



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월22일

(11) 등록번호 10-1951216

(24) 등록일자 2019년02월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C07C 15/38 (2006.01)
C07D 209/86 (2006.01) C07D 213/16 (2006.01)
C07D 307/80 (2006.01) C07D 401/10 (2006.01)
C07D 487/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7027337

(22) 출원일자(국제) 2012년06월11일

심사청구일자 2017년03월22일

(85) 번역문제출일자 2013년10월17일

(65) 공개번호 10-2014-0034771

(43) 공개일자 2014년03월20일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/064872

(87) 국제공개번호 WO 2012/173073

국제공개일자 2012년12월20일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-132851 2011년06월15일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2010061824 A*

KR1020070120545 A*

KR1020110026989 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

도레이 카부시카이가이사

일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌
2조메 1-1

(72) 발명자

우에오카 코지

일본 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레
이 카부시카이가이사 시가 지교쵸 나이

나카오 카즈마사

일본 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레
이 카부시카이가이사 시가 지교쵸 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

하영욱

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 발광소자 재료 및 발광소자

(57) 요약

특정 피렌 구조를 갖는 화합물을 함유하는 발광소자 재료에 의해 고효율 발광 및 저전압 구동이 가능하고, 또한 내구성이 뛰어난 유기 박막 발광소자를 가능하게 하는 발광소자 재료 및 이것을 사용한 발광소자를 제공한다.

(72) 발명자

스기모토 카즈노리

일본 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레
이 카부시키키가이샤 시가 지교쵸 나이

토미나가 츠요시

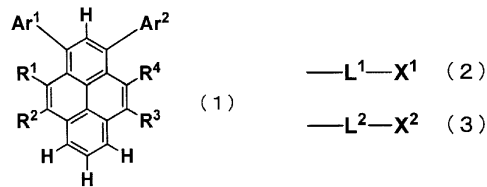
일본 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레
이 카부시키키가이샤 시가 지교쵸 나이

명세서

청구범위

청구항 1

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



$R^1 \sim R^4$ 는 각각 동일하거나 달라도 좋고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로아릴기, 할로젠, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, 아미노기, 실릴기 및 $\text{—P(=O)R}^5\text{R}^6$ 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기; R^5 및 R^6 은 아릴기 또는 헤테로아릴기이며, 인접하는 치환기끼리로 환을 형성해도 좋다;

Ar^1 은 일반식(2)으로 나타내어지는 기이다;

Ar^2 는 일반식(3)으로 나타내어지는 기이다;

L^1 및 L^2 는 단결합, 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기이며, 각각 동일하거나 달라도 좋다; 단, L^1 및 L^2 가 나프탈렌렌기인 경우, L^1 및 L^2 가 각각 나프탈렌환의 1위치에서 피렌과 결합할 일은 없다;

X^1 및 X^2 는 아릴기 또는 헤테로아릴기이며, 각각 동일하거나 달라도 좋다; 단, L^1 이 단결합인 경우 X^1 은 1-나프틸기가 아니고, L^2 가 단결합인 경우 X^2 는 1-나프틸기가 아니다; X^1 및 X^2 중 적어도 1개는 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

X^1 이 2-피리딜기일 때, X^2 는 2-피리딜기 이외의 기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 발광소자 재료.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

L^1 및 L^2 는 단결합, 페닐렌기, 비페닐렌기 또는 나프탈렌렌기인 것을 특징으로 하는 발광소자 재료.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

Ar^1 과 Ar^2 는 다른 기인 것을 특징으로 하는 발광소자 재료.

청구항 5

양극과 음극 사이에 유기층이 존재하고, 전기 에너지에 의해 발광하는 발광소자로서, 상기 유기층에 제 1 항에 기재된 발광소자 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

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

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 전자 수송층은 도너성 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

도너성 화합물은 알칼리 금속, 알칼리 금속을 함유하는 무기염, 알칼리 금속과 유기물의 착체, 알칼리토류 금속, 알칼리토류 금속을 함유하는 무기염 또는 알칼리토류 금속과 유기물의 착체인 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

도너성 화합물은 알칼리 금속과 유기물의 착체 또는 알칼리토류 금속과 유기물의 착체인 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

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

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기 에너지를 광으로 변환할 수 있는 발광소자에 관한 것이다. 보다 상세하게는 표시소자, 플랫 패널 디스플레이, 백라이트, 조명, 인테리어, 표식, 간판, 전자 사진기 및 광신호 발생기 등의 분야에 이용 가능한 발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 음극으로부터 주입된 전자와 양극으로부터 주입된 정공이 양 극에 끼워진 유기 형광체 내에서 재결합할 때에 발광한다고 하는 유기 박막 발광소자의 연구가 최근 활발하게 행해지고 있다. 이 발광소자는 박형이며, 또한 저구동 전압 하에서의 고휘도 발광과, 형광 재료를 선택함으로써 다색 발광이 가능한 것이 특징이며 주목을 받고 있다. 이 연구는 코닥사의 C.W.Tang 등에 의해 유기 박막소자가 고휘도로 발광하는 것이 나타내어진 이래, 많은 연구 기관에 의해 검토되고 있다.

[0003] 또한, 유기 박막 발광소자는 발광층에 여러 가지 형광 재료를 사용함으로써 다양한 발광색을 얻는 것이 가능하

기 때문에 디스플레이 등으로의 실용화 연구가 왕성하다. 삼원색의 발광 재료 중에서는 녹색 발광 재료의 연구가 가장 진행되어 있고, 현재는 적색 발광 재료와 청색 발광 재료에 있어서 특성 향상을 목표로 하여 예의 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 유기 박막 발광소자에는 발광 효율의 향상, 구동 전압의 저하 및 내구성의 향상이 필요하다. 그 중에서도 발광 효율이 낮으면 고휘도를 요하는 화상의 출력이 불가능해져서 원하는 휘도를 출력하기 위한 소비 전력량이 많아진다. 예를 들면, 발광 효율을 향상시키기 위해서 피렌을 기본 골격으로 한 발광 재료나 전자 수송 재료가 개발되어 있다(예를 들면, 특허문헌 1~특허문헌 4 참조). 또한, 전자 수송층으로서 사용되는 재료에 알칼리 금속을 도핑하는 기술이 개시되어 있다(예를 들면, 특허문헌 5~특허문헌 6 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 2007-131723호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 2010-056190호 공보
(특허문헌 0003) 국제 공개 W02007/29798호 팸플릿
(특허문헌 0004) 국제 공개 W02008/108256호 팸플릿
(특허문헌 0005) 국제 공개 W02010/113743호 팸플릿
(특허문헌 0006) (특허 문헌 6) 국제 공개 W02010/001817호 팸플릿

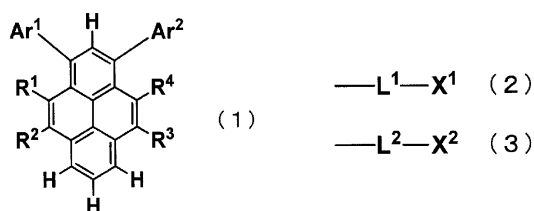
발명의 내용

[0006] 그러나, 특히 청색 발광소자에 관해서는 고효율 발광 및 저전압 구동이 가능하고, 또한 내구성에도 뛰어난 신뢰성이 높은 소자를 제공하는 청색 발광 재료는 적다.

[0007] 또한, 전자 수송층에 사용되는 화합물을 개량하는 경우라도 종래 공지의 조합에서는 저전압 구동과 내구성의 양립에는 불충분했다.

[0008] 본 발명은 이러한 종래 기술의 문제를 해결하여 고효율 발광 및 저전압 구동이 가능하고, 또한 내구성이 뛰어난 유기 박막 발광소자를 가능하게 하는 발광소자 재료 및 이것을 사용한 발광소자를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

[0009] 본 발명은 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물을 함유하는 발광소자 재료이다:



[0010]

[0011] $R^1 \sim R^4$ 는 각각 동일하거나 달라도 좋고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로아릴기, 할로젠, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, 아미노기, 실릴기 및 $\text{---P(=O)R}^5\text{R}^6$ 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기; R^5 및 R^6 은 아릴기 또는 헤테로아릴기이며, 인접하는 치환기끼리로 환을 형성해도 좋다; Ar^1 은 일반식(2)으로 나타내어지는 기이다; Ar^2 는 일반식(3)으로 나타내어지는 기이다; L^1 및 L^2 는 단결합, 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기이며, 각각 동일하거나 달라도 좋다; 단, L^1 및 L^2 가 나프탈레닐렌기인 경우 L^1 및 L^2 가 각각 나프탈렌환의 1위치에서 피렌과 결합할 일은 없다; X^1 및 X^2 는 아릴기 또는 헤테로아릴기이며, 각각 동일하거나 달라도

좋다; 단, L^1 이 단결합인 경우 X^1 은 1-나프틸기가 아니고, L^2 가 단결합인 경우 X^2 은 1-나프틸기가 아니다.

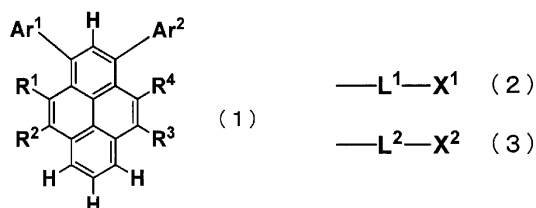
[0012] 또한, 본 발명은 양극과 음극 사이에 유기층이 존재하고, 전기 에너지에 의해 발광하는 발광소자이며, 상기 유기층에 상기 발광소자 재료를 함유하는 발광소자이다.

[0013] (발명의 효과)

[0014] 본 발명에 의해, 고효율 발광 및 저전압 구동이 가능하고, 또한 내구성이 뛰어난 유기 전계 발광소자를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물에 대해서 상세하게 설명한다.



[0016]

[0017] $R^1 \sim R^4$ 는 각각 동일하거나 달라도 좋고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로아릴기, 할로젠, 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, 아미노기, 실릴기 및 $-P(=O)R^5R^6$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다. R^5 및 R^6 은 아릴기 또는 헤테로아릴기이며, 인접하는 치환기끼리로 환을 형성해도 좋다. Ar^1 은 일반식(2)으로 나타내어지는 기이며, Ar^2 는 일반식(3)으로 나타내어지는 기이다.

[0018] L^1 및 L^2 는 단결합, 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기이며, 각각 동일하거나 달라도 좋다. 단, L^1 및 L^2 가 나프탈렌렌기인 경우 L^1 및 L^2 가 각각 나프탈렌환의 1위치에서 피렌과 결합할 일은 없다. X^1 및 X^2 는 아릴기 또는 헤테로아릴기이며, 각각 동일하거나 달라도 좋다. 단, L^1 이 단결합인 경우 X^1 은 1-나프틸기가 아니고, L^2 가 단결합인 경우 X^2 은 1-나프틸기가 아니다.

[0019] 이들 치환기 중, 수소는 중수소라도 좋다.

[0020] 또한, 알킬기란 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등의 포화 지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다. 치환되어 있을 경우의 추가 치환기에는 특별하게 제한은 없고, 예를 들면 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있다. 이 점은 이하의 기재에도 공통된다. 또한, 알킬기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 입수의 용이성이나 비용의 점으로부터 1 이상 20 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 이상 8 이하의 범위이다.

[0021] 시클로알킬기란 예를 들면 시클로프로필기, 시클로헥실기, 노보닐기, 아다만틸기 등의 포화 치환식 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다. 알킬기 부분의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 3 이상 20 이하의 범위가 바람직하다.

[0022] 복소환기란 예를 들면 피란환, 피페리딘환, 환상 아미드 등의 탄소 이외의 원자를 환 내에 갖는 지방족환을 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다. 복소환기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 2 이상 20 이하의 범위가 바람직하다.

[0023] 알케닐기란 예를 들면 비닐기, 알릴기, 부타디에닐기 등의 2중 결합을 포함하는 불포화 지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다. 알케닐기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 2 이상 20 이하의 범위가 바람직하다.

[0024] 시클로알케닐기란 예를 들면 시클로펜테닐기, 시클로펜타디에닐기, 시클로헥세닐기 등의 2중 결합을 포함하는 불포화 치환식 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다.

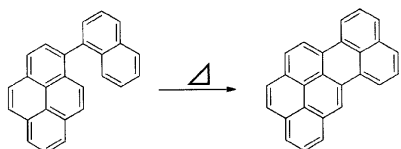
- [0025] 알킬닐기란 예를 들면 에틸닐기 등의 3중 결합을 포함하는 불포화 지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다. 알킬닐기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 2 이상 20 이하의 범위가 바람직하다.
- [0026] 알콕시기란 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등의 에테르 결합을 통해서 지방족 탄화수소기가 결합한 관능기를 나타내고, 이 지방족 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다. 알콕시기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 1 이상 20 이하의 범위가 바람직하다.
- [0027] 알킬티오기란 알콕시기의 에테르 결합의 산소원자가 황원자로 치환된 것이다. 알킬티오기의 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다. 알킬티오기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 1 이상 20 이하의 범위가 바람직하다.
- [0028] 아릴에테르기란 예를 들면 페녹시기 등, 에테르 결합을 통한 방향족 탄화수소기가 결합한 관능기를 나타내고, 방향족 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다. 아릴에테르기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 통상 6 이상 40 이하의 범위이다.
- [0029] 아릴티오에테르기란 아릴에테르기의 에테르 결합의 산소원자가 황원자로 치환된 것이다. 아릴에테르기에 있어서의 방향족 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다. 아릴에테르기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 6 이상 40 이하의 범위가 바람직하다.
- [0030] 아릴기란 예를 들면 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 테페닐기, 플루오란테닐기 등의 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다. 아릴기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 6 이상 40 이하의 범위가 바람직하다.
- [0031] 헤테로아릴기란 푸라닐기, 티오펜닐기, 피리딜기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 피라지닐기, 피리미딜기, 나프티리딜기, 벤조푸라닐기, 벤조티오펜닐기, 인돌릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜닐기, 카르바졸릴기 등의 탄소 이외의 원자를 1개 또는 복수개 환 내에 갖는 환상 방향족기를 나타내고, 이것은 무치환이라도 좋고 치환되어 있어도 상관없다. 헤테로아릴기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 2 이상 30 이하의 범위가 바람직하다.
- [0032] 할로젠이란 불소, 염소, 브롬 및 요오드로부터 선택되는 원자를 나타낸다.
- [0033] 카르보닐기, 카르복실기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, 아미노기는 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다. 치환기로서는 예를 들면 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있고, 이들 치환기는 더 치환되어도 좋다.
- [0034] 실릴기란 예를 들면 트리메틸실릴기 등의, 규소원자에 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아릴기 등의 유기기가 결합한 관능기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다. 실릴기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 통상 3 이상 20 이하의 범위이다. 또한, 규소수는 통상 1 이상 6 이하의 범위이다.
- [0035] $-P(=O)R^5R^6$ 으로 나타내어지는 기에 대해서 R^5 및 R^6 은 아릴기 또는 헤테로아릴기이며, 인접하는 치환기끼리로 환을 형성해도 좋다. 인접하는 치환기 R^5 와 R^6 이 환을 형성할 경우, R^5 와 R^6 은 서로 결합해서 공역 또는 비공역의 축합환을 형성할 수 있다. 축합환의 구성 원소로서 탄소 이외에도 질소, 산소, 유황, 인 및 규소로부터 선택되는 원자를 포함하고 있어도 좋고, 또한 별도의 환과 축합해도 좋다.
- [0036] 아릴렌기란 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 페난트릴기, 테페닐기 등의 방향족 탄화수소기로부터 유래되는 2개의 기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다. 아릴렌기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 6 이상 40 이하의 범위가 바람직하다.
- [0037] 헤테로아릴렌기란 피리딜기, 퀴놀리닐기, 피라지닐기, 나프티리딜기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜닐기, 카르바졸릴기 등의 탄소 이외의 원자를 1개 또는 복수개 환 내에 갖는 환상 방향족기로부터 유래되는 2개의 기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다. 헤테로아릴렌기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 치환기도 포함해서 2 이상 30 이하의 범위가 바람직하다.
- [0038] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 피렌 골격의 6위치, 7위치 및 8위치가 모두 수소원자임으로써 피렌 골격끼리의 상호 작용을 강화할 수 있다. 이 효과에 의해 분자간에서의 전자의 전달이 용이해져서 높은 전자 수송성을 발현하기 때문에, 얻어지는 발광소자의 구동 전압을 저하시킬 수 있다. 또한, 피렌 골격의 1위치와 3위치의

양쪽을 아릴기 또는 헤테로아릴기로 치환함으로써 열적 안정성이 향상되어 안정된 막을 얻을 수 있기 때문에, 얻어지는 발광소자의 내구성을 향상시키는 것이 가능해진다.

