



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월30일
(11) 등록번호 10-1823704
(24) 등록일자 2018년01월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 407/10 (2006.01) C07D 307/91 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7020237
(22) 출원일자(국제) 2011년02월04일
심사청구일자 2015년12월02일
(85) 번역문제출일자 2012년08월01일
(65) 공개번호 10-2012-0124429
(43) 공개일자 2012년11월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/052331
(87) 국제공개번호 WO 2011/096506
국제공개일자 2011년08월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-024764 2010년02월05일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2009145016 A1*
JP07053950 A*
WO2009084512 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

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

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 **아미노안트라센 유도체 및 그것을 이용한 유기 전기 발광 소자**

(57) 요약

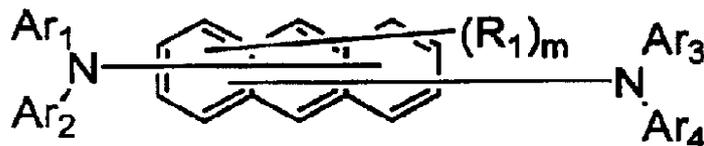
화학식 1의 2위치 이외의 위치에서 결합한 다이벤조퓨란 환 등의 말단 치환기가 질소 원자를 통해서 안트라센에 결합한 아미노안트라센 유도체, 및 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층을 갖고, 상기 유기 박막층의 적어도 일층이 상기 아미노안트라센 유도체를 함유하는 유기 전기 발광 소자를 제공한다. 상기 유기 전기 발광 소자는 수명이 길고 발광 효율이 높다.

[화학식 1]



[화학식 1에서, R₁, m, Ar₁ 내지 Ar₄는 청구항 1에 기재된 의미를 나타낸다.]

대표도



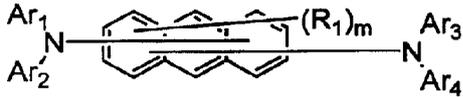
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 아미노안트라센 유도체.

[화학식 1]

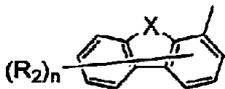


[화학식 1에서, R₁은 수소 원자, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기를 나타낸다. m은 1 내지 2의 정수이며, m이 2인 경우, 복수의 R₁은 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

Ar₁ 내지 Ar₄는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 헤테로환기이다.

단, Ar₁ 내지 Ar₄ 중 하나 이상은 하기 화학식 4로 표시되는 기이다.

[화학식 4]



(화학식 4에서, X는 산소(O)이며, R₂는 수소 원자이다. n은 7의 정수이다. 또한, R₂가 X를 포함하는 5원환 부분에 결합되는 경우는 없다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

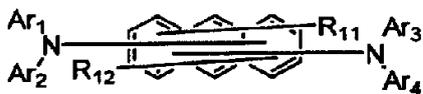
상기 화학식 1에서 Ar₁ 및 Ar₃이 상기 화학식 4로 표시되는 기인 아미노안트라센 유도체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1이 하기 화학식 6으로 표시되는 아미노안트라센 유도체.

[화학식 6]



(화학식 6에서, Ar₁ 내지 Ar₄는 상기와 동일하고, R₁₁ 및 R₁₂는 각각 R₁과 동일하다.)

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 화학식 6의 안트라세닐렌기의 2위치에 $-NAr_1Ar_2$ 가 결합되고, 6위치에 $-NAr_3Ar_4$ 가 결합되어 있는 아미노안트라센 유도체.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 화학식 6의 안트라세닐렌기의 9위치에 $-NAr_1Ar_2$ 가 결합되고, 10위치에 $-NAr_3Ar_4$ 가 결합되어 있는 아미노안트라센 유도체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

유기 전기 발광 소자용 발광 재료인 아미노안트라센 유도체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

유기 전기 발광 소자용 도핑 재료인 아미노안트라센 유도체.

청구항 8

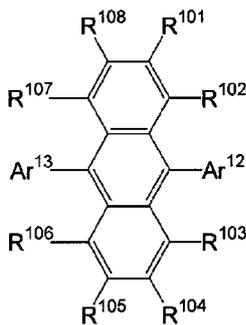
음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 전기 발광 소자에 있어서, 상기 발광층이 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 아미노안트라센 유도체를 단독으로 또는 혼합물의 성분으로서 함유하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 발광층이 상기 아미노안트라센 유도체와 하기 화학식 40의 안트라센 유도체를 함유하고, 상기 아미노안트라센 유도체의 함유량이 0.1 내지 20중량%인 유기 전기 발광 소자.

[화학식 40]



(화학식 40에서, R^{101} 내지 R^{108} 은 각각 수소 원자, 불소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 8 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기를 나타내고, Ar^{12} , Ar^{13} 은 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기를 나타낸다.)

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아미노안트라센 유도체 및 그것을 이용한 유기 전기 발광 소자에 관한 것이며, 특히, 수명이 길고, 높은 발광 효율인 유기 전기 발광 소자 및 그것을 실현하는 아미노안트라센 유도체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 물질을 사용한 유기 전기 발광(EL) 소자는, 고체 발광형의 저렴한 대면적 풀컬러 표시 소자로서의 용도가 유망시되어, 많은 개발이 행하여지고 있다. 일반적으로 유기 EL 소자는, 발광층 및 상기 층을 끼운 한 쌍의 대향 전극으로 구성되어 있다. 발광은, 양(兩)전극 사이에 전계가 인가되면, 음극 측으로부터 전자가 주입되고, 양극 측으로부터 정공이 주입된다. 또한, 이 전자가 발광층에서 정공과 재결합하여, 여기 상태를 생성하고, 여기 상태가 기저 상태로 되돌아갈 때에 에너지를 빛으로서 방출하는 현상이다.

[0003] 종래의 유기 EL 소자는, 무기 발광 다이오드에 비하여, 구동 전압이 높고, 발광 휘도나 발광 효율도 낮았다. 또한, 특성 열화도 현저하여 실용화에는 이르지 않고 있다. 최근의 유기 EL 소자는 서서히 개량되고 있지만, 한층 더 높은 발광 효율, 긴 수명이 요구되고 있다.

[0004] 예컨대, 단일의 모노안트라센 화합물을 유기 발광 재료로서 이용하는 기술이 개시되어 있다(특허문헌 1). 그러나, 이 기술에서는, 예컨대 전류 밀도 $165\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서, $1650\text{cd}/\text{m}^2$ 의 휘도밖에 얻어지지 않고, 효율은 $1\text{cd}/\text{A}$ 로서 매우 낮아서, 실용적이지 않다. 또한, 단일의 비스안트라센 화합물을 유기 발광 재료로서 이용하는 기술이 개시되어 있다(특허문헌 2). 그러나, 이 기술에서도, 효율은 1 내지 $3\text{cd}/\text{A}$ 정도로 낮아서, 실용화를 위한 개량이 요구되고 있었다. 한편, 유기 발광 재료로서, 다이스타이릴 화합물을 이용하고, 여기에 스타이릴아민 등을 첨가한 것을 이용한 긴 수명의 유기 EL 소자가 제안되어 있다(특허문헌 3). 그러나, 이 소자는 수명이 충분하지 않아, 한층 더 개량이 요구되고 있었다.

[0005] 또한, 모노 또는 비스안트라센 화합물과 다이스타이릴 화합물을 유기 발광 매체층으로서 이용한 기술이 개시되어 있다(특허문헌 4). 그러나, 이들 기술에서는, 스타이릴 화합물의 공액 구조에 의해 발광 스펙트럼이 장파장화되어 색순도를 악화시키고 있었다.

[0006] 또한, 특허문헌 5에는, 중심에 아릴렌기를 갖고, 다이벤조퓨란 환이 질소 원자에 결합한 방향족 아민 유도체를 정공 수송 재료로서 이용하는 발명이 개시되고, 특허문헌 6에는 다이벤조퓨란 환, 다이벤조싸이오펜 환, 벤조퓨란 환, 벤조싸이오펜 환 등이 아릴렌기를 통해서 질소 원자에 결합한 방향족 아민 유도체를 정공 수송 재료로서 이용하는 발명이 개시되어 있지만, 발광 재료로서 이용한 예는 없다.

[0007] 또한, 특허문헌 7에 다이벤조퓨란일아미노기를 갖는 안트라센의 기재가 있다. 그러나, 발광 효율, 수명의 한층 더한 향상이 요구되고 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 평11-3782호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 평8-12600호 공보
- (특허문헌 0003) 국제공개 W094/006157호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 제2001-284050호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 제3508984호 공보

(특허문헌 0006) 국제공개 W02007/125714호 공보

(특허문헌 0007) 국제공개 W02009/084512호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은, 상기 과제를 해결하기 위해서 이루어진 것으로, 수명이 길고, 높은 발광 효율인 유기 EL 소자 및 그것을 실현하는 아미노안트라센 유도체를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해, 예의 연구를 거듭한 결과, 2위치 이외의 위치에서 결합한 다이벤조퓨란 환, 다이벤조싸이오펜 환 등의 말단 치환기를 갖는 아미노안트라센 유도체를 유기 EL 소자용 재료로서 이용하는 것에 의해, 고발광 효율이 되고 장수명화된다는 것을 발견하여 본 발명을 완성한 것이다.

[0011] 즉, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 아미노안트라센 유도체를 제공하는 것이다.

[0012] [화학식 1]



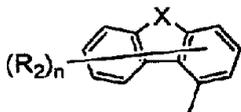
[0013]

[0014] [화학식 1에서, R₁은 수소 원자, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자), 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 7 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환된 아릴 및/또는 알킬실릴기, 카복실기, 아미노기, 사이아노기, 니트로기 또는 하이드록실기를 나타낸다. m은 1 내지 8의 정수이며, m이 2 이상인 경우, 복수의 R₁은 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

[0015] Ar₁ 내지 Ar₄는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 3 내지 50의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소 7 내지 50의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 헤테로환기이다.

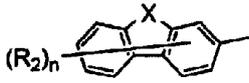
[0016] 단, Ar₁ 내지 Ar₄ 중 하나 이상은 하기 화학식 2, 3 또는 4로 표시되는 기이다.

[0017] [화학식 2]



[0018]

[0019] [화학식 3]



[0020]

[0021] [화학식 4]



[0022]

[0023] (화학식 2 내지 4에서, X는 산소(O), 황(S) 또는 셀레늄(Se)이며, R₂는 수소 원자, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 알켄일기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자), 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기, 치환 또는 비치환된 아릴 및/또는 알킬실릴기 또는 카복실기이다. n은 1 내지 7의 정수이며, n이 2 이상인 경우, 복수의 R₂는 각각 동일하거나 상이할 수 있다. 또한, R₂가 복수인 경우, 서로 결합되어 포화 또는 불포화의 치환될 수 있는 2가 기를 형성할 수 있다. 또한, R₂가 X를 포함하는 5원환 부분에 결합되는 경우는 없다.)]

[0024] 또한, 본 발명은, 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 EL 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 적어도 일층이 상기 아미노안트라센 유도체를 단독으로 또는 혼합물의 성분으로서 함유하는 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

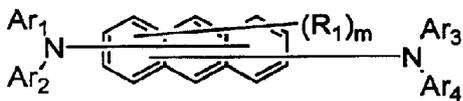
발명의 효과

[0025] 본 발명의 아미노안트라센 유도체를 이용한 유기 EL 소자는 발광 효율이 높고, 장시간 사용하더라도 열화되기 어려워 수명이 길다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명의 안트라센 유도체는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다.

