



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월28일
 (11) 등록번호 10-1379133
 (24) 등록일자 2014년03월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07D 307/91 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
 H01L 51/50 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7026695
 (22) 출원일자(국제) 2009년04월21일
 심사청구일자 2011년08월11일
 (85) 번역문제출일자 2010년11월29일
 (65) 공개번호 10-2011-0011647
 (43) 공개일자 2011년02월08일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/057920
 (87) 국제공개번호 WO 2009/145016
 국제공개일자 2009년12월03일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2008-140650 2008년05월29일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20070278938 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 이데미쓰 고산 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고
 (72) 발명자
 야부노우치 노부히로
 일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치
 (74) 대리인
 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 22 항

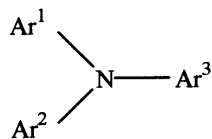
심사관 : 최원철

(54) 발명의 명칭 방향족 아민 유도체 및 그들을 사용한 유기 전기발광 소자

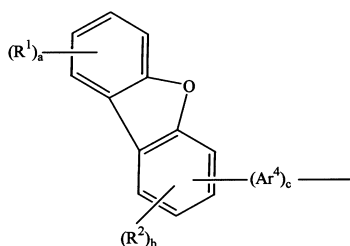
(57) 요약

신규한 방향족 아민 유도체, 및 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 1층 또는 복수 층으로 이루어지는 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 전기발광 소자로서, 상기 유기 박막층 중 적어도 1층, 특히 정공 수송층이, 적어도 1개의 화학식 2의 다이벤조퓨란 골격과 적어도 1개의 화학식 3의 터페닐렌 골격을 갖는 화학식 1의 방향족 아민 유도체를 함유하는 유기 전기발광 소자이며, 동 방향족 아민 유도체는 분자가 결정화하기 어렵고, 유기 전기발광 소자를 제조할 때의 수율이 향상되어, 수명이 긴 소자를 제공할 수 있다.

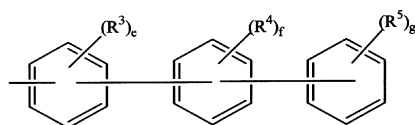
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]

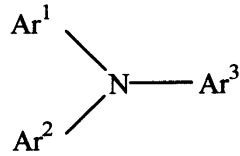


특허청구의 범위

청구항 1

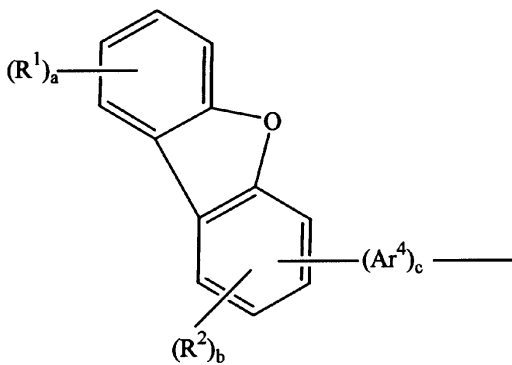
하기 화학식 1로 표시되는 방향족 아민 유도체:

[화학식 1]



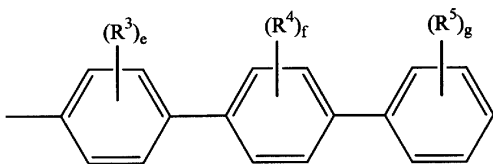
[상기 화학식 1에서, Ar¹ 내지 Ar³ 중 적어도 하나는 하기 화학식 2로 표시되고, Ar¹ 내지 Ar³ 중 적어도 하나는 하기 화학식 7, 8 또는 9로 표시되며, Ar¹ 내지 Ar³ 중 화학식 2, 7, 8 및 9가 아닌 것은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 20의 아릴기(단, 화학식 7, 8 또는 9의 구조를 포함하지 않는다)이다:

[화학식 2]

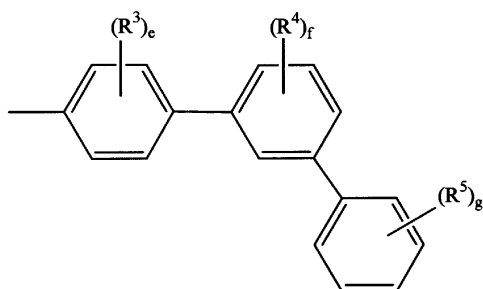


{상기 화학식 2에서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기이다. a는 0이고, b는 0이며, c는 1이다. Ar⁴는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 플루오렌일렌기이다}

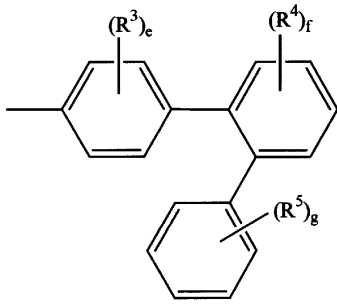
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



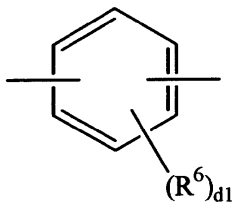
{상기 화학식 7, 8 및 9에서, R^3 내지 R^5 는 각각 독립적으로 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기로부터 선택된다. e 및 f 는 0 또는 1이고, g 는 0 또는 1이다. R^3 과 R^4 , 또는 R^4 와 R^5 는 서로 결합하여 5원환 또는 6원환의 환상 구조를 형성하는 결합기일 수도 있다}

청구항 2

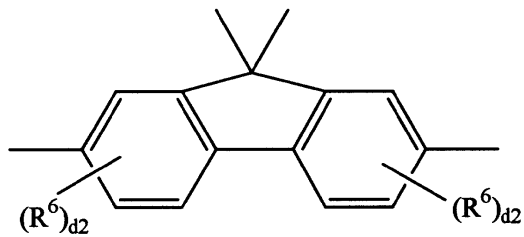
제 1 항에 있어서,

상기 Ar^4 가 하기 화학식 4, 5 또는 6 중 어느 하나인 방향족 아민 유도체:

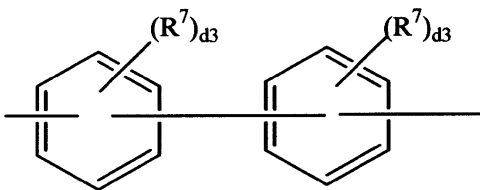
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



[상기 화학식에서, R^6 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고, $d1$ 은 0, $d2$ 는 0이다. R^7 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고, $d3$ 은 0이다]

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중 1개가 상기 화학식 2로 표시되고, 2개가 상기 화학식 7, 8 또는 9로 표시되는 방향족 아민 유도체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

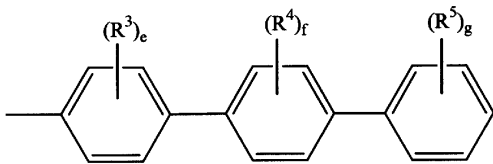
상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중 2개가 상기 화학식 2로 표시되고, 1개가 상기 화학식 7, 8 또는 9로 표시되는 방향족 아민 유도체.

청구항 7

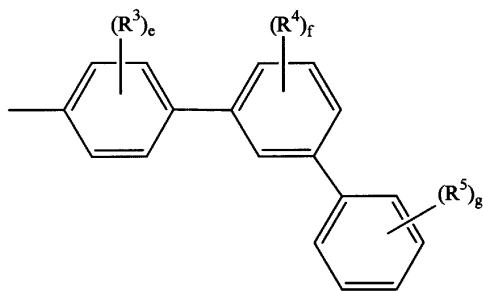
제 2 항에 있어서,

상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중 1개가 상기 화학식 2이고, 또한 화학식 2 중의 Ar⁴가 상기 화학식 4, 5 또는 6으로 표시되고, 2개가 하기 화학식 7 또는 8로 표시되는 방향족 아민 유도체.

[화학식 7]



[화학식 8]



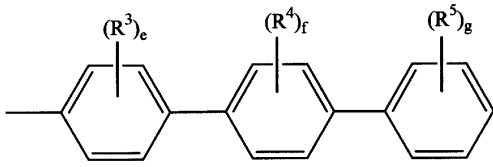
[상기 화학식에서, R³ 내지 R⁵는 각각 독립적으로 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기로부터 선택된다. e 및 f는 0 또는 1이고, g는 0 또는 1이다. R³과 R⁴, 또는 R⁴와 R⁵는 서로 결합하여 5원환 또는 6원환의 환상 구조를 형성하는 결합기일 수도 있다]

청구항 8

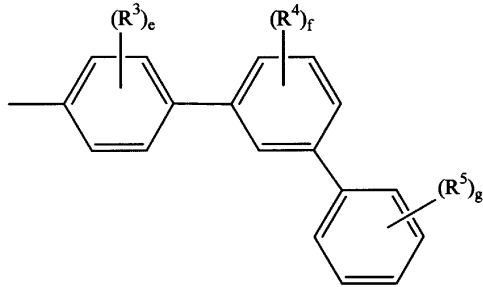
제 2 항에 있어서,

상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중 2개가 상기 화학식 2로 표시되고, 또한 화학식 2 중의 Ar⁴가 상기 화학식 4, 5 또는 6으로 표시되고, 1개가 하기 화학식 7 또는 8로 표시되는 방향족 아민 유도체.

[화학식 7]



[화학식 8]



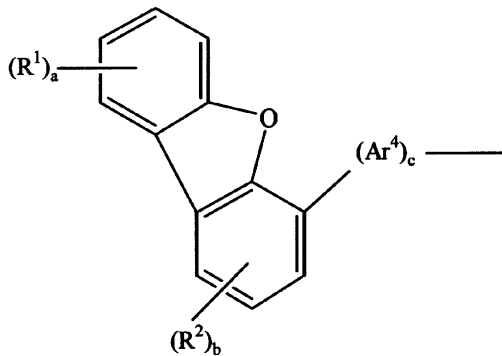
[상기 화학식에서, R³ 내지 R⁵는 각각 독립적으로 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기로부터 선택된다. e 및 f는 0 또는 1이고, g는 0 또는 1이다. R³과 R⁴, 또는 R⁴와 R⁵는 서로 결합하여 5원환 또는 6원환의 환상 구조를 형성하는 결합기일 수도 있다]

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 2가 하기 화학식 10으로 표시되는 구조인 방향족 아민 유도체:

[화학식 10]



[상기 화학식 10에서, R¹ 및 R², Ar⁴, a, b, c는 상기와 같다]

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중 1개가 상기 화학식 2로 표시되고, 2개가 상기 화학식 7 또는 8로 표시되는 방향족 아민 유도체.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중 2개가 상기 화학식 2로 표시되고, 1개가 상기 화학식 7 또는 8로 표시되는 방향족 아민 유도체.

도체.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

유기 전기발광 소자용 재료인 방향족 아민 유도체.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

정공 주입 재료 또는 정공 수송 재료인 방향족 아민 유도체.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 R³ 내지 R⁵는 각각 독립적으로, 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 크라이센일기, 벤즈페난트릴기, 터페닐기, 벤즈안트라닐기, 벤조크라이센일기, 바이페닐기, 나프타센일기, 안트라닐기, 펜타센일기, 피센일기 및 펜타페닐기로부터 선택되는 아릴기, 또는 메틸기, 에틸기, 아이소프로필기, n-프로필기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, 펜틸기 및 헥실기로부터 선택된 알킬기인 방향족 아민 유도체.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

Ar¹ 내지 Ar³ 중 화학식 2, 7, 8 및 9가 아닌 기가 표시하는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 20의 아릴기의 아릴기가, 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 크라이센일기, 벤즈페난트릴기, 터페닐기, 벤즈안트라닐기, 벤조크라이센일기, 바이페닐기, 나프타센일기, 안트라닐기, 펜타센일기, 피센일기 및 펜타페닐기로부터 선택되고, 상기 아릴기의 임의의 치환기는, 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 크라이센일기, 벤즈페난트릴기, 터페닐기, 벤즈안트라닐기, 벤조크라이센일기, 바이페닐기, 나프타센일기, 안트라닐기, 펜타센일기, 피센일기, 메틸기, 에틸기, 아이소프로필기, n-프로필기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 불소 원자, 트라이메틸실릴기, 트라이에틸실릴기, 트라이페닐실릴기 및 t-뷰틸다이메틸실릴기로부터 선택되는 방향족 아민 유도체.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 아릴기가 바이페닐기, 나프틸기 또는 페난트릴기인 방향족 아민 유도체.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

Ar⁴가 표시하는 아릴렌기가 페닐렌기, 나프틸렌기, 바이페닐렌기, 터페닐렌기, 페난트렌기, 트라이페닐렌기, 안트라닐렌기, 펜타세닐렌기, 페릴레닐렌기, 피세닐렌기, 피레닐렌기 및 펜타페닐렌기로부터 선택되고

Ar⁴가 표시하는 치환 플루오렌일렌기가 9,9-다이메틸플루오렌일렌기, 9,9-다이페닐플루오렌일렌기 및 하기의 기로부터 선택되는 방향족 아민 유도체.



청구항 18

제 1 항에 있어서,

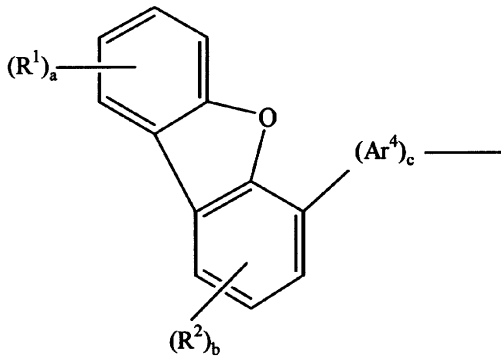
상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중 2개가 상기 화학식 2로 표시되고, 1개가 상기 화학식 7로 표시되는 방향족 아민 유도체.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 화학식 2가 하기 화학식 10으로 표시되는 구조인 방향족 아민 유도체:

[화학식 10]



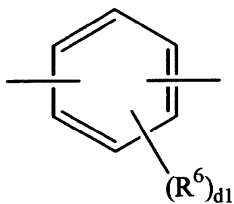
[상기 화학식 10에서, R¹ 및 R², Ar⁴, a, b, c는 상기와 같다]

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 Ar⁴가 하기 화학식 4로 표시되는 방향족 아민 유도체:

[화학식 4]



[상기 화학식에서, R⁶은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고, d1은 0이다]

청구항 21

음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층 중 적어도 1층이 제 1 항, 제 2 항 및 제 5 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 기재된 방향족 아민 유도체를 단독으로 또는 혼합물의 성분으로서 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 유기 박막층이 정공 주입층 또는 정공 수송층을 갖고, 상기 정공 주입층 또는 정공 수송층이 상기 방향족 아민 유도체를 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 23

제 21 항에 있어서,

상기 발광층에 스타이릴아민 및 아릴아민으로부터 선택된 1종 이상을 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 24

제 21 항에 있어서,

청색계 발광하는 유기 전기발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 방향족 아민 유도체, 유기 전기발광(EL) 소자용 재료 및 그들을 사용한 유기 전기발광 소자에 관한 것이며, 특히 특정한 치환기를 갖는 방향족 아민 유도체를 정공 주입 재료 또는 정공 수송 재료에 사용하는 것에 의해, 유기 EL 소자의 수명 개선 및 그것을 실현할 수 있는 방향족 아민 유도체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 EL 소자는, 전계를 인가하는 것에 의해, 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자의 재결합 에너지에 의해 형광성 물질이 발광하는 원리를 이용한 자발광 소자이다. 이스트만·코닥사의 C.W.Tang 등에 의한 적층형 소자에 의한 저전압 구동 유기 EL 소자의 보고(C.W.Tang, S.A.Vanslyke, 어플라이드 피직스 레터즈 (Applied Physics Letters), 51권, 913페이지, 1987년 등)가 행해진 이래, 유기 재료를 구성 재료로 하는 유기 EL 소자에 관한 연구가 활발히 행해지고 있다. Tang 등은, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄을 발광층에, 트라이페닐다이아민 유도체를 정공 수송층에 사용하고 있다. 적층 구조의 이점으로서, 발광층에의 정공의 주입 효율을 높이는 것, 음극으로부터 주입된 전자를 블로킹하여 재결합에 의해 생성되는 여기자의 생성 효율을 높이는 것, 발광층 내에서 생성된 여기자를 가두는 것 등을 들 수 있다. 이러한 예와 같이 유기 EL 소자의 소자 구조로서는, 정공 수송(주입)층 및 전자 수송 발광층의 2층형, 또는 정공 수송(주입)층, 발광층 및 전자 수송(주입)층의 3층형 등이 잘 알려져 있다. 이러한 적층형 구조 소자에서는 주입된 정공과 전자의 재결합 효율을 높이기 위해, 소자 구조나 형성 방법의 연구가 행해지고 있다.

[0003] 보통, 고온 환경하에서 유기 EL 소자를 구동시키거나 보관하면, 발광색의 변화, 발광 효율의 저하, 구동 전압의 상승, 발광 수명의 단시간화 등의 악영향이 생긴다. 이를 막기 위해서는 정공 수송 재료의 유리전이온도(Tg)를 높게 할 필요가 있었다. 그 때문에 정공 수송 재료의 분자 내에 많은 방향족기를 가질 필요가 있고(예를 들면, 특허문헌 1의 방향족 다이아민 유도체, 특허문헌 2의 방향족 축합환 다이아민 유도체), 보통 8 내지 12개의 벤젠환을 갖는 구조가 바람직하게 사용되고 있다.

[0004] 그러나, 분자 내에 대칭인 구조를 갖는 화합물에서는, 이러한 정공 수송 재료를 사용하여 박막을 형성하여 유기 EL 소자를 제작할 때에 결정화가 일어나기 쉬워, 증착에 사용하는 도가니의 출구를 막거나, 결정화에 기인하는 박막의 결함이 발생하여, 유기 EL 소자의 수율 저하를 초래하는 등의 문제가 생기고 있었다. 또한, 분자 내에 많은 방향족기를 갖는 화합물은, 일반적으로 유리전이온도(Tg)는 높지만 승화 온도가 높아서, 증착시의 분해나 증착이 불균일하게 형성되는 등의 현상이 일어난다고 생각되기 때문에 수명이 짧다는 문제가 있었다.

[0005] 또한, 다이벤조퓨란을 갖는 화합물의 보고로서는, 특허문헌 3 내지 5가 있지만, 이들은 다이아민 화합물의 중심 골격에 다이벤조퓨란을 갖는 구조이다. 모노아민에 아릴기를 통해 다이벤조퓨란을 갖는 화합물의 보고로서는, 특허문헌 6 내지 8이 있지만, 유기 EL 소자로서의 성능은 충분하지 않다.

[0006] 또한, 터페닐기를 갖는 모노아민 화합물의 보고로서는, 특허문헌 9 내지 11이 있지만, 이들은 전자자전 감광체로서 사용되었을 뿐이다. 유기 EL 재료로서 사용한 보고로서는, 특허문헌 12 내지 14가 있지만, 유기 EL 소자로서의 성능은 충분하지 않다.

[0007] 이상과 같이, 장수명인 유기 EL 소자의 보고가 있지만, 아직 반드시 충분하다고는 말할 수 없다. 그 때문에, 보다 우수한 성능을 갖는 유기 EL 소자의 개발이 강하게 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 미국특허 제4,720,432호 명세서
- (특허문헌 0002) 미국특허 제5,061,569호 명세서

- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 제2005-112765호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 제1999-111460호 공보
- (특허문헌 0005) WO 제2006/122630호 공보
- (특허문헌 0006) WO 제2006/128800호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허공개 제2006-151844호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허공개 제2008-021687호 공보
- (특허문헌 0009) 일본 특허공개 제1990-134643호 공보
- (특허문헌 0010) 일본 특허공개 제1990-190862호 공보
- (특허문헌 0011) 일본 특허공개 제1991-118548호 공보
- (특허문헌 0012) 일본 특허공개 제1994-228062호 공보
- (특허문헌 0013) 일본 특허공개 제2001-196183호 공보
- (특허문헌 0014) 일본 특허공개 제2006-352088호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로서, 수명이 긴 유기 EL 소자 및 그것을 실현할 수 있는 방향족 아민 유도체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

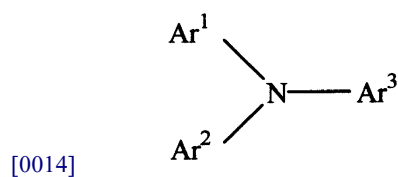
[0010] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 특정한 치환기를 갖는 신규한 방향족 아민 유도체를 유기 EL 소자용 재료로서 사용하고, 특히 정공 주입 재료 또는 정공 수송 재료로서 사용하면, 상기 과제를 해결할 수 있고, 또한 특정한 치환기를 갖는 아민 유닛으로서, 다이벤조퓨란 구조를 갖는 아릴기 및 터페닐 구조를 갖는 아릴기로 치환된 아미노기가 적합한 것을 발견했다.

[0011] 그리고, 이 아민 유닛은 입체 장애성이 있기 때문에 분자 간의 상호 작용이 작다는 점에서 결정화가 억제되어, 유기 EL 소자를 제조하는 수율을 향상시키고, 또한 환원 안정성이 우수한 터페닐기를 갖는다는 점에서 분자의 환원 안정성이 향상되어, 얻어지는 유기 EL 소자의 수명을 길게 하는 효과가 있고, 특히 청색 발광 소자와 조합하는 것에 의해, 현저한 장수명 효과가 얻어지는 것이 발견되었다. 본 발명자들은 이러한 지견에 기초하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0012] 즉, 본 발명은,

[0013] (1) 하기 화학식 1로 표시되는 방향족 아민 유도체:

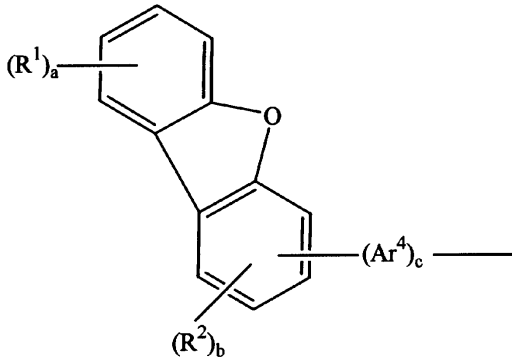
화학식 1



[0015] [상기 화학식 1에서, Ar¹ 내지 Ar³ 중 적어도 하나는 하기 화학식 2로 표시되고, Ar¹ 내지 Ar³ 중 적어도 하나는 하기 화학식 3으로 표시되며, Ar¹ 내지 Ar³ 중 화학식 2 및 화학식 3이 아닌 것은 각각 독립적으로 치환 또는 비

치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기(단, 화학식 3의 구조를 포함하지 않는다)이다:

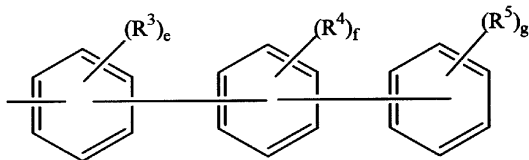
화학식 2



[0016]

[0017] {상기 화학식 2에서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기이다. a는 0 내지 4의 정수이고, b는 0 내지 3의 정수이며, c는 1 내지 3의 정수이다. 복수의 R¹ 또는 R²끼리는 서로 결합하여, 포화 또는 불포화의 치환될 수도 있는 5원환 또는 6원환의 환상 구조를 형성하는 결합기일 수도 있다. Ar⁴는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 플루오렌일렌기이다}

화학식 3

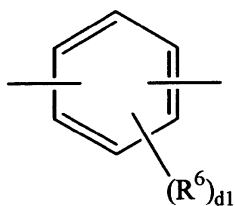


[0018]

[0019] {상기 화학식 3에서, R³ 내지 R⁵는 각각 독립적으로 상기 R¹과 동일한 기 중에서 선택된다. e 및 f는 0 내지 4의 정수이고, g는 0 내지 5의 정수이다. 복수의 R³끼리 또는 R⁴끼리 또는 R⁵끼리는 서로 결합하여, 치환될 수도 있는 포화 또는 불포화 5원환 또는 6원환의 환상 구조를 형성하는 결합기일 수도 있다},

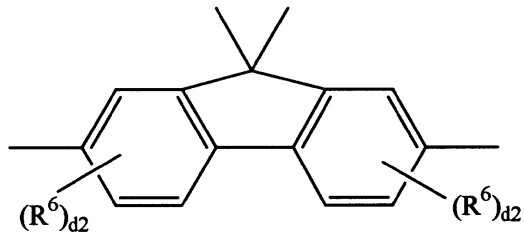
[0020] (2) 상기 Ar⁴가 하기 화학식 4 또는 5 중 어느 하나인 상기 (1)에 기재된 방향족 아민 유도체:

화학식 4



[0021]

화학식 5

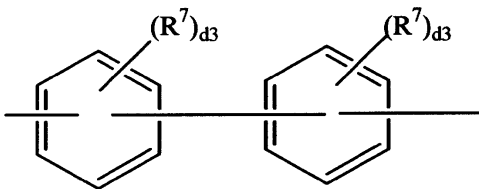


[0022]

[0023] [상기 화학식에서, R^6 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고, $d1$ 은 0 내지 4의 정수, $d2$ 는 0 내지 3의 정수이다. 동일 벤젠환 상의 복수의 R^6 끼리 또는 이웃하는 2개의 벤젠환 상의 복수의 R^6 끼리가 서로 결합하여, 치환될 수도 있는 포화 5원 환 또는 6원환의 환상 구조를 형성하는 결합기일 수도 있다],

[0024] (3) 상기 Ar^4 가 하기 화학식 6으로 표시되는 상기 (1)에 기재된 방향족 아민 유도체:

화학식 6

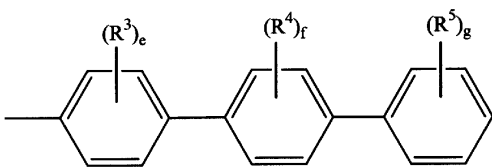


[0025]

[0026] [상기 화학식 6에서, R^7 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고, $d3$ 은 0 내지 4의 정수이다],

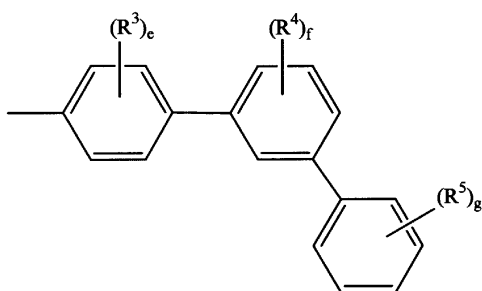
[0027] (4) 상기 화학식 3이 하기 화학식 7, 8 또는 9로 표시되는 구조인 상기 (1)에 기재된 방향족 아민 유도체:

화학식 7



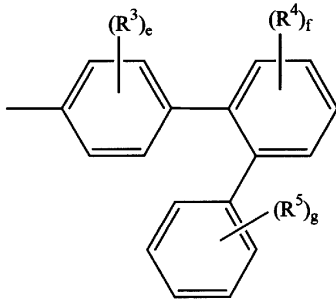
[0028]

화학식 8



[0029]

화학식 9



[0030]

[0031] [상기 화학식에서, R³ 내지 R⁵ 및 e 내지 g는 화학식 3의 경우와 같다],

[0032] (5) 상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중 1개가 상기 화학식 2로 표시되고, 2개가 상기 화학식 3으로 표시되는 상기 (1)에 기재된 방향족 아민 유도체,

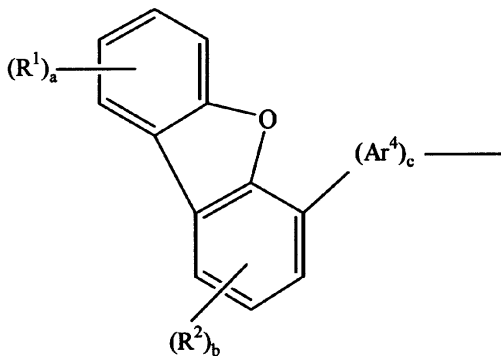
[0033] (6) 상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중 2개가 상기 화학식 2로 표시되고, 1개가 상기 화학식 3으로 표시되는 상기 (1)에 기재된 방향족 아민 유도체,

[0034] (7) 상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중 1개가 상기 화학식 2이고, 또한 화학식 2 중의 Ar⁴가 상기 화학식 4, 5 또는 6으로 표시되고, 2개가 상기 화학식 7 또는 8로 표시되는 상기 (1)에 기재된 방향족 아민 유도체,

[0035] (8) 상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중 2개가 상기 화학식 2로 표시되고, 또한 화학식 2 중의 Ar⁴가 상기 화학식 4, 5 또는 6으로 표시되고, 1개가 상기 화학식 7 또는 8로 표시되는 상기 (1)에 기재된 방향족 아민 유도체,

[0036] (9) 상기 화학식 2가 하기 화학식 10으로 표시되는 구조인 상기 (1)에 기재된 방향족 아민 유도체:

화학식 10



[0037]

[0038] [상기 화학식 10에서, R¹ 및 R², Ar⁴, a, b, c는 상기와 같다],

[0039] (10) 상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중 1개가 상기 화학식 2로 표시되고, 2개가 상기 화학식 7 또는 8로 표시되는 상기 (1)에 기재된 방향족 아민 유도체,

[0040] (11) 상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중 2개가 상기 화학식 2로 표시되고, 1개가 상기 화학식 7 또는 8로 표시되는 상기 (1)에 기재된 방향족 아민 유도체,

[0041] (12) 유기 전기발광 소자용 재료인 상기 (1)에 기재된 방향족 아민 유도체,

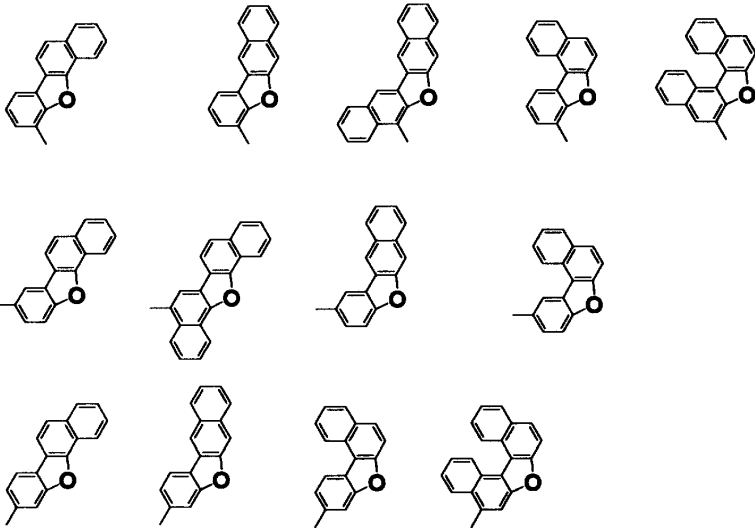
- [0042] (13) 정공 주입 재료 또는 정공 수송 재료인 상기 (12)에 기재된 방향족 아민 유도체,
- [0043] (14) 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 1층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 헐지되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층 중 적어도 1층이 상기 (1)에 기재된 방향족 아민 유도체를 단독으로 또는 혼합물의 성분으로서 함유하는 유기 전기발광 소자,
- [0044] (15) 상기 유기 박막층이 정공 주입층 또는 정공 수송층을 갖고, 상기 정공 주입층 또는 정공 수송층이 상기 (1)에 기재된 방향족 아민 유도체를 함유하는 상기 (14)에 기재된 유기 전기발광 소자,
- [0045] (16) 상기 발광층에 스타이릴아민 및/또는 아릴아민을 함유하는 상기 (14)에 기재된 유기 전기발광 소자,
- [0046] (17) 청색계 발광하는 상기 (14)에 기재된 유기 전기발광 소자
- [0047] 를 제공한다.

