



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0100890
(43) 공개일자 2015년09월02일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07F 5/02 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C09K 11/06 (2013.01)
C07F 5/02 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7020261</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년12월11일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년07월24일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/083235</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/103724
국제공개일자 2014년07월03일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2012-283398 2012년12월26일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시카이가이사
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 14반 1고</p> <p>(72) 발명자
오가와 준야
일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자
나카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠 수미킨 가
가쿠 가부시카이가이사 내</p> <p>카이 타카히로
일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자
나카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠 수미킨 가
가쿠 가부시카이가이사 내
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
윤동열</p> |
|--|---|

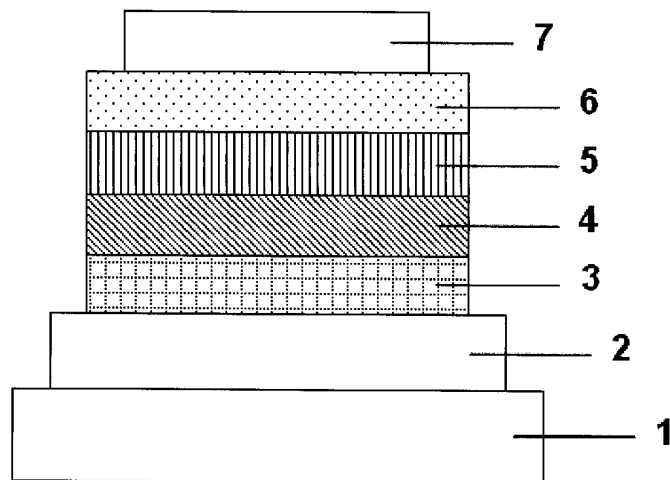
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 유기전계발광 소자용 재료 및 이것을 사용한 유기전계발광 소자

(57) 요약

소자의 발광 효율을 개선하고, 구동 안정성을 충분히 확보하면서, 간략한 구성을 가지는 유기전계발광 소자(유기 EL 소자) 및 그것에 사용되는 유기 EL 소자용 재료를 개시한다. 유기 EL 소자용 재료는 카르보란환에 방향족기를 통해서 실릴기가 결합한 구조를 가지는 카르보란 화합물로 이루어진다. 이 카르보란 화합물은 $[Si(R)_3]_p-L-(A)_r-L-[Si(R)_3]_q$ 로 나타내진다. 여기서 A는 카르보란환, L은 방향족기, p는 1~5, q는 0~5, r은 1~4이다. 또한 유기 EL 소자는 기판 위에 적층된 양극과 음극의 사이에 발광층을 포함하는 복수의 유기층을 가지고, 이 유기층 중 어느 하나에 카르보란 화합물을 함유한다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C07F 7/08 (2013.01)
C07F 7/10 (2013.01)
H01L 51/0058 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)
H01L 51/008 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)
C09K 2211/18 (2013.01)

(72) 발명자

아사리 토루

일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자 나
카바루 사키노하마 46-80, 신넛테즈 수미킨 가가쿠
가부시키키가이샤 내

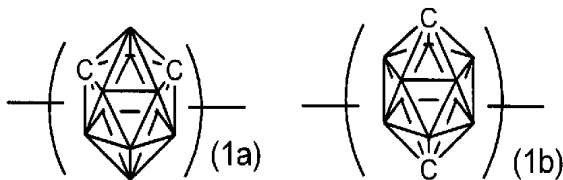
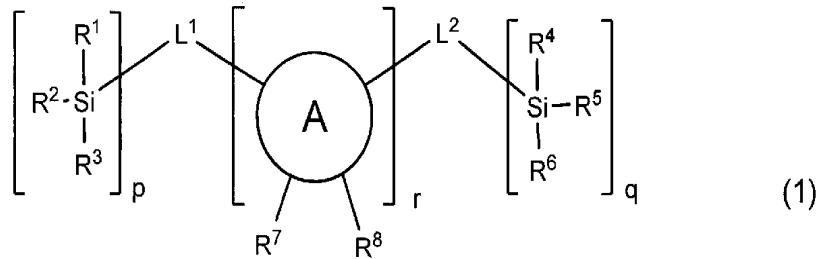
우에다 토키코

일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자 나
카바루 사키노하마 46-80, 신넛테즈 수미킨 가가쿠
가부시키키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

일반식(1)로 표시되는 카르보란 화합물로 이루어지는 유기전계발광 소자용 재료.

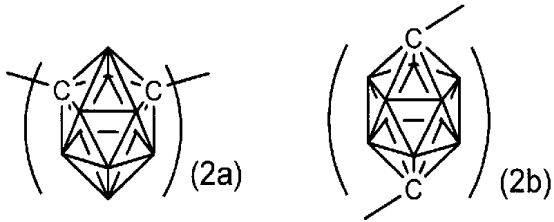
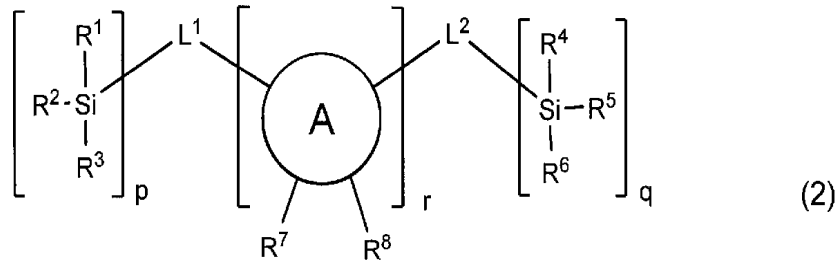


여기서 환 A는 식(1a) 또는 식(1b) 중 어느 하나로 표시되는 C₂B₁₀H₈의 4개의 카르보란기를 나타내고, 분자 내에 환 A가 복수 존재할 경우에는 동일하거나 달라도 좋다. L¹은 p+1개의 기이고, L²은 q+1개의 기이며, L¹, L²는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 탄소수 6~30의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 3~30의 방향족 복소환기, 또는 상기 방향족 복소환기 및 상기 방향족 복소환기로부터 선택되는 방향족기가 2~6개 연결되어 구성되는 연결 방향족기를 나타내고, 연결 방향족기의 경우는 직쇄상이거나 분기상이어도 좋고, 연결하는 방향 환은 동일하거나 달라도 좋다. R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶은 독립적으로 탄소수 1~12의 지방족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족 복소환기를 나타내고, R⁷, R⁸은 독립적으로 수소, 탄소수 1~12의 지방족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족 복소환기를 나타낸다. p는 1~5의 정수, q는 0~5의 정수, r은 1~4의 정수를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서,

카르보란 화합물이 일반식(2)로 표시되는 카르보란 화합물인 유기전계발광 소자용 재료

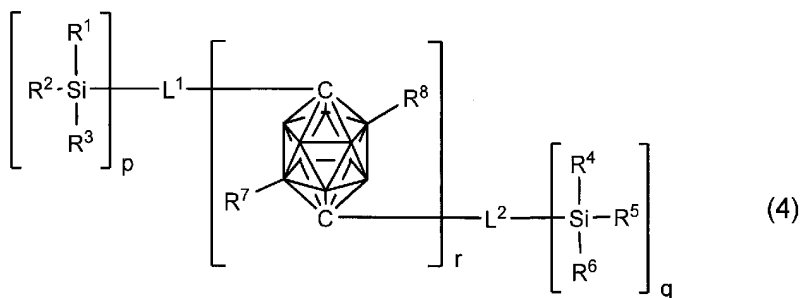
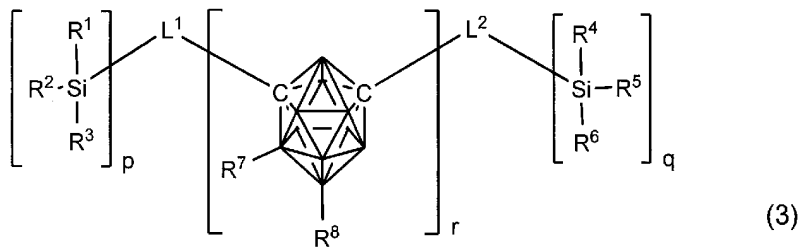


여기서 L^1 , L^2 , R^1 - R^8 , p , q 및 r 은 일반식(1)과 같은 의미이다. 환 A는 식(2a) 또는 식(2b) 중 어느 하나로 표시되는 $C_2B_{10}H_8$ 의 4개의 카르보란기를 나타내고, 분자 내에 환 A가 복수 존재할 경우에는 동일하거나 달라도 좋다.

청구항 3

제1항에 있어서,

카르보란 화합물이 일반식(3) 또는 (4)로 표시되는 카르보란 화합물인 유기전계발광 소자용 재료.



여기서 L^1 , L^2 , R^1 - R^8 , p , q 및 r 은 일반식(1)과 같은 의미이다.

청구항 4

제3항에 있어서,

일반식(3) 또는 (4) 중, L^1 , L^2 가 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 치환

또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족 복소환기 또는 상기 방향족 복소환기 및 상기 방향족 복소환기에서 선택되는 방향족기가 2~5개 연결되어 구성되는 연결 방향족기인 유기전계발광 소자용 재료.

청구항 5

제3항에 있어서,

일반식(3) 또는 (4) 중, R¹~R⁶이 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 지방족 탄화수소기 또는 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기인 유기전계발광 소자용 재료.

청구항 6

기판 위에 양극, 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기전계발광 소자에서 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 유기전계발광 소자용 재료를 포함하는 유기층을 가지는 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

유기전계발광 소자용 재료를 포함하는 유기층이 발광층, 전자 수송층 및 정공 저지층으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 층인 유기전계발광 소자.

청구항 8

제7항에 있어서,

유기전계발광 소자용 재료를 포함하는 유기층이 인광 발광 도펀트를 함유하는 발광층인 유기전계발광 소자.

청구항 9

제8항에 있어서,

인광 발광 도펀트의 발광 파장이 550nm 이하의 발광 극대 파장을 가진 유기전계발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 카르보란 화합물을 함유하는 유기전계발광 소자에 관한 것이며, 자세한 내용은 유기 화합물로 이루어지는 발광층에 전계를 인가하여 광을 방출하는 박막형(薄膜型) 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 유기전계발광 소자(이하, 유기 EL 소자라고 함)는, 그 가장 간단한 구조로서는 발광층 및 상기 층을 낀 한 쌍의 대향 전극으로 구성되어 있다. 즉, 유기 EL 소자에서는 양쪽 전극간에 전계가 인가되면 음극으로부터 전자가 주입되고, 양극으로부터 정공이 주입되어 이들이 발광층에서 재결합하여, 광을 방출하는 현상을 이용한다.

[0003] 최근 유기 박막을 사용한 유기 EL 소자의 개발이 이루어지게 됐다. 특히 발광 효율을 높이기 위해서, 전극에서 캐리어 주입의 효율 향상을 목적으로 전극 종류의 최적화를 실시하고, 방향족 디아민으로 이루어지는 정공 수송층과 8-하이드록시퀴놀린알루미늄 착체(이하, Alq₃이라고 함)로 이루어진 발광층을 전극간에 박막으로서 마련한 소자의 개발에 의해 종래의 안트라센 등의 단결정을 사용한 소자와 비교하여 대폭적인 발광 효율의 개선이 이루어져서 자발광·고속 응답성과 같은 특징을 가진 고성능 플랫 패널(flat panel)에 대한 실용화를 목표로 진행되어 왔다.

