



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0126637
(43) 공개일자 2011년11월23일

- (51) Int. Cl.
C07F 5/02 (2006.01) *C07D 207/335* (2006.01)
C07D 403/06 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7019843
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2010년02월25일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2011년08월26일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/001266
 (87) 국제공개번호 WO 2010/098098
 국제공개일자 2010년09월02일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2009-046466 2009년02월27일 일본(JP)

- (71) 출원인
이데미쓰 고산 가부시킴가이사
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고
미쯔이가가꾸가부시킴가이사
 일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1초메 5반 2고
 (72) 발명자
오꾸다, 후미오
 일본 2990293 치바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반지
이께다, 기요시
 일본 2990293 치바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반지
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
박보현, 장수길

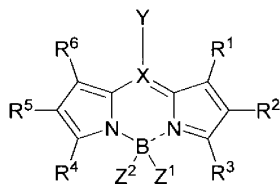
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 피로메텐 붕소 착체 화합물 및 그것을 이용한 유기 전계발광 소자

(57) 요약

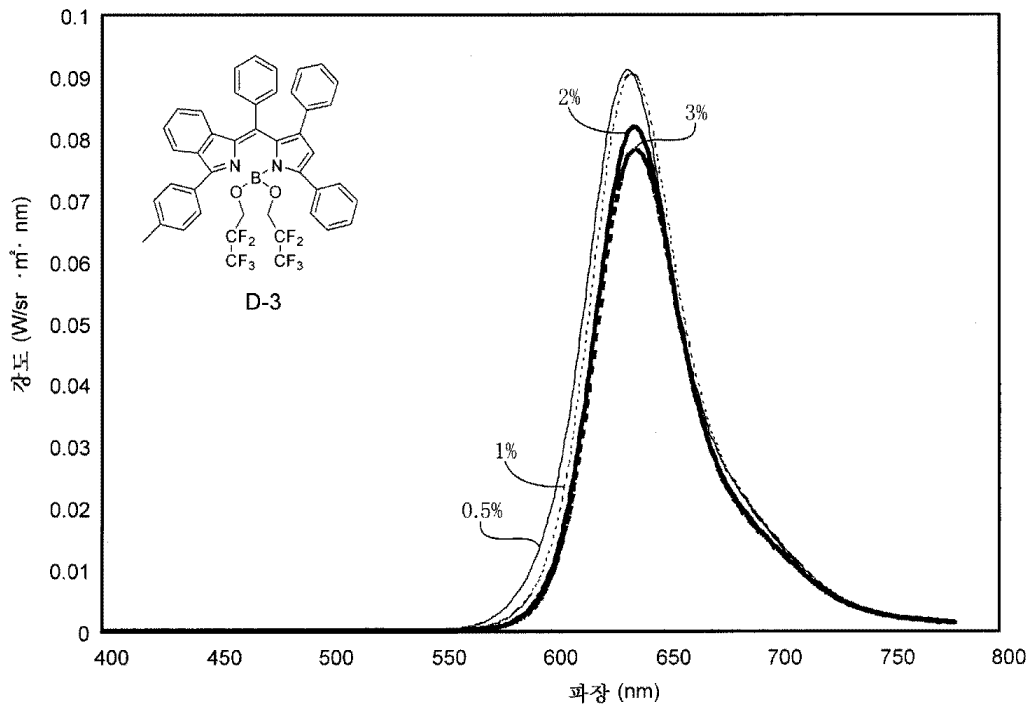
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 피로메텐 붕소 착체 화합물에 관한 것이다.

<화학식 1>



(식 중, Z^1 및 Z^2 는 각각 할로겐 원자, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 아릴옥시기로서, Z^1 및 Z^2 중 적어도 1개는 불소 원자로 치환된 알콕시기, 또는 불소 원자 또는 플루오로 알킬기로 치환된 아릴옥시기이고, Z^1 및 Z^2 로 환 구조를 형성할 수도 있음)

대표도



(72) 발명자

사도, 다카야스

일본 2990293 치바켄 소테가우라시 가미이즈미
1280반지

오찌, 다카히코

일본 2990265 치바켄 소테가우라시 나가우라
580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내

다나베, 요시미즈

일본 2990265 치바켄 소테가우라시 나가우라
580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내

사와노, 분지

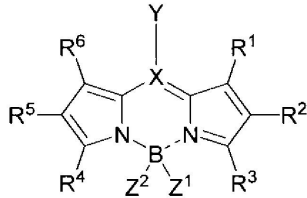
일본 5810034 오사카후 야오시 유게쵸미나미 1쵸메
43반지 야마모토가가꾸가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 피로메텐 붕소 착체 화합물.

<화학식 1>



(식 중,

R^1 내지 R^6 및 Y는 각각 수소 원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 알킬티오기, 치환 또는 비치환의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 아릴티오기, 치환 또는 비치환의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 복소환기, 할로젠 원자, 할로알킬기, 카르복실기, 에스테르기, 카르바모일기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 실릴기 또는 실록사닐기이고,

R^1 내지 R^6 중 서로 인접하는 치환기끼리, 치환 또는 비치환의 축합 방향족환, 또는 치환 또는 비치환의 지방족 환을 형성할 수도 있고,

X는 탄소 원자 또는 질소 원자이고, X가 질소 원자인 경우에는 Y는 존재하지않고,

Z^1 및 Z^2 는 각각 할로젠 원자, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 아릴옥시기로서,

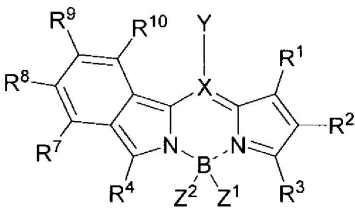
Z^1 및 Z^2 중 적어도 1개는 불소 원자로 치환된 알콕시기, 또는 불소 원자 또는 플루오로알킬기로 치환된 아릴옥시기이고,

Z^1 및 Z^2 로 환 구조를 형성할 수도 있음)

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 화학식 2로 표시되는 피로메텐 붕소 착체 화합물.

<화학식 2>



(식 중,

R^1 내지 R^4 , X, Y, Z^1 및 Z^2 는 화학식 1과 동일하고,

R^7 내지 R^{10} 은 각각 수소 원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 알킬티오기, 치환 또는 비치환의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 아릴티오기, 치환 또는 비치환의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의

치환의 복소환기, 할로젠 원자, 할로알킬기, 카르복실기, 에스테르기, 카르바모일기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 실릴기 또는 실록사닐기이고,

R¹ 내지 R⁴ 및 R⁷ 내지 R¹⁰ 중 서로 인접하는 치환기끼리, 치환 또는 비치환의 축합 방향족환, 또는 치환 또는 비치환의 지방족환을 형성할 수도 있음)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 화학식 1 또는 2에서 X가 탄소이고, Y가 수소인 피로메텐 붕소 착체 화합물.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 화학식 1에서 R¹, R³, R⁴ 및 R⁶이, 또는 상기 화학식 2에서 R¹, R³ 및 R⁴가, 각각 치환 또는 비치환의 아릴기인 피로메텐 붕소 착체 화합물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 1 또는 2에서 Z¹ 및 Z² 중 적어도 1개가 불소 원자로 치환된 알콕시기인 피로메텐 붕소 착체 화합물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 전계발광 소자용의 도펀트인 피로메텐 붕소 착체 화합물.

청구항 7

음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 한층 또는 복수층을 포함하는 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 전계발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층 중 적어도 한층이 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 피로메텐 붕소 착체 화합물을 함유하는 유기 전계발광 소자.

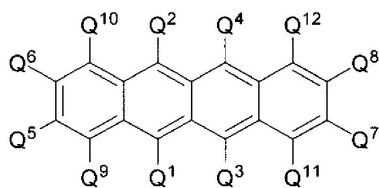
청구항 8

제7항에 있어서, 상기 발광층이 상기 피로메텐 붕소 착체 화합물을 함유하는 유기 전계발광 소자.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 발광층이 하기 화학식 3으로 표시되는 나프타센 유도체를 더 함유하는 유기 전계발광 소자.

<화학식 3>



(식 중,

Q¹ 내지 Q¹²는 각각 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬티오기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴티오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 핵 원자수 5 내지 20의 복소환기임)

청구항 10

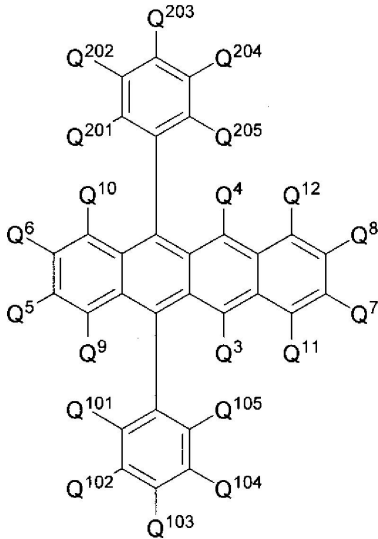
제9항에 있어서, 상기 화학식 3으로 표시되는 나프타센 유도체의 Q¹, Q², Q³ 및 Q⁴ 중 적어도 1개가 아릴기인 유

기 전계발광 소자.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 화학식 3으로 표시되는 나프타센 유도체가 하기 화학식 4로 표시되는 나프타센 유도체인 유기 전계발광 소자.

<화학식 4>



(식 중,

Q^3 내지 Q^{12} 는 화학식 3과 동일하고,

Q^{101} 내지 Q^{105} 및 Q^{201} 내지 Q^{205} 는 각각 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬티오기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴티오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 핵 원자수 5 내지 20의 복소환기이고,

Q^{101} 내지 Q^{105} 및 Q^{201} 내지 Q^{205} 중 서로 인접하는 치환기끼리 환을 형성할 수도 있음)

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 화학식 4로 표시되는 나프타센 유도체의 Q^{101} , Q^{105} , Q^{201} 및 Q^{205} 중 적어도 1개가 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬티오기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴티오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기 또는 치환 또는 비치환의 핵 원자수 5 내지 20의 복소환기인 유기 전계발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 피로메텐 붕소 착체 화합물 및 그것을 이용한 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 물질을 사용한 유기 전계발광 소자(유기 EL 소자)는 고체 발광형의 염가인 대면적 풀 컬러 표시 소자로서의 용도가 유망시되어, 많은 개발이 행해지고 있다. 일반적으로 유기 EL 소자는 발광층 및 해당 발광층을 협지

한 한쌍의 대향 전극으로 구성되어 있다.

- [0003] 상기 대향 전극 사이에 전계가 인가되면, 음극측으로부터 전자가 주입되고, 양극측으로부터 정공이 주입된다. 이 전자가 발광층에서 정공과 재결합하여, 여기 상태를 생성하고, 여기 상태가 기저 상태로 되돌아갈 때에 에너지가 광으로서 방출된다.
- [0004] 종래의 유기 EL 소자는 무기 발광 다이오드에 비해 구동 전압이 높고, 발광 휘도 및 발광 효율도 낮았다. 또한, 특성 열화도 현저히 실용화에는 이르고 있지 않았다. 그러나, 유기 EL 소자를 구성하는 유기 재료가 연구되어 온 결과, 최근의 유기 EL 소자에서는 상기한 과제가 서서히 개량되고 있다.
- [0005] 유기 EL 소자를 구성하는 유기 재료로서, 예를 들면 피로메텐 골격을 갖는 화합물이 검토되어 있다(예를 들면, 특허문헌 1 내지 5). 그러나, 추가적인 발광 효율 등의 개선이 요구되고 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2008/047744호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2005-53900호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 제4000893호
- (특허문헌 0004) 일본 특허 제3853038호
- (특허문헌 0005) 일본 특허 제3129200호

발명의 내용

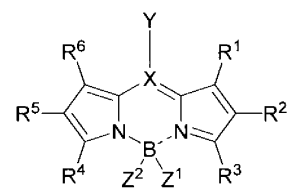
해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 발광 효율이 높고, 색 순도가 우수하고, 발광 수명이 긴 유기 EL 소자를 가능하게 하는 피로메텐 붕소 착체 화합물을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 목적은 도펀트로서 이용한 경우에 도핑 농도를 높이더라도 농도 소광을 일으키기 어려운 피로메텐 붕소 착체 화합물을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 목적은 휘발성이 높고, 증착 온도를 낮게 설정할 수 있고, 장시간 가열하더라도 열 분해하기 어려운 피로메텐 붕소 착체 화합물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명에 따르면, 이하의 피로메텐 붕소 착체 화합물 등이 제공된다.
- [0011] 1. 하기 화학식 1로 표시되는 피로메텐 붕소 착체 화합물.

화학식 1

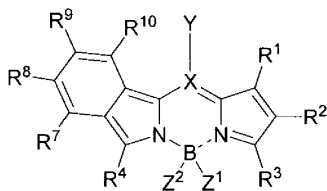


- [0012]
- [0013] (식 중,
- [0014] R¹ 내지 R⁶ 및 Y는 각각 수소 원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 시클로알킬기, 치환 또는

비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 알킬티오기, 치환 또는 비치환의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 아릴티오기, 치환 또는 비치환의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 복소환기, 할로겐 원자, 할로알킬기, 카르복실기, 에스테르기, 카르바모일기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 실릴기 또는 실록사닐기이고,

- [0015] R^1 내지 R^6 중 서로 인접하는 치환기끼리, 치환 또는 비치환의 축합 방향족환, 또는 치환 또는 비치환의 지방족환을 형성할 수도 있고,
- [0016] X는 탄소 원자 또는 질소 원자이고, X가 질소 원자인 경우에는 Y는 존재하지않고,
- [0017] Z^1 및 Z^2 는 각각 할로겐 원자, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 아릴옥시기로서,
- [0018] Z^1 및 Z^2 중 적어도 1개는 불소 원자로 치환된 알콕시기, 또는 불소 원자 또는 플루오로알킬기로 치환된 아릴옥시기이고,
- [0019] Z^1 및 Z^2 로 환 구조를 형성할 수도 있음)
- [0020] 2. 하기 화학식 2로 표시되는 1에 기재된 피로메텐 붕소 착체 화합물.

화학식 2

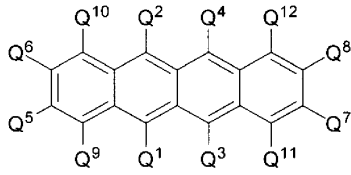


- [0021]
- [0022] (식 중,
- [0023] R^1 내지 R^4 , X, Y, Z^1 및 Z^2 는 화학식 1과 동일하고,
- [0024] R^7 내지 R^{10} 은 각각 수소 원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 알킬티오기, 치환 또는 비치환의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 아릴티오기, 치환 또는 비치환의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 복소환기, 할로겐 원자, 할로알킬기, 카르복실기, 에스테르기, 카르바모일기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 실릴기 또는 실록사닐기이고,
- [0025] R^1 내지 R^4 및 R^7 내지 R^{10} 중 서로 인접하는 치환기끼리, 치환 또는 비치환의 축합 방향족환, 또는 치환 또는 비치환의 지방족환을 형성할 수도 있음)
- [0026] 3. 상기 화학식 1 또는 2에서 X가 탄소이고, Y가 수소인 1 또는 2에 기재된 피로메텐 붕소 착체 화합물.
- [0027] 4. 상기 화학식 1에서 R^1 , R^3 , R^4 및 R^6 이, 또는 상기 화학식 2에서 R^1 , R^3 및 R^4 가, 각각 치환 또는 비치환의 아릴기인 3에 기재된 피로메텐 붕소 착체 화합물.
- [0028] 5. 상기 화학식 1 또는 2에서 Z^1 및 Z^2 중 적어도 1개가 불소 원자로 치환된 알콕시기인 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 피로메텐 붕소 착체 화합물.
- [0029] 6. 유기 전계발광 소자의 도펀트인 1 내지 5 중 어느 한 항에 기재된 피로메텐 붕소 착체 화합물.
- [0030] 7. 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 한층 또는 복수층을 포함하는 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 전계발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층 중 적어도 한층이 1 내지 6 중 어느 한 항에 기재된 피로메텐 붕소 착체 화합물을 함유하는 유기 전계발광 소자.

[0031] 8. 상기 발광층이 상기 피로메텐 붕소 착체 화합물을 함유하는 7에 기재된 유기 전계발광 소자.

[0032] 9. 상기 발광층이 하기 화학식 3으로 표시되는 나프타센 유도체를 더 함유하는 8에 기재된 유기 전계발광 소자.

화학식 3



[0033]

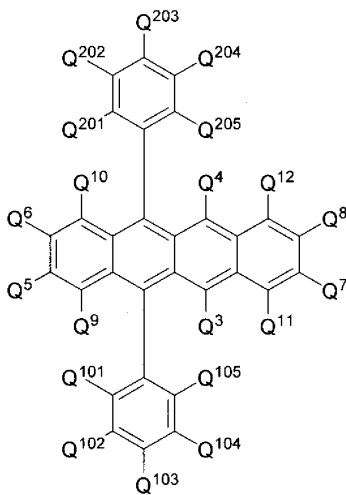
[0034] (식 중,

[0035] Q^1 내지 Q^{12} 는 각각 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬티오기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴티오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 핵 원자수 5 내지 20의 복소환기임)

[0036] 10. 상기 화학식 3으로 표시되는 나프타센 유도체의 Q^1 , Q^2 , Q^3 및 Q^4 중 적어도 1개가 아릴기인 9에 기재된 유기 전계발광 소자.

[0037] 11. 상기 화학식 3으로 표시되는 나프타센 유도체가 하기 화학식 4로 표시되는 나프타센 유도체인 9 또는 10에 기재된 유기 전계발광 소자.

