



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0134331
(43) 공개일자 2018년12월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07D 249/20 (2006.01) C07D 263/57 (2006.01)
C07D 277/66 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 51/50 (2013.01)
C07B 61/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7025474
- (22) 출원일자(국제) 2018년04월18일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년09월03일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2017/015537
- (87) 국제공개번호 WO 2017/183625
국제공개일자 2017년10월26일
- (30) 우선권주장
JP-P-2016-086422 2016년04월22일 일본(JP)

- (71) 출원인
호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 츄오쿠 야에스 2쵸메 4반 1고
- (72) 발명자
요코야마, 노리마사
일본국 1040028 도쿄도 츄오쿠 야에스 2쵸메 4반 1고 호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 내
하야시, 슈이치
일본국 1040028 도쿄도 츄오쿠 야에스 2쵸메 4반 1고 호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **유기 일렉트로 루미네센스 소자**

(57) 요약

[과제] 유기 일렉트로 루미네센스 소자의 소자 특성을 개선시키기 위해서, 특히, 태양광의 파장 400 nm로부터 410 nm의 광을 흡광해 소자 내부의 재료에 영향을 주지 않고, 또한 광의 추출 효율을 대폭 개선시키기 위해서, 흡광계수가 높고, 굴절률이 높고, 박막의 안정성이나 내구성이나 내광성이 우수한 것과 함께, 청색, 녹색 및 적색 각각의 파장 영역에서 흡수를 가지지 않는 재료로 구성되는 캡핑층을 구비한 유기 EL 소자를 제공하는 것.
[해결 수단] 적어도 양극전극, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 음극 전극 및 캡핑층을 이 순서로 가지는 유기 일렉트로 루미네센스 소자에서, 상기 캡핑층의 재료의 소외계수가 파장 400 nm로부터 410 nm에서 0.3 이상이고, 농도 10^{-5} mol/l의 흡수 스펙트럼에서 파장 400 nm로부터 410 nm에서의 흡광도가 0.2 이상인 재료를 포함하는, 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

(52) CPC특허분류

C07D 249/20 (2013.01)

C07D 263/57 (2013.01)

C07D 277/66 (2013.01)

H05B 33/02 (2013.01)

(72) 발명자

카바사와, 나오아키

일본국 1040028 도쿄도 츄오쿠 야에스 2쵸메 4반
1고 호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 내

야마모토, 타케시

일본국 1040028 도쿄도 츄오쿠 야에스 2쵸메 4반
1고 호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 양극전극, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 음극 전극 및 캡핑층을 이 순서로 가지는 유기 일렉트로 루미네센스 소자에서, 상기 캡핑층의 재료의 소외계수가 파장 400 nm로부터 410 nm에서 0.3 이상이고, 농도 10^{-5} mol/l의 흡수 스펙트럼에서 파장 400 nm로부터 410 nm에서의 흡광도가 0.2 이상인 재료를 포함하는, 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

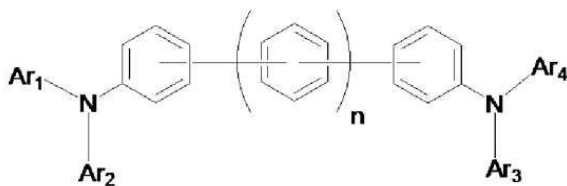
상기 캡핑층의 재료의 소외계수가 파장 410 nm로부터 430 nm에서 0.1 이상인 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 캡핑층이 하기 일반식(1)으로 나타내는 아릴아민 화합물을 포함하는, 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

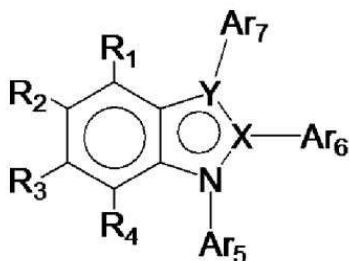
[화 1]



(1)

(식중, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄는 서로 동일해도 달라도 좋고, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타내고, n는 0~4의 정수를 나타낸다. 여기서, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄의 적어도 하나는, 하기 구조식(B)으로 나타내는 1가기이거나, 혹은 상기 1가기를 치환기로서 가지는 것으로 한다.)

[화 2]



(B)

(식중, R₁, R₂, R₃, R₄는 서로 동일해도 달라도 좋고, 연결기, 혹은 수소 원자, 중수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의

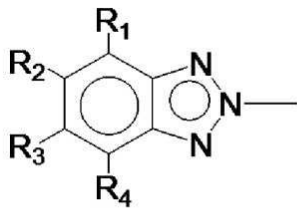
직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기이고, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자, 황 원자 또는 N-Ar₈을 통해 서로 결합해 환을 형성하고 있어도 좋다. Ar₈은 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타낸다. X는 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타내고, Y는 탄소 원자, 산소 원자, 황 원자, 또는 질소 원자를 나타내고, Ar₅는 연결기, 또는 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타내고, Ar₆, Ar₇은 서로 동일해도 달라도 좋고, 연결기, 또는 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기이고, Y가 산소 원자 혹은 황 원자인 경우, Y는 Ar₇을 갖지 않는 것으로 하고, X 및 Y가 질소 원자인 경우, Ar₅, Ar₆, Ar₇의 어느 하나가 연결기 혹은 치환기인 것으로 하고, X가 질소 원자이고 Y가 탄소 원자인 경우, X는 Ar₆을 갖지 않는 것으로 한다. Ar₈은 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타낸다. 단, R₁, R₂, R₃, R₄, Ar₅, Ar₆, Ar₇의 어느 1개만이 연결기인 것으로 하고, X가 질소 원자이고 Y가 산소 원자 혹은 황 원자인 경우를 제외한다.)

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 구조식(B)이 하기 구조식(B-1)으로 나타내는 1가지인, 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

[화 3]



(B-1)

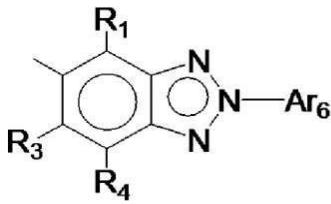
(식중, R₁, R₂, R₃, R₄는 서로 동일해도 달라도 좋고, 수소 원자, 중수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기이고, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자, 황 원자 또는 N-Ar₈을 통해 서로 결합해 환을 형성해도 좋다. Ar₈은 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타낸다.)

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 구조식(B)이 하기 구조식(B-2)으로 나타내는 1가지인, 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

[화 4]



(B-2)

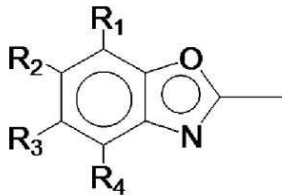
(식중, R₁, R₃, R₄는 서로 동일해도 달라도 좋고, 수소 원자, 중수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기이고, R₃과 R₄는 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자, 황 원자 또는 N-Ar₈을 통해 서로 결합해 환을 형성해도 좋다. Ar₆, Ar₈은 서로 동일해도 달라도 좋고, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타낸다.)

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 구조식(B)이 하기 구조식(B-3)으로 나타내는 1가기인, 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

[화 5]



(B-3)

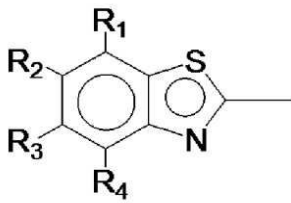
(식중, R₁, R₂, R₃, R₄는 서로 동일해도 달라도 좋고, 수소 원자, 중수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기이고, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자, 황 원자 또는 N-Ar₈을 통해 서로 결합해 환을 형성해도 좋다. Ar₈은 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타낸다.)

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 구조식(B)이 하기 구조식(B-4)으로 나타내는 1가기인, 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

[화 6]



(B-4)

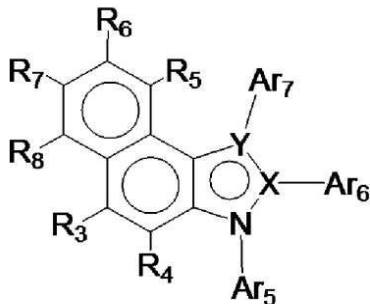
(식중, R₁, R₂, R₃, R₄는 서로 동일해도 달라도 좋고, 수소 원자, 중수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기이고, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자, 황 원자 또는 N-Ar₈을 통해 서로 결합해 환을 형성해도 좋다. Ar₈은 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타낸다.)

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 구조식(B)이 하기 구조식(B')으로 나타내는 1가지인, 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

[화 7]



(B')

(식중, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈은 서로 동일해도 달라도 좋고, 연결기, 혹은 수소 원자, 중수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기이고, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자, 황 원자 또는 N-Ar₈을 통해 서로 결합해 환을 형성하고 있어도 좋다. X는 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타내고, Y는 탄소 원자, 산소 원자, 황 원자, 또는 질소 원자를 나타내고, Ar₅는 연결기, 또는 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타내고, Ar₆, Ar₇은 서로 동일해도 달라도 좋고, 연결기, 또는 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기이고, Y가 산소 원자 혹은 황 원자인 경우, Y는 Ar₇을 갖지 않는 것으로 하고, X 및 Y가 질소 원자인 경우, Ar₅, Ar₆, Ar₇의 어느 하나가 연결기

혹은 치환기인 것으로 하고, X가 질소 원자이고 Y가 탄소 원자인 경우, X는 Ar₆을 갖지 않는 것으로 한다. Ar₈은 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타낸다. 단, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, Ar₅, Ar₆, Ar₇의 어느 1개만이 연결기인 것으로 하고, X가 질소 원자이고 Y가 산소 원자 혹은 황 원자인 경우를 제외한다.)

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 일반식(1)에서, n가 0인, 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 일반식(1)에서, n가 1인, 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 일반식(1)에서, n가 2인, 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

청구항 12

제1항에 있어서,
상기 일반식(1)에서, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄의 어느 2개가, 상기 구조식(B)으로 나타내는 1가지이거나, 혹은 상기 1가지를 치환기로서 가지는 것인, 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

청구항 13

제1항에 있어서,
상기 일반식(1)에서, Ar₁ 및 Ar₄가, 상기 구조식(B)으로 나타내는 1가지이거나, 혹은 상기 1가지를 치환기로서 가지는 것인, 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

청구항 14

제1항에 있어서,
상기 캡핑층의 두께가, 30 nm~120 nm의 범위 내인, 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

청구항 15

제1항에 있어서,
상기 캡핑층의 굴절률이, 상기 캡핑층을 투과하는 광의 파장이 400 nm~750 nm의 범위 내에서 1.85 이상인, 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

청구항 16

상기 일반식(1)으로 나타내는 화합물을 유기 일렉트로 루미네센스 소자의 캡핑층에 이용하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 각종의 표시장치에 호적한 자발광(自發光) 소자인 유기 일렉트로 루미네센스 소자(이하, 유기 EL 소자로 약칭한다)에 관한 것으로, 자세한 것은 특정의 아릴아민 화합물을 이용한 유기 EL 소자에 관한 것이고, 특히, 내광성이 대폭 개선된 유기 EL 소자에 관한 것이다.

[0001]

배경기술

- [0002] 유기 EL 소자는 자기 발광성 소자이기 때문에, 액정 소자에 비해 밝아 시인성이 우수하고, 선명한 표시가 가능하므로, 활발한 연구가 이루어져 왔다.
- [0003] 1987년에 Eastman Kodak Company의 C. W. Tang 외 는 각종의 역할을 각 재료에 분담한 적층 구조 소자를 개발함으로써 유기 재료를 이용한 유기 EL 소자를 실용적인 것으로 했다. 그들은 전자를 수송할 수 있는 형광체와 정공을 수송할 수 있는 유기물을 적층하고, 양방의 전하를 형광체의 층 중에 주입해 발광시킴으로써, 10 V 이하의 전압으로 1000 cd/m² 이상의 고휘도가 얻어지게 되었다(예를 들면, 특허 문헌 1 및 특허 문헌 2 참조).
- [0004] 현재까지, 유기 EL 소자의 실용화를 위해서 많은 개량이 이루어지고, 적층 구조의 각종의 역할을 더 세분화하여, 기관 위에 순차적으로, 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 음극을 마련한 전계 발광 소자에서, 고효율과 내구성이, 저부로부터 발광하는 보텀에미션 구조의 발광소자에 의해서 달성되게 되었다(예를 들면, 비특허 문헌 1 참조).
- [0005] 최근, 높은 일함수를 가진 금속을 양극에 이용하고 상부로부터 발광하는 톱에미션 구조의 발광소자가 이용되게 되었다. 화소 회로에 의해서 발광부의 면적이 제한되어 버리는 보텀에미션 구조의 발광소자와는 달리, 톱에미션 구조의 발광소자에서는, 발광부를 넓게 취할 수 있다고 하는 이점이 있다. 톱에미션 구조의 발광소자에서는, 음극에 LiF/Al/Ag(예를 들면, 비특허 문헌 2 참조), Ca/Mg(예를 들면, 비특허 문헌 3 참조), LiF/MgAg 등의 반투명 전극이 이용된다.
- [0006] 이러한 발광소자에서는, 발광층에서 발광한 광이 다른 막에 입사하는 경우에, 어느 A 각도 이상으로 입사하면, 발광층과 다른 막의 계면에서 전반사되어 버린다. 이 때문에, 발광한 광의 일부 밖에 이용되고 있지 않았다. 최근, 광의 취출 효율을 향상시키기 위해서, 굴절률이 낮은 반투명 전극의 외측에, 굴절률이 높은 「캡핑층」을 마련한 발광소자가 제안되어 있다(예를 들면, 비특허 문헌 2 및 3 참조).
- [0007] 톱에미션 구조의 발광소자에서의 캡핑층의 효과는, Ir(ppy)₃을 발광재료에 이용한 발광소자에서, 캡핑층이 없는 경우는 전류효율이 38 cd/A인 것이, 캡핑층으로서 막 두께 60 nm의 ZnSe를 사용한 발광소자에서는, 64 cd/A로 약 1.7배의 효율 향상이 인정되었다. 또한, 반투명 전극과 캡핑층의 투과율의 극대점과 효율의 극대점이 반드시 일치하지 않는 것이 나타나고 있고, 광의 취출 효율의 최대점은 간섭 효과에 의해서 결정할 수 있는 것이 나타나 있다(예를 들면, 비특허 문헌 3 참조).
- [0008] 캡핑층의 형성에는, 정세도(精細度)가 높은 메탈 마스크를 이용하는 것이 제안되고 있지만, 이러한 메탈 마스크에서는, 열에 의한 뒤틀림에 의해서 위치 맞춤 정밀도가 나빠진다고 하는 문제점이 있었다. 즉, ZnSe는, 융점이 1100℃ 이상으로 높아(예를 들면, 비특허 문헌 3 참조), 정세도가 높은 마스크에서는 정확한 위치에 증착할 수 없다. 무기물의 대부분은 증착 온도가 높아, 정세도가 높은 마스크의 사용에는 적합하지 않고, 발광소자 그 자체에도 데미지를 줄 가능성이 있다. 또한 스퍼터법에 따르는 성막에서는, 발광소자에게 데미지를 주어 버리기 때문에, 무기물을 구성 재료로 하는 캡핑층은 사용할 수 없다.
- [0009] 굴절률을 조정하는 캡핑층으로서 트리스(8-히드록시퀴놀린) 알루미늄(이후, AlQ₃으로 약칭한다)를 사용하는 경우(예를 들면, 비특허 문헌 2 참조), AlQ₃은 녹색의 발광재료 또는 전자 수송 재료로서 일반적으로 사용되는 유기 EL재료로서 알려져 있지만, 청색 발광소자에 사용되는 450 nm부근에 약한 흡수를 가진다. 그 때문에, 청색 발광소자의 경우, 색순도의 저하와 광의 취출 효율이 함께 저하된다고 하는 문제점도 있었다.
- [0010] 또한, 종래의 캡핑층에서 제작한 소자에서는 태양광의 파장 400 nm로부터 410 nm의 광이 통광하고, 소자 내부의 재료에 영향을 주어 색순도의 저하와 광의 취출 효율이 함께 저하된다고 하는 문제점도 있었다.
- [0011] 유기 EL 소자의 소자 특성을 개선시키기 위해서, 특히, 태양광의 파장 400 nm로부터 410 nm의 광을 흡광하고, 소자 내부의 재료에 영향을 주지 않고, 또한 광의 취출 효율을 대폭 개선시키기 위해서, 캡핑층의 재료로서 흡광계수가 높고, 굴절률이 높고, 박막의 안정성이나 내구성이나 내광성이 우수한 재료가 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1 : 일본 특허공개 평 8-048656호 공보

