



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년02월09일  
(11) 등록번호 10-1110012  
(24) 등록일자 2012년01월18일

(51) Int. Cl.  
C07F 7/21 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)  
H01L 51/50 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2009-7011190  
(22) 출원일자(국제출원일자) 2007년10월31일  
심사청구일자 2009년05월29일  
(85) 번역문제출일자 2009년05월29일  
(65) 공개번호 10-2009-0085658  
(43) 공개일자 2009년08월07일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/071253  
(87) 국제공개번호 WO 2008/053935  
국제공개일자 2008년05월08일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2006-298074 2006년11월01일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020010031273 A  
KR1020070064882 A  
WO2005019307 A1

(73) 특허권자  
쇼와 덴코 가부시카가이사  
일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1초메 13반 9고  
(72) 발명자  
이가라시, 타케시  
일본 2670056 치바켄 치바시 미도리구 오노다이 1-1-1 쇼와 덴코 가부시카가이사 켄큐카이하츠 센 타 내  
(74) 대리인  
박보현, 장수길

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김수미

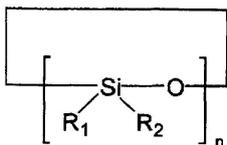
**(54) 환상 실록산 화합물, 유기 전계 발광 소자 및 그의 용도**

**(57) 요약**

[과제] 본 발명은 정체가 용이하고, 용이하게 순도를 높이는 것이 가능한 신규 화합물 및 이것을 발광층에 이용한 유기 EL 소자를 제공한다.

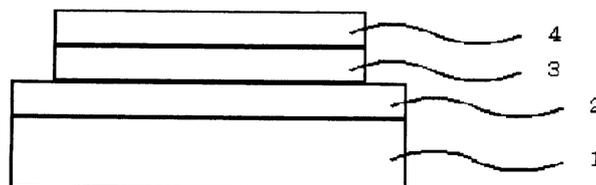
[해결 수단] 하기 화학식 1로 표시되는 환상 실록산 화합물 및 이것을 발광 층에 이용한 유기 EL 소자.

<화학식 1>



[화학식 1에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 발광성의 1가지, 전하 수송성의 1가지 또는 기타 치환기이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>의 하나 이상은 상기 전하 수송성의 1가지 또는 상기 발광성의 1가지이고, n은 2 내지 100의 정수이다.]

대표도 - 도1

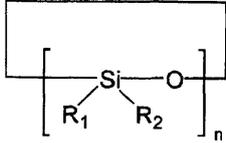


**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 환상 실록산 화합물.

<화학식 1>



[화학식 1에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 발광성의 1가지, 전하 수송성의 1가지 또는 기타 치환기이고,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>의 하나 이상은 상기 발광성의 1가지이고,

상기 발광성의 1가지는 인광 발광성 화합물의 1개 수소 원자를 연결기 X로 치환하여 이루어지는 기이고, 상기 연결기 X를 통해 Si 원자와 결합되어 있고,

n은 2 내지 100의 정수이다.]

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 전하 수송성의 1가지가 전하 수송성 화합물의 1개 수소 원자를 연결기 X로 치환하여 이루어지는 기이고, 상기 연결기 X를 통해 상기 화학식 1 중의 Si 원자와 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 환상 실록산 화합물.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제2항에 있어서, 상기 연결기 X가 단결합인 것을 특징으로 하는 환상 실록산 화합물.

**청구항 5**

제2항에 있어서, 상기 연결기 X가 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (단, n은 1 내지 20의 정수임)으로 표시되는 기인 것을 특징으로 하는 환상 실록산 화합물.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (단, n은 1 내지 20의 정수임)으로 표시되는 기가 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-로 표시되는 기인 것을 특징으로 하는 환상 실록산 화합물.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 화학식 1에 있어서의 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 중 하나가 트리아릴아민 유도체의 1개 수소 원자를 연결기 X로 치환하여 이루어지는 기이고, 상기 연결기 X를 통해 상기 화학식 1 중의 Si 원자와 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 환상 실록산 화합물.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 화학식 1에 있어서의 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 중 하나가 트리아릴보란 유도체의 1개 수소 원자를 연결기 X로 치환하여 이루어지는 기이고, 상기 연결기 X를 통해 상기 화학식 1 중의 Si 원자와 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 환상 실록산 화합물.

**청구항 9**

삭제

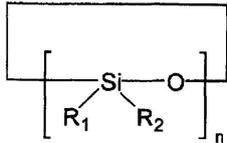
**청구항 10**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 인광 발광성 화합물이 이리듐 착체인 것을 특징으로 하는 환상 실록산 화합물.

**청구항 11**

하기 화학식 1로 표시되는 환상 실록산 화합물의 제조 방법으로서, 하기 화학식 10으로 표시되는 단량체를 축합 환화 반응시키는 것을 특징으로 하는 환상 실록산 화합물의 제조 방법.

<화학식 1>



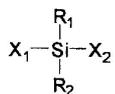
[화학식 1에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 발광성의 1가지, 전하 수송성의 1가지 또는 기타 치환기이고,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>의 하나 이상은 상기 발광성의 1가지이고,

상기 발광성의 1가지는 인광 발광성 화합물의 1개 수소 원자를 연결기 X로 치환하여 이루어지는 기이고, 상기 연결기 X를 통해 Si 원자와 결합되어 있고,

n은 2 내지 100의 정수이다.]

<화학식 10>

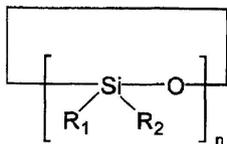


[화학식 10에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 화학식 1에 있어서의 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>와 동일하고, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수산기, 알콕시기 또는 할로젠 원자이다.]

**청구항 12**

하기 화학식 1로 표시되는 환상 실록산 화합물의 제조 방법으로서, 하기 화학식 20으로 표시되는 환상 실록산 화합물과, 하기 전하 수송성의 1가기를 유도할 수 있는, 비닐기를 갖는 전하 수송성 화합물 및 하기 발광성의 1가기를 유도할 수 있는, 비닐기를 갖는 발광성 화합물 양자 모두, 또는 하기 발광성의 1가기를 유도할 수 있는 비닐기를 갖는 발광성 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 환상 실록산 화합물의 제조 방법.

<화학식 1>



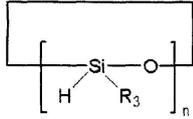
[화학식 1에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 발광성의 1가지, 전하 수송성의 1가지 또는 기타 치환기이고,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>의 하나 이상은 상기 발광성의 1가지이고,

상기 발광성의 1가지는 인광 발광성 화합물의 1개 수소 원자를 연결기 X로 치환하여 이루어지는 기이고, 상기 연결기 X를 통해 Si 원자와 결합되어 있고,

n은 2 내지 100의 정수이다.]

<화학식 20>

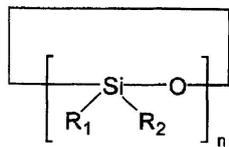


[화학식 20에 있어서, R<sub>3</sub>은 수소 원자 또는 상기 기타 치환기이고, n은 2 내지 100의 정수이다.]

**청구항 13**

하기 화학식 1로 표시되는 환상 실록산 화합물의 제조 방법으로서, 하기 화학식 30으로 표시되는 환상 실록산 화합물과, 하기 전하 수송성의 1가기를 유도할 수 있는 전하 수송성 화합물 및 하기 발광성의 1가기를 유도할 수 있는 발광성 화합물 양자 모두, 또는 하기 발광성의 1가기를 유도할 수 있는 발광성 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 환상 실록산 화합물의 제조 방법.

<화학식 1>



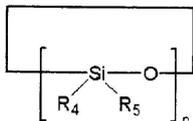
[화학식 1에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 발광성의 1가기, 전하 수송성의 1가기 또는 기타 치환기이고,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>의 하나 이상은 상기 발광성의 1가기이고,

상기 발광성의 1가기는 인광 발광성 화합물의 1개 수소 원자를 연결기 X로 치환하여 이루어지는 기이고, 상기 연결기 X를 통해 Si 원자와 결합되어 있고,

n은 2 내지 100의 정수이다.]

<화학식 30>



[화학식 30에 있어서, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 반응성기를 갖는 치환기 또는 상기 기타 치환기이고, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>의 하나 이상은 상기 반응성기를 갖는 치환기이고, n은 2 내지 100의 정수이다.]

**청구항 14**

기판과, 상기 기판 상에 형성된 한쌍의 전극과, 상기 한쌍의 전극 사이에 발광층을 포함하는 한층 또는 복수층의 유기층을 구비한 유기 전계 발광 소자로서,

상기 발광층이 제1항 또는 제2항에 기재된 환상 실록산 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 15**

제14항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 이용한 것을 특징으로 하는 화상 표시 장치.

