



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0040133
 (43) 공개일자 2014년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07D 209/86* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7031047
 (22) 출원일자(국제) 2012년05월08일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년11월22일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/061731
 (87) 국제공개번호 WO 2012/153725
 국제공개일자 2012년11월15일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-106966 2011년05월12일 일본(JP)
 JP-P-2012-033627 2012년02월20일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시카이가이사
 일본 103 도쿄도 주오구 니혼바시 무로마찌 2쥬메
 1방 1고
 (72) 발명자
나가오 카즈마사
 일본 시가켄 오즈시 소노야마 1쥬메 1-1 도레이
 카부시카이가이사 시가 지교쥬 나이
토미나가 츠요시
 일본 시가켄 오즈시 소노야마 1쥬메 1-1 도레이
 카부시카이가이사 시가 지교쥬 나이
권진우
 대한민국 서울특별시 마포구 상암동 1580 DMC첨단
 산업센터
 (74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **발광 소자 재료 및 발광 소자**

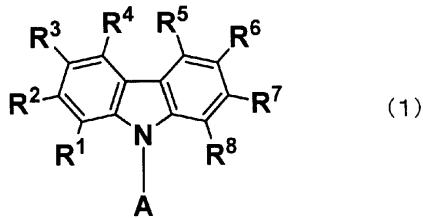
(57) 요약

본 발명은 특정한 카르바졸 골격을 갖는 화합물을 함유하는 발광 소자 재료를 사용함으로써 고발광 효율과 내구성을 양립한 유기 박막 발광 소자를 제공하는 것이다.

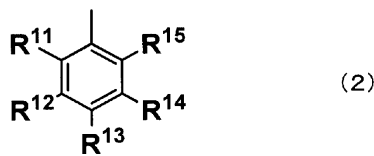
특허청구의 범위

청구항 1

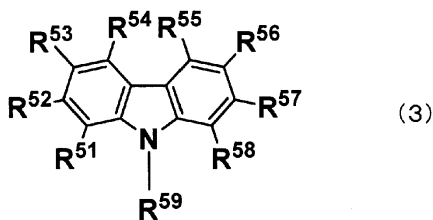
하기 일반식(1)으로 나타내어지는 카르바졸 골격을 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 소재 재료.



(R¹~R⁸은 각각 같거나 달라도 되고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로아릴기, 할로젠, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, 아미노기, 실릴기, -P(=O)R⁹R¹⁰ 및 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 기로 이루어지는 군에서 선택된다. R⁹ 및 R¹⁰은 아릴기 또는 헤테로아릴기이다. 단, R¹~R⁸은 그 중 어느 하나가 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 기이고, 일반식(3)에 있어서의 R⁵¹~R⁵⁸ 중 어느 하나의 위치 또는 R⁵⁹로 나타내어지는 기 중 어느 하나의 위치와 연결된다. 또한, R¹~R⁸에는 일반식(3)으로 나타내어지는 기인 경우를 제외하고, 디벤조푸란 골격, 디벤조티오펜 골격 및 카르바졸 골격은 포함되지 않는다. 또한, R¹~R¹⁰에는 안트라센 골격 및 피렌 골격은 포함되지 않는다. A는 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 기이다.



R¹¹~R¹⁵는 각각 같거나 달라도 되고, 수소, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴기이다. 단, R¹¹~R¹⁵ 중 적어도 2개는 치환 혹은 무치환의 아릴기이다. 또한, R¹¹~R¹⁵에는 안트라센 골격 및 피렌 골격은 포함되지 않는다.



R⁵¹~R⁵⁹는 각각 같거나 달라도 되고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로아릴기, 할로젠, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, 아미노기, 실릴기 및 -P(=O)R⁶⁰R⁶¹로 이루어지는 군에서 선택된다. R⁶⁰ 및 R⁶¹은 아릴기 또는 헤테로아릴기이다. 단, R⁵¹~R⁵⁸ 중 어느 하나의 위치 또는 R⁵⁹로 나타내어지는 기 중 어느 하나의 위치는 일반식(1)에 있어서의 R¹~R⁸ 중 어느 하나의 위치와 연결된다. 또한, R⁵¹~R⁵⁹에는 일반식(1)에 있어서의 R¹~R⁸ 중 어느 하나의 위치와 연결되는 경우를 제외하고, 디벤조푸란 골격, 디벤조티오펜 골격 및 카르바졸 골격은 포함되지 않는다. 또한, R⁵¹~R⁶¹에는 안트라센 골격 및 피렌 골격은 포함되지 않는다)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 일반식(1)에 있어서, A와 R⁵⁹가 다른 기인 것을 특징으로 하는 발광 소자 재료.

청구항 3

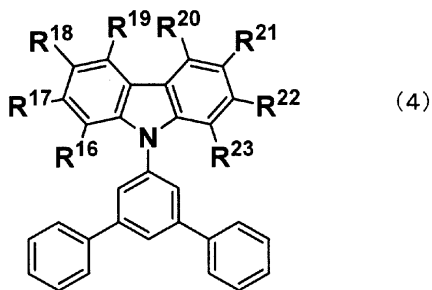
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 일반식(1)에 있어서, R¹¹~R¹⁵ 중 적어도 2개가 각각 독립적으로 페닐기, 알킬기로 치환된 페닐기 또는 할로겐으로 치환된 페닐기인 것을 특징으로 하는 발광 소자 재료.

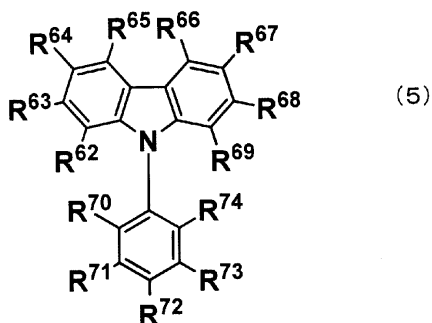
청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식(1)으로 나타내어지는 카르바졸 골격을 갖는 화합물은 하기 일반식(4)으로 나타내어지는 카르바졸 골격인 것을 특징으로 하는 발광 소자 재료.



(R¹⁶~R²³은 각각 같거나 달라도 되고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로아릴기, 할로젠, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, 아미노기, 실릴기, -P(=O)R²⁴R²⁵ 및 하기 일반식(5)으로 나타내지는 기로 이루어지는 군에서 선택된다. R²⁴ 및 R²⁵는 아릴기 또는 헤테로아릴기이다. 단, R¹⁶~R²³은 그 중 어느 하나가 하기 일반식(5)으로 나타내어지는 기이고, 일반식(5)에 있어서의 R⁶²~R⁷⁴ 중 어느 하나의 위치와 연결된다. 또한, R¹⁶~R²³에는 일반식(5)으로 나타내어지는 기인 경우를 제외하고, 디벤조푸란 골격, 디벤조티오펜 골격 및 카르바졸 골격은 포함되지 않는다. 또한, R¹⁶~R²⁵에는 안트라센 골격 및 피렌 골격은 포함되지 않는다.



R⁶²~R⁷⁴는 각각 같거나 달라도 되고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로아릴기, 할로젠, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, 아미노기, 실릴기 및 -P(=O)R⁷⁵R⁷⁶으로 이루어지는 군에서 선택된다. R⁷⁵

및 R⁷⁶은 아릴기 또는 헤테로아릴기이다. 단, R⁶²~R⁷⁴ 중 어느 1개는 일반식(4)에 있어서의 R¹⁶~R²³ 중 어느 하나의 위치와 연결된다. 또한, R⁶²~R⁷⁴에는 일반식(4)에 있어서의 R¹⁶~R²³ 중 어느 하나의 위치와 연결되는 경우를 제외하고, 디벤조푸란 골격, 디벤조티오펜 골격 및 카르바졸 골격은 포함되지 않는다. 또한, R⁶²~R⁷⁶에는 안트라센 골격 및 피렌 골격은 포함되지 않는다)

청구항 5

양극과 음극 사이에 유기층이 존재하고, 전기 에너지에 의해 발광하는 발광 소자로서, 상기 양극과 음극 사이 중 어느 하나의 층에 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 발광 소자 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 6

양극과 음극 사이에 적어도 상기 정공 수송층이 존재하고, 전기 에너지에 의해 발광하는 소자로서, 정공 수송층에 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 발광 소자 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 7

양극과 음극 사이에 적어도 정공 수송층 및 발광층이 존재하고, 전기 에너지에 의해 발광하는 소자로서, 정공 수송층에 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 발광 소자 재료를 함유하고, 발광층에 3중항 발광 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 발광층이 호스트 재료와 3중항 발광성 도펀트 재료를 갖고, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 발광 소자 재료가 호스트 재료인 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 9

제 5 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정공 수송층과 양극 사이에 정공 주입층이 존재하고, 정공 주입층은 엑셉터성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 10

제 5 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 발광층과 음극 사이에 적어도 전자 수송층이 존재하고, 전자 수송층은 전자 수용성 질소를 포함하고, 또한 탄소, 수소, 질소, 산소, 규소, 인 중에서 선택되는 원소로 구성되는 헤테로아릴환 구조를 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전기 에너지를 광으로 변환할 수 있는 발광 소자 및 그것에 사용되는 발광 소자 재료에 관한 것이다. 보다 상세하게는 표시 소자, 플랫 패널 디스플레이, 백라이트, 조명, 인테리어, 표식, 간판, 전자 사진기 및 광 신호 발생기 등의 분야에 이용 가능한 발광 소자 및 그것에 사용되는 발광 소자 재료에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 음극으로부터 주입된 전자와 양극으로부터 주입된 정공이 양극에 끼워진 유기 형광체내에서 재결합할 때에 발광한다고 하는 유기 박막 발광 소자의 연구가 최근 활발하게 행해지고 있다. 이 발광 소자는 박형이고, 또한 저구

동 전압 하에서의 고휘도 발광과 형광 재료를 선택함으로써 다색 발광이 특징이며, 주목을 받고 있다.

[0003] 이 연구는 코닥사의 C. W. Tang들에 의해 유기 박막 소자가 고휘도로 발광하는 것을 나타낸 이래, 다수의 실용화 검토가 이루어지고 있고, 유기 박막 발광 소자는 휴대 전화의 메인 디스플레이 등에 채용되는 등 착실하게 실용화가 진행되고 있다. 그러나, 아직 기술적인 과제도 많고, 그 중에서도 소자의 고효율화와 장수명화의 양립은 큰 과제 중 하나이다.

[0004] 소자의 구동 전압은 정공이나 전자라고 한 캐리어를 발광층까지 수송하는 캐리어 수송 재료에 크게 좌우된다. 이 중 정공을 수송하는 재료(정공 수송 재료)로서 카르바졸 골격을 갖는 재료가 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 1~2 참조). 또한, 상기 카르바졸 골격을 갖는 재료는 높은 3중항 준위를 갖기 때문에, 발광층의 호스트 재료로서 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 3 참조).

선행기술문헌

특허문헌

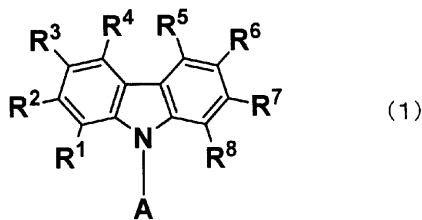
- [0005] (특허문헌 0001) : 일본특허공개 평8-3547호 공보
- (특허문헌 0002) : 대한민국특허출원공개 제2010-0079458호 공보
- (특허문헌 0003) : 일본특허공개 2003-133075호 공보

발명의 내용

[0006] 그러나, 종래의 기술에서는 소자의 구동 전압을 충분하게 감소시키는 것은 곤란하고, 또한 구동 전압을 감소시킬 수 있었다고 하여도, 소자의 발광 효율, 내구 수명이 불충분했다. 이렇게, 높은 발광 효율, 또한 내구 수명도 양립시키는 기술은 아직 발견되지 않고 있다.

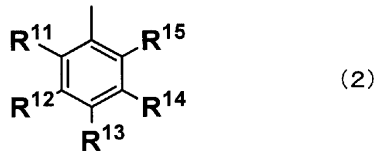
[0007] 본 발명은 이러한 종래 기술의 문제를 해결하고, 발광 효율 및 내구 수명을 개선한 유기 박막 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

[0008] 본 발명은 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 카르바졸 골격을 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 소자 재료이다.



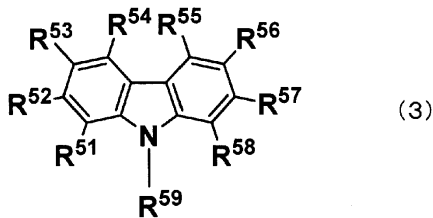
[0009]

[0010] ($R^1 \sim R^8$ 은 각각 같거나 달라도 되고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로아릴기, 할로젠, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, 아미노기, 실릴기, $-P(=O)R^9R^{10}$ 및 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 기로 이루어지는 군에서 선택된다. R^9 및 R^{10} 은 아릴기 또는 헤테로아릴기이다. 단, $R^1 \sim R^8$ 은 그 중 어느 하나가 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 기이고, 일반식(3)에 있어서의 $R^{51} \sim R^{58}$ 중 어느 하나의 위치 또는 R^{59} 로 나타내어지는 기 중 어느 하나의 위치와 연결된다. 또한, $R^1 \sim R^8$ 에는 일반식(3)으로 나타내어지는 기인 경우를 제외하고, 디벤조푸란 골격, 디벤조티오펜 골격 및 카르바졸 골격은 포함되지 않는다. 또한, $R^1 \sim R^{10}$ 에는 안트라센 골격 및 피렌 골격은 포함되지 않는다. A는 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 기이다.



[0011]

[0012] $R^{11} \sim R^{15}$ 는 각각 같거나 달라도 되고, 수소, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴기이다. 단, $R^{11} \sim R^{15}$ 의 적어도 2개는 치환 혹은 무치환의 아릴기이다. 또한, $R^{11} \sim R^{15}$ 에는 안트라센 골격 및 피렌 골격은 포함되지 않는다.



[0013]

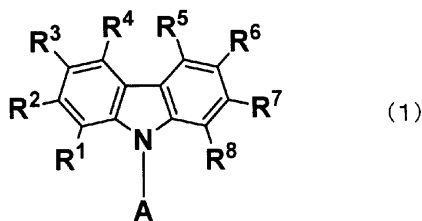
[0014] $R^{51} \sim R^{59}$ 은 각각 같거나 달라도 되고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로아릴기, 할로젠, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, 아미노기, 실릴기 및 $-P(=O)R^{60}R^{61}$ 로 이루어지는 군에서 선택된다. R^{60} 및 R^{61} 은 아릴기 또는 헤테로아릴기이다. 단, $R^{51} \sim R^{58}$ 중 어느 하나의 위치 또는 R^{59} 로 나타내어지는 기 중 어느 하나의 위치는 일반식(1)에 있어서의 $R^1 \sim R^8$ 중 어느 하나의 위치와 연결된다. 또한, $R^{51} \sim R^{59}$ 에는 일반식(1)에 있어서의 $R^1 \sim R^8$ 중 어느 하나의 위치와 연결되는 경우를 제외하고, 디벤조푸란 골격, 디벤조티오펜 골격 및 카르바졸 골격은 포함되지 않는다. 또한, $R^{51} \sim R^{61}$ 에는 안트라센 골격 및 피렌 골격은 포함되지 않는다)

[0015] (발명의 효과)

[0016] 본 발명에 의해, 높은 발광 효율을 갖고, 또한 충분한 내구 수명도 겸비한 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

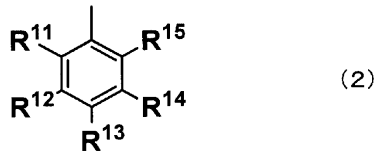
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명에 있어서의 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물에 대해서 상세하게 설명한다.



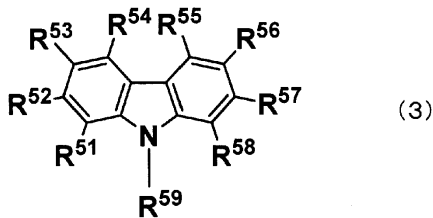
[0018]

[0019] $R^1 \sim R^8$ 은 각각 같거나 달라도 되고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로아릴기, 할로젠, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, 아미노기, 실릴기, $-P(=O)R^9R^{10}$ 및 하기 일반식(3)으로 나타내지는 기로 이루어지는 군에서 선택된다. R^9 및 R^{10} 은 아릴기 또는 헤테로아릴기이다. 단, $R^1 \sim R^8$ 은 그 중 어느 하나가 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 기이고, 일반식(3)에 있어서의 $R^{51} \sim R^{58}$ 중 어느 하나의 위치 또는 R^{59} 로 나타내어지는 기 중 어느 하나의 위치와 연결된다. 또한, $R^1 \sim R^8$ 에는 일반식(3)으로 나타내어지는 기인 경우를 제외하고, 디벤조푸란 골격, 디벤조티오펜 골격 및 카르바졸 골격은 포함되지 않는다. 또한, $R^1 \sim R^{10}$ 에는 안트라센 골격 및 피렌 골격은 포함되지 않는다. A는 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 기이다.



[0020]

[0021] $R^{11} \sim R^{15}$ 는 각각 같거나 달라도 되고, 수소, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴기이다. 단, $R^{11} \sim R^{15}$ 중 적어도 2개는 치환 혹은 무치환의 아릴기이다. 또한, $R^{11} \sim R^{15}$ 에는 안트라센 골격 및 피렌 골격은 포함되지 않는다.



[0022]

[0023] $R^{51} \sim R^{59}$ 는 각각 같거나 달라도 되고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로아릴기, 할로젠, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시 카르보닐기, 카르바모일기, 아미노기, 실릴기 및 $-P(=O)R^{60}R^{61}$ 로 이루어지는 군에서 선택된다. R^{60} 및 R^{61} 은 아릴기 또는 헤테로아릴기이다. 단, $R^{51} \sim R^{58}$ 중 어느 하나의 위치, 또는 R^{59} 로 나타내어지는 기 중 어느 하나의 위치는 일반식(1)에 있어서의 $R^1 \sim R^8$ 중 어느 하나의 위치와 연결된다. 또한, $R^{51} \sim R^{59}$ 에는 일반식(1)에 있어서의 $R^1 \sim R^8$ 중 어느 하나의 위치와 연결되는 경우를 제외하고, 디벤조푸란 골격, 디벤조티오펜 골격 및 카르바졸 골격은 포함되지 않는다. 또한, $R^{51} \sim R^{61}$ 에는 안트라센 골격 및 피렌 골격은 포함되지 않는다.

[0024]

이들 치환기 중, 수소는 중수소이어도 된다. 또한, 알킬기란 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등의 포화 지방족 탄화수소기를 나타내고, 이들은 치환기를 갖고 있어도 갖지 않고 있어도 된다. 치환되어 있는 경우의 추가의 치환기에는 특별히 제한은 없고, 예를 들면 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있고, 이 점은 이하의 기재에도 공통된다. 또한 알킬기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 입수의 용이성이나 코스트의 점으로부터, 통상 1개 이상 20개 이하, 보다 바람직하게는 1개 이상 8개 이하의 범위이다.

[0025]

시클로알킬기란 예를 들면, 시클로프로필, 시클로헥실, 노르보르닐, 아다만틸 등의 포화 지환식 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖지 않고 있어도 된다. 알킬기 부분의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 통상 3개 이상 20개 이하의 범위이다.

[0026]

복소환기란 예를 들면, 피란환, 피페리딘환, 환상 아미드 등의 탄소 이외의 원자를 환내에 갖는 지방족환을 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖지 않고 있어도 된다. 복소환기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 통상, 2개 이상 20개 이하의 범위이다.

[0027]

알케닐기란 예를 들면, 비닐기, 알릴기, 부타디에닐기 등의 2중 결합을 포함하는 불포화 지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖지 않고 있어도 된다. 알케닐기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 통상 2개 이상 20개 이하의 범위이다.

[0028]

시클로알케닐기란 예를 들면, 시클로펜테닐기, 시클로헥사디에닐기, 시클로헥세닐기 등의 2중 결합을 포함하는 불포화 지환식 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖지 않고 있어도 된다. 시클로알케닐기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 통상 2개 이상 20개 이하의 범위이다.

[0029]

알킬닐기란 예를 들면, 에틸닐기 등의 3중 결합을 포함하는 불포화 지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖지 않고 있어도 된다. 알킬닐기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 통상 2개 이상 20개 이하의 범위이다.