(특허문헌 0002) 특허 문헌 2 : 일본 특허 제3194657호 공보

(특허문헌 0003) 특허 문헌 3 : W02013-038627호

비특허문헌

- [0013] (비특허문헌 0001) 비특허 문헌 1 : 응용 물리학회 제9회 강습회 예고집 55~61 페이지(2001)
- (비특허문헌 0002) 비특허 문헌 2 : Appl. Phys. Lett., 78, 544(2001)
- (비특허문헌 0003) 비특허 문헌 3 : Appl. Phys. Lett., 82, 466(2003)
- (비특허문헌 0004) 비특허 문헌 4 : Aust. J. Chem., 45, 371(1992)
- (비특허문헌 0005) 비특허 문헌 5 : J. Org. Chem., 60, 7508(1995)
- (비특허문헌 0006) 비특허 문헌 6 : Synth. Commun., 11, 513(1981)
- (비특허문헌 0007) 비특허 문헌 7 : Appl. Phys. Lett., 98, 083302(2011)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은, 유기 EL 소자의 소자 특성을 개선시키기 위해서, 특히, 태양광의 파장 400 nm로부터 410 nm의 광을 흡광하고 소자 내부의 재료에 영향을 주지 않고, 또한 광의 추출 효율을 대폭 개선시키기 위해서, 흡광 계수가 높고, 굴절률이 높고, 박막의 안정성이나 내구성이나 내광성이 우수한 것과 함께, 청색, 녹색 및 적색 각각의 파장 영역에서 흡수를 가지지 않는 재료로 구성되는 캡핑층을 구비한 유기 EL 소자를 제공하는 것에 있다.

[0015] 본 발명에 적절한 캡핑층의 재료에서의 물리적 특성으로서는, (1) 흡광계수가 높은 것, (2) 굴절률이 높은 것, (3) 증착이 가능하고 열분해하지 않는 것, (4) 박막 상태가 안정한 것, (5) 유리전이온도가 높은 것을 들 수 있다. 또한, 본 발명에 적절한 소자의 물리적 특성으로서는, (1) 400 nm로부터 410 nm의 광을 흡수하는 것, (2) 광의 추출 효율이 높은 것, (3) 색순도의 저하가 없는 것, (4) 경시 변화하는 일 없이 광을 투과하는 것, (5) 장수명인 것을 들 수 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명자들은 상기의 목적을 달성하기 위해서, 아릴아민계 재료가 박막의 안정성이나 내구성이 우수한 것에 주목하고, 굴절률이 높은 특성의 아릴아민 화합물을 농도 10^{-5} mol/l의 흡수 스펙트럼에서 파장 400 nm로부터 410 nm에서의 흡광도가 높은 재료를 선별하고, 캡핑층을 구성하는 재료로서 이용한 유기 EL 소자를 제작하고, 소자의 특성 평가를 열심히 행한 결과, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

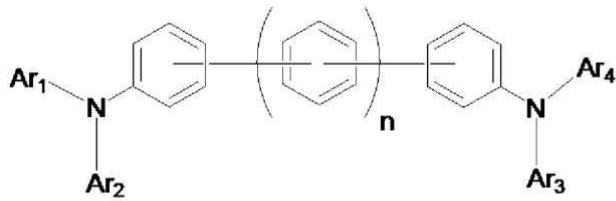
[0017] 즉, 본 발명에 의하면, 이하의 유기 EL 소자가 제공된다.

[0018] 1) 적어도 양극전극, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 음극 전극 및 캡핑층을 이 순서로 가지는 유기 일렉트로 루미네센스 소자에서, 상기 캡핑층의 재료의 소쇠(消衰)계수가 파장 400 nm로부터 410 nm에서 0.3 이상이고, 농도 10^{-5} mol/l의 흡수 스펙트럼에서 파장 400 nm로부터 410 nm에서의 흡광도가 0.2 이상인 재료를 포함하는, 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

[0019] 2) 상기 캡핑층의 재료의 소쇠계수가 파장 410 nm로부터 430 nm에서 0.1 이상인 상기 1) 기재의 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

[0020] 3) 상기 캡핑층이 하기 일반식(1)으로 나타내는 아릴아민 화합물을 포함하는, 상기 1) 기재의 유기 EL 소자.

[0021] [화 1]



(1)

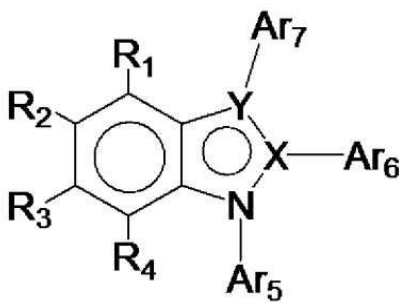
[0022]

[0023]

(식중, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄는 서로 동일해도 달라도 좋고, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타내고, n는 0~4의 정수를 나타낸다. 여기서, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄의 적어도 하나는, 하기 구조식(B)으로 나타내는 1가기이거나, 혹은 상기 1가기를 치환기로서 가지는 것으로 한다.)

[0024]

[화 2]



(B)

[0025]

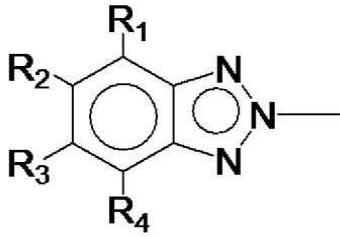
[0026]

(식중, R₁, R₂, R₃, R₄는 서로 동일해도 달라도 좋고, 연결기, 혹은 수소 원자, 중수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기이고, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자, 황 원자 또는 N-Ar₈을 통해 서로 결합해 환을 형성하고 있어도 좋다. Ar₈은 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타낸다. X는 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타내고, Y는 탄소 원자, 산소 원자, 황 원자, 또는 질소 원자를 나타내고, Ar₅는 연결기, 또는 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타내고, Ar₆, Ar₇은 서로 동일해도 달라도 좋고, 연결기, 또는 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기이고, Y가 산소 원자 혹은 황 원자인 경우, Y는 Ar₇을 갖지 않는 것으로 하고, X 및 Y가 질소 원자인 경우, Ar₅, Ar₆, Ar₇의 어느 하나가 연결기 혹은 치환기인 것으로 하고, X가 질소 원자이고 Y가 탄소 원자인 경우, X는 Ar₆을 갖지 않는 것으로 한다. Ar₈은 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타낸다. 단, R₁, R₂, R₃, R₄, Ar₅, Ar₆, Ar₇의 어느 1개만이 연결기인 것으로 하고, X가 질소 원자이고 Y가 산소 원자 혹은 황 원자인 경우를 제외한다.)

[0027]

4) 상기 구조식(B)이 하기 구조식(B-1)으로 나타내는 1가기인, 상기 1) 기재의 유기 EL 소자.

[0028] [화 3]



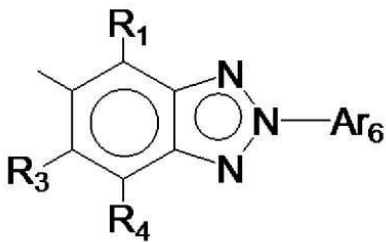
(B-1)

[0029]

[0030] (식중, R₁, R₂, R₃, R₄는 서로 동일해도 달라도 좋고, 수소 원자, 중수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기이고, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자, 황 원자 또는 N-Ar₈을 통해 서로 결합해 환을 형성해도 좋다. Ar₈은 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타낸다.)

[0031] 5) 상기 구조식(B)이 하기 구조식(B-2)으로 나타내는 1가지인, 상기 1) 기재의 유기 EL 소자.

[0032] [화 4]



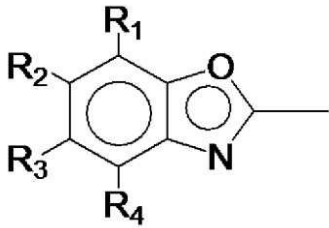
(B-2)

[0033]

[0034] (식중, R₁, R₃, R₄는 서로 동일해도 달라도 좋고, 수소 원자, 중수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기이고, R₃과 R₄는 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자, 황 원자 또는 N-Ar₈을 통해 서로 결합해 환을 형성해도 좋다. Ar₆, Ar₈은 서로 동일해도 달라도 좋고, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타낸다.)

[0035] 6) 상기 구조식(B)이 하기 구조식(B-3)으로 나타내는 1가지인, 상기 1) 기재의 유기 EL 소자.

[0036] [화 5]



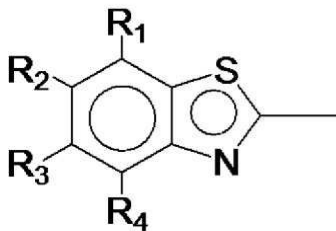
(B-3)

[0037]

[0038] (식중, R₁, R₂, R₃, R₄는 서로 동일해도 달라도 좋고, 수소 원자, 중수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기이고, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자, 황 원자 또는 N-Ar₈을 통해 서로 결합해 환을 형성해도 좋다. Ar₈은 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타낸다.)

[0039] 7) 상기 구조식(B)이 하기 구조식(B-4)으로 나타내는 1가지인, 상기 1) 기재의 유기 EL 소자.

[0040] [화 6]



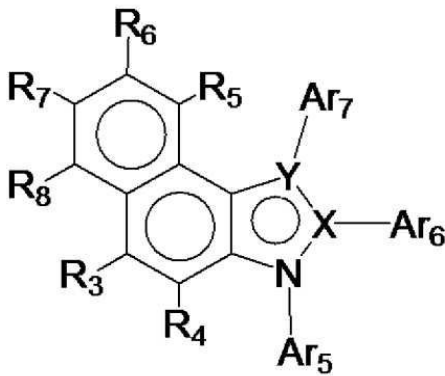
(B-4)

[0041]

[0042] (식중, R₁, R₂, R₃, R₄는 서로 동일해도 달라도 좋고, 수소 원자, 중수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기이고, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자, 황 원자 또는 N-Ar₈을 통해 서로 결합해 환을 형성해도 좋다. Ar₈은 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타낸다.)

[0043] 8) 상기 구조식(B)이 하기 구조식(B')으로 나타내는 1가지인, 상기 1) 기재의 유기 EL 소자.

[0044] [화 7]



(B')

[0045]

[0046] (식중, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈은 서로 동일해도 달라도 좋고, 연결기, 혹은 수소 원자, 중수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기이고, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자, 황 원자 또는 N-Ar₈을 통해 서로 결합해 환을 형성하고 있어도 좋다. X는 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타내고, Y는 탄소 원자, 산소 원자, 황 원자, 또는 질소 원자를 나타내고, Ar₅는 연결기, 혹은 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타내고, Ar₆, Ar₇은 서로 동일해도 달라도 좋고, 연결기, 또는 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기이고, Y가 산소 원자 혹은 황 원자인 경우, Y는 Ar₇을 갖지 않는 것으로 하고, X 및 Y가 질소 원자인 경우, Ar₅, Ar₆, Ar₇의 어느 하나가 연결기 혹은 치환기인 것으로 하고, X가 질소 원자이고 Y가 탄소 원자인 경우, X는 Ar₆을 갖지 않는 것으로 한다. Ar₈은 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기를 나타낸다. 단, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, Ar₅, Ar₆, Ar₇의 어느 1개만이 연결기인 것으로 하고, X가 질소 원자이고 Y가 산소 원자 혹은 황 원자인 경우를 제외한다.)