**청구항 16**

제14항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 이용한 것을 특징으로 하는 면 발광 광원.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 환상 실록산 화합물, 보다 상세하게는 인광 발광성 부위를 갖는 환상 실록산 화합물, 상기 환상 실록산 화합물을 이용한 유기 전계 발광 소자 및 그의 용도에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 1987년에 코닥사의 C. W. Tang 등에 의해 유기 전계 발광 소자(본 명세서에 있어서 유기 EL 소자라고도 함)의 고휘도 발광이 개시된(문헌[Appl. Phys. Lett., 51권, 913 페이지, 1987년]) 이래, 유기 EL 소자의 재료 개발, 소자 구조의 개량이 급속히 진행되어, 최근에 와서 카 오디오나 휴대 전화용 디스플레이 등으로부터 유기 EL 소자 실용화가 시작되었다. 이 유기 EL(Electroluminescence)의 용도를 더욱 확대하기 위해서 발광 효율 향상, 내구성 향상을 위한 재료 개발, 풀 컬러 표시의 개발 등이 현재 활발히 행해지고 있다. 특히, 중형 패널이나 대형 패널, 또는 조명 용도로의 전개를 고려하기 위해서는 발광 효율의 향상에 의한 한층 더 고휘도화와 대면적화에 적합한 양산 방법의 확립이 필요하다.

[0003] 패널의 양산 방법에 대해서는, 종래부터 저분자 화합물을 진공하에서 기화시켜 기판 상에 박막을 형성하는 진공 증착법이 이용되어 왔다. 그러나, 이 방법은 진공 설비를 필요로 하는 점, 대면적이 될수록 유기 박막을 균일한 두께로 성막하는 것이 곤란해지는 점 등의 문제점을 가지고 있어, 반드시 대면적 패널의 양산에 적합한 방법이라고는 할 수 없다.

[0004] 이에 대하여, 대면적화가 용이한 방법으로서 고분자계 발광 재료를 이용한 제조 방법, 즉 잉크젯법이나 인쇄법이 개발되어 있다. 특히 인쇄법은 연속해서 장척(長尺) 성막이 행해져 대면적화와 양산성이 우수하였다.

[0005] 최근 유기 EL 소자의 용도를 확대하기 위해서, 높은 발광 효율을 갖는 인광 발광성 화합물을 이용한 재료 개발이 활발히 행해지고 있다(예를 들면, 일본 특허 공표 제2003-526876호 공보(특허 문헌 1), 일본 특허 공개 제2001-247859호 공보(특허 문헌 2) 등).

[0006] 또한, 일본 특허 공개 제2005-314689호 공보(특허 문헌 3)에는, 발광성 고분자 착체 화합물로서 실록산 화합물 유래의 구조를 갖는 화합물이 개시되어 있다.

[0007] 특허 문헌 1: 일본 특허 공표 제2003-526876호 공보

[0008] 특허 문헌 2: 일본 특허 공개 제2001-247859호 공보

[0009] 특허 문헌 3: 일본 특허 공개 제2005-314689호 공보

**발명의 상세한 설명**

[0010] <발명의 개시>

[0011] <발명이 해결하고자 하는 과제>

[0012] 일반적으로 유기 EL 소자를 고발광 효율로 발광시키기 위해서는 발광층에 사용되는 유기 화합물의 순도를 높이는 것이 필요한 것은 널리 알려져 있다.

[0013] 그러나, 특허 문헌 3에 기재된 고분자 착체 화합물은 잉크젯법이나 인쇄법에 의한 대면적 도포가 가능하지만, 고분자 화합물의 정제 수단이 재침전 정제 등으로 한정되기 때문에 화합물의 순도가 충분하지 않고, 유기 EL 소자의 발광층의 재료로서 이용한 경우에 발광 효율 등의 발광 특성의 관점에서 불리하다는 문제가 있었다. 즉, 통상적인 고분자 화합물의 정제 방법으로서, 고분자 화합물을 소량의 양용매에 용해시킨 용액을, 다량의 빈용매에 첨가하여 고분자 화합물을 침전시키는 방법, 이른바 재침전법이 많이 이용되지만, 용매에 대한 용해성이 목적으로 하는 고분자 화합물과 비슷한 불순물을 제거하는 것이 곤란하다. 또한, 저분자 화합물의 간편한 정제 방법으로서 칼럼 크로마토그래피법이 최근 많이 이용되고 있지만, 칼럼 크로마토그래피의 일반적인 충전재인 실리카 겔이나 알루미나를 이용하여 고분자 화합물을 정제하고자 하는 경우, 고분자 화합물이 충전제에 강하게 흡착되어 정제할 수 없다.

[0014] 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것이고, 유기 EL 소자의 발광층의 재료로서 바람직하고, 대면적의 도포가 가능하면서 간편한 정제 방법에 의해 순도를 높이는 것이 가능한, 실록산 화합물 유래의 구조를 갖는 신규 화합물, 및 상기 화합물을 발광층에 이용한 유기 EL 소자, 및 그의 용도를 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

[0015] <과제를 해결하기 위한 수단>

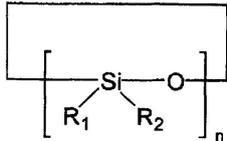
[0016] 본 발명자들은 예의 연구한 결과, 환상 실록산 골격을 갖는 화합물이 종래의 실록산 골격을 갖는 비환상(쇄상) 고분자 화합물과 비교하여 정제가 용이하고, 순도를 높이는 것이 가능하며, 유기 EL 소자의 발광층의 재료로서 이용하면 높은 발광 효율이 얻어지는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시켰다.

[0017] 본 발명은 이하와 같이 요약된다.

[0018] [1]

[0019] 하기 화학식 1로 표시되는 환상 실록산 화합물.

**화학식 1**



[0020]

[0021] [화학식 1에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 발광성의 1가지, 전하 수송성의 1가지 또는 기타 치환기이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>의 하나 이상은 상기 전하 수송성의 1가지 또는 상기 발광성의 1가지이고, n은 2 내지 100의 정수이다.]

[0022] [2]

[0023] 상기 전하 수송성의 1가지가 전하 수송성 화합물의 1개 수소 원자를 연결기 X로 치환하여 이루어지는 기이고, 상기 연결기 X를 통해 상기 화학식 1 중의 Si 원자와 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 상기 [1]에 기재된 환상 실록산 화합물.

[0024] [3]

[0025] 상기 발광성의 1가지가 발광성 화합물의 1개 수소 원자를 연결기 X로 치환하여 이루어지는 기이고, 상기 연결기 X를 통해 상기 화학식 1 중의 Si 원자와 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 환상 실록산 화합물.

[0026] [4]

[0027] 상기 연결기 X가 단결합인 것을 특징으로 하는 상기 [2] 또는 [3]에 기재된 환상 실록산 화합물.

[0028] [5]

[0029] 상기 연결기 X가 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (단, n은 1 내지 20의 정수임)으로 표시되는 기인 것을 특징으로 하는 상기 [2] 또는 [3]에 기재된 환상 실록산 화합물.

[0030] [6]

[0031] 상기 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (단, n은 1 내지 20의 정수임)으로 표시되는 기가 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-로 표시되는 기인 것을 특징으로 하는 상기 [5]에 기재된 환상 실록산 화합물.

[0032] [7]

[0033] 상기 화학식 1에 있어서의 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>의 하나 이상이 트리아릴아민 유도체의 1개 수소 원자를 연결기 X로 치환하여 이루어지는 기이고, 상기 연결기 X를 통해 상기 화학식 1 중의 Si 원자와 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 한 항에 기재된 환상 실록산 화합물.

[0034] [8]

[0035] 상기 화학식 1에 있어서의 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>의 하나 이상이 트리아릴보란 유도체의 1개 수소 원자를 연결기 X로 치환하여 이루어지는 기이고, 상기 연결기 X를 통해 상기 화학식 1 중의 Si 원자와 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 한 항에 기재된 환상 실록산 화합물.

[0036] [9]

[0037] 상기 화학식 1에 있어서의 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>의 하나 이상이 인광 발광성 화합물의 1개 수소 원자를 연결기 X로 치환하여 이루어지는 기이고, 상기 연결기 X를 통해 상기 화학식 1 중의 Si 원자와 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 한 항에 기재된 환상 실록산 화합물.

