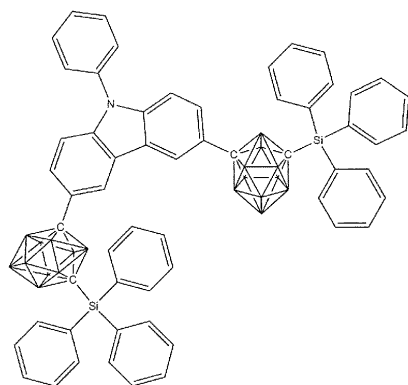
[0053]



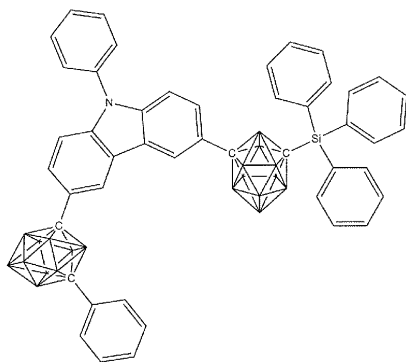
63



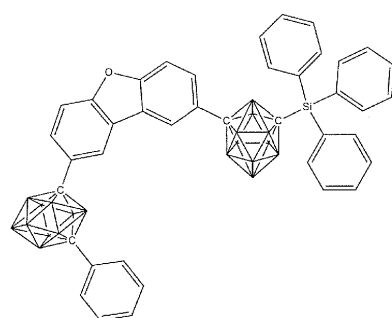
64



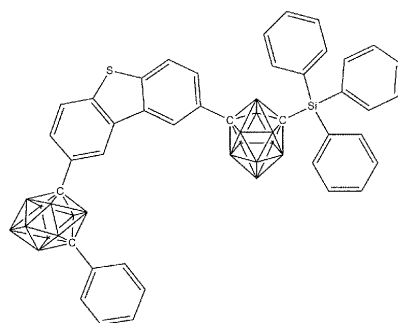
65



66

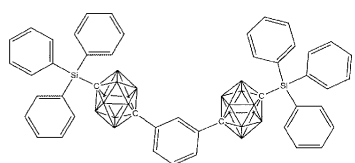


67

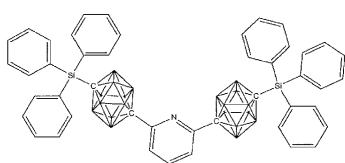


68

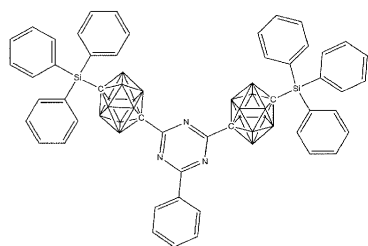
[0054]



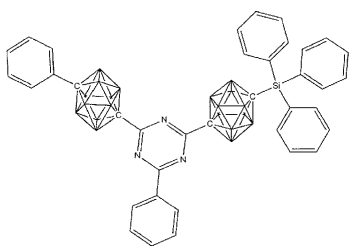
69



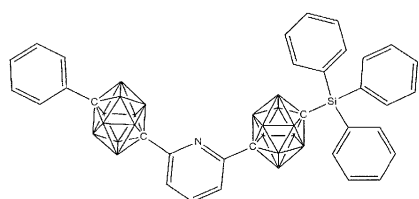
70



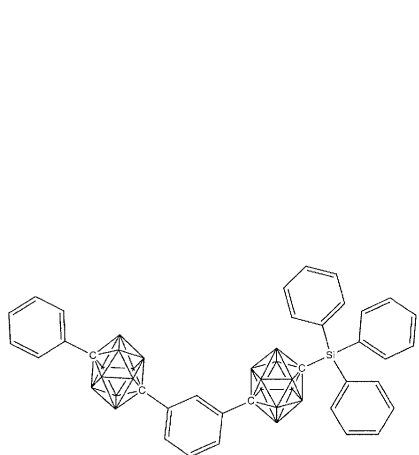
71



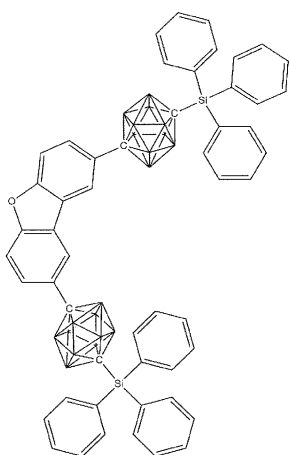
72



73

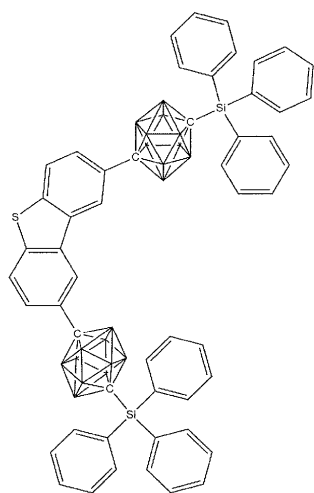


74

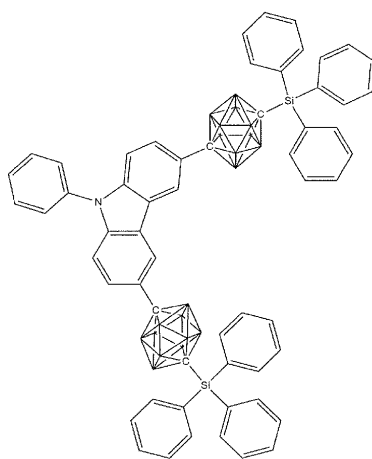


75

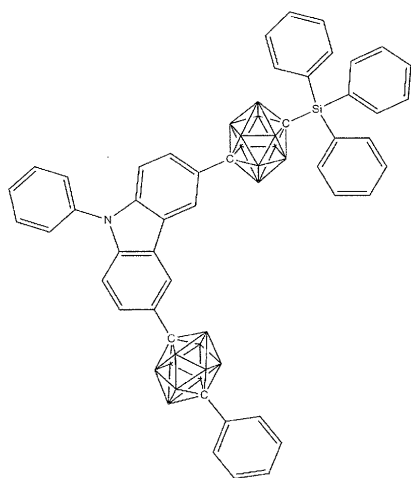
[0055]