발명의 효과

- [0048] 본 발명의 방향족 아민 유도체 분자는 결정화하기 어려워, 유기 EL 소자를 제조할 때의 수율이 향상하고, 수명이 긴 것을 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 상기 화학식 1에 있어서, Ar¹ 내지 Ar³ 중 적어도 하나는 상기 화학식 2로 표시된다.
- [0050] 화학식 2에서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50, 바람직하게는 6 내지 20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 20의 알킬기이다.
- [0051] a는 0 내지 4, 바람직하게는 0 내지 1의 정수이고, 보다 바람직하게는 0이다. b는 0 내지 3, 바람직하게는 0 내지 1이며, 보다 바람직하게는 0이다. c는 1 내지 3의 정수이다.
- [0052] 아릴기의 구체예로서는, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 크라이센일기, 벤즈페난트릴기, 터페닐기, 벤즈안트라닐기, 벤조크라이센일기, 바이페닐기, 나프타센일기, 안트라닐기, 펜타센일기, 피센일기, 펜타페닐기 등을 들 수 있다.
- [0053] 알킬기의 구체예로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 아이소프로필기, n-프로필기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, 펜틸기, 헥실기 등을 들 수 있다.
- [0054] 아릴기나 알킬기의 치환기로서는, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50(바람직하게는 6 내지 20의 아릴기, 구체적으로는 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 크라이센일기, 벤즈페난트릴기, 터페닐기, 벤즈안트라닐기, 벤조크라이센일기, 바이페닐기, 나프타센일기, 안트라닐기, 펜타센일기, 피센일기 등을 들 수 있다), 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50(바람직하게는 1 내지 20의 알킬기, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 아이소프로필기, n-프로필기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, 펜틸기, 헥실기 등을 들 수 있다), 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기가 치환된 실릴기(트라이메틸실릴기, 트라이에틸실릴기, 트라이페닐실릴기, tert-뷰틸다이메틸실릴기 등)이다.
- [0055] 화학식 2에 있어서, 복수의 R¹ 또는 R²끼리는 서로 결합하여 포화 또는 불포화의 치환될 수도 있는 5원환 또는 6원환의 환상 구조를 형성하는 결합기일 수도 있다. 다이벤조퓨란구조 중의 치환기 R¹ 또는 R²가 각각 연결하여 환 구조를 형성한 구체예[화학식 2로부터 (Ar⁴)₂ 단위를 제외한 구조 부분]는 하기와 같은 것을 들 수 있다.

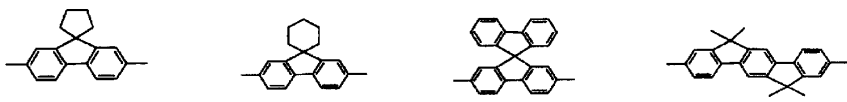


[0056]

[0057] Ar⁴는, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50, 바람직하게는 6 내지 20의 아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 플루오렌일렌기이다.

[0058] 아릴렌기의 구체예로서는, 예를 들면, 페닐렌기, 나프틸렌기, 바이페닐렌기, 터페닐렌기, 페난트렌기, 트라이페닐렌기, 안트라닐렌기, 펜타세닐렌기, 페릴레닐렌기, 피세닐렌기, 피레닐렌기, 펜타페닐렌기, 9,9-다이메틸플루오렌일렌기, 9,9-다이페닐플루오렌일렌기 및 하기의 화합물 등을 들 수 있다.

[0059] 아릴렌기나 플루오렌일렌기의 치환기로서는, 상기 아릴기나 알킬기의 치환기로서 든 것을 들 수 있다.



[0060]

[0061] 특히, 상기 화학식 4, 5 또는 6으로 표시되는 페닐렌기 또는 9,9-다이메틸플루오렌일렌기 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0062] 상기 화학식 4, 5 또는 6에서의 R⁶ 및 R⁷은, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50, 바람직하게는 6 내지 20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 20의 알킬기이고, d1은 0 내지 4, 바람직하게는 0 내지 2의 정수, d2는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수, d3은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수, 바람직하게는 0 내지 2의 정수이다. 동일 벤젠환 상의 복수의 R⁶ 및 R⁷끼리 또는 이웃하는 2개의 벤젠환 상의 복수의 R⁶ 및 R⁷은 서로 결합하여, 치환될 수도 있는 포화 5원환 또는 6원환의 환상 구조를 형성하는 결합기일 수도 있다. Ar⁴의 개수 c는 바람직하게는 1 또는 2이다.

[0063] R⁶ 및 R⁷에 있어서의 아릴기 및 알킬기의 구체예나 아릴기 또는 알킬기에 결합할 수 있는 치환기는 상기 R¹ 및 R²에 관하여 열거한 것과 같은 것이다.

[0064] 상기 화학식 1에 있어서, Ar¹ 내지 Ar³ 중 적어도 하나는 상기 화학식 3으로 표시된다.

[0065] 화학식 3에서, R³ 내지 R⁵는 각각 독립적으로 상기 R¹과 동일한 기 중에서 선택된다. 아릴기 또는 알킬기에 결합할 수 있는 치환기는 상기 R¹과 동일한 기 중에서 선택된다. e 및 f는 0 내지 4, 바람직하게는 0 내지 1이고, 보다 바람직하게는 0이며, g는 0 내지 5, 바람직하게는 0 내지 1이고, 보다 바람직하게는 0이다. 복수의 R³끼리 또는 R⁴끼리 또는 R⁵끼리는 서로 결합하여, 치환될 수도 있는 포화 또는 불포화 5원환 또는 6원환의 환상 구조를 형성하는 결합기일 수도 있다. R³과 R⁴와 R⁵는 서로 결합하여, 치환될 수도 있는 포화 5원환 또는 6원환의 환상 구조를 형성하는 결합기일 수도 있다. 화학식 3의 바람직한 구체예로서는, R³과 R⁴와 R⁴가 환을 형성하고 있지 않은 경우, 또는 R³과 R⁴가 5원환을 형성하는 결합기가 되는 경우, 즉 9,9-다이메틸플루오렌일렌

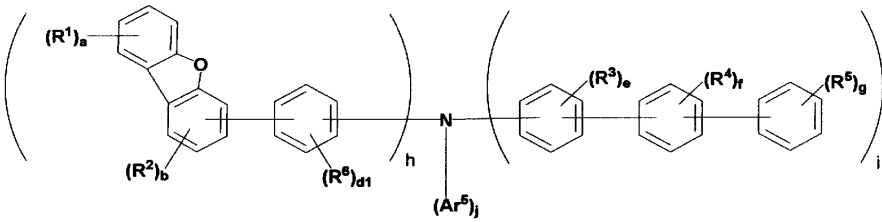
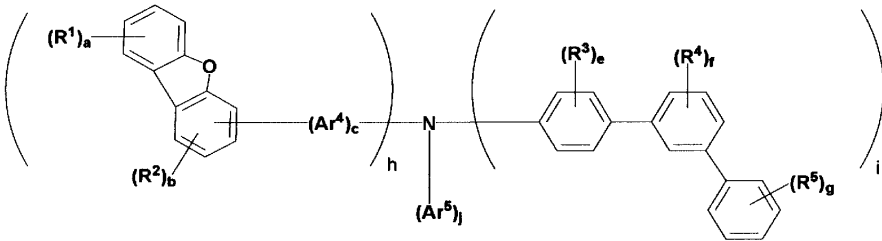
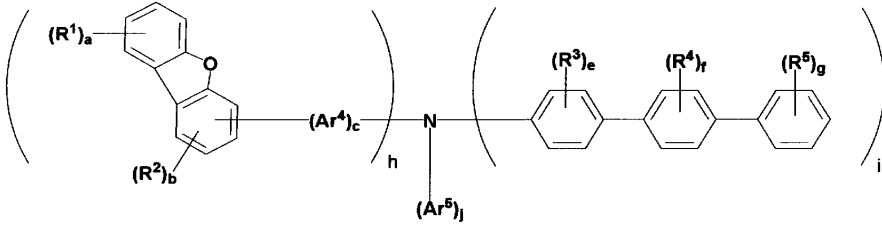
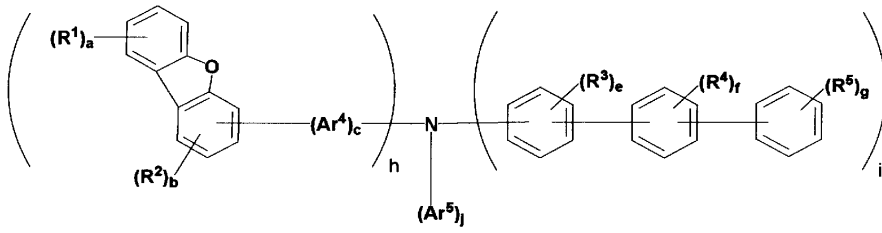
기의 파라 위치에 페닐기 또는 나프틸기가 결합한 구조인 것, 또는 R⁴와 R⁵가 5원환을 형성하는 결합기가 되는 경우, 즉 페닐기 또는 나프틸기의 파라 위치에 9,9-다이메틸플루오렌일렌기가 결합한 구조인 것이다.

- [0066] Ar⁴가 상기 화학식 4, 5 또는 6으로 표시되는 경우, 화학식 3은 상기 화학식 7 내지 9 중 어느 하나로 표시되는 것이 바람직하다.
- [0067] 화학식 7 내지 9에 있어서, R³ 내지 R⁵는 각각 독립적으로 상기 R¹ 및 R²와 동일한 기 중에서 선택된다. 아틸기 또는 알킬기에 결합할 수 있는 치환기는 상기 R¹과 동일한 기 중에서 선택된다. e 및 f는 0 내지 4, 바람직하게는 0 내지 1의 정수이고, 보다 바람직하게는 0이다. g는 0 내지 5, 바람직하게는 0 내지 1의 정수이고, 보다 바람직하게는 0이다. R³과 R⁴와 R⁵는 서로 결합하여 치환될 수도 있는 포화 5원환 또는 6원환의 환상 구조를 형성하는 결합기일 수도 있다.
- [0068] 화학식 1에 있어서, Ar¹ 내지 Ar³ 중 화학식 2 및 화학식 3이 아닌 것은, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50, 바람직하게는 6 내지 20의 아틸기이다. 아틸기의 구체에는 상기 R¹ 및 R²에 관하여 열거한 것과 같은 것이다. 바람직한 구체에는 바이페닐기, 나프틸기, 페난트릴기이다.
- [0069] 상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중 적어도 1개가 상기 화학식 2로 표시되고, 화학식 2가 아닌 것은, 상기 화학식 3으로 표시되는 방향족 아민 유도체가 바람직하다.
- [0070] 또한, 상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중 적어도 1개가 상기 화학식 2로 표시되고, 또한 화학식 2 중의 Ar⁴가 상기 화학식 4, 5 또는 6으로 표시되고, 나머진 Ar¹ 내지 Ar³이 상기 화학식 7 내지 9 중 어느 하나로 표시되는 방향족 아민 유도체가 바람직하다.
- [0071] 또한, 상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중 1개가 상기 화학식 2로 표시되고, 또한 화학식 2 중의 Ar⁴가 상기 화학식 4, 5 및 6 중 어느 하나로 표시되고, 2개가 상기 화학식 7 내지 9 중 어느 하나로 표시되는 방향족 아민 유도체가 바람직하다.
- [0072] 또한, 상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중 2개가 상기 화학식 2로 표시되고, 또한 화학식 2 중의 Ar⁴가 상기 화학식 4, 5 및 6으로 표시되고, 1개가 상기 화학식 7 내지 9 중 어느 하나로 표시되는 방향족 아민 유도체가 바람직하다.
- [0073] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 방향족 아민 유도체 중에서도 이하의 태양인 것도 바람직하다.
- [0074] (a) 상기 화학식 2가 상기 화학식 10으로 표시되는 방향족 아민 유도체[화학식 10에 있어서의 R¹ 및 R², Ar⁴, a, b, c는 화학식 2에 있어서의 것과 같다]
- [0075] (b) 상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중 1개가 상기 화학식 2로 표시되고, 2개가 상기 화학식 7 또는 8로 표시되는 방향족 아민 유도체
- [0076] (c) 상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중 2개가 상기 화학식 2로 표시되고, 1개가 상기 화학식 7 또는 8로 표시되는 방향족 아민 유도체
- [0077] 화학식 1에 의해 표시되는 본 발명의 방향족 아민 유도체는 예를 들면 이하의 반응에 의해 합성할 수 있다.
- [0078] 우선, 화학식 2로 표시되는 구조를 생성시키는 화합물[예를 들면, 다이벤조퓨란-4-보론산과 4-아이오도브로모벤젠]을 촉매[예를 들면, 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)]의 존재 하, 용매[예를 들면, 톨루엔]와 알칼리성 화합물[예를 들면, 탄산나트륨] 수용액 중, 50 내지 150℃에서 반응시키는 것에 의해, 중간체 X를 합성한다. 반응은 아르곤과 같은 불활성 가스 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0079] 별도로, 화학식 3으로 표시되는 구조를 생성시키는 할로젠화물[예를 들면, 4-브로모-p-터페닐], 아미노기를 생성시키는 화합물(치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아틸기를 생성시키는 화합물을 포함할 수도 있다)[예를 들면, 벤즈아마이드]을 촉매(요오드화구리와 같은 금속 할로젠화물 및 N,N'-다이메틸에틸렌디아민과 같은 아민) 및 알칼리성 물질[예를 들면, 탄산칼륨]의 존재 하, 용매[예를 들면, 자일렌] 중, 50 내지 250℃에서 반응시킨 후, 알칼리성 물질[예를 들면, 수산화칼륨]과 물의 존재 하, 용매[예를 들면, 자일렌] 중, 50 내

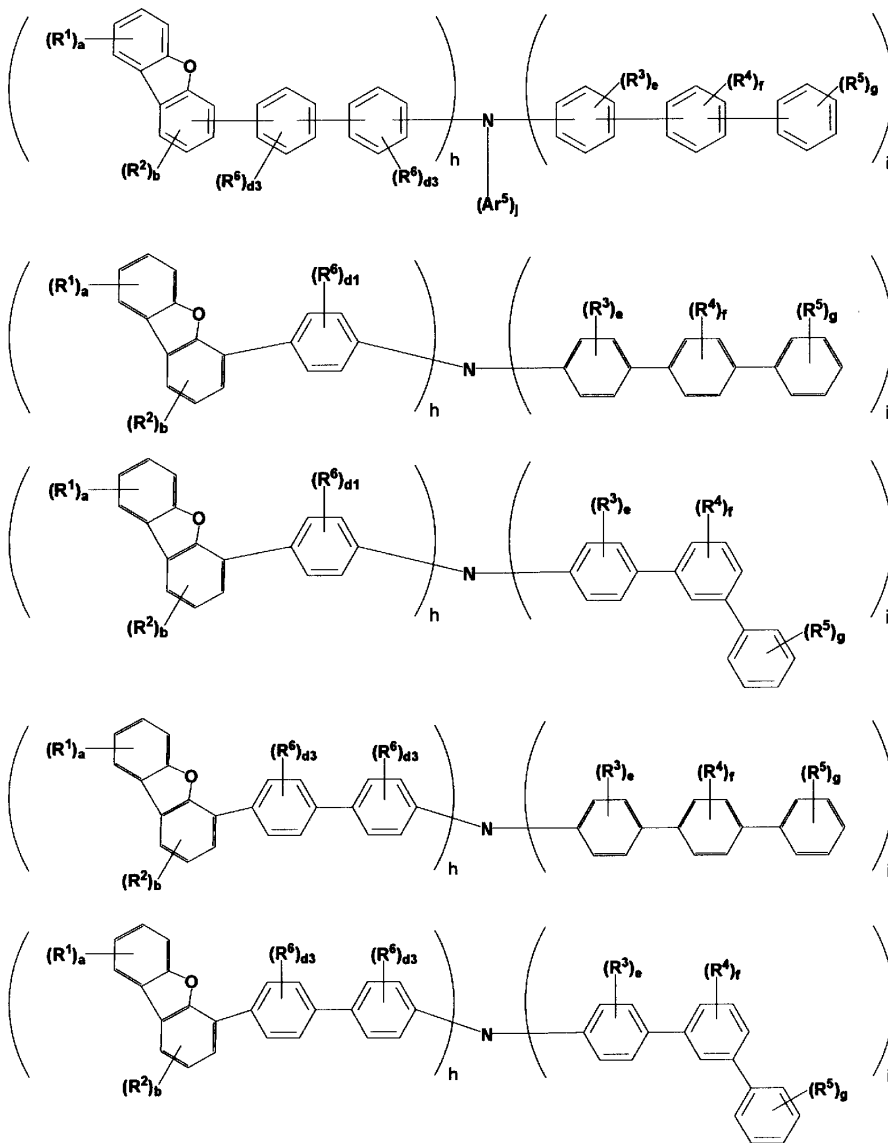
지 250℃에서 반응시키는 것에 의해, 중간체 Y를 합성한다. 반응은 아르곤과 같은 불활성 가스 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다.

- [0080] 다음으로, 중간체 X 및 중간체 Y를 촉매[예를 들면, t-뷰톡시나트륨 및 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(0)] 존재 하, 용매[예를 들면, 탈수 톨루엔] 중, 0 내지 150℃에서 반응시키는 것에 의해 본 발명의 방향족 아민 유도체를 합성할 수 있다. 반응은 아르곤과 같은 불활성 가스 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0081] 반응 종료 후, 실온까지 냉각하고, 물을 가하여 반응 생성물을 여과하여, 여과액을 톨루엔과 같은 용매로 추출하고, 무수 황산 마그네슘과 같은 건조제로 건조시키고, 이것을 감압 하에서 탈용매하여 농축하고, 얻어진 조생성물을 컬럼 정제하고, 톨루엔과 같은 용매로 재결정하고, 그것을 여별하여 건조하는 것에 의해 정제된 본 발명의 방향족 아민 유도체가 얻어진다.
- [0082] 화학식 1로 표시되는 방향족 아민 유도체 중에 화학식 2 및 화학식 3 이외의 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기를 도입하기 위해서는, 중간체 X와 중간체 Y를 반응시킬 때, 또는 중간체 Y를 합성할 때에 반응량비를 제어하고, 화학식 2 및 화학식 3 이외의 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기의 할로젠화물[예를 들면, 1-브로모나프탈렌]을 마찬가지로 순차 반응하여 도입하면 된다[예를 들면, 벤즈아마이드에 4-브로모-p-터페닐을 1:1로 반응시킨 후, 1-브로모나프탈렌을 1당량 투입하여 반응한 후 가수 분해하여, 화학식 3과 「화학식 2 및 화학식 3 이외의 아릴기」를 도입한 중간체 Y가 얻어진다].
- [0083] 화학식 2의 할로젠화물과 화학식 3의 할로젠화물과 화학식 2 및 화학식 3 이외의 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기의 할로젠화물은 임의로 중간체 Y에 도입하는 것이 가능하다. 또한, 아릴기는 1개 또는 2개 도입할 수 있고, 또한 임의의 조합으로 도입할 수도 있다. 그 도입의 결과 얻어진 아민 화합물(중간체 Y)과 임의의 할로젠화물(중간체 X)을 반응시켜 목적물을 얻을 수 있다. 이들의 반응 순서나 조합 방법은 반응성이나 정제의 용이함 등을 고려하여 행할 수 있다.

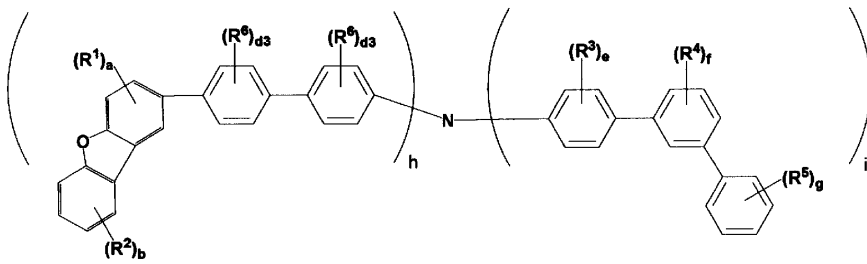
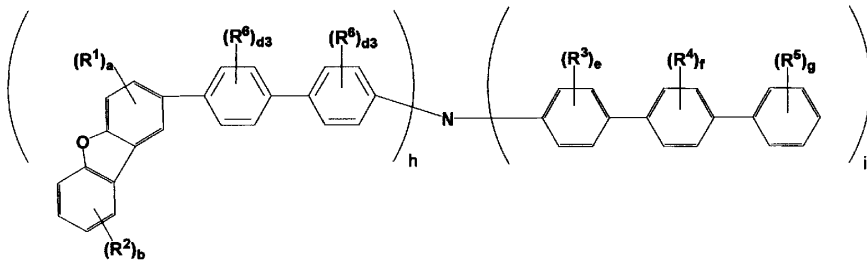
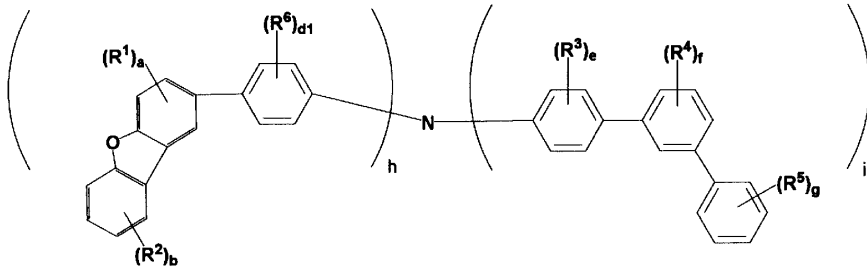
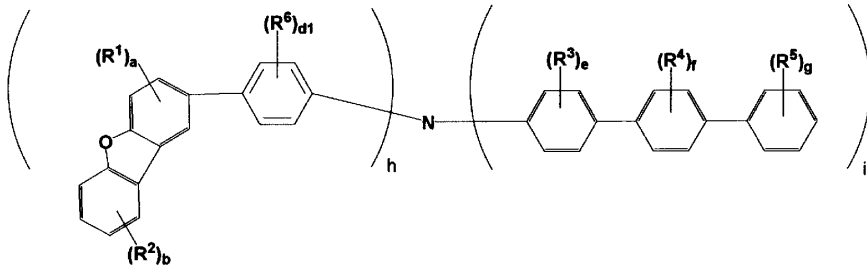
[0084] 화학식 1에 있어서의 Ar¹ 내지 Ar³의 일부 또는 전부를 보다 구체화한 화학식은 이하와 같다.



[0085]



[0086]



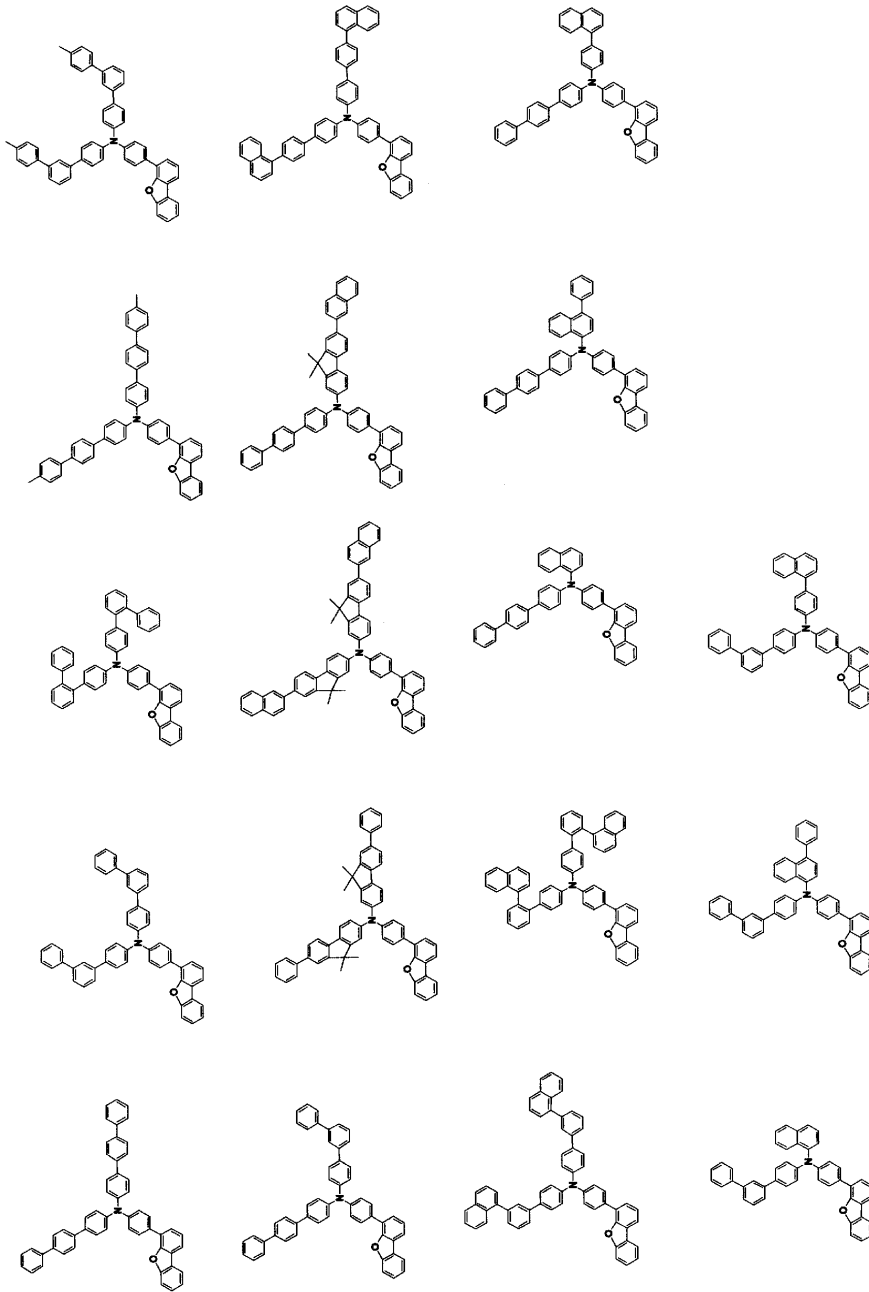
[0087]

[0088]

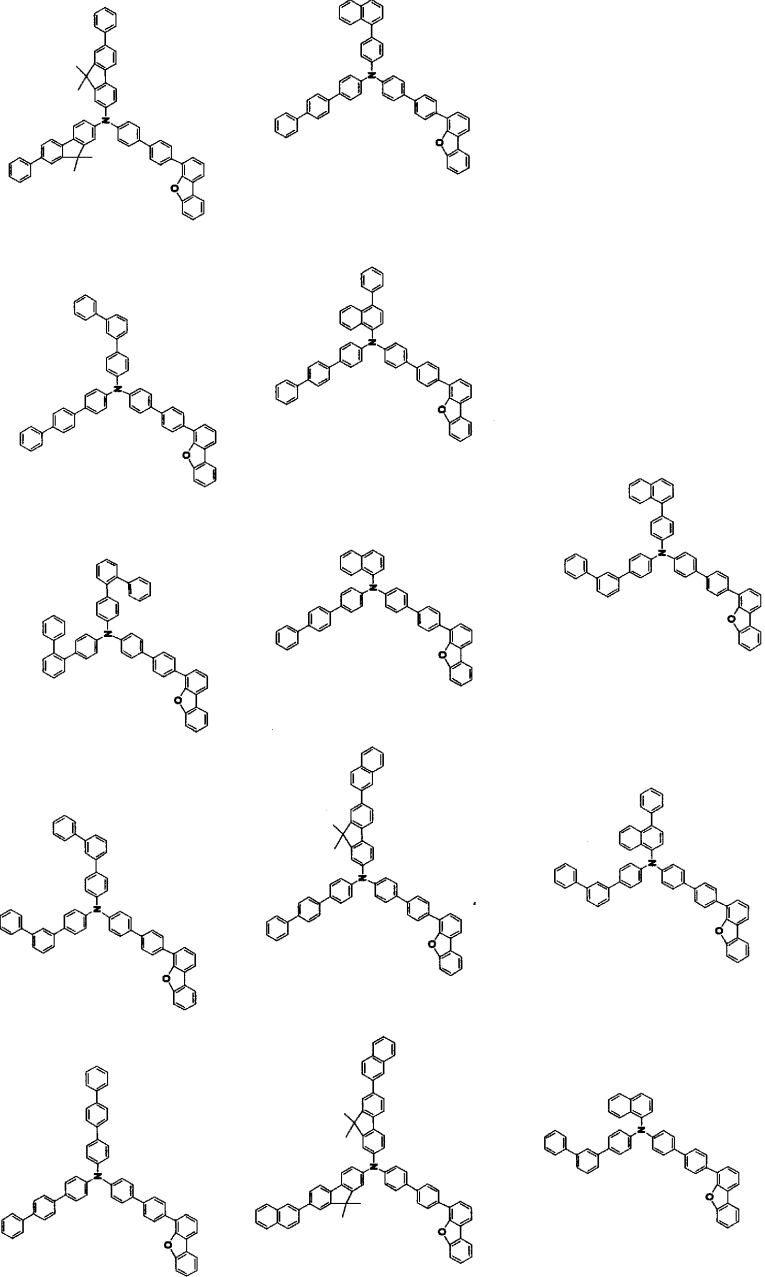
상기 구조식에 있어서, h는 1 내지 3의 정수, i 및 j는 각각 0 내지 2의 정수이고, h+i+j = 3이다. R¹ 내지 R⁶, a 내지 c, d1 내지 d3, e 내지 h는 모두 상기와 같다. Ar⁵는 상기 Ar¹ 내지 Ar³ 중의 어느 하나이다.

