



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월05일
(11) 등록번호 10-1103225
(24) 등록일자 2011년12월29일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01) *C07C 13/62* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) *H05B 33/14* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7016883
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2008년05월15일
 심사청구일자 2009년08월13일
 (85) 번역문제출일자 2009년08월13일
 (65) 공개번호 10-2009-0122927
 (43) 공개일자 2009년12월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/059393
 (87) 국제공개번호 WO 2008/140134
 국제공개일자 2008년11월20일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2007-130526 2007년05월16일 일본(JP)
 JP-P-2008-095673 2008년04월02일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20040076853 A1
 HUANG et al. Chem. Mater. 2003, 15, 4854-4862
 전체 청구항 수 : 총 7 항

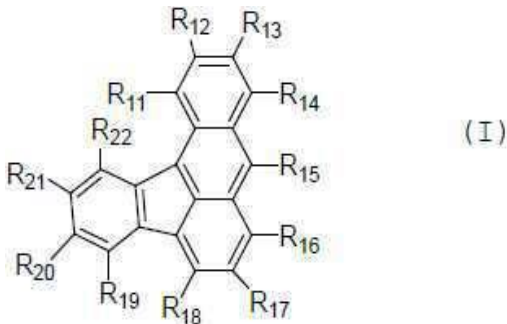
(73) 특허권자
캐논 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
 (72) 발명자
야마다 나오키
 일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤나미
이가와 사토시
 일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤나미
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
장수길, 박충범

심사관 : 오세주

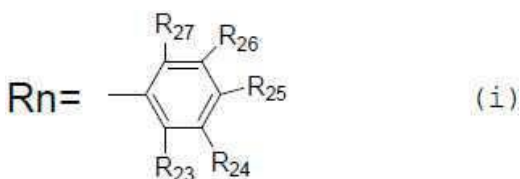
(54) 벤조 [a] 플루오란텐 화합물 및 그것을 사용한 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 하기의 일반식 (I)로 나타나는 벤조[a]플루오란텐 화합물을 제공한다.



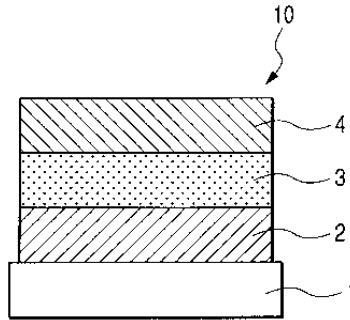
(일반식 (I)에 있어서, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₂₀, 및 R₂₁ 중 적어도 하나가 하기의 일반식 (i)로 나타내는 R_n를 나타내고, R_n로 나타내지 않는 R₁₁ 내지 R₂₂는 각각 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 치환 또는 무치환의 알킬기, 치환 또는 무치환의 알콕시기, 치환 또는 무치환의 아릴 옥시기, 치환 또는 무치환의 알케닐기, 치환 또는 무치환의 알키닐기, 치환 또는 무치환의 아랄킬기, 치환 또는 무치환의 아미노기, 치환 또는 무치환의 아릴기, 또는 치환 또는 무치환의 복소환기를 나타내고, R_n로 나타내지 않는 R₁₁ 내지 R₂₂는 서로 같아도 되고 또는 달라도 되고;



(일반식 (i)에 있어서, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, 및 R₂₇는 각각 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 치환 또는 무치환의 알킬기, 치환 또는 무치환의 알콕시기, 치환 또는 무치환의 아릴옥시기, 치환 또는 무치환의 알케닐

기, 치환 또는 무치환의 알킬닐기, 치환 또는 무치환의 아릴킬기, 치환 또는 무치환의 아미노기, 치환 또는 무치환의 아틸기, 또는 치환 또는 무치환의 복소환기를 나타내고, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, 및 R₂₇는 서로 같아도 되고 또는 달라도 되고, 단, R₂₃, R₂₄, R₂₅, 및 R₂₆ 중, 적어도 1조의 인접하는 치환기가 서로 결합해서 환을 형성함)).

대표도 - 도1



(72) 발명자

하시모토 마사시

일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2
고 캐논 가부시끼가이샤나이

나카스 미나코

일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2
고 캐논 가부시끼가이샤나이

호리우치 다카유키

일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2
고 캐논 가부시끼가이샤나이

가마다니 준

일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2
고 캐논 가부시끼가이샤나이

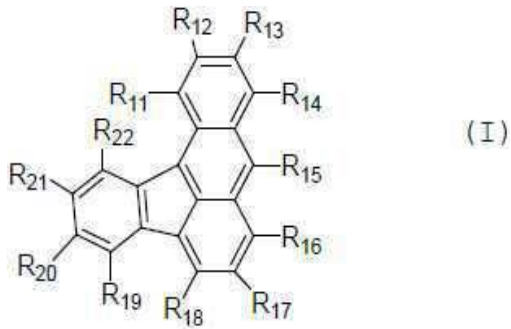
오카다 신지로

일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2
고 캐논 가부시끼가이샤나이

특허청구의 범위

청구항 1

하기 일반식 (I)로 표시되는 벤조[a]플루오란텐 화합물.



(일반식 (I)에 있어서,

R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₁, R₂₂는 수소 원자이고,

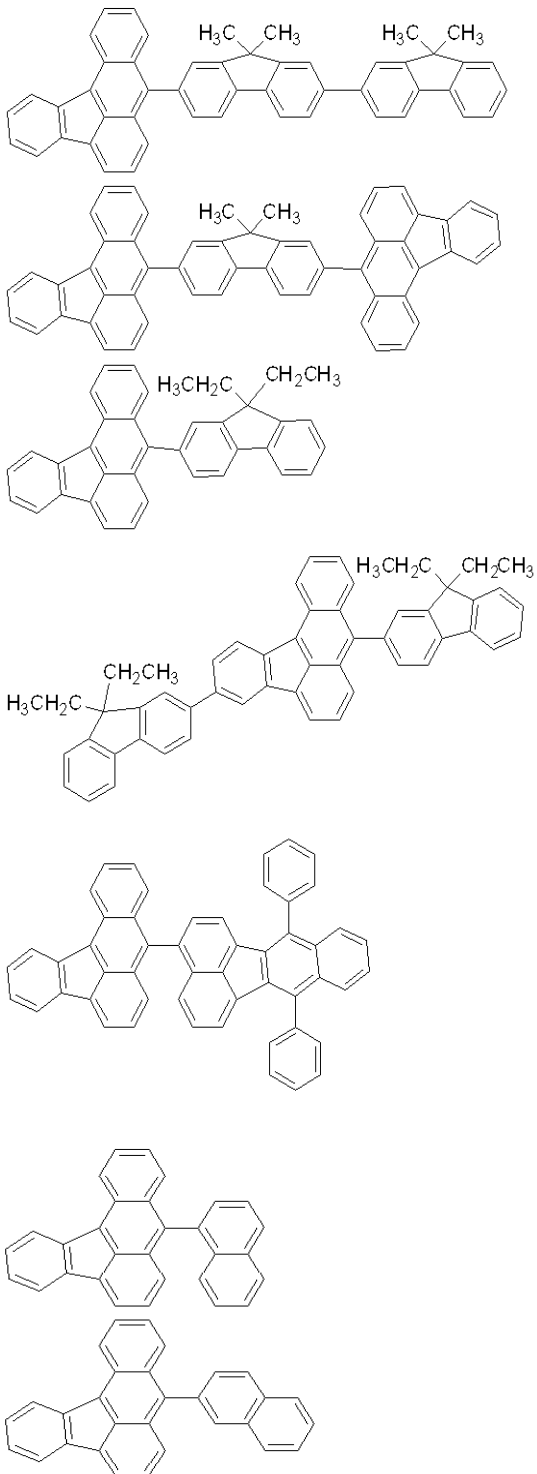
R₁₅, R₂₀은 수소 원자와 치환기로부터 각각 독립적으로 선택되지만, 적어도 어느 한쪽은 치환기이고, 상기 치환기는 나프틸기, 벤조플루오란테닐기, 플루오레닐기, 플루오레닐레닐기의 군으로부터 선택되고,

상기 치환기는 메틸기, 에틸기, 플루오레닐기, 벤조[a]플루오란테닐기, 페닐기 중 적어도 어느 하나를 가져도 됨)

청구항 2

제1항에 있어서,

이하의 구조식 중 어느 하나로 표시되는 벤조[a]플루오란텐 화합물.



청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

양극;

음극; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 끼워지는 유기 화합물을 포함하는 층으로 구성되고,

상기 유기 화합물을 포함하는 층이 제1항에 기재된 벤조[a]플루오란텐 화합물을 적어도 1 종류 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 벤조[a]플루오란텐 화합물이 발광층에 함유되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 기재된 유기 발광 소자, 상기 유기 발광 소자에 접속되는 박막 트랜지스터, 및 상기 유기 발광 소자와 상기 박막 트랜지스터를 갖는 기판을 포함하는 구조체.

청구항 8

제5항 또는 제6항에 기재된 유기 발광 소자, 컬러 필터막, 상기 유기 발광 소자와 상기 컬러 필터막을 갖는 기판을 포함하는 구조체.

청구항 9

제5항 또는 제6항에 기재된 유기 발광 소자, 및 상기 유기 발광 소자를 갖는 기판을 포함하는 탑 에미션 구조체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 벤조[a]플루오란텐 화합물 및 그것을 사용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 발광 소자는 양극과 음극 사이에 형광성 유기 화합물 또는 인광성 유기 화합물을 포함한 박막을 끼우는 소자이다. 또, 각 전극으로부터 홀(정공) 및 전자를 주입해서 형광성 화합물 또는 인광성 화합물의 여기자를 생성 시킴으로써, 이 여기자가 기저 상태로 돌아올 때에, 유기 발광 소자는 광을 방사한다.