- [0047] 9) 상기 일반식(1)에서, n가 0인, 상기 1) 기재의 유기 EL 소자.
- [0048] 10) 상기 일반식(1)에서, n가 1인, 상기 1) 기재의 유기 EL 소자.
- [0049] 11) 상기 일반식(1)에서, n가 2인, 상기 1) 기재의 유기 EL 소자.
- [0050] 12) 상기 일반식(1)에서, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄의 어느 2개가, 상기 구조식(B)으로 나타내는 1가지이거나, 혹은 상기 1가지를 치환기로서 가지는 것인, 상기 1) 기재의 유기 EL 소자.
- [0051] 13) 상기 일반식(1)에서, Ar₁ 및 Ar₄가, 상기 구조식(B)으로 나타내는 1가지이거나, 혹은 상기 1가지를 치환기로서 가지는 것인, 상기 12) 기재의 유기 EL 소자.
- [0052] 14) 상기 캡핑층의 두께가, 30 nm~120 nm의 범위 내인, 상기 1) 기재의 유기 EL 소자.
- [0053] 15) 상기 캡핑층의 굴절률이, 상기 캡핑층을 투과하는 광의 파장이 400 nm~750 nm의 범위 내에서 1.85 이상인, 상기 1) 기재의 유기 EL 소자.
- [0054] 16) 상기 일반식(1)으로 나타내는 화합물을 유기 일렉트로 루미네센스 소자의 캡핑층에 이용하는 방법.
- [0055] 일반식(1) 중의 Ar₁~Ar₄로 나타내는 「치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기」, 「치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기」 또는 「치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기」에서의 「방향족 탄화수소기」, 「방향족 복소환기

」 또는 「축합 다환 방향족기」로서는, 구체적으로, 페닐기, 비페닐릴기, 터페닐릴기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 플루오레닐기, 인데닐기, 피레닐기, 페틸레닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기, 피리딜기, 푸릴기, 피롤릴기, 티에닐기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 벤조푸라닐기, 벤조티에닐기, 인돌릴기, 카르바졸릴기, 벤조트리아졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기, 퀴놀살릴기, 벤조이미다졸릴기, 피라졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기, 및 카르보리닐기 등을 들 수 있다. 또한, Ar₁과 Ar₂, 혹은 Ar₃ 과 Ar₄는 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자, 황 원자 또는 N-Ar₈을 통해 서로 결합해 환을 형성하고 있어도 좋다. 여기서, 「N-Ar₈」의 「N」는 질소 원자를 나타내고, 「Ar₈」은 「치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기」, 「치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기」 또는 「치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기」이고, 상기 예시한 기와 마찬가지로의 기를 들 수 있고 이러한 기가 가지고 있어도 좋은 치환기도, 마찬가지로 하기에 예시한 치환기를 들 수 있다.

[0056] 일반식(1) 중의 Ar₁~Ar₄로 나타내는 「치환 방향족 탄화수소기」, 「치환 방향족 복소환기」 또는 「치환 축합 다환 방향족기」에서의 「치환기」로서는, 구체적으로, 중수소 원자, 트리플루오로메틸기, 시아노기, 니트로기; 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로젠 원자; 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기 등의 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기; 메틸옥시기, 에틸옥시기, 프로필옥시기 등의 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기; 알릴기 등의 알케닐기; 벤질기, 나프틸메틸기, 페네틸기 등의 아릴알킬기; 페닐옥시기, 톨릴옥시기 등의 아릴옥시기; 벤질옥시기, 페네틸옥시기 등의 아릴알킬옥시기; 페닐기, 비페닐릴기, 터페닐릴기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 플루오레닐기, 인데닐기, 피레닐기, 페틸레닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기 등의 방향족 탄화수소기 혹은 축합 다환 방향족기; 피리딜기, 푸릴기, 티에닐기, 피롤릴기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 벤조푸라닐기, 벤조티에닐기, 인돌릴기, 카르바졸릴기, 벤조트리아졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기, 퀴놀살릴기, 벤조이미다졸릴기, 피라졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기, 카르보리닐기 등의 방향족 복소환기; 스티릴기, 나프틸 비닐기 등의 아릴비닐기; 아세틸기, 벤조일기 등의 아실기; 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 등의 디알킬아미노기; 디페닐아미노기, 디나프틸아미노기 등의 방향족 탄화수소기 혹은 축합 다환 방향족기로 치환된 2 치환 아미노기; 디벤질아미노기, 디페네틸아미노기 등의 디아릴알킬아미노기; 디피리딜 아미노기, 디티에닐아미노기 등의 방향족 복소환기로 치환된 2 치환 아미노기; 디알릴 아미노기 등의 디알케닐아미노기; 알킬기, 방향족 탄화수소기, 축합 다환 방향족기, 아릴알킬기, 방향족 복소환기 또는 알케닐기로부터 선택되는 치환기로 치환된 2 치환 아미노기와 같은 기를 들 수 있고 이러한 치환기는, 상기 예시한 치환기가 더 치환하고 있어도 좋다.

[0057] 또한, 이러한 치환기끼리 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자, 황 원자 또는 N-Ar₈을 통해 서로 결합해 환을 형성하고 있어도 좋다. 여기서, 「N-Ar₈」은, 상기 일반식(1) 중의 Ar₁~Ar₄로 나타내는 「치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기」, 「치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기」 또는 「치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기」에 관해서 규정한 「N-Ar₈」과 같은 것을 의미한다.

[0058] 구조식(B), (B-1), (B-2), (B-3), (B-4), (B') 중의 R₁~R₈으로 나타내는, 「치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기」, 「치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬기」 또는 「치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기」에서의 「탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기」, 「탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬기」 또는 「탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기」로서는, 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 이러한 기끼리 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자, 황 원자 또는 N-Ar₈을 통해 서로 결합해 환을 형성하고 있어도 좋다. 여기서, 「N-Ar₈」은, 상기 일반식(1) 중의 Ar₁~Ar₄로 나타내는 「치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기」, 「치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기」 또는 「치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기」에 관해서 규정한 「N-Ar₈」과 동일한 것을 의미한다.

[0059] 구조식(B), (B-1), (B-2), (B-3), (B-4), (B') 중의 R₁~R₈으로 나타내는, 「치환기를 가지는 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기」, 「치환기를 가지는 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬기」 또는 「치환기를 가지는 탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기」에서의 「치환기」로서는, 상기 일

반식(1) 중의 $Ar_1 \sim Ar_4$ 로 나타내는 「치환 방향족 탄화수소기」, 「치환 방향족 복소환기」 또는 「치환 축합 다환 방향족기」에서의 「치환기」에 관해서 나타낸 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있고, 취할 수 있는 형태도 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0060] 구조식(B), (B-1), (B-2), (B-3), (B-4), (B') 중의 $R_1 \sim R_8$ 으로 나타내는, 「치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기」 또는 「치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬옥시기」에서의 「탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기」 또는 「탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬옥시기」로서는, 구체적으로, 메틸옥시기, 에틸옥시기, n-프로필옥시기, 이소프로필옥시기, n-부틸옥시기, tert-부틸옥시기, n-펜틸옥시기, n-헥실옥시기, 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기, 시클로헵틸옥시기, 시클로옥틸옥시기, 1-아다만틸옥시기 및 2-아다만틸옥시기 등을 들 수 있고 이러한 기끼리 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자, 황 원자 또는 N- Ar_8 을 통해 서로 결합해 환을 형성하고 있어도 좋다. 여기서, 「N- Ar_8 」은, 상기 일반식(1) 중의 $Ar_1 \sim Ar_4$ 로 나타내는 「치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기」, 「치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기」 또는 「치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기」에 관해서 규정한 「N- Ar_8 」과 동일한 것을 의미한다.

[0061] 구조식(B), (B-1), (B-2), (B-3), (B-4), (B') 중의 $R_1 \sim R_8$ 으로 나타내는, 「치환기를 가지는 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기」 또는 「치환기를 가지는 탄소 원자수 5 내지 10의 시클로알킬옥시기」에서의 「치환기」로서는, 상기 일반식(1) 중의 $Ar_1 \sim Ar_4$ 로 나타내는 「치환 방향족 탄화수소기」, 「치환 방향족 복소환기」 또는 「치환 축합 다환 방향족기」에서의 「치환기」에 관해서 나타낸 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있고, 취할 수 있는 형태도 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0062] 구조식(B), (B-1), (B-2), (B-3), (B-4), (B') 중의 $R_1 \sim R_8$ 으로 나타내는, 「치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기」, 「치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기」 또는 「치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기」에서의 「방향족 탄화수소기」, 「방향족 복소환기」 또는 「축합 다환 방향족기」로서는, 상기 일반식(1) 중의 $Ar_1 \sim Ar_4$ 로 나타내는 「치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기」, 「치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기」 또는 「치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기」에서의 「방향족 탄화수소기」, 「방향족 복소환기」 또는 「축합 다환 방향족기」에 관해서 나타낸 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있고, 취할 수 있는 형태도 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0063] 구조식(B), (B-1), (B-2), (B-3), (B-4), (B') 중의 $R_1 \sim R_8$ 으로 나타내는, 「치환 방향족 탄화수소기」, 「치환 방향족 복소환기」 또는 「치환 축합 다환 방향족기」에서의 「치환기」로서는, 상기 일반식(1) 중의 $Ar_1 \sim Ar_4$ 로 나타내는 「치환 방향족 탄화수소기」, 「치환 방향족 복소환기」 또는 「치환 축합 다환 방향족기」에서의 「치환기」에 관해서 나타낸 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있고, 취할 수 있는 형태도 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0064] 구조식(B), (B-1), (B-2), (B-3), (B-4), (B') 중의 $R_1 \sim R_8$ 으로 나타내는, 「치환 혹은 무치환의 아릴옥시기」에서의 「아릴옥시기」로서는, 구체적으로, 페닐옥시기, 톨릴옥시기, 비페닐릴옥시기, 테페닐릴옥시기, 나프틸옥시기, 안트릴옥시기, 페난트릴옥시기, 플루오레닐옥시기, 인데닐옥시기, 피레닐옥시기, 페틸레닐옥시기 등을 들 수 있고 이러한 기끼리 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자, 황 원자 또는 N- Ar_8 을 통해 서로 결합해 환을 형성하고 있어도 좋다. 여기서, 「N- Ar_8 」은, 상기 일반식(1) 중의 $Ar_1 \sim Ar_4$ 로 나타내는 「치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기」, 「치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기」 또는 「치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기」에 관해서 규정한 「N- Ar_8 」과 동일한 것을 의미한다.

[0065] 구조식(B), (B-1), (B-2), (B-3), (B-4), (B') 중의 $R_1 \sim R_8$ 으로 나타내는, 「치환 아릴옥시기」에서의 「치환기」로서는, 상기 일반식(1) 중의 $Ar_1 \sim Ar_4$ 로 나타내는 「치환 방향족 탄화수소기」, 「치환 방향족 복소환기」 또는 「치환 축합 다환 방향족기」에서의 「치환기」에 관해서 나타낸 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있고, 취할 수 있는 형태도 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0066] 구조식(B-2) 중의 Ar_6 , 구조식(B), (B') 중의 Ar_5 , Ar_6 , Ar_7 으로 나타내는, 「치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기」, 「치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기」 또는 「치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기」에서의 「

방향족 탄화수소기, 「방향족 복소환기」 또는 「축합 다환 방향족기」로서는, 상기 일반식(1) 중의 Ar₁~Ar₄로 나타내는 「치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기」, 「치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기」 또는 「치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기」에서의 「방향족 탄화수소기」, 「방향족 복소환기」 또는 「축합 다환 방향족기」에 관해서 나타낸 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있고, 취할 수 있는 형태도 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0067] 구조식(B-2) 중의 Ar₆, 구조식(B), (B') 중의 Ar₅, Ar₆, Ar₇으로서 나타내는, 「치환 방향족 탄화수소기」, 「치환 방향족 복소환기」 또는 「치환 축합 다환 방향족기」에서의 「치환기」로서는, 상기 일반식(1) 중의 Ar₁~Ar₄로 나타내는 「치환 방향족 탄화수소기」, 「치환 방향족 복소환기」 또는 「치환 축합 다환 방향족기」에서의 「치환기」에 관해서 나타낸 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있고, 취할 수 있는 형태도 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0068] 일반식(1)에서, n는 0~4의 정수를 나타내고, n는 0, 1 또는 2인 것이 바람직하고, 0 또는 1인 것이 보다 바람직하다.

[0069] 일반식(1)에서, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄의 적어도 1개가 상기 구조식(B)인 형태이거나, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄의 적어도 1개가 상기 구조식(B)을 그 치환기로서 가지는 형태, 혹은 Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄의 적어도 1개가 상기 구조식(B)이고, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄의 적어도 1개가 상기 구조식(B)을 그 치환기로서 가지는 형태인 것으로 하고, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄의 어느 2개가 상기 구조식(B)인 형태이거나, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄의 어느 2개가 상기 구조식(B)을 그 치환기로서 가지는 형태, 혹은 Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄의 어느 1개가 상기 구조식(B)이고, 상기 구조식(B)이 아닌 Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄의 어느 1개가 상기 구조식(B)을 그 치환기로서 가지는 형태인 것이 바람직하고, Ar₁ 및 Ar₄가 상기 구조식(B)인 형태이거나, Ar₁ 및 Ar₄가 상기 구조식(B)을 그 치환기로서 가지는 형태, 혹은 Ar₁이 상기 구조식(B)이고, Ar₄가 상기 구조식(B)을 그 치환기로서 가지는 형태인 것이 보다 바람직하고, Ar₁ 및 Ar₄가 상기 구조식(B-1), (B-3) 또는 (B-4)을 치환기로서 가지는 형태, 혹은 상기 구조식(B-2)인 형태가 보다 바람직하다.

[0070] 일반식(1) 중의 Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄로서는, 방향족 탄화수소기, 축합 다환 방향족기, 상기 구조식(B), 티에닐기, 벤조티에닐기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기가 바람직하고, 페닐기, 비페닐릴기, 터페닐릴기, 나프틸기, 페난트릴기, 플루오레닐기, 상기 구조식(B), 티에닐기, 벤조티에닐기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기가 보다 바람직하고, 페닐기, 비페닐릴기, 플루오레닐기, 상기 구조식(B), 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기가 특히 바람직하다.

[0071] 구조식(B-2) 중의 Ar₆, 구조식(B), (B') 중의 Ar₅, Ar₆, Ar₇로서는, 방향족 탄화수소기, 축합 다환 방향족기, 티에닐기, 벤조티에닐기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기가 바람직하고, 페닐기, 비페닐릴기, 터페닐릴기, 나프틸기, 페난트릴기, 플루오레닐기, 티에닐기, 벤조티에닐기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기가 보다 바람직하다.

[0072] 일반식(1)에서, R₁, R₂, R₃, R₄, Ar₅, Ar₆, Ar₇의 어느 1개만이 연결기인 것으로 한다.

