



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월23일
 (11) 등록번호 10-1719173
 (24) 등록일자 2017년03월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09K 11/06 (2006.01) C07D 209/86 (2006.01)
 C07D 401/14 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7024540
 (22) 출원일자(국제) 2011년01월27일
 심사청구일자 2015년10월02일
 (85) 번역문제출일자 2012년09월20일
 (65) 공개번호 10-2013-0009972
 (43) 공개일자 2013년01월24일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/051640
 (87) 국제공개번호 WO 2011/105161
 국제공개일자 2011년09월01일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-042295 2010년02월26일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2009263579 A
 JP2009170817 A
 JP2009114370 A
 KR1020080069216 A

(73) 특허권자
 신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시카가이샤
 일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고
 (72) 발명자
 타다 마사시
 일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자
 나카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠가가쿠 가부
 시키가이샤 내
 오가와 준야
 일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자
 나카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠가가쿠 가부
 시키가이샤 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 윤동열

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 김효욱

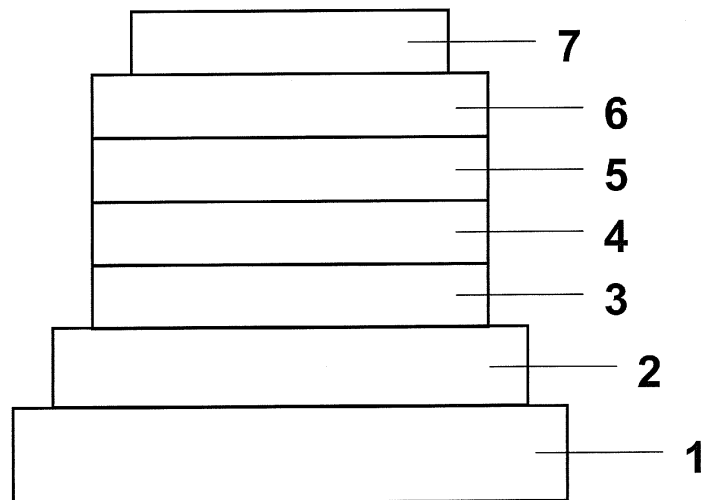
(54) 발명의 명칭 **유기 전계 발광 소자**

(57) 요약

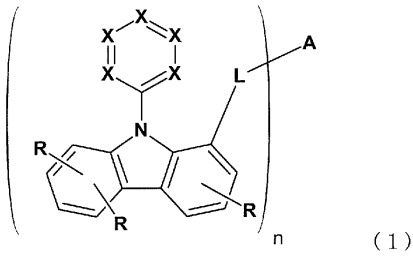
본 발명은 소자의 발광 효율을 개선하고, 구동 안정성을 충분히 확보하면서 간략한 구성을 가지는 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)를 제공한다.

이 유기 EL 소자는 기판상에 적층된 양극과 음극 사이에 유기층을 가지며, 발광층, 정공 수송층, 전자 수송층 및

(뒷면에 계속)
대표도 - 도1



정공 저지층에서 선택되는 적어도 하나의 유기층에 하기 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물을 함유한다. 인광 발광성 도펀트와 호스트 재료를 포함하는 발광층에 이 카르바졸 화합물을 함유하는 경우에는 카르바졸 화합물을 호스트 재료로서 함유하는 유기 전계 발광 소자이다.



식(1)에서 X는 C-Y 또는 질소이고, Y는 수소, 알킬기, 시클로알킬기 또는 방향족기이다. n은 2~4의 정수이고, A는 n개의 방향족기이며, L은 직접 결합 또는 2개의 방향족기이고, R은 수소, 알킬기 또는 시클로알킬기이다.

(72) 발명자

카이 타카히로

일본국 후쿠오카현 기타큐슈시 토바타쿠 오아자 나카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠가가쿠 가부시키가이샤 내

마츠모토 메구미

일본국 후쿠오카현 기타큐슈시 토바타쿠 오아자 나카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠가가쿠 가부시키가이샤 내

츠츠미 야스히사

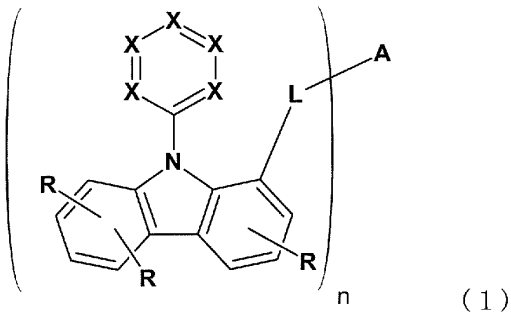
일본국 도쿄도 치요다구 소토칸다 4쵸메 14만 1고 신닛테츠가가쿠 가부시키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

기판상에 양극, 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 발광층, 정공 수송층, 전자 수송층, 및 정공 저지층으로 이루어지는 균에서 선택되는 적어도 하나의 층에 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물을 함유시킨 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.



일반식(1) 중, X는 각각 독립적으로 C-Y 또는 질소를 나타내고, Y는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 3~11의 시클로알킬기, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~18의 방향족 복소환기를 나타낸다. n은 2~4의 정수를 나타내고, A는 n개의 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~50의 방향족 복소환기를 나타내며, L은 직접 결합을 나타내고, R은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 3~11의 시클로알킬기를 나타낸다. 단, A는 축환 구조를 포함하지 않는다.

청구항 2

제1항에 있어서,

일반식(1)에 있어서, n이 2 또는 3인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물을 함유시킨 층이, 인광 발광 도펀트를 함유하는 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 전계 발광 소자용의 유기 전계 발광 소자용 재료 및 이것을 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이며, 자세하게는 유기 화합물로 이루어지는 발광층에 전계를 걸어 빛을 방출하는 박막형 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 유기 전계 발광 소자(이하, 유기 EL 소자라고 함)는 그 가장 간단한 구조로서, 발광층 및 상기 층들 사이에 긴 한 쌍의 대향전극으로 구성되어 있다. 즉, 유기 EL 소자에서는 양쪽 전극간에 전계가 인가되면, 음극으로부터 전자가 주입되고 양극으로부터 정공이 주입되며, 이들이 발광층에 있어서 재결합하여 빛을 방출하는

현상을 이용한다.

[0003] 최근, 유기 박막을 이용한 유기 EL 소자의 개발이 이루어지게 되었다. 특히 발광 효율을 높이기 위해 전극으로부터 캐리어 주입의 효율 향상을 목적으로 해서 전극의 종류를 최적화하고, 방향족 디아민으로 이루어지는 정공 수송층과 8-하이드록시퀴놀린알루미늄 착체(이하, Alq3라고 함)로 이루어지는 발광층을 전극간에 박막으로서 마련한 소자의 개발로 인해, 종래의 안트라센 등의 단결정을 이용한 소자와 비교해서 대폭적인 발광 효율의 개선이 이루어진 점에서, 자발광·고속 응답성과 같은 특징을 가지는 고성능 플랫 패널에 대한 실용화를 목표로 해서 진행되어 왔다.

[0004] 또한 소자의 발광 효율을 올리는 시도로서, 형광이 아니라 인광을 이용하는 것도 검토되고 있다. 상기의 방향족 디아민으로 이루어지는 정공 수송층과 Alq3로 이루어지는 발광층을 마련한 소자를 비롯한 많은 소자가 형광 발광을 이용한 것이었는데, 인광 발광을 이용하는 즉, 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 이용함으로써, 종래의 형광(일중항)을 이용한 소자에 비해 3~4배 정도의 효율 향상이 기대된다. 이러한 목적을 위해 쿠마린(coumarin) 유도체나 벤조페논 유도체를 발광층으로 하는 것이 검토되어 왔지만 매우 낮은 휘도밖에 얻어지지 않았다. 또한 삼중항 상태를 이용하는 시도로서 유로퓸 착체를 이용하는 것이 검토되어 왔지만, 이것도 고효율의 발광에는 이르지 않았다. 최근에는 특허문헌 1에 제시된 바와 같이 발광의 고효율화나 장수명화를 목적으로 이리듐 착체 등의 유기 금속 착체를 중심으로 인광 발광 도펀트 재료의 연구가 다수 이루어지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허공보 2005-093159호
- (특허문헌 0002) W02005/057987호 공보
- (특허문헌 0003) 일본국 공개특허공보 2005-132820호
- (특허문헌 0004) 일본국 공개특허공보 2004-071500호

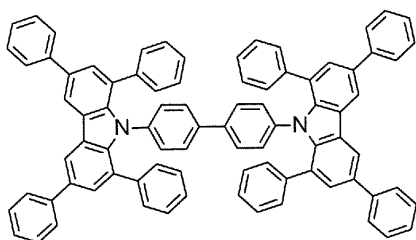
발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 높은 발광 효율을 얻기 위해서는 상기 도펀트 재료와 동시에, 사용하는 호스트 재료가 중요해진다. 호스트 재료로서 제안되어 있는 대표적인 것으로서, 특허문헌 2에 소개되어 있는 카르바졸 화합물의 4,4'-비스(9-카르바졸릴)비페닐(이하, CBP라고 함)을 들 수 있다. CBP는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 착체(이하, Ir(ppy)₃라고 함)로 대표되는 녹색 인광 발광 재료의 호스트 재료로서 사용했을 경우, CBP는 정공을 흘려보내기 쉽고 전자를 흘려보내기 어려운 특성상, 전하 주입 밸런스가 무너져 과잉 정공이 전자 수송층측으로 유출되고, 결과적으로 Ir(ppy)₃로부터의 발광 효율이 저하된다.

[0007] 상술한 바와 같이, 유기 EL 소자에서 높은 발광 효율을 얻기 위해서는, 높은 삼중항 여기 에너지를 가지면서, 양 전하(정공·전자) 주입 수송 특성에 있어서 균형이 잡힌 호스트 재료가 필요하다. 또한 전기 화학적으로 안정적이고 높은 내열성과 함께 뛰어난 아몰퍼스(amorphous) 안정성을 구비한 화합물이 요망되고 있어, 한층 더 개량이 요구되고 있다.

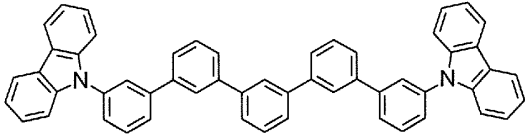
[0008] 특허문헌 1에는 유기 EL 소자의 호스트 재료로서 아래에 나타내는 것과 같은 카르바졸 화합물이 개시되어 있다.



[0009]

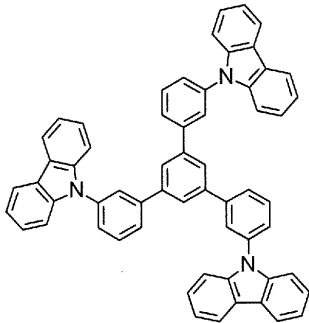
[0010] 그러나 이 카르바졸 화합물은 카르바졸의 3, 6위치에 페닐기를 가지기 때문에 충분한 발광 효율이 얻어지지 않을 것으로 추정된다.

[0011] 특허문헌 2에는 유기 EL 소자의 호스트 재료로서 아래에 나타내는 것과 같은 카르바졸 화합물이 개시되어 있다.



[0012]

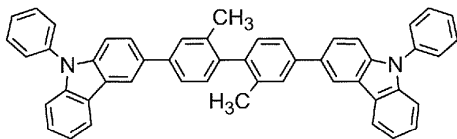
[0013] 특허문헌 3에는 유기 EL 소자의 호스트 재료로서 아래에 나타내는 것과 같은 카르바졸 화합물이 개시되어 있다.



[0014]

[0015] 그러나 상기 화합물은 카르바졸이 9위치에서 연결된 화합물을 개시할 뿐, 1위치에서 연결된 화합물을 이용한 유기 EL 소자의 유용성을 개시한 것은 아니다.

[0016] 특허문헌 4에는 유기 EL 소자의 호스트 재료로서 아래에 나타내는 것과 같은 카르바졸 화합물이 개시되어 있다.



[0017]

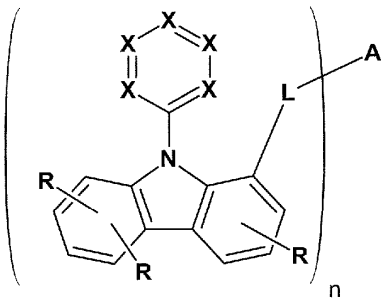
[0018] 그러나 상기 화합물은 카르바졸이 3위치에서 연결된 화합물을 개시할 뿐, 1위치에서 연결된 화합물을 이용한 유기 EL 소자의 유용성을 개시한 것은 아니다.