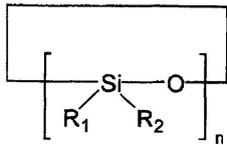
[0038] [10]

[0039] 상기 인광 발광성 화합물이 이리듐 착체인 것을 특징으로 하는 상기 [9]에 기재된 환상 실록산 화합물.

[0040] [11]

[0041] 하기 화학식 1로 표시되는 환상 실록산 화합물의 제조 방법으로서, 하기 화학식 10으로 표시되는 단량체를 축합 환화 반응시키는 것을 특징으로 하는 환상 실록산 화합물의 제조 방법.

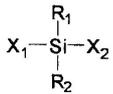
[0042] <화학식 1>



[0043]

[0044] [화학식 1에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 발광성의 1가지, 전하 수송성의 1가지 또는 기타 치환기이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>의 하나 이상은 상기 전하 수송성의 1가지 또는 상기 발광성의 1가지이고, n은 2 내지 100의 정수이다.]

**화학식 10**



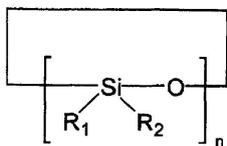
[0045]

[0046] [화학식 10에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 화학식 1에 있어서의 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>와 동일하고, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수산기, 알콕시기 또는 할로젠 원자이다.]

[0047] [12]

[0048] 하기 화학식 1로 표시되는 환상 실록산 화합물의 제조 방법으로서, 하기 화학식 20으로 표시되는 환상 실록산 화합물과, 상기 전하 수송성의 1가기를 유도할 수 있는, 비닐기를 갖는 전하 수송성 화합물 및/또는 상기 발광성의 1가기를 유도할 수 있는, 비닐기를 갖는 발광성 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 환상 실록산 화합물의 제조 방법.

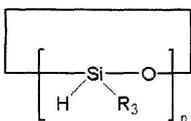
[0049] <화학식 1>



[0050]

[0051] [화학식 1에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 발광성의 1가지, 전하 수송성의 1가지 또는 기타 치환기이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>의 하나 이상은 상기 전하 수송성의 1가지 또는 상기 발광성의 1가지이고, n은 2 내지 100의 정수이다.]

**화학식 20**



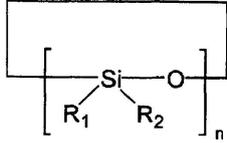
[0052]

[0053] [화학식 20에 있어서, R<sub>3</sub>은 수소 원자 또는 상기 기타 치환기이고, n은 2 내지 100의 정수이다.]

[0054] [13]

[0055] 하기 화학식 1로 표시되는 환상 실록산 화합물의 제조 방법으로서, 하기 화학식 30으로 표시되는 환상 실록산 화합물과, 상기 전하 수송성의 1가기를 유도할 수 있는 전하 수송성 화합물 및/또는 상기 발광성의 1가기를 유도할 수 있는 발광성 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 환상 실록산 화합물의 제조 방법.

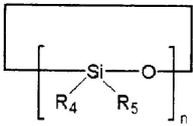
[0056] <화학식 1>



[0057]

[0058] [화학식 1에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 발광성의 1가지, 전하 수송성의 1가지 또는 기타 치환기이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>의 하나 이상은 상기 전하 수송성의 1가지 또는 상기 발광성의 1가지이고, n은 2 내지 100의 정수이다.]

**화학식 30**



[0059]

[0060] [화학식 30에 있어서, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 반응성을 갖는 치환기 또는 상기 기타 치환기이고, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>의 하나 이상은 상기 반응성을 갖는 치환기이고, n은 2 내지 100의 정수이다.]

[0061] [14]

[0062] 기관과, 상기 기관 상에 형성된 한쌍의 전극과, 상기 한쌍의 전극 사이에 발광층을 포함하는 한층 또는 복수층의 유기층을 구비한 유기 전계 발광 소자로서,

[0063] 상기 발광층이 상기 [1] 내지 [10] 중 어느 한 항에 기재된 환상 실록산 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

[0064] [15]

[0065] 상기 [14]에 기재된 유기 전계 발광 소자를 이용한 것을 특징으로 하는 화상 표시 장치.

[0066] [16]

[0067] 상기 [14]에 기재된 유기 전계 발광 소자를 이용한 것을 특징으로 하는 면 발광 광원.

[0068] <발명의 효과>

[0069] 본 발명의 환상 실록산 화합물의 순도는 간편한 정제 방법에 의해 높일 수 있고, 상기 화합물을 발광층에 이용한 유기 EL 소자는 발광 효율이 높다.

**실시예**

[0159] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0160] <측정 장치 등>

[0161] 1) <sup>1</sup>H-NMR

[0162] 장치: 니혼 텐시(JEOL)제조 JNM EX270

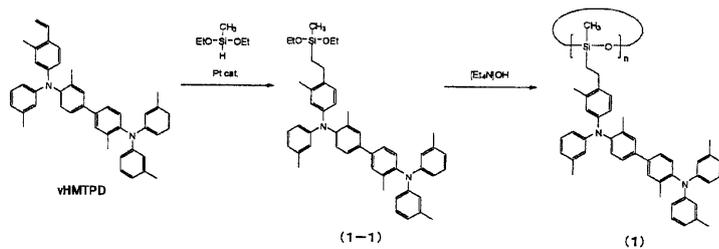
[0163] 270Mz 용매: 증류로로포름

[0164] 2) 겔 투과 크로마토그래피(GPC)

- [0165] 장치: 쇼와 덴코사 제조 Shodex GPC-101
- [0166] 칼럼: Shodex KF-G+LF804×3
- [0167] 용리액: 테트라히드로푸란(THF)
- [0168] 유속: 1 ml/분
- [0169] 칼럼 온도: 40 °C
- [0170] 3) MALDI-TOF-MS(매트릭스 지원 이온화-비행 시간형 질량 분석계)
- [0171] 장치: BRUKER사 제조 DALTONICS autoflex
- [0172] 레이저 광원: N<sub>2</sub> 레이저(파장: 337 nm)
- [0173] 측정 모드: 「리플렉터 모드, 포지티브 이온 모드
- [0174] 측정 질량 범위(m/z): 500 내지 10000
- [0175] 적산 횟수: 1000회
- [0176] 매트릭스: 디스라놀(THF 용액)

[0177] [실시예 1]

[0178] 환상 실록산 화합물(1)의 합성



- [0179] 상기 반응식을 참조하면서 설명한다.
- [0180] <화합물(1-1)의 합성>

[0181] <화합물(1-1)의 합성>

[0182] 3방(方) 코크를 구비한 가지 플라스크에 vHMTPD 1.796 g을 첨가하고, 가지 플라스크 내를 질소 치환한 후, 탈수 톨루엔 15 ml를 첨가하여 vHMTPD를 용해시켰다. 이 톨루엔 용액에 디에톡시메틸실란 959 μl 및 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산백금(0) 착체의 3 % 크실렌 용액(알드리치사 제조 시약) 381 mg을 첨가하고, 실온에서 1 시간 교반하여 이들을 반응시켰다. 반응 후, 용매를 증류 제거하고, 잔사를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피(용리액: 클로로포름/헥산=1/3으로부터 3/1까지 농도 구배)로 정제하였다. 용리액을 증류 제거하고, 소량의 아세톤에 용해시킨 잔사를 대량의 메탄올 중에 적하하여 침전시켰다. 침전물을 여취하고, 진공 건조시켜 화합물(1-1)을 백색 분말로서 얻었다.

[0183] 수량은 1.404 g, 수율은 66 %였다. 동정은 <sup>1</sup>H-NMR로 행하였다.

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ppm: 7.49 - 7.42 (m, 4H, ArH), 7.17 - 7.00 (m, 6H, ArH), 6.82 - 6.70 (m, 11H, ArH), 3.53 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 2.62 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.25 - 2.20 (m, 12H, -CH<sub>3</sub>), 2.08 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 0.94 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 0.13 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>).

