



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0003922
 (43) 공개일자 2012년01월11일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) *C07D 487/04* (2006.01)

- (21) 출원번호 10-2011-7025685
- (22) 출원일자(국제출원일자) 2010년03월25일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2011년10월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/055240
- (87) 국제공개번호 WO 2010/113761
 국제공개일자 2010년10월07일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2009-085657 2009년03월31일 일본(JP)

(71) 출원인

신닛테츠가가쿠 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고
파이오니아 가부시키키가이샤
 일본국 가나가와켄 가와사키시 사이와이쿠 신오구
 라 1반 1고

(72) 발명자

카이 타카히로
 일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자
 나카바루 사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠
 가부시키키가이샤 내
야마모토 토시히로
 일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자
 나카바루 사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠
 가부시키키가이샤 내
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인

윤동열

전체 청구항 수 : 총 9 항

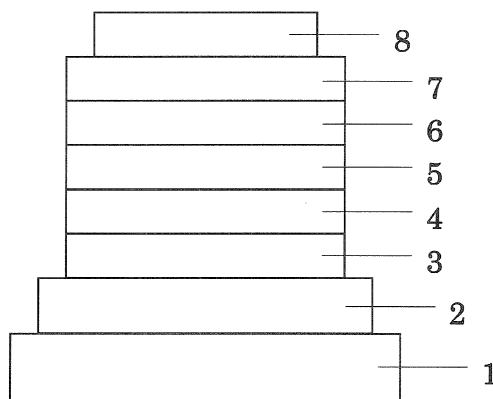
(54) 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

소자의 발광 효율을 개선하고, 구동 안정성을 충분히 확보하고, 아울러 간략적인 구성을 갖는 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)를 제공한다.

이 유기 전계 발광 소자는 양극과 음극 사이에 정공 수송층과 발광층을 포함하는 유기층을 끼워서 이루어지고, 발광층에 인광 발광 재료를 함유하고, 정공 수송층과 발광층 사이에 발광층과 인접하여 일반식 (2)로 표시되는 인돌로카르바졸 유도체를 함유하는 전자 및/또는 여기자 저지층을 갖는다. 식중, 고리 B는 인접 고리와 축합하는 식(1c)로 표시되는 복소환이고 Z는 n개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타내고, n은 1 또는 2이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

코모리 마사키

일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오야자 나
카바루 사키노하마 46번치노 80 신닛테즈가가쿠 가
부시키가이샤 내

요시무라 카즈아키

일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오야자 나
카바루 사키노하마 46번치노 80 신닛테즈가가쿠 가
부시키가이샤 내

츠지 타이시

일본국 사이타마켄 츠루가시마시 후지미 6초메 1반
2고 파이오니아 가부시키가이샤 종합연구소 내

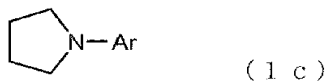
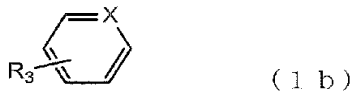
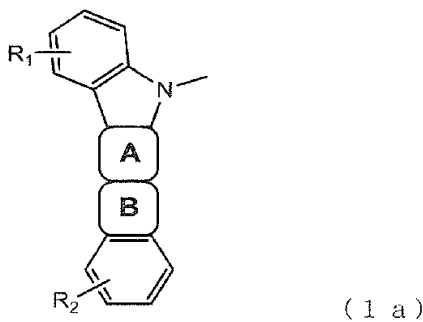
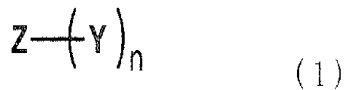
타카하시 야스히로

일본국 사이타마켄 츠루가시마시 후지미 6초메 1반
2고 파이오니아 가부시키가이샤 종합연구소 내

특허청구의 범위

청구항 1

양극과 음극 사이에, 적어도 정공 수송층과 발광층을 포함하는 유기층을 끼워서 이루어지는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 발광층에 인광 발광 재료를 함유하고, 정공 수송층과 발광층 사이에, 발광층과 인접하여 하기 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물을 함유하는 소자 및/또는 여기자 저지층을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.



일반식 (1) 중에서, Z는 n개의 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~50의 방향족 복소환기를 나타내고, Y는 식 (1a)로 표시되는 기(基)를 나타내고, n은 1~6의 정수를 나타낸다. n이 2이상의 경우, Y는 동일하거나 상이해도 무방하다.

식 (1a) 중에서, 고리 A는 인접 고리와 축합하는 식 (1b)로 표시되는 방향족 고리를 나타내고, 고리 B는 인접 고리와 축합하는 식 (1c)로 표시되는 복소환을 나타낸다. R₁, R₂는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 지방족 탄화수소기, 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~11의 방향족 복소환기를 나타낸다.

식 (1b) 중에서, X는 메틸 또는 질소를 나타내고, R₃는 수소, 탄소수 1~10의 지방족 탄화수소기, 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~11의 방향족 복소환기를 나타내지만, X를 포함하는 고리와 축합하여 축합 고리를 형성해도 무방하다.

식 (1c) 중에서, Ar은 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~50의 방향족 복소환기를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서,

발광층에, 인광 발광 재료와 전자 수송성 호스트 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 3

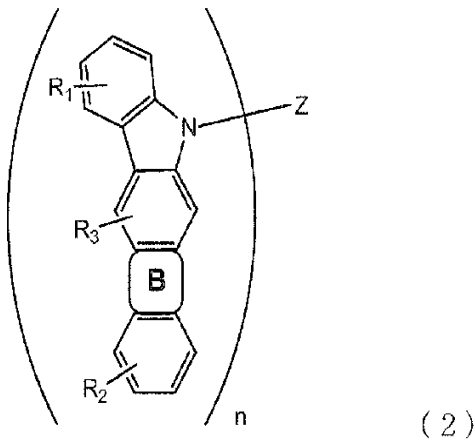
제1항에 있어서,

유기층이 전자 수송층을 더 가지고, 상기 전자 수송층에 사용하는 재료의 적어도 1개의 재료의 전자 이동 속도가 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물로서는, 하기 일반식 (2)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

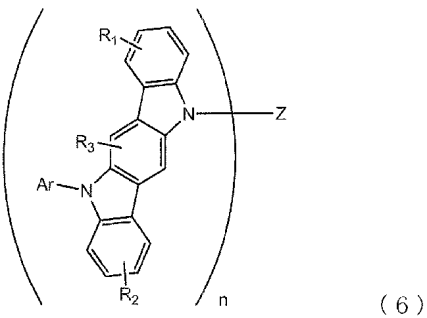
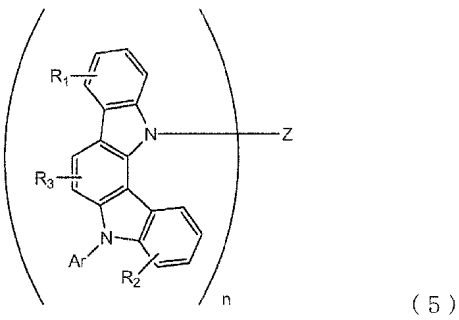
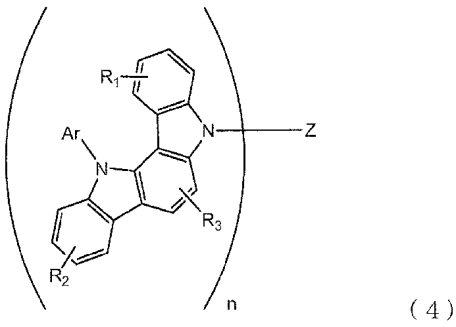
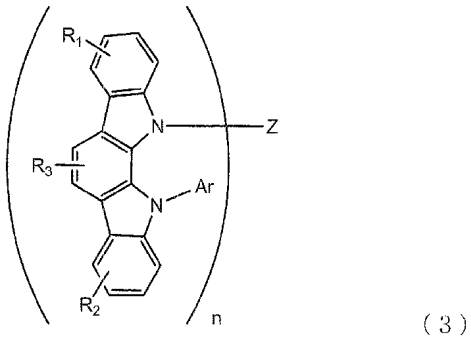


일반식 (2) 중에서, 고리 B는 인접 고리와 축합하는 식 (1c)로 표시되는 복소환을 나타낸다. Z, Ar, R₁, R₂는 일반식 (1)과 동일 의미이다, R₃은 수소, 탄소수 1~10의 지방족 탄화수소기, 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~11의 방향족 복소환기를 나타낸다. n은 1 또는 2의 정수를 나타낸다.

청구항 5

제4항에 있어서,

일반식 (2)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물로서는, 일반식 (3)~(6)으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.



일반식 (3)~(6) 중에서, Z, Ar, R₁, R₂, R₃ 및 n은 일반식 (2)의 것과 동일 의미이다.

청구항 6

제1항에 있어서,

전자 및/또는 여기자 저지층에 함유되는 인돌로카르바졸 화합물의 LUMO 에너지가, 발광층에 함유되는 호스트 재료의 LUMO 에너지보다 큰 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제1항에 있어서,

인돌로카르바졸 화합물의 LUMO 에너지가 -1.2eV이상인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제1항에 있어서,

정공 수송층에 함유되는 정공 수송성 재료의 HOMO 에너지가, 전자 및/또는 여기자 저지층에 함유되는 인돌로카르바졸 화합물의 HOMO 에너지보다도 큰 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제1항에 있어서,

양극 또는 정공 주입층에 인접하여 정공 수송층을 가지며, 상기 정공 수송층에 함유되는 정공 수송성 재료의 HOMO 에너지가 -4.8eV 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 인돌로카르바졸 화합물을 함유하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 상세하게는 유기 화합물로 이루어지는 발광층에 전계를 가하여 빛을 방출하는 박막형 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

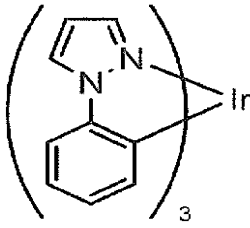
[0002] 일반적으로, 유기 전계 발광 소자(이하, 유기 EL 소자라 함)는 그 가장 간단한 구조로서는 발광층 및 이 층을 끼운 한 쌍의 대향 전극으로 구성되어 있다. 즉 유기 EL 소자에서는, 양 전극 사이에 전계가 인가되면, 음극으로부터 전자가 주입되고, 양극으로부터 정공이 주입되고, 이들이 발광층에서 재결합하여, 빛을 방출하는 현상을 이용한다.

[0003] 근래, 유기 박막을 사용한 유기 EL 소자가 개발되게 되었다. 특히 발광 효율을 높이기 위하여, 전극으로부터 캐리어 주입 효율 향상을 목적으로 하여 전극의 종류를 최적화하고, 방향족 디아민으로 이루어지는 정공 수송층과 8-히드록시퀴놀린알루미늄 착체(이하, Alq3라 함)로 이루어지는 발광층을 전극 사이에 박막으로서 형성한 소자의 개발에 의해, 종래의 안트라센 등의 단결정을 사용한 소자와 비교하여 대폭적으로 발광 효율이 개선되었기 때문에, 자발광·고속 응답성과 같은 특징을 갖는 고성능 플랫 패널로의 실용화를 목표로 하여 진행되어 왔다.

[0004] 또한, 소자의 발광 효율을 높이는 시도로서, 형광이 아니라 인광을 사용하는 것도 검토되고 있다. 상기의 방향족 디아민으로 이루어지는 정공 수송층과 Alq3로 이루어지는 발광층을 형성한 소자를 비롯한 많은 소자가 형광 발광을 이용한 것인데, 인광 발광을 사용하는, 즉 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 이용함으로써, 종래의 형광(일중항)을 사용한 소자에 비하여, 3~4배 정도의 효율 향상이 기대된다. 이러한 목적을 위하여 쿠마린 화합물이나 벤조페논 화합물을 발광층으로 하는 것이 검토되어 왔지만, 아주 낮은 휘도밖에 얻어지지 않았다. 또한, 삼중항 상태를 이용하는 시도로서, 유로퓸 착체를 사용하는 것이 검토되어 왔지만, 이것도 고효율의 발광에는 이르지 못했다. 근래에는, 특허문헌 1에 예시된 바와 같이 발광의 고효율화나 장수명화를 목적으로 이리듐 착체 등의 유기 금속 착체를 중심으로 연구가 다수 행해지고 있다.

[0005] 그런데, 유기 EL 소자는 양쪽 전극으로부터, 정공 및 전자가 밸런스 좋게 발광층에 주입되고, 주입된 정공과 전자가 발광층 중에서 효율적으로 재결합함으로써, 양호한 발광 효율을 얻는다. 환언하면, 발광층 중의 양쪽 전하의 주입 밸런스가, 발광층 내에서의 양쪽 전하의 수송 밸런스가 무너짐으로써, 수송층으로의 전하의 누설이 생기고, 발광층 내에서의 재결합 확률이 저하된다. 또한 양쪽 전하의 밸런스가 무너진 상태에서는, 발광층 내의 재결합 영역은 수송층 계면 근방의 좁은 영역에 한정된다. 이와 같은 경우, 발광층으로부터 수송층으로의 여기자의 누설이 생기고, 발광 효율의 저하로 이어진다. 특히 정공 수송층으로의 전자 및 여기자의 누설은 발광 효율의 저하와 동시에, 정공 수송 재료의 열화에 기인한 소자 수명 열화를 초래하므로, 아주 중요한 문제로 되고 있다.

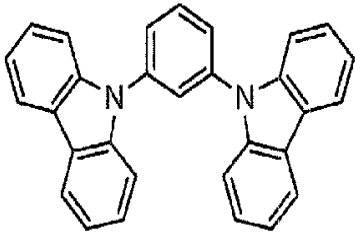
[0006] 상기의 문제를 해결하기 위하여, 특허문헌 1에는 하기 화합물을 이용하여 발광층의 양극측 계면에, 소자 및/또는 여기자 저지층을 형성하는 것이 제안되어 있으며, 효율 향상에 효과를 높이고 있다.



[0007]

[0008]

또한, 비특허문헌 2, 3에는 1,3-디카르바졸릴벤젠(mCP)을 전자 저지층이나 여기자 저지층으로서 사용한 예가 개시되어 있다.



[0009]

[0010]

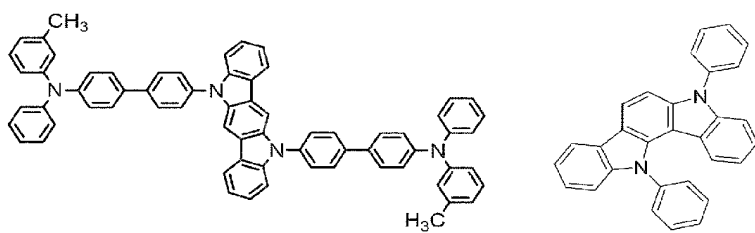
그러나, 이들 소자에 있어서는, 구동 전압이 높고, 또한 사용한 화합물의 내구성이 부족하기 때문에, 실용적인 발광 특성과 구동 수명을 나타내고 있지 않다는 과제를 갖고 있다.

[0011]

즉 양호한 발광 특성과 수명 특성을 나타낸 유기 EL 소자를 실현하기 위한 방법으로서, 정공 수송층이나 발광층 사이에 유기층을 삽입함으로써, 전자 및/또는 여기자의 정공 수송층으로의 누설을 저지하는 수법이 있지만, 이 기능을 달성하는 실용 레벨의 재료는 알려져 있지 않는 상황이다. 정공 수송층과 발광층의 사이에 삽입되는 유기층은 전자 및/또는 여기자의 정공 수송층으로의 누설을 저지하는 것이기 때문에, 전자 저지층 또는 여기자 저지층이라고도 불려진다. 본 명세서에서 말하는 전자 및/또는 여기자 저지층은 이 유기층을 말한다. 이하, 전자 및/또는 여기자 저지층을 EB층이라고도 한다.