- [0030] 알콕시기란 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등의 에테르 결합을 통하여 지방족 탄화수소기가 결합된 관능기를 나타내고, 이 지방족 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 갖지 않고 있어도 된다. 알콕시기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 통상 1개 이상 20개 이하의 범위이다.
- [0031] 알킬티오기란 알콕시기의 에테르 결합의 산소 원자가 황 원자로 치환된 것이다. 알킬티오기의 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 갖지 않고 있어도 된다. 알킬티오기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 통상 1개 이상 20개 이하의 범위이다.
- [0032] 아릴에테르기란 예를 들면, 페녹시기 등, 에테르 결합을 통한 방향족 탄화수소기가 결합된 관능기를 나타내고, 방향족 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 갖지 않고 있어도 된다. 아릴에테르기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 통상, 6개 이상 40개 이하의 범위이다.
- [0033] 아릴티오에테르기란 아릴에테르기의 에테르 결합의 산소 원자가 황 원자로 치환된 것이다. 아릴에테르기에 있어서의 방향족 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 갖지 않고 있어도 된다. 아릴에테르기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 통상, 6개 이상 40개 이하의 범위이다.
- [0034] 아릴기란 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 플루오레닐기, 페난트릴기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기, 터페닐기 등의 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 갖지 않고 있어도 된다. 아릴기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 통상 6개 이상 40개 이하의 범위이다.
- [0035] 헤테로아릴기란 푸라닐기, 티오펜기, 피리딜기, 퀴놀리닐기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 트리아지닐기, 나프티리딜기, 벤조푸라닐기, 벤조티오펜기, 인돌릴기 등의 탄소 이외의 원자를 1개 또는 복수개 환내에 갖는 환상 방향족기를 나타내고, 이것은 무치환이어도 치환되어 있어도 상관없다. 헤테로아릴기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 통상 2개 이상 30개 이하의 범위이다.
- [0036] 할로겐이란 불소, 염소, 브롬, 요오드를 나타낸다.
- [0037] 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기는 치환기를 갖고 있어도 갖지 않고 있어도 되고, 치환기로서는 예를 들면 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 등이 열거되고, 이들 치환기는 더 치환되어도 좋다.
- [0038] 아미노기는 치환기를 갖고 있어도 갖지 않고 있어도 되고, 치환기로서는 예를 들면 아릴기, 헤테로아릴기 등이 열거되고, 이들의 치환기는 더 치환되어 있어도 된다.
- [0039] 실릴기란, 예를 들면 트리메틸실릴기 등의 규소 원자로의 결합을 갖는 관능기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖지 않고 있어도 된다. 실릴기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 통상, 3개 이상 20개 이하의 범위이다. 또한 규소수는 통상, 1개 이상 6개 이하의 범위이다.
- [0040] $-P(=O)R^9R^{10}$, $-P(=O)R^{24}R^{25}$ 및 $-P(=O)R^{75}R^{76}$ 은 치환기를 갖고 있어도 갖지 않고 있어도 되고, 치환기로서는 예를 들면 아릴기, 헤테로아릴기 등이 열거되고, 이들의 치환기는 더 치환되어 있어도 된다.
- [0041] 상기 각종 치환기 중에 포함되는 수소는 중수소이어도 된다.
- [0042] 종래의 카르바졸 골격을 갖는 화합물은 발광 소자 재료로서 반드시 충분한 성능을 갖는 것은 아니었다. 예를 들면, 4,4'-di(9H-carbazol-9-yl)-1,1'-biphenyl(약명: CBP)이나 1,3-di(9H-carbazol-9-yl)benzene(약명: mCP)은 인광 호스트 재료나 여기자 블록 재료로서 범용의 재료이지만, 모두 구동 전압이 높게 된다고 하는 문제가 있었다. 본 발명자들은 그 개량의 검토에 있어서, 카르바졸 골격을 갖는 화합물의 정공 수송능과 전자 수송능의 강도에 착안했다. 일반적으로, 카르바졸 골격을 갖는 화합물은 정공과 전자의 양 전하를 수송하는 특성을 갖는다. 이에 대하여 본 발명자들은 종래의 화합물은 그 정공 수송능이 작기 때문에, 발광층에 들어가는 정공의 비율이 전자 수송층으로부터 들어가는 전자에 비해서 적고, 발광층 중의 전하의 밸런스가 붕괴되는 것이 소자 성능의 저하로 연결되는 것은 아닐까라고 생각하고, 이러한 가설을 바탕으로 일반식(1)으로 나타내어지는 카르바졸 골격을 갖는 화합물을 발명하는데 이르렀다.
- [0043] 일반식(1)으로 나타내어지는 카르바졸 골격을 갖는 화합물은 분자 중에 카르바졸 골격이 2개 포함되는 것이 바람직하고, 이것에 의해 높은 막막 안정성과 우수한 내열성을 갖는다. 또한, 카르바졸 골격이 3개 이상 포함되는 경우는 열적 분해가 염려되기 때문에 2개인 것이 바람직하다.
- [0044] 또한, $R^1 \sim R^8$ 에는 일반식(3)으로 나타내어지는 기일 경우를 제외하고, 디벤조푸란 골격, 디벤조티오펜 골격 및 카르바졸 골격은 포함되지 않는다. 또한, $R^{51} \sim R^{59}$ 에는 일반식(1)에 있어서의 $R^1 \sim R^8$ 중 어느 하나의 위치와 연결

되는 경우를 제외하고, 디벤조푸란 골격, 디벤조티오펜 골격 및 카르바졸 골격은 포함되지 않는다. 이것은 상기 이유와 같이, 본 발명의 카르바졸 골격을 갖는 화합물이 카르바졸 골격, 또는 그것과 동등한 분자량을 갖는 디벤조푸란 골격, 디벤조티오펜 골격을 치환기로서 갖는 경우, 분자량이 커지고, 열적 분해가 염려되기 때문이다.

[0045] 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 카르바졸 골격을 갖는 화합물은 N상의 치환기로서, 적어도 2개의 치환 또는 무치환의 아릴기를 갖는 페닐기를 갖고 있음으로써, 전자 블록성이 우수한 성능을 나타낸다. 이 페닐기에 치환되어 있는 아릴기의 수가 1개가 아니라 적어도 2개임으로써 일반식(1)으로 나타내어지는 카르바졸 골격을 갖는 화합물의 유리전이온도(Tg)가 높게 되어 전자 블록성이 현저하게 향상한다. 그 결과, 발광층내의 전자 밸런스를 개선하고, 발광 효율이나 수명 등의 발광 소자 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 아릴기의 수가 3개 이상이 되면, 입체적으로 혼잡되기 때문에 그 합성이 곤란하게 된다. 따라서, 상기 아릴기의 수는 2개인 것이 바람직하다. 또한, 카르바졸 골격이 일반식(3)으로 나타내어지는 기를 더 가짐으로써, 정공 수송성이 우수하다. 특히, 일반식(2)에 있어서의 R¹¹~R¹⁵의 적어도 2개가 치환 또는 무치환의 페닐기인 것이 바람직하다. 이 경우의 치환기로서는 화합물의 공역을 크게 넓히지 않거나, 또는 화합물의 3중항 준위를 떨어뜨리지 않는 것이 바람직하고, 알킬기 또는 할로겐이 보다 바람직하다. 이 적어도 2개의 치환 또는 무치환의 페닐기는 각각 같거나 달라도 된다. 치환 또는 무치환의 페닐기가 갖는 수소 원자는 중수소이어도 된다.

[0046] 또한, 일반식(1)에 있어서의 R¹~R¹⁰ 및 일반식(2)에 있어서의 R¹¹~R¹⁵에는 안트라센 골격 및 피렌 골격은 포함되지 않는다. 즉, 일반식(1)으로 나타내어지는 카르바졸 골격을 갖는 화합물은 분자내에 안트라센 골격 및 피렌 골격을 포함하지 않는다. 안트라센 골격 및 피렌 골격은 그 자체의 3중항 준위가 낮아 본 발명의 카르바졸 골격을 갖는 화합물이 상기 치환기를 가진 경우, 화합물의 3중항 준위를 떨어뜨리기 때문이다. 일반식(1)으로 나타내어지는 카르바졸 골격을 갖는 화합물이 정공 수송층에 사용되는 경우, 3중항 준위가 낮으면, 3중항 발광성 도펀트를 함유하는 발광층에 직접 접하고 있으면 3중항 여기 에너지의 누설이 발생하여 발광 효율이 저하한다. 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 카르바졸 골격을 갖는 화합물이 발광층에 사용되는 경우, 3중항 발광 재료의 여기 에너지를 가두는 효과가 충분하게 발휘될 수 없어 발광 효율이 저하한다.

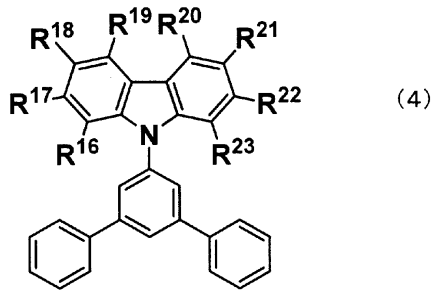
[0047] 일반식(1)으로 나타내어지는 카르바졸 골격을 갖는 화합물은 R¹~R⁸ 중 어느 하나가 일반식(3)으로 나타내어지는 기이다. 또한, 일반식(3)으로 나타내어지는 기는 R⁵¹~R⁵⁸ 중 어느 하나의 위치 또는 R⁵⁹로 나타내어지는 기 중 어느 하나의 위치가 R¹~R⁸과의 연결에 사용된다. 또한, 예를 들면 R⁵³이 R³과의 연결에 사용된다란, 일반식(1)의 R³ 부분과 일반식(3)의 R⁵³ 부분이 직접 결합하는 것을 말한다. 또한, R⁵⁹로 나타내어지는 기 중 어느 하나의 위치가 예를 들면, R³과의 연결에 사용된다란, 예를 들면 R⁵⁹가 페닐기일 때, 그 페닐기 중 어느 하나의 위치와 일반식(1)의 R³ 부분이 직접 결합하는 것을 말한다.

[0048] 그 중에서도, R³이 일반식(3)으로 나타내어지는 기이면 정공 수송능이 더욱 향상하기 때문에 바람직하다.

[0049] 또한, 일반식(1)로 나타내어지는 카르바졸 골격을 갖는 화합물은 A와 R⁵⁹가 다른 기인 것이 바람직하다. 이 경우, 분자가 비대칭 구조가 되기 때문에, 카르바졸 골격끼리의 상호 작용 억제 효과가 높게 되고, 안정한 박막을 형성할 수 있고, 내구성의 향상으로 연결된다.

[0050] 본 발명의 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물 중에서도, 일반식(3)으로 나타내어지는 기가 후술의 일반식(5)으로 나타내어지는 기인 것이 바람직하다. 이 때, R⁶²~R⁷⁴ 중 어느 1개는 일반식(1)에 있어서의 R¹~R⁸ 중 어느 하나의 위치와 연결된다. 치환기에 대한 그 밖의 설명은 후술한 바와 같다.

[0051] 또한, 본 발명의 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물 중에서도 일반식(4)으로 나타내어지는 카르바졸 골격을 갖는 화합물이 바람직하다.



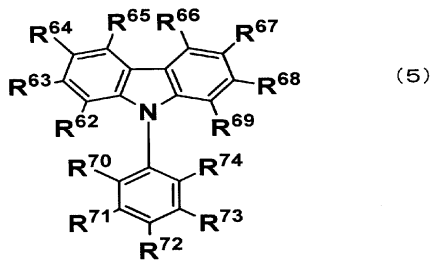
[0052]

[0053]

$R^{16} \sim R^{23}$ 은 각각 같거나 달라도 되고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로아릴기, 할로젠, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, 아미노기, 실릴기, $-P(=O)R^{24}R^{25}$ 및 하기 일반식(5)으로 나타내어지는 기로 이루어지는 군에서 선택된다. R^{24} 및 R^{25} 는 아릴기 또는 헤테로아릴기이다. 단, $R^{16} \sim R^{23}$ 은 그 중 어느 하나가 하기 일반식(5)으로 나타내어지는 기이고, 일반식(5)에 있어서의 $R^{62} \sim R^{74}$ 중 어느 하나의 위치와 연결된다. 또한, $R^{16} \sim R^{23}$ 에는 일반식(5)으로 나타내어지는 기인 경우를 제외하고, 디벤조푸란 골격, 디벤조티오펜 골격 및 카르바졸 골격은 포함되지 않는다. 또한, $R^{16} \sim R^{23}$ 에는 안트라센 골격 및 피렌 골격은 포함되지 않는다.

[0054]

[0055]



$R^{62} \sim R^{74}$ 는 각각 같거나 달라도 되고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로아릴기, 할로젠, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, 아미노기, 실릴기 및 $-P(=O)R^{75}R^{76}$ 으로 이루어지는 군에서 선택된다. R^{75} 및 R^{76} 은 아릴기 또는 헤테로아릴기이다. 단, $R^{62} \sim R^{74}$ 중 어느 1개는 일반식(4)에 있어서의 $R^{16} \sim R^{23}$ 중 어느 하나의 위치와 연결된다. 또한, $R^{62} \sim R^{74}$ 에는 일반식(4)에 있어서의 $R^{16} \sim R^{23}$ 중 어느 하나의 위치와 연결되는 경우를 제외하고, 디벤조푸란 골격, 디벤조티오펜 골격 및 카르바졸 골격은 포함되지 않는다. 또한, $R^{62} \sim R^{74}$ 에는 안트라센 골격 및 피렌 골격은 포함되지 않는다.

[0056]

이들 치환기의 설명은 상기 일반식(1)의 설명과 같다.

[0057]

일반식(4)으로 나타내어지는 카르바졸 골격을 갖는 화합물은 일반식(5)에 있어서의 $R^{62} \sim R^{74}$ 중 어느 1개가 모골격, 즉 9-([1,1':3',1''-터페닐]-5'-일)-9H-카르바졸 골격과의 연결에 사용됨으로써, 연결된 카르바졸끼리가 높은 정공 수송성을 발현하고, 층내에서의 정공 이동도의 향상으로 연결되기 때문에 저구동 전압이 가능해진다. 또한, 카르바졸 골격이 연결됨으로써 카르바졸 골격 자체가 갖는 높은 3중항 준위를 유지하는 것이 가능해서 용이한 실활을 억제할 수 있기 때문에, 높은 발광 효율이 달성된다. 또한, 분자가 비대칭 구조가 되고, 카르바졸 골격끼리의 상호 작용 억제 효과가 높게 되고, 안정한 박막을 형성할 수 있고, 내구성의 향상으로 연결되기 때문에 바람직하다.

[0058]

또한, 일반식(1) 또는 (4)으로 나타내어지는 카르바졸 골격을 갖는 화합물이 갖는 치환기(단, 일반식(3) 또는 일반식(5)으로 나타내어지는 기 이외의 것)는 상기 중에서도 수소(중수소를 포함한다), 알킬기, 아릴기 또는 헤테로아릴기인 것이 바람직하다.

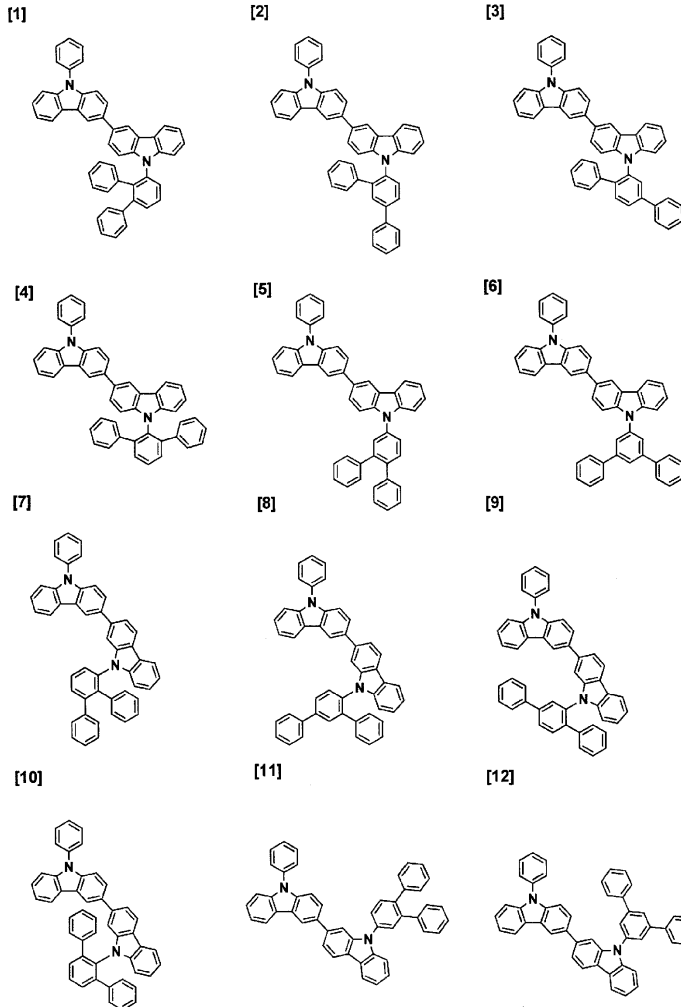
[0059]

또한, R^{59} 는 아릴기인 것이 바람직하고, 페닐기, 나프틸기 및 페난트릴기인 것이 보다 바람직하다. 이들의 기는

알킬기, 할로젠, 아릴기 또는 헤테로아릴기로 더 치환되어 있어도 되지만, 안트라세닐기 또는 피레닐기는 제외된다. 또한, 발광층에 3중항 발광 재료가 사용되면, 본 발명의 일반식(1) 또는 (4)으로 나타내어지는 카르바졸 골격을 갖는 화합물이 갖는 3중항 준위가 매우 중요한 값이 되므로, R⁵⁹는 3중항 준위가 높은 치환 혹은 무치환의 페닐기인 것이 바람직하다. 이 경우의 치환기로서는 화합물의 공역을 크게 넓히지 않거나, 또는 화합물의 3중항 준위를 떨어뜨리지 않는 것이 바람직하고, 알킬기 또는 할로겐이 보다 바람직하다.

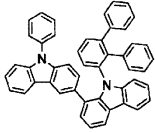
[0060] 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 카르바졸 골격을 갖는 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 이하와 같은 예가 열거된다.

[0061] 또한, 이하는 예시이고, 여기에 명기된 화합물 이외이어도 일반식(1)으로 나타내지는 것이면 마찬가지로 바람직하게 사용된다.

