



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0098376
 (43) 공개일자 2008년11월07일

(51) Int. Cl.

C09K 17/14 (2006.01) *H05B 33/14* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7020457

(22) 출원일자 2008년08월21일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년08월21일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/052957

국제출원일자 2007년02월19일

(87) 국제공개번호 WO 2007/099802

국제공개일자 2007년09월07일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00047003 2006년02월23일 일본(JP)

(71) 출원인

이데미쓰 고산 가부시키가이샤

일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 3쵸메 1반 1고

(72) 발명자

이케다 기요시

일본 지바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치

이토 미츠노리

일본 지바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치

(74) 대리인

김창세

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 적색계 유기 전기발광 소자

(57) 요 약

음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 1층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 이 유기 박막층의 적어도 1층이, (A) 문자 내에 적어도 하나의 할로젠 원자를 갖는 페릴렌 화합물과, (B) 핵탄소수 12 내지 50의 축합 방향족환을 갖는 화합물을 함유하는 유기 전기발광 소자로서, 고발광 효율, 장수명이고, 등색 내지 적색 발광이 얻어지는 유기 EL 소자를 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 1층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서,

상기 유기 박막층의 적어도 1층이,

(A) 분자 내에 적어도 하나의 할로젠 원자를 갖는 페릴렌 화합물과,

(B) 핵탄소수 12 내지 50의 축합 방향족환을 갖는 화합물

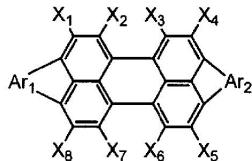
을 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 2

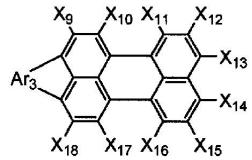
제 1 항에 있어서,

(A) 성분의 상기 페릴렌 화합물이 하기 화학식 1 및/또는 화학식 2로 표시되는 화합물인 유기 전기발광 소자.

화학식 1



화학식 2



[화학식 1 및 2에서, Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환의 핵원자수 6 내지 50의 방향족 헤테로환기를 나타낸다.]

X₁ 내지 X₁₈은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 50의 알켄일기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알켄알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알켄일싸이오기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 핵원자수 6 내지 50의 방향족 헤�테로환기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 아릴 옥시기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 7 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 아릴알킬옥시기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 아릴알킬싸이오기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 아릴알켄일기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 알켄일아릴기, 아미노기, 카바졸릴기, 사이아노기, 수산기, -COOR₁, -COR₂, 또는 -OCOR₃(여기에서, R₁, R₂ 및 R₃은 각각 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 50의 알켄일기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 7 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환의 핵원자수 6 내지 50의 방향족 헤�테로환기를 나타낸다.)으로부터 선택되는 기를 나타낸다. 또, 인접하는 기는 서로 결합하고 있을 수도 있고, 게다가 X₁ 내지 X₁₈이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성하고 있을 수도 있다.]

단, Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃의 치환기, X₁ 내지 X₁₈ 및 X₁ 내지 X₁₈의 치환기 중 적어도 하나는 할로젠 원자이다.]

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 및 2에서, X_1 내지 X_{18} 중 적어도 하나가 할로젠 원자인 유기 전기발광 소자.

청구항 4

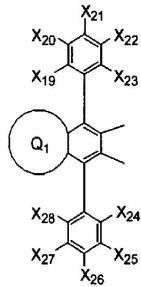
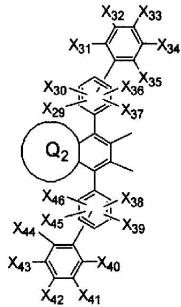
제 1 항에 있어서,

(A) 성분의 상기 폐릴렌 화합물이 적어도 하나의 불소 원자 또는 트라이플루오로메틸기를 포함하는 화합물인 유기 전기발광 소자.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

화학식 1 및 화학식 2에서, Ar_1 , Ar_2 및 Ar_3 이 각각 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 구조인 유기 전기 발광 소자.

화학식 3화학식 4

[화학식 3 및 4에서, X_{19} 내지 X_{46} 은 X_1 내지 X_{18} 과 동일하며, 환 Q_1 및 환 Q_2 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비 치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환의 핵원자수 6 내지 50의 방향족 헤테로환기를 나타낸다.]

단, 화학식 3에서, X_{19} 내지 X_{28} 중 적어도 하나는 불소 원자 또는 트라이플루오로메틸기이며, 화학식 4에서, X_{29} 내지 X_{46} 중 적어도 하나는 불소 원자 또는 트라이플루오로메틸기이다.]

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 폐릴렌 화합물이 다이벤조테트라페닐페리플란텐 유도체인 유기 전기발광 소자.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

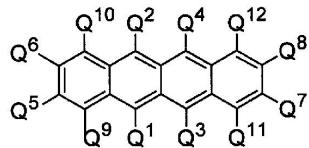
(B) 성분의 축합 방향족환을 갖는 화합물이 나프타센 유도체, 안트라센 유도체, 벤조안트라센 유도체, 다이벤조안트라센 유도체, 펜타센 유도체, 비스안트라센 유도체, 피렌 유도체, 비스피렌 유도체, 벤조피렌 유도체, 다이벤조피렌 유도체, 플루오렌 유도체, 벤조플루오렌 유도체, 다이벤조플루오렌 유도체, 플루오란텐 유도체, 벤조플루오란텐 유도체, 다이벤조플루오란텐 유도체, 나프틸플루오란텐 유도체, 아세나프틸플루오란텐 유도체, 다이아미노안트라센 유도체, 나프소플루오란텐 유도체, 다이아미노피렌 유도체, 다이아미노페릴렌 유도체, 다이벤지딘 유도체, 아미노안트라센 유도체, 아미노피렌 유도체 및 다이벤조크라이센 유도체 중 1종 이상인 유기 전기발광 소자.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

(B) 성분의 축합 방향족환을 갖는 화합물이 하기 화학식 14로 표시되는 나프타센 유도체인 유기 전기발광 소자.

화학식 14



[화학식 14에서, Q^1 내지 Q^{12} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬싸이오기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 20의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20의 알켄일기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 핵원자수 6 내지 20의 방향족 헤테로환기이며, 동일하거나 상이할 수도 있고, 인접하는 것끼리 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.]

청구항 9

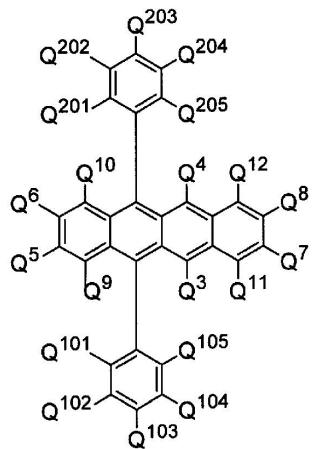
제 8 항에 있어서,

상기 화학식 14에서, Q^1 , Q^2 , Q^3 및 Q^4 중 적어도 하나가 방향족 탄화수소기인 유기 전기발광 소자.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 화학식 14로 표시되는 나프타센 유도체가 하기 화학식 15로 표시되는 구조를 갖는 유기 전기발광 소자.

화학식 15

[화학식 15에서, Q³ 내지 Q¹², Q¹⁰¹ 내지 Q¹⁰⁵ 및 Q²⁰¹ 내지 Q²⁰⁵는, 각각 독립적으로, 상기 Q¹ 내지 Q¹²와 동일한 기를 나타내고, 동일하거나 상이할 수도 있고, 인접하는 것끼리 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.]

청구항 11

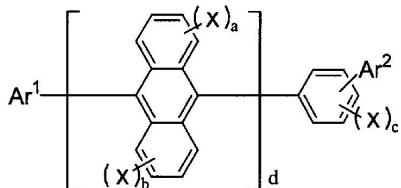
제 10 항에 있어서,

상기 화학식 15에서, Q¹⁰¹, Q¹⁰⁵, Q²⁰¹ 및 Q²⁰⁵의 적어도 하나가, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬싸이오기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 20의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20의 알켄일기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 핵원자수 6 내지 20의 방향족 헤테로환기인 유기 전기발광 소자.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

(B) 성분의 축합 방향족환을 갖는 화합물이, 하기 화학식 5로 표시되는 안트라센 유도체, 화학식 6으로 표시되는 비대칭 안트라센 유도체, 화학식 7로 표시되는 비대칭 피렌 유도체, 화학식 8로 표시되는 비대칭 다이페닐안트라센 유도체, 또는 화학식 9로 표시되는 비스피렌 유도체인 유기 전기발광 소자.

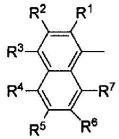
화학식 5

[화학식 5에서, X는 수소 원자, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 5 내지 50의 방향족 헤�테로환기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 50의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기이다.

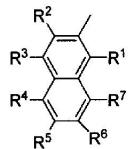
Ar¹ 및 Ar²는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 10 내지 50의 축합 방향족기이며, Ar¹ 및 Ar²의

적어도 한쪽은 하기 화학식 5-1로 표시되는 1-나프탈기 또는 하기 화학식 5-2로 표시되는 2-나프탈기이다.

화학식 5-1



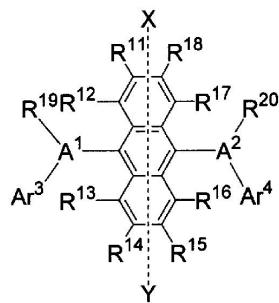
화학식 5-2



(식 중, R^1 내지 R^7 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기이며, R^1 내지 R^7 중 인접하는 적어도 1조는, 양쪽 모두 알킬기이고, 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있다.)

a, b, c는 각각 0 내지 4의 정수이다. d는 1 내지 3의 정수이다. 또 d가 2 이상인 경우에는, [] 내의 기는 동일하거나 상이할 수도 있다.]

화학식 6



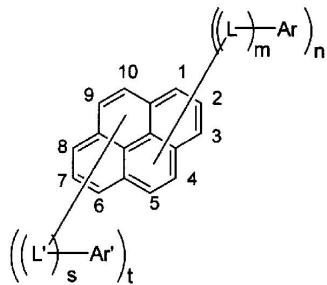
[화학식 6에서, A^1 및 A^2 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 10 내지 20의 축합 방향족 탄화수소기이다.

Ar^3 및 Ar^4 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기이다.

R^{11} 내지 R^{20} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 핵원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 50의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기이다.

Ar^3 , Ar^4 , R^{19} 및 R^{20} 은 각각 복수일 수도 있고, 인접하는 것끼리 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.

단, 화학식 6에서, 중심의 안트라센의 9위치 및 10위치에, 이 안트라센 상에 나타내는 X-Y축에 대하여 대칭형이 되는 기가 결합하는 경우는 없다.]

화학식 7

[화학식 7에서, Ar 및 Ar'은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족기이다.

L 및 L'은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 페닐렌기, 치환 또는 비치환의 나프탈렌일렌기, 치환 또는 비치환의 플루오렌일렌기, 치환 또는 비치환의 다이벤조실릴렌기이다.

m은 0 내지 2의 정수, n은 1 내지 4의 정수, s는 0 내지 2의 정수, t는 0 내지 4의 정수이다.

또, L 또는 Ar은 페렌의 1 내지 5위치 중 어느 하나에 결합하고, L' 또는 Ar'은 페렌의 6 내지 10위치 중 어느 하나에 결합한다.

단, n+t가 짹수일 때, Ar, Ar', L 및 L'은 하기 (1) 또는 (2)를 충족시킨다.

(1) $\text{Ar} \neq \text{Ar}'$ 및/또는 $\text{L} \neq \text{L}'$ (여기에서 \neq 는 상이한 구조의 기인 것을 나타낸다.)

(2) $\text{Ar}=\text{Ar}'$ 또한 $\text{L}=\text{L}'$ 일 때

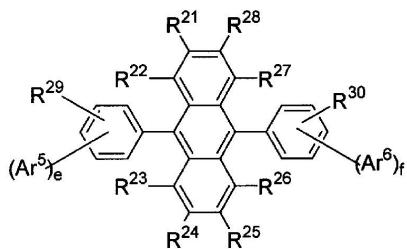
(2-1) $\text{m} \neq \text{s}$ 및/또는 $\text{n} \neq \text{t}$, 또는

(2-2) $\text{m}=\text{s}$ 또한 $\text{n}=\text{t}$ 일 때,

(2-2-1) L 및 L', 또는 페렌이 각각 Ar 및 Ar' 상의 상이한 결합위치에 결합하고 있거나,

(2-2-2) L 및 L', 또는 페렌이 Ar 및 Ar' 상의 동일한 결합위치에서 결합하고 있는 경우,

L 및 L', 또는 Ar 및 Ar'의 페렌에서의 치환 위치가 대칭 관계는 아니다.]

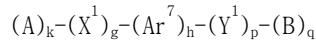
화학식 8

[화학식 8에서, Ar⁵ 및 Ar⁶은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기이며, e 및 f는 각각 1 내지 4의 정수이다. 단, e=f=1이고 또한 Ar⁵와 Ar⁶의 벤젠환으로의 결합위치가 좌우 대칭인 경우에는, Ar⁵와 Ar⁶은 동일하지는 않으며, e 또는 f가 2 내지 4의 정수인 경우에는 e와 f는 상이한 정수이다.