[0003] 유기 발광 소자의 최근의 진보는 현저하고, 그 특징은 저인가 전압에서 고휘도, 발광 파장의 다양성, 고속 응답성, 발광 디바이스의 박형·경량화가 가능하다는 것을 들 수 있다. 이 사실로부터, 유기 발광 소자는 광범위한 용도에의 가능성을 시사하고 있다.

[0004] 그러나, 현재 상태로서는 한층 더 고휘도의 광출력 또는 고변환 효율이 필요하다. 또, 장시간의 사용에 의한 경시 변화나 산소를 포함한 분위기 기체나 습기 등에 의한 열화 등의 내구성의 면에서 아직도 해결해야 할 많은 문제가 있다.

[0005] 또, 풀 컬러 디스플레이 등에의 응용을 고려하면, 색순도가 높은 청, 록, 적의 발광이 필요하지만, 이러한 문제에 관해서도 아직 충분히 해결했다고는 말할 수 없다.

[0006] 상술한 문제를 해결하는 방법으로서 벤조플루오란텐 화합물을 유기 발광 소자의 구성 재료로서 사용하는 것이 제안되고 있다. 예를 들면, 일본국 특개평10-189247호 공보, 일본국 특개2002-8867호 공보, 및 Chem. Mater. 2003, 15, 4854-4862에 있어서, 벤조플루오란텐 화합물이 유기 발광 소자의 구성 재료로서 사용되고 있다.

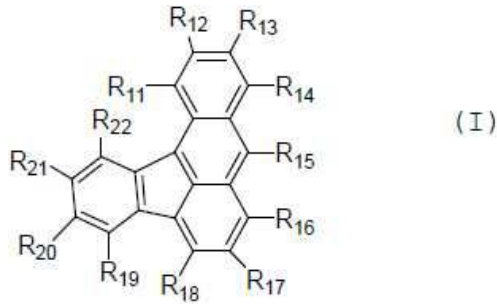
발명의 상세한 설명

[0007] 본 발명의 목적은 신규한 벤조[a]플루오란텐 화합물을 제공하는 데 있다. 본 발명의 다른 목적은 극히 발광 효

을 및 휘도가 양호하고, 또한 내구성이 있는

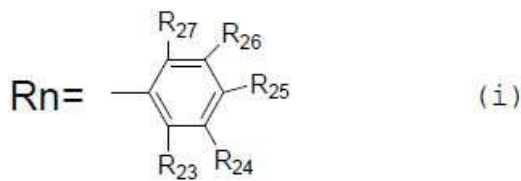
[0008] 유기 발광 소자를 제공하는 데 있다.

[0009] 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물은 하기의 일반식 (I)로 나타낸다.



[0010]

[0011] 일반식 (I)에 있어서, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₂₀ 및 R₂₁ 중 적어도 하나가 하기의 일반식 (i)로 나타내는 R_n를 표시한다.



[0012]

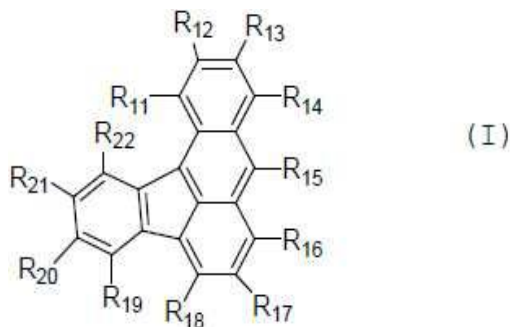
[0013] 일반식 (i)에 있어서, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆ 및 R₂₇는 각각 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 치환 또는 무치환의 알킬기, 치환 또는 무치환의 알콕시기, 치환 또는 무치환의 아틸록시기, 치환 또는 무치환의 알케닐기, 치환 또는 무치환의 알키닐기, 치환 또는 무치환의 아랄킬기, 치환 또는 무치환의 아미노기, 치환 또는 무치환의 아틸기, 또는 치환 또는 무치환의 복소환기를 나타내고, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆ 및 R₂₇는 같아도 되고 달라도 된다. 단, R₂₃, R₂₄, R₂₅, 및 R₂₆ 중, 적어도 1조의 인접하는 치환기가 서로 결합해서 환을 형성한다.

[0014] 본 발명에 의하면, 신규한 벤조[a]플루오란텐 화합물을 제공할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, 극히 발광 효율 및 휘도가 양호하고, 또한 내구성이 있는 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 특징은 첨부 도면을 참조한 다음의 전형적인 실시형태 설명으로부터 명백해 질 것이다.

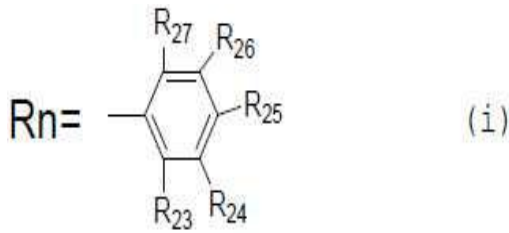
[0016] 우선, 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물에 대해 설명한다.

[0017] 처음에, 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물의 제1실시형태에 대해 설명한다. 여기서, 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물의 제1실시형태란, 하기의 일반식 (I)로 나타나는 화합물이다.



[0018]

[0019] 일반식 (I)에 있어서, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₂₀ 및 R₂₁ 중 적어도 하나가 하기의 일반식 (i)로 나타내는 R_n를 표시한다. 바람직하게는, R₁₅가 R_n이다.



[0020]

[0021]

일반식 (i)에 있어서, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, 및 R₂₇는 각각 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 치환 또는 무치환의 알킬기, 치환 또는 무치환의 알콕시기, 치환 또는 무치환의 아릴록시기, 치환 또는 무치환의 알케닐기, 치환 또는 무치환의 알키닐기, 치환 또는 무치환의 아랄킬기, 치환 또는 무치환의 아미노기, 치환 또는 무치환의 아릴기, 또는 치환 또는 무치환의 복소환기를 나타내고, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, 및 R₂₇는 서로 같아도 되고 달라도 된다. 단, R₂₃, R₂₄, R₂₅, 및 R₂₆ 중, 적어도 1조의 인접하는 치환기가 서로 결합해서 환을 형성한다. 환을 형성하는 인접하는 치환기의 조합은 2조 이상 있어도 된다.

[0022]

R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₂₀, 및 R₂₁로 나타내는 R_n이란, 예를 들면 축합다환기를 말한다. 축합다환기란, 구체적으로는, 나프틸기, 아줄레닐기, 펜탈레닐기, 인데닐기, 피레닐기, 인다세닐기, 아세나프테닐기, 페난트릴기, 페날레닐기, 플루오란테닐기, 벤조플루오란테닐기, 아세페난트릴기, 아세안트릴기, 트리페닐레닐기, 크리세닐기,

[0023]

페릴레닐기, 플루오레닐기, 이미다졸릴기, 카르바졸릴기, 아크리디닐기, 페난트릴기 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 플루오레닐기, 플루오란테닐기, 벤조플루오란테닐기, 피레닐기, 또는 페릴레닐기가 바람직하다.

[0024]

상기 R_n이 가져도 되는 치환기로서, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 및 t-부틸기등의 알킬기; 비닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 페닐비닐기, 및 디페닐비닐기 등의 알케닐기; 에티닐기, 프로피닐기, 부티닐기, 및 페네티닐기 등의 알키닐기; 벤질기 및 페네티기 등의 아랄킬기; 페닐기, 비페닐기, 플루오레닐기, 플루오란테닐기, 벤조플루오란테닐기, 3,5-디-t-부틸페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 4-t-부틸페닐기, 3,5-디메틸페닐기, 9,9-디메틸-9H-플루오레닐기, 및 톨릴기 등의 아릴기; 티에닐기, 피롤릴기, 및 피리딜기 등의 복소환기; 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디벤질아미노기, 디페닐아미노기, 디톨릴아미노기, 디아니솔릴아미노기, 페닐나프틸아미노기, 및 디-(4-t-부틸페닐)아미노기 등의 아미노기; 메톡시기, 에톡시기, 프로

[0025]

폭시기, 및 페녹시기 등의 알콕시기; 페녹시기, 4-메틸페녹시기, 및 나프톡시기 등의 아릴록시시아노기; 니트로기; 불소 및 염소 등의 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

[0026]

상기의 R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₂₀, 및 R₂₁ 중 R_n은 아닌 것, R₂₃ 내지 R₂₇ 중 환의 형성에 기여하지 않는 것, 및 R₁₁ 내지 R₁₃, R₁₇ 내지 R₁₉, 및 R₂₂는 각각 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 치환 또는 무치환의 알킬기, 치환 또는 무치환의 알콕시기, 치환 또는 무치환의 아릴록시기, 치환 또는 무치환의 알케닐기, 치환 또는 무치환의 알키닐기, 치환 또는 무치환의 아랄킬기, 치환 또는 무치환의 아미노기, 치환 또는 무치환의 아릴기, 또는 치환 또는 무치환의 복소환기를 나타낸다.

[0027]

할로젠 원자의 예로서 불소, 염소, 취소, 및 옥소 등을 들 수 있다.

[0028]

알킬기의 예로서 메틸기, 에틸기, 노멀 프로필기, 이소프로필기, 노멀 부틸기, 터셔리 부틸기, 세컨더리 부틸기, 옥틸기, 1-아다만틸기, 및 2-아다만틸기 등을 들 수 있다.

[0029]

알콕시기의 예로서 메톡시기, 에톡시기, 및 프로폭시기 등을 들 수 있다.

[0030]

아릴록시기의 예로서 페녹시기, 4-메틸페녹시기, 및 나프톡시기 등을 들 수 있다.

[0031]

알케닐기의 예로서 비닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 페닐비닐기, 및 디페닐비닐기 등을 들 수 있다.

[0032]

알키닐기의 예로서 에티닐기, 프로피닐기, 부티닐기, 및 페네티닐기 등을 들 수 있다.

[0033]

아랄킬기의 예로서 벤질기 및 페네티기 등을 들 수 있다.

[0034]

아미노기의 예로서 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디벤질아미노기, 디페닐아미노기, 디톨릴아미노기, 디터셜 부틸아미노기, 디아니솔릴아미노기, 및 카르바조일기 등을 들 수 있다.