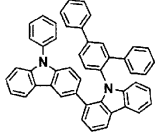


[0062]

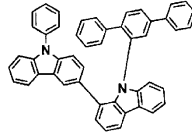
[13]



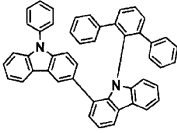
[14]



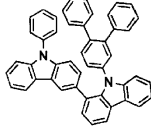
[15]



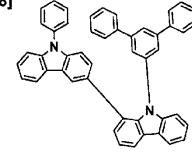
[16]



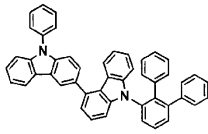
[17]



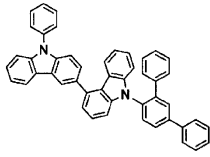
[18]



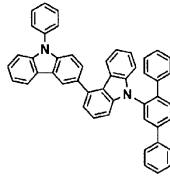
[19]



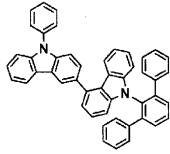
[20]



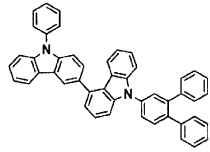
[21]



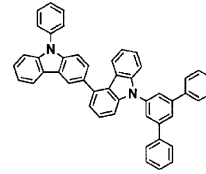
[22]



[23]

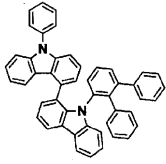


[24]

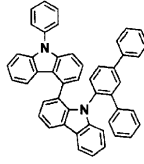


[0063]

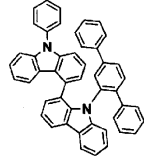
[25]



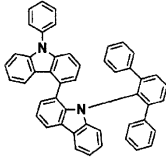
[26]



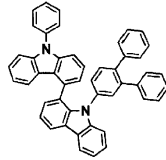
[27]



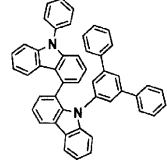
[28]



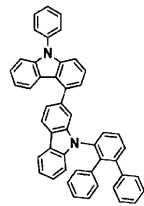
[29]



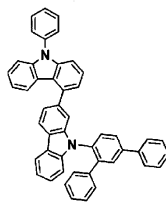
[30]



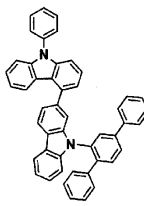
[31]



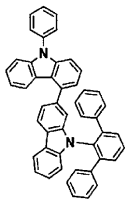
[32]



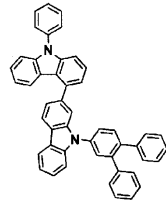
[33]



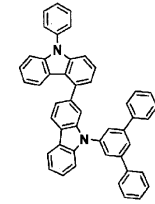
[34]



[35]

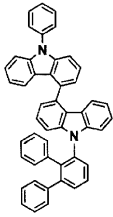


[36]

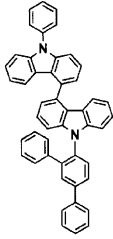


[0064]

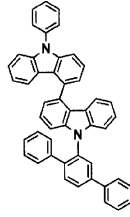
[37]



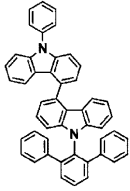
[38]



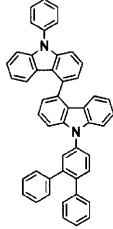
[39]



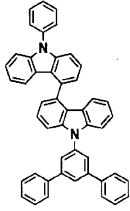
[40]



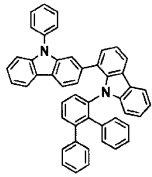
[41]



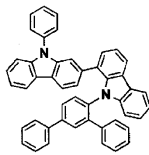
[42]



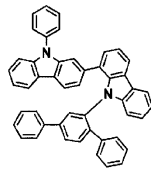
[43]



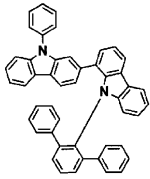
[44]



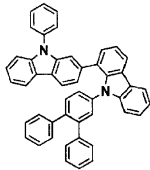
[45]



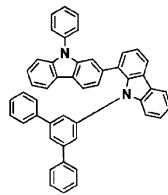
[46]



[47]

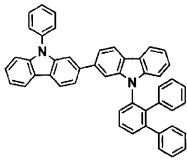


[48]

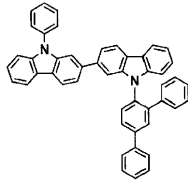


[0065]

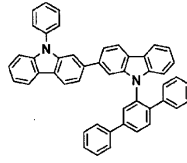
[49]



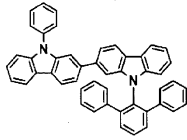
[50]



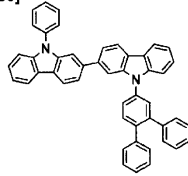
[51]



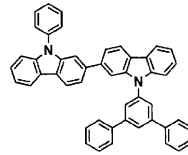
[52]



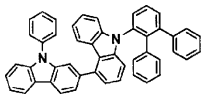
[53]



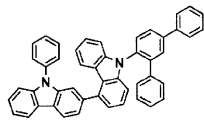
[54]



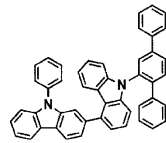
[55]



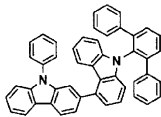
[56]



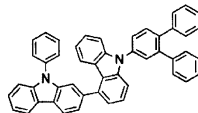
[57]



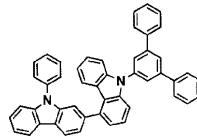
[58]



[59]

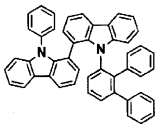


[60]

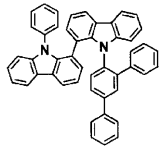


[0066]

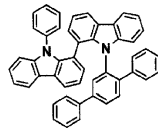
[61]



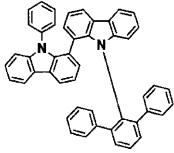
[62]



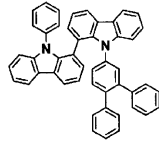
[63]



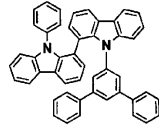
[64]



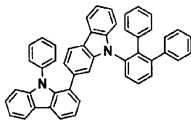
[65]



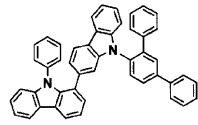
[66]



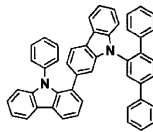
[67]



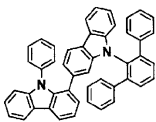
[68]



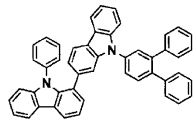
[69]



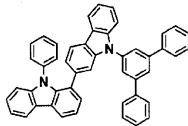
[70]



[71]

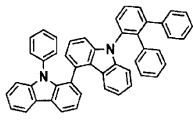


[72]

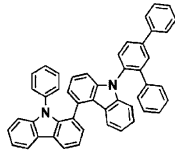


[0067]

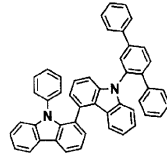
[73]



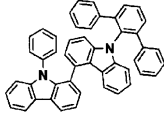
[74]



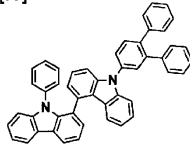
[75]



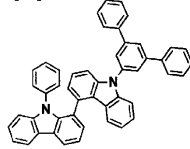
[76]



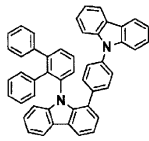
[77]



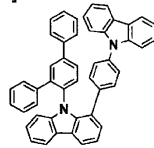
[78]



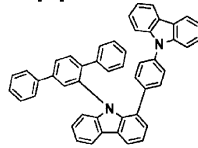
[79]



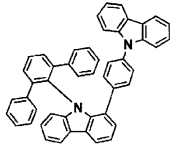
[80]



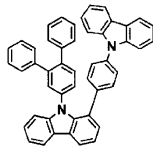
[81]



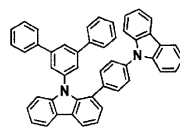
[82]



[83]

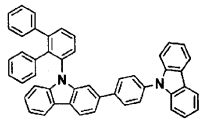


[84]

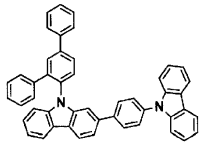


[0068]

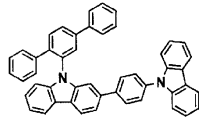
[85]



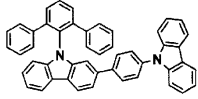
[86]



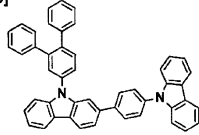
[87]



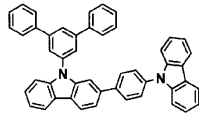
[88]



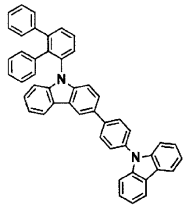
[89]



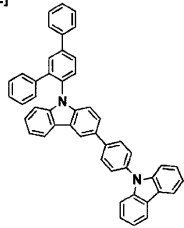
[90]



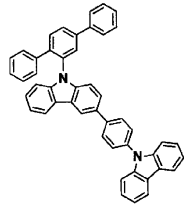
[91]



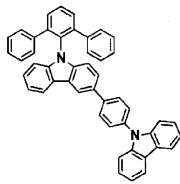
[92]



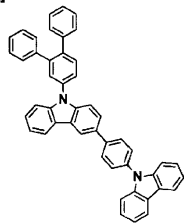
[93]



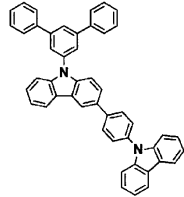
[94]



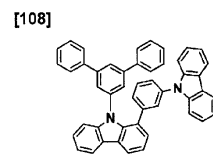
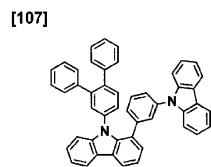
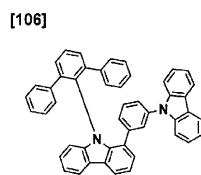
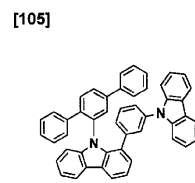
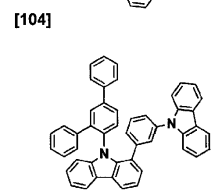
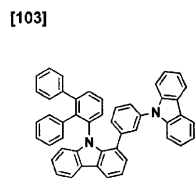
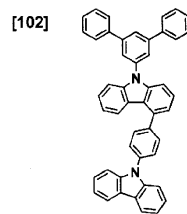
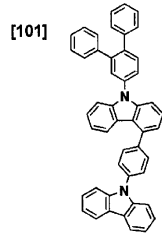
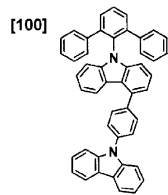
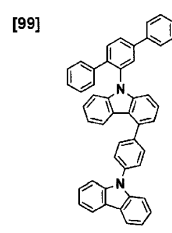
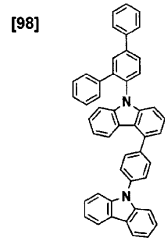
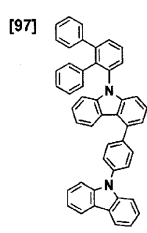
[95]



[96]

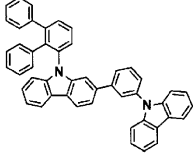


[0069]

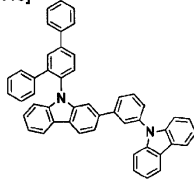


[0070]

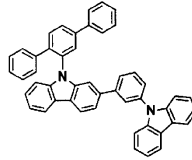
[109]



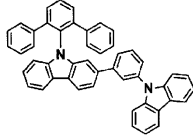
[110]



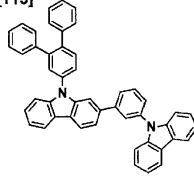
[111]



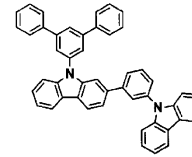
[112]



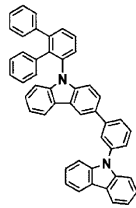
[113]



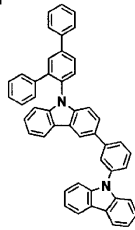
[114]



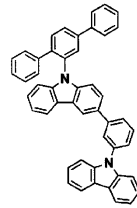
[115]



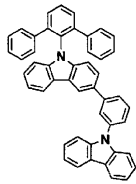
[116]



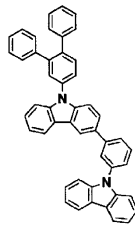
[117]



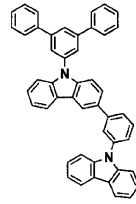
[118]



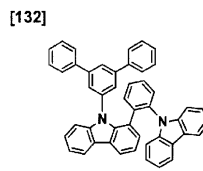
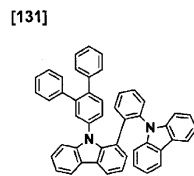
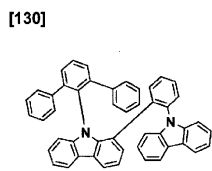
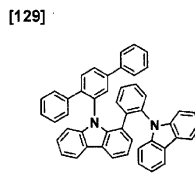
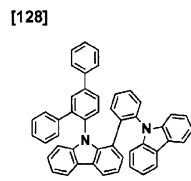
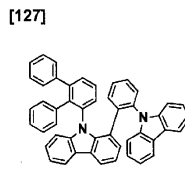
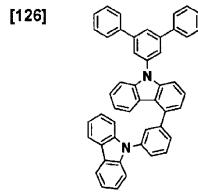
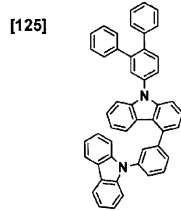
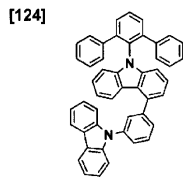
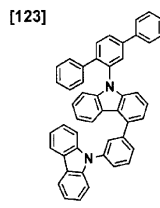
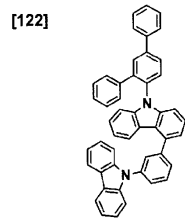
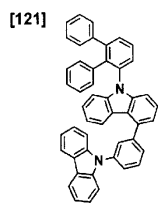
[119]



[120]

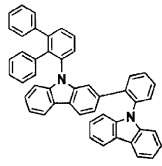


[0071]

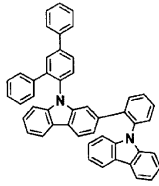


[0072]

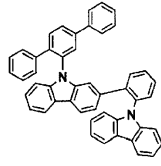
[133]



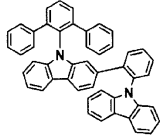
[134]



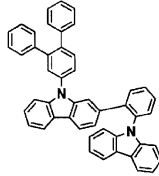
[135]



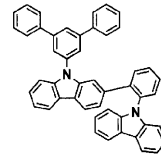
[136]



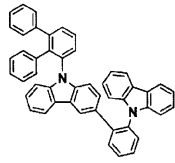
[137]



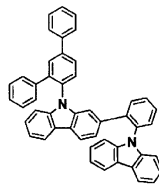
[138]



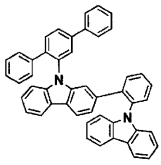
[139]



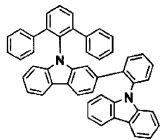
[140]



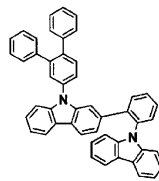
[141]



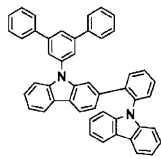
[142]



[143]

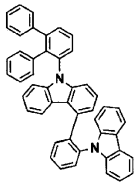


[144]

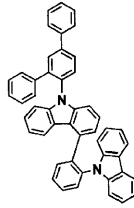


[0073]

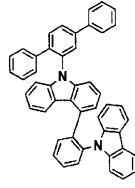
[145]



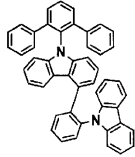
[146]



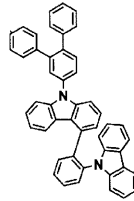
[147]



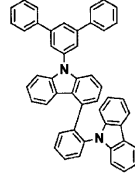
[148]



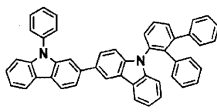
[149]



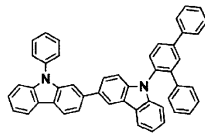
[150]



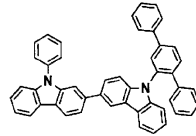
[151]



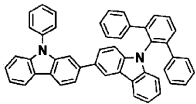
[152]



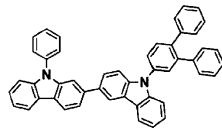
[153]



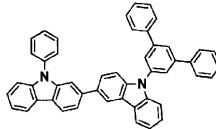
[154]



[155]

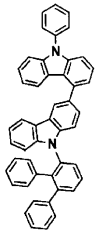


[156]

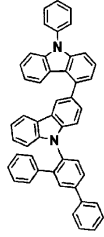


[0074]

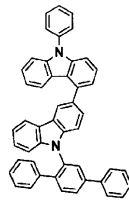
[157]



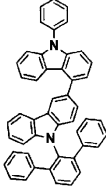
[158]



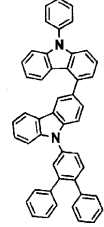
[159]



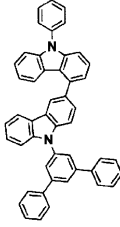
[160]



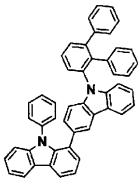
[161]



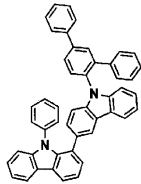
[162]



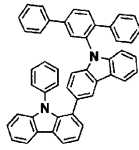
[163]



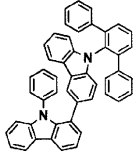
[164]



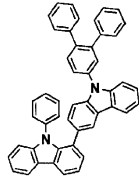
[165]



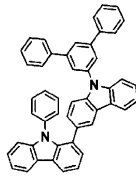
[166]



[167]

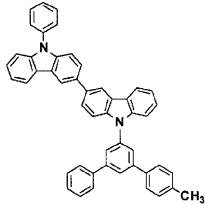


[168]

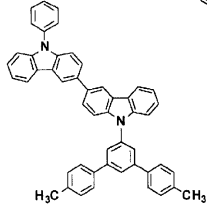


[0075]

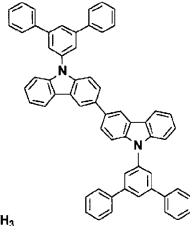
[169]



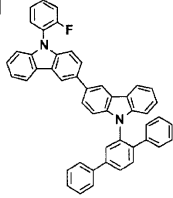
[170]



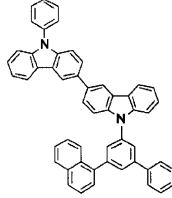
[171]



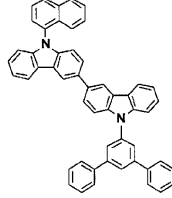
[172]



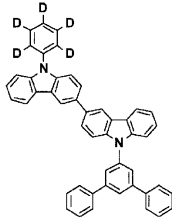
[173]



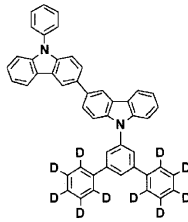
[174]



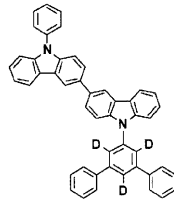
[175]



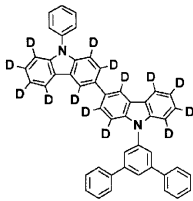
[176]



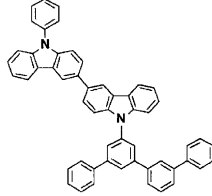
[177]



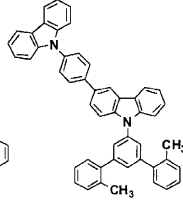
[178]



[179]

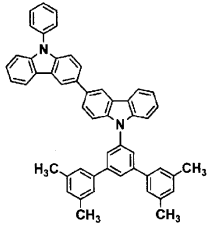


[180]

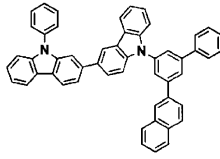


[0076]

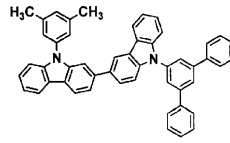
[181]



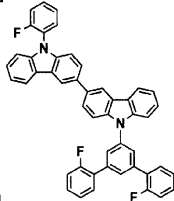
[182]



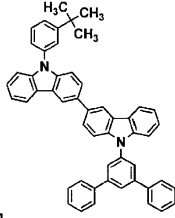
[183]



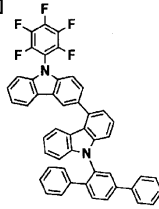
[184]



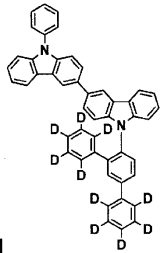
[185]



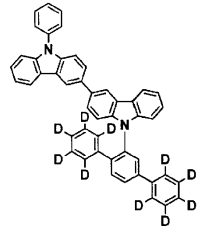
[186]



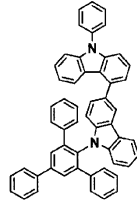
[187]



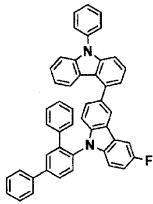
[188]



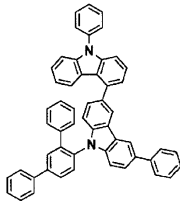
[189]



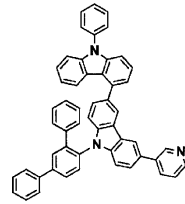
[190]



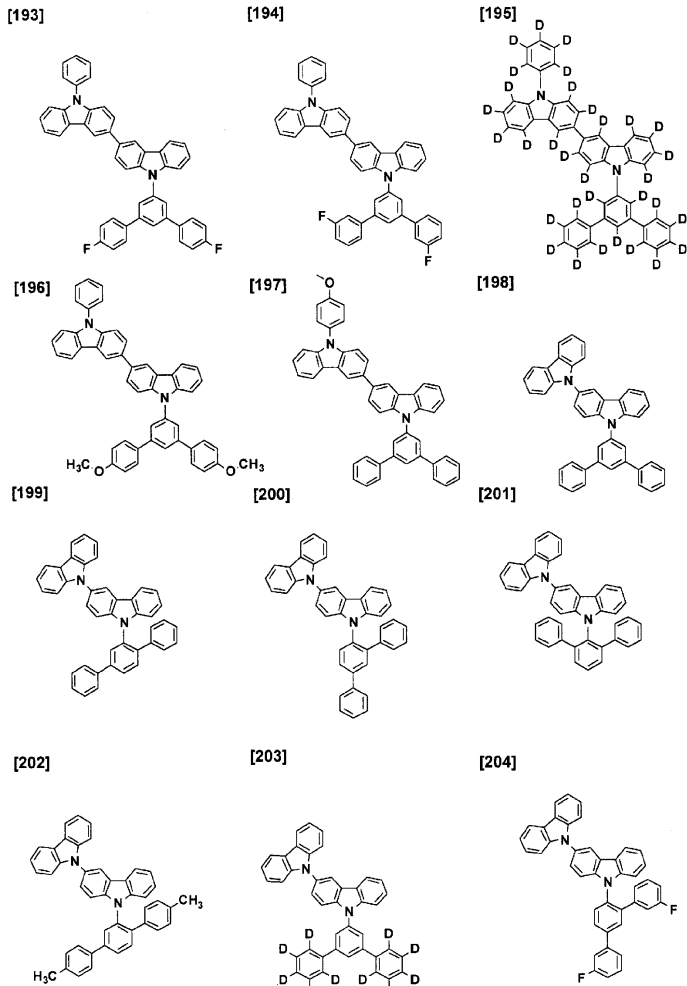
[191]



[192]



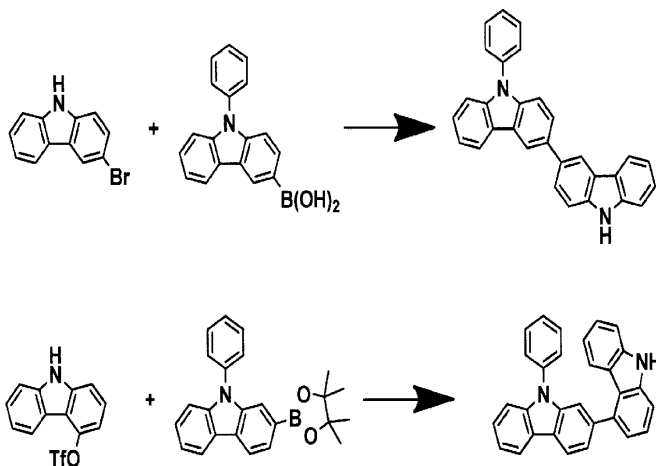
[0077]



[0078]

[0079]

상기와 같은 카르바졸 골격을 갖는 화합물의 합성에는, 공지된 방법을 사용할 수 있다. 카르바졸 2량체를 합성하는 방법으로서의 예를 들면, 팔라듐이나 동축매를 사용한 카르바졸 유도체와 할로겐화물 또는 트리플레이트화체와의 커플링 반응을 사용하는 방법이 열거되지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 일례로서, 9-페닐카르바졸-3-붕산을 사용한 예를 이하에 나타낸다.



