



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0010015
 (43) 공개일자 2013년01월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7030127
- (22) 출원일자(국제) 2011년04월19일
 심사청구일자 2012년11월16일
- (85) 번역문제출일자 2012년11월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/060008
- (87) 국제공개번호 WO 2011/136156
 국제공개일자 2011년11월03일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2010-101299 2010년04월26일 일본(JP)
 JP-P-2010-228893 2010년10월08일 일본(JP)

- (71) 출원인
캐논 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
- (72) 발명자
호리우치 다카유키
 일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
- 가마타니 준**
 일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
박충범, 장수길

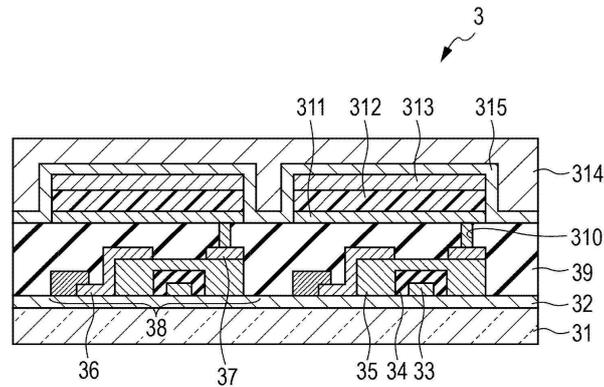
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **유기 발광 소자**

(57) 요약

본 발명은 발광 효율이 높고 구동 전압이 낮은 유기 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명의 유기 발광 소자는 9H-크산텐-9-온 유도체를 함유한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

야마다 나오키

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

기시노 겐고

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

사이토 아키히토

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

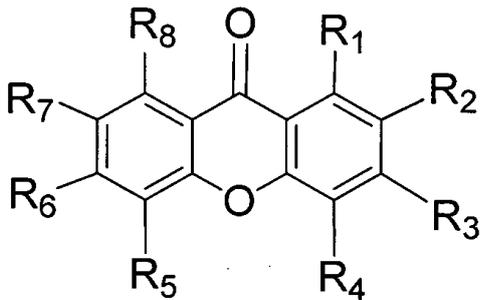
애노드;

캐소드; 및

유기 화합물로 이루어지고 상기 애노드와 캐소드 사이에 개재되며 인광 발광 물질을 함유하는 발광층을 포함하
되,

하기 화학식 1로 표시되는 크산톤 화합물을 함유하는 유기 발광 소자:

[화학식 1]



상기 식에서, R₁ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 원자수가 1 내지 4개인 알킬기, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 페난트릴기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐기, 치환 또는 비치환된 크리세닐기, 치환 또는 비치환된 디벤조푸라닐기, 및 치환 또는 비치환된 디벤조티아에닐기로부터 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 1에서 R₁, R₃ 내지 R₆, 및 R₈이 각각 수소 원자인 유기 발광 소자.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 발광층이 복수의 호스트 물질을 더 포함하고, 그 중 하나가 화학식 1로 표시되는 크산톤 화합물인 유기 발광 소자.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 크산톤 화합물이 발광층에 인접한 전자 수송층 및 전자 수송층과 캐소드 사이에 개재하는 전자 주입층 중 하나 이상에 함유된 것인 유기 발광 소자.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 인광 발광 물질이 이리듐 착체인 유기 발광 소자.

청구항 6

제1항에 기재된 유기 발광 소자; 및

상기 유기 발광 소자에 결합된 스위칭 요소를 포함하는 디스플레이 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 발광 소자에 관한 것이다.

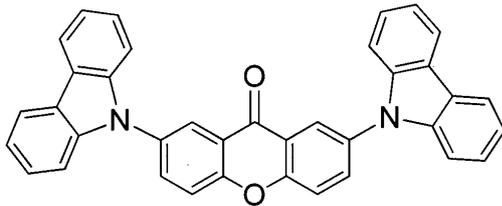
배경 기술

[0002] 유기 발광 소자는 애노드(anode), 캐소드(cathode), 및 이들 두 전극 사이에 개재되는 유기 화합물 층을 포함하는 소자이다. 유기 발광 소자에서, 각각의 전극으로부터 주입된 정공과 전자가 유기 화합물 층 내부에서 재조합할 때 엑시톤(exciton)들이 발생되며, 상기 엑시톤이 기저 상태로 복귀할 때 발광이 일어난다. 유기 발광 소자는 유기 전계발광 소자 또는 유기 EL 소자로도 명명된다. 근래 유기 발광 소자 분야에서는 현저한 진보가 나타나고 있다. 유기 발광 소자는 낮은 구동 전압, 다양한 발광 파장, 신속한 응답, 및 작은 두께를 제공하며, 경량이다.

[0003] 인광 발광 소자는 발광의 원인이 되는 삼중항 엑시톤을 이용하는 인광 물질을 함유하는 유기 화합물 층을 포함한다. 고성능 인광 발광소자를 제공하기 위해서 신규 유기 화합물의 생성이 활발하게 추진되고 있다.

[0004] 특허 문헌 1은 인광 발광 소자의 호스트 물질로서 사용되는 화합물 1을 개시하고 있다. 화합물 1은 카르바졸릴기를 갖는 크산톤 유도체이다.

[0005] 화합물 1



[0006]

[0007] 상기 화합물의 여기 삼중항(T_1) 에너지가 낮기 때문에, 이 물질은 청색 또는 녹색 인광 발광 소자의 발광층의 호스트 물질로서, 또는 캐리어 수송층을 형성하기 위한 물질로서 적합하지 않다.

[0008] **참고 문헌**

[0009] **특허 문헌**

[0010] 특허 문헌 1: 국제 공개 공보 2006/114966호

발명의 내용

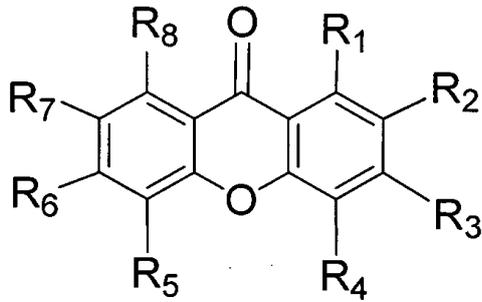
해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 발광 효율이 높고 구동 전압이 낮은 유기 발광 소자를 제공하여 청색 또는 녹색 인광 발광 소자로서 사용될 수 있도록, 높은 T_1 에너지 및 우수한 전자 주입능을 갖는 크산톤 유도체를 사용하는 유기 발광 소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명에 의하면, 유기 발광 소자는 애노드, 캐소드, 및 유기 화합물로 이루어지고 상기 애노드와 캐소드 사이에 개재하는 발광층을 포함한다. 상기 발광층은 인광 발광 물질을 함유한다. 상기 유기 발광 소자는 하기 화학식 1로 표시되는 크산톤 화합물을 함유한다:

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] 화학식 1에서, R₁ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 원자수가 1 내지 4개인 알킬기, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 페난트릴기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐기, 치환 또는 비치환된 크리세닐기, 치환 또는 비치환된 디벤조푸라닐기, 및 치환 또는 비치환된 디벤조티에닐기로부터 선택된다.

발명의 효과

[0016]

본 발명에 의하면, 높은 T₁ 에너지 및 우수한 전자 주입능을 갖는 크산톤 유도체를 사용함으로써 발광 효율이 높고 구동 전압이 낮은 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017]

도 1은 유기 발광 소자 및 상기 유기 발광 소자에 결합된 스위칭 요소를 도시한 횡단면 개요도이다.

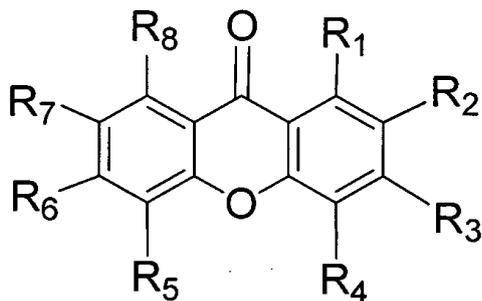
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018]

본 발명의 한 실시양태에 의한 유기 발광 소자는 애노드, 캐소드, 및 유기 화합물로 이루어지고 상기 애노드와 캐소드 사이에 개재하는 발광층을 포함한다. 상기 발광층은 인광 발광 물질을 함유한다. 상기 유기 발광 소자는 하기 화학식 1로 표시되는 크산톤 화합물을 함유한다:

[0019]

[화학식 1]



[0020]

[0021] 화학식 1에서, R₁ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 원자수가 1 내지 4개인 알킬기, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 페난트릴기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐기, 치환 또는 비치환된 크리세닐기, 치환 또는 비치환된 디벤조푸라닐기, 및 치환 또는 비치환된 디벤조티에닐기로부터 선택된다.

[0022]

탄소 원자 수가 1 내지 4개인 알킬기의 구체적인 예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec- 부틸기, 이소부틸기, 및 tert-부틸기가 있다.

[0023]

페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 플루오레닐기, 트리페닐레닐기, 크리세닐기, 디벤조푸라닐기, 및 디벤조티에닐기에 포함될 수 있는 치환기의 예는 다음과 같다.

[0024]

치환기의 예로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, 및 tert-부틸기; 페닐기, 메틸페닐기, 디메틸페닐기, 트리메틸페닐기, 펜타메틸페닐기, 트리이소프로필페닐기, tert-부틸페닐기, 디-tert-부틸페닐기, 나프틸페닐기, 페난트릴페닐기, 플루오레닐페닐기, 트리페닐레닐페닐기, 크리세닐

페닐기, 디벤조푸라닐페닐기, 디벤조티에닐페닐기, 및 9,9'-스피로비[플루오렌]-일페닐기; 비페닐기, 디-tert-부틸비페닐기, 나프틸비페닐기, 페난트릴비페닐기, 플루오레닐비페닐기, 트리페닐레닐비페닐기, 크리세닐비페닐기, 디벤조푸라닐비페닐기, 및 디벤조티에닐비페닐기; 나프틸기, 디-tert-부틸나프틸기, 페닐나프틸기, 및 비페닐나프틸기; 페난트릴기, 페닐페난트릴기, 및 비페닐페난트릴기; 플루오레닐기, 페닐플루오레닐기, 비페닐플루오레닐기, 및 9,9'-스피로비[플루오렌]-일기, 크리세닐기, 페닐크리세닐기, 및 비페닐크리세닐기; 트리페닐레닐기, 페닐트리페닐레닐기, 및 비페닐트리페닐레닐기; 디벤조푸라닐기, tert-부틸디벤조푸라닐기, 디-tert-부틸디벤조푸라닐기; 페닐디벤조푸라닐기, 비페닐디벤조푸라닐기, 나프틸디벤조푸라닐기, 페난트릴디벤조푸라닐기, 플루오레닐디벤조푸라닐기, 크리세닐디벤조푸라닐기, 및 트리페닐레닐디벤조푸라닐기; 및 디벤조티에닐기, tert-부틸디벤조티에닐기, 디-tert-부틸디벤조티에닐기, 페닐디벤조티에닐기, 비페닐디벤조티에닐기, 나프틸디벤조티에닐기, 페난트릴디벤조티에닐기, 플루오레닐디벤조티에닐기, 크리세닐디벤조티에닐기, 및 트리페닐레닐디벤조티에닐기를 들 수 있다.

[0025] 크산톤 화합물의 특성

[0026] 크산톤 골격은 카르보닐기를 함유하기 때문에, 높은 전자 친화도를 갖는다. 크산톤 골격은 평면상의 골격이기 때문에, 분자 중첩이 쉽게 일어나고 분자간 전자 이동이 고체 상태에서 매우 효율적으로 일어난다. 이와 같은 특성을 갖는 크산톤 화합물은 유기 발광 소자에 사용될 경우 캐소드 또는 인접한 유기층으로부터 전자의 주입 및 수송을 수행하는데 적합하다. 다시 말하면, 크산톤 화합물은 전자 주입층/수송층에 사용하는데, 그리고 발광층에서 호스트로서 적합하다.