화학식 4



[0038]

[0039] (식 중,

[0040] Q^3 내지 Q^{12} 는 화학식 3과 동일하고,

[0041] Q^{101} 내지 Q^{105} 및 Q^{201} 내지 Q^{205} 는 각각 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬티오기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴티오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 핵 원자수 5 내지 20의 복소환기임)

치환의 핵 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 핵 원자수 5 내지 20의 복소환기이고,

[0042] Q^{101} 내지 Q^{105} 및 Q^{201} 내지 Q^{205} 중 서로 인접하는 치환기끼리 환을 형성할 수도 있음)

[0043] 12. 상기 화학식 4로 표시되는 나프타센 유도체의 Q^{101} , Q^{105} , Q^{201} 및 Q^{205} 중 적어도 1개가 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬티오기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴티오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기 또는 치환 또는 비치환의 핵 원자수 5 내지 20의 복소환기인 11에 기재된 유기 전계발광 소자.

발명의 효과

[0044] 본 발명에 따르면, 발광 효율이 높고, 색 순도가 우수하고, 발광 수명이 긴 유기 EL 소자를 가능하게 하는 피로메텐 붕소 착체 화합물을 제공할 수 있다.

[0045] 본 발명에 따르면, 도펀트로서 이용한 경우에 도핑 농도를 높더라도 농도 소광을 일으키기 어려운 피로메텐 붕소 착체 화합물을 제공할 수 있다.

[0046] 본 발명에 따르면, 휘발성이 높고, 증착 온도를 낮게 설정할 수 있고, 장시간 가열하더라도 열 분해하기 어려운 피로메텐 붕소 착체 화합물을 제공할 수 있다.

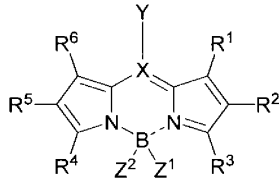
도면의 간단한 설명

- [0047] 도 1은 합성에 1에서 합성한 화합물 D-1의 H-NMR 스펙트럼이다.
- 도 2는 합성에 2에서 합성한 화합물 D-2의 H-NMR 스펙트럼이다.
- 도 3은 합성에 3에서 합성한 화합물 D-3의 H-NMR 스펙트럼이다.
- 도 4는 합성에 4에서 합성한 화합물 D-4의 H-NMR 스펙트럼이다.
- 도 5는 합성에 5에서 합성한 화합물 D-5의 H-NMR 스펙트럼이다.
- 도 6은 합성에 6에서 합성한 화합물 D-6의 H-NMR 스펙트럼이다.
- 도 7은 합성에 7에서 합성한 화합물 D-7의 H-NMR 스펙트럼이다.
- 도 8은 합성에 8에서 합성한 화합물 D-8의 H-NMR 스펙트럼이다.
- 도 9는 합성에 9에서 합성한 화합물 D-9의 H-NMR 스펙트럼이다.
- 도 10은 합성에 10에서 합성한 화합물 D-10의 H-NMR 스펙트럼이다.
- 도 11은 합성에 11에서 합성한 화합물 D-11의 H-NMR 스펙트럼이다.
- 도 12는 합성에 12에서 합성한 화합물 D-12의 H-NMR 스펙트럼이다.
- 도 13은 합성에 13에서 합성한 화합물 D-13의 H-NMR 스펙트럼이다.
- 도 14는 합성에 14에서 합성한 화합물 D-14의 H-NMR 스펙트럼이다.
- 도 15는 합성에 15에서 합성한 화합물 D-15의 H-NMR 스펙트럼이다.
- 도 16은 실시예 3 및 실시예 12 내지 14에서 이용한 화합물 D-3 및, 비교예 3 및 비교예 8 내지 10에서 이용한 화합물 C-3의 도핑 농도와 발광 효율의 관계(도핑 농도 의존성)를 나타낸 도면이다.
- 도 17은 실시예 3 및 실시예 12 내지 14의 유기 EL 소자의 발광 강도와 발광 파장의 관계를 나타낸 도면이다.
- 도 18은 비교예 3 및 비교예 8 내지 10의 유기 EL 소자의 발광 강도와 발광 파장의 관계를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다.

[0049] <화학식 1>



[0050]

[0051] (식 중,

[0052] R¹ 내지 R⁶ 및 Y는 각각 수소 원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 알킬티오기, 치환 또는 비치환의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 아릴티오기, 치환 또는 비치환의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 복소환기, 할로젠 원자, 할로알킬기, 카르복실기, 에스테르기, 카르바모일기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 실릴기 또는 실록사닐기이고,

[0053] R¹ 내지 R⁶ 중 서로 인접하는 치환기끼리, 치환 또는 비치환의 축합 방향족환, 또는 치환 또는 비치환의 지방족 환을 형성할 수도 있고,

[0054] X는 탄소 원자 또는 질소 원자이고, X가 질소 원자인 경우에는 Y는 존재하지않고,

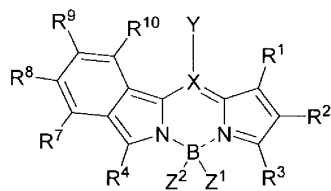
[0055] Z¹ 및 Z²는 각각 할로젠 원자, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 아릴옥시기로서,

[0056] Z¹ 및 Z² 중 적어도 1개는 불소 원자로 치환된 알콕시기, 또는 불소 원자 또는 플루오로알킬기로 치환된 아릴옥시기이고,

[0057] Z¹ 및 Z²로 환 구조를 형성할 수도 있음)

[0058] 상기 화학식 1로 표시되는 피로메텐 붕소 착체 화합물은, 바람직하게는 하기 화학식 2로 표시되는 피로메텐 붕소 착체 화합물이다.

[0059] <화학식 2>



[0060]

[0061] (식 중,

[0062] R¹ 내지 R⁴, X, Y, Z¹ 및 Z²는 화학식 1과 동일하고,

[0063] R⁷ 내지 R¹⁰은 각각 수소 원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 알킬티오기, 치환 또는 비치환의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 아릴티오기, 치환 또는 비치환의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 복소환기, 할로젠 원자, 할로알킬기, 카르복실기, 에스테르기, 카르바모일기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 실릴기 또는 실록사닐기이고,

[0064] R¹ 내지 R⁴ 및 R⁷ 내지 R¹⁰ 중 서로 인접하는 치환기끼리, 치환 또는 비치환의 축합 방향족환, 또는 치환 또는 비치환의 지방족환을 형성할 수도 있음)

[0065] 상기 화학식 1 또는 2에서 X가 탄소이고, Y가 수소인 것이 바람직하다.

[0066] 상기 화학식 1에서 R¹, R³, R⁴ 및 R⁶이, 또는 상기 화학식 2에서 R¹, R³ 및 R⁴가, 각각 치환 또는 비치환의 아릴

기인 것이 바람직하다.

- [0067] 상기 화학식 1 또는 2에서 Z^1 및 Z^2 중 적어도 1개가 불소 원자로 치환된 알콕시기인 것이 바람직하다.
- [0068] R^1 내지 R^{10} 및 Y의 치환 또는 비치환된 알킬기로서는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 불소가 치환된 알킬기로서, 예를 들면 메틸기, 에틸기, t-부틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, s-부틸기, 이소부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 2-시클로펜틸에틸기, 2-시클로헥실에틸기, 4-시클로헥실부틸기, 트리플루오로메틸기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 3,3,4,4,4-펜타플루오로부틸기, 2-트리플루오로메틸-3,3,3-트리플루오로프로필기, 3,3,4,4,5,5,5-헥사플루오로펜틸기 등을 들 수 있다.
- [0069] R^1 내지 R^{10} 및 Y의 치환 또는 비치환된 시클로알킬기로서는 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기로서, 예를 들면 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등을 들 수 있다.
- [0070] R^1 내지 R^{10} , Y, Z^1 및 Z^2 의 치환 또는 비치환된 아릴기로서는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로서, 예를 들면 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타세닐기, 2-나프타세닐기, 3-나프타세닐기, 1-피레닐기, 2-피레닐기, 4-피레닐기, 비페닐-2-일기, 비페닐-3-일기, 비페닐-4-일기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-부틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸비페닐-4-일기, 4"-t-부틸-p-터페닐-4-일, 9,9-디메틸플루오렌-1-일기, 9,9-디메틸플루오렌-2-일기, 9,9-디메틸플루오렌-3-일기, 9,9-디메틸플루오렌-4-일기, 2-메톡시페닐기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 4-메톡시페닐기, 4-플루오로페닐기, 4-페톡시페닐기, 2,6-디메톡시페닐기, 2-트리플루오로메틸페닐기, 2,4-디메틸페닐기 등을 들 수 있다.
- [0071] R^1 내지 R^{10} , Y, Z^1 및 Z^2 의 치환 또는 비치환된 알콕시기로서는 총 탄소수 1 내지 20의 알콕시기로서, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기, n-펜틸옥시기, n-헥실옥시기, n-헵틸옥시기, n-옥틸옥시기 등을 들 수 있다.
- [0072] R^1 내지 R^{10} 및 Y의 치환 또는 비치환된 알킬티오기로서는 총 탄소수 1 내지 20의 알킬티오기로서, 예를 들면 메틸티오기, 에틸티오기, 1-프로필티오기, 2-프로필티오기, 1-부틸티오기, 2-부틸티오기, sec-부틸티오기, tert-부틸티오기, n-펜틸티오기, n-헥실티오기, n-옥틸티오기, n-데실티오기, n-도데실티오기, 2-에틸헥실티오기, 3,7-디메틸옥틸티오기, 시클로프로필티오기, 시클로펜틸티오기, 시클로헥실티오기, 1-아다만틸티오기, 2-아다만틸티오기, 노르보르닐티오기, 트리플루오로메틸티오기 등을 들 수 있다.
- [0073] R^1 내지 R^{10} , Y, Z^1 및 Z^2 의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기로서는 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로서, 예를 들면 페녹시기, 메틸페녹시기, 디메틸페녹시기, 에틸페녹시기, 트리메틸페녹시기, 프로필페녹시기, 테트라메틸페녹시기, 디에틸페녹시기, 부틸페녹시기, 1-나프틸옥시기, 옥시인다닐기, 옥시인테닐기 등을 들 수 있다.
- [0074] R^1 내지 R^{10} 및 Y의 치환 또는 비치환된 아릴티오기로서는 총 탄소수 6 내지 30의 아릴티오기로서, 예를 들면 페닐티오기, 벤질티오기, 메틸페닐티오기, 디메틸페닐티오기, 에틸페닐티오기, 트리메틸페닐티오기, 프로필페닐티오기, 테트라메틸페닐티오기, 디에틸페닐티오기, 부틸페닐티오기, 나프틸티오기, 인데닐티오기, 인다닐티오기 등을 들 수 있다.
- [0075] R^1 내지 R^{10} 및 Y의 치환 또는 비치환된 알케닐기로서는, 예를 들면 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥타디에닐기, 헥세닐기, 헥사디에닐기, 헵테닐기, 옥테닐기, 옥타디에닐기, 2-에틸헥세닐기, 데세닐기 등을 들 수 있다.
- [0076] R^1 내지 R^{10} 및 Y의 치환 또는 비치환된 아르알킬기로서는, 예를 들면 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기, 페닐부틸기, 인데닐메틸기, 인다닐메틸기, 나프틸메틸기 등을 들 수 있다.
- [0077] R^1 내지 R^{10} 및 Y의 치환 또는 비치환된 복소환기로서는, 예를 들면 이미다졸, 벤조이미다졸, 피롤, 푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 옥사디아졸린, 인돌린, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 벤조퀴논, 피랄로진, 이미다졸리딘, 피페리딘, 디벤조푸란, 벤조푸란, 디벤조티오펜 등의 잔기를 들 수 있다.

[0078] R^1 내지 R^{10} 및 Y의 할로젠 원자의 구체예로서는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다. 화합물의 안정성에서, 불소 원자가 바람직하다.

[0079] R^1 내지 R^{10} 및 Y의 실릴기로서는 총 탄소수 3 내지 18의 트리알킬실릴기, 총 탄소수 3 내지 18의 트리알콕시실릴기, 총 탄소수 18 내지 30의 트리아릴실릴기, 예를 들면 트리메틸실릴기, 트리메톡시실릴기, 트리에틸실릴기, 트리에톡시실릴기, 클로로디메틸실릴기, 트리아이소프로필실릴기, 트리아이소프로폭시실릴기 등을 들 수 있다.

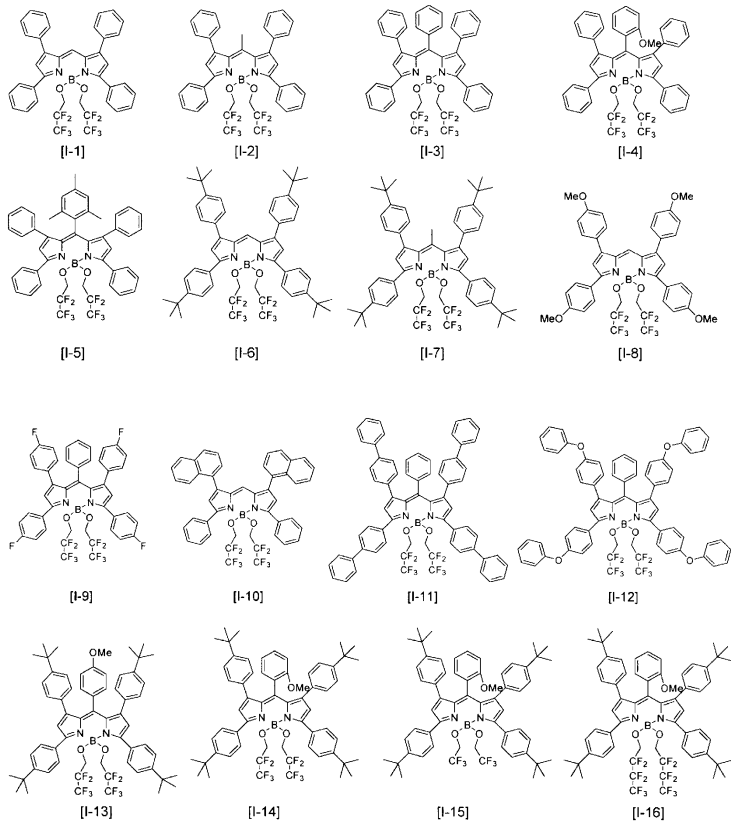
[0080] 상기한 기가 치환기를 갖는 경우, 해당 치환기로서는 상술한 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 카르복실기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기 또는 히드록실기를 들 수 있다.

[0081] Z^1 및 Z^2 의 불소 원자로 치환된 알콕시기로서는, 예를 들면 2,2,2-트리플루오로에톡시기, 2,2-디플루오로에톡시기, 2,2,3,3,3-펜타플루오로-1-프로폭시기, 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로폭시기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로폭시기, 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로-1-부틸옥시기, 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-부틸옥시기, 노나플루오로터서리부틸옥시기, 2,2,3,3,4,4,5,5,5-노나플루오로펜타옥시기, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-운데카플루오로헥사옥시기, 2,3-비스(트리플루오로메틸)-2,3-부탄디옥시기, 1,1,2-테트라(트리플루오로메틸)에틸렌글리콜시기, 4,4,5,5,6,6,6-헵타플루오로헥산-1,2-디옥시기, 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-트리데카플루오로노난-1,2-디옥시기 등을 들 수 있다.

