



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0101181
(43) 공개일자 2011년09월15일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) C07C 13/62 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7015300

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년11월27일

심사청구일자 2011년07월01일

(85) 번역문제출일자 2011년07월01일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/070359

(87) 국제공개번호 WO 2010/067757

국제공개일자 2010년06월17일

(30) 우선권주장

JP-P-2008-314391 2008년12월10일 일본(JP)

(71) 출원인

캐논 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고

(72) 발명자

니시우라 지아끼

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

가마따니 준

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

도모노 히로유키

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

(74) 대리인

박충범, 장수길

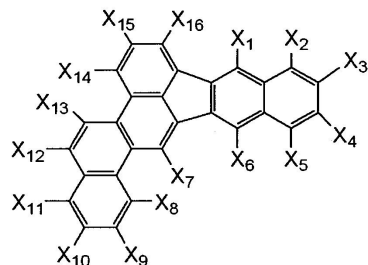
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 벤조인테노크리센 화합물 및 이것을 사용한 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명의 유기 발광 소자는 고효율, 고휘도 및 색순도가 양호한 발광, 또한 내구성을 갖는다. 이 유기 발광 소자는 애노드 및 캐소드와, 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 유기 화합물층을 포함하며, 상기 유기 화합물층 중 적어도 1층은 화학식 1로 나타내어지는 벤조인테노크리센 화합물을 적어도 1종 포함한다.

<화학식 1>



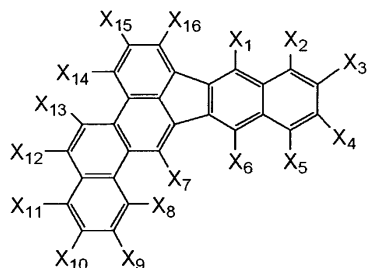
(화학식 1에 있어서, X₁ 내지 X₁₆은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알키닐기, 치환 또는 비치환된 아릴알킬기, 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 복소환기, 또는 치환 또는 비치환된 아릴옥시기를 나타냄)

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 1로 나타내어지는 벤조인데노크리센 화합물.

<화학식 1>

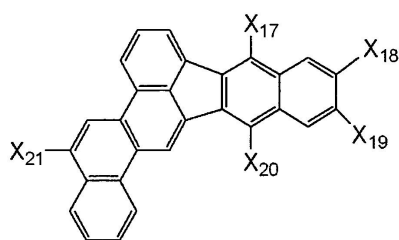


(식 중, X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 , X_8 , X_9 , X_{10} , X_{11} , X_{12} , X_{13} , X_{14} , X_{15} 및 X_{16} 은 각각 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알키닐기, 치환 또는 비치환된 아르알킬기, 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 복소환기 또는 치환 또는 비치환된 아릴옥시기를 나타냄)

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 2로 나타내어지는 벤조인데노크리센 화합물.

<화학식 2>



(식 중, X_{17} , X_{18} , X_{19} , X_{20} 및 X_{21} 은 각각 서로 독립적으로 수소 원자 또는 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타냄)

청구항 3

애노드 및 캐소드와,

상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 유기 화합물층

을 포함하는 유기 발광 소자이며,

상기 유기 화합물층 중 적어도 1층은 제1항에 기재된 벤조인데노크리센 화합물을 적어도 1종 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 벤조인데노크리센 화합물은 발광층에 포함되는 유기 발광 소자.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 발광층은 호스트와 게스트를 포함하며, 상기 벤조인데노크리센 화합물이 게스트인 유기 발광 소자.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 벤조인테노크리센 화합물 및 이것을 사용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 발광 소자는 애노드와 캐소드 사이에 형광성 유기 화합물 또는 인광성 유기 화합물을 포함하는 박막이 배치되고 지지되는 전자 소자이다. 각 전극으로 정공 및 전자를 주입함으로써, 형광성 화합물 또는 인광성 화합물로부터 여기자를 생성시키고, 이 여기자가 기저 상태로 복귀될 때에 유기 발광 소자는 광을 방출한다.

[0003] 최근, 유기 발광 소자에 대한 진보는 현저히 이루어지고 있다. 그 특징적인 특성으로서, 저전압에서 고휘도, 발광 파장의 다양성 및 고속 응답성을 얻을 수 있으며, 또한 박형화 및 경량화의 발광 소자를 제조할 수 있다는 것이 포함된다. 이것으로부터, 유기 발광 소자는 광범위하고 다양한 용도의 가능성을 시사하고 있다.

[0004] 그러나, 현재 수준에서는 더욱 개선된 휘도의 광출력 또는 고변환 효율이 필요하다. 또한, 예를 들어, 장시간의 사용에 의한 경시 변화 또는 산소를 포함하는 대기 기체, 습기 등에 의한 열화와 같이 내구성의 면에서 여전히 많은 문제가 남아 있다. 또한, 풀컬러 디스플레이 등에서의 응용의 경우, 색순도가 양호한 청색, 녹색 및 적색 발광이 필요하지만, 현재까지 이들 문제에 대해서도 아직 충분히 해결되었다고 말할 수 없다.

[0005] 상술한 문제, 구체적으로는, 발광 효율, 휘도, 색순도, 내구성 등의 문제를 해결하기 위해서, 다양한 재료의 사용이 제안되었다. 일본 특허 출원 공개 제H10-294177호 및 제2005-53806호에서는, 플루오란텐 골격으로 나프탈렌 환이 축합된 나프토플루오렌 골격을 갖는 화합물이 개시되고, 청색 또는 녹색을 방출하는 발광층의 게스트로서의 그 용도가 기재된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 제H10-294177호
(특허문헌 0002) 일본 특허 출원 공개 제2005-53806호

발명의 내용

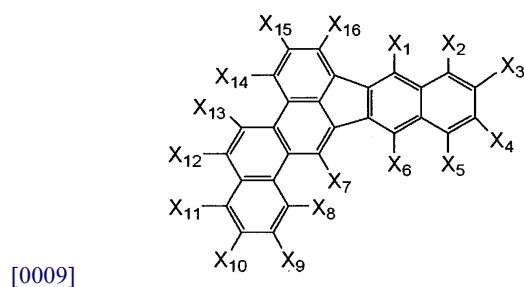
해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 문제를 해결하기 위한 것이다. 본 발명의 목적은 고효율, 고휘도 및 색순도가 양호한 발광을 갖고, 또한 내구성을 갖는 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은 상술한 문제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 본 발명을 완성하였다. 구체적으로, 본 발명의 벤조인테노크리센 화합물은 하기 화학식 1로 나타내어지는 화합물이다.

화학식 1



[0010] 화학식 1에 있어서, X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 , X_8 , X_9 , X_{10} , X_{11} , X_{12} , X_{13} , X_{14} , X_{15} 및 X_{16} 은 각각 서로 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 아르알킬기, 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 복소환기, 또는 치환 또는 비치환된 아릴옥시기를 나타낸다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따르면, 고효율, 고휘도, 색순도가 양호한 발광을 갖고, 또한 내구성을 갖는 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

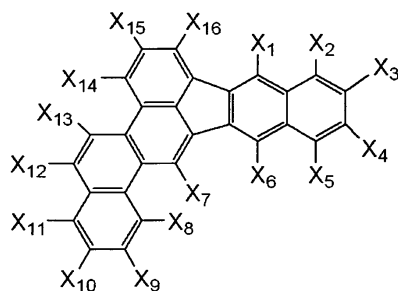
[0012] 도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따른 유기 발광 소자의 구성을 도시하는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하에, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0014] 우선, 본 발명의 벤조인테노크리센 화합물에 대해서 상세하게 설명한다. 본 발명의 벤조인테노크리센 화합물은 하기 화학식 1로 나타내어진다.

[0015] <화학식 1>



[0016]

[0017] 화학식 1에 있어서, X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 , X_8 , X_9 , X_{10} , X_{11} , X_{12} , X_{13} , X_{14} , X_{15} 및 X_{16} 은 각각 서로 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 아르알킬기, 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 복소환기, 또는 치환 또는 비치환된 아릴옥시기를 나타낸다.

[0018] X_1 내지 X_{16} 으로 나타내어지는 할로겐 원자로서, 불소, 염소, 브롬, 요오드 등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0019] X_1 내지 X_{16} 으로 나타내어지는 알킬기의 예로서, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소-프로필기, n-부틸기, 이소-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

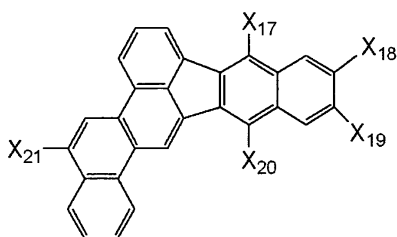
[0020] X_1 내지 X_{16} 으로 나타내어지는 알콕시기의 예로서, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0021] X_1 내지 X_{16} 으로 나타내어지는 알케닐기의 예로서, 비닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 페닐비닐기, 디페닐비닐기 등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0022] X_1 내지 X_{16} 으로 나타내어지는 알킬닐기의 예로서, 에틸닐기, 프로피닐기, 부티닐기, 페네티닐기 등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

