



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0093401
 (43) 공개일자 2007년09월18일

(51) Int. Cl.
 C07C 15/38(2006.01) C07C 15/20(2006.01)
 C07C 25/22(2006.01) C09K 11/06(2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-7014336
 (22) 출원일자 2007년06월22일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2007년06월22일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2005/021647
 국제출원일자 2005년11월25일
 (87) 국제공개번호 WO 2006/057325
 국제공개일자 2006년06월01일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2004-00340944 2004년11월25일 일본(JP)
 JP-P-2005-00282590 2005년09월28일 일본(JP)

(71) 출원인
파이오니아 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 메구로구 메구로 1초메 4반 1고
미쯔비시 가가꾸 가부시끼가이샤
 일본국 도쿄도 미나토꾸 시마 4초메 14방 1고
 (뒷면에 계속)
 (72) 발명자
오야마다, 다카히토
 일본 350-2201 사이타마켄 츠루가시마시 후지미 6-1-2
우치우조, 히로유키
 일본 812-8581 후쿠오카켄 후쿠오카시 히가시쿠 하코자키 6초메10반 1고 도쿠리츠 다이가쿠 호정 규수 다이가쿠 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
박종혁, 김정욱, 정삼영, 송봉식

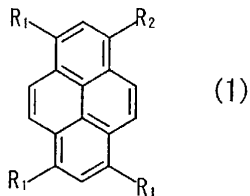
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 피렌계 화합물 및 이것을 사용한 발광 트랜지스터 소자 및일렉트로루미네스스 소자

(57) 요약

발광 트랜지스터 소자 및 유기 EL 소자 양쪽에 사용가능한 하기 식 (1)의 유기 형광체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

특정한 비대칭 피렌계 화합물 발광을 트랜지스터 소자의 발광층 또는 유기 일렉트로루미네스스 소자의 발광층, 정공 수송층, 전자 수송층에 사용한 발광 트랜지스터 소자 또는 유기 EL 소자를 제공한다.



(식 (1) 중 R₁은 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기 등을 나타낸다. 또, R₂는 수소 원자 등을 나타내고, 또한, R₁과 상이하다.)

(71) 출원인

가부시킴가이사 히타치세이사쿠쇼

일본국 도쿄토 치요다쿠 마루노우치 1초메 6반 6고

로무 가부시킴가이사

일본 교토시 우교구 사이잉 미조사키쵸 21

(72) 발명자

아다치, 치하야

일본 812-8581 후쿠오카켄 후쿠오카시 히가시쿠 하
코자키 6초메10반 1고 도쿠리츠 다이가쿠 호징 규
수 다이가쿠 내

아키야마, 세이지

일본 227-8502 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가
모시다쵸1000반지 가부시킴가이사 미즈비시 가가쿠
가가쿠 기쥬츠 켄큐센터 내

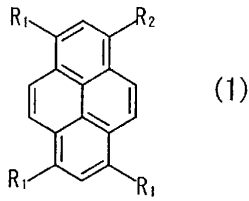
다카하시, 다카요시

일본 615-8510 교토후 교토시 니시교구 교토 다이
가쿠 가츠라도쿠리츠 다이가쿠 호징 교토 다이가쿠
다이가쿠잉 고가쿠켄큐카내

특허청구의 범위

청구항 1

하기 구조식 (1)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 비대칭 피렌계 화합물.



(식 (1) 중, R₁은 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 치환기를 가져도 되는 주쇄의 탄소수가 1~20인 알킬기, 치환기를 가져도 되는 시클로알킬기, 치환기를 가져도 되는 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 알키닐기, 시아노기, 치환기를 가져도 되는 카르보닐기, 치환기를 가져도 되는 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 아릴옥시기, 치환기를 가져도 되는 실릴기, 치환기를 가져도 되는 아릴보릴기, 치환기를 가져도 되는 에스테르기, 및 할로겐 원자로부터 선택되는 기를 나타낸다.

또, R₂는 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 치환기를 가져도 되는 주쇄의 탄소수가 1~20인 알킬기, 치환기를 가져도 되는 시클로알킬기, 치환기를 가져도 되는 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 알키닐기, 시아노기, 치환기를 가져도 되는 카르보닐기, 치환기를 가져도 되는 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 아릴옥시기, 치환기를 가져도 되는 실릴기, 치환기를 가져도 되는 아릴보릴기, 치환기를 가져도 되는 에스테르기, 및 할로겐 원자로부터 선택되는 기를 나타내고, 또한, R₁과 R₂는 상이하다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 식 (1) 중, R₁은 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기, 나프틸기, 벤조푸릴기, 페닐피리딜기, 티에닐기, 벤조티에닐기, 피리딜기, 메틸기, 비닐기 및 에티닐기로부터 선택되는 기이고,

또, R₂는 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기, 나프틸기, 벤조푸릴기, 페닐피리딜기, 티에닐기, 벤조티에닐기, 피리딜기, 메틸기, 비닐기 및 에티닐기로부터 선택되는 기이고, 또한 R₁과는 상이한 기인 것을 특징으로 하는 비대칭 피렌계 화합물.

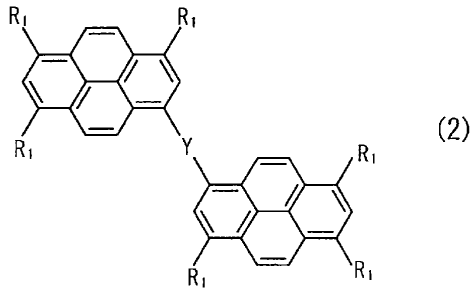
청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 식 (1) 중, R₁은 3-알킬페닐기, 4-알킬페닐기, 3-플루오로페닐기, 4-플루오로페닐기, 3-트리플루오로메틸페닐기, 4-트리플루오로메틸페닐기, 3,4-디플루오로페닐기, 3,5-디플루오로페닐기, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐기, 3,4,5-트리플루오로페닐기, 톨릴기, 불소치환된 페닐기, 2-나프틸기, 벤조푸릴기, 페닐피리딜기, 티에닐기, 벤조티에닐기, 피리딜기, 비피리딜기, 페닐기, 비페닐기, 메틸기, 페닐 치환 비닐기, 또는 페닐 치환 에티닐기로부터 선택되는 기이고,

또, R₂는 수소 원자, 메틸기, 핵실기, 페닐기, 비페닐기, 피리딜기, 비피리딜기, 나프틸기, 비페닐기, 페닐피리딜기, 옥틸기, 도데실기, 옥타데실기, 페닐 치환 비닐기, 또는 페닐 치환 에티닐기로부터 선택되고, 또한, R₁과는 상이한 기인 것을 특징으로 하는 비대칭 피렌계 화합물.

청구항 4

하기 식 (2)로 표시되는 것을 특징으로 하는 비대칭 피렌계 화합물.



(식 (2) 중, R₁은 상기와 동일하다. Y는 2가의 연결기를 나타낸다.)

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 Y는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소환, 방향족 탄화수소 환, 알칸, 알켄, 및 알킨 유래의 2가 기로부터 선택되는 기인 것을 특징으로 하는 비대칭 피렌계 화합물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 발광 트랜지스터 소자 또는 유기 일렉트로루미네스스 소자에 사용되는 것을 특징으로 하는 비대칭 피렌계 화합물.

청구항 7

캐리어로서의 정공 및 전자를 수송 가능하고, 전자를 제 6 항에 기재된 비대칭 피렌계 화합물을 주 구성성분으로 하는 정공 및 전자의 재결합에 의해 발광을 일으키는 발광층,

이 발광층에 정공을 주입하는 정공주입 전극,

상기 발광층에 전자를 주입하는 전자주입 전극,

및, 상기 정공주입 전극 및 전자주입 전극에 대향하고, 상기 발광층 내의 캐리어의 분포를 제어하는 게이트 전극을 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 트랜지스터 소자.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 정공주입 전극 및 전자주입 전극은, 각각 복수의 빗살로 이루어지는 빗살형상부를 갖고, 또한, 상기 정공주입 전극의 빗살형상부를 구성하는 빗살과, 전자주입 전극의 빗살형상부를 구성하는 빗살을, 소정 간격을 두고 번갈아 배치한 것을 특징으로 하는 발광 트랜지스터 소자.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 기재된 발광 트랜지스터 소자를 기판 위에 복수 개 배열하여 구성한 것을 특징으로 하는 표시 장치.

청구항 10

정공 및 전자의 재결합에 의해 발광을 일으키는 발광층, 이 발광층에 정공을 주입하는 정공주입 전극, 상기 발광층에 전자를 주입하는 전자주입 전극, 및 상기 정공주입 전극 또는 전자주입 전극으로부터 발광층에, 정공 또는 전자를 수송하기 위한 정공수송층 및 전자 수송층을 갖고,

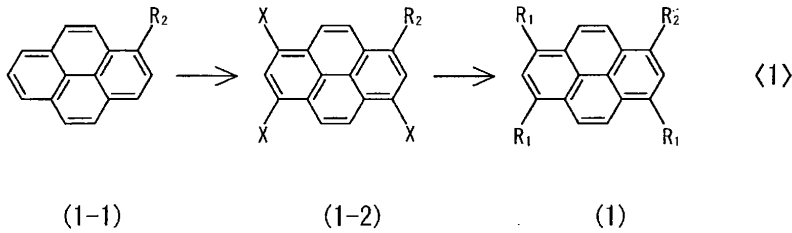
상기 발광층의 구성성분으로서, 및 정공수송층 및 전자 수송층으로부터 선택되는 적어도 1층의 구성성분으로서 제 6 항에 기재된 비대칭 피렌계 화합물을 사용한 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네스스 소자.

청구항 11

제 10 항에 기재된 유기 일렉트로루미네스스 소자를 기판 위에 복수개 배열하여 구성한 것을 특징으로 하는 표

시 장치.

청구항 12



(반응식 <1> 중, R₁, R₂는 상기 (1)의 경우와 동일하다. 또, X는 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자로부터 선택되는 할로겐 원자를 나타낸다.)

상기 반응식 <1>에 따라, 1-치환 피렌(1-1)을 할로겐화물과 반응시켜 1-치환-3,6,8-트리할로피렌(1-2)을 합성하고, 이어서 붕산 화합물, 주석 화합물, 유기 아연 화합물, 및 유기 마그네슘 화합물로부터 선택되는 유기 금속 화합물 중 어느 하나를 반응시킴으로써 비대칭 피렌계 화합물(1)을 제조하는 것을 특징으로 하는 비대칭 피렌계 화합물의 제조법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 발광 트랜지스터 소자 및 유기 일렉트로루미네스스 소자 양쪽에 사용할 수 있는 비대칭 피렌계 화합물, 및 이것을 사용한 발광 트랜지스터 소자 및 유기 일렉트로루미네스스 소자에 관한 것이다.

배경기술

<2> 유기 반도체 장치의 전형예인 유기 일렉트로루미네스스 소자(이하, 「유기 EL 소자」라고 약칭한다.)는 유기 형광체로 이루어지는 층 속에서의 전자 및 정공의 재결합에 수반되는 발광 현상을 이용한 발광 소자이다. 구체적으로는, 상기 유기 화합물로 이루어지는 발광층, 이 발광층에 전자를 주입하는 전자주입 전극, 및 상기 발광층에 정공을 주입하는 정공주입 전극으로 이루어지는 유기 EL 소자가 특허문헌 1이나 특허문헌 2 등에 기재되어 있다.

<3> 이 발광층에 사용되는 유기 형광체로서는, 페리논 유도체, 디스티릴벤젠 유도체 등(특허문헌 1)이나, 1,3,6,8-테트라이소페닐피렌 등(특허문헌 2) 등을 들 수 있다.

<4> 특허문헌 1: 일본 특개평5-315078호 공보

<5> 특허문헌 2: 일본 특개2001-118682호 공보

발명의 상세한 설명

<6> 발명이 해결하고자 하는 과제

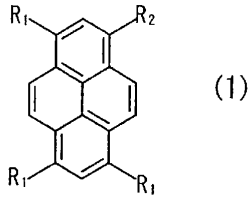
<7> 그런데, 유기 형광체로 이루어지는 층 중에서의 전자 및 정공의 재결합에 수반되는 발광 현상을 이용한 예로서는, 상기 유기 EL 소자 이외에, 발광 트랜지스터 소자도 알려져 있다.

<8> 유기 형광체를 유기 EL 소자와 발광 트랜지스터 소자 양쪽에 사용할 수 있으면, 이들 소자의 제조 효율화로 이어진다. 그러나, 이들 소자 모두에 이용가능한 유기 형광체는 알려져 있지 않다.

<9> 그래서, 본 발명은, 발광 트랜지스터 소자 및 유기 EL 소자 모두에 사용가능한 유기 형광체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

<10> 과제를 해결하기 위한 수단

<11> 본 발명은 하기 구조식 (1)로 이루어지는 비대칭 피렌계 화합물을 사용함으로써, 상기 과제를 해결한 것이다.



<12>

<13>

(식 (1) 중, R₁은 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 치환기를 가져도 되는 주쇄의 탄소수가 1~20인 알킬기, 치환기를 가져도 되는 시클로알킬기, 치환기를 가져도 되는 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 알키닐기, 시아노기, 치환기를 가져도 되는 카르보닐기, 치환기를 가져도 되는 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 아릴옥시기, 치환기를 가져도 되는 실릴기, 치환기를 가져도 되는 아릴보틸기, 치환기를 가져도 되는 에스테르기, 및 할로젠 원자로부터 선택되는 기를 나타낸다.

<14>

또, R₂는 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 치환기를 가져도 되는 주쇄의 탄소수가 1~20인 알킬기, 치환기를 가져도 되는 시클로알킬기, 치환기를 가져도 되는 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 알키닐기, 시아노기, 치환기를 가져도 되는 카르보닐기, 치환기를 가져도 되는 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 아릴옥시기, 치환기를 가져도 되는 실릴기, 치환기를 가져도 되는 아릴보틸기, 치환기를 가져도 되는 에스테르기, 및 할로젠 원자로부터 선택되는 기를 나타내고, 또한, R₁과 R₂는 상이하다)

<15>

발명의 효과

<16>

본 발명에 의하면, 피렌계 화합물로서 비대칭의 것을 사용하므로, 유기 EL 소자 및 발광 트랜지스터 소자에 사용되는 유기 형광체로서 사용하는 것이 가능하게 된다. 이것은, 비대칭 피렌계 화합물은 적합한 결정성(비결정성)을 가지므로 유기 EL 소자로서 적절한 발광 휘도를 갖고, 또한, 발광 트랜지스터로서 적절한 캐리어 이동도를 갖는 것이 가능하게 되었기 때문으로 생각된다.

실시예

<140>

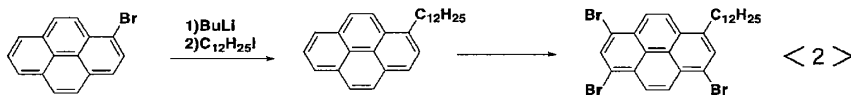
이하에 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 우선, 피렌계 화합물의 제조법에 대해 설명한다.

<141>

(제조예 1) [트리페닐도데실피렌의 제조]

<142>

[원료 합성]



<143>

상기 반응식 <2> 에 따라서, 우선, 원료를 합성했다. 즉, 200ml 가지 달린 플라스크에 적하 깔때기, 저온 온도계, 냉각관을 붙이고 감압하에 건조 후, 질소치환을 행했다. 1-브로모피렌(도쿄화성(주)제: 시약) 7.0g, 건조 THF 70ml를 넣고, 드라이 아이스-아세톤 배스 중에서, -70℃ 이하로 교반했다. 2.6M 부틸 리튬의 헥산 용액(간토 화학(주)제: 시약) 9.8ml를 20분 걸쳐서 적하하고, 1시간, 70℃에서 교반을 행했다. 요오드화 도데실(알드리치사제: 시약) 6.4ml를 적하 후 1시간, 60℃에서 교반하고, 냉각 배스를 떼어내고 1시간 실온으로 승온했다.

<145>

반응액을 이배포레이터로 농축하고, 잔류물에 클로로포름, 순수를 넣고 분액하고, 수층을 클로로포름으로 추출했다. 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조하고 농축했다.

<146>

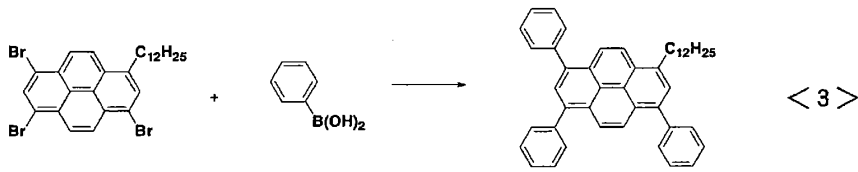
회수 잔류물에 헥산을 가하여 침전을 흡인여과로 회수하고 도데실피렌 5.9g, 수율 64%로 얻었다.

<147>

계속해서, 도데실 피렌 4.4g을 넣고 질소치환을 한 뒤, DMF(준세이약품(주)제: 시약) 30ml를 넣고 오일 배스 중에서 70℃로 가열 교반하여 균일 용액으로 했다. N-브로모숙신이미드(NBS, 도쿄화성(주)제: 시약) 5.3g을 상기 DMF 20ml에 용해시키고, 적하 깔때기로부터 20분으로 적하하고, 내부온도 70℃에서 6시간 교반을 행했다. 방냉 후, 생성된 침전을 흡인 여과로 회수하여 메탄올로 세정함으로써 고극성 성분과 DMF를 제거한 후, 감압으로 건

조하여 4.5g의 고체를 얻었다(수율 71%). FAB-MS로부터 m/z=606이 얻어졌고, 이 성분은 1-도데실-3,6,8-트리브로모피렌으로 확인했다.

