



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년09월04일
 (11) 등록번호 10-0856990
 (24) 등록일자 2008년08월29일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0050903(분할)
 (22) 출원일자 2008년05월30일
 심사청구일자 2008년05월30일
 (65) 공개번호 10-2008-0064099
 (43) 공개일자 2008년07월08일
 (62) 원출원 특허 10-2002-0022535
 원출원일자 2002년04월24일
 심사청구일자 2007년01월31일

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00127311 2001년04월25일 일본(JP)
 JP-P-2001-00158325 2001년05월28일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

일본공개특허공보11-043491호

전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자

도레이 가부시끼가이샤

일본 103 도쿄도 주오구 니혼바시 무로마찌 2쵸메 1방 1고

(72) 발명자

무라세, 세이찌로

일본 520-0842 시가켄 오쓰시 소노야마 2쵸메 13방 1고 도레이후꾸엔료 씨 322

도미나가, 쥬요시

일본 520-2152 시가켄 오쓰시 쓰끼노와 3쵸메 57방 1고 203고시쯔

고하마, 아끼라

일본 520-0834 시가켄 오쓰시 고텐하마 19방 34고

(74) 대리인

위혜숙, 주성민

심사관 : 오세주

(54) 피로메텐 금속 착체, 그것을 이용한 발광 소자 재료 및 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 형광 색소로서 유용한 피로메텐 금속 착체 및 그것을 이용한 발광 소자에 관한 것이다.

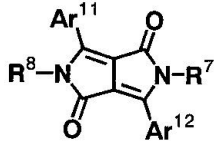
또한 본 발명은 양극과 음극 사이에 발광 물질이 존재하고, 전기 에너지에 의해 발광하는 소자로서, 이 소자는 580 nm 이상 720 nm 이하의 발광 피크 파장에서 발광하고 디케토피롤로[3,4-c]피롤 유도체와 형광 피크 파장이 580 nm 이상 720 nm 이하인 유기 형광 물질, 또는 피로메텐 금속 착체를 함유하는 발광 소자 재료 중 1종 이상을 갖는 발광 소자이다.

특허청구의 범위

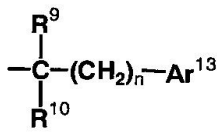
청구항 1

음극과 양극 사이에 발광 물질이 존재하고 전기 에너지에 의해 발광하는 소자로서, 상기 소자가 580 nm 이상 720 nm 이하의 발광 피크 파장에서 발광하며, 화학식 3으로 표시되는 디케토피롤로[3,4-c]피롤 유도체와 형광 피크 파장이 580 nm 이상 720 nm 이하인 유기 형광 물질을 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

<화학식 3>



[식 중, R⁷ 및 R⁸은 동일하거나 상이할 수도 있고, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 화학식 4



(식 중, R⁹ 및 R¹⁰은 동일하거나 상이할 수도 있고, 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 비치환 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 치환된 페닐기로부터 선택되고; Ar¹³은 알킬기, 알콕시기, 할로젠, 페닐기로부터 선택된 치환기를 갖는 페닐기, 나프틸기로부터 선택되고; n은 0 내지 4의 정수를 나타냄)에서 선택되고; Ar¹¹ 및 Ar¹²는 동일하거나 상이할 수도 있고, 페닐기, 나프틸기, 스티릴기, 카르바졸릴기로부터 선택됨].

청구항 2

제1항에 있어서, 발광 물질이 적어도 발광 재료, 정공 수송 재료 및 전자 수송 재료를 포함하며, 발광 재료가 디케토피롤로[3,4-c]피롤 유도체와 유기 형광 물질인 발광 소자.

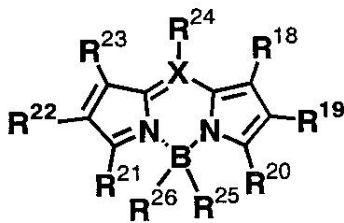
청구항 3

제2항에 있어서, 디케토피롤로[3,4-c]피롤 유도체가 호스트 재료이고 유기 형광 물질이 도판트 재료인 발광 소자.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 형광 물질이 화학식 6으로 표시되는 피로메텐 금속 착체인 발광 소자.

<화학식 6>

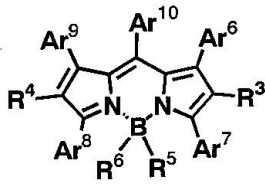


식 중, R¹⁸ 내지 R²⁴ 중 하나 이상은 방향족 환을 포함하거나 또는 인접 치환기와의 사이에 축합 방향족 환을 형성하고, 나머지 치환기와 R²⁵, R²⁶는 수소, 알킬기, 아릴기, 헤테로시클릭기, 할로젠, 인접 치환기와의 사이에 형성되는 축합 환 및 지방족 환으로부터 선택되고; X는 탄소이다.

청구항 5

제4항에 있어서, 피로메텐 금속 착체가 화학식 2로 표시되는 발광 소자.

<화학식 2>



R³ 및 R⁴은 동일하거나 상이할 수도 있고, 수소, 알킬기, 아릴기, 및 헤테로시클릭기 중으로부터 선택되고; R⁵ 및 R⁶은 동일하거나 상이할 수도 있고, 불소 또는 페닐기로부터 선택되며, Ar⁶ 내지 Ar¹⁰은 아릴기를 나타낸다.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 형광 색소로서 유용한 피로메텐 금속 착체 및 그것을 이용한 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 음극에서 주입된 전자와 양극에서 주입된 정공 (positive hole)이 양쪽 극 사이에 놓인 유기 형광체 내에서 재결합할 때 발광하게 되는 유기 적층 박막 발광 소자에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 이 소자는 박형, 저구동 전압하에서의 고휘도 발광 및 형광 재료의 선택에 따른 다색 발광을 특징으로 하여 주목을 끌고 있다.
- <3> 이 연구는 코닥사의 탕(C.W.Tang) 등이 유기 적층 박막 소자가 고휘도로 발광함을 밝힌 이래(Appl. Phys. Lett. 51(12) 21. p. 913, 1987), 많은 연구 기관들이 검토를 행하고 있다. 코닥사의 연구 그룹이 제시한 유기 적층 박막 발광 소자의 대표적인 구성은 ITO 유리 기판상에 정공 수송성의 디아민 화합물, 발광층인 8-히드록시퀴놀린알루미늄, 그리고 음극으로서 Mg:Ag를 차례대로 설치한 것으로, 10 V 정도의 구동 전압으로 1,000 cd/m²의 녹색 발광이 가능하였다. 현재의 유기 적층 박막 발광 소자는 상기 소자 구성 요소 외에 전자 수송층을 설치하는 등 구성을 달리 하고 있는 것도 있다.
- <4> 다색 발광 중에서는 녹색 발광 재료의 연구가 활발하게 진행되고 있고, 현재 적색 발광 재료와 청색 발광 재료에서 내구성이 우수하고 만족스러운 휘도와 색 순도 특성을 갖는 것이 요망되고 있고, 특성 향상을 목표로 예의 연구가 거듭되고 있다.
- <5> 적색 발광 재료로서는 비스(디이소프로필페닐)페릴렌 등의 페릴렌계, 페리논계, 포르피린계, Eu 착체(Chem. Lett., 1267(1991))등을 들 수 있다.
- <6> 또한, 적색 발광을 얻는 방법으로서, 호스트 재료 중에 미량의 적색 형광 재료를 도판트 (dopant) 재료로서 혼합시키는 방법도 검토되고 있다. 호스트 재료로서는, 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄 착체를 비롯하여 퀴놀리놀 유도체의 금속 착체, 비스(10-벤조퀴놀리놀레이트)베릴륨 착체, 디아릴부타디엔 유도체, 스틸벤 유도체, 벤즈옥사졸 유도체, 벤조티아졸 유도체 등을 들 수 있고, 이들 중에 도판트 재료로서 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란, 금속 프탈로시아닌(MgPc, AlPcCl 등) 화합물, 스쿠아릴륨 (squarylium) 화합물, 비올란트론 (violanthrone) 화합물을 존재시킴으로써 적색 발광을 얻어냈다.
- <7> 그러나, 종래의 기술에 사용되는 발광 재료(호스트 재료 및 도판트 재료)는, 발광 효율이 낮고 소비 전력이 높지만 내구성이 낮고 소자 수명이 짧은 것이 많고, 또한 용액 상태에서는 강한 형광 강도를 갖고 있어도 박막 상태에서는 농도 소광이나 여기 복합체 (exiplex) 또는 여기 이합체 (eximer) 형성에 의해 형광 강도가 현저하게 감소하고 발광 소자에 적용하였을 때에 고휘도 발광이 얻어지지 않는 것이 많았다. 특히 적색 발광 재료(호스트 재료 및 도판트 재료)에 대해서는 색순도와 휘도가 양립된 것이 매우 적은 것이 큰 문제이었다.
- <8> 또한, 디케토피롤로[3,4-c]피롤 유도체와 형광 피크 파장이 580 nm 이상 720 nm 이하인 유기 형광 물질을 사용

하여 적색 발광을 얻은 예로 일본 특허 공개 2000-208270호 공보가 있지만 고휘도의 발광은 얻어지고 있지 않다.

발명의 내용

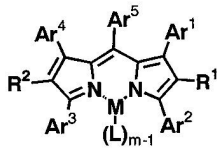
해결 하고자하는 과제

<9> 본 발명은 이러한 종래 기술의 문제를 해결하여, 발광 효율이 높고 색순도가 우수한 발광 소자를 가능하게 하는 신규 피로메텐 금속 착체 및 그것을 이용한 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

과제 해결수단

<10> 하기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 피로메텐 금속 착체에 대해서 상세하게 설명한다.

화학식 1



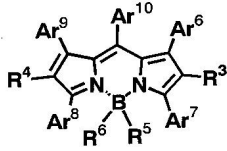
<11>

<12> 여기에서, R¹, R² 및 L은 동일하거나 상이할 수도 있고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알킬닐기, 수산기, 머캅토기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로시클릭기, 할로젠, 할로알칸, 할로알켄, 할로알킨, 시아노기, 알데히드기, 카르보닐기, 카르복실기, 에스테르기, 카르바모일기, 아미노기, 니트로기, 실릴기, 실록사닐기, 인접 치환기와의 사이에 형성되는 축합 환 및 지방족 환 중에서 선택되고, M은 m개의 금속을 나타내고, 붕소, 베릴륨, 마그네슘, 크롬, 철, 니켈, 구리, 아연, 백금으로부터 선택되는 1종 이상이며, Ar¹ 내지 Ar⁵는 아릴기를 나타낸다.

<13> 이들 치환기 중, 알킬기란 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 포화 지방족 탄화수소기를 나타내고, 시클로알킬기란 예를 들어 시클로프로필, 시클로헥실, 노르보르닐, 아다만틸 등의 포화 치환식 탄화수소기를 나타낸다. 아랄킬기란 예를 들면 벤질기, 페닐에틸기 등의 지방족 탄화수소를 지닌 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 알케닐기란 예를 들면 비닐기, 알릴기, 부타디에닐기 등의 이중 결합을 포함하는 불포화 지방족 탄화수소기를 나타낸다. 시클로알케닐기란 예를 들면 시클로펜타디에닐기, 시클로헥사디에닐기, 시클로헥센기 등의 이중 결합을 포함하는 불포화 치환식 탄화수소기를 나타낸다. 알킬닐기란 예를 들면, 아세틸레닐기 등의 3중 결합을 포함하는 불포화 지방족 탄화수소기를 나타낸다. 알콕시기란 예를 들면 메톡시기 등의 에테르 결합을 통해 결합되는 지방족 탄화수소기를 나타낸다. 알킬티오기란 알콕시기의 에테르 결합에 있는 산소 원자가 황 원자로 치환된 것이다. 아릴에테르기란 예를 들면 페녹시기 등의 에테르 결합을 지닌 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 아릴티오에테르기란 아릴에테르기의 에테르 결합에 있는 산소 원자가 황 원자로 치환된 것이다. 또한, 아릴기란 예를 들면 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 페난트릴기, 디페닐기, 피레닐기 등의 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 헤테로시클릭기란 예를 들면 푸릴기, 티에닐기, 옥사졸릴기, 피리딜기, 퀴놀릴기, 카르바졸릴기 등의 탄소 이외의 원자를 갖는 환상 구조기를 나타낸다. 할로젠이란 불소, 염소, 브롬, 요오드를 나타낸다. 할로알칸, 할로알켄, 할로알킨이란 예를 들면 트리플루오로메틸기 등의 상술된 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기 중 일부 또는 전부가 상술된 할로젠으로 치환된 것을 나타낸다. 알데히드기, 카르보닐기, 에스테르기, 카르바모일기, 아미노기로는 지방족 탄화수소, 치환식 탄화수소, 방향족 탄화수소, 헤테로시클릭 등으로 치환된 것도 포함한다. 실릴기란 예를 들면 트리메틸실릴기 등의 규소 화합물기를 나타낸다. 실록사닐기란 예를 들면 트리메틸실록사닐기 등의 에테르 결합을 통해 결합되는 규소 화합물기를 나타낸다. 상기 중 어느 한 치환기는 비치환기이거나 치환될 수도 있다. 또한 인접 치환기와의 사이에 형성되는 축합 환 또는 지방족 환도 비치환되거나 치환될 수도 있다.

<14> 또한, 화학식 1로 표시되는 금속 착체 중에서도 하기 화학식 2의 붕소 착체의 형광 양자 수율이 높다.

화학식 2



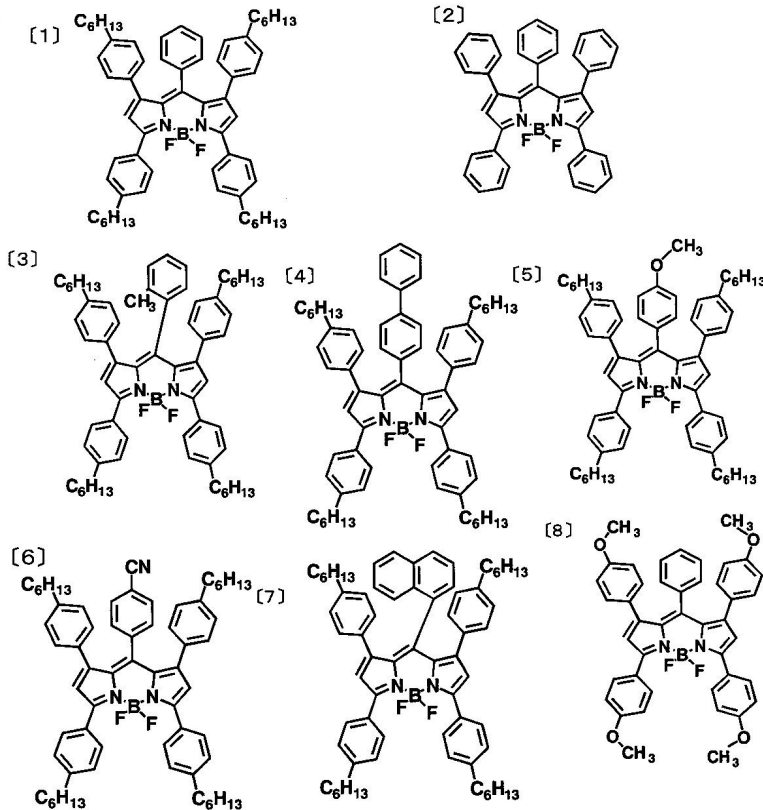
<15>

<16>

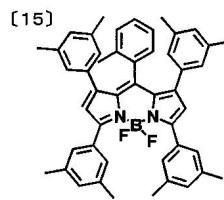
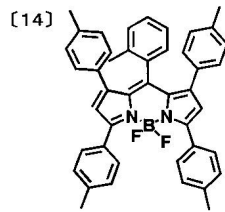
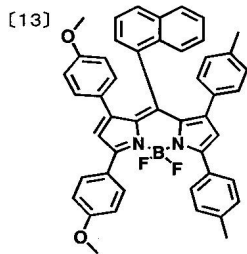
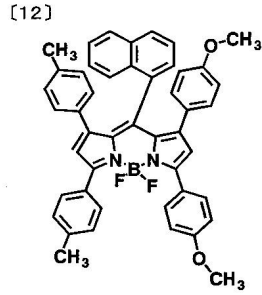
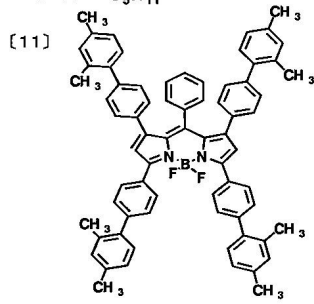
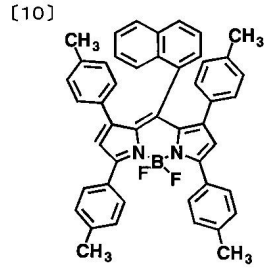
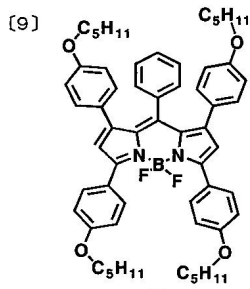
여기에서, R³ 내지 R⁶은 동일하거나 상이할 수도 있고, 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 수산기, 머캡토기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로시클릭기, 할로젠, 할로알칸, 할로알켄, 할로알킨, 시아노기, 알데히드기, 카르보닐기, 카르복실기, 에스테르기, 카르바모일기, 아미노기, 니트로기, 실릴기, 실록사닐기, 인접 치환기와의 사이에 형성되는 축합 환 및 지방족 환 중으로부터 선택되고, Ar⁶ 내지 Ar¹⁰은 아릴기를 나타내며, 이들 치환기의 설명은 상기 화학식 1의 설명과 동일하다.

<17>

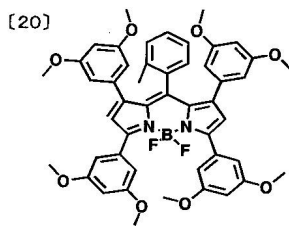
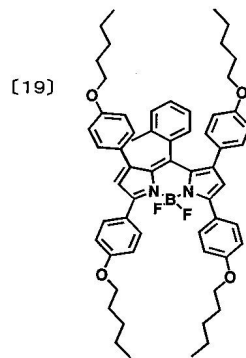
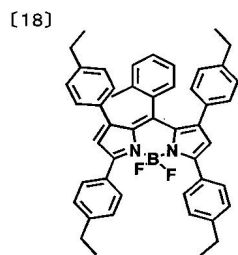
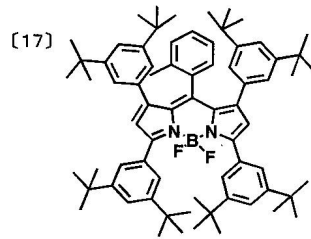
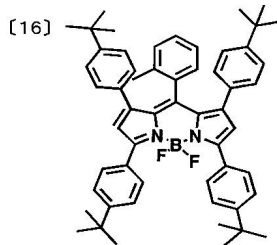
상기 화학식 1의 Ar¹ 내지 Ar⁴ 중 하나 이상, 상기 화학식 2의 Ar⁶ 내지 Ar⁹ 중 하나 이상이 탄소수 4 이상의 알킬기로 치환되어 있으면, 박막 중에서의 분산성이 향상되어 고휘도 발광을 얻을 수 있다. 또한 재료를 입수하기 용이한 점 및 합성의 용이함을 고려하여 상기 화학식 2의 R⁵ 및 R⁶은 동시에 불소인 것이 바람직하다. 상기와 같은 피로메텐 금속 착체로서 구체적으로는 이하와 같은 화합물을 들 수 있다.



