



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0056942  
(43) 공개일자 2016년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)  
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C09K 11/06 (2013.01)  
C07F 7/0814 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-7010909  
(22) 출원일자(국제) 2014년08월28일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2016년04월26일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/072534  
(87) 국제공개번호 WO 2015/045718  
국제공개일자 2015년04월02일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2013-204374 2013년09월30일 일본(JP)

(71) 출원인  
신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시카이가이사  
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1코  
(72) 발명자  
우에다 토키코  
일본국 후쿠오카현 기타큐슈시 토바타쿠 오아자  
나카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠 수미킨 가  
가쿠 가부시카이가이사 내  
오가와 준야  
일본국 후쿠오카현 기타큐슈시 토바타쿠 오아자  
나카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠 수미킨 가  
가쿠 가부시카이가이사 내  
카이 타카히로  
일본국 후쿠오카현 기타큐슈시 토바타쿠 오아자  
나카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠 수미킨 가  
가쿠 가부시카이가이사 내  
(74) 대리인  
윤동열

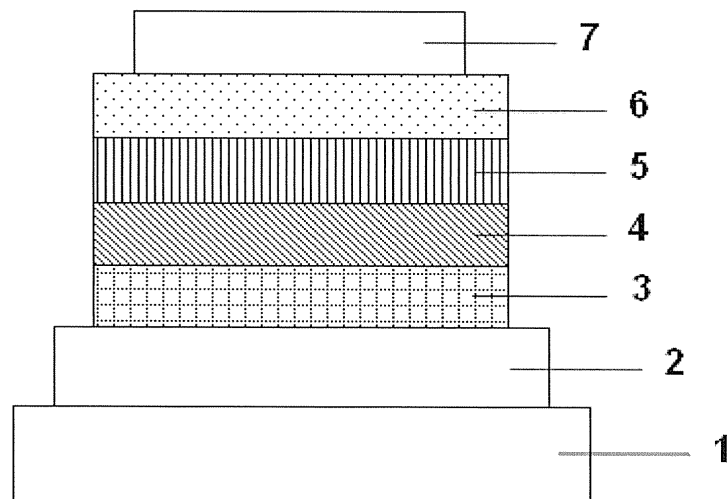
전체 청구항 수 : 총 7 항

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

(57) 요약

유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)의 발광 효율을 개선하고, 구동 안정성을 충분히 확보하면서 간략한 구성을 가지는 유기 EL 소자와, 거기에 사용되는 유기 EL 소자재료를 제공한다.  $C_{2}B_{10}H_{10}$ 으로 나타내는 2가의 오르토카르보란기에 방향족기를 통해서 실릴기( $-SiR_3$ )가 결합한 구조를 가지는 오르토카르보란 화합물로 이루어지는 유기 EL 소자용 재료이다. 또한, 기판상에 양극, 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기의 오르토카르보란 화합물을 포함하는 유기층을 가지고, 이 유기층이 발광층, 전자수송층, 정공저지층 또는 여기자저지층인 유기 전계 발광 소자이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C07F* 7/082 (2013.01)  
*H01L* 51/0052 (2013.01)  
*H01L* 51/0058 (2013.01)  
*H01L* 51/0067 (2013.01)  
*H01L* 51/0072 (2013.01)  
*H01L* 51/0079 (2013.01)  
*H01L* 51/0094 (2013.01)  
*H01L* 51/5096 (2013.01)  
*C09K* 2211/1096 (2013.01)

---

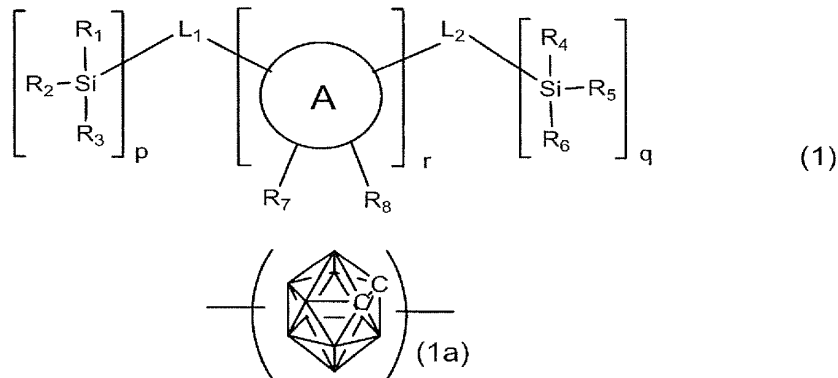
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

일반식(1)로 나타내는 오르토카르보란 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 재료.

[화학식 1]



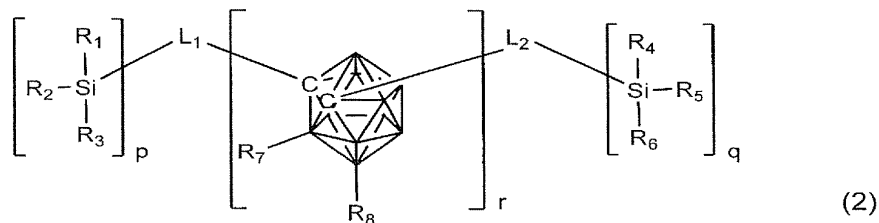
여기서, 환 A는 식(1a)로 나타내는  $C_2B_{10}H_{10}$ 의 2가의 오르토카르보란기를 나타낸다.  $L_1$ ,  $L_2$ 는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 탄소수 6~30의 방향족탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 3~30의 방향족복소환기, 또는 상기 방향족탄화수소기 및 상기 방향족복소환기로부터 선택되는 방향족환이 2~6개 연결해서 구성되는 연결 방향족기를 나타내고, 연결 방향족기의 경우는 직쇄상이어도 분기상이어도 되고, 연결하는 방향환은 동일하거나 달라도 되고,  $L_1$ 는  $p+1$ 개의,  $L_2$ 는  $q+1$ 개의 기이다.  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ 은 독립적으로, 탄소수 1~12의 지방족탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 6~18의 방향족탄화수소기 또는 치환 또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족복소환기를 나타내고,  $R_7$ ,  $R_8$ 은 독립적으로, 수소, 탄소수 1~12의 지방족탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 6~18의 방향족탄화수소기 또는 치환 또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족복소환기를 나타낸다.  $p$ 는 1~5의 정수,  $q$ 는 0~5의 정수,  $r$ 은 1~4의 정수를 나타낸다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

일반식(1)로 나타내는 오르토카르보란 화합물이 일반식(2)로 나타내는 오르토카르보란 화합물인 유기 전계 발광 소자용 재료.

[화학식 2]



여기서  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $R_1$ ~ $R_8$ ,  $p$ ,  $q$  및  $r$ 은 일반식(1)과 같은 의미이다.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

일반식(2) 중,  $L_1$ ~ $L_2$ 가 각각 독립적으로, 치환 또는 미치환의 탄소수 6~18의 방향족탄화수소기, 치환 또는 미치

환의 탄소수 3~17의 방향족복소환기, 또는 상기 방향족탄화수소기 및 상기 방향족복소환기로부터 선택되는 방향족환이 2~6개 연결해서 구성되어 있는 연결 방향족기인 유기 전계 발광 소자용 재료.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

일반식(2) 중,  $R_1 \sim R_6$ 이 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 지방족탄화수소기 또는 탄소수 6~12의 방향족탄화수소기인 유기 전계 발광 소자용 재료.

#### 청구항 5

기관 상에 양극, 유기층 및 음극이 적층되어서 이루어지는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 제1항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료를 포함하는 유기층을 가지는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

유기 전계 발광 소자용 재료를 포함하는 유기층이 발광층, 전자수송층, 정공저지층 및 여기자저지층으로 이루어지는 무리로부터 선택되는 적어도 하나의 층인 유기 전계 발광 소자.

#### 청구항 7

제5항에 있어서,

유기 전계 발광 소자용 재료를 포함하는 유기층이 전자수송층, 정공저지층 또는 여기자저지층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 오르토카르보란 화합물을 유기 전계 발광 소자용 재료로서 사용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이며, 자세한 내용은 유기 화합물을 포함하는 발광층에 전계를 걸어서 광을 방출하는 박막형 디바이스에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 일반적으로 유기 전계 발광 소자(이하, 유기 EL 소자라고 함)는 그 가장 간단한 구조로서는, 발광층 및 상기 층을 낀 한 쌍의 대향전극으로부터 구성되어 있다. 즉, 유기 EL 소자에서는 양(兩) 전극 사이에 전계가 인가되면, 음극으로부터 전자가 주입되고, 양극으로부터 정공이 주입되며, 이들이 발광층에 있어서 재결합하여 광을 방출하는 현상을 이용한다.

[0003] 최근, 유기 박막을 사용한 유기 EL 소자의 개발이 이루어지게 되었다. 특히, 발광 효율을 높이기 위해서, 전극으로부터 캐리어 주입의 효율 향상을 목적으로 하여 전극의 종류의 최적화를 실시하고, 방향족 디아민으로 이루어지는 정공수송층과 8-하이드록시퀴놀린알루미늄 착체( $Alq_3$ )로 이루어지는 발광층을 전극 사이에 박막으로서 마련한 소자의 개발에 의해, 종래의 안트라센 등의 단결정을 사용한 소자와 비교해서 대폭적인 발광 효율의 개선이 이루어진 것으로부터, 자발광·고속응답성과 같은 특징을 가지는 고성능 플랫 패널에 대한 실용화를 목표로 진척되어 왔다.

[0004] 또한, 소자의 발광 효율을 올리는 시도로서, 형광이 아닌 인광을 사용하는 것도 검토되고 있다. 상기의 방향족 디아민으로 이루어지는 정공수송층과  $Alq_3$ 로 이루어지는 발광층을 마련한 소자를 비롯한 많은 소자가 형광 발광을 이용한 것이었지만, 인광 발광을 이용하는, 즉, 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 이용함으로써, 종래의 형광(일중항)을 사용한 소자와 비교하여 3~4배 정도의 효율 향상이 기대된다. 이 목적을 위해 쿠마린 유도체나 벤조페논 유도체를 발광층으로 하는 것이 검토되어 왔지만, 극히 낮은 휘도밖에 얻어지지 않았다. 또한, 삼중항상태를 이용하는 시도로서, 유로퓸 착체를 사용하는 것이 검토되어 왔지만, 이것도 고효율의 발광에는 이르지 않았다. 최근에는 특허문헌 1에 든 바와 같이, 발광의 고효율화나 장수명화를 목적으로 이리듐 착체 등의 유기 금속

작체를 중심으로 연구가 다수 실시되고 있다.

