



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년01월03일  
(11) 등록번호 10-2749238  
(24) 등록일자 2024년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07D 471/04 (2006.01) H10K 50/16 (2023.01)  
H10K 50/17 (2023.01) H10K 85/60 (2023.01)  
(52) CPC특허분류  
C07D 471/04 (2022.08)  
H10K 50/16 (2023.02)  
(21) 출원번호 10-2023-7025027  
(22) 출원일자(국제) 2022년01월28일  
심사청구일자 2024년08월29일  
(85) 번역문제출일자 2023년07월21일  
(65) 공개번호 10-2023-0151982  
(43) 공개일자 2023년11월02일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/003268  
(87) 국제공개번호 WO 2022/181197  
국제공개일자 2022년09월01일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2021-027160 2021년02월24일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2020508580 A  
(뒷면에 계속)  
전체 청구항 수 : 총 17 항

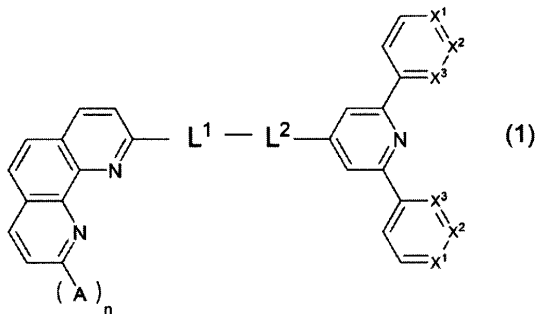
(73) 특허권자  
도레이 카부시카이가이샤  
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2조메 1-1  
(72) 발명자  
오쿠다, 다카시  
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이카부시카이가이샤 시가 지교쵸 내  
오카노, 츠바사  
일본 2488555 가나가와켄 가마쿠라시 데비로 6쵸메 10반 1고도레이 카부시카이가이샤 키소 켄큐 센터 내  
나가오, 가즈마사  
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이카부시카이가이샤 시가 지교쵸 내  
(74) 대리인  
장수길, 홍미란, 박보현

심사관 : 김상인

(54) 발명의 명칭 유기 EL 소자용 재료, 유기 EL 소자, 표시 장치 및 조명 장치

(57) 요약

하기 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료.



일반식 (1)에 있어서, X<sup>1</sup> 내지 X<sup>3</sup> 중 어느 하나는 질소 원자이며, 그 이외는 메틸기이다. L<sup>1</sup>은 치환 혹은 비치환된 페닐렌기, 치환 혹은 비치환된 나프틸렌기 또는 치환 혹은 비치환된 안트릴렌기이며, L<sup>2</sup>는 단결합, 치환 혹은 비치환된 페닐렌기, 치환 혹은 비치환된 나프틸렌기 또는 치환 혹은 비치환된 안트릴렌기이다. 단, 이들 기가 치환되어 있는 경우의 치환기는, 알킬기 또는 알콕시기이다. A는 페닐기 또는 피리딜기이며, n은 0 또는 1이다. 발광 효율 및 내구 수명이 우수한 유기 EL 소자를 제공한다.

(52) CPC특허분류

*H10K 50/171* (2023.02)

*H10K 85/615* (2023.02)

*H10K 85/654* (2023.02)

*H10K 85/6572* (2023.02)

*H10K 85/658* (2023.02)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020190053562 A

WO2020218648 A1

KR1020190053354 A

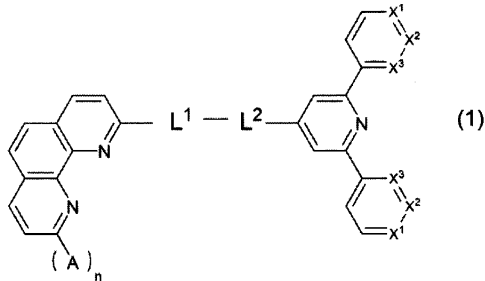
WO2019093547 A1

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료:



일반식 (1)에 있어서,  $X^1$  내지  $X^3$  중  $X^3$ 이 질소 원자이며, 그 이외는 메틴기이다;  $L^1$ 은 치환 혹은 비치환된 페닐렌기, 치환 혹은 비치환된 나프틸렌기 또는 치환 혹은 비치환된 안트라닐렌기이며,  $L^2$ 는 단결합, 치환 혹은 비치환된 페닐렌기, 치환 혹은 비치환된 나프틸렌기 또는 치환 혹은 비치환된 안트라닐렌기이다; 단, 이들 기가 치환되어 있는 경우의 치환기는, 알킬기 또는 알콕시기이다; A는 페닐기 또는 피리딜기이며, n은 0 또는 1이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 일반식 (1)에 있어서 n이 1인, 유기 EL 소자용 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 일반식 (1)에 있어서 A가 페닐기인, 유기 EL 소자용 재료.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 일반식 (1)에 있어서 n이 0인, 유기 EL 소자용 재료.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 일반식 (1)에 있어서  $L^1$  또는  $L^2$ 가 나프틸렌기인, 유기 EL 소자용 재료.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 일반식 (1)에 있어서  $L^2$ 가 단결합인, 유기 EL 소자용 재료.

청구항 7

양극과 음극 사이에 적어도 전자 수송층과 발광층이 존재하고, 전기 에너지에 의해 발광하는 발광 소자이며, 해당 전자 수송층이 제1항 또는 제2항에 기재된 유기 EL 소자용 재료를 함유하는 유기 EL 소자.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 전자 수송층이 또한 알칼리 금속 착체 화합물을 함유하는, 유기 EL 소자.

청구항 9

양극과 음극 사이에 적어도 전하 발생층과 발광층이 존재하고, 전기 에너지에 의해 발광하는 발광 소자이며, 해당 전하 발생층이 제1항 또는 제2항에 기재된 유기 EL 소자용 재료를 함유하는, 유기 EL 소자.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 전하 발생층이 또한 페난트롤린 이량체를 함유하는, 유기 EL 소자.

**청구항 11**

제9항에 있어서, 상기 전하 발생층이 또한 알칼리 금속 또는 희토류 금속을 함유하는, 유기 EL 소자.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 상기 알칼리 금속이 Li인, 유기 EL 소자.

**청구항 13**

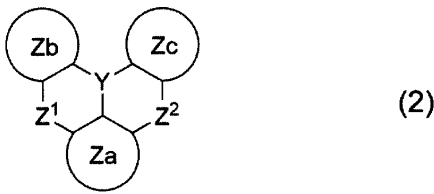
제11항에 있어서, 상기 희토류 금속이 Yb인, 유기 EL 소자.

**청구항 14**

양극과 음극 사이에 적어도 전자 주입층과 발광층이 존재하고, 전기 에너지에 의해 발광하는 발광 소자이며, 해당 전자 주입층이 제1항 또는 제2항에 기재된 화합물을 함유하는, 유기 EL 소자.

**청구항 15**

제7항에 있어서, 상기 발광층이 하기 일반식 (2)로 표시되는 화합물을 함유하는, 유기 EL 소자:



일반식 (2)에 있어서, Za환, Zb환 및 Zc환은 각각 독립적으로 치환 혹은 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴환 또는 치환 혹은 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로아릴환이다; Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 산소 원자, NRa(치환기 Ra를 갖는 질소 원자) 또는 황 원자이며, Z<sup>1</sup>이 NRa인 경우, A환 혹은 B환과 결합하여 환을 형성해도, 형성하지 않아도 되고, Z<sup>2</sup>가 NRa인 경우, B환 혹은 C환과 결합하여 환을 형성해도, 형성하지 않아도 된다; Ra는 각각 독립적으로 치환 혹은 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 혹은 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로아릴기 또는 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기이다; Y는 붕소 원자, 인 원자, SiRb(치환기 Rb를 갖는 규소 원자), P=O 또는 P=S이다; Rb는 각각 독립적으로 치환 혹은 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 혹은 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로아릴기 또는 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기에서 선택된다.

**청구항 16**

제7항에 기재된 EL 소자를 포함하는 표시 장치.

**청구항 17**

제7항에 기재된 EL 소자를 포함하는 조명 장치.

**청구항 18**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은, 특정한 구조를 갖는 유기 EL 소자용 재료와, 그것을 사용한 유기 EL 소자, 표시 장치 및 조명 장치

[0001]

에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 유기 EL 소자는, 근년에는, 텔레비전이나 스마트폰의 디스플레이에 채용되는 등, 착실하게 실용화가 진행되고 있다. 그러나, 기존의 유기 EL 소자에는 아직 기술적인 과제도 많다. 그 중에서도, 고효율의 발광을 얻는 것과, 유기 EL 소자의 장수명화의 양립은, 큰 과제로 되어 있다.

[0003] 이들 과제를 해결하는 화합물로서, 지금까지, 터피리딘 골격을 갖고, 특정한 아릴기로 치환된 페난트롤린 유도체(예를 들어, 특허문헌 1 참조), 피렌 골격을 갖는 페난트롤린 유도체(예를 들어, 특허문헌 2 참조), 디벤조푸란 골격을 갖는 페난트롤린 유도체(예를 들어, 특허문헌 3 내지 4 참조), 특정한 아릴렌기 및 헤테로아릴기를 갖는 페난트롤린 유도체(예를 들어, 특허문헌 5 참조) 등이 개발되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0004] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2016/121597호
- (특허문헌 0002) 한국 특허 출원 공개 제10-2020-0064423호
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공표 제2020-506892호 공보
- (특허문헌 0004) 국제 공개 제2020/218648호
- (특허문헌 0005) 유럽 특허 출원 공개 제2983227호

**발명의 내용**

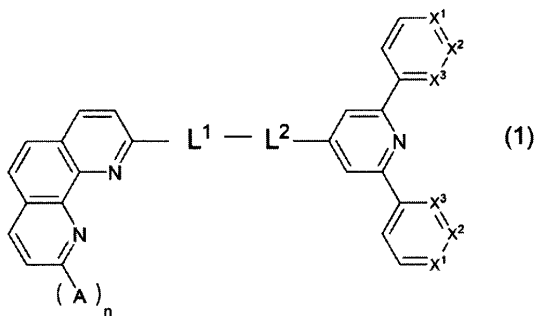
**해결하려는 과제**

[0005] 특허문헌 1 내지 5에 의하면, 터피리딘 골격, 피렌 골격, 디벤조푸란 골격이나 특정한 아릴기, 아릴렌기 또는 헤테로아릴기가 연결된 페난트롤린 유도체에 의해, 발광 효율을 높이고, 저전압 구동이 가능하여 내구성이 우수한 유기 EL 소자를 얻을 수 있다. 그러나, 근년 유기 EL 소자에 요구되는 발광 효율과 내구성은 점점 높아지고 있고, 더욱 높은 발광 효율과 내구 수명을 양립시키는 기술이 요구되고 있다.

[0006] 본 발명은, 이러한 종래 기술의 과제를 감안하여, 발광 효율 및 내구 수명이 우수한 유기 EL 소자를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 본 발명은, 하기 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료이다.



[0008]

[0009] 일반식 (1)에 있어서, X<sup>1</sup> 내지 X<sup>3</sup> 중 어느 하나는 질소 원자이며, 그 이외는 메틴기이다. L<sup>1</sup>은 치환 혹은 비치환된 페닐렌기, 치환 혹은 비치환된 나프틸렌기 또는 치환 혹은 비치환된 안트릴렌기이며, L<sup>2</sup>는 단결합, 치환 혹은 비치환된 페닐렌기, 치환 혹은 비치환된 나프틸렌기 또는 치환 혹은 비치환된 안트릴렌기이다. 단, 이들 기

가 치환되어 있는 경우의 치환기는, 알킬기 또는 알콕시기이다. A는 페닐기 또는 피리딜기이며, n은 0 또는 1이다.

**발명의 효과**

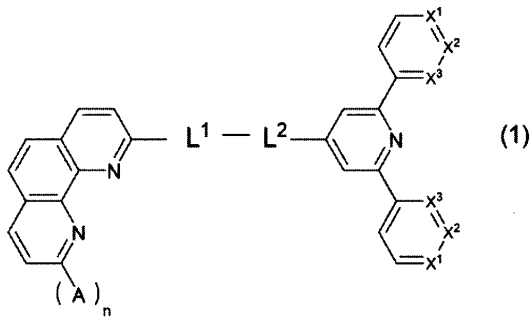
[0010] 본 발명에 의해, 발광 효율 및 내구 수명이 우수한 유기 EL 소자를 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0011] 이하, 본 발명에 관한 유기 EL 소자용 재료, 유기 EL 소자, 표시 장치 및 조명 장치의 적합한 실시 형태를 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 실시 형태에 한정되는 것은 아니며, 목적이나 용도에 따라서 다양하게 변경하여 실시할 수 있다.

[0012] (일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료)

[0013] 본 발명의 일 실시 형태인 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료는, 이하에 나타내어지는 페난트롤린 유도체를 포함하고, 유기 EL 소자를 구성하는 층 중, 어느 층에 사용되는 재료를 나타낸다. 즉, 유기 EL 소자용 재료란, 하기 일반식 (1)로 표시되는 페난트롤린 유도체의 용도를 의미한다.



[0014]

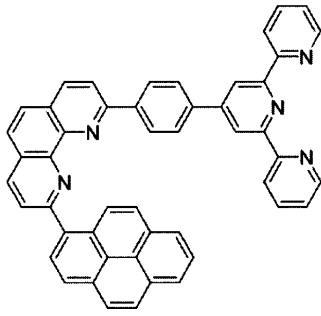
[0015] 일반식 (1)에 있어서, X<sup>1</sup> 내지 X<sup>3</sup> 중 어느 하나는 질소 원자이며, 그 이외는 메틸기이다. L<sup>1</sup>은 치환 혹은 비치환된 페닐렌기, 치환 혹은 비치환된 나프틸렌기 또는 치환 혹은 비치환된 안트릴렌기이며, L<sup>2</sup>는 단결합, 치환 혹은 비치환된 페닐렌기, 치환 혹은 비치환된 나프틸렌기 또는 치환 혹은 비치환된 안트릴렌기이다. 단, 이들 기가 치환되어 있는 경우의 치환기는, 알킬기 또는 알콕시기이다. A는 페닐기 또는 피리딜기이며, n은 0 또는 1이다.

[0016] 「치환 혹은 비치환된」이라고 하는 경우에 있어서의 「비치환」이란, 수소 원자가 결합되어 있는 것을 의미하고, 「치환」이란, 수소 원자의 적어도 일부가 치환되어 있는 것을 의미한다. 상기의 수소 원자는 중수소 원자여도 된다. 이하에 설명하는 화합물 또는 그 부분 구조에 있어서, 「치환 혹은 비치환된」이라고 하는 경우에 있어서도 상기와 마찬가지로 한다.

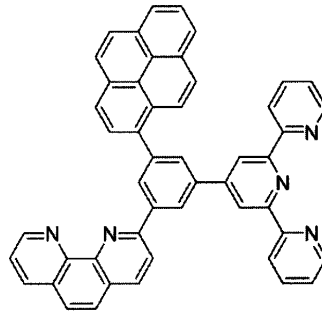
[0017] 알킬기란, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등의 포화 지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다. 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지는 않지만, 입수의 용이성이나 비용의 점에서, 통상 1 이상 20 이하, 보다 바람직하게는 1 이상 8 이하의 범위이다.

[0018] 알콕시기란, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기 등의, 알킬기가 산소에 결합된 기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다. 알콕시기의 탄소수는 특별히 한정되지는 않지만, 입수의 용이성이나 비용의 점에서, 통상 1 이상 20 이하, 보다 바람직하게는 1 이상 8 이하의 범위이다.

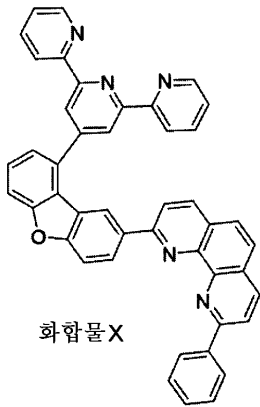
[0019] 종래의 질소 함유 방향족 복소환 및 다환 방향족 탄화수소를 포함하는 화합물로서, 예를 들어 특허문헌 1 내지 5에는 하기 식으로 표시되는 화합물 V, W, X, Y, Z가 나타내어져 있다.



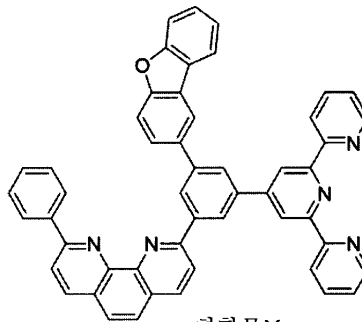
화합물V



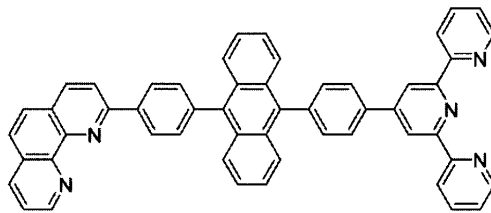
화합물W



화합물X



화합물Y



화합물Z

[0020]

[0021]

그러나, 이들 화합물을 유기 EL 소자용 재료로서 전자 주입층, 전자 수송층 또는 전하 발생층에 사용한 소자여도, 최근 요구되는 특성에 대해서는 아직 충분한 성능이 얻어지지 않았고, 발광 효율 및 내구 수명의 면에서 더 한층의 성능 향상이 가능해지는 화합물의 창출이 요구되고 있다.

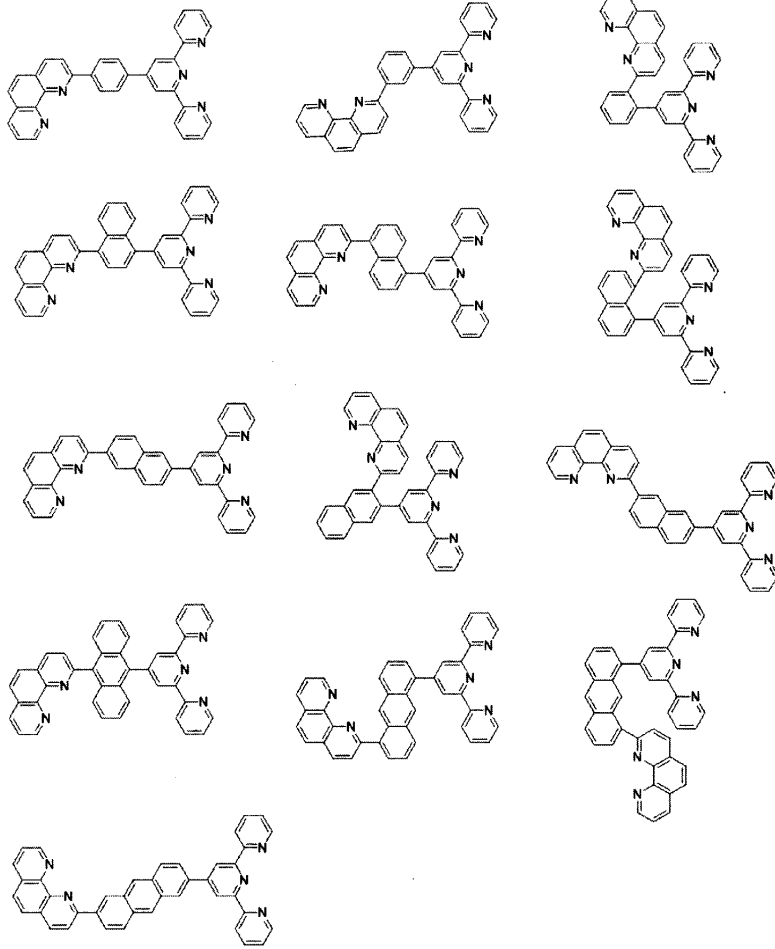
[0022]

예를 들어, 화합물 V와 같은 페난트롤리닐기에 피레닐기를 치환한 화합물은, 배위성이 높은 페난트롤리닐기 상의 질소 원자의 근방에 부피가 큰 치환기를 갖기 때문에, 페난트롤리닐기의 금속 원자에의 배위성을 저하시키기 쉬운 경향이 있다. 그 때문에, 화합물 V를 금속 원자와 동시에 사용한 경우의 막 안정성이 저하되고, 구동 전압이 높아지고, 발광 효율 및 내구 수명이 저하되는 문제가 있었다. 화합물 W나 Y와 같은, 터피리딜기와 페난트롤리닐기의 연결기 상에 부피가 큰 방향족성 치환기를 갖는 화합물은, 그 부피가 큰 것에 의해 분자 상호 작용 향상의 효과가 작아지기 때문에, 구동 전압이 높고, 발광 효율 및 내구 수명에 또한 문제가 있었다. 화합물 X와 같은, 터피리딜기와 페난트롤리닐기를 디벤조푸라닐렌기에 의해 연결된 화합물은, 페난트롤리닐기와 연결기의 평면성의 높음에 의해 결정성이 너무 높아지기 때문에, 구동 전압이 높아지고, 발광 효율 및 내구 수명에 문제가 있었다. 화합물 Z와 같은, 터피리딜기와 페난트롤리닐기를 3개의 아틸렌기에 의해 연결되는 화합물도 마찬가지로, 그 평면성의 높음에 의해 결정성이 너무 높아지기 때문에, 구동 전압이 높아지고, 발광 효율 및 내구 수명에 문제가 있었다.