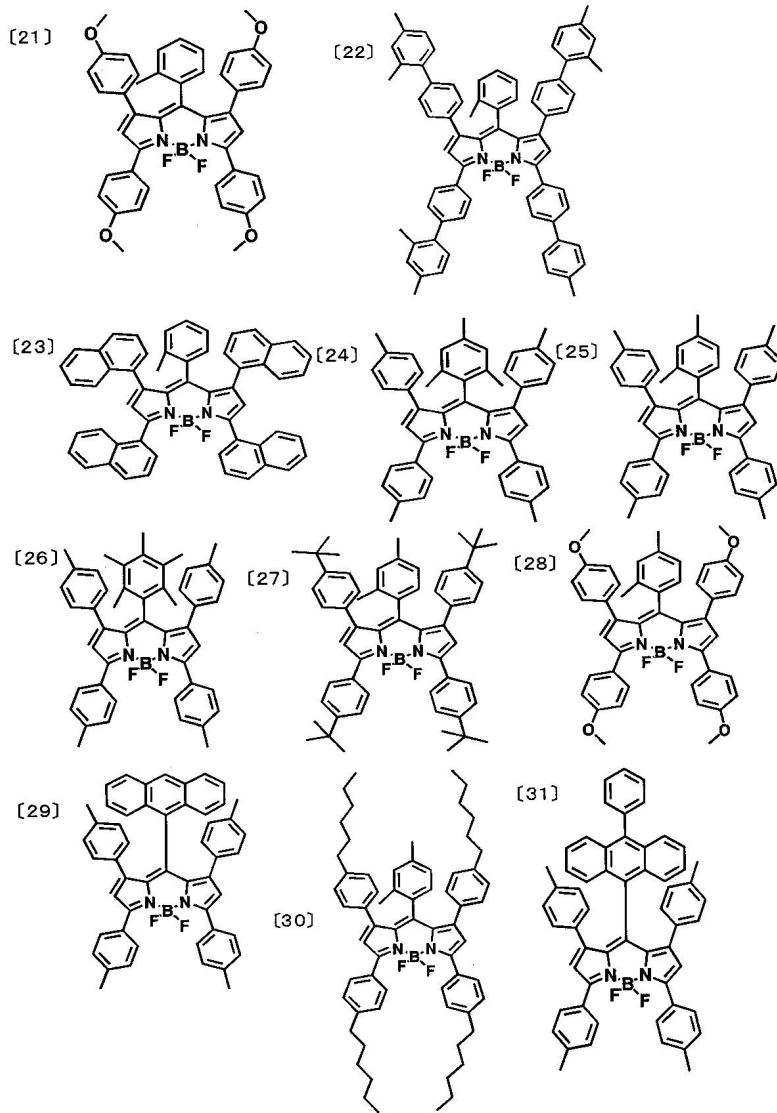
<18>

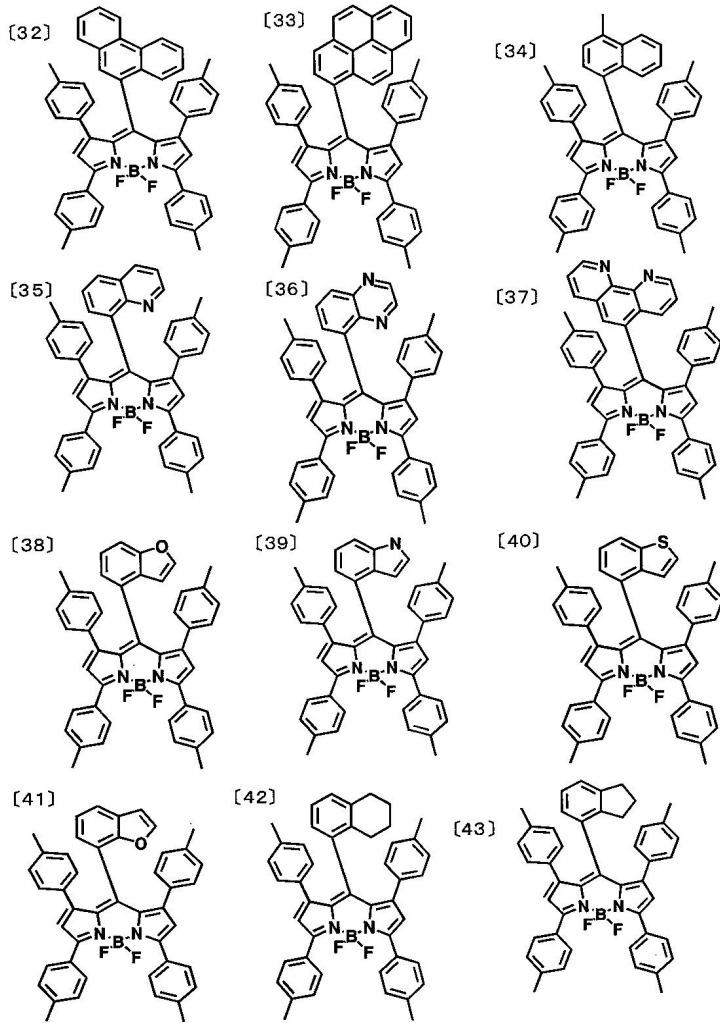


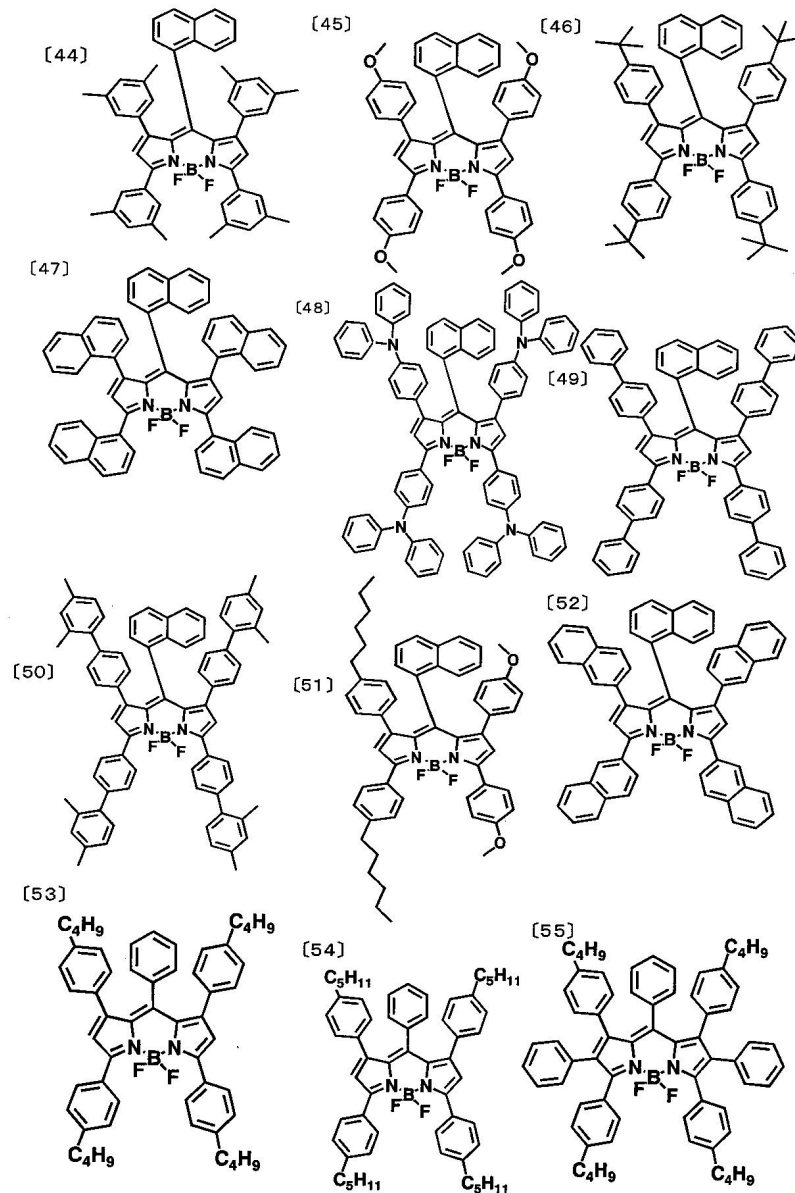
<19>

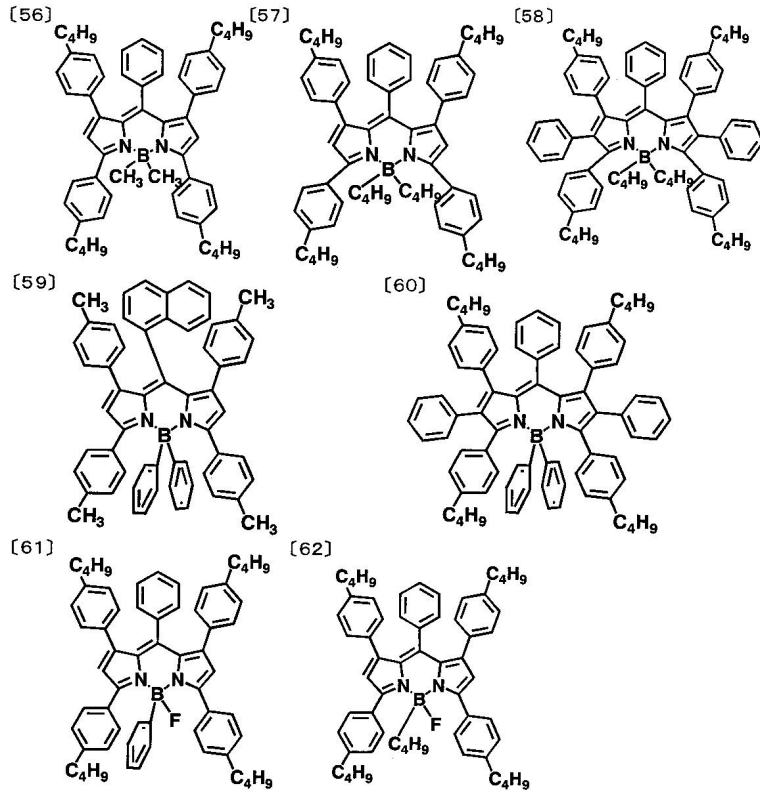


<20>







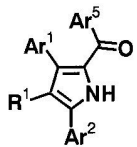


<24>

<25> 본 발명의 피로메텐 금속 착체는 예를 들어 이하의 방법으로 제조할 수 있다.

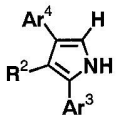
<26> 하기 화학식 7로 표시되는 화합물과 화학식 8로 표시되는 화합물을 옥시 염화인 존재 하에서 1,2-디클로로에탄 중에서 가열한 후, 하기 화학식 9로 표시되는 화합물을 트리에틸아민 존재하에 1,2-디클로로에탄 중에서 반응시킴으로써 화학식 1의 금속 착체를 얻을 수 있다.

화학식 7



<27>

화학식 8



<28>

화학식 9



<29>

<30> 여기에서, Ar¹ 내지 Ar⁵, R¹ 및 R², M, L, m은 상기와 동일하며 J는 할로젠을 나타낸다.

<31> 본 발명의 피로메텐 금속 착체는 발광 소자 재료로서 바람직하게 사용된다. 이하에 본 발명의 발광 소자에 대해 상세하게 설명한다.

<32> 본 발명에서 양극은 빛을 끌어 내기 위해 투명한 산화주석, 산화인듐, 산화주석인듐(ITO) 등의 도전성 금속 산화물, 또는 금, 은, 크롬 등의 금속, 요오드화구리, 황화구리 등의 무기 도전성 물질, 폴리티오펜, 폴리피롤,

폴리아닐린 등의 도전성 중합체 등이 바람직하고, 그 중에서도, ITO 유리나 네사 유리 (nesa glass)를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 투명 전극의 저항은 소자의 발광에 충분한 전류를 공급할 수 있는 것이어야 하며 소자의 소비 전력의 관점에서는 저항이 낮은 것이 바람직하다. 예를 들면, 300Ω/□ 이하의 ITO 기판이라면 소자 전극으로서 기능하기 때문에 저항이 낮은 제품을 사용하는 것이 특히 바람직하다. ITO의 두께는 저항치에 맞게 임의로 선택할 수 있지만, 통상 100 내지 300 nm의 사이에서 사용되는 경우가 많다. 또한, 유리 기판은 소다 라임 유리, 무알칼리 유리 등이 사용되고, 또한 두께도 기계적 강도를 유지하는데 충분한 두께면 되기 때문에, 0.5 mm 이상이면 충분하다. 유리의 재질에 대해서는, 유리에서의 용출 이온이 적은 것이 좋기 때문에 무알칼리 유리가 바람직하지만, SiO₂ 등의 배리어 코팅을 한 소다 라임 유리도 사용할 수 있다. 또한, 양극이 안정적으로 기능하는 것이면 기판은 유리일 필요는 없고 예를 들어 플라스틱 기판 상에 양극을 형성할 수도 있다. ITO 막의 형성 방법은 전자선 빔법, 스퍼터링법, 화학 반응법 등으로 특별히 제한을 받는 것은 아니다.

<33> 음극은 전자를 유기물층에 효율적으로 주입할 수 있는 물질이 바람직하며 백금, 금, 은, 구리, 철, 주석, 아연, 알루미늄, 인듐, 크롬, 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 세슘, 스트론튬 등을 들 수 있다. 전자 주입 효율을 올려 소자 특성을 향상시키기 위해서는 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 세슘 등의 일 함수가 낮은 금속을 포함하는 합금이 유효하다. 그러나, 이들 일 함수가 낮은 금속은 일반적으로 대기 중에서 불안정한 경우가 많기 때문에, 예를 들면 유기층에 미량의 리튬 및 마그네슘, 세슘(진공 증착의 막후계로 표시된 값: 1 nm 이하)를 도핑하여 안정성이 높은 전극을 사용하는 방법을 바람직한 예로서 들 수 있다. 또한, 불화리튬과 같은 무기염의 사용도 가능하다. 또한, 전극 보호를 위하여 백금, 금, 은, 구리, 철, 주석, 알루미늄, 인듐 등의 금속, 또는 이들 금속을 이용한 합금, 실리카, 티타니아, 질화규소 등의 무기물, 폴리비닐알코올, 염화비닐, 탄화수소계 고분자 등을 적층하는 것이 바람직하다. 이들 전극의 제조법도 저항 가열, 전자선 빔, 스퍼터링, 이온 플레이팅, 코팅 등의 도통 (continuity)이 가능한 방법이 바람직하다.

<34> 발광 물질이라 함은 1) 정공 수송층/발광층, 2) 정공 수송층/발광층/전자 수송층, 3) 발광층/전자 수송층, 4) 정공 수송층/발광층/정공 저지층, 5) 정공 수송층/발광층/정공 저지층/전자 수송층, 6) 발광층/정공 저지층/전자 수송층 그리고, 7) 이상의 조합 물질을 한층에 혼합시킨 형태 중 어느 하나일 수 있다. 즉, 소자 구성으로는 상기 1) 내지 6) 중 다층 적층 구조 외에 7)과 같이 발광 재료 단독 또는 발광 재료와 정공 수송 재료 및 정공 저지층, 전자 수송 재료를 포함하는 층을 한층으로 설치할 수도 있다. 또한, 본 발명에 있어서 발광 물질은 스스로 발광하는 것, 그의 발광을 돕는 어느 하나에 해당되며, 발광에 관여하는 화합물, 층 등을 가리키는 것이다.

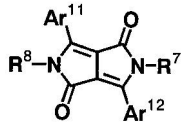
<35> 본 발명의 발광 물질에는 특정한 구조를 갖는 디케토피롤로[3,4-c]피롤 유도체 및 형광 피크 파장이 580 nm 이상 720 nm 이하인 유기 형광 물질, 또는 피로메텐 금속 착체가 포함된다. 이들은 상기한 어느 층에 포함될 수도 있지만, 모두 형광을 갖는 점에서 발광층 중에 포함되어 있는 것이 바람직하다.

<36> 정공 수송층이란 양극에서 정공이 주입되고 또한 정공을 수송하는 층이다. 정공 수송 재료에는 구체적으로는 N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-4,4'-디페닐-1,1'-디아민, N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-디페닐-4,4'-디페닐-1,1'-디아민 등의 트리페닐아민류, 비스 (N-알킬카르바졸) 또는 비스(N-알킬카르바졸)류, 피라졸린 유도체, 스티벤계 화합물, 디스티릴 유도체, 히드라존계 화합물, 옥사디아졸 유도체 및 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체로 대표되는 헤테로시클릭 화합물, 중합체에서는 상기 단량체를 측쇄에 갖는 폴리카르보네이트, 스티렌 유도체, 폴리비닐카르바졸, 폴리실란 등을 들 수 있지만, 소자 제작에 필요한 박막을 형성하고, 양극에서 정공을 주입할 수 있고, 또한 정공을 수송할 수 있는 화합물이면 좋다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 복수의 유도체를 혼합하여 사용할 수도 있다.

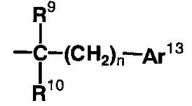
<37> 발광층이란 실제로 발광 재료가 형성되는 층이고, 본 발명의 발광 소자는 전기 에너지에 의해 580 nm 이상 720 nm 이하의 피크 파장에서 발광한다. 580 nm 미만에서는 피크 폭은 좁아도 색순도가 양호한 적색 발광을 얻을 수 없고, 720 nm 이상에서는 시감도가 나빠지기 때문에, 효율 좋은 고휘도 적색 발광을 얻을 수 없다. 또한, 본 발명의 발광 재료는 하기 (a) 또는 (b)로 표시된 화합물 중 1종 이상을 함유한다.

<38> (a) 화학식 3으로 표시되는 디케토피롤로[3,4-c]피롤 유도체와 형광 피크 파장이 580 nm 이상 720 nm 이하인 유기 형광 물질

화학식 3



<39>



<40>

[식 중, R⁷ 및 R⁸은 동일하거나 상이할 수도 있고, 탄소수 1 내지 25의 알킬기 또는 화학식 4

(식 중, R⁹ 및 R¹⁰은 동일하거나 상이할 수도 있고, 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 비치환 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 치환된 페닐기로부터 선택되고; Ar¹³은 알킬기, 알콕시기, 할로젠, 페닐기로부터 선택된 치환기를 갖는 페닐기, 나프틸기로부터 선택되고; n은 0 내지 4의 정수를 나타냄)에서 선택되고; Ar¹¹ 및 Ar¹²는 동일하거나 상이할 수도 있고, 페닐기, 나프틸기, 스티릴기, 카르바졸릴기로부터 선택됨];

<41>

(b) 상기 화학식 1로 표시되는 피로메텐 금속 착체를 함유하는 발광 소자 재료

<42>

(a)의 경우, 화학식 3으로 표시되는 디케토포피롤로[3,4-c]피롤 유도체와 형광 피크 파장이 580 nm 이상 720 nm 이하인 유기 형광 물질은 모두 도판트 재료, 호스트 재료로도 사용할 수 있지만, 디케토포피롤로[3,4-c]피롤 유도체를 호스트 재료로 하고 유기 형광 물질을 도판트 재료로서 사용하는 도핑법이 바람직하다.

<43>

화학식 3 및 4로 표시되는 화합물의 치환기에 대해서 상세하게 설명한다. 이들 치환기 중, R⁷ 및 R⁸의 탄소수 1 내지 25의 알킬기란, 직쇄이거나 분지될 수도 있고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 2-펜틸기, 3-펜틸기, 2,2-디메틸프로필기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 1,1,3,3-테트라메틸부틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 에이코실기, 헨에이코실기, 도코실기, 테트라코실기, 펜타코실기 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 탄소수 1 내지 8의 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 2-펜틸기, 3-펜틸기, 2,2-디메틸프로필기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 1,1,3,3-테트라메틸부틸기, 2-에틸헥실기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기이다.