R²¹ 내지 R²⁸은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 핵원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 50의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기이다.

R^{29} 내지 R^{30} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 50의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기이다.]

화학식 9



[화학식 9에서, X^1 은 치환 또는 비치환의 피렌 잔기이다.

A 및 B는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 3 내지 50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 핵원자수 3 내지 50의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기 또는 알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알켄일기 또는 알켄일렌기이다.

Ar^7 은 치환 또는 비치환의 핵탄소수 3 내지 50의 방향족 탄화수소기 및/또는 치환 또는 비치환의 핵원자수 3 내지 50의 방향족 헤테로환기이다.

Y^1 은 치환 또는 비치환의 핵탄소수 5 내지 50의 축합환기 및/또는 축합 헤테로환기이다.

g는 1 내지 3의 정수, k 및 q는 각각 0 내지 4의 정수, p는 0 내지 3의 정수, h는 1 내지 5의 정수이다.]

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 발광층이 (A) 성분의 폐릴렌 화합물과 (B) 성분의 축합 방향족환을 갖는 화합물을 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 발광층이 도편트로서 상기 폐릴렌 화합물을 0.1 내지 10중량% 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 발광층이 도편트로서 상기 폐릴렌 화합물을 0.5 내지 2중량% 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 유기 박막층이 전자 수송층 및/또는 전자 주입층을 갖고, 상기 전자 수송층 및/또는 전자 주입층이 하기 화학식 10 또는 11로 표시되는 방향족 탄화수소 화합물을 함유하는 유기 전기발광 소자.

화학식 10



(화학식 10에서, A^1 은 탄소환 3개 이상의 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소환 잔기이고, B^1 은 치환 또는 비치환의 헤테로환기이다.)

화학식 11



(화학식 11에서, X^2 는 탄소환 4개 이상의 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소환 잔기이고, Y^2 는 치환 또는 비치환의 핵탄소수 5 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 10 내지 120의 다이아릴아미노기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 5 내지 60의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기이다. r 은 1 내지 6의 정수이다. 또 r 이 2 이상인 경우, Y^2 는 동일하거나 상이할 수도 있다.)

청구항 17

제 16 항에 있어서,

화학식 11에서의 X^2 가 나프타센, 피렌, 벤조안트라센, 펜타센, 다이벤조안트라센, 벤조피렌, 벤조플루오렌, 플루오란텐, 벤조플루오란텐, 나프틸플루오란텐, 다이벤조플루오렌, 다이벤조피렌, 다이벤조플루오란텐, 아세나프틸플루오란텐 골격의 1종 이상을 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 전자 수송층 및/또는 전자 주입층이 안트라센, 페난트렌, 나프타센, 피렌, 크라이센, 벤조안트라센, 펜타센, 다이벤조안트라센, 벤조피렌, 플루오렌, 벤조플루오렌, 플루오란텐, 벤조플루오란텐, 나프소플루오란텐, 다이벤조플루오렌, 다이벤조피렌, 다이벤조플루오란텐 골격의 1개 이상을 분자 중에 갖는 헤테로환 화합물의 적어도 1종을 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

상기 전자 수송층 및/또는 전자 주입층이 함질소 헤테로환 화합물을 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 20

제 16 항에 있어서,

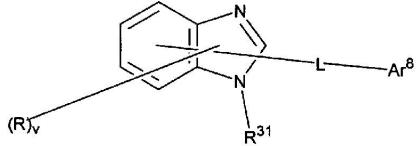
상기 전자 수송층 및/또는 전자 주입층이 피리딘, 피리미딘, 피라진, 피리다진, 트라이아진, 퀴놀린, 퀴녹살린, 아크리딘, 이미다조피리딘, 이미다조피리미딘, 페난트롤린 골격의 1개 이상을 분자 중에 갖는 함질소 헤테로환 화합물의 적어도 1종을 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 21

제 16 항에 있어서,

상기 전자 수송층 및/또는 전자 주입층이 하기 화학식 12로 표시되는 벤즈이미다졸 유도체를 함유하는 유기 전기발광 소자.

화학식 12



[화학식 12에서, R 은 수소 원자, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 피리딜기, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 퀴놀릴기, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 치환기를 가지고 있을 수도 있는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, v 는 0 내지 4의 정수이며,

R^{31} 은 치환기를 가지고 있을 수도 있는 핵탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 피리딜기, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 퀴놀릴기, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고,

L은 치환기를 가지고 있을 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 피리딘일렌기, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 퀴놀린일렌기 또는 치환기를 가지고 있을 수도 있는 플루오렌일렌기이고,

Ar⁸은 치환기를 가지고 있을 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 피리딘일기 또는 치환기를 가지고 있을 수도 있는 퀴놀린일기이다.)

청구항 22

제 1 항에 있어서,

발광색이 등색 내지 적색인 유기 전기발광 소자.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 유기 전기발광(EL) 소자에 관한 것으로, 특히, 고발광 효율이며 수명이 길고, 등색(橙色) 내지 적색 발광이 얻어지는 유기 EL 소자에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 유기 EL 소자는 전계를 인가함으로써, 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자의 재결합 에너지에 의해 형광 물질이 발광하는 원리를 이용한 자발광 소자이다.

<3> 이스트만·코닥사의 C. W. Tang 등에 의한 적층형 소자에 의한 저전압 구동 유기 EL 소자의 보고(C. W. Tang, S. A. Vanslyke, 어플라이드 퍼시스 레터스(Applied Physics Letters), 51권, 913쪽, 1987년 등)가 이루어진 이래, 유기 재료를 구성재료로 하는 유기 EL 소자에 관한 연구가 한창 행해지고 있다.

<4> Tang 등은 트리스(8-퀴놀린올)알루미늄을 발광층에, 트라이페닐다이아민 유도체를 정공 수송층에 사용한 적층구조를 채용하고 있다. 적층구조의 이점으로서는, 발광층으로의 정공의 주입 효율을 높일 수 있고, 음극에 주입된 전자를 블로킹하여 재결합에 의해 생성되는 여기자의 생성 효율을 높일 수 있고, 발광층 내에서 생성된 여기자를 가둘 수 있는 등을 들 수 있다. 이 예와 같이 유기 EL 소자의 소자 구조로서는 정공 수송(주입)층, 전자 수송 발광층의 2층형, 또는 정공 수송(주입)층, 발광층, 전자 수송(주입)층의 3층형 구조 등이 잘 알려져 있다. 이러한 적층형 구조 소자에서는 주입된 정공과 전자의 재결합 효율을 높이기 위하여, 소자 구조나 형성 방법에 여러 연구가 이루어지고 있다.

<5> 또, 유기 EL 소자에 사용하는 발광 소자로서는 트리스(8-퀴놀린올)알루미늄 착체 등의 킬레이트 착체, 쿠마린 착체, 테트라페닐뷰타다이엔 유도체, 비스스타이릴아릴렌 유도체, 옥사다이아졸 유도체 등의 발광 재료가 알려져 있고, 그것들은 청색부터 적색까지의 가시영역의 발광이 얻어지는 것이 보고되어 있고, 컬러 표시 소자의 실현이 기대되고 있는(예컨대, 특허문헌 1 내지 3 등)데, 그 발광 효율이나 수명이 실용 가능한 레벨에까지 도달하지 않아 불충분했다. 또, 풀컬러 디스플레이에는 색의 3원색(청색, 녹색, 적색)이 요구되는데, 그중에서도 고효율의 적색 소자가 요구되고 있다.

<6> 이러한 수요에 대응하기 위하여, 최근에는, 예컨대 특허문헌 4에는, 다이사이아노안트라센 유도체와 인데노페릴렌 유도체를 발광층에, 금속 착체를 전자 수송층에 사용한 소자가 개시되어 있는데, 발광색이 적등색이었다. 특허문헌 5에는, 나프타센 유도체와 인데노페릴렌 유도체를 발광층에, 전자 수송층에 나프타센 유도체를 사용한 소자가 공개되어 있는데, 소자 구성이 복잡했다. 특허문헌 6에는, 전자 수송층의 발광을 억제하기 위하여, 발광층 및 전자 수송층의 밴드갭보다도 큰 밴드갭을 갖는 발광 방지층이 제안되어 있다. 그러나, 이 발광 소자는 발광 효율이 약 1cd/A로 불충분했다. 특허문헌 7에는, 폐닐렌일기를 포함하는 아민 화합물과 폐리플란텐 유도체를 1층에 포함하는 유기 EL 소자가 개시되어 있는데, 그러나, 그 전체 실시예에서는, 할로젠 원자를 필수로서 포함하는 폐리플란텐 유도체를 사용하고 있지 않고, 그러한 폐리플란텐 유도체를 사용함으로써, 고휘도이고 또한 색 순도가 높은 적색 발광이 얻어지는 것도 명세서에 기재되어 있지 않다.

<7> 특허문헌 1: 일본 특허공개 제1996-239655호 공보

<8> 특허문헌 2: 일본 특허공개 제1995-138561호 공보

<9> 특허문헌 3: 일본 특허공개 제1991-200289호 공보

<10> 특허문헌 4: 일본 특허공개 2001-307885호 공보

<11> 특허문헌 5: 일본 특허공개 2003-338377호 공보

<12> 특허문헌 6: 일본 특허공개 2005-235564호 공보

<13> 특허문헌 7: 일본 특허공개 2005-068366호 공보

<14> 발명의 개시

<15> 발명이 해결하고자 하는 과제

<16> 본 발명은 상기의 과제를 해결하기 위한 것으로, 고발광 효율이며 수명이 길고, 등색 내지 적색 발광이 얻어지는 유기 EL 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

<17> 과제를 해결하기 위한 수단

<18> 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위하여 예의 연구를 거듭한 결과, 유기 EL 소자의 유기 박막층, 특히, 발광층에서, 특정 페릴렌 화합물과, 특정 축합 방향족환을 갖는 화합물을 조합하여 사용함으로써, 상기의 목적을 달성하는 것을 발견하고 본 발명을 완성한 것이다.

<19> 즉, 본 발명은, 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 1층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 EL 소자에 있어서, 이 유기 박막층의 적어도 1층이 문자 내에 적어도 하나의 할로젠 원자를 갖는 페릴렌 화합물과, 핵탄소수 12 내지 50의 축합 방향족환을 갖는 화합물을 함유하는 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

<20> 발명의 효과

<21> 본 발명의 유기 EL 소자는 고발광 효율, 장수명이고, 등색 내지 적색 발광이 얻어진다.

발명의 상세한 설명

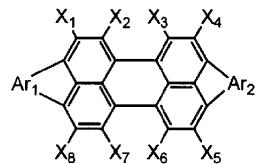
<22> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

<23> 본 발명의 유기 EL 소자는, 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 1층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 이 유기 박막층의 적어도 1층이, (A) 문자 내에 적어도 하나의 할로젠 원자를 갖는 페릴렌 화합물과, (B) 핵탄소수 12 내지 50의 축합 방향족환을 갖는 화합물을 함유한다.

<24> 이하, (A) 성분에 대하여 설명한다.

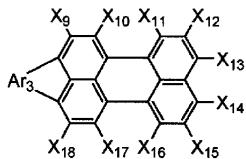
<25> (A) 성분의 페릴렌 화합물의 기본 골격으로서는, 화학식 1 및 화학식 2로 대표되는 구조를 바람직하게 들 수 있다. 이것들의 기본 골격은 핵탄소수 45 이상 100 이하인 것이 바람직하다. 45 이상이면, 내열성이 우수하고, 100 이하이면, 소자를 작성할 때의 증기압이 부족하지 않아, 용액을 조정하기 용이하기 때문에 도포법에 의한 성막도 용이하게 행할 수 있다.

