



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0074925  
(43) 공개일자 2014년06월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*CO9K 11/06* (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7009195
- (22) 출원일자(국제) 2012년07월19일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년04월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/068292
- (87) 국제공개번호 WO 2013/038804  
국제공개일자 2013년03월21일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2011-198704 2011년09월12일 일본(JP)

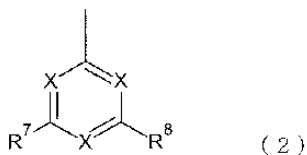
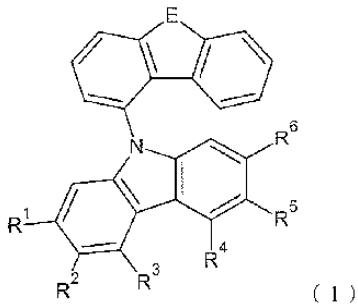
- (71) 출원인  
신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시카이가이사  
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14반 1고
- (72) 발명자  
타다 마사시  
일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자  
나카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠가가쿠 가부  
시카이가이사 내  
카이 타카히로  
일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자  
나카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠가가쿠 가부  
시카이가이사 내
- (74) 대리인  
윤동열

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **유기 전계 발광 소자**

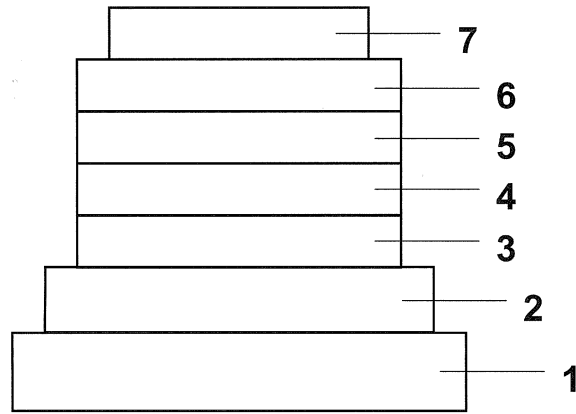
**(57) 요약**

소자의 발광 효율을 개선하고, 구동 안정성을 충분히 확보하면서 간략한 구성을 가진 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)를 제공한다. 이 유기 전계 발광 소자는 기판 상에 적층된 양극과 음극 사이에 발광층을 가지는 유기 전계 발광 소자이며, 상기 발광층이, 인광 발광성 도펀트와 하기 식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물을 호스트 재료로서 함유한다.



식(1)에서 E는 산소 또는 황이며, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>6</sup>은 각각 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 또는 식(2)로 표시되는 방향족기이다. 식(2)에서 X는 CR<sup>9</sup> 또는 질소이다.

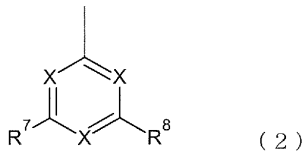
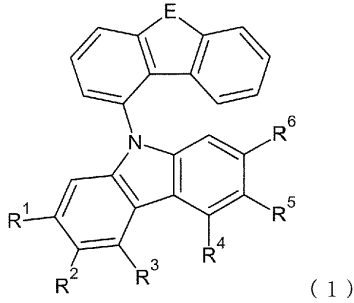
대표도 - 도1



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

기판 상에 양극, 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 발광층, 정공 수송층, 전자 수송층, 정공 저지층 및 전자 저지층으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 층에 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물을 함유시킨 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.



일반식(1) 중  $R^1$  내지  $R^6$ 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 3~11의 시클로알킬기, 또는 일반식(2)로 표시되는 방향족기를 나타내고,  $R^1$  내지  $R^6$  중 적어도 1개는 일반식(2)로 표시되는 방향족기이다. X는 각각 독립적으로  $CR^9$  또는 질소를 나타내고,  $R^7$  내지  $R^9$ 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 3~11의 시클로알킬기, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 또는 탄소수 3~17의 방향족 복소환기를 나타내는데, 상기 방향족 탄화수소기 및 상기 방향족 복소환기는 치환기를 가져도 된다. E는 산소 또는 황을 나타낸다.

**청구항 2**

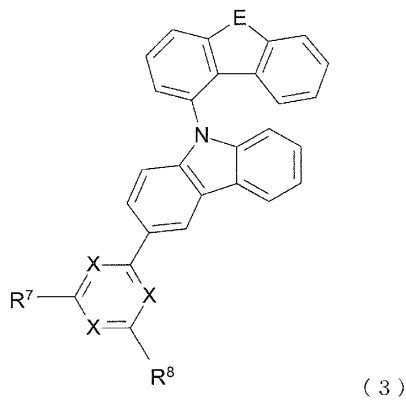
제1항에 있어서,

일반식(1) 중  $R^2$ 가 일반식(2)로 표시되는 방향족기인 유기 전계 발광 소자.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 카르바졸 화합물이, 하기 일반식(3)으로 표시되는 카르바졸 화합물인 유기 전계 발광 소자.

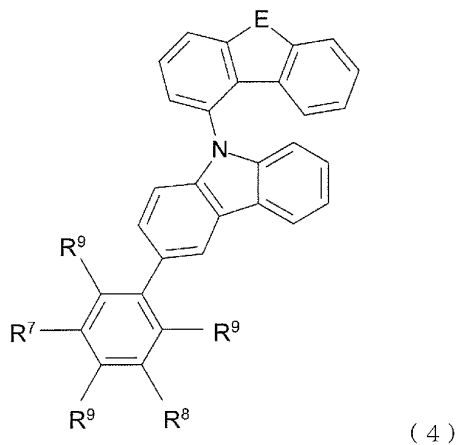


일반식(3) 중 X, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 및 E는 일반식(1) 및 (2) 중의 X, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 및 E와 같은 의미이다.

**청구항 4**

제3항에 있어서,

상기 카르바졸 화합물이, 하기 일반식(4)로 표시되는 카르바졸 화합물인 유기 전계 발광 소자.



일반식(4) 중 R<sup>7</sup> 내지 R<sup>8</sup> 및 E는 일반식(3) 중의 R<sup>7</sup> 내지 R<sup>8</sup> 및 E와 같은 의미이다. R<sup>9</sup>는 R<sup>7</sup>과 같은 의미이며, 복수의 R<sup>9</sup>는 같거나 달라도 된다.

**청구항 5**

제4항에 있어서,

일반식(4) 중 R<sup>7</sup> 내지 R<sup>9</sup>가 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 3~11의 시클로알킬기, 탄소수 6~18의 미치환의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~17의 미치환의 방향족 복소환기, 또는 상기 미치환의 방향족 탄화수소기 또는 상기 미치환의 방향족 복소환기에, 치환기를 가지는 치환 방향족 탄화수소기 또는 치환 방향족 복소환기이며, 상기 치환기가 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 3~10의 시클로알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 탄소수 2~7의 아실기, 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 12~24의 디아릴아미노기에서 선택되는 1종인 유기 전계 발광 소자.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 카르바졸 화합물을 함유시킨 층이, 인광 발광 도펀트를 함유하는 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계

발광 소자.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 신규한 유기 전계 발광 소자용 재료를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 자세하게는 유기 화합물로 이루어지는 발광층에 전계 인가시, 광을 방출하는 박막형 디바이스에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 일반적으로 유기 전계 발광 소자(이하, 유기 EL 소자라고 함)는 그 가장 간단한 구조로서 발광층 및 상기 층을 사이에 낀 한 쌍의 대향전극으로 구성되어 있다. 즉, 유기 EL 소자에서는 양쪽 전극간에 전계가 인가되면, 음극 으로부터 전자가 주입되고 양극으로부터 정공이 주입되며, 이들이 발광층에서 재결합하여 광을 방출하는 현상을 이용한다.

[0003] 최근 유기 박막을 이용한 유기 EL 소자의 개발이 이루어지게 되었다. 특히 발광 효율을 높이기 위해 전극으로부터 캐리어 주입의 효율 향상을 목적으로 해서 전극의 종류를 최적화하고, 방향족 디아민으로 이루어지는 정공 수송층과 8-하이드록시퀴놀린알루미늄 착체(이하, Alq3라고 함)로 이루어지는 발광층을 전극간에 박막으로서 마련한 소자의 개발로 인해, 종래의 안트라센 등의 단결정을 이용한 소자와 비교해서 대폭적으로 발광 효율이 개선된 점에서 자발광·고속 응답성과 같은 특징을 가진 고성능 플랫 패널에의 실용화를 목표로 진행되어 왔다.

[0004] 또한 소자의 발광 효율을 올리는 시도로서, 형광이 아니라 인광을 이용하는 것도 검토되고 있다. 상기의 방향족 디아민으로 이루어지는 정공 수송층과 Alq3로 이루어지는 발광층을 마련한 소자를 비롯한 많은 소자가 형광 발광을 이용한 것이었는데, 인광 발광을 이용하는, 즉 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 이용함으로써 종래의 형광(일중항)을 이용한 소자에 비해 3~4배 정도의 효율 향상이 기대된다. 이러한 목적을 위해 쿠마린 유도체나 벤조페논 유도체를 발광층으로 하는 것이 검토되어 왔지만 매우 낮은 휘도밖에 얻어지지 않았다. 또한 삼중항 상태를 이용하는 시도로서 유로퓸 착체를 이용하는 것이 검토되어 왔지만, 이것도 고효율의 발광에는 이르지 않았다. 최근에는 특허문헌 1에 제시된 바와 같이 발광의 고효율화나 장수명화를 목적으로 이리듐 착체 등의 유기 금속 착체를 중심으로 연구가 다수 이루어지고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0005] (특허문헌 0001) 일본국 공표특허공보 2003-515897호
- (특허문헌 0002) 일본국 공개특허공보 2001-313178호
- (특허문헌 0003) W02009/008100호 공보
- (특허문헌 0004) 일본국 공표특허공보 2011-509247호
- (특허문헌 0005) W02011/057706호 공보

**발명의 내용**

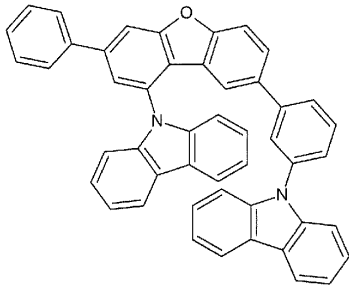
**해결하려는 과제**

[0006] 높은 발광 효율을 얻기 위해서는 상기 도펀트 재료와 동시에, 사용하는 호스트 재료가 중요해진다. 호스트 재료로서 제안되어 있는 대표적인 것으로서, 특허문헌 2에 소개되어 있는 카르바졸 화합물의 4,4'-비스(9-카르바졸릴)비페닐(이하, CBP라고 함)을 들 수 있다. CBP는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 착체(이하, Ir(ppy)3라고 함)로 대표되는 녹색 인광 발광 재료의 호스트 재료로서 사용했을 경우, CBP는 정공을 흘려보내기 쉽고 전자를 흘려보내기 어려운 특성상, 전하 주입 밸런스가 무너져 파잉 정공이 전자 수송층측으로 유출되고, 결과적으로 Ir(ppy)3로부터의 발광 효율이 저하된다.

