



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0052742
(43) 공개일자 2024년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 85/60 (2023.01) C09K 11/06 (2006.01)
H10K 50/15 (2023.01) H10K 50/81 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 85/633 (2023.02)
C09K 11/06 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2024-7000727
(22) 출원일자(국제) 2022년09월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년01월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/033264
(87) 국제공개번호 WO 2023/038006
국제공개일자 2023년03월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-145744 2021년09월07일 일본(JP)

(71) 출원인
호도가야 가가쿠 고교 가부시킴가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반
2고
(72) 발명자
히라야마 유타
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반
2고 호도가야 가가쿠 고교 가부시킴가이샤 나이
가세 고히키
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반
2고 호도가야 가가쿠 고교 가부시킴가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

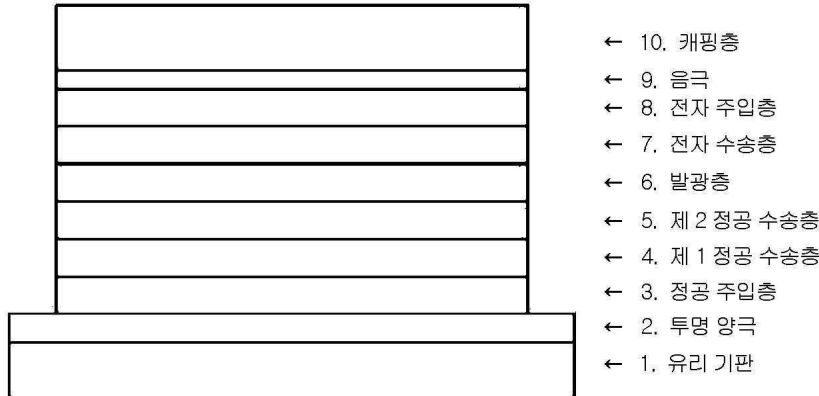
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 유기 일렉트로루미네선스 소자

(57) 요약

본 발명의 과제는, 정공의 주입·수송 성능이 우수한 유기 EL 소자용의 각종 재료를, 각각의 재료가 갖는 특성이 효과적으로 발휘될 수 있도록 조합함으로써, 고효율, 저구동 전압, 장수명의 유기 EL 소자를 제공하는 데에 있다. 특정한 이동도를 갖는 정공 수송층의 재료를 조합하여 사용함으로써, 양극측으로부터 주입된 정공을 효율적으로 수송하고, 또한 전자 저지성이 높아지는 것에 착안하여, 특정한 아민 화합물을 정공 수송층에 사용하여 고효율, 저구동 전압, 장수명의 유기 EL 소자를 제작하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H10K 50/15 (2023.02)

H10K 50/81 (2023.02)

H10K 85/631 (2023.02)

(72) 발명자

지바 에리코

일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반
2고 호도가야 가가쿠 교교 가부시키가이샤 나이

하야시 슈이치

일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반
2고 호도가야 가가쿠 교교 가부시키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

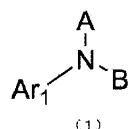
적어도 양극, 제 1 정공 수송층, 제 2 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 음극을 이 순서로 갖는 유기 일렉트로루미네선스 소자에 있어서,

상기 제 2 정공 수송층에 하기 일반식 (1) 또는 일반식 (2) 로 나타내는 아민 화합물을 포함하고,

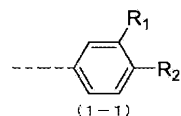
상기 제 1 정공 수송층의 이동도 μ_1 및 상기 제 2 정공 수송층의 이동도 μ_2 가, 하기 식 (A) 및 식 (B) 를 동시에 만족하는 유기 일렉트로루미네선스 소자.

$$\mu_2 > 1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs} \text{ (A)}$$

$$\mu_2 / \mu_1 > 1.5 \text{ (B)}$$



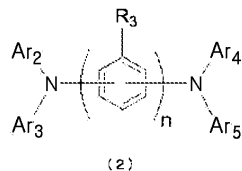
식 (1) 중, A 및 B 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, 하기 일반식 (1-1) 로 나타내는 1 가기를 나타내고, Ar_1 은, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다고리 방향족 기를 나타낸다.



식 (1-1) 중, 파선부는 결합 부위를 나타내고,

R_1 및 R_2 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, 수소 원자, 중수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 5 ~ 10 의 시클로알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 2 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬옥시기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 5 ~ 10 의 시클로알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 축합 다고리 방향족 기 또는 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기를 나타낸다.

R_1 및 R_2 는, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자를 개재하여 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.



식 (2) 중, Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 및 Ar_5 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다고리 방향족 기를 나타내고,

R_3 은, 복수 존재하는 경우에는 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다고리 방향족 기를 나타내고,

n 은, 1 에서 5 까지의 정수를 나타낸다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (1-1) 로 나타내는 1 가기에 있어서, R_1 및 R_2 가, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기 또는 치환 혹은 무치환의 탄소수 6 ~ 30 의 축합 다고리 방향족 기인, 유기 일렉트로루미네선스 소자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 및 일반식 (2) 로 나타내는 아민 화합물에 있어서, Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 및 Ar_5 가, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, 치환 혹은 무치환의 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기 또는 치환 혹은 무치환의 탄소수 6 ~ 30 의 축합 다고리 방향족 기인, 유기 일렉트로루미네선스 소자.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 정공 수송층의 이동도 μ_1 이, $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하인, 유기 일렉트로루미네선스 소자.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 정공 수송층의 이동도 μ_2 가, $2.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상인, 유기 일렉트로루미네선스 소자.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 정공 수송층의 막두께가, 30 nm 초과 200 nm 미만이고, 또한 상기 제 2 정공 수송층의 막두께가 3 nm 초과 20 nm 미만인, 유기 일렉트로루미네선스 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 각종 표시 장치에 바람직한 자발광성 소자인 유기 일렉트로루미네선스 소자에 관한 것으로, 상세하게는 특정한 이동도를 갖는 화합물을 사용한 유기 일렉트로루미네선스 소자 (이하, 유기 EL 소자라고 약칭한다) 에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 EL 소자는 자발광성 소자이기 때문에, 액정 소자에 비해 밝아 시인성이 우수하고, 선명한 표시가 가능한 점에서, 활발한 연구가 이루어져 왔다.

[0003] 1987년에 이스트만·코닥사의 C. W. Tang 등은, 각종 역할을 각 재료에 분담시킨 적층 구조 소자를 개발함으로써, 유기 재료를 사용한 유기 EL 소자를 실용적인 것으로 하였다. 그들은 전자를 수송할 수 있는 형광체와 정공을 수송할 수 있는 유기물을 적층하고, 양방의 전하를 형광체의 층 속으로 주입하여 발광시킴으로써, 10 V 이하의 전압으로 1000 cd/m^2 이상의 고휘도를 얻고 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 및 특허문헌 2 참조).

[0004] 현재까지, 유기 EL 소자의 실용화를 위해서 많은 개량이 이루어지고, 적층 구조의 각종 역할을 더욱 세분화하여, 기관 상에 순차적으로, 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 음극을 형성한 전계 발광 소자에 있어서, 고효율과 내구성이 저부로부터 발광하는 보텀 이미션 구조의 발광 소자에 의해 달성되게 되었다 (예를 들어, 비특허문헌 1 참조).

[0005] 또, 최근, 높은 일함수를 가진 금속을 양극에 사용하고, 상부로부터 발광하는 톱 이미션 구조의 발광 소자가 사용되게 되었다. 화소 회로를 갖는 저부로부터 광을 취출하는 보텀 이미션 구조에서는, 발광부의 면적이 제

한되어 버리는 데에 비해, 톱 이미션 구조의 발광 소자에서는, 상부로부터 광을 취출함으로써 화소 회로가 차단되는 경우가 없기 때문에 발광부를 넓게 취할 수 있는 이점이 있다.

[0006] 유기 EL 소자에 있어서는, 양 전극으로부터 주입된 전하가 발광층에서 재결합하여 발광이 얻어지지만, 정공, 전자의 양 전하를 어떻게 효율적으로 발광층에 건넨지가 중요하여, 캐리어 밸런스가 우수한 소자로 할 필요가 있다. 또, 발광 효율을 높이기 위해서는, 정공 주입성을 높여, 음극으로부터 주입된 전자를 블록하는 전자 저지성을 높이는 것에 의해, 정공과 전자가 재결합하는 확률을 향상시키고, 나아가서는 발광층 내에서 생성된 여기자를 가둠으로써, 고발광 효율을 얻을 수 있다.