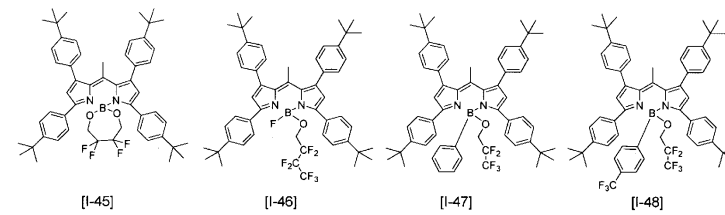
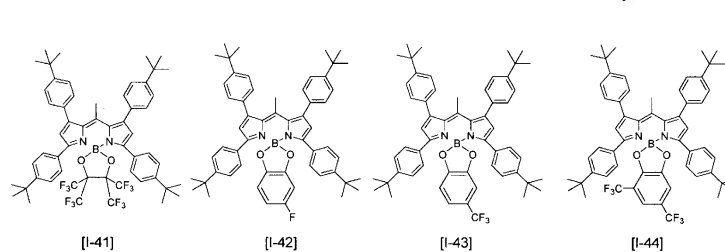
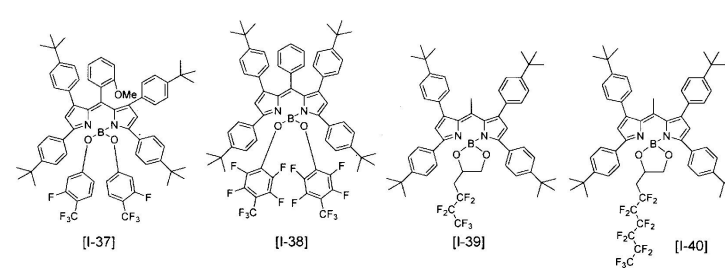
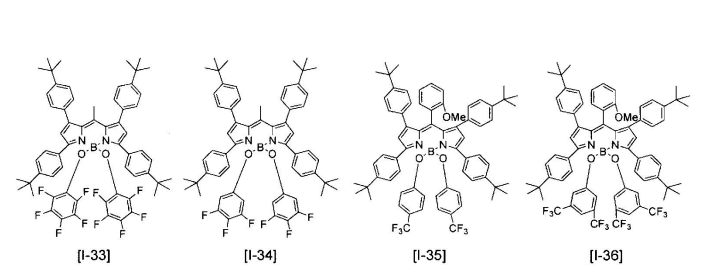
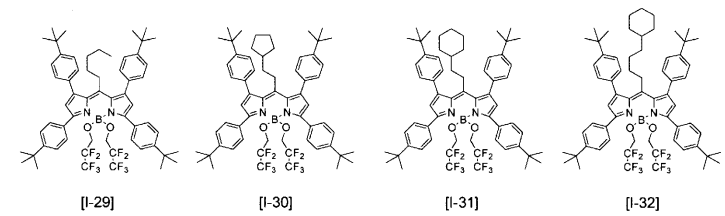
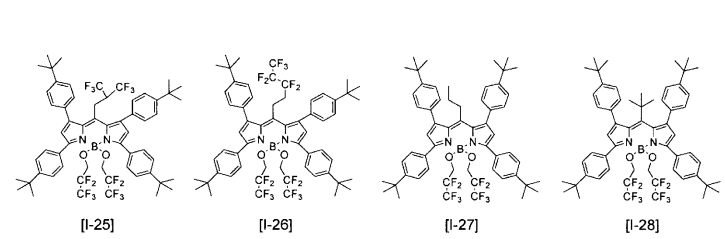
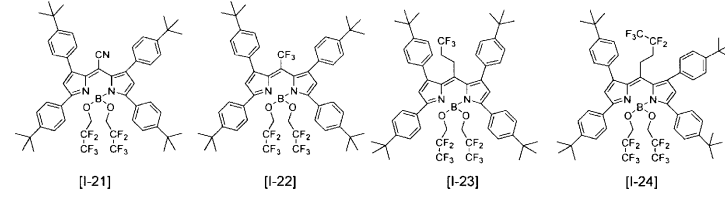
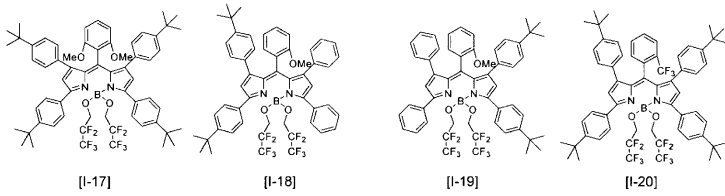
[0082] Z^1 및 Z^2 의 불소 원자 또는 플루오로알킬기로 치환된 아릴옥시기로서는, 예를 들면 펜타플루오로페녹시기, 3,4,5-트리플루오로페녹시기, 4-트리플루오로메틸페녹시기, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페녹시기, 3-플루오로-4-트리플루오로메틸페녹시기, 2,3,5,6-테트라플루오로-4-트리플루오로메틸페녹시기, 4-플루오로카테콜레이트기, 4-트리플루오로메틸카테콜레이트기, 3,5-비스(트리플루오로메틸)카테콜레이트기 등을 들 수 있다.

[0083] 본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물의 구체예를 이하에 나타내었다.

[0084] 또한, 이하의 구체예는 피로메텐 붕소 착체 화합물의 배위 결합은 생략하였다.



[0086]

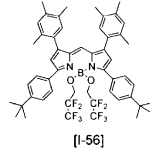
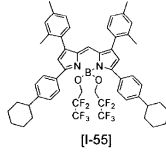
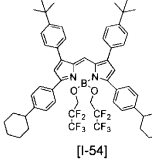
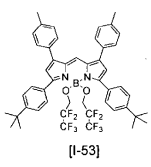
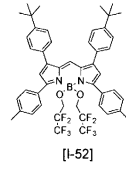
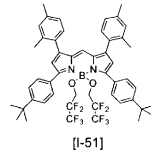
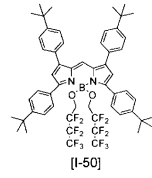
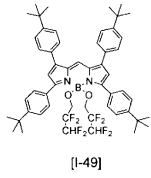


[0087]

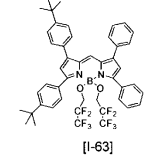
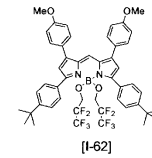
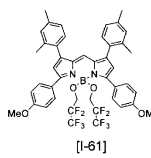
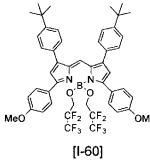
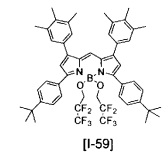
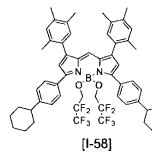
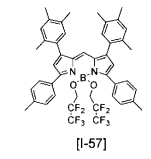
[0088]

[0089]

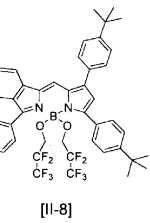
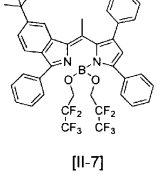
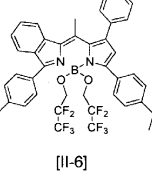
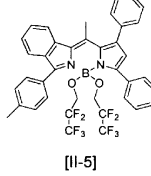
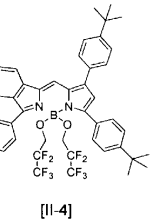
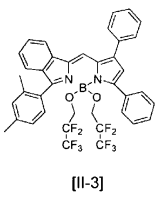
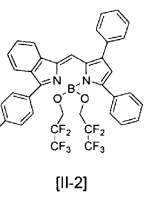
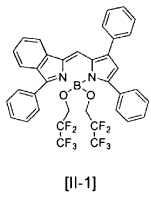
[0090]



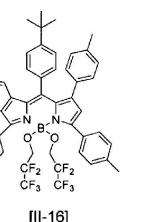
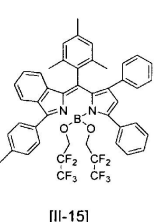
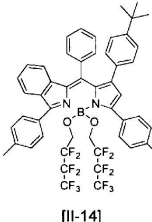
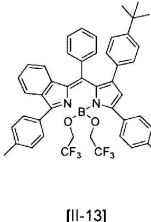
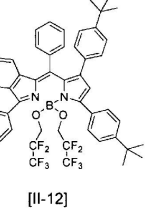
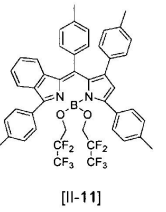
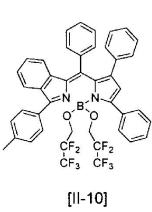
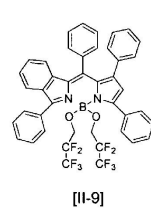
[0091]



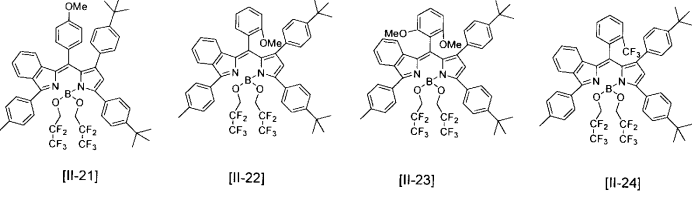
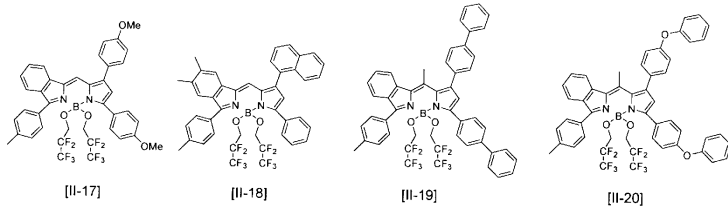
[0092]



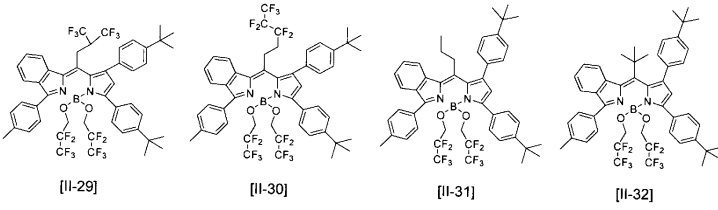
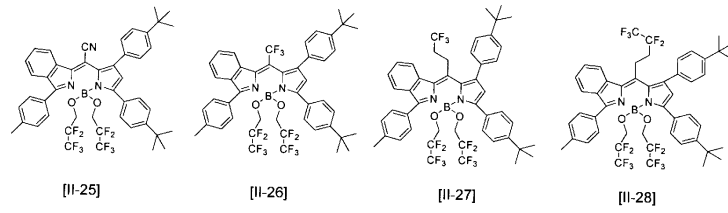
[0093]



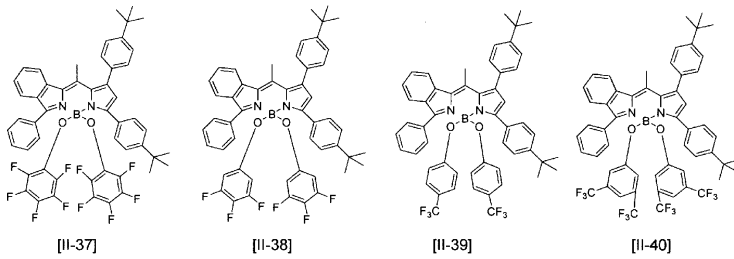
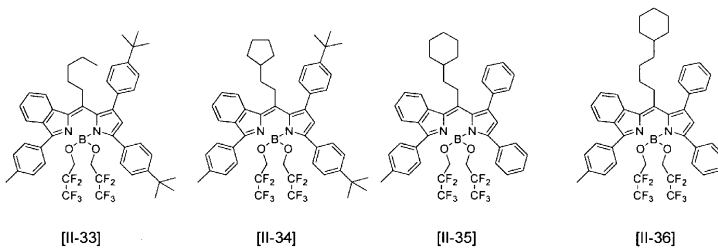
[0094]



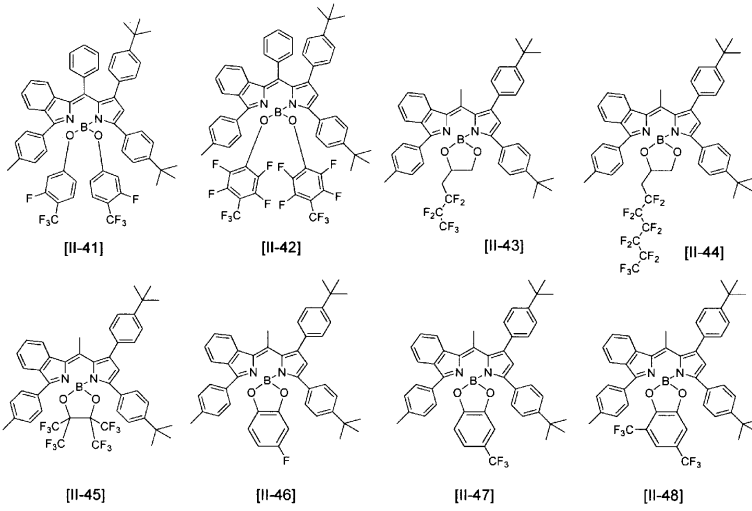
[0095]



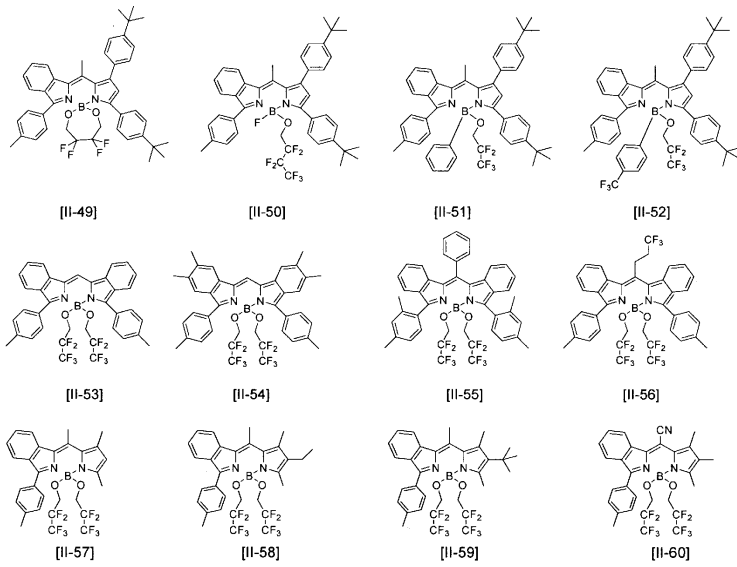
[0096]



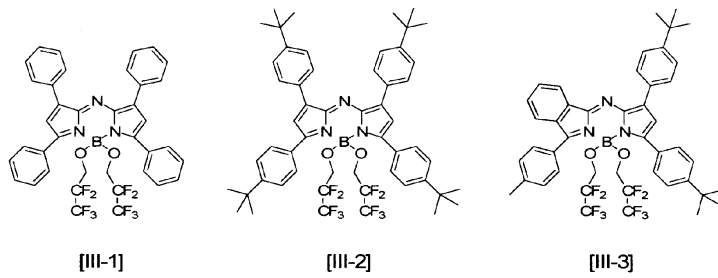
[0097]



[0098]



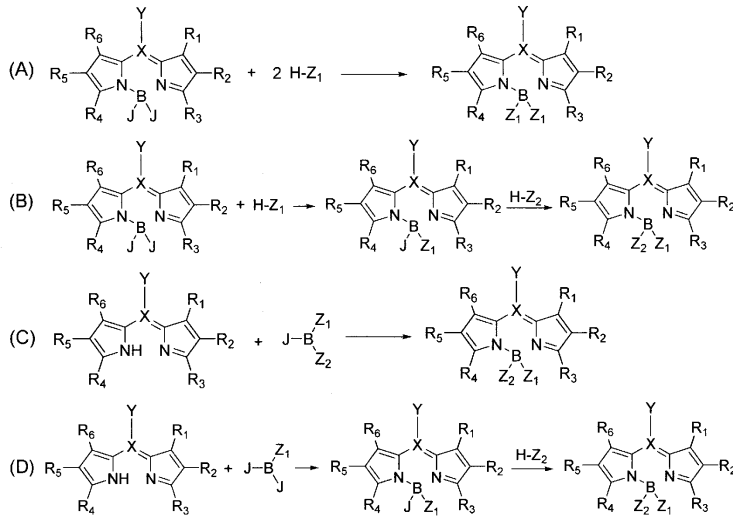
[0099]



[0100]

[0101] 본 발명의 화학식 1 또는 2로 표시되는 피로메텐 붕소 착체 화합물(이하, 단순히 본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물이라고 하는 경우가 있음)의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 공지된 방법으로 제조할 수 있다.

[0102] 본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물은, 예를 들면 이하에 나타낸 바와 같이 기지의 피로메텐 붕소 착체의 붕소상의 치환기를 변환하는 (A) 및 (B)의 방법, 피로메텐 배위자에 미리 치환기를 도입한 붕소를 배위시키는 방법 (C), 또는 이들을 양쪽 조합한 방법 (D)에 따라서 제조할 수 있다.



[0103]

[0104] 상기 합성 경로 (A) 내지 (D)에 있어서, J는 할로젠 원자를 나타낸다.

[0105] J의 할로젠 원자는 바람직하게는 염소, 브롬 또는 불소이다.

[0106] 상기 합성 경로 (A) 내지 (D)에 있어서, 반응을 용이하게 진행시키기 위해서, 각종 첨가제를 이용하는 것도 가능하다.

[0107] 상기 첨가제로서는, 예를 들면 염화알루미늄 등의 루이스산 촉매, 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민 등의 염기성 촉매, 치환기 Z의 알칼리 금속염, 알칼리토류 금속염 등이 적절하게 이용된다.

[0108] 상기 합성 경로 (A) 내지 (D)의 반응 용매에 대해서는, 반응 원료 화합물을 용해하고 반응을 저해하지 않는 용매이면 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄 등의 염소계 탄화수소 용매; 디에틸에테르, 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄, 1,4-디옥산 등의 에테르 용매; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소 용매 등을 들 수 있다. 또한, 반응 온도에 대해서는 반응 원료 화합물의 용해성이나 반응성에 따라서 실온으로부터 이용하는 용매의 비점까지의 범위에서 적절하게 선택할 수 있다.

[0109] 본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물은, 바람직하게는 유기 EL 소자용 재료로서 이용하고, 보다 바람직하게는 발광층의 도펀트로서 이용한다. 본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물을 이용함으로써, 고발광 효율로 긴 수명인 적색 유기 EL 소자가 얻어진다.

[0110] 또한, 본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물을 도펀트로서 이용하는 경우에 있어서, 본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물은 그의 도핑 농도가 높은 경우라도, 농도 소광을 일으키기 어렵게 할 수 있다.

[0111] 본 발명의 유기 EL 소자는 한쌍의 전극에 적어도 발광층을 포함하는 1층 또는 복수층을 포함하는 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 EL 소자에 있어서, 유기 박막층 중 적어도 1층이 본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물을 포함한다.

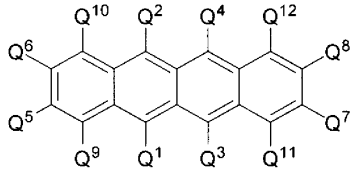
[0112] 상기 유기 박막층은 1층의 본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물, 또는 2층 이상의 본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0113] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 바람직하게는 발광층이 본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물을 포함한다. 본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물을 발광층의 호스트 재료로서 이용할 수도 있지만, 바람직하게는 발광층의 도펀트로서 이용한다.

[0114] 본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물은 발광 효율이나 스펙트럼 형상에 대한 도핑 농도 의존성은 작다. 본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물의 도핑 농도는, 바람직하게는 20 중량% 이하이고, 보다 바람직하게는 5 중량% 이하이다.

[0115] 본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물을 발광층에 이용하는 경우에 있어서, 해당 발광층은 바람직하게는 하기 화학식 3으로 표시되는 나프타센 유도체를 추가로 포함한다. 하기 화학식 3으로 표시되는 나프타센 유도체는 호스트 재료로서 기능할 수 있다.