[0089]

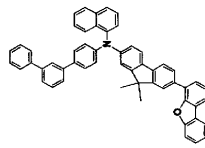
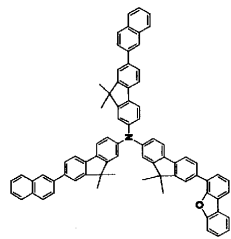
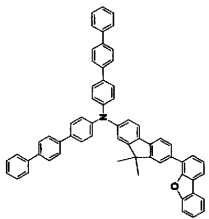
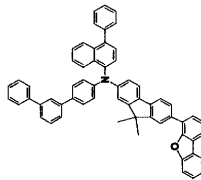
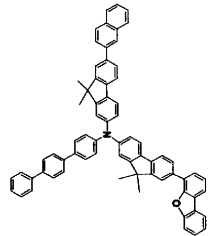
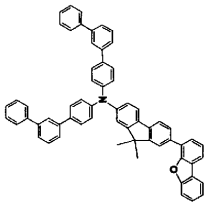
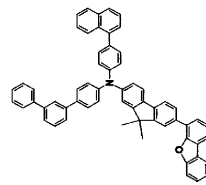
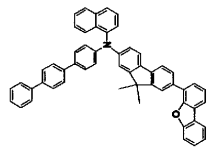
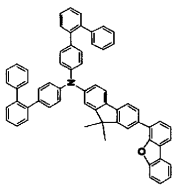
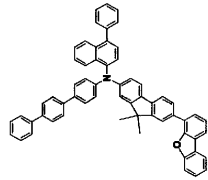
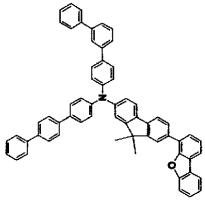
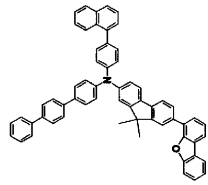
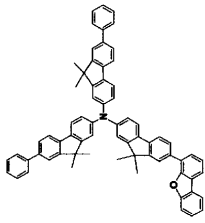
이하에 화학식 1에 의해 표시되는 본 발명의 방향족 아민 유도체의 대표예를 예시하지만, 이러한 대표예에 한정되는 것은 아니다.



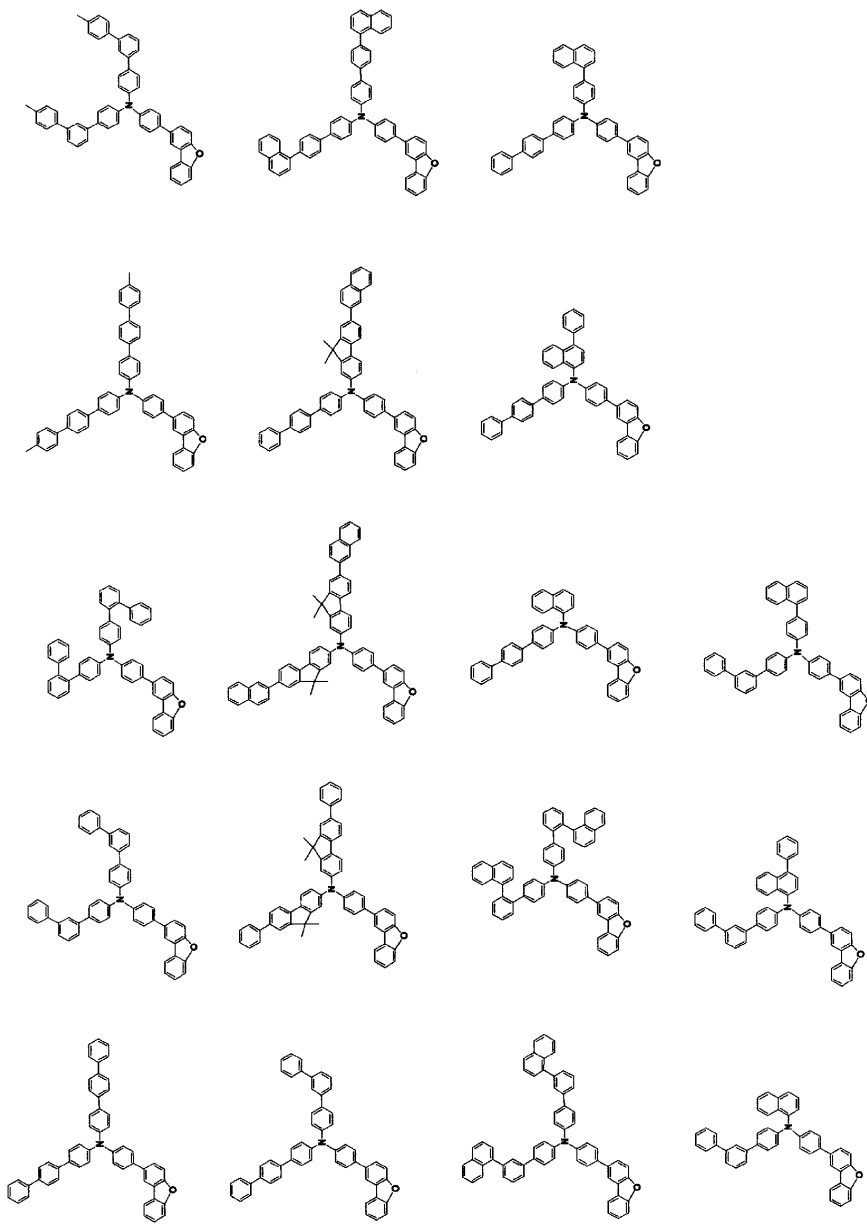
[0090]



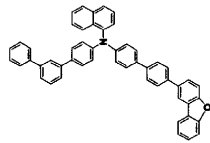
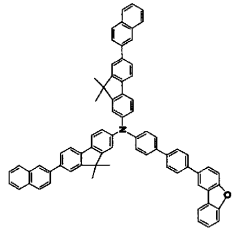
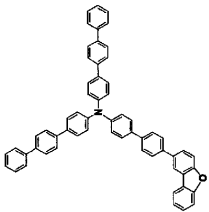
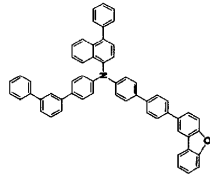
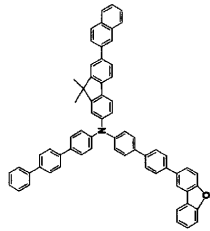
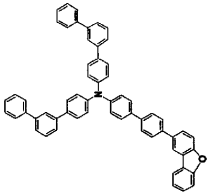
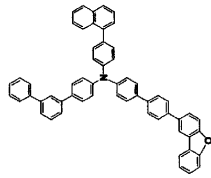
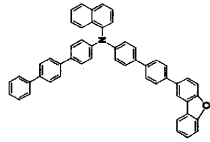
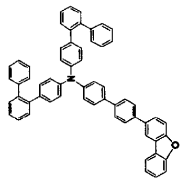
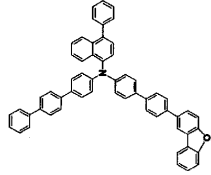
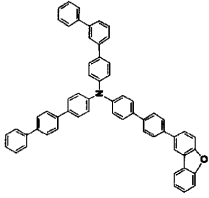
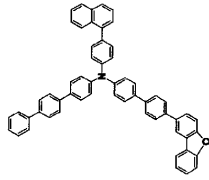
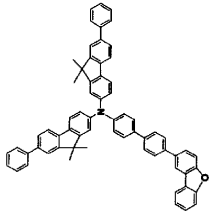
[0091]



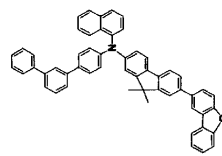
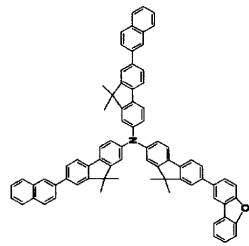
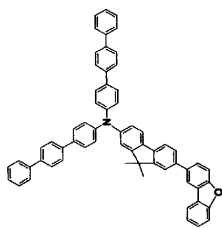
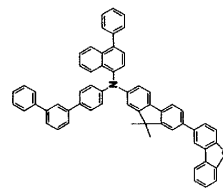
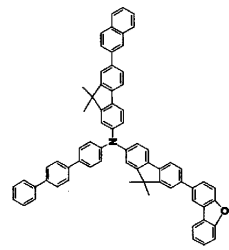
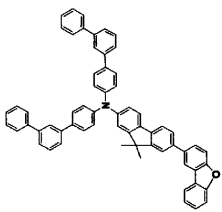
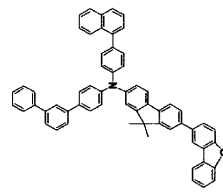
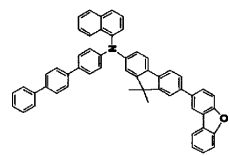
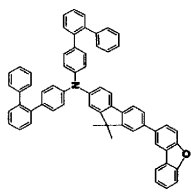
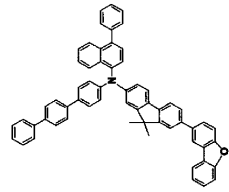
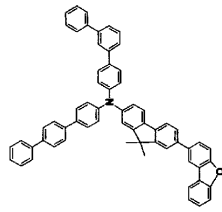
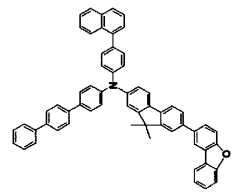
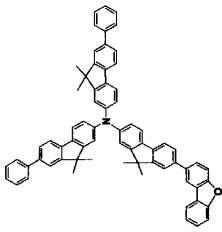
[0092]



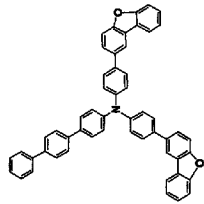
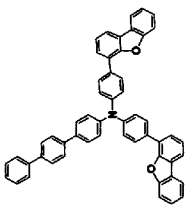
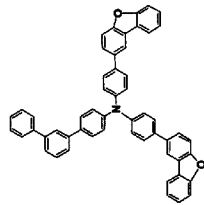
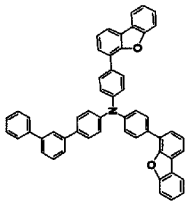
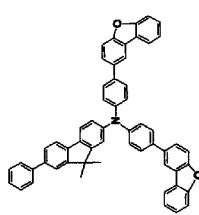
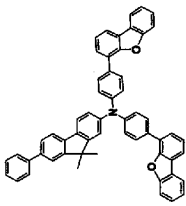
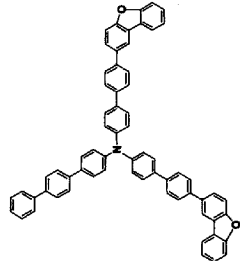
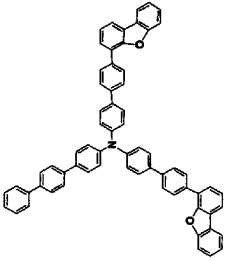
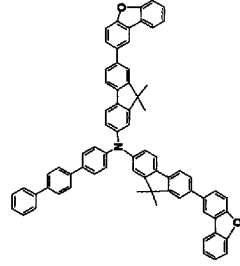
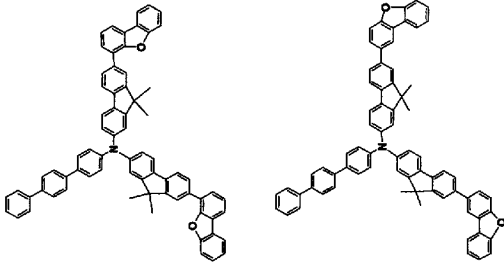
[0093]



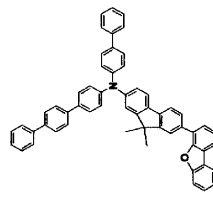
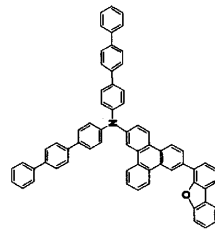
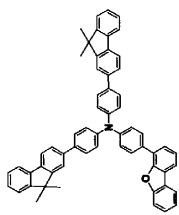
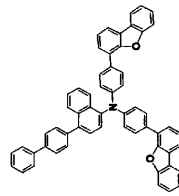
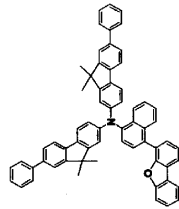
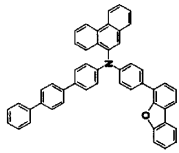
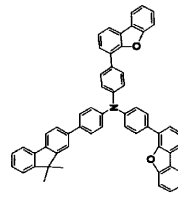
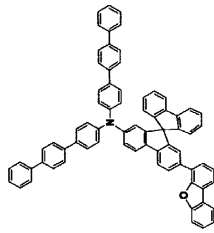
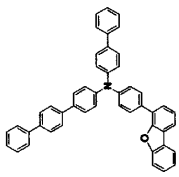
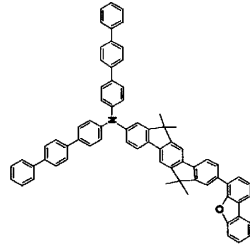
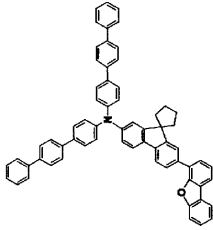
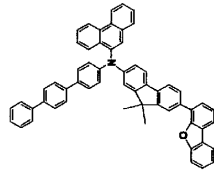
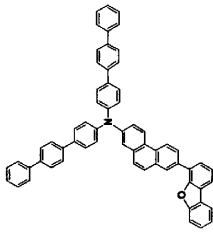
[0094]



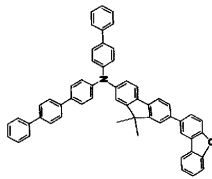
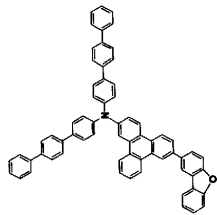
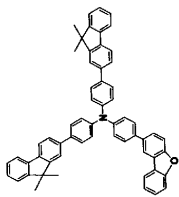
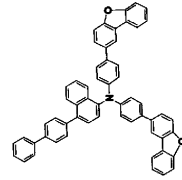
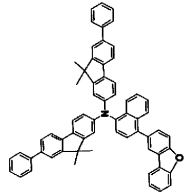
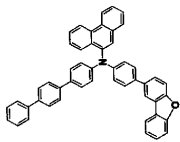
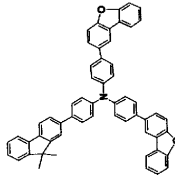
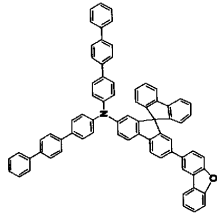
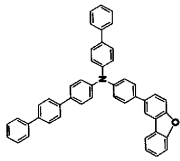
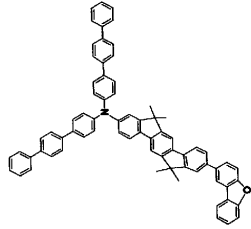
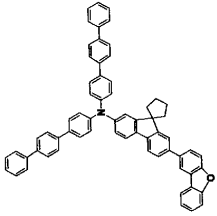
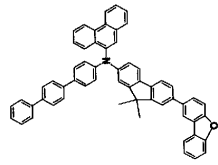
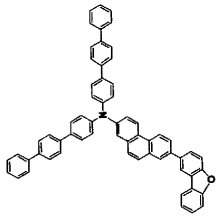
[0095]



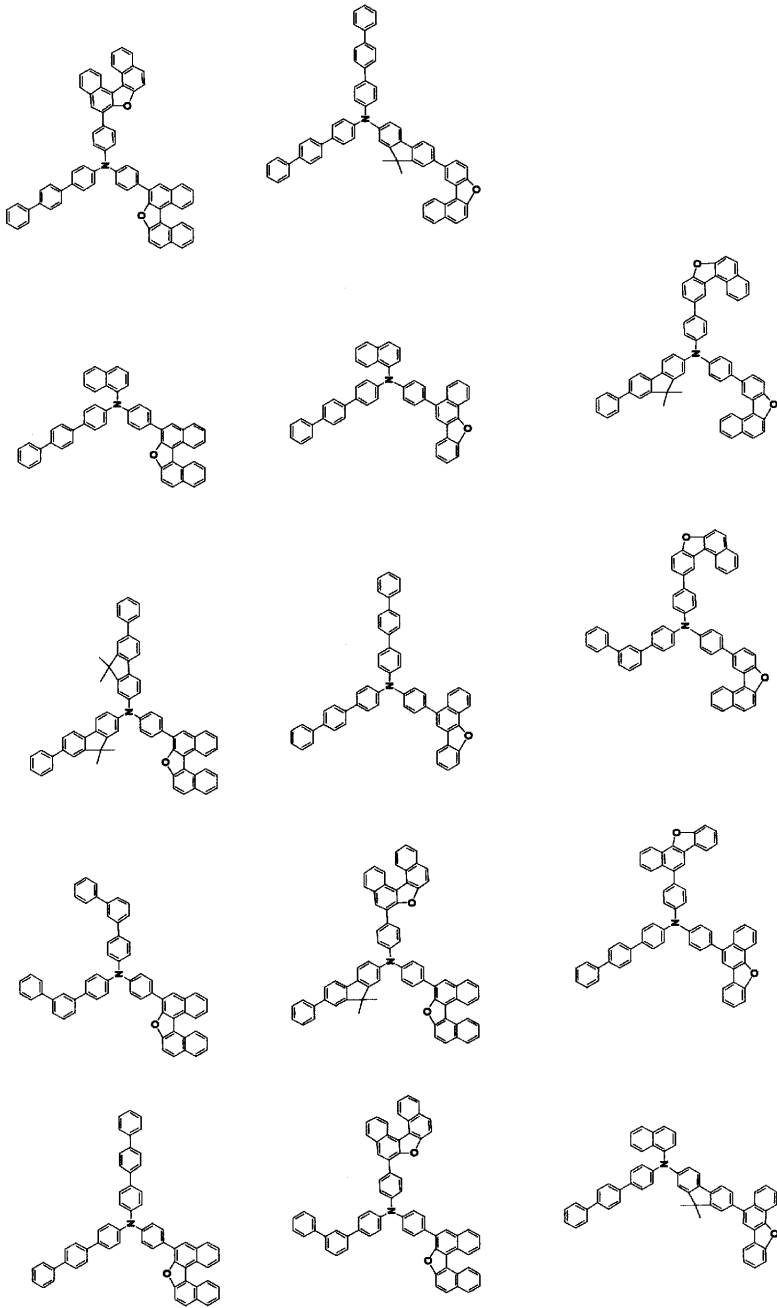
[0096]



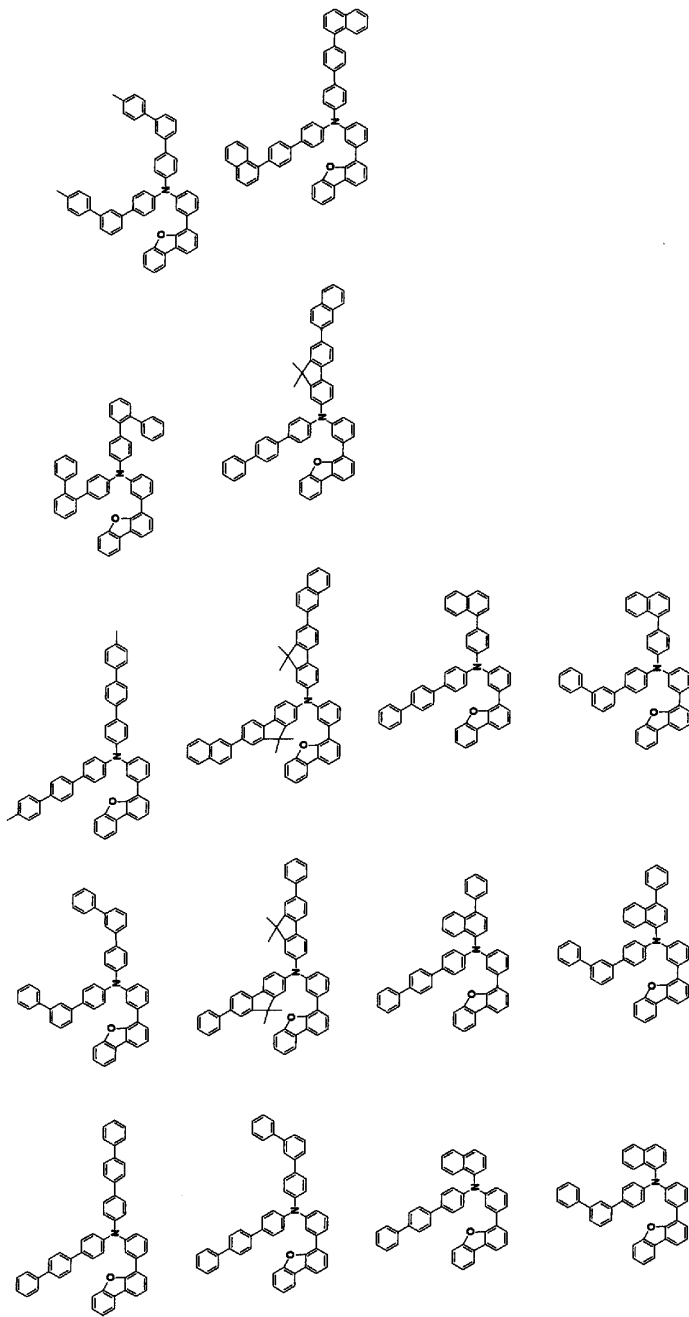
[0097]



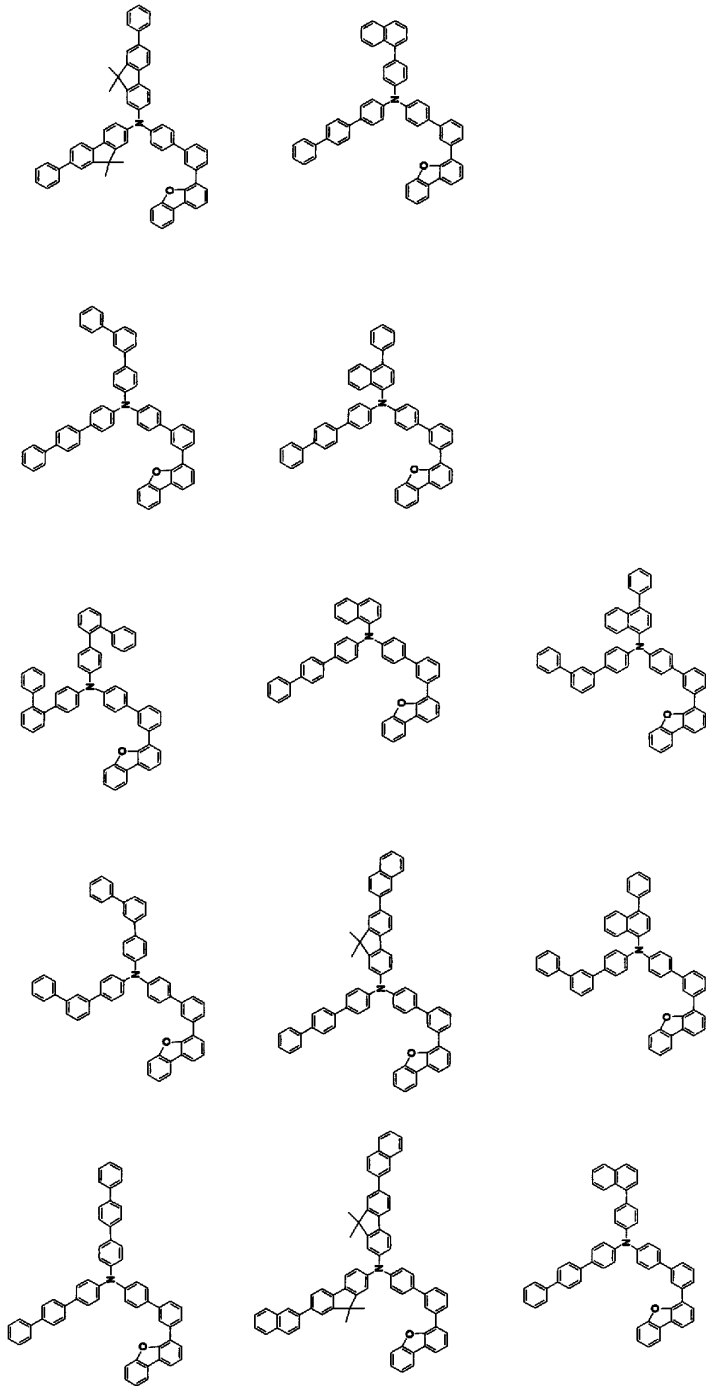
[0098]