[0012]

한편, 특허문헌 2 및 특허문헌 3은 이하의 인돌로카르바졸 화합물을 개시하지만, 이들 특허문헌은 인돌로카르바졸 화합물을 전하 수송 성분으로서 함유시키는 것을 개시하고, 정공 주입층 또는 정공 수송층의 재료로서 사용하는 것을 추천하지만, 발광층과 정공 수송층 사이에 발광층과 인접하는 EB층의 재료로서의 사용을 알려주는 것이 아니다.



[0013]

[0014]

또한, 이들 인돌로카르바졸 화합물을 정공 수송층에 사용한 유기 EL 소자의 특성이 개시되지만, 구동 전압이 높고 수명 특성이 나쁘다는 문제를 남기고 있으며, 발광 특성과 수명 특성의 양자에 있어서 실용적으로 충분히 만족할 만한 것이라고는 하기 어렵다.

선행기술문헌

특허문헌

[0015]

(특허문헌 0001) 일본 특허공표 2003-515879호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허공개 평11-162650호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허공개 평11-176578호 공보

비특허문헌

- [0016] (비특허문헌 0001) New Journal of Chemistry 2002, 26, 1171
- (비특허문헌 0002) APPLIED PHYSICS LETTERS 2003, 83, 3818
- (비특허문헌 0003) APPLIED PHYSICS LETTERS 2003, 93, 143307

발명의 내용

해결하려는 과제

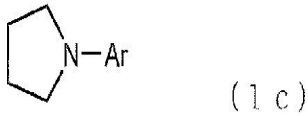
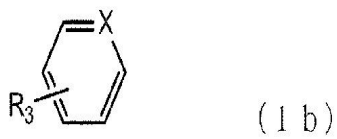
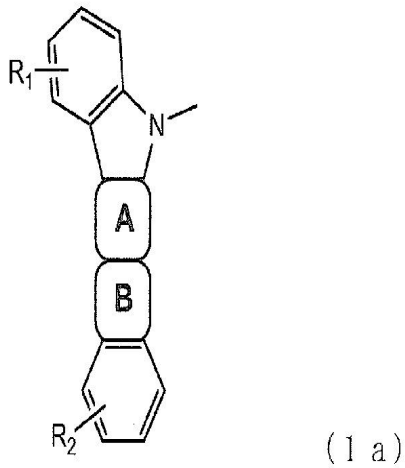
- [0017] 유기 EL 소자를 플랫 패널 디스플레이 등의 표시 소자에 응용하기 위해서는, 소자의 발광 효율을 개선함과 동시에, 구동시의 안정성을 충분히 확보할 필요가 있다. 본 발명은 상기 현상(現狀)을 감안하여, 고효율 및 높은 구동 안정성을 갖는 실용상 유용한 유기 EL 소자 및 이것에 적합한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명자들은 심도깊게 검토한 결과, 특정 구조의 인돌로카르바졸 화합물을 유기 EL 소자의 EB층에 사용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0019] 즉 본 발명은 양극과 음극 사이에, 적어도 정공 수송층과 발광층을 포함하는 유기층을 끼워서 이루어지는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 발광층에 인광 발광 재료를 함유하고, 정공 수송층과 발광층 사이에, 발광층과 인접하여 하기 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물을 함유하는 소자 및/또는 여기자 저지층(EB층)을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.



[0020]



[0021]

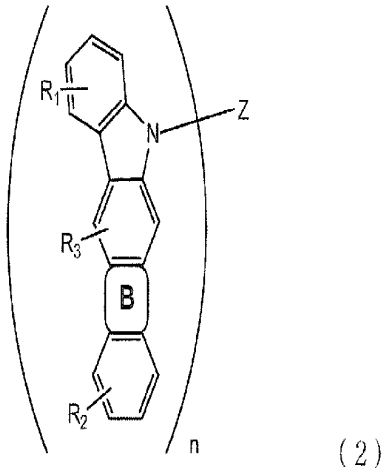
[0022] 일반식 (1) 중에서, Z는 n개의 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~50의 방향족 복소환기를 나타내고, Y는 식 (1a)로 표시되는 기(基)를 나타내고, n은 1~6의 정수를 나타낸다. n이 2이상의 경우, Y는 동일하거나 상이해도 무방하다.

[0023] 식 (1a) 중에서, 고리 A는 인접 고리와 축합하는 식 (1b)로 표시되는 방향족 고리를 나타내고, 고리 B는 인접 고리와 축합하는 식 (1c)로 표시되는 복소환을 나타낸다. R₁, R₂는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 지방족 탄화수소기, 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~11의 방향족 복소환기를 나타낸다.

[0024] 식 (1b) 중에서, X는 메틴 또는 질소를 나타내고, R₃는 수소, 탄소수 1~10의 지방족 탄화수소기, 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~11의 방향족 복소환기를 나타내지만, X를 포함하는 고리와 축합하여 축합 고리를 형성해도 무방하다.

[0025] 식 (1c) 중에서, Ar은 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~50의 방향족 복소환기를 나타낸다.

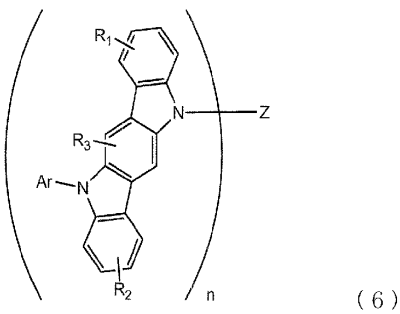
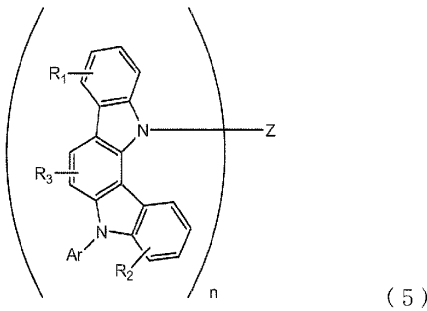
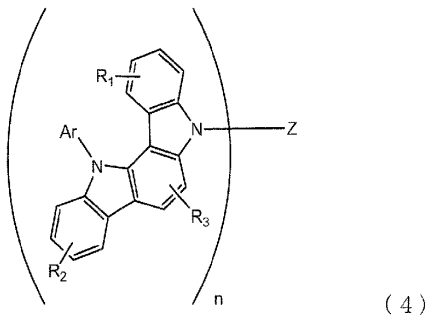
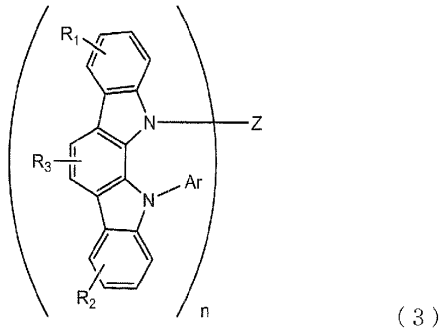
[0026] 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물로서는, 하기 일반식 (2)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물이 있다.



[0027]

[0028] 일반식 (2) 중에서, 고리 B는 인접 고리와 축합하는 식 (1c)로 표시되는 복소환을 나타낸다. Z, Ar, R₁, R₂는 일반식 (1)과 동일 의미이다, R₃은 수소, 탄소수 1~10의 지방족 탄화수소기, 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~11의 방향족 복소환기를 나타낸다. n은 1 또는 2의 정수를 나타낸다.

[0029] 일반식 (2)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물로서는, 일반식 (3)~(6)으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 인돌로카르바졸 화합물이 있다.



[0030]

[0031] 일반식 (3)~(6) 중에서, Z, Ar, R₁, R₂, R₃ 및 n은 일반식 (2)의 것과 동일 의미이다.

[0032] 상기 유기 전계 발광 소자에 있어서, 발광층에, 인광 발광 재료와, 전자 수송성 호스트 재료를 병용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 인광 발광 재료 및 전자 수송성 호스트 재료는 단일 화합물이어도 무방하고 혼합물이어도 무방하다.

[0033] 상기 유기 전계 발광 소자가, 전자 수송층을 더 가지고, 상기 전자 수송층에 사용하는 적어도 1개의 재료의 전자 이동 속도가 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상인 것이 바람직하다.

[0034] 상기 EB층에 함유되는 인돌로카르바졸 화합물의 LUMO 에너지는 EB층과 인접하는 발광층에 함유되는 호스트 재료의 LUMO 에너지보다도 큰 것이 바람직하다. 또한, 이 인돌로카르바졸 화합물의 LUMO 에너지가 -1.2eV 이상인 것이 바람직하다. 예를 들면, 상기 발광층이 인광 발광 재료와, 전자 수송성 호스트 재료를 병용하는 경우, 전자 수송성 호스트 재료의 LUMO 에너지로부터 유도되고, 전자 수송성 호스트 재료가 혼합물의 경우는 그 주성분 화

합물의 LUMO 에너지로부터 유도된다.

[0035] 또한, 정공 수송층에 함유되는 정공 수송성 재료의 HOMO 에너지가, 상기 EB층에 함유되는 인돌로카르바졸 화합물의 HOMO 에너지보다도 큰 것이 바람직하다. 또한, 양극 또는 정공 주입층에 인접하는 정공 수송층에 함유되는 정공 수송성 재료의 HOMO 에너지가 -4.8eV이상인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0036] 본 발명에 따르면, 소자의 발광 효율을 개선하고, 구동 안정성을 충분히 확보하고, 아울러 간략적인 구성을 갖는 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 유기 EL 소자의 일례의 단면도를 도시한다.

도 2는 화합물 1-1의 ¹H-NMR 차트를 도시한다.

도 3은 화합물 2-1의 ¹H-NMR 차트를 도시한다.

도 4는 화합물 3-1의 ¹H-NMR 차트를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

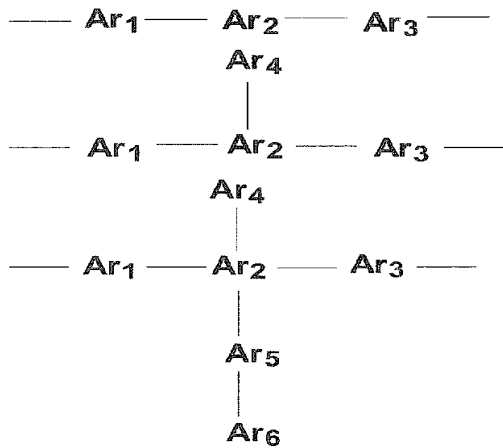
[0038] 본 발명의 유기 EL 소자는 양극과 음극 사이에, 적어도 정공 수송층, 발광층을 포함하는 복수의 층으로 이루어지는 유기층이 끼워져 있다. 그리고 정공 수송층측의 발광층에 인접하여 EB층을 가지며, EB층으로부터 보아 정공 수송층은 양극측에 배치된다. 발광층은 인광 발광 재료를 함유하며, EB층은 상기 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물을 함유한다.

[0039] 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물의 몇개는 상기 특허문헌 등에서 알려져 있지만, 그 사용 형태가 상이하다. 그러나, 정공 수송성 재료로서 알려져 있는 인돌로카르바졸 화합물이라면, 그것을 유리하게 사용할 수 있다.

[0040] 본 발명에서 사용하는 인돌로카르바졸 화합물은 일반식 (1)에 있어서, Z는 n개의 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~50의 방향족 복소환기를 나타내고, n은 1~6의 정수를 나타낸다. Y는 식 (1a)로 표시되는 인돌로카르바졸 골격을 갖는 기(基)를 나타낸다. 이들 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기는 치환기를 가져도 되고, 갖지 않아도 된다.

[0041] 치환기를 갖지 않는 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기의 바람직한 구체예로서는, 벤젠, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 인돌, 카르바졸, 나프탈렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린, 나프탈리딘 또는 이들 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 n개의 수소를 제외하고 생기는 n개의 기(基)가 예시되고, 더욱 바람직하게는 벤젠, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 인돌, 카르바졸, 나프탈렌 또는 이들 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 수소를 제외하고 생기는 n개의 기(基)가 예시된다. 또한, 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 생기는 기(基)인 경우, 연결되는 수는 2~10이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2~7이다. 이 경우, Y와의 연결 위치는 한정되지 않고, 말단의 고리이어도 무방하고 중앙부의 고리이어도 무방하다.

[0042] 여기서, 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 생기는 기(基)는 2개의 기(基)인 경우, 예를 들면 하기 식으로 표시된다.



[0043]

[0044] (Ar₁~Ar₆은 비치환의 단환 또는 축합환의 방향환)

[0045] 상기 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 수소를 제외하고 생기는 기(基)의 구체예로서는, 예를 들면 비페닐, 테르페닐(terphenyl), 비피리딘, 비피리미딘, 비트리아진, 테르피리딘, 비스트리아질벤젠, 디카르바졸릴벤젠, 카르바졸릴비페닐, 디카르바졸릴비페닐, 페닐테르페닐, 카르바졸릴테르페닐, 비나프탈렌, 페닐피리딘, 페닐카르바졸, 디페닐카르바졸, 디페닐피리딘, 페닐피리미딘, 디페닐피리미딘, 페닐트리아진, 디페닐트리아진, 페닐나프탈렌, 디페닐나프탈렌 등으로부터 수소를 제외하고 생기는 n개의 기(基)가 예시된다.

[0046] 상기 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기가 치환기를 갖는 경우, 바람직한 치환기로서는, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~2의 알콕시기, 아세틸기, 탄소수 6~24의 디아릴아미노기가 있다. 더욱 바람직하게는, 메틸기 또는 디페닐아미노기이다. 또한, 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 생기는 기(基)도 마찬가지로 치환기를 가질 수 있다.

[0047] 상기 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기가 치환기를 갖는 경우, 치환기의 총수는 1~10이다. 바람직하게는 1~6이고, 더욱 바람직하게는 1~4이다. 또한, 상기 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기가 2개 이상인 치환기를 갖는 경우, 이들은 동일하거나 상이해도 무방하다. 또한, 상기 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기의 탄소수의 계산에 있어서, 치환기를 갖는 경우, 그 치환기의 탄소수를 포함한다.

[0048] 일반식 (1)에 있어서, n은 1~6의 정수이지만, 1~4인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1~3이다.

[0049] 일반식 (1)에 있어서, Y는 식 (1a)로 표시되고, 식 (1a) 중의 고리 A는 식 (1b)로 표시된다. 식 (1b)에 있어서, X는 메틴 또는 질소이다. R₃은 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~11의 방향족 복소환기, 또는 X를 포함한 6원 고리와 축합하는 기(基)를 나타낸다. R₃가 X를 포함하는 6원 고리에 축합하는 기(基)인 경우, 축합하여 형성된 축합환으로부터 X를 포함하는 6원 고리를 제외한 고리로서, 피롤 고리, 푸란 고리, 티오펜 고리, 인돌 고리, 벤조푸란 고리, 벤조티오펜 고리, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리 등일 수 있다. 이들 고리는 치환기를 가져도 무방하고, 바람직하게는 치환기를 가져도 무방한 인돌 고리이고, 이 경우, X를 포함한 6원 고리를 포함하면 카르바졸 고리를 형성하는 것이 좋다. R₃이 X를 포함하는 6원 고리와 축합하는 경우는 R₃가 X를 포함하는 6원 고리로 치환하는 위치의 인접 사이트의 탄소가 치환 가능한 수소를 갖는 경우이며, 카르바졸 고리로 되는 경우는 X가 메틴인 경우로 더욱 한정된다.