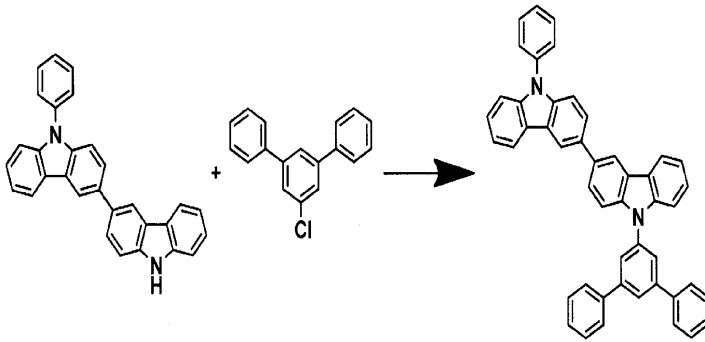
[0080]

[0081]

또한, 상기의 반응에 있어서, 9-페닐카르바졸-3-붕산 대신에 9-페닐카르바졸-2-붕산 에스테르를 이용하여도 동일하게 반응은 진행된다. 이 경우는 카르바졸 2량체의 위치 이성체를 합성할 수 있다.

[0082]

또한, 카르바졸의 N상에 치환기를 도입하는 방법으로서의, 예를 들면 팔라듐이나 동축매를 사용한 카르바졸 유도체와 할로겐화물의 커플링 반응을 사용하는 방법이 열거되지만, 이것에 한정되지 않는다.



[0083]

[0084]

일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 발광 소자 재료로서 사용된다. 여기서 본 발명에 있어서의 발광 소자 재료란 발광 소자 중 어느 하나의 층에 사용되는 재료를 나타내고, 후술하는 바와 같이, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및/또는 전자 수송층에 사용되는 재료인 것 이외에, 음극의 보호막에 사용되는 재료도 포함한다. 본 발명에 있어서의 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물을 발광 소자 중 어느 하나의 층에 사용함으로써, 높은 발광 효율이 얻어지고, 또한 내구성이 우수한 발광 소자가 얻어진다.

[0085]

다음에 본 발명의 발광 소자의 실시형태에 대해서 상세하게 설명한다. 본 발명의 발광 소자는 양극과 음극, 및 그들 양극과 음극의 사이에 개재하는 유기층을 갖고, 상기 유기층이 전기 에너지에 의해 발광한다.

[0086]

이러한 발광 소자에 있어서의 양극과 음극 사이의 층구성은 발광층만으로 이루어지는 구성 이외에, 1)발광층/전자 수송층, 2)정공 수송층/발광층, 3)정공 수송층/발광층/전자 수송층, 4)정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층, 5)정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층, 6)정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층이라고 하는 적층 구성이 열거된다. 또한, 상기 각 층은 각각 단일층, 복수층 중 어느 하나라도 되고, 도핑되어 있어도 된다.

[0087]

일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 발광 소자에 있어서 상기 중 어느 하나의 층에 사용되어도 좋지만, 정공 수송층 또는 발광층에 특히 바람직하게 사용된다.

[0088]

본 발명의 발광 소자에 있어서, 양극과 음극은 소자의 발광을 위해 충분한 전류를 공급하기 위한 역할을 갖는 것이고, 광을 인출하기 위해 적어도 한쪽은 투명 또는 반투명인 것이 바람직하다. 통상, 기판 상에 형성되는 양극을 투명 전극으로 한다.

[0089]

양극에 사용하는 재료는 정공을 유기층에 효율적으로 주입할 수 있는 재료, 또한, 광을 인출하기 위해 투명 또는 반투명이면, 산화 아연, 산화 주석, 산화 인듐, 산화 주석 인듐(ITO), 산화 아연 인듐(IZO) 등의 도전성 금속 산화물 또는 금, 은, 크롬 등의 금속, 요오드화동, 황화동 등의 무기 도전성 물질, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 폴리머 등 특별하게 한정되지 않지만, ITO글래스나 네사 글래스를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 이들의 전극 재료는 단독으로 사용해도 좋지만, 복수의 재료를 적층 또는 혼합해서 사용해도 된다. 투명 전극의 저항은 소자의 발광에 충분한 전류를 공급할 수 있으면 되므로 한정되지 않지만, 소자의 소비 전력의 관점으로부터는 저저항인 것이 바람직하다. 예를 들면, 300Ω/□ 이하의 ITO기판이면 소자 전극으로서 기능하지만, 현재에서는 10Ω/□ 정도의 기판의 공급도 가능하게 되어 있기 때문에 20Ω/□ 이하의 저저항의 기판을 사용하는 것이 특히 바람직하다. ITO의 두께는 저항값에 따라서 임의로 선택할 수 있지만, 통상 50~300nm 사이에서 사용되는 경우가 많다.

[0090]

또한, 발광 소자의 기계적 강도를 유지하기 위해서, 발광 소자를 기판 상에 형성하는 것이 바람직하다. 기판은 소다 글래스나 무알칼리 글래스 등의 글래스 기판이 바람직하게 사용된다. 글래스 기판의 두께는 기계적 강도를 유지하는데 충분한 두께이면 되므로, 0.5mm 이상이면 충분하다. 글래스의 재질에 대해서는, 글래스로부터의 용출 이온이 적은 쪽이 좋으므로 무알칼리 글래스쪽이 바람직하다. 또는 SiO₂ 등의 배리어 코팅을 실시한 소다라임 글래스도 시판되어 있으므로 이것을 사용할 수도 있다. 또한, 제 1 전극이 안정하게 기능하는 것이라면, 기판은 글래스일 필요는 없고, 예를 들면 플라스틱 기판 상에 양극을 형성해도 된다. ITO막 형성 방법은 전자선 빔법, 스퍼터링법 및 화학 반응법 등 특별히 제한을 받지 않는다.

[0091]

음극에 사용하는 재료는 전자를 효율적으로 발광층에 주입할 수 있는 물질이면 특별하게 한정되지 않는다. 일반적으로는 백금, 금, 은, 동, 철, 주석, 알루미늄, 인듐 등의 금속, 또는 이들의 금속과 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘 등의 낮은 일함수 금속과의 합금이나 다층 적층 등이 바람직하다. 그 중에서도, 주성분으로서는

알루미늄, 은, 마그네슘이 전기 저항값이나 제막하기 용이함, 막의 안정성, 발광 효율 등의 면으로부터 바람직하다. 특히, 마그네슘과 은으로 구성되면, 본 발명에 있어서의 전자 수송층 및 전자 주입층으로의 전자 주입이 용이하게 되고, 저전압 구동이 가능하게 되기 때문에 바람직하다.

[0092] 또한, 음극 보호를 위해서 백금, 금, 은, 동, 철, 주석, 알루미늄 및 인듐 등의 금속, 또는 이들 금속을 사용한 합금, 실리카, 티타니아 및 질화 규소 등의 무기물, 폴리비닐알코올, 폴리염화비닐, 탄화수소계 고분자 화합물 등의 유기 고분자화합물을 보호막층으로서 음극 상에 적층하는 것이 바람직한 예로서 열거된다. 단, 음극층으로부터 광을 인출하는 소자 구조(탑 에미션 구조)의 경우에는 보호막층은 가시 광선 영역에서 광 투과성이 있는 재료로부터 선택된다. 이들 전극의 제작법은 저항 가열, 전자선 빔, 스퍼터링, 이온 플레이팅 및 코팅 등 특별히 제한되지 않는다.

[0093] 정공 주입층은 양극과 정공 수송층 사이에 삽입되는 층이다. 정공 주입층은 1층이어도 복수의 층이 적층되어 있어도 어느 쪽이어도 된다. 정공 수송층과 양극 사이에 정공 주입층이 존재하면, 보다 저전압 구동하고, 내구 수명도 향상할뿐만 아니라, 또한 소자의 캐리어 밸런스가 향상해서 발광 효율도 향상하기 때문에 바람직하다.

[0094] 정공 주입층에 사용되는 재료는 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면 4,4'-비스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)비페닐(TPD), 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐 아미노)비페닐(NPD), 4,4'-비스(N,N-비스(4-비페닐릴)아미노)비페닐(TBDB), 비스(N,N'-디페닐-4-아미노페닐)-N,N-디페닐-4,4'-디아미노-1,1'-비페닐(TPD232), N⁴,N^{4'}-([1,1'-비페닐]-4,4'-디일)비스(N⁴,N^{4'},N^{4'}-트리페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)이라고 한 벤지딘 유도체, 4,4',4''-트리스(3-메틸페닐(페닐)아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4''-트리스(1-나프틸(페닐)아미노)트리페닐아민(1-TNATA) 등의 스타버스트 아릴아민이라고 불리는 재료군, 비스(N-아릴카르바졸) 또는 비스(N-알킬카르바졸) 등의 비스카르바졸 유도체, N-([1,1'-비페닐]-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민 등의 모노카르바졸 유도체, 피라졸린 유도체, 스틸벤계 화합물, 히드라존계 화합물, 벤조푸란 유도체, 티오펜 유도체, 옥사디아졸 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체 등의 복소환 화합물, 폴리머계에서는 상기 단량체를 측쇄에 갖는 폴리카보네이트나 스티렌 유도체, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리플루오렌, 폴리비닐카르바졸 및 폴리실란 등이 사용된다. 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물을 사용할 수도 있다. 그 중에서도 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물보다 낮은 HOMO 준위를 갖고, 양극으로부터 정공 수송층으로 원활하게 정공을 주입 수송한다고 하는 관점으로부터 벤지딘 유도체, 스타버스트 아릴아민계 재료군, 모노카르바졸 유도체가 보다 바람직하게 사용된다.

[0095] 이들 재료는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상의 재료를 혼합해서 사용해도 된다. 또한 복수의 재료를 적층해서 정공 주입층으로 하여도 된다. 또한, 이 정공 주입층이 엑셉터성 화합물 단독으로 구성되어 있거나, 또는 상기와 같은 정공 주입재료에 엑셉터성 화합물을 도핑해서 사용하면, 상승한 효과가 보다 현저하게 얻어지므로 보다 바람직하다. 엑셉터성 화합물이란 단층막으로서 사용하는 경우는 접하고 있는 정공 수송층과, 도핑해서 사용하는 경우에는 정공 주입층을 구성하는 재료와 전하 이동 착체를 형성하는 재료이다. 이러한 재료를 사용하면 정공 주입층의 도전성이 향상하고, 보다 소자의 구동 전압 저하에 기여하고, 발광 효율의 향상, 내구 수명 향상이라고 하는 효과가 얻어진다.

[0096] 엑셉터성 화합물의 예로서는 염화철(III), 염화알루미늄, 염화갈륨, 염화인듐, 염화안티몬과 같은 금속 염화물, 산화몰리브덴, 산화바나듐, 산화텅스텐, 산화루테튬과 같은 금속 산화물, 트리스(4-브로모페닐)알루미늄헥사클로로안티모네이트(TBPAH)와 같은 전하 이동 착체가 열거된다. 또한, 분자내에 니트로기, 시아노기, 할로젠 또는 트리플루오로메틸기를 갖는 유기 화합물이나 퀴논계 화합물, 산무수물계 화합물, 플러렌 등도 바람직하게 사용된다. 이들 화합물의 구체적인 예로서는 헥사시아노부타디엔, 헥사시아노벤젠, 테트라시아노에틸렌, 테트라시아노퀴노디메탄(TCNQ), 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄(F4-TCNQ), 4,4',4''-((1E,1'E,1"E)-시클로프로판-1,2,3-트리이리덴트리스(시아노메탄일리리덴))트리스(2,3,5,6-테트라플루오로벤조니트릴) 등의 라디알렌 유도체, p-플루오라닐, p-클로라닐, p-브로마닐, p-벤조퀴논, 2,6-디클로로벤조퀴논, 2,5-디클로로벤조퀴논, 테트라메틸벤조퀴논, 1,2,4,5-테트라시아노벤젠, o-디시아노벤젠, p-디시아노벤젠, 디피라지노[2,3-f:2',3'-h]퀴놀살린-2,3,6,7,10,11-헥사카르보니트릴(HAT(CN)₆), 1,4-디시아노테트라플루오로벤젠, 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논, p-디니트로벤젠, m-디니트로벤젠, o-디니트로벤젠, p-시아노니트로벤젠, m-시아노니트로벤젠, o-시아노니트로벤젠, 1,4-나프토크논, 2,3-디클로로나프토크논, 1-니트로나프탈렌, 2-니트로나프탈렌, 1,3-디니트로나프탈렌, 1,5-디니트로나프탈렌, 9-시아노안트라센, 9-니트로안트라센, 9,10-안트라퀴논, 1,3,6,8-테트라니트로카르바졸, 2,4,7-트리니트로-9-플루오레논, 2,3,5,6-테트라시아노피리딘, 말레산 무수물, 프탈산 무수물, C60

및 C70 등이 열거된다.

- [0097] 이들 중에서도 금속 산화물이나 시아노기 함유 화합물이 취급이 쉽고, 증착도 쉽기 때문에, 용이하게 상술한 효과가 얻어지므로 바람직하다. 정공 주입층이 역셉터성 화합물 단독으로 구성되는 경우, 또는 정공 주입층에 역셉터성 화합물이 도핑되어 있는 경우 중 어느 쪽의 경우도, 정공 주입층은 1층이어도 되고, 복수의 층이 적층되어서 구성되어 있어도 된다.
- [0098] 정공 수송층은 양극으로부터 주입된 정공을 발광층까지 수송하는 층이다. 정공 수송층은 단층이어도 복수의 층이 적층되어서 구성되어 있어도 어느 쪽이라도 된다.
- [0099] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 5.3~6.0eV의 이온화 포텐셜(증착막의 AC-2(RIKEN KEIKI Co., Ltd.) 측정값), 높은 3중항 준위, 높은 정공 수송성 및 박막 안정성을 갖고 있기 때문에, 발광 소자의 정공 주입층 및 정공 수송층에 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 종래의 벤지딘 골격을 갖는 정공 수송 재료에 대하여 에너지갭이 크기 때문, LUMO 준위가 높아 전자 블록성이 우수하다. 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 3중항 발광 재료를 사용한 소자의 정공 수송 재료로서 사용하는 것이 바람직하다. 종래의 벤지딘 골격을 갖는 정공 수송 재료는 3중항 준위가 낮고, 3중항 발광성 도펀트를 함유하는 발광층에 직접 접하고 있으면 3중항 여기 에너지의 누설이 발생하고, 발광 효율이 저하하지만, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 높은 3중항 준위를 갖고 있어, 그러한 문제가 발생하지 않기 때문이다.
- [0100] 복수층의 정공 수송층으로 구성되는 경우는, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물을 포함하는 정공 수송층은 발광층에 직접 접하고 있는 것이 바람직하다. 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 높은 전자 블록성을 갖고 있고, 발광층으로부터 유출되는 전자의 침입을 방지할 수 있기 때문이다. 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 높은 3중항 준위를 갖고 있기 때문에, 3중항 발광 재료의 여기 에너지를 가두는 효과도 갖고 있다. 그 때문에 발광층에 3중항 발광 재료가 포함되는 경우도 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물을 포함하는 정공 수송층은 발광층에 직접 접하고 있는 것이 바람직하다. 특히, 발광층에 전자 수송성의 호스트 재료를 사용하면, 발광층 중에서 생성한 여기자가 정공 수송층에서 누설될 가능성이 높기 때문에, 3중항 준위가 높은 본 발명의 화합물이 바람직하게 사용된다.
- [0101] 정공 수송층은 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물만으로 구성되어 있어도 되고, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서 다른 재료가 혼합되어 있어도 된다. 이 경우, 사용되는 다른 재료로서는 예를 들면, 4,4'-비스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)비페닐(TPD), 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)비페닐(NPD), 4,4'-비스(N,N-비스(4-비페닐릴)아미노)비페닐(TBDB), 비스(N,N'-디페닐-4-아미노페닐)-N,N'-디페닐-4,4'-디아미노-1,1'-비페닐(TPD232), N⁴,N⁴'-([1,1'-비페닐]-4,4'-디일)비스(N⁴,N⁴',N⁴'-트리페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)이라고 한 벤지딘 유도체, 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐(페닐)아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(1-나프틸(페닐)아미노)트리페닐아민(1-TNATA) 등의 스타버스트 아릴아민이라고 불리는 재료군, 비스(N-아릴카르바졸) 또는 비스(N-알킬카르바졸) 등의 비스카르바졸 유도체, N-([1,1'-비페닐]-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민 등의 모노카르바졸 유도체, 피라졸린 유도체, 스티벤계 화합물, 히드라존계 화합물, 벤조푸란 유도체, 티오펜 유도체, 옥사디아졸 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체 등의 복소환 화합물, 폴리머계에서는 상기 단량체를 측쇄에 갖는 폴리카보네이트나 스티렌 유도체, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리플루오렌, 폴리비닐카르바졸 및 폴리실란 등이 열거된다.
- [0102] 발광층은 단일층, 복수층 중 어느 쪽이라도 좋고, 각각 발광 재료(호스트 재료, 도펀트 재료)에 의해 형성되고, 이것은 호스트 재료와 도펀트 재료의 혼합물이어도, 호스트 재료 단독이어도, 어떠한 것이어도 좋다. 즉, 본 발명의 발광 소자에서는 각 발광층에 있어서, 호스트 재료 또는 도펀트 재료만이 발광해도 되고, 호스트 재료와 도펀트 재료가 함께 발광해도 된다. 전기 에너지를 효율적으로 이용하고, 고색순도의 발광을 얻는다고 하는 관점으로부터는 발광층은 호스트 재료와 도펀트 재료의 혼합으로 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 호스트 재료와 도펀트 재료는 각각 1종류이어도, 복수의 조합이어도, 어떠한 것이어도 좋다. 도펀트 재료는 호스트 재료의 전체에 포함되어 있어도, 부분적으로 포함되어 있어도, 어떠한 것이어도 좋다. 도펀트 재료는 적층되어 있어도, 분산되어 있어도, 어떠한 것이어도 좋다. 도펀트 재료는 발광색의 제어가 가능하다. 도펀트 재료의 양은 지나치게 많으면 농도 소광 현상이 일어나기 때문에 호스트 재료에 대하여 30중량% 이하로 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20중량% 이하이다. 도핑 방법은 호스트 재료와의 공증착법에 의해 형성할 수 있지만, 호스트 재료와 미리 혼합하고나서 동시에 증착해도 된다.
- [0103] 발광 재료는 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물 이외에, 이전부터 발광체로서 알려져 있었던 안트라센이나 피렌 등의 축합환 유도체, 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄을 비롯한 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 비스

스티릴안트라센 유도체나 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 인덴 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리논 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 옥사디아졸 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 디벤조푸란 유도체, 디벤조티오펜 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 폴리머계에서는 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 그리고 폴리티오펜 유도체 등을 사용할 수 있지만 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0104] 발광 재료에 함유되는 호스트 재료는 화합물 1종만으로 한정할 필요는 없고, 본 발명의 복수의 화합물을 혼합해서 사용하거나, 그 밖의 호스트 재료의 1종류 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 또한, 적층해서 사용해도 된다. 호스트 재료로서는 특별하게 한정되지 않지만, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 나프타센, 트리페닐렌, 페릴렌, 플루오란텐, 플루오렌, 인덴 등의 축합 아릴환을 갖는 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 킬레이트화옥시노이드화합물, 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 인덴 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리논 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 피롤로피롤 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 디벤조푸란 유도체, 디벤조티오펜 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 피리미딘 유도체, 트리아진 유도체, 폴리머계에서는 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체, 폴리비닐카르바졸 유도체, 폴리티오펜 유도체 등을 사용할 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다. 그 중에서도 발광층이 3중항 발광(인광 발광)을 행할 때에 사용되는 호스트로서는 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 디벤조푸란 유도체, 디벤조티오펜 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 피리미딘 유도체, 트리아진 유도체, 트리페닐렌 유도체 등이 바람직하게 사용된다.