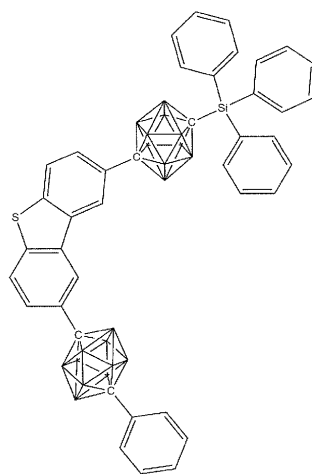
76



77

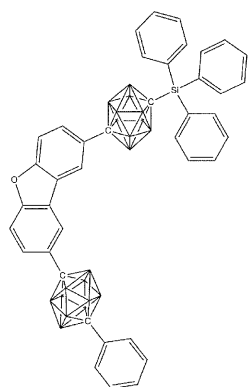


78

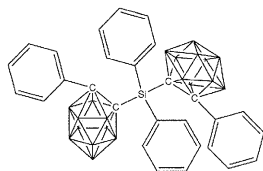


79

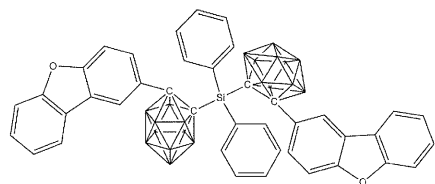
[0056]



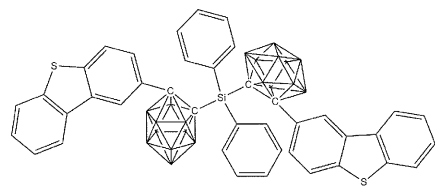
80



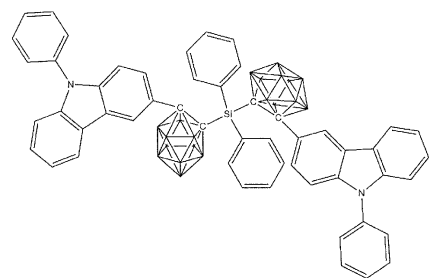
81



82

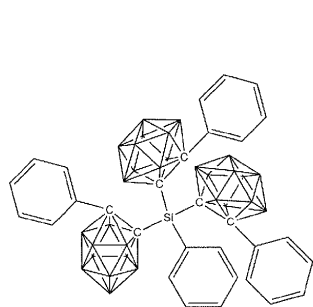


83

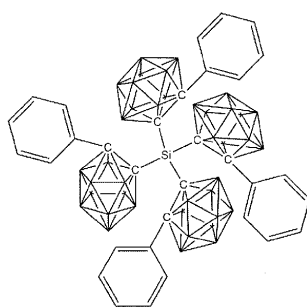


84

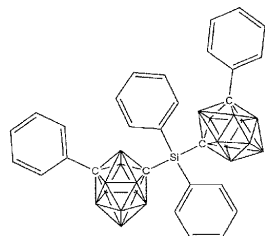
[0057]



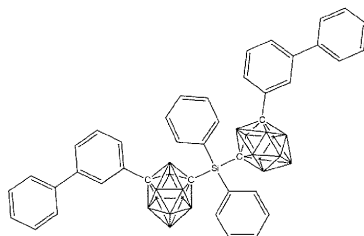
85



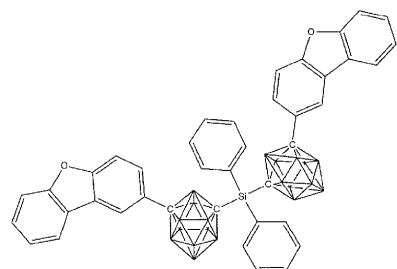
86



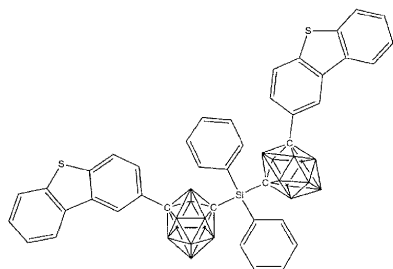
87



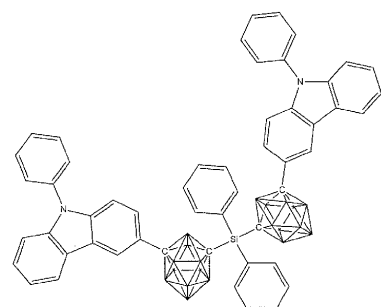
88



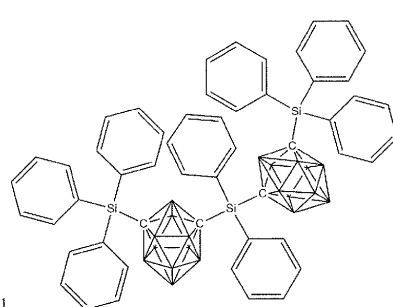
89



90

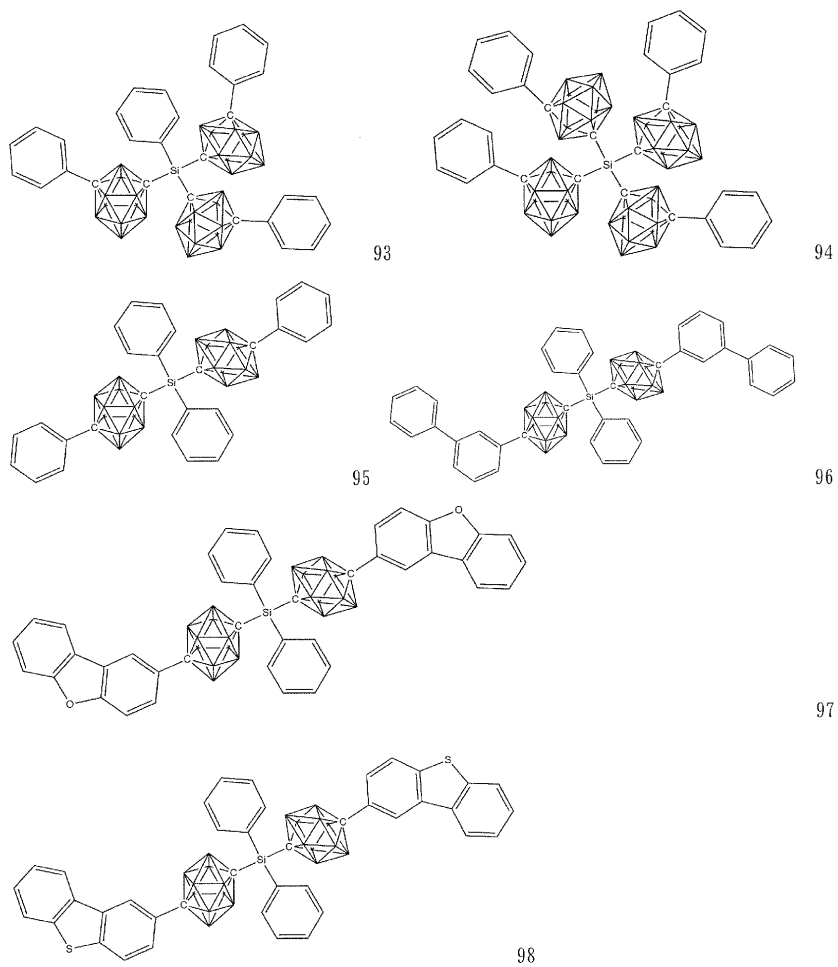


91

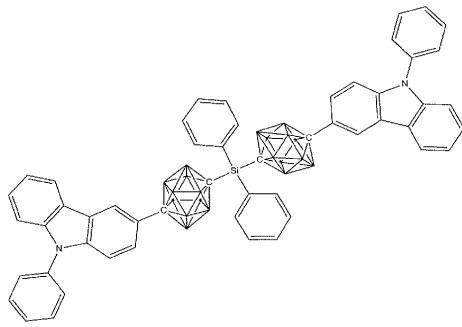


92

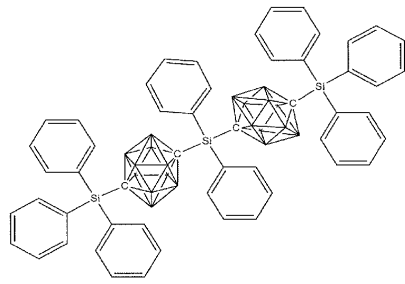
[0058]