[0027] 크산톤 골격의 또 다른 특징은 그것의 높은 T_1 에너지이다. 미치환된 크산톤(각각 수소 원자를 나타내는 R_1 내지 R_8 을 갖는 상술한 화학식 1에 의해 나타내어지는 화합물)의 묽은 톨루엔 용액의 인광 스펙트럼을 77K에서 취하고, T_1 에너지를 0-0 밴드로부터 측정하였다. T_1 에너지는 3.02 eV(410 nm)이었으며, 이는 청색(발광 스펙트럼에서 최대 피크 파장이 440 nm 내지 480 nm임)의 T_1 에너지보다 충분히 더 높다. 따라서, 크산톤 화합물은 청색 내지 적색(600 nm 내지 620 nm) 인광 발광 물질을 사용하는 인광 발광 소자에서 발광층의 호스트로서 또는 발광층에 인접한 캐리어 수송층에 사용될 수 있다.

[0028] 요컨대, 크산톤 화합물은 인광 발광 소자에서 발광층의 호스트로서 및/또는 발광층에 인접한 전자 수송층에 사용하기에 적합하다.

[0029] 크산톤 화합물을 인광 발광 소자의 발광층의 호스트 물질로서 사용할 경우, 크산톤 화합물은 전자 수송층으로부터 전자를 쉽게 수용하여 호스트내에서 전자를 효율적으로 수송한다(낮은 전압). 따라서, 크산톤 화합물은 손실없이(높은 효율) 전자와 정공의 인광 발광 물질로의 제조함에 의해 발생하는 높은 T_1 에너지를 제공할 수 있다.

[0030] 크산톤 화합물을 발광층에 인접한 전자 수송층에 사용할 경우, 크산톤 화합물은 캐소드 또는 전자 주입층으로부터 전자를 쉽게 수용하여 전자를 발광층에 수송한다(낮은 전압). 여기 상태에서 인광 발광 물질의 T_1 에너지는 발광층에 인접한 전자 수송층에서 크산톤 화합물을 이동시키지 않기 때문에, T_1 에너지는 발광층에 국한됨으로써, 인광 발광 소자의 효율을 증가시킨다. 크산톤 화합물을 인광 발광 소자에서 발광층에 인접한 전자 수송층에, 그리고 발광층의 호스트로서 사용할 경우에, 발광층과 전자 수송층 사이의 최저 비점유 분자 궤도(LUMO) 에너지 배리어는 사라지고, 전압 감소 효과가 증대될 수 있다.

[0031] 크산톤 화합물에 도입되는 치환기

[0032] 알킬기 또는 방향족 고리를 크산톤 골격과 같은 매우 평면상인 화합물내로 도입하면 용매중에서의 용해도, 진공 증착하는 동안의 승화 특성, 및 박막 상태에서의 비정질 특성이 향상된다. 그러나, 알킬기가 너무 많은 탄소 원자를 가질 경우에는 승화 특성이 저하되기 때문에, 알킬기내의 탄소 원자 수는 1 내지 4인 것이 좋다.

[0033] 크산톤 화합물을 인광 발광 소자에서 발광층의 호스트로서 및/또는 발광층에 인접한 전자 수송층에 사용하기 위해서, 크산톤 화합물은 인광 발광 물질의 T_1 에너지보다 더 높은 T_1 에너지를 갖는 것이 바람직하다. 다시 말해서, 인광 발광 물질의 발광 색상이 청색 내지 적색(440 nm 내지 620 nm)일 경우에, 크산톤 화합물의 T_1 에너지는 인광 발광 물질의 발광 색상에 따라 결정되는 것이 중요하다. 일반적으로, 알킬 치환기는 T_1 에너지에 거의 영향을 미치지 않지만, 방향족 고리 치환기는 전체적으로 화합물의 T_1 에너지에 더 크게 영향을 미친다.

따라서, 크산톤 화합물의 T_1 에너지를 결정함에 있어서, 화학식 1에서 R_1 내지 R_8 중 하나에 결합된 방향족 고리 치환기의 T_1 에너지가 집중적으로 연구된다.

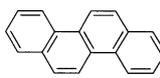
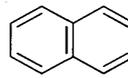
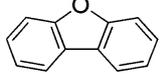
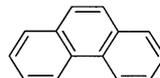
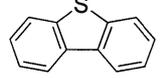
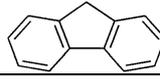
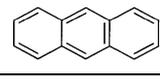
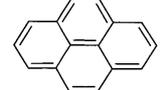
[0034] 하기 표 1은 주요 방향족 고리들 각각의 T_1 에너지(파장 기준)를 나타낸 것이다. 이들 중에서, 방향족 고리의 바람직한 구조는 벤젠, 나프탈렌, 페난트렌, 플루오렌, 트리페닐렌, 크리센, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 및 피렌이다.

[0035] 인광 발광 물질이 크산톤 골격의 높은 T_1 에너지 특성을 이용함으로써 청색 내지 녹색 범위(440 nm 내지 530 nm)를 가질 경우에, 크산톤 화합물의 R_1 내지 R_8 에 결합된 바람직한 방향족 고리 구조는 벤젠, 나프탈렌, 페난트렌, 플루오렌, 트리페닐렌, 크리센, 디벤조푸란, 및 디벤조티오펜이다.

[0036] 전술한 방향족 고리 구조의 치환기는 크산톤 화합물의 T_1 에너지가 현저하게 저하되지 않는 한 추가로 치환기들을 함유할 수 있다.

표 1

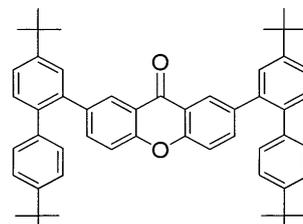
[0037]

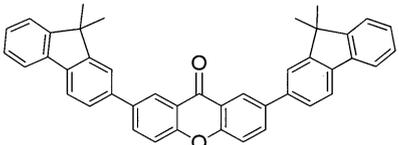
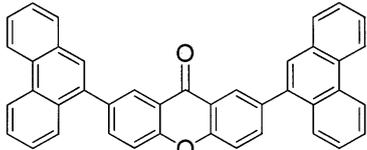
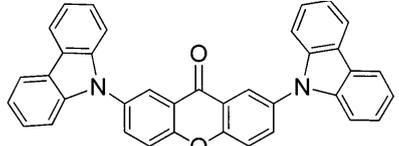
	구조식	파장 기준 T_1 에너지		구조식	파장 기준 T_1 에너지
벤젠		339 nm	크리센		500 nm
나프탈렌		472 nm	디벤조푸란		417 nm
페난트렌		459 nm	디벤조티오펜		415 nm
플루오렌		422 nm	안트라센		672 nm
트리페닐렌		427 nm	피렌		589 nm

[0038] 상기 화합물 1은 N-카르바졸릴기가 도입된 크산톤 골격을 갖는 화합물이다. 화합물 1의 T_1 에너지를 예측하기 위해서, B3LYP/6-31G* 수준의 분자 궤도 계산을 밀도 범함수 이론에 근거하여 수행하였다. 또한, 상기 화학식 1로 나타낸 크산톤 화합물에 대해서도 계산을 수행하고, 그 결과를 묶은 톨루엔 용액의 인광 스펙트럼 측정과 비교한다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0039]

	구조	파장 기준 T_1 에너지(계산치)	파장 기준 T_1 에너지(실측치)
실시에 화합물 A-4		423 nm	439 nm

실시예 화합물 A-15		444 nm	487 nm
실시예 화합물 A-12		467 nm	502 nm
화합물 1		486 nm	-

[0040] 본 발명의 실시양태의 세 가지 크산톤 화합물들의 T_1 에너지의 계산치와 실측치 사이의 차이는 16 내지 35 nm였다. 실시예 화합물 A-12는, 당해 화합물을 녹색 인광 발광 소자에서 발광층의 호스트로서 또는 발광층에 인접한 전자 수송층에 사용할 수 있는 한계치와 같은 T_1 에너지 실측치를 나타내었다. 이와 달리, 화합물 1은 실시예 화합물 A-12보다 19 nm 더 긴 계산치를 나타내므로, 실측치는 약 520 내지 530 nm일 것으로 추정된다. 발광층의 호스트 또는 발광층에 인접한 캐리어 수송층에 사용되는 물질은 과장으로 환산하여 발광 물질보다 약 20 nm 더 높은 에너지를 가질 수 있다. 그러나, 화합물 1은 녹색 인광 발광 물질의 발광 과장(500 내지 530 nm)와 대략 동일한 T_1 에너지를 갖기 때문에, 녹색 인광 발광 물질의 에너지가 화합물 1로 이동하여 인광 발광 소자의 발광 효율이 저하될 수 있다. 따라서, 화합물 1은 녹색보다 짧은 과장에 대해서는 인광 발광 소자의 발광층의 호스트로서 또는 발광층에 인접한 캐리어 수송층에 사용하는데 적합하지 않으므로, 그 적용 범위가 좁기 때문에 바람직하지 않다.

[0041] 그 이유를 분자 궤도 계산에 의해 측정되는 전자 분포를 중심으로 조사하였다. 화합물 1에서, 최고 점유 분자 궤도(HOMO)는 N-카르바졸릴기상에 편재되고, LUMO는 크산톤 골격상에 편재된다. 이로 말미암아 화합물 1은 전하-전달(CT) 여기 상태로 들어가고 여기 단일항(S_1) 및 T_1 에너지를 현저하게 감소시킨다. 크산톤 골격이 높은 T_1 에너지를 유지하기 위해서, 치환기, 예컨대 높은 HOMO 에너지 준위를 갖는 카르바졸릴기는 배제한다.

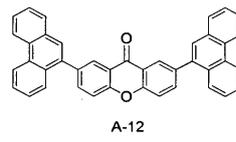
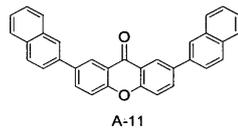
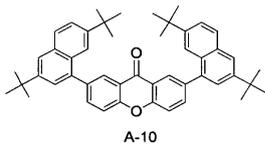
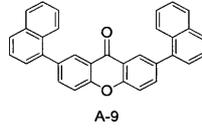
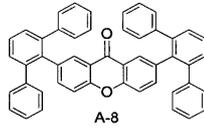
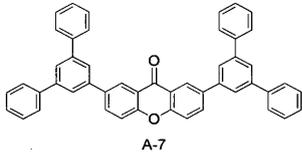
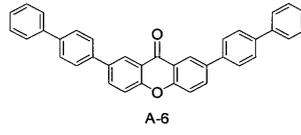
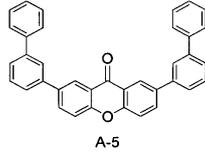
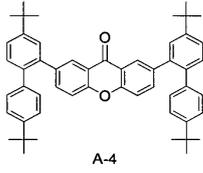
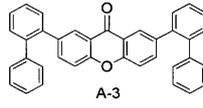
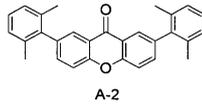
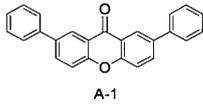
[0042] 아미노기와 같은 전자 공여 치환기를 도입하는 것은 바람직하지 못한데, 그 이유는 크산톤 골격의 전자 수용능이 저하될 수 있기 때문이다.

[0043] 소정의 물리적 특성치를 얻기 위해 치환기가 도입되는 위치는 화학식 1에서 R_1 내지 R_8 로부터 선택되는 적어도 하나의 위치이다.