[0039] 또한, Ar^1 및 Ar^2 가 각각 다른 기이면 분자의 대칭성의 저하에 수반하여 유리 전이 온도가 상승하고, 얻어지는 박막의 비정질성이 향상된다. 박막의 비정질성이 높으면 얻어지는 발광소자를 전류 구동시켰을 때에 막 구조의 변화나 결정화가 일어나기 어렵기 때문에, 발광소자의 구동 전압 상승이나 발광 휘도의 저하를 억제할 수 있다. 따라서, Ar^1 및 Ar^2 는 각각 다른 기인 것이 바람직하다.

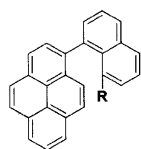
[0040] L^1 및 L^2 는 각각 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다.

[0041] L^1 및 L^2 는 각각 아릴렌기이면 열적 안정성이 증가하기 때문에 바람직하다. L^1 및 L^2 는 보다 바람직하게는 단결합, 페닐렌기, 비페닐렌기 또는 나프탈레닐렌기이다. 단, 피렌 골격과 나프탈렌환의 1위치가 직접 결합한 구조를 갖는 화합물은 열에 의해 하기 식에 나타내는 바와 같은 축환 반응이 일어나기 쉽다.



[0042]

[0043] 유기 박막 발광소자를 작성하는 데에 있어서, 재료가 되는 유기 화합물은 승화 정제나 증착과 같은 공정을 거친다. 이 과정에서 상기 축환 반응이 일어나면 재료 본래의 특성이 얻어지지 않게 되어버린다. 또한, 상기 축환 반응을 막기 위해서 하기 식에 나타내는 바와 같이 나프탈렌환의 8위치에 치환기(R)를 도입하는 방법이 생각되지만, 이러한 화합물은 치환기에 의한 입체 장애가 크고, 피렌 골격끼리의 상호 작용을 약화시키는 원인이 되어 전자 수송성의 저하를 초래하는 원인이 된다.



[0044]

[0045] 따라서, L^1 및 L^2 가 나프탈레닐렌기인 경우 L^1 및 L^2 가 각각 나프탈렌환의 1위치에서 피렌 골격과 결합해서는 안 된다. 또한, 마찬가지로의 이유로부터 L^1 이 단결합인 경우 X^1 은 1-나프틸기이면 안되고, L^2 가 단결합인 경우 X^2 는 1-나프틸기이면 안된다. 또한, 1-나프틸기에 방향환이 축환된 치환기도 마찬가지로의 문제가 발생하기 때문에, 마찬가지로 피렌 골격과 직접 결합해서는 안된다. 이러한 문제가 발생하는 구체적인 치환기의 예로서는 1-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-안트릴기, 9-안트릴기, 1-피레닐기 등을 들 수 있다.

[0046] 바람직한 L^1 및 L^2 의 예로서, 구체적으로는 단결합, 1,4-페닐렌기, 1,3-페닐렌기, 4,4'-비페닐렌기, 2,6-나프탈레닐렌기, 2,8-나프탈레닐렌기 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 1,4-페닐렌기 등을 들 수 있다.

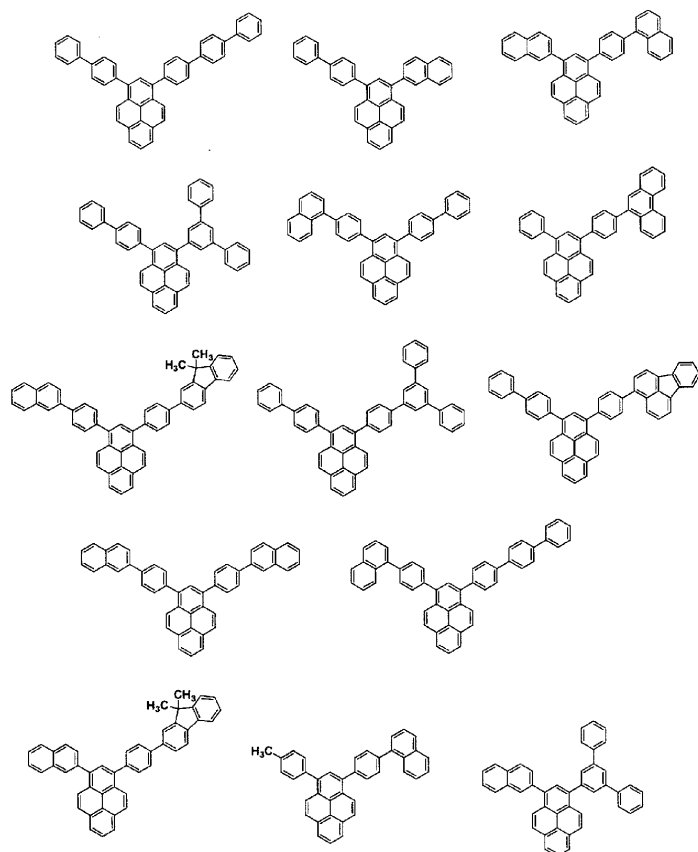
[0047] L^1 및 L^2 가 더 치환되어 있을 경우, 그 치환기로서는 특별하게 제한은 없지만, 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등이 바람직하다. 알킬기로서 바람직하게는 메틸기, t-부틸기 등이다. 아릴기로서 바람직하게는 페닐기, 나프틸기, 비페닐기 등이다. 헤테로아릴기로서 바람직하게는 피리딜기이며, 보다 구체적으로는 2-피리딜기, 3-피리딜기, 4-피리딜기 등이 바람직하다.

[0048] X^1 및 X^2 가 아릴기인 경우, 각각 독립적으로 바람직하게는 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 플루오레닐기, 플루오란테닐기 등이다. 보다 구체적으로는 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 2-플루오레닐기, 플루오란테닐기 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등을 들 수 있다. 단, L^1 이 단결합인 경우 X^1 은 1-나프틸기가 아니고, L^2 가 단결합인 경우 X^2 는 1-나프틸기가 아니다. X^1 및 X^2 가 더 치환되어 있을 경우, 그 치환기에는 특별하게 제한은 없고, 예를 들면 알킬기, 페닐기, 불소 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로는 메틸기, t-부틸기, 페닐기, 불소 등을 들 수 있다.

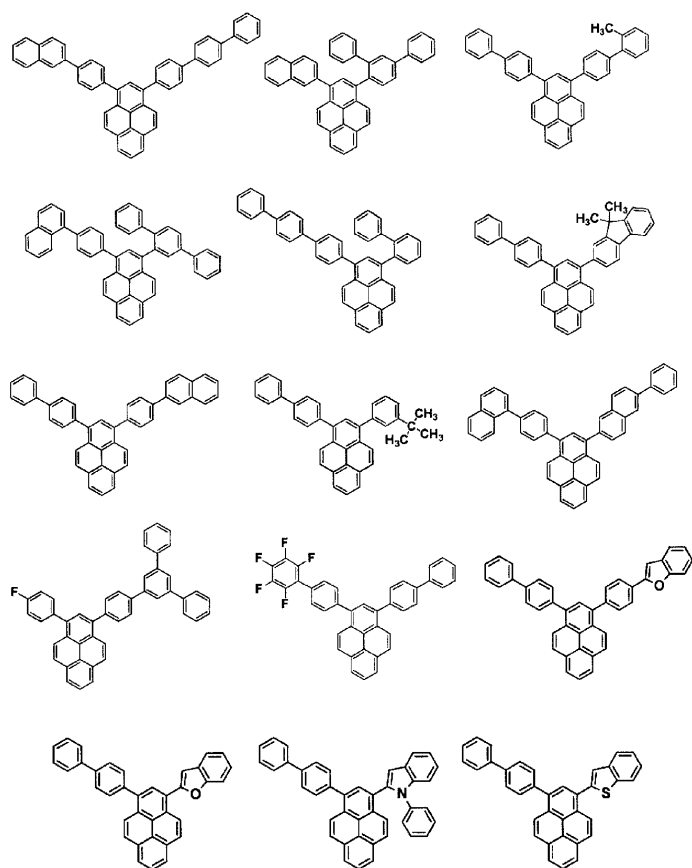
- [0049] X^1 및 X^2 가 헤테로아릴기인 경우, 각각 독립적으로 바람직하게는 인돌릴기, 벤조푸라닐기, 벤조티오펜릴기, 카르바졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜릴기, 피리딜기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 벤조퀴놀리닐기, 퀴녹살리닐기, 피라지닐기, 피리미딜기, 피리다지닐기, 페난트롤리닐기, 이미다조피리딜기, 이미다조퀴놀리닐기, 이미다조퀴나졸리닐기, 피리도이미다조퀴놀리닐기, 트리아질기, 아크리딜기, 벤조이미다졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기, 카르볼리닐기 등을 들 수 있다. 구체적으로는 2-인돌릴기, 2-벤조푸라닐기, 2-벤조티오펜릴기, 9-카르바졸릴기, 2-카르바졸릴기, 3-카르바졸릴기, 2-디벤조푸라닐기, 4-디벤조푸라닐기, 2-디벤조티오펜릴기, 4-디벤조티오펜릴기, 2-피리딜기, 3-피리딜기, 4-피리딜기, 2-퀴놀리닐기, 3-퀴놀리닐기, 6-퀴놀리닐기, 1-이소퀴놀리닐기, 4-이소퀴놀리닐기, 2-벤조[h]퀴놀리닐기, 3-벤조[h]퀴놀리닐기, 2-퀴녹살리닐기, 1-피라지닐기, 2-피리미딜기, 5-피리미딜기, 3-피리다지닐기, 2-페난트롤리닐기, 3-페난트롤리닐기, 2-이미다조[1,2-a]피리딜기, 3-이미다조[1,2-a]피리딜기, 11-벤조[4,5]이미다조[1,2-a]퀴놀리닐기, 6-벤조[4,5]이미다조[1,2-c]퀴나졸리닐기, 6-피리도[2',1':2,3]이미다조[4,5-c]퀴놀리닐기, 1-트리아졸릴기, 9-아크리딜기, 1-벤조[d]이미다졸릴기, 2-벤조[d]이미다졸릴기, 2-벤조[d]옥사졸릴기, 2-벤조[d]티아졸릴기, 9- α -카르볼리닐기, 9- β -카르볼리닐기, 9- γ -카르볼리닐기, 9- δ -카르볼리닐기 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 9-카르바졸릴기, 3-카르바졸릴기, 4-디벤조푸라닐기, 4-디벤조티오펜릴기, 2-피리딜기, 3-피리딜기, 4-피리딜기, 2-퀴놀리닐기, 3-퀴놀리닐기, 6-퀴놀리닐기, 1-이소퀴놀리닐기, 4-이소퀴놀리닐기, 2-벤조[h]퀴놀리닐기, 2-퀴녹살리닐기, 1-피라지닐기, 5-피리미딜기, 2-페난트롤리닐기, 1-트리아졸릴기, 1-벤조[d]이미다졸릴기, 2-벤조[d]이미다졸릴기 등을 들 수 있다. 더욱 바람직하게는 9-카르바졸릴기, 3-카르바졸릴기, 4-디벤조푸라닐기, 2-피리딜기, 3-피리딜기, 4-피리딜기 등을 들 수 있다.
- [0050] 상기 X^1 및 X^2 중 적어도 1개가 아릴기일 경우, 열적 안정성이 증가하기 때문에 바람직하다. 또한, X^1 및 X^2 중 적어도 1개가 카르바졸릴기, 디벤조푸라닐기 또는 디벤조티오펜릴기일 경우, 부피가 큰 방향족 복소환기에 의해 비정질성이 향상되고, 박막 안정성이 증가하기 때문에 바람직하다. 카르바졸릴기, 디벤조푸라닐기 및 디벤조티오펜릴기는 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다.
- [0051] 또한, X^1 및 X^2 중 적어도 1개가 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기일 경우, 전자 수용성이 증가함으로써 높은 전자 주입 수용능을 발현하기 때문에 바람직하다.
- [0052] 여기에서 말하는 전자 수용성 질소란 인접 원자와의 사이에 다중 결합을 형성하고 있는 질소원자를 나타낸다. 질소원자가 높은 전자 음성도를 갖기 때문에, 그 다중 결합은 전자 수용적인 성질을 갖는다. 그 때문에, 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환은 높은 전자 친화성을 갖는다.
- [0053] 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기란, 상기 헤테로아릴기 중 탄소 이외의 원자로서, 적어도 전자 수용성 질소원자를 1개 또는 복수개 환 내에 갖는 환상 방향족기를 나타낸다. 구체적으로는 피리딜기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 퀴녹살리닐기, 피라지닐기, 피리미딜기, 피리다지닐기, 페난트롤리닐기, 이미다조피리딜기, 트리아질기, 아크리딜기, 벤조이미다졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기 등을 들 수 있다. 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기는 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다. 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기에 포함되는 전자 수용성 질소의 수는 특별하게 한정되지 않지만, 1 이상 3 이하의 범위가 바람직하다. 또한, 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기의 탄소수는 특별하게 한정되지 않지만, 2 이상 30 이하의 범위가 바람직하다.
- [0054] 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기의 연결 위치는 어느 부분이라도 좋다. 예를 들면, 피리딜기의 경우 2-피리딜기, 3-피리딜기 및 4-피리딜기 중 어느 것이라도 좋다.
- [0055] 단, X^1 및 X^2 가 모두 2-피리딜기인 경우에는 얻어지는 소자의 내구성의 저하를 초래하기 때문에, X^1 이 2-피리딜기일 때 X^2 로서는 2-피리딜기 이외의 기로부터 선택되는 기가 바람직하다.
- [0056] 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기가 더 치환되어 있을 경우, 그 치환기에는 특별하게 제한은 없고, 예를 들면 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있다.
- [0057] 일반식(1)으로 나타내어지는 피렌 화합물은 이하의 방법으로 합성할 수 있다. 피렌 골격에 아릴기 및 헤테로아릴기를 도입하는 방법으로서, 예를 들면 팔라듐이나 니켈 촉매 하에서의 할로젠화 피렌 유도체와 아릴기 및 헤테로아릴기의 보론산 또는 보론산 에스테르의 커플링 반응을 사용하는 방법을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.

[0058] 피렌 골격의 1위치와 3위치에 위치 선택적으로 아릴기 또는 헤테로아릴기를 도입하는 방법으로서, 예를 들면 이하의 방법을 들 수 있다. 우선, 공지된 방법(예를 들면, 국제 공개 W02008/108256호 팜플릿 참조)에 의해 7위치가 t-부틸기로 치환된 피렌 골격의 1위치와 3위치에 위치 선택적으로 아릴기 및 헤테로아릴기로부터 선택된 기를 도입한다. 이어서, 이것을 적당한 용매 중에서 산과 함께 가열함으로써 7위치의 t-부틸기를 수소원자와 치환한다. 여기에서 사용하는 산의 예로서는, 예를 들면 Nafion-H 등의 강산성 폴리머["Jornal of Organic Chemistry", (미국), 1991년, 56권, 3호, p.1334-1337 참조], 트리플루오로메탄술포산 등의 유기산 또는 3염화알루미늄 등의 루이스산 등을 들 수 있지만 이것들에 한정되는 것은 아니다.

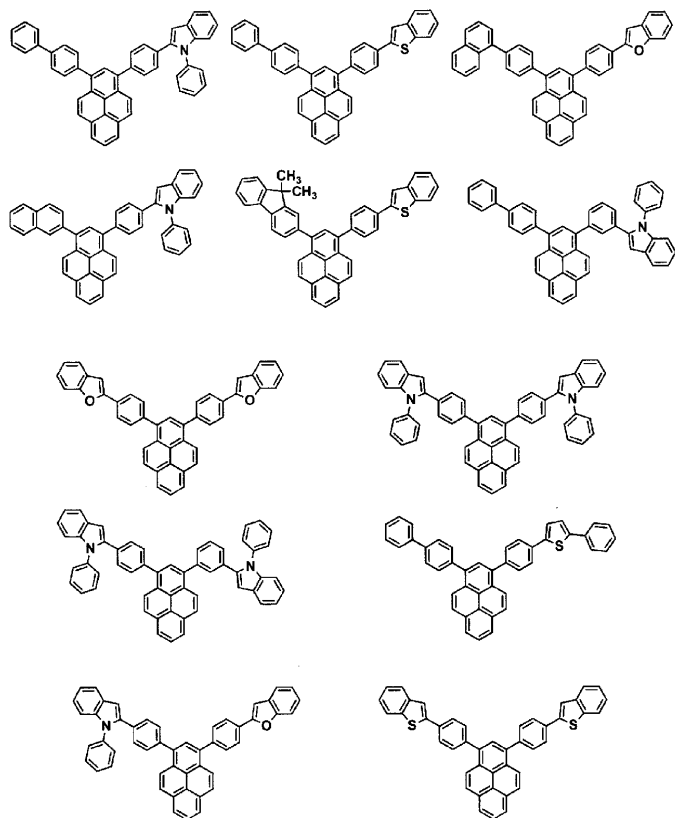
[0059] 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 피렌 화합물로서는 특별하게 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로는 이하와 같은 예를 들 수 있다.



