

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2008-0034805 (43) 공개일자 2008년04월22일
(51) Int. Cl. <i>C09K 11/06</i> (2006.01)	(71) 출원인 세이코 엡슨 가부시키키가이샤 일본 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 2초메 4-1	
(21) 출원번호 10-2007-0104354	(72) 발명자 후지타 테츠지 392-8502 일본국 나가노켄 스와시 오와 3초메 3반 5고 세이코엡슨 가부시키키가이샤 나이	
(22) 출원일자 2007년10월17일 심사청구일자 없음	(74) 대리인 이철	
(30) 우선권주장 JP-P-2006-00282598 2006년10월17일 일본(JP) (뒷면에 계속)		

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 유기 EL용 화합물 및 유기 EL 디바이스

(57) 요약

(과제) 특히 발광의 고효율화, 장기 수명화를 가능하게 하는 발광층으로서, 호스트 재료와 발광 도펀트를 구비하여 이루어지는 유기 EL용 화합물을 제공하는 것과 아울러, 이것을 이용한 유기 EL 디바이스를 제공한다.

(해결 수단) 유기 EL 디바이스에 이용되는 발광재료로서의 유기 EL용 화합물이다. 발광재료의 발광색 영역을 결정하는 발광 분자와, 아래와 같이 식(1)~식(4)로 나타내는 분자를 구성 유닛으로서 갖는 폴리머 분자로 이루어지는 유기 EL용 화합물.

[화학식 1]



[화학식 2]

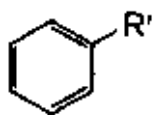


(단, R은 알킬기, 아릴기, 또는 알킬 아릴기를 나타낸다.)

[화학식 3]



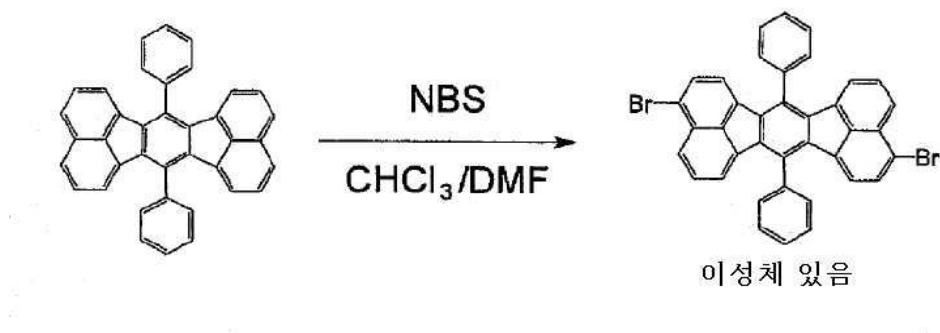
[화학식 4]



...식(4)

(단, R'은 수소, 알킬기, 또는 알킬 아릴기를 나타낸다.)

대표도 - 도1



(30) 우선권주장

JP-P-2006-00282599	2006년10월17일	일본(JP)
JP-P-2006-00307630	2006년11월14일	일본(JP)
JP-P-2007-00148371	2007년06월04일	일본(JP)

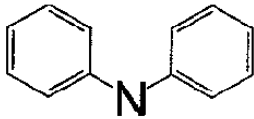
특허청구의 범위

청구항 1

유기 EL 디바이스에 이용되는 발광재료로서의 유기 EL용 화합물로서,

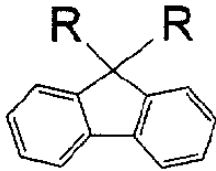
상기 발광재료의 발광색 영역을 결정하는 발광 분자와, 하기 식(1)~식(4)로 나타내는 분자를 구성 유닛으로서 갖는 폴리머 분자로 이루어지는 유기 EL용 화합물.

[화학식 1]



... 식(1)

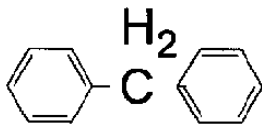
[화학식 2]



... 식(2)

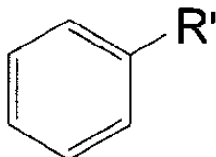
(단, R은 알킬기, 아릴기, 또는 알킬 아릴기를 나타낸다.)

[화학식 3]



... 식(3)

[화학식 4]



... 식(4)

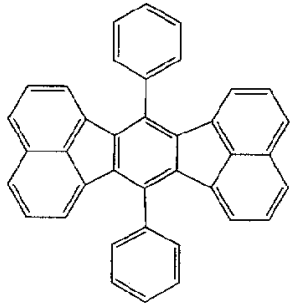
(단, R'은 수소, 알킬기, 또는 알킬 아릴기를 나타낸다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

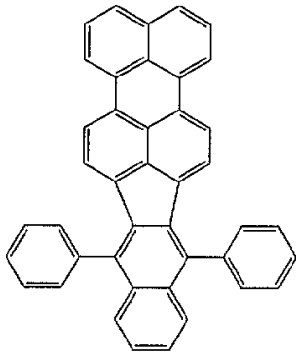
상기 발광 분자가, 하기 식(5)~식(7)로 나타내는 분자로부터 선택된 1종으로 이루어지는 유기 EL용 화합물.

[화학식 5]



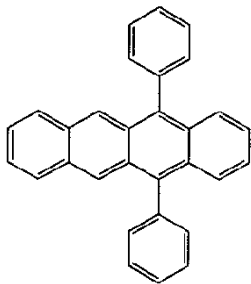
... 식(5)

[화학식 6]



... 식(6)

[화학식 7]



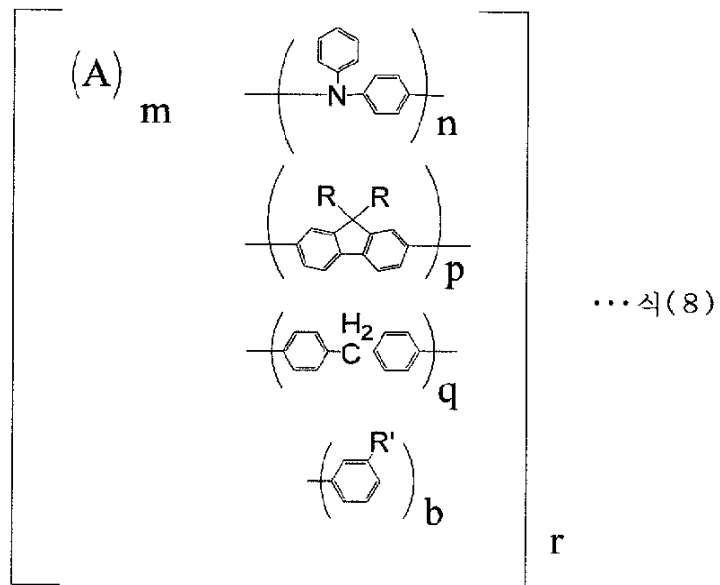
... 식(7)

청구항 3

제2항에 있어서,

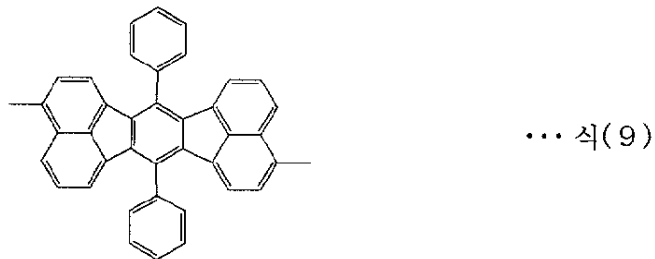
상기 폴리머 분자가, 하기 식(8)로 나타나는 유기 EL용 화합물.

[화학식 8]

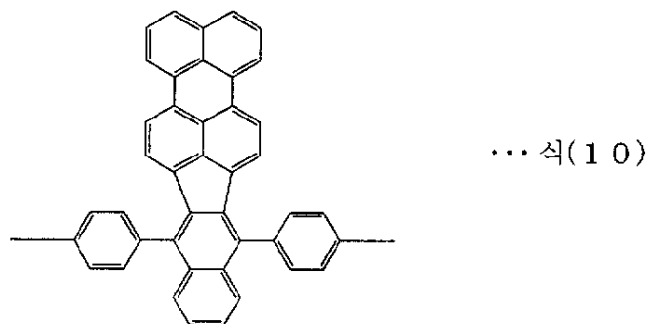


(단, A는 아래와 같이 식(9)~(11)로 나타내는 기(基)로부터 선택된 1종을 나타내고, R은 알킬기, 아릴기, 또는 알킬 아릴기를 나타내고, R'은 수소, 알킬기, 또는 알킬 아릴기를 나타낸다. 또한, m, n, p는 각각 1이상의 정수를 나타내고, q, b는 0이상의 정수를 나타낸다. r은 1이상의 정수를 나타낸다.)

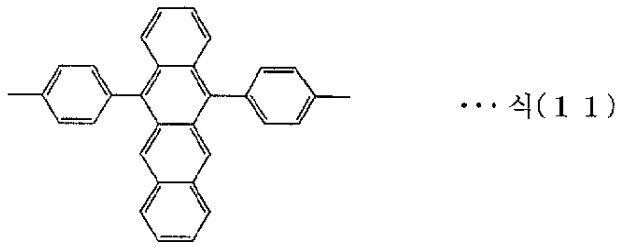
[화학식 9]



[화학식 10]



[화학식 11]



청구항 4

제3항에 있어서,

상기 식(8)로 나타내는 올리고머 유닛에 있어서,

발광 유닛인 상기 A로 나타낸 유닛의 수를 나타내는 정수 m 이 1 또는 2인 것을 특징으로 하는 유기 EL용 화합물.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서,

상기 식(8)로 나타내는 올리고머 유닛에 있어서, 홀 트랩 기능을 갖는 유닛인 상기 식(1)로 나타낸 유닛의 수를 나타내는 정수 n 이 2이상인 것을 특징으로 하는 유기 EL용 화합물.

청구항 6

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식(8)로 나타내는 올리고머 유닛에 있어서, 고분자량화를 위한 연결 유닛으로서 기능함과 아울러 전자 트랩으로서의 기능을 갖는 유닛인 상기 식(2)로 나타낸 유닛의 수를 나타내는 정수 p 가 1 내지 4인 것을 특징으로 하는 유기 EL용 화합물.

청구항 7

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식(8)로 나타내는 올리고머 유닛의 구성에 있어서, 상기 A로 나타내는 유닛과 상기 식(1)로 나타내는 유닛이 최저 1개소 직접 연결하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 EL용 화합물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 유기 EL용 화합물을 사용한 유기 EL 디바이스.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 유기 EL용 화합물을 발광층에 사용한 유기 EL 디바이스.

청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 유기 EL용 화합물을 발광층 중에 있어서 발광 도펀트 재료로서 사용한 유기 EL 디바이스.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 발광층은, 상기 발광 도펀트 재료와 호스트 재료에 의해 형성되고,

상기 발광층 중에 있어서의 상기 발광 도펀트와 상기 호스트 재료는, 하기 식(12)로 나타내는 중량% 표시의 k값이, 0.5 중량% 이상, 10.0 중량% 이하가 되는 비율로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 EL 디바이스.

$$k=(a/(b+c))\times 100 \quad \cdots \text{식(12)}$$

(단, 상기 식(12) 중의 a는, 상기 발광 도펀트 재료 중에서의, 상기 발광 분자로 이루어지는 유닛이 차지하는 중량이고, b는 사용된 발광 도펀트 재료의 중량이며, c는 사용된 호스트 재료의 중량이다.)

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서,

상기 발광층은, 상기 발광 도펀트 재료와 호스트 재료에 의해 형성되고,

상기 호스트 재료가, 플루오렌, 아릴아민, 안트라센으로부터 선택된 적어도 1종의 재료로 이루어지는 호모폴리머 또는 공중합 폴리머인 것을 특징으로 하는 유기 EL 디바이스.

청구항 13

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 발광층과 양극과의 사이에 적어도 1층의 홀 주입층 또는 홀 수송층을 구비한 것을 특징으로 하는 유기 EL 디바이스.

청구항 14

제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 발광층이, 스핀 코팅법 또는 액적 토출법에 의해 도포되어 제작된 것을 특징으로 하는 유기 EL 디바이스.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은, 디스플레이, 표시 광원 등에 이용되는 유기 EL 디바이스에 관한 것으로, 자세하게는 도포형의 유기 EL 디바이스에 매우 적합하게 이용되는 유기 EL용 화합물과, 이를 이용하여 이루어지는 유기 EL 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 근년, 액정 디스플레이를 대신하는 자발 발광형 디스플레이로서, 유기 EL 소자를 이용한 유기 EL 디바이스의 개발이 가속하고 있다. 이러한 유기 EL 디바이스 및 그 제조 방법으로서, 예를 들면 특허 문헌 1, 특허 문헌 2, 특허 문헌 3, 특허 문헌 4와 같은 기술이 알려져 있다.
- <3> 그런데, 종래, 유기 EL 디바이스(유기 EL장치)에 있어서는, 발광의 고효율화, 발광색의 변화, 장기 수명화를 이루게 하기 위해서 발광층의 재료 구성으로서, 호스트(host) 재료 및 발광 도펀트를 이용하는 기술이 알려져 있다. 이러한 기술은, 유기 EL 디바이스 중의 유기 재료를 증착법으로 배치하도록 한 디바이스에 있어서, 특히 빈번히 이용되고 있지만, 잉크젯법(액적 토출법) 또는 스핀 코팅법(spin coating method)을 이용하여 성막하는 고분자 재료의 도포형 유기 EL 디바이스에 있어서는, 그다지 이용되고 있지 않다.
- <4> 여기서, 상기의 「호스트 재료 및 발광 도펀트」의 의미/특징을, 이하에 적는다.
- <5> (1) 호스트 재료는, 홀과 전자의 양쪽을 흐르게 할 수 있는 재료.
- <6> (2) 발광층 중에 발광 도펀트를 병용하지 않는 유기 EL 디바이스에 있어서는, 호스트 재료로부터의 발광이 관찰되지만, 발광 도펀트와 호스트 재료를 병용했을 경우에는, 호스트 재료로부터의 발광은 거의 관찰되지 않게 되고, 발광 도펀트가 주로 발광하게 된다.
- <7> (3) 호스트 재료와 발광 도펀트를 병용한 유기 EL소자에 있어서 관찰되는 EL발광의 스펙트럼은 발광 도펀트 중

의 발광 중심의 형광 또는 인광(燐光)이다. 여기서 말하는 발광 중심이란, 발광 도펀트의 일부분을 가리키며, 강한 형광/인광을 발하는 것이 가능한 유기 분자 골격을 의미하고, 발광의 파형이 이 부분에 의해서 거의 결정되는 부분 골격을 의미한다.

- <8> [특허 문헌 1] 일본공개특허공보 2000-323276호
- <9> [특허 문헌 2] 일본공표특허공보 2002-536492호
- <10> [특허 문헌 3] 일본공개특허공보 소 63-264692호
- <11> [특허 문헌 4] 일본공개특허공보 2003-40845호

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <12> 상기의 고분자 재료 도포형의 유기 EL 디바이스에 있어서, 호스트 재료와 발광 도펀트를 병용하는 기술이 그다지 이용되지 않았던 이유는, 이하와 같은 원인(과제)에 있다고 생각된다.
- <13> (1) 호스트와 발광 도펀트의 혼합 용액을 도포했을 때에, 발광 도펀트가 블리딩(bleeding) 해지는 현상이 보인다. 이것은, 일반적으로, 폴리머 중에 저분자 재료의 혼합 용액을 도포/건조하면, 건조할 때에 저분자 재료가 표층에 나오거나, 도포막 중에 편석하거나 하는 현상이 보이는 것에 기인한다.
- <14> (2) 발광 도펀트 재료의 홀, 전자를 트랩하는 기능이 낮다. 이것은, 호스트가 공역계 폴리머의 경우에 현저하다. 공역계 폴리머의 경우에는 호스트 폴리머 분자내를 홀과 전자가 우선적으로 흘러 버리기 때문에, 발광 도펀트가 홀 및 전자를 트랩(trap)하기 어렵다고 예상된다.
- <15> (3) 발광 도펀트 재료의 개발이 늦어지고 있었다. 이것은, 상기의 2개의 이유에 의해, 고분자 도포형 유기 EL 디바이스의 분야에 있어서는, 호스트+발광 도펀트의 계가 증착계 EL(저분자 EL)에 비해 그 효과가 희박했기 때문에, 재료의 개발이 늦어지고 있었다고 생각된다.
- <16> 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 특히 발광의 고효율화, 장기 수명화를 가능하게 하는 발광층의 형성 재료로서, 발광층 중에서 발광 도펀트로서 기능하는 유기 EL용 화합물을 제공하는 것과 아울러, 이것을 이용한 유기 EL 디바이스를 제공하는 것을 목적으로 하고 있다. 자세하게는, 본 발명의 유기 EL용 화합물 및 유기 EL 디바이스는, 발광 분자에 의해서 결정되는 발광색 영역에서 발광하고, 발광 효율 및 휘도 반감 수명이 개량된 유기 EL장치를 제공하는 것에 있다.

과제 해결수단

- <17> 본 발명자는 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구한 결과, 이하의 인식을 얻었다.
- <18> 상기 (1)에 나타난 과제에 대해서는, 이하와 같은 해결책을 채택할 수 있다. · 발광 도펀트를 고분자량화 함으로써, 도포/건조시에 발광 도펀트가 블리딩 하지 않게 할 수 있다. 도펀트 전체가 π 공역(일반적인 π 공역에 추가하여, N원자를 개재로 한 공역도 포함함)인 것이 바람직하지만, 도포형 유기 EL에 있어서는 적당한 용제에 대해서 용해하는 것이 필요하기 때문에, 설계에 따라서는 적당한 분자량에서 비(非)공역계의 연결기(連結基)로 고분자량화할 수도 있다.
- <19> 또한, 상기 (2)에 나타난 과제에 대해서는, 이하와 같은 해결책을 채택할 수 있다.
- <20> · 상기 (1)의 해결책에 있어서 고분자량화할 때에, 분자 설계의 방침으로서, 홀 또는 전자를 우선적으로 트랩할 수 있는 관능기를 발광 도펀트 분자내에 편입함으로써, 도펀트의 기능을 향상시킨다. 특히, 홀 트랩 기능을 갖는 관능기를 분자내에 편입함으로써, 도펀트로서의 기능을 향상시킨다.
- <21> · 도펀트 중의 발광 중심과 홀 트랩 기능을 갖는 관능기는, π 공역으로 연결하고 있는 것이 바람직하다. 이것은, π 공역 시킴으로써, 발광 중심이 직접 홀 트랩 한 것과 동일한 효과가 얻어지기 때문이다.
- <22> · 홀 트랩성을 향상시키는 기준으로서, 호스트 재료의 IP(이온화 포텐셜) 차이, 호스트 재료와 동등 이상으로 산화되기 쉬운 것이 필요하다.
- <23> 그리고, 본 발명자는 이러한 인식에 기초하여 더욱 연구를 거듭한 결과, 본 발명을 완성시켰다.

<24> 즉, 본 발명의 유기 EL용 화합물은, 유기 EL 디바이스에 이용되는 발광재료로서의 유기 EL용 화합물로서, 상기 발광재료의 발광색을 결정하는 발광 분자와, 아래와 같이 식(1)~식(4)로 나타내는 분자를 구성 유닛으로서 갖는 폴리머 분자로 이루어진다.

<25> [화학식 1]



<26>

<27> [화학식 2]



<28>

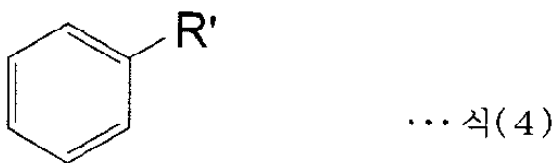
<29> (단, R은 알킬기, 아릴기, 또는 알킬 아릴기를 나타낸다.)

<30> [화학식 3]



<31>

<32> [화학식 4]

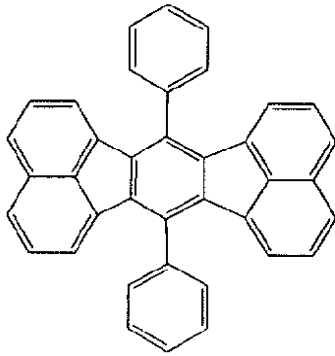


<33>

<34> (단, R'은 수소, 알킬기, 또는 알킬 아릴기를 나타낸다.)

