



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월29일
(11) 등록번호 10-2232993
(24) 등록일자 2021년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 307/91 (2006.01) C07F 7/10 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 307/91 (2013.01)
C07F 7/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7011391
(22) 출원일자(국제) 2013년10월31일
심사청구일자 2018년09월11일
(85) 번역문제출일자 2015년04월30일
(65) 공개번호 10-2015-0079664
(43) 공개일자 2015년07월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/079632
(87) 국제공개번호 WO 2014/069602
국제공개일자 2014년05월08일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-243076 2012년11월02일 일본(JP)
JP-P-2013-196192 2013년09월20일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150074015 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이데미쓰 고산 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 2방 1고
(72) 발명자
이토 히로카츠
일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치
이케다 다케시
일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치
(74) 대리인
제일특허법인(유)
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 22 항

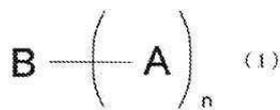
심사관 : 김상인

(54) 발명의 명칭 **유기 전기발광 소자**

(57) 요약

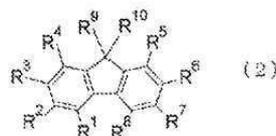
하기 화학식(1)로 표시되는, 벤조플루오렌 구조를 갖는 화합물로서, 추가로 다이벤조퓨란 구조 및/또는 다이벤조싸이오펜 구조를 갖는 아민 화합물, 및 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 해당 유기 박막층의 적어도 1층이, 해당 아민 화합물을 단독 또는 혼합물의 성분으로서 함유하는 유기 전기발광 소자이고, 장수명이며 고효율인 유기 전기발광 소자를 제공한다.

[화학식(1)]



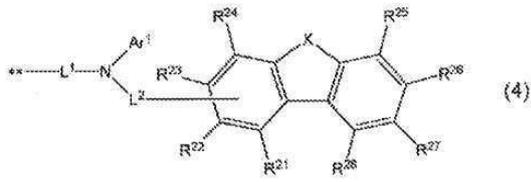
[화학식(1)에 있어서, n은 1~4의 정수이고, B는 하기 화학식(2)로 표시되는 구조이고, A는 하기 화학식(4)로 표시되는 아민 부위이다.]

[화학식(2)]



(뒷면에 계속)

[화학식(4)]



(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2021.01)

H01L 51/0053 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

C09K 2211/1088 (2013.01)

(72) 발명자

가와무라 마사히로

일본 지바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치

미즈키 유미코

일본 지바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치

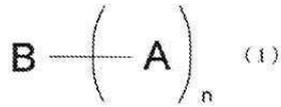
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식(1)로 표시되는 아민 화합물.

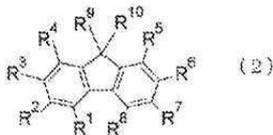
[화학식(1)]



[화학식(1)에 있어서, n은 2의 정수이고, B는 하기 화학식(2)로 표시되는 구조이고, A는 하기 화학식(4)로 표시되는 아민 부위이고,

A는 동일하다.

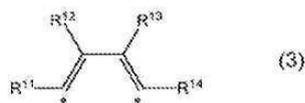
[화학식(2)]



화학식(2)에 있어서, R¹과 R², R²와 R³, R³과 R⁴, R⁵와 R⁶, R⁶과 R⁷, R⁷과 R⁸의 조 중, 적어도 한 조는 하기 화학식(3)으로 표시되는 2가 기에 대한 결합손을 나타내고,

R⁹ 및 R¹⁰은 각각 독립적으로 비치환된 탄소수 1~5의 알킬기, 비치환된 환형성 탄소수 6~18의 아릴기를 나타낸다.

[화학식(3)]

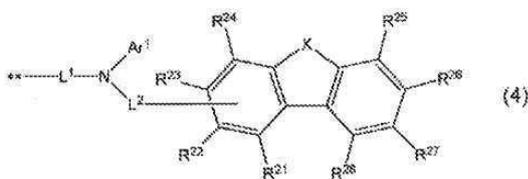


화학식(3)에 있어서, *,는, 상기 화학식(2)에 있어서, 화학식(3)으로 표시되는 2가 기에 대한 결합손을 나타내는 한 조와의 결합 부위를 나타낸다.

화학식(2) 및 (3)에 있어서, R¹~R⁸ 및 R¹¹~R¹⁴ 중 n개는, A와의 결합손을 나타내고,

R¹~R⁸ 및 R¹¹~R¹⁴ 중, 상기한 것 이외는, 각각 독립적으로 수소 원자, 비치환된 탄소수 1~5의 알킬기를 나타낸다.

[화학식(4)]



화학식(4)에 있어서, Ar¹은 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~18의 아릴기를 나타내고,

L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 단일 결합을 나타내고,

$R^{21} \sim R^{28}$ 중, 어느 하나는 L^2 와의 결합손을 나타내고, 그 이외는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~5의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 3~6의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~18의 아릴기를 나타내고,

X는 산소 원자를 나타내고,

**는 B와의 결합 부위를 나타낸다.

단, R^1 과 R^2 , R^2 와 R^3 , R^3 과 R^4 , R^5 와 R^6 , R^6 과 R^7 , R^7 과 R^8 의 조 중, 한 조가 상기 화학식(3)으로 표시되는 2가 기에 대한 결합손을 나타내는 경우에는,

상기 화학식(4)에 포함되는 $R^{21} \sim R^{28}$ 로서, L^2 와의 결합손을 나타내는 것 이외의 것 중 적어도 하나는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1~5의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 3~6의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~18의 아릴기를 나타낸다.

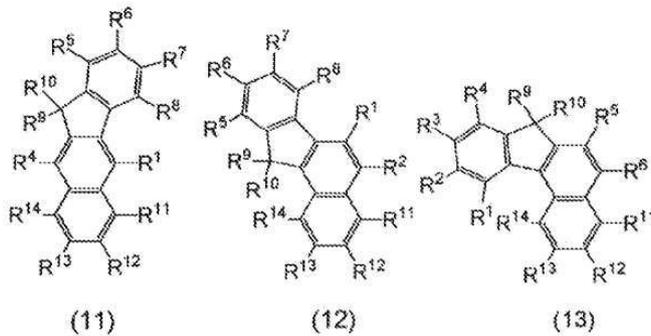
상기 '치환 또는 비치환'일 때의 임의의 치환기는 사이아노기, 탄소수 1~5의 알킬실릴기, 환형성 탄소수 6~12의 아릴실릴기, 탄소수 1~5의 알킬기, 또는 환형성 탄소수 6~12의 아릴기이다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 화학식(1)에 있어서, B가 하기 화학식(11)~(13) 중 어느 하나로 표시되는 아민 화합물.

[화학식(11)~(13)]



[화학식(11)~(13)에 있어서, $R^1 \sim R^{14}$ 는 각각 상기 화학식(2) 및 (3)에 있어서의 것과 마찬가지로이다.]

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

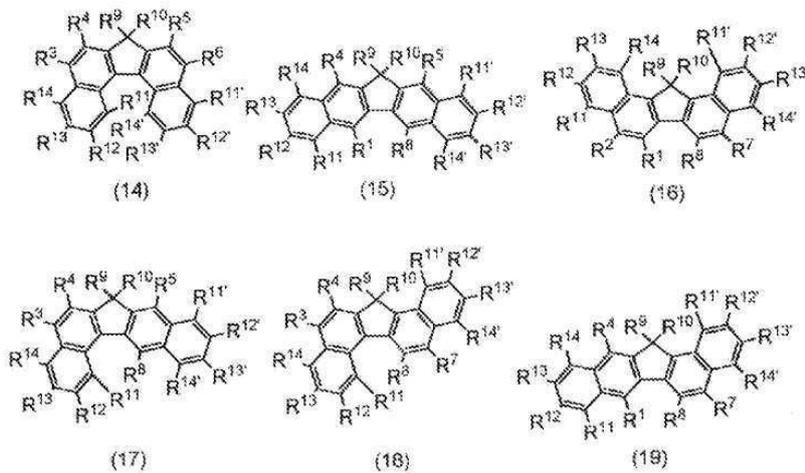
상기 화학식(2)에 있어서, R^1 과 R^2 , R^2 와 R^3 , R^3 과 R^4 , R^5 와 R^6 , R^6 과 R^7 , R^7 과 R^8 의 조 중, 두 조가 상기 화학식(3)으로 표시되는 2가 기에 대한 결합손을 나타내는 아민 화합물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 화학식(1)에 있어서, B가 하기 화학식(14)~(19) 중 어느 하나로 표시되는 아민 화합물.

[화학식(14)~(19)]



[화학식(14)~(19)에 있어서, $R^1 \sim R^{14}$ 는 각각 상기 화학식(2) 및 (3)에 있어서의 것과 마찬가지로, $R^{11'} \sim R^{14'}$ 는 각각 상기 $R^{11} \sim R^{14}$ 와 마찬가지로이다.]

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 화학식(1)에 있어서, B가 상기 화학식(14)~(16) 중 어느 하나로 표시되는 아민 화합물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 화학식(1)에 있어서, X가 산소 원자인 아민 화합물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 화학식(4)에 있어서, L^1 이 단일 결합인 아민 화합물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 화학식(4)에 있어서, L^2 가 단일 결합인 아민 화합물.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 화학식(4)에 있어서, R^{24} 또는 R^{25} 가 L^2 와의 결합손을 나타내는 아민 화합물.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 화학식(1)에 있어서, n이 1 또는 2인 아민 화합물.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 화학식(4)에 있어서의 Ar¹이 치환 또는 비치환된 페닐기, 나프틸기 또는 바이페닐틸기인 아민 화합물.

청구항 12

음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수층을 포함하는 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 해당 유기 박막층의 적어도 1층이, 제 1 항에 기재된 아민 화합물을 단독 또는 혼합물의 성분으로서 함유하는 유기 전기발광 소자.

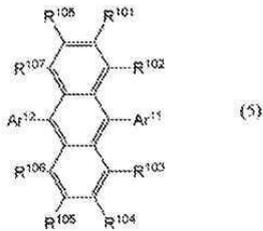
청구항 13

제 12 항에 있어서,
상기 발광층이 상기 아민 화합물을 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 14

제 12 항에 있어서,
상기 적어도 1층이 제 1 항 또는 제 2 항 중 어느 한 항에 기재된 아민 화합물과, 하기 화학식(5)로 표시되는 안트라센 유도체를 함유하는 유기 전기발광 소자.

[화학식(5)]



(화학식(5)에 있어서, Ar¹¹ 및 Ar¹²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~50의 단환기, 또는 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 8~50의 축합환기이고,

R¹⁰¹~R¹⁰⁸은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~50의 단환기, 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 8~50의 축합환기, 단환기와 축합환기 조합으로 구성되는 기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 3~50의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7~50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 할로젠 원자, 사이아노기로부터 선택되는 기이다.)

청구항 15

제 14 항에 있어서,
상기 화학식(5)에 있어서, Ar¹¹ 및 Ar¹²가 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 8~50의 축합환기인 유기 전기발광 소자.

청구항 16

제 14 항에 있어서,
상기 화학식(5)에 있어서, Ar¹¹ 및 Ar¹² 중 한쪽이 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~50의 단환기이며, 다른 쪽이 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 8~50의 축합환기인 유기 전기발광 소자.

청구항 17

제 14 항에 있어서,

상기 화학식(5)에 있어서, Ar¹²가 나프틸기, 페난트릴기, 벤즈안트릴기, 9,9-다이메틸플루오렌일기, 또는 다이벤조플란일기이며, Ar¹¹이 비치환, 또는 단환기 또는 축합환기가 치환된 페닐기인 유기 전기발광 소자.

청구항 18

제 14 항에 있어서,

상기 화학식(5)에 있어서, Ar¹²가 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 8~50의 축합환기이며, Ar¹¹이 비치환된 페닐기인 유기 전기발광 소자.

청구항 19

제 14 항에 있어서,

상기 화학식(5)에 있어서, Ar¹¹ 및 Ar¹²가 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~50의 단환기인 유기 전기발광 소자.

청구항 20

제 14 항에 있어서,

상기 화학식(5)에 있어서, Ar¹¹ 및 Ar¹²가 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기인 유기 전기발광 소자.

청구항 21

제 14 항에 있어서,

상기 화학식(5)에 있어서, Ar¹¹이 비치환된 페닐기이며, Ar¹²가 단환기 또는 축합환기를 치환기로서 가지는 페닐기인 유기 전기발광 소자.

청구항 22

제 14 항에 있어서,

상기 화학식(5)에 있어서, Ar¹¹ 및 Ar¹²가 각각 독립적으로 단환기 또는 축합환기를 치환기로서 가지는 페닐기인 유기 전기발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 전기발광 소자에 관한 것이다. 특히, 벤조플루오렌 골격을 갖는 방향족 아민 유도체를 이용한 유기 전기발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 유기 전기발광(EL) 소자는 양극, 음극, 및 양극과 음극에 끼워진 1층 이상의 유기 박막층으로 구성되어 있다. 양 전극 사이에 전압이 인가되면, 음극측으로부터 전자가, 양극측으로부터 정공이 발광 영역에 주입되고, 주입된 전자와 정공은 발광 영역에서 재결합하여 여기 상태를 생성하고, 여기 상태가 기저 상태로 되돌아갈 때에 광을 방출한다.

[0003] 또한, 유기 EL 소자는, 발광층에 여러 가지 발광 재료를 이용하는 것에 의해, 다양한 발광색을 얻는 것이 가능하기 때문에, 디스플레이 등으로의 실용화 연구가 한창이다. 특히 적색, 녹색, 청색의 삼원색의 발광 재료의 연구가 가장 활발하며, 특성 향상을 목표로 하여 예의 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 유기 EL 소자에 있어서의 최대의 과제 중 하나는, 고발광효율과 저구동전압의 양립이다. 고효율인 발광 소자를 얻는 수단으로서, 호스트 재료에 도펀트 재료를 수% 도핑하는 것에 의해 발광층을 형성하는 방법이 알려져 있다. 호스트 재료에는 높은 캐리어 이동도, 균일한 성막성 등이 요구되며, 도펀트 재료에는 높은 형광 양자 수

을, 균일한 분산성 등이 요구된다.

[0005] 이와 같은 발광층용 재료로서, 특허문헌 1~5에는, 벤조플루오렌 화합물이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 국제공개 제2007/148660호 팜플렛
- (특허문헌 0002) 국제공개 제2008/062636호 팜플렛
- (특허문헌 0003) 미국 특허공개 2007-0215889호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 2005-290000호 공보
- (특허문헌 0005) 국제공개 제2011/021520호 팜플렛

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나 본원 발명자들은, 특허문헌 1~5에 개시된 벤조플루오렌을 이용한 경우에도, 장수명화에 관해서 개선이 충분하다고는 말할 수 없으며, 추가적인 개선이 요구되고 있는 것을 발견했다.

[0008] 본 발명은, 상기 과제를 해결하기 위해서 이루어진 것으로, 장수명이며 고효율인 유기 EL 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

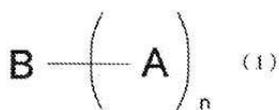
과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 벤조플루오렌 구조를 갖는 화합물로서, 추가로 다이벤조퓨란 구조 및/또는 다이벤조싸이오펜 구조를 갖는 아민 화합물을 이용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견했다.

[0010] 즉, 본 발명은 이하에 나타내는 발명을 제공한다.

[0011] [1] 하기 화학식(1)로 표시되는 아민 화합물.

[0012] [화학식(1)]

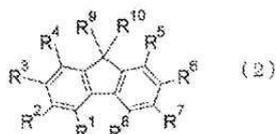


[0013]

[0014] [화학식(1)에 있어서, n은 1~4의 정수이고, B는 하기 화학식(2)로 표시되는 구조이고, A는 하기 화학식(4)로 표시되는 아민 부위이다.

[0015] n이 2 이상인 경우, 각각의 A는 동일해도 상이해도 된다.

[0016] [화학식(2)]

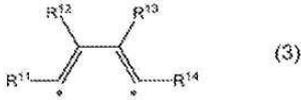


[0017]

[0018] 화학식(2)에 있어서, R¹과 R², R²와 R³, R³과 R⁴, R⁵와 R⁶, R⁶과 R⁷, R⁷과 R⁸의 조(組) 중, 적어도 한 조는 하기 화학식(3)으로 표시되는 2가 기에 대한 결합손을 나타내고,

[0019] R^9 및 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3~50의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~50의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~30의 헤테로아릴기를 나타낸다.

[0020] [화학식(3)]

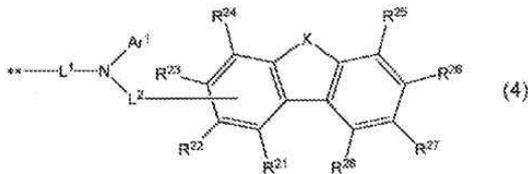


[0021] 화학식(3)에 있어서, *는, 상기 화학식(2)에 있어서, 화학식(3)으로 표시되는 2가 기에 대한 결합손을 나타내는 한 조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0023] 화학식(2) 및 (3)에 있어서, $R^1 \sim R^8$ 및 $R^{11} \sim R^{14}$ 중 n개는, A와의 결합손을 나타내고,

[0024] $R^1 \sim R^8$ 및 $R^{11} \sim R^{14}$ 중, 상기한 것 이외는, 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 사이아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 3~20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알킬싸이오기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~30의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3~50의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~50의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~30의 헤테로아릴기를 나타낸다.

[0025] [화학식(4)]



[0026] 화학식(4)에 있어서, Ar^1 은 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 5~30의 헤테로아릴기를 나타내고,

[0028] L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 단일 결합, 환형성 탄소수 6~30의 아릴렌기, 환형성 원자수 5~30의 헤테로아릴렌기, 또는 그들이 2~4개 결합하여 형성되는 2가 연결기를 나타내고,

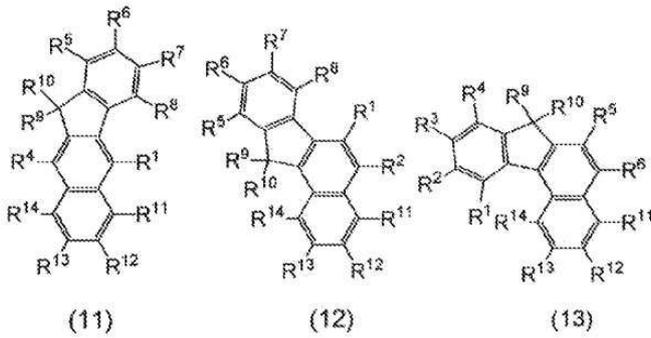
[0029] $R^{21} \sim R^{28}$ 중, 어느 하나는 L^2 와의 결합손을 나타내고, 그 이외는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 사이아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 3~20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알킬싸이오기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~30의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3~50의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~50의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~30의 헤테로아릴기를 나타내거나, R^{21} 과 R^{22} , R^{22} 와 R^{23} , R^{23} 과 R^{24} , R^{24} 와 R^{25} , R^{25} 와 R^{26} , R^{26} 과 R^{27} , 및 R^{27} 과 R^{28} 로부터 선택되는 1 이상의 조합이, 서로 결합하여 포화 또는 불포화된 환 구조를 형성해도 되고,

[0030] X는 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고,

[0031] **는 B와의 결합 부위를 나타낸다.]

[0032] [2] 상기 화학식(1)에 있어서, B가 하기 화학식(11)~(13) 중 어느 하나로 표시되는 [1]에 기재된 아민 화합물.

[0033] [화학식(11)~(13)]



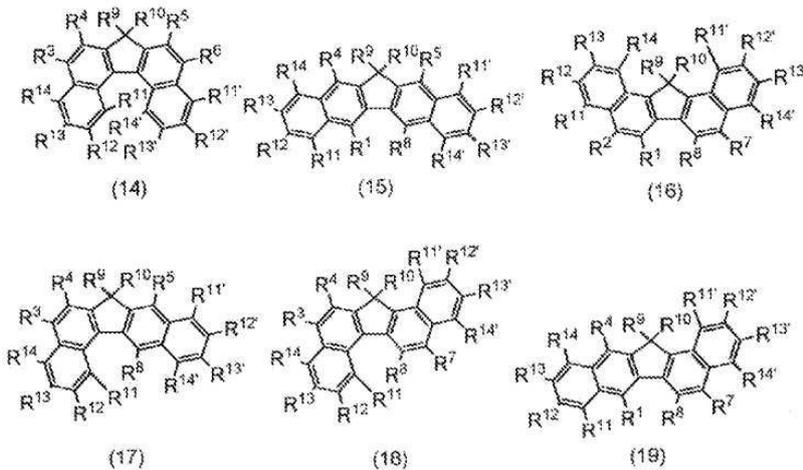
[0034]

[0035] [화학식(11)~(13)에 있어서, R¹~R¹⁴는 각각 상기 화학식(2) 및 (3)에 있어서의 것과 마찬가지로이다.]

[0036] [3] 상기 화학식(2)에 있어서, R¹과 R², R²와 R³, R³과 R⁴, R⁵와 R⁶, R⁶과 R⁷, R⁷과 R⁸의 조 중, 두 조가 상기 화학식(3)으로 표시되는 2가 기에 대한 결합손을 나타내는 [1] 또는 [2]에 기재된 아민 화합물.

[0037] [4] 상기 화학식(1)에 있어서, B가 하기 화학식(14)~(19) 중 어느 하나로 표시되는 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 아민 화합물.

[0038] [화학식(14)~(19)]



[0039]

[0040] [화학식(14)~(19)에 있어서, R¹~R¹⁴는 각각 상기 화학식(2) 및 (3)에 있어서의 것과 마찬가지로이고, R^{11'}~R^{14'}는 각각 상기 R¹¹~R¹⁴와 마찬가지로이다.]

[0041] [5] 상기 화학식(1)에 있어서, B가 상기 화학식(14)~(16)으로 표시되는 [4]에 기재된 아민 화합물.

[0042] [6] 상기 화학식(1)에 있어서, X가 산소 원자인 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 아민 화합물.

[0043] [7] 상기 화학식(4)에 있어서, L¹이 단일 결합인 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 아민 화합물.

[0044] [8] 상기 화학식(4)에 있어서, L²가 단일 결합인 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 아민 화합물.

[0045] [9] 상기 화학식(4)에 있어서, R²⁴ 또는 R²⁵가 L²와의 결합손을 나타내는 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 아민 화합물.

[0046] [10] 상기 화학식(1)에 있어서, n이 1 또는 2인 [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 아민 화합물.

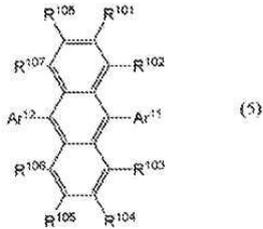
[0047] [11] 상기 화학식(4)에 있어서의 Ar¹이 치환 또는 비치환된 페닐기, 나프틸기 또는 바이페닐릴기인 [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 아민 화합물.

[0048] [12] 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수층을 포함하는 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 해당 유기 박막층의 적어도 1층이, [1]~[11] 중 어느 하나에 기재된 아민 화합물을 단독 또는 혼합물의 성분으로서 함유하는 유기 전기발광 소자.

[0049] [13] 상기 발광층이 상기 아민 화합물을 함유하는 [12]에 기재된 유기 전기발광 소자.

[0050] [14] 상기 적어도 1층이 [1]~[11] 중 어느 하나에 기재된 아민 화합물과, 하기 화학식(5)로 표시되는 안트라센 유도체를 함유하는 [12] 또는 [13]에 기재된 유기 전기발광 소자.

[0051] [화학식(5)]



[0052]

[0053] (화학식(5)에 있어서, Ar¹¹ 및 Ar¹²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~50의 단환기, 또는 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 8~50의 축합환기이고, R¹⁰¹~R¹⁰⁸은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~50의 단환기, 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 8~50의 축합환기, 단환기와 축합환기 조합으로 구성되는 기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 3~50의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7~50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 할로젠 원자, 사이아노기로부터 선택되는 기이다.)

[0054] [15] 상기 화학식(5)에 있어서, Ar¹¹ 및 Ar¹²가 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 8~50의 축합환기인 [14]에 기재된 유기 전기발광 소자.

[0055] [16] 상기 화학식(5)에 있어서, Ar¹¹ 및 Ar¹² 중 한쪽이 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~50의 단환기이며, 다른 쪽이 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 8~50의 축합환기인 [14]에 기재된 유기 전기발광 소자.

[0056] [17] 상기 화학식(5)에 있어서, Ar¹²가 나프틸기, 페난트릴기, 벤즈안트릴기, 또는 다이벤조플루란일기이며, Ar¹¹이 비치환, 또는 단환기 또는 축합환기가 치환된 페닐기인 [14]에 기재된 유기 전기발광 소자.

[0057] [18] 상기 화학식(5)에 있어서, Ar¹²가 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 8~50의 축합환기이며, Ar¹¹이 비치환된 페닐기인 [14]에 기재된 유기 전기발광 소자.

[0058] [19] 상기 화학식(5)에 있어서, Ar¹¹ 및 Ar¹²가 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~50의 단환기인 [14]에 기재된 유기 전기발광 소자.

[0059] [20] 상기 화학식(5)에 있어서, Ar¹¹ 및 Ar¹²가 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기인 [1]에 기재된 유기 전기발광 소자.

[0060] [21] 상기 화학식(5)에 있어서, Ar¹¹이 비치환된 페닐기이며, Ar¹²가 단환기 또는 축합환기를 치환기로서 가지는 페닐기인 [14]에 기재된 유기 전기발광 소자.

[0061] [22] 상기 화학식(5)에 있어서, Ar¹¹ 및 Ar¹²가 각각 독립적으로 단환기 또는 축합환기를 치환기로서 가지는 페닐기인 [14]에 기재된 유기 전기발광 소자.

발명의 효과

[0062] 본 발명의 유기 EL 소자는, 장수명이며 고효율인 것이다.

도면의 간단한 설명

[0063] 도 1은 본 발명의 실시형태에 따른 유기 전기발광 소자(이하, 「유기 EL 소자」라고 약기하는 경우가 있다)의 일례의 개략 구성을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0064] 본 발명에 있어서, 「치환 또는 비치환된 탄소수 a~b의 X기」라는 표현에 있어서의 「탄소수 a~b」는, X기가 비치환된 경우의 탄소수를 나타내는 것이며, X기가 치환되어 있는 경우의 치환기의 탄소수는 포함시키지 않는다.

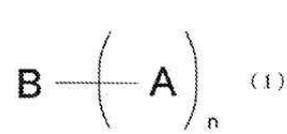
[0065] 또한, 「수소 원자」란, 중성자수가 다른 동위체, 즉, 경수소(protium), 중수소(deuterium) 및 삼중수소(tritium)를 포함한다.

[0066] 또, "치환 또는 비치환"이라고 할 때의 임의의 치환기는, 탄소수 1~50(바람직하게는 1~10, 보다 바람직하게는 1~5)의 알킬기; 환형성 탄소수 3~50(바람직하게는 3~6, 보다 바람직하게는 5 또는 6)의 사이클로알킬기; 환형성 탄소수 6~50(바람직하게는 6~24, 보다 바람직하게는 6~12)의 아릴기; 환형성 탄소수 6~50(바람직하게는 6~24, 보다 바람직하게는 6~12)의 아릴기를 갖는 탄소수 1~50(바람직하게는 1~10, 보다 바람직하게는 1~5)의 아르알킬기; 아미노기; 탄소수 1~50(바람직하게는 1~10, 보다 바람직하게는 1~5)의 알킬기를 갖는 모노 또는 다이알킬아미노기; 환형성 탄소수 6~50(바람직하게는 6~24, 보다 바람직하게는 6~12)의 아릴기를 갖는 모노 또는 다이아릴아미노기; 탄소수 1~50(바람직하게는 1~10, 보다 바람직하게는 1~5)의 알킬기를 갖는 알콕시기; 환형성 탄소수 6~50(바람직하게는 6~24, 보다 바람직하게는 6~12)의 아릴기를 갖는 아릴옥시기; 탄소수 1~50(바람직하게는 1~10, 보다 바람직하게는 1~5)의 알킬기 및 환형성 탄소수 6~50(바람직하게는 6~24, 보다 바람직하게는 6~12)의 아릴기로부터 선택되는 기를 갖는 모노, 다이 또는 트라이 치환 실릴기; 환원자수 5~50(바람직하게는 5~24, 보다 바람직하게는 5~12)이며 헤테로 원자(질소 원자, 산소 원자, 황 원자)를 1~5개(바람직하게는 1~3개, 보다 바람직하게는 1~2개) 포함하는 헤테로아릴기; 탄소수 1~50(바람직하게는 1~10, 보다 바람직하게는 1~5)의 할로알킬기; 할로젠 원자(불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자); 사이아노기; 나이트로기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0067] 상기 치환기 중에서도, 특히, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 5 또는 6의 사이클로알킬기, 및 환형성 탄소수 6~12의 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0068] 본 발명의 아민 화합물은, 하기 화학식(1)로 표시된다.

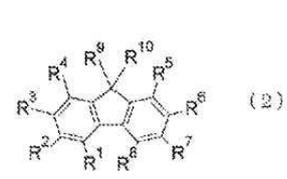
[0069] [화학식(1)]



[0070] [화학식(1)에 있어서, n은 1~4의 정수이고, B는 하기 화학식(2)로 표시되는 구조이고, A는 하기 화학식(4)로 표시되는 아민 부위이다.

[0072] n이 2 이상인 경우, 각각의 A는 동일해도 상이해도 된다.

[0073] [화학식(2)]

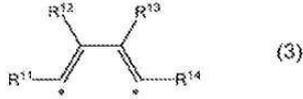


[0074] 화학식(2)에 있어서, R¹과 R², R²와 R³, R³과 R⁴, R⁵와 R⁶, R⁶과 R⁷, R⁷과 R⁸의 조 중, 적어도 한 조는 하기 화학식(3)으로 표시되는 2가 기에 대한 결합손을 나타내고,

[0076] R⁹ 및 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소

수 3~50의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~50의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~30의 헤테로아릴기를 나타낸다. R⁹ 및 R¹⁰은 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, t-뷰틸기, 페닐기, 트라이메틸실릴기, 트라이에틸실릴기 또는 트라이페닐실릴기가 바람직하다.

[0077] [화학식(3)]



[0078]

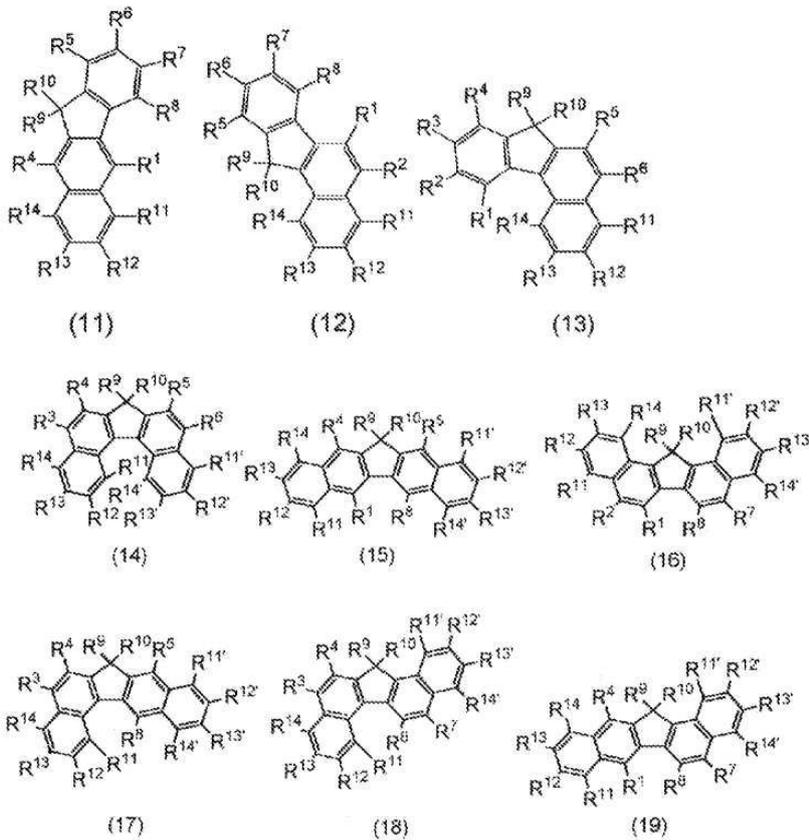
[0079] 화학식(3)에 있어서, *는, 상기 화학식(2)에 있어서, 화학식(3)으로 표시되는 2가 기에 대한 결합손을 나타내는 한 조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0080] 화학식(2) 및 (3)에 있어서, R¹~R⁸ 및 R¹¹~R¹⁴ 중 n개는, A와의 결합손을 나타내고,

[0081] R¹~R⁸ 및 R¹¹~R¹⁴ 중, 상기한 것 이외는, 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 사이아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 3~20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알킬싸이오기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~30의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3~50의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~50의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~30의 헤테로아릴기를 나타낸다.