[0035]

아릴기의 예로서 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 아줄레닐기, 펜탈레닐기, 인데닐기, 피레닐기, 인다세

닐기, 아세나푸테닐기, 페날레닐기, 플루오란테닐기, 벤조플루오란테닐기, 아세페난트릴기, 아세안트릴기, 트리페닐레닐기, 크리세닐기, 페틸레닐기, 및 플루오레닐기 등을 들 수 있다.

[0036] 복소환기의 예로서 티에닐기, 피롤릴기, 피리딜기, 피리미딜기, 비피리딜기, 옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아졸릴기, 티아디아졸릴기, 터티에닐기, 이미다졸릴기, 카르바졸릴기, 아크리디닐기, 및 페난트롤릴기 등을 들 수 있다.

[0037] 상기의 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴록시기, 알케닐기, 알키닐기, 아랄킬기, 아미노기 및 알킬기가 가져도 되는 치환기의 구체적인 예는 일반식 (I)의 R_n이 가져도 되는 치환기의 예와 같다. 또, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₂₀, 및 R₂₁ 중 R_n는 아닌 것, R₂₃ 내지 R₂₇ 중 환의 형성에 기여하지 않는 것, 및 R₁₁ 내지 R₁₃, R₁₇ 내지 R₁₉, 및 R₂₂는 서로 같아도 되고 달라도 된다.

[0038] 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물을 유기 발광 소자의 발광재료로서 사용하는 경우, 유기 발광 소자의 발광 효율을 향상시키기 위해서는, 발광 중심 재료인 벤조[a]플루오란텐의 발광 양자 수율이 큰 것이 바람직하다.

[0039] 그러나, 무치환의 벤조[a]플루오란텐은 분자 자체의 형광 양자 수율이 낮기 때문에, 이 벤조플루오란텐 골격에 분자 자체의 형광 양자 수율을 향상시키는 치환기를 도입할 필요가 있다. 여기서, 벤조[a]플루오란텐을 함유하는 각종 화합물에 대해 화합물 자체의 형광 양자 수율을 하기의 표 1에 나타낸다. 또, 하기의 표 1에 있어서, 벤조[a]플루오란텐의 형광 양자 수율은 실험치이며, 벤조[a]플루오란텐 이외의 화합물의 형광 양자 수율은 Steaven L. Murov, Ian Carmichael, Gordon L. Hug, Handobook of Photochemistry, 1993년에 기재되어 있는 수치이다.

표 1

| 화합물 | 형광 양자 수율 |
|------------|----------|
| 벤조[a]플루오란텐 | 0.19 |
| 플루오렌 | 0.68 |
| 플루오란텐 | 0.35 |
| 벤조[k]플루오란텐 | 1.0 |
| 페릴렌 | 0.77 |
| 벤젠 | 0.06 |
| 비페닐 | 0.15 |
| 트리페닐아민 | 0.045 |

[0040]

[0041] 상기 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 일반식 (I) 중의 R_n이 일반식 (i)로 표시되는 구조를 가진 플루오렌, 플루오란텐, 벤조[k]플루오란텐, 피렌, 및 페틸렌은 벤조[a]플루오란텐보다 형광 양자 수율이 높다. 이 때문에, 이들 화합물의 어느 하나로부터 유래하는 치환기의 적어도 하나를 벤조[a]플루오란텐 골격에 도입하면, 벤조[a]플루오란텐 화합물의 형광 양자 수율이 향상된다.

[0042] 한편, 상기 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 벤젠, 비페닐아민류에 속하는 트리페닐아민은 벤조[a]플루오란텐보다 형광 양자 수율이 낮다. 이 때문에, 이들 화합물의 어느 하나로부터 유래하는 치환기를 벤조[a]플루오란텐 골격에 도입해도, 벤조[a]플루오란텐의 형광 양자 수율은 향상되지 않는다.

[0043] 또, 일반식 (I) 중의 R_n이 9위를 결합수로 사용하는 안트라센을 나타낼 때, 이 안트라센을 벤조[a]플루오란텐 골격에 도입해도, 벤조[a]플루오란텐의 형광 양자 수율의 향상을 볼 수 없다. 특히, 일반식 (I) 중의 R₁₅에 9위를 결합수로 사용하는 안트라센 골격을 도입하면, 벤조[a]플루오란텐 골격과 안트라센 골격 사이에 생기는 입체적 반발이 너무 크다. 따라서, 일반식 (i)의 R_n에 있어서, R₂₆와 결합해서 9위를 결합수로 사용하는 안트라센 골격을 형성할 수 있는 R₂₇는 환의 형성에 기여하는 것이 바람직하지 않다.

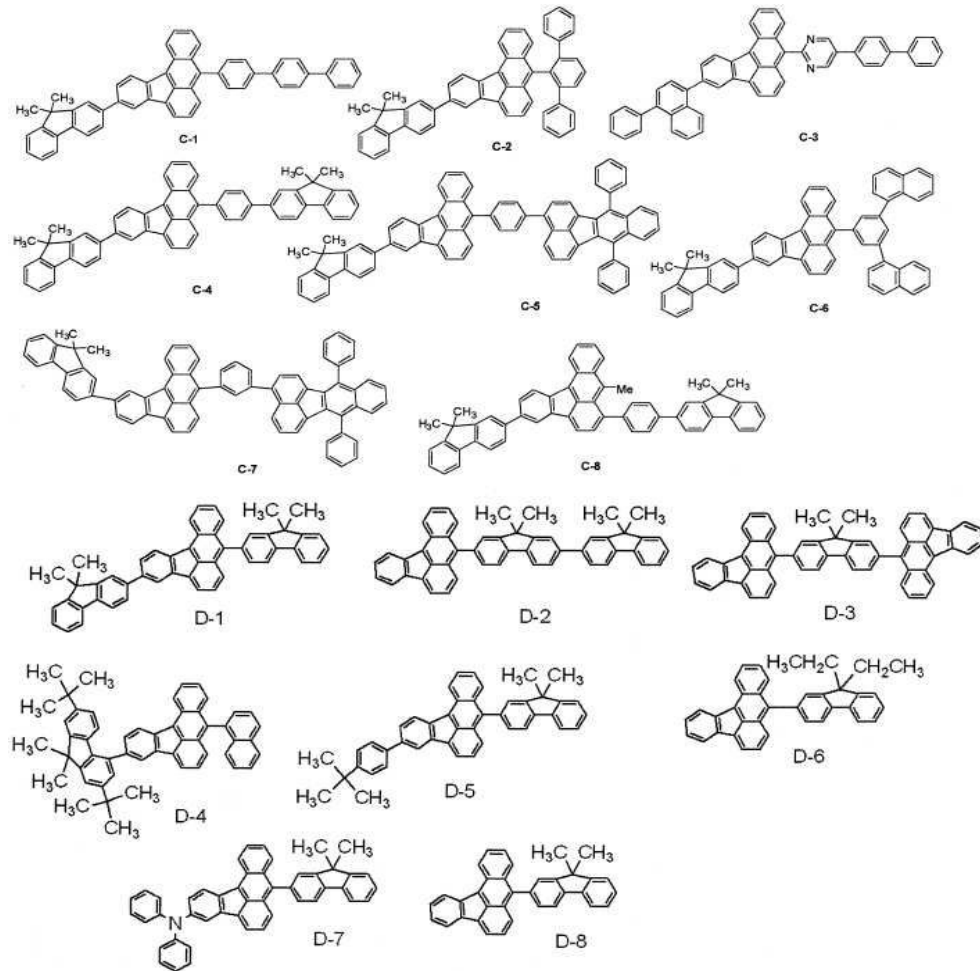
[0044] 또, 벤조[a]플루오란텐 화합물의 형광 양자 수율을 향상시키는 치환기는, 바

[0045] 람직하게는, 일반식 (I) 중의 R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₂₀, 및 R₂₁ 중의 어느 하나에 도입된다. 해당 치환기는, R₁₄, R₁₅,

