



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0115763
(43) 공개일자 2010년10월28일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) C07D 519/00 (2006.01)
C07D 471/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7017979

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년02월13일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년08월13일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/052408

(87) 국제공개번호 WO 2009/102016

국제공개일자 2009년08월20일

(30) 우선권주장

JP-P-2008-032672 2008년02월14일 일본(JP)

(71) 출원인

호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이사

일본 105-0011 도쿄도 미나토구 시바코엔 2초메
4반 1고

(72) 발명자

요코야마, 노리마사

일본 이바라키켄 츠쿠바시 미유키가오카 45

하야시, 슈이치

일본 이바라키켄 츠쿠바시 미유키가오카 45

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김성완, 이석재, 장수길

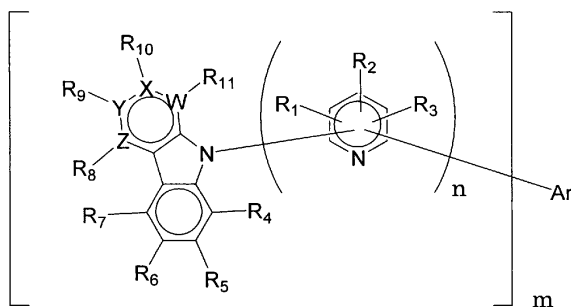
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 치환된 피리딜기가 연결된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물 및 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은, 화학식 1로 표시되는 치환된 피리딜기가 연결된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물, 및 상기 화합물을 함유하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명의 화합물은 전자의 주입·수송 성능, 정공 저지 능력, 박막 상태에서의 안정성이 우수하고, 고효율, 고내구성인 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

<화학식 1>



(화학식 중, Ar은 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소기 등이고, R₁ 내지 R₃은 치환 또는 비치환된 방향족 복소환기 등이고, R₄ 내지 R₁₁은 수소 원자 등을 나타내고, m, n은 1 내지 3의 정수를 나타내며, W, X, Y 중 어느 한 개만이 질소 원자이고, 다른 것은 탄소 원자임.)

(72) 발명자

이즈미, 사와

일본 이바라키켄 츠쿠바시 미유키가오카 45

구사노, 시게루

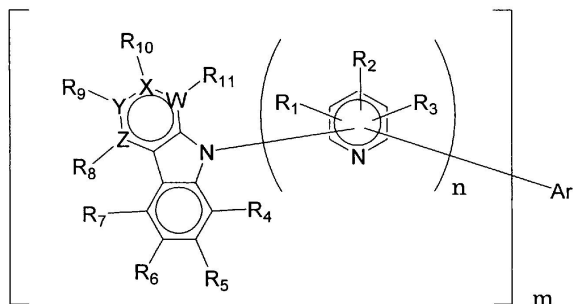
일본 이바라키켄 츠쿠바시 미유키가오카 45

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 치환된 피리딜기가 연결된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물.

<화학식 1>



(식 중, Ar는 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 방향족 복소환기 또는 치환 또는 비치환된 축합 다환 방향족기를 나타내고, R₁ 내지 R₃은 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 원자, 치환 또는 비치환된 방향족 복소환기 또는 치환 또는 비치환된 축합 다환 방향족기를 나타내고, R₄ 내지 R₁₁은 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 방향족 복소환기 또는 치환 또는 비치환된 축합 다환 방향족기를 나타내고, m, n은 1 내지 3의 정수를 나타내고, W, X, Y, Z는 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타내되, 단, 분자 중의 R₁ 내지 R₃ 모두가 동시에 수소 원자인 경우는 없고, W, X, Y, Z는 그 중 어느 1개만이 질소 원자인 것으로 하고, 이 질소 원자는 R₈ 내지 R₁₁의 치환기를 갖지 않는 것으로 함)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서 n=1인 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서 m=1, n=2인 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서 m=1, n=3인 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물.

청구항 5

한 쌍의 전극과 그 사이에 끼운 한 층 이상의 유기층을 가지며, 상기 한 층 이상의 유기층이 제1항에 기재된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물을 함유하는 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 화학식 1에서 n=1인 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 화학식 1에서 m=1, n=2인 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 화학식 1에서 m=1, n=3인 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 한 층 이상의 유기층이 전자 수송층을 포함하고, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 상기 전자 수송층 중에 존재하는 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제5항에 있어서, 상기 한 층 이상의 유기층이 정공 저지층을 포함하고, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 상기 정공 저지층 중에 존재하는 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 11

제5항에 있어서, 상기 한 층 이상의 유기층이 발광층을 포함하고, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 상기 발광층 중에 존재하는 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 12

제5항에 있어서, 상기 한 층 이상의 유기층이 전자 주입층을 포함하고, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 상기 전자 주입층 중에 존재하는 것인 유기 전계 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 각종 표시 장치에 바람직한 자발광 소자인 유기 전계 발광(EL) 소자에 적합한 화합물과 소자에 관한 것으로, 상세하게는 치환된 피리딜기가 연결된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물과, 상기 화합물을 사용한 유기 EL 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 EL 소자는 자기발광성 소자이기 때문에, 액정 소자에 비하여 밝고 시인성이 우수하며 선명한 표시가 가능하여, 활발한 연구가 이루어져 왔다.

[0003] 1987년에 이스트만 코닥사의 C.W.Tang 등은 각종 역할을 각 재료에 분담시킨 적층 구조 소자를 개발함으로써 유기 재료를 사용한 유기 EL 소자를 실용적인 것으로 만들었다. 그들은 전자를 수송할 수 있는 형광체와 정공을 수송할 수 있는 유기물을 적층하고, 양쪽의 전하를 형광체의 층 속에 주입하여 발광시킴으로써, 10 V 이하의 전압으로 1000 cd/m² 이상의 고휘도를 얻을 수 있도록 하였다(예를 들면, 특허문헌 1 및 특허문헌 2 참조).

[0004] 현재까지 유기 EL 소자의 실용화를 위해 많은 개량이 이루어지고, 각종 역할을 더 세분화하여, 기관 상에 순차적으로 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 음극을 설치한 전계 발광 소자에 의해 고효율과 내구성이 달성되었다(예를 들면, 비특허문헌 1 참조).

[0005] 또한 발광 효율의 추가적인 향상을 목적으로 삼중항 여기자의 사용이 시도되고, 인광 발광체의 사용이 검토되었다(예를 들면, 비특허문헌 2 참조).

[0006] 발광층은, 일반적으로 호스트 재료라 불리는 전하 수송성의 화합물에, 형광체나 인광 발광체를 도핑하여 제작할 수도 있다. 하기 강습회 예고집에 기재되어 있는 바와 같이, 유기 EL 소자에 있어서의 유기 재료의 선택은 그 소자의 효율이나 내구성 등 다양한 특성에 큰 영향을 미친다.

[0007] 유기 EL 소자에서는, 양 전극으로부터 주입된 전하가 발광층에서 재결합하여 발광이 얻어지지만, 전자의 이동 속도보다 정공의 이동 속도가 빠르기 때문에, 정공의 일부가 발광층을 빠져 나감에 따른 효율 저하가 문제가 된다. 그 때문에 전자의 이동 속도가 빠른 전자 수송 재료가 요구되고 있다.

[0008] 대표적인 발광 재료인 트리스(8-히드록시퀴놀린)알루미늄(이후, Alq₃이라 약칭함)은 전자 수송 재료로서도 일반적으로 사용되지만, 일함수가 5.8 eV이기 때문에 정공 저지 성능이 있다고는 할 수 없다.

[0009] 정공의 일부가 발광층을 빠져나가는 것을 막고, 발광층에서의 전하 재결합의 확률을 향상시키는 방법으로는, 정공 저지층을 삽입하는 방법이 있다. 정공 저지 재료로서는, 지금까지 트리아졸 유도체(예를 들면, 특허문헌 3 참조)나 바소큐프로인(bathocuproine; 이후, BCP라 약칭함), 알루미늄의 혼합 배위자 착체(BAlq)(예를 들면, 비특허문헌 2 참조) 등이 제안되었다.

- [0010] 한편, 정공 저지성이 우수한 전자 수송 재료로서 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(이후, TAZ라 약칭함)이 제안되었다(예를 들면, 특허문헌 3 참조).
- [0011] TAZ는 일함수가 6.6 eV로 커 정공 저지 능력이 높기 때문에, 진공 증착이나 도포 등에 의해서 제작되는 형광 발광층이나 인광 발광층의, 음극층에 적층하는 전자 수송성의 정공 저지층으로서 사용되어, 유기 EL 소자의 고효율화에 기여하고 있다(예를 들면, 비특허문헌 3 참조).
- [0012] 그러나 전자 수송성이 낮은 점이 TAZ에 있어서의 큰 과제로, 보다 전자 수송성이 높은 전자 수송 재료와 조합하여 유기 전계 발광 소자를 제작할 필요가 있었다(예를 들면, 비특허문헌 4 참조).
- [0013] 또한, BCP에 있어서도 일함수가 6.7 eV로 커 정공 저지 능력이 높지만, 유리 전이점(Tg)이 83℃로 낮기 때문에, 박막의 안정성이 부족하여, 정공 저지층으로서 충분히 기능한다고는 할 수 없다.
- [0014] 어느 재료이든 막 안정성이 부족하거나, 또는 정공을 저지하는 기능이 충분하지 않다. 유기 전계 발광 소자의 소자 특성을 개선시키기 위해서, 전자의 주입·수송 성능과 정공 저지 능력이 우수하고, 박막 상태에서의 안정성이 높은 유기 화합물이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평8-48656호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 제3194657호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 제2734341호 공보

비특허문헌

- [0016] (비특허문헌 0001) 응용 물리학회 제9회 강습회 예고집 55 내지 61 페이지 (2001)
(비특허문헌 0002) 응용 물리학회 제9회 강습회 예고집 23 내지 31 페이지(2001)
(비특허문헌 0003) 제50회 응용 물리학 관계 연합강연회 28p-A-6 강연 예고집 1413페이지(2003)
(비특허문헌 0004) 응용 물리학회 유기분자·바이오 일렉트로닉스 분과회 회지 11권 1호 13 내지 19페이지 (2000)
(비특허문헌 0005) J. Chem. Soc., Perkin Trans.1, p.1505(1999)
(비특허문헌 0006) Synthesis, 1(1976)

발명의 내용

해결하려는 과제

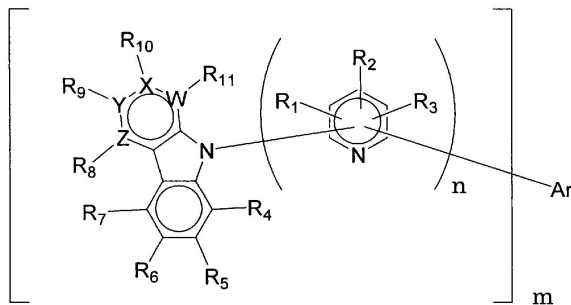
- [0017] 본 발명의 목적은, 고효율, 고내구성의 유기 전계 발광 소자용의 재료로서, 전자의 주입·수송 성능이 우수하고 정공 저지 능력을 가지며, 박막 상태에서의 안정성이 높은 우수한 특성을 갖는 유기 화합물을 제공하고, 이 화합물을 사용하여 고효율, 고내구성의 유기 전계 발광 소자를 제공하는데에 있다.
- [0018] 본 발명이 제공하고자 하는 유기 화합물이 구비해야 할 물리적인 특성으로는 (1) 전자의 주입 특성이 좋을 것, (2) 전자의 이동 속도가 빠를 것, (3) 정공 저지 능력이 우수할 것, (4) 박막 상태가 안정적인 것, (5) 내열성이 우수할 것을 들 수 있다. 또한, 본 발명이 제공하고자 하는 유기 전계 발광 소자가 구비해야 할 물리적인 특성으로는 (1) 발광 효율이 높을 것, (2) 발광 개시 전압이 낮을 것, (3) 실용 구동 전압이 낮을 것을 들 수 있다.

과제의 해결 수단

[0019] 이에 본 발명자들은 상기의 목적을 달성하기 위해서 전자 친화성인 피리딘환의 질소 원자가 금속에 배위하는 능력을 갖는 점과, 내열성이 우수하다는 점에 주목하여, 치환된 피리딘기가 연결된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물을 설계하여 화학 합성하고, 상기 화합물을 사용하여 다양한 유기 전계 발광 소자를 시험 제작하여, 소자의 특성평가를 예의 행한 결과, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0020] 즉, 본 발명은 화학식 1로 표시되는 치환된 피리딘기가 연결된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물; 및, 한 쌍의 전극과 그 사이에 끼워진 한 층 이상의 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 적어도 1개의 유기층이 상기 화합물을 함유하는 것인 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

화학식 1



[0021]

[0022] 화학식 중, Ar은 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 방향족 복소환기 또는 치환 또는 비치환된 축합 다환 방향족기를 나타내고, R₁ 내지 R₃은 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 원자, 치환 또는 비치환된 방향족 복소환기 또는 치환 또는 비치환된 축합 다환 방향족기를 나타내고, R₄ 내지 R₁₁은 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지상 알킬기, 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 방향족 복소환기 또는 치환 또는 비치환된 축합 다환 방향족기를 나타내며, m, n은 1 내지 3의 정수를 나타내고, W, X, Y, Z는 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타내되, 단, 분자 중의 R₁ 내지 R₃ 모두가 동시에 수소 원자인 경우는 없고, W, X, Y, Z는 그 중 어느 1개 만이 질소 원자인 것으로 하고, 이 질소 원자는 R₈ 내지 R₁₁의 치환기를 갖지 않는 것으로 함)

[0023] 화학식 1로 표시되는 화합물 중, n= 1인 화합물이 바람직하다. 또는, m= 1이고, n= 2 또는 n= 3인 화합물이 바람직하다.