- [0023] X_1 내지 X_{16} 으로 나타내어지는 아르알킬기의 예로서, 벤질기, 페네틸기 등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0024] X_1 내지 X_{16} 으로 나타내어지는 치환된 아미노기의 예로서, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디벤질아미노기, 디페닐아미노기, 디트릴아미노기, 디tert-부틸아미노기, 디아니솔릴 아미노기, 카르바졸릴기 등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0025] X_1 내지 X_{16} 으로 나타내어지는 아릴기의 예로서, 페닐기, 나프틸기, 아줄레닐기, 아세나프틸레닐기, 인다세닐기, 비페닐기, 플루오레닐기, 안트릴기, 페난트릴기, 피레닐기, 크리세닐기, 벤조플루오레닐기, 테트라페닐기, 나프타세닐기, 트리페닐레닐기, 플루오란테닐기, 피세닐기, 펜타세닐기, 페틸레닐기, 벤조플루오란테닐기, 나프토플루오란테닐기, 벤조인덴노크리세닐기 등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0026] X_1 내지 X_{16} 으로 나타내어지는 복소환기의 예로서, 티에닐기, 피롤릴기, 피리딜기, 비피리딜기, 옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아졸릴기, 티아디아졸릴기, 테르티에닐기, 카르바졸릴기, 아크리디닐기, 펜난트롤릴기 등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] X_1 내지 X_{16} 으로 나타내어지는 아릴옥시기의 예로서, 페녹시기 등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 상술한 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 알키닐기, 아르알킬기, 아릴기, 복소환기 및 아릴옥시기가 추가로 가질 수 있는 치환기의 예로서, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소-프로필기, tert-부틸기 등의 알킬기, 페닐기, 나프틸기, 비페닐기 등의 아릴기, 티에닐기, 피롤릴기, 피리딜기 등의 복소환기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디벤질아미노기, 디페닐아미노기, 디트릴아미노기, 디아니솔릴 아미노기 등의 치환된 아미노기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등의 알콕시기, 페녹시기 등의 아릴옥시기, 불소, 염소, 브롬, 요오드 등의 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기 등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 화학식 1로 나타내어지는 벤조인덴노크리세 화합물은, 바람직하게는 하기 화학식 2로 나타내어지는 화합물이다.

화학식 2

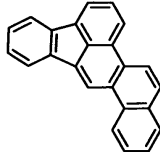
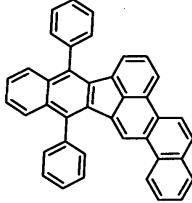
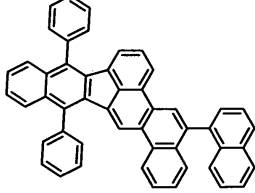
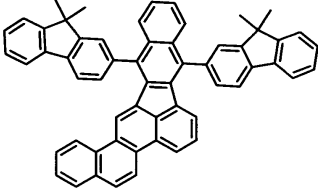
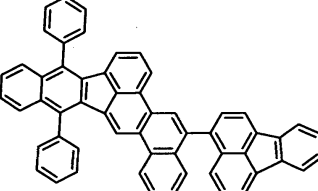


- [0030]
- [0031] 화학식 2에 있어서, X_{17} , X_{18} , X_{19} , X_{20} 및 X_{21} 은 각각 서로 독립적으로 수소 원자 또는 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타낸다.
- [0032] X_{17} 내지 X_{21} 로 나타내어지는 아릴기의 예로는, 페닐기, 나프틸기, 아줄레닐기, 아세나프틸레닐기, 인다세닐기, 비페닐기, 플루오레닐기, 안트릴기, 페난트릴기, 피레닐기, 크리세닐기, 벤조플루오레닐기, 테트라페닐기, 나프타세닐기, 트리페닐레닐기, 플루오란테닐기, 피세닐기, 펜타세닐기, 페틸레닐기, 벤조플루오란테닐기, 나프토플루오란테닐기, 벤조인덴노크리세닐기 등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 상술한 아릴기가 추가로 가질 수 있는 치환기로서, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소-프로필기, tert-부틸기 등의 알킬기, 페닐기, 나프틸기, 비페닐기 등의 아릴기 등을 들 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0034] 유기 발광 소자의 수명을 연장하는 방법의 하나로서, 발광 효율을 높이는 것을 들 수 있다. 발광 효율을 높이면, 특정한 휘도의 발광을 얻기 위해서 소자에 인가하는 전압을 작게 할 수 있기 때문에, 전력 소모를 저감할 뿐만 아니라, 캐리어 통전(conduction)에서 유래되는 소자의 열화를 저감할 수 있다. 이에 의해, 유기 발광 소

자의 수명을 연장할 수 있다.

[0035] 유기 발광 소자의 수명을 연장하는 다른 방법으로서, 발광성 재료 자체의 발광 양자 수율을 높이는 것이 포함될 수 있다. 여기서, 본 발명자들은 본 발명의 벤조인테노크리센 화합물과 선행 기술의 나프토플루오란텐의 희박 용액(농도 10^{-6} mol/l의 톨루엔 희박 용액) 중에서 발광 양자 수율을 측정하였다. 그 결과, 표 1에 나타낸 데이터가 얻어졌다. 또한, 표 1의 양자 수율은 선행 기술의 나프토플루오란텐의 양자 수율을 1로 설정했을 때의 상대 양자 수율이다.

표 1

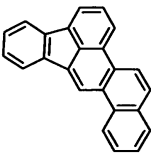
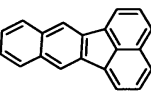
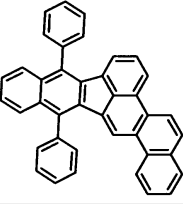
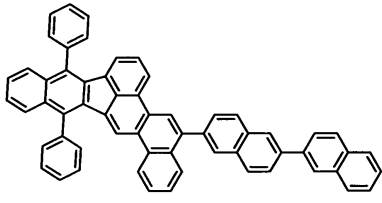
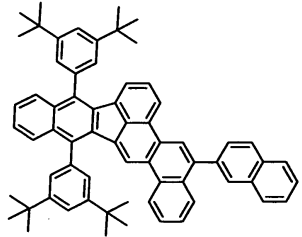
화합물	구조식	상대 양자 수율
나프토플루오란텐		1.00
B-1		2.22
E-25		2.32
B-7		2.32
E-28		2.41

[0036]

[0037] 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 벤조인테노크리센 화합물의 발광 양자 수율은 선행 기술의 나프토플루오란텐의 것보다도 높다. 이 때문에, 본 발명의 벤조인테노크리센을, 예를 들어 발광층의 게스트로서 사용함으로써, 유기 발광 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다.

[0038] 한편, 본 발명의 벤조인테노크리센 화합물의 발광 최대 파장을 표 2에 나타낸다.

표 2

화합물	구조식	발광 최대 파장
나프토플루오란텐		420 nm
벤조[k]플루오란텐		410 nm
B-1		430 nm
E-30		443 nm
E-34		445 nm

[0039]

[0040]

표 2에 나타낸 벤조인덴노크리센 화합물은 대표예이다. 본 발명의 벤조인덴노크리센 화합물의 발광 최대 파장은 단파장의 것에서도 430nm이다. 치환기를 추가로 도입함으로써, 장파장측으로 시프트가 이루어질 수 있다. 청색 발광 재료로서 적합한 발광 최대 파장은 440nm 내지 480nm의 범위 내이기 때문에, 청색 발광 재료로서의 용도를 고려하여, 약 10nm 이하만큼 발광 최대 파장을 증가시키는 것이면 충분하다. 이 경우, 약 10nm만큼 발광 최대 파장을 증가시키는 것은, 예를 들어 나프틸기 등을 포함하는 아릴기와 같은 비교적 크기가 작은 치환기를 도입함으로써 달성할 수 있다.

[0041]

한편, 유사 화합물인 벤조플루오란텐 및 나프토플루오란텐의 발광 최대 파장은 각각 410nm 및 420nm이기 때문에, 이들의 청색 발광 재료로서의 용도를 희망한다면, 발광 최대 파장을 최대 약 30nm만큼 증가시킬 필요가 있다. 이 경우, 발광 최대 파장을 약 30nm 정도만큼 증가시키기 위해서, 비교적 에너지갭이 좁은 치환기를 도입할 필요가 있기 때문에, 도입할 수 있는 치환기의 종류도 한정된다.

[0042]

본 발명의 벤조인덴노크리센 화합물은 바람직하게는 탄화수소만으로 구성된다. 이것은 화합물 자체가 탄화수소만으로 구성되면, 헤테로 원자를 포함하는 화합물보다도 정제가 용이하기 때문이다. 정제가 용이해지는 이유로서, 일반적으로 복소환 또는 헤테로 원자를 포함하는 분자는 비공유 전자쌍을 갖기 때문에 극성이 높고, 탄화수소만으로 구성되는 분자보다도 이온성의 불순물을 도입하기 쉽다는 점을 들 수 있다. 유기 발광 소자를 구성하는 재료에 불순물이 도입되면, 이러한 불순물의 존재에 의해 소자의 성능이 현저히 악화된다는 것이 알려져 있다. 이로 인해, 특히 발광 재료로서의 용도를 고려하면, 관심 화합물은 임의의 불순물을 도입하기 어려운 탄화수소만으로 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 복소환기 또는 헤테로 원자의 전자 공여성 또는 전자 흡인성이

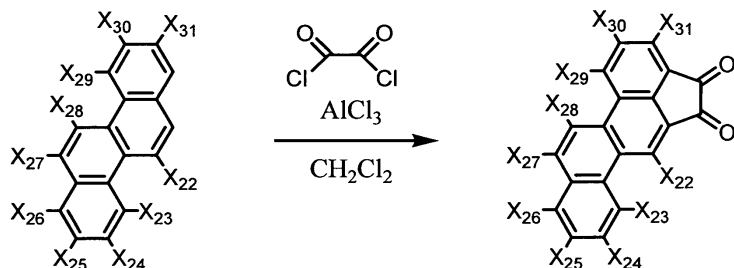
탄화수소보다도 강하기 때문에, 분자의 HOMO-LUMO의 에너지 값 또는 에너지 갭이 현저하게 커지거나 또는 작아진다. 한편, 탄화수소만으로 이루어지는 화합물의 에너지 준위(HOMO, LUMO)는 분자의 공액 길이에 따라서 대칭적으로 변화시킬 수 있기 때문에, 원하는 에너지 준위 및 에너지 갭을 갖는 화합물을 설계하기 쉽다는 이점도 있다.