- [0184]
- [0185] <화합물(1)의 합성>

[0186] 3방 코크를 구비한 가지 플라스크에 화합물(1-1) 100 mg을 첨가하고, 가지 플라스크 내를 질소 치환한 후, 탈수 THF 1.5 ml를 첨가하여 화합물(1-1)을 용해시켰다. 물로 이 THF 용액에 20 % 테트라에틸암모늄히드록시드 수용액 50 mg을 첨가하고, 실온에서 24 시간 교반하여 이들을 반응시켰다. 반응 후, 반응액에 아세트산 1 방울을 첨가하여 중화시키고, 용매를 증류 제거하여 잔사를 실리카 겔 크로마토그래피(용리액: 클로로포름/헥산=1/3)로





하여 가지 플라스크 내를 질소 치환한 후, 탈수 톨루엔 5 ml를 첨가하여 폴리메틸히드로실록산 및 vHMTPD를 용해시켰다. 이 THF 용액에 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산백금(0) 착체의 3 % 크실렌 용액(알드리치사 제조 시약) 64 mg을 첨가하고, 50 °C에서 67 시간 교반하여 이들을 반응시켰다. 반응 후, 용매를 증류 제거하고, 잔사를 소량의 클로로포름에 용해시켜 메탄올 중에 적하함으로써 중합체를 침전시켰다. 동일한 조작을, 클로로포름/메탄올의 조합을 클로로포름/아세톤, 디클로로메탄/메탄올의 조합으로 변경하여 순서대로 반복하여 정제하고, 최종적으로 중합체를 약간 차색빛을 띤 분말로서 얻었다.

[0215] 수량은 205 mg이었다. 동정은 GPC에 의해 행했다.

[0216] GPC: Mn 20000, Mw 48100, Mw/Mn 2.40

[0217] [비교예 1A]

[0218] 비교예 1과 동일한 조작으로 폴리메틸히드로실록산과 vHMTPD를 반응시킨 후, 재침전에 의한 정제 대신에, 실리카 겔 크로마토그래피(용리액: 클로로포름)에 의한 정제를 시도하였지만, 중합체가 실리카 겔에 강하게 흡착되어 중합체를 회수할 수 없었다.

[0219] [비교예 2]

[0220] 폴리실록산 화합물(5)의 합성

[0221] 폴리메틸히드로실록산(알드리치사 제조 시약, Mn=1700 내지 3200) 30.1 mg, vHMTPD 323 mg 및 Ir(ppy)<sub>2</sub>(1-Bu-acac) 39 mg을 플라스크에 첨가하고, 플라스크 내를 질소 치환한 후, 탈수 톨루엔 5 ml를 첨가하여 이들 화합물을 용해시켰다. 이 톨루엔 용액에 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산백금(0) 착체의 3 % 크실렌 용액(알드리치사 제조 시약) 64 mg을 첨가하고, 50 °C에서 48 시간 교반하여 이들을 반응시켰다. 반응 후, 용매를 증류 제거하고, 잔사를 소량의 클로로포름에 용해시켜 메탄올 중에 적하함으로써 중합체를 침전시켰다. 동일한 조작을, 클로로포름/메탄올의 조합을 클로로포름/아세톤, 디클로로메탄/메탄올의 조합으로 변경하여 순서대로 반복하고, 최종적으로 중합체를 약간 차색빛을 띤 담황색 분말로서 얻었다. 수량 198 mg.동정은 GPC에 의해 행하였다.

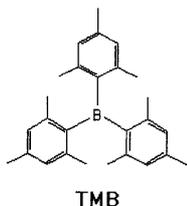
[0222] GPC: Mn 18500, Mw 49200, Mw/Mn 2.66

[0223] [실시예 4]

[0224] 유기 EL 소자의 제조와 EL 발광 특성 평가

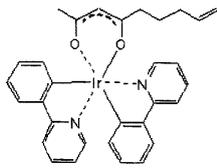
[0225] 25 mm변(角)의 유리 기관의 한쪽면에, 양극으로서 폭 4 mm의 2개 ITO 전극이 스트라이프형으로 형성된 ITO(산화 인듐주석) 함유 기관(닛뽀 덴끼, Nippo Electric Co., LTD.)을 이용하여 유기 EL 소자를 제조하였다. 먼저, 상기 ITO 함유 기관의 ITO(양극) 상에 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)·폴리스티렌술폰산(바이엘사 제조, 상품명 「바이트론 P」)을 스핀 코팅법에 의해 회전수 3500 rpm, 도포 시간 40 초의 조건에서 도포한 후, 진공 건조기로 감압하에 60 °C에서 2 시간 건조를 행하여 양극 완충층을 형성하였다. 얻어진 양극 완충층의 막 두께는 약 50 nm 였다.

[0226] 다음에, 발광층을 형성하기 위한 도포 용액을 제조하였다. 즉, 실시예 1에서 합성한 화합물(1) 45 mg, TMB(하기 도면 참조) 45 mg,



[0227]

[0228] 및 Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)(하기 도면 참조) 10 mg



Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)

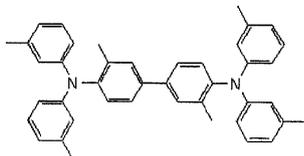
[0229]

[0230] 을 톨루엔(와코 준야꾸 고교 제조, 특급) 2900 mg에 용해시키고, 얻어진 용액을 공경 0.2 μm의 필터로 여과하여 도포 용액으로 하였다. 다음에, 양극 완충층 상에, 제조한 도포 용액을 스핀 코팅법에 의해 회전수 3000 rpm, 도포 시간 30 초의 조건에서 도포하고, 실온(25 °C)에서 30 분간 건조시킴으로써 발광층을 형성하였다. 얻어진 발광층의 막 두께는 약 100 nm였다. 다음에 발광층을 형성한 기판을 증착 장치 내에 배치하고, 세슘을 증착 속도 0.01 nm/s에서 2 nm의 두께로 증착시키고(세슘원으로는, 사에스 케터즈사 제조 알칼리 메탈 디스펜서를 사용), 계속해서 음극으로서 알루미늄을 증착 속도 1 nm/s에서 250 nm의 두께로 증착시켜 소자 1을 제조하였다. 또한, 세슘과 알루미늄의 층은 양극의 연장 방향에 대하여 직교하는 2개의 폭 3 mm의 스트라이프형으로 형성하고, 1매의 유리 기판당 세로 4 mm×가로 3 mm의 유기 발광 소자를 4개 제조하였다.

[0231] (주)어드벤처스트 제조 프로그래머블 직류 전압/전류원 TR6143을 이용하여 상기 유기 EL 소자에 전압을 인가하여 발광시키고, 그 발광 휘도를 (주)탐콘 제조 휘도계 BM-8을 이용하여 측정하였다. 그 결과 얻어진, 발광 개시 전압, 최고 휘도 및 100 cd/m<sup>2</sup> 점등시의 외부 양자 효율을 표 2에 나타내었다(각 값은 1매의 기판에 형성된 소자 4개의 평균값임).

[0232] [실시예 5 내지 6 및 비교예 3 내지 5]

[0233] 화합물(1) 45 mg, TMB 45 mg 및 Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) 10 mg을 표 1에 기재된 재료로 변경한 것 이외에는 소자 1(실시예 4)과 동일한 방법으로, 소자 2 내지 6(실시예 5 내지 6 및 비교예 3 내지 5)을 제조하고, 소자 1과 동일한 방법으로 EL 발광 특성의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 표 1 중의 HMTDP란 이하에 나타내는 화합물이다.



HMTDP

[0234]

**표 1**

소자 No.	재료
1(실시예 4)	화합물(1) 45mg, TMB 45mg, Ir(ppy) <sub>2</sub> (acac) 10mg
2(실시예 5)	화합물(2) 55mg, TMB 45mg
3(실시예 6)	화합물(2) 55mg, 화합물(3) 45mg
4(비교예 3)	HMTDP 45mg, TMB 45mg, Ir(ppy) <sub>2</sub> (acac) 10mg
5(비교예 4)	화합물(4) 45mg, TMB 45mg, Ir(ppy) <sub>2</sub> (acac) 10mg
6(비교예 5)	화합물(5) 55mg, TMB 45mg

[0235]

**표 2**

소자 No.	발광 개시 전압 [V]	최고 휘도 [cd/m <sup>2</sup> ]	외부 양자 효율 [%]
1(실시예 4)	2.7	33000	5.5
2(실시예 5)	2.7	37000	5.6
3(실시예 6)	2.6	41000	5.9
4(비교예 3)	소자의 소트에 의해 측정 불가능		
5(비교예 4)	3.1	12000	2.5
6(비교예 5)	3.3	9800	3.1

[0236]

[0237] 표 1, 2로부터, 저분자 화합물만을 발광층에 사용한 발광 소자(소자 No.4)에서는, 발광층이 결정화되어 소자를 발광시킬 수 없어, EL 발광 특성을 평가할 수 없었던 것에 반해, 본 발명의 환상 실록산 화합물을 사용한 발광 소자(소자 No.1, 2 및 3)에서는 EL 발광 특성을 평가할 수 있고, 양호한 발광층이 형성되어 있음을 알았다. 또한, 비교예인 직쇄상의 폴리실록산 화합물을 발광층에 사용한 발광 소자(소자 No.5 및 6)와 비교하여, 본 발명의 환상 실록산 화합물을 사용한 발광 소자(소자 No.1,2 및 3)에서는 발광 개시 전압이 낮고, 최고 휘도가 높으며 외부 양자 효율이 높은 것을 알았다.