[0024] 화학식 1 중의 Ar로 표시되는, 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 방향족 복소환기 또는 치환 또는 비치환된 축합 다환 방향족기에서의 「방향족 탄화수소기」, 「방향족 복소환기」 또는 「축합 다환 방향족기」로서는, 구체적으로 페닐기, 비페닐기, 테페닐기, 테트라키스페닐기, 스티릴기, 나프틸기, 안트릴기, 아세나프테닐기, 플루오레닐기, 페난트릴기, 인데닐기, 피레닐기, 피리미딜기, 푸라닐기, 피로닐기, 티오펜닐기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 벤조푸라닐기, 벤조티오펜닐기, 인돌릴기, 카르바졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기, 퀴놀살릴기, 벤조이미다졸릴기, 피라졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜닐기, 나프틸리디닐기, 페난트롤리닐기 및 아크리디닐기를 들 수 있다.

[0025] 화학식 1 중의 Ar로 표시되는, 치환 방향족 탄화수소기, 치환 방향족 복소환기 또는 치환 축합 다환 방향족기에서의 「치환기」로서는, 구체적으로는 불소 원자, 염소 원자, 시아노기, 수산기, 니트로기, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 스티릴기, 피리딜기, 피리도인돌릴기, 퀴놀릴기, 벤조티아졸릴기와 같은 기를 들 수 있고, 이들 치환기는 추가로 치환될 수도 있다.

[0026] 화학식 1 중의 R₁ 내지 R₃으로 표시되는, 치환 또는 비치환된 방향족 복소환기 또는 치환 또는 비치환된 축합 다환 방향족기에서의 「방향족 복소환기」 또는 「축합 다환 방향족기」로서는, 구체적으로 피리딘기, 피리미딜기, 푸라닐기, 피로닐기, 티오펜닐기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 벤조푸라닐기, 벤조티오펜닐기, 인돌릴

기, 카르바졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기, 퀴놀살릴기, 벤조이미다졸릴기, 피라졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜닐기, 나프틸리디닐기, 페난트롤리닐기, 아크리디닐기를 들 수 있다.

[0027] 화학식 1 중의 R_4 내지 R_{11} 로 표시되는, 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 방향족 복소환기 또는 치환 또는 비치환된 축합 다환 방향족기에서의 「방향족 탄화수소기」, 「방향족 복소환기」 또는 「축합 다환 방향족기」로서는, 구체적으로 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 테트라키스페닐기, 스티릴기, 나프틸기, 안트릴기, 아세나프테닐기, 플루오레닐기, 페난트릴기, 인데닐기, 피레닐기, 피리디닐기, 피리미디닐기, 푸라닐기, 피로닐기, 티오펜닐기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 벤조푸라닐기, 벤조티오펜닐기, 인돌릴기, 카르바졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기, 퀴놀살릴기, 벤조이미다졸릴기, 피라졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜닐기, 나프틸리디닐기, 페난트롤리닐기, 아크리디닐기를 들 수 있다.

[0028] 화학식 1 중의 R_1 내지 R_3 으로 표시되는, 치환 방향족 복소환기 또는 치환 축합 다환 방향족기에서의 「치환기」로서는, 구체적으로 불소 원자, 염소 원자, 트리플루오로메틸기, 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 테트라키스페닐기, 스티릴기, 나프틸기, 플루오레닐기, 페난트릴기, 인데닐기, 피레닐기를 들 수 있고, 이들 치환기는 추가로 치환될 수도 있다.

[0029] 화학식 1 중의 R_4 내지 R_{11} 으로 표시되는, 치환 방향족 탄화수소기, 치환 방향족 복소환기 또는 치환 축합 다환 방향족기에서의 「치환기」로서는, 구체적으로 불소 원자, 염소 원자, 트리플루오로메틸기, 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 테트라키스페닐기, 스티릴기, 나프틸기, 플루오레닐기, 페난트릴기, 인데닐기, 피레닐기를 들 수 있고, 이들 치환기는 추가로 치환될 수도 있다.

[0030] 본 발명의 화학식 1로 표시되는, 치환된 피리디닐기가 연결된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물은 신규 화합물로, 종래의 전자 수송 재료보다 전자의 이동이 빠르고, 우수한 정공 저지 능력을 가지며, 박막 상태가 안정적이다.

[0031] 본 발명의 화학식 1로 표시되는, 치환된 피리디닐기가 연결된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물은, 유기 전계 발광 소자(이후, 유기 EL 소자라 약칭함)의 전자 수송층의 구성 재료로서 사용할 수 있다. 종래의 재료에 비하여 전자의 주입·이동 속도가 높은 이 재료를 사용함으로써, 전자 수송층으로부터 발광층으로의 전자 수송 효율이 향상되어, 발광 효율이 향상됨과 동시에 구동 전압이 저하되어, 유기 EL 소자의 내구성이 향상되는 작용을 발휘한다.

[0032] 본 발명의 화학식 1로 표시되는, 치환된 피리디닐기가 연결된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물은 유기 EL 소자의 정공 저지층의 구성 재료로서도 사용할 수 있다. 우수한 정공 저지 능력과 함께 종래의 재료와 비교하여 전자 수송성이 우수하고, 박막 상태의 안정성이 높은 이 재료를 사용함으로써, 높은 발광 효율을 가지면서, 구동 전압이 저하되고, 전류 내성이 개선되어, 유기 EL 소자의 최대 발광 휘도가 향상되는 작용을 발휘한다.

[0033] 본 발명의 화학식 1로 표시되는, 치환된 피리디닐기가 연결된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물은 유기 EL 소자의 발광층의 구성 재료로서도 사용할 수 있다. 종래의 재료에 비하여 전자 수송성이 우수하면서 밴드갭이 넓은 본 발명의 재료를 발광층의 호스트 재료로서 사용하고, 도펀트라 불리는 형광체나 인광 발광체를 담지시켜 발광층으로 사용함으로써, 구동 전압이 저하되고 발광 효율이 개선된 유기 EL 소자를 실현할 수 있는 작용을 발휘하게 된다.

[0034] 본 발명의 유기 EL 소자는, 종래의 전자 수송 재료보다 전자의 이동이 빠르고, 우수한 정공 저지 능력을 가지면서 박막 상태가 안정적인, 치환된 피리디닐기가 연결된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물을 사용하고 있기 때문에 고효율, 고내구성을 실현하는 것이 가능해졌다.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 치환된 피리디닐기가 연결된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물은, 유기 EL 소자의 전자 수송층, 정공 저지층 또는 발광층의 구성 재료로서 유용하고 정공 저지 능력이 우수하며 박막 상태가 안정적이고, 내열성이 우수하다. 본 발명의 유기 EL 소자는 발광 효율이 높고, 이에 따라 소자의 실용 구동 전압을 낮출 수 있고, 발광 개시 전압을 낮추고, 내구성을 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 실시예 1의 화합물(화합물 27)의 $^1\text{H-NMR}$ 차트 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예 2의 화합물(화합물 131)의 $^1\text{H-NMR}$ 차트 도면이다.

도 3은 본 발명의 실시예 3의 화합물(화합물 132)의 $^1\text{H-NMR}$ 차트 도면이다.

도 4는 본 발명의 실시예 4의 화합물(화합물 133)의 $^1\text{H-NMR}$ 차트 도면이다.

도 5는 본 발명의 실시예 5의 화합물(화합물 134)의 $^1\text{H-NMR}$ 차트 도면이다.

도 6은 본 발명의 실시예 6의 화합물(화합물 135)의 $^1\text{H-NMR}$ 차트 도면이다.

도 7은 본 발명의 실시예 7의 화합물(화합물 136)의 $^1\text{H-NMR}$ 차트 도면이다.

도 8은 실시예 10 내지 17의 EL 소자 구성을 나타낸 도면이다.

도 9는 비교예 1 및 2의 EL 소자 구성을 나타낸 도면이다.

<부호의 설명>

- 1 유리 기판
- 2 투명 양극
- 3 정공 주입층
- 4 정공 수송층
- 5 발광층
- 6 정공 저지층
- 7 전자 수송층
- 8 전자 주입층
- 9 음극

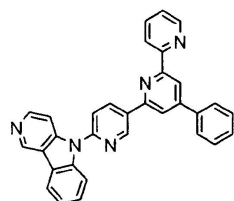
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037]

본 발명의 치환된 피리딜기가 연결된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물은 신규 화합물로서, 이들 화합물은, 예를 들면 이하와 같이 합성할 수 있다. 우선, 상당하는 할로게노아닐리노피리딘에 팔라듐 촉매에 의한 환화 반응을 행함으로써 피리도인돌환을 합성하고(예를 들면, 비특허문헌 5 참조), 피리딜기를 갖는 다양한 할로게노피리딘과 축합시킴으로써, 치환된 피리딜기가 연결된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물을 합성할 수 있다. 피리딜기를 갖는 다양한 할로게노피리딘은, 상당하는 알데히드와 아세틸피리딘을 염기의 존재하에 축합시키고, 추가로 상당하는 피리디늄·요오드화물을 반응시킴으로써 합성할 수 있다(예를 들면, 비특허문헌 6 참조).

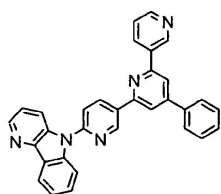
[0038]

화학식 1로 표시되는 치환된 피리딜기가 연결된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물 중에서, 바람직한 화합물의 구체적인 예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들 화합물로 한정되는 것은 아니다.



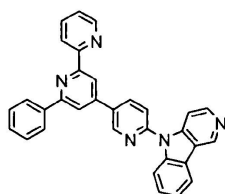
(화합물 2)

[0039]



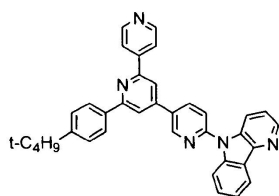
(화합물 3)

[0040]



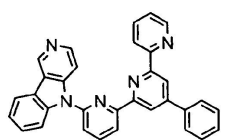
(화합물 4)

[0041]



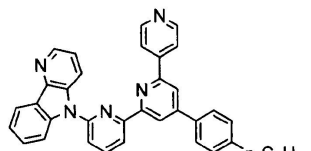
(화합물 5)

[0042]



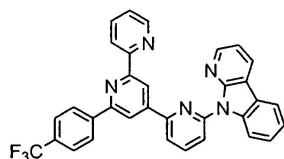
(화합물 6)

[0043]



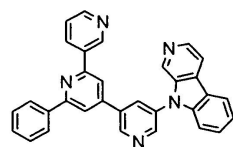
(화합물 7)

[0044]



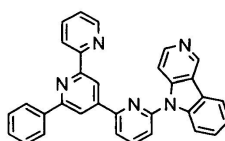
(화합물 8)

[0045]



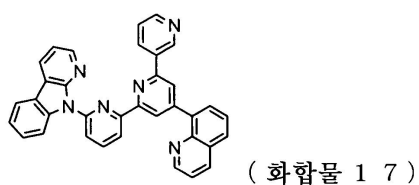
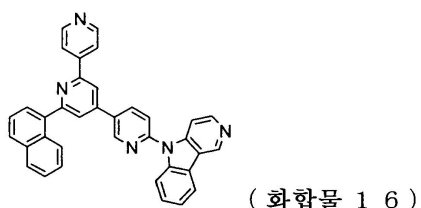
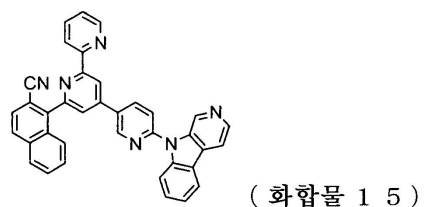
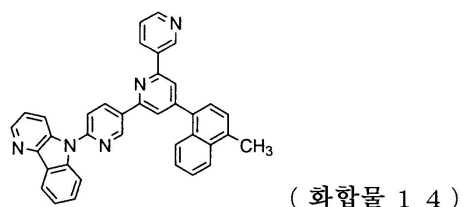
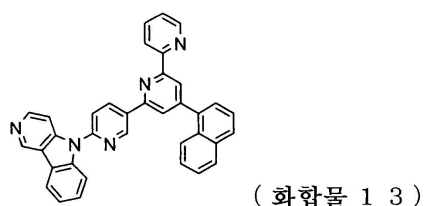
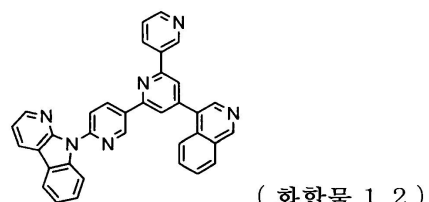
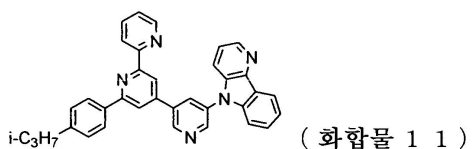
(화합물 9)