[0043] 본 발명의 벤조인덴노크리센 화합물은 상술한 면을 고려하여 분자 설계 및 창출이 이루어졌다.

[0044] 이어서, 본 발명의 벤조인덴노크리센 화합물의 합성 방법에 대해서 설명한다. 화학식 1 및 화학식 2에 나타내어지는 벤조인덴노크리센 화합물은 이하에 나타낸 반응식 1 내지 4에 따라서 합성된다.

[0045] (1) 크리센 유도체의 디케톤화

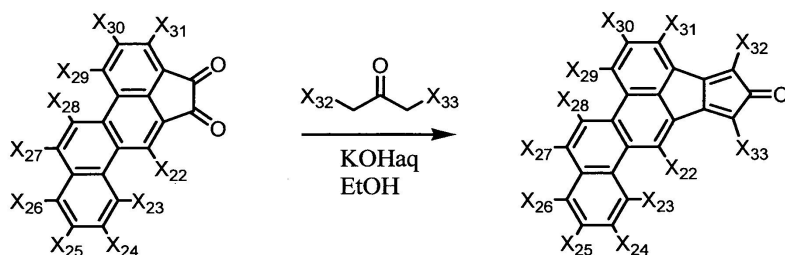
[0046] [반응식 1]



[0047]

[0048] (2) 크리센 유도체에서 시클로펜타디엔논의 형성

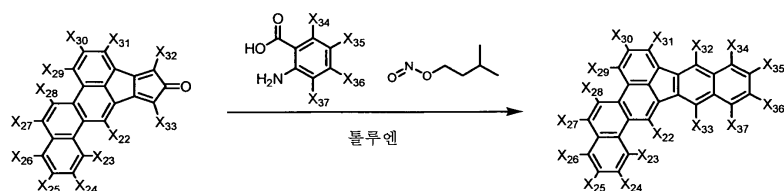
[0049] [반응식 2]



[0050]

[0051] (3) 벤조인덴노크리센 골격의 형성

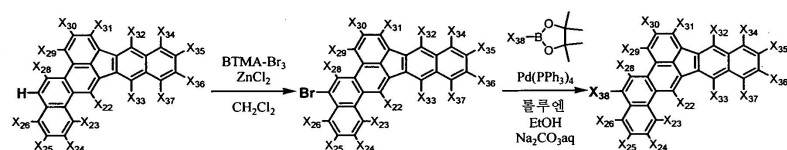
[0052] [반응식 3]



[0053]

[0054] (4) 벤조인덴노크리센 유도체, 스즈키 커플링 반응의 브롬화

[0055] [반응식 4]



[0056]

[0057] 반응식 1에서, 원료로서 크리센 유도체를 적절히 선택함으로써, X22 내지 X31에 원하는 치환기를 도입하는 것이

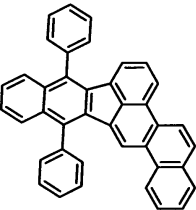
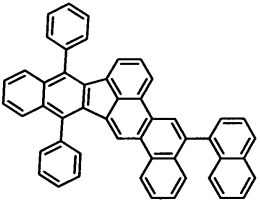
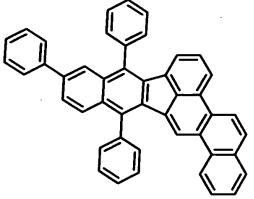
가능하다.

[0058] 반응식 2에서, 아세톤 유도체를 적절히 선택함으로써, X_{32} 및 X_{33} 에 원하는 치환기를 도입하는 것이 가능하다. 이에 대하여, X_{32} 및 X_{33} 의 치환기가 아릴기인 경우, 즉 화학식 2 중의 X_{17} 및 X_{20} 이 아릴기인 경우에는, 치환기인 아릴기가 주 골격인 벤조인테노크리센 골격에 대하여 직교하는 구조가 형성된다. 이것은 분자 궤도 계산에 의한 구조 최적화를 행했을 때에 시사되는 것이며, 벤조인테노크리센 골격과 아릴기의 수소 원자끼리가 입체 반발하는 것에 기인한 것일 수 있다. 이와 같이, 주 골격에 대해 치환기가 직교함으로써, 분자 간의 회합 등에 의한 농도 소광이 억제되고, 그 결과 고농도의 도핑이 달성될 수 있다.

[0059] 반응식 3에서, 안트라닐산 유도체를 적절히 선택함으로써, X_{34} 내지 X_{37} 에 원하는 치환기를 도입하는 것이 가능하다. 구체적으로, 반응식 3에 의해, 화학식 2 중의 X_{18} 및 X_{19} 에 다양한 치환기를 도입할 수 있다. 또한, X_{35} 및 X_{36} 중 어느 하나가 할로젠 원자인 안트라닐산 유도체를 사용함으로써, 화학식 2 중의 X_{18} 및 X_{19} 중 어느 하나에 할로젠 원자를 도입할 수 있다. 화학식 2 중의 X_{18} 및 X_{19} 중 어느 하나가 할로젠 원자인 경우, 스즈키 커플링 반응에 의해 할로젠 원자가 치환되어 있는 위치에 용이하게 치환기를 도입할 수 있고, 그 결과 다양한 화합물을 합성할 수 있다. 또한, 스즈키 커플링 반응에 의해, 화학식 2 중의 X_{18} 및 X_{19} 중 어느 하나에 치환기를 도입할 때에, 선택한 보론산(boronic acid) 유도체의 유형에 따라서, 발광 효율의 향상 및 농도 소광의 억제 등의 원하는 물성을 얻을 수 있다.

[0060] 또한, 화학식 2 중의 X_{18} 및 X_{19} 중 어느 하나에 치환기를 도입하면, 발광 최대 파장을 비교적 현저히 증가시킬 수 있다. 구체예를 하기 표 3에 나타낸다.

표 3

화합물	구조식	발광 최대 파장
B-1		430 nm
E-25		435 nm
E-13		438 nm

[0061]

[0062] 화학식 2의 화합물 B-1 중의 X_{21} 의 위치에 나프틸기를 도입한 화합물 E-25는 화합물 B-1과 비교하여 약 5nm만큼 증가된 파장을 갖는다. 이에 대해, 화학식 2의 화합물 B-1 중의 X_{18} 위치에 나프틸기보다 에너지 갭이 좁은 페닐기를 도입하면, 8nm만큼 파장이 증가한다. 따라서, 화학식 2 중의 X_{18} 및 X_{19} 중 어느 하나에 치환기를 도입함으로써, X_{21} 의 위치에 치환기를 도입하는 경우보다도 발광 최대 파장을 더욱 크게 증가시킬 수 있다. 따라서,

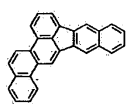
과장을 보다 크게 증가시키기 위해서는, 화학식 2 중의 X_{18} 및 X_{19} 중 어느 하나에 치환기를 도입하는 것이 바람직하다.

[0063] 한편, 반응식 3에서, X_{27} 이 수소 원자인 경우, 반응식 4에 나타내어지는 방법에 따라서 X_{27} 의 위치에 또한 치환기를 도입하는 것이 가능하다. 구체적으로, 보론산 유도체를 적절히 선택함으로써, X_{38} 로 나타내어지는 치환기를 화학식 2 중의 X_{21} 에 도입하는 것이 가능하다. 이 경우, 반응식 4에 나타내어지는 할로젠화 반응은 위치 선택성이 있기 때문에, 위치 치환체의 제거 등이 곤란한 정제를 필요로 하지 않는다. 또한, 할로젠화 반응에 의해 할로젠 원자를 도입한 벤조인테노크리센 화합물은 스즈키 커플링 반응을 사용하여 다양한 보론산 유도체와 반응시킴으로써, 다양한 화합물을 용이하게 합성할 수 있다. 또한, 화학식 2 중의 X_{21} 에 치환기를 도입하면, 치환기의 유형에 따라서 발광 효율의 향상, 농도 소광 억제 등의 원하는 물성을 얻을 수 있다.

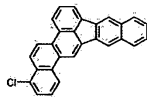
[0064] 또한, 화학식 2 중의 X_{21} 에 아릴기를 도입하면, 주 골격(벤조인테노크리센 골격)의 평면과 치환기(아릴기)의 평면이 동일 평면에 존재하지 않는다. 이것은 분자 궤도 계산에 의한 구조 최적화를 행했을 때에 시사되는 것이며, 벤조인테노크리센 골격과 아릴기의 수소 원자끼리가 입체 반발하는 것에 기인한 것일 수 있다. 이에 의해, 비교적 평면성이 높은 크리스탈 부분 중에서 분자간 회합이 억제되고, 그 결과 이 화합물은 농도 소광이 보다 어려운 재료가 된다.

[0065] 상술한 반응식 1 내지 반응식 4를 거침으로써, 본 발명의 벤조인테노크리센 화합물을 합성할 수 있다. 그러나, 상기 반응식 1 내지 반응식 4는 단지 합성법의 구체예 중 하나이며, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

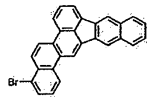
[0066] 이하에, 본 발명의 벤조인테노크리센 화합물의 구체예를 열거한다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.