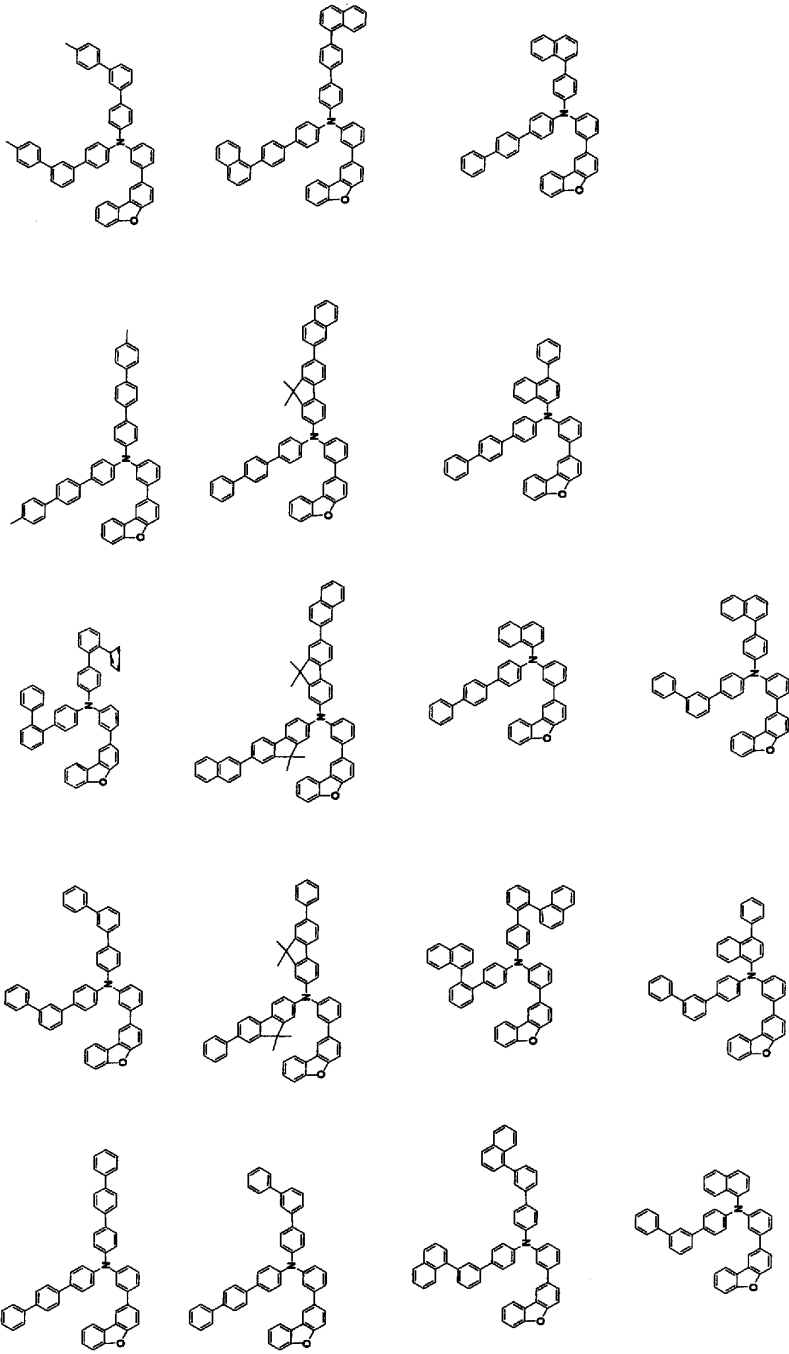
[0099]



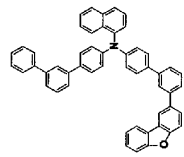
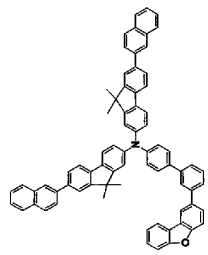
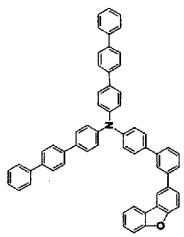
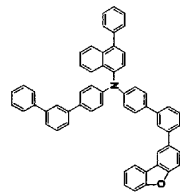
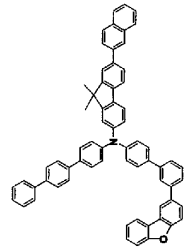
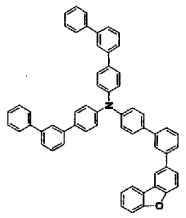
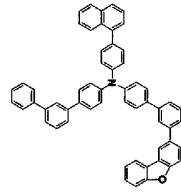
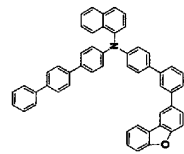
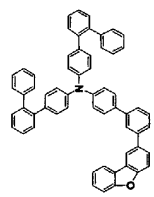
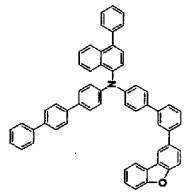
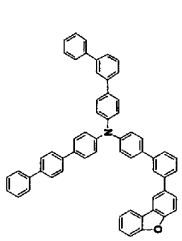
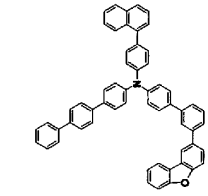
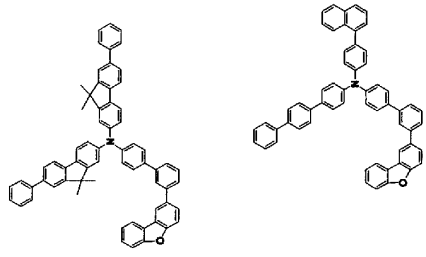
[0100]



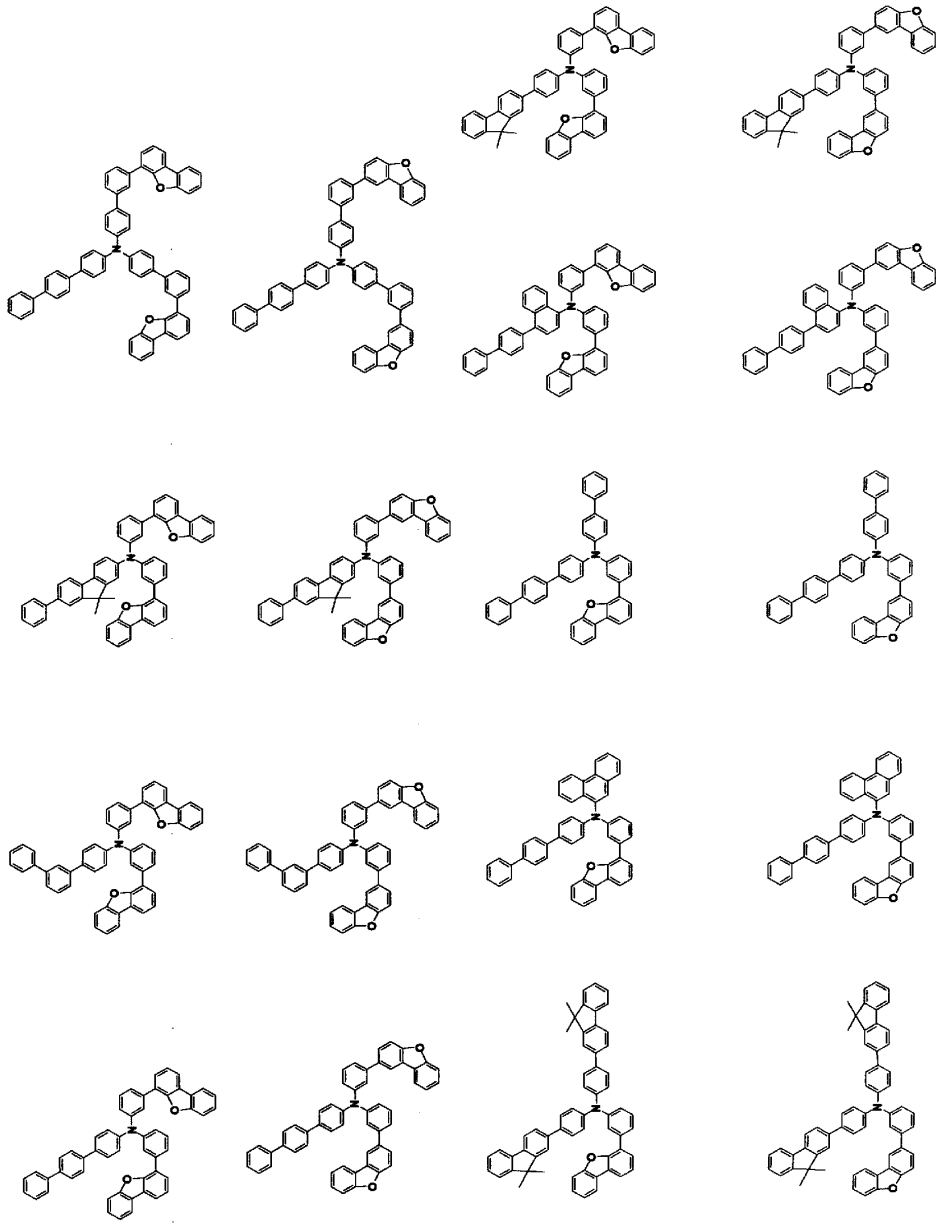
[0101]



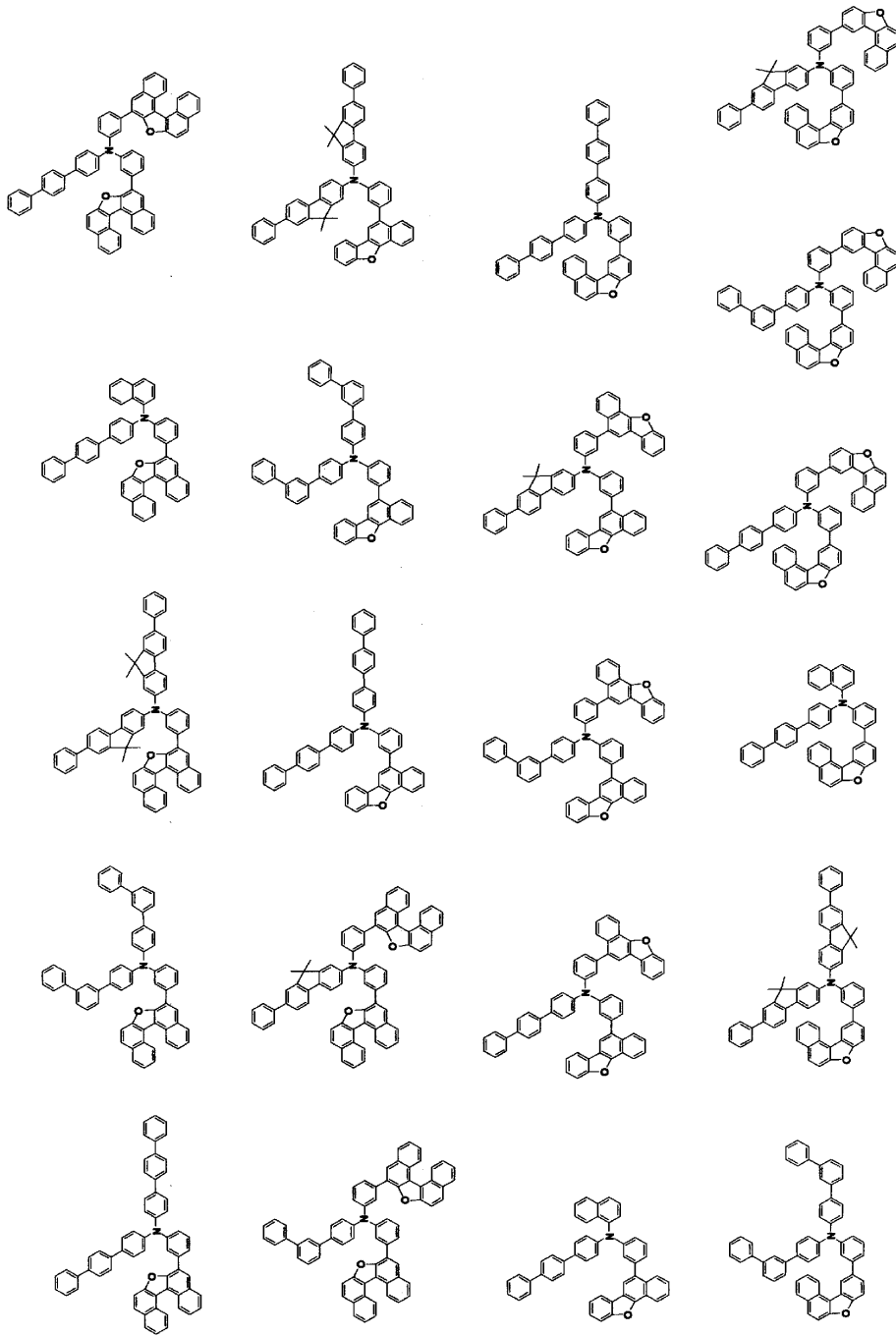
[0102]



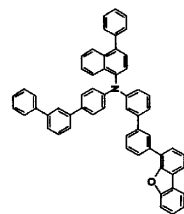
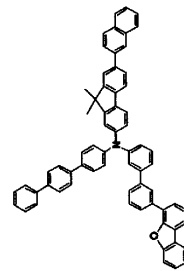
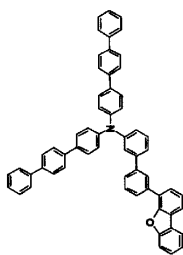
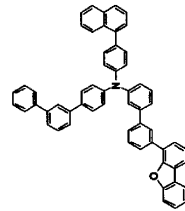
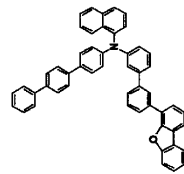
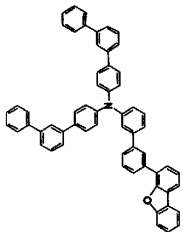
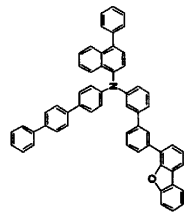
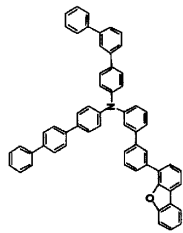
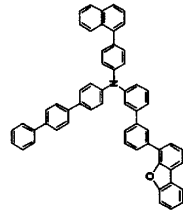
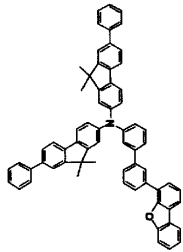
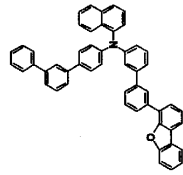
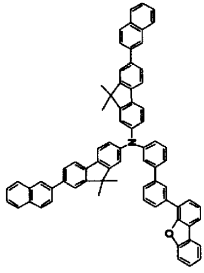
[0103]



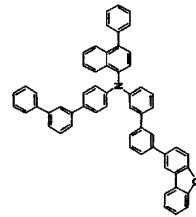
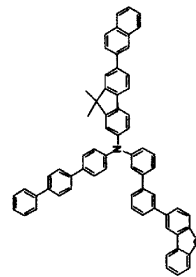
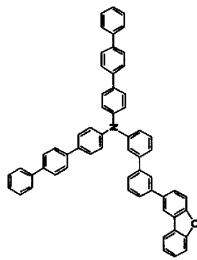
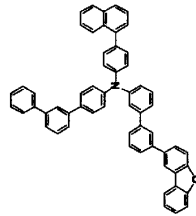
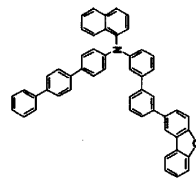
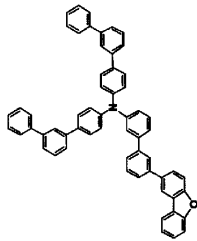
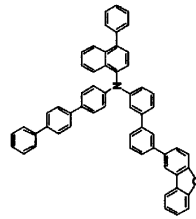
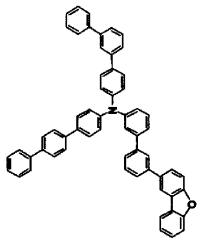
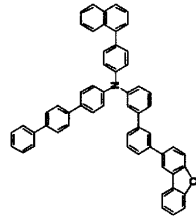
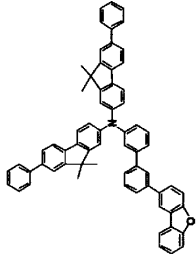
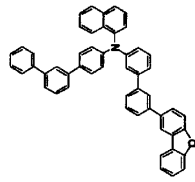
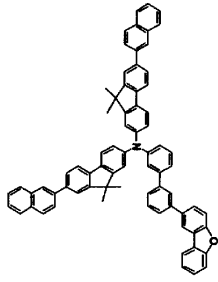
[0104]



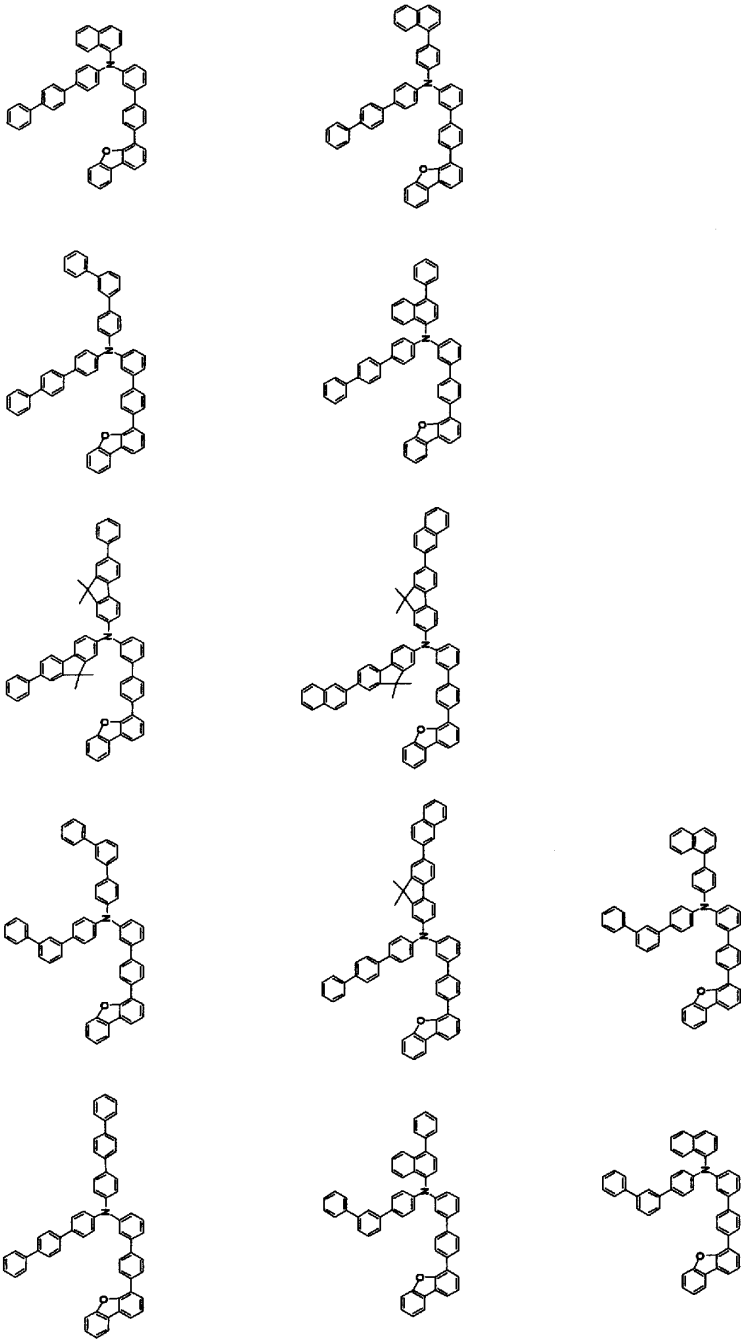
[0105]



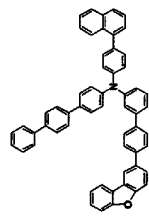
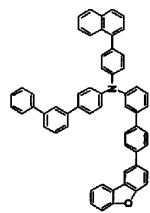
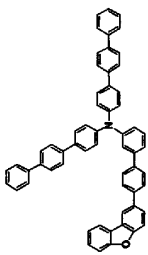
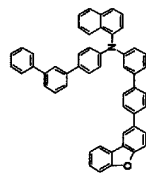
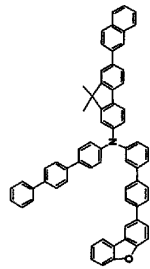
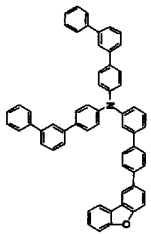
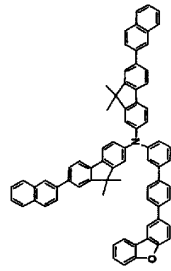
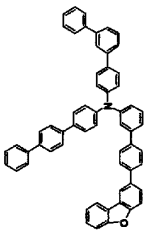
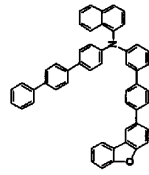
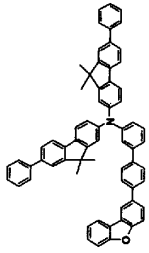
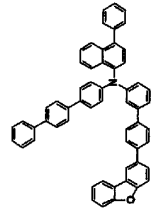
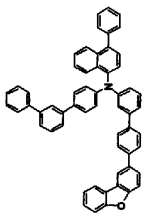
[0106]



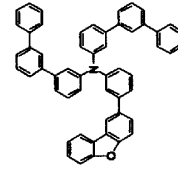
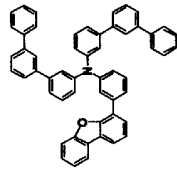
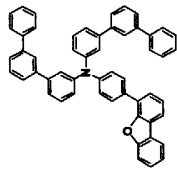
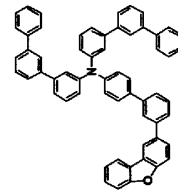
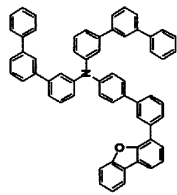
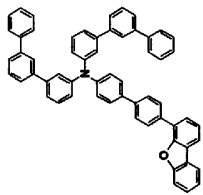
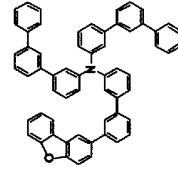
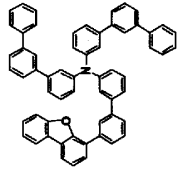
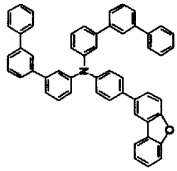
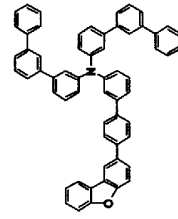
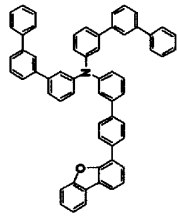
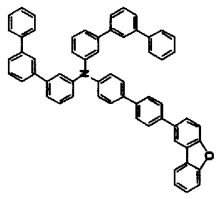
[0107]



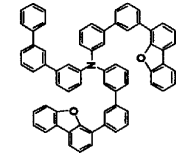
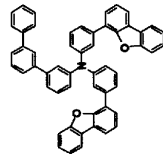
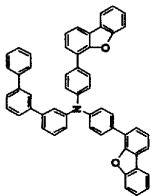
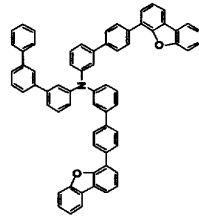
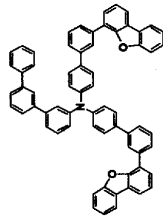
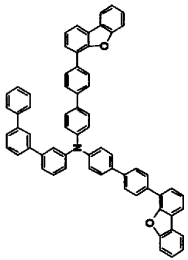
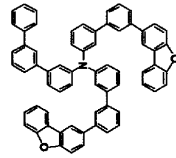
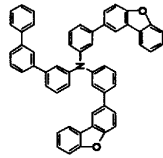
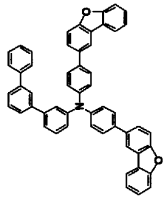
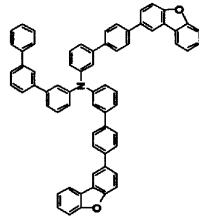
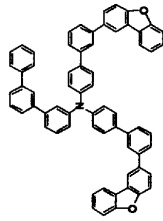
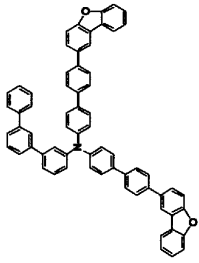
[0108]



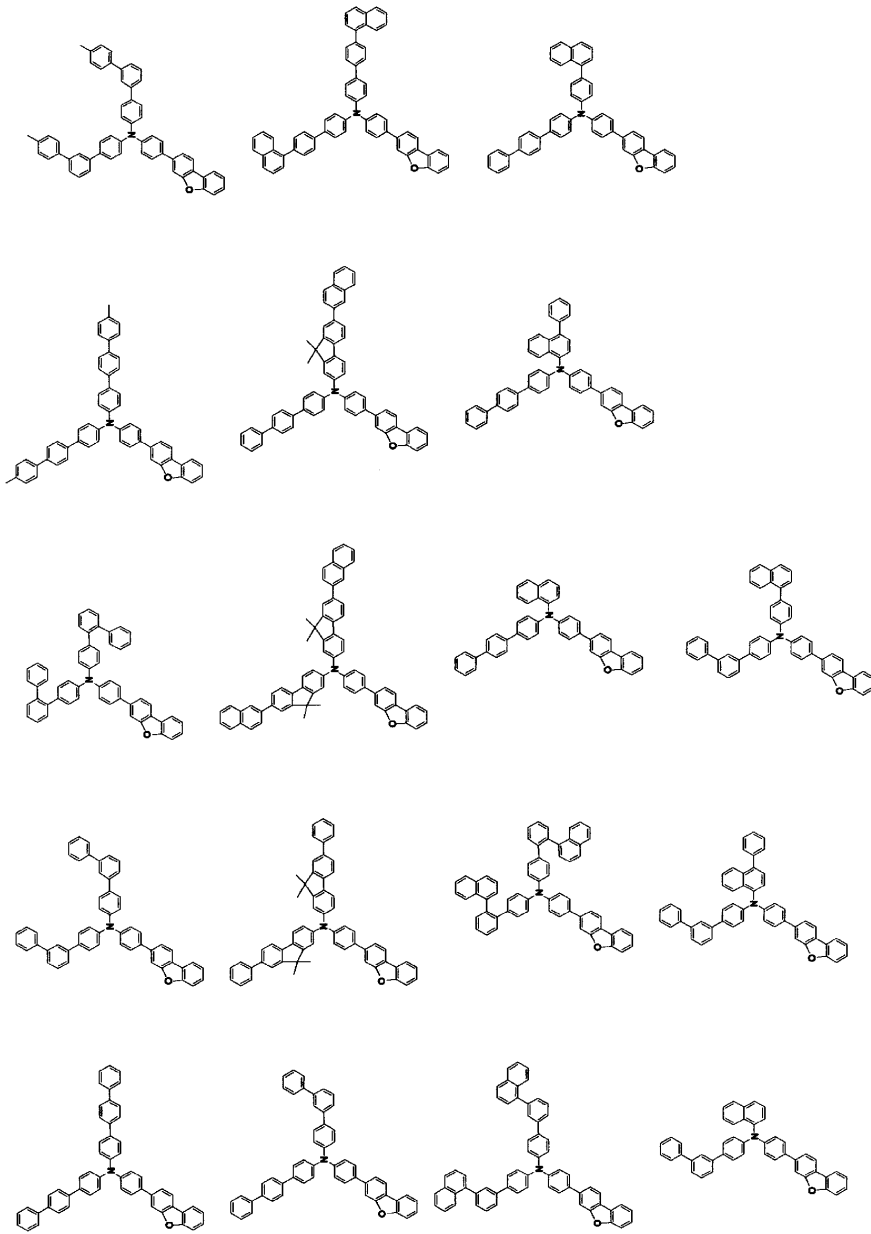
[0109]



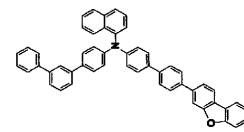
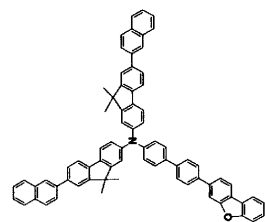
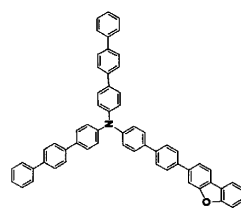
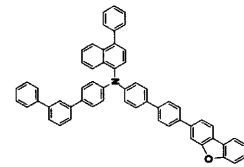
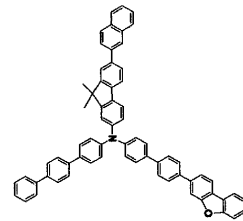
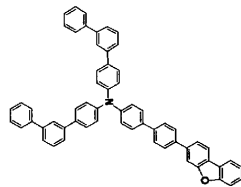
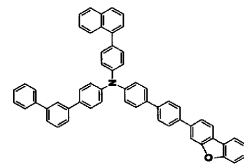
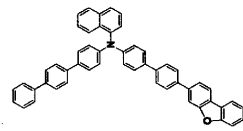
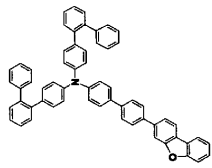
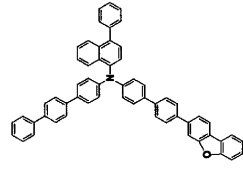
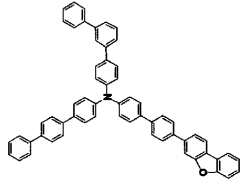
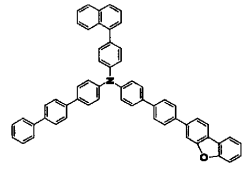
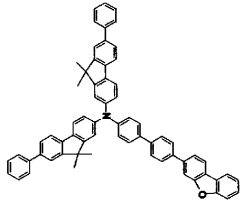
[0110]