[0005] 높은 발광 효율을 얻기 위해서는 소자 구성도 중요해진다. 예를 들면, 발광층 내에 정공을 가두고, 발광층 내에서의 전자 및 정공과의 재결합확률을 높이는 것을 목적으로, 정공저지층을 발광층과 전자수송층의 사이에 적층하는 것을 들 수 있다. 정공저지층을 사용함으로써 발광 효율을 향상시키는 것을 기대할 수 있다.

[0006] 상술한 바와 같이, 유기 EL 소자로 높은 발광 효율을 얻기 위해서는, 발광층 내에서 양 전하(정공·전자)가 높은 확률로 재결합할 필요가 있다. 또한, 정공 저지 재료(전자 수송 재료도 포함시킴) 자체도 전기화학적으로 안정적이며, 높은 내열성과 함께 뛰어난 비정질 안정성을 구비하는 화합물이 기대되고 있어서, 한층 더 개량이 요구되고 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공표특허공보 2003-515897호  
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2005-162709호  
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2005-166574호  
(특허문헌 0004) US2012/0319088 A1  
(특허문헌 0005) W02013/094834 A

### 비특허문헌

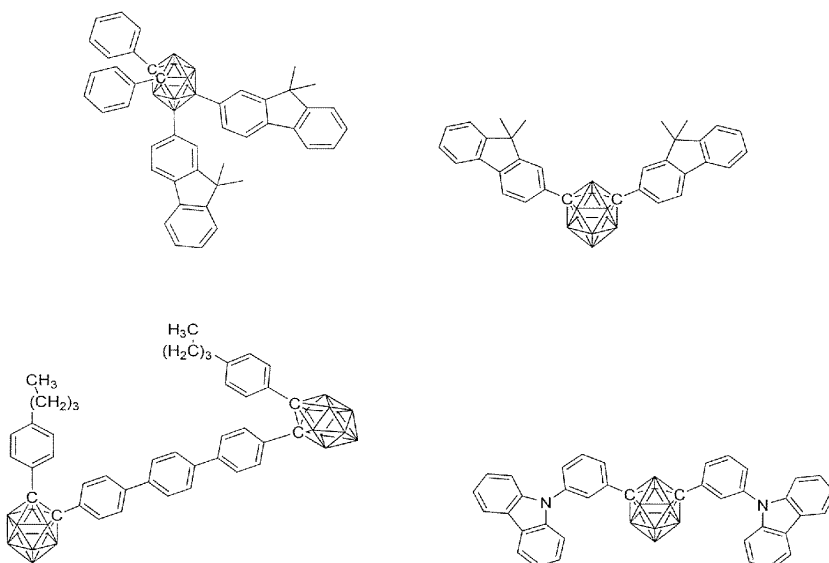
[0008] (비특허문헌 0001) J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 17982-17990

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

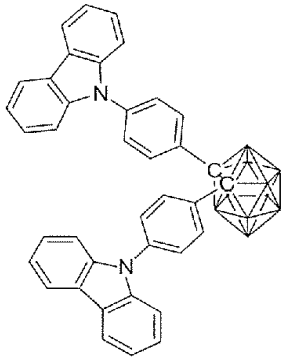
[0009] 특허문헌 2~5 및 비특허문헌 1에 있어서는, 이하에 나타내는 바와 같은 카르보란 화합물이 개시되어 있다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] [화학식 2]



[0013]

[0014] 그러나 오르토카르보란골격의 탄소원자에 방향족기를 통해서 실릴기를 결합시킨 화합물의 유용성을 개시하는 것은 아니다.

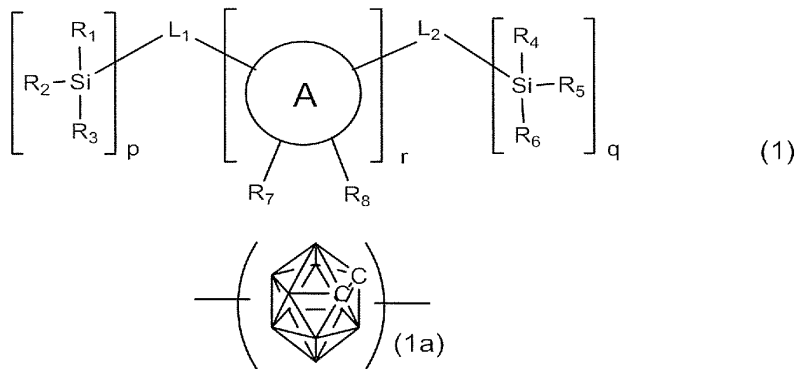
[0015] 유기 EL 소자를 플랫 패널 디스플레이 등의 표시 소자에 응용하기 위해서는, 소자의 발광 효율을 개선함과 동시에 구동 시의 안정성을 충분히 확보할 필요가 있다. 본 발명은 상기 현상에 비추어 보아, 고효율이면서 높은 구동 안정성을 가진 실용상 유용한 유기 EL 소자 및 그것에 적합한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0016] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 방향족탄화수소기 또는 방향족복소환기를 통해서 실릴기가 결합한 오르토카르보란 화합물을 유기 EL 소자에 사용함으로써 뛰어난 특성을 나타내는 것을 찾아내서 본 발명을 완성함에 이르렀다.

### 과제의 해결 수단

[0017] 본 발명은 일반식(1)로 나타내는 오르토카르보란 화합물로 이루어지는 유기 전계 발광 소자용 재료이다.

[0018] [화학식 3]

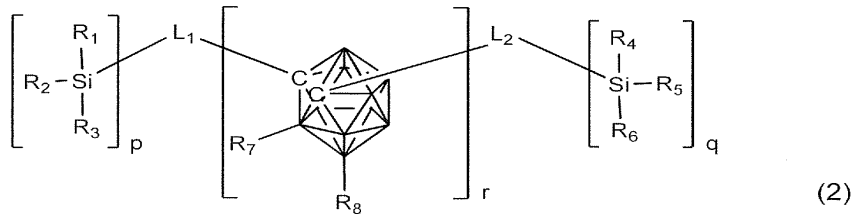


[0019]

[0020] 일반식(1) 중, 환 A는 식(1a)로 나타내는  $C_2B_{10}H_8$ 의 2가의 오르토카르보란기를 나타낸다.  $L_1$ ,  $L_2$ 는 각각 독립적으로  $L_1$ 은  $p+1$ 개의,  $L_2$ 는  $q+1$ 개의, 치환 또는 미치환의 탄소수 6~30의 방향족탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 3~30의 방향족복소환기 또는 상기 방향족탄화수소기 및 상기 방향족복소환기로부터 선택되는 방향족기가 2~6개 연결해서 구성되는 연결 방향족기를 나타내고, 연결 방향족기의 경우는 직쇄상이어도, 분기상이어도 되고, 연결하는 방향환은 동일하거나 달라도 된다.  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ 은 독립적으로 탄소수 1~12의 지방족탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 6~18의 방향족탄화수소기 또는 치환 또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족복소환기를 나타내고,  $R_7$ ,  $R_8$ 은 독립적으로 수소, 탄소수 1~12의 지방족탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 6~18의 방향족탄화수소기 또는 치환 또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족복소환기를 나타낸다.  $p$ 는 1~5의 정수,  $q$ 는 0~5의 정수,  $r$ 은 1~4의 정수를 나타낸다.

[0021] 일반식(1)로 나타내는 오르토카르보란화합물 중에서도 하기 일반식(2)로 나타내는 오르토카르보란 화합물을 바람직한 화합물로서 들 수 있다.

[0022] [화학식 4]



[0023]

[0024] 일반식(2) 중,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $R_1 \sim R_8$ ,  $p \sim r$ 은 일반식(1)의 그것들과 동일한 의미이다.

[0025] 일반식(2) 중,  $L_1$ ,  $L_2$ 가 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 탄소수 6~18의 방향족탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족복소환기, 또는 상기 방향족탄화수소기 및 상기 방향족복소환기로부터 선택되는 방향족기가 2~6개 연결해서 구성되는 연결 방향족기인 것이 바람직하다. 또한,  $R_1 \sim R_8$ 이 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 지방족탄화수소기 또는 치환 또는 미치환의 탄소수 6~12의 방향족탄화수소기인 것이 바람직하다.

[0026] 또한, 본 발명은 기관상에 양극, 유기층 및 음극이 적층되어서 이루어지는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기의 유기 전계 발광 소자용 재료를 포함하는 유기층을 가지는 유기 전계 발광 소자이다.

[0027] 여기서 상기 유기 전계 발광 소자용 재료를 포함하는 유기층이 전자수송층, 정공저지층 또는 여기자저지층인 것이 바람직하다.

[0028] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서 사용되는 오르토카르보란 화합물은 유기 전계 발광 소자용 재료로서 사용되므로, 유기 전계 발광 소자용 재료라고도 한다. 유기 전계 발광 소자는 인광 발광 소자이더라도, 형광 발광 소자이더라도 상관없지만, 인광 발광 소자가 바람직하다. 이 오르토카르보란 화합물은 오르토카르보란 골격에 방향족탄화수소기 또는 방향족복소환기를 통해서 실릴기가 결합한 구조를 취한다. 방향족탄화수소기 또는 방향족복소환기가 결합한 오르토카르보란 골격은 양 전하 주입 수송능이 높지만, 더더욱 소자 특성의 개선에는 전하 주입 수송성의 적정화가 필요하다. 그러나 방향족탄화수소기, 방향족복소환기에 단지 다른 치환기를 도입하는 것만으로는 전하 주입 수송성과 관계가 깊은 분자궤도의 분포 제어가 곤란하다. 그래서 분자궤도의 확대를 분단할 수 있는 규소 원자를 함유하는 치환기를 도입함으로써, 양 전하, 특히 전자의 주입수송성을 보다 바람직한 범위로 제어할 수 있는 것을 찾아냈다. 이것을 유기 EL 소자의 전자수송성의 발광층 호스트 재료, 전자수송층 재료, 정공저지층 재료 또는 여기자저지층 재료에 사용함으로써, 소자 구동 전압이 저감하는 것이 가능해진다.

[0029] 덧붙여서, 규소 원자상에 연결하는 기가 동일 평면상에 없기 때문에, 패킹 또는 상호작용하기 어렵고, 결정성이 낮은 것으로부터, 상기 인광소자용 재료는 양호한 비정질 특성과 높은 열안정성을 나타낸다. 즉, 상기 인광소자용 재료를 사용한 소자는 구동 수명이 길고, 내구성이 높은 유기 EL 소자를 실현하는 것을 가능하게 했다.