[0007] 지금까지 유기 EL 소자에 사용되어 온 정공 수송 재료로는, N,N'-디페닐-N,N'-디(α -나프틸)벤지딘 (NPD) 이나 여러 방향족 아민 유도체가 알려져 있었다 (예를 들어, 특허문헌 1 및 특허문헌 2 참조). NPD 는 양호한 정공 수송 능력을 갖고 있지만, 내열성의 지표가 되는 유리 전이점 (Tg) 이 96 °C 로 낮고, 고온 조건하에서는 결정화로 인한 소자 특성의 저하가 일어나 버린다 (예를 들어, 비특허문헌 3 참조). 또, 상기 특허문헌에 기재된 방향족 아민 유도체 중에는, 정공의 이동도가 10^{-3} cm²/Vs 이상으로 우수한 이동도를 갖는 화합물이 알려져 있지만 (예를 들어, 특허문헌 1 및 특허문헌 2 참조), 전자 저지성이 불충분하기 때문에, 전자의 일부가 발광층을 빠져나가 버려, 발광 효율의 향상을 기대할 수 없는 등, 추가적인 고효율화를 위해, 보다 전자 저지성이 높고, 박막이 보다 안정적이고 내열성이 높은 재료가 요구되고 있었다. 그래서, 정공 수송층과 발광층의 사이에 전자 저지성이 높은 정공 수송층을 더한 소자 구조의 유기 EL 소자가 사용되고 있다.

[0008] 내열성이나 정공 주입성 등의 특성을 개량한 화합물로서, 치환 카르바졸 구조를 갖는 아릴아민 화합물이 제안되어 있지만 (예를 들어, 특허문헌 3 및 특허문헌 4 참조), 이들 화합물을 정공 주입층 또는 정공 수송층에 사용한 소자에서는, 내열성이나 발광 효율 등의 개량은 되고 있기는 하지만, 아직 충분하다고는 할 수 없고, 추가적인 저구동 전압화나, 추가적인 고발광 효율화가 요구되고 있다.

[0009] 유기 EL 소자의 소자 특성의 개선이나 소자 제작의 수율 향상을 위해서, 정공 및 전자의 주입·수송 성능, 박막의 안정성이나 내구성이 우수한 재료를 조합함으로써, 정공 및 전자가 고효율로 재결합할 수 있는, 발광 효율이 높고, 구동 전압이 낮고, 장수명인 소자가 요구되고 있다.

[0010] 또, 유기 EL 소자의 소자 특성을 개선시키기 위해서, 정공 및 전자의 주입·수송 성능, 박막의 안정성이나 내구성이 우수한 재료를 조합함으로써, 캐리어 밸런스가 잡힌 고효율, 저구동 전압, 장수명인 소자가 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) US5792557
(특허문헌 0002) US5639914
(특허문헌 0003) US 8021764 B2
(특허문헌 0004) US 8394510 B2
(특허문헌 0005) 국제 공개 제2014/009310호
(특허문헌 0006) US2019/0006596 A1
(특허문헌 0007) US2016/0118591 A1
(특허문헌 0008) US2017/0179398 A1

비특허문헌

- [0012] (비특허문헌 0001) 응용 물리학회 제9회 강습회 예고집 55 ~ 61 페이지 (2001)
(비특허문헌 0002) Appl. Phys. Let., 98, 083302 (2011)

(비특허문헌 0003) 유기 EL 토론회 제3회 예회 예고집 13 ~ 14 페이지 (2006)

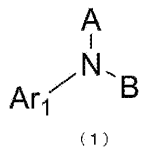
발명의 내용

해결하려는 과제

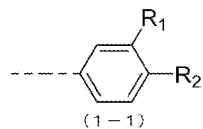
- [0013] 본 발명의 목적은, 정공의 주입·수송 성능이 우수한 유기 EL 소자용의 각종 재료를, 각각의 재료가 갖는 특성이 효과적으로 발휘될 수 있도록 조합함으로써, 고효율, 저구동 전압, 장수명의 유기 EL 소자를 제공하는 데에 있다.
- [0014] 본 발명이 제공하고자 하는 유기 EL 소자가 구비해야 할 물리적인 특성으로는, (1) 발광 효율 및 전력 효율이 높은 것, (2) 실용 구동 전압이 낮은 것, (3) 장수명이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 그래서 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해서, 특정한 이동도를 갖는 정공 수송층의 재료를 조합하여 사용함으로써, 양극측으로부터 주입된 정공을 효율적으로 수송하고, 또한 전자 저지성이 높기 때문에, 고효율, 저구동 전압, 장수명의 유기 EL 소자가 얻어진다는 지견을 얻었다. 그 결과, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0016] 즉 본 발명은, 이하의 유기 EL 소자이다.
- [0017] 1) 적어도 양극, 제 1 정공 수송층, 제 2 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 음극을 이 순서로 갖는 유기 일렉트로루미네선스 소자에 있어서,
- [0018] 상기 제 2 정공 수송층에 하기 일반식 (1) 또는 일반식 (2) 로 나타내는 아민 화합물을 포함하고,
- [0019] 상기 제 1 정공 수송층의 이동도 μ_1 및 상기 제 2 정공 수송층의 이동도 μ_2 가, 하기 식 (A) 및 식 (B) 를 동시에 만족하는 유기 일렉트로루미네선스 소자.
- [0020] $\mu_2 > 1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (A)
- [0021] $\mu_2/\mu_1 > 1.5$ (B)

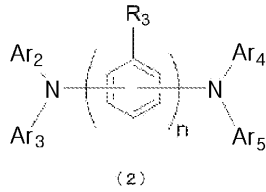


- [0022] 식 (1) 중, A 및 B 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, 하기 일반식 (1-1) 로 나타내는 1 가기를 나타내고,
- [0023] Ar_1 은, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다고리 방향족 기를 나타낸다.
- [0024]



- [0025] 식 (1-1) 중, 파선부는 결합 부위를 나타내고,
- [0026] R_1 및 R_2 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, 수소 원자, 중수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 5 ~ 10 의 시클로알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 2 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 1 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬옥시기, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자수 5 ~ 10 의 시클로알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 축합 다고리 방향족 기 또는 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기를 나타낸다.
- [0027] R_1 및 R_2 는, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자를 개재하여 서로 결합하여 고리를
- [0028]

형성해도 된다.



식 (2) 중, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅ 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소 기 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다고리 방향족 기를 나타내고,

R₃ 은, 복수 존재하는 경우에는 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다고리 방향족 기를 나타내고,

n 은, 1 에서 5 까지의 정수를 나타낸다.

2) 상기 일반식 (1-1) 로 나타내는 1 가기에 있어서, R₁ 및 R₂ 가, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기 또는 치환 혹은 무치환의 탄소수 6 ~ 30 의 축합 다고리 방향족 기인, 1) 에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 소자.

3) 상기 일반식 (1) 및 일반식 (2) 로 나타내는 아민 화합물에 있어서, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅ 가, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, 치환 혹은 무치환의 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기 또는 치환 혹은 무치환의 탄소수 6 ~ 30 의 축합 다고리 방향족 기인, 1) 에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 소자.

4) 상기 제 1 정공 수송층의 이동도 μ_1 이, $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하인, 1) 내지 3) 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 소자.

5) 상기 제 2 정공 수송층의 이동도 μ_2 가, $2.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상인, 1) 내지 4) 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 소자.

6) 상기 제 1 정공 수송층의 막두께가, 30 nm 초과 200 nm 미만, 또한 상기 제 2 정공 수송층의 막두께가 3 nm 초과 20 nm 미만인, 1) ~ 5) 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로루미네선스 소자.

