

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2006-0052312

(43) 공개일자

2006년05월19일

(21) 출원번호 10-2005-0102274

(22) 출원일자 2005년10월28일

(30) 우선권주장

JP-P-2004-00315488

2004년10월29일

일본(JP)

JP-P-2004-00315489

2004년10월29일

일본(JP)

(71) 출원인

소니 가부시끼 가이사

일본국 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반 35고

(72) 발명자

우지이에, 야스하루

일본 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시끼 가
이사 내

미야바야시, 요시히사

일본 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시끼 가
이사 내

우에다, 나오키

일본 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시끼 가
이사 내

이찌무라, 마리

일본 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시끼 가
이사 내

다카다, 이찌노리

일본 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시끼 가
이사 내

사카모토, 유끼나리

일본 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시끼 가
이사 내

요시나가, 다다히코

일본 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시끼 가
이사 내

다무라, 신이찌로

일본 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시끼 가
이사 내

(74) 대리인

장수길

구영창

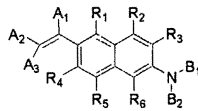
심사청구 : 없음

(54) 유기 전계 발광 소자 및 디스플레이 장치

요약

본 발명은 수명 특성이 우수하고 신뢰성이 높은 유기 전계 발광 소자, 및 이러한 장치를 이용하는 디스플레이 장치를 제공한다. 적어도 발광층을 포함하는 유기 박막층을 애노드와 캐소드 사이에 개재하여 포함하는 유기 전계 발광 소자에서, 상기 유기 박막층 중 임의의 한층 (특히, 발광층)이 하기 화학식으로 표시되는 스티릴아민 유도체를 함유한다.

화학식 1



대표도

도 1

색인어

유기 전계 발광 소자, 디스플레이 장치, 스티릴아민 유도체, 유기 박막층

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 유기 전계 발광 소자 및 디스플레이 장치의 실시양태의 주요부를 보여주는 단면도.

도 2는 화합물 1의 흡수 스펙트럼 및 형광 스펙트럼의 경시 변화를 나타내는데, 도 2-1은 15 분 후의 화합물 1의 흡수 스펙트럼, 도 2-2는 15 분 후의 화합물 1의 형광 스펙트럼, 도 2-3은 2일 후의 화합물 1의 흡수 스펙트럼, 및 도 2-4는 2일 후 화합물 1의 형광 스펙트럼.

도 3은 합성에 1에서 합성한 중간체 11의 NMR 스펙트럼을 나타낸 도면.

도 4는 합성에 1에서 합성한 중간체 13의 NMR 스펙트럼을 나타낸 도면.

도 5는 합성에 1에서 합성한 스티릴아민 유도체 C1의 NMR 스펙트럼을 나타낸 도면.

도 6은 합성에 2에서 합성한 중간체 14의 NMR 스펙트럼을 나타낸 도면.

도 7은 합성에 2에서 합성한 중간체 15의 NMR 스펙트럼을 나타낸 도면.

도 8은 합성에 2에서 합성한 중간체 16의 NMR 스펙트럼을 나타낸 도면.

도 9는 합성에 2에서 합성한 스티릴아민 유도체 C2의 NMR 스펙트럼을 나타낸 도면.

도 10은 비교예에서 합성한 중간체 18의 NMR 스펙트럼을 나타낸 도면.

도 11은 비교예에서 합성한 화합물 1의 NMR 스펙트럼을 나타낸 도면.

도 12는 합성에 1에서 합성한 스티릴아민 유도체 C1의 흡수 스펙트럼 및 형광 스펙트럼을 나타낸 도면.

도 13은 합성에 2에서 합성한 스티릴아민 유도체 C2의 흡수 스펙트럼 및 형광 스펙트럼을 나타낸 도면.

도 14는 비교예에서 합성한 화합물 1의 흡수 스펙트럼 및 형광 스펙트럼을 나타낸 도면.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<관련된 출원 상호참조>

본 발명은 그의 전문이 본원에 참조로 포함된 2004년 10월 29일 일본 특허청에 제출된 일본 특허 출원 P2004-315488 및 P2004-315489에 관련된 내용을 포함한다.

본 발명은 유기 전계 발광 소자 및 디스플레이 장치, 더 구체적으로는 유기 박막층에 스티릴아민 유도체를 이용한 유기 전계 발광 소자 및 이 소자를 이용한 디스플레이 장치에 관한 것이다.

최근 유기 전계 발광 소자를 이용한 디스플레이 장치의 연구 및 개발이 활발히 행해지고 있다. 유기 전계 발광 소자는, 애노드와 캐소드 사이에 유기 재료로 형성된 발광층이 개재된 자발광형 디스플레이 소자이다. 상기 유기 전계 발광 소자를 이용한 디스플레이 장치는 저소비 전력의 구동에 의한 평면 디스플레이가 가능하다.

이러한 디스플레이 장치 상에 풀 컬러 디스플레이를 실현하기 위해서는, 3원색(적색, 녹색 및 청색)에 대한 발광 효율, 색 순도 및 신뢰성이 높은 발광 재료를 이용해야 한다. 이들 중에서 특히 청색 발광 재료에 대한 발광 효율, 색 순도, 및 신뢰성을 향상시키기 위해, 하기에 기재된 바와 같은 다양한 방법이 제안되어 있다.

예를 들면, 9,10-디-(2-나프틸)-안트라센 (ADN)에 2,5,8,11-테트라-*t*-부틸페릴렌 (TBP)을 도핑하여 발광층으로 한 소자 구조에 있어서, 발광 효율 3 내지 3.4 Cd/A, 색도(0.154, 0.232), 및 반감 수명 약 4000 시간 (초기 휘도; 약 636 Cd/m²)의 달성이 보고되어 있다.

또한, 스티릴아민 화합물을 이용한 소자에 대해서도 개시되어 있고, DPVBi에 BCzVBi를 도핑하여 발광층으로 한 소자에 있어서, 발광 효율은 약 3.4 Cd/A, 반감 수명은 약 5000 시간 (초기 휘도; 100 Cd/m²)로 보고되어 있다(상기 비특허 문헌 2 참조).

그러나, 상술한 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자들 중 어느 것도, 디스플레이 장치의 실현에 필요한 10,000 시간 이상의 반감 수명 (초기 휘도; 200 내지 300 Cd/m²)은 달성하지 못하였고, 특히 신뢰성은 유기 전계 발광 소자를 위해 아직 충분하지 않다.

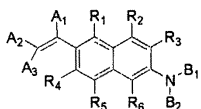
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명은 상기 및 다른 문제점과 관련하여, 수명 특성이 우수하고 신뢰성이 높으며, 발광 효율이 우수한 유기 전계 발광 소자, 및 이 장치를 이용하는 디스플레이 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

상기 특징을 달성하기 위한 본 발명의 실시양태에 따른 유기 전계 발광 소자는, 적어도 발광층을 갖는 유기 박막층이 애노드와 캐소드 사이에 개재된 유기 전계 발광 소자 내의 상기 유기 박막층 중 임의의 한층 중에 하기 화학식 1로 표시되는 스티릴아민 유도체를 포함한다.

<화학식 1>



이 화학식 1에서, R_1 내지 R_6 은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 히드록실, 시아노, 니트로, 아미노, 포화 또는 불포화 탄화수소기, 포화 또는 불포화 탄화수소옥시기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 복소환기, 포화 또는 불포화 탄화수소아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 아릴아미노기를 나타내고,

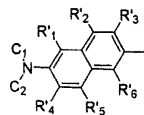
A_1 내지 A_3 , B_1 및 B_2 는 각각 독립적으로, 수소, 포화 또는 불포화 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 복소환기를 나타내며,

이들 R_1 내지 R_6 , A_1 내지 A_3 , B_1 및 B_2 의 인접하는 기들은 상호 결합하여 포화 또는 불포화 탄소환을 형성할 수 있다.

특히 화학식 1에서 A_1 내지 A_3 으로 표시되는 적어도 하나의 기를 아릴기로 치환하거나, R_1 내지 R_6 의 적어도 1쌍의 인접하는 치환기끼리 상호결합시켜 나프탈렌 부분을 포함하는 3개 이상의 환을 갖는 축합환을 형성하는 경우, 이중 결합도 포함한 공액 길이가 더욱 길어져서, 분자의 안정화가 한층 도모된다.

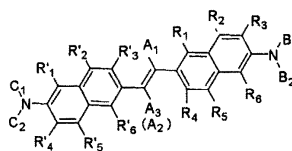
예를 들면, 화학식 1에서 A_1 내지 A_3 으로 표시되는 적어도 하나의 기를 아릴기로 치환한 경우, A_1 내지 A_3 중 적어도 하나는 하기 화학식 2로 표시되는 아릴기일 수 있다.

화학식 2



바람직하게는, 화학식 1의 A_2 를 화학식 2의 아릴기로 대체하여 하기 화학식 3의 E-이성질체 또는 그의 Z-이성질체인 스티릴아민 유도체를 형성함으로써, 효율적으로 공액 길이를 늘여서 분자의 안정화를 달성한다. 특히, E-이성질체를 선택함으로써 가장 효율적으로 공액 길이를 늘릴 수 있다.

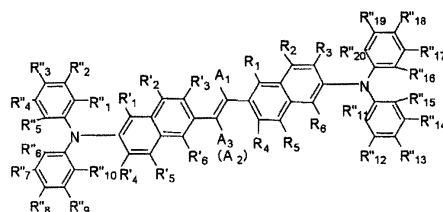
화학식 3



상기 화학식 2 및 화학식 3의 R'_1 내지 R'_6 은, 상기 화학식 1의 R_1 내지 R_6 과 유사하게 정의된다. 또한, 화학식 2 및 화학식 3의 C_1 및 C_2 는 상기 화학식 1의 B_1 및 B_2 와 유사하게 정의된다.

보다 구체화한 화학식 3의 구조로서, 하기 화학식 4로 표시되는 스티릴아민 유도체를 나타낸다. 화학식 4에 E-이성질체를 나타내었지만, E-이성질체 또는 Z-이성질체 중 1종류 이상을 함유할 수 있다.

화학식 4



상기 화학식 4에서, R''_1 내지 R''_{20} 은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 히드록실, 시아노, 니트로, 아미노, 포화 또는 불포화 탄화수소기, 포화 또는 불포화 탄화수소옥시기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환 또는 비

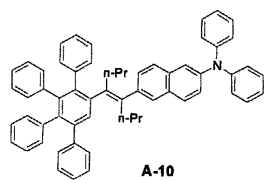
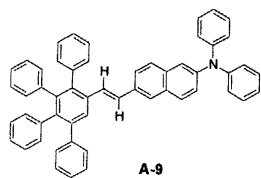
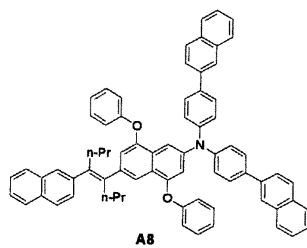
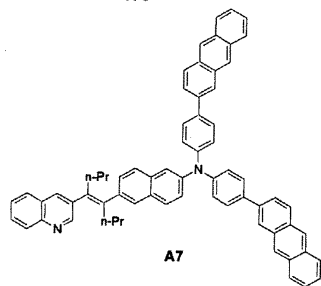
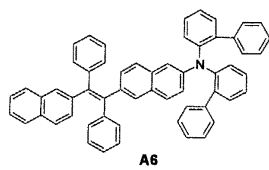
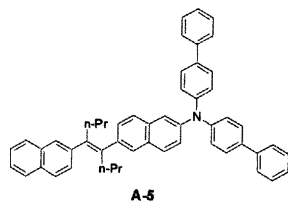
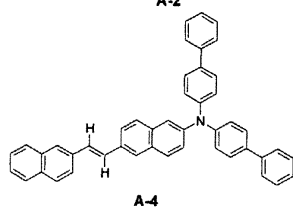
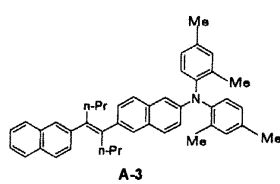
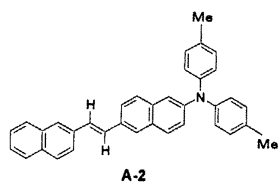
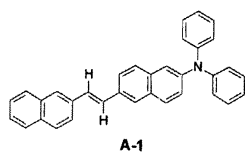
치환된 복소환기, 포화 또는 불포화 탄화수소아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 아릴아미노기를 나타낸다. 이들 R'_1 내지 R''_{20} 에서 수소, 할로젠, 시아노 및 니트로 이외의 인접하는 기들은 상호 결합하여 포화 또는 불포화 탄소환을 형성할 수 있다.

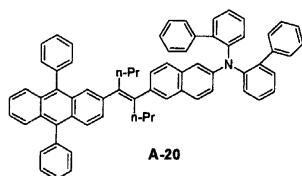
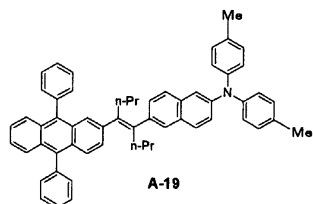
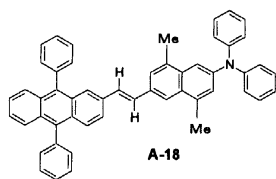
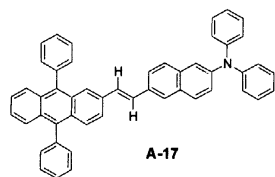
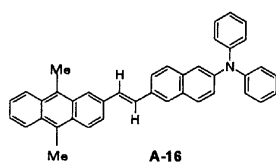
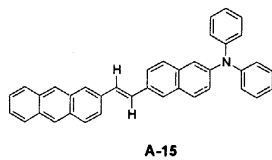
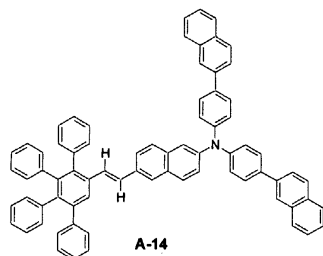
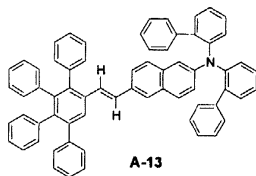
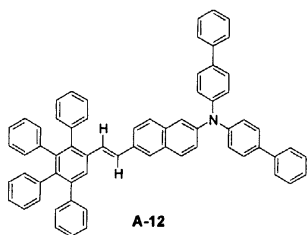
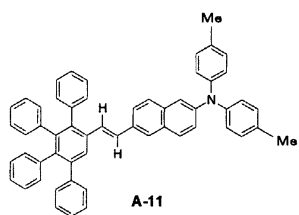
상술한 바와 같은 화학식 1 내지 4를 이용하여 설명한 스티릴아민 유도체는 유기 박막층으로서 이용되기 때문에, 상술한 R_1 내지 R_6 , R'_1 내지 R'_6 , A_1 내지 A_3 , B_1 , B_2 , C_1 , C_2 , 및 R''_1 내지 R''_{20} 은, 예를 들면 이들이 제조 공정에서 증착에 의한 막 형성용 재료로서 이용되는 것을 고려하면, 전체 분자량이 1000 이하가 되도록 설정하는 것이 바람직하다.