[0073] 구조식(B), (B')에서, X는 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타내고, Y는 탄소 원자, 산소 원자, 황 원자, 또는 질소 원자를 나타낸다. 여기서, Y가 산소 원자 혹은 황 원자인 경우, Y는 Ar₇의 연결기 혹은 치환기를 갖지 않는(Ar₇이 존재하지 않는) 것으로 하고, X 및 Y가 질소 원자인 경우, Ar₅, Ar₆, Ar₇의 어느 하나가 연결기 혹은 치환기인(Ar₅, Ar₆, Ar₇의 어느 2개가 존재하지 않는) 것으로 하고, X가 질소 원자이고 Y가 탄소 원자인 경우, Ar₅, Ar₆ 중 한쪽이 연결기 혹은 치환기인(Ar₅, Ar₆ 중 한쪽이 존재하지 않는) 것으로 한다.

[0074] 구조식(B), (B')에서, X가 질소 원자인 경우, Y는 질소 원자인 것이 바람직하고, 이 경우에서, Ar₅, Ar₆ 혹은 Ar₇의 연결기는, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄의 탄소 원자와 결합하는(구조식(B) 혹은 (B')이, Ar₁, Ar₂, Ar₃ 혹은 Ar₄의 치환기로 되는) 것이, 화합물의 안정성의 관점으로부터 바람직하다.

[0075] 구조식(B), (B')에서, X가 탄소 원자인 경우, Y는 탄소 원자, 산소 원자, 또는 황 원자인 것이 바람직하고, 산소 원자, 또는 황 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0076] 구조식(B), (B')에서, X가 질소 원자이고 Y가 산소 원자 혹은 황 원자인 경우는 본 발명으로부터 제외된다.

- [0077] 본 발명의 유기 EL 소자에서, 상기 캡핑층을 투과하는 광의 파장이 400 nm~410 nm의 범위 내에서의, 상기 캡핑층의 소외계수가 0.30 이상인 것이 바람직하고, 0.40 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0078] 본 발명의 유기 EL 소자에 호적하게 이용되는, 상기 일반식(1)으로 나타내는 아릴아민 화합물은, 유기 EL 소자의 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 저지층 또는 캡핑층의 구성 재료로서 사용할 수 있다.
- [0079] 또한, 본 발명의 유기 EL 소자에서, 상기 캡핑층의 두께는, 30 nm~120 nm의 범위인 것이 바람직하고, 40 nm~80 nm의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0080] 또한, 본 발명의 유기 EL 소자에서, 상기 캡핑층을 투과하는 광의 파장이 450 nm~750 nm의 범위 내에서의, 상기 캡핑층의 굴절률이 1.85 이상인 것이 바람직하고, 1.90 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0081] 또한, 본 발명의 유기 EL 소자에서, 상기 캡핑층을 2종 이상의 다른 구성 재료를 적층함으로써 제작해도 좋다.

발명의 효과

- [0082] 본 발명의 유기 EL 소자는, 투명 또는 반투명 전극의 외측에 마련한, 반투명 전극보다도 굴절률이 높은 캡핑층을 가지기 때문에, 광의 추출 효율을 대폭 향상할 수 있는 유기 EL 소자가 얻어진다. 또한, 캡핑층에, 상기 일반식(1)으로 나타내는 아릴아민 화합물을 사용함으로써, 400℃ 이하의 온도에서 성막할 수 있으므로, 발광소자에 데미지를 주는 일 없이, 또한 고정세 마스크를 이용해 각 색의 광의 추출 효율을 최적화할 수 있는 것과 함께, 풀 컬러 디스플레이에 호적하게 적용할 수 있어 색순도가 매우 선명하고 밝은 화상을 표시할 수 있다.
- [0083] 본 발명의 유기 EL 소자는, 캡핑층의 재료로서 흡광계수가 높고, 굴절률이 높고, 박막의 안정성이나 내구성이나 내광성이 우수한 유기 EL 소자용의 재료를 이용하고 있기 때문에, 종래의 유기 EL 소자에 비해, 태양광의 영향을 받지 않고, 색순도를 유지하고, 광의 추출 효율을 대폭 향상할 수 있다. 또한 고효율, 장수명의 유기 EL 소자를 실현하는 것이 가능해졌다.

도면의 간단한 설명

- [0084] 도 1은 실시예 10, 비교예 1의 유기 EL 소자 구성을 나타낸 도면이다.

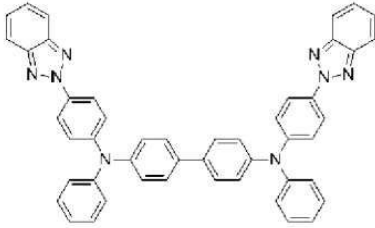
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0085] 본 발명의 유기 EL 소자에 호적하게 이용되는, 상기 일반식(1)으로 나타내는 아릴아민 화합물은 신규 화합물이고, 이러한 화합물은 예를 들면, 이하와 같이 합성할 수 있다. 예를 들면, 1, 2-디아미노벤젠 유도체와 니트로아릴 유도체로부터, 기존의 방법에 의해서, 2-아미노아릴아조 벤젠유도체를 합성하고, 비스(아세트아토-0)페닐 이오딘에 의한 산화적 환화반응을 행함으로써 아릴기를 가지는 벤조트리아졸 유도체를 합성할 수 있다(예를 들면, 비특허 문헌 4 참조).
- [0086] 여기서 할로겐 원자, 예를 들면 브로모 원자를 치환기로서 가지는, 1, 2-디아미노벤젠 유도체 혹은 니트로아릴 유도체를 이용함으로써, 아릴기를 가지는 벤조트리아졸 유도체의 브로모 치환체를 합성할 수 있다. 계속해서, 이 브로모 치환체와 디아릴아민의 울만반응(Ullmann reaction), 부크발드-하르트빅(Buchwald-Hartwig) 반응 등에 의한 축합반응을 행함으로써, 본 발명의 일반식(1)으로 나타내는 아릴아민 화합물을 합성할 수 있다.
- [0087] 또한, 상기 합성한 아릴기를 가지는 벤조트리아졸 유도체에 대해서, N-브로모 호박산 이미드 등에 의한 브로모화를 행함으로써, 브로모화된 벤조트리아졸 유도체를 합성할 수 있다. 여기서, 브로모화의 시약, 조건을 변경함으로써, 치환위치가 다른 브로모 치환체를 얻을 수 있다. 그리고, 마찬가지로의 반응을 행함으로써, 본 발명의 일반식(1)으로 나타내는 아릴아민 화합물을 합성할 수 있다.
- [0088] 또한, 이 브로모 치환체에 대해, 여러 가지의 아릴 할라이드와 피나콜보란이나 비스(피나콜라토)디보론(Bis(pinacolato)diboron)의 반응으로 합성된 보론산 또는 보론산 에스테르 유도체(예를 들면, 비특허 문헌 5 참조)를 Suzuki 커플링 등의 크로스 커플링 반응(예를 들면, 비특허 문헌 6 참조)을 실시함으로써, 본 발명의 일반식(1)으로 나타내는 아릴아민 화합물을 합성할 수 있다.
- [0089] 또한, 상기 브로모 치환체로부터 보론산 또는 보론산 에스테르(예를 들면, 비특허 문헌 5 참조) 유도체를 합성하고, 여러 가지의 디아릴 아미노기를 가지는 아릴 할라이드와의 Suzuki 커플링 등의 크로스 커플링 반응(예를 들면, 비특허 문헌 6 참조)을 행함으로써, 본 발명의 일반식(1)으로 나타내는 아릴아민 화합물을 합성할 수 있다.

[0090] 여기서, 상당하는 치환기를 가지는 벤조티아졸 유도체, 벤조옥사졸유도체, 혹은 인돌 유도체의 브로모 치환체, 혹은 브로모화를 행한 후의 브로모 치환체에 대해, 마찬가지로의 반응을 실시함으로써, 벤조티아졸기, 벤조옥사졸기, 혹은 인돌기를 가지는 본 발명의 일반식(1)으로 나타내는 아릴아민 화합물을 합성할 수 있다.

[0091] 본 발명의 유기 EL 소자에 호적하게 이용되는, 상기 일반식(1)으로 나타내는 아릴아민 화합물 중에서, 특히 바람직한 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 이러한 화합물에 한정되는 것은 아니다.

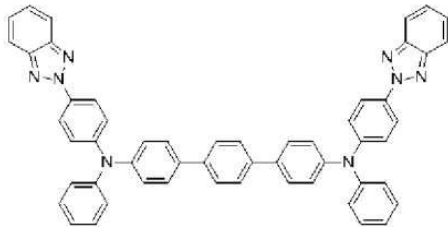
[0092] [화 8]



(1-1)

[0093]

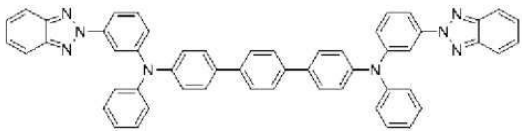
[0094] [화 9]



(1-2)

[0095]

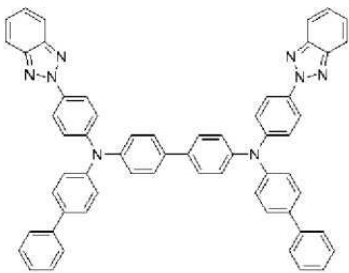
[0096] [화 10]



(1-3)

[0097]

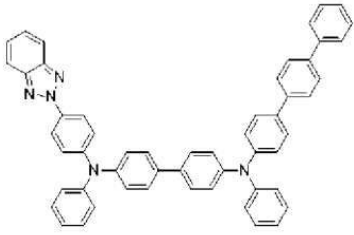
[0098] [화 11]



(1-4)

[0099]

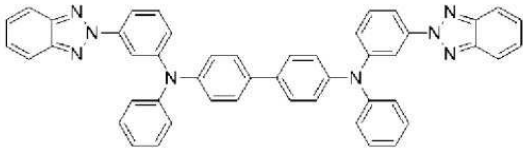
[0100] [화 12]



(1-5)

[0101]

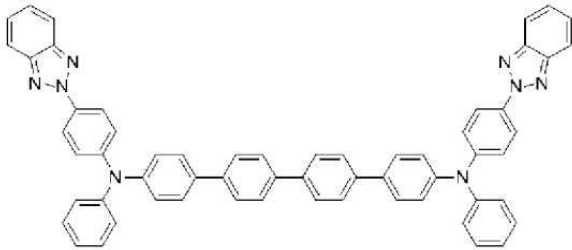
[0102] [화 13]



(1-6)

[0103]

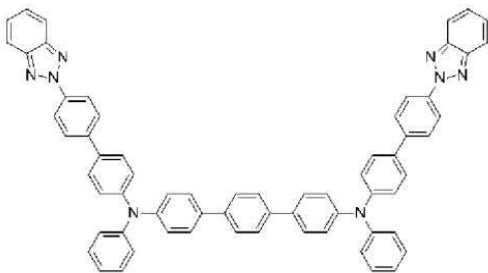
[0104] [화 14]



(1-7)

[0105]

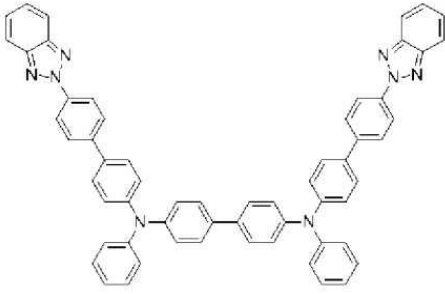
[0106] [화 15]



[0107]

(1-8)

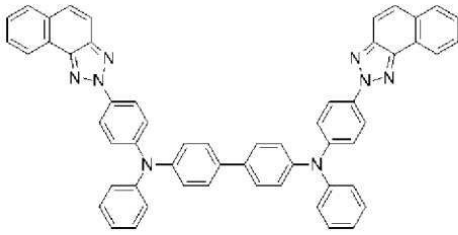
[0108] [화 16]



(1 - 9)

[0109]

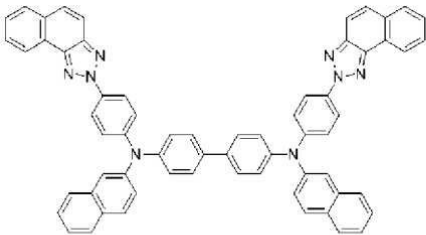
[0110] [화 17]



(1 - 1 0)

[0111]

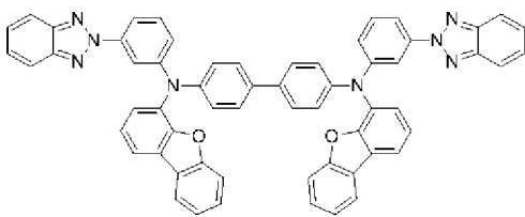
[0112] [화 18]



(1 - 1 1)

[0113]

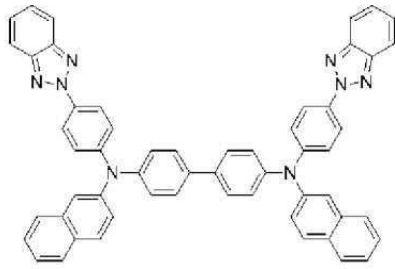
[0114] [화 19]



(1 - 1 2)

[0115]

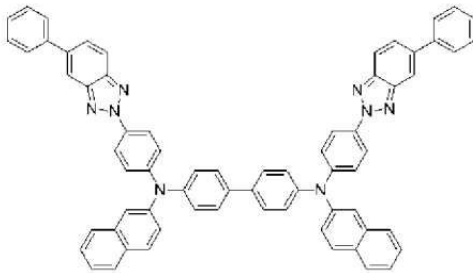
[0116] [화 20]



(1 - 1 3)

[0117]

[0118] [화 21]

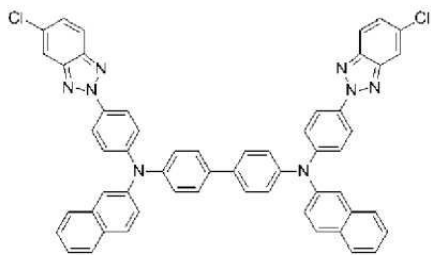


(1 - 1 4)

[0119]

[0120] [화 22]

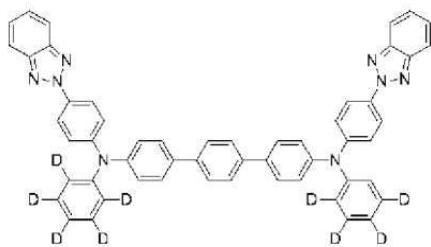
[0121]