[0116] <화학식 3>



[0117]

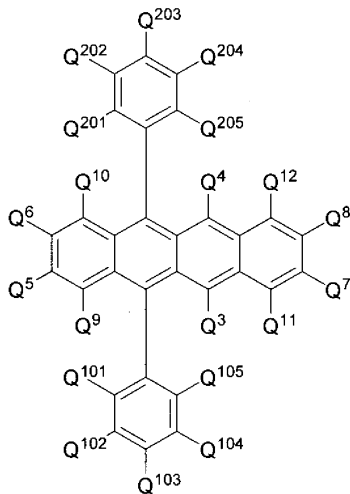
[0118] (식 중,

[0119] Q^1 내지 Q^{12} 는 각각 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬티오기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴티오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 핵 원자수 5 내지 20의 복소환기임)

[0120] 상기 화학식 3으로 표시되는 나프타센 유도체는, 바람직하게는 Q^1 , Q^2 , Q^3 및 Q^4 중 적어도 1개가 아릴기이다.

[0121] 상기 화학식 3으로 표시되는 나프타센 유도체는, 바람직하게는 하기 화학식 4로 표시되는 나프타센 유도체이다.

[0122] <화학식 4>



[0123]

[0124] (식 중,

[0125] Q^3 내지 Q^{12} 는 화학식 3과 동일하고,

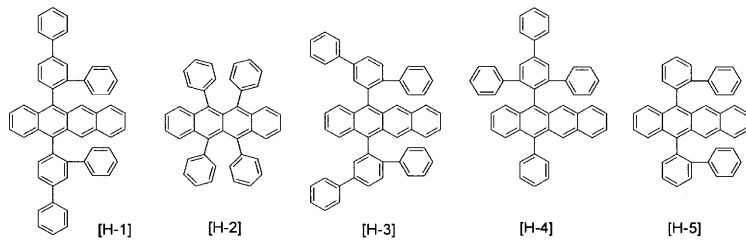
[0126] Q^{101} 내지 Q^{105} 및 Q^{201} 내지 Q^{205} 는 각각 수소 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬티오기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴티오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 핵 원자수 5 내지 20의 복소환기이고,

[0127] Q^{101} 내지 Q^{105} 및 Q^{201} 내지 Q^{205} 중 서로 인접하는 치환기끼리 환을 형성할 수도 있음)

[0128] 상기 화학식 4로 표시되는 나프타센 유도체는, 바람직하게는 Q^{101} , Q^{105} , Q^{201} 및 Q^{205} 중 적어도 1개가 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬티오기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 20의 아릴티오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, 또는 치환 또는

비치환의 핵 원자수 5 내지 20의 복소환기이다.

[0129] 화학식 3 또는 4로 표시되는 나프타센 유도체(이하, 본 발명의 나프타센 유도체라고 하는 경우가 있음)의 구체 예는 이하와 같다.



[0130] 유기 박막층이 복수층인 본 발명의 유기 EL 소자로서는 (양극/정공 주입층/발광층/음극), (양극/발광층/전자 주입층/음극), (양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극) 등의 구성으로 적층한 소자를 들 수 있다.

[0132] 복수층의 유기 박막층에는 필요에 따라서, 본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물 이외에 공지된 발광 재료, 도펀트, 정공 주입 재료 및 전자 주입 재료를 사용할 수도 있다.

[0133] 유기 EL 소자는 유기 박막층을 복수층으로 함으로써, 켄칭에 의한 휘도나 수명의 저하를 막을 수 있다. 또한, 이용하는 도펀트에 따라, 발광 휘도나 발광 효율의 향상, 적색이나 청색의 발광을 얻을 수도 있다.

[0134] 유기 박막층인 정공 주입층, 발광층 및 전자 주입층은 각각 2층 이상 형성할 수도 있다.

[0135] 예를 들면 정공 주입층이 2층 이상인 경우, 전극으로부터 정공을 주입하는 층을 정공 주입층, 정공 주입층으로부터 정공을 수취하여 발광층까지 정공을 수송하는 층을 정공 수송층이라고 부른다. 마찬가지로, 전자 주입층이 2층 이상인 경우, 전극으로부터 전자를 주입하는 층을 전자 주입층, 전자 주입층으로부터 전자를 수취하여 발광층까지 전자를 수송하는 층을 전자 수송층이라고 부른다.

[0136] 이들 각 층은 재료의 에너지 준위, 내열성, 유기층 또는 금속 전극과의 밀착성 등의 각 요인에 의해 선택되어 사용된다.

[0137] 본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물과 같이 발광층에 사용할 수 있는 본 발명의 나프타센 유도체 이외의 호스트 재료 또는 도펀트로서는, 예를 들면 나프탈렌, 페난트렌, 루브렌, 안트라센, 테트라센, 피렌, 페릴렌, 크리센, 데카시클렌, 코로넨, 테트라페닐시클로펜타디엔, 펜타페닐시클로펜타디엔, 플루오렌, 스피로플루오렌, 9,10-디페닐안트라센, 9,10-비스(페닐에티닐)안트라센, 1,4-비스(9'-에티닐안트라세닐)벤젠 등의 축합 다환 방향족 화합물 및 이들의 유도체; 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스-(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)-4-(페닐페놀리네이트)알루미늄 등의 유기 금속 착체; 트리알릴아민 유도체, 스티릴아민 유도체, 스티벤 유도체, 쿠마린 유도체, 피란 유도체, 옥사존 유도체, 벤조티아졸 유도체, 벤조옥사졸 유도체, 벤조이미다졸 유도체, 피라진 유도체, 신남산에스테르 유도체, 디케토피롤로피롤 유도체, 아크리돈 유도체, 퀴나크리돈 유도체 등을 들 수 있다.

[0138] 정공 주입 재료는, 바람직하게는 정공을 수송하는 능력을 갖고, 양극으로부터의 정공 주입 효과, 발광층 또는 발광 재료에 대하여 우수한 정공 주입 효과를 갖고, 발광층에서 생성된 여기자의 전자 주입층 또는 전자 주입 재료로의 이동을 방지하고, 박막 형성 능력이 우수한 화합물이다.

[0139] 정공 주입 재료의 구체예로서는 프탈로시아닌 유도체, 나프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체, 옥사졸, 옥사디아졸, 트리아졸, 이미다졸, 이미다졸론, 이미다졸티온, 피라졸린, 피라졸론, 테트라히드로이미다졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 히드라존, 아실히드라존, 폴리알릴알칸, 스티벤, 부타디엔, 벤지딘형 트리페닐아민, 스티릴아민형 트리페닐아민, 디아민형 트리페닐아민 등과, 이들의 유도체, 및 폴리비닐카르바졸, 폴리실란, 도전성 고분자 등의 고분자 재료를 들 수 있다.

[0140] 상기 정공 주입 재료에 전자 수용 물질을 첨가함으로써 증감시킬 수도 있다.

[0141] 본 발명의 유기 EL 소자에 이용하는 정공 주입 재료는, 바람직하게는 방향족 3급 아민 유도체 및 프탈로시아닌 유도체이다.

[0142] 상기 방향족 3급 아민 유도체로서는, 예를 들면 트리페닐아민, 트리톨릴아민, 톨릴디페닐아민, N,N'-디페닐-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민, N,N,N',N'-(4-메틸페닐)-1,1'-페닐-4,4'-디아민, N,N,N',N'-

(4-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-1,1'-비페닐-4,4'-디아민, N,N'-(메틸페닐)-N,N'-(4-n-부틸페닐)-페난트렌-9,10-디아민, N,N-비스(4-디-4-톨릴아미노페닐)-4-페닐-시클로hexan, 및 이들 방향족 3급 아민 골격을 갖는 올리고머 또는 중합체를 들 수 있다.

[0143] 상기 프탈로시아닌(Pc) 유도체로서는, 예를 들면 H₂Pc, CuPc, CoPc, NiPc, ZnPc, PdPc, FePc, MnPc, ClAlPc, ClGaPc, ClInPc, ClSnPc, Cl₂SiPc, (HO)AlPc, (HO)GaPc, VOPc, TiOPc, MoOPc, GaPc-O-GaPc 등의 프탈로시아닌 유도체 및 나프탈로시아닌 유도체를 들 수 있다.

[0144] 본 발명의 유기 EL 소자는, 바람직하게는 발광층과 양극 사이에, 상기 방향족 3급 아민 유도체 및/또는 프탈로시아닌 유도체를 함유하는 층인 정공 수송층 또는 정공 주입층을 형성한다.

[0145] 전자 주입 재료는, 바람직하게는 전자를 수송하는 능력을 갖고, 음극으로부터의 전자 주입 효과, 발광층 또는 발광 재료에 대하여 우수한 전자 주입 효과를 갖고, 발광층에서 생성된 여기자의 정공 주입층으로의 이동을 방지하고, 박막 형성 능력이 우수한 화합물이다.

[0146] 전자 주입 재료의 구체예로서는 플루오레논, 안트라퀴노디메탄, 디페노퀴논, 티오피란디옥시드, 옥사졸, 옥사디아졸, 트리아졸, 이미다졸, 페틸렌테트라카르복실산, 플루오레닐리덴메탄, 안트라퀴노디메탄, 안트론 등과 이들의 유도체를 들 수 있다.

[0147] 상기 전자 주입 재료에 전자 공여성 물질을 첨가함으로써 증감시킬 수도 있다.

[0148] 본 발명의 유기 EL 소자에 이용하는 전자 주입 재료는, 바람직하게는 금속 착체 화합물 및 질소 함유 5원환 유도체이다.

[0149] 상기 금속 착체 화합물로서는, 예를 들면 8-히드록시퀴놀리네이트리튬, 비스(8-히드록시퀴놀리네이트)아연, 비스(8-히드록시퀴놀리네이트)구리, 비스(8-히드록시퀴놀리네이트)망간, 트리스(8-히드록시퀴놀리네이트)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-히드록시퀴놀리네이트)알루미늄, 트리스(8-히드록시퀴놀리네이트)갈륨, 비스(10-히드록시벤조[h]퀴놀리네이트)베릴륨, 비스(10-히드록시벤조[h]퀴놀리네이트)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)클로로갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(o-크레졸레이트)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(1-나프톨레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(2-나프톨레이트)갈륨 등을 들 수 있다.

[0150] 상기 질소 함유 5원 유도체는, 바람직하게는 옥사졸, 티아졸, 옥사디아졸, 티아디아졸 또는 트리아졸 유도체이다.

[0151] 상기 질소 함유 5원 유도체의 구체예로서는 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-옥사졸, 디메틸POPOP, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-티아졸, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4"-비페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐옥사디아졸릴)]벤젠, 1,4-비스[2-(5-페닐옥사디아졸릴)-4-tert-부틸벤젠], 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4"-비페닐)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-티아디아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐티아디아졸릴)]벤젠, 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4"-비페닐)-1,3,4-트리아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-트리아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐트리아졸릴)]벤젠 등을 들 수 있다.

[0152] 본 발명의 유기 EL 소자의 발광층은 화학식 1로 표시되는 피로메텐 붕소 착체 화합물 이외에, 발광 재료, 도펀트, 정공 주입 재료 및 전자 주입 재료 중 적어도 1개를 포함할 수도 있다. 또한, 본 발명의 유기 EL 소자의 온도, 습도, 분위기 등에 대한 안정성의 향상을 위해, 소자 표면에 보호층을 설치하거나, 실리콘 오일, 수지 등에 의해 소자 전체를 보호할 수도 있다.

[0153] 본 발명의 유기 EL 소자의 양극에 사용되는 도전성 재료로서는 4 eV보다 큰 일함수를 갖는 도전성 재료가 적합하다.

[0154] 상기 도전성 재료로서는 탄소, 알루미늄, 마나듐, 철, 코발트, 니켈, 텅스텐, 은, 금, 백금, 팔라듐 등 및 이들의 합금, ITO 기판 또는 NESA 기판에 사용되는 산화주석, 산화인듐 등의 산화 금속, 폴리티오펜, 폴리피롤 등의 유기 도전성 수지를 들 수 있다.

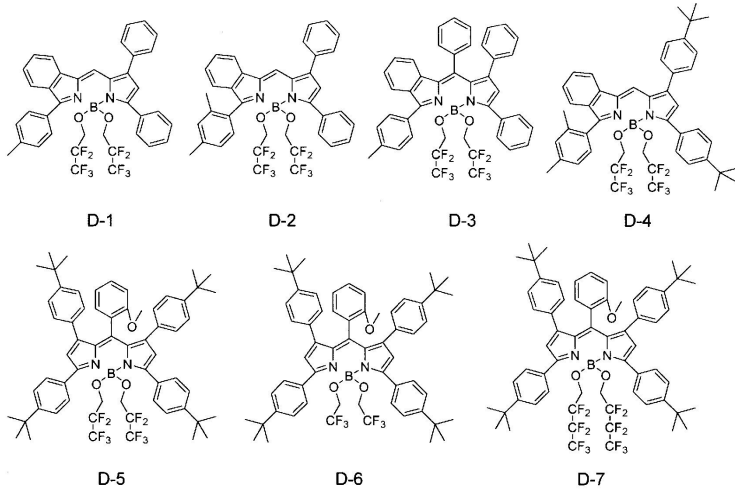
[0155] 본 발명의 유기 EL 소자의 음극에 사용되는 도전성 재료로서는 4 eV보다 작은 일함수를 갖는 도전성 재료가 적합하다.

[0156] 상기 도전성 재료로서는 마그네슘, 칼슘, 주석, 납, 티타늄, 이트륨, 리튬, 루테튬, 망간, 알루미늄, 불화리튬 등 및 이들의 합금을 들 수 있다.

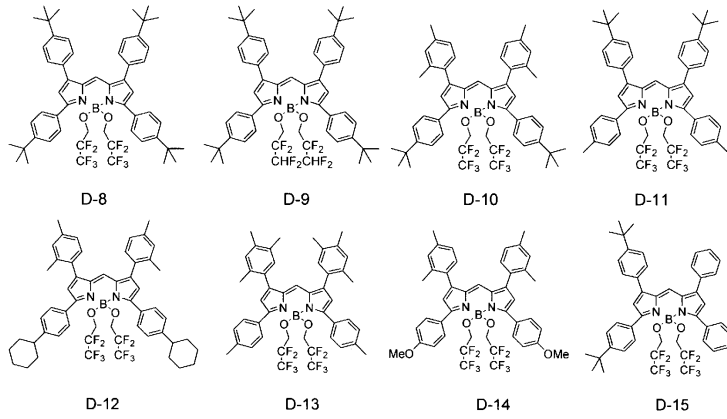
- [0157] 상기 합금으로서는 마그네슘/은, 마그네슘/인듐, 리튬/알루미늄 등을 들 수 있다. 합금의 비율은 증착원의 온도, 분위기, 진공도 등에 의해 제어되어, 적절한 비율로 선택된다.
- [0158] 양극 및 음극은 필요가 있으면 2층 이상의 적층체일 수도 있다.
- [0159] 효율 좋게 발광시키기 위해서, 본 발명의 유기 EL 소자는 소자의 적어도 한쪽면이 소자의 발광 파장 영역에서 충분히 투명한 것이 바람직하다. 또한, 기관도 투명한 것이 바람직하다.
- [0160] 전극은 상기한 도전성 재료를 사용하여, 증착이나 스퍼터링 등의 방법으로 소정의 투광성이 확보되는 투명 전극이 되도록 설정할 수 있다. 발광면의 전극은 광 투과율을 10% 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0161] 기관은 기계적·열적 강도 및 투명성을 갖는 기관이면 한정되지 않는다.
- [0162] 기관으로서, 예를 들면 유리 기관 또는 투명성 수지 필름을 사용할 수 있다.
- [0163] 상기 투명성 수지 필름으로서, 폴리에틸렌, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리염화비닐, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 나일론, 폴리에테르에테르케톤, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 폴리비닐플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리이미드, 폴리프로필렌 등을 들 수 있다.
- [0164] 본 발명의 유기 EL 소자의 각 층의 형성은 진공 증착, 스퍼터링, 플라즈마, 이온 플레이팅 등의 건식 성막법, 및 스핀 코팅, 디핑, 플로우 코팅 등의 습식 성막법 중 어느 방법을 적용할 수 있다.
- [0165] 특히, 본 발명의 피로메텐 봉소 착체 화합물은 휘발성이 높고, 증착 온도를 낮게 설정할 수 있기 때문에, 장시간 가열한 경우라도 열 분해되기 어렵게 할 수 있다.
- [0166] 예를 들면 습식 성막법의 경우, 각 층을 형성하는 재료를 각종 용매에 용해 또는 분산시킨 용액 또는 분산액을 이용함으로써 박막을 형성할 수 있다.
- [0167] 상기 용매는 용질이 양호하게 용해 또는 분산되는 용제이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 n-데칸, 시클로hex산, 에틸시클로hex산, 데칼린, 비시클로hex산 등의 알칸류, 톨루엔, 크실렌, 메틸실렌, 시클로hex실벤젠, 테트라린 등의 방향족 탄화수소류, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠 등의 할로겐화 방향족 탄화수소류, 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 아니솔, 페넨톨, 2-메톡시톨루엔, 3-메톡시톨루엔, 4-메톡시톨루엔, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔, 디페닐에테르 등의 방향족 에테르류, 아세트산페닐, 프로피온산페닐, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산에틸, 벤조산프로필, 벤조산n-부틸 등의 방향족 에스테르류, 시클로hex산, 시클로옥타논, 펜론 등의 지환족 케톤류, 시클로hex산올, 시클로옥타논 등의 지환족 알코올류, 메틸에틸케톤, 디부틸케톤 등의 지방족 케톤류, 부탄올, hex산올 등의 지방족 알코올류, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 등의 지방족 에테르류 등을 들 수 있다.
- [0168] 각 층의 막 두께는 특별히 한정되지 않으며, 적절한 막 두께로 설정할 수 있다. 막 두께는, 통상 5 nm 내지 10 μm 의 범위이고, 바람직하게는 10 nm 내지 0.2 μm 의 범위이다.
- [0169] 또한, 막 두께가 너무 두꺼운 경우, 일정한 광 출력을 얻기 위해서 큰 인가 전압이 필요하게 되어, 효율이 나빠지게 될 우려가 있다. 한편, 막 두께가 너무 얇은 경우, 편광 등이 발생하여, 전계를 인가하더라도 충분한 발광 휘도가 얻어지지 않을 우려가 있다.
- [0170] 어느 쪽의 유기 박막층에 있어서도, 성막성 향상, 막의 편광 방지 등을 위해 적절한 수지나 첨가제를 사용할 수도 있다.
- [0171] 사용 가능한 수지로서는 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리우레탄, 폴리술폰, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 셀룰로오스 등의 절연성 수지 및 이들의 공중합체, 폴리-N-비닐카르바졸, 폴리실란 등의 광 도전성 수지, 폴리티오펜, 폴리피롤 등의 도전성 수지를 들 수 있다. 또한, 첨가제로서는 산화 방지제, 자외선 흡수제, 가소제 등을 들 수 있다.
- [0172] <실시예>
- [0173] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0174]