[0004] 또한 소자의 발광 효율을 높이는 시도로서 형광이 아닌 인광을 사용하는 것도 검토되고 있다. 상기의 방향족 디아민으로 이루어진 정공 수송층과 Alq₃로 이루어진 발광층을 마련한 소자를 비롯한 많은 소자가 형광 발광을 사용한 것이었으나, 인광 발광을 사용하는, 즉, 삼중항 여기(勵起) 상태로부터의 발광을 사용함으로써 종래의 형광(일중항)을 사용한 소자와 비교하여 3~4배 정도의 효율 향상이 기대된다. 이 목적을 위해 쿠마린 유도체나 벤조페논 유도체를 발광층으로 하는 것이 검토되었으나, 극히 낮은 휘도밖에 얻어지지 않았다. 또한 삼중항 상태

를 사용하는 시도로서 유로퓸 착체를 사용하는 것이 검토되었으나, 이것도 고효율 발광에는 이르지 못했다. 최근에는 특허문헌 1에 제시된 바와 같이 발광의 고효율화나 장수명화를 목적으로 이리듐 착체 등의 유기 금속 착체를 중심으로 연구가 다수 이루어지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005]

- (특허문헌 0001) W001/041512A
- (특허문헌 0002) 일본국 공개특허공보 2001-313178호
- (특허문헌 0003) 일본국 공개특허공보 2005-162709호
- (특허문헌 0004) 일본국 공개특허공보 2005-166574호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

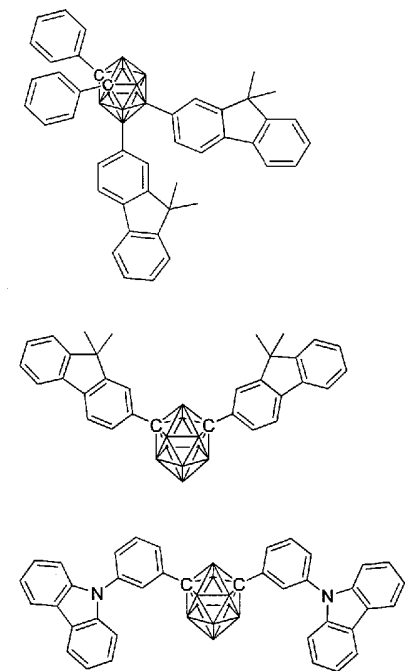
높은 발광 효율을 얻기 위해서는 상기 도펀트 재료와 동시에 사용하는 호스트 재료가 중요하다. 호스트 재료로서 제안되는 대표적인 것으로, 특허문헌 2에서 소개된 카르바졸 화합물의 4,4'-비스(9-카르바졸릴)비페닐(이하, CBP라고 함)을 들 수 있다. CBP는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 착체(이하, Ir(ppy)₃라고 함)로 대표되는 녹색 인광 발광 재료의 호스트 재료로서 사용한 경우, CBP는 정공이 흐르기 쉽고, 전자가 흐르기 어려운 특성상, 전자 주입 균형이 흐트러져 과잉 정공은 전자 수송층측으로 유출되어, 결과적으로 Ir(ppy)₃으로부터의 발광 효율이 저하된다.

[0007]

상기와 같이 유기 EL 소자로 높은 발광 효율을 얻으려면 높은 삼중항 여기 에너지를 가지면서, 두 전자(정공·전자)주입 수송 특성에서 균형 잡힌 호스트 재료가 필요하다. 또한 전기 화학적으로 안정되며, 높은 내열성과 함께 우수한 비결정질 안정성을 구비한 화합물이 요구되고, 개량이 더욱 요구된다.

[0008]

특허문헌 3 및 4에는 이하에 나타난 바와 같은 카르보란 화합물이 개시되어 있다.



[0009]

[0010]

[0011]

그러나 상기 화합물은 카르보란 골격의 탄소원자에 페닐기, 플루오레닐기 또는 카르바졸릴페닐기가 결합된 것이

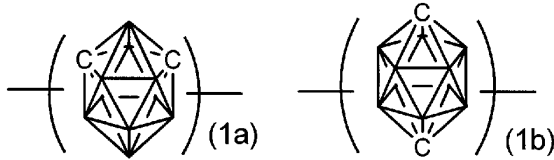
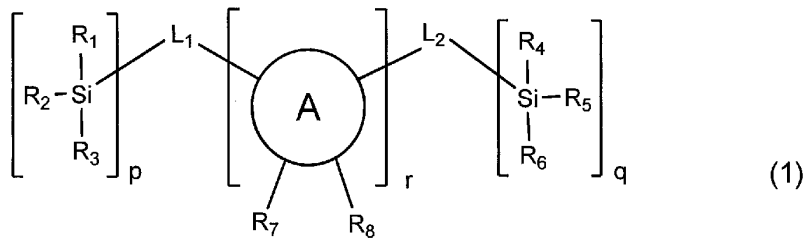
며, 카르보란 골격의 탄소원자에 연결기를 통해서 실릴기를 결합시킨 화합물을 개시하는 것은 아니다.

[0012] 유기 EL 소자를 플랫 패널 디스플레이 등의 표시 소자에 응용하기 위해서는 소자의 발광 효율을 개선함과 함께 구동 시의 안정성을 충분히 확보할 필요가 있다. 본 발명은 상기 현상향을 감안하여 고효율이면서, 높은 구동 안정성을 가진 실용상 유용한 유기 EL 소자 및 그에 적합한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 통해서 실릴기가 결합한 카르보란 화합물을 유기 EL 소자에 사용함으로써 우수한 특성을 나타내는 것을 찾아 본 발명을 완성함에 이르렀다.

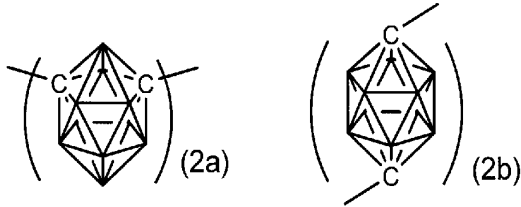
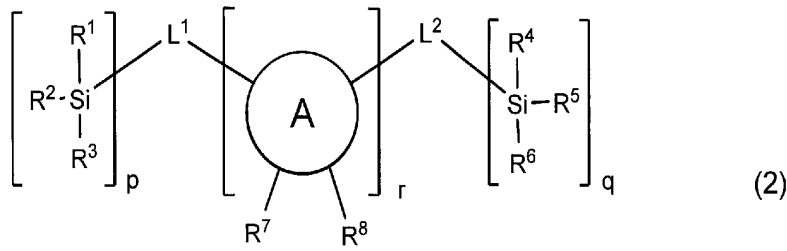
과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 일반식(1)로 표시되는 카르보란 화합물로 이루어지는 유기전계발광 소자용 재료에 관한 것이다.



[0015] 여기서 환 A는 식(1a) 또는 식(1b) 중 어느 하나로 나타내는 C₂B₁₀H₈의 4개의 카르보란기를 나타내고, 분자 내에 환 A가 복수 존재할 경우에는 동일하거나 달라도 좋다. L¹은 p+1개의 기이고, L²은 q+1개의 기이며, L¹, L²은 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 탄소수 6~30의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 3~30의 방향족 복소환기 또는 상기 방향족 복소환기 및 상기 방향족 복소환기로부터 선택되는 방향족기가 2~6개 연결되어 구성되는 연결 방향족기를 나타내고, 연결 방향족기의 경우에는 직쇄상이거나 분기상이어도 좋고, 연결하는 방향족은 동일하거나 달라도 좋다. R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶은 독립적으로 탄소수 1~12의 지방족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기 또는 치환 또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족 복소환기를 나타내고, R⁷, R⁸은 독립적으로 수소, 탄소수 1~12의 지방족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기 또는 치환 또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족 복소환기를 나타낸다. p는 1~5의 정수, q는 0~5의 정수, r은 1~4의 정수를 나타낸다.

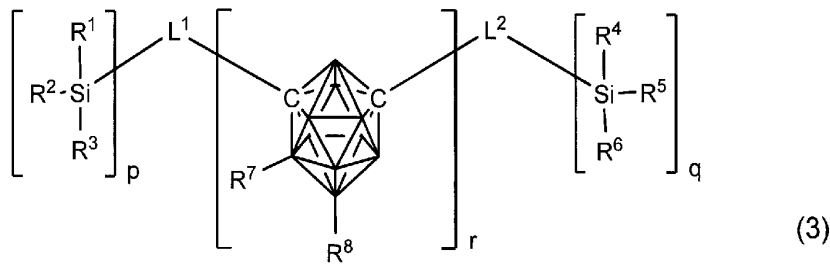
[0017] 일반식(1)로 표시되는 카르보란 화합물 중에서도 하기 일반식(2)가 바람직하고, 게다가 일반식(3), (4)로 표시되는 카르보란 화합물을 보다 바람직한 화합물로 들 수 있다.



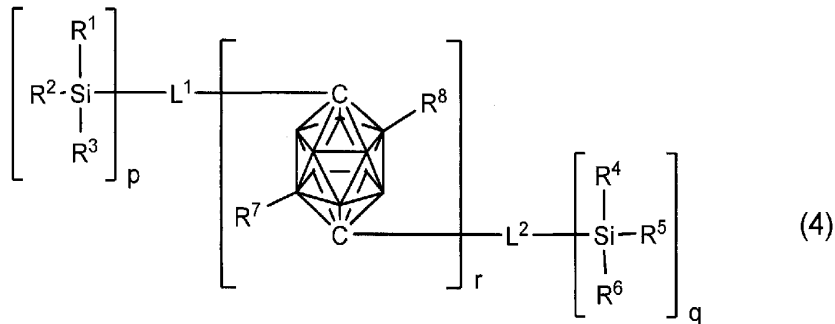
[0018]

[0019]

일반식(2) 중, L¹, L², R¹~R⁸, p, q 및 r은 일반식(1)과 같은 의미이다. 환 A는 식(2a) 또는 식(2b) 중 어느 하나로 표시되는 C₂B₁₀H₈의 4개의 카르보란기를 나타내고, 분자 내에 환 A가 복수 존재할 경우에는 동일하거나 달라도 좋다.



[0020]



[0021]

[0022]

일반식(3), (4) 중, L¹, L², R¹~R⁸, p~r은 일반식(1)의 그들과 같은 의미이다.

[0023]

일반식(3), (4) 중, L¹, L²가 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족 복소환기 또는 상기 방향족 복소환기 및 상기 방향족 복소환기로부터 선택되는 방향족기가 2~5개 연결되어 구성되는 연결 방향족기인 것이 바람직하다.

[0024]

일반식(3), (4) 중, R¹~R⁶이 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 지방족 탄화수소기 또는 치환 또는 미치환의 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기인 것이 바람직하다.

[0025]

또한 본 발명은 기관 위에 양극, 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기전계발광 소자에 있어서 상기의 유기전계발광 소자용 재료를 포함하는 유기층을 가지는 유기전계발광 소자에 관한 것이다.

[0026]

또한 본 발명은 상기 유기전계발광 소자용 재료를 포함하는 유기층이 인광 발광 도펀트를 함유하는 것이 바람직하다. 그리고 인광 발광 도펀트의 발광 파장이 550nm 이하의 발광 극대 파장을 가지는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에서 사용되는 카르보란 화합물은 카르보란 골격에 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 통해서 실릴기가 결합한 구조를 취한다. 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기가 결합한 카르보란 골격은 양쪽 전하 주입 수송능이 높지만, 한층 더 소자 특성의 개선을 위해서는 전하 주입 수송성의 적정화가 필요하다. 그러나 방향족 탄화수소기, 방향족 복소환기 또는 카르보란환상에 단순히 다른 치환기를 도입하는 것만으로는 전하 주입 수송성과 관계가 깊은 분자 궤도의 분포 제어가 곤란하다. 그래서 분자 궤도의 넓어짐을 분단할 수 있는 규소 원자를 함유하는 치환기를 도입함으로써 양쪽 전하의 주입 수송성을 보다 바람직한 범위로 제어할 수 있다. 이상의 효과에 의해 이것을 유기 EL 소자에 사용함으로써 소자 구동 전압이 저감된다.

[0028] 또한 발광층 안에 이 카르보란 화합물을 포함할 경우, 전하의 균형이 양호해지기 때문에 재결합확률이 향상된다. 또한 이 카르보란 화합물은 규소 원자의 공역(共役) 넓어짐 억제 효과에 의해 폭넓은 밴드 갭(band gap)을 가지고 있다. 밴드 갭의 넓이와 최저 삼중항 여기 에너지(T1 에너지)의 크기와 상관이 있기 때문에 폭넓은 밴드 갭을 가지고 있다는 것은 도펀트의 T1 에너지를 가두기에 충분히 높은 T1 에너지를 가지고 있는 것을 의미한다. 이상의 이유로 도펀트로부터 호스트 분자에 대한 T1 에너지의 이동을 효과적으로 억제할 수 있다. 이상의 점으로부터 높은 발광 효율을 달성하는 것을 가능하게 했다.