[0027] [화학식 1]



[0028]

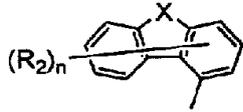
[0029] 화학식 1에서, R₁은 수소 원자, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자), 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50(바람직하게는, 환 형성 탄소수 6 내지 20)의 아릴기, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50(바람직하게는, 환 형성 원자수 5 내지 20)의 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50(바람직하게는, 탄소수 1 내지 20)의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50(바람직하게는, 환 형성 탄소수 5 내지 12)의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50(바람직하게는, 탄소수 1 내지 20)의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 7 내지 50(바람직하게는, 환 형성 탄소수 7 내지 20)의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50(바람직하게는, 환 형성 탄소수 7 내지 20)의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50(바람직하게는, 환 형성 탄소수 7 내지 20)의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50(바람직하게는, 탄소수 2 내지 20)의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환된 아릴 및/또는 알킬실릴기, 카복실기, 아미노기, 사이아노기, 나이트로기 또는 하이드록실기를 나타낸다. m은 1 내지 8(바람직하게는

1 내지 4, 더욱 바람직하게는 1 내지 2)의 정수이며, m이 2 이상인 경우, 복수의 R₁은 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

- [0030] 이하, R₁이 나타내는 각 기의 구체예를 설명한다.
- [0031] 상기 아릴기로서는, 예컨대, 페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-에틸페닐기, 바이페닐일기, 4-메틸바이페닐일기, 4-에틸바이페닐일기, 4-사이클로헥실바이페닐일기, 터페닐일기, 3,5-다이클로로페닐기, 나프틸기, 5-메틸나프틸기, 페난트릴기, 안트릴기, 피렌일기, 크라이센일기, 플루오란텐일기, 페릴렌일기, 9,9-다이메틸플루오렌일기 등을 들 수 있다.
- [0032] 상기 헤테로환기로서는, 예컨대, 이미다졸, 벤조이미다졸, 피롤, 퓨란, 싸이오펜, 옥사디아아졸린, 인돌린, 카바졸, 피리딘, 퀴놀린, 아이소퀴놀린, 벤조퀴논, 피랄로진, 이미다졸리딘, 피페리딘, 피리미딘, 벤조퓨란, 다이벤조퓨란, 벤조싸이오펜, 다이벤조싸이오펜, 트리아아진 등의 잔기를 들 수 있다.
- [0033] 상기 알킬기로서는, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분기된 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분기된 할로알킬기를 들 수 있고, 예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, 뷰틸기, sec-뷰틸기, tert-뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 스테아릴기, 2-페닐아이소프로필기, 트라이클로로메틸기, 트라이플루오로메틸기, 벤질기, α-페녹시벤질기, α, α-다이메틸벤질기, α, α-메틸페닐벤질기, α, α-다이트라이플루오로메틸벤질기, 트라이페닐메틸기, α-벤질옥시벤질기 등을 들 수 있다.
- [0034] 상기 사이클로알킬기로서는, 예컨대, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 사이클로옥틸기, 사이클로노닐기, 바이사이클로헵틸기, 바이사이클로옥틸기, 트라이사이클로헵틸기, 아다만틸기 등을 들 수 있고, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 바이사이클로헵틸기, 바이사이클로옥틸기, 아다만틸기가 바람직하다.
- [0035] 상기 알콕시기로서는, 예컨대, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 아이소프로폭시기, 뷰톡시기, 아이소뷰톡시기, sec-뷰톡시기, tert-뷰톡시기, 각종 헵틸옥시기, 각종 헥실옥시기 등을 들 수 있다.
- [0036] 상기 아르알킬기로서는, 예컨대, 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기, 1-페닐아이소프로필기, 2-페닐아이소프로필기, 페닐-t-뷰틸기, α-나프틸메틸기, 1-α-나프틸에틸기, 2-α-나프틸에틸기, 1-α-나프틸아이소프로필기, 2-α-나프틸아이소프로필기, β-나프틸메틸기, 1-β-나프틸에틸기, 2-β-나프틸에틸기, 1-β-나프틸아이소프로필기, 2-β-나프틸아이소프로필기, 1-피롤릴메틸기, 2-(1-피롤릴)에틸기, p-메틸벤질기, m-메틸벤질기, o-메틸벤질기, p-클로로벤질기, m-클로로벤질기, o-클로로벤질기, p-브로모벤질기, m-브로모벤질기, o-브로모벤질기, p-아이오도벤질기, m-아이오도벤질기, o-아이오도벤질기, p-하이드록시벤질기, m-하이드록시벤질기, o-하이드록시벤질기, p-아미노벤질기, m-아미노벤질기, o-아미노벤질기, p-나이트로벤질기, m-나이트로벤질기, o-나이트로벤질기, p-시아노벤질기, m-시아노벤질기, o-시아노벤질기, 1-하이드록시-2-페닐아이소프로필기, 1-클로로-2-페닐아이소프로필기 등을 들 수 있다.
- [0037] 상기 아릴옥시기, 아릴싸이오기로서는 -OY, -SY로 표시되고, Y로서는 전술한 아릴기와 같은 예를 들 수 있다.
- [0038] 상기 알콕시카보닐기로서는 -COOZ로 표시되고, Z로서는 전술한 알킬기와 같은 예를 들 수 있다.
- [0039] 상기 아릴 및/또는 알킬실릴기로서는 트라이메틸실릴기, 트라이에틸실릴기, 트라이페닐실릴기, tert-뷰틸다이메틸실릴기, tert-뷰틸다이페닐실릴기 등을 들 수 있다.
- [0040] 화학식 1에서, Ar₁ 내지 Ar₄는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50(바람직하게는, 환 형성 탄소수 6 내지 20)의 아릴기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 1 내지 50(바람직하게는, 탄소수 1 내지 20)의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 3 내지 50(바람직하게는, 환 형성 탄소수 5 내지 12)의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소 7 내지 50(바람직하게는, 환 형성 탄소수 7 내지 20)의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50(바람직하게는, 환 형성 원자수 5 내지 20)의 헤테로환기이다.
- [0041] Ar₁ 내지 Ar₄가 나타내는 각 기의 구체예로서는, 상기 R₁과 같은 예를 들 수 있다.
- [0042] 단, Ar₁ 내지 Ar₄ 중 하나 이상은 하기 화학식 2, 3 또는 4로 표시되는 기이다.
- [0043] 1위치, 3위치, 4위치에서 결합한 다이벤조퓨란 환, 다이벤조싸이오펜 환 등은 강직성이 있고 또한 입체적으로 부피가 큰 말단 치환기를 갖는 아미노안트라센 유도체를 유기 EL 소자용 재료로서 이용하는 것에 의해 분자 내

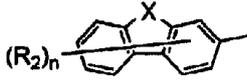
에서의 입체 장애성이 높아져, 분자 사이의 회합을 방지할 수 있는 것에 의해 농도 소광하기 어렵게 되어 고발광 효율이 되고 장수명화된다고 생각되고 있다.

[0044] [화학식 2]



[0045]

[0046] [화학식 3]



[0047]

[0048] [화학식 4]



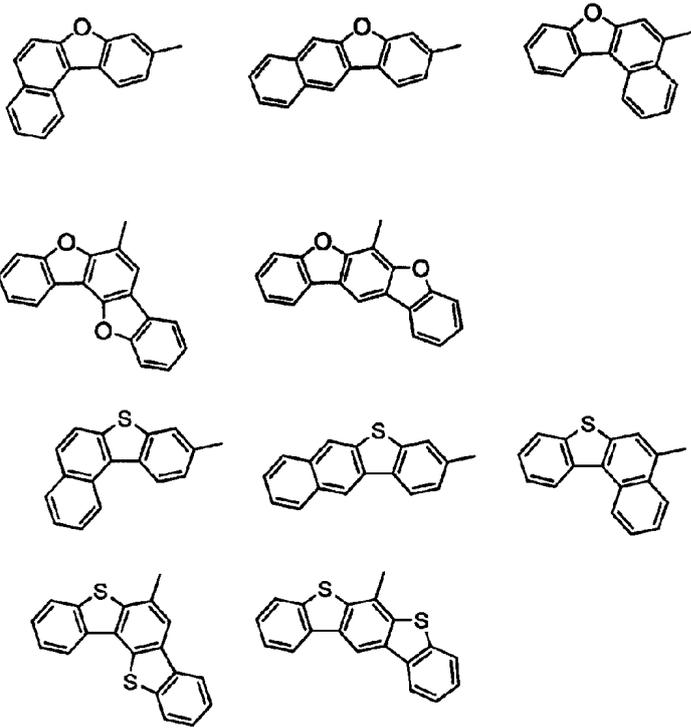
[0049]

[0050] 화학식 2 내지 4에서, X는 산소(O), 황(S) 또는 셀레늄(Se)이며, R₂는 수소 원자, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 60(바람직하게는, 환 형성 탄소수 6 내지 20)의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50(바람직하게는, 탄소수 1 내지 20)의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50(바람직하게는, 탄소수 2 내지 20)의 알켄일기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50(바람직하게는, 탄소수 1 내지 20)의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50(바람직하게는, 환 형성 탄소수 7 내지 20)의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50(바람직하게는, 환 형성 탄소수 7 내지 20)의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50(바람직하게는, 탄소수 2 내지 20)의 알콕시카보닐기, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자), 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기, 치환 또는 비치환된 아릴 및/또는 알킬실릴기 또는 카복실기이다. n은 1 내지 7(바람직하게는 1 내지 4)의 정수이며, n이 2 이상인 경우, 복수의 R₂는 각각 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 X는 산소(O), 황(S) 또는 셀레늄(Se) 중, 특히 산소(O)이면 바람직하다.

[0051] 또한, R₂가 복수인 경우, 서로 결합되어 포화 또는 불포화의 치환될 수도 있는 2가 기를 형성할 수도 있다. 또한, R₂는 X를 포함하는 5원환 부분에 결합되는 경우는 없다.

[0052] R₂가 나타내는 각 기의 구체예로서는, 상기 R₁과 같은 예를 들 수 있고, R₁에 없는 알켄일기로서는, 예컨대, 바이닐기, 알릴기, 1-뷰텐일기, 2-뷰텐일기, 3-뷰텐일기, 1,3-뷰테인다이엔일기, 1-메틸바이닐기, 스타이릴기, 2,2-다이페닐바이닐기, 1,2-다이페닐바이닐기 등을 들 수 있다.

[0053] 또한, 복수의 R₂가 서로 결합되어 형성하는 2가 기로서는, 예컨대, X가 산소, 황인 경우를 예로 하면 하기의 구조 등을 들 수 있지만, 이들 예시 화합물에 한정되는 것은 아니다. 또한, X가 산소, 황 이외에도 같은 예를 들 수 있다.



[0054]

[0055]

상기 각각의 화학식 및 이하에서 설명하는 각 화학식의 「치환 또는 비치환된 ...기」에서, 임의의 치환기로서는, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 7 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 아미노기, 할로젠 원자(바람직하게는 불소 원자), 치환 또는 비치환된 아릴 및/또는 알킬실릴기, 사이아노기, 니트로기, 하이드록실기, 카복실기 등을 들 수 있다.

[0056]

이들 중에서도, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 5 내지 7의 사이클로알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 5 내지 7의 사이클로알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰틸기, tert-뷰틸기, n-펜틸기, n-헥실기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기가 특히 바람직하다.

[0057]

한편, 본 발명에서, 「아릴기」는 「방향족 화합물로부터 수소 원자를 제외한 것에 의해 유도된 기」를 의미하여, 1가 아릴기뿐만 아니라, 2가인 「아릴렌기」 등도 포함한다.

[0058]

또한, 「비치환」이란 수소 원자가 치환된 것을 의미한다.

[0059]

또한, 본 명세서에 기재된 화합물의 수소 원자에는 경수소, 중수소가 포함된다.

[0060]

상기 화학식 1에서, Ar₁ 및 Ar₃은 상기 화학식 2, 3 또는 4로 표시된 기인 것이 바람직하고, 화학식 4인 것이 더욱 바람직하다.

[0061]

상기 화학식 1이 하기 화학식 6으로 표시된 것이 바람직하다.

[0062]

[화학식 6]



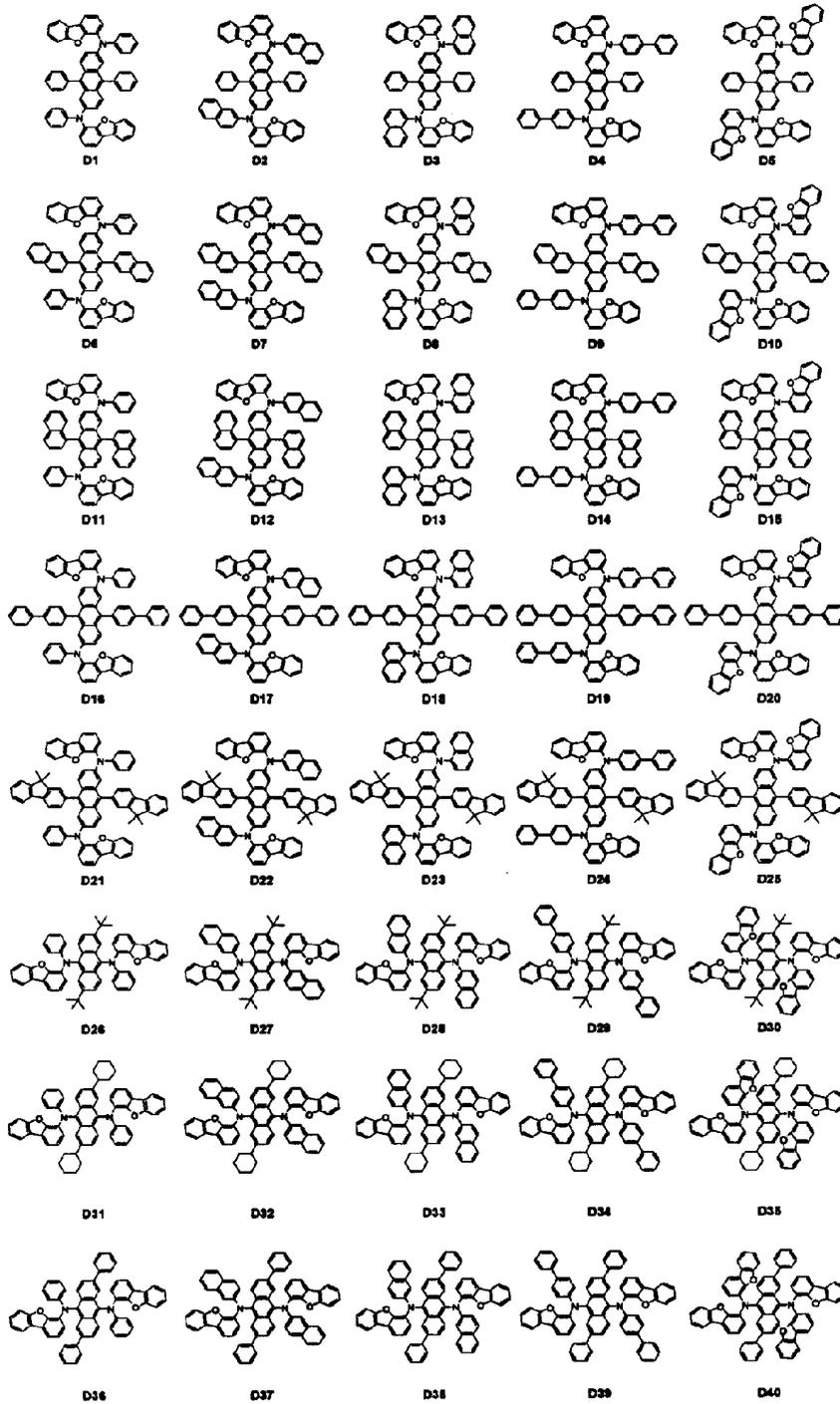
[0063]