<35> 또한, 상기 유기 EL용 화합물에 있어서는, 상기 발광 분자가, 아래와 같이 식(5)~식(7)로 나타내는 분자로부터 선택된 1종으로 이루어지는 것이 바람직하다.

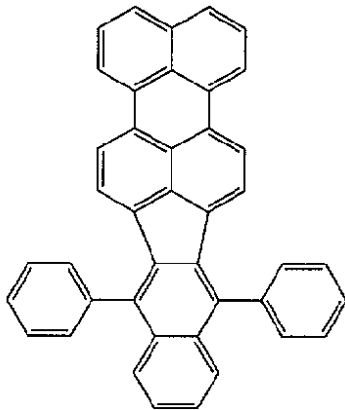
<36> [화학식 5]



... 식(5)

<37>

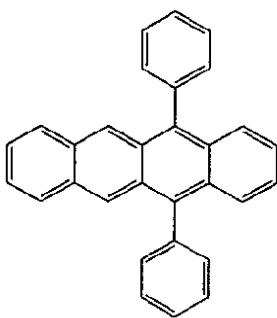
<38> [화학식 6]



... 식(6)

<39>

<40> [화학식 7]



... 식(7)

<41>

<42> 상기 폴리머 분자에 있어서, 식(5)로 나타내는 발광 분자는 유기 EL 디바이스에 있어서 황색 발광하는 분자 유닛으로서 기능하고, 식(6)으로 나타내는 발광 분자는 유기 EL 디바이스에 있어서 황색 발광하는 분자 유닛으로서 기능하고, 식(7)로 나타내는 발광 분자는 유기 EL 디바이스에 있어서 녹색 발광하는 분자 유닛으로서 기능한다.

<43> 또한, 식(1)로 나타내는 것은 홀 트랩 유닛으로서 기능하고, 식(2) 및 (3)은 고분자량화하기 위한 연결 유닛으로서 기능한다. 또한, 식(2)로 나타내는 것은 전자 트랩 유닛으로서도 기능하고, 발광층 중을 흐르는 전자의 양을 미소하게나마 컨트롤 하는 기능을 갖고 있다. 또한, 식(4)로 나타내는 것은 분자 말단이 할로젠 원소로 되지 않기 위한 관능기이다.

<44> 상기 폴리머 분자는 홀 트랩하는 것이 가능하기 때문에, 이것을 유기 EL 디바이스의 발광층에 이용함으로써, 이 폴리머 분자가 발광층 중을 흐르고 있는 홀을 트랩함으로써 이 폴리머 분자가 양이온을 생성한다. 그러면, 이 양이온이 발광층 중을 흐르고 있는 전자를 트랩함으로써, 이 폴리머 분자내에서 재결합이 일어나, 발광 유닛(발광 분자)인 상기 식(5)~식(7) 등의 분자 유닛이 EL 발광하게 된다.

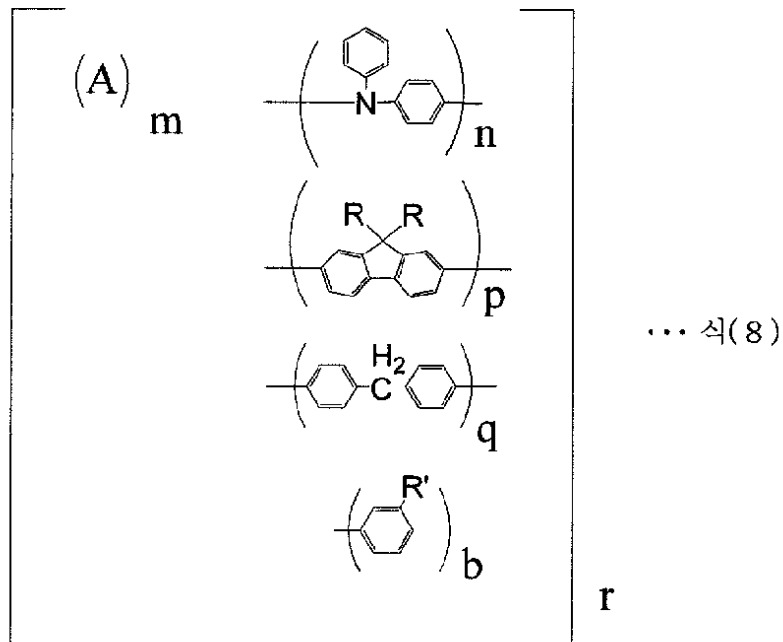
<45> 여기서, 상기의 「재결합」이란, 폴리머 분자가 트랩한 홀과 전자에 의해, 발광 중심의 분자가 여기 상태가 되는 것을 의미하고 있다.

<46> 즉, 상기의 「여기 상태」로부터 「기저 상태」로의 완화하는 과정에 있어서 방출되는 에너지가, EL 발광으로서 관측되는 것이다.

<47> 이러한 구성하에서, 이 폴리머 분자를 유기 EL 디바이스에 사용함으로써, 특히 고효율로 장수명인 발광, 즉 발광 분자에 의해서 결정되는 발광색 영역의 발광을 얻을 수 있다.

<48> 또한, 상기 유기 EL용 화합물에 있어서는, 폴리머 분자가 아래와 같이 식(8)로 나타나는 것이 바람직하다.

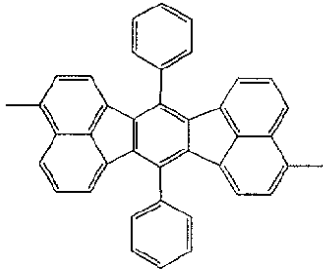
<49> [화학식 8]



<50>

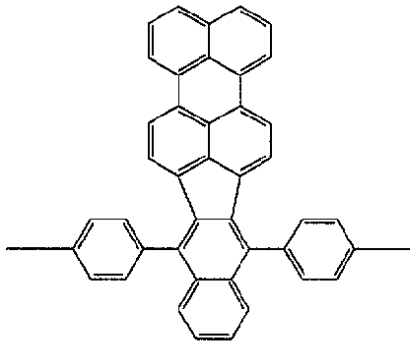
<51> (단, A는 아래와 같이 식(9)~(11)로 나타낸 기(基)로부터 선택된 일종을 나타내고, R은 알킬기, 아릴기, 또는 알킬 아릴기를 나타내고, R'은 수소, 알킬기, 또는 알킬 아릴기를 나타낸다. 또한, m, n, p는 각각 1이상의 정수를 나타내고, q, b는 0이상의 정수를 나타낸다. r은 1이상의 정수를 나타낸다.)

<52> [화학식 9]



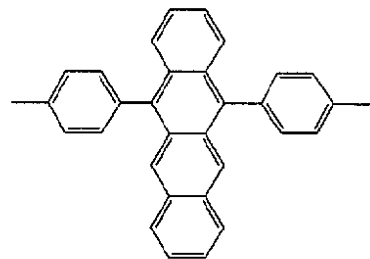
... 식(9)

<53>
<54> [화학식 10]



... 식(10)

<55>
<56> [화학식 11]



... 식(11)

<57>
<58> 상기한 것처럼, 이 폴리머 분자를 유기 EL 디바이스에 사용함으로써, 고효율로 장수명인 발광을 얻을 수 있다.

<59> 또한, 상기 식(8) 중의 r은, 이 폴리머 분자를 구성하는 올리고머 유닛(식(7)~식(9) 및 식(1)~식(4)로 구성되는 최저 유닛을 의미함)의 중합도를 나타내는 정수이다.

<60> 또한, 상기 식(8) 중에 있어서는 q=0이 바람직하지만, 도포용 잉크의 용매종(種)에 따라서는 식(3)으로 나타내는 구성 유닛이 없으면 용해성이 떨어지거나 r의 값에 따라서도 용해성이 나빠지기 때문에, q=1~4의 정수가 되는 일도 있다.

<61> 또한, 상기 유기 EL용 화합물에 있어서는, 상기 식(8)로 나타내는 올리고머 유닛에 있어서, 상기 A로 나타낸 유닛의 수를 나타내는 정수 m이 1 또는 2인 것이 바람직하다. 또한, 도펀트 분자내에 발광 중심이 2개 이상 있는 경우에는, 농도 소광(消光) 등의 폐해가 발생하기 때문에, m=1이 보다 바람직하다.

<62> 이와 같이 구성된 상기 올리고머는, 상기 식(8)에 있어서 r=1을 의미하게 된다.

- <63> 상기와 같은 올리고머의 분자 설계에 의해, 충분한 EL발광 휘도를 얻을 수 있다.
- <64> 또한, 상기 유기 EL용 화합물에 있어서는, 상기 식(8)로 나타내는 올리고머 유닛에 있어서, 홀 트랩 기능을 갖는 유닛인 상기 식(1)로 나타낸 유닛의 수를 나타내는 정수 n 이 2이상인 것이 바람직하다.
- <65> 이러한 올리고머 유닛의 분자 설계에 의해, 충분한 EL발광 휘도를 얻을 수 있다.
- <66> 또한, 상기 유기 EL용 화합물에 있어서는, 상기 식(8)로 나타내는 올리고머 유닛에 있어서, 고분자량화를 위한 연결 유닛으로서 기능하는 것과 아울러 전자 트랩으로서의 기능을 갖는 유닛인, 상기 식(2)로 나타낸 유닛의 수를 나타내는 정수 p 가 1 내지 4인 것이 바람직하다.
- <67> 이러한 올리고머 유닛의 분자 설계에 의해, 용매에 대한 용해성을 향상시키는 것이 가능하게 된다. 또한, 전자의 흐름을 컨트롤하는 것이 가능하게 되어, 발광 효율의 최적화를 도모하는 것이 가능하게 된다.
- <68> 또한, 상기 유기 EL용 화합물에 있어서는, 상기 식(8)로 나타내는 올리고머 유닛의 구성에 있어서, 상기 A로 나타내는 유닛과 상기 식(1)로 나타내는 유닛이 최저 1개소 직접 연결하고 있는 것이 바람직하다. 상기 A로 나타내는 유닛과 상기 식(1)로 나타내는 유닛과의 결합이, 형광 광형, 즉 EL 광형에 큰 영향을 미치기 때문이다.
- <69> 구체적으로는, 상기 A로 나타내는 유닛으로서 상기 식(9)로 나타내는 기를 이용했을 경우, 황색 발광을 얻기 위해서는 식(9)와 식(1)과의 직접 결합이 2개소 존재하고 있는 것이 바람직하다. 식(9)와 식(1)과의 직접 결합이 1개인 경우에는 황녹색을 나타내고, 0의 경우에는 청록색을 나타내기 때문이다.
- <70> 또한, 상기 A로 나타내는 유닛으로서 상기 식(10)으로 나타내는 기를 이용했을 경우, 황색 발광을 얻기 위해서는 식(10)과 식(1)과의 직접 결합이 최저 1개소 존재하고 있는 것이 바람직하다.
- <71> 또한, 상기 A로 나타내는 유닛으로서 상기 식(11)로 나타내는 기를 이용했을 경우, 녹색 발광을 얻기 위해서는 식(11)과 식(1)과의 직접 결합이 최저 1개소 존재하고 있는 것이 바람직하다.
- <72> 이러한 올리고머 유닛의 분자 설계에 의해, 홀의 트랩성이 향상해, 발광 효율, 휘도 반감 수명의 향상을 도모하는 것이 가능하게 된다.
- <73> 또한, 상기 유기 EL용 화합물에 있어서는, 상기 식(8)로 나타내는 올리고머 유닛의 구성에 있어서, 분자 말단이 할로겐이 되지 않기 위한 관능기인 상기 식(4)로 나타낸 유닛의 수를 나타내는 정수 b 는, 2인 것이 바람직하다.
- <74> 또한, 본 발명의 유기 EL 디바이스는, 상기의 유기 EL용 화합물을 사용한 것이다.
- <75> 상기의 유기 EL용 화합물을 사용함으로써, 양호한 유기 EL 디바이스를 얻을 수 있다.
- <76> 또한, 상기 유기 EL 디바이스에 있어서는, 상기의 유기 EL용 화합물을 발광층에 사용하고 있는 것이 바람직하다.
- <77> 상기의 유기 EL용 화합물을 발광층에 사용함으로써, 재료의 특성을 끌어 내는 것이 가능해져, 발광 효율, 휘도 반감 수명 특성이 양호한 디바이스를 얻는 것이 가능하게 된다.
- <78> 또한, 상기 유기 EL 디바이스에 있어서는, 상기의 유기 EL용 화합물을 발광층 중에 있어서 발광 도펀트 재료로서 사용하고 있는 것이 바람직하다.
- <79> 여기서, 상기의 발광층이란, 유기 EL 디바이스에 전압을 인가해, 전류가 흘렀을 때에 EL발광하는 부위(층)를 의미하고 있다. 도포형 유기 EL의 경우, 이 발광층을 구성하는 재료는 통상 1 종류만인 경우가 많다. 역할로서는, 전자, 홀의 주입/수송에 더하여, EL발광의 3개의 기능을 갖고 있다.
- <80> 또한, 상기의 발광 도펀트란, 이 발광층 중에 사용되어, 상기 3개의 기능 중, 발광 기능을 주된 목적으로 하여 사용되는 경우에 사용되는 명칭이다. 그 때에는, 홀, 전자의 주입/수송의 기능을 주된 목적으로 하는 유기 재료도 동시에 사용되며, 그 재료를 호스트 재료라고 부른다.
- <81> 상기의 유기 EL용 화합물을 발광층 중에 있어서 발광 도펀트 재료로서 사용함으로써 재료의 특성을 끌어 내는 것이 가능해지고, 황색 발광의 기능을 가져, 발광 효율, 휘도 반감 수명 특성이 양호한 디바이스를 얻는 것이 가능하게 된다.
- <82> 또한, 상기 유기 EL 디바이스에 있어서는, 상기 발광층이 상기 발광 도펀트 재료와 호스트 재료에 의해 형성되

어 이루어지고,

<83> 상기 발광층 중에 있어서의 상기 발광 도펀트와 상기 호스트 재료는, 아래와 같이 식(12)로 나타내는 중량% 표시의 k 값이, 0.5 중량% 이상, 10.0 중량% 이하가 되는 비율로 함유되어 있는 것이 바람직하다.

<84> $k = (a / (b + c)) \times 100$...식(12)

<85> (단, 상기 식(12) 중의 a 는, 상기 발광 도펀트 재료중에서의, 상기 식(5)~(7) 등의 발광 분자로 이루어지는 유닛이 차지하는 중량이고, b 는 사용된 발광 도펀트 재료의 중량이며, c 는 사용된 호스트 재료의 중량이다.)

<86> 일반적으로 발광 도펀트 중의 발광 부위(상기 발광 도펀트 재료에 있어서는 상기 발광 분자)는 형광 강도가 강하기 때문에, 디바이스(소자)에 있어서 발광 도펀트가 효율 좋게 전자 및 홀을 트랩할 수 있으면, 상기의 k 값이 0.1 중량% 정도에서도 EL발광시키는 것이 가능하다고 전해지고 있다. 그러나, 너무 적으면, 에너지 이동의 부족이나, 전자 및 홀의 트랩 부족에 의해 호스트 재료가 발광해 버리는 등의 폐해가 발생하기 때문에, 상기 k 값에 대한 하한치를, 0.5 중량%로 하는 것이 바람직하다. 또한, 상한치에 관해서는 규정하는 것이 어려우며, 발광 도펀트의 발광 기능을 발현시키기 위한 것 뿐이라면 상한치를 20 중량% 내지 30 중량%로 해도 좋지만, 첨가량이 너무 많으면 농도 소광에 의해 충분한 EL발광을 얻을 수 없게 된다. 따라서, 발광 효율을 가미한 실현적인 상한치로서는, 10 중량%로 하는 것이 바람직하다.

<87> 또한, 상기 유기 EL 디바이스에 있어서는, 상기 발광층이, 상기 발광 도펀트 재료와 호스트 재료에 의해 형성되어 이루어지며, 상기 호스트 재료가, 플루오렌, 아릴 아민, 안트라센으로부터 선택된 적어도 1종의 재료 골격을 가진 호모폴리머 또는 공중합 폴리머인 것이 바람직하다.

<88> 상기 호스트 재료에는, 그 성능으로서 홀과 전자를 양호하게 수송하는 특성이 요망되고 있다. 또한, 분자 궤도에 있어서의 HOMO (최고 점유 분자 궤도)와 LUMO(최저 비점유 분자 궤도)와의 에너지 갭이, 상기 폴리머 분자중의 상기 식(5)~(7) 등으로 나타내는 유닛(발광 분자)보다 큰 것도 요망되고 있다. 나아가, LUMO(최저 비점유 분자 궤도)의 진공 준위가, 상기 식(8)로 나타내는 폴리머보다도 높은 것이 요망되고 있다.

<89> 이러한 성능을 만족시킴으로써, 홀과 전자의 양쪽이 호스트 재료로부터 발광 도펀트에 양호하게 주입되어, 발광 효율, 수명이 향상하게 된다.

<90> 또한, 상기 유기 EL 디바이스에 있어서는, 상기 발광층과 양극(陽極)과의 사이에 적어도 1층의 홀 주입층 또는 홀 수송층을 마련하고 있는 것이 바람직하다.

<91> 이와 같이 하면, 발광층 중으로의 홀의 주입성이 보다 향상해, 발광 효율의 향상을 도모할 수 있다.

<92> 또한, 상기 HOMO(최고 점유 분자 궤도)의 측정에 대해서는, 리켄게기 주식회사의 광전자 분광 장치(AC-1)등을 이용하여 구할 수 있다.

<93> 또한, HOMO(최고 점유 분자 궤도)와 LUMO(최저 비점유 분자 궤도)와의 에너지 갭에 대해서는, 사용하는 호스트 재료의 박막 흡수스펙트럼을 이용하여 측정할 수 있고, 일반적으로는 흡수스펙트럼의 최대 장파장에서의 흡수단을 에너지 갭으로서 이용하고 있다. 또한, LUMO의 진공 준위에 대해서는, 상기 HOMO의 진공 준위와 HOMO-LUMO의 갭에서 간단하게 구할 수 있다.

<94> 또한, 상기 유기 EL 디바이스에 있어서는, 상기 발광층이, 스핀 코트법 또는 액적 토출법에 의해 도포되어 제작되고 있는 것이 바람직하다.

<95> 이와 같이, 상기의 유기 EL용 화합물이 스핀 코트법 또는 액적 토출법에 의해 도포되어 발광층이 제작되고 있음으로써, 이 유기 EL 디바이스는 양호한 발광 효율, 휘도 반감 수명 특성을 갖게 된다.

<96> 여기서, 상기의 유기 EL용 화합물은 올리고머 또는 폴리머 분자이기 때문에, 호스트 재료의 폴리머와의 상용성(相溶性)이 양호하다. 따라서, 발광층 중에 있어서, 호스트 재료와 발광 도펀트 재료를 균일하게 분산시키는 것이 가능하게 된다.

<97> 또한, 상기의 유기 EL용 화합물은 분자량이 크기 때문에, 증착 성막법에서는 일부 또는 전부가 증착시에 분해해 버려, 얻을 수 있는 유기 EL 디바이스의 특성을 잃어 버린다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<98> (발명을 실시하기 위한 최선의 형태)

<99> 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

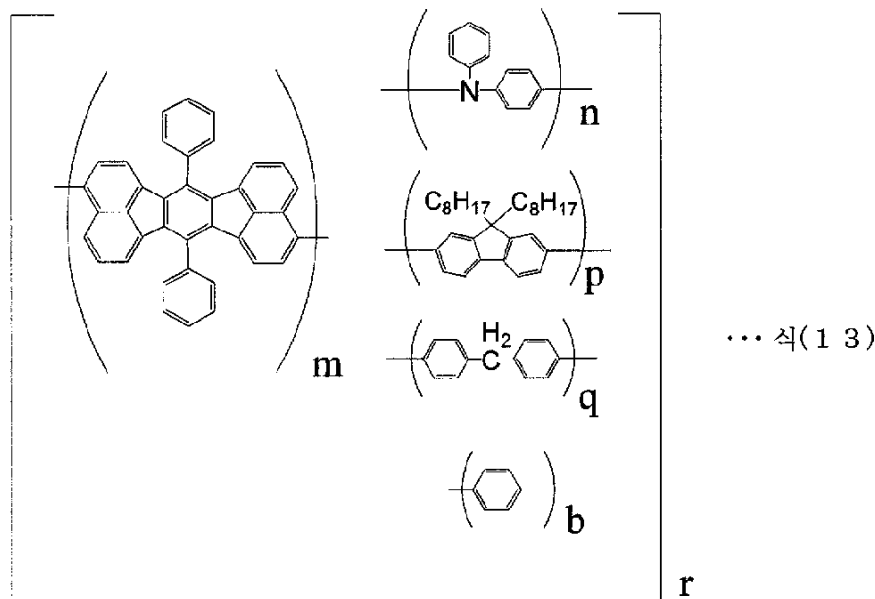
<100> 우선, 본 발명의 유기 EL용 화합물의 제1 실시 형태에 대해서, 그 합성예에 기초하여 설명한다.