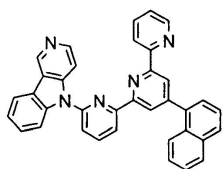
[0046]



(화합물 10)

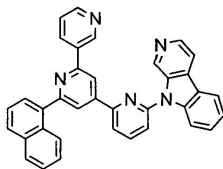
[0047]





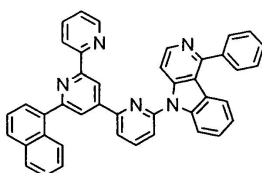
(화합물 1 8)

[0055]



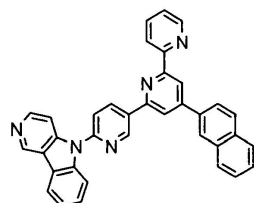
(화합물 1 9)

[0056]



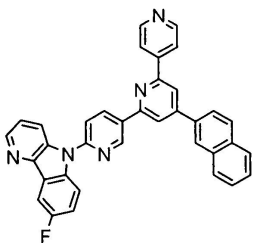
(화합물 2 0)

[0057]



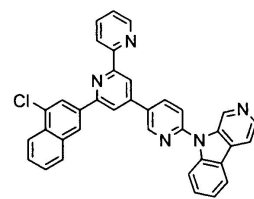
(화합물 2 1)

[0058]



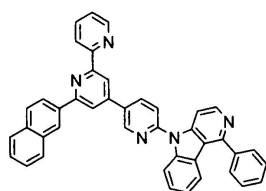
(화합물 2 2)

[0059]



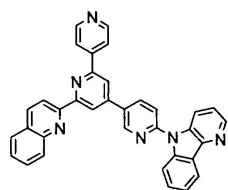
(화합물 2 3)

[0060]



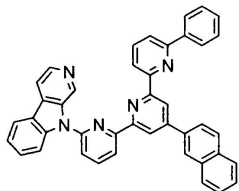
(화합물 2 4)

[0061]



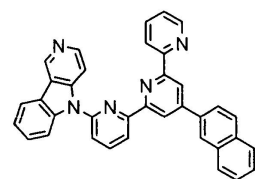
(화합물 2 5)

[0062]



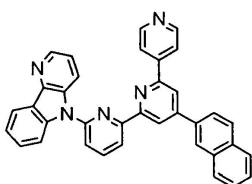
(화합물 2 6)

[0063]



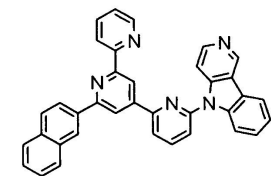
(화합물 2 7)

[0064]



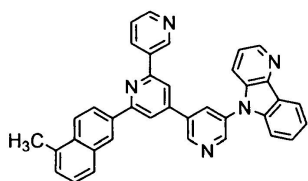
(화합물 2 8)

[0065]



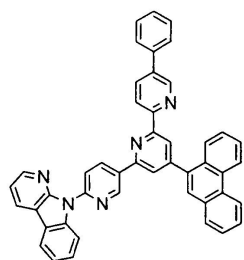
(화합물 2 9)

[0066]



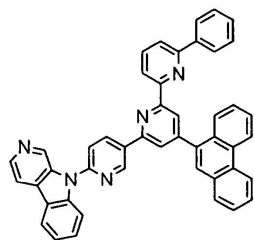
(화합물 3 0)

[0067]



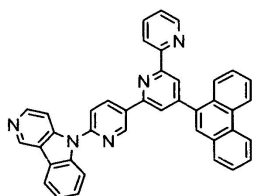
(화합물 3 1)

[0068]



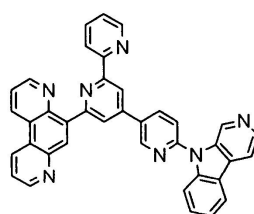
(화합물 3 2)

[0069]



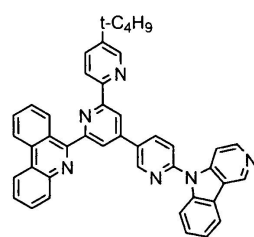
(화합물 3 3)

[0070]



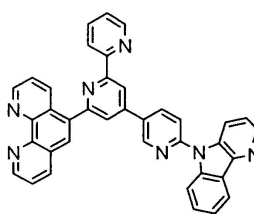
(화합물 3 4)

[0071]



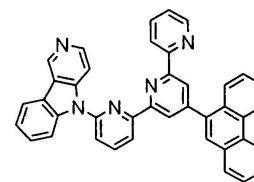
(화합물 3 5)

[0072]



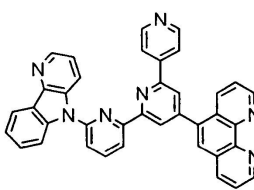
(화합물 3 6)

[0073]



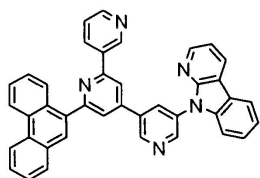
(화합물 3 7)

[0074]



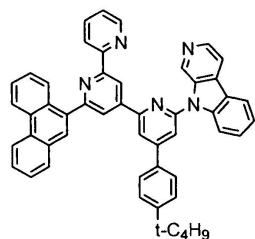
(화합물 3 8)

[0075]



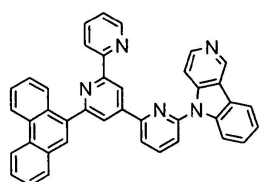
(화합물 3 9)

[0076]



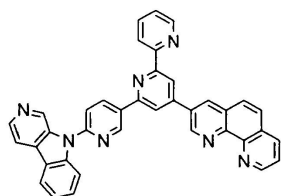
(화합물 4 0)

[0077]



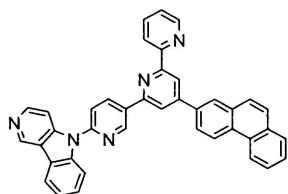
(화합물 4 1)

[0078]



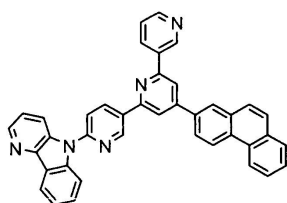
(화합물 4 2)

[0079]



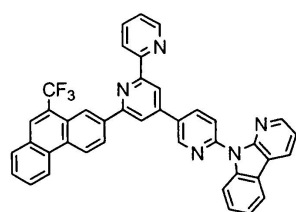
(화합물 4 3)

[0080]



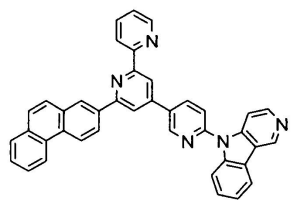
(화합물 4 4)

[0081]

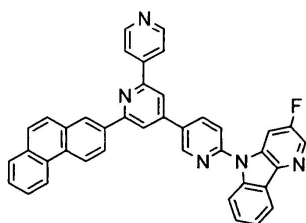


(화합물 4 5)

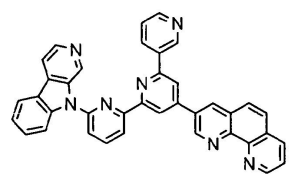
[0082]



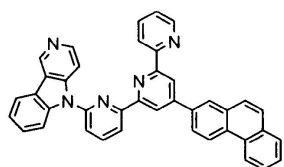
[0083] (화합물 4 6)



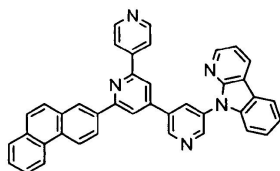
[0084] (화합물 4 7)



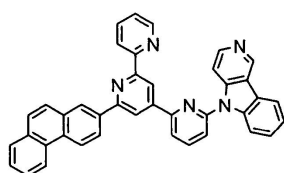
[0085] (화합물 4 8)



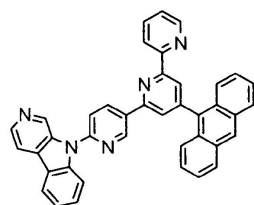
[0086] (화합물 4 9)



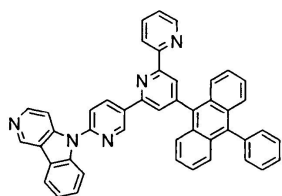
[0087] (화합물 5 0)



[0088] (화합물 5 1)

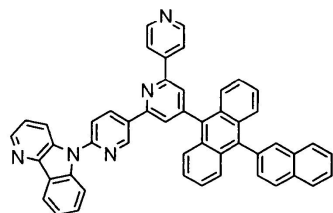


[0089] (화합물 5 2)



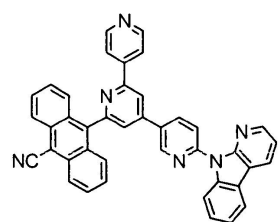
(화합물 5 3)

[0090]



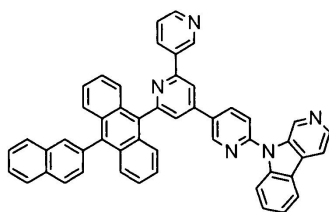
(화합물 5 4)

[0091]



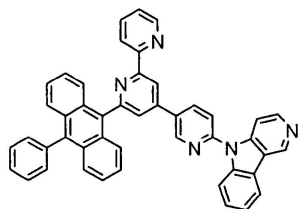
(화합물 5 5)

[0092]



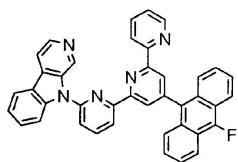
(화합물 5 6)

[0093]



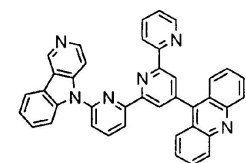
(화합물 5 7)

[0094]



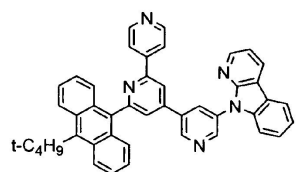
(화합물 5 8)

[0095]



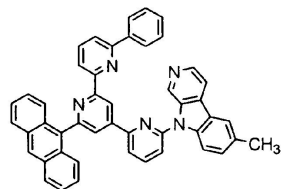
(화합물 5 9)

[0096]



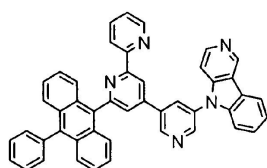
(화합물 6 0)

[0097]



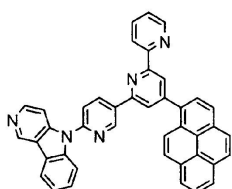
(화합물 6 1)

[0098]



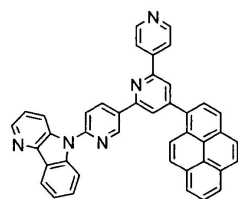
(화합물 6 2)

[0099]



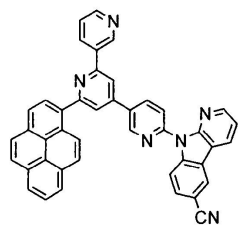
(화합물 6 3)

[0100]



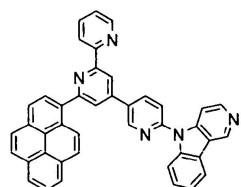
(화합물 6 4)

[0101]



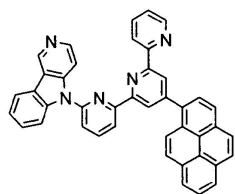
(화합물 6 5)

[0102]



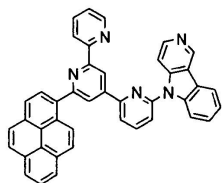
(화합물 6 6)

[0103]



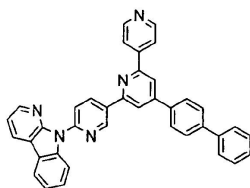
(화합물 6 7)

[0104]



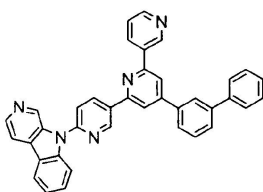
(화합물 6 8)

[0105]



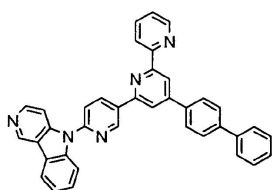
(화합물 6 9)

[0106]



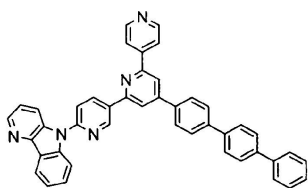
(화합물 7 0)

[0107]



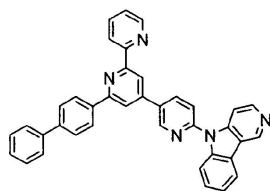
(화합물 7 1)

[0108]



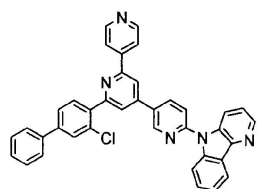
(화합물 7 2)

[0109]



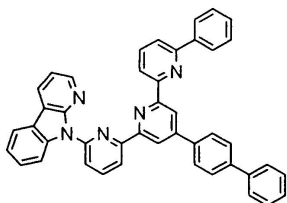
(화합물 7 3)