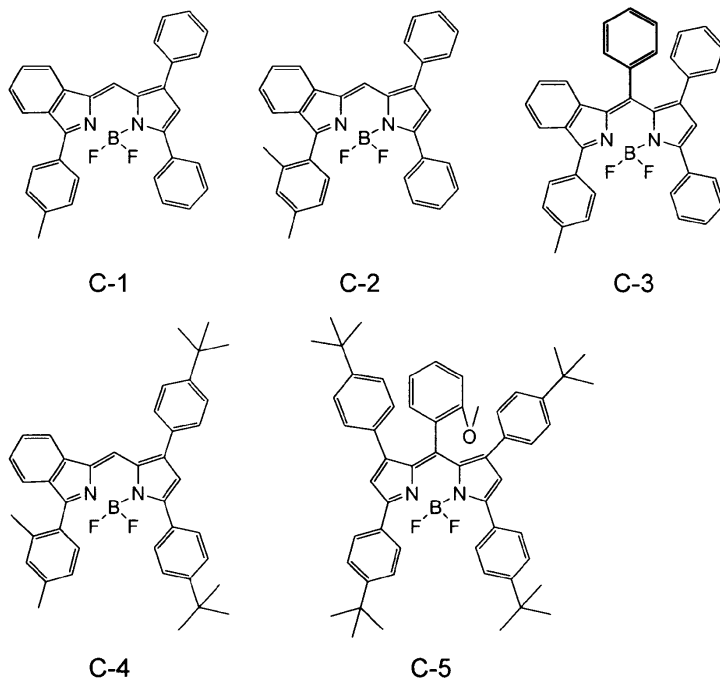
실시에 및 비교예에서 사용한 도펀트 D-1 내지 D-15 및 그의 중간체 화합물이고 비교예 화합물이기도 한 C-1 내지 C-15, 호스트 화합물 H-1 내지 H-5, 정공 주입 재료 HI, 정공 수송 재료 HT, 및 전자 수송 재료 ET의 구조식을 이하에 나타내었다.



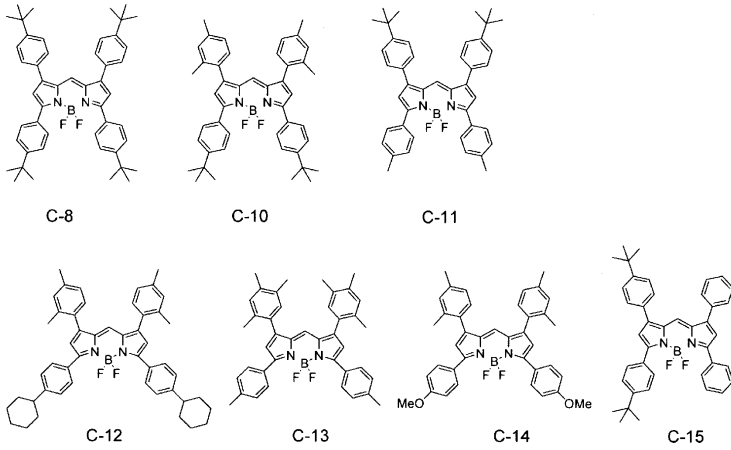
[0175]



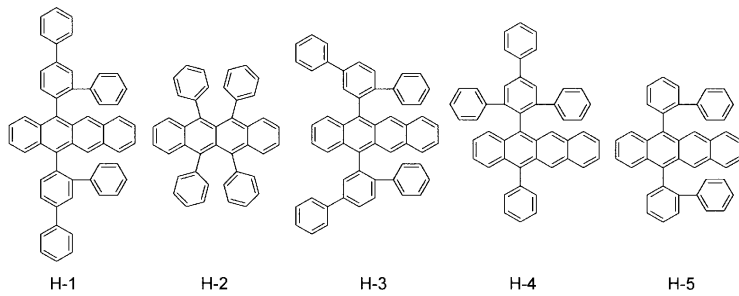
[0176]



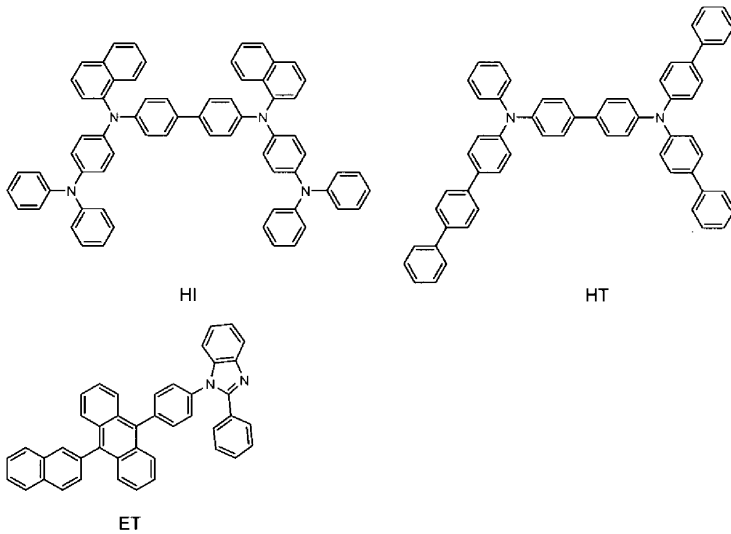
[0177]



[0178]



[0179]



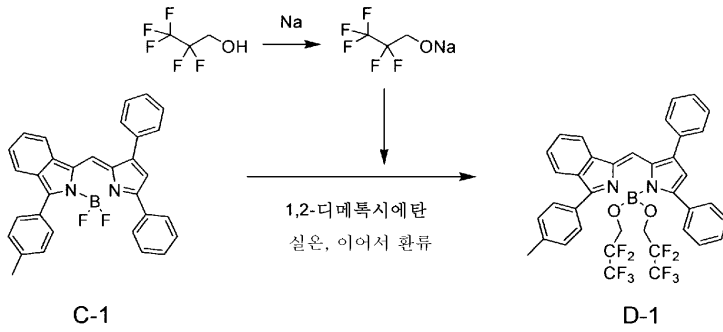
[0180]

[0181] 합성예 1

[0182] [화합물 D-1의 합성]

[0183] 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로판올 15 g(100 mmol)을 1,2-디메톡시에탄 20 mL에서 희석하고, 금속 나트륨 0.46 g(20 mmol)을 소량씩 가하여 반응시켜, 나트륨염 용액을 제조하였다.

[0184] 1,2-디메톡시에탄 60 mL 중에, 기지의 방법으로 합성한 화합물 C-1 0.97 g(2.0 mmol)을 용해시키고, 제조한 나트륨염 용액을 실온에서 서서히 첨가하였다. 그 후 서서히 승온하고, 가열 환류하 12시간 반응시켰다. 실온으로 냉각한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 잔사에 염화메틸렌 50 mL를 가하여 용해하고, 수세, 건조, 농축한 후, 재차 용매를 감압 증류 제거하였다. 잔사를 실리카 겔 크로마토그래피에 의해서 정제하여, 적자색 분말 0.80 g을 얻었다. H-NMR 스펙트럼(도 1) 및 FD-MS 스펙트럼(분자 이온 m/Z=744)으로부터, 얻어진 적자색 분말이 화합물 D-1인 것을 확인하였다.



[0185]

[0186] 합성예 2

[0187] [화합물 D-2의 합성]

[0188] 화합물 C-1 대신에 기지의 방법으로 합성한 화합물 C-2를 이용한 것 이외에는 합성예 1과 동일하게 하여 화합물 D-2를 합성하였다.

[0189] 얻어진 화합물 D-2는 H-NMR 스펙트럼(도 2) 및 FD-MS 스펙트럼(분자 이온 m/Z=758)에 의해, 그의 구조를 확인하였다.

[0190] 합성예 3

[0191] [화합물 D-3의 합성]

[0192] 화합물 C-1 대신에 기지의 방법으로 합성한 화합물 C-3을 이용한 것 이외에는 합성예 1과 동일하게 하여 화합물 D-3을 합성하였다.

[0193] 얻어진 화합물 D-3은 H-NMR 스펙트럼(도 3) 및 FD-MS 스펙트럼(분자 이온 m/Z=820)에 의해, 그의 구조를 확인하였다.

[0194] 합성예 4

[0195] [화합물 D-4의 합성]

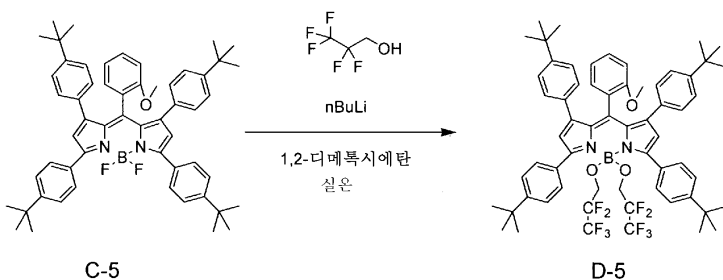
[0196] 화합물 C-1 대신에 기지의 방법으로 합성한 화합물 C-4를 이용한 것 이외에는 합성예 1과 동일하게 하여 화합물 D-4를 합성하였다.

[0197] 얻어진 화합물 D-4는 H-NMR 스펙트럼(도 4) 및 FD-MS 스펙트럼(분자 이온 m/Z=870)에 의해, 그의 구조를 확인하였다.

[0198] 합성예 5

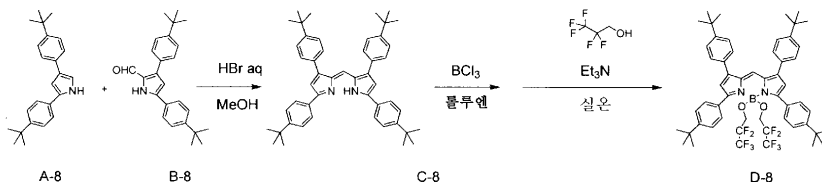
[0199] [화합물 D-5의 합성]

[0200] 1,2-디메톡시에탄 60 mL 중에, 기지의 방법으로 합성한 화합물 C-5 1.24 g(1.5 mmol), 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로판올 9 g(60 mmol)을 용해시켰다. 그 중에 노르말부틸리튬의 1.6M 헥산 용액 20 mL를 실온에서 서서히 첨가하고, 추가로 실온에서 5시간 반응시켰다. 용매를 감압 증류 제거하였다. 잔사에 염화메틸렌 50 mL를 가하여 용해하고, 수세, 건조, 농축한 후, 재차 용매를 감압 증류 제거하였다. 잔사를 실리카 겔 크로마토그래피에 의해서 정제하여, 적자색 분말 0.93 g을 얻었다. H-NMR 스펙트럼(도 5) 및 FD-MS 스펙트럼(분자 이온 m/Z=1086)으로부터, 얻어진 적자색 분말이 화합물 D-5인 것을 확인하였다.



[0201]

- [0202] 합성예 6
- [0203] [화합물 D-6의 합성]
- [0204] 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로판올 대신에, 2,2,2-트리플루오로에탄올을 이용한 것 이외에는 합성예 5와 동일하게 하여 화합물 D-6을 합성하였다.
- [0205] 얻어진 화합물 D-6은 H-NMR 스펙트럼(도 6) 및 FD-MS 스펙트럼(분자 이온 m/Z=986)에 의해, 그의 구조를 확인하였다.
- [0206] 합성예 7
- [0207] [화합물 D-7의 합성]
- [0208] 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로판올 대신에, 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부탄올을 이용한 것 이외에는 합성예 5와 동일하게 하여 화합물 D-7을 합성하였다.
- [0209] 얻어진 화합물 D-7은 H-NMR 스펙트럼(도 7) 및 FD-MS 스펙트럼(분자 이온 m/Z=1187)에 의해, 그의 구조를 확인하였다.
- [0210] 합성예 8
- [0211] [화합물 D-8의 합성]
- [0212] 2,4-비스(4-터셔리부틸페닐)피롤(A-8) 5.0 g(15 mmol)과 2-포르밀-3,5-비스(4-터셔리부틸페닐)피롤(B-8) 5.4 g(15 mmol)을 메탄올 150 mL에 용해하고, 48% 브롬화수소수 3 mL를 가하고 50 내지 55 °C에서 3시간 교반하였다.
- [0213] 반응액에 톨루엔 500 mL과 온수 500 mL를 가하고 교반한 후 톨루엔층을 분취하고, 1% 탄산수소나트륨수 200 mL, 이어서 온수 200 mL로 세정 후 증발기로 감압 농축하였다. 잔사에 메탄올 50 mL를 가하고, 환류하 30분 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 발생한 고체를 여과하고, 메탄올 20 mL로 2회 세정 후 건조하여, 피로메텐 중간체 C-8(수량 9.8 g)을 얻었다.
- [0214] 다음으로, 질소 분위기하, 피로메텐 중간체 C-8(3.36 g, 5 mmol)을 톨루엔 250 mL에 용해하고, 교반하 1 mmol/L 트리클로로붕소디클로로메탄 용액(20 mL, 20 mmol)을 가하고 실온에서 1시간 교반하였다. 그 후 70 °C 까지 승온하고 2시간 교반한 후, 실온까지 냉각하고, 트리에틸아민(7.57 g, 75 mmol)을 적하하고, 추가로 30분 교반하였다. 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로판올 11.25 g(75 mmol)의 톨루엔 10 mL 용액을 실온에서 가하고, 1시간 교반하였다.
- [0215] 온수 250 mL를 가하고 톨루엔층을 분취하고, 추가로 온수 250 mL로 2회 세정 후, 증발기로 감압 농축하였다. 잔사를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제(용출 용매: 톨루엔/헥산=1/1) 후, 얻어진 분획을 증발기에서 농축하고, 메탄올 50 mL를 가하고, 환류하 30분 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 여과하고, 메탄올 20 mL로 2회 세정 후 건조하여, 적자색 분말 3.4 g을 얻었다.
- [0216] H-NMR 스펙트럼(도 8) 및 FD-MS 스펙트럼(분자 이온 m/Z=980)으로부터, 얻어진 적자색 분말이 화합물 D-8인 것을 확인하였다.



- [0217] 합성예 9
- [0218] [화합물 D-9의 합성]
- [0219] 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로판올 대신에, 2,2,3,3-테트라플루오로프로판올(화합물 C-9)을 이용한 것 이외에는 합성예 8과 동일하게 하여 화합물 D-9를 합성하였다.
- [0220] 얻어진 화합물 D-9는 H-NMR 스펙트럼(도 9) 및 FD-MS 스펙트럼(분자 이온 m/Z=944)에 의해, 그의 구조를 확인하였다.
- [0221]

였다.

[0222] 합성예 10

[0223] [화합물 D-10의 합성]

[0224] 2-(2,4-디메틸페닐)-4-(4-터셔리부틸페닐)피롤(A-10) 3.88 g(12.8 mmol)과 2-포르밀-3-(2,4-디메틸페닐)-5-(4-터셔리부틸페닐)피롤 4.24 g(12.8 mmol)(B-10)을 디클로로에탄(130 mL)에 용해하고, 옥시염화인 1.44 mL(15.4 mmol)를 실온에서 천천히 적하하였다. 그 후 3시간 가열 환류하였다.

[0225] 반응액에 10 중량% 아세트산나트륨 수용액 200 mL를 가하고, 염화메틸렌을 이용하여 유기층을 분리 추출하였다. 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 증발기로 감압 농축하여, 적자색 고체를 얻었다.

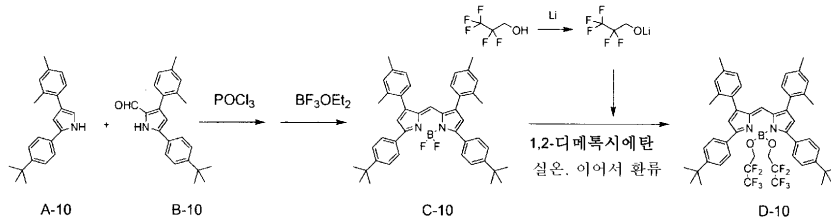
[0226] 얻어진 고체를 무수 톨루엔 200 mL에 녹이고, 실온에서 트리에틸아민 8.3 mL(60 mmol), 이어서 트리플루오로보소·디에틸에테르 착체 5 mL(18 mmol)를 가하고 80 °C로 가열하고, 2시간 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 반응액에 포화탄산수소나트륨물을 가하고 유기층을 분리하였다. 유기층을 증발기로 농축하고, 얻어진 잔사를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피(용출 용매; 헥산/염화메틸렌=3/1)로 정제하여, 피로메텐디플루오로보소 착체 C-10의 적자색 분말 7.54 g을 얻었다.