화학식 1



<26>

화학식 2

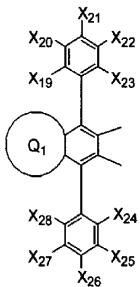


- <28> 화학식 1 및 2에서, Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환의 핵원자수 6 내지 50의 방향족 헤테로환기를 나타낸다.
- <29> 상기 방향족 탄화수소기로서는, 예컨대 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 폐난트렌, 피렌, 폐릴렌, 크라이센, 바이페닐등의 2가의 잔기를 들 수 있고, 이것들 중에서도, 벤젠, 나프탈렌의 2가의 잔기가, (A) 성분의 제조시에 통상 사용되는 승화 공정에 있어서, 낮은 승화 온도에서 (A) 성분을 제조할 수 있기 때문에, 수율이나 불순물 저감이라고 하는 점에서 바람직하다. 또, 치환기로서는 후술하는 X₁ 내지 X₁₈에서 열거하는 기를 들 수 있다.
- <30> 상기 방향족 헤�테로환기로서는, 예컨대 피리딘, 피리미딘, 피라진, 피리다진, 트라이아진, 퀴놀린, 퀴녹살린, 아크리딘, 이미다조피리딘, 이미다조피리미딘, 폐난트롤린, 인돌, 피롤린, 퓨릴, 퓨란, 벤조퓨란, 아이소벤조퓨란, 퀴놀린루, 아이소퀴놀린루, 퀴녹살린, 카바졸, 폐난트롤린, 아크리딘, 페나진, 페노싸이아진, 페녹사진, 옥사졸, 옥사다이아졸, 뷰틸파롤, 폐닐프로필파롤, 메틸인돌릴, 메틸인돌릴, 뷰틸인돌릴, 등의 2가의 잔기를 들 수 있고, 이것들 중에서도, 피리딘, 피리미딘의 2가의 잔기가 (A) 성분의 제조시에 통상 사용되는 승화 공정에 있어서, 낮은 승화 온도에서 (A) 성분을 제조할 수 있기 때문에, 수율이나 불순물 저감이라고 하는 점에서 바람직하다. 또, 치환기의 예로서는 상기 방향족 탄화수소기와 동일하다.
- <31> 화학식 1 및 2에서, X₁ 내지 X₁₈은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 50의 알켄일기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알켄일옥시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알켄일싸이오기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 핵원자수 6 내지 50의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 7 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 아릴알킬옥시기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 아릴알킬싸이오기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 아릴알켄일기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 알켄일아릴기, 아미노기, 카바졸릴기, 사이아노기, 수산기, -COOR₁, -COR₂, 또는 -OCOR₃(여기에서, R₁, R₂ 및 R₃은 각각 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 50의 알켄일기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 7 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환의 핵원자수 6 내지 50의 방향족 헤테로환기를 나타낸다.)으로부터 선택되는 기를 나타낸다. 또, 인접하는 기는 서로 결합하고 있을 수도 있고, 게다가 X₁ 내지 X₁₈이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성하고 있을 수도 있다.
- <32> X₁ 내지 X₁₈의 할로젠 원자로서는, 예컨대 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.
- <33> X₁ 내지 X₁₈의 알킬기로서는, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, s-뷰틸기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 하이드록시메틸기, 1-하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시아이소뷰틸기, 1,2-다이하이드록시에틸기, 1,3-다이하이드록시아이소프로필기, 2,3-다이하이드록시-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이하이드록시프로필기, 플루오로메틸기, 트라이플루오로메틸기, 1-플루오로에틸기, 2-플루오로에틸기, 2-플루오로아이소뷰틸기, 1,2-다이플루오로에틸기, 1,3-다이플루오로아이소프로필기, 2,3-다이플루오로t-뷰틸기, 1,2,3-트라이플루오로프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로아이소뷰틸기, 1,2-다이클로로에틸기, 1,3-다이클로로아이소프로필기, 2,3-다이클로로t-뷰틸기, 1,2,3-트라이클로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모아이소뷰틸기, 1,2-다이브로모에틸기, 1,3-다이브로모아이소프로필기, 2,3-다이브로모-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이브로모프로필기, 아이오도메틸기, 1-아이오도에틸기, 2-아이오도에틸기, 2-아이오도아이소뷰틸기, 1,2-다이아이오도에틸기, 1,3-다이아이오도아이소프로필기, 2,3-다이아이오도-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이아이오도프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기,

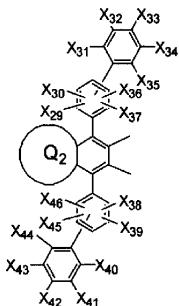
2-아미노에틸기, 2-아미노아이소뷰틸기, 1,2-다이아미노에틸기, 1,3-다이아미노아이소프로필기, 2,3-다이아미노-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이아미노프로필기, 사이아노메틸기, 1-사이아노에틸기, 2-사이아노에틸기, 2-사이아노아이소뷰틸기, 1,2-다이사이아노에틸기, 1,3-다이사이아노아이소프로필기, 2,3-다이사이아노-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이사이아노프로필기, 나이트로메틸기, 1-나이트로에틸기, 2-나이트로에틸기, 2-나이트로아이소뷰틸기, 1,2-다이나이트로에틸기, 1,3-다이나이트로아이소프로필기, 2,3-다이나이트로-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이나이트로프로필기 등을 들 수 있다.

트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기, 1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린-10-일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나진일기, 2-페나진일기, 1-페노싸이아진일기, 2-페노싸이아진일기, 3-페노싸이아진일기, 4-페노싸이아진일기, 10-페노싸이아진일기, 1-페녹사진일기, 2-페녹사진일기, 3-페녹사진일기, 4-페녹사진일기, 10-페녹사진일기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사다이아졸릴기, 5-옥사다이아졸릴기, 3-퓨라잔일기, 2-싸이엔일기, 3-싸이엔일기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-t-뷰틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-t-뷰틸1-인돌릴기, 4-t-뷰틸1-인돌릴기, 2-t-뷰틸3-인돌릴기, 4-t-뷰틸3-인돌릴기 등을 들 수 있다.

- <42> X_1 내지 X_{18} 의 아릴옥시기는 -OY¹¹¹로 표시되는 기이며, Y¹¹¹의 예로서는 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 헤테로환기에서 설명한 것과 동일한 예를 들 수 있다.
- <43> X_1 내지 X_{18} 의 아릴싸이오기는 -SY¹¹¹로 표시되는 기이며, Y¹¹¹의 예로서는 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 헤테로환기에서 설명한 것과 동일한 예를 들 수 있다.
- <44> X_1 내지 X_{18} 의 아르알킬기로서는 상기 알킬기가 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 헤테로환기로 치환된 예, 아릴알킬옥시기로서는 상기 알킬옥시기가 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 헤테로환기로 치환된 예, 아릴알킬싸이오기로서는 상기 알킬싸이오기가 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 헤테로환기로 치환된 예, 아릴알켄일기로서는 상기 알켄일기가 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 헤테로환기로 치환된 예, 알켄일아릴기로서는 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 헤테로환기가 상기 알켄일기로 치환된 예 등을 들 수 있다.
- <45> 또, -COOR₁, -COR₂, 및 -OCOR₃의 R₁ 내지 R₃의 각 기의 예는 상기와 동일한 예를 들 수 있다.
- <46> 또한, X₁ 내지 X₁₈이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 형성하고 있을 수도 있는 환으로서는, 예컨대 사이클로펜테인, 사이클로헥세인, 아다만테인, 노보네인 등의 탄소수 4 내지 12의 사이클로알케인, 사이클로펜텐, 사이클로헥센 등의 탄소수 4 내지 12의 사이클로알켄, 사이클로펜타다이엔, 사이클로헥사다이엔 등의 탄소수 4 내지 12의 사이클로알카다이엔, 벤젠, 나프탈렌, 페난트レン, 안트라센, 피렌, 크라이센, 페릴렌, 아세나프탈렌 등의 탄소수 6 내지 50의 방향족환 등을 들 수 있다.
- <47> 또, 상기 화학식 1 및 2에서, X₁ 내지 X₁₈ 중, 적어도 하나가 할로젠 원자인 것이 바람직하고, (A) 성분의 상기 페릴렌 화합물이, 적어도 하나의 불소 원자 또는 트라이플루오로메틸기를 포함하는 화합물이면, 안정성이 우수하기 때문에, 소자의 장수명화에 기여하므로 바람직하다.
- <48> 화학식 1 및 화학식 2에서, Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃이 각각 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 구조인 것이 바람직하다.

화학식 3

<49>

화학식 4

<50>

<51> 화학식 3 및 4에서, 식 중, X_{19} 내지 X_{46} 은 상기 X_1 내지 X_{18} 과 동일하며, 구체예도 동일한 것을 들 수 있다.

<52>

화학식 3 및 4에서, 환 Q_1 및 환 Q_2 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소환, 또는 치환 또는 비치환의 핵원자수 6 내지 50의 방향족 헤테로환을 나타내고, 상기 Ar_1 , Ar_2 및 Ar_3 이 나타내는 방향족 탄화수소기 및 방향족 헤테로환기와 동일한 환을 들 수 있다.

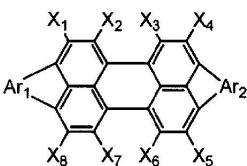
<53>

단, 화학식 3에서, X_{19} 내지 X_{28} 중 적어도 하나는 불소 원자 또는 트라이플루오로메틸기이며, 화학식 4에서, X_{29} 내지 X_{46} 중 적어도 하나는 불소 원자 또는 트라이플루오로메틸기이다. 이것은, 적어도 하나의 불소 원자 또는 트라이플루오로메틸기를 포함하는 화합물이면, 안정성이 우수하기 때문에, 소자의 장수명화에 기여하기 때문이다.

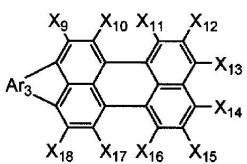
<54>

또, 상기 (A) 성분의 상기 폐릴렌 화합물은 화학식 1, 화학식 2 및, 하기 (a) 내지 (c) 중 어느 하나의 구조인 것이 바람직하다.

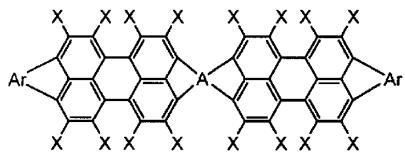
<55>

화학식 1

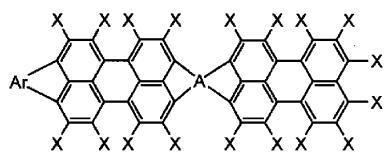
<56>

화학식 2

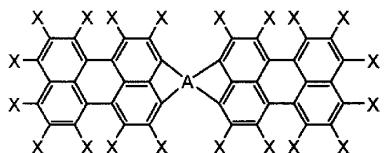
<58>



(a)



(b)



(c)

<59>

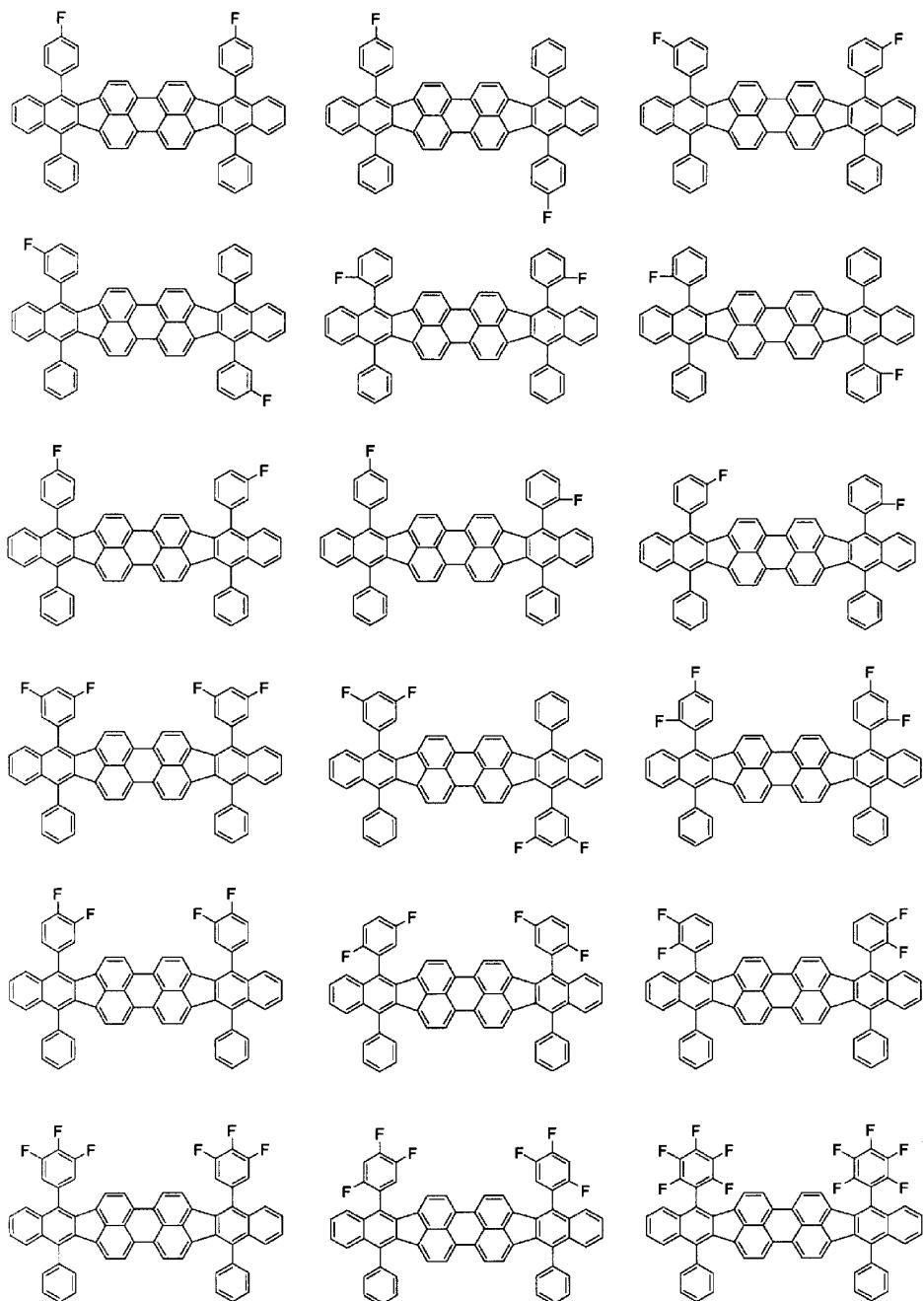
<60> 화학식 (a) 내지 (c)에서, A 및 Ar은, 상기 Ar_1 내지 Ar_3 과 동일하여, 동일한 구체예를 들 수 있으며, X는 상기 X_1 내지 X_{18} 과 동일하여, 동일한 구체예를 들 수 있다.

