



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월21일

(11) 등록번호 10-1950723

(24) 등록일자 2019년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07D 407/14* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7025435
 (22) 출원일자(국제) 2013년05월11일
 심사청구일자 2017년02월16일
 (85) 번역문제출일자 2013년09월26일
 (65) 공개번호 10-2014-0020942
 (43) 공개일자 2014년02월19일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/062084
 (87) 국제공개번호 WO 2012/157537
 국제공개일자 2012년11월22일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-110042 2011년05월17일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2009073803 A*
 JP2010114180 A*
 KR1020110106193 A*
 KR1020120092908 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 도레이 카부시키가이샤
 일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌
 2쵸메 1-1
 (72) 발명자
 이치하시 야스노리
 일본 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레
 이 카부시키가이샤 시가 지교쵸 나이
 나가오 카즈마사
 일본 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레
 이 카부시키가이샤 시가 지교쵸 나이
 토미나가 츠요시
 일본 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레
 이 카부시키가이샤 시가 지교쵸 나이
 (74) 대리인
 하영욱

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 발광 소자 재료 및 발광 소자

(57) 요약

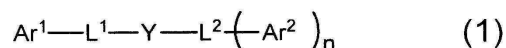
플루오렌 골격, 카르바졸기 및 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기를 갖는 특정 화합물을 함유하는 발광 소자 재료에 의해 고발광 효율과 저구동 전압을 양립한 유기 박막 발광 소자를 가능하게 하는 발광 소자 재료 및 이것을 사용한 발광 소자를 제공한다.

명세서

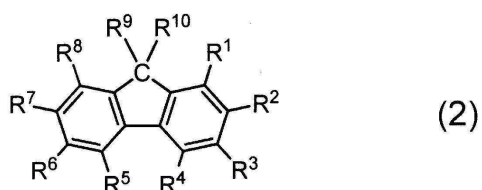
청구범위

청구항 1

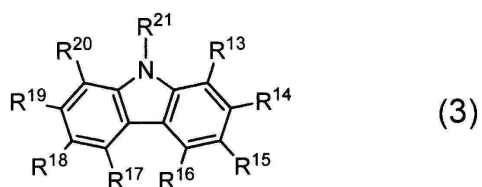
하기 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 소자 재료.



[식 중, Y는 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 기; Ar^1 은 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 기; L^1 은 단결합 또는 핵탄소수 5~12개의 치환 또는 무치환의 아릴렌기 및 치환 또는 무치환의 헤테로아릴렌기로부터 선택되는 기; L^2 는 핵탄소수 5~12개의 치환 또는 무치환의 아릴렌기 및 치환 또는 무치환의 헤테로아릴렌기로부터 선택되는 기; L^1 및 L^2 중 적어도 하나는 핵탄소수 5~12개의 치환 또는 무치환의 아릴렌기; Ar^2 는 무치환 또는 알킬기 또는 시클로알킬기로 치환된 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기만으로 구성되는 기; n은 1~5의 정수; n개의 Ar^2 는 같아도 달라도 좋다.]



[$\text{R}^1\sim\text{R}^{10}$ 은 각각 같아도 달라도 좋고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로아릴기, 할로젠, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기 및 $\text{---P(=O)R}^{11}\text{R}^{12}$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기; R^{11} 및 R^{12} 는 아릴기 및 헤테로아릴기로부터 선택되는 기이다; $\text{R}^1\sim\text{R}^{12}$ 는 인접한 치환기끼리 환을 형성하고 있어도 좋다; 단, $\text{R}^1\sim\text{R}^8$ 중 어느 하나는 L^1 과의 연결에 사용되고, 또다른 어느 하나는 L^2 와의 연결에 사용된다.]



[$\text{R}^{13}\sim\text{R}^{21}$ 은 각각 같아도 달라도 좋고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 아릴기 및 헤테로아릴기로부터 이루어지는 군으로부터 선택되는 기; $\text{R}^{13}\sim\text{R}^{21}$ 은 인접한 치환기끼리 환을 형성하고 있어도 좋다; 단, $\text{R}^{13}\sim\text{R}^{21}$ 중 어느 하나는 L^1 과의 연결에 사용된다.]

청구항 2

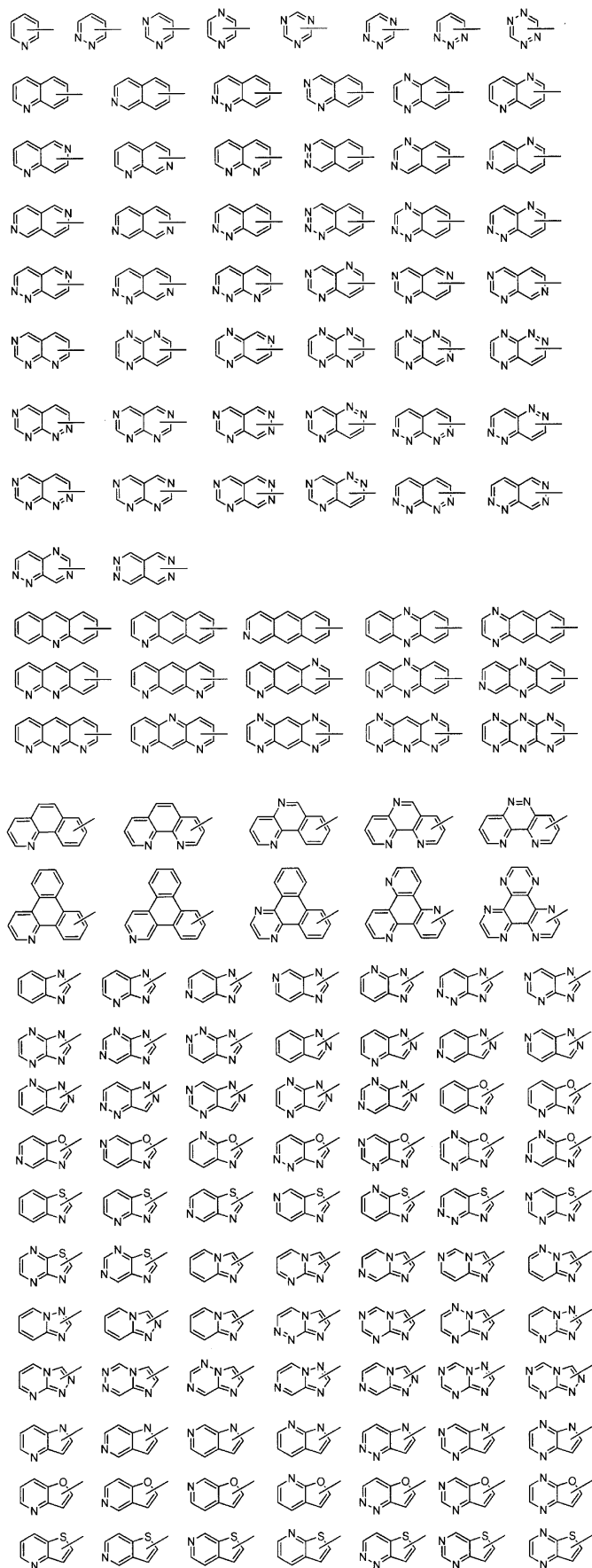
제 1 항에 있어서,

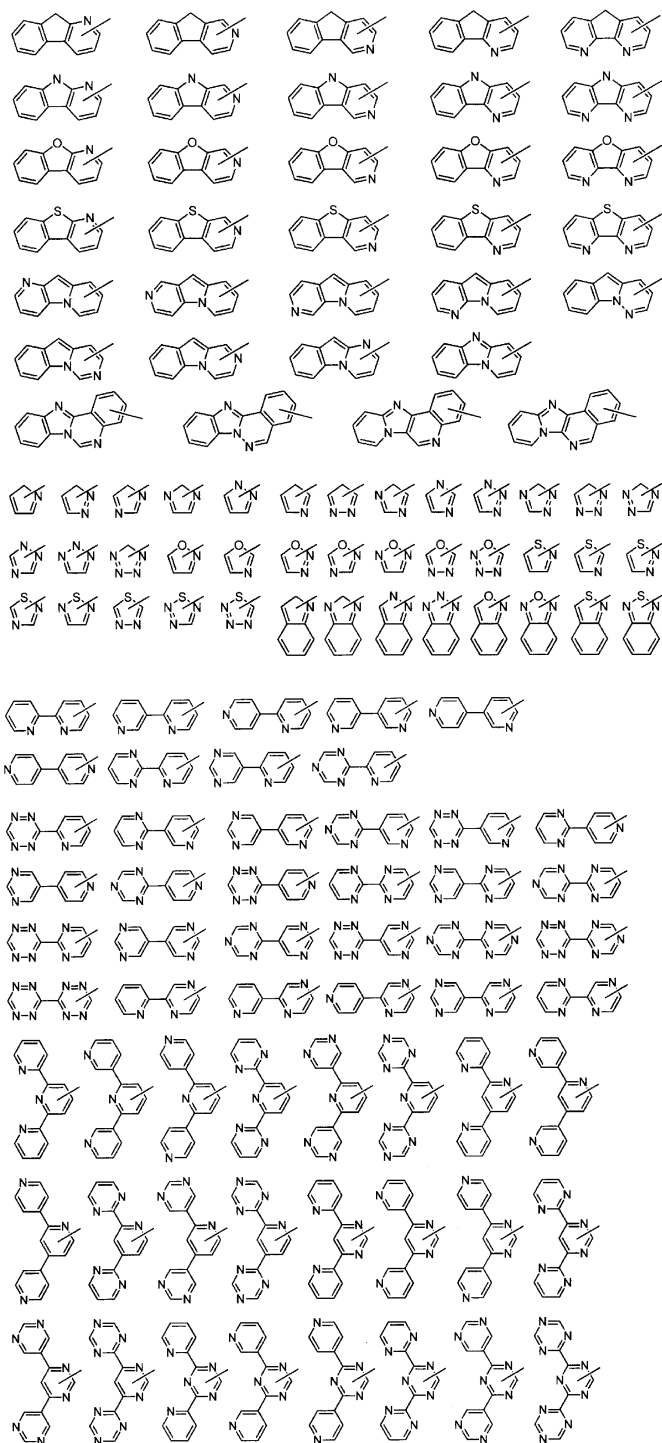
전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기는 피리딜기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 퀴녹사닐기, 피라지닐기, 피리미딜기, 피리다지닐기, 페난트롤리닐기, 이미다조피리딜기, 트리아질기, 아크리딜기, 벤조이미다졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기, 비피리딜기 및 터피리딜기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 발광 소자 재료.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

Ar²는 이하에 나타내는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 발광 소자 재료.





[단, 이들 기는 알킬기 또는 시클로알킬기로 치환되어 있어도 좋다]

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

일반식(2)에 있어서의 R^7 은 L^1 과의 연결에 사용되는 것을 특징으로 하는 발광 소자 재료.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

일반식(2)에 있어서의 R^2 는 L^2 와의 연결에 사용되는 것을 특징으로 하는 발광 소자 재료.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

일반식(3)에 있어서의 R^{15} , R^{18} 또는 R^{21} 은 L^1 과의 연결에 사용되는 것을 특징으로 하는 발광 소자 재료.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

L^1 은 핵탄소수 5~12개의 치환 또는 무치환의 아틸렌기인 것을 특징으로 하는 발광 소자 재료.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

L^2 는 핵탄소수 5~12개의 치환 또는 무치환의 아틸렌기인 것을 특징으로 하는 발광 소자 재료.

청구항 9

양극과 음극 사이에 유기층이 존재하고, 전기 에너지에 의해 발광하는 발광 소자로서:

상기 유기층에 제 1 항에 기재된 발광 소자 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 유기층은 전자 수송층을 포함하고, 전자 수송층은 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 발광 소자 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 전자 수송층은 도너성 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 도너성 화합물은 알칼리 금속, 알칼리 금속을 함유하는 무기염, 알칼리 금속과 유기물의 착체, 알칼리 토류 금속, 알칼리 토류 금속을 함유하는 무기염 또는 알칼리 토류 금속과 유기물의 착체인 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 도너성 화합물은 알칼리 금속과 유기물의 착체 또는 알칼리 토류 금속과 유기물의 착체인 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 14

제 9 항에 있어서,

상기 유기층은 발광층을 포함하고, 발광층은 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 발광 소자 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 음극으로부터 주입된 전자와 양극으로부터 주입된 정공이 양극에 끼워진 유기 형광체 내에서 재결합할 때에 발광한다는 유기 박막 발광 소자의 연구가 최근 활발히 행해지고 있다. 이 발광 소자는 박형이며, 또한 저구동 전압 하에서의 고휘도 발광과, 형광 재료를 선택함으로써 다색 발광이 가능한 것이 특징이며, 주목을 받고 있다. Kodak Japan Ltd.의 C. W. Tang들이 유기 박막 발광 소자가 고휘도로 발광하는 것을 나타낸 이래 많은 연구 기관이 유기 박막 발광 소자의 검토를 행하고 있다.

[0003] 또한, 유기 박막 발광 소자는 발광층에 여러 가지 형광 재료를 사용함으로써 다양한 발광색을 얻는 것이 가능한 점에서 디스플레이 등으로의 실용화 연구가 왕성하다. 3원색의 발광 재료 중에서는 녹색 발광 재료의 연구가 가장 진행되어 있고, 현재는 적색 발광 재료와 청색 발광 재료에 있어서 특성 향상을 목표로 해서 예의 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 유기 박막 발광 소자에는 발광 효율의 향상, 구동 전압의 저하 및 내구성의 향상이 필요하다. 그 중에서도 발광 효율이 낮으면 고휘도를 필요로 하는 화상의 출력이 불가능해져 소망의 휘도를 출력하기 위한 소비 전력량이 많아진다. 예를 들면, 발광 효율을 향상시키기 위해서 플루오렌을 기본 골격으로 한 여러 가지 발광 재료나 전자 수송 재료가 개발되어 있다(특허문헌 1~4 참조).

선행기술문헌

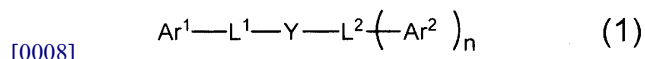
특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 2004-91350호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 2010-215759호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 2004-277377호 공보
(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 2008-208065호 공보

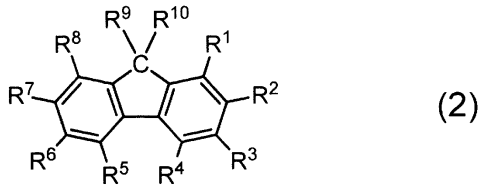
발명의 내용

[0006] 그러나, 종래 공지의 재료에서는 저전압 구동과 고발광 효율의 양립은 불충분했다. 본 발명은 이러한 종래 기술의 문제를 해결하고, 고발광 효율과 저구동 전압을 양립한 유기 박막 발광 소자를 가능하게 하는 발광 소자 재료 및 이것을 사용한 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

[0007] 본 발명은 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물을 함유하는 발광 소자 재료이다.



[0009] 식 중, Y는 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 기; Ar^1 은 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 기; L^1 은 단결합, 또는 핵탄소수 5~12개의 치환 또는 무치환의 아틸렌기 및 치환 또는 무치환의 헤테로아틸렌기로부터 선택되는 기; L^2 는 핵탄소수 5~12개의 치환 또는 무치환의 아틸렌기, 및 치환 또는 무치환의 헤테로아틸렌기로부터 선택되는 기; Ar^2 는 무치환 또는 알킬기 또는 시클로알킬기로 치환된 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기만으로 구성되는 기; n은 1~5의 정수; n개의 Ar^2 는 같아도 달라도 좋다.



