



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2007-0030759
C09K 11/06 (2006.01) (43) 공개일자 2007년03월16일

(21) 출원번호	10-2006-7018427	(87) 국제공개번호	WO 2005/085387
(22) 출원일자	2006년09월08일	(43) 공개일자	2007년03월16일
심사청구일자	없음		
번역문 제출일자	2006년09월08일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2005/003783	(87) 국제공개번호	WO 2005/085387
국제출원일자	2005년03월04일	국제공개일자	2005년09월15일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00064004 2004년03월08일 일본(JP)

(71) 출원인 이데미쓰 고산 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고

(72) 발명자 이케다 기요시
일본 치바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치
도미타 세이지
일본 치바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치
아라카네 다카시
일본 치바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치
이토 미쓰노리
일본 치바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치

(74) 대리인 김창세

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 유기 전기 발광 소자용 재료 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자

(57) 요약

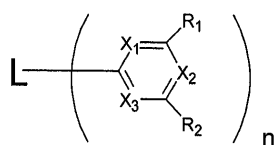
본 발명은 높은 발광 효율, 높은 열안정성 및 긴 수명을 갖는 유기 전기 발광(EL) 소자용 재료 및 그를 이용한 유기 EL 소자를 제공한다. 유기 EL 소자용 재료는 질소환을 갖는 특정 구조의 화합물로 이루어진다. 유기 EL 소자는 음극과 양극 사이에 협지된, 적어도 발광층을 포함하는 하나 이상의 층으로 이루어진 유기 박막층을 갖는다. 유기 EL 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 하나 이상의 층은 상기 유기 EL 소자용 재료를 함유한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 전기 발광 소자용 재료:

화학식 1



상기 식에서,

L은 하나 이상의 메타 결합을 갖는 연결기를 나타내고,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소원자, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알콕시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시기, 7 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬기, 2 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알케닐기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬아미노기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴아미노기, 7 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬아미노기, 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴기, 또는 사이아노기를 나타내고,

X₁ 내지 X₃은 각각 독립적으로 =CR- 또는 =N-을 나타내나, X₁ 내지 X₃중의 하나 이상은 =N-을 나타내며, 이때 R은 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴기, 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알콕시기, 7 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴싸이오기, 카복실기, 할로젠원자, 싸이아노기, 나이트로기 또는 하이드록실기를 나타내며,

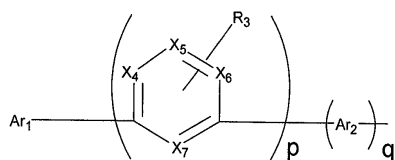
n은 1 내지 5의 정수를 나타낸다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

화학식 1중의 L이 하기 화학식 2로 표시되는 유기 전기 발광 소자용 재료:

화학식 2



상기 식에서,

X₄ 내지 X₇은 각각 독립적으로 =CR- 또는 =N-을 나타내며, 이때 R은 상기한 기중의 어느 하나를 나타내고,

R₃은 수소원자, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알콕시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시기, 7 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬기, 2 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알케닐기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬

아미노기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴아미노기, 7 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬아미노기, 6 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴기, 또는 사이아노기를 나타내며, 2개 이상의 R_3 이 포함될 수도 있고,

Ar_1 은 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시기 또는 아릴렌옥시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴아미노기 또는 아릴렌아미노기, 또는 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴기 또는 아릴렌기를 나타내고,

Ar_2 는 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴렌옥시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴렌아미노기 또는 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴렌기를 나타내고,

p는 1 내지 20의 정수를 나타내며,

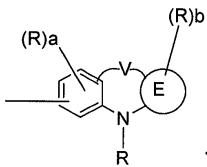
q는 1 내지 20의 정수를 나타낸다.

청구항 3.