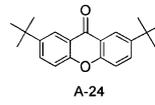
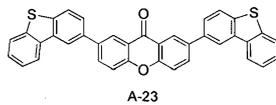
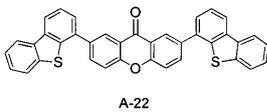
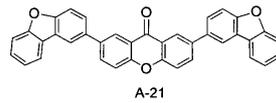
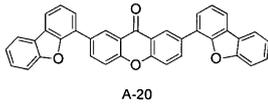
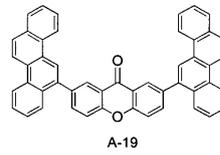
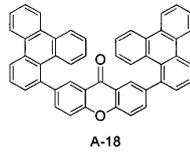
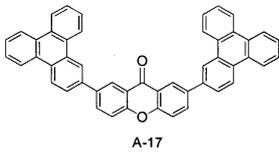
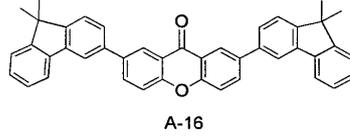
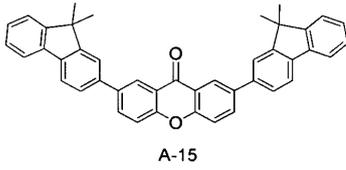
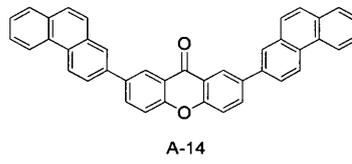
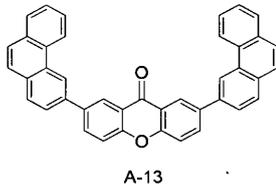
[0044] 화합물의 화학적 안정성은 치환기를 방향족 고리상의 고-전자밀도 탄소 원자내로 도입함으로써 더욱 증가될 수 있다. 크산톤 골격에서, 에테르 산소 원자가 결합되는 위치로부터 파라 위치는 친전자 반응을 일으키기 쉽고 높은 전자 밀도를 갖는다. 따라서, R_2 내지 R_7 중 적어도 하나에 알킬기 또는 방향족 고리가 도입되는 것이 바람직하고, R_2 와 R_7 둘 다에 도입되고 나머지 R_3 , 즉, R_1 , R_3 내지 R_6 및 R_8 은 수소 원자인 것이 더욱 바람직하다. R_2 와 R_7 이 동일한 치환기인 것이 가장 바람직하다.

[0045] **크산톤 화합물의 실시예**

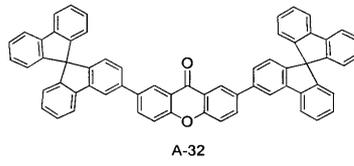
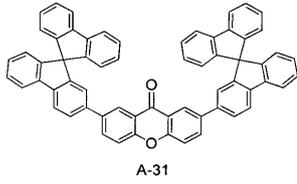
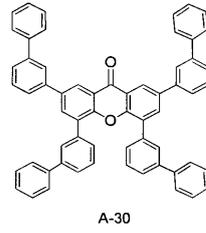
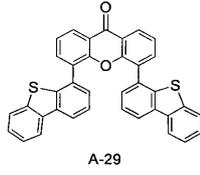
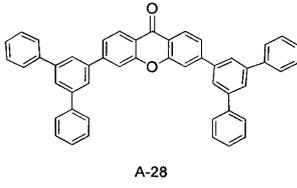
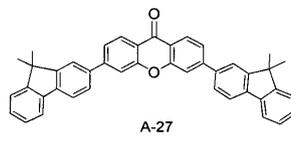
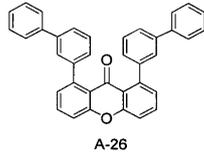
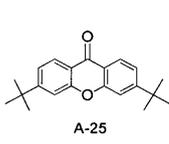
[0046] 크산톤 화합물의 실시예를 하기 그룹 A 내지 C에 나타내었다.



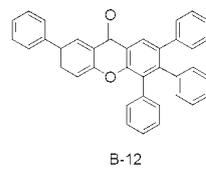
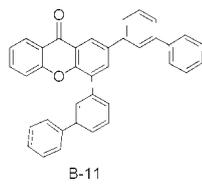
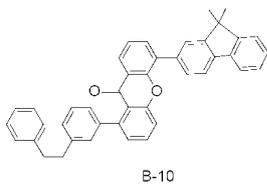
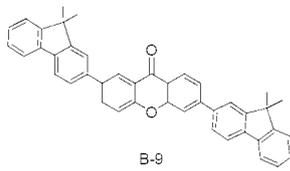
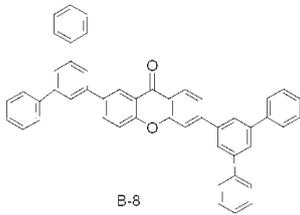
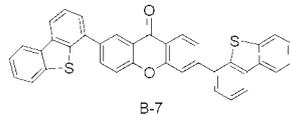
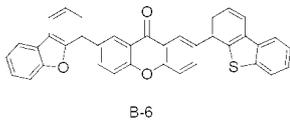
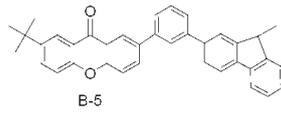
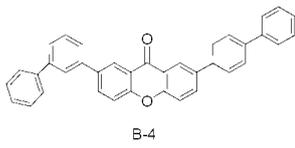
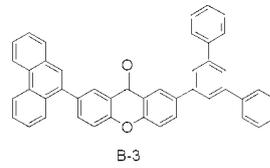
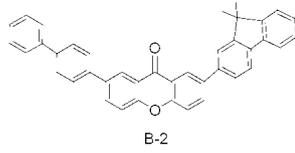
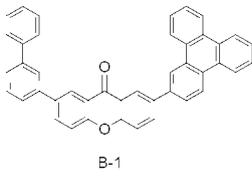
[0047]



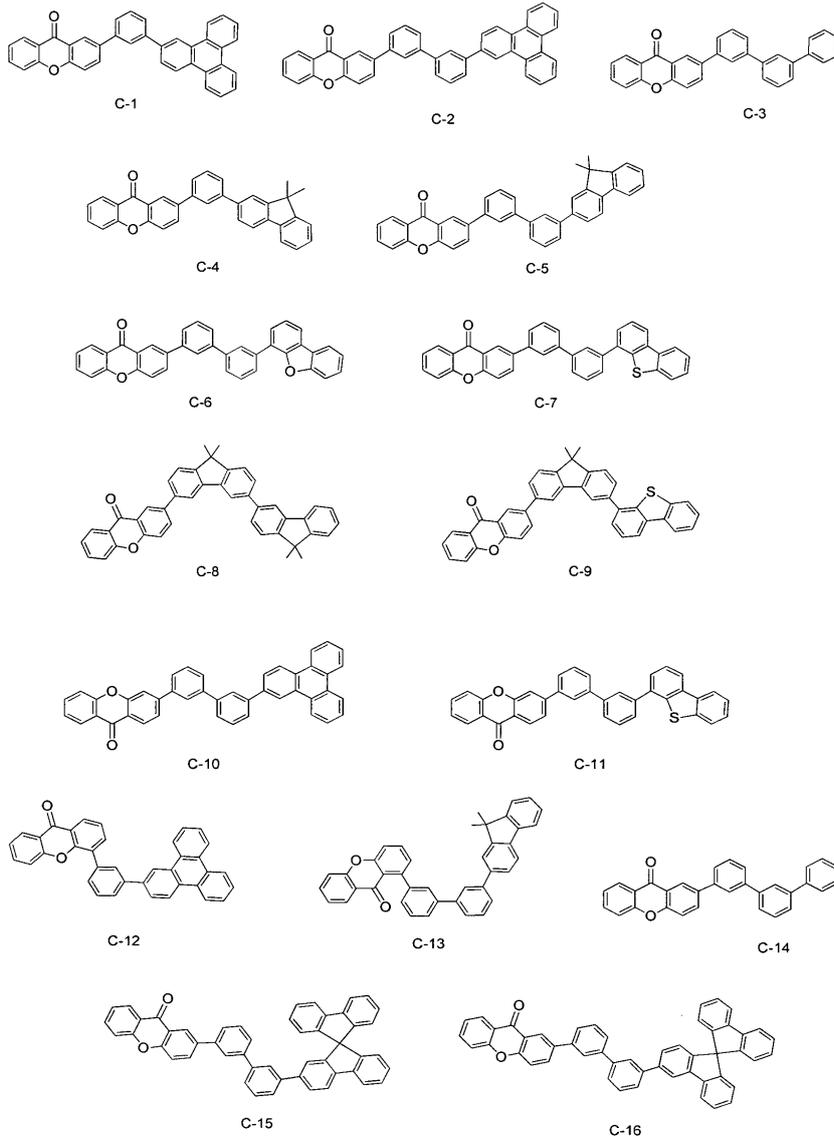
[0048]



[0049]



[0050]



[0051]

[0052]

[0053] **실시에 화합물들의 특성**

[0054] 실시예 화합물들 중에서, 그룹 A의 화합물들은 분자내에 대칭축을 가지며 동일한 종류의 두 치환기가 각각 대칭적인 방식으로 두 벤젠 고리내로 도입된다. 따라서, 크산톤 골격내의 전자 분포가 편향되지 않고 안정하다.

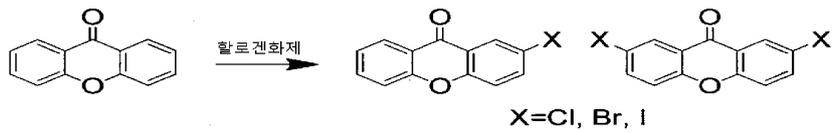
[0055] 그룹 B의 실시예 화합물들은 각각 크산톤 골격내로 도입된 2개 이상의 치환기들을 가지며 대칭축을 갖지 않는다. 이 화합물들은 비정질 상태에서 보다 높은 안정성을 달성한다. 물리적인 특성치는 치환기들의 위치 및 유형을 변화시킴으로써 미세하게 조정할 수 있다.

[0056] 그룹 C의 실시예 화합물들은 각각 하나의 치환기가 도입되어 있다. 크산톤 골격의 높은 T₁ 에너지가 비교적 열화되지 않고 유지되기 때문에, 이 화합물들은 청색 또는 녹색 인광 발광 소자에 사용하는데 특히 적합하다.

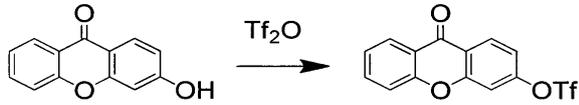
[0057] **합성 경로의 설명**

[0058] 유기 화합물에 대한 합성 경로의 일례를 설명한다. 이에 대한 반응식은 이하에 도시하였다.

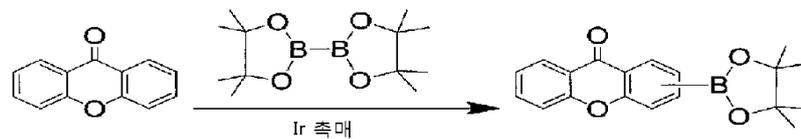
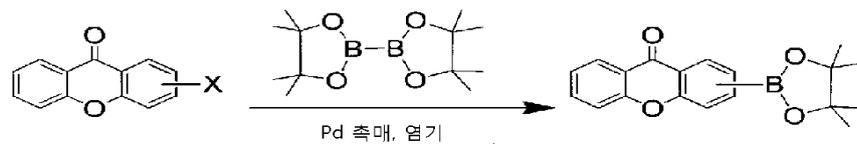
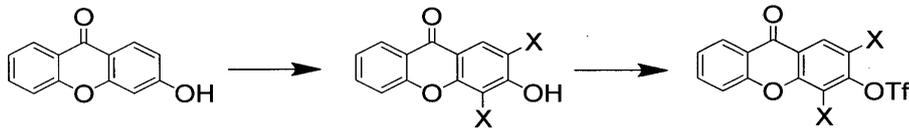
[0059] 먼저, 할라이드, 트리플레이트, 및 보론산 에스테르를 시판되는 크산톤 및 그 유도체를 사용함으로써 합성할 수 있다.