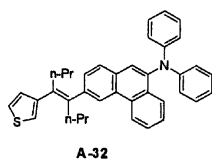
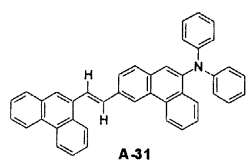
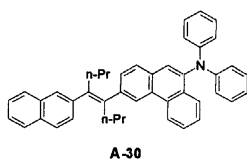
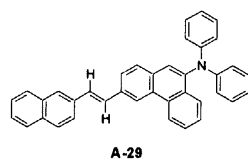
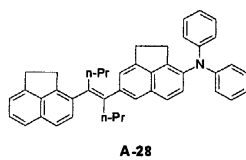
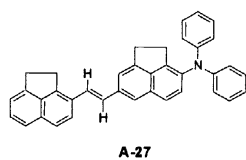
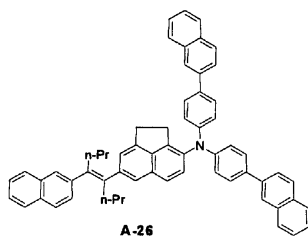
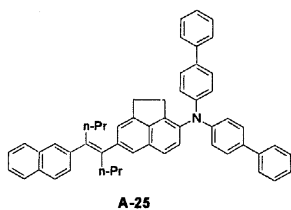
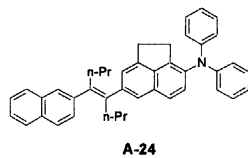
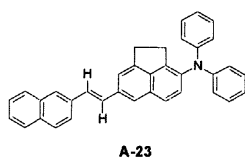
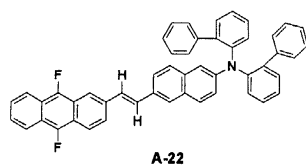
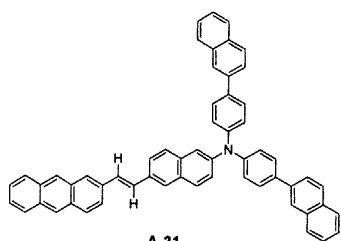
이를 근거로 하여, 상술한 화학식 1의 R_1 내지 R_6 이 탄소를 갖는 기인 경우, R_1 내지 R_6 의 각 기의 탄소수는, 탄화수소기 및 탄화수소옥시기: 탄소수 1 내지 20, 아릴기 및 아릴옥시기: 탄소수 6 내지 25, 복소환기: 탄소수 2 내지 25, 탄화수소 아미노기: 탄소수 1 내지 8, 및 아릴아미노기: 탄소수 6 내지 35인 것이 바람직하다. 또한, 화학식 1의 A_1 내지 A_3 , B_1 및 B_2 가 탄소를 갖는 기인 경우, 각 기의 탄소수는, 포화 또는 불포화 탄화수소기: 탄소수 1 내지 20, 치환 또는 비치환된 아릴기: 탄소수 6 내지 45, 치환 또는 비치환된 복소환기: 탄소수 2 내지 30인 것이 바람직하다.

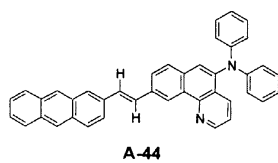
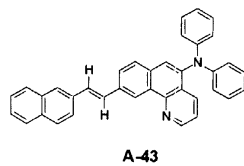
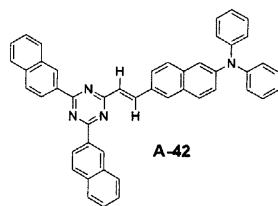
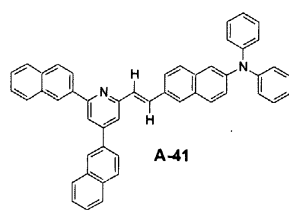
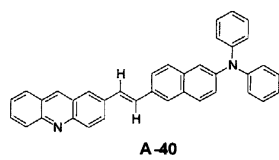
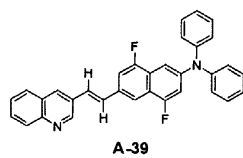
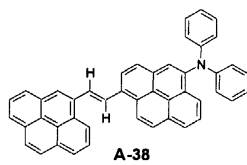
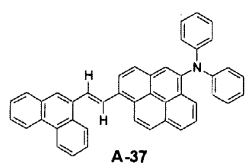
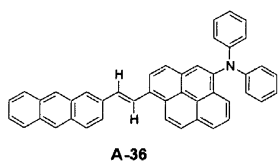
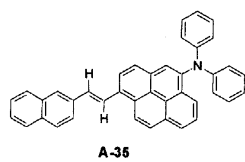
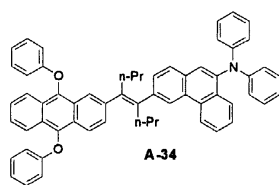
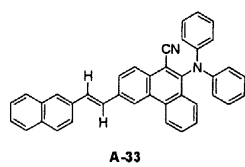
또한, 화학식 2 내지 4의 R'_1 내지 R'_6 , C_1 , C_2 , 및 R''_1 내지 R''_{20} 이 탄소를 갖는 기인 경우, 이들 각 기의 탄소수는 상기 화학식 1에서 A_1 내지 A_3 이 탄소를 갖는 기인 경우에 정의된 탄소수의 범위 내로 설정된다.

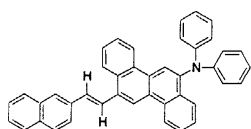
화학식 1 내지 4를 이용하여 상기와 같이 설명한 스티릴아민 유도체의 구체예로서, 하기 구조들이 예시된다. 구조식 중, Me는 메틸기를 나타내고, n-Pr은 노르말 프로필기를 나타낸다.



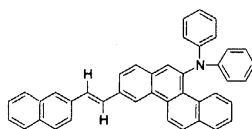




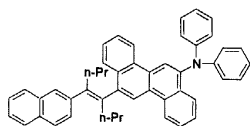




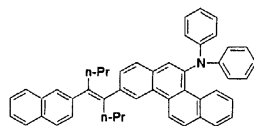
A-45



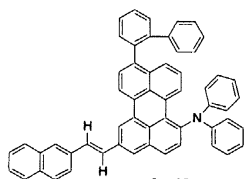
A-46



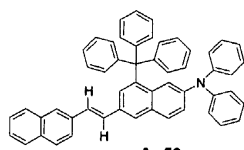
A-47



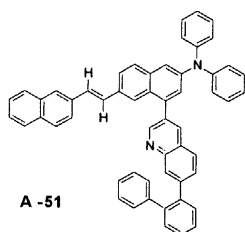
A-48



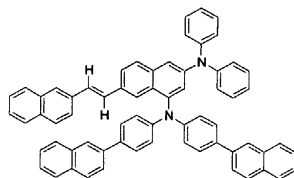
A-49



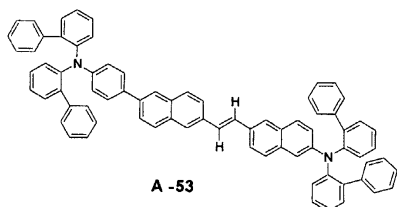
A-50



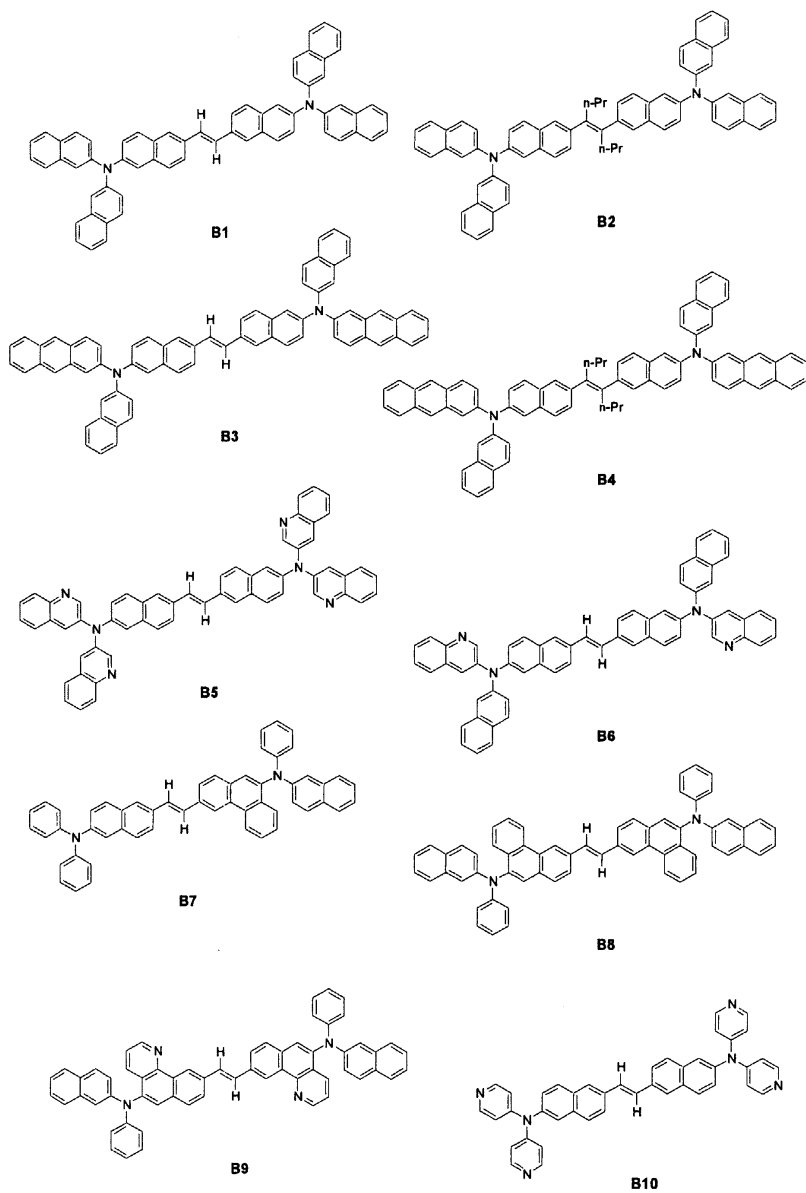
A-51

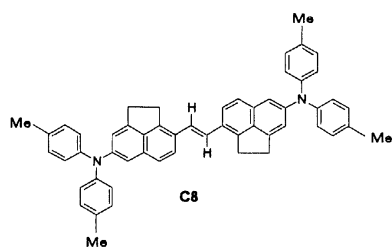
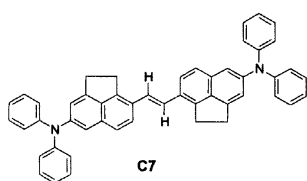
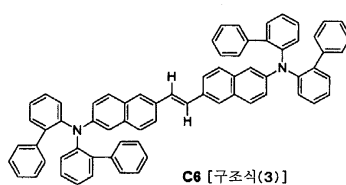
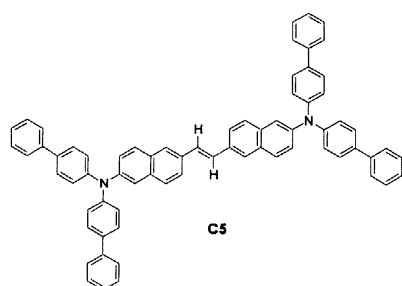
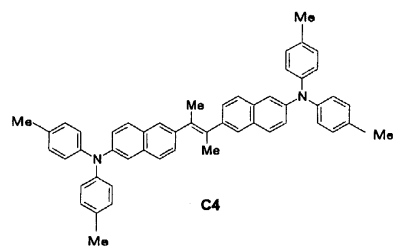
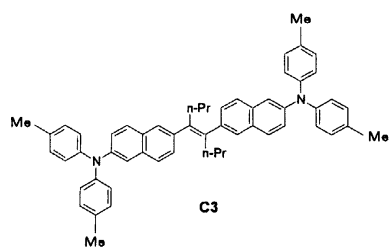
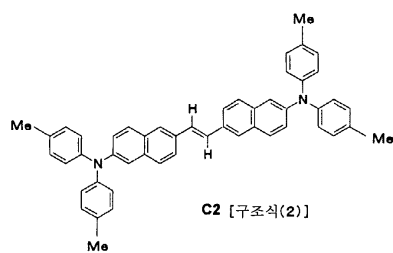
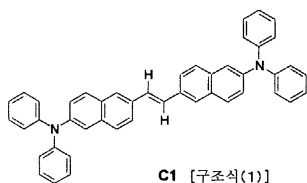