[0064]

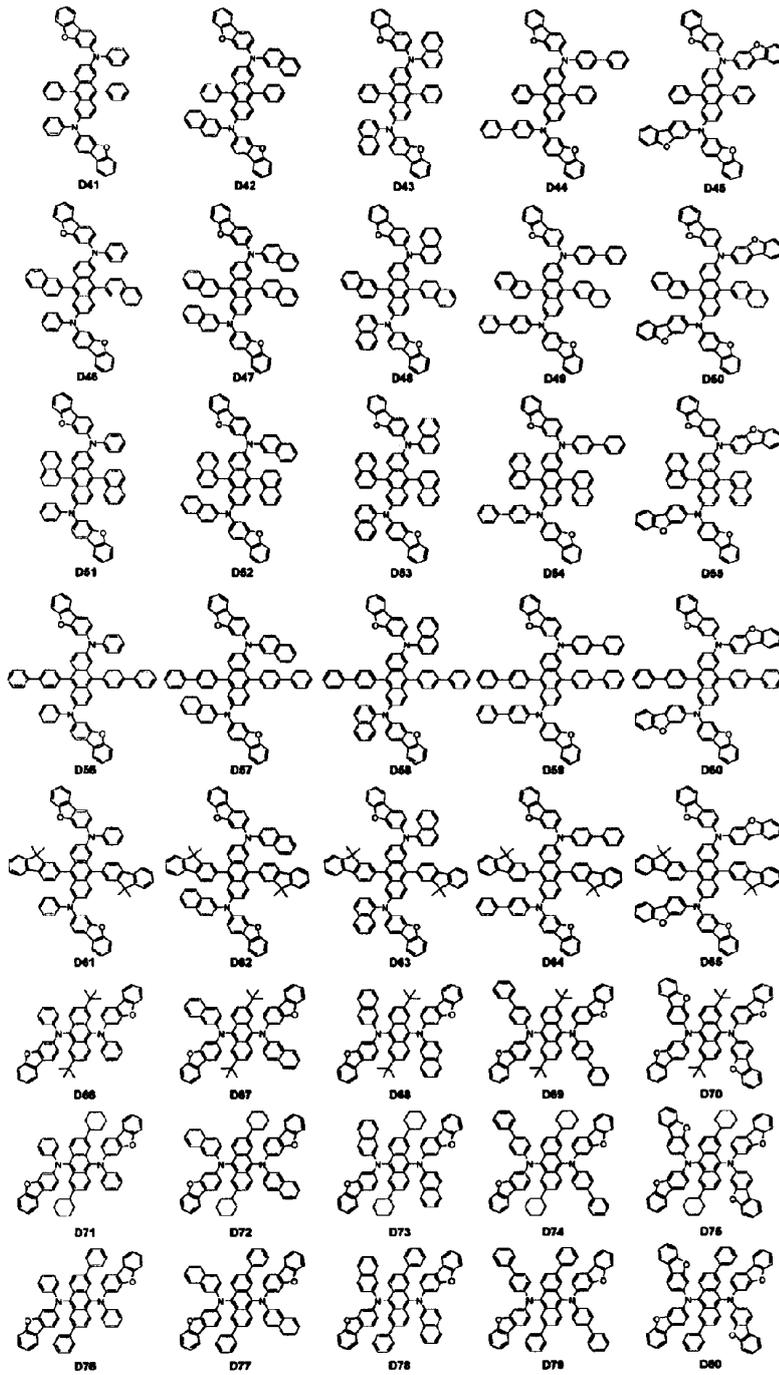
(화학식 6에서, Ar₁ 내지 Ar₄는 상기와 동일하고, R₁₁ 및 R₁₂는 각각 R₁과 동일하다.)

[0065] 당해 화학식 6의 안트라세닐렌기의 2위치에 $-NAr_1Ar_2$, 6위치에 $-NAr_3Ar_4$ 가 결합되어 있거나, 또는 화학식 6의 안트라세닐렌기의 9위치에 $-NAr_1Ar_2$, 10위치에 $-NAr_3Ar_4$ 가 결합되어 있는 것이 바람직하다.

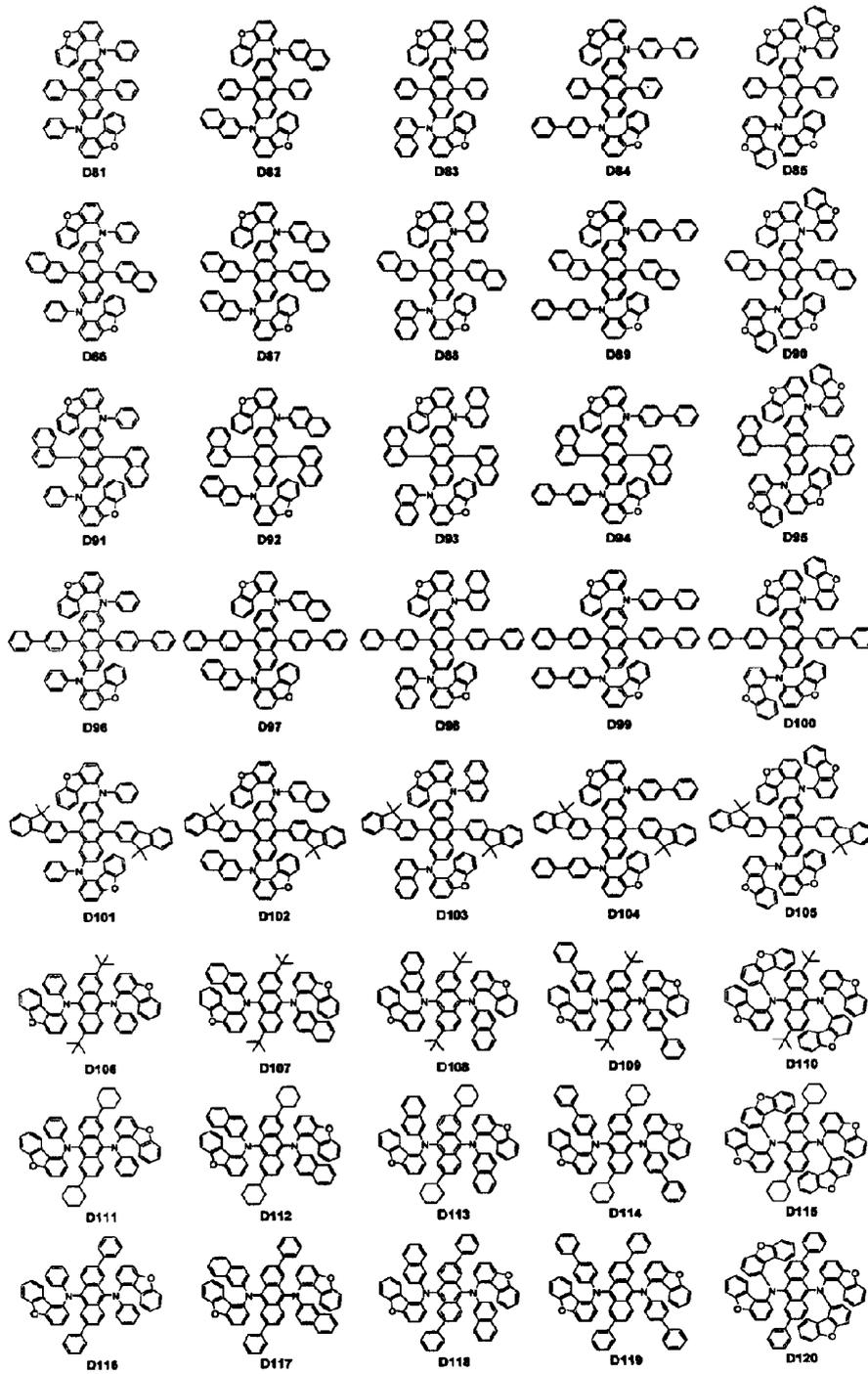
[0066] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 아미노안트라센 유도체의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들 예시 화합물에 한정되는 것은 아니다.



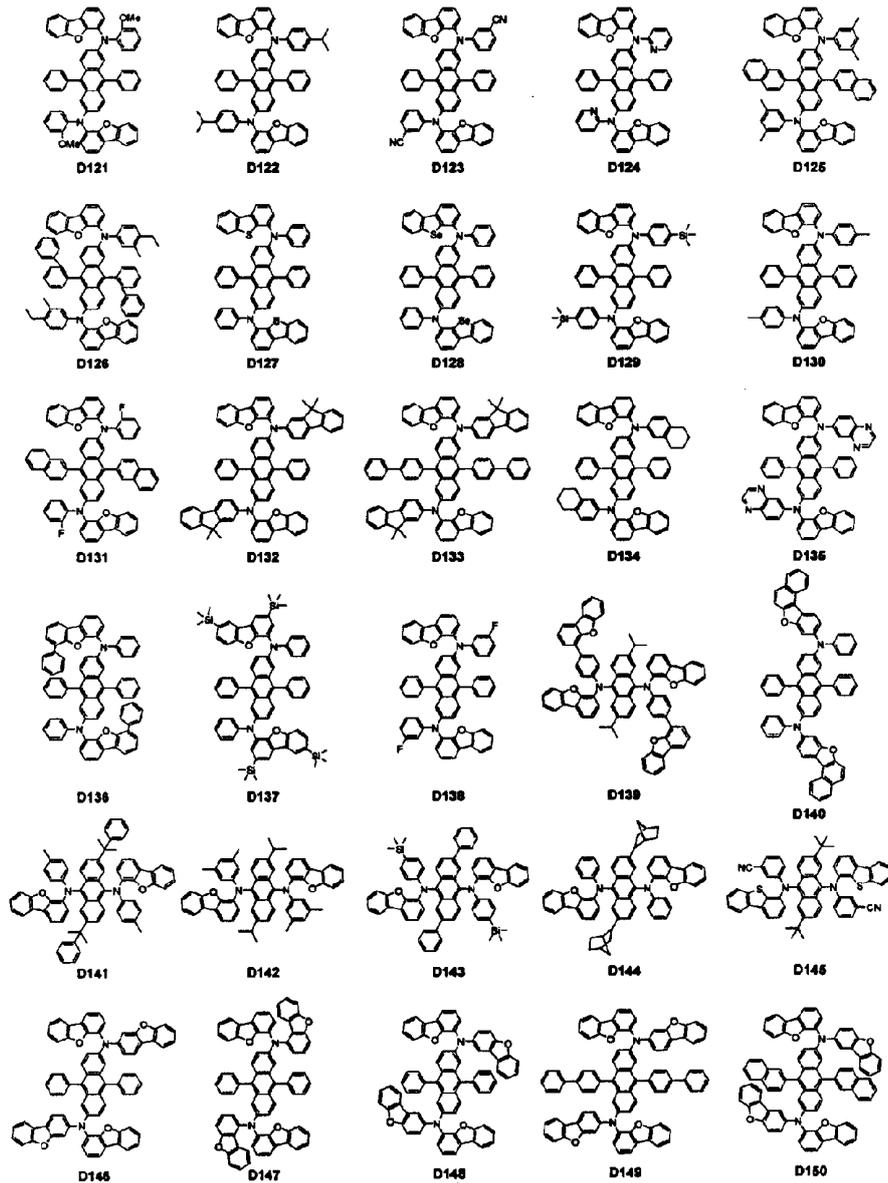
[0067]



[0068]



[0069]



[0070]

[0071]

다음으로, 본 발명의 아미노안트라센 유도체의 제조 방법에 대하여 설명한다. 본 발명의 화학식 1로 표시되는 아미노안트라센 유도체의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않고 공지된 방법으로 제조할 수 있고, 예컨대, 문헌 [Chem. Commun., 1997, 73(M. A. Rabjohns 등)]에 기재된 방법으로 얻어지는 2,6-다이브로모안트라퀴논을 다이아릴아민에 의해 아미노화하여 방향족 아민 유도체를 제조할 수 있다.