### 도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 유기 EL 소자의 한 구조예를 나타내는 단면도이다.

도 2는 오르토카르보란 화합물 1의 NMR 차트이다.

도 3은 오르토카르보란 화합물 3의 NMR 차트이다.

한편, 도 1에 있어서, 각 부호는 이하를 나타내고 있다.

1 기관, 2 양극, 3 정공주입층, 4 정공수송층, 5 발광층, 6 전자수송층, 7 음극

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

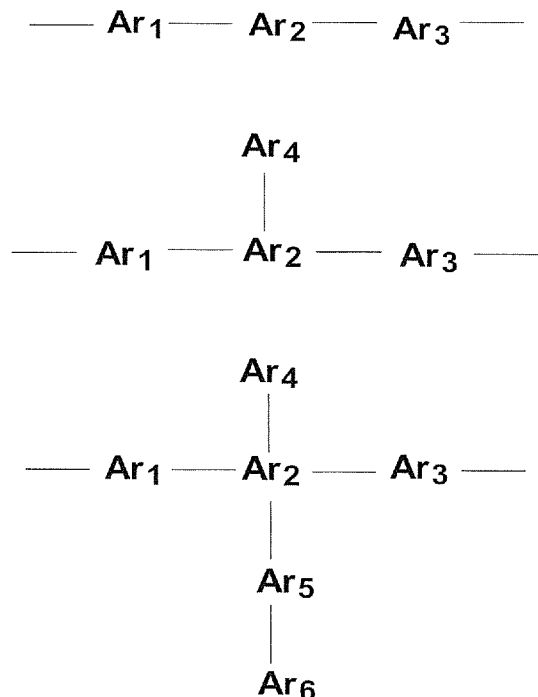
[0031] 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료는 상기 일반식(1)로 나타내는 오르토카르보란 화합물이다. 이 오르토카르보란 화합물이 실릴기가 결합한 방향족탄화수소기 또는 방향족복소환기로 치환된 구조를 가짐으로써, 상기과 같은 뛰어난 효과를 가져온다고 생각된다. 일반식(1)과 (2)에 있어서 공통의 기호는 동일한 의미를 가진다고 해석된다.

[0032] 일반식(1)에 있어서,  $L_1$  또는  $L_2$ 는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 탄소수 6~30의 방향족탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 3~30의 방향족복소환기, 또는 이들의 방향족탄화수소기 및 방향족복소환기로부터 선택되

는 방향족기의 방향족환이 2~6개 연결해서 구성되는 연결 방향족기를 나타내고, 연결할 경우는 직쇄상이어도 분기상이어도 되고, 연결하는 방향환은 동일하거나 달라도 된다. 바람직하게는 치환 또는 미치환의 탄소수 6~18의 방향족탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족복소환기, 또는 이들의 방향족탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족복소환기, 또는 이들의 방향족탄화수소기 및 방향족복소환기의 방향족환이 2~4개 연결해서 구성되는 연결 방향족기이다. 한편,  $L_1$ 은  $p+1$ 개의 기이며,  $L_2$ 는  $q+1$ 개의 기이다.

- [0033] 미치환의 방향족탄화수소기의 구체예로서는 벤젠, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 페난트렌, 플루오란텐, 피렌, 크리센, 트리페닐렌 등의 방향족탄화수소 화합물, 또는 이들이 복수 연결한 방향족탄화수소 화합물로 수소를 제외해서 생기는 기를 들 수 있고, 바람직하게는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 또는 트리페닐렌으로부터 수소를 제외하고 생기는 기이다.
- [0034] 미치환의 방향족복소환기의 구체예로서는 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴놀살린, 나프티리딘, 카르바졸, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 아크리딘, 아제핀, 트리벤조아제핀, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 디벤조포스폴, 디벤조보롤 등의 방향족복소환 화합물, 또는 이들이 복수 연결한 방향족복소환 화합물로부터 수소를 제외해서 생기는 연결기를 들 수 있고, 바람직하게는 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 카르바졸, 디벤조푸란, 또는 디벤조티오펜으로부터 수소를 제외하고 생기는 기이다.
- [0035] 방향족탄화수소 화합물 또는 방향족복소환 화합물의 방향족환이 복수 연결한 구조의 방향족 화합물로 수소를 제외해서 생기는 기를 연결 방향족기라고 한다. 연결 방향족기는 방향족환이 2~6개 연결되어서 구성되는 기이며, 연결되는 방향족환은 동일하거나 달라도 되고, 방향족탄화수소기와 방향족복소환기의 양자가 포함되어도 된다. 연결되는 방향족환의 수는 2~4가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 또는 3이다.
- [0036] 상기 연결 방향족기의 구체예로서는, 비페닐, 터페닐, 페닐나프탈렌, 디페닐나프탈렌, 페닐안트라센, 디페닐안트라센, 디페닐플루오렌, 비피리딘, 비피리미딘, 비트리아진, 비스카르바졸, 비스디벤조푸란, 비스디벤조티오펜, 페닐피리딘, 페닐피리미딘, 페닐트리아진, 페닐카르바졸, 페닐디벤조푸란, 페닐디벤조티오펜, 디페닐피리딘, 디페닐트리아진, 비스카르바졸릴벤젠, 비스디벤조푸라닐벤젠, 비스디벤조티오펜벤젠 등으로부터 수소를 제외하고 생기는 기를 들 수 있다.
- [0037] 상기 방향족탄화수소기, 방향족복소환기 또는 연결 방향족환기는 치환기를 가져도 되고, 치환기를 가질 경우, 바람직한 치환기로서는 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 시아노기 또는 아세틸기이다. 보다 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~2의 알콕시기, 또는 아세틸기이다.
- [0038] 여기서 상기 연결 방향족기는 2개의 기의 경우, 예를 들면, 하기 식으로 나타내고, 직쇄상, 또는 분기상으로 연결되어도 된다.

[0039] [화학식 5]



[0040]

[0041] 상기 식에 있어서, Ar<sub>1</sub>~Ar<sub>6</sub>은 미치환의 방향족탄화수소환 또는 방향족복소환을 나타낸다.

[0042] 일반식(1)에 있어서, p는 1~5, 바람직하게는 1~2의 정수를 나타낸다. q는 0~5, 바람직하게는 0~2의 정수이다. r은 1~4, 바람직하게는 1~2의 정수이다. p+q는 1~5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 또는 2이다.

[0043] 일반식(1)에 있어서, R<sub>1</sub>~R<sub>6</sub>은 각각 독립하여, 탄소수 1~12의 지방족탄화수소기, 탄소수 6~18의 방향족탄화수소기 또는 탄소수 3~17의 방향족복소환기를 나타낸다. 바람직하게는 탄소수 1~10의 지방족탄화수소기, 탄소수 6~12의 방향족탄화수소기이다. 한편, 지방족탄화수소기는 포화이어나 불포화이어나 되고, 직쇄상, 분기상, 또는 환상이어도 되지만, 보다 바람직하게는 알킬기이다.

[0044]

R<sub>1</sub>~R<sub>6</sub>의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 옥틸기 등의 알킬기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기, 페닐기, 피리딜기, 피리미딜기, 트리아질기, 나프틸기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 퀴나졸릴기, 프탈라질기, 플루오레닐기, 카르바졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜닐기 등의 방향족탄화수소기 또는 방향족복소환기를 들 수 있다. 바람직하게는, 페닐기, 피리딜기, 피리미딜기, 트리아질기, 나프틸기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 플루오레닐기 또는 카르바졸릴기를 들 수 있다.

[0045]

이들은 더욱 치환기를 가져도 되고, 바람직한 치환기는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~2의 알콕시기, 아세틸기, 시아노기, 탄소수 6~12의 방향족탄화수소기, 탄소수 3~12의 방향족복소환기이며, 구체예로서는 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 부틸기, 메톡시기, 에톡시기, 아세틸기, 페닐기, 피리딜기, 피리미딜기, 트리아질기, 나프틸기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 플루오레닐기, 카르바졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜닐기, 시아노기를 들 수 있다. R<sub>1</sub>~R<sub>6</sub>이 방향족탄화수소기 또는 방향족복소환기이며, 그 치환기가 방향족탄화수소기, 방향족복소환기일 경우, L<sub>1</sub> 또는 L<sub>2</sub>의 설명에 있어서는 연결 방향족기라고 부르지만, L<sub>1</sub> 또는 L<sub>2</sub>의 설명 이외에 대해서는, 그러한 경우라도 치환 방향족기로서 취급한다.

[0046]

일반식(1)에 있어서, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>은 각각 독립해서 수소, 탄소수 1~12의 지방족탄화수소기, 탄소수 6~18의 방향족탄화수소기 또는 탄소수 3~17의 방향족복소환기를 나타낸다. 바람직하게는 수소, 탄소수 1~8의 지방족탄화수소기, 탄소수 6~12의 방향족탄화수소기 또는 탄소수 3~12의 방향족복소환기이며, 수소를 포함하는 것을 제외하고 상기 R<sub>1</sub>~R<sub>6</sub>으로 설명한 것과 동일하다.

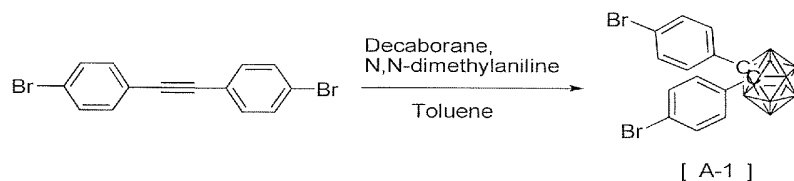
[0047]

일반식(1)에 있어서, 환 A는 식(1a)로 나타내는 C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>8</sub>의 2가의 오르토카르보란기를 나타낸다. 식(1a)이 가지는 2개의 결합수는 C로부터 생겨도, B로부터 생겨도 지만, L<sub>1</sub> 또는 L<sub>2</sub>와 결합하는 결합수는 C로부터 생기는 것이

바람직하다. 한편, 오르토카르보란 화합물의 수소의 일부 또는 전부가 중수소로 치환된 것이어도 된다.

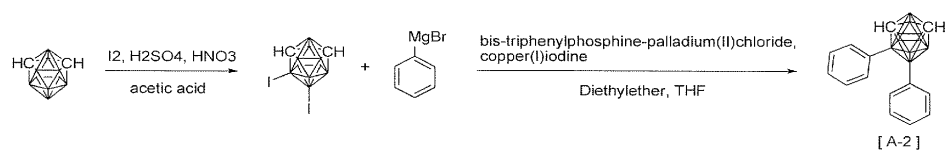
예를 들면, 오르토카르보란 모(母)골격은 Macromolecules, 2010, 43, p6463-6468에 나타내는 합성예를 참고로 해서 이하의 반응식에 의해 (A-1)을 합성할 수 있다.