<148> [트리페닐도데실피렌의 제조]



<149>

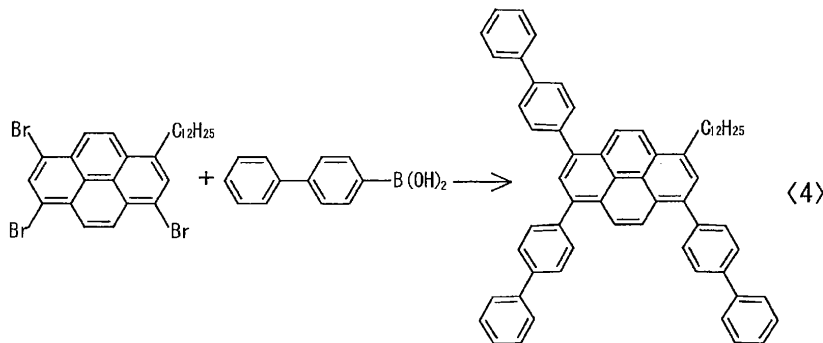
<150> 상기 반응식 <3>에 따라서, 트리페닐도데실피렌(도 2(a)(4-5))을 제조했다. 즉, 환류 냉각관, 3방향 코크, 온도계를 붙인 500ml 4구 플라스크에 상기의 1-도데실-3,6,8-트리브로모피렌 2.5g, 페닐 붕산(알드리치사제: 시약) 3.3g, 탄산 세슘 17.5g, 톨루엔 180ml, 에탄올 80ml, 순수 40ml를 넣었다. 감압과 질소치환을 5회 행한 후, 탈기 조작으로서 용액 내부에 질소 버블링을 행했다. 이어서, 상기 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐(0) 0.3g을 넣고, 오일 베스 중에서 80℃에서 8시간 가열 교반을 행했다.

<151> 유기층을 분리하고, 수층을 클로로포름 50ml로 추출했다. 회수 유기층을 순수 300ml로 세정하고, 무수 황산 마그네슘으로 건조시키고 이배포레이터로 농축했다. 잔류물에 헥산을 가하고 침전을 흡인 여과로 회수했다. 혼재하는 팔라듐은 킬럼크로마토그래피(실리카겔, 클로로포름)로 제거하고, 농축으로 석출한 고체를 메탄올로 세척하여 회수했다. 회수 고체를 GPC로 정제하여 530mg의 황색 결정을 얻었다. ¹H-NMR로부터 1-도데실-3,6,8-트리페닐피렌으로 확인했다(수율 21%).

·¹H NMR(CDCl₃) δ 8.26(s) 1H, δ 8.25(s) 1H, δ 8.08(s) 1H, δ 8.08(s) 1H, δ 7.97(s) 1H, δ 7.87(s) 1H, δ 7.75-7.41(m) 15H, δ 3.34(t) 2H, δ 1.87(m) 2H, δ 1.50(m) 2H, δ 1.45-1.15(m) 16H, δ 0.86(t) 3H

<152>

<153> (제조예 2)[트리(4-비페닐)-도데실피렌의 제조]



<154>

<155> 상기 반응식 <4>에 따라서, 트리(4-비페닐)-도데실피렌(도 2(a)(4-7))을 제조했다. 즉, 환류 냉각관, 3방향 코크, 온도계를 붙인 500ml 3구 플라스크에 환류 냉각관, 질소 라인 접속 3방향 코크, 온도계를 부착하고, 여기에 상기의 1-도데실-3,6,8-트리브로모피렌 4.00g, 4-비페닐 붕산(알드리치사제: 시약) 6.54g, 탄산나트륨(간토 화학(주)제: 시약) 7.00g, 톨루엔(준세이 화학(주)제: 시약) 150ml, 에탄올(준세이 화학(주)제: 시약) 70ml, 순수 30ml를 넣고, 실온에서 교반했다. 감압 탈기, 질소 치환을 5회 반복하여 질소치환한 후, 반응액 중에 질소 버블링을 30분 행했다. 이어서, 상기의 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐(0) 0.48g을 가하고 오일 베스 중에 80℃에서 10시간 환류시킨 후, 질소분위기 하에서 밤새 정지했다.

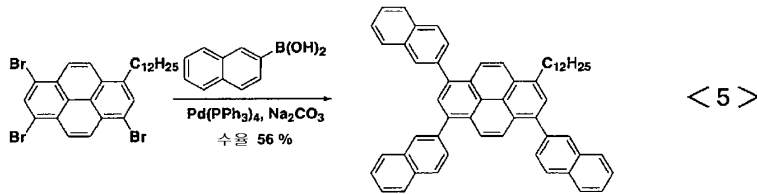
<156> 방냉에 의해 석출된 고체를 흡인 여과로 회수하고, 톨루엔으로 재결정하여 황색 고체를 얻었다. ¹H-NMR로부터 이 황색 고체가 목적의 1,3,6-트리(4-비페닐)-8-도데실피렌이라고 확인했다(수율 64%).

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 8.34 (s) 1H, δ 8.33 (s) 1H, δ 8.21 (s) 2H, δ 8.08 (s) 1H, δ 7.94 (s) 1H, δ 7.87-7.67 (m) 18H, δ 7.58-7.47 (m) 6H, δ 7.45-7.35 (m) 3H, δ 3.38 (t) 2H, δ 1.92 (m) 2H, δ 1.55 (m) 2H, δ 1.47-1.17 (m) 18H, δ 0.86 (t) 3H

<157>

<158>

(제조예 3) [트리(2-나프틸)도데실피렌의 제조]



<159>

<160>

환류 냉각관, 3방향 코크, 온도계를 붙인 500ml 4구 플라스크에 1-도데실-3,6,8-트리브로모피렌 3.0g, 2-나프틸 붕산(알드리치사제: 시약) 4.4g, 탄산 나트륨(간토 화학(주)제: 시약) 5.3g, 톨루엔(준세이 화학(주)제: 시약) 120ml, 에탄올(준세이 화학(주)제: 시약) 60ml, 순수 30ml를 넣었다. 계 내를 질소치환한 후, 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐(0)(도쿄화성(주)제: 시약) 0.4g을 넣고, 오일 배스 중에 80°C에서 9시간 가열 교반을 행했다.

<161>

유기층을 분리하고, 수층을 CHCl_3 50ml로 2회 추출했다. 회수 유기층을 순수 200ml로 세정하고, 무수 황산 마그네슘으로 탈수 여과 후, 이배포레이터로 농축했다. 얻어진 고체를 컬럼 크로마토그래피(SiO_2 , CHCl_3)로 고극성 성분을 제거한 후, 유출액을 농축하고 얻어진 고체를 GPC로 정제하여, 2.1g의 황색 고체를 얻었다.

<162>

FAB에 의한 이온화에서의 질량으로부터, 목적물 분자량 749에 대하여 748에서 M-1을 확인했다. 또 $^1\text{H NMR}$ 로부터 1-도데실-3,6,8-트리(2-나프틸)피렌으로 확인했다.

$^1\text{H NMR}(270\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ 8.32ppm(s, 2H), 8.20-8.05(m, 6H), 8.04-7.76(m, 13H), 7.61-7.49(m, 6H), 3.38(t, 2H, $J=7.56$), 1.98-1.85(m, 2H), 1.58-1.45(m, 2H), 1.44-1.18(m, 16H), 0.85(t, 3H, $J=6.75$)

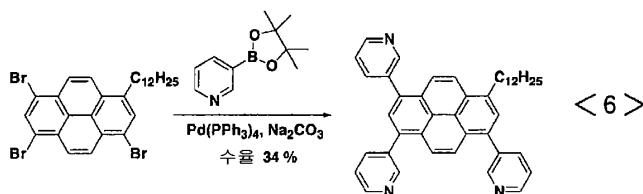
•Mass(MALDI-TOF): 실측치 $m/z=748(M^+-1)$, 593, 580, 465;

C₅₈H₅₂ 에 대한 이론치, 749.05.

<163>

<164>

(제조예 4) [트리(3-피리딜)도데실피렌의 제조]



<165>

<166>

환류 냉각관, 3방향 코크, 온도계를 붙인 500ml 4구 플라스크에 1-도데실-3,6,8-트리브로모피렌 3.3g, 2-피리딜 붕산 피나콜에스테르(알드리치사제: 시약) 5.7g, 탄산 나트륨(간토 화학(주)제: 시약) 5.7g, 톨루엔(준세이 화학(주)제: 시약) 120ml, 에탄올(준세이 화학(주)제: 시약) 60ml, 순수 10ml를 넣었다. 질소치환한 후, 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐(0)(도쿄화성(주)제: 시약) 0.3g을 넣고, 오일 배스 중에 80°C에서 7시간 가열 교반을 행했다.

<167>

유기층을 분리하고, 수층을 CHCl_3 50ml로 추출했다. 회수 유기층을 순수 100ml로 세정하고, 무수 황산 마그네

습으로 탈수 여과 후, 이배포레이터로 농축했다. 얻어진 잔사에 헥산을 가하여 환류시키고, 열 여과로 잔존하는 Pd, 그 밖의 무기염을 제거했다. 석출한 고체를 흡인 여과로 회수하고 이 고체를 재차 헥산으로 재결정을 행했다. 회수 고체를 컬럼 크로마토그래피(SiO₂, CHCl₃-아세톤)로 탈염 후 GPC로 정제를 행하여 1.1g의 황색 고체를 얻었다. FAB 질량분석(M+1:602), ¹H NMR로부터 1-도데실-3,6,8-트리(3-피리딜)피렌으로 확인했다.

•¹H NMR(270MHz, CDCl₃) 8.95-8.88(m, 3H), 8.79-8.71(m, 3H), 8.37(d, 1H, J=9.72), 8.19(d, 1H, J=9.45), 8.10-7.88(m, 7H), 7.57-7.47(m, 3H), 3.38(t, 3H, J=7.56), 1.95-1.82(m, 2H), 1.57-1.45(m, 2H), 1.44-1.18(m, 16H), 0.86(t, 3H, J=6.48)

•Mass(MALDI-TOF): 실측치 m/z=602(M⁺+1), 446;
C₄₃H₄₃N₃에 대한 이론치, 601.83.

<168>

<169> (제조예 5) [트리나프틸피렌의 제조]

<170> [3,6,8-트리브로모피렌의 제조]

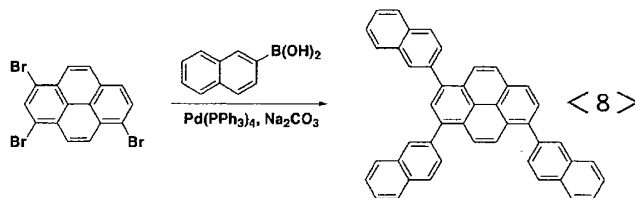


<171>

<172> 피렌(알드리치사제: 시약) 5.0g의 DMF 80mL 용액에, NBS(도쿄화성(주)제: 시약) 26.8g의 DMF 100mL 용액을 느긋하게 적하한 후, 반응온도를 130°C로 올려서 가열 교반을 행했다.

<173> 석출한 고체를 흡인 여과로 회수 후 CHCl₃로 세정하고, o-디클로로벤젠으로부터 재결정하여 침상 결정을 9.7g 얻었다. FAB 질량분석으로부터, 이 침상 결정은 분자량 435였고, 3,6,8-트리브로모피렌으로 확인했다.

<174> [트리나프틸피렌의 제조]



<175>

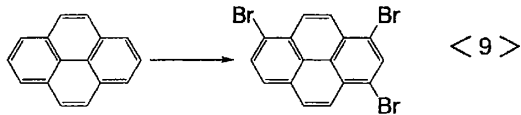
<176> 3,6,8-트리브로모피렌 4.3g, 2-나프틸붕산(알드리치사제: 시약) 8.6g, 탄산 세슘(간토 화학(주)제: 시약) 6.0g에 톨루엔(준세이 화학(주)제: 시약) 200ml, 에탄올(준세이 화학(주)제: 시약) 25ml, 순수 25ml를 첨가하고, 질소치환을 행한 후, 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐(0)(도쿄화성(주)제: 시약) 1.0g을 넣고, 9시간 가열 환류를 행했다.

<177> 용매를 증류 제거한 뒤, 물을 100mL 가하고, CH₂Cl₂ 50ml로 2회 추출했다. 얻어진 디클로로메탄 용액에 무수 황산 나트륨을 가하고 탈수 여과 후, 이배포레이터로 농축했다. 얻어진 고체를 톨루엔으로 재결정을 행하고, 또한 GPC로 정제함으로써 황색 고체 1g을 얻을 수 있었다.

<178> Mass(MALDI-TOF): 실측치 m/z = 580(M⁺); C₄₆H₂₈에 대한 이론치, 580.73

<179> (제조예 6) [트리페닐피렌의 제조]

<180> [트리브로모피렌의 제조]

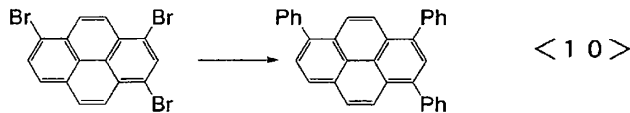


<181>

<182> 1000ml 4구 플라스크에 적하 깔때기, 환류 냉각관, 3방향 코크, 온도계를 붙여서 질소치환을 행했다. 피렌(알드리치사제: 시약) 20.0g, DMF 200ml를 넣고 재차 질소치환을 행하고, 내부 온도 70℃에서 가열하여 피렌을 용해시켰다. NBS(도쿄화학(주)제: 시약) 108.9g을 DMF 400ml에 용해시키고, 이것을 적하 깔때기로부터 20분 걸쳐서 적하했다. 적하 종료 후에 가열을 70℃로부터 130℃로 하고, 이 온도에서 8시간 반응을 행했다. 냉각 후, 흡인 여과로 고체를 회수하고, 이것을 에탄올로 세정하고, 1,3,6-트리브로모피렌의 미정제 생성물 39.3g을 얻었다(수율: 92.3%).

<183> 얻어진 미정제 생성물은 샘플량의 15배 체적의 o-디클로로벤젠으로부터 재결정을 행하여, 희백색의 침상 결정을 회수했다. LC 분석으로부터 회수물의 순도는 91%였다.(다른 성분으로서 디브로모피렌, 테트라브로모피렌을 확인했다.)

<184> [트리페닐피렌의 제조]

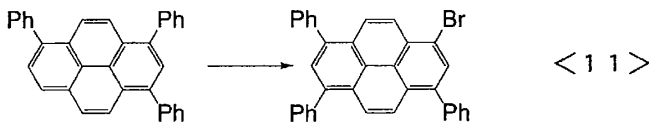


<185>

<186> 교반 모터, 환류 냉각관, 질소 라인 접속 3방향 코크를 부착한 1000ml 4구 플라스크에 LC 순도 91%의 1,3,6-트리브로모피렌 20.1g, 페닐 붕산(알드리치사제: 시약, 순도 95%) 23.9g, 탄산 나트륨(간토 화학(주)제: 시약) 39.4g, 톨루엔(준세이 화학(주)제: 시약) 400ml, 에탄올(준세이 화학(주)제: 시약) 200ml, 탈염수 80ml를 넣었다. 교반을 행하면서 반응기 내를 감압으로 하고, 계속해서 질소로 치환을 하는 조작을 2회 행한 후 반응액 중에 질소를 버블링 하여 탈기 조작을 했다. 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐(0) 2.8g을 넣고, 오일 베스 중에 80℃에서 9시간 가열 교반을 행했다.

<187> 반응 후, 탈염수 200ml를 가하고 반응액을 흡인 여과했다. 여과액에 톨루엔 200ml를 가하여 분액하고, 또한 수층을 200ml의 톨루엔으로 추출했다. 유기층을 합치고 무수 황산 마그네슘으로 탈수하고, 이배포레이터로 농축했다. 얻어진 미정제 생성물을 아세토니트릴로 세정하고, 1,3,6-트리페닐피렌 15.1g을 얻었다(수율: 84.9%). LC 분석으로부터 회수물은 순도가 88.2%였다. 또한, 본 명세서에서, 화학식 중, 「-Ph」는 페닐기를 나타낸다.

<188> (제조예 7) [트리페닐렌브로모피렌의 제조]

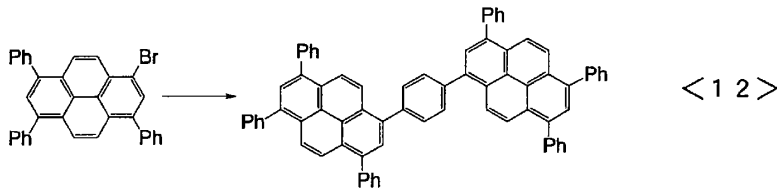


<189>

<190> 200ml 3구 플라스크에 환류 냉각관, 질소 라인 접속 3방향 코크, 적하 깔때기, 온도계를 부착하고, 반응기 내부를 질소로 치환했다. 1,3,6-트리페닐피렌 6.2g, DMF(준세이 화학(주)제: 시약) 80ml를 넣고 내부 온도 90℃에서 교반했다. NBS 2.6g을 DMF 20ml에 용해시킨 용액을 적하 깔때기로부터 5분에 적하하고, 90℃인 채로 1시간 교반을 행했다.

<191> 냉각에서 석출한 고체를 흡인 여과로 회수하고, 미정제 생성물을 메탄올로 세정했다. 회수한 미정제 생성물을 샘플량의 약 3배의 톨루엔으로 재결정을 행하고, 1-브로모-3,6,8-트리페닐피렌 3.8g을 얻었다(수율: 52.2%). ¹H NMR로 분석한 바 순도는 90%였다.

<192> (제조예 7-1) [p-페닐렌비스(3,6,8-트리페닐피렌)의 제조]



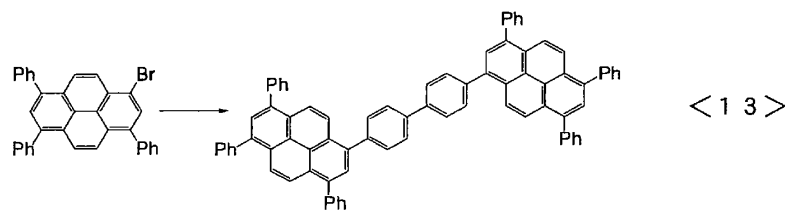
<193>

<194> 환류 냉각관, 질소 라인 접속 3방향 코크, 온도계를 부착한 200ml 3구 플라스크에 1-브로모-3,6,8-트리페닐피렌 3.9g, p-페닐렌비스붕산(알드리치사제: 시약) 0.37g, 탄산 나트륨(간도 화학(주)제: 시약) 1.2g, 톨루엔(준세이 화학(주)제: 시약) 50ml, 에탄올(준세이 화학(주)제: 시약) 20ml, 탈염수 5ml를 넣었다. 감압, 질소치환의 조작을 5회 행하고, 또한 반응액 중에 질소를 30분간 통기하여 탈기 조작을 했다. 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐(0) 0.32g을 가하고, 오일 베스 중에 80℃에서 11시간 가열 교반을 행했다.