[0050] 식 (1a)에 있어서, 고리 B는 식 (1c)로 표시된다. 식 (1c)에 있어서, Ar은 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~50의 방향족 복소환기를 나타낸다. 이들 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기는 치환기를 가져도 무방하고, 갖지 않아도 무방하다. 이들 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기의 바람직한 예는 1개의 기(基)인 것을 제외하고 상기 Z를 구성하는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기와 마찬가지로이다. 또한, 식 (1c)에 있어서의 N과 Ar의 치환 위치는 한정되지 않는다.

[0051] 치환기를 갖지 않는 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기의 바람직한 구체예로서는, 벤젠, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 인돌, 카르바졸, 나프탈렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린, 나프틸리딘으로부터 생기는 1개의 기(基)가 예시되고, 더욱 바람직하게는, 벤젠, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 인돌, 카르바졸 또는 나프탈렌으로부

터 생기는 1가의 기(基)가 예시된다. 또한, 이들 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 생기는 1가의 기(基)도 바람직하게 예시되고, 예를 들면, 비페닐, 테르페닐(terphenyl), 비페리딘, 비페리미딘, 비트리아진, 테르페리딘, 비스트리아질벤젠, 디카르바졸릴벤젠, 카르바졸릴비페닐, 디카르바졸릴비페닐, 페닐테르페닐, 카르바졸릴테르페닐, 비나프탈렌, 페닐피리딘, 페닐카르바졸, 디페닐카르바졸, 디페닐피리딘, 페닐피리미딘, 디페닐피리미딘, 페닐트리아진, 디페닐트리아진, 페닐나프탈렌, 디페닐나프탈렌 등으로부터 생기는 n가의 기(基)가 예시된다. 또한, 치환기를 갖는 경우, 바람직한 치환기로서는, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~2의 알콕시기, 아세틸기 또는 탄소수 6~24의 디아릴아미노기가 있다. 더욱 바람직하게는, 메틸기 또는 디페닐아미노기이다.

[0052] 식 (1a)에 있어서, R₁, R₂는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 지방족 탄화수소기, 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~11의 방향족 복소환기를 나타낸다. 바람직하게는, 수소, 탄소수 1~4의 알킬기, 페닐기, 피리딜기, 피리미딜기, 트리아질기, 나프틸기, 비페닐릴(biphenyl)기, 피피리미딜기 또는 카르바졸릴기이며, 더욱 바람직하게는 수소, 페닐기 또는 카르바졸릴기이다.

[0053] 또한, 상기 R₁, R₂, R₃가, 탄소수 1~10의 지방족 탄화수소기, 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~11의 방향족 복소환기인 경우, 각각 바람직한 기(基)는 공통된다.

[0054] 상기 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물로서는, 일반식 (2)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물이 바람직한 것이다.

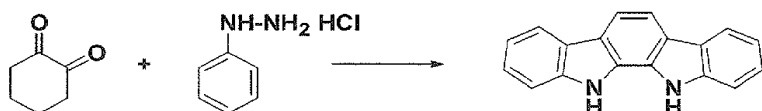
[0055] 일반식 (2)에 있어서, 고리 B는 인접 고리와 축합하는 식 (1c)로 표시되는 복소환을 나타낸다. 이 고리 B 또는 식 (1c)는 일반식 (1)의 고리 B 또는 식 (1c)와 동일한 의미를 갖는다. 또한, Z, Ar, R₁, R₂는 일반식 (1)의 Z, Ar, R₁, R₂와 동일 의미를 갖는다. R₃은 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~11의 방향족 복소환기를 나타낸다. 여기서, 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기는 축환 구조가 아닌 것이 바람직하다. n은 1 또는 2의 정수를 나타낸다.

[0056] 상기 일반식 (2)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물로서는, 일반식 (3)~(6) 중의 어느 하나로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물이 바람직하다.

[0057] 일반식 (3)~(6) 중에서, Z, Ar, R₁, R₂, R₃ 및 n은 일반식 (2)의 것과 동일한 의미를 갖는다.

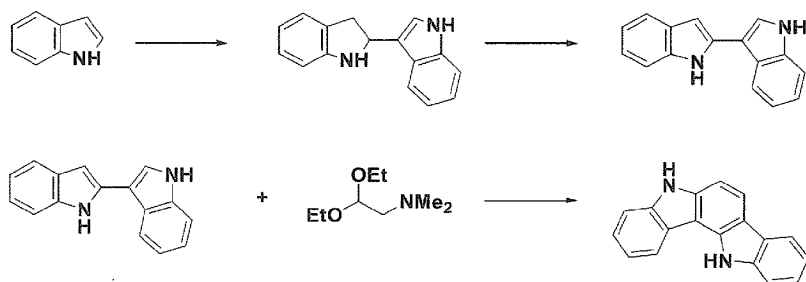
[0058] 일반식 (1)~(6)으로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물은 공지의 수법을 이용하여 합성할 수 있다.

[0059] 예를 들면, 일반식 (3)으로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물의 인돌로카르바졸 골격은 Synlett, 2005, No.1, p42-48에 나타난 합성예를 참고로 하여 이하의 반응식에 의해 합성할 수 있다.



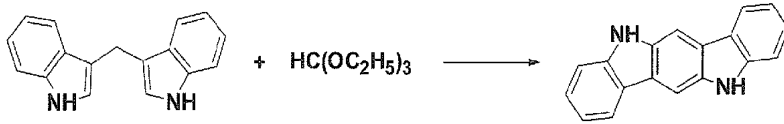
[0060]

[0061] 또한, 일반식 (4) 및 (5)로 표시되는 인돌로카르바졸 골격은 The Journal of Organic Chemistry, 2007, 72(15)5886 및 Tetrahedron, 1999, 55, p2371에 나타난 합성예를 참고로 하여 이하의 반응식에 의해 합성할 수 있다.



[0062]

[0063] 또한, 일반식 (6)으로 표시되는 인돌로카르바졸 골격은 Archiv der Pharmazie(Weinheim, Germany), 1987, 320(3), p290-2에 나타난 합성예를 참고로 하여 이하의 반응식에 의해 합성할 수 있다.



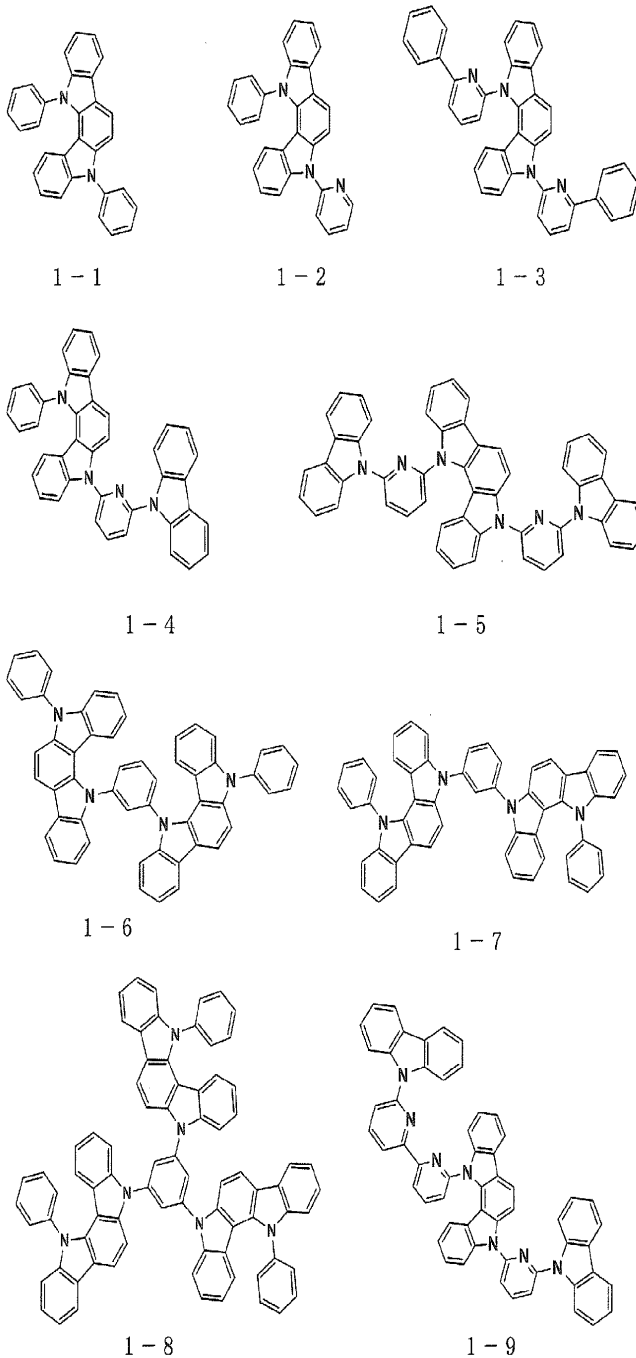
[0064]

[0065]

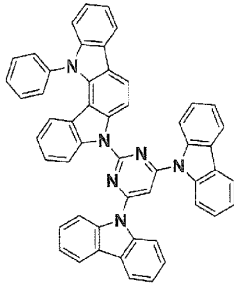
상술한 반응식에서 얻어지는 각 인돌로카르바졸을, 대응하는 할로젠 치환 방향족 화합물 등과 커플링 반응시킴으로써, 인돌로카르바졸 골격 중에 존재하는 2개의 질소로 치환하는 수소가 방향족기로 치환되고, 일반식 (1)~(6)으로 표시되는 본 발명의 인돌로카르바졸 화합물을 합성할 수 있다.

[0066]

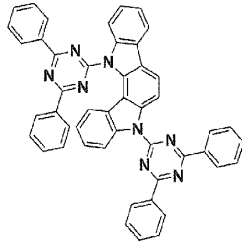
이하에, 일반식 (1)~(6)으로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물의 바람직한 구체예를 나타내지만, 본 발명에서 사용되는 인돌로카르바졸 화합물은 이들에 한정되지 않는다.



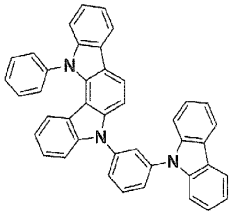
[0067]



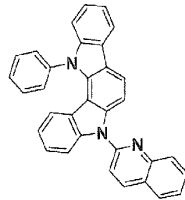
1-10



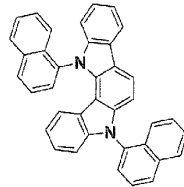
1-11



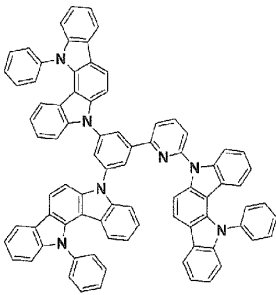
1-12



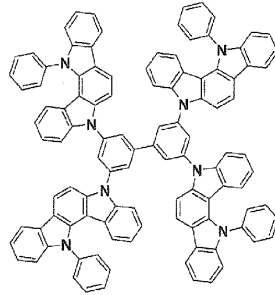
1-13



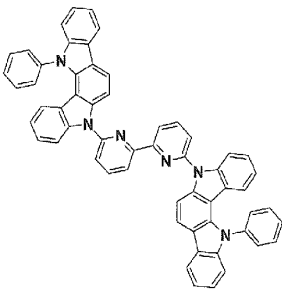
1-14



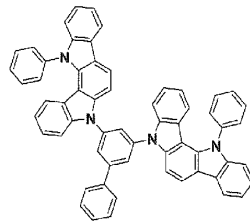
1-15



1-16

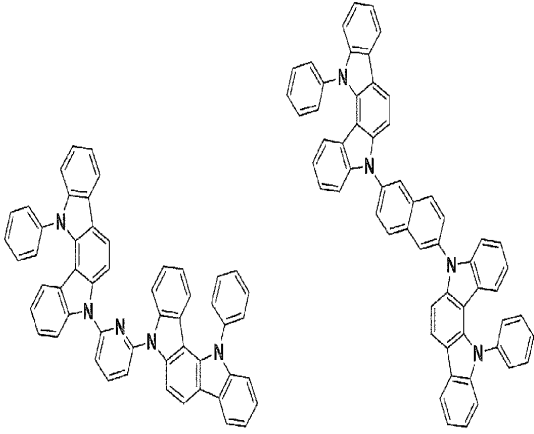


1-17



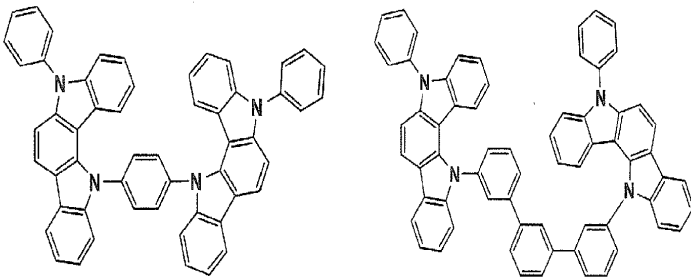
1-18

[0068]



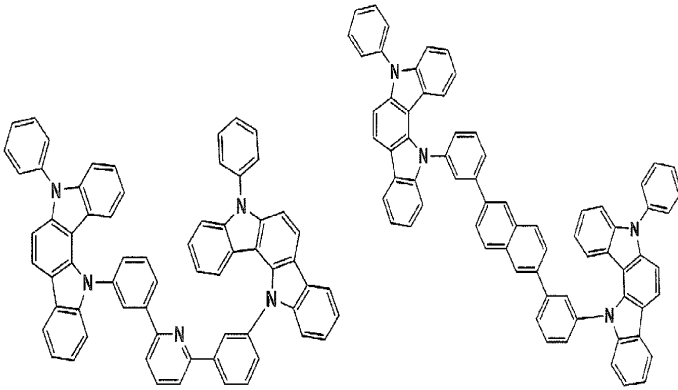
1-19

1-20



1-21

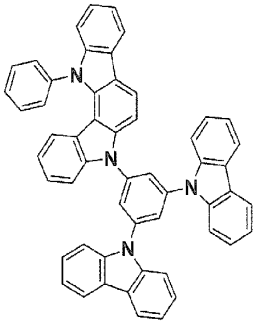
1-22



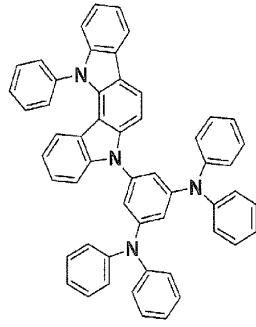
1-23

1-24

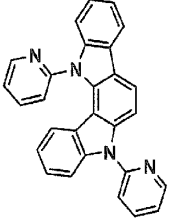
[0069]