[화학식 6]



European Journal of Inorganic Chemistry, 2010, p2012-2024, 및 Inorganic Chemistry, 1995, 34, p2095-2100에 나타내는 합성예를 참고로 해서 이하의 반응식에 의해 (A-2)를 합성할 수 있다.

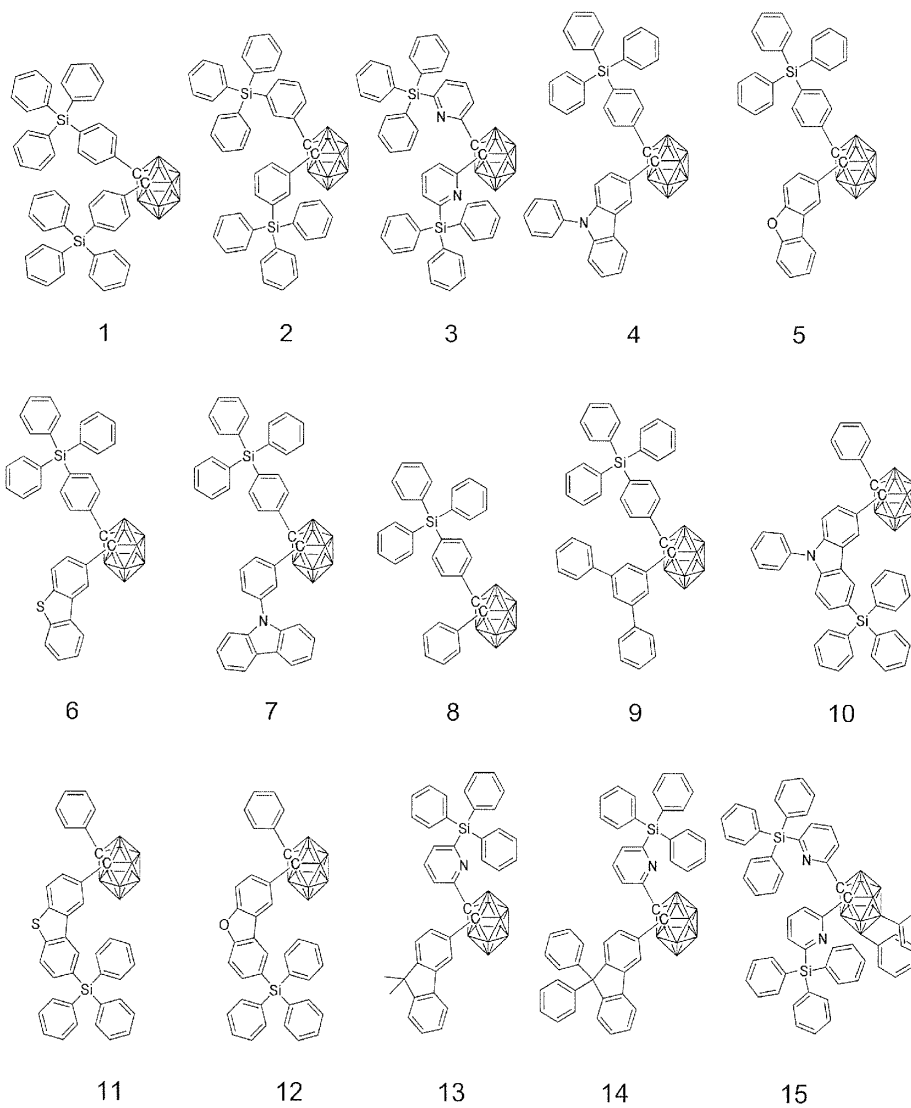
[화학식 7]



일반식(1) 및 (2)로 나타내는 오르토카르보란 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료는 이들에 한정되지 않는다.

[0055]

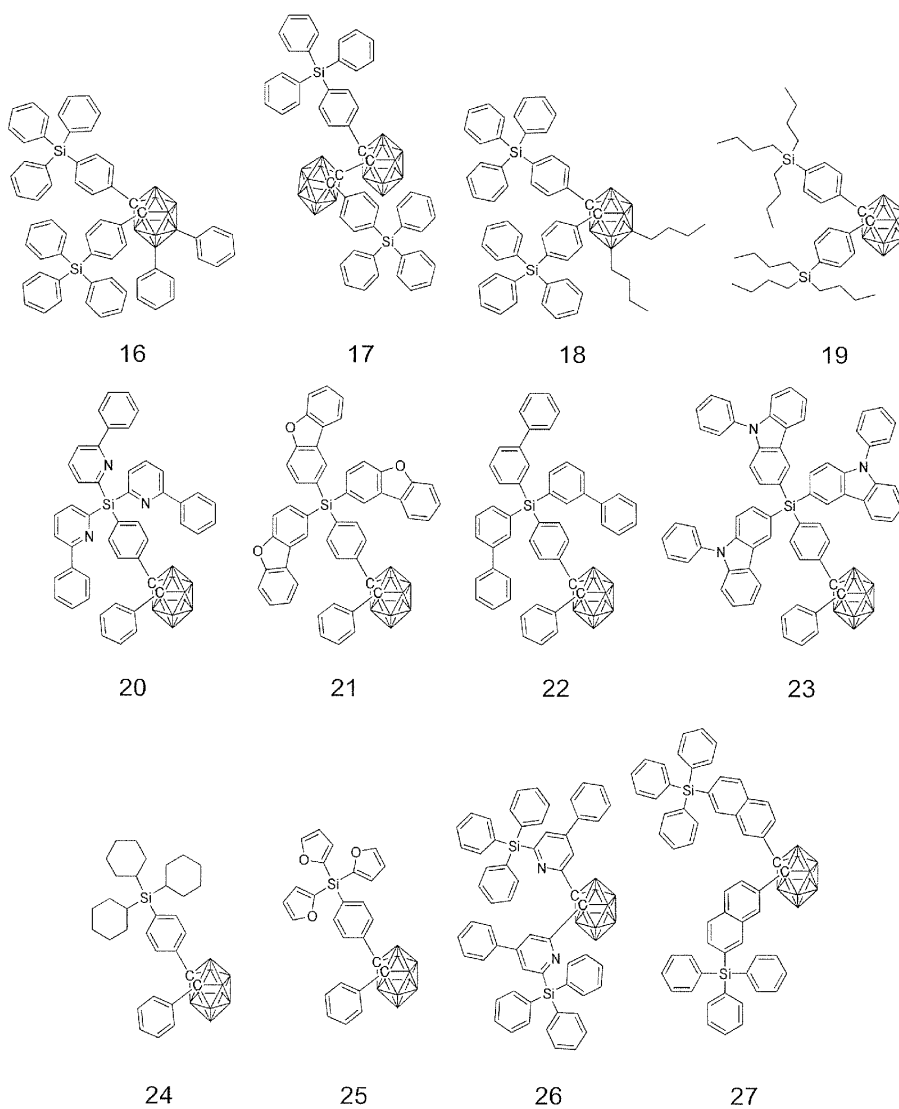
[화학식 8]



[0056]

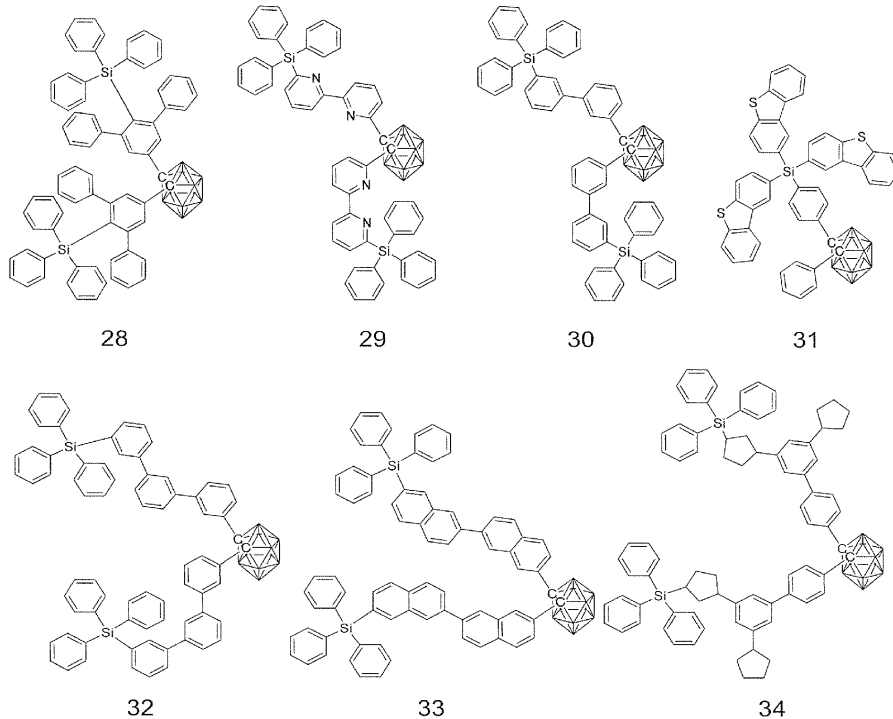
[0057]

[화학식 9]



[0058]

[0059] [화학식 10]



[0060]

[0061] 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료는 기관상에 양극, 복수의 유기층 및 음극이 적층되어서 이루어지는 유기 EL 소자의 적어도 1개의 유기층에 함유시킴으로써, 뛰어난 유기 전계 발광 소자를 준다. 함유시키는 유기층으로서는, 발광층, 전자수송층, 정공저지층 또는 여기자저지층이 적합하다. 여기서 발광층에 사용할 경우에는, 형광 발광, 지연 형광 발광 또는 인광 발광성의 도펀트를 함유하는 발광층의 호스트 재료로서 사용할 수 있는 것 외에, 본 발명의 화합물을 형광 및 지연 형광을 방사하는 유기발광 재료로서 사용할 수 있다. 형광 및 지연 형광을 방사하는 유기발광 재료로서 사용할 경우, 여기일중항 에너지, 여기삼중항 에너지의 적어도 어느 한쪽이 본 발명의 화합물보다도 높은 값을 가지는 다른 유기 화합물을 호스트 재료로서 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 화합물은 인광 발광 도펀트를 함유하는 발광층의 호스트 재료로서 함유시키는 것이 특히 바람직하다.