[0029] 이 카르보란 화합물은 카르보란 골격과 실릴기가 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 통해서 연결함으로써 규소 원자의 분자 궤도의 넓어짐을 분단하는 효과로부터 각 치환기 상의 분자 궤도 분포를 제어할 수 있다. 전기화학적인 안정성(내산화·환원 안정성)은, 그들에 기여하는 분자 궤도(산화에서는 최고 피점궤도(HOMO), 환원에서는 최저 공궤도(LUMO))가 깊은 관계가 있고, 분자 자체의 양쪽 전하에 대한 안정성을 향상시키기 위해서는 내산화 안정성이 높은 부위에 HOMO, 내환원 안정성이 높은 부위에 LUMO가 분포되는 것과 같은 분자설계가 필요 불가결하다. 이 카르보란 화합물은 상술의 분자 궤도의 넓어짐 제어에 의해, 분자 궤도를 산화·환원에 대한 내구성이 높은 부위에 분포시킬 수 있고, 양호한 내전하 안정성을 가질 수 있다고 생각된다. 덧붙여 규소 원자 상에 연결하는 기가, 동일 평면상에 없기 때문에, 패키징 또는 상호 작용하기 어렵고, 결정성이 낮아서 상기 인광 소자용 재료는 양호한 비결정질 특성과 높은 열안정성을 나타낸다. 즉, 상기 인광 소자용 재료를 사용한 소자는 구동 수명이 길고, 내구성이 높은 유기 EL 소자를 실현하는 것을 가능하게 했다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 유기 EL 소자의 한 구조예를 나타내는 단면도이다.

도 2는 카르보란 화합물 1의 NMR차트이다.

도 3은 카르보란 화합물 4의 NMR차트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명의 유기전계발광 소자용 재료는 상기 일반식(1)로 나타낸 카르보란 화합물이다. 이 카르보란 화합물이 실릴기가 결합한 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환으로 치환된 구조를 가지므로 상기와 같이 뛰어난 효과를 초래한다고 생각된다.

[0032] 일반식(1)에서 L¹ 또는 L²은 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 탄소수 6~30의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 3~30의 방향족 복소환기 또는 이들의 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기로부터 선택되는 방향족기의 방향족환이 2~6개 연결되어 구성되는 연결 방향족기를 나타내고, 연결할 경우에는 직쇄상이거나 분기상이어도 좋고, 연결되는 방향환은 동일하거나 달라도 좋다. 바람직하게는 치환 또는 미치환의 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족 복소환기 또는 이들의 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기의 방향족환이 2~5개 연결되어 구성되는 연결 방향족기이다. 한편, L¹은 p+1개의 기이며, L²은 q+1개의 기이다.

[0033] 미치환의 방향족 탄화수소기의 구체예로서는 벤젠, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 페난트렌, 플루오란텐, 피렌, 크리센, 트리페닐렌 등의 방향족 탄화수소 화합물 또는 이들이 복수 연결한 방향족 탄화수소 화합물로부터 수소를 제거하여 생기는 기를 들 수 있고, 바람직하게는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 트리페닐렌으로부터 수소를 제거하여 생기는 기이다.

[0034] 미치환의 방향족 복소환기의 구체예로서는 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴놀살린, 나프티

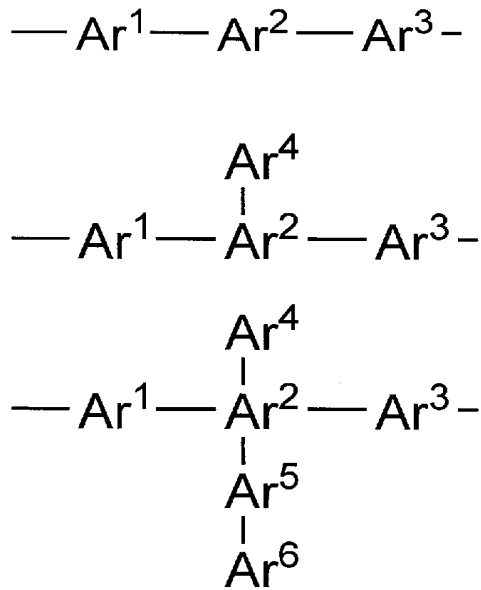
리딘, 카르바졸, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 아크리딘, 아제핀, 트리벤조아제핀, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 디벤조포스폴, 디벤조보롤 등의 방향족 복소환 화합물 또는 이들이 복수 연결된 방향족 복소환 화합물에서 수소를 제거하여 생기는 연결 기를 들 수 있고, 바람직하게는 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 카르바졸, 디벤조푸란, 디벤조티오펜으로부터 수소를 제거하여 생기는 기이다.

[0035] 방향족 탄화수소 화합물 또는 방향족 복소환 화합물의 방향족환이 복수 연결된 구조의 방향족 화합물로부터 수소를 제거하여 생기는 기를 연결 방향족기라고 한다. 연결 방향족기는 방향족환이 2~6개 연결되어 구성되는 기이며, 연결되는 방향족환은 동일하거나 달라도 좋고, 방향족 탄화수소기와 방향족 복소환기의 양자가 포함되어도 좋다. 연결되는 방향족환의 수는 2~5가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 또는 3이다.

[0036] 상기 연결 방향족기의 구체예로서는, 비페닐, 터페닐, 페닐나프탈렌, 디페닐나프탈렌, 페닐안트라센, 디페닐안트라센, 디페닐플루오렌, 비피리딘, 비피리미딘, 비트리아진, 비스카르바졸, 비스디벤조푸란, 비스디벤조티오펜, 페닐피리딘, 페닐피리미딘, 페닐트리아진, 페닐카르바졸, 페닐디벤조푸란, 페닐디벤조티오펜, 디페닐피리딘, 디페닐트리아진, 비스카르바졸릴벤젠, 비스디벤조푸라닐벤젠, 비스디벤조티오펜벤젠 등에서 수소를 제거하고 생긴 기를 들 수 있다.

[0037] 상기 방향족 탄화수소기, 방향족 복소환기 또는 연결 방향족기는 치환기를 가져도 좋고, 치환기를 가질 경우, 바람직한 치환기로서는 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 시아노기 또는 아세틸기이다. 보다 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~2의 알콕시기 또는 아세틸기이다.

[0038] 여기서 상기 연결 방향족기는 2개의 기일 경우, 예를 들면, 하기식으로 표시되고, 직쇄상 또는 분기상으로 연결되어도 좋다.



[0039] .
 [0040] ($\text{Ar}^1\sim\text{Ar}^6$ 은 미치환의 방향족 탄화수소환 또는 방향족 복소환)

[0041] 일반식(1)에서 p는 1~5, 바람직하게는 1~2의 정수를 나타낸다. q는 0~5, 바람직하게는 0~2의 정수이다. r은 1~4, 바람직하게는 1~2의 정수이다.

[0042] 일반식(1)에서 $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ 은 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 지방족 탄화수소기, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~17의 방향족 복소환기를 나타낸다. 바람직하게는 탄소수 1~10의 지방족 탄화수소기 또는 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기이다. 또한 지방족 탄화수소기는 포화이거나 불포화여도 좋고, 직쇄상, 분기상 또는 환상이어도 좋다.

[0043] $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ 의 구체예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 헥실기, 옥틸기 등의 알킬기, 시클로헥틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기, 페닐기, 피리딜기, 피리미딜기, 트리아질기, 나프틸기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 퀴나졸릴기, 프탈라지닐기, 플루오레닐기, 카르바졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜닐기

등의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 들 수 있다. 바람직하게는 페닐기, 피리딜기, 피리미딜기, 트리아질기, 나프틸기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 플루오레닐기 또는 카르바졸릴기를 들 수 있다.

[0044] 이들은 더욱 치환기를 가져도 좋고, 바람직한 치환기는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~2의 알콕시기, 아세틸기, 시아노기, 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~12의 방향족 복소환기이며, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 부틸기, 메톡시기, 에톡시기, 아세틸기, 페닐기, 피리딜기, 피리미딜기, 트리아질기, 나프틸기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 플루오레닐기, 카르바졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜기, 시아노기를 들 수 있다.

[0045] 일반식(1)에서 R^7 , R^8 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~12의 지방족 탄화수소기, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~17의 방향족 복소환기를 나타낸다. 바람직하게는 수소, 탄소수 1~8의 지방족 탄화수소기, 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~12의 방향족 복소환기이며, 수소를 포함하는 것을 제외하고, 상기 R^1 ~ R^6 으로 설명한 것과 동일하다.

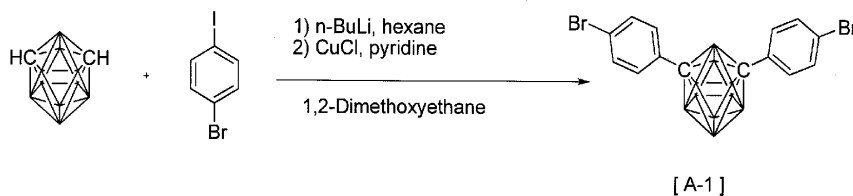
[0046] 일반식(1)에서 환 A는 식(1a) 또는 식(1b) 중 어느 하나로 표시되는 $C_{2}B_{10}H_8$ 의 4개의 카르보란기를 나타내고, 분자 내에 환 A가 복수 존재할 경우에는 동일하거나 달라도 좋다. 식(1a) 또는 식(1b)가 가지는 4개의 결합수(結合手; bonding sites)는 C로부터 생겨도 좋고, B로부터 생겨도 좋으나, L^1 또는 L^2 와 결합하는 결합수는 C로부터 생기는 것이 바람직하다.

[0047] 일반식(1)로 표시되는 카르보란 화합물 중에서도 상기 일반식(2)로 표시되는 카르보란 화합물을 바람직한 화합물로서 들 수 있고, 바람직하게는 상기 일반식(3) 또는 (4), 보다 바람직하게는 상기 일반식(3)으로 표시되는 카르보란 화합물을 들 수 있다.

[0048] 일반식(1)~(4)에서 환 A를 제외하고, 각각 동일한 기호 및 식은 특별히 언급하지 않는 한, 동일 의미를 가진다고 해석된다. 환 A는 일반식(2)에서의 의미가 일반식(1)보다 한정되어 있는 점에서 상이하다.

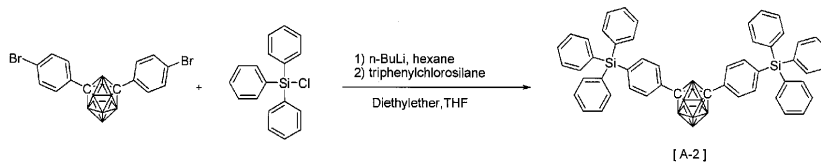
[0049] 일반식(1)~(4)로 표시되는 카르보란 화합물은 목적으로 하는 화합물의 구조에 따라서 원료를 선택하고, 공지된 수법을 이용하여 합성할 수 있다.

[0050] Journal of Organometallic Chemistry, 1993, 462, p19-29에 제시된 합성예를 참고로 하여 이하의 반응식으로 (A-1)을 합성할 수 있다.



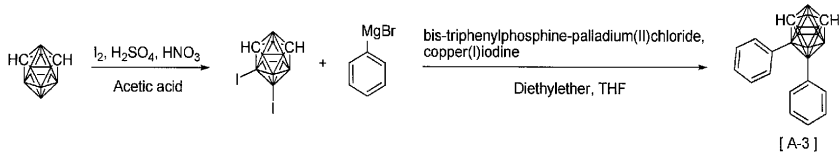
[0051]

[0052] Journal of Organic Chemistry, 2007, 72, p6241-6246에 제시된 합성예를 참고로 하여 이하의 반응식으로 (A-2)를 합성할 수 있다.