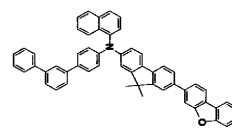
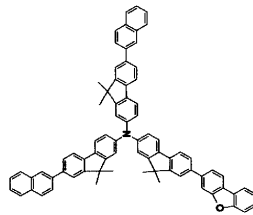
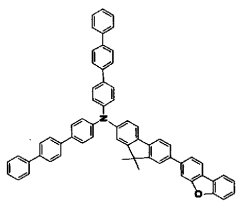
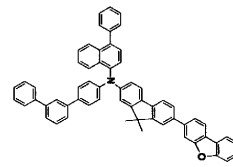
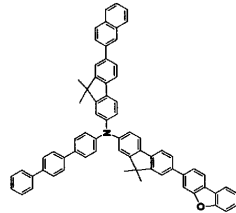
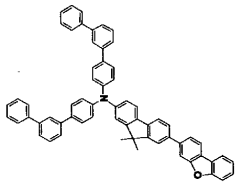
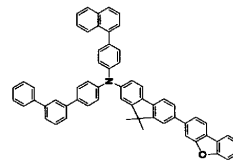
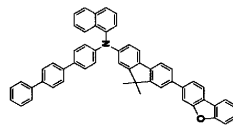
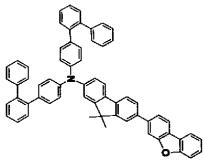
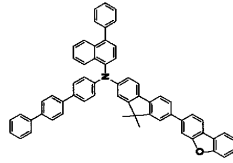
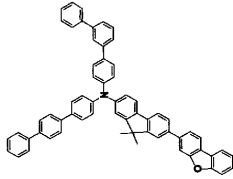
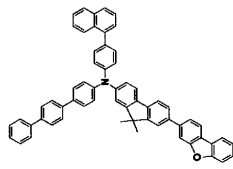
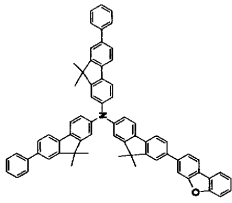
[0111]



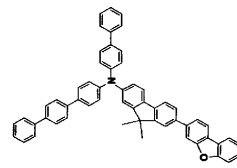
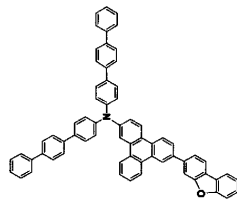
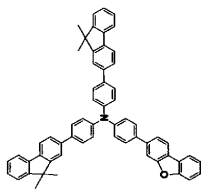
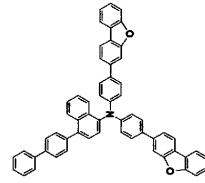
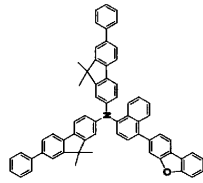
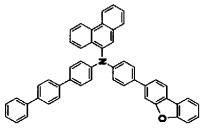
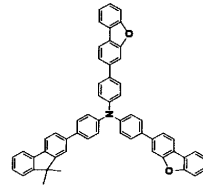
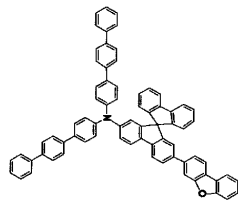
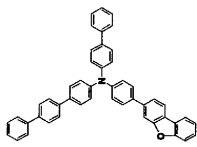
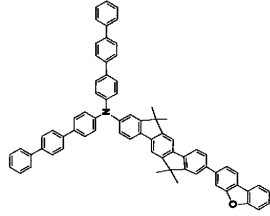
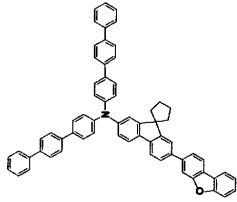
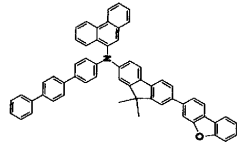
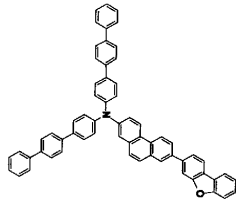
[0112]



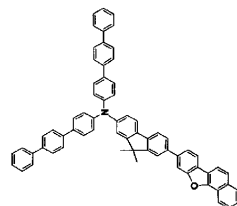
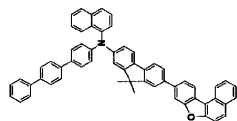
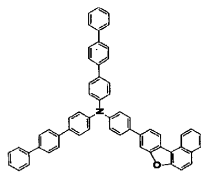
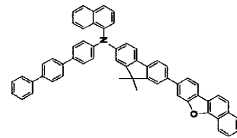
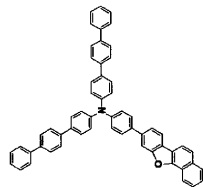
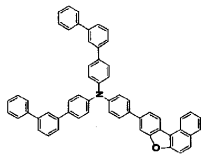
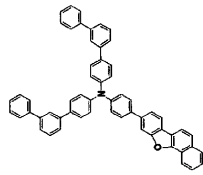
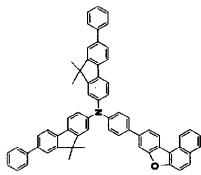
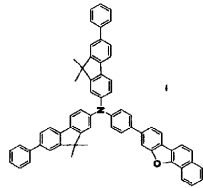
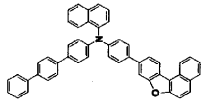
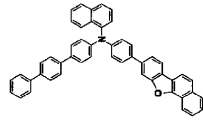
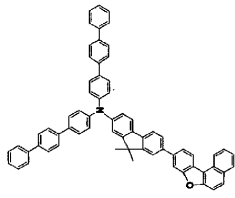
[0113]



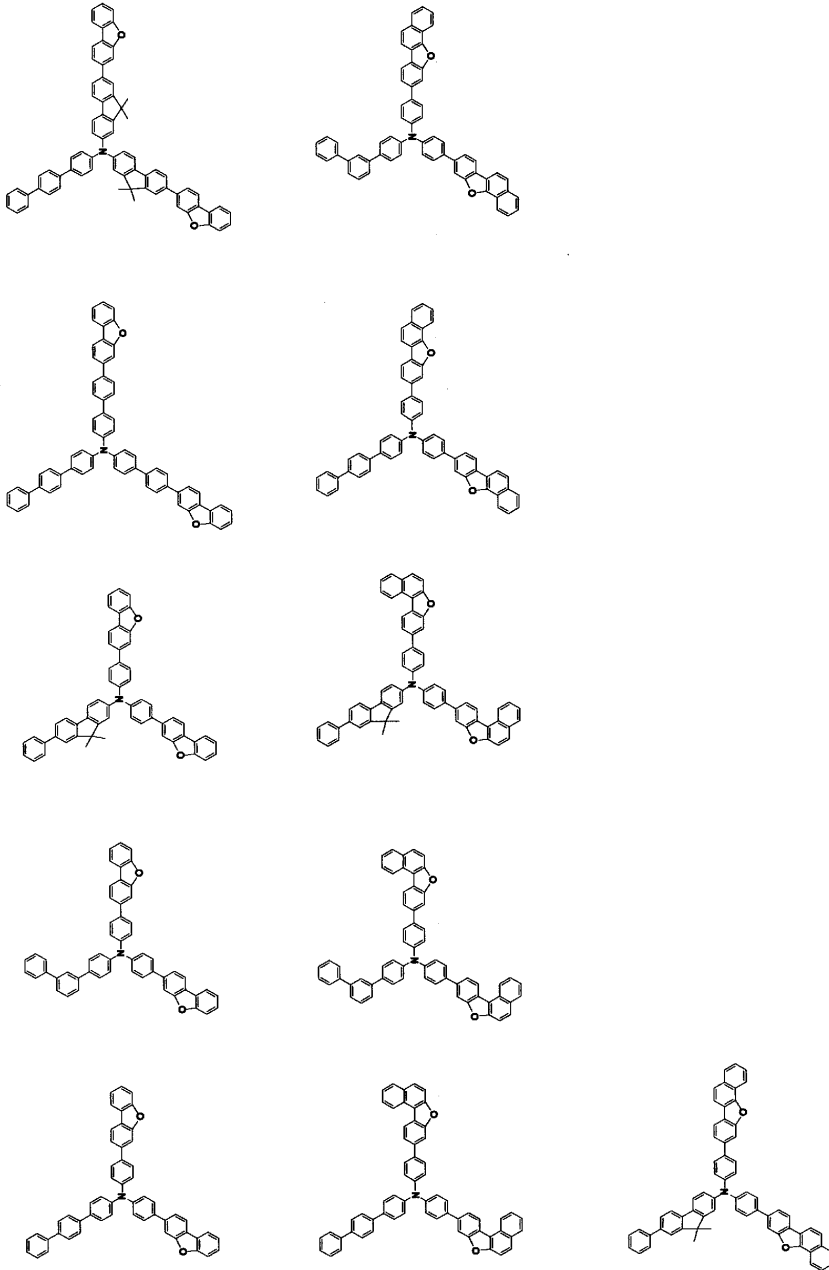
[0114]



[0115]



[0116]



[0117]

[0118] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 방향족 아민 유도체는 유기 EL 소자용 재료로서 바람직하게 사용된다. 또한, 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 방향족 아민 유도체는 유기 EL 소자용 발광 재료이다.

[0119] 본 발명의 유기 전기발광 소자는 음극과 양극 사이에 발광층을 포함하는 1층 이상의 유기 박막층을 갖고, 상기 유기 박막층 중 적어도 1층이 상기 어느 것인가의 방향족 아민 유도체를 함유한다.

[0120] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 바람직하게는 상기 정공 주입층 또는 정공 수송층이 상기 화학식 1로 표시되는 방향족 아민 유도체를 함유한다.

[0121] 이하, 본 발명의 유기 EL 소자 구성에 대하여 설명한다.

[0122] 본 발명의 유기 EL 소자의 대표적인 소자 구성으로서는,

[0123] (1) 양극/발광층/음극

[0124] (2) 양극/정공 주입층/발광층/음극

[0125] (3) 양극/발광층/전자 주입층/음극

[0126] (4) 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극

- [0127] (5) 양극/유기 반도체층/발광층/음극
- [0128] (6) 양극/유기 반도체층/전자 장벽층/발광층/음극
- [0129] (7) 양극/유기 반도체층/발광층/부착 개선층/음극
- [0130] (8) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극
- [0131] (9) 양극/절연층/발광층/절연층/음극
- [0132] (10) 양극/무기 반도체층/절연층/발광층/절연층/음극
- [0133] (11) 양극/유기 반도체층/절연층/발광층/절연층/음극
- [0134] (12) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/절연층/음극
- [0135] (13) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극
- [0136] 등의 구조를 들 수 있다.
- [0137] 이들 중에서, 보통 (8)의 구성이 바람직하게 사용되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0138] 또한, 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 방향족 아민 유도체는, 상기의 어떤 유기층에 사용되어도 되지만, 이러한 구성 요소 중의 발광 대역에 함유되어 있는 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 정공 주입층이나 정공 수송층에 함유되어 있는 경우이다. 함유되는 양은 30 내지 100mol% 중에서 선택된다.
- [0139] 본 발명의 방향족 아민 유도체는 정공 주입층 또는 정공 수송층용 재료로서 바람직하게 사용된다.
- [0140] 정공 주입층 및 정공 수송층은, 발광층에의 정공 주입을 도와 발광 영역까지 수송하는 층으로, 정공 이동도가 크고, 이온화 에너지가 보통 5.5eV 이하로 작다. 이러한 정공 주입·수송층으로서는 보다 낮은 전계 강도로 정공을 발광층으로 수송하는 재료가 바람직하고, 더욱이는 정공의 이동도가, 예를 들면 10^4 내지 10^6 V/cm의 전계 인가시에 적어도 10^{-4} cm²/V·초 이상이면 바람직하다. 본 발명의 화합물은 이온화 에너지가 작고 정공 이동도가 크기 때문에, 정공 수송 재료로서 바람직하다. 또한, 분자 내에 극성기를 함유하기 때문에 양극과의 접촉성이 좋고, 기판(基盤)의 세정 조건 등의 영향을 받기 어렵기 때문에, 정공 주입 재료로서 바람직하다. 이러한 요인에 의해 본 발명을 사용한 유기 EL 소자는 장수명화되어 있다고 생각된다.
- [0141] 정공 주입층 또는 정공 수송층은 본 발명의 방향족 아민 유도체를, 예를 들면 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 공지된 방법에 의해 박막화하는 것에 의해 형성할 수 있다. 정공 주입층 또는 정공 수송층으로서의 막 두께는 특별히 제한은 없지만, 보통은 5nm 내지 5 μ m이다. 이 정공 주입층 또는 정공 수송층은 정공 수송 대역에 본 발명의 방향족 아민 유도체를 함유하고 있으면, 상기 방향족 아민 유도체의 1층 또는 2층 이상으로 이루어지는 1층으로 구성될 수도 있고, 또한 상기 정공 주입, 수송층과는 다른 종류의 화합물을 포함하는 정공 주입층 또는 정공 수송층을 적층한 것일 수도 있다.
- [0142] 또한, 유기 반도체층은 발광층에의 정공 주입 또는 전자 주입을 돕는 층으로, 10^{-10} S/cm 이상의 도전율을 갖는 것이 적합하다. 이러한 유기 반도체층의 재료로서는, 싸이오펜 함유 올리고머나 일본 특허공개 제1996-193191호 공보에 개시되어 있는 아릴아민 함유 올리고머 등의 도전성 올리고머, 아릴아민 함유 덴드리머 등의 도전성 덴드리머 등을 사용할 수 있다.
- [0143] 이 유기 EL 소자는, 보통 투광성 기판 상에 제작한다. 이 투광성 기판은 유기 EL 소자를 지지하는 기판으로, 그의 투광성에 관해서는 파장 400 내지 700nm의 가시영역의 빛의 투과율이 50% 이상인 것이 바람직하고, 또한 평활한 기판을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0144] 이러한 투광성 기판으로서는, 예를 들면, 유리판, 합성 수지판 등이 적합하게 사용된다. 유리판으로서는, 특히 소다석회 유리, 바륨·스트론튬 함유 유리, 납 유리, 알루미늄노 규산 유리, 붕규산 유리, 바륨 붕규산 유리, 석영 등으로 성형된 판을 들 수 있다. 또한, 합성 수지판으로서는, 폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리에터설파이드 수지, 폴리설폰 수지 등의 판을 들 수 있다.
- [0145] 양극은, 정공을 정공 수송층 또는 발광층에 주입하는 역할을 맡는 것으로, 4.5eV 이상의 일함수를 갖는 것이 효과적이다. 본 발명에 사용되는 양극 재료의 구체예로서는, 산화인듐주석(ITO), 산화인듐과 산화아연의 혼합물

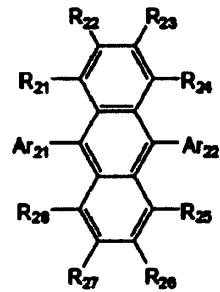
(IZO^R), ITO와 산화세륨의 혼합물(ITCO), IZO^R과 산화세륨의 혼합물(IZCO), 산화인듐과 산화세륨의 혼합물(ICO), 산화아연과 산화알루미늄의 혼합물(AZO), 산화주석(NESA), 금, 은, 백금, 구리 등을 적용할 수 있다.

- [0146] 양극은 이러한 전극 물질을 증착법이나 스퍼터링법 등의 방법으로 박막을 형성시키는 것에 의해 제작할 수 있다.
- [0147] 이와 같이 발광층으로부터의 발광을 양극으로부터 취출하는 경우, 양극의 발광에 대한 투과율이 10% 보다 크게 하는 것이 바람직하다. 또한 양극의 시트 저항은 수백Ω/□ 이하가 바람직하다. 양극의 막 두께는 재료에도 의하지만, 보통 10nm 내지 1μm, 바람직하게는 10 내지 200nm의 범위에서 선택된다.
- [0148] 음극으로서는, 일함수가 작은(4eV 이하) 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로서는, 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 세슘, 마그네슘·은 합금, 알루미늄/산화알루미늄, Al/Li₂O, Al/LiO, Al/LiF, 알루미늄·리튬 합금, 인듐, 희토류 금속 등을 들 수 있다.
- [0149] 이 음극은 이러한 전극 물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시키는 것에 의해 제작할 수 있다.
- [0150] 여기서, 발광층으로부터의 발광을 음극으로부터 취출하는 경우, 음극의 발광에 대한 투과율은 10% 보다 크게 하는 것이 바람직하다. 또한, 음극으로서의 시트저항은 수백Ω/□ 이하가 바람직하고, 또한 막 두께는 보통 10nm 내지 1μm, 바람직하게는 50 내지 200nm이다.
- [0151] 또한, 일반적으로 유기 EL 소자는, 초박막에 전계를 인가하기 때문에, 리크나 쇼트에 의한 화소 결함이 생기기 쉽다. 이를 방지하기 위해, 1쌍의 전극 사이에 절연성 박막층으로 이루어지는 절연층을 삽입할 수도 있다.
- [0152] 절연층에 사용되는 재료로서는, 예를 들면, 산화알루미늄, 불화리튬, 산화리튬, 불화세슘, 산화세슘, 산화마그네슘, 불화마그네슘, 산화칼슘, 불화칼슘, 질화알루미늄, 산화타이타늄, 산화규소, 산화저마늄, 질화규소, 질화붕소, 산화몰리브덴, 산화루테튬, 산화바나듐 등을 들 수 있다. 이들의 혼합물이나 적층물을 사용할 수도 있다.
- [0153] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서는, 발광층은,
- [0154] (i) 주입 기능: 전계 인가시에 양극 또는 정공 주입층으로부터 정공을 주입할 수 있고, 음극 또는 전자 주입층으로부터 전자를 주입할 수 있는 기능,
- [0155] (ii) 수송 기능: 주입한 전하(전자와 정공)를 전계의 힘으로 이동시키는 기능,
- [0156] (iii) 발광 기능: 전자와 정공의 재결합 장소를 제공하여, 이를 발광으로 연결하는 기능을 갖는다.
- [0157] 이 발광층을 형성시키는 방법으로서, 예를 들면 증착법, 스핀 코팅법, LB법 등의 공지된 방법을 적용할 수 있다. 발광층은, 특히 분자 퇴적막인 것이 바람직하다. 여기서 분자 퇴적막이란, 기상 상태의 재료 화합물로부터 침착되어 형성된 박막이나, 용액 상태 또는 액상 상태의 재료 화합물로부터 고체화되어 형성된 막으로, 보통 이 분자 퇴적막은 LB법에 의해 형성된 박막(분자 누적막)과는 응집 구조, 고차 구조의 차이나, 그것에 기인하는 기능적인 차이에 의해 구분할 수 있다.
- [0158] 또한, 일본 특허공개 제1982-51781호 공보에 개시되어 있는 바와 같이, 수지 등의 결합제와 재료 화합물을 용제에 녹여 용액으로 한 후, 이것을 스핀 코팅법 등에 의해 박막화하는 것에 의해서도 발광층을 형성할 수 있다.
- [0159] 발광층의 막 두께는, 바람직하게는 5 내지 50nm, 보다 바람직하게는 7 내지 50nm, 가장 바람직하게는 10 내지 50nm이다. 5nm 미만이면 발광층 형성이 곤란해져서 색도의 조정이 곤란해질 우려가 있고, 50nm를 초과하면 구동 전압이 상승할 우려가 있다.
- [0160] 본 발명의 발광층에 사용할 수 있는 재료는 특별히 제한되지 않고, 안트라센 화합물, 페난트렌 화합물, 플루오란텐 화합물, 테트라센 화합물, 트라이페닐렌 화합물, 크라이센 화합물, 피렌 화합물, 코로넨 화합물, 페틸렌 화합물, 프탈로페릴렌 화합물, 나프탈로페릴렌 화합물, 나프타센 화합물, 펜타센 화합물과 같은 다환 방향족 화합물, 옥사디아아졸, 비스벤족사졸린, 비스스타이릴, 사이클로펜타다이엔, 퀴놀린 금속 착체, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄 착체, 트리스(4-메틸-8-퀴놀리나토)알루미늄 착체, 트리스(5-페닐-8-퀴놀리나토)알루미늄 착체, 아미노퀴놀린 금속 착체, 벤조퀴놀린 금속 착체, 트라이-(p-터페닐-4-일)아민, 1-아릴-2,5-다이(2-싸이엔일)피롤 유도체, 피란, 퀴나크리돈, 루브렌, 다이스타이릴벤젠 유도체, 다이스타이릴 아릴렌 유도체, 포

르피린 유도체, 스틸벤 유도체, 피라졸린 유도체, 쿠마린계 색소, 피란계 색소, 프탈로시아닌계 색소, 나프탈로시아닌계 색소, 크로코늄계 색소, 스쿠아름계 색소, 옥소벤즈안트라센계 색소, 플루오레세인계 색소, 로다민계 색소, 피릴륨계 색소, 페틸렌계 색소, 스틸벤계 색소, 폴리싸이오펜계 색소, 또는 희토류 착체계 형광체, 희토류계 인광 발광성 착체(예를 들면, Ir 착체) 및 폴리바이닐카바졸, 폴리실레인, 폴리에틸렌다이옥사이드싸이오펜(PEDOT) 등의 도전성 고분자와 같은 고분자 재료 등을 사용할 수 있고, 이들은 단독으로 사용할 수도 있고 2 종류 이상의 혼합물로서 사용할 수도 있다.

[0161] 본 발명의 발광층에 사용할 수 있는 재료는 하기 화학식 51 내지 57로 표시되는 화합물이 바람직하다.

화학식 51

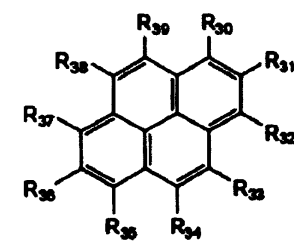


[0162]

[0163] 화학식 51로 표시되는 안트라센 유도체에 있어서, A₂₁ 및 A₂₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 방향족환기이다. R₂₁ 내지 R₂₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 방향족환기, 치환 또는 비치환된 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 원자수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 알킬기 또는 아릴기로 치환되어 있는 실릴기, 불소 원자이다. 특히, R₂₁은 수소 원자, R₂₂는 수소 원자, 페닐기, 나프틸기, 플루오렌일기, 다이벤조퓨란일기 및 이들의 조합이고, R₂₃ 내지 R₂₈은 수소 원자, Ar₂₁ 및 Ar₂₂는 페닐기, 나프틸기, 플루오렌일기, 다이벤조퓨란일기 및 이들의 조합인 경우가 바람직하다.

[0163]

화학식 52

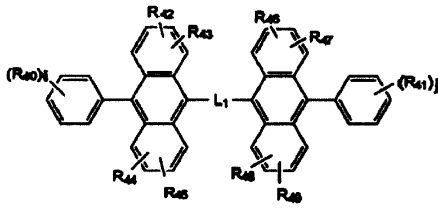


[0164]

[0165] 화학식 52로 표시되는 페렌 유도체에 있어서, R₃₀ 내지 R₃₉는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 방향족환기, 치환 또는 비치환된 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 원자수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 원자수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 알킬기 또는 아릴기로 치환되어 있는 실릴기, 불소 원자이다. 특히, R₃₀ 내지 R₃₈의 치환기는 페닐기, 나프틸기, 플루오렌일기, 다이벤조퓨란일기 및 이들의 조합인 경우가 바람직하다.

[0165]

화학식 53



[0166]

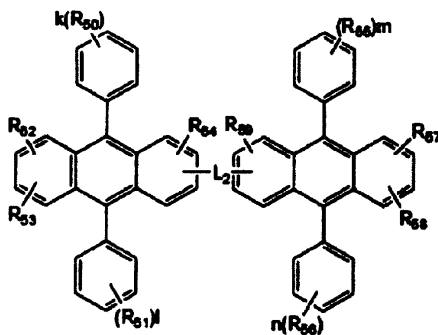
[0167]

화학식 53으로 표시되는 안트라센 유도체에 있어서, R₄₀ 내지 R₄₉는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 치환될 수도 있는 아릴기, 알콕실기, 아릴옥시기, 알켄일기 또는 치환될 수도 있는 헤테로환식기를 나타낸다. i 및 j는 각각 1 내지 5의 정수를 나타내고, 그들이 2 이상인 경우, R₄₀끼리 또는 R₄₁끼리는 각각에 있어서 같거나 다를 수 있다. 또한, R₄₀끼리 또는 R₄₁끼리가 결합하여 환을 형성하고 있을 수도 있고, R₄₂와 R₄₃, R₄₄와 R₄₅, R₄₆과 R₄₇, R₄₈과 R₄₉가 서로 결합하여 환을 형성하고 있을 수도 있다.

[0168]

L₁은, 단일 결합, -O-, -S-, -N(R)-(R은 알킬기 또는 치환될 수도 있는 아릴기이다), 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타낸다.

화학식 54



[0169]

[0170]

화학식 54로 표시되는 안트라센 유도체에 있어서, R₅₀ 내지 R₅₉는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알콕실기, 아릴옥시기 또는 치환될 수도 있는 헤테로환식기를 나타낸다.

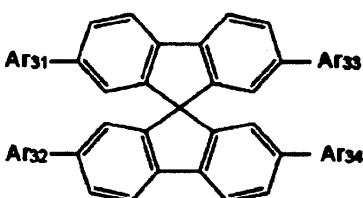
[0171]

k, l, m 및 n은 각각 1 내지 5의 정수를 나타내고, 그들이 2 이상인 경우, R₅₀끼리, R₅₁끼리, R₅₅끼리 또는 R₅₆끼리는, 각각에 있어서 같거나 다를 수 있다. 또한, R₅₂끼리, R₅₃끼리, R₅₄끼리 또는 R₅₅끼리가 결합하여 환을 형성하고 있을 수도 있고, R₅₂와 R₅₃, R₅₇과 R₅₈이 서로 결합하여 환을 형성하고 있을 수도 있다.

[0172]

L₂는, 단일 결합, -O-, -S-, -N(R)-(R은 알킬기 또는 치환될 수도 있는 아릴기이다), 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타낸다.

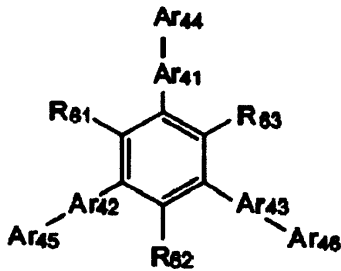
화학식 55



[0173]

[0174] 화학식 55로 표시되는 스피로플루오렌 유도체에 있어서, Ar₃₁ 내지 Ar₃₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 바이페닐기 또는 치환 또는 비치환된 나프틸기이다.

화학식 56

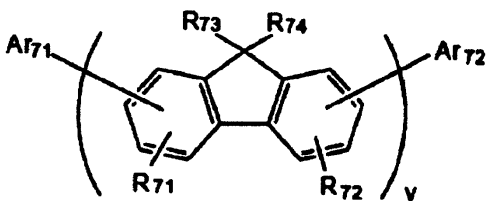


[0175]

[0176] 화학식 56으로 표시되는 화합물에 있어서, Ar₄₁ 내지 Ar₄₃은 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, Ar₄₄ 내지 Ar₄₆은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기를 나타낸다.

[0177] R₆₁ 내지 R₆₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕실기, 탄소수 5 내지 18의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 18의 아르알킬옥시기, 탄소수 1 내지 6의 에스터기 또는 불소 원자를 나타낸다.

화학식 57



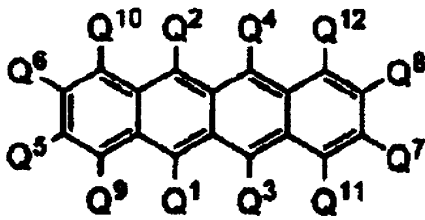
[0178]

[0179] 화학식 57로 표시되는 플루오렌 화합물에 있어서, R₇₃ 및 R₇₄는 수소 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로환기, 또는 불소 원자를 나타낸다. 다른 플루오렌기에 결합하는 R₇₁끼리, R₇₂끼리는 같거나 다를 수 있고, 같은 플루오렌기에 결합하는 R₇₁ 및 R₇₂는 같거나 다를 수 있다.

[0180] R₉₃ 및 R₉₄는 수소 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로환기를 나타낸다. 다른 플루오렌기에 결합하는 R₇₃끼리, R₇₄끼리는 같거나 다를 수 있고, 같은 플루오렌기에 결합하는 R₇₃ 및 R₇₄는 같거나 다를 수 있다.