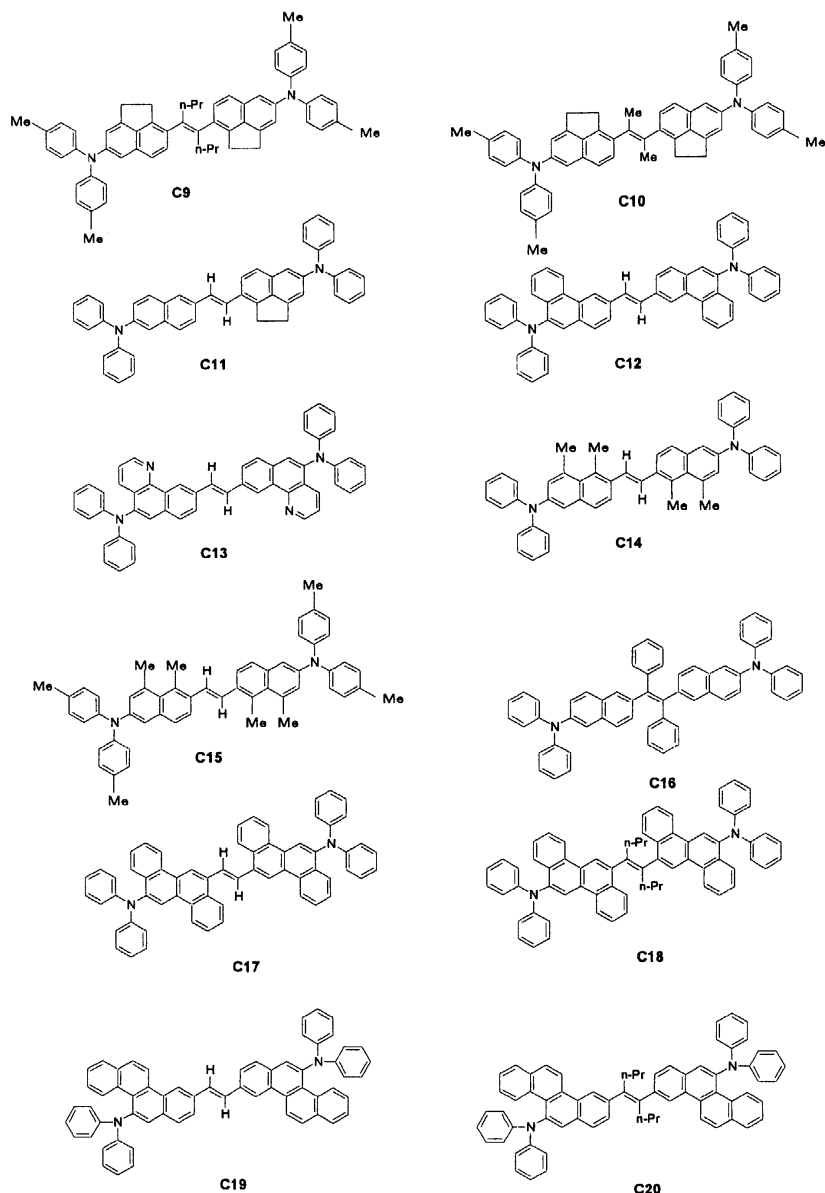
A-52



A-53







상기 화학식 1로 표시되는 스티릴아민 유도체에서, 각각 나프탈렌 환의 2번 및 6번 위치에 결합된 이중 결합과 아미노기 사이에, 나프탈렌으로부터 유도된 아릴렌을 배치함으로써, 이중 결합의 π 전자의 비국재화 에너지를 증가시킨다. 이 방법으로, 화학식 1로 표시되는 스티릴아민 유도체에 대해 분자 전체의 화학적인 안정화를 달성한다. 이에 따라, 이러한 스티릴아민 유도체를 유기 박막층에 이용하는 유기 전계 발광 소자의 열화를 억제시킬 수 있다.

화학식 1 내지 4를 이용하여 설명한 스티릴아민 유도체는, 유기 전계 발광 소자의 유기 박막층 중의 발광층을 형성하는 재료로서 바람직하게 이용된다. 이에 의해, 유기 전계 발광 소자에 있어서의 감쇠율(발광에 대한)을 낮출 수 있다. 이들 스티릴아민 유도체는 형광성이 높은 재료이기 때문에, 높은 발광 효율 및 초기 휘도에서의 높은 발광을 수득할 수 있다.

스티릴 화합물의 형광 스펙트럼이 단파장에서 피크를 갖기 때문에, 화학식 1 내지 4를 이용하여 설명한 스티릴아민 유도체를 청색으로 발광하는 유기 전계 발광 소자의 발광층을 형성하는 재료로서 이용함으로써, 색 순도가 높은 청색 발광을 수득할 수 있다.

화학식 1 내지 4를 이용하여 설명한 스티릴아민 유도체가 유기 전계 발광 소자의 청색 발광층에 이용되고, 상술한 화학식 1의 R_1 내지 R_6 이 탄소를 갖는 기인 경우, R_1 내지 R_6 의 각 기의 탄소수는, 탄화수소기 및 탄화수소옥시기: 탄소수 1 내지 6, 아릴기 및 아릴옥시기: 탄소수 6 내지 12, 복소환기: 탄소수 2 내지 10, 탄화수소아미노기: 탄소수 1 내지 8, 아릴아미노

기: 탄소수 6 내지 35인 것이 바람직하다. 또한, A₁ 내지 A₃이 탄소를 갖는 기인 경우에는, 이들 각 기의 탄소수가 탄화수소기: 탄소수 1 내지 20, 아틸기: 탄소수 6 내지 45, 복소환기: 탄소수 2 내지 30인 것이 바람직하다. 또한 B₁ 및 B₂가 탄소를 갖는 기인 경우에는, 이들 각 기의 탄소수가 아틸기: 탄소수 6 내지 15, 복소환기: 탄소수 2 내지 15인 것이 바람직하다.

또한, 상술한 구조를 갖는 스티릴아민 유도체는, 발광층 내에 50 체적% 미만의 비율로, 즉 게스트로서 도입되어 있는 것이 바람직하다.

또한 본 발명은, 애노드와 캐소드 사이에 개재된 상술한 발광층을 갖는 유기 전계 발광 소자를 기판 상에 복수 배열하여 형성된 디스플레이 장치를 제공한다.

이러한 디스플레이 장치에서는, 유기 박막층의 열화가 억제된 감쇠율이 낮은 유기 전계 발광 소자를 이용하여 디스플레이 장치가 구성된다. 이 유기 전계 발광 소자를 특정한 발광색으로 발광하는 소자(청색 발광 소자)로서 이용한 경우에는, 다른 발광색으로 발광하는 소자(예를 들면 적색 발광 소자 및 녹색 발광 소자)와 조합함으로써 풀 컬러 디스플레이가 가능해진다.

상기 설명한 바와 같이 본 발명의 실시양태에 따르면, 우수한 화학적 안정성을 갖는 상기 화학식 1로 나타난 스티릴아민 유도체를 포함한 유기 박막층을 형성함으로써 유기 박막층의 열화가 억제되고, 수명 특성이 우수하고, 신뢰성이 높고, 발광 효율이 우수한 유기 전계 발광 소자 및 이를 이용한 디스플레이 장치를 수득하는 것이 가능해진다.

<바람직한 실시양태의 상세한 설명>

이하, 본 발명의 유기 전계 발광 소자 및 이것을 이용한 디스플레이 장치의 예시적 실시양태를 하기 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

도 1은, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자 및 이것을 이용한 디스플레이 장치를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

이 도면에 나타난 디스플레이 장치 (1)은, 기판 (2) 및 이 기판 (2) 상에 설치된 유기 전계 발광 소자 (3)을 구비하고 있다. 유기 전계 발광 소자 (3)은, 기판 (2) 상에, 하부 전극 (4), 유기 박막층 (5) 및 상부 전극 (6)을 차례로 적층하여 형성되고, 기판 (2)측 또는 상부 전극 (6)측으로부터 발광이 유도된다. 이 도면에서는, 1 화소의 유기 전계 발광 소자 (3)이 기판 (2) 상에 설치되어 있지만, 디스플레이 장치 (1)은 다수의 화소를 구비하고, 다수의 유기 전계 발광 소자 (3)이 각 화소에 배열되어 있다.

다음에, 이 디스플레이 장치 (1)을 구성하는 각 부분의 상세한 구조를, 기판 (2), 하부 전극 (4) 및 상부 전극 (6), 및 유기 박막층 (5)의 순서로 설명한다.

기판 (2)는 유리, 실리콘, 또는 플라스틱 기판, 박막 트랜지스터(TFT)가 형성된 TFT 기판 등으로 형성된다. 특히 이 디스플레이 장치 (1)이 기판 (2)측에서 발광을 유도하는 투과형 장치인 경우에는, 이 기판 (2)는 광 투과성을 갖는 재료로 형성된다.

기판 (2) 상에 형성된 하부 전극 (4)는 애노드 또는 캐소드로서 이용된다. 도면에는, 하부 전극 (4)가 애노드인 경우를 예시한다.

이 하부 전극 (4)는 디스플레이 장치 (1)의 구동 시스템에 따라서 적합한 형상으로 패턴화되어 있다. 예를 들면, 상기 디스플레이 장치 (1)의 구동 시스템이 단순 매트릭스 시스템인 경우에는, 이 하부 전극 (4)는 예를 들면 스트라이프상으로 형성된다. 상기 디스플레이 장치 (1)의 구동 시스템이 매 화소마다 TFT를 구비한 활성 매트릭스 시스템인 경우에는, 이 하부 전극 (4)는 복수 배열된 각 화소에 대응시켜 패턴 형성되고, 유사하게 이들 TFT를 덮는 층간 유전체 상에 형성된 컨택트 정공(도시되지 않음)을 통해 각 화소에 설치된 TFT와 각 화소가 접속되는 상태로 형성된다.

한편, 하부 전극 (4)가 애노드인 경우에는 상부 전극 (6)은 캐소드로서 이용되고, 하부 전극 (4)가 캐소드인 경우에는 상부 전극 (6)은 애노드로서 이용된다. 도면에서는, 상부 전극 (6)이 캐소드인 경우를 도시한다.

디스플레이 장치 (1)이 단순 매트릭스 시스템인 경우에는, 이 상부 전극 (6)은 예를 들면 하부 전극 (4)의 스트라이프와 교차하는 스트라이프상으로 형성되고, 이들이 교차하여 적층된 부분이 유기 전계 발광 소자 (3)이 된다. 디스플레이 장치 (1)

이 활성 매트릭스 시스템인 경우에는, 이 상부 전극 (6)은, 기관 (2)의 전체 표면을 덮는 고체 막상으로 형성되어, 각 화소에 공통 전극으로서 이용된다. 디스플레이 장치 (1)의 구동 시스템으로서 활성 매트릭스 시스템을 선택한 경우에는, 유기 전계 발광 소자 (3)의 개구수를 확보하기 위해서, 상부 전극 (6)측에서 발광을 유도하는 상면 발광형으로 하는 것이 바람직하다.

하부 전극 (4)(또는 상부 전극 (6))을 형성하는 애노드 재료는 바람직하게 일함수가 큰 것이 좋고, 예를 들면 니켈, 은, 금, 백금, 팔라듐, 셀레늄, 로듐, 루테튬, 이리듐, 레늄, 텅스텐, 몰리브덴, 크롬, 탄탈, 니오븀, 이들 금속의 합금 또는 산화물, 산화주석, ITO, 산화아연, 산화 티탄 등이 바람직하다.

한편, 상부 전극 (6)(또는 하부 전극 (4))을 형성하는 캐소드 재료는 바람직하게 일함수가 작은 것이 좋고, 예를 들면 마그네슘, 칼슘, 인듐, 리튬, 알루미늄, 은, 또는 이들 금속의 합금이 바람직하다.

이 유기 전계 발광 소자 (3)에 의한 발광을 유도하는 측 상에 배열된 전극은, 광 투과성을 갖는 재료를 상술한 재료 중에서 적절하게 선택하여 이용하고, 유기 전계 발광 소자 (3)의 발광 파장 영역에서 30 % 이상의 빛을 투과하는 재료가 바람직하게 이용됨을 알 수 있다.

예를 들면, 디스플레이 장치 (1)이 기관 (2)측에서 발광을 유도하는 투과형인 경우, ITO와 같은 광 투과성을 갖는 애노드 재료를 애노드가 되는 하부 전극 (4)로서 이용하고, 알루미늄과 같은 반사율이 우수한 캐소드 재료를 캐소드가 되는 상부 전극 (6)으로서 이용한다.

한편, 이 디스플레이 장치 (1)이 상부 전극 (6)측에서 발광을 유도하는 상면 발광형인 경우, 크롬이나 은 합금과 같은 애노드 재료를 애노드가 되는 하부 전극 (4)로서 이용하고, 마그네슘과 은의 화합물(MgAg)과 같은 광투과성을 갖는 캐소드 재료를 캐소드가 되는 상부 전극 (6)으로서 이용한다. MgAg는 각 파장에 대하여 상이한 광투과성을 갖기 때문에, 하기 설명하는 유기 박막층 (5)는 발광색에 따라서 공진기(resonator) 구조를 최적화함으로써, 유도되는 빛의 강도를 향상시키도록 설계되는 것이 바람직하다.

상술한 하부 전극 (4) 및 상부 전극 (6) 사이에 개재되는 유기 박막층 (5)는, 애노드측 (도면에서는 하부 전극 (4)측)으로부터 순서대로 정공 수송층 (501), 발광층 (503), 및 전자 수송층 (505)을 적층하여 형성된다.

정공 수송층 (501)로서는, N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘(α -NPD), 및 N,N'-디페닐-N,N'-비스[N-(4-메틸페닐)-N-페닐-(4-아미노페닐)]-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(TPTE) 등의 트리페닐아민의 이량체, 삼량체, 사량체, 및 스타-버스트(star-burst)형 아민 등의 공지된 재료를 단층으로서, 또는 적층하거나 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

상기 정공 수송층 (501) 상에 설치되는 발광층 (503)이 본 발명의 실시양태의 특징적인 층이고, 상기 화학식 1 내지 4, 및 상기 구조식 A1 내지 A53, B1 내지 B10, C1 내지 C20을 이용하여 설명한 스티릴아민 유도체를 게스트로서 함유한다.