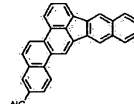
화합물 A-1



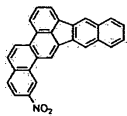
화합물 A-2



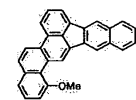
화합물 A-3



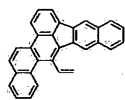
화합물 A-4



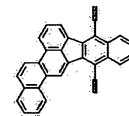
화합물 A-5



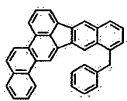
화합물 A-6



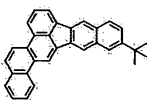
화합물 A-7



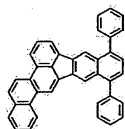
화합물 A-8



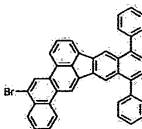
화합물 A-9



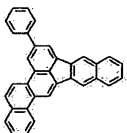
화합물 A-10



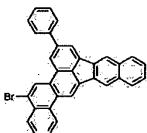
화합물 A-11



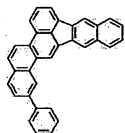
화합물 A-12



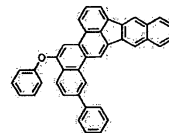
화합물 A-13



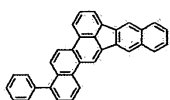
화합물 A-14



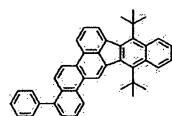
화합물 A-15



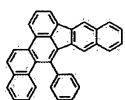
화합물 A-16



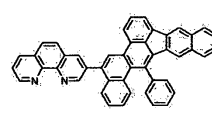
화합물 A-17



화합물 A-18



화합물 A-19



화합물 A-20

[0067]



화합물 B-1



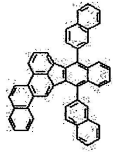
화합물 B-2



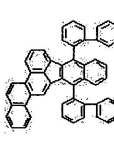
화합물 B-3



화합물 B-4



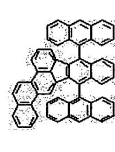
화합물 B-5



화합물 B-6



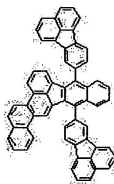
화합물 B-7



화합물 B-8



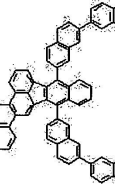
화합물 B-9



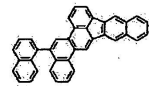
화합물 B-10



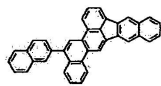
화합물 B-11



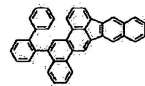
화합물 B-12



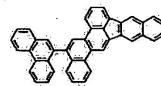
화합물 C-1



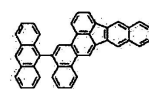
화합물 C-2



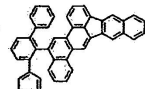
화합물 C-3



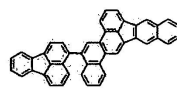
화합물 C-4



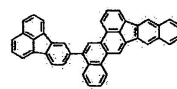
화합물 C-5



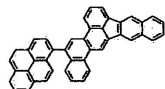
화합물 C-6



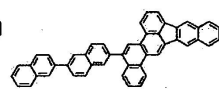
화합물 C-7



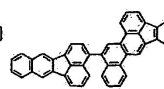
화합물 C-8



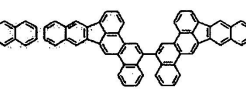
화합물 C-9



화합물 C-10

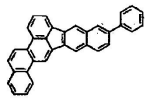


화합물 C-11

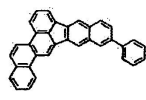


화합물 C-12

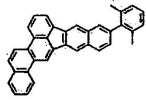
[0068]



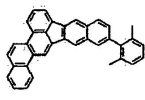
화합물 D-1



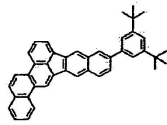
화합물 D-2



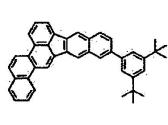
화합물 D-3



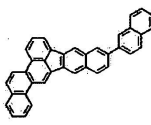
화합물 D-4



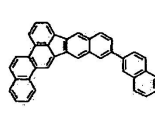
화합물 D-5



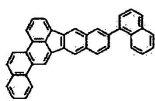
화합물 D-6



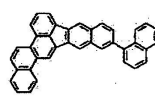
화합물 D-7



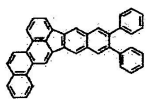
화합물 D-8



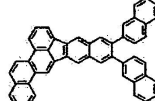
화합물 D-9



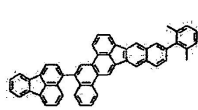
화합물 D-10



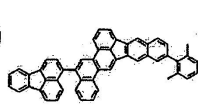
화합물 D-11



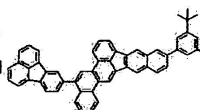
화합물 D-12



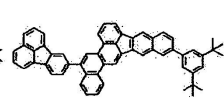
화합물 E-1



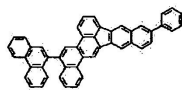
화합물 E-2



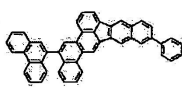
화합물 E-3



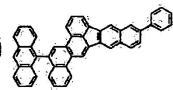
화합물 E-4



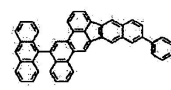
화합물 E-5



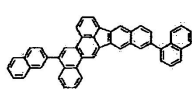
화합물 E-6



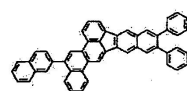
화합물 E-7



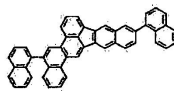
화합물 E-8



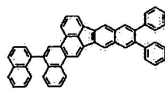
화합물 E-9



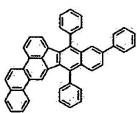
화합물 E-10



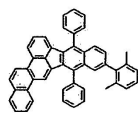
화합물 E-11



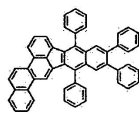
화합물 E-12



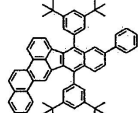
화합물 E-13



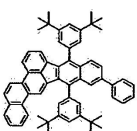
화합물 E-14



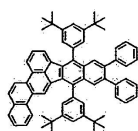
화합물 E-15



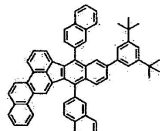
화합물 E-16



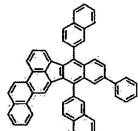
화합물 E-17



화합물 E-18



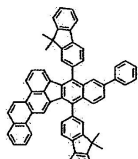
화합물 E-19



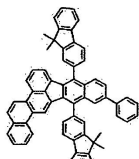
화합물 E-20



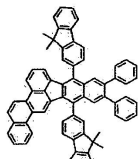
화합물 E-21



화합물 E-22



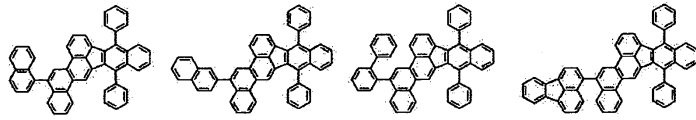
화합물 E-23



화합물 E-24

[0069]

[0070]

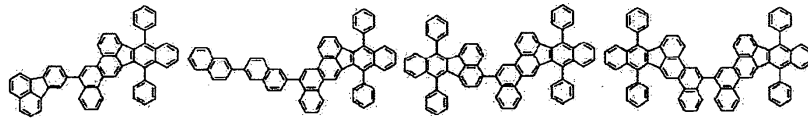


화합물 E-25

화합물 E-26

화합물 E-27

화합물 E-28

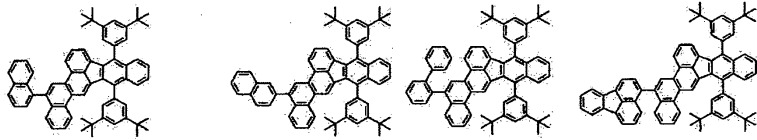


화합물 E-29

화합물 E-30

화합물 E-31

화합물 E-32

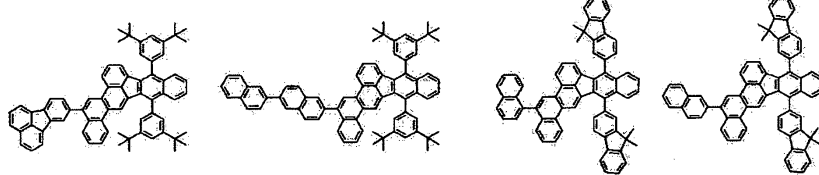


화합물 E-33

화합물 E-34

화합물 E-35

화합물 E-36

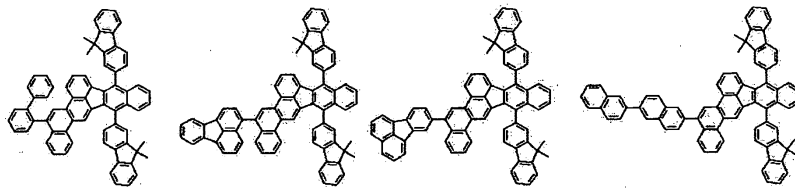


화합물 E-37

화합물 E-38

화합물 E-39

화합물 E-40



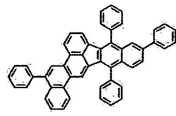
화합물 E-41

화합물 E-42

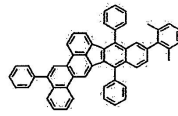
화합물 E-43

화합물 E-44

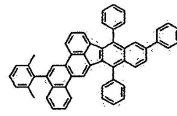
[0071]