(1 - 1 5)

[0122]

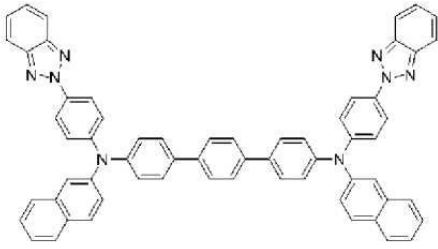
[화 23]



(1 - 1 6)

[0123]

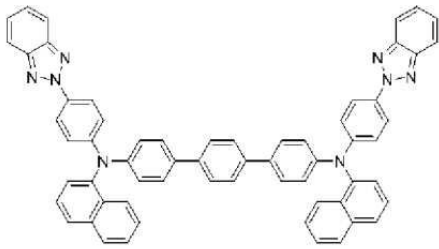
[0124] [화 24]



(1 - 1 7)

[0125]

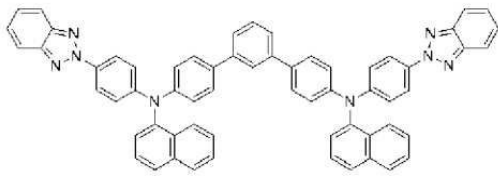
[0126] [화 25]



(1 - 1 8)

[0127]

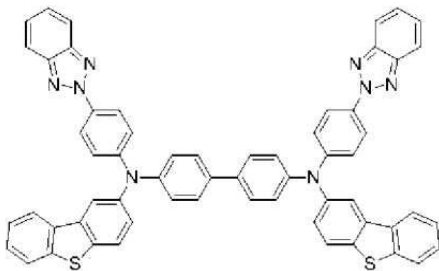
[0128] [화 26]



(1 - 1 9)

[0129]

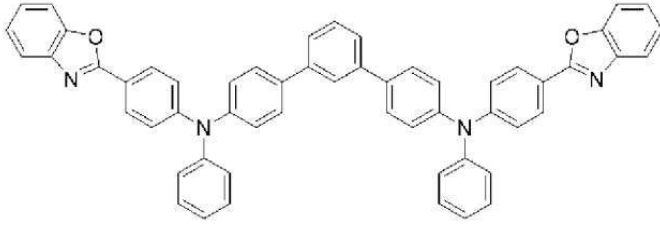
[0130] [화 27]



(1 - 2 0)

[0131]

[0132] [화 28]

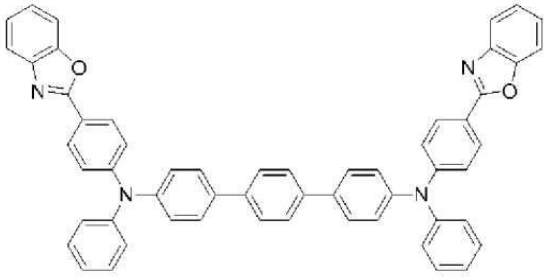


[0133]

(1 - 2 1)

[0134]

[화 29]

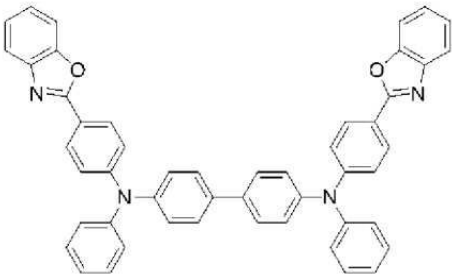


[0135]

(1 - 2 2)

[0136]

[화 30]

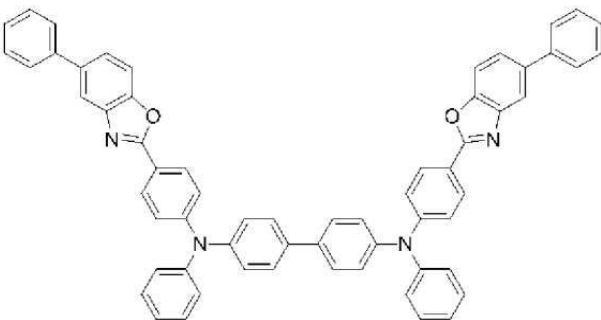


[0137]

(1 - 2 3)

[0138]

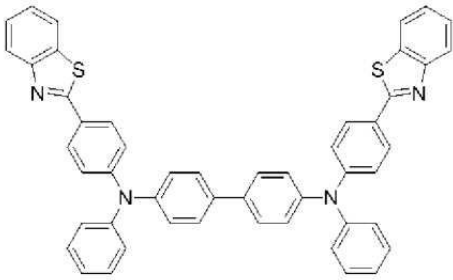
[화 31]



[0139]

(1 - 2 4)

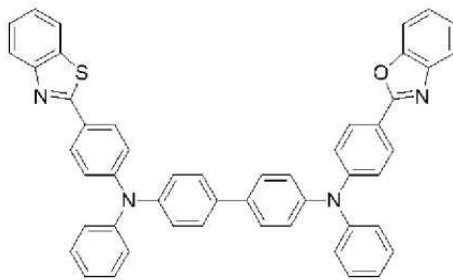
[0140] [화 32]



(1 - 2 5)

[0141]

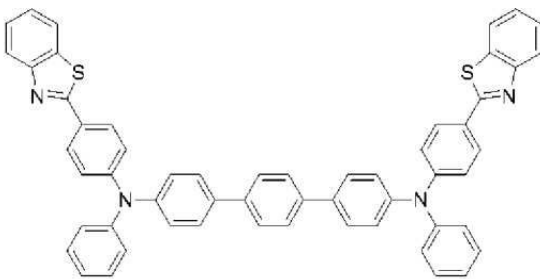
[0142] [화 33]



(1 - 2 6)

[0143]

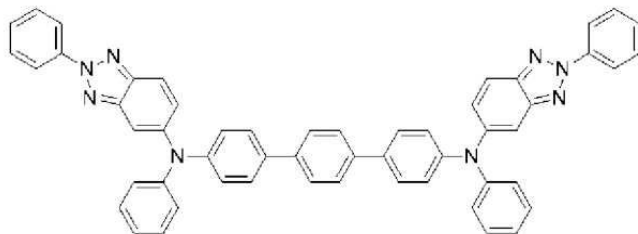
[0144] [화 34]



(1 - 2 7)

[0145]

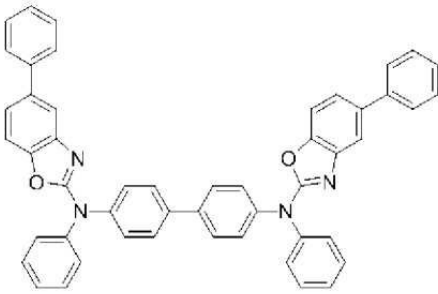
[0146] [화 35]



(1 - 2 8)

[0147]

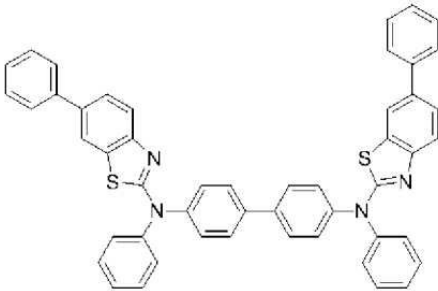
[0148] [화 36]



(1 - 2 9)

[0149] .

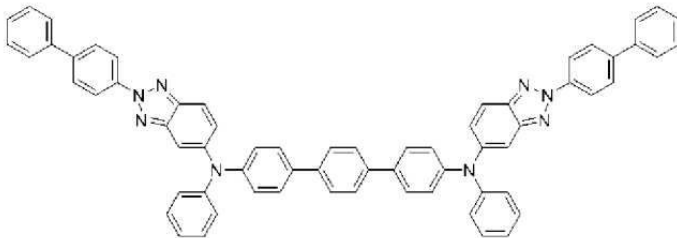
[0150] [화 37]



(1 - 3 0)

[0151] .

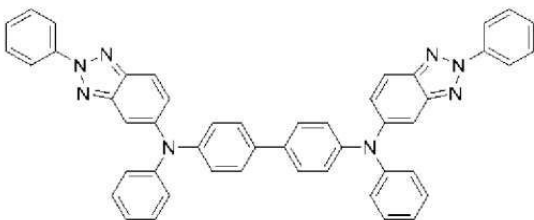
[0152] [화 38]



(1 - 3 1)

[0153] .

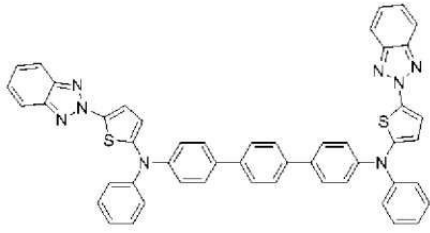
[0154] [화 39]



(1 - 3 2)

[0155] .

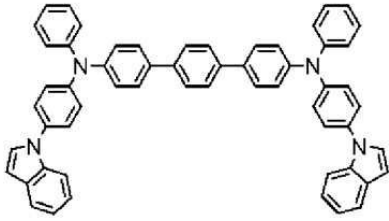
[0156] [화 40]



(1-33)

[0157]

[0158] [화 41]

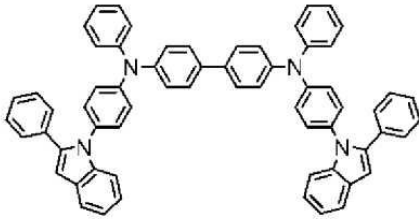


[0159]

(1-34)

[0160]

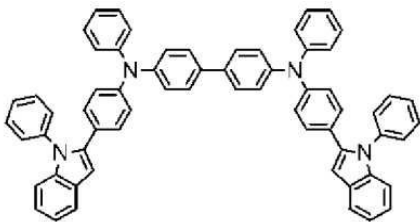
[0161] [화 42]



[0162]

(1-35)

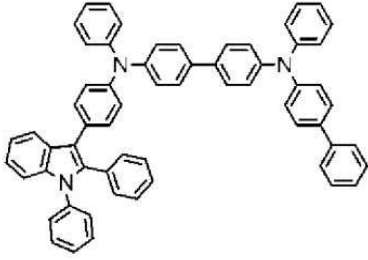
[0163] [화 43]



[0164]

(1-36)

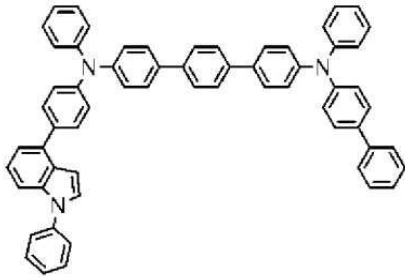
[0165] [화 44]



(1-37)

[0166]

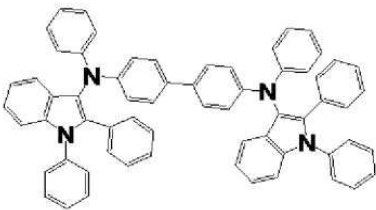
[0167] [화 45]



(1-38)

[0168]

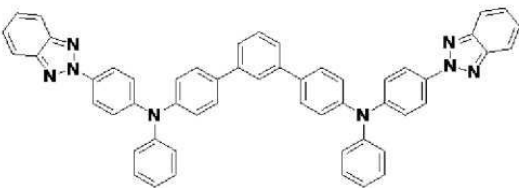
[0169] [화 46]



(1-39)

[0170]

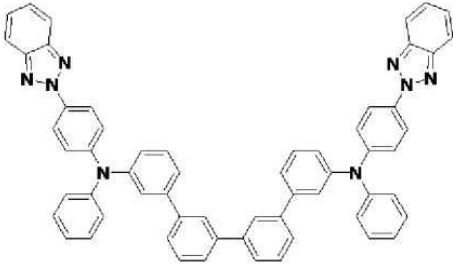
[0171] [화 47]



(1-40)

[0172]

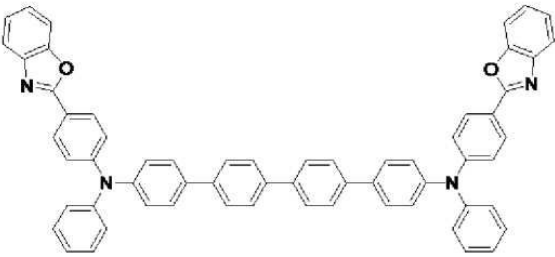
[0173] [화 48]



(1 - 4 1)

[0174]

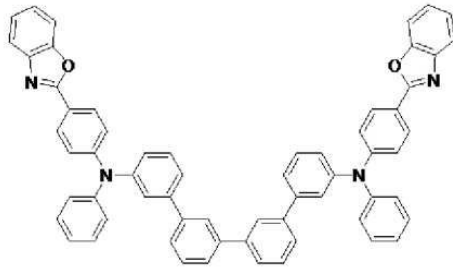
[0175] [화 49]



(1 - 4 2)

[0176]

[0177] [화 50]

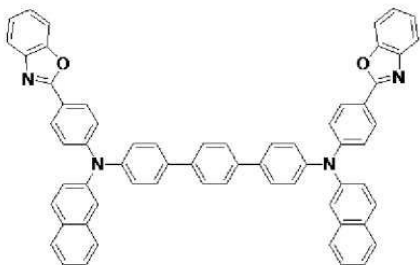


(1 - 4 3)

[0178]

[0179]

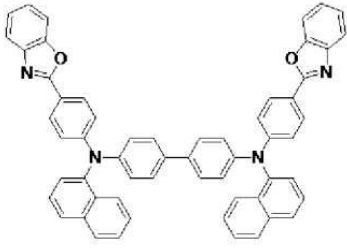
[0180] [화 51]



(1 - 4 4)

[0181]

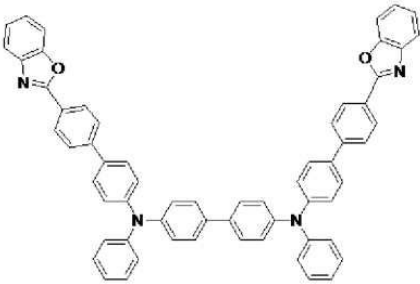
[0182] [화 52]



(1 - 4 5)

[0183] .