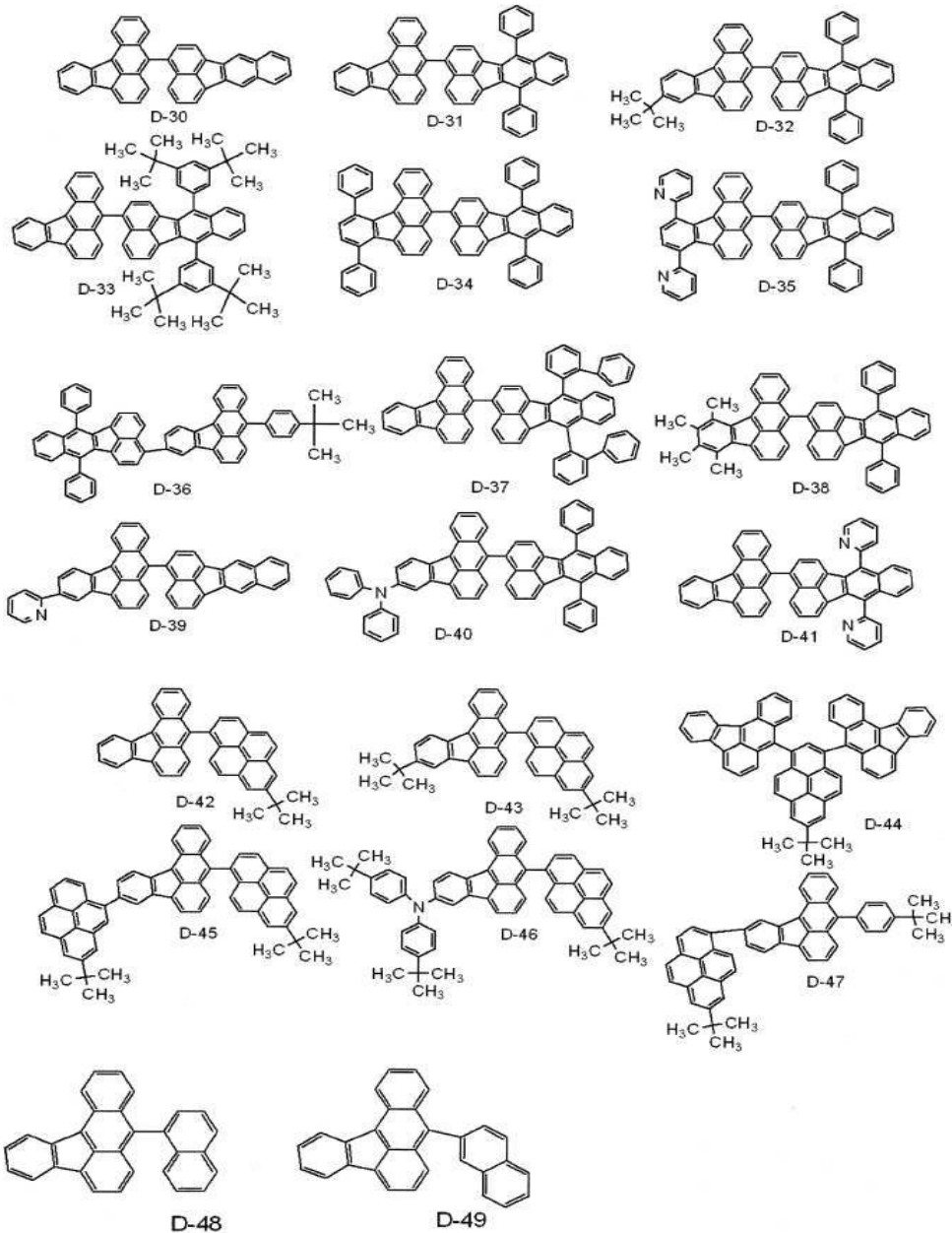
R₁₆, R₂₀, 및 R₂₁의 어느 하나에 도입되고 있다면, 복수 도입되어도 된다. 이들 위치의 어느 하나에 해당 치환기를 도입하는 것은, 벤조[a]플루오란텐 화합물 자신의 친이 모멘트의 방향으로 해당 치환기를 도입하는 것과 같다. 해당 치환기를 도입함으로써, 벤조[a]플루오란텐 화합물의 친이 모멘트가 커지므로, 벤조[a]플루오란텐 화합물의 형광 양자 수율이 한층 더 향상된다.

[0046]

이하, 일반식 (I)로 나타내는 화합물의 구체예를 이하에 나타낸다. 그러나, 본 발명은 이것들에 한정되는 것은 아니다.



[0047]



[0049]

[0050]

본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물은 유기 발광 소자를 구성하는 재료로서 사용할 수 있다. 또, 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물을 유기 발광 소자의 구성 재료로서 함유시킴으로써 유기 발광 소자의 발광 효율, 색순도 및 내구성이 향상된다. 이들의 성능이 향상하는 이유를 이하에 설명한다.

[0051]

본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물은 5원환구조를 포함하는 것이다. 여기서, 5원환구조에 기인하는 전자 흡인성에 의해 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물은 전자 주입성을 구비한다. 이 때문에 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물을 유기 발광 소자를 구성하는 재료로서 사용하면, 음극으로부터 발생한 전자를 효율적으로 수송할 수 있으므로, 소자의 구동 전압을 저하시킬 수 있다. 그 결과, 유기 발광 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 또, 이러한 사용은 유기 발광 소자의 장수명화에도 기여한다.

[0052]

또, 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물은 치환기를 도입함으로써 HOMO와

[0053]

LUMO의 레벨을 적절히 조절하는 것이 가능하다. 이 때문에, 홀이나 전자의 캐리어 주입의 밸런스를 고려한, 이 화합물의 분자 설계가 가능하다.

[0054]

J. Phys. Chem. 1994, 98, 5639-5643에 의하면, 유기 발광 소자가 발하는 광의 색순도를 향상시키기 위해서는, 소자를 구성하는 발광재료에 대해 이하의 요건을 만족시킬 필요가 있다.

[0055]

1. 발광재료의 분자의 스토크스 시프트(Stokes shift)가 작을 것(기저 상태와 여기 상태를 비교해서 분자의 구

조 변화가 작을 것);

- [0056] 2. 발광재료의 분자끼리의 분자 회합이 억제되고 있을 것; 및
- [0057] 3. 발광재료의 분자의 발광 스펙트럼의 반값폭이 좁을 것.
- [0058] 여기서, 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물에 도입되는 치환기, 특히, 플루오레닐기, 벤조플루오란테닐기, 플루오란테닐기, 피레닐기, 페틸레닐기 등은 스톡스 시프트가 작다.
- [0059] 또, 상술한 바와 같이, 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물은 입체 장애가
- [0060] 큰 치환기를 가지고 있으므로, 화합물 분자끼리의 회합은 억제되고 있다.
- [0061] 또, 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물에 있어서는, 스톡스 시프트가 작은 치환기나 회전 부위가 적은 치환기를 도입함으로써 발광재료의 분자의 발광 스펙트럼의 반값폭을 좁게 할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 벤조[a]플루오란텐화합물에 있어서, 비페닐기보다 플루오렌기가 회전 부위가 적고, 스톡스 시프트도 작기 때문에, 플루오렌기를 도입하는 편이 비페닐기를 도입하는 것보다 발광 스펙트럼의 반값폭을 좁게 할 수 있다. 따라서, 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물을 발광재료로 사용하면, 유기 발광 소자가 발하는 광의 색순도를 향상시킬 수 있다. 구체적으로는, 플루오레닐기, 벤조플루오란테닐기, 플루오란테닐기, 피레닐기, 또는 페틸레닐기 등을 치환기로서 사용했을 경우는, 스톡스 시프트가 작다.
- [0062] 또, 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물은, 여러가지 치환기 중의 어느 하
- [0063] 나를 도입할 수 있으므로, 소망하는 발광색에 대응해서 화합물의 분자 설계를 하는 것이 가능하다.
- [0064] 유기 발광 소자의 내구성에 대해서 이 소자를 구성하는 재료의 화학적 안정성이 중요한 요소가 된다.
- [0065] 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물은, 5원환구조에서 유래하는 전자 흡인 효과에 의해 일중항 산소 분자 등의 구전자 반응에 의한 반응성은 낮기 때문에, 화학적으로 안정하다.
- [0066] 여기서, 식 (I)의 벤조[a]플루오란텐 화합물에 있어서, 바람직하게는, R₁₅의 위치에 탄소 원자 및 수소 원자로 구성되는 치환기를 도입한다. 이 위치는 벤조[a]플루오란텐 골격 중에서도 구전자 반응성이 제일 높은 치환 위치이므로, 이 위치에 수소 원자보다 이탈능이 낮고 화학반응성이 낮은 치환기를 도입하면, 벤조[a]플루오란텐 화합물의 화학적 안정성이 향상된다.
- [0067] 한층 더 바람직하게는, 식(I)의 R₁₅의 위치에 아틸기나 복소환기 중에서도 입체적으로 부피가 큰 축합다환기를 도입한다. 이 경우, 치환기의 입체 장애에 의한 화합물의 화학 반응성 저하의 효과에 의해 한층 더 화합물 자체의 화학적 안정성이 향상된다.
- [0068] 한편, 벤조[a]플루오란텐 골격에 치환하는 치환기가 벤조[a]플루오란텐보다 밴드 갭이 넓은 경우에는, 화합물의 분자 자체의 발광에 대해서는, 그 치환기에서 유래하는 발광이 지배적이 된다. 이것은, 화합물의 HOMO 궤도나 LUMO 궤도가 벤조[a]플루오란텐 골격 내에 국재화하기 때문이다. 이 경우, 벤조[a]플루오란텐 골격의 화학적 안정성의 효과는 더욱 증대하므로, 유기 발광 소자의 내구성이 향상된다.
- [0069] 다음에, 본 발명의 유기 발광 소자에 대해 상세하게 설명한다.
- [0070] 본 발명의 유기 발광 소자는 양극, 음극, 및 이 양극과 음극 사이에 끼워지는 유기 화합물로 이루어지는 층으로 구성된다. 또, 이 유기 화합물로 이루어지는 층에 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물을 적어도 1 종류 함유한다.
- [0071] 이하, 도면을 참조하면서 본 발명의 유기 발광 소자에 대해 상세하게 설명한다.
- [0072] 처음에, 부호의 설명을 한다.
- [0073] (1)은 기관, (2)는 양극, (3)은 발광층, (4)는 음극, (5)는 홀 수송층, (6)
- [0074] 은 전자 수송층, (7)은 홀 주입층, (8)은 홀/엑시톤 블록킹층, 그리고 (10), (20), (30), (40), 및 (50)은 각각 유기 발광 소자이다.
- [0075] 도 1은 본 발명의 제1실시형태에 의한 유기 발광 소자를 나타내는 단면도이다. 도 1의 유기 발광 소자(10)는, 기관(1) 상에, 양극(2), 발광층(3) 및 음극(4)이 순차적으로 형성되어 있다. 이 유기 발광 소자(10)는, 발광층(3)이 홀 수송층, 전자 수송층, 및 발광성의 성능을 모두 가지는 화합물로 구성되어 있는 경우 또는 발광층(3)

이 홀 수송층, 전자 수송층, 및 발광층 중의 어느 하나의 특성을 각각 가지는 화합물의 혼합물로 구성되는 경우에 유용하다.