<44>

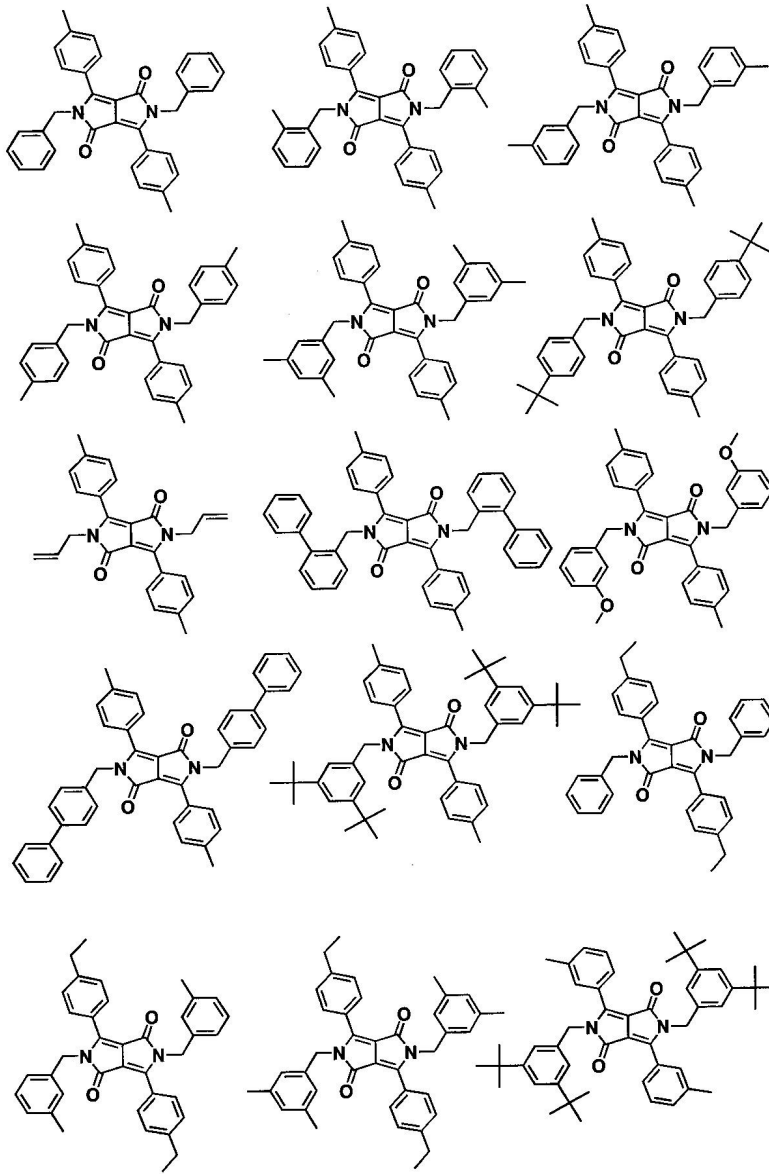
R⁹ 및 R¹⁰의 탄소수 1 내지 4의 알킬기란 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기를 나타내며 마찬가지로 R³ 및 R⁴의 페닐기로 치환되는 탄소수 1 내지 3의 알킬기란, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기를 나타낸다. Ar¹³이 페닐기의 경우, 이 페닐기에서는 알킬기, 알콕시기, 할로젠, 또는 페닐기로 어느 한군데 이상이 치환되며, 동일하거나 또는 상이한 치환기로 3 군데까지 치환될 수도 있다. 이들 치환기에 있어서, 알킬기는 탄소수 1 내지 8이 바람직하다. 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 2-펜틸기, 3-펜틸기, 2,2-디메틸프로필기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 1,1,3,3-테트라메틸부틸기, 2-에틸헥실기를 들 수 있다. 마찬가지로, 알콕시기는 탄소수 1 내지 8이 바람직하고 구체적으로는 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기, 이소부톡시기, tert-부톡시기, n-펜톡시기, 2-펜톡시기, 3-펜톡시기, 2,2-디메틸프로폭시기, n-헥속시시, n-헵톡시기, n-옥톡시기, 1,1,3,3-테트라메틸부톡시기, 2-에틸헥속시기를 들 수 있다. 할로젠이란, 불소, 염소, 브롬, 요오드를 나타낸다. 치환기의 페닐기는 또한 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 알콕시기로 치환될 수도 있다. 이러한 구체예는 상술한 바와 동일하다. Ar¹³이 나프틸기인 경우, 1-나프틸, 2-나프틸 중 어느 하나일 수 있고, 또한 이들이 치환기를 갖는 경우에는 임의의 치환기를 적용할 수 있지만, 바람직하게는 상기 페닐기의 치환기와 동일하다.

<45>

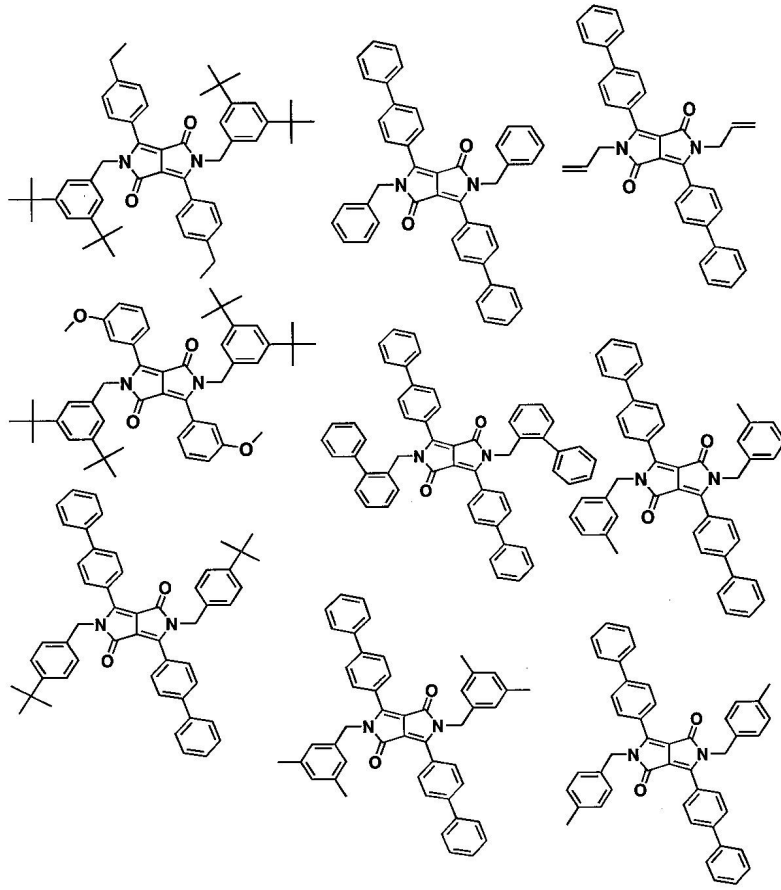
Ar¹¹ 및 Ar¹²는 페닐기, 나프틸기, 스티릴기, 카르바졸릴기에서 선택할 수 있지만, 나프틸기, 스티릴기, 카르바졸릴기의 경우에는 이들 임의의 결합 위치에서 디케토포피롤로[3,4-c]피롤 골격과 결합될 수도 있다. 또한 페닐기, 나프틸기, 스티릴기, 카르바졸릴기가 치환기를 갖는 경우, 치환기는 수소, 시아노기, 할로젠, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴옥시기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로시클릭기, 아미

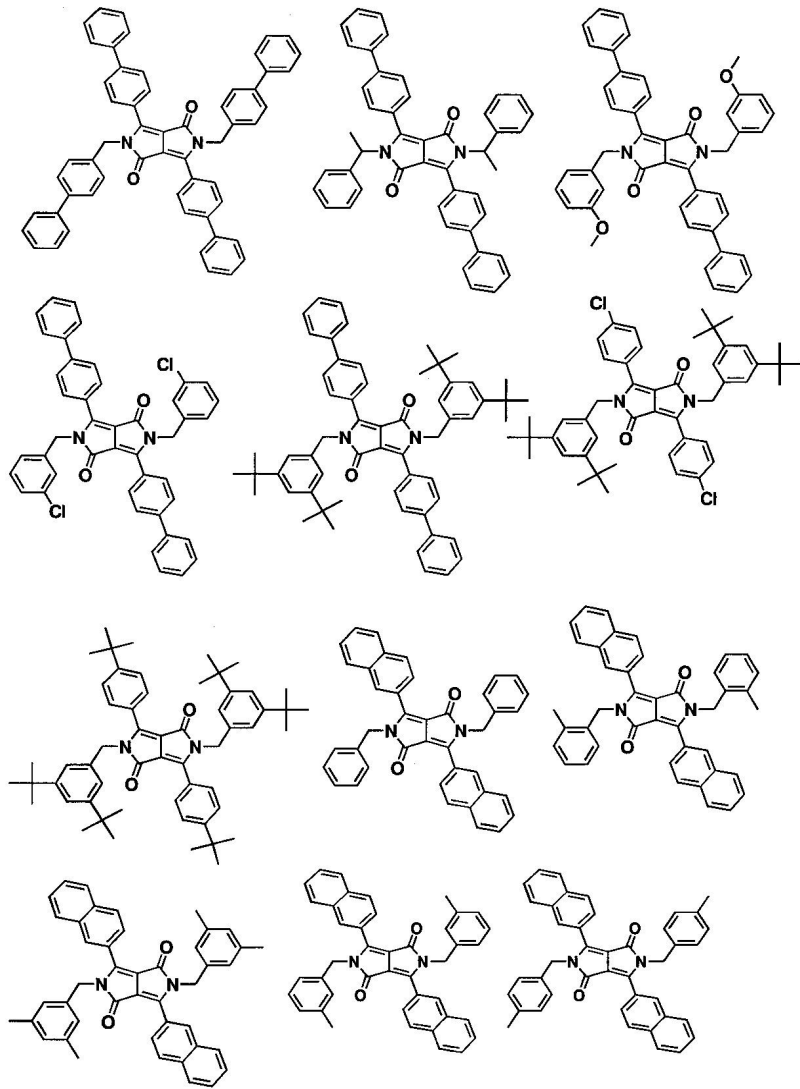
노기, 실릴기, 인접 치환기와의 사이에 형성되는 축합 환 및 지방족 환 중에서 선택된다. 이들 치환기 중, 할로젠은 상술한 바와 동일하다. 알킬기는 직쇄이거나 분지될 수도 있고 탄소수 1 내지 25가 바람직하며 탄소수 1 내지 8이 보다 바람직하다. 구체예는 상술한 바와 동일하다. 시클로알킬기는 탄소수 5 내지 12가 바람직하고 구체적으로는 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로노닐기, 시클로데실기, 시클로운데실기, 시클로도데실기를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기를 들 수 있다. 아랄킬기는 탄소수에 특별한 제한은 없지만, 탄소수 7 내지 24가 바람직하고 구체적으로는 벤질기, 2-벤질-2-프로필기, β -페닐-에틸기, α , α -디메틸벤질기, ω -페닐-부틸기, ω , ω -디메틸- ω -페닐-부틸기, ω -페닐-도데실기, ω -페닐-옥타데실기, ω -페닐-에이코실기, ω -페닐-도코실기를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 벤질기, 2-벤질-2-프로필기, β -페닐-에틸기, α , α -디메틸벤질기, ω -페닐-부틸기, ω , ω -디메틸- ω -페닐-부틸기, ω -페닐-도데실기, ω -페닐-옥타데실기, 더욱 바람직하게는 벤질기, 2-벤질-2-프로필기, β -페닐-에틸기, α , α -디메틸벤질기, ω -페닐-부틸기, ω , ω -디메틸- ω -페닐-부틸기이다. 알콕시기는 탄소수 1 내지 8이 바람직하고, 구체예는 상술한 바와 동일하다. 알킬티오기는 알콕시기의 에테르 결합에 있는 산소 원자가 황 원자로 치환된 것이다. 아릴옥시기란 일반적으로 에테르 결합을 통해 결합되는 방향족 탄화수소기를 나타내지만, 본 발명에서는 탄소수 6 내지 24의 방향족 탄화수소, 포화 또는 불포화의 헤테로시클릭이 에테르 결합을 통해 결합되는 것도 포함된다. 이들 방향족 탄화수소 또는 헤테로시클릭은 비치환이거나 또한 탄소수 1 내지 8의 알킬기 및(또는) 알콕시기로 치환될 수도 있다. 아릴티오에테르기는 아릴옥시기의 에테르 결합에 있는 산소 원자가 황 원자로 치환된 것이다. 아릴기는 탄소수 6 내지 24가 바람직하고 구체적으로는 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 4-비페닐기, 페난트릴기, 2-플루오레닐기, 9-플루오레닐기, 2-안트라닐기, 9-안트라닐기를 들 수 있고, 보다 바람직하게는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 4-비페닐기이다. 이들 아릴기는 또한 탄소수 1 내지 8의 알킬기 및(또는) 알콕시기로 치환될 수 있다. 헤테로시클릭기는 질소, 산소, 황과 같은 탄소 이외의 원자를 갖는 환상 구조기를 나타내고, 포화이거나 불포화일 수도 있지만 바람직하게는 불포화 헤테로시클릭이요, 구체적으로는 티에닐기, 벤조[b]티에닐기, 디벤조[b, d]티에닐기, 티안트레닐기, 푸릴기, 푸르푸릴기, 2H-피라닐기, 벤조푸라닐기, 이소벤조푸라닐기, 디벤조푸라닐기, 페녹시티에닐기, 피롤릴기, 이미다졸릴기, 피라졸릴기, 피리딜기, 비피리딜기, 트리아지닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 피리다지닐기, 인돌리지닐, 이소인돌릴기, 인돌릴기, 인다졸릴기, 푸리닐기, 퀴놀리지닐기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 프탈라지닐, 나프틸리디닐기, 퀴놀살리닐기, 퀴나졸리닐기, 퀴놀리닐기, 프탈리디닐기, 카르바졸릴기, 카르볼리닐기, 벤조트리아졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 페난트리디닐기, 아크리디닐기, 페리미디닐기, 페난트롤리닐기, 페나지닐기, 이소티아졸릴기, 페노티아지닐기, 이소옥사졸릴기, 푸라자닐기, 페녹사지닐기를 들 수 있다. 이들 헤테로시클릭기로는 또한 탄소수 1 내지 8의 알킬기 및(또는) 알콕시기로 치환될 수 있다. 아미노기는 두 개의 수소 중 적어도 하나가 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 방향족 탄화수소를 포함하는 아릴옥시기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 헤테로시클릭기 등으로 치환된 것도 포함하며 또한 탄소수 6 내지 24의 아릴기와 헤테로시클릭기는 탄소수 1 내지 8의 알킬기 및(또는) 알콕시기로 치환될 수 있다. 실릴기는 3개의 수소 중 적어도 하나가 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 방향족 탄화수소를 포함하는 아릴옥시기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 헤테로시클릭기 등으로 치환된 것도 포함하고, 또한 탄소수 6 내지 24의 아릴기와 헤테로시클릭기는 탄소수 1 내지 8의 알킬기 및(또는) 알콕시기로 치환될 수 있다. 인접 치환기들 사이에 형성되는 축합 환 또는 지방족 환은 비치환되거나 치환될 수도 있다.

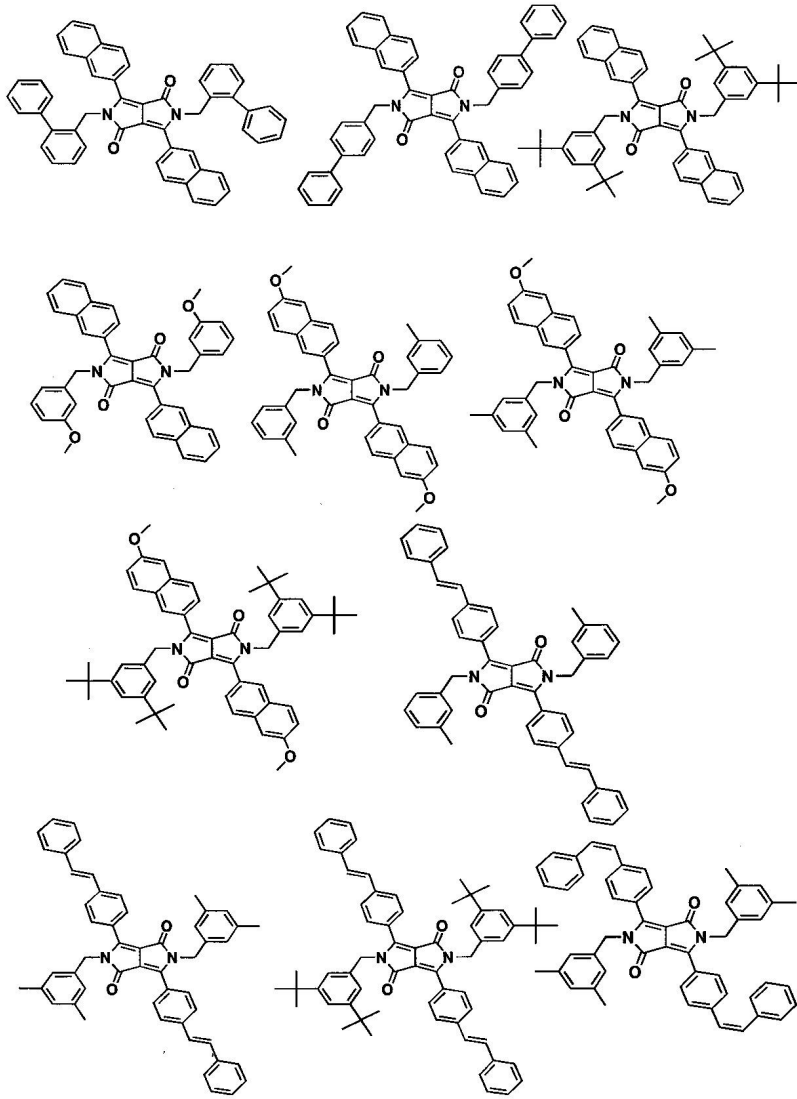
<46> 상기 디케토피롤로[3,4-c]피롤 유도체의 바람직한 예로서, 하기와 같은 구조를 들 수 있다.