**도면의 간단한 설명**

[0070] 도 1은 본 발명에 따른 유기 EL 소자의 예의 단면도이다.

[0071] <부호의 설명>

[0072] 1: 유리 기판

[0073] 2: 양극

[0074] 3: 발광층

[0075] 4: 음극

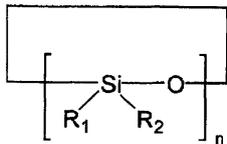
[0076] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0077] 이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다.

[환상 실록산 화합물]

[0078] 본 발명의 환상 실록산 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

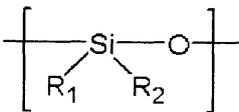
[0080] <화학식 1>



[0081]

[0082] [화학식 1에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 발광성의 1가지, 전하 수송성의 1가지 또는 기타 치환기이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>의 하나 이상은 상기 전하 수송성의 1가지 또는 상기 발광성의 1가지이고, n은 2 내지 100의 정수이다.]

[0083] 본 발명의 환상 실록산 화합물에 포함되는 반복 단위



[0084]

[0085] 는 서로 동일할 수도 있고 상이할 수도 있다. 따라서, 본 발명의 환상 실록산 화합물은, 예를 들면 정공 수송성의 1가지를 포함하는 반복 단위와 발광성의 1가지를 포함하는 반복 단위로 이루어질 수도 있다.

[0086] 또한, 본 발명의 환상 실록산 화합물과 동일한 측쇄를 갖는 비환상(직쇄상)의 실록산 화합물이 실리콘 겔이나 알루미늄 등의 칼럼 크로마토그래피의 충전제에 강하게 흡착되어 버리기 때문에 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제를 할 수 없는 것에 반해, 본 발명의 환상 실록산 화합물은 상기 충전제에 적절한 강도로 흡착되기 때문에 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제가 가능하고, 따라서 용이하게 순도를 높이는 것이 가능하다.

[0087] 또한, 본 발명의 환상 실록산 화합물은 잉크 젯트법, 스핀 코팅법, 침지 코팅법 또는 인쇄법 등을 이용하여 기판 상에 성막하는 것이 가능하고, 소자의 대면적화와 양산에 적합하다.

[0088] 상기 화학식 1에 있어서 n은 2 내지 100, 바람직하게는 2 내지 30, 보다 바람직하게는 2 내지 10, 특히 바람직하게는 3 내지 5의 정수이다. n이 상기 범위보다 너무 크면, 상기 환상 실록산 화합물의 합성이 곤란해지고, 또한 효과의 점에서 직쇄상 실록산 화합물과의 명확한 차이를 발견하는 것이 곤란해진다.

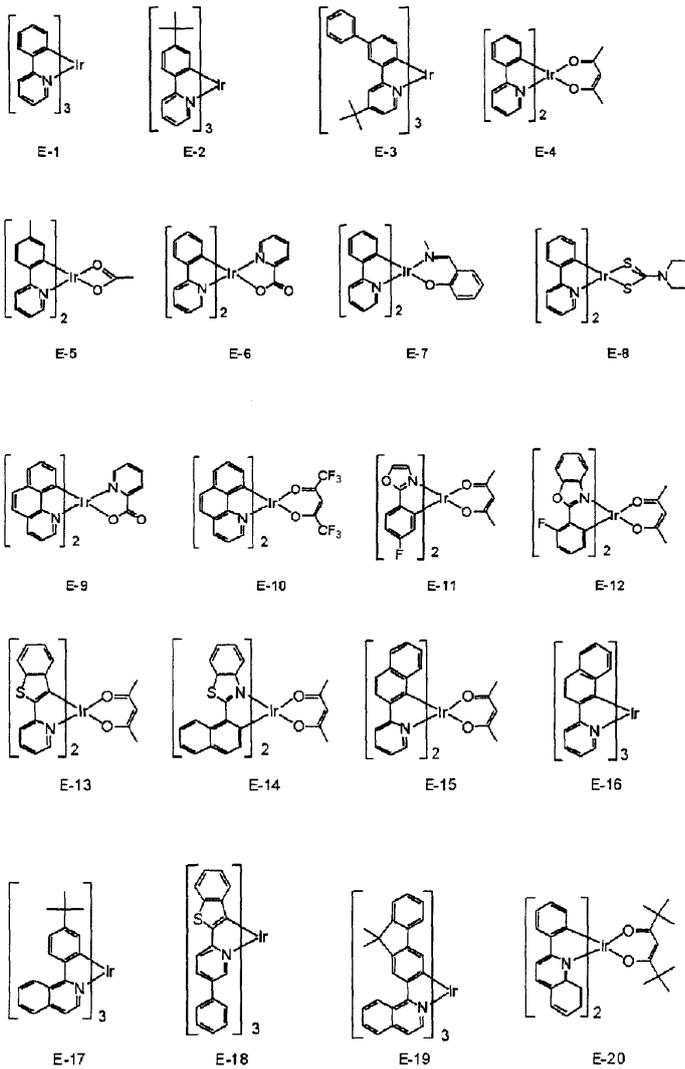
[0089] 상기 화학식 1에 있어서 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 발광성의 1가지, 전하 수송성의 1가지 또는 기타 치환기이

고, 이들 기로는 구체적으로는 이하와 같은 기를 들 수 있다.

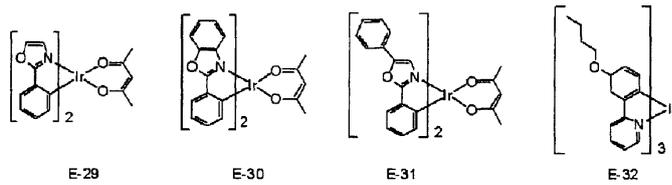
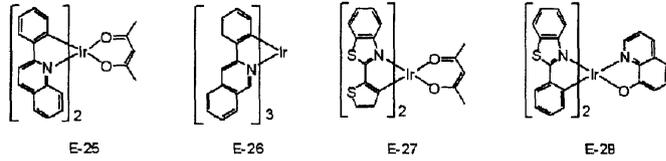
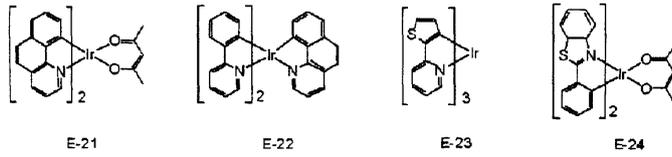
[0090] <발광성의 1가지>

[0091] 상기 발광성의 1가지는 발광성 화합물의 1개 수소 원자를 연결기 X로 치환하여 이루어지는 기이다. 이 연결기 X는 본 발명의 환상 실록산 화합물의 Si 원자와 상기 발광성 화합물을 연결하는 기이고, X로는 단결합, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- 및 헤테로 원자를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기를, 바람직하게는 단결합 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(n은 1 내지 20임)을, 더욱 바람직하게는 단결합 및 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-를 들 수 있다.

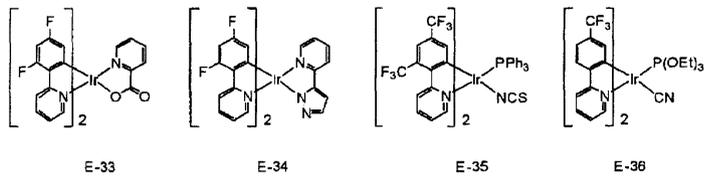
[0092] 상기 발광성 화합물은 형광 발광성 화합물일 수도 인광 발광성 화합물일 수도 있지만, 발광 효율이 높은 점에서 인광 발광성 화합물이 바람직하다. 이 인광 발광성 화합물은 이리듐, 백금 및 금 중에서 1개 선택되는 금속 원소를 포함하는 금속 착체이고, 그 중에서도 특히 인광 발광 효율이 높은 점에서 이리듐 착체가 바람직하다. 상기 인광 발광성 화합물로는, 예를 들면 하기 화학식(E-1) 내지 (E-49)에 나타내는 금속 착체를 들 수 있다.