[0082] 상기 화학식(1)에 있어서, B는 바람직하게는, 하기 화학식(11)~(19) 중 어느 하나로 표시된다.

[0083] [화학식(11)~(19)]



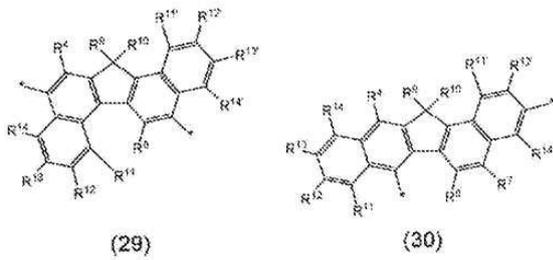
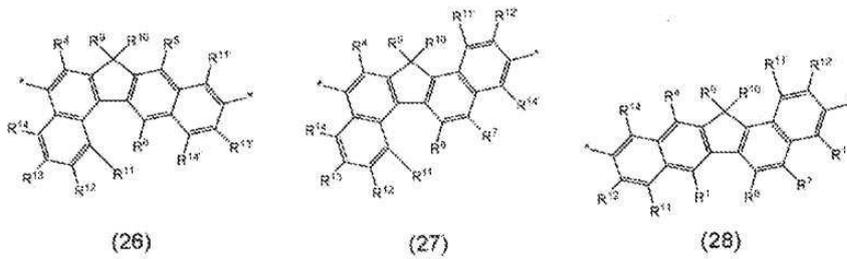
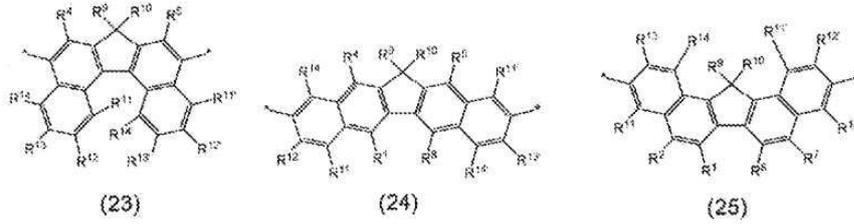
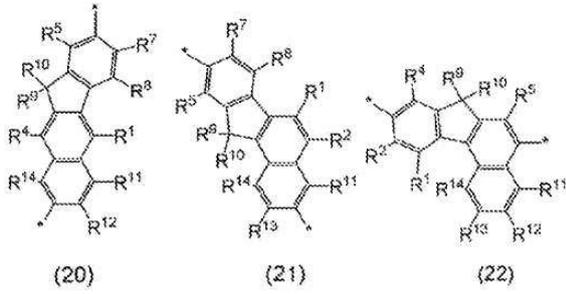
[0084]

[0085] [화학식(11)~(19)에 있어서, R¹~R¹⁴는 각각 상기 화학식(2) 및 (3)에 있어서의 것과 마찬가지로, R^{11'}~R^{14'}는

각각 상기 R¹¹~R¹⁴와 마찬가지로이다.]

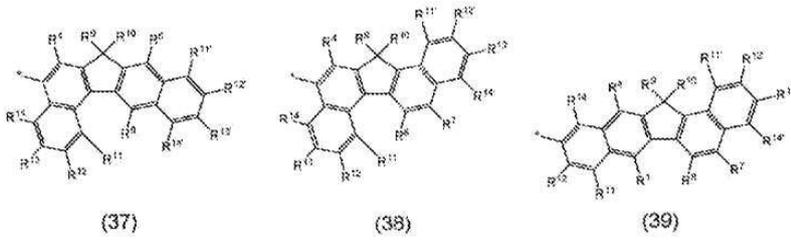
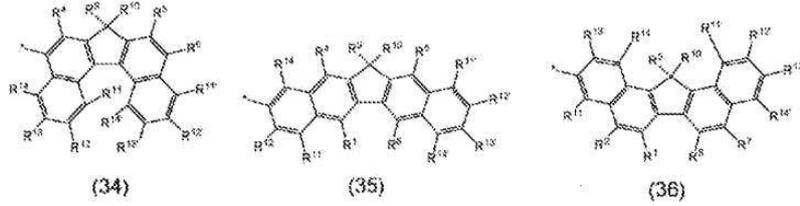
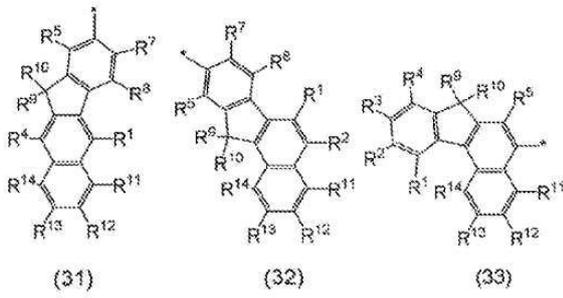
[0086] 상기 화학식(11)~(19)로 표시되는 B는, 바람직하게는 하기 화학식(20)~(46)으로 표시되는 것이다.

[0087] [화학식(20)~(30)]



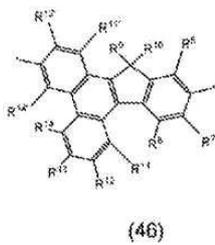
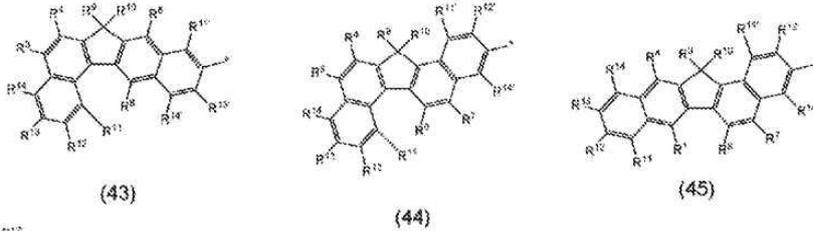
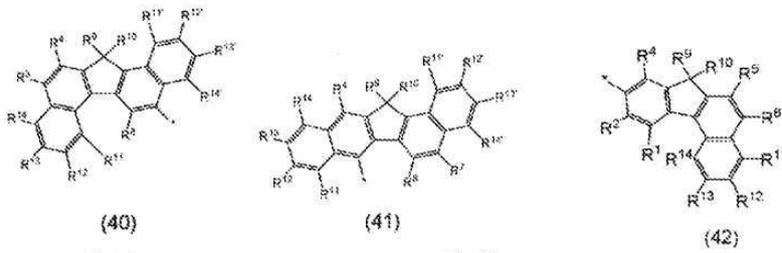
[0088]

[0089] [화학식(31)~(39)]



[0090]

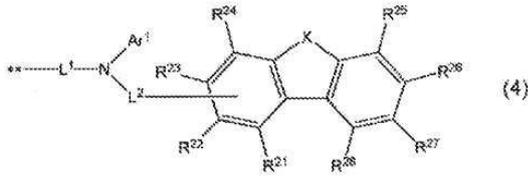
[0091] [화학식(40)~(46)]



[0092]

[0093] [화학식(20)~(46)에 있어서 $R^1 \sim R^{14}$ 및 $R^{11'} \sim R^{14'}$ 는 화학식(11)~(19)에 있어서의 것과 마찬가지로, *는 각각 A와의 결합손을 나타낸다.]

[0094] [화학식(4)]



[0095]

[0096] [화학식(4)에 있어서, Ar¹은 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 5~30의 헤테로아릴기를 나타내고,

[0097] L¹ 및 L²는 각각 독립적으로 단일 결합, 환형성 탄소수 6~30의 아릴렌기, 환형성 원자수 5~30의 헤테로아릴렌기, 또는 그들이 2~4개 결합하여 형성되는 2가 연결기를 나타내고,

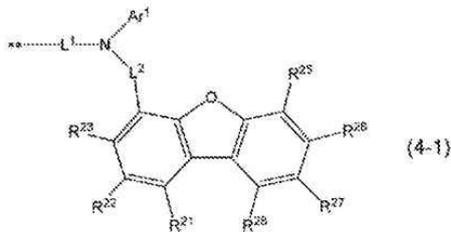
[0098] R²¹~R²⁸ 중, 어느 하나는 L²와의 결합손을 나타내고, 그 이외는 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 사이아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 3~20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알킬싸이오기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~30의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3~50의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~50의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~30의 헤테로아릴기를 나타내거나, R²¹과 R²², R²²와 R²³, R²³과 R²⁴, R²⁵와 R²⁶, R²⁶과 R²⁷, 및 R²⁷과 R²⁸로부터 선택되는 1 이상의 조합이, 서로 결합하여 포화 또는 불포화된 환 구조를 형성해도 되고,

[0099] X는 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고,

[0100] **는 B와의 결합 부위를 나타낸다.]

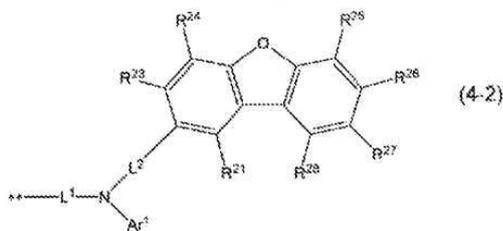
[0101] 상기 화학식(4)로 표시되는 아민 부위로서는, 하기 화학식(4-1) 또는 (4-2)로 표시되는 것이 바람직하다.

[0102] [화학식(4-1)]



[0103]

[0104] [화학식(4-2)]



[0105]

[0106] 화학식(4-1) 및 (4-2)에 있어서, R²¹~R²⁸, Ar¹, L¹ 및 L²는, 모두 상기 화학식(4)에 있어서의 것과 마찬가지로이다.

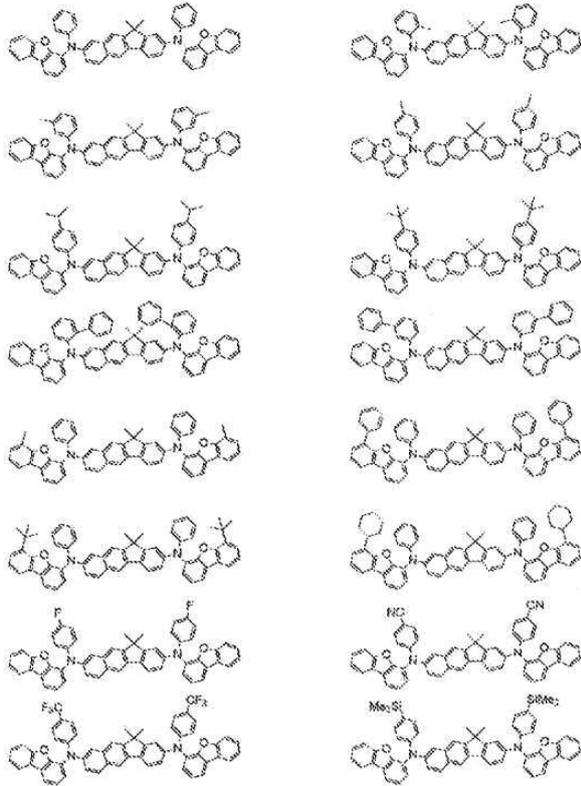
[0107] 상기 화학식(1)로 표시되는 본 발명의 아민 화합물로서는, A가 상기 화학식(4-1) 또는 (4-2)로 표시되는 것이며, 또한 B가 상기 화학식(20)~(45) 중 어느 하나로 표시되는 것이 바람직하고, 또 n이 2인 것이 특히 바람직하다.

- [0108] 상기 화학식(1)에 있어서, n은 1 또는 2인 것이 바람직하고, 2인 것이 보다 바람직하다.
- [0109] 상기 화학식(4)에 있어서, X는 바람직하게는 산소 원자이며, 상기 R²², R²⁴, R²⁵ 또는 R²⁷이 L²와의 결합손인 것이 바람직하고, R²⁴ 또는 R²⁵가 L²와의 결합손인 것이 보다 바람직하다. R²⁴ 또는 R²⁵가 L²와의 결합손인 경우, 보다 단파장에서의 발광이 얻어져, 이들 재료를 이용했을 때에 높은 청색 순도로 발광하는 유기 EL 소자를 얻을 수 있다.
- [0110] 상기 탄소수 1~20(바람직하게는 탄소수 1~10, 보다 바람직하게는 탄소수 1~5)의 알킬기로서는, 예컨대, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, 펜틸기(이성체를 포함한다), 헥실기(이성체를 포함한다), 헵틸기(이성체를 포함한다), 옥틸기(이성체를 포함한다), 노닐기(이성체를 포함한다), 데실기(이성체를 포함한다), 운데실기(이성체를 포함한다), 및 도데실기(이성체를 포함한다) 등을 들 수 있고, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, 및 펜틸기(이성체를 포함한다)가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, s-뷰틸기, 및 t-뷰틸기가 보다 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 아이소프로필기 및 t-뷰틸기가 특히 바람직하다.
- [0111] 상기 환형성 탄소수 3~20(바람직하게는 3~6, 보다 바람직하게는 5 또는 6)의 사이클로알킬기로서는, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 사이클로옥틸기, 아다만틸기 등을 들 수 있고, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기가 바람직하다.
- [0112] 상기 탄소수 3~50의 알킬실릴기로서는, 모노알킬실릴기, 다이알킬실릴기, 및 트라이알킬실릴기를 들 수 있고, 각 알킬기의 구체예는, 전술한 알킬기와 마찬가지로이다.
- [0113] 상기 환형성 탄소수 6~50의 아릴실릴기로서는, 모노아릴실릴기, 다이아릴실릴기, 및 트리아릴실릴기를 들 수 있고, 각 아릴기의 구체예는, 후술하는 아릴기와 마찬가지로이다.
- [0114] 상기 탄소수 1~20의 알콕시기의 구체예로서는, 전술한 알킬기와 마찬가지로이다.
- [0115] 상기 환형성 탄소수 6~30의 아릴옥시기의 구체예로서는, 후술하는 아릴기와 마찬가지로이다.
- [0116] 상기 탄소수 1~20의 알킬싸이오기의 구체예로서는, 전술한 알킬기와 마찬가지로이다.
- [0117] 상기 탄소수 6~30의 아릴싸이오기의 구체예로서는, 후술하는 아릴기와 마찬가지로이다.
- [0118] 상기 환형성 탄소수 6~30(바람직하게는 환형성 탄소수 6~24, 보다 바람직하게는 환형성 탄소수 6~18)의 아릴기로서는, 예컨대, 페닐기, 나프틸페닐기, 바이페닐릴기, 터페닐릴기, 나프틸기, 아세나프틸렌일기, 안트릴기, 벤즈안트릴기, 아세안트릴기, 페난트릴기, 벤조[c]페난트릴기, 페날렌일기, 플루오렌일기, 피센일기, 펜타페닐기, 피렌일기, 크라이센일기, 벤조[g]크라이센일기, s-인다센일기, as-인다센일기, 플루오란텐일기, 벤조[k]플루오란텐일기, 트라이페닐렌일기, 벤조[b]트라이페닐렌일기 및 페릴렌일기 등을 들 수 있고, 페닐기, 바이페닐릴기, 터페닐릴기, 나프틸기가 바람직하고, 페닐기, 바이페닐릴기, 터페닐릴기가 보다 바람직하고, 페닐기가 특히 바람직하다.
- [0119] 치환기를 갖는 아릴기로서는, 페닐나프틸기, 나프틸페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 9,9-다이메틸플루오렌일기, 9,9-다이페닐플루오렌일기 등을 들 수 있다.
- [0120] 환형성 원자수 5~30(바람직하게는 환형성 원자수 6~24, 보다 바람직하게는 환형성 원자수 6~18)의 헤테로아릴기는 적어도 1개, 바람직하게는 1~5개의 헤테로 원자, 예컨대, 질소 원자, 황 원자 및 산소 원자를 포함한다. 해당 헤테로아릴기로서는, 예컨대, 피롤릴기, 퓨릴기, 싸이엔일기, 피리딘기, 피리다진일기, 피리미딘일기, 피라진일기, 트리아진일기, 이미다졸릴기, 옥사졸릴기, 싸이아졸릴기, 피라졸릴기, 아이소옥사졸릴기, 아이소싸이아졸릴기, 옥사다리아졸릴기, 싸이아다리아졸릴기, 트리아졸릴기, 테트라졸릴기, 인돌릴기, 아이소인돌릴기, 벤조퓨란일기, 아이소벤조퓨란일기, 벤조싸이오펜일기, 아이소벤조싸이오펜일기, 인돌리진일기, 퀴놀리진일기, 퀴놀릴기, 아이소퀴놀릴기, 신놀릴기, 프탈라진일기, 퀴나졸린일기, 퀴놀살린일기, 벤즈이미다졸릴기, 벤즈옥사졸릴기, 벤조싸이아졸릴기, 인다졸릴기, 벤즈아이소옥사졸릴기, 벤즈아이소싸이아졸릴기, 다이벤조퓨란일기, 다이벤조싸이오펜일기, 카바졸릴기, 페난트리딘일기, 아크리딘일기, 페난트롤린일기, 페나진일기, 페노싸이아진일기, 페녹사진일기, 및 잔텐일기 등을 들 수 있고, 퓨릴기, 싸이엔일기, 피리딘기, 피리다진일기, 피리미딘일기, 피라진일기, 트리아진일기, 벤조퓨란일기, 벤조싸이오펜일기, 다이벤조퓨란일기, 다이벤조싸이오펜일기가 바람직하고, 벤조퓨란일기, 벤조싸이오펜일기, 다이벤조퓨란일기, 다

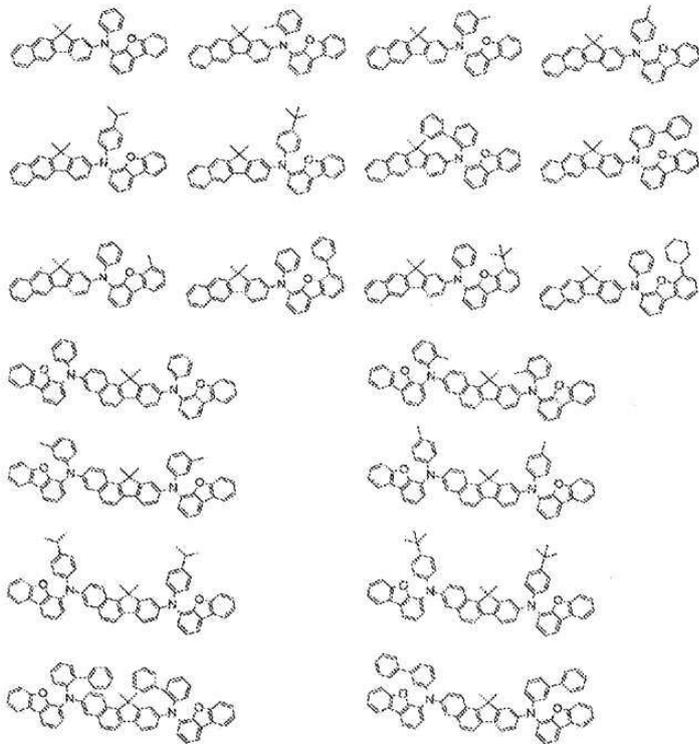
이벤조사이오펜일기가 보다 바람직하다.

[0121]

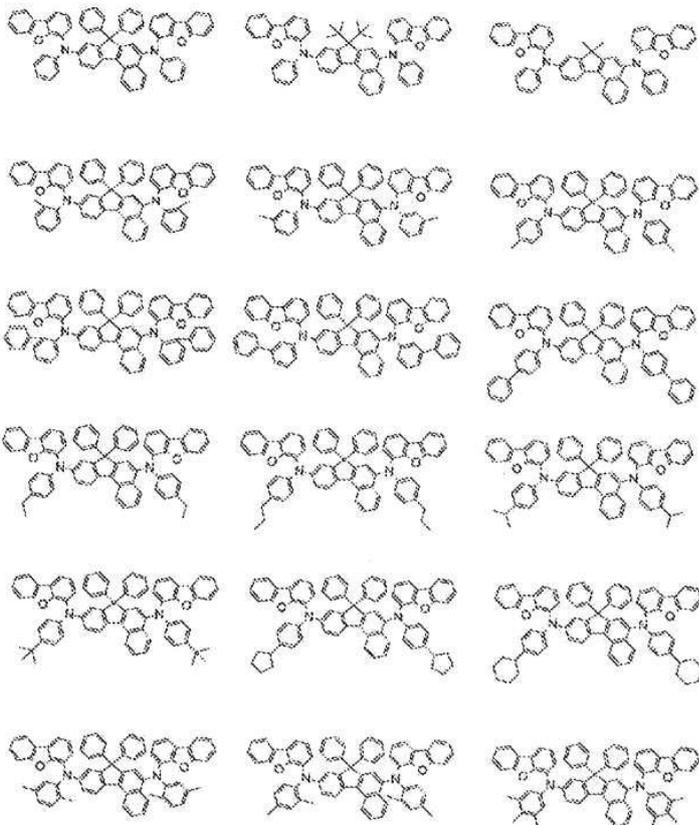
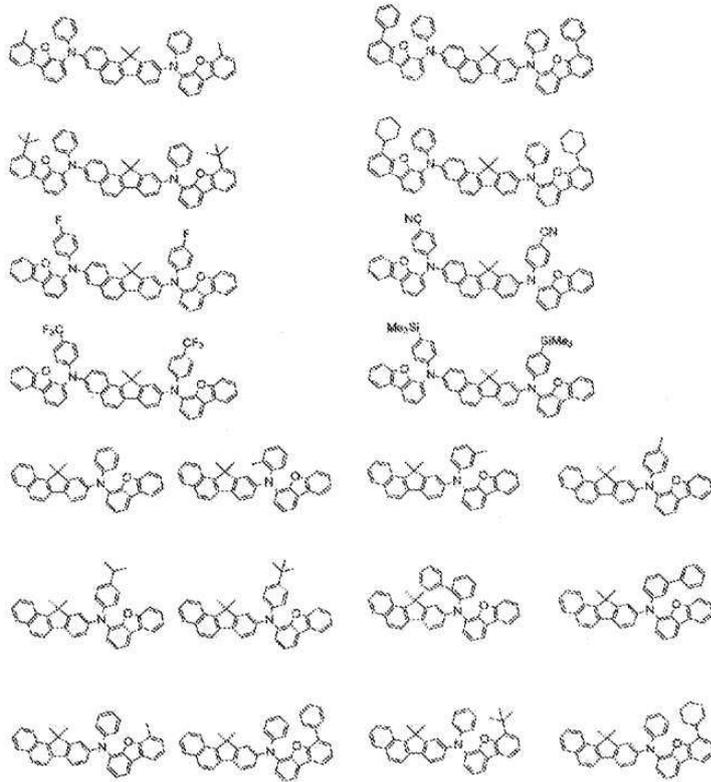
이하에 화학식(1)로 표시되는 아민 화합물의 구체예를 나타내지만, 하기 화합물에 한정되는 것은 아니다.

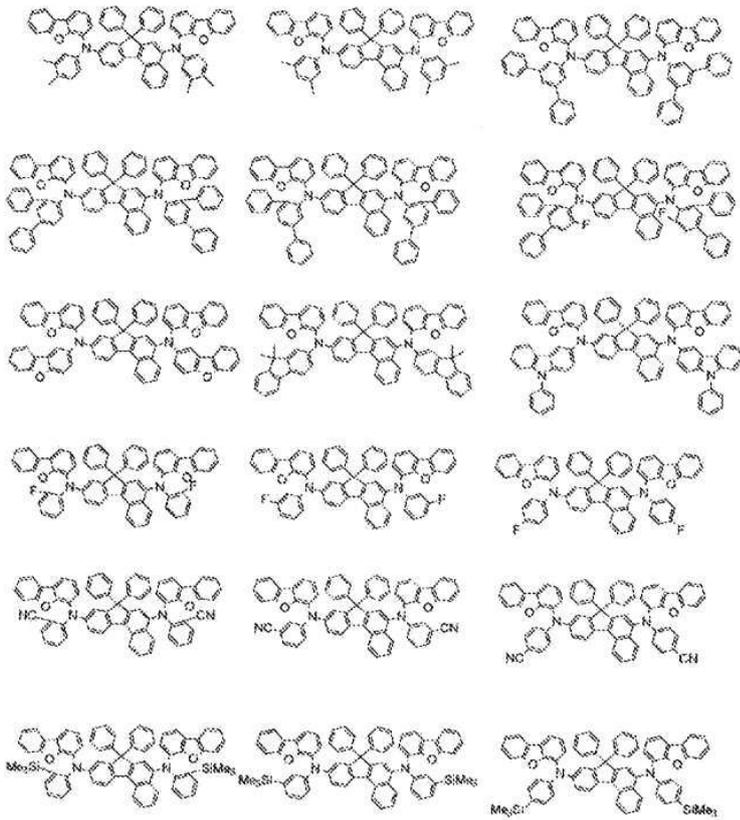


[0122]

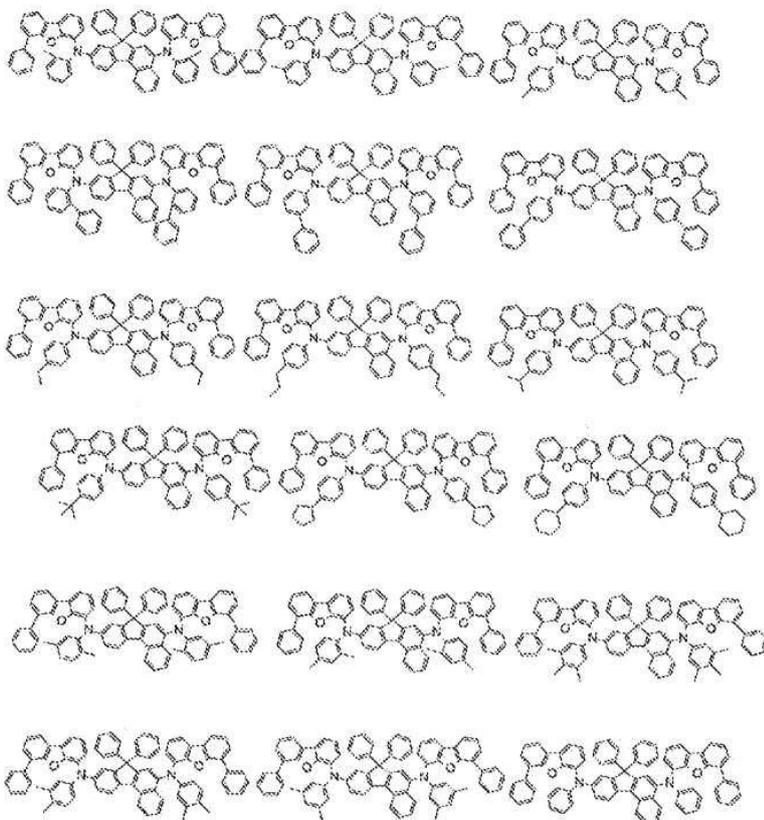


[0123]

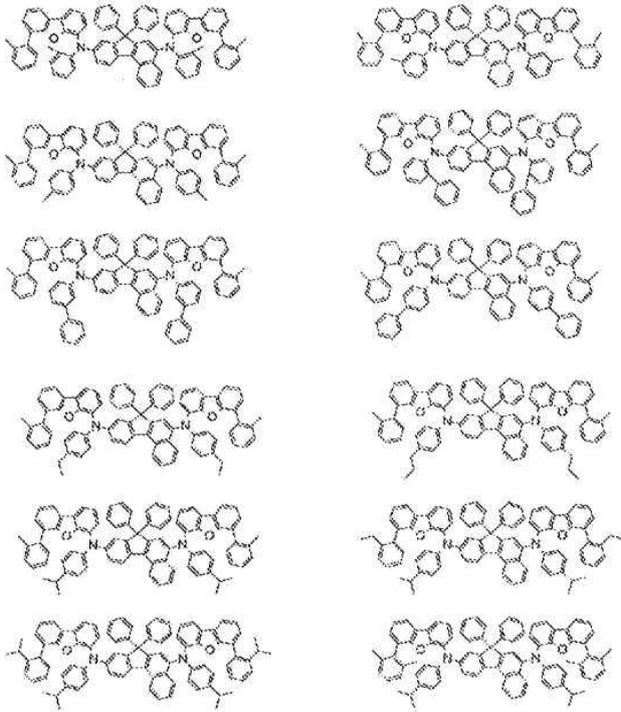




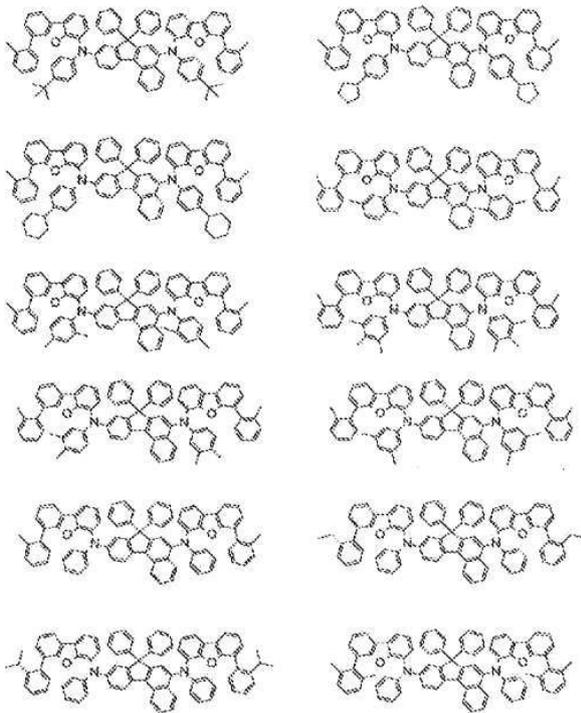
[0126]