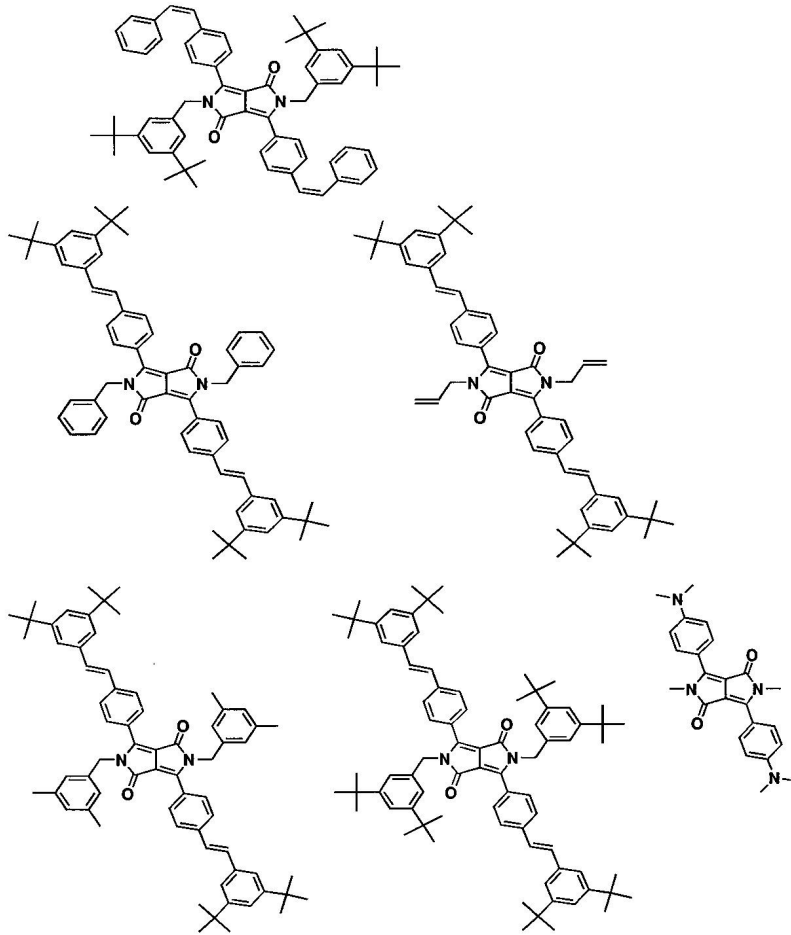


<47>

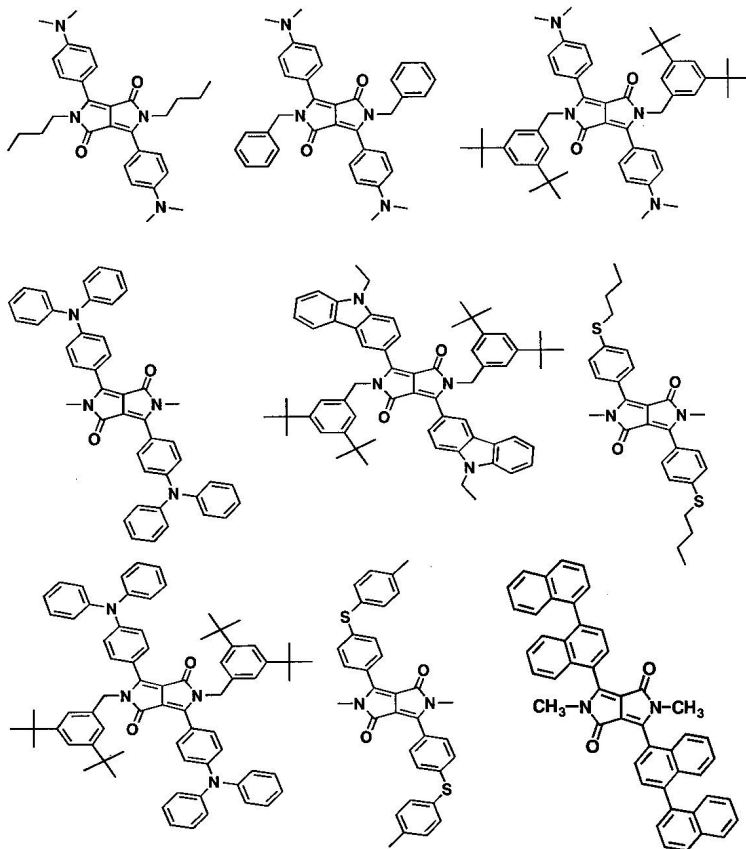




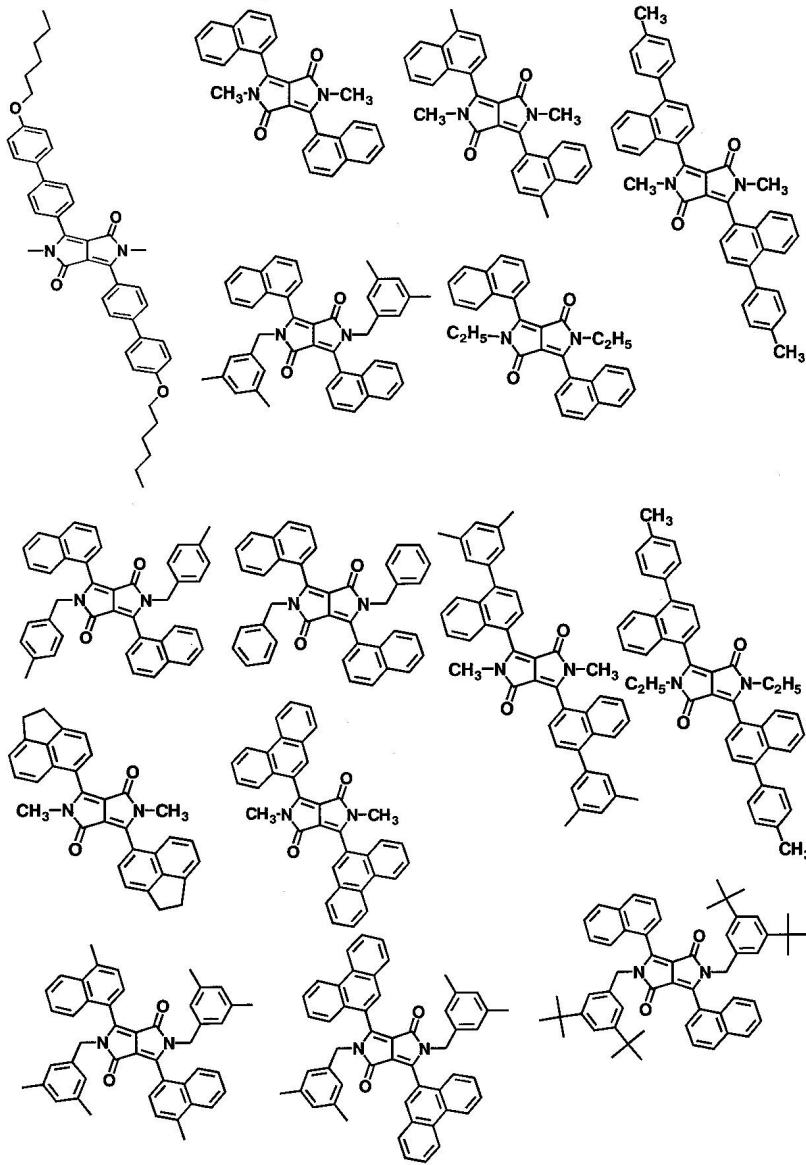


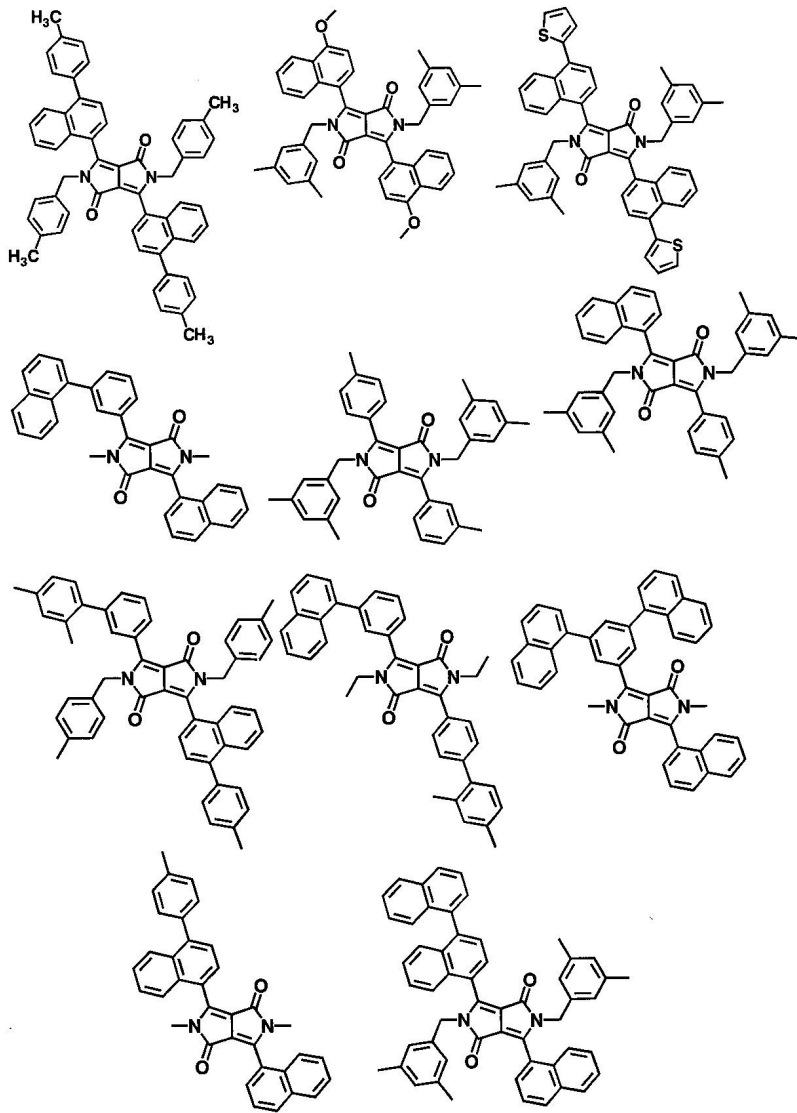


<51>



<52>





<54>

<55>

본 발명의 디케토피롤로[3,4-c]피롤 유도체의 합성은 참고 문헌으로서 EP 공개 공보 0094911호나 EP 공개 공보 0133156호의 실시예 등을 들 수 있다. 방향족니트릴과 숙신산 디이소프로필을 칼륨-t-부톡시드 존재 하에 t-아밀 알코올 중에서 가열함으로써 얻어진 디케토피롤로피롤 전구체를 칼륨-t-부톡시드 존재하에 디메틸포름아미드 중에서 할로겐화 알킬 또는 할로겐화 벤질과 가열하여 통상적인 방법에 의해 처리함으로써 디케토피롤로[3,4-c]피롤 유도체를 얻을 수 있다.

<56>

본 발명의 디케토피롤로[3,4-c]피롤 유도체는 형광성이고, 대개의 유도체에 서 형광 양자 수율이 0.3 이상(톨루엔 또는 DMF 중) 또는 몰 흡광 계수가 5000 이상의 값을 갖는다.

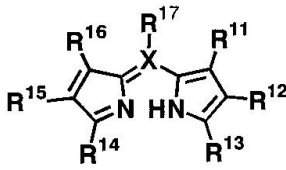
<57>

본 발명에서는 적색 발광을 얻기 위해서 형광 피크 파장이 580 nm 이상 720 nm 이하인 유기 형광 물질이 사용되고 구체적으로는 테틸렌 등의 방향족 탄화수소의 축합 환 유도체, 피리디노티아디아졸 또는 피라졸로피리딘, 디케토피롤로피롤 등의 축합 헤테로시클릭 유도체, 비스(디이소프로필페닐)페틸렌테트라카르복실산 이미드 등의 나프탈 이미드 유도체, 페리논 유도체, 아세틸아세톤 및 벤조일아세톤과 페난트롤린 등을 배위자로 하는 Eu 착체 등의 희토류 착체, 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란 및 그의 유사체, 마그네슘 프탈로시아닌, 알루미늄클로로프탈로시아닌 등의 금속 프탈로시아닌 유도체, 아연 포르피린 등의 금속 포르피린 유도체, 티오펜 유도체, 피롤 유도체, 로다민 화합물, 데아자플라빈 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사진 화합물, 페녹사진 유도체, 페녹사존 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 벤조티오크산텐 및 그의 유사체, 디시아노에테닐아렌 유도체 등을 사용할 수 있다.

<58>

우수한 색순도 특성을 갖는 적색 발광을 얻기 위해서, 상기 유기 형광 물질 중에서도 하기 화학식 5로 표시되는 피로메텐 골격을 갖는 화합물 또는 그의 금속 착체를 바람직하게 사용할 수 있다.

화학식 5

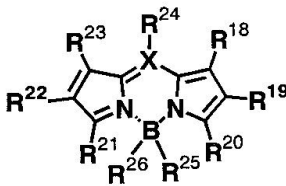


<59>

<60> R¹¹ 내지 R¹⁷ 중 하나 이상은 방향족 환을 포함하거나 또는 인접 치환기와의 사이에 축합 환을 형성하고, 나머지는 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 수산기, 머캡토기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로시클릭기, 할로젠, 할로알칸, 할로알켄, 할로알킨, 시아노기, 알데히드기, 카르보닐기, 카르복실기, 에스테르기, 카르바모일기, 아미노기, 니트로기, 실릴기, 실록사닐기, 인접 치환기와의 사이에 형성되는 축합 환 및 지방족 환 중에서 선택된다. X는 탄소 또는 질소이고, 단 질소의 경우에는 상기의 R¹⁷은 존재하지 않으며 금속 착체의 금속은 붕소, 베릴륨, 마그네슘, 크롬, 철, 니켈, 구리, 아연, 백금으로부터 선택되는 1종 이상이다.

<61> 이들 치환기의 설명은 상기 화학식 1의 화합물과 동일하다. 또한 고휘도 특성을 얻기 위해서는, 형광 양자 수율이 높은 것이 보다 바람직하다. 그래서, 상기피로메텐 골격을 갖는 화합물의 금속 착체로서 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 보다 바람직하게 사용할 수 있다.

화학식 6



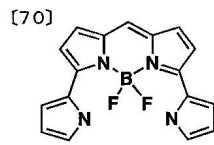
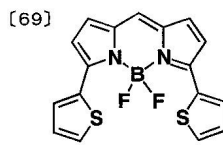
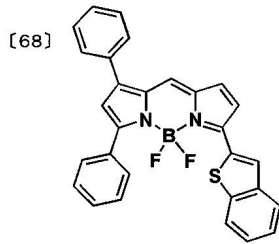
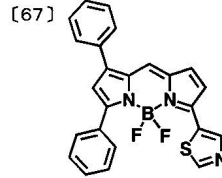
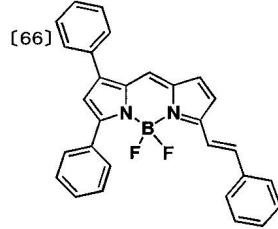
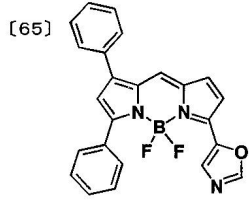
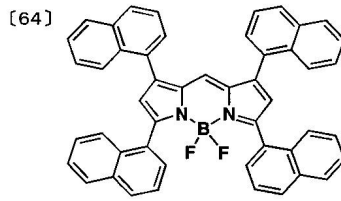
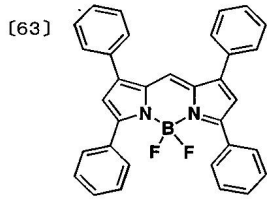
<62>

<63> R¹⁸ 내지 R²⁴ 중 하나 이상은 방향족 환을 포함하거나 또는 인접 치환기와의 사이에 축합 방향족 환을 형성하고, 나머지 치환기와 R²⁵, R²⁶은 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 수산기, 머캡토기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로시클릭기, 할로젠, 할로알칸, 할로알켄, 할로알킨, 시아노기, 알데히드기, 카르보닐기, 카르복실기, 에스테르기, 카르바모일기, 아미노기, 니트로기, 실릴기, 실록사닐기, 인접 치환기와의 사이에 형성되는 축합 환 및 지방족 환 중에서 선택된다. X는 탄소 또는 질소이며, 단 질소의 경우에는 상기의 R²⁴는 존재하지 않는다.

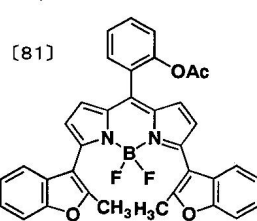
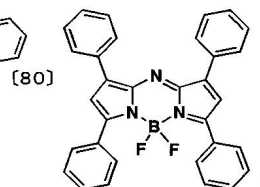
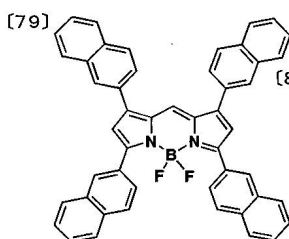
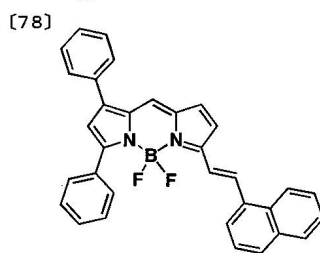
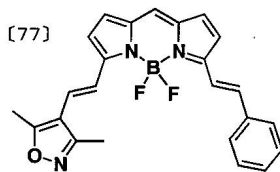
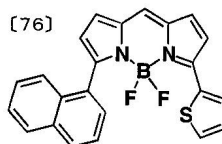
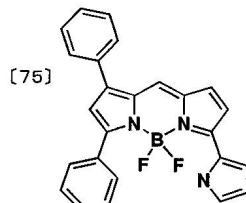
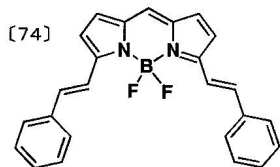
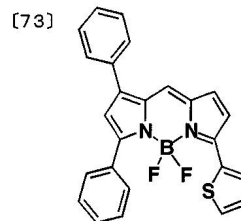
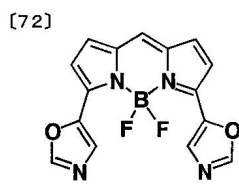
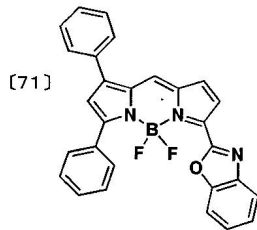
<64> 이들 치환기의 설명은 상기 화학식 1의 화합물과 동일하다.

<65> 또한 박막 중에서의 형광 강도의 저하를 억제하며 고휘도 발광을 얻기 위해서는 피로메텐 금속 착체로서 화학식 1의 화합물을 보다 바람직하게 사용할 수 있다.

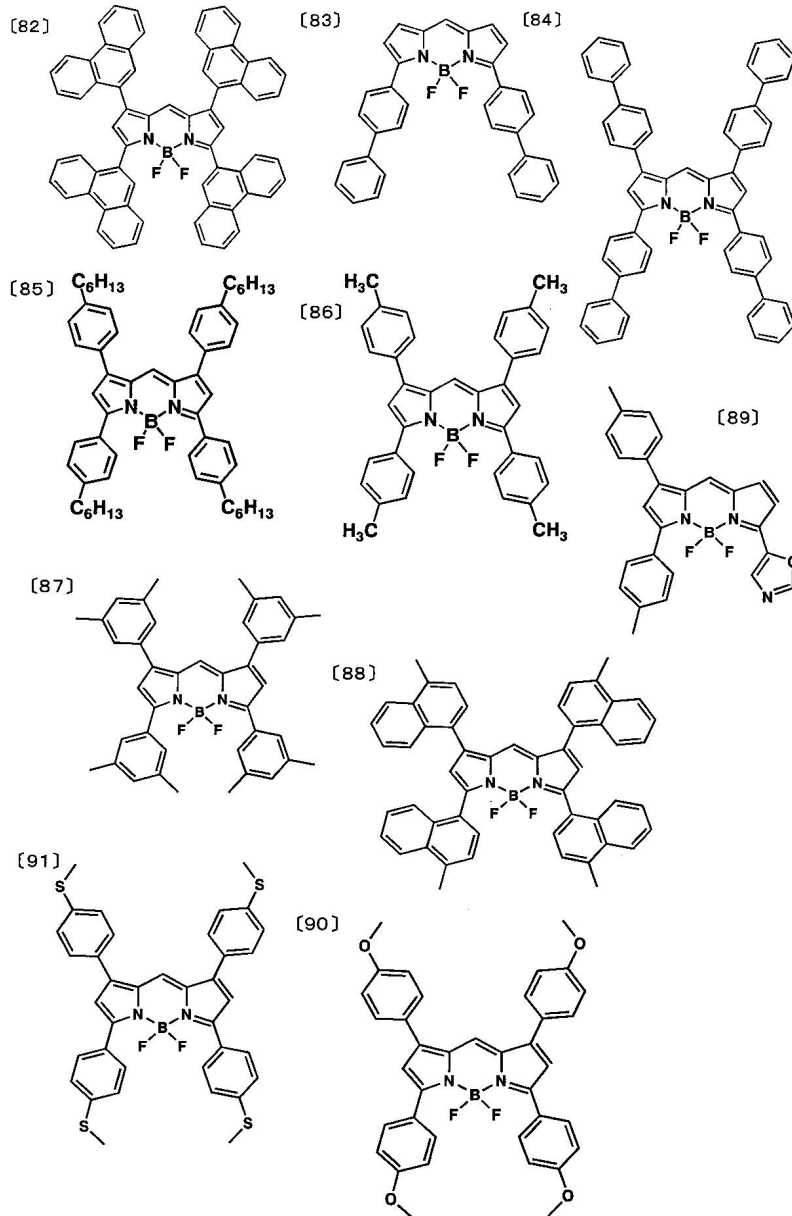
<66> 상기한 피로메텐 골격을 갖는 화합물의 바람직한 예로서, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 상기에서 예시한 화학식 1의 금속 착체 및 하기와 같은 구체예를 들 수 있다.