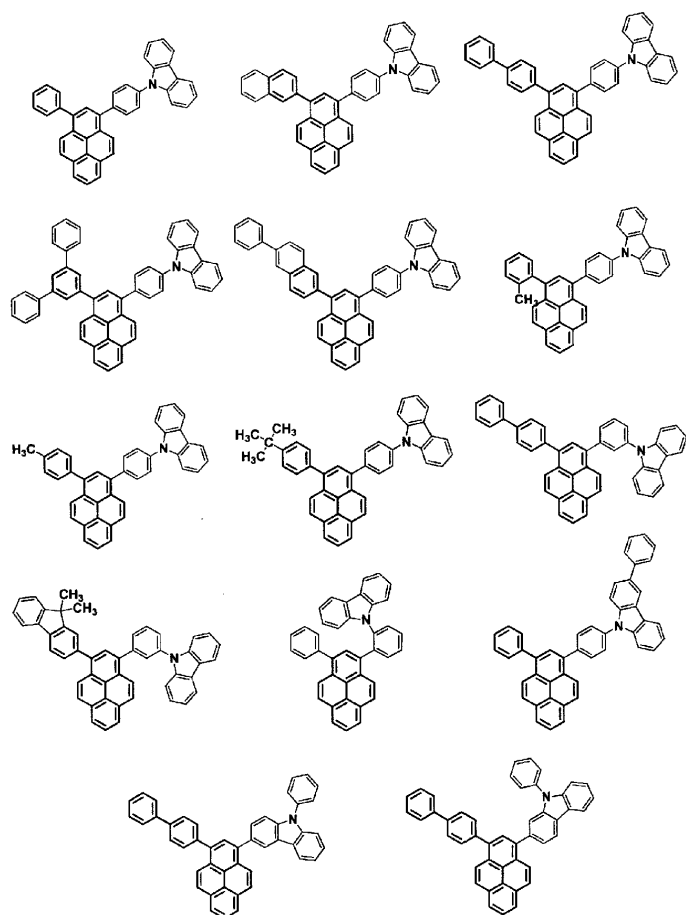
[0060]



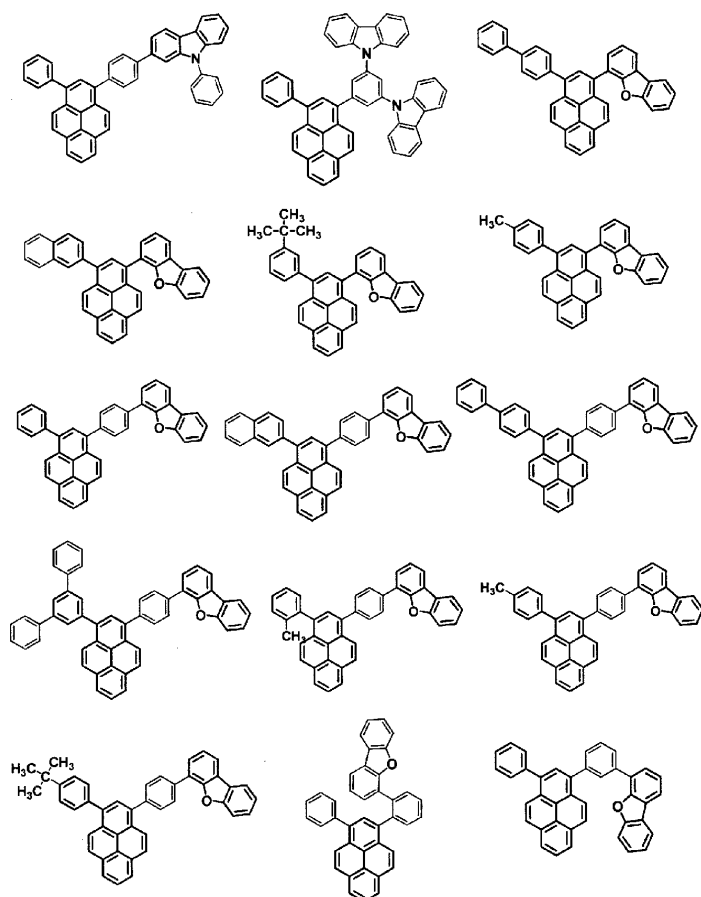
[0061]



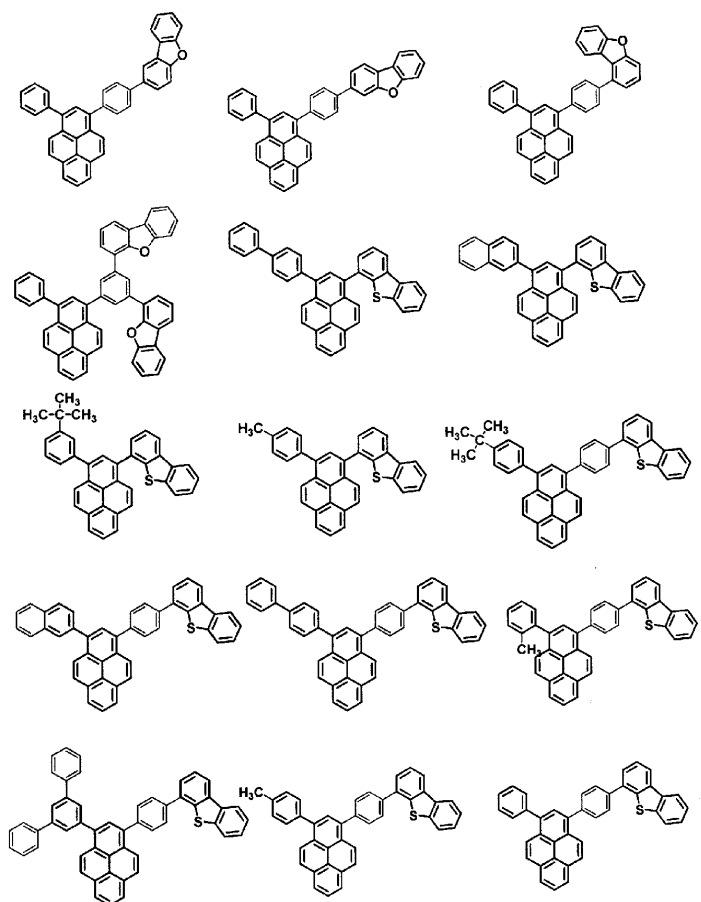
[0062]



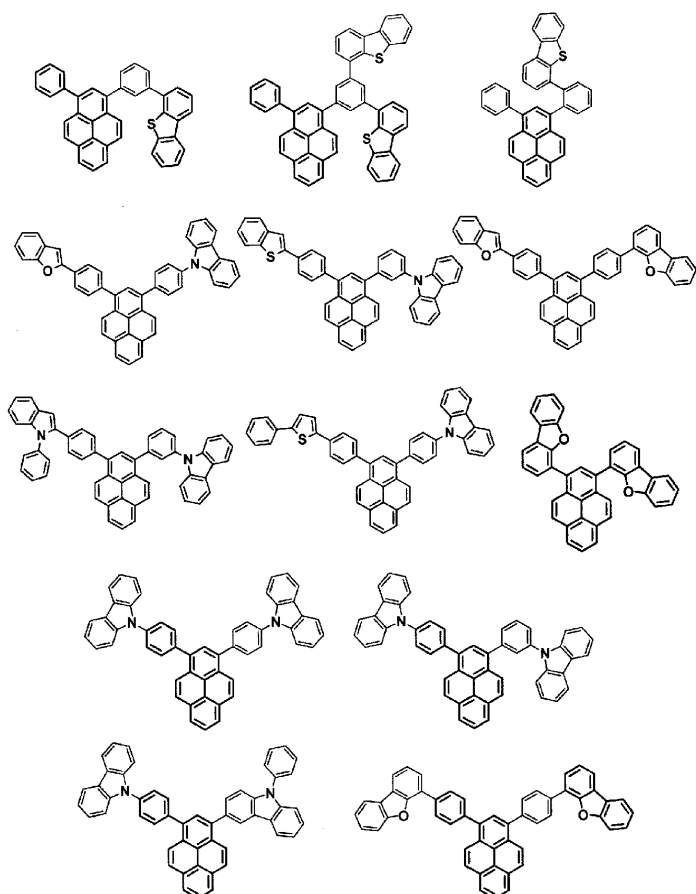
[0063]



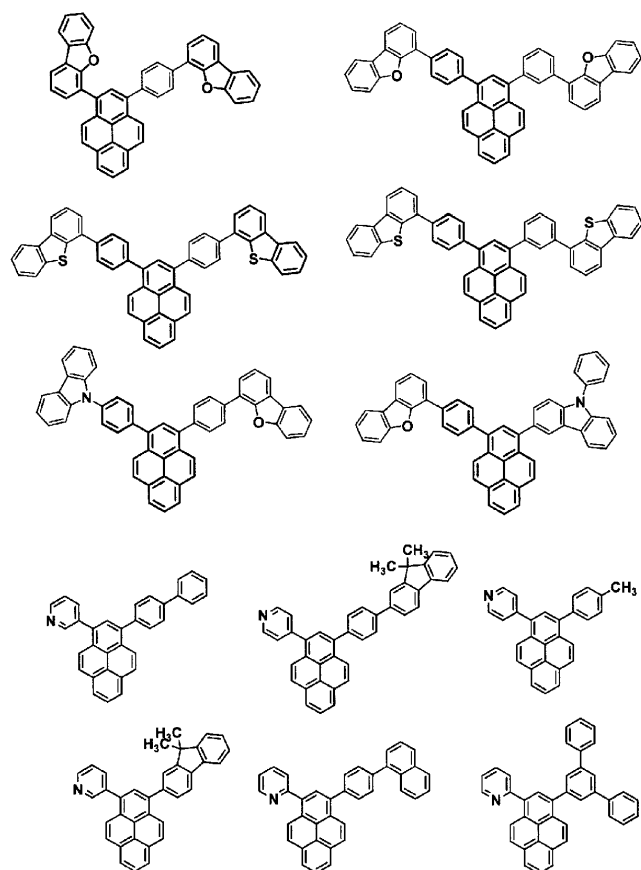
[0064]



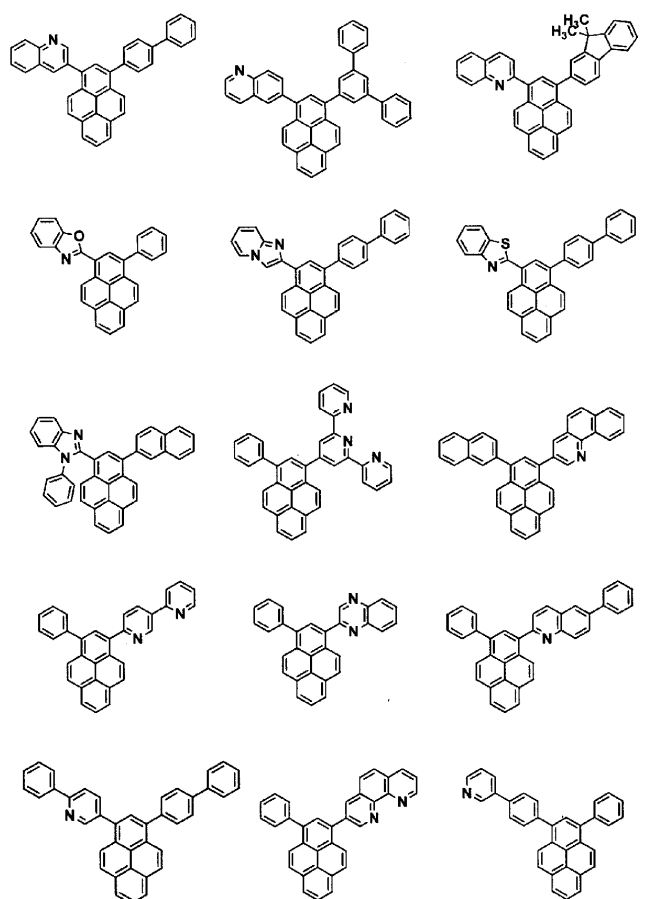
[0065]



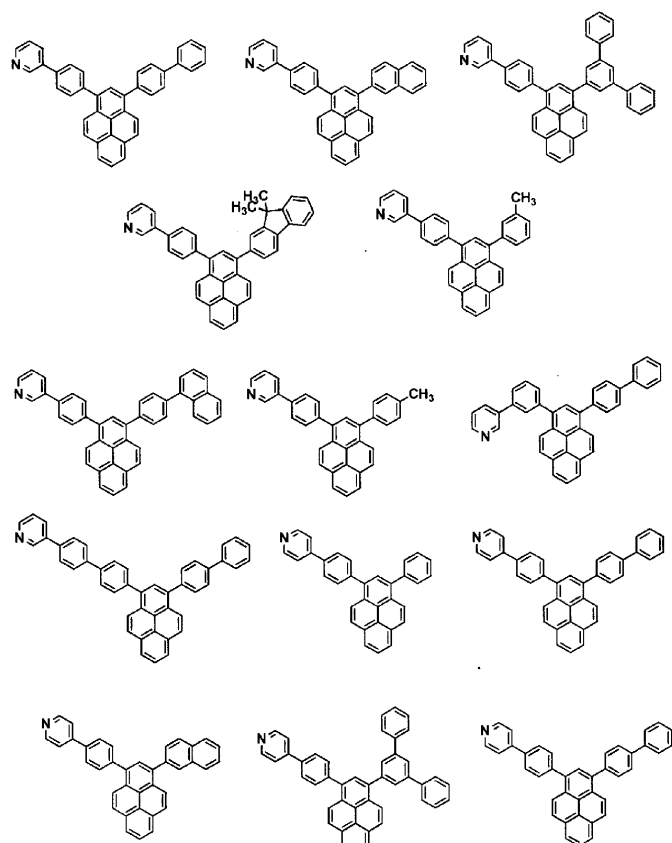
[0066]



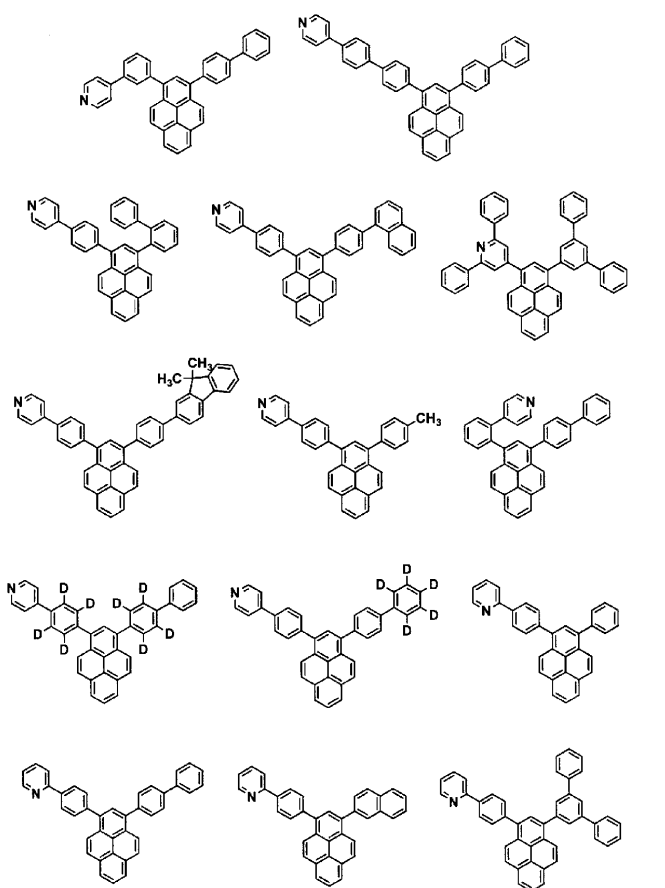
[0067]



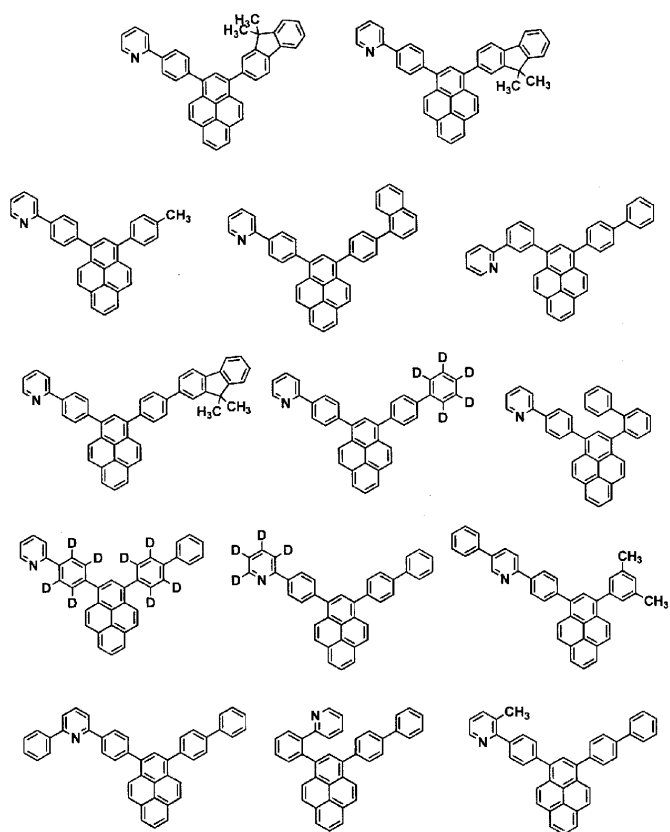
[0068]