<195> 냉각 후, 석출한 고체를 흡인 여과로 회수하고, 메탄올로 세정하여 1.7g의 백색 고체를 얻었다. DEI 이온화의 질량분석으로부터 m/Z=934가 얻어졌고, 이것이 목적물의 p-페닐렌비스(3,6,8-트리페닐피렌)라고 확인했다.(수량 1.72g, 수율: 83%).

<196> Mass(DEI) 실측치 m/Z = 934(M⁺); C₇₄H₄₆에 대한 이론치

<197> (제조예 7-2) [4,4'-비페닐렌비스(3,6,8-트리페닐피렌)의 제조]



<198>

<199> 환류 냉각관, 질소 라인 접속 3방향 코크, 온도계를 부착한 200ml 3구 플라스크에 1-브로모-3,6,8-트리페닐피렌 9.8g, 4,4'-비페닐렌비스붕산(랜캐스터 시약) 1.3g, 탄산 나트륨(간도 화학(주)제: 시약) 2.9g, 톨루엔(준세이 화학(주)제: 시약) 100ml, 에탄올(준세이 화학(주)제: 시약) 30ml, 탈염수 10ml를 넣었다. 감압, 질소치환의 조작을 5회 행하고, 또한 반응액 중에 질소를 30분간 통기하여 탈기 조작을 했다. 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐(0) 0.7g을 가하고, 오일 베스 중에 80℃에서 12시간 가열 교반을 행했다.

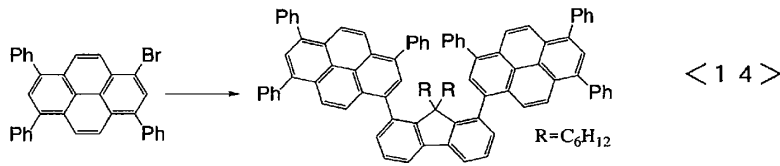
<200> 냉각 후, 석출한 고체를 흡인 여과로 회수하고, 탈염수, 메탄올로 순차 세정하여 미정제 생성물을 얻었다. 회수한 미정제 생성물은 샘플량의 30배의 톨루엔으로 재결정을 행하고, 2.5g의 4,4'-비페닐렌비스(3,6,8-트리페닐피렌)을 얻었다(수량: 3.4g, 수율: 65%). LC 분석으로부터 회수물의 순도는 99.4%였다.

•¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ 8.30(d, J=10.00, 2H)、8.22(d, J=9.60, 2H)、8.18(s, 4H)、8.08(s, 2H)、8.02(s, 2H)、7.89(dd, J=8.40, 4H)、7.81(dd, J=8.40, 4H)、7.72-7.66(m, 12H)、7.58-7.51(m, 12H)、7.50-7.42(m, 6H)

•Mass(DEI) 실측치 m/Z=1010(M⁺), C₈₀H₅₀에 대한 이론치

<201>

<202> (제조예 7-3) [9,9'-디헥실-2,7-플루오렌비스(3,6,8-트리페닐피렌)의 제조]



<203>

<204> 환류 냉각관, 질소 라인 접속 3방향 코크, 온도계를 부착한 100ml 3구 플라스크에 1-브로모-3,6,8-트리페닐피렌 3.0g, 9,9'-디헥실-2,7-플루오렌비스(3,6,8-트리페닐피렌)산(알드리치사제: 시약) 0.7g, 탄산 나트륨(간토 화학(주)제: 시약) 0.9g, 톨루엔(준세이 화학(주)제: 시약) 40ml, 에탄올(준세이 화학(주) 제 1 시약) 15ml, 탈염수 4ml를 넣었다. 감압, 질소치환의 조작을 5회 행하고, 또한 반응액 중에 질소를 30분간 통기하여 탈기 조작을 했다. 테트라키스 트리페닐포스핀 팔라듐(0) 0.3g을 가하고, 오일 베스 중에 80℃에서 12시간 가열 교반을 행했다.

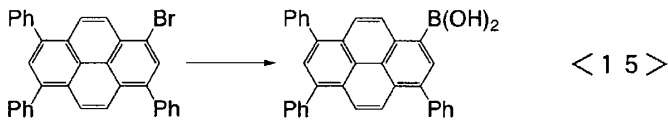
<205> 반응혼합물에 탈염수 40ml를 가하고 분액하고, 또한 수층을 클로로포름 30ml로 2회 추출하고, 합친 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 탈수 후 농축하여 미정제 생성물을 얻었다. 회수한 미정제 생성물을 GPC로 정제하여 9,9'-디헥실-2,7-플루오렌비스(3,6,8-트리페닐피렌)를 얻었다(수량: 1.7g, 수율: 79%).

·¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ 8. 21(d, J=10. 00, 2H)、8. 19-8. 16(m, 6H)、8. 11(s, 2H)、8. 02(s, 2H)、7. 78-7. 65(m, 14H)、7. 60-7. 51(m, 12H)、7. 50-7. 42(m, 6H)、2. 12-2. 05(m, 4H)、1. 30-1. 22(m, 4H) 1. 08(s, 12H)、0. 67(t, J=6. 80, 6H)

·Mass(DEI) 실측치 m/Z=1190(M⁺)、C₉₃H₇₄에 대한 이론치

<206>

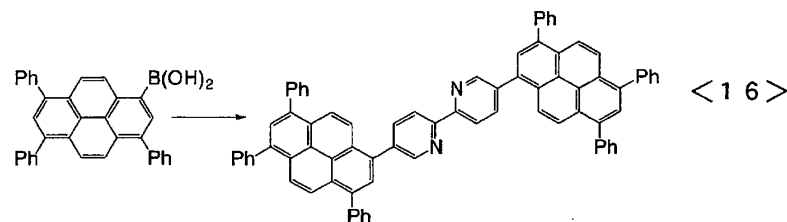
<207> (제조예 8) [3,6,8-트리페닐피렌 봉산의 제조]



<208>

<209> 교반자를 넣고, 저온용 온도계, 적하 깔때기, 질소 라인을 접속한 3방향 코크를 부착한 300ml의 3구 플라스크를 진공펌프를 사용하고, 히팅 건으로 가열하고 반응기 내부를 건조시키고 질소로 치환했다. 이 반응기에 트리페닐모노브로모피렌 7.6g을 질소를 흘리면서 넣고, 내부를 재차 질소로 치환했다. 건조 THF(간토 화학 시약) 200ml를 넣고 나서 드라이 아이스-아세톤 베스를 사용하여 반응액을 -78℃로 냉각했다. n-부틸리튬/헥산 용액(간토 화학 시약, 1.6N) 12ml를 15분에 적하하고 그 온도인 채로 2시간 교반을 행했다. 봉산 트리메틸(간토 화학 시약) 5ml를 시린지로부터 적하 후 1시간 교반을 계속하고 나서 냉각 베스를 떼어내고 실온으로 승온시켰다. 반응액을 이배포레이터로 농축하고, 잔사를 200ml의 클로로포름과 100ml의 1N-HCl로 분액하여 유기층을 회수, 농축했다. 얻어진 미정제 생성물을 메탄올로 세정하여 황색의 결정을 얻었다(수량: 6.3g, 수율: 87%).

<210> (제조예 8-1) [2,2'-비피리딘-6,6'-비스(3,6,8-트리페닐피렌)의 제조]



<211>

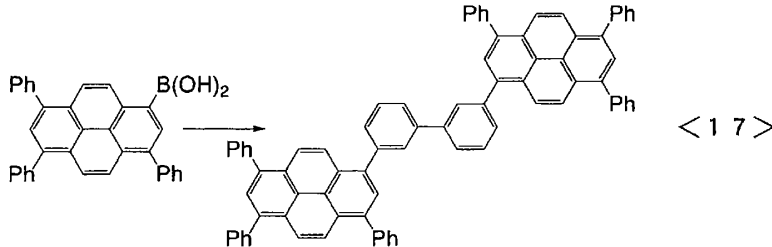
<212> 환류 냉각관, 질소 라인 접속 3방향 코크, 온도계를 부착한 300ml 3구 플라스크에 3,6,8-트리페닐피렌 봉산 2.7g, 4,4'-디브로모비피리딘 0.6g, 탄산 나트륨(간토 화학 시약) 1.2g, 톨루엔(준세이 화학 시약) 50ml, 에탄올(준세이 화학 시약) 20ml, 탈염수 10ml를 넣었다. 감압, 질소치환의 조작을 5회 행하고, 또한 반응액 중에

질소를 30분간 통기하여 탈기 조작을 했다. 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐(0) 0.2g을 가하고, 오일 베스 중 80℃에서 10시간 가열 교반을 행했다.

<213> 냉각 후, 석출한 고체를 흡인 여과로 회수하고, 메탄올에서 세정하여 황색 고체를 얻었다(수량: 1.7g, 수율: 81%).

<214> Mass(DEI) Obs.m/Z=1012(M⁺), Calc. for C₇₈H₄₈N₂

<215> (제조예 8-2 [2,2'-비페닐렌비스(3,6,8-트리페닐피렌)의 제조]



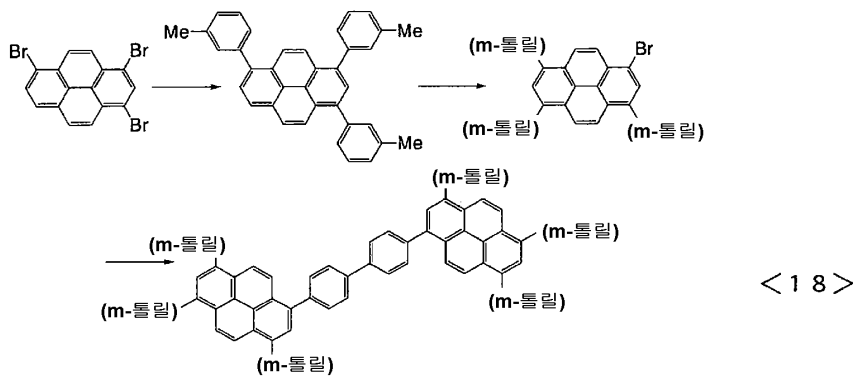
<216>

<217> 환류 냉각관, 질소 라인 접속 3방향 코크, 온도계를 부착한 200ml 3구 플라스크에 3,6,8-트리페닐피렌 봉산 4.3g, 3,3'-디브로모비페닐 0.9g, 탄산나트륨(간토 화학 시약) 1.9g, 톨루엔(준세이 화학 시약) 60ml, 에탄올(준세이 화학 시약) 4ml, 탈염수 4ml를 넣고, 반응액 중에 질소를 40분간 통기했다. 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐(0) 0.2g을 가하고, 오일 베스 중에 80℃에서 10시간 가열 교반을 행했다.

<218> 석출한 고체를 흡인 여과로 회수하고, 톨루엔, THF, DMF로 세정하여 황색 고체를 얻었다(수량 2.5g, 수율 82%).

<219> Mass(DEI) 실측치 m/Z = 1010(M⁺); C₇₈H₄₈N₂에 대한 이론치

<220> (제조예 9 [4,4'-비페닐렌비스(3,6,8-트리-m-톨릴피렌)의 제조]



<221>

<222> 환류 냉각관, 질소 라인 접속 3방향 코크, 온도계를 부착한 300ml 3구 플라스크에 LC 순도 94%의 1,3,6-트리브로모피렌 5.7g, m-톨릴 봉산(알드리치 시약) 8.0g, 탄산 나트륨(간토 화학 시약) 12.4g, 톨루엔(준세이 화학 시약) 150ml, 에탄올(준세이 화학 시약) 50ml, 탈염수 15ml를 넣었다. 감압, 질소치환의 조작을 5회 행하고, 또한 반응액 중에 질소를 30분간 통기하여 탈기 조작을 했다. 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐(0) 1.0g을 가하고, 오일 베스 중 80℃에서 11시간 가열 교반을 행했다.

<223> 냉각 후, 반응액에 150ml의 탈염수를 가하고 분액하고, 또한 수층을 100ml의 톨루엔으로 2회 추출했다. 합친 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조시키고, 이배포레이터를 사용하여 농축했다. 회수한 잔사를 컬럼 크로마토그래피(실리카겔, CHCl₃)로 탈염 처리를 행하고, 1,3,6-트리스(m-톨릴)피렌을 얻었다. LC 순도는 94%이고, 흡습성이 높기 때문에 건조 후에도 이론 수량보다도 칭량값은 커졌다(수량: 5.9g, 수율: 102%). 또한, 본 명세서에서, 화학식 중, 「-Me」는 메틸기를, 「-m-tolyl」은 m-톨릴기를 나타낸다.

$^1\text{H NMR}(400\text{MHz}, \text{CDCl}_3) \delta$ 8.24(d, 1H, J=9.20), 8.20(d, 1H, J=8.40), 8.15(d, 2H, J=3.20), 8.05(d, 1H, J=9.20), 7.99(d, 1H, J=8.00), 7.98(s, 1H), 7.51-7.35(m, 9H), 7.34-7.23(m, 3H), 2.49(s, 3H), 2.47(s, 3H) 2.45(s, 3H)

<224>

<225>

다음에 적하 깔때기, 질소 라인 접속 3방향 코크를 부착한 200ml 3구 플라스크에 LC 순도 94%의 1,3,6-트리스(m-톨릴) 피렌 5.2g, DMF(준세이 화학 시약) 70ml를 넣고 질소분위기하에, 실온에서 교반을 행했다. 이 용액에 N-브로모숙신이미드(도쿄화학 시약, 순도 98%) 2.0g을 상기 DMF 30ml에 용해시킨 용액을 10분간 적하했다. 질소분위기하에, 실온에서 6시간 교반하여 원료의 소실을 확인한 후 탈염수 50ml, MeOH(준세이 화학 시약) 50ml를 가하여 목적물을 침전시키고, 회수한 고체를 MeOH로 세정하여 미정제 생성물을 얻었다. 얻어진 미정제 생성물을 GPC로 정제하고, 3,6,8-트리스(m-톨릴)-1-브로모피렌을 얻었다(수량 3.7g, 수율 60%).

$^1\text{H NMR}(400\text{MHz}, \text{CDCl}_3) \delta$ 8.44(d, 1H, J=9.60), 8.34(d, 1H, J=9.60), 8.25(s, 1H), 8.18(d, 1H, J=9.60), 8.08(d, 1H, J=9.60), 8.01(s, 1H), 7.50-7.38(m, 9H), 7.32-7.26(m, 3H), 2.49(s, 3H), 2.47(s, 3H) 2.45(s, 3H)

<226>

<227>

이어서, 환류 냉각관, 질소 라인 접속 3방향 코크, 온도계를 부착한 100ml 3구 플라스크에 3,6,8-트리스(m-톨릴)-1-브로모피렌 3.0g, 4,4'-비페닐비스 붕산(알드리치 시약) 0.5g, 탄산 나트륨(간토 화학 시약) 0.9g, 톨루엔(준세이 화학 시약) 30ml, 에탄올(준세이 화학 시약) 15ml, 탈염수 5ml를 넣었다. 감압, 질소치환의 조작을 5회 행하고, 또한 반응액 중에 질소를 30분간 통기하여 탈기 조작을 했다. 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐(0) 0.2g을 가하고, 오일 배스 중 80°C에서 12시간 가열 교반을 행했다.

<228>

생성한 침전을 흡인 여과로 회수하고 고체를 MeOH로 세정했다. 회수 고체를 톨루엔에 가열 환류 온도에서 용해시키고, 열 여과를 행하여 무기염을 제거했다. 여과액을 농축하고, MeOH로 세정하여 목적물을 얻었다(수량: 2.0g, 수율: 90%).

$^1\text{H NMR}(400\text{MHz}, \text{CDCl}_3) \delta$ 8.29(d, 2H, J=9.60), 8.23(d, 2H, J=9.60), 8.19(s, 4H), 8.07(s, 2H), 8.00(s, 2H), 7.90(dd, 4H, J=8.00), 7.82(dd, 4H, J=8.00), 7.53-7.39(m, 18H), 7.30-7.23(m, 6H), 2.48(s, 6H), 2.47(s, 12H)

<229>

•Mass(DEI) 실측치 $m/Z=1094(M^+)$, $\text{C}_{86}\text{H}_{62}$ 에 대한 이론치

<230>

(캐리어 이동도, EL 발광 효율, PL 발광 효율의 측정·산출)

<231>

캐리어 이동도, EL 발광 효율, PL 발광 효율은 이하와 같이 하여 측정·산출했다.

<232>

[캐리어 이동도(μ)(cm^2/Vs)]

<233>

유기 반도체의 드레인 전압(V_d)과 드레인 전류의 관계식은 다음 수학적 1로 표시되고, 직선적으로 증가하지만, (직선 영역)

$$I_d = \frac{W}{L} \mu C_i \left[(V_g - V_T) V_d - \frac{1}{2} V_d^2 \right]$$

<234>

<235>

또, V_d 가 커지면, 채널의 핀치·오프에 의해 I_d 는 포화되어 일정한 값으로 되고(포화 영역), I_d 는 다음 수학적 2로 표시된다.

$$I_d = \frac{W}{2L} \mu_{sat} C_i (V_g - V_T)^2$$

<236>

<237> 또한, 상기 수학적 식 1, 2의 각 부호는 하기와 같다.

<238> L: 채널 길이[cm]

<239> W: 채널 폭[cm]

<240> C_i: 게이트 절연막의 단위 면적당의 정전 용량[F/cm²]

<241> μ_{sat}: 포화 영역에서의 이동도[cm²/Vs]

<242> I_d: 드레인 전류[A]

<243> V_d: 드레인 전압[V]

<244> V_g: 게이트 전압[V]

<245> V_T: 게이트 임계값 전압[V](이것은, 포화 영역에서의 드레인 전압(V_d)이 일정한 조건하에서 드레인 전류의 1/2승 (V_{dsat}^{1/2})을 게이트 전압(V_g)에 대하여 플롯하고, 접근선이 횡축과 교차하는 점을 나타낸다.)