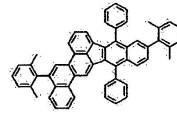
화합물 E-45



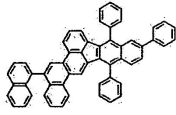
화합물 E-46



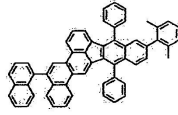
화합물 E-47



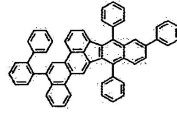
화합물 E-48



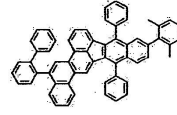
화합물 E-49



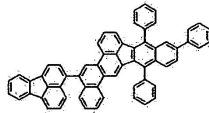
화합물 E-50



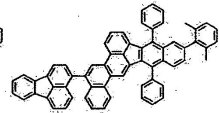
화합물 E-51



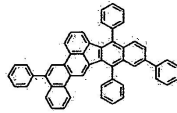
화합물 E-52



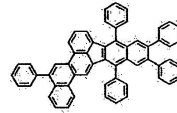
화합물 E-53



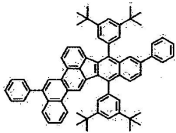
화합물 E-54



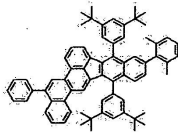
화합물 E-55



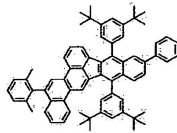
화합물 E-56



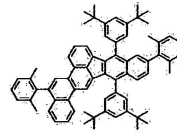
화합물 E-57



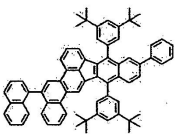
화합물 E-58



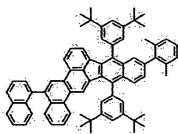
화합물 E-59



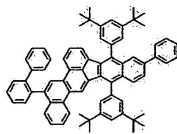
화합물 E-60



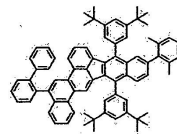
화합물 E-61



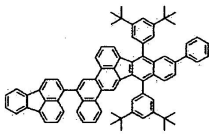
화합물 E-62



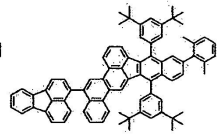
화합물 E-63



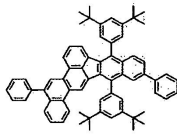
화합물 E-64



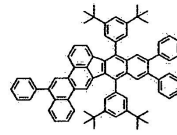
화합물 E-65



화합물 E-66



화합물 E-67



화합물 E-68

[0072]

이어서, 본 발명의 유기 발광 소자에 대해서 상세하게 설명한다.

[0073]

본 발명의 유기 발광 소자는 애노드와 캐소드, 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되는 유기 화합물층을 포함한다.

[0074]

유기 발광 소자의 애노드와 캐소드 사이에 설치되는 유기 화합물층은 단층 또는 복수층일 수 있다.

[0075]

층 구성의 구체예로서, 제1층 구성은 기판, 애노드, 발광층 및 캐소드가 언급된 순서대로 적층되는 구성이다.

[0076]

제2층 구성은 기판, 애노드, 정공 수송층, 전자 수송층 및 캐소드가 언급된 순서대로 적층되는 구성이다. 발광층이 정공 수송층 및 전자 수송층인 경우도 포함된다. 이 경우, 발광은 상기 2층의 계면에서 일어난다.

[0077]

제3층 구성은 기판, 애노드, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 캐소드가 언급된 순서대로 적층되는 구성이다.

[0078]

유기 발광 소자의 일례로서, 도 1에 제3층 구성을 나타낸다. 도 1은 유기 발광 소자(30)를 도시한다. 도면에서, 부호 1은 유리판 등의 기판을 나타내고, 2는 애노드를 나타내고, 5는 정공 수송층을 나타내고, 3은 발광층을 나타내고, 6은 전자 수송층을 나타내고, 4는 캐소드를 나타낸다. 애노드(2)는 예를 들어, 반사층 전극이며, 반사 부재 또는 반사 부재를 갖는 투명 전극으로 형성된다. 애노드(2)가 반사층 전극인 경우에, 캐소드(4)는 예를 들어, 광 추출 전극이다. 이 경우, 캐소드는 ITO 등의 광 투과성 전극이다.

[0079]

- [0080] 본 발명의 벤조인테노크리센 화합물은 상술한 층 구성에서 설치되는 어느 하나의 층에 포함될 수 있다.
- [0081] 본 발명의 벤조인테노크리센 화합물을 사용하는 유기 발광 소자의 구성은 상술한 것에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 다양한 다른 층 구성이 이용가능하며, 전극과 유기 화합물층 사이의 계면에 절연층, 접착층 또는 간섭층이 설치되는 구성, 정공 수송층이 이온화 포텐셜이 상이한 2층으로 이루어지는 구성, 발광층이 적어도 2층을 갖는 적층 구조인 구성 등을 들 수 있다.
- [0082] 한 층에 포함되는 본 발명의 벤조인테노크리센 화합물은 단일 종 또는 복수 종일 수 있다.
- [0083] 상술한 특정한 층 구성에 포함되는 층 중에서, 본 발명의 벤조인테노크리센 화합물은 발광층, 정공 수송층 및 전자 수송층 중 어느 한 층에 포함되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 그것은 발광층에 포함된다.
- [0084] 본 발명의 벤조인테노크리센 화합물이 발광층에 포함되는 경우, 발광층은 본 발명의 벤조인테노크리센 화합물로만 구성될 수 있다. 그러나, 바람직하게는 그것은 호스트 및 게스트로 구성된다. 여기서, 게스트는 발광층 내에서 주된 발광을 담당하는 화합물이다. 호스트는 발광층 내에서 게스트 주위에 매트릭스로서 존재하는 화합물이며, 주로 캐리어의 수송 및 게스트로의 여기 에너지 공여를 담당한다. 발광층이 호스트와 게스트로 구성되는 경우, 본 발명의 벤조인테노크리센 화합물은 바람직하게는 게스트로서 사용된다. 그 결과, 유기 발광 소자의 발광 효율이 향상되고, 장기간 고휘도의 발광을 유지할 수 있다.
- [0085] 또한, 본 발명의 벤조인테노크리센 화합물의 용도는 발광층을 구성하는 재료에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 정공 수송층, 전자 수송층, 정공 블록킹층, 전자 블록킹층, 정공 주입층, 전자 주입층 등의 구성 재료로서 사용할 수 있다.
- [0086] 본 발명의 유기 발광 소자는 특히 발광층의 구성 재료로서, 본 발명의 벤조인테노크리센 화합물을 사용한다. 그러나, 필요에 따라서 당업계에 종래부터 공지된 저분자계 및 고분자계의 정공 수송성 화합물, 발광성 화합물, 전자 수송성 화합물 등도 함께 사용할 수도 있다.
- [0087] 이하에, 이러한 화합물의 예를 든다.
- [0088] 정공 주입 수송성 재료로서는, 애노드로부터의 정공의 용이한 주입에 적합하고, 주입된 정공을 발광층에 수송하는 정공 이동성이 높은 재료가 바람직하다. 정공 주입 수송 성능을 갖는 저분자계 및 고분자계 재료의 예로는, 트리아릴아민 유도체, 페닐렌 디아민 유도체, 스틸벤 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체, 폴리(비닐카르바졸), 폴리(티오펜), 기타 도전성 고분자를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0089] 주로 발광 기능에 관계되는 발광성 재료로서는, 본 발명의 벤조인테노크리센 화합물 이외에, 축합환 화합물(예를 들어, 플루오렌 유도체, 피렌 유도체, 테트라센 유도체, 9,10-디페닐안트라센 유도체, 루브렌 등), 퀴나크리돈 유도체, 쿠마린 유도체, 스틸벤 유도체, 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄 등의 유기알루미늄 착체, 유기베릴륨 착체 및 폴리(페닐렌비닐렌) 유도체, 폴리(플루오렌) 유도체, 폴리(페닐렌) 유도체 등의 고분자 유도체를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0090] 전자 주입 수송성 재료로서는, 캐소드로부터의 전자의 용이한 주입에 적합하고, 주입된 전자를 발광층에 수송할 수 있는 임의의 것을 선택할 수 있으며, 정공 수송성 재료의 캐리어 이동성과의 밸런스 등을 고려하여 선택된다. 전자 주입 수송 성능을 갖는 재료의 예로는, 옥사디아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 피라진 유도체, 트리아졸 유도체, 트리아진 유도체, 퀴놀린 유도체, 퀴녹살린 유도체, 페난트롤린 유도체, 유기알루미늄 착체 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0091] 애노드를 구성하는 재료로서는, 일함수가 가능한 큰 것이 바람직하다. 그 예로는, 금, 백금, 은, 구리, 니켈, 팔라듐, 코발트, 셀레늄, 바나듐, 텅스텐 등의 금속 원소, 또는 이들 원소의 합금, 또는 산화주석, 산화아연, 산화인듐, 산화주석인듐(ITO), 산화인듐아연 등의 금속 산화물을 들 수 있다. 또한, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 등의 도전성 중합체도 사용할 수 있다. 이들의 전극 재료는 단독으로 또는 2종류 이상의 조합으로 사용할 수 있다. 또한, 애노드는 1층 또는 복수 층으로 구성될 수 있다.
- [0092] 한편, 캐소드를 구성하는 재료로서는, 일함수가 가능한 작은 것이 바람직하다. 그 예로는, 리튬 등의 알칼리 금속, 칼슘 등의 알칼리 토금속, 알루미늄, 티타늄, 망간, 은, 납, 크롬 등의 금속 원소를 들 수 있다. 또한, 이들 금속 원소를 조합한 합금도 사용할 수 있다. 예를 들어, 마그네슘-은, 알루미늄-리튬, 알루미늄-마그네슘 등을 사용할 수 있다. 산화주석인듐(ITO) 등의 금속 산화물을 또한 사용할 수 있다. 이들 전극 재료는 단독으로 또는 2종류 이상의 조합으로 사용할 수 있다. 또한, 캐소드는 1층 또는 복수 층으로 구성될 수 있다.