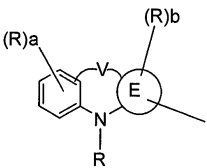
제 2 항에 있어서,

Ar_1 이 하기 화학식 3 내지 8중의 어느 하나로 표시되는 치환기를 갖는 유기 전기 발광 소자용 재료:

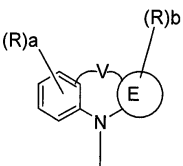
화학식 3



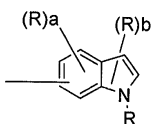
화학식 4



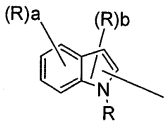
화학식 5



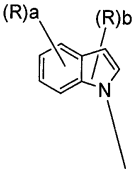
화학식 6



화학식 7



화학식 8



상기 식들에서,

R은 상기한 기종의 어느 하나를 나타내며, 2개 이상의 R이 포함된 경우, 그들은 서로 결합하여 고리 구조를 형성할 수 있고,

a 및 b는 각각 0 내지 4의 정수를 나타내고,

V는 단일 결합, $-CR_0R_0'$ -, $-SiR_0R_0'$ -, $-O-$, $-CO-$ 또는 $-NR_0$ 을 나타내며, 이때 R_0 및 R_0' 는 각각 독립적으로 수소원자, 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴기, 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기 또는 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬기를 나타내고,

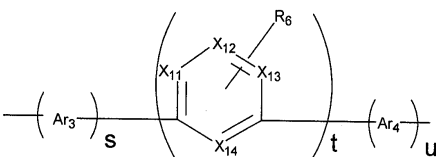
E는 기호 E를 둘러싸는 원으로 표시되는 환상구조를 나타내며, 3 내지 20개의 고리 탄소원자 및 질소원자로 치환될 수 있는 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 사이클로알칸 잔기, 4 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소 잔기 또는 4 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환 잔기를 나타낸다.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

화학식 1중의 L이 하기 화학식 9로 표시되는 유기 전기 발광 소자용 재료:

화학식 9



상기 식에서,

X_{11} 내지 X_{14} 는 각각 독립적으로 $=CR-$ 또는 $=N-$ 을 나타내며, 이때 R은 상기한 기종의 어느 하나를 나타내고,

R_6 은 수소원자, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알콕시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시기, 7 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬기, 2 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알켄일기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬

아미노기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴아미노기, 7 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬아미노기, 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴기, 또는 사이아노기를 나타내며, 2개 이상의 R_6 이 포함될 수도 있고,

Ar_3 및 Ar_4 는 각각 독립적으로 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴렌옥시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴렌아미노기 또는 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴렌기를 나타내고,

s는 0 내지 20의 정수를 나타내고,

t는 1 내지 20의 정수를 나타내며,

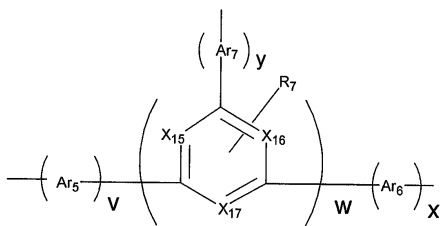
u는 0 내지 20의 정수를 나타낸다.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

화학식 1중의 L이 하기 화학식 10으로 표시되는 유기 전기 발광 소자용 재료:

화학식 10



X_{15} 내지 X_{17} 은 각각 독립적으로 $=CR-$ 또는 $=N-$ 을 나타내며, 이때 R은 상기한 기중의 어느 하나를 나타내고,

R_7 은 수소원자, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알콕시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시기, 7 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬기, 2 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알켄일기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬아미노기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴아미노기, 7 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬아미노기, 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴기, 또는 사이아노기를 나타내며, 2개 이상의 R_7 이 포함될 수도 있고,

Ar_5 내지 Ar_7 은 각각 독립적으로 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴렌옥시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴렌아미노기 또는 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴렌기를 나타내고,

v는 0 내지 20의 정수를 나타내고,

w는 1 내지 20의 정수를 나타내고,

x는 0 내지 20의 정수를 나타내며,

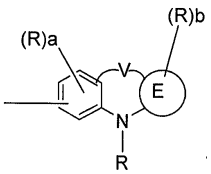
y는 0 내지 20의 정수를 나타낸다.

청구항 6.