[0181] Ar₇₁ 및 Ar₇₂는 벤젠환의 합계가 3개 이상인 치환 또는 비치환된 축합 다환 방향족기 또는 벤젠환과 헤테로환의 합계가 3개 이상인 치환 또는 비치환된 탄소로 플루오렌기에 결합하는 축합 다환 헤테로환기를 나타낸다. Ar₇₁ 및 Ar₇₂는 같거나 다를 수 있다. v는 1 내지 10의 정수를 나타낸다.

[0182] [화학식 xii]

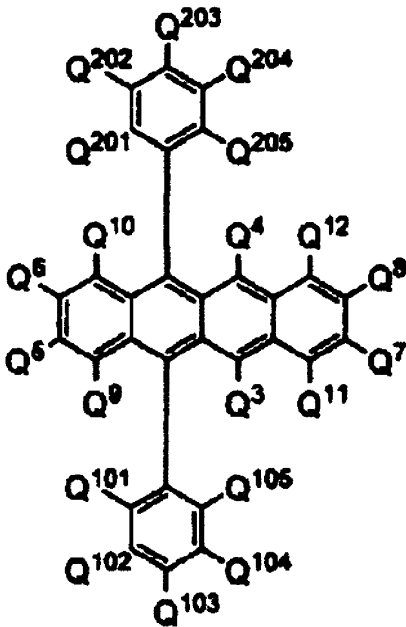


[0183]

[0184] 화학식 xii로 표시되는 펜타센 화합물에서, Q¹ 내지 Q¹²는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소 수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 5 내지 20의 아릴기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬싸이오기, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 5 내지 20의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 5 내지 20의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알켄일기, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기 또는 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 5 내지 20의 헤테로환기를 나타내고, 이들은 같거나 다를 수 있다.

[0185] 상기 화학식 xii로 표시되는 나프타센 유도체는, 보다 바람직하게는 하기 화학식 xiii으로 표시되는 나프타센 유도체이다.

[0186] [화학식 xiii]



[0187]

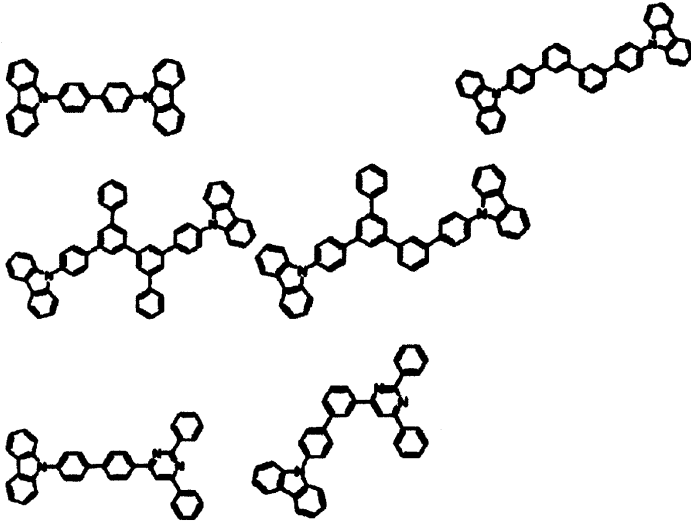
[0188] 화학식 xiii에서, Q³ 내지 Q¹², Q¹⁰¹ 내지 Q¹⁰⁵, Q²⁰¹ 내지 Q²⁰⁵는 각각 독립적으로 상기 화학식 xii의 Q³ 내지 Q¹²와 마찬가지로의 기를 나타내고, 이들은 같거나 다를 수 있고, 이들 인접하는 2개 이상이 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.

[0189] 상기한 것 중에서도, 바람직한 것은 안트라센 유도체(더 바람직하게는 모노안트라센 유도체, 특히 바람직하게는 비대칭 안트라센), 펜타센 유도체이다.

[0190] 인광 발광에 바람직한 재료로서는, 카바졸환을 포함하는 화합물이 있다. 그의 여기 상태에서 인광 발광성 화합물로 에너지 이동이 일어나는 결과, 인광 발광성 화합물을 발광시키는 기능을 갖는 화합물이다. 여기자 에너지를 인광 발광성 화합물로 에너지 이동할 수 있는 화합물이면 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절히 선택할 수 있다. 카바졸환 이외에 임의의 헤테로환 등을 가질 수도 있다.

[0191] 이러한 화합물의 구체예에는, 카바졸 유도체, 트리아아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사다이아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알케인 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 스타이릴안트라센 유도체, 플루오렌온 유도체, 히드라존 유도체, 스틸벤 유도체,

실라잔 유도체, 방향족 제3아민 화합물, 스타이릴아민 화합물, 방향족 다이메틸리텐계 화합물, 포르피린계 화합물, 안트라퀴노다이메테인 유도체, 안트론 유도체, 다이페닐퀴논 유도체, 싸이오피란다이옥사이드 유도체, 카보다이이미드 유도체, 플루오렌일리텐메테인 유도체, 다이스타이릴피라진 유도체, 나프탈렌페틸렌 등의 헤테로환 테트라카복실산 무수물, 프탈로시아닌 유도체, 8-퀴놀린을 유도체의 금속 착체나 메탈프탈로시아닌, 벤즈옥사졸이나 벤조싸이아졸을 리간드로 하는 금속 착체로 대표되는 각종 금속 착체 폴리실레인계 화합물, 폴리(N-바이닐 카바졸) 유도체, 아닐린계 공중합체, 싸이오펜 올리고머, 폴리싸이오펜 등의 도전성 고분자 올리고머, 폴리싸이오펜 유도체, 폴리페닐렌 유도체, 폴리페닐렌바이닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체 등의 고분자 화합물 등이 포함된다. 호스트 화합물은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 구체예에는 이하와 같은 화합물이 포함된다.



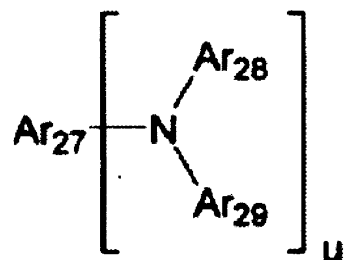
[0192]

[0193] 본 발명의 방향족 아민 유도체 EL 재료의 발광층으로서 사용하는 경우의 도핑 재료로서, 이하의 재료를 사용할 수 있다.

[0194] 본 발명에 있어서 사용할 수 있는 도핑 재료로서는, 상기한 재료와 같이, 또는 기타 재료로서, 예를 들면, 아릴 아민 화합물, 스타이릴아민 화합물, 안트라센 유도체, 나프탈렌 유도체, 페난트렌 유도체, 피렌 유도체, 테트라센 유도체, 코로넨 유도체, 크라이센 유도체, 플루오레세인 유도체, 페틸렌 유도체, 프탈로페틸렌 유도체, 나프탈로페틸렌 유도체, 페리논 유도체, 프탈로페리논 유도체, 나프탈로페리논 유도체, 다이페닐뷰타다이엔 유도체, 테트라페닐뷰타다이엔 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사다이아졸 유도체, 알다진 유도체, 비스벤즈사졸린 유도체, 비스스타이릴 유도체, 피라진 유도체, 사이클로펜타다이엔 유도체, 퀴놀린 금속 착체 유도체, 아미노퀴놀린 금속 착체 유도체, 벤조퀴놀린 금속 착체 유도체, 이민 유도체, 다이페닐에틸렌 유도체, 바이닐안트라센 유도체, 다이아미노카바졸 유도체, 피란 유도체, 싸이오피란 유도체, 폴리메타인 유도체, 메로시아닌 유도체, 이미다졸 킬레이트화 옥시노이드 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 루브렌 유도체 및 형광 색소 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0195] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 스타이릴아민 화합물 및 또는 아릴아민은 하기 화학식 50으로 표시되는 것이 바람직하다.

화학식 50

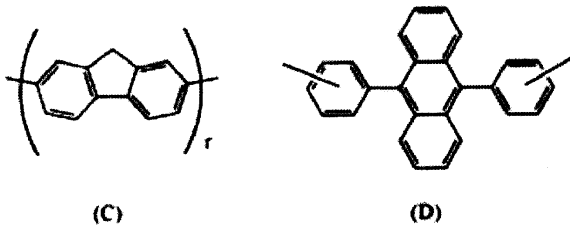


[0196]

[0197] 화학식 50에 있어서, Ar₂₇은 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수가 6 내지 40인 1가 또는 2가 이상의 방향족기, Ar₂₈ 내지 Ar₂₉는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수가 6 내지 40인 방향족기이다. u는 1 내지 4의 정수이고, 그 중에서도, u는 1 내지 2의 정수인 것이 바람직하다. Ar₂₇ 내지 Ar₂₉ 중 어느 하나는 스타이릴기를 함유하는 방향족기일 수도 있다. 화학식 50이 스타이릴아민 화합물인 경우, 스타이릴기를 함유하는 방향족기 Ar₂₇ 내지 Ar₂₈ 중 어느 하나가 스타이릴기를 갖거나, Ar₂₈ 또는 Ar₂₉ 중 적어도 한쪽이 스타이릴기로 치환되어 있는 것이 바람직하다.

[0198] 여기서, 환 형성 탄소수가 6 내지 40인 방향족기의 예에는, 페닐기, 나프틸기, 안트라닐기, 페난트릴기, 피렌일기, 코로닐기, 바이페닐기, 터페닐기, 피롤릴기, 퓨란일기, 싸이오페닐기, 벤조싸이오페닐기, 옥사다이아졸릴기, 다이페닐안트라닐기, 인돌릴기, 카바졸릴기, 피리딜기, 벤조퀴놀릴기, 플루오란텐일기, 아세나프토플루오란텐일기, 스틸벤기, 페릴렌일기, 크라이센일기, 피센일기, 트라이페닐렌일기, 루비센일기, 벤조안트라센일기, 페닐안트라센일기, 비스안트라센일기 또는 하기 화학식 C 및 D로 표시되는 아틸렌기 등이 포함된다. 그 중에서도, 나프틸기, 안트라닐기, 크라이센일기, 피렌일기 또는 화학식 D로 표시되는 아틸렌기가 바람직하다.

[0199] [화학식 C 및 D]



[0200]

[0201] 화학식 C에 있어서, r은 1 내지 3의 정수이다.

[0202] 환 형성 탄소수가 6 내지 40인 2가 이상의 방향족기의 예는, 상기 1가의 환 형성 탄소수가 6 내지 40인 방향족기의 예를 2가 이상의 방향족기로 한 것을 들 수 있다.

[0203] 한편, 상기 환 형성 탄소수가 6 내지 40인 방향족기에는 치환기를 가질 수도 있다. 바람직한 치환기의 예는, 탄소수 1 내지 6의 알킬기(에틸기, 메틸기, i-프로필기, n-프로필기, s-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등), 탄소수 1 내지 6의 알콕시기(에톡시기, 메톡시기, i-프로폭시기, n-프로폭시기, s-부톡시기, t-부톡시기, 펜톡시기, 헥실옥시기, 사이클로펜톡시기, 사이클로헥실옥시기 등), 탄소수 5 내지 40의 아릴기, 탄소수 5 내지 40의 아릴기를 갖는 에스터기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 갖는 에스터기, 불소 원자, 트리아일킬실릴기, 트리아아릴실릴기 등이다.

[0204] 인광 발광성 도펀트는 3중항 여기자로부터 발광할 수 있는 화합물이다. 3중항 여기자로부터 발광하는 한 특별히 한정되지 않지만, Ir, Ru, Pd, Pt, Os 및 Re로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 착체인 것이 바람직하고, 포르피린 금속 착체 또는 오쏘메탈화 금속 착체가 바람직하다. 포르피린 금속 착체로서는, 포르피린 백금 착체가 바람직하다. 인광 발광성 화합물은 단독으로 사용할 수도 있고 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0205] 오쏘메탈화 금속 착체를 형성하는 리간드로서는 여러가지 것이 있지만, 바람직한 리간드로서는, 2-페닐피리딘 유도체, 7,8-벤조퀴놀린 유도체, 2-(2-싸이엔일)피리딘 유도체, 2-(1-나프틸)피리딘 유도체, 2-페닐퀴놀린 유도체 등을 들 수 있다. 이러한 유도체는 필요에 따라 치환기를 가질 수도 있다. 특히, 불소화물, 트라이플루오로메틸기를 도입한 것이 청색계 도펀드로서는 바람직하다. 또한, 보조 리간드로서 아세틸아세토네이트, 피크르산(picric acid) 등의 상기 리간드 이외의 리간드를 갖고 있을 수도 있다.

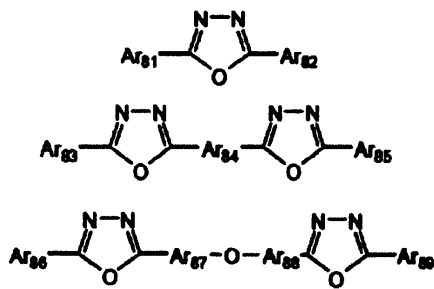
[0206] 도펀트의 발광층에 있어서의 함유량으로서는, 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 예를 들면 0.1 내지 70질량%이고, 1 내지 30질량%가 바람직하다. 인광 발광성 화합물의 함유량이 0.1질량% 미만이면 발광이 미약하여 그의 함유 효과가 충분히 발휘되지 않고, 70 질량%를 초과하는 경우는 농도 소광이라고 불리는 현상이 현저해져서 소자 성능이 저하된다.

[0207] 다음으로, 전자 주입층·수송층은 발광층에의 전자의 주입을 도와 발광 영역까지 수송하는 층으로, 전자 이동도가 크며, 또한 부착 개선층은 이 전자 주입층 중에서 특히 음극과의 부착이 좋은 재료로 이루어지는 층이다.

[0208] 또한, 유기 EL 소자는 발광한 빛이 전극(이 경우는 음극)에 의해 반사하기 때문에, 직접 양극으로부터 추출되는 발광과, 전극에 의한 반사를 경유하여 추출되는 발광이 간섭하는 것이 알려져 있다. 이 간섭 효과를 효율적으로 이용하기 위해, 전자 수송층은 수nm 내지 수 μ m의 막 두께로 적절히 선택되지만, 특히 막 두께가 두꺼울 때, 전압 상승을 피하기 위해, 10^4 내지 10^6 V/cm의 전계 인가시에 전자 이동도가 적어도 10^{-5} cm²/Vs 이상인 것이 바람직하다.

[0209] 전자 주입층에 사용되는 재료로서는, 8-하이드록시퀴놀린 또는 그 유도체의 금속 착체나 옥사다이아졸 유도체가 적합하다. 상기 8-하이드록시퀴놀린 또는 그 유도체의 금속 착체의 구체예로서는, 옥신(일반적으로 8-퀴놀린올 또는 8-하이드록시퀴놀린)의 킬레이트를 포함하는 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물, 예를 들면 트리스(8-퀴놀린올)알루미늄을 전자 주입 재료로서 사용할 수 있다.

[0210] 한편, 옥사다이아졸 유도체로서는, 이하의 화학식으로 표시되는 전자 전달 화합물을 들 수 있다.

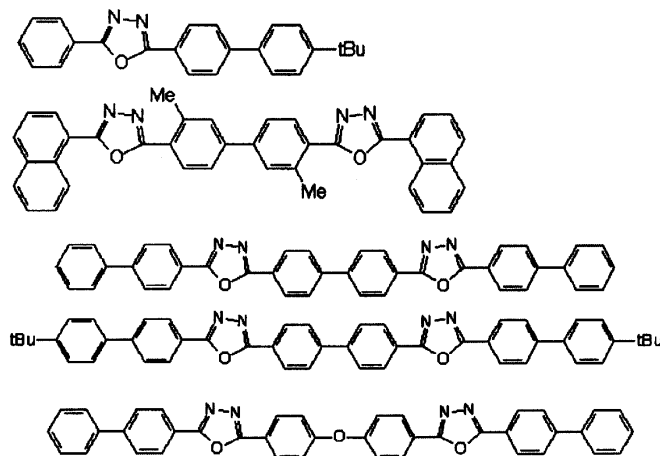


[0211]

[0212] 상기 식에서, Ar₈₁, Ar₈₂, Ar₈₃, Ar₈₅, Ar₈₆, Ar₈₉는 각각 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내고, 각각 서로 같거나 다를 수 있다. 또한, Ar₈₄, Ar₈₇, Ar₈₈은 치환 또는 비치환된 아릴렌기를 나타내고, 각각 같거나 다를 수 있다.

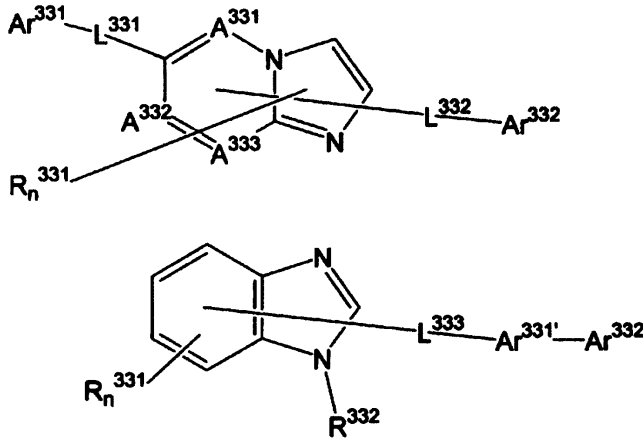
[0213] 아릴기로서는, 페닐기, 바이페닐기, 안트릴기, 페릴렌일기, 피렌일기를 들 수 있다. 또한, 아릴렌기로서는 페닐렌기, 나프틸렌기, 바이페닐렌기, 안트릴렌기, 페릴렌일렌기, 피렌일렌기 등을 들 수 있다. 또한, 치환기로서는 탄소수 1 내지 10의 알킬 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 등을 들 수 있다. 이 전자 전달 화합물은 박막을 형성할 수 있는 성질을 갖는 것이 바람직하다.

[0214] 상기 전자 전달성 화합물의 구체예로서는 하기의 것을 들 수 있다.



[0215]

[0216] 또한, 본 발명의 유기 EL 소자의 전자 주입층 및 전자 수송층(특히, 전자 수송층)에 사용되는 재료로서, 하기 화학식으로 표시되는 질소 함유 복소환 유도체를 사용하는 것이 바람직하다. 하기 질소 함유 복소환 유도체는, 다른 전자 수송 재료(예를 들면, Alq)에 비해, 본 발명에 따른 방향족 아민 유도체와 동시에 사용함으로써 고 효율화 및 저전압화의 효과를 보다 높일 수 있다.



[0217]

[0218] 상기 식에서, A³³¹ 내지 A³³³은 질소 원자 또는 탄소 원자이다. R³³¹ 및 R³³²는 치환 또는 비치환된 핵 원자수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 3 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, n은 0 내지 5의 정수이고, n이 2 이상의 정수일 때, 복수의 R³³¹은 서로 같거나 다를 수 있다. 또한, 인접하는 복수의 R³³¹끼리 서로 결합하여, 치환 또는 비치환된 탄소환식 지방족환, 또는 치환 또는 비치환된 탄소환식 방향족환을 형성하고 있을 수도 있다.

[0219] Ar³³¹은 치환 또는 비치환된 핵 원자수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 핵 원자수 3 내지 60의 헤테로아릴기이다.

[0220] Ar^{331'}은 치환 또는 비치환된 핵 원자수 6 내지 60의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 핵 원자수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기이다.

[0221] Ar³³²는 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 핵 원자수 3 내지 60의 헤테로아릴기이다.

[0222] 단, Ar³³¹, Ar³³² 중 어느 한쪽은, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 10 내지 60의 축합환기, 또는 치환 또는 비치환된 핵 원자수 3 내지 60의 헤테로축합환기이다.

[0223] L³³¹, L³³² 및 L³³³은 각각 단일 결합, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 3 내지 60의 2가 헤테로축합환 또는 치환 또는 비치환된 플루오렌일렌기이다.

[0224] 기타 전자 수송 재료로서 사용되는 화합물로서는, 하기 화학식 C로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

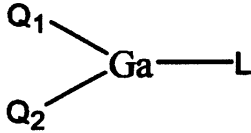
[0225] [화학식 C]



[0227] 상기 식에서, HAr은 치환기를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 40의 질소 함유 헤테로환이고, L은 단일 결합, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기 또는 치환기를 가질 수 있는 플루오렌일렌기이고, Ar^{1a}는 치환기를 가질 수 있는 핵 원자수 6 내지 60의 2가 방향족 탄화수소기이고, Ar^{2a}는 치환기를 가질 수 있는 핵 원자수 6 내지 60의 아릴기 또는 치환기를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이다.

[0228] 로 표시되는 질소 함유 복소환 유도체이다.

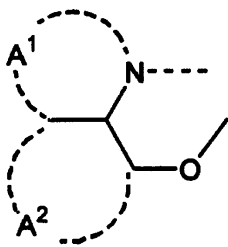
[0229] [화학식 F]



[0230]

[0231] 상기 식에서, Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 하기 화학식 G로 표시되는 리간드를 나타내고, L은 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로환기, $-OR^1$ (R^1 은 수소 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로환기이다) 또는 $-O-Ga-Q^3(Q^4)(Q^3$ 및 Q^4 는 Q^1 및 Q^2 와 같다)로 표시되는 리간드를 나타낸다.

[0232] [화학식 G]



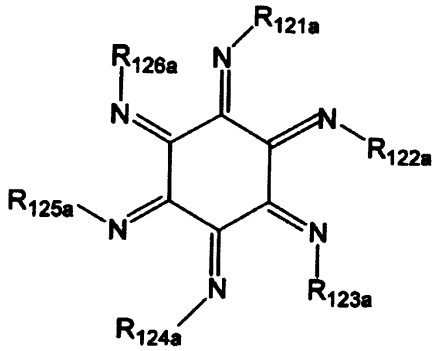
[0233]

[0234] 상기 식에서, 환 A^1 및 A^2 는 치환기를 가질 수 있는 서로 축합된 6원 아릴환 구조이다.

[0235] 이 금속 착체는, n형 반도체로서의 성질이 강하여, 전자 주입 능력이 크다. 또한, 착체 형성시의 생성 에너지도 낮기 때문에, 형성된 금속 착체의 금속과 리간드의 결합성도 강고해져서, 발광 재료로서의 형광 양자 효율도 크게 되어 있다.

[0236] 화학식 G의 리간드를 형성하는 환 A^1 및 A^2 의 치환기의 구체적인 예를 들면, 불소의 할로젠 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 스테아릴기, 트라이클로로메틸기 등의 치환 또는 비치환된 알킬기, 페닐기, 나프틸기, 3-메틸페닐기, 3-메톡시페닐기, 3-플루오로페닐기, 3-트라이클로로메틸페닐기, 3-트라이플루오로메틸페닐기, 3-나이트로페닐기 등의 치환 또는 비치환된 아릴기, 메톡시기, n-뷰톡시기, t-뷰톡시기, 트라이클로로메톡시기, 트라이플루오로메톡시기, 펜타플루오로프로폭시기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로폭시기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로폭시기, 6-(퍼플루오로에틸)헥실옥시기 등의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 페녹시기, p-나이트로페녹시기, p-t-뷰틸페녹시기, 3-플루오로페녹시기, 펜타플루오로페닐기, 3-트라이플루오로메틸페녹시기 등의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 메틸싸이오기, 에틸싸이오기, t-뷰틸싸이오기, 헥실싸이오기, 옥틸싸이오기, 트라이플루오로메틸싸이오기 등의 치환 또는 비치환된 알킬싸이오기, 페닐싸이오기, p-나이트로페닐싸이오기, p-t-뷰틸페닐싸이오기, 3-플루오로페닐싸이오기, 펜타플루오로페닐싸이오기, 3-트라이플루오로메틸페닐싸이오기 등의 치환 또는 비치환된 아릴싸이오기, 시아노기, 나이트로기, 하이드록실기, 실록시기, 아실기, 메틸카bam오일기, 다이메틸카bam오일기, 에틸카bam오일기, 다이에틸카bam오일기, 프로필카bam오일기, 뷰틸카bam오일기, 페닐카bam오일기 등의 카bam오일기, 카복실산기, 설펜산기, 이미드기, 사이클로펜테인기, 사이클로헥실기 등의 사이클로알킬기, 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 안트릴기, 페난트릴기, 플루오렌일기, 피렌일기 등의 아릴기, 피리딘일기, 피라진일기, 피리미딘일기, 피리다진일기, 트라이아진일기, 인돌린일기, 퀴놀린일기, 아크리딘일기, 피롤리딘일기, 다이옥산일기, 피페리딘일기, 몰폴리딘일기, 피페라진일기, 카바졸릴기, 퓨란일기, 싸이오페닐기, 옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 벤즈옥사졸릴기, 싸이아졸릴기, 싸이아디아졸릴기, 벤조싸이아졸릴기, 트리아졸릴기, 이미다졸릴기, 벤조이미다졸릴기, 퓨란일기 등의 헤테로환기 등이 있다. 또한, 이상의 치환기끼리 결합하여 추가로 6원 아릴환 또는 헤테로환을 형성할 수도 있다.

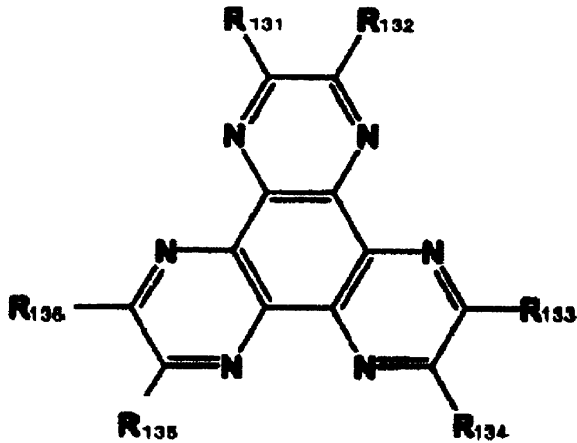
[0237] 이 밖에, 하기 화학식으로 표시되는 질소 함유 복소환 유도체도 사용할 수 있다.



[0238]

[0239] 상기 식에서, R_{121a} 내지 R_{126a}는, 각각 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 헤테로환기 중 어느 것인가를 나타낸다. 단, R_{121a} 내지 R_{126a}는 같거나 다를 수 있다. 또한, R_{121a}와 R_{122a}, R_{123a}와 R_{124a}, R_{125a}와 R_{126a}, R_{121a}와 R_{126a}, R_{122a}와 R_{123a}, R_{124a}와 R_{125a}가 축합환을 형성하고 있을 수도 있다.

[0240] 또한, 하기 화학식의 화합물도 사용할 수 있다.



[0241]

[0242] 상기 식에서, R₁₃₁ 내지 R₁₃₆은 치환기이며, 바람직하게는 시아노기, 나이트로기, 설포닐기, 카보닐기, 트라이플루오로메틸기, 할로젠 등의 전자 흡인기이다.

[0243] 이러한 재료로 대표되는 것과 같이, 엑셉터성 재료도 정공 주입 재료로서 사용할 수 있다. 이들의 구체예는 전술한 바와 같다.

[0244] 또한, 발광층의 재료로서 나타낸 전술한 방향족 다이메틸리딘계 화합물 이외에, p형 Si, p형 SiC 등의 무기 화합물도 정공 주입층 및 정공 수송층의 재료로서 사용할 수 있다.

[0245] 본 발명의 유기 EL 소자의 바람직한 형태로, 전자를 수송하는 영역 또는 음극과 유기층의 계면 영역에 환원성 도펀트를 함유하는 소자가 있다. 여기서, 환원성 도펀트란, 전자 수송성 화합물을 환원할 수 있는 물질이라고 정의된다. 따라서, 일정한 환원성을 갖는 것이면 다양한 것이 사용되고, 예를 들면, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로젠화물, 알칼리 토류 금속의 산화물, 알칼리 토류 금속의 할로젠화물, 희토류 금속의 산화물 또는 희토류 금속의 할로젠화물, 알칼리 금속의 유기 착체, 알칼리 토류 금속의 유기 착체, 희토류 금속의 유기 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 물질을 적합하게 사용할 수 있다.

[0246] 또한, 보다 구체적으로, 바람직한 환원성 도펀트로서는, Li(일함수: 2.9eV), Na(일함수: 2.36eV), K(일함수: 2.28eV), Rb(일함수: 2.16eV) 및 Cs(일함수: 1.95eV)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 알칼리 금속이나, Ca(일함수: 2.9eV), Sr(일함수: 2.0 내지 2.5eV) 및 Ba(일함수: 2.52eV)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 알칼리 토류 금속을 들 수 있다. 일함수가 2.9eV 이하인 것이 특히 바람직하다. 이들

중에서, 보다 바람직한 환원성 도펀트는 K, Rb 및 Cs로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 알칼리 금속이고, 더 바람직하게는 Rb 또는 Cs이며, 가장 바람직한 것은 Cs이다. 이러한 알칼리 금속은 특히 환원 능력이 높고, 전자 주입역에의 비교적 소량의 첨가에 의해, 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화를 도모할 수 있다. 또한, 일함수가 2.9eV 이하인 환원성 도펀트로서, 이들 2종 이상의 알칼리 금속의 조합도 바람직하고, 특히 Cs를 포함한 조합, 예를 들면, Cs와 Na, Cs와 K, Cs와 Rb 또는 Cs와 Na와 K의 조합인 것이 바람직하다. Cs를 조합시켜 포함하는 것에 의해, 환원 능력을 효율적으로 발휘할 수 있고, 전자 주입역에의 첨가에 의해, 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화를 도모할 수 있다.