[0010]

[0011]

$R^1 \sim R^{10}$ 은 각각 같아도 달라도 좋고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로아릴기, 할로젠, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기 및 $-P(=O)R^{11}R^{12}$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기; R^{11} 및 R^{12} 는 아릴기 및 헤테로아릴기로부터 선택되는 기이다; $R^1 \sim R^{12}$ 는 인접한 치환기끼리 환을 형성하고 있어도 좋다; 단, $R^1 \sim R^8$ 중 어느 하나는 L^1 과의 연결에 사용되고, 또다른 어느 하나는 L^2 와의 연결에 사용된다.

[0012]

[0013]

$R^{13} \sim R^{21}$ 은 각각 같아도 달라도 좋고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 아릴기 및 헤테로아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기. $R^{13} \sim R^{21}$ 은 인접한 치환기끼리 환을 형성하고 있어도 좋다. 단, $R^{13} \sim R^{21}$ 중 어느 하나는 L^1 과의 연결에 사용된다.

[0014]

(발명의 효과)

[0015]

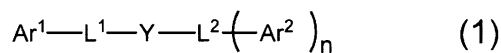
본 발명에 의해 고발광 효율과 저구동 전압을 양립한 유기 박막 발광 소자를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016]

일반식(1)으로 나타내어지는 화합물에 대해서 상세하게 설명한다.

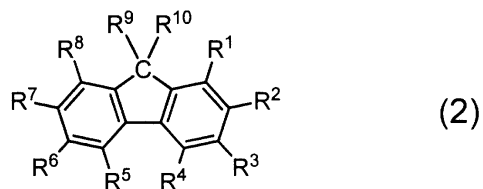
[0017]



[0018]

식 중, Y는 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 기, Ar^1 은 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 기이다. L^1 은 단결합, 또는 핵탄소수 5~12개의 치환 또는 무치환의 아릴렌기 및 치환 또는 무치환의 헤테로아릴렌기로부터 선택되는 기이다. L^2 는 핵탄소수 5~12개의 치환 또는 무치환의 아릴렌기 및 치환 또는 무치환의 헤테로아릴렌기로부터 선택되는 기이다. Ar^2 는 무치환 또는 알킬기 또는 시클로알킬기로 치환된 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기만으로 구성되는 기이다. n은 1~5의 정수이다. n개의 Ar^2 는 같아도 달라도 좋다.

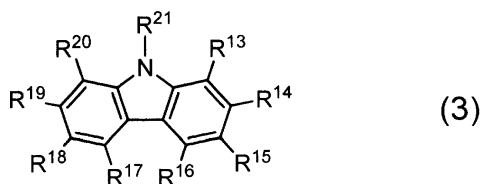
[0019]



[0020]

$R^1 \sim R^{10}$ 은 각각 같아도 달라도 좋고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로아릴기, 할로젠, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기 및 $-P(=O)R^{11}R^{12}$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다. R^{11} 및 R^{12} 는 아릴기 및 헤테로아릴기로부터 선택되는 기이다. $R^1 \sim R^{12}$ 는 인접한 치환기끼리 환을 형성하고 있어도 좋다. 단, $R^1 \sim R^8$ 중 어느 하나는 L^1 과의 연결에 사용되고, 또다른 어느 하나는 L^2 와의 연결에 사용된다. 여기에서, $R^1 \sim R^8$ 중

어느 하나는 L^1 과의 연결에 사용된다란 일반식(2)으로 나타내어지는 기가 $R^1 \sim R^8$ 중 어느 하나의 위치에서 L^1 과 직접 결합하고 있다는 의미이다. L^2 에 대해서도 마찬가지이다.



[0021]

[0022]

$R^{13} \sim R^{21}$ 은 각각 같아도 달라도 좋고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 아릴기 및 헤테로아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다. $R^{13} \sim R^{21}$ 은 인접한 치환기끼리 환을 형성하고 있어도 좋다. 단, $R^{13} \sim R^{21}$ 중 어느 하나는 L^1 과의 연결에 사용된다. 여기에서, $R^{13} \sim R^{21}$ 중 어느 하나는 L^1 과의 연결에 사용된다란 일반식(3)으로 나타내어지는 기가 $R^{13} \sim R^{21}$ 중 어느 1개의 위치에서 L^1 과 직접 결합하고 있다는 의미이다.

[0023]

상기 모든 기에 있어서 수소는 중수소이어도 좋다. 또한, 알킬기란, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등의 포화 지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 치환되어 있을 경우의 추가의 치환기에는 특별히 제한은 없고, 예를 들면 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있고, 이 점은 이하의 기재에도 공통된다. 또한, 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 입수의 용이성이나 비용의 점으로부터 바람직하게는 1개 이상 20개 이하, 보다 바람직하게는 1개 이상 8개 이하의 범위이다.

[0024]

시클로알킬기란, 예를 들면 시클로프로필기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 포화 치환식 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 알킬기 부분의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 3개 이상 20개 이하의 범위이다.

[0025]

복소환기란, 예를 들면 피란환, 피페리딘환, 환상 아미드 등의 탄소 이외의 원자를 환 내에 갖는 지방족환을 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 복소환기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 2개 이상 20개 이하의 범위이다.

[0026]

알케닐기란, 예를 들면 비닐기, 알릴기, 부타디에닐기 등의 이중 결합을 포함하는 불포화 지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 알케닐기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 2개 이상 20개 이하의 범위이다.

[0027]

시클로알케닐기란, 예를 들면 시클로펜테닐기, 시클로펜타디에닐기, 시클로헥세닐기 등의 이중 결합을 포함하는 불포화 치환식 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다.

[0028]

알키닐기란, 예를 들면 에티닐기 등의 삼중 결합을 포함하는 불포화 지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 알키닐기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 2개 이상 20개 이하의 범위이다.

[0029]

알콕시기란, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등의 에테르 결합을 통해 지방족 탄화수소기가 결합한 관능기를 나타내고, 이 지방족 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 알콕시기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1개 이상 20개 이하의 범위이다.

[0030]

알킬티오기란 알콕시기의 에테르 결합의 산소 원자가 황 원자로 치환된 것이다. 알킬티오기의 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 알킬티오기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1개 이상 20개 이하의 범위이다.

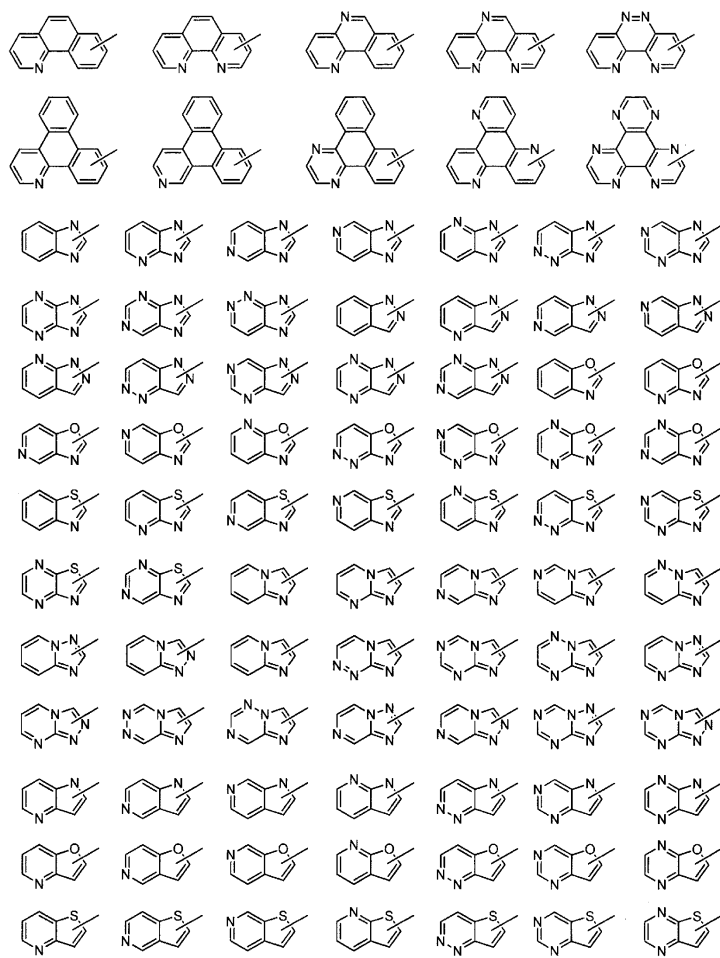
[0031]

아릴에테르기란, 예를 들면 페녹시기 등 에테르 결합을 통한 방향족 탄화수소기가 결합한 관능기를 나타내고, 방향족 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 아릴에테르기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 6개 이상 40개 이하의 범위이다.

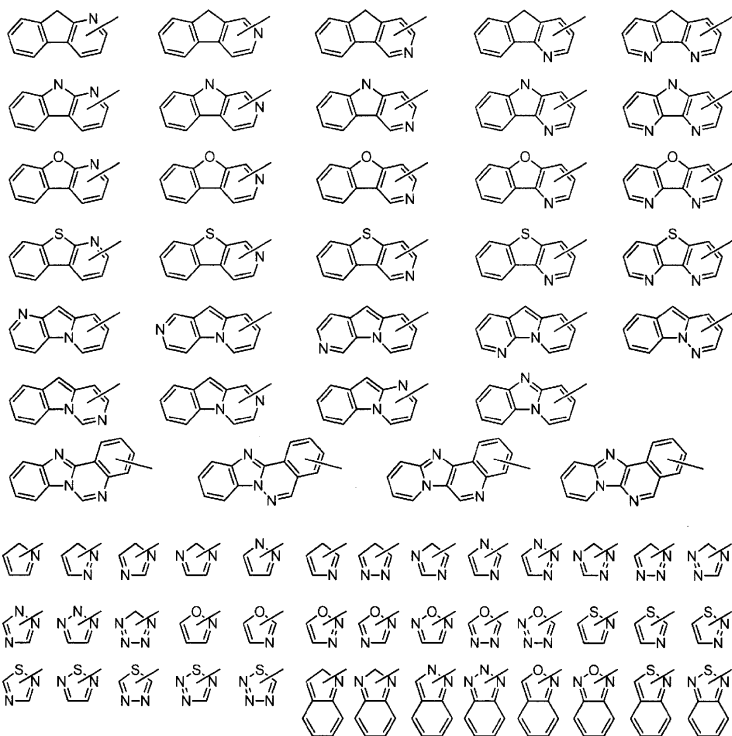
[0032]

아릴티오에테르기란 아릴에테르기의 에테르 결합의 산소 원자가 황 원자로 치환된 것이다. 아릴에테르기에 있어서의 방향족 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 아릴에테르기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 6개 이상 40개 이하의 범위이다.

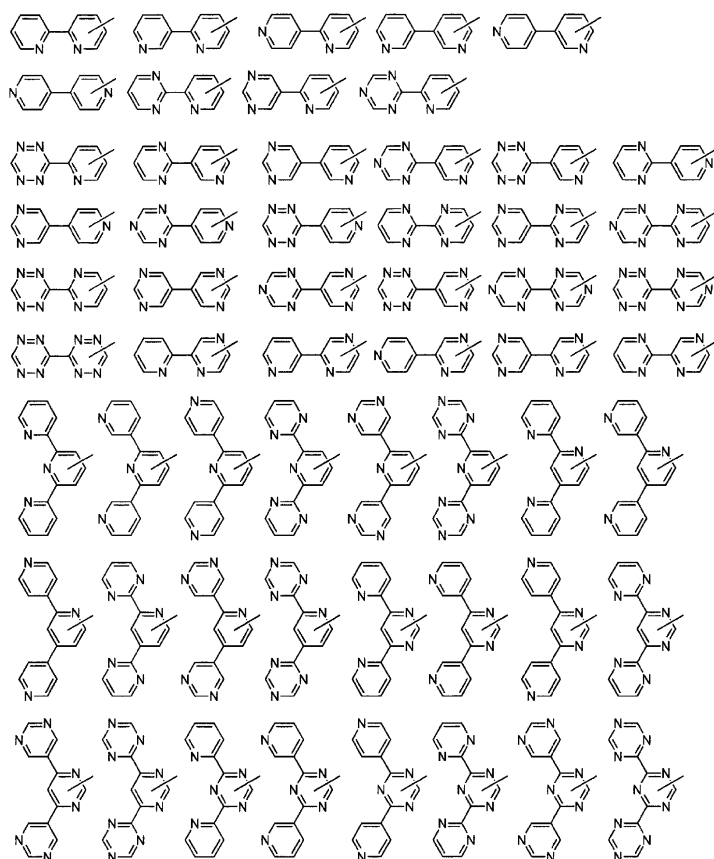
- [0033] 아릴기란, 예를 들면 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 페난트릴기, 터페닐기, 피레닐기 등의 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 아릴기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 6개 이상 40개 이하의 범위이다.
- [0034] 헤테로아릴기란 푸라닐기, 티오펜기, 피리딜기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 피라지닐기, 피리미딜기, 나프티리딜기, 벤조푸라닐기, 벤조티오펜기, 인돌기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜기, 카르바졸기 등의 탄소 이외의 원자를 1개 또는 복수개 환 내에 갖는 환상 방향족기를 나타내고, 이것은 무치환이어도 치환되어 있어도 상관없다. 헤테로아릴기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 2개 이상 30개 이하의 범위이다.
- [0035] 할로젠이란 불소, 염소, 브롬 및 요오드로부터 선택되는 원자를 나타낸다.
- [0036] 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기 및 포스포닉사이드 기는 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 여기에서, 치환기로서는, 예를 들면 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있고, 이들 치환기는 더 치환되어도 좋다.
- [0037] 아릴렌기란 페닐기, 나프틸기, 비페닐기 등의 방향족 탄화수소기로부터 유도되는 2가의 기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 일반식(1)의 L^1 또는 L^2 가 아릴렌기의 경우, 핵탄소수는 5개 이상 12개 이하의 범위가 바람직하다. 아릴렌기로서는 구체적으로는 1,4-페닐렌기, 1,3-페닐렌기, 1,2-페닐렌기, 4,4'-비페닐렌기, 4,3'-비페닐렌기, 3,3'-비페닐렌기, 1,4-나프틸렌기, 1,5-나프틸렌기, 2,5-나프틸렌기, 2,6-나프틸렌기, 2,7-나프틸렌기 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 1,4-페닐렌기이다.
- [0038] 인접한 치환기끼리 환을 형성할 경우, 임의의 인접 2치환기[예를 들면, 일반식(2)의 R^2 와 R^3]가 서로 결합해서 공역 또는 비공역의 축합환을 형성할 수 있다. 축합환의 구성 원소로서 탄소 이외에도 질소, 산소, 황, 인 및 규소로부터 선택되는 원자를 포함하고 있어도 좋고, 별도의 환과 더 축합해도 좋다.
- [0039] 헤테로아릴렌기란 피리딜기, 퀴놀리닐기, 피라지닐기, 나프티리딜기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜기, 카르바졸기 등의 탄소 이외의 원자를 1개 또는 복수개 환 내에 갖는 방향족기로부터 유도되는 2가의 기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 좋다. 헤테로아릴렌기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 2개~30개의 범위이다.
- [0040] 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기란 헤테로아릴기 중 탄소 이외의 원자로서 전자 수용성의 질소 원자를 1개 또는 복수개 환 내에 갖는 환상 방향족기를 나타낸다. 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기에 포함되는 전자 수용성 질소의 수는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1개 이상 6개 이하의 범위이다. 또한, 이들은 알킬기 또는 시클로알킬기로 치환되어 있어도 좋다.
- [0041] 여기에서 말하는 전자 수용성 질소란 인접 원자와의 사이에 다중 결합을 형성하고 있는 질소 원자를 나타낸다. 질소 원자가 높은 전자 음성도를 갖는 점에서 상기 다중 결합은 전자 수용적인 성질을 갖는다. 그 때문에 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환은 높은 전자 친화성을 갖는다.
- [0042] 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기의 예로서는 피리딜기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 퀴놀살리닐기, 피라지닐기, 피리미딜기, 피리다지닐기, 페난트릴리닐기, 이미다조피리딜기, 트리아질기, 아크리딜기, 벤조이미다졸리닐기, 벤조옥사졸리닐기, 벤조티아졸리닐기, 비피리딜기, 터피리딜기 등을 들 수 있다. 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 2개 이상 30개 이하의 범위이다. 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기의 연결 위치는 어느 부분이어도 좋고, 예를 들면 피리딜기의 경우, 2-피리딜기, 3-피리딜기 및 4-피리딜기 중 어느 하나이어도 좋다.
- [0043] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 Ar^2 가 무치환 또는 알킬기 또는 시클로알킬기로 치환된 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기만으로 구성되는 기인 점에서 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기가 분자의 외측(단부)에 존재한다. 이 점에 의해 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물을 전자 수송층에 사용했을 경우, 음극으로의 전자를 보다 받기 쉬워져 발광 소자의 구동 전압을 낮게 하는 것이 가능해진다. 또한, 발광층으로의 전자 공여가 많아져 전자와 정공의 재결합 확률이 높아지므로 발광 소자의 발광 효율이 향상된다.
- [0044] 또한, Ar^2 가 무치환 또는 알킬기 또는 시클로알킬기로 치환된 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기만으로 구성되는 기란 Ar^2 가 무치환의 방향족 복소환기일 경우에는 물론, 또한 Ar^2 가 치환된 방향족 복소환기로서,



[0047]



[0048]



[0049]

[0050]

상기에 있어서 Ar^2 와 L^2 의 결합 위치를 나타내는 실선이 각각의 다원환을 구성하는 환을 관통해서 나타내어져 있지만, 이것은 Ar^2 와 L^2 의 결합 위치가 Ar^2 의 다원환 중 어느 위치이어도 좋은 것을 의미한다. 예를 들면, 피리딜기의 경우 2-피리딜기, 3-피리딜기, 4-피리딜기 중 어느 것이어도 좋은 것을 나타내고, 퀴놀리닐기의 경우에는 2-퀴놀리닐기, 3-퀴놀리닐기, 4-퀴놀리닐기, 5-퀴놀리닐기, 6-퀴놀리닐기, 7-퀴놀리닐기, 8-퀴놀리닐기 중 어느 것이어도 좋은 것을 나타낸다. 또한, 비피리딜기 등 복수의 환이 연결된 기의 경우에는 1개의 환으로부터 결합을 나타내고 있지만, 별도의 환으로 결합하고 있어도 좋다.