[0227] 아르곤 분위기하, 30 중량% 리튬 분산액 0.75 g(30 mmol)에 무수 1,2-디메톡시에탄(DME)(150 mL)을 가하고 교반하고, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로판올 9 g(60 mmol)을 천천히 가하였다. 이 때, 반응계 내는 50 °C 부근까지 상승하였다. 또한 30분 교반한 후, 피로메텐디플루오로보소 착체 C-10의 분말 1.99 g(3.0 mmol)을 조금씩 첨가하고, 그 후 3시간 가열 환류하였다.

[0228] 반응 용액을 실온까지 냉각 후, 플래시 칼럼(용출 용매: 염화메틸렌)에 통과시켰다.

[0229] 얻어진 용액을 증발기로 농축 건조시키고, 얻어진 잔사를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피(용출 용매: 헥산→헥산/염화메틸렌=10/1 내지 7/1)로 정제하여, 적자색 고체 2.53 g을 얻었다.

[0230] H-NMR 스펙트럼(도 10) 및 FD-MS 스펙트럼(분자 이온 m/Z=924)으로부터, 얻어진 적자색 분말이 화합물 D-10인 것을 확인하였다.



[0231]

[0232] 합성예 11

[0233] [화합물 D-11의 합성]

[0234] 출발 원료로서 2-(4-메틸페닐)-4-(4-터셔리부틸페닐)피롤과 2-포르밀-3-(4-터셔리부틸페닐)-5-(4-메틸페닐)피롤(화합물 C-11)을 이용한 것 이외에는 합성예 10과 동일하게 하여 화합물 D-11을 합성하였다.

[0235] 얻어진 화합물 D-11은 H-NMR 스펙트럼(도 11) 및 FD-MS 스펙트럼(분자 이온 m/Z=896)에 의해, 그의 구조를 확인하였다.

[0236] 합성예 12

[0237] [화합물 D-12의 합성]

[0238] 출발 원료로서 2-(4-시클로헥실페닐)-4-(2,4-디메틸페닐)피롤과 2-포르밀-3-(2,4-디메틸페닐)-5-(4-시클로헥실페닐)피롤(화합물 C-12)을 이용한 것 이외에는 합성예 10과 동일하게 하여 화합물 D-12를 합성하였다.

[0239] 얻어진 화합물 D-12는 H-NMR 스펙트럼(도 12) 및 FD-MS 스펙트럼(분자 이온 m/Z=976)에 의해, 그의 구조를 확인하였다.

[0240] 합성예 13

- [0241] [화합물 D-13의 합성]
- [0242] 출발 원료로서 2-(4-메틸페닐)-4-(2,4,5-트리메틸페닐)피롤과 2-포르밀-3-(2,4,5-트리메틸페닐)-5-(4-메틸페닐)피롤(화합물 C-13)을 이용한 것 이외에는 합성에 10과 동일하게 하여 화합물 D-13을 합성하였다.
- [0243] 얻어진 화합물 D-13은 H-NMR 스펙트럼(도 13) 및 FD-MS 스펙트럼(분자 이온 m/Z=868)에 의해, 그의 구조를 확인하였다.
- [0244] 합성에 14
- [0245] [화합물 D-14의 합성]
- [0246] 출발 원료로서 2-(4-메톡시페닐)-4-(2,4-디메틸페닐)피롤과 2-포르밀-3-(2,4-디메틸페닐)-5-(4-메톡시페닐)피롤(화합물 C-14)을 이용한 것 이외에는 합성에 10과 동일하게 하여 화합물 D-14를 합성하였다.
- [0247] 얻어진 화합물 D-14는 H-NMR 스펙트럼(도 14) 및 FD-MS 스펙트럼(분자 이온 m/Z=872)에 의해, 그의 구조를 확인하였다.
- [0248] 합성에 15
- [0249] [화합물 D-15의 합성]
- [0250] 출발 원료로서 2,4-비스(4-터셔리부틸페닐)피롤과 2-포르밀-3,5-디페닐피롤(화합물 C-15)을 이용한 것 이외에는 합성에 10과 동일하게 하여 화합물 D-15를 합성하였다.
- [0251] 얻어진 화합물 D-15는 H-NMR 스펙트럼(도 15) 및 FD-MS 스펙트럼(분자 이온 m/Z=868)에 의해, 그의 구조를 확인하였다.
- [0252] [피로메텐 붕소 착체 화합물의 평가]
- [0253] 합성한 화합물 D-1 내지 D-15의 승화 온도, 열 분해성 및 증착 온도를 이하의 방법으로 각각 평가하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0254] (1) 승화 온도
- [0255] 합성한 화합물을 진공도 1×10^{-3} Pa 이하에서, 가열로의 온도를 150 °C로부터 10 °C씩 올려, 화합물이 승화하여 저온측이 승화되기 시작한 온도에서부터 추가로 약 20 °C 상승시켜 고정하였다. 이 때의 온도를 화합물의 승화 온도로 하였다.
- [0256] (2) 열 분해성
- [0257] 승화 정제 후(승화 온도 측정 후)의 화합물의 HPLC 순도를 측정하고, 승화 정제 전과 비교하여 1% 이상 순도가 저하된 경우, 열 분해가 발생했다고 평가하였다.
- [0258] (3) 증착 온도
- [0259] 합성한 화합물을 폴리브덴계 보트(용량 0.2 mL)에 충전하고, 간극에 열전대를 삽입하여 보트 내의 온도를 측정하였다. 진공도 1×10^{-4} Pa 이하에서, 증착막의 퇴적 속도가 0.03 Å/S일 때의 온도를 화합물의 증착 온도로 하였다.

표 1

화합물	승화 온도 [°C]	열 분해 (순도 저하)	증착 온도 [°C]
D-1	210	없음	206
D-2	230	없음	214
D-3	230	없음	225
D-4	230	없음	199
D-5	270	없음	233
D-6	270	없음	258
D-7	270	없음	249
D-8	280	없음	270
D-9	280	없음	260
D-10	270	없음	245
D-11	250	없음	260
D-12	260	없음	255
D-13	250	없음	190
D-14	260	없음	250
D-15	250	없음	235
C-1	240	없음	255
C-2	260	없음	298
C-3	280	없음	215
C-4	270	있음	-
C-5	320	없음	308
C-8	340	없음	330
C-10	290	없음	255
C-11	280	없음	270
C-12	290	없음	270
C-13	270	없음	220
C-14	290	없음	280
C-15	270	없음	255

[0260]

[0261] 실시예 1

[0262] 25 mm×75 mm×1.1 mm 크기의 유리 기판 상에, 막 두께 130 nm의 인듐주석 산화물을 포함하는 투명 전극을 설치하였다. 이 투명 전극은 양극으로서 기능한다. 계속해서, 이 유리 기판에 자외선 및 오존을 조사하고 세정한 후, 진공 증착 장치에 이 기판을 설치하였다.

[0263] 정공 주입층으로서 화합물 HI를 60 nm의 두께로 증착한 후, 그 위에 정공 수송층으로서 화합물 HT를 10 nm의 두께로 증착하였다. 이어서, 호스트 재료인 화합물 H-1과, 도펀트인 화합물 D-1을 발광층 중의 도펀트의 함유량이 1 중량%가 되도록 동시 증착하여, 두께 40 nm의 발광층을 형성하였다.

[0264] 이 발광층 상에, 전자 수송층으로서 화합물 ET를 30 nm의 두께로 증착하였다.

[0265] 다음으로, 불화리튬을 1 nm의 두께로 증착하고, 이어서 알루미늄을 150 nm의 두께로 증착하여, 유기 EL 소자를 제작하였다. 또한, 이 알루미늄/불화리튬은 음극으로서 기능한다.

[0266] 얻어진 유기 EL 소자에 대해서, 전류 밀도 J 10 mA/cm²에서의 구동시의 소자 성능(발광 휘도 L, CIE 색도, 발광 효율 L/J, 외부 양자 효율 ϕ_{ex} , 발광 극대 파장 λ_p 및 반값폭 FWHM)을 평가하였다. 결과를 표 2에

나타내었다.

[0267] 실시예 2 내지 11 및 비교예 1 내지 7

[0268] 화합물 H-1 및 화합물 D-1 대신에, 표 2에 나타내는 호스트 재료 및 도펀트를 이용하여 발광층을 형성한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하고, 평가하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

	호스트	도펀트	L [cd/m ²]	CIE _x	CIE _y	L/J [cd/A]	φ _{ex} [%]	λ _p [nm]	FWHM [nm]
실시예1	H-1	D-1	462	0.70	0.30	4.6	8.4	645	42
비교예1	H-1	C-1	284	0.70	0.30	2.8	5.3	643	49
실시예2	H-1	D-2	1058	0.66	0.34	10.6	8.4	624	55
비교예2	H-1	C-2	573	0.68	0.32	5.7	5.7	624	48
실시예3	H-1	D-3	719	0.69	0.31	7.2	8.8	636	47
비교예3	H-1	C-3	480	0.69	0.31	4.8	6.4	634	59
실시예4	H-2	D-3	548	0.69	0.31	5.5	6.5	635	46
비교예4	H-2	C-3	369	0.69	0.31	3.7	5.9	636	77
실시예5	H-3	D-3	712	0.69	0.31	7.1	8.3	635	47
비교예5	H-3	C-3	412	0.69	0.31	4.1	7.2	661	76
실시예6	H-4	D-3	681	0.69	0.31	6.8	8.4	636	46
비교예6	H-4	C-3	501	0.69	0.31	5.0	7.4	635	74
실시예7	H-5	D-3	692	0.69	0.31	6.9	8.4	635	46
비교예7	H-5	C-3	445	0.69	0.31	4.4	6.7	636	75
실시예8	H-1	D-4	843	0.68	0.32	8.4	8.5	633	53
실시예9	H-1	D-5	1127	0.67	0.33	11.3	9.5	623	42
실시예10	H-1	D-6	1117	0.67	0.33	11.2	9.1	623	44
실시예11	H-1	D-7	1082	0.67	0.33	10.8	9.0	623	43

[0269]

[0270] 실시예 12 내지 14

[0271] 발광층 중의 도펀트의 함유량(도핑 농도)이 0.5 중량%가 되도록 발광층을 형성한 것 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였다(실시예 12). 또한, 상기 도핑 농도가 2 중량% 및 3 중량%인 유기 EL 소자를 각각 제작하였다(실시예 13 및 실시예 14).

[0272] 제작한 실시예 3 및 실시예 12 내지 실시예 14의 유기 EL 소자의 전류 밀도 J 10 mA/cm²에서의 구동시의 소자 성능(구동 전압 V, 발광 휘도 L, CIE 색도, 발광 효율 L/J, 전력 변환 효율 η, 외부 양자 효율 φ_{ex}, 발광 극대 파장 λ_p 및 반값폭 FWHM)을 평가하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.

[0273] 또한, 실시예 3 및 실시예 12 내지 14에서 이용한 화합물 D-3의 도핑 농도와 발광 효율의 관계(도핑 농도 의존성)를 도 16에 나타내었다.

[0274] 비교예 8 내지 10

[0275] 발광층 중의 도펀트의 함유량(도핑 농도)이 0.5 중량%가 되도록 발광층을 형성한 것 이외에는 비교예 3과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였다(비교예 8). 또한, 상기 도핑 농도가 2 중량% 및 3 중량%인 유기 EL 소자를 각각 제작하였다(비교예 9 및 비교예 10).

[0276] 제작한 비교예 3 및 비교예 8 내지 10의 유기 EL 소자의 전류 밀도 J 10 mA/cm²에서의 구동시의 소자 성능(구동 전압 V, 발광 휘도 L, CIE 색도, 발광 효율 L/J, 전력 변환 효율 η, 외부 양자 효율 φ_{ex}, 발광 극대 파장 λ_p 및 반값폭 FWHM)을 평가하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.

[0277] 또한, 비교예 3 및 비교예 8 내지 10에서 이용한 화합물 C-3의 도핑 농도와 발광 효율의 관계(도핑 농도 의존성)를 도 16에 나타내었다.

표 3

	도평 농도 [중량%]	V [V]	L [cd/m ²]	CIE _x	CIE _y	L/J [cd/A]	η [lm/W]	φ _{ex} [%]	λ _p [nm]	FWHM [nm]
실시예12	0.5	4.30	840	0.680	0.319	8.40	6.14	9.16	634	46
실시예3	1	4.49	719	0.689	0.311	7.19	5.04	8.78	636	47
실시예13	2	4.60	603	0.693	0.306	6.03	4.12	7.82	637	45
실시예14	3	4.82	558	0.695	0.305	5.58	3.63	7.45	637	45
비교예8	0.5	4.32	631	0.685	0.314	6.31	4.59	7.22	632	51
비교예3	1	4.40	480	0.691	0.309	4.80	3.42	6.36	634	59
비교예9	2	4.46	355	0.695	0.305	3.55	2.50	5.64	637	71
비교예10	3	4.44	294	0.697	0.303	2.94	2.08	5.27	639	77

[0278]

[0279]

[0280]

[0281]

[0282]

실시예 3 및 실시예 12 내지 14의 유기 EL 소자의 발광 강도와 발광 파장의 관계를 도 17에 나타내었다. 마찬가지로 비교예 3 및 비교예 8 내지 10의 유기 EL 소자의 발광 강도와 발광 파장의 관계를 도 18에 나타내었다.

도 17 및 18로부터, 본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물은 농도 소광을 일으키기 어려운 것을 알 수 있었다.

실시예 15 내지 22 및 비교예 11 내지 17

화합물 D-1 대신에, 표 4에 나타내는 도펀트를 이용하여 발광층을 형성한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하고, 평가하였다. 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

	호스트	도펀트	L [cd/m ²]	CIE _x	CIE _y	L/J [cd/A]	φ _{ex} [%]	λ _p [nm]	FWHM [nm]
실시예15	H-1	D-8	820	0.69	0.31	8.3	8.4	628	37
실시예16	H-1	D-9	700	0.69	0.31	7.0	7.0	627	37
비교예11	H-1	C-8	460	0.68	0.32	4.6	5.5	628	46
실시예17	H-1	D-10	1077	0.68	0.32	10.8	8.7	622	35
비교예12	H-1	C-10	870	0.67	0.33	8.7	7.0	620	37
실시예18	H-1	D-11	679	0.69	0.31	6.8	7.3	630	37
비교예13	H-1	C-11	448	0.68	0.32	4.5	5.3	629	46
실시예19	H-1	D-12	1128	0.68	0.32	11.3	9.4	624	35
비교예14	H-1	C-12	883	0.67	0.33	8.8	7.3	621	37
실시예20	H-1	D-13	1004	0.68	0.32	10.0	8.2	622	35
비교예15	H-1	C-13	808	0.67	0.33	8.1	6.4	619	38
실시예21	H-1	D-14	611	0.70	0.30	6.1	8.8	640	36
비교예16	H-1	C-14	509	0.70	0.30	5.1	7.3	640	38
실시예22	H-1	D-15	568	0.68	0.32	5.7	4.2	624	39
비교예17	H-1	C-15	423	0.67	0.33	4.2	3.3	623	48

[0283]

[0284]

표 4의 결과로부터, 도펀트로서, 붕소 상의 치환기가 불소화 알콕시기인 화합물을 이용한 실시예의 소자와, 붕소 상의 치환기가 불소 원자인 대응하는 중간체 화합물을 이용한 비교예의 소자를 대비하면, 실시예의 소자는 비교예의 소자에 비해 발광 효율이 높고, 색 순도가 우수하고, 외부 양자 효율이 높은 것을 알 수 있었다.

산업상 이용가능성

[0285]

본 발명의 유기 EL 소자는 벽걸이 텔레비전의 평판 디스플레이 등의 평면 발광체, 복사기, 프린터, 액정 디스플레이의 백 라이트 또는 계기류 등의 광원, 표시관, 표지등 등에 이용할 수 있다.

[0286]

본 발명의 피로메텐 붕소 착체 화합물은 유기 EL 소자뿐만 아니라, 전자 사진 감광체, 광전 변환 소자, 태양 전지, 이미지 센서 등의 분야에서도 사용할 수 있다.