[0072]

본 발명의 아미노안트라센 유도체는 유기 EL 소자용 재료로서 적합하며, 특히 발광 재료이면 바람직하고, 청색계 발광 재료 또는 녹색계 발광 재료로서 적합하게 사용된다.

[0073]

또한, 본 발명의 아미노안트라센 유도체는 유기 EL 소자용 도핑 재료로서도 적합하다.

[0074]

본 발명의 유기 EL 소자는, 양극과 음극 사이에 일층 또는 복수층의 유기 박막층을 형성한 소자이다. 일층형의 경우, 양극과 음극 사이에 발광층이 설치되어 있다. 발광층은 발광 재료를 함유하고, 이에 더하여 양극으로부터 주입한 정공 또는 음극으로부터 주입한 전자를 발광 재료까지 수송시키기 위해서 정공 주입 재료 또는 전자 수송 재료를 함유하여도 좋다. 본 발명의 아미노안트라센 유도체는 높은 발광 특성을 갖고, 우수한 정공 주입성, 정공 수송 특성 및 전자 주입성, 전자 수송 특성을 갖고 있기 때문에, 발광 재료 또는 도핑 재료로서 발광층에 사용할 수 있다.

[0075]

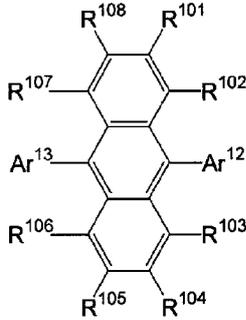
본 발명의 유기 EL 소자에서는, 발광층이 본 발명의 아미노안트라센 유도체를 함유하는 것이 바람직하고, 함유량으로서는 보통 0.1 내지 20중량%이며, 1 내지 10중량% 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 본 발명의 아미노안트라센 유도체는 매우 높은 형광 양자 효율, 높은 정공 수송 능력 및 전자 수송 능력을 겸비하고, 균일한

박막을 형성할 수 있기 때문에, 당해 아미노안트라센 유도체만으로 발광층을 형성하는 것도 가능하다.

[0076] 본 발명의 아미노안트라센 유도체를 유기 EL 소자의 발광 재료로서 이용하는 경우, 발광층이 본 발명의 아미노안트라센 유도체 적어도 1종과 하기 화학식 40으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 본 발명의 아미노안트라센 유도체로부터 선택되는 적어도 1종이 도핑 재료이면 바람직하고, 하기 화학식 40으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종이 호스트 재료이면 바람직하다.

[0077] 이하, 화학식 40으로 표시되는 화합물에 대하여 설명한다.

[0078] [화학식 40]



[0079]

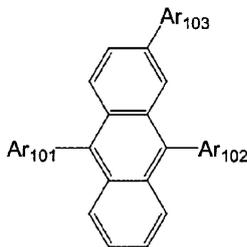
[0080] (화학식 40에서, R¹⁰¹ 내지 R¹⁰⁸은 각각 수소 원자, 불소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 8 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기를 나타내고, Ar¹², Ar¹³은 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기를 나타낸다.)

[0081] 화학식 40은 상기 Ar¹²와 Ar¹³이 다른 기인 것이 바람직하다.

[0082] 상기 화학식 40에서, Ar¹²와 Ar¹³의 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 10 내지 30의 축합환기를 갖는 치환기인 것이 바람직하다.

[0083] 상기 화학식 40은 바람직하게는 하기 화학식 41로 표시되는 안트라센 유도체이다.

[0084] [화학식 41]

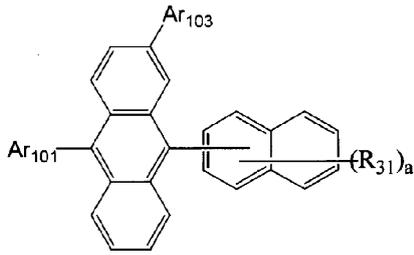


[0085]

[0086] (화학식 41에서, Ar₁₀₁ 내지 Ar₁₀₃은, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기이다.)

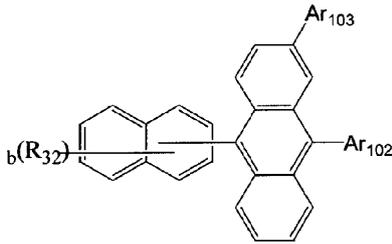
[0087] 상기 화학식 41로 표시되는 안트라센 유도체는 바람직하게는 하기 화학식 42, 43 또는 44로 표시되는 안트라센 유도체이다.

[0088] [화학식 42]



[0089]

[0090] [화학식 43]



[0091]

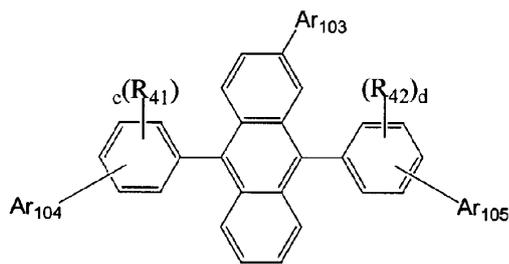
[0092] (화학식 42 및 43에서, Ar₁₀₁ 내지 Ar₁₀₃은 상기 화학식 41과 동일하다.

[0093] R₃₁ 및 R₃₂는, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 8 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기이다.

[0094] a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 7의 정수이다.)

[0095] 상기 화학식 42에서, a가 2 이상인 경우, 복수의 R₃₁은 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 인접하는 R₃₁끼리 환을 형성할 수도 있다. 이는 화학식 43의 b와 R₃₂에 관해서도 동일하다.

[0096] [화학식 44]



[0097]

[0098] (화학식 44에서, Ar₁₀₃ 내지 Ar₁₀₅는, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기이다.

[0099] R₄₁ 및 R₄₂는, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 8 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기이다.

[0100] c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이다.)

[0101] 화학식 44에서, c가 2 이상인 경우, 복수의 R₄₁은 동일하거나 상이할 수 있고, 인접하는 R₄₁끼리 환을 형성할 수

도 있다. 이는 d와 R₄₂에 관해서도 동일하다.

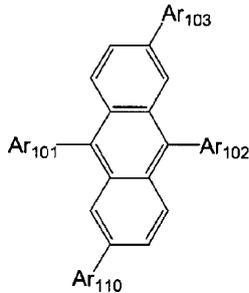
[0102] 상기 화학식 41, 42, 43 및 44의 Ar₁₀₃은 바람직하게는 치환 또는 비치환된 페닐기이다.

[0103] 또한, 화학식 40은 바람직하게는 하기 화학식 안트라센 유도체(45)이다.

[0104] 안트라센 유도체(45)는 화학식 40으로 표시되는 안트라센 유도체의 R¹⁰¹, R¹⁰², R¹⁰⁷, R¹⁰⁸ 중 어느 하나가, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아틸기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기이며; 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아틸기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기인 R¹⁰¹, R¹⁰², R¹⁰⁷, R¹⁰⁸ 이외의 R¹⁰¹, R¹⁰², R¹⁰⁷, R¹⁰⁸의 모두가 수소 원자이며; 화학식 40으로 표시되는 안트라센 유도체의 R¹⁰³ 내지 R¹⁰⁶ 중 어느 하나가, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아틸기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기이며; 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아틸기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기인 R¹⁰³ 내지 R¹⁰⁶ 이외의 R¹⁰³ 내지 R¹⁰⁶의 모두가 수소 원자이다.

[0105] 안트라센 유도체(45)는 바람직하게는 하기 화학식 46으로 표시되는 안트라센 유도체이다.

[0106] [화학식 46]

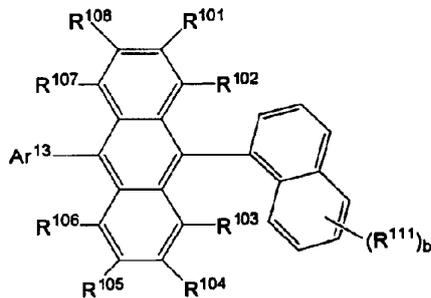


[0107]

[0108] (화학식 46에서, Ar₁₀₁ 내지 Ar₁₀₃ 및 Ar₁₁₀은, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아틸기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기이다.)

[0109] 상기 화학식 40은 하기 화학식 50으로 나타나는 안트라센 유도체이면 바람직하다.

[0110] [화학식 50]



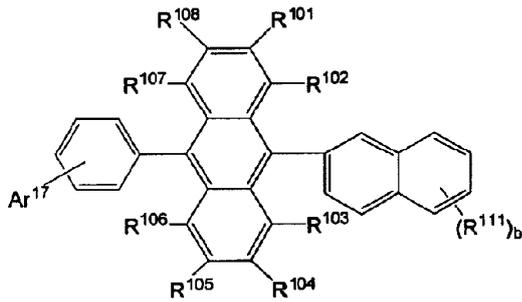
[0111]

[0112] (화학식 50에서, R¹⁰¹ 내지 R¹⁰⁸, Ar¹³은 화학식 40과 같다.

[0113] R¹¹¹은, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아틸기, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 아릴 및/또는 알킬 실릴기, 사이아노기, 또는 불소 원자이다.

[0114] b는 0 내지 7의 정수이다. b가 2 이상의 정수인 경우, 복수인 R¹¹¹은 동일하거나 상이할 수 있다.)

[0126] [화학식 53]



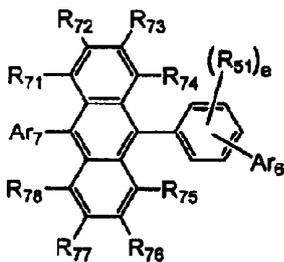
[0127]

[0128] (화학식 53에서, R¹⁰¹ 내지 R¹⁰⁸, R¹¹¹, b는 화학식 50과 같다.

[0129] Ar¹⁷은 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기이다.)

[0130] Ar¹⁷은, 예컨대, 다이벤조퓨란-1-일기, 다이벤조퓨란-2-일기, 다이벤조퓨란-3-일기, 또는 다이벤조퓨란-4-일기가 바람직하다.

[0131] [화학식 54]



[0132]

[0133] (화학식 54에서, R₇₁ 내지 R₇₈은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 알킬실릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 8 내지 30의 아릴실릴기이다.

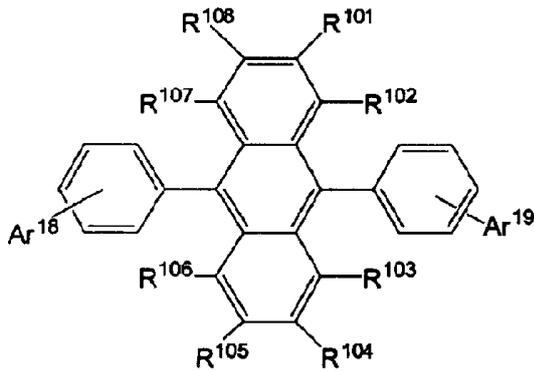
[0134] R₅₁은, 수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 8 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기이다.

[0135] e는 1 내지 4의 정수이다.

[0136] Ar₆은, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기이다.

[0137] Ar₇은, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 10 내지 20의 축합 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 9 내지 20의 축합 헤테로환기이다.)

[0138] [화학식 55]



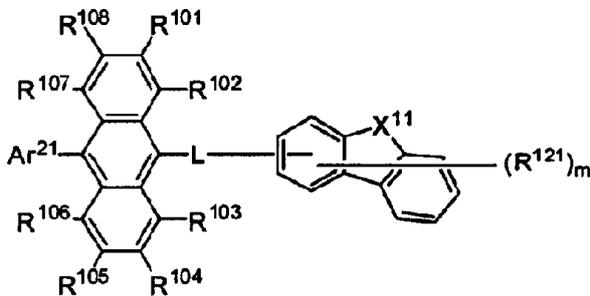
[0139]

[0140] (화학식 55에서, R¹⁰¹ 내지 R¹⁰⁸은 화학식 50과 같다.

[0141] Ar¹⁸은, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 헤테로환기이다. 또한, Ar¹⁸은 그것이 결합되어 있는 벤젠환과 함께 환을 형성할 수도 있다.

[0142] Ar¹⁹는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기이다.)

[0143] [화학식 56]



[0144]

[0145] (화학식 56에서, R¹⁰¹ 내지 R¹⁰⁸은 화학식 50과 같다.

[0146] L은, 단일 결합, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴렌기 또는 2가의 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 헤테로환기이다.