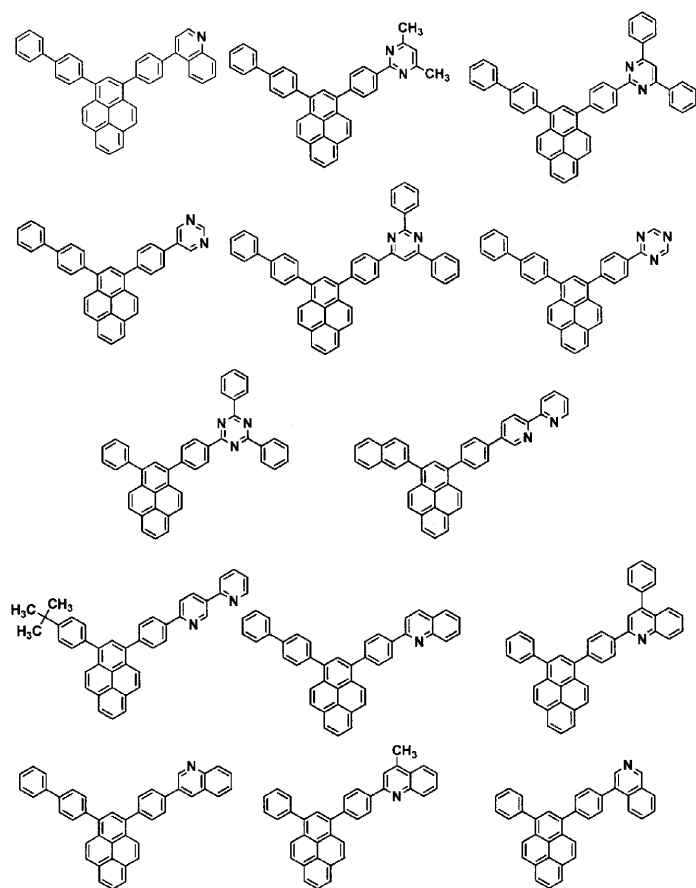
[0069]



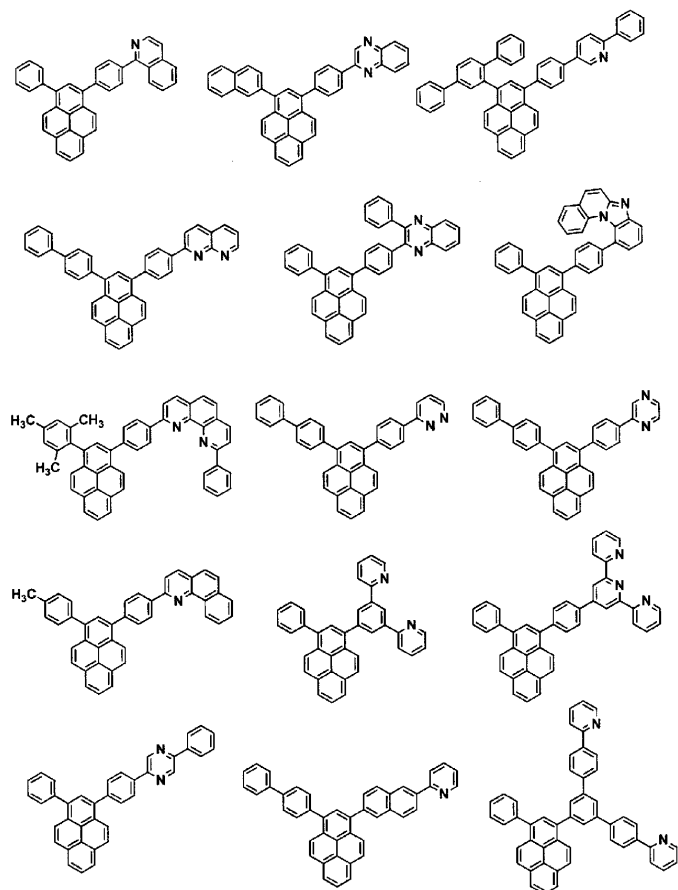
[0070]



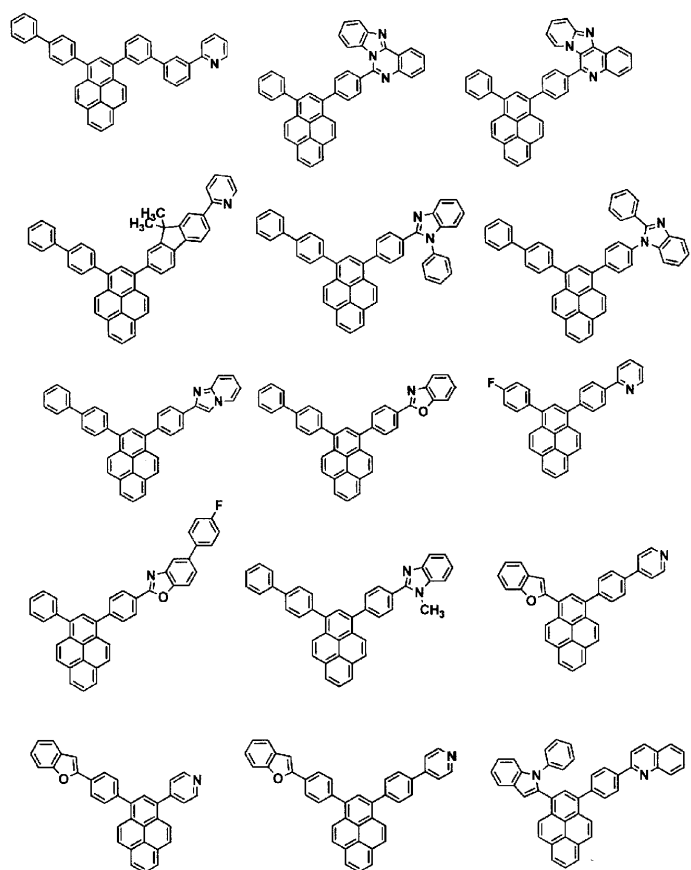
[0071]



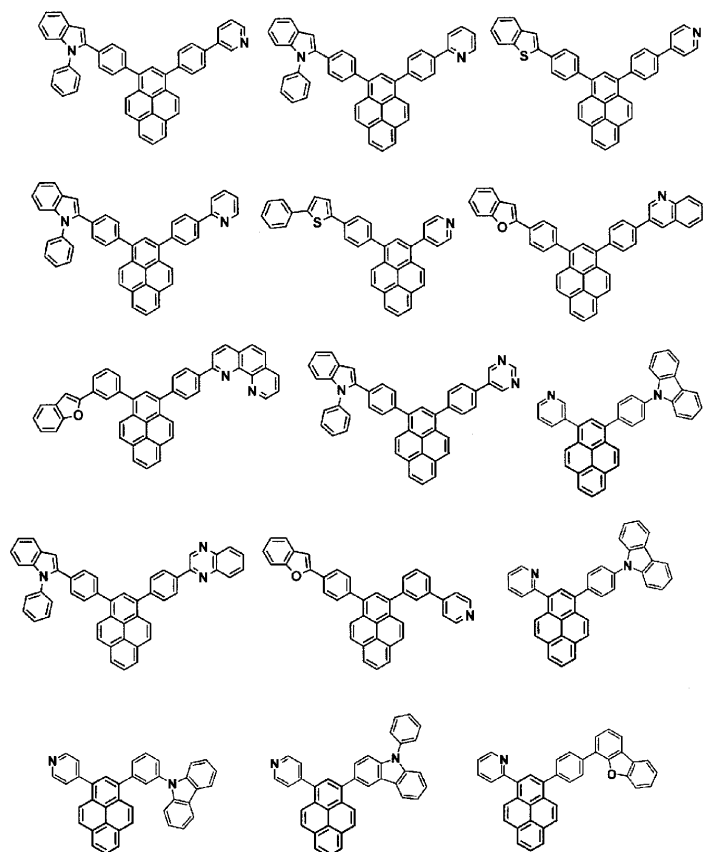
[0072]



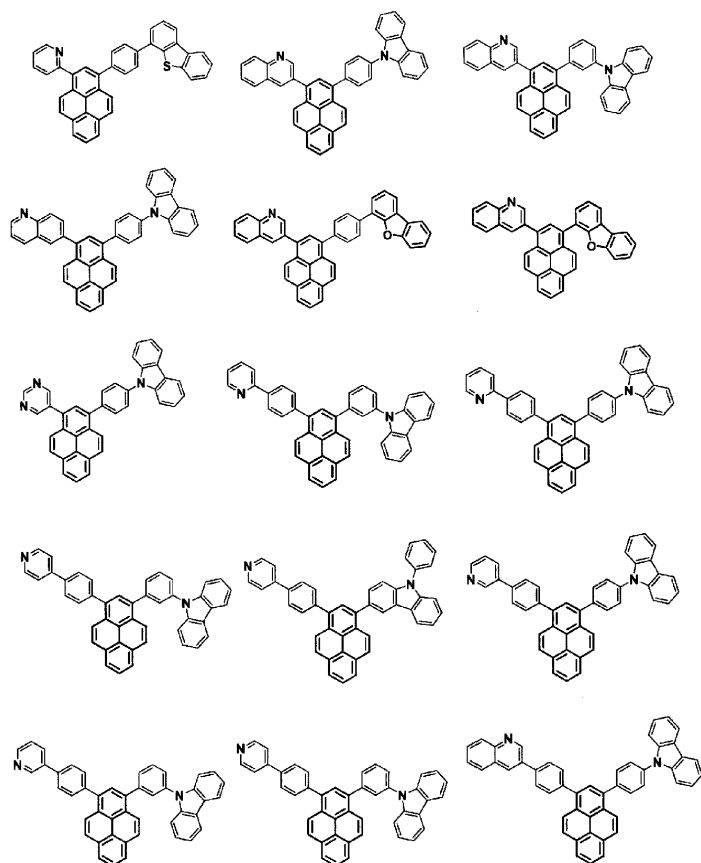
[0073]



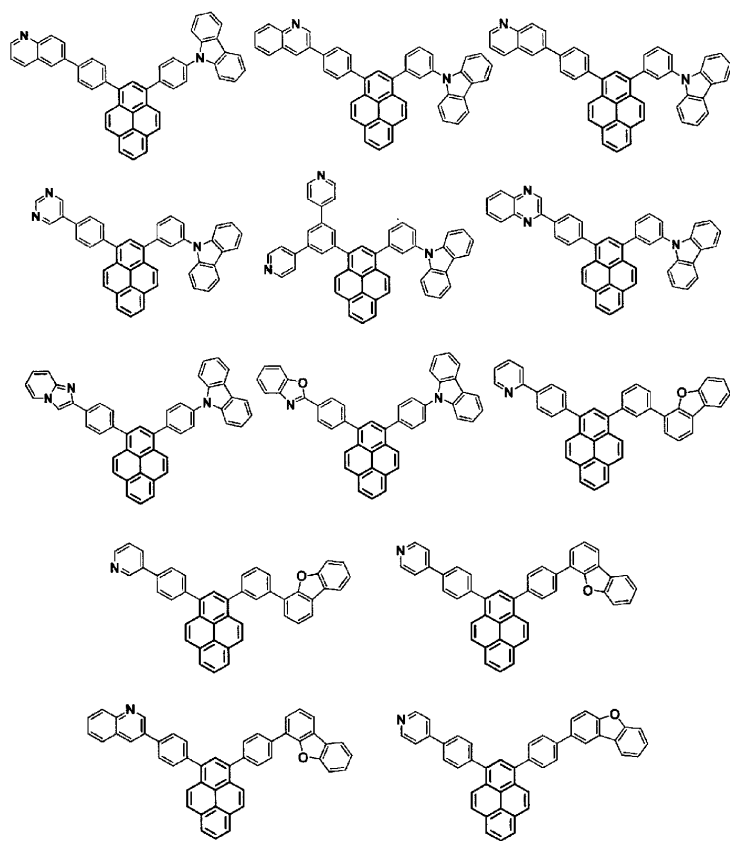
[0074]



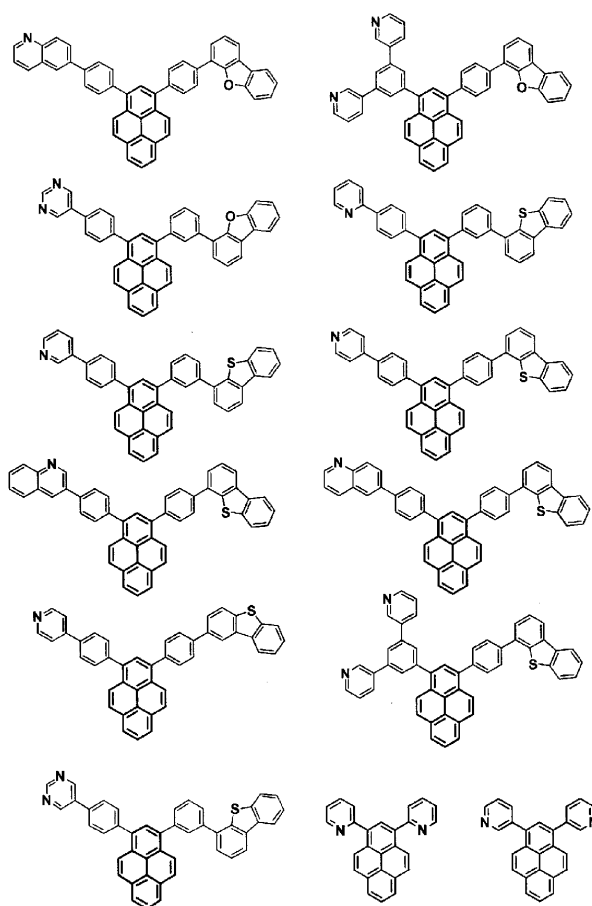
[0075]



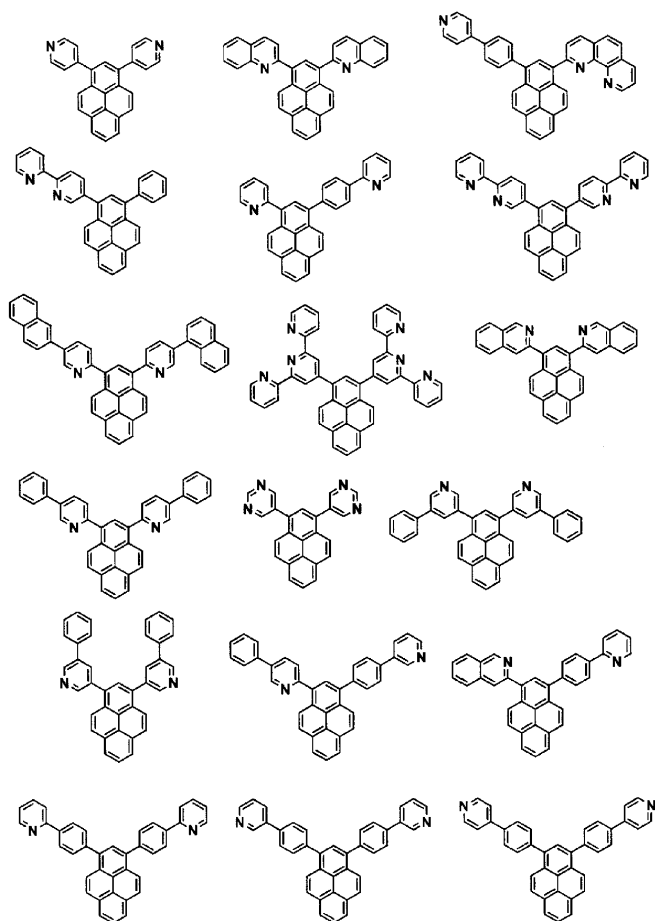
[0076]