[0019] 유기 EL 소자를 플랫 패널 디스플레이 등의 표시 소자에 응용하기 위해서는, 소자의 발광 효율을 개선하는 동시에 구동시의 안정성을 충분히 확보할 필요가 있다. 본 발명은 상기 실정을 감안하여, 고효율이면서 높은 구동 안정성을 가진 실용상 유용한 유기 EL 소자 및 그것에 적합한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 2개 이상의 카르바졸환을 1위치에서 연결기를 통해 연결시킨 9위치에 특정 치환기를 가지는 카르바졸 화합물을 유기 EL 소자로서 사용함으로써 뛰어난 특성을 나타내는 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0021] 본 발명은 기관상에, 양극, 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 발광층, 정공 수송층, 전자 수송층, 및 정공 저지층으로 이루어지는 균에서 선택되는 적어도 하나의 층에 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물을 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.



[0022]

[0023] 일반식(1) 중, X는 각각 독립적으로 C-Y 또는 질소를 나타내고, Y는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 3~11의 시클로알킬기, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~18의 방향족 복소환기를 나타낸다. n은 2~4의 정수를 나타내고, A는 n개의 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~50의 방향족 복소환기를 나타내며, L은 각각 독립적으로 직접 결합, 축환 구조가 아닌 2개의 탄소수 6~10의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~10의 방향족 복소환기를 나타내고, R은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 3~11의 시클로알킬기를 나타낸다. 단, L이 직접 결합일 경우, A는 축환 구조가 아니다.

[0024] 일반식(1)에 있어서, L이 직접 결합, 5원환 또는 6원환으로 구성되는 2개의 방향족 탄화수소기, 5원환 또는 6원환으로 구성되는 2개의 방향족 복소환기 중 어느 하나인 것이 바람직하고, 직접 결합, 페닐렌기, 6원환으로 구성되는 2개의 방향족 복소환기 중 어느 하나인 것이 보다 바람직하다. 또한 일반식(1)에서 n은 2~4인데, 2 또는 3인 것이 바람직하다.

[0025] 또한 상기 유기 전계 발광 소자는 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물과 인광 발광 도펀트를 함유하는 발광 층을 가지는 것이 바람직하다.

[0026] 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물은 1, 9위치에 단환(單環)의 방향족 기를 치환하고, 1위치상의 방향족기로 연결된 카르바졸 골격을 2개 이상 가짐으로써, 정공, 전자 이동 속도의 미세 조정, 및 이온화 포텐셜(IP), 전자 친화력(EA), 삼중항 여기 에너지(T1)의 각종 에너지값의 제어가 가능해진다고 생각된다. 또한 상기 카르바졸 화합물은 산화, 환원, 여기의 각 활성 상태에서 안정성을 향상시킬 수 있다고 생각되며, 동시에 양호한 아몰퍼스 특성을 가진다. 이상의 점에서 구동 수명이 길고, 내구성이 높은 유기 EL 소자를 실현할 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 의하면, 소자의 발광 효율을 개선하고, 구동 안정성을 충분히 확보하면서 간략한 구성을 가지는 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 유기 EL 소자의 하나의 구조예를 나타내는 단면도이다.

도 2는 화합물 A-1의 ¹H-NMR 차트를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 상기 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물을 특정 층에 함유한다. 일반식(1)에서 n은 2~4의 정수이고, A는 n개의 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~50의 방향족 복소환기이다. 즉, 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물은 n개의 카르바졸 함유기가, n개의 기 A에 결합한 구조를 가진다.

[0030] 일반식(1)에서 X는 각각 독립적으로 C-Y 또는 질소를 나타내고, Y는 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 3~11의 시클로알킬기, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~17의 방향족 복소환기를 나타낸다. Y가 복수개 존재할 경우에는 같아도 되고 달라도 된다.

[0031] 일반식(1)에서 X는 각각 독립적으로 C-Y 또는 질소를 나타내는데, X가 질소일 경우, 그 수는 1~3개가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~2개이다.

[0032] 일반식(1)에서 X가 C-Y일 경우, Y는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 3~11의

시클로알킬기, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~17의 방향족 복소환기를 나타낸다. 바람직하게는 수소, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 3~8의 시클로알킬기, 탄소수 6~14의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~13의 방향족 복소환기이다. 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기일 경우, 축환 구조가 아닌 것이 바람직하다.

[0033] 알킬기 또는 시클로알킬기의 구체예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 시클로헥실기, 메틸시클로헥실기 등을 들 수 있으며, 직쇄여도 되고 분기되어 있어도 된다. 바람직하게는 탄소수 1~6의 알킬기 또는 시클로헥실기, 메틸시클로헥실기이다. 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 메틸시클로헥실기이다.

[0034] 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기의 구체예로는 벤젠, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 페난트렌, 플루오란텐, 피렌, 크리센, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴놀살린, 나프티리딘, 카르바졸, 아크리딘, 페난트롤린, 페나진, 벤조푸란, 디벤조푸란, 크산텐, 옥산트렌(oxanthrene), 페녹사진, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 티오크산텐, 티안트렌(thianthrene), 페녹사티인(phenoxathiine), 페노티아진 또는 이들의 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물에서 수소를 제거하고 생기는 1가의 기 등을 들 수 있다. 상기 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물의 구체예로는 예를 들면 비페닐, 터페닐, 비피리딘, 비피리미딘, 비트리아진, 비스트리아질벤젠, 비나프탈렌, 페닐피리딘, 디페닐피리딘, 디페닐피리미딘, 디페닐트리아진, 페닐카르바졸, 피리딜카르바졸 등에서 수소를 제거하고 생기는 1가의 기 등을 들 수 있고, 결합 위치는 한정되지 않으며, 말단의 환이어도 되고 중앙부의 환이어도 된다.

[0035] 바람직한 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기의 구체예로는 벤젠, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 카르바졸, 디벤조푸란, 옥산트렌, 페녹사진, 디벤조티오펜, 티안트렌, 페노티아진 또는 이들의 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물에서 수소를 제거하고 생기는 1가의 기이며, 보다 바람직하게는 벤젠, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 디벤조푸란, 디벤조티오펜 또는 이들의 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물에서 수소를 제거하고 생기는 1가의 기이다.

[0036] 일반식(1)에서 복수의 R은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 3~11의 시클로알킬기를 나타낸다. 바람직하게는 수소, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 3~8의 시클로알킬기이다. 알킬기 또는 시클로알킬기의 구체예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 시클로헥실기, 메틸시클로헥실기 등을 들 수 있다. 바람직한 R은 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 메틸시클로헥실기이고, 보다 바람직하게는 수소이다.

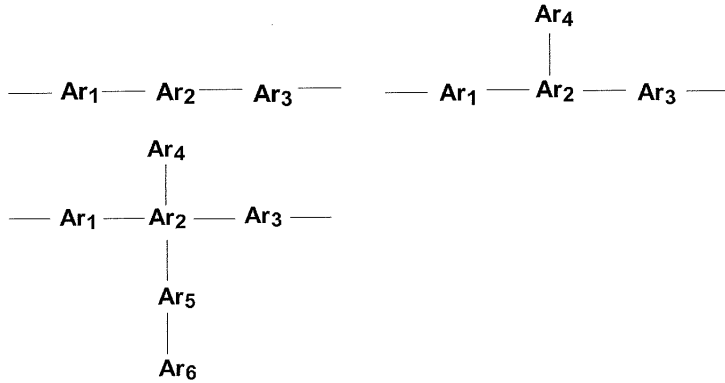
[0037] 일반식(1)에서 n은 2~4의 정수를 나타낸다. 바람직하게는, n은 2 또는 3, 보다 바람직하게는 2이다.

[0038] 일반식(1)에서 A는 n가의 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~50의 방향족 복소환기를 나타낸다. 바람직하게는 n가의 탄소수 6~36의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~36의 방향족 복소환기이다.

[0039] A가 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기일 경우, 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기의 구체예로는 벤젠, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 페난트렌, 플루오란텐, 피렌, 크리센, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴놀살린, 나프티리딘, 카르바졸, 아크리딘, 페난트롤린, 페나진, 벤조푸란, 디벤조푸란, 크산텐, 옥산트렌, 페녹사진, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 티오크산텐, 티안트렌, 페녹사티인, 페노티아진 또는 이들의 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물에서 n개의 수소를 제거하고 생기는 n가의 기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 벤젠, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 페난트렌, 플루오란텐, 피렌, 크리센, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴놀살린, 나프티리딘, 카르바졸, 아크리딘, 벤조푸란, 디벤조푸란, 페녹사진, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 페노티아진 또는 이들의 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물에서 n개의 수소를 제거하고 생기는 n가의 기이며, 보다 바람직하게는 벤젠, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 카르바졸, 디벤조푸란, 디벤조티오펜 또는 이들의 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물에서 n개의 수소를 제거하고 생기는 n가의 기이다. 상기 방향환이 복수 연결될 경우, 그들은 같아도 되고 달라도 된다. 상기 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물에서 n개의 수소를 제거하고 생기는 n가의 기의 구체예로는 예를 들면 비페닐, 터페닐, 비피리딘, 비피리미딘, 비트리아진, 비스트리아질벤젠, 비나프탈렌, 페닐피리딘, 디페닐피리딘, 디페닐피리미딘, 디페닐트리아진, 페닐카르바졸, 피리딜카르바졸 등에서 수소를 제거하고 생기는 기를 들 수 있고, 결합하는 L 또는 카르바졸의 1위치와의 연결 위치는 한정되지 않으며, 말단의 환이어도 되고 중앙부의 환이어도 된다. 상기 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기는 치환기를 가져도 되는데, 치환기를 가질 경우, 바람직한 치환기로는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 3~6의 시클로알킬기, 탄소수 1~2의 알콕시기, 아세틸기 또는 탄소수 6~24의 디아릴아미노기이다. 치환기를 가질 경우, 치환기의 총 수는 1~10이다. 바람직하게는 1~6이며,

보다 바람직하게는 1~4이다. 또한 상기 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기가 2개 이상의 치환기를 가질 경우, 그들은 같아도 되고 달라도 된다. 또한 상기 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기의 탄소수의 계산에 있어서, 치환기를 가질 경우, 그 치환기의 탄소수를 포함한다.

[0040] 여기서 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 생기는 기는 2개의 기일 경우, 예를 들면 하기 식으로 표시된다.



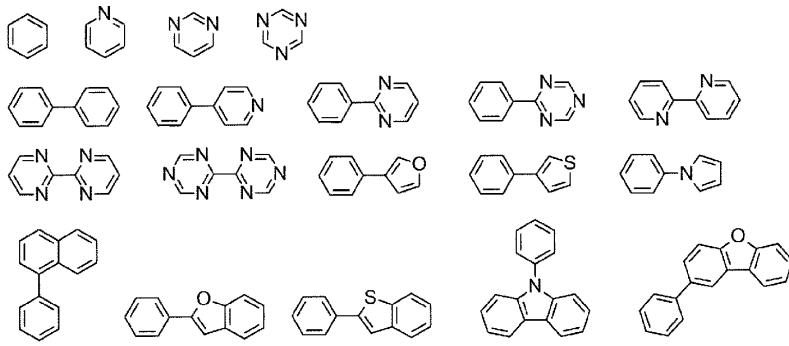
[0041]

[0042] (Ar_1 ~ Ar_6 은 방향환을 나타낸다.)