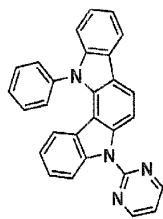
1-25



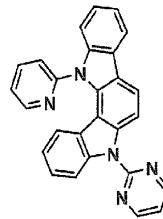
1-26



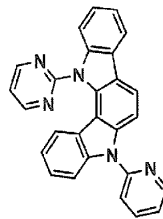
1-27



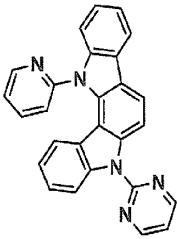
1-28



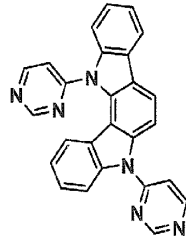
1-29



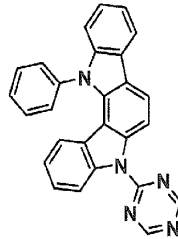
1-30



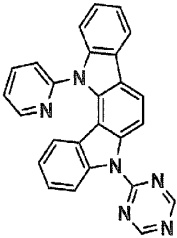
1-31



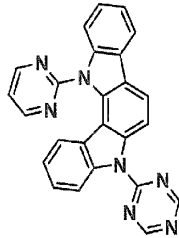
1-32



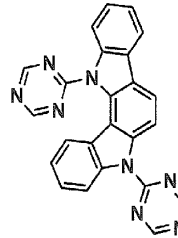
1-33



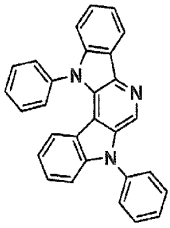
1-34



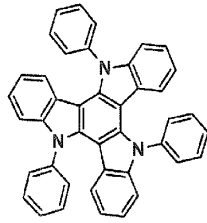
1-35



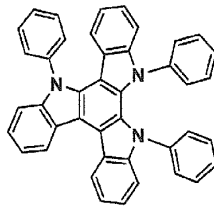
1-36



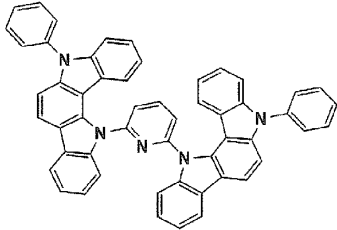
1-37



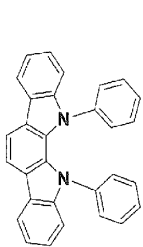
1-38



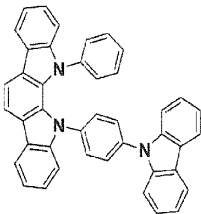
1-39



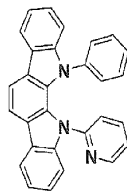
1-40



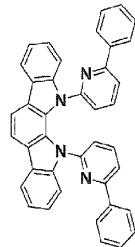
2-1



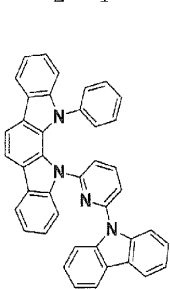
2-2



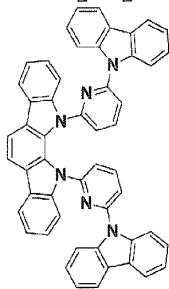
2-3



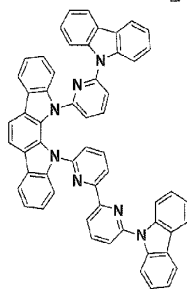
2-4



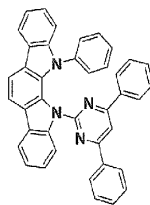
2-5



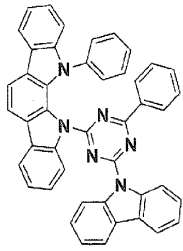
2-6



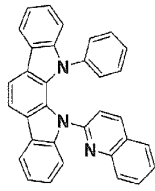
2-7



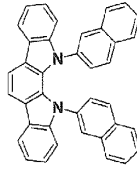
2-8



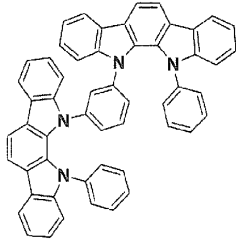
2-9



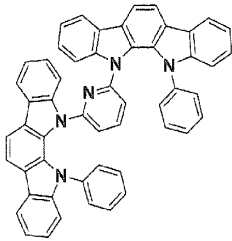
2-10



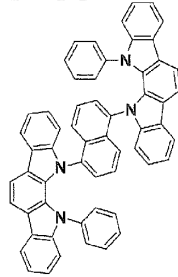
2-11



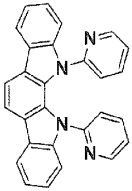
2-12



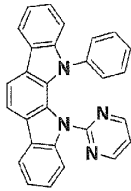
2-13



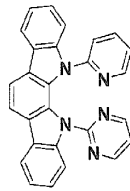
2-14



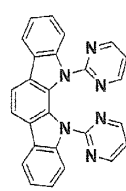
2-15



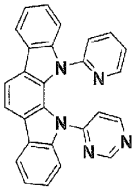
2-16



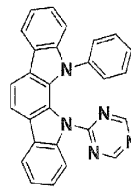
2-17



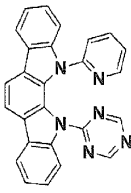
2-18



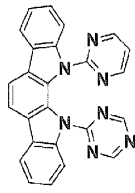
2-19



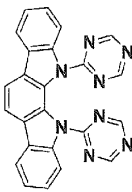
2-20



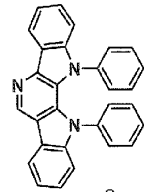
2-21



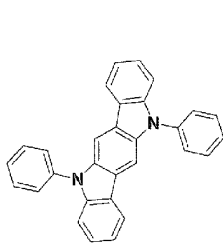
2-22



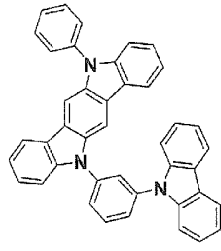
2-23



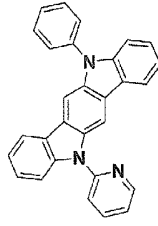
2-24



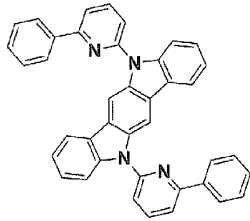
3-1



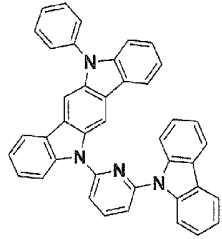
3-2



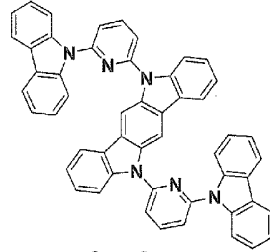
3-3



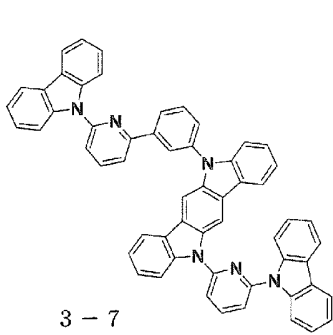
3-4



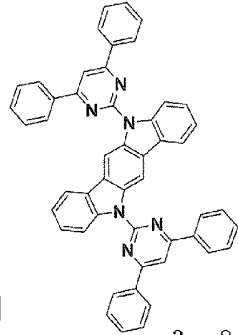
3-5



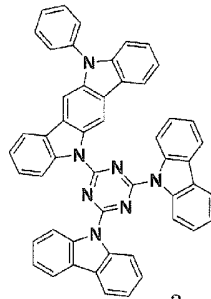
3-6



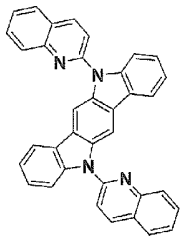
3-7



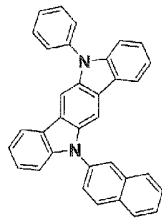
3-8



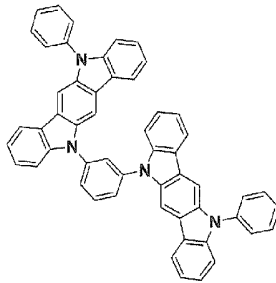
3-9



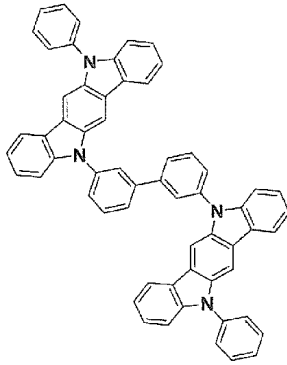
3-10



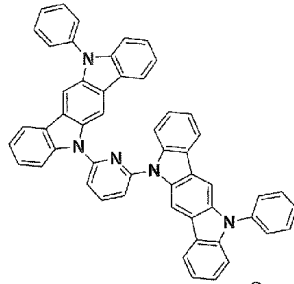
3-11



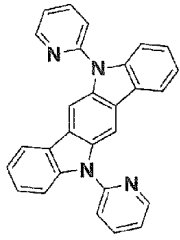
3-12



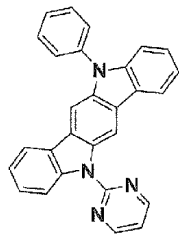
3-13



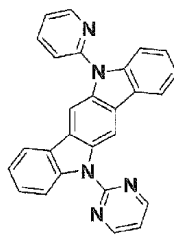
3-14



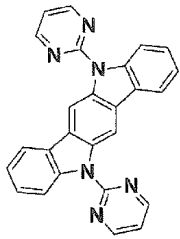
3-15



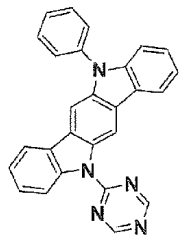
3-16



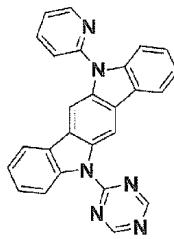
3-17



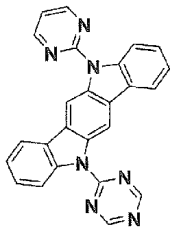
3-18



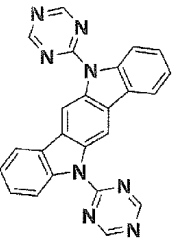
3-19



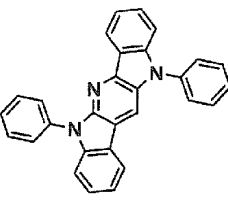
3-20



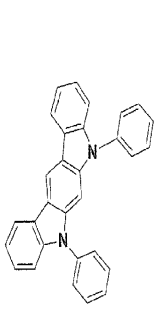
3-21



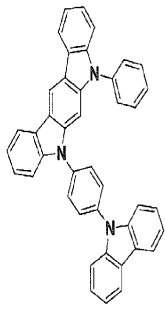
3-22



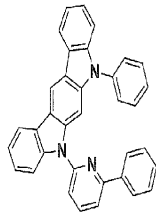
3-23



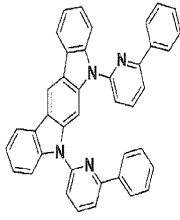