[0051]

또한, 위에 예시한 기는 알킬기 또는 시클로알킬기, 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 또는 시클로헥실기로 치환되어 있어도 좋다.

[0052]

Ar^2 는 바람직하게는 피리딜기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 퀴녹사닐기, 피리미딜기, 페난트롤리닐기, 비피리딜기, 터피리딜기, 아크리딜기, 벤조[d]이미다졸릴기, 이미다조[1,2-a]피리딜기 및 이들이 알킬기 또는 시클로알킬기, 바람직하게는 메틸기 또는 시클로헥실기로 치환된 기 등이다. 보다 구체적으로는 2-피리딜기, 3-피리딜기, 4-피리딜기, 2-퀴놀리닐기, 3-퀴놀리닐기, 6-퀴놀리닐기, 1-이소퀴놀리닐기, 3-이소퀴놀리닐기, 2-퀴녹사닐기, 5-피리미딜기, 2-페난트롤리닐기, 1-벤조[d]이미다졸릴기, 2-벤조[d]이미다졸릴기, 2-이미다조[1,2-a]피리딜기, 3-이미다조[1,2-a]피리딜기, 3-메틸-2-피리딜기, 4-메틸-2-피리딜기, 5-메틸-2-피리딜기, 6-메틸-2-피리딜기, 2-메틸-3-피리딜기, 4-메틸-3-피리딜기, 5-메틸-3-피리딜기, 6-메틸-3-피리딜기, 2-메틸-4-피리딜기, 3-메틸-4-피리딜기, 4-메틸-2-퀴놀리닐기 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 2-피리딜기, 3-피리딜기, 4-피리딜기 등을 들 수 있다.

[0053]

일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 분자 중에 플루오렌 골격과 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환을 갖고 있음으로써 플루오렌 골격의 높은 전자 수송성 및 전기 화학적 안정성과, 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환의 높은 전자 수용성을 함께 갖는다. 이것에 의해 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 높은 전자 주입 수송능을 발현한다.

[0054]

일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 분자 중에 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환 Ar^2 를 1~5개 갖고 있음으로써 높은 캐리어 이동도 및 양호한 캐리어 밸런스를 갖는다. 이것에 의해 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 발광 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 높은 내열성

을 갖기 때문에 발광 소자의 내구성을 향상시킬 수 있다. 결정성 저감 및 치환기의 효과가 현저하게 발현되는 관점으로부터 Ar^2 의 수는 1개 또는 2개의 경우가 보다 바람직하고, 1개의 경우가 특히 바람직하다. Ar^2 가 2개 이상인 경우 Ar^2 는 같아도 달라도 좋다.

[0055] 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 분자 중에 플루오렌 골격과 카르바졸기를 갖고 있음으로써 분자 간의 스택킹이 억제되어 막질이 안정된다. 또한, 정공내성이 있는 카르바졸기를 가짐으로써 정공에 대한 전기 화학적 안정성이 향상된다. 이것에 의해 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 보다 높은 전자 주입 수송능을 발현한다.

[0056] 또한, 일반식(2)에 있어서의 R^7 이 L^1 과의 연결에 사용되는 것이 바람직하다. 플루오렌은 R^2 및 R^7 의 위치에서 공역계가 넓어지기 쉽고, R^7 이 L^1 과의 연결에 사용됨으로써 효율적으로 공역계가 넓어진다. 이것에 의해 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 전기 화학적으로 안정이 되고, 또한 전자 수송성이 향상되기 때문에 보다 높은 전자 주입 수송능을 발현한다.

[0057] 또한, 일반식(2)에 있어서의 R^2 가 L^2 와의 연결에 사용되는 것이 바람직하다. 플루오렌은 R^2 및 R^7 의 위치에서 공역계가 넓어지기 쉽고, R^2 가 L^2 와의 연결에 사용됨으로써 효율적으로 공역계가 넓어진다. 이것에 의해 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 전기 화학적으로 안정이 되고, 또한 전자 수송성이 향상되기 때문에 보다 높은 전자 주입 수송능을 발현한다.

[0058] 또한, 일반식(3)에 있어서의 R^{15} , R^{18} 또는 R^{21} 이 L^1 과의 연결에 사용되는 것이 바람직하다. 카르바졸은 R^{15} , R^{18} 및 R^{21} 의 위치가 산화에 약하기 때문에 이 위치가 연결기와 결합함으로써 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 전기 화학적으로 안정이 되고, 보다 높은 전자 주입 수송능을 발현한다.

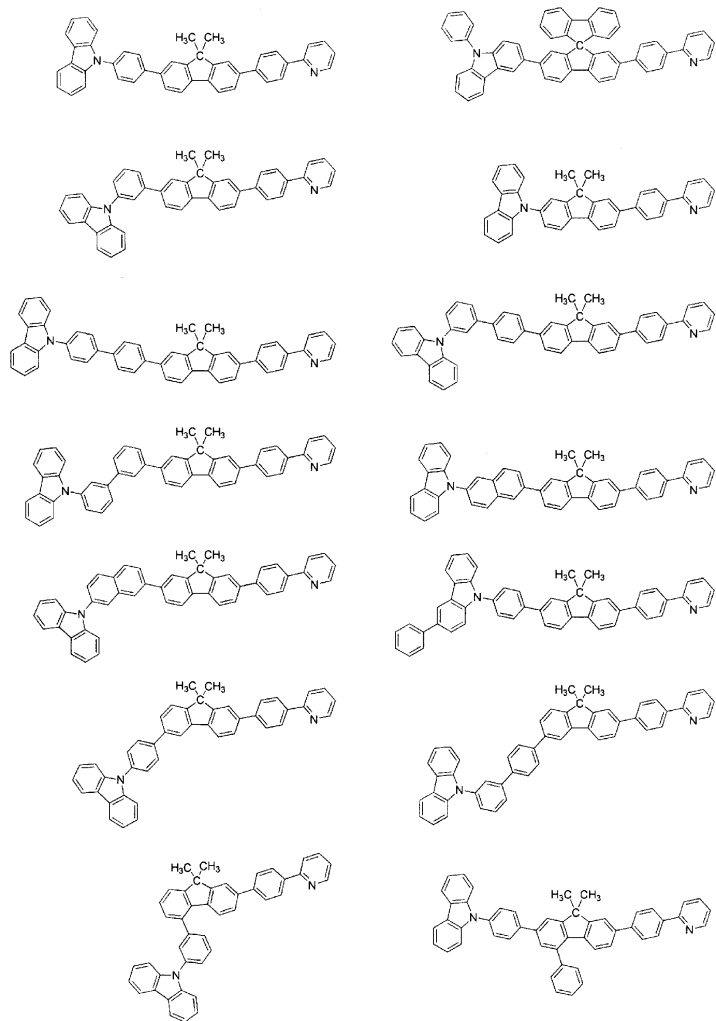
[0059] 또한, 예를 들면 R^7 이 L^1 과의 연결에 사용된다는 것은 일반식(2)으로 나타내어지는 기의 벤젠환의 R^7 의 위치와 연결기 L^1 로 나타내어지는 기가 직접 결합하는 것을 말한다.

[0060] 또한, L^1 이 핵탄소수 5~12개의 치환 또는 무치환의 아릴렌기인 것이 바람직하다. 카르바졸기는 산화에 약하기 때문에 플루오렌 골격에 직접 결합하는 것보다 아릴렌기를 통해 결합하는 편이 전기 화학적으로 보다 안정이 된다. 이것에 의해 플루오렌 골격의 높은 전자 수송성과 상승 효과를 만들어 내서 보다 높은 전자 주입 수송능을 발현한다.

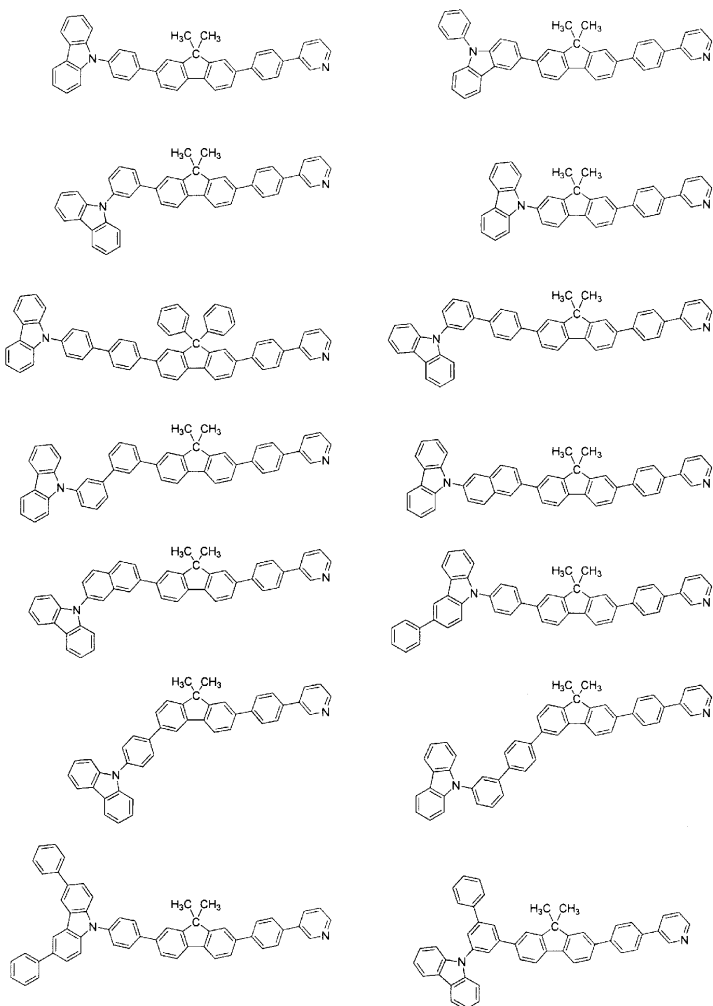
[0061] 또한, L^2 가 핵탄소수 5~12개의 치환 또는 무치환의 아릴렌기인 것이 바람직하다. 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환은 산화에 약하기 때문에 플루오렌 골격에 직접 결합하는 것보다 아릴렌기를 통해 결합하는 편이 전기 화학적으로 보다 안정이 된다. 이것에 의해 플루오렌 골격의 높은 전자 수송성과 상승 효과를 만들어 내서 보다 높은 전자 주입 수송능을 발현한다.

[0062] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물에 있어서, R^1 ~ R^{21} 로서는 상기 중에서도 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기로부터 선택되는 기가 바람직하다. 또한, R^9 ~ R^{10} 로서는 상기 중에서도 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 헤테로아릴기가 바람직하다. R^{21} 로서는 상기 중에서도 아릴기 또는 헤테로아릴기가 바람직하다.

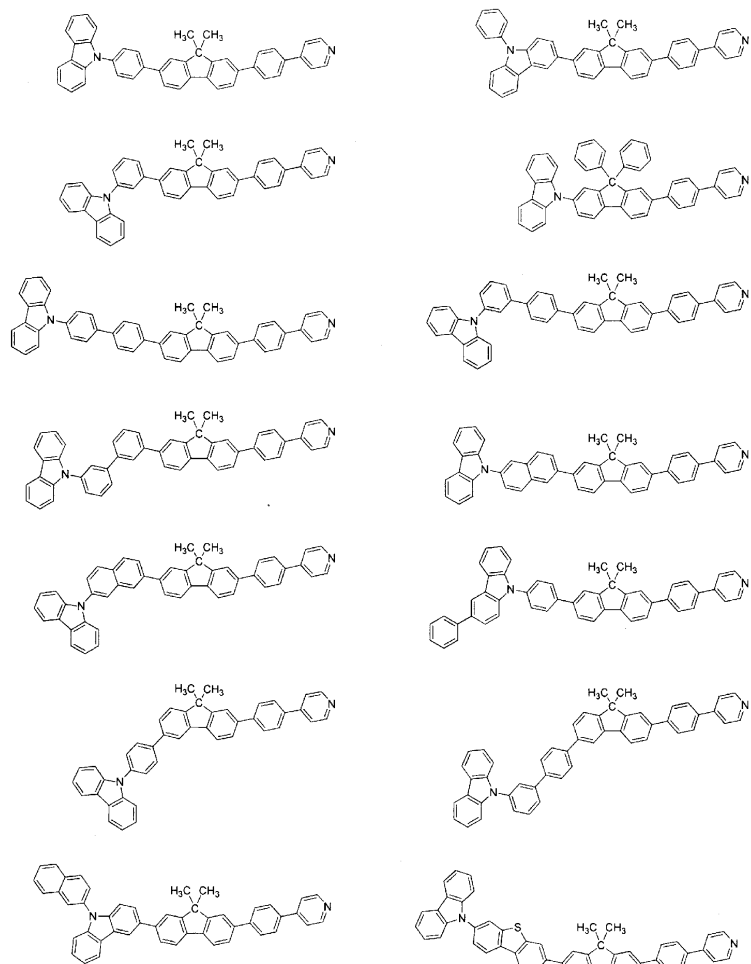
[0063] 상기 일반식(1)에 나타내어지는 화합물로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만 구체적으로는 이하와 같은 예를 들 수 있다.