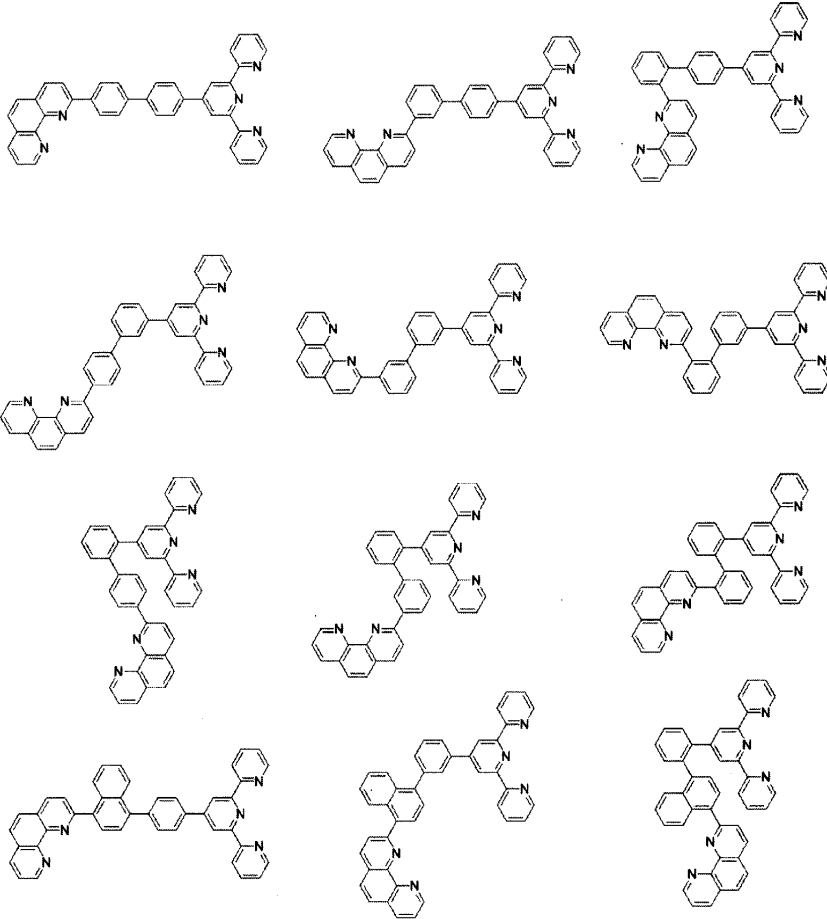
[0023]

본 발명자들은 유기 EL 소자용 재료의 개량의 검토에 있어서, 페난트롤리닐기, 터피리딜기 및 그것들의 연결기의 효과에 착안하였다. 페난트롤리닐기 및 터피리딜기는 모두 큰 전자 수송성을 갖고, 금속 원자에의 배위성이 높은 치환기이다.

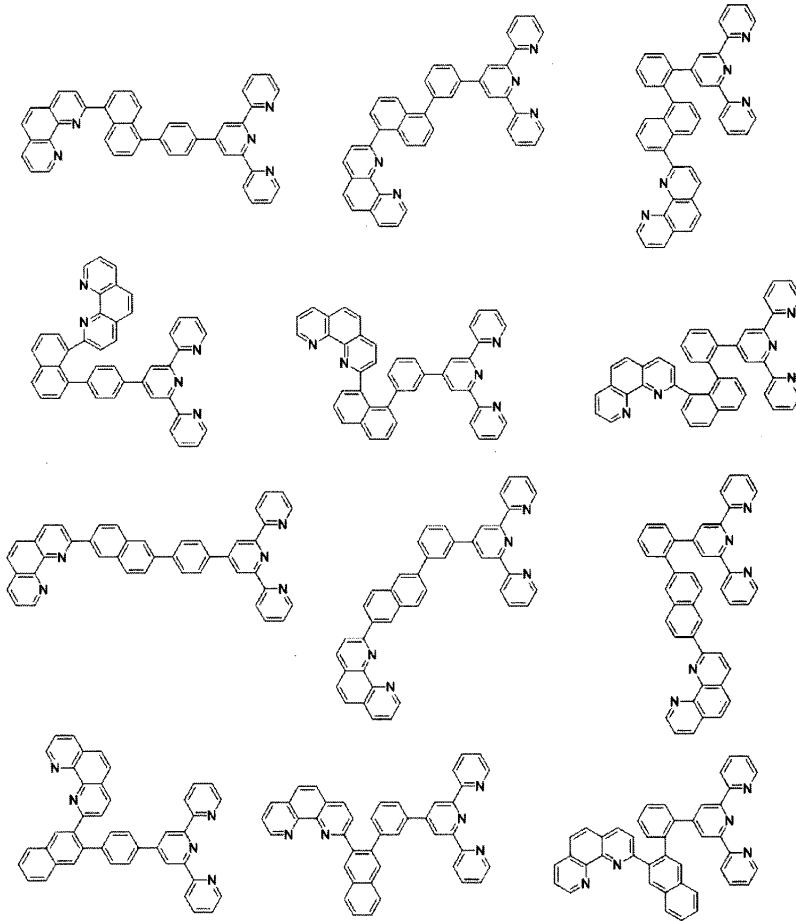
- [0024] 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료는,  $L^1$ 로서 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 안트릴렌기를 선택하고,  $L^2$ 로서 단결합, 페닐렌기, 나프틸렌기 또는 안트릴렌기를 선택함으로써, 페난트롤리닐기, 터피리딜기 및 그것들의 연결기를 공액하기 쉽게 하여, 화합물 전체로서의 전하 수송성을 보다 크게 할 수 있다. 이 때문에, 유기 EL 소자에 사용한 경우의 구동 전압을 작게 하고, 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 금속 원자에의 배위성을 높일 수 있기 때문에, 상기 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료를 유기 EL 소자에 있어서의 금속 도핑층에 사용한 경우, 안정된 층을 형성할 수 있다. 여기서, 금속 도핑층이란, 유기 EL 소자를 구성하는 어느 층에 금속을 도핑한 층을 말한다. 특히, 상기 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료를 전자 수송층, 전자 주입층 또는 전하 발생층에 사용하는 경우, 이들 층은 보다 안정되고 우수한 성능을 나타낸다.
- [0025] 일반식 (1)에 있어서,  $L^1$ 은 치환 혹은 비치환된 페닐렌기, 치환 혹은 비치환된 나프틸렌기 또는 치환 혹은 비치환된 안트릴렌기이며,  $L^2$ 는 단결합, 치환 혹은 비치환된 페닐렌기, 치환 혹은 비치환된 나프틸렌기 또는 치환 혹은 비치환된 안트릴렌기이다.  $L^1$ 이 치환되어 있는 경우의 치환기는, 알킬기 또는 알콕시기이다. 이들 치환기는 화합물의 전하 수송성을 저하시키지 않고, 화합물의 안정성을 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 막질 안정성을 높이고, 발광 효율 및 내구 수명을 보다 향상시키는 관점에서,  $L^1$  또는  $L^2$ 가 나프틸렌기인 것이 바람직하다. 또한,  $L^2$ 가 단결합인 경우, 페난트롤리닐기 및 터피리딜기의 상호 작용을 보다 크게 할 수 있고, 발광 효율 및 내구 수명을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0026] 일반식 (1)에 있어서,  $X^1$  내지  $X^3$  중 어느 하나는 질소 원자이며, 그 이외는 메틴기이다. 금속 원자에의 배위성을 높이고, 보다 안정된 층을 형성한다는 관점에서,  $X^3$ 이 질소 원자인 것이 바람직하다. 보다 안정된 층을 형성함으로써, 저전압에서 구동하고, 내구 수명을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0027] 일반식 (1)에 있어서,  $n$ 이 1인 경우,  $A$ 는 페닐기 또는 피리딜기이다.  $n$ 이 1인 경우, 페난트롤린의 치환 위치 중 반응성이 높은 2위와 9위가 치환되기 때문에, 화합물의 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한,  $A$ 로서 페닐기 또는 피리딜기를 선택함으로써, 페난트롤리닐기 상의 질소 원자가 높은 배위성에 의해, 금속 도핑층에 사용한 경우, 금속 배위성이 보다 높고, 보다 안정된 층을 형성할 수 있다. 이 때문에, 구동 전압을 보다 저감시키고, 내구 수명을 향상시킬 수 있다. 소자의 안정성이나 내구 수명을 보다 높이는 관점에서,  $A$ 로서는 페닐기가 바람직하다.
- [0028] 일반식 (1)에 있어서,  $n$ 이 0인 경우, 페난트롤린의 9위는 수소이다.  $n$ 이 0인 경우, 페난트롤린이 입체적으로 성기어 있기 때문에, 금속 도핑층에 사용한 경우, 금속 배위성이 보다 높고, 보다 안정된 층을 형성할 수 있다.
- [0029] 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료의 분자량은, 결정화를 억제하여 막질의 안정성을 향상시키는 관점에서, 400 이상인 것이 바람직하다. 한편, 승화 정제나 증착 시의 가공성을 향상시키는 관점에서, 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료의 분자량은, 640 이하인 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료로서는, 예를 들어 이하에 나타내는 화합물을 포함하는 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 이하는 예시이며, 여기에 명기된 화합물 이외라도 일반식 (1)로 표시되는 것이면 마찬가지로 바람직하게 사용된다.



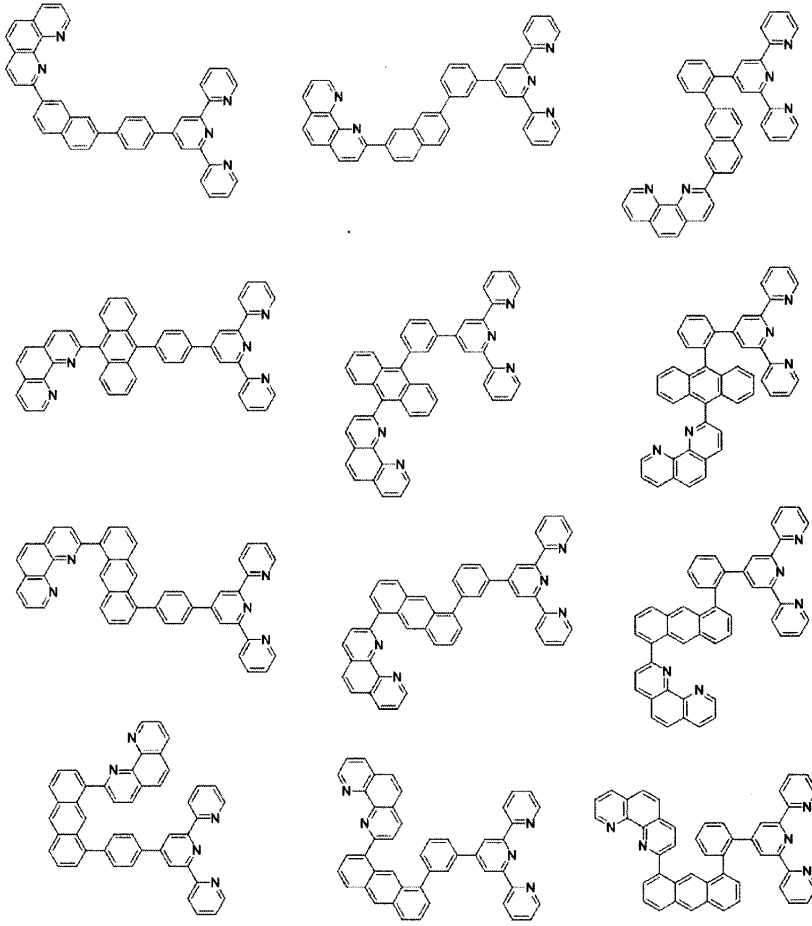
[0031]



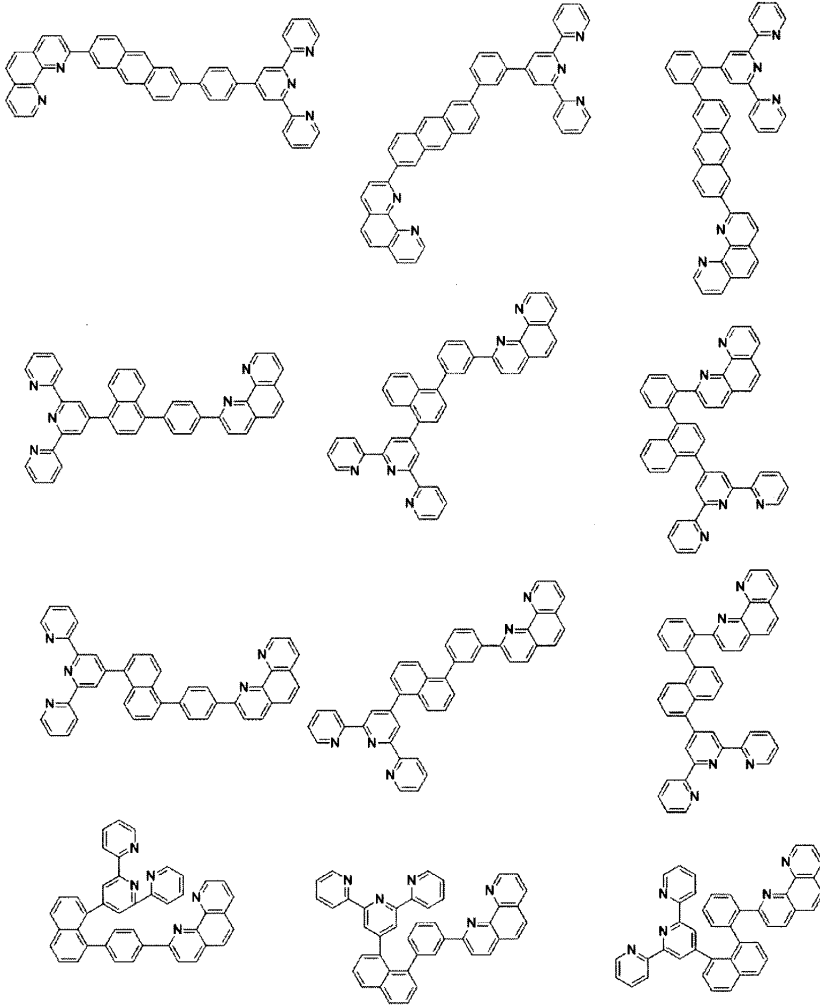
[0032]



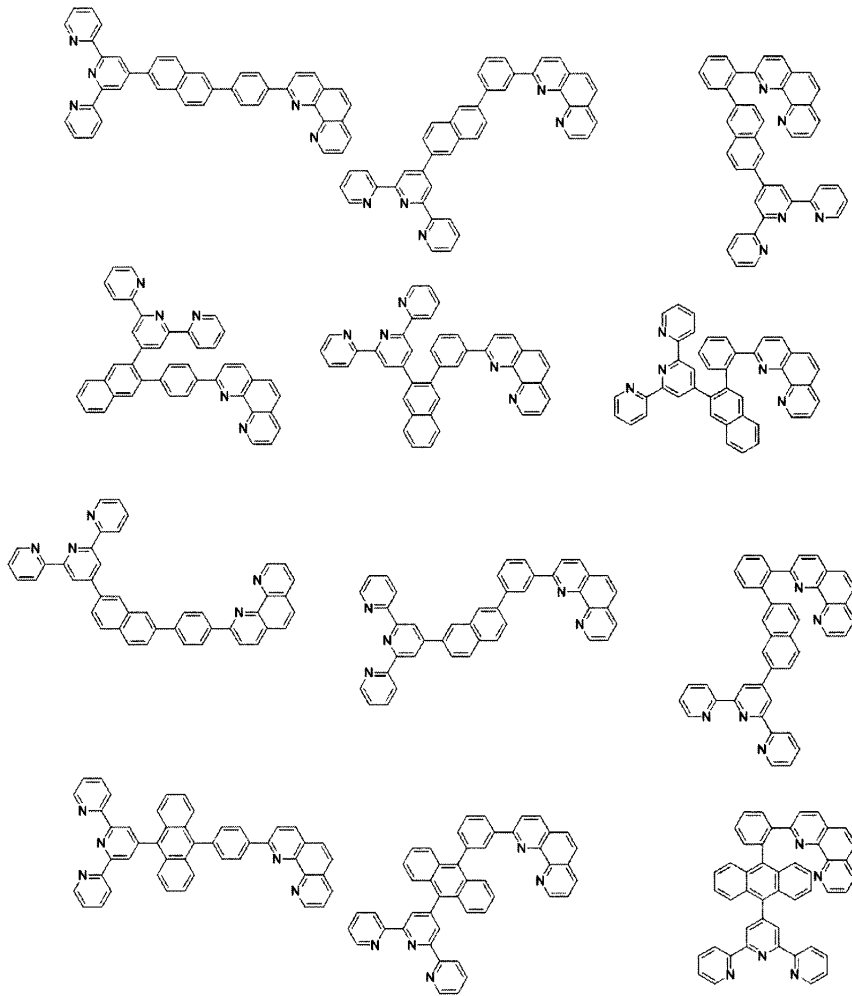
[0033]



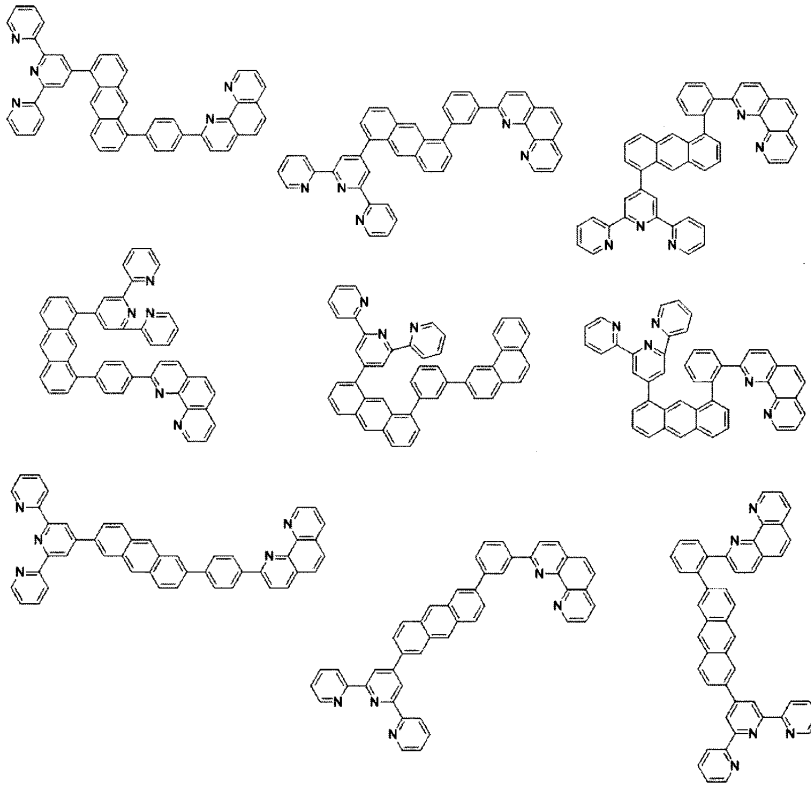
[0034]