<101> [제1 실시 형태]

<102> (유기 EL용 화합물)

<103> 본 발명의 유기 EL용 화합물의 제1 실시 형태로서, 아래와 같이 식(13)으로 나타내는 폴리머 분자를, 이하의 합성예에 기초하는 합성법에 의해 제작했다.

<104> [화학식 12]



<105>

<106> (단, 합성 반응상에서의 이론값으로서 $m=1$, $n=4$, $p=4$, $q=0$, $b=2$, $r=1$ 이며, 분자량 $MW=2857$ 이다.)

<107> <합성예 1>

<108> 3,10-디브로모-7,14-디페닐아세나프토[1,2-k]플루오란텐(이성체 : 3,11-디브로모-7,14-디페닐아세나프토[1,2-k]플루오란텐)(중간체)를, 도 1에 나타내는 합성 방법으로 이하와 같이 하여 합성했다.

<109> 우선, 대기하에 있어서, 300cm^3 의 슈렌크관(Schrenk tube)에, 7,14-디페닐아세나프토[1,2-k]플루오란텐 5g을 투입했다.

<110> 다음으로, 거기에 용매로서 클로로포름 50cm^3 를 투입하여, 60°C 에서 가열 용해시켰다. 또한, 거기에 용매로서 디메틸포름아미드(DMF) 50cm^3 를 투입했다. 40°C 로 냉각 후, N-브로모숙신이미드(NBS) 3.9g를 4회로 나누어 3시간에 걸쳐 투입했다. 투입 후, 50°C 로 1시간 가열하고, 그 후 실온에서 10시간, 교반 방치했다. 반응 후, 클로로포름/물로 분액 로트(separating lot)를 이용하여 세정, 분리를 행했다. 불순물은 실리카 겔 크로마토그래피 및 재침전에 의해 제거했다. 실리카 겔 크로마토그래피의 전개 용매는 톨루엔 : 헥산=1 : 3으로 행하고, 재침전은 디클로로메탄/헥산으로 행했다.

<111> 이에 의해, 황백색고체 3.2g(수율 48.2%)을 얻었다.

<112> <합성예 2>

<113> 2-브로모-9,9-디-n-옥틸플루오렌-7-붕소산을, 도 2에 나타내는 합성 방법으로 이하와 같이 하여 합성했다.

<114> 우선, Ar 치환한 200cm^3 의 슈렌크관에, 2,7-디브로모-9,9-디-n-옥틸플루오렌 4g($7.3\text{E}-3\text{mol}$) 및, 나트륨 건조시킨 THF 100cm^3 를 가하여 용액으로 했다. 이 용액을 -70°C 로 냉각했다. 거기에 1.5mol/l의 n-부틸리튬헥산 용

액 4.9cm³를 첨가하여, 1시간 방치했다. 냉각을 유지한 채로 붕소산 트리에틸 1.1g(7.5E-3mol)을 첨가하여 1.5시간 반응시켰다. 반응 후, 반응액을 5℃로 하여 40% HCl 수용액 5cm³를 첨가했다. 1시간 후, 포화 탄산나트륨 수용액을 이용하여 pH가 7이 되도록 중화했다.

<115> 다음으로, 분액 로트를 사용하여 유기층(THF층)을 분리했다. 분리한 THF 용액에 황산마그네슘을 적당량 가하여 수분을 제거했다. 여과지를 이용하여 황산마그네슘을 제거한 후, 헥산을 가하여 목적물을 석출시켰다. 정제는 재침전법으로 행했다. 용매로서는 THF와 헥산을 사용했다.

<116> <합성에 3>

<117> 1-(4-브로모벤질)-4-페닐붕소산을, 도 3에 나타내는 합성 방법으로 이하와 같이 하여 합성했다.

<118> 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에, 4,4'-비스브로모페닐메탄 5g(1.5E-2mol) 및, 나트륨 건조시킨 THF 50cm³를 가하여 용액으로 했다. 다음으로, 이 용액을 -70℃로 냉각했다. 거기에, 1.5mol/l의 n-부틸리튬헥산 용액 10.2cm³(1.5E-2mol)를 첨가하여, 1시간 방치했다. 이어서, 냉각 상태를 유지한 채로 붕소산 트리에틸 2.2g(1.5E-2mol)를 첨가하여 1.5시간 반응시켰다. 반응 후, 반응액을 5℃로 하여 40% HCl 수용액 5cm³를 첨가했다. 1시간 후, 포화 탄산나트륨 수용액을 이용하여 pH가 7이 되도록 중화했다.

<119> 다음으로, 분액 로트를 사용하여 유기층(THF층)을 분리했다. 계속해서, 분리한 THF 용액에 황산마그네슘을 적당량 가하여 수분을 제거했다. 여과지를 이용하여 황산마그네슘을 제거한 후, 증발기(evaporator)를 사용하여 용매를 제거했다.

<120> 이에 의해, 투명 점주체(thick product) 4g를 얻었다. 또한, 이 상태로 다음 반응에 사용하도록 했다.

<121> <합성에 4>

<122> 도 4에 나타내는 합성 루트(route)에 의해서 EL재료(EL재료 1), 즉 본 발명에 있어서의 제1 실시 형태의 유기 EL용 화합물을 합성했다.

<123> 우선, Ar 치환한 300cm³의 슈렌크관에, 앞서 합성한(합성에 1) 디페닐아세나프토[1,2-k]플루오란텐 유도체 0.5g(7.86E-4mol), 4-브로모디페닐아민 0.78g(3.14E-3mol)를 투입하고, 다음으로, 거기에 건조 크실렌 100cm³를 투입하여, 130℃로 가열했다.

<124> 이어서, 거기에 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 착체(Pd(PPh₃)₄) 0.1g, t-부톡시칼륨 0.3g, 트리스-t-부틸포스핀 0.1g를 가하여, 유욕(油浴)을 140℃설정에서 5시간 반응시켰다. 5시간 후, 80℃까지 온도를 냉각시키고, 거기에 에탄올 25cm³, 탄산나트륨의 포화 수용액 50cm³를 가하여, 15분간 교반했다.

<125> 그 후, 2-브로모-9,9-디-n-옥틸플루오레닐-7-붕소산(합성에 2) 1.6g(3.14E-3mol), 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 착체(Pd(PPh₃)₄) 0.1g를 가하여 추가로 4시간 반응시켰다. 4시간 후 추가로, 시판의 페닐붕소산 0.19g(1.57E-3mol)을 가하여 4시간 반응시켰다. 반응시키고 있는 동안은 미량의 Ar을 계속 플로우(flow)하여, 산소 및 물의 혼입을 막았다.

<126> 반응 후, 가열하에서 공기를 반응액에 버블링(bubbling)으로 30분간 불어 넣었다. 다음으로, 반응액을 실온까지 냉각 후, 1리터의 분액 로트로 옮겨 톨루엔을 추출함과 아울러 증류수로 충분히 세정을 행했다. 분액 로트 중의 톨루엔층을 황산마그네슘으로 충분히 건조 후, 실리카 겔 크로마토그래피 및 재침전을 이용하여 정제를 행했다. 실리카 겔 크로마토그래피의 전개 용매는 크실렌을 이용했다. 재침전 정제에 이용한 용매는 디클로로메탄/헥산을 이용한 계(系) 및 디클로로메탄/메탄올을 이용한 계이다.

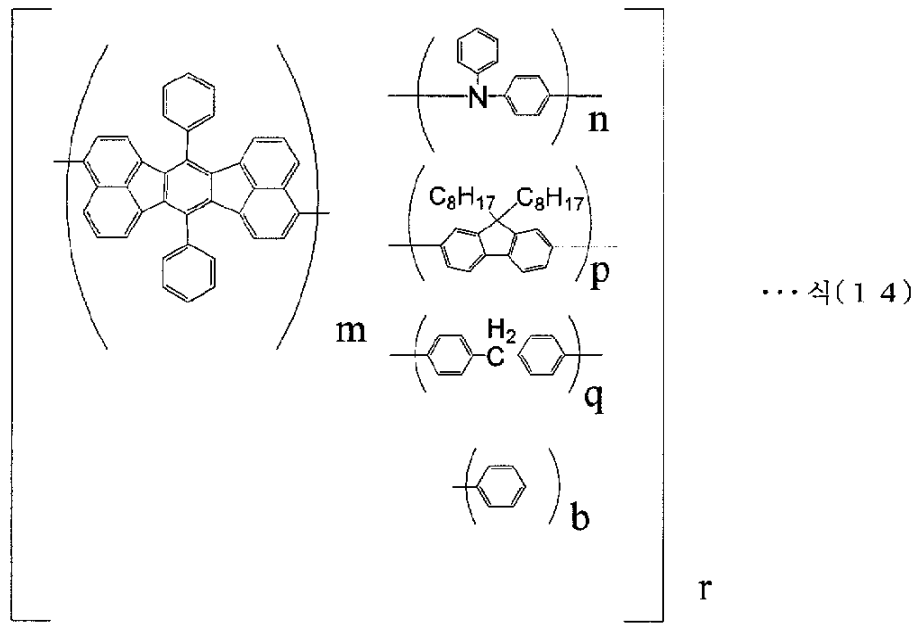
<127> 이에 의해, 적등색 고체 0.6g(수율 27%)을 얻었다. (단, 분자량을 2857로 하여 계산했다.)

<128> [제2 실시 형태]

<129> (유기 EL용 화합물)

<130> 본 발명의 유기 EL용 화합물의 제2 실시 형태로서, 하기 식(14)로 나타내는 폴리머 분자를, 이하의 합성에 기조하는 합성법에 의해 제작했다.

<131> [화학식 13]



<132>

<133> (단, 합성 반응상에서의 이론값으로서 $m=1$, $n=4$, $p=4$, $q=2$, $b=2$, $r=1$ 이며, 분자량 $MW=3190$ 이다.)

<134> <합성에 5>

<135> 도 5에 나타내는 합성 루트에 의해 상기 식(14)로 나타내는 EL재료(EL재료 2)를 합성했다.

<136> 우선, Ar 치환한 300cm^3 의 슈렌크관에, 앞서 합성한(합성에 1) 디페닐아세나프토[1,2-k]플루오란텐 유도체 $0.5\text{g}(7.86\text{E-}4\text{mol})$, 4-브로모디페닐아민 $0.78\text{g}(3.14\text{E-}3\text{mol})$ 을 투입하고, 다음으로, 거기에 건조 크실렌 100cm^3 를 투입하여, 130°C 로 가열했다.

<137> 이어서, 거기에 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 착체($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.1g , t-부톡시칼륨 0.3g , 트리스-t-부틸포스핀 0.1g 를 가하여, 유욕을 140°C 설정에서 5시간 반응시켰다. 5시간 후, 80°C 까지 온도를 냉각시키고, 거기에 에탄올 25cm^3 , 탄산나트륨의 포화 수용액 50cm^3 를 가하여, 15분간 교반했다.

<138> 그 후, 1-(4-브로모벤질)-4-페닐붕소산(합성에 3) $0.46\text{g}(1.57\text{E-}3\text{mol})$, 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 착체($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.1g 을 가하여 추가로 4시간 반응시켰다. 4시간 후 추가로, 2-브로모-9,9-디-n-옥틸플루오레닐-7-붕소산(합성에 2) $1.61\text{g}(3.14\text{E-}3\text{mol})$, 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 착체($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.1g 을 가하여, 4시간 반응시켰다. 이어서, 시판의 페닐붕소산 $0.19\text{g}(1.57\text{E-}3\text{mol})$ 을 가하여 추가로 5시간 반응시켰다. 반응시키고 있는 동안은 미량의 Ar를 계속 플로우 하여, 산소 및 물의 혼입을 막았다.

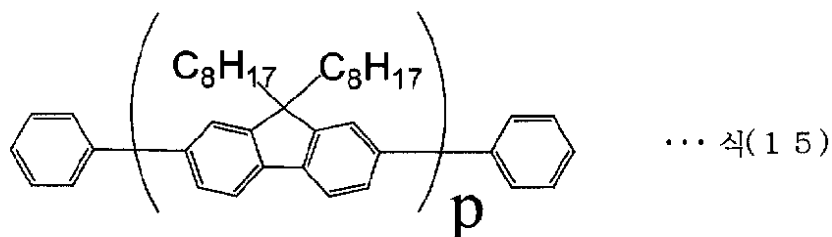
<139> 반응 후, 가열하에서 공기를 반응액에 버블링으로 30분간 불어 넣었다. 다음으로 반응액을 실온까지 냉각 후, 1리터의 분액 로트로 옮겨 톨루엔을 추출함과 아울러 증류수로 충분히 세정을 행했다. 분액 로트 중의 톨루엔 층을 황산마그네슘으로 충분히 건조 후, 실리카 겔 크로마토그래피 및 재침전을 이용하여 정제를 행했다. 실리카 겔 크로마토그래피의 전개 용매는 크실렌을 이용했다. 재침전 정제에 이용한 용매는 디클로로메탄/헥산을 이용한 계 및 디클로로메탄/메탄올을 이용한 계이다.

<140> 이에 의해, 적색 고체 0.6g (수율 24%)을 얻었다. (단, 분자량을 3190으로 하여 계산했다.)

<141> 다음으로, EL용의 호스트 재료를 이하와 같이 하여 합성하여, 제작했다.

<142> 우선, 호스트 1로서, 하기 식(15)로 나타내는 폴리머 분자를, 이하의 합성에에 기초하는 합성법에 의해 제작했다.

<143> [화학식 14]



<144>

<145> (단, 합성 반응상에서의 이론값으로서, p=150이다.)

<146> <합성예 6>

<147> EL용 호스트 재료(호스트 1)로서 상기 식(15)로 나타내는 폴리플루오렌을, 도 6에 나타내는 합성 방법에 기초하여, 이하와 같이 하여 합성했다.

<148> 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에, 앞서 나타낸 합성 방법에 의해 합성한, 2-브로모-9,9-디-n-옥틸플루오렌-7-붕소산 5g(9.7E-3mol), 및 시판의 페닐붕소산 0.008g(6.6E-5mol), 브로모벤젠 0.01g(6.6E-5mol)을 계량(計量) 투입했다. 거기에, 증류 에탄올 50cm³, 증류 톨루엔 100cm³를 가하여 용액으로 했다. 또한, 거기에 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 착체(Pd(PPh₃)₄) 0.56g 및, 탄산나트륨의 포화 수용액을 30cm³ 첨가하여, 80℃에서 10시간 반응시켰다.

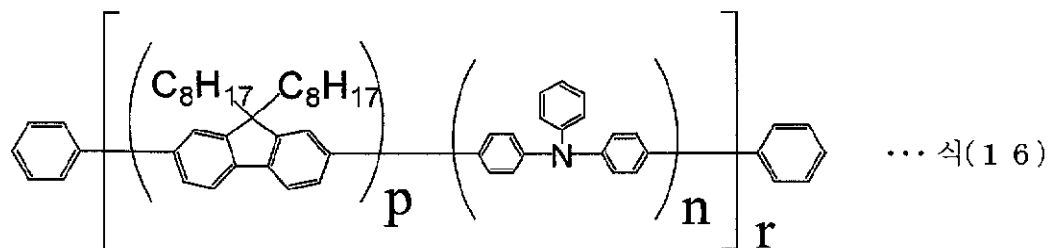
<149> 반응 후, 반응액을 실온까지 냉각하여, 1리터의 분액 로트로 옮겨 톨루엔 추출을 행함과 아울러, 증류수로 충분히 세정을 행했다. 분액 로트 중의 톨루엔층을 황산마그네슘으로 충분히 건조 후, 실리카 겔 크로마토그래피 및 재침전법을 이용하여 정제를 행했다.

<150> 재침전 정제에 이용한 용매는, 디클로로메탄/헥산을 이용한 계, 및 디클로로메탄/메탄올을 이용한 계이다.

<151> 이에 의해, 백색 고체 2g(회수량으로서 수율 52%)을 얻었다.

<152> 다음으로, 호스트 2로서, 하기 식(16)으로 나타내는 폴리머 분자를, 이하의 합성예에 기초하는 합성법에 의해 제작했다.

<153> [화학식 15]



<154>

<155> (단, 합성 반응상에서의 이론값으로서 p=3, n=1, r=50이다.)

<156> <합성예 7>

<157> EL용 호스트 재료(호스트 2)로서, 상기 식(16)으로 나타내는 플루오렌과 트리 페닐아민의 공중합체를, 도 7에 나타내는 합성 방법에 기초하여, 이하와 같이 하여 합성했다.

<158> 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에, 앞서 나타낸 합성 방법에 의해 합성한, 2-브로모-9,9-디-n-옥틸플루오렌

닐-7-붕소산 5g(9.7E-3mol), 4-브로모-트리페닐아미노붕소산 1.2g(3.2E-3mol) 및, 시판의 페닐붕소산 0.008g(6.6E-5mol), 브로모벤젠 0.01g(6.6E-5mol)를 계량 투입했다. 거기에, 증류 에탄올 50cm³, 증류 톨루엔 100cm³를 가하여 용액으로 했다. 또한, 거기에 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 착체(Pd(PPh₃)₄) 0.56g 및, 탄산나트륨의 포화 수용액을 30cm³ 첨가하여, 80℃에서 5시간 반응시켰다.

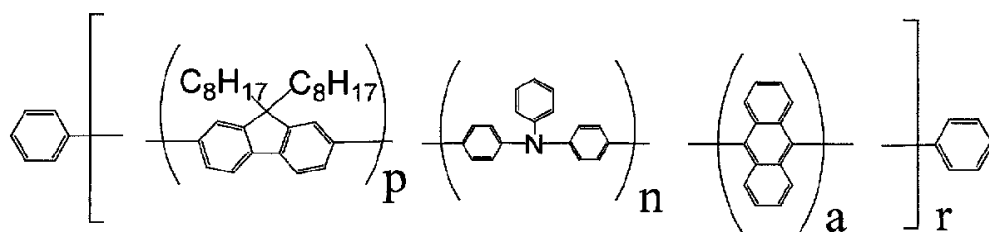
<159> 반응 후, 반응액을 실온까지 냉각하여, 1리터의 분액 로트로 옮겨 톨루엔 추출을 행함과 아울러, 증류수로 충분히 세정을 행했다. 분액 로트 중의 톨루엔층을 황산마그네슘으로 충분히 건조 후, 실리카 겔 크로마토그래피 및 재침전법을 이용하여 정제를 행했다.

<160> 재침전 정제에 이용한 용매는, 디클로로메탄/헥산을 이용한 계, 및 디클로로메탄/메탄올을 이용한 계이다.

<161> 이에 의해, 백색 고체 1.5g(회수량으로서 수율 33%)을 얻었다.

<162> 다음으로, 호스트 3으로서, 하기 식(17)로 나타내는 폴리머 분자를, 이하의 합성예에 기초하는 합성법에 의해 제작했다.

<163> [화학적식 16]



... 식(17)

<164>
<165> (단, 합성 반응상에서의 이론값으로서 p=3, n=1, a=1, r=50이다.)

<166> <합성예 8>

<167> EL용 호스트 재료(호스트 3)로서, 상기 식(17)로 나타내는 플루오렌과, 트리 페닐아민과, 안트라센과의 공중합체를, 도 8에 나타내는 원료 합성 방법, 도 9에 나타내는 호스트 재료의 합성 방법에 기초하여, 이하와 같이 하여 합성했다.

<168> (원료 합성 : 9-브로모안트라센-10일-붕소산의 합성)

<169> 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에, 9,10-디브로모안트라센 2g(5.9E-3mol) 및, 나트륨 건조시킨 THF 50cm³를 가하여, 분산 용액으로 했다. 다음으로, 이 용액을 -70℃로 냉각했다. 거기에, 1.5mol/l의 n-부틸리튬헥산 용액 4cm³(5.9E-3mol)를 첨가하여, 1시간 방치했다. 냉각 상태를 유지한 채로 붕소산 트리에틸 0.87g(5.9E-3mol)을 첨가하여, 1.5시간 반응시켰다. 반응 후, 반응액을 5℃로 하여 40% HCl 수용액 5cm³를 첨가했다. 1시간 후, THF를 100cm³ 첨가하여 완전하게 용해시킨 후, 포화 탄산나트륨 수용액을 이용하여 pH가 7이 되도록 중화했다.