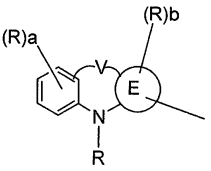
제 4 항에 있어서,

하기 화학식 3 내지 8중의 어느 하나로 표시되는 하나 이상의 치환기를 갖는 유기 전기 발광 소자용 재료:

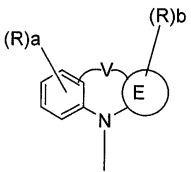
화학식 3



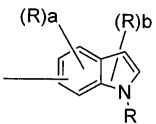
화학식 4



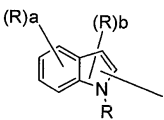
화학식 5



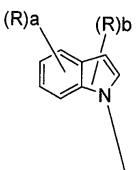
화학식 6



화학식 7



화학식 8



상기 식들에서,

R은 상기한 기중의 어느 하나를 나타내며, 2개 이상의 R이 포함된 경우, 그들은 서로 결합하여 고리 구조를 형성할 수 있고,

a 및 b는 각각 0 내지 4의 정수를 나타내고,

V는 단일 결합, $-CR_0R_0'$ -, $-SiR_0R_0'$ -, $-O-$, $-CO-$ 또는 $-NR_0$ 을 나타내며, 이때 R_0 및 R_0' 는 각각 독립적으로 수소원자, 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴기, 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기 또는 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬기를 나타내고,

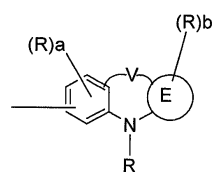
E는 기호 E를 둘러싸는 원으로 표시되는 환상구조를 나타내며, 3 내지 20개의 고리 탄소원자 및 질소원자로 치환될 수 있는 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 사이클로알칸 잔기, 4 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소 잔기 또는 4 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환 잔기를 나타낸다.

청구항 7.

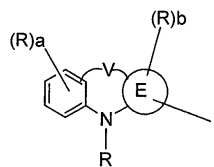
제 5 항에 있어서,

하기 화학식 3 내지 8중의 어느 하나로 표시되는 하나 이상의 치환기를 갖는 유기 전기 발광 소자용 재료:

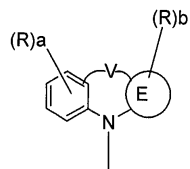
화학식 3



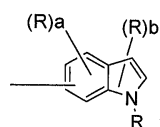
화학식 4



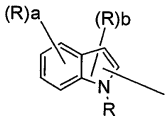
화학식 5



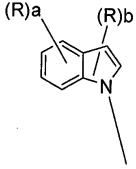
화학식 6



화학식 7



화학식 8



상기 식들에서,

R은 상기한 기종의 어느 하나를 나타내며, 2개 이상의 R이 포함된 경우, 그들은 서로 결합하여 고리 구조를 형성할 수 있고,

a 및 b는 각각 0 내지 4의 정수를 나타내고,

V는 단일 결합, $-CR_0R_0'$, $-SiR_0R_0'$, $-O-$, $-CO-$ 또는 $-NR_0$ 을 나타내며, 이때 R_0 및 R_0' 는 각각 독립적으로 수소원자, 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴기, 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기 또는 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬기를 나타내며,

E는 기호 E를 둘러싸는 원으로 표시되는 환상구조를 나타내며, 3 내지 20개의 고리 탄소원자 및 질소원자로 치환될 수 있는 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 사이클로알칸 잔기, 4 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소 잔기 또는 4 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환 잔기를 나타낸다.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 7 항중 어느 한 항에 있어서,

유기 전기 발광 소자의 발광층에서 호스트 재료를 구성하는 유기 전기 발광 소자용 재료.

청구항 9.

음극과 양극 사이에 협지된, 적어도 발광층을 포함하는 하나 이상의 층으로 이루어진 유기 박막층을 포함하는 유기 전기 발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 하나 이상의 층이 제 1 항 내지 제 7 항중 어느 한 항에 기재된 유기 전기 발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

상기 발광층이 호스트 재료 및 인광성 재료를 함유하고, 상기 호스트 재료가 제 1 항 내지 제 7 항중 어느 한 항에 기재된 유기 전기 발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 11.