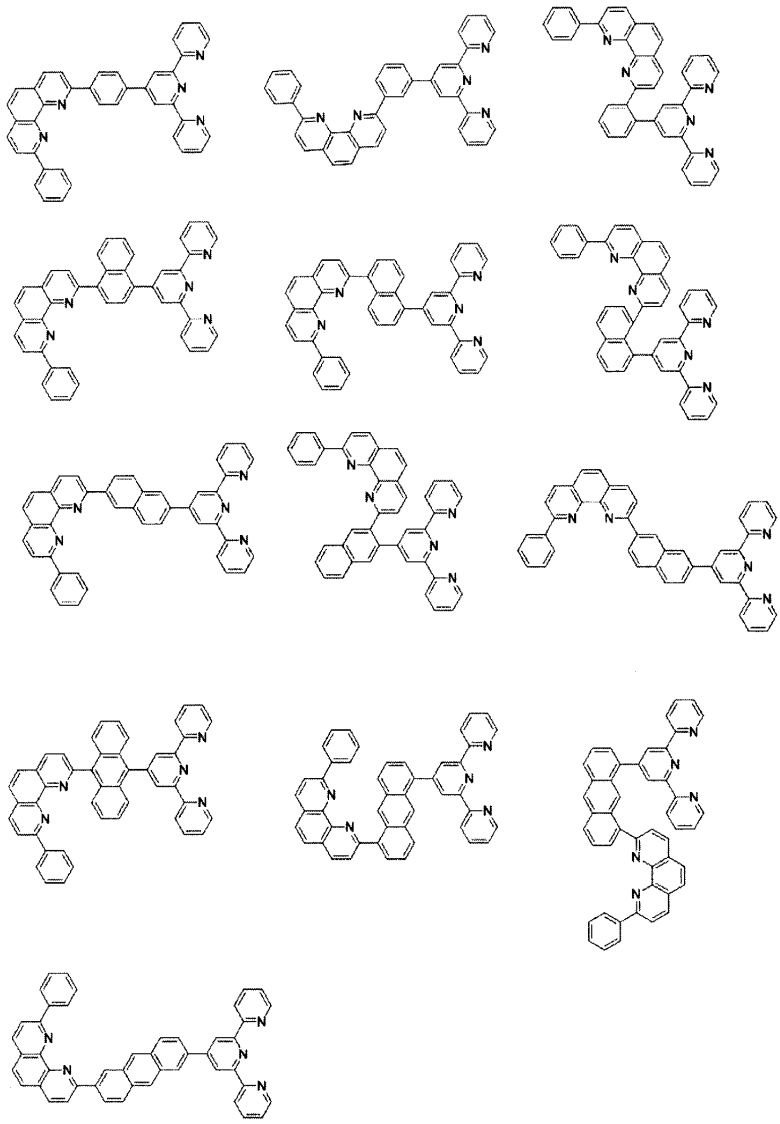
[0035]



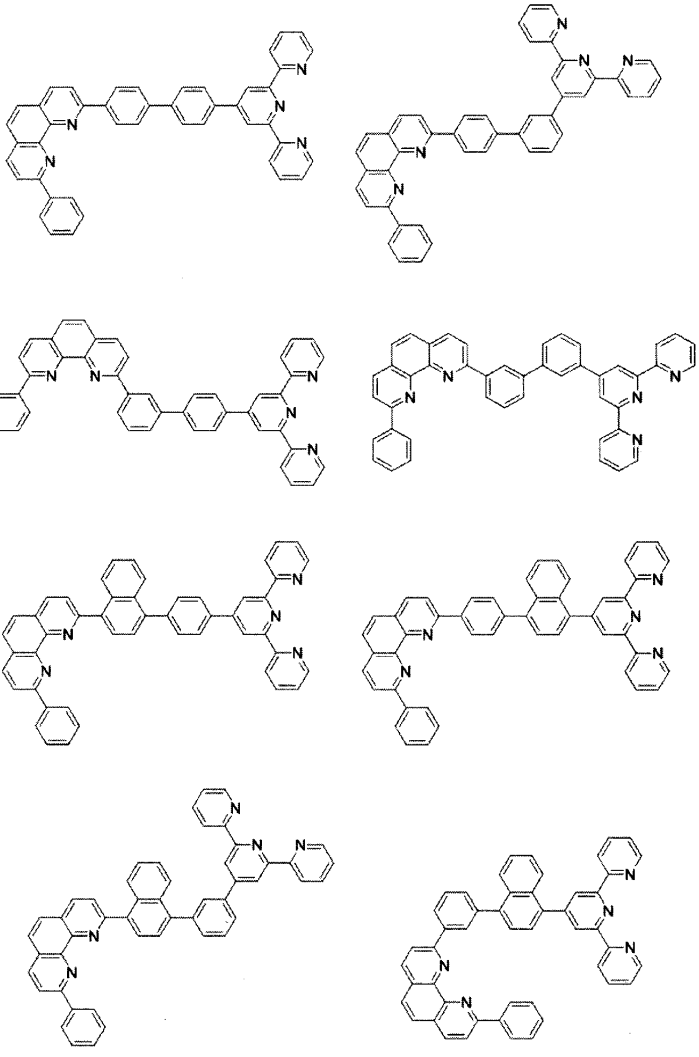
[0036]



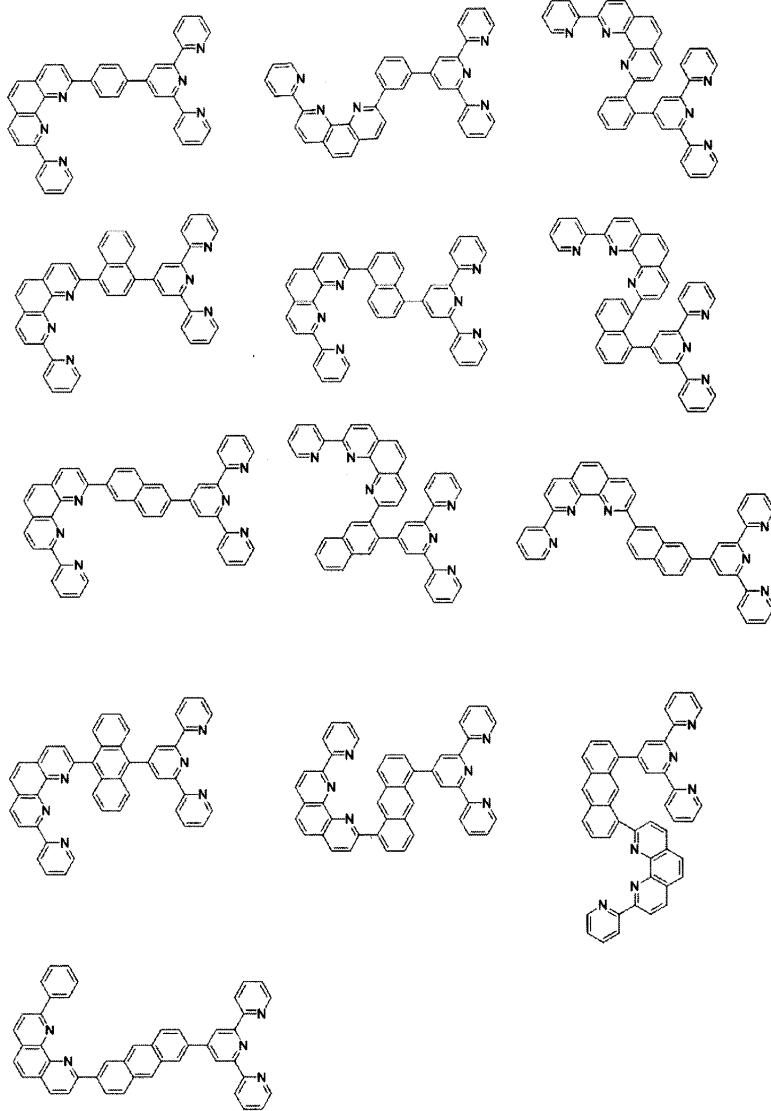
[0037]



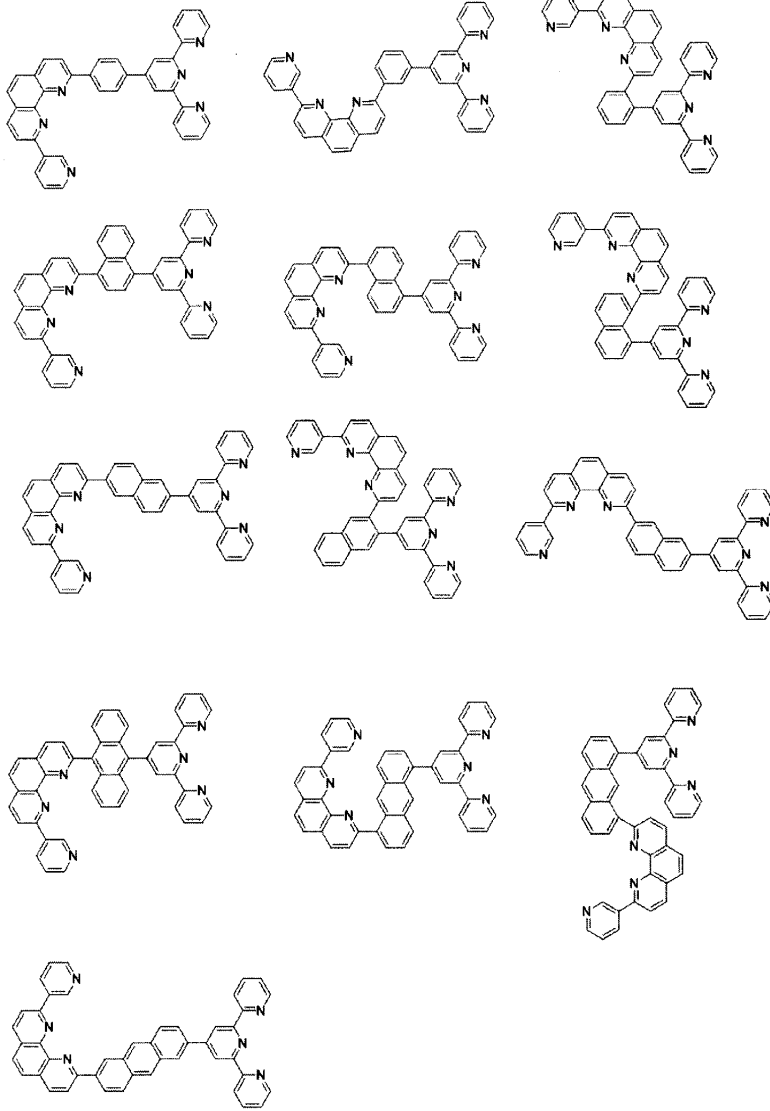
[0038]



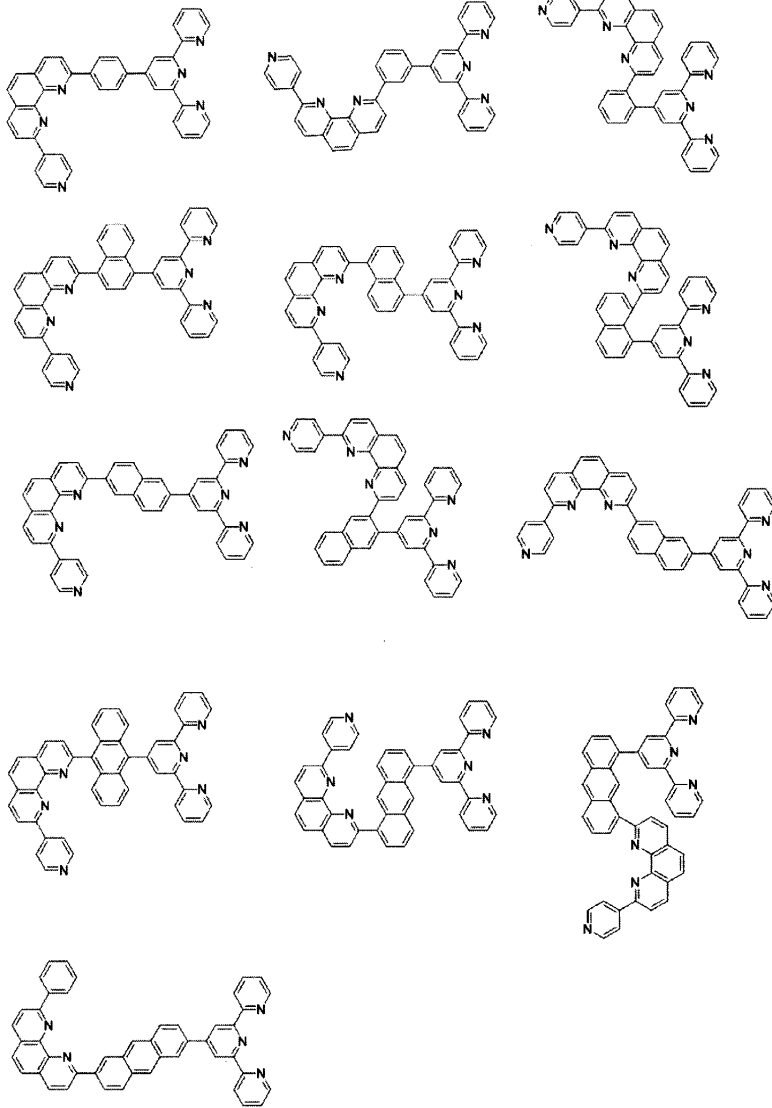
[0039]



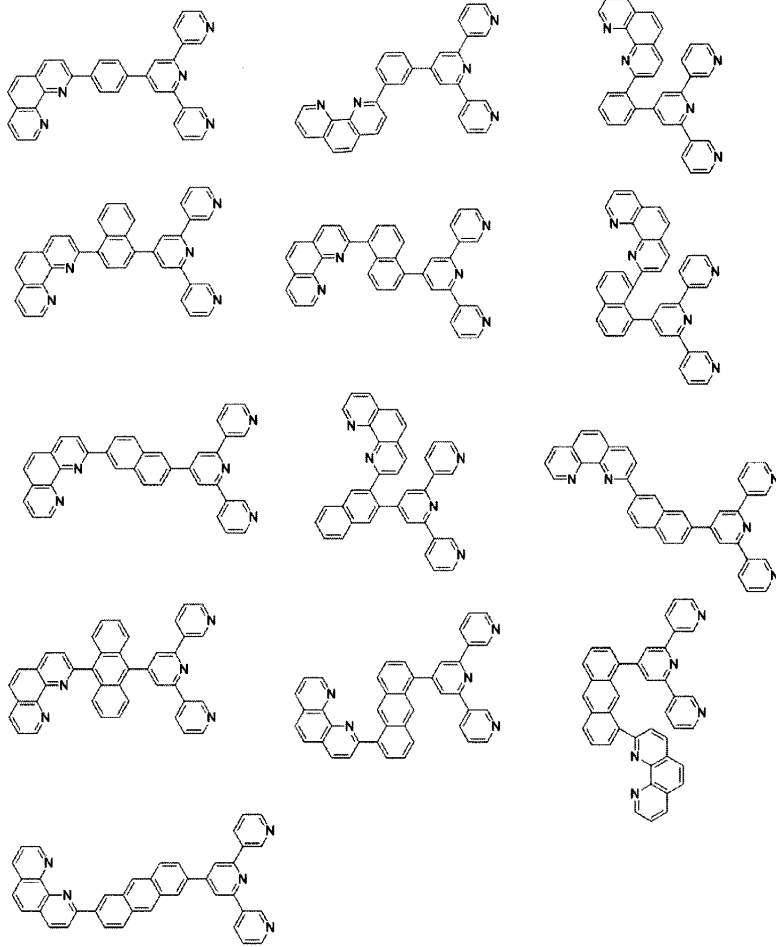
[0040]



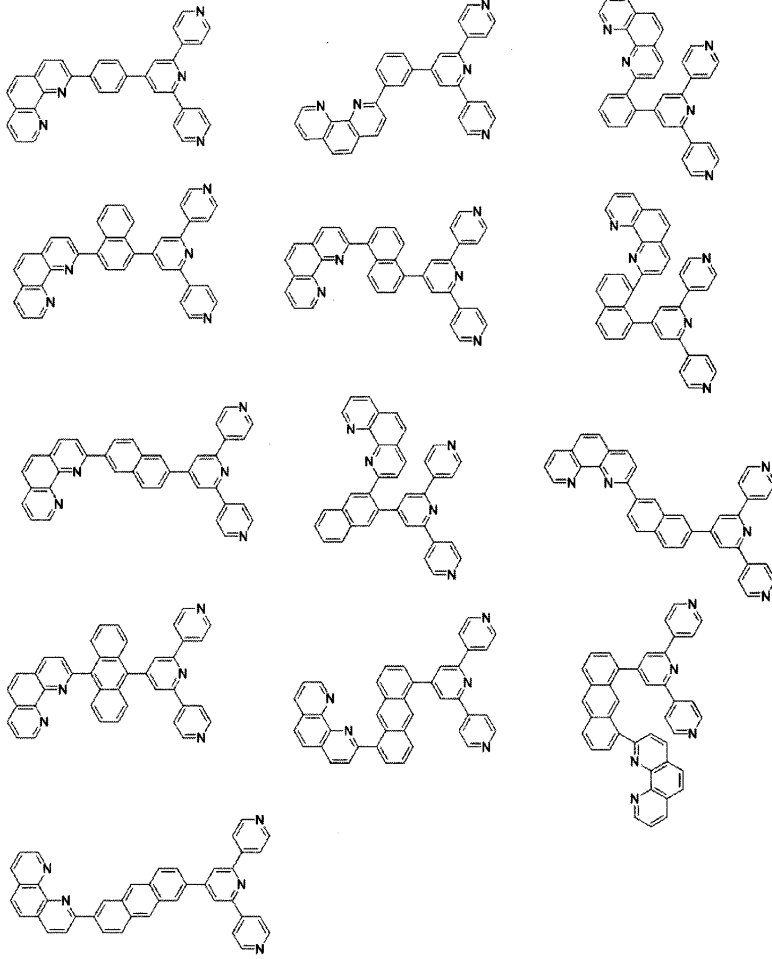
[0041]



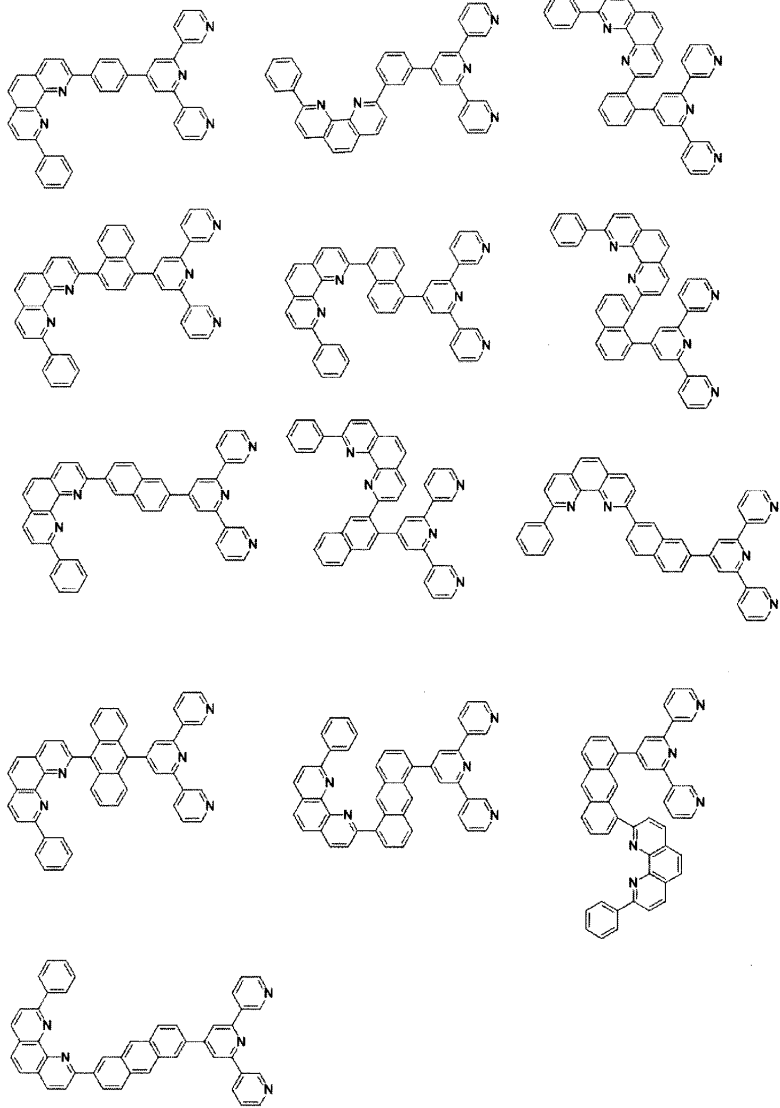
[0042]