<170> 다음으로, 분액 로트를 사용하여 유기층(THF층)을 분리했다. 분리한 THF 용액에 황산마그네슘을 적당량 가하여 수분을 제거했다. 여과지를 이용하여 황산마그네슘을 제거한 후, 증발기를 사용하여 용매를 제거하고, 헥산을 가하여 목적물을 석출시켰다. 정제는 재침전법에 의해 행했다. 또한, 용매로서는 THF와 헥산을 사용했다.

<171> 이에 의해, 담황백색(옅은 녹색으로 착색) 고체 1g(수율 56%)을 얻었다.

<172> (호스트 재료의 합성)

<173> 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에, 앞서 나타낸 합성 방법에 의해 합성한, 2-브로모-9,9-디-n-옥틸플루오레닐-7-붕소산 5g(9.7E-3mol), 4-브로모-트리페닐아미노붕소산 1.2g(3.2E-3mol), 9-브로모안트라센-10일-붕소산

0.96g(3.2E-3mol) 및, 시판의 페닐붕소산 0.008g(6.6E-5mol), 브로모벤젠 0.01g(6.6E-5mol)을 계량 투입했다. 거기에, 증류 에탄올 50cm³, 증류 톨루엔 100cm³를 가하여 용액으로 했다. 또한, 거기에 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 착체(Pd(PPh₃)₄) 0.7g 및 탄산나트륨의 포화 수용액을 30cm³ 첨가하여, 80℃에서 5시간 반응시켰다.

<174> 5시간 후, 페닐붕소산 0.2g(1.65E-3mol)을 더하여, 추가로 1시간 반응시켰다. 1시간 후, 반응액을 실온까지 냉각하여, 1리터의 분액 로트로 옮겨 톨루엔 추출을 함과 아울러, 증류수로 충분히 세정을 행했다. 분액 로트 중의 톨루엔층을 황산마그네슘으로 충분히 건조 후, 실리카 겔 크로마토그래피 및 재침전을 이용하여 정제를 행했다.

<175> 재침전 정제에 이용한 용매는 디클로로메탄/헥산을 이용한 계 및 디클로로메탄/메탄올을 이용한 계이다.

<176> 이에 의해, 담황백색고체 2.1g(회수량으로서 수율 41%)을 얻었다.

<177> 이와 같이 하여 합성되어 제작된 EL재료 1, 2(본 발명의 유기 EL용 화합물)를 발광 도펀트 재료로 하여, 이것과 EL용 호스트 재료(호스트 1, 2, 3)를 후술하는 바와 같이 적당비로 혼합함으로써, 유기 EL 디바이스에 있어서의 발광층의 형성 재료를 얻을 수 있다.

<178> 또한, 상기의 각 합성에 관해서는, 아래의 문헌을 참고로 했다.

<179> (합성 참고 문헌)

<180> 고급 폴리머 기술(Polymers for Advanced Technologies), 15(5), 266-269; 2004

<181> 유럽 특허 출원(Eur. Pat. Appl.), 1298117, 02 Apr 2003

<182> 헬베티카 시미카 액타(Helvetica Chimica Acta), 85(7), 2195-2213; 2002

<183> 유기 금속학(Organometallics), 20(24), 5162-5170; 2001

<184> 유기 화학 저널(Journal of Organic Chemistry), 69(3), 987-990; 2004

<185> 유기 화학 저널(Journal of Organic Chemistry), 62(3), 530-537; 1997

<186> 화학 인디안 저널, 섹션 B(Indian Journal of Chemistry, Section B):약화학을 포함한 유기 화학(Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry), 22B(3), 225-9; 1983

<187> (유기 EL 디바이스)

<188> 다음으로, 본 발명의 유기 EL 디바이스의 일 실시 형태에 대해서, 도 10을 참조하여 설명한다.

<189> 도 10에 대해 부호 100은 유기 EL 디바이스이며, 이 유기 EL 디바이스(100)는, 투광성 기관(101)상에 투광성의 양극(제1 전극)(102)과 음극(제2 전극)(105)을 갖고, 이들 양극(102)과 음극(105)과의 사이에, 기능층을 구비한 것이다. 기능층은, 정공 주입/수송층(103)과 발광층(104)이 적층되어 구성되어 있다. 이러한 구성으로 이루어지는 유기 EL 디바이스(100)는, 발광층(104)에서 발광한 빛을 투광성 기관(101)측으로부터 출사하는 보텀(bottom) 에미션 방식으로 되어 있다.

<190> 기관(101)은, 유리 기관 등의 투명 기관상에 TFT 소자로 이루어지는 구동 소자나 각종 배선 등을 형성하여 구성된 것으로, 이들 구동 소자나 각종 배선의 위에는, 절연층이나 평탄화막을 개입시켜 양극(102)이 형성되어 있다. 양극(102)은, 기관(101)상에 형성되는 화소 영역마다 패터닝 되어 형성되고, 또한 TFT 소자로 이루어지는 구동 소자나 상기 각종 배선 등에 접속된 것으로, 본 실시 형태에서는 ITO에 의해 구성되어 있다.

<191> 정공 주입/수송층(103)은, 양극(102)으로부터 주입된 정공을 발광층(104)에 수송하는 것으로, 3,4-폴리에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌술포산(PEDOT/PSS)에 의해 형성된 것이다. 또한, 발광층(104)은, 상기한 본 발명의 유기 EL용 화합물을 함유하여 이루어지는 발광층의 형성 재료에 의해 형성된 것으로, 발광 파장 대역이 황색에 대응한 황색 발광층으로 되어 있다. 이러한 구성하에서 유기 EL 디바이스(100)는, 전체적으로 황색 표시를 이루도록 되어 있다.

<192> 음극(105)은, 모든 화소 영역을 덮도록 하여 형성된 것으로, 발광층(104)측으로부터 순서대로 LiF층과, Ca층과, Al층이 적층되어 형성된 것이다. 또한, 음극(105)상에는, 밀봉용 기관(201)을 접합하기 위한 밀봉재(200)가 형성되어 있다. 밀봉재(200)는, 열경화 수지 또는 자외선 경화 수지로 이루어져 있다.

- <193> 다음으로, 이러한 구성의 유기 EL 디바이스(100)의 제조 방법의 일 예를 설명한다. 이 제조 방법은, 양극 형성 공정과, 기관 처리 공정(플라즈마 처리 공정)과, 정공 주입/수송층 형성 공정과, 발광층 형성 공정과, 음극 형성 공정과, 밀봉 공정을 구비하고 있다.
- <194> [양극 형성 공정]
- <195> 유리 등으로 이루어지는 투명 기관(도시하지 않음)을 준비하고, 이 투명 기관상에 도시하지 않은 박막 트랜지스터(TFT) 소자나 각종 배선 등을 공지의 방법에 의해 형성했다. 또한, 층간 절연층이나 평탄화막을 형성한 후, 스퍼터법 또는 증착법에 의해 인듐 주석 산화물(ITO)을 전면(全面) 성막하여, 이를 포토리소그래피법에 의해 화소마다 패터닝함으로써 화소 전극(양극)(102)을 얻었다. 또한, 화소 전극(102)으로서는, 투광성의 도전재료가면 좋고, ITO 이외에도 인듐 아연 산화물 등을 이용하여 형성할 수도 있다.
- <196> [기관 처리 공정]
- <197> 상기의 양극(화소 전극)(102)을 형성한 유리 기관을, 중성 세제, 아세톤, 에탄올을 이용하여 초음파 세정하고, 끓는 에탄올 중으로부터 끌어올려 건조했다. 다음으로, 이 투명 전극 표면을 대기압에 있어서 산소 플라즈마 처리를 행하여, 기관 표면을 친수성으로 개질한 후, 대기하에 있어서 기관을 스핀 코트 홀더(spin coating holder)에 세트 했다.
- <198> [정공 주입/수송층 형성 공정]
- <199> 다음으로, 양극(화소 전극)(102)이 형성된 기관에, 정공 주입/수송층의 형성 재료로서, H.C.Starck사 제품의 PEDOT/PSS(중량비로 1 : 2.5)(BAYTRON(등록상표) P)의 물 분산액을 대기하에서 스핀 코팅하고, 그 후, 질소하에서 100℃로 30 분의 건조를 행하여, 홀 주입/수송층(103)을 형성했다. 건조 후의 막두께는 50nm였다.
- <200> [발광층 형성 공정]
- <201> 발광층(104)의 형성 재료로서, 상기 실시 형태로 제작한 본 발명의 유기 EL용 화합물인 EL재료 1, 2(발광 도펀트 재료)와, EL용 호스트 재료 1, 2, 3(호스트 재료)으로 이루어지는 재료를 제작했다. 이들 EL재료 1, 2(발광 도펀트 재료)와 EL용 호스트 재료 1, 2, 3(호스트 재료)과의 조합에 의해 얻어진 형성 재료를, 이하의 표 1에 나타내는 바와 같이 실시예 1~실시예 6으로 한다. 또한, 비교를 위해, EL용 호스트 재료 1, 2, 3(호스트 재료)만으로 이루어지는 형성 재료를 비교예 1~3으로 한다.
- <202> 그리고, 상기 EL재료 1, 2(발광 도펀트 재료)와 EL용 호스트 재료 1, 2, 3(호스트 재료)을 적당비로 혼합하고, 추가로 용매에 용해시켜 용액(잉크)을 형성하고, 이 용액을 스핀 코트법으로 상기 정공 주입/수송층(103)의 표면상에, 예를 들면 100nm의 막두께로 성막하여, 발광층(104)을 형성했다. 이 때, 도포 성막 후, 질소하에서 100℃로 30분간 건조를 행했다. 또한, 상기 용액을 성막 했을 때, 정공 주입/수송층(103)은 상용(相溶)하는 일이 없었다.
- <203> 또한, 상기의 용액을 이용하여, 스핀 코트법에 대신하여 액적 토출법(잉크젯법)으로 성막할 수도 있다.
- <204> [음극 형성 공정]
- <205> 발광층(104) 형성 후, 진공 증착 장치에서, 그 진공 도달도를 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Torr로 하고, LiF를 1nm, Ca를 5nm, Al을 200nm라는 순서로 적층하여, 음극(105)을 형성했다.
- <206> [밀봉 공정]
- <207> 마지막으로 밀봉 공정에서는, 음극(105)상의 전면(全面)에 열경화 수지 또는 자외선 경화 수지로 이루어지는 밀봉재(200)를 도포하여, 밀봉층을 형성했다. 또한, 밀봉층(밀봉재(200)) 상에 밀봉 기관(201)을 접합했다. 이 밀봉 공정은, 질소, 아르곤, 헬륨 등의 불활성 가스 분위기로 행하는 것이 바람직하다.
- <208> 이와 같이 하여, 도 10에 나타낸 유기 EL 디바이스(100)가 얻어진다.
- <209> 이 유기 EL 디바이스(100)에 있어서, 상기한 본 발명의 유기 EL용 화합물을 이용하여 발광층(104)을 형성한 것에서는, 후술하는 실험 결과보다 발광 특성(휘도) 및 신뢰성(휘도 반감 수명)이 뛰어난 것이 되고, 따라서, 종래에 비해 발광의 고효율화, 장수명화가 도모된 것이 된다.
- <210> (실시예 1~6, 비교예 1~3)

<211> 상기한 바와 같이 발광층(104)의 형성 재료에 대해서, 이하의 표 1에 나타내는 재료를 이용했다.

표 1

	호스트 재료	발광 재료	색도 (CIE1931)	휘도 (cd/m ²) (100mA/cm ²)	필요 전압 (V) (100mA/cm ²)	휘도 반감 수명 (hr) (100mA/cm ²)
실시예 1	호스트 1	EL재료 1	(0.57, 0.42)	4400	6.0	80
실시예 2	호스트 1	EL재료 2	(0.59, 0.41)	4300	5.9	70
실시예 3	호스트 2	EL재료 1	(0.57, 0.42)	4500	6.1	100
실시예 4	호스트 2	EL재료 2	(0.59, 0.41)	4400	6.0	100
실시예 5	호스트 3	EL재료 1	(0.57, 0.42)	4700	5.8	110
실시예 6	호스트 3	EL재료 2	(0.59, 0.41)	4600	5.8	100
비교예 1	호스트 1	없음	(0.17, 0.14)	500	6.0	20
비교예 2	호스트 2	없음	(0.16, 0.04)	650	5.8	35
비교예 3	호스트 3	없음	(0.15, 0.09)	900	5.7	45

<212>

<213> 여기서, 실시예 1에 있어서는, 상기 식(13)으로 나타내는 (EL재료 1)과 상기 식(15)로 나타내는 (호스트 1)을 1 : 7.2의 혼합비(중량비)로 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 스핀 코트법으로 발광층(104)을 형성하여, 실시예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

<214> 실시예 2에 있어서는, 상기 식(14)로 나타내는 (EL재료 2)와 상기 식(15)로 나타내는 (호스트 1)을 1 : 6.5의 혼합비(중량비)로 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

<215> 실시예 3에 있어서는, 상기 식(13)으로 나타내는 (EL재료 1)과 상기 식(16)으로 나타내는 (호스트 2)을 1 : 7.2의 혼합비(중량비)로 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

<216> 실시예 4에 있어서는, 상기 식(14)로 나타내는 (EL재료 2)와 상기 식(16)으로 나타내는 (호스트 2)을 1 : 6.5의 혼합비(중량비)로 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

<217> 실시예 5에 있어서는, 상기 식(13)으로 나타내는 (EL재료 1)과 상기 식(17)로 나타내는 (호스트 3)을 1 : 7.2의 혼합비(중량비)로 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

<218> 실시예 6에 있어서는, 상기 식(14)로 나타내는 (EL재료 2)와 상기 식(17)로 나타내는 (호스트 3)을 1 : 6.5의 혼합비(중량비)로 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

<219> 또한, 비교예 1에 있어서는, 상기 식(15)로 나타내는 (호스트 1)만을 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 비교예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

<220> 또한, 비교예 2에 있어서는, 상기 식(16)으로 나타내는 (호스트 2)만을 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜

고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 비교예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

<221> 또한, 비교예 3에 있어서는, 상기 식(17)로 나타내는 (호스트 3)만을 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 비교예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

<222> (디바이스 평가)

<223> 상기의 각 유기 EL 디바이스에 대하여, 그 발광층(104)에 직류 100 mA/cm²의 전류가 흐르도록 전압을 인가하여, 발광시켰다.

<224> EL 파형을 도 11, 도 12에 나타낸다. 또한, 도 11에는 실시예 1, 실시예 3, 실시예 5의 EL 파형을 나타내고, 도 12에는 실시예 2, 실시예 4, 실시예 6의 EL 파형을 나타낸다. 또한, 도 13에는 비교예 1의 EL 파형을 나타내고, 도 14에는 비교예 2의 EL 파형을 나타내고, 도 15에는 비교예 3의 EL 파형을 나타낸다.

<225> 또한, 얻어진 발광광 색도, 휘도 및, 휘도 반감 수명(초기 휘도에 대하여 휘도가 반이 되기까지의 시간)을 각각 측정하여, 결과를 상기의 표 1에 병기했다.

<226> 또한, 실시예 1에 있어서, 상기 전류를 얻기 위한 인가 전압은 6.0V였다.

<227> 동일하게, 실시예 2에 있어서는 인가 전압이 5.9V, 실시예 3에 있어서는 인가 전압이 6.1V, 실시예 4에 있어서는 인가 전압이 6.0V, 실시예 5에 있어서는 인가 전압이 5.8V, 실시예 6에 있어서는 인가 전압이 5.8V, 비교예 1에 있어서는 인가 전압이 6.0V, 비교예 2에 있어서는 인가 전압이 5.8V, 비교예 3에 있어서는 인가 전압이 5.7V였다.

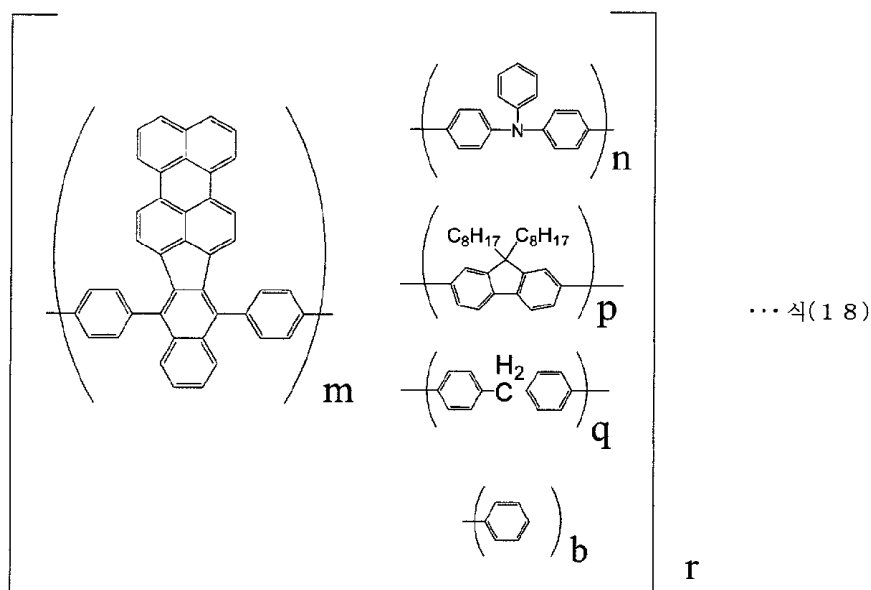
<228> 이상의 결과에서, 본 발명에 있어서의 제1 실시 형태 및 제2 실시 형태의 유기 EL용 화합물을 이용해 발광층(104)을 형성하여 이루어지는 유기 EL 디바이스는, 비교예에 따른 제품에 비해, 휘도, 휘도 반감 수명 모두 뛰어난 것이 되고, 따라서 발광 특성(휘도) 및 신뢰성(휘도 반감 수명)이 뛰어난 것이 확인되었다.

<229> [제3 실시 형태]

<230> (유기 EL용 화합물)

<231> 본 발명의 유기 EL용 화합물의 제3 실시 형태로서 하기 식(18)로 나타내는 폴리머 분자를, 이하의 합성예에 기초하는 합성법에 의해 제작했다.

<232> [화학식 17]



<233>

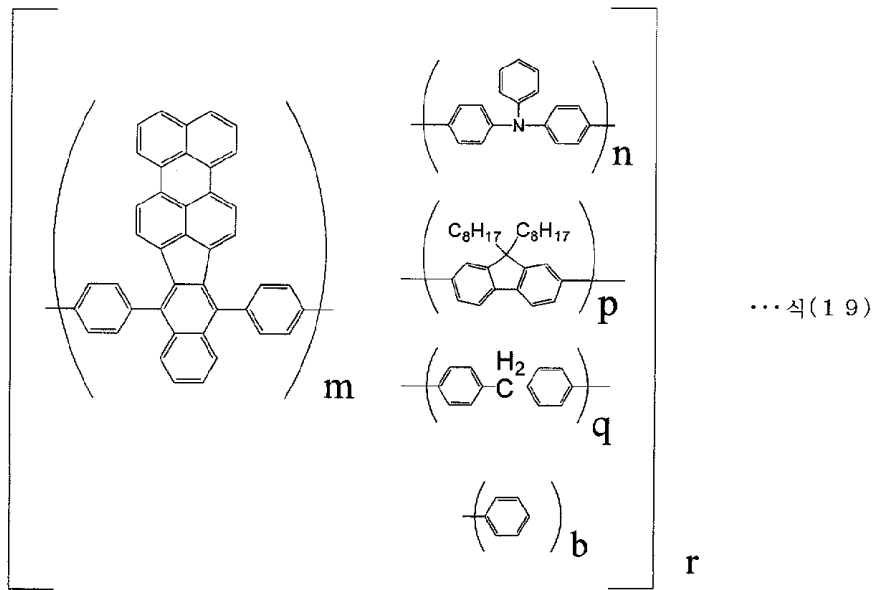
<234> (단, 합성 반응상에서의 이론값으로서 m=1, n=2, p=4, q=0, b=2, r=1이며, 분자량 MW=2722이다.)