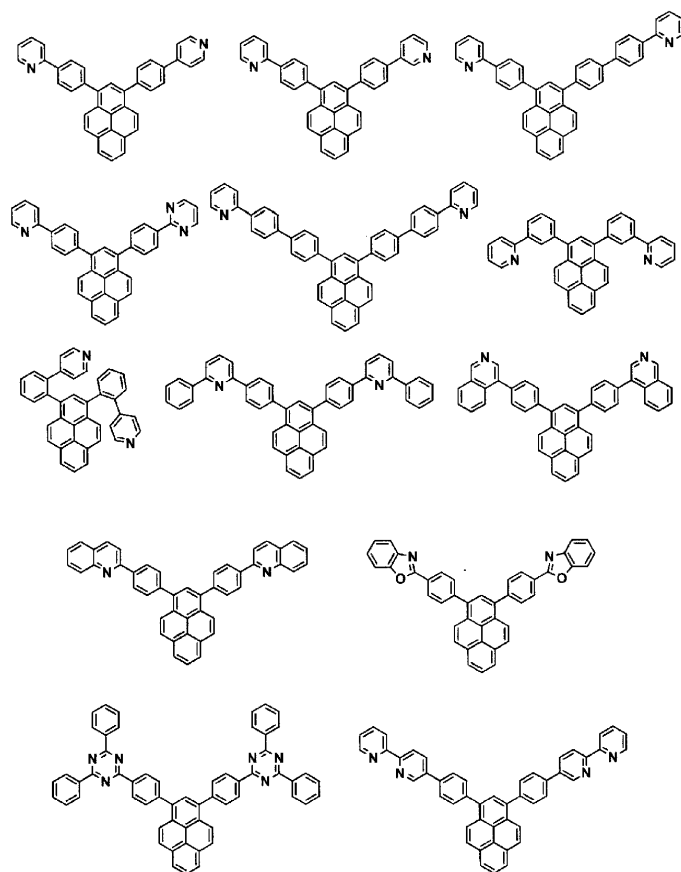
[0077]



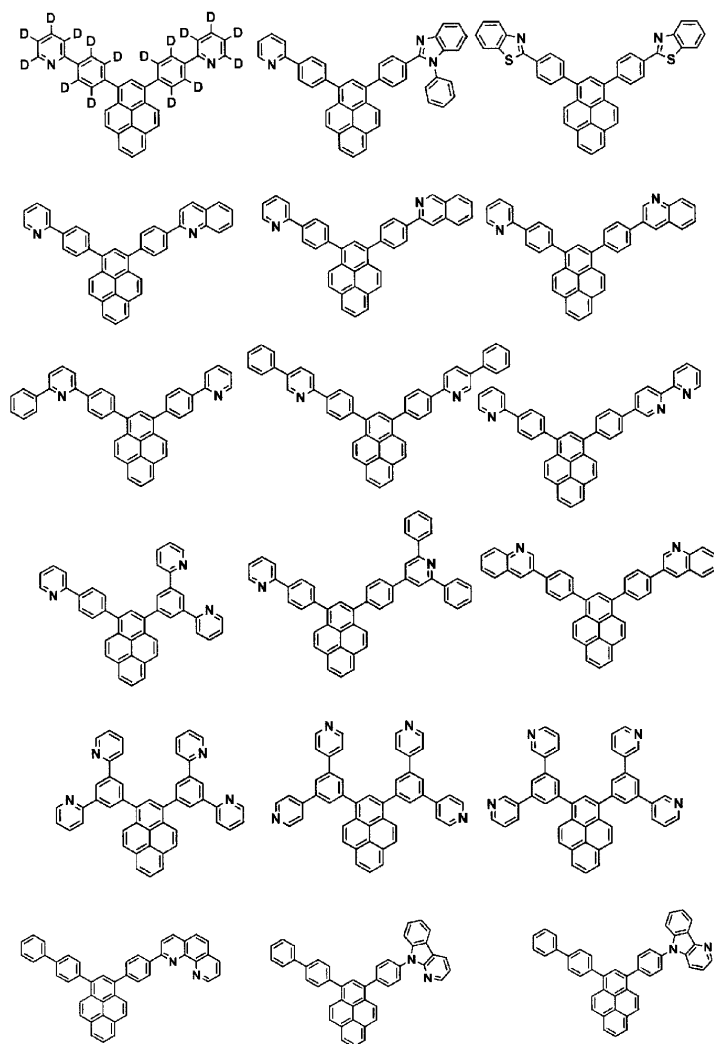
[0078]



[0079]



[0080]



[0081]

[0082]

일반식(1)으로 나타내어지는 피렌 화합물은 발광소자 재료로서 사용된다. 여기에서 발광소자 재료란 발광소자 중 어느 하나의 층에 사용되는 재료를 나타낸다. 발광소자 중 어느 하나의 층이란, 후술하는 바와 같이 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층으로부터 선택된 층인 것 이외에, 음극의 보호막도 포함한다. 일반식(1)으로 나타내어지는 피렌 화합물을 발광소자 중 어느 하나의 층에 사용함으로써, 저구동 전압이며 또한 내구성이 뛰어난 발광소자가 얻어진다.

[0083]

일반식(1)으로 나타내어지는 피렌 화합물은 높은 전자 주입 수송능, 발광 효율 및 박막 안정성을 갖고 있기 때문에, 발광소자의 발광층 또는 전자 수송층에 사용하는 것이 바람직하다.

[0084]

일반식(1)으로 나타내어지는 피렌 화합물을 발광층에 사용할 경우, X^1 및 X^2 중 적어도 1개가 아릴기 또는 전자 수용성 질소를 포함하지 않는 헤테로아릴기이면 바람직하다. 발광층은 정공과 전자를 밸런스 좋게 전달하는 것이 필요하지만, X^1 또는 X^2 가 아릴기 또는 전자 수용성 질소를 포함하지 않는 헤테로아릴기이면 피렌 골격의 높은 전자 수송성을 활용하면서 정공 수송성을 향상시킬 수 있고, 발광소자의 저전압화 및 고효율화에 기여하기 때문에 바람직하다. 또한, X^1 및 X^2 가 모두 아릴기 또는 전자 수용성 질소를 포함하지 않는 헤테로아릴기이면 보다 정공 수송성이 향상되기 때문에 바람직하고, X^1 및 X^2 가 모두 아릴기, 카르바졸릴기, 디벤조푸라닐기 및 디벤조티오펜릴기로부터 선택되는 기이면 정공 수송성이 더욱 향상되기 때문에 바람직하다.

[0085]

또한, X^1 및 X^2 중 적어도 1개가 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환기일 경우, 일반식(1)으로 나타내어지는 피렌 화합물은 뛰어난 전자 주입 수송능을 갖기 때문에 전자 수송층에 사용하는 것이 바람직하다.

[0086]

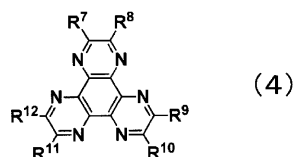
이어서, 본 발명의 발광소자의 실시형태에 대해서 상세하게 설명한다. 발광소자는 양극과 음극, 및 그들 양극과 음극 사이에 개재되는 유기층을 갖는다. 그 유기층은 적어도 발광층을 포함하고, 그 발광층이 전기 에너지에 의

해 발광한다.

- [0087] 유기층으로서 발광층만으로 이루어지는 구성 외에, 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 것이라도 좋다. 정공 수송층 및 전자 수송층이 복수층을 가질 경우, 전극에 접하는 층의 층을 각각 정공 주입층 및 전자 주입층이라고 부르는 경우가 있지만, 이하의 설명에서는 특별하게 언급하지 않는 한 정공 주입 재료는 정공 수송 재료에, 전자 주입 재료는 전자 수송 재료에 각각 포함된다.
- [0088] 또한, 발광소자의 기계적 강도를 유지하기 위해서 발광소자를 기판 상에 형성하는 것이 바람직하다. 기판으로서 는 소다 유리나 무알칼리 유리 등의 유리 기판이 적합하게 사용된다. 유리 기판의 두께는 기계적 강도를 유지하 는 데에 충분한 두께가 있으면 좋으므로 0.5mm 이상이면 충분하다. 유리의 재질에 대해서는 유리로부터의 용출 이온이 적은 편이 좋으므로 무알칼리 유리인 편이 바람직하다. SiO₂ 등의 배리어 코팅을 실시한 소다라임 유리도 시판되고 있으므로 이것을 사용할 수도 있다. 또한, 기판은 유리일 필요는 없고, 예를 들면 플라스틱 기판을 사 용해도 좋다.
- [0089] 발광소자에 있어서, 양극과 음극은 소자의 발광을 위해서 충분한 전류를 공급하기 위한 역할을 갖는 것이다. 발 광소자로부터 광을 인출하기 위해서 양극 및 음극 중 적어도 한쪽은 투명 또는 반투명인 것이 바람직하다. 통상, 기판 상에 형성되는 양극을 투명 전극으로 한다.
- [0090] 양극에 사용하는 재료로서는 정공을 유기층에 효율적으로 주입할 수 있고, 또한 광을 인출하기 위해서 투명 또 는 반투명이면 특별하게 한정되지 않고, 산화 주석, 산화인듐, 산화주석인듐(ITO), 산화아연인듐(IZO) 등의 도 전성 금속 산화물; 또는 금, 은, 크롬 등의 금속, 요오드화구리, 유화구리 등의 무기 도전성 물질; 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 폴리머 등을 들 수 있다. ITO 유리나 네사 유리(Nesa glass)를 사용하는 것 이 특히 바람직하다. 이들 전극 재료는 단독으로 사용해도 좋고, 복수의 재료를 적층 또는 혼합해서 사용해도 좋다. 양극의 전기 저항은 소자의 발광에 충분한 전류를 공급할 수 있으면 되므로 한정되지 않지만, 소자의 소 비 전력의 관점으로부터는 저저항인 것이 바람직하다. 예를 들면, 전기 저항이 300Ω/□ 이하인 ITO 기판이면 소자 전극으로서 충분히 사용 가능하지만, 현재에서는 10Ω/□ 정도인 기판의 공급도 가능하게 되어 있기 때문 에 20Ω/□ 이하인 저저항의 기판을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 양극의 두께는 저항값에 맞춰서 임의로 선 택할 수 있지만, 100~300nm 사이에서 사용되는 경우가 많다.
- [0091] 음극에 사용하는 재료는 전자를 효율적으로 발광층에 주입할 수 있는 물질이면 특별하게 한정되지 않는다. 일반 적으로는 백금, 금, 은, 구리, 철, 주석, 알루미늄, 인듐 등의 금속, 또는 이들 금속과 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘 등의 저일함수 금속과의 합금이나 다층 적층체 등이 바람직하다. 그 중에서도 알루미늄, 은, 및 마그네슘으로부터 선택되는 금속이 전기 저항값이나 제작하기 쉬움, 막의 안정성, 발광 효율 등의 면으로부터 바람직하다. 특히, 음극이 마그네슘과 은으로 구성되면 전자 수송층 및 전자 주입층으로의 전자 주입이 용이해 지고, 저전압 구동이 가능해지기 때문에 바람직하다.
- [0092] 또한, 음극 보호를 위해서 백금, 금, 은, 구리, 철, 주석, 알루미늄 및 인듐 등의 금속; 이들 금속을 사용한 합 금; 실리카, 티타니아 및 질화규소 등의 무기물; 폴리비닐알콜, 폴리염화비닐, 탄화수소계 고분자 화합물 등의 유기 고분자 화합물 등을 보호막층으로서 음극 상에 적층하는 것을 바람직한 예로서 들 수 있다. 또한, 일반식 (1)으로 나타내어지는 화합물도 이 보호막층으로서 이용할 수 있다. 단, 음극층으로부터 광을 인출하는 소자 구 조(톱 에미션 구조)의 경우에는 보호막층은 가시광 영역에서 광 투과성이 있는 재료로부터 선택된다.
- [0093] 이들 전극의 제작법은 저항 가열, 전자선 빔, 스퍼터링, 이온 플레이팅 및 코팅 등 특별하게 제한되지 않는다.
- [0094] 정공 수송층은 전계를 주어진 전극간에 있어서 양극으로부터 주입된 정공을 효율적으로 수송하는 것이 필요하다. 따라서, 정공 수송 재료는 정공 주입 효율이 높고, 주입된 정공을 효율적으로 수송하는 것이 바람직 하다. 그것을 위해서는 정공 수송 재료는 적절한 이온화 포텐셜을 갖고, 또한 정공 이동도가 크고, 또한 안정성 이 뛰어나고, 트랩이 되는 불순물이 제조시 및 사용시에 발생하기 어려운 물질인 것이 요구된다. 이러한 조건을 만족시키는 물질로서 특별하게 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 트리페닐 아민 유도체; 비스(N-알릴카르바졸) 또는 비스(N-알킬카르바졸) 등의 비스카르바졸 유도체; 피라졸린 유도체; 스틸벤계 화합물; 히드라존계 화합물; 벤조푸란 유도체나 티오펜 유도체, 옥사디아졸 유도체, 프탈로시아닌 유 도체, 포르피린 유도체 등의 복소환 화합물; 풀러렌 유도체; 풀러머계에서는 상기 단량체를 측쇄에 갖는 폴리카 보네이트나 스티렌 유도체; 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리플루오렌, 폴리비닐카르바졸 및 폴리실란 등이 바람직

하다.

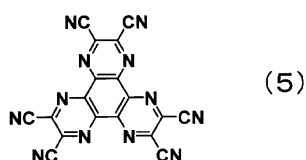
- [0095] 또한, p형 Si, p형 SiC 등의 무기 화합물도 사용할 수 있다. 또한, 하기 일반식(4)으로 나타내어지는 화합물, 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄(4F-TCNQ) 또는 산화폴리브텐도 사용할 수 있다.



[0096]

- [0097] $R^7 \sim R^{12}$ 는 각각 동일하거나 달라도 좋고, 할로젠, 술폰닐기, 카르보닐기, 니트로기, 시아노기 및 트리플루오로메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다.

- [0098] 그 중에서도 화합물(5)(1,4,5,8,9,12-헥사아자트리페닐렌헥사카르보니트릴)이 정공 수송층 또는 정공 주입층에 포함되면 보다 저전압 구동으로 되기 때문에 바람직하다.



[0099]

- [0100] 정공 수송층은 정공 수송 재료의 1종만으로 형성해도 좋고, 2종 이상의 정공 수송 재료를 적층 또는 혼합해서 형성해도 좋다. 또한, 정공 수송 재료와 고분자 결합체의 혼합물을 이용하여 정공 수송층을 형성해도 좋다. 또한, 정공 수송 재료에 염화철(III)과 같은 무기염을 첨가해서 정공 수송층을 형성해도 좋다.

- [0101] 발광층은 단일층, 복수층 중 어느 쪽이라도 좋다. 발광 재료는 호스트 재료와 도펀트 재료의 혼합물이라도 좋고, 호스트 재료 단독이라도 좋고, 어느 것이라도 좋다. 발광층에 있어서 호스트 재료 또는 도펀트 재료만이 발광해도 좋고, 호스트 재료와 도펀트 재료가 함께 발광해도 좋다. 전기 에너지를 효율적으로 이용하여 고색순도의 발광을 얻는다고 하는 관점으로부터는 발광층은 호스트 재료와 도펀트 재료의 혼합물로 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 호스트 재료와 도펀트 재료는 각각 1종류라도 좋고, 복수의 조합이라도 좋고, 어느 것이라도 좋다. 도펀트 재료는 호스트 재료의 전체에 포함되어 있어도 좋고, 부분적으로 포함되어 있어도 좋고, 어느 것이라도 좋다. 도펀트 재료는 호스트 재료로 이루어지는 층과 적층되어 있어도 좋고, 호스트 재료 중에 분산되어 있어도 좋고, 어느 것이라도 좋다. 호스트 재료와 도펀트 재료를 혼합함으로써 발광색의 제어를 할 수 있다. 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 공증착해도 좋고, 호스트 재료와 도펀트 재료를 미리 혼합하고 나서 증착해도 좋다.

- [0102] 발광 재료로서는 구체적으로는 안트라센이나 피렌 등의 축합환 유도체; 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄을 비롯한 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물; 비스스티릴안트라센 유도체나 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체; 테트라페닐부타디엔 유도체, 인텐 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, 특별하게 한정되는 것은 아니다.

- [0103] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 높은 발광 성능을 갖기 때문에 발광 재료로서 적합하게 사용된다. 또한, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 자외~청색 영역(300~450nm 영역)에 강한 발광을 나타내기 때문에 청색 발광 재료로서 특히 적합하게 사용할 수 있다. 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 도펀트 재료로서 사용해도 좋지만, 박막 안정성에 뛰어나기 때문에 호스트 재료로서 적합하게 사용된다.

- [0104] 호스트 재료는 화합물 1종만으로 한정할 필요는 없고, 복수의 화합물을 혼합해서 사용해도 좋다. 호스트 재료로서는 특별하게 한정되지 않지만, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 나프타센, 트리페닐렌, 페릴렌,

플루오란텐, 플루오렌, 인텐 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 비스티릴 유도체; 테트라페닐부타디엔 유도체, 인텐 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리논 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 피롤로피롤 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 디벤조푸란 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 트리아진 유도체; 폴리머계에서는 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체, 폴리비닐카르바졸 유도체, 폴리티오펜 유도체 등을 사용할 수 있지만 특별하게 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.