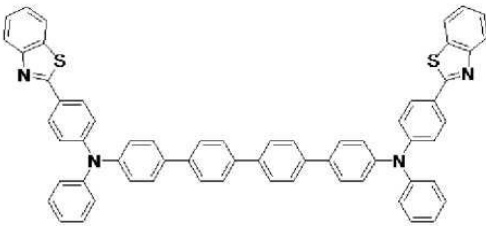
[0184] [화 53]



(1 - 4 6)

[0185] .

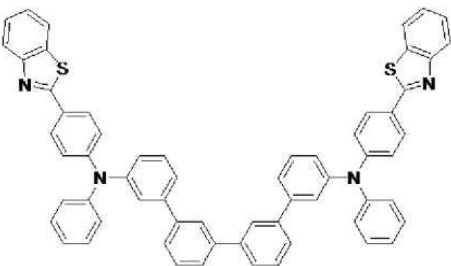
[0186] [화 54]



(1 - 4 7)

[0187] .

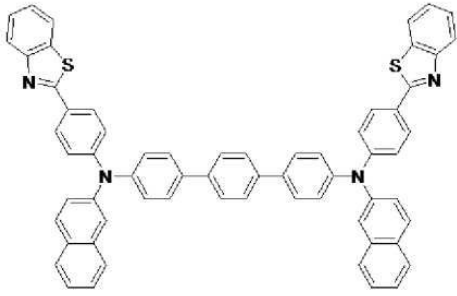
[0188] [화 55]



(1 - 4 8)

[0189] .

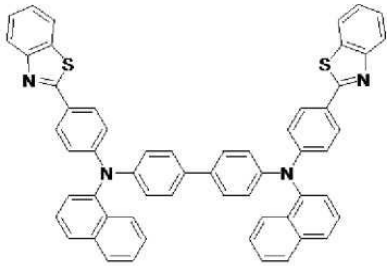
[0190] [화 56]



(1 - 4 9)

[0191]

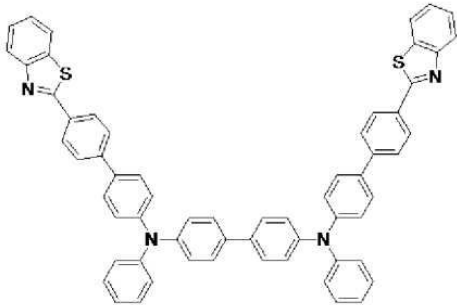
[0192] [화 57]



(1 - 5 0)

[0193]

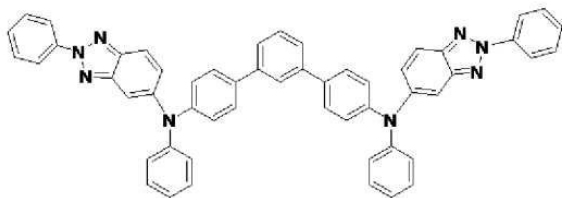
[0194] [화 58]



(1 - 5 1)

[0195]

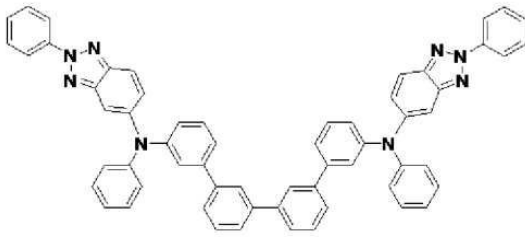
[0196] [화 59]



(1 - 5 2)

[0197]

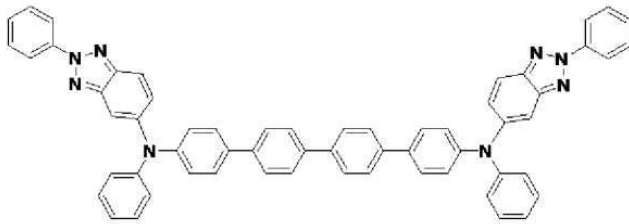
[0198] [화 60]



(1 - 5 3)

[0199]

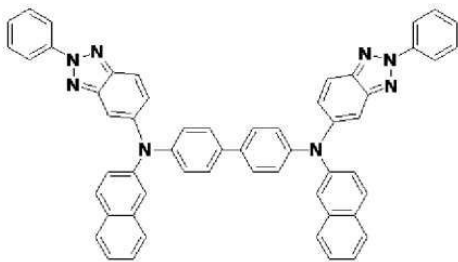
[0200] [화 61]



(1 - 5 4)

[0201]

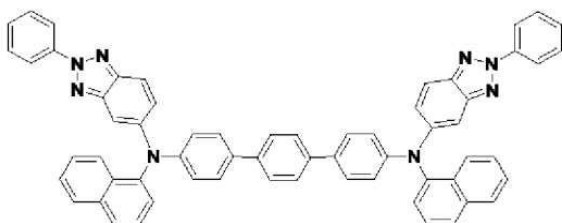
[0202] [화 62]



(1 - 5 5)

[0203]

[0204] [화 63]



(1 - 5 6)

[0205]

[0206] 이러한 화합물의 정제는 칼럼크로마토그래프에 의한 정제, 실리카겔, 활성탄, 활성백토 등에 의한 흡착 정제, 용매에 의한 재결정이나 정석법(晶析法) 등에 의해서 행하고, 최종적으로는, 승화 정제 등에 의한 정제를 행했다. 물성값으로서 유리전이점(Tg)과 굴절률의 측정을 행했다. 유리전이점(Tg)은 박막 상태의 안정성의 지표가 되는 것이고, 굴절률은 광의 취출 효율의 향상에 관한 지표가 되는 것이다.

[0207] 유리전이점(Tg)은, 분체를 이용해 고감도 시차주사열량계(Bruker AXS Inc.제, DSC3100S)에 의해서 측정했다.

[0208] 굴절률과 소외계수는, 실리콘 기판의 위에 80 nm의 박막을 제작하고, 분광측정 장치(Filmetrics Japan, Inc. 제, F10-RT-UV)를 이용해 측정했다.

- [0209] 흡광도는, 툴루엔 용액으로 농도 10^{-5} mol/l로 조절하고, 흡광계수는 툴루엔 용액으로 농도 5×10^{-6} mol/l, 1×10^{-5} mol/l, 1.5×10^{-5} mol/l, 2.0×10^{-5} mol/l의 4 종류의 농도로 조절하고, 자외 가시 근적외 분광광도계(JASCO Corporation제, V-650)를 이용해 측정했다.
- [0210] 본 발명의 유기 EL 소자의 구조로서는, 톱에미션 구조의 발광소자이고, 유리 기판 위에 순차적으로, 금속으로 이루어지는 양극, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 반투명 음극 및 캡핑층으로 이루어지는 것, 또한, 양극과 정공 수송층의 사이에 정공 주입층을 가지는 것, 정공 수송층과 발광층의 사이에 전자 저지층을 가지는 것, 발광층과 전자 수송층의 사이에 정공 저지층을 가지는 것, 전자 수송층과 음극의 사이에 전자 주입층을 가지는 것을 들 수 있다. 이러한 다층 구조에서 유기층을 여러 층 생략하거나 혹은 겹하는 것이 가능하고, 예를 들면 정공 수송층과 전자 저지층을 겸한 구성, 전자 수송층과 정공 저지층을 겸한 구성으로 할 수도 있다. 유기 EL 소자의 각층의 막 두께의 합계는, 200 nm~750 nm 정도가 바람직하고, 350 nm~600 nm 정도가 보다 바람직하다. 또한, 캡핑층의 막 두께는, 예를 들면, 30 nm~120 nm가 바람직하고, 40 nm~80 nm가 보다 바람직하다. 이 경우, 양호한 광의 추출 효율이 얻어진다. 또한 캡핑층의 막 두께는, 발광소자에 사용하는 발광재료의 종류, 캡핑층 이외의 유기 EL 소자의 두께 등에 따라, 적절히 변경할 수 있다.
- [0211] 본 발명의 유기 EL 소자의 양극로서는, ITO나 금과 같은 일함수가 큰 전극 재료가 이용된다.
- [0212] 본 발명의 유기 EL 소자의 정공 주입층으로서 분자 중에 트리페닐아민 구조를 3개 이상, 단결합 또는 헤테로 원자를 포함하지 않는 2가기로 연결한 구조를 가지는 아릴아민 화합물, 예를 들면, 스타 버스트(Starburst)형의 트리페닐아민유도체, 여러 가지의 트리페닐아민 4량체 등의 재료나 구리 프탈로시아닌으로 대표되는 포르피린화합물, 핵사시아노아자트리페닐렌과 같은 어셉터성의 복소환 화합물이나 도포형의 고분자 재료 등을 이용할 수 있다. 이들은, 단독으로 성막해도 좋지만, 다른 재료와 함께 혼합해 성막한 단층으로서 사용해도 좋고, 단독으로 성막한 층끼리, 혼합해 성막한 층끼리, 또는 단독으로 성막한 층과 혼합해 성막한 층의 적층 구조로 해도 좋다. 이러한 재료는 증착법 외에, 스핀 코트법이나 잉크젯법 등의 공지의 방법에 의해 박막형성을 행할 수 있다.
- [0213] 본 발명의 유기 EL 소자의 정공 수송층으로서 예를 들면, N, N'-디페닐-N, N'-디(m-톨릴) 벤지딘(이후, TPD로 약칭한다), N, N'-디페닐-N, N'-디(α -나프틸) 벤지딘(NPD)이나 1, 1-비스[4-(디-4-톨릴아미노) 페닐]시클로hex산(TAPC), 특히, 분자 중에 트리페닐아민 구조를 2개, 단결합 또는 헤테로 원자를 포함하지 않는 2가기로 연결한 구조를 가지는 아릴아민 화합물, 예를 들면, N, N, N', N'-테트라비페닐릴 벤지딘 등을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 분자 중에 트리페닐아민 구조를 3개 이상, 단결합 또는 헤테로 원자를 포함하지 않는 2가기로 연결한 구조를 가지는 아릴아민 화합물, 예를 들면, 여러 가지의 트리페닐아민 3량체 및 4량체 등을 이용하는 것이 바람직하다. 이들은, 단독으로 성막해도 좋지만, 다른 재료와 함께 혼합해 성막한 단층으로서 사용해도 좋고, 단독으로 성막한 층끼리, 혼합해 성막한 층끼리, 또는 단독으로 성막한 층과 혼합해 성막한 층의 적층 구조로 해도 좋다. 이러한 재료는 증착법 외에, 스핀 코트법이나 잉크젯법 등의 공지의 방법에 의해 박막형성을 행할 수 있다.
- [0214] 또한, 정공 주입층 혹은 정공 수송층에서, 상기 층에 통상 사용되는 재료에 대해, 트리스 브로모페닐아민 핵사클로로안티몬 등을 더 P 도핑한 것이나, TPD 등의 벤지딘유도체의 구조를 그 부분구조에 가지는 고분자화합물 등을 이용할 수 있다.
- [0215] 본 발명의 유기 EL 소자의 전자 저지층으로서 4, 4', 4''-트리(N-카르바졸릴) 트리페닐아민(이후, TCTA로 약칭한다), 9, 9-비스[4-(카르바졸-9-일) 페닐]플루오렌, 1, 3-비스(카르바졸-9-일) 벤젠(이후, mCP로 약칭한다), 2, 2-비스(4-카르바졸-9-일 페닐) 아다만탄(Ad-Cz) 등의 카르바졸 유도체, 9-[4-(카르바졸-9-일) 페닐]-9-[4-(트리페닐실릴) 페닐]-9H-플루오렌으로 대표되는 트리페닐실릴기와 트리아릴아민 구조를 가지는 화합물 등의 전자 저지 작용을 가지는 화합물을 이용할 수 있다. 이들은, 단독으로 성막해도 좋지만, 다른 재료와 함께 혼합해 성막한 단층으로서 사용해도 좋고, 단독으로 성막한 층끼리, 혼합해 성막한 층끼리, 또는 단독으로 성막한 층과 혼합해 성막한 층의 적층 구조로 해도 좋다. 이러한 재료는 증착법 외에, 스핀 코트법이나 잉크젯법 등의 공지의 방법에 의해 박막형성을 행할 수 있다.
- [0216] 본 발명의 유기 EL 소자의 발광층으로서 Alq₃을 시작으로 하는 퀴놀리놀유도체의 금속착체, 각종의 금속착체, 안트라센유도체, 비스스티릴 벤젠유도체, 피렌유도체, 옥사졸유도체, 폴리파라페닐렌 비닐렌 유도체 등을 이용할 수 있다. 또한, 발광층을 호스트 재료와 도펀트 재료로 구성해도 좋고, 호스트 재료로서 상기 발광재료 외에 티아졸 유도체, 벤즈이미다졸 유도체, 폴리디알킬 플루오렌유도체 등을 이용할 수 있다. 또한 도펀트 재료로서

는, 퀴나크리돈, 쿠마린, 루브렌, 페틸렌 및 이들의 유도체, 벤조피란유도체, 로다민 유도체, 아미노 스티릴 유도체 등을 이용할 수 있다. 이들은, 단독으로 성막해도 좋지만, 다른 재료와 함께 혼합해 성막한 단층으로서 사용해도 좋고, 단독으로 성막한 층끼리, 혼합해 성막한 층끼리, 또는 단독으로 성막한 층과 혼합해 성막한 층의 적층 구조로 해도 좋다.

[0217] 또한, 발광재료로서 인광 발광재료를 사용하는 것도 가능하다. 인광 발광재료로서는, 이리듐이나 백금 등의 금속 착체의 인광 발광체를 사용할 수 있다. Ir(ppy)₃ 등의 녹색의 인광 발광체, FIrpic, FIr6 등의 청색의 인광 발광체, Btp₂ Ir(acac) 등의 적색의 인광 발광체 등이 이용되고, 이 때의 호스트 재료로서는 정공 주입·수송성의 호스트 재료로서 4, 4'-디(N-카르바졸릴) 비페닐(CBP)이나 TCTA, mCP 등의 카르바졸 유도체 등을 이용할 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 이용할 수 있고 고성능의 유기 EL 소자를 제작할 수 있다.

[0218] 인광성의 발광재료의 호스트 재료에의 도프는 농도 소광을 피하기 위해, 발광층 전체에 대해서 1~30중량 백분율의 범위에서, 공증착에 의해서 도프하는 것이 바람직하다.