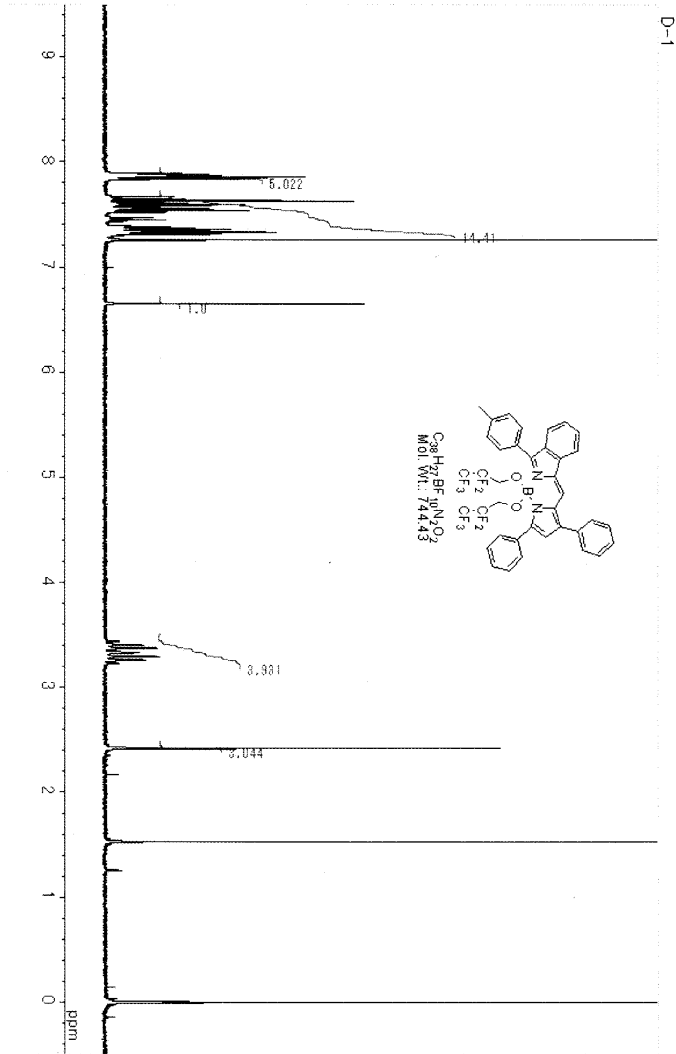
[0287]

상기에 본 발명의 실시 형태 및/또는 실시예를 몇가지 상세히 설명했지만, 당업자는 본 발명의 신규한 교시 및 효과로부터 실질적으로 벗어나는 일없이, 이들 예시인 실시 형태 및/또는 실시예에 많은 변경을 가하는 것이 용이하다. 따라서, 이들 많은 변경은 본 발명의 범위에 포함된다.

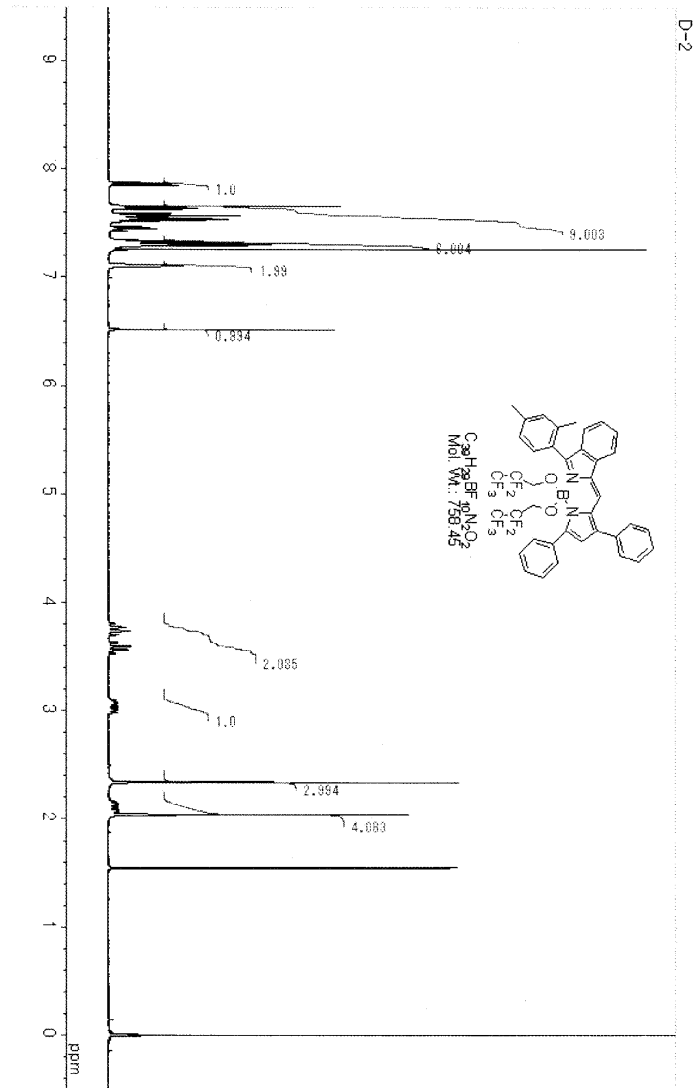
[0288] 이 명세서에 기재된 문헌의 내용을 전부 여기에 인용한다.