일반식 (1) 중의 Ar₁ 로 나타내는 「치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기」 또는 「치환 혹은 무치환의 축합 다고리 방향족 기」에 있어서의 「방향족 탄화수소기」 또는 「축합 다고리 방향족 기」로는, 구체적으로, 페닐기, 비페닐릴기, 터페닐릴기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 플루오레닐기, 스피로비플루오레닐기, 인데닐기, 피레닐기, 페릴레닐기, 플루오란테닐기 및 트리페닐레닐기 등 외에, 탄소수 6 ~ 30 으로 이루어지는 아릴기에서 선택할 수 있고, 페닐기, 비페닐릴기, 터페닐릴기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 플루오레닐기, 스피로비플루오레닐기가 바람직하고, 이들 치환기와 치환한 벤젠 고리가, 또는 동일한 벤젠 고리에 복수 치환된 치환기끼리가, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 치환 혹은 무치환의 아민기, 산소 원자 또는 황 원자를 개재하여 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.

일반식 (1) 중의 Ar₁ 로 나타내는 「치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기」 또는 「치환 혹은 무치환의 축합 다고리 방향족 기」에 있어서의 「치환기」로는, 구체적으로, 중수소 원자, 시아노기, 니트로기 ; 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로젠 원자 ; 트리메틸실릴기, 트리페닐실릴기 등의 실릴기 ; 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소 원자수 1 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기 ; 메틸옥시기, 에틸옥시기, 프로필옥시기 등의 탄소 원자수 1 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬옥시기 ; 비닐기, 알릴기 등의 알케닐기 ; 페닐옥시기, 톨릴옥시기 등의 아릴옥시기 ; 벤질옥시기, 페닐옥시기 등의 아릴알킬옥시기 ; 페닐기, 비페닐릴기, 터페닐릴기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 플루오레닐기, 스피로비플루오레닐기, 인데닐기, 피레닐기, 페릴레닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기 등의 방향족 탄화수소기 혹은 축합 다고리 방향족 기 ; 피리딜기, 티에닐기, 푸릴기, 피롤릴기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 벤조푸라닐기, 벤조티에닐기, 인돌릴기, 카르바졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기, 퀴놀살리닐기, 벤조이미다졸릴기, 피라졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기, 카르볼리닐기 등의 방향족 복소 고리기를 들 수 있고, 이들 치환기는 추가로 상기 예시한 치환기가 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 치환기와 치환한 벤젠 고리가, 또는 동일한 벤젠 고

리에 복수 치환된 치환기끼리가, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 치환 혹은 무치환의 아민기, 산소 원자 또는 황 원자를 개재하여 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.

[0040] 일반식 (1) 에 있어서, Ar_1 은 페닐기 또는 비페닐틸기인 것이 바람직하다.

[0041] 일반식 (1-1) 중의 R_1 , R_2 로 나타내는 「치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기」, 「치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 5 ~ 10 의 시클로알킬기」, 또는 「치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 2 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 알케닐기」에 있어서의 「탄소 원자수 1 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기」, 「탄소 원자수 5 ~ 10 의 시클로알킬기」, 또는 「탄소 원자수 2 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 알케닐기」로는, 구체적으로, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 비닐기, 알릴기, 이소프로페닐기, 및 2-부테닐기 등을 들 수 있고, 이들 치환기와 치환한 벤젠 고리가, 또는 동일한 벤젠 고리에 복수 치환된 치환기끼리가, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 치환 혹은 무치환의 아민기, 산소 원자 또는 황 원자를 개재하여 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.

[0042] 일반식 (1-1) 중의 R_1 , R_2 로 나타내는 「치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬옥시기」, 또는 「치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 5 ~ 10 의 시클로알킬옥시기」에 있어서의 「탄소 원자수 1 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬옥시기」, 또는 「탄소 원자수 5 ~ 10 의 시클로알킬옥시기」로는, 구체적으로, 메틸옥시기, 에틸옥시기, n-프로필옥시기, 이소프로필옥시기, n-부틸옥시기, tert-부틸옥시기, n-펜틸옥시기, n-헥실옥시기, 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기, 시클로헵틸옥시기, 시클로옥틸옥시기, 1-아다만틸옥시기, 2-아다만틸옥시기 등을 들 수 있고, 이들 치환기와 치환한 벤젠 고리가, 또는 동일한 벤젠 고리에 복수 치환된 치환기끼리가, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 치환 혹은 무치환의 아민기, 산소 원자 또는 황 원자를 개재하여 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.

[0043] 일반식 (1-1) 중의 R_1 , R_2 로 나타내는 「치환 혹은 무치환의 아릴옥시기」에 있어서의 「아릴옥시기」로는, 구체적으로, 페닐옥시기, 비페닐틸옥시기, 터페닐틸옥시기, 나프틸옥시기, 안트라세닐옥시기, 페난트레닐옥시기, 플루오레닐옥시기, 인데닐옥시기, 피레닐옥시기, 페틸레닐옥시기 등을 들 수 있다.

[0044] 일반식 (1-1) 중의 R_1 , R_2 로 나타내는 「치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기」 또는 「치환 혹은 무치환의 축합 다고리 방향족 기」는, 상기 일반식 (1) 중의 Ar_1 로 나타내는 「치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기」 또는 「치환 혹은 무치환의 축합 다고리 방향족 기」와 동일하다.

[0045] 일반식 (1-1) 에 있어서, R_1 및 R_2 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다고리 방향족 기인 것이 바람직하고, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기인 것이 보다 바람직하고, 페닐기인 것이 더욱 바람직하다.

[0046] 또, R_1 및 R_2 의 일방이 치환기를 가져도 되는 메틸기이고, 타방이 페닐기이며, 이들이 단결합을 개재하여 서로 결합하여 5 원 고리를 형성하고 있는 것도 바람직하다.

[0047] 일반식 (2) 중의 Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 및 Ar_5 로 나타내는 「치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기」 또는 「치환 혹은 무치환의 축합 다고리 방향족 기」는, 상기 일반식 (1) 중의 Ar_1 로 나타내는 「치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기」 또는 「치환 혹은 무치환의 축합 다고리 방향족 기」와 동일하다.

[0048] 일반식 (2) 중의 R_3 으로 나타내는 「치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기」 또는 「치환 혹은 무치환의 축합 다고리 방향족 기」는, 상기 일반식 (1) 중의 Ar_1 로 나타내는 「치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기」 또는 「치환 혹은 무치환의 축합 다고리 방향족 기」와 동일하다.

[0049] 일반식 (2) 에 있어서, Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 및 Ar_5 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기인 것이 바람직하고, 페닐기 또는 비페닐틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0050] 일반식 (2) 에 있어서, R_3 은, 복수 존재하는 경우에는 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, 수소 원자 또는 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기인 것이 바람직하고, 수소 원자 또는 페닐기인 것이 보다 바람직하다.

[0051] 일반식 (2) 에 있어서, n 은 1 ~ 5 의 정수를 나타내고, n 은 2, 3, 4 또는 5 인 것이 바람직하고, 3 인 것이

특히 바람직하다.