[0105] 도펀트 재료로서는 특별하게 한정되지 않지만, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 트리페닐렌, 페릴렌, 플루오란텐, 플루오렌, 인텐 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-(스티벤-4-일)-N-페닐아미노)스티벤 등의 아미노스티릴 유도체; 방향족 아세틸렌 유도체; 테트라페닐부타디엔 유도체; 스티렌 유도체; 알다진 유도체; 피로메텐 유도체; 디케토피롤로[3,4-c]피롤 유도체; 2,3,5,6-1H,4H-테트라히드로-9-(2'-벤조티아졸릴)퀴놀리지노[9,9a,1-gh]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.

[0106] 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 페닐 피리딘 골격 또는 페닐 퀴놀린 골격 등의 합질소 방향족 복소환을 갖는 것이 바람직하다. 그러나, 이것들에 한정되는 것은 아니고, 요구되는 발광색, 소자 성능 및 호스트 화합물과의 관계로부터 적절한 착체가 선택된다.

[0107] 전자 수송층이란 음극으로부터 전자가 주입되고, 또한 전자를 수송하는 층이다. 전자 수송층에는 전자 주입 효율이 높고, 주입된 전자를 효율적으로 수송하는 것이 요망된다. 그 때문에, 전자 수송 재료는 전자 친화력이 크고, 또한 전자 이동도가 크고, 또한 안정성이 뛰어나고, 트랩이 되는 불순물이 제조시 및 사용시에 발생하기 어려운 물질인 것이 요구된다. 특히, 막 두께를 두껍게 적층할 경우에는 저분자량의 화합물은 결정화하거나 하여 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 효율적으로 저지할 수 있는 역할을 전자 수송층이 달성하면, 전자 수송 능력이 그만큼 높지 않은 재료로 전자 수송층이 구성되어 있어도 발광 효율을 향상시키는 효과는 전자 수송 능력이 높은 재료로 구성되어 있는 경우와 동등해진다.

[0108] 전자 수송 재료는 화합물 각 1종만으로 한정할 필요는 없고, 복수의 화합물을 혼합해서 사용해도 좋다. 전자 수송 재료로서는 특별하게 한정되지 않지만, 나프탈렌, 안트라센, 피렌 등의 축합 아릴환을 갖는 화합물이나 그 유도체; 4,4'-비스(디페닐에테닐)비페닐로 대표되는 스티릴계 방향족 유도체; 페릴렌 유도체; 페리논 유도체; 쿠마린 유도체; 나프탈이미드 유도체; 안트라퀴논이나 디페노퀴논 등의 퀴논 유도체; 인옥사이드 유도체; 카르바졸 유도체 및 인돌 유도체; 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III) 등의 퀴놀리놀 착체나 히드록시페닐옥사졸 착체 등의 히드록시아졸 착체; 아조메틴 착체; 트로폴론 금속 착체 및 플라보놀 금속 착체를 들 수 있다.

[0109] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 높은 전자 주입 수송능을 갖기 때문에 전자 수송 재료로서 특히 적합하게 사용된다. 또한, 전자 수송층에 도너성 화합물을 더 포함할 경우에 도너성 화합물과의 박막 상태에 있어서의 상용성이 높고, 보다 높은 전자 주입 수송능을 발현한다. 이 혼합물층의 기능에 의해, 음극으로부터 발광층으로의 전자의 수송이 촉진되어 고발광 효율과 저구동 전압의 효과가 더욱 향상된다.

[0110] 도너성 화합물은 전자 주입 장벽의 개선에 의해, 음극 또는 전자 주입층으로부터 전자 수송층으로의 전자 주입을 용이하게 하고, 또한 전자 수송층의 전기 전도성을 향상시키는 화합물이다. 그 때문에, 전자 수송층은 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물에 추가해서 전자 수송 능력을 향상시키기 때문에 도너성 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

- [0111] 도너성 화합물의 바람직한 예로서는 알칼리 금속, 알칼리 금속을 함유하는 무기염, 알칼리 금속과 유기물의 착체, 알칼리토류 금속, 알칼리토류 금속을 함유하는 무기염 또는 알칼리토류 금속과 유기물의 착체 등을 들 수 있다. 알칼리 금속 및 알칼리토류 금속의 바람직한 종류로서는 저일함수이며 전자 수송능 향상의 효과가 큰 리튬, 나트륨, 세슘과 같은 알칼리 금속이나, 마그네슘, 칼슘과 같은 알칼리토류 금속을 들 수 있다.
- [0112] 또한, 진공 중에서의 증착이 용이하고 취급에 뛰어나기 때문에 도너성 화합물은 금속 단체보다 무기염, 또는 금속과 유기물의 착체 상태인 것이 바람직하다. 또한, 대기 중에서의 취급의 용이성이나, 첨가 농도의 제어하기 쉬움의 점에서 알칼리 금속과 유기물의 착체 또는 알칼리토류 금속과 유기물의 착체가 보다 바람직하다. 무기염의 예로서는 LiO , Li_2O 등의 산화물; 질화물; LiF , NaF , KF 등의 불화물; Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 등의 탄산염 등을 들 수 있다. 또한, 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속의 바람직한 예로서는 원료가 저렴하고 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.
- [0113] 또한, 전자 수송층 중의 도너성 화합물의 함유 비율이 적절하면 음극 또는 전자 주입층으로부터 전자 수송층으로의 전자의 주입 비율이 증가하고, 음극과 전자 주입층간 또는 전자 주입층과 전자 수송층간에서의 에너지 장벽이 경감되어 저구동 전압화한다. 도너성 화합물의 바람직한 함유 비율은 재료나 도핑 영역의 막 두께에 따라 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.
- [0114] 전자 수송층에 도너성 화합물을 도핑해서 전자 수송능을 향상시키는 방법은 유기층의 막 두께가 두꺼울 경우에 특히 효과를 발휘하는 것이다. 전자 수송층 및 발광층의 합계 막 두께가 50nm 이상인 경우에 특히 효과가 크다. 예를 들면, 발광 효율을 향상시키기 위해서 간접 효과를 이용하는 방법이 있지만, 이것은 발광층으로부터 직접 방사되는 광 음극에서 반사된 광의 위상을 정합시켜서 광의 인출 효율을 향상시키는 것이다. 이 최적 조건은 광의 발광 파장에 따라서 변화되지만, 전자 수송층 및 발광층의 합계 막 두께가 50nm 이상이 되는 경우가 있다. 또한, 발광이 적색 등의 장파장 발광인 경우에는 전자 수송층 및 발광층의 합계 막 두께가 100nm에 가까운 후막이 되는 경우가 있다.
- [0115] 도너성 화합물을 도핑하는 전자 수송층의 막 두께는 전자 수송층의 일부분 및 전부 중 어느 쪽이라도 상관없지만, 전자 수송층 전체의 막 두께가 두꺼울수록 도핑하는 농도도 짙은 편이 좋다. 전자 수송층의 일부분에 도핑할 경우, 적어도 전자 수송층/음극 계면에는 도핑 영역을 형성하는 것이 저전압화의 효과는 얻어지므로 바람직하다. 한편, 도너성 화합물이 발광층에까지 도핑되면 발광 효율을 저하시키는 악영향을 미칠 경우에는 발광층/전자 수송층 계면에 논 도프 영역을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0116] 발광소자를 구성하는 상기 각 층의 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.
- [0117] 유기층 전체의 두께는 발광 물질의 저항값에도 따르므로 한정할 수는 없지만, 1~1000nm인 것이 바람직하다. 발광층, 전자 수송층 및 정공 수송층의 막 두께는 각각 바람직하게는 1nm 이상 200nm 이하이며, 더욱 바람직하게는 5nm 이상 100nm 이하이다.
- [0118] 발광소자는 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 특별하게 제한은 없지만, 소자의 소비 전력이나 수명을 고려하면 가능한 한 낮은 에너지로 최대의 휘도가 얻어지도록 선택되어야 한다.
- [0119] 본 발명의 발광소자는 예를 들면 매트릭스 방식 및/또는 세그먼트 방식으로 표시하는 디스플레이로서 적합하게 사용된다.
- [0120] 매트릭스 방식이란 표시를 위한 화소가 격자 형상이나 모자이크 형상 등 2차원적으로 배치되고, 화소의 집합으로 문자나 화상을 표시하는 방식이다. 화소의 형상이나 사이즈는 용도에 따라서 결정된다. 예를 들면, 퍼스널 컴퓨터, 모니터, 텔레비전의 화상 및 문자 표시에는 통상 1변이 300 μm 이하인 사각형의 화소가 사용되고, 또한 표시 패널과 같은 대형 디스플레이의 경우에는 1변이 mm 오더의 화소를 사용하게 된다. 단색 표시의 경우에는 같은 색의 화소를 배열하면 되지만, 컬러 표시의 경우에는 적, 녹 및 청의 화소를 배열해서 표시시킨다. 이 경

우, 전형적인 화소의 배열에는 델타 타입과 스트라이프 타입이 있다. 또한, 매트릭스의 구동 방법은 선 순차 구동 및 액티브 매트릭스 중 어느 쪽이라도 좋다. 선 순차 구동은 디스플레이의 구조가 간단하지만, 동작 특성은 액티브 매트릭스 쪽이 뛰어나므로 용도에 따라 구별해서 쓰는 것이 필요하다.

[0121] 세그먼트 방식이란 미리 정해진 정보를 표시하도록 패턴을 형성하고, 이 패턴의 배치에 의해 정해진 영역을 발광시키는 방식이다. 세그먼트 방식의 디스플레이의 예로서는 디지털 시계나 온도계에 있어서의 시각이나 온도 표시, 오디오기거나 전자 조리기 등의 동작 상태 표시 및 자동차의 패널 표시 등을 들 수 있다. 상기 매트릭스 표시와 세그먼트 표시는 같은 패널 내에 공존하고 있어도 좋다.

[0122] 본 발명의 발광소자는 각종 기기 등의 백라이트로서도 바람직하게 사용된다. 백라이트는 주로 자발광하지 않는 표시장치의 시인성을 향상시키는 목적으로 사용되고, 액정 표시장치, 시계, 오디오장치, 자동차 패널, 표시판 및 표시 등에 사용된다. 특히, 액정 표시장치, 그 중에서도 박형화가 검토되고 있는 퍼스널 컴퓨터 용도의 백라이트에 본 발명의 발광소자는 바람직하게 사용되고, 종래의 것보다 박형이며 경량인 백라이트를 제공할 수 있다.

[0123] 실시예

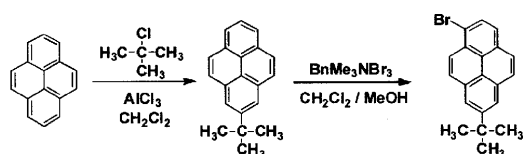
[0124] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0125] 합성예 1

[0126] 화합물[1]의 합성

[0127] 피렌 150g, t-부틸클로리드 75.52g 및 디클로로메탄 742ml로 이루어지는 혼합 용액을 질소 기류 하, 0℃로 냉각시키고 염화알루미늄 98.9g을 첨가했다. 이 혼합 용액을 실온에서 3시간 교반한 후, 물 1100ml를 주입하여 디클로로메탄 1100ml로 추출했다. 얻어진 유기층을 물 750ml로 3회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조한 후 이배퍼레이트(evaporate)했다. 얻어진 고체를 메탄올 세정에 의해 정제하고, 여과했다. 얻어진 고체를 진공 건조함으로써 2-t-부틸피렌을 65중량% 함유하는 갈색 고체 272g을 얻었다.

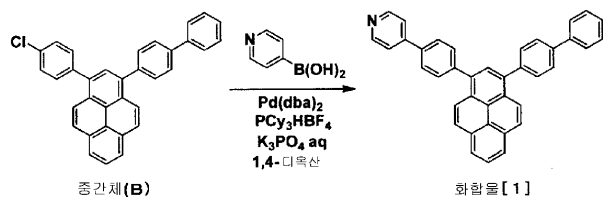
[0128] 이어서, 상기 갈색 고체 6g(2-t-부틸피렌의 함유율 65%), 디클로로메탄 100ml 및 메탄올 30ml의 혼합 용액을 질소 기류 하, 0℃로 냉각시키고, 디클로로메탄 20ml에 용해시킨 벤질트리메틸암모늄트리브로마이드 6.6g을 적하했다. 이 혼합 용액을 실온에서 2시간 교반한 후, 물 100ml를 주입하여 디클로로메탄 100ml로 추출했다. 얻어진 유기층을 물 100ml로 2회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조한 후 여과했다. 여과액을 이배퍼레이트하고, 얻어진 고체에 메탄올 20ml를 첨가하여 10분 교반한 후 여과했다. 얻어진 고체에 헥산 60ml를 첨가하여 30분 교반한 후 여과했다. 얻어진 고체를 진공 건조함으로써 1-브로모-7-t-부틸피렌 4.6g을 79.2중량% 함유한 고체를 얻었다.



[0129]

[0130] 이어서, 1-브로모-7-t-부틸피렌을 함유한 고체 4.6g(함유율 79.2%), 4-클로로페닐보론산 1.9g, 1,2-디메톡시에탄 54ml 및 1.5M 탄산 나트륨 수용액 16ml의 혼합 용액을 질소 치환한 후, 비스(트리페닐포스핀)팔라듐 디클로리드 76mg을 첨가하여 60℃에서 4시간 가열 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 톨루엔 100ml로 추출했다. 얻어진 유기층을 물 50ml로 3회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조한 후 여과했다. 여과액을 이배퍼레이트하고, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제했다. 용출액을 이배퍼레이트한 후, 얻어진 고체에 메탄올 50ml를 첨가하고 여과했다. 얻어진 고체를 진공 건조함으로써 7-t-부틸-1-(4-클로로페닐)피렌 3.2g(수율 81%)을 얻었다.

[0131] 이어서, 7-t-부틸-1-(4-클로로페닐)피렌 3.2g, 디클로로메탄 50ml 및 메탄올 16ml의 혼합 용액을 질소 기류 하, 0℃로 냉각시키고 디클로로메탄 10ml에 용해시킨 벤질트리메틸암모늄트리브로마이드 3.9g을 적하했다. 이 혼합 용액을 실온에서 2시간 교반한 후, 물 40ml를 주입하여 디클로로메탄 40ml로 추출했다. 얻어진 유기층을 물 40ml로 2회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조한 후 이배퍼레이트했다. 얻어진 고체에 메탄올 20ml를 첨가하여 하룻밤 방치했다. 석출된 고체를 여과하고, 진공 건조함으로써 중간체(A) 4.3g(수율 97%)을 얻었다.



[0140]

[0141]

합성예 2

[0142]

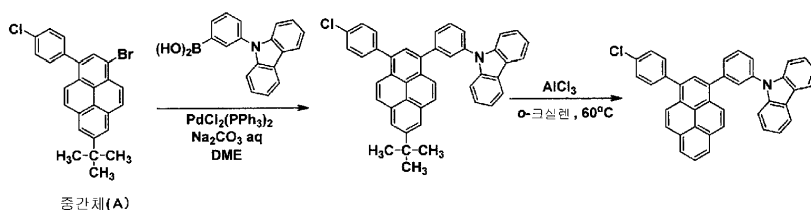
화합물[2]의 합성

[0143]

중간체(A) 10.0g, 3-(9-카르바졸릴)페닐보론산 7.1g, 1,2-디메톡시에탄 111ml 및 1.5M 탄산 나트륨 수용액 33ml의 혼합 용액을 질소 치환한 후, 비스(트리페닐포스핀)팔라듐 디클로리드 157mg를 첨가하고 환류 하에서 2시간 가열 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 톨루엔 100ml로 추출했다. 얻어진 유기층을 물 100ml로 2회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조한 후 여과했다. 여과액을 이배퍼레이트하고, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제했다. 용출액을 이배퍼레이트한 후, 얻어진 고체에 메탄올 100ml를 첨가하여 여과했다. 얻어진 고체를 진공 건조함으로써 7-*t*-부틸-1-(3-(9-카르바졸릴페닐))-3-(4-클로로페닐)피렌 11.5g(수율 85%)을 얻었다.

[0144]

이어서, 7-*t*-부틸-1-(3-(9-카르바졸릴페닐))-3-(4-클로로페닐)피렌 6.0g, 3-염화알루미늄 1.6g 및 오르토크실렌 197ml의 혼합 용액을 질소 기류 하, 60℃에서 4시간 가열 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 물 200ml를 주입하고 톨루엔 100ml를 첨가해서 추출했다. 얻어진 유기층을 물 200ml로 2회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조한 후 여과했다. 여과액을 이배퍼레이트하고, 얻어진 고체를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제했다. 용출액을 이배퍼레이트한 후, 얻어진 고체를 메탄올 100ml를 첨가해서 여과했다. 얻어진 고체를 진공 건조함으로써 1-(3-(9-카르바졸릴페닐))-3-(4-클로로페닐)피렌 3.8g(수율 70%)을 얻었다.