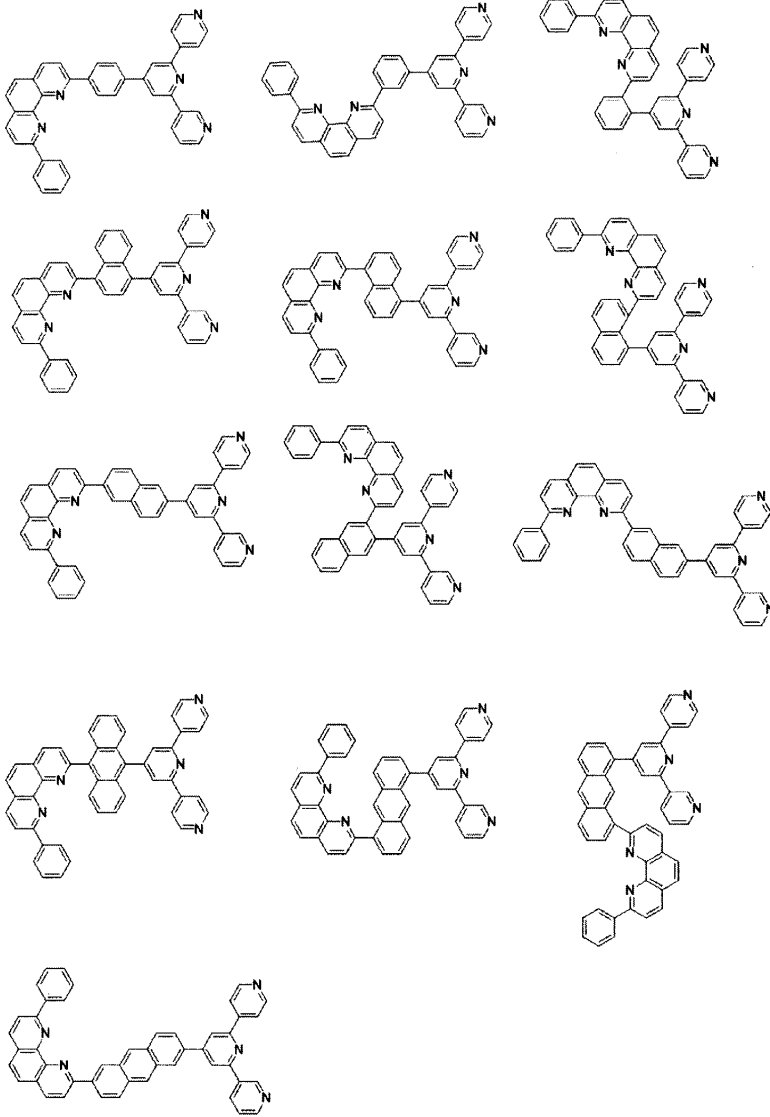
[0043]



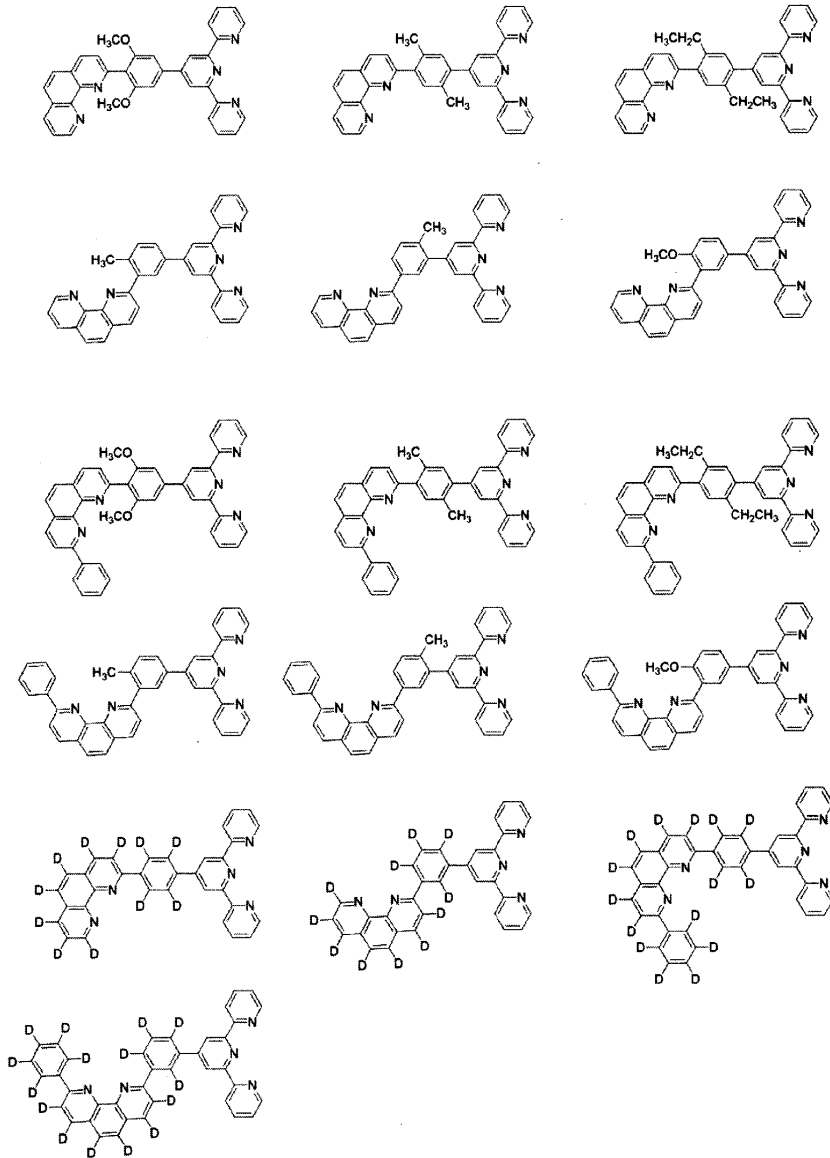
[0044]



[0045]



[0046]



[0047]

[0048]

일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료는, 공지된 합성법에 의해 합성할 수 있다. 합성법으로서는, 예를 들어 팔라듐을 사용한 할로겐화아릴 유도체와 아릴보론산 유도체의 커플링 반응을 들 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0049]

유기 EL 소자용 재료란, 유기 EL 소자를 구성하는 층 중, 어느 층에 사용되는 재료를 나타낸다. 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료가 사용되는 층으로서는, 후술하는 바와 같이, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전극의 보호막(캡층) 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서의 일반식 (1)로 표시되는 재료를, 유기 EL 소자 중 어느 층에 사용함으로써, 발광 효율 및 내구 수명이 우수한 유기 EL 소자를 제공할 수 있다.

[0050]

(유기 EL 소자)

[0051]

다음으로, 유기 EL 소자의 실시 형태에 대하여 상세하게 설명한다. 유기 EL 소자는, 양극과 음극, 및 그들 양극과 음극 사이에 개재하는 유기층을 갖고, 해당 유기층이 전기 에너지에 의해 발광한다.

[0052]

이러한 유기 EL 소자에 있어서의 양극과 음극 사이의 층 구성은, 발광층만을 포함하는 구성 이외에도, 1) 발광층/전자 수송층, 2) 정공 수송층/발광층, 3) 정공 수송층/발광층/전자 수송층, 4) 정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층, 5) 정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층, 6) 정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층, 7) 정공 주입층/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전자 수송층/전자 주입층이라는 적층 구성을 들 수 있다.

- [0053] 또한, 상기 적층 구성을, 중간층을 통해 복수 적층한 탠덤형이어도 된다. 중간층은 일반적으로, 중간 전극, 중간 도전층, 전하 발생층, 전자 인발층, 접속층, 중간 절연층이라고도 불리고, 공지된 재료 구성을 사용할 수 있다. 탠덤형의 구체예는, 예를 들어 8) 정공 수송층/발광층/전자 수송층/전하 발생층/정공 수송층/발광층/전자 수송층, 9) 정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/전하 발생층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층과 같은, 양극과 음극 사이에 중간층으로서 전하 발생층을 포함하는 적층 구성을 들 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 각 층은 각각 단일층, 복수층 중 어느 것이어도 되고, 도핑되어 있어도 된다. 특히, 상기 전자 주입층 및 전하 발생층은, 금속을 도핑한 금속 도핑층으로 하면, 전자 수송 능력이나 인접하는 기타 층에의 전자 주입 능력을 향상시킬 수 있으므로 바람직하다. 또한, 상기 각 층에 더하여, 보호층(캡층)을 더 가지면, 광학 간섭 효과에 의해 발광 효율을 보다 향상시킬 수 있으므로 바람직하다.
- [0055] 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료는, 유기 EL 소자에 있어서 상기 어느 층에 사용되어도 되지만, 전자 수송층, 전하 발생층 또는 전자 주입층에 특히 적합하게 사용된다. 본 발명의 유기 EL 소자의 구성으로서, 양극과 음극 사이에 적어도 전자 수송층과 발광층을 갖고, 해당 전자 수송층에 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료를 함유하는 구성, 양극과 음극 사이에 적어도 전하 발생층과 발광층을 갖고, 해당 전하 발생층에 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료를 함유하는 구성, 또는 양극과 음극 사이에 적어도 전자 주입층과 발광층을 갖고, 해당 전자 주입층에 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료를 함유하는 구성이 바람직하다. 이들 층 중, 2층 이상에 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료를 함유해도 된다.
- [0056] 본 발명의 실시 형태에 관한 유기 EL 소자에 있어서, 양극과 음극은 소자의 발광을 위해 충분한 전류를 공급하기 위한 역할을 갖는 것이며, 광을 추출하기 위해 적어도 한쪽은 투명 또는 반투명인 것이 바람직하다. 통상, 기관 상에 형성되는 양극을 투명 전극으로 한다.
- [0057] (기관)
- [0058] 유기 EL 소자의 기계적 강도를 유지하기 위해서, 유기 EL 소자를 기관 상에 형성하는 것이 바람직하다. 기관으로서, 소다 유리나 무알칼리 유리 등의 유리 기관이나, 플라스틱 기관 등을 들 수 있다. 유리 기관을 사용하는 경우, 두께는, 기계적 강도를 유지하기 위해 충분한 두께이면 되고, 0.5mm 이상이면 충분하다. 유리의 재질에 대해서는, 유리로부터의 용출 이온이 적은 것이 바람직하고, 무알칼리 유리가 바람직하다. 또한, SiO<sub>2</sub> 등의 배리어 코팅을 실시한 소다 석회 유리도 시판되고 있으며, 이것을 사용할 수도 있다.
- [0059] (양극)
- [0060] 기관 상에 양극이 형성된다. 양극에 사용하는 재료는, 정공을 유기층에 효율적으로 주입할 수 있는 재료가 바람직하다. 또한, 광을 추출하기 위해서, 투명 또는 반투명인 것이 바람직하다. 양극에 사용하는 재료로서는, 예를 들어 산화아연, 산화주석, 산화인듐, 산화주석인듐(ITO), 산화아연인듐(IZO) 등의 도전성 금속 산화물; 금, 은, 크롬 등의 금속; 요오드화구리, 황화구리 등의 무기 도전성 물질, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 폴리머 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, ITO 유리나 네사 유리가 바람직하다. 이들 전극 재료는 단독으로 사용해도 되고, 복수의 재료를 적층 또는 혼합하여 사용해도 된다. 양극을 형성한 기관의 전기 저항은, 소자의 발광에 충분한 전류를 공급할 수 있는 범위이면 되지만, 소자의 소비 전력의 관점에서는, 저저항인 것이 바람직하다. 예를 들어, 전기 저항이 300Ω/□ 이하인 ITO 기관이면 소자 전극으로서 기능하지만, 현재는 10Ω/□ 정도의 기관 공급도 가능하게 되어 있는 점에서, 20Ω/□ 이하의 저저항 기관을 사용하는 것이 바람직하다. 양극의 두께는 저항값에 맞추어 임의로 선택할 수 있으며, 통상 45 내지 300nm의 사이에 사용되는 경우가 많다.
- [0061] (정공 주입층)
- [0062] 정공 주입층은 양극과 정공 수송층 사이에 삽입되는 층이다. 정공 주입층은 1층이어도 복수의 층이 적층되어 있어도 된다. 정공 수송층과 양극 사이에 정공 주입층이 존재하면, 보다 저전압 구동되고, 내구 수명도 향상될 뿐만 아니라, 또한 소자의 캐리어 밸런스가 향상되어 발광 효율도 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0063] 정공 주입층에 사용되는 재료로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 4,4'-비스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)비페닐(TPD), 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)비페닐(NPD), 4,4'-비스(N,N-비스(4-비페닐릴)아미노)비페닐(TBDB), 비스(N,N'-디페닐-4-아미노페닐)-N,N-디페닐-4,4'-디아미노-1,1'-비페닐(TPD232) 등의 벤지딘 유도체; 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐(페닐)아미노)트리페닐아민(m-MTDATA),

4,4',4"-트리스(1-나프틸(페닐)아미노)트리페닐아민(1-TNATA) 등의 스타버스트 아릴아민이라고 불리는 재료군; 트리아릴아민 유도체; 비스(N-아릴카르바졸), 비스(N-알킬카르바졸) 등의 비스카르바졸 유도체; 피라졸린 유도체; 스틸벤계 화합물; 히드라존계 화합물; 벤조푸란 유도체, 티오펜 유도체, 옥사디아졸 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체 등의 복소환 화합물; 상기 단량체를 측쇄에 갖는 폴리카르보네이트나 스티렌 유도체; 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리플루오렌, 폴리비닐카르바졸, 폴리실란 등의 폴리머계 재료 등을 들 수 있다. 양극으로부터 정공 수송층에 원활하게 정공을 주입 수송하는 관점에서, 벤지딘 유도체 또는 스타버스트 아릴아민계 재료군이 보다 바람직하게 사용된다.

[0064] 이들 재료는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상의 재료를 혼합하여 사용해도 된다. 또한, 복수의 재료를 적층하여 정공 주입층으로 해도 된다. 또한 이 정공 주입층이 엑셉터성 화합물 단독으로 구성되어 있거나, 또는 상기와 같은 정공 주입 재료에 엑셉터성 화합물을 도핑하여 사용하면, 상술한 효과가 보다 현저하게 얻어지므로 보다 바람직하다. 엑셉터성 화합물이란, 단층막으로서 사용하는 경우에는 접해 있는 정공 수송층과, 도핑하여 사용하는 경우에는 정공 주입층을 구성하는 재료와 전하 이동 착체를 형성하는 재료이다. 이러한 재료를 사용하면, 정공 주입층의 도전성이 향상되고, 더욱 소자의 구동 전압 저하에 기여하여, 발광 효율이나 내구 수명을 보다 향상시킬 수 있다.

[0065] 엑셉터성 화합물로서는, 예를 들어 염화철(III), 염화알루미늄, 염화갈륨, 염화인듐, 염화안티몬 등의 금속 염화물; 산화몰리브덴, 산화바나듐, 산화텅스텐, 산화루테튬 등의 금속 산화물; 트리스(4-브로모페닐)아미늄헥사클로로안티모네이트(TBPAH) 등의 전하 이동 착체; 분자 내에 니트로기, 시아노기, 할로젠 또는 트리플루오로메틸기를 갖는 유기 화합물; 퀴논계 화합물; 산무수물계 화합물; 풀러렌 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 금속 산화물이나 시아노기 함유 화합물이 취급하기 쉽고, 증착도 하기 쉬운 점에서, 용이하게 상술한 효과가 얻어지므로 바람직하다. 정공 주입층이 엑셉터성 화합물 단독으로 구성되는 경우, 또는 정공 주입층에 엑셉터성 화합물이 도핑되어 있는 경우 중 어느 경우든, 정공 주입층은 1층이어도 되고, 복수의 층이 적층되어 구성되어 있어도 된다.

[0066] (정공 수송층)

[0067] 정공 수송층은 양극으로부터 주입된 정공을 발광층까지 수송하는 층이다. 정공 수송층은 단층이어도 복수의 층이 적층되어 구성되어 있어도 된다.

[0068] 정공 수송층에 사용되는 재료로서는, 정공 주입층에 사용되는 재료로서 예시한 것을 들 수 있다. 발광층에 원활하게 정공을 주입 수송하는 관점에서, 트리아릴아민 유도체 또는 벤지딘 유도체가 보다 바람직하다.

[0069] (발광층)

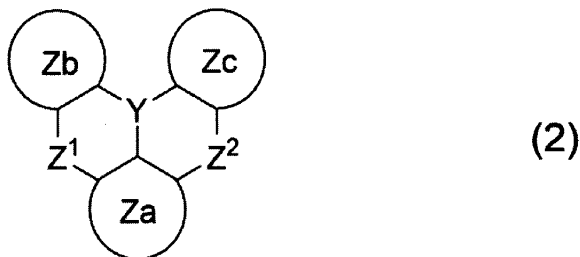
[0070] 발광층은 단일층 및 복수층 중 어느 것이어도 된다. 발광층은 발광 재료로 형성되고, 이것은 호스트 재료와 도펀트 재료의 혼합물이어도, 호스트 재료 단독이어도, 2종류의 호스트 재료와 1종류의 도펀트 재료의 혼합물이어도, 어느 것이어도 된다. 즉, 본 발명의 실시 형태에 있어서의 유기 EL 소자는, 각 발광층에 있어서, 호스트 재료 혹은 도펀트 재료만이 발광해도 되고, 호스트 재료와 도펀트 재료가 모두 발광해도 된다. 전기 에너지를 효율적으로 이용하여, 고색순도의 발광을 얻는다는 관점에서는, 발광층은 호스트 재료와 도펀트 재료의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 호스트 재료와 도펀트 재료는 각각 1종류여도, 복수의 조합이어도, 어느 것이어도 된다. 발광층이 호스트 재료와 도펀트 재료의 혼합물로 이루어지는 경우, 도펀트 재료는 호스트 재료의 전체에 포함되어 있어도, 부분적으로 포함되어 있어도, 어느 것이어도 된다. 도펀트 재료는 적층되어 있어도, 분산되어 있어도, 어느 것이어도 된다. 도펀트 재료는 발광색의 제어를 할 수 있다. 도펀트 재료의 양은, 농도 소광 현상을 억제하는 관점에서, 호스트 재료와 도펀트 재료의 합계를 100중량%로 하여 30중량% 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20중량% 이하이다. 도핑 방법은 호스트 재료와의 공증착법에 의해 형성할 수 있지만, 호스트 재료와 미리 혼합하고 나서 동시에 증착해도 된다.

[0071] 발광 재료로서는, 발광체로서 알려져 있는 안트라센이나 피렌 등의 축합환 유도체, 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄 등의 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 비스스티릴안트라센 유도체나 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 인덴 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리논 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 옥사디아졸 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 디벤조푸란 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체나, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 폴리티오펜 유도체 등의 폴리머 등을 들 수 있다.

[0072] 발광 재료에 함유되는 호스트 재료는, 화합물 1종에만 한정할 필요는 없고, 복수의 화합물을 혼합, 혹은 적층하

여 사용해도 된다. 호스트 재료로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 나프타센, 트리페닐렌, 페릴렌, 플루오란텐, 플루오렌, 인덴 등의 축합 아릴환을 갖는 화합물이나 그의 유도체, N,N'-디나프틸-N,N'-디페닐-4,4'-디페닐-1,1'-디아민 등의 방향족 아민 유도체, 트리스(8-퀴놀리네이트)알루미늄(III) 등의 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 인덴 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리논 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 피롤로피롤 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 디벤조푸란 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 트리아진 유도체나; 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체, 폴리비닐카르바졸 유도체, 폴리티오펜 유도체 등의 폴리머 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 발광층이 삼중항 발광(인광 발광)을 행할 때에 사용되는 호스트로서는, 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 디벤조푸란 유도체, 디벤조티오펜 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 트리아진 유도체, 트리페닐렌 유도체 등이 적합하게 사용된다.

[0073] 발광 재료에 함유되는 도펀트 재료로서는, 예를 들어 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 플루오란텐, 트리페닐렌, 페릴렌, 플루오렌, 인덴 등의 아릴환을 갖는 화합물이나 그의 유도체(예를 들어 2-(벤조티아졸-2-일)-9,10-디페닐안트라센이나 5,6,11,12-테트라페닐나프타센 등); 푸란, 피롤, 티오펜, 실롤, 9-실라플루오렌, 9,9'-스피로비실라플루오렌, 벤조티오펜, 벤조푸란, 인돌, 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 이미다조피리딘, 페난트롤린, 피라진, 나프티리딘, 퀴놀살린, 피롤로피리딘, 티옥산텐 등의 헤테로아릴환을 갖는 화합물이나 그의 유도체; 디스티릴벤젠 유도체; 4,4'-비스(2-(4-디페닐아미노페닐)에틸)비페닐, 4,4'-비스(N-(스틸벤-4-일)-N-페닐아미노)스틸벤 등의 아미노스티릴 유도체; 방향족 아세틸렌 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 스틸벤 유도체, 알다진 유도체, 피로메텐 유도체, 디케토피롤로[3,4-c]피롤 유도체; 2,3,5,6-1H,4H-테트라히드로-9-(2'-벤조티아졸릴)퀴놀리지노 [9,9a,1-gh]쿠마린 등의 쿠마린 유도체; 이미다졸, 티아졸, 티아디아졸, 카르바졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 트리아졸 등의 아졸 유도체, 그 금속 착체; N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디페닐-1,1'-디아민 등의 방향족 아민 유도체; 하기 일반식 (2)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 디아민 골격을 포함하는 도펀트나, 플루오란텐 골격을 포함하는 도펀트는, 발광 효율을 보다 향상시킬 수 있고, 하기 일반식 (2)로 표시되는 화합물은, 발광 효율이나 내구 수명을 보다 향상시킬 수 있다.