[0007] 전술한 바와 같이, 유기 EL 소자에서 높은 발광 효율을 얻기 위해서는 높은 삼중항 여기 에너지를 가지면서, 양

쪽 전하(정공·전자) 주입 수송 특성에 있어서 균형이 잡힌 호스트 재료가 필요하다. 또한 전기 화학적으로 안정적이고 높은 내열성과 함께 뛰어난 어모퍼스(amorphous) 안정성을 구비한 화합물이 요망되고 있어, 한층 더 개량이 요구되고 있다.

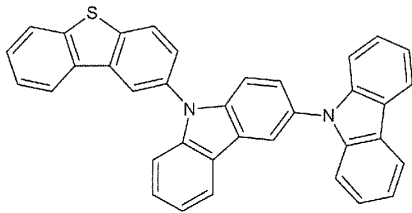
[0008] 특허문헌 3에는 유기 EL 소자의 호스트 재료로서 이하에 나타낸 것과 같은 카르바졸 화합물이 개시되어 있다.



[0009]

[0010] 그러나 이 카르바졸 유도체는 디벤조푸란의 3,7위치에 페닐기를 가지기 때문에 충분한 발광 효율이 얻어지지 않을 것으로 추정된다.

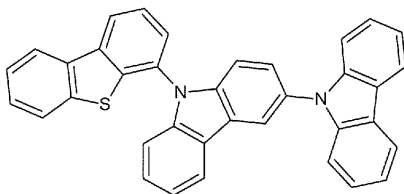
[0011] 특허문헌 4에는 유기 EL 소자의 호스트 재료로서 이하에 나타낸 것과 같은 카르바졸 화합물이 개시되어 있다.



[0012]

[0013] 그러나 상기 화합물은 디벤조티오펜의 2위치에 카르바졸을 도입한 화합물을 개시할 뿐이며, 디벤조티오펜 혹은 디벤조푸란의 1위치에 카르바졸을 도입한 본 발명의 화합물을 이용한 유기 EL 소자의 유용성을 개시한 것은 아니다.

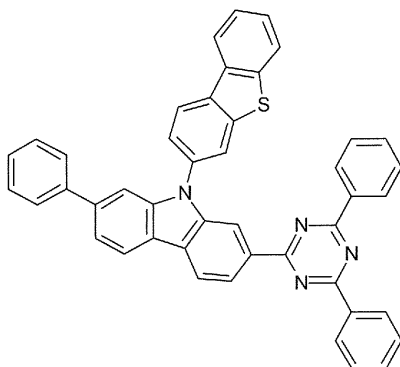
[0014] 특허문헌 4에는 유기 EL 소자의 호스트 재료로서 이하에 나타낸 것과 같은 카르바졸 화합물이 개시되어 있다.



[0015]

[0016] 그러나 상기 화합물은 디벤조티오펜의 4위치에 카르바졸을 도입한 화합물을 개시할 뿐이며, 디벤조티오펜 혹은 디벤조푸란의 1위치에 카르바졸을 도입한 화합물을 이용한 유기 EL 소자의 유용성을 개시한 것은 아니다.

[0017] 특허문헌 5에는 유기 EL 소자의 호스트 재료로서 이하에 나타낸 것과 같은 카르바졸 화합물이 개시되어 있다.



[0018]

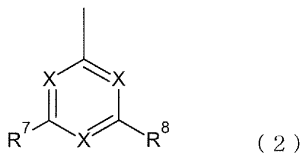
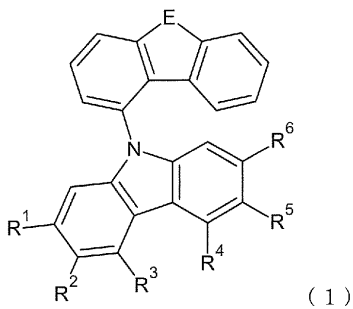
[0019] 그러나 상기 화합물은 함질소 6원환과 카르바졸을 도입한 화합물을 특징으로 하는 것이며, 디벤조티오펜의 3위치에 치환한 화합물을 개시하지만, 디벤조티오펜 혹은 디벤조푸란의 1위치에 카르바졸을 도입한 화합물을 사용한 유기 EL 소자의 유용성을 개시한 것은 아니다.

[0020] 유기 EL 소자를 플랫 패널 디스플레이 등의 표시 소자에 응용하기 위해서는 소자의 발광 효율을 개선함과 동시에 구동시의 안정성을 충분히 확보할 필요가 있다. 본 발명은 상기 실정을 감안하여 고효율이면서 높은 구동 안정성을 가진 실용상 유용한 유기 EL 소자 및 그것에 적합한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0021] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 디벤조티오펜 혹은 디벤조푸란의 1위치에 카르바졸기를 가지면서, 이 카르바졸기의 2위치~7위치의 위치에 특정한 치환기를 가지는 화합물을 유기 EL 소자로서 이용함으로써 뛰어난 특성을 나타내는 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0022] 본 발명은 기관 상에 양극, 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 발광층, 정공 수송층, 전자 수송층, 정공 저지층, 및 전자 저지층으로 이루어진 균에서 선택되는 적어도 하나의 층에 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물을 사용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

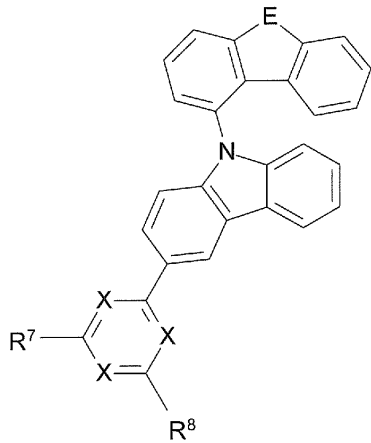


[0023]

[0024] 일반식(1) 중 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>6</sup>은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 3~11의 시클로알킬기, 또는 일반식(2)로 표시되는 방향족기를 나타내고, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>6</sup> 중 적어도 1개는 일반식(2)로 표시되는 방향족기이다. X는 각각 독립적으로 CR<sup>9</sup> 또는 질소를 나타낸다. R<sup>7</sup> 내지 R<sup>9</sup>는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 3~11의 시클로알킬기, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 또는 탄소수 3~17의 방향족 복소환기를 나타내는데, 상기 방향족 탄화수소기, 및 방향족 복소환기는 치환기를 가져도 된다. E는 산소 또는 황을 나타낸다.

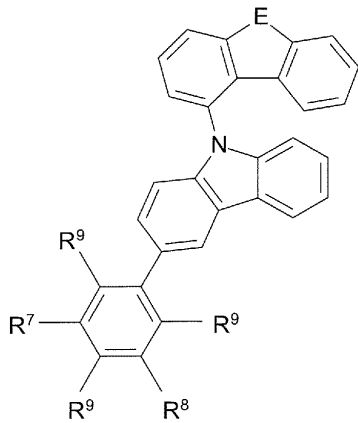
[0025] 일반식(1) 중 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>6</sup> 중 적어도 1개는 일반식(2)로 표시되는 1가의 방향족기인데, R<sup>2</sup>가 일반식(2)로 표시되는 방향족기인 것이 바람직하다.

[0026] 또한 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물이, 일반식(3)으로 표시되는 카르바졸 화합물인 것이 바람직하고, 일반식(4)로 표시되는 카르바졸 화합물인 것이 보다 바람직하다.



( 3 )

[0027]



( 4 )

[0028]

[0029] 일반식(1)~(4) 중 같은 기호는 같은 의미를 가진다. 따라서 X, R<sup>7</sup> 내지 R<sup>9</sup> 및 E의 의미는 일반식(1)~(2)에서 설명되어 있다. 한편, 일반식(4)에서 복수의 R<sup>9</sup>는 같거나 달라도 된다.

[0030]

일반식(4) 중 R<sup>7</sup> 내지 R<sup>9</sup>는 상기와 같지만, R<sup>7</sup> 내지 R<sup>9</sup>가 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 3~11의 시클로알킬기, 미치환의 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기 또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족 복소환기인 것이 바람직하고, 이들 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기에 치환기를 가지는 치환 방향족 탄화수소기 또는 치환 방향족 복소환기인 것도 바람직하다. 상기 치환기로는 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 3~10의 시클로알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 탄소수 2~7의 아실기, 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 12~24의 디아릴아미노기인 것이 바람직하다. 또한 방향족 복소환기는 합질소 6원환이 아닌 미치환의 탄소수 3~17의 방향족 복소환기인 것이 바람직하고, 이 방향족 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다. 탄소수를 계산할 때, 치환 방향족 탄화수소기 또는 치환 방향족 복소환기의 경우, 치환기의 탄소수는 포함하지 않는 것으로 한다. 그러나 치환기의 탄소수를 포함시킨 수가 상기 범위 내에 있는 것이 바람직하다.

[0031]

또한 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물과 인광 발광 도펀트를 함유하는 발광층을 가지는 것이 바람직하다.