[0145]

[0146]

이어서, 1-(3-(9-카르바졸릴페닐))-3-(4-클로로페닐)피렌 3.8g, 4-피리딘보론산 1.3g, 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐 79mg, 트리스클로헥실포스핀·테트라플루오로보레이트 48mg 및 1,4-디옥산 34ml의 혼합 용액을 질소 치환한 후, 1.27M 인산 3칼륨 수용액 9.2ml를 첨가하여 질소 기류 하, 환류 하에서 6시간 가열 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 물 34ml를 첨가하여 톨루엔 34ml로 추출했다. 얻어진 유기층을 물 50ml로 2회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조 후 여과했다. 여과액을 이배퍼레이트하고, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제했다. 용출액을 이배퍼레이트한 후, 얻어진 고체를 톨루엔 150ml를 이용하여 재결정에 의해 정제했다. 얻어진 고체를 다시 톨루엔 120ml를 이용하여 재결정에 의해 정제하고, 진공 건조함으로써 황색 결정 1.8g(수율 44%)을 얻었다.

[0147]

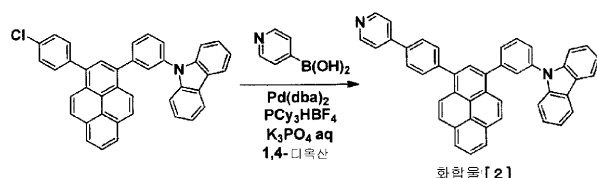
얻어진 황색 결정의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과는 다음과 같고, 상기에서 얻어진 황색 결정이 화합물[2]인 것이 확인되었다.

[0148]

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 7.30(2H, dt, $J=0.84\text{Hz}$, 7.3Hz), 7.44(2H, dt, $J=1.4\text{Hz}$, 7.0Hz), 7.55-7.64(4H, m), 7.68-7.93(8H, m), 8.04-8.26(9H, m), 8.35(1H, d, $J=9.2\text{Hz}$), 8.72(2H, dd, $J=4.1\text{Hz}$, 1.6Hz).

[0149]

또한, 이 화합물[2]은 유화산 펌프를 이용하여 1×10^{-3} Pa의 압력 하, 약 300℃에서 승화 정제를 행하고나서 발광 소자 재료로서 사용했다. 화합물[2]의 HPLC 순도(측정 파장 254nm에 있어서의 면적%)는 승화 정제 전이 99.7%, 승화 정제 후가 99.8%였다.



[0150]

[0151]

합성예 3

[0152]

화합물[3]의 합성

[0153]

중간체(B) 2.8g, 1-나프탈렌보론산 1.3g, 인산 3칼륨 3.8g 및 톨루엔 30ml의 혼합 용액을 질소 치환한 후, 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐 172mg 및 트리-*t*-부틸포스핀·테트라플루오로보레이트 208mg을 첨가하여 질소 기류 하, 환류 하에서 4시간 가열 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 물 30ml를 첨가하여 톨루엔 34ml로 추출했다. 얻어진 유기층을 물 30ml로 2회 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조 후 여과했다. 여과액을 이배퍼레이트한 후, 얻어진 고체를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제했다. 용출액을 이배퍼레이트한 후, 얻어진 고체를 헵탄 27ml와 톨루엔 27ml의 혼합액을 이용하여 재결정에 의해 정제했다. 얻어진 고체를 다시 헵탄 27ml와 톨루엔 27ml의 혼합액을 이용하여 재결정에 의해 정제하고, 진공 건조함으로써 황색 결정 1.8g(수율 54%)을 얻었다.

[0154]

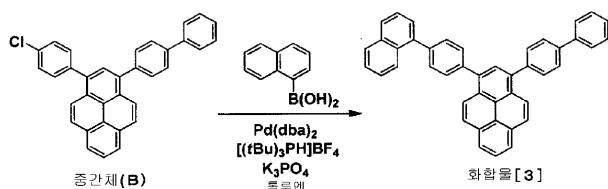
얻어진 황색 결정의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과는 다음과 같고, 상기에서 얻어진 황색 결정이 화합물[3]인 것이 확인되었다.

[0155]

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 7.41(1H, tt, $J=7.6\text{Hz}$, 0.81Hz), 7.48-7.64(6H, m), 7.68-7.86(10H, m), 7.88-7.98(2H, m), 8.02-8.17(5H, m), 8.18-8.24(2H, m), 8.33(1H, d, $J=9.2\text{Hz}$), 8.40(1H, d, $J=9.5\text{Hz}$).

[0156]

또한, 이 화합물[3]은 유화산 펌프를 이용하여 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 의 압력 하, 약 280°C 에서 승화 정제를 행하고나서 발광 소자 재료로서 사용했다. 화합물[3]의 HPLC 순도(측정 파장 254nm에 있어서의 면적%)는 승화 정제 전이 99.7%, 승화 정제 후가 99.8%였다.



[0157]

[0158]

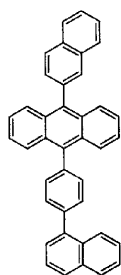
실시예 1

[0159]

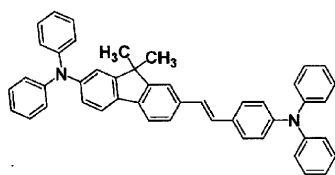
ITO 투명 도전막을 165nm 퇴적시킨 유리 기판[지오마텍(주) 제, $11\Omega/\square$, 스퍼터품]을 $38 \times 46\text{mm}$ 로 절단한 후, 에칭을 행하여 ITO 투명 도전막을 소정의 전극 형상으로 형성했다. 얻어진 기판을 "세미코클린 56" [상품명, 후루우치 카가쿠(주) 제]을 이용하여 15분간 초음파 세정하고나서 초순수로 세정했다. 이 기판을 소자를 제작하기 직전에 1시간 UV-오존 처리하고, 진공 증착장치 내에 설치하여 장치 내의 진공도가 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 이하가 될 때까지 배기했다. ITO 투명 도전막 상에 저항 가열법에 의해, 우선 정공 주입층으로서 1,4,5,8,9,12-헥사아자트리페닐렌헥사카르보니트릴을 5nm의 두께, 정공 수송층으로서 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)비페닐을 60nm의 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 불화리튬을 혼합한 층을 증착 속도비 1:1($0.05\text{nm/s} : 0.05\text{nm/s}$)로 25nm의 두께로 증착했다.

[0160]

이어서, 불화리튬을 0.5nm의 두께로 증착한 후 알루미늄을 1000nm의 두께로 증착해서 음극으로 하고, 발광면이 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 인 발광소자를 제작했다. 여기에서 말하는 막 두께는 수정 발진식 막 두께 모니터 표시값이다. 이 발광소자를 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 직류 구동한 결과, 구동 전압 4.6V, 외부 양자 효율 5.3%, 휘도 반감 시간 6500시간의 저구동 전압이며 또한 고효율 발광하는 내구성이 뛰어난 청색 발광소자가 얻어졌다.



(H-1)



(D-1)

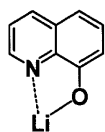
[0161]

[0162]

실시예 2~9

[0163]

전자 수송층으로서 표 1에 기재한 재료를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 발광소자를 제작했다. 결과는 표 1에 나타냈다. 또한, 표 1 중 (2E-1)은 하기에 나타내는 화합물이다.



(2E-1)

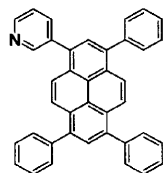
[0164]

[0165]

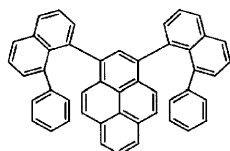
비교예 1~6

[0166]

전자 수송층으로서 표 1에 기재한 재료를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 발광소자를 제작했다. 결과는 표 1에 나타냈다. 또한, 표 1 중 (E-1), (E-2)는 하기에 나타내는 화합물이다.



(E-1)



(E-2)

[0167]

표 1

	발광 재료			전자 수송층		음극	외부 양자 효율 (%)	구동 전압 (V)	휘도 반감 시간 (h)
	호스트 재료	도펀트 재료	발광색	화합물	도너성 화합물	금속			
실시예 1	H-1	D-1	청색	화합물 [1]	불화리튬	Al	5.3	4.6	6500
실시예 2			청색	화합물 [1]	없음	Al	4.1	5.2	5000
실시예 3			청색	화합물 [2]	불화리튬	Al	5.4	4.7	6400
실시예 4			청색	화합물 [2]	없음	Al	4.2	5.2	5100
실시예 5			청색	화합물 [3]	불화리튬	Al	5.2	4.8	6700
실시예 6			청색	화합물 [3]	없음	Al	4.3	5.3	5300
실시예 7			청색	화합물 [1]	2E-1	Al	5.9	4.1	7300
실시예 8			청색	화합물 [2]	2E-1	Al	5.7	4.3	7400
실시예 9			청색	화합물 [3]	2E-1	Al	5.8	4.0	7500
비교예 1			청색	E-1	불화리튬	Al	3.8	6.9	4100
비교예 2			청색	E-1	2E-1	Al	4.2	6.2	4600
비교예 3			청색	E-1	없음	Al	2.8	7.3	3000
비교예 4			청색	E-2	불화리튬	Al	3.6	7.1	3800
비교예 5			청색	E-2	2E-1	Al	4.3	6.5	4200
비교예 6			청색	E-2	없음	Al	2.9	7.9	2600

[0168]

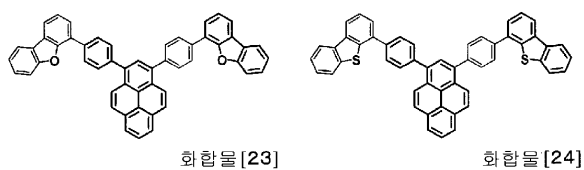
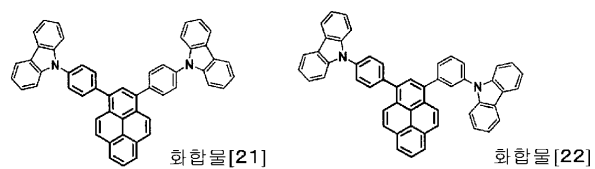
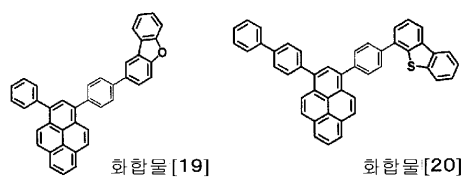
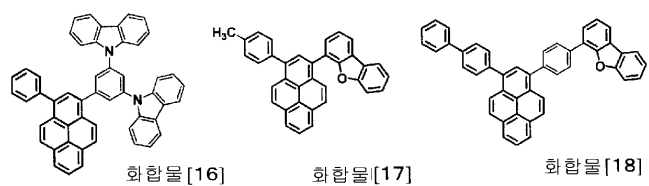
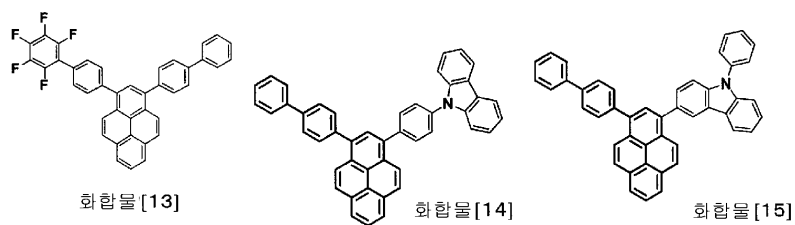
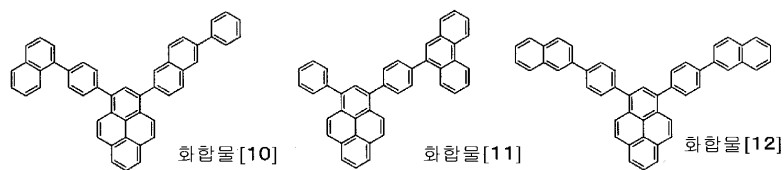
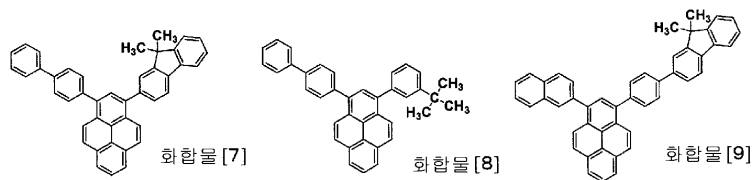
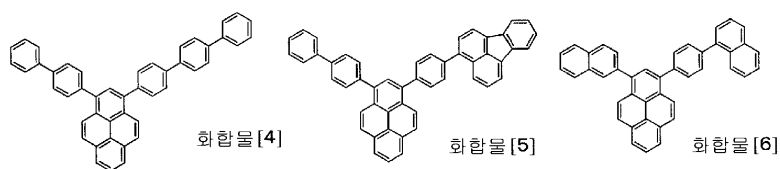
[0169] 실시예 10

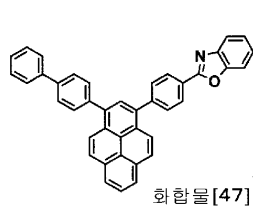
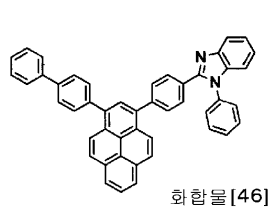
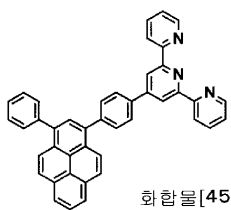
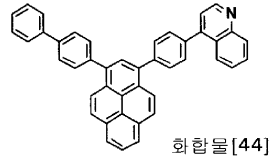
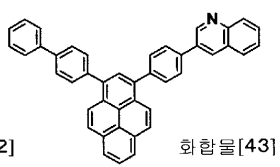
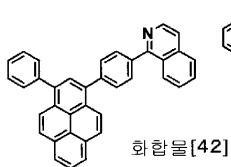
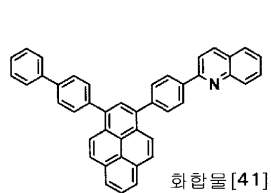
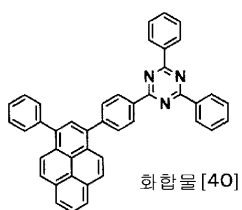
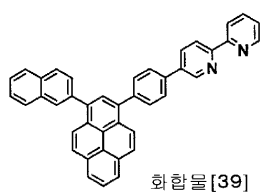
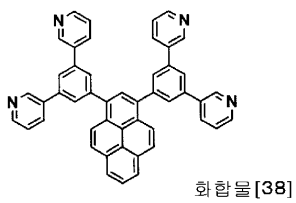
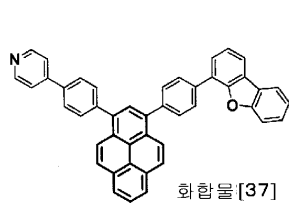
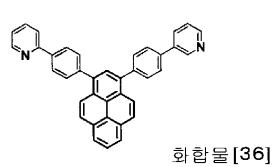
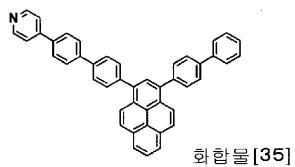
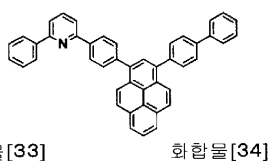
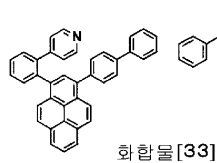
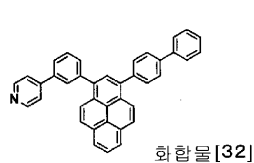
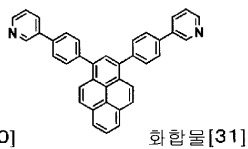
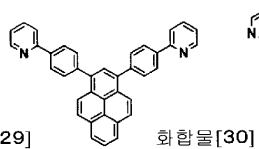
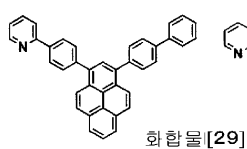
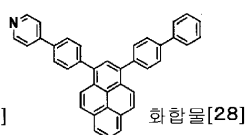
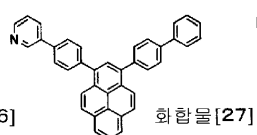
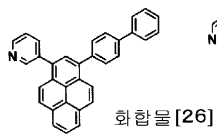
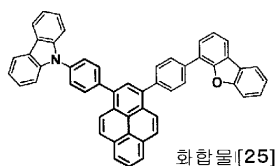
[0170] 전자 수송층으로서 화합물[1]과 도너성 화합물인 (2E-1)을 혼합한 층을 증착 속도비 1:1(0.05nm/s:0.05nm/s)로 25nm의 두께로 증착하고, 이어서 (2E-1)을 0.5nm의 두께로 증착한 후 음극으로 해서 마그네슘과 은의 공증착막을 증착 속도비가 마그네슘:은=10:1(0.5nm/s:0.05nm/s)로 15nm의 두께로 증착한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 발광소자를 제작했다.

[0171] 이 발광소자를 10mA/cm²로 직류 구동한 결과, 구동 전압 3.7V, 외부 양자 효율 5.9%, 휘도 반감 시간 7600시간의 저구동 전압이며 또한 고효율 발광하는 내구성이 뛰어난 청색 발광소자가 얻어졌다.