<246> 이 포화 영역에서의 I_d^{1/2}과 V_g의 관계로부터, 유기 반도체 중의 이동도(μ)를 구할 수 있다.

<247> 본 발명에서는, 압력을 진공도 ~5×10⁻³Pa, 온도를 실온으로 하는 조건하에, 반도체 패러미터 어널라이저(Agilent, HP4155C)를 사용하여, 드레인 전압을 10V부터 -100V까지 -1V 스텝으로, 게이트 전압을 0V부터 -100V까지 -20V 스텝으로 조작하고, 상기 식 (2)를 사용하여 이동도를 산출했다.

<248> [EL 발광 효율]

<249> EL 발광 효율(η_{ext})은 상기 트랜지스터 소자를 사용하여, 드레인 전압을 10V부터 -100V까지 -1V 스텝으로, 게이트 전압을 0V부터 -100V까지 -20V 스텝으로 조작하고, 소자로부터 발생하는 발광을 포토카운터(Newport사제: 4155C 반도체 파라미터 분석장치)에 의해 측정하고, 거기에서 얻어진 광자수[CPS]를 하기 수학적 식 3을 사용하여 광속[lw]으로 변환 후, 하기 수학적 식 4를 사용하여 EL 발광 효율(η_{ext})을 산출했다.

$$X_{PC} [h\nu] = \frac{5.71 \times 10^{-11} (N_{PC} [CPS] - \text{베이스}) \frac{4}{3} \pi r^3 / \frac{h}{3} \pi r^2}{1.04 \times 10^6}$$

<250>

$$\eta_{ext} = (100 \times 1239.7 / \lambda \times N_{PC} \times X_{PC}) / I_d$$

<251>

<252> 또한, 상기 수학적 식 3, 4의 각 부호는 하기와 같다.

<253> N_{PC}: 포토카운터(PC)에 의해 관측한 광자수[CPS]

<254> X_{PC}: 광자수를 광속[lw]으로 변환한 값

<255> r: 원추 또는 원의 반경[cm]

<256> h: 포토카운터와 샘플의 거리[cm]

<257> (PL 발광 효율)

<258> PL의 발광 효율은 본 발명에서 얻어진 재료를 질소분위기하에서 석영 기판 위에 70nm 증착하여 단층 막을 형성한 뒤, 적분구(IS-060, Labsphere Co.)를 사용하여, 여기광으로서 파장 325nm의 He-Cd 레이저(İK 5651R-G,

Kimmon electric Co.)를 조사하고, 샘플로부터의 발광 멀티-채널 포토다이오드(PMA-11, Hamamatsu photonics Co.)를 측정함으로써 산출했다.

<259> (실시예 1, 2)

<260> 다음에 하기의 조건하에, 도 9에 도시하는 유기 EL 소자를 제조했다.

<261> · 정공유입 전극(32) ... ITO(110nm)

<262> · 정공 수송층(33) ... α -NPD(50nm)

<263> · 발광층(34) ... CBP+비대칭 피렌계 화합물(도 2(a)(4-5) 또는 (4-7))(비대칭 피렌계 화합물의 함유량은 발광층 전체의 6중량%)(40nm)

<264> · 전자 수송층(35) ... Bphen(20nm)

<265> · 전자주입층(도시 생략) ... MgAg(100nm)

<266> · 전자주입 전극(36) ... Ag(10nm)

<267> 얻어진 각 소자에 대해, HOMO 및 LUMO 에너지 레벨, PL 피크, EL 피크(실제로 보이는 발광 파장), PL 발광 효율, 외부발광 효율 및 발광 휘도를 측정했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

<268> (비교예 1)

<269> 피렌 화합물로서 테트라페닐 피렌(알드리치사제: 시약, 「TPPy」라고 약칭한다.)을 사용한 이외는, 실시예 1과 동일하게 측정했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1에서, PL 발광 효율 및 외부 발광 효율은 발광층(34)(비대칭 피렌계 화합물의 함유량: 6중량%)으로서의 발광 효율을 나타낸다.

【표 1】

화합물	실시예		비교예
	1 (4-5)	2 (4-7)	1 TPPy
HOMO/LUMO 에너지 레벨 (eV)	5.6/2.6	5.3/2.4	5.6/2.7
PL 피크 (nm)	448	468	454
EL 피크 (nm)	433	446	433
PL 발광효율 (%)	86	83	88
외부발광효율 (%)	1.4	2.5	1.3
발광휘도 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ (6.0V) (cd/m^2) $100\text{mA}/\text{cm}^2$ (8.0V)	76.63 627.30	253.40 2107.00	70.81 595.70

<270> (실시예 3~4)

<271> 다음에, 하기의 조건하에, 도 5 및 도 6에 도시하는 발광 트랜지스터 소자를 제조했다.

<272> · 소스 전극(2) 및 드레인 전극(3) ... 각각 20개의 빗살로 이루어지는 빗살형상부를 갖는 전극(Au, 두께 40nm)을 형성하고, 도 8에 도시하는 바와 같이, 각각의 빗살형상부가 번갈아 배치되도록, 절연막(5) 위에 배치했다. 이때, 절연막(5)과 양 전극 사이에 크롬으로 이루어지는 층(1nm)을 설치했다. 또, 이때의 채널부(각각의 빗살형상부 사이)의 폭을 $25\mu\text{m}$, 길이를 4mm로 했다.

<273> · 절연막(5) ... 300nm의 산화 실리콘 막을 증착 형성시켰다.

<274> · 발광층(1) ... 상기의 제조법에서 얻어진 피렌계 화합물(도 2(a)(4-5) 및 (4-7))을 각각 단독으로, 절연막, 소스 전극(2) 및 드레인 전극(3)의 주위를 덮도록 증착함으로써, 발광층(1)을 형성했다.

<275> 얻어진 각 소자에 대해, HOMO 및 LUMO 에너지 레벨, 형광흡수 파장, PL 발광 효율, EL 발광 효율, 발광 휘도, 및 캐리어 이동도를 측정했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

<276> (비교예 2)

<278> 피렌 화합물로서, 테트라페닐 피렌(알드리치사제: 시약)을 사용한 이외는 실시예 2와 동일하게 측정했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

【표 2】

	실시예		비교예
	3	4	2
화합물	(4-5)	(4-7)	TPPy
HOMO/LUMO 에너지 레벨 (eV)	5.6/2.6	5.3/2.4	5.6/2.7
형광흡수파장 (nm)	448	468	505
PL 발광효율 (%)	33	31	34
EL 발광효율 (%)	—	7.4×10^{-3}	9.0×10^{-2}
발광휘도 (CPS)	—	3.5×10^5	1.2×10^6
캐리어 이동도($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	—	4.9×10^{-5}	5.5×10^{-5}

<279>

도면의 간단한 설명

- <17> 도 1(a)는 비대칭 피렌계 화합물의 예를 도시하는 화학식,
- <18> 도 1(b)는 비대칭 피렌계 화합물의 예를 도시하는 화학식,
- <19> 도 2(a)는 비대칭 피렌계 화합물의 예를 도시하는 화학식,
- <20> 도 2(b)는 비대칭 피렌계 화합물의 예를 도시하는 화학식,
- <21> 도 2(c)는 비대칭 피렌계 화합물의 예를 도시하는 화학식,
- <22> 도 3(a)는 비대칭 피렌계 화합물의 예를 도시하는 화학식,
- <23> 도 3(b)는 비대칭 피렌계 화합물의 예를 도시하는 화학식,
- <24> 도 3(c)는 비대칭 피렌계 화합물의 예를 도시하는 화학식,
- <25> 도 4(a)는 비대칭 피렌계 화합물의 예를 도시하는 화학식,
- <26> 도 4(b)는 비대칭 피렌계 화합물의 예를 도시하는 화학식,
- <27> 도 5는 본 발명에 따른 발광 트랜지스터 소자의 예를 도시하는 단면도,
- <28> 도 6은 소스 전극 및 드레인 전극의 구성을 도시하는 평면도,
- <29> 도 7(a), (b), (c)는 발광 트랜지스터 소자의 발광의 메커니즘을 도시하는 모식도,
- <30> 도 8은 본 발명에 따른 발광 트랜지스터 소자를 사용한 표시 장치의 예를 도시하는 전기회로도,
- <31> 도 9는 본 발명에 따른 유기 EL 소자의 예를 도시하는 단면도,
- <32> 도 10은 본 발명에 따른 유기 EL 소자를 사용한 표시 장치의 예를 도시하는 전기회로도이다.
- <33> 1 발광층 2 소스 전극
- <34> 2a 빗살형상부 3 드레인 전극
- <35> 3a 빗살형상부 4 게이트 전극
- <36> 5 절연막 10 발광 트랜지스터 소자
- <37> 11 정공 채널 12 핀치오프 점
- <38> 20 기관 21 표시 장치
- <39> 22 주사선 구동장치 23 데이터선 구동장치
- <40> 24 콘트롤러 30 유기 EL 소자

- <41> 31 기관 32 정공주입 전극층
- <42> 33 정공 수송층 34 발광층
- <43> 35 전자 수송층 36 전자주입 전극층
- <44> 37 직류전원 40 기관
- <45> 41 표시 장치 42 주사선 구동회로
- <46> 43 데이터선 구동회로S 소스 전극
- <47> D 드레인 전극 G 게이트 전극
- <48> C 커패시터 Ts 선택 트랜지스터
- <49> P11, P12 화소 LS1, LS2, LS1', LS2' 주사선

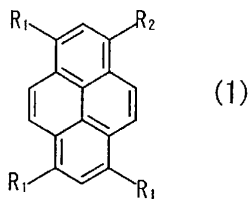
<50> LD1, LD2, LD1', LD2' 데이터선

<51> 발명을 실시하기 위한 최량의 형태

<52> 이하에서, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

<53> 본 발명은 비대칭 피렌계 화합물에 관한 발명이다. 이 비대칭 피렌계 화합물은 발광 트랜지스터 소자 또는 유기 일렉트로루미네스스 소자(유기 EL 소자)에 사용할 수 있다.

<54> 상기 비대칭 피렌계 화합물은 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물이 있다.



<55>

<56> (식 (1) 중, R₁은 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 치환기를 가져도 되는 주쇄의 탄소수가 1~20인 알킬기, 치환기를 가져도 되는 시클로알킬기, 치환기를 가져도 되는 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 알키닐기, 시아노기, 치환기를 가져도 되는 카르보닐기, 치환기를 가져도 되는 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 아릴옥시기, 치환기를 가져도 되는 실릴기, 치환기를 가져도 되는 아릴보릴기, 치환기를 가져도 되는 에스테르기, 및 할로젠 원자로부터 선택되는 기를 나타낸다.

<57> 또, R₂는 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 치환기를 가져도 되는 주쇄의 탄소수가 1~20인 알킬기, 치환기를 가져도 되는 시클로알킬기, 치환기를 가져도 되는 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 알키닐기, 시아노기, 치환기를 가져도 되는 카르보닐기, 치환기를 가져도 되는 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 아릴옥시기, 치환기를 가져도 되는 실릴기, 치환기를 가져도 되는 아릴보릴기, 치환기를 가져도 되는 에스테르기, 및 할로젠 원자로부터 선택되는 기를 나타내고, 또한, R₂는 상이하다)

<58> 상기 R₁의 구체예로서는, 소정의 치환기를 갖고 있어도 되는 헤테로아릴기(다환 방향족도 포함함), 소정의 알킬기로 치환된 알킬페닐기, 할로젠 원자로 치환된 페닐기, 나프틸기(바람직하게는 2-나프틸기), 안트릴기(바람직하게는 2-안트릴기), 페난트릴기, 소정의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기(다환 방향족도 포함한다.), 주쇄의 탄소수가 1~20인 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄 또는 분기의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 시클로알킬기, 소정의 치환을 갖고 있어도 되는 알케닐기, 소정의 치환기를 갖고 있어도 되는 알키닐기, 시아노기, 치환기를 갖고 있어도 되는 카르보닐기, 소정의 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기, 소정의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴옥시기, 트리메틸실릴기 등의 치환기를 갖고 있어도 되는 실릴기, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴보릴기, 치환기를 갖고 있어도 되는 에스테르기, 할로젠 원자를 갖는 기 등을 들 수 있다.

<59> 상기 소정의 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기에서 사용되는 치환기로서는, 벤조푸릴기, 피롤릴기, 벤조옥사졸릴기, 피라지닐기, 티에닐기, 알킬 치환 티에닐기, 비티에닐기, 페닐티에닐기, 벤조티에닐기, 피리딜기, 비피

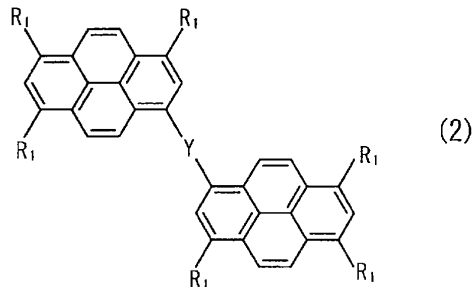
리딜기, 페닐피리딜기, 퀴놀릴기, 벤티아졸릴기 등을 들 수 있다.

- <60> 상기 소정의 알킬기로 치환된 알킬페닐기에서 사용되는 알킬기로서는, 페닐기, 메틸기나 에틸기 등을 들 수 있다. 또, 이 알킬기로 치환된 알킬페닐기의 구체예로서는, 톨릴기, 3-알킬페닐기, 4-알킬페닐기, 3-트리플루오로메틸페닐기, 4-트리플루오로메틸페닐기, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐기 등을 들 수 있다.
- <61> 상기 할로겐 원자로 치환된 페닐기에서 사용되는 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 브롬 원자, 염소 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다. 또, 이 할로겐 원자로 치환된 페닐기의 구체예로서는, 3-플루오로페닐기, 4-플루오로페닐기, 3,4-디플루오로페닐기, 3,5-디플루오로페닐기, 3,4,5-트리플루오로페닐기 등을 들 수 있다.
- <62> 상기 소정의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기에서 사용되는 치환기로서는, 비페닐기, 테르페닐기, 페닐에테노페닐기 또는 피리디노페닐기 등을 들 수 있다.
- <63> 상기 주쇄의 탄소수가 1~20의 치환기를 갖고 있어도 되는 직쇄 또는 분기의 알킬기의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 2-프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 헥실기, 옥틸기, 도데실기, 옥타데실기 등을 들 수 있다.
- <64> 상기의 소정의 치환기를 갖고 있어도 되는 알케닐기에서 사용되는 치환기로서는, 비닐기, 페닐 치환 비닐기, 에틸 치환 비닐기, 비페닐 치환 비닐기, 알릴기, 1-부테닐기 등을 들 수 있다.
- <65> 상기의 소정의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬닐기에서 사용되는 치환기로서는, 에티닐기, 페닐 치환 에티닐기, 트리메틸실릴 치환 에티닐기, 프로파르길기 등을 들 수 있다.
- <66> 상기의 소정의 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기에서 사용되는 치환기로서는 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기 등을 들 수 있다.
- <67> 상기의 소정의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴옥시기에서 사용되는 치환기로서는 페닐옥시기, 1-나프틸옥시기, 2-나프틸옥시기 등을 들 수 있다.
- <68> 상기의 할로겐 원자를 갖는 기에서 사용되는 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 브롬 원자, 염소 원자 등을 들 수 있고, 그중에서도, 이들 할로겐 원자만으로 이루어지는 기, 그중에서도 불소 원자가 바람직하다.
- <69> 상기의 그 중에서도, R₁으로서는 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기, 나프틸기, 벤조푸릴기, 페닐피리딜기, 티에닐기, 벤조티에닐기, 피리딜기, 메틸기, 비닐기 및 에티닐기로부터 선택되는 기가 바람직하다.
- <70> 구체적으로는, 3-알킬페닐기, 4-알킬페닐기, 3-플루오로페닐기, 4-플루오로페닐기, 3-트리플루오로메틸페닐기, 4-트리플루오로메틸페닐기, 3,4-디플루오로페닐기, 3,5-디플루오로페닐기, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐기, 3,4,5-트리플루오로페닐기, 톨릴기, 불소치환된 페닐기, 2-나프틸기, 벤조푸릴기, 페닐피리딜기, 티에닐기, 벤조티에닐기, 피리딜기, 비피리딜기, 페닐기, 비페닐기, 메틸기, 페닐 치환 비닐기, 또는 페닐 치환 에티닐기로부터 선택되는 기가 특히 바람직하다.
- <71> 상기 R₂의 구체예로서는, 수소 원자, 및 상기 R₁으로서 예시한 것을 들 수 있는데, 본 발명에서 R₁과 R₂는 상이한 기이다.
- <72> 그 중에서도, R₂로서는 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기, 나프틸기, 벤조푸릴기, 페닐피리딜기, 티에닐기, 벤조티에닐기, 피리딜기, 메틸기, 비닐기 및 에티닐기로부터 선택되는 기가 바람직하다.
- <73> 구체적으로는, 수소 원자, 메틸기, 헥실기, 페닐기, 비페닐기, 피리딜기, 비피리딜기, 나프틸기, 비페닐기, 페닐피리딜기, 옥틸기, 도데실기, 옥타데실기, 페닐 치환 비닐기, 또는 페닐 치환 에티닐기로부터 선택되는 기가 특히 바람직하다.
- <74> 또한, 본 발명의 비대칭 피렌계 화합물의 분자량은 바람직하게는 500 이상, 보다 바람직하게는 800 이상이며, 또 바람직하게는 5000 이하, 더욱 바람직하게는 3000 이하이다.
- <75> 상기 화학식 (1)의 구체예로서는, 다음과 같은 화합물을 들 수 있다. R₂가 수소 원자일 경우의 예로서, R₁이 티오펜환(티에닐기)인 피렌계 화합물(도 11(a)의 (3-1)), R₁이 피리딘환(피리딜기)인 피렌계 화합물(도 1(a)의 (3-2)), R₁이 페닐기인 피렌계 화합물(도 1(a)의 (3-3)), R₁이 나프틸기인 피렌계 화합물(도 1(a)의 (3-4)), R₁

이 비페닐기인 피렌계 화합물(도 11(a)의 (3-5)), R₁이 메틸기인 피렌계 화합물(도 1(a)의 (3-6)), R₁이 페닐 치환 비닐기인 피렌계 화합물(도 1(a)의 (3-7)), R₁이 페닐 치환 에틸기인 피렌계 화합물(도 1(a)의 (3-8)), R₁이 비페닐기인 피렌계 화합물(도 1(b)의 (3-9)), R₁이 벤조티오펜환(벤조티에닐기)인 피렌계 화합물(도 1(b)의 (3-10)), R₁이 톨릴기인 피렌계 화합물(도 1(b)의 (3-11)), R₁이 불소 치환된 페닐기인 피렌계 화합물(도 1(b)의 (3-12)) 등을 들 수 있다.