**도면의 간단한 설명**

[0032]

도 1은 유기 EL 소자의 하나의 구조예를 나타내는 단면도이다.

도 2는 카르바졸 화합물 8의 <sup>1</sup>H-NMR 차트를 나타낸다.

도 3은 카르바졸 화합물 49의 <sup>1</sup>H-NMR 차트를 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0033]

본 발명의 유기 전계 발광 소자는 상기 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물을 특정 층에 함유한다. 일반식

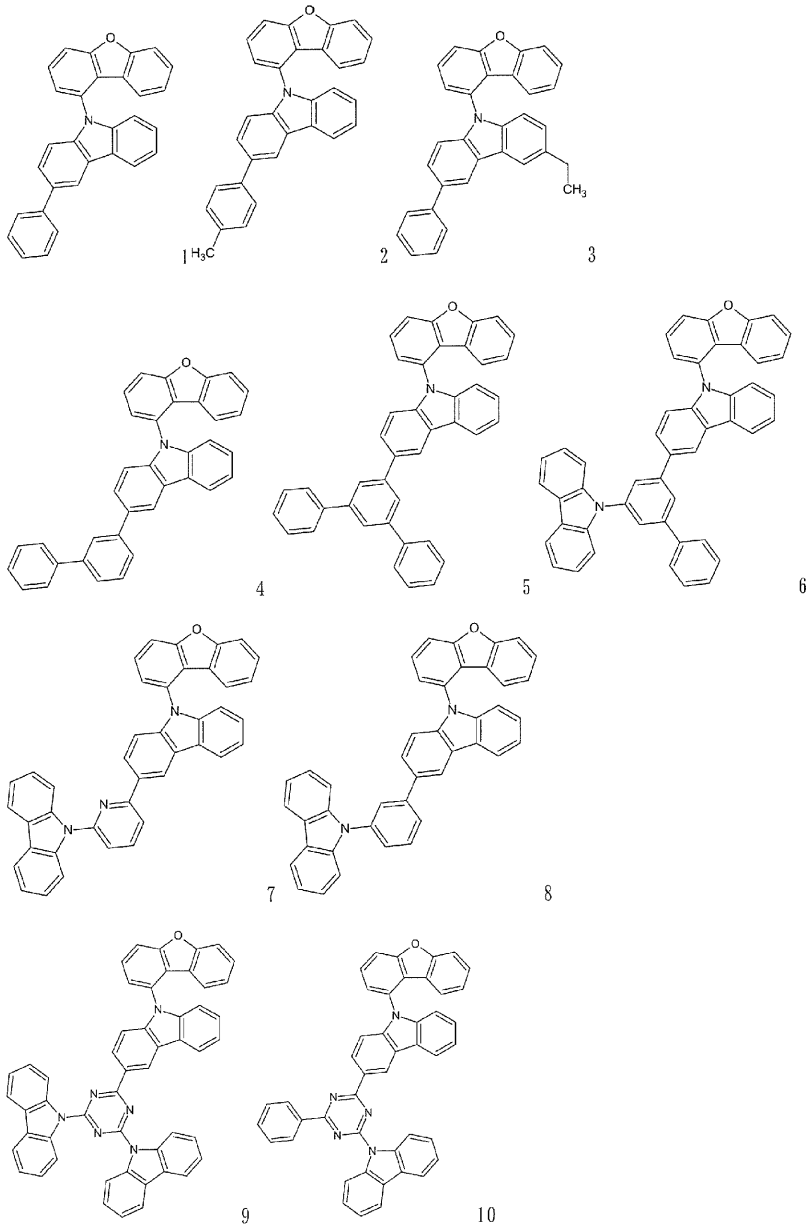


(1)로 표시되는 카르바졸 화합물에는 일반식(3) 또는 (4)로 표시되는 카르바졸 화합물이 있다. 일반식(1)에서  $R^1$  내지  $R^6$  중 적어도 1개는 일반식(2)로 표시되는 방향족기이다.

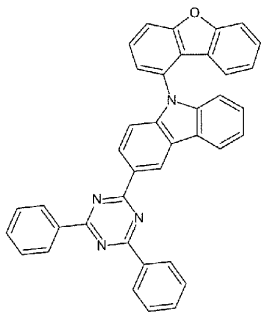
- [0034] 일반식(1)에서  $R^1$  내지  $R^6$ 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 3~11의 시클로알킬기, 일반식(2)로 표시되는 1개의 방향족기를 나타내고, 적어도 1개는 일반식(2)로 표시되는 방향족기이다. 바람직하게는  $R^2$ 를 일반식(2)로 표시되는 방향족기로 하는 것이 좋다.
- [0035] 일반식(2)~(3)에서 X는 각각 독립적으로  $CR^9$  또는 질소를 나타낸다. 또한 일반식(2)~(4)에서  $R^7$  내지  $R^9$ 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 3~11의 시클로알킬기, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 또는 탄소수 3~17의 방향족 복소환기를 나타낸다. 여기서 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 또는 탄소수 3~17의 방향족 복소환기는 치환기를 가질 수 있다.
- [0036]  $R^1$  내지  $R^9$ 가 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 3~11의 시클로알킬기일 경우, 이들의 구체예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 시클로헥실기, 메틸시클로헥실기 등을 들 수 있고, 직쇄여도 되고 분기되어 있어도 무방하다. 바람직하게는 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 3~8의 시클로알킬기이다. 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기이다.
- [0037] 다음으로  $R^7$  내지  $R^9$ 가 방향족 탄화수소기, 또는 방향족 복소환기일 경우에 대해서 설명한다.
- [0038] 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기는 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~17의 방향족 복소환기이다. 그 구체예로는 벤젠, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 페난트렌(phenanthrene), 플루오란텐, 피렌, 크리센(chrysene), 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴놀살린, 나프티리딘, 카르바졸, 아크리딘, 페난트롤린, 페나진(phenazine), 벤조푸란, 디벤조푸란, 크산텐, 옥사트렌, 페녹사진, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 티오크산텐, 티안트렌(thianthrene), 페녹사티인(phenoxathiine) 및 페노티아진에서 선택되는 방향족 화합물로부터 1개의 수소를 제거하고 생기는 1개의 기를 들 수 있고, 바람직하게는 벤젠, 인돌, 카르바졸, 벤조푸란, 디벤조푸란, 벤조티오펜 및 디벤조티오펜에서 선택되는 방향족 화합물로부터 1개의 수소를 제거하고 생기는 1개의 기이며, 보다 바람직하게는 벤젠, 및 카르바졸에서 선택되는 방향족 화합물로부터 1개의 수소를 제거하고 생기는 1개의 기이다.
- [0039] 상기 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기는 치환기를 가져도 되며, 치환기를 가질 경우, 치환기의 총 수는 1~10이다. 바람직하게는 1~6이며, 보다 바람직하게는 1~4이다. 또한 상기 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기가 2개 이상의 치환기를 가질 경우, 그들은 같거나 달라도 된다. 또한 상기 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기의 탄소수를 계산할 때, 치환기를 가질 경우, 그 치환기의 탄소수는 포함하지 않는다. 치환기의 탄소수를 포함시켜 계산할 경우, 탄소수는 방향족 탄화수소기의 경우에는 6~50의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 6~30이며, 방향족 복소환기의 경우에는 3~50의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~30이다.
- [0040] 이들의 바람직한 치환기로는 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 3~10의 시클로알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 탄소수 2~7의 아실기, 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 12~24의 디아릴아미노기를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 3~8의 시클로알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 탄소수 2~5의 아실기, 탄소수 6~10의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 12~20의 디아릴아미노기를 들 수 있고, 구체예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 메틸시클로헥실기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 헥실옥시기, 아세틸기, 프로피오닐기, 페닐기, 톨릴기, 나프틸기, 디페닐아미노기, 디나프틸아미노기 등을 예시할 수 있다.
- [0041] 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물은 바람직하게는 상기 일반식(3) 또는 (4)로 표시된다. 일반식(1), (3) 및 (4)에서 E는 산소 또는 황을 나타낸다. 일반식(3) 및 (4)에서  $R^7$  내지  $R^9$ 는 상기에서 설명한 대로이다.
- [0042] 일반식(4)에서  $R^7$  내지  $R^9$ 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 3~11의 시클로알킬기, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 또는 탄소수 3~17의 방향족 복소환기이지만, 탄소수 3~17의 방향족 복소환기의 경우에는 함질소 6원환이 아닌 것이 바람직하다.
- [0043] 여기서 함질소 6원환이 아닌 치환 또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족 복소환기로는 치환 또는 미치환의 탄소수 6~17의 축합 방향족 복소환기인 것이 바람직하다. 이러한 방향족 복소환기는 함질소 6원환이 아닌 것을 제

외하고, 상기에서 설명한 방향족 복소환기와 같다.

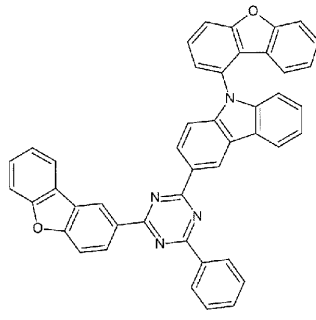
[0044] 일반식(1)로 표시되는 화합물의 구체적인 예를 이하에 제시하지만, 이 예시 화합물들에 한정되는 것은 아니다.