발명의 효과

- [0052] 본 발명의 유기 EL 소자는, 제 1 정공 수송층과 제 2 정공 수송층의 이동도가, 상기 식 (A) 및 식 (B) 를 동시에 만족함으로써, (1) 정공의 주입 특성이 좋고, (2) 높은 발광 효율을 나타내고, (3) 장수명이 된다는 특성을 나타내고 있다. 본 발명에 있어서의 제 1 정공 수송층과 제 2 정공 수송층의 조합은 유기 EL 소자에 바람직하다.
- [0053] 본 발명에 있어서는, 제 1 정공 수송층의 이동도에 대한 제 2 정공 수송층의 이동도의 비가 1.5 초과가 되는 화합물을 사용함으로써, 발광층 중으로의 캐리어 수송을 높여, 제 2 정공 수송층과 발광층의 계면에서 캐리어가 축적되는 것에 의한 캐리어와 여기자의 소광 작용을 저감하고, 고효율인 발광 효율을 얻을 수 있다. 또, 캐리어나 여기자가 제 2 정공 수송층과 발광층의 계면에 축적되는 것에 의한 화합물의 분해에 의한 열화 및 소광을 막아, 장수명인 소자를 얻을 수 있다.
- [0054] 본 발명에 있어서는, 정공 수송층을 제 1 정공 수송층과 제 2 정공 수송층의 2 층 구조로 하고, 발광층에 인접하는 측에 위치하는 제 2 정공 수송층이, 상기 일반식 (1) 또는 상기 일반식 (2) 로 나타내는 아릴아민 화합물을 포함함으로써, 그 화합물이 갖는 전자 저지 성능을 최대한으로 활용할 수 있고, 보다 고효율로 장수명의 유기 EL 소자를 실현할 수 있다.
- [0055] 또한, 본 발명에 있어서는, 상기 식 (A) 및 식 (B) 를 동시에 만족하는, 이동도차가 큰 화합물을 2 층 구조의 정공 수송층의 구성 재료로서 사용함으로써, 우수한 정공 주입 특성·정공 수송성을 발휘하기 때문에, 저구동 전압의 유기 EL 소자를 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0056] 도 1 은, 일반식 (1) 로 나타내는 아릴아민 화합물의 예시로서, 화합물 (1-1) ~ (1-12) 의 구조식을 나타내는 도면이다.
- 도 2 는, 일반식 (2) 로 나타내는 아릴아민 화합물의 예시로서, 화합물 (2-1) ~ (2-12) 의 구조식을 나타내는 도면이다.
- 도 3 은, 본 발명의 유기 EL 소자 구성의 일례를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0057] 본 발명의 유기 EL 소자에 바람직하게 사용되는, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 아릴아민 화합물 중에서, 바람직한 화합물의 구체예를 도 1 에 나타내고, 상기 일반식 (2) 로 나타내는 아릴아민 화합물 중에서, 바람직한 화합물의 구체예를 도 2 에 나타내지만, 이들 화합물로 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 일반식 (1) 및 일반식 (2) 로 나타내는 아릴아민 화합물의 정제는 칼럼 크로마토그래프에 의한 정제, 실리카 겔, 활성탄, 활성 백토 등에 의한 흡착 정제, 용매에 의한 재결정이나 정석법, 승화 정제법 등에 의해 실시할 수 있다. 화합물의 동정은, NMR 분석에 의해 실시할 수 있다. 물성값으로서 이동도의 측정을 실시하는 것이 바람직하다. 이동도는 정공 수송성이나 정공 저지성의 지표가 되는 것이다. 본 발명의 유기 EL 소자에 사용되는 화합물은, 칼럼 크로마토그래프에 의한 정제, 실리카 겔, 활성탄, 활성 백토 등에 의한 흡착 정제, 용매에 의한 재결정이나 정석법, 승화 정제법 등에 의해 정제를 실시한 후, 마지막에 승화 정제법에 의해 정제한 것을 사용하는 것이 바람직하다 (예를 들어, 특허문헌 6, 특허문헌 7 및 특허문헌 8 참조).
- [0059] 이동도는 고감도 캐리어 이동도 측정 장치 (스미토모 중기계공업 주식회사 제조, TOF-401) 를 사용하여, Time of flight 법에 의해 측정할 수 있다. Time of flight 법은, 수 μm 의 유기 반도체 재료의 박막을 ITO 등의 투명 양극과 Al 등의 음극 사이에 끼운 소자에 전계를 인가하고, 펄스 레이저로 투명 전극 근방에 시트상으로 캐리어를 발생시키고, 캐리어가 인가된 전압에 의해 음극에 도달할 때까지의 시간으로부터 이동도를 계산하는 방법이다. 이동도는 하기 식 (C) 로 나타낸다.
- [0060]
$$\mu = L / (tE) \text{ (C)}$$
- [0061] μ 는 이동도 (cm^2/Vs) 를 나타내고, L 은 박막의 막두께 (cm), t 는 음극까지의 도달 시간 (s), E 는 전계 (V/cm) 를 나타낸다. 본 발명에 있어서의 이동도는 전계 강도 250,000 (V/cm) 에 있어서의 수치이다.

- [0062] 본 발명의 유기 EL 소자는, 적어도 기판 상에 순차적으로, 양극, 제 1 정공 수송층, 제 2 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 음극을 갖는 것이다. 본 발명의 유기 EL 소자는, 양극과 제 1 정공 수송층의 사이에 정공 주입층을 갖는 것, 발광층과 전자 수송층의 사이에 정공 저지층을 갖는 것, 전자 수송층과 음극의 사이에 전자 주입층을 갖는 것이어도 된다. 또, 예를 들어 정공 주입층과 제 1 정공 수송층을 겸한 층을 갖는 구성으로 하는 것, 전자 주입층과 전자 수송층을 겸한 층을 갖는 구성으로 하는 것 등도 가능하다. 또한, 제 1 정공 수송층을 2 층 적층한 구성으로 하는 것, 제 2 정공 수송층을 2 층 적층한 구성으로 하는 것, 발광층을 2 층 적층한 구성으로 하는 것, 전자 수송층을 2 층 적층한 구성으로 하는 것 등도 가능하다. 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서는, 제 2 정공 수송층이 발광층과 인접하고 있고, 전자 저지층으로서의 기능을 갖는 것이 바람직하다.
- [0063] 본 발명의 유기 EL 소자의 양극으로는, ITO 나 금과 같은 일함수가 큰 전극 재료가 사용된다. 본 발명의 유기 EL 소자의 정공 주입층으로서, 스타버스트형의 트리페닐아민 유도체, 여러 가지의 트리페닐아민 4 량체 등의 재료 ; 구리 프탈로시아닌으로 대표되는 포르피린 화합물 ; 헥사시아노아자트리페닐렌과 같은 액셉터성의 복소 고리 화합물이나 도포형의 고분자 재료 등을 사용할 수 있다. 이들 재료는 증착법 외에, 스핀 코트법이나 잉크젯법 등의 공지된 방법에 의해 박막 형성을 실시할 수 있다.
- [0064] 본 발명의 유기 EL 소자의 제 1 정공 수송층으로서 사용할 수 있는 정공 수송성의 재료로는, 상기 식 (A) 를 만족할 수 있는 것이면 되고, N,N'-디페닐-N,N'-디(m-톨릴)벤지딘 (이후, TPD 라고 약칭한다) 이나 N,N'-디페닐-N,N'-디(α -나프틸)벤지딘 (이후, NPD 라고 약칭한다), N,N,N',N'-테트라비페닐릴벤지딘 등의 벤지딘 유도체, 1,1-비스[4-(디-4-톨릴아미노)페닐]시클로hex산 (이후, TAPC 라고 약칭한다), 특히 분자 중에 트리페닐아민 구조를 2 개, 단결합 또는 헤테로 원자를 포함하지 않는 2 가기로 연결한 구조를 갖는 아릴아민 화합물, 예를 들어, N,N,N',N'-테트라비페닐릴벤지딘 등을 들 수 있다. 또, 분자 중에 트리페닐아민 구조를 3 개 이상, 단결합, 또는 헤테로 원자를 포함하지 않는 2 가기로 연결한 구조를 갖는 아릴아민 화합물, 예를 들어, 여러 가지의 트리페닐아민 3 량체 및 4 량체 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 성막해도 되지만, 다른 재료와 함께 혼합하여 성막한 단층으로서 사용해도 된다. 이들 재료는 증착법 외에, 스핀 코트법이나 잉크젯법 등의 공지된 방법에 의해 박막 형성을 실시할 수 있다.
- [0065] 또, 정공 주입층 혹은 제 1 정공 수송층에 통상 사용되는 재료에 대해 트리스브로모페닐아민헥사클로르안티몬, 라디알렌 유도체 (예를 들어, 특허문헌 5 참조) 등을 P 도핑한 것이나, TPD 등의 벤지딘 유도체의 구조를 그 부분 구조에 갖는 고분자 화합물 등을 사용할 수도 있다.
- [0066] 본 발명의 유기 EL 소자의 제 2 정공 수송층의 재료로서, 상기 일반식 (1) 또는 상기 일반식 (2) 로 나타내는 아릴아민 화합물이 사용된다. 상기 일반식 (1) 또는 상기 일반식 (2) 로 나타내는 아릴아민 화합물과 혼합 혹은 동시에 사용할 수 있는 정공 수송성의 재료로는, 4,4',4''-트리(N-카르바졸릴)트리페닐아민 (TCTA), 9,9-비스[4-(카르바졸-9-일)페닐]플루오렌, 1,3-비스(카르바졸-9-일)벤젠 (mCP), 2,2-비스(4-카르바졸-9-일페닐)아다만탄 (Ad-Cz) 등의 카르바졸 유도체, 9-[4-(카르바졸-9-일)페닐]-9-[4-(트리페닐실릴)페닐]-9H-플루오렌으로 대표되는 트리페닐실릴기와 트리아릴아민 구조를 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 이들은, 단독으로 성막해도 되지만, 다른 재료와 함께 혼합하여 성막한 단층으로서 사용해도 된다. 이들 재료는 증착법 외에, 스핀 코트법이나 잉크젯법 등의 공지된 방법에 의해 박막 형성을 실시할 수 있다.
- [0067] 상기 제 1 정공 수송층의 구성 재료로서 예시된 화합물의 이동도 μ_1 은, $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하인 것이 바람직하고, $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0068] 상기 제 2 정공 수송층의 구성 재료로서 예시된 화합물의 이동도 μ_2 는, $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 초과인 것이 바람직하고, $2.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0069] 본 발명의 제 2 정공 수송층 μ_2 및 제 1 정공 수송층의 이동도 μ_1 의 비 (μ_2/μ_1) 는, 1.5 초과인 것이 바람직하고, 2.0 초과인 것이 보다 바람직하고, 3.0 초과인 것이 더욱 바람직하다.
- [0070] 본 발명의 유기 EL 소자의 발광층으로서, Alq_3 을 비롯한 퀴놀리놀 유도체의 금속 착물 외에, 각종 금속 착물, 안트라센 유도체, 비스스티릴벤젠 유도체, 피렌 유도체, 옥사졸 유도체, 폴리파라페닐렌비닐렌 유도체 등을 사용할 수 있다. 또, 발광층을 호스트 재료와 도펀트 재료로 구성해도 되고, 호스트 재료로서, 안트라센 유도체가 바람직하게 사용되지만, 그 밖에, 상기 발광 재료에 더해, 인돌 고리를 축합 고리의 부분 구조로서 갖는 복소 고리 화합물, 카르바졸 고리를 축합 고리의 부분 구조로서 갖는 복소 고리 화합물, 카르바졸 유도체, 티아