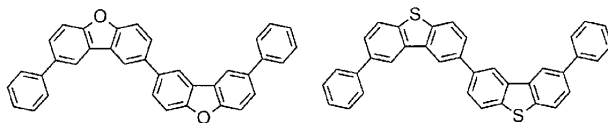
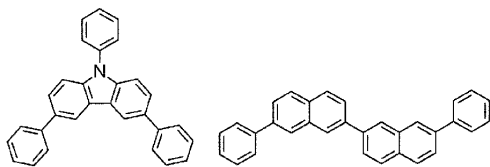
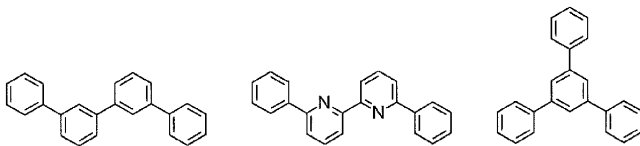
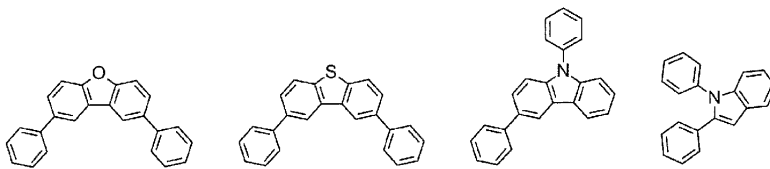
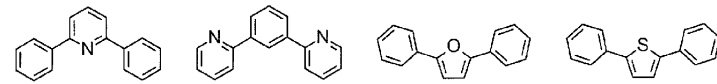
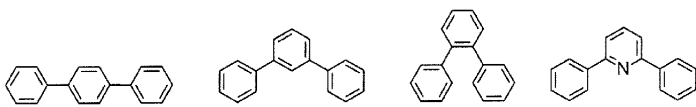
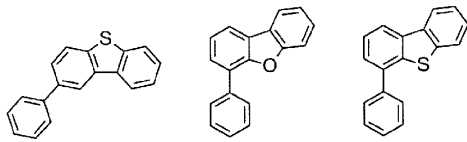
[0043] 일반식(1)에서 L이 직접 결합일 경우, A는 축환 구조가 아닌 n개의 방향족 탄화수소기 또는 n개의 방향족 복소환기이다. 여기서 축환 구조가 아니라는 것은, 복수의 방향환이 연결되는 경우에는, 일반식(1) 중의 n개의 카르바졸환의 1위치와 처음으로 연결되는 방향환이 축환 구조가 아닌 것을 의미하며, 카르바졸환과 연결되지 않는 방향환이 축환이어도 상관없지만, A는 단환 또는 단환이 복수 연결된 n개의 기인 것이 바람직하다.

[0044] 일반식(1)에서 L은 직접 결합, 축환 구조가 아닌 2개의 탄소수 6~10의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~10의 방향족 복소환기를 나타내고, 직접 결합, 5원환 또는 6원환으로 구성되는 2개의 방향족 탄화수소기, 5원환 또는 6원환으로 구성되는 2개의 방향족 복소환기 중 어느 하나인 것이 보다 바람직하고, 직접 결합, 페닐렌기, 6원환으로 구성되는 2개의 방향족 복소환기 중 어느 하나인 것이 보다 바람직하다. 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기의 구체예로는 피롤, 이미다졸, 푸란, 티오펜, 옥사졸, 티아졸, 피라졸, 벤젠, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 피리다진, 트리아진에서 2개의 수소를 제거하고 생기는 2개의 기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 벤젠, 피롤, 푸란, 티오펜, 피리딘, 피리미딘, 트리아진에서 2개의 수소를 제거하고 생기는 기이며, 보다 바람직하게는 벤젠, 피리딘, 피리미딘, 트리아진에서 2개의 수소를 제거하고 생기는 2개의 기이다. 상기 2개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기는 치환기를 가져도 되고, 치환기를 가질 경우, 바람직한 치환기로는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 3~6의 시클로알킬기, 탄소수 1~2의 알콕시기 또는 아세틸기이다.

[0045] 일반식(1)에서 바람직한 A로는 아래에 나타내는 방향족 화합물에서 n개의 수소를 제거하고 형성된다. 한편 축환과 단환이 연결된 구조를 가지는 방향족 화합물의 경우는, 단환에서 n개의 수소를 제거하고 형성되는 기인 것이 바람직하다. 상기 방향족 화합물은 치환기를 가져도 되고, 치환기를 가질 경우, 바람직한 치환기로는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 3~6의 시클로알킬기, 탄소수 1~2의 알콕시기 또는 아세틸기이다.

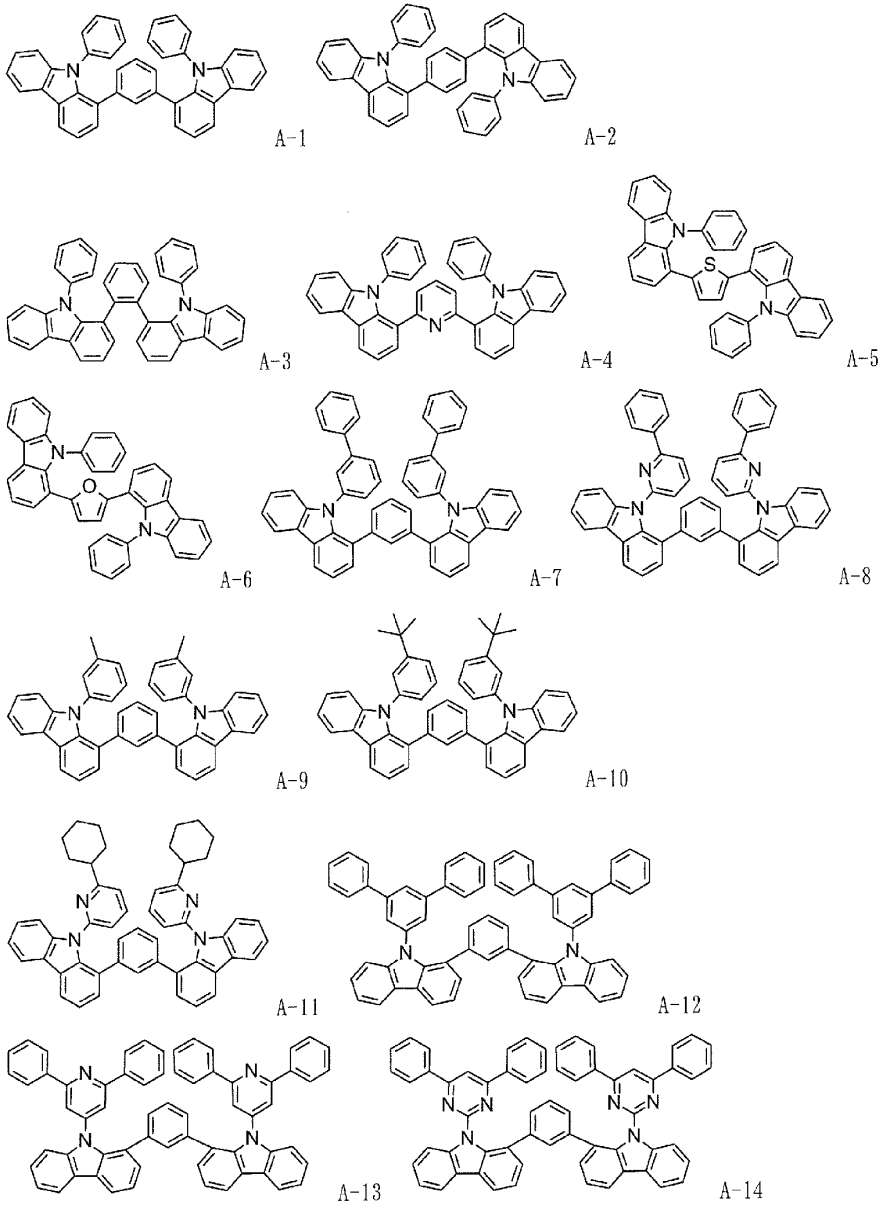


[0046]

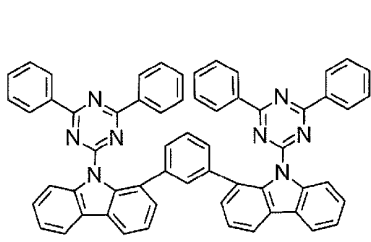


[0047]

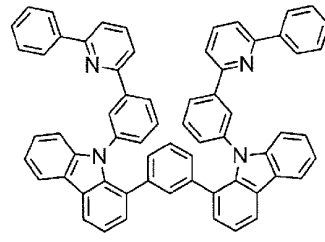
[0048] 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물의 구체예를 이하에 제시하지만, 이들에 한정되지 않는다.



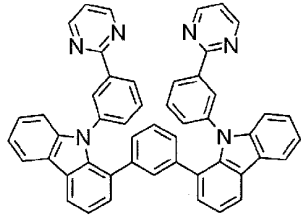
[0049]



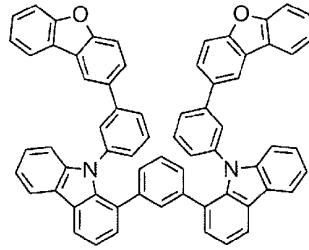
A-15



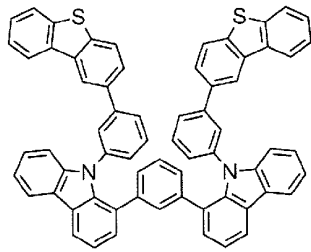
A-16



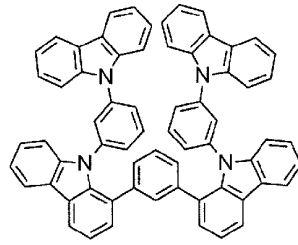
A-17



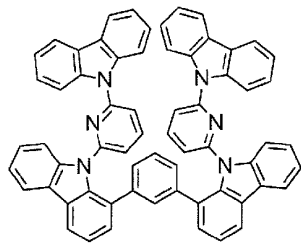
A-18



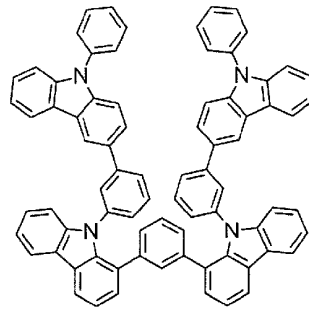
A-19



A-20

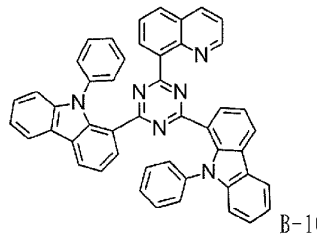
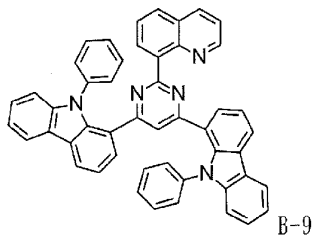
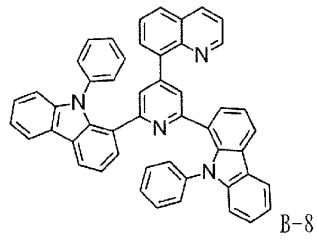
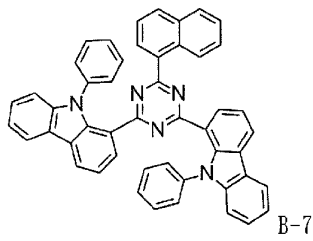
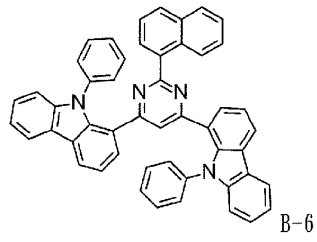
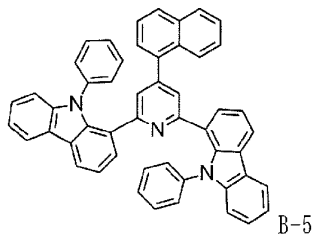
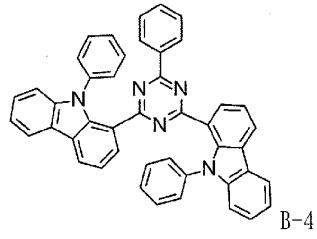
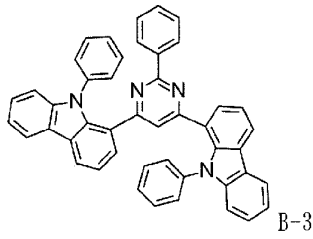
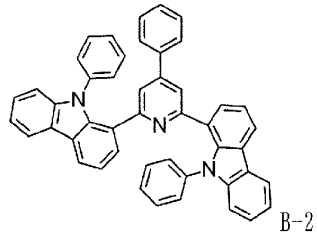
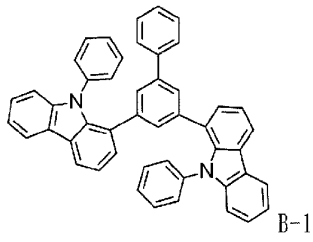