[0110]



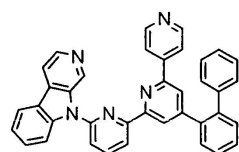
(화합물 7 4)

[0111]



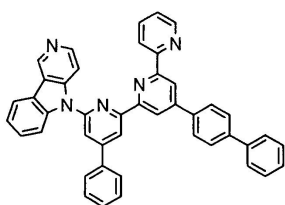
(화합물 7 5)

[0112]



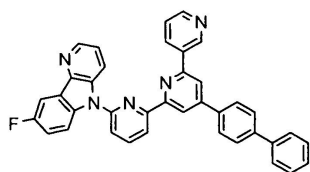
(화합물 7 6)

[0113]



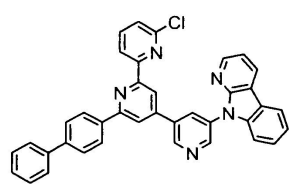
(화합물 7 7)

[0114]



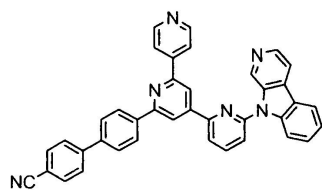
(화합물 7 8)

[0115]



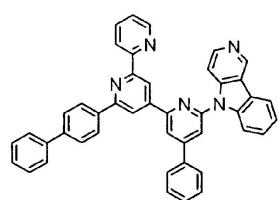
(화합물 7 9)

[0116]



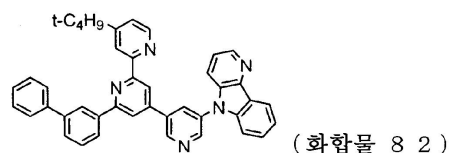
(화합물 8 0)

[0117]

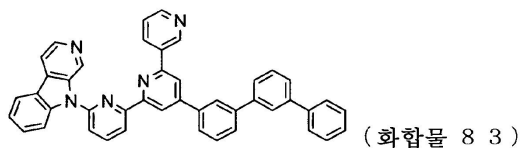


(화합물 8 1)

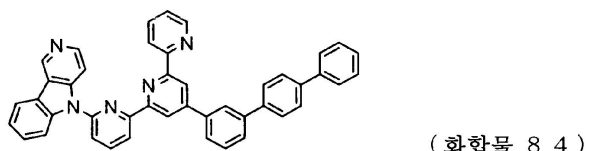
[0118]



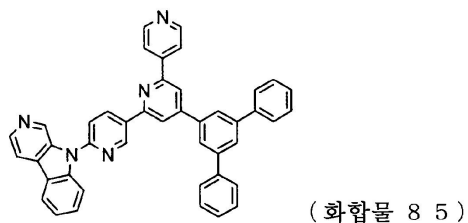
[0119]



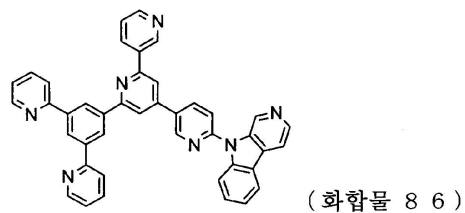
[0120]



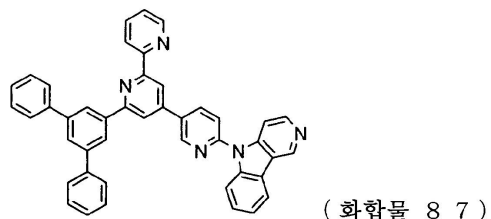
[0121]



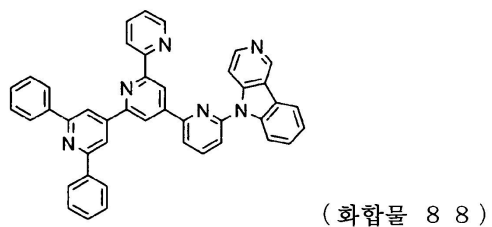
[0122]



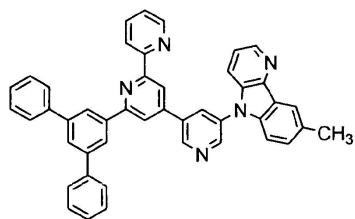
[0123]



[0124]

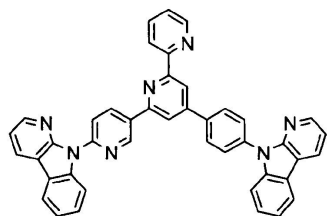


[0125]



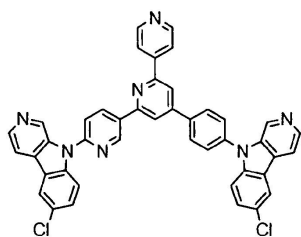
(화합물 89)

[0126]



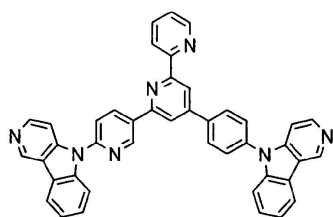
(화합물 90)

[0127]



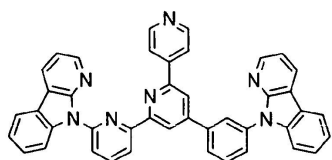
(화합물 91)

[0128]



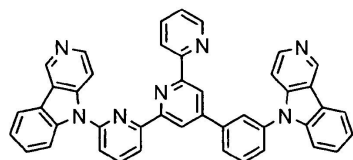
(화합물 92)

[0129]



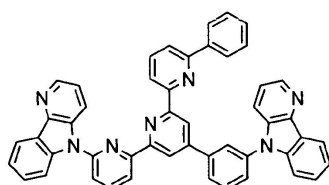
(화합물 93)

[0130]



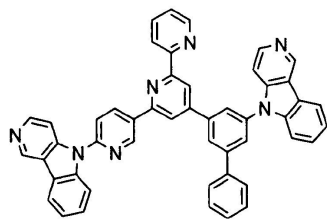
(화합물 94)

[0131]



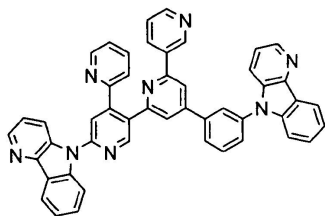
(화합물 95)

[0132]



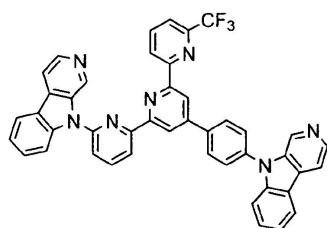
(화합물 9 6)

[0133]



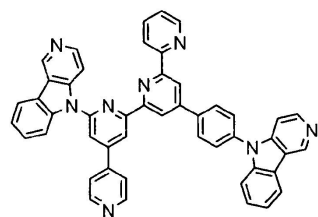
(화합물 9 7)

[0134]



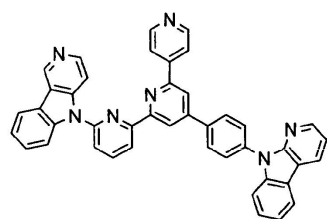
(화합물 9 8)

[0135]



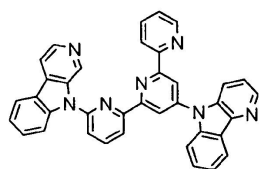
(화합물 9 9)

[0136]



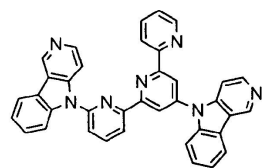
(화합물 1 0 0)

[0137]



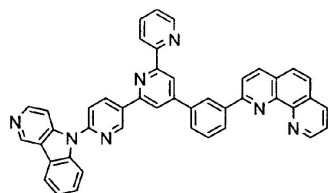
(화합물 1 0 1)

[0138]



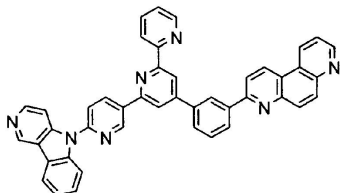
(화합물 1 0 2)

[0139]



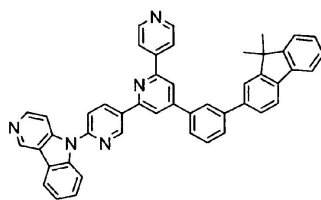
(화합물 1 0 3)

[0140]



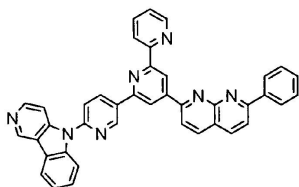
(화합물 1 0 4)

[0141]



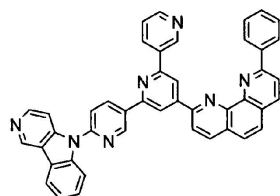
(화합물 1 0 5)

[0142]



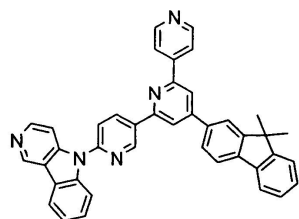
(화합물 1 0 6)

[0143]



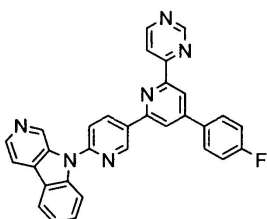
(화합물 1 0 7)

[0144]



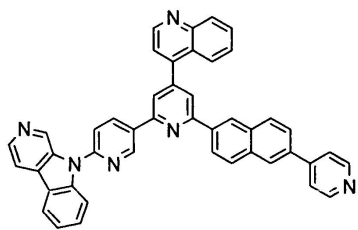
(화합물 1 0 8)

[0145]



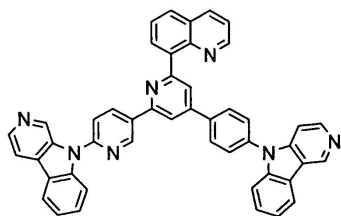
(화합물 1 0 9)

[0146]



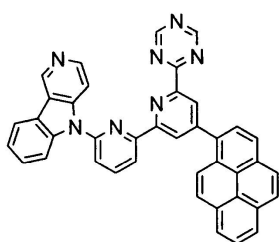
(화합물 1 1 0)

[0147]



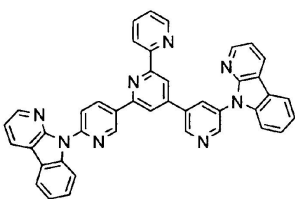
(화합물 1 1 1)

[0148]



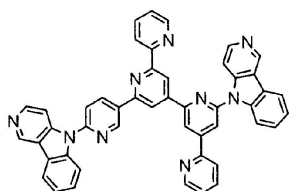
(화합물 1 1 2)

[0149]



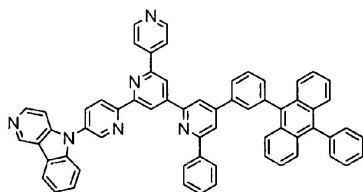
(화합물 1 1 3)

[0150]



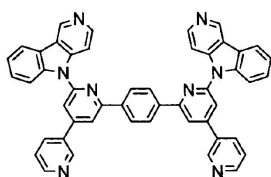
(화합물 1 1 4)

[0151]



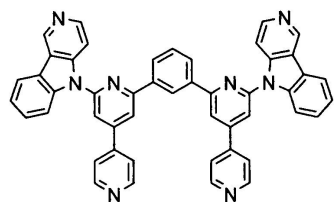
(화합물 1 1 5)

[0152]



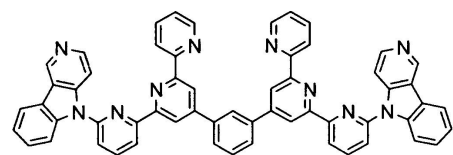
(화합물 1 1 6)

[0153]



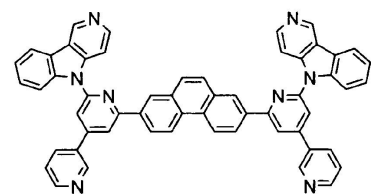
(화합물 1 1 7)

[0154]



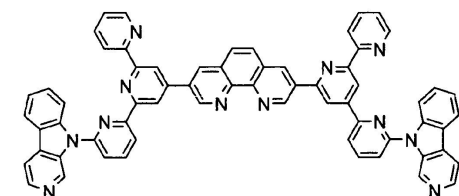
(화합물 1 1 8)

[0155]



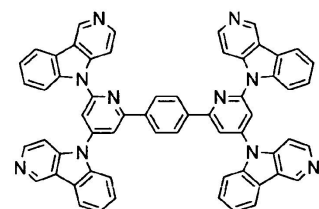
(화합물 1 1 9)

[0156]



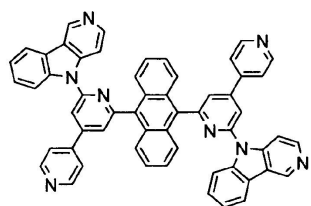
(화합물 1 2 0)

[0157]



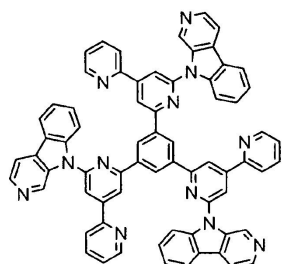
(화합물 1 2 1)