졸 유도체, 벤즈이미다졸 유도체, 폴리디알킬플루오렌 유도체 등을 사용할 수 있다. 또 도펀트 재료로는, 피렌 유도체 등이 바람직하게 사용되지만, 그 밖에, 퀴나크리돈, 쿠마린, 루브렌, 페릴렌, 및 그들의 유도체, 벤조피란 유도체, 인데노페난트렌 유도체, 로다민 유도체, 아미노스티릴 유도체 등을 사용할 수 있다. 이들은, 단독으로 성막해도 되지만, 다른 재료와 함께 혼합하여 성막한 단층으로서 사용해도 되고, 단독으로 성막한 층끼리, 혼합하여 성막한 층끼리, 또는 단독으로 성막한 층과 혼합하여 성막한 층의 적층 구조로 해도 된다.

[0071] 또, 발광 재료로서 인광 발광체를 사용할 수도 있다. 인광 발광체로는, 이리듐이나 백금 등의 금속 착물의 인광 발광체를 사용할 수 있다. 예를 들어, Ir(ppy)_3 등의 녹색의 인광 발광체, FIrpic , FIr6 등의 청색의 인광 발광체, $\text{Btp}_2\text{Ir(acac)}$ 등의 적색의 인광 발광체 등을 들 수 있고, 이 때의 호스트 재료로는, 정공 주입·수송성의 호스트 재료로서 4,4'-디(N-카르바졸릴)비페닐 (CBP) 이나 TCTA, mCP 등의 카르바졸 유도체 등을 사용할 수 있다. 전자 수송성의 호스트 재료로서, p-비스(트리페닐실릴)벤젠 (UGH2) 이나 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸) (TPBI) 등을 사용할 수 있고, 고성능의 유기 EL 소자를 제작할 수 있다.

[0072] 인광성의 발광 재료의 호스트 재료에 대한 도프는, 농도 소광을 피하기 위해, 발광층 전체에 대해 1 ~ 30 중량 퍼센트의 범위에서, 공증착에 의해 실시하는 것이 바람직하다.

[0073] 또, 발광 재료로서 PIC-TRZ, CC2TA, PXZ-TRZ, 4CzIPN 등의 CDCB 유도체 등의 지연 형광을 방사하는 재료를 사용할 수도 있다. (예를 들어, 비특허문헌 2 참조)

[0074] 이들 재료는 증착법 외에, 스핀 코트법이나 잉크젯법 등의 공지된 방법에 의해 박막 형성을 실시할 수 있다.

[0075] 본 발명의 유기 EL 소자의 정공 저지층으로서, 바소쿠프로인 (BCP) 등의 페난트롤린 유도체나, 알루미늄 (III) 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)-4-페닐페놀레이트 (이후, BAlq 라고 약칭한다) 등의 퀴놀리놀 유도체의 금속 착물 외에, 각종 희토류 착물, 트리아졸 유도체, 트리아진 유도체, 옥사디아졸 유도체 등, 정공 저지 작용을 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 이들 재료는 전자 수송층의 재료를 겸해도 된다. 이들은, 단독으로 성막해도 되지만, 다른 재료와 함께 혼합하여 성막한 단층으로서 사용해도 되고, 단독으로 성막한 층끼리, 혼합하여 성막한 층끼리, 또는 단독으로 성막한 층과 혼합하여 성막한 층의 적층 구조로 해도 된다. 이들 재료는 증착법 외에, 스핀 코트법이나 잉크젯법 등의 공지된 방법에 의해 박막 형성을 실시할 수 있다.

[0076] 본 발명의 유기 EL 소자의 전자 수송층으로서, Alq_3 , BAlq 를 비롯한 퀴놀리놀 유도체의 금속 착물, 각종 금속 착물, 트리아졸 유도체, 트리아진 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피리딘 유도체, 피리미딘 유도체, 벤즈이미다졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 안트라센 유도체, 카르보다이미드 유도체, 퀴녹살린 유도체, 피리도인돌 유도체, 페난트롤린 유도체, 실롤 유도체 등을 사용할 수 있다. 이들은, 단독으로 성막해도 되지만, 다른 재료와 함께 혼합하여 성막한 단층으로서 사용해도 되고, 단독으로 성막한 층끼리, 혼합하여 성막한 층끼리, 또는 단독으로 성막한 층과 혼합하여 성막한 층의 적층 구조로 해도 된다. 이들 재료는 증착법 외에, 스핀 코트법이나 잉크젯법 등의 공지된 방법에 의해 박막 형성을 실시할 수 있다.

[0077] 본 발명의 유기 EL 소자의 전자 주입층으로서, 불화리튬, 불화세슘 등의 알칼리 금속염, 불화마그네슘 등의 알칼리 토금속염, 리튬퀴놀리놀 등의 퀴놀리놀 유도체의 금속 착물, 산화알루미늄 등의 금속 산화물, 혹은 이테르븀 (Yb), 사마륨 (Sm), 칼슘 (Ca), 스트론튬 (Sr), 세슘 (Cs) 등의 금속 등을 사용할 수 있지만, 전자 수송층과 음극의 바람직한 선택에 있어서는, 이것을 생략할 수 있다.

[0078] 또한, 전자 주입층 혹은 전자 수송층에 통상 사용되는 재료에 대해 세슘 등의 금속을 N 도핑한 것을 사용할 수 있다.

[0079] 본 발명의 유기 EL 소자의 음극으로서, 알루미늄과 같은 일함수가 낮은 전극 재료나, 마그네슘은 합금, 마그네슘인듐 합금, 알루미늄마그네슘 합금과 같은, 보다 일함수가 낮은 합금이 전극 재료로서 사용된다.