<61>

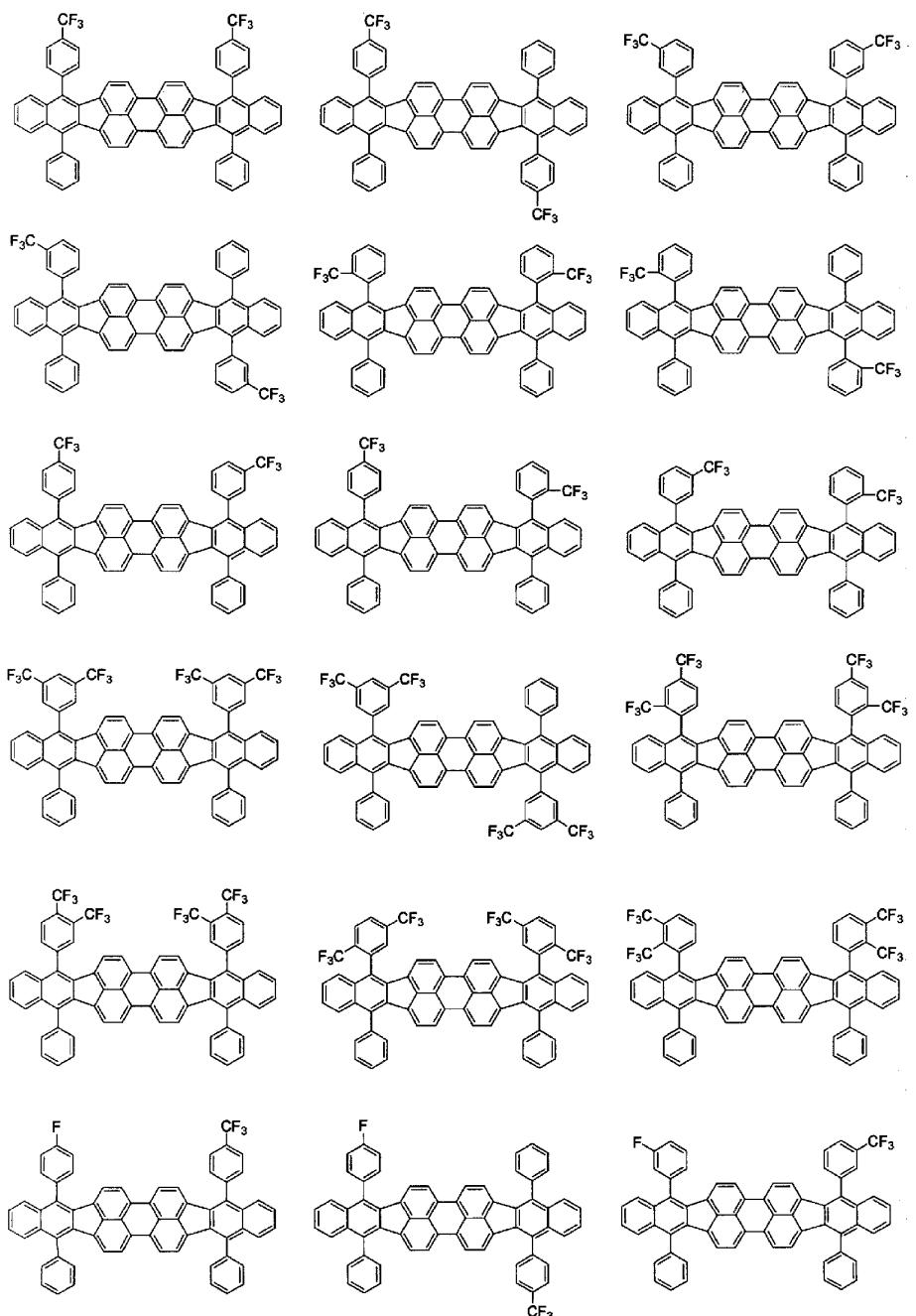
본 발명의 (A) 성분의 상기 페닐렌 화합물은 다이벤조테트라페닐페리플란텐 유도체인 것이 바람직하다. 이러한 화합물을 발광층의 성분으로서 사용하면, 가시광선 영역 이외에서의 발광이 적기 때문에, 더욱 높은 발광 효율이 얻어지는 경우가 있기 때문이다. 이 경우에 있어서, 또한, 화학식 3 또는 4로 표시되는 화합물이며, X₁₉ 내지 X₂₈ 또는 X₂₉ 내지 X₄₆ 중 적어도 하나는, 불소 원자 또는 트라이플루오로메틸기인 화합물은 안정성이 우수하기 때문에, 소자의 장수명화에 기여하므로 바람직하다.

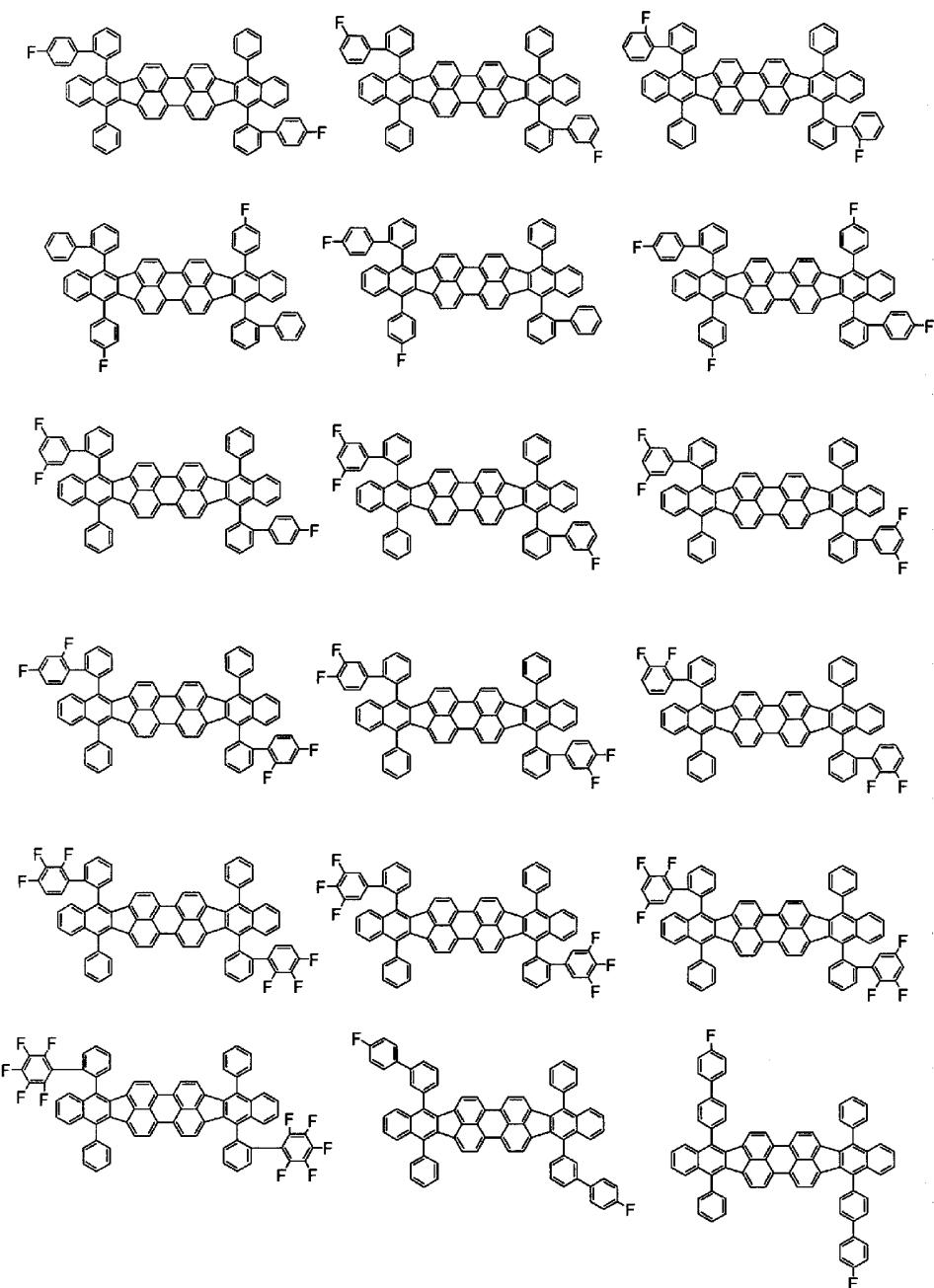
<62>

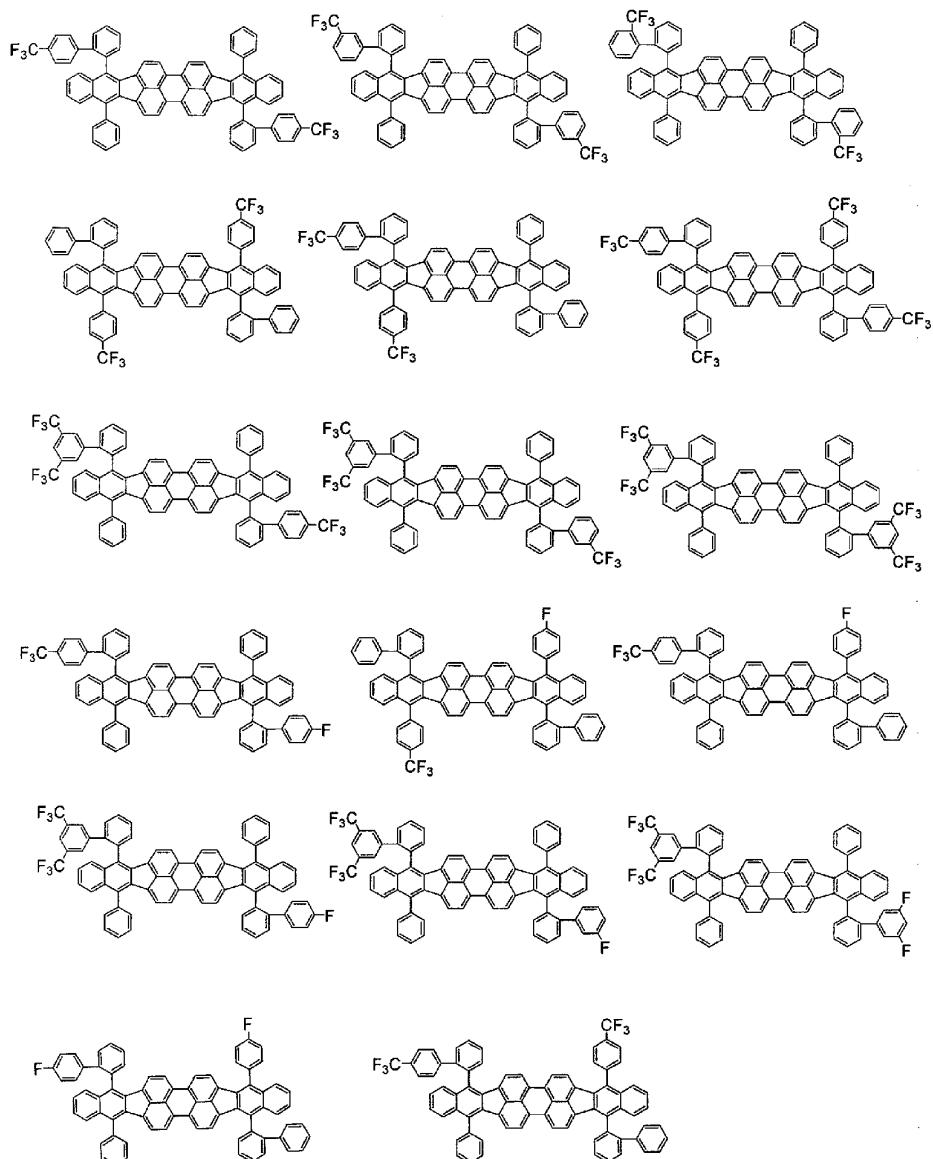
이하, (A) 성분의 화학식 1 및 2의 예시 화합물을 나타내는데, 이것들에 한정 되는 것은 아니다.