- <235> <합성에 9>
- <236> 페틸렌 유도체(중간체)를, 도 16에 나타내는 합성 방법으로 이하와 같이 하여 합성했다.
- <237> 우선, Ar 치환한 500cm³의 슈렌크관에, 용매용으로서 건조시킨 디메틸포름아미드(DMF) 150cm³를 투입하고, 거기에, Ni(COD)₂를 17.18g(6.45E-2mol), 2,2'-비피리딘 10.08g(6.45E-2mol), 및 시클로옥타디엔(3cm³)을 가하여, 70℃에서 0.5시간 가온했다.
- <238> 0.5시간 후, 거기에 5,6-디브로모아세나프탈렌 10g(3.23E-2mol), 1,8-디브로모나프탈렌 9.23g(3.23E-2mol)을 가하여, 90℃에서 반응시켰다.
- <239> 5시간 반응시킨 후, 반응 용액을 실온까지 냉각시키고, 거기에 메탄올 50cm³와 10% 염산수를 30cm³ 첨가했다. 침전물을 여과로 회수후, 충분한 물, 메탄올로 세정을 행했다.
- <240> 여과물을 300cm³의 클로로포름에 용해시키고, 실리카 겔을 이용하여 목적물을 분리했다. 전개 용매에는 헥산, 톨루엔을 사용했다.
- <241> 또한 디클로로메탄, 헥산을 이용하여 재침전에 의해 정제를 행했다.
- <242> 이에 의해, 암적색 고체 : 1.5g(수율 16.8%)을 얻었다. 또한, MS⁺ : 276이 확인되었다.
- <243> <합성에 10>
- <244> 비스브로모페닐-벤조인테노페틸렌을, 도 17에 나타내는 합성 방법으로 이하와 같이 하여 합성했다.
- <245> 우선, Ar 치환한 100cm³의 슈렌크관에, 앞서 합성한 페틸렌 중간체 1.29g(4.67E-3mol), 1,3-비스-4-브로모페닐-이소벤조프란 2g(4.67E-3mol) 및, 증류 건조시킨 크실렌 50cm³를 가하여, 130℃에서 20시간 반응시켰다.
- <246> 반응 후, 방치 냉각하여, 침전된 목적 중간체를 여과했다. 여과물을 300cm³의 가열 클로로포름으로 세정을 실시한 후, 목적 중간체를 회수했다.
- <247> 이에 의해, 중간체로서의 황색 고체 1.5g(수율 45%)을 얻었다.
- <248> 다음으로, 상기 중간체 1.5g을 300cm³의 플라스크에 투입하고, 거기에 아세트산 150cm³를 투입하여, 130℃에서 1시간 가열했다. 가열 후, 100℃까지 온도를 내린 후, 48% HBr 수용액을 20cm³ 첨가했다. 30분 가열 후, 물을 투입하여 고형분을 회수했다.
- <249> 고형분을 증류수, 메탄올로 충분히 세정한 후, 목적물의 분리 정제를, 실리카 겔 크로마토그래피 및 재침전법을 이용하여 행했다.
- <250> 이에 의해, 적색 고체 0.8g(수율 54%)을 얻었다. 또한, MS⁺⁺¹ : 684가 확인되었다.
- <251> <합성에 11>
- <252> 2-브로모-9,9-디-n-옥틸플루오레닐-7-붕소산을, 도 18에 나타내는 합성 방법으로 이하와 같이 하여 합성했다.
- <253> 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에, 2,7-디브로모-9,9-디-n-옥틸플루오렌 4g(7.3E-3mol) 및, 나트륨 건조시킨 THF 100cm³를 가하여 용액으로 했다. 이 용액을-70℃로 냉각했다. 거기에 1.5mol/l의 n-부틸리튬헥산 용액 4.9cm³를 첨가하여, 1시간 방치했다. 냉각을 유지한 채로 붕소산 트리에틸 1.1g(7.5E-3mol)을 첨가하여 1.5시간 반응시켰다. 반응 후, 반응액을 5℃로 하여 40% HCl 수용액 5cm³를 첨가했다. 1시간 후, 포화 탄산나트륨 수용액을 이용하여 pH가 7이 되도록 중화했다.
- <254> 다음으로, 분액 로트를 사용하여 유기층(THF층)을 분리했다. 분리한 THF 용액에 황산마그네슘을 적당량 가하여 수분을 제거했다. 여과지를 이용하여 황산마그네슘을 제거한 후, 헥산을 가하여 목적물을 석출시켰다. 정제는 재침전법으로 행했다. 용매로서는 THF와 헥산을 사용했다.

- <255> <합성예 12>
- <256> 4-브로모-트리페닐아미노붕소산을, 도 19에 나타내는 합성 방법으로 이하와 같이 하여 합성했다.
- <257> 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에, 시판의 4,4'-디브로모-트리페닐아민 4g(9.9E-3mol) 및, 나트륨 건조시킨 THF 100cm³를 가하여 용액으로 했다. 다음으로, 이 용액을 -70℃로 냉각했다. 거기에, 1.5mol/l의 n-부틸리튬 헥산 용액 9.9cm³(1.48E-2mol)를 첨가하여, 1시간 방치했다. 이어서, 냉각 상태를 유지한 채로 붕소산 트리에틸 1.9g(1.3E-2mol)을 첨가하여, 1.5시간 반응시켰다. 반응 후, 반응액을 5℃로 하여 40% HCl 수용액 5cm³를 첨가했다. 1시간 후, 포화 탄산나트륨 수용액을 이용하여 pH가 7이 되도록 중화했다.
- <258> 다음으로, 분액 로트를 사용하여 유기층(THF층)을 분리했다. 계속해서, 분리한 THF 용액에 황산마그네슘을 적당량 가하여 수분을 제거했다. 여과지를 이용하여 황산마그네슘을 제거한 후, 헥산을 가하여 목적물을 석출시켰다. 정제는 재침전법으로 행했다. 또한, 용매로서는 THF와 헥산을 사용했다.
- <259> 이에 의해, 백색(옅은 녹색으로 착색) 고체 1.4g(수율 40%)를 얻었다.
- <260> <합성예 13>
- <261> 1-(4-브로모벤질)-4-페닐붕소산을, 도 20에 나타내는 합성 방법으로 이하와 같이 하여 합성했다.
- <262> 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에, 4,4'-비스브로모페닐메탄 5g(1.5E-2mol) 및, 나트륨 건조시킨 THF 50cm³를 가하여 용액으로 했다. 다음으로, 이 용액을 -70℃로 냉각했다. 거기에, 1.5mol/l의 n-부틸리튬헥산 용액 10.2cm³(1.5E-2mol)를 첨가하여, 1시간 방치했다. 이어서, 냉각 상태를 유지한 채로 붕소산 트리에틸 2.2g(1.5E-2mol)를 첨가하여 1.5시간 반응시켰다. 반응 후, 반응액을 5℃로 하여 40% HCl 수용액 5cm³를 첨가했다. 1시간 후, 포화 탄산나트륨 수용액을 이용하여 pH가 7이 되도록 중화했다.
- <263> 다음으로, 분액 로트를 사용하여 유기층(THF층)을 분리했다. 계속해서, 분리한 THF 용액에 황산마그네슘을 적당량 가하여 수분을 제거했다. 여과지를 이용하여 황산마그네슘을 제거한 후, 증발기를 사용하여 용매를 제거했다.
- <264> 이에 의해, 투명 점주체 4g을 얻었다. 또한, 이 상태로 다음 반응에 사용하도록 했다.
- <265> <합성예 14>
- <266> 도 21에 나타내는 합성 루트에 의해 상기 식(18)로 나타내는 EL재료(EL재료 3), 즉 본 발명의 유기 EL용 화합물의 제3 실시 형태를 합성했다.
- <267> 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에, 앞서 합성한(합성예 1) 인데노페릴렌 유도체 0.5g(7.28E-4mol), 4-브로모-트리페닐아미노붕소산 0.54g(1.46E-3mol)을 투입하고, 다음으로, 거기에 증류 에탄올 50cm³, 증류 톨루엔 100cm³를 가하여 용액으로 했다.
- <268> 이어서, 거기에 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 착체(Pd(PPh₃)₄) 0.06g 및, 탄산나트륨의 포화 수용액을 30cm³ 첨가하여, 80℃에서 가열했다. 1시간 후, 2-브로모-9,9-디-n-옥틸플루오레닐-7-붕소산 1.5g(2.91E-3mol), 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 착체(Pd(PPh₃)₄) 0.06g을 가하여, 5시간 반응시켰다.
- <269> 이어서, 시판의 페닐붕소산 0.18g(1.46E-3mol)을 가하여 추가로 5시간 반응시켰다. 반응 후, 가열하에서 공기를 반응액에 버블링으로 30분간 불어 넣었다. 다음으로, 반응액을 실온까지 냉각 후, 1리터의 분액 로트로 옮겨 톨루엔 추출을 함과 아울러, 증류수로 충분히 세정을 행했다. 분액 로트 중의 톨루엔층을 황산마그네슘으로 충분히 건조 후, 실리카 겔 크로마토그래피 및 재침전을 이용하여 정제를 행했다.
- <270> 재침전 정제에 이용한 용매는 디클로로메탄/헥산을 이용한 계 및 디클로로메탄/메탄올을 이용한 계이다.
- <271> 이에 의해, 적색 고체 0.5g(수율 25%)을 얻었다. (단, 분자량을 2722로 하여 계산했다.)
- <272> [제4 실시 형태]
- <273> 본 발명의 유기 EL용 화합물의 제4 실시 형태로서, 하기 식(19)로 나타내는 폴리머 분자를, 이하의 합성예에 기

초하는 합성법에 의해 제작했다.

[화학식 18]



(단, 합성 반응상에서의 이론값으로서 $m=1$, $n=2$, $p=4$, $q=2$, $b=2$, $r=1$ 이며, 분자량 $MW=3054$ 이다.)

<합성에 15>

도 22에 나타내는 합성 루트에 의해 상기 식(19)로 나타내는 EL재료(EL재료 4)를 합성했다.

우선, Ar 치환한 200cm^3 의 슈렌크관에, 앞서 합성한 인데노페릴렌 유도체 $0.5\text{g}(7.28\text{E}-4\text{mol})$, 4-브로모-트리페닐아미노붕소산 $0.54\text{g}(1.46\text{E}-3\text{mol})$ 를 투입하고, 다음으로, 거기에 증류 에탄올 50cm^3 , 증류 톨루엔 100cm^3 를 가하여 용액으로 했다.

이어서, 거기에 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 착체($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.06g , 및 탄산나트륨의 포화 수용액을 30cm^3 첨가하여, 80°C 에서 가열했다. 1시간 후, 1-(4-브로모벤질)-4-페닐붕소산 $0.42\text{g}(1.46\text{E}-3\text{mol})$, 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 착체($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.06g 을 가하여 반응시켰다. 2시간 후, 추가로 2-브로모-9,9-디-n-옥틸플루오렌-7-붕소산 $1.5\text{g}(2.91\text{E}-3\text{mol})$, 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 착체($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.06g 을 가하여, 5시간 반응시켰다.

이어서, 시판의 페닐붕소산 $0.12\text{g}(1.04\text{E}-3\text{mol})$ 을 가하여 추가로 5시간 반응시켰다. 반응 후, 가열하에서 공기를 반응액에 버블링으로 30분간 불어 넣었다. 다음으로, 반응액을 실온까지 냉각 후, 1리터의 분액 로트로 옮겨 톨루엔 추출을 함과 아울러 증류수로 충분히 세정을 행했다. 분액 로트 중의 톨루엔층을 황산마그네슘으로 충분히 건조 후, 실리카 겔 크로마토그래피 및 재침전을 이용하여 정제를 행했다.

재침전 정제에 이용한 용매는 디클로로메탄/헥산을 이용한 계 및 디클로로메탄/메탄올을 이용한 계이다.

이에 의해, 적색 고체 0.4g (수율 18%)를 얻었다. (단, 분자량을 3054로 하여 계산했다.)

또한, 상기의 각 합성에 관해서는, 하기의 문헌을 참고로 했다.

(합성 참고 문헌)

J. Am. Chem. Soc. 118, 2374-2379 (1996)

고급 폴리머 기술(Polymers for Advanced Technologies), 15(5), 266-269; 2004

유럽 특허 출원(Eur. Pat. Appl.), 1298117, 02 Apr 2003

헬베티카 시미타 액타(Helvetica Chimica Acta), 85(7), 2195-2213; 2002

- <290> 유기 금속학(Organometallics), 20(24), 5162-5170; 2001
- <291> 유기 화학 저널(Journal of Organic Chemistry), 69(3), 987-990; 2004
- <292> 유기 화학 저널(Journal of Organic Chemistry), 62(3), 530-537; 1997
- <293> (실시예 7~12, 비교예 1~3)
- <294> 다음으로, 이와 같이 하여 얻어지는 본 발명의 유기 EL용 화합물을 이용하여, 도 10에 나타난 유기 EL 디바이스(100)의 발광층(104)을 이하와 같이 하여 형성했다.
- <295> 즉, 발광층(104)의 형성 재료에 대해서, 이하의 표 2에 나타내는 재료를 이용했다.

표 2

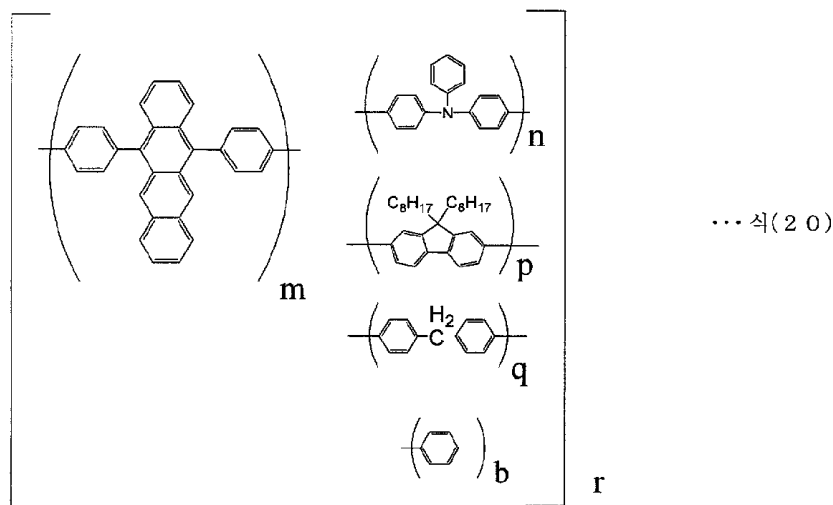
	호스트 재료	발광 재료	색도 (CIE1931)	휘도 (cd/m ²) (100mA/cm ²)	필요 전압 (V) (100mA/cm ²)	휘도 반감 수명 (hr) (100mA/cm ²)
실시예 7	호스트 1	EL재료 3	(0.45, 0.54)	8100	6.1	85
실시예 8	호스트 1	EL재료 4	(0.45, 0.51)	8200	6.1	90
실시예 9	호스트 2	EL재료 3	(0.45, 0.54)	8300	5.9	100
실시예 10	호스트 2	EL재료 4	(0.45, 0.51)	8500	5.9	105
실시예 11	호스트 3	EL재료 3	(0.45, 0.54)	8700	5.8	105
실시예 12	호스트 3	EL재료 4	(0.45, 0.51)	8800	5.8	125
비교예 1	호스트 1	없음	(0.17, 0.14)	500	6.0	20
실시예 2	호스트 2	없음	(0.16, 0.04)	650	5.8	35
실시예 3	호스트 3	없음	(0.15, 0.09)	900	5.7	45

- <296>
- <297> 여기서, 실시예 7에 대해서는, 상기 식(18)로 나타내는 (EL재료 3)과 상기 식(15)로 나타내는 (호스트 1)을 1 : 8.7의 혼합비(중량비)로 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 스핀 코트법으로 발광층(104)을 형성하여, 실시예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.
- <298> 실시예 8에 대해서는, 상기 식(19)로 나타내는 (EL재료 4)와 상기 식(15)로 나타내는 (호스트 1)을 1 : 7.6의 혼합비(중량비)로 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.
- <299> 실시예 9에 대해서는, 상기 식(18)로 나타내는 (EL재료 3)과 상기 식(16)으로 나타내는 (호스트 2)를 1 : 8.7의 혼합비(중량비)로 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.
- <300> 실시예 10에 대해서는, 상기 식(19)로 나타내는 (EL재료 4)와 상기 식(16)로 나타내는 (호스트 2)를 1 : 7.6의 혼합비(중량비)로 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.
- <301> 실시예 11에 대해서는, 상기 식(18)로 나타내는 (EL재료 3)과 상기 식(17)로 나타내는 (호스트 3)을 1 : 8.7의 혼합비(중량비)로 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

를 얻었다.

- <302> 실시예 12에 대해서는, 상기 식(19)로 나타내는 (EL재료 4)와 상기 식(17)로 나타내는 (호스트 3)을 1 : 7.6의 혼합비(중량비)로 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.
- <303> 또한, 비교예 1에 대해서는, 상기 식(15)로 나타내는 (호스트 1)만을 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 비교예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.
- <304> 또한, 비교예 2에 대해서는, 상기 식(16)으로 나타내는 (호스트 2)만을 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 비교예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.
- <305> 또한, 비교예 3에 대해서는, 상기 식(17)로 나타내는 (호스트 3)만을 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 비교예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.
- <306> (디바이스 평가)
- <307> 상기 각 유기 EL 디바이스에 대하여, 그 발광층(104)에 직류 100 mA/cm²의 전류가 흐르도록 전압을 인가하여, 발광시켰다.
- <308> EL 파형을 도 23, 도 24에 나타낸다. 또한, 도 23에는 실시예 7, 실시예 9, 실시예 11의 EL 파형을 나타내고, 도 24에는 실시예 8, 실시예 10, 실시예 12의 EL 파형을 나타낸다. 또한, 비교예에 관해서는, 상기한 바와 같이 도 13에 비교예 1의 EL 파형을, 도 14에 비교예 2의 EL 파형을, 도 15에 비교예 3의 EL 파형을 각각 나타내고 있다.
- <309> 또한, 얻어진 발광광의 색도, 휘도 및, 휘도 반감 수명(초기 휘도에 대해서 휘도가 반이 되기까지의 시간)을 각각 측정해, 결과를 상기의 표 2에 병기했다.
- <310> 또한, 실시예 7에 있어서는, 상기 전류를 얻기 위한 인가 전압은 6.1V였다.
- <311> 동일하게, 실시예 8에 있어서는 인가 전압이 6.1V, 실시예 9에 있어서는 인가 전압이 5.9V, 실시예 10에 있어서는 인가 전압이 5.9V, 실시예 11에 있어서는 인가 전압이 5.8V, 실시예 12에 있어서는 인가 전압이 5.8V였다. 또한, 상기한 바와 같이, 비교예 1에 있어서는 인가 전압이 6.0V, 비교예 2에 있어서는 인가 전압이 5.8V, 비교예 3에 있어서는 인가 전압이 5.7V였다.
- <312> 이상의 결과로부터, 본 발명에 있어서의 제3 실시 형태 및 제4 실시 형태의 유기 EL용 화합물을 이용해 발광층(104)을 형성하여 이루어지는 유기 EL 디바이스도, 비교예에 따른 제품에 비해, 휘도, 휘도 반감 수명 모두 뛰어난 것이 되고, 따라서 발광 특성(휘도) 및 신뢰성(휘도 반감 수명)이 뛰어난 것이 확인되었다.
- <313> [제5 실시 형태]
- <314> (유기 EL용 화합물)
- <315> 본 발명의 유기 EL용 화합물의 제5 실시 형태로서, 하기 식(20)으로 나타내는 폴리머 분자를, 이하의 합성에 기초하는 합성법에 의해 제작했다.

<316> [화학식 19]



<317>

<318> (단, 합성 반응상에서의 이론값으로서 $m=1$, $n=2$, $p=4$, $q=0$, $b=2$, $r=1$ 이며, 분자량 $MW=2574$ 이다.)

<319> <합성에 16> (알코올 중간체의 합성)

<320> 5,12-비스-4브로모페닐-테트라센 유도체를, 도 25에 나타내는 합성 방법으로 이하와 같이 하여 합성했다.

<321> 우선, Ar 치환한 500cm^3 의 슈렌크관에, $2\text{g}(7.7\text{E}-3\text{mol})$ 의 5,12-테트라센퀴논, 용매용으로서 건조시킨 테트라히드로프란 100cm^3 를 투입하여, -78°C (드라이아이스로 냉각)로 냉각했다. 별도로, 300cm^3 의 슈렌크관에 $4.6\text{g}(1.9\text{E}-2\text{mol})$ 의 1,4-디브로모벤젠을 계량하여, 투입했다. 거기에, 용매로서 건조시킨 테트라히드로프란 100cm^3 를 투입하여, -78°C (드라이아이스로 냉각)로 냉각했다.