[0219] 또한, 발광재료로서 PIC-TRZ, CC2TA, PXZ-TRZ, 4 CzIPN 등의 CDCB 유도체 등의 지연형광을 방사하는 재료를 사용하는 것도 가능하다(예를 들면, 비특허 문헌 7 참조).

[0220] 이러한 재료는 증착법의 외에, 스핀 코트법이나 잉크젯법 등의 공지의 방법에 의해 박막형성을 행할 수 있다.

[0221] 본 발명의 유기 EL 소자의 정공 저지층으로서 바스코프로인(BCP) 등의 페난트롤린 유도체나, 알루미늄(III) 비스(2-메틸-8-퀴놀리나트)-4-페닐페놀레이트(이후, BA1q로 약칭한다) 등의 퀴놀리놀 유도체의 금속착체, 각종의 희토류착체, 트리아졸 유도체, 트리아진 유도체, 옥사디아졸 유도체 등, 정공 저지 작용을 가지는 화합물을 이용할 수 있다. 이러한 재료는 전자 수송층의 재료를 겸해도 좋다. 이들은, 단독으로 성막해도 좋지만, 다른 재료와 함께 혼합해 성막한 단층으로서 사용해도 좋고, 단독으로 성막한 층끼리, 혼합해 성막한 층끼리, 또는 단독으로 성막한 층과 혼합해 성막한 층의 적층 구조로 해도 좋다. 이러한 재료는 증착법의 외에, 스핀 코트법이나 잉크젯법 등의 공지의 방법에 의해 박막형성을 행할 수 있다.

[0222] 본 발명의 유기 EL 소자의 전자 수송층으로서 Alq₃, BA1q를 시작으로 하는 퀴놀리놀 유도체의 금속착체, 각종 금속착체, 트리아졸 유도체, 트리아진 유도체, 옥사디아졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 피리도인돌 유도체, 카보디이미드 유도체, 퀴녹살린유도체, 페난트롤린 유도체, 실롤 유도체 등을 이용할 수 있다. 이들은, 단독으로 성막해도 좋지만, 다른 재료와 함께 혼합해 성막한 단층으로서 사용해도 좋고, 단독으로 성막한 층끼리, 혼합해 성막한 층끼리, 또는 단독으로 성막한 층과 혼합해 성막한 층의 적층 구조로 해도 좋다. 이러한 재료는 증착법의 외에, 스핀 코트법이나 잉크젯법 등의 공지의 방법에 의해 박막형성을 행할 수 있다.

[0223] 본 발명의 유기 EL 소자의 전자 주입층으로서 불화 리튬, 불화 세슘 등의 알칼리금속염, 불화 마그네슘 등의 알칼리토류금속염, 산화알루미늄 등의 금속산화물 등을 이용할 수 있지만, 전자 수송층과 음극의 바람직한 선택에서는, 이것을 생략할 수 있다.

[0224] 또한 전자 주입층 혹은 전자 수송층에서, 상기 층에 통상 사용되는 재료에 대해, 세슘 등의 금속을 더 N 도핑한 것을 이용할 수 있다.

[0225] 본 발명의 유기 EL 소자의 반투명 음극으로서 알루미늄과 같은 일함수가 낮은 전극 재료나, 마그네슘 은합금, 마그네슘 칼슘 합금, 마그네슘 인듐 합금, 알루미늄마그네슘합금과 같은, 보다 일함수가 낮은 합금이나 ITO, IZO 등이 전극 재료로서 이용된다.

[0226] 본 발명의 유기 EL 소자의 캡핑층으로서 상기 일반식(1)으로 나타내는 아릴아민 화합물 등을 이용하는 것이 바람직하다. 이들은, 단독으로 성막해도 좋지만, 다른 재료와 함께 혼합해 성막한 단층으로서 사용해도 좋고, 단독으로 성막한 층끼리, 혼합해 성막한 층끼리, 또는 단독으로 성막한 층과 혼합해 성막한 층의 적층 구조로 해도 좋다. 이러한 재료는 증착법 외에, 스핀 코트법이나 잉크젯법 등의 공지의 방법에 의해 박막형성을 행할 수 있다.

[0227] 또한 상기에서는, 틱에미션 구조의 유기 EL 소자에 대해 설명했지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것이 아니고, 보텀에미션 구조의 유기 EL 소자나, 상부 및 저부의 양방향으로부터 발광하는 듀얼에미션 구조의 유기 EL 소자에 대해서도, 마찬가지로 적용할 수 있다. 이러한 경우, 광이 발광소자로부터 외부로 취출 방향에 있는 전극은, 투명 또는 반투명일 필요가 있다.

[0228] 캡핑층을 구성하는 재료의 굴절률은, 인접하는 전극의 굴절률보다도 큰 것이 바람직하다. 즉, 캡핑층에 의해서, 유기 EL 소자에서의 광의 추출 효율은 향상하지만, 그 효과는, 캡핑층과 캡핑층에 접하고 있는 재료의 계면에서의 반사율이 큰 것이, 광 간섭 효과가 크기 때문에 유효하다. 그 때문에, 캡핑층을 구성하는 재료의 굴절률은, 인접하는 전극의 굴절률보다도 큰 것이 바람직하고, 굴절률이 1.70 이상이면 좋지만, 1.80 이상이 보다 바람직하고, 1.85 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0229] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해서, 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0230] 실시예 1

[0231] <N, N'-비스 {4-(2 H-벤조[1, 2, 3]트리아졸-2-일) 페닐} -N, N'-디페닐-4, 4'-디아미노-1, 1'-비페닐(화합물(1-1))의 합성>

[0232] 질소 치환한 반응 용기에, 2-(4-브로모페닐)-2H-벤조[1, 2, 3]트리아졸 4.2 g, N, N'-디페닐 벤지딘 2.3 g, tert-부톡시 나트륨 2.0 g, 톨루엔 50 ml를 더해 30분간 초음파를 조사하면서 질소 가스를 통기했다. 아세트산 팔라듐 62.0 mg, 트리-tert-부틸포스포스핀 0.2 ml를 더해 가열하고, 91°C에서 5시간 교반했다. 실온까지 냉각한 후, 톨루엔 50 ml를 더해 추출 조작을 행함으로써 유기층을 채취했다. 유기층을 농축한 후, 칼럼크로마토그래피(담체: NH 실리카겔, 용리액: 톨루엔/n-헥산)에 의해서 정제하고, 또한 n-헥산 100 ml를 이용한 분산 세정을 행함으로써, N, N'-비스 {4-(2 H-벤조[1, 2, 3]트리아졸-2-일) 페닐} -N, N'-디페닐-4, 4'-디아미노-1, 1'-비페닐(화합물(1-1))의 황색 분체 3.3 g(수율 66%)를 수득했다.

[0233] 수득된 황색 분체에 대해 NMR를 사용해 구조를 동정했다.

[0234] ¹H-NMR(THF-d₈)으로 이하의 34개의 수소의 시그널을 검출했다.

δ (ppm) = 8. 26 (4H) 、 7. 89 (4H) 、 7. 60 (4H)
 、 7. 39 (4H) 、 7. 33 (4H) 、 7. 24 (4H) 、 7. 21 (8
 H) 、 7. 10 (2H) 。

[0235]

[0236] 실시예 2

[0237] <N, N'-비스 {4-(2 H-벤조[1, 2, 3]트리아졸-2-일) 페닐} -N, N'-디페닐-4, 4''-디아미노-1, 1':4', 1''-터페닐(화합물(1-2))의 합성>

[0238] 질소 치환한 반응 용기에, 4, 4''-디오오도-1, 1':4', 1''-터페닐 14.0 g, {4-(2 H-벤조[1, 2, 3]트리아졸-2-일) 페닐} 페닐아민 18.3 g, 탄산칼륨 13.2 g, 구리 분 0.3 g, 아황산수소 나트륨 0.9 g, 3, 5-디-tert-부틸 살리실산 0.7 g, 도데실벤젠 30 ml를 더해 가열하고, 210°C에서 44시간 교반했다. 실온까지 방냉한 후, 톨루엔 50 ml를 더해 석출물을 여과에 의해서 채취했다. 석출물에 1, 2-디클로로벤젠 230 ml를 더해 가열함으로써 용해하고, 열시(熱時) 여과에 의해서 불용물을 제거했다. 여액을 농축하고, 1, 2-디클로로벤젠을 이용한 정석정제를 행한 후, 메탄올을 이용한 분산 세정을 행함으로써, N, N'-비스 {4-(2 H-벤조[1, 2, 3]트리아졸-2-일) 페닐} -N, N'-디페닐-4, 4''-디아미노-1, 1':4', 1''-터페닐(화합물(1-2))의 황색 분체 22.2 g(수율 96%)를 수득했다.

[0239] 수득된 황색 분체에 대해 NMR를 사용해 구조를 동정했다.

[0240] ¹H-NMR(CDC₁₃)으로 이하의 38개의 수소의 시그널을 검출했다.

δ (ppm) = 8. 24 (4H) 、 7. 99-7. 92 (4H) 、 7. 7
 2-7. 58 (7H) 、 7. 50-7. 12 (23H) 。

[0241]

[0242] 실시예 3

[0243] <N, N'-비스 {4-(벤조옥사졸-2-일) 페닐} -N, N'-디페닐-4, 4''-디아미노-1, 1':4', 1''-터페닐(화합물(1-22))의 합성>

[0244] 실시예 1에서, {4-(2 H-벤조[1, 2, 3]트리아졸-2-일) 페닐} 페닐아민 대신에, {4-(벤조옥사졸-2-일) 페닐} 페닐아민을 이용해 마찬가지로 반응을 행함으로써, N, N'-비스 {4-(벤조옥사졸-2-일) 페닐}-N, N'-디페닐-4, 4'-디아미노-1, 1':4', 1''-터페닐(화합물(1-22))의 황색 분체 12.4 g(수율 47%)를 수득했다.

[0245] 수득된 황색 분체에 대해 NMR를 사용해 구조를 동정했다.

[0246] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 으로 이하의 38개의 수소의 시그널을 검출했다.

δ (ppm) = 8.13 (4H), 7.80-7.55 (11H), 7.

[0247] 5.0-7.16 (23H)。

[0248] 실시예 4

[0249] <N, N'-비스 {4-(벤조옥사졸-2-일) 페닐}-N, N'-디페닐-4, 4'-디아미노-1, 1'-비페닐(화합물(1-23))의 합성>

[0250] 실시예 1에서, 2-(4-브로모페닐)-2H-벤조[1, 2, 3]트리아졸 대신에, 2-(4-브로모페닐)-벤조옥사졸을 이용해 마찬가지로 반응을 행함으로써, N, N'-비스 {4-(벤조옥사졸-2-일) 페닐}-N, N'-디페닐-4, 4'-디아미노-1, 1'-비페닐(화합물(1-23))의 담황색 분체 8.8 g(수율 54%)를 수득했다.

[0251] 수득된 담황색 분체에 대해 NMR를 사용해 구조를 동정했다.

[0252] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 으로 이하의 34개의 수소의 시그널을 검출했다.

δ (ppm) = 8.12 (4H), 7.80-7.72 (2H), 7.6

[0253] 0-7.53 (5H), 7.41-7.14 (23H)。

[0254] 실시예 5

[0255] <N, N'-비스 {4-(벤조티아졸-2-일) 페닐}-N, N'-디페닐-4, 4'-디아미노-1, 1'-비페닐(화합물(1-25))의 합성>

[0256] 실시예 1에서, 2-(4-브로모페닐)-2H-벤조[1, 2, 3]트리아졸 대신에, 2-(4-브로모페닐)-벤조티아졸을 이용해 마찬가지로 반응을 행함으로써, N, N'-비스 {4-(벤조티아졸-2-일) 페닐}-N, N'-디페닐-4, 4'-디아미노-1, 1'-비페닐(화합물(1-25))의 담황색 분체 9.3 g(수율 62%)를 수득했다.

[0257] 수득된 담황색 분체에 대해 NMR를 사용해 구조를 동정했다.

[0258] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 으로 이하의 34개의 수소의 시그널을 검출했다.

δ (ppm) = 8.10-7.88 (8H), 7.60-7.13 (26

[0259] H)。

[0260] 실시예 6

[0261] <N, N'-비스 {4-(벤조티아졸-2-일) 페닐}-N, N'-디페닐-4, 4'-디아미노-1, 1':4', 1''-터페닐(화합물(1-27))의 합성>

[0262] 질소 치환한 반응 용기에, N- {4-(벤조티아졸-2-일) 페닐} 페닐아민 9.3 g, 4, 4''-디오도-1, 1':4', 1''-터페닐 7.1 g, tert-부톡시 나트륨 4.6 g, 톨루엔 140 ml를 더해 30분간 초음파를 조사하면서 질소를 통기했다. 아세트산 팔라듐 0.20 g, tert-부틸포스포스핀의 50%(v/v) 톨루엔 용액 0.5 g를 더해 가열하고, 교반하면서 3시간 가열 환류했다. 실온까지 냉각하고, 여과에 의해서 석출물을 채취한 후, 1, 2-디클로로벤젠/메탄올의 혼합용매를 이용한 정석정제를 반복함으로써, N, N'-비스 {4-(벤조티아졸-2-일) 페닐}-N, N'-디페닐-4, 4''-디아미노-1, 1':4', 1''-터페닐(화합물(1-27))의 황색 분체 7.0 g(수율 58%)를 수득했다.

[0263] 수득된 황색 분체에 대해 NMR를 사용해 구조를 동정했다.

[0264] $^1\text{H-NMR}(\text{THF}-d_8)$ 으로 이하의 38개의 수소의 시그널을 검출했다.

[0265] $\delta(\text{ppm}) = 8.07 - 7.88 (8\text{H})$ 、 $7.70 - 7.60 (8\text{H})$ 、 $7.54 - 7.46 (2\text{H})$ 、 $7.40 - 7.15 (20\text{H})$ 。

[0266] 실시예 7

[0267] 본 발명의 화합물에 대해서, 고감도 시차주사열량계(Bruker AXS Inc. 제, DSC3100S)에 의해서 유리전이점을 구했다.