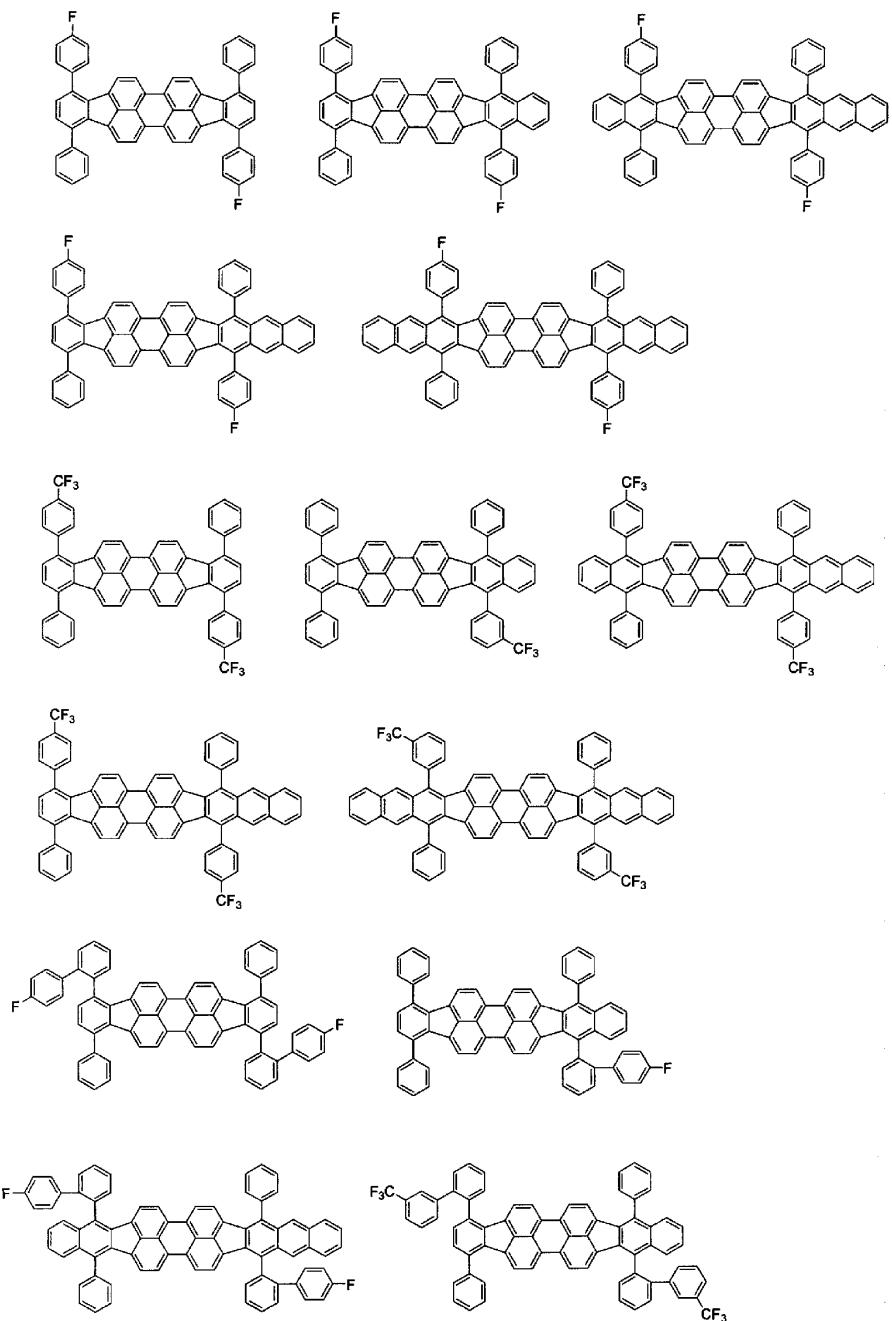


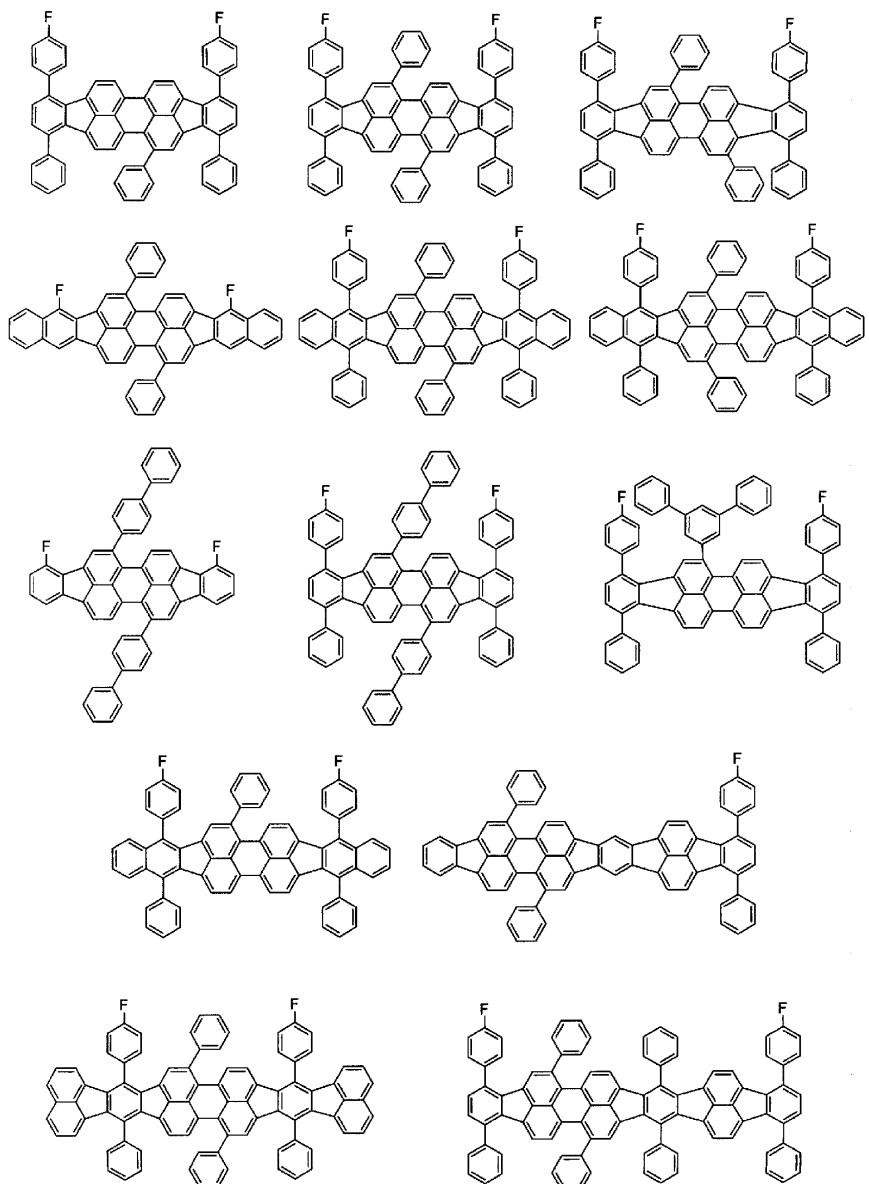
<63>



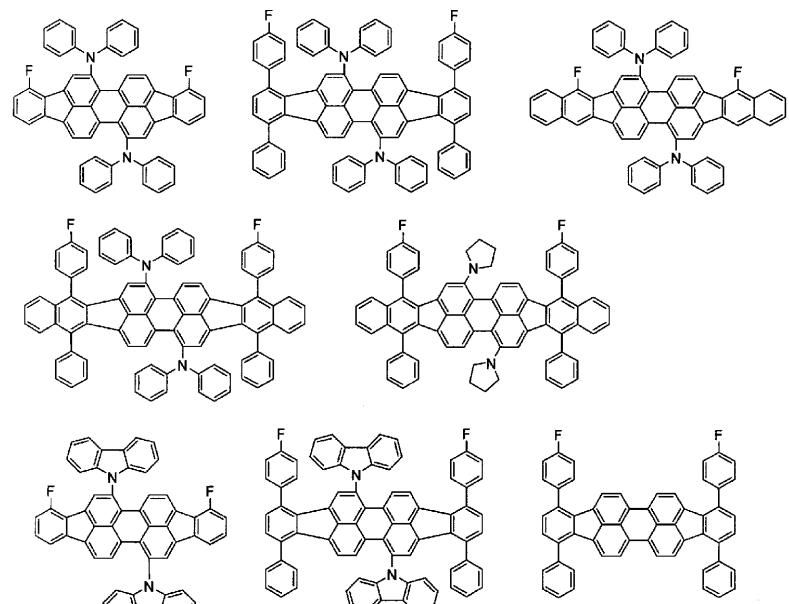








<68>



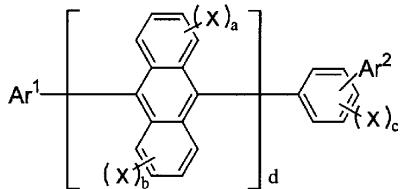
<69>

<70> 다음에 (B) 성분에 대하여 설명한다.

<71> (B) 성분의 축합 방향족환을 갖는 화합물로서는 나프타센 유도체, 안트라센 유도체, 비스안트라센 유도체, 피렌 유도체, 비스피렌 유도체, 다이아미노안트라센 유도체, 나프소플루오란텐 유도체, 다이아미노페렌 유도체, 다이아미노페릴렌 유도체, 다이벤지딘 유도체, 아미노안트라센 유도체, 아미노페렌 유도체, 다이벤조크라이센 유도체 등을 들 수 있다.

<72> 이들 중에서도, 하기 화학식 5로 표시되는 안트라센 유도체, 화학식 6으로 표시되는 비대칭 안트라센 유도체, 화학식 7로 표시되는 비대칭 피렌 유도체, 화학식 8로 표시되는 비대칭 다이페닐안트라센 유도체, 화학식 9로 표시되는 비스피렌 유도체, 또는 화학식 14로 표시되는 나프타센 유도체인 것이 바람직하다.

화학식 5

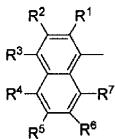


<73>

화학식 5에서, X는 수소 원자, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 5 내지 50의 방향족 혜테로환기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 50의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기이다.

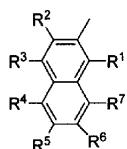
<75> Ar¹ 및 Ar²는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 10 내지 50의 축합 방향족기이며, Ar¹ 및 Ar²의 적어도 한쪽은 하기 화학식 5a로 표시되는 1-나프틸기 또는 하기 화학식 5b로 표시되는 2-나프틸기이다.

화학식 5a



<76>

화학식 5b



<77>

<78> (식 중, R¹ 내지 R⁷은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고, R¹ 내지 R⁷ 중 인접하는 적어도 1조는, 양쪽 모두 알킬기이며, 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있다.)

<79>

a, b, c는 각각 0 내지 4의 정수이다. d는 1 내지 3의 정수이다. 또 d가 2 이상인 경우에는, [] 내의 기는 동일하거나 상이할 수도 있다.]

<80>

X의 방향족 탄화수소기, 방향족 혜테로환기, 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 아르알킬기, 아릴옥시기, 아릴싸이오기, 알콕시카보닐기(-COOR₁)의 예로서는, 상기 화학식 1 및 2의 X₁ 내지 X₁₈에서 든 것과 동일한 예를 들 수 있다.

<81>

X의 사이클로알킬기로서는, 예컨대 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 4-페

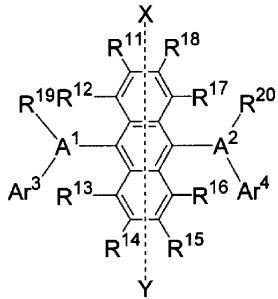
틸사이클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노보닐기, 2-노보닐기 등을 들 수 있고, 사이클로헥실기가 바람직하다.

<82> X의 실릴기로서는 트라이메틸실릴기, 트라이에틸실릴기, t-뷰틸메틸실릴기, 바이닐다이메틸실릴기, 프로필메틸실릴기 등을 들 수 있다.

<83> Ar¹ 및 Ar²의 축합 방향족환기로서는, 예컨대 나프탈렌, 안트라센, 페난트レン, 피렌, 크라이센, 트라이페닐렌, 페릴렌 등을 들 수 있다.

<84> R¹ 내지 R⁷의 알킬기의 예로서는 상기와 동일한 예를 들 수 있다. R¹ 내지 R⁷이 형성하는 환상 구조로서는, 예컨대 사이클로뷰테인, 사이클로펜테인, 사이클로헥세인, 아다만테인, 노보네인 등의 탄소수 4 내지 12의 사이클로알케인을 들 수 있다.

화학식 6



<85>

<86> [화학식 6에서, A¹ 및 A²는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 10 내지 20의 축합 방향족 탄화수소기이다.

<87> Ar³ 및 Ar⁴는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기이다.

<88> R¹¹ 내지 R²⁰은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 핵원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 50의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기이다.