[0172] 실시예 11~60

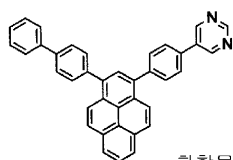
[0173] 전자 수송층으로서 표 2, 표 3에 기재한 재료를 사용한 것 이외에는 실시예 10과 마찬가지로 해서 발광소자를 제작했다. 결과는 표 2, 표 3에 나타냈다. 또한, 표 2 중 화합물[4]~화합물[51]은 하기에 나타내는 화합물이다.



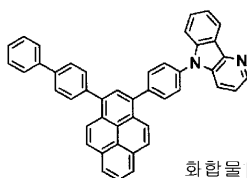


[0176]

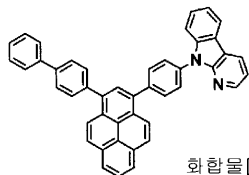
[0177]



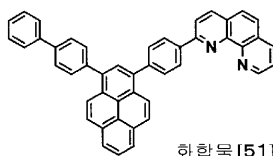
화합물 [48]



화합물 [49]



화합물 [50]



화합물 [51]

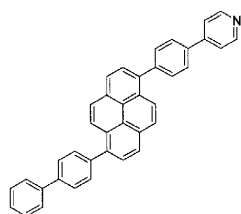
[0178]

[0179]

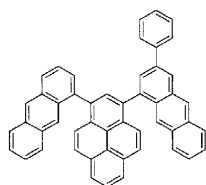
비교예 7~10

[0180]

전자 수송층으로서 표 3에 기재한 재료를 사용한 것 이외에는 실시예 10과 마찬가지로 해서 발광소자를 제작했다. 결과는 표 3에 나타냈다. 또한, 표 3 중 (E-3), (E-4)는 하기에 나타내는 화합물이다.



(E-3)



(E-4)

[0181]

표 2

	발광 재료			전자 수송층			음극	외부 양자 효율 (%)	구동 전압 (V)	휘도 반감 시간 (h)
	호스트 재료	도펀트 재료	발광색	화합물	도너성 화합물	금속				
실시예 1 0	H-1	D-1	청색	화합물 [1]	2 E-1	Mg/Ag	5.9	3.7	7600	
실시예 1 1			청색	화합물 [2]	2 E-1	Mg/Ag	5.8	3.5	8200	
실시예 1 2			청색	화합물 [3]	2 E-1	Mg/Ag	5.7	4.3	7700	
실시예 1 3			청색	화합물 [4]	2 E-1	Mg/Ag	5.7	4.2	7800	
실시예 1 4			청색	화합물 [5]	2 E-1	Mg/Ag	5.8	4.0	7800	
실시예 1 5			청색	화합물 [6]	2 E-1	Mg/Ag	5.7	4.3	7600	
실시예 1 6			청색	화합물 [7]	2 E-1	Mg/Ag	5.9	4.3	7500	
실시예 1 7			청색	화합물 [8]	2 E-1	Mg/Ag	5.8	4.4	7700	
실시예 1 8			청색	화합물 [9]	2 E-1	Mg/Ag	5.8	4.2	7500	
실시예 1 9			청색	화합물 [10]	2 E-1	Mg/Ag	5.9	4.4	7600	
실시예 2 0			청색	화합물 [11]	2 E-1	Mg/Ag	5.8	4.3	7500	
실시예 2 1			청색	화합물 [12]	2 E-1	Mg/Ag	5.7	4.4	7100	
실시예 2 2			청색	화합물 [13]	2 E-1	Mg/Ag	5.6	4.1	7300	
실시예 2 3			청색	화합물 [14]	2 E-1	Mg/Ag	5.6	4.2	7900	
실시예 2 4			청색	화합물 [15]	2 E-1	Mg/Ag	5.7	4.3	8000	
실시예 2 5			청색	화합물 [16]	2 E-1	Mg/Ag	5.4	4.5	7800	
실시예 2 6			청색	화합물 [17]	2 E-1	Mg/Ag	5.8	4.3	7700	
실시예 2 7			청색	화합물 [18]	2 E-1	Mg/Ag	5.7	4.4	7700	
실시예 2 8			청색	화합물 [19]	2 E-1	Mg/Ag	5.8	4.4	7700	
실시예 2 9			청색	화합물 [20]	2 E-1	Mg/Ag	5.6	4.3	7600	
실시예 3 0			청색	화합물 [21]	2 E-1	Mg/Ag	5.5	4.5	7000	
실시예 3 1			청색	화합물 [22]	2 E-1	Mg/Ag	5.5	4.5	7500	
실시예 3 2			청색	화합물 [23]	2 E-1	Mg/Ag	5.6	4.6	7100	
실시예 3 3			청색	화합물 [24]	2 E-1	Mg/Ag	5.4	4.6	7000	
실시예 3 4			청색	화합물 [25]	2 E-1	Mg/Ag	5.4	4.4	7500	
실시예 3 5			청색	화합물 [26]	2 E-1	Mg/Ag	5.6	3.9	7800	
실시예 3 6			청색	화합물 [27]	2 E-1	Mg/Ag	5.9	3.6	7900	
실시예 3 7			청색	화합물 [28]	2 E-1	Mg/Ag	5.7	3.8	8100	

[0182]

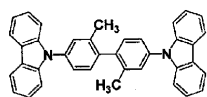
표 3

	발광 재료			전자 수송층		음극	외부 양자 효율 (%)		구동 전압 (V)	휘도 반감 시간 (h)	
	호스트 재료	도펀트 재료	발광색	화합물	도너성 화합물		금속				
실시예 38	H-1	D-1	청색	화합물 [29]	2 E-1	Mg/Ag	5.4	3.6	7700		
실시예 39			청색	화합물 [30]	2 E-1	Mg/Ag	5.2	3.3	6100		
실시예 40			청색	화합물 [31]	2 E-1	Mg/Ag	5.8	3.6	8200		
실시예 41			청색	화합물 [32]	2 E-1	Mg/Ag	5.7	3.6	8000		
실시예 42			청색	화합물 [33]	2 E-1	Mg/Ag	5.6	3.8	8100		
실시예 43			청색	화합물 [34]	2 E-1	Mg/Ag	5.6	3.8	8100		
실시예 44			청색	화합물 [35]	2 E-1	Mg/Ag	5.7	3.4	8100		
실시예 45			청색	화합물 [36]	2 E-1	Mg/Ag	5.8	3.5	8200		
실시예 46			청색	화합물 [37]	2 E-1	Mg/Ag	5.7	3.5	8100		
실시예 47			청색	화합물 [38]	2 E-1	Mg/Ag	5.4	3.6	7200		
실시예 48			청색	화합물 [39]	2 E-1	Mg/Ag	5.8	3.8	8000		
실시예 49			청색	화합물 [40]	2 E-1	Mg/Ag	5.7	3.7	8000		
실시예 50			청색	화합물 [41]	2 E-1	Mg/Ag	5.9	3.7	7900		
실시예 51			청색	화합물 [42]	2 E-1	Mg/Ag	5.9	3.8	8000		
실시예 52			청색	화합물 [43]	2 E-1	Mg/Ag	5.8	3.6	7800		
실시예 53			청색	화합물 [44]	2 E-1	Mg/Ag	5.8	3.7	8000		
실시예 54			청색	화합물 [45]	2 E-1	Mg/Ag	5.8	3.8	7600		
실시예 55			청색	화합물 [46]	2 E-1	Mg/Ag	5.6	4.0	8200		
실시예 56			청색	화합물 [47]	2 E-1	Mg/Ag	5.5	4.0	7900		
실시예 57			청색	화합물 [48]	2 E-1	Mg/Ag	5.9	4.2	7800		
실시예 58			청색	화합물 [49]	2 E-1	Mg/Ag	6.0	3.9	7700		
실시예 59			청색	화합물 [50]	2 E-1	Mg/Ag	6.1	3.7	7600		
실시예 60			청색	화합물 [51]	2 E-1	Mg/Ag	5.8	3.8	7500		
비교예 7					청색	E-1	2 E-1	Mg/Ag	4.3	5.7	4700
비교예 8					청색	E-2	2 E-1	Mg/Ag	3.5	7.4	2600
비교예 9					청색	E-3	2 E-1	Mg/Ag	4.0	5.1	4700
비교예 10					청색	E-4	2 E-1	Mg/Ag	3.9	5.5	2000

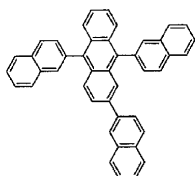
[0183]

[0184] 실시예 61~71

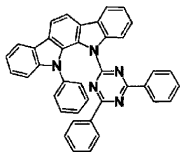
[0185] 호스트 재료, 도펀트 재료 및 전자 수송층으로서 표 4에 기재한 재료를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 발광소자를 제작했다. 결과는 표 4에 나타냈다. 또한, 표 4 중 (H-2)~(H-8), (D-2)~(D-10)은 하기에 나타내는 화합물이다.



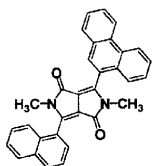
(H-2)



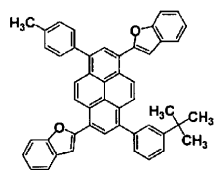
(H-3)



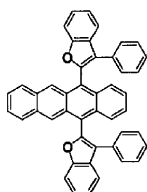
(H-4)



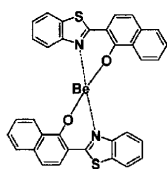
(H-5)



(H-6)

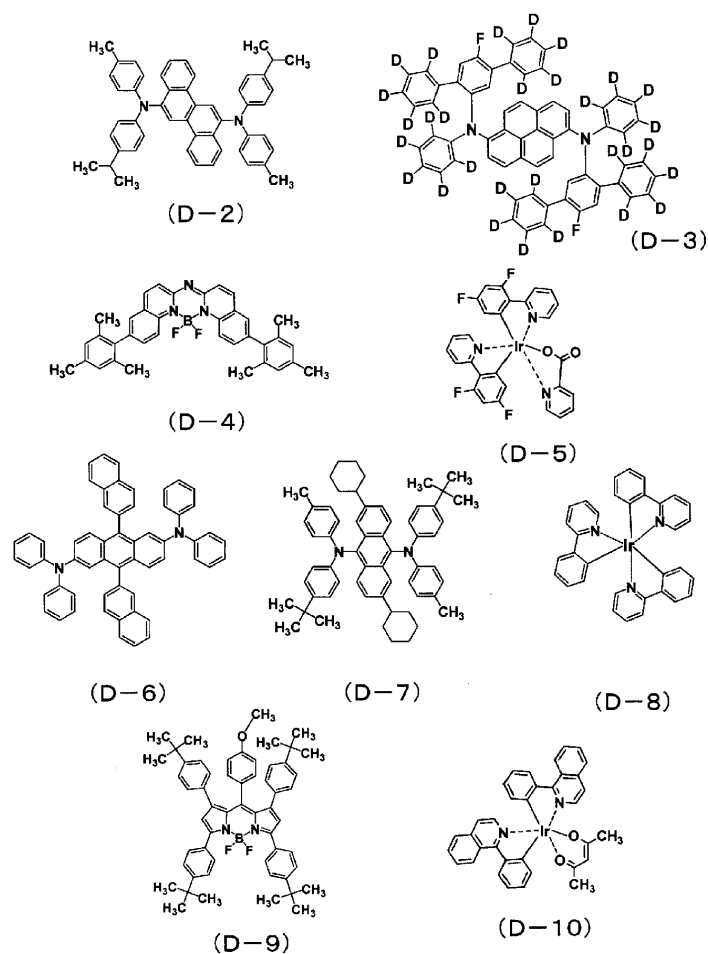


(H-7)



(H-8)

[0186]



[0187]

丑 4

	발광 재료			전자 수송층		음극 금속	외부 양자 효율 (%)	구동 전압 (V)	휘도 반감 시간 (h)
	호스트 재료	도펀트 재료	발광색	화합물	도너성 화합물				
실시예 6-1	H-1	D-2	청색	화합물 [1]	2E-1	Al	5.9	4.3	6900
실시예 6-2		D-3	청색			Al	6.0	4.2	7000
실시예 6-3		D-4	청색			Al	5.6	4.1	6800
실시예 6-4	H-2	D-5	청색			Al	8.2	4.9	4000
실시예 6-5	H-3	D-6	청색	화합물 [1]	2E-1	Al	7.5	4.1	6400
실시예 6-6		D-7	청색			Al	7.2	4.2	5500
실시예 6-7	H-4	D-8	청색				Al	12.0	5.3
실시예 6-8	H-5	D-9	적색	화합물 [1]	2E-1	Al	5.6	4.4	5100
실시예 6-9	H-6		적색			Al	5.7	4.3	7300
실시예 7-0	H-7		적색			Al	6.0	4.3	7400
실시예 7-1	H-8	D-10	적색				Al	11.8	5.2

[0188]

[0189] 실시예 72

[0190] 호스트 재료로서 화합물[1], 전자 수송층으로서 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)(Alq₃)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 발광소자를 제작했다. 이 발광소자를 10mA/cm²로 직류 구동한 결과, 구동 전압 4.8V, 외부 양자 효율 4.9%, 휘도 반감 시간 7900시간의 저구동 전압이며 또한 고효율 발광하는 내구성이 뛰어난

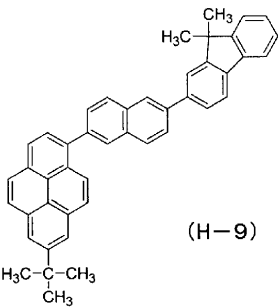
난 청색 발광소자가 얻어졌다.

[0191] 실시예 73~80

[0192] 호스트 재료로서 표 5에 기재한 재료를 사용한 것 이외에는 실시예 72와 마찬가지로 해서 발광소자를 제작했다. 결과는 표 5에 나타냈다.

[0193] 비교예 11~14

[0194] 호스트 재료로서 표 5에 기재한 재료를 사용한 것 이외에는 실시예 72와 마찬가지로 해서 발광소자를 제작했다. 결과는 표 5에 나타냈다. 또한, 표 5 중 (H-9)는 하기에 나타내는 화합물이다.



[0195]

표 5

	발광 재료			전자 수송층	음극	외부 양자 효율 (%)	구동 전압 (V)	휘도 반감 시간 (h)
	호스트 재료	도펀트 재료	발광색	화합물	금속			
실시예 73	화합물 [1]	D-1	청색	A l q 3	Al	4.9	4.8	7900
실시예 74	화합물 [2]		청색	A l q 3	Al	4.8	4.7	7800
실시예 75	화합물 [3]		청색	A l q 3	Al	5.1	5.0	8000
실시예 76	화합물 [12]		청색	A l q 3	Al	4.4	5.3	7100
실시예 77	화합물 [14]		청색	A l q 3	Al	5.3	5.0	8300
실시예 78	화합물 [18]		청색	A l q 3	Al	5.5	5.1	7900
실시예 79	화합물 [22]		청색	A l q 3	Al	5.8	5.5	8400
실시예 80	화합물 [25]		청색	A l q 3	Al	5.8	5.4	8300
비교예 11	E-1	D-1	청색	A l q 3	Al	3.1	5.8	4200
비교예 12	E-2		청색	A l q 3	Al	3.2	5.9	3800
비교예 13	E-4		청색	A l q 3	Al	3.0	6.3	3000
비교예 14	H-9		청색	A l q 3	Al	3.5	6.3	3500

[0196]

[산업상의 이용 가능성]

[0197]

[0198] 본 발명은 고효율 발광 및 저전압 구동이 가능하며, 또한 내구성이 뛰어난 유기 박막 발광소자를 가능하게 하는 발광소자 재료 및 이것을 사용한 발광소자를 제공한다. 본 발명의 발광소자 재료는 발광소자의 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	KR101951216B1	公开(公告)日	2019-02-22
申请号	KR1020137027337	申请日	2012-06-11
[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	우에오카 코지 나가오 카즈마사 스기모토 카즈노리 토미나가 츠요시		
IPC分类号	C09K11/06 C07C15/38 C07D209/86 C07D213/16 C07D307/80 C07D401/10 C07D487/04 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0054 C07C13/567 C07C13/66 C07C15/38 C07C25/22 C07C2603/18 C07C2603/26 C07C2603/40 C07C2603/50 C07D209/86 C07D213/16 C07D307/80 C07D401/10 C07D487/04 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0058 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5012 H01L51/5072 H05B33/14		
代理人(译)	Hayounguk		
审查员(译)	周二集群		
优先权	2011132851 2011-06-15 JP		
其他公开文献	KR1020140034771A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种包含具有特定的pyr结构的化合物的发光器件材料，其能够提供一种有机薄膜发光器件，该有机薄膜发光器件能够进行高效率的发光和低压驱动，并且还具有优异的耐久性。 以及使用该发光器件的发光器件。