[0053]

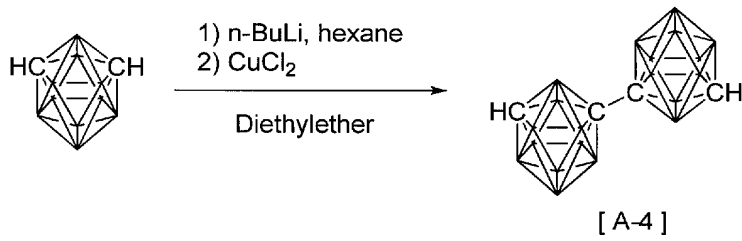
[0054] European Journal of Inorganic Chemistry, 2010, p2012-2024 및 Inorganic Chemistry, 1995, 34, p2095-2100에 제시된 합성예를 참고로 하여 이하의 반응식으로 (A-3)을 합성할 수 있다.



[0055]

[0056]

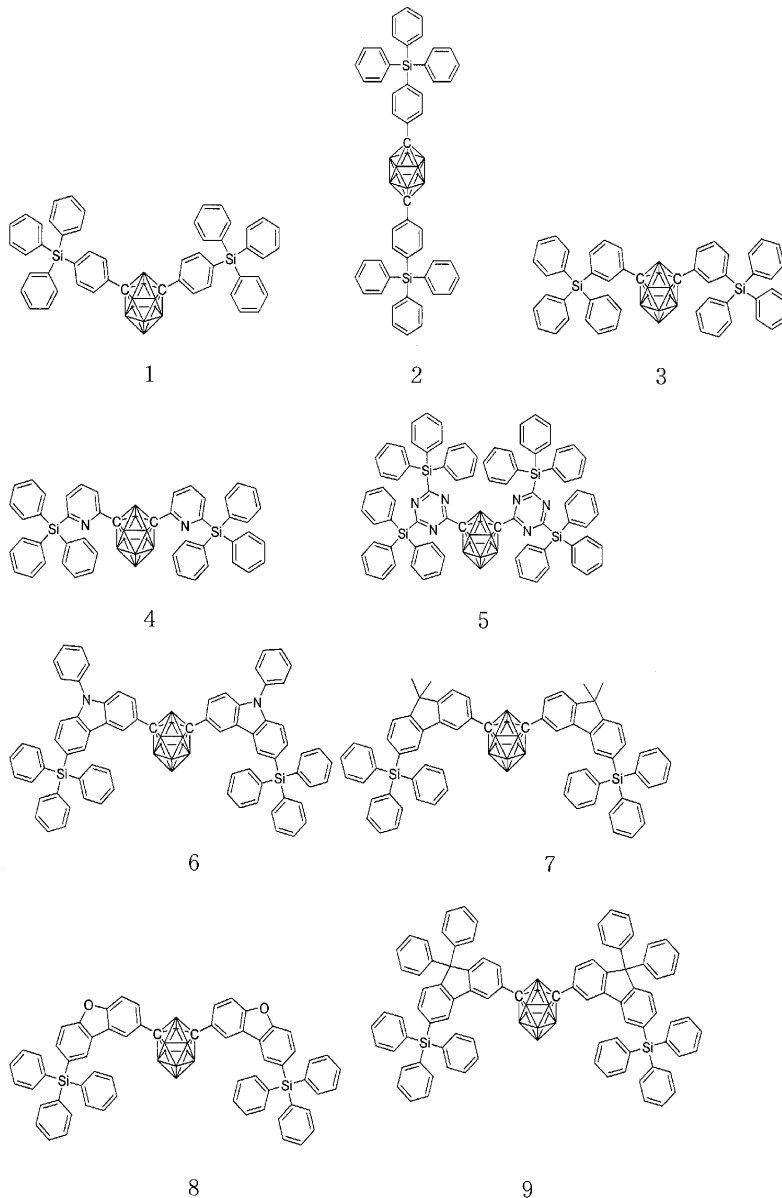
Inorganica Chimica Acta, 1995, 240, p371-378에 제시된 합성예를 참고로 하여 이하의 반응식으로 (A-4)를 합성할 수 있다.



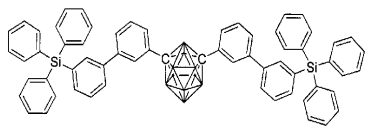
[0057]

[0058]

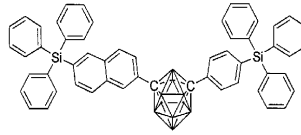
일반식(1)~(4)로 표시되는 카르보란 화합물의 구체예를 이하에 나타내는데, 본 발명의 유기전계발광 소자용 재료는 이것에 한정되지 않는다.



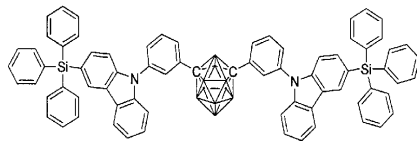
[0059]



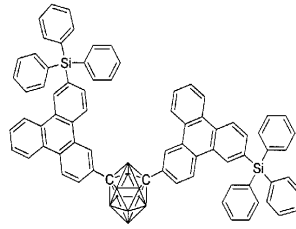
10



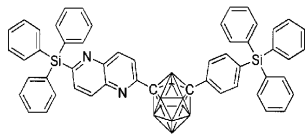
11



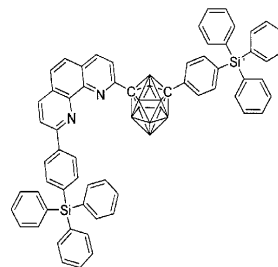
12



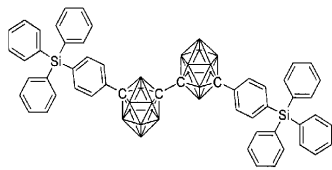
13



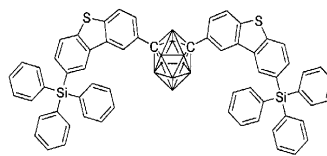
14



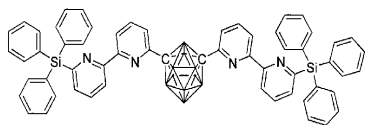
15



16

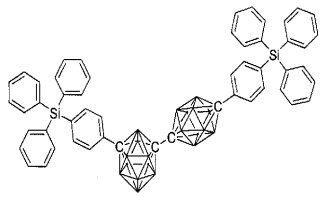


17

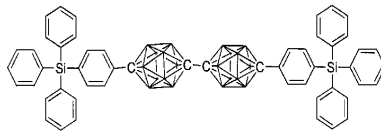


18

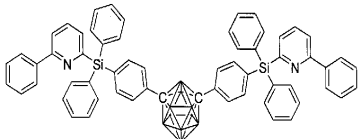
[0060]



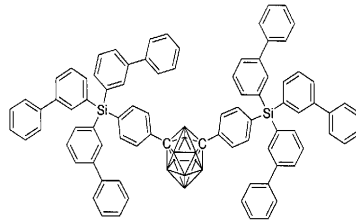
19



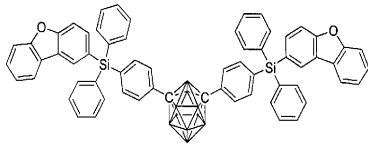
20



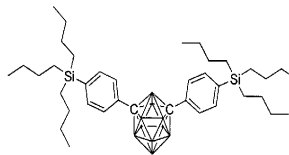
21



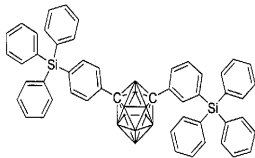
22



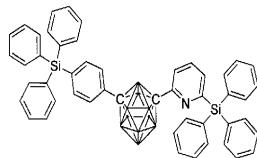
23



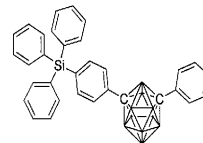
24



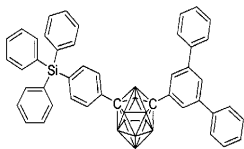
25



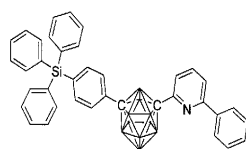
26



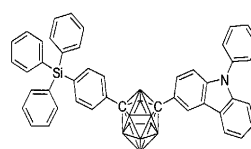
27



28

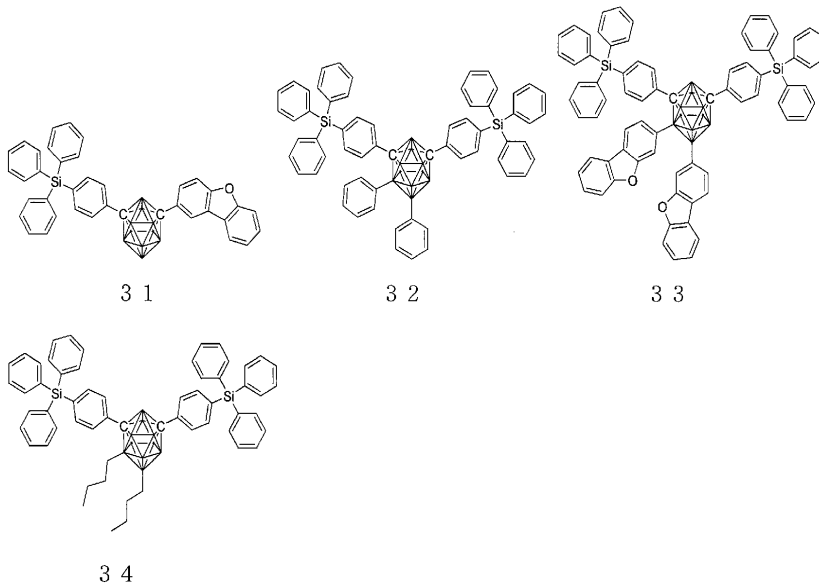


29



30

[0061]



[0062]

[0063]

본 발명의 유기전계발광 소자용 재료는 기판 위에 양극, 복수의 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 EL 소자 중 적어도 하나의 유기층에 함유시킴으로써 우수한 유기전계발광 소자를 부여한다. 함유시킬 유기층으로는 발광층, 전자 수송층 또는 정공 지지층이 적합하다. 여기서 발광층에 사용할 경우에는 형광 발광, 지연 형광 발광 또는 인광 발광성의 도펀트를 함유하는 발광층의 호스트 재료로서 사용할 수 있는 것 외에, 본 발명의 화합물을 형광 및 지연 형광을 방출하는 유기 발광 재료로서 사용할 수 있다. 형광 및 지연 형광을 방출하는 유기 발광 재료로서 사용할 경우, 여기 일중항 에너지, 여기 삼중항 에너지 중 적어도 어느 한쪽이 본 발명의 화합물보다도 높은 값을 갖는 다른 유기 화합물을 호스트 재료로서 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 화합물은 인광 발광 도펀트를 함유하는 발광층의 호스트 재료로서 함유시키는 것이 특히 바람직하다.

[0064]

다음으로, 본 발명의 유기전계발광 소자용 재료를 사용한 유기 EL 소자에 대해서 설명한다.

[0065]

본 발명의 유기 EL 소자는 기판 위에 적층된 양극과 음극 간에 적어도 하나의 발광층을 가지는 유기층을 가지면서, 적어도 하나의 유기층은 본 발명의 유기전계발광 소자용 재료를 포함한다. 유리하게는 인광 발광 도펀트와 함께 본 발명의 유기전계발광 소자용 재료를 발광층 안에 포함한다.

[0066]

다음으로, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조에 대해 도면을 참조하면서 설명하나, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조는 하등 도면에 한정되는 것이 아니다.

[0067]

도 1은 본 발명에 사용되는 일반적인 유기 EL 소자의 구조예를 나타내는 단면도로, 1은 기판, 2는 양극, 3은 정공 주입층, 4는 정공 수송층, 5는 발광층, 6은 전자 수송층, 7은 음극을 각각 나타낸다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는 발광층과 인접하여 여기자(勵起子) 지지층을 가져도 좋고, 또한 발광층과 정공 주입층 사이에 전자 지지층을 가져도 좋다. 여기자 지지층은 발광층의 양극측, 음극측의 양쪽 모두에 삽입할 수 있고, 양쪽 동시에 삽입하는 것도 가능하다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는 기판, 양극, 발광층 및 음극을 필수층으로 가지고 있으나 필수층 이외의 층에 정공 주입 수송층, 전자 주입 수송층을 가지는 것이 좋고, 또한 발광층과 전자 주입 수송층의 사이에 정공 지지층을 가지는 것이 좋다. 한편, 정공 주입 수송층은 정공 주입층과 정공 수송층 중 어느 하나 또는 양쪽을 의미하고, 전자 주입 수송층은 전자 주입층과 전자 수송층 중 어느 하나 또는 양쪽을 의미한다.