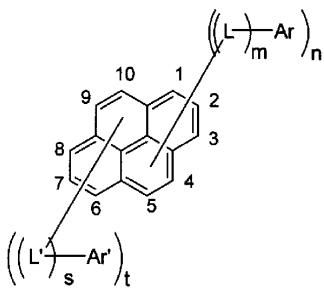
<89> Ar³, Ar⁴, R¹⁹ 및 R²⁰은 각각 복수일 수도 있고, 인접하는 것끼리 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.

<90> 단, 화학식 6에서, 중심의 안트라센의 9위치 및 10위치에, 이 안트라센 상에 나타내는 X-Y축에 대하여 대칭형이 되는 기가 결합하는 경우는 없다.]

<91> A¹ 및 A²의 축합 방향족환으로서는, 상기 화학식 5의 Ar¹ 및 Ar²에서 든 예 중 탄소수가 적합한 것을 들 수 있다.

<92> Ar¹, Ar² 및 R¹¹ 내지 R²⁰의 각 기의 예 Ar¹, Ar², R¹⁹ 및 R²⁰이 형성하고 있을 수도 있는 환상 구조의 예로서는, 상기와 동일한 예를 들 수 있다.

화학식 7



<93>

[화학식 7에서, Ar 및 Ar'은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족기이다.

<95>

L 및 L'은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 페닐렌기, 치환 또는 비치환의 나프탈렌일렌기, 치환 또는 비치환의 플루오렌일렌기, 치환 또는 비치환의 다이벤조실릴렌기이다.

<96>

m은 0 내지 2의 정수, n은 1 내지 4의 정수, s는 0 내지 2의 정수, t는 0 내지 4의 정수이다.

<97>

또, L 또는 Ar은 페렌의 1 내지 5위치 중 어느 하나에 결합하고, L' 또는 Ar'은 페렌의 6 내지 10위치 중 어느 하나에 결합한다.

<98>

단, n+t가 짝수일 때, Ar, Ar', L 및 L'은 하기 (1) 또는 (2)를 충족시킨다.

<99>

(1) $Ar \neq Ar'$ 및/또는 $L \neq L'$ (여기에서 ≠는 상이한 구조의 기인 것을 나타낸다.)

<100>

(2) $Ar=Ar'$ 또한 $L=L'$ 일 때

<101>

(2-1) $m \neq s$ 및/또는 $n \neq t$, 또는

<102>

(2-2) $m=s$ 또한 $n=t$ 일 때,

<103>

(2-2-1) L 및 L', 또는 페렌이 각각 Ar 및 Ar' 상의 상이한 결합위치에 결합하고 있거나,

<104>

(2-2-2) L 및 L', 또는 페렌이 Ar 및 Ar' 상의 동일한 결합위치에서 결합하고 있는 경우,

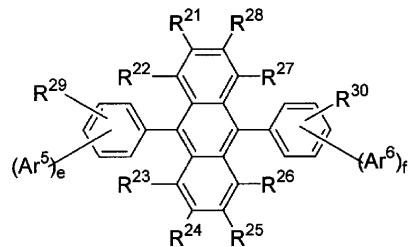
<105>

L 및 L', 또는 Ar 및 Ar'의 페렌에서의 치환 위치가 대칭 관계는 아니다.]

<106>

Ar 및 Ar'의 방향족기로서는 상기 화학식 5에서 든 방향족 탄화수소기, 방향족 혜테로환기와 동일한 예를 들 수 있다.

화학식 8



<107>

[화학식 8에서, Ar⁵ 및 Ar⁶은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기이며, e 및 f는 각각 1 내지 4의 정수이다. 단, e=f=1이고 또한 Ar⁵와 Ar⁶의 벤젠환으로의 결합위치가 좌우 대칭인 경우에는, Ar⁵와 Ar⁶은 동일하지는 않으며, e 또는 f가 2 내지 4의 정수인 경우에는 e와 f는 상이한 정수이다.

<109>

R^{21} 내지 R^{28} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 핵원자수 5 내지 50의 방향족 혜테로환기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 50의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알록시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환

또는 비치환의 탄소수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기이다.

<110> R^{29} 내지 R^{30} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 50의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기이다.]

<111> Ar^5 , Ar^6 및 R^{21} 내지 R^{30} 의 각 기의 예로서는 상기 화학식 5에서 든 것과 동일한 예를 들 수 있다.

화학식 9

<112> $(A)_k - (X^1)_g - (Ar^7)_h - (Y^1)_p - (B)_q$

<113> ([화학식 9에서, X^1 은 치환 또는 비치환의 피렌 잔기이다.

<114> A 및 B는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 3 내지 50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 핵원자수 3 내지 50의 방향족 혜테로환기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기 또는 알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알켄일기 또는 알켄일렌기이다.

<115> Ar^7 은 치환 또는 비치환의 핵탄소수 3 내지 50의 방향족 탄화수소기 및/또는 치환 또는 비치환의 핵원자수 3 내지 50의 방향족 혜테로환기이다.

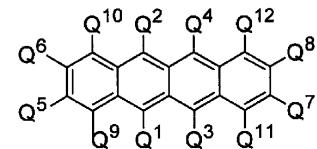
<116> Y^1 은 치환 또는 비치환의 핵탄소수 5 내지 50의 축합환기 및/또는 축합 혜테로환기이다.

<117> g는 1 내지 3의 정수, k 및 q는 각각 0 내지 4의 정수, p는 0 내지 3의 정수, h는 1 내지 5의 정수이다.]

<118> A 및 B의 각 기의 예로서는, 상기 화학식 5에서 든 것과 동일한 예 또는 그 2가의 예를 들 수 있다.

<119> Y^1 의 핵탄소수 5 내지 50의 축합환기 및/또는 축합 혜테로환기로서는 피렌, 안트라센, 벤즈안트라센, 나프탈렌, 플루오란텐, 플루오렌, 벤즈플루오렌, 다이아자플루오렌, 페난트렌, 테트라센, 코로넨, 크라이센, 플루오레세인, 페릴렌, 프탈로페릴렌, 나프탈로페릴렌, 페리논, 프탈로페리논, 나프탈로페리논, 다이페닐뷰타다이엔, 테트라페닐뷰타다이엔, 쿠마린, 옥사다이아졸, 알다진, 비스벤즈옥사졸린, 비스스타이릴, 피라진, 사이클로펜타다이엔, 이민, 다이페닐에틸렌, 바이닐안트라센, 다이아미노카바졸, 피레인, 싸이오피레인, 폴리메틴, 메로사이아닌, 이미다졸 퀼레이트화 옥시노이드 화합물, 퀴나크리돈, 루브렌, 스틸벤계 유도체 및 형광 색소 등의 잔기를 들 수 있고, 피렌, 안트라센, 플루오란텐의 잔기가 바람직하다.

화학식 14

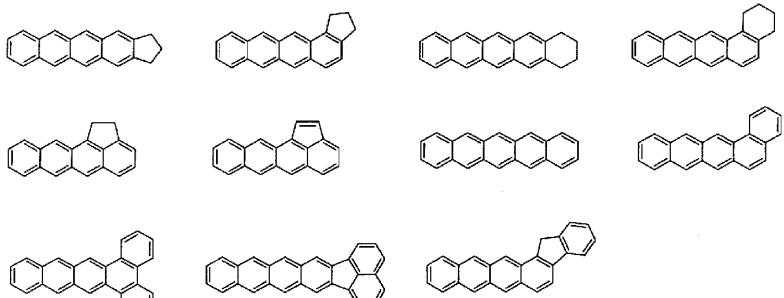


<120>

<121> [화학식 14에서, Q^1 내지 Q^{12} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬싸이오기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 20의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20의 알켄일기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 핵원자수 6 내지 20의 방향족 혜테로환기이며, 동일하거나 상이할 수도 있고, 인접하는 것끼리 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.]

<122> 화학식 14에서, Q¹ 내지 Q¹²의 각 기의 예로서는, 상기 화학식 1 및 2의 X₁ 내지 X₁₈에서 든 것과 동일한 예를 들 수 있다.

<123> 또, 인접하는 것끼리 형성하는 포화 또는 불포화의 환상 구조의 예로서는 이하와 같은 예를 들 수 있다.



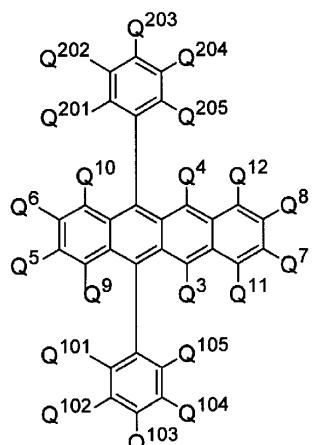
<124>

<125> 화학식 14에서, Q¹, Q², Q³ 및 Q⁴ 중 적어도 하나가 방향족 탄화수소기인 것이 바람직하다.

<126>

상기 화학식 14로 표시되는 나프타센 유도체가 하기 화학식 15로 표시되는 구조를 갖는 것이 바람직하다.

화학식 15



<127>

<128> [화학식 15에서, Q³ 내지 Q¹², Q¹⁰¹ 내지 Q¹⁰⁵ 및 Q²⁰¹ 내지 Q²⁰⁵는, 각각 독립적으로, 상기 Q¹ 내지 Q¹²와 동일한 기를 나타내고, 동일하거나 상이할 수도 있고, 인접하는 것끼리 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성하고 있을 수도 있다.]

<129>

화학식 15에서, Q³ 내지 Q¹², Q¹⁰¹ 내지 Q¹⁰⁵ 및 Q²⁰¹ 내지 Q²⁰⁵의 각 기의 예로서는, 상기 화학식 1 및 2의 X₁ 내지 X₁₈에서 든 것과 동일한 예를 들 수 있다. 또, 환상 구조의 예로서는 화학식 14와 동일한 예를 들 수 있다.

<130>

화학식 15에서, Q¹⁰¹, Q¹⁰⁵, Q²⁰¹ 및 Q²⁰⁵의 적어도 하나가, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬싸이오기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 20의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20의 알ken일기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 핵원자수 6 내지 20의 방향족 헤테로환기인 것이 바람직하다.

<131>

상기 (A) 및 (B) 성분의 각 화학식의 치환기로서는, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 핵원자수 5 내지 50의 방향족 헤�테로환기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 3 내지 50의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 핵원자수 5 내지 50의 아릴옥시

기, 치환 또는 비치환의 핵원자수 5 내지 50의 아릴사이오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 등을 들 수 있다.

<132> 본 발명의 유기 EL 소자에서는, 상기 발광층이 (A) 성분의 화합물과 (B) 성분의 화합물을 함유하는 것이 바람직하고, 상기 (A) 성분의 화합물이 도편트이고, 상기 (B) 성분의 화합물이 호스트 재료인 것이 더욱 바람직하다.

<133> 또, 상기 발광층이 도편트로서 상기 페릴렌 화합물을 0.1 내지 10중량% 함유하는 것이 바람직하고, 0.5 내지 2 중량% 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

<134> 본 발명의 유기 EL 소자에서는, (A) 성분과 (B) 성분을 조합함으로써, (A) 성분의 화학식 1 및/또는 2로 표시되는 페릴렌 화합물의 분자 내에 적어도 하나의 할로젠 원자를 도입함으로써, 장파장을 발광하는 효과가 손상되지 않고 색 순도가 높은 적색 발광이 얻어진다. 또한, 할로젠 원자의 효과에 의해, 분자 회합이 억제되어, 도핑 농도에 따른 효율 저하 등의 영향을 받기 어렵게 되므로 안정하게 발광 소자를 제조할 수 있게 될 것으로 기대된다. 또, (B) 성분과 같은 핵탄소수 10 내지 50의 축합 방향족환을 갖고, 특히 비대칭 구조인 화합물은, 화합물끼리의 입체 장해가 높아져, 분자 회합에 의한 농도 소광을 방지할 수 있음과 아울러, 더한층의 장수명화가 가능하게 되므로, 고발광 효율, 장수명이면서, 색 순도가 높은 적색 발광이 얻어지는 것이다.

<135> 한편, 유기 EL 소자에서의 적색의 발광색은 발광 스펙트럼의 최대 발광 파장으로 구분할 수 있으며, 등색(585 내지 595nm), 적색(최대 발광 파장: 595 내지 620nm), 순적색(최대 발광 파장: 620 내지 700nm)이다.

<136> 황색 내지 등색 또는 적색을 나타내는 적색계 발광 소자에 있어서, 적색 발광은 CIE 색도 좌표에서의 CIE_x의 값이 0.62 이상(바람직하게는 0.62 이상 0.73 미만)이고, 등색 발광은 CIE_x의 값이 0.54 이상 0.62 미만이다.

<137> 본 발명의 유기 EL 소자는, 한 쌍의 전극과 발광층 사이에 여러 중간층을 개재시키는 것이 바람직하다. 이 중간층으로서는, 예컨대 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층, 전자 수송층 등을 들 수 있다.