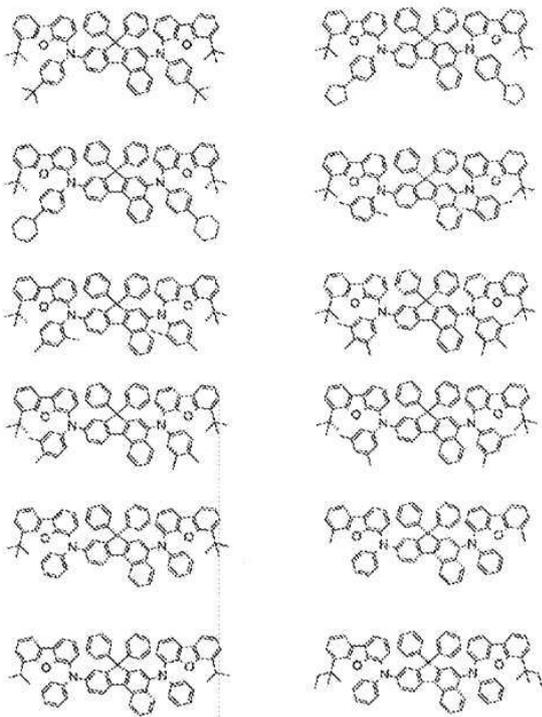
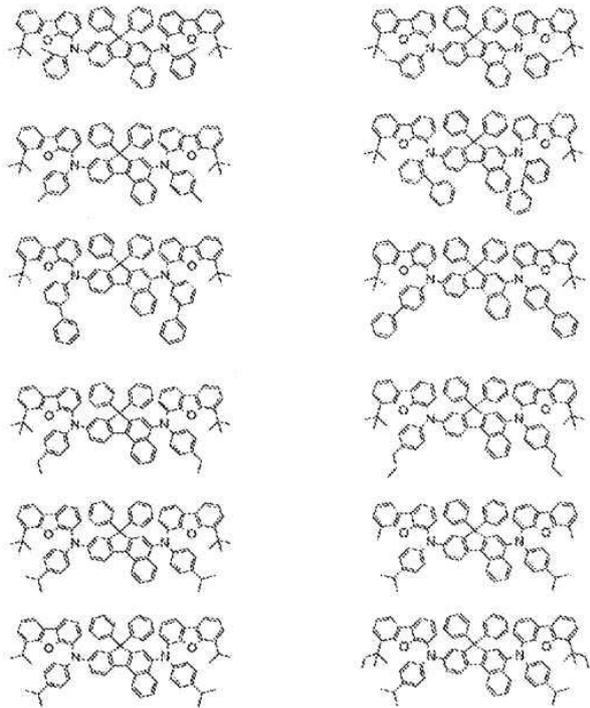
[0127]

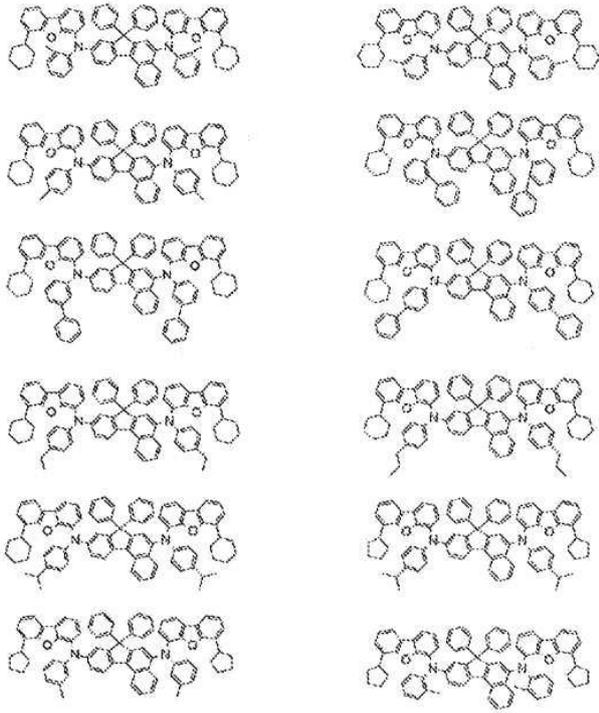


[0128]

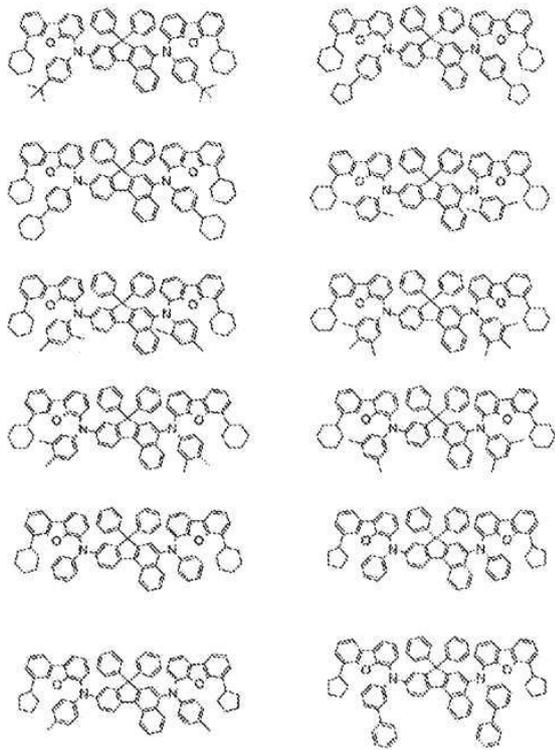


[0129]

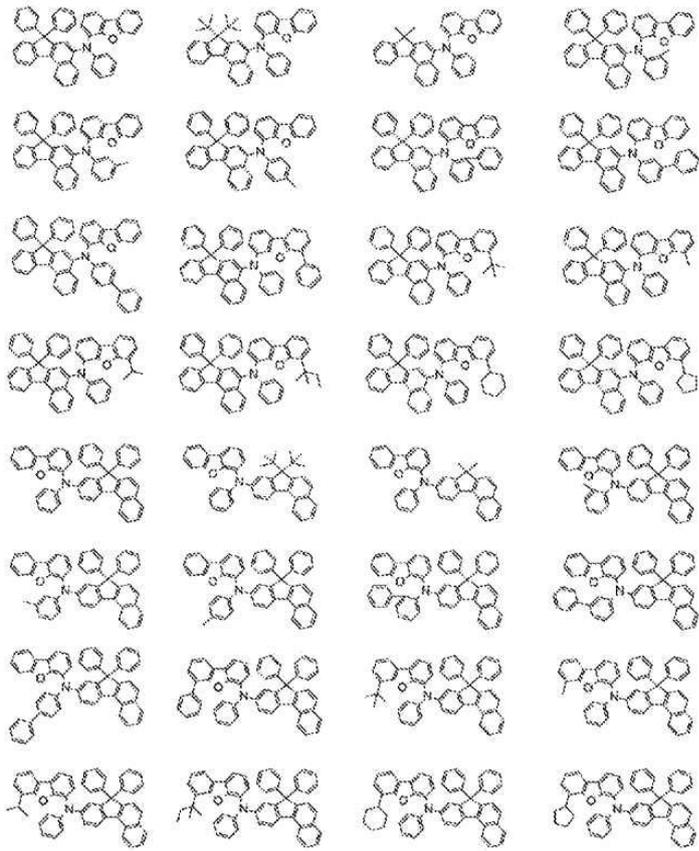




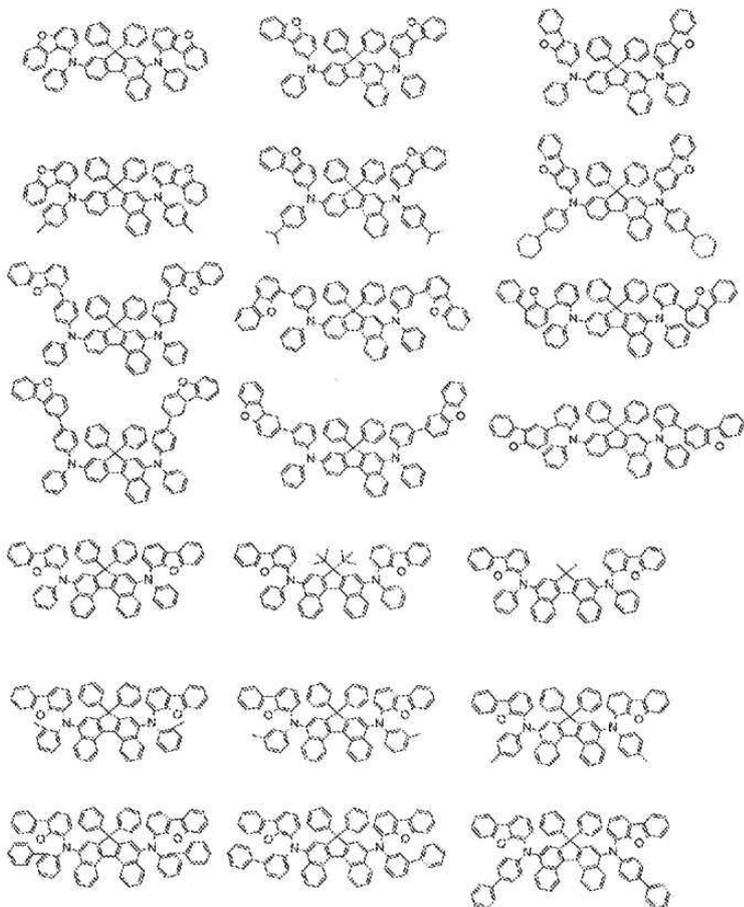
[0132]



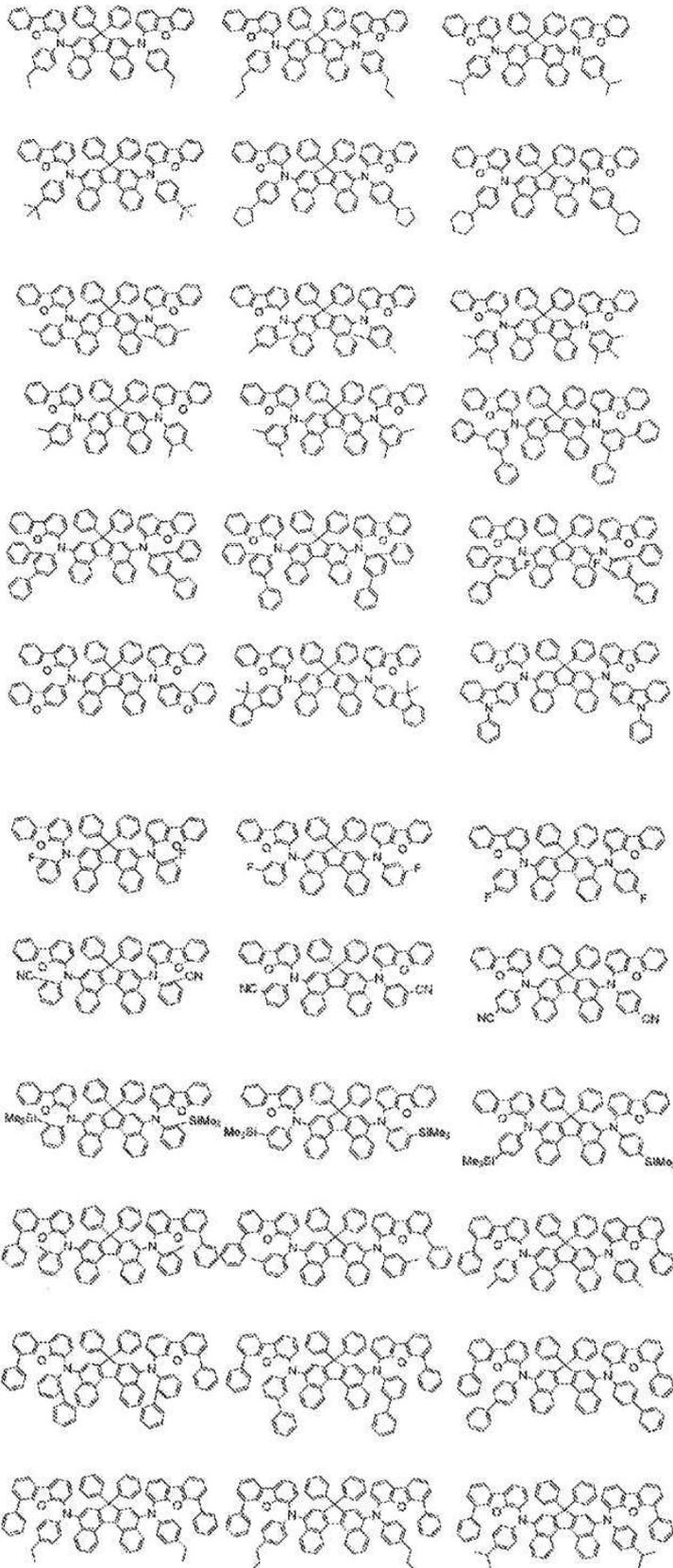
[0133]



[0134]

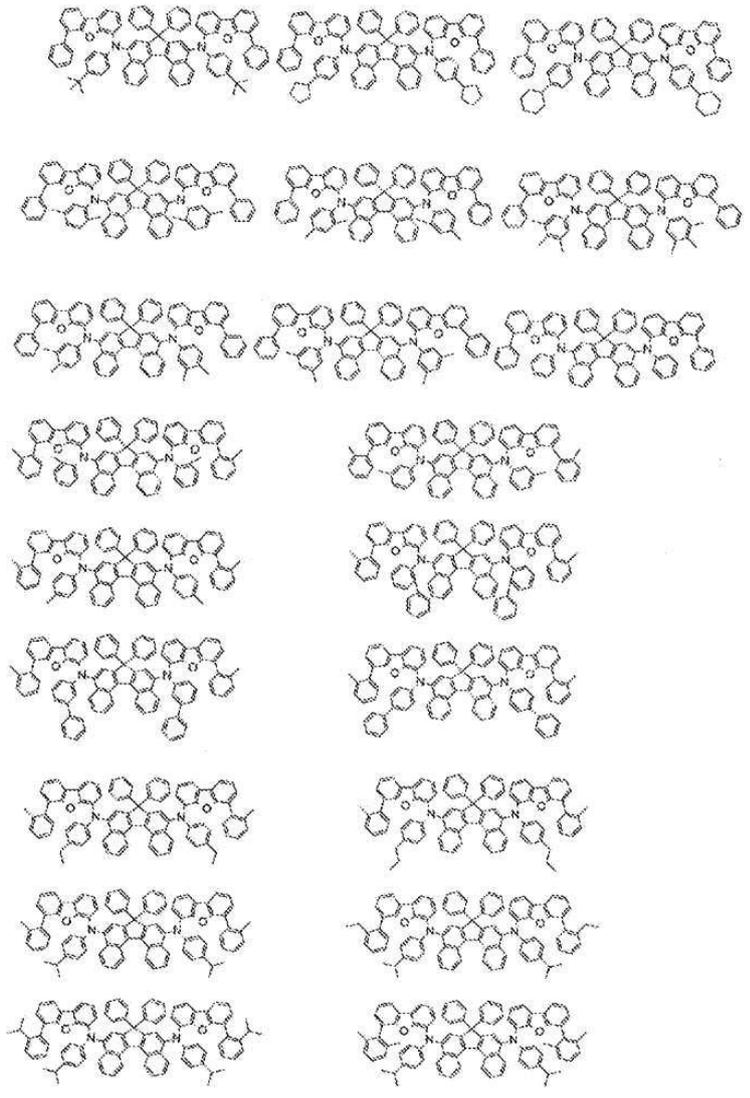


[0135]

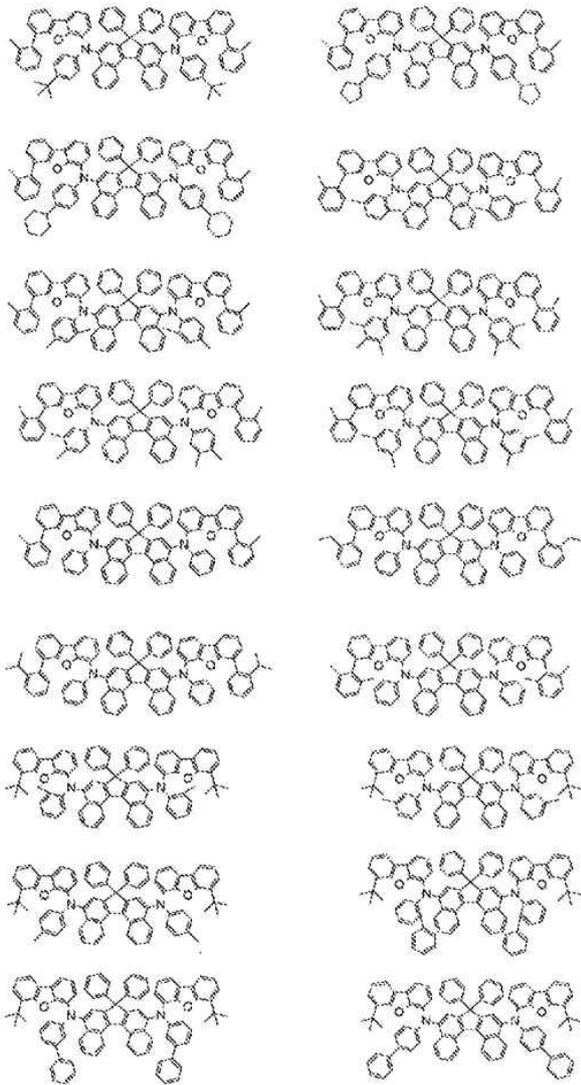


[0136]

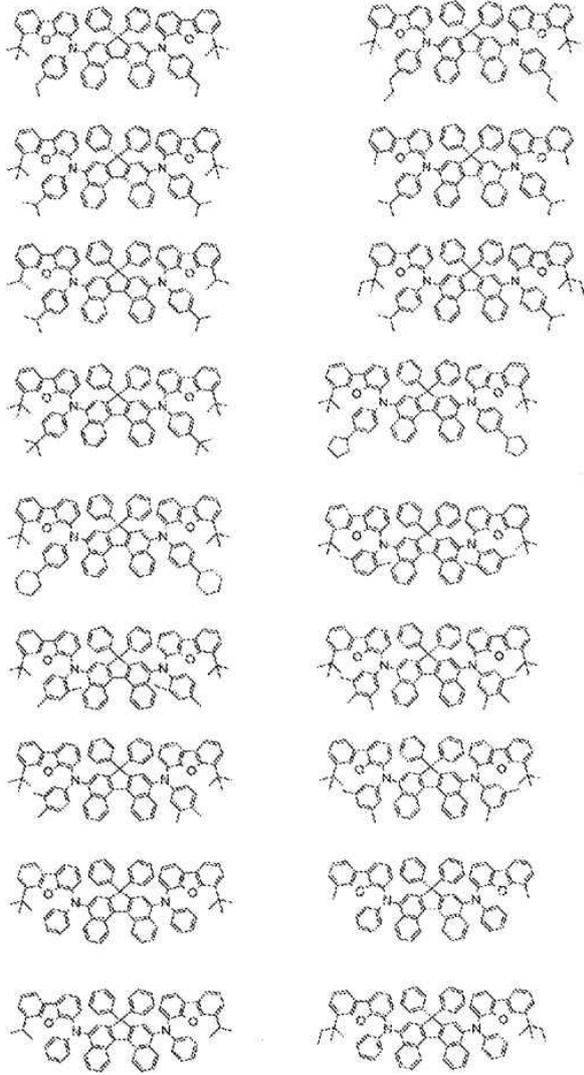
[0137]



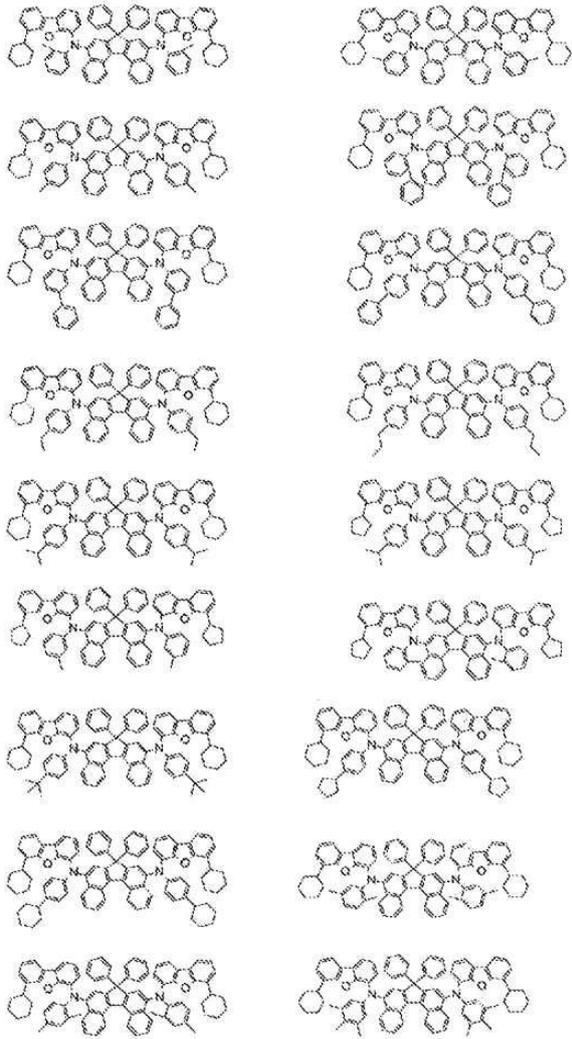
[0138]



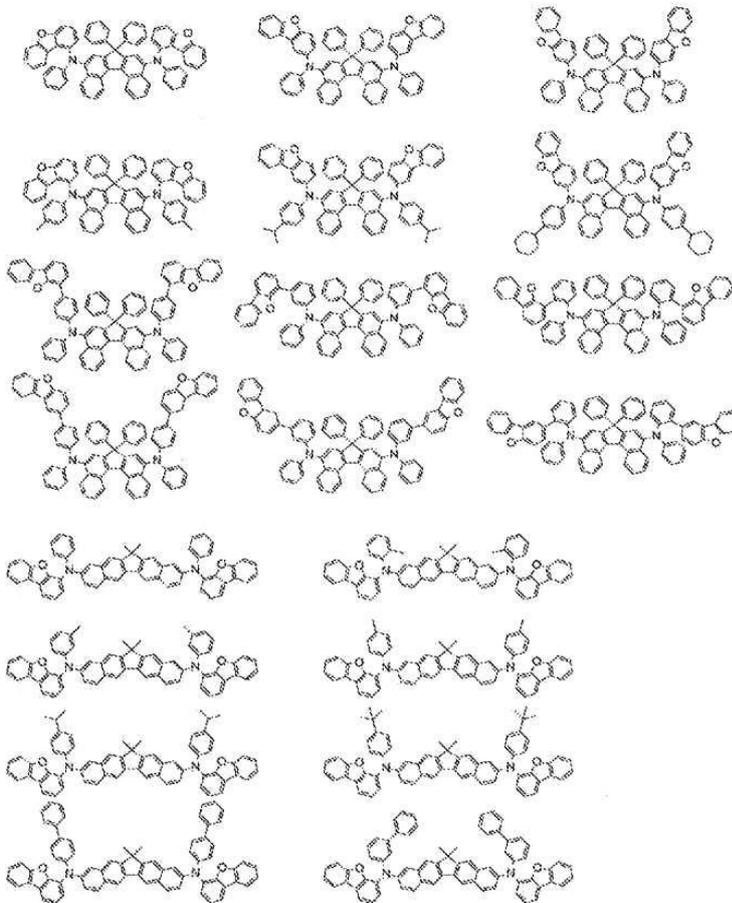
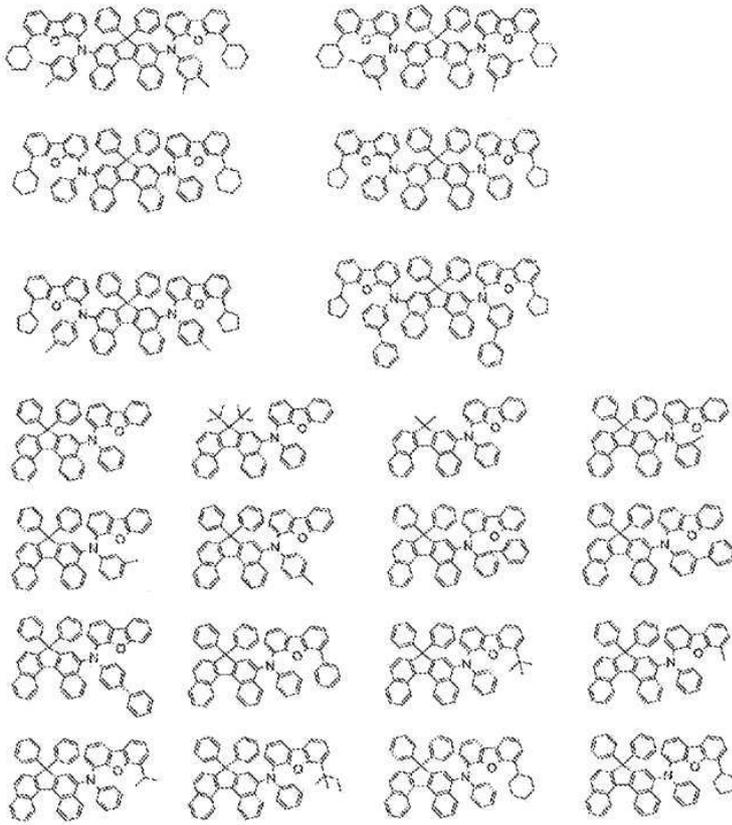
[0139]

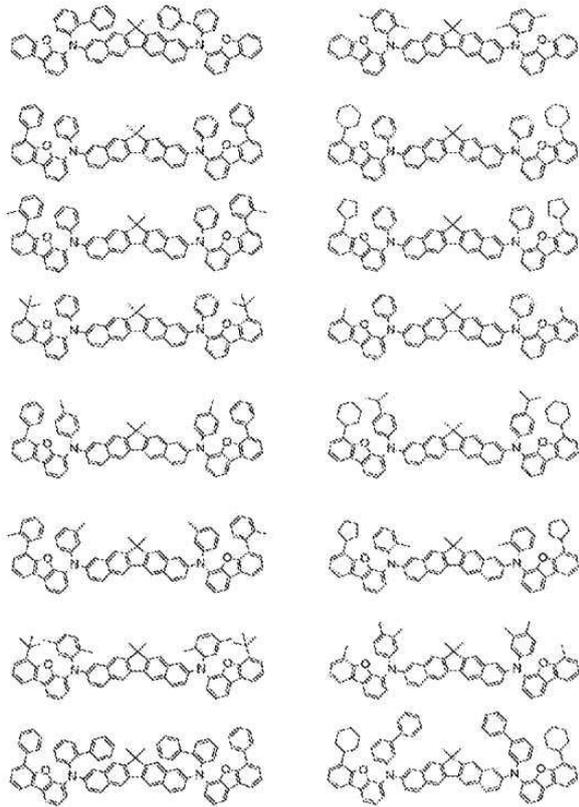


[0140]

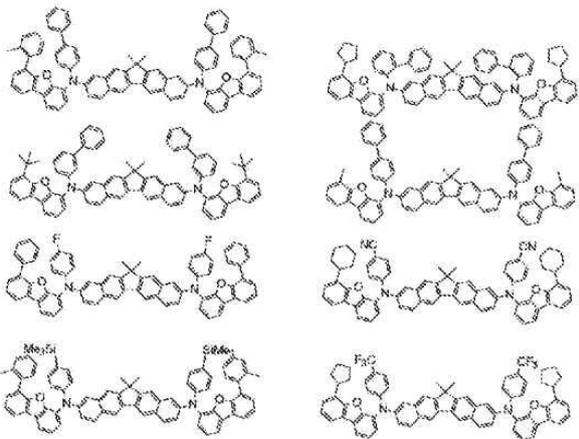


[0141]

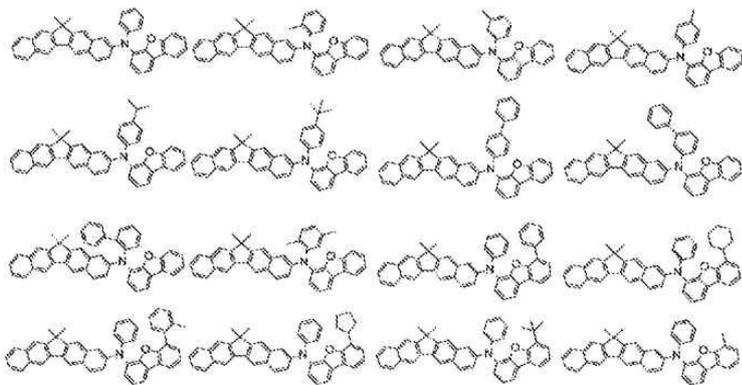


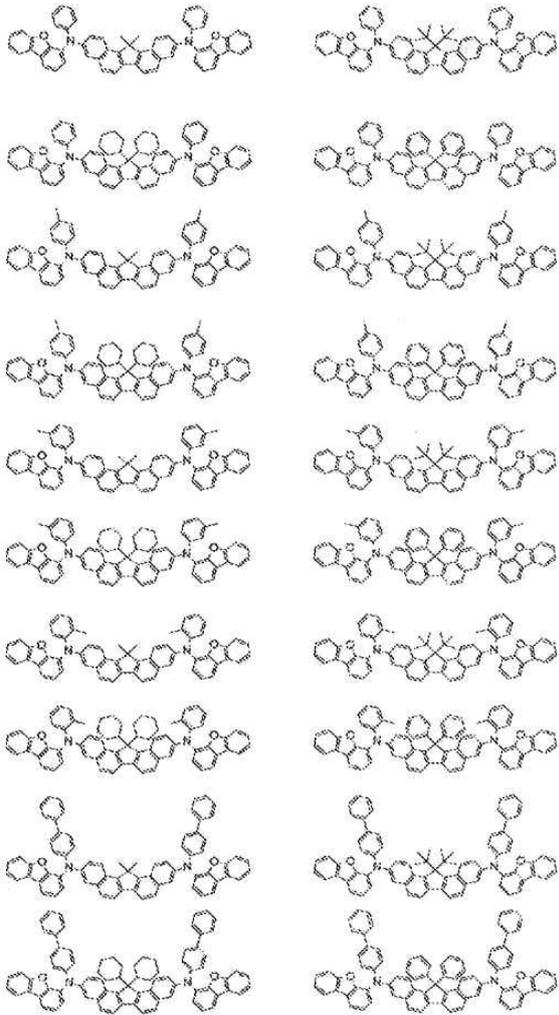


[0144]

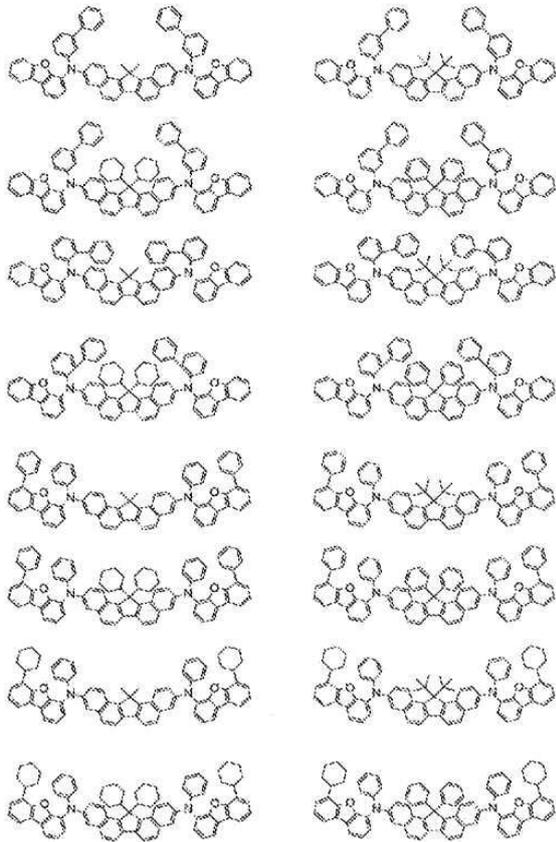


[0145]