[0105] 그 중에서도, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 5.3~6.0eV의 이온화 포텐셜(증착막의 AC-2(RIKEN KEIKI Co., Ltd.) 측정값), 높은 3중항 준위, 높은 정공 수송성 및 박막 안정성을 갖고 있기 때문에, 발광 소자의 발광층에 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 종래의 벤지딘 골격을 갖는 정공 수송성이 높은 재료에 대하여 에너지갭이 크기 때문에, LUMO 준위가 높아 전자 블록성이 우수하다. 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 3중항 발광 재료를 사용한 소자의 호스트 재료로서 사용하는 것이 바람직하다. 3중항 준위가 낮고, 3중항 발광성 도펀트를 함유하는 발광층에 직접 접하고 있으면 3중항 여기에너지의 누설이 발생하고, 발광 효율이 저하하지만, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 높은 3중항 준위를 갖고 있어, 그러한 문제가 발생하지 않기 때문이다. 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 상술한 바와 같이 양호한 정공 주입 수송성을 나타내고, 전자 블록성도 향상하기 때문에, 정공 수송성 호스트로서 사용할 수 있다. 또한, 전자 수송성 호스트와 조합시켜서 사용하면 발광층내에서의 캐리어가 증가하고, 재결합 확률이 증대하기 때문에, 발광 효율이 향상하므로 바람직하다. 전자 수송성 호스트 재료는 특별하게 한정되지 않지만, 피리미딘 골격 또는 트리아진 골격을 포함하는 카르바졸 화합물 또는 카르바졸 부위를 갖는 화합물이 바람직하게 사용된다.

[0106] 발광 재료에 함유되는 도펀트 재료는 특별하게 한정되지 않지만, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 크리센, 플루오렌, 벤조플루오렌, 피렌, 트리페닐렌, 페릴렌, 플루오렌, 인덴 등의 아릴환을 갖는 화합물이나 그 유도체(예를 들면, 2-(벤조티아졸-2-일)-9,10-디페닐안트라센이나 5,6,11,12-테트라페닐나프타센 등), 푸란, 피롤, 티오펜, 실롤, 9-실라플루오렌, 9,9'-스피로비실라플루오렌, 벤조티오펜, 벤조푸란, 인돌, 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 이미다조피리딘, 페난트롤린, 피라진, 나프티리딘, 퀴놀살린, 피롤로피리딘, 티오크산텐 등의 헤테로아릴환을 갖는 화합물이나 그 유도체, 디스티릴벤젠 유도체, 4,4'-비스(2-(4-디페닐아미노페닐)에테닐)비페닐, 4,4'-비스(N-(스틸벤-4-일)-N-페닐아미노)스틸벤 등의 아미노스티릴 유도체, 방향족 아세틸렌 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 스틸벤 유도체, 알다진 유도체, 피로메텐 유도체, 디케토피롤로[3,4-c]피롤 유도체, 2,3,5,6-1H,4H-테트라히드로-9-(2'-벤조티아졸릴)퀴놀리노[9,9a,1-g] 쿠마린 등의 쿠마린 유도체, 이미다졸, 티아졸, 티아디아졸, 카르바졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 트리아졸 등의 아졸 유도체 및 그 금속 착체 및 N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디페닐-1,1'-디아민으로 대표되는 방향족 아민 유도체 등이 열거된다.

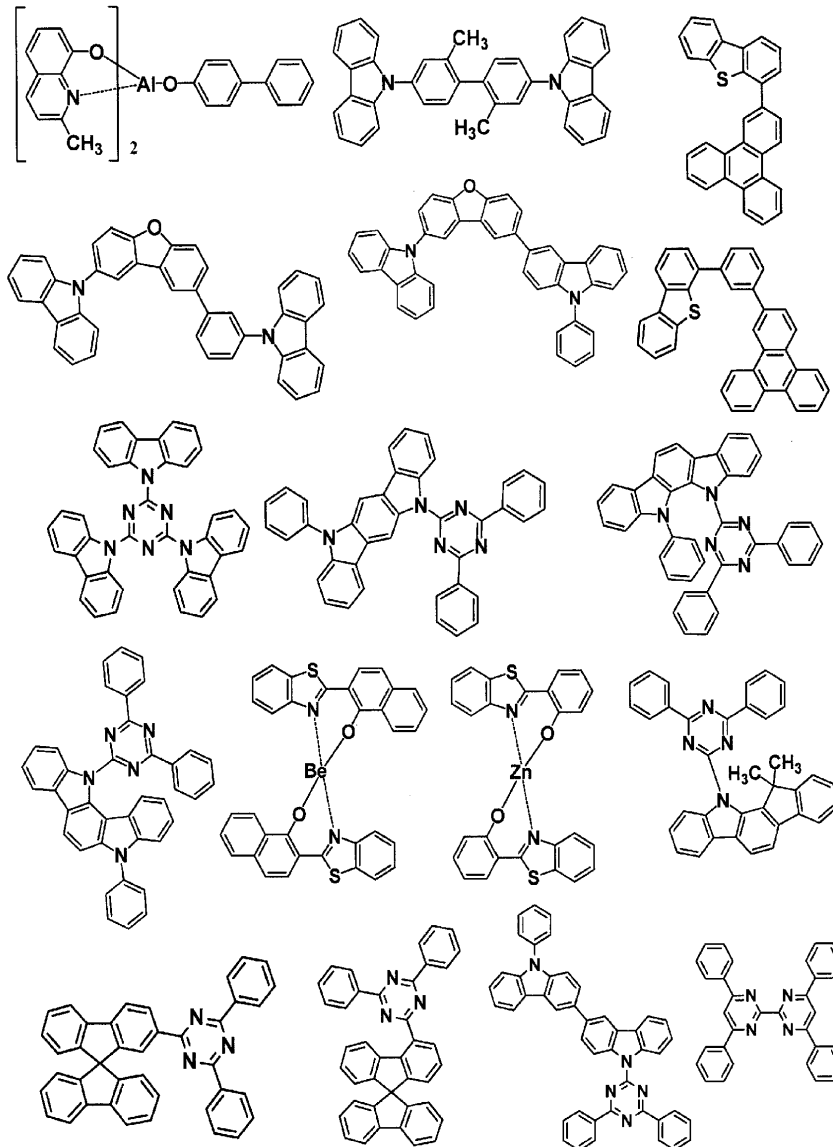
[0107] 그 중에서도 발광층이 3중항 발광(인광 발광)을 행할 때에 사용되는 도펀트로서는 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 오스뮴(Os) 및 레늄(Re)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 착체 화합물인 것이 바람직하다. 배위자는 페닐피리딘 골격 또는 페닐퀴놀린 골격 등의 질소 함유 방향족 복소환을 갖는 것이 바람직하다. 그러나, 이들에 한정되지 않고, 요구되는 발광색, 소자 성능, 호스트 화합물과의 관계로부터 적절한 착체가 선택된다. 구체적으로는 트리스(2-페닐피리딜)이리듐 착체, 트리스{2-(2-티오펜)피리딜}이리듐 착체, 트리스(2-(2-벤조티오펜)피리딜)이리듐 착체, 트리스(2-페닐벤조티아졸)이리듐 착체, 트리스(2-페닐벤조옥사졸)이리듐 착체, 트리스벤조퀴놀린이리듐 착체, 비스(2-페닐피리딜)(아세틸아세토나토)이

리튬 착체, 비스{2-(2-티오펜일)피리딜}이리튬 착체, 비스{2-(2-벤조티오펜일)피리딜}(아세틸아세토나토)이리튬 착체, 비스(2-페닐벤조티아졸)(아세틸아세토나토)이리튬 착체, 비스(2-페닐벤조옥사졸)(아세틸아세토나토)이리튬 착체, 비스벤조퀴놀린(아세틸아세토나토)이리튬 착체, 비스{2-(2,4-디플루오로페닐)피리딜}(아세틸아세토나토)이리튬 착체, 테트라에틸포르피린백금 착체, {트리스(세노일트리플루오로아세톤)모노(1,10-페난트롤린)}유로퓸 착체, {트리스(세노일트리플루오로아세톤)모노(4,7-디페닐-1,10-페난트롤린)}유로퓸 착체, {트리스(1,3-디페닐-1,3-프로판디온)모노(1,10-페난트롤린)}유로퓸 착체, 트리스아세틸아세톤테르븀 착체 등이 열거된다. 또한, 일본특허공개 2009-130141호에 기재되어 있는 인광 불순물도 바람직하게 사용된다. 이들에 한정되는 것은 아니지만, 고효율 발광이 얻어지기 쉽기 때문에 이리튬 착체 또는 백금 착체가 바람직하게 사용된다.

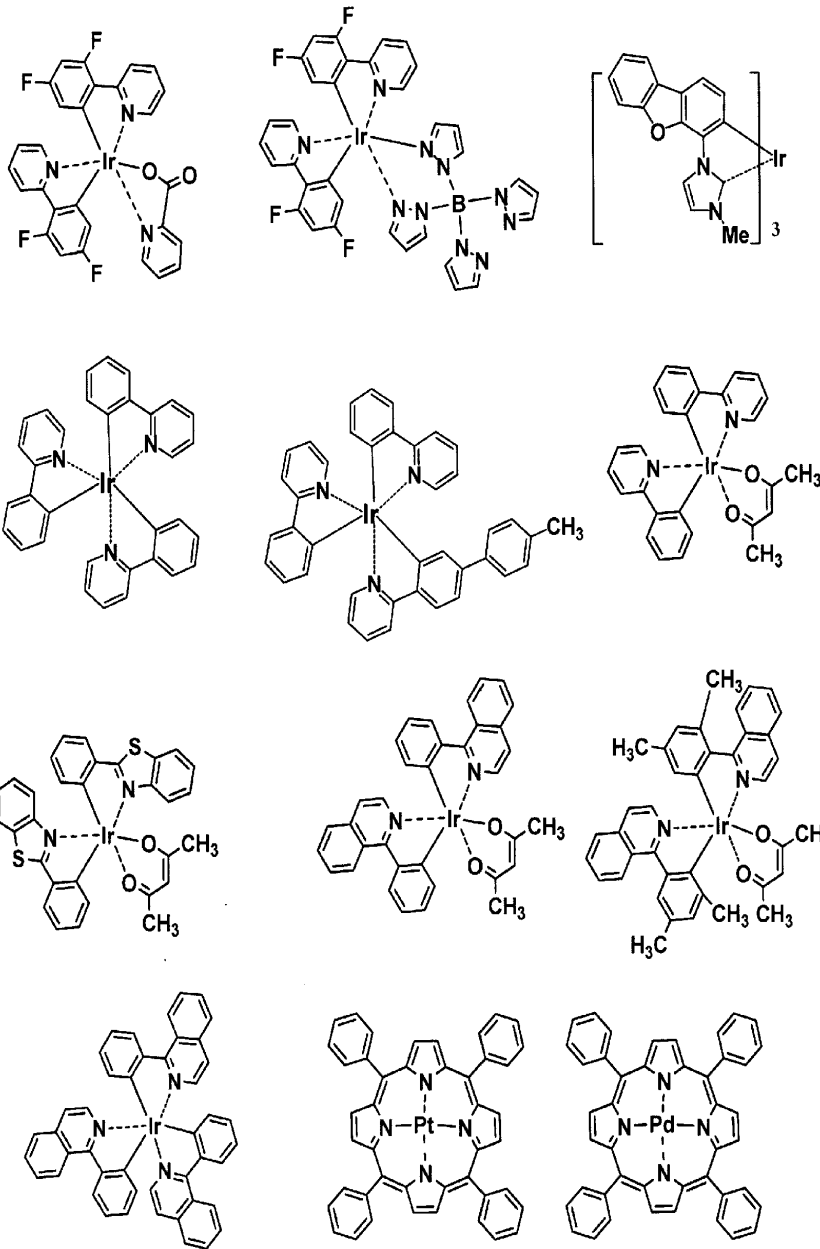
[0108] 도펀트 재료로서 사용되는 상기 3중항 발광 재료는 발광층 중에 각각 1종류만이 함유되어 있어도 좋고, 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 3중항 발광 재료를 2종 이상 사용할 때는 도펀트 재료의 총중량이 호스트 재료에 대하여 30중량% 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20중량% 이하이다.

[0109] 또한, 발광층에는 상기 호스트 재료 및 3중항 발광 재료 이외에, 발광층내의 캐리어 밸런스를 조정하기 위해서나 발광층의 층구조를 안정화시키기 위한 제 3 성분을 더 함유하고 있어도 된다. 단, 제 3 성분으로서는 일반식 (1)으로 나타내어지는 카르바졸 골격을 갖는 화합물로 이루어지는 호스트 재료 및 3중항 발광 재료로 이루어지는 도펀트 재료와의 사이에서 상호 작용을 일으키지 않는 재료를 선택한다.

[0110] 3중항 발광계에 있어서의 바람직한 호스트 및 도펀트로서는 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 이하와 같은 예가 열거된다.



[0111]



[0112]

[0113]

이들 이외에도, Appl. Phys. Lett. 78, 1622(2001), Nature 395, 151(1998), Appl. Phys. Lett. 90, 123509(2007), Org. Electron. 1, 15(2000), 미국특허공개 2005-202194, 국제공개 제2005-14551호, 미국특허공개 2003-175553, 국제 공개 제2001-39234호, 미국특허공개 2006-0280965, Appl. Phys. Lett. 77, 2280(2000), 국제공개 제2004-93207호, 국제공개 제2005-89025호, 국제공개 제2006-132173호, 일본특허공개 2005-11610호, 일본특허공개 2007-254297호, 국제공개 제2007-63796호, 국제공개 제2007-63754호, 국제공개 제2008-56746호, 국제공개 제2008-146839호, 국제공개 제2009-84546호, 국제공개 제2005-30900호, 국제공개 제2006-114966호, 미국특허공개 2006-835469, 미국특허공개 2006-202194, 미국특허공개 2007-087321, Adv. Mater. 19, 739(2007), 국제공개 제2003-40257호, Chem. Mater. 17, 3532(2005), Adv. Mater. 17, 1059(2005), Inorg. Chem. 40, 1704(2001), 미국특허공개 2002-034656, 미국특허공개 2006-687266, Chem. Mater. 16, 2480(2004), 미국특허공개 2007-190359, 미국특허공개 2006-008670, 일본특허공개 2007-123392호, Adv. Mater. 16, 2003(2004), Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800, Appl. Phys. Lett. 86, 153505(2005), Chem. Lett. 34, 592(2005), Chem. Commun. 2906(2005), Inorg. Chem. 42, 1248(2003), 국제공개 제2002-2714호, 국제공개 제2006-9024호, 미국특허공개 2006-251923, 국제공개 제2006-56418호, 미국특허공개 2005-260441, 미국특허공개 2007-190359, 미국특허공개 2002-134984, Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1(2008), Chem. Mater. 18, 5119(2006), Inorg. Chem. 46, 4308(2007), 국제공개 제2005-123873호, 국제공개 제2007-4380호, 국제공개 제2006-82742호, 미국특허공개 2005-260449, Organometallics 23, 3745(2004), Appl. Phys. Lett. 74, 1361(1999), 국제공개 제

2006-98120호, 국제공개 제2006-103874호, 국제공개 제2012-13271호, 국제공개 제2011-141109호, 국제공개 제2011-55934호, 국제공개 제2011-139055호, 국제공개 제2011-137072호, 국제공개 제2011-125680호, 국제공개 제2011-132684호, 국제공개 제2011-132683호 등에 개시된 호스트 및 도펀트도 사용할 수 있다.

[0114] 본 발명에 있어서, 전자 수송층이란 음극으로부터 전자가 주입되고, 또한 전자를 수송하는 층이다. 전자 수송층에는 전자 주입 효율이 높고, 주입된 전자를 효율적으로 수송하는 것이 요구된다. 그 때문에 전자 수송층은 전자 친화력이 크고, 게다가 전자 이동도가 크고, 또한 안정성이 우수하고, 트랩이 되는 불순물이 제조시 및 사용시에 발생하기 어려운 물질인 것이 요구된다. 특히 막두께를 두껍게 적층하는 경우에는, 저분자량의 화합물은 결정화하는 등해서 막질이 열화하기 쉽기 때문에 안정한 막질을 유지하는 분자량 400이상의 화합물이 바람직하다. 그러나, 정공과 전자의 수송 밸런스를 고려한 경우에, 전자 수송층이 양극으로부터의 정공이 재결합하지 않고 음극측으로 흐르는 것을 효율적으로 저지할 수 있는 역할을 주로 달성하면, 전자 수송 능력이 그것 정도 높지 않은 재료로 구성되어 있어도, 발광 효율을 향상시키는 효과는 전자 수송 능력이 높은 재료로 구성되어 있는 경우와 동등하게 된다. 따라서, 본 발명에 있어서의 전자 수송층에는 정공의 이동을 효율적으로 저지할 수 있는 정공 저지층도 동의의 것으로서 포함한다.