[0074]

[0075] 일반식 (2)에 있어서, Za환, Zb환 및 Zc환은 각각 독립적으로 치환 혹은 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴환 또는 치환 혹은 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로아릴환이다. Za환, Zb환 및 Zc환은 각각 독립적으로 치환 혹은 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴환인 것이 바람직하다. Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 산소 원자, NRa(치환기 Ra를 갖는 질소 원자) 또는 황 원자이며, Z<sup>1</sup>이 NRa인 경우, Ra는 Za환 혹은 Zb환과 결합하여 환을 형성해도, 형성하지 않아도 되고, Z<sup>2</sup>가 NRa인 경우, Ra는 Zb환 혹은 Zc환과 결합하여 환을 형성해도, 형성하지 않아도 된다. Ra는 각각 독립적으로 치환 혹은 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 혹은 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로아릴기 또는 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기이다. Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 모두 NRa이며, Ra는 치환 혹은 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기인 것이 바람직하다. Y는 붕소 원자, 인 원자, SiRb(치환기 Rb를 갖는 규소 원자), P=O 또는 P=S이다. Rb는 각각 독립적으로 치환 혹은 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 혹은 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 헤테로아릴기 또는 치환 혹은 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기이다. Y는 붕소 원자인 것이 바람직하다. 상기 모든 기에 있어서, 치환되는 경우에 있어서의 치환기로서는, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알킬닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 수산기, 티올기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 할로젠, 시아노기, 알데히드기, 아실기, 카르복실기, 에스테르기, 아미드기, 아실기, 술폰닐기, 술폰산에스테르기, 술폰아미드기, 아미노기, 니트로기, 실릴기, 실록사닐기, 보릴기, 옥소기가 바람직

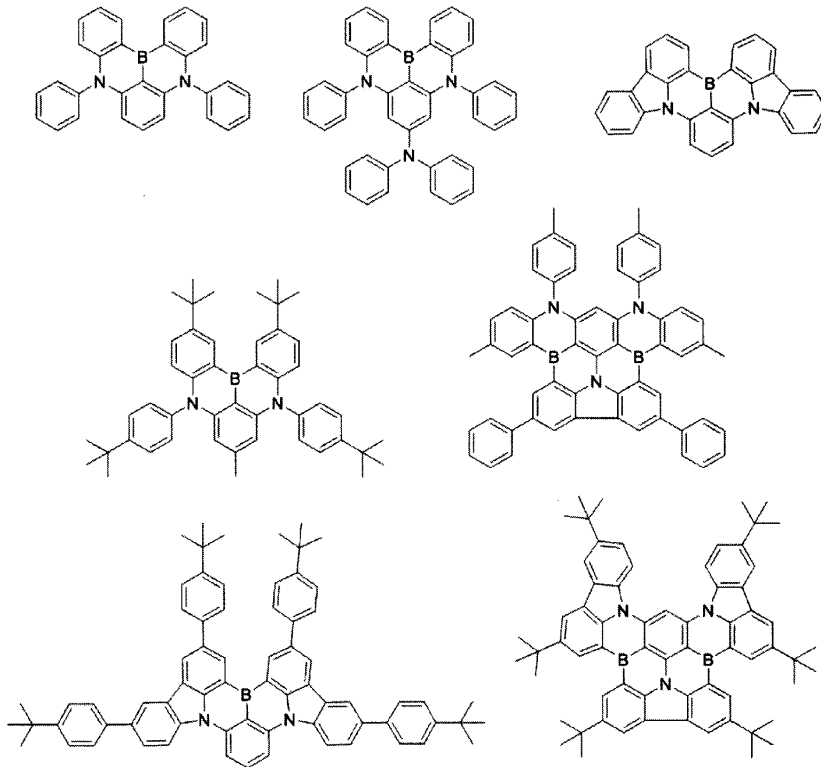
하다. 또한, 이들 치환기는 또한 상술한 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.

- [0076] 알킬기 및 알콕시기로서는, 일반식 (1)에 있어서의 치환기로서 예시한 것을 들 수 있다.
- [0077] 시클로알킬기란, 예를 들어 시클로프로필기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 포화 지환식 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다. 환 형성 탄소수는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 3 이상 20 이하의 범위이다.
- [0078] 복소환기란, 예를 들어 피란환, 피페리딘환, 환상 아미드 등의 탄소 이외의 원자를 환 내에 갖는 지방족환을 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다. 환 형성 원자수는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 3 이상 20 이하의 범위이다.
- [0079] 알케닐기란, 예를 들어 비닐기, 알릴기, 부타디에닐기 등의 이중 결합을 포함하는 불포화 지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다. 알케닐기의 탄소수는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 2 이상 20 이하의 범위이다.
- [0080] 시클로알케닐기란, 예를 들어 시클로펜테닐기, 시클로헥사디에닐기, 시클로헥세닐기 등의 이중 결합을 포함하는 불포화 지환식 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다.
- [0081] 알킬닐기란, 예를 들어 에틸닐기 등의 삼중 결합을 포함하는 불포화 지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다. 알킬닐기의 탄소수는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 2 이상 20 이하의 범위이다.
- [0082] 아릴기란, 예를 들어 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 벤조플루오레닐기, 디벤조플루오레닐기, 페난트릴기, 안트라세닐기, 벤조페난트릴기, 벤조안트라세닐기, 크리세닐기, 피레닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기, 벤조플루오란테닐기, 디벤조안트라세닐기, 페릴레닐기, 헬리세닐기 등의 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 그 중에서도, 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 페난트릴기, 안트라세닐기, 피레닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기가 바람직하다. 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다. 아릴기의 탄소수는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 6 이상 40 이하, 보다 바람직하게는 6 이상 30 이하의 범위이다.
- [0083] 또한, 치환된 페닐기에 있어서는, 그 페닐기 중의 인접하는 2개의 탄소 원자 상에 각각 치환기가 있는 경우, 그들 치환기끼리 환 구조를 형성하고 있어도 된다. 그 결과로서 생성된 기는, 그 구조에 따라서, 「치환된 페닐기」, 「2 이상의 환이 축환된 구조를 갖는 아릴기」, 「2 이상의 환이 축환된 구조를 갖는 헤테로아릴기」 중 어느 하나 이상에 해당할 수 있다.
- [0084] 헤테로아릴기란, 예를 들어 피리딜기, 푸라닐기, 티오펜기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 피라지닐기, 피리미딜기, 피리다지닐기, 트리아지닐기, 나프티리디닐기, 신놀리닐기, 프탈라지닐기, 퀴놀살리닐기, 퀴나졸리닐기, 벤조푸라닐기, 벤조티오펜기, 인돌릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜기, 카르바졸릴기, 벤조카르바졸릴기, 카르볼리닐기, 인돌로카르바졸릴기, 벤조푸로카르바졸릴기, 벤조티에노카르바졸릴기, 디히드로인덴노카르바졸릴기, 벤조퀴놀리닐기, 아크리디닐기, 디벤조아크리디닐기, 벤조이미다졸릴기, 이미다조피리딜기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페난트롤리닐기 등의, 탄소 이외의 원자를 1개 또는 복수개 환 내에 갖는 환상 방향족기를 나타낸다. 단, 나프티리디닐기란, 1,5-나프티리디닐기, 1,6-나프티리디닐기, 1,7-나프티리디닐기, 1,8-나프티리디닐기, 2,6-나프티리디닐기, 2,7-나프티리디닐기 중 어느 것을 나타낸다. 헤테로아릴기는 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다. 헤테로아릴기의 환 형성 원자수는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 3 이상 40 이하, 보다 바람직하게는 3 이상 30 이하의 범위이다.
- [0085] 알킬티오기란, 알콕시기의 에테르 결합의 산소 원자가 황 원자로 치환된 것이다. 알킬티오기는 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다. 알킬티오기의 탄소수는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 1 이상 20 이하의 범위이다.
- [0086] 아릴에테르기란, 예를 들어 페녹시기 등, 에테르 결합을 통해 방향족 탄화수소기가 결합된 관능기를 나타내고, 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다. 아릴에테르기의 탄소수는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 6 이상 40 이하의 범위이다.
- [0087] 아릴티오에테르기란, 아릴에테르기의 에테르 결합의 산소 원자가 황 원자로 치환된 관능기를 가리키고, 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다. 아릴티오에테르기의 탄소수는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 6

이상 40 이하의 범위이다.

- [0088] 할로겐이란, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 나타낸다.
- [0089] 아실기란, 예를 들어 아세틸기, 프로피오닐기, 벤조일기, 아크릴일기 등, 카르보닐기를 통해 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기가 결합된 관능기를 나타내고, 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다. 아실기의 탄소수는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 2 이상 40 이하, 보다 바람직하게는 2 이상 30 이하이다.
- [0090] 에스테르기란, 예를 들어 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등이 에스테르 결합을 통해 결합된 관능기를 나타내고, 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다. 에스테르기의 탄소수는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 1 이상 20 이하의 범위이다. 보다 구체적으로는 메톡시카르보닐기 등의 메틸에스테르기, 에톡시카르보닐기 등의 에틸에스테르기, 프로폭시카르보닐기 등의 프로필에스테르기, 부톡시카르보닐기 등의 부틸에스테르기, 이소프로폭시메톡시카르보닐기 등의 이소프로필에스테르기, 헥실옥시카르보닐기 등의 헥실에스테르기, 페녹시카르보닐기 등의 페닐에스테르기 등을 들 수 있다.
- [0091] 아미드기란, 예를 들어 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등이 아미드 결합을 통해 결합된 관능기를 나타내고, 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다. 아미드기의 탄소수는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 1 이상 20 이하의 범위이다. 보다 구체적으로는 메틸아미드기, 에틸아미드기, 프로필아미드기, 부틸아미드기, 이소프로필아미드기, 헥실아미드기, 페닐아미드기 등을 들 수 있다.
- [0092] 술폰닐기란, 예를 들어 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등이  $-S(=O)_2-$  결합을 통해 결합된 관능기를 나타내고, 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다. 술폰닐기의 탄소수는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 1 이상 20 이하의 범위이다.
- [0093] 술폰산에스테르기란, 예를 들어 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등이 술폰산에스테르 결합을 통해 결합된 관능기를 나타내고, 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다. 여기서 술폰산에스테르 결합이란, 에스테르 결합의 카르보닐부, 즉  $-C(=O)-$ 가 술폰닐부, 즉  $-S(=O)_2-$ 로 치환된 것을 가리킨다. 술폰산에스테르기의 탄소수는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 1 이상 20 이하의 범위이다.
- [0094] 술폰아미드기란, 예를 들어 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등이 술폰아미드 결합을 통해 결합된 관능기를 나타내고, 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다. 여기서 술폰아미드 결합이란, 아미드 결합의 카르보닐부, 즉  $-C(=O)-$ 가 술폰닐부, 즉  $-S(=O)_2-$ 로 치환된 것을 가리킨다. 술폰아미드기의 탄소수는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 1 이상 20 이하의 범위이다.
- [0095] 아미노기는 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다. 아미노기의 탄소수는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 2 이상 50 이하, 보다 바람직하게는 6 이상 40 이하, 특히 바람직하게는 6 이상 30 이하의 범위이다.
- [0096] 실릴기란, 치환 혹은 비치환된 규소 원자가 결합된 관능기를 나타내고, 예를 들어 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, tert-부틸디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기 등의 알킬실릴기나, 페닐디메틸실릴기, tert-부틸디페닐실릴기, 트리페닐실릴기, 트리나프틸실릴기 등의 아릴실릴기를 나타낸다. 실릴기는 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다. 실릴기의 탄소수는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 1 이상 30 이하의 범위이다.
- [0097] 실록사닐기란, 예를 들어 트리메틸실록사닐기 등의 에테르 결합을 통한 규소 화합물기를 나타낸다. 실록사닐기는 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다.
- [0098] 보릴기는 치환기를 갖고 있어도 갖지 않아도 된다.

[0099] 일반식 (2)로 표시되는 화합물로서는, 예를 들어 이하와 같은 예를 들 수 있다.



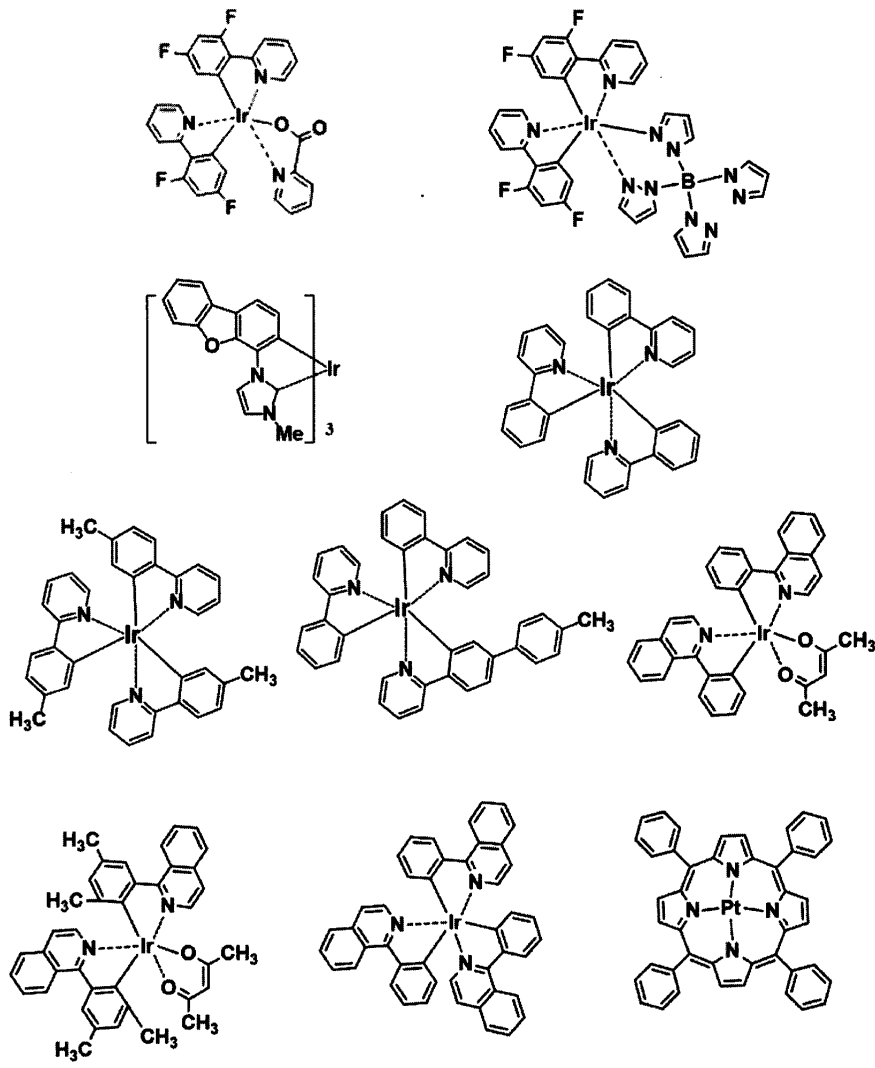
[0100]

[0101] 본 발명의 실시 형태에 관한 유기 EL 소자는, 발광층이 삼중항 발광 재료를 함유하는 것도 바람직하다.

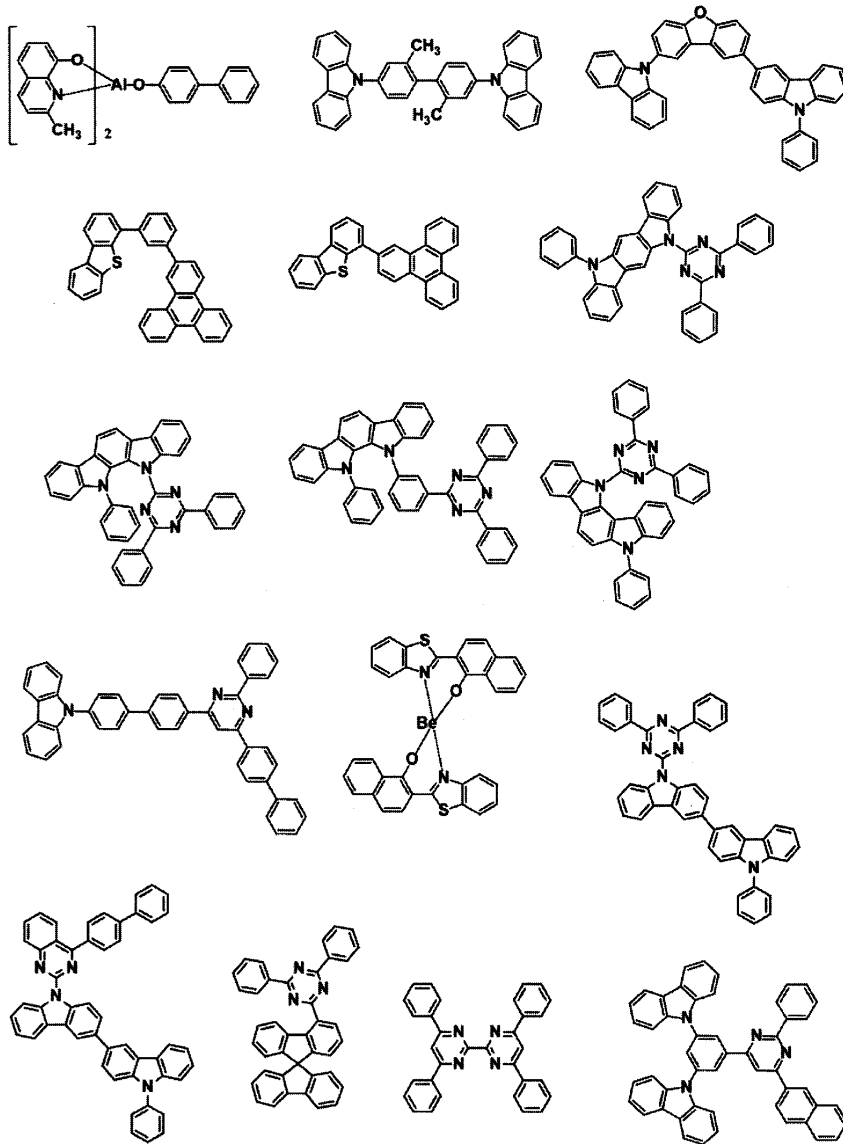
[0102] 발광층이 삼중항 발광(인광 발광)을 행할 때에 사용되는 도펀트로서는, 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 오스뮴(Os) 및 레늄(Re)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 착체 화합물이 바람직하다. 금속 착체 화합물을 구성하는 배위자는, 페닐피리딘 골격 또는 페닐퀴놀린 골격 또는 카르벤 골격 등의 질소 함유 방향족 복소환을 갖는 것이 바람직하다. 그러나, 이들에 한정되는 것은 아니고, 요구되는 발광색, 소자 성능, 호스트 화합물과의 관계로부터 적절한 착체가 선택된다. 구체적으로는 트리스(2-페닐피리딜)이리듐 착체, 트리스{2-(2-티오펜일)피리딜}이리듐 착체, 트리스{2-(2-벤조티오펜일)피리딜}이리듐 착체, 트리스(2-페닐벤조티아졸)이리듐 착체, 트리스(2-페닐벤조옥사졸)이리듐 착체, 트리스벤조퀴놀린이리듐 착체, 비스(2-페닐피리딜)(아세틸아세토나토)이리듐 착체, 비스(2-(2-티오펜일)피리딜)이리듐 착체, 비스{2-(2-벤조티오펜일)피리딜}(아세틸아세토나토)이리듐 착체, 비스(2-페닐벤조티아졸)(아세틸아세토나토)이리듐 착체, 비스(2-페닐벤조옥사졸)(아세틸아세토나토)이리듐 착체, 비스벤조퀴놀린(아세틸아세토나토)이리듐 착체, 비스{2-(2,4-디플루오로페닐)피리딜}(아세틸아세토나토)이리듐 착체, 테트라에틸포르피린백금 착체, {트리스(세노일트리플루오로아세톤)모노(1,10-페난트롤린)}유로퓸 착체, {트리스(세노일트리플루오로아세톤)모노(4,7-디페닐-1,10-페난트롤린)}유로퓸 착체, {트리스(1,3-디페닐-1,3-프로판디온)모노(1,10-페난트롤린)}유로퓸 착체, 트리스아세틸아세톤테르비움 착체 등을 들 수 있다. 또한, 일본 특허 공개 제2009-130141호에 기재되어 있는 인광 도펀트도 적합하게 사용된다. 이리듐 착체 또는 백금 착체가 바람직하고, 발광 효율을 보다 향상시킬 수 있다.