[0080] 실시예

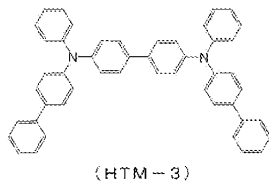
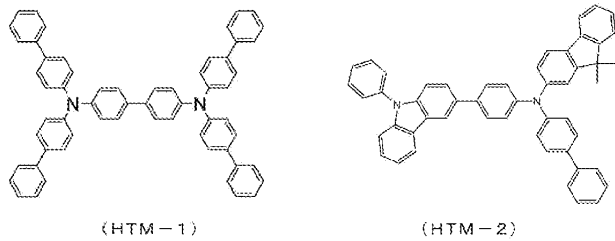
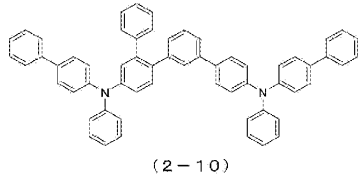
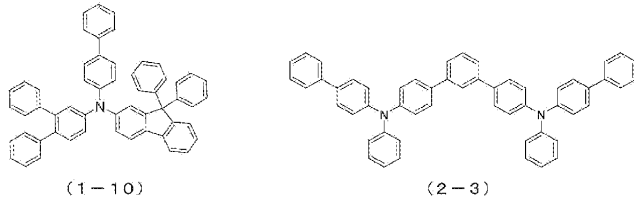
[0081] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해, 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0082] [이동도 측정]

[0083] 실시예 및 비교예에서 사용한 화합물의 이동도 측정을 이하와 같이 하여 실시했다.

[0084] 막두께 50 nm 의 ITO 가 제막된 Bottom 기판에, 제 2 정공 수송층의 구성 재료로서 사용한 하기 화합물 (1-10),

(2-3), (2-10) 을 각각 4 μm 의 두께로 증착하고, 그 위에 음극으로서 알루미늄을 막두께 100 nm 가 되도록 형성하여 소자를 제작하고, 고감도 캐리어 이동도 측정 장치 (스미토모 중기계공업 주식회사 제조, TOF-401) 를 사용하여 이동도를 측정하였다. 또, 제 1 정공 수송층의 구성 재료로서 사용한 하기 화합물 (HTM-1) 및 (HTM-2) 에 대해서도 측정하였다. 또한, 비교를 위해서, 하기 화합물 (HTM-3) 에 대해서도 측정하고, 결과를 이하에 정리하여 나타냈다.



각 화합물의 이동도 (cm^2/Vs) 는 이하와 같았다.

화합물 (1-10) : 2.63×10^{-3}

화합물 (2-3) : 5.61×10^{-3}

화합물 (2-10) : 3.70×10^{-3}

화합물 (HTM-1) : 8.41×10^{-4}

화합물 (HTM-2) : 5.75×10^{-4}

화합물 (HTM-3) : 8.06×10^{-4}

[실시예 1]

상기 화합물을 사용하여 유기 EL 소자를 제작하고, 특성을 평가하였다.

유기 EL 소자는, 도 3 에 나타내는 바와 같이, 유리 기판 (1) 상에 투명 양극 (2) 으로서 반사 ITO 전극을 미리 형성한 것의 위에, 정공 주입층 (3), 제 1 정공 수송층 (4), 제 2 정공 수송층 (5), 발광층 (6), 전자 수송층 (7), 전자 주입층 (8), 음극 (9), 캡핑층 (10) 의 순서로 증착하여 제작하였다.

구체적으로는, 막두께 50 nm 의 ITO, 막두께 100 nm 의 은 합금의 반사막, 막두께 5 nm 의 ITO 를 차례로 성막한 유리 기판 (1) 을 이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 20 분간 실시한 후, 250 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열한 핫 플레이

트 상에서 10 분간 건조를 실시하였다. 그 후, UV 오존 처리를 15 분간 실시한 후, 이 ITO 부착 유리 기판을 진공 증착기 내에 장착하여, 0.001 Pa 이하까지 감압하였다. 계속해서, 투명 양극 (2) 을 덮도록 정공 주입층 (3) 으로서, 하기 구조식의 전자 억셉터 (Acceptor-1) 와 화합물 (HTM-1) 을, 증착 속도가 Acceptor-1 : 화합물 (HTM-1) = 3 : 97 이 되는 증착 속도로 2 원 증착을 실시하고, 막두께 10 nm 가 되도록 형성하였다.

[0098] 이 정공 주입층 (3) 의 위에, 제 1 정공 수송층 (4) 으로서 화합물 (HTM-1) 을 막두께 140 nm 가 되도록 형성하였다.

[0099] 이 제 1 정공 수송층 (4) 의 위에, 제 2 정공 수송층 (5) 으로서 상기 화합물 (1-10) 을 막두께 5 nm 가 되도록 형성하였다.

[0100] 이 제 2 정공 수송층 (5) 의 위에, 발광층 (6) 으로서 하기 구조의 화합물 (EMD-1) 과 하기 구조식의 화합물 (EMH-1) 을, 증착 속도가 화합물 (EMD-1) : (EMH-1) = 5 : 95 가 되는 증착 속도로 2 원 증착을 실시하고, 막두께 20 nm 가 되도록 형성하였다.

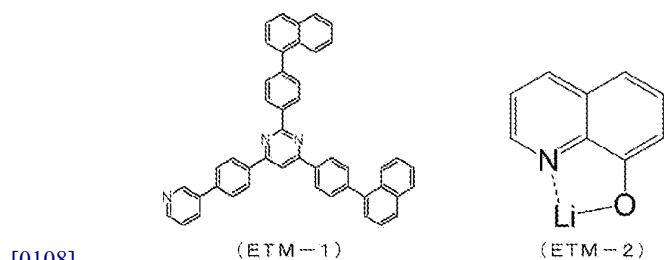
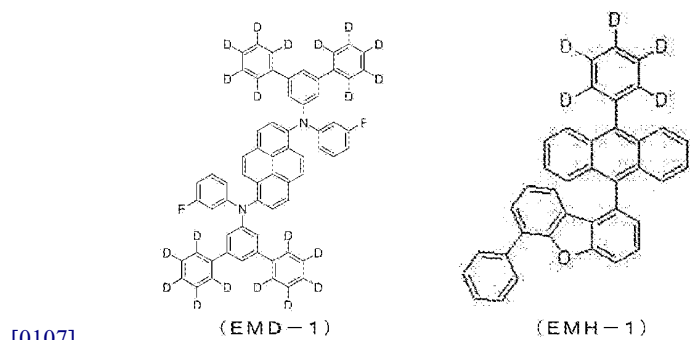
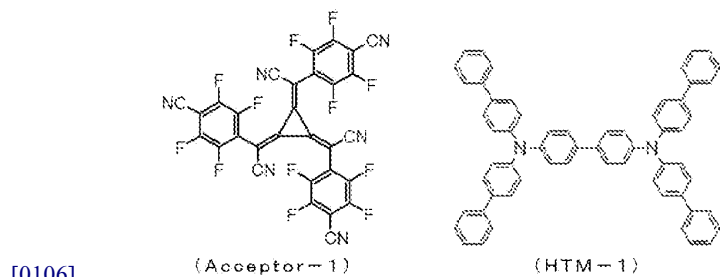
[0101] 이 발광층 (6) 의 위에, 전자 수송층 (7) 으로서 하기 구조식의 화합물 (ETM-1) 과 하기 구조식의 화합물 (ETM-2) 을, 증착 속도가 화합물 (ETM-1) : (ETM-2) = 50 : 50 이 되는 증착 속도로 2 원 증착을 실시하고, 막두께 30 nm 가 되도록 형성하였다.

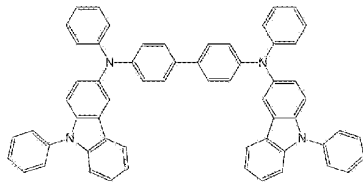
[0102] 이 전자 수송층 (7) 의 위에, 전자 주입층 (8) 으로서 불화리튬을 막두께 1 nm 가 되도록 형성하였다.

[0103] 이 전자 주입층 (8) 의 위에, 음극 (9) 으로서 마그네슘은 합금을 막두께 12 nm 가 되도록 형성하였다.

[0104] 마지막으로, 캡핑층 (10) 으로서 하기 구조식의 화합물 (CPL-1) 을 막두께 60 nm 가 되도록 형성하였다.