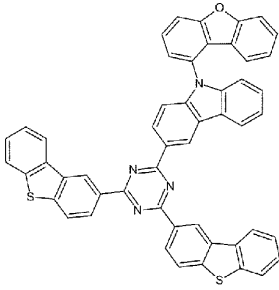
[0045]



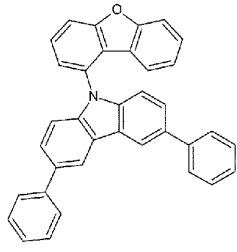
11



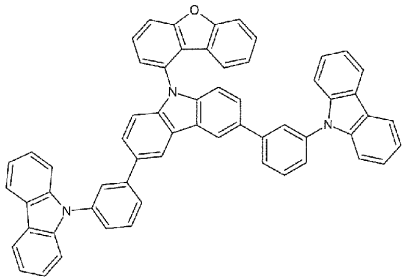
12



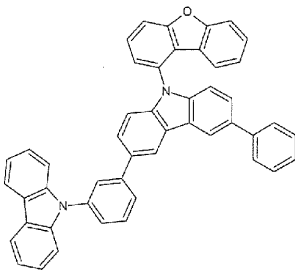
13



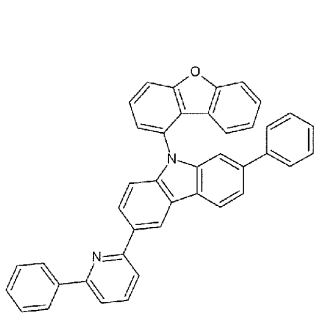
14



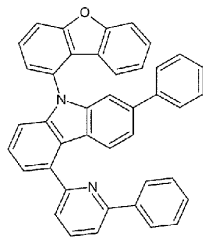
15



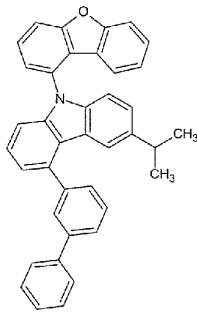
16



17

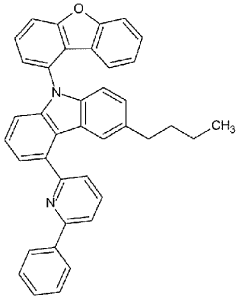


18

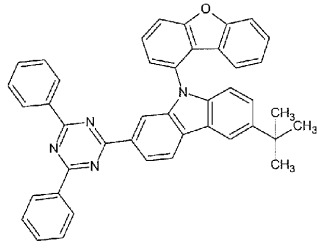


19

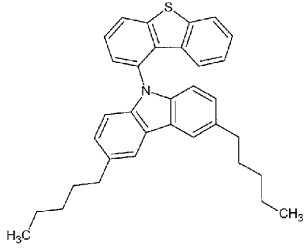
[0046]



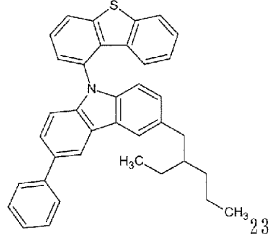
20



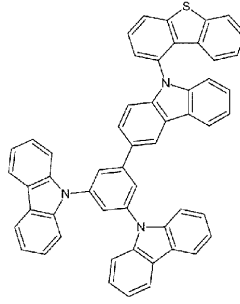
21



22

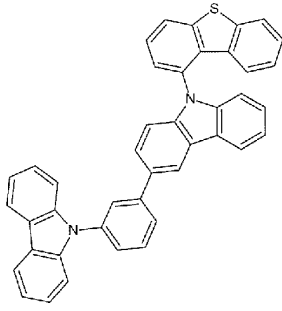


23

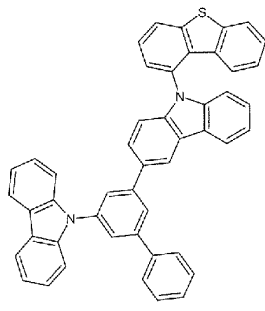


24

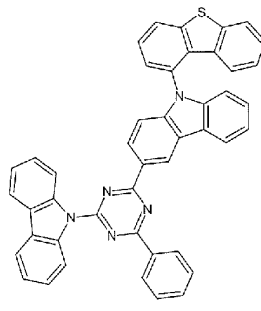
[0047]



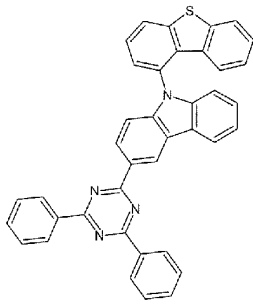
25



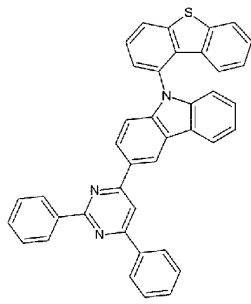
26



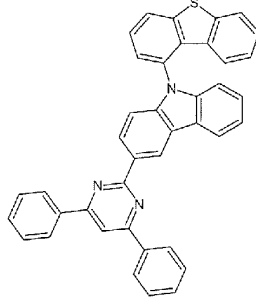
27



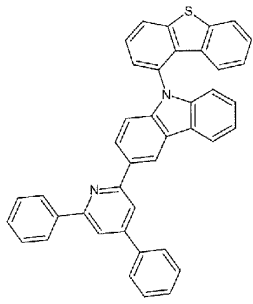
28



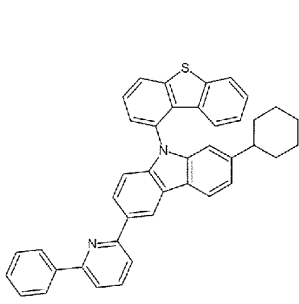
29



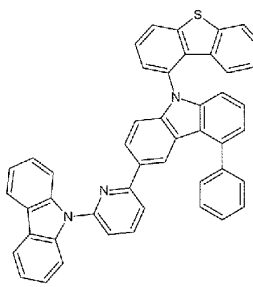
30



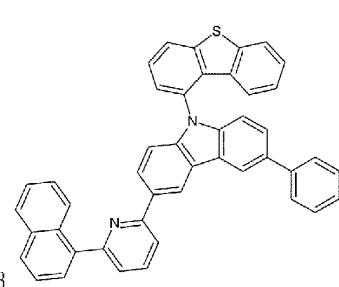
31



32

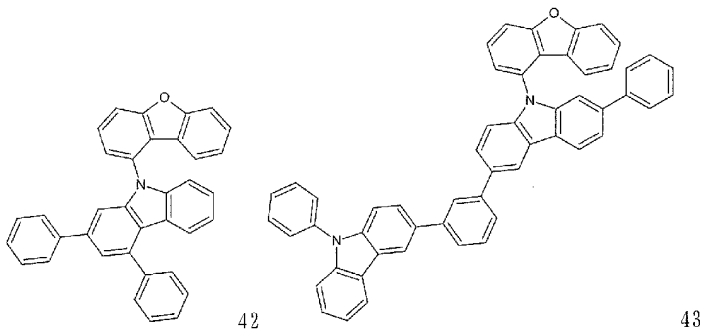
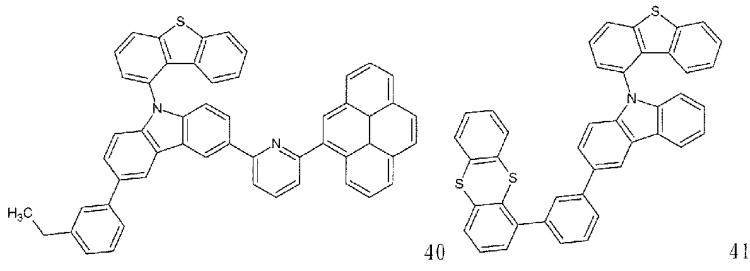
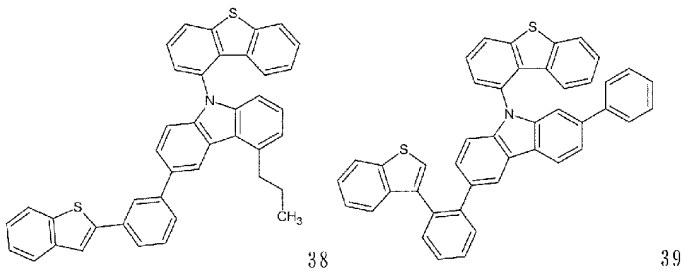
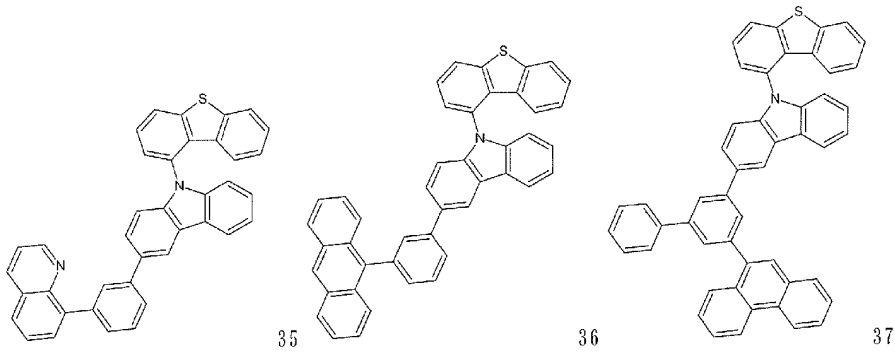