[0103] 도펀트 재료로서 사용할 수 있는 상기 삼중항 발광 재료는, 발광층 중에 각각 1종류만이 포함되어 있어도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 삼중항 발광 재료를 2종 이상 사용할 때에는, 도펀트 재료의 총 중량이 호스트 재료와 도펀트 재료의 합계를 100중량%로 하여 30중량% 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20중량% 이하이다.

[0104] 삼중항 발광계에 있어서의 바람직한 호스트 재료 및 도펀트 재료로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로는 이하와 같은 예를 들 수 있다.



[0105]



[0106]

[0107]

또한, 발광층이 열활성화 지연 형광 재료를 함유하는 것도 바람직하다. 열활성화 지연 형광에 대해서는, 「최첨단의 유기 EL」(아다치 치하야, 후지모토 히로시편, 씨엠씨 출판 발행)의 87 내지 103페이지에 해설되어 있다. 그 문헌 중에서, 형광 발광 재료의 여기 일중항 상태와 여기 삼중항 상태의 에너지 레벨을 근접시킴으로써, 통상은 천이 확률이 낮은 여기 삼중항 상태에서부터 여기 일중항 상태로의 역에너지 이동이 고효율로 발생하고, 열활성화 지연 형광(Thermally Activated delayed Fluorescence, TADF)이 발현된다고 설명되어 있다. 또한, 당해 문헌 중의 도 5에서, 지연 형광의 발생 메커니즘이 설명되어 있다. 지연 형광의 발광은 과도 PL(Photo Luminescence) 측정에 의해 확인할 수 있다.

[0108]

열활성화 지연 형광 재료는 일반적으로 TADF 재료라고도 불린다. 열활성화 지연 형광 재료는 단일의 재료로 열활성화 지연 형광을 나타내는 재료여도 되고, 복수의 재료로 열활성화 지연 형광을 나타내는 재료여도 된다. 재료가 복수로 이루어지는 경우에는, 혼합물로서 사용해도 되고, 각 재료로 이루어지는 층을 적층하여 사용해도 된다. 열활성화 지연 형광 재료로서는, 공지된 재료를 사용할 수 있다. 예를 들어, 벤조니트릴 유도체, 트리아진 유도체, 디술폭시드 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 디히드로페나진 유도체, 티아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0109]

TADF 재료가 발광층에 포함되는 소자에는, 또한 발광층에 형광 도펀트가 포함되어 있는 것이 바람직하다. TADF 재료에 의해 삼중항 여기자가 일중항 여기자로 변환되고, 그 일중항 여기자를 형광 도펀트가 수취함으로써, 보다 높은 발광 효율이나 보다 긴 내구 수명을 달성할 수 있기 때문이다.

[0110] (전자 수송층)

[0111] 본 발명에 있어서, 전자 수송층이란, 음극으로부터 전자가 주입되고, 또한 전자를 수송하는 층이다. 전자 수송층에는, 전자 주입 효율이 높고, 주입된 전자를 효율적으로 수송할 것이 요망된다. 그 때문에, 전자 수송층을 구성하는 재료는, 전자 친화력이 크고, 전자 이동도가 크고, 안정성이 우수하고, 제조 시 및 사용 시에, 트랩이 되는 불순물이 발생하기 어려운 물질인 것이 바람직하다. 특히 막 두께를 두껍게 적층하는 경우에는, 저분자량의 화합물은 결정화되거나 하여 막질이 열화되기 쉽기 때문에, 안정된 막질을 유지하기 위해서, 분자량 400 이상의 화합물이 바람직하다. 그러나, 정공과 전자의 수송 밸런스를 고려한 경우에, 전자 수송층이 양극으로부터의 정공이 재결합되지 않고 음극측으로 흐르는 것을 효율적으로 저지할 수 있는 역할을 주로 행하면, 전자 수송 능력이 그 만큼 높지 않은 재료로 구성되어 있어도, 발광 효율을 향상시키는 효과는 전자 수송 능력이 높은 재료로 구성되어 있는 경우와 동등해진다. 따라서, 본 발명에 있어서의 전자 수송층에는, 정공의 이동을 효율적으로 저지할 수 있는 정공 저지층도 동의의 것으로서 포함된다. 정공 저지층 및 전자 수송층은 단독으로도 복수의 재료가 적층되어 구성되어 있어도 된다.

[0112] 전자 수송층에 사용되는 전자 수송 재료로서는, 예를 들어 나프탈렌, 안트라센 등의 축합 다환 방향족 유도체; 4,4'-비스(디페닐에테닐)비페닐 등의 스티릴계 방향족 유도체; 안트라퀴논이나 디페노퀴논 등의 퀴논 유도체; 인옥사이드 유도체; 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(III) 등의 퀴놀리놀 착체, 벤조퀴놀리놀 착체, 히드록시아졸 착체, 아조메틴 착체, 트로폴론 금속 착체 및 플라보놀 금속 착체 등의 각종 금속 착체를 들 수 있다. 구동 전압을 보다 저감시키고, 보다 고효율의 발광이 얻어지는 점에서, 탄소, 수소, 질소, 산소, 규소, 인 중에서 선택되는 원소로 구성되고, 전자 수용성 질소를 포함하는 헤테로아릴환 구조를 갖는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

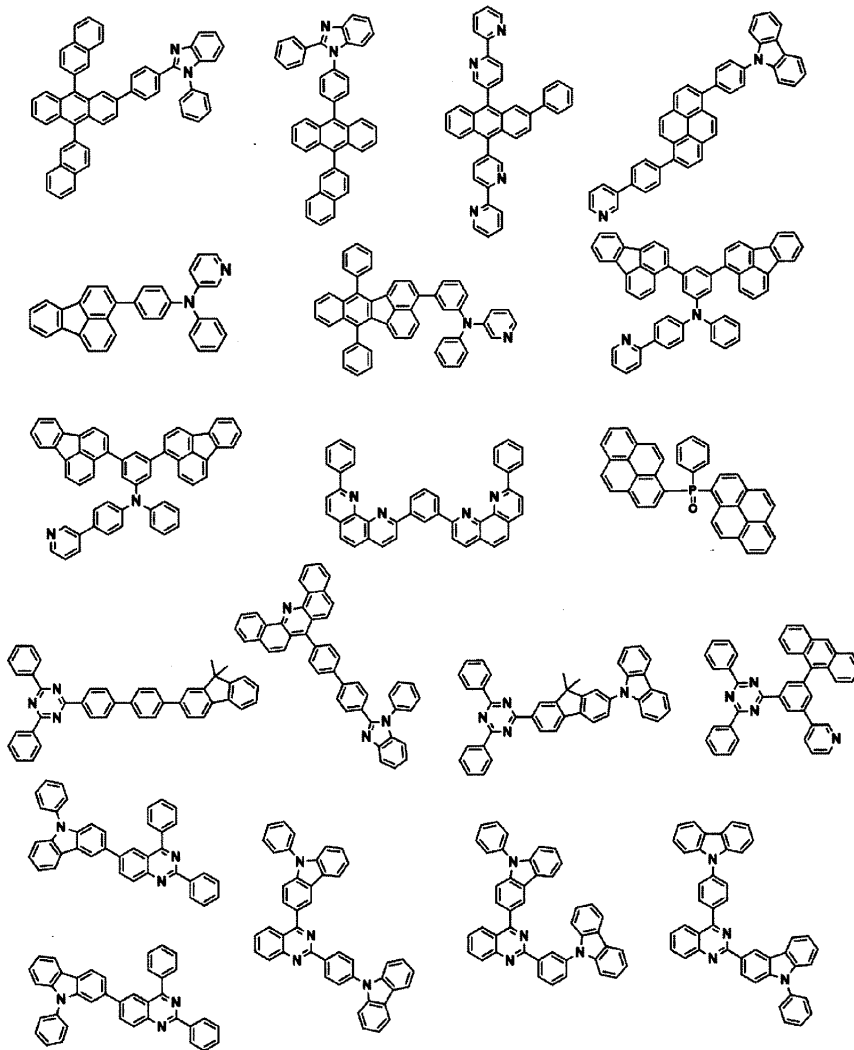
[0113] 여기에서 말하는 전자 수용성 질소란, 인접 원자와의 사이에 다중 결합을 형성하고 있는 질소 원자를 나타낸다. 질소 원자가 높은 전자 음성도를 갖는 점에서, 해당 다중 결합은 전자 수용적인 성질을 갖는다. 그 때문에, 전자 수용성 질소를 포함하는 방향족 복소환은, 높은 전자 친화성을 갖는다. 전자 수용성 질소를 갖는 전자 수송 재료는, 높은 전자 친화력을 갖는 음극으로부터의 전자를 수취하기 쉽게 하고, 보다 저전압에서의 구동이 가능해진다. 또한, 발광층의 전자의 공급이 많아지고, 재결합 확률이 높아지기 때문에, 발광 효율이 보다 향상된다.

[0114] 전자 수용성 질소를 포함하는 헤테로아릴환으로서, 예를 들어 트리아진환, 피리딘환, 피라진환, 피리미딘환, 퀴놀린환, 퀴녹살린환, 퀴나졸린환, 나프티리딘환, 피리미도피리미딘환, 벤조퀴놀린환, 페난트롤린환, 이미다졸환, 옥사졸환, 옥사디아졸환, 트리아졸환, 티아졸환, 티아디아졸환, 벤조옥사졸환, 벤조티아졸환, 벤즈이미다졸환, 페난트로 이미다졸환 등을 들 수 있다.

[0115] 이들 헤테로아릴환 구조를 갖는 화합물로서는, 예를 들어 피리딘 유도체, 트리아진 유도체, 퀴나졸린 유도체, 피리미딘 유도체, 벤즈이미다졸 유도체, 벤조옥사졸 유도체, 벤조티아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 피라진 유도체, 페난트롤린 유도체, 퀴녹살린 유도체, 퀴놀린 유도체, 벤조퀴놀린 유도체, 비피리딘이나 터피리딘 등의 올리고피리딘 유도체, 퀴녹살린 유도체 및 나프티리딘 유도체 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠 등의 이미다졸 유도체, 1,3-비스[(4-tert-부틸페닐)1,3,4-옥사디아졸릴]페닐렌 등의 옥사디아졸 유도체, N-나프틸-2,5-디페닐-1,3,4-트리아졸 등의 트리아졸 유도체, 바소큐프로인이나 1,3-비스(1,10-페난트롤린-9-일)벤젠 등의 페난트롤린 유도체, 2,2'-비스(벤조[h]퀴놀린-2-일)-9,9'-스피로비플루오렌 등의 벤조퀴놀린 유도체, 2,5-비스(6'-(2',2"-비피리딜))-1,1-디메틸-3,4-디페닐실롤 등의 비피리딘 유도체, 1,3-비스(4'-(2,2':6'2"-터피리디닐))벤젠 등의 터피리딘 유도체, 비스(1-나프틸)-4-(1,8-나프티리딘-2-일)페닐포스핀 옥사이드 등의 나프티리딘 유도체가, 전자 수송능의 관점에서 바람직하게 사용된다.

[0116] 또한, 이들 유도체가 축합 다환 방향족 골격을 갖고 있으면, 유리 전이 온도가 향상됨과 함께, 전자 이동도도 커지고, 유기 EL 소자의 구동 전압을 보다 저감시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 소자의 내구 수명이 보다 향상되고, 합성의 용이함, 원료 입수가 용이한 것을 고려하면, 축합 다환 방향족 골격은 플루오란텐 골격, 안트라센 골격, 피렌 골격 또는 페난트롤린 골격인 것이 보다 바람직하다.

[0117] 바람직한 전자 수송 재료로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로는 이하와 같은 예를 들 수 있다.



[0118]

[0119] 또한 상기 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료도, 높은 전자 수송성을 갖고, 전자 수송층으로서 우수한 성질을 나타내기 때문에 바람직하다.

[0120] 상기 전자 수송 재료는 단독으로 사용해도 되고, 상기 전자 수송 재료에 2종 이상을 혼합하여 사용하거나, 기타 전자 수송 재료의 1종 이상을 상기 전자 수송 재료에 혼합하여 사용하거나 해도 상관없다. 또한, 도너성 화합물을 함유해도 된다. 여기서, 도너성 화합물이란, 전자 수송층에 사용한 경우, 전자 주입 장벽의 개선에 의해, 음극 또는 전자 주입층으로부터의 전자 수송층에의 전자 주입을 용이하게 되고, 또한 전자 수송층의 전기 전도성을 향상시키는 화합물이다.

[0121] 도너성 화합물의 바람직한 예로서는, 알칼리 금속, 알칼리 금속을 함유하는 무기염, 알칼리 금속과 유기물의 착체, 알칼리 토류 금속, 알칼리 토류 금속을 함유하는 무기염 또는 알칼리 토류 금속과 유기물의 착체, 희토류 금속 등을 들 수 있다. 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속 및 희토류 금속의 바람직한 예로서는, 낮은 일함수이며 전자 수송능 향상의 효과가 큰 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 등의 알칼리 금속이나, 마그네슘, 칼슘, 세륨, 바륨 등의 알칼리 토류 금속이나, 사마륨, 유토프, 이테르븀 등의 희토류 금속을 들 수 있다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 바람직한 예로서는, 구동 전압을 보다 저감시킬 수 있다는 관점에서는, 리튬 또는 세슘을 들 수 있다. 또한 이들 금속을 복수 사용해도 되고, 이들 금속을 포함하는 합금을 사용해도 된다.

[0122] 또한, 이들 금속은, 진공 중에서의 증착이 용이하고 취급이 우수하다는 점에서, 금속 단체보다도 무기염, 혹은 유기물과의 착체의 상태인 것이 바람직하다. 또한, 대기 중에 있어서의 취급을 용이해지고, 첨가 농도를 조정하기 쉽게 할 수 있는 점에서, 유기물과의 착체의 상태에 있는 것이 보다 바람직하다. 무기염의 예로서는, LiO, Li<sub>2</sub>O 등의 산화물; 질화물; LiF, NaF, KF 등의 불화물; Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 등의 탄산염

등을 들 수 있다. 또한, 유기물과의 착체에 있어서의 유기물의 바람직한 예로서는, 퀴놀리놀, 벤조퀴놀리놀, 피리딜페놀, 플라보놀, 히드록시이미다조피리딘, 히드록시벤즈아졸, 히드록시트리아졸 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 유기 EL 소자의 구동 전압을 보다 저감시킬 수 있는 관점에서는, 알칼리 금속과 유기물의 착체인 알칼리 금속 착체 화합물이 바람직하다. 또한, 합성의 용이함, 열안정성이라는 관점에서, 리튬과 유기물의 착체가 보다 바람직하고, 비교적 저렴하게 입수할 수 있는 리튬퀴놀리놀(Liq)이 특히 바람직하다.

[0123] 전자 수송층의 이온화 포텐셜은 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 5.6eV 이상 8.0eV 이하이며, 보다 바람직하게는 5.6eV 이상 7.0eV 이하이다.

[0124] (전자 주입층)

[0125] 본 발명에 있어서, 음극과 전자 수송층 사이에 전자 주입층을 마련해도 된다. 일반적으로 전자 주입층은 음극으로부터 전자 수송층에의 전자의 주입을 도울 목적으로 삽입된다. 삽입하는 경우에는, 전자 수용성 질소를 포함하는 헤테로아릴환 구조를 갖는 화합물을 사용해도 되고, 상기 도너성 재료를 함유하는 층을 사용해도 된다.

[0126] 또한, 전자 주입층에 절연체나 반도체의 무기물을 사용할 수도 있다. 이들 재료를 사용함으로써, 유기 EL 소자의 단락을 억제하고, 또한 전자 주입성을 향상시킬 수 있다.

[0127] 이러한 절연체로서는, 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토류 금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로겐화물 및 알칼리 토류 금속의 할로겐화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속 화합물이 바람직하다.

[0128] 구체적으로, 바람직한 알칼리 금속 칼코게나이드로서는, 예를 들어  $Li_2O$ ,  $Na_2S$  및  $Na_2Se$ 를 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 토류 금속 칼코게나이드로서는, 예를 들어  $CaO$ ,  $BaO$ ,  $SrO$ ,  $BeO$ ,  $BaS$  및  $CaSe$ 를 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 금속의 할로겐화물로서는, 예를 들어  $LiF$ ,  $NaF$ ,  $KF$ ,  $LiCl$ ,  $KCl$  및  $NaCl$  등을 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 토류 금속의 할로겐화물로서는, 예를 들어  $CaF_2$ ,  $BaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $MgF_2$  및  $BeF_2$  등의 불화물이나, 불화물 이외의 할로겐화물을 들 수 있다.

[0129] 또한, 유기물과 금속의 착체도 적합하게 사용된다. 전자 주입층에 유기물과 금속의 착체를 사용하는 경우, 막 두께를 용이하게 조정할 수 있다. 유기 금속 착체에 있어서의 유기물의 바람직한 예로서는, 퀴놀리놀, 벤조퀴놀리놀, 피리딜페놀, 플라보놀, 히드록시이미다조피리딘, 히드록시벤즈아졸, 히드록시트리아졸 등을 들 수 있다.

[0130] 또한 상기 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료를 포함하는 층도 높은 전자 주입성을 갖고, 전자 주입층으로서 우수한 성질을 나타내기 때문에 바람직하다. 또한, 전자 주입층으로서 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료를 사용하는 경우, 상기 알칼리 금속 또는 희토류 금속이 도핑되는 것이 바람직하고, 구동 전압을 보다 저감시키고, 내구 수명을 보다 향상시킬 수 있다.

[0131] (음극)

[0132] 음극에 사용하는 재료는, 전자를 효율적으로 발광층에 주입할 수 있는 물질이면 특별히 한정되지는 않는다. 음극에 사용하는 재료로서는, 예를 들어 백금, 금, 은, 구리, 철, 주석, 알루미늄, 인듐 등의 금속, 또는 이들 금속과 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘 등의 낮은 일함수 금속의 합금이나 다층 적층 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 전기 저항값이나 제막 용이성, 막의 안정성, 발광 효율 등의 면에서, 주성분으로서는 알루미늄, 은 및 마그네슘에서 선택된 금속이 바람직하고, 전자 수송층 및 전자 주입층에의 전자 주입이 용이한 점에서, 마그네슘과 은으로 구성되는 것이 보다 바람직하다.

[0133] (보호층)

[0134] 음극 보호를 위해서, 음극 상에 보호층(캡층)을 적층하는 것이 바람직하다. 보호층을 구성하는 재료(캐핑 재료)로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 백금, 금, 은, 구리, 철, 주석, 알루미늄 및 인듐 등의 금속; 이들 금속을 사용한 합금; 실리카, 티타니아 및 질화규소 등의 무기물; 폴리비닐알코올, 폴리염화비닐, 탄화수소계 고분자 화합물 등의 유기 고분자 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료도, 캐핑 재료로서 이용할 수 있다. 단, 유기 EL 소자가 음극측으로부터 광을 추출하는 소자 구조(탑 에미션 구조)일 경우에는, 캐핑 재료는 가시광 영역에 있어서 광투과성을 갖는 것이 바람직하다.

[0135] (전하 발생층)

[0136] 본 발명에 있어서의 전하 발생층은 일반적으로 이중층으로 이루어지고, 구체적으로는 n형 전하 발생층 및 p형

전하 발생층을 포함하는 pn 접합 전하 발생층을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 pn 접합형 전하 발생층은, 유기 EL 소자 중에서 전압이 인가됨으로써, 전하를 발생 또는 전하를 정공 및 전자로 분리하고, 이들 정공 및 전자를 정공 수송층 및 전자 수송층을 경유하여 발광층에 주입한다. 전하 발생층은, 구체적으로는 복수의 발광층이 적층된 유기 EL 소자에 있어서, 해당 복수의 발광층의 중간의 전하 발생층으로서 기능한다. n형 전하 발생층은 양극측에 존재하는 제1 발광층에 전자를 공급하고, p형 전하 발생층은 음극측에 존재하는 제2 발광층에 정공을 공급한다. 그 때문에, 복수의 발광층을 적층한 유기 EL 소자에 있어서의 발광 효율을 보다 향상시켜, 구동 전압을 낮출 수 있고, 소자의 내구 수명도 보다 향상시킬 수 있다.