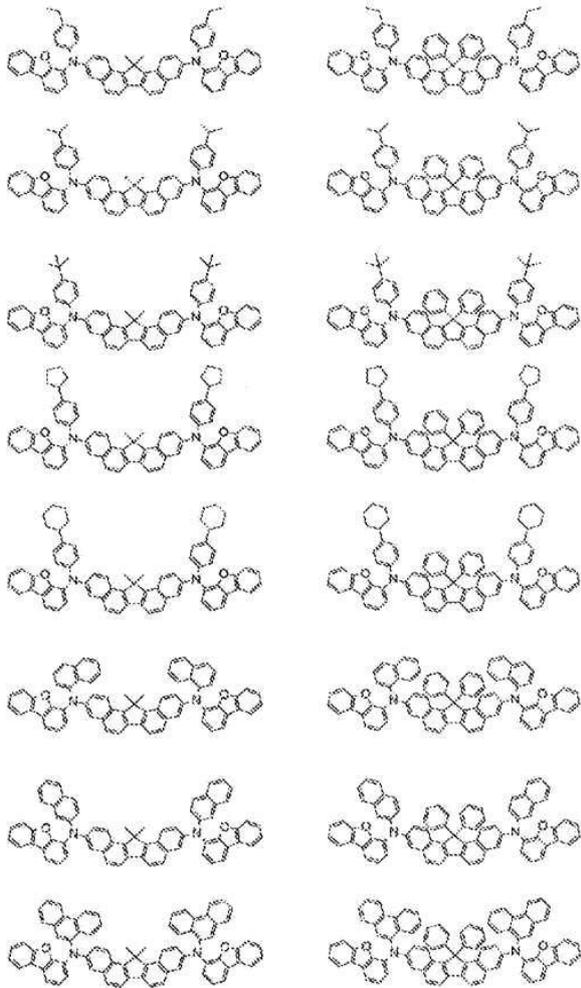




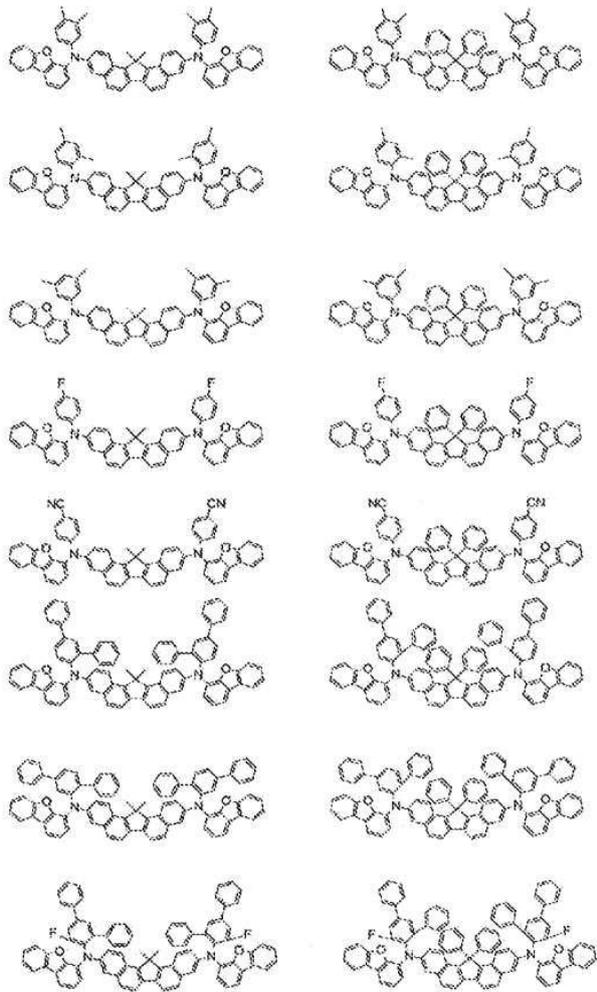
[0146]



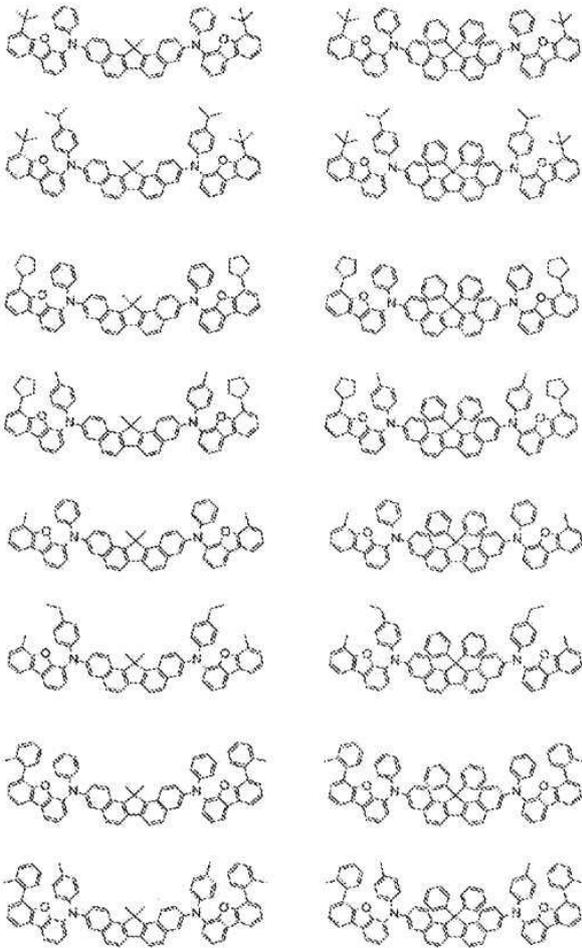
[0147]



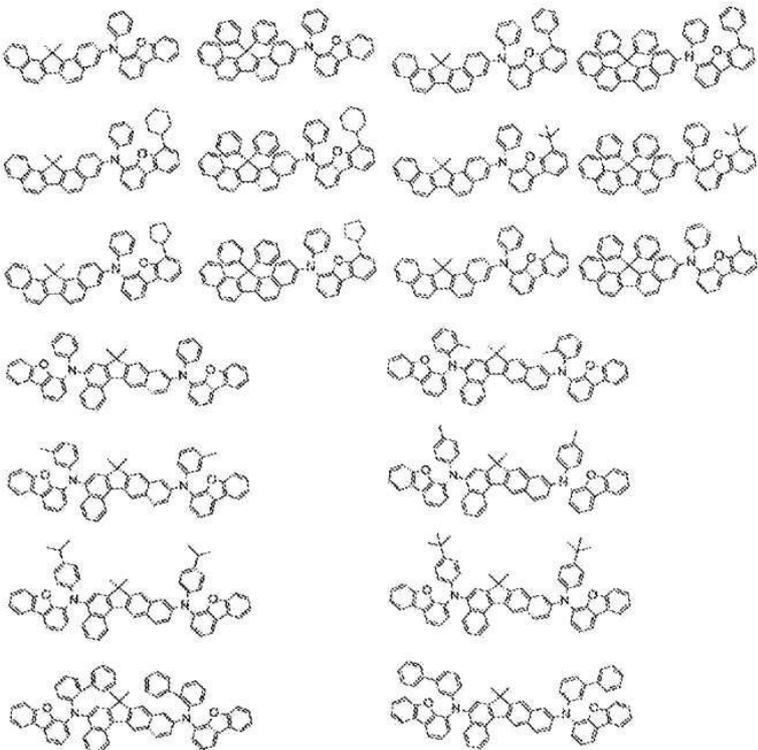
[0148]



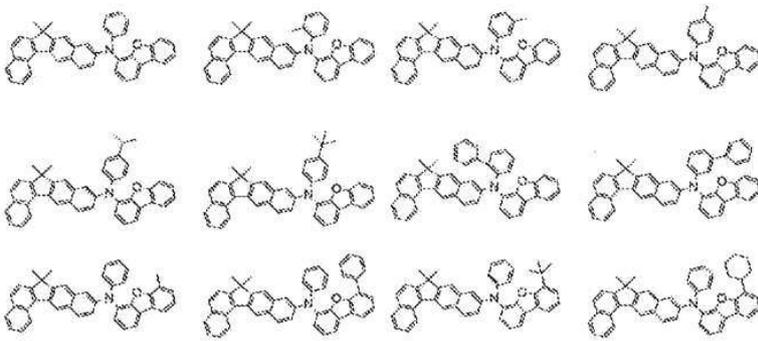
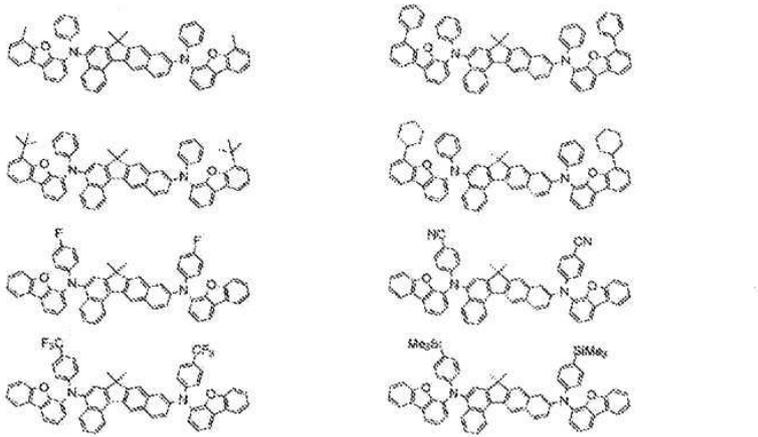
[0149]



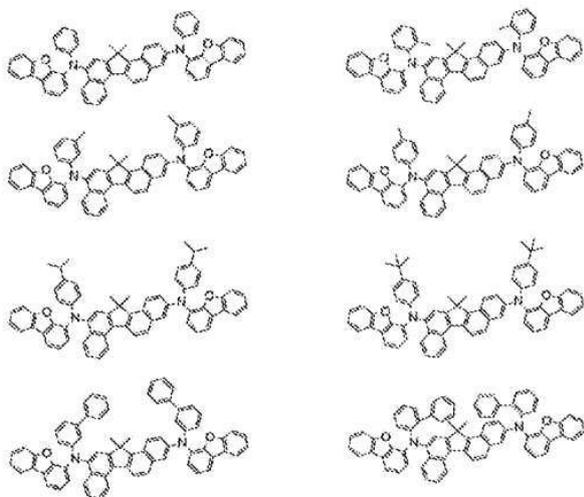
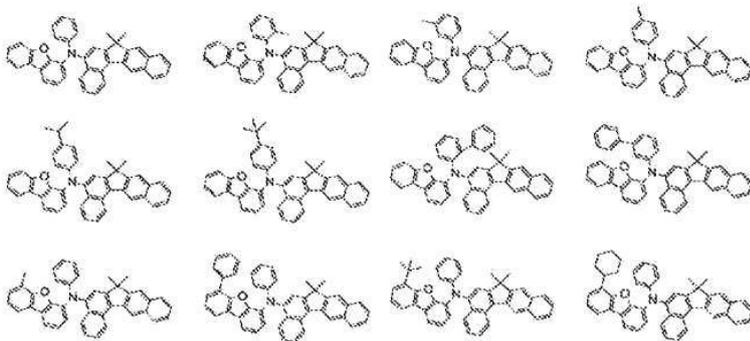
[0150]



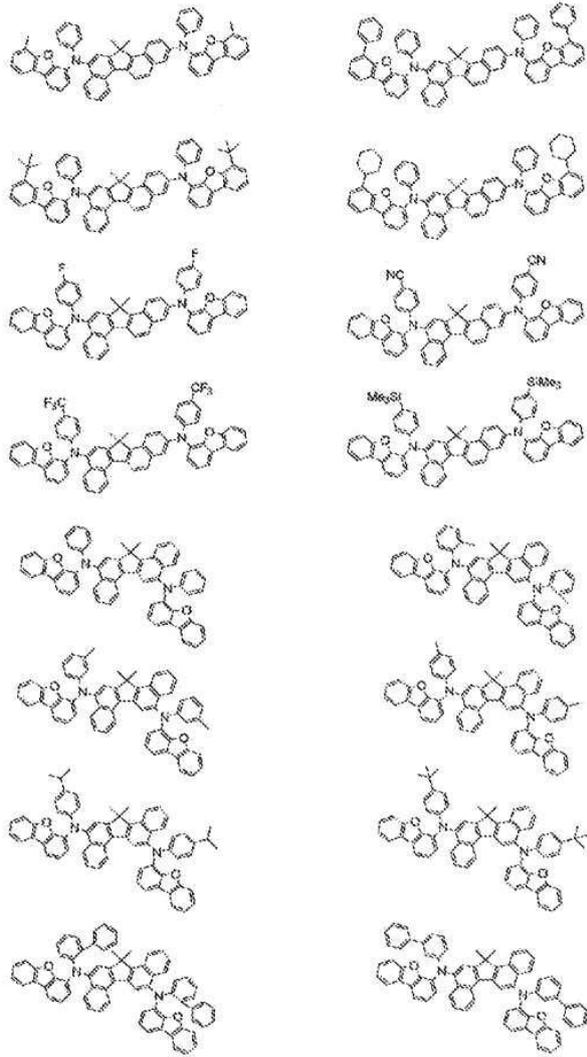
[0151]



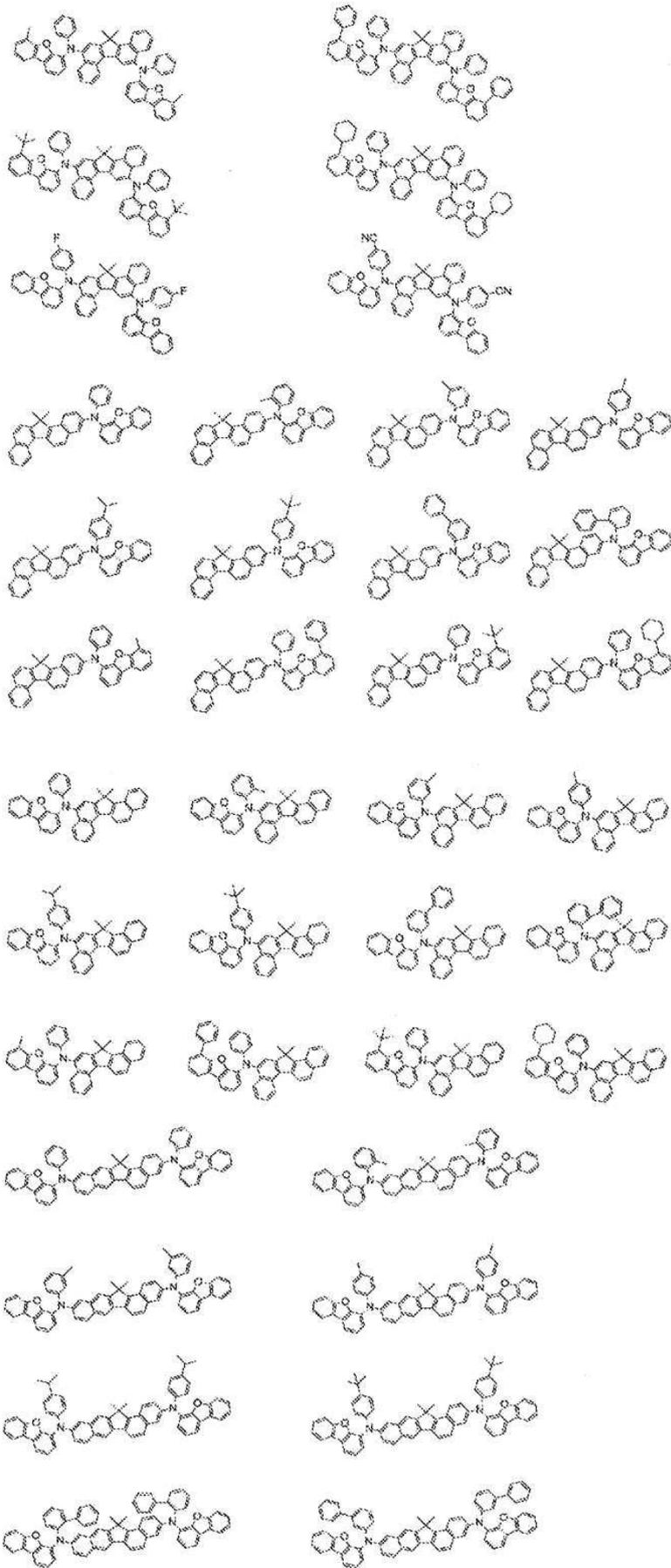
[0152]



[0153]

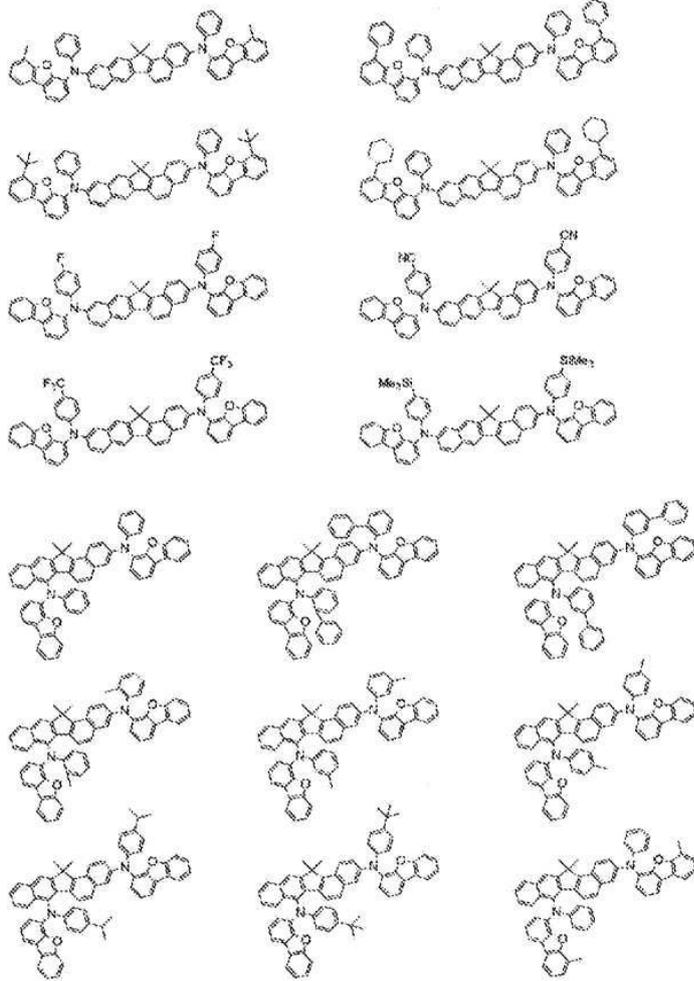


[0154]

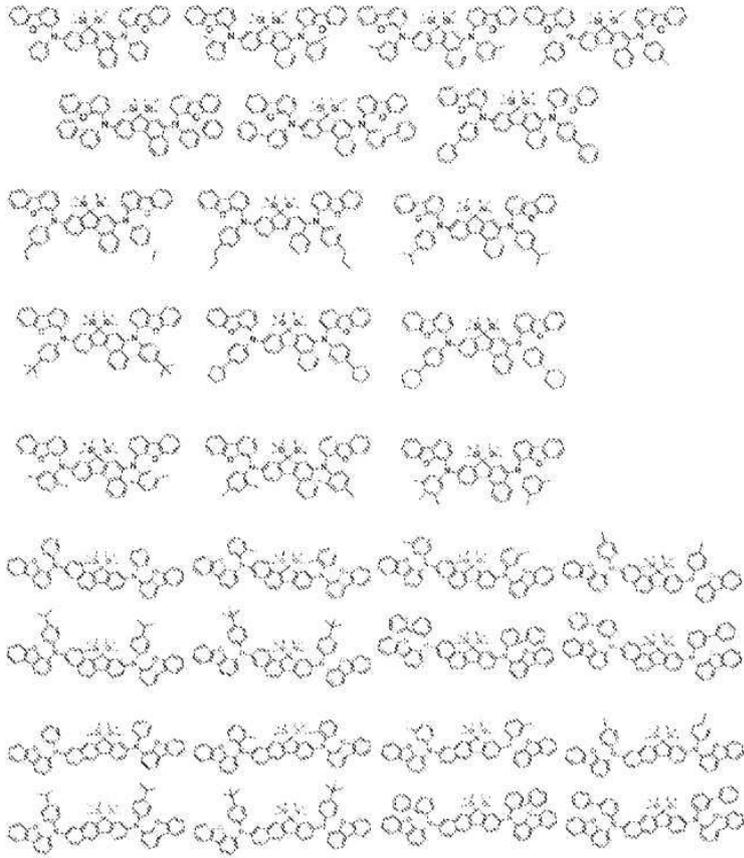


[0155]

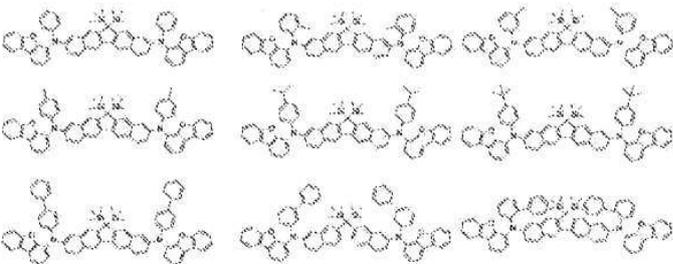
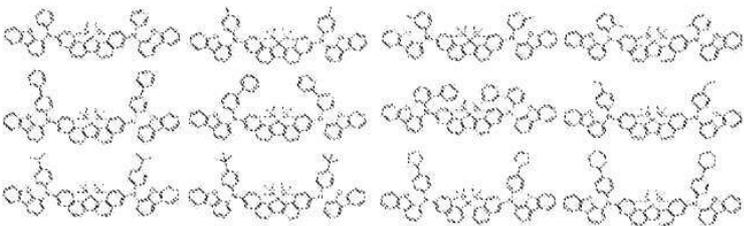
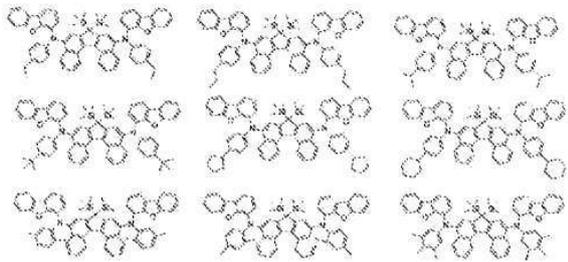
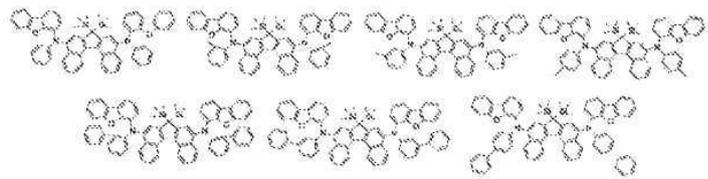
[0156]



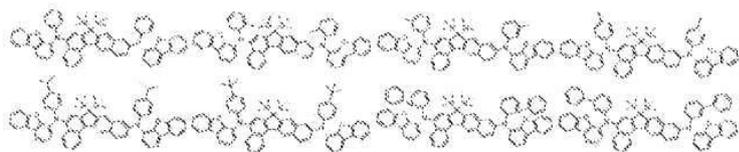
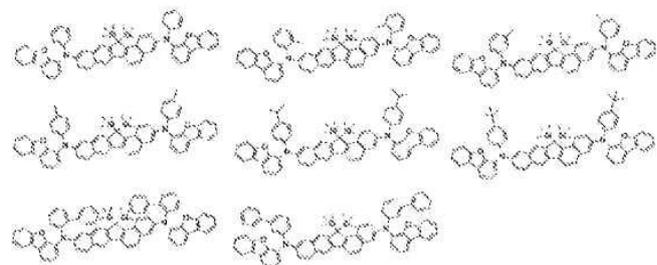
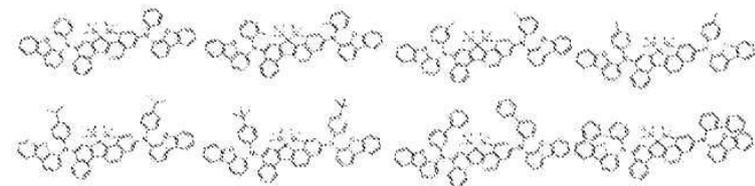
[0157]



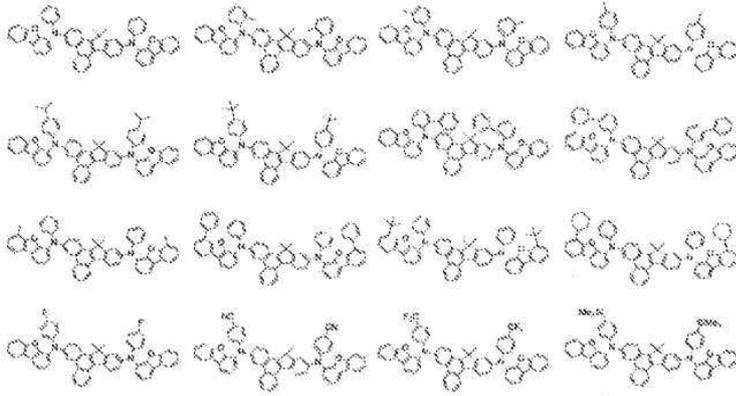
[0159]



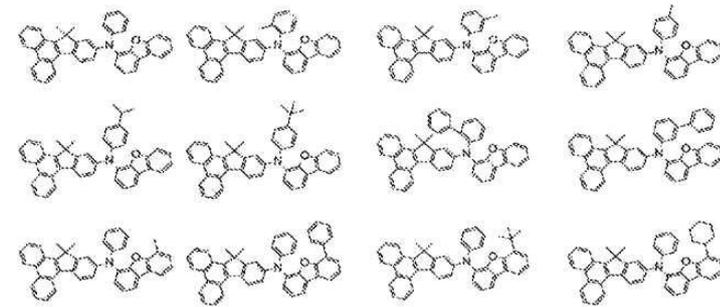
[0160]



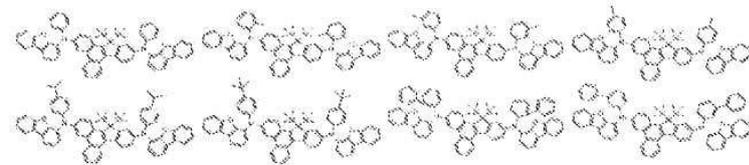
[0161]



[0162]



[0163]



[0164]

[0165] 상기 아민 화합물은 유기 EL 소자용 재료, 특히 형광 발광층의 도펀트 재료로서 유용하다. 아민 화합물의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 당업자라면 본 명세서의 실시예를 참조하면서, 공지된 합성 반응을 이용 및 변경하여 용이하게 제조할 수 있다.

[0166] (유기 EL 소자)

[0167] 다음으로, 본 발명의 유기 EL 소자에 대하여 설명한다.

[0168] 본 발명의 유기 EL 소자는, 음극과 양극 사이에 발광층을 함유하는 유기 박막층을 갖고, 이 유기 박막층 중의 적어도 1층이 전술한 아민 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0169] 전술한 아민 화합물이 포함되는 유기 박막층의 예로서는, 정공 수송층, 발광층, 스페이스층, 및 장벽층 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 전술한 아민 화합물은, 발광층에 포함되는 것이 바람직하고, 특히, 형광 발광층의 도펀트 재료로서 포함되는 것이 바람직하며, 유기 EL 소자의 장수명화가 기대될 수 있다.

[0170] 본 발명의 유기 EL 소자는, 형광 또는 인광 발광형의 단색 발광 소자여도, 형광/인광 하이브리드형의 백색 발광 소자여도 되고, 단독의 발광 유닛을 갖는 심플형이어도, 복수의 발광 유닛을 갖는 텐덤형이어도 된다. 여기에서, 「발광 유닛」이란, 일층 이상의 유기층을 포함하고, 그 중의 한 층이 발광층이며, 주입된 정공과 전자가 재결합하는 것에 의해 발광할 수 있는 최소 단위를 말한다.

[0171] 따라서, 심플형 유기 EL 소자의 대표적인 소자 구성으로서는, 이하의 소자 구성을 들 수 있다.

[0172] (1) 양극/발광 유닛/음극

[0173] 또한, 상기 발광 유닛은, 인광 발광층이나 형광 발광층을 복수 갖는 적층형이어도 되고, 그 경우, 각 발광층 사이에, 인광 발광층에서 생성된 여기자가 형광 발광층으로 확산되는 것을 방지할 목적으로, 스페이스층을 갖고 있어도 된다. 발광 유닛의 대표적인 층 구성을 이하에 나타낸다.

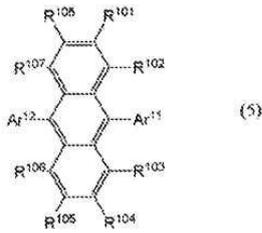
[0174] (a) 정공 수송층/발광층(/전자 수송층)

- [0175] (b) 정공 수송층/제 1 형광 발광층/제 2 형광 발광층(/전자 수송층)
- [0176] (c) 정공 수송층/인광 발광층/스페이스층/형광 발광층(/전자 수송층)
- [0177] (d) 정공 수송층/제 1 인광 발광층/제 2 인광 발광층/스페이스층/형광 발광층(/전자 수송층)
- [0178] (e) 정공 수송층/제 1 인광 발광층/스페이스층/제 2 인광 발광층/스페이스층/형광 발광층(/전자 수송층)
- [0179] (f) 정공 수송층/인광 발광층/스페이스층/제 1 형광 발광층/제 2 형광 발광층(/전자 수송층)
- [0180] 상기 각 인광 또는 형광 발광층은, 각각 서로 다른 발광색을 나타내는 것으로 할 수 있다. 구체적으로는, 상기 적층 발광층(d)에 있어서, 정공 수송층/제 1 인광 발광층(적색 발광)/제 2 인광 발광층(녹색 발광)/스페이스층/형광 발광층(청색 발광)/전자 수송층과 같은 층 구성을 들 수 있다.
- [0181] 한편, 각 발광층과 정공 수송층 또는 스페이스층 사이에는, 적절히 전자 장벽층을 설치해도 된다. 또한, 각 발광층과 전자 수송층 사이에는, 적절히 정공 장벽층을 설치해도 된다. 전자 장벽층이나 정공 장벽층을 설치함으로써, 전자 또는 정공을 발광층 내에 가두어, 발광층에 있어서의 전하의 재결합 확률을 높여, 발광 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0182] 텐덤형 유기 EL 소자의 대표적인 소자 구성으로서, 이하의 소자 구성을 들 수 있다.
- [0183] (2) 양극/제 1 발광 유닛/중간층/제 2 발광 유닛/음극
- [0184] 여기에서, 상기 제 1 발광 유닛 및 제 2 발광 유닛으로서는, 예컨대, 각각 독립적으로 전술한 발광 유닛과 마찬가지로의 것을 선택할 수 있다.
- [0185] 상기 중간층은, 일반적으로, 중간 전극, 중간 도전층, 전하 발생층, 전자 인발층, 접속층, 중간 절연층으로도 불리고, 제 1 발광 유닛에 전자를, 제 2 발광 유닛에 정공을 공급하는, 공지된 재료 구성을 이용할 수 있다.
- [0186] 도 1에 본 발명의 유기 EL 소자의 일례의 개략 구성을 나타낸다. 유기 EL 소자(1)는, 기관(2), 양극(3), 음극(4), 및 해당 양극(3)과 음극(4) 사이에 배치된 발광 유닛(10)을 갖는다. 발광 유닛(10)은, 형광 호스트 재료와 형광 도펀트를 포함하는 적어도 하나의 형광 발광층을 포함하는 발광층(5)을 갖는다. 발광층(5)과 양극(3) 사이에 정공 수송층(6) 등, 발광층(5)과 음극(4) 사이에 전자 수송층(7) 등을 형성해도 된다. 또한, 발광층(5)의 양극(3)측에 전자 장벽층을, 발광층(5)의 음극(4)측에 정공 장벽층을, 각각 설치해도 된다. 이것에 의해, 전자나 정공을 발광층(5)에 가두어, 발광층(5)에 있어서의 여기자의 생성 확률을 높일 수 있다.
- [0187] 한편, 본 명세서에 있어서, 형광 도펀트와 조합된 호스트를 형광 호스트로 칭하고, 인광 도펀트와 조합된 호스트를 인광 호스트로 칭한다. 형광 호스트와 인광 호스트는 분자 구조에 의해서만 구분되는 것은 아니다. 즉, 형광 호스트란, 형광 도펀트를 함유하는 형광 발광층을 구성하는 재료를 의미하며, 인광 발광층을 구성하는 재료로서 이용할 수 없는 것을 의미하고 있는 것은 아니다. 인광 호스트에 대해서도 마찬가지이다.
- [0188] (기관)
- [0189] 본 발명의 유기 EL 소자는, 투광성 기관 상에 제작한다. 투광성 기관은 유기 EL 소자를 지지하는 기관이며, 400nm~700nm의 가시 영역의 광의 투과율이 50% 이상이고 평활한 기관이 바람직하다. 구체적으로는, 유리판, 폴리머판 등을 들 수 있다. 유리판으로서는, 특히 소다 석회 유리, 바륨·스트론튬 함유 유리, 납 유리, 알루미노규산 유리, 붕규산 유리, 바륨 붕규산 유리, 석영 등을 원료로서 이용하여 이루어지는 것을 들 수 있다. 또한 폴리머판으로서는, 폴리카보네이트, 아크릴, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리테트라플루오라이드, 폴리설폰 등을 원료로서 이용하여 이루어지는 것을 들 수 있다.
- [0190] (양극)
- [0191] 유기 EL 소자의 양극은, 정공을 정공 수송층 또는 발광층에 주입하는 역할을 담당하는 것이며, 4.5eV 이상의 일함수를 갖는 것을 이용하는 것이 효과적이다. 양극 재료의 구체예로서는, 산화인듐주석 합금(ITO), 산화주석(NESA), 산화인듐아연 산화물, 금, 은, 백금, 구리 등을 들 수 있다. 양극은 이들 전극 물질을 증착법이나 스퍼터링법 등의 방법으로 박막을 형성시키는 것에 의해 제작할 수 있다. 발광층으로부터의 발광을 양극으로부터 취출하는 경우, 해당 박막의 가시 영역의 광의 투과율을 10%보다 크게 하는 것이 바람직하다. 또한, 시트 저항은, 수백Ω/□ 이하가 바람직하다. 또, 막 두께는, 재료에도 의존하지만, 통상 10nm~1μm, 바람직하게는 10nm~200nm의 범위에서 선택된다. 박막의 광의 투과율, 시트 저항 및 막 두께가 상기의 범위이면, 구동 전압의 상승 및 휘도 저하가 억제되기 때문에 바람직하다.