- [0076] 도 2는 본 발명의 제2실시형태에 의한 유기 발광 소자를 나타내는 단면도이다. 도 2의 유기 발광 소자(20)는, 기관(1) 상에, 양극(2), 홀 수송층(5), 전자 수송층(6), 및 음극(4)이 순차적으로 형성되어 있다. 이 유기 발광 소자(20)는, 홀 수송층 및 전자 수송층의 어느 하나를 가진 발광층의 유기 화합물과 전자 수송층만 또는 홀 수송층만을 가진 유기 화합물을 조합해서 사용하는 경우에 유용하다. 또, 유기 발광 소자(20)에 있어서는, 홀 수송층(5) 또는 전자 수송층(6)이 발광층을 겸하고 있다.
- [0077] 도 3은 본 발명의 제3실시형태에 의한 유기 발광 소자를 나타내는 단면도이다. 도 3의 유기 발광 소자(30)는, 도 2의 유기 발광 소자(20)에 있어서 홀 수송층(5)과 전자 수송층(6) 사이에 발광층(3)을 삽입한 구조를 나타낸다. 이 유기 발광 소자(30)에 있어서는, 캐리어 수송 기능과 발광 기능이 서로 분리되어 있다. 따라서, 홀 수송성, 전자 수송성, 및 발광성 중의 어느 하나의 특성을 각각 가진 유기 화합물을 적절히 조합해서 사용할 수 있다. 이 때문에, 재료 선택의 자유도가 극히 증가하는 동시에, 발광 파장을 달리하는 여러 가지의 유기 화합물을 사용할 수 있다. 그 결과, 발광 색상의 범위가 넓어질 수 있다. 또, 중앙의 발광층(3)에 캐리어 또는 여기자를 유효하게 감금해서 유기 발광 소자(30)의 발광 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0078] 도 4는 본 발명의 제4실시형태에 의한 유기 발광 소자를 나타내는 단면도이다. 도 4의 유기 발광 소자(40)는, 도 3의 유기 발광 소자(30)에 있어서 양극(2)과 홀 수송층(5) 사이에 홀 주입층(7)을 삽입한 구조를 나타낸다. 이 유기 발광 소자(40)에 홀 주입층(7)을 구비함으로써 양극(2)과 홀 수송층(5) 사이의 밀착성 또는 홀의 주입성이 개선되는 효과를 주고, 그리고 소자의 구동 전압의 저하에 효과적이다.
- [0079] 도 5는 본 발명의 제5실시형태에 의한 유기 발광 소자를 나타내는 단면도이다. 도 5의 유기 발광 소자(50)는, 도 3의 유기 발광 소자(30)에 있어서 홀 또는 여기자(엑시톤)가 음극(4) 측으로 이탈하는 것을 저해하는 층(홀/엑시톤 블록킹층(8))을 발광층(3)과 전자 수송층(6) 사이에 삽입한 구조를 나타낸다. 이온화 퍼텐셜이 매우 높은 화합물을 홀/엑시톤 블록킹층(8)으로서 사용함으로써, 유기 발광 소자(50)의 발광 효율이 향상된다.
- [0080] 단, 상기의 제1 내지 제5실시형태는 단지 매우 기본적인 소자 구성이며, 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물을 사용한 유기 발광 소자의 구성은 이것들로 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 전극과 유기층과의 계면에 절연성 층을 형성해도 되고, 그 위에 접촉층 또는 간섭층을 형성해도 되며, 그리고 홀 수송층을 이온화 퍼텐셜이 다른 2층으로 구성해도 된다.
- [0081] 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물은 상기의 제1 내지 제5의 어느 실시형태에서도 사용할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물은 유기 발광 소자용 재료로서 사용할 수 있다. 구체적으로는, 홀 수송층, 전자 수송층, 및 발광층의 각각을 구성하는 재료로서 사용할 수 있다. 이 경우에, 사용되는 벤조[a]플루오란텐 화합물은 1개여도 되고, 복수여도 된다. 또는, 벤조[a]플루오란텐 화합물은 복수의 층의 각각에 포함되어 있어도 된다. 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물을 사용하면, 유기 발광 소
- [0083] 자의 발광 효율 및 수명이 향상된다.
- [0084] 특히, 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물을 발광층을 구성하는 재료로서 사용하면, 이 화합물을 여러 가지 실시형태의 어느 하나에 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 색순도, 발광 효율, 및 수명의 점에서 유기 발광 소자의 성능을 향상시킬 수 있으므로 바람직하다.
- [0085] 발광층은 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물만으로 구성되어 있어도 된다. 또는, 발광층은 호스트와 게스트로 구성되어도 된다. 여기서, 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물은 게스트인 불순물 재료, 및 호스트인 형광 재료 및 인광 재료의 어느 것에서도 사용할 수 있다. 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물을 발광층 내의 호스트 또는 게스트로서 사용하면, 색순도, 발광 효율, 및 수명의 점에서 유기 발광 소자의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0086] 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물을 발광층의 게스트로서 사용하는 경우, 대응하는 호스트는, 특히 한정되지 않지만, 안정한 아몰퍼스막으로 구성되는 유기 발광 소자를 제공한다고 하는 관점에서부터, 바람직하게는, 축합 다환유도체이다. 여기서, 고효율 및 내구성을 가진 유기 발광 소자를 제공하기 위해서는, 호스트 자신의 발광 양자 수율이 높거나 호스트 자체가 화학적으로 안정해야 한다. 이들 요건을 만족하는 축합다환유도체로서, 바람직하게는, 플루오렌 유도체, 피렌 유도체, 플루오란텐 유도체, 또는 벤조플루오란텐 유도체를 들 수 있다. 이들 유도체의 각각은 형광 양자 수율이 높고 화학적으로 안정하다.
- [0087] 여기서, 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물을 발광층의 게스트로서 사용하는 경우, 그 함유량은 발광층을 구

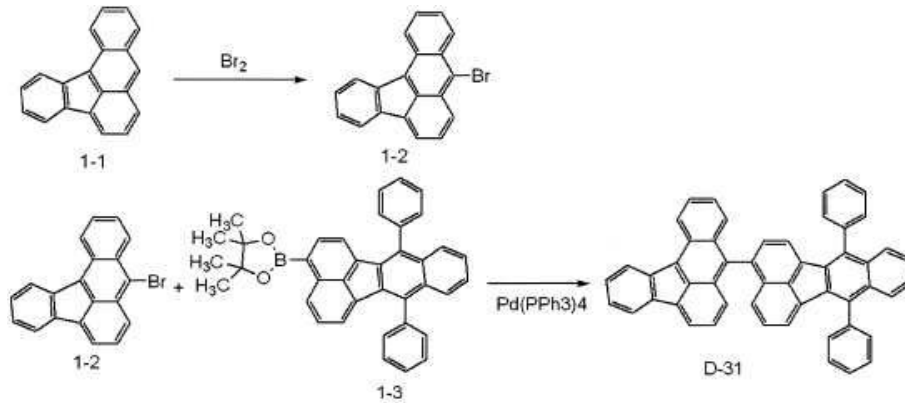
성하는 재료의 전 중량에 대해서, 바람직하게는, 0.1 중량% 이상 30 중량% 이하이며, 농도 소광 억제에 관점으로부터, 한층 더 바람직하게는, 0.1 중량% 이상 15 중량% 이하이다.

- [0088] 한편, 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물을 발광층의 호스트로서 사용하는 경우, 대응하는 게스트는 특히 제한은 없고, 예를 들면, 소망하는 발광색에 따라 적절히 선택할 수 있다. 또, 필요에 따라서 게스트 이외에, 정공 수송성 화합물, 전자 수송성 화합물 등을 게스트와 함께 이러한 화합물을 가진 층을 도포해서 사용할 수도 있다.
- [0089] 본 발명의 유기 발광 소자는, 특히, 발광층을 구성하는 재료로서 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물을 사용한다. 또, 본 발명의 유기 발광 소자는, 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물 외에, 필요에 따라, 예를 들면, 지금까지 알려져 있는 저분자계 및 폴리머계의 홀 수송성 화합물, 발광성 화합물, 및 전자 수송성 화합물의 어느 하나를 함께 사용할 수도 있다.
- [0090] 홀 수송성 화합물의 예로서, 트리아릴아민 유도체, 아릴디아민 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체, 폴리(비닐카르바졸), 폴리(실릴렌), 폴리(티오펜), 그 외 도전성 고분자 등을 들 수 있다.
- [0091] 발광성 화합물의 예로서, 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물 외에, 축합환방향족 화합물(예를 들면 나프탈렌 유도체, 페난트렌 유도체, 플루오렌 유도체, 피렌 유도체, 테트라센 유도체, 코로넨 유도체, 크리센 유도체, 페릴렌 유도체, 9,10-디페닐안트라센 유도체, 루브렌 등); 퀴나크리돈 유도체; 아크리돈 유도체; 쿠마린 유도체; 피란 유도체; 나일 레드; 피라진 유도체; 벤조이미다졸 유도체; 벤조티아졸 유도체; 벤즈옥사졸 유도체; 스틸벤 유도체; 유기금속 착체(예를 들면, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄 등의 유기 알루미늄 착체, 유기 베릴륨 착체); 및 폴리(페닐렌 비닐렌) 유도체, 폴리(플루오렌) 유도체, 폴리(페닐렌) 유도체, 폴리(티에닐렌 비닐렌) 유도체, 폴리(아세틸렌) 유도체 등의 고분자 유도체 등을 들 수 있다.
- [0092] 전자 수송성 화합물의 예로서, 옥사디아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 티아졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 피라진 유도체, 트리아졸 유도체, 트리아진 유도체, 페릴렌 유도체, 퀴놀린 유도체, 퀴녹살린 유도체, 플루오레논 유도체, 안트론 유도체, 페난트롤린 유도체, 및 유기 금속 착체 등을 들 수 있다.
- [0093] 양극으로서의 일 함수가 가능한 한 큰 것이 바람직하다. 사용가능한 음극의 예로서, 금, 백금, 은, 동, 니켈, 팔라듐, 코발트, 셀레늄, 바나듐, 텅스텐 등의 금속 원소 및 이들의 합금; 산화 주석, 산화 아연, 산화 인듐, 산화 주석 인듐(ITO), 산화 아연 인듐 등의 금속 산화물을 사용할 수 있다. 또, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 및 폴리페닐렌 설파이드 등의 도전성 폴리머도 사용할 수 있다. 이들 전극 물질은 단독으로 사용해도 되고, 복수 병용해도 된다. 또, 양극은 단층으로 구성해도 되고, 다층으로 구성해도 된다.
- [0094] 음극으로서의 일 함수가 가능한 한 작은 것이 바람직하다. 사용가능한 음극의 예로서, 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 알루미늄, 인듐, 루테튬, 티타늄, 망간, 이트륨, 은, 납, 주석, 크롬 등의 금속 원소를 들 수 있다. 또는, 이들 금속을 조합해서 합금으로 해도 된다. 예를 들면, 리튬-인듐, 나트륨-칼륨, 마그네슘-은, 알루미늄-리튬, 알루미늄-마그네슘, 및 마그네슘-인듐 등의 합금을 사용할 수 있다. 또, 산화 주석 인듐(ITO) 등의 금속 산화물의 사용도 가능하다. 이러한 전극 물질은 단독으로 사용해도 되고, 복수 병용해도 된다. 또, 음극은 단층으로 구성해도 되고, 다층으로 구성해도 된다.
- [0095] 본 발명에서 사용하는 기관으로서의, 특히 한정하는 것은 아니지만, 금속제 기관 및 세라믹스제 기관 등의 불투명성 기관; 유리, 석영, 및 플라스틱 시트 등의
- [0096] 투명성 기관이 사용된다.
- [0097] 또 기관에 컬러 필터막, 형광색 변환막, 유전체 반사막 등을 사용해서 발색광을 컨트롤하는 것도 가능하다. 또, 기관 상에 작성된 박막 트랜지스터(TFT)에 접속해서 본 발명의 소자를 작성하는 것도 가능하다.
- [0098] 또, 소자의 광 인출 방향에 관해서는, 보텀 에미션 구성(기관측으로부터 광을 인출하는 구성) 및 탑 에미션 구성(기관의 반대측으로부터 광을 인출하는 구성)의 양쪽 모두 가능하다.
- [0099] 본 발명의 유기 발광 소자는 진공 증착법, 용액 도포법, 레이저 등을 사용한 전사법, 또는 스프레이법 등의 방법으로 제작된다. 여기서, 본 발명의 벤조[a]플루오란텐 화합물이 함유되는 유기층은 진공 증착법이나 용액 도포법 등에 의해 형성하면, 형성되는 층 자체의 결정화 등이 일어나기 어렵고, 경시 안정성이 뛰어나므로, 바람직하다.