[0137] 상기 n형 전하 발생층은 n형 도펀트 재료 및 호스트 재료를 포함하고, 이들은 종래의 재료를 사용할 수 있다. 예를 들어, n형 도펀트 재료로서, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속 또는 희토류 금속을 사용할 수 있다. n형 도펀트 재료로서 바람직하게는, 리튬 또는 이테르븀이다. 이들 금속을 복수 조합하여 사용해도 된다. 또한, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속 또는 희토류 금속과 다른 금속의 합금을 사용해도 된다. 상기 합금의 재료로서 사용 가능한 금속으로서 구체적으로는 아연, 카드뮴 또는 비스무트를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 호스트 재료로서는, 페난트롤린 유도체 및 올리고피리딘 유도체 등의 질소 함유 방향족 복소환을 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 포스핀옥시드기를 갖는 화합물도 사용할 수 있다. 특히, 상기 일반식 (1)로 표시되는 유기 EL 소자용 재료 또는 페난트롤린 이량체는, 상기 n형 전하 발생층의 호스트로서 우수한 성질을 나타내기 때문에 바람직하다. 이들을 복수 조합하여 사용해도 된다.

[0138] 상기 p형 전하 발생층은 p형 도펀트 재료 및 호스트 재료를 포함하고, 이들은 종래의 재료를 사용할 수 있다. 예를 들어, p형 도펀트 재료로서, 테트라플루오레-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F4-TCNQ), 테트라시아노퀴노디메탄 유도체, 라디알렌 유도체, 요오드, FeCl<sub>3</sub>, FeF<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub> 등을 사용할 수 있다. p형 도펀트 재료로서 바람직하게는, 라디알렌 유도체이다. 호스트 재료로서 바람직하게는 아릴아민 유도체이다.

[0139] 유기 EL 소자를 구성하는 상기 각 층의 형성 방법으로서, 저항 가열 증착, 전자빔 증착, 스퍼터링, 분자 적층법, 코팅법 등 특별히 한정되지는 않는다. 통상적으로는, 소자 특성의 점에서 저항 가열 증착 또는 전자빔 증착이 바람직하다.

[0140] 양극과 음극 사이에 개재하는 유기층의 합계 두께는, 발광 물질의 저항값에도 의존하므로 한정할 수는 없지만, 1 내지 1000nm인 것이 바람직하다. 상기 발광층, 전자 수송층 및 정공 수송층의 막 두께는 각각, 바람직하게는 1nm 이상 200nm 이하이며, 더욱 바람직하게는 5nm 이상 100nm 이하이다.

[0141] 본 발명의 실시 형태에 관한 유기 EL 소자는, 전기 에너지를 광으로 변환할 수 있는 기능을 갖는다. 여기서 전기 에너지로서는 주로 직류 전류가 사용되지만, 펄스 전류나 교류 전류를 사용하는 것도 가능하다. 전류값 및 전압값은 특별히 제한은 없지만, 소자의 소비 전력이나 수명을 고려하면, 가능한 한 낮은 에너지로 최대의 휘도가 얻어지도록 선택되어야 한다.

[0142] 본 발명의 실시 형태에 관한 유기 EL 소자는, 예를 들어 매트릭스 및/또는 세그먼트 방식으로 표시하는 디스플레이 등의 표시 장치로서 적합하게 사용된다.

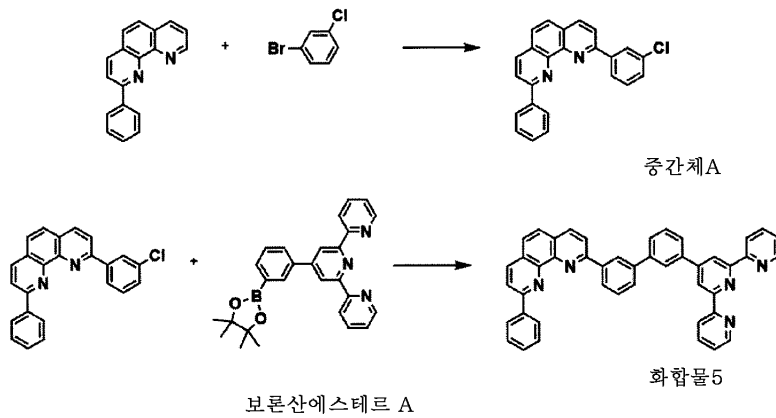
[0143] 또한, 본 발명의 실시 형태에 관한 유기 EL 소자는, 각종 기기 등의 백라이트로서도 바람직하게 사용된다. 백라이트는, 주로 자발광하지 않는 디스플레이 등의 표시 장치의 시인성을 향상시킬 목적으로 사용되고, 액정 디스플레이, 시계, 오디오 장치, 자동차 패널, 표시판 및 표지 등에 사용된다. 특히, 액정 디스플레이, 그 중에서 박형화가 검토되고 있는 퍼스컴 용도의 백라이트에 본 발명의 유기 EL 소자는 바람직하게 사용되고, 종래의 것보다 박형이며 경량인 백라이트를 제공할 수 있다.

[0144] 또한, 본 발명의 실시 형태에 관한 유기 EL 소자는, 각종 조명 장치로서도 바람직하게 사용된다. 본 발명의 실시 형태에 관한 유기 EL 소자는, 높은 발광 효율과 고색순도의 양립이 가능하고, 또한 박형화나 경량화가 가능한 점에서, 저소비 전력과 선명한 발광색, 높은 디자인성을 겸비한 조명 장치를 실현할 수 있다.

[0145] **실시예**

[0146] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0147] 합성예 1: 화합물 5의 합성



[0148]

[0149] 1-브로모-3-클로로벤젠 4.0g 및 테트라히드로푸란 30ml의 혼합 용액에, 질소 기류 하에 0℃에서 n-부틸리튬 (1.6M 헥산 용액) 13ml를 적하하였다. 0℃에서 1시간 교반한 후, 2-페닐-1,10-페난트롤린 4.5g 및 테트라히드로푸란 30ml의 혼합액 중에 0℃에서 적하하였다. 실온으로 승온한 후, 반응 용액을 디클로로메탄으로 추출하고, 용매를 100ml 남기고 증발시켰다. 얻어진 용액에 이산화망간 10.0g을 첨가하여, 실온에서 4시간 교반한 후, 황산마그네슘을 첨가하여 여과하고, 증발에 의해 용매를 제거하였다. 얻어진 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 증발에 의해 용매를 제거하여 얻어진 고체를 진공 건조시켜, 6.0g의 중간체 A를 얻었다.

[0150] 이어서, 중간체 A 3.0g, 보론산에스테르 A 3.7g, 디클로로비스(트리페닐포스핀팔라듐)디클로라이드 160mg, 1.5M 인산3칼륨 수용액 7ml 및 1,4-디옥산 80ml의 혼합 용액을, 질소 기류 하에 환류 하에서 7시간 가열 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 물을 첨가하여, 석출된 고체를 여과 추출하고, 메탄올로 세정하여 진공 건조시켰다. 얻어진 고체를 톨루엔과 피리딘의 혼합 용매에 용해시킨 후, 활성탄을 사용하여 촉매 제거를 행하였다. 증발에 의해 용매를 제거하여 얻어진 고체를, 톨루엔, 메탄올로 세정한 후, 진공 건조시켜, 3.0g의 화합물 5를 얻었다.

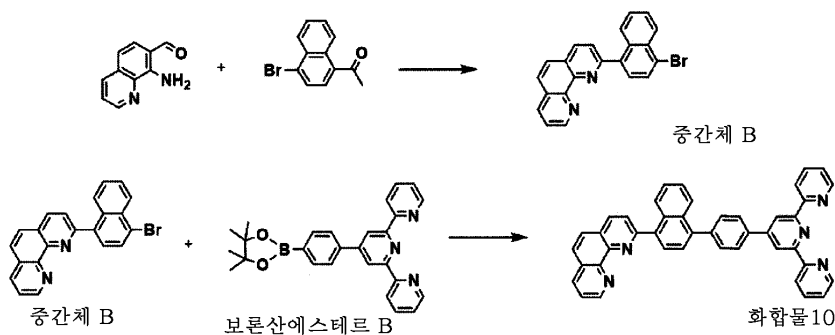
[0151] 얻어진 화합물 5에 대해서, 기름 확산 펌프를 사용하여,  $1 \times 10^{-3}$  Pa의 압력 하에 약 360℃에서 승화 정제를 행하였다. 승화 정제 전후의 화합물 5의 HPLC 순도(측정 파장 254nm에 있어서의 면적%)는 모두 99.9%였다.

[0152] 승화 정제 후, 매스 스펙트럼(MS) 분석 및  $^1\text{H-NMR}$  분석에 의해 화합물 5의 구조를 동정하였다. 그 분석 결과를 이하에 나타낸다.

[0153] MS(m/z): 640  $[\text{M}+\text{H}]^+$

[0154]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.94(s, 1H), 8.81-8.87(m, 2H), 8.65-8.74(m, 4H), 8.40-8.52(m, 3H), 8.23-8.40(m, 4H), 7.78-7.99(m, 6H), 7.64-7.78(m, 2H), 7.31-7.50(m, 4H).

[0155] 합성예 2: 화합물 10의 합성



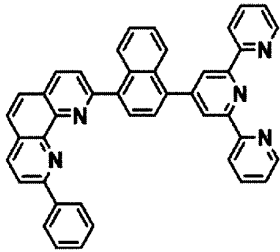
[0156]

- [0157] 8-아미노퀴놀린-7-카르발데히드 10.0g, 1-(4-브로모나프탈렌-1-일)에탄-1-온 13.1g, 2.0M 수산화칼륨 수용액 50ml 및 에탄올 250ml의 혼합 용액을, 질소 기류 하에 70℃에서 5시간 가열 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 물을 첨가하여, 석출된 고체를 여과 추출하고, 얻어진 고체를 메탄올로 세정하여 진공 건조시켜, 12.1g의 중간체 B를 얻었다.
- [0158] 다음으로, 중간체 B 3.0g, 보론산에스테르 B 3.6g, 디클로로비스(트리페닐포스핀팔라듐)디클로라이드 160mg, 1.5M 인산3칼륨 수용액 7ml 및 1,4-디옥산 70ml의 혼합 용액을, 질소 기류 하에 환류 하에서 7시간 가열 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 물을 첨가하여, 석출된 고체를 여과 추출하고, 메탄올로 세정하여 진공 건조시켰다. 얻어진 고체를 톨루엔과 피리딘의 혼합 용매에 용해시킨 후, 활성탄을 사용하여 촉매 제거를 행하였다. 증발에 의해 용매를 제거하여 얻어진 고체를, 톨루엔, 메탄올로 세정한 후, 진공 건조시켜, 2.7g의 화합물 10을 얻었다.
- [0159] 얻어진 화합물 10에 대해서, 기름 확산 펌프를 사용하여,  $1 \times 10^{-3}$  Pa의 압력 하에 약 360℃에서 승화 정제를 행하였다. 승화 정제 전후의 화합물 1의 HPLC 순도(측정 파장 254nm에 있어서의 면적%)는 모두 99.9%였다.
- [0160] 승화 정제 후, 매스 스펙트럼(MS) 분석 및  $^1\text{H-NMR}$  분석에 의해 화합물 10의 구조를 동정하였다. 그 분석 결과를 이하에 나타낸다.
- [0161] MS(m/z): 614 [M+H]<sup>+</sup>
- [0162]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.23(s, 1H), 8.84-8.88(m, 2H), 8.65-8.79(m, 3H), 8.34-8.43(m, 1H), 8.24-8.34(m, 1H), 7.82-8.20(m, 9H), 7.58-7.74(m, 4H), 7.42-7.52(m, 2H), 7.31-7.42(m, 2H).
- [0163] 다음으로, 각 실시예에 있어서의 평가 방법에 대하여 설명한다.
- [0164] (구동 전압)
- [0165] 실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 14에 있어서 얻어진 소자를, 각각  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 직류 구동하고, 초기 구동 전압을 측정하였다. 또한, 온도 70℃의 환경 하에 전류 밀도  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 100시간 직류 구동했을 때의 전압을 측정하고, 초기 구동 전압으로부터의 전압 상승량을 산출하였다.
- [0166] 또한, 실시예 13 내지 24 및 비교예 15 내지 28에 있어서 얻어진 유기 EL 소자를, 각각 휘도  $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 로 점등시켜, 초기 구동 전압을 측정하였다. 또한, 실온 하에 전류 밀도  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 100시간 정전류 구동했을 때의 전압을 측정하였다. 측정을 시작한 시점부터 100시간 경과 후까지의 전압 상승량을 산출하였다.
- [0167] 또한, 실시예 25 내지 63 및 비교예 29 내지 70에 있어서 얻어진 유기 EL 소자를, 각각  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 구동시켜, 초기 구동 전압을 측정하였다.
- [0168] 초기 구동 전압이 작을수록 저전압에서 구동할 수 있기 때문에, 발광 효율(휘도/전력)이 우수하다고 평가할 수 있다. 또한, 전압 상승량이 작을수록, 내구 수명이 우수하다고 평가할 수 있다.
- [0169] (외부 양자 효율)
- [0170] 실시예 13 내지 24 및 비교예 15 내지 28에 있어서 얻어진 유기 EL 소자를, 각각 전류 밀도  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 점등시켜, 외부 양자 효율을 측정하고, 발광 효율을 평가하였다. 외부 양자 효율이 높을수록, 발광 효율이 우수하다고 평가할 수 있다.
- [0171] (휘도)
- [0172] 실시예 25 내지 63 및 비교예 29 내지 70에 있어서 얻어진 유기 EL 소자를,  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 점등시켜, 휘도를 측정하고, 발광 효율을 평가하였다. 휘도가 높을수록, 발광 효율이 우수하다고 평가할 수 있다.
- [0173] (내구 수명)
- [0174] 실시예 13 내지 63 및 비교예 15 내지 70에 있어서 얻어진 유기 EL 소자를,  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류로 계속 구동시켰다. 측정을 시작한 시점의 휘도로부터 휘도가 20% 저하되는 시간을 측정하고, 내구 수명으로 하였다.

[0175] 실시예 1

[0176] 양극으로서 ITO 투명 도전막을 125nm 퇴적시킨 유리 기판(지오마테크(주)제, 11Ω/□, 스퍼터폼)을 38mm×46mm로 절단하고, 에칭을 행하였다. 얻어진 기판을, “세미코클린”(등록 상표) 56(상품명, 후르우찌가가꾸(주)제)을 사용하여 15분간 초음파 세정하고 나서, 초순수로 세정하였다. 이 기판을, 소자를 제작하기 직전에 1시간 UV-오존 처리하고, 진공 증착 장치 내에 설치하여, 장치 내의 진공도가  $5 \times 10^{-4}$  Pa 이하가 될 때까지 배기하였다. 저항 가열법에 의해, 상기 화합물 1과 도펀트인 금속 원소 Li를, 증착 속도비가 화합물 1:Li=99:1이 되도록 100nm 증착시키고, 증량비가 99:1인 층을 형성하였다. 그 후, 알루미늄을 60nm 증착시켜 음극으로 하고, 5mm×5mm 사각형의 소자를 제작하였다. 여기에서 말하는 막 두께는, 수정 발진식 막 두께 모니터 표시값이며, 다른 실시예 및 비교예에 있어서도 공통된다.

[0177] 이 소자에 대해서, 전술한 방법에 의해 평가한 바, 초기 구동 전압은 0.029V, 70℃에서 100시간 구동했을 때의 전압 상승량은 0.001V였다.

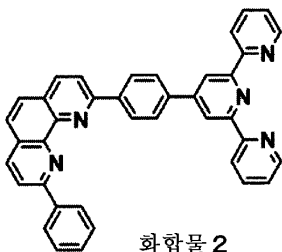


화합물 1

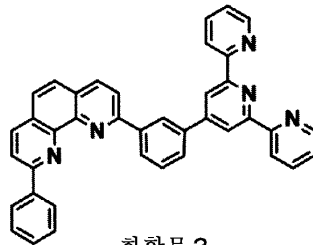
[0178]

[0179] 실시예 2 내지 12, 비교예 1 내지 14

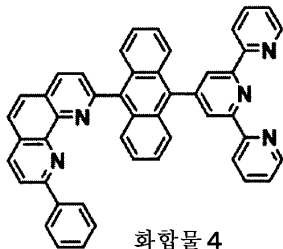
[0180] 사용하는 화합물 및 화합물과 금속 원소의 증착 속도비를 표 1에 기재된 대로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 소자를 제작하였다. 각 실시예 및 비교예의 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 화합물 2 내지 26은 이하에 나타내는 화합물이다.



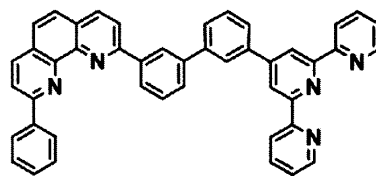
화합물 2



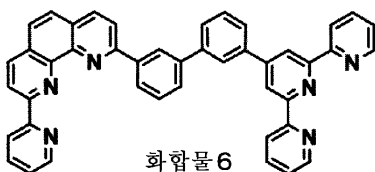
화합물 3



화합물 4

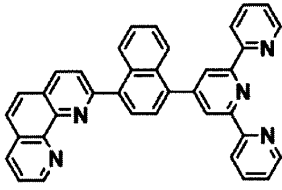


화합물 5

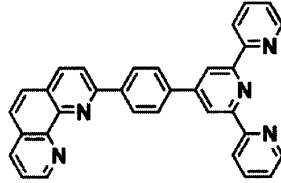


화합물 6

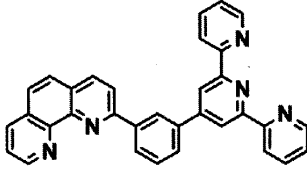
[0181]



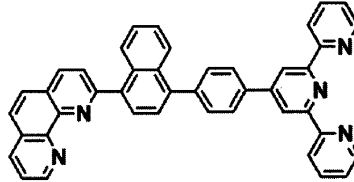
화합물 7



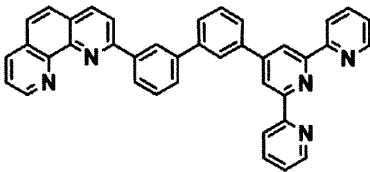
화합물 8



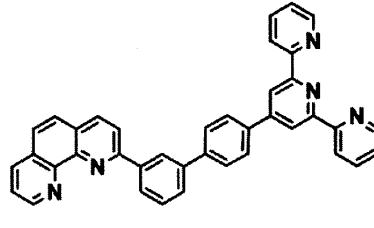
화합물 9



화합물 10

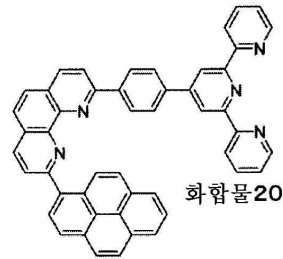
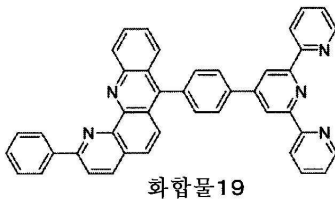
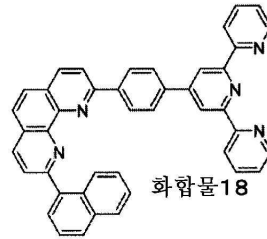
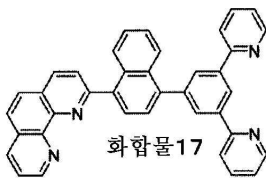
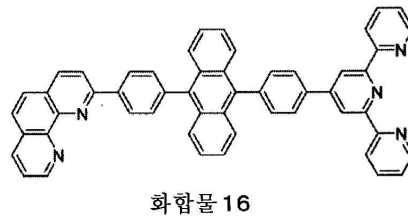
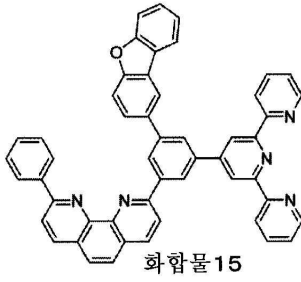
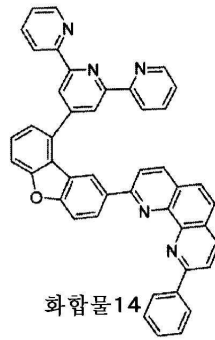
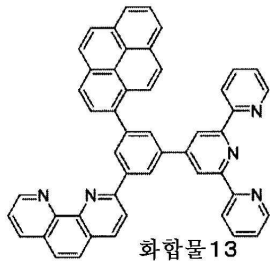