[0060]



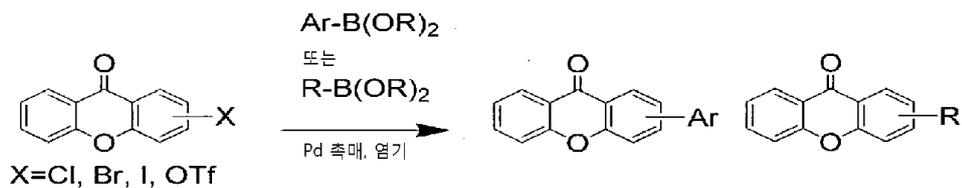
[0061]



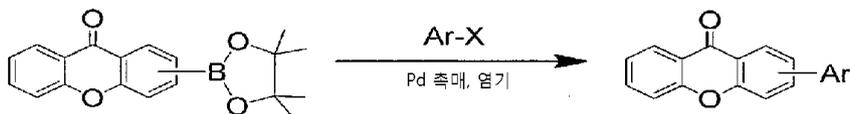
[0062]

[0063]

상기 할라이드, 트리플레이트, 및 보론산 에스테르는 스즈키 커플링(Suzuki coupling) 반응에 사용된다. 그 결과, 알킬기 또는 방향족 고리기가 크산톤 골격내로 도입될 수 있다.

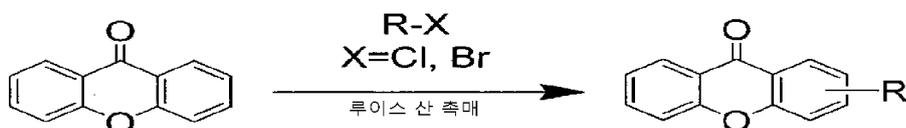


[0064]



[0065]

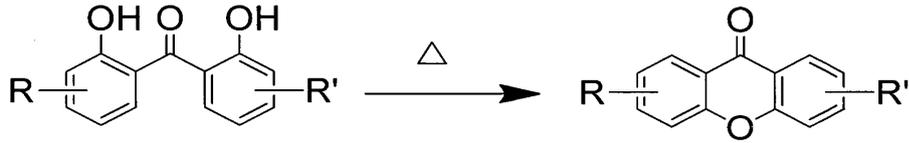
프리델-크라프트(Friedel-Crafts) 반응을 사용해서 알킬기를 크산톤 골격내로 도입할 수 있다.



[0066]

[0067]

다른 예로서, 이미 반응성 작용기 또는 방향족 고리 기를 갖고 있는 디히드록시벤조페논 유도체를 사용해서 탈수 축합 반응을 수행할 수 있으며, 크산톤 골격을 나중에 형성한다.



[0068]

[0069]

전술한 기본적인 반응들을 자유롭게 조합함으로써 화학식 1에서 R₁ 내지 R₈ 중에서 선택된 소정의 위치에 소정의 치환기를 도입할 수 있다.

[0070]

유기 발광 소자의 특성

[0071]

이어서, 유기 발광 소자를 설명한다.

[0072]

본 발명의 한 실시양태에 의한 유기 발광 소자는 대향하는 한 쌍의 전극, 즉, 애노드와 캐소드, 및 전극들 사이에 개재되는 유기 화합물 층을 포함한다. 유기 화합물 층에서, 인광 발광 물질을 함유하는 층은 발광층이다. 상기 유기 발광 소자의 유기 화합물 층은 화학식 1로 표시되는 크산톤 화합물을 함유한다.

[0073]

유기 발광 소자의 구조의 일례는 기재상의 애노드/발광층/캐소드 구조이다. 또 다른 예는 애노드/정공 수송층/전자 수송층/캐소드 구조이다. 또 다른 예로는, 애노드/정공 수송층/발광층/전자 수송층/캐소드 구조, 애노드/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/캐소드 구조, 및 애노드/정공 수송층/발광층/정공-엑시톤 블로킹층/전자 수송층/캐소드 구조이다. 이러한 다섯 가지 다층 유기 발광 소자는 기본적인 소자 구조이며, 크산톤 화합물을 함유하는 유기 발광 소자의 구조가 여기에 제한되는 것은 아니다. 다른 다양한 적층 구조를 사용할 수 있으며, 예를 들면 전극과 유기 화합물층 사이의 계면에 절연층이 제공되고, 접촉층 또는 계면층이 제공되며, 전자 수송층 또는 정공 수송층은 이온화 포텐셜이 다른 두 층으로 형성될 수 있다.

[0074]

상기 소자는 기재측 전극으로부터 발광되는 전면 발광 유형 또는 기재 반대측으로부터 발광되는 배면 발광 유형일 수 있다. 상기 소자는 양측으로부터 발광되는 유형일 수도 있다.

[0075]

크산톤 화합물은 임의의 층 구조를 갖는 유기 발광 소자의 유기 화합물 층에 사용될 수 있다. 크산톤 화합물이 전자 수송층, 정공-엑시톤 블로킹층, 또는 발광층에 사용되는 것이 바람직하다. 크산톤 화합물은 발광층의 호스트 물질, 정공 블로킹층, 전자 수송층, 및 전자 주입층중 적어도 하나에 사용되는 것이 더욱 바람직하다.

[0076]

일반적으로, "정공 블로킹 층"은 정공을 차단하는 층이다. 본 발명에서, 발광층의 캐소드측에 인접한 층을 "정공 블로킹 층"으로 언급한다. 그 이유는 다음과 같다. 크산톤 화합물을 사용하는 주된 목적은 정공을 차단하는 것이 아니라 크산톤 화합물을 전자 수송층에 사용하는 것이다. 그러나, 크산톤 화합물은 일반적인 정공 블로킹 층과 동일한 위치에 배치된 층에 사용된다. 따라서, 전자 수송층과 위치에 관한 혼동을 피하기 위해서, 당해 층의 위치로부터 이 층을 "정공 블로킹 층"이라 언급하는 것이다.

[0077]

유기 발광 소자의 발광층은 2종 이상의 유기 화합물, 즉, 호스트 물질과 게스트 물질로 이루어질 수 있다. 게스트 물질은 빛을 내는 유기 화합물이다. 1종 이상의 호스트 물질을 사용할 수 있다. 다시 말해서, 발광층은 인광 발광 물질외에도 2종 이상의 호스트 물질을 함유할 수 있다. 단일의 호스트 물질을 사용할 경우, 크산톤 화합물이 이러한 호스트 물질로 사용될 수 있다. 2종 이상의 호스트 물질을 사용할 경우에는, 크산톤 화합물이 다른 호스트 물질보다 작은 중량비를 갖는 호스트 물질일 수 있다. 이러한 경우에, 다른 호스트 물질은 정공 수송 특성을 가질 수 있다. 그 이유는 크산톤 화합물이 높은 전자 수송 특성을 갖기 때문이다. 높은 정공 수송 특성을 갖는 물질과 높은 전자 수송 특성을 갖는 물질을 함께 사용할 경우, 호스트 물질은 발광층에서 실질적인 쌍극성을 나타낸다.

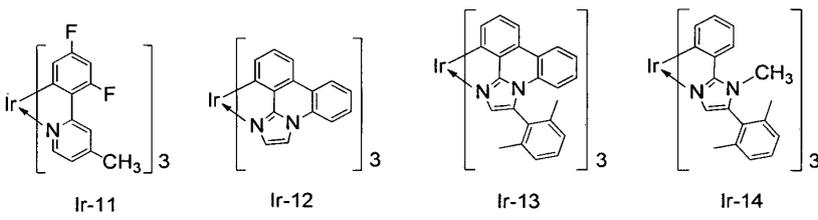
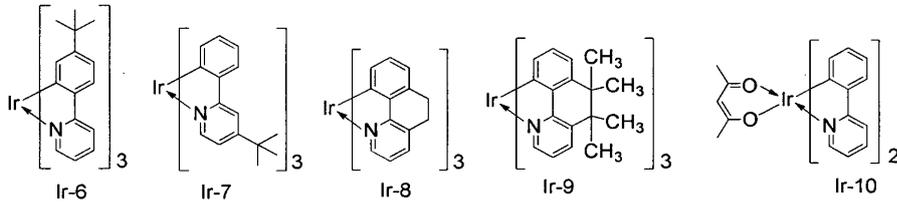
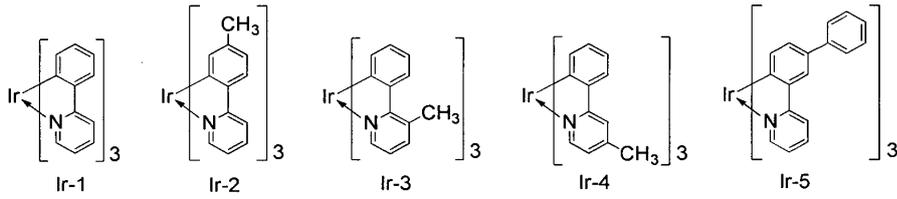
[0078]

발광층의 정공 수송 특성은, 크산톤 화합물 이외의 호스트 물질의 정공 수송 특성이 낮을 경우에도 높은 정공 수송 특성을 갖는 게스트 물질에 의해 증가될 수 있다. 이와 같은 경우에도, 크산톤 화합물을 호스트 물질로서 사용하여 발광층의 캐리어 평형을 조절할 수 있다. 하기 표 3에 나타난 유기 발광 소자들 중에서, 호스트 물질 2를 갖는 유기 발광 소자의 발광층이 호스트 물질 1 및 게스트의 특성에 기인하여 높은 정공 수송 특성을 나타낸다. 용어 "중량비"는 발광층을 구성하는 화합물들의 층 중량에 대한 상대적인 비율이다.

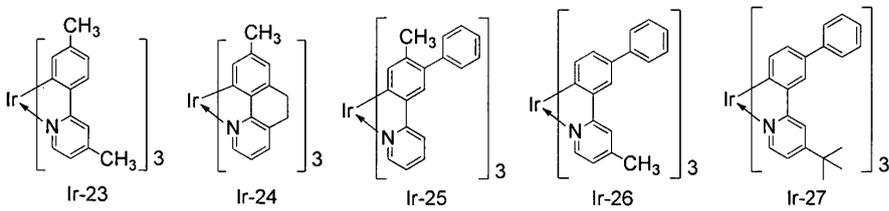
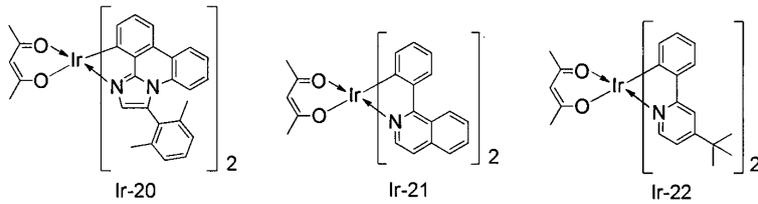
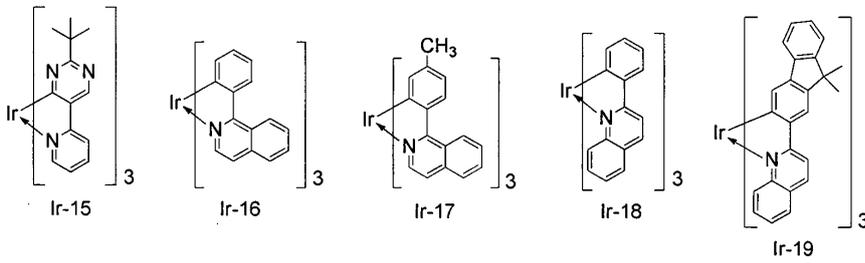
[0079]

정공 수송 특성 및 전자 수송 특성은, 이동성이 10⁻⁴ cm²/(V.s) 이상일 때 "높은" 것으로 간주된다. 이동도는 비행시간(TOF) 기법에 의해 측정될 수 있다.