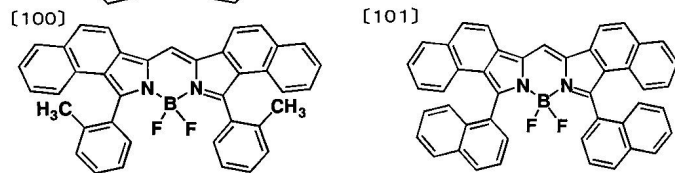
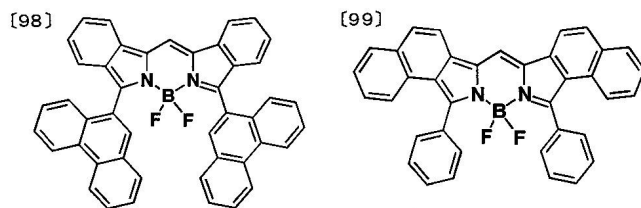
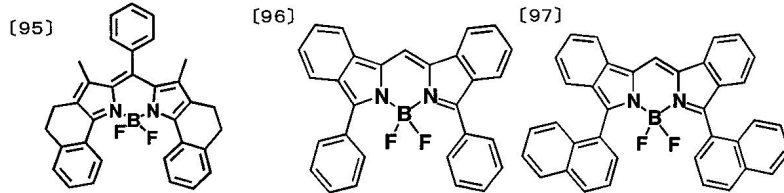
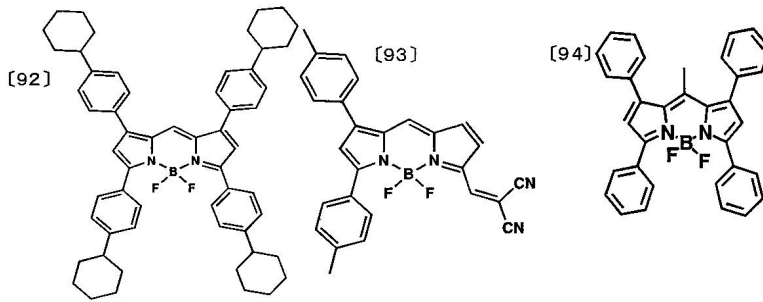


<67>

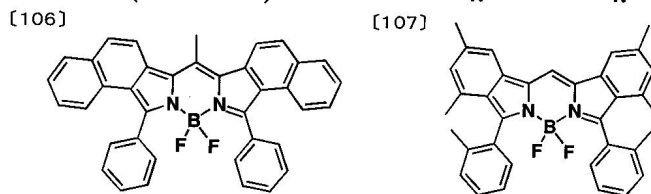
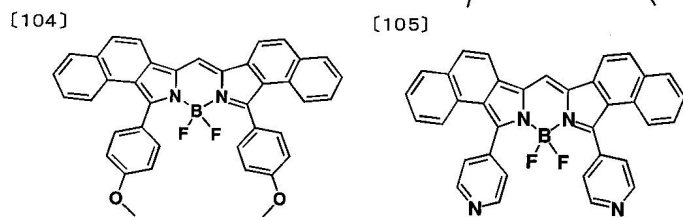
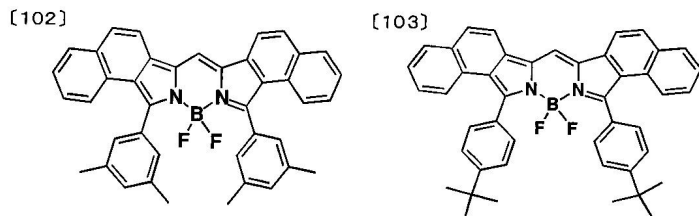


<68>





<70>



<71>

<72>

호스트 재료로부터 도판트 재료로의 에너지 이동에는 호스트 재료를 형광 스펙트럼과 도판트 재료를 흡수 스펙트럼(여기 스펙트럼)의 중첩이 필요하다. 여기에서, 호스트 재료의 형광 스펙트럼이라 함은 호스트 재료를 박막 상태로 측정된 형광 스펙트럼이고, 도판트 재료의 흡수(여기)스펙트럼 및 형광 스펙트럼은 각각 도판트 재료를 용액 상태로 측정된 흡수(여기)스펙트럼 및 형광 스펙트럼이다. 발광 소자에 있어서, 호스트 재료는 박막 상태로 존재하는 데 대해, 호스트 중에 미량 도핑된 도판트 재료는 용액에 가까운 상태로 존재하기 때문이다. 또한 상기 피로메텐 골격을 갖는 화합물 또는 그 금속 착체와 같이 색순도가 우수한 도판트 재료의 스토크스 시

프트(Stokes' shift, 여기 스펙트럼의 피크와 형광 스펙트럼의 피크 차)은 수 내지 수십 nm로 좁고, 580 nm 이상 720 nm 이하의 도판트 재료로부터의 고색순도의 적색 발광을 얻고자 하면, 도판트 재료의 흡수 스펙트럼(여기 스펙트럼)은 황색, 옐로우 오렌지색, 오렌지색, 레드 오렌지색, 적색 영역(540 nm 이상 720 nm 이하)가 된다. 호스트 재료의 형광 스펙트럼이 황색보다도 단파장측의 황록색, 녹색, 청록색, 청색, 청자색, 자색 영역에 있고 스펙트럼의 중첩이 적으면, 에너지 이동이 신속히 진행되지 않고, 도판트 재료로부터의 발광을 얻지 못하거나, 얻었다고 해도 호스트 재료로부터의 발광이 남아 백색화하는 등, 고색순도의 적색 발광을 얻지 못한다.

<73> 상기한 이유에 의해, 580 nm 이상 720 nm 이하에서 도판트 재료가 고휘도, 고 색순도로 발광하기 위해서는 호스트 재료는 형광 피크 파장이 540 nm 이상 720 nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 목표는 황색, 옐로우 오렌지색, 오렌지색, 레드 오렌지색, 적색 등의 형광을 갖는 것이 해당된다. 따라서, 화학식 1을 호스트 재료로 사용하는 경우, 화학식 1의 디케토피롤로[3,4-c]피롤 유도체는 황색, 옐로우 오렌지색, 오렌지색, 레드 오렌지색, 적색 형광을 갖는 것이 바람직하다.

<74> (b)의 경우, 발광 재료로서 화학식 1로 표시되는 피로메텐 금속 착체가 포함된다.

<75> 종래, 피로메텐 금속 착체는 발광재료, 특히 도판트 재료로서, 고휘도 발광을 나타내는 것은 알려져 있고, 또한, 피로메텐 골격의 1, 3, 5, 7 위치에 방향족 환 등을 도입함으로써, 적색 발광을 표시하는 것도 알려져 있다. 그러나, 종래의 피로메텐 화합물은 농도가 소광되기 쉽기 때문에 발광 휘도, 색도와 함께 만족할만한 적색 발광은 얻어지지 않았다. 피로메텐 골격의 8 위치에 치환기를 도입하면, 그 치환기의 입체적 및 전자적 효과에 의해 농도 소광이 저감된다. 한편, 8 위치의 치환기가 회전함으로써, 피로메텐 금속 착체의 형광 양자 수율은 저하된다. 그래서 본 발명의 피로메텐 금속 착체는 피로메텐 골격의 8 위치에 아릴기를 도입하고 그 회전을 억제함으로써, 형광 양자 수율이 증가되었으며 농도 소광이 억제되었다. 이 회전 억제는 화학식 1의 Ar¹과 Ar⁴, 화학식 2의 Ar⁶과 Ar⁹가 동시에 아릴기인 것에 의해 달성되어 있다. 본 발명의 피로메텐 금속 착체는 호스트 재료로서 사용할 수도 있지만, 형광 양자 수율이 높은 것이나, 발광 스펙트럼의 절반폭이 작다는 점에서 도판트 재료로서 바람직하게 사용된다.

<76> 도핑량이 너무 많으면 농도 소광 현상이 일어나기 때문에, 호스트 물질에 대해 10 중량% 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2 % 이하이다. 도핑 방법으로서, 호스트 재료와의 공중착법에 의해 형성할 수 있지만, 호스트 재료와 미리 혼합하고 나서 동시에 증착할 수도 있다. 또한, 도판트 재료는 호스트 재료의 전체에 포함되어 있거나 부분적으로 포함되어 있을 수도 있다. 도판트 재료는 적층되어 있거나 분산되어 있을 수도 있다. 또한, 상기 피로메텐 금속 착체는 매우 미량이라도 발광하기 때문에 미량의 피로메텐 금속 착체를 호스트 재료에 샌드위치형으로 끼워 적층하는 것도 가능하다. 발광 재료에 첨가하는 도판트 재료는 상기 피로메텐 금속 착체 1종에만 한정할 필요는 없고, 복수의 피로메텐 금속 착체를 혼합하여 사용하거나, 이미 알려진 도판트 재료 중 1종류 이상을 피로메텐 금속 착체와 혼합하여 사용할 수도 있다. 구체적으로는 종래부터 알려져 있는 비스(디이소프로필페닐)페틸렌테트라카르복실산 이미드 등의 나프탈이미드 유도체, 페리논 유도체, 아세틸아세톤이나 벤조일아세톤과 페난트롤린 등을 배위자로 하는 Eu 착체등의 희토류 착체, 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란이나 그 유사체, 마그네슘프탈로시아닌, 알루미늄클로로프탈로시아닌 등의 금속 프탈로시아닌 유도체, 로다민 화합물, 데아자플라빈 유도체, 쿠마린 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 페녹사진 유도체, 옥사진 화합물 등을 공존시킬 수 있다.

<77> 호스트 재료로는 특별히 한정되지 않지만, 상기 치환기가 한정된 디케토피롤로[3,4-c]피롤 유도체 및 그 밖의 피롤로피롤 유도체 외에, 안트라센이나 피렌 등의 축합 환 유도체, 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄을 비롯한 금속킬레이트화 옥시노이드 화합물, 비스스티릴안트라센 유도체 또는 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리논 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 티아디아졸피리딘 유도체, 중합체계에서는 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라뎀페닐렌 유도체, 그리고, 폴리티오펜 유도체 등을 사용할 수 있다.

<78> 본 발명에서 전자 수송 재료로는 전계를 주어진 전극 사이에서 음극으로부터의 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 것이 필요하고, 전자 주입 효율이 높고, 주입된 전자를 효율적으로 수송하는 것이 바람직하다. 그러기 위해서는 전자 친화력이 크고, 더구나 전자 이동도가 크고, 또한 안정성이 우수하고, 트랩이 되는 불순물이 제조시 및 사용시에 발생되기 어려운 물질이 바람직하다. 구체적으로는 8-히드록시퀴놀린알루미늄으로 대표되는 퀴놀리놀 유도체 금속 착체, 트로폴론 금속 착체, 플라보놀 금속 착체, 페릴렌 유도체, 페리논 유도체, 나프탈렌 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 알드아진 유도체, 비스스티릴 유도체, 피라진 유도체, 비피리딘, 디

피리딘 등의 올리고 피리딘 유도체, 페난트롤린 유도체, 퀴놀린 유도체, 방향족 인옥사이드 화합물 등이 있다. 이들 전자 수송 재료는 단독으로 사용되지만, 다른 전자 수송 재료와 적층 또는 혼합하여 사용할 수도 있다.

- <79> 보다 고효율, 고색순도의 적색 발광을 얻기 위해서는 상기 발광층 내에서 정공과 전자의 재결합 확률이 높고, 발광층 이외에서의 재결합은 발생되지 않는 것이 바람직하다. 발광 재료에 디케토피롤로[3,4-c]피롤 유도체를 사용하는 경우에는, 전자 수송 재료의 이온화 포텐셜이 5.9 eV 이상인 것이 바람직하다. 또한 장시간에 걸쳐 안정적인 적색 발광을 유지하기 위해서는 장시간의 도통에 대하여 안정적인 전자 수송 재료가 바람직하고, 그러기 위해서는 사용되는 전자 수송 재료의 분자량이 400 이상인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 500 이상, 더욱 바람직하게는 600 이상이다. 분자량이 400 보다 낮은 경우에는 열적으로 불안정한 경우가 많기 때문이다. 또한 박막 상태의 열적 안정성의 지표로서 사용하는 재료의 유리 전이 온도를 들 수 있고 유리 전이 온도가 높을 수록 안정적인 비정질 박막을 형성한다. 이 때문에 사용되는 재료의 유리 전이 온도가 90 ℃ 이상인 것이 바람직하고 보다 바람직하게는 110 ℃ 이상이고, 더욱 바람직하게는 150 ℃ 이상이다. 이들 전자 수송 재료는 복수의 모골격이 공액 결합, 방향족 탄화수소, 방향족 헤테로시클릭 또는 이들을 혼합한 기 중 어느 하나에 의해 연결된 구조를 갖는 유기 화합물이 바람직하다. 모골격에는 상기 유도체의 모골격을 그대로 적용할 수 있지만, 모골격에 1개 이상의 퀴놀린환 또는 인옥사이드가 포함되어 있는 유기 화합물이 보다 바람직하다.
- <80> 정공 저지층이란, 전계가 주어진 전극 간에서 양극으로부터의 정공이 음극으로부터의 전자와 재결합하지 않고 이동하는 것을 방지하기 위한 층이고, 각층을 구성하는 재료는 이 층을 삽입함으로써 정공과 전자의 재결합 확률이 증가하고 발광 효율이 향상된다. 따라서, 정공 저지성 재료는 정공 수송성 재료보다도 최고 점유 분자 궤도 레벨이 에너지적으로 낮고 인접한 층을 구성하는 재료와 여기 복합체를 생성하기 어려운 것이 바람직하다. 양극으로부터의 정공의 이동을 효율적으로 저지할 수 있는 화합물이 바람직하고 전자 수송 능력이 높은 재료가 정공 저지 능력도 높기 때문에, 상기 전자 수송 재료를 바람직한 재료로 들 수 있다.
- <81> 이상의 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 정공 저지층은 단독 또는 2종류 이상의 재료를 적층 혼합하거나, 고분자 결합체로서 폴리 염화비닐, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리(N-비닐카르바졸), 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리부타디엔, 탄화수소수지, 케톤 수지, 폐녹수 수지, 폴리술폰, 폴리아미드, 에틸셀룰로오스, 아세트산비닐, ABS수지, 폴리우레탄 수지 등의 용제 가용성 수지나 페놀 수지, 크실렌 수지, 석유 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지 등의 경화성 수지 등에 분산시켜 사용하는 것도 가능하다.
- <82> 발광 물질의 형성 방법은 저항 가열 증착, 전자 빔 증착, 스퍼터링, 분자 적층법, 코팅법 등 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상은 저항 가열 증착, 전자 빔증착이 특성면에서 바람직하다. 층의 두께는 발광 물질의 저항치에 의해 영향을 받지만, 1 내지 1000 nm의 사이가 바람직하다.
- <83> 전기 에너지란 주로 직류 전류를 가리키지만, 펄스 전류나 교류 전류를 사용하는 것도 가능하다. 전류치 및 전압치는 소자의 소비 전력, 수명을 고려하면 될 수 있는 한 낮은 에너지가 바람직하다.
- <84> 본 발명의 발광 소자는 예를 들어 매트릭스 방식 및 세그먼트 방식을 사용하여 디스플레이를 형성할 수 있다. 상기 매트릭스 방식이라 함은 표시를 위한 화소가 격자상으로 배치된 방식이고, 화소의 집합으로 문자나 화상이 표시된다. 화소의 형상, 크기는 용도에 따라 결정된다. 예를 들면 퍼스널 컴퓨터, 모니터, 텔레비전의 화상 및 문자 표시에는 통상 한 변이 300 μm 이하인 사각형의 화소가 사용되고 표시 패널과 같은 대형 디스플레이의 경우는 한 변이 mm 단위인 화소를 사용하게 된다. 단색 표시의 경우는 동일한 색 화소를 배열할 수 있지만 컬러 표시의 경우에는 적색, 녹색, 청색의 화소를 배열하여 표시한다. 이 경우, 전형적으로는 델타형과 스트라이프형이 있다. 그리고, 이 매트릭스 방식의 구동 방법으로는 선 순차 구동 방법 및 액티브 매트릭스 중 하나일 수 있다. 선 순차 구동이 구조가 간단하다는 잇점이 있지만 일방향 동작 특성을 고려할 경우, 액티브 매트릭스 방식이 우수한 경우가 있으므로 용도에 따라 구별하여 사용하는 것이 필요하다.
- <85> 세그먼트 방식이라 함은 미리 결정된 정보를 표시하기 위한 패턴을 형성하고 결정된 영역을 발광시키는 방식이다. 예를 들어, 디지털 시계나 온도계에서의 시각 및 온도 표시, 오디오 기기 및 전자 조리기 등의 동작 상태 표시, 자동차의 패널 표시 등을 들 수 있다. 그리고, 매트릭스 방식 표시와 세그먼트 방식 표시는 동일 패널 중에 공존할 수도 있다.

효 과

- <86> 본 발명은 발광 소자 등에 이용 가능한 고휘광성의 피로메텐 금속 착체를 제공할 수 있다. 또한, 전기 에너지

의 이용 효율이 높고, 고휘도이며 고색순도의 발광 소자를 제공할 수 있는 것이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <87> <실시예>
- <88> 이하에서 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들 예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기의 각 실시예에 있는 화합물 번호는 상기에 기재된 화합물 번호를 가리키는 것이다. 또한 구조 분석에 대한 평가 방법을 하기에 나타낸다.
- <89> ¹H-NMR은 초전도 FTNMR EX-270(니혼 덴시(주) 제조)를 사용하여, 중클로로포름 용액으로 측정하였다.
- <90> 원소 분석은 CHN 코더-MT-3형(아나기모토 제작소(주)제조), 이온 크로마토그래피 DX320(일본다이오넥스(주)제조) 및 순차형 ICP 발광 분광 분석 장치 SPS4000(세이코 인스트루먼트(주) 제조)를 사용하여 측정하였다.
- <91> 질량 스펙트럼은 JMS-DX303(니혼 덴시(주) 제조)를 사용하여 측정하였다.
- <92> 흡수 스펙트럼 및 형광 스펙트럼은 각각 U-3200형 분광 광도계, F-2500형 형광 분광 광도계(양쪽 다 히타치 제작소(주)제조)를 사용하여 4×10⁻⁶ 몰/L의 디클로로메탄 용액 중에서 측정하였다.
- <93> <실시예 1>
- <94> 화합물 [1]의 합성 방법
- <95> 1,2-디클로로에탄 30 ml 중에 2-벤조일-3,5-비스(4-n-헥실페닐)피롤 1.3 g, 2,4-비스(4-n-헥실페닐)피롤 1 g, 옥시 염화인 0.47 ml을 넣고 가열 환류 하에서 12 시간 반응시켰다. 실온에서 냉각한 후, 디소프로필에틸아민 3.6 ml, 삼불화붕소디에틸에테르 착체 2.6 ml을 첨가하고 6 시간 동안 교반하였다. 50 ml의 물을 첨가하여, 디클로로메탄으로 추출하고 농축하여, 실리카겔을 이용한 컬럼크로마토그래피에 의해 정제하여, 적자색 분말 1 g을 얻었다. 얻어진 분말의 ¹H-NMR 분석 결과는 다음과 같다.
- <96> ¹H-NMR (CDCl₃(δ=ppm)): 0.90(t, 12H), 1.29-1.65(m, 32H), 2.39(t, 4H), 2.64(t, 4H), 6.44(t, 2H), 6.49(s, 2H), 6.60-6.63(m, 9H), 6.83(d, 2H), 7.25(d, 4H), 7.82(d, 4H)
- <97> 또한, 원소 분석 결과는 조성식 C₆₃H₇₅N₂F₂B로서 이하와 같다. 또한 괄호 내는 이론치이다.
- <98> C: 83.5 %(83.2 %), H: 8.4 %(8.3 %), N: 3.2 %(3.1 %), F: 3.2 %(4.2 %), B: 1.2 %(1.2 %).
- <99> 또한, 질량 스펙트럼에서 목적물의 주된 분자 이온 피크는 m/Z=908이었다. 이상에서 상기 생성물인 적자색 분말은 화합물 [1]인 것이 확인되었다. 또한 화합물 [1]은 이하와 같은 광물리 특성을 나타내었다.
- <100> 흡수 스펙트럼: λ_{max} 568 nm (용매: 디클로로메탄)
- <101> 형광 스펙트럼: λ_{max} 613 nm (용매: 디클로로메탄).
- <102> 이어서, 화합물 [1]을 사용한 발광 소자를 다음과 같이 제조하였다. ITO 투명 도전막을 150 nm 퇴적시킨 유리 기판(아사히 글라스(주) 제조, 15Ω/□, 전자 빔 증착품)을 30×40 mm 크기로 절단, 에칭하였다. 얻어진 기판을 아세톤, "세미코크린 56"으로 각각 15 분간 초음파 세정하고 나서, 초순수로 세정하였다. 계속해서 이소프로필알코올로 15 분간 초음파 세정하고 나서 고온의 메탄올에 15분간 침지시켜 건조시켰다. 이 기판을 소자를 제조하기 직전에 1 시간 UV-오존 처리하여, 진공 증착 장치 내에 설치하고 장치 내의 진공도가 5×10⁻⁵ Pa 이하가 될 때까지 배기하였다. 저항 가열법에 의해서, 우선 정공 수송 재료로서 4,4'-비스(N-(m-톨릴)-N-페닐아미노)비페닐을 50 nm 증착하였다. 이어서 호스트 재료로서 1,4-디케토-2,5-비스(3,5-디메틸벤질)-3,6-비스(4-메틸페닐)피롤로[3,4-c]피롤, 도판트 재료로서 화합물 [1]을 사용하여 도판트 농도가 1 중량 %가 되도록 15 nm의 두께로 공증착하여, 호스트 재료를 35 nm의 두께로 적층하였다. 이어서, 리튬을 0.5 nm, 은을 150 nm 증착하여 음극으로 하고 5×5 mm 사각형 소자를 제조하였다. 여기에서 막 두께라 함은 수정 발진식 막 두께 모니터 표시치이다. 이 발광 소자로부터의 발광 스펙트럼은 피크 파장이 618 nm, 발광 효율은 4.2 cd/A의 적색 발광이 얻어졌다.