<76> 또, R₂가 수소 원자 이외인 경우의 예로서, R₁이 피리딘환(피리딜기)이고, R₂가 메틸기인 피렌계 화합물(도 2(a)의 (4-1)), R₁이 비피리딜기이고, R₂가 옥타데실기인 피렌계 화합물(도 2(a)의 (4-2)), R₁이 페닐기이고, R₂가 메틸기인 피렌계 화합물(도 2(a)의 (4-3)), R₁이 페닐기이고, R₂이 옥틸기인 피렌계 화합물(도 2(a)의 (4-4)), R₁이 페닐기, R₂가 도데실기인 피렌계 화합물(도 2(a)의 (4-5)), R₁이 비페닐기이고, R₂가 옥틸기인 피렌계 화합물(도 2(a)의 (4-6)), R₁이 비페닐기이고, R₂가 도데실기인 피렌계 화합물(도 2(a)의 (4-7)), R₁이 나프틸기이고, R₂가 도데실기인 피렌계 화합물(도 2(b)의 (4-8)), R₁이 페닐기이고, R₂가 페닐 치환 비닐기인 피렌계 화합물(도 2(b)의 (4-9)), R₁이 티오펜환(티에닐기)이고, R₂가 피리딘환(피리딜기)인 피렌계 화합물(도 2(b)의 (4-10)), R₁이 페닐기이고, R₂가 피리딘환(피리딜기)인 피렌계 화합물(도 2(b)의 (4-11)), R₁이 비페닐기이고, R₂가 페닐피리딘환(페닐피리딜기)인 피렌계 화합물(도 2(b)의 (4-12)), R₁이 비페닐기이고, R₂가 피리딘환(피리딜기)인 피렌계 화합물(도 2(b)의 (4-13)~(4-14)), R₁이 피리딘환(피리딜기)이고, R₂가 페닐기인 피렌계 화합물(도 2(c)의 (4-15)), R₁이 비피리딜기이고, R₂가 비페닐기인 피렌계 화합물(도 2(c)의 (4-16)), R₁이 비페닐기이고, R₂가 비피리딜기인 피렌계 화합물(도 2(c)의 (4-17)), R₁이 페닐기이고, R₂가 피리딘환(피리딜기)인 피렌계 화합물(도 2(c)의 (4-18)) 등을 들 수 있다.

<77> 또한, 상기 비대칭 피렌계 화합물의 다른 예로서, R₂의 일부에 치환기를 가져 되는 피렌환을 갖는 하기 식 (2)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



<78> 상기 식 (2) 중 R₁은 상기 식 (1)과 동일하다. 또, Y는 2가의 연결기를 나타낸다. 이 Y로서는, 구체적으로는 상기 R₂로서 예시한 기의 2가의 기를 사용할 수 있다(단, 수소 원자, 할로젠 원자 등 2가 기로 될 수 없는 기는 제외함). 이 중에서도, 방향족 복소환(헤테로아릴), 방향족 탄화수소환(아릴), 알칸, 알켄, 및 알킨 유래의 2가 기로부터 선택되는 기인 것이 바람직하다. 이 2가 기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 또한, 본 발명에서, 방향족 복소환 및 방향족 탄화수소환은 다환 방향족을 포함하는 환을 의미한다.

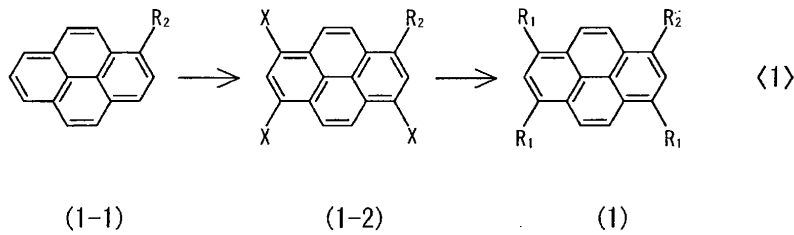
<80> 또한, 상기 Y의 구체예로서는, 벤젠환 유래의 2가 기(페닐렌기, 비페닐렌기, 테르페닐렌기 등을 들 수 있다.), 나프탈렌환 유래의 2가 기, 안트라센환 유래의 2가 기, 플루오렌환 유래의 2가 기, 피라진환 유래의 2가 기, 피리딘환 유래의 2가 기, 카르바졸환 유래의 2가 기, 티오펜환 유래의 2가 기, 티아졸환 유래의 2가 기, 아세틸렌 유래의 2가 기를 들 수 있다. 모두 치환기를 갖고 있어도 된다. 또, 이들 환은 2 이상 연결한 기이어도 된다(예를 들면, 비페닐렌기 등을 들 수 있음).

<81> 이러한 식 (2)로 표시되는 비대칭 피렌계 화합물의 예로서는, R₁이 페닐기이고, Y가 2가의 페닐기인 피렌계 화합물(도 3(a)의 (5-1)), R₁이 페닐기이고, Y가 2가 피라진환인 피렌계 화합물(도 3(a)의 (5-2)), R₁이 페닐기이고, Y가 2가 피리딘환(피리딜기)인 피렌계 화합물(도 3(a)의 (5-3)), R₁이 메틸기이고, Y가 2가 페닐기인 피렌

계 화합물(도 3(a)의 (5-4)), R₁이 메틸기이고, Y가 도데실에테르기를 2개 치환한 2가 페닐기인 피렌계 화합물(도 3(a)의 (5-5)), R₁이 톨틸기이고, Y가 2가 아세틸렌기인 피렌계 화합물(도 3(b)의 (5-6)), R₁이 메틸기이고, Y가 2가 비피리디기인 피렌계 화합물(도 3(b)의 (5-7)), R₁이 메틸기이고, Y가 2가 비페닐기인 피렌계 화합물(도 3(b)의 (5-8)), R₁이 피리딘환(피리디기)이고, Y가 2가 치환 비페닐기인 피렌계 화합물(도 3(c)의 (5-9)), R₁이 페닐기이고, Y가 2가 비페닐기인 피렌계 화합물(도 3(c)의 (5-10)), R₁이 페닐기이고, Y가 2가 비피리디기인 피렌계 화합물(도 3(c)의 (5-11)) 등을 들 수 있다.

<82> 또한, 본 발명에서 사용되는 비대칭 피렌의 다른 예로서는 도 4(a), (b)에 도시하는 (6-1)~(6-11) 등을 들 수 있다.

<83> 상기 비대칭 피렌계 화합물은 하기 반응식<1>의 방법으로 제조할 수 있다.



<84> 또한, 반응식 <1> 중, R₁, R₂는 상기 (1)의 경우와 동일하다. 또, X는 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자로부터 선택되는 할로겐 원자를 나타낸다.

<86> 즉, 1 위치를 R로 치환한 1-치환 피렌(1-1)을 할로겐화물과 반응시켜, 1 위치를 R₂로 치환하고, 3 위치, 6 위치 및 8 위치를 상기 할로겐으로 치환한 1-치환-3,6,8-트리할로피렌(1-2)을 합성하고, 이어서 봉산 화합물 또는 주석 화합물, 유기 아연 화합물, 유기 마그네슘 화합물로부터 선택되는 유기 금속 화합물 중 어느 하나를 반응시킴으로써 비대칭 피렌계 화합물(1)을 제조할 수 있다.

<87> 상기 비대칭 피렌계 화합물은 발광 트랜지스터 소자의 발광층, 유기 EL 소자의 발광층, 정공 수송층, 전자 수송층 등의 구성성분으로서 사용된다. 보다 구체적으로는, 상기 비대칭 피렌계 화합물은 발광 트랜지스터 소자의 발광층, 유기 EL 소자의 발광층의 주 구성성분으로서 사용되고, 또한 유기 EL 소자의 정공 수송층이나 전자 수송층의 주 구성성분 또는 도판트 재료로서 사용된다. 또한, 발광층은 정공 및 전자의 재결합에 의해 발광을 일으키는 층을 말한다. 또한, 정공 수송층, 전자 수송층에 대해서는 후술한다.

<88> 상기 주 구성성분이란 발광 휘도, 발광 효율, 캐리어 이동도, 특유한 광의 색 등의 효과를 중심으로 발휘할 수 있는 성분을 말한다. 또, 상기 도판트 재료란 주 구성성분에 첨가되는 부 구성성분의 일종으로, 주 구성성분의 성능 향상을 행하기 위해서 더해지는 화합물을 말한다. 또한, 상기 비대칭 피렌계 화합물을 주 구성성분으로서 사용하는 경우, 상기의 효과를 보다 향상시키기 위해서 필요에 따라, 다른 유기 형광체나 도판트 재료 등의 부 구성성분을 병용해도 된다.

<89> 이러한 다른 유기 형광체로서는, 특별히 한정되는 것이 아니라, 예를 들면, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 페릴렌, 크리센 등의 축합환 유도체, 트리스(8-퀴놀리놀라토) 알루미늄 등의 퀴놀리놀 유도체의 금속 착체, 벤조옥사졸 유도체, 스틸벤 유도체, 벤조티아졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 티오펜 유도체, 테트라페닐 부타디엔 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 옥사디아졸 유도체, 비스스티릴안트라센 유도체나 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체, 퀴놀리놀 유도체와 다른 배위자를 조합시킨 금속 착체, 옥사디아졸 유도체 금속 착체, 벤즈아졸 유도체 금속 착체, 쿠마린 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리논 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체 등을 들 수 있다. 또한, 폴리머계의 다른 유기 형광체의 예로서는, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 그리고 폴리티오펜 유도체 등을 들 수 있다.

<90> 또, 상기 도판트 재료는, 특별히 한정되는 것이 아니라, 예를 들면, 페난트렌, 안트라센, 피렌, 테트라센, 펜타센, 페릴렌, 나프토피렌, 디벤조피렌, 루브렌 등의 축합환 유도체, 벤조옥사졸 유도체, 벤조티아졸 유도체, 벤즈이미다졸 유도체, 벤즈트리아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 티아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 피라졸린 유도체, 스틸벤 유도체, 티오펜 유도체, 테트라페닐 부

타디엔 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 비스스티릴안트라센 유도체나 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체, 디아자인다센 유도체, 푸란 유도체, 벤조푸란 유도체, 페닐이소벤조푸란, 디메시틸이소벤조푸란, 디(2-메틸페닐)이소벤조푸란, 디(2-트리플루오로메틸페닐)이소벤조푸란, 페닐이소벤조푸란 등의 이소벤조푸란 유도체, 디벤조푸란 유도체, 7-디알킬아미노쿠마린 유도체, 7-피페리디노쿠마린 유도체, 7-히드록시쿠마린 유도체, 7-메톡시쿠마린 유도체, 7-아세톡시쿠마린 유도체, 3-벤티아졸릴쿠마린 유도체, 3-벤즈이미다졸릴쿠마린 유도체, 3-벤조옥사졸릴쿠마린 유도체 등의 쿠마린 유도체, 디시아노메틸렌피란 유도체, 디시아노메틸렌티오피란 유도체, 폴리메틴 유도체, 시아닌 유도체, 옥소벤즈안트라센 유도체, 크산틴 유도체, 로다민 유도체, 플루오리세인 유도체, 피릴륨 유도체, 카르보스티릴 유도체, 아크리딘 유도체, 비스(스티릴)벤젠 유도체, 옥사진 유도체, 페닐렌 옥사이드 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 퀴나졸린 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 푸로피리딘 유도체, 1,2,5-티아디아졸로피렌 유도체, 페리논 유도체, 피롤로피롤 유도체, 스쿠알리룸 유도체, 비올란트론 유도체, 페나진 유도체, 아크리돈 유도체, 디아자플라빈 유도체 등을 들 수 있다.

- <91> 다음에, 상기 피렌계 화합물을 사용한 발광 트랜지스터 소자에 대해 설명한다.
- <92> 상기 발광 트랜지스터 소자로서는 도 5에 도시하는 바와 같은 전계 효과형 트랜지스터(FET)의 기본 구조를 갖는 소자를 들 수 있다.
- <93> 이 발광 트랜지스터 소자(10)는 캐리어로서의 정공 및 전자를 수송 가능하고, 정공 및 전자의 재결합에 의해 발광을 일으키는, 상기 피렌계 화합물을 주 구성성분으로 하는 발광층(1), 이 발광층(1)에 정공을 주입하는 정공 주입 전극, 소위 소스 전극(2), 상기 발광층에 전자를 주입하는 전자주입 전극, 소위 드레인 전극(3), 및 상기 소스 전극(2) 및 드레인 전극(3)에 대향하고, 상기 발광층(1) 내의 캐리어의 분포를 제어하는, N⁺ 실리콘 기판으로 구성된 게이트 전극(4)으로 구성된다. 또한, 게이트 전극(4)은 실리콘 기판의 표층부에 형성되는 불순물 확산층으로 이루어지는 도전층으로 구성해도 된다.
- <94> 구체적으로는, 도 5에 도시하는 바와 같이, 게이트 전극(4)의 위에 산화 실리콘 등으로 이루어지는 절연막(5)이 설치되고, 그 위에 소스 전극(2) 및 드레인 전극(3)이 간격을 두고 설치된다. 그리고, 이 소스 전극(2) 및 드레인 전극(3)을 덮고, 또한, 양 전극 사이로 비좁고 들어가도록 발광층(1)이 설치된다.
- <95> 상기의 소자가 발광 트랜지스터의 기능을 발휘하기 위해서는, 상기 발광층(1)을 구성하는 유기 형광체, 특히 주 구성성분인 피렌계 화합물의 HOMO 에너지 레벨과 LUMO 에너지 레벨과의 차, 캐리어 이동도, 또는 발광 효율이 소정 범위를 만족시키는 것이 바람직하다. 또한, 상기 각각의 특징을 갖는 상기 피렌계 화합물을 사용한 경우, 상기 도판트 등의 부 구성성분을 첨가함으로써, 각각의 기능을 보다 높게 하는 것이 가능하게 된다.
- <96> 우선, 상기의 HOMO 에너지 레벨과 LUMO 에너지 레벨과의 차는 작을수록 전자의 이동이 보다 용이하게 되어 발광 및 반도체성(즉, 일방향으로의 전자 또는 정공의 이동성)이 생기기 쉬워져, 바람직하다. 구체적으로는, 5eV 이하가 좋고, 3eV 이하가 보다 바람직하고, 2.7eV 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 이 차는 작을수록 바람직하므로, 이 차의 하한은 0eV이다.
- <97> 또, 상기의 캐리어 이동도는 클수록 반도체성이 높아져 바람직하다. 구체적으로는, $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상이 좋고, $4.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상이 보다 바람직하고, $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 캐리어 이동도의 상한은 특별히 한정되지 않고, $1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 정도이면 충분하다.
- <98> 상기 발광 효율은 광자나 전자를 포함시킴으로써 발생하는 광의 비율을 말하며, 주입된 광 에너지에 대한, 방출된 광 에너지의 비율을 PL 발광 효율(또는 PL 양자 효율)이라고 말하고, 주입된 전자의 개수에 대한 방출된 광자의 개수의 비율을 EL 발광 효율(또는 EL 양자 효율)이라고 말한다.
- <99> 주입되고, 여기된 전자는 정공과 재결합함으로써 광을 발하지만, 이 재결합은 반드시 100%의 확률로 발생하지는 않는다. 이 때문에, 상기 발광층(1)을 구성하는 유기 화합물을 비교할 때, EL 발광 효율을 대비함으로써, 주입된 광 에너지에 대한 광 에너지 방출량의 비율, 및 전자와 정공과의 재결합의 비율의 상승 효과를 비교할 수 있다. 그런데, PL 발광 효율을 대비함으로써, 주입된 광 에너지에 대한 광 에너지 방출량의 비율을 비교할 수 있으므로, PL 발광 효율 및 EL 발광 효율 양쪽을 조합시켜서 대비함으로써, 전자와 정공과의 재결합의 비율을 비교하는 것도 가능하게 된다.
- <100> 상기 PL 발광 효율은 발광의 정도가 클수록 바람직하고, 20% 이상이 좋고, 30% 이상이 보다 바람직하다. 또한, PL 발광 효율의 상한은 100%이다.