[0268] 유리전이점

[0269] 예시 화합물(1-1) 125°C

[0270] 예시 화합물(1-2) 135°C

[0271] 예시 화합물(1-22) 137°C

[0272] 예시 화합물(1-23) 128°C

[0273] 예시 화합물(1-25) 127°C

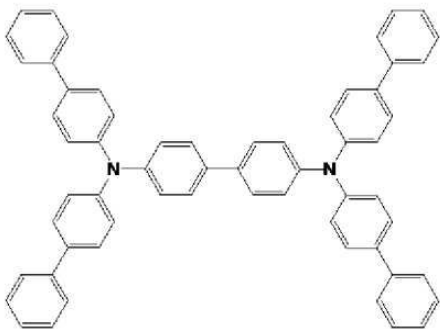
[0274] 예시 화합물(1-27) 137°C

[0275] 본 발명의 화합물은 100°C 이상의 유리전이점을 가지고 있다. 이것은, 본 발명의 화합물에서 박막 상태가 안정한 것을 나타내는 것이다.

[0276] 실시예 8

[0277] 본 발명의 화합물을 이용하고, 실리콘 기판의 위에 막 두께 80 nm의 증착막을 제작하고, 분광측정 장치(Filmetrics Japan, Inc. 제, F10-RT-UV)를 이용해 파장 400 nm, 410 nm에서의 굴절률 n와 소외계수 k를 측정했다. 비교를 위해서, 하기의 구조식의 비교 화합물(2-1), (2-2)에 대해서도 측정했다(예를 들면, 특허 문헌 3 참조). 측정 결과를 표 1에 정리해 나타냈다.

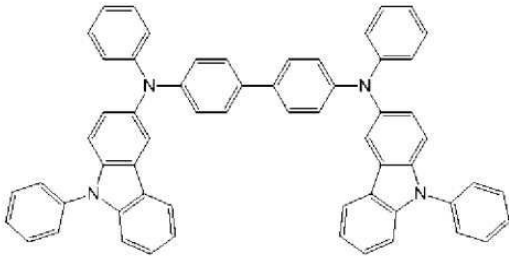
[0278] [화 64]



(2-1)

[0279]

[0280] [화 65]



[0281]

(2 - 2)

표 1

	굴절률 n (λ : 400nm)	굴절률 n (λ : 410nm)	굴절률 n (λ : 430nm)	소시계수 k (λ : 400nm)	소시계수 k (λ : 410nm)	소시계수 k (λ : 430nm)
예시화합물(1-1)	2.18	2.34	2.42	0.75	0.62	0.27
예시화합물(1-2)	2.23	2.38	2.41	0.75	0.59	0.24
예시화합물(1-22)	2.48	2.54	2.39	0.70	0.43	0.11
예시화합물(1-23)	2.50	2.54	2.41	0.69	0.43	0.14
예시화합물(1-25)	2.23	2.43	2.47	0.84	0.67	0.26
예시화합물(1-27)	2.26	2.45	2.45	0.83	0.63	0.23
비교예(2-1)	2.26	2.20	2.10	0.21	0.13	0.05
비교예(2-2)	2.13	2.10	1.99	0.15	0.06	0.00

[0282]

[0283]

이와 같이 본 발명의 화합물은 비교 화합물(2-1), (2-2)의 굴절률과 동등 이상의 값을 가지고 있고, 이것은 유기 EL 소자에서의 광의 추출 효율의 향상을 기대할 수 있다. 또한, 파장 400 nm로부터 410 nm에서의 소시계수가 비교 화합물(2-1), (2-2)는 0.3 이하인데 대해, 본 발명의 화합물은 큰 값을 가지고 있고 이것은 태양광의 파장 400 nm로부터 410 nm의 광을 잘 흡광하고 소자 내부의 재료에 영향을 주지 않는 것을 나타내는 것이다.

[0284]

실시예 9

[0285]

본 발명의 화합물을 이용하고, 흡광도는 툴루엔 용액으로 농도 10^{-5} mol/l로 조절해 파장 400 nm, 410 nm에서의 흡광도를 측정하고, 흡광계수는 툴루엔 용액으로 농도 5×10^{-6} mol/l, 1×10^{-5} mol/l, 1.5×10^{-5} mol/l, 2.0×10^{-5}

⁵ mol/l의 4 종류의 농도로 조절하고, 자외 가지 근적외 분광광도계(JASCO Corporation 제, V-650)를 이용해 측정해 검량선으로부터 흡광계수를 산출했다. 비교를 위해서, 상기 구조식의 비교 화합물(2-2)에 대해서도 측정했다. 측정 결과를 표 2에 정리해 나타냈다.

표 2

	피크파장 λ_{max}	흡광도 ($\lambda : 400nm$)	흡광도 ($\lambda : 410nm$)	흡광계수
예시화합물(1-1)	390nm	0.617	0.480	64905
예시화합물(1-2)	388nm	0.739	0.533	78155
예시화합물(1-22)	380nm	0.548	0.201	89074
예시화합물(1-23)	380nm	0.526	0.224	77112
예시화합물(1-25)	390nm	0.724	0.515	76682
예시화합물(1-27)	388nm	0.841	0.535	89422
비교예(2-2)	358nm	0.074	0.018	48856

[0286]

[0287]

이와 같이 파장 400 nm로부터 410 nm에서의 흡광도가 비교 화합물(2-2)은 0.1 이하인데 대해, 본 발명의 화합물은 0.2 이상의 큰 값을 가지고 있고, 이것은 태양광의 파장 400 nm로부터 410 nm의 광을 잘 흡광하고, 또한, 흡광계수에 관해서도 비교 화합물(2-2)의 48856에 대해, 본 발명의 화합물은 모두 큰 값을 가지고 있고 동일한 농도 조건이면 광을 잘 흡광하는 것을 나타내고, 박막에 관해서도 막 두께에서 후막화할 수록 더 흡광하고, 내광성이 우수한 재료인 것을 나타내고 있다.

[0288]

실시예 10

[0289]

유기 EL 소자는, 도 1에 나타낸 바와 같이, 유리 기판(1) 위에 금속 양극(2)로서 반사 ITO 전극을 미리 형성한 것 위에, 정공 주입층(3), 정공 수송층(4), 발광층(5), 전자 수송층(6), 전자 주입층(7), 음극(8), 캡핑층(9)의 순서에 증착해 제작했다.

[0290]

구체적으로는, 막 두께 50 nm의 ITO, 막 두께 100 nm의 은합금의 반사막, 막 두께 5 nm의 ITO를 순서대로 성막한 유리 기판(1)을 이소프로필 알코올 중에서 초음파세척을 20분간 행한 후, 250℃로 가열한 핫 플레이트 위에서 10분간 건조를 행했다. 그 후, UV 오존처리를 2분간 행한 후, 이 ITO 포함 유리 기판을 진공증착기 내에 장착하고, 0.001 Pa 이하까지 감압했다. 계속해서, 투명 양극(2)를 덮도록 정공 주입층(3)으로서 하기의 구조식의 전자 어셉터(Acceptor-1)와 하기의 구조식의 화합물(3-1)을, 증착 속도 비가 Acceptor-1 : 화합물(3-1)=3 : 97이 되는 증착 속도로 2원 증착을 행하고, 막 두께 10 nm가 되도록 형성했다. 이 정공 주입층(3) 위에, 정공 수송층(4)으로서 하기의 구조식의 화합물(3-1)을 막 두께 140 nm가 되도록 형성했다. 이 정공 수송층(4) 위에, 발광층(5)으로서 하기의 구조식의 화합물(3-2)과 하기의 구조식의 화합물(3-3)을, 증착 속도 비가(3-2) : (3-3)=5 : 95가 되는 증착 속도로 2원 증착을 행하고, 막 두께 20 nm가 되도록 형성했다. 이 발광층(5) 위에, 전자 수송층(6)으로서 하기의 구조식의 화합물(3-4)과 하기의 구조식의 화합물(3-5)을, 증착 속도 비가(3-4) : (3-5)=50 : 50이 되는 증착 속도로 2원 증착을 행하고, 막 두께 30 nm가 되도록 형성했다. 이 전자 수송층(6) 위에, 전자 주입층(7)으로서 불화 리튬을 막 두께 1 nm가 되도록 형성했다.

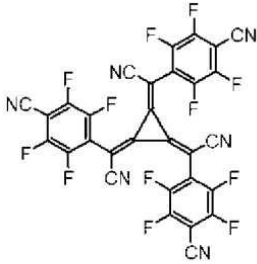
[0291]

이 전자 주입층(7) 위에, 음극(8)으로서 마그네슘 은합금을 막 두께 12 nm가 되도록 형성했다. 마지막으로, 캡

평층(9)으로서 실시예 3의 화합물(1-22)을 막 두께 60 nm가 되도록 형성했다. 제작한 유기 EL 소자에 대해서, 대기 중, 상온에서 특성 측정을 행했다.

[0292] 제작한 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가한 발광 특성의 측정 결과를 표 3에 정리해 나타냈다.

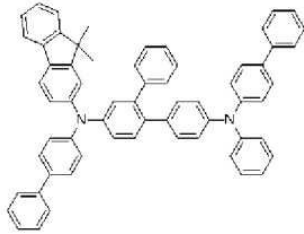
[0293] [화 66]



[0294] .

(Acceptor - 1)

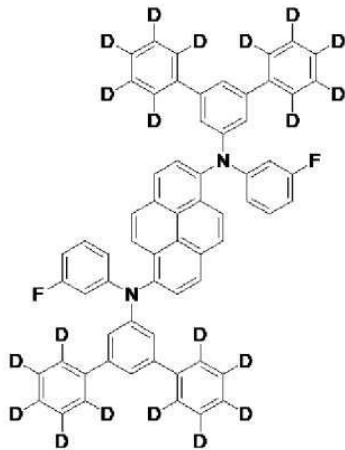
[0295] [화 67]



[0296] .

(3 - 1)

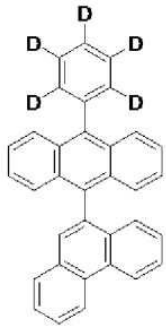
[0297] [화 68]



[0298] .

(3 - 2)

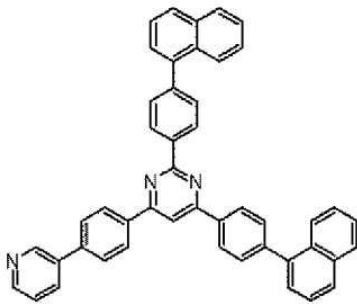
[0299] [화 69]



(3-3)

[0300]

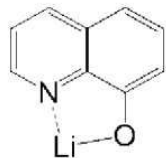
[0301] [화 70]



(3-4)

[0302]

[0303] [화 71]



(3-5)

[0304]

[0305] 실시예 11

[0306] 실시예 10에서, 캡핑층(9)으로서 실시예 3의 화합물(1-22)에 대신해 실시예 4의 화합물(1-23)을 막 두께 60 nm가 되도록 형성한 이외는, 마찬가지로의 조건에서 유기 EL 소자를 제작했다. 제작한 유기 EL 소자에 대해서, 대기 중, 상온에서 특성 측정을 행했다. 제작한 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가한 발광 특성의 측정 결과를 표 3에 정리해 나타냈다.

[0307] [비교예 1]

[0308] 비교를 위해서, 실시예 10에서, 캡핑층(9)으로서 실시예 4의 화합물(1-23) 대신에 상기 구조식의 비교 화합물(2-2)을 막 두께 60 nm가 되도록 형성한 이외는, 마찬가지로의 조건에서 유기 EL 소자를 제작했다. 제작한 유기 EL 소자에 대해서, 대기 중, 상온에서 특성 측정을 행했다. 제작한 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가한 발광 특성의 측정 결과를 표 3에 정리해 나타냈다.

[0309] 실시예 10과 실시예 11 및 비교예 1에서 제작한 유기 EL 소자를 이용하고, 소자 수명을 측정한 결과를 표 3에 정리해 나타냈다. 소자 수명은, 10 mA/cm²의 정전류 구동을 실시했을 때, 초기 휘도를 100%로 했을 때의 95% 감쇠로 감쇠할 때까지의 시간으로서 측정했다.

표 3

	캡핑층	전압 [V] (10mA/cm ²)	휘도 [cd/m ²] (10mA/cm ²)	발광효율 [cd/A] (10mA/cm ²)	전력효율 [lm/W] (10mA/cm ²)	소자수명 95% 감퇴
실시에 10	예시화합물(1-22)	3.62	701	7.01	6.08	152시간
실시에 11	예시화합물(1-23)	3.64	709	7.09	6.12	164시간
비교예 1	비교화합물(2-2)	3.61	675	6.75	5.87	99시간

[0310]

[0311]

표 3에 나타난 바와 같이, 전류밀도 10 mA/cm² 일 때의 구동 전압은, 비교 화합물(2-2)을 이용한 비교예 1의 소자와 실시에 10과 실시에 11의 소자에서는 거의 동등한 것에 대해, 휘도, 발광 효율, 전력 효율, 수명에서는, 비교 화합물(2-2)을 이용한 비교예 1의 소자에 대해 실시에 10과 실시에 11의 소자는 모두 향상했다. 이것은, 캡핑층에 굴절률이 높은, 본 발명의 유기 EL 소자에 호적하게 이용되는 재료를 포함하는 것으로, 광의 취출 효율을 대폭 개선할 수 있는 것을 나타내고 있다.

산업상 이용가능성

[0312]

이상과 같이, 본 발명의 유기 EL 소자에 호적하게 이용되는, 일반식(1)으로 나타내는 아릴아민 화합물은, 흡광 계수가 높고, 굴절률이 높고, 광의 취출 효율을 대폭 개선할 수 있고 박막 상태가 안정하기 때문에, 유기 EL 소자용의 화합물로서 우수하다. 상기 화합물을 이용해 유기 EL 소자를 제작함으로써, 높은 효율을 수득할 수 있는 것과 함께, 태양광의 광을 흡광해 소자 내부의 재료에 영향을 주지 않고, 내구성이나 내광성을 개선시킬 수

있다. 또한, 청색, 녹색 및 적색 각각의 파장 영역에서 흡수를 가지지 않는 상기 화합물을 이용함으로써, 색순도가 매우 선명하고 밝은 화상을 표시하고 싶은 경우에, 특히 호적하다. 예를 들면, 가정 전자제품이나 조명의 용도로의 전개가 가능해졌다.

부호의 설명

[0313]

- 1: 유리 기판
- 2: 금속 양극
- 3: 정공 주입층
- 4: 정공 수송층
- 5: 발광층
- 6: 전자 수송층
- 7: 전자 주입층
- 8: 음극
- 9: 캡핑층

도면

도면1