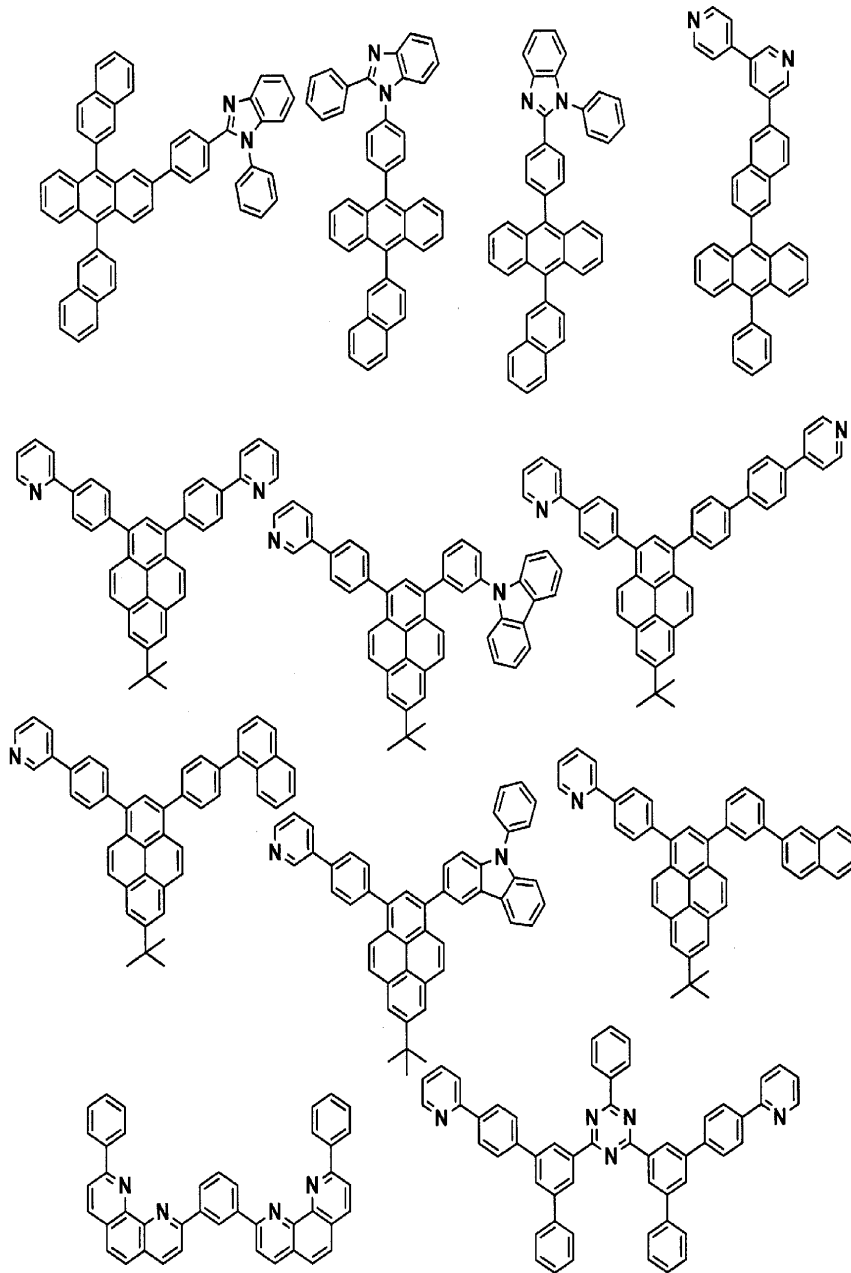
[0115] 전자 수송층에 사용되는 전자 수송 재료로서는 나프탈렌, 안트라센 등의 축합 다환 방향족 유도체, 4,4'-비스(디페닐에테닐)비페닐로 대표되는 스티릴계 방향족 유도체, 안트라퀴논이나 디페노퀴논 등의 퀴논 유도체, 인옥사이드 유도체, 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(III) 등의 퀴놀리놀 착체, 벤조퀴놀리놀 착체, 히드록시아졸 착체, 아조메틴 착체, 트로포론 금속 착체 및 플라보놀 금속 착체 등의 각종 금속 착체가 열거되지만, 구동 전압을 저감하고, 고효율 발광이 얻어지는 것으로부터 탄소, 수소, 질소, 산소, 규소, 인 중에서 선택되는 원소로 구성되고, 전자 수용성 질소를 포함하는 헤테로아릴환 구조를 갖는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0116] 여기서, 말하는 전자 수용성 질소란 인접 원자와의 사이에 다중 결합을 형성하고 있는 질소 원자를 나타낸다. 질소 원자가 높은 전자 음성도를 갖기 때문에 상기 다중 결합은 전자 수용적인 성질을 갖는다. 그 때문에, 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환은 높은 전자 친화성을 갖는다. 전자 수용성 질소를 갖는 전자 수송 재료는 높은 전자 친화력을 갖는 음극으로부터의 전자를 받기 쉽게 하고, 보다 저전압 구동이 가능해진다. 또한, 발광층으로의 전자의 공급이 많아지고, 재결합 확률이 높게 되므로 발광 효율이 향상한다.

[0117] 전자 수용성 질소를 포함하는 헤테로아릴환으로서 예를 들면, 피리딘환, 피라진환, 피리미딘환, 퀴놀린환, 퀴녹살린환, 나프티리딘환, 피리미드피리미딘환, 벤조퀴놀린환, 페난트롤린환, 이미다졸환, 옥사졸환, 옥사디아졸환, 트리아졸환, 티아졸환, 티아디아졸환, 벤조옥사졸환, 벤조티아졸환, 벤즈이미다졸환, 페난트로이미다졸환 등이 열거된다.

[0118] 이들 헤테로아릴환 구조를 갖는 화합물로서는 예를 들면, 벤즈이미다졸 유도체, 벤즈옥사졸 유도체, 벤즈티아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 피라진 유도체, 페난트롤린 유도체, 퀴녹살린 유도체, 퀴놀린 유도체, 벤조퀴놀린 유도체, 비피리딘이나 터피리딘 등의 올리고피리딘 유도체, 퀴녹살린 유도체 및 나프티리딘 유도체 등이 바람직한 화합물로서 열거된다. 그 중에서도 트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠 등의 이미다졸 유도체, 1,3-비스[(4-tert-부틸페닐)1,3,4-옥사디아졸릴]페닐렌 등의 옥사디아졸 유도체, N-나프틸-2,5-디페닐-1,3,4-트리아졸 등의 트리아졸 유도체, 바토쿠프로인이나 1,3-비스(1,10-페난트롤린-9-일)벤젠 등의 페난트롤린 유도체, 2,2'-비스(벤조[h]퀴놀린-2-일)-9,9'-스피로비플루오렌 등의 벤조퀴놀린 유도체, 2,5-비스(6'-(2',2"-비피리딜))-1,1-디메틸-3,4-디페닐실롤 등의 비피리딘 유도체, 1,3-비스(4'-(2,2':6'2"-터피리디닐))벤젠 등의 터피리딘 유도체, 비스(1-나프틸)-4-(1,8-나프티리딘-2-일)페닐포스핀옥사이드 등의 나프티리딘 유도체가 전자 수송능의 관점으로부터 바람직하게 사용된다. 또한, 이들의 유도체가 축합 다환 방향족 골격을 갖고 있으면, 유리전이온도가 향상함과 아울러, 전자 이동도도 커져 발광 소자의 저전압화의 효과가 크므로 보다 바람직하다. 또한, 소자 내구 수명이 향상하고, 합성의 용이성, 원료 입수가 용이한 것을 고려하면, 축합 다환 방향족 골격은 안트라센 골격, 피렌 골격 또는 페난트롤린 골격인 것이 특히 바람직하다. 상기 전자 수송 재료는 단독으로 사용되지만, 상기 전자 수송 재료의 2종 이상을 혼합해서 사용하거나, 그 밖의 전자 수송 재료의 1종 이상을 상기의 전자 수송 재료에 혼합해서 사용해도 상관없다.

[0119] 바람직한 전자 수송 재료로서는 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 이하와 같은 예가 열거된다.



[0120]

[0121] 이들 이외에도, 국제공개 제2004-63159호, 국제공개 제2003-60956호, Appl. Phys. Lett. 74, 865(1999), Org. Electron. 4, 113(2003), 국제공개 제2010-113743호, 국제공개 제2010-1817호 등에 개시된 전자 수송 재료도 사용할 수 있다.

[0122] 상기 전자 수송 재료는 단독으로도 사용되지만, 상기 전자 수송 재료의 2종 이상을 혼합해서 사용하거나, 그 밖의 전자 수송 재료의 1종 이상을 상기의 전자 수송 재료에 혼합해서 사용해도 상관없다. 또한, 도너성 화합물을 함유해도 된다. 여기서, 도너성 화합물이란 전자 주입 장벽의 개선에 의해, 음극 또는 전자 주입층으로부터의 전자 수송층으로의 전자 주입을 용이하게 하고, 또한 전자 수송층의 전기 전도성을 향상시키는 화합물이다.

[0123] 도너성 화합물의 바람직한 예로서는 알칼리 금속, 알칼리 금속을 함유하는 무기염, 알칼리 금속과 유기물의 착체, 알칼리 토류 금속, 알칼리 토류 금속을 함유하는 무기염 또는 알칼리 토류 금속과 유기물의 착체 등이 열거된다. 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속의 바람직한 종류로서는 낮은 일함수로 전자 수송능 향상의 효과가 큰 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘이라고 한 알칼리 금속이나, 마그네슘, 칼슘, 세륨, 바륨이라고 한 알칼리 토류 금속이 열거된다.

[0124] 또한, 진공 중에서의 증착이 용이하고, 취급이 우수하기 때문에 금속 단체보다도 무기염 또는 유기물과의 착체

의 상태인 것이 바람직하다. 또한, 대기 중에서의 취급을 용이하게 하고, 첨가 농도의 제어의 용이함의 점에서, 유기물과의 착체의 상태에 있는 것이 보다 바람직하다. 무기염의 예로서는 LiO, Li₂O 등의 산화물, 질화물, LiF, NaF, KF 등의 불화물, Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Rb₂CO₃, Cs₂CO₃ 등의 탄산염 등이 열거된다. 또한, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 바람직한 예로서는 큰 저전압 구동 효과가 얻어진다는 관점에서는 리튬, 세슘이 열거된다. 또한, 유기물과의 착체에 있어서의 유기물의 바람직한 예로서는 퀴놀리놀, 벤조퀴놀리놀, 피리딜페놀, 플라보놀, 히드록시이미다조피리딘, 히드록시벤즈아졸, 히드록시트리아졸 등이 열거된다. 그 중에서도, 보다 발광 소자의 저전압화의 효과가 크다고 하는 관점에서는 알칼리 금속과 유기물의 착체가 바람직하고, 또한 합성의 용이성, 열안정성이라고 하는 관점으로부터 리튬과 유기물의 착체가 보다 바람직하고, 비교적 저렴하게 입수할 수 있는 리튬퀴놀리놀이 특히 바람직하다.

[0125] 전자 수송층의 이온화 포텐셜은 특별하게 한정되지 않지만, 바람직하게는 5.6eV 이상 8.0eV 이하이고, 보다 바람직하게는 6.0eV 이상 7.5eV 이하이다.

[0126] 발광 소자를 구성하는 상기 각층의 형성 방법은 저항 가열 증착, 전자빔 증착, 스퍼터링, 분자 적층법, 코팅법 등 특별하게 한정되지 않지만, 통상은 소자 특성의 점으로부터 저항 가열 증착 또는 전자빔 증착이 바람직하다.

[0127] 유기층의 두께는 발광 물질의 저항값에도 의하므로 한정할 수는 없지만, 1~1000nm인 것이 바람직하다. 발광층, 전자 수송층, 정공 수송층의 막두께는 각각 바람직하게는 1nm 이상 200nm 이하이고, 더욱 바람직하게는 5nm 이상 100nm 이하이다.

[0128] 본 발명의 발광 소자는 전기 에너지를 광으로 변환할 수 있는 기능을 갖는다. 여기서, 전기 에너지로서는 주로 직류 전류가 사용되지만, 펄스 전류나 교류 전류를 사용하는 것도 가능하다. 전류값 및 전압값은 특별히 제한은 없지만, 소자의 소비 전력이나 수명을 고려하면, 가능한 한 낮은 에너지로 최대의 휘도를 얻도록 선택되어야 한다.

[0129] 본 발명의 발광 소자는 예를 들면, 매트릭스 및/또는 세그먼트 방식으로 표시하는 디스플레이로서 바람직하게 사용된다.

[0130] 매트릭스 방식이란 표시를 위한 화소가 격자상이나 모자이크상 등 2차원적으로 배치되고, 화소의 집합으로 문자나 화상을 표시한다. 화소의 형상이나 사이즈는 용도에 의해 결정된다. 예를 들면, PC, 모니터, 텔레비전의 화상 및 문자 표시에는 통상 1변이 300 μ m 이하의 사각형의 화소가 사용되고, 또한 표시 패널과 같은 대형 디스플레이의 경우에는, 1변이 mm오더의 화소를 사용하게 된다. 모노크로매틱 표시의 경우에는 같은 색의 화소를 배열하면 되지만, 컬러 표시의 경우에는, 적색, 녹색, 청색 화소를 정렬하여 표시한다. 이 경우, 전형적으로는 델타 타입과 스트라이프 타입이 있다. 그리고, 이 매트릭스의 구동 방법은 선 순차 구동 방법이나 액티브 매트릭스 중 어느 쪽이라도 된다. 선 순차 구동은 그 구조가 간단하지만, 동작 특성을 고려한 경우, 액티브 매트릭스쪽이 우수한 경우가 있으므로 이것도 용도에 의해 구별되어 사용하는 것이 필요하다.

[0131] 본 발명에 있어서의 세그먼트 방식이란 미리 결정된 정보를 표시하도록 패턴을 형성하고, 이 패턴의 배치에 의해 결정된 영역을 발광시키는 방식이다. 예를 들면, 디지털 시계나 온도계에 있어서의 시각이나 온도 표시, 오디오 기기나 전자 조리기 등의 동작 상태 표시 및 자동차의 패널 표시 등이 열거된다. 그리고, 상기 매트릭스 표시와 세그먼트 표시는 동일한 패널의 중에 공존하고 있어도 된다.

[0132] 본 발명의 발광 소자는 각종 기기 등의 백라이트로서도 바람직하게 사용된다. 백라이트는 주로 자발광하지 않는 표시 장치의 시인성을 향상시키는 목적으로 사용되고, 액정 표시 장치, 시계, 오디오 장치, 자동차 패널, 표시판 및 표시 등에 사용된다. 특히, 액정 표시 장치, 그 중에서도 초박형화가 검토되고 있는 PC 용도의 백라이트에 본 발명의 발광 소자는 바람직하게 사용되어 종래의 것보다 초박형이고 경량인 백라이트를 제공할 수 있다.

[0133] (실시예)

[0134] 이하, 실시예를 들어서 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기의 각 실시예에 있는 화합물의 번호는 상기에 기재한 화합물의 번호를 나타내는 것이다.

[0135] 합성예 1

[0136] 화합물[6]의 합성

[0137] 3-브로모카르바졸 20.9g, 페닐카르바졸-3-붕산 15.0g, 아세트산 팔라듐 366mg, 트리스(2-메틸페닐)포스핀 300mg, 2M 탄산 칼륨 수용액 105ml, 디메톡시에탄 260ml의 혼합 용액을 질소 기류 하, 6시간 환류했다. 실온에

서 냉각한 후, 톨루엔 500ml로 추출했다. 유기층을 물 100ml로 2회 세정하고, 황산 마그네슘을 사용하여 건조 후, 에바포레이팅했다. 얻어진 농축물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 진공 건조한 후, 9-페닐-9H,9'H-3,3'-비카르바졸 13.5g을 얻었다.

[0138] 다음에 1,3-디브로모-5-클로로벤젠 20.0g, 페닐 붕산 19.8g, 비스(트리페닐 포스핀)팔라듐(II)디클로라이드 519mg, 1.5M 탄산나트륨 수용액 217ml, 디메톡시에탄 370ml의 혼합 용액을 질소 기류 하, 4시간 환류했다. 실온에서 냉각한 후, 톨루엔 500ml로 추출했다. 유기층을 물 250ml로 3회 세정하고, 황산 마그네슘을 사용하여 건조 후, 에바포레이팅했다. 얻어진 농축물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 진공 건조한 후, 5'-클로로-(1,1',3',1'')터페닐 13.0g을 얻었다.

[0139] 다음에 9-페닐-9H,9'H-3,3'-비카르바졸 10.0g, 5'-클로로-(1,1',3',1'')터페닐 7.8g, 비스(디벤질리텐아세톤)팔라듐 423mg, 트리-t-부틸포스포늄테트라플루오로 붕산염 191mg, 나트륨 tert-부톡시드 3.29g과 o-크실렌 245ml의 혼합 용액을 질소 기류 하, 환류 하에서 3시간 가열 교반했다. 실온에서 냉각한 후, 톨루엔 300ml로 추출했다. 유기층을 물 250ml로 3회 세정하고, 황산 마그네슘을 사용하여 건조 후, 에바포레이팅했다. 얻어진 농축물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 에바포레이팅해서 얻어진 고체를 진공 건조한 후, 백색 고체 12.1g을 얻었다.

[0140] 얻어진 분말의 ¹H-NMR 분석 결과는 다음과 같고, 상기에서 얻어진 백색 고체가 화합물[6]인 것이 확인되었다.

[0141] ¹H-NMR(CDC1₃(d=ppm)):7.42-7.72(m, 20H), 7.73-7.85(m, 8H), 7.93-7.94(m, 1H), 8.47(t, 1H), 8.48-8.49(m, 2H).

[0142] 또한, 이 화합물[6]은 오일 확산 펌프를 이용하여 1×10⁻³Pa의 압력 하, 약 330℃에서 승화 정제를 행하고 나서 발광 소자 재료로서 사용했다. HPLC 순도(측정 파장 254nm에 있어서의 면적%)는 승화 정제 전이 99.7%, 승화 정제 후가 99.9%이었다.

[0143] 합성예 2

[0144] 화합물[156]의 합성

[0145] 2-브로모니트로벤젠 20g, 4-클로로페닐붕산 17g, 인산 3칼륨 45g, 테트라부틸암모늄브로미드 6.9g, 아세트산 팔라듐 480mg과 디메틸포름아미드 500ml의 혼합 용액을 질소 기류 하, 130℃에서 5시간 가열 교반했다. 실온에서 냉각한 후, 물 100ml를 주입하고, 톨루엔 150ml로 추출했다. 유기층을 물 100ml로 3회 세정하고, 황산 마그네슘을 사용하여 건조 후, 에바포레이팅했다. 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하고, 진공 건조 후, 2-(4-클로로페닐)니트로벤젠 22g을 얻었다.

[0146] 다음에 2-(4-클로로페닐)니트로벤젠 22g, 트리페닐포스핀 61g과 o-디클로로벤젠 190ml의 혼합 용액을 질소 기류 하, 6시간 환류했다. 실온에서 냉각한 후, 감압 하에서 o-디클로로벤젠을 증류 제거하고, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하고, 진공 건조 후, 2-클로로-9H-카르바졸 17.7g을 얻었다.

[0147] 다음에 2-클로로-9H-카르바졸 17.7g, 요오드벤젠 22g, 동분 20g과 탄산칼륨 43g, 디메틸포름아미드 200ml의 혼합 용액을 질소 기류 하, 140℃에서 16시간 가열 교반했다. 실온에서 냉각한 후, 아세트산 에틸 50ml를 가하고, 세라이트 여과했다. 얻어진 액에 포화 염화 암모늄 수용액을 가해서 잠시 교반한 후에, 아세트산 에틸과 헥산을 이용하여 추출했다. 황산마그네슘을 사용하여 건조 후, 에바포레이팅했다. 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하고, 진공 건조 후, 2-클로로-9-페닐-9H-카르바졸 14g을 얻었다.

[0148] 다음에 2-클로로-9-페닐-9H-카르바졸 14g, 비스(피나콜레이트)디보론 15.4g, 아세트산 칼륨 14.8g과 디옥산 100ml와 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) 0.58g과 2-디시클로헥실포스피노-2'4'6'-트리이소프로필비페닐 961mg의 혼합 용액을 질소 기류 하, 7시간 환류했다. 실온에서 냉각한 후, 톨루엔으로 추출했다. 유기층을 물로 3회 세정하고, 황산마그네슘을 사용하여 건조 후, 에바포레이팅했다. 얻어진 농축물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 진공 건조한 후, 9-페닐-2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-9H-카르바졸 16g을 얻었다.

[0149] 다음에 3-브로모카르바졸 4.0g, 9-페닐-2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-9H-카르바졸 6.6g, 2M 탄산 칼륨 수용액 18ml, 1,2-디메톡시에탄 80ml와 아세트산 팔라듐 72mg과 트리스(2-메틸페닐)포스핀 243mg의 혼합 용액을 질소 기류 하, 6시간 환류했다. 실온에서 냉각한 후, 톨루엔으로 추출했다. 유기층을 물로 2회

세정하고, 황산 마그네슘을 사용하여 건조 후, 에바포레이팅했다. 얻어진 농축물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 진공 건조한 후, 9-페닐-9H,9'H-2,3'-비카르바졸 5.2g을 얻었다.