- <101> 또, 상기 EL 발광 효율은 발광의 정도가 클수록 바람직하고, $1 \times 10^{-3}\%$ 이상이 좋고, $5 \times 10^{-3}\%$ 이상이 바람직하다. 또한, EL 발광 효율의 상한은 100%이다.
- <102> 상기 발광 트랜지스터 소자(10)의 특징으로서, 상기 이외에, 발광하는 광의 파장을 들 수 있다. 이 파장은 가시광선의 범위 내이지만, 사용하는 유기 형광체, 특히 상기 피렌계 화합물의 종류에 따라 다른 파장을 갖는다. 그리고, 상이한 파장을 갖는 유기 형광체를 조합함으로써, 여러 색을 발현시킬 수 있다. 이 때문에, 발광하는 광의 파장은 파장 그 자체가 특징을 발휘하게 된다.
- <103> 또, 상기 발광 트랜지스터 소자(10)는 발광을 특징으로 하므로, 어느 정도의 발광 휘도를 갖는 것이 좋다. 이 발광 휘도는 인간이 사물을 볼 때에 느끼는 사물의 밝기에 대응하는 발광량을 말한다. 이 발광 휘도는, 포토 카운터에 의한 측정법에서, 클수록 바람직하고, 1×10^4 CPS(초 당 카운트) 이상이 좋고, 1×10^5 CPS 이상이 바람직하고, 1×10^6 CPS 이상이 보다 바람직하다.
- <104> 상기 발광층(1)은 구성하는 유기 형광체 등을 증착(복수층 있을 때는, 공증착)함으로써 형성된다. 이 발광층의 막두께는 적어도 70nm 정도이면 된다.
- <105> 상기 소스 전극(2) 및 드레인 전극(3)은 정공 및 전자를 상기 발광층(1)에 주입하기 위한 전극으로, 금(Au), 마그네슘-금 합금(MgAu) 등으로 형성된다. 양자 사이는 $0.4 \sim 50 \mu\text{m}$ 등의 미소 간격을 두고 대향하도록 형성된다. 구체적으로는, 예를 들면, 도 6에 도시하는 바와 같이, 소스 전극(2) 및 드레인 전극(3)이 각각 복수의 빗살로 이루어지는 빗살형상부(2a, 3a)를 갖도록 형성되고, 소스 전극(2)의 빗살형상부(2a)를 구성하는 빗살과, 드레인 전극(3)의 빗살형상부(3a)를 구성하는 빗살을 소정 간격을 두고 번갈아 배치함으로써, 발광 트랜지스터 소자(10)로서의 기능을 보다 효율적으로 발휘시킬 수 있다.
- <106> 이때의 소스 전극(2) 및 드레인 전극(3)의 간격, 즉, 빗살형상부(2a) 및 빗살형상부(3a)의 간격은 $50 \mu\text{m}$ 이하가 좋고, $3 \mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $1 \mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하다. $50 \mu\text{m}$ 를 초과하면, 충분한 반도체성을 발휘할 수 없게 된다.
- <107> 상기 발광 트랜지스터 소자(10)는 상기 소스 전극(2) 및 드레인 전극(3)에 전압을 인가함으로써, 그 내부에서 정공 및 전자 양쪽을 이동시키고, 발광층(1) 내에서 양자를 재결합시킴으로써, 발광을 생기게 할 수 있다. 이 때, 발광층(1)을 통하여 양쪽 전극 사이를 이동하는 정공 및 전자의 양은 게이트 전극(4)에 인가되는 전압에 의존한다. 이 때문에, 게이트 전극(4)에 거는 전압 및 그 변화를 제어함으로써, 상기 소스 전극(2) 및 드레인 전극(3) 사이의 도통 상태를 제어하는 것이 가능하게 된다. 또한, 이 발광 트랜지스터 소자(10)는 P형 구동을 행하므로, 소스 전극(2)에 대하여 드레인 전극(3)에 부의 전압이 가해지고, 또, 소스 전극(2)에 대하여 게이트 전극(4)에 부의 전압이 가해진다.
- <108> 구체적으로는, 게이트 전극(4)에 소스 전극(2)에 대하여 부의 전압을 인가함으로써, 발광층(1) 내의 정공이 게이트 전극(4)측으로 끌어 당겨지고, 절연막(5)의 표면 부근에서의 정공의 밀도가 높은 상태가 된다. 소스 전극(2) 및 드레인 전극(3) 사이의 전압을 적절하게 하면, 게이트 전극(4)에 부여하는 제어 전압의 대소에 따라, 소스 전극(2)으로부터 발광층(1)에 정공이 주입되고, 드레인 전극(3)으로부터 발광층(1)에 전자가 주입되는 상태가 된다. 즉, 소스 전극(2)이 정공주입 전극으로서 기능하고, 드레인 전극(3)은 전자주입 전극으로서 기능한다. 이것에 의해, 발광층(1) 내에서, 정공 및 전자의 재결합이 발생하고, 이것에 수반되는 발광이 생기게 된다. 이 발광 상태는 게이트 전극(4)에 부여되는 제어전압을 변화시킴으로써, 온/오프 시키거나 발광 강도를 바꾸거나 할 수 있다.
- <109> 상기의 정공 및 전자의 재결합이 생기는 이론은 다음과 같이 설명할 수 있다. 게이트 전극(4)에 소스 전극(2)에 대하여 부의 전압을 인가함으로써, 도 7(a)에 도시하는 바와 같이, 발광층(1)에서 절연막(5)의 계면 근처에 정공의 채널(11)이 형성되고, 그 핀치오프 점(12)이 드레인 전극(3) 근방에 이른다. 그리고, 핀치오프 점(12)과 드레인 전극(3)과 n 사이에 높은 전계가 형성되어, 도 7(b)에 도시하는 바와 같이, 에너지 밴드가 크게 구부러진다. 이것에 의해, 드레인 전극(3) 내의 전자가 드레인 전극(3)과 발광층(1) 사이의 전위 장벽을 뚫고 나가는 FN(파울러 노르트하임) 터널 효과가 발생하고, 발광층(1) 내에 주입되어 정공과 재결합된다.
- <110> 또, 정공 및 전자의 재결합은 상기의 FN 터널 효과에 의한다는 이론 이외에 다음 이론에 의한 설명도 가능하다. 즉, 도 7(c)에 도시하는 바와 같이, 발광층(1) 내의 유기 형광체의 HOMO 에너지 레벨에 있는 전자가 높은 전계에 의해 LUMO 에너지 레벨로 여기되고, 이 여기된 전자가 발광층(1) 내의 정공과 재결합한다. 그와 더불어, LUMO 에너지 레벨로의 여기에 의해 빈 자리가 된 HOMO 에너지 레벨에 드레인 전극(3)으로부터 전자가 주입되어

보충된다.

- <111> 상기 발광 트랜지스터 소자(10)는 기판(20) 위에 복수개 이차원 배열됨으로써, 표시 장치(21)를 구성할 수 있다. 이 표시 장치(21)의 전기 회로도를 도 8에 도시한다. 즉, 이 표시 장치(21)는 상기한 바와 같은 발광 트랜지스터 소자(10)를 매트릭스 배열된 화소(P11, P12, …… , P21, P22, ……) 내에 각각 배치하고, 이들 화소의 발광 트랜지스터 소자(10)를 선택적으로 발광시키고, 또, 각 화소의 발광 트랜지스터 소자(10)의 발광 강도(휘도)를 제어함으로써, 이차원 표시를 가능하게 한 것이다. 기판(20)은, 예를 들면, 게이트 전극(4)을 일체화한 실리콘 기판이어도 된다. 즉, 게이트 전극(4)은 실리콘 기판의 표면에 패턴 형성한 불순물 확산층으로 이루어지는 도전층에 의해 구성해 두면 된다. 또, 기판(20)으로서 유리 기판을 사용해도 된다.
- <112> 각 발광 트랜지스터 소자(10)는 P형 구동하므로, 그 드레인 전극(3)(D)에는 바이어스 전압(Vd)(<0)이 부여되고, 그 소스 전극(2)(S)은 접지 전위(=0)로 된다. 게이트 전극(4)(G)에는, 각 화소를 선택하기 위한 선택 트랜지스터(Ts)와, 데이터 유지용의 커패시터(C)가 병렬로 접속된다.
- <113> 행 방향으로 정렬한 화소(P11, P12, …… ;P21, P22, ……)의 선택 트랜지스터(Ts)의 게이트는 행마다 공통의 주사선(LS1, LS2, ……)에 각각 접속되어 있다. 또, 열방향으로 정렬한 화소(P11, P21, …… ;P12, P22, ……)의 선택 트랜지스터(Ts)에서 발광 트랜지스터 소자(10)와 반대측에는 열마다 공통인 데이터선(LD1, LD2, ……)이 각각 접속된다.
- <114> 주사선(LS1, LS2, ……)에는, 콘트롤러(63)에 의해 제어되는 주사선 구동회로(61)로부터 각 행의 화소(P11, P12, …… ;P21, P22, ……)를 순환적으로 순차 선택(행 내의 복수 화소의 일괄 선택)하기 위한 주사 구동 신호가 부여된다. 즉, 주사선 구동회로(22)는 각 행을 순차 선택행으로 하여, 선택행의 복수의 화소의 선택 트랜지스터(Ts)를 일괄하여 도통시키고, 이것에 의해, 비선택행의 복수의 화소의 선택 트랜지스터(Ts)를 일괄하여 차단시키기 위한 주사 구동 신호를 발생시킬 수 있다.
- <115> 한편, 데이터선(LD1, LD2, ……)에는 데이터선 구동회로(23)로부터의 신호가 입력된다. 이 데이터선 구동회로(23)에는, 화상 데이터에 대응한 제어신호가 콘트롤러(24)로부터 입력된다. 데이터선 구동회로(23)는 각 행의 복수의 화소가 주사선 구동회로(21)에 의해 일괄 선택되는 타이밍에서, 당해 선택행의 각 화소의 발광 계조에 대응한 발광 제어신호를 데이터선(LD1, LD2, ……)에 병렬로 공급한다.
- <116> 이것에 의해, 선택행의 각 화소에서는, 선택 트랜지스터(Ts)를 통하여 게이트 전극(4)(G)에 발광 제어신호가 부여되기 때문에, 당해 화소의 발광 트랜지스터 소자(10)는 발광 제어신호에 따른 계조로 발광(또는 소등)하게 된다. 발광 제어신호는 커패시터(C)에서 유지되기 때문에, 주사선 구동회로(61)에 의한 선택행이 다른 행으로 이동한 후에도, 게이트 전극(G)의 전위가 유지되어, 발광 트랜지스터 소자(10)의 발광 상태가 유지된다. 이렇게 하여, 이차원 표시가 가능하게 된다.
- <117> 다음에, 상기의 피렌계 화합물을 사용한 유기 EL 소자에 대해 설명한다.
- <118> 상기 유기 EL 소자는 정공 및 전자를 수송 가능하고, 정공 및 전자의 재결합에 의해 발광을 일으키는, 상기의 피렌계 화합물을 주 구성성분으로 하는 발광층, 이 발광층에 정공을 주입하는 정공주입 전극, 및, 상기 발광층에 전자를 주입하는 전자주입 전극을 갖는 소자이다. 구체적으로는, 도 9에 도시하는 바와 같은 소자를 들 수 있다. 이 유기 EL 소자(30)는 기판(31) 위에, 정공주입 전극층(32), 정공 수송층(33), 발광층(34), 전자 수송층(35), 전자주입 전극층(36)을 순차적으로 적층한 적층체이며, 정공주입 전극층(32)과 전자주입 전극층(36) 사이에 직류 전원(37)에 의해 전압이 인가된다.
- <119> 상기 기판(31)은 유기 EL 소자(30)를 지지하는 것이다. 이 기판(31)은 발광층(34)에서 발생한 광을 외부로 통과시키는 경우에는, 예를 들면, 유리 기판과 같은 투명한 것이 사용된다.
- <120> 상기 정공주입 전극층(32)은 직류 전원(37)으로부터 정의 전압의 인가를 받는 층이다. 재질로서는, 도전성을 가지면 특별히 한정되지 않지만, 발광층(34)에서 발생한 광을 기판(31)을 통하여 외부로 내는 경우, 이 정공주입 전극층(32)도 투명성을 가질 필요가 있다. 이러한 정공주입 전극층으로서, 인듐 주석(석) 옥사이드(ITO) 등을 사용할 수 있다.
- <121> 한편, 상기 전자주입 전극층(36)은 직류 전원(37)으로부터 부의 전압의 인가를 받는 층이다. 재질로서는, 도전성을 가지면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 알루미늄 등이 사용된다. 또한, 발광층(34)에서 발생한 광을 전자주입 전극층(36)측으로부터 외부로 내는 경우, 이 전자주입 전극층(36)으로서, ITO 등, 투명성을 갖는 것을 사용하는 것이 좋다.

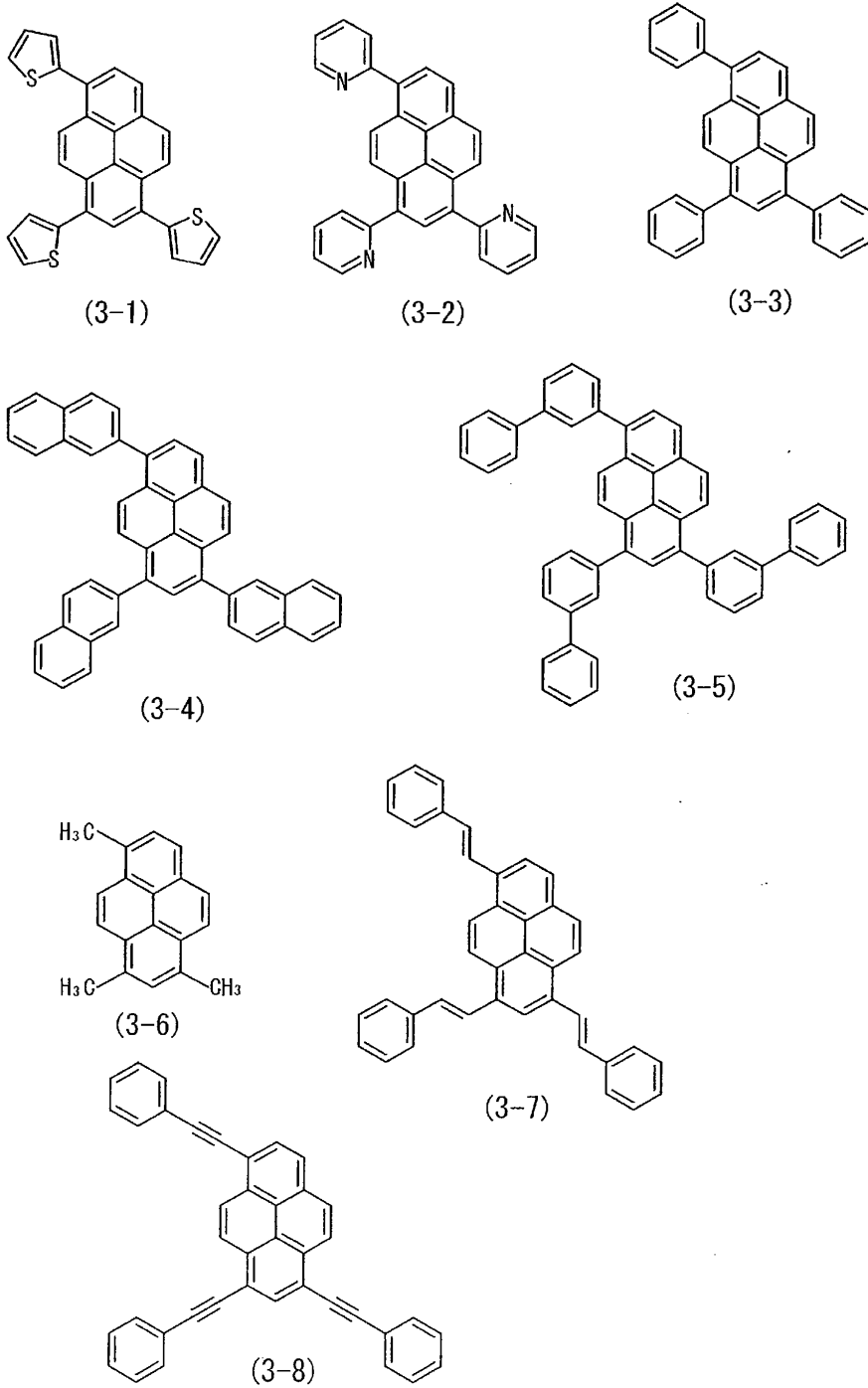
- <122> 상기 정공 수송층(33)은 정공주입 전극층(32)에서 발생한 정공을 발광층(34)으로 보내기 위한 층이며, 또, 상기 전자 수송층(35)은 전자주입 전극층(36)에서 발생한 전자를 발광층(34)에 보내기 위한 층이다. 상기 정공주입 전극층(32)이나 전자주입 전극층(36)을 직접, 상기 발광층(34)과 적층해도 좋지만, 양자의 접합성의 문제때문에, 정공주입 전극층(32) 또는 전자주입 전극층(36)과, 발광층(34)의 양쪽에 접합성이 좋고, 또한, 정공 또는 전자의 이동성이 양호한 층을 정공수송층(33) 또는 전자 수송층(35)으로서 설치한 것이다. 이 때문에, 정공주입 전극층(32) 또는 전자주입 전극층(36)과, 발광층(34)과 재질의 조합에 따라서는 정공수송층(33)이나 전자 수송층(35)은 없어도 된다.
- <123> 상기 정공수송층(33)을 구성하는 재료로서는, N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4-디아민(TPD) 등을 올릴 수 있다. 또, 상기 전자 수송층(35)을 구성하는 재료로서는, 3-(4-비페닐)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ) 등을 들 수 있다.
- <124> 상기 발광층(34)은 상기 발광 트랜지스터 소자의 발광층(10)과 동일하게, 상기 피렌계 화합물을 주 구성성분으로서 사용한 층이며, 필요에 따라, 상기 부 구성성분이 병용된다.
- <125> 상기 정공 수송층(33)이나 전자 수송층(35)은, 상기한 바와 같이, 정공이나 전자의 이동성, 및 정공주입 전극(32)이나 전자주입 전극(36)과 발광층(34)과의 접합성이 양호한 것이 선택되지만, 이 2개의 특성을 모두 만족시키는 것이 곤란한 경우, 정공주입 전극층(32)과 정공 수송층(33) 사이에 정공주입층을 설치하거나, 전자주입 전극층(36)과 전자 수송층(35) 사이에 전자주입층을 설치하거나 해도 좋다. 이것에 의해, 상기 정공 수송층(33)이나 전자 수송층(35)으로서, 정공이나 전자의 이동성을 보다 중시하여 재료를 선택할 수 있음과 아울러, 정공주입층이나 전자주입층으로서, 접합성을 보다 중시하여 재료를 선택할 수 있으므로, 재료의 선택의 폭이 넓어진다.
- <126> 상기의 소자가 유기 EL 소자로서의 기능을 발휘하기 위해서는, 상기 발광층(34)을 구성하는 유기 형광체의 주 구성성분으로서, 상기의 피렌계 화합물을 사용하거나, 주 구성성분으로서 Alq3(트리스(8-히드록시퀴놀라토)) 등을 사용하여, 도판트로서 상기의 피렌계 화합물을 사용하거나 하는 것이 바람직하다.
- <127> 상기 발광층(34)은 HOMO 에너지 레벨과 LUMO 에너지 레벨과의 차, 발광 휘도, PL 발광 효율 및 외부 발광 효율이 소정의 범위를 만족시키는 것이 바람직하다. 또한, 상기의 각각의 특징을 갖는 상기 피렌계 화합물을 사용한 경우, 상기 도판트 등의 부 구성성분을 첨가함으로써, 각각의 기능을 보다 높게 하는 것이 가능하게 된다.
- <128> 상기의 HOMO 에너지 레벨과 LUMO 에너지 레벨과의 차에 대해서는, 상기 발광 트랜지스터 소자의 경우와 동일하다.
- <129> 상기 발광 휘도는 인간이 사물을 볼 때에 느끼는 사물의 밝기에 대응하는 발광량을 말하고, 크면 클수록 바람직하다. 이 발광 휘도는 Si 포토다이오드를 사용하여 측정할 수 있다. 이 방법이 의하면, 거는 전류(또는 전압)에 따라 발생하는 발광 휘도(cd/m²)가 상이하다. 예를 들면, 10mA/cm²의 전류(6.0V의 전압)를 걸었을 때는, 50cd/m² 이상이 좋고, 75cd/m² 이상이 바람직하고, 100cd/m² 이상이 보다 바람직하다.
- <130> 또, 100mA/cm²의 전류(8.0V의 전압)를 걸었을 때는, 600cd/m² 이상이 좋고, 1000cd/m² 이상이 바람직하고, 2000cd/m² 이상이 보다 바람직하다.
- <131> 상기 PL 발광 효율은 상기한 바와 같고, 상기 외부 발광 효율은 외부에서 관측되는 발광 효율을 말한다. 이 외부 발광 효율은, 통상, 사용되고 있는 형광 색소에서는, 5%가 상한이라고 되고 있다.
- <132> 유기 EL 소자에서는, 발광의 정도가 큰 것이 특히 필요하고, PL 발광 효율에서는, 80% 이상이 좋고, 85% 이상이 보다 바람직하다. 또한, PL 발광 효율의 상한은 100%이다. 또, 상기 외부 발광 효율에서는, 1% 이상이 좋고, 1.4% 이상이 바람직하고, 2% 이상이 보다 바람직하다. 또한, EL 발광 효율의 상한은 5%라고 되어 있다.
- <133> 상기 유기 EL 소자(30)의 특징으로서, 상기 이외에, 발광하는 광의 파장을 들 수 있다. 이 파장은, 가시광선의 범위 내이지만, 사용하는 유기 형광체, 특히 상기 피렌계 화합물의 종류에 따라 상이한 파장을 갖는다. 그리고, 상이한 파장을 갖는 유기 형광체를 조합함으로써, 여러 색을 발현시킬 수 있다. 이 때문에, 발광하는 광의 파장은 파장 그 자체가 특징을 발휘하게 된다.
- <134> 상기 유기 EL 소자(30)는 기판(31) 위에 정공주입 전극층(32)을 형성하고, 그 위에 차례로 각 층을 진공증착 함