[0062] 다음으로, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료를 사용한 유기 EL 소자에 대해서 설명한다.

[0063] 본 발명의 유기 EL 소자는 기관상에 적층된 양극과 음극의 사이에 적어도 하나의 발광층을 가지는 유기층을 가지면서, 적어도 하나의 유기층은 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료를 포함한다. 유리하계는 발광층, 전자수송층, 정공저지층 또는 여기자저지층 중에 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료를 포함한다. 특히 전자수송층, 정공저지층 또는 여기자저지층 중에 포함하는 것이 바람직하다.

[0064] 다음으로, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조에 대해서, 도면을 참조하면서 설명하지만, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조는 조금도 도시한 것에 한정되는 것이 아니다.

[0065] 도 1은 본 발명에 사용되는 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 인접해서 여기자저지층을 가져도 되고, 또한, 발광층과 전자수송층의 사이에 정공저지층을 가져도 된다. 여기자저지층은 발광층의 양극측, 음극측 중 어느 것에도 삽입할 수 있고, 양쪽 동시에 삽입하는 것도 가능하다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는 기관, 양극, 발광층 및 음극을 필수층으로서 가지지만, 필수층 이외의 층에 정공주입수송층, 전자주입수송층을 가지는 것이 좋고, 발광층과 전자주입수송층의 사이에 정공저지층을 가지는 것이 더욱 좋다. 한편, 정공주입수송층은 정공주입층과 정공수송층 중 어느 하나 또는 양자를 의미하고, 전자주입수송층은 전자주입층과 전자수송층 중 어느 하나 또는 양자를 의미한다.

[0066] 한편, 도 1과는 반대의 구조, 즉, 기관(1)상에 음극(7), 전자수송층(6), 발광층(5), 정공수송층(4), 양극(2)의 순서로 적층하는 것도 가능하고, 이 경우도 필요에 따라 층을 추가하거나, 생략하거나 하는 것이 가능하다.

[0067] -기관-

- [0068] 본 발명의 유기 EL 소자는 기판에 지지되어 있는 것이 바람직하다. 이 기판에 대해서는 특별히 제한은 없고, 종래부터 유기 EL 소자에 관용되어 있는 것이면 되고, 예를 들면, 유리, 투명플라스틱, 석영 등으로 이루어지는 것을 이용할 수 있다.
- [0069] -양극-
- [0070] 유기 EL 소자에서의 양극으로서는, 일함수가 큰(4eV 이상) 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극물질로 하는 것이 바람직하게 사용된다. 이러한 전극물질의 구체예로서는 Au 등의 금속, CuI, 인듐틴옥사이드(ITO), SnO<sub>2</sub>, ZnO 등의 도전성 투명재료를 들 수 있다. 또한, IDIXO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO) 등 비정질로 투명도전막을 제작 가능한 재료를 사용해도 된다. 양극은 이들의 전극물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시켜서, 포토리소그래피법으로 원하는 형상의 패턴을 형성해도 되고, 혹은 패턴 정밀도를 그다지 필요로 하지 않을 경우는(100 $\mu$ m 이상 정도), 상기 전극물질의 증착이나 스퍼터링 시에 원하는 형상의 마스크를 통해서 패턴을 형성해도 된다. 혹은, 유기 도전성 화합물과 같이 도포 가능한 물질을 사용할 경우에는, 인쇄 방식, 코팅 방식 등 습식성막법을 사용할 수도 있다. 이 양극보다 발광을 꺼낼 경우에는 투과율을 10%보다 크게 하는 것이 바람직하고, 또 양극으로서는 시트 저항은 몇 백 $\Omega$ /□ 이하가 바람직하다. 더욱 막 두께는 재료에도 따르지만, 통상 10~1000nm, 바람직하게는 10~200nm의 범위에서 선택된다.
- [0071] -음극-
- [0072] 한편, 음극으로서는, 일함수가 작은(4eV 이하) 금속(전자주입성 금속이라고 칭함), 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극물질로 하는 것이 사용된다. 이러한 전극물질의 구체예로서는, 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘/구리 혼합물, 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 혼합물, 인듐, 리튬/알루미늄 혼합물, 희토류 금속 등을 들 수 있다. 이들 중에서 전자주입성 및 산화 등에 대한 내구성의 점으로부터, 전자주입성 금속과 이보다 일함수의 값이 크게 안정된 금속인 제2 금속과의 혼합물, 예를 들면, 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 혼합물, 리튬/알루미늄 혼합물, 알루미늄 등이 적합하다. 음극은 이들의 전극물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다. 또한, 음극으로서의 시트 저항은 몇 백 $\Omega$ /□ 이하가 바람직하고, 막 두께는 통상 10nm~5 $\mu$ m, 바람직하게는 50~200nm의 범위에서 선택된다. 한편, 발광된 광을 투과시키기 위해서, 유기 EL 소자의 양극 또는 음극 중 어느 한쪽이 투명 또는 반투명하면 발광 휘도가 향상되어 상황이 좋아진다.
- [0073] 또한, 음극에 상기 금속을 1~20nm의 막 두께로 제작한 후에, 양극의 설명에서 든 도전성 투명 재료를 그 위에 제작함으로써, 투명 또는 반투명의 음극을 제작할 수 있고, 이것을 응용함으로써 양극과 음극의 양쪽이 투과성을 가지는 소자를 제작할 수 있다.
- [0074] -발광층-
- [0075] 발광층은 양극 및 음극의 각각으로부터 주입된 정공 및 전자가 재결합함으로써 여기자가 생성된 후 발광하는 층이며, 발광층에는 유기 발광 재료와 호스트 재료를 포함한다.
- [0076] 발광층이 형광 발광층일 경우, 형광 발광 재료는 적어도 1종의 형광 발광 재료를 단독으로 사용해도 상관없지만, 형광 발광 재료를 형광 발광 도펀트로서 사용하고, 호스트 재료를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0077] 발광층에서의 형광 발광 재료로서는, 일반식(1)로 나타내는 오르토카르보란 화합물을 사용할 수 있지만, 다수의 특허문헌 등에 의해 알려져 있으므로, 그것들로부터 선택할 수도 있다. 예를 들면, 벤조옥사졸 유도체, 벤조티아졸 유도체, 벤조이미다졸 유도체, 스티릴벤젠 유도체, 폴리페닐 유도체, 디페닐부타디엔 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 나프탈이미드 유도체, 쿠마린 유도체, 축합 방향족 화합물, 페리논 유도체, 옥사디아졸 유도체, 옥사진 유도체, 알다진 유도체, 피롤리딘 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 비스스티릴안트라센 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 티아디아졸피리딘 유도체, 스티릴아민 유도체, 디케토피롤로피롤 유도체, 방향족디메틸리딘 화합물, 8-퀴놀리닐 유도체의 금속 착체나 피로메텐 유도체의 금속 착체, 희토류 착체, 천이 금속 착체에 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, 천이 금속 착체, 란타노이드 착체를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 나프타센, 피렌, 크리센, 트리페닐렌, 벤조[c]페난트렌, 벤조[a]안트라센, 펜타센, 페틸렌, 플루오란텐, 아세나프토플루오란텐, 디벤조[a,j]안트라센, 디벤조[a,h]안트라센, 벤조[a]나프타센, 헥사센, 안탄트렌, 나프

토[2,1-f]이소퀴놀린,  $\alpha$ -나프타페난트리딘, 페난트로옥사졸, 퀴놀리노[6,5-f]퀴놀린, 벤조티오판트렌 등을 들 수 있다. 이들은 치환기로서 알킬기, 아릴기, 방향족복소환기, 디아릴아미노기를 가지고 있어도 된다.

[0078] 발광층에 있어서의 형광 호스트 재료로서는, 일반식(1)로 나타내는 오르토카르보란화합물을 사용할 수 있지만, 다수의 특허문헌 등에 의해 알려져 있으므로, 그것들로부터 선택할 수도 있다. 예를 들면, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 나프타센, 트리페닐렌, 페릴렌, 플루오란텐, 플루오렌, 인덴 등의 축합 아릴환을 가지는 화합물이나 그 유도체, N,N'-디나프틸-N,N'-디페닐-4,4'-디페닐-1,1'-디아민 등의 방향족 아민 유도체, 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)을 비롯한 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스티릴 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 인덴 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리논 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 피롤로피롤 유도체, 티아디아졸피리딘 유도체, 디벤조푸란 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 트리아진 유도체, 폴리머계에서는 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체, 폴리비닐카르바졸 유도체, 폴리티오펜 유도체 등을 사용할 수 있지만 특별히 한정되는 것이 아니다.

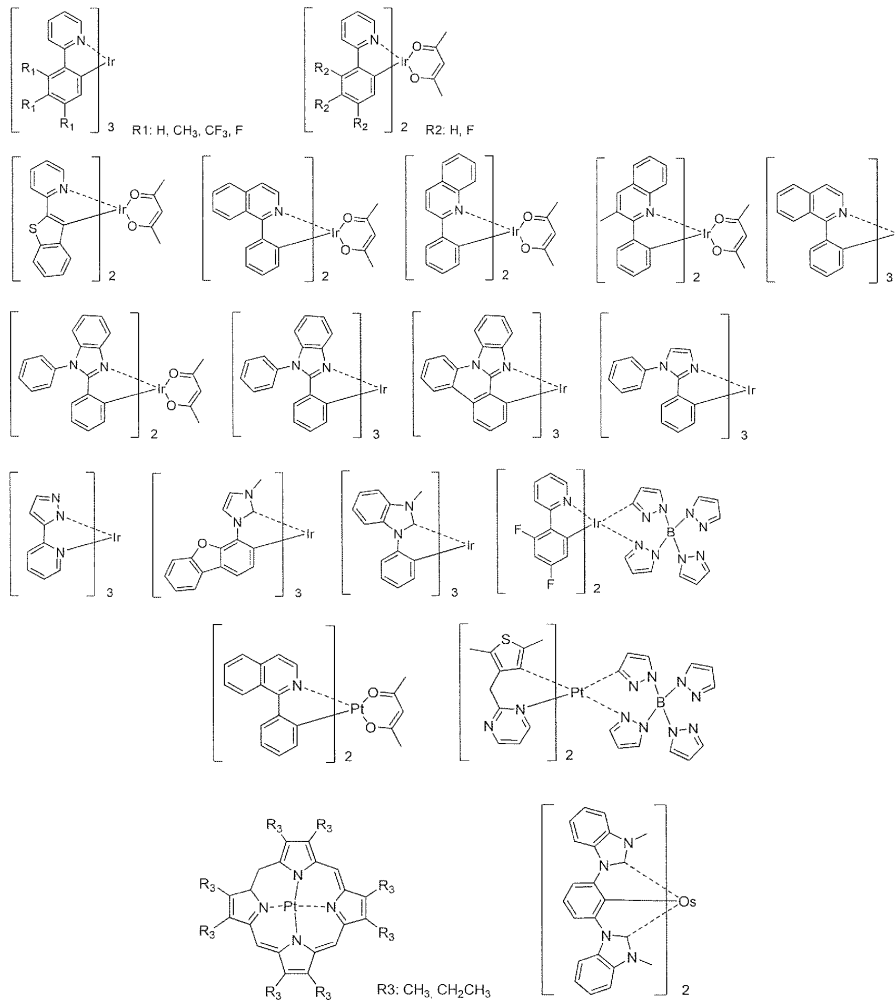
[0079] 상기 형광 발광 재료를 형광 발광 도펀트로서 사용하고, 호스트 재료를 포함하는 경우, 형광 발광 도펀트가 발광층 중에 함유되는 양은 0.01~20중량%, 바람직하게는 0.1~10중량%의 범위에 있는 것이 좋다.