- <103> <실시예 2>
- <104> 화합물 [2]의 합성 방법
- <105> *2-벤조일-3,5-디페닐피롤 1.2 g, 2,4-디페닐피롤 0.8 g을 사용하여, 화합물 [1]과 동일하게 합성하였다. 적색 분말 1.4 g을 얻었다. 얻어진 분말의 ¹H-NMR 분석 결과는 다음과 같다.
- <106> ¹H-NMR (CDCl₃(δ=ppm)): 6.46(t, 2H), 6.52(s, 2H), 6.67-6.88(m, 11H), 7.43(m, 6H), 7.90(d, 4H)
- <107> 원소 분석 결과는 조성식 C₃₀H₂₇N₂F₂B로서 이하와 같다. 또한 괄호 내는 이론치이다. C: 82.3 %(81.8 %), H: 4.8 %(4.7 %), N: 4.9 %(4.9 %), F: 6.6 %(6.6 %), B: 1.9 %(2.0 %).
- <108> 또한, 질량 스펙트럼에서 목적물의 주된 분자 이온 피크는 m/Z=572이었다. 이상에서 상기 생성물인 적자색 분말은 화합물 [2]인 것이 확인되었다. 또한 화합물 [2]는 이하와 같은 광물리 특성을 나타내었다.
- <109> 흡수 스펙트럼: λ max 556 nm (용매: 디클로로메탄)
- <110> 형광 스펙트럼: λ max 600 nm (용매: 디클로로메탄).
- <111> 이어서, 도판트 재료에 화합물 [2]를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 전부 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터의 발광 스펙트럼은 피크 파장이 608 nm, 발광 효율은 2.6 cd/A의 고휘도의 붉은색 발광이 얻어졌다.
- <112> <실시예 3>
- <113> 화합물 [3]의 합성 방법
- <114> 2-(2-메틸벤조일)-3,5-비스(4-n-헥실페닐)피롤 0.4 g, 2,4-비스(4-n-헥실페닐)피롤 0.25 g을 사용하여, 화합물 [1]과 동일하게 합성하였다. 적자색 분말 0.1 g을 얻었다. 얻어진 분말의 ¹H-NMR 분석 결과는 다음과 같다.
- <115> ¹H-NMR (CDCl₃(δ=ppm)): 0.88(t, 12H), 1.29-1.67(m, 32H), 2.39(t, 4H), 2.63(t, 4H), 3.51(s, 3H), 6.00(d, 2H), 6.51(s, 2H), 6.63-6.73(m, 10H), 7.23(d, 4H), 7.81(d, 4H)
- <116> 원소 분석 결과는 조성식 C₆₄H₇₇N₂F₂B로서 이하와 같다. 또한 괄호 내는 이론치이다. C: 83.3 %(83.3 %), H: 8.4 %(8.4 %), N: 3.1 %(3.0 %), F: 3.2 %(4.1 %), B: 1.2 %(1.2 %).
- <117> *또한, 질량 스펙트럼에서 목적물의 주된 분자 이온 피크는 m/Z=922이었다. 이상에서 상기 생성물인 적자색 분말은 화합물 [3]인 것이 확인되었다. 또한 화합물 [3]은 이하와 같은 광물리 특성을 나타내었다.
- <118> 흡수 스펙트럼: λ max 568 nm (용매: 디클로로메탄)
- <119> 형광 스펙트럼: λ max 613 nm (용매: 디클로로메탄).
- <120> 이어서, 도판트 재료에 화합물 [3]을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 전부 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터의 발광 스펙트럼은 피크 파장이 618 nm, 발광 효율은 4.0 cd/A의 적색 발광이 얻어졌다.
- <121> <실시예 4>
- <122> 화합물 [4]의 합성 방법
- <123> 2-(4-페닐벤조일)-3,5-비스(4-n-헥실페닐)피롤 0.5 g, 2,4-비스(4-n-헥실페닐)피롤 0.25 g을 사용하여, 화합물 [1]과 동일하게 합성하였다. 적자색 분말 0.18 g을 얻었다. 얻어진 분말의 ¹H-NMR 분석 결과는 다음과 같다.
- <124> ¹H-NMR (CDCl₃(δ=ppm)): 0.84(t, 12H), 1.07-1.65(m, 32H), 2.25(t, 4H), 2.64(t, 4H), 6.53(s, 2H), 6.61-6.69(m, 11H), 6.88(d, 2H), 7.23(d, 4H), 7.24-7.37(m, 5H), 7.83(d, 4H)
- <125> 원소 분석 결과는 조성식 C₆₉H₇₉N₂F₂B로서 이하와 같다. 또한 괄호 내는 이론치이다. C: 84.3 %(84.1 %), H:

8.1 %(8.0 %), N: 2.9 %(2.8 %), F: 3.0 %(3.9 %), B: 1.2 %(1.2 %).

- <126> 또한, 질량 스펙트럼에서 목적물의 주된 분자 이온 피크는 m/Z=984이었다. 이상에서 상기 생성물인 적자색 분말은 화합물 [4]인 것이 확인되었다. 또한 화합물 [4]은 이하와 같은 광물리 특성을 나타내었다.
- <127> 흡수 스펙트럼: λ max 569 nm (용매: 디클로로메탄)
- <128> 형광 스펙트럼: λ max 615 nm (용매: 디클로로메탄).
- <129> 이어서, 도판트 재료에 화합물 [4]을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 전부 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터의 발광 스펙트럼은 피크 파장이 618 nm, 발광 효율은 3.8 cd/A의 적색 발광이 얻어졌다.
- <130> <실시예 5>
- <131> 화합물 [5]의 합성 방법
- <132> 2-(4-메톡시벤조일)-3,5-비스(4-n-헥실페닐)피롤 0.45 g, 2,4-비스(4-n-헥실페닐)피롤 0.25 g을 사용하여, 화합물 [1]과 동일하게 합성하였다. 적자색 분말 0.15 g을 얻었다. 얻어진 분말의 ¹H-NMR 분석 결과는 다음과 같다.
- <133> ¹H-NMR (CDCl₃(δ =ppm)): 0.91(t, 12H), 1.28-1.67(m, 32H), 2.00(s, 3H), 2.38(t, 4H), 2.63(t, 4H), 6.21(d, 1H), 6.43(s, 2H), 6.46(d, 2H), 6.63(m, 8H), 6.80(d, 1H), 7.25(d, 4H), 7.82(d, 4H)
- <134> 원소 분석 결과는 조성식 C₆₄H₇₇N₂O₂F₂B로서 이하와 같다. 또한 괄호 내는 이론치이다. C: 82.1 %(81.9 %), H: 8.3 %(8.2 %), N: 3.1 %(3.0 %), O: 1.8 %(1.7 %), F: 3.0 %(4.0 %), B: 1.2 %(1.2 %)
- <135> 또한, 질량 스펙트럼에서 목적물의 주된 분자 이온 피크는 m/Z=938이었다. 이상에서 상기 생성물인 적자색 분말은 화합물 [5]인 것이 확인되었다.
- <136> 또한 화합물 [5]은 이하와 같은 광물리 특성을 나타내었다.
- <137> 흡수 스펙트럼: λ max 566 nm (용매: 디클로로메탄)
- <138> 형광 스펙트럼: λ max 611 nm (용매: 디클로로메탄).
- <139> 이어서, 도판트 재료에 화합물 [5]을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 전부 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터의 발광 스펙트럼은 피크 파장이 615 nm, 발광 효율은 4.0 cd/A의 적색 발광이 얻어졌다.
- <140> <실시예 6>
- <141> *화합물 [6]의 합성 방법
- <142> 2-(4-시아노벤조일)-3,5-비스(4-n-헥실페닐)피롤 0.4 g, 2,4-비스(4-n-헥실페닐)피롤 0.25 g을 사용하여, 화합물 [1]과 동일하게 합성하였다. 적갈색 분말 0.3 g을 얻었다. 얻어진 분말의 ¹H-NMR 분석 결과는 다음과 같다.
- <143> ¹H-NMR (CDCl₃(δ =ppm)): 0.91(t, 12H), 1.33-1.65(m, 32H), 2.44(t, 4H), 2.64(t, 4H), 6.52(s, 2H), 6.59(d, 2H), 6.70-6.75(m, 8H), 6.93(d, 2H), 7.25(d, 4H), 7.83(d, 4H)
- <144> 원소 분석 결과는 조성식 C₆₄H₇₄N₃F₂B로서 이하와 같다. 또한 괄호 내는 이론치이다. C: 82.6 %(82.3 %), H: 7.9 %(7.9 %), N: 4.6 %(4.5 %), F: 3.3 %(4.1 %), B: 1.2 %(1.2 %)
- <145> 또한, 질량 스펙트럼에서 목적물의 주된 분자 이온 피크는 m/Z=933이었다. 이상에서 상기 생성물인 적자색 분말은 화합물 [6]인 것이 확인되었다. 또한 화합물 [6]은 이하와 같은 광물리 특성을 나타내었다.
- <146> 흡수 스펙트럼: λ max 576 nm (용매: 디클로로메탄)
- <147> 형광 스펙트럼: λ max 626 nm (용매: 디클로로메탄).

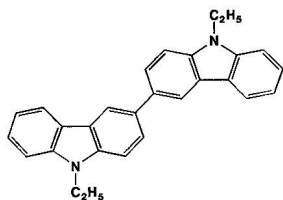
- <148> <실시예 7>
- <149> 화합물 [7]의 합성 방법
- <150> 2-(1-나프토일)-3,5-비스(4-n-헥실페닐)피롤 0.5 g, 2,4-비스(4-n-헥실페닐)피롤 0.25 g을 사용하여, 화합물 [1]과 동일하게 합성하였다. 자색 분말 0.2 g을 얻었다. 얻어진 분말의 ¹H-NMR 분석 결과는 다음과 같다.
- <151> ¹H-NMR (CDCl₃(δ =ppm)): 0.93(t, 12H), 1.25-1.65(m, 32H), 2.21(t, 4H), 2.64(t, 4H), 6.27(m, 8H), 6.40(s, 2H), 6.64(t, 1H), 7.00(dd, 2H), 7.24(d, 4H), 7.24-7.34(m, 3H), 7.80-7.87(m, 5H)
- <152> 원소 분석 결과는 조성식 C₆₇H₇₇N₂F₂B로서 이하와 같다. 또한 괄호 내는 이론치이다. C: 84.3 %(83.9 %), H: 8.1 %(8.0 %), N: 2.9 %(2.9 %), F: 3.1 %(4.0 %), B: 1.1 %(1.2 %).
- <153> 또한, 질량 스펙트럼에서 목적물의 주된 분자 이온 피크는 m/Z=958이었다. 이상에서 상기 생성물인 적자색 분말은 화합물 [7]인 것이 확인되었다. 또한 화합물 [7]은 이하와 같은 광물리 특성을 나타내었다.
- <154> 흡수 스펙트럼: λ max 571 nm (용매: 디클로로메탄)
- <155> 형광 스펙트럼: λ max 616 nm (용매: 디클로로메탄).
- <156> 이어서, 도판트 재료에 화합물 [7]을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 전부 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터의 발광 스펙트럼은 피크 파장이 619 nm, 발광 효율은 4.2 cd/A의 적색 발광이 얻어졌다.
- <157> <실시예 8>
- <158> *화합물 [8]의 합성 방법
- <159> 2-벤조일-3,5-비스(4-메톡시페닐)피롤 0.4 g, 2,4-비스(4-메톡시페닐)피롤 0.25 g을 사용하여, 화합물 [1]과 동일하게 합성하였다. 청자색 분말 0.2 g을 얻었다. 얻어진 분말의 ¹H-NMR 분석 결과는 다음과 같다.
- <160> ¹H-NMR (CDCl₃(δ =ppm)): 3.67(s, 3H), 3.86(s, 3H), 6.38(d, 2H), 6.47(s, 2H), 6.54(t, 2H), 6.64-6.75(m, 5H), 6.85(d, 2H), 6.96(d, 4H), 7.89(d, 4H)
- <161> 원소 분석 결과는 조성식 C₄₃H₃₅N₂O₄F₂B로서 이하와 같다. 또한 괄호 내는 이론치이다. C: 75.0 %(74.6 %), H: 5.2 %(5.1 %), N: 4.2 %(4.0 %), O: 9.3 %(9.2 %), F: 4.4 %(5.5 %), B: 1.6 %(1.6 %).
- <162> 또한, 질량 스펙트럼에서 목적물의 주된 분자 이온 피크는 m/Z=692이었다. 이상에서 상기 생성물인 적자색 분말은 화합물 [8]인 것이 확인되었다. 또한 화합물 [8]은 이하와 같은 광물리 특성을 나타내었다.
- <163> 흡수 스펙트럼: λ max 584 nm (용매: 디클로로메탄)
- <164> 형광 스펙트럼: λ max 632 nm (용매: 디클로로메탄).
- <165> 이어서, 도판트 재료에 화합물 [8]을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 전부 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터의 발광 스펙트럼은 피크 파장이 641 nm, 발광 효율은 2.7 cd/A의 적색 발광이 얻어졌다.
- <166> <실시예 9>
- <167> 화합물 [9]의 합성 방법
- <168> 2-벤조일-3,5-비스(4-n-아밀옥시페닐)피롤 0.35 g, 2,4-비스(4-n-아밀옥시페닐)피롤 0.25 g을 사용하여, 화합물 [1]과 동일하게 합성하였다. 청자색 분말 0.1 g를 얻었다. 얻어진 분말의 ¹H-NMR 분석 결과는 다음과 같다.
- <169> ¹H-NMR (CDCl₃(δ =ppm)): 0.94(t, 12H), 1.38-1.41(m, 16H), 1.68-1.83(m, 8H), 3.80(t, 4H), 4.00(t, 4H), 6.36(d, 2H), 6.46(s, 2H), 6.53(t, 2H), 6.62-6.73(m, 5H), 6.85(d, 2H), 6.94(d, 4H), 7.87(d, 4H)
- <170> 원소 분석 결과는 조성식 C₅₉H₆₇N₂O₄F₂B로서 이하와 같다. 또한 괄호 내는 이론치이다. C: 77.5 %(77.3 %),

H: 7.5 % (7.5 %), N: 3.2 % (3.1 %), O: 7.1 % (7.0 %), F: 3.1 % (4.1 %), B: 1.2 % (1.2 %)

- <171> 또한, 질량 스펙트럼에서 목적물의 주된 분자 이온 피크는 m/Z=916이었다. 이상에서 상기 생성물인 적자색 분말은 화합물 [9]인 것이 확인되었다. 또한 화합물 [9]은 이하와 같은 광물리 특성을 나타내었다.
- <172> 흡수 스펙트럼: λ max 587 nm (용매: 디클로로메탄)
- <173> 형광 스펙트럼: λ max 636 nm (용매: 디클로로메탄).
- <174> <실시예 10>
- <175> 화합물 [10]의 합성 방법
- <176> 2-(1-나프토일)-3,5-비스(4-메틸페닐)피롤 0.6 g, 2,4-비스(4-메틸페닐)피롤 0.25 g을 사용하여, 화합물 [1]과 동일하게 합성하였다. 자색 분말 0.55 g을 얻었다. 얻어진 분말의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과는 다음과 같았다.
- <177> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 (δ =ppm)): 2.00(s, 6H), 2.40(s, 6H), 6.26(m, 8H), 6.39(s, 2H), 6.65(t, 1H), 7.00(d, 1H), 7.12(d, 1H), 7.24(d, 4H), 7.24-7.33(m, 3H), 7.77-7.86(m, 5H)
- <178> 원소 분석 결과는, 조성식 $\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{F}_2\text{B}$ 로서 이하와 같다. 또한 괄호 내는 이론치이다. C: 83.5 % (83.2 %), H: 5.6 % (5.5 %), N: 4.3 % (4.1 %), F: 4.8 % (5.6 %), B: 1.5 % (1.6 %).
- <179> *또한, 질량 스펙트럼에서 목적물의 주된 분자 이온 피크는 m/Z=678이었다. 이상에서 상기 생성물인 적자색 분말은 화합물 [10]인 것이 확인되었다. 또한 화합물 [10]은 이하와 같은 광물리 특성을 나타내었다.
- <180> 흡수 스펙트럼: λ max 575 nm (용매: 디클로로메탄)
- <181> 형광 스펙트럼: λ max 613 nm (용매: 디클로로메탄).
- <182> 이어서, 도판트 재료에 화합물 [10]을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 전부 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터의 발광 스펙트럼은 피크 파장이 620 nm, 발광 효율은 3.0 cd/A의 적색 발광이 얻어졌다.
- <183> <실시예 11>
- <184> 화합물 [11]의 합성 방법
- <185> 2-벤조일-3,5-비스(4-(2,4-디메틸페닐)페닐)피롤 0.35 g, 2,4-비스(4-(2,4-디메틸페닐)페닐)피롤 0.25 g을 사용하여, 화합물 [1]과 동일하게 합성하였다. 자색 분말 0.15 g을 얻었다. 얻어진 분말의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과는 다음과 같다.
- <186> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 (δ =ppm)): 2.18(s, 6H), 2.32(s, 6H), 2.36(ss, 12H), 6.67(s, 2H), 6.81(d, 8H), 6.94-7.07(m, 11H), 7.11(d, 2H), 7.43(d, 4H), 8.01(d, 4H)
- <187> 원소 분석 결과는 조성식 $\text{C}_{71}\text{H}_{59}\text{N}_2\text{F}_2\text{B}$ 로서 이하와 같다. 또한 괄호 내는 이론치이다. C: 86.4 % (86.2 %), H: 6.0 % (6.0 %), N: 2.9 % (2.8 %), F: 3.0 % (3.9 %), B: 1.2 % (1.1 %).
- <188> *또한, 질량 스펙트럼에서 목적물의 주된 분자 이온 피크는 m/Z=988이었다. 이상에서 상기 생성물인 적자색 분말은 화합물 [11]인 것이 확인되었다. 또한 화합물 [11]은 이하와 같은 광물리 특성을 나타내었다.
- <189> 흡수 스펙트럼: λ max 576 nm (용매: 디클로로메탄)
- <190> 형광 스펙트럼: λ max 626 nm (용매: 디클로로메탄).
- <191> <실시예 12>
- <192> 화합물 [12]의 합성 방법
- <193> 2-(1-나프토일)-3,5-비스(4-메틸페닐)피롤 0.4 g, 2,4-비스(4-메톡시페닐)피롤 0.25 g을 사용하여, 화합물 [1]과 동일하게 합성하였다. 자색 분말 0.1 g을 얻었다. 얻어진 분말의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과는 다음과 같다.