33

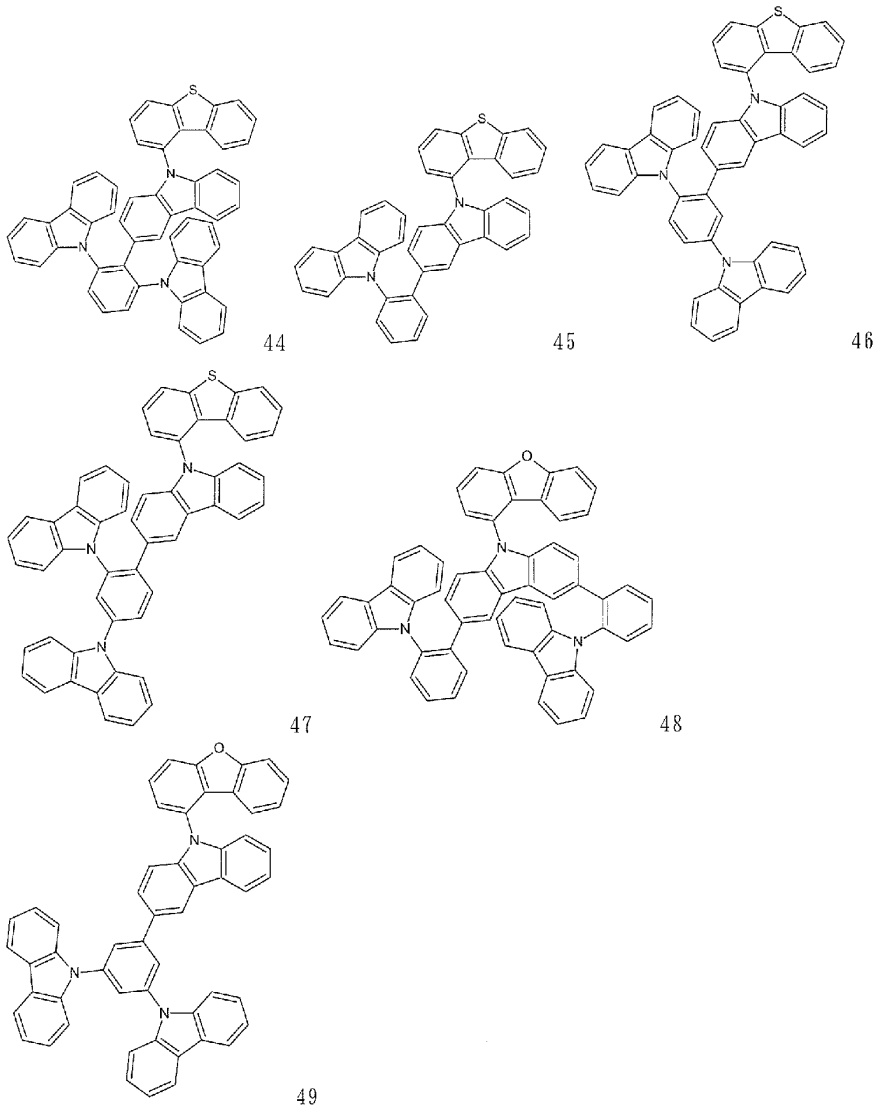


34

[0048]



[0049]



[0050]

[0051]

상기 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물은 기관 상에 양극, 복수의 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 EL 소자의 적어도 1개의 유기층에 함유시킴으로써 뛰어난 유기 전계 발광 소자를 부여한다. 유기층은 적어도 발광층을 가지는 것이 바람직하고, 그 밖에 정공 수송층, 전자 수송층, 정공 저지층 또는 전자 저지층을 가지는 것이 바람직하다. 카르바졸 화합물을 함유시키는 유기층으로는 발광층, 정공 수송층, 전자 수송층, 정공 저지층, 또는 전자 저지층이 적합하다. 보다 바람직하게는 인광 발광 도펀트를 함유하는 발광층의 호스트 재료로서 함유시키는 것이 좋다.

[0052]

본 발명의 유기 EL 소자는 기관 상에 적층된 양극과 음극 사이에, 적어도 하나의 발광층을 가지는 유기층을 가지면서, 또한 적어도 하나의 유기층은 상기 카르바졸 화합물을 포함한다. 유리하게는, 인광 발광 도펀트와 함께 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물을 발광층 중에 포함한다.

[0053]

다음으로 본 발명의 유기 EL 소자의 구조에 대하여 도면을 참조하면서 설명하지만, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조는 도시된 것에 전혀 한정되지 않는다.

[0054]

도 1은 일반적인 유기 EL 소자의 구조예를 나타내는 단면도이며, 1은 기관, 2는 양극, 3은 정공 주입층, 4는 정공 수송층, 5는 발광층, 6은 전자 수송층, 7은 음극을 각각 나타낸다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는 발광층과 인접하여 여기자 저지층을 가져도 되고, 또한 발광층과 정공 주입층 사이에 전자 저지층을 가져도 된다. 여기자 저지층은 발광층의 양극측, 음극측 어느 것에도 삽입할 수 있고, 양쪽 동시에 삽입하는 것도 가능하다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는 기관, 양극, 발광층 및 음극을 필수 층으로서 가지지만, 필수 층 이외의 층으로 정공주입 수송층, 전자주입 수송층을 가지는 것이 좋고, 또한 발광층과 전자주입 수송층 사이에 정공 저지층을 가지는 것이 좋다. 한편, 정공주입 수송층은 정공 주입층과 정공 수송층 중 어느 하나 또는 양자를 의미하고, 전자주입 수송층은 전자 주입층과 전자 수송층 중 어느 하나 또는 양자를 의미한다.

- [0055] 한편, 도 1과는 반대인 구조, 즉 기관(1) 상에 음극(7), 전자 수송층(6), 발광층(5), 정공 수송층(4), 양극(2)의 순으로 적층하는 것도 가능하며, 이 경우도 필요에 따라 층을 추가하거나 생략할 수 있다.
- [0056] -기관-
- [0057] 본 발명의 유기 EL 소자는 기관에 지지되어 있는 것이 바람직하다. 이 기관에 대해서는 특별히 제한은 없으며, 종래부터 유기 EL 소자에 관용되고 있는 것이면 되는데, 예를 들면 유리, 투명 플라스틱, 석영 등으로 이루어지는 것을 사용할 수 있다.
- [0058] -양극-
- [0059] 유기 EL 소자의 양극으로는 일 함수가 큰(4eV 이상) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 바람직하게 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로는 Au 등의 금속, CuI, 인듐틴옥사이드(ITO), SnO<sub>2</sub>, ZnO 등의 도전성 투명재료를 들 수 있다. 또한 IDIXO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO) 등 비정질이고 투명 도전막을 제작할 수 있는 재료를 사용해도 된다. 양극은 이 전극 물질들을 증착이나 스퍼터링 등의 방법으로 박막을 형성시켜, 포토리소그래피법으로 원하는 형상의 패턴을 형성해도 되고, 혹은 패턴 정밀도를 그다지 요하지 않을 경우에는(100 $\mu$ m이상 정도), 상기 전극 물질의 증착이나 스퍼터링시에 원하는 형상의 마스크를 통해 패턴을 형성해도 된다. 혹은 유기 도전성 화합물과 같이 도포 가능한 물질을 사용할 경우에는 인쇄 방식, 코팅 방식 등 습식 성막법을 이용할 수도 있다. 이 양극으로부터 발광을 추출할 경우에는 투과율을 10%보다 크게 하는 것이 바람직하고, 또 양극으로서의 시트 저항은 수백 $\Omega$ /□ 이하가 바람직하다. 또한 막두께는 재료에 따라 다르지만, 보통 10~1000nm, 바람직하게는 10~200nm의 범위에서 선택된다.
- [0060] -음극-
- [0061] 한편, 음극으로는 일 함수가 작은(4eV 이하) 금속(전자 주입성 금속이라고 칭함), 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로는 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘/구리 혼합물, 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 혼합물, 인듐, 리튬/알루미늄 혼합물, 희토류 금속 등을 들 수 있다. 이 중에서 전자 주입성 및 산화 등에 대한 내구성의 점에서, 전자 주입성 금속과 이것보다 일 함수의 값이 크고 안정된 금속인 제2금속과의 혼합물, 예를 들면 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 혼합물, 리튬/알루미늄 혼합물, 알루미늄 등이 바람직하다. 음극은 이 전극 물질들을 증착이나 스퍼터링 등의 방법으로 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다. 또한 음극으로서의 시트 저항은 수백 $\Omega$ /□ 이하가 바람직하고, 막두께는 보통 10nm~5 $\mu$ m, 바람직하게는 50~200nm의 범위에서 선택된다. 한편, 발광한 광을 투과시키기 위해, 유기 EL 소자의 양극 또는 음극 중 어느 한쪽이 투명 또는 반투명이면 발광 휘도가 향상되므로 유리하다.
- [0062] 또한 음극에 상기 금속을 1~20nm의 막두께로 제작한 후에, 양극의 설명에서 예로 든 도전성 투명재료를 그 위에 제작함으로써, 투명 또는 반투명의 음극을 제작할 수 있고, 이것을 응용함으로써 양극과 음극 모두 투과성을 가지는 소자를 제작할 수 있다.
- [0063] -발광층-
- [0064] 발광층은 인광 발광층이며, 인광 발광 도펀트와 호스트 재료를 포함한다. 인광 발광 도펀트 재료로는 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 유기 금속 착체를 함유하는 것이 좋다. 구체적으로는 이하의 특허공보에 기재되어 있는 화합물을 들 수 있지만, 이 화합물들에 한정되지 않는다. 이하에, 특허공보 등의 번호를 기재한다.
- [0065] W02009-073245호 공보, W02009-046266호 공보, W02007-095118호 공보, W02008-156879호 공보, W02008-140657호 공보, US2008-261076호 공보, 일본공표특허 2008-542203호 공보, W02008-054584호 공보, 일본공표특허 2008-505925호 공보, 일본공표특허 2007-522126호 공보, 일본공표특허 2004-506305호 공보, 일본공표특허 2006-513278호 공보, 일본공표특허 2006-50596호 공보, W02006-046980호 공보, W02005113704호 공보, US2005-260449호 공보, US2005-2260448호 공보, US2005-214576호 공보, W02005-076380호 공보, US2005-119485호 공보, W02004-045001호 공보, W02004-045000호 공보, W02006-100888호 공보, W02007-004380호 공보, W02007-023659호 공보, W02008-035664호 공보, 일본공개특허 2003-272861호 공보, 일본공개특허 2004-111193호 공보, 일본공개특허 2004-319438호 공보, 일본공개특허 2007-2080호 공보, 일본공개특허 2007-9009호 공보, 일본공개특허 2007-227948호 공보, 일본공개특허 2008-91906호 공보, 일본공개특허 2008-311607호 공보, 일본공개특허 2009-