으로써 형성할 수 있다. 얻어지는 유기 EL 소자(30)의 발광층(34)의 막두께는 10~100nm 정도면 되고, 상기 정공 수송층(33)이나 전자 수송층(35)의 막두께는 10~50nm 정도이면 된다. 또, 상기 정공주입 전극층(32)이나 전자주입 전극층(36)의 막두께는 5~30nm 정도이면 된다.

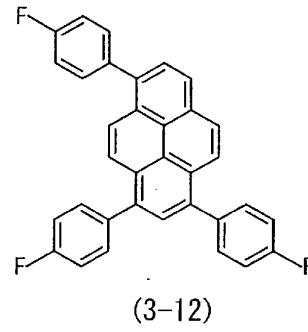
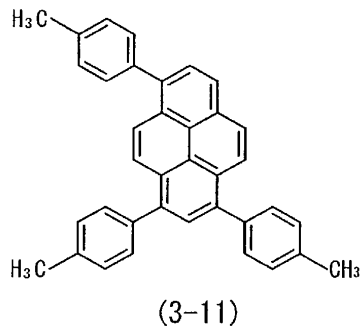
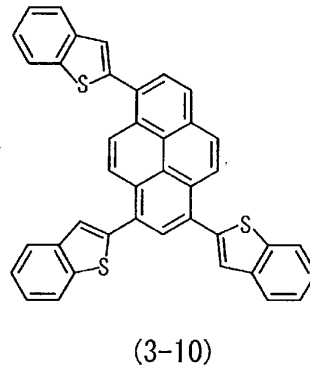
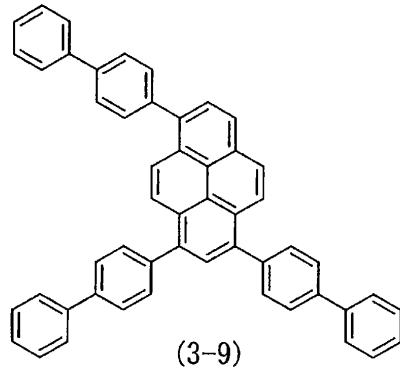
- <135> 상기 유기 EL 소자(30)의 작용은 다음과 같다. 우선, 정공주입 전극층(32)과 전자주입 전극층(36) 사이에 직류 전원(37)에 의해 전압이 인가된다. 정공주입 전극층(32)에 발생한 정공은 정공수송층(33)을 통하여 발광층(34)에 보내진다. 또, 전자주입 전극층(36)에 발생한 전자는 전자 수송층(35)을 통하여 발광층(34)에 보내진다. 그리고, 발광층(34)에서, 정공과 전자가 재결합하여 발광이 생긴다.
- <136> 상기 유기 EL 소자(30)는 기관(40) 위에, 복수 개 이차원 배열됨으로써 표시장치를 구성할 수 있다. 이 표시장치(41)의 예로서 패시브형의 표시장치(41)의 전기 회로도의 예를 도 10에 도시한다.
- <137> 이것은 기관(40) 위에 주사선(LS1', LS2', ...)과 데이터선(LD1', LD2', ...)을 격자 형상으로 배열하고, 이 교점마다, 유기 EL 소자(30)를 배치한 것이다. 구체적으로는, 1행 1열째의 유기 EL 소자(1, 1)는 일단이 1행째의 주사선에 접속되고, 타단이 1열째의 데이터선에 배열된다. 그리고, j행 i열째의 유기 EL 소자(j, i)는 일단이 j행째의 주사선에 접속되고, 타단이 i열째의 데이터선에 배열된다.
- <138> 그리고, 유기 EL 소자(j, i)는 데이터선 i가 하이 레벨로, 또한, 주사선 j가 로 레벨로 설정되었을 때, 전류가 흘러서 발광한다. 이 전류가 흐르는 시간을 조정함으로써, 발광 계조를 제어할 수 있다. 예를 들면, 주사선 구동회로(42)에서, 발광시키는 행에 대응하는 주사선을 선택하고, 로 레벨(예를 들면 0V)로 설정하고, 발광시키지 않는 행에 대응하는 주사선을 하이 레벨로 설정한다. 또, 데이터선 구동회로(43)로부터, 발광 계조에 따라 펄스 변조한 데이터 신호를 소정의 기간, 하이 레벨의 데이터로서 데이터선에 공급한다. 이것에 의해, 선택된 유기 EL 소자를 발광시키는 것이 가능하게 되어, 화상을 표시시킬 수 있다.
- <139> 그리고, 주사선 구동회로(42)에서, 선택하는 주사선을 차례로 전환함으로써, 선택된 EL 소자가 차례로 발광하므로, 화상을 차례로 바꾸는 것이 가능하게 된다.

도면

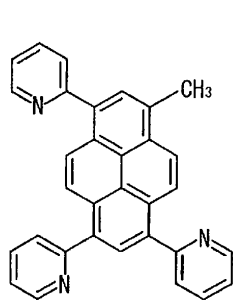
도면1a



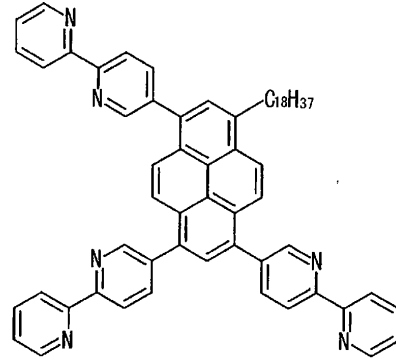
도면1b



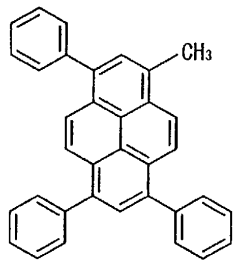
도면2a



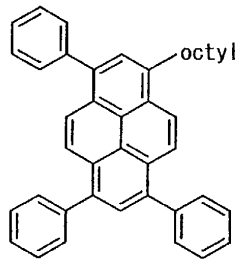
(4-1)



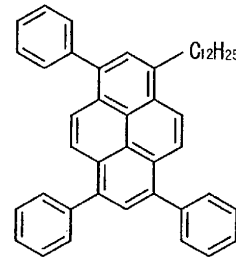
(4-2)



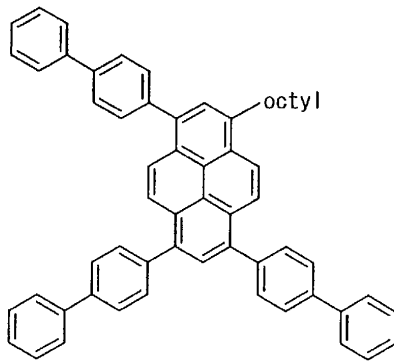
(4-3)



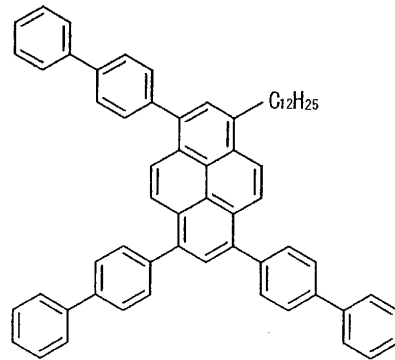
(4-4)



(4-5)

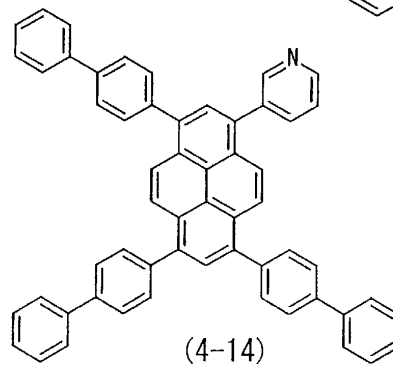
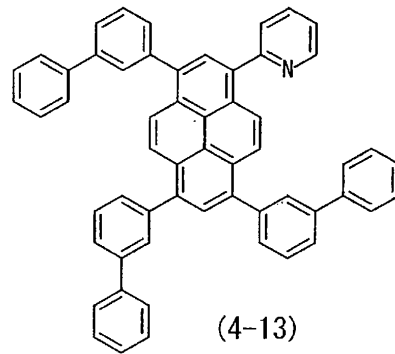
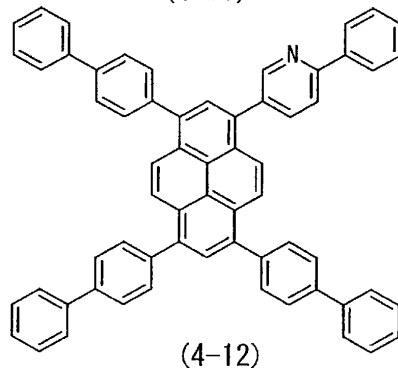
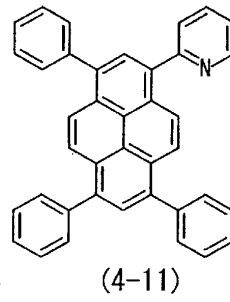
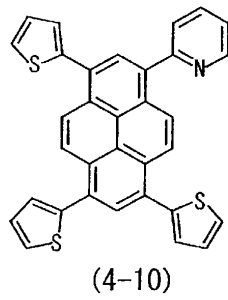
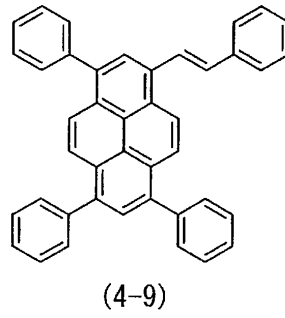
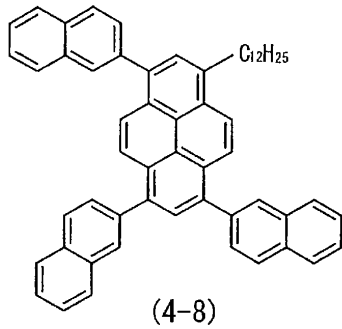


(4-6)

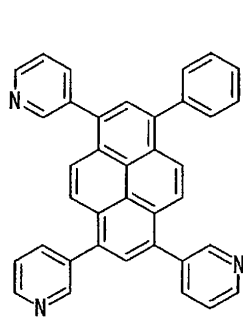


(4-7)

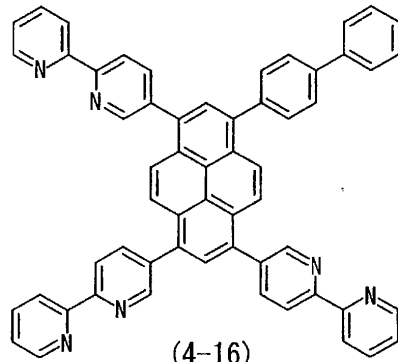
도면2b



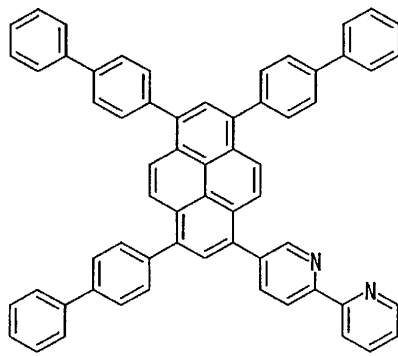
도면2c



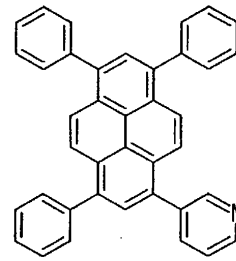
(4-15)



(4-16)

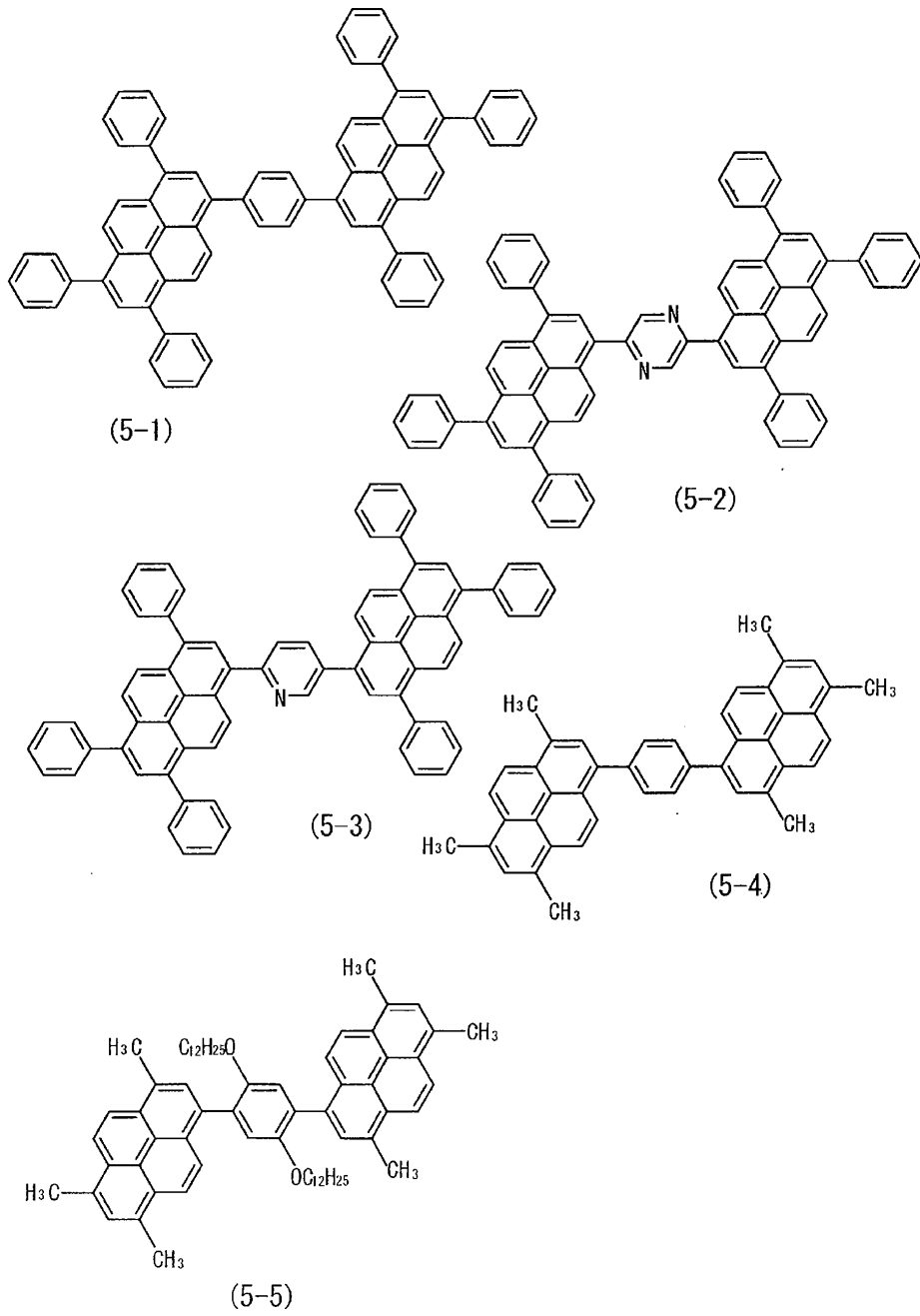


(4-17)