[0158]



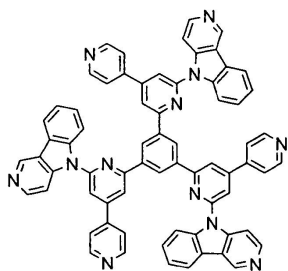
(화합물 1 2 2)

[0159]



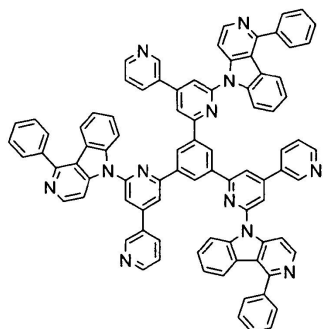
(화합물 1 2 3)

[0160]



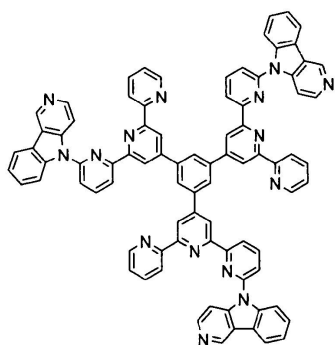
(화합물 1 2 4)

[0161]



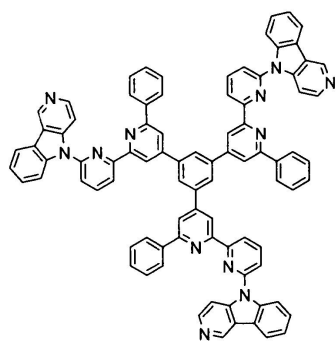
(화합물 1 2 5)

[0162]



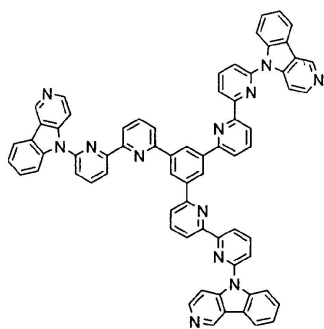
(화합물 1 2 6)

[0163]



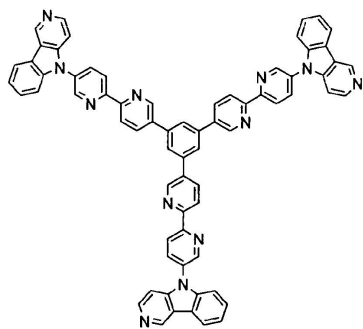
(화합물 1 2 7)

[0164]

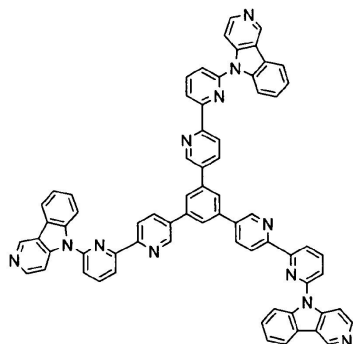


(화합물 1 2 8)

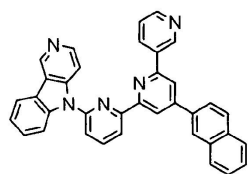
[0165]



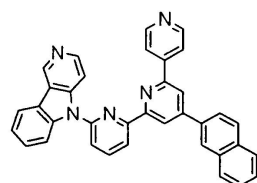
[0166] (화합물 1 2 9)



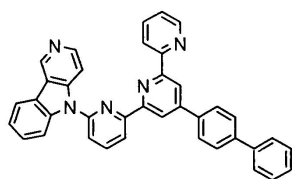
[0167] (화합물 1 3 0)



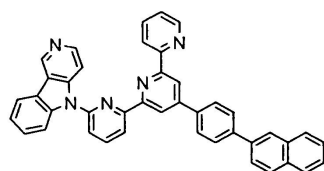
[0168] (화합물 1 3 1)



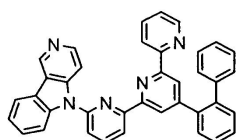
[0169] (화합물 1 3 2)



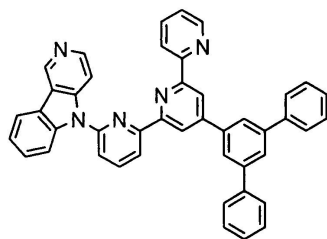
[0170] (화합물 1 3 3)



[0171] (화합물 1 3 4)



[0172] (화합물 1 3 5)



(화합물 136)

[0173]

[0174]

이들 화합물의 정제는 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제, 활성탄, 활성 백토 등에 의한 흡착 정제, 용매에 의한 재결정이나 정석법 등으로 행하였다. 화합물의 동정은 NMR 분석으로 행하였다. 물성값으로서, DSC 측정(Tg)과 융점의 측정을 행하였다. 융점은 증착성의 지표가 되는 것이고, 유리 전이점(Tg)은 박막 상태의 안정성 지표가 되는 것이다.

[0175]

융점과 유리 전이점은, 분체를 사용하여 브루커 AXS 제조의 고감도 시차 주사열량계 DSC 3100S를 사용하여 측정하였다.

[0176]

또한 일함수는, ITO 기판 위에 100 nm의 박막을 제작하여, 리켄 게이키 제조의 대기중 광전자 분광장치 AC-3형을 사용하여 측정하였다. 일함수는 정공 저지 능력의 지표가 되는 것이다.

[0177]

본 발명의 유기 EL 소자 구조로서는, 기판 상에 순서대로 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 정공 저지층, 전자 수송층, 음극으로 이루어지는 것, 또한 전자 수송층과 음극 사이에 추가로 전자 주입층을 갖는 것들을 수 있다. 이들 다층 구조에 있어서는 유기층을 몇 층인가 생략할 수 있고, 예를 들면 기판 상에 순서대로 양극, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 음극을 갖는 구성으로 할 수도 있다.

[0178]

유기 EL 소자의 양극으로서, ITO나 금과 같은 일함수가 큰 전극 재료가 사용된다. 정공 주입층으로서, 구리 프탈로시아닌(이후, CuPc로 약칭함) 외에, 스타버스트형의 트리페닐아민 유도체 등의 재료나 도포형의 재료를 사용할 수 있다.

[0179]

정공 수송층에는 벤지딘 유도체인 N,N'-디페닐-N,N'-디(m-톨릴)-벤지딘(이후, TPD라 약칭함)이나 N,N'-디페닐-N,N'-디(α-나프틸)-벤지딘(이후, NPD라 약칭함), 다양한 트리페닐아민 4량체 등을 사용할 수 있다. 또한, 정공의 주입·수송층으로서, PEDOT/PSS 등의 도포형 고분자 재료를 사용할 수 있다.

[0180]

본 발명의 유기 EL 소자의 발광층, 정공 저지층, 전자 수송층으로서, 치환된 피리딘기가 연결된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물 외에, 알루미늄의 착체, 티아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 카르바졸 유도체, 폴리디알킬플루오렌 유도체 등을 사용할 수 있다.

[0181]

알루미늄의 착체, 스티릴 유도체 등 종래의 발광 재료를 발광층으로 사용하고, 치환된 피리딘기가 연결된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물을 정공 저지층 또는 전자 수송층으로 사용함으로써, 고성능의 유기 EL 소자를 제작할 수 있다. 또한, 발광층의 호스트 재료로서, 예를 들면, 퀴나크리돈, 쿠마린, 루브렌 등의 형광체, 또는 페닐피리딘의 이리듐 착체 등의 인광 발광체인 도펀트를 첨가함으로써, 고성능의 유기 EL 소자를 제작할 수 있다.

[0182]

또한, 치환된 피리딘기가 연결된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물에, 종래부터의 전자 수송성 재료를 중층(重層), 또는 공중착하여 전자 수송층으로 사용할 수 있다.

[0183]

본 발명의 유기 EL 소자는 전자 주입층을 가질 수도 있다. 전자 주입층으로서, 불화리튬 등을 사용할 수 있다. 음극으로서, 알루미늄과 같은 일함수가 낮은 전극 재료나 알루미늄마그네슘과 같은 보다 일함수가 낮은 합금이 전극 재료로서 사용된다.

[0184]

이하, 본 발명의 실시 형태에 대해서 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 벗어나지 않는 한, 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0185]

실시예 1

[0186]

<4'-(나프탈렌-2-일)-6-(5H-피리도[4,3-b]인돌-5-일)-[2,2';6',2'']-터피리딘(화합물 27)의 합성>

[0187]

반응용기에 2-아세틸-6-브로모피리딘 11.0 g, 요오드 14.0 g, 피리딘 45 ml를 가하여 가열하고, 100℃에서 5시간 동안 교반을 행하였다. 실온까지 냉각한 후, 물 100 ml를 가하고 재결정함으로써 정제를 행하였다. 70℃에

서 12시간 동안 감압 건조하여 [2-(6-브로모피리딘-2-일)옥소에틸]피리디늄요오드화물 13.8 g(수율 62%)의 갈색 분체를 얻었다.

[0188] 계속해서, 2-나프토알데히드 25.8 g, 2-아세틸피리딘 20.0 g, 메탄올 250 ml를 가하고, 교반하면서 -5℃로 냉각하였다. 3중량%의 NaOH/메탄올 용액 250 ml를 적하하고, -5℃에서 3시간 교반을 행한 후, 추가로 동일한 온도에서 1일간 반응시켰다. 조제물(crude)을 여과에 의해 채취한 후, 메탄올로 세정하여 3-(나프탈렌-2-일)-1-(피리딘-2-일)-프로페논 37.1 g(수율 86%)의 황색 분체를 얻었다.

[0189] 상기 [2-(6-브로모피리딘-2-일)옥소에틸]피리디늄요오드화물 13.5 g, 아세트산암모늄 32.1 g, 메탄올 180 ml를 가하고, 50℃에서 교반하면서 용해한 후, 상기 3-(나프탈렌-2-일)-1-(피리딘-2-일)-프로페논 8.7 g을 가하고, 추가로 1일간 교반하였다. 실온까지 냉각하고, 조제물을 여과에 의해 채취한 후, 메탄올로 세정하였다. 70℃에서 12시간 감압 건조하여 6-브로모-4'-(나프탈렌-2-일)-[2,2';6',2'']터피리딘 4.2 g(수율 28%)의 황갈색 분체를 얻었다.

[0190] 얻어진 6-브로모-4'-(나프탈렌-2-일)-[2,2';6',2'']터피리딘 4.2 g, 5H-피리도[4,3-b]인돌 1.6 g, 구리분말 0.3 g, 탄산칼륨 4.0 g, 디메틸술폰 0.3 ml, n-도데칸 10 ml를 가하여 가열하고, 150℃에서 8시간 교반하였다. 실온까지 냉각하고, 클로로포름 80 ml를 가하고 불용물을 여과에 의해 제거하고, 여과액을 감압하에 농축하여 조제물을 얻었다. 조제물을 칼럼 크로마토그래피(담체: NH 실리카겔, 용리액: 헥산/클로로포름)로 정제하여 4'-(나프탈렌-2-일)-6-(5H-피리도[4,3-b]인돌-5-일)-[2,2';6',2'']터피리딘(화합물 27) 2.2 g(수율 43%)의 백색 분체를 얻었다.

[0191] 얻어진 백색 분체에 대해서 NMR을 사용하여 구조를 동정하였다. ¹H-NMR 측정 결과를 도 1에 나타내었다.

[0192] ¹H-NMR(CDC1₃-CD₃OD)로 이하의 23개의 수소의 시그널을 검출하였다.

δ (ppm)=9.35(1H), 8.88(2H), 8.72-8.79(3H), 8.52(1H), 8.36(1H), 8.25(1H), 8.21(1H), 7.87-8.01(7H), 7.72(1H), 7.52-7.59(3H), 7.43-7.47(2H).

[0193]

[0194] 실시예 2

[0195] <4'-(나프탈렌-2-일)-6-(5H-피리도[4,3-b]인돌-5-일)-[2,2';6',3'']터피리딘(화합물 131)의 합성>

[0196] 상기 실시예 1과 동일하게, 2-나프토알데히드와 3-아세틸피리딘으로부터 3-(나프탈렌-2-일)-1-(피리딘-3-일)-프로페논을 합성하고, 추가로 [2-(6-브로모피리딘-2-일)옥소에틸]피리디늄요오드화물과 반응시킴으로써, 6-브로모-4'-(나프탈렌-2-일)-[2,2';6',3'']터피리딘을 합성하였다. 얻어진 6-브로모-4'-(나프탈렌-2-일)-[2,2';6',3'']터피리딘 4.4 g, 5H-피리도[4,3-b]인돌 1.7 g, 구리분말 0.3 g, 탄산칼륨 4.2 g, 디메틸술폰 0.3 ml, 오르토디클로로벤젠 20 ml를 가하여 가열하고, 140℃에서 3시간 교반하였다. 실온까지 냉각하고, 클로로포름 50 ml를 가하고 불용물을 여과에 의해 제거하고, 여과액을 감압하에 농축하여 조제물을 얻었다. 조제물을 클로로포름에 용해하고, NH 실리카겔에 의한 흡착 정제를 행한 후, 오르토디클로로벤젠을 사용하여 재결정을 행함으로써 4'-(나프탈렌-2-일)-6-(5H-피리도[4,3-b]인돌-5-일)-[2,2';6',3'']터피리딘(화합물 131) 2.9 g(수율 55%)의 백색 분체를 얻었다.