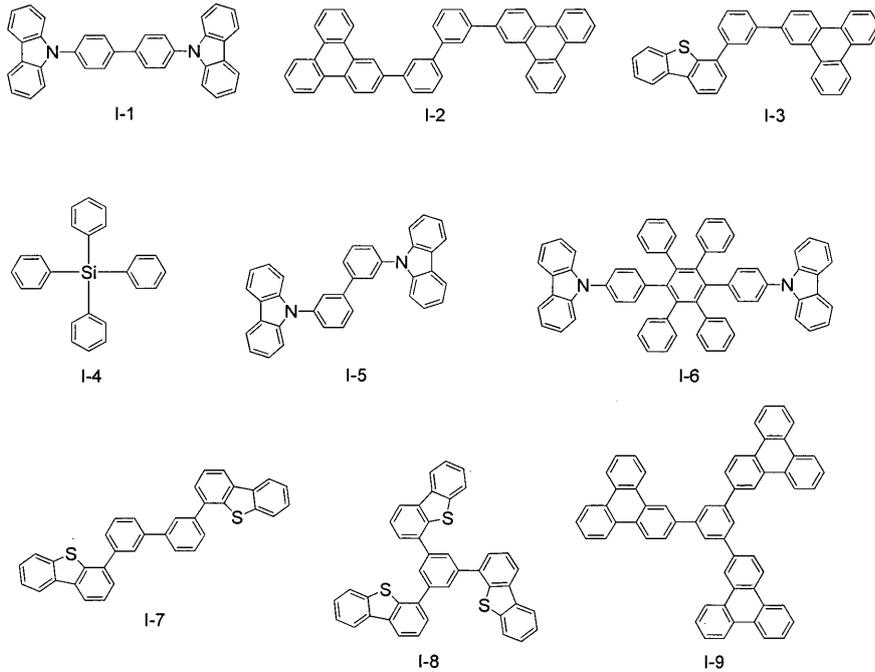
- [0080] 2종 이상의 호스트 물질을 사용할 경우, 다른 호스트 물질들보다 작은 중량비를 갖는 크산톤 화합물을 "호스트 물질"로 언급하거나, 경우에 따라서는 "보조 물질"로 언급한다.
- [0081] 호스트 물질에 대한 게스트 물질의 농도는 발광층의 구성 물질의 총량에 대하여 0.01 내지 50 중량%이고, 0.1 내지 20 중량%인 것이 바람직하다. 게스트 물질의 농도는 농도 소광을 방지하기 위해서 10 중량% 이하인 것이 가장 바람직하다. 게스트 물질은 호스트 물질로 이루어진 전체 층에 균일하게 분포되거나, 농도 기울기를 갖는 층에 함유되거나, 또는 층의 특정 부분에 함유됨으로써, 호스트 물질만이 함유된 부분을 생성할 수 있다. 인광 발광 물질의 발광 색상은 특별히 제한되지 않지만, 최대 발광 피크 파장이 440 내지 530 nm 범위인 청색 내지 녹색일 수 있다.
- [0082] 일반적으로, 인광 발광 소자의 호스트 물질의 T_1 으로부터 비복사성 불활성화에 의해 유발되는 발광 효율 감소를 방지하기 위해서, 호스트 물질의 T_1 에너지는 게스트 물질인 인광 발광 물질의 T_1 에너지보다 더 높을 필요가 있다.
- [0083] 크산톤 화합물의 중심으로서 작용하는 크산톤 골격의 T_1 에너지는 410 nm로서, 청색 인광 발광 물질의 T_1 에너지보다 더 높다. 따라서, 크산톤 화합물을 청색 내지 녹색 인광 발광 소자의 발광층에 또는 인접한 층에 사용할 경우, 높은 발광 효율을 갖는 인광 발광 소자를 얻을 수 있다.
- [0084] 크산톤 화합물은 낮은 LUMO 준위를 갖는다. 크산톤 화합물을 전자 주입물질로서 또는 전자 수송 물질로서, 또는 정공 블로킹층에 사용할 뿐만 아니라 발광층의 호스트 물질로서 사용할 경우, 소자의 구동 전압이 낮아질 수 있다. 그 이유는 낮은 LUMO 준위가 정공 블로킹 층으로부터 또는 발광층의 캐소드측에 인접한 전자 수송층으로부터 전자 주입 배리어를 감소시키기 때문이다.
- [0085] 크산톤 화합물을 발광층의 보조 물질로서 사용할 경우, 크산톤 화합물이 보다 큰 중량비를 갖는 호스트 물질보다 낮은 LUMO 준위를 가질 경우 소자의 수명이 연장될 수 있다. 그 이유는 전자가 크산톤 화합물에 포획됨으로써, 발광층에 비편재화된 전자 분포 및 비편재화된 재조합 영역을 생성하여, 발광층의 일부분에서 강하게 일어나는 물질의 열화를 방지하기 때문이다.
- [0086] 크산톤 화합물을 전자 수송 물질, 보조 물질, 또는 인광 발광층의 호스트 물질로서 사용할 경우, 게스트 물질로서 사용되는 인광 발광 물질은 금속 착체, 예컨대 이리듐 착체, 백금 착체, 레늄 착체, 구리 착체, 유로퓸 착체, 또는 루테튬 착체이다. 이들 중에서, 높은 인광 특성을 갖는 이리듐 착체가 바람직하다. 2종 이상의 인광 발광 물질들이 발광층에 함유되어 엑시톤과 캐리어의 전달을 도울 수 있다.
- [0087] 인광 발광 물질로서 사용된 이리듐 착체의 예들과 호스트 물질의 예들을 이하에 나타내었다. 하기 예들이 본 발명의 보호 범위를 제한하는 것은 아니다.



[0088]



[0089]



[0090]

[0091] 필요에 따라, 크산톤 화합물 외에도 저분자량 또는 고분자량 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들면, 정공 주입 또는 수송 화합물, 호스트 물질, 발광 화합물, 전자 주입 또는 수송 화합물을 함께 사용할 수 있다.

[0092] 이하에서는 이러한 화합물들의 예를 설명하고자 한다.

[0093] 정공 주입/수송 물질은 애노드로부터 정공이 쉽게 주입되고 주입된 정공이 쉽게 발광층으로 수송될 수 있도록 높은 정공 이동성을 갖는 물질일 수 있다. 높은 정공 주입/수송 특성을 갖는 저분자량 및 고분자량 물질로서는, 예컨대 트리아릴아민 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 스틸벤 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체, 폴리(비닐카르바졸), 폴리(티오펜), 및 기타 전도성 중합체를 들 수 있다.

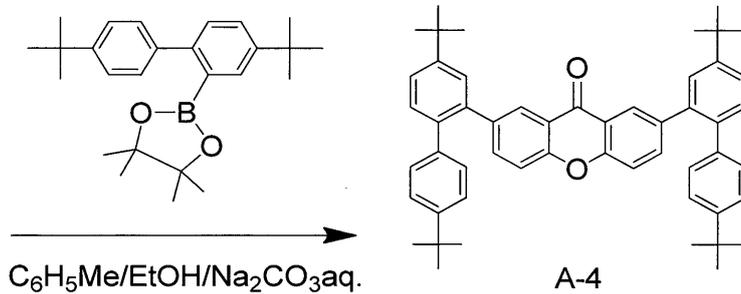
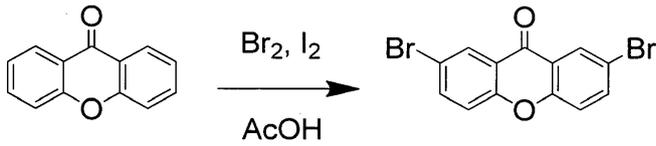
[0094] 주로 발광 기능의 원인이 되는 발광 물질의 예로서는, 위에서 언급한 인광 발광 게스트 물질, 그의 유도체, 촉합 화합물(예컨대 플루오렌 유도체, 나프탈렌 유도체, 피렌 유도체, 페틸렌 유도체, 테트라센 유도체, 안트라센 유도체 및 루브렌), 퀴나크리돈 유도체, 쿠마린 유도체, 스틸벤 유도체, 유기 알루미늄 착체, 예컨대 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 유기 베릴륨 착체, 및 중합체 유도체, 예컨대 폴리(페닐렌비닐렌) 유도체, 폴리(플루오렌) 유도체, 및 폴리(페닐렌) 유도체를 들 수 있다.

[0095] 전자 주입/수송 물질은, 캐소드로부터 전자가 쉽게 주입되고 주입된 전자를 발광층에 수송할 수 있는 물질일 수 있다. 그 선택은 정공 주입/수송 물질의 정공 이동성과의 균형을 고려해서 이루어질 수 있다. 전자 주입/수송 물질의 예로서는, 옥사디아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 피라진 유도체, 트리아졸 유도체, 트리아진 유도체, 퀴놀린 유도체, 퀴녹살린 유도체, 페난트롤린 유도체, 및 유기 알루미늄 착체를 들 수 있다.

[0096] 애노드 물질은, 큰 일함수를 갖는 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 애노드 물질의 예로서는, 단일 금속, 예컨대 금, 백금, 은, 구리, 니켈, 팔라듐, 코발트, 셀레늄, 바나듐 및 텅스텐, 또는 그의 합금, 및 금속 산화물, 예컨대 산화주석, 산화아연, 산화인듐, 인듐 주석 산화물(ITO), 및 인듐 아연 산화물을 들 수 있다. 전도성 중합체, 예컨대 폴리아닐린, 폴리피롤, 및 폴리티오펜을 사용할 수도 있다. 이러한 애노드 물질들은 단독으로 또는 혼합물로 사용할 수 있다. 또한, 애노드는 단일층 또는 2 이상의 층으로 이루어질 수 있다.

[0097] 캐소드 물질은, 작은 일함수를 가질 수 있다. 캐소드 물질의 예로는, 알칼리 금속, 예컨대 리튬, 알칼리토금속, 예컨대 칼슘, 및 단일 금속, 예컨대 알루미늄, 티타늄, 망간, 은, 납 및 크롬을 들 수 있다. 또한, 상기 단일 금속들을 혼합하고 합금으로서 사용할 수도 있다. 예를 들면, 마그네슘-은, 알루미늄-리튬, 및 알루미늄-마그네슘 합금 등을 사용할 수 있다. 금속 산화물, 예컨대 인듐 주석 산화물(ITO)를 사용할 수 있다. 이러한 캐소드 물질들은 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다. 캐소드는 단일층 또는 2 이상의 층으로 이루어질 수 있다.