화합물 11

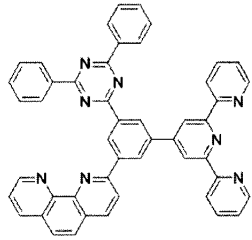


화합물 12

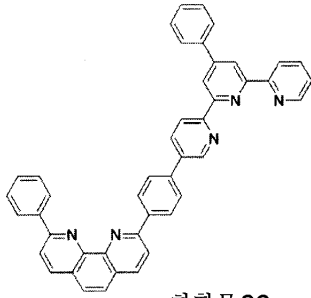
[0182]



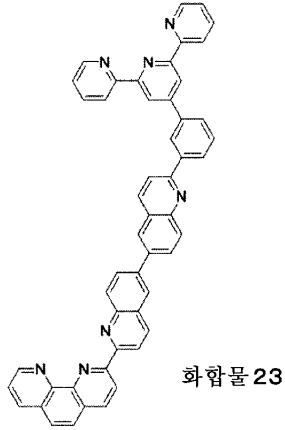
[0183]



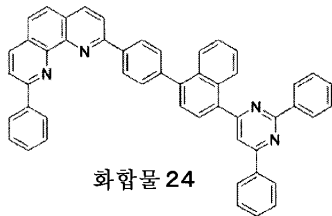
화합물 21



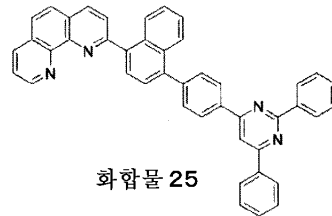
화합물 22



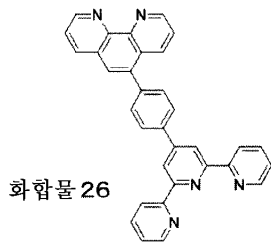
화합물 23



화합물 24



화합물 25



화합물 26

[0184]

표 1

	화합물	화합물:금속 원소 증착 속도비	초기 구동 전압 (V)	내구 수명
				70℃×100시간 구동 후의 전압 상승량 (V)
실시예 1	화합물 1	99:1	0.029	0.001
실시예 2	화합물 2	99:1	0.031	0.001
실시예 3	화합물 3	99:1	0.031	0.001
실시예 4	화합물 4	99:1	0.039	0.005
실시예 5	화합물 5	99:1	0.052	0.011
실시예 6	화합물 6	99:1	0.071	0.013
실시예 7	화합물 7	99:1	0.029	0.002
실시예 8	화합물 8	99:1	0.032	0.003
실시예 9	화합물 9	99:1	0.031	0.003
실시예 10	화합물 10	99:1	0.034	0.004
실시예 11	화합물 11	99:1	0.039	0.010
실시예 12	화합물 12	99:1	0.040	0.011
비교예 1	화합물 13	99:1	0.141	0.101
비교예 2	화합물 14	99:1	0.101	0.126
비교예 3	화합물 15	99:1	0.113	0.134
비교예 4	화합물 16	99:1	0.121	0.154
비교예 5	화합물 17	99:1	0.201	0.200
비교예 6	화합물 18	99:1	0.100	0.085
비교예 7	화합물 19	99:1	0.131	0.092
비교예 8	화합물 20	99:1	0.152	0.091
비교예 9	화합물 21	99:1	0.121	0.112
비교예 10	화합물 22	99:1	0.134	0.095
비교예 11	화합물 23	99:1	0.117	0.098
비교예 12	화합물 24	99:1	0.108	0.135
비교예 13	화합물 25	99:1	0.110	0.120
비교예 14	화합물 26	99:1	0.123	0.131

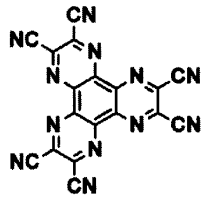
[0185]

[0186] 실시예 13

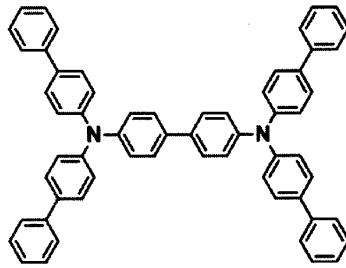
[0187] 양극으로서 ITO 투명 도전막을 165nm 퇴적시킨 유리 기판(지오마테크(주)제, 11Ω/□, 스퍼터폼)을 38mm×46mm로 절단하고, 에칭을 행하였다. 얻어진 기판을, “세미코클린” 56(상품명, 후르우찌 가가꾸(주)제)을 사용하여 15분간 초음파 세정하고 나서, 초순수로 세정하였다. 이 기판을, 소자를 제작하기 직전에 1시간 UV-오존 처리하고, 진공 증착 장치 내에 설치하여, 장치 내의 진공도가 5×10<sup>-4</sup>Pa 이하가 될 때까지 배기하였다. 저항 가열법에 의해, 먼저 정공 주입층으로서, HAT-CN<sub>6</sub>을 5nm 증착시키고, 이어서 정공 수송층으로서, HT-1을 50nm 증착시켰다. 이어서, 발광층으로서, 호스트 재료 H-1, 도펀트 재료 D-1의 혼합층을, 도프 농도가 5중량%가 되도록 하여 20nm의 두께로 증착시켰다. 이어서, 전자 수송층으로서, ET-1과 2E-1을 증착 속도비가 ET-1과 2E-1=1:1이 되도록 35nm의 두께로 증착시켰다. 다음으로, 전자 주입층으로서, 상기 화합물 1과 도펀트인 금속 원소 Li를, 증착 속도비가 화합물 1:Li=99:1이 되도록 10nm 증착시켰다. 그 후, 알루미늄을 60nm 증착시켜 음극으로 하고, 5mm×5mm 사각형의 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0188] 이 유기 EL 소자에 대해서, 전술한 방법에 의해 평가한 바, 초기 구동 전압은 4.00V, 외부 양자 효율(발광 효율)은 5.79%, 내구 수명은 1080시간, 실온 하에서 100시간 구동했을 때의 전압 상승량은 0.001V였다. 또한

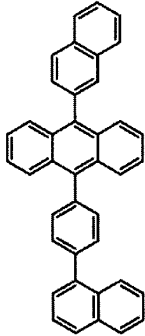
HAT-CN<sub>6</sub>, HT-1, H-1, D-1, ET-1 및 2E-1은 이하에 나타내는 화합물이다.



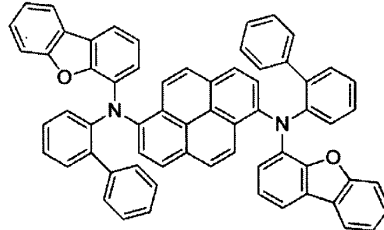
HAT-CN<sub>6</sub>



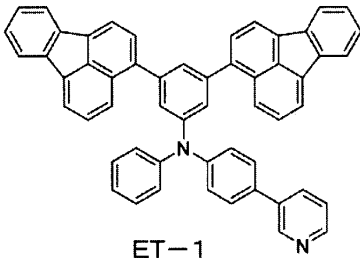
HT-1



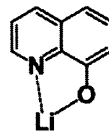
H-1



D-1



ET-1



2E-1

[0189]

[0190] 실시예 14 내지 24, 비교예 15 내지 28

[0191] 사용하는 화합물 및 화합물과 금속 원소의 증착 속도비를 표 2에 기재된 대로 변경한 것 이외에는 실시예 13과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작하였다. 각 실시예 및 비교예의 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	전자 주입층		발광 효율		내구 수명	
	화합물	화합물:금속 원소 증착 속도비	초기 구동 전압 (V)	외부 양자 효율 (%)	초기 휘도로부터 휘도가 20% 저하되는 시간 (h)	100시간 구동 후의 전압 상승량 (V)
실시예 13	화합물 1	99:1	4.00	5.79	1080	0.001
실시예 14	화합물 2	99:1	4.05	5.70	1070	0.001
실시예 15	화합물 3	99:1	4.05	5.61	1060	0.002
실시예 16	화합물 4	99:1	4.21	5.48	1040	0.007
실시예 17	화합물 5	99:1	4.46	5.31	1030	0.012
실시예 18	화합물 6	99:1	4.43	5.22	950	0.014
실시예 19	화합물 7	99:1	4.01	5.73	1000	0.003
실시예 20	화합물 8	99:1	4.11	5.68	980	0.004
실시예 21	화합물 9	99:1	4.12	5.68	970	0.006
실시예 22	화합물 10	99:1	4.19	5.43	960	0.008
실시예 23	화합물 11	99:1	4.21	5.31	950	0.013
실시예 24	화합물 12	99:1	4.51	5.20	920	0.015
비교예 15	화합물 13	99:1	5.64	4.71	500	0.121
비교예 16	화합물 14	99:1	5.58	4.50	520	0.151
비교예 17	화합물 15	99:1	5.60	4.49	470	0.142
비교예 18	화합물 16	99:1	5.62	4.38	420	0.178
비교예 19	화합물 17	99:1	6.10	4.41	480	0.200
비교예 20	화합물 18	99:1	5.57	4.69	510	0.100
비교예 21	화합물 19	99:1	5.63	4.31	490	0.132
비교예 22	화합물 20	99:1	5.61	4.65	480	0.161
비교예 23	화합물 21	99:1	5.43	4.28	420	0.130
비교예 24	화합물 22	99:1	5.50	4.15	500	0.121
비교예 25	화합물 23	99:1	5.31	4.20	480	0.135
비교예 26	화합물 24	99:1	5.42	4.46	470	0.150
비교예 27	화합물 25	99:1	5.40	4.38	510	0.134
비교예 28	화합물 26	99:1	5.53	4.40	490	0.144

[0192]

[0193] 실시예 25

[0194] 양극으로서 ITO 투명 도전막을 165nm 퇴적시킨 유리 기판(지오마테크(주)제, 11Ω/□, 스퍼터폼)을 38mm×46mm로 절단하고, 에칭을 행하였다. 얻어진 기판을, “세미코클린” 56(상품명, 후루우찌 가가꾸(주)제)을 사용하여 15분간 초음파 세정하고 나서, 초순수로 세정하였다. 이 기판을, 소자를 제작하기 직전에 1시간 UV-오존 처리하고, 진공 증착 장치 내에 설치하여, 장치 내의 진공도가  $5 \times 10^{-4}$  Pa 이하가 될 때까지 배기하였다. 저항 가열법에 의해, 먼저 정공 주입층으로서, HAT-CN<sub>6</sub>을 5nm 증착시켰다. 이어서, 정공 주입층 상에 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층을 포함하는, 발광 유닛(제1 발광 유닛)을 형성하였다.

[0195] 구체적으로는, 정공 수송층으로서, HT-1을 50nm 증착시키고, 이어서 발광층으로서, 호스트 재료 H-1, 도펀트 재료 D-1의 혼합층을, 도프 농도가 5중량%가 되도록 하여 20nm의 두께로 증착시키고, 이어서 전자 수송층으로서, ET-1과 2E-1을 증착 속도비가 ET-1과 2E-1=1:1이 되도록 35nm의 두께로 증착시켰다.

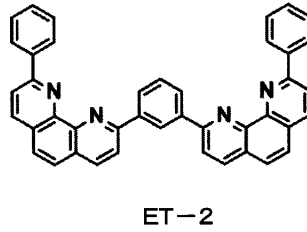
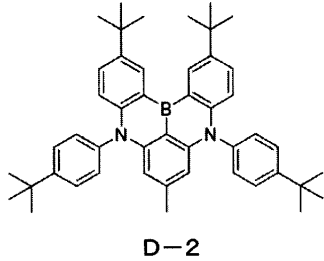
[0196] 제1의 발광 유닛 상에, n형 전하 발생층으로서, 상기 화합물 1과 도펀트인 금속 원소 Li를, 증착 속도비가 화합물 1:Li=99:1이 되도록 10nm 증착시키고, 이어서 p형 전하 발생층으로서, HAT-CN<sub>6</sub>을 10nm 증착시켰다.

[0197] 전하 발생층에 이어, 제1 발광 유닛과 마찬가지로 제2 발광 유닛을 형성하였다. 그 후, 전자 주입층으로서, 화합물 1과 도펀트인 금속 원소 Li를, 증착 속도비가 화합물 1:Li=99:1로 10nm 증착시키고, 계속해서 알루미늄을 60nm 증착시켜 음극으로 하고, 5mm×5mm 사각형의 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0198] 이 유기 EL 소자에 대해서, 전술한 방법에 의해 평가한 바, 초기 구동 전압은 8.21V, 휘도는 1760cd/m<sup>2</sup>, 내구 수명은 2620시간이었다.

[0199] 실시예 26 내지 38, 비교예 29 내지 42

[0200] 사용하는 화합물 및 화합물과 금속 원소의 증착 속도비를 표 3에 기재된 대로 변경한 것 이외에는 실시예 25와 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작하였다. 실시예 37에서는 n형 전하 발생층으로서 화합물 1, ET-2 금속 원소 Li를, 증착 속도비가 화합물 1:ET-2:Li=49.5:49.5:1이 되도록 10nm 증착시켰다. 실시예 38에서는 발광층으로서, 호스트 재료 H-1, 도펀트 재료 D-2의 혼합층을, 도프 농도가 5중량%가 되도록 하여 20nm의 두께로 증착시켰다. 각 실시예 및 비교예의 결과를 표 3에 나타낸다. 또한 D-2 및 ET-2는 이하에 나타내는 화합물이다.



[0201]

**표 3**

	발광층	n형 전하 발생층		발광 효율		내구 수명
	도펀트 재료	화합물	화합물:금속 원소 증착 속도비	초기 구동 전압 (V)	휘도 (cd/m <sup>2</sup> )	초기 휘도로부터 휘도가 20% 저하되는 시간 (h)
실시예 25	D-1	화합물 1	99:1	8.21	1760	2620
실시예 26	D-1	화합물 2	99:1	8.42	1730	2570
실시예 27	D-1	화합물 3	99:1	8.40	1700	2570
실시예 28	D-1	화합물 4	99:1	8.58	1670	2580
실시예 29	D-1	화합물 5	99:1	8.73	1640	2500
실시예 30	D-1	화합물 6	99:1	8.71	1600	2330
실시예 31	D-1	화합물 7	99:1	8.20	1750	2500
실시예 32	D-1	화합물 8	99:1	8.35	1720	2450
실시예 33	D-1	화합물 9	99:1	8.36	1680	2450
실시예 34	D-1	화합물 10	99:1	8.64	1620	2320
실시예 35	D-1	화합물 11	99:1	8.58	1630	2310
실시예 36	D-1	화합물 12	99:1	8.80	1580	2280
실시예 37	D-1	화합물 1:ET-2	99:1	8.15	1850	2750
실시예 38	D-2	화합물 1	99:1	8.21	1880	2760
비교예 29	D-1	화합물 13	99:1	12.10	1150	1100
비교예 30	D-1	화합물 14	99:1	11.74	1070	1160
비교예 31	D-1	화합물 15	99:1	11.60	1060	1000
비교예 32	D-1	화합물 16	99:1	12.00	1000	1020
비교예 33	D-1	화합물 17	99:1	13.80	1030	1070
비교예 34	D-1	화합물 18	99:1	11.77	1100	1150
비교예 35	D-1	화합물 19	99:1	11.65	1010	1140
비교예 36	D-1	화합물 20	99:1	11.66	1130	1110
비교예 37	D-1	화합물 21	99:1	11.42	1000	1050
비교예 38	D-1	화합물 22	99:1	11.20	1080	1000
비교예 39	D-1	화합물 23	99:1	11.45	1000	960
비교예 40	D-1	화합물 24	99:1	11.90	1100	970
비교예 41	D-1	화합물 25	99:1	11.80	1050	1050
비교예 42	D-1	화합물 26	99:1	11.85	1100	1000

[0202]

[0203] 실시예 39

[0204] 전자 수송층의 형성에 있어서, ET-1 대신에 상기 화합물 1을 사용한 것, 및 n형 전하 발생층의 형성에 있어서,

화합물 1 대신에 ET-2를 사용한 것 이외에는 실시예 25와 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0205] 이 유기 EL 소자에 대해서, 전술한 방법에 의해 평가한 바, 초기 구동 전압은 8.20V, 휘도는 1790cd/m<sup>2</sup>, 내구 수명은 2600시간이었다.

[0206] 실시예 40 내지 50, 비교예 43 내지 56

[0207] 사용하는 화합물 및 화합물과 금속 원소의 증착 속도비를 표 4에 기재된 대로 변경한 것 이외에는 실시예 39와 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작하였다. 각 실시예 및 비교예의 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

	전자 수송층	n형 전하 발생층	발광 효율		내구 수명 초기 휘도로부터 휘도가 20% 저하되는 시간 (h)
	화합물	ET-2:금속 원소 증착 속도비	초기 구동 전압 (V)	휘도 (cd/m <sup>2</sup> )	
실시예 39	화합물 1	99:1	8.20	1790	2600
실시예 40	화합물 2	99:1	8.38	1750	2550
실시예 41	화합물 3	99:1	8.38	1710	2530
실시예 42	화합물 4	99:1	8.47	1680	2420
실시예 43	화합물 5	99:1	8.60	1620	2400
실시예 44	화합물 6	99:1	8.61	1580	2300
실시예 45	화합물 7	99:1	8.20	1760	2510
실시예 46	화합물 8	99:1	8.39	1740	2470
실시예 47	화합물 9	99:1	8.40	1700	2470
실시예 48	화합물 10	99:1	8.62	1650	2400
실시예 49	화합물 11	99:1	8.61	1620	2330
실시예 50	화합물 12	99:1	8.81	1600	2280
비교예 43	화합물 13	99:1	11.80	1150	1130
비교예 44	화합물 14	99:1	11.65	1090	1200
비교예 45	화합물 15	99:1	11.40	1080	1060
비교예 46	화합물 16	99:1	11.90	1030	1080
비교예 47	화합물 17	99:1	13.21	1000	1100
비교예 48	화합물 18	99:1	11.68	1120	1190
비교예 49	화합물 19	99:1	11.59	1000	1200
비교예 50	화합물 20	99:1	11.57	1080	1150
비교예 51	화합물 21	99:1	11.40	1040	1120
비교예 52	화합물 22	99:1	11.15	1060	1020
비교예 53	화합물 23	99:1	11.20	1020	1000
비교예 54	화합물 24	99:1	11.85	1080	970
비교예 55	화합물 25	99:1	11.50	1070	1050
비교예 56	화합물 26	99:1	11.85	1090	1020

[0208]

[0209] 실시예 51 내지 63, 비교예 57 내지 70

[0210] 사용하는 화합물, 금속 원소의 종류 및 증착 속도비를 표 5에 기재된 대로 변경한 것 이외에는 실시예 25와 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

표 5

	n형 전하 발생층			발광 효율		내구 수명 초기 휘도로부터 휘도가 20% 저하되는 시간 (h)
	금속 원소	화합물	화합물:금속 원소 증착 속도비	초기 구동 전압 (V)	휘도 (cd/m <sup>2</sup> )	
실시예 51	Yb	화합물 1	95:5	8.20	1760	2620
실시예 52	Yb	화합물 2	95:5	8.31	1750	2600
실시예 53	Yb	화합물 3	95:5	8.23	1780	2650
실시예 54	Yb	화합물 4	95:5	8.49	1700	2600
실시예 55	Yb	화합물 5	95:5	8.52	1680	2520
실시예 56	Yb	화합물 6	95:5	8.63	1620	2340
실시예 57	Yb	화합물 7	95:5	8.20	1740	2510
실시예 58	Yb	화합물 8	95:5	8.28	1730	2480
실시예 59	Yb	화합물 9	95:5	8.40	1680	2420
실시예 60	Yb	화합물 10	95:5	8.58	1610	2330
실시예 61	Yb	화합물 11	95:5	8.61	1620	2310
실시예 62	Yb	화합물 12	95:5	8.75	1600	2290
실시예 63	Yb	화합물 1:ET-2	95:5	8.14	1840	2770
비교예 57	Yb	화합물 13	95:5	13.20	1000	1050
비교예 58	Yb	화합물 14	95:5	12.81	960	1100
비교예 59	Yb	화합물 15	95:5	12.70	1010	1010
비교예 60	Yb	화합물 16	95:5	12.65	950	970
비교예 61	Yb	화합물 17	95:5	14.22	800	1020
비교예 62	Yb	화합물 18	95:5	12.79	1000	1040
비교예 63	Yb	화합물 19	95:5	12.47	910	1080
비교예 64	Yb	화합물 20	95:5	12.69	1020	1090
비교예 65	Yb	화합물 21	95:5	12.51	970	1000
비교예 66	Yb	화합물 22	95:5	12.10	970	980
비교예 67	Yb	화합물 23	95:5	12.00	980	950
비교예 68	Yb	화합물 24	95:5	12.20	1000	970
비교예 69	Yb	화합물 25	95:5	12.55	1020	1000
비교예 70	Yb	화합물 26	95:5	12.90	990	1000

[0211]