[0197] 얻어진 백색 분체에 대해서 NMR을 사용하여 구조를 동정하였다. ¹H-NMR 측정 결과를 도 2에 나타내었다.

[0198] ¹H-NMR(CDC1₃-CD₃OD)로 이하의 23개 수소의 시그널을 검출하였다.

δ (ppm)=9.47(1H), 9.37(1H), 8.86(1H), 8.78(1H), 8.68-8.72(1H), 8.60-8.64(1H), 8.54(1H), 8.18-8.29(4H), 7.86-8.01(6H), 7.74(1H), 7.52-7.59(4H), 7.47(1H).

[0199]

[0200] 실시예 3

[0201] <4'-(나프탈렌-2-일)-6-(5H-피리도[4,3-b]인돌-5-일)-[2,2';6',4'']터피리딘(화합물 132)의 합성>

[0202] 상기 실시예 1과 동일하게, 2-나프토알데히드와 4-아세틸피리딘으로부터 3-(나프탈렌-2-일)-1-(피리딘-4-일)-프

로페논을 합성하고, 추가로 [2-(6-브로모피리딘-2-일)옥소에틸]피리디늄요오드화물과 반응시킴으로써, 6-브로모-4'-(나프탈렌-2-일)-[2,2';6',4'']터피리딘을 합성하였다. 얻어진 6-브로모-4'-(나프탈렌-2-일)-[2,2';6',3',3'']터피리딘 5.0 g, 5H-피리도[4,3-b]인돌 1.9 g, 구리분말 0.4 g, 탄산칼륨 4.7 g, 디메틸술폭시드 0.4 ml, 오르토디클로로벤젠 22 ml를 가하여 가열하고, 140℃에서 5.5시간 교반하였다. 실온까지 냉각하고, 클로로포름 800 ml를 가하고 불용물을 여과에 의해 제거하고, 여과액을 감압 하에 농축하여 조제물을 얻었다. 조제물을 클로로포름에 용해하고, NH 실리카겔에 의한 흡착 정제를 행한 후, 오르토디클로로벤젠을 사용하여 재결정을 행함으로써 4'-(나프탈렌-2-일)-6-(5H-피리도[4,3-b]인돌-5-일)-[2,2';6',4'']터피리딘(화합물 132) 5.1 g(수율 85%)의 백색 분체를 얻었다.

[0203] 얻어진 백색 분체에 대해서 NMR을 사용하여 구조를 동정하였다. $^1\text{H-NMR}$ 측정 결과를 도 3에 나타내었다.

[0204] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD})$ 로 이하의 23개의 수소의 시그널을 검출하였다.

δ (ppm)=9.35(1H)、8.88(1H)、8.73-8.80(3H)、8.52(1H)、8.17-8.

27(6H)、7.83-8.00(6H)、7.74(1H)、7.52-7.58(3H)、7.46(1H)。

[0205]

[0206] 실시예 4

[0207] <4'-(비페닐-4-일)-6-(5H-피리도[4,3-b]인돌-5-일)-[2,2';6',2'']터피리딘(화합물 133)의 합성>

[0208] 상기 실시예 1과 동일하게, 4-브로모벤즈알데히드와 2-아세틸피리딘으로부터 3-(4-브로모페닐)-1-(피리딘-2-일)-프로페논을 합성하고, 추가로 [2-(6-브로모피리딘-2-일)옥소에틸]피리디늄요오드화물과 반응시킴으로써, 6-브로모-4'-(4-브로모페닐)-[2,2';6',2'']터피리딘을 합성하였다. 얻어진 6-브로모-4'-(4-브로모페닐)-[2,2';6',2'']터피리딘 15.3 g, 5H-피리도[4,3-b]인돌 5.6 g, 구리분말 1.0 g, 탄산칼륨 6.8 g, 디메틸술폭시드 1.0 ml, 오르토디클로로벤젠 80 ml를 가하여 가열하고, 120℃에서 7시간 교반하였다. 실온까지 냉각하고, 클로로포름 200 ml를 가하여 불용물을 여과함으로써 제거하고, 여과액을 감압 하에 농축하여 농축물을 얻었다. 농축물에 톨루엔 2 L를 가하고 불용물을 여과에 의해 제거하고, 여과액에 NH 실리카겔을 가하여 흡착 정제를 행한 후, 여과액을 감압 하에 농축하여 조제물을 얻었다. 얻어진 조제물을 메탄올로 세정함으로써 4'-(4-브로모페닐)-6-(5H-피리도[4,3-b]인돌-5-일)-[2,2';6',2'']터피리딘 11.3 g(수율 62%)의 갈색 분체를 얻었다.

[0209] 얻어진 4'-(4-브로모페닐)-6-(5H-피리도[4,3-b]인돌-5-일)-[2,2';6',2'']터피리딘 5.1 g, 페닐보론산 1.1 g, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.5 g, 2M 탄산칼륨 수용액 23 ml, 톨루엔 72 ml, 에탄올 18 ml를 가하고 교반하면서 5.5시간 가열 환류시켰다. 실온까지 냉각하고, 여과함으로써 석출물을 채취하였다. 석출물에 클로로포름 200 ml를 가하고 불용물을 여과에 의해 제거하고, 여과액을 감압 하에 농축하여 농축물을 얻었다. 농축물을 클로로포름에 용해하고, NH 실리카겔에 의한 흡착 정제를 행한 후, 여과액을 감압 하에 농축하여 조제물을 얻었다. 조제물을 메탄올로 세정함으로써, 4'-(비페닐-4-일)-6-(5H-피리도[4,3-b]인돌-5-일)-[2,2';6',2'']터피리딘(화합물 133) 2.9 g(수율 57%)의 백색 분체를 얻었다.

[0210] 얻어진 백색 분체에 대해서 NMR을 사용하여 구조를 동정하였다. $^1\text{H-NMR}$ 측정 결과를 도 4에 나타내었다.

[0211] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 로 이하의 25개의 수소의 시그널을 검출하였다.

δ (ppm)=9.42(1H)、8.85(1H)、8.81(1H)、8.69-8.78(3H)、8.61(1H)、8.23(1

H)、8.15(1H)、7.99(1H)、7.89-7.95(3H)、7.86(1H)、7.61-7.73(5

H)、7.54(1H)、7.35-7.47(5H)。

[0212]

[0213] 실시예 5

[0214] <4'-(4-나프탈렌-2-일-페닐)-6-(5H-피리도[4,3-b]인돌-5-일)-[2,2';6',2'']터피리딘(화합물 134)의 합성>

[0215] 상기 실시예 4에서 얻어진 4'-(4-브로모페닐)-6-(5H-피리도[4,3-b]인돌-5-일)-[2,2';6',2'']터피리딘 4.6 g, 2-나프탈렌보론산 1.4 g, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.5 g, 2M 탄산칼륨 수용액 21 ml, 톨루엔 72 ml, 에탄올 18 ml를 가하고, 교반하면서 6시간 가열 환류시켰다. 실온까지 냉각하고, 여과에 의해 석출물을 채취하였다. 석출물에 오르토디클로로벤젠 200 ml를 가하고 불용물을 여과에 의해 제거하고, 여과액을 감압 하에 농축하여 농축물을 얻었다. 농축물을 클로로포름에 용해하고, NH 실리카겔에 의한 흡착 정제를 행한 후, 여과액

을 감압 하에 농축하여 조제물을 얻었다. 조제물을 아세트산에틸로 세정함으로써, 4'-(4-나프탈렌-2-일-페닐)-6-(5H-피리도[4,3-b]인돌-5-일)-[2,2';6',2'']터피리딘(화합물 134) 3.5 g(수율 69%)의 백색 분체를 얻었다.

[0216] 얻어진 백색 분체에 대해서 NMR을 사용하여 구조를 동정하였다. ¹H-NMR 측정 결과를 도 5에 나타내었다.

[0217] ¹H-NMR(CDC1₃-CD₃OD)로 이하의 27개의 수소의 시그널을 검출하였다.

δ (ppm)=9.38(1H), 8.70-8.85(5H), 8.57(1H), 8.24(1H), 8.17(1H), 8.10(1H), 7.84-8.01(10H), 7.77-7.80(1H), 7.69(1H), 7.37-7.57(5H).

[0218]

[0219] 실시예 6

[0220] <4'-(비페닐-2-일)-6-(5H-피리도[4,3-b]인돌-5-일)-[2,2';6',2'']터피리딘(화합물 135)의 합성>

[0221] 상기 실시예 1과 동일하게, 2-비페닐카르복시알데히드와 2-아세틸피리딘으로부터 3-(비페닐-2-일)-1-(피리딘-2-일)-프로페논을 합성하고, 추가로 [2-(6-브로모피리딘-2-일)옥소에틸]피리디늄요오드화물과 반응시킴으로써, 4'-(비페닐-2-일)-6-브로모-[2,2';6',2'']터피리딘을 합성하였다. 얻어진 4'-(비페닐-2-일)-6-브로모-[2,2';6',2'']터피리딘 4.6 g, 5H-피리도[4,3-b]인돌 1.7 g, 구리분말 0.3 g, 탄산칼륨 4.2 g, 디메틸설폭시드 0.3 ml, 오르토디클로로벤젠 20 ml를 가하여 가열하고, 140℃에서 5시간 교반하였다. 실온까지 냉각하고, 클로로포름 60 ml를 가하고 불용물을 여과에 의해 제거하고, 여과액을 감압 하에 농축하여 농축물을 얻었다. 농축물을 클로로포름에 용해하고, NH 실리카겔에 의한 흡착 정제를 행한 후, 감압 하에 농축하여 조제물을 얻었다. 조제물을 메탄올로 세정하고, 추가로 아세트산에틸로 세정함으로써 4'-(비페닐-2-일)-6-(5H-피리도[4,3-b]인돌-5-일)-[2,2';6',2'']터피리딘(화합물 135) 2.6 g(수율 46%)의 백색 분체를 얻었다.

[0222] 얻어진 백색 분체에 대해서 NMR을 사용하여 구조를 동정하였다. ¹H-NMR 측정 결과를 도 6에 나타내었다.

[0223] ¹H-NMR(CDC1₃)로 이하의 25개의 수소의 시그널을 검출하였다.

δ (ppm)=9.39(1H), 8.57-8.70(4H), 8.50(1H), 8.20(1H), 8.11(1H), 8.05(1H), 7.83-7.90(1H), 7.76(1H), 7.38-7.63(8H), 7.33(1H), 7.21(2H), 7.10(2H), 7.03(1H).

[0224]

[0225] 실시예 7

[0226] <6-(5H-피리도[4,3-b]인돌-5-일)-4'-[1,1';3',1'']터페닐-5'-일-[2,2';6',2'']터피리딘(화합물 136)의 합성>

[0227] 상기 실시예 4와 동일하게, 3,5-디브로모벤즈알데히드와 2-아세틸피리딘으로부터 3-(3,5-디브로모페닐)-1-(피리딘-2-일)-프로페논을 합성하고, 추가로 [2-(6-브로모피리딘-2-일)옥소에틸]피리디늄요오드화물과 반응시킴으로써, 6-브로모-4'-(3,5-디브로모페닐)-[2,2';6',2'']터피리딘을 합성하였다. 또한, 5H-피리도[4,3-b]인돌과 반응시킴으로써, 4'-(3,5-디브로모페닐)-6-(5H-피리도[4,3-b]인돌-5-일)-[2,2';6',2'']터피리딘을 합성하였다. 얻어진 4'-(3,5-디브로모페닐)-6-(5H-피리도[4,3-b]인돌-5-일)-[2,2';6',2'']터피리딘 5.1 g, 페닐보론산 2.1 g, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.5 g, 2M 탄산칼륨 수용액 20 ml, 톨루엔 72 ml, 에탄올 18 ml를 가하고, 교반하면서 12시간 가열 환류시켰다. 실온까지 냉각하고, 여과에 의해 석출물을 채취하였다. 석출물에 클로로포름 80 ml를 가하고 불용물을 여과에 의해 제거하고, 여과액을 감압 하에 농축하여 조제물을 얻었다. 조제물을 칼럼 크로마토그래피(담체: NH 실리카겔, 용리액: 톨루엔)에 의해서 정제한 후, 오르토디클로로벤젠을 사용하여 재결정을 행함으로써, 6-(5H-피리도[4,3-b]인돌-5-일)-4'-[1,1';3',1'']터페닐-5'-일-[2,2';6',2'']터피리딘(화합물 136) 2.1 g(수율 41%)의 백색 분체를 얻었다.

[0228] 얻어진 백색 분체에 대해서 NMR을 사용하여 구조를 동정하였다. ¹H-NMR 측정 결과를 도 7에 나타내었다.

[0229] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 로 이하의, 29개의 수소의 시그널을 검출하였다.