[0150] 다음에 9-페닐-9H,9'H-2,3'-비카르바졸 1.5g, 5'-클로로- (1,1',3',1'')터페닐 1.1g, 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐 65mg, 트리-*t*-부틸포스포늄테트라플루오로보산염 29mg, 나트륨 *tert*-부톡시드 564mg과 *o*-크실렌 37ml의 혼합 용액을 질소 기류 하, 환류 하에서 6시간 가열 교반했다. 실온에서 냉각한 후, 톨루엔 100ml로 추출했다. 유기층을 물 50ml로 3회 세정하고, 황산마그네슘을 사용하여 건조 후, 에바포레이팅했다. 얻어진 농축물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 에바포레이팅해서 얻어진 고체를 진공 건조한 후, 백색 고체 2.0g을 얻었다.

[0151] 얻어진 분말의 ¹H-NMR 분석 결과는 다음과 같고, 상기에서 얻어진 백색 고체가 화합물[156]인 것이 확인되었다.

[0152] ¹H-NMR(CDC1₃(d=ppm)):7.41-7.73(m, 25H), 7.80-7.81(d, 2H), 7.91-7.93(t, 1H), 8.17-8.25(m, 3H), 8.40-8.41(m, 1H).

[0153] 또한, 이 화합물[156]은 오일 확산 펌프를 이용하여 1×10⁻³Pa의 압력 하, 약 330℃에서 승화 정제를 행하고 나서 발광 소자 재료로서 사용했다. HPLC 순도(측정 파장 254nm에 있어서의 면적%)는 승화 정제 전이 99.8%, 승화 정제 후가 99.9%이었다.

[0154] 합성예 3

[0155] 화합물[176]의 합성

[0156] 3-브로모카르바졸 20.9g, 9-페닐카르바졸-3-붕산 15.0g, 아세트산 팔라듐 366mg, 트리스(2-메틸페닐)포스핀 300mg, 2M 탄산나트륨 수용액 105ml, 디메톡시에탄260ml의 혼합 용액을 질소 기류 하, 6시간 환류했다. 실온에서 냉각한 후, 테트라히드로푸란 500ml로 추출했다. 유기층을 포화 식염수 100ml로 2회 세정하고, 황산마그네슘을 사용하여 건조 후, 에바포레이팅했다. 얻어진 농축물을 *o*-크실렌 재결정에 의해 정제하고, 진공 건조한 후, 9-페닐-9H,9'H-3,3'-비카르바졸 13.5g을 얻었다.

[0157] 다음에 1,3-디브로모-5-클로로벤젠 10.0g, 페닐-d5-붕산 9.9g, 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II)디클로라이드 130mg, 2.0M 탄산나트륨 수용액 78ml, 디메톡시에탄 185ml의 혼합 용액을 질소 기류 하, 4시간 환류했다. 실온에서 냉각한 후, 톨루엔 300ml로 추출했다. 유기층을 물 200ml로 3회 세정하고, 황산마그네슘을 사용하여 건조 후, 에바포레이팅했다. 얻어진 농축물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 진공 건조한 후, 중간체 8.5g을 얻었다.

[0158] 다음에 9-페닐-9H,9'H-3,3'-비카르바졸 5.0g, 상기 중간체 4.0g, 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐 70mg, 디-*t*-부틸(2,2-디페닐-1-메틸-1-시클로프로필)포스핀 86mg, 나트륨 *tert*-부톡시드 1.65g과 *o*-크실렌 61ml의 혼합 용액을 질소 기류 하, 환류 하에서 2시간 가열 교반했다. 실온에서 냉각한 후, 톨루엔 300ml로 추출했다. 유기층을 물 250ml로 3회 세정하고, 황산마그네슘을 사용하여 건조 후, 에바포레이팅했다. 얻어진 농축물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 에바포레이팅해서 얻어진 고체를 진공 건조한 후, 백색 고체 6.1g을 얻었다.

[0159] 얻어진 분말의 ¹H-NMR 분석 결과는 다음과 같고, 상기에서 얻어진 백색 고체가 화합물[176]인 것이 확인되었다.

[0160] ¹H-NMR(CDC1₃(d=ppm)):7.30-7.67(m, 13H), 7.78-7.85(m, 4H), 7.93-7.94(t, 1H), 8.24-8.29(t, 2H), 8.47-8.49(m, 2H).

[0161] 또한, 이 화합물[176]은 오일 확산 펌프를 이용하여 1×10⁻³Pa의 압력 하, 약 330℃에서 승화 정제를 행하고 나서 발광 소자 재료로서 사용했다. HPLC 순도(측정 파장 254nm에 있어서의 면적%)는 승화 정제 전이 99.6%, 승화 정제 후가 99.9%이었다.

[0162] 합성예 4

[0163] 화합물[170]의 합성

[0164] 페닐 붕산 대신에 4-메틸페닐 붕산을 사용한 것 이외는 합성예 1과 같은 방법으로 합성하여 백색 고체를

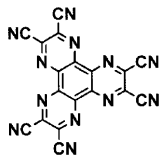
얻었다. 얻어진 분말의 ¹H-NMR 분석 결과는 다음과 같고, 상기에서 얻어진 백색 고체가 화합물[170]인 것이 확인되었다.

- [0165] ¹H-NMR(CDC1₃(d=ppm)):2.43(s, 6H), 7.29-8.23(m, 26H), 8.25-8.46(m, 2H), 8.47(s, 2H).
- [0166] 또한, 이 화합물[170]은 오일 확산 펌프를 이용하여 1×10⁻³Pa의 압력 하, 약 340℃에서 승화 정제를 행하고 나서 발광 소자 재료로서 사용했다. HPLC 순도(측정 파장 254nm에 있어서의 면적%)는 승화 정제 전이 99.7%, 승화 정제 후가 99.9%이었다.
- [0167] 합성예 5
- [0168] 화합물[193]의 합성
- [0169] 페닐 붕산 대신에 4-플루오로페닐 붕산을 사용한 것 이외는 합성예 1과 같은 방법으로 합성하여 백색 고체를 얻었다. 얻어진 분말의 ¹H-NMR 분석 결과는 다음과 같고, 상기에서 얻어진 백색 고체가 화합물[193]인 것이 확인되었다.
- [0170] ¹H-NMR(CDC1₃(d=ppm)):7.18-7.21(m, 4H), 7.32-7.37(m, 2H), 7.44-7.56(m, 6H), 7.61-7.77(m, 9H), 7.77-8.82(m, 5H), 8.24-8.28(m, 2H), 8.47-8.49(m, 2H).
- [0171] 또한, 이 화합물[193]은 오일 확산 펌프를 이용하여 1×10⁻³Pa의 압력 하, 약 340℃에서 승화 정제를 행하고 나서 발광 소자 재료로서 사용했다. HPLC 순도(측정 파장 254nm에 있어서의 면적%)은 승화 정제 전이 99.7%, 승화 정제 후가 99.9%이었다.
- [0172] 합성예 6
- [0173] 화합물[198]의 합성
- [0174] 카르바졸 3.2g, 5'-클로로-(1,1',3',1'')터페닐 6.0g, 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐 109mg, 디-t-부틸(2,2-디페닐-1-메틸-1-시클로프로필)포스핀 134mg, 나트륨 tert-부톡시드 2.5g과 o-크실렌 90ml의 혼합 용액을 질소 기류 하, 환류 하에서 2시간 가열 교반했다. 실온에서 냉각한 후, 톨루엔 100ml로 추출했다. 유기층을 물 50ml로 3회 세정하고, 황산마그네슘을 사용하여 건조 후, 에바포레이팅했다. 얻어진 농축물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 진공 건조한 후, 9-([1,1':3',1''-터페닐]-5'-일)-9H-카르바졸 6.9g을 얻었다.
- [0175] 다음에 9-([1,1':3',1''-터페닐]-5'-일)-9H-카르바졸 6.9g, N-브로모숙신이미드 3.1g과 탈기한 디메틸포름아미드 174ml의 혼합 용액을 질소 기류 하, 60℃에서 3시간 가열 교반했다. 실온에서 냉각한 후, 톨루엔 100ml로 추출했다. 유기층을 물 50ml로 3회 세정하고, 황산마그네슘을 사용하여 건조 후, 에바포레이팅했다. 얻어진 농축물(9-([1,1':3',1''-터페닐]-5'-일)-3-브로모-9H-카르바졸) 7.5g을 정제하지 않고, 진공 건조한 후, 다음 반응에 사용했다.
- [0176] 다음에 9-([1,1':3',1''-터페닐]-5'-일)-3-브로모-9H-카르바졸 3g, 카르바졸 1.16g, 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐 36mg, 디-t-부틸(2,2-디페닐-1-메틸-1-시클로프로필)포스핀 44mg, 나트륨 tert-부톡시드 848mg과 o-크실렌 32ml의 혼합 용액을 질소 기류 하, 환류 하에서 6시간 가열 교반했다. 실온에서 냉각한 후, 톨루엔100ml로 추출했다. 유기층을 물 50ml로 3회 세정하고, 황산마그네슘을 사용하여 건조 후, 에바포레이팅했다. 얻어진 농축물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 에바포레이팅해서 얻어진 고체를 진공 건조한 후, 백색 고체 1.5g을 얻었다.
- [0177] 얻어진 분말의 ¹H-NMR 분석 결과는 다음과 같고, 상기에서 얻어진 백색 고체가 화합물[198]인 것이 확인되었다.
- [0178] ¹H-NMR(CDC1₃(d=ppm)):7.12-7.24(m, 2H), 7.25-7.61(m, 15H), 7.70-7.76(m, 4H), 7.85-7.86(m, 2H), 7.95-7.97(m, 1H), 8.12-8.20(m, 3H), 8.30-8.31(d, 1H).
- [0179] 또한, 이 화합물[198]은 오일 확산 펌프를 이용하여 1×10⁻³Pa의 압력 하, 약 300℃에서 승화 정제를 행하고 나서 발광 소자 재료로서 사용했다. HPLC 순도(측정 파장 254nm에 있어서의 면적%)는 승화 정제 전이 99.7%, 승화 정제 후가 99.9%이었다.

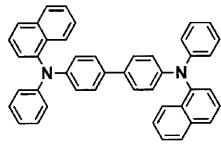
[0180] 실시예 1

[0181] ITO 투명 도전막을 50nm 퇴적시킨 글래스 기판(GEOMATEC Co.,Ltd. 제작, 11Ω/□, 스퍼터폼)을 38×46mm로 절단하고, 에칭을 행했다. 얻어진 기판을 "SEMICOCLEAN 56" (상품명, Furuuchi Chemical Corporation 제작)으로 15분간 초음파 세정하고 나서, 초순수로 세정했다. 이 기판을 소자를 제작하기 직전에 1시간 UV-오존처리하고, 진공 증착 장치내에 설치하고, 장치내의 진공도가 5×10^{-4} Pa 이하가 될 때까지 배기했다. 저항 가열법에 의해, 정공 주입층으로서 HI-1을 10nm 증착했다. 다음에 제 1 정공 수송층으로서, HT-1을 110nm 증착했다. 다음에 제 2 정공 수송층으로서, 화합물[6]을 10nm 증착했다. 다음에 발광층으로서, 호스트 재료에 화합물 H-1을, 도펀트 재료에 화합물 D-1을 사용하고, 도펀트 재료의 도프 농도가 5중량%가 되도록 해서 40nm의 두께로 증착했다. 다음에 전자 수송층으로서, 화합물E-1을 20nm의 두께로 적층했다.

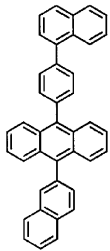
[0182] 다음에 불화 리튬을 0.5nm, 알루미늄을 60nm 증착해서 음극으로 하고, 사방 5×5mm의 소자를 제작했다. 여기서 말하는 막두께는 수정발진식 막두께 모니터 표시값이다. 이 발광 소자를 10mA/cm²로 직류 구동한 바, 발광 효율 5.2lm/W의 청색 발광이 얻어졌다. 이 발광 소자를 10mA/cm²의 직류로 연속 구동한 바, 1600시간으로 휘도 반감했다. 또한, 화합물 HI-1, HT-1, H-1, D-1, E-1은 이하에 나타내는 화합물이다.



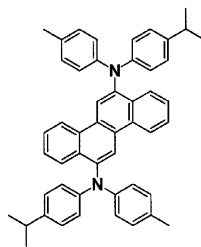
HI-1



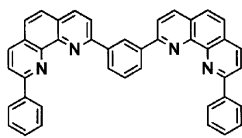
HT-1



H-1



D-1



E-1

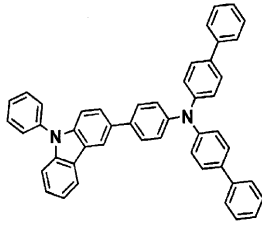
[0183]

[0184] 실시예 2~4

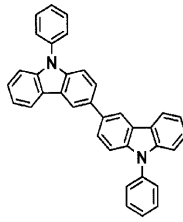
[0185] 제 2 정공 수송층으로서 표 1에 기재한 재료를 사용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 발광 소자를 제작했다. 각 실시예의 결과는 표 1에 나타냈다.

[0186] 비교예 1~6

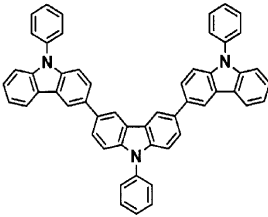
[0187] 제 2 정공 수송층으로서 표 1에 기재한 재료를 사용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 발광 소자를 제작하고, 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, HT-2~HT-7은 이하에 나타내는 화합물이다.



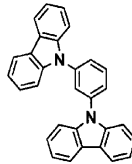
HT-2



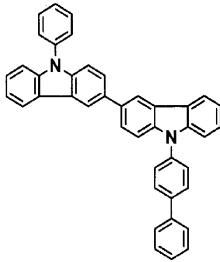
HT-3



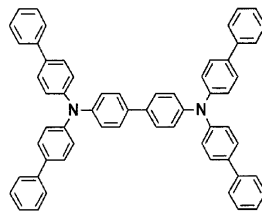
HT-4



HT-5



HT-6



HT-7

[0188]

[0189]

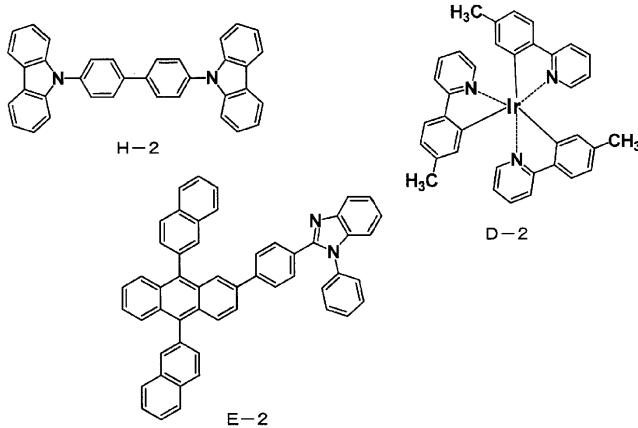
실시예 5

[0190]

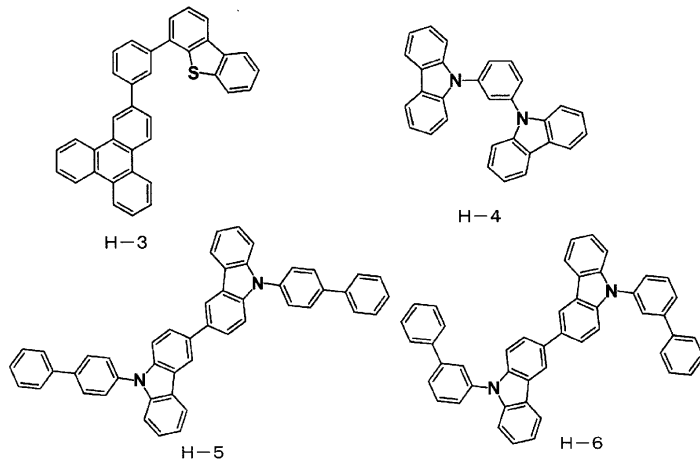
ITO투명 도전막을 50nm 퇴적시킨 글래스 기판(GEOMATEC Co.,Ltd. 제작, 11Ω/□, 스퍼터폼)을 38×46mm로 절단하고, 에칭을 행했다. 얻어진 기판을 "SEMICOCLEAN56" (상품명, Furuuchi Chemical Corporation 제작)으로 15분간 초음파 세정하고 나서, 초순수로 세정했다. 이 기판을 소자를 제작하기 직전에 1시간 UV-오존 처리하고, 진공 증착 장치내에 설치하고, 장치내의 진공도가 5×10^{-4} Pa 이하가 될 때까지 배기했다. 저항 가열법에 의해, 정공 주입층으로서 HI-1을 10nm 증착했다. 이어서, 제 1 정공 수송층으로서 HT-1을 110nm 증착했다. 이어서, 제 2 정공 수송층으로서, 화합물[6]을 10nm 증착했다. 이어서, 발광층으로서, 호스트 재료에 화합물 H-2를, 도펀트 재료에 화합물 D-2를 사용하고, 도펀트 재료의 도프 농도가 10중량%가 되도록 해서 40nm의 두께로 증착했다. 이어서, 유기 화합물(E-2)과 도너성 화합물(리튬퀴놀리놀)을 증착 속도비 1:1(=0.05nm/s:0.05nm/s)로 혼합한 층을 전자 수송층으로서 10nm의 두께로 적층했다.

[0191]

다음에 리튬퀴놀리놀을 1nm 증착한 후, 마그네슘과 은의 공증착막을 증착 속도비가 마그네슘:은=10:1(=0.5nm/s:0.05nm/s)로 100nm 증착해서 음극으로 하고, 사방 5×5mm의 소자를 제작했다. 여기서 말하는 막두께는 수정 발진식 막두께 모니터 표시값이다. 이 발광 소자를 10mA/cm²로 직류 구동한 바, 발광 효율 14.0lm/W의 녹색 발광이 얻어졌다. 이 발광 소자를 10mA/cm²의 직류로 연속 구동한 바, 1500시간으로 휘도 반감했다. 또한 H-2, D-2, E-2은 이하에 나타내는 화합물이다.



- [0192]
- [0193] 실시예 6~8
- [0194] 제 2 정공 수송층, 호스트 재료, 도펀트 재료로서 표 2에 기재한 재료를 사용한 것 이외는 실시예 5와 동일하게 하여 발광 소자를 제작하고, 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0195] 비교예 7~11
- [0196] 제 2 정공 수송층, 호스트 재료, 도펀트 재료로서 표 2에 기재한 화합물을 사용한 것 이외는 실시예 5와 동일하게 하여 발광 소자를 제작하고, 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0197] 실시예 9
- [0198] ITO투명 도전막을 50nm 퇴적시킨 글래스 기판(GEOMATEC Co.,Ltd. 제작, 11Ω/□, 스퍼터폼)을 38×46mm로 절단하고, 에칭을 행했다. 얻어진 기판을 "SEMICOCLEAN56" (상품명, Furuuchi Chemical Corporation 제작)으로 15분간 초음파 세정하고 나서, 초순수로 세정했다. 이 기판을 소자를 제작하기 직전에 1시간 UV-오존 처리하고, 진공 증착 장치내에 설치하고, 장치내의 진공도가 5×10^{-4} Pa 이하가 될 때까지 배기했다. 저항 가열법에 의해, 정공 주입층으로서 HI-1을 10nm 증착했다. 이어서, 정공 수송층으로서, HT-1을 125nm 증착했다. 이어서, 발광층으로서, 호스트 재료에 화합물[6]을, 도펀트 재료에 화합물 D-2를 사용하고, 도펀트 재료의 도핑 농도가 10중량%가 되도록 해서 40nm의 두께에 증착했다. 이어서, 전자 수송층으로서, 화합물 E-1를 20nm의 두께로 적층했다.
- [0199] 다음에 불화 리튬을 0.5nm, 알루미늄을 60nm 증착해서 음극으로 하고, 사방 5×5mm의 소자를 제작했다. 여기서 말하는 막두께는, 수정 발진식 막두께 모니터 표시값이다. 이 발광 소자를 10mA/cm²로 직류 구동한 바, 발광 효율 19.0lm/W의 녹색 발광이 얻어졌다. 이 발광 소자를 10mA/cm²의 직류로 연속 구동한 바, 1600시간으로 휘도 반감했다.
- [0200] 실시예 10~11
- [0201] 정공 수송층, 호스트 재료, 도펀트 재료로서 표 3에 기재한 재료를 사용한 것 이외는 실시예 9와 동일하게 발광 소자를 제작하고, 평가했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0202] 비교예 12~18
- [0203] 정공 수송층, 호스트 재료, 도펀트 재료로서 표 3에 기재한 화합물을 사용한 것 이외는 실시예 9와 동일하게 하여 발광 소자를 제작하고, 평가했다. 결과를 표 3에 나타낸다. 또한, 화합물 H-3, H-4, H-5, H-6은 이하에 나타내는 화합물이다.