<138> 이러한 유기 EL 소자의 대표적인 소자 구성으로서는,

<139> (1) 양극/발광층/음극

<140> (2) 양극/정공 주입층/발광층/음극

<141> (3) 양극/발광층/전자 주입층/음극

<142> (4) 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극

<143> (5) 양극/유기 반도체층/발광층/음극

<144> (6) 양극/유기 반도체층/전자장벽층/발광층/음극

<145> (7) 양극/유기 반도체층/발광층/부착개선층/음극

<146> (8) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극

<147> (9) 양극/절연층/발광층/절연층/음극

<148> (10) 양극/무기 반도체층/절연층/발광층/절연층/음극

<149> (11) 양극/유기 반도체층/절연층/발광층/절연층/음극

<150> (12) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/절연층/음극

<151> (13) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극

<152> 등의 구조를 들 수 있다.

<153> 이것들 중에서 통상 (8)의 구성이 바람직하게 사용되지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.

<154> 이 유기 EL 소자는 통상 투광성의 기판 상에 제작한다. 이 투광성 기판은 유기 EL 소자를 지지하는 기판이며, 그 투광성에 대해서는, 400 내지 700nm의 가시영역의 광의 투과율이 50% 이상인 것이 바람직하고, 또한 평활한 기판을 사용하는 것이 바람직하다.

<155> 이러한 투광성 기판으로서는, 예컨대 유리판, 합성 수지판 등이 적합하게 사용된다. 유리판으로서는, 특히 소

다석회 유리, 바륨·스트론튬 함유 유리, 납 유리, 알루미노규산 유리, 봉규산 유리, 바륨봉규산 유리, 석영 등으로 성형된 판을 들 수 있다. 또, 합성 수지판으로서는 폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리에터설파이드 수지, 폴리설휠 수지 등의 판을 들 수 있다.

<156> 다음에, 양극으로서는 일함수가 큰(4eV 이상) 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이를 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 바람직하게 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로서는 Au 등의 금속, CuI, ITO(인듐탄옥사이드), SnO₂, ZnO, In-Zn-O 등의 도전성 재료를 들 수 있다. 이 양극을 형성하기 위해서는, 이를 전극 물질을 증착법이나 스퍼터링법 등의 방법으로 박막을 형성시킬 수 있다. 이 양극은, 상기 발광층으로부터의 발광을 양극으로부터 취출하는 경우, 양극의 발광에 대한 투과율이 10%보다 커지는 것과 같은 특성을 갖고 있는 것이 바람직하다. 또, 양극의 시트저항은 수백Ω/□ 이하인 것이 바람직하다. 또한, 양극의 막 두께는 재료에 따라서도 다르지만 통상 10nm 내지 1μm, 바람직하게는 10 내지 200nm의 범위에서 선택된다.

<157> 다음에 음극으로서는, 일함수가 작은(4eV 이하) 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이것들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로서는 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘·은 합금, 알루미늄/산화알루미늄, Al/Li₂O, Al/LiO₂, Al/LiF, 알루미늄·리튬 합금, 인듐, 희토류 금속 등을 들 수 있다.

<158> 이 음극은 이를 전극 물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시킴으로써, 제작할 수 있다.

<159> 여기에서, 발광층으로부터의 발광을 음극으로부터 취출하는 경우, 음극의 발광에 대한 투과율은 10%보다 크게 하는 것이 바람직하다. 또, 음극으로서의 시트저항은 수백Ω/□ 이하가 바람직하고, 또한, 막 두께는 통상 10nm 내지 1μm, 바람직하게는 50 내지 200nm이다.

<160> 본 발명의 유기 EL 소자에서는, 이렇게 하여 제작된 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽 표면에, 칼코게나이드층, 할로젠헤 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 적어도 1층(이하, 이것들을 표면층이라고 하는 경우가 있다.)을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광층측의 양극 표면에 규소나 알루미늄 등의 금속의 칼코게나이드(산화물을 포함함)층을, 또, 발광층측의 음극 표면에 할로젠헤 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 좋다. 이것에 의해, 구동의 안정화를 도모할 수 있다.

<161> 상기 칼코게나이드로서는, 예컨대 SiO_x(1≤x≤2), AlO_x(1≤x≤1.5), SiON, SiAlON 등을 바람직하게 들 수 있고, 할로젠헤 금속으로서는, 예컨대 LiF, MgF₂, CaF₂, 불화 희토류 금속 등을 바람직하게 들 수 있고, 금속 산화물로서는, 예컨대 Cs₂O, Li₂O, MgO, SrO, BaO, CaO 등을 바람직하게 들 수 있다.

<162> 본 발명의 유기 EL 소자에서는, 상기 (A) 성분과 (B) 성분의 사용 비율에 따라, 발광층의 전자 수송성 및 정공 수송성 모두 양호하게 되어, 상기한 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층 등의 중간층을 생략하는 것이 가능하게 된다. 이 표면층은 이 경우에 있어서도 설치하는 것이 가능하여, 바람직하다.

<163> 또한, 본 발명의 유기 EL 소자에서는, 이렇게 하여 제작된 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽 표면에 전자전달 화합물과 환원성 도편트의 혼합 영역 또는 정공전달 화합물과 산화성 도편트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이렇게 하면, 전자전달 화합물이 환원되고, 음이온으로 되어 혼합 영역이 발광층에 전자를 주입, 전달하기 더욱 쉬워진다. 또, 정공전달 화합물은 산화되고, 양이온으로 되어 혼합 영역이 발광층에 정공을 주입, 전달하기 더욱 쉬워진다. 바람직한 산화성 도편트로서는 각종 루이스산이나 억셉터 화합물이 있다. 바람직한 환원성 도편트로서는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속 및 이것들의 화합물이 있다.

<164> 본 발명의 유기 EL 소자에서는, 발광층은,

<165> (i) 주입 기능; 전계 인가시에 양극 또는 정공 주입층으로부터 정공을 주입할 수 있고, 음극 또는 전자 주입층으로부터 전자를 주입할 수 있는 기능

<166> (ii) 수송 기능; 주입한 전하(전자와 정공)를 전계의 힘으로 이동시키는 기능

<167> (iii) 발광 기능; 전자와 정공의 재결합의 장소를 제공하고, 이것을 발광으로 연결시킬 수 있는 기능을 갖는다.

<168> 이 발광층을 형성하는 방법으로서는, 예컨대 증착법, 스판 코팅법, LB법 등의 공지의 방법을 적용할 수 있다. 발광층은, 특히 분자 퇴적막인 것이 바람직하다. 여기에서 분자 퇴적막이란 기상 상태의 재료 화합물로부터 침

착되어 형성된 박막이나, 용액 상태 또는 액상 상태의 재료 화합물로부터 고체화되어 형성된 막으로, 통상 이 문자 퇴적막은 LB법에 의해 형성된 박막(문자 누적막)과는 응집 구조, 고차 구조의 차이나, 그것에 기인하는 기능적인 차이에 의해 구분할 수 있다.

<169> 또, 일본 특허공개 제1982-51781호 공보에 개시되어 있는 바와 같이, 수지 등의 결착제와 재료 화합물을 용제에 녹여 용액으로 만든 후, 이것을 스판 코팅법 등에 의해 박막화함으로써도, 발광층을 형성할 수 있다.

<170> 본 발명에서는, 본 발명의 목적이 손상되지 않는 범위에서, 소망에 따라, 발광층에, 상기 (A) 성분 및 (B) 성분 이외의 다른 공지의 발광 재료를 함유시킬 수도 있고, 또, 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 발광층에, 다른 공지의 발광 재료를 포함하는 발광층을 적층할 수도 있다.

<171> 다음에 정공 주입·수송층은 발광층으로의 정공 주입을 돋고, 발광 영역까지 수송하는 층으로서, 정공 이동도가 크고, 이온화 에너지가 통상 5.5eV 이하로 작다. 이러한 정공 주입·수송층으로서는 보다 낮은 전계 강도에서 정공을 발광층에 수송하는 재료가 바람직하고, 또한 정공의 이동도가, 예컨대 10^4 내지 10^6 V/cm의 전계 인가시에, 적어도 10^{-6} cm²/V·초인 것이 바람직하다. 이러한 재료로서는, 종래, 광도전 재료에서 정공의 수송 재료로서 관용되고 있는 것이나, 유기 EL 소자의 정공 주입층에 사용되고 있는 공지의 것 중에서 임의의 것을 선택해서 사용할 수 있다.

<172> 그리고, 이 정공 주입·수송층을 형성하기 위해서는, 정공 주입·수송 재료를, 예컨대 진공증착법, 스판 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 공지의 방법에 의해 박막화하면 된다. 이 경우, 정공 주입·수송층으로서의 막 두께는, 특별히 제한은 없지만, 통상은 5nm 내지 5μm이다.

<173> 다음에 전자 주입층·수송층은 발광층으로의 전자의 주입을 돋고, 발광 영역까지 수송하는 층으로서, 전자 이동 도가 크고, 또 부착개선층은 이 전자 주입층 중에서 특히 음극과의 부착이 좋은 재료로 이루어지는 층이다.

<174> 전자 수송층 및/또는 전자 주입층에 사용되는 재료로서는 하기 화학식 10 또는 11로 표시되는 방향족 탄화수소 화합물이 바람직하다.

화학식 10



<176> (화학식 10에서, A¹은 탄소환 3개 이상의 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소환 잔기이고, B¹은 치환 또는 비치환의 혼테로환기이다.)

화학식 11



<178> (화학식 11에서, X²는 탄소환 4개 이상의 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소환 잔기이고, Y²는 치환 또는 비치환의 혼탄소수 5 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 혼탄소수 10 내지 120의 다이아릴아미노기, 치환 또는 비치환의 혼탄소수 5 내지 60의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기이다. r은 1 내지 6의 정수이다. 또 r이 2 이상인 경우, Y²는 동일하거나 상이할 수도 있다.)

<179> Ar⁵, Ar⁶ 및 R²¹ 내지 R³⁰의 각 기의 예로서는 상기 화학식 5에서 든 것과 동일한 예를 들 수 있다.

<180> 화학식 10의 A¹의 방향족 탄화수소환 잔기로서는 안트라센, 페난트렌, 나프타센, 피렌, 크라이센, 벤조안트라센, 펜타센, 다이벤조안트라센, 벤조피렌, 플루오렌, 벤조플루오렌, 플루오란텐, 벤조플루오란텐, 나프소플루오란텐, 다이벤조플루오렌, 다이벤조플루오란텐 골격의 1종 이상을 함유하는 기를 들 수 있다.

<181> 화학식 10의 B¹의 혼테로환기로서는 피롤리딘, 이미다졸리딘 등과 아울러, 상기 화학식 1 및 2에서 든 것과 동일한 예를 들 수 있다.

<182> 화학식 11의 X²의 방향족 탄화수소환 잔기로서는 나프타센, 피렌, 벤조안트라센, 펜타센, 다이벤조안트라센, 벤

조페렌, 벤조플루오렌, 플루오란텐, 벤조플루오란텐, 나프틸플루오란텐, 다이벤조플루오렌, 다이벤조플루오란텐, 아세나프틸플루오란텐 골격의 1종 이상을 함유하는 기를 들 수 있다.

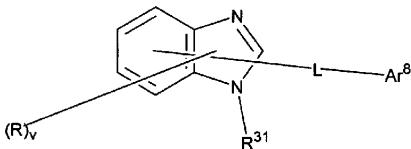
<183> 화학식 11의 Y²의 각 기의 예로서는, 상기 화학식 5에서 든 것과 동일한 예를 들 수 있다.

<184> 특히, 상기 전자 수송층 및/또는 전자 주입층이 안트라센, 페난트렌, 나프타센, 피렌, 크라이센, 벤조안트라센, 펜타센, 다이벤조안트라센, 벤조페렌, 플루오렌, 벤조플루오렌, 플루오란텐, 벤조플루오란텐, 나프토플루오란텐, 다이벤조플루오렌, 다이벤조페렌, 다이벤조플루오란텐 골격의 1개 이상을 분자 중에 갖는 해테로환 화합물의 적어도 1종을 함유하는 것이 바람직하다.

<185> 또, 함질소 혼합화합물을 함유하는 것이 바람직하고, 예컨대 피리딘, 피리미딘, 피라진, 피리다진, 트아이아진, 퀴놀린, 퀴녹살린, 아크리딘, 이미다조피리딘, 이미다조피리미딘, 페난트롤린, 벤즈이미다졸 골격의 1개 이상을 분자 중에 갖는 함질소 혼합화합물이 바람직하다.

<186> 이것들 중에서도, 하기 화학식 12로 표시되는 벤즈이미다졸 유도체가 바람직하다.

화학식 12



<187>

[화학식 12에서, R은 수소 원자, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 피리딜기, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 퀴놀릴기, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 치환기를 가지고 있을 수도 있는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, v는 0 내지 4의 정수이며,

<189> R³¹은 치환기를 가지고 있을 수도 있는 핵탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 피리딜기, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 퀴놀릴기, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고,

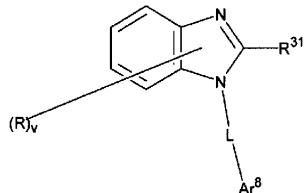
<190> L은 치환기를 가지고 있을 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 피리딘일렌기, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 퀴놀린일렌기 또는 치환기를 가지고 있을 수도 있는 플루오렌일렌기이고,

<191> Ar⁸은 치환기를 가지고 있을 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 가지고 있을 수도 있는 피리딘일기 또는 치환기를 가지고 있을 수도 있는 퀴놀린일기이다.)