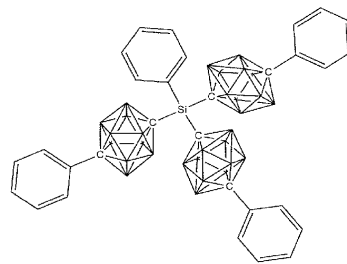
[0059]



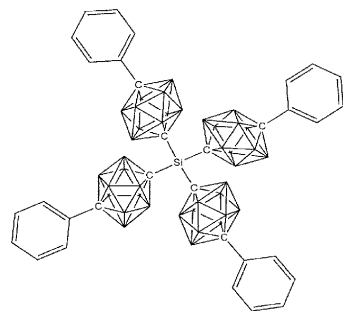
99



100



101



102

[0060]

[0061]

상기 일반식(1)로 표시되는 카르보란 화합물은, 기관상에 양극, 복수의 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 EL 소자 중 적어도 1개의 유기층에 함유시킴으로써 뛰어난 유기 EL 소자를 부여한다. 유기층은 적어도 발광층을 가지는 것이 바람직하고, 그 밖에 정공수송층, 전자수송층, 정공저지층, 또는 전자저지층을 가지는 것이 바람직하다. 카르보란 화합물을 함유시키는 유기층으로는 발광층, 정공수송층, 전자수송층, 정공저지층, 또는 전자저지층이 적합하다. 여기서 발광층에 사용할 경우는, 형광발광, 지연(遲延)형광발광 또는 인광발광성의 도펀트를 함유하는 발광층의 호스트 재료로서 사용할 수 있는 것 외에, 이 카르보란 화합물을 형광 및 지연형광을 방사하는 유기발광 재료로서 사용할 수 있다. 보다 바람직하게는 인광발광 도펀트를 함유하는 발광층의 호스트 재료로서 함유시키는 것이 좋다.

[0062]

본 발명의 유기 EL 소자는 기관상에 적층된 양극과 음극 사이에, 적어도 1개의 발광층을 가지는 유기층을 가지면서, 적어도 1개의 유기층은 상기 카르보란 화합물을 포함한다. 유리하게는 인광발광 도펀트와 함께 일반식(1)로 표시되는 카르보란 화합물을 발광층 중에 포함한다.

[0063]

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

[0064]

도 1은 일반적인 유기 EL 소자의 구조예를 나타내는 단면도이며, 1은 기관, 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 정공수송층 사이에 전자저지층을 가져도 된다. 여기자저지층은 발광층의 양극측, 음극측 중 어디에도 삽입할 수 있고, 양쪽 동시에 삽입하는 것도 가능하다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는 기관, 양극, 발광층, 및 음극을 필수 층으로서 가지지만, 필수적인 층 이외의 층에, 정공주입 수송층, 전자주입 수송층을 가지는 것이 좋고, 또한 발광층과 전자주입 수송층 사이에 정공저지층을 가지는 것이 좋다. 한편, 정공주입 수송층은 정공주입층과 정공수송층 중 어느 하나 또는 양자를 의미하고, 전자주입 수송층은 전자주입층과 전자수송층 중 어느 하나 또는 양쪽을 의미한다.

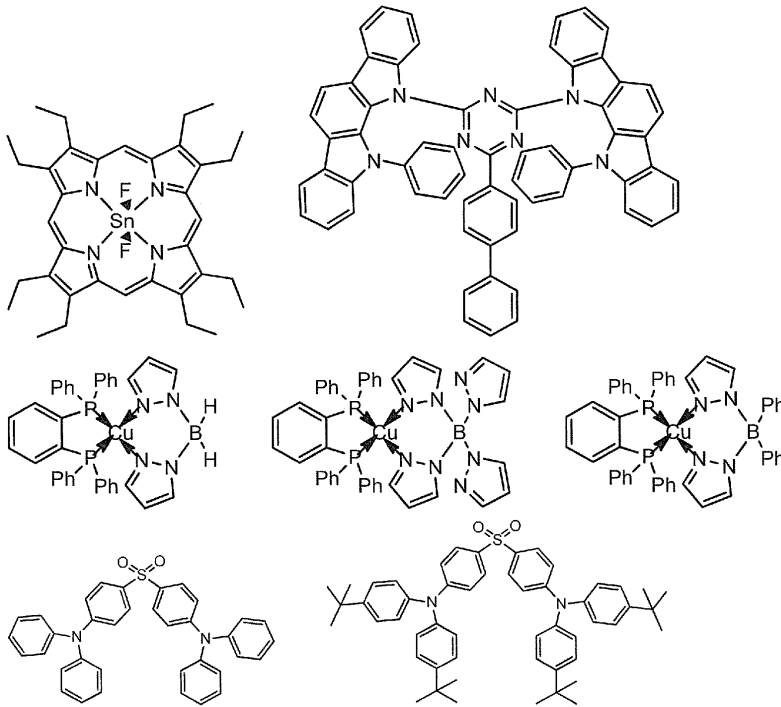
[0065]

한편, 도 1과는 반대의 구조, 즉 기관(1)상에 음극(7), 전자수송층(6), 발광층(5), 정공수송층(4), 음극의 순서대로 적층하는 것도 가능하고, 이 경우도 필요에 따라서 층을 추가하거나, 생략하는 것이 가능하다.