4-1



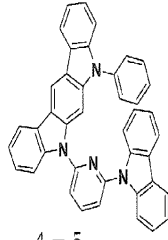
4-2



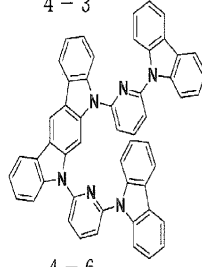
4-3



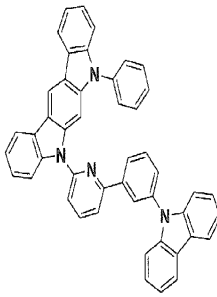
4-4



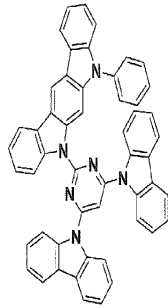
4-5



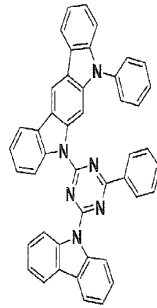
4-6



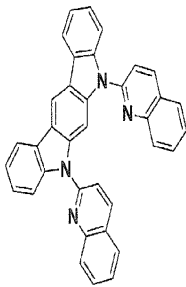
4-7



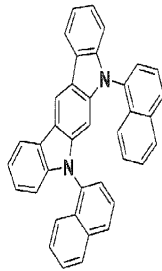
4-8



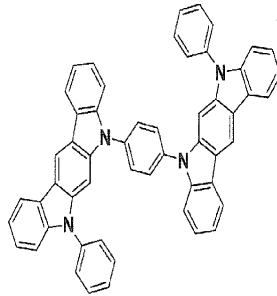
4-9



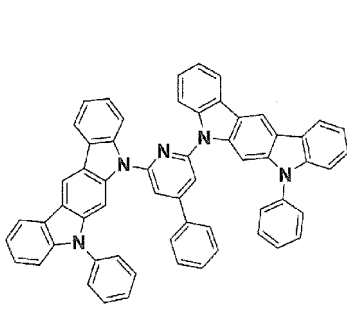
4-10



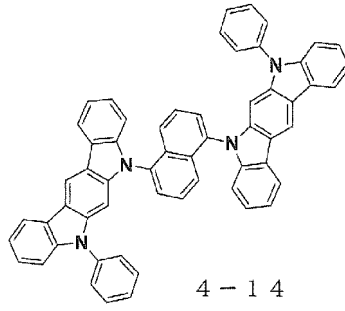
4-11



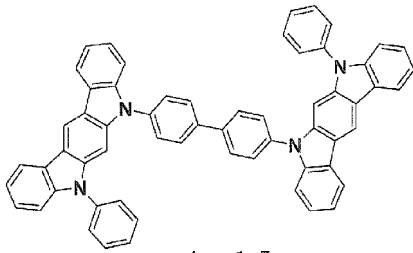
4-12



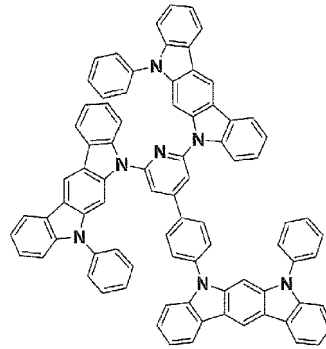
4-13



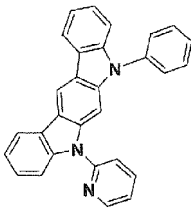
4-14



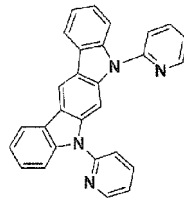
4-15



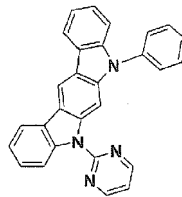
4-16



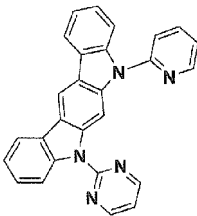
4-17



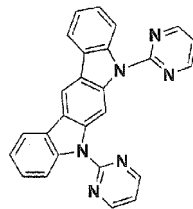
4-18



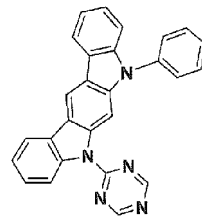
4-19



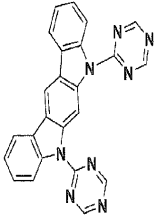
4-20



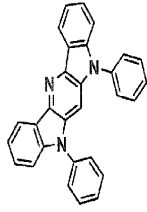
4-21



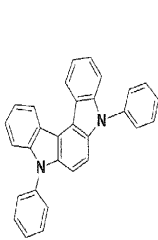
4-22



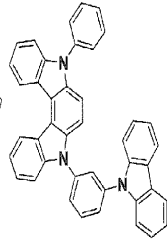
4-23



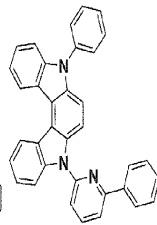
4-24



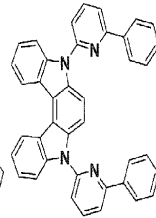
5-1



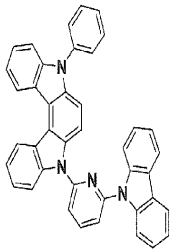
5-2



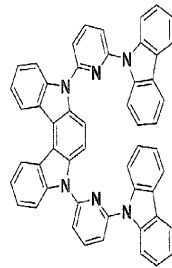
5-3



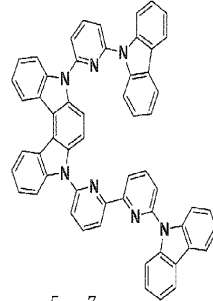
5-4



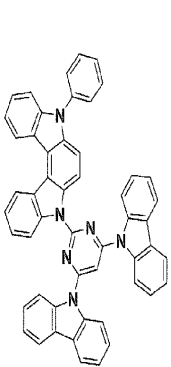
5-5



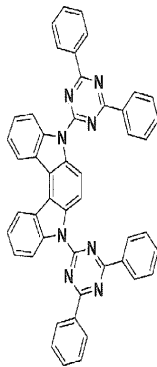
5-6



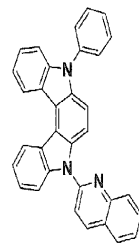
5-7



5-8

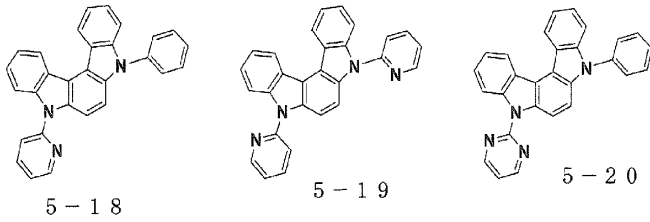
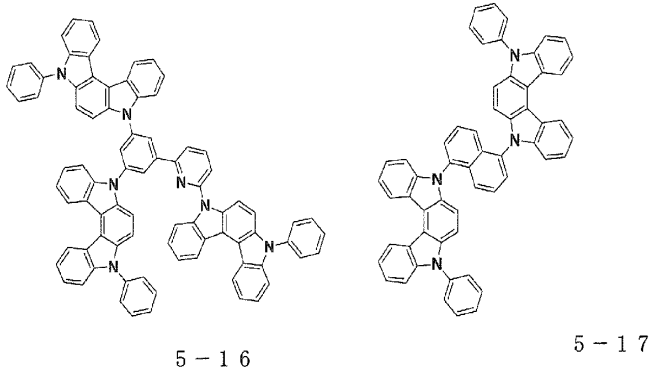
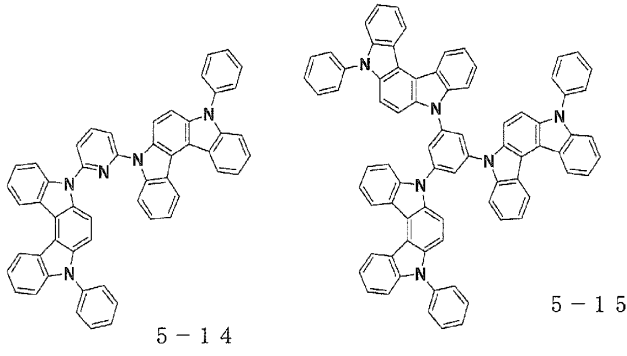
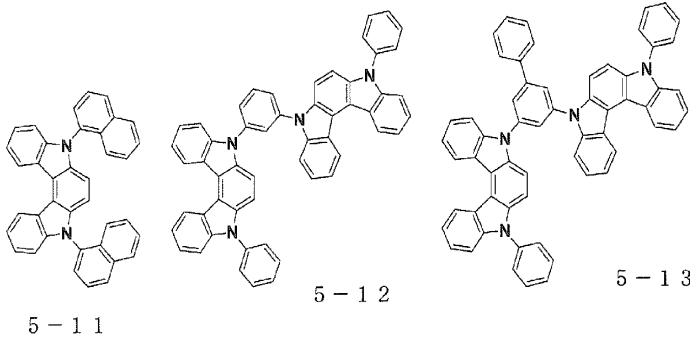


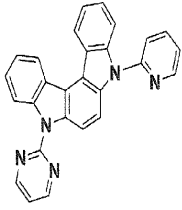
5-9



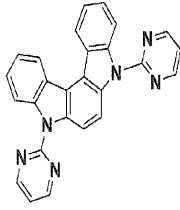
5-10

[0070]

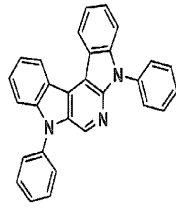




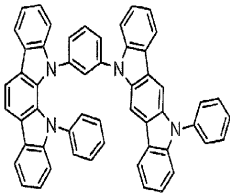
5-21



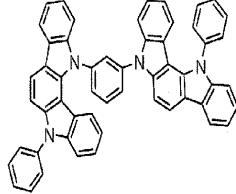
5-22



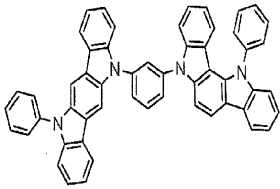
5-23



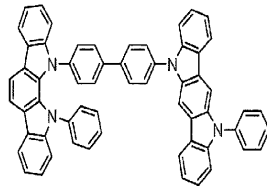
6-1



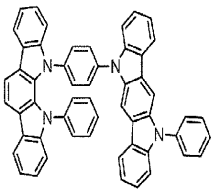
6-2



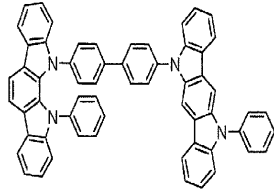
6-3



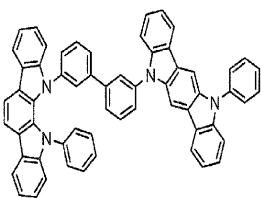
6-4



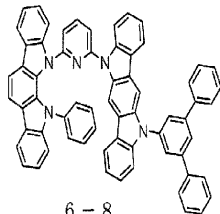
6-5



6-6

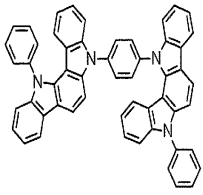


6-7

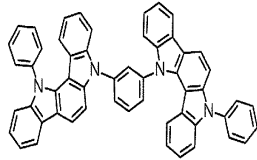


6-8

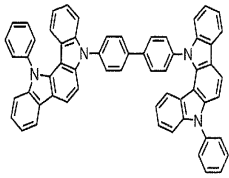
[0071]



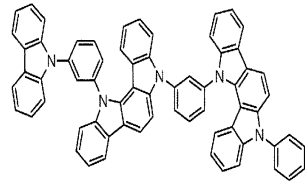
6-9



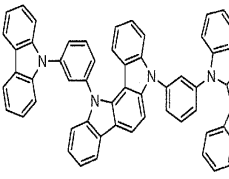
6-10



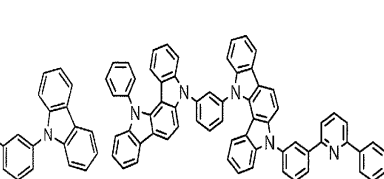
6-11



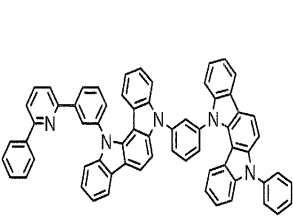
6-12



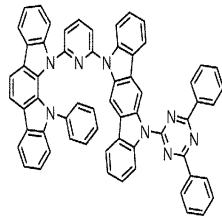
6-13



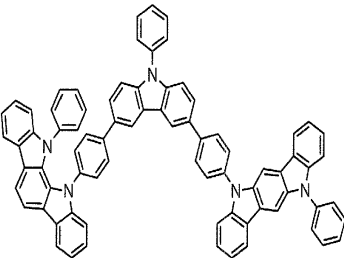
6-14



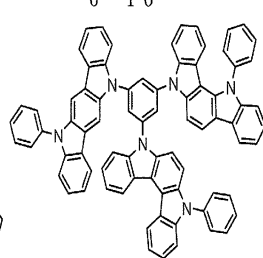
6-15



6-16

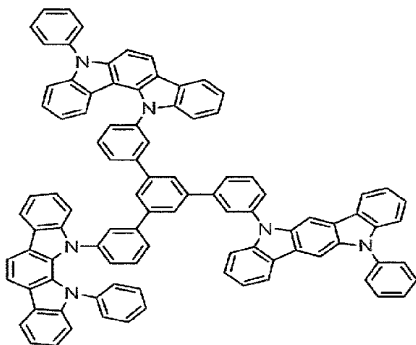


6-17



6-18

[0072]



6-19

[0073]

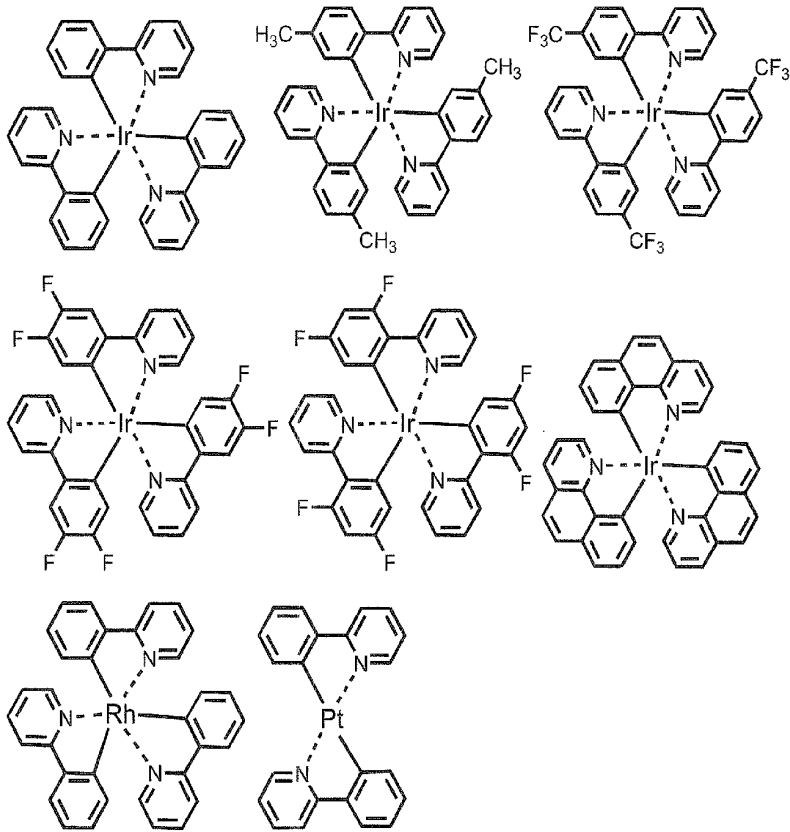
[0074]

본 발명의 유기 EL 소자는 양극과 음극 사이에, 정공 수송층과 발광층을 포함하는 유기층을 끼워져 이루어지고,

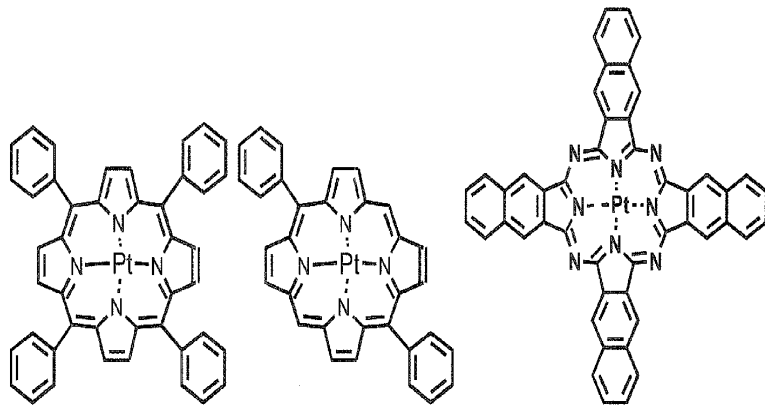
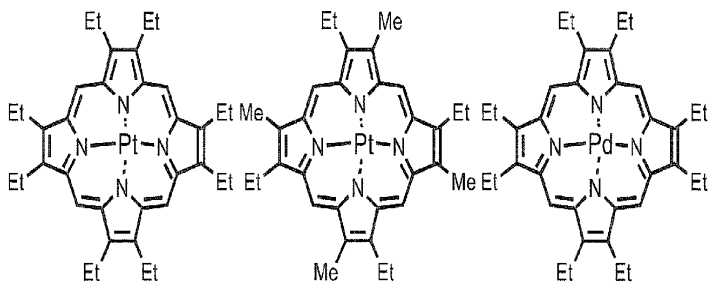
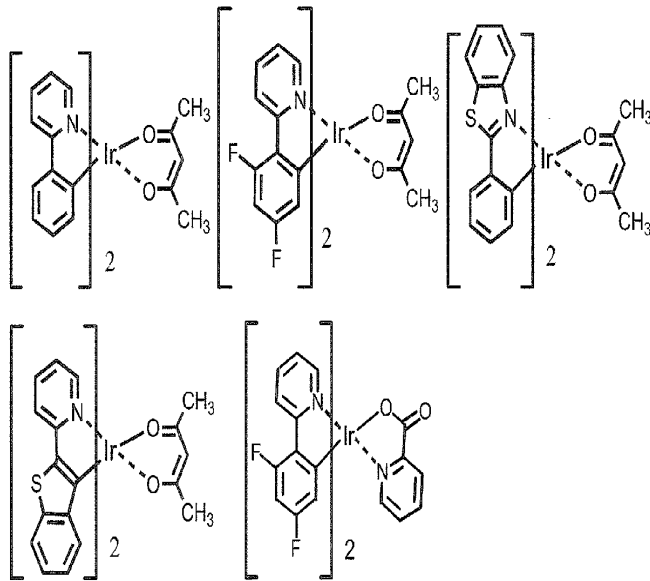
발광층에 인광 발광 재료를 함유하고, 정공 수송층과 발광층 사이에, 발광층과 인접하여, 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물을 함유하는 EB층을 갖는다.