[0080] 통상 유기 EL 소자는 양극, 음극의 양 전극으로 발광 물질에 전하를 주입하고, 여기상태의 발광 물질을 생성하여 발광시킨다. 전하주입형의 유기 EL 소자의 경우, 생성한 여기자 중, 일중항여기상태에 여기되는 것은 25%이며, 나머지 75%는 삼중항 여기 상태로 여기된다고 한다. Advanced Materials 2009, 21, 4802-4806.에 나타나 있는 바와 같이, 특정한 형광 발광 물질은 항간 교차 등에 의해 삼중항 여기 상태로 에너지가 천이한 후, 삼중항-삼중항 소멸 혹은 열에너지의 흡수에 의해, 일중항여기상태에 역항간 교차되어 형광을 방사하고, 열활성화 지연 형광을 발현되는 것이 알려져있다. 본 발명의 유기 EL 소자에서도 지연 형광을 발현할 수 있다. 이 경우, 형광 발광 및 지연 형광 발광의 양쪽을 포함할 수도 있다. 단, 발광의 일부 혹은 부분적으로 호스트 재료로부터의 발광이 있어도 된다.

[0081] 발광층이 인광 발광층일 경우, 발광층은 인광 발광 도펀트와 호스트 재료를 포함한다. 인광 발광 도펀트 재료로서는, 루테튬, 로튬, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 유기 금속 착체를 함유하는 것이 좋다.

[0082] 바람직한 인광 발광 도펀트로서는, Ir 등의 귀금속 원소를 중심 금속으로서 가지는 Ir(ppy)<sub>3</sub> 등의 착체류, Ir(bt)<sub>2</sub>·acac<sub>3</sub> 등의 착체류, PtOEt<sub>3</sub> 등의 착체류를 들 수 있다. 이들의 착체류의 구체예를 이하에 나타내지만, 하기의 화합물에 한정되지 않는다.

[0083] [화학식 11]



[0084]

[0085] 상기 인광 발광 도펀트가 발광층 중에 함유되는 양은 2~40중량%, 바람직하게는 5~30중량%의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0086] 발광층이 인광 발광층일 경우, 발광층에서의 호스트 재료로서는, 본 발명에 따른 상기 일반식(1)로 나타내는 오르토카르보란 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나 상기 오르토카르보란 화합물을 발광층 이외의 다른 어느 것의 유기층에 사용할 경우에는, 발광층에 사용하는 재료는 오르토카르보란 화합물 이외의 다른 호스트 재료이어도 된다. 또한, 오르토카르보란 화합물과 다른 호스트 재료를 병용해도 된다. 또한, 공지의 호스트 재료를 복수 종류 병용해서 사용해도 된다.

[0087] 사용할 수 있는 공지의 호스트 화합물로서는, 정공수송능, 전자수송능을 가지면서 발광의 장파장화를 막고, 게다가 높은 유리 전이 온도를 가지는 화합물인 것이 바람직하다.

[0088] 이러한 것 외의 호스트 재료는 다수의 특허문헌 등에 의해 알려져 있으므로, 그것들로부터 선택할 수 있다. 호스트 재료의 구체예로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 인돌 유도체, 카르바졸 유도체, 트리아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸릴 유도체, 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 하이드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔유도체, 방향족 제3 아민 화합물, 스티릴아민 화합물, 방향족 디메틸리텐계 화합물, 포르피린계 화합물, 안트라퀴노디메탄 유도체, 안트론 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥사이드 유도체, 나프탈렌페릴렌 등의 복소환 테트라카르보산 무수물, 프탈로시아닌 유도체, 8-퀴놀리놀 유도체의 금속 착체나 메탈프탈로시아닌, 벤조옥사졸이나 벤조티아졸 유도체의 금속 착체에 대표되는 각종 금속 착체, 폴리실란계 화합물, 폴리(N-비닐카르바졸) 유도체, 아릴렌계 공중합체, 티오펜올리고머, 폴리티오펜 유도체, 폴리페닐렌유도체, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체 등의 고분자 화합물 등을 들 수 있다.

- [0089] 발광층은 형광 발광층, 지연 형광 발광층 혹은 인광 발광층 중 어느 것이라도 좋지만, 인광 발광층인 것이 바람직하다.
- [0090] -주입층-
- [0091] 주입층이란, 구동 전압 저하나 발광 휘도 향상을 위해서 전극과 유기층간에 마련되는 층으로서, 정공주입층과 전자주입층이 있고, 양극과 발광층 또는 정공수송층의 사이, 및 음극과 발광층 또는 전자수송층의 사이에 존재시켜도 된다. 주입층은 필요에 따라 마련할 수 있다.
- [0092] -정공저지층-
- [0093] 정공저지층이란, 넓은 의미에서는 전자수송층의 기능을 가지고, 전자를 수송하는 기능을 가지면서 정공을 수송하는 능력이 현저하게 작은 정공 저지 재료로 이루어지고, 전자를 수송하면서 정공을 저지함으로써 전자와 정공의 재결합 확률을 향상시킬 수 있다.
- [0094] 정공저지층에는 본 발명에 따른 일반식(1)로 나타내는 오르토카르보란 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 오르토카르보란 화합물을 다른 어느 유기층에 사용할 경우에는, 공지의 정공저지층 재료를 사용해도 된다. 또한, 정공저지층 재료로서는, 후술하는 전자수송층의 재료를 필요에 따라 사용할 수 있다.
- [0095] -전자저지층-
- [0096] 전자저지층이란, 정공을 수송하는 기능을 가지면서 전자를 수송하는 능력이 현저하게 작은 재료로 이루어지고, 정공을 수송하면서 전자를 저지함으로써 전자와 정공이 재결합하는 확률을 향상시킬 수 있다.
- [0097] 전자저지층의 재료로서는, 후술하는 정공수송층의 재료를 필요에 따라 사용할 수 있다. 전자저지층의 막 두께는 바람직하게는 3~100nm이며, 보다 바람직하게는 5~30nm이다.
- [0098] -여기자저지층-
- [0099] 여기자저지층이란, 발광층 내에서 정공과 전자가 재결합함으로써 생긴 여기자가 전하수송층에 확산하는 것을 저지하기 위한 층이며, 본 층의 삽입에 의해 여기자를 효율적으로 발광층 내에 가두는 것이 가능해지고, 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 여기자저지층은 발광층에 인접해서 양극측, 음극측 중 어느 것에도 삽입할 수 있고, 양쪽 동시에 삽입하는 것도 가능하다.
- [0100] 여기자저지층의 재료로서는, 일반식(1)로 나타내는 오르토카르보란 화합물을 사용할 수 있지만, 다른 재료로서, 예를 들면, 1,3-디카르바졸릴벤젠(mCP)이나, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토)-4-페닐페놀라토알루미늄(III)(BAIq)을 들 수 있다.
- [0101] -정공수송층-
- [0102] 정공수송층은 정공을 수송하는 기능을 가지는 정공 수송 재료로 이루어지고, 정공수송층은 단층 또는 복수층 마련할 수 있다.
- [0103] 정공 수송 재료로서는, 정공의 주입 또는 수송, 전자의 장벽성 중 어느 것인가를 가지는 것이며, 유기물, 무기물 중 어느 것이어도 좋다. 사용할 수 있는 정공수송 재료로서는 일반식(1)로 나타내는 오르토카르보란 화합물을 사용할 수도 있지만, 종래 공지의 화합물 중으로부터 임의의 것을 선택해서 사용하는 것이 바람직하다. 사용할 수 있는 공지의 정공 수송 재료로서는, 예를 들면, 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸릴 유도체 및 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 하이드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 아닐린계 공중합체, 또한, 도전성 고분자 올리고머, 특히 티오펜 올리고머 등을 들 수 있지만, 포르피린 화합물, 방향족 제3급 아민 화합물 및 스티릴아민 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 방향족 제3급 아민 화합물을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0104] -전자수송층-
- [0105] 전자수송층은 전자를 수송하는 기능을 가지는 재료로 이루어지고, 전자수송층은 단층 또는 복수층 마련할 수 있다.
- [0106] 전자 수송 재료(정공 저지 재료를 겸하는 경우도 있음)로서는, 음극보다 주입된 전자를 발광층에 전달하는 기능을 가지고 있으면 된다. 전자수송층에는 본 발명에 따른 일반식(1)로 나타내는 오르토카르보란 유도체를 사용할

는 것이 바람직하지만, 종래 공지 화합물 중에서 임의의 것을 선택해서 사용할 수 있고, 예를 들면, 니트로 치환 플루오렌 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥사이드유도체, 카르보다이미드, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 안트론 유도체, 옥사디아졸 유도체 등을 들 수 있다. 게다가 상기 옥사디아졸 유도체에 있어서, 옥사디아졸환의 산소 원자를 유황 원자로 치환한 티아디아졸 유도체, 전자흡인기로서 알려져 있는 퀴녹살린환을 가지는 퀴녹살린 유도체도 전자 수송 재료로서 사용할 수 있다. 게다가 이들의 재료를 고분자쇄에 도입한, 또는 이들의 재료를 고분자의 주쇄로 한 고분자 재료를 사용할 수도 있다.