δ (ppm)=9.41(1H)、8.88(2H)、8.68-8.75(3H)、8.57(1H)、8.21(1H)、8.13(1H)、8.00-8.04(3H)、7.85-7.91(3H)、7.64-7.69(5H)、7.45-7.51(5H)、7.35-7.43(4H)。

[0230]

[0231] 실시예 8

[0232] 본 발명의 화합물에 대해서, 고감도 시차 주사 열량계(브루커 AXS 제조, DSC3100S)에 의해서 융점과 유리 전이점을 구하였다.

[0233]		융점	유리 전이점
[0234]	본 발명의 실시예 1의 화합물	281℃	103℃
[0235]	본 발명의 실시예 2의 화합물	280℃	없음
[0236]	본 발명의 실시예 3의 화합물	301℃	110℃
[0237]	본 발명의 실시예 4의 화합물	215℃	112℃
[0238]	본 발명의 실시예 5의 화합물	154℃	122℃
[0239]	본 발명의 실시예 6의 화합물	135℃	108℃
[0240]	본 발명의 실시예 7의 화합물	247℃	124℃

[0241] 본 발명의 화합물은 100℃ 이상의 유리 전이점을 갖고 있거나, 또는 유리 전이점이 보이지 않았다. 이것은, 본 발명의 화합물에 있어서 박막 상태가 안정적임을 나타내는 것이다.

[0242] 실시예 9

[0243] 본 발명의 화합물을 사용하여, ITO 기판 위에 막 두께 100 nm의 증착막을 제작하고, 대기중 광전자 분광 장치(리켄 게이키 제조, AC-3형)로 일함수를 측정하였다.

[0244]	일함수
[0245]	본 발명의 실시예 1의 화합물 6.27 eV
[0246]	본 발명의 실시예 2의 화합물 6.20 eV
[0247]	본 발명의 실시예 3의 화합물 6.22 eV
[0248]	본 발명의 실시예 4의 화합물 6.33 eV
[0249]	본 발명의 실시예 5의 화합물 6.26 eV
[0250]	본 발명의 실시예 6의 화합물 6.35 eV
[0251]	본 발명의 실시예 7의 화합물 6.31 eV

[0252] 이와 같이 본 발명의 화합물은 NPD, TPD 등의 일반적인 정공 수송 재료가 갖는 일함수 5.4 eV 보다 깊은 값을 갖고 있으며, 큰 정공 저지 능력을 갖고 있다.

[0253] 실시예 10

[0254] 유기 EL 소자는, 도 8에 나타난 바와 같이, 유리 기판 (1) 상에 투명 양극 (2)로서 ITO 전극을 미리 형성한 것, 정공 주입층 (3), 정공 수송층 (4), 발광층 (5), 정공 저지층 (6), 전자 수송층 (7), 전자 주입층 (8), 음극(알루미늄 전극) (9)의 순서로 층을 구성하였다.

[0255] 구체적으로는, 막 두께 150 nm의 ITO를 성막한 유리 기판 (1)을 유기 용매로 세정한 후에, UV 오존 처리로 표면을 세정하였다. 이것을, 진공 증착기 내에 부착하여 0.001 Pa 이하까지 감압하였다. 계속해서, 그 위에 정공 주입층 (3)으로서, 구리 프탈로시아닌을 증착 속도 3.6 nm/분으로 약 20 nm 형성하였다. 이 정공 주입층 (3) 위에, 정공 수송층 (4)로서 NPD를 증착 속도 3.6 nm/분으로 약 40 nm 형성하였다. 이 정공 수송층 (4) 위에,

발광층 (5)로서 Alq_3 을 증착 속도 3.6 nm/분으로 약 30 nm 형성하였다. 이 발광층 (5) 위에, 정공 저지층 겸 전자 수송층 (6) 및 (7)로서, 본 발명 실시예 1의 화합물(화합물 27)을 증착 속도 3.6 nm/분으로 약 20 nm 형성하였다. 이 정공 저지층 겸 전자 수송층 (6) 및 (7) 위에, 전자 주입층 (8)로서 불화리튬을 증착 속도 0.36 nm/분으로 약 0.5 nm 형성하였다. 마지막으로, 알루미늄을 약 200 nm 증착하여 음극 (9)를 형성하였다. 이와 같이 하여 제작한 소자는 진공 데시케이터 중에 보존하고, 대기중, 상온에서 특성 측정을 행하였다.

[0256] 본 발명의 실시예 1의 화합물(화합물 27)을 사용하여 제작한 유기 EL 소자에 전류 밀도 10 mA/cm^2 의 전류를 흘렸을 때의 발광 특성 측정 결과를 표 1에 통합하여 나타내었다.

[0257] [비교예 1]

[0258] 비교를 위하여, 전자 수송층 (7)의 재료를 Alq_3 으로 바꿔, 실시예 10과 동일 한 조건으로 유기 EL 소자를 제작하여 그의 특성을 조사하였다. 즉 정공 저지층 겸 전자 수송층 (6) 및 (7)로서, Alq_3 을 증착 속도 3.6 nm/분으로 약 20 nm 형성하였다. 제작한 유기 EL 소자에 전류 밀도 10 mA/cm^2 의 전류를 흘렸을 때의 발광 특성의 측정 결과를 표 1에 통합하여 나타내었다.

표 1

		전압[V] (@10mA/cm ²)	휘도 [cd/m ²] (@10mA/cm ²)	발광효율[cd/A] (@10mA/cm ²)	전력효율[lm/W] (@10mA/cm ²)
실시예 10	화합물 27	6.30	436	4.36	2.17
비교예 1	Alq_3	7.10	378	3.78	1.68

[0259]

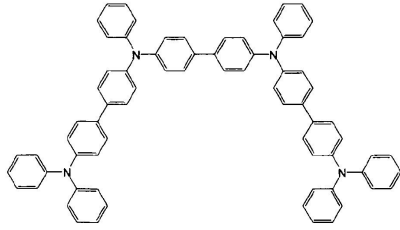
[0260] 발광 개시 전압도 측정했지만, Alq_3 의 비교예 1에서는 4.3 V였음에 반하여 실시예 10에서는 4.0 V로 저전압화되었다.

[0261] 이와 같이 본 발명의 유기 EL 소자는, 일반적인 전자 수송 재료로서 사용되고 있는 Alq_3 을 사용한 소자와 비교하여, 발광 효율이 우수하고 나아가 실용 구동 전압의 현저한 저하를 달성할 수 있고, 발광 개시 전압도 낮아짐을 알 수 있었다.

[0262] 실시예 11

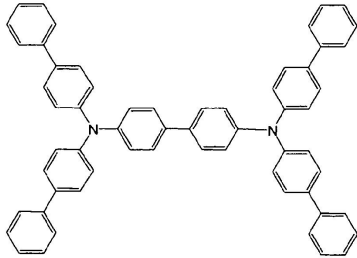
[0263] 실시예 10과 동일하게, 막 두께 150 nm의 ITO를 성막한 유리 기판 (1)을 유기 용매로 세정한 후에, 산소 플라즈마 처리로 표면을 세정하였다. 이것을, 진공 증착기 내에 부착하여 0.001 Pa 이하까지 감압하였다. 계속해서, 투명 양극 (2)를 덮도록 정공 주입층 (3)으로서 하기 화합물 137을 증착 속도 6.0 nm/분으로 약 20 nm 형성하였다. 이 정공 주입층 (3) 위에, 정공 수송층 (4)로서 하기 화합물 138을 증착 속도 6.0 nm/분으로 약 40 nm 형성하였다. 이 정공 수송층 (4) 위에, 발광층 (5)로서 하기 화합물 139와 하기 화합물 140을, 증착 속도비가 화합물 139:화합물 140=5:95가 되는 증착 속도(화합물 139; 0.48 nm/분, 화합물 140; 9.12 nm/분)로 이원 증착을 행하여, 약 30 nm가 되도록 형성하였다. 이 발광층 (5) 위에, 정공 저지층 겸 전자 수송층 (6) 및 (7)로서, 본 발명의 실시예 1의 화합물(화합물 27)을 증착 속도 6.0 nm/분으로 약 30 nm 형성하였다. 이 정공 저지층 겸 전자 수송층 (6) 및 (7) 위에, 전자 주입층 (8)로서 불화리튬을 증착 속도 0.6 nm/분으로 약 0.5 nm 형성하였다. 마지막으로, 알루미늄을 150 nm 증착하여 음극 (9)를 형성하였다. 제작한 소자에 대하여, 대기중, 상온에서 직류 전압을 인가함으로써 특성 측정을 행하였다.

[0264] 본 발명의 실시예 1의 화합물(화합물 27)을 사용하여 제작한 유기 EL 소자에 전류 밀도 10 mA/cm^2 의 전류를 흘렸을 때의 발광 특성의 측정 결과를 표 2에 통합하여 나타내었다.



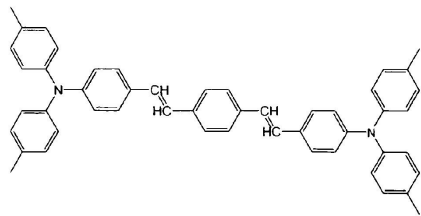
(화합물 1 3 7)

[0265]



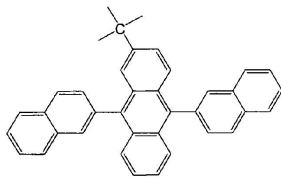
(화합물 1 3 8)

[0266]



(화합물 1 3 9)

[0267]



(화합물 1 4 0)

[0268]

[0269] 실시예 12

[0270] 실시예 11에 있어서, 정공 저지층 겸 전자 수송층 (6) 및 (7)로서, 본 발명의 실시예 2의 화합물(화합물 131)을 사용한 것 이외에는, 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하였다. 제작한 유기 EL 소자에 전류 밀도 10 mA/cm²의 전류를 흘렸을 때의 발광 특성의 측정 결과를 표 2에 통합하여 나타내었다.

[0271] 실시예 13

[0272] 실시예 11에 있어서, 정공 저지층 겸 전자 수송층 (6) 및 (7)로서, 본 발명의 실시예 3의 화합물(화합물 132)을 사용한 것 이외에는, 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하였다. 제작한 유기 EL 소자에 전류 밀도 10 mA/cm²의 전류를 흘렸을 때의 발광 특성의 측정 결과를 표 2에 통합하여 나타내었다.

[0273] 실시예 14

[0274] 실시예 11에 있어서, 정공 저지층 겸 전자 수송층 (6) 및 (7)로서, 본 발명의 실시예 4의 화합물(화합물 133)을 사용한 것 이외에는, 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하였다. 제작한 유기 EL 소자에 전류 밀도 10 mA/cm²의 전류를 흘렸을 때의 발광 특성의 측정 결과를 표 2에 통합하여 나타내었다.

[0275] 실시예 15

[0276] 실시예 11에 있어서, 정공 저지층 겸 전자 수송층 (6) 및 (7)로서, 본 발명의 실시예 5의 화합물(화합물 134)을 사용한 것 이외에는, 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하였다. 제작한 유기 EL 소자에 전류 밀도 10 mA/cm²의 전류를 흘렸을 때의, 발광 특성의 측정 결과를 표 2에 통합하여 나타내었다.

[0277] 실시예 16

[0278] 실시예 11에 있어서, 정공 저지층 겸 전자 수송층 (6) 및 (7)로서, 본 발명의 실시예 6의 화합물(화합물 135)을 사용한 것 이외에는, 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하였다. 제작한 유기 EL 소자에 전류 밀도 10 mA/cm²의 전류를 흘렸을 때의 발광 특성의 측정 결과를 표 2에 통합하여 나타내었다.

[0279] 실시예 17

[0280] 실시예 11에 있어서, 정공 저지층 겸 전자 수송층 (6) 및 (7)로서, 본 발명의 실시예 7의 화합물(화합물 136)을 사용한 것 이외에는, 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하였다. 제작한 유기 EL 소자에 전류 밀도 10 mA/cm²의 전류를 흘렸을 때의 발광 특성의 측정 결과를 표 2에 통합하여 나타내었다.

[0281] [비교예 2]

[0282] 비교를 위하여, 전자 수송층 (7)의 재료를 Alq₃으로 바꿔, 실시예 11와 동일한 조건으로 유기 EL 소자를 제작하여 그의 특성을 조사하였다. 즉 정공 저지층 겸 전자 수송층 (6) 및 (7)로서 Alq₃을 증착 속도 6.0 nm/분으로 약 30 nm 형성하였다. 측정 결과는 표 2에 통합하여 나타내었다.

표 2

		전압[V] (@10mA/cm ²)	휘도 [cd/m ²] (@10mA/cm ²)	발광효율[cd/A] (@10mA/cm ²)	전력효율[lm/W] (@10mA/cm ²)
실시예11	화합물 27	3.83	1059	10.58	8.70
실시예12	화합물 131	4.26	997	9.98	7.36
실시예13	화합물 132	4.69	968	9.68	6.49
실시예14	화합물 133	4.00	1075	10.75	8.44
실시예15	화합물 134	3.97	1030	10.20	8.10
실시예16	화합물 135	4.17	1189	11.89	8.96
실시예17	화합물 136	4.45	1180	11.80	8.33
비교예 2	Alq ₃	5.80	820	8.25	4.40

[0283]

[0284] 표 2에 나타낸 바와 같이, 전류 밀도 10 mA/cm²의 전류를 흘렸을 때의 구동 전압은 Alq₃에서는 5.80 V인데 반해, 본 발명의 화합물에서는 모두 저전압화되었다. 또한, 전류 밀도 10 mA/cm²의 전류를 흘렸을 때의 휘도, 발광 효율, 전력 효율은 모두 크게 향상되었다.