[0105] 제작한 유기 EL 소자에 대해, 상기 「이동도 측정」 의 값에 기초하는 제 2 정공 수송층의 이동도 (μ_2) 및 제 1 정공 수송층의 이동도 (μ_1), 그리고 제 2 정공 수송층의 이동도와 제 1 정공 수송층의 이동도의 비 (μ_2/μ_1) 를 계산한 결과를 표 1 에 정리하여 나타낸다. 또, 대기 중, 상온에서 직류 전압을 인가한 발광 특성의 측정 결과를 표 2 에 정리하여 나타낸다.





(CPL-1)

[0109]

[0110]

[실시예 2]

[0111]

실시예 1 에 있어서, 제 2 정공 수송층 (5) 의 재료로서 화합물 (1-10) 대신에 화합물 (2-3) 을 사용한 것 이외에는, 동일한 조건에서 유기 EL 소자를 제작하였다. 제작한 유기 EL 소자에 대해, 제 2 정공 수송층의 화합물 (2-3) 과 제 1 정공 수송층의 화합물 (HTM-1) 의 이동도의 비 (μ_2/μ_1) 를 표 1 에 정리하여 나타낸다. 또, 대기 중, 상온에서 직류 전압을 인가한 발광 특성의 측정 결과를 표 2 에 정리하여 나타낸다.

[0112]

[실시예 3]

[0113]

실시예 1 에 있어서, 제 2 정공 수송층 (5) 의 재료로서 화합물 (1-10) 대신에 화합물 (2-10) 을 사용한 것 이외에는, 동일한 조건에서 유기 EL 소자를 제작하였다. 제작한 유기 EL 소자에 대해, 제 2 정공 수송층의 화합물 (2-10) 과 제 1 정공 수송층의 화합물 (HTM-1) 의 이동도의 비 (μ_2/μ_1) 를 표 1 에 정리하여 나타낸다. 또, 대기 중, 상온에서 직류 전압을 인가한 발광 특성의 측정 결과를 표 2 에 정리하여 나타낸다.

[0114]

[실시예 4]

[0115]

실시예 1 에 있어서, 정공 주입층 (3) 및 제 1 정공 수송층 (4) 의 재료로서 화합물 (HTM-1) 대신에 화합물 (HTM-2) 을 사용한 것 이외에는, 동일한 조건에서 유기 EL 소자를 제작하였다. 제작한 유기 EL 소자에 대해, 제 2 정공 수송층의 화합물 (1-10) 과 제 1 정공 수송층의 화합물 (HTM-2) 의 이동도의 비 (μ_2/μ_1) 를 표 1 에 정리하여 나타낸다. 또, 대기 중, 상온에서 직류 전압을 인가한 발광 특성의 측정 결과를 표 2 에 정리하여 나타낸다.

[0116]

[실시예 5]

[0117]

실시예 2 에 있어서, 정공 주입층 (3) 및 제 1 정공 수송층 (4) 의 재료로서 화합물 (HTM-1) 대신에 화합물 (HTM-2) 을 사용한 것 이외에는, 동일한 조건에서 유기 EL 소자를 제작하였다. 제작한 유기 EL 소자에 대해, 제 2 정공 수송층의 화합물 (2-3) 과 제 1 정공 수송층의 화합물 (HTM-2) 의 이동도의 비 (μ_2/μ_1) 를 표 1 에 정리하여 나타낸다. 또, 대기 중, 상온에서 직류 전압을 인가한 발광 특성의 측정 결과를 표 2 에 정리하여 나타낸다.

[0118]

[실시예 6]

[0119]

실시예 3 에 있어서, 정공 주입층 (3) 및 제 1 정공 수송층 (4) 의 재료로서 화합물 (HTM-1) 대신에 화합물 (HTM-2) 을 사용한 것 이외에는, 동일한 조건에서 유기 EL 소자를 제작하였다. 제작한 유기 EL 소자에 대해, 제 2 정공 수송층의 화합물 (2-10) 과 제 1 정공 수송층의 화합물 (HTM-2) 의 이동도의 비 (μ_2/μ_1) 를 표 1 에 정리하여 나타낸다. 또, 대기 중, 상온에서 직류 전압을 인가한 발광 특성의 측정 결과를 표 2 에 정리하여 나타낸다.

[0120]

[비교예 1]

[0121]

비교를 위해서, 실시예 1 에 있어서, 제 2 정공 수송층 (5) 의 재료로서 화합물 (1-10) 대신에 화합물 (HTM-3) 을 사용한 것 이외에는, 동일한 조건에서 유기 EL 소자를 제작하였다. 제작한 유기 EL 소자에 대해, 제 2 정공 수송층의 화합물 (HTM-3) 과 제 1 정공 수송층의 화합물 (HTM-1) 의 이동도의 비 (μ_2/μ_1) 를 표 1 에 정리하여 나타낸다. 또, 대기 중, 상온에서 직류 전압을 인가한 발광 특성의 측정 결과를 표 2 에 정리하여 나타낸다.

[0122]

[비교예 2]

[0123]

비교를 위해서, 실시예 4 에 있어서, 제 2 정공 수송층 (5) 의 재료로서 화합물 (1-10) 대신에 화합물 (HTM-3) 을 사용한 것 이외에는, 동일한 조건에서 유기 EL 소자를 제작하였다. 제작한 유기 EL 소자에 대해, 제 2 정공 수송층의 화합물 (HTM-3) 과 제 1 정공 수송층의 화합물 (HTM-2) 의 이동도의 비 (μ_2/μ_1) 를 표 1 에 정

리하여 나타낸다. 또, 대기 중, 상온에서 직류 전압을 인가한 발광 특성의 측정 결과를 표 2 에 정리하여 나타낸다.

표 1

	제 1 정공 수송층	제 2 정공 수송층	μ_1 (cm^2/Vs)	μ_2 (cm^2/Vs)	μ_2/μ_1
실시예1	화합물 (HTM-1)	화합물 (1-10)	8.41×10^{-4}	2.63×10^{-3}	3.1
실시예2	화합물 (HTM-1)	화합물 (2-3)	8.41×10^{-4}	5.61×10^{-3}	6.7
실시예3	화합물 (HTM-1)	화합물 (2-10)	8.41×10^{-4}	3.70×10^{-3}	4.4
실시예4	화합물 (HTM-2)	화합물 (1-10)	5.75×10^{-4}	2.63×10^{-3}	4.6
실시예5	화합물 (HTM-2)	화합물 (2-3)	5.75×10^{-4}	5.61×10^{-3}	9.8
실시예6	화합물 (HTM-2)	화합물 (2-10)	5.75×10^{-4}	3.70×10^{-3}	6.4
비교예1	화합물 (HTM-1)	화합물 (HTM-3)	8.41×10^{-4}	8.06×10^{-4}	1.0
비교예2	화합물 (HTM-2)	화합물 (HTM-3)	5.75×10^{-4}	8.06×10^{-4}	1.4

표 1 에 나타내는 바와 같이 실시예 1 ~ 6 의 소자에 있어서의 정공 수송층에서는, 제 2 정공 수송층의 화합물의 이동도는 $2.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상이며, 일반식 (A) 를 만족하고, 제 2 정공 수송층의 이동도와 제 1 정공 수송층의 이동도의 비 (μ_2/μ_1) 가 3.0 보다 크고, 일반식 (B) 를 만족하는 것을 알 수 있다. 한편, 비교예 1 ~ 2 의 소자에 있어서의 정공 수송층에서는, 제 2 정공 수송층의 화합물의 이동도는 $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하이며, 제 2 정공 수송층의 이동도와 제 1 정공 수송층의 이동도의 비 (μ_2/μ_1) 가 1.5 보다 작고, 일반식 (A) 및 일반식 (B) 를 만족하지 않는 것을 알 수 있다.

표 2 에 정리하여 나타내는 전압, 휘도, 발광 효율 및 전력 효율은, 대기 중, 상온에서 전류 밀도 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 전류를 흘렸을 때의 값이다. 또 소자 수명은, 발광 개시시의 발광 휘도 (초기 휘도, 100 % 로 한다) 가 $2000 \text{ cd}/\text{m}^2$ 가 되는 전류로 정전류 구동을 실시했을 때, 발광 휘도가 $1900 \text{ cd}/\text{m}^2$ (초기 휘도의 95 % 에 상당 : 95 % 감쇠) 로 감쇠할 때까지의 시간이다.