# [0107] 실시예

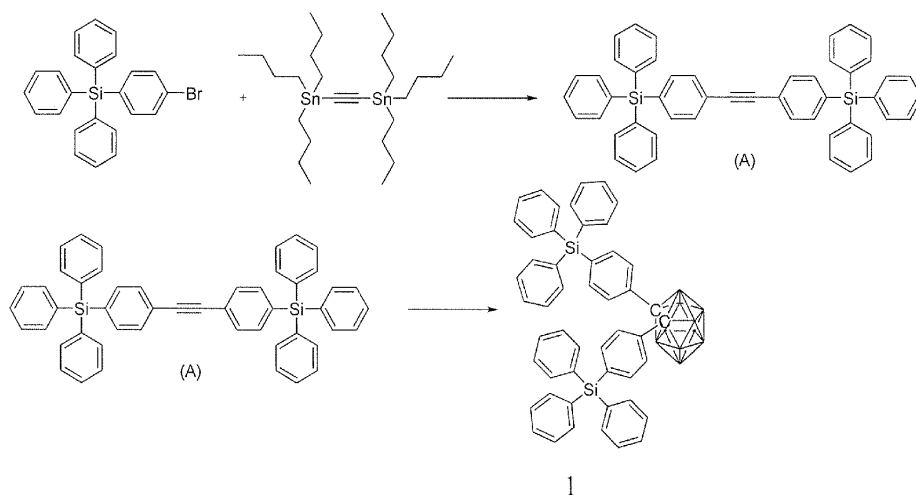
[0108] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 자세하게 설명하지만, 본 발명은 물론, 이들의 실시예에 한정되는 것이 아니고, 그 요지를 넘지 않는 한에 있어서, 다양한 형태로 실시하는 것이 가능하다.

[0109] 이하에 나타내는 루트에 의해 유기 전계 발광 소자용재료가 되는 오르토카르보란 화합물을 합성했다. 한편, 화합물 번호는 상기 화학식에 첨부한 번호에 대응한다.

## [0110] 실시예 1

[0111] 다음 반응식을 따라 화합물 1을 합성한다.

[0112] [화학식 12]



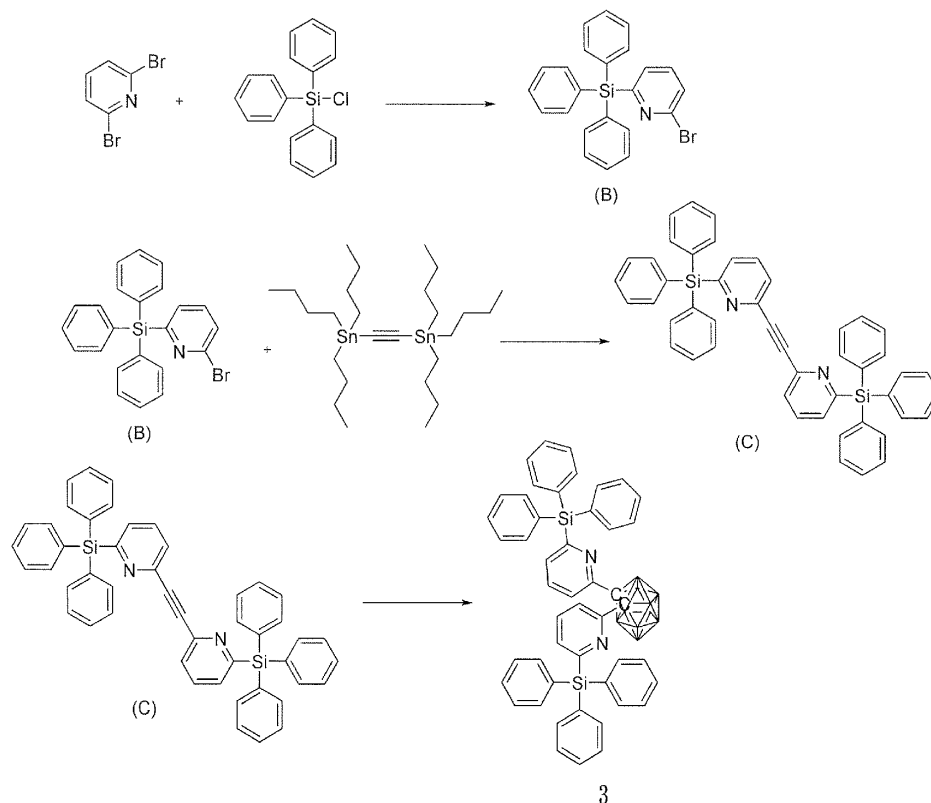
[0113] 질소분위기하, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 1.72g(0.00149mol), 4-브로모테트라페닐실란 34.3g(0.0825mol), 비스(트리부틸스타닐)아세틸렌 25.0g(0.0412mol), 1,4-디옥산을 300ml 첨가하여, 120℃로 하룻밤 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 석출한 결정을 여과 추출하고, 얻어진 고체를 실리카겔칼럼 크로마토그래피로 정제를 실시하여, 백색 고체로서 중간체 A를 13.0g(18.7mmol, 수율 45.3%) 얻었다.

[0115] 질소분위기하, 데카보란 2.23g(0.0186mol), 톨루엔을 229ml 첨가하여 완전 용해시켜서, N,N-디메틸아닐린을 2.34 ml 적하하고, 실온에서 30분 교반했다. 그 후, 중간체 A를 13.0g(18.7mmol) 첨가하여, 120℃로 하룻밤 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 석출한 결정을 여과 추출하고, 얻어진 고체물을 정석 정제를 실시하여, 백색 고체로서 화합물 1을 8.01g(9.83mmol, 수율 52.8%) 얻었다. FD-MS, m/z 814 [M+H]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR 측정 결과(측정 용매: CDCl<sub>3</sub>)를 도 2에 나타낸다.

## [0116] 실시예 2

[0117] 다음 반응식을 따라 화합물 3을 합성한다.

[0118] [화학식 13]



[0119]

[0120] 질소분위기하, 2,6-디브로모피리딘 63.6g(0.268mol), 테트라하이드로푸란(THF)을 1080ml 첨가하여, -50℃까지 냉각했다. 그 후, 2.69M의 n-노말부틸리튬헥산용액을 적하하여, -50℃로 2시간 교반했다. 얻어진 흑색용액에 THF240ml와 디에틸에테르 160ml에 녹인 트리페닐클로로실란 78.4g(0.266mol)을 적하했다. 그 후, 서서히 실온까지 승온시키면서 하룻밤 교반하고, 얻어진 반응액에 초산 에틸(1000ml), 1N염산(1000ml)을 교반하면서 첨가하고, 유기층을 증류수(3×500ml)로 세정했다. 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조한 후에, 황산 마그네슘을 여과 분별하고, 용매를 감압증류 제거했다. 얻어진 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제를 실시하고, 백색 고체로서 중간체 B를 18.5g(44.4mmol, 수율 17%)을 얻었다.

[0121]

질소분위기하, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)665mg (0.575mmol), 중간체 B 28g(0.0672mol), 비스(트리부틸스타닐)아세틸렌 19.4g(0.0320mol), 1,4-디옥산을 245ml 첨가하여, 120℃로 하룻밤 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 석출한 결정을 여과 추출하고, 용매를 감압증류 제거했다. 얻어진 잔사를 정석, 실리카겔 칼럼크로마토그래피로 정제를 실시하고, 백색 고체로서 중간체 C를 12.4g(17.8mmol, 수율 55.7%)을 얻었다.

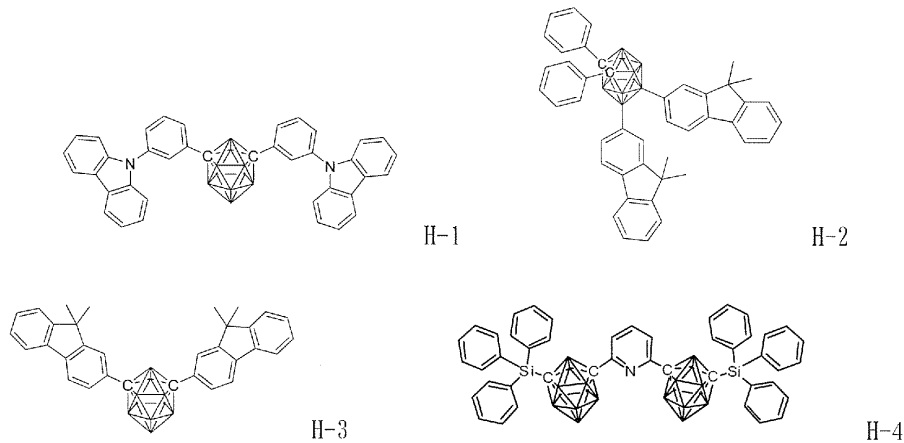
[0122]

질소분위기하, 데카보란 2.0g(0.0164mol), 톨루엔을 200ml 첨가하여, 완전 용해시켜서, N,N-디메틸아닐린을 2.12 ml 적하하고, 실온에서 30분 교반했다. 그 후, 중간체 C를 12.4g(17.8mmol) 첨가하여, 120℃로 하룻밤 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 석출한 결정을 여과 추출하고, 얻어진 고체물을 정석, 실리카겔 칼럼크로마토그래피로 정제를 실시하고, 백색 고체로서 화합물 3을 2.6g(3.19mmol, 수율 19.5%) 얻었다. APCI-TOFMS, m/z 816 [M+H]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR 측정 결과(측정 용매: CDCl<sub>3</sub>)를 도 3에 나타낸다.

[0123]

상기 합성예에 준하여, 화합물 10, 16, 17, 22 및 23을 합성했다. 또한, 비교용의 화합물로서 하기 화합물 H-1~H-4를 합성했다.

[0124] [화학식 14]



[0125]

[0126] 실시예 3

[0127] 막 두께 70nm의 ITO로 이루어지는 양극이 형성된 유리기관 상에 각 박막을 진공증착법으로, 진공도  $2.0 \times 10^{-5}$  Pa로 적층시켰다. 우선, ITO 상에 정공주입층으로서, CuPC를 30nm의 두께로 형성했다. 다음으로, 정공수송층으로서  $\alpha$ -NPD를 15nm의 두께로 형성했다. 다음으로, 정공수송층 상에 발광층의 호스트 재료로서의 CBP와 도펀트로서의  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 을 다른 증착원으로부터, 공증착하고, 30nm의 두께로 발광층을 형성했다.  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 의 농도는 10%이었다. 다음으로, 발광층 상에 정공저지층으로서 화합물 1을 5nm의 두께로 형성했다. 다음으로 전자수송층으로서  $\text{Alq}_3$ 을 20nm 두께로 형성했다. 게다가 전자수송층 상에 전자주입층으로서 LiF를 1.0nm 두께로 형성했다. 마지막으로 전자주입층 상에 전극으로서 Al을 70nm 두께로 형성했다. 얻어진 유기 EL 소자는 도 1에 나타내는 유기 EL 소자에 있어서, 음극과 전자수송층 사이에 전자주입층 및 발광층과 전자수송층의 사이에 정공저지층이 추가된 층 구성을 가진다.