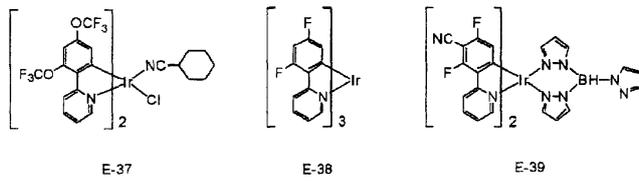
[0094]



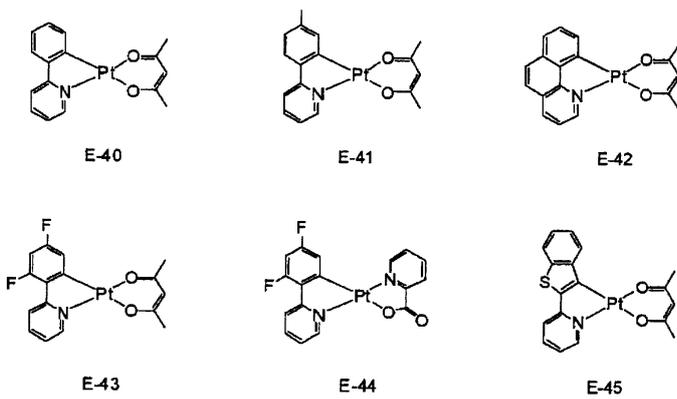
[0095]



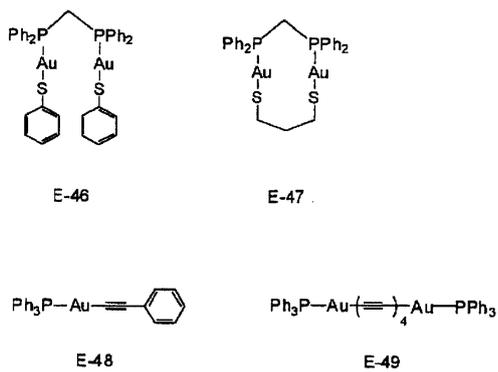
[0096]



[0097]



[0098]



[0099] 또한, 상기 화학식(E-35), (E-46) 내지 (E-49)에 있어서 Ph는 페닐기를 나타낸다.

[0100] <전하 수송성의 1가지>

[0101] 상기 전하 수송성의 1가지는 정공 수송성 및 전자 수송성 중 어느 하나 또는 둘다의 기능을 갖는 유기 화합물 (이하, 「전하 수송성 화합물」이라고도 함)의 1개 수소 원자를 상기 연결기 X로 치환하여 이루어지는 기이다. 이 연결기 X는 본 발명의 환상 실록산 화합물의 Si 원자와 상기 전하 수송성 화합물을 연결하는 기이고, X로는 단결합, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, 및 헤테로 원자를 가질 수도 있는 탄소수 1 내지 20의 2가의 유기기를, 바람직하게는 단결합 및 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(n은 1 내지 20임)을, 더욱 바람직하게는 단결합 및 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-를 들 수 있다. 상기 전하 수송성 화합물로는, 예를 들면 하기 화학식(E-50) 내지 (E-67)에 나타내는 화합물을 들 수 있다.



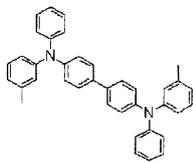
E-50



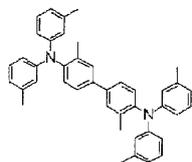
E-51



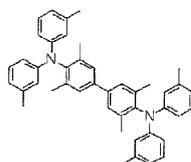
E-52



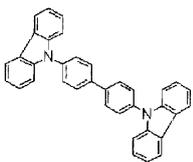
E-53



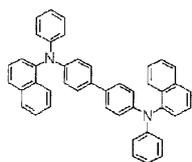
E-54



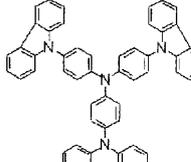
E-55



E-56

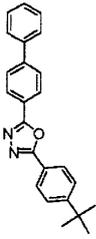


E-57

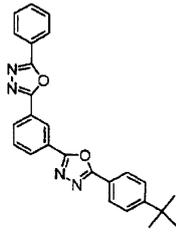


E-58

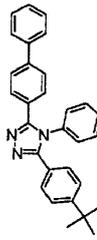
[0102]



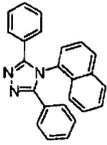
E-59



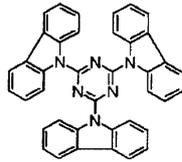
E-60



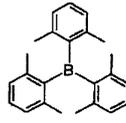
E-61



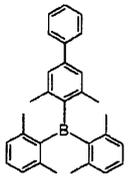
E-62



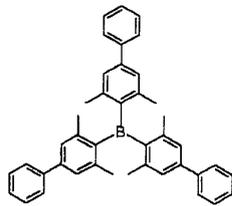
E-63



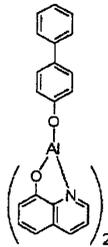
E-64



E-65



E-66



E-67

[0103]

[0104]

<기타 치환기>

[0105]

상기 기타 치환기로는, 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 1가의 복소환기, 탄소수 6 내지 60의 1가 방향족 아민기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 수산기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 60의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 60의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 60의 아릴알콕시기, 탄소수 7 내지 60의 아릴옥시알킬기, 탄소수 7 내지 60의 아릴옥시알콕시기, 탄소수 6 내지 60의 아릴아미노기, 치환 실릴옥시기, 수소 원자, 할로젠 원자, 카르복실기, 탄소수 2 내지 20의 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 2 내지 20의 알킬카르보닐옥시기, 아미노기 및 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노기 등을 들 수 있다.

[0106]

<제조 방법>

[0107]

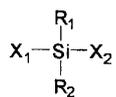
본 발명의 환상 실록산 화합물의 제조 방법으로서, 이하에 3 가지 방법을 예시하여 설명하지만, 본 발명의 환상 실록산 화합물의 제조 방법은 이들로 한정되지 않는다.

[0108]

제1 제조 방법은 하기 화학식 10으로 표시되는 단량체를 적당한 촉매와 물의 존재하에 축합 환화 반응시켜 본 발명의 환상 실록산 화합물을 얻는 방법이다.

[0109]

<화학식 10>



[0110]

[0111]

[화학식 10에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 화학식 1에 있어서의 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>와 동일하고, 즉 발광성의 1가기, 전하 수송성의 1가기 또는 기타 치환기이고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>의 하나 이상은 상기 발광성의 1가기 또는 상기 전하 수송성의 1가기이다. X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수산기, 알콕시기 또는 할로젠 원자이다.]

[0112]

여기서 사용되는 촉매로는, 산 촉매, 알칼리 촉매 중 어느 것이어도 상관없지만, 생성물 선택성의 관점에서 알칼리 촉매가 바람직하다. 산 촉매의 예로는 염산, 황산, 아세트산, 포름산 등을 들 수 있다. 또한, 알칼리 촉

매의 예로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산루비듐, 탄산세슘, 나트륨메톡시드, 나트륨에톡시드, 칼륨-tert-부톡시드, n-부틸아민, 트리에틸아민, p-디메틸아미노에탄올, 디에틸아민, 에틸렌디아민, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드 등을 들 수 있다. 보다 반응을 선택적으로 행하게 하기 위해서, 일단 산 촉매의 존재하에서 반응시킨 후, 과잉의 알칼리 촉매를 첨가하여 반응을 추가로 행할 수도 있다.

[0113] 반응 온도는 통상 20 내지 100 °C이고, 반응 시간은 1 내지 1000 시간이다. 이 촉합 환화 반응은 평형 반응이기 때문에, 반응 시간은 가능한 한 긴 것이 좋지만, 너무 지나치게 길면 제조 효율의 점에서 불리하다. 반대로 너무 지나치게 짧으면 수율이 낮아진다.

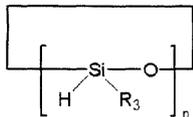
[0114] 상기 화학식 10으로 표시되는 단량체의 제조 방법으로는, 비닐기를 갖는 화합물과 실란 화합물을 적당한 촉매의 존재하에서 히드로실릴레이션 반응시키는 방법이 예시된다. 이 비닐기를 갖는 화합물로는, 종래 공지된 전하 수송성 비닐 화합물 및 발광성 비닐 화합물을 사용할 수 있고, 예를 들면 일본 특허 공개 제2005-097589호 공보에 기재된 비닐 화합물 등을 들 수 있다. 이 실란 화합물로는 디히드록시실란, 디메톡시메틸실란, 디에톡시메틸실란, 디메톡시페닐실란, 디메톡시실란, 디클로로메틸실란, 디클로로페닐실란, 디클로로실란 등을 들 수 있다. 또한, 이 촉매로는 헥사클로로백금(IV)산옥수화물, 디클로로(1,5-시클로옥타디엔)백금(II), 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산백금(0) 착체 등을 들 수 있다.