- [0066] -기관-
- [0067] 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.
- [0068] -양극-
- [0069] 유기 EL 소자에서의 양극으로는 일 함수가 큰(4eV 이상) 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이러한 혼합물들을 전극물질로 하는 것이 바람직하게 사용된다. 이러한 전극물질의 구체예로는 Au 등의 금속, CuI, 산화 인듐주석(ITO), SnO₂, ZnO 등의 도전성 투명 재료를 들 수 있다. 또 IDIXO(In₂O₃-ZnO) 등 비결정질로 투명 도전막을 제작할 수 있는 재료를 사용해도 된다. 양극은 이러한 전극물질들을 증착이나 스퍼터링(sputtering) 등의 방법으로 박막을 형성시키고, 포토리소그래피법으로 원하는 형상의 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 수백Ω/□ 이하가 바람직하다. 또한 막두께는 재료에 따라 다르지만, 통상 10~1000nm, 바람직하게는 10~200nm의 범위에서 선택된다.
- [0070] -음극-
- [0071] 한편, 음극으로는 일 함수가 작은(4eV 이하) 금속(전자주입성 금속이라고 칭함), 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물들을 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, 리튬/알루미늄 혼합물, 알루미늄 등이 적합하다. 음극은 이러한 전극물질들을 증착이나 스퍼터링 등의 방법으로 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다. 또 음극으로서의 시트 저항은 수백Ω/□ 이하가 바람직하고, 막두께는 통상 10nm~5μm, 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.
- [0072] 또 음극에 상기 금속을 1~20nm의 막두께로 제작한 후에, 양극의 설명에서 든 도전성 투명 재료를 그 위에 제작함으로써 투명 또는 반투명의 음극을 제작할 수 있고, 이를 응용함으로써 양극과 음극 모두 투과성을 가지는 소자를 제작할 수 있다.
- [0073] -발광층-
- [0074] 발광층은 양극 및 음극 각각으로부터 주입된 정공 및 전자가 재결합함으로써 여기자가 생성된 후 발광하는 층이며, 발광층에는 유기발광 재료와 호스트 재료를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0075] 발광층이 형광발광층인 경우, 발광층에는 형광발광 재료를 단독으로 사용할 수도 있지만, 형광발광 재료를 형광 발광 도펀트로서 사용하고, 호스트 재료를 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0076] 발광층에서의 형광발광 재료로는 일반식(1)로 표시되는 카르보란 화합물을 사용할 수 있는데, 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(perinone) 유도체, 옥사디아졸 유도체, 옥사진 유도체, 알다진(aldazine) 유도체, 피롤리딘 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 비스스티릴안트라센 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 티아디아졸로피리딘 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, 또는 란타노이드(lanthanoid) 착체를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 나프타센, 피렌, 크리센, 트리페닐렌, 벤조[c]페난트렌, 벤조[a]안트라센, 펜타센, 페릴렌, 플루오란텐, 아세나프토플루오란텐(acenaphthofluoranthene), 디벤조[a,j]안트라센, 디벤조[a,h]안트라센, 벤조[a]나프타센, 헥사센, 안탄트렌, 나프토티소퀴놀린, α-나프타페난트리딘, 페난트로옥사졸, 퀴놀리노[6,5-f]퀴놀린, 벤조티오판트렌 등을 들 수 있다. 이들은 치환기로서 알킬기, 아릴기, 방향족 복소환기, 또는 디아릴아미노기를 가지고 있어도 된다.

- [0077] 발광층에서의 형광 호스트 재료로는 일반식(1)로 표시되는 카르보란 화합물을 사용할 수 있는데, 다수의 특허문헌 등에 의해 알려져 있으므로, 그들로부터 선택할 수도 있다. 예를 들면, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 나프타센, 트리페닐렌, 페릴렌, 플루오란텐, 플루오렌, 인텐 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-퀴놀리네이트)알루미늄(III)을 비롯한 금속 킬레이트화(chelated) 옥시노이드 화합물, 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스티릴 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 인텐 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(poly-p-phenylene) 유도체, 폴리플루오렌 유도체, 폴리비닐카르바졸 유도체, 폴리티오펜 유도체 등을 사용할 수 있지만 특별히 한정되는 것이 아니다. 또한 호스트 재료를 복수 종류 병용해도 된다.
- [0078] 상기 형광발광 재료를 형광발광 도펀트로서 사용하고, 호스트 재료를 포함할 경우, 형광발광 도펀트가 발광층에 함유되는 양은 0.01~20중량%, 바람직하게는 0.1~10중량%의 범위에 있는 것이 좋다.
- [0079] 통상, 유기 EL 소자는 양극, 음극의 양쪽 전극으로부터 발광 물질에 전하를 주입하고, 여기 상태의 발광 물질을 생성하여 발광시킨다. 전하주입형의 유기 EL 소자의 경우, 생성한 여기자 중, 일중항 여기 상태로 여기되는 것은 25%이며, 나머지 75%는 삼중항 여기 상태로 여기된다고 한다. Advanced Materials 2009, 21, 4802-4806.에 제시되어 있는 바와 같이 특정 형광발광 물질은 항간(項間) 교차 등에 의해 삼중항 여기 상태로 에너지가 전이한 후, 삼중항-삼중항 소멸 혹은 열에너지의 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, 형광발광 및 지연 형광발광 양쪽을 포함할 수도 있다. 단, 발광의 일부 혹은 부분적으로 호스트 재료로부터의 발광이 있어도 된다.
- [0080] 발광층이 지연 형광발광층일 경우, 발광층에는 지연 발광 재료를 단독으로 사용할 수도 있지만, 지연 형광재료를 지연 형광발광 도펀트로서 사용하고, 호스트 재료를 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0081] 발광층에서의 지연 형광발광 재료로는 일반식(1)로 표시되는 카르보란 화합물을 사용할 수 있지만, 공지의 지연 형광발광 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.
- [0082] Adv. Mater. 2009, 21, 4802-4806, Appl. Phys. Lett. 98, 083302(2011), 일본 공개특허공보 2011-213643호, 및 J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14706-14709.

[0083] 지연 발광 재료의 구체예를 하기에 나타내지만, 하기의 화합물에 한정되는 것이 아니다.



[0084]

[0085] 상기 지연 형광발광 재료를 지연 형광발광 도펀트로서 사용하고, 호스트 재료를 포함할 경우, 지연 형광발광 도펀트가 발광층 중에 함유되는 양은 0.01~50중량%, 바람직하게는 0.1~20중량%, 보다 바람직하게는 0.01~10%의 범위에 있는 것이 좋다.

[0086] 발광층에서의 지연 형광 호스트 재료로는 일반식(1)로 표시되는 카르보란 화합물을 사용할 수 있지만, 카르보란 이외의 화합물로부터 선택할 수도 있다. 예를 들면, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 나프타센, 트리페닐렌, 페틸렌, 플루오란텐, 플루오렌, 인텐 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-퀴놀리네이트)알루미늄(III)을 비롯한 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 인텐 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. 또한 호스트 재료는 복수 종류 병용해도 된다.