상기 스티릴아민 유도체는 높은 정공 수송성을 갖는다. 그러므로, 발광층 중의 스티릴아민 유도체의 농도를 50 체적% 이상으로 하면, 하기 기재하는 전자 수송층 (505)으로부터의 발광이 관측되고, 이에 의해 발광층 (503) 자체에 의한 발광 효율이 저하된다. 이 때문에, 스티릴아민 유도체는 발광층 (503) 내에 게스트로서 도입되고, 발광층 (503) 중에서의 스티릴아민 유도체의 농도는 1 체적% 내지 50 체적%, 바람직하게는 1 체적% 내지 20 체적%, 보다 바람직하게는 1 체적% 내지 10 체적%인 것이 바람직하다.

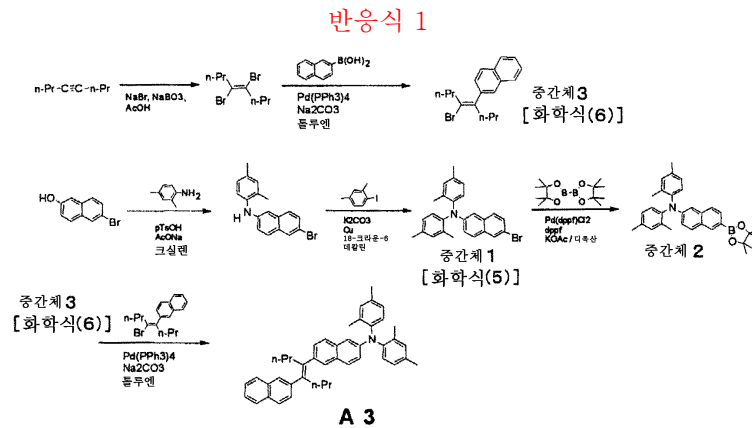
또한, 발광층 (503)에는 관련 기술 분야에서 설명된 DPVBi 및 ADN 등의 공지된 재료가 상술한 스티릴아민 유도체와 함께 호스트로서 함유된다.

특히, 이 유기 전계 발광 소자 (3)이 청색 발광 소자인 경우, 상기 화학식 1 내지 4 및 상기 구조식 A1 내지 A53, B1 내지 B10, C1 내지 C20 및 상술한 범위로부터 선택된, 청색의 게스트 재료로서 적합한 화합물이 게스트 재료로서 발광층 (503)에 도입되는 스티릴아민 유도체로서 이용된다.

상술한 스티릴아민 유도체는 전형적으로 하기 3가지 합성법에 의해 수득한다.

제1 합성법-1

상술한 스티릴아민 유도체의 제1 합성법-1로서, 상기 구조식 A3으로 나타낸 스티릴아민 유도체의 합성 경로를 하기 반응식 1에 나타낸다. 하기 반응식 1은, 할로겐화물과 붕소산 또는 붕소산 에스테르를 팔라듐 촉매를 사용하여 커플링시키는 스즈키(Suzuki) 커플링 반응에 의해서 스티릴아민 유도체 A3을 합성하는 예를 보여준다.

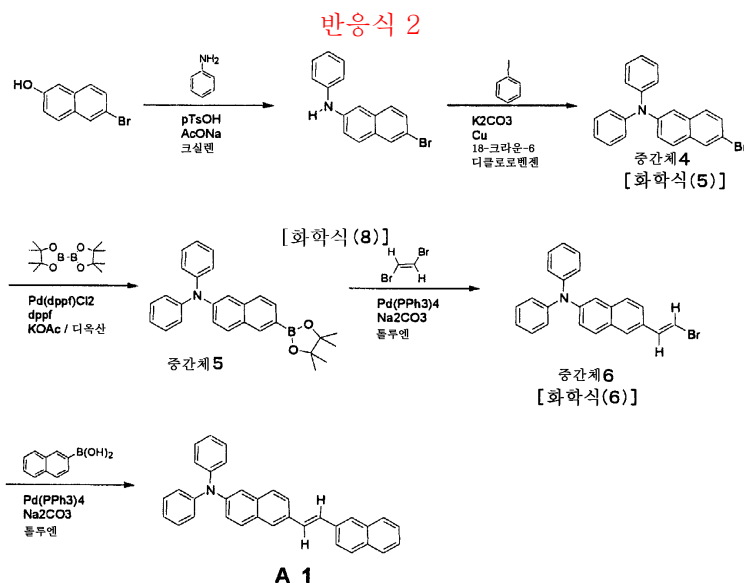


반응식 1에서, 메틸 치환기는 나타나지 않는다.

이 반응식 1에서는, 화학식 5의 일례가 되는 중간체 1을 붕소산 에스테르 화합물(중간체 2)로 유도한다. 팔라듐 촉매 존재 하에서 이 중간체 2와, 다른 경로로 합성한 화학식 6의 에틸렌 유도체의 일례가 되는 중간체 3을 커플링시킴으로써, 스티릴아민 유도체 A3을 수득한다.

제1 합성법-2

상술한 스티릴아민 유도체의 제1 합성법-2으로서, 상기 구조식 A1로 나타낸 스티릴아민 유도체의 합성 경로를 하기 반응식 2에 나타낸다.

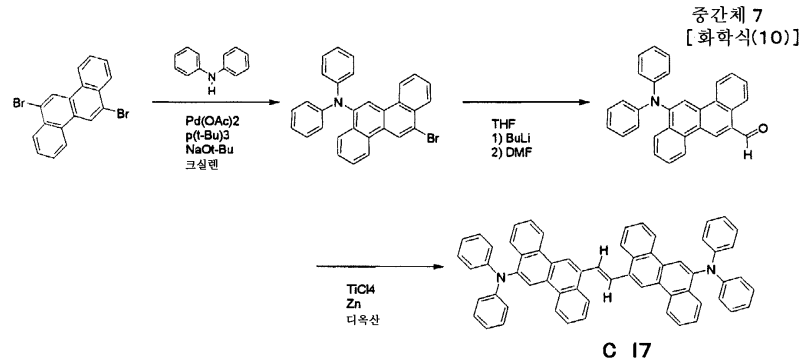


이 반응식 2에서는, 화학식 5의 일례가 되는 중간체 4를 붕소산 에스테르 화합물(중간체 5)로 유도한다. 이 중간체 5와, 화학식 8의 일례가 되는 에틸렌 유도체(Br₂H₂)를, 팔라듐 촉매 존재하에서 커플링시켜서 화학식 6의 에틸렌 유도체의 일례가 되는 중간체 6을 합성한다. 팔라듐 촉매 존재하의 이 중간체 6의 커플링 반응에 의해, 스티릴아민 유도체 A1을 수득한다.

제2 합성법

스티릴아민 유도체의 제2 합성법으로서, 상기 구조식 C17로 나타낸 스티릴아민 유도체의 합성 경로를 하기 반응식 3에 나타낸다. 하기 반응식 3은, 카르보닐 화합물을 저원자가 티탄을 사용하여 커플링시키는 맥머리(McMurry) 반응에 의해서 화합물 C17을 합성하는 예를 보여준다. 맥머리 반응을 이용함으로써, 이중 결합 부분을 중심으로 대칭성이 높은 화합물의 합성 단계수를 감소시키는 것이 가능하다.

반응식 3

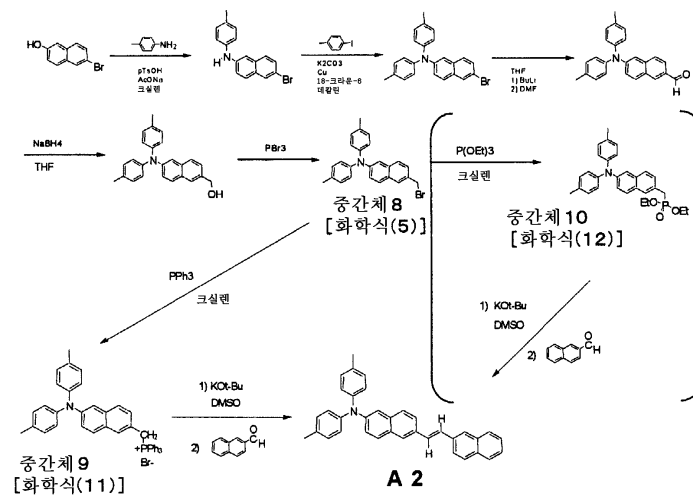


이 반응식 3에서는, 화학식 10의 일례가 되는 중간체 7을 합성하여, 이 중간체 7을 저원자가 티탄의 존재하에서 커플링시킴으로써 스티릴아민 유도체 C17을 수득한다.

제3 합성법

상술한 스티릴아민 유도체의 제3 합성법으로서, 상기 구조식 A2로 나타낸 스티릴아민 유도체의 합성 경로를 하기 반응식 4에 나타낸다. 하기 반응식 4는, 염기 존재하에서 카르보닐 화합물과 포스포늄염 또는 아인산 에스테르를 커플링시키는 위티그(Wittig) 반응 또는 호르너-엠몬스(Horner-Emmons) 반응에 의해서 화합물 A2를 합성하는 예를 보여준다.

반응식 4



반응식 4에서, 메틸 치환기는 나타나지 않는다.

이 반응식 4에서는, 화학식 5의 일례가 되는 중간체 8을 경유하여, 화학식 11의 일례가 되는 중간체 9를 합성한다. 이 중간체 9를 카르보닐 화합물과 커플링시켜 스티릴아민 유도체 A2를 수득한다. (위티그 반응)

별법으로, 반응식 4에서 괄호 내에 나타낸 바와 같이, 중간체 8을 경유하여 화학식 12의 일례가 되는 중간체 10을 합성한다. 이 중간체 10을 카르보닐 화합물과 커플링시켜 스티릴아민 유도체 A2를 수득한다. (호르너-엠몬스 반응)

상기 합성법들은 단지 전형적인 예이고, 본 발명의 스티릴아민 유도체의 합성법은 상기 3가지 예로 한정되지 않는다. 본 발명의 스티릴아민 유도체의 합성 과정 동안, 빛 및 열에 의해 이중 결합 부분의 이성화(isomerization)가 발생하기 쉽기 때문에, 이중 결합 부위의 생성 반응이 가능한 한 후반으로 연기된 합성 경로를 사용하는 것이 바람직하다.

발광층 (503) 상에 설치되는 전자 수송층 (505)에는, 트리스-(8-히드록시-퀴놀리네이트)-알루미늄 (Alq3) 및 옥시디아졸, 트리아졸, 벤즈이미다졸, 시롤의 유도체 등의 공지된 재료를 사용할 수 있다.

상기 설명한 구조 이외의 도시는 본원에서 생략하였지만, 애노드가 되는 하부 전극 (4)와 정공 수송층 (501) 사이에 정공 주입층을 삽입할 수도 있다. 정공 주입층으로는 폴리페닐렌비닐렌(PPV) 등의 전도성 중합체, 및 프탈로시아닌 구리, 스타-버스트형 아민, 및 트리페닐아민의 이량체, 삼량체, 사량체 등의 공지된 재료를 단층으로, 또는 적층하거나 또는 서로 혼합하여 사용할 수 있다. 이러한 정공 주입층을 삽입함으로써 정공 주입의 효율이 높아지기 때문에, 보다 바람직하다.

본원에서 도시는 생략하였지만, 전자 수송층 (505)와 캐소드 (6) (상부 전극) 사이에 전자 주입층을 추가로 삽입할 수도 있다. 전자 주입층으로는, 산화리튬, 불화리튬, 요오드화세슘, 또는 불화스트론튬 등의 알칼리 금속 산화물, 알칼리 금속 할로겐화물, 알칼리 토류 산화물, 알칼리 토류 할로겐화물을 사용할 수 있다. 이러한 전자 주입층을 삽입함으로써 전자 주입의 효율이 높아지기 때문에, 보다 바람직하다. 또한, 정공 수송층 (501) 대신에 정공 수송 주입층을, 애노드가 되는 하부 전극 (4)와 발광층 (503) 사이에 설치할 수도 있다.

본원에서 도시는 생략하였지만, 전자 수송층 (505)와 캐소드 (6) (상부 전극) 사이에 전자 주입층을 추가로 삽입할 수도 있다. 전자 주입층으로서는, 산화리튬, 불화리튬, 요오드화세슘, 또는 불화스트론튬 등의 알칼리 금속 산화물, 알칼리 금속 불화물, 알칼리 토류 산화물, 알칼리 토류 불화물을 사용할 수 있다. 이러한 전자 주입층을 삽입함으로써 전자 주입의 효율이 높아지기 때문에, 보다 바람직하다.

상술한 바와 같은 재료가 적층된 구조를 갖는 유기 박막층 (5)를 형성하기 위해서, 진공 증착이나 스핀 코팅 등의 공지된 방법을 적용할 수 있다.

본원에서 도시는 생략하였지만, 이러한 구성의 유기 전계 발광 소자 (3)을 구비한 디스플레이 장치 (1)에서는, 대기 중의 수분이나 산소 등에 의한 유기 전계 발광 소자 (3)의 열화를 방지하기 위해서, 불화마그네슘 또는 질화규소(SiNx) 등으로 제조된 밀봉막을 기관 (2) 상에 형성하여 유기 전계 발광 소자 (3)을 덮거나, 유기 전계 발광 소자 (3)을 밀봉캡으로 덮은 후 증공부를 건조한 불활성 가스로 퍼징하거나 배기하는 것이 바람직하다.

본원에서 도시는 생략하였지만, 이러한 구성의 유기 전계 발광 소자 (3)을 구비한 디스플레이 장치 (1)에서는, 다른 발광색의 유기 전계 발광 소자를 이 유기 전계 발광 소자 (3)과 함께 각 화소에 설치하여, 이들 복수 화소를 부화소로서 1 화소를 구성하고, 기관 (2) 상에 이들 복수 화소를 1 세트로 한 각 화소를 복수 배열함으로써, 컬러 디스플레이를 수행할 수도 있다. 예를 들면, 상술한 스티릴아민 유도체를 발광층에 함유하는 유기 전계 발광 소자 (3)을 청색 발광 소자로서 사용한 경우에는, 적색 발광 소자 및 녹색 발광 소자를 상기 청색 발광 소자와 함께 각 화소에 설치하여, 이들 3 화소를 부화소로서 1 화소를 구성하고, 기관 (2) 상에 이들 3 화소를 1 세트로 한 각 화소를 복수 배열함으로써, 풀 컬러 디스플레이를 수행할 수도 있다.