- [0192] (음극)
- [0193] 음극은 전자 주입층, 전자 수송층 또는 발광층에 전자를 주입하는 역할을 담당하는 것이며, 일함수가 작은 재료에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 음극 재료는 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 인듐, 알루미늄, 마그네슘, 마그네슘-인듐 합금, 마그네슘-알루미늄 합금, 알루미늄-리튬 합금, 알루미늄-스칸듐-리튬 합금, 마그네슘-은 합금 등이 사용될 수 있다. 음극도, 양극과 마찬가지로, 증착법이나 스퍼터링법 등의 방법으로 박막을 형성시키는 것에 의해 제작할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 음극층으로부터 발광을 추출해도 된다.
- [0194] (발광층)
- [0195] 발광 기능을 갖는 유기층이며, 도핑 시스템을 채용하는 경우, 호스트 재료와 도펀트 재료를 포함하고 있다. 이때, 호스트 재료는, 주로 전자와 정공의 재결합을 촉진시키고, 여기자를 발광층 내에 가두는 기능을 갖고, 도펀트 재료는, 재결합으로 얻어진 여기자를 효율적으로 발광시키는 기능을 갖는다.
- [0196] 인광 소자의 경우, 호스트 재료는 주로 도펀트로 생성된 여기자를 발광층 내에 가두는 기능을 갖는다.
- [0197] 여기에서, 상기 발광층은, 예컨대, 전자 수송성의 호스트와 정공 수송성의 호스트를 조합하는 등을 하여, 발광층 내의 캐리어 밸런스를 조정하는 더블 호스트(호스트·코호스트라고도 한다)를 채용해도 된다.
- [0198] 또한, 양자 수율이 높은 도펀트 재료를 2종류 이상 넣는 것에 의해, 각각의 도펀트가 발광하는 더블 도펀트를 채용해도 된다. 구체적으로는, 호스트, 적색 도펀트 및 녹색 도펀트를 공중착하는 것에 의해, 발광층을 공통화하여 황색 발광을 실현하는 태양을 들 수 있다.
- [0199] 상기 발광층은, 복수의 발광층을 적층한 적층체로 함으로써, 발광층 계면에 전자와 정공을 축적시켜, 재결합 영역을 발광층 계면에 집중시켜, 양자 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0200] 발광층으로의 정공의 주입 용이성과 전자의 주입 용이성은 상이해도 되고, 또한 발광층 중에서의 정공과 전자의 이동도로 표시되는 정공 수송능과 전자 수송능이 상이해도 된다.
- [0201] 발광층은, 예컨대 증착법, 스핀 코팅법, LB법 등의 공지된 방법에 의해 형성될 수 있다. 또한, 수지 등의 결합제와 재료 화합물을 용제에 녹인 용액을 스핀 코팅법 등에 의해 박막화하는 것에 의해서도, 발광층을 형성할 수 있다.
- [0202] 발광층은, 분자 퇴적막인 것이 바람직하다. 분자 퇴적막이란, 기상 상태의 재료 화합물로부터 침착되어 형성된 박막이나, 용액 상태 또는 액상 상태의 재료 화합물로부터 고체화되어 형성된 막을 말하며, 통상 이 분자 퇴적막은, LB법에 의해 형성된 박막(분자 누적막)과는 응집 구조, 고차 구조의 차이나, 그것에 기인하는 기능적인 차이에 의해 구분할 수 있다.
- [0203] 발광층의 막 두께는, 바람직하게는 5~50nm, 보다 바람직하게는 7~50nm, 더 바람직하게는 10~50nm이다. 5nm 이상이면 발광층의 형성이 용이하고, 50nm 이하이면 구동 전압의 상승을 회피할 수 있다.
- [0204] (도펀트 재료)
- [0205] 발광층을 형성하는 형광 도펀트(형광 발광 재료)는 1중항 여기 상태에서부터 발광할 수 있는 화합물이며, 1중항 여기 상태에서부터 발광하는 한 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 화학식(1)의 화합물이, 발광층을 형성하는 도펀트 재료로서 바람직하게 이용된다. 기타, 도펀트 재료로서, 플루오란텐 유도체, 스타이릴아릴렌 유도체, 피렌 유도체, 아릴아세틸렌 유도체, 플루오렌 유도체, 붕소 착체, 페릴렌 유도체, 옥사디아졸 유도체, 안트라센 유도체, 스타이릴아민 유도체, 아릴아민 유도체 등을 들 수 있고, 바람직하게는 안트라센 유도체, 플루오란텐 유도체, 스타이릴아민 유도체, 아릴아민 유도체, 붕소 착체, 보다 바람직하게는 안트라센 유도체, 플루오란텐 유도체, 스타이릴아민 유도체, 아릴아민 유도체, 붕소 착체 화합물이다.
- [0206] 형광 도펀트의 발광층에 있어서의 함유량은 특별히 제한은 없고 목적에 따라서 적절히 선택할 수 있지만, 예컨대, 0.1~70질량%가 바람직하고, 1~30질량%가 보다 바람직하고, 1~20질량%가 더 바람직하고, 1~10질량%가 보다 더 바람직하다. 형광 도펀트의 함유량이 0.1질량% 이상이면 충분한 발광이 얻어지고, 70질량% 이하이면 농도 소광을 회피할 수 있다.
- [0207] (호스트)
- [0208] 발광층의 호스트로서는, 안트라센 유도체나 다환 방향족 골격 함유 화합물 등을 들 수 있고, 바람직하게는 안트라센 유도체이다.

[0209] 청색 발광층의 호스트로서, 예컨대, 하기 화학식(5)로 표시되는 안트라센 유도체를 사용할 수 있다.

[0210] [화학식(5)]



[0211]

[0212] (화학식(5)에 있어서, Ar¹¹ 및 Ar¹²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~50의 단환기, 또는 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 8~50의 축합환기이고, R¹⁰¹~R¹⁰⁸은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~50의 단환기, 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 8~50의 축합환기, 단환기와 축합환기의 조합으로 구성되는 기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 3~50의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7~50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 할로젠 원자, 사이아노기로부터 선택되는 기이다.)

[0213] 화학식(5)에 있어서의 단환기란, 축합 구조를 가지지 않는 환 구조만으로 구성되는 기이다.

[0214] 환형성 원자수 5~50의 단환기(바람직하게는 환형성 원자수 5~30, 보다 바람직하게는 환형성 원자수 5~20)의 구체예로서는, 페닐기, 바이페닐릴기, 터페닐릴기, 쿼터페닐릴기 등의 방향족기와, 피리딜기, 피라질기, 피리미딜기, 트리아진일기, 퓨릴기, 싸이엔일기 등의 헤테로환기가 바람직하다.

[0215] 상기 단환기로서는, 그 중에서도, 페닐기, 바이페닐릴기, 터페닐릴기가 바람직하다.

[0216] 화학식(5)에 있어서의 축합환기란, 2환 이상의 환 구조가 축합된 기이다.

[0217] 상기 환형성 원자수 8~50의 축합환기(바람직하게는 환형성 원자수 8~30, 보다 바람직하게는 환형성 원자수 8~20)로서 구체적으로는, 나프틸기, 페난트릴기, 안트릴기, 크라이센일기, 벤즈안트릴기, 벤조페난트릴기, 트라이페닐렌일기, 벤조크라이센일기, 인덴일기, 플루오렌일기, 9,9-다이메틸플루오렌일기, 벤조플루오렌일기, 다이벤조플루오렌일기, 플루오란텐일기, 벤조플루오란텐일기 등의 축합 방향족환기나, 벤조퓨란일기, 벤조싸이오펜일기, 인돌릴기, 다이벤조퓨란일기, 다이벤조싸이오펜일기, 카바졸릴기, 퀴놀릴기, 페난트롤린일기 등의 축합 헤테로환기가 바람직하다.

[0218] 상기 축합환기로서는, 그 중에서도, 나프틸기, 페난트릴기, 안트릴기, 9,9-다이메틸플루오렌일기, 플루오란텐일기, 벤즈안트릴기, 다이벤조싸이오펜일기, 다이벤조퓨란일기, 카바졸릴기가 바람직하다.

[0219] 한편, Ar¹¹ 및 Ar¹²의 치환기는, 전술한 단환기 또는 축합환기가 바람직하다.

[0220] 화학식(5)에 있어서의 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 아르알킬기, 아릴옥시기, 치환 실릴기, 할로젠 원자의 구체예는, 전술한 화학식(2)~(3)에 있어서의 R¹~R¹⁴로서 든 것이나, 임의의 치환기로서 든 것과 마찬가지로 다.

[0221] 이하에, 화학식(5)에 있어서의 바람직한 구체예만을 든다.

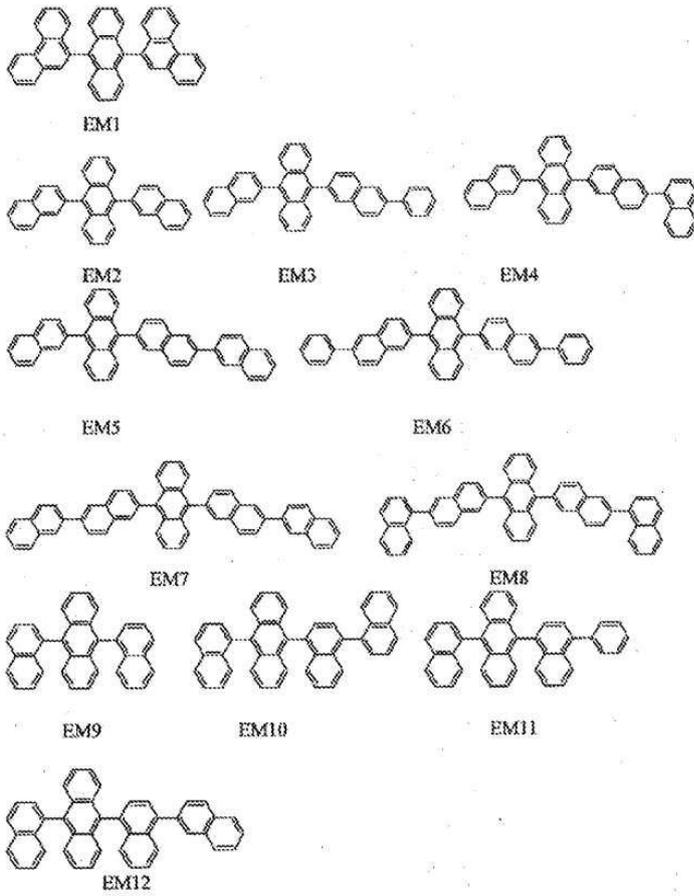
[0222] 화학식(5)로 표시되는 안트라센 유도체는, 하기 안트라센 유도체(A), (B) 및 (C) 중 어느 하나인 것이 바람직하고, 적용하는 유기 EL 소자의 구성이나 요구하는 특성에 따라 선택된다.

[0223] (안트라센 유도체(A))

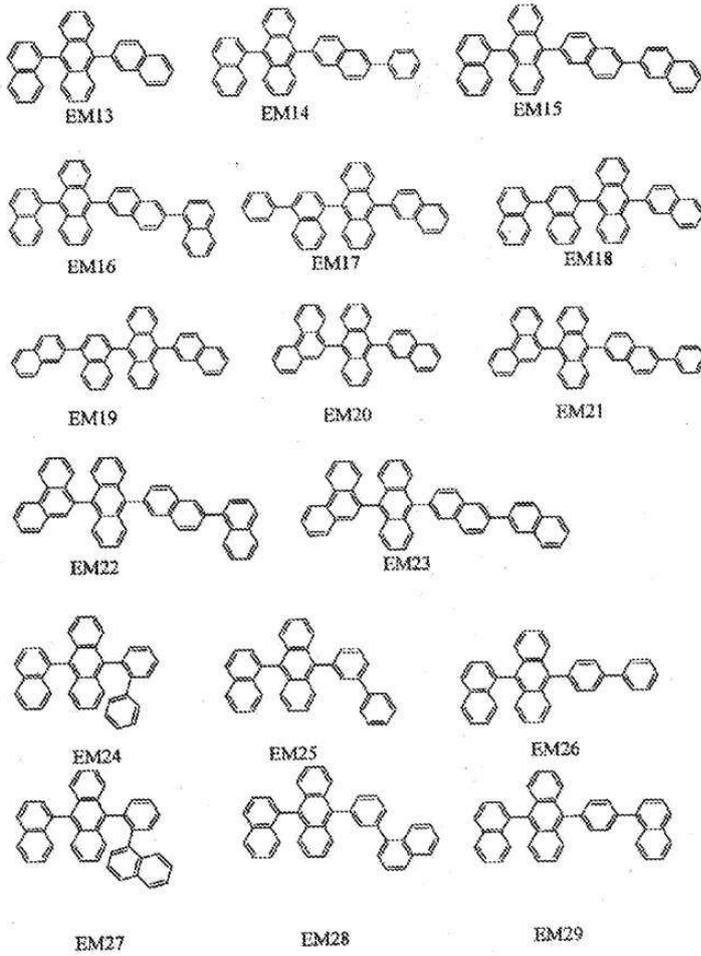
[0224] 당해 안트라센 유도체는, 화학식(5)에 있어서의 Ar¹¹ 및 Ar¹²가 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 8~50의 축합환기로 이루어져 있다. 당해 안트라센 유도체로서는, Ar¹¹ 및 Ar¹²가 동일한 치환 또는 비치환된 축합환기인 경우, 및 상이한 치환 또는 비치환된 축합환기인 경우로 나눌 수 있다.

- [0225] 화학식(5)에 있어서의 Ar^{11} 및 Ar^{12} 가 상이한(치환 위치의 다름을 포함한다) 치환 또는 비치환된 축합환기인 안트라센 유도체가 특히 바람직하고, 축합환의 바람직한 구체예는 전술한 대로이다. 그 중에서도 나프틸기, 페난트릴기, 벤즈안트릴기, 9,9-다이메틸플루오렌일기, 다이벤조퓨란일기가 바람직하다.
- [0226] (안트라센 유도체(B))
- [0227] 당해 안트라센 유도체는, 화학식(5)에 있어서의 Ar^{11} 및 Ar^{12} 중 한쪽이 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~50의 단환기이며, 다른 쪽이 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 8~50의 축합환기로 되어 있다.
- [0228] 바람직한 형태로서, Ar^{12} 가 나프틸기, 페난트릴기, 벤즈안트릴기, 9,9-다이메틸플루오렌일기, 다이벤조퓨란일기이며, Ar^{11} 이 비치환, 또는 단환기 또는 축합환기가 치환된 페닐기이다.
- [0229] 바람직한 단환기, 축합환기의 구체적인 기는 전술한 대로이다.
- [0230] 별도의 바람직한 형태로서, Ar^{12} 가 축합환기이며, Ar^{11} 이 비치환된 페닐기이다. 이 경우, 축합환기로서, 페난트릴기, 9,9-다이메틸플루오렌일기, 다이벤조퓨란일기, 벤즈안트릴기가 특히 바람직하다.
- [0231] (안트라센 유도체(C))
- [0232] 당해 안트라센 유도체는, 화학식(5)에 있어서의 Ar^{11} 및 Ar^{12} 가 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~50의 단환기로 되어 있다.
- [0233] 바람직한 형태로서, Ar^{11} , Ar^{12} 모두 치환 또는 비치환된 페닐기이다.
- [0234] 더 바람직한 형태로서, Ar^{11} 이 비치환된 페닐기이며, Ar^{12} 가 단환기, 축합환기를 치환기로서 가지는 페닐기인 경우와, Ar^{11} , Ar^{12} 가 각각 독립적으로 단환기, 축합환기를 치환기로서 가지는 페닐기인 경우가 있다.
- [0235] 상기 치환기로서의 바람직한 단환기, 축합환기의 구체예는 전술한 대로이다. 더 바람직하게는, 치환기로서의 단환기로서 페닐기, 바이페닐기, 축합환기로서 나프틸기, 페난트릴기, 9,9-다이메틸플루오렌일기, 다이벤조퓨란일기, 벤즈안트릴기이다.

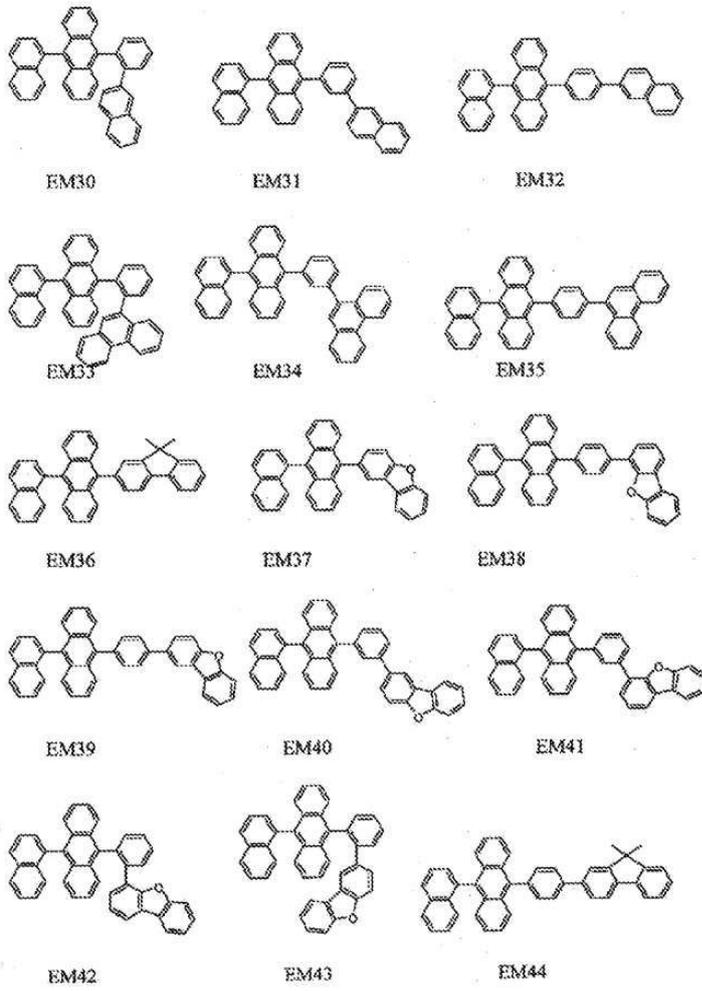
[0236] 화학식(5)로 표시되는 안트라센 유도체의 구체예로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있다.



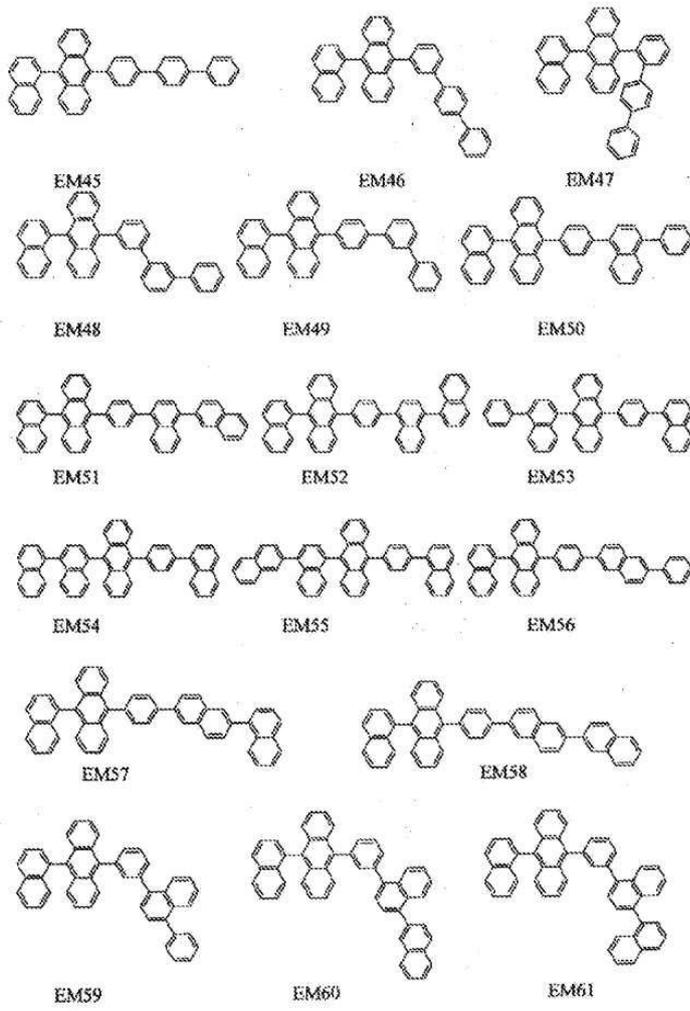
[0237]



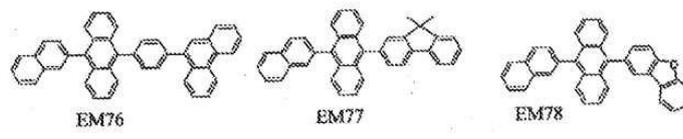
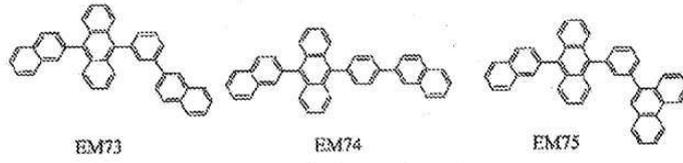
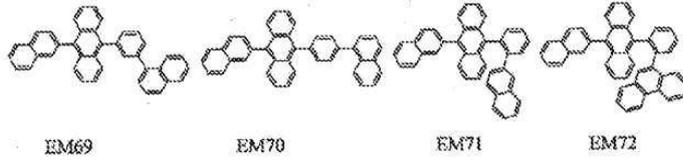
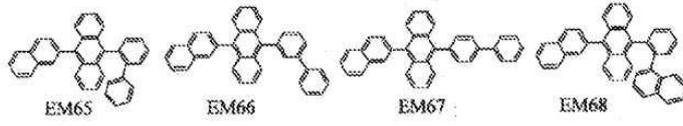
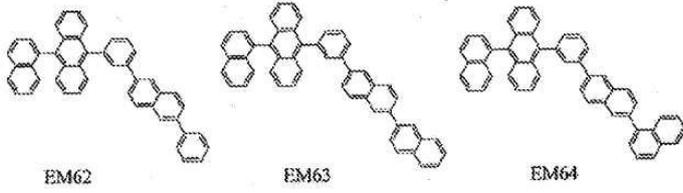
[0238]



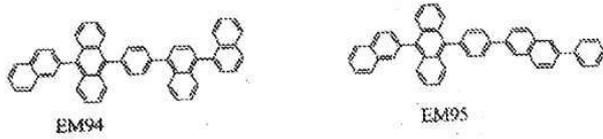
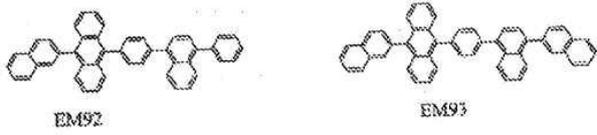
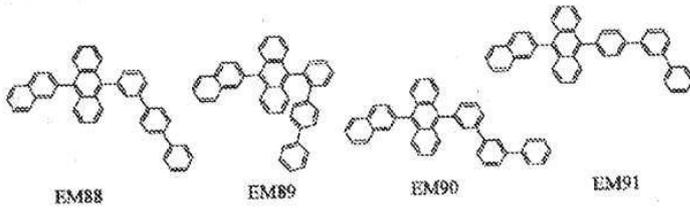
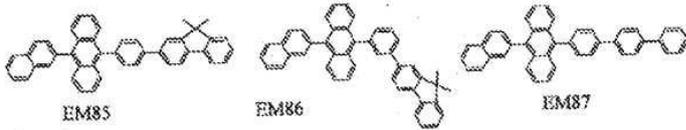
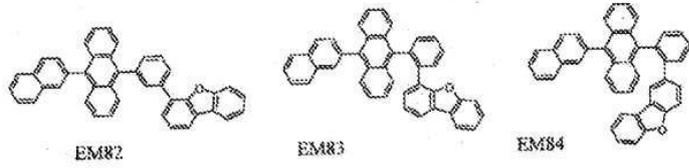
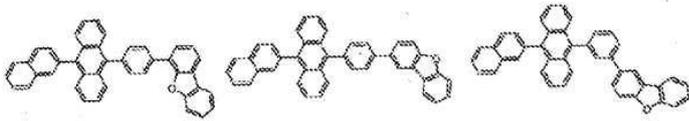
[0239]



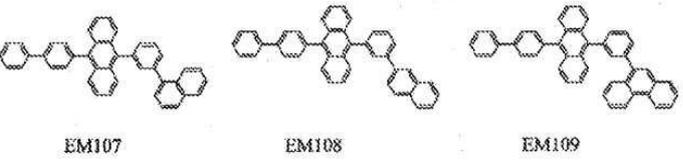
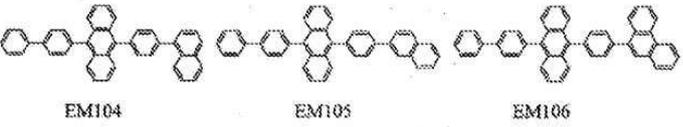
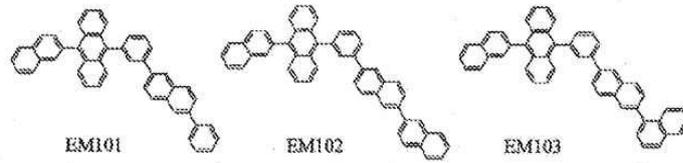
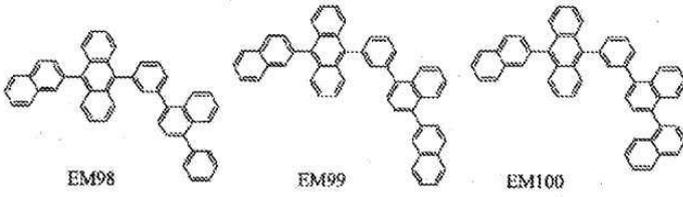
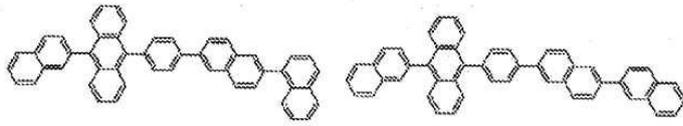
[0240]



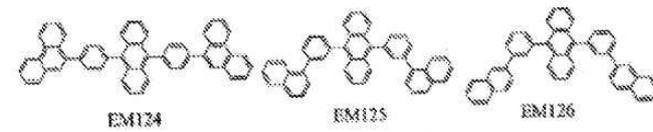
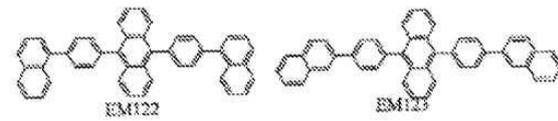
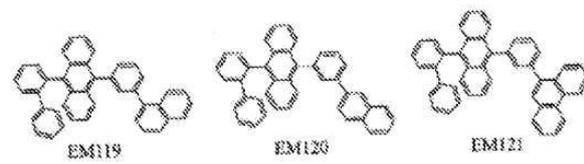
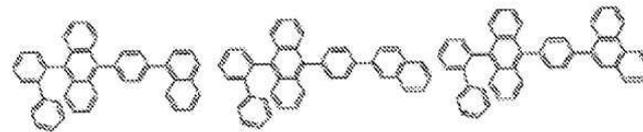
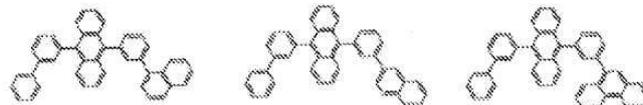
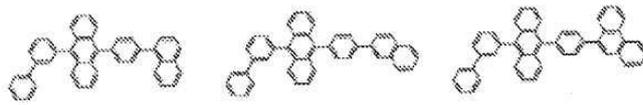
[0241]



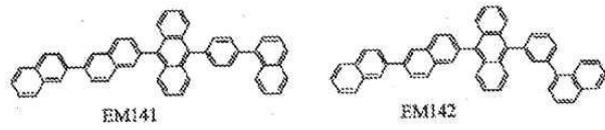
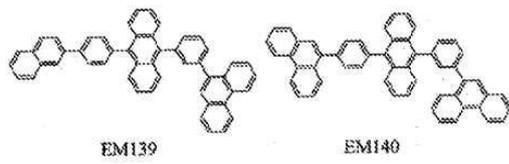
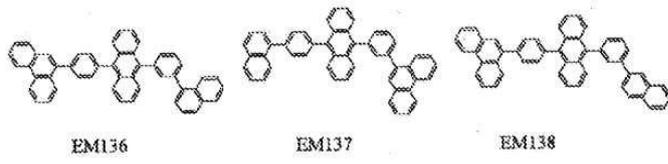
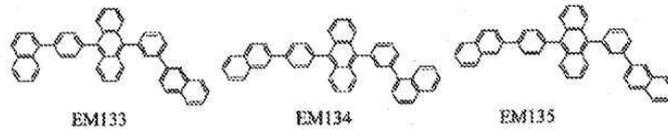
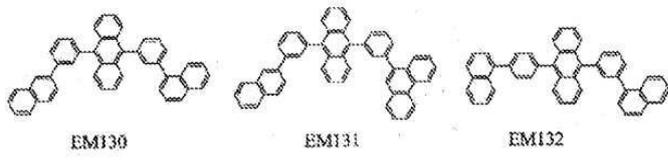
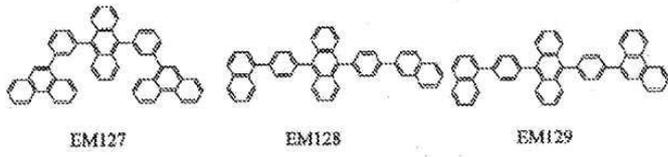
[0242]