[0068]

또한 도 1과는 반대의 구조, 즉, 기판(1) 위에 음극(7), 전자 수송층(6), 발광층(5), 정공 수송층(4), 양극(2)의 순서로 적층할 수 있고, 이 경우에도 필요에 따라 층을 추가하거나 생략하는 것이 가능하다.

[0069]

-기판-

[0070]

본 발명의 유기 EL 소자는 기판에 지지되어 있는 것이 바람직하다. 이 기판에 대해서는 특별히 제한은 없고, 종래부터 유기 EL 소자에 관용되어 있는 것이라면 좋고, 예를 들면, 유리, 투명 플라스틱, 석영 등으로 이루어진 것을 사용할 수 있다.

[0071]

-양극-

- [0072] 유기 EL 소자에서 양극으로서는 일함수가 큰(4eV 이상) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 바람직하게 사용되고 있다. 이러한 전극 물질의 구체예로서는 Au 등의 금속, CuI, 산화 인듐 주석(ITO), SnO₂, ZnO 등의 도전성 투명 재료를 들 수 있다. 또한 IDIXO(In₂O₃-ZnO) 등 비결정질로 투명 도전막을 제작 가능한 재료를 사용해도 좋다. 양극은 이들 전극 물질을 증착이나 스퍼터링(sputtering) 등의 방법으로 박막을 형성시키고, 포토리소그래피법으로 원하는 형상의 패턴을 형성해도 좋고, 또는 패턴 정밀도를 별로 필요로 하지 않을 경우에는(100 μ m 이상 정도), 상기 전극 물질의 증착이나 스퍼터링 시에 원하는 형상의 마스크를 통해서 패턴을 형성해도 좋다. 또는 유기 도전성 화합물과 같이 도포 가능한 물질을 사용할 경우, 인쇄 방식, 코팅 방식 등 습식 성막법(成膜法)을 사용할 수도 있다. 이 양극에서 발광을 추출할 경우에는, 투과율을 10%보다 크게 하는 것이 바람직하고, 또한 양극으로서는 시트 저항은 수백 Ω /□ 이하가 바람직하다. 또한 막 두께는 재료에 따라 다르지만, 통상 10~1000nm, 바람직한 것은 10~200nm의 범위에서 선택된다.
- [0073] -음극-
- [0074] 한편, 음극으로서는 일함수가 작은(4eV 이하) 금속(전자 주입성 금속이라 칭한다), 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로서는 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘/구리 혼합물, 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화 알루미늄(Al₂O₃) 혼합물, 인듐, 리튬/알루미늄 혼합물, 희토류 금속 등을 들 수 있다. 이들 중에서 전자 주입성 및 산화 등에 대한 내구성의 관점에서 전자 주입성 금속과 이보다 일함수의 값이 크고 안정된 금속인 제2 금속과의 혼합물, 예를 들면, 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화 알루미늄(Al₂O₃) 혼합물, 리튬/알루미늄 혼합물, 알루미늄 등이 적합하다. 음극은 이러한 전극 물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법으로 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다. 또한 음극으로서는 시트 저항은 수백 Ω /□ 이하가 바람직하고, 막 두께는 통상 10nm~5 μ m, 바람직하게는 50~200nm의 범위에서 선택된다. 또한 발광한 빛을 투과시키기 위해 유기 EL 소자의 양극 또는 음극 중 어느 한쪽이 투명 또는 반투명이면 발광 휘도가 향상되어 유리하다.
- [0075] 또한 음극에 상기 금속을 1~20nm의 막 두께로 제작한 후에, 양극의 설명에서 든 도전성 투명 재료를 그 위에 제작함으로써, 투명 또는 반투명의 음극을 제작할 수 있고, 이것을 응용하여 양극과 음극 양쪽이 투과성을 가진 소자를 제작할 수 있다.
- [0076] -발광층-
- [0077] 발광층은 양극 및 음극 각각으로부터 주입된 정공 및 전자가 재결합하여 여기자가 생성된 후, 발광하는 층으로, 발광층에는 유기 발광 재료와 호스트 재료를 포함한다.
- [0078] 발광층이 형광 발광층일 경우, 형광 발광 재료는 적어도 1종의 형광 발광 재료를 단독으로 사용해도 상관없으나, 형광 발광 재료를 형광 발광 도펀트로서 사용하고, 호스트 재료를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0079] 발광층에서 형광 발광 재료로서는, 일반식(1)로 나타내는 카르보란 화합물을 사용할 수 있으나, 다수의 특허문헌 등에 의해 알려져있기 때문에 그 중에서 선택할 수도 있다. 예를 들면, 벤조옥사졸 유도체, 벤조티아졸 유도체, 벤조이미다졸 유도체, 스티릴벤젠 유도체, 폴리페닐 유도체, 디페닐부타디엔 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 나프탈이미드 유도체, 쿠마린 유도체, 축합 방향족 화합물, 페리논 유도체, 옥사디아졸 유도체, 옥사진 유도체, 알다진 유도체, 피롤리딘 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 비스스티릴안트라센 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 스티릴아민 유도체, 디케토피롤로피롤 유도체, 방향족 디메틸렌 화합물, 8-퀴놀리놀 유도체의 금속 착체나 피로메텐 유도체의 금속 착체, 희토류 착체, 전이 금속 착체로 대표되는 각종 금속 착체 등, 폴리티오펜, 폴리페닐렌, 폴리페닐렌비닐렌 등의 폴리머 화합물, 유기 실란 유도체 등을 들 수 있다. 바람직하게는 축합 방향족 화합물, 스티릴 화합물, 디케토피롤로피롤 화합물, 옥사진 화합물, 피로메텐 금속 착체, 전이 금속 착체, 란타노이드(lanthanoide) 착체를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 나프타센, 피렌, 크리센, 트리페닐렌, 벤조[c]페난트렌, 벤조[a]안트라센, 펜타센, 페릴렌, 플루오란텐, 아세나프토플루오란텐, 디벤조[a,j]안트라센, 디벤조[a,h]안트라센, 벤조[a]나프타센, 헥사센, 안탄트렌, 나프토티[2,1-f]이소퀴놀린, α -나프타페난트리딘, 페난트로옥사졸, 퀴놀리노[6,5-f]퀴놀린, 벤조티오판트렌 등을 들 수 있다. 이들은 치환기로서 알킬기, 아릴기, 방향족 복소환기, 디아릴아미노기를 가지고 있어도 좋다.
- [0080] 발광층에서 형광 호스트 재료로는 일반식(1)로 표시되는 카르보란 화합물을 사용할 수 있으나, 다수의 특허문헌 등으로 알려져있기 때문에 그 중에서 선택할 수도 있다. 예를 들면, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리

센, 나프타센, 트리페닐렌, 페릴렌, 플루오란텐, 플루오렌, 인덴 등의 축합 아릴환을 가지는 화합물이나 그 유도체, N,N'-디나프틸-N,N'-디페닐-4,4'-디페닐-1,1'-디아민 등의 방향족 아민 유도체, 트리스(8-퀴놀리네이트) 알루미늄(III)을 비롯한 금속킬레이트화(chelated) 옥시노이드 화합물, 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스티릴 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 인덴 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리논 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 피롤로피롤 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 디벤조푸란 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 트리아진 유도체, 폴리머계로는 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체, 폴리비닐카르바졸 유도체, 폴리티오펜 유도체 등을 사용할 수 있으나, 특별히 한정되는 것이 아니다.

[0081] 상기 형광 발광 재료를 형광 발광 도펀트로서 사용하고, 호스트 재료를 포함할 경우, 형광 발광 도펀트가 발광층 중에 함유되는 양은, 0.01~20중량%, 바람직한 것은 0.1~10중량%의 범위인 것이 좋다.

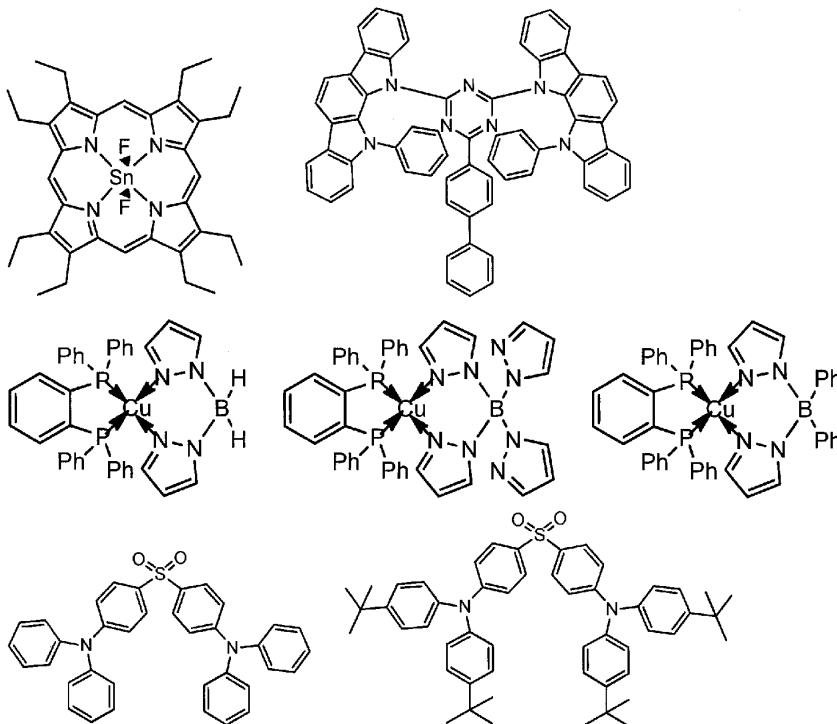
[0082] 통상 유기 EL 소자는 양극, 음극의 양 전극으로부터 발광 물질에 전하를 주입하고, 여기 상태의 발광 물질을 생성하여 발광시킨다. 전하 주입형의 유기 EL 소자의 경우, 생성한 여기자 중, 일중항 여기 상태로 여기되는 것은 25%이며, 나머지 75%는 삼중항 여기 상태로 여기된다고 알려져 있다. Advanced Materials 2009, 21, 4802-4806.에 제시되어 있는 바와 같이 특정 형광 발광 물질은 항간(項間) 교차 등에 의해 삼중항 여기 상태로 에너지가 전이된 후, 삼중항-삼중항 소멸 또는 열 에너지의 흡수로 인해 일중항 여기 상태로 역항간(逆項間) 교차되어 형광을 방출하고, 열 활성화 지연 형광을 발현하는 것이 알려져 있다. 본 발명의 유기 EL 소자에서도 지연 형광을 발현할 수 있다. 이 경우, 형광 발광 및 지연 형광 발광의 양쪽을 포함할 수도 있다. 단, 발광의 일부 또는 부분적으로 호스트 재료로부터의 발광이 있어도 좋다.

[0083] 발광층이 지연 형광 발광층인 경우, 지연 발광 재료는 적어도 1종의 지연 발광 재료를 단독으로 사용해도 상관없으나, 지연 형광 재료를 지연 형광 발광 도펀트로서 사용하고, 호스트 재료를 포함하는 것이 바람직하다.

[0084] 발광층에서 지연 형광 발광 재료로서는, 일반식(1)로 나타내는 카르보란 화합물을 사용할 수 있으나, 공지의 지연 형광 발광 재료에서 선택할 수도 있다. 예를 들면, 주석 착체, 인돌로카르바졸 유도체, 구리 착체, 카르바졸 유도체 등을 들 수 있다. 구체적으로는 이하의 비특허문헌, 특허문헌에 기재되어 있는 화합물을 들 수 있으나, 이들의 화합물에 한정되는 것은 아니다.