A-21

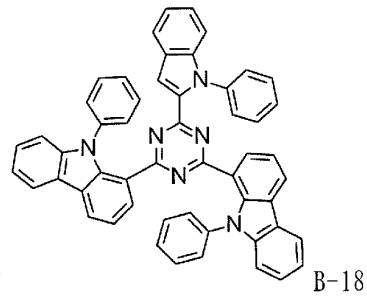
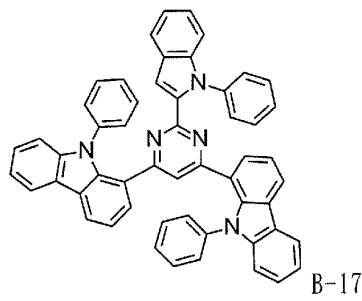
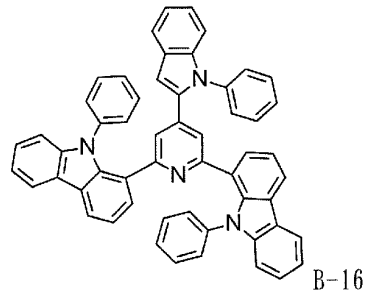
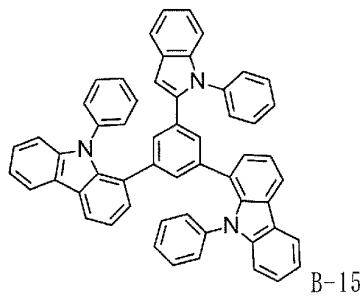
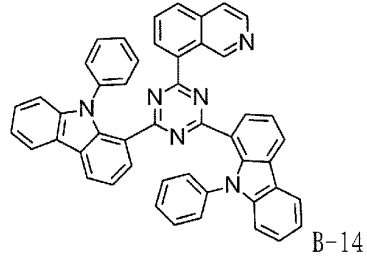
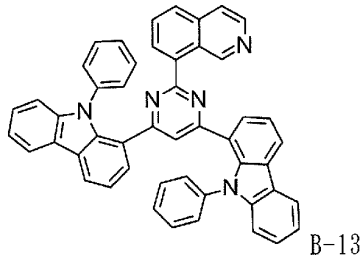
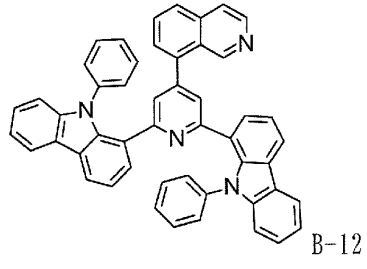
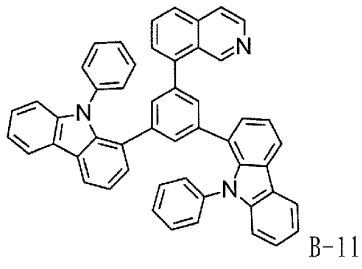


A-22

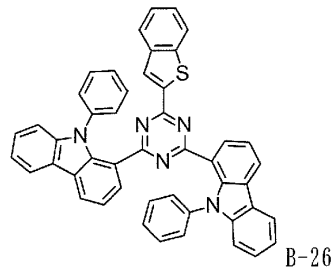
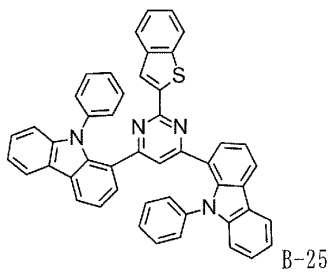
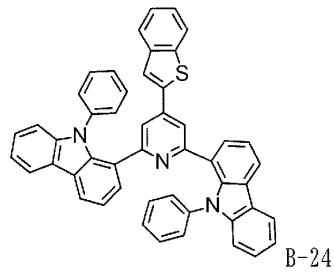
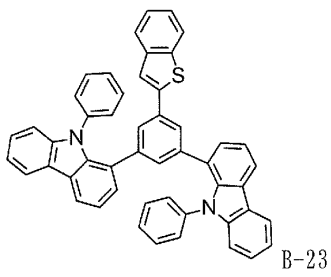
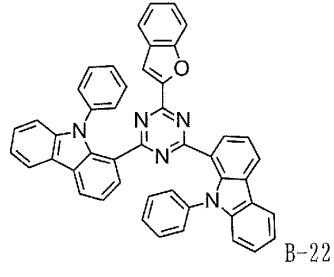
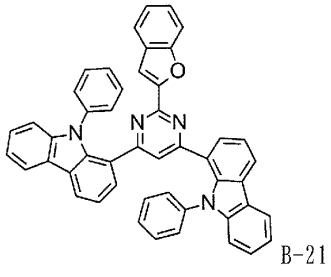
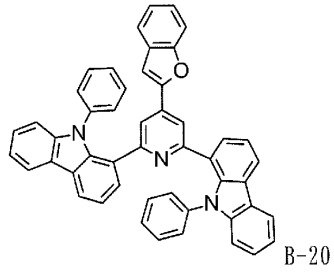
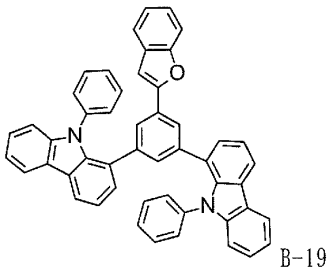
[0050]



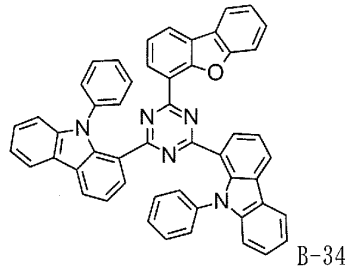
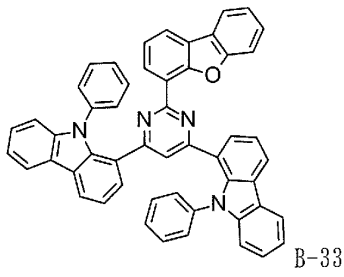
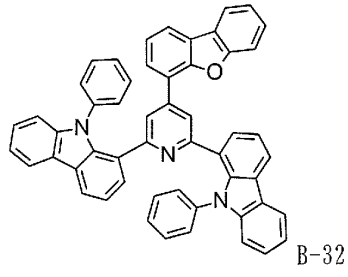
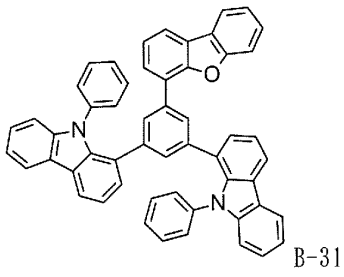
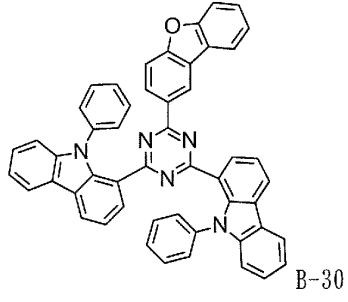
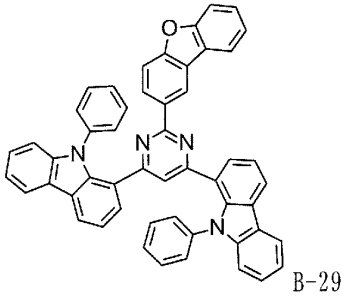
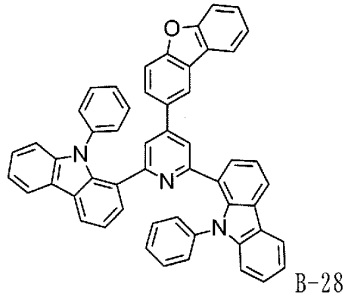
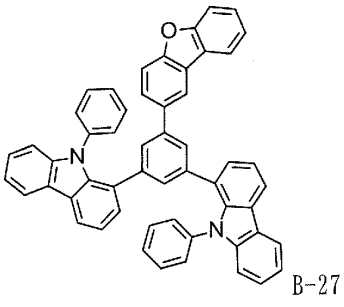
[0051]



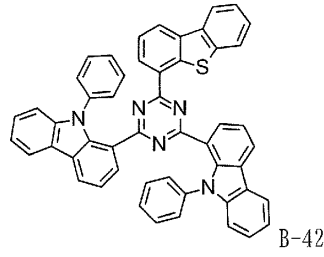
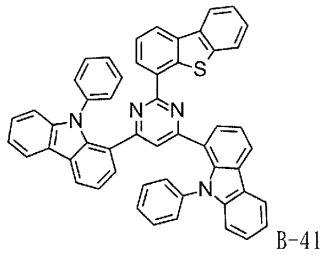
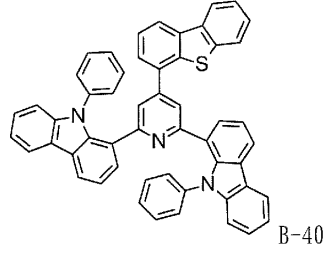
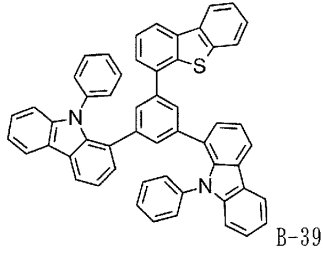
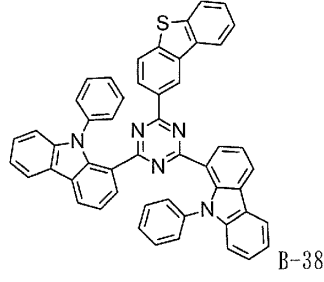
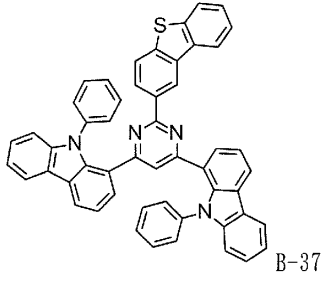
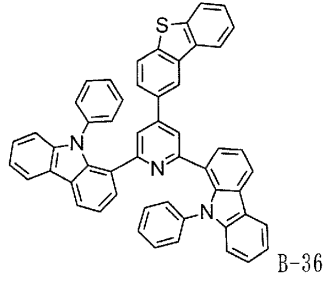
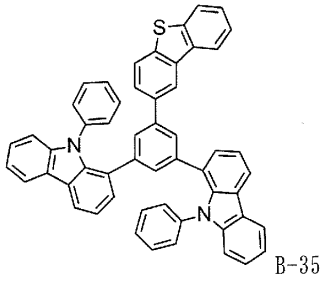
[0052]



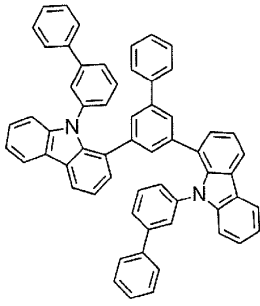
[0053]



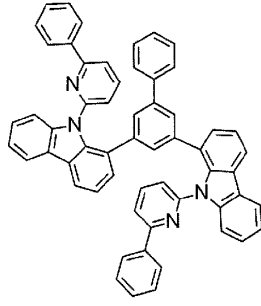
[0054]



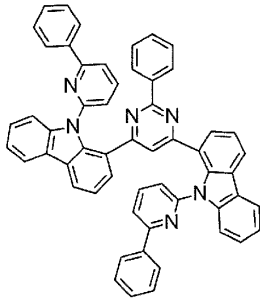
[0055]