[0115] 또한, 상기 화학식 10으로 표시되는 단량체는 아릴리튬 화합물이나 그리냐르 시약과, 실란 화합물을 반응시킴으로써도 제조할 수 있다. 아릴리튬 화합물이나 그리냐르 시약은 대응하는 할로겐화 화합물로부터 통상법에 따라서 합성할 수 있다. 이 실란 화합물로는 디메톡시메틸클로로실란, 트리메톡시메틸실란, 트리에톡시메틸실란, 트리메톡시페닐실란, 테트라에톡시실란 등을 들 수 있다.

[0116] 또한, 화학식 10으로 표시되는 단량체는 반응성을 갖는 실란 화합물과, 상기 반응성과 반응하여 상기 실란 화합물과의 결합(예를 들면, 에테르 결합, 에스테르 결합, 아마이드 결합, C-C 결합, C=C 결합 등)을 형성할 수 있는 화합물을 반응시킴으로써도 제조할 수 있다.

[0117] 본 발명의 환상 실록산 화합물을 제조하기 위한 제2 제조 방법은 하기 화학식 20으로 표시되는 환상 실록산 화합물과, 전하 수송성의 1가기를 유도할 수 있는, 비닐기를 갖는 전하 수송성 화합물 및/또는 발광성의 1가기를 유도할 수 있는, 비닐기를 갖는 발광성 화합물을 반응시켜 환상 실록산 화합물을 제조하는 방법이다.

[0118] <화학식 20>



[0119] 화학식 20에 있어서, R<sub>3</sub>은 수소 원자 또는 기타 치환기이고, n은 2 내지 100, 바람직하게는 2 내지 30, 보다 바람직하게는 2 내지 10의 정수이다.

[0121] 기타 치환기란, 상술한 화학식 1에 있어서의 「기타 치환기」와 동일하다.

[0122] 화학식 20으로 표시되는 화합물과, 전하 수송성의 1가기를 유도할 수 있는, 비닐기를 갖는 전하 수송성 화합물 및/또는 발광성의 1가기를 유도할 수 있는, 비닐기를 갖는 발광성 화합물을, 적당한 촉매의 존재하에서 히드로실릴레이션 반응시킴으로써 본 발명의 환상 실록산 화합물을 얻을 수 있다.

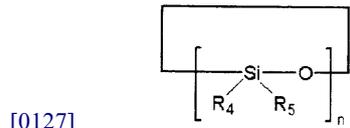
[0123] 「전하 수송성의 1가기」란 상술한 화학식 1에 있어서의 「전하 수송성의 1가기」와 동일하고, 「발광성의 1가기」란 상술한 화학식 1에 있어서의 「발광성의 1가기」와 동일하다.

[0124] 화학식 20으로 표시되는 화합물로는 예를 들면 메틸히드로시클로실록산, 에틸히드로시클로실록산, 페닐히드로시클로실록산, 디히드로시클로실록산 등을 들 수 있다. 비닐기를 갖는 전하 수송성 화합물 및/또는 발광성 화합물로는 종래 공지된 화합물을 사용할 수 있고, 예를 들면 일본 특허 공개 제2005-097589호 공보에 기재된 비닐 화합물 등을 사용할 수 있다. 또한, 촉매로는 헥사클로로백금(IV)산옥수화물, 디클로로(1,5-시클로옥타디엔)백금(II), 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산백금(0) 착체 등을 들 수 있다.

[0125] 본 발명의 환상 실록산 화합물을 제조하기 위한 제3 제조 방법은 하기 화학식 30으로 표시되는 환상 실록산 화합물과, 전하 수송성의 1가기를 유도할 수 있는 전하 수송성 화합물 및/또는 발광성의 1가기를 유도할 수 있는

발광성 화합물을 반응시켜 환상 실록산 화합물을 제조하는 방법이다.

[0126] <화학식 30>



[0128] 화학식 30에 있어서, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 반응성기를 갖는 치환기 또는 기타 치환기이고, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>의 하나 이상은 반응성 치환기이다.

[0129] n은 2 내지 100, 바람직하게는 2 내지 30, 보다 바람직하게는 2 내지 10의 정수이다.

[0130] 화학식 30으로 표시되는 화합물과, 상기 화합물이 갖는 반응성기와 반응하여 상기 화합물과의 결합을 형성할 수 있는 전하 수송성 화합물 및/또는 발광성 화합물을 반응시킴으로써 본 발명의 환상 실록산 화합물을 얻을 수 있다. 화학식 30에 있어서의 반응성기의 예로는, 수산기, 카르복실기, 알데히드기, 아세탈기, 케톤기, 아미노기, 에스테르기, 아미드기, 카르보네이트기, 비닐기, 에티닐기, 머캡토기 등을 들 수 있지만, 이에 조금도 한정되지 않는다.

[0131] 「반응성기를 갖는 치환기」의 예로는 히드록시메틸기나 히드록시에틸기 등의 히드록시알킬기, 카르복시메틸기나 카르복시에틸기 등의 카르복시알킬기, 포르밀메틸기 등의 포르밀알킬기, 디메톡시메틸기, 2,2-디메톡시에틸기, 아미노에틸기나 3-아미노프로필기 등의 아미노알킬기, 비닐알킬기, 에티닐알킬기, 머캡토알킬기 등을 들 수 있지만, 이에 조금도 한정되지 않는다.

[0132] 「기타 치환기」란, 화학식 1에 있어서의 「기타 치환기」와 동일하다.

[0133] 「전하 수송성 화합물 및/또는 발광성 화합물」이란, 상술한 전하 수송성 화합물 및/또는 발광성 화합물의 하나의 수소 원자를, 화학식 30에 있어서의 반응성기와 반응하여 결합을 형성할 수 있는 기를 갖는 치환기로 치환하여 이루어지는 화합물이다.

[0134] 또한, 「전하 수송성의 1가지」란, 상술한 화학식 1에 있어서의 「전하 수송성의 1가지」와 동일하고, 「발광성의 1가지」란, 상술한 화학식 1에 있어서의 「발광성의 1가지」와 동일하다.

[0135] 화학식 30에 있어서의 반응성기와 반응하여 결합을 형성할 수 있는 기의 구체적인 예로는, 화학식 30에 있어서의 반응성기가 수산기나 아미노기, 머캡토기 등인 경우에는 이소시아네이트기, 카르복실기, 산염화물(R-COCl)기, 할로겐화알킬기 등을 들 수 있고, 화학식 30에 있어서의 반응성기가 카르복실기인 경우에는 히드록실기, 아미노기, 아실옥시기 등을 들 수 있다.

[0136] [유기 EL 소자]

[0137] <발광층을 포함하는 유기층>

[0138] 본 발명에 따른 유기 EL 소자는 기관과, 상기 기관 상에 형성된 한쌍의 전극과, 상기 한쌍의 전극 사이에 발광층을 포함하는 한층 또는 복수층의 유기층을 구비한 유기 전계 발광 소자로서,

[0139] 상기 발광층이 상기 화학식 1로 표시되는 환상 실록산 화합물을 함유하고 있다.

[0140] 또한, 상기 환상 실록산 화합물이 발광성의 1가기를 갖지 않는 경우에는, 상기 발광층에는 상기 화학식 1로 표시되는 환상 실록산 화합물 및 발광성 화합물이 포함된다. 이 발광성 화합물로서는, 종래 공지된 발광성 화합물을 사용할 수 있다.

[0141] 본 발명에 따른 유기 EL 소자의 구성의 일례를 도 1에 나타내지만, 본 발명에 따른 유기 EL 소자의 구성은 이에 한정되지 않는다. 도 1에서는, 투명 기관 (1) 상에 설치한 양극 (2) 및 음극 (4) 사이에 발광층 (3)을 설치하고 있다. 상기 유기 EL 소자에서는, 예를 들면 양극 (2)와 발광층 (3) 사이에 홀 주입층을 설치할 수도 있고, 또한 발광층 (3)과 음극 (4) 사이에 전자 주입층을 설치할 수도 있다.