- [0075] 여기서, 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물에 포함되는 일부의 화합물은 정공 수송층의 정공 수송성 재료나 발광층의 호스트 재료에 사용되는 것이 알려져 있지만, 본 발명에 있어서는, 정공 수송층과 발광층 사이에 상기 EB층을 형성한다. 그리고 EB층과는 별도로 형성되는 정공 수송층에 사용되는 재료는 EB층에 사용되는 인돌로카르바졸 화합물의 HOMO 에너지보다 큰 HOMO 에너지를 갖는 정공 수송성 재료가 사용되고, 인돌로카르바졸 화합물 이외의 정공 수송성 재료가 바람직하게 사용된다.
- [0076] EB층의 인접층의 하나는 발광층이고, 다른 하나는 정공 수송층 또는 정공 수송성 재료를 포함하는 층인 것이 바람직하다. 여기서, EB층과 양극 사이에 배치된 정공 수송성 재료를 포함하는 층은 정공 수송층으로서도 기능하므로, 본 명세서에서는 이 층도 정공 수송층이라 한다. 따라서, 정공 수송층은 1층이어도, 2층이어도 무방하다.
- [0077] EB층에 포함되는 인돌로카르바졸 화합물의 LUMO 에너지는 인접하는 발광층에 포함되는 화합물의 LUMO 에너지보다도 큰 것이 바람직하다. 인접하는 발광층이 복수의 화합물을 포함하는 경우는 그 주성분으로 되는 화합물보다 큰 것이 바람직하다. 인돌로카르바졸 화합물의 LUMO 에너지는 발광층에 포함되는 화합물(주성분)의 LUMO 에너지보다, 0.1eV이상, 바람직하게는 0.3eV이상, 더욱 바람직하게는 0.5eV이상 큰 것이 바람직하다.
- [0078] 인돌로카르바졸 화합물의 LUMO 에너지는 바람직하게는 -1.2eV이상이고, 더욱 바람직하게는 -1.0eV이상, 가장 바람직하게는 -0.9eV이상이다.
- [0079] 또한, 정공 수송층에 함유되는 정공 수송성 재료의 HOMO 에너지가, 상기 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물의 HOMO 에너지보다도 큰 것이 바람직하다. 또한, 특히 한정되지 않지만, 양극 또는 정공 주입층에 인접하는 정공 수송성 재료의 HOMO 에너지가 -4.8eV이상인 것이 바람직하다.
- [0080] 본 발명의 유기 EL 소자의 바람직한 형태로서는, 발광층이 적어도 하나의 인광 발광 재료와, 적어도 하나의 전자 수송성 호스트 재료를 함유하는 것이다. 이 경우, 발광층 중을 흐르는 전자는 EBL에 효율적으로 저지되고, 정공 수송층으로의 전자의 누설이 감소한다. 이에 따라, 발광층 중에서의 정공과 전자의 재결합 확률이 향상되고, 인광 발광 재료의 발광 효율이 향상된다.
- [0081] 더욱 바람직한 유기 EL 소자의 형태로서는, 상기에 더하여, 음극과 발광층 사이에 전자 수송층을 갖는다. 전자 수송층에 사용되는 재료의 바람직한 전자 이동 속도로서는 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상이고, 더욱 바람직하게는 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상, 가장 바람직하게는 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상이다.
- [0082] 또한, 본 명세서에서 말하는 LUMO 에너지 및 HOMO 에너지의 값은 미국 Gaussian사제의 분자 궤도 계산용의 소프트웨어인 Gaussian03을 사용하여 구한 값이고, B3LYP/6-31G*레벨의 구조 최적화 계산에 의해 산출한 값이라 정의한다.
- [0083] 또한, 본 명세서에서 말하는 전자 이동 속도의 값은 Time Of Flight(TOF)법으로 측정된 전장 $E^{1/2}=500(\text{V}/\text{cm})^{1/2}$ 일 때의 값으로 한다.
- [0084] 다음으로, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조에 대하여, 도면을 참조하면서 설명하지만, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조는 도시한 것에 조금도 한정되는 것이 아니다.
- [0085] 도 1은 본 발명에 사용되는 일반적인 유기 EL 소자의 구조예를 모식적으로 나타낸 단면도이고, 1은 기판, 2는 양극, 3은 정공 주입층, 4는 정공 수송층, 5는 EB층, 6은 발광층, 7은 전자 수송층, 8은 음극을 각각 나타낸다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는 필수의 층으로서 양극, 정공 수송층, EB층, 발광층 및 음극을 갖는다. 유리하게는 양극, 정공 수송층, EB층, 발광층, 전자 수송층 및 음극을 갖는다.
- [0086] 또한, 본 발명의 유기 EL 소자는 필수의 층 이외의 층에, 전자 수송층, 전자 주입층, 정공 저지층을 가질 수도 있다. 또한, 정공 수송층은 정공 주입 기능을 갖는 정공 주입 수송층이어도 무방하고, 전자 수송층은 전자 주입 기능을 갖는 전자 주입 수송층이어도 무방하다.
- [0087] 또한, 본 발명의 유기 EL 소자는 도 1과는 반대의 구조, 즉 기판(1) 상에 음극(8), 전자 수송층(7), 발광층(6), EB층(5), 정공 수송층(4), 양극(2)의 순으로 적층하는 것도 가능하고, 이 경우도, 필요에 따라 층을 추가하거나, 생략하는 것이 가능하다.
- [0088] 이하에, 각 부재 및 각 층에 대하여 설명한다.

- [0089] -기관-
- [0090] 본 발명의 유기 EL 소자는 기관에 지지되어 있는 것이 바람직하다. 이 기관에 대해서는, 특히 제한은 없고, 종래부터 유기 EL 소자에 관용되어 있는 것이면 무방하고, 예를 들면 유리, 투명 플라스틱, 석영 등으로 이루어지는 것을 사용할 수 있다.
- [0091] -양극-
- [0092] 유기 EL 소자에 있어서의 양극으로서는, 일함수가 큰 (4eV이상) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 바람직하게 사용된다. 이와 같은 전극 물질의 구체예로서는 Au 등의 금속, CuI, 인듐 틴 옥사이드(ITO), SnO₂, ZnO 등의 도전성 투명 재료가 예시된다. 또한, IDIXO(In₂O₃-ZnO)등 비정질로 투명 도전막을 제작 가능한 재료를 사용해도 무방하다. 양극은 이들 전극 물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시키고, 포토리소그래피법으로 소망하는 형상의 패턴을 형성해도 무방하고, 또는 패턴 정밀도를 그다지 필요로 하지 않는 경우는 (100 μ m이상 정도), 상기 전극 물질의 증착이나 스퍼터링시에 소망하는 형상의 마스크를 통하여 패턴을 형성해도 무방하다. 또는, 유기 도전성 화합물과 같이 도포 가능한 물질을 사용하는 경우에는, 인쇄 방식, 코팅 방식 등 습식 성막법을 사용할 수도 있다. 이 양극으로부터 발광을 취출하는 경우에는 투과율을 10%보다 크게 하는 것이 바람직하고, 또한 양극으로서의 시트 저항은 수백 Ω/\square 이하가 바람직하다. 또한 막두께는 재료에도 따르지만, 통상 10~1000nm, 바람직하게는 10~200nm의 범위에서 선택된다.
- [0093] -음극-
- [0094] 한편, 음극으로서는, 일함수가 작은(4eV이하) 금속(전자 주입성 금속이라 함), 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 사용된다. 이와 같은 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 등이 예시된다. 이들 중에서, 전자 주입성 및 산화 등에 대한 내구성의 관점에서, 전자 주입성 금속과 이것보다 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 바람직하다. 음극은 이들 전극 물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다. 또한, 음극으로서의 시트 저항은 수백 Ω/\square 이하가 바람직하고, 막두께는 통상 10nm~5 μ m, 바람직하게는 50~200nm의 범위에서 선택된다. 또한, 발광한 빛을 투과시키기 위해, 유기 EL 소자의 양극 또는 음극 중의 어느 한쪽이, 투명 또는 반투명이다.
- [0095] 또한, 양극의 설명에서 예시한 도전성 투명 재료를 음극에 사용함으로써, 투명 또는 반투명의 음극을 제작할 수 있으며, 이것을 응용함으로써 양극과 음극의 양쪽이 투과성을 갖는 소자를 제작할 수 있다.
- [0096] -발광층-
- [0097] 발광층은 인광 발광층이며, 인광 발광 도펀트와 호스트 재료를 포함한다. 인광 발광 도펀트 재료로서는, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금으로부터 선택되는 적어도 1개의 금속을 포함하는 유기 금속 착체를 함유하는 것이 좋다. 이러한 유기 금속 착체는 상기 선행 기술 문헌 등에서 공지이고, 이들이 선택되어 사용 가능하다.
- [0098] 바람직한 인광 발광 도펀트로서는, Ir 등의 귀금속 원소를 중심 금속으로 갖는 Ir(ppy)₃ 등의 착체류, Ir(bt)₂·acac₃ 등의 착체류, PtOEt₃ 등의 착체류가 예시된다. 이들 착체류의 구체예를 이하에 나타내지만, 하기의 화합물에 한정되지 않는다.



[0099]



[0100]

[0101]

상기 인광 발광 도펀트가 발광층 중에 함유되는 양은 1~20중량%, 더욱 바람직하게는 5~10중량%의 범위로 하는 것이 바람직하다.

[0102]

발광층에 있어서의 호스트 재료로서는, 다수의 특허문헌 등에 의해 알려져 있으므로, 이들로부터 선택할 수 있다. 호스트 재료의 구체예로서는, 특히 한정되지 않지만, 인돌 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 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 디메틸리딘계 화합물, 포르피린계 화합물, 안트라퀴노디메탄 유도체, 안트론 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드 유도체, 나프탈렌페릴렌 등의 복소환 테트라카르본산 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, 티오펜 올리고머, 폴리티오펜 유도체, 폴리페닐렌 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체 등의 고분자 화

합물 등이 예시된다. 상기 호스트 재료는 발광의 장파장화를 막고, 아울러 높은 유리 전이 온도를 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 본 명세서에서 말하는 호스트 재료란 유기 EL 소자 구동 중에 인광 발광하지 않는 재료라고 정의한다.

- [0103] 일반적으로 호스트 재료는 정공과 전자의 양쪽 전하의 수송능을 갖지만, 특히 정공 수송 성능이 우수한 재료를 정공 수송성 호스트 재료, 또한 전자 수송능이 우수한 재료를 전자 수송성 호스트 재료라고 부른다.
- [0104] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서는, 전자 수송성 호스트 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 본 명세서에서 말하는 전자 수송성 호스트 재료란, 전자 이동도가 정공 이동 속도보다 큰 호스트 재료, 또는 전자 이동 속도가 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상인 호스트 재료라고 정의한다. 특히 전자 수송성 호스트 재료는 전자 이동 속도가 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상인 것이 바람직하다.
- [0105] 구체적인 전자 수송성 호스트 재료로서는 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 이미다졸 유도체, 피라졸, 트리아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 플루오레논 유도체, 안트라퀴노디메탄 유도체, 안트론 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드, 카르보디이미드, 플루오레닐리덴메탄, 디스티릴피라진, 불소 치환 방향족 화합물, 나프탈렌페틸렌 등의 복소환 테트라카르본산 무수물, 프탈로시아닌 유도체, 8-퀴놀리놀 유도체의 금속 착체나 메탈프탈로시아닌, 벤조옥사졸이나 벤조티아졸을 배위자로 하는 금속 착체로 대표되는 각종 금속 착체 등이 예시된다.
- [0106] -주입층-
- [0107] 주입층이란 구동 전압 저하나 발광 휘도 향상을 위하여 전극과 유기층 사이에 형성되는 층을 말하며, 정공 주입층과 전자 주입층이 있으며, 양극과 발광층 또는 정공 수송층의 사이, 및 음극과 발광층 또는 전자 수송층 사이에 존재해도 무방하다. 주입층은 필요에 따라서 형성할 수도 있다.
- [0108] -저지층-
- [0109] 저지층은 발광층 중에 존재하는 전하(전자 혹은 정공) 및/또는 여기자의 발광층 밖으로의 확산을 저지할 수 있다. 전자 저지층은 발광층 및 정공 수송층 사이에 배치될 수 있으며, 전자가 정공 수송층 쪽을 향하여 발광층을 통과하는 것을 저지한다. 마찬가지로, 정공 저지층은 발광층 및 전자 수송층의 사이에 배치될 수 있으며, 정공이 전자 수송층의 쪽을 향하여 발광층을 통과하는 것을 억제한다. 또한, 저지층은 여기자가 발광층의 외측으로 확산되는 것을 저지하기 위하여 사용할 수 있다. 즉 전자 저지층, 정공 저지층은 각각 여기자 저지층으로서의 기능도 겸비할 수 있다. 본 발명에서 말하는 EB층은 하나의 층으로 전자 저지층 및/또는 여기자 저지층의 기능을 갖는 층을 포함하는 의미로 사용된다.
- [0110] -정공 저지층-
- [0111] 정공 저지층은 전자를 수송하면서 정공이 전자 수송층에 도달하는 것을 저지하는 역할이 있으며, 이에 따라 발광층 중에서의 전자와 정공의 재결합 확률을 향상시킬 수 있다. 정공 저지층의 재료로서는, 알루미늄 금속 착체, 스티릴 유도체, 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 보론 유도체 등이 예시된다.
- [0112] -전자 저지층-
- [0113] 전자 저지층은 정공을 수송하면서 전자가 정공 수송층에 도달하는 것을 저지하는 역할이 있으며, 이에 따라 발광층 중에서의 전자와 정공이 재결합할 확률을 향상시킬 수 있다.
- [0114] 전자 저지층의 재료로서는, 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0115] -여기자 저지층-
- [0116] 여기자 저지층이란 발광층 내에서 정공과 전자가 재결합함으로써 생긴 여기자가 전하 수송층에 확산되는 것을 저지하기 위한 층이며, 본 층의 삽입에 의해 여기자를 효율적으로 발광층 내에 구금하는 것이 가능해지고, 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 여기자 저지층은 발광층에 인접하여 양극측, 음극측의 어디에나 삽입할 수 있으며, 양자를 동시에 삽입하는 것도 가능하다. 즉 여기자 저지층을 양극측에 갖는 경우, 정공 수송층과 발광층 사이에, 발광층에 인접하여 상기 층을 삽입할 수 있으며, 음극측에 삽입하는 경우, 발광층과 음극 사이에, 발광층에 인접하여 상기 층을 삽입할 수 있다. 또한, 양극과, 발광층의 양극측에 인접하는 여기자 저지층의 사이에는, 정공 주입층이나 전자 저지층 등을 가질 수 있으며, 음극과, 발광층의 음극측에 인접하는 여기자 저지층의 사이에는, 전자 주입층, 전자 수송층, 정공 저지층 등을 가질 수 있다.