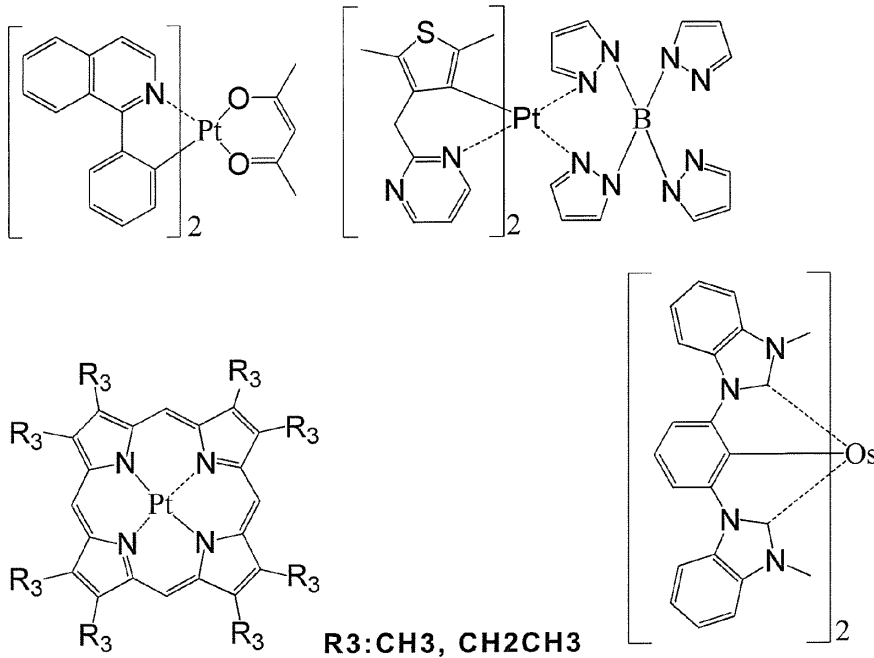


19121호 공보, 일본공개특허 2009-46601호 공보, 일본공개특허 2009-114369호 공보, 일본공개특허 2003-253128호 공보, 일본공개특허 2003-253129호 공보, 일본공개특허 2003-253145호 공보, 일본공개특허 2005-38847호 공보, 일본공개특허 2005-82598호 공보, 일본공개특허 2005-139185호 공보, 일본공개특허 2005-187473호 공보, 일본공개특허 2005-220136호 공보, 일본공개특허 2006-63080호 공보, 일본공개특허 2006-104201호 공보, 일본공개특허 2006-111623호 공보, 일본공개특허 2006-213720호 공보, 일본공개특허 2006-290891호 공보, 일본공개특허 2006-298899호 공보, 일본공개특허 2006-298900호 공보, W02007-018067호 공보, W02007/058080호 공보, W02007-058104호 공보, 일본공개특허 2006-131561호 공보, 일본공개특허 2008-239565호 공보, 일본공개특허 2008-266163호 공보, 일본공개특허 2009-57367호 공보, 일본공개특허 2002-117978호 공보, 일본공개특허 2003-123982호 공보, 일본공개특허 2003-133074호 공보, 일본공개특허 2006-93542호 공보, 일본공개특허 2006-131524호 공보, 일본공개특허 2006-261623호 공보, 일본공개특허 2006-303383호 공보, 일본공개특허 2006-303394호 공보, 일본공개특허 2006-310479호 공보, 일본공개특허 2007-88105호 공보, 일본공개특허 2007-258550호 공보, 일본공개특허 2007-324309호 공보, 일본공개특허 2008-270737호 공보, 일본공개특허 2009-96800호 공보, 일본공개특허 2009-161524호 공보, W02008-050733호 공보, 일본공개특허 2003-73387호 공보, 일본공개특허 2004-59433호 공보, 일본공개특허 2004-155709호 공보, 일본공개특허 2006-104132호 공보, 일본공개특허 2008-37848호 공보, 일본공개특허 2008-133212호 공보, 일본공개특허 2009-57304호 공보, 일본공개특허 2009-286716호 공보, 일본공개특허 2010-83852호 공보, 일본공표특허 2009-532546호 공보, 일본공표특허 2009-536681호 공보, 일본공표특허 2009-542026호 공보 등.

[0066]

바람직한 인광 발광 도펀트로는 Ir 등의 귀금속 원소를 중심 금속으로 가지는 Ir(ppy)<sub>3</sub> 등의 착체류, Ir(bt)<sub>2</sub>·acac<sub>3</sub> 등의 착체류, PtOEt<sub>3</sub> 등의 착체류를 들 수 있다. 이 착체류들의 구체예를 이하에 제시하지만, 하기 화합물에 한정되지 않는다.





[0068]

[0069]

상기 인광 발광 도펀트가 발광층 중에 함유되는 양은 0.1~50중량%인 것이 바람직하고, 1~30중량%의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.

[0070]

발광층에서의 호스트 재료로는 상기 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나 상기 카르바졸 화합물을 발광층 이외의 다른 어느 유기층에 사용할 경우, 발광층에 사용하는 재료는 카르바졸 화합물 이외의 기타 호스트 재료여도 된다. 또한 카르바졸 화합물과 기타 호스트 재료를 병용해도 된다. 또, 공지의 호스트 재료를 복수 종류 병용해서 사용해도 된다.

[0071]

사용 가능한 공지의 호스트 화합물로는 정공 수송능, 전자 수송능을 가지면서, 발광의 장파장화를 막고, 또한 높은 유리전이온도를 가진 화합물인 것이 바람직하다.

[0072]

이러한 기타 호스트 재료는 다수의 특허문헌 등에 의해 알려져 있으므로 그 중에서 선택할 수 있다. 호스트 재료의 구체예로는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 인돌 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 트리아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘(chalcone) 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존(hydrazone) 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 방향족 제3아민 화합물, 스티릴아민 화합물, 방향족 디메틸리덴계 화합물, 포르피린계 화합물, 안트라퀴노디메탄 유도체, 안트론 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드 유도체, 나프탈렌페릴렌 등의 복소환 테트라카르복실산무수물, 프탈로시아닌 유도체, 8-퀴놀리놀 유도체의 금속 착체나 메탈프탈로시아닌, 벤조옥사졸이나 벤조티아졸 유도체의 금속 착체로 대표되는 각종 금속 착체, 폴리실란계 화합물, 폴리(N-비닐카르바졸) 유도체, 아닐린계 공중합체, 티오펜 올리고머, 폴리티오펜 유도체, 폴리페닐렌 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체 등의 고분자 화합물 등을 들 수 있다.

[0073]

-주입층-

[0074]

주입층이란, 구동 전압 저하나 발광 휘도 향상을 위해 전극과 유기층 사이에 마련되는 층으로, 정공 주입층과 전자 주입층이 있으며, 양극과 발광층 또는 정공 수송층의 사이, 및 음극과 발광층 또는 전자 수송층과의 사이에 존재시켜도 된다. 주입층은 필요에 따라 마련할 수 있다.

[0075]

-정공 저지층-

[0076]

정공 저지층은 넓은 의미에서는 전자 수송층의 기능을 가지며, 전자를 수송하는 기능을 가지면서 정공을 수송하는 능력이 현저하게 작은 정공 저지 재료로 이루어지고, 전자를 수송하면서 정공을 저지함으로써 전자와 정공의 재결합 확률을 향상시킬 수 있다.

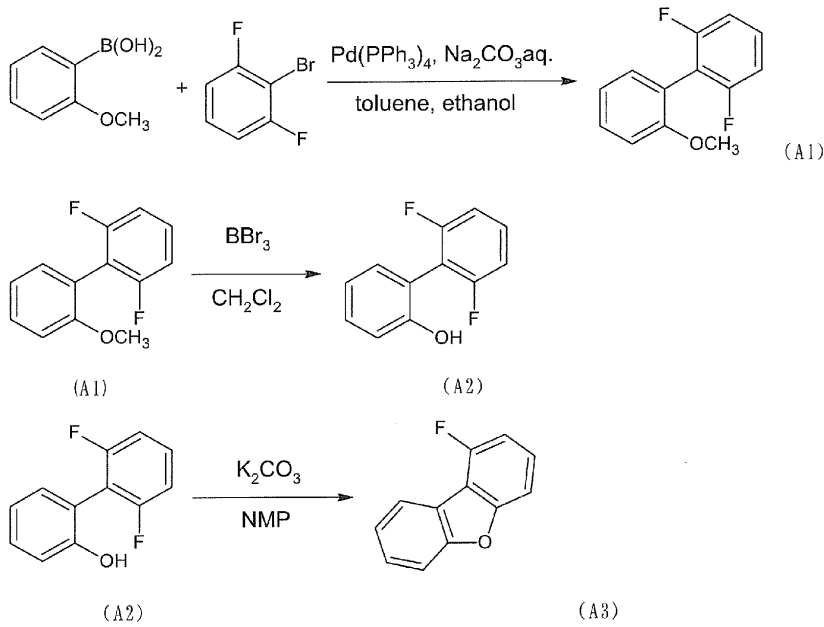
[0077]

정공 저지층에는 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 카르바졸 화합물을 다

른 어느 유기층에 사용할 경우에는 공지의 정공 저지층 재료를 사용해도 된다. 또한 정공 저지층 재료로는 후술하는 전자 수송층의 재료를 필요에 따라 사용할 수 있다.