상기 설명한 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자 (3)에서는, 상기 화학식 1로 나타낸 스티릴아민 유도체를 발광층 (503)에 함유시킴으로써, 발광 효율이 높고, 감쇠율이 낮으며 신뢰성이 높은 발광을 획득하는 것이 가능해진다.

특히, 화학식 1로 나타낸 스티릴아민 유도체 중에서 특정 스티릴아민 유도체를 발광층 (503)에 함유시킴으로써, 색 순도가 우수한 청색 파장 영역의 발광을 획득할 수 있다. 이러한 유기 전계 발광 소자 (3)을 구비한 디스플레이 장치 (1)은, 이 유기 전계 발광 소자 (3)를 적색 발광하는 유기 전계 발광 소자 및 녹색 발광하는 유기 전계 발광 소자와 함께 조합함으로써 색 표현성이 높은 풀 컬러 디스플레이를 행하는 것을 가능하게 한다.

상술한 실시 형태에 있어서는, 본 발명에 특유한 스티릴아민 유도체를 유기 박막층을 형성하는 발광층에 이용한 경우를 예시한다. 그러나 상술한 구조를 갖는 스티릴아민 유도체가 발광층 이외의 유기 박막층 중에 이용된 경우에도, 상기 스티릴아민 유도체의 화학적 안정성이 우수하기 때문에 유기 박막층의 열화를 억제시켜서 유기 전계 발광 소자의 수명을 연장하는 것이 가능하다. 또한, 이 스티릴아민 유도체는 정공 수송성이 우수하기 때문에, 이를 발광층과 애노드 사이에 정공 수송층 또는 정공 주입층으로 이용함으로써, 유기 박막층의 내구성을 개선시킬 뿐만 아니라 발광층으로의 정공 주입의 효율 향상으로 인해 발광 효율을 개선시킬 수 있다.

<실시예>

이하, 본 발명의 구체적인 실시예 및 비교예를 설명한다. 또한 본 발명에서 사용된 스티릴아민 유도체의 합성에도 설명한다.

실시예 1

막 두께가 190 nm인 투명 ITO 전극을 갖는 유리 기판(ITO 기판)을, 중성 세제, 아세톤, 및 에탄올을 이용하여 초음파 세척하였다. 건조 후, 이 ITO 기판에 UV/오존 처리를 10 분간 행하였다. 다음으로, 이 ITO 기판을 증착 장치의 기판 홀더 상에 고정 한 후, 증착조를 1.4×10^{-4} Pa로 배기하였다.

우선, 투명 ITO 전극 상에 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘 (aNPd)을 증착 속도 0.2 nm/초로 65 nm의 두께로 증착시켜 정공 주입 수송층을 형성하였다. 계속해서, 호스트로서 9,10-디-(2-나프틸)안트라센 (ADN)을, 게스트로서 상기 구조식 C1 (구조식 1에 상응)로 나타낸 스티릴아민 유도체를 사용하여, 이들을 각각 상이한 증착원을 사용하여 증착 속도 약 0.2 nm/초로 35 nm의 두께로 공증착시켜서, 게스트 농도가 2.5 체적%인 발광층을 형성하였다. 다음에, 트리 스-(8-히드록시-퀴놀리네이트)-알루미늄 (Alq3)을 증착 속도 0.2 nm/초로 15 nm의 두께로 증착시켜서 전자 수송층을 형성하였다. 상기 층 위에, 불화리튬(LiF)을 0.1 nm의 두께로 증착시키고, 추가로 마그네슘과 은을 증착 속도 약 0.4 nm/초로 70 nm의 두께로 공증착(원자비 95:5)시켜 캐소드를 형성하였다. 이에 따라 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

실시예 2 내지 3

실시예 1에 기재된 유기 전계 발광 소자의 제조 과정에 있어서, 발광층 중의 구조식 C1의 스티릴아민 유도체로 구성되는 게스트 농도가, 각각 5 체적% 및 10 체적%인 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

실시예 4

실시예 1에 기재된 유기 전계 발광 소자의 제조 과정에 있어서, 발광층 중의 게스트로서 구조식 C2의 스티릴아민 유도체 (2.5 체적%)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

실시예 5

실시예 1에 기재된 유기 전계 발광 소자의 제조 과정에 있어서, 발광층 중의 게스트로서 구조식 C6 (구조식 3에 상응)의 스티릴아민 유도체(2.5 체적%)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

비교예

실시예 1에 기재된 유기 전계 발광 소자의 제조 과정에 있어서, 발광층 중의 구조식 C1의 스티릴아민 유도체로 구성된 게스트 대신에, 비특히 문헌 2 내에서 나타낸 BCzVBi를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제조하였다. 게스트 농도는 5 체적%였다.

평가 결과

각 실시예 및 비교예에서 제조한 유기 전계 발광 소자의 평가를, 이들 소자를 25.0 mA/cm^2 로 DC 구동한 경우의 발광 특성 및 질소 분위기 중에서 60.0 mA/cm^2 로 연속 구동(듀티: 50 %)한 경우의 휘도의 반감 수명을 측정함으로써 수행하였다. 이 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	게스트 농도	휘도 [Cd/m ²]	색도	ELmax [nm]	전압 [V]	발광효율 [Cd/A]	전력효율 [lm/W]	반감 수명[시]
실시예1	구조식(C1): 2.5%	1580	(0.139,0.201)	461	6.77	6.32	2.10	1710
실시예2	구조식(C1): 5.0%	1920	(0.138,0.225)	463	6.35	7.44	2.67	1740
실시예3	구조식(C1): 10.0%	1270	(0.149,0.265)	466	5.51	6.36	2.51	1470
실시예4	구조식(C4): 2.5%	2010	(0.135,0.230)	469	6.20	8.05	2.79	2270
실시예5	구조식(C6): 2.5%	2130	(0.140,0.232)	464	7.18	8.52	3.72	1900
비교예	BCzVBi : 5.0%	845	(0.170,0.292)	480	6.45	3.38	1.18	630

본 발명의 구조식 C1을 갖는 스티릴아민 유도체를 게스트로 이용하여 발광층을 형성한 실시예 1의 유기 전계 발광 소자에서는, 표 1에 나타난 바와 같이 전류 밀도 25.0 mA/cm²의 DC 구동에 의해 휘도 1580 Cd/m²를 갖는 청색 발광을 확인하였다. 구동 전압, 발광 효율, 및 전력 효율은 각각 6.77 V, 6.32 Cd/A, 2.10 m/W였다. 질소 분위기하, 전류 밀도 60 mA/cm²에서의 반감 수명은 1710 시간이었다. 또한, 색도 (0.139, 0.201)을 가진 고순도 청색을 획득하였다.

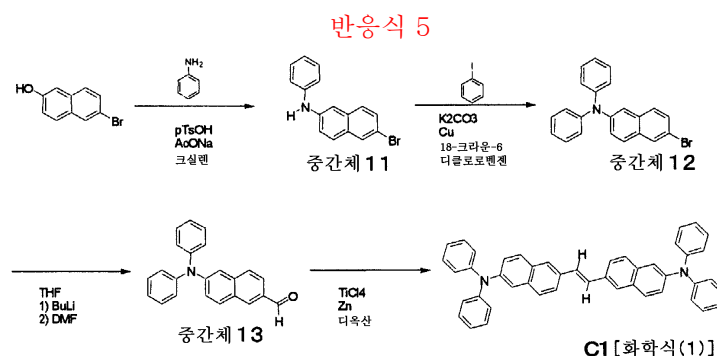
동일한 구조식 C1을 갖는 스티릴아민 유도체를 이용하여 발광층을 형성한 실시예 2 및 3의 유기 전계 발광 소자에 있어서는, C1의 농도의 상승에 따라 색도가 녹색 영역으로 이동하였지만, 이들의 색도는 청색 범위 내였다. 이들의 발광 효율은 6.32 Cd/A 초과하고, 반감 수명도 1470 시간 이상이었다.

각각 구조식 C2 및 C6을 갖는 본 발명의 스티릴아민 유도체를 게스트로서 이용하여 발광층을 형성한 실시예 4 및 5의 유기 전계 발광 소자에서는, 상기 장치 둘다에 대해 전류 밀도 25.0 mA/cm²의 DC 구동으로 2000 Cd/m² 초과하는 휘도를 갖는 청색 발광이 확인하였다. 이들의 발광 효율 및 반감 수명은 구조식 C1보다 더욱 양호하였다.

이에 반하여, 발광층의 게스트 재료로서 BCzVi를 이용한 비교예의 유기 전계 발광 소자는, 휘도 845 및 발광 효율 3.38 Cd/A를 나타내었다. 색도가 (0.170, 0.292)로 불량하며, 반감 수명도 630 시간으로 짧았다. 이 결과로부터, 본 발명의 스티릴아민 유도체를 이용함으로써, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율의 향상, 높은 색 순도 획득 및 수명 연장이 달성될 수 있는 것을 확인하였다.

합성예 1

상기 나타낸 스티릴아민 유도체 C1을 하기 나타낸 반응식 5에 따라 합성하였다.



우선, 300 ml 가지형 플라스크 중에, 교반자, 6-브로모-2-나프톨 75.9 g(0.34 몰), 아닐린 144 ml(1.58 몰), p-톨루엔술폰산 일수화물 13.3 g(0.07 몰), 크실렌 114 ml를 첨가하고, 반응 용기 중의 공기를 아르곤으로 대체하고, 교반기로 교반하면서 120 °C에서 15 시간 반응시켰다. 반응 동안, 딥-스탁(Dean-Stark) 장치를 이용하여 물을 제거하였다. 반응액을 냉각되도록 방치한 후, 아세트산나트륨 17.1 g(0.21 몰)과 에탄올 460 ml를 첨가하고, 일단 환류시킨 후에 냉각하였다. 침전된 결정을 여과에 의해 수거하고, 에탄올 250 ml로 세척하여, 중간체 11의 백색 결정 88 g(조 생성물)을 획득하였다.

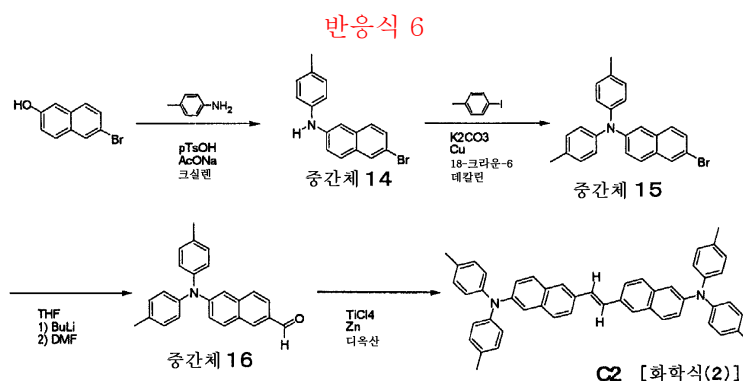
다음에, 300 ml 가지형 플라스크 중에 중간체 11 70.0 g(0.23 몰), 요오도벤젠 116.3 g(0.57 몰), 탄산칼륨 143 g(1.03 몰), 구리 분말 9.4 g(0.15 몰), 18-크라운-6 8.7 g(0.032 몰) 및 o-디클로로벤젠 235 ml를 첨가하고, 질소 분위기하에서 6 시간 동안 환류시켰다. 반응 용액을 셀라이트 상에서 여과하고, 크로마토그래피로 정제하여 중간체 12(화학식 5에 상응)의 백색 결정 56 g을 수득하였다. 수율은 65 %였다.

계속해서, 500 ml의 3구 플라스크 중에 중간체 12 55.9 g(0.15 몰), 및 무수 THF 450 ml를 첨가하고, 반응 용기 내의 공기를 아르곤으로 대체하였다. 그 후, 반응 용기를 염화칼슘과 드라이아이스를 사용하여 -50 내지 -45 °C로 냉각시키고, 1.58 몰/l의 BuLi 115 ml(0.18 몰)를 첨가하였다. 동일한 온도에서 1 시간 동안 교반한 후, DMF 21 ml를 무수 THF 90 ml로 희석한 용액을 5 분간에 걸쳐 적하하였다. 용액의 적하 후, 혼합물을 3.5 시간 동안 교반하고, 이어서 묽은 염산 60 ml와 톨루엔 600 ml를 첨가하여 분액하였다. 유기층을 분리하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 진공하에 농축하였다. 수득한 유성 물질에 헥산을 첨가하여 결정화시키고, 여과한 후에 재결정화하여 중간체 13(화학식 10에 상응)의 황색 결정 36.0 g을 수득하였다. 수율은 74.2 %였다.

그 후, 1 리터의 3구 플라스크 중에 중간체 13 16.0 g(0.05 몰), 무수 디옥산 495 ml, 아연 분말 9.8 g(0.15 몰)을 첨가하고, 반응 용기를 빙조 내에서 냉각시키면서 사염화티탄 11.0 ml(0.10 몰)을 적하하고, 아르곤 분위기하에서 15 시간 동안 환류시켰다. 상기 반응 용액에 10 % 탄산칼륨 수용액과 톨루엔을 첨가하고 분액하였다. 유기층을 분리하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 진공하에 농축하였다. 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피로 2회 정제하여, C1로 나타낸 스티릴아민 유도체의 황색 결정 4.3 g을 수득하였다. 수율은 28 %였다.

합성에 2

상기 나타낸 스티릴아민 유도체 C2를 하기 반응식 6에 따라 합성하였다.



반응식 6에서, 메틸 치환기는 나타나지 않았다.

우선, 300 ml 가지형 플라스크 중에 교반자, 6-브로모-2-나프톨 125 g(0.56 몰), p-톨루이딘 224 g(2.11 몰), p-톨루엔술폰산 일수화물 13.3 g(0.11 몰), 크실렌 200 ml를 첨가하고, 반응 용기 내의 공기를 아르곤으로 대체하고, 교반기로 교반하면서 120 °C에서 15 시간 동안 반응시켰다. 반응 동안 딥-스탁 장치를 이용하여 물을 제거하였다. 반응 용액을 냉각되도록 방치한 후, 아세트산나트륨 28.2 g(0.34 몰)과 에탄올 760 ml를 첨가하고, 일단 환류시킨 후에 냉각하였다. 침전된 결정을 여과에 의해 수거하고 에탄올로 세척하여 중간체 14의 백색 결정 154.4 g을 수득하였다. 수율은 88 %였다.