- [0098] 유기 발광 소자에서 상기 크산톤 화합물 및 다른 유기 화합물을 함유하는 층들은 다음과 같은 방법에 의해서 형성된다. 일반적으로, 박막은 진공 증착, 이온화 증착, 스퍼터링, 플라즈마, 및 적당한 용매를 사용하는 코팅 (스핀 코팅, 침지, 캐스팅, 랑뮈르-블로지트(Langmuir-Blodgett(LB)) 방법 및 잉크젯 방법)에 의해 형성된다. 상기 층을 진공 증착 방법 또는 용액 코팅 방법에 의해 형성할 경우, 결정화가 억제되고 경시 안정성이 향상될 수 있다. 코팅 방법을 사용할 경우, 적당한 결합제 수지를 추가로 사용하여 필름을 형성할 수도 있다.
- [0099] 상기 결합제 수지의 예로서는, 폴리비닐카르바졸 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에스테르 수지, ABS 수지, 아크릴 수지, 폴리이미드 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 및 우레아 수지를 들 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 결합제 수지는 단독중합체로서 단독으로 사용하거나 또는 공중합체로서 2종 이상을 함께 사용할 수 있다. 필요에 따라서, 공지의 첨가제, 예컨대 가소제, 항산화제, 및 자외선 흡수제를 함께 사용할 수 있다.
- [0100] **유기 발광 소자의 용도**
- [0101] 상기 실시양태의 유기 발광 소자는 디스플레이 장치 또는 조명 장치에 사용될 수 있다. 또한, 상기 유기 발광 소자는 이미지 형성 장치의 노광원 및 액정 디스플레이 장치의 배면광에 사용될 수 있다.
- [0102] 디스플레이 장치는 상기 실시양태의 유기 발광 소자를 포함하는 디스플레이 유닛을 포함한다. 이러한 디스플레이 유닛은 화소를 가지며, 각각의 화소는 상기 실시양태의 유기 발광 소자를 포함한다. 디스플레이 장치는 개인용 컴퓨터 등의 이미지 디스플레이 장치로서 사용될 수 있다.
- [0103] 디스플레이 장치는 이미징 장치, 예컨대 디지털 카메라 및 디지털 비디오 카메라의 디스플레이 유닛에 사용될 수 있다. 이미징 장치는 디스플레이 유닛 및 이미지 캡처용 이미징 광학 시스템을 갖는 이미징 유닛을 갖는다.
- [0104] 도 1은 화소 유닛에 유기 발광 소자를 갖는 이미지 디스플레이 장치의 횡단면 개요도이다. 도면에는 2개의 유기 발광 소자 및 2개의 박막 트랜지스터(TFT)가 도시되어 있다. 하나의 유기 발광 소자가 하나의 TFT에 연결된다.
- [0105] 도 1에서, 이미지 디스플레이 장치(3)에는 수분 방지막(32)이 유리 등으로 이루어진 기재(31)상에 배치되어 그 위에 형성된 부품들(TFT 또는 유기 층)을 보호한다. 수분 방지막(32)은 산화규소 또는 산화규소의 복합체 및 질화규소로 이루어진다. 게이트 전극(33)이 상기 수분 방지막(32)상에 제공된다. 게이트 전극(33)은 금속, 예컨대 Cr을 스퍼터링에 의해 증착함으로써 형성된다.
- [0106] 게이트 절연막(34)은 게이트 전극(33)을 덮도록 배치된다. 게이트 절연막(34)은 산화규소 등의 필름을 플라즈마 화학 증착(CVD) 방법 또는 촉매 화학 증착 방법(촉매-CVD 방법)에 의해서 증착하고 필름을 패터닝함으로써 형성된다. 반도체 층(35)은 패터닝에 의해 TFT를 형성하는 각 영역에서 게이트 절연막(34)상에 형성된다. 상기 반도체 층(35)은 플라즈마 CVD 방법 등에 의해서 실리콘 필름을 형성하고(임의로, 예를 들면 290℃ 이상의 온도에서 어닐링함) 형성된 필름을 회로 배선에 따라 패터닝함으로써 얻어진다.
- [0107] 드레인 전극(36) 및 소스 전극(37)이 각각의 반도체 층(35)상에 제공된다. 요컨대, TFT(38)는 게이트 전극(33), 게이트 절연층(34), 반도체 층(35), 드레인 전극(36) 및 소스 전극(37)을 포함한다. 상기 절연막(39)은 TFT(38)상에 형성된다. 콘택트 홀(통공)(310)이 절연막(39)에 형성되어, 유기 발광 소자의 금속 애노드(311) 및 소스 전극(37) 사이가 연결된다. 상기 애노드(322)상에 발광층을 포함하는 단일층 또는 다층 유기 층(312) 및 캐소드(313)가 순서대로 애노드(311) 상에 적층되어 화소로서 작용하는 유기 발광 소자를 구성한다.
- [0108] 유기 발광 소자의 열화를 방지하기 위해서, 제1 보호층(314) 및 제2 보호층(315)이 제공될 수 있다.
- [0109] 스위칭 요소는 특별히 제한되지 않으며, 전술한 TFT외에도, 금속-절연체-금속(MIM) 요소를 사용할 수도 있다.
- [0110] **실시예**
- [0111] 이하에서는 실시예에 의해 본 발명을 설명하고자 하나, 후술하는 실시예가 본 발명의 보호 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0112] **실시예 1**
- [0113] 실시예 화합물 A-4의 합성



[0114]

[0115]

[0116]

[0117]

[0118]

[0119]

[0120]

[0121]

[0122]

[0123]

[0124]

[0125]

[0126]

[0127]

[0128]

[0129]

[0130]

[0131]

하기 시약 및 용매를 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣었다.

크산톤(도요 케미칼 인더스트리 컴패니, 리미티드): 5.0 g(26 mmol)

브롬: 16 g(102 mmol)

요오드: 50 mg(0.20 mmol)

아세트산: 20 mL

반응 용액을 질소 대기중에서 가열 및 교반하에 100°C에서 5 시간 동안 환류시켰다. 반응 완료시에, 클로로포름과 아황산나트륨 포화 수용액을 반응 용액에 첨가하고 브롬의 색상이 사라질때까지 교반을 계속하였다. 유기 층을 분리시키고, 탄산나트륨 포화 수용액으로 세척하고, 황산마그네슘으로 건조시킨 후에 여과하였다. 여과액 중의 용매를 감압하에 증류 제거하였다. 침전된 고형물을 실리카겔 컬럼으로 정제하였다(톨루엔: 100%). 그 결과, 2-브로모크산톤 2.9 g(수율: 41%) 및 2,7-디브로모크산톤 2.2 g(수율: 25%)을 수득하였다.

하기 시약 및 용매를 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣었다.

2,7-디브로모크산톤: 0.70 g(2.0 mmol)

4,4,5,5-테트라메틸-2-(4,4'-디-tert-부틸비페닐-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란: 1.9 g(4.8 mmol)

테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0): 0.23 g(0.20 mmol)

톨루엔: 10 mL

에탄올: 2 mL

2M 탄산나트륨 수용액: 5 mL

반응 용액을 질소 대기중에서 가열 및 교반하에 5 시간 동안 환류시켰다. 반응의 완료시에, 유기 층을 분리시키고, 황산마그네슘으로 건조시킨 후에 여과하였다. 여과액 중의 용매를 감압하에 증류 제거하였다. 침전된 고형물을 실리카겔 컬럼으로 정제하였다(클로로포름:헵탄= 1:1). 수득한 결정을 150°C에서 진공 건조시키고 10⁻¹ Pa 및 300°C하에 승화에 의해 정제하였다. 그 결과, 고순도의 실시예 화합물 A-4 0.90g을 수득하였다(수율: 63%).

상기 화합물을 매트릭스 지원 레이저 탈착 이온화 비행시간 질량 분광분석(MALDI-TOF-MS)로 확인한 결과, 상기 화합물의 M⁺는 724.4인 것으로 확인되었다.

상기 화합물의 구조를 양성자 핵자기 공명 분광분석(¹H-NMR)에 의해 확인하였다.

¹H-NMR ((CD₃)₂NCDO, 500 MHz) δ (ppm): 8.13 (2H, d), 7.63-7.44 (10H, m), 7.32 (4H, d), 7.15 (4H, d),

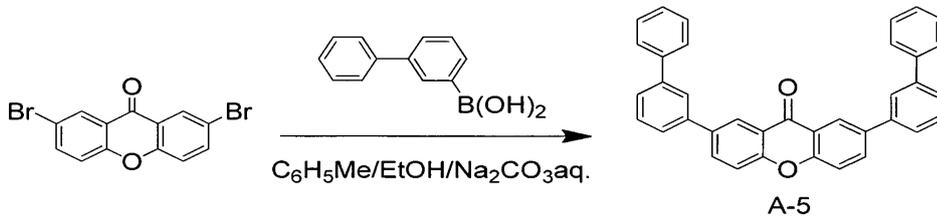
1.43 (18H, s), 1.25 (18H, s).

[0132] 실시예 화합물 A-4의 T₁ 에너지를 하기 방법에 의해 측정하였다.

[0133] 실시예 화합물 A-4의 묽은 톨루엔 용액(1x10⁻⁵ M)의 인광 스펙트럼을 Ar 대중에서 77K 및 350 nm의 여기 파장에 측정하였다. 수득한 인광 스펙트럼의 0-0 밴드의 피이크 (제1 발광 피이크) 파장으로부터 T₁ 에너지를 계산하였다. T₁ 에너지는 파장 기준으로 439 nm였다.

[0134] **실시예 2**

[0135] 실시예 화합물 A-5의 합성



[0136]

[0137] 실시예 1에 사용된 4,4,5,5-테트라메틸-2-(4,4'-디-tert-부틸비페닐-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란 대신에 3-비페닐보론산을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 실시예 화합물 A-5를 수득하였다.

[0138] MALDI-TOF MS로 확인한 결과 상기 화합물의 M⁺는 500.2였다.

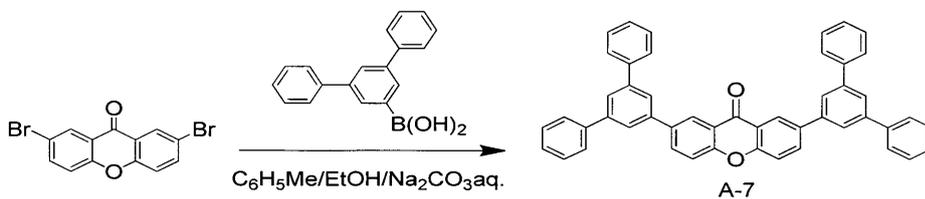
[0139] 화합물의 구조를 ¹H-NMR에 의해 확인하였다.

[0140] ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm): 8.66 (2H, d), 8.06 (2H, dd), 7.91 (2H, bs), 7.72-7.66 (6H, m), 7.66-7.60 (4H, m), 7.57 (2H, t), 7.49 (4H, t), 7.39 (2H, t).

[0141] 실시예 화합물 A-5의 T₁ 에너지를 실시예 1과 같이 측정하였다. T₁ 에너지는 파장 기준으로 446 nm였다.

[0142] **실시예 3**

[0143] 실시예 화합물 A-7의 합성



[0144]

[0145] 실시예 1에 사용된 4,4,5,5-테트라메틸-2-(4,4'-디-tert-부틸비페닐-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란 대신에 3,5-디페닐페닐보론산을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 실시예 화합물 A-7을 수득하였다.

[0146] MALDI-TOF MS로 확인한 결과 상기 화합물의 M⁺는 652.2였다.

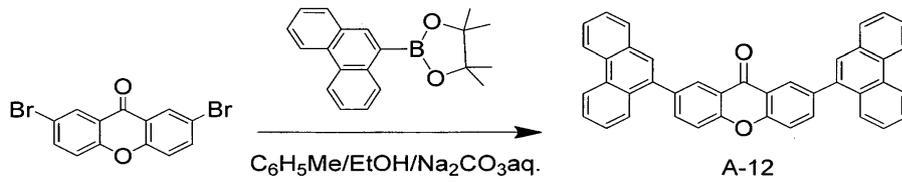
[0147] 화합물의 구조를 ¹H-NMR에 의해 확인하였다.