- [0117] 본 발명에 따른 EB층은 전자 저지층 및/또는 여기자 저지층으로서 기능하므로, 발광층과 양극 사이에는 EB층에 더하여 전자 저지층 및 여기자 저지층을 형성하지 않는 것이 유리하다. 또한, 발광층과 음극 사이에는 필요에 따라 형성할 수 있다. EB층의 막두께는 바람직하게는 3~100nm이고, 더욱 바람직하게는 5~30nm이다.
- [0118] 여기자 저지층의 재료로서는, 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 상기 유도체는 양극층의 여기자 저지층으로서 사용되는 것이 더욱 바람직하지만, 다른 공지의 여기자 저지 재료이어도 무방하다.
- [0119] 사용할 수 있는 공지의 여기자 저지층용 재료로서는 예를 들면, 1, 3-디카르바졸틸벤젠(mCP)이나, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토)-4-페닐페놀라토알루미늄(I I I)(BALq)가 예시된다.
- [0120] -정공 수송층-
- [0121] 정공 수송층이란 정공을 수송하는 기능을 갖는 정공 수송 재료로 이루어지고, 정공 수송층은 단층 또는 복수층 형성할 수 있다. 정공 수송층은 EB층과 양극의 사이에 형성되고, 정공 수송 재료를 함유한다. 정공 수송층은 양극 또는 정공 주입층에 인접하는 것이 바람직하다.
- [0122] 정공 수송층 재료로서는, 정공의 수송 기능을 갖는 것이며, 주입 기능을 겸해도 무방하다. 정공 수송 재료로서는 유기물, 무기물 어느 것이어도 무방하다. 사용할 수 있는 공지의 정공 수송 재료로서는 예를 들면 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 아닐린계 공중합체, 또는 도전성 고분자 올리고머, 특히 티오펜 올리고머 등이 예시되지만, 포르피린(porphyrin) 화합물, 방향족 제3급 아민 화합물 및 스티릴아민 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 방향족 제3급 아민 화합물을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0123] EB층에 함유되는 인돌로카르바졸 화합물도 정공 수송 재료의 1종이지만, 이 화합물을 함유하는 층을 정공 수송층과는 별도로 발광층측에 배치함으로써, EB층으로서 기능한다.
- [0124] 2층 이상의 정공 수송층을 사용한 유기 EL 소자는 알려져 있지만, 인돌로카르바졸 화합물을 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서의 EB층과 같은 위치에 배치하여 사용한 예는 알려져 있지 않다. 그리고 상기 EB층을 형성함으로써, 지금까지는 없는 현저한 효과를 나타낸다. 이 우수한 효과를 나타내는 EB층은 큰 LUMO 에너지에 의한 우수한 전자 저지 효과, 적당한 HOMO 에너지와 정공 수송 능력이, 전자나 여기자가 발광층으로부터 누설되는 것을 막고, 안정되고 양호한 소자 특성을 부여하는 것이라 생각된다. 정공 수송 재료가 다수 알려져 있는 상황이라도, 이와 같은 양호한 소자 특성을 부여하는 EB층용의 화합물은 알려져 있지 않으며, 본 발명자들이 최초로 발견한 것이다. 또한, 상기 인돌로카르바졸 화합물을, 통상의 정공 수송층에 함유시킨 경우, 정공 수송층이 단층이면, HOMO 에너지가 맞지 않아, 구동 전압이 고전압화되거나, 단수명화되는 경향이 있다.
- [0125] -전자 수송층-
- [0126] 전자 수송층이란 전자를 수송하는 기능을 갖는 재료로 이루어지고, 전자 수송층은 단층 또는 복수층 형성할 수 있다.
- [0127] 전자 수송 재료로서는, 음극으로부터 주입된 전자를 발광층에 전달하는 기능을 갖고 있으면 무방하다. 사용할 수 있는 전자 수송층으로서의 예를 들면 Alq3로 대표되는 알루미늄 착체류, 니트로 치환 플루오렌 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드 유도체, 카르보디이미드, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 안트론 유도체, 옥사디아졸 유도체 등이 예시된다. 또한, 상기 옥사디아졸 유도체에 있어서, 옥사디아졸 고리의 산소 원자를 유황 원자로 치환한 티아디아졸 유도체, 전자 흡인기로서 알려져 있는 퀴녹살린(quinoxaline) 고리를 갖는 퀴녹살린 유도체도, 전자 수송 재료로서 사용할 수 있다. 또한, 함인 유도체나 함규소 유도체는 높은 전자 이동 속도를 가지고 있으며, 바람직한 전자 수송 재료이다. 또한 이들 재료를 고분자 쇄에 도입한, 또는 이들 재료를 고분자의 주쇄로 한 고분자 재료를 사용할 수도 있다.
- [0128] -EB층-
- [0129] EB층은 전자 저지층, 여기자 저지층 또는 양자의 기능을 갖는 층이며, 일반식 (1)로 표시되는 인돌로카르바졸 화합물을 함유한다.
- [0130] 본 발명의 유기 EL 소자는 단일의 소자, 어레이형상으로 배치된 구조로 이루어지는 소자, 양극과 음극이 X-Y 매

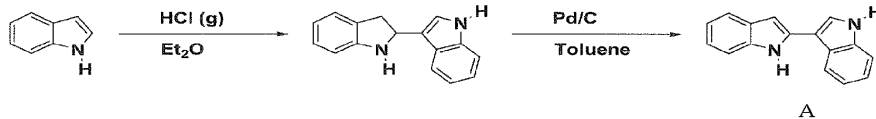
트릭스 형상으로 배치된 구조의 어느 것이어도 무방하다. 본 발명의 유기 EL 소자는 발광층과 인접하여 정공 수송층과 인광 발광층 사이에 EB층을 형성함으로써, 발광층으로부터 정공 수송층으로의 전자 및/또는 여기자의 누설을 저지하는 것이 가능해지고, 종래의 소자보다도 발광 효율이 높고 아울러 구동 안정성에 있어서도 크게 개선된 소자가 얻어진다.

[0131] (실시예)

[0132] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 물론 이들 실시예에 한정되는 것은 아니며, 그 요지를 벗어나지 않는 한, 여러가지 형태로 실시하는 것이 가능하다.

[0133] 합성예 1

[0134] 합성예 1-1의 합성

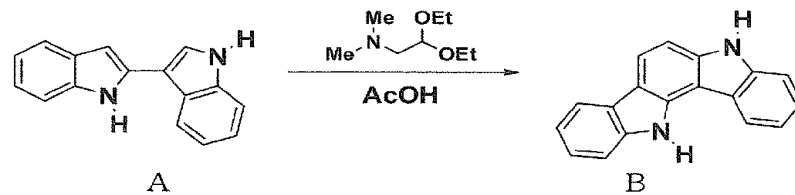


[0135]

[0136] 질소 분위기 하에서, 인돌 20.0g(0.17mol)의 탈수 디에틸에테르 300ml 용액을 실온에서 교반하면서, 진한 황산 211.7g(2.16mol)에 진한 염산 112.0g(1.10mol)을 1시간에 걸쳐 적하하여 발생시킨 염화 수소 가스를 붙여 넣었다. 반응 용액을 실온에서 15시간 교반한 후, 초산에틸 121.0g과 포화 탄산수소나트륨 수용액 303.2g을 가하였다. 수층을 초산 에틸(2×100ml)로 추출한 후, 유기층을 포화 탄산수소 나트륨 수용액(100ml)와 증류수(2×100ml)로 세정하였다. 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조한 후에, 황산 마그네슘을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 톨루엔 150ml에 용해하고, 팔라듐/활성탄 2.5g을 가한 후에, 111℃에서 가열 환류하면서 3시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 팔라듐/활성탄을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 재결정에 의해 정제를 행하고, 백색 결정으로서 중간체 A 14.7g(수율 37%)을 얻었다.

[0137]

[0138] 질소 분위기 하에서, 중간체 A 14.1g(0.061mol), N,N-디메틸아미노아세트알데히드디에틸아세탈 11.4g(0.071mol)과 초산 110.0g을 118℃에서 가열 환류하면서 8시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 석출된 결정을 여과 채취하고, 초산(30ml)로 세정하였다. 얻어진 결정을 리슬러리 정제하고, 백색 결정으로서 중간체 B 10.4g(수율 67%)을 얻었다.

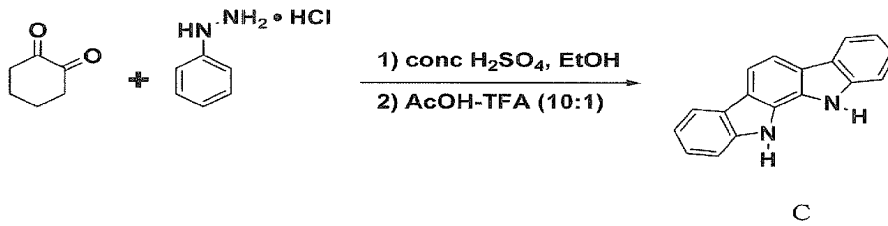


[0139]

[0140] 질소 분위기 하에서, 중간체 B 10.0g(0.039mol), 요오드벤젠 79.6g(0.39mol), 구리 12.4g(0.20mol), 탄산 칼륨 16.2g(0.12mol)과 테트라글라이름 200ml을 190℃에서 가열하면서 72시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 무기물을 여과 분별한 후에 이 용액에 증류수(200ml)를 교반하면서 가하고, 석출된 결정을 여과 채취하였다. 이것을 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 고체로서 화합물 1-1 10.0g(수율 65%)을 얻었다. 용점 176℃, APCI-TOFMS, m/z 409 [M+H]⁺, ¹H-NMR 측정 결과(측정 용매: THF-d8)을 도 2에 나타낸다.

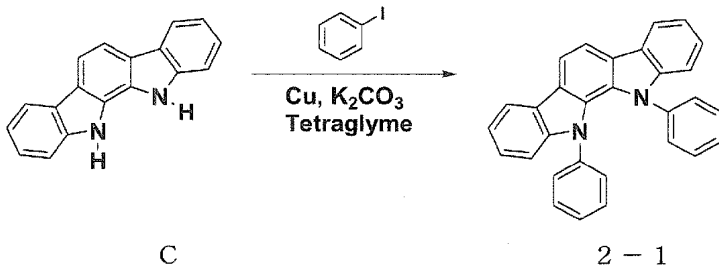
[0141] 합성예 2

[0142] 합성예 2-1의 합성



[0143]

[0144] 질소 분위기 하에서, 1,2-시클로헥산디올 33.3g(0.30mol), 페닐히드라진 염산염 86.0g(0.60mol)과 에탄올 1000ml를 실온에서 교반하면서, 진한 황산 3.0g(0.031mol)을 5분에 걸쳐서 적하한 후에, 65℃에서 가열하면서 4시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 석출된 결정을 여과 채취하고, 에탄올 (2×500ml)을 이용하여 세정을 행하고, 자갈색 결정 80.0g을 얻었다. 이 결정 72.0g(0.26mol), 트리플루오로 초산 72.0g과 초산 720.0g을 100℃에서 가열하면서 15시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 석출된 결정을 여과 채취하고, 초산(200ml)로 세정하였다. 리슬러리 정제를 행하고, 백색 결정으로서 중간체 C 30.0g(수율 45%)을 얻었다.

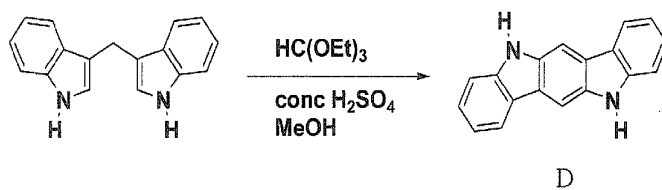


[0145]

[0146] 질소 분위기 하에서, 중간체 C 10.0g(0.039mol), 요오드벤젠 79.6g(0.39mol), 구리 12.4g(0.20mol), 탄산 칼륨 21.6g(0.16mol)과 테트라글라임 200ml을 190℃에서 가열하면서 120시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 무기물을 여과 분별한 후에 이 용액에 증류수(200ml)를 교반하면서 가하고, 석출된 결정을 여과 채취하였다. 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 고체로서 화합물 2-1 9.6g(수율 60%)을 얻었다. 융점 263℃, APCI-TOFMS, m/z 409 [M+H]⁺, ¹H-NMR 측정 결과(측정 용매: THF-d8)을 도 3에 나타낸다.

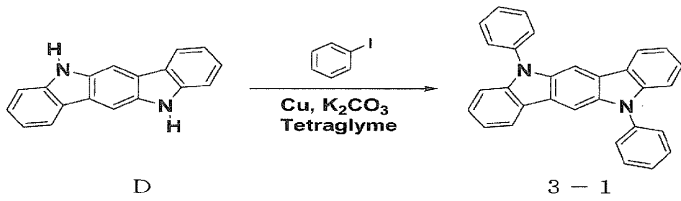
[0147] 합성예 3

[0148] 합성예 3-1의 합성



[0149]

[0150] 질소 분위기 하에서, 3,3'-메틸렌디인돌 50.69g(0.21mol), 오르토포름산 트리에틸 30.55g(0.21mol)과 메탄올 640g을 실온에서 교반하면서, 진한 황산 5.0g(0.052mol)을 3분에 걸쳐서 적하한 후에, 65℃에서 가열 환류하면서 1시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 석출된 결정을 여과 채취하고, 메탄올로 세정하고, 적각색 결정으로서 중간체 D 36.81g(수율 70%)을 얻었다.



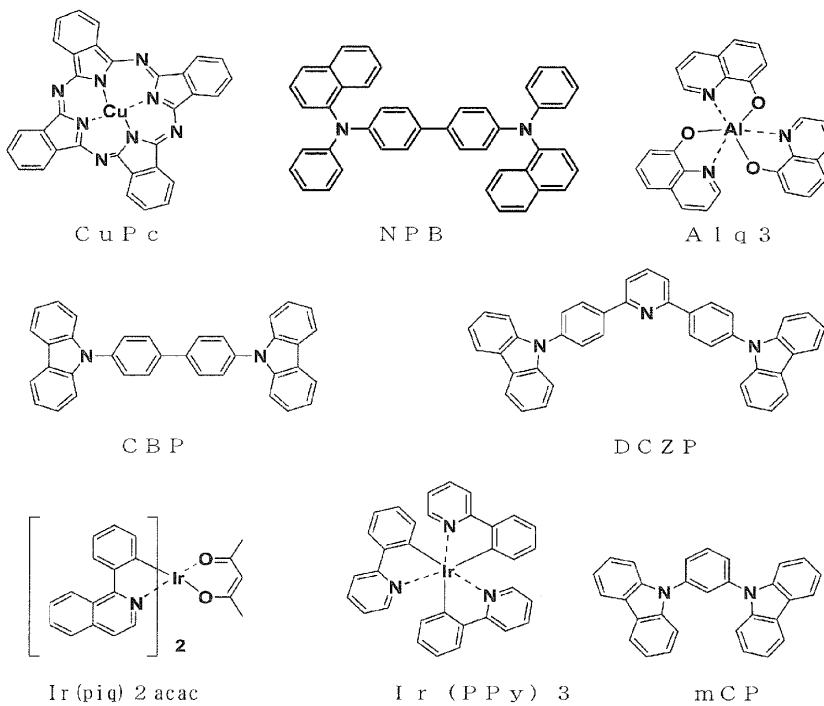
[0151]

[0152]

질소 분위기 하에서, 중간체 D 10.0g(0.039mol), 요오드벤젠 39.8g(0.20mol), 구리 12.4g(0.20mol), 탄산 칼륨 21.6g(0.16mol)과 테트라글라이머 200ml을 190℃에서 가열하면서 72시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 무기물을 여과 분별한 후에 이 용액에 증류수(200ml)를 교반하면서 가하고, 석출된 결정을 여과 채취하였다. 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 고체로서 화합물 3-1 11.9g(수율 75%)을 얻었다. 융점 309℃, APCI-TOFMS, m/z 409 [M+H]⁺, ¹H-NMR 측정 결과(측정 용매: THF-d8)을 도 4에 나타낸다.

[0153]

이하에, 실시예 중의 유기 EL 소자에서 사용한 각 재료를 나타낸다.



[0154]

[0155]

Time Of Flight(TOF)법으로 측정한 2,6-디(4-카르바졸릴페닐) 피리딘(DCZP) 및 Alq3의 전자 이동 속도를 다음에 나타낸다. 또한, DCZP는 호스트 재료로서, Alq3는 전자 수송 재료로서 사용된다.

[0156]

이하에 나타낸 수치는 전장 $E^{1/2}=500(\text{V}/\text{cm})^{1/2}$ 일 때의 값을 나타낸다.

[0157]

DCZP: $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$

[0158]

Alq3: $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$

[0159]

Gaussian03을 사용하여 몇개의 화합물에 대하여 B3LYP/6-31G*레벨의 구조 구조 최적화 계산에 의해 산출한 LUMO 에너지를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0160]

	LUMO 에너지(eV)
화합물 1-1	-0.63
화합물 2-1	-0.85
화합물 3-1	-1.01

화합물 1-7	-0.77
화합물 1-40	-1.02
화합물 2-12	-0.98
화합물 6-2	-0.75
DCZP	-1.44

[0161] Gaussian03을 사용하여 몇개의 화합물에 대하여 B3LYP/6-31G*레벨의 구조 구조 최적화 계산에 의해 산출한 HOMO 에너지를 표 2에 나타낸다.