다음에, 3 리터의 반응 용기 중에, 중간체 14 140 g(0.45 몰), 탄산칼륨 269 g(1.96 몰), 구리 분말 18 g(0.28 몰), 18-크라운-6 16.7 g(0.063 몰) 및 데칼린 2 l를 첨가하고 질소 분위기하에서 6 시간 동안 환류시켰다. 반응 용액에 THF 2 l를 첨가하고 셀라이트 상에서 여과하고, 크로마토그래피로 정제하여 중간체 15(화학식 5에 상응)의 백색 결정 109 g을 수득하였다. 수율은 60 %였다.

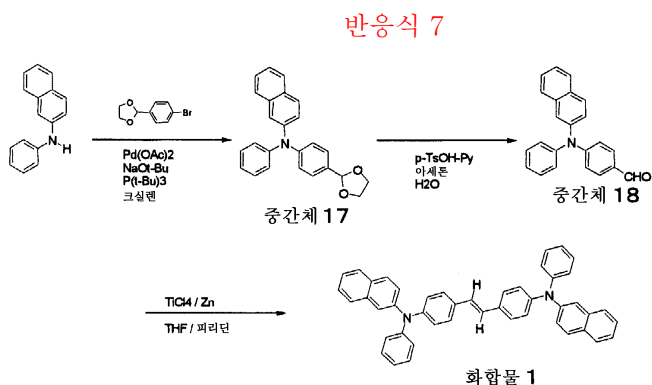
계속해서, 1 리터의 3구 플라스크 중에 중간체 15 78.0 g(0.19 몰), 및 무수 THF 660 ml를 첨가하고, 반응 용기의 내부를 아르곤으로 대체하였다. 그 후, 반응 용기를 염화칼슘과 드라이아이스를 사용하여 -50 내지 -45 °C로 냉각시키고, 1.58 몰/l의 BuLi 149 ml(0.24 몰)를 첨가하였다. 동일한 온도에서 1 시간 동안 교반한 후, DMF 27 ml를 무수 THF 120 ml로

회석한 용액을 5 분간에 걸쳐 적하하였다. 용액의 적하 후, 혼합물을 2 시간 동안 교반하고, 물 80 ml와 톨루엔 800 ml를 첨가하여 분액하였다. 유기층을 분리하고, 무수 황산마그네슘 상에서 건조시킨 후, 진공하에 농축하였다. 수득한 유성 물질을 크로마토그래피로 정제하여 중간체 16(화학식 10에 상응)의 결정 49 g을 수득하였다. 수율은 73 %였다.

그 후, 2 리터의 3구 플라스크 중에 중간체 16 48 g(0.14 몰), 무수 디옥산 900 ml 및 아연 분말 28.0 g(0.43 몰)을 첨가하고, 반응 용기를 빙조 내에서 냉각시키면서, 사염화티탄 24 ml(0.22 몰)을 적하하고, 아르곤 분위기하에서 15 시간 동안 환류시켰다. 상기 반응 용액에 10% 탄산칼륨 수용액과 톨루엔을 첨가하고 분액하였다. 유기층을 분리하고 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 진공하에 농축하였다. 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피로 2회 정제하여, C2로 나타낸 스티릴아민 유도체의 황색 결정 8.2 g을 수득하였다. 수율은 9 %였다.

비교예

하기 반응식 7에 따라 비교예로서 화합물 1을 합성하였다.



우선, 1 리터의 3구 플라스크 중에 2-(4-브로모페닐)-1,3-디옥솔란 9.160 g(0.040 몰), N-페닐-2-나프틸아민 8.770 g(0.04 몰), 아세트산팔라듐(II) 0.180 g(0.8 밀리몰), 나트륨 t-부톡사이드 4.610 g(0.048 몰) 및 크실렌 700 ml를 첨가하고, 교반자로 교반하면서 크실렌 중의 트리 t-부틸포스핀 0.1 몰/l의 용액 32 ml(3.2 밀리몰)를 천천히 적하하고, 반응 용기 내의 공기를 질소로 대체하고, 110 °C에서 7.5 시간 동안 반응시켰다. 그 후, 분액 처리하고, 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제를 3회 수행하여 중간체 17 10.23 g을 수득하였다. 수율은 70 %였다.

다음에, 1 리터의 3구 플라스크 중에, 중간체 17 10.23 g, 아세톤 600 ml, 물 140 ml 및 p-톨루엔술폰산 피리디늄염 0.754 g(0.003 몰)을 첨가하여, 실온에서 30 분 및 50 °C에서 3 시간 동안 교반자를 사용하여 교반하였다. 그 후, 분액 처리하고, 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제를 2회 수행하여 중간체 18 약 8.07 g을 수득하였다. 수율은 92 %였다.

그 후, 500 ml의 3구 플라스크 중에 아연 0.91 g(0.014 몰) 및 THF 77 ml를 첨가하고, 반응 용기를 빙조 내에서 냉각시키면서 사염화티탄 0.78 ml(0.007 몰) 및 피리딘 3.8 ml를 적하하고 교반자를 사용하여 교반하였다. 다음에 THF 33 ml 중에 용해된 중간체 18 1.03 g(0.003 몰)을 30 분간에 걸쳐 적하하고, 반응 용액 중을 질소 분위기로 바꾸었다. 실온에서 20 분간 및 60 °C에서 5 시간 동안 반응시킨 후, 10 % 탄산칼륨 수용액을 첨가하고, 분액 처리하고, 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제를 5회 수행하여 화합물 1 0.346 g(0.56 밀리몰)을 수득하였다. 수율은 19 %였다.

평가 결과 1

합성에 1, 2 및 비교예에서 나타낸 중간체, 스티릴아민 유도체, 및 화합물 1 각각의 NMR 스펙트럼을 도 2 내지 10에 나타내었다.

이들 NMR 스펙트럼으로부터, 각 합성 과정에서, 상기 반응식 5 내지 7에 나타낸 각 중간체, 스티릴아민 유도체 및 화합물 1이 합성된 것을 확인하였다.

평가 결과 2

실시에 1, 2에서 합성한 스티릴아민 유도체 및 비교예에서 합성한 화합물 1을 알드리치(Aldrich)가 제조한 중수소화 클로로포름 용매(제품 번호 22578-9)에 용해시키고, 가장 긴 파장에서의 이들의 흡수 피크가 대략 0.1인 흡광도를 나타내도록

조정하여, 15 분, 30 분, 180 분 경과 후, 이들 각각의 흡수 스펙트럼 및 형광 스펙트럼을 측정하였다. 각 합성 화합물의 흡수 스펙트럼 및 형광 스펙트럼을 도 11 내지 도 13에 나타내었다. 흡수 스펙트럼 및 형광 스펙트럼의 측정에는 각각 히타치(Hitachi) 모델 U3300 분광 광도계 및 히타치 모델 F4500 분광 형광 광도계를 사용하였다.

흡수 스펙트럼에서 가장 긴 파장에서의 피크에 주목하여, 비교예의 화합물 1에 대하여 15 분 후와 180 분 후의 흡수 스펙트럼을 비교하면, 396 nm에서의 피크 강도가 24 %로 감소하였지만, 실시예 1의 스티릴아민 유도체 C1은 408 nm에서 53 %의 강도를 유지하며, 실시예 2의 스티릴아민 유도체 C2는 417 nm에서 43 %의 강도를 유지하였다.

한편, 형광 스펙트럼에 대해서는, 흡수 스펙트럼의 최장 파장에서의 피크에서 여기하여 수득한 형광 스펙트럼의 피크에 주목하였다. 비교예의 화합물 1에 대하여 15 분 후와 180 분 후의 스펙트럼을 각각 비교하면, 444 nm에서의 피크의 형광 강도가 1 %로 감소하였다. 상기 결과에 반하여, 합성예 1의 스티릴아민 유도체 C1의 형광 스펙트럼은 461 nm에서 28 %의 형광 강도를 유지하고, 합성예 2의 스티릴아민 유도체 C2의 형광 스펙트럼은 474 nm에서 21 %의 형광 강도를 유지하였다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 신규 스티릴아민 유도체는 안정제를 포함하지 않는 중수소화 클로로포름 중에서도 열화가 억제되는 화합물인 것으로 확인되었다.

평가 결과 3

합성예 1 및 2에서 합성한 스티릴아민 유도체 C1 및 C2, 및 비교예에서 합성한 화합물 1을 각각 톨루엔에 용해시키고, 박층 크로마토그래피(TLC)의 이층 전개를 행하였다. TLC 플레이트에는 머크 앤드 컴파니, 인크.(MERCK & Co., Inc.)가 제조한 25TLC 알루미늄 시트(흡착제:실리카 겔 60F254)를 이용하고, 전개 용매로는 톨루엔 및 시클로헥산(1:3)의 혼합 용매를 이용하였다.

합성예 1 및 2에서 합성한 스티릴아민 유도체 C1 및 C2는 2회재의 전개에서 C1 및 C2 이외의 스폿을 나타내지 않았으므로, 열화가 없는 것을 확인할 수 있었다. 이에 반하여, 비교예의 화합물 1은 2회재의 전개에서도 테일링을 보여, 열화를 확인할 수 있었다.

당업자들은 본원 특허의 청구 범위 또는 그에 해당하는 내용의 범위 내에서, 설계 요구 및 다른 요소에 따라 다양한 변형, 조합, 부조합 및 변경을 수행할 수 있음을 알 수 있다.

발명의 효과

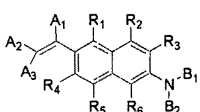
본 발명에 따르면, 우수한 화학적 안정성을 갖는 상기 화학식 1로 나타난 스티릴아민 유도체를 포함한 유기 박막층을 형성함으로써 유기 박막층의 열화가 억제되고, 수명 특성이 양호하며 신뢰성이 높고, 발광 효율이 우수한 유기 전계 발광 소자 및 이를 이용한 디스플레이 장치를 수득하는 것이 가능해진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

적어도 발광층을 갖는 유기 박막층을 애노드와 캐소드 사이에 개재하여 포함하고, 상기 유기 박막층 중 임의의 한층이 하기 화학식 1로 표시되는 스티릴아민 유도체를 포함하는 유기 전계 발광 소자.

<화학식 1>



상기 식 중에서,

R_1 내지 R_6 은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 히드록실, 시아노, 니트로, 아미노, 포화 또는 불포화 탄화수소기, 포화 또는 불포화 탄화수소옥시기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 복소환기, 포화 또는 불포화 탄화수소아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 아릴아미노기를 나타내고,

수소, 할로젠, 시아노 및 니트로 이외의 인접하는 기들은 상호 결합하여 포화 또는 불포화 탄소환을 형성할 수 있고,

A_1 내지 A_3 , B_1 및 B_2 는 각각 독립적으로, 수소, 포화 또는 불포화 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 복소환기를 나타내고,

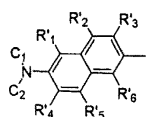
인접하는 기들은 상호 결합하여 포화 또는 불포화 탄소환을 형성할 수 있다.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 A_1 내지 A_3 중 1개 이상이 하기 화학식 2로 표시되는 유기 전계 발광 소자.

<화학식 2>



상기 식 중에서,

R'_1 내지 R'_6 은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 히드록실, 시아노, 니트로, 아미노, 포화 또는 불포화 탄화수소기, 포화 또는 불포화 탄화수소옥시기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 복소환기, 포화 또는 불포화 탄화수소아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 아릴아미노기를 나타내고,

수소, 할로젠, 시아노 및 니트로 이외의 인접하는 기들은 상호 결합하여 포화 또는 불포화 탄소환을 형성할 수 있고,

C_1 내지 C_2 는 각각 독립적으로, 수소, 포화 또는 불포화 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 복소환기를 나타내고,

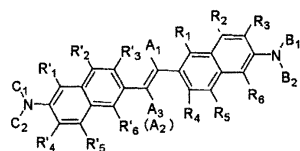
인접하는 기들은 상호 결합하여 포화 또는 불포화 탄소환을 형성할 수 있다.

청구항 3.

제2항에 있어서,

상기 유기 박막층 중 임의의 한층이, 상기 화학식 1 중의 A_2 가 상기 화학식 2로 대체된 하기 화학식 3으로 표시되는 E-이성질체 및 그의 Z-이성질체를 포함하는 스티릴아민 유도체 중 하나 이상을 함유하는 유기 전계 발광 소자.

<화학식 3>

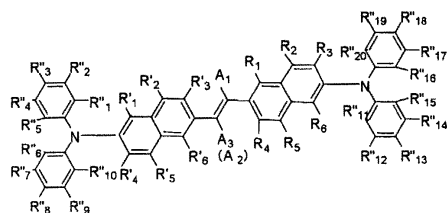


청구항 4.

제3항에 있어서,

상기 유기 박막층 중 임의의 한층이, 하기 화학식 4로 표시되는 E-이성질체 및 그의 Z-이성질체를 포함하는 스티릴아민 유도체 중 하나 이상을 함유하는 유기 전계 발광 소자.

<화학식 4>



상기 식 중에서,

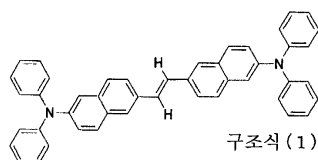
R''_1 내지 R''_{20} 은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 히드록실, 시아노, 니트로, 아미노, 포화 또는 불포화 탄화수소기, 포화 또는 불포화 탄화수소옥시기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 복소환기, 포화 또는 불포화 탄화수소아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 아릴아미노기를 나타내고,

수소, 할로젠, 시아노 및 니트로 이외의 인접하는 기들은 상호 결합하여 포화 또는 불포화 탄소환을 형성할 수 있다.

청구항 5.