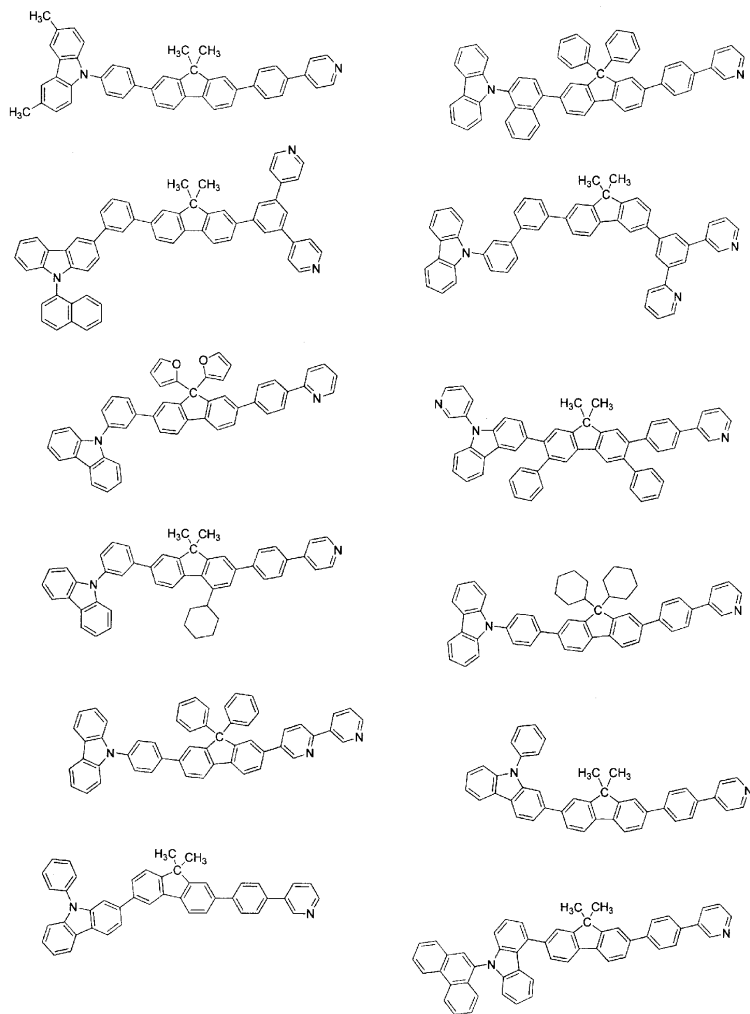
[0064]



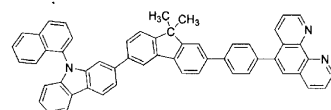
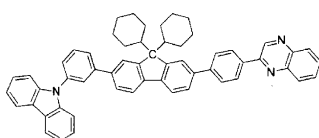
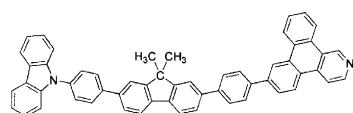
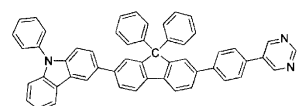
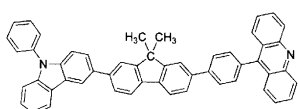
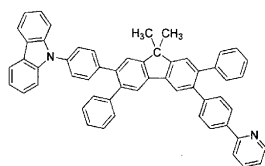
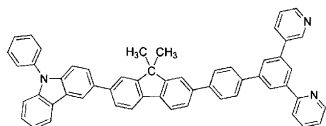
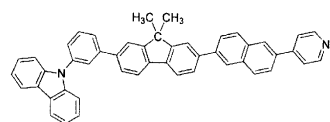
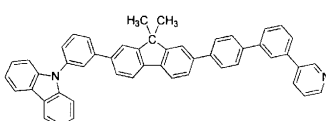
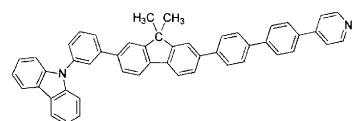
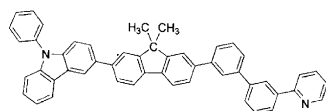
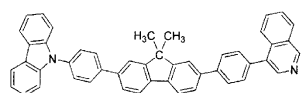
[0065]



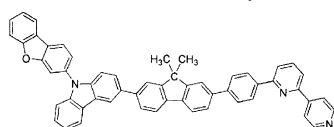
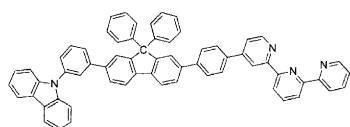
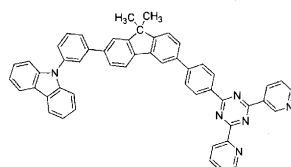
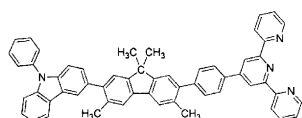
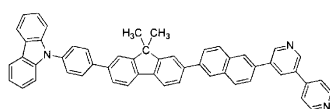
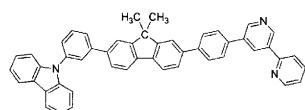
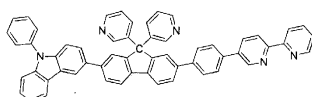
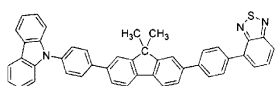
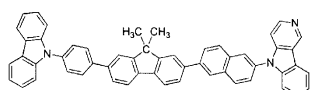
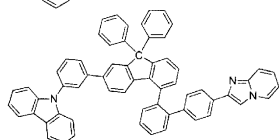
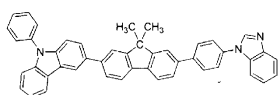
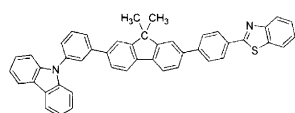
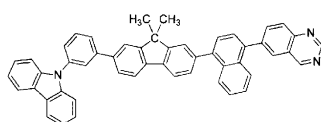
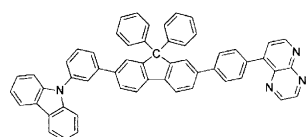
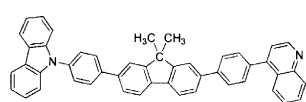
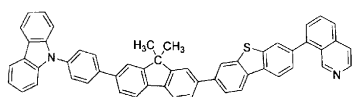
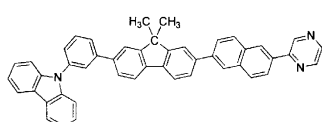
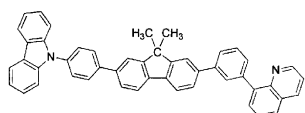
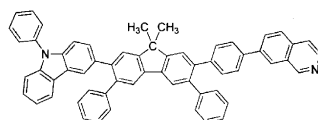
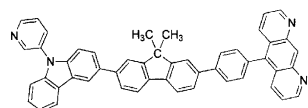
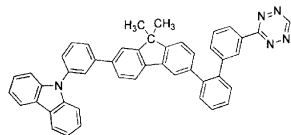
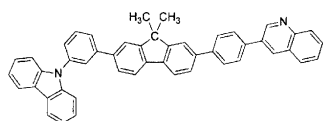
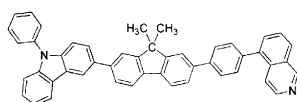
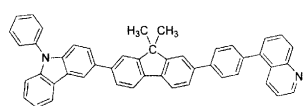
[0066]



[0067]

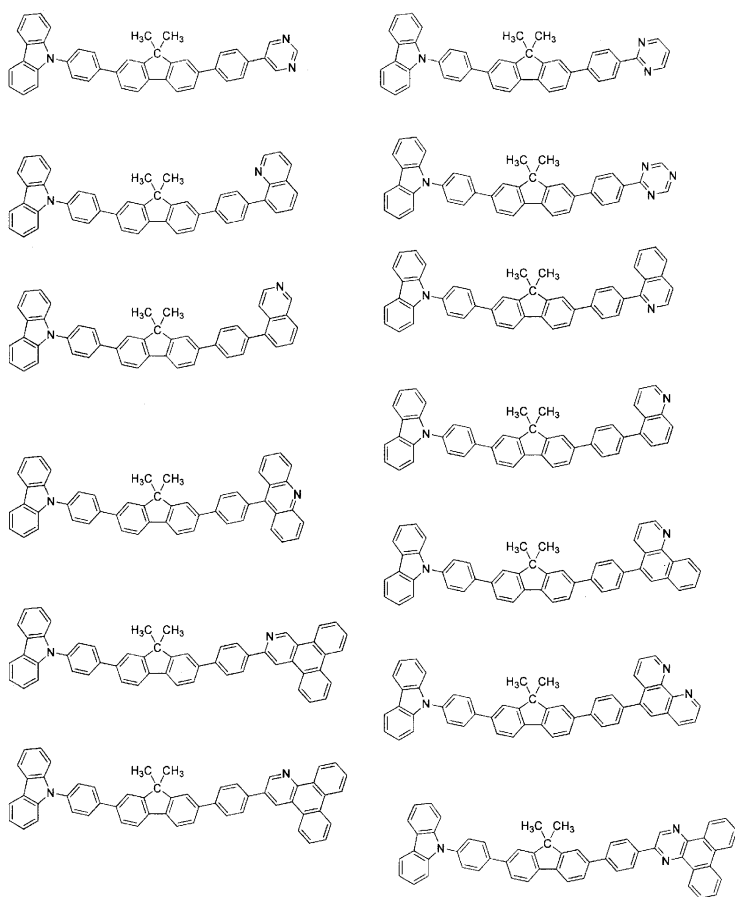


[0068]

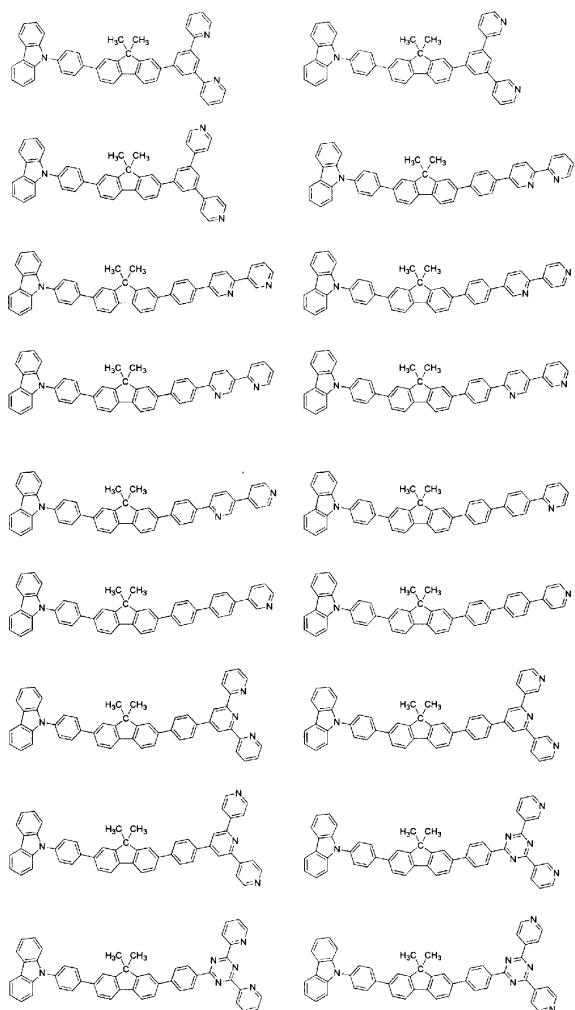


[0069]

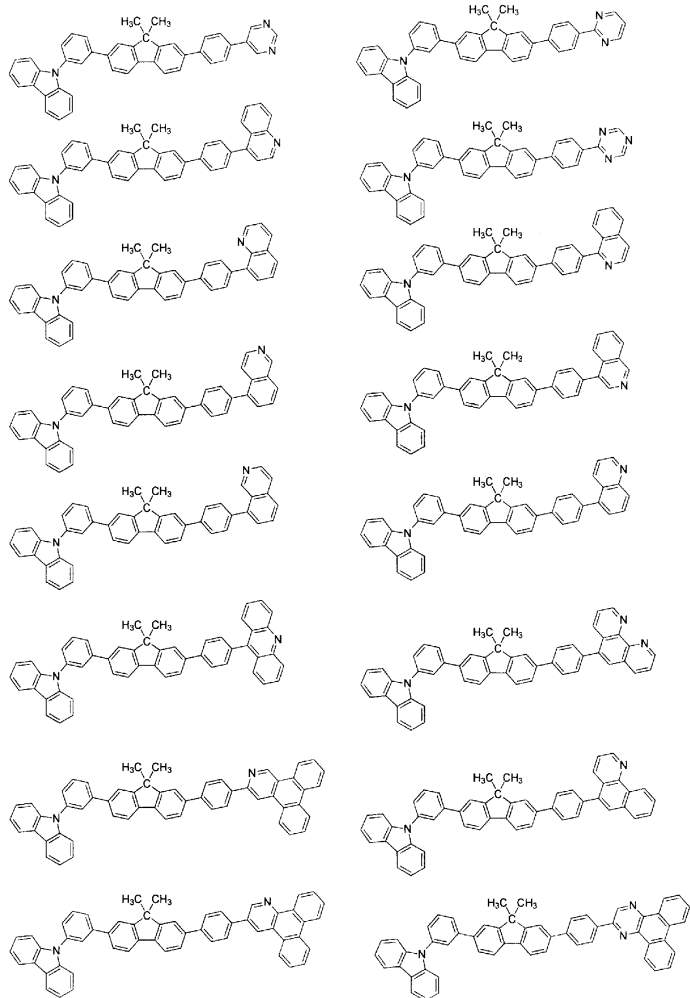
[0070]



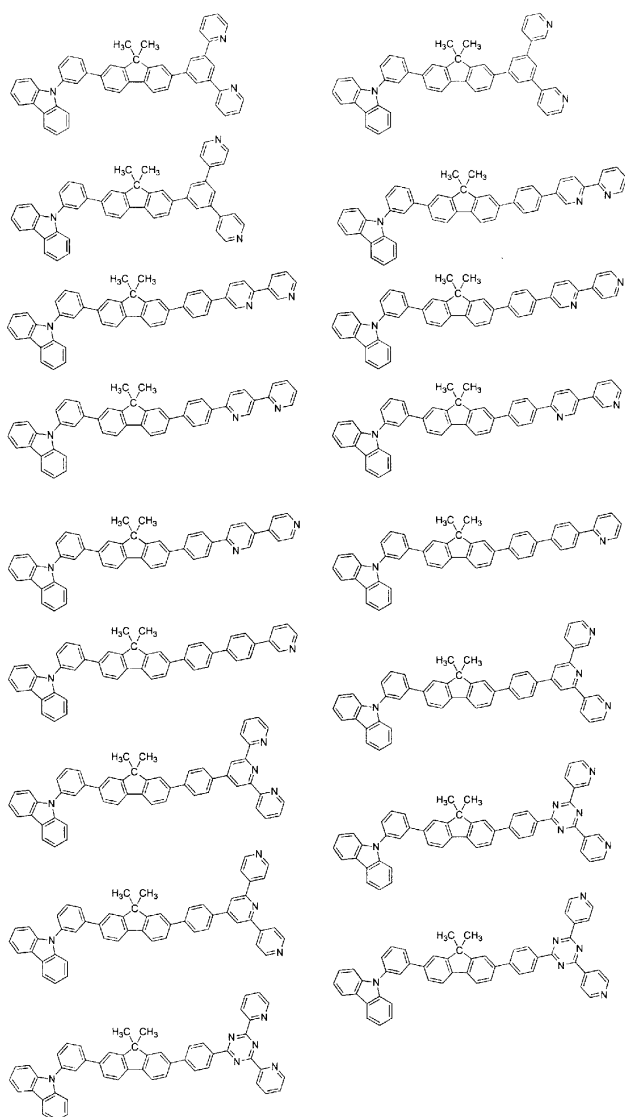
[0071]