<322> 냉각 후, 1.5mol/l 의 n-부틸리튬헥산 용액 11.3cm^3 를 첨가하여, 1시간 방치했다. 방치 후, 대기에 접촉하지 않도록 주의하면서, Li액을 테트라센퀴논의 용액에 스포이드로 첨가했다. 3시간은 드라이아이스로의 냉각을 계속시킨 채로 반응시키고, 3시간 후에는 실온 방치로 하룻밤 반응시켰다. 반응 후, 톨루엔, 증류수를 첨가하여 분액 로트로 충분히 세정하고, 그 후, 유기층을 5g 의 황산마그네슘으로 건조 후, 증발기로 용매를 제거했다.

<323> 정제는 실리카 겔 크로마토그래피 및, 재침전에 의해 행했다. 실리카 겔 크로마토그래피에 있어서의 전개 용매에는 톨루엔을 이용했다. 또한, 재침전은 디클로로메탄, 헥산을 이용하여 행했다.

<324> 이에 의해, 백색 고체 : 3.5g (수율 84%)을 얻었다.

<325> <합성에 17>

<326> 5,12-비스-p-브로모페닐나프타센을, 도 26에 나타내는 합성 방법으로 이하와 같이 하여 합성했다.

<327> 우선, 대기하에서 300cm^3 의 나스 플라스크에, 앞서 합성한 알코올 중간체 $3.0\text{g}(5.22\text{E}-3\text{mol})$ 을 계량하여 투입했다. 거기에, 용매로서 아세트산 150cm^3 를 계량하여 투입했다. 별도로, 염화 주석(II)의 염산(35%) 용액(염화 주석 : 염산=1 : 1(중량비))을 조제하여, 20cm^3 를 상기 알코올 중간체의 아세트산 용액에 투입했다. 실온에서 3시간 반응 후, 톨루엔을 첨가하고, 분액 로트를 사용하여 증류수로 충분히 세정을 행했다. 충분히 세정한 후, 유기층을 5g 의 황산마그네슘으로 건조 후, 증발기로 용매를 제거했다.

<328> 정제는 실리카 겔 크로마토그래피 및 재침전에 의해 행했다. 실리카 겔 크로마토그래피에 있어서의 전개 용매에는 톨루엔과 헥산의 혼합액(톨루엔 : 헥산=1 : 2)을 이용했다. 또한, 재침전은 디클로로메탄, 헥산을 이용하여 행했다.

<329> 이에 의해, 백색 고체 : 2.3g (수율 82%)을 얻었다.

- <330> <합성예 18>
- <331> 2-브로모-9,9-디-n-옥틸플루오레닐-7-붕소산을, 도 27에 나타내는 합성 방법으로 이하와 같이 하여 합성했다.
- <332> 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에, 2,7-디브로모-9,9-디-n-옥틸플루오렌 4g(7.3E-3mol) 및, 나트륨 건조시킨 THF 100cm³를 가하여 용액으로 했다. 이 용액을 -70℃로 냉각했다. 거기에, 1.5mol/l의 n-부틸리튬헥산 용액 4.9cm³를 첨가하여, 1시간 방치했다. 냉각을 유지한 채로 붕소산 트리에틸 1.1g(7.5E-3mol)을 첨가하여, 1.5시간 반응시켰다. 반응 후, 반응액을 5℃로 하여 40% HCl 수용액 5cm³를 첨가했다. 1시간 후, 포화 탄산나트륨 수용액을 이용하여 pH가 7이 되도록 중화했다.
- <333> 다음으로, 분액 로트를 사용하여 유기층(THF층)을 분리했다. 분리한 THF 용액에 황산마그네슘을 적당량 가하여 수분을 제거했다. 여과지를 이용하여 황산마그네슘을 제거한 후, 헥산을 가하여 목적물을 석출시켰다.
- <334> 정제는 재침전법으로 행했다. 용매로서는 THF와 헥산을 사용했다.
- <335> <합성예 19>
- <336> 4-브로모-트리페닐아미노붕소산을, 도 28에 나타내는 합성 방법으로 이하와 같이 하여 합성했다.
- <337> 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에, 시판의 4,4'-디브로모-트리페닐아민 4g(9.9E-3mol) 및, 나트륨 건조시킨 THF 100cm³를 가하여 용액으로 했다. 다음으로, 이 용액을 -70℃로 냉각했다. 거기에, 1.5mol/l의 n-부틸리튬헥산 용액 9.9cm³(1.48E-2mol)를 첨가하여, 1시간 방치했다. 이어서, 냉각 상태를 유지한 채로 붕소산 트리에틸 1.9g(1.3E-2mol)을 첨가하여, 1.5시간 반응시켰다. 반응 후, 반응액을 5℃로 하여 40% HCl 수용액 5cm³를 첨가했다. 1시간 후, 포화 탄산나트륨 수용액을 이용하여 pH가 7이 되도록 중화했다.
- <338> 다음으로, 분액 로트를 사용하여 유기층(THF층)을 분리했다. 계속해서, 분리한 THF 용액에 황산마그네슘을 적당량 가하여 수분을 제거했다. 여과지를 이용하여 황산마그네슘을 제거한 후, 헥산을 가하여 목적물을 석출시켰다. 정제는 재침전법으로 행했다. 또한, 용매로서는 THF와 헥산을 사용했다.
- <339> 이에 의해, 백색(옅은 녹색으로 착색) 고체 1.4g(수율 40%)을 얻었다.
- <340> <합성예 20>
- <341> 1-(4-브로모벤질)-4-페닐붕소산을, 도 29에 나타내는 합성 방법으로 이하와 같이 하여 합성했다.
- <342> 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에, 4,4'-비스브로모페닐메탄 5g(1.5E-2mol) 및, 나트륨 건조시킨 THF 50cm³를 가하여 용액으로 했다. 다음으로, 이 용액을 -70℃로 냉각했다. 거기에, 1.5mol/l의 n-부틸리튬헥산 용액 10.2cm³(1.5E-2mol)를 첨가하여, 1시간 방치했다. 이어서, 냉각 상태를 유지한 채로 붕소산 트리에틸 2.2g(1.5E-2mol)을 첨가하여, 1.5시간 반응시켰다. 반응 후, 반응액을 5℃로 하여 40% HCl 수용액 5cm³를 첨가했다. 1시간 후, 포화 탄산나트륨 수용액을 이용하여 pH가 7이 되도록 중화했다.
- <343> 다음으로, 분액 로트를 사용하여 유기층(THF층)을 분리했다. 계속해서, 분리한 THF 용액에 황산마그네슘을 적당량 가하여 수분을 제거했다. 여과지를 이용하여 황산마그네슘을 제거한 후, 증발기를 사용하여 용매를 제거했다.
- <344> 이에 의해, 투명 점주체 4g을 얻었다. 또한, 이 상태로 다음 반응에 사용하도록 했다.
- <345> <합성예 21>
- <346> 도 30에 나타내는 합성 루트에 의해 상기 식(20)으로 나타내는 EL재료(EL재료 5), 즉 본 발명의 유기 EL용 화합물의 제5 실시 형태를 합성했다.
- <347> 우선, Ar 치환한 200cm³의 슈렌크관에, 앞서 합성한(합성예 1) 테트라센 유도체 0.5g(9.29E-4mol), 4-브로모-트리페닐아미노붕소산 0.68g(1.86E-3mol)을 투입하고, 다음으로, 거기에 증류 에탄올 50cm³, 증류 톨루엔 100cm³

를 가하여 용액으로 했다.

<348> 이어서, 거기에 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 착체($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.1g 및, 탄산나트륨의 포화 수용액을 30cm^3 첨가하여, 80°C 에서 가열했다. 1시간 후, 2-브로모-9,9-디-n-옥틸플루오레닐-7-붕소산 1.9g($3.72\text{E-}3\text{mol}$), 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 착체($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.1g을 가하여, 5시간 반응시켰다.

<349> 이어서, 시판의 페닐붕소산 0.23g($1.86\text{E-}3\text{mol}$)을 가하여 추가로 5시간 반응시켰다. 반응 후, 가열하에서 공기를 반응액에 버블링으로 30분간 불어 넣었다. 다음으로, 반응액을 실온까지 냉각한 후, 1리터의 분액 로트로 옮겨 톨루엔 추출을 함과 아울러, 증류수로 충분히 세정을 행했다. 분액 로트 중의 톨루엔층을 황산마그네슘으로 충분히 건조 후, 실리카 겔 크로마토그래피 및 재침전을 이용하여 정제를 행했다.

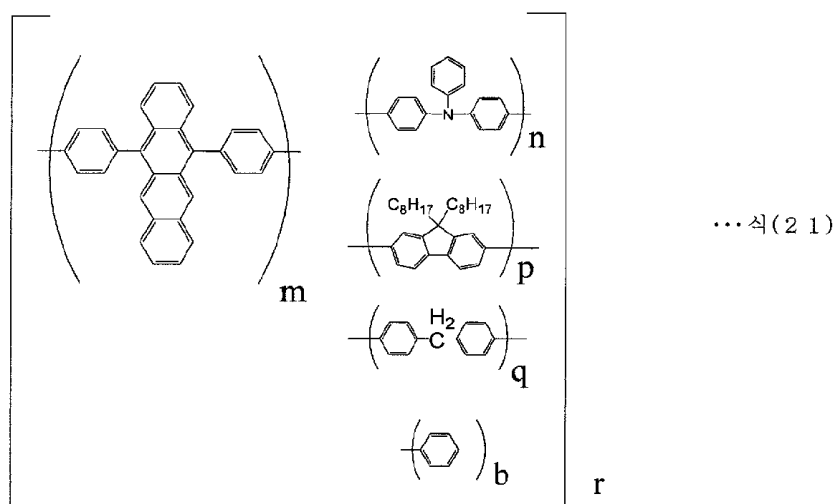
<350> 재침전 정제에 이용한 용매는, 디클로로메탄/헥산을 이용한 계 및 디클로로메탄/메탄올을 이용한 계이다.

<351> 이에 의해, 황색 고체 0.52g(수율 22%)을 얻었다. (단, 분자량을 2574로 하여 계산했다.)

<352> [제6 실시 형태]

<353> 본 발명의 유기 EL용 화합물의 제6 실시 형태로서, 하기 식(21)로 나타내는 폴리머 분자를, 이하의 합성예에 기초하는 합성법에 의해 제작했다.

<354> [화학식 20]



<355>

<356> (단, 합성 반응상에서의 이론값으로서 $m=1$, $n=2$, $p=4$, $q=2$, $b=2$, $r=1$ 이며, 분자량 $\text{MW}=2906$ 이다.)

<357> <합성예 22>

<358> 도 31에 나타내는 합성 루트에 의해서 상기 식(21)에 나타내는 EL재료(EL재료 6)를 합성했다.

<359> 우선, Ar 치환한 200cm^3 의 슈렌크관에, 앞서 합성한(합성예 1) 테트라센 유도체 0.5g($9.29\text{E-}4\text{mol}$), 4-브로모-트리페닐아미노붕소산 0.68g($1.86\text{E-}3\text{mol}$)을 투입하고, 다음으로, 거기에 증류 에탄올 50cm^3 , 증류 톨루엔 100cm^3 를 가하여 용액으로 했다.

<360> 이어서, 거기에 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 착체($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.1g 및, 탄산나트륨의 포화 수용액을 30cm^3 첨가하여, 80°C 에서 가열했다. 1시간 후, 1-(4-브로모벤질)-4-페닐붕소산 0.54g($1.86\text{E-}3\text{mol}$), 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 착체($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.07g을 가하여, 반응시켰다. 2시간 후 추가로, 2-브로모-9,9-디-n-옥틸플루오레닐-7-붕소산 1.91g($3.72\text{E-}3\text{mol}$), 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 착체($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.1g을 가하여, 5시간 반응시켰다.

<361> 이어서, 시판의 페닐붕소산 0.23g($1.86\text{E-}3\text{mol}$)을 가하여 추가로 5시간 반응시켰다. 반응 후, 가열하에서 공기를

를 반응액에 버블링으로 30분간 불어 넣었다. 다음으로, 반응액을 실온까지 냉각한 후, 1리터의 분액 로트로 옮겨 톨루엔 추출을 함과 아울러, 증류수로 충분히 세정을 행했다. 분액 로트 중의 톨루엔층을 황산마그네슘으로 충분히 건조 후, 실리카 겔 크로마토그래피 및 재침전을 이용하여 정제를 행했다.

<362> 재침전 정제에 이용한 용매는, 디클로로메탄/헥산을 이용한 계 및, 디클로로메탄/메탄올을 이용한 계이다.

<363> 이에 의해, 황색 고체 0.54g(수율 20%)을 얻었다. (단, 분자량을 2906으로 하여 계산했다.)

<364> 또한, 상기의 각 합성에 관해서는, 하기의 문헌을 참고로 했다.

<365> (합성 참고 문헌)

<366> 고급 폴리머 기술(Polymers for Advanced Technologies), 15(5), 266-269; 2004

<367> 유럽 특허 출원(Eur. Pat. Appl.), 1298117, 02 Apr 2003

<368> 헬베티카 시미카 액타(Helvetica Chimica Acta), 85(7), 2195-2213; 2002

<369> 유기 금속학(Organometallics), 20(24), 5162-5170; 2001

<370> 유기 화학 저널(Journal of Organic Chemistry), 69(3), 987-990; 2004

<371> 유기 화학 저널(Journal of Organic Chemistry), 62(3), 530-537; 1997

<372> 미국 화학 학회 저널(Journal of the American Chemical Society) (1963), 85(11), 1561-4.

<373> (실시에 13~18, 비교예 1~3)

<374> 다음으로, 이와 같이 하여 얻어지는 본 발명의 유기 EL용 화합물을 이용하여, 도 10에 나타낸 유기 EL 디바이스(100)의 발광층(104)을 이하와 같이 하여 형성했다.

<375> 즉, 발광층(104)의 형성 재료에 대하여, 이하의 표 3에 나타내는 재료를 이용했다.

표 3

	호스트 재료	발광 재료	색도 (CIE1931)	휘도 (cd/m ²) (100mA/cm ²)	필요 전압 (V) (100mA/cm ²)	휘도 반감 수명 (hr) (100mA/cm ²)
실시예 13	호스트 1	EL재료 5	(0.25, 0.67)	7000	6.3	60
실시예 14	호스트 1	EL재료 6	(0.31, 0.65)	8100	6.3	75
실시예 15	호스트 2	EL재료 5	(0.25, 0.67)	7200	6.1	80
실시예 16	호스트 2	EL재료 6	(0.31, 0.65)	8400	6.1	100
실시예 17	호스트 3	EL재료 5	(0.25, 0.67)	7500	5.8	110
실시예 18	호스트 3	EL재료 6	(0.31, 0.65)	9000	5.8	120
비교예 1	호스트 1	없음	(0.17, 0.14)	500	6.0	20
비교예 2	호스트 2	없음	(0.16, 0.04)	650	5.8	35
비교예 3	호스트 3	없음	(0.15, 0.09)	900	5.7	45

<376>

<377> 여기서, 실시예 13에 있어서는, 상기 식(20)으로 나타내는 (EL재료 5)와 상기 식(15)로 나타내는 (호스트 1)을 1:6.35의 혼합비(중량비)로 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 스핀 코트법으로 발광층(104)을 형성하여, 실시예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.

<378> 실시예 14에 있어서는, 상기 식(21)로 나타내는 (EL재료 6)과 상기 식(15)로 나타내는 (호스트 1)을 1:5.51의 혼합비(중량비)로 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스

를 얻었다.

- <379> 실시예 15에 있어서는, 상기 식(20)으로 나타내는 (EL재료 5)와 상기 식(16)으로 나타내는 (호스트 2)를 1 : 6.35의 혼합비(중량비)로 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.
- <380> 실시예 16에 있어서는, 상기 식(21)로 나타내는 (EL재료 6)과 상기 식(16)으로 나타내는 (호스트 2)를 1 : 5.51의 혼합비(중량비)로 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.
- <381> 실시예 17에 있어서는, 상기 식(20)으로 나타내는 (EL재료 5)와 상기 식(17)로 나타내는 (호스트 3)을 1 : 6.35의 혼합비(중량비)로 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.
- <382> 실시예 18에 있어서는, 상기 식(21)로 나타내는 (EL재료 6)과 상기 식(17)로 나타내는 (호스트 3)을 1 : 5.51의 혼합비(중량비)로 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 실시예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.
- <383> 또한, 비교예 1에 있어서는, 상기 식(15)로 나타내는 (호스트 1)만을 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 비교예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.
- <384> 또한, 비교예 2에 있어서는, 상기 식(16)으로 나타내는 (호스트 2)만을 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 비교예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.
- <385> 또한, 비교예 3에 있어서는, 상기 식(17)로 나타내는 (호스트 3)만을 사용하여, 이를 클로로포름에 용해시켜 고형분이 1.5wt%의 용액(잉크)을 얻었다. 그리고, 이 용액(잉크)을 이용해 상기한 바와 같이 발광층(104)을 형성하여, 비교예에 따른 제품으로서의 유기 EL 디바이스를 얻었다.
- <386> (디바이스 평가)
- <387> 상기의 각 유기 EL 디바이스에 대하여, 그 발광층(104)에 직류 100 mA/cm²의 전류가 흐르도록 전압을 인가하여, 발광시켰다.
- <388> EL 파형을 도 32, 도 33에 나타낸다. 또한, 도 32에는 실시예 13, 실시예 15, 실시예 17의 EL 파형을 나타내고, 도 33에는 실시예 14, 실시예 16, 실시예 18의 EL 파형을 나타낸다. 또한, 비교예에 관해서는, 상기한 바와 같이 도 13에 비교예 1의 EL 파형을, 도 14에 비교예 2의 EL 파형을, 도 15에 비교예 3의 EL 파형을 각각 나타내고 있다.
- <389> 또한, 얻어진 발광광의 색도, 휘도 및, 휘도 반감 수명(초기 휘도에 대해서 휘도가 반이 되기까지의 시간)을 각각 측정해, 결과를 상기의 표 3에 병기 했다.
- <390> 또한, 실시예 13에 있어서, 상기 전류를 얻기 위한 인가 전압은 6.3V였다.
- <391> 동일하게, 실시예 14에 있어서는 인가 전압이 6.3V, 실시예 15에 있어서는 인가 전압이 6.1V, 실시예 16에 있어서는 인가 전압이 6.1V, 실시예 17에 있어서는 인가 전압이 5.8V, 실시예 18에 있어서는 인가 전압이 5.8V이며. 또한, 상기한 바와 같이, 비교예 1에 있어서는 인가 전압이 6.0V, 비교예 2에 있어서는 인가 전압이 5.8V, 비교예 3에 있어서는 인가 전압이 5.7V였다.
- <392> 이상의 결과로부터, 본 발명에 있어서의 제5 실시 형태 및 제6 실시 형태의 유기 EL용 화합물을 이용해 발광층(104)을 형성하여 이루어지는 유기 EL 디바이스도, 비교예에 따른 제품에 비해, 휘도, 휘도 반감 수명 모두 뛰어나게 되고, 따라서 발광 특성(휘도) 및 신뢰성(휘도 반감 수명)이 뛰어난 것이 확인되었다.

<393> 따라서, 본 발명의 유기 EL 디바이스는, 종래에 비해 발광의 고효율화, 장수명화를 도모할 수 있는 것이 된다.