표 2

	HOMO 에너지(eV)
화합물 1-1	-4.98
화합물 2-1	-5.10
화합물 3-1	-4.84
화합물 1-7	-5.06
화합물 1-40	-5.00
화합물 2-12	-5.14
화합물 6-2	-5.04
DCZP	-4.71

[0162] 실시예 1

[0163] 막두께 150nm의 ITO로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판 상에, 각 박막을 진공 증착법으로 진공도 4.0×10^{-4} Pa로 적층시켰다. 먼저, ITO 상에 정공 주입층으로서 CuPc를 25nm의 두께로 형성하였다. 다음으로, 정공 수송층으로서 NPB를 30nm의 두께로 형성하였다. 다음으로, 정공 수송층 상에, EB층으로서 화합물 1-1을 10nm의 두께로 형성하였다. 다음으로 발광층으로서 DCZP와 Ir(PPy)₃을 상이한 증착원으로부터, 공증착하고, 40nm의 두께로 형성하였다. 이 때, Ir(PPy)₃의 농도는 6.0wt%였다. 다음으로, 전자 수송층으로서 Alq3를 20nm의 두께로 형성하였다. 또한, 전자 수송층 상에, 전자 주입층으로서 불화 리튬(LiF)를 0.5nm의 두께로 형성하였다. 최후에, 전자 주입층 상에, 전극으로서 알루미늄(Al)을 170nm의 두께로 형성하고, 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0164] 얻어진 유기 EL 소자에 외부 전원을 접속하고 직류 전압을 인가한 바, 표 3과 같은 발광 특성을 갖는 것이 확인되었다. 표 1에 있어서, 휘도, 전압 및 발광 효율은 2.5mA/cm²에서의 구동시의 값을 나타내고, 또한 휘도 반감 시간은 20mA/cm²의 일정 전류 구동으로 평가하고, 그 결과를 초기 휘도 1000cd/m²의 경우로 환산한 값을 나타낸다. 소자 발광 스펙트럼의 극대 파장은 517nm이고, Ir(PPy)₃로부터의 발광이 얻어지고 있다는 것을 알 수 있었다.

[0165] 실시예 2

[0166] 실시예 1에 있어서 EB층으로서 화합물 2-1 이외를 사용한 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다. 소자 발광 스펙트럼의 극대 파장은 517nm이고, Ir(PPy)₃로부터의 발광이 얻어지고 있다는 것을 알 수 있었다. 얻어진 발광 특성을 표 1에 나타낸다.

[0167] 실시예 3

[0168] 실시예 1에 있어서 EB층으로서 화합물 3-1 이외를 사용한 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다. 소자 발광 스펙트럼의 극대 파장은 517nm이고, Ir(PPy)₃로부터의 발광이 얻어지고 있다는 것을 알 수 있었다. 얻어진 발광 특성을 표 1에 나타낸다.

[0169] 실시예 4

[0170] 실시예 1에 있어서 EB층으로서 화합물 1-7 이외를 사용한 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0171] 실시예 5

- [0173] 실시예 1에 있어서 EB층으로서 화합물 2-12 이외를 사용한 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0174] 실시예 6
- [0175] 실시예 1에 있어서 EB층으로서 화합물 6-2 이외를 사용한 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0176] 비교예 1
- [0177] 실시예 1에 있어서 정공 수송층으로서의 NPB의 막두께를 40nm으로 하고, 전자 저지층을 사용하지 않는 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0178] 비교예 2
- [0179] 실시예 1에 있어서 정공 수송층으로서 화합물 1-1을 사용하고, 그 막두께를 40nm으로 하고, EB층을 사용하지 않는 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0180] 비교예 3
- [0181] 실시예 1에 있어서 EB층으로서 mCP를 사용한 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0182] 실시예 1~6 및 비교예 1~3에서 얻어진 유기 EL 소자의 소자 발광 스펙트럼의 극대 파장은 모두 517nm이고, Ir(PPy)₃로부터의 발광이 얻어지고 있다는 것을 알 수 있었다. 발광 특성을 표 3에 나타낸다.

표 3

[0183]	정공 수송층	EB층 화합물	초기 특성 (@2.5mA/cm ²)			수명 특성 (@1000cd/m ²)
			휘도 [cd/m ²]	전압 [V]	발광 효율 [lm/W]	휘도 반감 시간 [hr]
실시예 1	NPB	1-1	1663	4.1	51.3	31400
2	NPB	2-1	1883	3.8	61.8	22300
3	NPB	3-1	843	4.0	26.8	18600
4	NPB	1-7	1759	3.6	62.1	35700
5	NPB	2-12	1745	4.2	52.2	39500
6	NPB	6-2	1732	3.9	55.8	32400
비교예 1	NPB	-	832	4.3	24.2	10700
2	1-1	-	1657	5.1	40.8	10700
3	NPB	mCP	1557	5.0	39.3	9400

[0184] 표 3으로부터, EB층을 사용하지 않는 비교예 1에 대하여, 특정의 인돌로카르바졸 유도체를 EB층을 사용한 실시예 1, 2, 3, 4, 5 및 6에 있어서는 휘도의 향상 및 구동 전압의 저하가 관찰되며, 발광 효율이 향상되는 것을 알 수 있다. 또한, 구동 수명 특성이 대폭으로 개선된다. 한편, mCP를 EB층에 사용한 비교예 3에서는, 휘도의 향상은 관찰되지만 구동 전압이 상승하고, 또한 구동 수명이 저하되고, 인돌로카르바졸 유도체의 우위성을 알 수 있다. 인돌로카르바졸 유도체를 정공 수송층으로서 사용한 비교예 2에 있어서는 휘도는 향상되지만 구동 전압이 상승하고, 또한 수명 특성의 개선은 관찰되지 않고, 이러한 것로부터 인돌로카르바졸 유도체의 EB층으로서의 사용이 유효하다는 것을 알 수 있다. 이들 결과로부터, 상기 인돌로카르바졸 유도체를 EB층에 사용함으로써, 고효율이고, 양호한 수명 특성을 나타내는 유기 EL 인광 소자를 실현하는 것이 명백하다.

[0185] 실시예 7

[0186] 막두께 150nm의 ITO로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판 상에, 각 박막을 진공 증착법으로 진공도 4.0×10^{-4} Pa로 적층시켰다. 먼저, ITO 상에 정공 주입층으로서 CuPc를 25nm의 두께로 형성하였다. 다음으로, 정공 수송층으로서 NPB를 45nm의 두께로 형성하였다. 다음으로, 정공 수송층 상에, EB층으로서 화합물 1-1을 10nm의 두께로 형성하였다. 다음으로 발광층으로서 DCZP와 Ir(piq)₂acac을 상이한 증착원으로부터, 공증착하고, 40nm의 두께로 형성하였다. 이 때, Ir(piq)₂acac의 농도는 4.5wt%였다. 다음으로, 전자 수송층으로서 Alq3를 37.5nm의 두

개로 형성하였다. 또한, 전자 수송층 상에, 전자 주입층으로서 불화 리튬(LiF)을 0.5nm의 두께로 형성하였다. 최후에, 전자 주입층 상에, 전극으로서 알루미늄(Al)을 170nm의 두께로 형성하고, 유기 EL 소자를 작성하였다.

- [0187] 얻어진 유기 EL 소자에 외부 전원을 접속하고 직류 전압을 인가한 바, 표 4와 같은 발광 특성을 갖는 것이 확인되었다. 표 4에 있어서, 휘도, 전압 및 발광 효율은 2.5mA/cm²에서의 구동시의 값을 나타내고, 또한 휘도 반감 시간은 20mA/cm²의 일정 전류 구동으로 평가하고, 그 결과를 초기 휘도 1000cd/m²의 경우로 환산한 값을 나타낸다. 소자 발광 스펙트럼의 극대 파장은 620nm이고, Ir(piq)₂acac로부터의 발광이 얻어지고 있다는 것을 알 수 있었다.
- [0188] 실시예 8
- [0189] 실시예 7에 있어서 EB층으로서 화합물 1-40 이외를 사용한 이외는 실시예 7과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0190] 실시예 9
- [0191] 실시예 7에 있어서 EB층으로서 화합물 2-12 이외를 사용한 이외는 실시예 7과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0192] 실시예 10
- [0193] 실시예 7에 있어서 EB층으로서 화합물 6-2 이외를 사용한 이외는 실시예 7과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0194] 비교예 4
- [0195] 실시예 4에 있어서 정공 수송층으로서의 NPB의 막두께를 55nm으로 하고, EB층을 사용하지 않는 이외는 실시예 4와 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0196] 실시예 7~10 및 비교예 4에서 얻어진 유기 EL 소자의 소자 발광 스펙트럼의 극대 파장은 모두 620nm이고, Ir(PPy)₃로부터의 발광이 얻어지고 있다는 것을 알 수 있었다. 발광 특성을 표 4에 나타낸다.

표 4

	정공 수송층	EB층 화합물	초기 특성 (@2.5mA/cm ²)			수명 특성 (@1000cd/m ²)
			휘도 [cd/m ²]	전압 [V]	발광 효율 [lm/W]	휘도 반감 시간 [hr]
실시예 7	NPB	1-1	236	4.4	6.7	87200
8	NPB	1-40	218	4.6	6.0	75600
9	NPB	2-12	231	4.5	6.5	91300
10	NPB	6-2	225	4.5	6.3	82200
비교예 4	NPB	-	75	4.6	2.1	12300

- [0198] 표 4로부터 EB층을 사용하지 않는 비교예 4에 대하여, 특정의 인돌로카르바졸 유도체를 EB층에 사용한 실시예 7, 8, 9 및 10에 있어서는, 발광 효율과 구동 수명이 대폭으로 향상되고 있다는 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

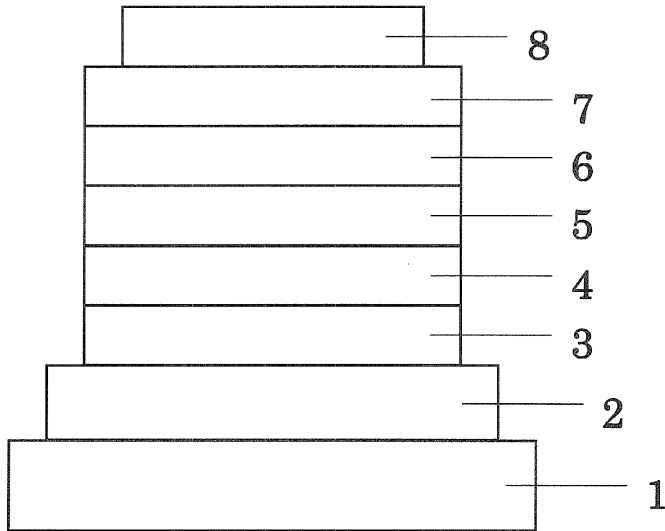
- [0199] 본 발명에서 사용되는 인돌로카르바졸 화합물은 양호한 정공 수송 특성을 나타내고, 또한 큰 LUMO 에너지를 갖는다. 이 때문에, 이것을 함유하는 EB층을 인광 발광층과 인접하여 정공 수송층과 인광 발광층 사이에 형성함으로써, 양극으로부터 발광층으로의 정공의 수송이 효과적으로 행해짐과 동시에, 발광층으로부터 정공 수송층으로의 전자나 여기자의 누설을 저지하는 것이 가능해지고, 그 결과, 소자의 발광 효율 향상과 함께, 구동 수명을 개선하는 것이 가능해진다. 즉 본 발명에 있어엇의 EB층은 전자 저지층 및/또는 여기자 저지층으로서의 기능을 가지고 있으며, 이 EB층이 유기 EL 소자의 초기 특성 및 구동 수명을 대폭으로 개선한다.
- [0200] 게다가, 상기 인돌로카르바졸 화합물은 양호한 박막 안정성과 열안정성을 갖는 것을 발견하고, 이것을 포함하는 EB층을 갖는 유기 EL 소자가, 우수한 구동 안정성을 나타내는 내구성이 높은 유기 EL 소자이라는 것을 밝혔다.

[0201]

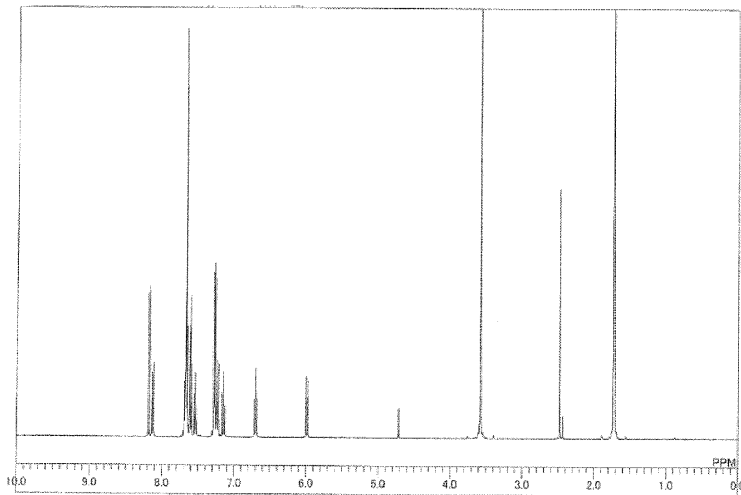
본 발명에 따른 유기 EL 소자는 발광 특성, 구동 수명 및 내구성에 있어서, 실용상 만족할 수 있는 레벨에 있으며, 플랫 패널 디스플레이(휴대 전화 표시 소자, 차량탑재 표시 소자, OA 컴퓨터 표시 소자나 텔레비전 등), 면 발광체로서의 특성을 살린 광원(조명, 복사기의 광원, 액정 디스플레이나 계기류의 백라이트 광원), 표시판이나 표시등 등에의 응용에 있어서, 그 기술적 가치는 큰 것이다.

도면

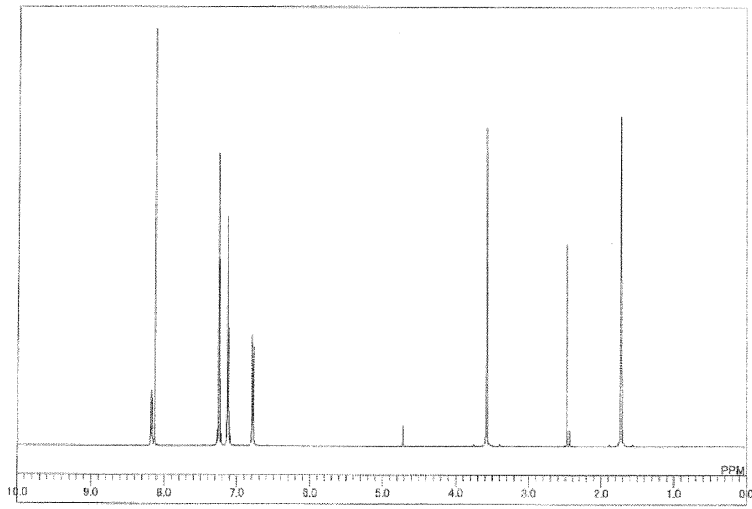
도면1



도면2



도면3



도면4