[0285] 이와 같이 본 발명의 유기 EL 소자는, 일반적인 전자 수송 재료로 사용되고 있는 Alq₃을 사용한 소자와 비교하여, 발광 효율 및 전력 효율이 우수하고, 나아가 실용 구동 전압의 현저한 저하를 달성할 수 있음을 알 수 있었다.

[0286] 본 발명을 상세하게 또한 특정한 실시양태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 이탈하지 않고 다양한 변경이나 수정을 가할 수 있음은 당업자에 있어서 명백하다.

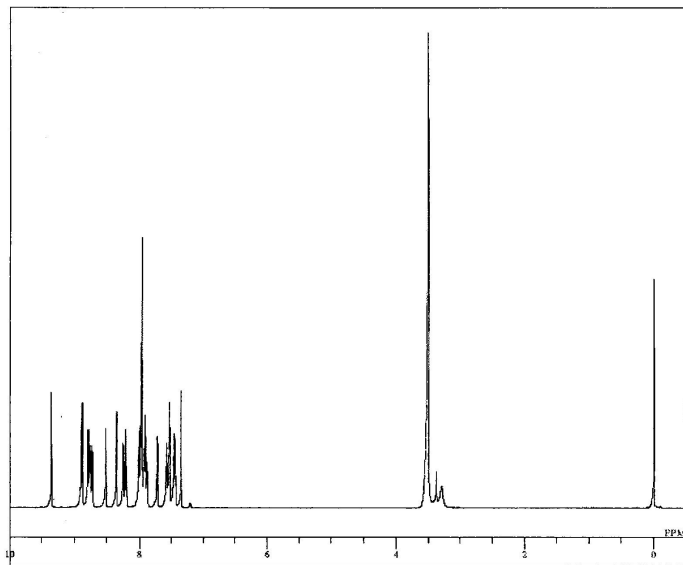
[0287] 본 출원은, 2008년 2월 14일에 출원된 일본 특허 출원 제2008-032672호에 기초한 것으로, 그의 내용은 여기에 참조로서 도입된다.

산업상 이용가능성

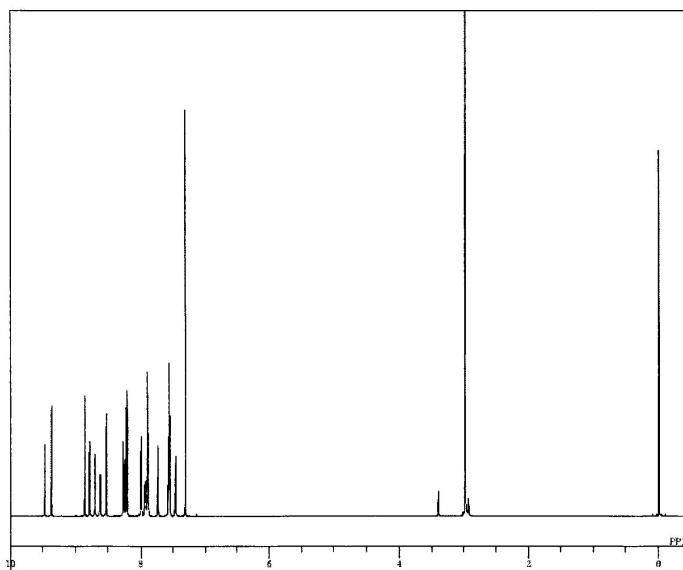
[0288] 본 발명의 치환된 피리딜기가 연결된 피리도인돌환 구조를 갖는 화합물은, 전자의 주입 특성이 좋고 정공 저지 능력이 우수하며 박막 상태가 안정적이기 때문에, 유기 EL 소자용 화합물로서 우수하다. 상기 화합물을 사용하여 유기 EL 소자를 제작함으로써, 높은 효율을 얻을 수 있음과 동시에, 구동 전압을 저하시킬 수 있고, 내구성을 개선시킬 수 있다. 예를 들면, 가정 전기 제품이나 조명 용도로의 전개가 가능해졌다.

도면

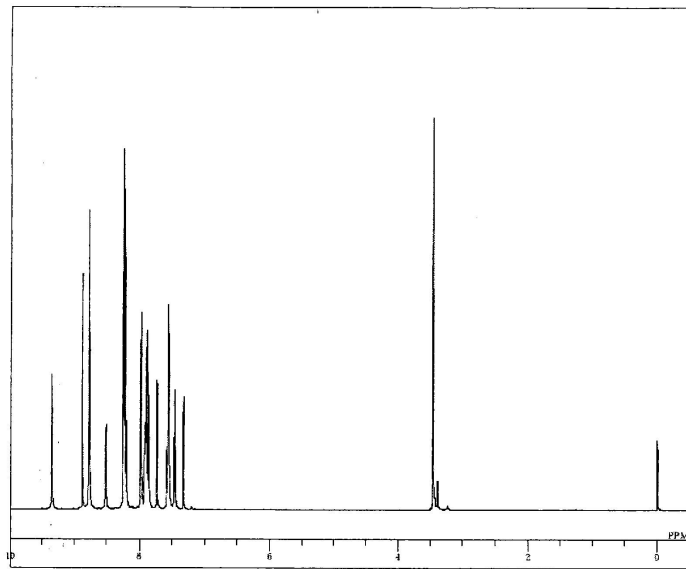
도면1



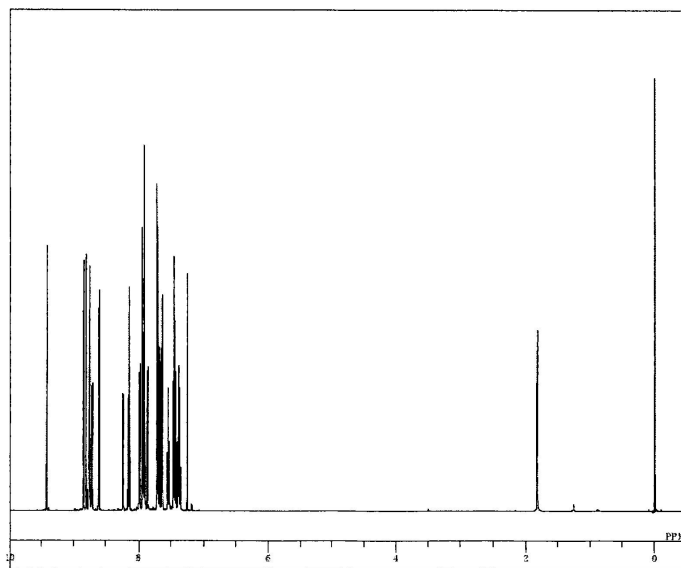
도면2



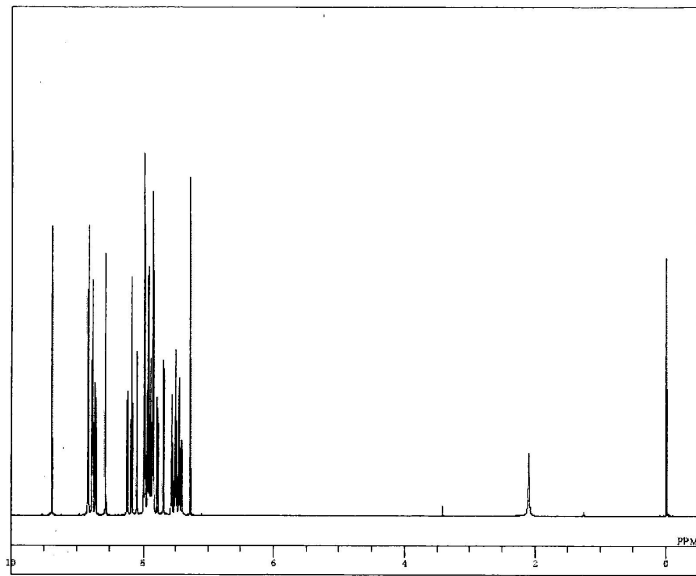
도면3



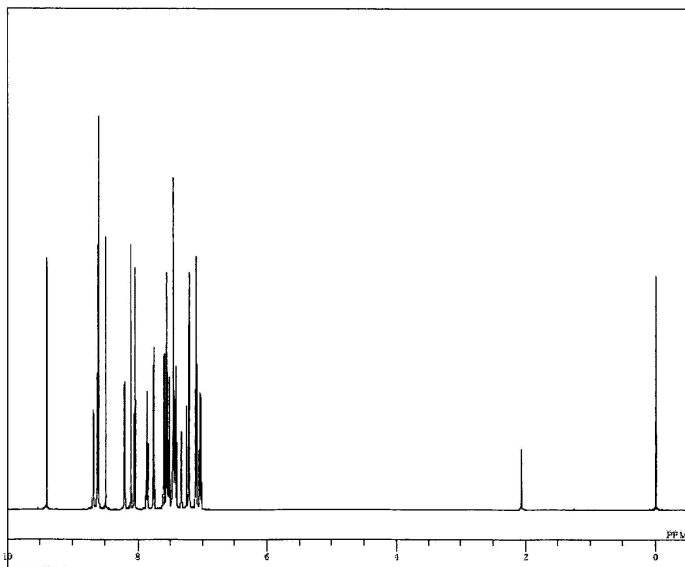
도면4



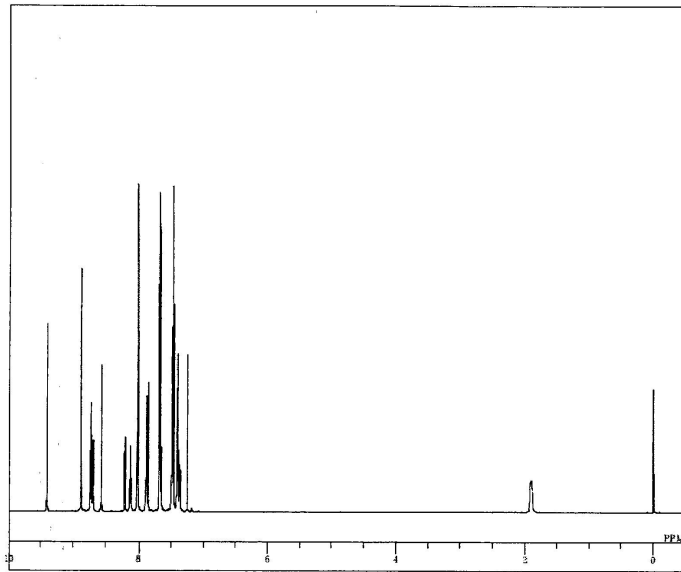
도면5



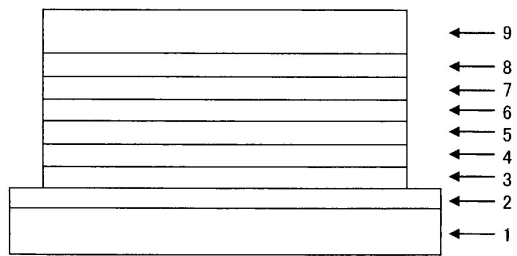
도면6



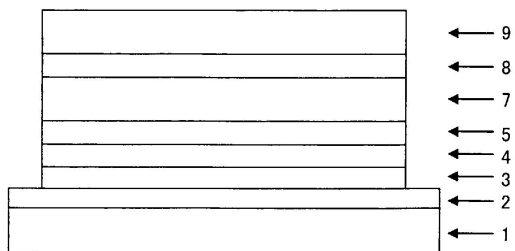
도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	具有吡啶基环结构的化合物，其中连接有取代的吡啶基，		
公开(公告)号	KR1020100115763A	公开(公告)日	2010-10-28
申请号	KR1020107017979	申请日	2009-02-13
[标]申请(专利权)人(译)	保土谷化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	호도가야가가쿠고교가부시키가이샤		
[标]发明人	YOKOYAMA NORIMASA 요코야마노리마사 HAYASHI SHUICHI 하야시슈이치 IZUMI SAWA 이즈미사와 KUSANO SHIGERU 구사노시게루		
发明人	요코야마,노리마사 하야시,슈이치 이즈미,사와 구사노,시게루		
IPC分类号	C09K11/06 C07D519/00 C07D471/04 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/0067 H01L51/0059 H01L51/5048 H01L51/5092 H01L51/5012 C07D519/00 C07D471/04 H05B33/20		
代理人(译)	Jangsugil 김성완 Yiseokjae		
优先权	2008032672 2008-02-14 JP		
其他公开文献	KR101609397B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及具有吡啶并𫫇吩环结构的化合物，其中连接有化学式1表示的取代的吡啶基，以及含有该化合物的有机电致发光器件。对于本发明化合物，电子的注入·传输性能，空穴阻挡能力和薄膜状态下的稳定性是优异的，并且高效率和高耐久性的有机电致发光器件是提供。003c # 化学式10 03e # imgtagRe @ (化学式中，Ar是取代或未取代的芳香族烃基等，R 1~R 3是取代或未取代的芳香族杂环基等，R 4~R图11表示氢原子等和m，n表示1~3的整数，W，X和Y中的氮原子只有一个，另一个是碳原子。)