<192> 화학식 12의 R, R³¹, L 및 Ar⁸의 각 기의 예로서는 상기 화학식 5에서 든 것과 동일한 예 또는 그 2가의 예를 들 수 있다.

<193> 화학식 12로 표시되는 벤즈이미다졸 유도체는, 특히, 화학식 13으로 표시되는 구조가 바람직하다.

화학식 13



<194>

<195> 상기 화학식 10 내지 12의 치환기로서는, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 핵원자수 5 내지 50의 방향족 혼합화합기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 3 내지 50의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환

또는 비치환의 탄소수 6 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 핵원자수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 핵원자수 5 내지 50의 아릴사이오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 등을 들 수 있다.

<196> 또, 본 발명의 유기 EL 소자는 초박막에 전계를 인가하기 때문에, 누설(leak)이나 단락에 의한 화소 결함이 발생하기 쉽다. 이것을 방지하기 위하여, 한 쌍의 전극 사이에 절연성의 박막층을 삽입할 수도 있다.

<197> 절연층에 사용되는 재료로서는, 예컨대 산화 알루미늄, 불화 리튬, 산화 리튬, 불화 세슘, 산화 세슘, 산화 마그네슘, 불화 마그네슘, 산화 칼슘, 불화 칼슘, 질화 알루미늄, 산화 타이타늄, 산화 규소, 산화 게르마늄, 질화 규소, 질화 봉소, 산화 몰리브덴, 산화 투테늄, 산화 바나듐 등을 들 수 있다. 이것들의 혼합물이나 적층물을 사용할 수도 있다.

<198> 다음에 본 발명의 유기 EL 소자를 제작하는 방법에 대해서는, 예컨대 상기의 재료 및 방법에 의해 양극, 발광층, 필요에 따라 정공 주입층, 및 필요에 따라 전자 주입층을 형성하고, 최후에 음극을 형성하면 된다. 또, 음극으로부터 양극으로, 상기와 역순으로 유기 EL 소자를 제작할 수도 있다.

<199> 이하, 일례로서, 투광성 기판 상에 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극이 차례로 설치된 구성의 유기 EL 소자의 제작예에 대하여 설명한다.

<200> 우선, 적당한 투광성 기판 상에, 양극 재료로 이루어지는 박막을 $1\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 10 내지 200nm의 범위의 막 두께가 되도록, 증착법 또는 스퍼터링법에 의해 형성하고, 양극으로 한다. 다음에, 이 양극 상에 정공 주입층을 설치한다. 정공 주입층의 형성은, 전술한 바와 같이 진공증착법, 스픬 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 방법에 의해 행할 수 있지만, 균질한 막이 얻어지기 쉽고, 또한 편홀이 발생하기 어려운 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공증착법에 의해 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 사용하는 화합물(정공 주입층의 재료), 목적으로 하는 정공 주입층의 결정 구조나 재결합 구조 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착원 온도 50 내지 450°C, 진공도 10^{-7} 내지 10^{-3} torr, 증착 속도 0.01 내지 50nm/초, 기관온도 -50 내지 300°C, 막 두께 5nm 내지 $5\mu\text{m}$ 의 범위에서 적당하게 선택하는 것이 바람직하다.

<201> 다음에 이 정공 주입층 상에 발광층을 설치한다. 이 발광층의 형성도, 본 발명에 따른 (A) 및 (B) 성분의 화합물로 이루어지는 재료를 사용하여 진공증착법, 스퍼터링, 스픬 코팅법, 캐스팅법 등의 방법에 의해, 박막화함으로써 형성할 수 있는데, 균질한 막이 얻어지기 쉽고, 또한 편홀이 발생하기 어려운 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 동일한 조건 범위 중에서 선택할 수 있다. 막 두께는 10 내지 40nm의 범위가 바람직하다.

<202> 다음에 이 발광층 상에 전자 주입층을 설치한다. 이 경우에도 정공 주입층, 발광층과 같이 균질한 막을 얻을 필요 때문에 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 증착 조건은 정공 주입층, 발광층과 동일한 조건 범위로부터 선택할 수 있다.

<203> 그리고, 최후에 음극을 적층하여 유기 EL 소자를 얻을 수 있다. 음극은 금속으로부터 구성되는 것으로, 증착법, 스퍼터링을 사용할 수 있다. 그러나, 하지의 유기물층을 제막시의 손상으로부터 지키기 위해서는 진공증착법이 바람직하다.

<204> 이상의 유기 EL 소자의 제작은, 1회의 진공처리로, 일관하여 양극부터 음극까지 제작하는 것이 바람직하다.

<205> 이 유기 EL 소자에 직류전압을 인가하는 경우, 양극을 +, 음극을 -의 극성으로 하여, 3 내지 40V의 전압을 인가하면, 발광을 관측할 수 있다. 또, 역의 극성으로 전압을 인가해도 전류는 흐르지 않아, 발광은 전혀 발생하지 않는다. 또한, 교류전압을 인가한 경우에는, 양극이 +, 음극이 -의 극성으로 되었을 때만 균일한 발광이 관측된다. 이 경우, 인가하는 교류의 파형은 임의일 수도 있다.

실시예

<206> 다음에 실시예를 사용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

실시예 1

<208> 25mm×75mm×0.7mm 크기의 유리 기판 상에, 막 두께 120nm의 인듐주석산화물로 이루어지는 투명전극을 설치했다. 이 유리 기판을 아이소프로필알콜 중에서 초음파 세정을 5분간 행한 후, UV 오존 세정을 30분간 행

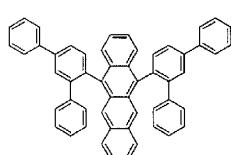
하고, 진공증착 장치에 이 기판을 설치했다.

<209> 그 기판에, 우선, 정공 주입층으로서 N,N'-비스[4-(다이페닐아미노)페닐]-N,N'-다이페닐-4,4'-벤지딘을 60nm의 두께로 증착한 후, 그 위에 정공 수송층으로서, N,N,N',N'-테트라카스(4-바이페닐)-4,4'-벤지딘을 10nm의 두께로 증착했다. 이어서, 발광층으로서, 호스트 재료로서 나프타센 유도체인 하기 화합물 (A-1)과 도편트로서 페릴렌 유도체인 하기 화합물 (B-1)을 중량비 40:0.4로 동시 증착하여, 40nm의 두께로 증착했다.

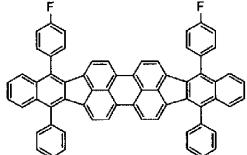
<210> 다음에 전자 수송층으로서 하기 화합물 (C-1)을 30nm의 두께로 증착했다.

<211> 다음에 불화 리튬을 0.3nm의 두께로 증착하고, 이어서 알루미늄을 150nm의 두께로 증착했다. 이 알루미늄/불화 리튬은 음극으로서 작용한다. 이렇게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

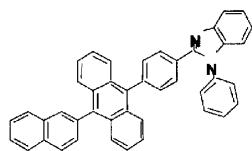
<212> 얻어진 소자에 통전 시험을 행한 바, 전류밀도 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서, 구동 전압 4.1V, 발광 휘도 $1135\text{cd}/\text{m}^2$ 의 적색 발광이 얻어지고, 색도 좌표는 (0.66, 0.32), 효율은 11.07cd/A 이었다. 또, 초기 휘도 $5000\text{cd}/\text{m}^2$ 에서의 직류의 연속 통전 시험을 행한 바, 초기 휘도의 80%에 도달했을 때의 구동 시간은 2010 시간이었다.



(A - 1)



(B - 1)

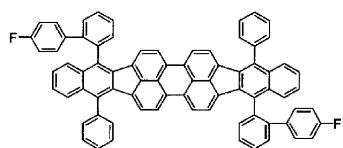


(C - 1)

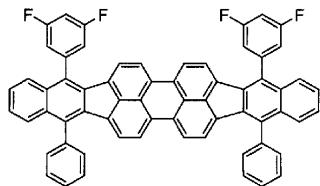
<213>

실시예 2 내지 4

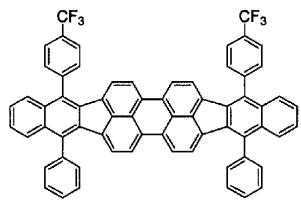
<215> 실시예 1에서, 도편트로서 화합물 (B-1) 대신에, 하기 화합물 (B-2) 내지 (B-4)를 사용한 것 이외는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하고, 평가했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.



(B - 2)



(B - 3)

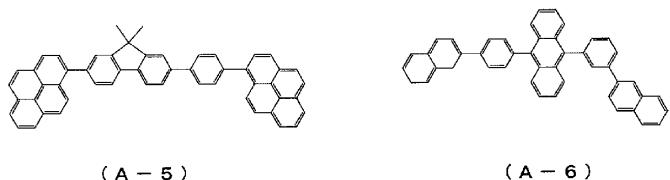
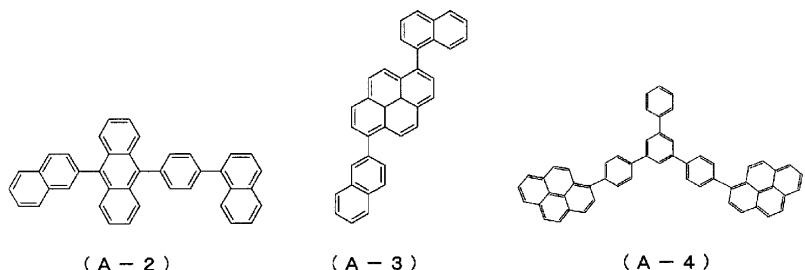


(B - 4)

<216>

실시예 5 내지 9

<218> 실시예 1에서, 호스트 재료로서 화합물 (A-1) 대신에, 하기 화합물 (A-2) 내지 (A-6)을 사용한 것 이외는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하고, 평가했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

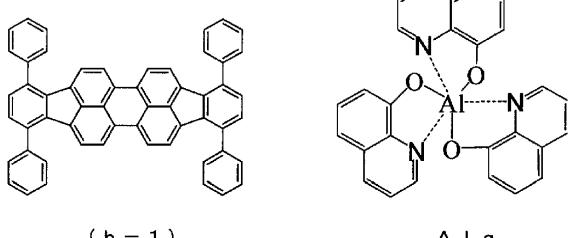


<219>

비교예 1

<221>

실시예 1에서, 도편트로서 화합물 (B-1) 대신에, 하기 화합물 (b-1)을 사용하고, 전자 수송층의 전자 수송 재료로서 하기 Alq₃을 사용한 것 이외는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하고, 평가했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

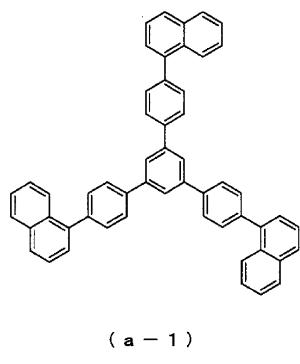


<222>

비교예 2

<224>

실시예 1에서, 호스트 재료로서 화합물 (A-1) 대신에, 하기 화합물 (a-1)을 사용한 것 이외는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하고, 평가했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.



<225>

표 1

	호스트 재료	도편트	전자 수송 재료	구동전압 (V)	발광효율 (cd/A)	색도 (x,y)	80% 수명 (시간)
실시예 1	A-1	B-1	C-1	4.1	11.4	(0.67,0.33)	2300
실시예 2	A-1	B-2	C-1	4.1	11.3	(0.67,0.32)	2100
실시예 3	A-1	B-3	C-1	4.2	10.98	(0.66,0.33)	2000
실시예 4	A-1	B-4	C-1	4.3	11.2	(0.67,0.34)	1950
실시예 5	A-2	B-1	C-1	4.7	9.16	(0.65,0.33)	1350
실시예 6	A-3	B-1	C-1	4.9	8.01	(0.67,0.33)	1170
실시예 7	A-4	B-1	C-1	4.8	8.35	(0.67,0.33)	1410
실시예 8	A-5	B-1	C-1	4.2	8.16	(0.65,0.33)	1510
실시예 9	A-6	B-1	C-1	4.4	8.22	(0.65,0.33)	1230
비교예 1	A-1	b-1	Alq3	5.1	7.67	(0.62,0.38)	360
비교예 2	a-1	B-1	Alq3	6.4	3.40	(0.58,0.38)	90

<226>

산업상 이용 가능성

<227>

이상 상세하게 설명한 바와 같이, 본 발명의 유기 EL 소자는 고발광 효율, 장수명이며, 등색 내지 적색 발광이 얻어진다. 이 때문에, 실용적인 유기 EL 소자로서 유용하며, 특히 풀 컬러용의 디스플레이에 적합하다.