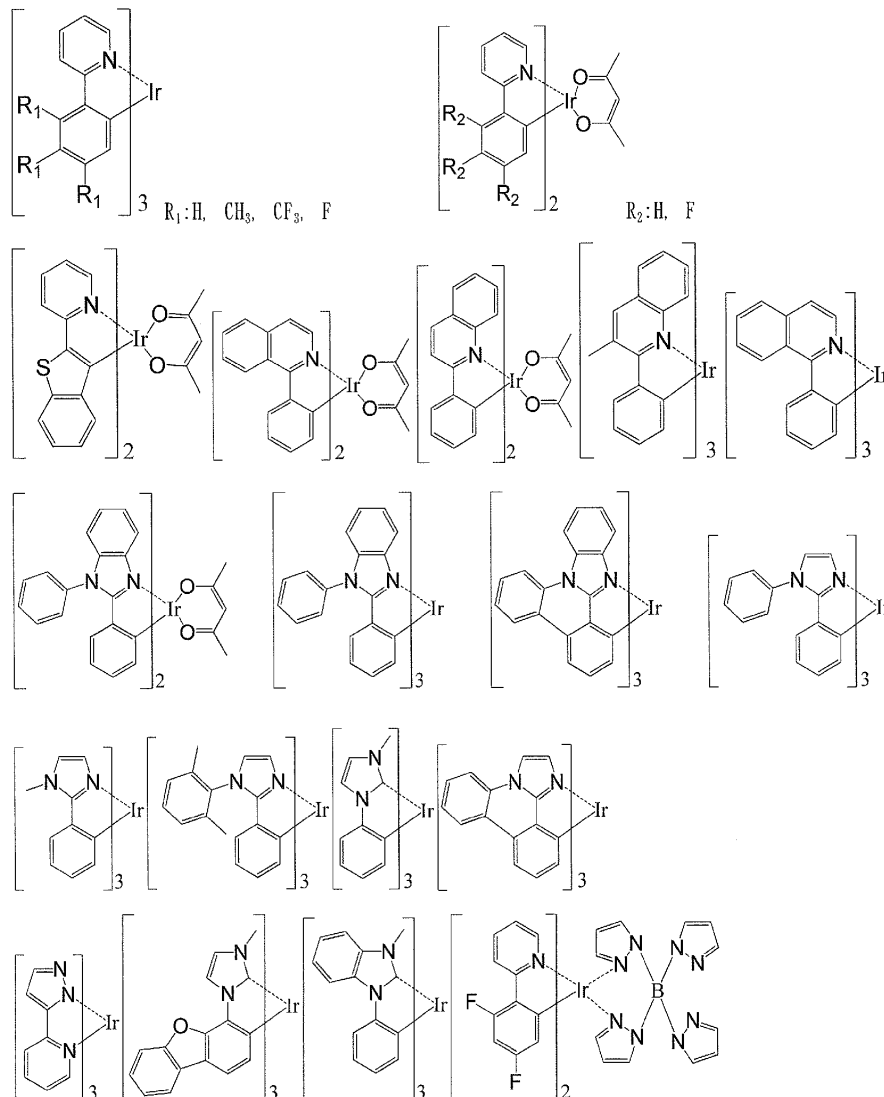
[0087] 발광층이 인광발광층일 경우, 발광층은 인광발광 도펀트와 호스트 재료를 포함한다. 인광발광 도펀트 재료로는 루테튬, 로튬, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금으로부터 선택되는 적어도 1개의 금속을 포함하는 유기 금속 착체를 함유하는 것이 좋다. 구체적으로는 이하의 특허문헌류에 기재되어 있는 화합물을 들 수 있지만, 이들의 화합물에 한정되지 않는다.

[0088] W02009/073245호 공보, W02009/046266호 공보, W02007/095118호 공보, W02008/156879호 공보, W02008/140657호 공보, US2008/261076호 공보, 일본국 공표특허공보 2008-542203호, W02008/054584호 공보, 일본국 공표특허공보 2008-505925호, 일본국 공표특허공보 2007-522126호, 일본국 공표특허공보 2004-506305호, 일본국 공표특허공보 2006-513278호, 일본국 공표특허공보 2006-50596호, W02006/046980호 공보, W02005/113704호 공보, US2005/260449호 공보, US2005/2260448호 공보, US2005/214576호 공보, W02005/076380호 공보, US2005/119485호 공보, W02004/045001호 공보, W02004/045000호 공보, W02006/100888호 공보, W02007/004380호 공보, W02007/023659호 공보, W02008/035664호 공보, 일본국 공개특허공보 2003-272861호, 일본국 공개특허공보 2004-111193호, 일본국 공개특허공보 2004-319438호, 일본국 공개특허공보 2007-2080호, 일본국 공개특허공보 2007-9009호, 일본국 공개특허공보 2007-227948호, 일본국 공개특허공보 2008-91906호, 일본국 공개특허공보 2008-311607호, 일본국 공개특허공보 2009-19121호, 일본국 공개특허공보 2009-46601호, 일본국 공개특허공보 2009-114369호, 일본국 공개특허공보 2003-253128호, 일본국 공개특허공보 2003-253129호, 일본국 공개특허공보

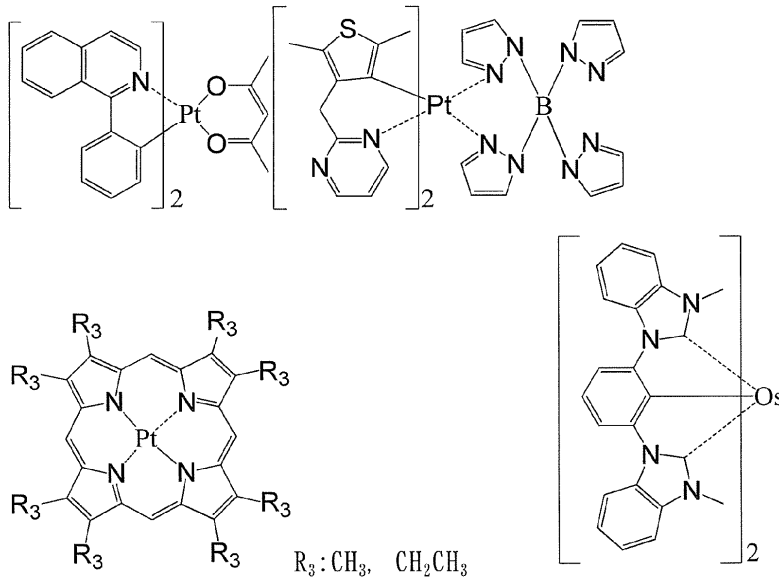
2003-253145호, 일본국 공개특허공보 2005-38847호, 일본국 공개특허공보 2005-82598호, 일본국 공개특허공보 2005-139185호, 일본국 공개특허공보 2005-187473호, 일본국 공개특허공보 2005-220136호, 일본국 공개특허공보 2006-63080호, 일본국 공개특허공보 2006-104201호, 일본국 공개특허공보 2006-111623호, 일본국 공개특허공보 2006-213720호, 일본국 공개특허공보 2006-290891호, 일본국 공개특허공보 2006-298899호, 일본국 공개특허공보 2006-298900호, W02007-018067호 공보, W02007/058080호 공보, W02007-058104호 공보, 일본국 공개특허공보 2006-131561호, 일본국 공개특허공보 2008-239565호, 일본국 공개특허공보 2008-266163호, 일본국 공개특허공보 2009-57367호, 일본국 공개특허공보 2002-117978호, 일본국 공개특허공보 2003-123982호, 일본국 공개특허공보 2003-133074호, 일본국 공개특허공보 2006-93542호, 일본국 공개특허공보 2006-131524호, 일본국 공개특허공보 2006-261623호, 일본국 공개특허공보 2006-303383호, 일본국 공개특허공보 2006-303394호, 일본국 공개특허공보 2006-310479호, 일본국 공개특허공보 2007-88105호, 일본국 공개특허공보 2007-258550호, 일본국 공개특허공보 2007-324309호, 일본국 공개특허공보 2008-270737호, 일본국 공개특허공보 2009-96800호, 일본국 공개특허공보 2009-161524호, W02008-050733호 공보, 일본국 공개특허공보 2003-73387호, 일본국 공개특허공보 2004-59433호, 일본국 공개특허공보 2004-155709호, 일본국 공개특허공보 2006-104132호, 일본국 공개특허공보 2008-37848호, 일본국 공개특허공보 2008-133212호, 일본국 공개특허공보 2009-57304호, 일본국 공개특허공보 2009-286716호, 일본국 공개특허공보 2010-83852호, 일본국 공표특허공보 2009-532546호, 일본국 공표특허공보 2009-536681호, 일본국 공표특허공보 2009-542026호 등.