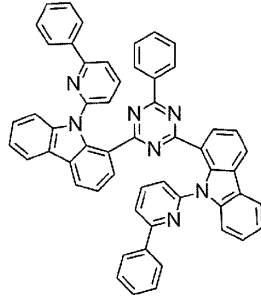
B-43



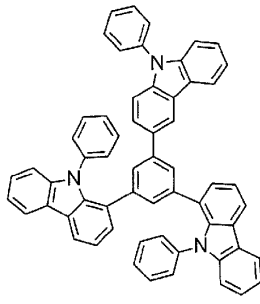
B-44



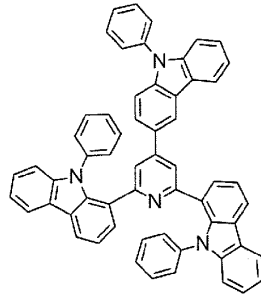
B-45



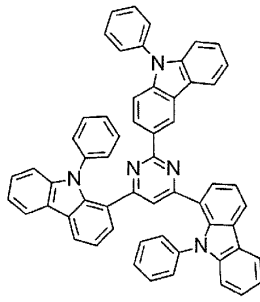
B-46



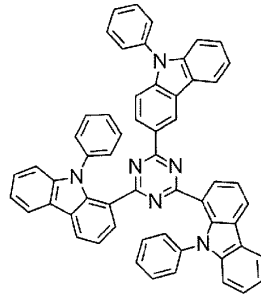
B-47



B-48

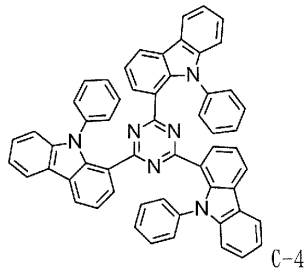
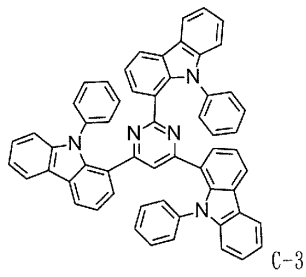
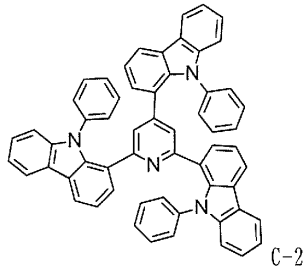
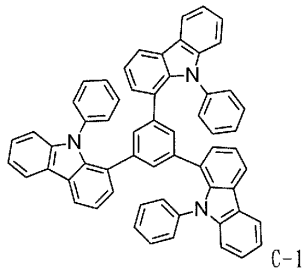
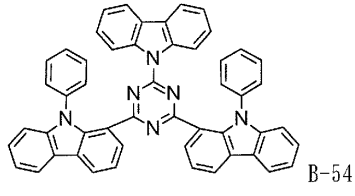
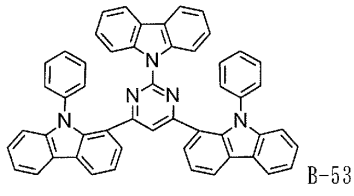
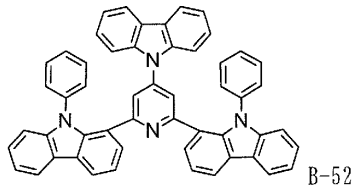
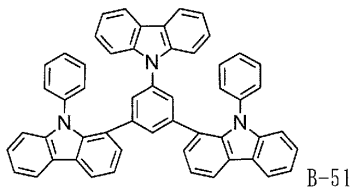


B-49

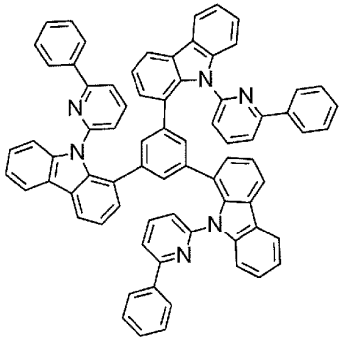


B-50

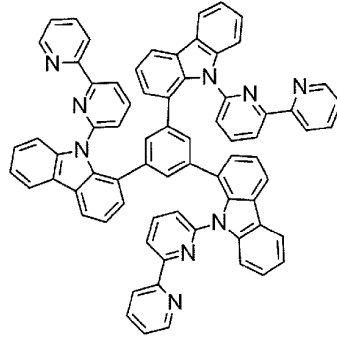
[0056]



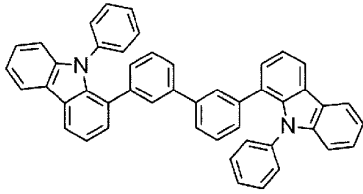
[0057]



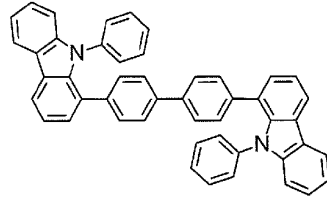
C-5



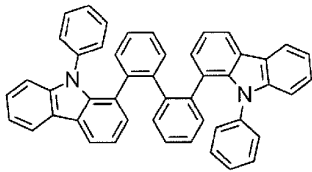
C-6



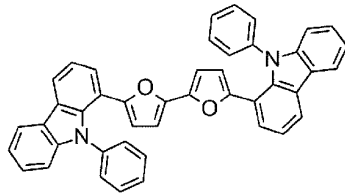
D-1



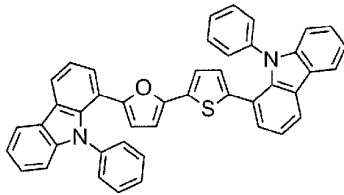
D-2



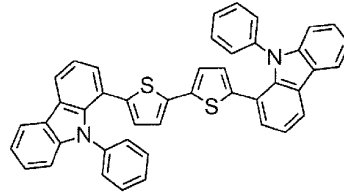
D-3



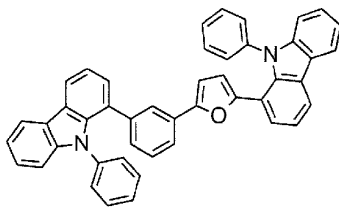
D-4



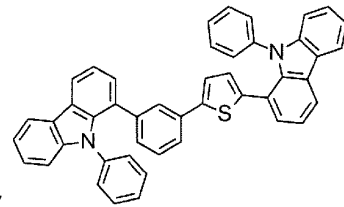
D-5



D-6

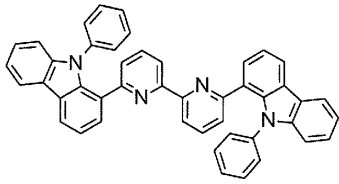


D-7

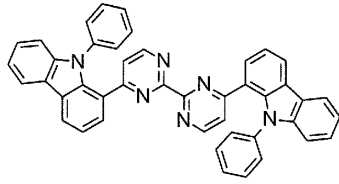


D-8

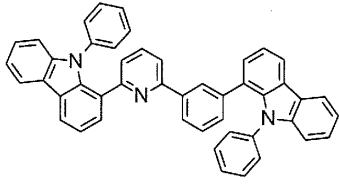
[0058]



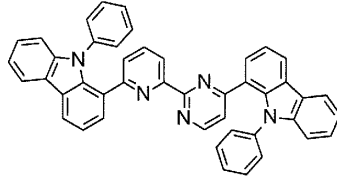
D-9



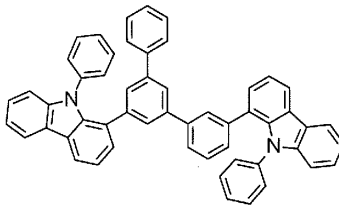
D-10



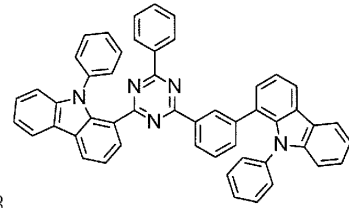
D-11



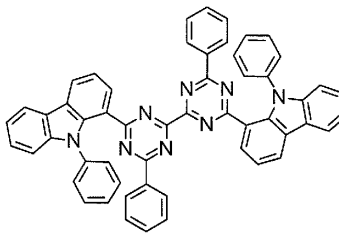
D-12



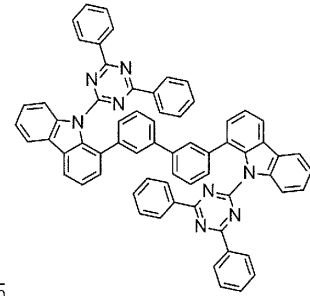
D-13



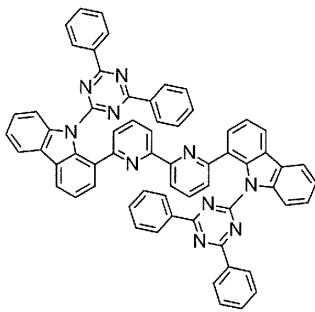
D-14



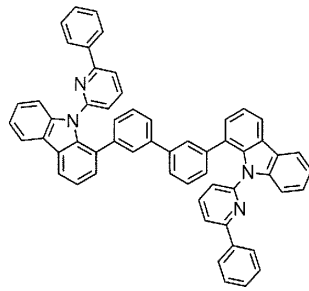
D-15



D-16

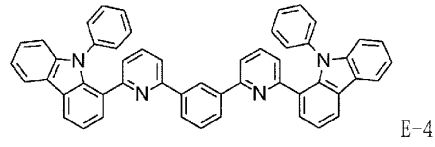
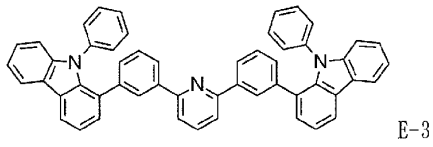
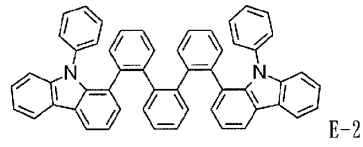
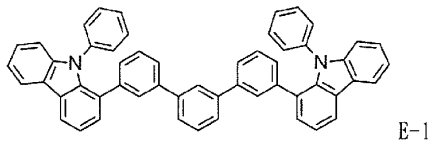
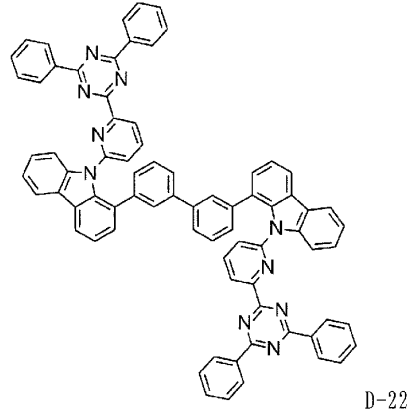
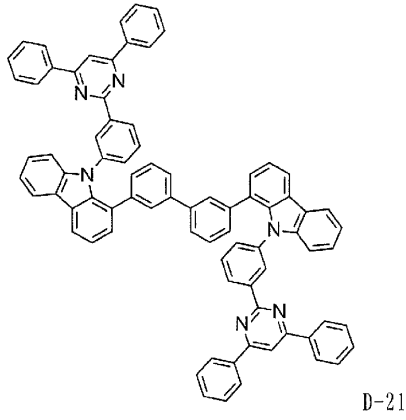
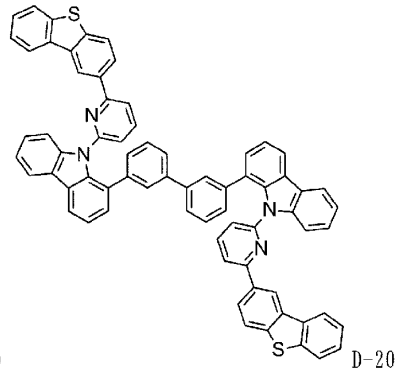
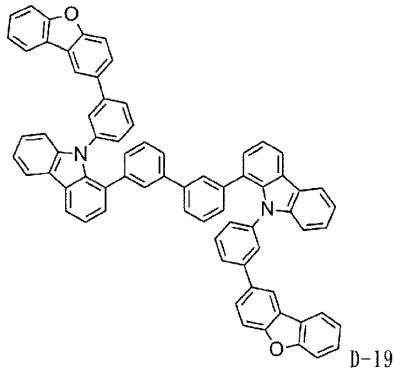


D-17

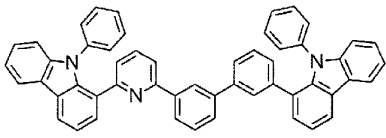


D-18

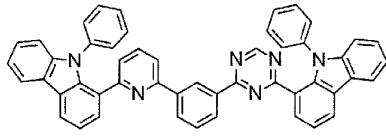
[0059]



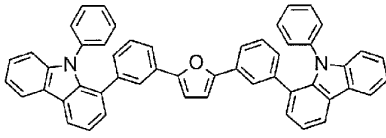
[0060]