[0093] 본 발명의 유기 발광 소자에서 사용되는 기관으로서 특별히 한정되는 것은 아니지만, 금속제 기관, 세라믹제 기관 등의 불투명성 기관, 또는 유리, 석영, 플라스틱 시트 등의 투명성 기관이 사용될 수 있다. 또한, 기관에 컬러 필터막, 형광 색 변환 필터막, 유전체 반사막 등을 사용하여 발광 광을 제어할 수 있다.

[0094] 또한, 제조한 소자에는 예를 들어, 산소나 수분 등과 소자의 접촉을 방지하는 목적에서 보호층 또는 밀봉층을 설치할 수도 있다. 보호층의 예로는, 다이아몬드 박막, 예를 들어 금속 산화물, 금속 질화물 등의 무기 재료막, 플루오로수지, 폴리에틸렌, 실리콘 수지, 폴리스티렌 수지 등의 고분자막, 광경화성 수지 등을 들 수 있다. 또한, 이 소자는 유리, 기체 불투과성 막, 금속 등에 의해 피복할 수 있고, 적당한 밀봉 수지에 의해 소자 자체를 패키징할 수도 있다.

[0095] 또한, 기관 상에 박막 트랜지스터(TFT)를 제조하고, 여기에 접속하도록 본 발명의 유기 발광 소자를 제조하는 것도 가능하다.

[0096] 또한, 소자의 광 취출 방향에 대해서, 보텀 에미션 구성(즉, 기관측으로부터 광을 취출하는 구성) 및 톱 에미션 구성(즉, 기관측의 반대측으로부터 광을 취출하는 구성) 모두 가능하다.

[0097] 본 발명의 유기 발광 소자에 대해서, 본 발명의 벤조인덴노크리센 화합물을 포함하는 층을 포함한 유기 화합물 층은 이하에 기재된 방법에 의해 형성된다. 일반적으로는, 진공 증착법, 이온화 증착법, 스퍼터링법, 플라즈마 법에 의해, 또는 막 재료를 적당한 용매에 용해시키고 이 용액을 공지된 도포법(예를 들어, 스핀 코팅법, 딥핑법, 캐스트법, LB법, 잉크젯법 등)에 의해 박막을 형성한다. 이 경우, 진공 증착법이나 용액 코팅법에 의해 층을 형성하면, 결정화 등이 일어나기 어렵고 경시 안정성이 우수하다. 또한, 코팅법에 의해 막을 형성하는 경우에는, 적당한 바인더 수지를 추가로 사용하여 막을 형성할 수도 있다.

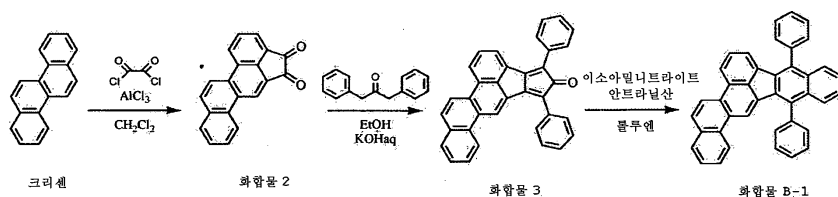
[0098] 상기 바인더 수지의 예로는, 폴리비닐 카르바졸 수지, 폴리카르보네이트 수지, 폴리에스테르 수지, ABS 수지, 아크릴 수지, 폴리이미드 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 요소 수지 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들 바인더 수지는 단독중합체 또는 공중합체의 형태로 사용된다. 또한, 이들은 단독으로 또는 2종류 이상의 조합으로 사용할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 공지된 가소제, 산화 방지제, 자외선 흡수제 등의 첨가제를 바인더 수지와 조합하여 사용할 수 있다.

[0099] [실시예]

[0100] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0101] [실시예 1]

[0102] 예시 화합물 B-1의 합성



[0103]

[0104] (1) 화합물 2의 합성

[0105] 반응 용기에 이하의 시약 및 용매를 투입하였다.

[0106] 크리센: 20.0g(87.6mmol)

[0107] 염화알루미늄: 46.7g(350mmol)

[0108] 디클로로메탄: 400mL

[0109] 이어서, 반응 용기 내를 질소 분위기로 한 후, 반응 용액을 -78℃까지 냉각하고, 이 온도에서 교반하면서 옥살릴 클로라이드 55.6g(438mmol)을 적하하였다. 이어서, 액 온도를 -78℃에서 유지하면서, 반응 용액을 30분간 교반하고, 2시간에 걸쳐 실온까지 가온하였다. 이어서, 4L의 얼음 물에 교반하면서 반응 용액을 투입하고, 얻어진 고체를 여과에 의해 분리하였다. 이어서, 이 고체를 메탄올 100mL에 의해 분산 및 세정하였다. 세정 후,

이 고체를 진공 가열에 의해 건조함으로써, 화합물 2 21.5g(수율: 87%)을 얻었다.

(2) 화합물 3의 합성

반응 용기에 이하의 시약 및 용매를 투입하였다.

화합물 2: 2g(7.1mmol)

1,3-디페닐프로판-2-온: 1.5g(7.1mmol)

에탄올: 100mL

이어서, 반응 용액에 2M 수산화칼륨 수용액 25mL를 적하하였다. 이어서, 반응 용액을 75℃까지 가열하고, 반응 용액을 이 온도에서 2시간 교반하였다. 이어서, 반응 용액을 냉각했을 때에 생성된 침전물을 여과하였다. 이 침전물을 에탄올 및 물에 의해 순차 세정하고, 건조하여 화합물 3 3.2g(7.1mmol)을 얻었다.

(3) 예시 화합물 B-1의 합성

반응 용기에 이하의 시약 및 용매를 투입하였다.

화합물 3: 3g(6.6mmol)

톨루엔: 300mL

안트라닐산: 950mg(6.9mmol)

이소아밀 니트라이트(Isoamyl nitrite): 850 μ l(6.9mmol)

이어서, 반응 용액을 85℃까지 가열하고, 이 온도에서 5시간 교반하였다. 이어서, 반응 용액을 냉각한 후, 1M 염산 수용액, 탄산수소나트륨 수용액, 및 염화나트륨 수용액에 의해 순차적으로 액-액 분리를 행하고, 유기층을 회수하였다. 이 유기층을 황산나트륨에서 건조시킨 후, 용매를 감압하에 증류함으로써 조생성물을 얻었다. 이 조생성물을 칼럼 크로마토그래피(크로마토그래피용 겔: BW300(상품명; 후지 실리시아 케미칼 리미티드(FUJISILYSIA CHEMICAL LTD.)제), 전개 용매: 톨루엔)에 의해 정제하고, 톨루엔에 의해 재결정함으로써, 예시 화합물 B-1 2.7g(3mmol) (수율: 80.0%)을 얻었다.

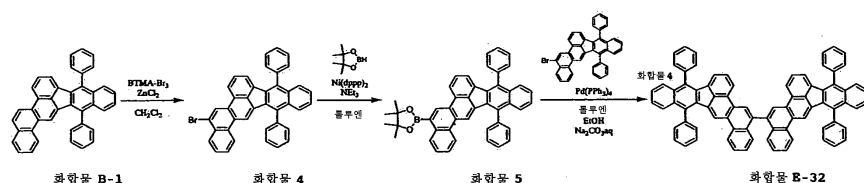
$^1\text{H-NMR}$ 에 따라서 24개의 프로톤을 귀속하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8.57 (d, 1H), 8.43 ppm (d, 1H), 8.03 ppm (d, 1H), 7.95 - 7.90 ppm (m, 2H), 7.87 - 7.80 ppm (m, 4H), 7.78 ppm (t, 1H), 7.72 - 7.54 ppm (m, 10H), 7.50 ppm (t, 1H), 7.47 - 7.40 ppm (m, 2H), 6.73 ppm (d, 1H)

MALDI-TOF MS(매트릭스 지원 이온화-비행 시간형 질량 분석)로부터, $m/z=504$ 의 피크가 얻어지고, 예시 화합물 B-1인 것을 확인하였다.

[실시예 2]

예시 화합물 E-32의 합성



(1) 화합물 4의 합성

반응 용기에 이하의 시약 및 용매를 투입하였다.