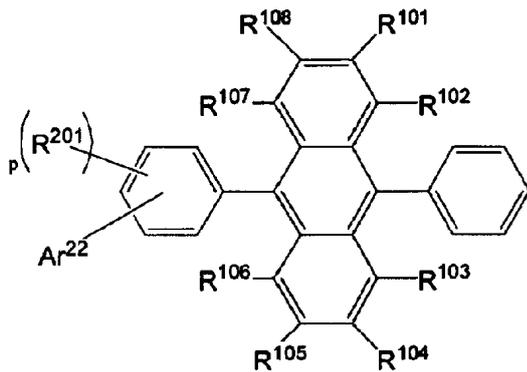
[0147] Ar²¹은 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기이다.

[0148] X¹¹은 산소 원자, 황 원자, -NR¹³¹- 또는 -CR^{132, 133}이며, R¹³¹, R¹³², R¹³³은 각각 R¹⁰¹ 내지 R¹⁰⁸과 동일한 기를 나타낸다.

[0149] R¹²¹은, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 아릴 및/또는 알킬 실릴기, 사이아노기, 또는 불소 원자이다.

[0150] m은 0 내지 7의 정수이다. m이 2 이상의 정수인 경우, 복수인 R¹²¹은, 동일하거나 상이할 수 있다.)

[0151] [화학식 57]



[0152]

[0153] (화학식 57에서, R¹⁰¹ 내지 R¹⁰⁸은 화학식 50과 같다.

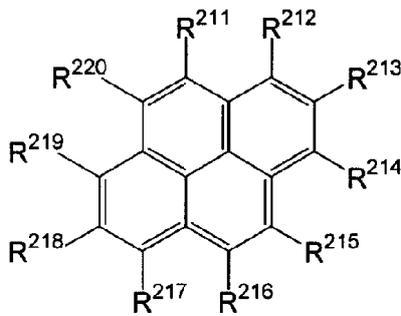
[0154] Ar²²는, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기를 나타낸다.

[0155] R²⁰¹은, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 아릴 및/또는 알킬 실릴기, 사이아노기, 또는 불소 원자이다.

[0156] p는 0 내지 4의 정수이다. p가 2 이상의 정수인 경우, 복수인 R²⁰¹은 동일하거나 상이할 수 있다.)

[0157] 상기 외에, 하기 화학식 58로 표시되는 화합물도 호스트 재료로서 적합하게 이용할 수 있다.

[0158] [화학식 58]



[0159]

[0160] (화학식 58에서, R²¹¹ 내지 R²²⁰은 화학식 50의 R¹⁰¹ 내지 R¹⁰⁸과 동일하다.)

[0161] 본 발명의 유기 EL 소자에서, 발광층 등의 각 유기층의 형성은, 진공 증착, 분자선 증착법(MBE법), 스퍼터링, 플라즈마, 이온 플레이팅 등의 건식 성막법이나 용매에 녹인 용액의 스핀 코팅, 디핑, 캐스팅, 바 코팅, 롤 코팅, 플로우 코팅, 잉크젯 등의 도포법이 적용될 수 있다.

[0162] 특히, 본 발명의 아미노안트라센 유도체를 이용하여 유기 EL 소자를 제조하는 경우, 유기 화합물층 및 발광층은, 증착뿐만 아니라, 습식으로도 성막할 수 있다.

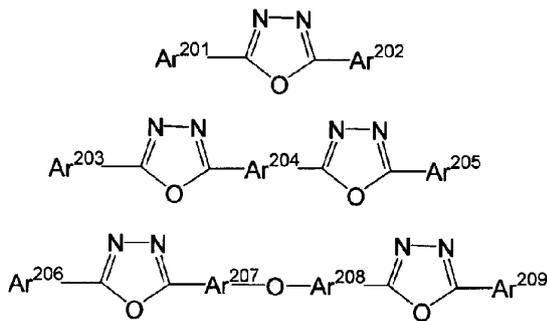
[0163] 유기 화합물층의 각 층의 막 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 적절한 막 두께로 설정할 필요가 있다. 일반적으로 막 두께가 지나치게 얇으면 핀홀 등이 발생하여, 전계를 인가하더라도 충분한 발광 휘도가 얻어지지 않게 될 우려가 있고, 반대로 지나치게 두꺼우면 일정한 광 출력을 얻기 위해서 높은 인가 전압이 필요하게 되어 효율이 나빠지기 때문에, 보통, 막 두께는 5nm 내지 10 μ m의 범위가 적합하지만, 10nm 내지 0.2 μ m의 범위가 더욱 바람직하다.

- [0164] 습식 성막법의 경우, 유기 EL 소자용 재료로서 본 발명의 아미노안트라센 유도체와 용매를 함유하는 유기 EL 재료 함유 용액을 이용할 수 있고, 이 유기 EL 재료 함유 용액은, 본 발명의 아미노안트라센 유도체와, 상기 화학식 50 내지 59로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 유기 EL 재료 함유 용액을 이용하면 바람직하다.
- [0165] 이 경우, 각 층을 형성하는 유기 EL 재료를, 적절한 용매에 용해 또는 분산시켜 유기 EL 재료 함유 용액을 조제하고, 박막을 형성하지만, 그 용매는 어떤 것이어도 좋다. 용매로서는, 예컨대, 다이클로로메테인, 다이클로로에테인, 클로로폼, 사업화탄소, 테트라클로로에테인, 트라이클로로에테인, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 클로로톨루엔, 트라이플루오로톨루엔 등의 할로젠계 탄화수소계 용매나, 다이뷰틸에터, 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란, 다이옥세인, 아니솔, 다이메톡시에테인 등의 에터계 용매, 메탄올이나 에탄올, 프로판올, 아이소프로판올, 뷰탄올, 펜탄올, 헥산올, 사이클로헥산올, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 에틸렌글라이콜 등의 알코올계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤, 2-헥산온, 메틸아이소부틸케톤, 2-헥탄온, 4-헥탄온, 다이아이소부틸케톤, 아세토닐아세톤, 아이소포론, 사이클로헥산온, 메틸헥산온, 아세토펜 등의 케톤계 용매, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 헥세인, 사이클로헥세인, 옥테인, 데케인, 테트라린 등의 탄화수소계 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산아밀 등의 에스터계 용매, 다이메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 쇠상 탄산에스터계 용매, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 환상 탄산에스터계 용매 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 톨루엔, 다이옥세인 등의 탄화수소계 용매나 에터계 용매가 바람직하다. 또한, 이들 용매는 1종을 단독으로 사용하여도, 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 좋다. 한편, 사용할 수 있는 용매는 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0166] 또한, 어느 쪽의 유기 화합물층에서도, 성막성 향상, 막의 핀홀 방지 등을 위해 적절한 수지나 첨가제를 사용할 수도 있다. 사용이 가능한 수지로서는, 폴리스타이렌, 폴리카보네이트, 폴리알릴레이트, 폴리에스터, 폴리아마이드, 폴리우레테인, 폴리실폰, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 셀룰로스 등의 절연성 수지 및 그들의 공중합체, 폴리-N-바이닐카바졸, 폴리실레인 등의 광도전성 수지, 폴리아닐린, 폴리싸이오펜, 폴리피롤 등의 도전성 수지 등을 들 수 있다. 또한, 첨가제로서는, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 가소제 등을 들 수 있다.
- [0167] 본 발명에 의해 취득된 유기 EL 소자의, 온도, 습도, 분위기 등에 대한 안정성의 향상을 위해, 소자의 표면에 보호층을 설치하거나, 실리콘 오일, 수지 등에 의해 소자 전체를 보호하는 것도 가능하다.
- [0168] 본 발명의 유기 EL 소자에서는, 바람직하게는 한 쌍의 전극 중 적어도 한쪽의 표면에, 칼코게나이드층, 할로젠화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 층을 배치한 것이다.
- [0169] (유기 EL 소자의 구성)
- [0170] 이하, 본 발명의 유기 EL 소자의 소자 구성에 대하여 설명한다.
- [0171] 본 발명의 유기 EL 소자의 대표적인 소자 구성으로서는,
- [0172] (1) 양극/발광층/음극
- [0173] (2) 양극/정공 주입층/발광층/음극
- [0174] (3) 양극/발광층/전자 수송층/음극
- [0175] (4) 양극/정공 주입층/발광층/전자 수송층/음극
- [0176] (5) 양극/유기 반도체층/발광층/음극
- [0177] (6) 양극/유기 반도체층/전자 장벽층/발광층/음극
- [0178] (7) 양극/유기 반도체층/발광층/부착 개선층/음극
- [0179] (8) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극
- [0180] (9) 양극/절연층/발광층/절연층/음극
- [0181] (10) 양극/무기 반도체층/절연층/발광층/절연층/음극
- [0182] (11) 양극/유기 반도체층/절연층/발광층/절연층/음극

- [0183] (12) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/절연층/음극
- [0184] (13) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극
- [0185] 등의 구조를 들 수 있다.
- [0186] 이들 중에서 보통 (8)의 구성이 바람직하게 사용된다.
- [0187] 본 발명의 유기 EL 소자는, 투광성의 기판 상에 제작한다. 여기서 말하는 투광성 기판은 유기 EL 소자를 지지하는 기판이며, 400 내지 700nm의 가시 영역의 빛의 투과율이 50% 이상이고 평활한 기판이 바람직하다.
- [0188] 구체적으로는, 유리판, 폴리머판 등을 들 수 있다. 유리판으로서는, 특히 소다 석회 유리, 바륨·스트론튬 함유 유리, 납유리, 알루미늄노규산 유리, 붕규산염 유리, 바륨붕규산염 유리, 석영 등을 들 수 있다. 또한 폴리머판으로서는, 폴리카보네이트, 아크릴, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에터설폰, 폴리설폰 등을 들 수 있다.
- [0189] 본 발명의 유기 EL 소자의 양극은, 정공을 정공 수송층 또는 발광층에 주입하는 역할을 담당하는 것이며, 4.5eV 이상의 일함수를 갖는 것이 효과적이다. 본 발명에 사용되는 양극 재료의 구체예로서는, 산화인듐주석 합금(ITO), 산화주석(NESA), 금, 은, 백금, 구리 등이 적용될 수 있다. 또한, 양극으로서는, 전자 수송층 또는 발광층에 전자를 주입할 목적으로, 일함수가 작은 재료가 바람직하다.
- [0190] 양극은 이들 전극 물질을 증착법이나 스퍼터링법 등의 방법으로 박막을 형성시키는 것에 의해 제작할 수 있다.
- [0191] 이와 같이 발광층으로부터의 발광을 양극에서 추출하는 경우, 양극의 발광에 대한 투과율을 10%보다 크게 하는 것이 바람직하다. 또한, 양극의 시트 저항은, 수백Ω/□ 이하가 바람직하다. 양극의 막 두께는 재료에도 의존하지만, 보통 10nm 내지 1μm, 바람직하게는 10 내지 200nm의 범위에서 선택된다.
- [0192] 유기 EL 소자의 발광층은 이하의 기능을 함께 갖는 것이다. 즉,
- [0193] (1) 주입 기능: 전계 인가 시에 양극 또는 정공 주입층으로부터 정공을 주입할 수 있고, 음극 또는 전자 수송층으로부터 전자를 주입할 수 있는 기능,
- [0194] (2) 수송 기능: 주입한 전하(전자와 정공)를 전계의 힘으로 이동시키는 기능,
- [0195] (3) 발광 기능: 전자와 정공의 재결합 장소를 제공하고, 이것을 발광에 연결하는 기능이다.
- [0196] 단, 정공이 주입되기 쉬움과 전자가 주입되기 쉬움에 차이가 있어도 좋고, 또한, 정공과 전자의 이동도로 표시되는 수송능에 대소가 있어도 좋지만, 어느 쪽이든 한쪽의 전하를 이동하는 것이 바람직하다.
- [0197] 이 발광층을 형성하는 방법으로서, 예컨대 증착법, 스핀 코팅법, LB법 등의 공지된 방법을 적용할 수 있다. 발광층은, 특히 분자 퇴적막인 것이 바람직하다.
- [0198] 여기서, 분자 퇴적막이란, 기상 상태의 재료 화합물로부터 침착되어 형성된 박막이나, 용액 상태 또는 액상 상태의 재료 화합물로부터 고체화되어 형성된 막인 것이며, 보통 이러한 분자 퇴적막은, LB법에 의해 형성된 박막(분자 누적막)과는 응집 구조, 고차 구조의 차이나, 그것에 기인된 기능적인 차이에 의해 구분할 수 있다.
- [0199] 또한, 수지 등의 결합제와 재료 화합물을 용제에 녹여 용액으로 한 후, 이것을 스핀 코팅법 등에 의해 박막화함으로써도 발광층을 형성할 수 있다.
- [0200] 본 발명의 아미노안트라센 유도체를 발광층에 이용하는 경우, 본 발명의 아미노안트라센 유도체는, 도펀트 재료와 호스트 재료 중 어느 것으로도 사용할 수 있지만, 특히 도펀트 재료로서 이용하는 것이 바람직하다.
- [0201] 또한, 본 발명에서는, 본 발명의 목적이 손상되지 않는 범위에서, 요구에 따라 발광층에, 본 발명의 아미노안트라센 유도체 및 축합환 함유 화합물로 이루어지는 발광 재료 이외의 다른 공지된 발광 재료를 함유시켜도 좋고, 또한 본 발명의 발광 재료를 포함하는 발광층에, 다른 공지된 발광 재료를 포함하는 발광층을 적층하여도 좋다.
- [0202] 또한, 발광층의 막 두께는, 바람직하게는 5 내지 50nm, 보다 바람직하게는 7 내지 50nm, 가장 바람직하게는 10 내지 50nm이다. 5nm 미만에서는 발광층 형성이 곤란해지고, 색도의 조정이 곤란해질 우려가 있고, 50nm를 초과하면 구동 전압이 상승할 우려가 있다.
- [0203] 정공 주입·수송층은 발광층으로의 정공 주입을 돕고, 발광 영역까지 수송하는 층으로서, 정공 이동도가 크고, 이온화 에너지가 보통 5.5eV 이하로 작다. 이러한 정공 주입·수송층으로서는, 보다 낮은 전계 강도에서 정공을 발광층으로 수송하는 재료가 바람직하고, 또한 정공의 이동도가, 예컨대 10⁴ 내지 10⁶V/cm의 전계 인가 시에,

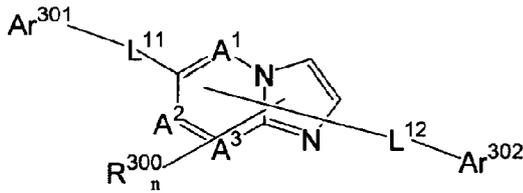
적어도 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{초}$ 이면 바람직하다.