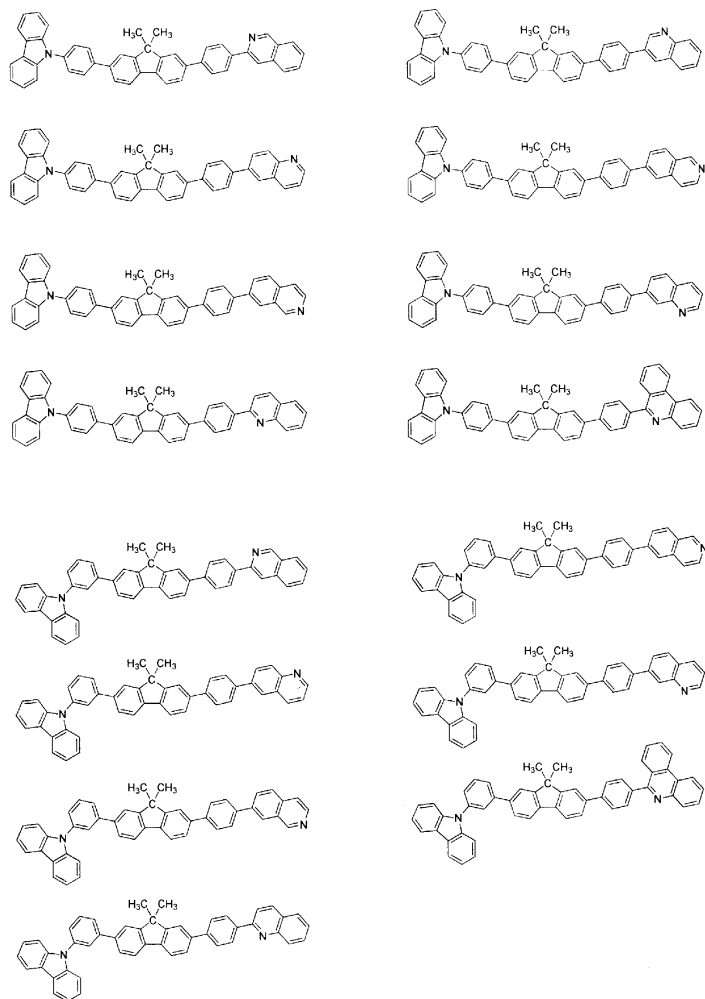
[0072]



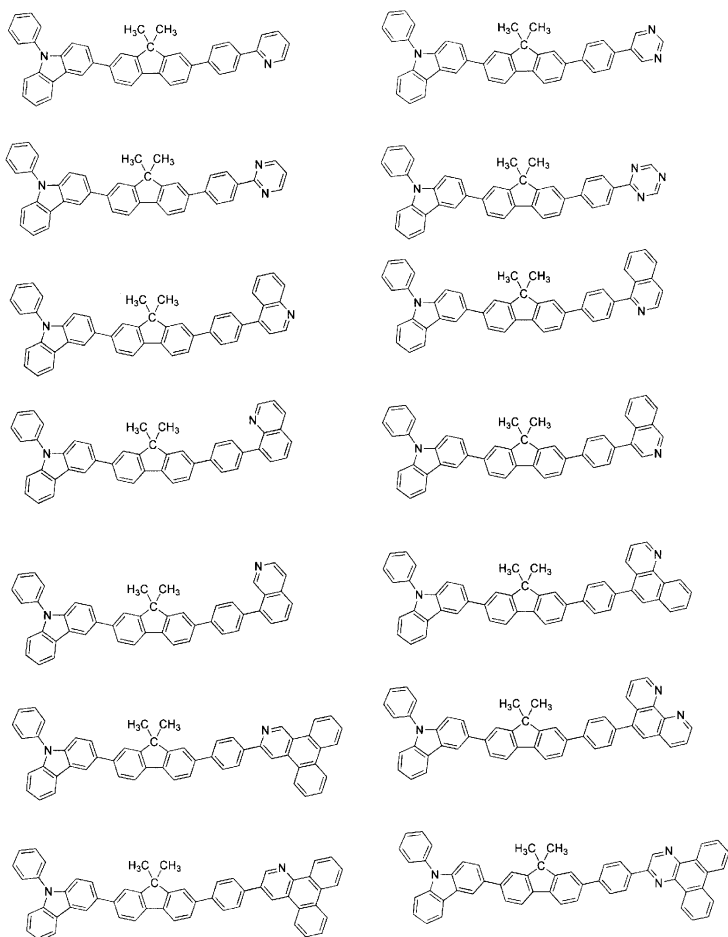
[0073]



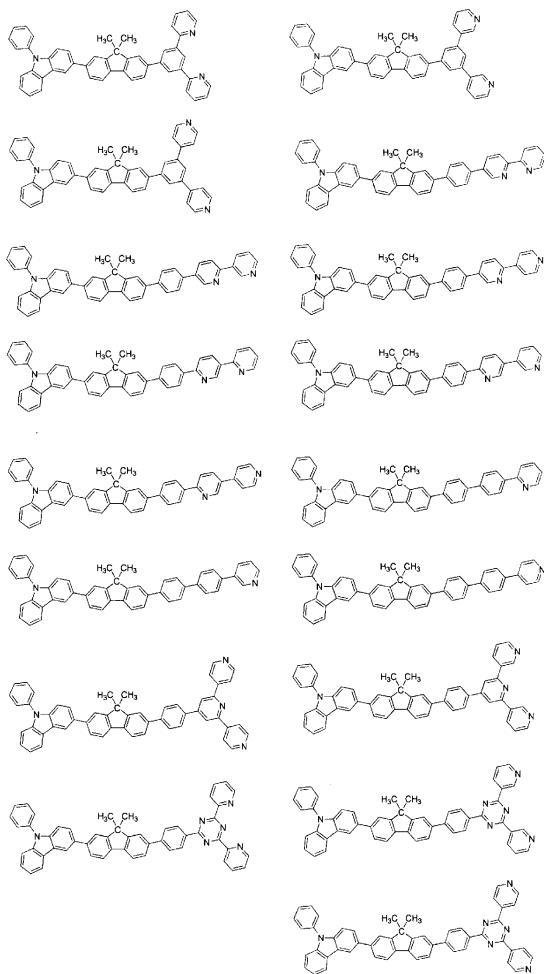
[0074]



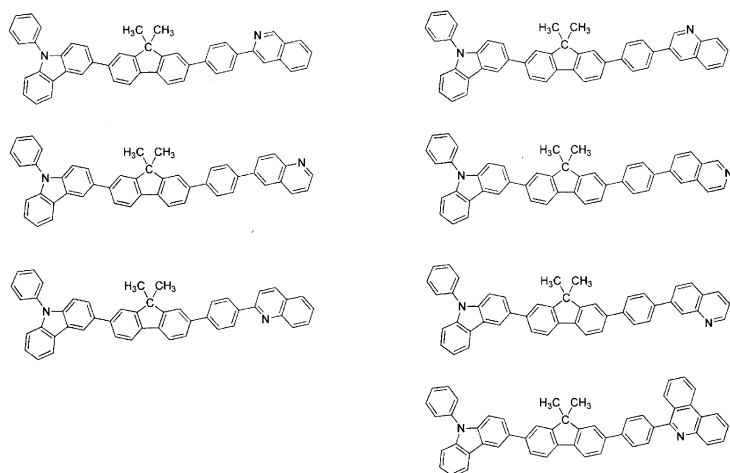
[0075]



[0076]



[0077]



[0078]

[0079]

일반식(1)으로 나타내어지는 화합물의 합성에는 공지的方法을 사용할 수 있다. 플루오렌 골격에 카르바졸기를 도입하는 방법으로서, 예를 들면 팔라듐 촉매나 니켈 촉매 하에서 할로젠화 플루오렌 유도체와 치환 또는 무치환의 카르바졸보론산의 커플링 반응을 사용하는 방법을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 플루오렌 골격에 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환을 도입하는 방법으로서도 상기와 마찬가지로, 예를 들면 팔라듐 촉매나 니켈 촉매 하에서 할로젠화 플루오렌 유도체와 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환의 보론산의 커플링 반응을 사용하는 방법을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 카르바졸기 또는 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환을 아릴렌기를 통해 플루오렌 골격으로 도입할 경우에는 카르바졸기 또는 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환이 치환한 아릴보론산을 사용해도 좋다. 또한, 상기 각종 보론산 대신에 보론산 에스테르를 사용해도 좋다.

[0080]

일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 발광 소자 재료로서 사용된다. 여기에서, 발광 소자 재료란 발광 소자의

어느 하나의 층에 사용되는 재료를 나타내고, 후술하는 바와 같이 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층으로부터 선택된 층에 사용되는 재료 이외에 음극의 보호막에 사용되는 재료도 포함한다. 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물을 발광 소자의 어느 하나의 층에 사용함으로써 높은 발광 효율이 얻어지고, 또한 저구동 전압의 발광 소자가 얻어진다.

[0081] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 높은 전자 주입 수송능, 발광 효율 및 박막 안정성을 갖고 있기 때문에 발광 소자의 발광층 또는 전자 수송층에 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 우수한 전자 주입 수송능을 갖고 있는 점에서 전자 수송층에 사용하는 것이 바람직하다.

[0082] 이어서, 발광 소자에 대해서 상세하게 설명한다. 발광 소자는 양극과 음극 및 그들 양극과 음극 사이에 개재되는 유기층을 갖는다. 상기 유기층은 적어도 발광층을 포함하고, 상기 발광층이 전기 에너지에 의해 발광한다.

[0083] 유기층으로서는 발광층만으로 이루어지는 구성 이외에 1) 정공 수송층/발광층/전자 수송층, 2) 발광층/전자 수송층, 3) 정공 수송층/발광층 등의 적층 구성을 들 수 있다. 또한, 상기 각 층은 각각 단일층, 복수층 중 어느 것이어도 좋다. 정공 수송층 및 전자 수송층이 복수층을 가질 경우, 전극에 접하는 층의 층을 각각 정공 주입층 및 전자 주입층으로 칭하는 경우가 있지만, 이하의 설명에서는 특별히 언급하지 않는 한은 정공 주입 재료는 정공 수송 재료에, 전자 주입 재료는 전자 수송 재료에 각각 포함된다.

[0084] 또한, 발광 소자의 기계적 강도를 유지하기 위해서 발광 소자를 기판 상에 형성하는 것이 바람직하다. 기판은 소다 유리나 무알칼리 유리 등의 유리 기판이 적합하게 사용된다. 유리 기판의 두께는 기계적 강도를 유지하는데 충분한 두께이면 좋으므로 0.5mm 이상이면 충분하다. 유리의 재질에 대해서는 유리로부터의 용출 이온이 적은 편이 좋으므로 무알칼리 유리인 편이 바람직하다. 또는 SiO₂ 등의 배리어 코팅을 실시한 소다라임 유리도 시판되어 있으므로 이것을 사용할 수도 있다. 또한, 기판은 유리일 필요는 없고, 예를 들면 플라스틱 기판을 사용해도 좋다.

[0085] 발광 소자에 있어서 양극과 음극은 소자의 발광을 위해서 충분한 전류를 공급하기 위한 역할을 갖는 것이다. 광을 인출하기 위해서 양극과 음극 중 적어도 한쪽은 투명 또는 반투명인 것이 바람직하다. 통상, 기판 상에 형성되는 양극을 투명 전극으로 한다.

[0086] 양극에 사용하는 재료는 정공을 유기층에 효율 좋게 주입할 수 있는 재료이며, 또한 광을 인출하기 위해서 투명 또는 반투명인 것이 바람직하다. 양극에 사용하는 재료로서는 산화주석, 산화인듐, 산화주석인듐(ITO), 산화아연인듐(IZO) 등의 도전성 금속 산화물; 금, 은, 크롬 등의 금속; 요오드화구리, 황화구리 등의 무기 도전성 화합물; 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 폴리머 등을 들 수 있다. 특별히 한정되는 것은 아니지만, ITO 유리나 네사 유리를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 이들 전극 재료는 단독으로 사용해도 좋지만 복수의 재료를 적층 또는 혼합해서 사용해도 좋다. 투명 전극의 전기 저항은 소자의 발광에 충분한 전류를 공급할 수 있으면 좋으므로 한정되지 않지만, 소자의 소비 전력의 관점으로부터는 저저항인 것이 바람직하다. 예를 들면, 표면 전기 저항이 300Ω/□ 이하인 ITO 기판이면 소자 전극으로서 충분히 사용 가능하지만 현재에서는 10Ω/□ 정도의 기판의 공급도 가능하게 되어 있는 점에서 20Ω/□ 이하의 저저항의 기판을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 양극의 두께는 저항값에 맞춰서 임의로 선택할 수 있지만, 100~300nm 사이에서 사용되는 경우가 많다.

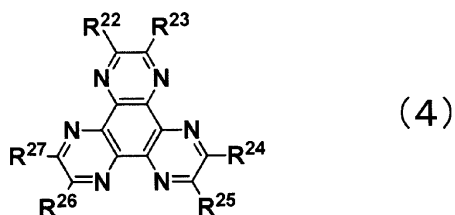
[0087] 음극에 사용하는 재료는 전자를 효율 좋게 발광층에 주입할 수 있는 물질이면 특별히 한정되지 않는다. 일반적으로는 백금, 금, 은, 구리, 철, 주석, 알루미늄, 인듐 등의 금속, 또는 이들 금속과 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘 등의 낮은 일 함수 금속의 합금이나 다층 적층체 등이 바람직하다. 그 중에서도 알루미늄, 은 및 마그네슘으로부터 선택되는 금속이 전기 저항값이나 제막의 용이함, 막의 안정성, 발광 효율 등의 면으로부터 바람직하다. 특히, 음극이 마그네슘과 은으로 구성되면 전자 수송층 및 전자 주입층으로의 전자 주입이 용이해져 저전압 구동이 가능해지기 때문에 바람직하다.

[0088] 또한, 음극 보호를 위해서 백금, 금, 은, 구리, 철, 주석, 알루미늄 및 인듐 등의 금속; 이들 금속을 사용한 합금; 실리카, 티타니아 및 질화 규소 등의 무기 화합물; 폴리비닐알코올, 폴리염화비닐, 탄화수소계 고분자 화합물 등의 유기 고분자 화합물 등을 보호막층으로서 음극 상에 적층할 수 있는 것을 바람직한 예로서 들 수 있다. 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물도 이 보호막층으로서 이용할 수 있다. 단, 음극층으로부터 광을 인출하는 소자 구조(탑 에미션 구조)의 경우에는 보호막층은 가시광 영역에서 광투과성이 있는 재료로부터 선택된다.

[0089] 이들 전극의 제작법은 저항 가열, 전자선 빔, 스퍼터링, 이온 플래이팅 및 코팅 등은 특별히 제한되지 않는다.

[0090] 정공 수송층은 전계가 부여된 전극 사이에 있어서 양극으로부터 주입된 정공을 효율 좋게 수송하는 것이 필요하다. 따라서, 정공 수송 재료는 정공 주입 효율이 높고, 주입된 정공을 효율 좋게 수송하는 것이 바람직하다. 그것을 위해서는 정공 수송 재료는 적절한 이온화 포텐셜을 갖고, 또한 정공 이동도가 크고, 또한 안정성이 우수하여, 트랩이 되는 불순물이 제조 시 및 사용 시에 발생하기 어려운 물질인 것이 요구된다. 이러한 조건을 충족시키는 물질로서, 특별히 한정되는 것은 아니지만 4,4'-비스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)비페닐, 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)비페닐, 4,4',4''-트리스(3-메틸페닐(페닐)아미노)트리페닐아민 등의 트리페닐아민 유도체; 비스(N-알킬카르바졸) 또는 비스(N-알킬카르바졸) 등의 비스카르바졸 유도체; 피라졸린 유도체; 스틸벤계 화합물; 히드라존계 화합물; 벤조푸란 유도체나 티오펜 유도체, 옥사디아졸 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체 등의 복소환 화합물; 풀러렌 유도체; 폴리머계에서는 상기 단량체를 측쇄에 갖는 폴리카보네이트나 스티렌 유도체; 또는 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리플루오렌, 폴리비닐카르바졸 및 폴리실란 등이 바람직하다.