제4항에 있어서,

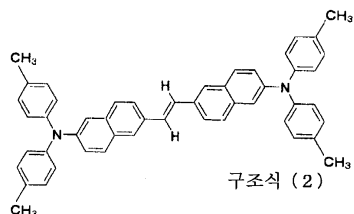
상기 유기 박막층 중 임의의 한층이, 하기 구조식 1로 표시되는 E-이성질체 및 그의 Z-이성질체를 포함하는 스티릴아민 유도체 중 하나 이상을 함유하는 유기 전계 발광 소자.



청구항 6.

제4항에 있어서,

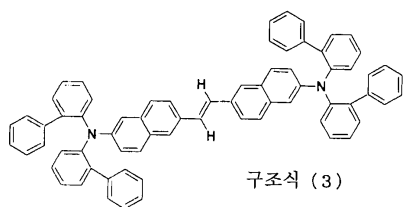
상기 유기 박막층 중 임의의 한층이, 하기 구조식 2로 표시되는 E-이성질체 및 그의 Z-이성질체를 포함하는 스티릴아민 유도체 중 하나 이상을 함유하는 유기 전계 발광 소자.



청구항 7.

제4항에 있어서,

상기 유기 박막층 중 임의의 한층이, 하기 구조식 3으로 표시되는 E-이성질체 및 그의 Z-이성질체를 포함하는 스티릴아민 유도체 중 하나 이상을 함유하는 유기 전계 발광 소자.



청구항 8.

제1항에 있어서,

상기 스티릴아민 유도체를 나타내는 화학식 1 중,

R_1 내지 R_6 은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 히드록실, 시아노, 니트로, 아미노, 탄소수 1 내지 20의 포화 또는 불포화 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 포화 또는 불포화 탄화수소옥시기, 탄소수 6 내지 25의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 6 내지 25의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 탄소수 2 내지 25의 치환 또는 비치환된 복소환기, 탄소수 1 내지 8의 포화 또는 불포화 탄화수소아미노기, 또는 탄소수 6 내지 35의 치환 또는 비치환된 아릴아미노기를 나타내고,

수소, 할로젠, 시아노 및 니트로 이외의 인접하는 기들은 상호 결합하여 포화 또는 불포화 탄소환을 형성할 수 있고,

A_1 내지 A_3 , B_1 및 B_2 는 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 20의 포화 또는 불포화 탄화수소기, 탄소수 6 내지 45의 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 복소환기를 나타내고,

인접하는 기들은 상호 결합하여 포화 또는 불포화 탄소환을 형성할 수 있는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9.

제1항에 있어서,

상기 스티릴아민 유도체가 발광층의 청색 발광층 중에 함유되고,

상기 발광층에 함유되는 상기 스티릴아민 유도체를 나타내는 상기 화학식 1 중,

R_1 내지 R_6 은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 히드록실, 시아노, 니트로, 아미노, 탄소수 1 내지 6의 포화 또는 불포화 탄화수소기, 탄소수 1 내지 6의 포화 또는 불포화 탄화수소옥시기, 탄소수 6 내지 12의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 6 내지 12의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 복소환기, 탄소수 1 내지 8의 포화 또는 불포화의 탄화수소아미노기, 또는 탄소수 6 내지 35의 치환 또는 비치환된 아릴아미노기를 나타내고,

수소, 할로젠, 시아노 및 니트로 이외의 인접하는 기들은 상호 결합하여 포화 또는 불포화의 탄소환을 형성할 수 있으며,

A_1 내지 A_3 은 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 20의 포화 또는 불포화 탄화수소기, 탄소수 6 내지 45의 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 복소환기를 나타내고,

인접하는 기들은 상호 결합하여 포화 또는 불포화의 탄소환을 형성할 수 있으며,

B_1 및 B_2 는 각각 독립적으로, 탄소수 6 내지 15의 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 탄소수 2 내지 15의 치환 또는 비치환된 복소환기를 나타내고,

인접하는 기들은 상호 결합하여 포화 또는 불포화의 탄소환을 형성할 수 있는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10.

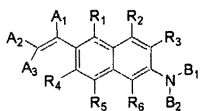
제9항에 있어서,

상기 스티릴아민 유도체가 상기 유기 박막층 내의 발광층 중에 50 체적% 미만의 농도로 함유되어 있는 유기 전계 발광 소자.

청구항 11.

적어도 발광층을 갖는 유기 박막층을 애노드와 캐소드 사이에 개재하여 포함하고, 상기 유기 박막층 중 임의의 한층 내에 하기 화학식 1로 표시되는 스티릴아민 유도체를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 기판 상에 복수 배열함으로써 형성된 디스플레이 장치.

<화학식 1>



상기 식 중에서,

R_1 내지 R_6 은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 히드록실, 시아노, 니트로, 아미노, 포화 또는 불포화 탄화수소기, 포화 또는 불포화 탄화수소옥시기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 복소환기, 포화 또는 불포화 탄화수소아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 아릴아미노기를 나타내고,

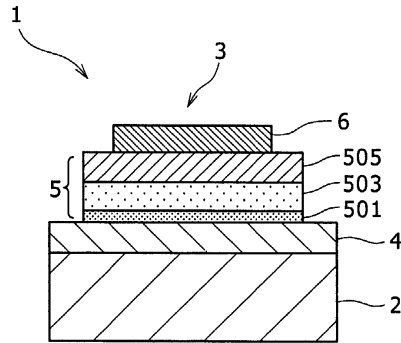
수소, 할로젠, 시아노 및 니트로 이외의 인접하는 기들은 상호 결합하여 포화 또는 불포화 탄소환을 형성할 수 있고,

A_1 내지 A_3 , B_1 및 B_2 는 각각 독립적으로, 수소, 포화 또는 불포화 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 복소환기를 나타내고,

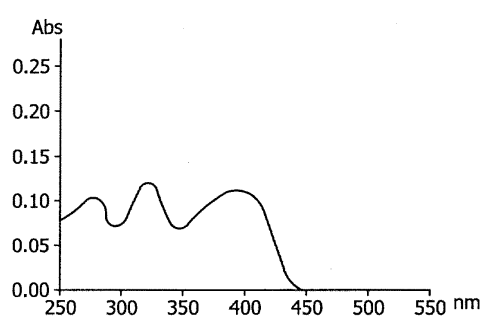
인접하는 기들은 상호 결합하여 포화 또는 불포화의 탄소환을 형성할 수 있다.

도면

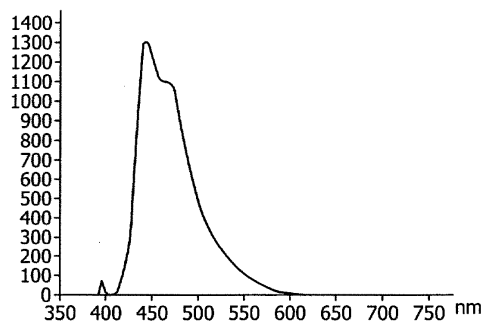
도면1



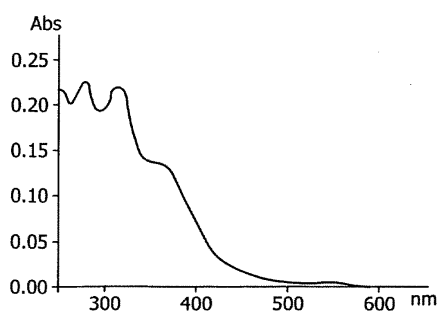
도면2



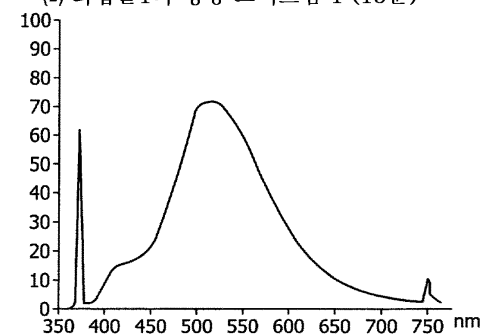
(1) 화합물1의 흡수 스펙트럼 1 (15분)



(2) 화합물1의 형광 스펙트럼 1 (15분)

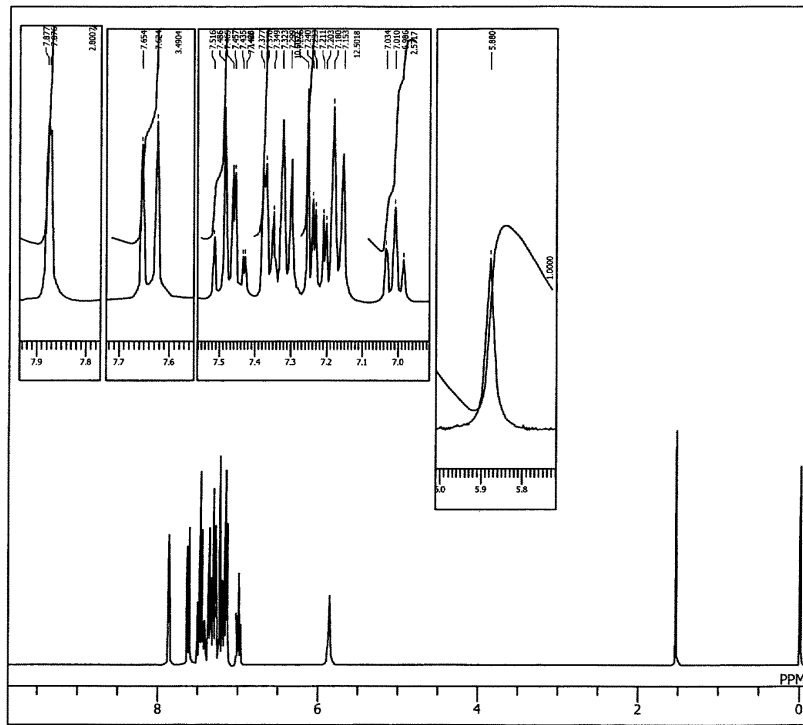


(3) 화합물1의 흡수 스펙트럼 1 (2일)



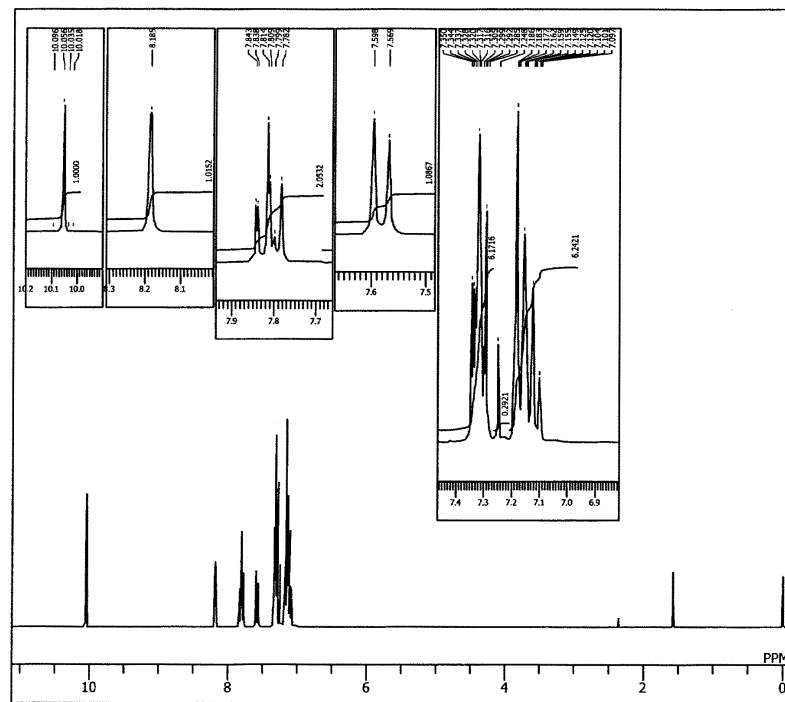
(2) 화합물1의 형광 스펙트럼 1 (2일)