- [0204] 구체예로서는, 아릴아민 유도체, 아릴카바졸 유도체, 트리아아졸 유도체, 옥사다이아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알케인 유도체, 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체, 페닐렌다이아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스타이릴안트라센 유도체, 플루오렌온 유도체, 하이드라존 유도체, 스틸벤 유도체, 실라제인 유도체, 폴리실레인계, 아닐린계 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0205] 또한, 2개의 축합 방향족환을 분자 내에 갖는, 예컨대, 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)바이페닐(이하, NPD로 약기함), 또한 트라이페닐아민 유닛이 3개 스타버스트형으로 연결된 4,4',4"-트리스(N-(40-메틸페닐)-N-페닐아미노)트라이페닐아민(이하, MTDATA로 약기함) 등을 들 수 있다.
- [0206] 또한, 발광층의 재료로서 나타낸 전술한 방향족 다이메틸리딘계 화합물 외에, p형 Si, p형 SiC 등의 무기 화합물도 정공 주입층의 재료로서 사용할 수 있다.
- [0207] 정공 주입·수송층은 전술한 화합물을, 예컨대, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 공지된 방법에 의해 박막화하는 것에 의해 형성할 수 있다. 정공 주입·수송층으로서의 막 두께는 특별히 제한은 없지만, 보통은 5nm 내지 5 μm 이다.
- [0208] 본 발명의 유기 전기 발광 소자는, 한 쌍의 전극에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 전기 발광 소자에 있어서, 발광층이 본 발명의 아미노안트라센 유도체의 적어도 1종과 상기 화학식 50으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 정공 수송층 및/또는 정공 주입층이 아릴아민 유도체 또는 아릴카바졸 유도체로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 유기 전기 발광 소자인 것이 바람직하다.
- [0209] 전자 수송층은, 발광층으로의 전자의 주입을 돕는 층으로서, 전자 이동도가 크고, 하나의 층 또는 복수의 층이어도 좋다. 또한 부착 개선층은, 이 전자 수송층 안에서 특히 음극과의 부착이 좋은 재료로 이루어지는 층이다. 전자 수송층에 사용되는 재료로서는, 8-하이드록시퀴놀린 또는 그의 유도체의 금속 착체가 적합하다.
- [0210] 상기 8-하이드록시퀴놀린 또는 그의 유도체의 금속 착체의 구체예로서는, 옥신(일반적으로 8-퀴놀린올 또는 8-하이드록시퀴놀린)의 킬레이트를 포함하는 금속 킬레이트옥시노이드 화합물을 들 수 있다.
- [0211] 예컨대, 발광 재료의 항목에서 기재한 Alq를 전자 수송층으로서 이용할 수 있다.
- [0212] 한편, 옥사다이아졸 유도체로서는, 이하의 화학식으로 표시되는 전자 전달 화합물을 들 수 있다.



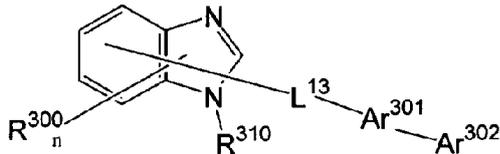
- [0213]
- [0214] (화학식에서, Ar^{201} , Ar^{202} , Ar^{203} , Ar^{205} , Ar^{206} 및 Ar^{209} 는 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내고, 각각 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 또한, Ar^{204} , Ar^{207} 및 Ar^{208} 은 치환 또는 비치환된 아릴렌기를 나타내고, 각각 동일하거나 상이할 수 있다.)
- [0215] 이 전자 전달 화합물은 박막 형성성인 것이 바람직하다.
- [0216] 전자 수송 재료로서, 하기 화학식으로 표시되는 것도 이용할 수 있다.
- [0217] 하기 화학식 A 또는 화학식 B로 표시되는 질소 함유 헤테로환 유도체.

[0218] [화학식 A]



[0219]

[0220] [화학식 B]



[0221]

[0222] (화학식 A 및 화학식 B에서, A¹ 내지 A³은, 각각 독립적으로, 질소 원자 또는 탄소 원자이다.

[0223] Ar³⁰¹은, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 60의 헤테로환기이며, Ar³⁰²는 수소 원자, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 60의 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 또는 이들의 2가 기이다. 단, Ar³⁰¹ 및 Ar³⁰² 중 어느 한쪽은, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 10 내지 60의 축합환기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 60의 모노헤테로축합환기이다.

[0224] L¹¹, L¹² 및 L¹³은, 각각 독립적으로, 단일 결합, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 60의 헤테로아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 플루오렌일렌기이다.

[0225] R³⁰⁰은 수소 원자, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 60의 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며, n은 0 내지 5의 정수이며, n이 2 이상인 경우, 복수의 R³⁰⁰은 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 인접하는 복수의 R³⁰⁰기끼리 결합되어, 탄소환식 지방족환 또는 탄소환식 방향족환을 형성할 수도 있다.

[0226] R³¹⁰은 수소 원자, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 3 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 또는 -L¹¹-Ar³⁰¹-Ar³⁰²이다.)

[0227] 하기 화학식 C로 표시되는 질소 함유 헤테로환 유도체.

[0228] [화학식 C]



[0230] (화학식 C에서, HAr은, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 40의 질소 함유 헤테로환이며, L¹⁴는 단일 결합, 치환기를 가질 수도 있는 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기를 가질 수도 있는 환 형성 원자수 5 내지 60의 헤테로아릴렌기 또는 치환기를 가질 수도 있는 플루오렌일렌기이며, Ar⁴⁰¹은, 치환기를 가질 수도 있는 환 형성 탄소수 6 내지 60의 2가 아릴기이며, Ar⁴⁰²는, 치환기를 가질 수도 있는 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 치환기를 가질 수도 있는 환 형성 원자수 5 내지 60의 헤테로환기이다.)

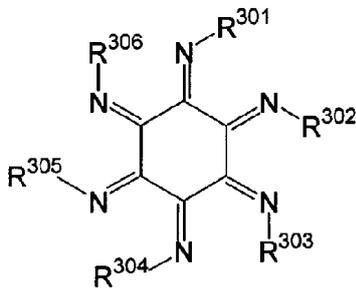
[0231] 본 발명의 유기 전기 발광 소자는, 한 쌍의 전극에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수층으로 이루어지는

유기 박막층이 헵지되어 있는 유기 전기 발광 소자에 있어서, 발광층이 본 발명의 아미노안트라센 유도체의 적어도 1종과 상기 화학식 50으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 전자 수송층이 상기 화학식 A, 화학식 B 또는 화학식 C로 표시되는 화합물의 적어도 1종을 포함하는 유기 전기 발광 소자인 것이 바람직하다.

[0232] 또한, 한 쌍의 전극에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 헵지되어 있는 유기 전기 발광 소자에 있어서, 발광층이 본 발명의 아미노안트라센 유도체의 적어도 1종과 상기 화학식 50으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 정공 수송층 및/또는 정공 주입층이 아릴아민 유도체 또는 아릴카바졸 유도체로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 전자 수송층이 상기 화학식 A, 화학식 B 또는 화학식 C로 표시되는 화합물의 적어도 1종을 포함하는 유기 전기 발광 소자인 것이 바람직하다.

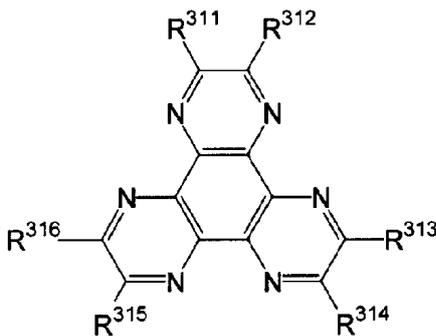
[0233] 기타, 하기 화학식 III, 하기 화학식 IV로 표시되는 질소 함유 헤테로환 유도체도 본 발명의 유기 EL 소자에 이용할 수 있다.

[0234] [화학식 III]



[0235] 화학식 III에서의 R³⁰¹, R³⁰², R³⁰³, R³⁰⁴, R³⁰⁵ 및 R³⁰⁶은 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 방향족기, 치환 또는 비치환된 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 헤테로환기 중 어느 것을 나타낸다. 단, R³⁰¹, R³⁰², R³⁰³, R³⁰⁴, R³⁰⁵ 및 R³⁰⁶은 동일하거나 상이할 수 있다. R³⁰¹과 R³⁰², R³⁰³과 R³⁰⁴, R³⁰⁵와 R³⁰⁶ 또는 R³⁰¹과 R³⁰⁶, R³⁰²와 R³⁰³, R³⁰⁴와 R³⁰⁵가 축합환을 형성할 수도 있다.

[0237] [화학식 IV]



[0238] 화학식 IV에서, R³¹¹ 내지 R³¹⁶은 치환기이며, 바람직하게는 사이아노기, 나이트로기, 설폰일기, 카보닐기, 트라이플루오로메틸기, 할로젠 등의 전자 흡인기이다.

[0240] 본 발명의 유기 전기 발광 소자는, 한 쌍의 전극에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 헵지되어 있는 유기 전기 발광 소자에 있어서, 발광층이 본 발명의 아미노안트라센 유도체의 적어도 1종과 상기 화학식 50으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 정공 수송층 및/또는 정공 주입층이 아릴아민 유도체 또는 아릴카바졸 유도체로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 전자 수송층이 상기 화학식 A, 화학식 B 또는 화학식 C로 표시되는 화합물의 적어도 1종을 포함하고, 상기 화학식 IV로 표시되는 화합물의 적어도 1종을 포함하는 유기 화합물층을 포함하는 유기 전기 발광 소자인 것이 바람직하다.