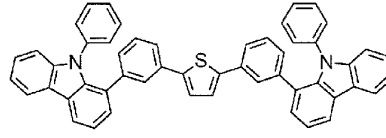
E-5



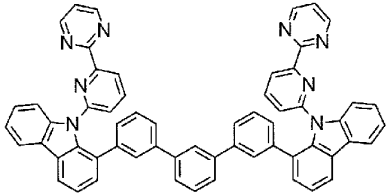
E-6



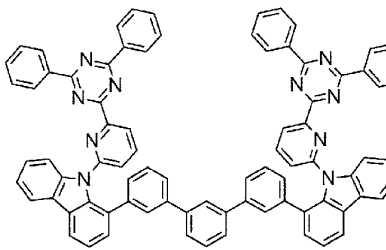
E-7



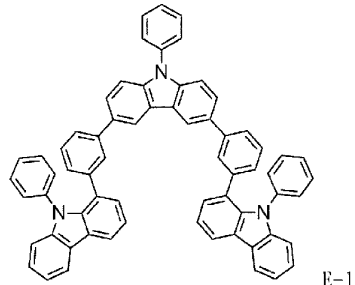
E-8



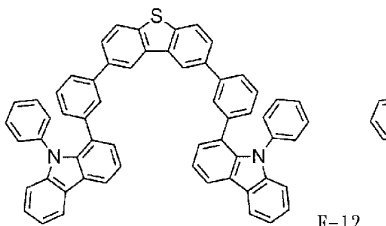
E-9



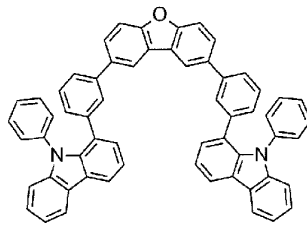
E-10



E-11

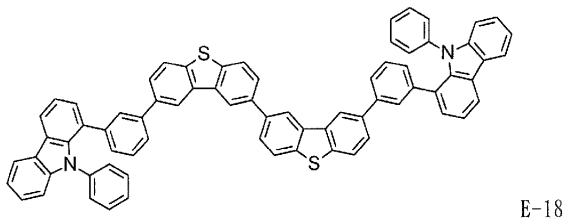
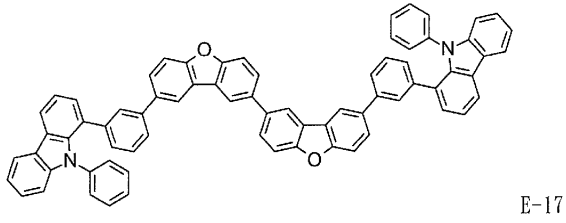
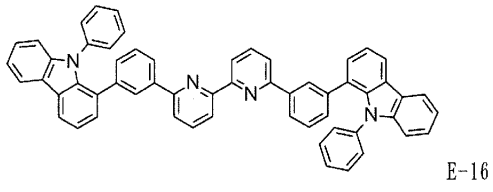
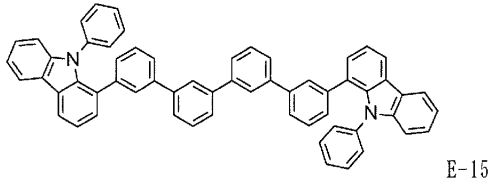
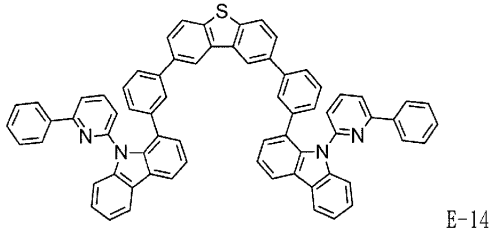


E-12

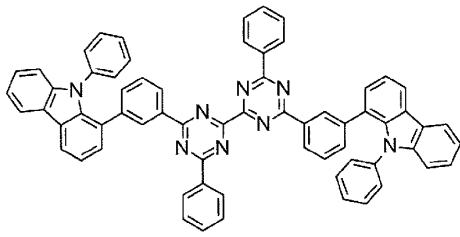


E-13

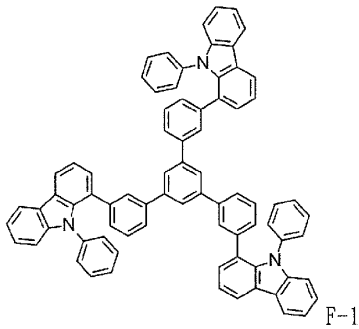
[0061]



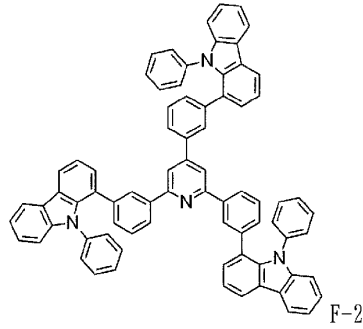
[0062]



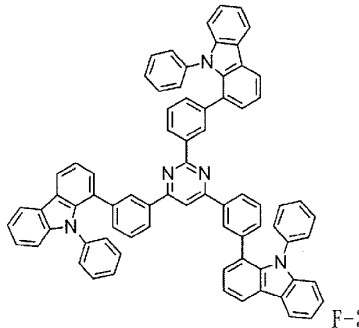
E-19



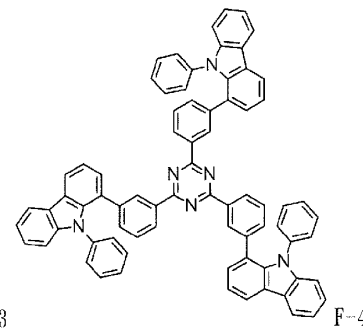
F-1



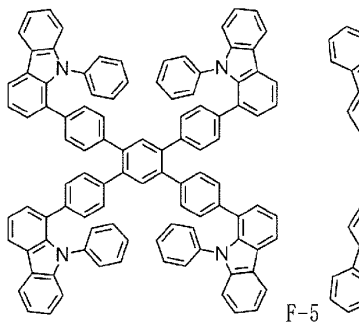
F-2



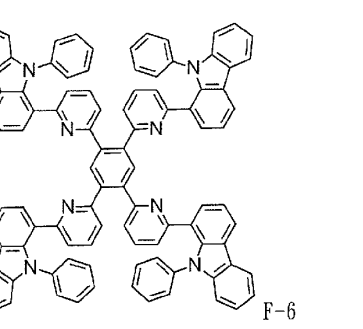
F-3



F-4



F-5



F-6

[0063]

[0064]

상기 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물은 기관상에 양극, 복수의 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 EL 소자의 적어도 1개의 유기층에 함유시킴으로써 뛰어난 유기 전계 발광 소자를 부여한다. 함유시키는 유기층으로는 발광층, 정공 수송층, 전자 수송층 또는 정공 저지층이 적합하다. 보다 바람직하게는 인광 발광 도펀트를 함유하는 발광층의 호스트 재료로서 함유시키는 것이 좋다.

[0065]

다음으로 본 발명의 유기 EL 소자에 대하여 설명한다.

[0066]

본 발명의 유기 EL 소자는 기관상에 적층된 양극과 음극 사이에, 적어도 하나의 발광층을 가지는 유기층을 가지며, 또 적어도 하나의 유기층은 상기 카르바졸 화합물을 포함한다. 유리하게는 인광 발광 도펀트와 함께 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물을 발광층 중에 포함한다.

[0067]

다음으로 본 발명의 유기 EL 소자의 구조에 대하여 도면을 참조하면서 설명하지만, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조는 도시된 것에 전혀 한정되지 않는다.

[0068]

도 1은 일반적인 유기 EL 소자의 구조예를 나타내는 단면도이며, 1은 기관, 2는 양극, 3은 정공 주입층, 4는 정공 수송층, 5는 발광층, 6은 전자 수송층, 7은 음극을 각각 나타낸다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는 발광층과 인접하여 여기자 저지층을 가져도 되고, 또한 발광층과 정공 주입층 사이에 전자 저지층을 가져도 된다. 여기자 저지층은 발광층의 양극측, 음극측 중 어느 것에도 삽입할 수 있고, 양쪽 동시에 삽입하는 것도 가능하다. 본

발명의 유기 EL 소자에서는 기관, 양극, 발광층 및 음극을 필수 층으로서 가지는데, 필수 층 이외의 층으로 정공주입 수송층, 전자주입 수송층을 가지는 것이 좋고, 또한 발광층과 전자주입 수송층 사이에 정공 저지층을 가지는 것이 좋다. 한편 정공 주입 수송층은 정공 주입층과 정공 수송층 중 어느 하나 또는 양자를 의미하고, 전자주입 수송층은 전자 주입층과 전자 수송층 중 어느 하나 또는 양자를 의미한다.

[0069] 한편, 도 1과는 반대인 구조, 즉 기관(1)상에 음극(7), 전자 수송층(6), 발광층(5), 정공 수송층(4), 양극(2)의 순으로 적층하는 것도 가능하며, 이 경우에도 필요에 따라 층을 추가하거나 생략할 수 있다.

[0070] -기관-

[0071] 본 발명의 유기 EL 소자는 기관에 지지되어 있는 것이 바람직하다. 이 기관에 대해서는 특별히 제한은 없으며, 종래부터 유기 EL 소자에 관용되고 있는 것이면 되는데, 예를 들면 유리, 투명 플라스틱, 석영 등으로 이루어지는 것을 사용할 수 있다.

[0072] -양극-

[0073] 유기 EL 소자에서의 양극으로는 일 함수가 큰(4eV 이상) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 바람직하게 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로는 Au 등의 금속, CuI, 인듐틴옥사이드(ITO), SnO₂, ZnO 등의 도전성 투명재료를 들 수 있다. 또한 IDIXO(In₂O₃-ZnO) 등 비정질이고 투명 도전막을 제작할 수 있는 재료를 사용해도 된다. 양극은 이 전극 물질들을 증착이나 스퍼터링 등의 방법으로 박막을 형성시켜, 포토리소그래피법으로 원하는 형상의 패턴을 형성해도 되고, 혹은 패턴 정밀도를 그다지 필요로 하지 않을 경우에는(100 μ m 이상 정도), 상기 전극 물질의 증착이나 스퍼터링시에 원하는 형상의 마스크를 통해 패턴을 형성해도 된다. 혹은 유기 도전성 화합물과 같이 도포 가능한 물질을 사용할 경우에는 인쇄 방식, 코팅 방식 등 습식 성막법을 이용할 수도 있다. 이 양극으로부터 발광을 추출할 경우에는 투과율을 10%보다 크게 하는 것이 바람직하고, 또 양극으로서의 시트 저항은 수백 Ω /□ 이하가 바람직하다. 또한 막두께는 재료에 따라 다르지만, 보통 10~1000nm, 바람직하게는 10~200nm의 범위에서 선택된다.

[0074] -음극-

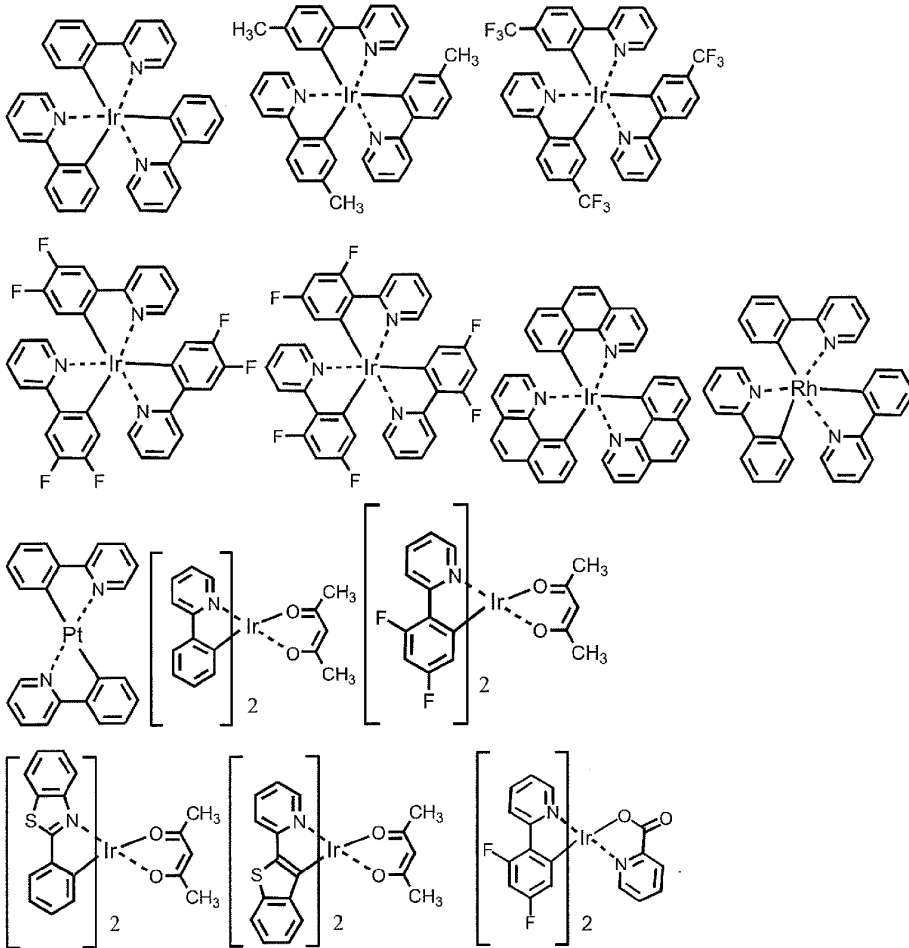
[0075] 한편 음극으로는 일 함수가 작은(4eV 이하) 금속(전자 주입성 금속이라고 칭함), 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로는 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘/구리 혼합물, 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화알루미늄(Al₂O₃) 혼합물, 인듐, 리튬/알루미늄 혼합물, 희토류 금속 등을 들 수 있다. 이들 중에서 전자 주입성 및 산화 등에 대한 내구성의 점에서, 전자 주입성 금속과 이것보다 일 함수의 값이 크고 안정된 금속인 제2금속과의 혼합물, 예를 들면 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화알루미늄(Al₂O₃) 혼합물, 리튬/알루미늄 혼합물, 알루미늄 등이 바람직하다. 음극은 이 전극 물질들을 증착이나 스퍼터링 등의 방법으로 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다. 또한 음극으로서의 시트 저항은 수백 Ω /□ 이하가 바람직하고, 막두께는 보통 10nm~5 μ m, 바람직하게는 50~200nm의 범위에서 선택된다. 한편 발광한 빛을 투과시키기 위해, 유기 EL 소자의 양극 또는 음극 중 어느 한쪽이 투명 또는 반투명이면 발광 휘도가 향상되므로 유리하다.