실시예

[0105] 이하, 실시예를 참조해서 본 발명을 한층 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것들로 한정되는 것은 아니다.

[0106] <실시예 1> [예시 화합물 D-31의 합성]



[0107] (a) 중간체 화합물 1-2의 합성

[0108] 200ml의 3구 플라스크에 하기의 시약 및 용매를 넣었다.

[0109] 화합물 1-1: 1.0g(3.96mmol)

[0110] 디클로로 메탄: 50ml

[0111] 다음에, 질소 분위기하에서 빙냉하의 조건에서 교반하면서, 취소 0.20ml와 디클로로 메탄 10ml를 혼합한 용액을 반응 용액에 적하했다. 그 다음에 반응 용액을 5시간 교반했다. 반응 종료후, 반응 용액을 여과해서, 얻어진 결정을 메타놀로 세정함으로써, 황색 결정인 중간체 1-2를 1.24g(수율 95%) 얻었다.

[0112] (b) 예시 화합물 D-31의 합성

[0113] 200ml의 3구 플라스크에 이하의 시약 및 용매를 넣었다.

[0114] 화합물 1-2: 0.205g(0.623mmol)

[0115] 화합물 1-3: 0.220g(0.415mmol)

[0116] 톨루엔: 50ml

[0117] 에탄올: 20ml

[0118] 다음에, 반응 용액을 질소 분위기하에서 실온에서 교반하면서, 탄산 세슘 5g와 물 50ml를 혼합한 수용액을 이 반응 용액에 적하하고, 그 다음에, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.100g를 첨가했다. 다음에, 반응 용액을 77℃로 승온하고, 5시간 동안 교반했다. 반응종료 후, 유기층을 톨루엔으로 추출하고, 무수 황산 나트륨으로 건조한 후, 용매를 감압하에서 증류에 의해 제거했다. 다음에, 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 톨루엔 및 헵탄의 혼합 용매)로 정제함으로써, 황색 결정인 예시 화합물 D-31을 0.231g(수율 85%) 얻었다.

[0119] 질량분석법에 의해 예시 화합물 D-31이 655의 M+를 가진 것을 확인했다.

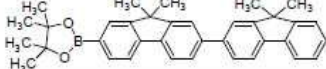
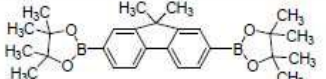
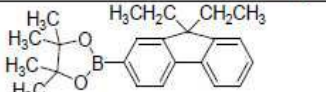
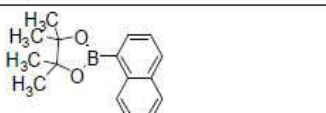
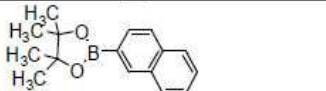
[0120] 또, ¹H-NMR 측정에 의해 예시 화합물 D-31의 구조를 확인했다.

[0121] ¹H-NMR(CDC1₃, 400 MHz) σ(ppm): 8.84(d, 1H), 8.44(d, 1H), 8.02(d, 1H), 7.98-7.96(m, 1H), 7.73-7.58(m, 14H), 7.52-7.48(t, 1H), 7.44-7.39(m, 6H), 7.28-7.24(m, 1H), 7.10-7.06(t, 1H), 6.98(d, 1H), 6.80(d, 1H), 6.60(d, 1H)

[0122] 또, 예시 화합물 D-31에 대해 농도 10⁻⁶ mol/l의 톨루엔 희박용액에 있어서의 발광스펙트럼을 측정했다. 그 결과, 발광 스펙트럼은 발광 피크가 513nm인 양호한 녹색을 나타냈다. 단, 발광 스펙트럼 측정은 형광 분광 광도(F-4500, (주) 히타치 제작소 사제)를 사용하고, 여기 파장을 340nm로 했다.

- [0124] 또, 이하에 나타내는 방법에 의해 예시 화합물 D-31의 발광 양자 수율의 평가를 실시했다.
- [0125] 구체적으로는, 우선, 예시 화합물 D-31에 대해 농도 10^{-6} mol/l의 톨루엔 희박용액을 조제했다. 다음에, 해당 희박용액에 대해 분광 광도계(U-3310, (주) 히타치 제작소 사제)를 사용해서 파장 340nm에 있어서의 흡광도를 측정했다.
- [0126] 그 다음에, 해당 희박용액에 대해 형광 분광 광도(F-4500, (주) 히타치 제작소 사제)를 사용해서 340nm를 여기 파장으로 했을 때의 발광 스펙트럼을 측정하고, 얻어진 발광 스펙트럼으로부터 발광 피크의 면적을 산출했다.
- [0127] 상기의 흡광도 및 발광 피크의 면적을 사용해서 디페닐안트라센의 값을 1.0으로 했을 경우의 발광 양자 수율의 상대치를 산출하고, 이것을 상대 양자 수율 1로 했다. 한편, 벤조[a]플루오란텐의 값을 1.0으로 했을 경우의 발광 양자 수율의 상대치를 마찬가지로 산출하고, 이것을 상대 양자 수율 2로 했다. 예시 화합물 D-31에 있어서의 상대 양자 수율 1 및 상대 양자 수율 2의 산출 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0128] <실시예 2-6> [예시 화합물 D-2, D-3, D-6, D-48, 및 D-49의 합성]
- [0129] 실시예 1의 (b)에 있어서, 화합물 1-3 대신에 하기의 표 2에 나타내는 피나콜보란 유도체 중의 대응하는 것을 사용함으로써, 예시 화합물 D-2, D-3, D-6, D-48, 및 D-49를 합성할 수 있다. 단, 예시 화합물 D-2, D-3, D-6, D-48, 및 D-49의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 이하와 같다.
- [0130] 예시 화합물 D-2: $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 400\text{MHz})$ σ (ppm): 8.87(d, 1H), 8.45(d, 1H), 8.08-8.03(m, 3H), 7.97-7.91(m, 2H), 7.83-7.67(m, 8H), 7.62-7.57(m, 2H), 7.53-7.32(m, 7H), 1.65(s, 6H), 1.59(s, 6H)
- [0131] 예시 화합물 D-3: $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 400\text{MHz})$ σ (ppm): 8.80(d, 2H), 8.47(d, 2H), 8.11-8.06(m, 8H), 7.81(d, 2H), 7.73-7.42(m, 14H), 1.66(s, 6H)
- [0132] 예시 화합물 D-6: $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 400\text{MHz})$ σ (ppm): 8.87(d, 1H), 8.46(d, 1H), 8.07-8.01(m, 3H), 7.92(d, 1H), 7.84(d, 1H), 7.74(d, 1H), 7.70-7.68(m, 1H), 7.60-7.57(t, 1H), 7.54-7.49(m, 3H), 7.45-7.38(m, 5H), 2.10-2.06(m, 4H), 0.48-0.45(m, 3H)
- [0133] 예시 화합물 D-48: $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 400\text{MHz})$ σ (ppm): 8.88(d, 1H), 8.48(d, 1H), 8.06(t, 1H), 8.01(t, 1H), 7.70(t, 1H), 7.66(t, 1H), 7.63(d, 1H), 7.60(d, 1H), 7.53(t, 1H), 7.49-7.43(m, 3H), 7.39(d, 1H), 7.31(t, 1H), 7.21(t, 1H), 7.15(d, 1H)
- [0134] 예시 화합물 D-49: $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 400\text{MHz})$ σ (ppm): 8.88(d, 1H), 8.47(d, 1H), 8.07-8.02(m, 5H), 7.97-7.93(m, 2H), 7.71-7.65(m, 3H), 7.62-7.60(m, 2H), 7.57-7.51(m, 2H), 7.45-7.40(m, 2H)
- [0135] 또, 예시 화합물 D-2, D-3, D-6, D-48, 및 D-49에 대해, 실시예 1과 마찬가지로, 농도 10^{-6} mol/l의 톨루엔 희박용액에 있어서의 발광 스펙트럼의 측정을 실시했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

| | 벤조 [a]플루오란텐 유도체 | 피나콜보란 유도체 | 발광 파장 [nm] |
|-------|-----------------|---|------------|
| 실시예 2 | 예시 화합물 D-2 |  | 515 |
| 실시예 3 | 예시 화합물 D-3 |  | 513 |
| 실시예 4 | 예시 화합물 D-6 |  | 513 |
| 실시예 5 | 예시 화합물 D-48 |  | 502 |
| 실시예 6 | 예시 화합물 D-49 |  | 508 |

[0136]

[0137]

또한, 예시 화합물 D-2, D-3, 및 D-6에 대해, 실시예 1과 마찬가지로, 상대 양자 수율 1 및 상대 양자 수율 2의 산출을 행했다. 산출 결과를 표 3에 나타낸다.