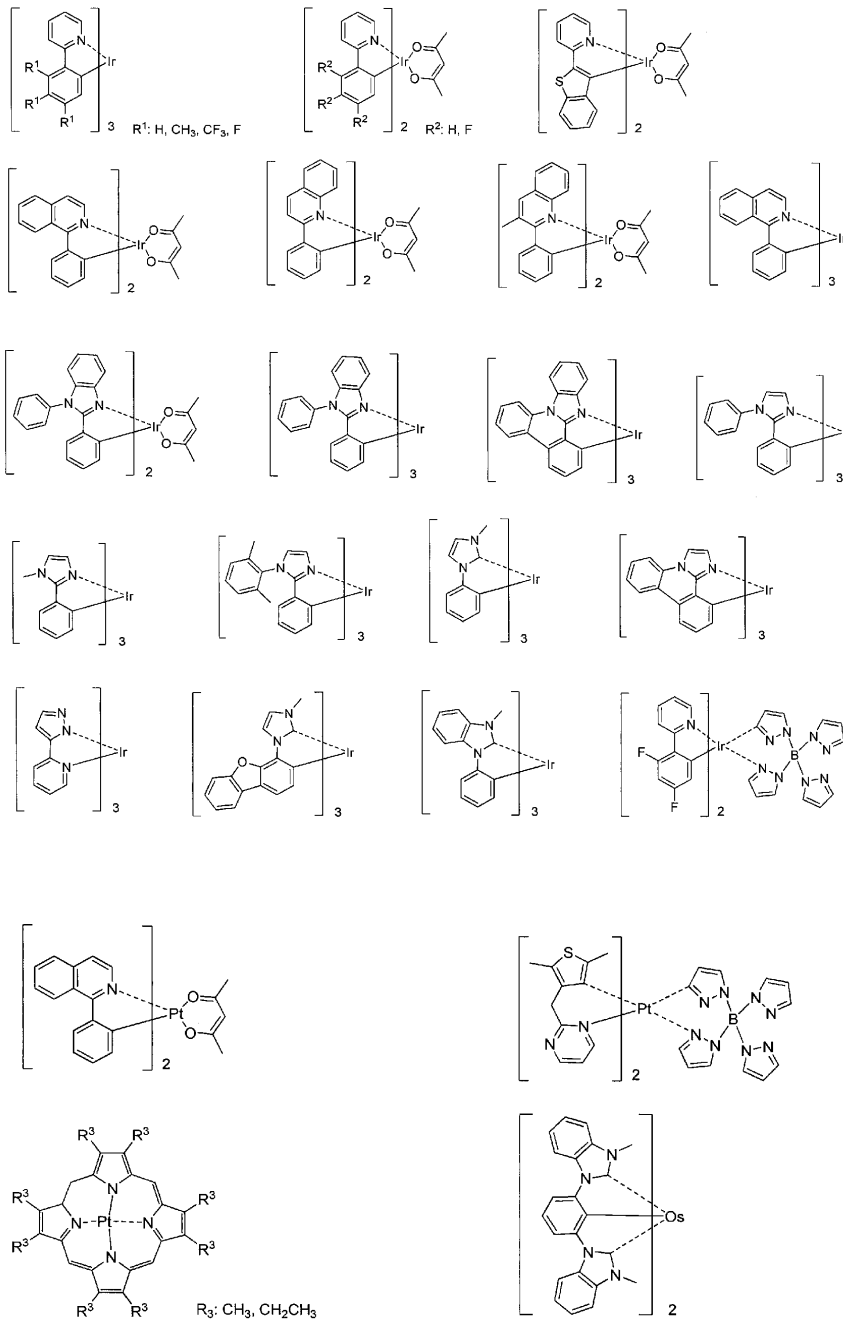
[0085] 1) Adv. Mater. 2009, 21, 4802-4806, 2) Appl. Phys. Lett. 98, 083302(2011), 3) 일본국 공개특허공보 2011-213643호, 4) J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14706-14709.

[0086] 지연 발광 재료의 구체적인 예를 나타내는데, 하기의 화합물에 한정되는 것은 아니다.



[0087]

- [0088] 상기 지연 형광 발광 재료를 지연 형광 발광 도펀트로서 사용하고, 호스트 재료를 포함할 경우, 지연 형광 발광 도펀트가 발광층 중에 함유되는 양은 0.01~50중량%, 바람직한 것은 0.1~20중량%, 보다 바람직하게는 0.01~10%의 범위인 것이 좋다.
- [0089] 발광층에서 지연 형광 호스트 재료로서는, 일반식(1)로 나타내는 카르보란 화합물을 사용할 수 있으나, 카르보란 이외의 화합물에서 선택할 수도 있다. 예를 들면, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 나프타센, 트리페닐렌, 페틸렌, 플루오란텐, 플루오렌, 인덴 등의 축합 아릴환을 가지는 화합물이나 그 유도체, N,N'-디나프틸-N,N'-디페닐-4,4'-디페닐-1,1'-디아민 등의 방향족 아민 유도체, 트리스(8-퀴놀리네이토)알루미늄(III)을 비롯한 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 인덴 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리는 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 피롤로피롤 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 디벤조푸란 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 트리아진 유도체, 폴리머계에서는 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체, 폴리비닐카르바졸 유도체, 폴리티오펜 유도체, 아릴실란 유도체 등을 사용할 수 있으나 특별히 한정되는 것이 아니다.
- [0090] 발광층이 인광 발광층일 경우, 발광층은 인광 발광 도펀트와 호스트 재료를 포함한다. 인광 발광 도펀트 재료로는 루테튬, 로튬, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 유기 금속 착체를 함유하는 것이 좋다. 구체적으로는 이하의 특허문헌에 기재되어 있는 화합물을 들 수 있으나, 이들의 화합물에 한정되지 않는다.
- [0091] W02009/073245호 공보, W02009/046266호 공보, W02007/095118호 공보, W02008/156879호 공보, W02008/140657호 공보, US2008/261076호 공보 등.
- [0092] 바람직한 인광 발광 도펀트로서는, Ir 등의 귀금속 원소를 중심 금속으로서 가지는 Ir(ppy)₃ 등의 착체류, Ir(bt)₂·acac₃ 등의 착체류, PtOEt₃ 등의 착체류를 들 수 있다. 이러한 착체류의 구체예를 이하에 나타내는데, 하기의 화합물에 한정되지 않는다.



[0093]

[0094]

상기 인광 발광 도펀트가 발광층 중에 함유되는 양은 2~40중량%, 바람직한 것은 5~30중량%의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0095]

발광층이 인광 발광층일 경우, 발광층에서 호스트 재료로서는 본 발명에 따른 상기 일반식(1)로 표시되는 카르보란 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나 상기 카르보란 화합물을 발광층 이외의 다른 어떤 유기층에 사용할 경우에는 발광층에 사용하는 재료는 카르보란 화합물 이외의 다른 호스트 재료여도 좋다. 또한 카르보란 화합물과 다른 호스트 재료를 병용하여 사용해도 좋다. 또한 공지의 호스트 재료를 복수 종류 병용해서 사용해도 좋다.

[0096]

사용할 수 있는 공지의 호스트 화합물로는 정공 수송능, 전자 수송능을 가지면서, 발광의 장파장화를 막고, 게다가 높은 유리 전이 온도를 가지는 화합물인 것이 바람직하다.

[0097]

이러한 다른 호스트 재료는 다수의 특허문헌 등에 의해 알려져있기 때문에 그들 중에서 선택할 수 있다. 호스트 재료의 구체예로서는 특별히 한정되어 있는 것은 아니지만, 인돌 유도체, 카르바졸 유도체, 트리아졸 유도체,

옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 방향족 제3아민 화합물, 스티릴아민 화합물, 방향족 디메틸리덴계 화합물, 포르피린계 화합물, 안트라퀴노디메탄 유도체, 안트론 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥사이드 유도체, 나프탈렌페릴렌 등의 복소환 테트라카르복실산 무수물, 프탈로시아닌 유도체, 8-퀴놀리놀 유도체의 금속 착체나 메탈프탈로시아닌, 벤조옥사졸이나 벤조티아졸 유도체의 금속 착체로 대표되는 각종 금속 착체, 폴리실란계 화합물, 폴리(N-비닐카르바졸) 유도체, 아닐린계 공중합체, 티오펜올리고머, 폴리티오펜 유도체, 폴리페닐렌 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체 등의 고분자 화합물 등을 들 수 있다.

[0098] 발광층은 형광 발광층, 지연 형광 발광층 또는 인광 발광층의 어느 것이라도 좋으나, 인광 발광층인 것이 바람직하다.

[0099] -주입층-

[0100] 주입층이란, 구동 전압 저하나 발광 휘도 향상을 위해 전극과 유기층 간에 마련되는 층으로, 정공 주입층과 전자 주입층이 있고, 양극과 발광층 또는 정공 수송층의 사이 및 음극과 발광층 또는 전자 수송층 사이에 존재시켜도 좋다. 주입층은 필요에 따라 마련할 수 있다.

[0101] -정공 저지층-

[0102] 정공 저지층이란, 넓은 의미로는 전자 수송층의 기능을 가지고, 전자를 수송하는 기능을 가지며, 정공을 수송하는 능력이 현저히 작은 정공 저지 재료로 이루어지고, 전자를 수송하며 정공을 저지함으로써 전자와 정공의 재결합 확률을 향상시킬 수 있다.

[0103] 정공 저지층에는 본 발명에 따른 일반식(1)로 나타내는 카르보란 화합물을 사용하는 것이 바람직하나, 카르보란 화합물을 다른 어떤 유기층에 사용할 경우에는 공지의 정공 저지층 재료를 사용해도 좋다. 또한 정공 저지층 재료로는 후술하는 전자 수송층의 재료를 필요에 따라 사용할 수 있다.

[0104] -전자 저지층-

[0105] 전자 저지층이란, 정공을 수송하는 기능을 가지며 전자를 수송하는 능력이 현저히 작은 재료로부터 이루어지고, 정공을 수송하며 전자를 저지함으로써 전자와 정공이 재결합하는 확률을 향상시킬 수 있다.

[0106] 전자 저지층의 재료로는 후술하는 정공 수송층의 재료를 필요에 따라 사용할 수 있다. 전자 저지층의 막 두께의 바람직한 것은 3~100nm이고, 보다 바람직한 것은 5~30nm이다.

[0107] -여기자 저지층-

[0108] 여기자 저지층이란, 발광층 내에서 정공과 전자가 재결합함으로써 생긴 여기자가 전하 수송층에 확산하는 것을 저지하기 위한 층으로서, 본 층의 삽입에 의해 여기자를 효율적으로 발광층 내에 가두는 것이 가능하고, 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 여기자 저지층은 발광층에 인접하여 양극측, 음극측 양쪽 모두에 삽입할 수 있고, 양쪽 동시에 삽입하는 것도 가능하다.

[0109] 여기자 저지층의 재료로서는 일반식(1)로 나타내는 카르보란 화합물을 사용할 수 있으나, 다른 재료로서, 예를 들면, 1,3-디카르바졸릴벤젠(mCP)이나, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)-4-페닐페놀라토알루미늄(III)(BA1q)을 들 수 있다.

[0110] -정공 수송층-

[0111] 정공 수송층이란, 정공을 수송하는 기능을 가진 정공 수송 재료로부터 이루어지고, 정공 수송층은 단층 또는 복수층 마련할 수 있다.

[0112] 정공 수송 재료로서는 정공의 주입 또는 수송, 전자의 장벽성 중 어느 한쪽을 가지는 것으로, 유기물, 무기물 중 어느 쪽이라도 좋다. 사용할 수 있는 공지의 정공 수송 재료로는 일반식(1)로 나타내는 카르보란 화합물을 사용하는 것이 바람직하나, 종래 공지의 화합물 중에서 임의로 선택하여 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 공지의 정공 수송 재료로는 예를 들면, 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노치환칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 아

닐린계 공중합체 또한 도전성 고분자 올리고머, 특히 티오펜올리고머 등을 들 수 있으나, 포르피린 화합물, 방향족 제3급 아민 화합물 및 스티릴아민 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 방향족 제3급 아민 화합물을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0113]

-전자 수송층-

[0114]

전자 수송층이란, 전자를 수송하는 기능을 가진 재료로 이루어지고, 전자 수송층은 단층 또는 복수층을 마련할 수 있다.