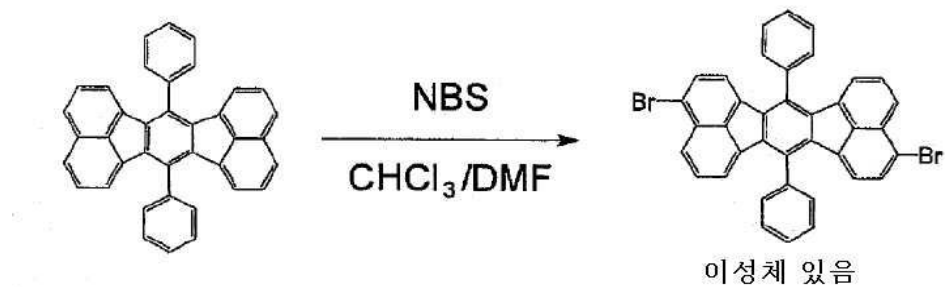
도면의 간단한 설명

- <394> 도 1은 합성예 1의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <395> 도 2는 합성예 2의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <396> 도 3은 합성예 3의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <397> 도 4는 합성예 4의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <398> 도 5는 합성예 5의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <399> 도 6은 합성예 6의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <400> 도 7은 합성예 7의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <401> 도 8은 합성예 8의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <402> 도 9는 합성예 8의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <403> 도 10은 본 발명의 유기 EL 디바이스의 일 실시 형태의 개략 구성도이다.
- <404> 도 11은 유기 EL 디바이스를 발광시켜 얻어진 EL 파형을 나타내는 그래프이다.
- <405> 도 12는 유기 EL 디바이스를 발광시켜 얻어진 EL 파형을 나타내는 그래프이다.
- <406> 도 13은 유기 EL 디바이스를 발광시켜 얻어진 EL 파형을 나타내는 그래프이다.
- <407> 도 14는 유기 EL 디바이스를 발광시켜 얻어진 EL 파형을 나타내는 그래프이다.
- <408> 도 15는 유기 EL 디바이스를 발광시켜 얻어진 EL 파형을 나타내는 그래프이다.
- <409> 도 16은 합성예 9의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <410> 도 17은 합성예 10의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <411> 도 18은 합성예 11의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <412> 도 19는 합성예 12의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <413> 도 20은 합성예 13의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <414> 도 21은 합성예 14의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <415> 도 22는 합성예 15의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <416> 도 23은 유기 EL 디바이스를 발광시켜 얻어진 EL 파형을 나타내는 그래프이다.
- <417> 도 24는 유기 EL 디바이스를 발광시켜 얻어진 EL 파형을 나타내는 그래프이다.
- <418> 도 25는 합성예 16의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <419> 도 26은 합성예 17의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <420> 도 27은 합성예 18의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <421> 도 28은 합성예 19의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <422> 도 29는 합성예 20의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <423> 도 30은 합성예 21의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <424> 도 31은 합성예 22의 합성 방법을 나타내는 도면이다.
- <425> 도 32는 유기 EL 디바이스를 발광시켜 얻어진 EL 파형을 나타내는 그래프이다.
- <426> 도 33은 유기 EL 디바이스를 발광시켜 얻어진 EL 파형을 나타내는 그래프이다.

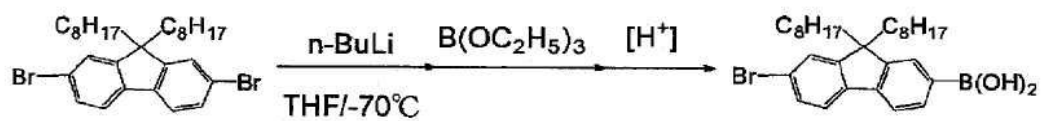
- <427> (도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명)
- <428> 100 : 유기 EL 디바이스
- <429> 101 : 투광성 기관
- <430> 102 : 양극(화소 전극)
- <431> 103 : 정공 주입/수송층
- <432> 104 : 발광층
- <433> 105 : 음극
- <434> 200 : 밀봉재
- <435> 201 : 밀봉 기관

도면

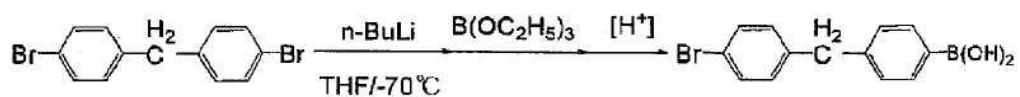
도면1



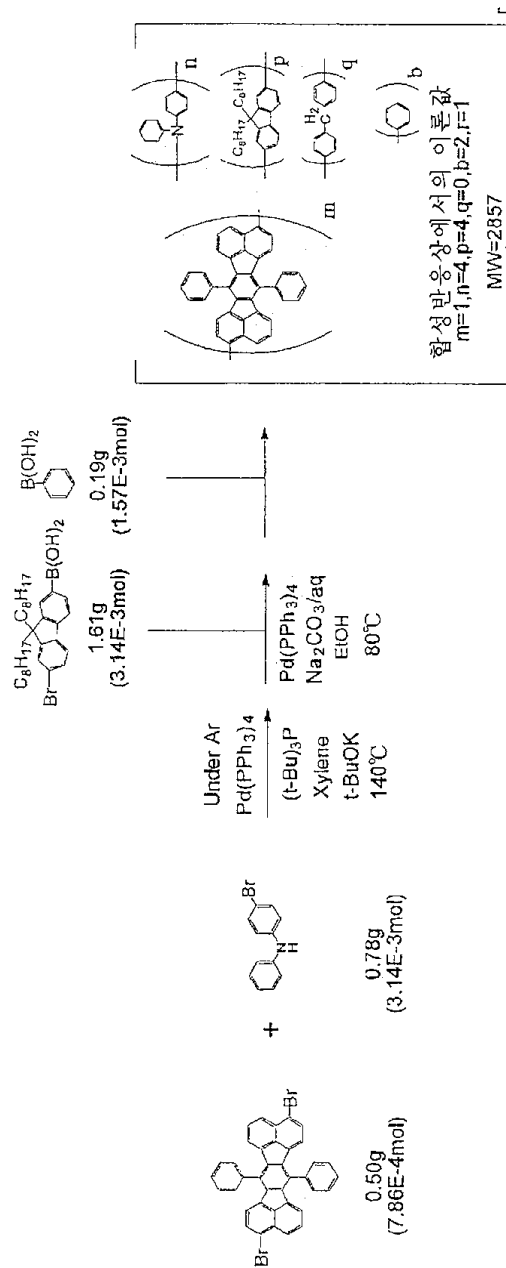
도면2



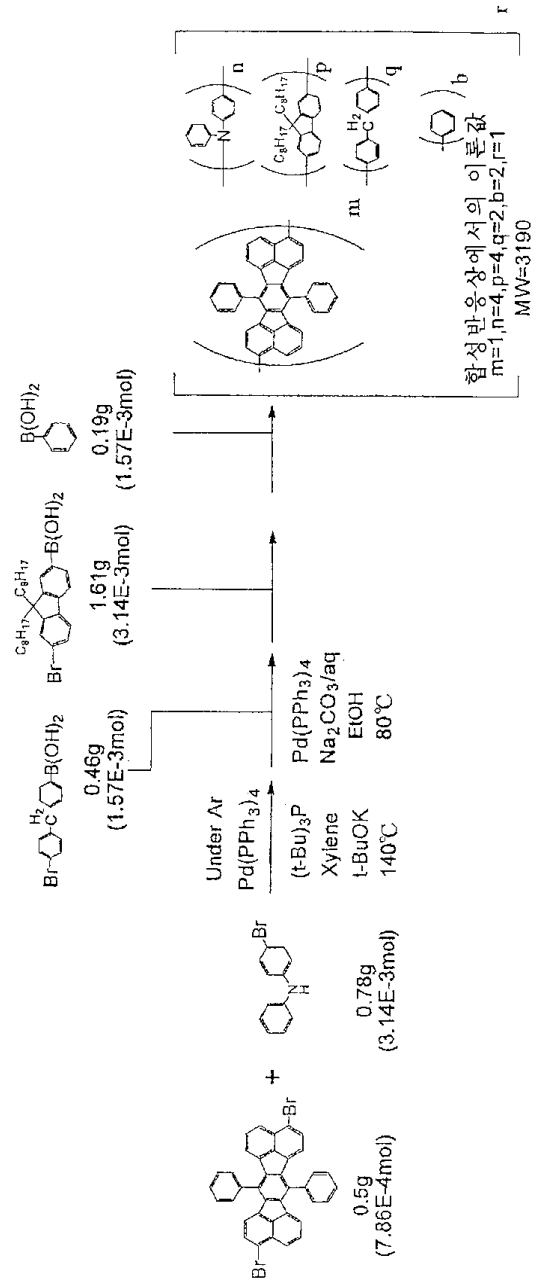
도면3



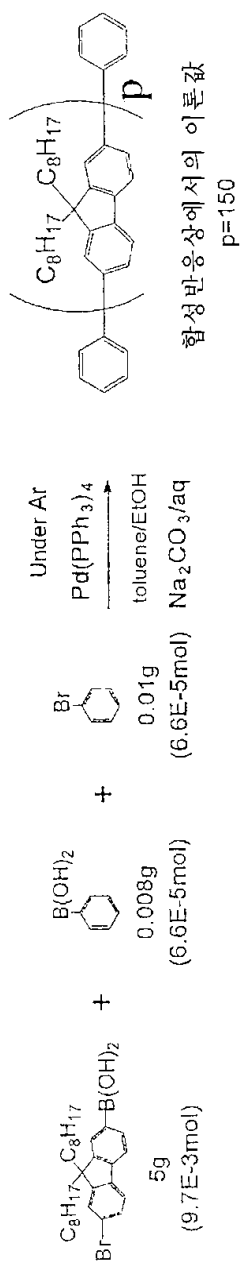
도면4



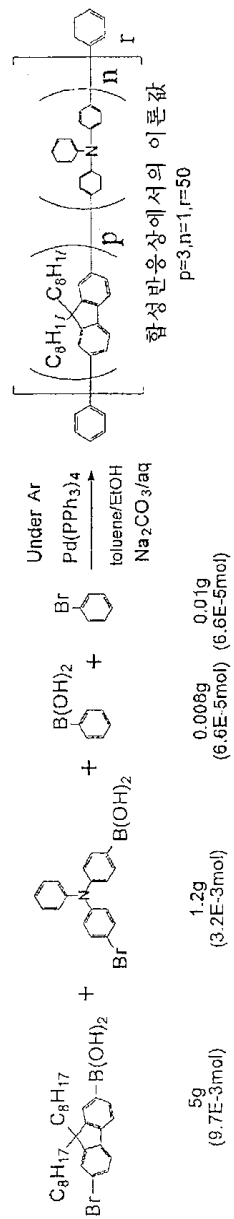
도면5



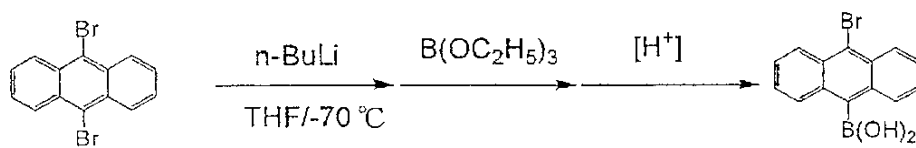
도면6



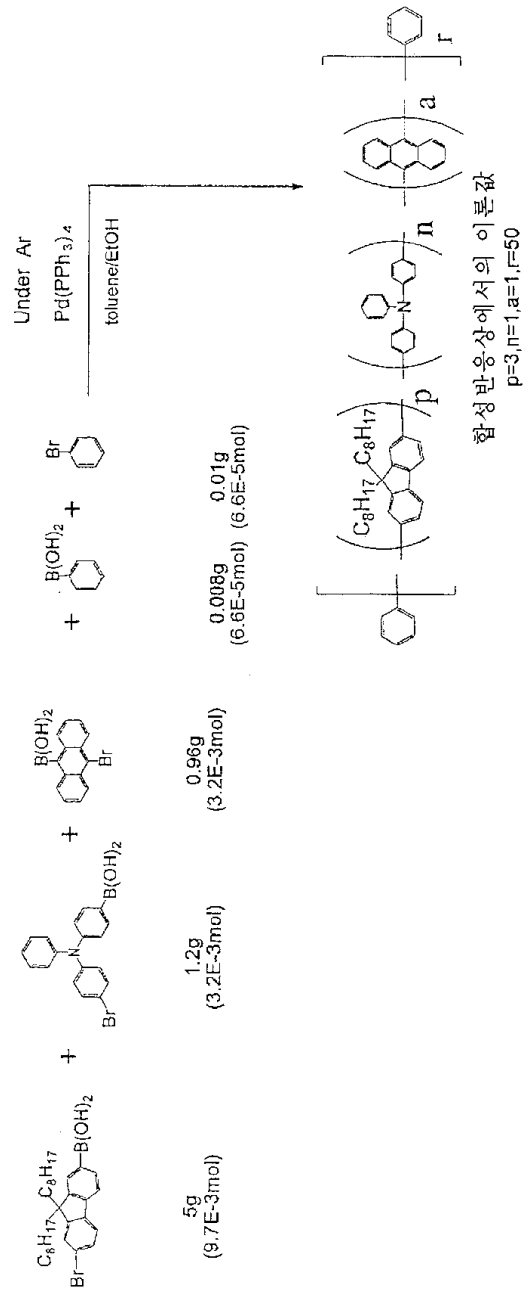
도면7



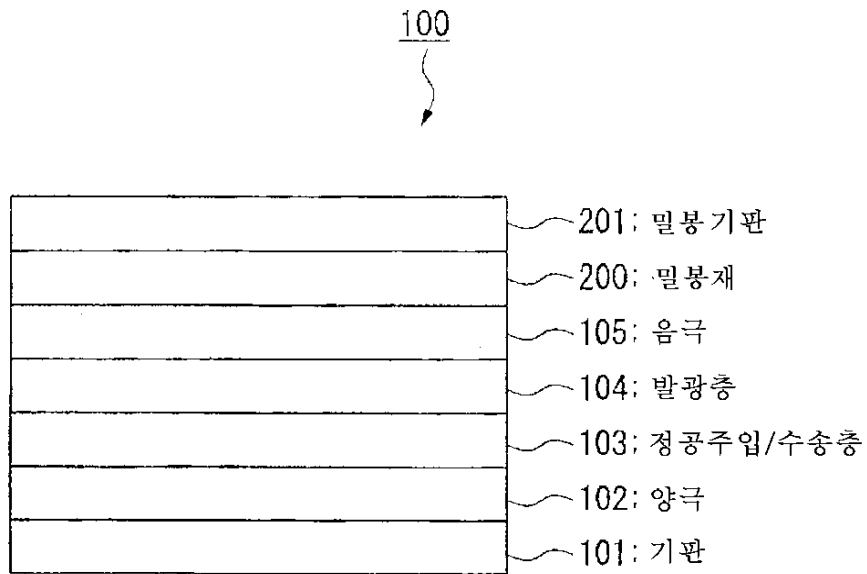
도면8



도면9

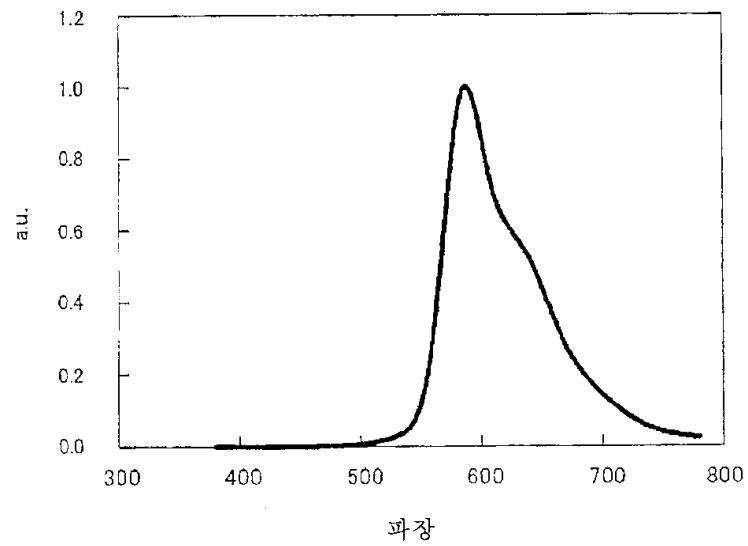


도면10



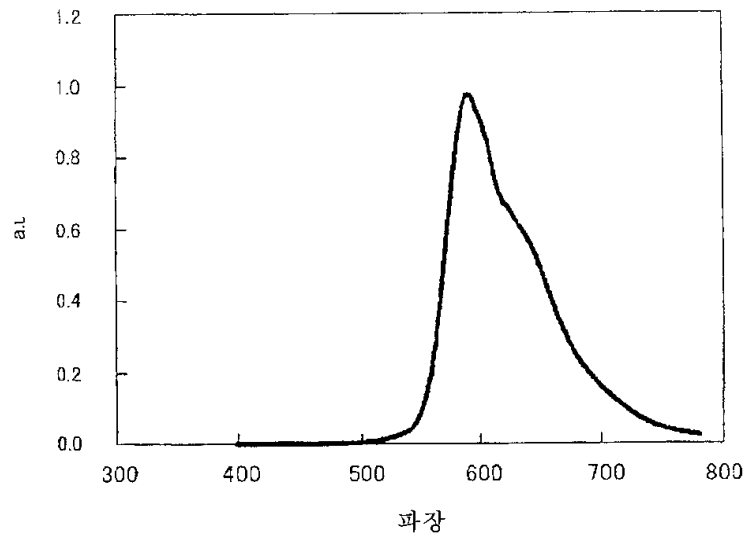
도면11

실시예1의 EL 파장 (실시예3,5도 동일 파형)



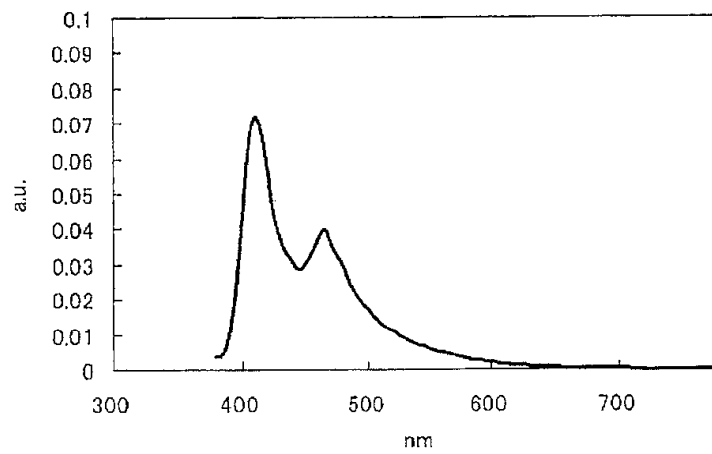
도면12

실시예2의 EL 파장 (실시예4,6도 동일 파형)



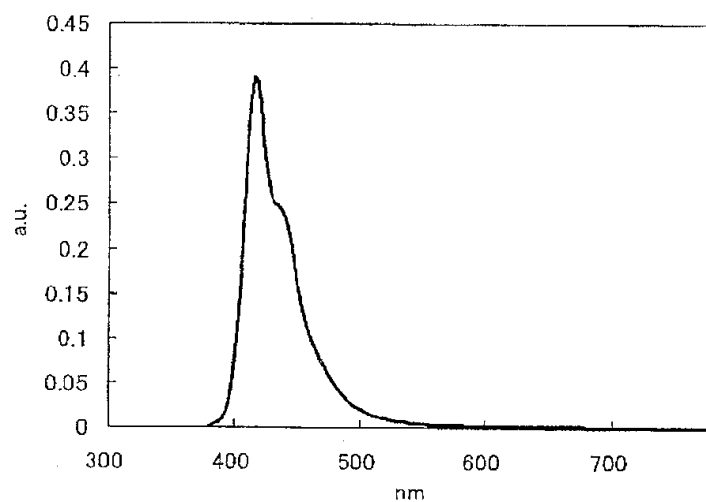
도면13

호스트1 발광 파형 (비교예1)



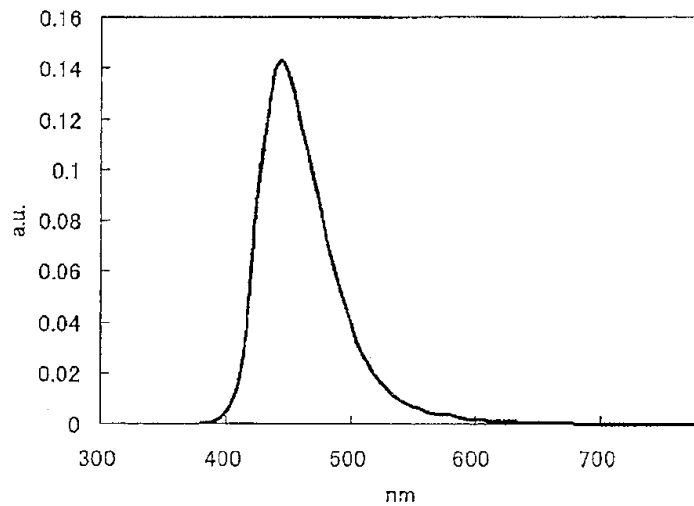
도면14

호스트2 발광 파형 (비교예2)