- <194> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ($\delta = \text{ppm}$)): 1.97(s, 3H), 2.40(s, 3H), 3.54(s, 3H), 3.86(s, 3H), 5.99(d, 2H), 6.25(s, 4H), 6.30-6.39(m, 8H), 6.69(t, 1H), 6.97(d, 3H), 7.14(d, 1H), 7.26(d, 2H), 7.26-7.37(m, 3H), 7.78-7.95(m, 5H)
- <195> 원소 분석 결과는 조성식 $\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_2\text{B}$ 로서 이하와 같다. 또한 괄호 내는 이론치이다. C: 79.6 % (79.4 %), H: 5.1 % (5.2 %), N: 4.0 % (3.9 %), O: 4.6 % (4.5 %), F: 4.6 % (5.4 %). B: 1.6 % (1.6 %)
- <196> 또한, 질량 스펙트럼에서 목적물의 주된 분자 이온 피크는 $m/Z=710$ 이었다. 이상에서 상기 생성물인 적자색 분말은 화합물 [12]인 것이 확인되었다. 또한 화합물 [12]은 이하와 같은 광물리 특성을 나타내었다.
- <197> 흡수 스펙트럼: λ_{max} 577 nm (용매: 디클로로메탄)
- <198> 형광 스펙트럼: λ_{max} 624 nm (용매: 디클로로메탄).
- <199> 이어서, 도판트 재료에 화합물 [12]을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 전부 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터의 발광 스펙트럼은 피크 파장이 628 nm, 발광 효율은 2.9 cd/A의 적색 발광이 얻어졌다.
- <200> <실시예 13>
- <201> 화합물 [53]의 합성 방법
- <202> 2-벤조일-3,5-비스(4-n-부틸페닐)피롤 0.4 g, 2,4-비스(4-n-부틸페닐)피롤 0.25 g을 사용하여, 화합물 [1]과 동일하게 합성하였다. 적색 분말 0.27 g을 얻었다. 얻어진 분말의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과는 다음과 같다.
- <203> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ($\delta = \text{ppm}$)): 1.97(s, 3H), 2.40(s, 3H), 3.54(s, 3H), 3.86(s, 3H), 5.99(d, 2H), 6.25(s, 4H), 6.30-6.39(m, 8H), 6.69(t, 1H), 6.97(d, 3H), 7.14(d, 1H), 7.26(d, 2H), 7.26-7.37(m, 3H), 7.78-7.95(m, 5H)
- <204> 원소 분석 결과는 조성식 $\text{C}_{55}\text{H}_{59}\text{N}_2\text{F}_2\text{B}$ 로서 이하와 같다. 또한 괄호 내는 이론치이다. C: 83.1 % (82.9 %), H: 7.5 % (7.4 %), N: 3.6 % (3.5 %), F: 4.0 % (4.8 %), B: 1.3 % (1.4 %).
- <205> 또한, 질량 스펙트럼에서 목적물의 주된 분자 이온 피크는 $m/Z=796$ 이었다. 이상에서 상기 생성물인 적색 분말은 화합물 [53]인 것이 확인되었다. 또한 화합물 [53]은 이하와 같은 광물리 특성을 나타내었다.
- <206> 흡수 스펙트럼: λ_{max} 569 nm (용매: 디클로로메탄)
- <207> 형광 스펙트럼: λ_{max} 611 nm (용매: 디클로로메탄).
- <208> 이어서, 도판트 재료에 화합물 [53]을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 전부 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터의 발광 스펙트럼은 피크 파장이 617 nm, 발광 효율은 5.0 cd/A의 적색 발광이 얻어졌다.
- <209> <실시예 14>
- <210> 화합물 [59]의 합성 방법
- <211> 테트라히드로푸란 무수물 30 ml 중에 화합물 [10] 0.5 g을 용해하고, 20 °C에서 페닐마그네슘브로마이드(1.0 몰/L:테트라히드로푸란) 1.88 ml을 적가하여, 60 °C에서 9 시간 동안 반응시켰다. 실온에서 냉각한 후, 50 ml의 물을 첨가하여, 디클로로메탄으로 추출하여 농축하고 실리카겔을 이용한 컬럼크로마토그래피에 의해 정제하고, 적자색 분말 0.32 g을 얻었다. 얻어진 분말의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과는 다음과 같다.
- <212> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ($\delta = \text{ppm}$)): 1.97(s, 3H), 2.40(s, 3H), 3.54(s, 3H), 3.86(s, 3H), 5.99(d, 2H), 6.25(s, 4H), 6.30-6.39(m, 8H), 6.69(t, 1H), 6.97(d, 3H), 7.14(d, 1H), 7.26(d, 2H), 7.26-7.37(m, 3H), 7.78-7.95(m, 5H)
- <213> 원소 분석 결과는 조성식 $\text{C}_{59}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{B}$ 로서 이하와 같다. 또한 괄호 내는 이론치이다. C: 89.3 % (89.2 %), H: 6.0 % (5.9 %), N: 3.5 % (3.5 %), B: 1.2 % (1.4 %).

- <214> 또한, 질량 스펙트럼에서 목적물의 주된 분자 이온 피크는 $m/Z=794$ 이었다. 이상에서 상기 생성물인 적자색 분말은 화합물 [59]인 것이 확인되었다. 또한 화합물 [59]은 이하와 같은 광물리 특성을 나타내었다.
- <215> 흡수 스펙트럼: λ_{\max} 568 nm (용매: 디클로로메탄)
- <216> 형광 스펙트럼: λ_{\max} 613 nm (용매: 디클로로메탄).
- <217> 이어서, 도판트 재료에 화합물 [59]을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 전부 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터의 발광 스펙트럼은 피크 파장이 616 nm, 발광 효율은 3.8 cd/A의 적색 발광이 얻어졌다.
- <218> <실시예 15>
- <219> 정공 수송 재료의 증착까지는 실시예 1과 동일하게 한 후, 화합물 [53]을 50 nm의 두께로 적층하였다. 다음으로 리튬을 0.5 nm, 은을 150 nm 증착하여 음극으로 하고 5×5 mm 사각형 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터의 발광 스펙트럼은 피크 파장이 622 nm, 발광 효율은 2.5 cd/A의 적색 발광이 얻어졌다.
- <220> <실시예 16>
- <221> 도판트 재료에 화합물 [63]을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 전부 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터의 발광 스펙트럼은 피크 파장이 609 nm, 발광 효율은 1.6 cd/A의 적색 발광이 얻어졌다.
- <222> <실시예 17>
- <223> 도판트 재료에 화합물 [85]을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 전부 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터의 발광 스펙트럼은 피크 파장이 628 nm, 발광 효율은 1.1 cd/A의 적색 발광이 얻어졌다.
- <224> <실시예 18>
- <225> 실시예 1과 동일하게 정공 수송층까지 증착한 후, 호스트 재료로서 1,4-디케토-2,5-비스(3,5-디메틸벤질)-3,6-비스(4-메틸페닐)피롤로[3,4-c]피롤을 도판트 재료로서 9-디에틸아미노-5H-벤조(a)페녹사딘-5-온(디클로로메탄 용액 중의 형광 피크 파장은 610 nm)을 이용하여, 도판트 재료의 농도가 0.5 중량 %가 되도록 25 nm의 두께로 공증착하여 발광층을 형성하고 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(BCP)을 25 nm의 두께로 증착하여 전자 수송층을 형성하였다. 다음으로 리튬을 0.5 nm 도핑한 후, 은을 150 nm 증착하여 음극을 형성하고 5×5 mm 사각형의 소자를 제조하였다. 이 발광 소자에서는 발광 피크 파장 609 nm, 스펙트럼 절반폭 71 nm의 도판트 재료에 기초하는 적색 발광이 얻어지고, 발광 휘도는 16 V의 인가 전압으로 3000 cd/m^2 이었다.
- <226> <실시예 19 내지 25, 실시예 28 내지 29, 비교예 1>
- <227> 정공 수송 재료, 호스트 재료, 도판트 재료, 음극으로서 표 1에 기재된 화합물을 사용한 것 이외에는 실시예 18와 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 각 실시예의 결과는 표 1에 나타내었다. 또한 실시예 25에서 사용한 HTM1은 하기의 화합물이다.



HTM1

<228>

표 1

실시예	정공수송층	발광층	도판트재료	디클로로메탄 용액중 형광 피크 파장	전자수송층	층두	발광 피크 파장 (nm)	스펙트럼 절반폭 (nm)	인가전압 (V)	발광휘도 (cd/m ²)
실시예 18	4,4'-비스(N-메틸피롤리돈)비스(4-에틸페닐)피롤리돈(3,4-디에틸페닐)피롤리돈(3,4-디에틸페닐)피롤리돈(3,4-디에틸페닐)피롤리돈	1,4-디케토-2,5-비스(3-5-디에틸페닐)-3,6-비스(4-에틸페닐)피롤리돈(3,4-디에틸페닐)피롤리돈(3,4-디에틸페닐)피롤리돈	9-디에틸라미노-5H-벤조(a)제논-3-일-5-온	610nm	BCP	L:1.05nm A:150nm	609	71	16	3000
실시예 19	정공	정공	3-에틸-2-[3-(3-에틸-2-벤조티아졸리엔)-1-프로페닐]벤조티아졸롤 요오다이드	598nm	BCP	L:1.05nm A:150nm	602	45	18	1200
실시예 20	정공	정공	4-(디시아노에틸렌)-2-에틸-6-(1,1,7,7-테트라플루오로에틸-9-에틸)피롤리돈	625nm	BCP	L:1.05nm A:150nm	609	88	16	1500
실시예 21	정공	정공	화합물[99]	629nm	BCP	L:1.05nm A:150nm	636	33	12	10000
실시예 22	정공	정공	화합물[63]	605nm	BCP	L:1.05nm A:150nm	617	42	16	3000
비교예 1	정공	1,4-디케토-2,5-디에틸-3,6-디에틸피롤리돈(3,4-디에틸페닐)피롤리돈(3,4-디에틸페닐)피롤리돈(3,4-디에틸페닐)피롤리돈	화합물[63]	605nm	BCP	L:1.05nm A:150nm	609	52	16	900
실시예 23	정공	1,4-디케토-2,5-비스(3-5-디에틸페닐)-3,6-비스(4-에틸페닐)피롤리돈(3,4-디에틸페닐)피롤리돈(3,4-디에틸페닐)피롤리돈	화합물[99]	625nm	BCP	L:1.05nm A:150nm	632	40	19	3200
실시예 24	정공	정공	화합물[65]	606nm	BCP	L:1.05nm A:150nm	612	40	17	4200
실시예 25	HTM1	정공	화합물[65]	606nm	BCP	L:1.05nm A:150nm	612	40	14	7000
실시예 28	4,4'-비스(N-메틸피롤리돈)비스(4-에틸페닐)피롤리돈	정공	화합물[73]	630nm	BCP	L:1.05nm A:150nm	629	38	15	3600
실시예 29	정공	정공	화합물[69]	641nm	BCP	L:1.05nm A:150nm	645	32	17	2900

<229>

<230> <실시예 26>

<231> 우선 제1 정공 주입 수송 재료로서 구리프탈로시아닌(CuPc)을 10 nm 증착하고 계속해서 제2 정공 수송 재료로서 HTM1를 증착하여 정공 수송층 부분을 형성한 것 이외에는 실시예 24와 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터는 발광 피크 파장이 612 nm, 스펙트럼 절반폭 40 nm의 화합물 [65]에 기초하는 적색 발광이 얻어지고, 발광 휘도는 14 V의 인가 전압으로 6400 cd/m²이었다.

<232> <실시예 27>

<233> 도판트 재료로서 화합물 [100](디클로로메탄 용액 중의 형광 피크 파장은 619 nm)을 이용하여, 발광층에 계속되는 전자 수송 부분을 우선 호스트 재료를 20 nm 증착하고 계속해서 BCP를 5 nm 증착하여 형성하고 은 대신에 알루미늄을 사용하여 음극을 형성한 이외는 실시예 18과 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터는 발광 피크 파장 629 nm, 스펙트럼 절반폭 28 nm의 화합물 [100]에 기초하는 적색 발광이 얻어지고, 발광 휘도는 14 V의 인가 전압에서 7500 cd/m²이었다.

<234> <실시예 30 내지 47>

<235> 정공 수송 재료, 호스트 재료, 도판트 재료로서 표 2 및 3에 기재되어 있는 화합물을 사용한 것 이외에는 실시예 27과 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 각 실시예의 결과는 표 2 및 3에 나타내었다.

표 2

실시예	정공수송층	발광층			전극수송층			층 두께 (nm)	평균 피크 파장 (nm)	스펙트럼 절반폭 (nm)	외삽전압 (V)	발광휘도 (cd/m ²)
		호스트 재료	도판트 재료	다공도도메인 영역 중 영역 피크 파장	호스트재료 20nm	B C Pnm	층 두께 (nm)					
실시예 27	4,4'-비스(4-메틸-1-나프틸아미노)비페닐	1,4-디케토-2,5-비스(3,5-디메틸페닐)-3,6-비스(4-메틸페닐)피롤로[3,4-c]피롤	회합물[100]	619nm	호스트재료 20nm	B C Pnm	U0.5nm A 1 150nm	629	28	43	14	7500
실시예 30	상동	상동	회합물[86]	617nm	호스트재료 20nm	B C Pnm		628	43	28	13	9500
실시예 31	상동	1,4-디케토-2,5-비스(3-메틸페닐)-3,6-비스(4-메틸페닐)피롤로[3,4-c]피롤	회합물[91]	629nm	호스트재료 20nm	B C Pnm		639	28	28	14	1700
실시예 32	상동	상동	회합물[100]	619nm	호스트재료 20nm	B C Pnm		633	28	28	13	5300
실시예 33	상동	1,4-디케토-2,5-비스(2-메틸페닐)-3,6-비스(2-나프틸)피롤로[3,4-c]피롤	회합물[91]	629nm	호스트재료 20nm	B C Pnm		642	33	33	14	2700
실시예 34	상동	1,4-디케토-2,5-비스(3,5-디메틸페닐)-3,6-비스(2-메톡시나프틸)피롤로[3,4-c]피롤	회합물[91]	629nm	호스트재료 20nm	B C Pnm		637	33	33	14	1000
실시예 35	상동	1,4-디케토-2,5-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-3,6-비스(2-나프틸)피롤로[3,4-c]피롤	회합물[91]	629nm	호스트재료 20nm	B C Pnm		637	33	33	16	3500
실시예 36	상동	3,6-비스(4-메틸페닐)피롤로[3,4-c]피롤	회합물[91]	629nm	호스트재료 20nm	B C Pnm		631	33	33	15	3100
실시예 37	상동	상동	회합물[89]	617nm	호스트재료 20nm	B C Pnm		624	43	43	14	4400

<236>

표 3

실시예	경공수용층	변광층	도판트재료	전극수용층		음극	발광 피크 파장 (nm)	스펙트럼 절반폭 (nm)	인가전압 (V)	발광휘도 (cd/m ²)
				다이크로모메탄 용액 중 형광피크 파장	호스트재료					
실시예 3 8	4,4'-비스(4-페닐아미노)비페닐	1,4-디케토-2,5-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-3,6-비스(4-에틸페닐)피롤로[3,4-c]피롤	화합물[99]	629nm	호스트재료 20nm	B C P 5nm	638	33	15	5200
실시예 3 9	상동	상동	화합물[100]	619nm	호스트재료 20nm	B C P 5nm	628	28	16	7500
실시예 4 0	상동	상동	화합물[73]	630nm	호스트재료 20nm	B C P 5nm	628	38	18	2500
실시예 4 1	상동	상동	화합물[99]	630nm	호스트재료 20nm	B C P 5nm	645	32	16	1800
실시예 4 2	상동	1,4-디케토-2,5-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-3,6-비스(3-에틸페닐)피롤로[3,4-c]피롤	화합물[99]	629nm	호스트재료 20nm	B C P 5nm	631	33	15	2300
실시예 4 3	상동	1,4-디케토-2,5-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-3,6-비스(3-메톡시페닐)피롤로[3,4-c]피롤	화합물[99]	629nm	호스트재료 20nm	B C P 5nm	640	33	15	3400
실시예 4 4	4,4'-비스(4-페닐아미노)비페닐	1,4-디케토-2,5-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-3,6-비스(4-클로로페닐)피롤로[3,4-c]피롤	화합물[99]	629nm	호스트재료 20nm	B C P 5nm	640	33	15	4200
실시예 4 5	상동	1,4-디케토-2,5-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-3,6-비스(4-trimethylsilylphenyl)피롤로[3,4-c]피롤	화합물[99]	629nm	호스트재료 20nm	B C P 5nm	637	33	17	1900
실시예 4 6	상동	상동	화합물[73]	630nm	호스트재료 20nm	B C P 5nm	630	38	22	1200
실시예 4 7	상동	상동	화합물[99]	641nm	호스트재료 20nm	B C P 5nm	648	32	18	1100

<237>

<238>

<실시예 48>

<239>

호스트 재료로서 1,4-디케토-2,5-비스(2-페닐벤질)-3,6-비스(4-에틸페닐)피롤로[3,4-c]피롤을 사용한 것 이외에는 실시예 21과 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자에서는 발광 피크 파장 639 nm, 스펙트럼 절반폭 33 nm의 화합물 [99]에 기초하는 적색 발광이 얻어지고, 발광 휘도는 13 V의 인가 전압에서 2000 cd/m²이었다.

<240>

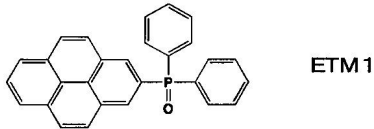
<실시예 49>

<241>

호스트 재료로서 1,4-디케토-2,5-비스(3,5-디메틸벤질)-3,6-비스(4-에틸페닐)피롤로[3,4-c]피롤, 도판트 재료로서 화합물 [1](다이크로모메탄 용액 중의 형광 피크 파장은 613 nm)을 사용한 것 이외에는 실시예 28과 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자에서는 발광 피크 파장 618 nm, 스펙트럼 절반폭 48 nm의 화합물 [1]에 기초하는 적색 발광이 얻어지고, 발광 휘도는 14 V의 인가 전압으로 8000 cd/m²이었다.