[0115]

전자 수송 재료(정공 저지 재료를 겸하는 경우도 있다)로는 음극에서 주입된 전자를 발광층에 전달하는 기능을 가지고 있으면 좋다. 전자 수송층에는 본 발명에 따른 일반식(1)로 나타내는 카르보란 유도체를 사용하는 것이 바람직하나, 종래 공지된 화합물 중에서 임의로 선택하여 사용할 수 있고, 예를 들면, 니트로 치환 플루오렌 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오펜란디옥사이드 유도체, 카르보다이미드, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 안트론 유도체, 옥사디아졸 유도체 등을 들 수 있다. 또한 상기 옥사디아졸 유도체에서 옥사디아졸환의 산소원자를 황원자로 치환한 티아디아졸 유도체, 전자흡인기로 알려진 퀴녹살린환을 가진 퀴녹살린 유도체도 전자 수송 재료로 사용할 수 있다. 게다가 이러한 재료를 고분자 쇄에 도입하거나 이러한 재료를 고분자의 주쇄로한 고분자 재료를 사용할 수도 있다.

[0116]

실시예

[0117]

이하, 본 발명을 실시예로 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 물론 이들 실시예에 한정되는 것이 아니고, 그 요지를 넘지 않는 한에서 다양한 형태로 실시할 수 있다.

[0118]

또한 본 명세서에서 말하는 T1 에너지의 값은, 미국 Gaussian사 제품의 분자계산용 소프트웨어인 Gaussian09을 이용하여 구한 값이며, B3LYP/6-31G* 레벨의 구조 최적화 계산에 의해 산출한 값이라 정의한다.

[0119]

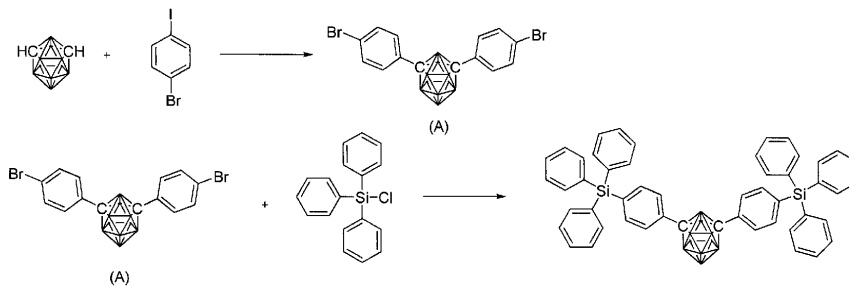
이하에 나타내는 루트에 의해 유기전계발광 소자용 재료가 되는 카르보란 화합물을 합성했다. 또한 화합물 번호는 상기 화학식에 붙인 번호에 대응한다.

[0120]

실시예 1

[0121]

다음 반응식을 따라 화합물 1을 합성한다.



[0122]

[0123]

질소 분위기 하, m-카르보란 6.92g(0.0480mol), 1,2-디메톡시에탄(DME)을 183mL 첨가하여 DME용액을 0℃까지 냉각했다. 1.65M의 n-부틸리튬헥산용액을 61.1mL 적하하여 실온에서 15분 교반했다. 염화구리(I)을 9.5g(0.0960mol) 첨가하여 실온에서 15분 교반 후, 피리딘 28.7mL을 첨가했다. 실온에서 5분 교반 후, p-브로모요오드벤젠 28.5g(0.101mol)을 첨가하여 95℃에서 하룻밤 교반했다. 얻은 반응액에 디클로로메탄(500mL), 1N염산(500mL)을 교반하면서 첨가하고, 유기층을 증류수(3×500mL)로 세정했다. 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조한 후에 황산마그네슘을 여과 분별하여 용매를 감압 증류 제거했다. 얻은 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 중간체 A를 13.7g(30.2mmol, 수율 63%) 얻었다.

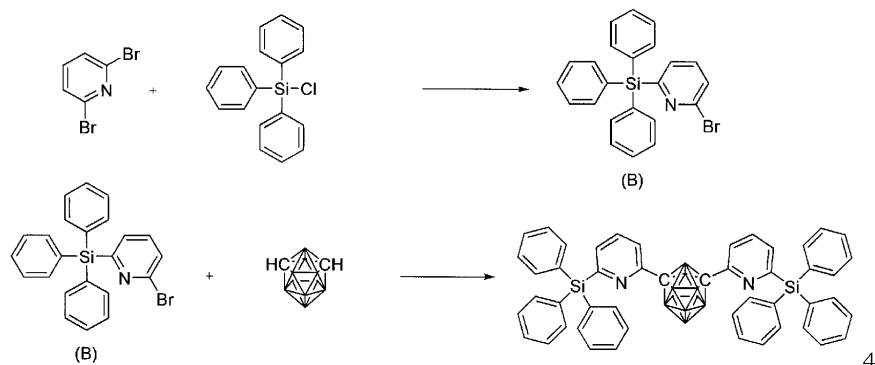
[0124]

질소 분위기 하, 중간체 A를 8.6g(0.0189mol), 테트라하이드로푸란(THF)을 17 mL, 디에틸에테르 60mL에 용해시켜, -30℃까지 냉각했다. 그 후, 1.65M의 n-부틸리튬헥산용액을 25mL 적하하고, 실온에서 1시간 교반했다. 얻은 백색 용액에 THF 34mL와 디에틸에테르 24mL에 녹인 트리페닐클로로실란 11.6g(0.0393mol)을 적하했다. 그 후, 서서히 실온까지 승온시키면서 하룻밤 교반하고, 얻은 반응액에 디클로로메탄(300mL), 1N염산(200mL)을 교반하면서 첨가하고, 유기층을 증류수(3×500mL)로 세정했다. 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조한 후에, 황산마그네슘을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻은 잔사를 정석(晶析)으로 정제하여 백

색고체로서 화합물 1을 3.56g(4.38mmol, 수율 23%) 얻었다. FD-MS, m/z 813[M]⁺, ¹H-NMR 측정 결과(측정 용매: CDCl₃)를 도 2에 나타낸다.

[0125] 실시예 2

[0126] 다음 반응식에 따라 화합물 4를 합성한다.



[0127]

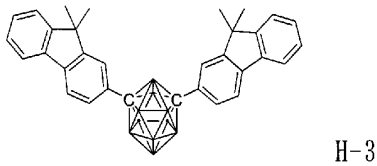
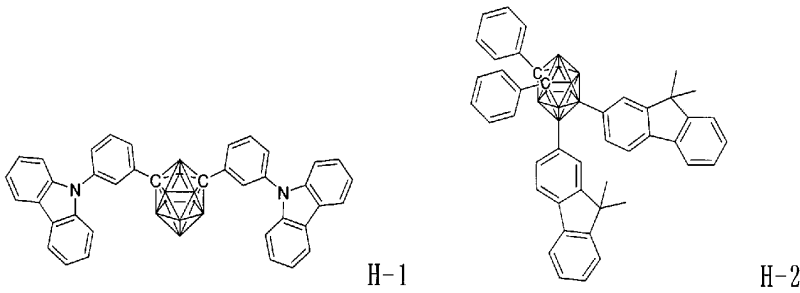
[0128] 질소 분위기 하, 2,6-디브로모피리딘 63.6g(0.268mol), THF를 1080mL 첨가하여 -50℃까지 냉각했다. 그 후, 2.69M의 n-부틸리튬헥산용액을 적하하고, -50℃에서 2시간 교반했다. 얻은 흑색용액에 THF 240ml와 디에틸에테르 160ml에 녹인 트리페닐클로로실란 78.4g(0.266mol)을 적하했다. 그 후, 서서히 실온까지 승온시키면서 하룻밤 교반하고, 얻은 반응액에 초산에틸(1000mL), 1N염산(1000mL)을 교반하면서 첨가하고, 유기층을 증류수(3×500mL)로 세정했다. 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조한 후에, 황산마그네슘을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻은 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색고체로서 중간체 B를 18.5g(44.4mmol, 수율 17%) 얻었다.

[0129] 질소 분위기 하, m-카브로란 2.6g(0.0185mol), 1,2-디메톡시에탄(DME)을 80mL 첨가하여 실온에서 5분 교반했다. 1.59M의 n-부틸리튬헥산용액을 27.4mL 적하하여실온에서 5분 교반했다. 그 후, 피리딘 11mL, 염화구리(I)을 5.9g(0.0592mol) 첨가하여 60℃에서 1시간 교반했다. 얻은 흑색용액에 DME 40mL에 녹인 중간체 B 17.0g(0.0408 mol)을 적하하여 90℃에서 하룻밤 교반했다. 얻은 반응액에 디클로로메탄(500mL), 1N염산(500mL)을 교반하면서 첨가하고, 유기층을 증류수(3×500mL)로 세정했다. 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조한 후에, 황산마그네슘을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻은 잔사를 정석, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 4를 1.9g(2.33mmol, 수율 13%) 얻었다. APCI-TOFMS, m/z 816 [M+H]⁺, ¹H-NMR 측정 결과(측정 용매: CDCl₃)를 도 3에 나타낸다.

[0130] 참고예 1

[0131] Gaussian09을 사용하여 카브로란 화합물의 T1 에너지를 산출한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0132] 비교를 위한 화합물 H-1~H-3의 화학식을 다음에 나타낸다.



[0133]

표 1

화합물	T1에너지 (e V)
1	3. 59
4	3. 69
mCP	3. 18
CBP	2. 95
H-1	3. 18
H-2	2. 97
H-3	2. 98

[0134]

[0135] 표 1에서 카르보란 골격에 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 통해서 실릴기를 결합시킴으로써 T1 에너지 값이 커지는 것이 확인되었다.

[0136] 또한 화합물 1, 2, 4, 5, 6, 8, 13, 32 및 H-1, H-2, H-3를 사용하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0137] 실시예 3

[0138] 막 두께 70nm의 산화 인듐 주석(ITO)으로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판 위에 각 박막을 진공 증착법으로 진공도 2.0×10^{-5} Pa로 적층시켰다. 우선 ITO 상에 정공 주입층으로서 구리 프탈로시아닌(CuPC)을 30nm의 두께로 형성했다. 다음으로, 정공 수송층으로서 N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(α -NPD)을 15nm의 두께로 형성했다. 다음으로, 정공 수송층 위에 발광층의 호스트 재료로서의 화합물 1과 도펀트의 청색 인광 재료인 이리듐 착체[이리듐(III)비스[(4,6-디-플루오로페닐)-피리디나토-N,C2']피콜리나토](FIrpic)를 다른 증착원으로부터 공증착하여 30nm의 두께로 발광층을 형성했다. FIrpic의 농도는 10%이었다. 다음으로, 전자 수송층으로서 Alq₃을 25

nm 두께로 형성했다. 또한 전자 수송층 위에 전자 주입층으로서 플루오르화리튬(LiF)을 1.0nm 두께로 형성했다. 마지막으로 전자 주입층 위에 전극으로 알루미늄(Al)을 70nm 두께로 형성했다. 얻은 유기 EL 소자는 도 1에 나타내는 유기 EL 소자에서 음극과 전자 수송층의 사이에 전자 주입층이 추가된 층 구성을 가진다.

[0139] 얻은 유기 EL 소자에 외부 전원을 접속해 직류 전압을 인가한 결과, 표 2에 나타내는 것 같은 발광 특성을 가지는 것이 확인됐다. 표 2에서 휘도, 전압 및 발광 효율은 2.5mA/cm²의 값(초기 특성)을 나타낸다. 또한 소자 발광 스펙트럼의 극대 파장은 475nm이며, FIrpic으로부터의 발광이 얻어지는 것을 알 수 있었다.

[0140] 실시예 4~9

[0141] 실시예 3에서의 발광층의 호스트 재료로서 화합물 1을 대신하여 화합물 2, 4, 5, 6, 8, 32를 사용한 것 이외에는 실시예 3과 마찬가지로 유기 EL 소자를 작성했다.

[0142] 비교예 1

[0143] 실시예 3에서의 발광층의 호스트 재료로서 mCP를 사용한 것 이외에는 실시예 3과 마찬가지로 유기 EL 소자를 작성했다.

[0144] 비교예 2~4

[0145] 실시예 3에서의 발광층의 호스트 재료로서 화합물 H-1, H-2 또는 H-3을 사용한 것 이외에는 실시예 3과 마찬가지로 유기 EL 소자를 작성했다.