도면3



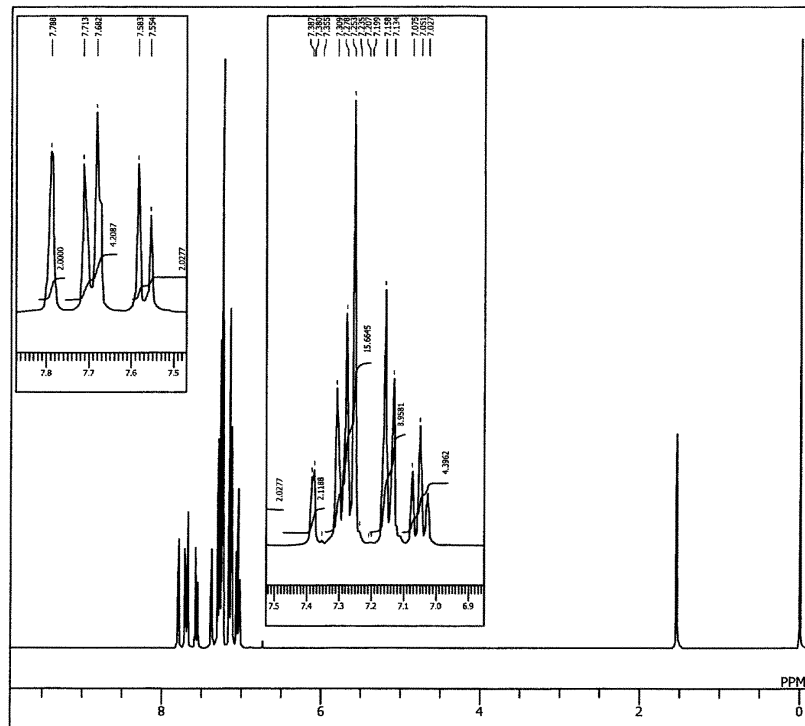
실시에 1에서 합성한 중간체 11의 NMR 스펙트럼

도면4



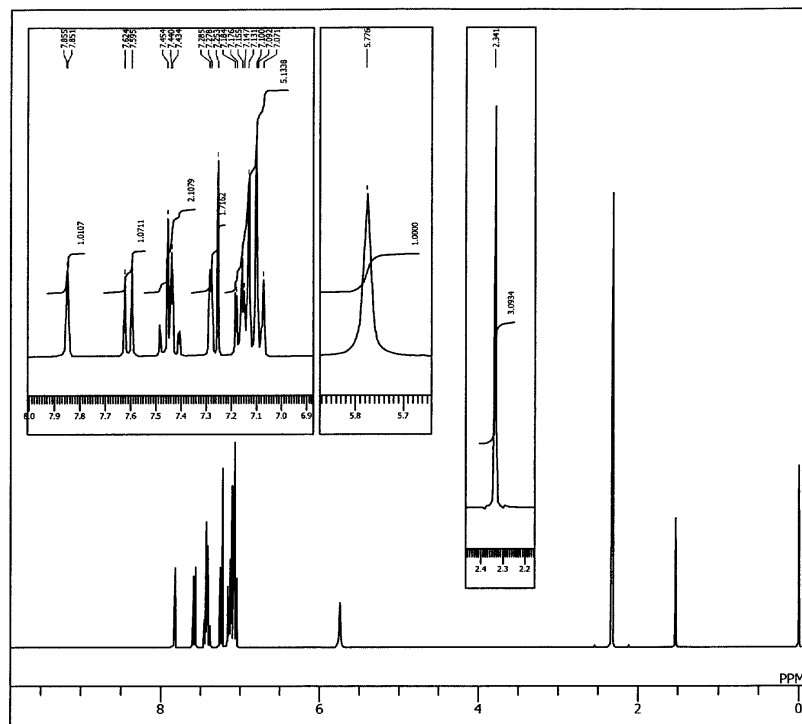
실시에 1에서 합성한 중간체 13의 NMR 스펙트럼

도면5



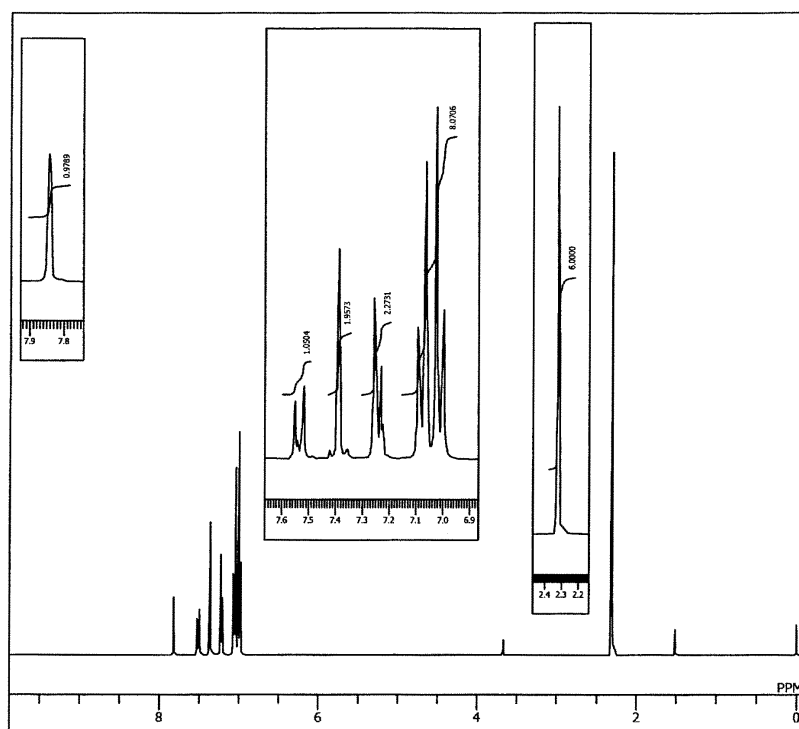
실시에 1에서 합성한 스티릴아민 유도체 C1의 NMR 스펙트럼

도면6



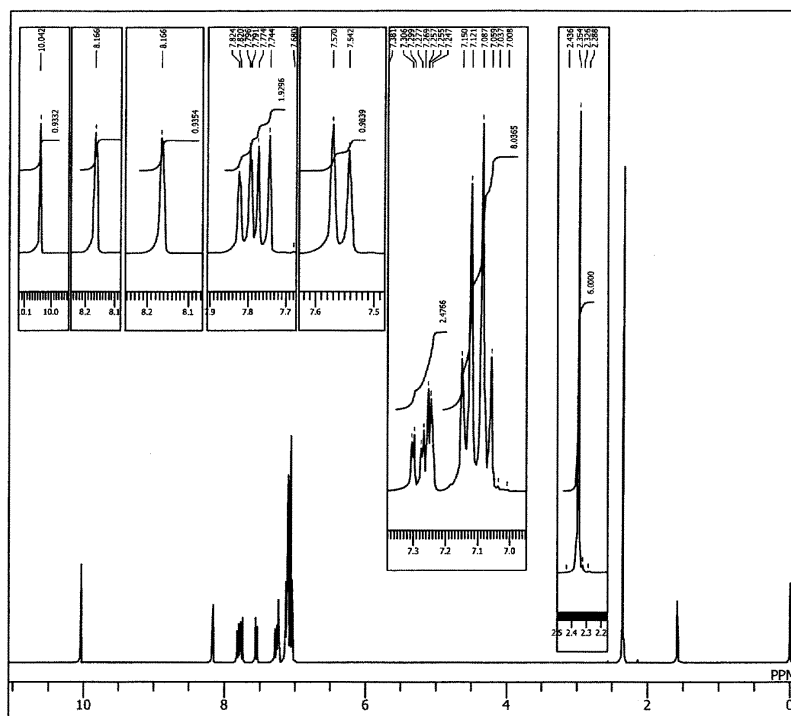
실시에 2에서 합성한 중간체 14의 NMR스펙트럼

도면7



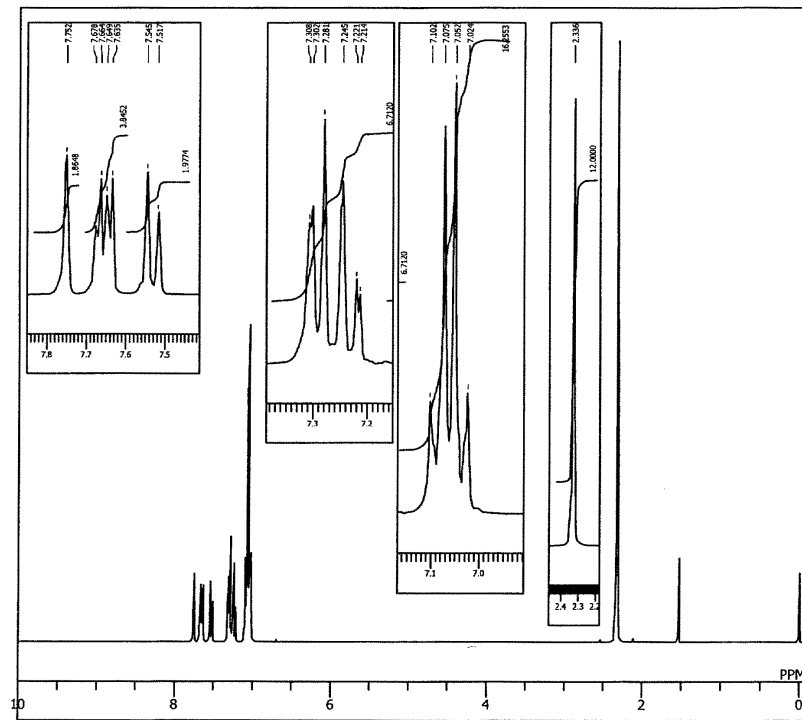
실시예 2에서 합성한 중간체 15의 NMR스펙트럼

도면8



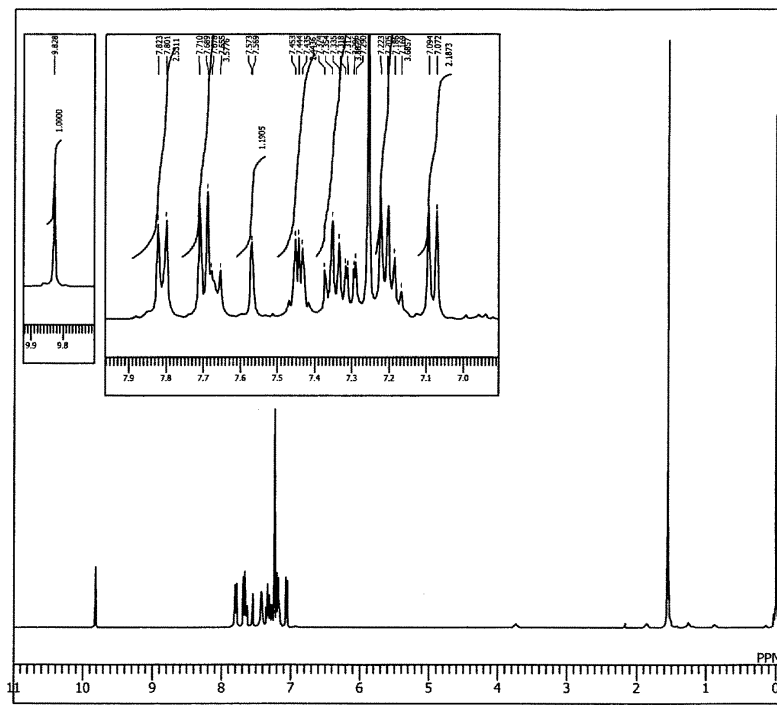
실시예 2에서 합성한 중간체 16의 NMR스펙트럼

도면9

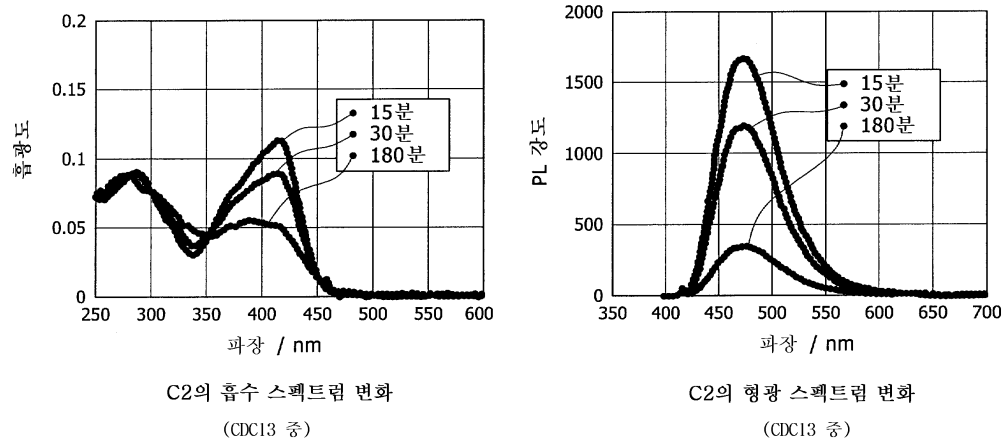


실시에 2에서 합성한 스티릴아민 유도체 C2의 NMR 스펙트럼

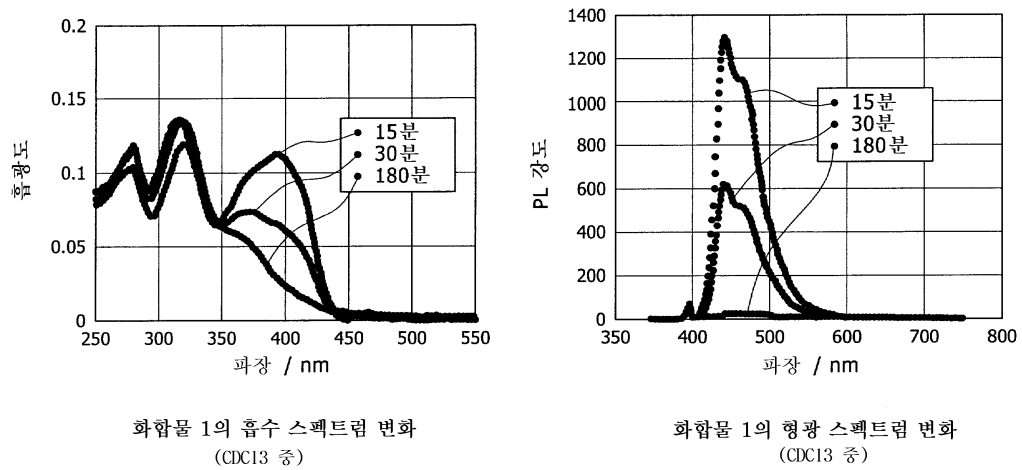
도면10



도면13



도면14



专利名称(译)	有机电致发光器件和显示器件		
公开(公告)号	KR1020060052312A	公开(公告)日	2006-05-19
申请号	KR1020050102274	申请日	2005-10-28
[标]申请(专利权)人(译)	索尼公司		
申请(专利权)人(译)	索尼公司		
当前申请(专利权)人(译)	索尼公司		
[标]发明人	UJIIE YASUHARU 우지이에야스하루 MIYABAYASHI YOSHIHISA 미야바야시요시히사 UEDA NAOYUKI 우에다나오유키 ICHIMURA MARI 이찌무라마리 TAKADA ICHINORI 다카다이찌노리 SAKAMOTO YUKINARI 사카모토유키나리 YOSHINAGA TADAHIKO 요시나가다다히꼬 TAMURA SHINICHIRO 다무라신이찌로		
发明人	우지이에,야스하루 미야바야시,요시히사 우에다,나오유키 이찌무라,마리 다카다,이찌노리 사카모토,유키나리 요시나가,다다히꼬 다무라,신이찌로		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L27/32 C09K2211/1029 C09K2211/1007 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/006 C09K2211/1014 H01L51/5012 C07C209/68 C07C211/57 H01L51/0059 H01L51/50		
代理人(译)	CHANG, SOO KIL KIM, YOUNG		
优先权	2004315488 2004-10-29 JP 2004315489 2004-10-29 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种具有优异寿命特性和高可靠性的有机电致发光器件，以及使用这种装置的显示装置。一种有机电致发光器件，包括至少一个有机薄膜层，该有机薄膜层包括插在阳极和阴极之间的发光层，其中任何一个有机薄膜层（特别是发光层）含有由下式表示的苯乙烯胺衍生物：一级方程式 1 指数方面 有机电致发光器件，显示器件，苯乙烯胺衍生物，有机薄膜层