[0204]

[0205]

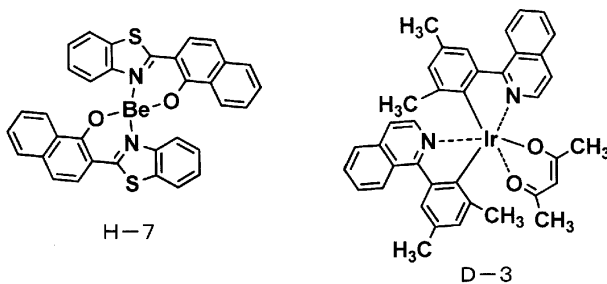
실시예 12

[0206]

ITO 투명 도전막을 50nm 퇴적시킨 글래스 기판(GEOMATEC Co.,Ltd. 제작, 11Ω/□, 스퍼터폼)을 38×46mm로 절단하고, 에칭을 행했다. 얻어진 기판을 "SEMICOCLEAN56"(상품명, Furuuchi Chemical Corporation 제작)으로 15분간 초음파세정하고 나서, 초순수로 세정했다. 이 기판을 소자를 제작하기 직전에 1시간 UV-오존 처리하고, 진공 증착 장치내에 설치하고, 장치내의 진공도가 5×10^{-4} Pa 이하가 될 때까지 배기했다. 저항 가열법에 의해, 정공 주입층으로서 HI-1을 10nm 증착했다. 이어서, 제 1 정공 수송층으로서, HT-7을 90nm 증착했다. 이어서, 제 2 정공 수송층으로서, 화합물[6]을 30nm 증착했다. 이어서, 발광층으로서, 호스트 재료에 화합물 H-7을, 도펀트 재료에 화합물 D-3을 사용하고, 도펀트 재료의 도핑 농도가 4중량%가 되도록 해서 30nm의 두께로 증착했다. 이어서, 전자 수송층으로서, 화합물 E-1을 35nm의 두께로 적층했다.

[0207]

이어서, 불화 리튬을 0.5nm, 알루미늄을 60nm 증착해서 음극으로 하고, 사방 5×5mm의 소자를 제작했다. 여기서 말하는 막두께는 수정 발진식 막두께 모니터 표시값이다. 이 발광 소자를 10mA/cm²로 직류 구동한 바, 발광 효율 10.3lm/W의 적색 발광이 얻어졌다. 이 발광 소자를 10mA/cm²의 직류로 연속 구동한 바, 1500시간으로 휘도 반감했다. 또한 화합물 H-7, D-3은 이하에 나타내는 화합물이다.



[0208]

[0209]

실시예 13~22

[0210]

제 2 정공 수송층, 호스트 재료, 도펀트 재료로서 표 4에 기재한 재료를 사용한 것 이외는 실시예 12와 동일하게 발광 소자를 제작하고, 평가했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0211]

비교예 19~22

[0212]

제 2 정공 수송층, 호스트 재료, 도펀트 재료로서 표 4에 기재한 화합물을 사용한 것 이외는 실시예 12와 동일하게 하여 발광 소자를 제작하고, 평가했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0213]

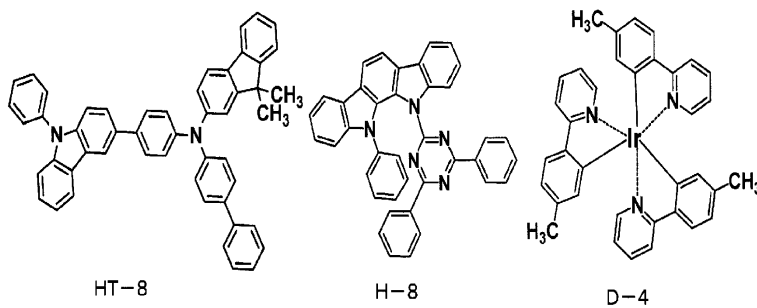
실시예 23

[0214]

ITO 투명 도전막을 50nm 퇴적시킨 글래스 기판(GEOMATEC Co.,Ltd. 제작, 11Ω/□, 스퍼터폼)을 38×46mm로 절단하고, 에칭을 행했다. 얻어진 기판을 "SEMICOCLEAN56"(상품명, Furuuchi Chemical Corporation 제작)으로 15

분간 초음파세정하고 나서, 초순수로 세정했다. 이 기판을 소자를 제작하기 직전에 1시간 UV-오존 처리하고, 진공 증착 장치내에 설치하고, 장치내의 진공도가 5×10^{-4} Pa 이하가 될 때까지 배기했다. 저항가열법에 의해, 정공 주입층으로서 HI-1을 10nm 증착했다. 이어서, 제 1 정공 수송층으로서, HT-8을 80nm 증착했다. 이어서, 제 2 정공 수송층으로서, 화합물[6]을 10nm 증착했다. 이어서, 발광층으로서, 호스트 재료에 화합물 H-8을, 도펀트 재료에 화합물 D-4를 사용하고, 도펀트 재료의 도프 농도가 10중량%가 되도록 해서 30nm의 두께로 증착했다. 다음에 유기 화합물(E-2)과 도너성 화합물(Liq:리튬퀴놀리놀)을 증착 속도비 1:1(=0.05nm/s:0.05nm/s)로 혼합한 층을, 전자 수송층으로서 35nm의 두께로 적층했다.

[0215] 이어서, 리튬퀴놀리놀을 1nm 증착한 후, 마그네슘과 은의 공증착막을 증착 속도비가 마그네슘:은=10:1(=0.5nm/s:0.05nm/s)로 100nm 증착해서 음극으로 하고, 사방 5×5 mm의 소자를 제작했다. 여기서 말하는 막두께는 수정 발진식 막두께 모니터 표시값이다. 이 발광 소자를 10mA/cm^2 로 직류 구동한 바, 발광 효율 50.01lm/W 의 녹색 발광이 얻어졌다. 이 발광 소자를 10mA/cm^2 의 직류로 연속 구동한 바, 5500시간으로 휘도 반감했다. 또한, HT-8, H-8, D-4은 이하에 나타내는 화합물이다.



[0216]

[0217] 실시예 24~25

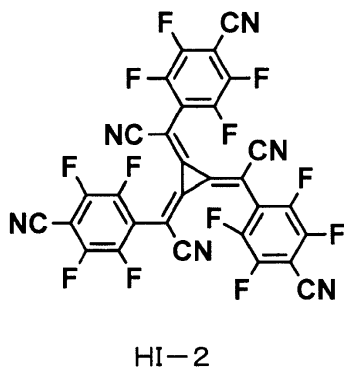
[0218] 제 2 정공 수송층으로서 표 5에 기재한 재료를 사용한 것 이외는 실시예 23과 동일하게 발광 소자를 제작하고, 평가했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0219] 비교예 23~27

[0220] 제 2 정공 수송층으로서 표 5에 기재한 화합물을 사용한 것 이외는 실시예 23과 동일하게 하여 발광 소자를 제작하고, 평가했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0221] 실시예 26~28

[0222] 정공 주입층으로서, 화합물 HI-1의 대신에 화합물 HT-8과 화합물 HI-2를 사용하고, 화합물 HT-8에 대하여 화합물 HI-2의 도핑 농도가 5중량%가 되도록 해서 10nm 증착한 것 이외는 실시예 23과 동일하게 하여 발광 소자를 제작했다. 결과를 표 5에 나타낸다. 또한, HI-2는 이하에 나타내는 화합물이다.

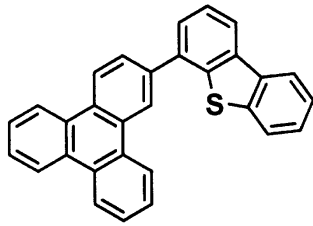


[0223]

[0224] 실시예 29~31

[0225] 호스트 재료에 화합물 H-8 대신에 화합물 H-8과 화합물 H-9의 혼합 호스트(화합물 H-8과 화합물 H-9의 공증착막

을 증착 속도비가 1:1로 증착, 또한 도펀트가 증착된다)을 사용한 것 이외는 실시예 26~28과 동일하게 하여 발광 소자를 제작했다. 결과를 표 5에 나타낸다. 또한, H-9은 이하에 나타내는 화합물이다.



H-9

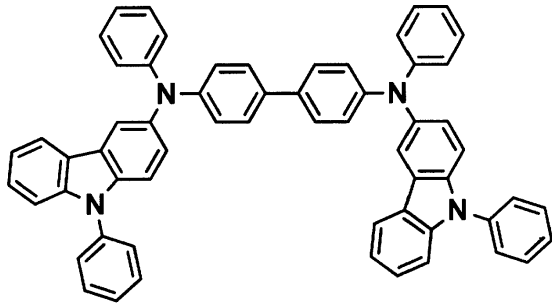
[0226]

[0227]

실시예 32~34

[0228]

정공 주입층으로서, 화합물 HI-1 대신에 화합물 HI-3을 사용한 것 이외는 실시예 23~25와 동일하게 하여 발광 소자를 제작했다. 결과를 표 5에 나타낸다. 또한, HI-3은 이하에 나타내는 화합물이다.



HI-3

[0229]

[0230]

실시예 35~37

[0231]

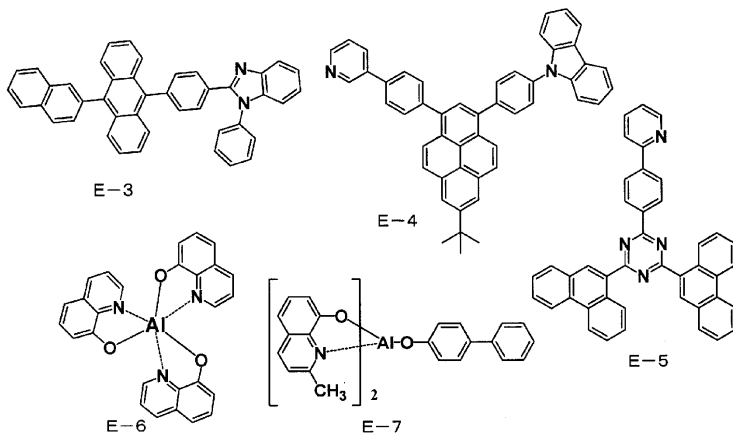
전자 수송층으로서, 화합물 E-2와 도너성 화합물(Liq:리튬퀴놀리놀)을 혼합한 층 대신에 표 5에 기재한 재료를 사용한 것 이외는 실시예 26과 동일하게 하여 발광 소자를 제작했다. 결과를 표 5에 나타낸다. 또한, E-3~E-5은 이하에 나타내는 화합물이다.

[0232]

비교예 28~29

[0233]

전자 수송층으로서, 표 5에 기재한 화합물을 사용한 것 이외는 실시예 35와 동일하게 하여 발광 소자를 제작하고, 평가했다. 결과를 표 9에 나타낸다. 또한, E-6~E-7은 이하에 나타내는 화합물이다.



[0234]

[0235]

실시예 38

[0236]

전자 수송층으로서, 화합물 E-2과 도너성 화합물(Liq:리튬퀴놀리놀)을 혼합한 층 대신에 화합물 E-2와 화합물

E-1을 막두께비 1:1로 35nm의 두께로 적층해서 사용한 것 이외는 실시예 26과 동일하게 하여 발광 소자를 제작했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0237] 실시예 39

[0238] 전자 수송층으로서, 화합물 E-2와 도너성 화합물(Liq:리튬퀴놀리놀)을 혼합한 층 대신에 화합물 E-3과 화합물 E-1을 막두께비 1:1로 35nm의 두께로 적층해서 사용한 것 이외는 실시예 26과 동일하게 하여 발광 소자를 제작했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0239] 실시예 40

[0240] 전자 수송층으로서, 화합물 E-2와 도너성 화합물(Liq:리튬퀴놀리놀)을 혼합한 층 대신에 화합물 E-4와 화합물 E-1을 막두께비 1:1로 35nm의 두께로 적층해서 사용한 것 이외는 실시예 26과 동일하게 하여 발광 소자를 제작했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

[0241] 실시예 41~43

[0242] 제 2 정공 수송층으로서 표 5에 기재한 재료를 사용한 것 이외는 실시예 23과 동일하게 발광 소자를 제작하고, 평가했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 1

	제2정공 수송층	호스트 재료	도펀트 재료	발광색	발광효율 (lm/W)	휘도 반감시간 (h)
실시예 1	화합물 [6]	H-1	D-1	청색	5.2	1600
실시예 2	화합물 [24]	H-1	D-1	청색	4.8	1300
실시예 3	화합물 [96]	H-1	D-1	청색	5.0	1500
실시예 4	화합물 [156]	H-1	D-1	청색	5.1	1500
비교예 1	HT-2	H-1	D-1	청색	3.5	800
비교예 2	HT-3	H-1	D-1	청색	3.8	700
비교예 3	HT-4	H-1	D-1	청색	3.9	700
비교예 4	HT-5	H-1	D-1	청색	3.6	750
비교예 5	HT-6	H-1	D-1	청색	3.6	760
비교예 6	HT-7	H-1	D-1	청색	3.6	800

[0243]

표 2

	제2정공 수송층	호스트 재료	도펀트 재료	발광색	발광 효율 (lm/W)	휘도반감시간 (h)
실시에5	화합물[6]	H-2	D-2	녹색	14.0	1500
실시에6	화합물[24]	H-2	D-2	녹색	13.5	1300
실시에7	화합물[156]	H-2	D-2	녹색	14.5	1500
실시에8	화합물[6]	화합물[6]	D-2	녹색	15.0	1600
비교예7	HT-2	H-2	D-2	녹색	9.6	900
비교예8	HT-3	H-2	D-2	녹색	8.5	600
비교예9	HT-4	H-2	D-2	녹색	10.3	700
비교예10	HT-5	H-2	D-2	녹색	7.5	600
비교예11	HT-6	H-2	D-2	녹색	9.4	900

[0244]

표 3

	정공 수송층	호스트 재료	도펀트 재료	발광색	발광 효율 (lm/W)	회도반감시간 (h)
실시에 9	HT-1	화합물[6]	D-2	녹색	19.0	1600
실시에 10	HT-1	화합물[24]	D-2	녹색	17.3	1350
실시에 11	HT-1	화합물[156]	D-2	녹색	18.5	1600
비교예 12	HT-1	H-3	D-2	녹색	8.5	550
비교예 13	HT-1	H-4	D-2	녹색	9.1	560
비교예 14	HT-1	HT-3	D-2	녹색	7.5	700
비교예 15	HT-1	HT-4	D-2	녹색	9.5	750
비교예 16	HT-1	HT-6	D-2	녹색	8.0	750
비교예 17	HT-1	H-5	D-2	녹색	8.5	600
비교예 18	HT-1	H-6	D-2	녹색	9.0	700

[0245]

표 4

	제2정공 수송층	호스트 재료	도펀트 재료	발광색	발광 효율 (lm/W)	휘도 반감시간 (h)
실시에 12	화합물 [6]	H-7	D-3	적색	10.3	1500
실시에 13	화합물 [2]	H-7	D-3	적색	10.1	1400
실시에 14	화합물 [184]	H-7	D-3	적색	9.8	1300
실시에 15	화합물 [176]	H-7	D-3	적색	10.0	1400
실시에 16	화합물 [169]	H-7	D-3	적색	9.6	1350
실시에 17	화합물 [17]	H-7	D-3	적색	9.8	1500
실시에 18	화합물 [102]	H-7	D-3	적색	9.8	1400
실시에 19	화합물 [180]	H-7	D-3	적색	9.7	1400
실시에 20	화합물 [126]	H-7	D-3	적색	10.3	1350
실시에 21	화합물 [162]	H-7	D-3	적색	9.9	1400
실시에 22	화합물 [170]	H-7	D-3	적색	10.0	1450
비교예 19	HT-2	H-7	D-3	적색	5.6	900
비교예 20	HT-3	H-7	D-3	적색	5.5	800
비교예 21	HT-5	H-7	D-3	적색	5.0	900
비교예 22	HT-7	H-7	D-3	적색	5.4	950

[0246]

표 5

	정명	주입층	제2정명수송층	호스트 재료	도펀트 재료	전지수송층	발광색	발광 효율 (lm/W)	외도반감시간 (h)
실시예 23	HT-1		회합물[6]	H-8	D-4	E-2/Liq	녹색	50.0	5500
실시예 24	HT-1		회합물[24]	H-8	D-4	E-2/Liq	녹색	45.0	4500
실시예 25	HT-1		회합물[156]	H-8	D-4	E-2/Liq	녹색	49.0	5500
비교예 23	HT-1		HT-3	H-8	D-4	E-2/Liq	녹색	28.0	2800
비교예 24	HT-1		HT-5	H-8	D-4	E-2/Liq	녹색	28.0	2700
비교예 25	HT-1		HT-6	H-8	D-4	E-2/Liq	녹색	29.0	3000
비교예 26	HT-1		HT-7	H-8	D-4	E-2/Liq	녹색	23.0	2500
비교예 27	HT-1		HT-8	H-8	D-4	E-2/Liq	녹색	21.0	2500
실시예 26	HT-8/H-2		회합물[6]	H-8	D-4	E-2/Liq	녹색	55.0	6000
실시예 27	HT-8/H-2		회합물[24]	H-8	D-4	E-2/Liq	녹색	51.0	5500
실시예 28	HT-8/H-2		회합물[156]	H-8	D-4	E-2/Liq	녹색	55.0	6100
실시예 29	HT-8/H-2		회합물[6]	H-8/H-9	D-4	E-2/Liq	녹색	45.0	4500
실시예 30	HT-8/H-2		회합물[24]	H-8/H-9	D-4	E-2/Liq	녹색	41.0	4100
실시예 31	HT-8/H-2		회합물[156]	H-8/H-9	D-4	E-2/Liq	녹색	45.0	4400
실시예 32	HT-3		회합물[6]	H-8	D-4	E-2/Liq	녹색	40.0	4300
실시예 33	HT-3		회합물[24]	H-8	D-4	E-2/Liq	녹색	38.0	4000
실시예 34	HT-3		회합물[156]	H-8	D-4	E-2/Liq	녹색	40.0	4200
실시예 35	HT-8/H-2		회합물[6]	H-8	D-4	E-3	녹색	51.0	5800
실시예 36	HT-8/H-2		회합물[6]	H-8	D-4	E-4	녹색	50.0	5400
실시예 37	HT-8/H-2		회합물[6]	H-8	D-4	E-5	녹색	50.0	5800
비교예 28	HT-8/H-2		회합물[6]	H-8	D-4	E-6	녹색	30.0	4000
비교예 29	HT-8/H-2		회합물[6]	H-8	D-4	E-7	녹색	27.0	3300
실시예 38	HT-8/H-2		회합물[6]	H-8	D-4	E-2/E-1	녹색	47.0	5600
실시예 39	HT-8/H-2		회합물[6]	H-8	D-4	E-3/E-1	녹색	44.0	4700
실시예 40	HT-8/H-2		회합물[6]	H-8	D-4	E-4/E-1	녹색	46.0	5500
실시예 41	HT-1		회합물[176]	H-8	D-4	E-2/Liq	녹색	55.0	5800
실시예 42	HT-1		회합물[193]	H-8	D-4	E-2/Liq	녹색	48.0	4800
실시예 43	HT-1		회합물[198]	H-8	D-4	E-2/Liq	녹색	43.0	5500

[0247]

专利名称(译)	发光器件材料和发光器件		
公开(公告)号	KR1020140040133A	公开(公告)日	2014-04-02
申请号	KR1020137031047	申请日	2012-05-08
[标]申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
申请(专利权)人(译)	东丽有限公司卡布隆		
当前申请(专利权)人(译)	东丽有限公司卡布隆		
[标]发明人	NAGAO KAZUMASA 나가오카즈마사 TOMINAGA TSUYOSHI 토미나가츠요시 KWON JINWOO 권진우		
发明人	나가오카즈마사 토미나가츠요시 권진우		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/50 H01L51/5056 H01L51/5016 H01L51/0085 C09K11/06 H05B33/14 C07D209/86 C09B57/008 H01L51/0072 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09B57/00		
代理人(译)	Hayounguk		
优先权	2011106966 2011-05-12 JP 2012033627 2012-02-20 JP		
其他公开文献	KR101971895B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是通过使用含有具有特定咪唑骨架的化合物的发光元件材料，提供具有高发光效率和耐久性的有机薄膜发光装置。专利文献10-2014-0040133