화합물 B-1: 1g(2.0mmol)

- [0132] BTMA-Br₃: 0.73g(2.0mmol)
- [0133] 염화아연: 0.3g(2.2mmol)
- [0134] 염화메틸렌: 80mL
- [0135] 이어서, 반응 용액을 실온에서 10시간 교반하였다. 이어서, 아황산나트륨 수용액을 첨가한 후, 물에 의해 액-액 분리를 행하고 유기층을 회수하였다. 이 유기층을 황산나트륨에서 건조시킨 후, 용매를 감압하에 증류함으로써 조생성물을 얻었다. 이 조생성물을 톨루엔에 의해 재결정함으로써, 화합물 4 1.1g(수율: 95.0%)을 얻었다.
- [0136] (2) 화합물 5의 합성
- [0137] 반응 용기에 이하의 시약 및 용매를 투입하였다.
- [0138] 화합물 4: 0.5g(0.86mmol)
- [0139] 톨루엔: 25mL
- [0140] 이어서, 반응 용기 내에 질소 기체를 도입하여 반응계의 내부 분위기를 질소 분위기로 치환한 후, 이하의 시약을 더 첨가하였다.
- [0141] 4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보로레인: 350 μ l(2.6mmol)
- [0142] Ni(dppp)Cl₂: 70mg(0.13mmol)
- [0143] 트리에틸아민: 10mL(4.0mmol)
- [0144] 이어서, 반응 용액을 105℃까지 가열하고, 이 온도에서 8시간 교반하였다. 이어서, 반응 용액을 냉각한 후, 물에 의해 액-액 분리를 행하고 유기층을 회수하였다. 이어서, 이 유기층을 황산나트륨에서 건조시킨 후, 용매를 감압하에 증류함으로써 조생성물을 얻었다. 이 조생성물을 칼럼 크로마토그래피(크로마토그래피용 겔: BW300 (상품명; 후지 실리시아 케미칼 리미티드제); 전개 용매: 헵탄/톨루엔=1/4)로 정제하고, 톨루엔에 의해 재결정함으로써, 화합물 5 0.23g(수율: 41.3%)을 얻었다.
- [0145] (3) 예시 화합물 E-32의 합성
- [0146] 반응 용기에 이하의 시약 및 용매를 투입하였다.
- [0147] 화합물 4: 102mg(0.17mmol)
- [0148] 화합물 5: 100mg(0.16mmol)
- [0149] 톨루엔: 10mL
- [0150] 에탄올: 5mL
- [0151] 2M 탄산나트륨 수용액: 10mL
- [0152] 이어서, 반응 용기 내에 질소 기체를 도입하여 반응계 내부의 분위기를 질소 분위기로 치환한 후, Pd(PPh₃)₄ 8mg을 첨가하였다. 이어서, 반응 용액을 75℃까지 가열하고, 이 온도에서 6시간 교반하였다. 반응 용액을 냉각한 후, 물에 의해 액-액 분리를 행하고 유기층을 회수하였다. 이 유기층을 황산나트륨에서 건조시킨 후, 용매를 감압하에 증류함으로써 조생성물을 얻었다. 이 조생성물을 칼럼 크로마토그래피(크로마토그래피용 겔: BW300 (상품명; 후지 실리시아 케미칼 리미티드제); 전개 용매: 헵탄/톨루엔=1/4)로 정제하고, 톨루엔에 의해 재결정함으로써, 예시 화합물 E-32 90g(0.14mmol) (수율: 69.4%)을 얻었다.

[0153] $^1\text{H-NMR}$ 에 따라서 24개의 프로톤을 귀속하였다.

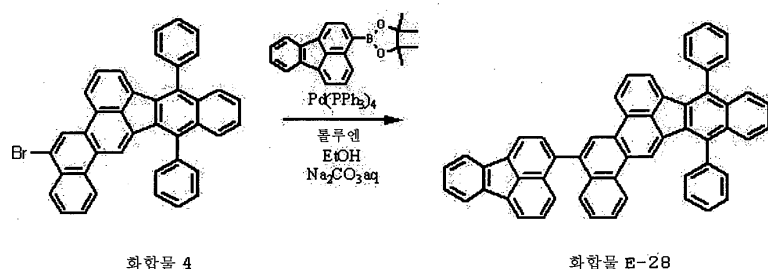
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8.77 (s, 2H), 8.42 ppm (d, 2H),
8.18 ppm (d, 2H), 8.01 ppm (s, 2H), 7.95 - 7.87 ppm (m, 6H),
7.87 - 7.76 ppm (m, 6H), 7.76 - 7.64 ppm (m, 12H), 7.61 ppm
(t, 2H), 7.53 - 7.45 ppm (m, 8H), 7.35 ppm (t, 2H), 6.78
ppm (d, 2H))

[0154]

[0155] MALDI-TOF MS(매트릭스 지원 이온화-비행 시간형 질량 분석)로부터, $m/z=1007$ 의 피크가 얻어지고, 예시 화합물 E-32인 것을 확인하였다.

[0156] [실시예 3]

[0157] 예시 화합물 E-28의 합성



[0158]

[0159] 반응 용기에 이하의 시약 및 용매를 투입하였다.

[0160] 화합물 4: 120mg(0.21mmol)

[0161] 3-플루오란테닐 보론산: 36mg

[0162] 톨루엔: 10mL

[0163] 에탄올: 5mL

[0164] 2M 탄산나트륨 수용액: 10mL

[0165] 이어서, 반응 용기 내에 질소 기체를 도입하여 반응계 내부의 분위기를 질소 분위기로 치환한 후, $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 8mg을 더 첨가하였다.

[0166] 이어서, 반응 용액을 75℃까지 가열하고, 이 온도에서 6시간 교반하였다. 이 반응 용액을 냉각한 후, 물에 의해 액-액 분리를 행하고 유기층을 회수하였다. 이 유기층을 황산나트륨에서 건조시킨 후, 용매를 감압하에 증류함으로써 조생성물을 얻었다. 이 조생성물을 칼럼 크로마토그래피(크로마토그래피용 겔: BW300(상품명; 후지 실리시아 케미칼 리미티드제), 전개 용매: 헵탄/톨루엔=1/4)로 정제하고, 톨루엔에 의해 재결정함으로써, 예시 화합물 E-28 90g(0.14mmol) (수율: 69.4%)을 얻었다.

[0167] $^1\text{H-NMR}$ 에 따라서 24개의 프로톤을 귀속하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8.70 (s, 1H), 8.42 ppm (d, 1H),
8.18 ppm (d, 1H), 8.12 ppm (s, 1H), 8.05 - 7.93 ppm (m, 4H),
7.93 - 7.86 ppm (m, 3H), 7.86 - 7.61 ppm (m, 12H), 7.53 -
7.40 ppm (m, 8H), 6.78 ppm (d, 1H)

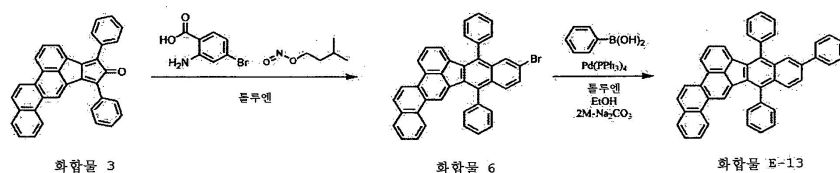
[0168]

[0169]

[0170] MALDI-TOF MS(매트릭스 지원 이온화-비행 시간형 질량 분석)로부터, $m/z=630$ 의 피크가 얻어지고, 예시 화합물 E-28인 것을 확인하였다.

[0171] [실시예 4]

[0172] 예시 화합물 E-13의 합성



[0173]

[0174] (1) 화합물 6의 합성

[0175] 반응 용기에 이하의 시약 및 용매를 투입하였다.

[0176] 화합물 3: 4g(8.8mmol)

[0177] 톨루엔: 400mL

[0178] 4-브로모안트라닐산: 1890mg(8.8mmol)

[0179] 이소아밀 니트라이트: 1030mg(8.8mmol)

[0180] 이어서, 반응 용액을 85℃까지 가열하고, 이 온도에서 4시간 교반하였다. 이 반응 용액을 냉각한 후, 1M 염산 수용액, 탄산수소나트륨 수용액, 및 염화나트륨 수용액으로 순차적으로 액-액 분리를 행하고 유기층을 회수하였다. 이 유기층을 황산나트륨에서 건조시킨 후, 용매를 감압하에 증류함으로써 조생성물을 얻었다. 이 조생성물을 칼럼 크로마토그래피(크로마토그래피용 겔: BW300(상품명; 후지 실리시아 케미칼 리미티드제); 전개 용매: 톨루엔)로 정제하고, 톨루엔에 의해 재결정함으로써, 화합물 6 3.1g(5.3mmol) (수율: 60.2%)을 얻었다.

[0181] MALDI-TOF MS(매트릭스 지원 이온화-비행 시간형 질량 분석)로부터, m/z=584의 피크가 얻어지고, 화합물 6인 것을 확인하였다.

[0182] (2) 예시 화합물 E-13의 합성

[0183] 반응 용기에 이하의 시약 및 용매를 투입하였다.

[0184] 화합물 6: 500mg(0.86mmol)

[0185] 페닐 보론산: 125mg(1.03mmol)

[0186] 톨루엔: 30mL

[0187] 에탄올: 15mL

[0188] 2M 탄산나트륨 수용액: 30mL

[0189] 이어서, 반응계 내부의 분위기를 질소 분위기로 치환한 후, Pd(PPh₃)₄ 50mg을 첨가하였다. 이어서, 반응 용액을 85℃까지 가열하고, 이 온도에서 6시간 교반하였다. 반응 용액을 냉각한 후, 물로 액-액 분리를 행하고 유기층을 회수하였다. 이 유기층을 황산나트륨에서 건조시킨 후, 용매를 감압하에 증류함으로써 조생성물을 얻었다. 이 조생성물을 칼럼 크로마토그래피(크로마토그래피용 겔: BW300(상품명; 후지 실리시아 케미칼 리미티드제); 전개 용매: 헵탄/톨루엔=1/4)로 정제하고, 톨루엔에 의해 재결정함으로써, 화합물 E-13 441g(0.76mmol) (수율: 88.3%)을 얻었다.

[0190] ¹H-NMR에 따라서 24개의 프로톤을 귀속하였다.