- [0078] -전자 저지층-
- [0079] 전자 저지층은 정공을 수송하는 기능을 가지면서 전자를 수송하는 능력이 현저하게 작은 재료로 이루어지고, 정공을 수송하면서 전자를 저지함으로써 전자와 정공이 재결합하는 확률을 향상시킬 수 있다.
- [0080] 전자 저지층의 재료로는 후술하는 정공 수송층의 재료를 필요에 따라 사용할 수 있다. 전자 저지층의 막두께는 바람직하게는 3~100nm이며, 보다 바람직하게는 5~30nm이다.
- [0081] -여기자 저지층-
- [0082] 여기자 저지층은 발광층 내에서 정공과 전자가 재결합함으로써 생긴 여기자가 전하 수송층으로 확산되는 것을 저지하기 위한 층이며, 본 층의 삽입에 의해 여기자를 효율적으로 발광층 내에 가둘 수 있게 되어 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 여기자 저지층은 발광층에 인접하여 양극층, 음극층 어느 것에도 삽입할 수 있고, 양쪽 동시에 삽입하는 것도 가능하다.
- [0083] 여기자 저지층의 재료로는 예를 들면 1,3-디카르바졸릴벤젠(mCP)이나, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)-4-페닐페놀라토알루미늄(III)(BALq)을 들 수 있다.
- [0084] -정공 수송층-
- [0085] 정공 수송층은 정공을 수송하는 기능을 가지는 정공 수송 재료로 이루어지며, 정공 수송층은 단층 또는 복수층 마련할 수 있다.
- [0086] 정공 수송 재료는 정공의 주입 또는 수송, 전자의 장벽성 중 어느 하나를 가지는 것이며, 유기물, 무기물 어느 것이어도 된다. 정공 수송층에는 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 종래 공지의 화합물 중에서 임의의 것을 선택해서 사용할 수 있다. 사용 가능한 공지의 정공 수송 재료로는 예를 들면 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼론 유도체, 옥사졸 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 아닐린계 공중합체, 또한 도전성 고분자 올리고머, 특히 티오펜 올리고머 등을 들 수 있는데, 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 아릴아민 유도체, 옥사졸 유도체를 사용하는 것이 바람직하고, 아릴아민 유도체를 이용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0087] -전자 수송층-
- [0088] 전자 수송층은 전자를 수송하는 기능을 가지는 재료로 이루어지며, 전자 수송층은 단층 또는 복수층 마련할 수 있다.
- [0089] 전자 수송 재료(정공 저지 재료를 겸하는 경우도 있음)는 음극으로부터 주입된 전자를 발광층에 전달하는 기능을 가지고 있으면 된다. 전자 수송층에는 본 발명에 따른 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 종래 공지의 화합물 중에서 임의의 것을 선택해서 사용할 수 있으며, 예를 들면 니트로 치환 플루오렌 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드 유도체, 카르보디이미드, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 안트론 유도체, 옥사디아졸 유도체 등을 들 수 있다. 또한 상기 옥사디아졸 유도체에 있어서, 옥사디아졸환의 산소원자를 황원자로 치환한 티아디아졸 유도체, 전자 흡인기로서 알려져 있는 퀴녹살린환을 가지는 퀴녹살린 유도체도 전자 수송 재료로서 사용할 수 있다. 또한 이 재료들을 고분자쇄에 도입했거나, 또는 이 재료들을 고분자의 주쇄로 한 고분자 재료를 사용할 수도 있다.
- [0090] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 자세하게 설명하지만, 본 발명은 물론 이 실시예들에 한정되지 않으며, 그 요지를 넘어서지 않는 한 다양한 형태로 실시하는 것이 가능하다.
- [0091] 아래에 나타내는 루트로 인광 발광 소자용 재료가 되는 카르바졸 화합물을 합성하였다. 한편, 화합물 번호는 상기 예시 화합물에 부여한 번호에 대응한다.
- [0092] · 실시예 1

[0093] (화합물 8)의 합성

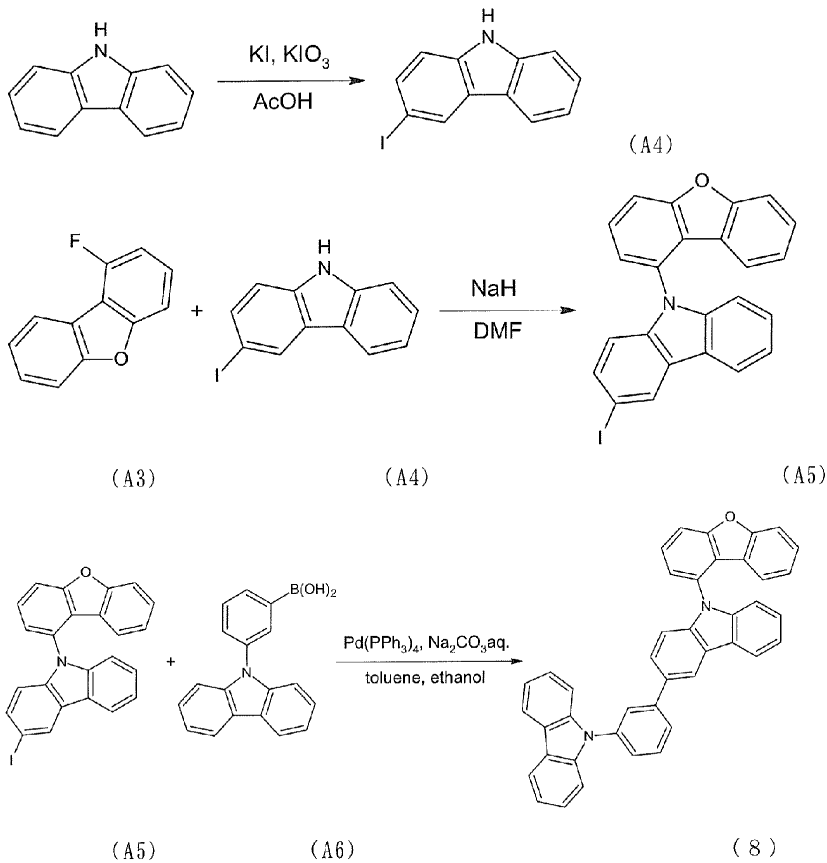


[0094]

[0095] 질소 분위기하, 2-메톡시페닐보론산 18.84g(0.124mol), 1-브로모-2,6-디플루오로벤젠 24.00g(0.124mol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 7.72g (0.00496mol), 톨루엔 600ml, 에탄올 100ml를 첨가하고 실온에서 교반하면서, 2M 수산화나트륨 수용액 200ml를 첨가하였다. 90℃로 5시간 교반한 후 실온까지 냉각하고, 유기층을 증류수(300ml×3)로 세정하였다. 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조한 후에 황산 마그네슘을 여과 분별하고 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 백색 고체로서 중간체(A1) 10.01g(0.0455mol, 수율 38%)를 얻었다.

[0096] 질소 분위기하, 중간체(1) 10.00g(0.0454mol), 디클로로메탄 100ml를 첨가하여 0℃로 교반하면서, 3브롬화 붕소의 디클로로메탄 용액 20ml를 첨가하였다. 실온에서 6시간 교반한 후 물을 첨가하였다. 유기층을 증류수(30ml×3)로 세정하였다. 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조한 후에 황산 마그네슘을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 무색 액체로서 중간체(A2) 8.62g(0.0418mol, 수율 92%)를 얻었다.

[0097] 질소 분위기하, 중간체(A2) 8.62g(0.0418mol), N-메틸-피롤리돈 230ml를 첨가하고, 실온에서 교반하면서 탄산 칼륨 11.56g(0.0836mol)을 첨가하였다. 180℃로 3시간 교반한 후 실온까지 냉각하고, 탄산 칼륨을 여과 분별하였다. 여과액에 증류수 900ml를 첨가하고 실온에서 교반한 후, 석출한 고체를 여과 분별하였다. 얻어진 고체를 디클로로메탄에 용해시켜, 유기층을 증류수(30ml×3)로 세정하였다. 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조한 후에 황산 마그네슘을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 백색 고체로서 중간체(A3) 7.02g(0.0377mol, 수율 90%)를 얻었다.



[0098]

[0099]

질소 분위기하, 카르바졸 35g(0.209mol), 아세트산 300ml를 첨가하고, 실온에서 교반하면서 요오드화 칼륨 24.24g(0.146mol), 요오드산 칼륨 31.24g (0.146mol)를 첨가하였다. 80℃로 2시간 교반한 후 실온까지 냉각하였다. 아황산수소나트륨 수용액 300ml, 테트라하이드로푸란 300ml를 첨가하고 실온에서 교반하였다. 톨루엔 300ml를 첨가하고, 유기층을 증류수(200ml×2)로 세정하였다. 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조한 후에 황산 마그네슘을 여과 분별하고, 용매를 감압증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 재결정에 의해 정제함으로써 백색 고체로서 중간체(A4) 20.75g(0.0708mol)을 얻었다.

[0100]

질소 분위기하, 수산화나트륨 3.03g(0.0752mol), 디메틸포름아미드(DMF) 20ml를 첨가하고 실온에서 교반하면서, 중간체(A4) 20.00g(0.0682mol)을 용해시킨 DMF 용액 20ml를 첨가하였다. 실온에서 30분간 교반하고, 중간체 (A3) 7.00g (0.0376mol)을 용해시킨 DMF 용액 20ml를 첨가하였다. 120℃로 7시간 교반한 후 실온까지 냉각하였다. 증류수 300ml를 첨가하여 실온에서 교반하였다. 석출한 고체를 여과 분별하였다. 얻어진 고체를 테트라하이드로푸란에 용해시키고 증류수 200ml를 첨가하였다. 톨루엔(100ml×3)으로 추출한 후, 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조한 후에 황산 마그네슘을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 백색 고체로서 중간체(A5) 16.74g(0.0364mol, 수율 97%)을 얻었다.

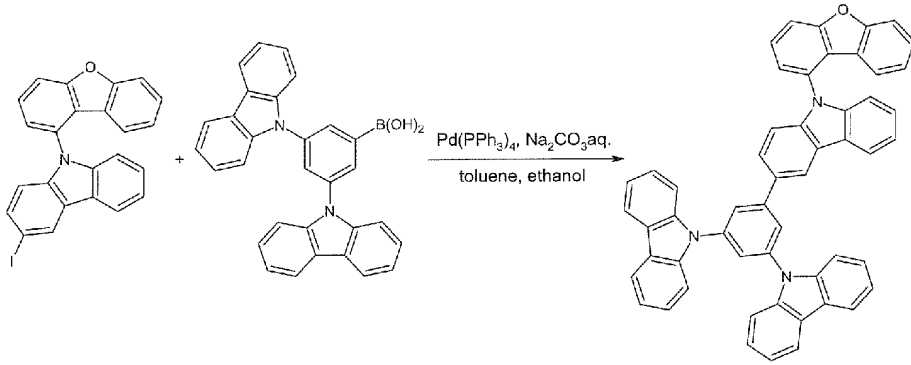
[0101]

질소 분위기하, 중간체(A5) 10.00g(0.0218mol), 중간체(A6) 8.13g (0.0283mol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 1.36g(0.000872mol), 톨루엔 300ml, 에탄올 50ml를 첨가하고 실온에서 교반하면서, 2M 수산화나트륨 수용액 40ml를 첨가하였다. 90℃로 2시간 교반한 후 실온까지 냉각하고, 유기층을 증류수(100ml×2)로 세정하였다. 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조한 후에 황산 마그네슘을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피, 재결정으로 정제함으로써, 백색 고체로서 (화합물 8) 8.70g(0.0151mol, 수율 69%)을 얻었다.