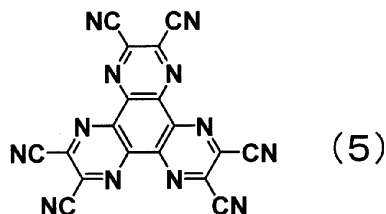
[0091] 또한, 정공 수송 재료로서는 p형 Si, p형 SiC 등의 무기 화합물도 사용할 수 있다. 또한, 하기 일반식(4)으로 나타내어지는 화합물, 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄(4F-TCNQ) 또는 산화몰리브덴도 사용할 수 있다.



[0092]

[0093] R²²~R²⁷은 각각 같아도 달라도 좋고, 할로젠, 술폰기, 카르보닐기, 니트로기, 시아노기 및 트리플루오로메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다.

[0094] 그 중에서도 화합물(5)(1,4,5,8,9,12-헥사아자트리페닐렌헥사카르보니트릴)이 정공 수송층 또는 정공 주입층에 포함되면 보다 저전압 구동이 되기 때문에 바람직하다.



[0095]

[0096] 정공 수송층은 정공 수송 재료의 1종 또는 2종 이상을 적층 또는 혼합하는 방법, 또는 정공 수송 재료와 고분자 결합체의 혼합물을 사용하는 방법에 의해 형성된다. 또한, 정공 수송 재료에 염화철(III)과 같은 무기염을 첨가해서 정공 수송층을 형성해도 좋다.

[0097] 발광층은 단일층, 복수층 중 어느 것이어도 좋다. 발광 재료는 호스트 재료와 도펀트 재료의 혼합물이어도, 호스트 재료 단독이어도, 어느 것이어도 좋다. 즉, 발광층에 있어서 호스트 재료 또는 도펀트 재료만이 발광해도 좋고, 호스트 재료와 도펀트 재료가 함께 발광해도 좋다. 전기 에너지를 효율 좋게 이용하여 고색순도의 발광을 얻는다는 관점으로부터는 발광층은 호스트 재료와 도펀트 재료의 혼합물로 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 호스트 재료와 도펀트 재료는 각각 1종류이어도, 복수의 조합이어도, 어느 것이어도 좋다. 도펀트 재료는 호스트 재료의 전체에 포함되어 있어도, 부분적으로 포함되어 있어도, 어느 것이어도 좋다. 도펀트 재료는 호스트 재료로 이루어지는 층과 적층되어 있어도, 호스트 재료 중에 분산되어 있어도, 어느 것이어도 좋다. 호스트 재료와 도펀트 재료를 혼합함으로써 발광색의 제어가 가능하다. 이 경우 도펀트 재료의 양은 지나치게 많으면 농도 소광 현상이 일어나기 때문에 호스트 재료에 대하여 20중량% 이하로 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10중량% 이하이다. 호스트 재료와 도펀트 재료를 혼합하는 방법으로는 호스트 재료와 도펀트 재료를 공증착법으로 해도 좋고, 호스트 재료와 도펀트 재료를 미리 혼합하고나서 증착해도 좋다.

[0098] 발광 재료로서는 구체적으로는 안트라센이나 피렌 등의 축합환 유도체; 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄을 비롯한 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물; 비스스티릴안트라센 유도체나 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유

도체; 테트라페닐부타디엔 유도체, 인덴 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리는 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 옥사디아졸 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 디벤조푸란 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체; 폴리머계에서는 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 그리고 폴리티오펜 유도체; 등을 사용할 수 있지만 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0099] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물도 높은 발광 성능을 갖는 점에서 발광 재료로서 바람직하게 사용된다. 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 자외~청색 영역(300~450nm 영역)에 강한 발광을 나타내는 점에서 청색 발광 재료로서 적합하게 사용할 수 있다. 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 도펀트 재료로서 사용해도 좋지만, 박막 안정성이 우수한 점에서 호스트 재료로서 적합하게 사용된다. 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 높은 발광 효율, 높은 3중항 준위, 바이폴라성(양쪽 전하 수송성) 및 박막 안정성을 갖고 있기 때문에, 특히 인광성 도펀트와 조합시키는 호스트 재료로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0100] 호스트 재료는 화합물 1종에만 한정할 필요는 없고, 복수의 화합물을 혼합해서 사용해도 좋다. 호스트 재료로서는 특별히 한정되지 않지만 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 나프타센, 트리페닐렌, 페틸렌, 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 킬레이트화 옥시노이드 화합물; 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체; 테트라페닐부타디엔 유도체, 인덴 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리는 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 피롤로피롤 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 디벤조푸란 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 트리아진 유도체; 폴리머계에서는 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체, 폴리비닐카르바졸 유도체, 폴리티오펜 유도체 등을 사용할 수 있지만, 특별히 한정되는 것은 아니다. 그 중에서도 발광층이 인광 발광을 행할 때에 사용되는 호스트 재료로서는 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 디벤조푸란 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 트리아진 유도체 등이 적합하게 사용된다.

[0101] 도펀트 재료로서는 특별히 한정되지 않지만, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 트리페닐렌, 페틸렌, 플루오란텐, 플루오렌, 인덴 등의 축합 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, 피리딘, 피라진, 나프티리딘, 퀴놀살린, 피롤로피리딘, 티오크산텐 등의 헤테로아릴환을 갖는 화합물이나 그 유도체; 보란 유도체; 디스티릴벤젠 유도체; 4,4'-비스(2-(4-디페닐아미노페닐)에테닐)비페닐, 4,4'-비스(N-(스티렌-4-일)-N-페닐아미노)스티렌 등의 아미노스티릴 유도체; 방향족 아세틸렌 유도체; 테트라페닐부타디엔 유도체; 스티렌 유도체; 알다진 유도체; 피로메텐 유도체; 디케노피롤로[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 등을 들 수 있다.

[0102] 또한, 발광층이 인광 발광을 행할 때에 사용되는 도펀트 재료로서는 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 오스뮴(Os) 및 레늄(Re)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 금속을 포함하는 금속 착체 화합물인 것이 바람직하다. 배위자는 페닐피리딘 골격 또는 페닐퀴놀린 골격 등의 질소 함유 방향족 복소환을 갖는 것이 바람직하다. 그러나, 이들에 한정되는 것이 아니고, 요구되는 발광색, 소자 성능 및 호스트 화합물과의 관계로부터 적절한 착체가 선택된다.

[0103] 전자 수송층이란 음극으로부터 전자가 주입되어 전자를 더 수송하는 층이다. 전자 수송층에는 전자 주입 효율이 높아 주입된 전자를 효율 좋게 수송하는 것이 요망된다. 그 때문에 전자 수송 재료는 전자 친화력이 크고, 또한 전자 이동도가 크고, 또한 안정성이 우수하여 트랩이 되는 불순물이 제조 시 및 사용 시에 발생하기 어려운 물질인 것이 요구된다. 특히 막두께를 두껍게 적층할 경우에는 저분자량의 화합물은 결정화되는 등 해서 막질이 열화되기 쉽기 때문에 안정된 막질을 유지하기 위해서 분자량 400 이상의 화합물이 바람직하다. 한편, 정공과 전자의 수송 밸런스를 생각했을 경우에 양극으로부터의 정공이 재결합하지 않고 음극측으로 흐르는 것을 효율 좋게 저지할 수 있는 역할을 전자 수송층이 하면, 전자 수송 능력이 그 정도로 높지 않은 재료로 전자 수송층이 구성되어 있어도 발광 효율을 향상시키는 효과는 전자 수송 능력이 높은 재료로 구성되어 있는 경우와 동등해진다.

[0104] 전자 수송 재료는 1종에만 한정할 필요는 없고, 복수의 화합물을 혼합해서 사용해도 좋다. 전자 수송 재료로서는 특별히 한정되지 않지만 나프탈렌, 안트라센, 피렌 등의 축합 아릴환을 갖는 화합물이나 그 유도체; 4,4'-비

스(디페닐에테닐)비페닐로 대표되는 스티릴계 방향환 유도체; 페틸렌 유도체; 페리논 유도체; 쿠마린 유도체; 나프탈이미드 유도체; 안트라퀴논이나 디페노퀴논 등의 퀴논 유도체;인 옥사이드 유도체; 카르바졸 유도체; 인돌 유도체; 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III) 등의 퀴놀리놀 착체; 히드록시페닐옥사졸 착체 등의 히드록시아졸 착체; 아조메틴 착체; 트로폴론 금속 착체; 및 플라보놀 금속 착체를 들 수 있다.

[0105] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 높은 전자 주입 수송능을 갖는 점에서 전자 수송 재료로서 특히 적합하게 사용된다. 또한, 전자 수송층에 도너성 화합물을 더 포함할 경우에 도너성 화합물과의 박막 상태에 있어서의 사용성이 높아 보다 높은 전자 주입 수송능을 발현한다. 이 혼합물층의 기능에 의해 음극으로부터 발광층으로의 전자의 수송이 촉진되어 고발광 효율과 저구동 전압의 효과가 더욱 향상된다.

[0106] 도너성 화합물은 전자 주입 장벽의 개선에 의해 음극 또는 전자 주입층으로부터 전자 수송층으로의 전자 주입을 용이하게 하여 전자 수송층의 전기 전도성을 더 향상시키는 화합물이다. 즉, 본 발명의 발광 소자에 있어서 전자 수송층은 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물에 추가해서 전자 수송 능력을 향상시키기 위해서 도너성 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0107] 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 등을 들 수 있다. 알칼리 금속 및 알칼리 토류 금속의 바람직한 종류로서는 낮은 일 함수에서 전자 수송능 향상의 효과가 큰 리튬, 나트륨, 세슘이라는 알칼리 금속이나 마그네슘, 칼슘이라는 알칼리 토류 금속을 들 수 있다.

[0108] 또한, 진공 중에서의 증착이 용이하며 취급이 우수한 점에서 도너성 화합물은 금속 단체보다 무기염 또는 유기물과의 착체의 상태인 것이 바람직하다. 또한, 대기 중에서의 취급의 용이성이나 첨가 농도의 제어의 용이함의 점에서 금속과 유기물의 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 등을 들 수 있다. 또한, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 바람직한 예로서는 원료가 저렴하며 합성이 용이한 점으로부터 리튬을 들 수 있다. 또한, 금속과 유기물의 착체에 있어서의 유기물의 바람직한 예로서는 퀴놀리놀, 벤조퀴놀리놀, 플라보놀, 히드록시이미다조피리딘, 히드록시벤즈아졸, 히드록시트리아졸 등을 들 수 있다. 그 중에서도 알칼리 금속과 유기물의 착체가 바람직하고, 리튬과 유기물의 착체가 보다 바람직하고, 리튬퀴놀리놀이 특히 바람직하다.

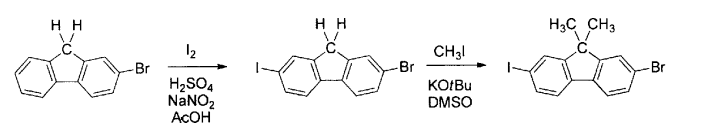
[0109] 또한, 전자 수송층 중의 도너성 화합물의 도핑 비율이 적절하면 음극 또는 전자 주입층으로부터 전자 수송층으로의 전자의 주입 비율이 증가하고, 음극과 전자 주입층 사이 또는 전자 주입층과 전자 수송층 사이에서의 에너지 장벽이 경감되어 저구동 전압화된다. 적합한 도핑 농도는 재료나 도핑 영역의 막두께에 따라서도 다르지만, 전자 수송 재료와 도너성 화합물의 증착 속도비가 100:1~1:100의 범위가 되도록 증착해서 전자 수송층을 형성하는 것이 바람직하다. 증착 속도비는 10:1~1:10이 보다 바람직하고, 7:3~3:7이 특히 바람직하다.

[0110] 전자 수송층에 도너성 화합물을 도핑해서 전자 수송능을 향상시키는 방법은 유기층의 막두께가 두꺼운 경우에 특히 효과를 발휘하는 것이다. 전자 수송층 및 발광층의 합계 막두께가 50nm 이상인 경우에 특히 효과가 크다. 예를 들면, 발광 효율을 향상시키기 위해서 간섭 효과를 이용하는 방법이 있지만 이것은 발광층으로부터 직접 방사되는 광과, 음극에서 반사된 광의 위상을 조정시켜서 광의 인출 효율을 향상시키는 방법이다. 최적 조건은 광의 발광 파장에 따라서 변화되지만 전자 수송층 및 발광층의 합계 막두께가 50nm 이상이 되는 경우가 있다. 또한, 발광이 적색 등의 장파장 발광의 경우에는 전자 수송층 및 발광층의 합계 막두께가 100nm 부근의 두께만이 되는 경우가 있다.

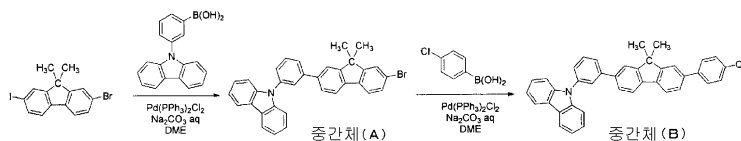
[0111] 도너성 화합물을 도핑할 경우 전자 수송층 전체의 막두께가 두꺼울수록 도핑하는 농도도 짙은 편이 좋다. 도핑하는 것은 전자 수송층의 일부분 또는 전부 중 어느 쪽이어도 상관없지만 전자 수송층의 일부분에 도핑할 경우 적어도 전자 수송층/음극 계면에는 도핑 영역을 형성하는 것이 저전압화의 효과는 얻어지므로 바람직하다. 또한, 도너성 화합물이 발광층에 도핑되면 발광 효율을 저하시키는 악영향을 끼칠 경우에는 발광층/전자 수송층 계면에 논도핑 영역을 형성하는 것이 바람직하다.

[0112] 발광 소자를 구성하는 상기 각 층의 형성 방법은 저항 가열 증착, 전자 빔 증착, 스퍼터링, 분자 적층법, 코팅법 등 특별히 한정되지 않지만, 소자 특성의 점으로부터 저항 가열 증착 또는 전자 빔 증착이 바람직하다.

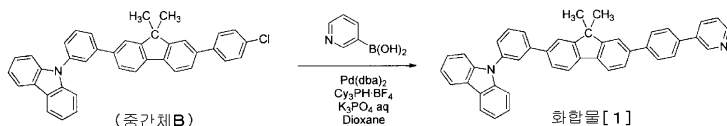
[0113] 유기층 전체의 두께는 발광 물질의 저항값에도 의하므로 한정할 수는 없지만 1~1000nm인 것이 바람직하다. 발광층, 전자 수송층 및 정공 수송층의 막두께는 각각 바람직하게는 1nm 이상 200nm 이하이며, 더욱 바람직하게는 5nm 이상 100nm 이하이다.