[0138]

<비교예 1>

[0139]

하기에 나타내는 화합물 2-1에 대해 농도 10^{-6} mol/l의 톨루엔 희박용액을 조제했다.



2-1

[0140]

[0141]

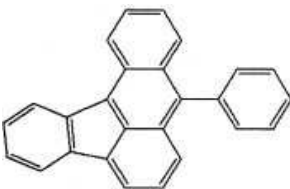
이 톨루엔 희박용액에 대해, 실시예 1과 마찬가지로, 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 측정했다. 또, 얻어진 흡수스펙트럼 및 발광 스펙트럼으로부터, 실시예 1과 마찬가지로, 상대 양자 수율 1 및 상대 양자 수율 2의 산출을 행했다. 산출 결과를 표 3에 나타낸다.

[0142]

<비교예 2>

[0143]

하기에 나타내는 화합물 2-2에 대해 농도 10^{-6} mol/l의 톨루엔 희박용액을 조제했다.



2-2

[0144]

[0145]

이 톨루엔 희박용액에 대해, 실시예 1과 마찬가지로, 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 측정했다. 또, 얻어진 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼으로부터, 실시예 1과 마찬가지로, 상대 양자 수율 1 및 상대 양자 수율 2의 산출을 행했다. 산출 결과를 표 3에 나타낸다.

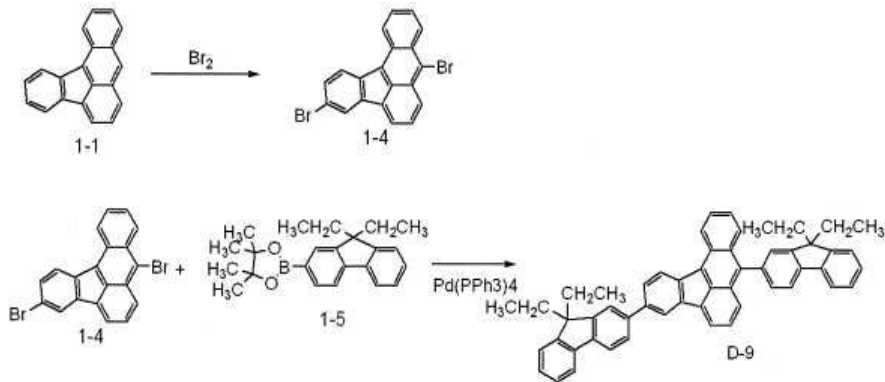
표 3

| | 화합물 No. | 상대 양자 수율 1 | 상대 양자 수율 2 |
|-------|-------------|------------|------------|
| 실시예 1 | 예시 화합물 D-31 | 0.37 | 1.94 |
| 실시예 2 | 예시 화합물 D-2 | 0.41 | 2.15 |
| 실시예 3 | 예시 화합물 D-3 | 0.37 | 1.94 |
| 실시예 4 | 예시 화합물 D-6 | 0.34 | 1.78 |
| 비교예 1 | 2-1 | 0.19 | 1.0 |
| 비교예 2 | 2-2 | 0.23 | 1.21 |

[0146]

[0147]

<실시예 5> [예시 화합물 D-9의 합성]



[0148]

[0149]

(a) 중간체 화합물 1-4의 합성

[0150]

200ml의 3구 플라스크에 이하에 나타내는 시약 및 용매를 넣었다.

[0151]

화합물 1-1: 1.0g(3.96mmol)

[0152]

디클로로메탄: 50ml

[0153]

다음에, 반응 용액을 빙냉하의 조건에서 그리고 질소 분위기하에서 교반하면서, 취소 0.40ml와 디클로로메탄 10ml의 혼합 용액을 반응 용액에 적하하고, 5시간 동안 교반했다. 반응 종료 후, 반응 용액을 여과하고, 얻어진 결정을 메타놀로 세정함으로써, 황색 결정의 중간체 1-4를 1.46g(수율 90%) 얻었다.

[0154]

(b) 예시 화합물 D-9의 합성

[0155]

200ml의 3구 플라스크에 이하에 나타내는 시약 및 용매를 넣었다.

[0156]

화합물 1-4: 0.255g(0.623mmol)

[0157]

화합물 1-5: 0.626g(1.80mmol)

[0158]

톨루엔: 50ml

[0159]

에탄올: 20ml

[0160]

다음에, 반응 용액을 실온에서 질소 분위기하에서 교반하면서, 탄산 세슘 5g와 물 50ml를 혼합한 수용액을 이 반응 용액에 적하했다. 그 다음에, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.150g를 이 반응 용액에 첨가했다. 다음에, 반응 용액을 77℃로 승온하고, 5시간 동안 교반했다. 반응 종료 후, 유기층을 톨루엔으로 추출하고, 무수 황산 나트륨으로 건조한 후, 용매를 감압하에서 증류에 의해 제거했다. 다음에, 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매:톨루엔 및 헵탄의 혼합 용매)로 정제함으로써, 오렌지색 결정인 예시 화합물 D-9를 0.323g(수율 75%) 얻었다.

[0161]

질량분석법에 의해 예시 화합물 D-9가 693의 M+를 가진 것을 확인했다.

[0162]

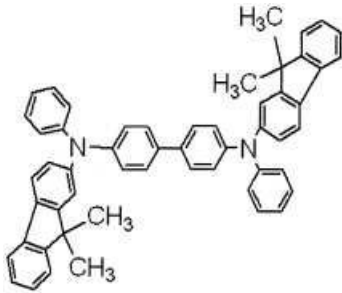
또, ¹H-NMR 측정에 의해 예시 화합물 D-9의 구조를 확인했다.

[0163] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 600 \text{ MHz}) \sigma(\text{ppm}): 8.90(\text{d}, 1\text{H}), 8.52(\text{d}, 1\text{H}), 8.35(\text{s}, 1\text{H}), 8.16(\text{d}, 1\text{H}), 8.04(\text{d}, 1\text{H}), 7.94(\text{d}, 1\text{H}), 7.85-7.51(\text{m}, 10\text{H}), 7.45-7.34(\text{m}, 8\text{H}), 2.16-2.08(\text{m}, 8\text{H}), 0.49-0.42(\text{m}, 12\text{H})$

[0164] <실시예 6> [유기 발광 소자의 제작]

[0165] 유리 기판 상에, 양극으로서 산화 주석 인듐(ITO)을 스퍼터링법에 의해 120 nm의 막두께로 형성했다. 다음에, 얻어진 기판을 아세톤 및 이소프로필 알코올(IPA)로 순차적으로 초음파 세정했다. 그 다음에, 그 결과물을 비등하는 IPA에서 세정 후 건조했다. 또, 그 결과물을 UV/오존 세정했다. 이와 같이 처리를 행한 기판을 투명 도전성 지지 기판으로서 사용했다.

[0166] 다음에, 투명 도전성 지지 기판 상에 하기의 화합물 3-1로 나타내는 화합물의 클로로포름 용액 0.1 중량%를 스퀴인 코팅법에 의해 20nm의 막두께로 형성함으로써, 홀 수송층을 형성했다.

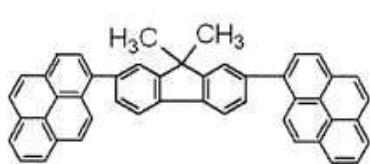


화합물 3-1

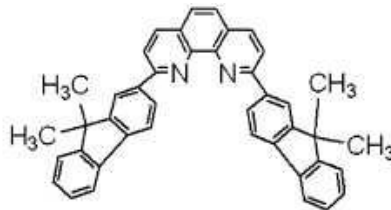
[0167]

[0168] 다음에, 다른 유기층 및 음극을 구성하는 층을 10^{-5} Pa 의 진공 챔버 내에서의 저항 가열에 의한 진공 증착법에 의해 연속적으로 형성했다. 구체적으로는, 우선, 발광층으로서 게스트인 예시 화합물 D-2와 하기에 나타내는 화합물 3-2를 중량 농도비로 해서 5:95가 되도록 공증착했다. 이 때, 발광층의 막두께를 20nm로 했다. 다음에, 전자 수송층으로서 하기에 나타내는 화합물 3-3을 막두께 40nm로 형성했다. 다음에, 금속 전극층(1)으로서 LiF를 막두께 0.5nm로 형성했다. 다음에, 금속 전극층(2)으로서 Al를 막두께 150nm로 형성했다. 여기서, 금속 전극층(1) 및 금속 전극층(2)은 각각 음극으로서 기능한다.

[0168]



화합물 3-2



화합물 3-3

[0169]

[0170] 이상과 같이 해서, 유기 발광 소자를 제작했다.

[0171] 본 실시예에서 제작한 유기 발광 소자에 대해, 6.1V의 인가 전압을 걸었다. 그 결과, 이 소자에 대해 전류 밀도 $18\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 발광 휘도 $1,720\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색 발광이 관측되었다.