- [0241] 또한, p형 Si, p형 SiC 등의 무기 화합물을 정공 주입층의 재료로서 사용할 수 있다.
- [0242] 본 발명의 유기 EL 소자의 바람직한 형태로, 전자를 수송하는 영역 또는 음극과 유기층의 계면 영역에 환원성 도펀트를 함유하는 소자가 있다. 여기서, 환원성 도펀트란, 전자 수송성 화합물을 환원할 수 있는 물질로 정의된다. 따라서, 일정한 환원성을 갖는 것이면, 다양한 것이 사용되고, 예컨대, 알칼리 금속(Li, Na, K, Rb, Cs), 알칼리 토금속(Ca, Sr, Ba), 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로젠화물, 알칼리 토금속의 산화물, 알칼리 토금속의 할로젠화물, 희토류 금속의 산화물 또는 희토류 금속의 할로젠화물, 알칼리 금속의 유기 착체, 알칼리 토금속의 유기 착체, 희토류 금속의 유기 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 물질을 적합하게 사용할 수 있다. 일함수가 2.9eV 이하인 것이 특히 바람직하다. 이들 알칼리 금속은, 특히 환원 능력이 높아, 전자 주입 영역에의 비교적 소량의 첨가에 의해, 유기 EL 소자에서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 도모된다. 또한, 일함수가 2.9eV 이하인 환원성 도펀트로서, 이들 2종 이상의 알칼리 금속의 조합도 바람직하다.
- [0243] 본 발명에서는 음극과 유기층 사이에 절연체나 반도체로 구성되는 전자 수송층을 추가로 설치하여도 좋다. 이 때, 전류의 누출을 유효하게 방지하여, 전자 주입성을 향상시킬 수 있다. 이러한 절연체로서는, 알칼리 금속 칼코게나이드(예컨대, Li_2O , K_2O , Na_2S , Na_2Se , Na_2O), 알칼리 토금속 칼코게나이드(예컨대, CaO , BaO , SrO , BeO , BaS , $CaSe$), 알칼리 금속의 할로젠화물(예컨대, LiF , NaF , KF , $LiCl$, KCl , $NaCl$) 및 알칼리 토금속의 할로젠화물(CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 , MgF_2 , BeF_2)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0244] 또한, 전자 수송층을 구성하는 반도체로서는, Ba, Ca, Sr, Yb, Al, Ga, In, Li, Na, Cd, Mg, Si, Ta, Sb 및 Zn 중 적어도 하나의 원소를 포함하는 산화물, 질화물 또는 산화질화물 등의 1종 단독 또는 2종 이상의 조합을 들 수 있다. 또한, 전자 수송층을 구성하는 무기 화합물이, 미(微)결정 또는 비정질의 절연성 박막인 것이 바람직하다. 전자 수송층이 이들 절연성 박막으로 구성되어 있으면, 보다 균질한 박막이 형성되기 때문에, 다크 스폿 등의 화소 결함을 감소시킬 수 있다. 한편, 이러한 무기 화합물로서는, 전술한 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로젠화물 및 알칼리 토금속의 할로젠화물 등을 들 수 있다.
- [0245] 음극으로서, 전자 수송층 또는 발광층에 전자를 주입하기 위해, 일함수가 작은(4eV 이하) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로서는, 나트륨, 나트륨·칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘·은 합금, 알루미늄/산화알루미늄, 알루미늄·리튬 합금, 인듐, 희토류 금속 등을 들 수 있다.
- [0246] 이 음극은 이들 전극 물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시키는 것에 의해 제작할 수 있다.
- [0247] 여기서 발광층으로부터의 발광을 음극에서 추출하는 경우, 음극의 발광에 대한 투과율을 10%보다 크게 하는 것이 바람직하다.
- [0248] 또한, 음극으로서의 시트 저항은 수백 Ω/\square 이하가 바람직하고, 막 두께는 보통 10nm 내지 1 μm , 바람직하게는 50 내지 200nm이다.
- [0249] 유기 EL 소자는 초박막에 전계를 인가하기 때문에, 누출이나 단락에 의한 화소 결함이 생기기 쉽다. 이것을 방지하기 위해서, 한 쌍의 전극 사이에 절연성의 박막층을 삽입하는 것이 바람직하다.
- [0250] 절연층에 사용되는 재료로서는, 예컨대 산화알루미늄, 불화리튬, 산화리튬, 불화세슘, 산화세슘, 산화마그네슘, 불화마그네슘, 산화칼슘, 불화칼슘, 질화알루미늄, 산화타이타늄, 산화규소, 산화저마늄, 질화규소, 질화붕소, 산화몰리브덴, 산화루테튬, 산화바나듐 등을 들 수 있다.
- [0251] 이들의 혼합물이나 적층물을 사용할 수 있다.
- [0252] 이상 예시한 재료 및 형성 방법에 의해 양극, 발광층, 필요에 따라 정공 주입층, 및 필요에 따라 전자 수송층을 형성하고, 추가로 음극을 형성하는 것에 의해 유기 EL 소자를 제작할 수 있다. 또한, 음극으로부터 양극으로, 상기와 역의 순서로 유기 EL 소자를 제작할 수도 있다.
- [0253] 이하, 투광성 기판 상에 양극/정공 주입층/발광층/전자 수송층/음극이 순차적으로 설치된 구성의 유기 EL 소자의 제작예를 기재한다.
- [0254] 우선 적당한 투광성 기판 상에 양극 재료로 이루어지는 박막을 1 μm 이하, 바람직하게는 10 내지 200nm의 범위의

막 두께가 되도록 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 형성하여 양극을 제작한다. 다음으로, 이 양극 상에 정공 주입층을 설치한다. 정공 주입층의 형성은, 전술한 것과 같이 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 방법에 의해 행할 수 있지만, 균질한 막이 얻어지기 쉽고, 또한 핀홀이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공 증착법에 의해 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 사용하는 화합물(정공 주입층의 재료), 목적으로 하는 정공 주입층의 결정 구조나 재결합 구조 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착원 온도 50 내지 450℃, 진공도 10^{-7} 내지 10^{-3} Torr, 증착 속도 0.01 내지 50nm/초, 기판 온도 -50 내지 300℃, 막 두께 5nm 내지 5 μ m의 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

[0255] 다음으로, 정공 주입층 상에 발광층을 설치하는 발광층의 형성도, 원하는 유기 발광 재료를 이용하여 진공 증착법, 스퍼터링, 스핀 코팅법, 캐스팅법 등의 방법에 의해 유기 발광 재료를 박막화하는 것에 의해 형성할 수 있지만, 균질한 막이 얻어지기 쉽고, 또한 핀홀이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공 증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층과 같은 조건 범위 중에서 선택할 수 있다.

[0256] 다음으로, 이 발광층 상에 전자 수송층을 설치한다. 정공 주입층, 발광층과 같이 균질한 막을 얻을 필요 때문에 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 증착 조건은 정공 주입층, 발광층과 같은 조건 범위로부터 선택할 수 있다.

[0257] 본 발명의 화합물은, 진공 증착법을 이용하는 경우는 다른 재료와 공증착을 할 수 있다. 또한, 스핀 코팅법을 이용하는 경우는, 다른 재료와 혼합함으로써 함유시킬 수 있다.

[0258] 최후에 음극을 적층하여 유기 EL 소자를 얻을 수 있다.

[0259] 음극은 금속으로 구성되는 것으로, 증착법, 스퍼터링을 이용할 수 있다. 그러나, 베이스의 유기물층을 제막 시의 손상으로부터 지키기 위해서는 진공 증착법이 바람직하다.

[0260] 지금까지 기재하여 온 유기 EL 소자의 제작은 일회용의 진공 흡인으로 일관해서 양극에서 음극까지 제작하는 것이 바람직하다.

[0261] 본 발명의 유기 EL 소자의 각 유기층의 막 두께는 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로 막 두께가 지나치게 얇으면 핀홀 등의 결함이 생기기 쉽고, 반대로 지나치게 두꺼우면 높은 인가 전압이 필요하게 되어 효율이 나빠지기 때문에, 보통은 수 nm에서 1 μ m의 범위가 바람직하다.

[0262] 한편, 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가하는 경우, 양극을 +, 음극을 - 극성으로 하여, 5 내지 40V의 전압을 인가하면 발광이 관측될 수 있다. 또한, 역의 극성으로 전압을 인가하여도 전류는 흐르지 않고, 발광은 전혀 생기지 않는다. 또한, 교류 전압을 인가한 경우에는 양극이 +, 음극이 - 극성이 되었을 때만 균일한 발광이 관측된다. 인가하는 교류의 파형은 임의여도 좋다.

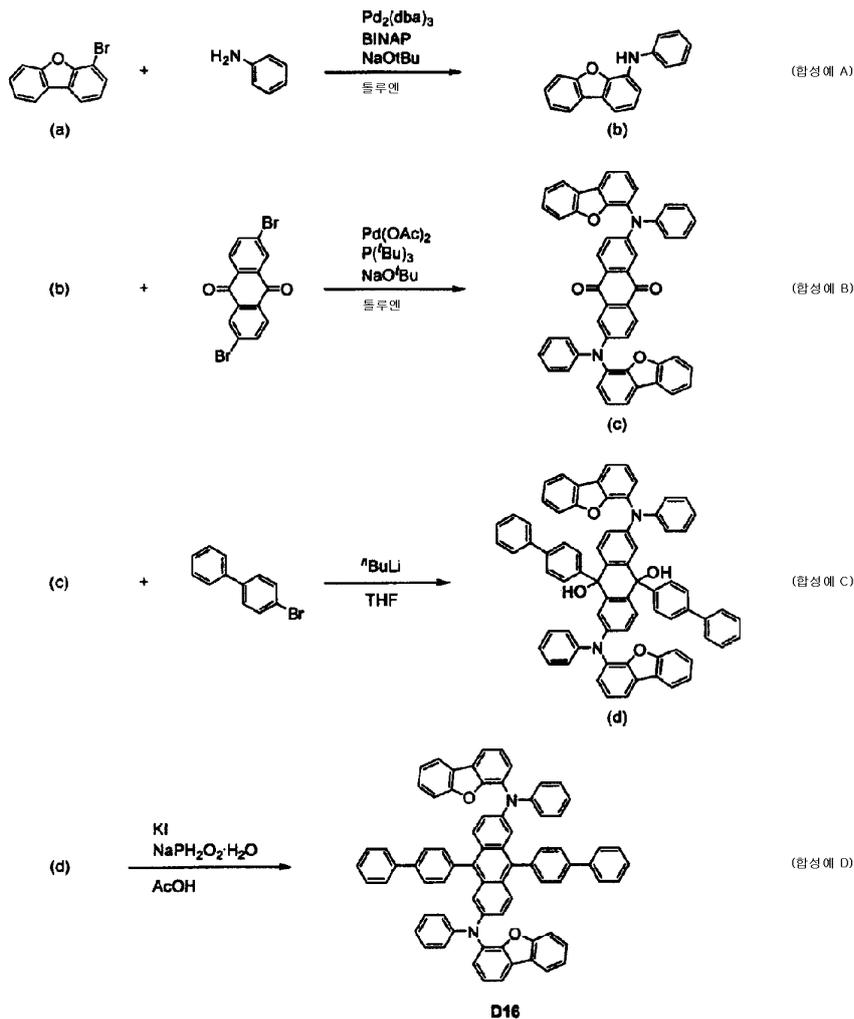
[0263] 본 발명의 유기 EL 소자는, 벽걸이 텔레비전의 평판 디스플레이 등의 평면 발광체, 복사기, 프린터, 액정 디스플레이의 백라이트 또는 계량기류 등의 광원, 표시판, 표시등 등에 이용할 수 있다. 또한, 본 발명의 재료는, 유기 EL 소자뿐만 아니라, 전자 사진 감광체, 광전 변환 소자, 태양 전지, 이미지 센서 등의 분야에서도 사용할 수 있다.

[0264] **실시예**

[0265] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 벗어나지 않는 한, 이하의 실시예로 한정되지 않는다.

[0266] 합성 실시예 1(화합물 D16의 합성)

[0267] 하기 반응식으로 합성했다.



[0268]

[0269]

(1) 중간체(b)의 합성(합성예 A)

[0270]

아르곤 기류 하, 300mL 가지 플라스크에, 중간체(a) 11.7g, 아닐린 10.7mL, 트리스(다이벤질리텐아세톤)다이팔라듐(0) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ 0.63g, 2,2'-비스(다이페닐포스피노)-1,1'-바이나프틸 [BINAP] 0.87g, 나트륨tert-부톡사이드 9.1g, 탈수 톨루엔 131mL를 넣고, 85°C에서 6시간 반응시켰다.

[0271]

냉각 후, 반응 용액을 셀라이트 여과하고, 수득된 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(n-헥세인/염화메틸렌 (3/1))로 정제하고, 수득된 고체를 감압 건조한 바, 10.0g의 백색 고체를 수득했다. FD-MS(Field Desorption Mass Spectrum)의 분석에 의해 중간체(b)로 동정했다.

[0272]

(2) 중간체(c)의 합성(합성예 B)

[0273]

아르곤 기류 하, 500mL의 가지 플라스크에, 중간체(b) 16g, 2,6-다이브로모안트라퀴논 10g, 나트륨tert-부톡사이드 5.5g, 아세트산팔라듐(II) $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ 310mg, 트라이tert-부틸포스핀 280mg, 탈수 톨루엔 160mL를 넣고, 톨루엔을 환류 하, 7시간 반응시켰다.

[0274]

냉각 후, 반응 용액에 메탄올을 가하고, 여과하여 얻은 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(톨루엔)로 정제하고, 수득된 고체를 톨루엔으로 재결정하여 수득된 고체를 감압 건조한 바, 13g의 암색적 고체를 수득했다. FD-MS의 분석에 의해 중간체(c)로 동정했다.

[0275]

(3) 중간체(d)의 합성(합성예 C)

[0276]

아르곤 기류 하, 300mL의 가지 플라스크에, 중간체(c) 4.0g, 탈수 THF 100mL를 넣고, -65°C로 냉각한 후, n-부틸리튬헥세인 용액(1.57M) 18mL를 넣고 1시간 반응시켰다. 동일한 온도에서 4-브로모다이페닐 6.5g을 가하여 2

시간 반응시킨 후, 서서히 승온시켜 실온 하 3시간 반응시켰다.