[0102]

APCI-TOFMS, m/z 575 [M+1], <sup>1</sup>H-NMR 측정 결과(측정 용매: THF-d<sub>8</sub>)를 도 2에 나타낸다.

[0103] · 실시예 2



(A5)

(A7)

49

[0104]

[0105] 질소 분위기하, 중간체(A5) 9.00g(0.0196mol), 중간체(A7) 10.63g (0.0235mol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 1.22g(0.000784mol), 톨루엔 300ml, 에탄올 50ml를 첨가하고 실온에서 교반하면서, 2M 수산화나트륨 수용액 35ml를 첨가하였다. 70℃로 7시간 교반한 후 실온까지 냉각하고, 유기층을 증류수(100ml×2)로 세정하였다. 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조한 후에 황산 마그네슘을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피, 재결정으로 정제함으로써, 백색 고체로서 (화합물 49) 1.61g (0.00218mol, 수율 9%)을 얻었다.

[0106] APCI-TOFMS, m/z 740 [M+1], <sup>1</sup>H-NMR 측정 결과(측정 용매: THF-d<sub>8</sub>)를 도 3에 나타낸다.

[0107] · 실시예 3

[0108] 막두께 110nm의 ITO 기판으로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판 상에, 각 박막을 진공 증착법으로 진공도 4.0×10<sup>-5</sup> Pa로 적층시켰다. 먼저, ITO 위에 CuPc를 20nm 두께로 형성하였다. 다음으로 정공 수송층으로서 NPB를 20nm의 두께로 형성하였다. 그 다음, 정공 수송층 위에, 호스트 재료로서의 (화합물 8)과 도펀트로서의 Ir(ppy)<sub>3</sub>을 다른 증착원으로부터 공증착하여 30nm의 두께로 발광층을 형성하였다. 이 때, Ir(ppy)<sub>3</sub>의 농도는 10wt%였다. 다음으로 전자 수송층으로서 Alq<sub>3</sub>을 40nm의 두께로 형성하였다. 또, 전자 수송층 위에 전자 주입층으로서 불화 리튬(LiF)을 1nm 두께로 형성하였다. 마지막으로 전자 주입층 위에 전극으로서 알루미늄(Al)을 70nm 두께로 형성하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0109] 얻어진 유기 EL 소자에 외부전원을 접속하여 직류 전압을 인가한 결과, 표 1에 나타낸 것과 같은 발광 특성을 가지는 것이 확인되었다.

[0110] · 실시예 4~11

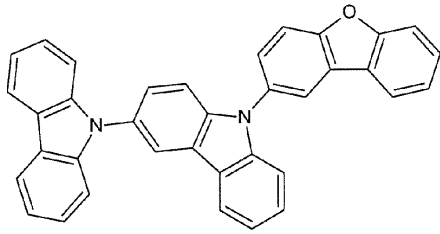
[0111] 실시예 1과 마찬가지로 화합물 1, 5, 6, 7, 24, 25 및 28을 합성하고, 실시예 3의 발광층의 호스트 재료로서 화합물 8 대신에 화합물 1, 5, 6, 7, 24, 25, 28 또는 실시예 2에서 얻은 화합물 49를 사용한 것 외에는 실시예 3과 동일하게 해서 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0112] · 비교예 1

[0113] 실시예 3에 있어서 발광층의 호스트 재료로서 CBP를 사용한 것 외에는 실시예 3과 동일하게 해서 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0114] · 비교예 2

[0115] 실시예 3에 있어서 발광층의 호스트 재료로서 화합물 H-1을 사용한 것 외에는 실시예 3과 동일하게 해서 유기 EL 소자를 작성하였다.



H-1

[0116]

[0117]

실시예 3~11, 비교예 1~2에서 얻은 각각의 소자 발광 스펙트럼의 극대파장은 모두 540nm이며, Ir(ppy)<sub>3</sub>로부터의 발광이 얻어져 있음을 알 수 있었다. 각각의 발광 특성을 표 1에 나타낸다. 표 1에서 휘도, 전압 및 발광 효율은 20mA/cm<sup>2</sup>에서의 구동시의 값(초기 특성)을 나타낸다.

표 1

	호스트 화합물	휘도 (cd/m <sup>2</sup> )	전압 (V)	시감발광효율 (lm/W)
실시예 3	8	2360	9.4	3.9
4	1	2120	9.3	3.6
5	5	2130	9.0	3.7
6	6	2170	9.3	3.7
7	7	2060	9.4	3.4
8	24	2560	8.9	4.5
9	25	2290	9.3	3.9
10	28	1985	9.1	3.4
11	49	2230	9.4	3.7
비교예 1	CBP	1120	8.7	2.0
2	H-1	1320	9.3	2.2

[0118]

[0119]

실시예 3은 비교예 1 및 비교예 2에 비해 초기 특성이 향상되어 있다. 이로써 디벤조티오펜 혹은 디벤조푸란의 1위치에 카르바졸을 가지면서, 카르바졸의 2위치~7위치의 위치에 특정 치환기를 가진 화합물을 유기 EL 소자에 사용함으로써 유기 EL 소자 특성이 개선되는 것을 알 수 있다. 마찬가지로 실시예 4~11의 EL 소자특성은 양호하며, 여기에서도 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물의 우위성이 나타난다.

**산업상 이용가능성**

[0120]

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 사용하는 일반식(1)로 표시되는 카르바졸 화합물은 디벤조티오펜 혹은 디벤조푸란의 1위치에서 카르바졸환의 N과 결합하고, 또한 카르바졸환의 2위치~7위치의 위치에 특정 치환기를 가짐으로써 정공, 전자 이동도의 미(微)조정 및 이온화 포텐셜(IP), 전자 친화력(EA), 삼중항 에너지(T1)의 각종 에너지값의 제어가 가능해지는 것으로 생각된다. 또한 상기 카르바졸 화합물은 산화, 환원, 여기의 각 활성상태에서 안정성을 향상시키는 것이 가능하다고 생각되며, 동시에 양호한 어모퍼스(amorphous) 특성을 가진다. 이상으로부터 구동 수명이 길고 내구성이 높은 유기 EL 소자를 실현할 수 있다.

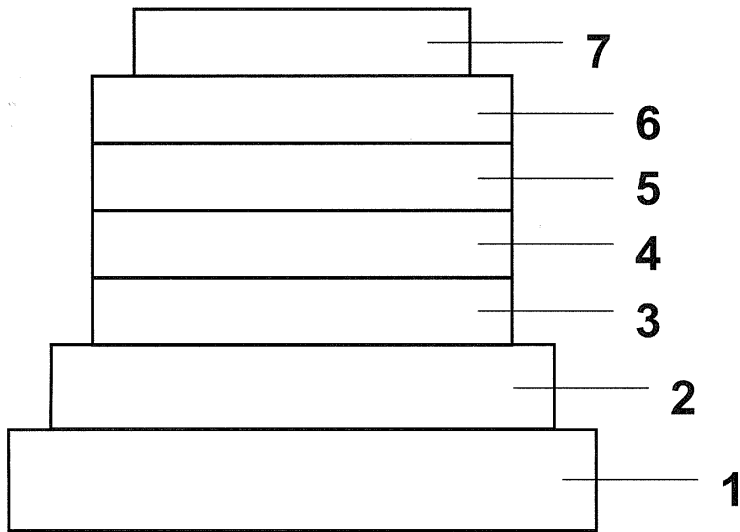
[0121]

본 발명에 따른 유기 EL 소자는 발광 특성, 구동 수명 및 내구성에 있어서 실용상 만족할 수 있는 수준에 있으며, 플랫 패널 디스플레이(휴대전화 표시소자, 차재(車載) 표시소자, OA 컴퓨터 표시소자나 텔레비전 등), 면 발광체로서의 특징을 살린 광원(조명, 복사기의 광원, 액정 디스플레이나 계기류의 백라이트 광원), 표시판이나 표식등 등에 응용함에 있어 그 기술적 가치가 크다.

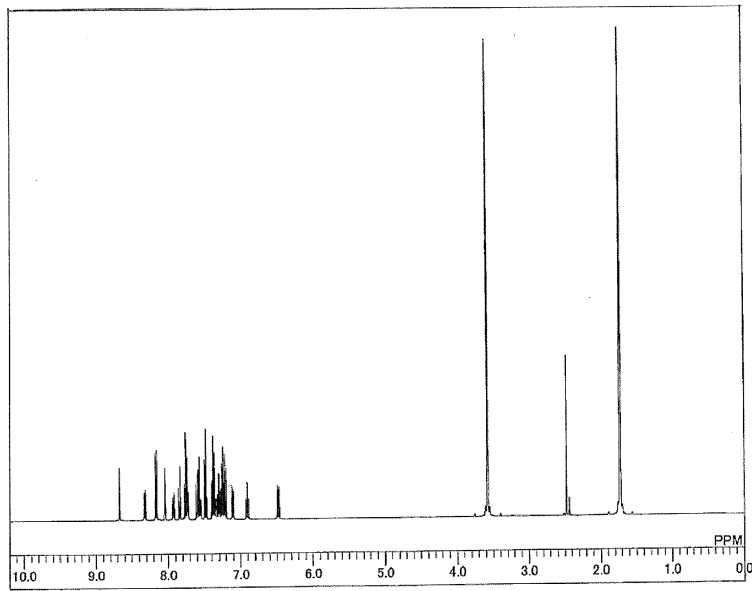


도면

도면1



도면2



도면3