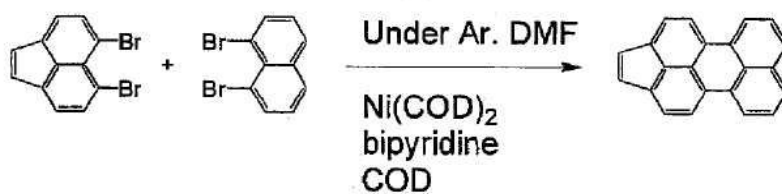


도면15

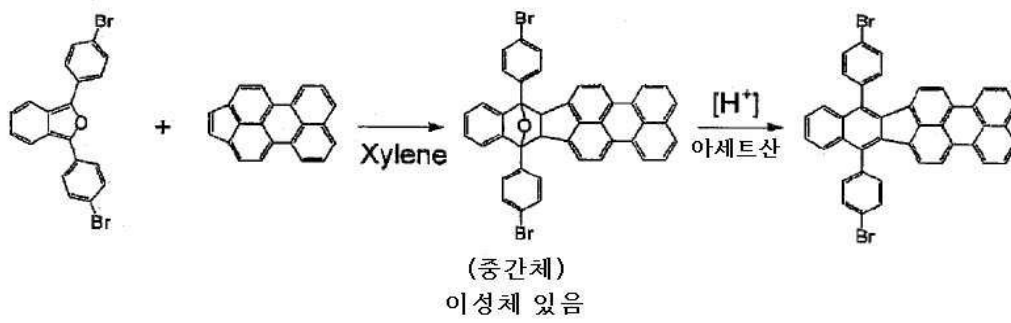
호스트3 발광 파형 (비교예3)



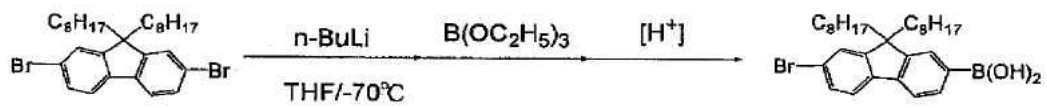
도면16



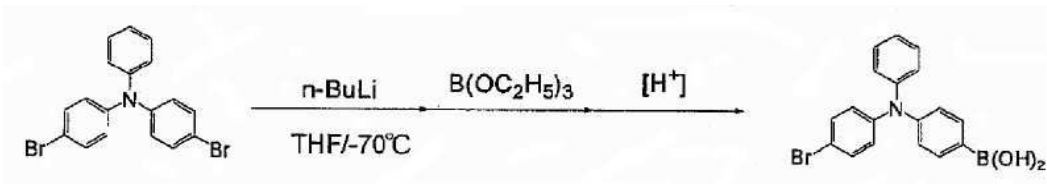
도면17



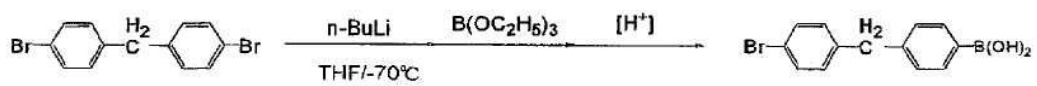
도면18

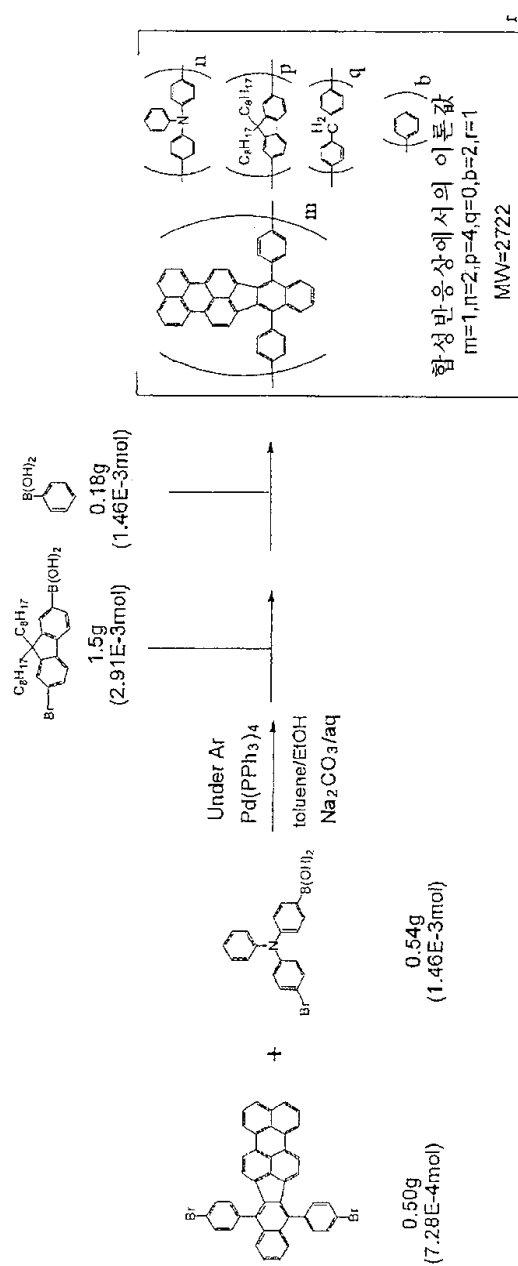


도면19

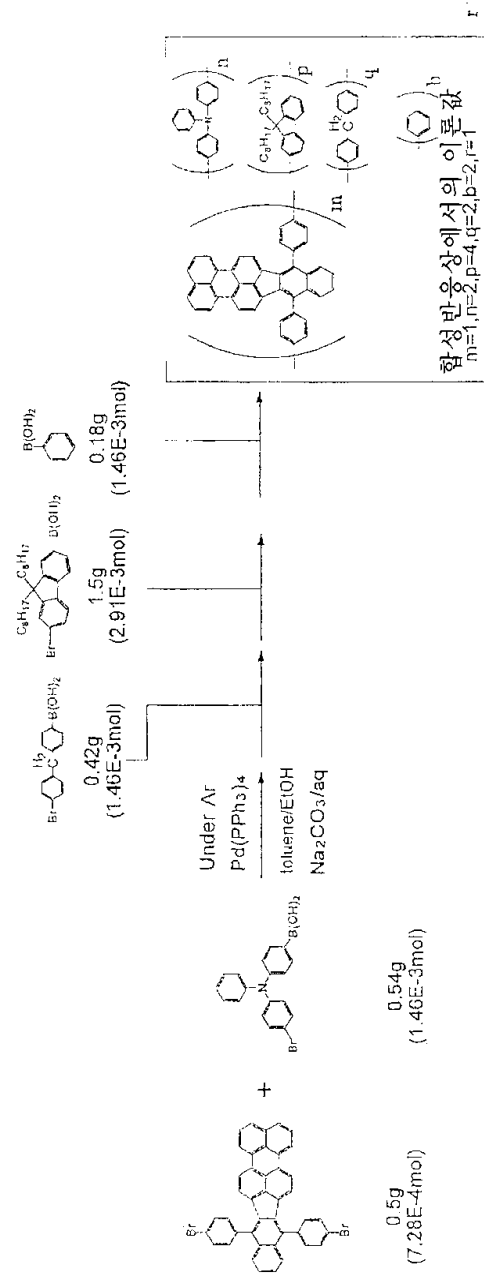


도면20



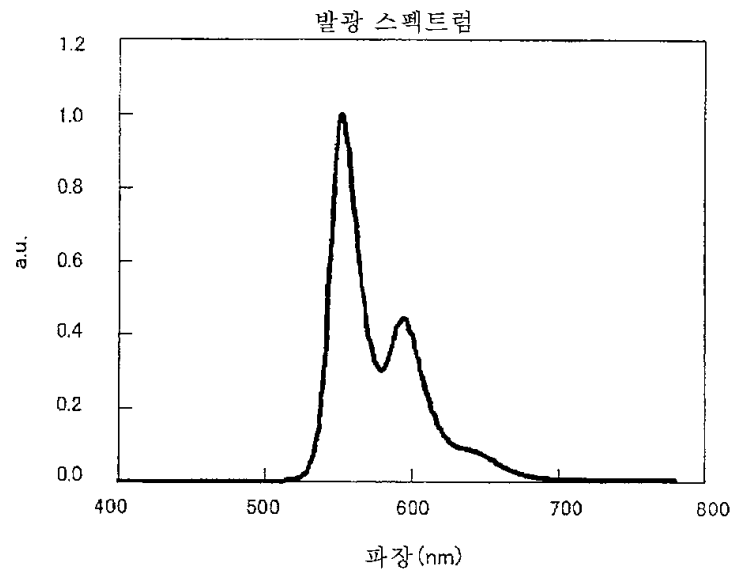


도면22



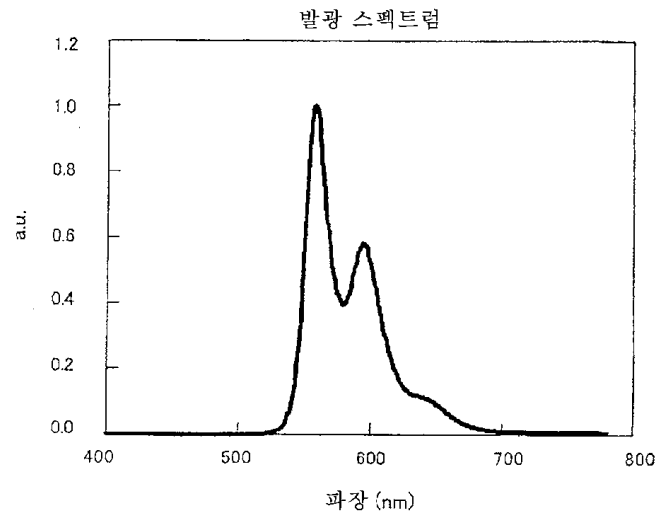
도면23

실시예7의 EL 파장 (실시예9,11도 동일 파형)

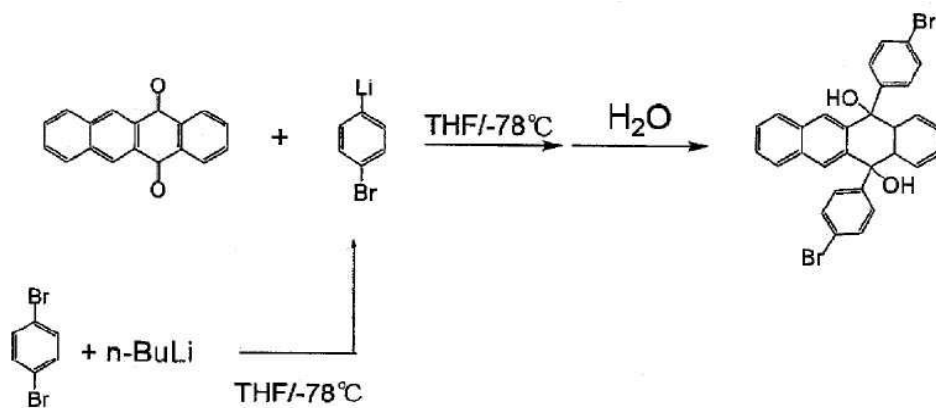


도면24

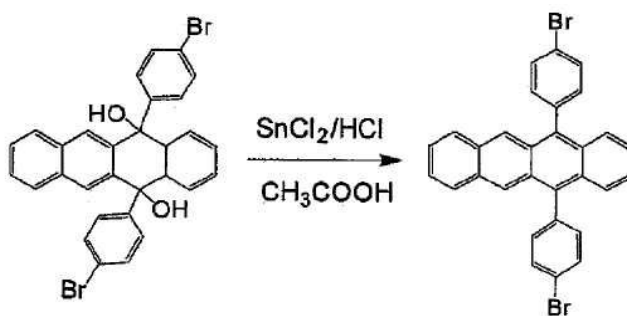
실시예8의 EL 파장 (실시예10,12도 동일 파형)



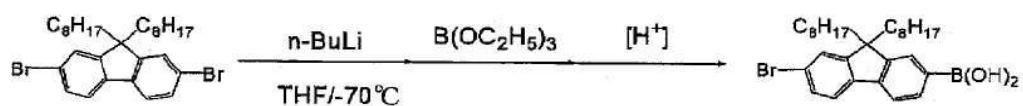
도면25



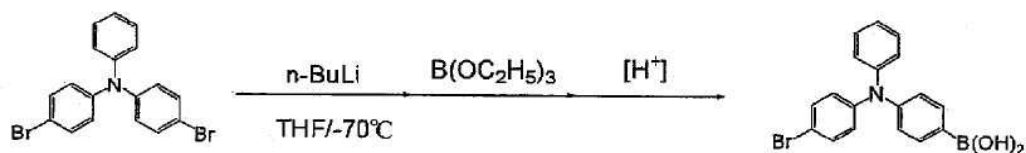
도면26



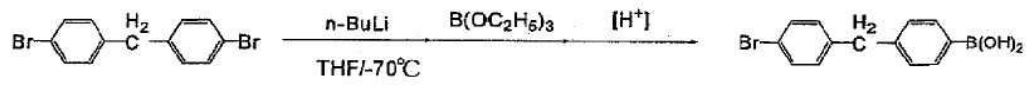
도면27



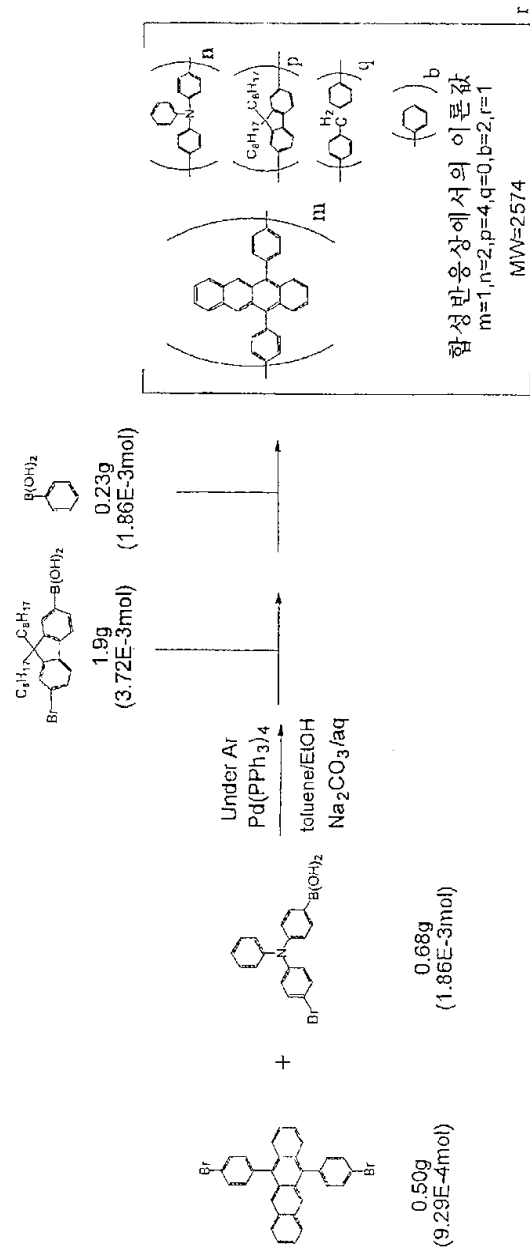
도면28



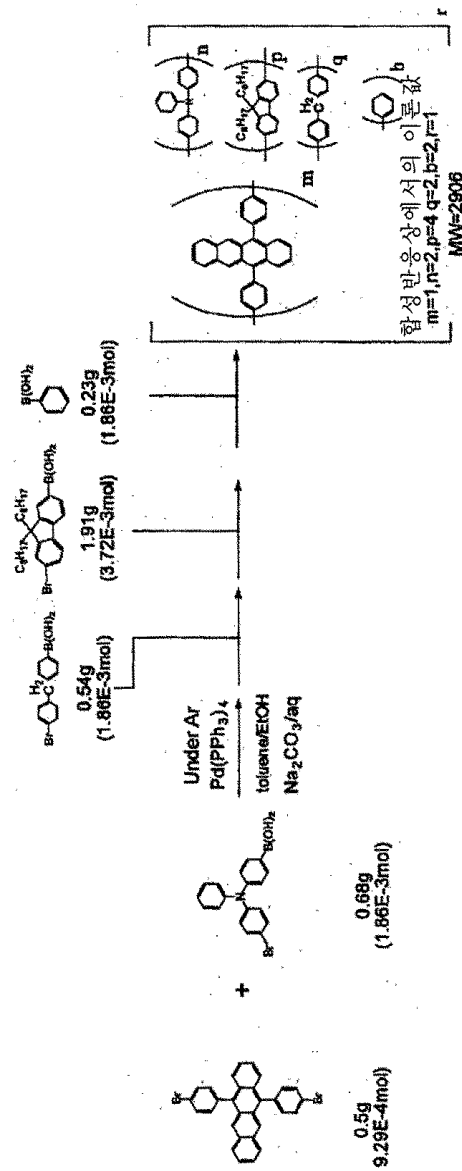
도면29



도면30

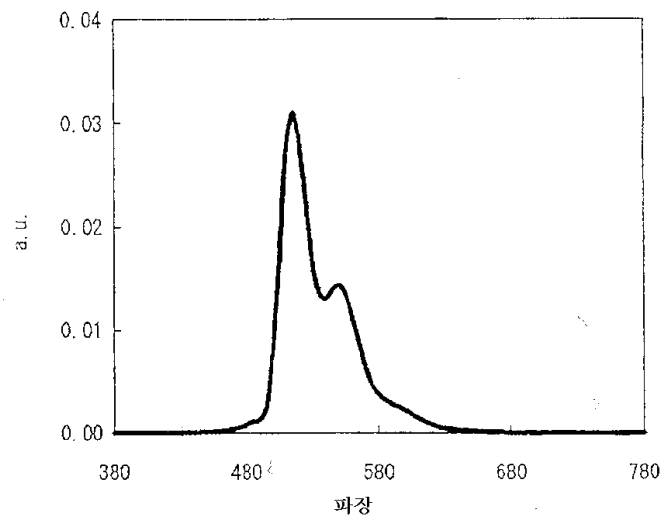


도면31



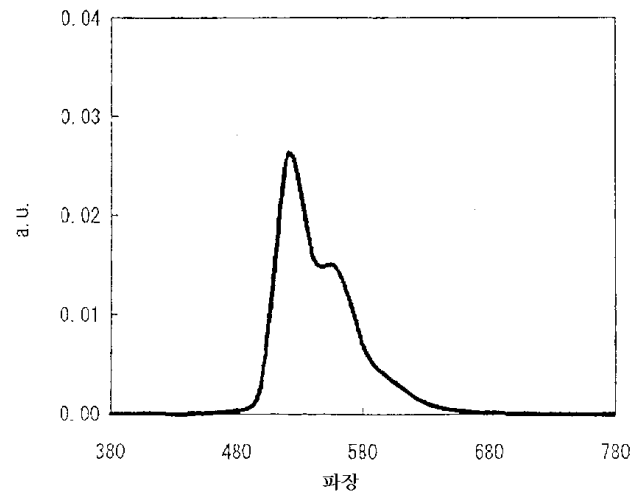
도면32

실시예13의 EL 파장 (실시예15,17도 동일 파형)



도면33

실시예14의 EL 파장 (실시예16,18도 동일 파형)



专利名称(译)	有机EL化合物和有机EL器件		
公开(公告)号	KR1020080034805A	公开(公告)日	2008-04-22
申请号	KR1020070104354	申请日	2007-10-17
[标]申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社		
申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社		
[标]发明人	FUJITA TETSUJI		
发明人	FUJITA, TETSUJI		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/5012 C08G73/026 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/0043 H01L51/0039 C09K2211/1416 H01L51/0035 C08G61/02		
代理人(译)	LEE CHUL		
优先权	2006282598 2006-10-17 JP 2006282599 2006-10-17 JP 2006307630 2006-11-14 JP 2007148371 2007-06-04 JP		
其他公开文献	KR101509620B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(问题) 提供一种有机EL器件, 其包含主体材料和发光掺杂剂作为能够实现高发光效率和长寿命的发光层, 以及使用该化合物的有机EL器件。
(溶液) 作为有机EL元件中使用的发光材料, 有机EL化合物。一种用于确定发光材料的发光颜色区域的发光分子, 和具有由下式(1)至(4)表示的分子作为构成单元的聚合物分子。[化学式1][式2] (其中R代表烷基, 芳基或烷芳基) [化学式4] (其中R代表氢, 烷基或烷芳基)。