제 9 항에 있어서,

음극과 유기 박막층 사이의 계면 영역에 환원성 도펀트가 첨가된 유기 전기 발광 소자.

명세서

기술분야

본 발명은 유기 전기 발광 소자용 재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광 소자에 관한 것으로, 특히 높은 발광 효율, 높은 내열성 및 긴 수명을 갖는 유기 전기 발광 소자용 재료 및 그를 이용한 유기 전기 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

종래에, 전극 사이에 협지된 유기 발광층을 갖는 유기 EL 소자가 이하에 나타내는 이유 등으로 인하여 예의 연구 개발되어 왔다.

- (1) 완전한 고체 상태 소자이기 때문에 취급이나 제조가 용이하다.
- (2) 자기발광이 가능하기 때문에 발광 부재를 필요로 하지 않는다.
- (3) 시인성이 우수하기 때문에 디스플레이용으로 적합하다.
- (4) 전색화(full colorization)가 용이하다.

일반적으로, 이러한 유기 EL 소자의 발광 기구는 유기 발광 매체에 있어서, 일중항 여기 상태(이하에서는 S1 상태라 지칭한다)의 형광 분자가 기저 상태로 방사 전이할 때에 생기는 에너지 변환인 형광 발광 현상(루미네선스(luminescence) 현상)을 이용하는 것이다. 또한, 유기 발광매체에 있어서, 삼중항 여기상태(이하에서는 T1 상태라 지칭한다)의 형광분자도 존재한다. 그러나, 기저상태로의 방사 전이가 금제(禁制) 전이로 되기 때문에 이러한 형광분자는 비방사성 전이에 의해 삼중항 여기상태로부터 다른 상태로 서서히 전이하게 된다. 그 결과, 형광 발광이 일어나는 대신에 열에너지가 방출하게 된다.

본원에서 사용되는 "일중항(singlet)" 및 "삼중항(triplet)"이란 용어는 형광분자의 전스핀각 운동량(total spin angular momentum)과 전궤도각 운동량(total orbital angular momentum)의 조합의 수에 의해서 결정되는 에너지의 다중성을 의미한다. 즉, 일중항 여기상태는 비짝전자(unpaired electron)를 전혀 갖지 않은 기저상태로부터 전자의 스핀 상태를 바꾸지 않는 채로 유지하면서 1개의 전자를 보다 높은 에너지 준위로 전이시킨 경우의 에너지 상태로서 정의된다. 또한, 삼중항 여기상태는 전자의 스핀 상태를 반대방향으로 유지하면서 1개의 전자를 보다 높은 에너지 준위로 전이시킨 경우의 에너지상태로서 정의된다. 물론, 이와 같이 정의되는 삼중항 여기상태로부터의 발광은 매우 낮은 온도, 예를 들면 액체질소의 액화온도(-196℃)에서 관찰할 수 있지만, 이러한 온도 조건은 실용적이지 않으며, 더구나 발광량은 미미하였다.

그런데, 종래의 유기 EL 소자에 있어서의 발광의 전효율은 주입된 전하 캐리어(전자 및 정공)의 재결합 효율(Φ_{rec}) 및 생성한 여기자가 방사 전이를 일으키는 확률(Φ_{rad})에 관계하며, 따라서 유기 EL 소자에 있어서의 발광의 전효율(Φ_{el})은 다음 수학적식으로 표시된다:

$$\Phi_{el} = \Phi_{rec} \times 0.25\Phi_{rad}$$

여기서, 상기 수학적식의 Φ_{rad} 에 대한 계수 0.25는 일중항 여기자의 생성 확률의 1/4을 고려하여 결정한 것이다. 따라서, 재결합 및 여기자의 방사감쇠가 확률계수 1로 일어난다고 가정하는 경우에 조차도, 유기 EL 소자의 발광 효율의 이론적 상한치는 25%가 된다. 이와 같이, 종래의 유기 EL 소자에 있어서는, 삼중항 여기자를 실질적으로 이용할 수 없었으며 단지 일중항 여기자만이 방사 전이를 유발시키는 것으로 생각하였기 때문에, 발광 효율의 상한치가 낮다고 하는 문제가 있었다. 이러한 관점에서, 실온 조건하에서 조차도 유기 발광 재료(호스트 재료)의 삼중항 여기자(삼중항 여기상태)를 이용하여 생성된 삼중항 여기자로부터 인광성 도펀트(phosphorescent dopant)로 에너지를 이동시킴으로써 형광 발광 현상을