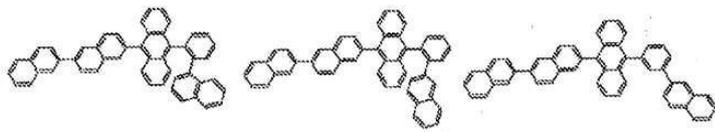
[0243]



[0244]



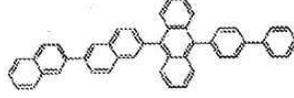
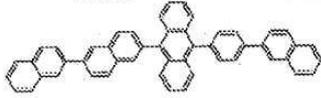
[0245]



EM143

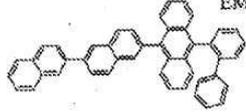
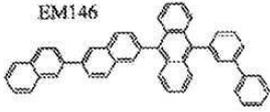
EM144

EM145



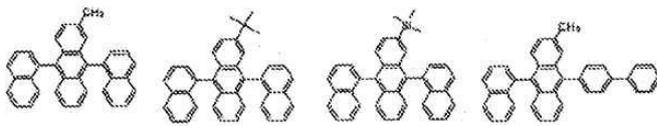
EM146

EM147



EM148

EM149

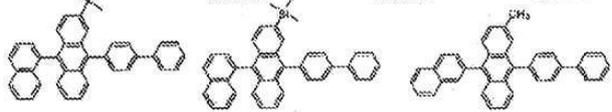


EM150

EM151

EM152

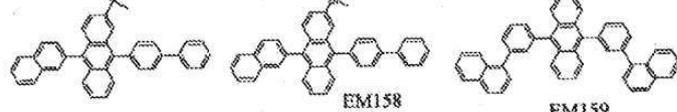
EM153



EM154

EM155

EM156

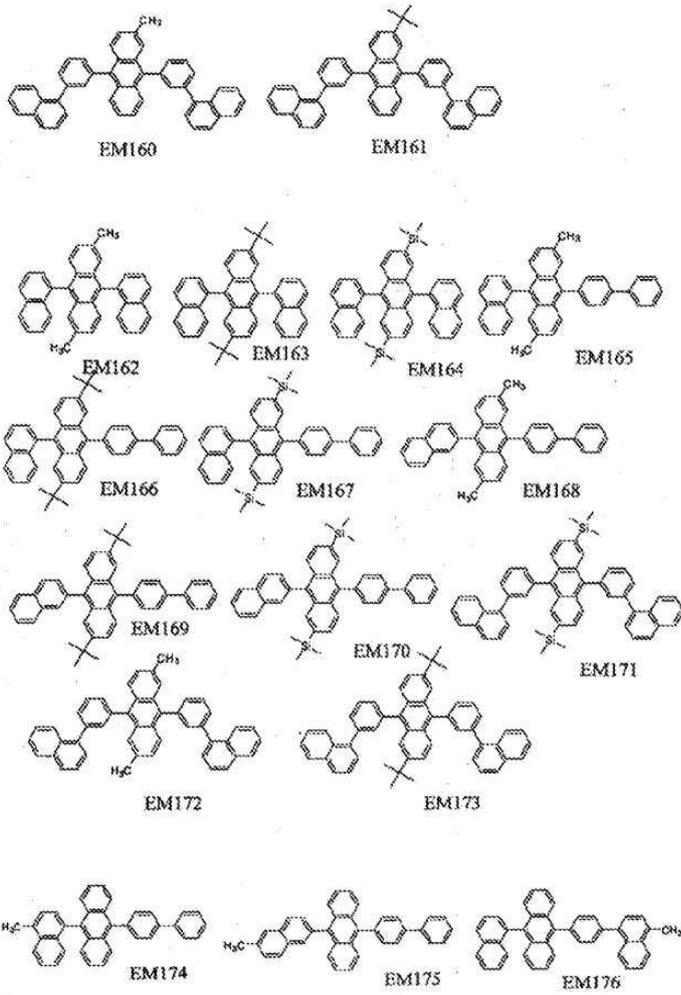


EM157

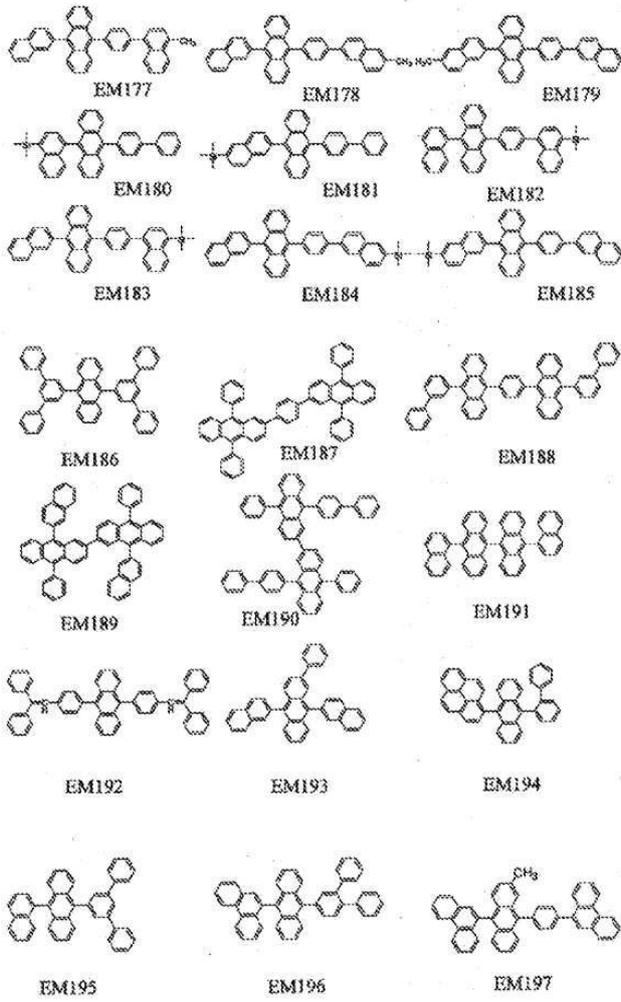
EM158

EM159

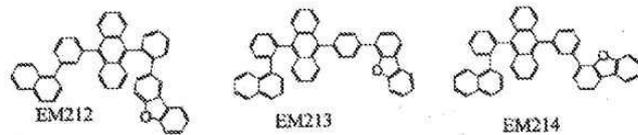
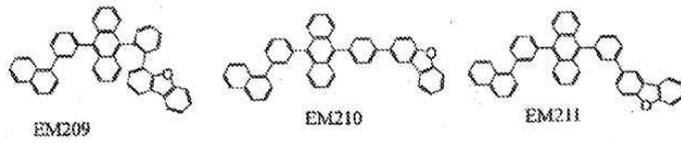
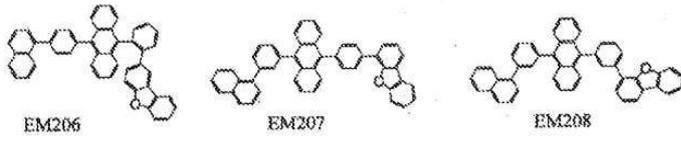
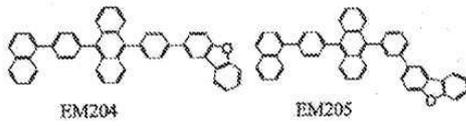
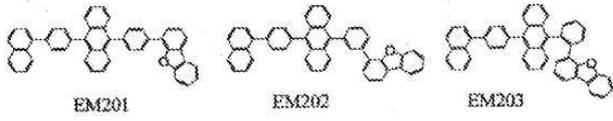
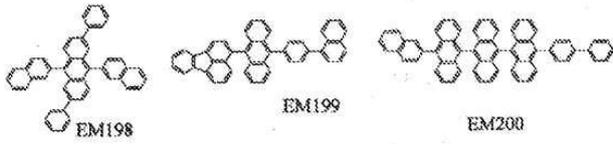
[0246]



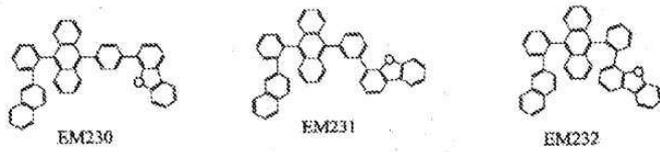
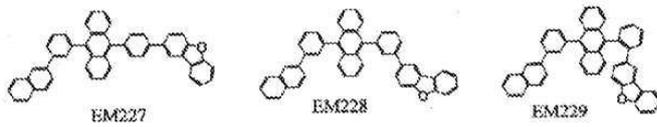
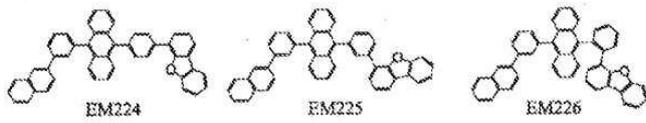
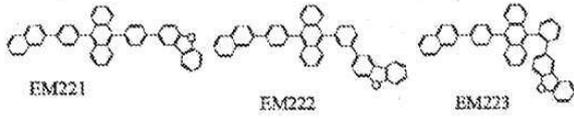
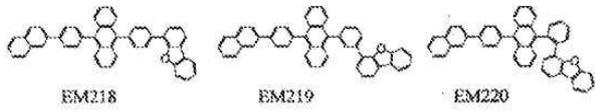
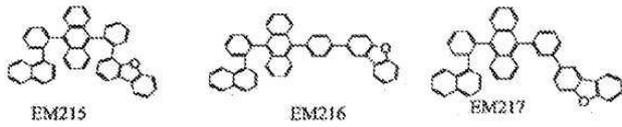
[0247]



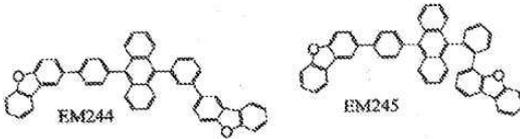
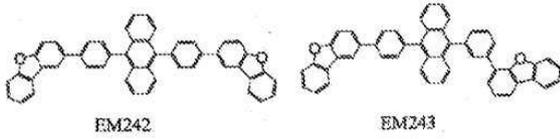
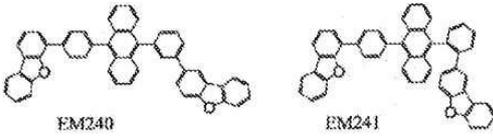
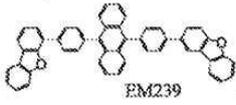
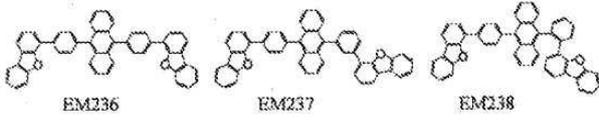
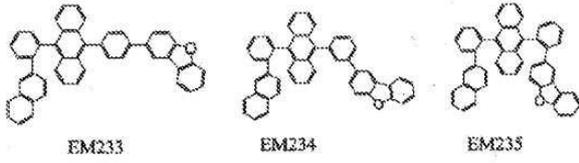
[0248]



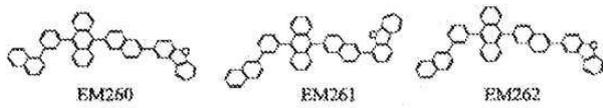
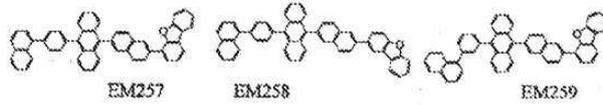
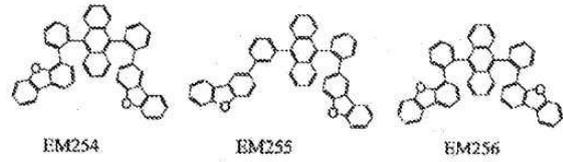
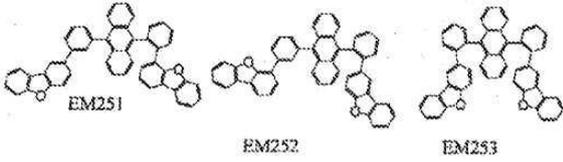
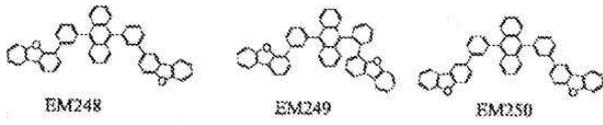
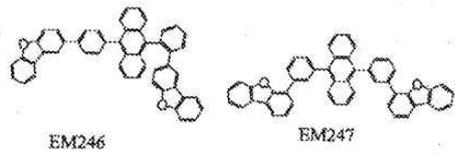
[0249]



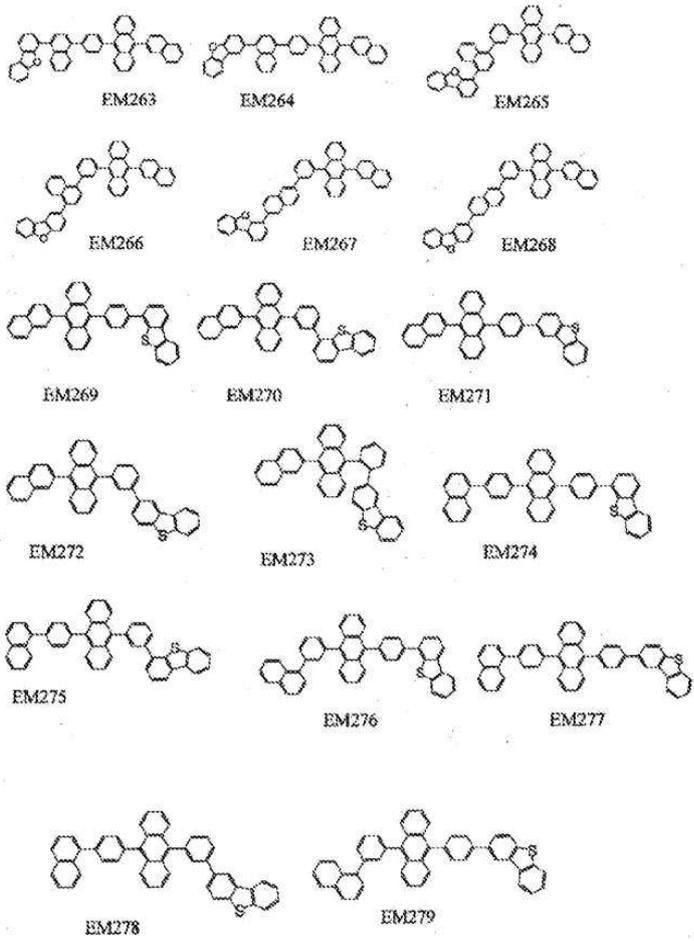
[0250]



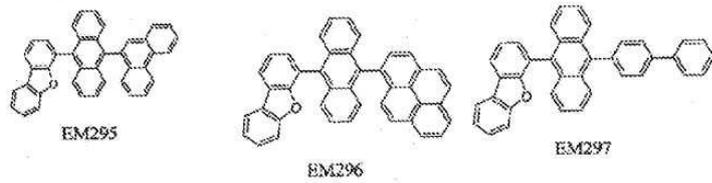
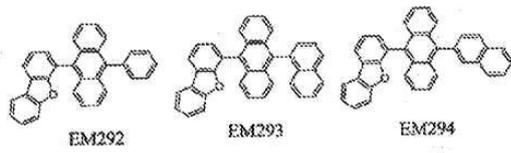
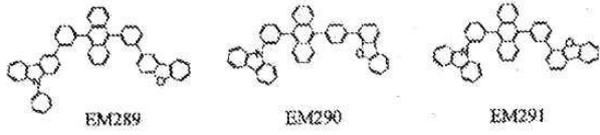
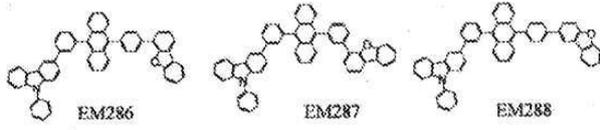
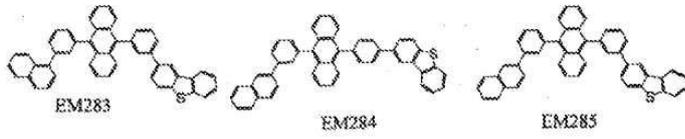
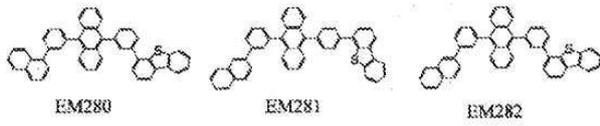
[0251]



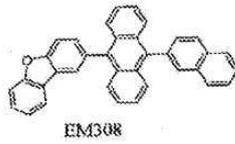
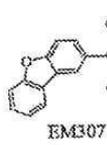
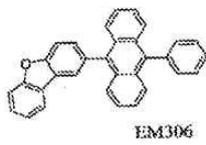
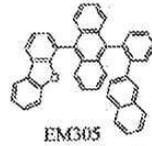
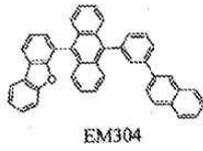
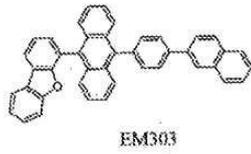
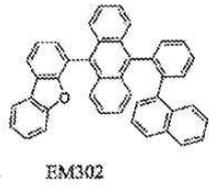
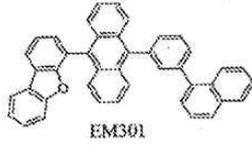
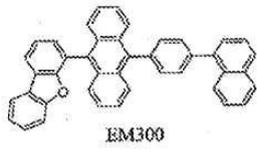
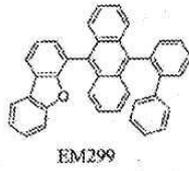
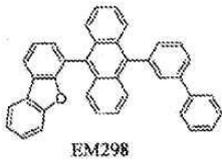
[0252]



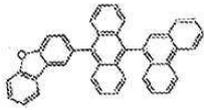
[0253]



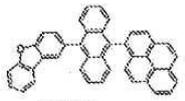
[0254]



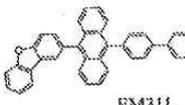
[0255]



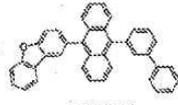
EM309



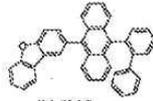
EM310



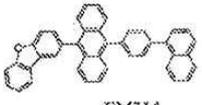
EM311



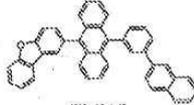
EM312



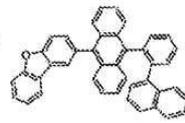
EM313



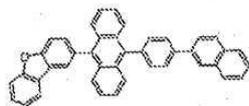
EM314



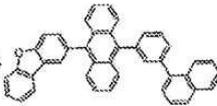
EM315



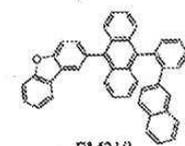
EM316



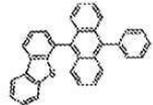
EM317



EM318



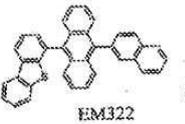
EM319



EM320



EM321

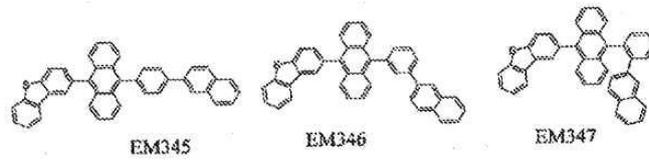
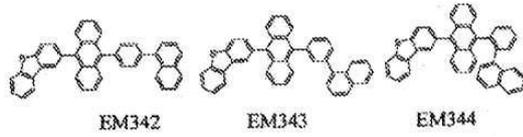
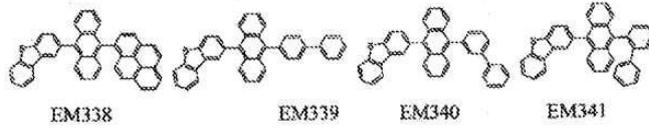
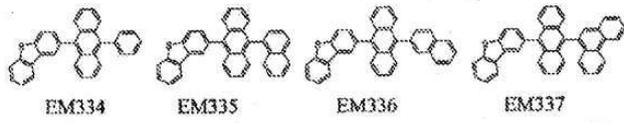
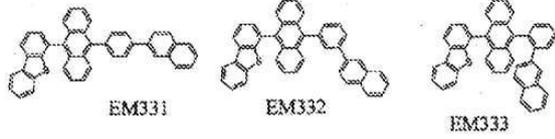
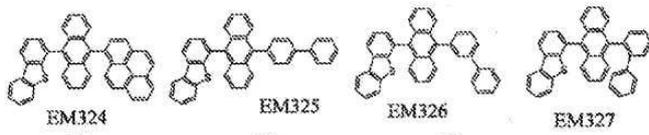


EM322

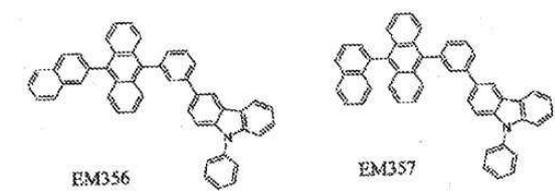
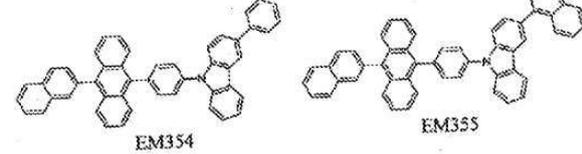
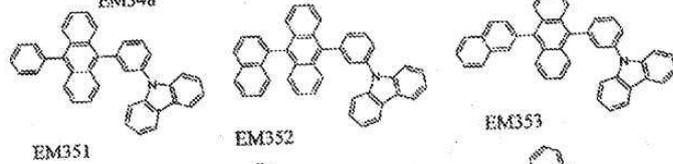
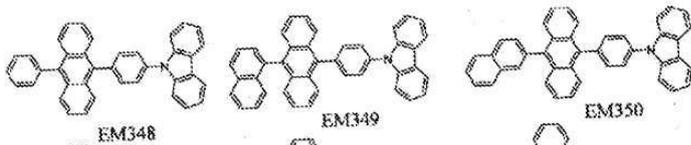


EM323

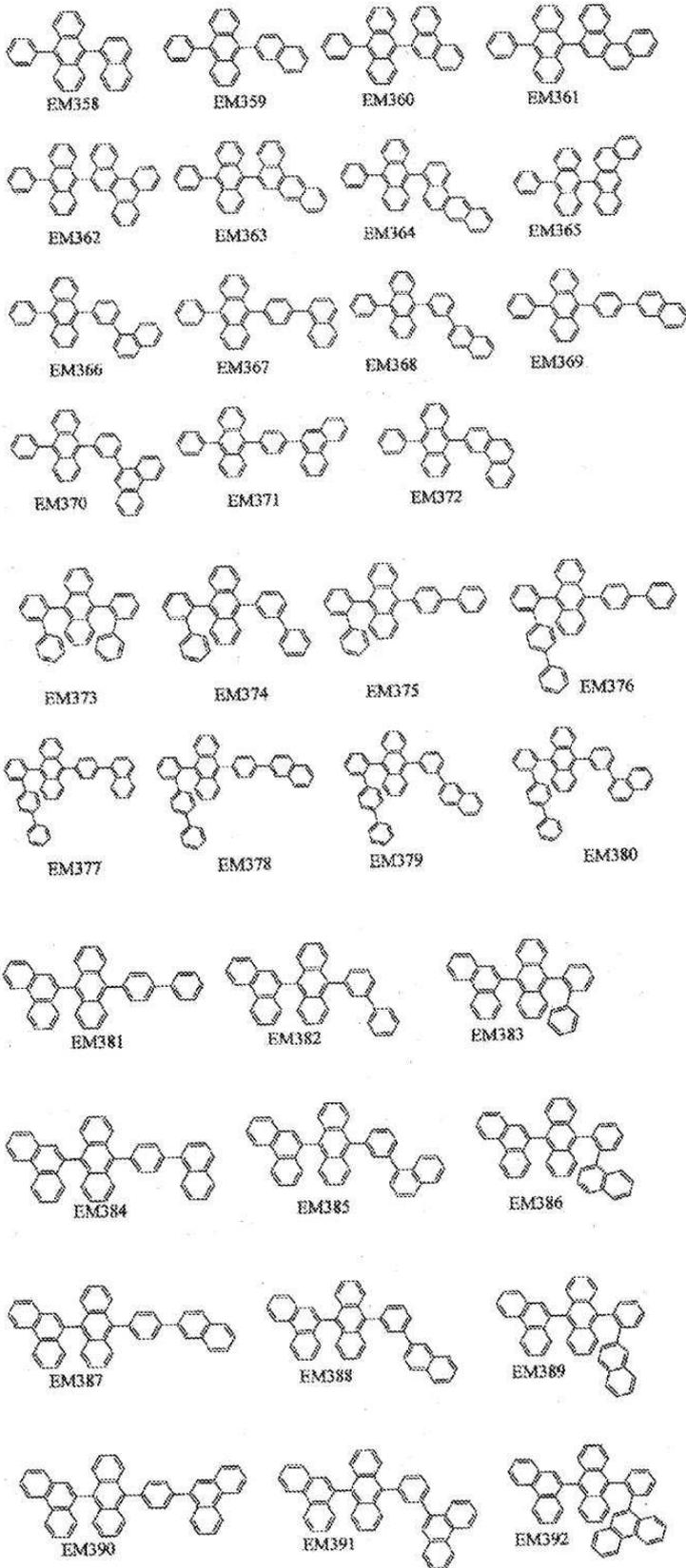
[0256]



[0257]

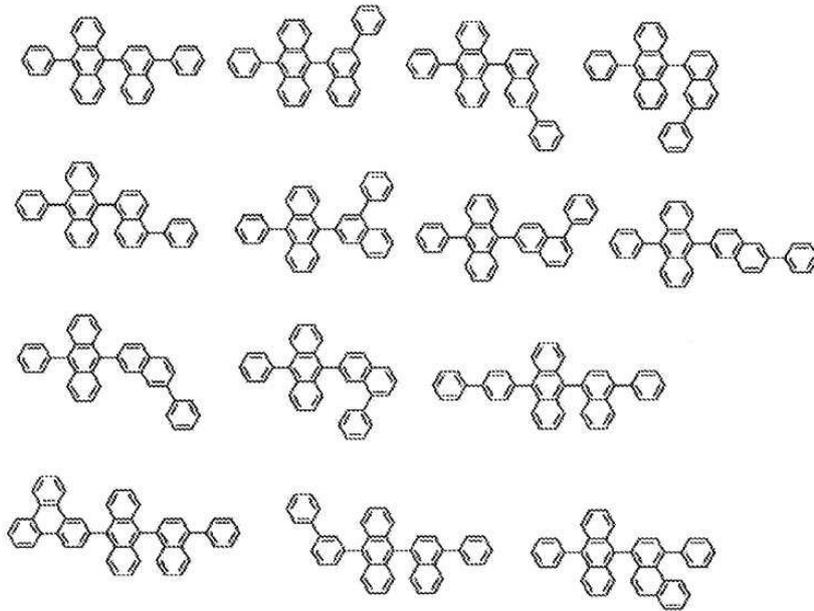


[0258]



[0259]

[0260]



[0261]

[0262] (전자 공여성 도펀트)

[0263] 본 발명의 유기 EL 소자는, 음극과 발광 유닛의 계면 영역에 전자 공여성 도펀트를 갖는 것도 바람직하다. 이와 같은 구성에 의하면, 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 도모된다. 여기에서, 전자 공여성 도펀트란, 일함수 3.8eV 이하의 금속을 함유하는 것을 말하고, 그 구체예로서는, 알칼리 금속, 알칼리 금속 착체, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속, 알칼리 토류 금속 착체, 알칼리 토류 금속 화합물, 희토류 금속, 희토류 금속 착체, 및 희토류 금속 화합물 등으로부터 선택된 적어도 1종류를 들 수 있다.

[0264] 알칼리 금속으로서, Na(일함수: 2.36eV), K(일함수: 2.28eV), Rb(일함수: 2.16eV), Cs(일함수: 1.95eV) 등을 들 수 있고, 일함수가 2.9eV 이하인 것이 특히 바람직하다. 알칼리 토류 금속으로서, Ca(일함수: 2.9eV), Sr(일함수: 2.0eV~2.5eV), Ba(일함수: 2.52eV) 등을 들 수 있고, 일함수가 2.9eV 이하인 것이 특히 바람직하다. 희토류 금속으로서, Sc, Y, Ce, Tb, Yb 등을 들 수 있고, 일함수가 2.9eV 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0265] 알칼리 금속 화합물로서는, Li₂O, Cs₂O, K₂O 등의 알칼리 산화물, LiF, NaF, CsF, KF 등의 알칼리 할로젠화물 등을 들 수 있고, LiF, Li₂O, NaF가 바람직하다. 알칼리 토류 금속 화합물로서는, BaO, SrO, CaO 및 이들을 혼합한 Ba_xSr_{1-x}O(0<x<1), Ba_xCa_{1-x}O(0<x<1) 등을 들 수 있고, BaO, SrO, CaO가 바람직하다. 희토류 금속 화합물로서는, YbF₃, ScF₃, ScO₃, Y₂O₃, Ce₂O₃, GdF₃, TbF₃ 등을 들 수 있고, YbF₃, ScF₃, TbF₃이 바람직하다.

[0266] 알칼리 금속 착체, 알칼리 토류 금속 착체, 희토류 금속 착체로서는, 각각 금속 이온으로서 알칼리 금속 이온, 알칼리 토류 금속 이온, 희토류 금속 이온의 적어도 하나를 함유하는 것이면 특별히 한정은 없다. 또한, 배위 자로는 퀴놀린올, 벤조퀴놀린올, 아크리딘올, 페난트리딘올, 하이드록시페닐옥사졸, 하이드록시페닐싸이아졸, 하이드록시디아릴옥사디아졸, 하이드록시디아릴싸이아디아졸, 하이드록시페닐피리딘, 하이드록시페닐벤즈이미다졸, 하이드록시벤조트리아졸, 하이드록시폴보레인, 바이피리딜, 페난트롤린, 프탈로사이아닌, 포피린, 사이클로펜타다이엔, β-다이케톤류, 아조메타인류, 및 그들의 유도체 등을 들 수 있다.

[0267] 전자 공여성 도펀트의 첨가 형태로서는, 계면 영역에 층상 또는 도상(島狀)으로 형성하면 바람직하다. 형성 방법으로서, 저항 가열 증착법에 의해 전자 공여성 도펀트를 증착하면서, 계면 영역을 형성하는 유기 화합물(발광 재료나 전자 주입 재료)을 동시에 증착시켜, 유기 화합물에 전자 공여성 도펀트를 분산시키는 방법이 바람직하다. 분산 농도는 몰비로 유기 화합물:전자 공여성 도펀트=100:1~1:100이다.