[0089]

바람직한 인광발광 도펀트로는 Ir 등의 귀금속원소를 중심 금속으로서 가지는 Ir(ppy)₃의 착체류, Ir(bt)₂·acac₃ 등의 착체류, PtOEt₃ 등의 착체류를 들 수 있다. 이러한 착체류들의 구체예를 이하에 나타내지만, 하기의 화합물에 한정되지 않는다.



[0090]



[0091]

[0092]

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

[0093]

발광층에서의 호스트 재료로는 상기 일반식(1)~(3)으로 표시되는 카르보란 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 상기 카르보란 화합물을 발광층 이외의 다른 어느 유기층에 사용할 경우는, 발광층에 사용하는 재료는 카르보란 화합물 이외의 다른 호스트 재료여도 된다. 또한 공지의 호스트 재료를 복수 종류 병용해서 사용해도 된다.

[0094]

이러한 다른 호스트 재료는 다수의 특허문헌 등에 의해 알려져 있는 것으로, 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, 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 스티릴아민 유도체, 방향족 디메틸리텐계 화합물, 포르피린계 화합물, 안트라퀴노디메탄 유도체, 안트론 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥사이드 유도체, 나프탈렌페틸렌 등의 복소환 테트라카르복실산 무수물, 프탈로시아닌 유도체, 8-퀴놀리놀 유도체의 금속 착체나 메탈프탈로시아닌, 벤조옥사졸이나 벤조티아졸 유도체의 금속 착체로 대표되는 각종 금속 착체, 폴리실란계 화합물, 폴리(N-비닐카르바졸) 유도체, 아닐린 공중합체, 티오펜올리고머, 폴리티오펜 유도체, 폴리페닐렌 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체 등의 고분자 화합물을 들 수 있다.

[0095]

-주입층-

[0096]

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.

[0097]

-정공저지층-

[0098]

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.

[0099]

정공저지층에는 일반식(1)~(3)으로 표시되는 카르보란 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 카르보란 화합물을 다른 어느 유기층에 사용할 경우는 공지의 정공저지 재료를 사용해도 된다. 또 정공저지 재료로는 후술하는 전자수송층의 재료를 필요에 따라서 사용할 수 있다.

[0100]

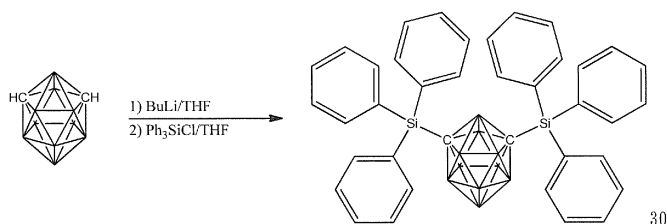
-전자저지층-

[0101]

전자저지층이란 정공을 수송하는 기능을 가지면서 전자를 수송하는 능력이 현저하게 작은 재료로 이루어지고, 정공을 수송하면서 전자를 저지함으로써 전자와 정공이 재결합하는 확률을 향상시킬 수 있다.

- [0102] 전자저지층에는 일반식(1)~(3)으로 표시되는 카르보란 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 카르보란 화합물을 다른 어느 유기층에 사용할 경우는 공지의 전자저지 재료를 사용해도 된다. 또 전자저지 재료로는 후술하는 정공수송층의 재료를 필요에 따라서 사용할 수 있다.
- [0103] -여기자저지층-
- [0104] 여기자저지층이란 발광층 내에서 정공과 전자가 재결합함으로써 생긴 여기자가 전하수송층으로 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 중 어느 것에도 삽입할 수 있고, 양쪽 동시에 삽입하는 것도 가능하다.
- [0105] 여기자저지 재료로는 예를 들면, 1,3-디카르바졸릴벤젠(mCP)이나, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)-4-페닐페놀라토 알루미늄(III)(BALq)을 들 수 있다.
- [0106] -정공수송층-
- [0107] 정공수송층이란 정공을 수송하는 기능을 가지는 정공수송 재료로 이루어지며, 정공수송층은 단층 또는 복수층 마련할 수 있다.
- [0108] 정공수송 재료로는 정공의 주입 또는 수송, 전자의 저지성 중 어느 하나를 가지는 것이며, 유기물, 무기물 중 어느 것이어도 된다. 정공수송층에는 일반식(1)~(3)으로 표시되는 카르보란 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 종래 공지의 화합물 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 공지의 정공수송 재료로는 예를 들면, 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 아닐린계 공중합체, 티오펜올리고머 등을 들 수 있지만, 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 아릴아민 유도체를 사용하는 것이 바람직하고, 아릴아민 유도체를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0109] -전자수송층-
- [0110] 전자수송층이란 전자를 수송하는 기능을 가지는 재료로 이루어지며, 전자수송층은 단층 또는 복수층 마련할 수 있다.
- [0111] 전자수송 재료로는, 음극으로부터 주입된 전자를 발광층에 전달하는 기능을 가지는 것이다. 전자수송층에는 일반식(1)~(3)으로 표시되는 카르보란 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 종래 공지의 화합물 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있고, 예를 들면 니트로 치환 플루오렌 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 카르보디이미드 유도체, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 안트론 유도체, 옥사디아졸 유도체 등을 들 수 있다. 또한 상기 옥사디아졸 유도체에 있어서 옥사디아졸환의 산소원자를 황원자로 치환한 티아디아졸 유도체, 전자 흡인기로서 알려져 있는 퀴녹살린환을 가지는 퀴녹살린 유도체도 전자수송 재료로서 사용할 수 있다. 또한 이러한 재료들을 고분자쇄에 도입했거나, 이러한 재료들을 주쇄로 한 고분자 재료를 사용할 수도 있다.
- [0112] **실시예**
- [0113] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 물론 이러한 실시예들에 한정되는 것이 아니고, 그 요지를 넘지 않는 한에서 다양한 형태로 실시할 수 있다.
- [0114] 이하에 나타내는 루트에 의해 유기 EL 소자용 재료가 되는 카르보란 화합물을 합성했다. 한편, 화합물 번호는 상기 화학식의 번호에 대응한다.
- [0115] 실시예 1