[0148] ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ (ppm): 8.72 (2H, d), 8.13 (2H, dd), 7.90 (4H, d), 7.84 (2H, dd), 7.74 (8H, d), 7.68 (2H, d), 7.51 (8H, t), 7.42 (4H, t).

[0149] 실시예 화합물 A-7의 T₁ 에너지를 실시예 1과 같이 측정하였다. T₁ 에너지는 파장 기준으로 447 nm였다.

[0150] 실시예 4

[0151] 실시예 화합물 A-12의 합성



[0152]

[0153] 실시예 1에 사용된 4,4,5,5-테트라메틸-2-(4,4'-디-tert-부틸비페닐-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란 대신에 4,4,5,5-테트라메틸-2-(페난트렌-9-일)-1,3,2-디옥사보롤란을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 실시예 화합물 A-12를 수득하였다.

[0154] MALDI-TOF MS로 확인한 결과 상기 화합물의 M^+ 는 548.2였다.

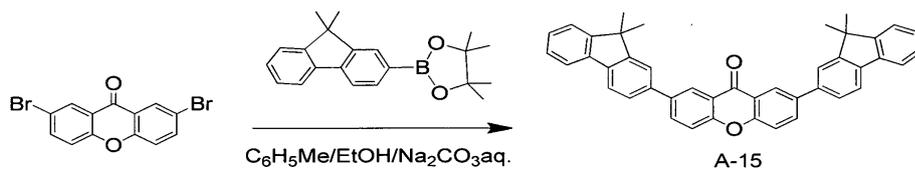
[0155] 화합물의 구조를 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 확인하였다.

[0156] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ (ppm): 8.82 (2H, d), 8.76 (2H, d), 8.60 (2H, d), 7.98 (2H, dd), 7.96-7.90 (4H, m), 7.79 (2H, s), 7.76-7.68 (6H, m), 7.65 (2H, dd), 7.58 (2H, dd).

[0157] 실시예 화합물 A-12의 T_1 에너지를 실시예 1과 같이 측정하였다. T_1 에너지는 파장 기준으로 502 nm였다.

[0158] 실시예 5

[0159] 실시예 화합물 A-15의 합성



[0160]

[0161] 실시예 1에 사용된 4,4,5,5-테트라메틸-2-(4,4'-디-tert-부틸비페닐-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란 대신에 4,4,5,5-테트라메틸-2-(9,9-디메틸플루오렌-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 실시예 화합물 A-15를 수득하였다.

[0162] MALDI-TOF MS로 확인한 결과 상기 화합물의 M^+ 는 580.2였다.

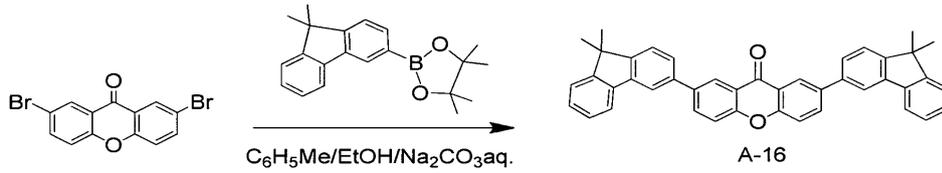
[0163] 화합물의 구조를 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 확인하였다.

[0164] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ (ppm): 8.68 (2H, d), 8.09 (2H, dd), 7.84 (2H, d), 7.80-7.76 (4H, m), 7.69 (2H, dd), 7.65 (2H, d), 7.48 (2H, dd), 7.40-7.33 (4H, m), 1.58 (12H, s).

[0165] 실시예 화합물 A-15의 T_1 에너지를 실시예 1과 같이 측정하였다. T_1 에너지는 파장 기준으로 487 nm였다.

[0166] 실시예 6

[0167] 실시예 화합물 A-16의 합성



[0168]

[0169] 실시예 1에 사용된 4,4,5,5-테트라메틸-2-(4,4'-디-tert-부틸비페닐-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란 대신에 4,4,5,5-테트라메틸-2-(9,9-디메틸플루오렌-3-일)-1,3,2-디옥사보롤란을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 실시예 화합물 A-16을 수득하였다.

[0170] MALDI-TOF MS로 확인한 결과 상기 화합물의 M^+ 는 580.2였다.

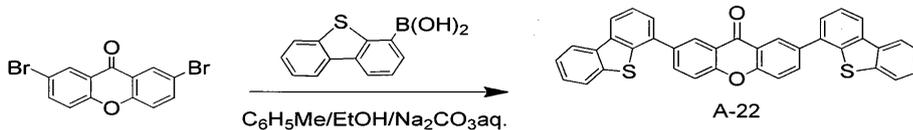
[0171] 화합물의 구조를 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 확인하였다.

[0172] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ (ppm): 8.69 (2H, d), 8.10 (2H, dd), 8.06 (2H, d), 7.85 (2H, d), 7.66 (4H, d), 7.56 (2H, d), 7.48 (2H, d), 7.42-7.34 (4H, m), 1.55 (12H, s).

[0173] 실시예 화합물 A-16의 T_1 에너지를 실시예 1과 같이 측정하였다. T_1 에너지는 파장 기준으로 450 nm였다.

[0174] **실시예 7**

[0175] 실시예 화합물 A-22의 합성



[0176]

[0177] 실시예 1에 사용된 4,4,5,5-테트라메틸-2-(4,4'-디-tert-부틸비페닐-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란 대신에 4-디벤조티에닐보론산을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 실시예 화합물 A-22를 수득하였다.

[0178] MALDI-TOF MS로 확인한 결과 상기 화합물의 M^+ 는 560.1이었다.

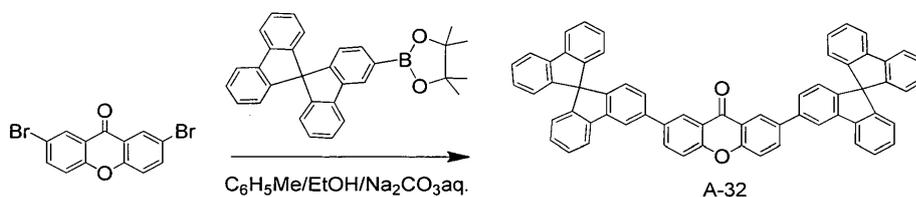
[0179] 화합물의 구조를 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 확인하였다.

[0180] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ (ppm): 8.76 (2H, d), 8.24-8.18 (6H, m), 7.88-7.84 (2H, m), 7.73 (2H, d), 7.64-7.58 (4H, m), 7.52-7.46 (4H, m).

[0181] 실시예 화합물 A-22의 T_1 에너지를 실시예 1과 같이 측정하였다. T_1 에너지는 파장 기준으로 450 nm였다.

[0182] **실시예 8**

[0183] 실시예 화합물 A-32의 합성



[0184]

[0185] 실시예 1에 사용된 4,4,5,5-테트라메틸-2-(4,4'-디-tert-부틸비페닐-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란 대신에

4,4,5,5-테트라메틸-2-(9,9'-스피로비[플루오렌]-3-일)-1,3,2-디옥사보롤란을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 실시예 화합물 A-32를 수득하였다.

[0186] MALDI-TOF MS로 확인한 결과 상기 화합물의 M^+ 는 824.3이었다.

[0187] 화합물의 구조를 1H -NMR에 의해 확인하였다.

[0188] 1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ (ppm): 8.70 (2H, d), 8.18 (2H, d), 8.08 (2H, dd), 7.97 (2H, d), 7.88 (4H, d), 7.65 (2H, d), 7.46-7.38 (8H, m), 7.18-7.12 (6H, m), 6.86 (2H, d), 6.80 (4H, d), 6.77 (2H, d).

[0189] 실시예 화합물 A-32의 T_1 에너지를 실시예 1과 같이 측정하였다. T_1 에너지는 파장 기준으로 452 nm였다.

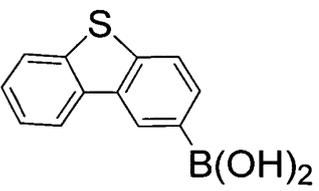
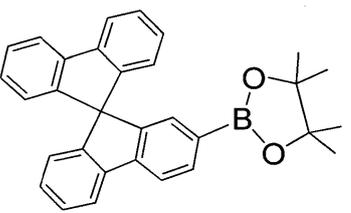
[0190] **실시예 9 및 10**

[0191] 실시예 화합물 A-23 및 A-31의 합성

[0192] 실시예 1에 사용된 4,4,5,5-테트라메틸-2-(4,4'-디-tert-부틸비페닐-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란 대신에 하기 표 3에 나타낸 보론산 유도체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 각각의 실시예 화합물을 수득하였다.

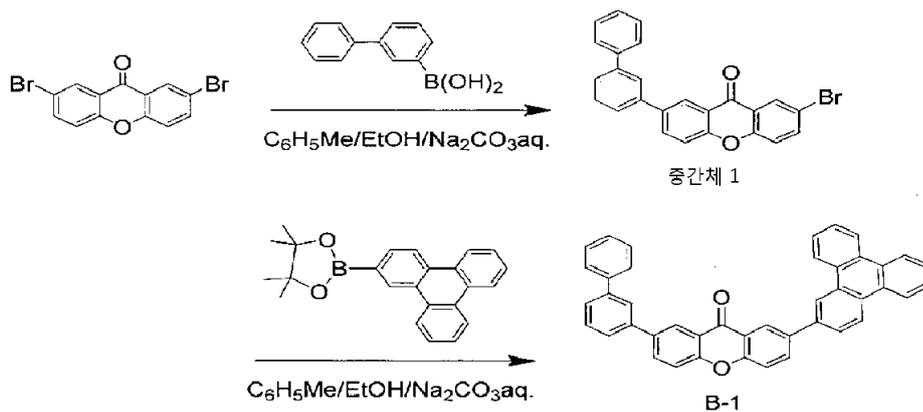
[0193] 각각의 실시예 화합물을 MALDI-TOF MS에 의해 확인하였다.

표 3

[0194]	실시예 화합물	보론산 유도체	MALDI-TOF MS(M^+)
실시예 9	A-23		560.1
실시예 10	A-31		824.3

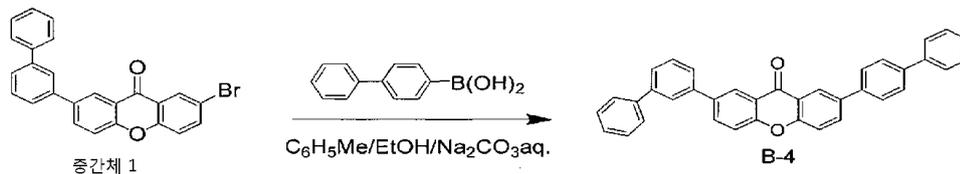
[0195] **실시예 11**

[0196] 실시예 화합물 B-1의 합성

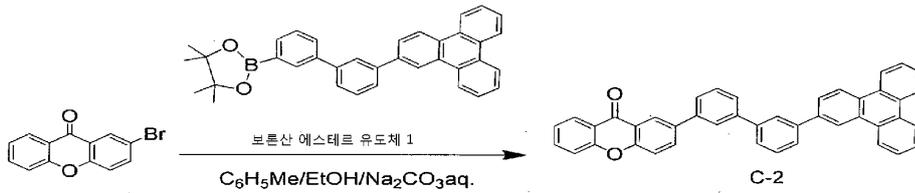


[0197]