[0146] 실시예 4~9 및 비교예 1~4에서 얻어진 유기 EL 소자에 대해서 실시예 3과 마찬가지로 평가한 결과, 표 2에 나타내는 것과 같은 발광 특성을 갖는 것이 확인됐다. 또한 실시예 4~9 및 비교예 1~4에서 얻어진 유기 EL 소자의 발광 스펙트럼의 극대 파장은 475nm이며, FIrpic으로부터의 발광이 얻어지는 것이 확인됐다.

표 2

실시예	호스트재료 화합물	휘도 (cd/m ²)	전압 (V)	시각발광효율 (lm/W)
3	1	210	8.0	3.3
4	2	180	8.0	2.8
5	4	200	7.2	3.5
6	5	188	7.0	3.4
7	6	180	7.3	3.1
8	8	180	7.3	3.1
9	3 2	190	7.6	3.1
비교예1	mCP	140	8.7	2.0
2	H-1	140	7.6	2.3
3	H-2	100	7.7	1.6
4	H-3	140	7.5	2.4

[0147]

[0148] 표 2에서 실시예 3~9에서 본 발명의 카르보란 화합물을 발광층에 사용했을 경우, 발광 효율은 비교예 1~4에 비해 양호한 특성을 나타내고 있다.

[0149] 실시예 10

[0150] 막 두께 70nm의 ITO로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판상에 각 박막을 진공 증착법으로 진공도 2.0×10^{-5} Pa로 적층시켰다. 우선 ITO 위에 정공 주입층으로서 CuPC를 30nm의 두께로 형성했다. 다음으로, 정공 수송층으로서 α-NPD를 15nm의 두께로 형성했다. 다음으로, 정공 수송층 위에 발광층의 호스트 재료로서의 화합물 1과

도펀트로서의 Ir(ppy)₃을 다른 증착원으로부터 공증착하여 30nm의 두께로 발광층을 형성했다. Ir(ppy)₃의 농도는 10%였다. 다음으로, 전자 수송층으로서 Alq₃를 25nm의 두께로 형성했다. 또한 전자 수송층 위에 전자 주입층으로서 LiF를 1nm의 두께로 형성했다. 마지막으로 전자 주입층 위에 전극으로서 Al을 70nm의 두께로 형성하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0151] 얻은 유기 EL 소자에 외부 전원을 접속하여 직류 전압을 인가한 결과, 표 3에 나타내는 것과 같은 발광 특성을 가지는 것이 확인되었다. 표 3에서 휘도, 전압 및 발광 효율은 20mA/cm²에서 구동시의 값(초기 특성)을 나타낸다. 소자 발광 스펙트럼의 극대 파장은 530nm이며, Ir(ppy)₃로부터의 발광이 얻어지는 것을 알 수 있었다.

[0152] 실시예 11~17

[0153] 실시예 10에서의 발광층의 호스트 재료로서 화합물 1을 대신하여 화합물 2, 4, 5, 6, 8, 13, 32를 사용한 것 이외에는 실시예 10과 마찬가지로 유기 EL 소자를 작성했다.

[0154] 비교예 5~8

[0155] 실시예 10에서의 발광층의 호스트 재료로서 CBP, H-1, H-2 또는 H-3을 사용한 것 이외에는 실시예 10과 마찬가지로 유기 EL 소자를 작성했다.

[0156] 실시예 11~17 및 비교예 5~8에서 얻은 유기 EL 소자에 대해서, 실시예 10과 마찬가지로 평가한 결과, 표 3에 나타내는 것과 같은 발광 특성을 갖는 것이 확인됐다. 또한 실시예 11~17 및 비교예 5~8에서 얻은 유기 EL 소자의 발광 스펙트럼의 극대 파장은 530nm이며, Ir(ppy)₃로부터의 발광이 얻어지는 것이 확인됐다.

표 3

실시예	호스트재료 화합물	휘도 (cd/m ²)	전압 (V)	시감발광효율 (lm/W)
1 0	1	1900	8.6	3.5
1 1	2	1800	8.8	3.2
1 2	4	2000	8.5	3.7
1 3	5	1700	8.0	3.3
1 4	6	1800	8.4	3.4
1 5	8	1800	8.7	3.3
1 6	1 3	1800	8.2	3.5
1 7	3 2	1800	8.5	3.3
비교예 5	CBP	1120	8.7	2.0
6	H-1	1200	8.5	2.2
7	H-2	1000	8.3	1.9
8	H-3	1400	8.2	2.7

[0157]

[0158] 표 3에서 본 발명의 카르보란 화합물을 발광층에 사용했을 경우(실시예 10~17)는 그 이외의 경우(비교예 5~8)와 비교해 양호한 발광 효율을 나타내고 있다.

[0159] 실시예 18

[0160] 두께 70nm의 ITO로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기관 위에 각 박막을 진공 증착법으로 진공도 2.0×10⁻⁵Pa 로 적층시켰다. 우선 ITO 위에 정공 주입층으로서 CuPC를 30nm의 두께로 형성했다. 다음으로 정공 수송층으로서 α-NPD를 15nm의 두께로 형성했다. 다음으로, 정공 수송층 위에 발광층의 호스트 재료로서 CBP와 도펀트로서의 Ir(ppy)₃을 다른 증착원으로부터 공증착하고, 30nm의 두께로 발광층을 형성했다. Ir(ppy)₃의 농도는 10%였다. 다

음으로, 발광층 위에 정공 저지층으로서 화합물 1을 5nm의 두께로 형성했다. 다음으로, 전자 수송층으로서 Alq₃을 20nm 두께로 형성했다. 또한 전자 수송층 위에 전자 주입층으로서 LiF를 1.0nm 두께로 형성했다. 마지막으로 전자 주입층 위에 전극으로서 Al을 70nm 두께로 형성했다. 얻은 유기 EL 소자는 도 1에 나타내는 유기 EL 소자에서 음극과 전자 수송층의 사이에 전자 주입층 및 발광층과 전자 수송층의 사이에 정공 저지층이 추가된 층 구성을 가진다.

[0161] 얻은 유기 EL 소자에 외부 전원을 접속하여 직류 전압을 인가한 결과, 표 4에 나타내는 것과 같은 발광 특성을 가지는 것이 확인됐다. 표 4에서 휘도, 전압 및 발광 효율은 20mA/cm²에서 구동시의 값(초기 특성)을 나타낸다. 소자 발광 스펙트럼의 극대 파장은 530nm이며, Ir(ppy)₃로부터의 발광이 얻어지는 것을 알 수 있었다.

[0162] 실시예 19~25

[0163] 실시예 18에서의 정공 저지 재료로서 화합물 1을 대신하여 화합물 2, 4, 5, 6, 8, 13, 32를 사용한 것 이외에는 실시예 18과 마찬가지로 해서 유기 EL 소자를 작성했다.

[0164] 비교예 9

[0165] 실시예 18에서의 전자 수송층으로서의 Alq₃의 막 두께를 25nm로 하여, 정공 저지층을 마련하지 않는 것 이외에는 실시예 18과 마찬가지로 유기 EL 소자를 작성했다.

[0166] 비교예 10~12

[0167] 실시예 18에서의 정공 저지 재료로서 화합물H-1, H-2 또는 H-3을 사용한 것 이외에는 실시예 18과 마찬가지로 유기 EL 소자를 작성했다.

[0168] 실시예 19~25 및 비교예 9~12에서 얻어진 유기 EL 소자에 대해서 실시예 18과 마찬가지로 평가한 결과, 표 4에 나타내는 것과 같은 발광 특성을 갖는 것이 확인됐다. 또한 실시예 19~25 및 비교예 9~12에서 얻어진 유기 EL 소자의 발광 스펙트럼의 극대 파장은 530nm이며, Ir(ppy)₃로부터의 발광이 얻어지는 것이 확인됐다. 또한 실시예 19~25 및 비교예 9~12에서 사용한 발광층의 호스트 재료는 모두 CBP이다.

표 4

실시예	정공저지재료 화합물	휘도 (cd/m ²)	전압 (V)	시감발광효율 (lm/W)
1 8	1	2000	7. 6	4. 1
1 9	2	1900	7. 8	3. 8
2 0	4	2100	7. 5	4. 4
2 1	5	1800	7. 0	4. 0
2 2	6	1900	7. 4	4. 0
2 3	8	1900	7. 7	3. 9
2 4	1 3	1900	7. 2	4. 2
2 5	3 2	1900	7. 5	4. 0
비교예 9	—	1120	8. 7	2. 0
1 0	H-1	1300	7. 5	2. 7
1 1	H-2	1100	7. 3	2. 4
1 2	H-3	1500	7. 2	3. 3

[0169]

[0170] 표 4에서 비교예 9 이외의 경우(정공 저지 재료를 사용하지 않을 경우)에 비해, 모든 계에서 초기 특성의 개선이 나타났다. 그 중에서도 본 발명의 카르보란 화합물을 정공 저지층에 사용한 경우에는 그 이외의 경우(비교예

10~12)에 비해, 양호한 특성을 나타내고 있다.

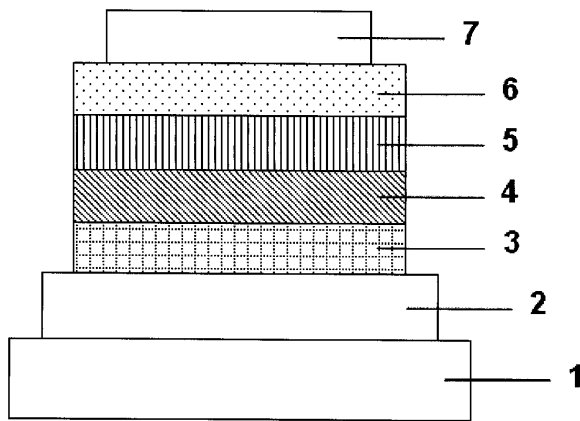
산업상 이용가능성

[0171]

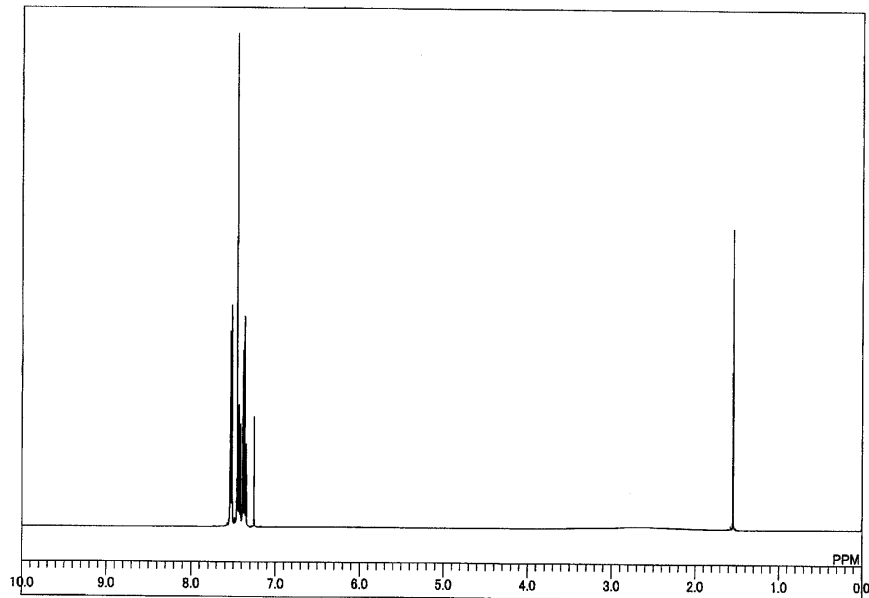
본 발명에 의한 유기 EL 소자는 발광 특성, 구동 수명 및 내구성에서 실용상 만족할 수 있는 레벨이고, 플랫 패널 디스플레이(휴대 전화 표시 소자, 차량용 표시 소자, OA 컴퓨터 표시 소자나 텔레비전 등), 면 발광체로서의 특징을 살린 광원(조명, 복사기의 광원, 액정 디스플레이나 계기류의 백라이트 광원), 표시판이나 표시등 등에 대한 응용에 있어서 그 기술적 가치는 큰 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