[0268] 전자 공여성 도펀트를 층상으로 형성하는 경우는, 계면의 유기층인 발광 재료나 전자 주입 재료를 층상으로 형성한 후에, 환원 도펀트를 단독으로 저항 가열 증착법에 의해 증착하여, 바람직하게는 층의 두께 0.1nm~15nm로 형성한다. 전자 공여성 도펀트를 도상으로 형성하는 경우는, 계면의 유기층인 발광 재료나 전자 주입 재료를 도상으로 형성한 후에, 전자 공여성 도펀트를 단독으로 저항 가열 증착법에 의해 증착하여, 섬의 두께 0.05nm~1nm로 형성한다.

[0269] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서의, 주성분과 전자 공여성 도펀트의 비율은, 몰비로 주성분:전자 공여성 도펀트=5:1~1:5이면 바람직하다.

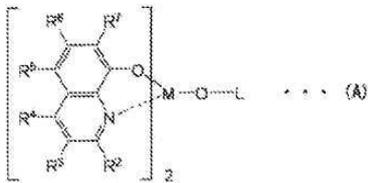
[0270] (전자 수송층)

[0271] 발광층과 음극 사이에 형성되는 유기층이고, 전자를 음극으로부터 발광층으로 수송하는 기능을 갖는다. 전자 수송층이 복수층으로 구성되는 경우, 음극에 가까운 유기층을 전자 주입층으로 정의하는 경우가 있다. 전자 주입층은, 음극으로부터 전자를 효율적으로 유기층 유닛에 주입하는 기능을 갖는다.

[0272] 전자 수송층에 이용하는 전자 수송성 재료로서는, 분자 내에 헤테로 원자를 1개 이상 함유하는 방향족 헤테로환 화합물이 바람직하게 이용되고, 특히 합질소 환 유도체가 바람직하다. 또한, 합질소 환 유도체로서는, 합질소 6원환 또는 5원환 골격을 갖는 방향족환, 또는 합질소 6원환 또는 5원환 골격을 갖는 축합 방향족환 화합물이 바람직하다.

[0273] 이 합질소 환 유도체로서는, 예컨대, 하기 화학식(A)로 표시되는 합질소 환 금속 킬레이트 착체가 바람직하다.

[0274] [화학식(A)]



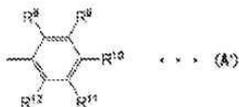
[0275]

[0276] 화학식(A)에 있어서의 R²~R⁷은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 하이드록실기, 아미노기, 탄소수 1~40의 탄화수소기, 탄소수 1~40의 알콕시기, 탄소수 6~50의 아릴옥시기, 알콕시카보닐기, 또는 환형성 탄소수 5~50의 방향족 헤테로환기이며, 이들은 치환되어 있어도 된다.

[0277] M은 알루미늄(Al), 갈륨(Ga) 또는 인듐(In)이며, In이면 바람직하다.

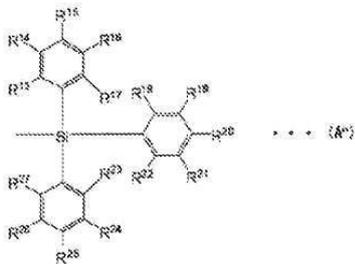
[0278] L은 하기 화학식(A') 또는 (A'')로 표시되는 기이다.

[0279] [화학식(A')]



[0280]

[0281] [화학식(A'')]

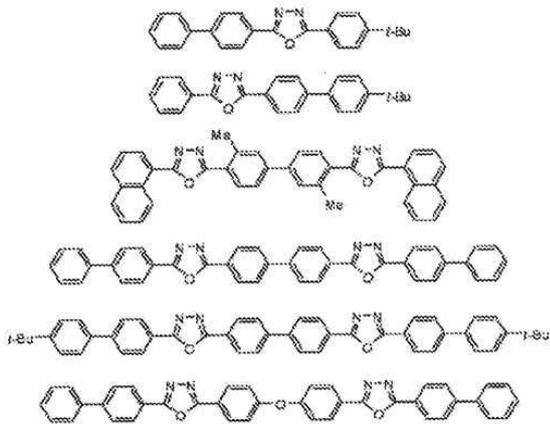


[0282]

[0283] 화학식(A') 중, R⁸~R¹²는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1~40의 탄화수소기이며, 서로 인접하는 기가 환상 구조를 형성하고 있어도 된다. 또한, 상기 화학식(A'') 중 R¹³~R²⁷은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1~40의 탄화수소기이며, 서로 인접하는 기가 환상 구조를 형성하고 있어도 된다.

[0284] 전자 수송층에 이용되는 전자 전달성 화합물로서는, 8-하이드록시퀴놀린 또는 그의 유도체의 금속 착체, 옥사다리아졸 유도체, 합질소 헤테로환 유도체가 적합하다.

[0285] 이들 전자 전달성 화합물은, 박막 형성성이 양호한 것이 바람직하게 이용된다. 그리고, 이들 전자 전달성 화합물의 구체예로서는, 하기의 것을 들 수 있다.



[0286]

[0287] 전자 전달성 화합물로서의 합질소 헤테로환 유도체는, 이하의 화학식(D)를 갖는 유기 화합물로 이루어지는 합질소 헤테로환 유도체이고, 금속 착체가 아닌 합질소 화합물을 들 수 있다.

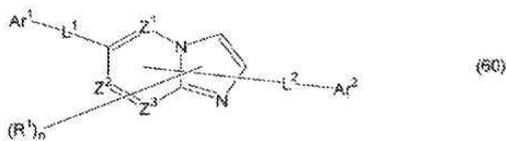
[0288] [화학식(D)]



[0289]

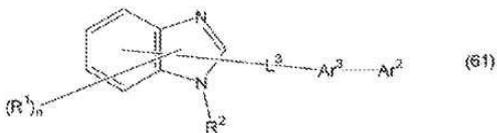
[0290] 본 발명의 유기 EL 소자의 전자 수송층은, 하기 화학식(60)~(62)로 표시되는 합질소 헤테로환 유도체를 적어도 1종 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0291] [화학식(60)]



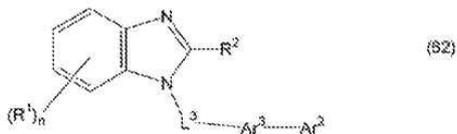
[0292]

[0293] [화학식(61)]



[0294]

[0295] [화학식(62)]



[0296]

[0297] (화학식 중, Z¹, Z² 및 Z³은 각각 독립적으로 질소 원자 또는 탄소 원자이다.

[0298] R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 할로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알콕시기이다.

[0299] n은 0~5의 정수이며, n이 2 이상의 정수일 때, 복수의 R¹은 서로 동일해도 상이해도 된다. 또한, 인접하는 2

개의 R¹끼리가 서로 결합하여, 치환 또는 비치환된 탄화수소 환을 형성하고 있어도 된다.

[0300] Ar¹은 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~50의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~50의 헤테로아릴기이다.

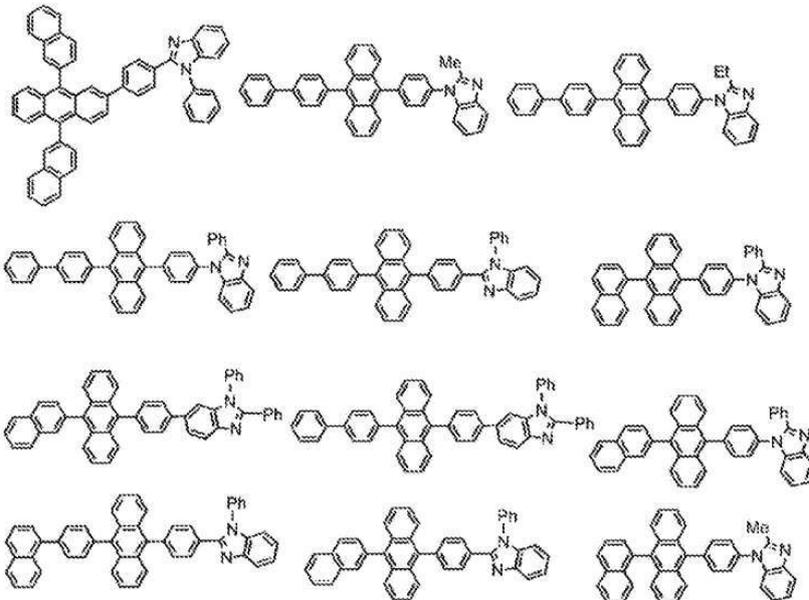
[0301] Ar²는 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 할로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~50의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~50의 헤테로아릴기이다.

[0302] 단, Ar¹, Ar² 중 어느 한쪽은, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 10~50의 축합 방향족 탄화수소 환기, 또는 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 9~50의 축합 방향족 헤테로환기이다.

[0303] Ar³은 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~50의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~50의 헤테로아릴렌기이다.

[0304] L¹, L² 및 L³은 각각 독립적으로 단일 결합, 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~50의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 9~50의 2가 축합 방향족 헤테로환기이다.)

[0305] 상기 화학식(60)~(62)로 표시되는 합질소 헤테로환 유도체의 구체에로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있다.



[0306] 전자 수송층의 막 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1nm~100nm이다.

[0308] 또한, 전자 수송층에 인접하여 설치할 수 있는 전자 주입층의 구성 성분으로서, 합질소 환 유도체 외에 무기 화합물로서, 절연체 또는 반도체를 사용하는 것이 바람직하다. 전자 주입층이 절연체나 반도체로 구성되어 있으면, 전류의 누출을 유효하게 방지하여, 전자 주입성을 향상시킬 수 있다.

[0309] 이와 같은 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 이들 알칼리 금속 칼코게나이드 등으로 구성되어 있으면, 전자 주입성을 더욱 향상시킬 수 있는 점에서 바람직하다. 구체적으로, 바람직한 알칼리 금속 칼코게나이드로서는, 예컨대, Li₂O, K₂O, Na₂S, Na₂Se 및 Na₂O를 들 수 있고, 바람직한 알칼리 토류 금속 칼코게나이드로서는, 예컨대, CaO, BaO, SrO, BeO, BaS 및 CaSe를 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 금속의 할로젠화물로서는, 예컨대, LiF, NaF, KF, LiCl, KCl 및 NaCl 등을 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 토류 금속의 할로젠화물로서는, 예컨대, CaF₂, BaF₂, SrF₂, MgF₂ 및 BeF₂ 등의 불화물이나, 불화물 이외의 할로젠화물을 들 수 있다.

[0310] 또한, 반도체로서는, Ba, Ca, Sr, Yb, Al, Ga, In, Li, Na, Cd, Mg, Si, Ta, Sb 및 Zn 중 적어도 하나의 원소

를 포함하는 산화물, 질화물 또는 산화질화물 등의 1종 단독 또는 2종 이상의 조합을 들 수 있다. 또한, 전자 주입층을 구성하는 무기 화합물이, 미(微)결정 또는 비정질의 절연성 박막인 것이 바람직하다. 전자 주입층이 이들 절연성 박막으로 구성되어 있으면, 보다 균질한 박막이 형성되기 때문에, 다크 스폿 등의 화소 결함을 감소시킬 수 있다. 한편, 이와 같은 무기 화합물로서는, 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토류 금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로젠화물 및 알칼리 토류 금속의 할로젠화물 등을 들 수 있다.

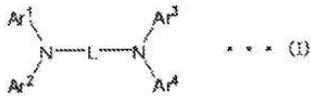
[0311] 이와 같은 절연체 또는 반도체를 사용하는 경우, 그 층의 바람직한 두께는, 0.1nm~15nm 정도이다. 또한, 본 발명에 있어서의 전자 주입층은, 전술한 전자 공여성 도펀트를 함유하고 있어도 바람직하다.

[0312] (정공 수송층)

[0313] 발광층과 양극 사이에 형성되는 유기층이고, 정공을 양극으로부터 발광층으로 수송하는 기능을 갖는다. 정공 수송층이 복수층으로 구성되는 경우, 양극에 가까운 유기층을 정공 주입층으로 정의하는 경우가 있다. 정공 주입층은, 양극으로부터 정공을 효율적으로 유기층 유닛에 주입하는 기능을 갖는다.

[0314] 정공 수송층을 형성하는 다른 재료로서는, 방향족 아민 화합물, 예컨대, 하기 화학식(I)로 표시되는 방향족 아민 유도체가 적합하게 이용된다.

[0315] [화학식(I)]



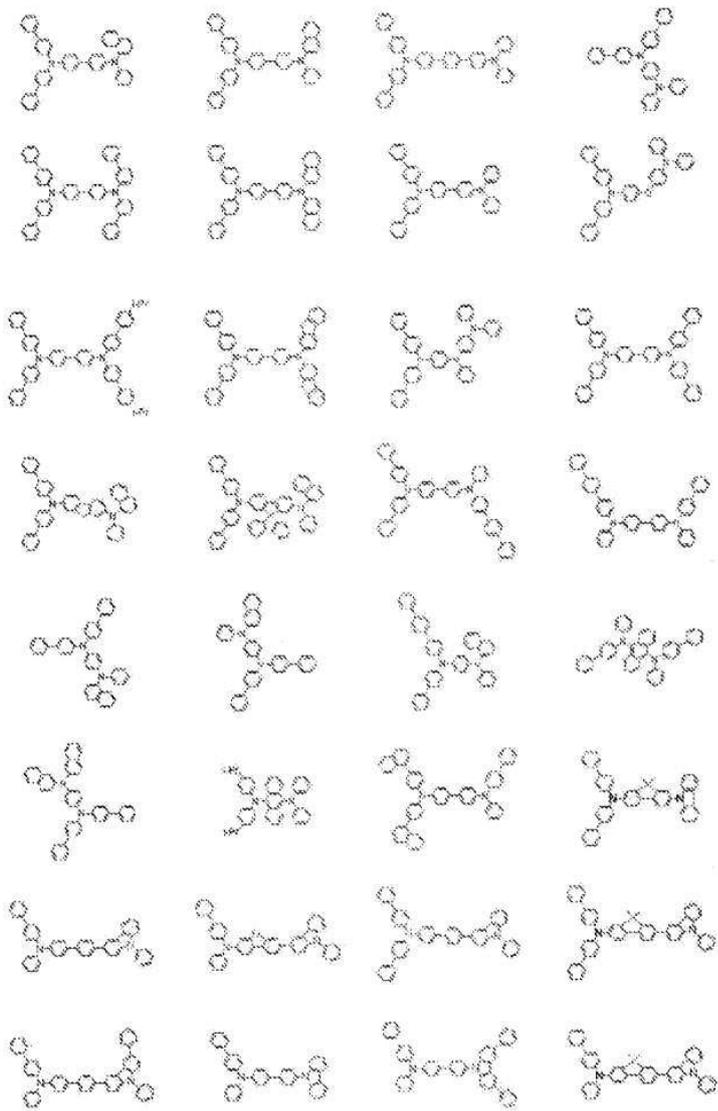
[0316]

[0317] 상기 화학식(I)에 있어서, Ar¹~Ar⁴는 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기 또는 축합 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~50의 방향족 헤테로환기 또는 축합 방향족 헤테로환기, 또는 그들 방향족 탄화수소기 또는 축합 방향족 탄화수소기와 방향족 헤테로환기 또는 축합 방향족 헤테로환기가 결합한 기를 나타낸다.

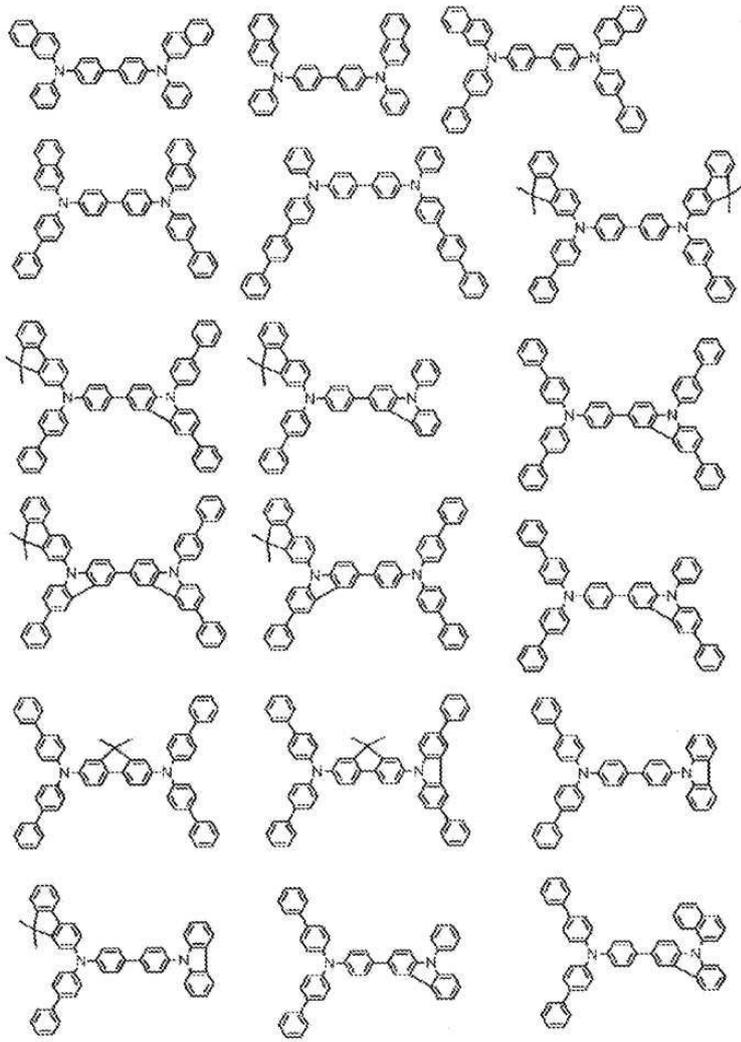
[0318] Ar¹과 Ar², Ar³과 Ar⁴로 환을 형성해도 된다.

[0319] 또한, 상기 화학식(I)에 있어서, L은 치환 또는 비치환된 환형성 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기 또는 축합 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환된 환형성 원자수 5~50의 방향족 헤테로환기 또는 축합 방향족 헤테로환기를 나타낸다.

[0320] 화학식(I)의 화합물의 구체예를 이하에 기재한다.



[0321]



[0322]

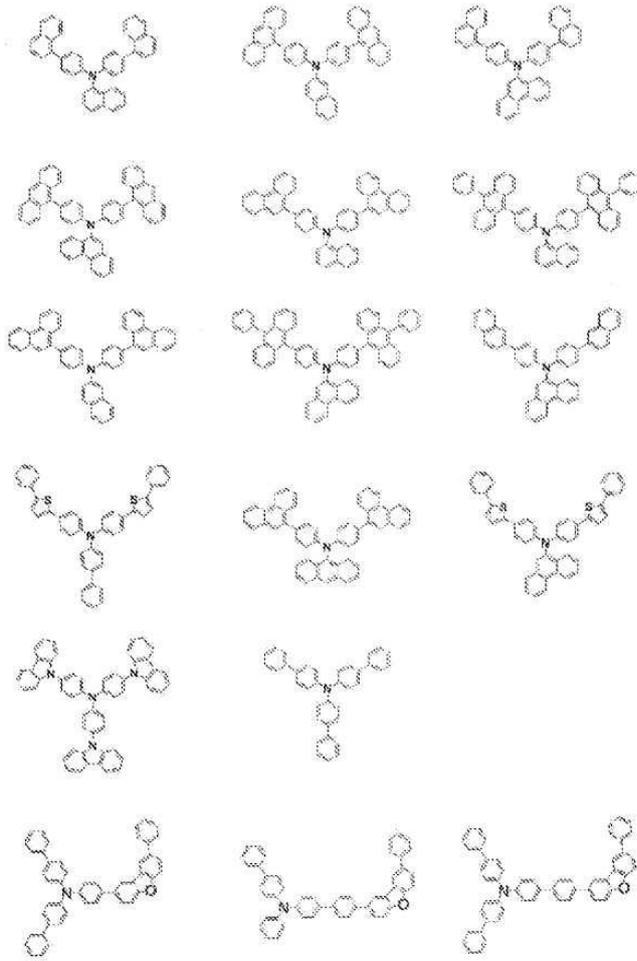
[0323] 또한, 하기 화학식(II)의 방향족 아민도 정공 수송층의 형성에 적합하게 이용된다.

[0324] [화학식(II)]

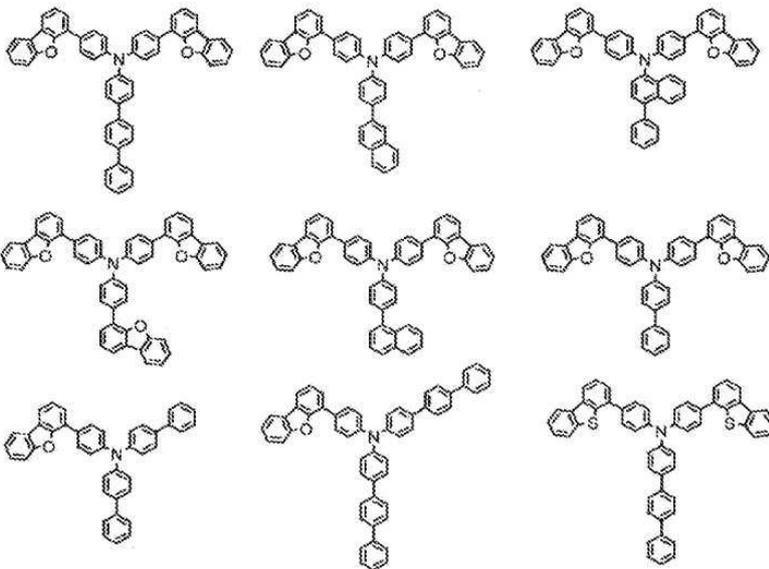


[0325]

[0326] 상기 화학식(II)에 있어서, Ar¹~Ar³의 정의는 상기 화학식(I)의 Ar¹~Ar⁴의 정의와 마찬가지로이다. 이하에 화학식(II)의 화합물의 구체예를 기재하지만 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0327]



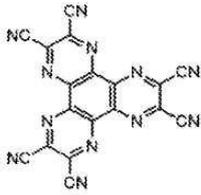
[0328]

[0329] 본 발명의 유기 EL 소자의 정공 수송층은 제 1 정공 수송층(양극측)과 제 2 정공 수송층(음극측)의 2층 구조로 해도 된다.

[0330] 정공 수송층의 막 두께는 특별히 한정되지 않지만, 10~200nm인 것이 바람직하다.

[0331] 본 발명의 유기 EL 소자에서는, 정공 수송층 또는 제 1 정공 수송층의 양극측에 엑셉터 재료를 함유하는 층을 접합해도 된다. 이것에 의해 구동 전압의 저하 및 제조 비용의 저감이 기대된다.

[0332] 상기 억셉터 재료로서는 하기 화학식으로 표시되는 화합물이 바람직하다.



[0333]

[0334] 억셉터 재료를 함유하는 층의 막 두께는 특별히 한정되지 않지만, 5~20nm인 것이 바람직하다.

[0335] (n/p 도핑)

[0336] 전술한 정공 수송층이나 전자 수송층에 있어서는, 일본 특허 제3695714호 명세서에 기재되어 있는 바와 같이, 도너성 재료의 도핑(n)이나 억셉터성 재료의 도핑(p)에 의해, 캐리어 주입능을 조정할 수 있다.

[0337] n 도핑의 대표예로서는, 전자 수송 재료에 Li나 Cs 등의 금속을 도핑하는 방법을 들 수 있고, p 도핑의 대표예로서는, 정공 수송 재료에 F₄TCNQ 등의 억셉터 재료를 도핑하는 방법을 들 수 있다.

[0338] (스페이스층)

[0339] 상기 스페이스층이란, 예컨대, 형광 발광층과 인광 발광층을 적층하는 경우에, 인광 발광층에서 생성되는 여기자를 형광 발광층으로 확산시키지 않거나, 또는 캐리어 밸런스를 조정할 목적으로, 형광 발광층과 인광 발광층 사이에 설치되는 층이다. 또한, 스페이스층은 복수의 인광 발광층 사이에 설치할 수도 있다.

[0340] 스페이스층은 발광층 사이에 설치되기 때문에, 전자 수송성과 정공 수송성을 겸비하는 재료인 것이 바람직하다. 또한, 인접하는 인광 발광층 내의 3중항 에너지의 확산을 방지하기 위해, 3중항 에너지가 2.6eV 이상인 것이 바람직하다. 스페이스층에 이용되는 재료로서는, 전술한 정공 수송층에 이용되는 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0341] (장벽층)

[0342] 본 발명의 유기 EL 소자는, 발광층에 인접하는 부분에, 전자 장벽층, 정공 장벽층, 트리플렛 장벽층과 같은 장벽층을 갖는 것이 바람직하다. 여기에서, 전자 장벽층이란, 발광층으로부터 정공 수송층으로 전자가 새는 것을 방지하는 층이며, 정공 장벽층이란, 발광층으로부터 전자 수송층으로 정공이 새는 것을 방지하는 층이다.

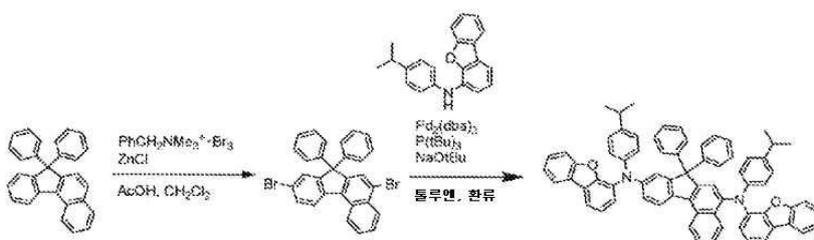
[0343] 트리플렛 장벽층은, 후술하는 바와 같이, 발광층에서 생성되는 3중항 여기자가, 주변 층으로 확산되는 것을 방지하고, 3중항 여기자를 발광층 내에 가두는 것에 의해 3중항 여기자의 발광 도펀트 이외의 전자 수송층의 분자 상에서의 에너지 실활을 억제하는 기능을 갖는다.

[0344] 전자 주입층은, 전계 강도 0.04~0.5MV/cm의 범위에 있어서, 10⁻⁶cm²/Vs 이상인 것이 바람직하다. 이것에 의해 음극으로부터의 전자 수송층으로의 전자 주입이 촉진되고, 나아가서는 인접하는 장벽층, 발광층으로의 전자 주입도 촉진되어, 보다 저전압에서의 구동을 가능하게 하기 때문이다.

[0345] 실시예

[0346] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다.

[0347] 합성예 1(화합물 1의 합성)



화합물 1

[0348]

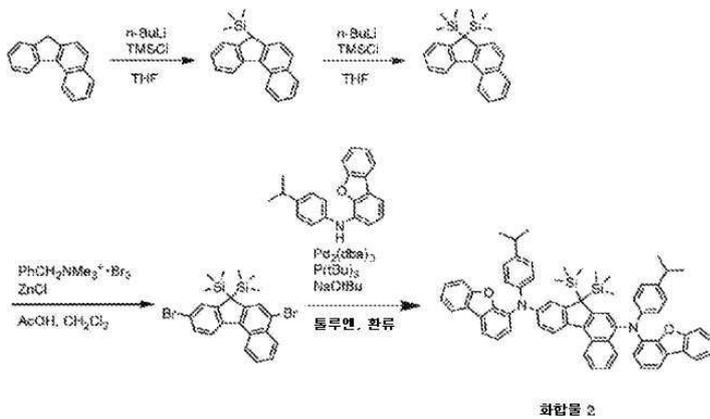
[0349] (1-1) 5,9-다이브로모-7,7-다이페닐벤조[c]플루오렌의 합성

[0350] WO 2007/119800에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 7,7-다이페닐벤조[c]플루오렌 10g에 아세트산 85mL, 다이클로로메테인 85mL를 가한 혼합액에, 벤질트라이메틸암모늄트라이브로마이드 23.3g을 가한 후, 염화아연을 벤질트라이메틸암모늄트라이브로마이드가 전부 용해될 때까지(30g) 가하여, 실온에서 8시간 반응시켰다. 반응 혼합물에 5% 아황산수소나트륨 수용액을 가하여 다이클로로메테인으로 추출하고, 다이클로로메테인층을 탄산칼륨 수용액, 포화 식염수로 세정한 후, 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 잔사를 실리카 겔 크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여, 5,9-다이브로모-7,7-다이페닐벤조[c]플루오렌의 백색 고체 9.72g(수율 68%)을 얻었다.

[0351] (1-2) 화합물 1의 합성

[0352] 아르곤 분위기 하, (1-1)에서 합성한 5,9-다이브로모-7,7-다이페닐벤조[c]플루오렌 2.5g, WO 2010/122810에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 4-(4-아이소프로필페닐아미노)다이벤조퓨란 3.6g, 트리스다이벤질리덴아세톤다이팔라듐(0) 0.13g, 나트륨-t-부톡사이드 0.91g을 톨루엔 24mL에 용해하고, 트라이-t-부틸포스핀 96mg을 톨루엔 0.17mL에 용해한 용액을 가하고, 85°C에서 8시간 교반했다. 반응 용액을 실온으로 냉각하고 셀라이트로 여과해서 용매를 증류 제거하고, 얻어진 잔사를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여, 화합물 1의 황색 고체를 1.92g(수율 41%) 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 1이며, 분자량 966.42에 대하여 m/e=966이었다.

[0353] 합성예 2(화합물 2의 합성)



[0354]

[0355] (2-1) 7-트라이메틸실릴벤조[c]플루오렌의 합성

[0356] 「Organic Letters, Vol. 11, No. 20, 2009, 4588~4591페이지」에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 벤조[c]플루오렌 22.8g, 탈수 테트라하이드로퓨란 500mL를 넣고, -65°C로 냉각한 후, n-부틸리튬 헥세인 용액(1.65M) 70mL를 넣고, 1시간 교반했다. 계속해서 트라이메틸실릴클로라이드 18mL를 적하한 후, 서서히 승온시켜, 실온 하에서, 4시간 교반했다.

[0357] 상수(上水), 톨루엔을 가하여 분액, 추출한 후, 탄산나트륨 수용액, 포화 식염수로 유기층을 세정하고, 황산나트륨으로 건조하고, 농축하여 얻어진 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하고, 얻어진 고체를 감압 건조한 바, 27.3g의 백색 고체를 얻었다.

[0358] (2-2) 7,7-비스(트라이메틸실릴)벤조[c]플루오렌의 합성

[0359] 7-트라이메틸실릴벤조[c]플루오렌의 합성에 있어서, 벤조[c]플루오렌 대신에 7-트라이메틸실릴벤조[c]플루오렌을 이용하여 마찬가지로 합성했다.

[0360] (2-3) 5,9-다이브로모-7,7-비스(트라이메틸실릴)벤조[c]플루오렌의 합성

[0361] 7,7-비스(트라이메틸실릴)벤조[c]플루오렌 4.9g에 아세트산 42mL, 다이클로로메테인 42mL를 가한 혼합액에, 벤질트라이메틸암모늄트라이브로마이드 11.7g을 가한 후, 염화아연 15g을 벤질트라이메틸암모늄트라이브로마이드가 전부 용해될 때까지 가하여, 실온에서 8시간 반응시켰다.

[0362] 반응 혼합물에 5% 아황산수소나트륨 수용액을 가하여 다이클로로메테인으로 추출하고, 다이클로로메테인층을 탄

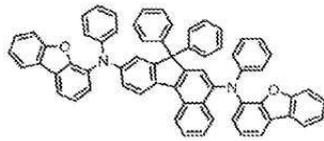
산칼륨 수용액, 포화 식염수로 세정한 후, 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 잔사를 실리카 겔 크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여, 5,9-다이브로모-7,7-비스(트라이메틸실릴)벤조[c]플루오렌의 백색 고체 4.2g(수율 60%)을 얻었다.