[0247] 본 발명에 있어서는 음극과 유기층의 사이에 절연체나 반도체로 구성되는 전자 주입층을 추가로 설치할 수 있다. 이때, 전류의 누출을 유효하게 방지하여, 전자 주입성을 향상시킬 수 있다. 이러한 절연체로서는, 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토류 금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로젠화물 및 알칼리 토류 금속의 할로젠화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 전자 주입층이 이러한 알칼리 금속 칼코게나이드 등으로 구성되어 있으면, 전자 주입성을 더욱 향상시킬 수 있는 점에서 바람직하다. 구체적으로, 바람직한 알칼리 금속 칼코게나이드로서는, 예를 들면 Li₂O, K₂O, Na₂S, Na₂Se 및 Na₂O를 들 수 있고, 바람직한 알칼리 토류 금속 칼코게나이드로서는, 예를 들면, CaO, BaO, SrO, BeO, BaS 및 CaSe를 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 금속의 할로젠화물로서는, 예를 들면 LiF, NaF, KF, LiCl, KCl 및 NaCl 등을 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 토류 금속의 할로젠화물로서는, 예를 들면, CaF₂, BaF₂, SrF₂, MgF₂ 및 BeF₂라는 불화물이나, 불화물 이외의 할로젠화물을 들 수 있다.

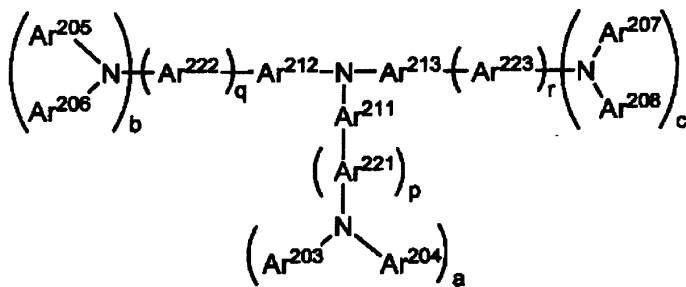
[0248] 또한, 전자 수송층을 구성하는 반도체로서는, Ba, Ca, Sr, Yb, Al, Ga, In, Li, Na, Cd, Mg, Si, Ta, Sb 및 Zn 중 적어도 하나의 원소를 포함하는 산화물, 질화물 또는 산화질화물 등의 1종 단독 또는 2종 이상의 조합을 들 수 있다. 또한, 전자 수송층을 구성하는 무기 화합물이, 미결정 또는 비정질의 절연성 박막인 것이 바람직하다. 전자 수송층이 이러한 절연성 박막으로 구성되어 있으면, 보다 균질한 박막이 형성되기 때문에, 다크 스팟 등의 화소 결함을 감소시킬 수 있다. 한편, 이러한 무기 화합물로서는, 전술한 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토류 금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로젠화물 및 알칼리 토류 금속의 할로젠화물 등을 들 수 있다.

[0249] 정공 주입·수송층은 발광층에의 정공 주입을 도와, 발광 영역까지 수송하는 층으로, 정공 이동도가 크고, 이온화 에너지가 보통 5.6eV 이하로 작다. 이러한 정공 주입·수송층으로서, 보다 낮은 전계 강도로 정공을 발광층에 수송하는 재료가 바람직하고, 더욱이는 정공의 이동도가, 예를 들면 10⁴ 내지 10⁶V/cm의 전계 인가시에, 적어도 10⁻⁴cm²/V·초이면 바람직하다.

[0250] 본 발명의 방향족 아민 유도체를 정공 수송 대역에 사용하는 경우, 본 발명의 방향족 아민 유도체 단독으로 정공 주입, 수송층을 형성할 수도 있고, 다른 재료와 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0251] 본 발명의 방향족 아민 유도체와 혼합하여 정공 주입·수송층을 형성하는 재료로서는, 상기 바람직한 성질을 갖는 것이면 특별히 제한은 없고, 종래, 광도전 재료에 있어서 정공의 전하 수송 재료로서 관용되고 있는 것이나, 유기 EL 소자의 정공 주입·수송층에 사용되는 공지된 것 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 정공 수송능을 가져, 정공 수송 대역에 사용하는 것이 가능한 재료를 정공 수송 재료라고 부른다.

[0252] 정공 주입·수송층에 사용되는 방향족 아민 유도체로서는,



를 들 수 있다.

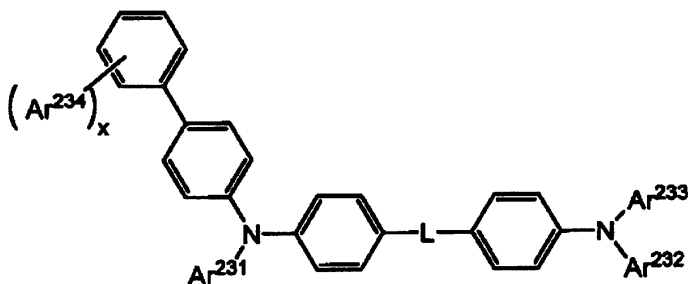
[0253] Ar²¹¹ 내지 Ar²¹³, Ar²²¹ 내지 Ar²²³ 및 Ar²⁰³ 내지 Ar²⁰⁸은 각각 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기이다. a 내지 c 및 p 내지 r은

각각 0 내지 3의 정수이다. Ar^{203} 과 Ar^{204} , Ar^{205} 와 Ar^{206} , Ar^{207} 과 Ar^{208} 은 각각 서로 연결하여 포화 또는 불포화의 환을 형성할 수도 있다.

[0254] 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기의 구체예로서는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 2-바이페닐일기, 3-바이페닐일기, 4-바이페닐일기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-뷰틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸바이페닐일기, 4"-t-뷰틸-p-터페닐-4-일기를 들 수 있다.

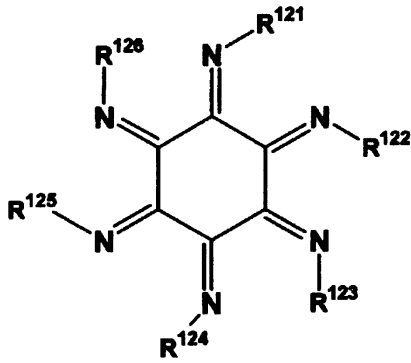
[0255] 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기의 구체예로서는, 1-피롤릴기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라진일기, 2-피리딘일기, 3-피리딘일기, 4-피리딘일기, 1-인돌릴기, 2-인돌릴기, 3-인돌릴기, 4-인돌릴기, 5-인돌릴기, 6-인돌릴기, 7-인돌릴기, 1-아이소인돌릴기, 2-아이소인돌릴기, 3-아이소인돌릴기, 4-아이소인돌릴기, 5-아이소인돌릴기, 6-아이소인돌릴기, 7-아이소인돌릴기, 2-퓨릴기, 3-퓨릴기, 2-벤조퓨릴기, 3-벤조퓨릴기, 4-벤조퓨릴기, 5-벤조퓨릴기, 6-벤조퓨릴기, 7-벤조퓨릴기, 1-아이소벤조퓨릴기, 3-아이소벤조퓨릴기, 4-아이소벤조퓨릴기, 5-아이소벤조퓨릴기, 6-아이소벤조퓨릴기, 7-아이소벤조퓨릴기, 퀴놀릴기, 3-퀴놀릴기, 4-퀴놀릴기, 5-퀴놀릴기, 6-퀴놀릴기, 7-퀴놀릴기, 8-퀴놀릴기, 1-아이소퀴놀릴기, 3-아이소퀴놀릴기, 4-아이소퀴놀릴기, 5-아이소퀴놀릴기, 6-아이소퀴놀릴기, 7-아이소퀴놀릴기, 8-아이소퀴놀릴기, 2-퀴녹살린일기, 5-퀴녹살린일기, 6-퀴녹살린일기, 1-카바졸릴기, 2-카바졸릴기, 3-카바졸릴기, 4-카바졸릴기, 9-카바졸릴기, 1-페난트리딘일기, 2-페난트리딘일기, 3-페난트리딘일기, 4-페난트리딘일기, 6-페난트리딘일기, 7-페난트리딘일기, 8-페난트리딘일기, 9-페난트리딘일기, 10-페난트리딘일기, 1-아크리딘일기, 2-아크리딘일기, 3-아크리딘일기, 4-아크리딘일기, 9-아크리딘일기, 1,7-페난트롤린-2-일기, 1,7-페난트롤린-3-일기, 1,7-페난트롤린-4-일기, 1,7-페난트롤린-5-일기, 1,7-페난트롤린-6-일기, 1,7-페난트롤린-8-일기, 1,7-페난트롤린-9-일기, 1,7-페난트롤린-10-일기, 1,8-페난트롤린-2-일기, 1,8-페난트롤린-3-일기, 1,8-페난트롤린-4-일기, 1,8-페난트롤린-5-일기, 1,8-페난트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기, 1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린-10-일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나진일기, 2-페나진일기, 1-페노싸이아진일기, 2-페노싸이아진일기, 3-페노싸이아진일기, 4-페노싸이아진일기, 10-페노싸이아진일기, 1-페녹사진일기, 2-페녹사진일기, 3-페녹사진일기, 4-페녹사진일기, 10-페녹사진일기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사다리아졸릴기, 5-옥사다리아졸릴기, 3-퓨라잔일기, 2-싸이엔일기, 3-싸이엔일기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-t-뷰틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-t-뷰틸-1-인돌릴기, 4-t-뷰틸-1-인돌릴기, 2-t-뷰틸-3-인돌릴기, 4-t-뷰틸-3-인돌릴기를 들 수 있다.

[0256] 또한, 정공 주입층 및 정공 수송층에, 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.



[0257]

- [0258] Ar^{231} 내지 Ar^{234} 는 각각 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기이다. L은 연결기이고, 단일 결합, 또는 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기이다. x는 0 내지 5의 정수이다. Ar^{232} 와 Ar^{233} 은 서로 연결하여 포화 또는 불포화의 환을 형성할 수도 있다. 여기서 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 및 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기의 구체예로서는, 상기와 같은 것을 들 수 있다.
- [0259] 또한, 정공 주입층 및 정공 수송층 재료의 구체예로서는, 예를 들면, 트리아아졸 유도체, 옥사다이아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알케인 유도체, 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체, 페닐렌다이아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스타이릴안트라센 유도체, 플루오렌온 유도체, 하이드라존 유도체, 스틸벤 유도체, 실라잔 유도체, 아닐린계 공중합체, 도전성 고분자 올리고머(특히 싸이오펜 올리고머) 등을 들 수 있다.
- [0260] 구체예로서는, 트리아아졸 유도체(미국특허 3,112,197호 명세서 등 참조), 옥사다이아졸 유도체(미국특허 3,189,447호 명세서 등 참조), 이미다졸 유도체(일본 특허공개 제1962-16096호 공보 등 참조), 폴리아릴알케인 유도체(미국특허 3,615,402호 명세서, 동 제3,820,989호 명세서, 동 제3,542,544호 명세서, 일본 특허공개 제1970-555호 공보, 동 제1976-10983호 공보, 일본 특허공개 제1976-93224호 공보, 동 제1980-17105호 공보, 동 제1981-4148호 공보, 동 제1980-108667호 공보, 동 제1980-156953호 공보, 동 제1981-36656호 공보 등 참조), 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체(미국특허 제3,180,729호 명세서, 동 제4,278,746호 명세서, 일본 특허공개 제1980-88064호 공보, 동 1980-88065호 공보, 동 1974-105537호 공보, 동 제1980-51086호 공보, 동 1981-80051호 공보, 동 제1981-88141호 공보, 동 제1982-45545호 공보, 동 제1979-112637호 공보, 동 제1880-74546호 공보 등 참조), 페닐렌다이아민 유도체(미국특허 제3,615,404호 명세서, 일본 특허공개 제1976-10105호 공보, 동 제1971-3712호 공보, 동 제1972-25336호 공보, 일본 특허공개 제1979-119925호 공보 등 참조), 아릴아민 유도체(미국특허 제3,567,450호 명세서, 동 제3,240,597호 명세서, 동 제3,658,520호 명세서, 동 제4,232,103호 명세서, 동 제4,175,961호 명세서, 동 제4,012,376호 명세서, 일본 특허공개 제1974-35702호 공보, 동 제1974-27577호 공보, 일본 특허공개 제1980-144250호 공보, 동 제1981-119132호 공보, 동 제1981-22437호 공보, 서독 특허 제1,110,518호 명세서 등 참조), 아미노 치환 칼콘 유도체(미국특허 제3,526,501호 명세서 등 참조), 옥사졸 유도체(미국특허 제3,257,203호 명세서 등에 개시된 것), 스타이릴안트라센 유도체(일본 특허공개 제1981-46234호 공보 등 참조), 플루오렌온 유도체(일본 특허공개 제1979-110837호 공보 등 참조), 하이드라존 유도체(미국특허 제3,717,462호 명세서, 일본 특허공개 제1979-59143호 공보, 동 제1980-52063호 공보, 동 제1980-52064호 공보, 동 제1980-46760호 공보, 동 제1982-11350호 공보, 동 제1982-148749호 공보, 일본 특허공개 제1990-311591호 공보 등 참조), 스틸벤 유도체(일본 특허공개 제1986-210363호 공보, 동 제1986-228451호 공보, 동 제1986-14642호 공보, 동 제1986-72255호 공보, 동 제1987-47646호 공보, 동 제1987-36674호 공보, 동 제1987-10652호 공보, 동 제1987-30255호 공보, 동 제1985-93455호 공보, 동 제1985-94462호 공보, 동 제1985-174749호 공보, 동 제1985-175052호 공보 등 참조), 실라잔 유도체(미국특허 제4,950,950호 명세서), 폴리실레인계(일본 특허공개 제1990-204996호 공보), 아닐린계 공중합체(일본 특허공개 제1990-282263호 공보) 등을 들 수 있다.
- [0261] 정공 주입·수송층의 재료로서는 상기의 것을 사용할 수 있지만, 포르피린 화합물(일본 특허공개 제 1988-295695호 공보 등에 개시된 것), 방향족 제3급 아민 화합물 및 스타이릴아민 화합물(미국특허 제4,127,412호 명세서, 일본 특허공개 제1978-27033호 공보, 동 제1979-58445호 공보, 동 제1980-79450호 공보, 동 제1980-144250호 공보, 동 제1981-119132호 공보, 동 제1986-295558호 공보, 동 제1986-98353호 공보, 동 제1988-295695호 공보 등 참조), 특히 방향족 제3급 아민 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0262] 또한, 미국특허 제5,061,569호에 기재되어 있는 2개의 축합 방향족환을 분자내에 갖는, 예를 들면 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)바이페닐(이하, NPD라고 약기함), 또한 일본 특허공개 제1992-308688호 공보에 기재되어 있는 트라이페닐아민 유닛이 3개 스타버스트형으로 연결된 4,4',4"-트리스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)트라이페닐아민(이하, MTDATA라고 약기함) 등을 들 수 있다.
- [0263] 이 밖에 특허 3571977호에 개시되어 있는 하기 화학식으로 표시되는 질소 함유 복소환 유도체도 사용할 수 있다.



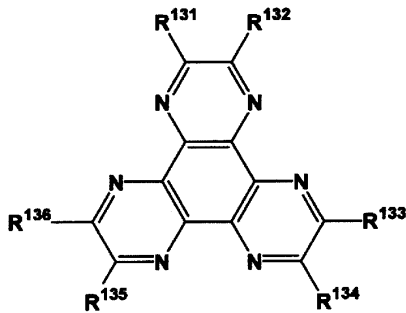
[0264]

[0265]

상기 식에서, R¹²¹ 내지 R¹²⁶ 은, 각각 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 헤테로환기 중 어느 것인가를 나타낸다. 단, R¹²¹ 내지 R¹²⁶ 은 같거나 다를 수 있다. 또한, R¹²¹ 과 R¹²², R¹²³ 과 R¹²⁴, R¹²⁵ 과 R¹²⁶, R¹²¹ 과 R¹²⁶, R¹²² 과 R¹²³, R¹²⁴ 과 R¹²⁵ 가 축합환을 형성하고 있을 수도 있다.

[0266]

또한, 미국공개 제2004/0113547호에 기재되어 있는 하기 화학식의 화합물도 사용할 수 있다.



[0267]

[0268]

상기 식에서, R¹³¹ 내지 R¹³⁶ 은 치환기이며, 바람직하게는 시아노기, 나이트로기, 설펜일기, 카보닐기, 트라이플루오로메틸기, 할로젠 등의 전자 흡인기이다.

[0269]

이러한 재료로 대표되는 바와 같이, 액셉터성 재료도 정공 주입 재료로서 사용할 수 있다. 이들의 구체예는 전술한 바와 같다.

[0270]

또한, 발광층의 재료로서 나타난 전술한 방향족 다이메틸리딘계 화합물 이외에, p형 Si, p형 SiC 등의 무기 화합물도 정공 주입·수송층의 재료로서 사용할 수 있다.

[0271]

정공 주입·수송층은 본 발명의 방향족 아민 유도체를, 예를 들면, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 공지된 방법에 의해 박막화하는 것에 의해 형성할 수 있다. 정공 주입·수송층으로서의 막 두께는 특별히 제한은 없지만, 보통은 5nm 내지 5μm이다. 이 정공 주입·수송층은, 정공 수송 대역에 본 발명의 방향족 아민 유도체를 함유하고 있으면, 전술한 재료의 1종 또는 2종 이상으로 이루어지는 1층으로 구성될 수도 있고, 상기 정공 주입·수송층과는 다른 종류의 화합물로 이루어지는 정공 주입·수송층을 적층한 것일 수도 있다.

[0272]

또한, 발광층에의 정공 주입을 돕는 층으로서 유기 반도체층을 설치할 수도 있고, 10⁻¹⁰S/cm 이상의 도전율을 갖는 것이 적합하다. 이러한 유기 반도체층의 재료로서는, 싸이오펜 함유 올리고머나 일본 특허공개 제1996-193191호 공보에 개시되어 있는 아릴아민 함유 올리고머 등의 도전성 올리고머, 아릴아민 함유 텐드리머 등의 도전성 텐드리머 등을 사용할 수 있다.

[0273]

정공 주입층 또는 정공 수송층에 사용하는 재료로서는, 보통, 유기 EL 소자에 사용되는 재료를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면 트리아졸 유도체, 옥사다이아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알케인 유도체, 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체, 페닐렌다이아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스타이릴안트라센 유도체, 플루오렌온 유도체, 하이드라존 유도체, 스틸벤 유도체, 실라잔 유도체, 폴리실레인계, 아닐린계 공중합체, 도전성 고분자 올리고머 등을 들 수 있다. 전자 수송층에 사용하는

재료로서는, 보통, 유기 EL 소자에 사용되는 재료를 사용할 수 있다. 예를 들면, 8-하이드록시퀴놀린 또는 그 유도체의 금속 착체, 옥사다이아졸 유도체, 질소 함유 복소환 유도체가 적합하다. 상기 8-하이드록시퀴놀린 또는 그 유도체의 금속 착체의 구체예로서는, 옥신(일반적으로 8-퀴놀린올 또는 8-하이드록시퀴놀린)의 킬레이트를 포함하는 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물, 예를 들면 트리스(8-퀴놀린올)알루미늄을 사용할 수 있다. 이러한 층의 두께나 형성방법도, 유기 EL 소자에 보통 사용되는 두께나 방법을 채용하면 바람직하다.

[0274] 전자 주입 재료로서는, 전자를 수송하는 능력을 갖고, 음극으로부터의 전자 주입 효과, 발광층 또는 발광 재료에 대한 우수한 전자 주입 효과를 갖고, 발광층에서 생성된 여기자의 정공 주입층에의 이동을 방지하며, 또한 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 플루오렌온, 안트라퀴노다이메테인, 다이페노퀴논, 싸이오피란다이옥사이드, 옥사졸, 옥사다이아졸, 트리아졸, 이미다졸, 페릴렌테트라카복실산, 플레오레닐리덴메테인, 안트라퀴노다이메테인, 안트론 등과 그들의 유도체를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 정공 주입 재료에 전자 수용 물질을, 전자 주입 재료에 전자 공여성 물질을 첨가하는 것에 의해 증감시킬 수도 있다.

[0275] 본 발명의 유기 EL 소자를 제작하는 방법에 관해서는, 예를 들면 상기한 재료 및 방법에 의해 양극, 발광층, 정공 주입층 및 전자 주입층을 형성하고, 최후에 음극을 형성하면 된다. 또한, 음극으로부터 양극으로, 상기와 역의 순서로 유기 EL 소자를 제작할 수도 있다.

[0276] 이하, 투광성 기판 상에, 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극이 순차적으로 설치된 구성의 유기 EL 소자의 제작예에 대하여 설명한다.

[0277] 우선, 적당한 투광성 기판 상에, 양극 재료로 이루어지는 박막을 1 μ m 이하, 바람직하게는 10 내지 200nm 범위의 막 두께가 되도록, 증착법 또는 스퍼터링법에 의해 형성하여, 양극으로 한다. 다음으로, 이 양극 상에 정공 주입층을 설치한다. 정공 주입층의 형성은, 전술한 바와 같이 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 방법에 의해 할 수 있지만, 균질한 막이 얻어지기 쉽고, 또한 핀홀이 발생하기 어려운 등의 점에서 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공 증착법에 의해 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 사용하는 화합물(정공 주입층의 재료), 목적으로 하는 정공 주입층의 결정 구조나 재결합 구조 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착원 온도 50 내지 450 $^{\circ}$ C, 진공도 10 $^{-7}$ 내지 10 $^{-3}$ Torr, 증착 속도 0.01 내지 50nm/초, 기판 온도 -50 내지 300 $^{\circ}$ C, 막 두께 5nm 내지 5 μ m의 범위로 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

[0278] 다음으로, 이 정공 주입층 상에 발광층을 설치한다. 이 발광층의 형성도, 본 발명에 따른 발광 재료를 사용하여 진공 증착법, 스퍼터링, 스핀 코팅법, 캐스팅법 등의 방법에 의해, 발광 재료를 박막화하는 것에 의해 형성할 수 있지만, 균질한 막이 얻어지기 쉽고, 또한 핀홀이 발생하기 어려운 등의 점에서 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공 증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 마찬가지로의 조건 범위의 중에서 선택할 수 있다. 막 두께는 10 내지 40nm의 범위가 바람직하다.

[0279] 다음으로, 이 발광층 상에 전자 주입층을 설치한다. 이 경우에도 정공 주입층, 발광층과 마찬가지로 균질한 막을 얻을 필요 때문에 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 증착 조건은 정공 주입층, 발광층과 마찬가지로의 조건 범위에서 선택할 수 있다.

[0280] 그리고, 최후에 음극을 적층하여 유기 EL 소자를 얻을 수 있다. 음극은 금속으로 구성되는 것으로, 증착법, 스퍼터링을 사용할 수 있다. 그러나, 베이스의 유기물층을 제막시의 손상으로부터 지키기 위해서는 진공 증착법이 바람직하다.

[0281] 이상의 유기 EL 소자의 제작은, 1회의 진공화로 일관되게 양극으로부터 음극까지 제작하는 것이 바람직하다.

[0282] 본 발명의 유기 EL 소자의 각 층의 형성방법은 특별히 한정되지 않는다. 종래 공지된 진공 증착법, 스핀코팅법 등에 의한 형성방법을 사용할 수 있다. 본 발명의 유기 EL 소자에 사용하는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유하는 유기 박막층은, 진공 증착법, 분자선 증착법(MBE법) 또는 용매에 녹인 용액의 디핑법, 스핀코팅법, 캐스팅법, 바코팅법, 롤코팅법 등의 도포법에 의한 공지된 방법으로 형성할 수 있다. 본 발명의 유기 EL 소자의 각 유기층의 막 두께는 특별히 제한되지 않지만, 핀홀 등의 결함이나, 효율을 좋게 하기 위해, 보통은 수nm에서 1 μ m의 범위가 바람직하다.

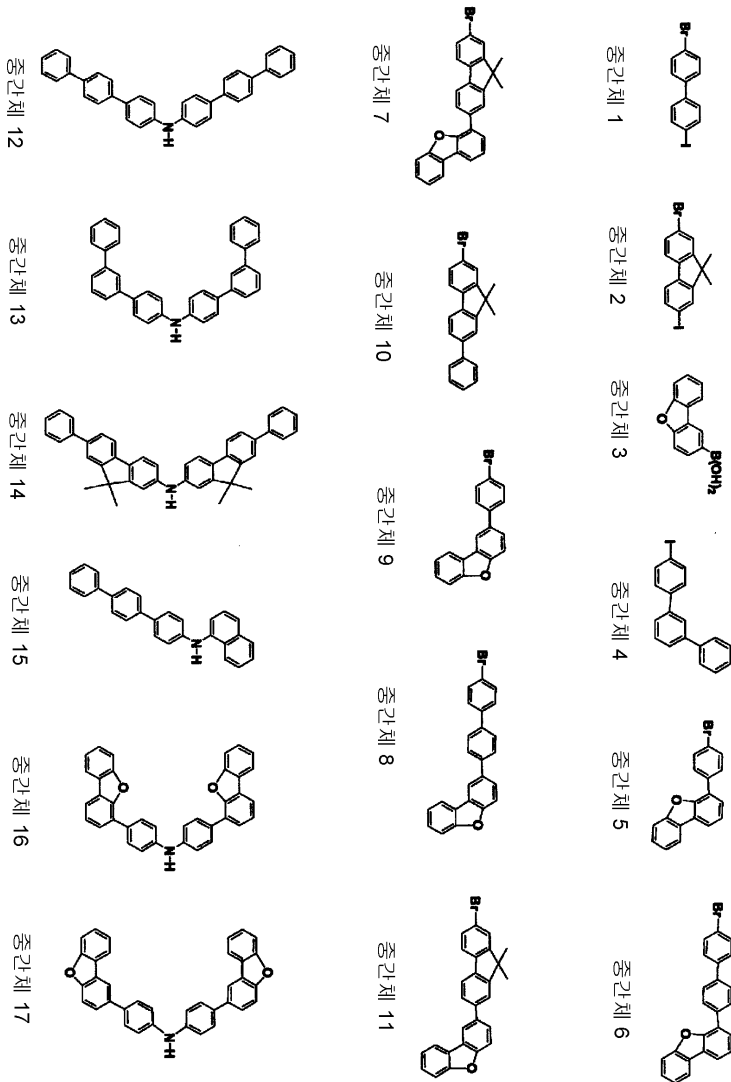
[0283] 한편, 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가하는 경우, 양극을 +, 음극을 -의 극성으로 하여, 5 내지 40V의 전압을 인가하면 발광을 관측할 수 있다. 또한, 역의 극성으로 전압을 인가하여도 전류는 흐르지 않고, 발광은 전혀

생기지 않는다. 또한, 교류 전압을 인가한 경우에는, 양극이 +, 음극이 -의 극성이 되었을 때만 균일한 발광이 관측된다. 인가하는 교류의 파형은 임의적일 수 있다.

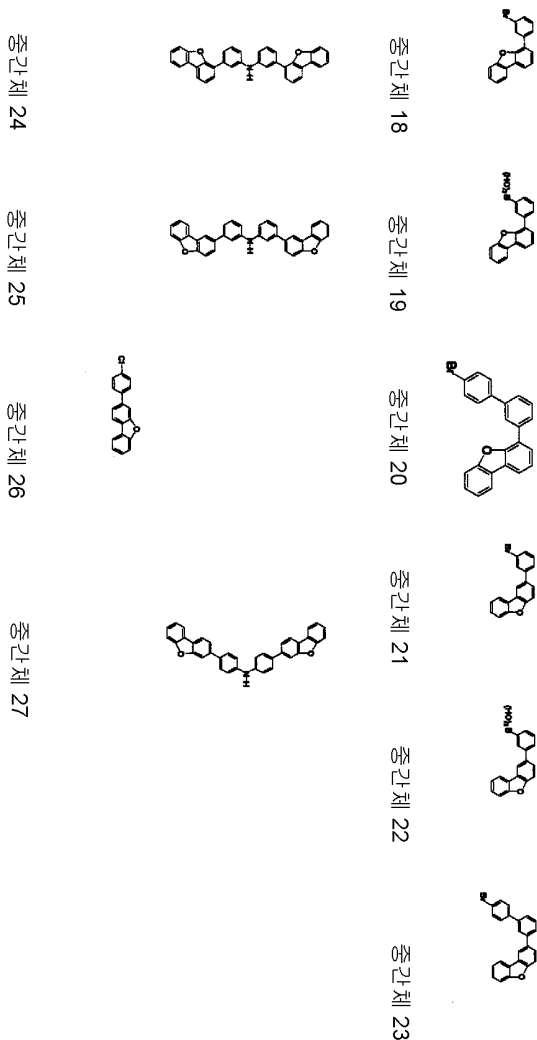
[0284] [실시예]

[0285] 다음으로, 실시예 및 비교예에 의해, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이러한 예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다.