[0172] 또, 본 실시예의 유기 발광 소자에 대해 질소 분위기하에서 전류 밀도를 $165\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 유지하면서, 100시간 연속해서 소자를 구동시켰다. 그 결과, 이 소자의 초기 휘도에 비해 100시간 구동 후의 이 소자의 휘도 열화율은 5% 이하 정도로 작았다.

[0173] <실시예 7> [유기 발광 소자의 제작]

[0174] 실시예 6에 있어서, 발광층의 게스트를 예시 화합물 D-31으로 사용해서 전자 수송층의 막두께를 30nm로 변경한 이외는, 실시예 6과 같은 방법에 의해 유기 발광소자를 제작했다.

[0175] 본 실시예에서 제작한 유기 발광 소자에 대해 6.1V의 인가 전압을 걸었다. 그 결과, 이 소자에 대해 전류 밀도 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 발광 휘도 $1,957\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색 발광이 관측되었다.

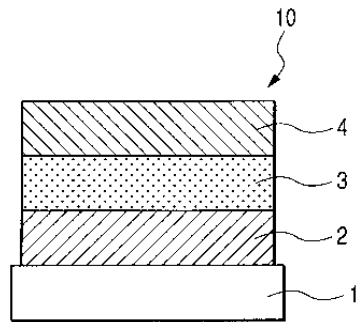
- [0176] 또, 본 실시예의 유기 발광 소자에 대해 질소 분위기하에서 전류 밀도를 $165\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 유지하면서, 100시간 연속해서 소자를 구동시켰다. 그 결과, 이 소자의 초기 휘도에 비해 100시간 구동 후의 이 소자의 휘도 열화율은 1% 이하 정도로 작았다.
- [0177] <실시예 8>
- [0178] 실시예 6에 있어서, 발광층의 게스트를 예시 화합물 D-3으로 사용한 이외는, 실시예 6과 같은 방법에 의해 유기 발광 소자를 제작했다.
- [0179] 본 실시예에서 제작한 유기 발광 소자에 대해 6.1V의 인가 전압을 걸었다. 그 결과, 이 소자에 대해 전류 밀도 $18\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 발광 휘도 $1,421\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색 발광이 관측되었다.
- [0180] 또, 본 실시예의 유기 발광 소자에 대해 질소 분위기하에서 전류 밀도를 $165\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 유지하면서, 100시간 연속해서 소자를 구동시켰다. 그 결과, 이 소자의 초기 휘도에 비해 100시간 구동 후의 이 소자의 휘도 열화율은 8% 이하 정도로 작았다.
- [0181] <실시예 9>
- [0182] 실시예 6에 있어서, 발광층의 게스트를 예시 화합물 D-48으로 사용한 이외는, 실시예 6과 같은 방법에 의해 유기 발광 소자를 제작했다.
- [0183] 본 실시예에서 제작한 유기 발광 소자에 대해 6.1V의 인가 전압을 걸었다. 이 소자에 대해 전류 밀도 $18\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 발광 휘도 $1,205\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색 발광이 관측되었다.
- [0184] 또, 본 실시예의 유기 발광 소자에 대해 질소 분위기하에서 전류 밀도를 $165\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 유지하면서, 100시간 연속해서 소자를 구동시켰다. 그 결과, 이 소자의 초기 휘도에 비해 100시간 구동 후의 이 소자의 휘도 열화율은 8% 이하 정도로 작았다.
- [0185] <실시예 10>
- [0186] 실시예 6에 있어서, 발광층의 게스트를 예시 화합물 D-49로 사용한 이외는, 실시예 6과 같은 방법에 의해 유기 발광 소자를 제작했다.
- [0187] 본 실시예에서 제작한 유기 발광 소자에 대해 6.1V의 인가 전압을 걸었다. 그 결과, 이 소자에 대해 전류 밀도 $18\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 발광 휘도 $1,250\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색 발광이 관측되었다.
- [0188] 또, 본 실시예의 유기 발광 소자에 대해 질소 분위기하에서 전류 밀도를 $165\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 유지하면서, 100시간 연속해서 소자를 구동시켰다. 그 결과, 이 소자의 초기 휘도에 비해 100시간 구동 후의 이 소자의 휘도 열화율은 8% 이하 정도로 작았다.
- [0189] 본 발명을 예시적인 실시형태를 참조하면서 설명했지만, 본 발명은 상기 개시된 예시적인 실시형태로 한정되는 것이 아님을 이해해야 한다. 다음의 청구의 범위는 이러한 변형과 등가의 구성 및 기능을 모두 망라하도록 최광의로 해석되어야 한다.
- [0190] 이 출원은, 전체로서 참조함으로써 본 명세서에 포함되는, 2007년 5월 16일자로 출원된 일본국 특허출원 제 2007-130526호와 2008년 4월 2일자로 출원된 일본국 특허출원 제2008-095673호의 이익을 주장한다.

도면의 간단한 설명

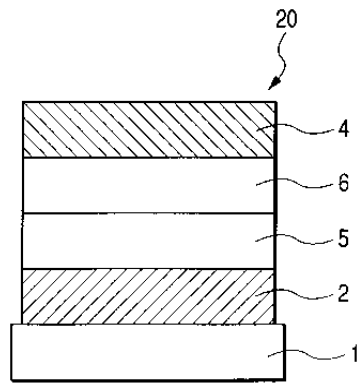
- [0100] 도 1은 본 발명의 제1실시형태에 의한 유기 발광 소자를 나타내는 단면도;
- [0101] 도 2는 본 발명의 제2실시형태에 의한 유기 발광 소자를 나타내는 단면도;
- [0102] 도 3은 본 발명의 제3실시형태에 의한 유기 발광 소자를 나타내는 단면도;
- [0103] 도 4는 본 발명의 제4실시형태에 의한 유기 발광 소자를 나타내는 단면도;
- [0104] 도 5는 본 발명의 제5실시형태에 의한 유기 발광 소자를 나타내는 단면도.

도면

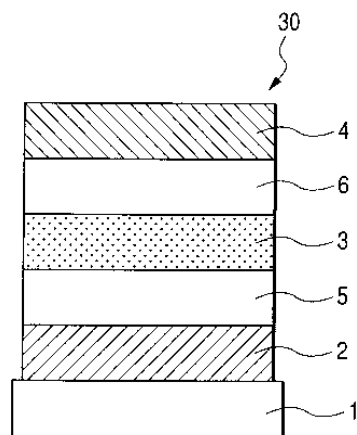
도면1



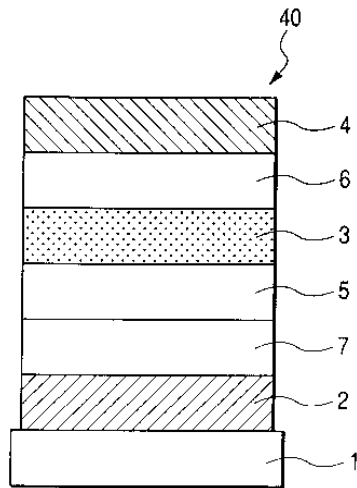
도면2



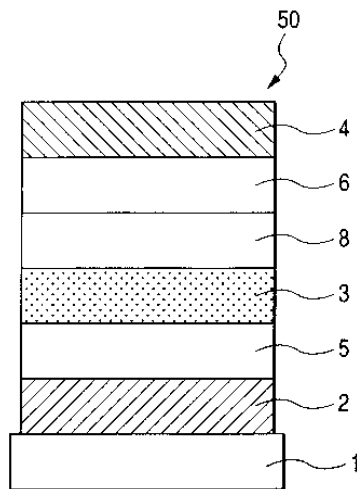
도면3



도면4



도면5



| | | | |
|----------------|---|---------|------------|
| 专利名称(译) | 苯并[a]蒽蒽化合物和使用其的有机发光器件 | | |
| 公开(公告)号 | KR101103225B1 | 公开(公告)日 | 2012-01-05 |
| 申请号 | KR1020097016883 | 申请日 | 2008-05-15 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 佳能株式会社 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 佳能sikki有限公司 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 佳能sikki有限公司 | | |
| [标]发明人 | YAMADA NAOKI 야마다나오키 IGAWA SATOSHI 이가와사토시 HASHIMOTO MASASHI 하시모토마사시 NAKASU MINAKO 나카스미나코 HORIUCHI TAKAYUKI 호리우치다카유키 KAMATANI JUN 가마타니준 OKADA SHINJIRO 오카다신지로 | | |
| 发明人 | 야마다나오키 이가와사토시 하시모토마사시 나카스미나코 호리우치다카유키 가마타니준 오카다신지로 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 C07C13/62 H01L51/50 H05B33/14 | | |
| CPC分类号 | H01L51/5036 C07C13/62 C07C43/215 C07C211/55 C07C211/61 C07D213/38 C07D401/10 C09K11/06 H05B33/14 H01L27/322 C07C2603/18 H01L51/0052 C07C43/21 C07C255/52 C07C2603/40 C07C2603/50 C07C2603/52 C07C2603/60 C07D213/06 C07D239/26 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 H01L51/0054 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L2251/308 | | |
| 代理人(译) | Jangsugil Bakchungbeom | | |
| 优先权 | 2007130526 2007-05-16 JP 2008095673 2008-04-02 JP | | |
| 其他公开文献 | KR1020090122927A | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

提供由下列通式 (I) 表示的苯并蒽蒽化合物：其中R14，R15，R16，R20和R21中的至少一个表示由以下通式 (i) 表示的Rn，并且R11至R22均不为：Rn表示Rn各自表示氢原子，卤素原子等，R11至R22中没有一个表示Rn可以彼此相同或不同；其中R23，

R24, R25, R26和R27各自代表氢原子, 卤素原子等, R23, R24, R25, R26和R27可彼此相同或不同, 条件是, 在R23, R24, R25和R26中至少有一对相邻的取代基, 取代基相互键合形成环. COPYRIGHT KIPO 0026 # WIPO 2010