[0277] 반응 용액에 포화 염화암모늄 수용액을 가하여 분액한 후, 포화 식염수로 유기층을 세정하고, 황산마그네슘으로 건조하고, 농축하여 수득된 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(아세트산에틸/헥세인)로 정제하고, 감압 건조한 바, 5.9g의 갈색 고체를 수득했다. FD-MS의 분석에 의해 중간체(d)로 동정했다.

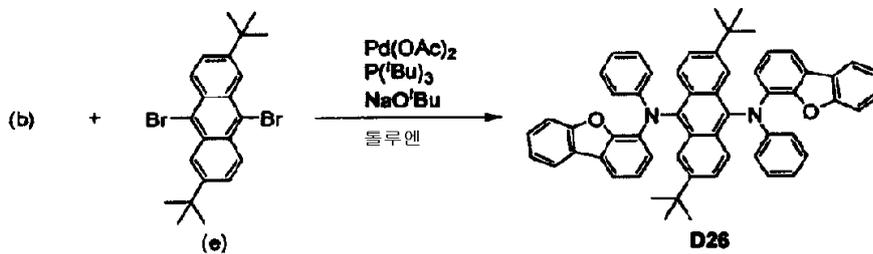
[0278] (4) 화합물 D16의 합성(합성예 D)

[0279] 300mL의 가지 플라스크에, 중간체(d) 5.9g, 요오드화칼륨 2.4g, 포스핀산나트륨일수화물 760mg, 아세트산 100mL를 넣고, 아세트산을 환류 하, 6시간 반 반응시켰다.

[0280] 냉각 후, 반응 용액에 메탄올을 가하고, 여과하여 얻은 조 생성물을 실리카 겔 크로마토그래피(아세트산에틸/톨루엔/헥세인)로 정제하고, 수득된 고체를 다이옥세인 및 톨루엔으로 세정하여 수득된 고체를 감압 건조한 바, 1.1g의 황백색 고체를 수득했다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 D16으로 동정했다.

[0281] 합성 실시예 2(화합물 D26의 합성)

[0282] 하기 반응식으로 합성했다.

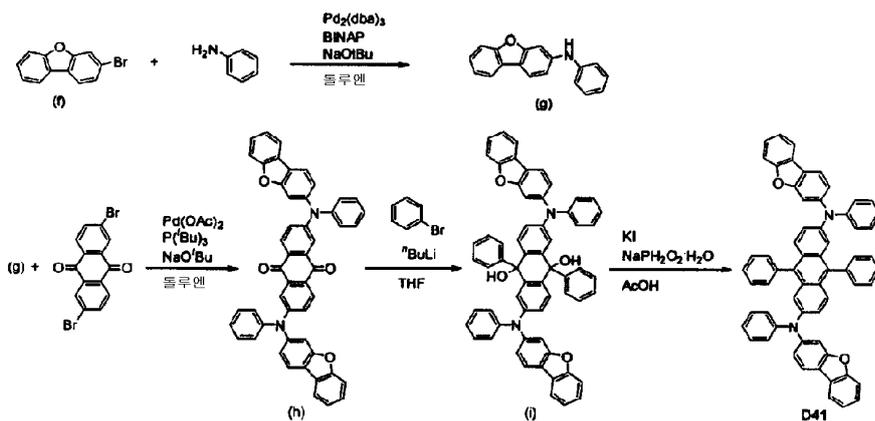


[0283]

[0284] 합성 실시예 1의 중간체(c)의 합성에서, 2,6-다이브로모안트라퀴논 대신에 중간체(e)를 이용한 것 이외는 마찬가지로 합성했다. FD-MS의 분석에 의해, 화합물 D26으로 동정했다.

[0285] 합성 실시예 3(화합물 D41의 합성)

[0286] 하기 반응식으로 합성했다.



[0287]

[0288] 합성 실시예 1의 합성예 A에서, 중간체(a) 대신에 중간체(f)를 이용한 것 이외는 마찬가지로 합성했다. FD-MS의 분석에 의해 중간체(g)로 동정했다.

[0289] 합성예 B에서, 중간체(b) 대신에 중간체(g)를 이용한 것 이외는 마찬가지로 합성했다. FD-MS의 분석에 의해 중간체(h)로 동정했다.

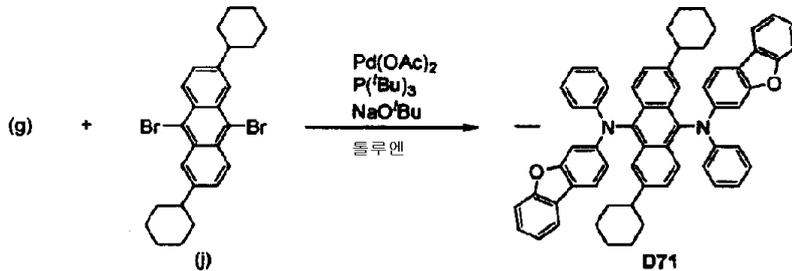
[0290] 합성예 C에서, 중간체(c) 대신에 중간체(h)를 이용하고, 4-브로모다이페닐 대신에 브로모벤젠을 이용한 것 이외는 마찬가지로 합성했다. FD-MS의 분석에 의해 중간체(i)로 동정했다.

[0291] 합성예 D에서, 중간체(d) 대신에 중간체(i)를 이용한 것 이외는 마찬가지로 합성했다. FD-MS의 분석

에 의해 D41로 동정했다.

[0292] 합성 실시예 4(화합물 D71의 합성)

[0293] 하기 반응식으로 합성했다.

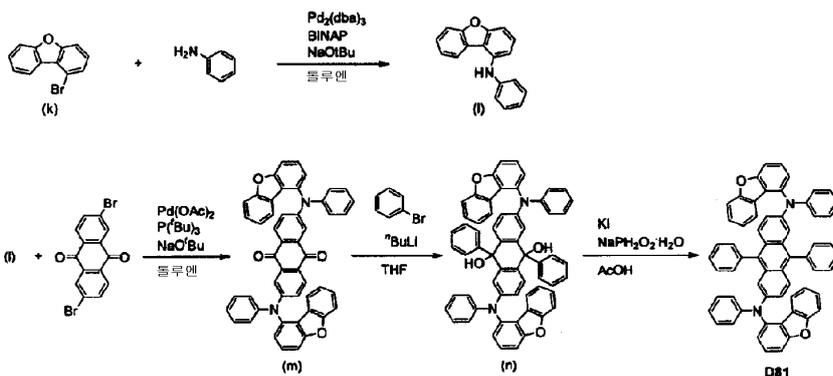


[0294]

[0295] 합성 실시예 2에서, 중간체(b) 대신에 중간체(g)를 이용하고, 중간체(e) 대신에 중간체(j)를 이용한 것 이외는 마찬가지로의 방법으로 합성했다. FD-MS의 분석에 의해 D71로 동정했다.

[0296] 합성 실시예 5(화합물 D81의 합성)

[0297] 하기 반응식으로 합성했다.



[0298]

[0299] 합성 실시예 1의 합성예 A에서, 중간체(a) 대신에 중간체(k)를 이용한 것 이외는 마찬가지로의 방법으로 합성했다. FD-MS의 분석에 의해 중간체(l)로 동정했다.

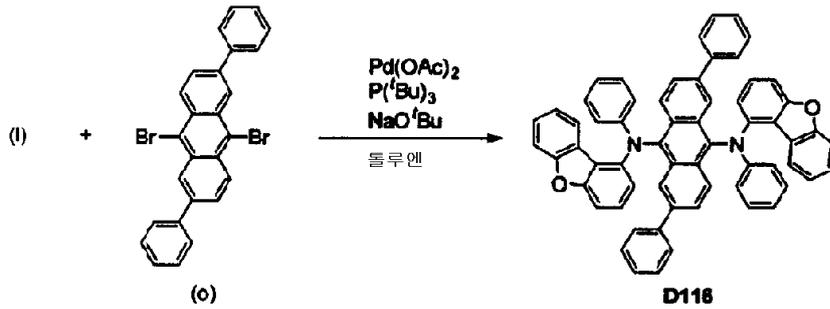
[0300] 합성예 B에서, 중간체(b) 대신에 중간체(l)를 이용한 것 이외는 마찬가지로의 방법으로 합성했다. FD-MS의 분석에 의해 중간체(m)로 동정했다.

[0301] 합성예 C에서, 중간체(c) 대신에 중간체(m)을 이용하고, 4-브로모다이페닐 대신에 브로모벤젠을 이용한 것 이외는 마찬가지로의 방법으로 합성했다. FD-MS의 분석에 의해 중간체(n)로 동정했다.

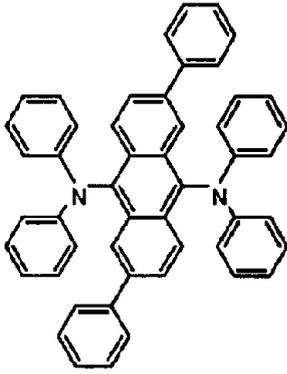
[0302] 합성예 D에서, 중간체(d) 대신에 중간체(n)을 이용한 것 이외는 마찬가지로의 방법으로 합성했다. FD-MS의 분석에 의해 D81로 동정했다.

[0303] 합성 실시예 6(화합물 D116의 합성)

[0304] 하기 반응식으로 합성했다.



- [0305]
- [0306] 합성 실시예 2에서, 중간체(b) 대신에 중간체(1)을 이용하고, 중간체(e) 대신에 중간체(o)를 이용한 것 이외는 마찬가지로의 방법으로 합성했다. FD-MS의 분석에 의해, D116으로 동정했다.
- [0307] 실시예 1
- [0308] 25×75×0.7mm 크기의 유리 기판 상에, 막 두께 130nm의 인듐주석 산화물로 이루어지는 투명 전극을 설치했다. 이 유리 기판에 자외선 및 오존을 조사하여 세정한 후, 진공 증착 장치에 이 기판을 설치했다.
- [0309] 우선, 정공 주입층으로서, N',N"-비스[4-(다이페닐아미노)페닐]-N',N"-다이페닐바이페닐-4,4'-다이아민을 60nm의 두께로 증착한 후, 그 위에 정공 수송층으로서, N,N,N',N'-테트라키스(4-바이페닐)-4,4'-벤지딘을 20nm의 두께로 증착했다. 이어서, 호스트 재료로서 9-(2-나프틸)-10-[4-(1-나프틸)페닐]안트라센과 도핑 재료로서 상기 화합물 D16을 중량비 40:2로 동시 증착하여, 두께 40nm의 발광층을 형성했다.
- [0310] 다음으로, 전자 수송층으로서, 트리스(8-하이드록시퀴놀리네이트)알루미늄을 20nm의 두께로 증착했다. 다음으로, 불화리튬을 1nm의 두께로 증착하고, 이어서 알루미늄을 150nm의 두께로 증착했다. 이 알루미늄/불화리튬은 음극으로서 기능한다. 이렇게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.
- [0311] 수득된 소자에 통전 시험을 행한 바, 전압 5.9V, 전류 밀도 10mA/cm²에서, 발광 효율 19.3cd/A, 발광 휘도 1930cd/m²의 청색 발광(발광 극대 파장: 509nm)이 얻어졌다. 초기 휘도 3000cd/m²에서 직류의 연속 통전 시험을 행한 바, 반감 수명은 4000시간이었다.
- [0312] 실시예 2
- [0313] 실시예 1에서, 도핑 재료로서 화합물 D16 대신에 화합물 D26을 이용한 것 이외는 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작했다.
- [0314] 수득된 소자에 통전 시험을 행한 바, 전압 6.0V, 전류 밀도 10mA/cm²에서, 발광 효율 18.0cd/A, 발광 휘도 1800cd/m²의 청색 발광(발광 극대 파장: 499nm)이 얻어졌다. 초기 휘도 3000cd/m²에서 직류의 연속 통전 시험을 행한 바, 반감 수명은 3500시간이었다.
- [0315] 비교예 1
- [0316] 실시예 1에서, 도핑 재료로서 화합물 D16 대신에 비교 화합물 1을 이용한 것 이외는 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작했다.
- [0317] 수득된 소자에 통전 시험을 행한 바, 전압 6.8V, 전류 밀도 10mA/cm²에서, 발광 효율 7.9cd/A, 발광 휘도 790cd/m²의 청색 발광(발광 극대 파장: 530nm)이 얻어졌다. 초기 휘도 3000cd/m²에서 직류의 연속 통전 시험을 행한 바, 반감 수명은 1300시간이었다.



비교 화합물 1

[0318]

산업상 이용가능성

[0319]

이상 상세하게 설명한 것과 같이, 본 발명의 아미노안트라센 유도체를 이용한 유기 EL 소자는, 발광 효율이 높고, 장시간 사용하더라도 열화되기 어려워 수명이 길다. 이 때문에, 벽걸이 텔레비전이나 디스플레이의 평면 발광체의 선명한 녹색의 발광 재료로서 유용하다.