[0076] 또한 음극에 상기 금속을 1~20nm의 막두께로 제작한 후에, 양극의 설명에서 예로 든 도전성 투명재료를 그 위에 제작함으로써 투명 또는 반투명의 음극을 제작할 수 있고, 이것을 응용함으로써 양극과 음극이 모두 투과성을 가지는 소자를 제작할 수 있다.

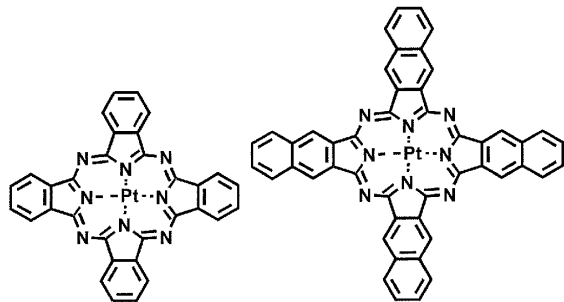
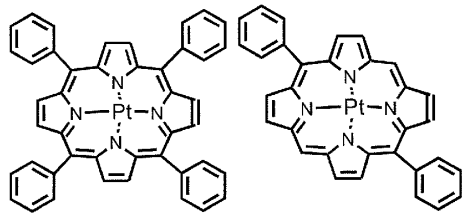
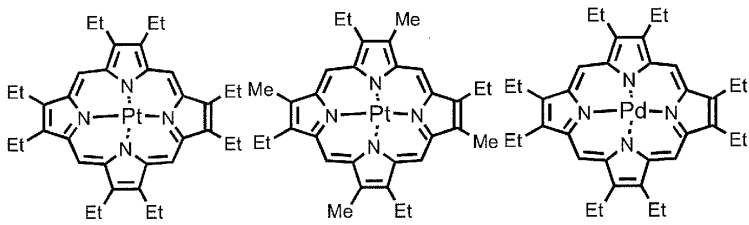
[0077] -발광층-

[0078] 발광층은 인광 발광층이며, 인광 발광 도펀트와 호스트 재료를 포함한다. 인광 발광 도펀트 재료로서는 루테튬, 로튬, 팔라듐, 은, 레튬, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 유기 금속 착체를 함유하는 것이 좋다. 이러한 유기 금속 착체는 상기 선행기술문헌 등에서 공지이며, 이들을 선택해서 사용할 수 있다.

[0079] 바람직한 인광 발광 도펀트로서는 Ir 등의 귀금속 원소를 중심 금속으로 가지는 Ir(ppy)₃ 등의 착체류, (Bt)₂Iracac 등의 착체류, (Btp)Ptacac 등의 착체류를 들 수 있다. 이 착체류들의 구체예를 이하에 나타내지만, 하기의 화합물에 한정되지 않는다.



[0080]



[0081]

[0082]

상기 인광 발광 도펀트가 발광층 중에 함유되는 양은 1~40중량%, 바람직하게는 5~30중량%의 범위에 있는 것이 좋다.

[0083]

발광층에서의 호스트 재료로는 상기 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 그러

나 상기 카르바졸 화합물을 발광층 이외의 다른 어느 유기층에 사용할 경우에는, 발광층에 사용하는 재료는 카르바졸 화합물 이외의 기타 호스트 재료여도 된다. 또한 카르바졸 화합물과 기타 호스트 재료를 병용해도 된다. 또, 공지의 호스트 재료를 복수 종류 병용해서 사용해도 된다.

[0084] 사용 가능한 공지의 호스트 화합물로서는 정공 수송능, 전자 수송능을 가지면서, 발광의 장파장화를 막고, 게다가 높은 유리전이온도를 가지는 화합물이 바람직하다.

[0085] 이러한 기타 호스트 재료는 다수의 특허문헌 등에 의해 알려져 있으므로, 그 중에서 선택할 수 있다. 호스트 재료의 구체예로는 특별히 한정되지 않지만, 인돌 유도체, 카르바졸 유도체, 트리아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘(chalcone) 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존(hydrazone) 유도체, 스티벤(stilbene) 유도체, 실라잔 유도체, 방향족 제3아민 화합물, 스티릴아민 화합물, 방향족 디메틸리덴계 화합물, 포르피린계 화합물, 안트라퀴노디메탄 유도체, 안트론 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드 유도체, 나프탈렌페릴렌 등의 복소환 테트라카르복실산무수물, 프탈로시아닌 유도체, 8-퀴놀리놀 유도체의 금속 착체나 메탈프탈로시아닌, 벤조옥사졸이나 벤조티아졸 유도체의 금속 착체로 대표되는 각종 금속 착체, 폴리실란계 화합물, 폴리(N-비닐카르바졸) 유도체, 아닐린계 공중합체, 티오펜 올리고머, 폴리티오펜 유도체, 폴리페닐렌 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체 등의 고분자 화합물 등을 들 수 있다.

[0086] -주입층-

[0087] 주입층이란, 구동 전압 저하나 발광 휘도 향상을 위해 전극과 유기층 사이에 마련되는 층으로, 정공 주입층과 전자 주입층이 있으며, 양극과 발광층 또는 정공 수송층의 사이, 및 음극과 발광층 또는 전자 수송층과의 사이에 존재시켜도 된다. 주입층은 필요에 따라 마련할 수 있다.

[0088] -정공 저지층-

[0089] 정공 저지층은 넓은 의미에서는 전자 수송층의 기능을 가지며, 전자를 수송하는 기능을 가지면서 정공을 수송하는 능력이 현저하게 작은 정공 저지 재료로 이루어지고, 전자를 수송하면서 정공을 저지함으로써 전자와 정공의 재결합 확률을 향상시킬 수 있다.

[0090] 정공 저지층에는 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 카르바졸 화합물을 다른 어느 유기층에 사용할 경우에는 공지의 정공 저지층 재료를 사용해도 된다. 또한 정공 저지층 재료로서는 후술하는 전자 수송층의 재료를 필요에 따라 사용할 수 있다.

[0091] -전자 저지층-

[0092] 전자 저지층은 정공을 수송하는 기능을 가지면서 전자를 수송하는 능력이 현저하게 작은 재료로 이루어지고, 정공을 수송하면서 전자를 저지함으로써 전자와 정공이 재결합하는 확률을 향상시킬 수 있다.

[0093] 전자 저지층의 재료로는 후술하는 정공 수송층의 재료를 필요에 따라 사용할 수 있다. 전자 저지층의 막두께는 바람직하게는 3~100nm이고, 보다 바람직하게는 5~30nm이다.

[0094] -여기자 저지층-

[0095] 여기자 저지층은 발광층 내에서 정공과 전자가 재결합함으로써 생긴 여기자가 전하 수송층으로 확산되는 것을 저지하기 위한 층이며, 본 층의 삽입에 의해 여기자를 효율적으로 발광층 내에 가둘 수 있게 되어 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 여기자 저지층은 발광층에 인접하여 양극측, 음극측 중 어느 것에도 삽입할 수 있고, 양쪽 동시에 삽입하는 것도 가능하다.

[0096] 여기자 저지층의 재료로는 예를 들면 1,3-디카르바졸릴벤젠(mCP)이나, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)-4-페닐페놀라토알루미늄(III)(BAIq)을 들 수 있다.

[0097] -정공 수송층-

[0098] 정공 수송층은 정공을 수송하는 기능을 가지는 정공 수송 재료로 이루어지며, 정공 수송층은 단층 또는 복수층 마련할 수 있다.

[0099] 정공 수송 재료로서는 정공의 주입 또는 수송, 전자의 장벽성 중 어느 하나를 가지는 것이며, 유기물, 무기물 중 어느 것이어도 된다. 정공 수송층에는 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물을 사용하는 것이

바람직하지만, 종래 공지 화합물 중에서 임의의 것을 선택해서 사용할 수 있다. 사용 가능한 공지 정공 수송 재료로는 예를 들면 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 아닐린계 공중합체, 또한 도전성 고분자 올리고머, 특히 티오펜 올리고머 등을 들 수 있는데, 포르피린 화합물, 방향족 제3급 아민 화합물 및 스티릴아민 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 방향족 제3급 아민 화합물을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0100] -전자 수송층-

[0101] 전자 수송층은 전자를 수송하는 기능을 가지는 재료로 이루어지며, 전자 수송층은 단층 또는 복수층 마련할 수 있다.

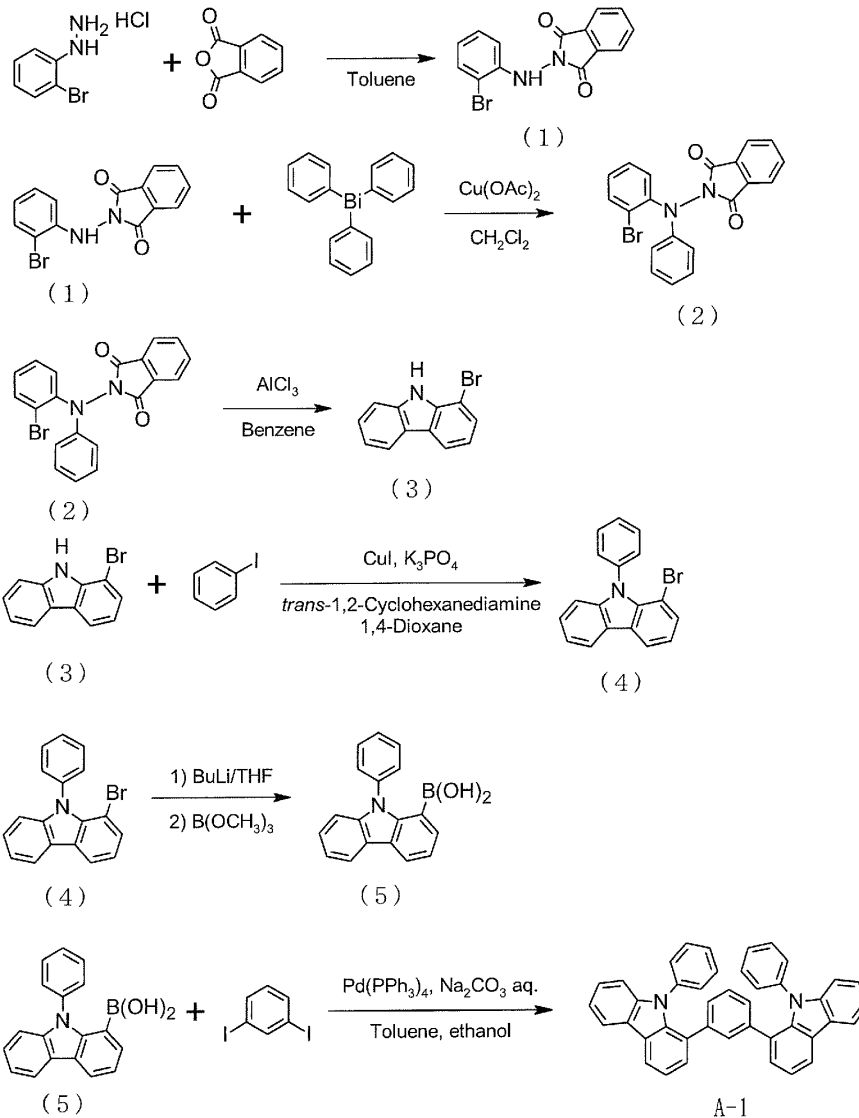
[0102] 전자 수송 재료(정공 저지 재료를 겸하는 경우도 있음)로서는, 음극으로부터 주입된 전자를 발광층에 전달하는 기능을 가지고 있으면 된다. 전자 수송층에는 본 발명에 따른 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 종래 공지 화합물 중에서 임의의 것을 선택해서 사용할 수 있으며, 예를 들면 니트로 치환 플루오렌 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드 유도체, 카르보디이미드, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 안트론 유도체, 옥사디아졸 유도체 등을 들 수 있다. 나아가 상기 옥사디아졸 유도체에 있어서, 옥사디아졸환의 산소원자를 유황원자로 치환한 티아디아졸 유도체, 전자 흡인기로서 알려져 있는 퀴녹살린환을 가지는 퀴녹살린 유도체도 전자 수송 재료로서 사용할 수 있다. 또한 이 재료들을 고분자쇄에 도입한, 또는 이 재료들을 고분자의 주쇄로 한 고분자 재료를 사용할 수도 있다.