[0363] (2-4) 화합물 2의 합성

[0364] 합성예 1의 공정(1-2)에 있어서, 5,9-다이브로모-7,7-다이페닐벤조[c]플루오렌 대신에 (2-3)에서 합성한 5,9-다이브로모-7,7-비스(트라이메틸실릴)벤조[c]플루오렌을 이용한 것 외에는 합성예 1의 공정(1-2)와 마찬가지로 제조를 행하여, 화합물 2를 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 2이며, 분자량 958.43에 대하여 m/e=958이었다.

[0365] 합성예 3(화합물 3의 합성)

[0366] 합성예 1의 공정(1-2)에 있어서, 4-(4-아이소프로필페닐아미노)다이벤조퓨란 대신에 WO 2010/122810에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 4-(페닐아미노)다이벤조퓨란을 이용한 것 외에는 합성예 1의 공정(1-2)와 마찬가지로 제조를 행하여, 화합물 3을 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 3이며, 분자량 882.31에 대하여 m/e=882였다.

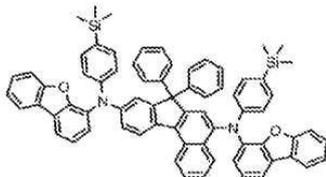


화합물 3

[0367]

[0368] 합성예 4(화합물 4의 합성)

[0369] 합성예 1의 공정(1-2)에 있어서, 4-(4-아이소프로필페닐아미노)다이벤조퓨란 대신에 WO 10/122810에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 4-(4-트라이메틸실릴페닐아미노)다이벤조퓨란을 이용한 것 외에는 합성예 1의 공정(1-2)와 마찬가지로 제조를 행하여, 화합물 4를 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 4이며, 분자량 1026.40에 대하여 m/e=1026이었다.

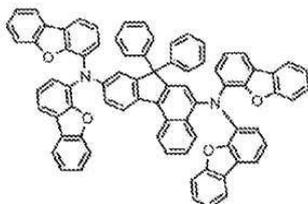


화합물 4

[0370]

[0371] 합성예 5(화합물 5의 합성)

[0372] 합성예 1의 공정(1-2)에 있어서, 4-(4-아이소프로필페닐아미노)다이벤조퓨란 대신에 WO 2010/122810에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 N,N-비스(다이벤조퓨란-4-일)아민을 이용한 것 외에는 합성예 1의 공정(1-2)와 마찬가지로 제조를 행하여, 화합물 5를 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 5이며, 분자량 1062.35에 대하여 m/e=1062였다.



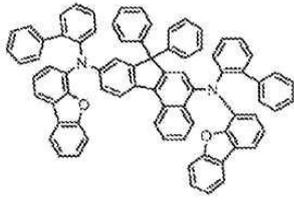
화합물 5

[0373]

[0374] 합성예 6(화합물 6의 합성)

[0375] 합성예 1의 공정(1-2)에 있어서, 4-(4-아이소프로필페닐아미노)다이벤조퓨란 대신에 WO 2010/122810에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 4-(2-바이페닐아미노)다이벤조퓨란을 이용한 것 외에는 합성예 1의 공정(1-2)와 마찬가지로 제조를 행하여, 화합물 6을 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 6이며, 분

자량 1034.39에 대하여 $m/e=1034$ 였다.



화합물 6

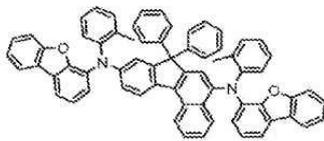
[0376]

합성예 7(화합물 7의 합성)

[0377]

합성예 1의 공정(1-2)에 있어서, 4-(4-아이소프로필페닐아미노)다이벤조퓨란 대신에 WO 2010/122810에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 4-(2-톨릴아미노)다이벤조퓨란을 이용한 것 외에는 합성예 1의 공정(1-2)와 마찬가지로 제조를 행하여, 화합물 7을 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 7이며, 분자량 910.36에 대하여 $m/e=910$ 이었다.

[0378]



화합물 7

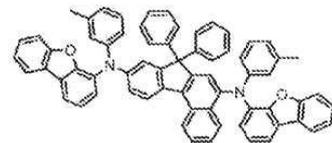
[0379]

합성예 8(화합물 8의 합성)

[0380]

합성예 1의 공정(1-2)에 있어서, 4-(4-아이소프로필페닐아미노)다이벤조퓨란 대신에 WO 2010/122810에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 4-(3-톨릴아미노)다이벤조퓨란을 이용한 것 외에는 합성예 1의 공정(1-2)와 마찬가지로 제조를 행하여, 화합물 8을 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 8이며, 분자량 910.36에 대하여 $m/e=910$ 이었다.

[0381]



화합물 8

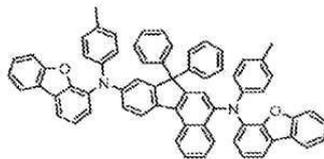
[0382]

합성예 9(화합물 9의 합성)

[0383]

합성예 1의 공정(1-2)에 있어서, 4-(4-아이소프로필페닐아미노)다이벤조퓨란 대신에 WO 2010/122810에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 4-(4-톨릴아미노)다이벤조퓨란을 이용한 것 외에는 합성예 1의 공정(1-2)와 마찬가지로 제조를 행하여, 화합물 9를 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 9이며, 분자량 910.36에 대하여 $m/e=910$ 이었다.

[0384]



화합물 9

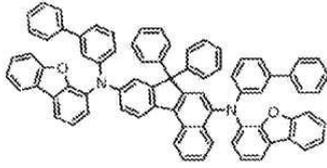
[0385]

합성예 10(화합물 10의 합성)

[0386]

합성예 1의 공정(1-2)에 있어서, 4-(4-아이소프로필페닐아미노)다이벤조퓨란 대신에 WO 2010/122810에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 4-(3-바이페닐아미노)다이벤조퓨란을 이용한 것 외에는 합성예 1의 공정(1-2)와 마찬가지로 제조를 행하여, 화합물 10을 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 10이며, 분자량 1034.39에 대하여 $m/e=1034$ 였다.

[0387]



화합물 10

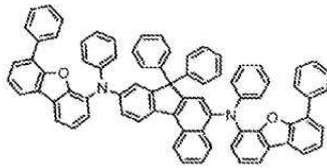
[0388]

[0389]

합성예 11(화합물 11의 합성)

[0390]

합성예 1의 공정(1-2)에 있어서, 4-(4-아이소프로필페닐아미노)다이벤조퓨란 대신에 WO 2010/122810에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 6-페닐-4-(페닐아미노)다이벤조퓨란을 이용한 것 외에는 합성예 1의 공정(1-2)와 마찬가지로 제조를 행하여, 화합물 11을 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 11이며, 분자량 1034.39에 대하여 $m/e=1034$ 였다.



화합물 11

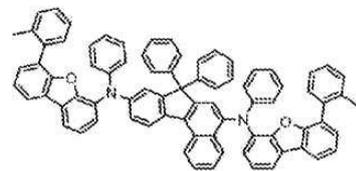
[0391]

[0392]

합성예 12(화합물 12의 합성)

[0393]

합성예 1의 공정(1-2)에 있어서, 4-(4-아이소프로필페닐아미노)다이벤조퓨란 대신에 WO 2013/077406에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 6-(2-톨릴)-4-(페닐아미노)다이벤조퓨란을 이용한 것 외에는 합성예 1의 공정(1-2)와 마찬가지로 제조를 행하여, 화합물 12를 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 12이며, 분자량 1062.42에 대하여 $m/e=1062$ 였다.



화합물 12

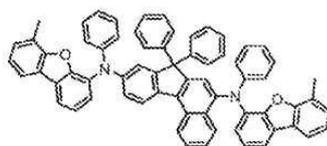
[0394]

[0395]

합성예 13(화합물 13의 합성)

[0396]

합성예 1의 공정(1-2)에 있어서, 4-(4-아이소프로필페닐아미노)다이벤조퓨란 대신에 WO 2013/077405에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 6-메틸-4-(페닐아미노)다이벤조퓨란을 이용한 것 외에는 합성예 1의 공정(1-2)와 마찬가지로 제조를 행하여, 화합물 13을 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 13이며, 분자량 910.36에 대하여 $m/e=910$ 이었다.



화합물 13

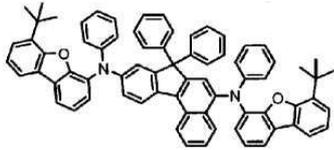
[0397]

[0398]

합성예 14(화합물 14의 합성)

[0399]

합성예 1의 공정(1-2)에 있어서, 4-(4-아이소프로필페닐아미노)다이벤조퓨란 대신에 WO 2013/077405에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 6-(t-부틸)-4-(페닐아미노)다이벤조퓨란을 이용한 것 외에는 합성예 1의 공정(1-2)와 마찬가지로 제조를 행하여, 화합물 14를 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 14이며, 분자량 994.45에 대하여 $m/e=994$ 였다.



화합물 14

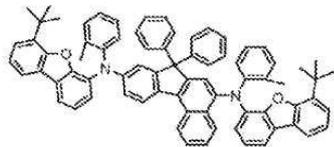
[0400]

[0401]

[0402]

합성예 15(화합물 15의 합성)

합성예 1의 공정(1-2)에 있어서, 4-(4-아이소프로필페닐아미노)다이벤조퓨란 대신에 WO 2013/077405에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 6-(t-부틸)-4-(2-톨릴아미노)다이벤조퓨란을 이용한 것 외에는 합성예 1의 공정(1-2)와 마찬가지로 제조를 행하여, 화합물 15를 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 15이며, 분자량 1022.48에 대하여 m/e=1022였다.



화합물 15

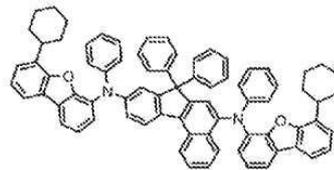
[0403]

[0404]

[0405]

합성예 16(화합물 16의 합성)

합성예 1의 공정(1-2)에 있어서, 4-(4-아이소프로필페닐아미노)다이벤조퓨란 대신에 WO 2013/077405에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 6-사이클로헥실-4-(페닐아미노)다이벤조퓨란을 이용한 것 외에는 합성예 1의 공정(1-2)와 마찬가지로 제조를 행하여, 화합물 16을 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 16이며, 분자량 1046.48에 대하여 m/e=1046이었다.



화합물 16

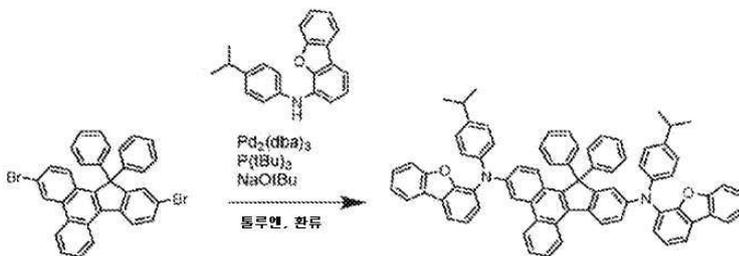
[0406]

[0407]

[0408]

합성예 17(화합물 17의 합성)

하기 반응식에 따라서, 화합물 17을 합성했다.



화합물 17

[0409]

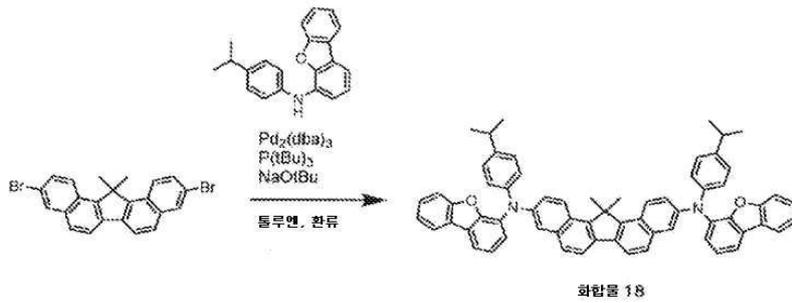
[0410]

합성예 1의 공정(1-2)에 있어서, 5,9-다이브로모-7,7-다이페닐벤조[c]플루오렌 대신에 KR-10-2012-0083203에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 3,11-다이브로모-13,13-다이페닐다이벤조[a,c]플루오렌을 이용한 것 외에는 합성예 1의 공정(1-2)와 마찬가지로 제조를 행하여, 화합물 17을 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 17이며, 분자량 1016.43에 대하여 m/e=1016이었다.

[0411]

합성예 18(화합물 18의 합성)

[0412] 하기 반응식에 따라서, 화합물 18을 합성했다.

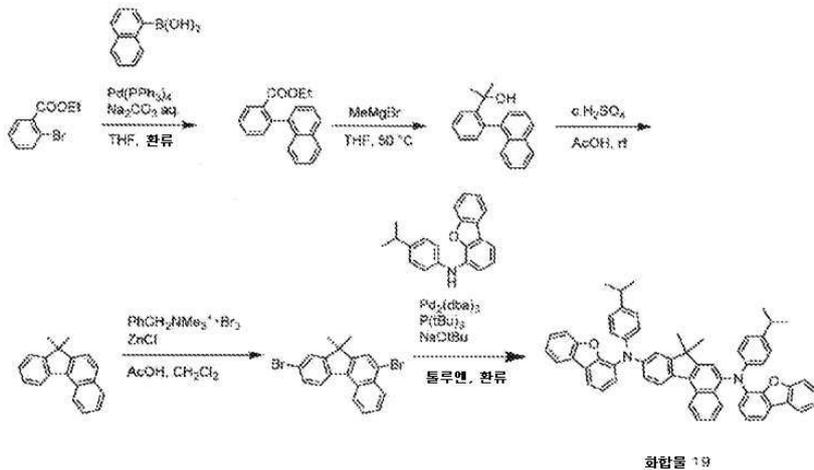


[0413]

[0414] 합성예 1의 공정(1-2)에 있어서, 5,9-다이브로모-7,7-다이페닐벤조[c]플루오렌 대신에 US 2009/0267491에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 3,10-다이브로모-13,13-다이메틸다이벤조[a,i]플루오렌을 이용한 것 외에는 합성예 1의 공정(1-2)와 마찬가지로 제조를 행하여, 화합물 18을 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 18이며, 분자량 892.40에 대하여 m/e=892였다.

[0415] 합성예 19(화합물 19의 합성)

[0416] 하기 반응식에 따라서, 화합물 19를 합성했다.



[0417]

[0418] (19-1) 2-(1-나프틸)벤조산에틸의 합성

[0419] 아르곤 분위기 하, 2-브로모벤조산에틸(15.0g), 1-나프탈렌보론산(12.4g), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(0.76g), 2M 탄산나트륨 수용액(144mL) 및 테트라하이드로퓨란(504mL)의 혼합물을 7.5시간 환류시켰다. 반응을 실온으로 냉각하고, 아세트산에틸로 추출하고, 얻어진 유기층을 포화 식염수로 세정하고, 무수 황산나트륨으로 건조한 후, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 잔사를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 2-(1-나프틸)벤조산에틸(18.0g)을 얻었다. 수율 99%였다.

[0420] (19-2) 2-[2-(1-나프틸)페닐]프로판-2-올의 합성

[0421] 아르곤 분위기 하, (19-1)에서 합성한 2-(1-나프틸)벤조산에틸(3.0g)의 테트라하이드로퓨란 30mL 용액에, 50°C에서, 0.99M 브롬화메틸마그네슘의 테트라하이드로퓨란 용액(44mL)을 가하고, 6시간 교반했다. 반응을 빙냉하고, 물 60mL를 조금씩 가하여 반응을 퀘칭하고, 톨루엔으로 추출을 행하고, 얻어진 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조한 후, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 2-[2-(1-나프틸)페닐]프로판-2-올의 조 정제물(3.03g)을 이대로 다음 공정에 이용했다.

[0422] (19-3) 7,7-메틸벤조[c]플루오렌의 합성

[0423] (19-2)에서 얻은 2-[2-(1-나프틸)페닐]프로판-2-올의 조 정제물(3.03g)과 아세트산 72mL의 혼합물에, 진한 황산 0.8mL를 가하고, 실온에서 7시간 교반했다. 반응액에 물 50mL를 가하고, 톨루엔 100mL로 추출을 행했다. 얻어진 유기층을 물 및 포화 식염수로 세정하고, 무수 황산나트륨으로 건조한 후, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻

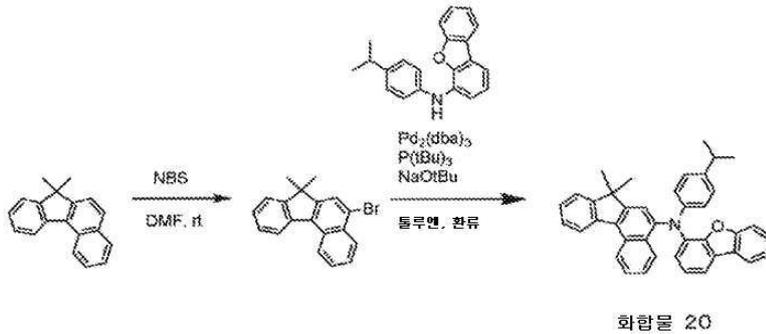
어진 잔사를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 7,7-메틸벤조[c]플루오렌(1.10g)을 얻었다. (19-2), (19-3)의 2공정에서의 수율은 41%였다.

[0424] (19-4) 화합물 19의 합성

[0425] 합성에 1에 있어서, 7,7-다이페닐벤조[c]플루오렌 대신에 (19-3)에서 합성한 7,7-메틸벤조[c]플루오렌을 이용한 것 외에는 합성에 1과 마찬가지로 제조를 행하여, 화합물 19를 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 19이며, 분자량 842.39에 대하여 m/e=842였다.

[0426] 합성에 20(화합물 20의 합성)

[0427] 하기 반응식에 따라서, 화합물 20을 합성했다.



[0428]

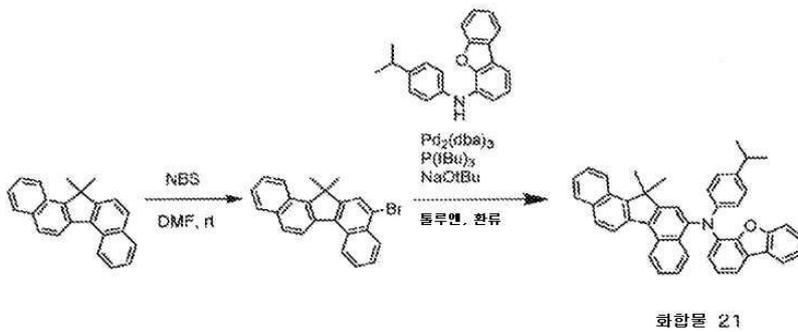
[0429] (20-1) 5-브로모-7,7-다이메틸벤조[c]플루오렌의 합성

[0430] 아르곤 분위기 하, 합성에 19의 (19-1)~(19-3)과 마찬가지로의 조작에 의해서 얻은 7,7-다이메틸벤조[c]플루오렌(4.0g)의 다이메틸폼아마이드(27mL) 용액에, N-브로모석신아미드(3.0g)의 다이메틸폼아마이드(10mL) 용액을 적하해서 가하고, 실온에서 17시간 교반을 행했다. 반응액에 물(50mL)을 가하고, 톨루엔으로 추출하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, 무수 황산나트륨으로 건조한 후, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 잔사를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 5-브로모-7,7-다이메틸벤조[c]플루오렌(5.0g)을 얻었다. 수율 95%였다.

[0431] (20-2) 화합물 20의 합성

[0432] 아르곤 분위기 하, (20-1)에서 합성한 5-브로모-7,7-다이메틸벤조[c]플루오렌(1.53g), WO 2010/122810에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 4-(4-아이소프로필페닐아미노)다이벤조퓨란(1.8g), 트리스다이벤질리덴아세톤다이팔라듐(0)(0.07g), 나트륨-t-부톡사이드(0.46g)를 톨루엔 24mL에 용해하고, 트라이-t-부틸포스핀(48mg)을 톨루엔(0.17mL)에 용해한 용액을 가하고, 85℃에서 8시간 교반했다. 반응 용액을 실온으로 냉각하고 셀라이트로 여과해서 용매를 증류 제거하고, 얻어진 잔사를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 및 재결정으로 정제하여, 화합물 20을 1.65g(수율 64%) 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 20이며, 분자량 543.26에 대하여 m/e=543이었다.

[0433] 합성에 21(화합물 21의 합성)

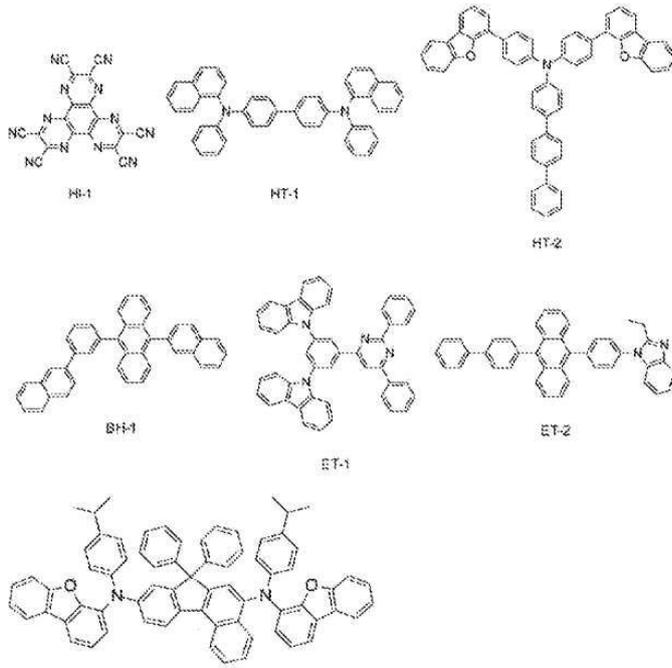


[0434]

[0435] 합성에 20에 있어서, 7,7-다이메틸벤조[c]플루오렌을 이용하는 대신에, US 2009/0267491에 기재된 방법을 참고로 하여 합성한 13,13-다이메틸다이벤조[a,g]플루오렌을 이용한 것 외에는 합성에 20과 마찬가지로 제조를 행하

여, 화합물 21을 얻었다. 얻어진 화합물은, 매스 스펙트럼 분석의 결과, 화합물 21이며, 분자량593.27에 대하여 $m/e=593$ 이었다.

- [0436] 실시예 1
- [0437] (유기 EL 소자의 제조)
- [0438] 25mm×75mm×두께 1.1mm의 ITO 투명 전극 부착 유리 기판(지오마테크주식회사제)을 아이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 행한 후, UV 오존 세정을 30분간 행했다. ITO 투명 전극의 두께는 130nm로 했다.
- [0439] 세정 후의 ITO 투명 전극 라인 부착 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 ITO 투명 전극 라인이 형성되어 있는 측의 면 상에 상기 투명 전극을 덮도록 하여 하기 화합물(HI-1)을 증착해서 막 두께 5nm의 HI-1막을 성막하여, 정공 주입층을 형성했다.
- [0440] 다음으로, 이 정공 주입층 상에, 제 1 정공 수송 재료로서 하기 화합물 HT-1을 증착해서 막 두께 110nm의 HT-1막을 성막하여, 제 1 정공 수송층을 형성했다.
- [0441] 다음으로, 이 제 1 정공 수송층 상에, 하기 화합물 HT-2를 증착해서 막 두께 15nm의 HT-2막을 성막하여, 제 2 정공 수송층을 형성했다.
- [0442] 다음으로, 이 제 2 정공 수송층 상에, 화합물 BH-1(호스트 재료)과 화합물 1(도펀트 재료)을 공증착하여, 막 두께 25nm의 공증착막을 성막했다. 화합물 1의 농도는 5.0질량%였다. 이 공증착막은 발광층으로서 기능한다.
- [0443] 다음으로, 이 발광층의 위에, 하기 화합물 ET-1을 증착해서 막 두께 10nm의 ET-1막을 성막하여, 제 1 전자 수송층을 형성했다.
- [0444] 다음으로, 이 제 1 전자 수송층의 위에, 하기 화합물 ET-2를 증착해서 막 두께 15nm의 ET-2막을 성막하여, 제 2 전자 수송층을 형성했다.
- [0445] 다음으로, 이 제 2 전자 수송층 상에, LiF를 성막 속도 0.01nm/sec로 증착해서 막 두께 1nm의 LiF막을 성막하여, 전자 주입성 전극(음극)을 형성했다.
- [0446] 그리고, 이 LiF막 상에 금속 Al을 증착해서 막 두께 80nm의 금속 Al막을 성막하여, 금속 Al 음극을 형성했다.
- [0447] (유기 EL 소자의 평가)
- [0448] 제조한 유기 EL 소자에 대하여, 전류 밀도가 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 가 되도록 전압을 인가하여, 구동 전압, 발광 피크 파장, 외부 양자 효율을 측정했다. 또한, 전류 밀도 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 에 있어서 구동했을 때에, 발광 휘도가 초기 휘도의 90%가 되기까지의 시간(휘도 90% 수명)의 평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

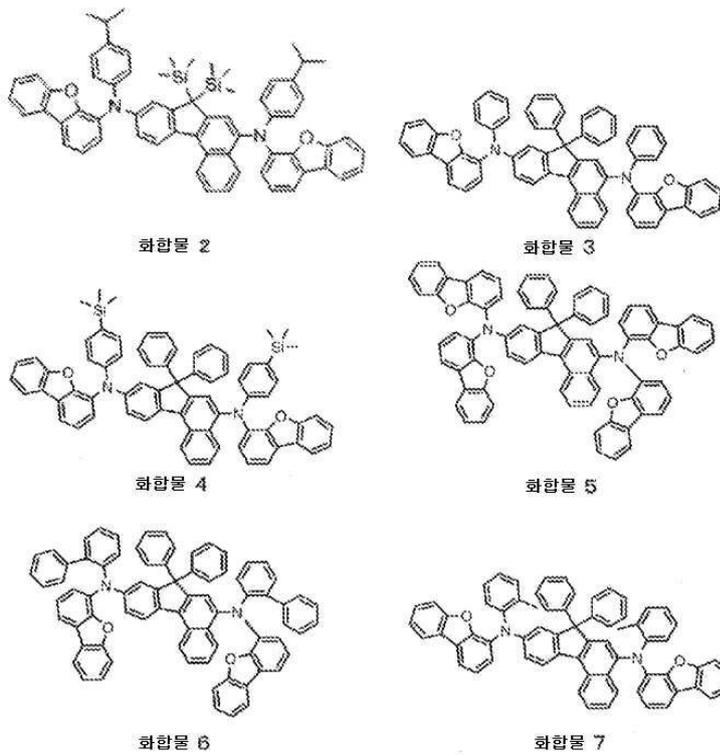


화합물 1

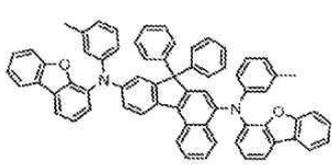
[0449]

[0450] 실시예 2~18

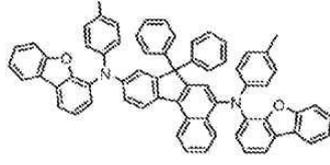
[0451] 실시예 1에 있어서, 화합물 1 대신에 표 1에 기재한 화합물을 이용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 소자를 작성하여, 평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.



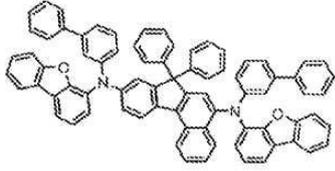
[0452]



화합물 8



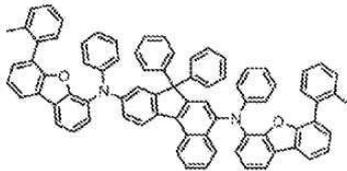
화합물 9



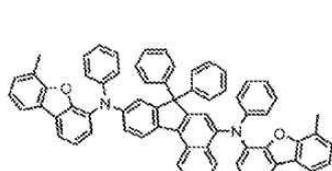
화합물 10



화합물 11

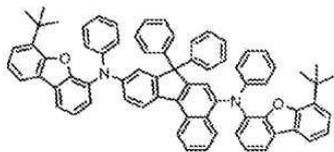


화합물 12

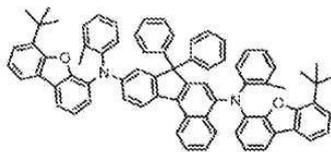


화합물 13

[0453]



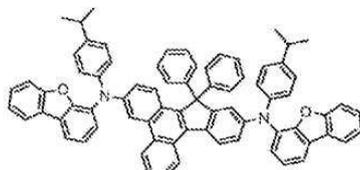
화합물 14



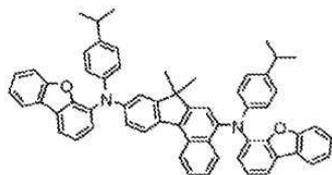
화합물 15



화합물 16



화합물 17



화합물 18

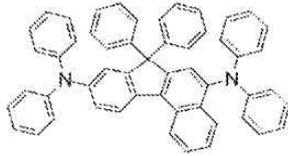
[0454]

[0455]

비교예 1

[0456]

실시예 1에 있어서, 화합물 1 대신에 비교예 화합물을 이용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 소자를 작성하여, 평가를 실시했다.



비교예 화합물

[0457]

표 1

	도펀트 재료	구동 전압 (V)	발광 피크 파장 (nm)	외부 양자 효율 (%)	휘도 90% 수명 (h)
실시예 1	화합물 1	4.3	462	10.0	1100
실시예 2	화합물 2	4.3	460	10.3	950
실시예 3	화합물 3	4.2	456	9.9	920
실시예 4	화합물 4	4.3	457	10.3	800
실시예 5	화합물 5	4.4	452	9.8	780
실시예 6	화합물 6	4.3	459	10.1	820
실시예 7	화합물 7	4.3	457	10.4	950
실시예 8	화합물 8	4.3	458	10.0	1000
실시예 9	화합물 9	4.2	461	10.0	1030
실시예 10	화합물 10	4.3	457	10.2	1020
실시예 11	화합물 11	4.3	457	9.9	890
실시예 12	화합물 12	4.4	455	9.9	810
실시예 13	화합물 13	4.3	457	10.0	880
실시예 14	화합물 14	4.4	457	10.1	870
실시예 15	화합물 15	4.4	459	10.2	850
실시예 16	화합물 16	4.3	456	10.1	900
실시예 17	화합물 17	4.4	452	9.9	870
실시예 18	화합물 19	4.3	461	10.1	1050
비교예 1	비교예 화합물	4.2	463	9.8	450

[0458]

[0459]

표 1의 결과로부터, 본 발명의 효과가 고효율이며 장수명이고, 특히 수명 성능이 우수하다는 것을 알 수 있다. 본 발명의 화합물은, 높은 발광 특성을 나타내는, 화학식(2)로 표시되는 축합 플루오렌의 유도체에, 화학식(4) 중에 나타나 있는 환 구조가 도입된 것에 의해 화합물의 구조가 안정화되고, 그 결과로서, 유기 EL 소자로서 구동했을 때에 고효율의 발광을 얻으면서, 소자 열화를 억제하는 것에 의한 장수명화가 가능해지고 있다.

[0460]

본 발명의 아민 화합물은, 장수명이며, 고효율로의 구동이 가능한 유기 EL 소자를 실현하는 재료로서 유용하다.

산업상 이용가능성

[0461]

본 발명의 재료를 발광층의 도펀트 재료로서 이용하는 것에 의해, 장수명, 고효율로의 구동이 가능한 유기 EL 소자가 실현된다.

부호의 설명

[0462]

- 1: 유기 EL 소자
- 2: 기관
- 3: 양극
- 4: 음극
- 5: 발광층
- 6: 정공 수송층
- 7: 전자 수송층
- 10: 발광 유닛

도면

도면1