- [0114] 발광 소자는 전기 에너지를 광으로 변환할 수 있는 기능을 갖는다. 여기에서, 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 휘도가 얻어지도록 선택되어야 한다.
- [0115] 본 발명의 발광 소자는, 예를 들면 매트릭스 방식 및/또는 세그먼트 방식의 디스플레이로서 적합하게 사용된다.
- [0116] 매트릭스 방식이란 표시를 위한 화소가 격자상이나 모자이크상 등 이차원적으로 배치되어 화소의 집합으로 문자나 화상을 표시하는 방식이다. 화소의 형상이나 사이즈는 용도에 따라 결정된다. 예를 들면, 퍼스널 컴퓨터, 모니터, 텔레비전 화상 및 문자 표시에는 1변이 300 μ m 이하인 사각형의 화소가 사용되고, 또한 표시 패널과 같은 대형 디스플레이의 경우에는 1변이 mm오더의 화소를 사용하게 된다. 모노크롬 표시의 경우에는 같은 색의 화소를 배열하면 좋지만, 컬러 표시의 경우에는 적색, 녹색 및 청색의 화소를 배열해서 표시시킨다. 이 경우 전형적인 화소의 배열에는 델타 타입과 스트라이프 타입이 있다. 또한, 매트릭스의 구동 방법은 전 순차 구동 및 액티브 매트릭스 중 어느 것이어도 좋다. 전 순차 구동은 디스플레이의 구조가 간단하지만, 동작 특성은 액티브 매트릭스 쪽이 우수하므로 용도에 따라 나누어 사용하는 것이 필요하다.
- [0117] 세그먼트 방식이란 미리 결정된 정보를 표시하도록 패턴을 형성하고, 이 패턴의 배치에 의해 결정된 영역을 발광시키는 방식이다. 세그먼트 방식의 디스플레이의 예로서는 디지털 시계나 온도계에 있어서의 시각이나 온도 표시, 오디오 기기나 전자 조리기 등의 동작 상태 표시 및 자동차의 패널 표시 등을 들 수 있다. 상기 매트릭스 표시와 세그먼트 표시는 같은 패널 안에 공존하고 있어도 좋다.
- [0118] 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 표식 등에 사용된다. 특히, 액정 표시 장치, 그 중에서도 박형화가 검토되어 있는 퍼스널 컴퓨터 용도의 백라이트에 본 발명의 발광 소자는 바람직하게 사용되어 종래의 것보다 박형이며 경량인 백라이트를 제공할 수 있다.
- [0119] 실시예
- [0120] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 설명하지만 본 발명은 이들의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0121] 합성예 1
- [0122] 화합물[1]의 합성
- [0123] 2-브로모플루오렌 25.0g, 요오드 12.2g 및 아세트산 680ml로 이루어지는 용액에 질소 기류 하에서 황산 68ml를 천천히 첨가했다. 이 혼합 용액에 아질산 나트륨 7.1g을 천천히 첨가한 후 환류 하에서 2시간 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 식힌 후 석출물을 여과했다. 얻어진 석출물을 아세트산 에틸, 물 및 메탄올로 각각 세정하고, 진공 건조함으로써 2-브로모-7-요오드플루오렌 25.9g(수율 68%)을 얻었다.
- [0124] 이어서, 칼륨-t-부톡시드 19.6g과 디메틸술폭스드 317ml의 용액을 질소 기류 하, 0℃로 냉각하고, 2-브로모-7-요오드플루오렌 25.9g을 첨가했다. 또한, 요오드화메틸 29.7g을 천천히 첨가한 후, 실온 하에서 4시간 반응 혼합물을 교반했다. 반응 혼합물에 물 317ml를 첨가하고, 석출물을 여과했다. 석출물을 톨루엔에 용해하고, 황산 마그네슘으로 건조 후 실리카 패드로 여과하고, 여과액을 이배퍼레이트했다. 얻어진 고체에 메탄올 50ml를 첨가하고, 여과했다. 또한, 고체를 톨루엔에 재용해하여 실리카 패드로 여과하고, 여과액을 이배퍼레이트했다. 석출물을 여과하여 진공 건조함으로써 2-브로모-7-요오드-9,9-디메틸플루오렌 21.5g(수율 77%)을 얻었다.
- [0125]
- 
- [0126] 이어서, 2-브로모-7-요오드-9,9-디메틸플루오렌 10.0g, 3-(9-카르바졸릴)페닐보론산 7.9g, 디메톡시에탄 125ml 및 1.5M 탄산 나트륨 수용액 37ml의 혼합 용액을 질소 치환한 후, 비스(트리페닐포스핀)과라듐디클로라이드 176mg을 첨가하고, 60℃에서 6시간 가열 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각한 후 톨루엔 200ml로 추출했다. 얻어진 유기층을 물 100ml로 3회 세정하고, 황산 나트륨으로 건조 후 여과했다. 여과액을 이배퍼레이트하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 용출액을 이배퍼레이트했다. 얻어진 고체에 메탄올 50ml를 첨가하고, 여과한 후 진공 건조함으로써 중간체(A) 10.5g(수율 81%)을 얻었다.
- [0127] 이어서, 중간체(A) 6.0g, 4-클로로페닐보론산 2.0g, 디메톡시에탄 58ml 및 1.5M 탄산 나트륨 수용액 17ml의 혼

합 용액을 질소 치환한 후, 비스(트리페닐포스핀)파라듀디클로라이드 82mg을 첨가하고, 환류 하에서 6시간 반 가열 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각한 후 톨루엔 750ml로 추출했다. 얻어진 유기층을 물 100ml로 3회 세정하고, 황산 나트륨으로 건조 후 여과했다. 여과액을 이배퍼레이트하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 용출액을 이배퍼레이트했다. 얻어진 고체에 메탄올 20ml를 첨가하고, 여과한 후 진공 건조함으로써 중간체(B) 5.7g(수율 89%)을 얻었다.



이어서, 중간체(B) 3.0g, 3-피리딘보론산 0.74g, 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐 36mg, 트리시클로헥실포스핀 · 테트라플루오로보레이트 49mg 및 1,4-디옥산 28ml의 혼합 용액을 질소 치환한 후 1.27M 인산 3칼륨 수용액 7.4 ml를 첨가하고, 질소 기류 하, 환류 하에서 7시간 가열 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각한 후, 물 28ml를 첨가하여 석출물을 여과하고, 진공 건조기로 건조했다. 석출물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 용출액을 이배퍼레이트했다. 얻어진 고체에 메탄올 20ml를 첨가하고, 여과했다. 고체를 진공 건조한 후 o-크실렌 65ml를 사용해서 재결정으로 정제하고, 백색 결정 2.2g(수율 67%)을 얻었다.



얻어진 백색 결정의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과는 다음과 같으며, 상기에서 얻어진 백색 결정이 화합물[1]인 것이 확인되었다.

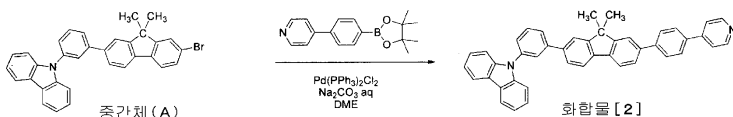
화합물[1]: $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3(\text{d}=\text{ppm})) \delta$ 1.60(s, 6H), 7.29(td, 2H), 7.37-7.58(m, 6H), 7.63-7.78(m, 7H), 7.81-7.89(m, 6H), 7.94(dt, 1H), 8.18(d, 2H), 8.62(dd, 1H), 8.93(d, 1H).

또한, 화합물[1]은 기름 확산 펌프를 사용해서 1×10^{-3} Pa의 압력 하, 약 310℃에서 승화 정제를 행하고나서 발광 소자 재료로서 사용했다. HPLC 순도(측정 파장 254nm에 있어서의 면적%)는 승화 정제 전이 99.7%, 승화 정제 후가 99.7%이었다.

합성예 2

화합물[2]의 합성

중간체(A) 2.4g, 4-(4-피리딜)페닐보론산 피나콜 에스테르 2.1g, 디메톡시에탄 24ml 및 1.5M 탄산 나트륨 수용액 7ml의 혼합 용액을 질소 치환한 후 비스(트리페닐포스핀)파라듀디클로라이드 33mg을 첨가하고, 환류 하에서 12시간 반 가열 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각한 후, 물 24ml를 첨가하여 석출물을 여과하고, 진공 건조했다. 석출물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 용출액에 스캐빈저로서 QuadraSil(등록상표) 0.5g을 첨가하고, 실온에서 1시간 교반한 후 실리카 패드로 여과하고, 용매를 증류 제거했다. o-크실렌 73ml를 사용해서 얻어진 고체의 재결정을 행하여 백색 결정 2.2g(수율 73%)을 얻었다.



얻어진 백색 결정의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과는 다음과 같으며, 상기에서 얻어진 백색 결정이 화합물[2]인 것이 확인되었다.

화합물[2]: $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3(\text{d}=\text{ppm})) \delta$ 1.60(s, 6H), 7.31(td, 2H), 7.41-7.52(m, 4H), 7.55-7.59(m, 3H), 7.64-7.89(m, 13H), 8.18(d, 2H), 8.69(dd, 2H).

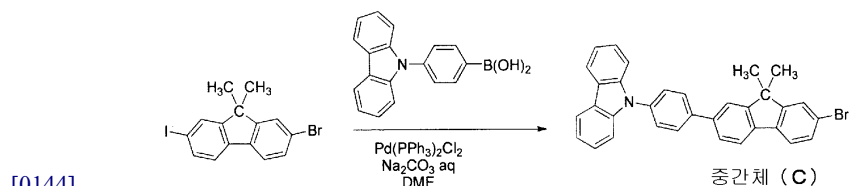
또한, 화합물[2]은 기름 확산 펌프를 사용해서 1×10^{-3} Pa의 압력 하, 약 310℃에서 승화 정제를 행하고나서 발광

소자 재료로서 사용했다. HPLC 순도(측정 파장 254nm에 있어서의 면적%)는 승화 정제 전이 99.9%, 승화 정제 후가 99.9%이었다.

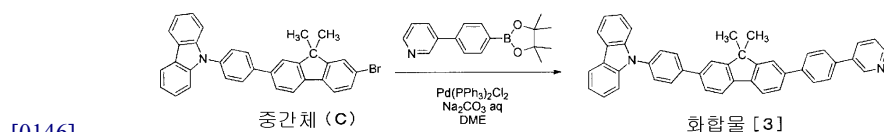
[0141] 합성예 3

[0142] 화합물[3]의 합성

[0143] 2-브로모-7-요오드-9,9-디메틸플루오렌 11.5g, 4-(9-카르바졸릴)페닐보론산 9.1g, 디메톡시에탄 144ml 및 1.5M 탄산 나트륨 수용액 42ml의 혼합 용액을 질소 치환한 후, 비스(트리페닐포스핀)파라듐디클로라이드 202mg을 첨가하고, 60℃에서 5.5시간 가열 교반했다. 반응 혼합물을 약 40℃로 냉각한 후, 물 200ml를 첨가하고, 석출물을 여과했다. 석출물을 메탄올로 세정하여 여과하고, 진공 건조했다. 석출물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 용출액을 이배퍼레이트했다. 얻어진 고체에 메탄올 100ml를 첨가하여 여과하고, 진공 건조함으로써 중간체(C) 10.1g(수율 68%)을 얻었다.



[0145] 중간체(C) 5.1g, 4-(3-피리딜)페닐보론산 피나콜 에스테르 3.5g, 디메톡시에탄 49ml, 1.5M 탄산 나트륨 수용액 14ml의 혼합 용액을 질소 치환한 후, 비스(트리페닐포스핀)파라듐디클로라이드 138mg을 첨가하고, 환류 하에서 7시간 반 가열 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각한 후, 석출물을 여과하고, 진공 건조했다. 석출물을 THF 500ml에 용해하고, 활성탄 0.5g 및 QuadraSi1(등록상표) 0.8g을 첨가하여 실온에서 1시간 교반한 후, 실리카 패드로 여과했다. 용출액을 이배퍼레이트했다. 얻어진 고체에 메탄올 20ml를 첨가하고, 여과했다. 고체를 진공 건조한 후, N,N-디메틸포름아미드 120ml를 사용해서 재결정을 행했다. 또한, N,N-디메틸포름아미드 105ml를 사용해서 재결정을 행함으로써 담황색 결정 4.3g(수율 75%)을 얻었다.



[0147] 얻어진 담황색 결정의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과는 다음과 같으며, 상기에서 얻어진 담황색 결정이 화합물[3]인 것이 확인되었다.

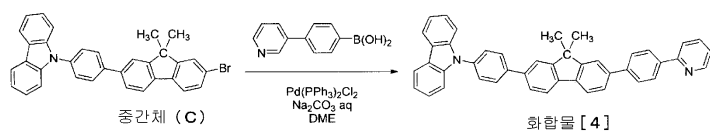
[0148] 화합물[3]: $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3(\text{d=ppm})) \delta$ 1.65(s, 6H), 7.30(td, 2H), 7.38-7.52(m, 5H), 7.64-7.98(m, 15H), 8.18(d, 2H), 8.63(dd, 1H), 8.94(d, 1H).

[0149] 또한, 화합물[3]은 기름 확산 펌프를 사용해서 1×10^{-3} Pa의 압력 하, 약 320℃에서 승화 정제를 행하고나서 발광 소자 재료로서 사용했다. HPLC 순도(측정 파장 254nm에 있어서의 면적%)는 승화 정제 전이 99.9%, 승화 정제 후가 99.9%이었다.

[0150] 합성예 4

[0151] 화합물[4]의 합성

[0152] 중간체(C) 5.1g, 4-(2-피리딜)페닐보론산 2.2g, 디메톡시에탄 49ml 및 1.5M 탄산 나트륨 수용액 14ml의 혼합 용액을 질소 치환한 후, 비스(트리페닐포스핀)파라듐디클로라이드 69mg을 첨가하고, 환류 하에서 4시간 반 가열 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각한 후, 물 49ml를 첨가하여 석출물을 여과하고, 진공 건조했다. 석출물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 용출액에 QuadraSi1(등록상표) 0.8g을 첨가하여 실온에서 1시간 교반한 후, 세라이트로 여과했다. 여과액을 이배퍼레이트한 후, 얻어진 고체에 메탄올 20ml를 첨가하고, 여과했다. 여과액을 진공 건조한 후, N,N-디메틸포름아미드 54ml를 사용해서 재결정을 행했다. 또한, N,N-디메틸포름아미드 46ml를 사용해서 재결정을 행함으로써 백색 결정 3.5g(수율 60%)을 얻었다.



얻어진 백색 결정의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과는 다음과 같으며, 상기에서 얻어진 백색 결정이 화합물[4]인 것이 확인되었다.

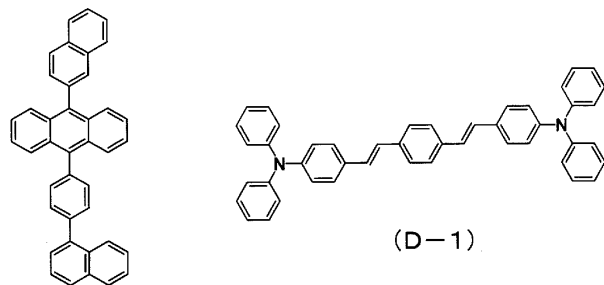
화합물[4]: $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3(\text{d}=\text{ppm}))$ δ 1.65(s, 6H), 7.31(td, 2H), 7.41-7.52(m, 4H), 7.66-7.93(m, 15H), 8.12-8.19(m, 4H), 8.74(dt, 1H).

또한, 화합물[4]은 기름 확산 펌프를 사용해서 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 의 압력 하, 약 320°C 에서 승화 정제를 행하고나서 발광 소자 재료로서 사용했다. HPLC 순도(측정 파장 254nm에 있어서의 면적%)는 승화 정제 전이 99.8%, 승화 정제 후가 99.8%이었다.

실시예 1

ITO 투명 도전막을 150nm 퇴적시킨 유리 기판(GEOMATEC Co., Ltd.제, 표면 전기 저항 $11\Omega/\square$, 스퍼터폼)을 $38 \times 46\text{mm}$ 로 절단한 후, 에칭을 행하고, ITO 투명 도전막을 소정의 전극 형상으로 형성했다. 얻어진 기판을 "세미 코크린 56"(상품명, Furuuchi Chemical Corporation제)으로 15분간 초음파 세정하고나서 초순수로 세정했다. 이 기판을 소자를 제작하기 직전에 1시간 UV-오존 처리하고, 진공 증착 장치 내에 설치해서 장치 내의 진공도가 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 이하가 될 때까지 배기했다. ITO 투명 도전막 상에 저항 가열법에 의해 우선 정공 주입층으로서 구리 프탈로시아닌을 10nm의 두께, 정공 수송층으로서 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)비페닐을 50nm의 두께로 각각 증착했다. 이어서, 발광층으로서 호스트 재료인 화합물(H-1) 및 도펀트 재료인 화합물(D-1)을 혼합한 층을 도펀트 농도가 5중량%가 되도록 해서 40nm의 두께로 증착했다. 이어서, 전자 수송층으로서 화합물[1]과 도너성 화합물인 불화 리튬을 혼합한 층을 증착 속도비 1:1(0.05nm/s:0.05nm/s)로 20nm의 두께로 증착해서 적층했다.