[0103] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 자세하게 설명하지만, 본 발명은 물론 이 실시예들에 한정되지 않으며, 그 요지를 넘어서지 않는 한 다양한 형태로 실시하는 것이 가능하다.

[0104] 아래에 나타내는 루트로 인광 발광 소자용 재료가 되는 카르바졸 화합물을 합성하였다. 한편 화합물 번호는 상기 화학식에 부여한 번호에 대응한다.

[0105] <합성예 1>

[0106] 화합물 A-1의 합성



[0107]

[0108] 질소 분위기하, 2-브로모페닐히드라진 염산염 150.0g(0.671mol), 무수 프탈산 190.0g(1.3mol), 톨루엔을 4500ml 첨가하여, 120℃에서 가열하면서 하룻밤 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후, 석출한 담황색 고체를 여과 추출하였다. 얻어진 담황색 고체를 가열 리슬러리로 정제하여, 담황색 분말의 중간체(1)을 181.0g(0.57mol, 수율 71%) 얻었다.

[0109]

질소 분위기하, 중간체(1) 126.0g(0.40mol), 트리페닐비스무틴 350.0g(0.80mol), 아세트산구리 108.0g(0.60mol), 탈수 염화 메틸렌 3000ml를 첨가하여 얼음욕 안에서 교반하였다. 내온(內溫)이 5℃ 이상이 되지 않도록 트리에틸아민 41.3ml(0.30mol)을 천천히 첨가하고, 50℃에서 가열하면서 하룻밤 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후, 석출한 담황색 고체를 여과 추출하고, 얻어진 담황색 고체를 재결정으로 정제하여, 담황색 분말의 중간체(2)를 72.0g(0.18mol, 수율 45%) 얻었다.

[0110]

질소 분위기하, 중간체(2)를 30.0g(0.076mol), 탈수 벤젠을 1500ml 첨가하여 실온에서 교반하면서 염화 알루미늄 50.8g(0.38mol)을 첨가한 후, 실온에서 3시간 교반하였다. 수산화나트륨 수용액 900ml를 교반하면서 첨가하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후, 증류수(1000ml)와 톨루엔(1000ml)을 교반하면서 첨가하였다. 유기층을 증류수(3×1000ml)로 세정하였다. 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조한 후에, 황산 마그네슘을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체로서 중간체(3)를 8.0g(0.033mol, 수율 43%) 얻었다.

[0111]

질소 분위기하, 중간체(3)를 21.0g(0.085mol), 요오드벤젠 87.0g(0.43mol), 요오드화 구리(I) 65.0g(0.34mol), 3인산칼륨 72.4g(0.34mol), 탈수 1,4-디옥산 250ml를 첨가하여, 실온에서 교반하면서 tarsn-1,2-시클로헥산디아

민 38.9g(0.34mol)을 첨가한 후 90℃에서 2시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후, 셀라이트 (Celite)를 이용하여 여과한 후 용매를 감압 제거하였다. 얻어진 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제 하여, 무색 액체로서 중간체(4)를 17.7g(0.055mol, 수율 65%) 얻었다.

[0112] 질소 분위기하, 중간체(4)를 17.0g(0.053mol), 탈수 테트라하이드로푸란 300ml를 첨가하여, -60℃에서 교반하면서 n-부틸리튬 41.6ml(0.069mol)을 첨가하고, -60℃에서 1시간 교반하였다. 그 후, -60℃에서 트리메톡시보란 9.4ml(0.085mol)을 첨가하고, 실온에서 1시간 교반하였다. 또 2M 염산 50ml를 첨가하여 1시간 교반한 후, 증류수(200ml)와 톨루엔(200ml)을 교반하면서 첨가하였다. 유기층을 증류수(100ml×3)로 세정하였다. 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조한 후에, 황산 마그네슘을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체로서 중간체(5)를 9.1g(0.032mol, 수율 60%) 얻었다.

[0113] 질소 분위기하, 1,3-디요오드벤젠 4.3g(0.013mol), 중간체(5)를 9.0g(0.031mol), 테트라키스(트리페닐포스핀) 팔라듐(0) 0.81g(0.00052mol), 톨루엔30ml, 에탄올 6ml를 첨가하여 실온에서 교반하면서, 2M 수산화나트륨 수용액 20ml를 첨가하였다. 90℃에서 15시간 교반한 후 실온까지 냉각하고, 유기층을 증류수(100ml×3)로 세정하였다. 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조한 후에, 황산 마그네슘을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피, 정석(晶析), 재결정으로 정제함으로써, 백색 고체로서 화합물 A-1을 2.2g(0.0039mol, 수율 30%) 얻었다.

[0114] APCI-TOFMS, m/z 561 [M+H]⁺, ¹H-NMR 측정 결과(측정 용매:THF-d₈)를 도 2에 나타낸다.

[0115] <실시예 1>

[0116] 막두께 110nm의 ITO 기판으로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판상에 각 박막을 진공 증착법으로 진공도 4.0 × 10⁻⁵ Pa로 적층시켰다. 먼저, ITO상에 구리 프탈로시아닌(CuPc)을 20nm의 두께로 형성하였다. 다음으로 정공 수송층으로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(NPB)을 20nm의 두께로 형성하였다. 다음으로 정공 수송층상에, 호스트 재료로서의 화합물 A-1과 도펀트로서의 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(Ir(ppy)₃)을 다른 증착원으로부터 공증착하여 30nm의 두께로 발광층을 형성하였다. 이 때, Ir(ppy)₃의 농도는 10wt%였다. 다음으로 정공 저지층으로서 BAlq를 10nm의 두께로 형성하였다. 다음으로 전자 수송층으로서 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq₃)을 40nm의 두께로 형성하였다. 또한 전자 수송층상에, 전자 주입층으로서 불화리튬(LiF)을 1nm의 두께로 형성하였다. 마지막으로 전자 주입층상에, 전극으로서 알루미늄(Al)을 70nm의 두께로 형성하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0117] 얻어진 유기 EL 소자에 외부 전원을 접속하여 직류 전압을 인가한 결과, 표 1에 나타내는 것과 같은 발광 특성을 가지는 것이 확인되었다.

[0118] <실시예 2>

[0119] 발광층의 호스트 재료로서 화합물 A-8을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 해서 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0120] <실시예 3>

[0121] 발광층의 호스트 재료로서 화합물 A-19를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 해서 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0122] <실시예 4>

[0123] 발광층의 호스트 재료로서 화합물 B-31을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 해서 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0124] <실시예 5>

[0125] 발광층의 호스트 재료로서 화합물 C-4를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 해서 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0126] <실시예 6>

[0127] 발광층의 호스트 재료로서 화합물 D-1을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 해서 유기 EL 소자를 제작하였

다.

[0128] <실시예 7>

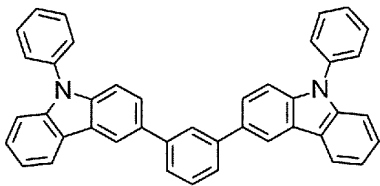
[0129] 발광층의 호스트 재료로서 화합물 E-3을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 해서 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0130] <비교예 1>

[0131] 실시예 2에 있어서의 발광층의 호스트 재료로서 mCP를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 해서 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0132] <비교예 2>

[0133] 발광층의 호스트 재료로서 화합물 H-1을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 해서 유기 EL 소자를 제작하였다.



H-1

[0134]

[0135] 실시예 2~7 및 비교예 1~2에서 얻어진 유기 EL 소자에 대하여, 실시예 1과 동일하게 해서 평가한 결과, 표 1과 같은 발광 특성을 가지는 것이 확인되었다. 한편 실시예 2~7 및 비교예 1~2에서 얻어진 유기 EL 소자의 발광 스펙트럼의 최대파장은 모두 540nm로, Ir(ppy)₃로부터의 발광이 얻어지고 있다고 식별되었다.

[0136] 표 1에서 휘도, 전압 및 발광 효율은 20mA/cm²에서 구동할 때의 값을 나타낸다.

표 1

| | 화합물 | 휘도 (cd/m ²) | 전압 (V) | 시감발광효율 (lm/W) |
|-------|------|----------------------------|-----------|------------------|
| 실시예 1 | A-1 | 14870 | 10.1 | 23.2 |
| 실시예 2 | A-8 | 14070 | 9.9 | 22.3 |
| 실시예 3 | A-19 | 14160 | 10.1 | 22.0 |
| 실시예 4 | B-31 | 13850 | 9.9 | 22.0 |
| 실시예 5 | C-4 | 13110 | 9.7 | 21.2 |
| 실시예 6 | D-1 | 14560 | 9.8 | 23.3 |
| 실시예 7 | E-3 | 14700 | 10.0 | 23.1 |
| 비교예 1 | mCP | 13620 | 10.8 | 19.9 |
| 비교예 2 | H-1 | 10860 | 10.9 | 15.7 |

[0137]

[0138] 실시예 1은 비교예 1 및 비교예 2에 비해 초기 특성이 향상되었다. 이것으로부터, 2개 이상의 카르바졸환을 1위치에서 연결기를 통해 연결시킨 9위치에 특정 치환기를 가지는 카르바졸 화합물을 가지는 재료를 유기 EL 소자에 사용함으로써 유기 EL 소자 특성이 개선됨을 알 수 있다. 마찬가지로, 실시예 2~7의 EL 소자 특성이 양호해, 여기서도 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물의 우위성이 나타난다.

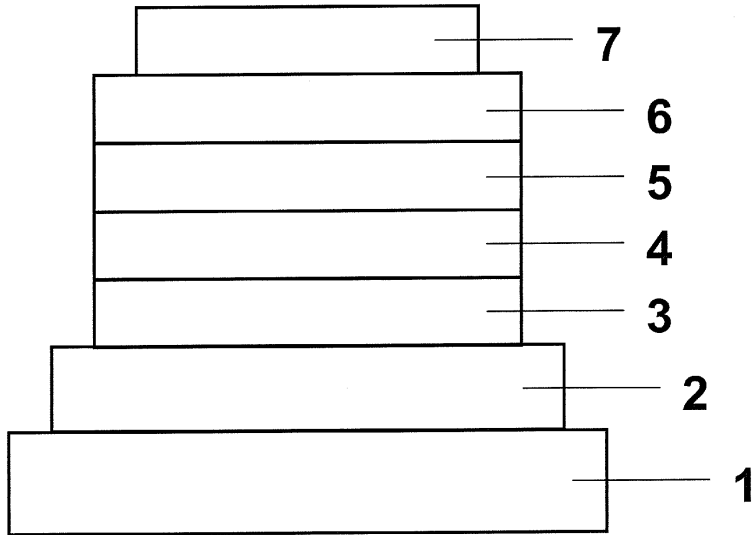
산업상 이용가능성

[0139] 본 발명의 유기 EL 소자는 발광 특성, 구동 수명 및 내구성에 있어서 실용상 만족할 수 있는 수준에 있으며, 플랫 패널 디스플레이(휴대전화 표시소자, 차재(車載) 표시소자, OA 컴퓨터 표시소자나 텔레비전 등), 면 발광체

로서의 특징을 살린 광원(조명, 복사기의 광원, 액정 디스플레이나 계기류의 백라이트 광원), 표시판이나 표식 등 등에 대한 응용에 있어서 그 기술적 가치가 크다.

도면

도면1



도면2