표 2

	전압 (V)	휘도 (cd/m^2)	발광 효율 (cd/A)	전력 효율 (lm/W)	소자 수명 (h)
실시예1	3.48	829	8.29	7.50	440
실시예2	3.50	832	8.32	7.48	453
실시예3	3.51	840	8.40	7.52	429
실시예4	3.41	820	8.20	7.55	383
실시예5	3.44	869	8.67	7.90	398
실시예6	3.46	838	8.39	7.63	371
비교예1	3.67	767	7.66	6.56	263
비교예2	3.59	794	7.94	6.94	279

표 2 에 나타내는 바와 같이, 전류 밀도 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 전류를 흘렸을 때의 전압은, 비교예 1 ~ 2 의 소자의 $3.59 \sim 3.67 \text{ V}$ 에 비해, 실시예 1 ~ 6 의 소자에서는 $3.41 \sim 3.51 \text{ V}$ 로 분명하게 저전압이었다. 전류 밀도 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 전류를 흘렸을 때의 발광 효율은, 비교예 1 ~ 2 의 소자의 $7.66 \sim 7.94 \text{ cd}/\text{A}$ 에 비해, 실시예 1 ~ 6 의 소자에서는 $8.20 \sim 8.67 \text{ cd}/\text{A}$ 로 분명하게 고효율이었다. 또, 전력 효율에 있어서도, 비교예 1 ~ 2 의 소자의 $6.56 \sim 6.94 \text{ lm}/\text{W}$ 에 비해, 실시예 1 ~ 6 의 소자에서는 $7.48 \sim 7.90 \text{ lm}/\text{W}$ 로 분명하게 고효율이었다. 또한, 소자 수명 (95 % 감쇠) 에 있어서는, 비교예 1 ~ 2 의 소자의 263 ~ 279 시간에 비해, 실시예 1 ~ 6 의 소자에서는 371 ~ 453 시간으로 상당히 장수명인 것을 알 수 있다.

[0129] 이상의 결과로부터 분명한 바와 같이, 일반식 (1) 또는 일반식 (2) 로 나타내는 특정한 구조를 갖는 아릴아민 화합물을, 제 2 정공 수송층에 사용하고, 또한 일반식 (A) 및 일반식 (B) 를 만족하는 본 발명의 유기 EL 소자는, 일반식 (A) 및 일반식 (B) 를 만족하지 않는 비교예의 종래 유기 EL 소자와 비교하여, 저구동 전압, 고발광 효율이며, 또한 장수명의 유기 EL 소자인 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

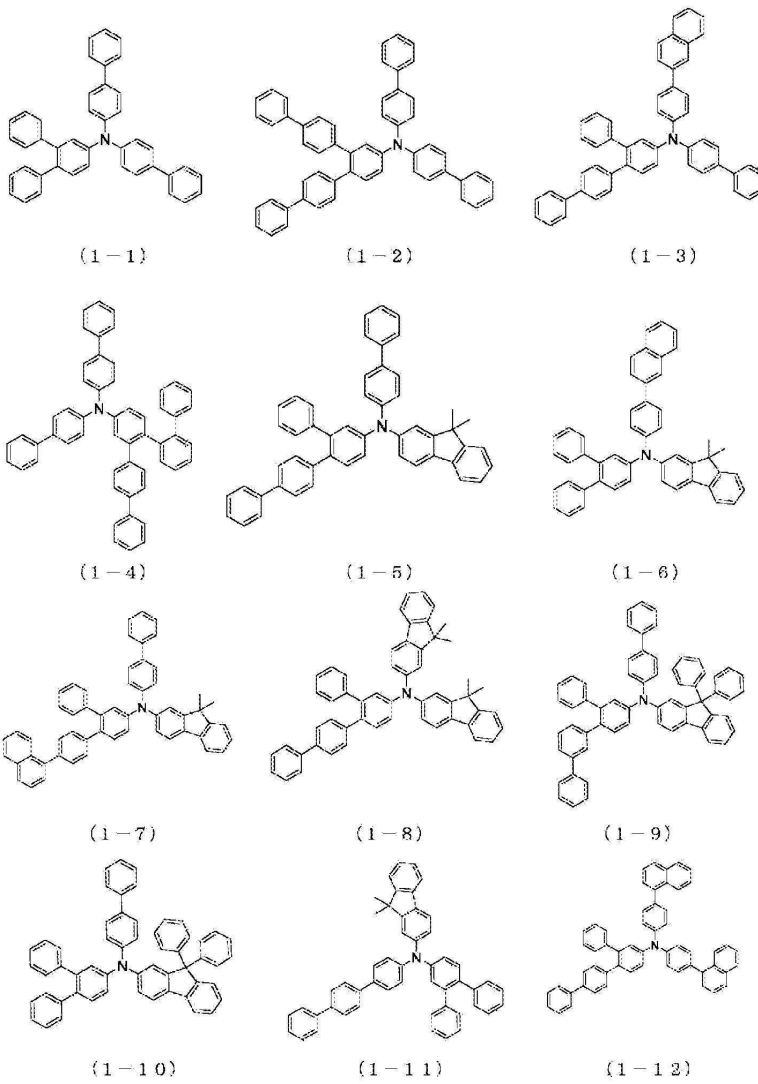
[0131] 본 발명의 유기 EL 소자는, 정공 수송층을 2 층 구조로 하여 특정 구조의 아릴아민 화합물을 제 2 정공 수송층에 사용하는 것, 그리고 일반식 (A) 및 일반식 (B) 를 만족함으로써, 종래 유기 EL 소자에 비해, 발광 효율이 향상됨과 함께, 내구성을 개선시킬 수 있는 점에서, 예를 들어, 가정 전화 제품이나 조명 용도로의 전개를 실현할 수 있다.

부호의 설명

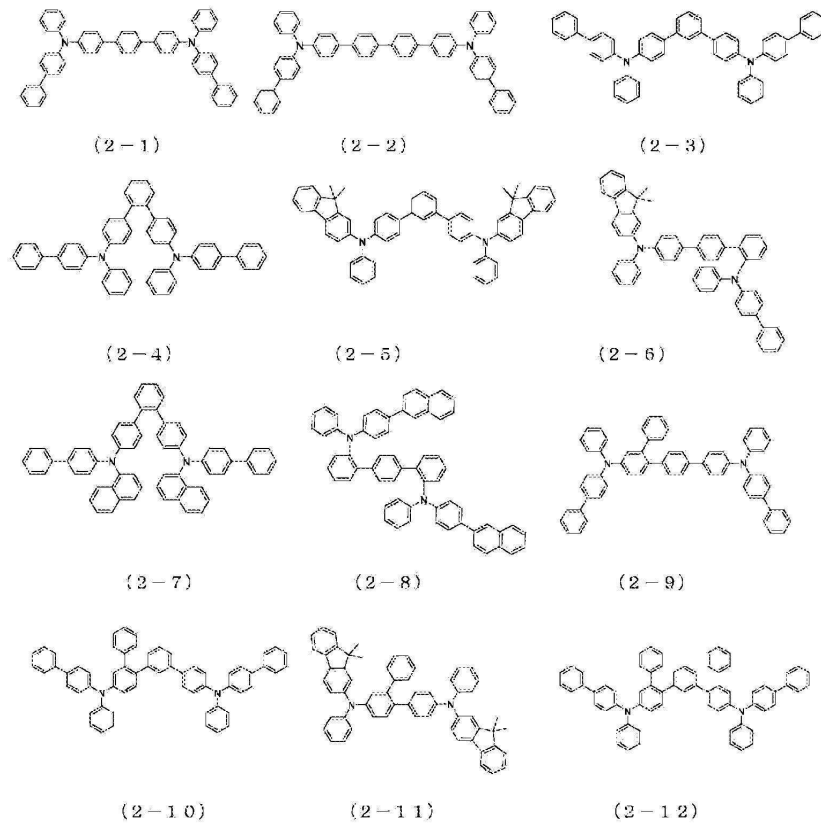
[0132] 1 : 유리 기판
2 : 투명 양극
3 : 정공 주입층
4 : 제 1 정공 수송층
5 : 제 2 정공 수송층
6 : 발광층
7 : 전자 수송층
8 : 전자 주입층
9 : 음극
10 : 캐핑층

도면

도면1



도면2



도면3