[0116] 화합물 30의 합성



[0117]

[0118] 질소 분위기하, 3구 플라스크에 m-카르보란(5.00g, 0.0347mol)과 탈수THF(50mℓ)을 넣고, 0℃까지 냉각했다. n-부틸리튬(51mℓ, 0.0834mol)을 30분간 걸쳐서 적하하고, 적하 종료후, 3℃에서 1시간 교반했다. 트리페닐클로로실란(28.66g, 0.0972mol)을 용해시킨 THF용액(250mℓ)을 20분간 걸쳐서 적하하고, 적하 종료후, 26℃에서 4시간 교반했다. 물(50mℓ)을 첨가하여 디클로로메탄(50mℓ×2)을 사용해서 추출한 후, 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조, 여과한 후, 여과액을 농축했다. 얻어진 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피, 재결정에 의해 정제함으로써 백색 고체로서 화합물 30(5.3g, 수율 23%)을 얻었다.

[0119] FD-MS, m/z 660, ¹H-NMR 측정 결과(측정 용매:THF-d₈)를 도 2에 나타낸다.

[0120] 실시예 2

[0121] 막두께 110nm의 ITO기판으로 이루어지는 양극에 형성된 유리 기판 위에 각 박막을 진공증착법으로 진공도 4.0×10⁻⁵Pa로 적층시켰다. 먼저, ITO 위에 CuPc를 20nm의 두께로 형성했다. 다음으로 정공수송층으로서 NPB를 20nm의 두께로 형성했다. 다음으로 정공수송층 상에 호스트 재료로서의 화합물 30과 도펀트로서의 Ir(ppy)₃을 서로 다른 증착원으로부터 공증착하고, 30nm의 두께로 발광층을 형성했다. 이때, Ir(ppy)₃의 농도는 10wt%였다. 다음으로 전자수송층으로서 Alq₃을 40nm의 두께로 형성했다. 또한 전자수송층 위에 전자주입층으로서 플루오르화 리튬(LiF)을 1nm의 두께로 형성했다. 마지막으로 전자주입층 위에 전극으로서 알루미늄(Al)을 70nm의 두께로 형성하고, 유기 EL 소자를 제작했다.

[0122] 얻어진 유기 EL 소자에 외부전원을 접속하여 직류 전압을 인가한 결과, 표 1에 나타내는 것과 같은 발광 특성을 가지는 것이 확인되었다. 표 1에 있어서, 휘도, 전압 및 발광효율은 20mA/cm²에서의 구동시의 값을 나타낸다. 소자발광 스펙트럼의 극대파장은 540nm이며, Ir(ppy)₃으로부터의 발광이 얻어지고 있는 것을 알 수 있었다.

[0123] 실시예 3~10

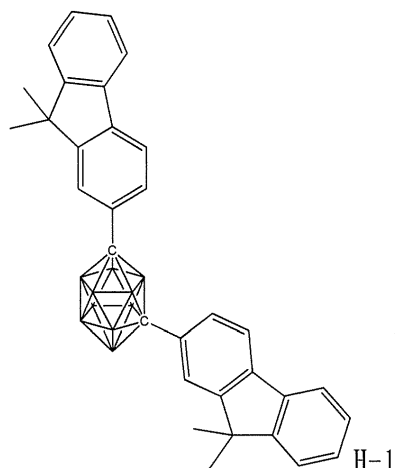
[0124] 실시예 1과 마찬가지로 화합물 1, 17, 18, 23, 48, 58, 59, 102를 합성하고, 실시예 2의 발광층의 호스트 재료로서, 화합물 30 대신에 화합물 1, 17, 18, 23, 48, 58, 59, 102를 사용한 것 이외는 실시예 2와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다. 각각의 소자발광 스펙트럼의 극대파장은 540nm이며, Ir(ppy)₃으로부터의 발광이 얻어지고 있는 것을 알 수 있었다. 각각의 특성을 표 1에 나타낸다.

[0125] 예 11(비교)

[0126] 실시예 2에서의 발광층의 호스트 재료로서 CBP를 사용한 것 이외는 실시예 2와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다. 소자발광 스펙트럼의 극대파장은 535nm이며, Ir(ppy)₃으로부터의 발광이 얻어지고 있다고 식별되었다. 표 1에 발광 특성을 나타낸다.

[0127] 예 12(비교)

[0128] 실시예에서의 발광층의 호스트 재료로서 화합물 H-1을 사용한 것 이외는 실시예 2와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다. 소자발광 스펙트럼의 극대파장은 540nm이며, Ir(ppy)₃으로부터의 발광이 얻어지고 있다고 식별되었다. 표 1에 발광 특성을 나타낸다.



[0129]

표 1

실시예	호스트 재료 화합물	휘도 (cd/m ²)	전압 (V)	시감 발광 효율 (lm/W)
2	30	2630	9.0	4.6
3	1	1920	9.3	3.2
4	17	1880	9.2	3.2
5	18	2020	9.0	3.5
6	23	2400	8.9	4.2
7	48	2530	9.2	4.3
8	58	2660	8.8	4.7
9	59	2150	8.5	4.0
10	102	1960	8.6	3.6
11	CBP	1120	8.7	2.0
12	H-1	1340	8.2	2.6

[0130]

[0131]

실시예 2는 비교인 예 11 및 12와 비교하여 초기 특성이 향상되고 있다. 이로 인해 카르보란의 한쪽 탄소상에 실릴기를 가지는 화합물을 유기 EL 소자에 사용함으로써 유기 EL 소자 특성이 개선되는 것을 알 수 있다. 마찬가지로 실시예 3~10의 EL 소자 특성은 양호하며, 여기에도 일반식(1)로 표시되는 카르보란 화합물의 우위성이 나타난다.