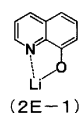
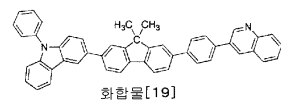
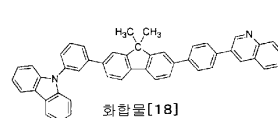
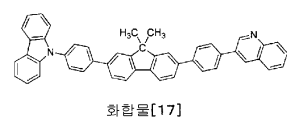
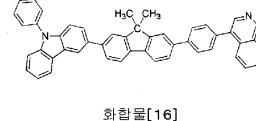
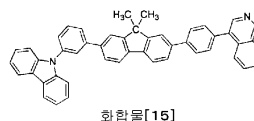
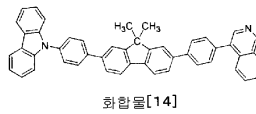
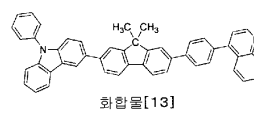
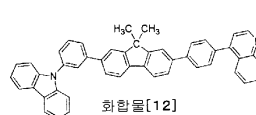
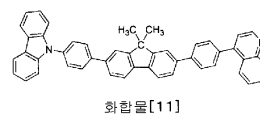
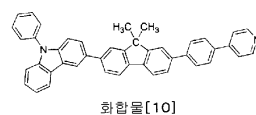
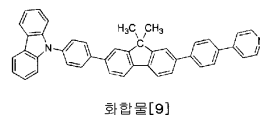
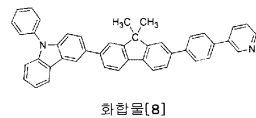
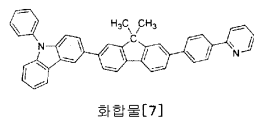
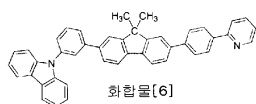
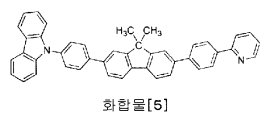
이어서, 불화 리튬을 0.5nm의 두께로 증착한 후, 알루미늄을 1000nm의 두께로 증착해서 음극으로 하여 발광면이 $5 \times 5\text{mm}$ 인 발광 소자를 제작했다. 여기에서 말하는 막두께는 수정 발진식 막두께 모니터 표시값이다. 이 발광 소자를 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 직류 구동한 결과 구동 전압 4.7V, 외부 양자 효율 5.4%의 고효율 청색 발광이 얻어졌다.



(H-1)

실시예 2~27

호스트 재료, 도펀트 재료 및 전자 수송층으로서 표 1 및 표 2에 기재한 재료를 사용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 발광 소자를 제작했다. 결과는 표 1 및 표 2에 나타냈다. 또한, 화합물[5]~[19], 2E-1은 하기에 나타내는 화합물이다.



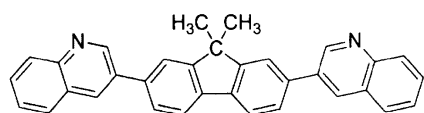
[0163]

[0164]

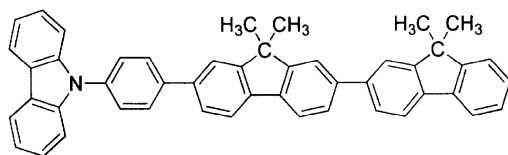
[0165]

비교예 1~12

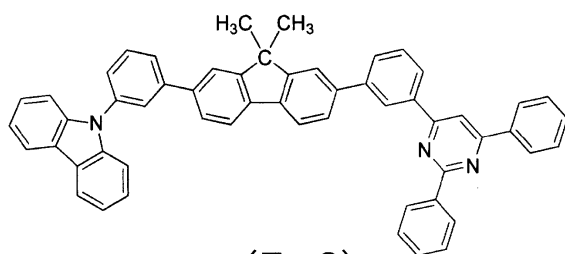
호스트 재료, 도펀트 재료 및 전자 수송층으로서 표 2에 기재한 재료를 사용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 발광 소자를 제작했다. 결과는 표 2에 나타냈다. 또한, 표 1 및 표 2 중 화합물 E-1, E-2, E-3, E-4는 하기에 나타내는 화합물이다.



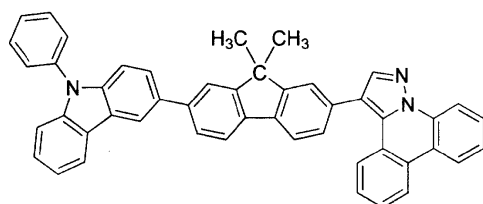
(E-1)



(E-2)



(E-3)



(E-4)

[0166]

표 1

	발광 재료			전자 수송층		음극	외부 양자 효율 (%)	구동 전압 (V)
	호스트 재료	도펀트 재료	발광색	화합물	도너성 화합물	금속		
실시예 1	H-1	D-1	청색	화합물 [1]	불화리튬	Al	5.4	4.7
실시예 2			청색	화합물 [1]	없음	Al	4.2	5.1
실시예 3			청색	화합물 [2]	불화리튬	Al	5.1	4.9
실시예 4			청색	화합물 [2]	없음	Al	4.0	5.1
실시예 5			청색	화합물 [3]	불화리튬	Al	5.1	4.5
실시예 6			청색	화합물 [3]	없음	Al	4.1	5.2
실시예 7			청색	화합물 [4]	불화리튬	Al	5.2	4.6
실시예 8			청색	화합물 [4]	없음	Al	4.2	5.1
실시예 9			청색	화합물 [1]	2E-1	Al	5.9	4.1
실시예 10			청색	화합물 [2]	2E-1	Al	5.6	4.3
실시예 11			청색	화합물 [3]	2E-1	Al	5.7	4.0
실시예 12			청색	화합물 [4]	2E-1	Al	5.8	4.2
실시예 13			청색	화합물 [5]	2E-1	Al	5.9	3.9
실시예 14			청색	화합물 [6]	2E-1	Al	5.8	4.0
실시예 15			청색	화합물 [7]	2E-1	Al	5.8	4.1
실시예 16			청색	화합물 [8]	2E-1	Al	5.7	4.0
실시예 17			청색	화합물 [9]	2E-1	Al	5.8	4.0
실시예 18			청색	화합물 [10]	2E-1	Al	5.9	3.9
실시예 19			청색	화합물 [11]	2E-1	Al	5.7	4.1
실시예 20			청색	화합물 [12]	2E-1	Al	5.6	4.0

[0167]

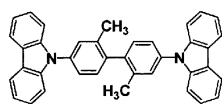
표 2

	발광 재료			전자 수송층		음극	외부 양자 효율 (%)	구동 전압 (V)
	호스트 재료	도펀트 재료	발광색	화합물	도너성 화합물	금속		
실시예 2 1	H-1	D-1	청색	화합물[13]	2E-1	Al	5.9	3.9
실시예 2 2			청색	화합물[14]	2E-1	Al	5.9	4.1
실시예 2 3			청색	화합물[15]	2E-1	Al	5.8	4.2
실시예 2 4			청색	화합물[16]	2E-1	Al	5.7	4.0
실시예 2 5			청색	화합물[17]	2E-1	Al	5.7	3.9
실시예 2 6			청색	화합물[18]	2E-1	Al	5.9	3.9
실시예 2 7			청색	화합물[19]	2E-1	Al	5.9	4.0
비교예 1			청색	E-1	불화리튬	Al	3.1	6.8
비교예 2			청색	E-1	2E-1	Al	4.2	6.2
비교예 3			청색	E-1	없음	Al	2.8	7.2
비교예 4			청색	E-2	불화리튬	Al	3.2	7.0
비교예 5			청색	E-2	2E-1	Al	3.9	6.2
비교예 6			청색	E-2	없음	Al	2.9	7.8
비교예 7			청색	E-3	불화리튬	Al	3.0	7.0
비교예 8			청색	E-3	2E-1	Al	4.0	6.3
비교예 9			청색	E-3	없음	Al	2.7	7.7
비교예 1 0			청색	E-4	불화리튬	Al	3.1	6.9
비교예 1 1			청색	E-4	2E-1	Al	3.9	6.3
비교예 1 2			청색	E-4	없음	Al	2.7	7.7

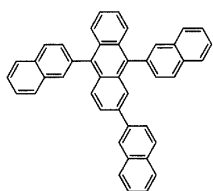
[0168]

[0169] 실시예 28~38

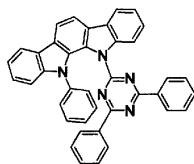
[0170] 호스트 재료, 도펀트 재료 및 전자 수송층으로서 표 3에 기재한 재료를 사용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 발광 소자를 제작했다. 평가 결과는 표 3에 나타냈다. 또한, 표 3 중 화합물 H-2~H-8, D-2~D-10은 하기에 나타내는 화합물이다.



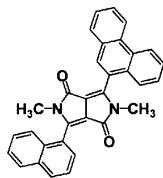
(H-2)



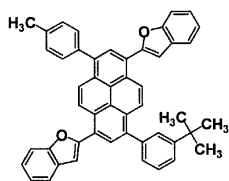
(H-3)



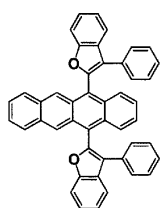
(H-4)



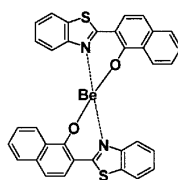
(H-5)



(H-6)

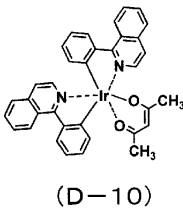
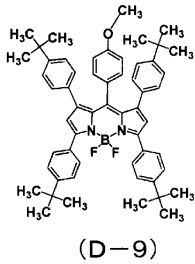
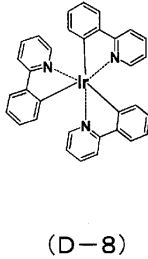
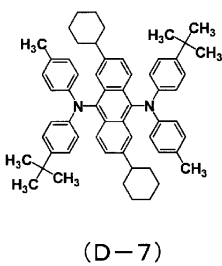
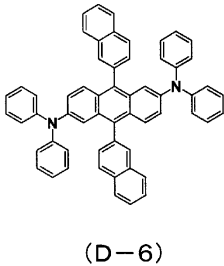
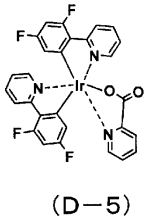
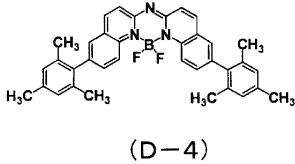
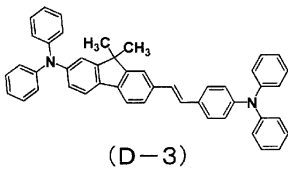
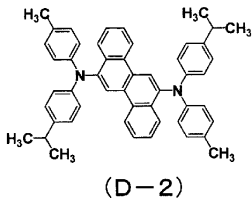


(H-7)



(H-8)

[0171]



[0172]

표 3

	발광 재료			전자 수송층		음극	외부 양자 효율 (%)	구동 전압 (V)
	호스트 재료	도펀트 재료	발광색	화합물	도너성 화합물	음극		
실시예 28	H-1	D-2	청색	화합물 [1]	2E-1	Al	5.7	4.3
실시예 29		D-3	청색			Al	5.9	4.2
실시예 30		D-4	청색			Al	5.6	4.1
실시예 31	H-2	D-5	청색	화합물 [1]	2E-1	Al	7.4	4.8
실시예 32	H-3	D-6	녹색			Al	7.5	4.3
실시예 33		D-7	녹색			Al	7.4	4.4
실시예 34	H-4	D-8	녹색	화합물 [1]	2E-1	Al	12.0	5.2
실시예 35	H-5	D-9	적색			Al	5.1	4.5
실시예 36	H-6		적색			Al	5.9	4.4
실시예 37	H-7		적색			Al	6.1	4.5
실시예 38	H-8	D-10	적색	화합물 [1]	2E-1	Al	11.8	5.0

[0173]

[0174] 실시예 39~46, 비교예 13~20

[0175] 호스트 재료 및 도펀트 재료로서 표 4에 기재한 재료 및 전자 수송층으로서 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄 (Alq)을 사용한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 발광 소자를 제작했다. 평가 결과는 표 4에 나타났다.

표 4

	발광 재료			전자 수송층	음극	외부 양자 효율 (%)	구동 전압 (V)
	호스트 재료	도펀트 재료	발광색	화합물	금속		
실시예 3 9	화합물 [1]	D-1	청	Alq	Al	5.0	4.8
실시예 4 0	화합물 [2]		청		Al	4.8	4.9
실시예 4 1	화합물 [3]		청		Al	4.9	5.0
실시예 4 2	화합물 [4]		청		Al	5.0	4.7
비교예 1 3	E-1		청		Al	3.2	6.5
비교예 1 4	E-2		청		Al	3.1	6.9
비교예 1 5	E-3		청		Al	2.9	7.0
비교예 1 6	E-4		청		Al	3.0	6.8
실시예 4 3	화합물 [1]	D-8	녹		Al	5.5	5.0
실시예 4 4	화합물 [2]		녹		Al	6.1	5.1
실시예 4 5	화합물 [3]		녹		Al	5.8	5.1
실시예 4 6	화합물 [4]		녹		Al	6.1	5.2
비교예 1 7	E-1		녹		Al	2.8	7.0
비교예 1 8	E-2		녹		Al	2.9	6.9
비교예 1 9	E-3		녹		Al	2.8	7.1
비교예 2 0	E-4		녹		Al	2.8	6.9

[0176]

산업상 이용가능성

[0177]

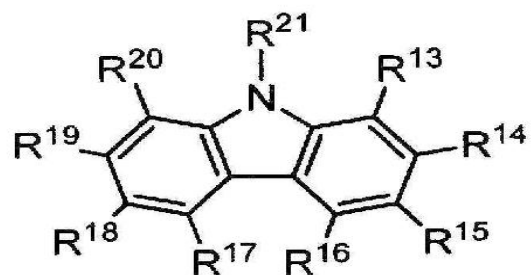
본 발명은 고발광 효율과 저구동 전압을 양립한 유기 박막 발광 소자를 가능하게 하는 발광 소자 재료 및 이것을 사용한 발광 소자를 제공한다. 본 발명의 발광 소자 재료는 발광 소자의 전자 수송층 또는 발광층에 바람직하게 사용할 수 있다.

专利名称(译)	发光器件材料和发光器件		
公开(公告)号	KR101950723B1	公开(公告)日	2019-02-21
申请号	KR1020137025435	申请日	2012-05-11
[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	토미나가츠요시		
发明人	이치하시 야스노리 나가오 카즈마사 토미나가 츠요시		
IPC分类号	C09K11/06 C07D407/14 H01L51/50		
CPC分类号	C07D401/10 C07D401/14 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1074 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/0072 H01L51/5072		
代理人(译)	Hayounguk		
审查员(译)	周二集群		
优先权	2011110042 2011-05-17 JP		
其他公开文献	KR1020140020942A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种发光元件材料，其包含具有芴骨架的特定化合物，咔唑基和含有电子接受性氮的芳香族杂环基，并且能够提供一种有机薄膜发光元件。高发光效率和低驱动电压之间的良好平衡；使用该发光元件材料的发光元件。

중 어느 하나는 L^1 과의 연결에



$[R^{13} \sim R^{21}]$ 은 각각 같아도 달라도