[0142] 상기 유기층의 제조 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 이하와 같이 제조할 수 있다. 우선, (A) 상기 화학식 1로 표시되는 환상 실록산 화합물을 용해시킨 용액을 제조한다. 상기 용액의 제조에 사용되는 용매로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 클로로포름, 염화메틸렌, 디클로로에탄 등의 염소계 용매, 테트라히드로푸란, 아니솔 등의 에테르계 용매, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용매, 아세톤, 메틸에틸케

톤 등의 케톤계 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에스테르계 용매 등이 이용된다. 이어서, 이와 같이 제조한 용액을 잉크 젯팅법, 스핀 코팅법, 침지 코팅법 또는 인쇄법 등을 이용하여 기판 상에 성막한다. 상기 용액의 농도는, 사용되는 화합물 및 성막 조건 등에 의존하지만, 예를 들면 스핀 코팅법이나 침지 코팅법의 경우에는, 0.1 내지 10 중량%인 것이 바람직하다. 이와 같이, 상기 유기층은 간편하게 성막되기 때문에, 제조 공정의 간략화를 실현할 수 있음과 동시에 소자의 대면적화를 도모할 수 있다.

[0143] <그 밖의 재료>

[0144] 상기 각 층은 결합제로서 고분자 재료를 혼합하여 형성될 수도 있다. 상기 고분자 재료로는, 예를 들면 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리페닐렌옥사이드 등을 들 수 있다.

[0145] 또한, 상기 각 층에 사용되는 재료는 기능이 다른 재료, 예를 들면 발광 재료, 홀 수송 재료, 전자 수송 재료 등을 혼합하여 각 층을 형성할 수도 있다. 본 발명의 환상 실록산 화합물을 포함하는 유기층에 있어서도, 전자 수송성을 보충할 목적으로, 다른 홀 수송 재료 및/또는 전자 수송 재료가 더 포함될 수도 있다. 이러한 수송 재료로서는, 저분자 화합물일 수도 고분자 화합물일 수도 있다.

[0146] 상기 홀 수송층을 형성하는 홀 수송 재료, 또는 발광층 중에 혼합시키는 홀 수송 재료로는, 예를 들면 TPD(N,N'-디메틸-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'디아민);  $\alpha$ -NPD(4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐); m-MTDATA(4,4',4''-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민) 등의 저분자 트리페닐아민 유도체; 폴리비닐카르바졸; 상기 트리페닐아민 유도체에 중합성 치환기를 도입하여 중합시킨 고분자 화합물; 폴리파라페닐렌비닐렌, 폴리디알킬플루오렌 등의 형광 발광성 고분자 화합물 등을 들 수 있다. 상기 고분자 화합물로는, 예를 들면 일본 특허 공개 (평)8-157575호 공보에 개시되어 있는 트리페닐아민 골격의 고분자 화합물 등을 들 수 있다. 상기 홀 수송 재료는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있고, 다른 홀 수송 재료를 적층하여 이용할 수도 있다. 홀 수송층의 두께는 홀 수송층의 도전율 등에 의존하기 때문에 일률적으로 한정할 수 없지만, 바람직하게는 1 nm 내지 5  $\mu$ m, 보다 바람직하게는 5 nm 내지 1  $\mu$ m, 특히 바람직하게는 10 nm 내지 500 nm인 것이 바람직하다.

[0147] 상기 전자 수송층을 형성하는 전자 수송 재료 또는 발광층 중에 혼합시키는 전자 수송 재료로는, 예를 들면 Alq3(알루미늄트리스퀴놀리놀레이트) 등의 퀴놀리놀 유도체 금속 착체, 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 트리아진 유도체, 트리아틸보란 유도체 등의 저분자 화합물; 상기 저분자 화합물에 중합성 치환기를 도입하여 중합시킨 고분자 화합물 등을 들 수 있다. 상기 고분자 화합물로서는, 예를 들면 일본 특허 공개 (평)10-1665호 공보에 개시되어 있는 폴리 PBD 등을 들 수 있다. 상기 전자 수송 재료는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있고, 다른 전자 수송 재료를 적층하여 이용할 수도 있다. 전자 수송층의 두께는 전자 수송층의 도전율 등에 의존하기 때문에, 일률적으로 한정할 수 없지만, 바람직하게는 1 nm 내지 5  $\mu$ m, 보다 바람직하게는 5 nm 내지 1  $\mu$ m, 특히 바람직하게는 10 nm 내지 500 nm인 것이 바람직하다.

[0148] 또한, 발광층의 음극층에 인접하여 홀이 발광층을 통과하는 것을 억제하고, 발광층 내에서 홀과 전자를 효율적으로 재결합시킬 목적으로 홀·블록층이 설치될 수도 있다. 상기 홀·블록층을 형성하기 위해서, 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 페난트롤린 유도체 등의 공지된 재료가 이용된다.

[0149] 양극과 발광층 사이에, 홀 주입에 있어서 주입 장벽을 완화시키기 위해서 홀 주입층이 설치될 수도 있다. 상기 홀 주입층을 형성하기 위해서는, 구리프탈로시아닌, 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT)과 폴리스티렌술폰산(PSS)의 혼합체, 플루오로카본 등의 공지된 재료가 이용된다.

[0150] 음극과 전자 수송층 사이, 또는 음극과 음극에 인접하여 적층되는 유기층 사이에, 전자 주입 효율을 향상시키기 위해서 두께 0.1 내지 10 nm의 절연층이 설치될 수도 있다. 상기 절연층을 형성하기 위해서 불화리튬, 불화마그네슘, 산화마그네슘, 알루미늄 등의 공지된 재료가 이용된다.

[0151] 상기 양극 재료로서는, 예를 들면 ITO(산화인듐주석), 산화주석, 산화아연, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 고분자 등 공지된 투명 도전 재료가 이용된다. 이 투명 도전 재료에 의해서 형성된 전극의 표면 저항은 1 내지 50  $\Omega/\square$ (오옴/스퀘어)인 것이 바람직하다. 양극의 두께는 50 내지 300 nm인 것이 바람직하다.

[0152] 상기 음극 재료로서는, 예를 들면 Li, Na, K, Cs 등의 알칼리 금속; Mg, Ca, Ba 등의 알칼리 토류 금속; Al; MgAg 합금; AlLi, AlCa 등의 Al과 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속과의 합금 등 공지된 음극 재료가 이용된다. 음극의 두께는 바람직하게는 10 nm 내지 1  $\mu$ m, 보다 바람직하게는 50 내지 500 nm인 것이 바람직하다. 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속 등의 활성이 높은 금속을 음극으로서 사용하는 경우에는, 음극의 두께는 바람직하게는 0.1 내지 100 nm, 보다 바람직하게는 0.5 내지 50 nm인 것이 바람직하다. 또한, 이 경우에는, 상기 음

극 금속을 보호할 목적으로, 이 음극 위에 대기에 대하여 안정된 금속층이 적층된다. 상기 금속층을 형성하는 금속으로서, 예를 들면 Al, Ag, Au, Pt, Cu, Ni, Cr 등을 들 수 있다. 상기 금속층의 두께는 바람직하게는 10 nm 내지 1 μm, 보다 바람직하게는 50 내지 500 nm인 것이 바람직하다.

[0153] 본 발명에 따른 유기 EL 소자의 기관으로서, 상기 발광 재료의 발광 파장에 대하여 투명한 절연성 기관이 사용되고, 유리 외에 PET(폴리에틸렌테레프탈레이트), 폴리카르보네이트 등의 투명 플라스틱 등이 이용된다.

[0154] 상기 홀 수송층, 발광층 및 전자 수송층의 성막 방법으로서, 예를 들면 저항 가열 증착법, 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 잉크젯법, 스핀 코팅법, 인쇄법, 분무법, 디스펜서법 등이 이용된다. 저분자 화합물의 경우에는 저항 가열 증착 또는 전자빔 증착이 바람직하게 이용되고, 고분자 재료의 경우에는 잉크젯법, 스핀 코팅법 또는 인쇄법이 바람직하게 이용된다.

[0155] 또한, 상기 양극 재료의 성막 방법으로서, 예를 들면 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 화학 반응법, 코팅법 등이 이용되고, 상기 음극 재료의 성막 방법으로서, 예를 들면 저항 가열 증착법, 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 등이 이용된다.

[0156] [용도]

[0157] 본 발명에 따른 유기 EL 소자는 공지된 방법으로 매트릭스 방식 또는 세그먼트 방식에 의한 화소로서 화상 표시 장치에 바람직하게 이용된다. 또한, 상기 유기 EL 소자는 화소를 형성하지 않고 면 발광 광원으로서는 바람직하게 이용된다.

[0158] 본 발명에 따른 유기 EL 소자는 구체적으로는 컴퓨터, 텔레비전, 휴대 단말, 휴대 전화, 카 내비게이션, 비디오 카메라의 뷰 파인더 등의 표시 장치, 백 라이트, 전자 사진, 조명 광원, 기록 광원, 노광 광원, 판독 광원, 표시, 간판, 인테리어, 광 통신 등에 바람직하게 이용된다.

**도면**

**도면1**