- [0198] 하기 시약 및 용매를 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣었다.
- [0199] 2,7-디브로모크산톤: 0.70 g(2.0 mmol)
- [0200] 3-비페닐보론산: 0.40 g(2.0 mmol)
- [0201] 테트라키스(트리페닐포스핀) 팔라듐(0): 0.23 g(0.20 mmol)
- [0202] 톨루엔: 10 mL
- [0203] 에탄올: 2 mL
- [0204] 2M 탄산나트륨 수용액: 3 mL
- [0205] 반응 용액을 질소 대기중에서 가열 및 교반하에 3 시간 동안 환류시켰다. 반응의 완료시에, 유기 층을 분리시키고, 황산마그네슘으로 건조시킨 후에 여과하였다. 여과액중의 용매를 감압하에 증류 제거하였다. 침전된 고형물을 실리카겔 컬럼으로 정제하였다(클로로포름:헵탄=1:1). 그 결과, 중간체 1 0.62 g을 수득하였다(수율: 72%).
- [0206] 하기 시약 및 용매를 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣었다.
- [0207] 중간체 1: 0.62 g(1.5 mmol)
- [0208] 4,4,5,5-테트라메틸-2-(트리페닐렌-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란: 0.64 g(1.8 mmol)
- [0209] 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0): 0.17 g(0.15 mmol)
- [0210] 톨루엔: 10 mL
- [0211] 에탄올: 2 mL
- [0212] 2M 탄산나트륨 수용액: 3 mL
- [0213] 반응 용액을 질소 대기중에서 가열 및 교반하에 3 시간 동안 환류시켰다. 반응의 완료시에, 침전된 고형물을 여과하고 물, 메탄올 및 아세톤으로 세척하였다. 수득한 고형물을 가열하에 클로로벤젠에 용해시키고 불용성 물질을 고온 여과에 의해 제거하였다. 여과액중의 용매를 감압하에 제거하고, 침전된 고형물을 클로로벤젠/헵탄 계에서 재결정화하였다. 수득한 결정을 150°C에서 진공 건조시키고 10^{-1} Pa 및 360°C하에 승화에 의해 정제하였다. 그 결과, 고순도의 실시예 화합물 B-1 0.67 g을 수득하였다(수율: 78%).
- [0214] MALDI-TOF MS로 확인한 결과 상기 화합물의 M^+ 는 574.2였다.
- [0215] **실시예 12**
- [0216] 실시예 화합물 B-4의 합성



- [0217]
- [0218] 실시예 11에 사용된 4,4,5,5-테트라메틸-2-(트리페닐렌-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란 대신에 4-비페닐보론산을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 11과 같이 실시예 화합물 B-4를 수득하였다.
- [0219] MALDI-TOF MS로 확인한 결과 상기 화합물의 M^+ 는 500.2였다.
- [0220] **실시예 13**
- [0221] 실시예 화합물 C-2의 합성



[0222]

[0223]

[0224]

[0225]

[0226]

[0227]

[0228]

[0229]

[0230]

[0231]

[0232]

[0233]

[0234]

[0235]

[0236]

하기 시약 및 용매를 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣었다.

2-브로모quinoline: 0.55 g(2.0 mmol)

보론산 에스테르 유도체 1: 1.2 g(2.4 mmol)

테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0): 0.23 g(0.20 mmol)

톨루엔: 15 mL

에탄올: 3 mL

2M 탄산나트륨 수용액: 5 mL

반응 용액을 질소 대기중에서 가열 및 교반하에 3 시간 동안 환류시켰다. 반응 완료시에, 침전된 고형물을 여과하고, 물, 메탄올 및 아세톤으로 세척하였다. 수득한 고형물을 가열하에 클로로벤젠에 용해시키고 불용성 물질을 고온 여과에 의해 제거하였다. 여과액중의 용매를 감압하에 증류 제거하고, 침전된 고형물을 클로로벤젠/헥산 계에서 재결정화하였다. 수득한 결정을 150°C에서 진공 건조시키고 10⁻¹ Pa 및 370°C에서 승화에 의해 정제하였다. 그 결과, 고순도의 실시예 화합물 C-2 0.93 g을 수득하였다(수율: 81%).

MALDI-TOF MS로 확인한 결과 상기 화합물의 M⁺는 574.2였다.

실시예 14 내지 17

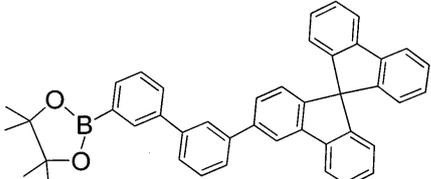
실시예 화합물 C-5, C-7, C-14 및 C-16의 합성

실시예 13에 사용된 보론산 에스테르 유도체 1 대신에 하기 표 4에 나타낸 보론산 에스테르 유도체를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 13과 같이 각각의 실시예 화합물을 수득하였다.

각각의 실시예 화합물을 MALDI-TOF MS로 확인하였다.

표 4

실시예	실시예 화합물	보론산 에스테르 유도체	MALDI-TOF MS(M ⁺)
실시예 14	C-5		540.2
실시예 15	C-7		530.1
실시예 16	C-14		540.2

실시예 17	C-16		662.2
--------	------	--	-------

[0237] 실시예 18

[0238] 유기 발광 소자의 제조

[0239] 실시예 18에서, 기재상의 애노드/정공 수송층/발광층/정공 블로킹 층/전자 수송층/캐소드 구조물을 다음과 같은 절차에 의해 제조하였다.

[0240] 인듐 주석 산화물(ITO)을 유리 기재상에 스퍼터링 증착하여 애노드로 작용하는 두께 120 nm의 필름을 형성하였다. 이 기재를 투명 전도성 지지 기재(ITO 기재)로서 사용하였다. 10^{-5} Pa 진공 챔버에서 저항 가열하에 진공 증착에 의해 ITO 기재상에 하기 유기 화합물 층 및 전극층을 연속적으로 형성하였다. 이 방법을 대항하는 전극들의 면적이 3 mm^2 이 되도록 수행하였다.

[0241] 정공 수송층(40 nm) HTL-1

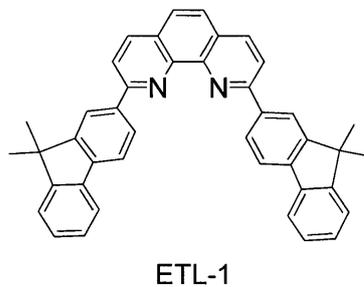
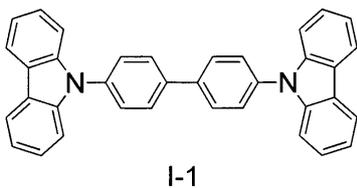
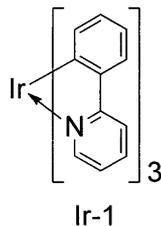
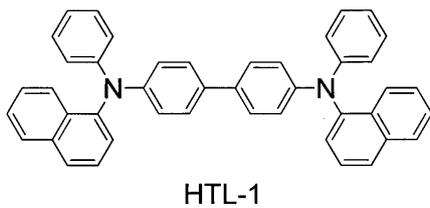
[0242] 발광층(30 nm), 호스트 물질 1: I-1, 호스트 물질 2: 없음, 게스트 물질: Ir-1(10 중량%)

[0243] 정공 블로킹(HB)층(10 nm) A-4

[0244] 전자 수송층(30 nm) ETL-1

[0245] 금속 전극층 1(0.5 nm) LiF

[0246] 금속 전극층 2(100 nm) Al



[0247]

[0248] 보호 유리판을 건조 공기중에서 유기 발광층상에 놓아 수분 흡수에 의해 유발되는 열화를 방지하고 아크릴 수지 접착제로 밀봉하였다. 이와 같이 하여, 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0249] 유기 발광 소자의 전류-전압 특성을 케이틀리 인스트루먼트 인코포레이티드에서 제조하는 2700 시리즈 전류계를 사용해서 측정하고, 발광 휘도는 탐콘 코오포레이션에서 제조하는 BM7-패스트(fast)를 사용해서 측정하였다. 양극으로 작용하는 ITO 전극과 음극으로 작용하는 알루미늄 전극에 5.0V의 전압을 걸어주었다. 발광 효율은 55 cd/A이고 휘도가 2000 cd/m^2 인 녹색광의 발광이 관찰되었다. 소자의 CIE 색상 좌표는 $(x,y)=(0.31, 0.63)$ 이었던

다.

[0250] 전류를 40 mA/cm²하에 통과시켰을 때 소자의 수명(휘도가 초기값으로부터 20% 감소하는 시간의 길이)는 65 시간이었다.

[0251] 실시예 19 내지 37

[0252] HB 물질, 호스트 물질 1, 호스트 물질 2(15 중량%), 및 게스트 물질(10 중량%)로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 18과 같이 소자를 제조하였다. 소자를 실시예 18과 같이 평가하였다. 모든 소자로부터 녹색 광의 발광이 관찰되었다. 전류를 40 mA/cm²하에 통과시켰을 때 2000 cd/m² 하의 발광 효율, 부하 전압, 및 수명(휘도가 초기값으로부터 20% 감소하는 시간의 길이)을 하기 표 5에 나타내었다.

[0253] 비교예 1 및 2

[0254] ETL-1을 HB 물질로서 사용하고, 호스트 물질 1 및 게스트 물질(10 중량%)로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 18과 같이 소자를 제조하였다. 소자를 실시예 18과 같이 평가하였다. 두 소자로부터 녹색 광의 발광이 관찰되었다. 전류를 40 mA/cm²하에 통과시켰을 때 2000 cd/m² 하의 발광 효율, 부하 전압, 및 수명(휘도가 초기값으로부터 20% 감소하는 시간의 길이)을 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

실시예 번호	HB 물질	호스트 물질 1	호스트 물질 2	게스트 물질	발광 효율 (cd/A)	전압 (V)	수명 (h)
19	A-4	I-1	A-4	Ir-1	63	5.1	70
20	A-5	I-8	없음	Ir-23	56	5.4	95
21	A-5	I-3	A-5	Ir-3	61	5.6	115
22	A-7	I-7	없음	Ir-24	55	5.3	85
23	A-7	I-8	A-7	Ir-27	58	5.8	120
24	A-12	I-1	없음	Ir-1	55	5.0	70
25	A-12	I-2	A-12	Ir-1	57	5.2	80
26	A-15	I-2	없음	Ir-1	55	5.4	75
27	A-15	I-1	A-15	Ir-3	60	5.6	100
28	A-16	I-1	없음	Ir-1	58	5.5	95
29	A-16	I-3	A-15	Ir-4	62	5.7	80
30	A-22	I-8	A-22	Ir-27	58	5.6	105
31	ETL-1	I-9	A-4	Ir-26	55	5.3	100
32	ETL-1	I-8	A-7	Ir-23	54	5.6	95
33	ETL-1	I-7	A-32	Ir-25	54	5.2	95
34	B-1	I-9	없음	Ir-2	51	4.9	115
35	ETL-1	I-7	B-4	Ir-4	54	5.5	105
36	C-7	I-9	C-7	Ir-7	57	5.1	115
37	ETL-1	I-8	C-16	Ir-6	55	5.3	85
비교예 1	ETL-1	I-1	없음	Ir-1	36	5.8	20
비교예 2	ETL-1	I-2	없음	Ir-5	42	5.6	35

[0256] 실시예 38 내지 44

[0257] HB 물질, 호스트 물질 1, 호스트 물질 2(15 중량%) 및 게스트 물질(10 중량%)로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 18과 같이 소자를 제조하였다. 소자를 실시예 18과 같이 평가하였다. 2000 cd/m² 하의 발광 효율, 부하 전압, 및 발광 색상을 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

실시예 번호	HB 물질	호스트 물질 1	호스트 물질 2	게스트 물질	발광 효율 (cd/A)	전압 (V)	발광 색상
38	A-4	I-5	없음	Ir-13	11	6.4	청색
39	A-5	I-5	A-5	Ir-13	10	6.6	청색
40	A-32	I-5	A-16	Ir-15	16	6.2	청색-녹색