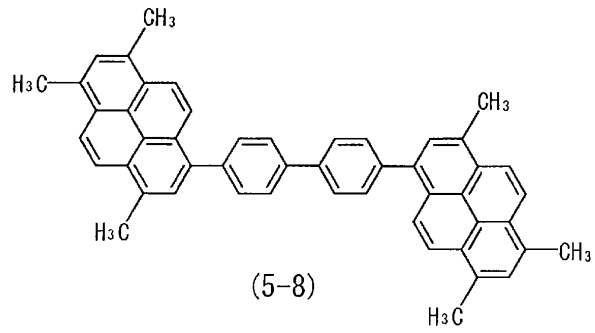
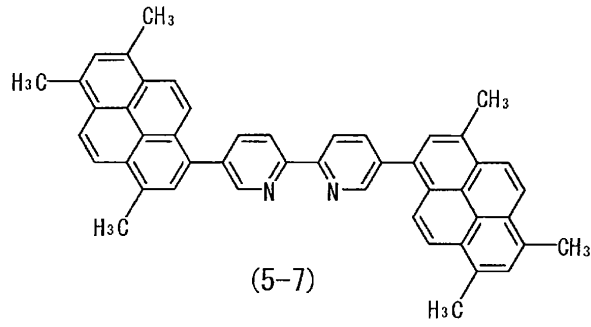
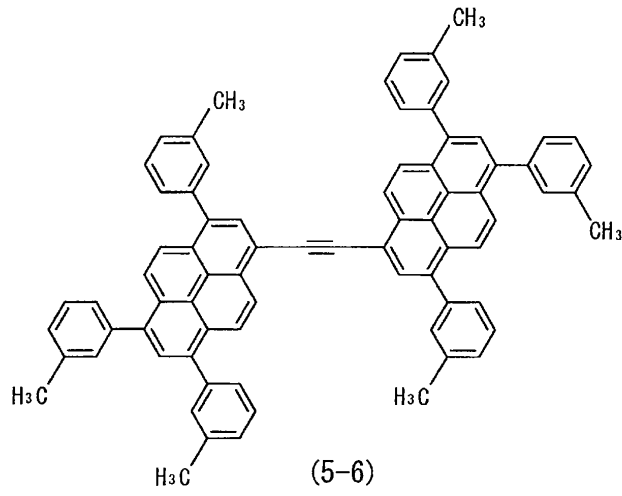


(4-18)

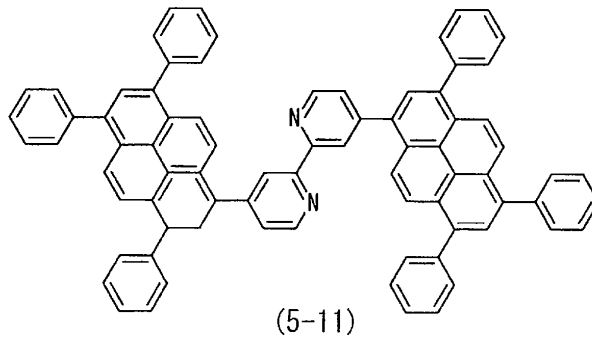
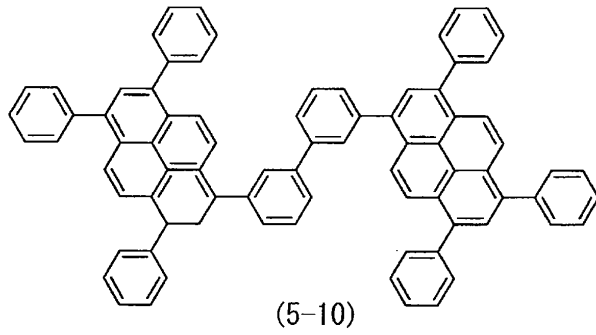
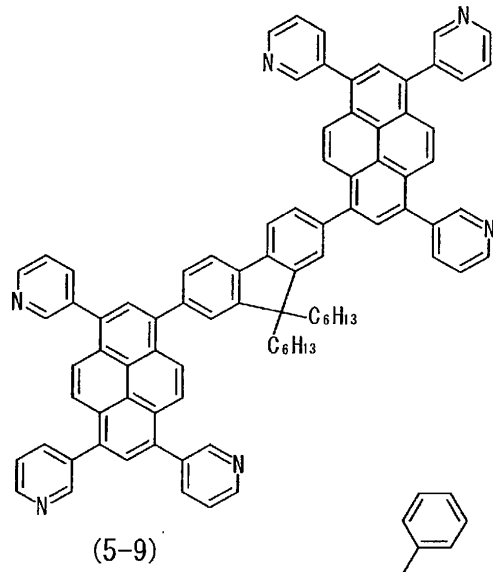
도면3a



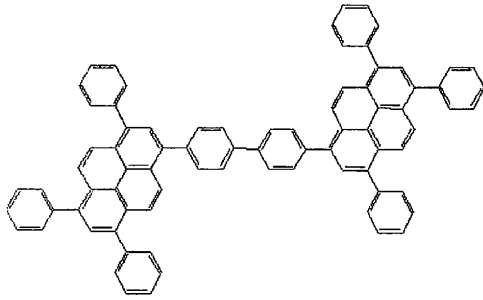
도면3b



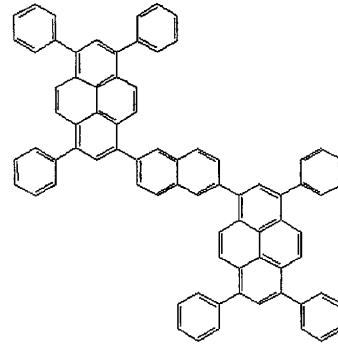
도면3c



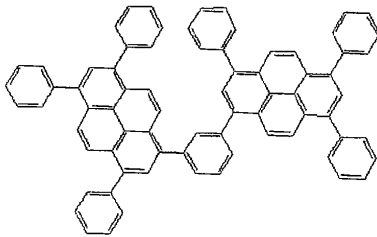
도면4a



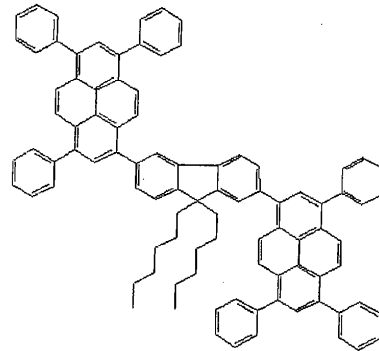
(6-1)



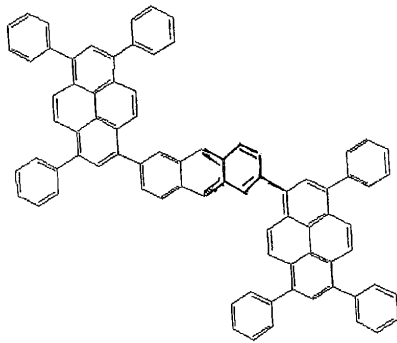
(6-2)



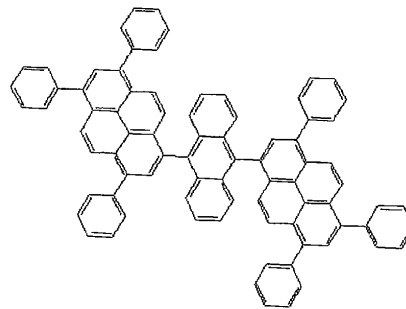
(6-3)



(6-4)

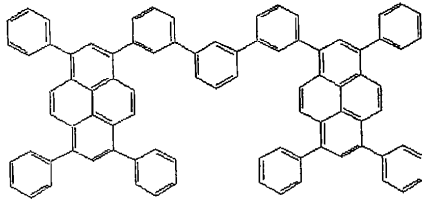


(6-5)

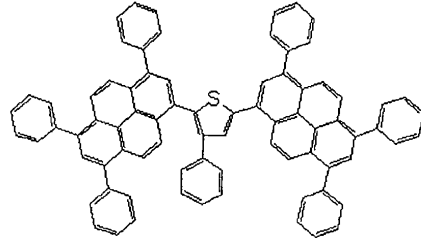


(6-6)

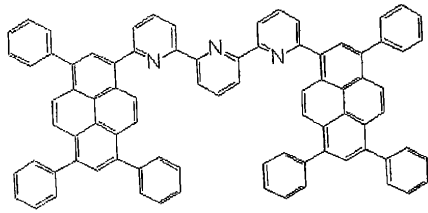
도면4b



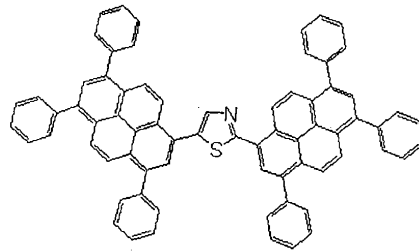
(6-7)



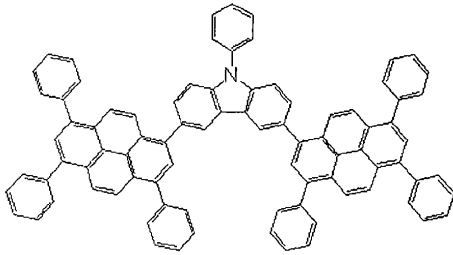
(6-8)



(6-9)

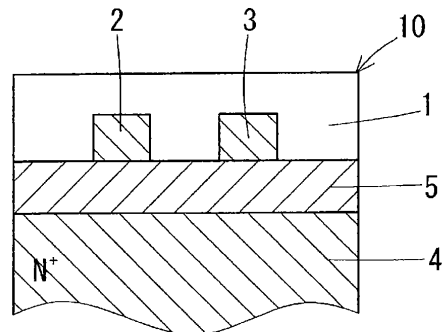


(6-10)

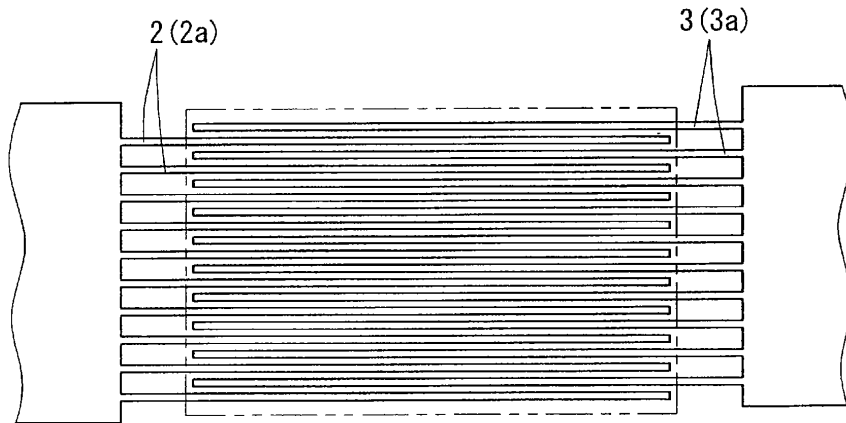


(6-11)

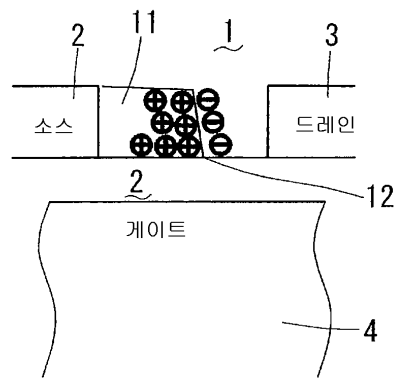
도면5



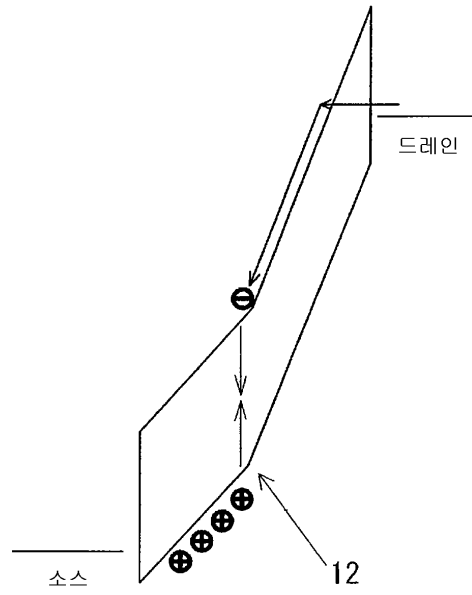
도면6



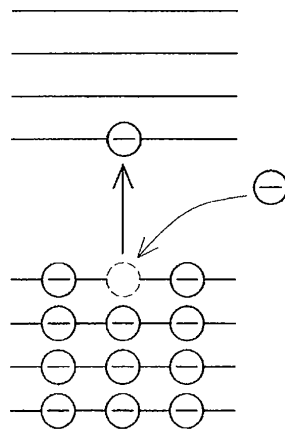
도면7a



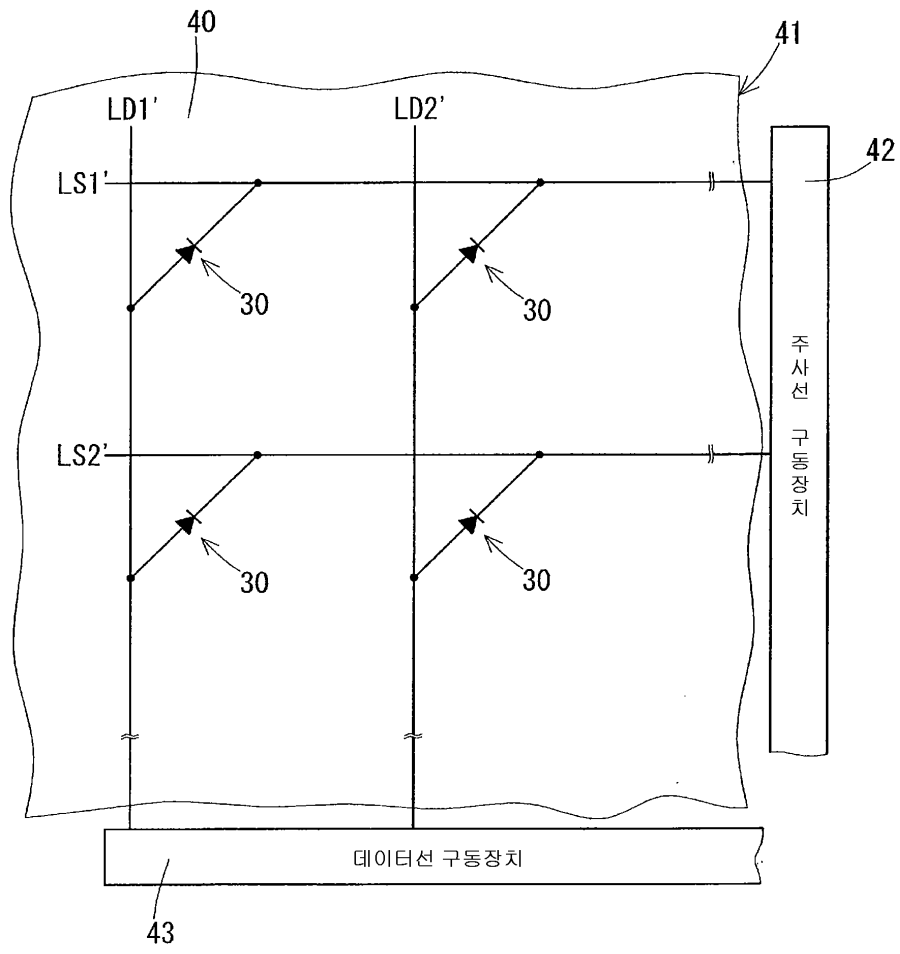
도면7b



도면7c



도면10



专利名称(译)	基于茈的化合物和发光晶体管器件以及使用它们的电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020070093401A	公开(公告)日	2007-09-18
申请号	KR1020077014336	申请日	2005-11-25
[标]申请(专利权)人(译)	日本先锋公司 日立HITACHI SEISAKUSHODBA 三菱化学株式会社 三菱化学制造布什抓 罗姆股份有限公司 罗穆亚尔德是部分株式会社		
申请(专利权)人(译)	先锋株式会社 株式会社日立制作所 三菱化学有限公司sikki 罗穆亚尔德株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	先锋株式会社 株式会社日立制作所 三菱化学有限公司sikki 罗穆亚尔德株式会社		
[标]发明人	OYAMADA TAKAHITO 오야마다다카히토 UCHIUZOU HIROYUKI 우치우조히로유키 ADACHI CHIHAYA 아다치치하야 AKIYAMA SEIJI 아키야마세이지 TAKAHASHI TAKAYOSHI 다카하시다카요시		
发明人	오야마다,다카히토 우치우조,히로유키 아다치,치하야 아키야마,세이지 다카하시,다카요시		
IPC分类号	C09K11/06 C07C15/20 C07C25/22 C07C15/38		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 C07C25/22 C07D213/16 H01L51/5048 C07D277/22 C09K11/06 C07C2103/24 C09K2211/1007 C07D333/54 C07D409/10 C07C2103/50 C07D333/18 C09K2211/1029 C07D209/86 H01L51/0074 C07D213/06 C07D213/53 H01L51/0068 C07C43/21 C07C13/567 C07C15 /38 C07C15/62 H01L51/0067 H01L51/0054 C07C17/12 C07C2103/18 H01L51/0058 C07C2603/18 C07C2603/24 C07C2603/50		
代理人(译)	KIM JOUNG旭 朴钟赫 JUNG SAM YOUNG		
优先权	2004340944 2004-11-25 JP 2005282590 2005-09-28 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供下式(1)的有机荧光体,其可用于发光晶体管元件和有机EL元件。一种发光晶体管元件或有机EL元件,其中特定的不对称苊化合物发光用于发光层,空穴传输层和晶体管元件或有机电致发光元件的发光层的电子传输层。(式(1)中,R₁表示可以具有取代基的杂芳基等,R₂表示氢原子等,与R₁不同。)