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.59 (d, 1H), 8.45 ppm (d, 1H), 8.03 ppm (d, 1H), 7.97 - 7.91 ppm (m, 2H), 7.90 - 7.82 ppm (m, 5H), 7.76 - 7.54 ppm (m, 13H), 7.51 ppm (t, 1H), 7.45 - 7.37 ppm (m, 2H), 7.37 - 7.31 ppm (m, 1H), 6.75 ppm (d, 1H)

[0191]

[0192] MALDI-TOF MS(매트릭스 지원 이온화-비행 시간형 질량 분석)로부터, m/z=581의 피크가 얻어지고, 예시 화합물

E-13인 것을 확인하였다.

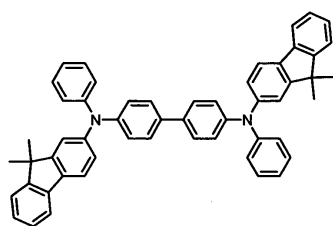
[실시예 5]

도 1에 도시된 제3층 구성에서 기재된 바와 같은 층 구성을 갖는 유기 발광 소자를 이하의 방법에 따라 제조하였다.

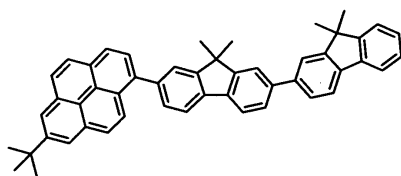
유리 기판 상에 스퍼터링법을 사용하여 산화주석인듐(ITO)막을 형성함으로서, 애노드를 형성하였다. 애노드(2)의 막 두께는 120nm이었다. 이어서, ITO 전극이 형성된 기판을, 아세톤 및 이소프로필 알코올(IPA)로 순차적으로 초음파 세정하고, 계속해서 IPA로 끓음 세정하였다. 이 기판을 건조시킨 후에, UV/오존으로 세정하였다. 상술된 방법에 따라 처리한 기판을 투명 도전성 지지 기판으로서 사용하였다.

이어서, 하기에 나타내어지는 화합물 7과 클로로포름을 서로 혼합하여, 농도 0.1중량%의 클로로포름 용액을 제조하였다. 이어서, 애노드에 이어서 얻어진 클로로포름 용액을 적하 및 코팅하고, 스핀 코팅법에 의해 막을 형성하여 정공 수송층을 형성하였다. 이때, 정공 수송층의 두께는 20nm이었다.

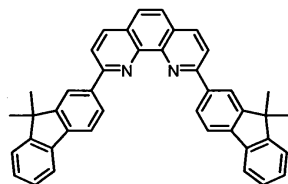
이어서, 정공 수송층까지를 포함하여 형성된 층을 갖는 기판을 진공 챔버에 이동시켰다. 진공 챔버 내부의 압력을 10^{-5} Pa로 조정 한 후에, 저항 가열에 의한 진공 증착에 의해, 정공 수송층 상에 유기 화합물층 및 전극층을 연속 막 형성하였다. 구체적으로는, 호스트인 하기에 나타내어지는 화합물 8과 게스트인 예시 화합물 E-28을 중량 농도비가 95 내지 5가 되도록 공증착하여 발광층을 형성하였다. 이때, 발광층의 막 두께는 20nm이었다. 그 후, 하기에 나타내어지는 화합물 8의 막을 형성하여 전자 수송층을 형성하였다. 이때, 전자 수송층의 막 두께는 40nm이었다. 이어서, LiF 막 형성을 행하여 제1 금속 전극층을 형성하였다. 이때, 제1 금속 전극층의 막 두께는 0.5nm이었다. 이어서, Al 막 형성을 행하여 제2 금속 전극층을 형성하였다. 이때, 제2 금속 전극층의 막 두께는 150nm이었다. 그 결과, 유기 발광 소자를 얻었다.



화합물 7



화합물 8



화합물 9

이어서, 이렇게 얻어진 유기 발광 소자의 특성을 측정하고 평가하였다. 구체적으로는, 소자의 전류/전압 특성을 피코-앰프(Pico-Amp) 계량기 4140B(휴렛-팩커드 디벨로프먼트 캄파니 엘.피.(Hewlett-Packard Development Company L.P.)제)를 사용하여 측정하고, 소자의 발광 휘도는 BM7(탐콘 코포레이션(TOPCON CORPORATION)제)로 측정하였다. 측정 결과, 본 실시예의 유기 발광 소자는 발광 휘도가 2000cd/m^2 일 때, CIE 표준 표색계(색도 좌표)가 (x, y)=(0.140, 0.189)인 청색 발광을 나타낸다는 것을 발견하였다. 또한, 발광 효율은 6.9cd/A 이며, 외부 양자 수율은 4.8%이었다. 또한, 이 소자에 질소 분위기하에서 100시간 연속하여 전압을 인가하는 경우에,

양호한 발광이 연속적으로 확인되었다.

[실시예 6 내지 14]

발광층의 호스트 및 게스트, 및 이들의 중량 혼합비를 하기 표 4에 나타내는 대로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 5에서와 동일한 방법에 따라서 유기 발광 소자를 제조하였다. 얻어진 소자에 대해서, 실시예 5와 동일한 방식으로 평가를 행하였다. 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

	발광층		CIE 표준 표색계		발광 효율	외부 양자 수율
	호스트	게스트	x	y	[cd/A]	[%]
실시예 6	화합물 8 (95 중량%)	E-30 (5 중량%)	0.140	0.172	7.3	5.5
실시예 7	화합물 8 (90 중량%)	E-30 (10 중량%)	0.141	0.190	7.6	5.5
실시예 8	화합물 8 (95 중량%)	E-28 (5 중량%)	0.140	0.189	6.9	4.8
실시예 9	화합물 8 (95 중량%)	E-36 (5 중량%)	0.140	0.189	6.5	4.6
실시예 10	화합물 8 (90 중량%)	E-36 (10 중량%)	0.141	0.215	8.1	5.3
실시예 11	화합물 8 (95 중량%)	B-7 (5 중량%)	0.144	0.126	5.1	4.7
실시예 12	화합물 8 (90 중량%)	B-7 (10 중량%)	0.145	0.138	4.3	3.7
실시예 13	화합물 8 (95 중량%)	E-25 (5 중량%)	0.143	0.121	5.2	5.0
실시예 14	화합물 8 (90 중량%)	E-25 (10 중량%)	0.142	0.124	5.2	4.9

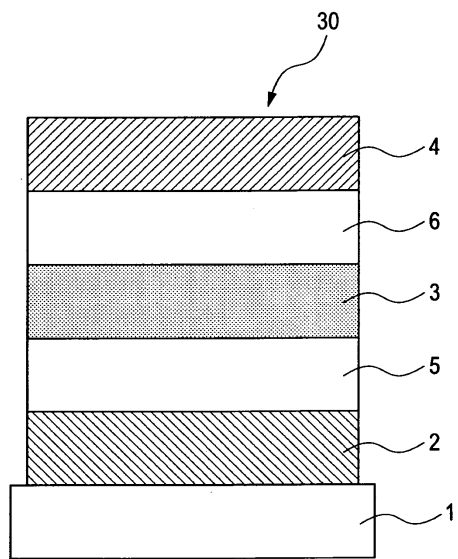
상기 표 4에 나타난 바와 같이, 실시예 6 내지 14에 따라서 제조한 유기 발광 소자는 모두 청색의 발광을 나타내었다. 또한, 소자 각각에 질소 분위기하에서 100시간 연속하여 전압을 인가하는 경우, 양호한 발광이 연속적으로 확인되었다.

본 발명은 대표적인 실시양태를 참조로 기재되었지만, 본 발명은 개시된 대표적인 실시양태에 제한되지 않는 것으로 이해해야 한다. 하기 특허청구범위의 범주는 이러한 모든 변형 및 등가 구조 및 기능을 포함하도록 최대한 넓은 범위로 해석되어야 한다.

본 출원은 2008년 12월 10일자 출원된 일본 특허 출원 제2008-314391호의 이익을 주장하는 것이며, 그 전문은 본원에 참조로 포함되는 것이다.

도면

도면1



专利名称(译)	苯偶姻腺苷化合物和使用其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020110101181A	公开(公告)日	2011-09-15
申请号	KR1020117015300	申请日	2009-11-27
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能sikki有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	佳能sikki有限公司		
[标]发明人	NISHIURA CHIAKI 니시우라지아끼 KAMATANI JUN 가마따니준 TOMONO HIROYUKI 도모노히로유키		
发明人	니시우라지아끼 가마따니준 도모노히로유키		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07C13/62		
CPC分类号	H01L51/0057 H05B33/14 C07C2103/54 C07C13/62 C07C25/22 C07C205/06 C07C2603/54 C07D471/04 C09K11/06 C09K2211/1011 H01L51/0056 H01L51/5036		
代理人(译)	Jangsugil Bakchungbeom		
优先权	2008314391 2008-12-10 JP		
其他公开文献	KR101392567B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的有机发光装置具有高效率，高亮度，良好的亮度和优异的耐久性。有机发光器件包括阳极和阴极，以及设置在阳极和阴极之间的有机化合物层，其中至少一层有机化合物层包括至少一种由式1表示的苯偶姻腺嘌呤化合物。 式1 (其中X 1至X 16各自独立地表示氢原子，卤素原子，氰基，硝基，取代或未取代的烷基，取代或未取代的烷氧基，取代或未取代的烯基，取代或未取代的芳烷基，取代的氨基，取代或未取代的芳基，取代或未取代的杂环基，或取代或未取代的芳氧基)