도면

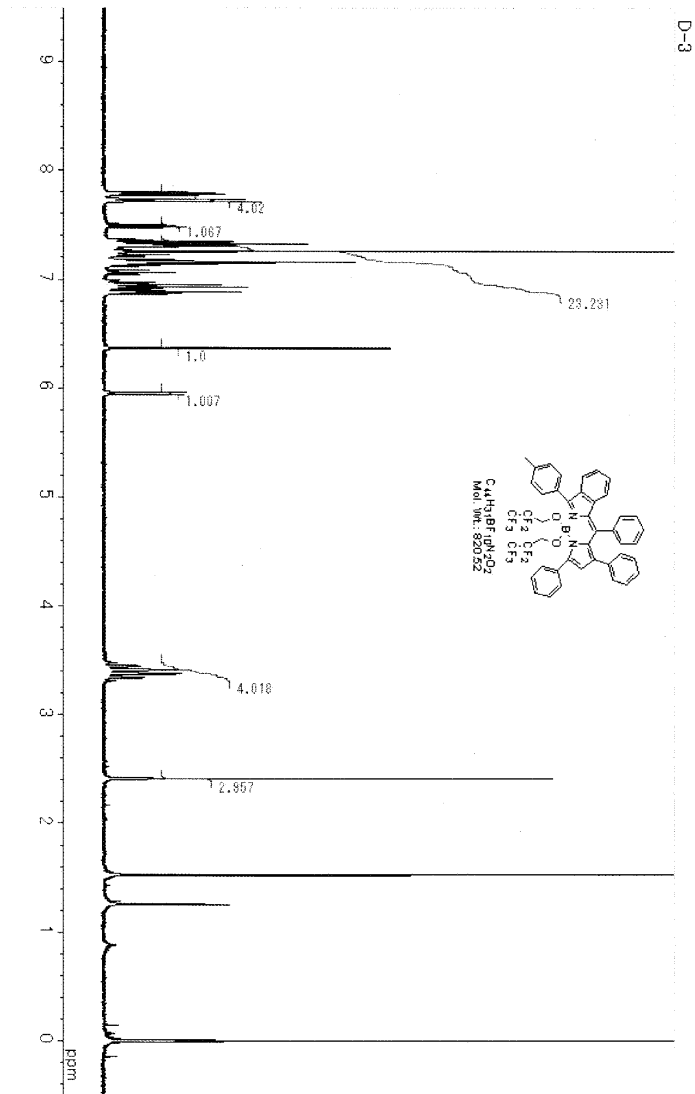
도면1



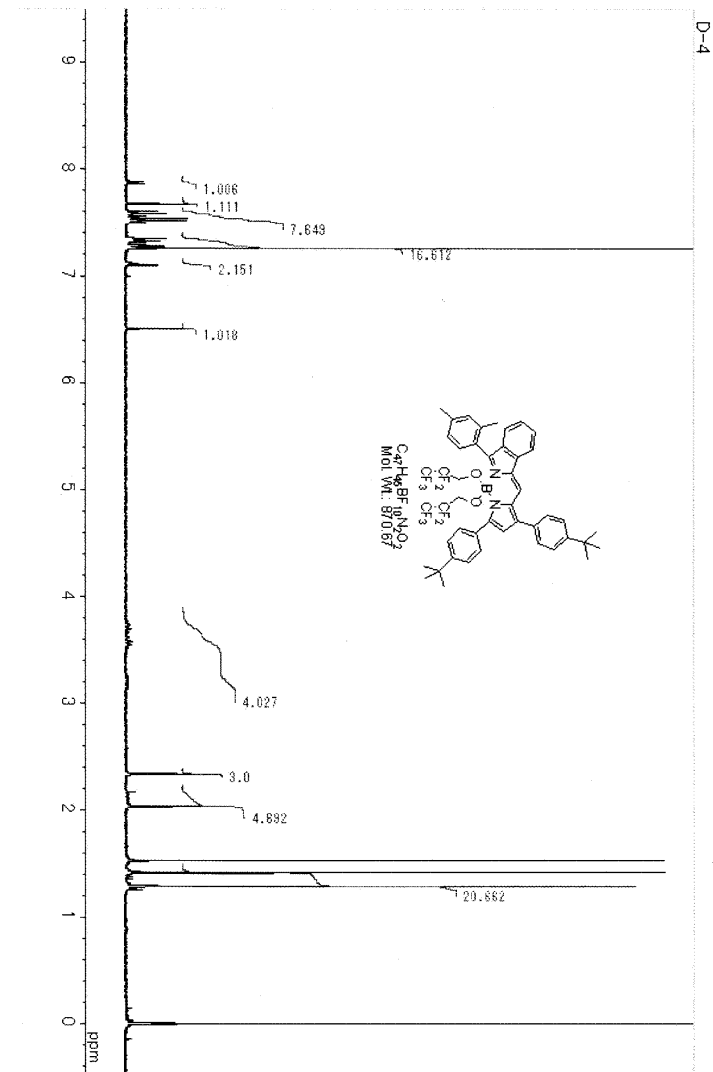
도면2



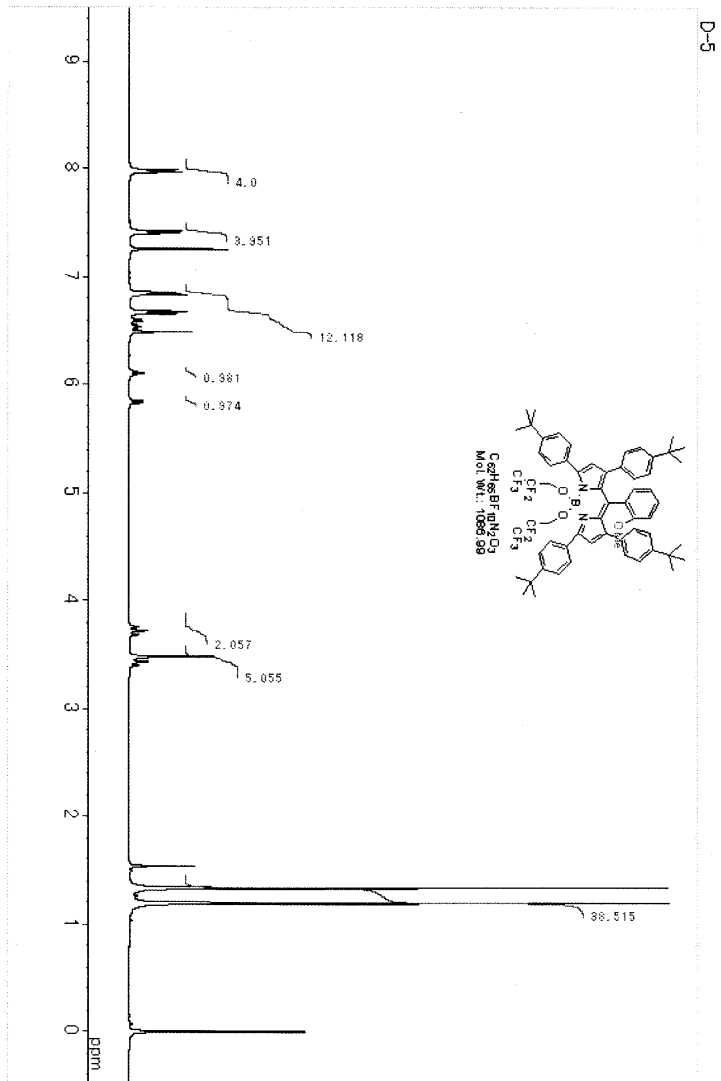
도면3



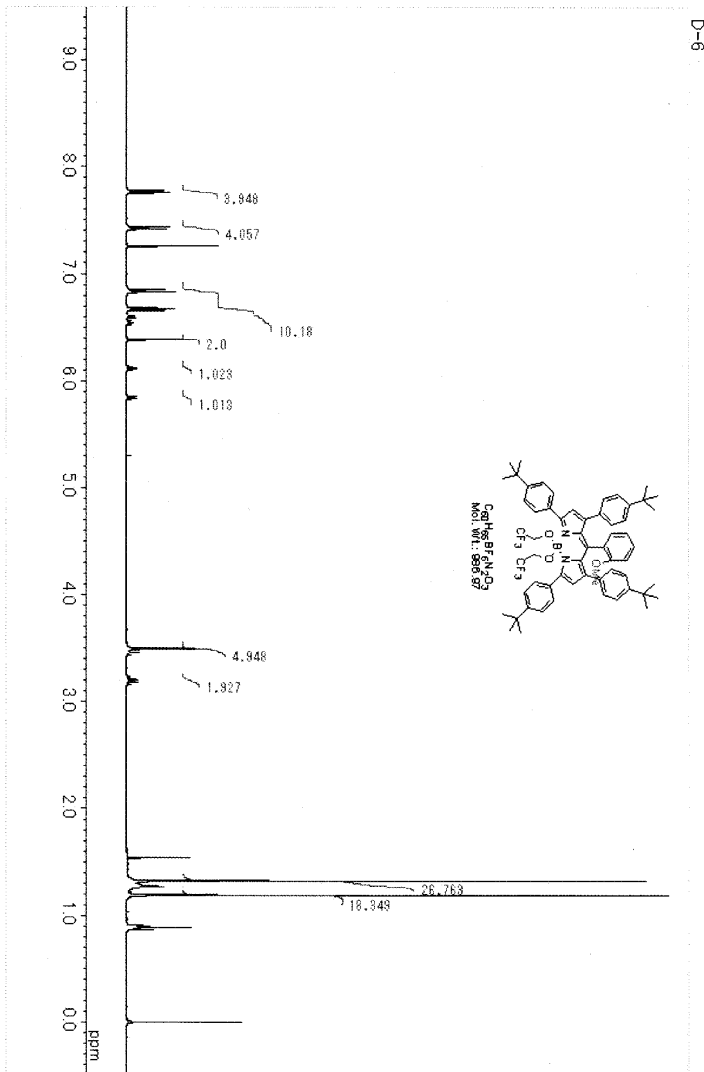
도면4



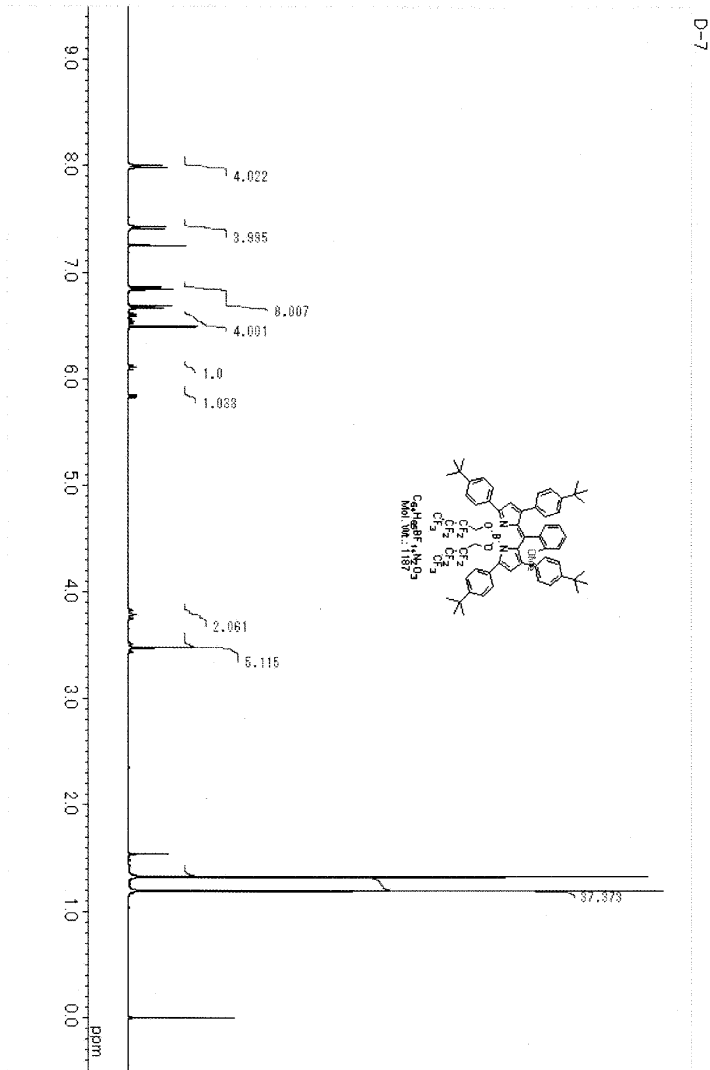
도면5



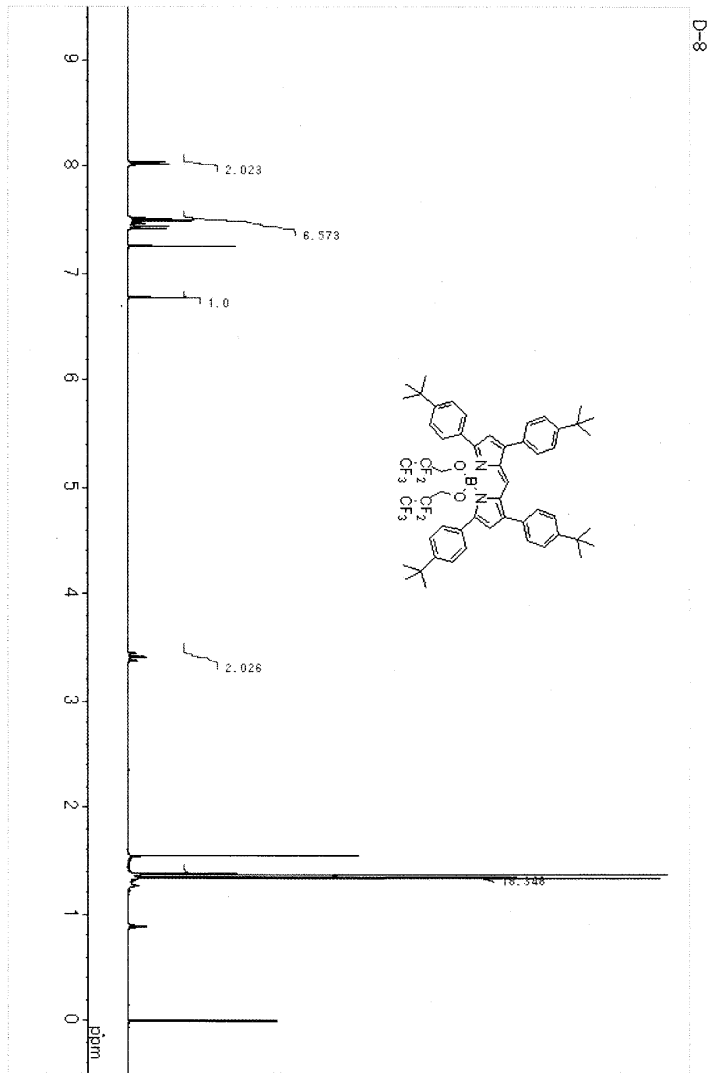
도면6



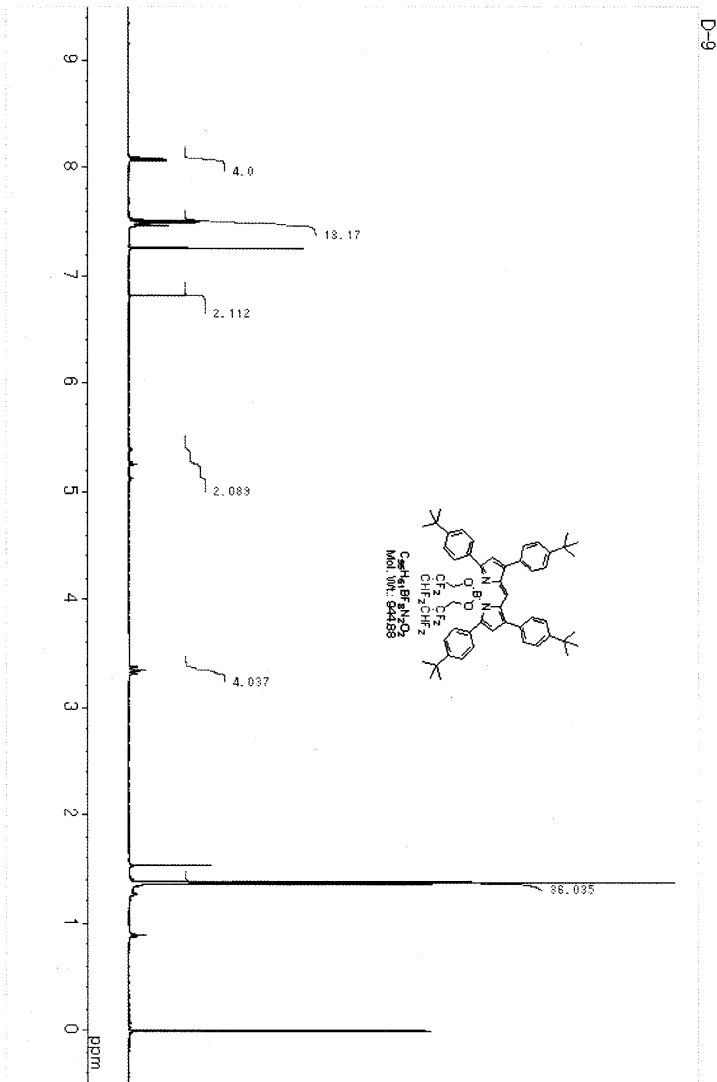
도면7



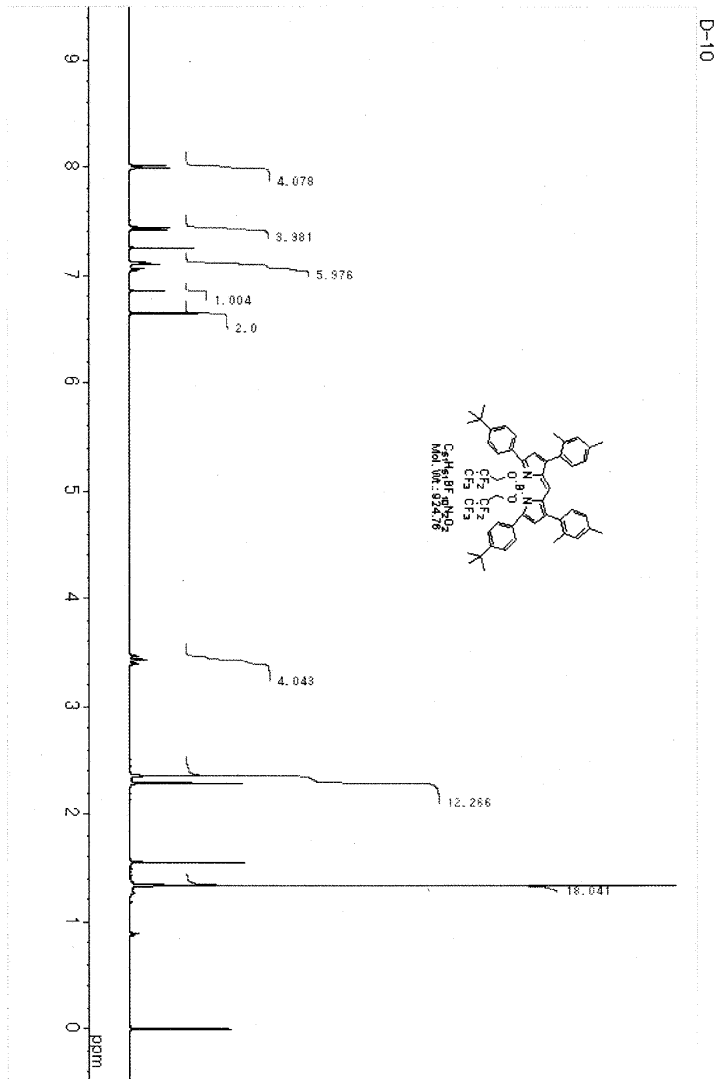
도면8



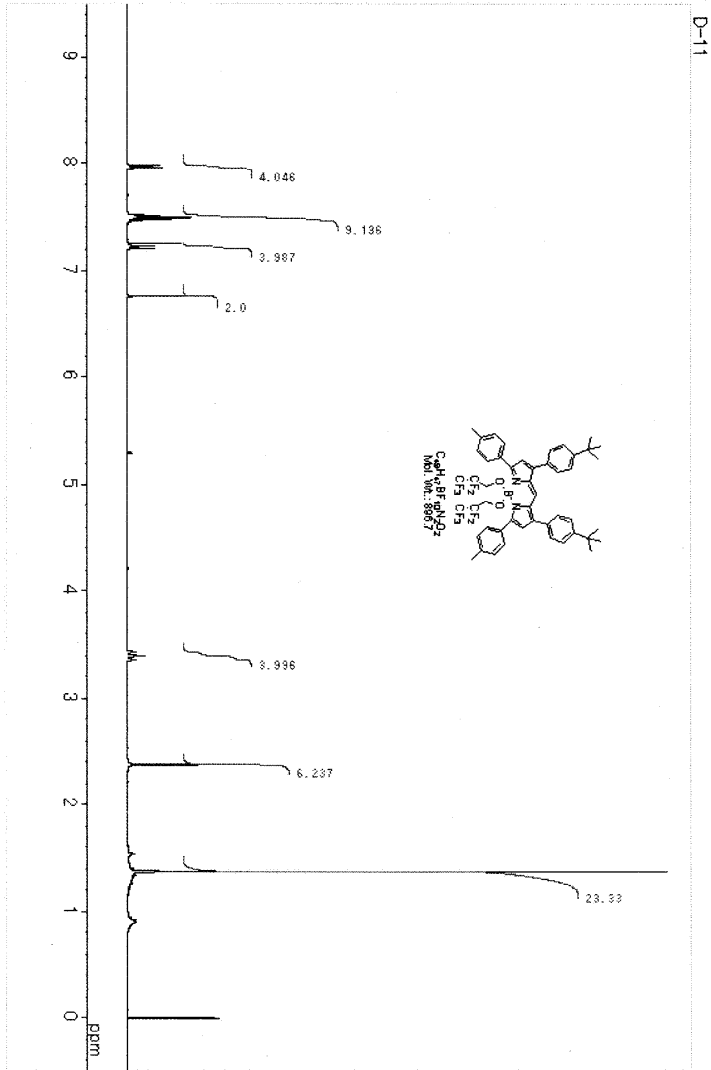
도면9



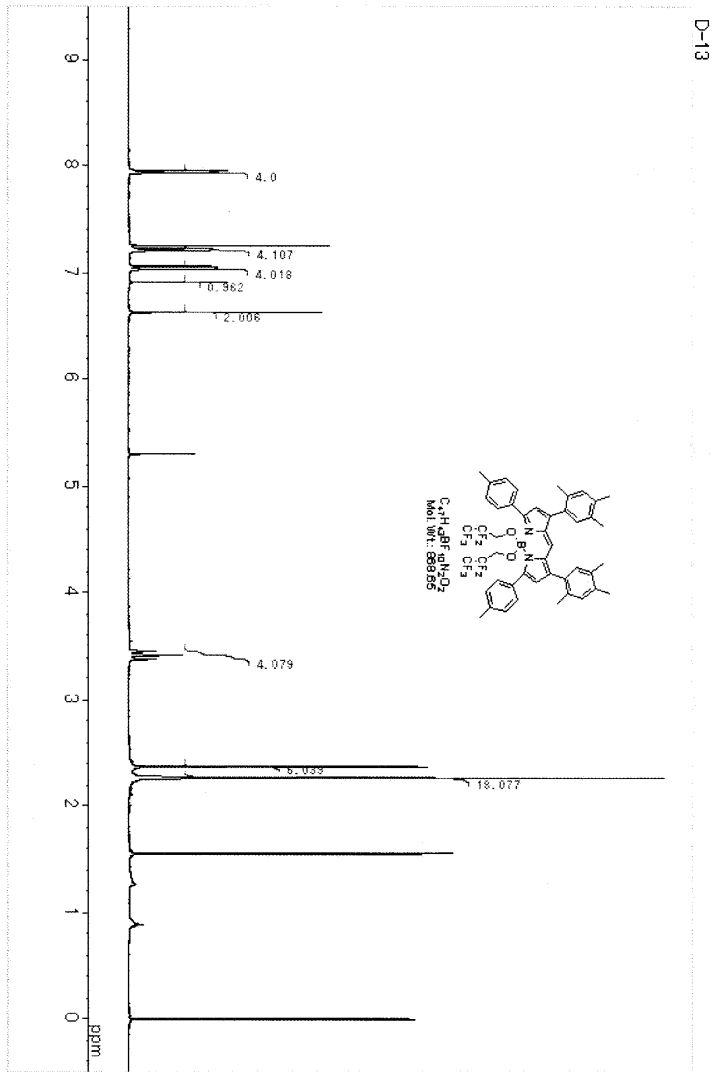
도면10



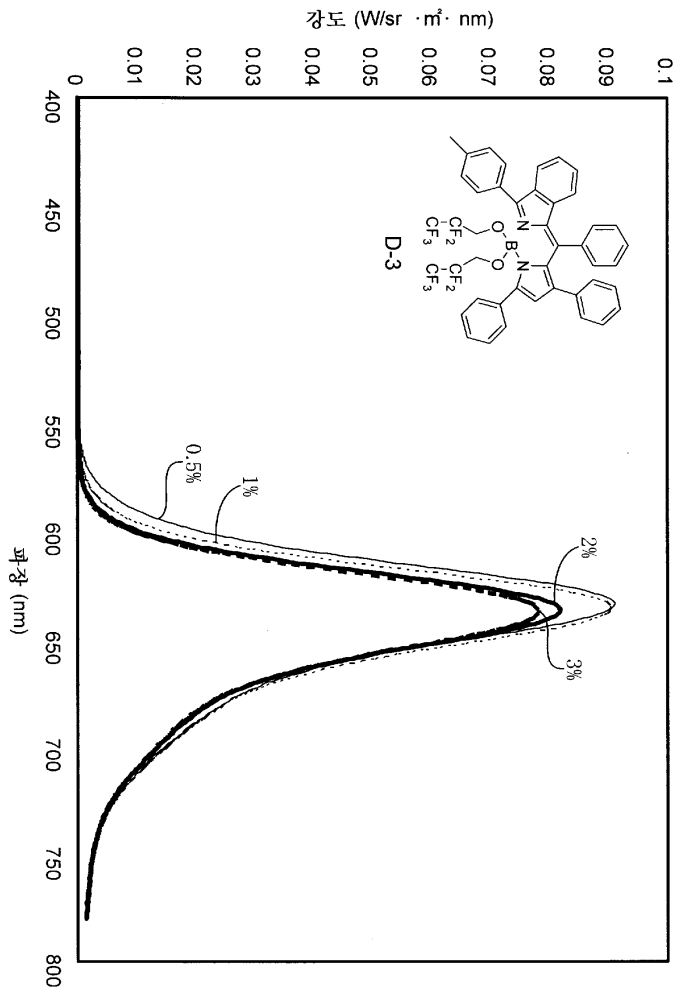
도면11



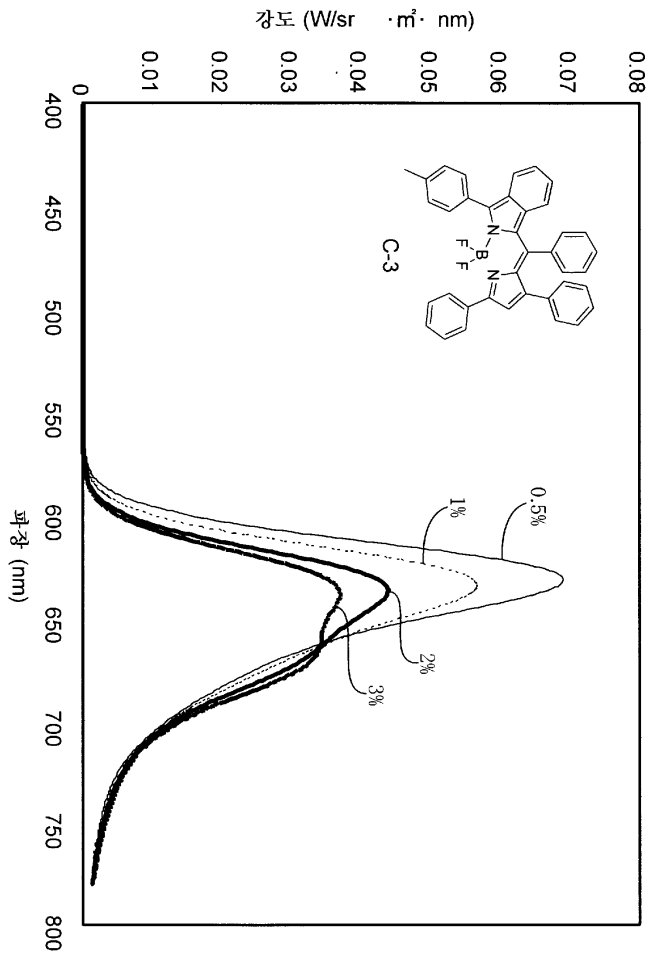
도면13



도면17



도면18

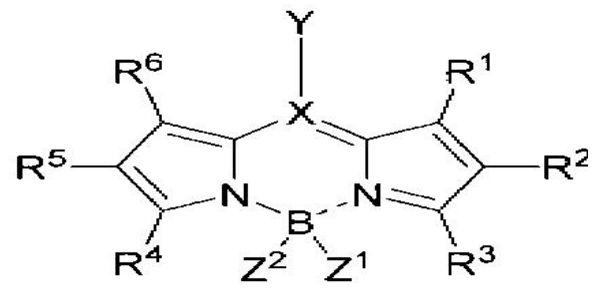


专利名称(译)	Pyromethene硼络合物化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020110126637A	公开(公告)日	2011-11-23
申请号	KR1020117019843	申请日	2010-02-25
申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社		
[标]发明人	OKUDA FUMIO 오크다후미오 IKEDA KIYOSHI 이꺀다기요시 SADO TAKAYASU 사도다꺀야스 OCHI TAKAHIKO 오꺀다꺀히꺀 TANABE YOSHIMITSU 다나베요시미꺀 SAWANO BUNJI 사와노분지		
发明人	오크다,후미오 이꺀다,기요시 사도,다꺀야스 오꺀,다꺀히꺀 다나베,요시미꺀 사와노,분지		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/50 H05B33/14 C09K11/06 C07F5/02 C07D207/335 C07D403/06		
CPC分类号	H01L51/008 H01L51/5012 H05B33/14 C09K11/06 C07D403/06 C07D207/44 C07D209/44 C07F5/022 C09K2211/1022 C09K2211/1029 H01L51/0054		
代理人(译)	Jangsugil Bakbohyeon		
优先权	2009046466 2009-02-27 JP		
其他公开文献	KR101706794B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由下列通式(1)表示的吡咯亚甲基硼配位化合物。 $1 \text{ } 2$ (其中Z和Z各自为卤原子,取代或未取代的芳基,取代或未取代的烷氧基,作为取代的芳氧基,Z和Z中的至少一个是被氟原子,或氟原子或氟原子取代的烷氧基。被烷基取代的芳氧基,可以与Z和Z形成环结构)

<화학식 1>



(식 중, Z¹ 및 Z²는 각각