[0128] 얻어진 유기 EL 소자에 외부 전원을 접속하여 직류 전압을 인가한 바, 표 1에 나타내는 바와 같은 발광 특성을 가지는 것이 확인되었다. 표 1에 있어서, 휘도, 전압 및 발광 효율은  $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서의 구동 시의 값(초기 특성)을 나타낸다. 소자발광스펙트럼의 극대파장은 530nm이며,  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 로부터의 발광이 얻어져 있는 것을 알았다.

[0129] 실시예 4~9

[0130] 실시예 3에서의 정공 저지 재료로서, 화합물 1을 대신하여, 화합물 3, 10, 16, 17, 22 또는 23을 사용한 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성했다.

[0131] 비교예 1

[0132] 실시예 3에서의 전자수송층으로서의  $\text{Alq}_3$ 의 막 두께를 25nm로 하고, 정공저지층을 마련하지 않는 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성했다.

[0133] 비교예 2~5

[0134] 실시예 3에서의 정공 저지 재료로서 화합물 H-1, H-2, H-3 또는 H-4를 사용한 이외는 실시예 3과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성했다.

[0135] 실시예 3~9 및 비교예 1~5에서 얻어진 유기 EL 소자에 대해서, 실시예 3과 동일하게 하여 평가한 바, 표 1에 나타내는 바와 같은 발광 특성을 가지는 것이 확인되었다. 한편, 실시예 3~7 및 비교예 1~5에서 얻어진 유기 EL 소자의 발광 스펙트럼의 극대파장은 530nm이며,  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 로부터의 발광이 얻어져 있다고 동정되었다. 한편, 실시예 3~9 및 비교예 1~5에서 사용한 발광층의 호스트 재료는 모두 CBP이다.

[0136] [표 1]

|       | 정공 저지 재료 | 휘도<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 전압<br>(V) | 시감 발광 효율<br>(lm/W) |
|-------|----------|----------------------------|-----------|--------------------|
| 실시예 3 | 화합물 1    | 3100                       | 8.2       | 5.9                |
| 실시예 4 | 화합물 3    | 3400                       | 7.9       | 6.8                |
| 실시예 5 | 화합물 10   | 3100                       | 8.2       | 5.9                |
| 실시예 6 | 화합물 16   | 3000                       | 8.2       | 5.7                |
| 실시예 7 | 화합물 17   | 3000                       | 8.0       | 5.9                |
| 실시예 8 | 화합물 22   | 3200                       | 8.4       | 6.0                |
| 실시예 9 | 화합물 23   | 3000                       | 8.2       | 5.7                |
| 비교예 1 | —        | 1120                       | 8.7       | 2.0                |
| 비교예 2 | H-1      | 1300                       | 7.5       | 2.7                |
| 비교예 3 | H-2      | 1100                       | 7.3       | 2.4                |
| 비교예 4 | H-3      | 1500                       | 7.2       | 3.3                |
| 비교예 5 | H-4      | 2300                       | 8.0       | 4.5                |

[0137]

[0138] 표 1로부터, 본 발명의 오르토카르보란 화합물을 정공저지층에 사용한 실시예 3~9는, 정공 저지 재료를 사용하지 않는 비교예 1 및 본 발명 이외의 화합물을 사용한 비교예 2, 3, 4 및 5에 비해, 양호한 특성을 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

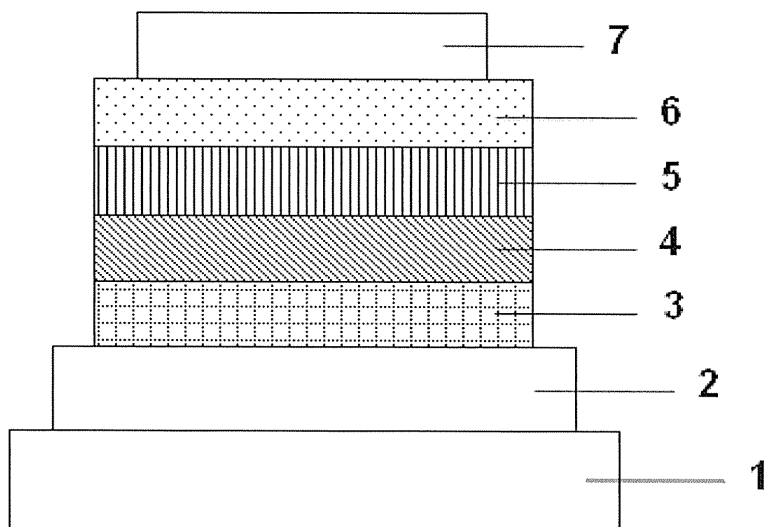
### 산업상 이용가능성

[0139]

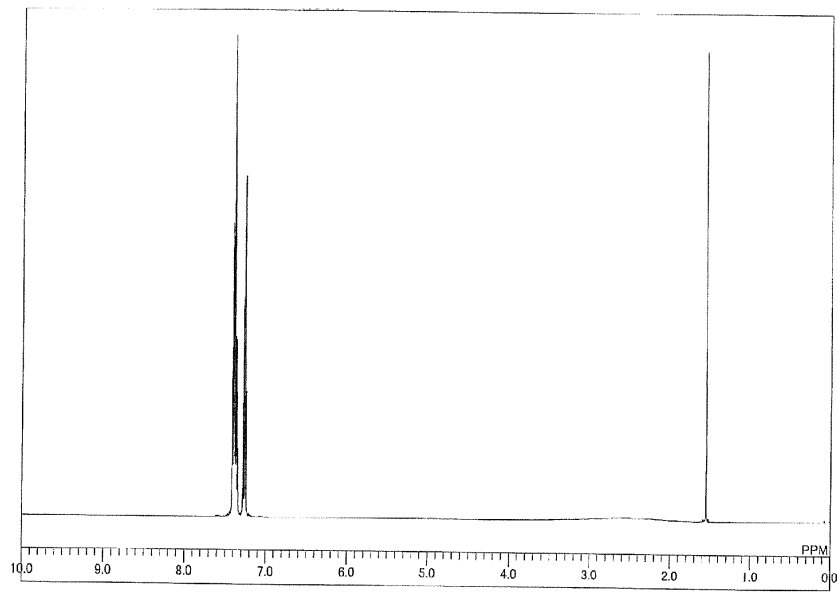
본 발명의 오르토카르보란 화합물은 이것을 유기 EL 소자의 전자수송층의 발광층 호스트 재료, 전자수송층 재료, 정공저지층 재료 또는 여기자저지층 재료에 사용함으로써, 소자 구동 전압이 저감하는 것이 가능해진다. 또한, 상기 인광소자용 재료를 사용한 유기 EL 소자는 발광 효율을 개선함과 함께, 구동 수명이 길고, 내구성이 높은 유기 EL 소자를 실현되는 것을 가능하게 했다.

### 도면

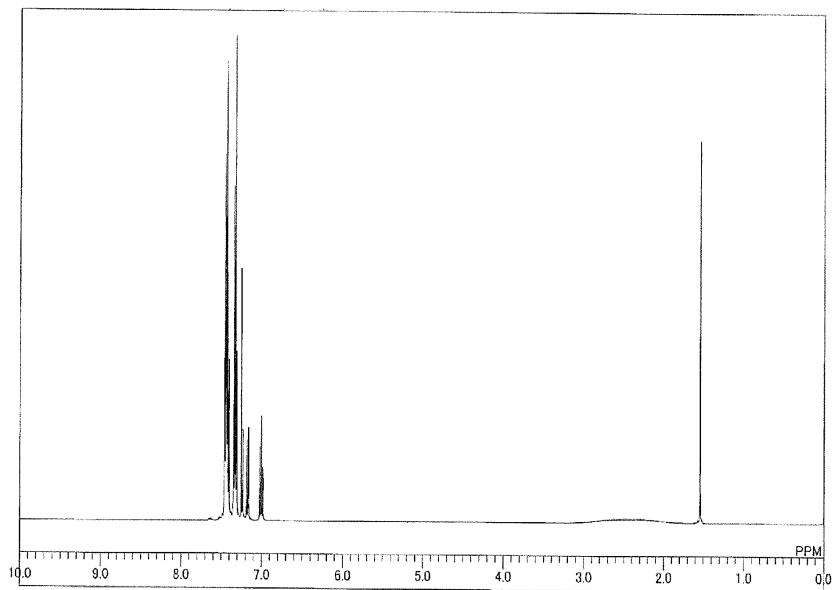
#### 도면1



도면2



도면3



|                |                                                                                                           |         |            |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 标题：有机电致发光器件材料和使用其的有机电致发光器件                                                                                |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">KR1020160056942A</a>                                                                          | 公开(公告)日 | 2016-05-20 |
| 申请号            | KR1020167010909                                                                                           | 申请日     | 2014-08-28 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 新日铁化学株式会社                                                                                                 |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | Sinnit铁路寿美健化学株式会社                                                                                         |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | Sinnit铁路寿美健化学株式会社                                                                                         |         |            |
| [标]发明人         | UEDA TOKIKO<br>우에다토키코<br>OGAWA JUNYA<br>오가와준야<br>KAI TAKAHIRO<br>카이타카히로                                   |         |            |
| 发明人            | 우에다토키코<br>오가와준야<br>카이타카히로                                                                                 |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06 C07F7/08 H01L51/00 H01L51/50                                                                    |         |            |
| CPC分类号         | H01L51/0094 C07F7/0803 C07F7/0814 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0079 H01L51/5096 |         |            |
| 优先权            | 2013204374 2013-09-30 JP                                                                                  |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                 |         |            |

#### 摘要(译)

有机电致发光器件(有机电致发光显示器)的发光效率得到改善。本发明提供一种有机电致发光显示器,其具有简单的结构,同时足以确保驱动稳定性和另外使用的有机电致发光显示材料。甲硅烷基(-SiR(sub)3(/sub))与C2B10H10结合的结构与通过其显示的芳族基团的2个边缘的邻位碳硼烷可以被称为用于有机电致发光的材料。由具有邻位碳硼烷化合物组成的显示器。此外,上述有机电致发光器件中描述的邻位碳硼烷化合物,其中阳极,有机层和阴极层压在基板上并制成,可以称为该有机层的有机电致发光器件,在发光层,电子传输层和空穴阻挡层或激子停止层中,包含有机层。