[0132]

실시예 13

[0133]

막두께 110nm의 ITO기판으로 이루어지는 양극에 형성된 유리 기판 위에 각 박막을 진공증착법으로 진공도 4.0×10^{-5} Pa로 적층시켰다. 먼저, ITO 위에 CuPc를 20nm의 두께로 형성했다. 다음으로 정공수송층으로서 NPB를 20nm의 두께로 형성했다. 다음으로 정공수송층 위에 호스트 재료로서의 CBP와 도펀트로서의 Ir(ppy)₃을 서로 다른 증착 원으로부터 공증착하고, 30nm의 두께로 발광층을 형성했다. 이때, Ir(ppy)₃의 농도는 10wt%였다. 그리고 정공저지층으로서 화합물 58을 10nm의 두께로 형성했다. 다음으로 전자수송층으로서 Alq₃을 30nm의 두께로 형성했다. 또한 전자수송층 위에 전자주입층으로서 플루오르화 리튬(LiF)을 1nm의 두께로 형성했다. 마지막으로 전자주입층 위에 전극으로서 알루미늄(Al)을 70nm의 두께로 형성하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0134]

실시예 14~16

[0135]

실시예 13의 정공저지층인 화합물 58 대신에 화합물 27, 28, 또는 59를 사용한 것 이외는 실시예 13과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0136]

예 17(비교)

[0137] 실시예 13의 정공저지층인 화합물 58 대신에 BCP(Bathocuproine)를 사용한 것 이외는 실시예 13과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0138] 실시예 14~17의 소자발광 스펙트럼의 극대파장은 540nm이며, Ir(ppy)₃으로부터의 발광이 얻어지고 있다고 식별되었다. 표 2에 발광 특성으로서 초기 특성(@20mA/cm²)을 나타낸다.

표 2

실시예	정공저지층 화합물	휘도 (cd/m ²)	전압 (V)	시감 발광 효율 (lm/W)
13	58	3300	8.0	6.5
14	59	3100	8.3	5.9
15	27	2500	7.9	5.0
16	28	2550	8.0	5.0
17	BCP	2300	7.7	4.7

[0139]

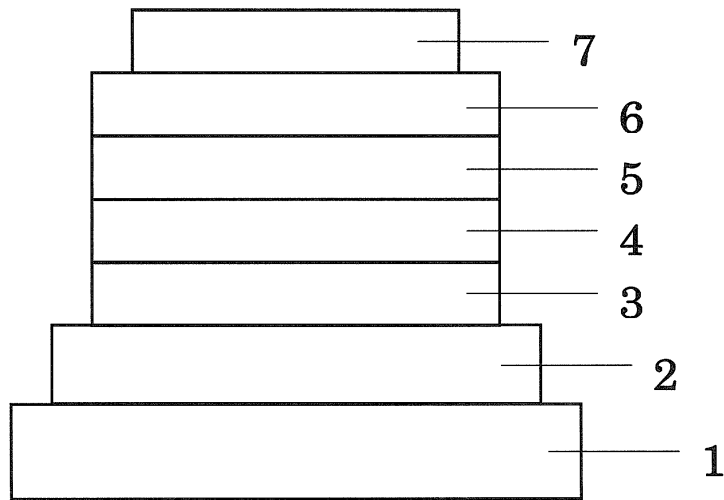
산업상 이용가능성

[0140] 일반식(1) 또는 (2)로 표시되는 카르보란 화합물은 카르보란의 적어도 한쪽 탄소상에 실릴기를 가짐으로써 높은 삼중항 여기 에너지(T1)를 가지면서, 다른 한쪽 탄소상, 및 시릴상에 특정 치환기를 가짐으로써 정공, 전자이동도의 미조정, 그리고 이온화 포텐셜(IP), 전자친화력(EA)의 각종 에너지값의 제어가 가능하게 된다고 생각된다. 또 상기 카르보란 화합물은 산화, 환원, 여기의 각 활성상태에서 안정성을 향상시키는 것이 가능하다고 생각되고, 동시에 양호한 비결정질 특성을 가진다. 이상로부터 수명이 길고, 내구성이 높은 유기 EL 소자를 실현할 수 있다.

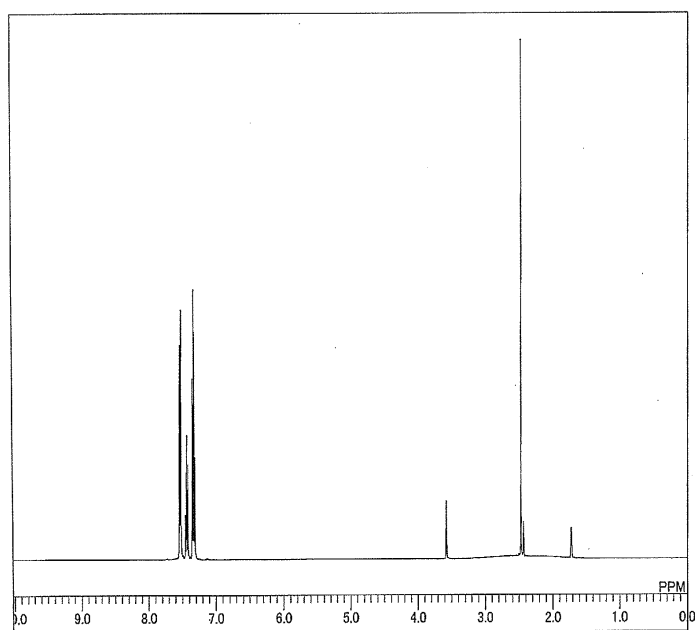
[0141] 본 발명에 의한 유기 EL 소자는 발광 특성, 구동 수명 및 내구성에 있어서, 실용상 만족할 수 있는 레벨이며, 플랫 패널 디스플레이(휴대전화 표시 소자, 차량용 표시 소자, OA 컴퓨터 표시 소자나 텔레비전 등), 면발광체로서의 특징을 살린 광원(조명, 복사기의 광원, 액정 디스플레이나 계기류의 백라이트 광원), 표시판이나 표시 등 등에 대한 응용에 있어서, 그 기술적 가치는 큰 것이다.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	有机电致发光器件材料和使用它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101965292B1	公开(公告)日	2019-04-04
申请号	KR1020147018935	申请日	2012-11-22
[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	카이타카히로		
发明人	타다 마사시 카이 타카히로 아사리 토오루 오가와 준야		
IPC分类号	C09K11/06 C07F19/00 C07F5/02 C07F7/08 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0094 C07F5/02 C09K11/06 H01L51/0067 H01L51/0074 H01L51/008 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5096 H05B33/14 H05B33/20		
代理人(译)	Yundongyeol		
审查员(译)	如何空穴来风		
优先权	2011271173 2011-12-12 JP		
其他公开文献	KR1020140112501A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种有机电致发光器件（有机EL器件），其具有提高的发光效率，充分确保的驱动稳定性和简单的结构。有机电致发光器件包括层压在基板上的阳极，有机层和阴极，其中选自由发光层，空穴传输层，电子传输层组成的组中的至少一个有机层。，电子阻挡层和空穴阻挡层包含碳硼烷化合物，该碳硼烷化合物具有至少一个在其碳上具有甲硅烷基的碳硼烷环。