<242> <실시예 50>

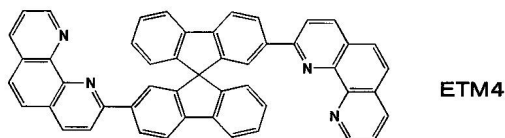
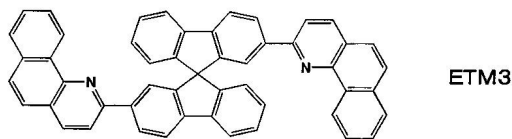
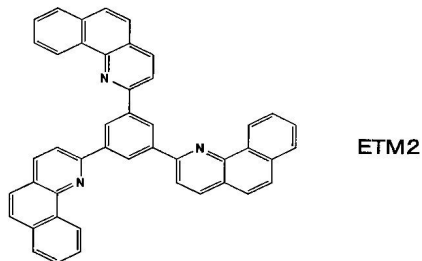
<243> 우선 제1 정공 주입 수송 재료로서 CuPc를 10 nm 증착하고 계속해서 제2 정공 수송 재료로서 N,N'-디페닐-N,N'-디(나프탈렌-1-일)-1,1'-디페닐-4,4'-디아민(α -NPD)을 50 nm의 두께로 증착하여 정공 수송층을 형성하고 전자 수송 재료로서 하기에 표시하는 ETM1을 사용한 것 이외에는 실시예 49와 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. ETM1의 이온화 포텐셜은 5.99 eV 이고 (대기 분위기형 자외선 광전자 분석 장치(AC-1:리켄 계기(주))를 사용하여 측정), 분자량은 401이다. 이 발광 소자에서는 발광 피크 파장 618 nm, 스펙트럼 절반폭 48 nm의 화합물 [1]에 기초하는 적색 발광이 얻어지고, 발광 휘도는 15 V의 인가 전압으로 9000 cd/m²이었다.



<244>

<245> <실시예 51 내지 53>

<246> 전자 수송 재료로서 표 4에 기재되어 있는 화합물을 사용한 것 이외에는 실시예 49와 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 각 실시예의 결과는 표 4에 나타내었다. 또한 표 4의 ETM2, ETM3, ETM4는 하기의 화합물이다.



<247>

표 4

실시예	경량수송층	반광층	도펀트재료	다공성도메인 용액중 형광 피크 세강	전자수송층			층 두께	평균 피크 스페이딩 (nm)	스펙트럼 결합폭 (nm)	인가전압 밀도 (V)	발광효도 (cd/m ²)
					인공형 포텐셜	분자량 T _g (°C)	층 두께 (nm)					
실시예 49	1,4-비스(4-메틸페닐)-2,5-디에틸벤젠	1,4-디케토-2,5-비스(3-5-디메틸페닐)-3,6-비스(4-에틸페닐) 피롤로 [3,4-c]	LiO50nm	360	5.97eV	609	112	618	48	14	8000	
실시예 51	상동	상동	AT150nm	48	5.97eV	609	112	618	48	15	8000	
실시예 52	상동	상동	ETM3	48	6.07eV	670	165	618	48	15	10000	
실시예 53	상동	상동	ETM4	48	6.07eV	672	219	618	48	14	11000	
실시예 54	상동	1,4-디케토-2,5-디에틸-3,6-비스(1-나프틸) 피롤로 [3,4-c] 피롤	ETM4	43	6.07eV	672	219	615	43	14	12000	
실시예 55	상동	1,4-디케토-2,5-디에틸-3,6-비스(1-나프틸) 피롤로 [3,4-c] 피롤	ETM4	43	6.07eV	672	219	615	43	15	16000	
실시예 56	상동	1,4-디케토-2,5-비스(4-에틸페닐)-3,6-비스(4-p-톨릴나프틸렌-1-일) 피롤로 [3,4-c] 피롤	ETM4	43	6.07eV	672	219	616	43	13	9000	
실시예 57	상동	1,4-디케토-2,5-디에틸-3,6-비스(4-p-톨릴나프틸렌-1-일) 피롤로 [3,4-c] 피롤	ETM4	43	6.07eV	672	219	616	43	15	15000	

<248>

<249>

<실시예 54>

<250>

1,4-디케토-2,5-디에틸-3,6-비스(1-나프틸)피롤로[3,4-c]피롤의 합성 방법

<251>

칼륨-t-부톡시드 7.3 g을 t-아밀알코올 36 ml에 용해하여, 교반하면서 90 °C에서 1-나프토니트릴 10 g을 첨가하였다. 계속해서, 숙신산디이소프로필 6.7 ml 을 2 시간 동안 적가하였다. 하루동안 환류한 후, 60 °C에서 메탄올 30 ml, 아세트산 4.4 ml을 첨가하여 30 분 동안 환류하였다. 실온으로 냉각한 후 여과하여 메탄올로 세정하였다. 다음에, 얻어진 적색 분말 2.89 g을 DMF 80 ml에 용해하고 칼륨-t-부톡시드 2.1 g를 첨가하여 1 시간 동안 교반하였다. 요오드화에틸 1.5 ml 을 첨가하여, 65 °C에서 하루동안 교반하였다. 50 ml의 물을 첨가하여, 디클로로메탄으로 추출하여 농축하고 실리카겔을 이용한 컬럼클로마토그래피에 의해 정제하고, 황색 분말 1.5 g을 얻었다. 얻어진 분말의 ¹H-NMR 분석 결과는 다음과 같다.

<252>

¹H-NMR (CDCl₃(δ=ppm)): 0.93(tt, 6H), 3.35(qq, 2H), 3.70(qq, 2H), 7.58-7.68(m, 6H), 7.76(t, 2H), 7.90(m, 4H), 8.02(d, 2H)

<253>

원소 분석 결과는 조성식 C₃₀H₂₄N₂O₂로서 이하와 같다. 또한 괄호 내는 이론치이다. C: 81.2 %(81.1 %), H:

5.3 %(5.4 %), N: 6.3 %(6.3 %), O:7.2 %(7.2 %).

- <254> 또한, 질량 스펙트럼에서 목적물의 주된 분자 이온 피크는 m/Z=444이었다. 이상에서 상기 생성물인 황색 분말은 1,4-디케토-2,5-디에틸-3,6-비스(1-나프틸)피롤로[3,4-c]피롤인 것이 확인되었다.
- <255> 이어서, 호스트 재료에 1,4-디케토-2,5-디에틸-3,6-비스(1-나프틸)피롤로 [3,4-c]피롤, 도판트 재료에 화합물 [53]을 사용한 것 이외에는 실시예 53과 전부 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터는 발광 피크 파장 615 nm, 스펙트럼 절반폭 43 nm의 화합물 [53]에 기초하는 적색 발광이 얻어지고, 발광 휘도는 14 V의 인가 전압으로 12000 cd/m²이었다.
- <256> <실시예 55>
- <257> 호스트 재료로서 1,4-디케토-2,5-디메틸-3,6-비스(1-나프틸)피롤로[3,4-c]피롤을 사용한 것 이외에는 실시예 54와 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자에서는 발광 피크 파장 615 nm, 스펙트럼 절반폭 43 nm의 화합물 [53]에 기초하는 적색 발광이 얻어지고, 발광 휘도는 15 V의 인가 전압으로 16000 cd/m²이었다.
- <258> <실시예 56>
- <259> 1,4-디케토-2,5-비스(4-메틸벤질)-3,6-비스(4-p-톨릴나프탈렌-1-일)피롤로[3,4-c]피롤의 합성 방법
- <260> 1-나프토니트릴을 대신해서 4-p-톨릴-1-나프토니트릴, 요오드화에틸을 대신해서 4-메틸벤질브로마이드를 사용한 것 이외에는 실시예 54와 동일한 방법으로 합성하였다. 오렌지색 분말 1.2 g을 얻었다. 얻어진 분말의 ¹H-NMR 분석 결과는 다음과 같다.
- <261> ¹H-NMR (CDCl₃ (δ=ppm)):2.20(s, 6H), 2.49(s, 6H), 4.38(t, 2H), 4.93(t, 2H), 6.69(t, 4H), 6.88(t, 4H), 7.35(d, 4H), 7.42-7.64(m, 12H), 8.00(t, 4H)
- <262> 원소 분석 결과는 조성식 C₅₆H₄₄N₂O₂로서 이하와 같다. 또한 괄호 내는 이론치이다. C: 86.6 %(86.6 %), H: 5.7 %(5.7 %), N: 3.5 %(3.6 %), O:4.1 %(4.1 %).
- <263> 또한, 질량 스펙트럼에서 목적물의 주된 분자 이온 피크는 m/Z=776이었다. 이상에서 상기 생성물인 오렌지색 분말은 1,4-디케토-2,5-비스(4-메틸벤질)-3,6-비스(4-p-톨릴나프탈렌-1-일)피롤로[3,4-c]피롤인 것이 확인되었다.
- <264> 이어서, 호스트 재료에 1,4-디케토-2,5-비스(4-메틸벤질)-3,6-비스(4-p-톨릴나프탈렌-1-일)피롤로[3,4-c]피롤을 사용한 것 이외에는 실시예 54와 전부 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자에서는 발광 피크 파장 616 nm, 스펙트럼 절반폭 43 nm의 화합물 [53]에 기초하는 적색 발광이 얻어지고, 발광 휘도는 13 V의 인가 전압으로 9000 cd/m²이었다.
- <265> <실시예 57>
- <266> 1,4-디케토-2,5-디메틸-3,6-비스(4-p-톨릴나프탈렌-1-일)피롤로[3,4-c]피롤 의 합성 방법
- <267> 1-나프토니트릴을 대신해서 4-p-톨릴-1-나프토니트릴, 요오드화에틸을 대신해서 요오드화메틸을 사용한 것 이외에는 실시예 54와 동일한 방법으로 합성하였다. 오렌지색 분말 1.4 g를 얻었다. 얻어진 분말의 ¹H-NMR 분석 결과는 다음과 같다.
- <268> ¹H-NMR (CDCl₃ (δ=ppm)):2.49(s, 6H), 3.05(s, 6H), 7.35(d, 4H), 7.44-7.65(m, 10H), 7.98(d, 2H), 8.02(dd, 4H)
- <269> 원소 분석 결과는 조성식 C₄₂H₃₂N₂O₂로서 이하와 같다. 또한 괄호 내는 이론치이다. C: 84.6 %(84.6 %), H: 5.4 %(5.4 %), N: 4.7 %(4.7 %), O:5.3 %(5.4 %).
- <270> 또한, 질량 스펙트럼에서 목적물의 주된 분자 이온 피크는 m/Z=596이었다. 이상에서 상기 생성물인 오렌지색 분말은 1,4-디케토-2,5-디메틸-3,6-비스(4-p-톨릴나프탈렌-1-일)피롤로[3,4-c]피롤인 것이 확인되었다.
- <271> 이어서, 호스트 재료로서 1,4-디케토-2,5-디메틸-3,6-비스(4-p-톨릴나프탈렌 -1-일)피롤로[3,4-c]피롤을 사용한 것 이외에는 실시예 54와 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터는 발광 피크 파장 616

nm, 스펙트럼 절반폭 43 nm의 화합물 [53]에 기초하는 적색 발광이 얻어지고, 발광 휘도는 15 V의 인가 전압으로 15000 cd/m²이었다.

<272> <실시예 58>

<273> 호스트 재료에 1,4-디케토-2,5-디메틸-3-(1-나프틸)-6-(3,5-비스(1-나프틸)페닐)피롤로[3,4-c]피롤, 도판트 재료에 화합물 [1]을 사용한 것 이외에는 실시예 54와 전부 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터는, 발광 피크 파장 616 nm, 스펙트럼 절반폭 48 nm의 화합물 [1]에 기초하는 적색 발광이 얻어지고, 발광 휘도는 13 V의 인가 전압으로 9000 cd/m²이었다.

<274> <실시예 59>

<275> 1,4-디케토-2,5-비스(4-메틸벤질)-3,6-비스(1-페난트릴)피롤로[3,4-c]피롤 의 합성 방법

<276> 1-나프토니트릴을 대신해서 1-페난트렌카르보니트릴, 요오드화에틸을 대신해서 4-메틸벤질브로마이드를 사용한 것 이외에는 실시예 54와 동일한 방법으로 합성하였다. 오렌지색 분말 0.9 g를 얻었다. 얻어진 분말의 ¹H-NMR 분석 결과는 다음과 같다.

<277> ¹H-NMR (CDCl₃(δ=ppm)):2.18(SS, 6H), 4.40(t, 2H), 4.90(t, 2H), 6.64(t, 4H), 6.79(t, 4H), 7.62-7.86(m, 12H), 7.96(t, 2H), 8.79(t, 4H)

<278> 원소 분석 결과는 조성식 C₅₀H₃₆N₂O₂로서 이하와 같다. 또한 괄호 내는 이론치이다. C: 86.3 %(86.2 %), H: 5.2 %(5.2 %), N: 3.9 %(4.0 %), O:4.5 %(4.6 %).

<279> 또한, 질량 스펙트럼에서 목적물의 주된 분자 이온 피크는 m/Z=696이었다. 이상에서 상기 생성물인 오렌지색 분말은 1,4-디케토-2,5-비스(4-메틸벤질)-3,6-비스(1-페난트릴)피롤로[3,4-c]피롤인 것이 확인되었다.

<280> 이어서, 호스트 재료로서 1,4-디케토-2,5-비스(4-메틸벤질)-3,6-비스(1-페난트릴)피롤로[3,4-c]피롤을 사용한 것 이외에는 실시예 54와 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자에서는 발광 피크 파장 616 nm, 스펙트럼 절반폭 43 nm의 화합물 [53]에 기초하는 적색 발광이 얻어지고, 발광 휘도는 15 V의 인가 전압으로 130000 cd/m²이었다.

<281> <실시예 60>

<282> 호스트 재료로서 1,4-디케토-2,5-디메틸-3,6-비스(1-페난트릴)피롤로[3,4-c]피롤을 사용한 것 이외에는 실시예 54와 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터는 발광 피크 파장 616 nm, 스펙트럼 절반폭 43 nm의 화합물 [53]에 기초하는 적색 발광이 얻어지고, 발광 휘도는 14 V의 인가 전압으로 17000 cd/m²이었다.

표 5

실시예	경공수층층	발광층			전사수층			음극			인기전압 (V)	발광채도 (cd/m ²)
		호스트 재료	도판트재료	단결모페탄 용액중 발광 피크 파장	이온화 포텐셜	분자량 Tg (°C)	발광 피크 파장 (nm)	스펙트럼 절반폭 (nm)	전사수층	이온화 포텐셜		
실시예 5 8	4,4'-비스(4-(6-플루오로)페닐)아미노)비페닐	1,4-디케토-2,5-디페닐-3-(1-디포틸)스(1-디포틸)페닐)피돌로[3,4-이페놀	613nm	6.07ev	672	219	616	48	13	9000		
실시예 5 9	상동	1,4-디케토-2,5-디페닐-3-(6-페닐)페닐)피돌로[3,4-이페놀	613nm	6.07ev	672	219	616	43	15	13000		
실시예 6 0	상동	1,4-디케토-2,5-디페닐-3-(6-비스(1-페닐트릴)페놀)피돌로[3,4-이페놀	613nm	6.07ev	672	219	616	43	14	17000		

<283>

<284> <실시예 61>

<285> 호스트 재료로 트리스(5,7-디페닐-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(III)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 전부 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터의 발광 스펙트럼은 피크 파장이 613 nm, 발광 효율은 3.2 cd/A의 적색 발광이 얻어졌다.

<286> <비교예 2>

<287> 게스트 재료로 화합물 [86]을 사용한 것 이외에는 실시예 61과 전부 동일하게 하여 발광 소자를 제조하였다. 이 발광 소자로부터의 발광 스펙트럼은 피크 파장이 627 nm, 발광 효율은 1.0 cd/A의 적색 발광이 얻어졌다.

<288> <실시예 62>

<289> ITO 투명 도전막을 150 nm 퇴적시킨 유리 기판(아사히 글라스(주) 제조, 15Ω/□, 전자 빔 증착품)을 30×40 mm 크기로 절단하여 포토리소그래피법에 의해서 300 μm 피치(pitch) (남은 폭 270 μm)×32 개의 스트라이프형으로 패턴 가공하였다. ITO 스트라이프의 긴쪽 변 방향의 한 쪽은 외부와의 전기적 접속을 용이하게 하기 위

해 1.27 mm 피치(개구부 폭 800 μm)까지 넓혔다. 얻어진 기판을 아세톤, "세미코크린 56"으로 각각 15분간 초음파 세정을 하고 나서, 초순수(超純水)로 세정하였다. 계속해서 이소프로필알코올로 15 분 동안 초음파 세정하고 나서 가열 메탄올에 15 분간 침지시켜 건조시켰다. 이 기판을 소자를 제조하기 직전에 1 시간 UV-오존 처리하여, 진공 증착 장치 내에 설치하고 장치 내의 진공도가 5×10^{-4} Pa 이하가 될 때까지 배기하였다. 저항 가열법에 의해서, 우선 TPD를 100 nm 증착하였다. 다음에 호스트 재료로서 1,4-디케토-2,5-비스(3,5-디메틸벤질)-3,6-비스(4-에틸페닐)피롤로[3,4-c]피롤을 도판트 재료로서 화합물 [1]을 사용하여 도판트가 0.6 중량 %가 되도록 50 nm의 두께로 공증착하여 상기 ETM2를 50 nm의 두께에 적층하였다. 이어서 두께 50 μm 의 코발트 판에 습식 에칭에 의해서 16 개의 250 μm 의 개구부(남은 폭 50 μm , 300 μm 피치에 상당)을 설치한 마스크를 진공 중에서 ITO 스트라이프에 직교하도록 마스크 교환하여, 마스크와 ITO 기판이 밀착하도록 반대면에서 자석으로 고정하였다. 그리고 마그네슘을 50 nm, 알루미늄을 150 nm 증착하여 32 \times 16 도트 매트릭스 소자를 제조하였다. 본 소자를 매트릭스 구동시켰더니 크로스 토키없이 문자 표시가 가능하였다.

专利名称(译)	PYROMETHENE METAL COMPLEX, 使用相同的发光装置材料,		
公开(公告)号	KR100856990B1	公开(公告)日	2008-09-04
申请号	KR1020080050903	申请日	2008-05-30
[标]申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
申请(专利权)人(译)	东丽有限公司卡布隆		
当前申请(专利权)人(译)	东丽有限公司卡布隆		
[标]发明人	MURASE SEIICHIRO 무라세세이찌로 TOMINAGA TSUYOSHI 도미나가쓰요시 KOHAMA AKIRA 고하마아끼라		
发明人	무라세,세이찌로 도미나가,쓰요시 고하마,아끼라		
IPC分类号	C09K11/06 C07F5/02		
CPC分类号	C09B23/04 C09K2211/1033 H01L51/008 C09K2211/1092 C09K2211/1044 C09B57/004 C09K2211/1037 C09B57/10 C09K2211/1088 H01L51/0072 C09K2211/1007 C09B57/00 H01L51/0058 C09K2211/1014 Y10S428/917 C07F5/022 C09K11/06 H01L51/0054 C09K2211/1029 C09K2211/1011		
代理人(译)	CHU, 晟敏		
优先权	2001127311 2001-04-25 JP 2001158325 2001-05-28 JP		
其他公开文献	KR1020080064099A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

式(1)的吡咯亚甲基金属络合物用作荧光染料以形成发光器件。发光器件包括在阳极和阴极之间产生光发射的材料。通过施加电能,该装置产生具有580至720nm的发射峰值波长的发射。该装置含有下列中的至少一种:二酮吡咯并[3,4-c]吡咯衍生物和荧光峰值波长为580-720nm的有机荧光材料;和含有式(1)的亚甲基吡咯金属配合物的发光器件组合物。式(1)是,其中R₁, R₂和所述L中的每一个彼此独立地是选自氢,烷基,环烷基,芳烷基,烯基,环烯基,炔基,羟基,巯基,烷氧基,烷硫基,芳基醚,芳基硫醚,芳基,杂环基,卤素,卤代烷,卤代烯烃,卤代炔烃,氰基,醛,羰基,羧基,酯,氨基甲酰基,氨基,硝基,甲硅烷基,硅氧烷基和稠合芳基脂环,各自形成有选自Ar₁至Ar₄的相邻基团, M是具有m价的金属,并且选自硼,铍,镁,铬,铁,镍,铜,锌和铂; Ar₁至Ar₅中的每一个彼此独立地是任选取代的芳基。