[0286] 합성예 1 내지 17 및 18 내지 27에서 합성한 중간체 1 내지 17 및 18 내지 27의 구조는 하기와 같다.



[0287]



[0288]

[0289] <합성예 1(중간체 1의 합성)>

[0290] 아르곤 기류 하, 1000ml의 3구 플라스크에 4-브로모바이페닐을 47g, 요오드를 23g, 과요오드산 이수화물을 9.4g, 물을 42ml, 아세트산을 360ml, 황산을 11ml 넣고 65℃에서 30분 교반 후, 90℃에서 6시간 반응했다. 반응물을 얼음물에 주입하여 여과했다. 물로 세정 후, 메탄올로 세정하는 것에 의해 67g의 백색 분말을 얻었다. 필드 디스펜스 매스 스펙트럼(이하, FD-MS)의 분석에 의해, C₁₂H₈BrI = 359에 대하여, m/z = 358과 360의 주피크가 얻어졌기 때문에, 중간체 1로 동정했다.

[0291] <합성예 2(중간체 2의 합성)>

[0292] 합성예 1에 있어서, 4-브로모바이페닐 대신에 2-브로모-9,9-다이메틸플루오렌을 사용하는 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 61g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, C₁₅H₁₂BrI = 399에 대하여, m/z= 398과 400의 주피크가 얻어졌기 때문에, 중간체 2로 동정했다.

[0293] <합성예 3(중간체 3의 합성)>

[0294] 다이벤조퓨란 150g(892mmol)과 아세트산 1ℓ를 플라스크에 넣고, 질소 치환하고, 가열 용해시켰다. 브롬 188g(1.18mol)을 때때로 수냉하면서 적하한 후, 공냉하 20시간 교반했다. 석출한 결정을 여별하여, 아세트산, 물로 순차적으로 세정하고, 감압 하 건조시켰다. 얻어진 결정을 감압 증류로 정제한 후, 메탄올로 수회 재결정을 반복하여, 2-브로모다이벤조퓨란 66.8g(수율 31%)을 얻었다.

[0295] 아르곤 분위기 하, 2-브로모다이벤조퓨란 24.7g(100mmol)에 무수 THF 400ml를 가하고, -40℃에서 교반 중에, 1.6M 농도의 n-부틸리튬의 헥세인 용액 63ml(100mmol)를 가했다. 반응 용액을 0℃까지 가열하면서 1시간 교반했다. 반응 용액을 다시 -78℃까지 냉각하고, 붕산 트라이메틸 26.0g(250mmol)의 건조 THF의 50ml 용액을 적하했다. 반응 용액을 실온에서 5시간 교반했다. 1N 염산 200ml를 가하고, 1시간 교반 후, 물층을 제거했다. 유

기층을 황산마그네슘으로 건조시켜, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 고체를 톨루엔으로 세정하여, 다이벤조퓨란-2-보론산 15.2g(수율 72%)을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, $C_{12}H_6BO_3 = 212$ 에 대하여, $m/z = 212$ 의 주피크가 얻어졌기 때문에, 중간체 2로 동정했다.

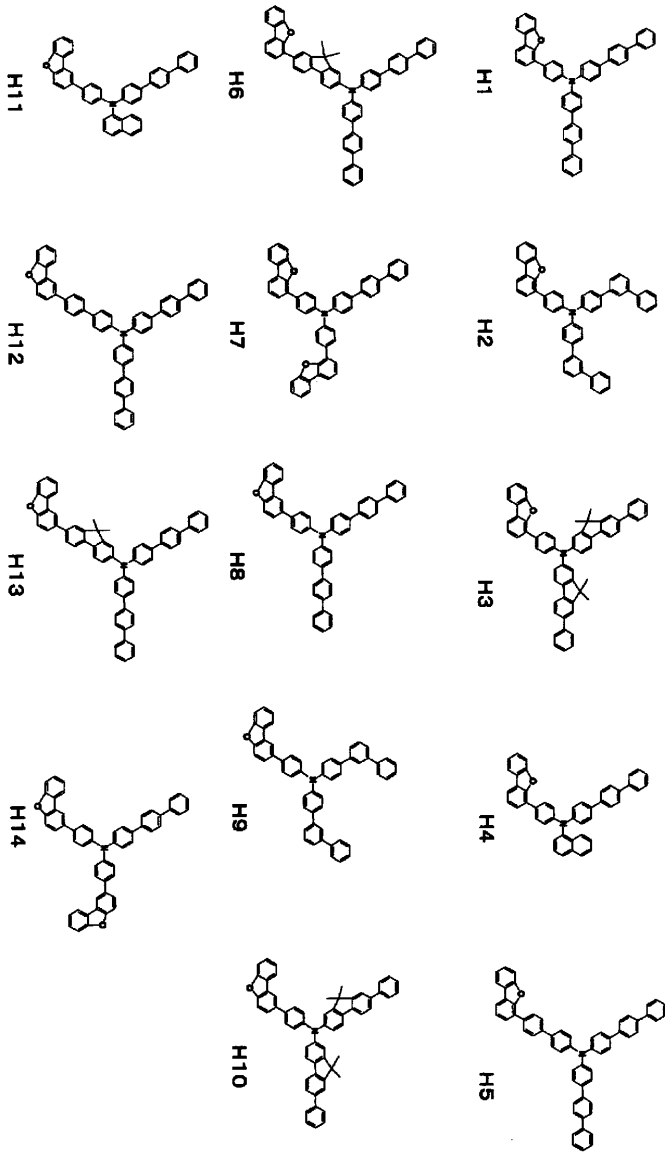
- [0296] <합성예 4(중간체 4의 합성)>
- [0297] m-터페닐 250g(알드리치사제), 요오드화수소산·이수화물 50g, 요오드 75g, 아세트산 750ml 및 진한 황산 25ml를 3구 플라스크에 넣고, 70℃에서 3시간 반응시켰다. 반응 후, 메탄올 5ℓ에 주입하여, 그 후 1시간 교반했다. 이것을 여취하여, 얻어진 결정을 컬럼크로마토그래피를 사용하여 정제하고, 아세토나이트릴로 재결정하여, 백색 분말을 64g 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 4로 동정했다.
- [0298] <합성예 5(중간체 5의 합성)>
- [0299] 아르곤 분위기 하, 4-아이오도브로모벤젠 28.3g(100mmol), 다이벤조퓨란-4-보론산 22.3g(105mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 2.31g(2.00mmol)에 톨루엔 300ml, 2M 농도의 탄산나트륨 수용액 150ml를 가하고, 10시간 환류시키면서 가열했다.
- [0300] 반응 종료 후, 즉시 여과한 후, 물층을 제거했다. 유기층을 황산나트륨으로 건조시킨 후, 농축했다. 잔사를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 4-(4-브로모페닐)다이벤조퓨란의 백색 결정 26.2g을 얻었다(수율 81%). FD-MS의 분석에 의해, 중간체 5로 동정했다.
- [0301] <합성예 6(중간체 6의 합성)>
- [0302] 합성예 5에 있어서, 4-아이오도브로모벤젠 대신에 중간체 1을 36g 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 28.1g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 6으로 동정했다.
- [0303] <합성예 7(중간체 7의 합성)>
- [0304] 합성예 5에 있어서, 4-아이오도브로모벤젠 대신에 중간체 2를 40g 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 30.2g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 7로 동정했다.
- [0305] <합성예 8(중간체 8의 합성)>
- [0306] 합성예 7에 있어서, 다이벤조퓨란-4-보론산 대신에 페닐보론산을 12.8g 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 19.7g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 8로 동정했다.
- [0307] <합성예 9(중간체 9의 합성)>
- [0308] 합성예 5에 있어서, 다이벤조퓨란-4-보론산 대신에 중간체 3을 22.3g 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 23.1g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 9로 동정했다.
- [0309] <합성예 10(중간체 10의 합성)>
- [0310] 합성예 6에 있어서, 다이벤조퓨란-4-보론산 대신에 중간체 3을 22.3g 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 25.8g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 10으로 동정했다.
- [0311] <합성예 11(중간체 11의 합성)>
- [0312] 합성예 7에 있어서, 다이벤조퓨란-4-보론산 대신에 중간체 3을 22.3g 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 27.8g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 11로 동정했다.
- [0313] <합성예 12(중간체 12의 합성)>
- [0314] 아르곤 기류 하, 200ml의 3구 플라스크에 벤즈아마이드(도쿄가세이사제) 5.7g, 4-브로모-p-터페닐(도쿄가세이사제) 32.3g, 요오드화구리(I)(와코순야쿠사제) 1.64g, N,N'-다이메틸에틸렌디아민(알드리치사제) 1.52g, 탄산칼륨(와코순야쿠사제) 23.2g 및 자일렌 120ml를 넣고, 130℃에서 36시간 반응시켰다.
- [0315] 냉각 후, 여과하고 톨루엔으로 세정했다. 추가로 물과 메탄올로 세정한 후, 건조한 결과, 23g의 담황색 분말을 얻었다.
- [0316] 300ml의 3구 플라스크에 상기 분말 23.0g, 수산화칼륨(와코순야쿠사제) 24.8g, 이온 교환수 21ml, 자일렌(와코순야쿠사제) 28ml 및 에탄올(와코순야쿠사제) 15ml를 넣고, 36시간 환류시키면서 가열했다. 반응 종료 후, 톨루엔으로 추출하고, 황산마그네슘으로 건조했다. 이것을 감압 하에서 농축하여, 얻어진 조생성물을 컬럼 정제

했다. 톨루엔으로 재결정하여, 그것을 여취한 후, 건조한 결과, 10.2g의 백색 분말로서 중간체 12를 얻었다.

- [0317] <합성예 13(중간체 13의 합성)>
- [0318] 합성예 12에 있어서, 4-브로모-p-터페닐 대신에 중간체 4를 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 하여 반응을 한 결과, 8.2g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 13으로 동정했다.
- [0319] <합성예 14(중간체 14의 합성)>
- [0320] 합성예 12에 있어서, 4-브로모-p-터페닐 대신에 중간체 8을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 9.1g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 14로 동정했다.
- [0321] <합성예 15(중간체 15의 합성)>
- [0322] 합성예 12에 있어서, 4-브로모-p-터페닐을 16.2g, 벤즈아마이드 대신에 1-아세토아마이드나프탈렌을 8.8g 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 6.2g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 15로 동정했다.
- [0323] <합성예 16(중간체 16의 합성)>
- [0324] 합성예 12에 있어서, 4-브로모-p-터페닐 대신에 중간체 5를 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 하여 반응을 한 결과, 7.3g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 16으로 동정했다.
- [0325] <합성예 17(중간체 17의 합성)>
- [0326] 합성예 12에 있어서, 4-브로모-p-터페닐 대신에 중간체 5를 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 8.1g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 17로 동정했다.
- [0327] <합성예 18(중간체 18의 합성)>
- [0328] 합성예 5에 있어서, 4-아이오도 브로모벤젠 대신에 3-아이오도브로모벤젠을 28.3g 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 21.5g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 18로 동정했다.
- [0329] <합성예 19(중간체 19의 합성)>
- [0330] 합성예 3에 있어서, 2-브로모다이벤조퓨란 대신에 중간체 18을 32.3g 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 20.2g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 19로 동정했다.
- [0331] <합성예 20(중간체 20의 합성)>
- [0332] 합성예 5에 있어서, 다이벤조퓨란-4-보론산 대신에 중간체 19를 30.3g 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 31.9g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 20으로 동정했다.
- [0333] <합성예 21(중간체 21의 합성)>
- [0334] 합성예 18에 있어서, 다이벤조퓨란-4-보론산 대신에 중간체 3을 22.3g 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 25.9g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 21로 동정했다.
- [0335] <합성예 22(중간체 22의 합성)>
- [0336] 합성예 3에 있어서, 2-브로모다이벤조퓨란 대신에 중간체 21을 32.3g 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 21.6g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 22로 동정했다.
- [0337] <합성예 23(중간체 23의 합성)>
- [0338] 합성예 5에 있어서, 다이벤조퓨란-4-보론산 대신에 중간체 22를 30.3g 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 30.6g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 23으로 동정했다.
- [0339] <합성예 24(중간체 24의 합성)>
- [0340] 합성예 12에 있어서, 4-브로모-p-터페닐 대신에 중간체 18을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 9.8g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 24로 동정했다.
- [0341] <합성예 25(중간체 25의 합성)>
- [0342] 합성예 12에 있어서, 4-브로모-p-터페닐 대신에 중간체 21을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결

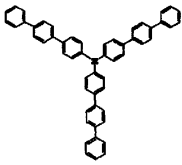
과, 10.2g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 25로 동정했다.

- [0343] <합성예 26(중간체 26의 합성)>
- [0344] 아르곤 분위기 하, 1-브로모-3-플루오로-4-아이오도벤젠 120.0g(399mmol), 2-메톡시페닐보론산 72.7g(479mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 9.2g(7.96mmol)에 톨루엔 1000ml, 2M 농도의 탄산나트륨 수용액 500ml를 가하여, 10시간 환류시키면서 가열했다.
- [0345] 반응 종료 후, 즉시 여과한 후, 물층을 제거했다. 유기층을 황산나트륨으로 건조시킨 후, 농축했다. 잔사를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 4-브로모-2-플루오로-2'-메톡시바이페닐의 백색 결정 89.6g을 얻었다(수율 80%).
- [0346] 아르곤 분위기 하, 4-브로모-2-플루오로-2'-메톡시바이페닐 89.6g(319mmol)에 다이클로로메테인 900ml를 가하여, 수냉 하 교반했다. 삼브롬화붕소 95.9g(382mmol)을 적하하여 가하고, 그 후 실온에서 12시간 교반했다.
- [0347] 반응 종료 후, 물 200ml를 가하고, 1시간 교반 후, 물층을 제거했다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 농축했다. 잔사를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 4-브로모-2-플루오로-2'-하이드록시바이페닐의 백색 결정 68.1g을 얻었다(수율 70%).
- [0348] 4-브로모-2-플루오로-2'-하이드록시바이페닐 68.1g(255mmol), 탄산칼륨 70.4g(510mmol)에 N-메틸피롤리돈 1500ml를 가하여, 180℃에서 3시간 교반했다.
- [0349] 반응 종료 후, 물을 가하여, 톨루엔으로 추출했다. 유기층을 황산나트륨으로 건조시킨 후, 농축했다. 잔사를 톨루엔으로부터 재결정하고 정제하여, 3-브로모다이벤조퓨란의 백색 결정 44.2g을 얻었다(수율 60%).
- [0350] 아르곤 분위기 하, 3-브로모다이벤조퓨란 34.2g(138mmol), 4-클로로페닐보론산 26.0g(166mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 3.2g(2.77mmol)에 톨루엔 350ml, 2M 농도의 탄산나트륨 수용액 170ml를 가하여, 12시간 환류시키면서 가열했다.
- [0351] 반응 종료 후, 즉시 여과한 후, 물층을 제거했다. 유기층을 황산나트륨으로 건조시킨 후, 농축했다. 잔사를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 23.1g의 백색 결정을 얻었다(수율 60%). FD-MS의 분석에 의해, 중간체 26으로 동정했다.
- [0352] <합성예 27(중간체 27의 합성)>
- [0353] 합성예 12에 있어서, 4-브로모-p-터페닐 대신에 중간체 26을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 8.5g의 백색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 중간체 27로 동정했다.
- [0354] 하기 합성 실시예 1 내지 14에서 합성한 본 발명의 방향족 아민 유도체인 화합물 H1 내지 H14, 및 비교예 1 내지 4에서 사용한 비교 화합물 1 내지 4의 구조는 하기와 같다.

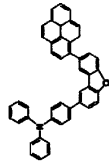


[0355]

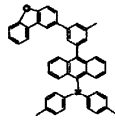
비교 화합물 4



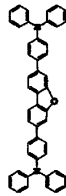
비교 화합물 1



비교 화합물 2



비교 화합물 3



[0356]

[0357]

[합성 실시예 1(화합물 H1의 합성)]

[0358]

아르곤 기류 하, 중간체 5를 6.5g, 중간체 12를 9.5g, t-부톡시나트륨을 2.6g(히로시마와코사제), 트리스(다이벤질리튬아세톤)다이플라툼(0)을 92mg(알드리치사제), 트라이-t-부틸포스핀을 42mg 및 탈수 톨루엔을 100ml 넣고, 80℃에서 8시간 반응시켰다.

[0359]

냉각 후, 물 500ml를 가하고, 혼합물을 셀라이트 여과하고, 여과액을 톨루엔으로 추출하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 이것을 감압 하에서 농축하여, 얻어진 조생성물을 컬럼 정제하고, 톨루엔으로 재결정하고, 그것을 여취한 후, 건조한 결과, 8.1g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H1로 동정했다.

[0360]

[합성 실시예 2(화합물 H2의 합성)]

[0361]

합성 실시예 1에 있어서, 중간체 12 대신에 중간체 13을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 7.6g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H2로 동정했다.

[0362]

[합성 실시예 3(화합물 H3의 합성)]

[0363]

합성 실시예 1에 있어서, 중간체 12 대신에 중간체 14를 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 8.4g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H3으로 동정했다.

[0364]

[합성 실시예 4(화합물 H4의 합성)]

[0365]

합성 실시예 1에 있어서, 중간체 12 대신에 중간체 15를 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 4.6g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H4로 동정했다.

[0366]

[합성 실시예 5(화합물 H5의 합성)]

[0367]

합성 실시예 1에 있어서, 중간체 5 대신에 중간체 6을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 8.3g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H5로 동정했다.

- [0368] [합성 실시예 6(화합물 H6의 합성)]
- [0369] 합성 실시예 1에 있어서, 중간체 5 대신에 중간체 7을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 7.3g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H6으로 동정했다.
- [0370] [합성 실시예 7(화합물 H7의 합성)]
- [0371] 합성 실시예 1에 있어서, 중간체 5 대신에 4-브로모-p-터페닐을 사용하고, 중간체 12 대신에 중간체 16을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 6.5g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H7로 동정했다.
- [0372] [합성 실시예 8(화합물 H8의 합성)]
- [0373] 합성 실시예 1에 있어서, 중간체 5 대신에 중간체 9를 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 7.9g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H8로 동정했다.
- [0374] [합성 실시예 9(화합물 H9의 합성)]
- [0375] 합성 실시예 8에 있어서, 중간체 12 대신에 중간체 13을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 7.1g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H9로 동정했다.
- [0376] [합성 실시예 10(화합물 H10의 합성)]
- [0377] 합성 실시예 8에 있어서, 중간체 12 대신에 중간체 14를 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 7.6g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H10으로 동정했다.
- [0378] [합성 실시예 11(화합물 H11의 합성)]
- [0379] 합성 실시예 8에 있어서, 중간체 12 대신에 중간체 15를 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 4.9g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H11로 동정했다.
- [0380] [합성 실시예 12(화합물 H12의 합성)]
- [0381] 합성 실시예 8에 있어서, 중간체 9 대신에 중간체 10을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 5.9g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H12로 동정했다.
- [0382] [합성 실시예 13(화합물 H13의 합성)]
- [0383] 합성 실시예 8에 있어서, 중간체 9 대신에 중간체 11을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 7.9g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H13으로 동정했다.
- [0384] [합성 실시예 14(화합물 H14의 합성)]
- [0385] 합성 실시예 8에 있어서, 중간체 9 대신에 4-브로모-p-터페닐을 사용하고, 중간체 12 대신에 중간체 17을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 6.1g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H7로 동정했다.
- [0386] [합성 실시예 15(화합물 H15의 합성)]
- [0387] 합성 실시예 1에 있어서, 중간체 5 대신에 중간체 18을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 6.9g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H15로 동정했다.
- [0388] [합성 실시예 16(화합물 H16의 합성)]
- [0389] 합성 실시예 1에 있어서, 중간체 5 대신에 중간체 20을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 7.1g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H16으로 동정했다.
- [0390] [합성 실시예 17(화합물 H17의 합성)]
- [0391] 합성 실시예 1에 있어서, 중간체 5 대신에 4-브로모-p-터페닐을 사용하고, 중간체 12 대신에 중간체 24를 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 4.6g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H17로 동정했다.
- [0392] [합성 실시예 18(화합물 H18의 합성)]

[0393] 합성 실시예 1에 있어서, 중간체 5 대신에 중간체 21을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 6.6g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H18로 동정했다.

[0394] [합성 실시예 19(화합물 H19의 합성)]

[0395] 합성 실시예 1에 있어서, 중간체 5 대신에 중간체 23을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 5.1g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H19로 동정했다.

[0396] [합성 실시예 20(화합물 H20의 합성)]

[0397] 합성 실시예 1에 있어서, 중간체 5 대신에 4-브로모-p-터페닐을 사용하고, 중간체 12 대신에 중간체 25를 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 4.7g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H20으로 동정했다.

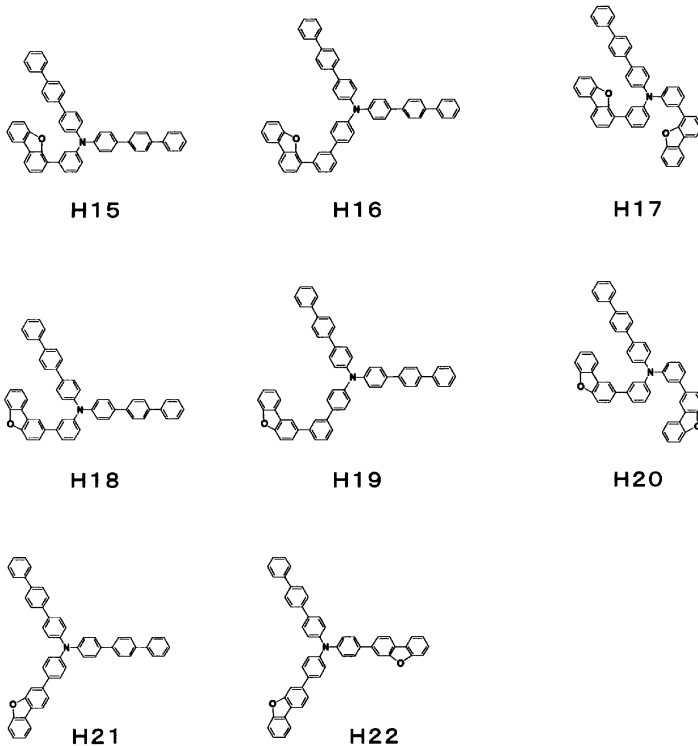
[0398] [합성 실시예 21(화합물 H21의 합성)]

[0399] 합성 실시예 1에 있어서, 중간체 5 대신에 중간체 26을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 5.3g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H21로 동정했다.

[0400] [합성 실시예 22(화합물 H22의 합성)]

[0401] 합성 실시예 1에 있어서, 중간체 5 대신에 4-브로모-p-터페닐을 사용하고, 중간체 12 대신에 중간체 27을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 반응을 한 결과, 4.2g의 담황색 분말을 얻었다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 H22로 동정했다.

[0402] 화합물 H15 내지 22의 구조식을 이하에 나타낸다.



[0403]

[0404] [실시예 1(유기 EL 소자의 제조)]

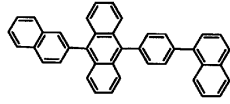
[0405] 25mm×75mm×1.1mm 두께의 ITO 투명 전극 부착 유리 기판(지오메텍사제)을 아이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 행한 후, UV 오존 세정을 30분간 실행했다.

[0406] 세정 후의 투명 전극 라인 부착 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 투명 전극 라인이 형성되어 있는 측의 면상에 상기 투명 전극을 덮도록 하여 막 두께 80nm의 화합물 H1층을 성막했다. 이 막은 정공 주입·정공 수송층으로서 기능한다. 추가로, 막 두께 40nm의 하기 화합물 EM1을 증착하여 성막했다. 동시에 발광 분자로서, 하기의 스타이릴기를 갖는 아민 화합물 D1을, EM1과 D1의 증량비가 40:2가 되도록 하여 증

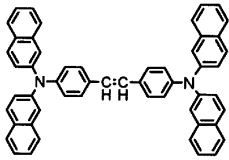
착했다. 이 막은 발광층으로서 기능한다.

[0407] 이 막상에 막 두께 10nm의 하기 Alq막을 성막했다. 이것은 전자 주입층으로서 기능한다. 그 후, 환원성 도펀트인 Li(Li원: 사에스게터사제)와 Alq를 2원 증착시켜, 전자 주입층(음극)으로서 Alq:Li막(막 두께 10nm)을 형성했다. 이 Alq:Li막 상에 금속 Al을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 EL 소자를 형성했다.

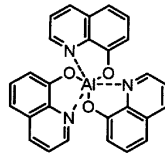
[0408] 또한, 얻어진 유기 EL 소자에 대하여, 발광 효율을 측정하고, 발광색을 관찰했다. 발광 효율은 미놀타제 CS1000을 사용하여 휘도를 측정하여, 10mA/cm²에 있어서의 발광 효율을 산출했다. 또한, 초기 휘도 5000cd/m², 실온, DC 정전류 구동에서의 발광의 반감 수명을 측정한 결과를 표 1에 나타낸다.



EM 1



D 1



Alq

[0409]

[실시예 2 내지 14(유기 EL 소자의 제조)]

[0410]

[0411] 실시예 1에 있어서, 정공 수송 재료로서 화합물 H1 대신에 표 1에 기재된 화합물을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0412]

[0413] 얻어진 유기 EL 소자에 대하여, 발광 효율을 측정하고, 발광색을 관찰하고, 또한 초기 휘도 5000cd/m², 실온, DC 정전류 구동에서의 발광의 반감 수명을 측정한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0414]

[비교예 1 내지 4]

[0415]

[0416] 실시예 1에 있어서, 정공 수송 재료로서 화합물 H1 대신에 상기 비교 화합물 1(비교예 1) 내지 비교 화합물 4(비교예 4)를 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0417]

[0418] 또한, 얻어진 유기 EL 소자에 대하여, 발광 효율을 측정하고, 발광색을 관찰하고, 또한 초기 휘도 5000cd/m², 실온, DC 정전류 구동에서의 발광의 반감 수명을 측정한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0419]

[실시예 15(유기 EL 소자의 제조)]

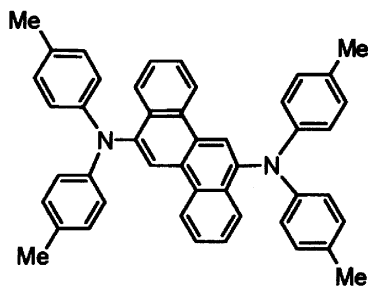
[0417]

[0417] 실시예 1에 있어서, 스타이릴기를 갖는 아민 화합물 D1 대신에 하기 아릴아민 화합물 D2를 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작했다. 화합물 D2에 있어서의 Me는 메틸기이다.

[0418]

[0418] 얻어진 유기 EL 소자에 대하여, 발광 효율을 측정하고, 발광색을 관찰하고, 또한 초기 휘도 5000cd/m², 실온, DC 정전류 구동에서의 발광의 반감 수명을 측정한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0419]



D 2

[0419]

[0420] [비교예 5]

[0421] 실시예 15에 있어서, 정공 수송 재료로서 화합물 H1 대신에 상기 비교 화합물 1을 사용한 것을 제외하고는 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0422] 얻어진 유기 EL 소자에 대하여, 발광 효율을 측정하고, 발광색을 관찰하고, 또한 초기 휘도 5000cd/m², 실온, DC 정전류 구동에서의 발광의 반감 수명을 측정한 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

실시예/비교예	정공 수송 재료	발광색	반감 수명 (시간)
실시예 1	H1	청색	480
2	H2	청색	450
3	H3	청색	390
4	H4	청색	400
5	H5	청색	420
6	H6	청색	450
7	H7	청색	430
8	H8	청색	450
9	H9	청색	430
10	H10	청색	400
11	H11	청색	390
12	H12	청색	410
13	H13	청색	430
14	H14	청색	440
15	H15	청색	410
18	H16	청색	390
17	H19	청색	400
18	H1	청색	450
비교예 1	비교 화합물 1	청색	130
2	2	청색	160
3	3	청색	90
4	4	청색	260
5	1	청색	120

[0423]

[0424] [산업상 이용 가능성]

[0425] 이상에서 상세하게 설명한 바와 같이, 본 발명의 방향족 아민 유도체는 분자가 결정화하기 어렵고, 이것을 유기 박막층에 함유시키는 것에 의해, 유기 EL 소자를 제조할 때의 수율이 향상하여, 수명이 긴 유기 EL 소자를 실현할 수 있다.