유발시키려는 시도가 있어 왔다(예를 들면, 비특허문헌 1 참조). 보다 구체적으로는, 4,4-N,N-다이카바졸릴바이페닐 및 인광성 도펀트로서의 Ir 착체로 구성된 유기 발광층을 포함하는 유기 EL 소자를 구성함으로써 형광 발광 현상을 야기시키는 것이 보고되어 있다.

그러나, 상기 비특허문헌 1에 기재된 유기 EL 소자의 반감기는 150시간 미만이며, 따라서 유기 EL 소자로서의 실용성은 불충분하였다. 그 해결책으로서, 110℃ 이상의 유리전이온도를 갖는 카바졸 유도체를 호스트 재료로서 이용하는 것이 제안되어 있지만(예를 들면, 특허문헌 1 참조), 그 실시예를 보더라도 반감기는 아직도 짧고, 소자에 열안정성도 단지 85℃에서 200시간 동안 보존되는 것에 지나지 않았다. 따라서, 이러한 소자가 실용적인 용도에 충분한 성능을 달성하였다고는 말할 수 없었다.

특허문헌 1: 국제 공개특허 제WO01/072927호 공보

비특허문헌 1: Jpn. J. Appl. Phys., 38(1999) L1502.

발명의 상세한 설명

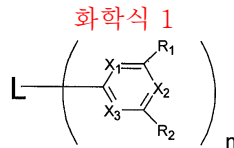
발명의 개시

발명이 해결하고자 하는 과제

본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여 이루어진 것으로, 본 발명의 목적은 높은 발광 효율, 높은 내열성 및 긴 수명을 갖는 유기 EL 소자용 재료 및 그를 이용한 유기 EL 소자를 제공하는데 있다.

본 발명의 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위하여 예의 연구한 결과, 하기 화학식 1로 표시되는 특정 구조의 화합물을 유기 EL 소자용 재료로서 이용함으로써, 상기 화합물의 삼중항 여기상태에서의 에너지가 충분히 크기 때문에 인광성 발광 재료에 충분한 에너지를 전달할 수 있으므로, 향상된 발광 효율, 향상된 내열성 및 긴 수명을 가진 유기 EL 소자를 수득함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

즉, 본 발명에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 1종 이상 포함하는 유기 EL 소자용 재료가 제공된다:



상기 식에서,

L은 하나 이상의 메타 결합을 갖는 연결기를 나타내고,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소원자, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알콕시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시기, 7 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬기, 2 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알케닐기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬아미노기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴아미노기, 7 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬아미노기, 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴기 또는 사이아노기를 나타내고,

X₁ 내지 X₃은 각각 독립적으로 =CR- 또는 =N-을 나타내며, 이때 R이 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴기, 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알콕시기, 7 내지 50개의 고리 탄소원

자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴싸이오기, 카복실기, 할로젠원자, 싸이아노기, 나이트로기 또는 하이드록실기를 나타내는 경우에 X_1 내지 X_3 중의 적어도 하나는 =N-을 나타내며,

n은 1 내지 5의 정수를 나타낸다.

또한, 본 발명은 음극과 양극 사이에 협지된, 적어도 발광층을 포함하는 하나 이상의 층으로 이루어진 유기 박막층을 포함하는 유기 EL 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 하나 이상의 층이 상기 유기 EL 소자용 재료를 함유하는 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

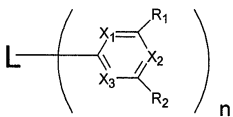
발명의 효과

본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 이용한 유기 EL 소자는 발광 효율 및 내열성이 높고 수명이 길기 때문에 매우 실용적이다.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

본 발명의 유기 EL 소자용 재료는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진다:

화학식 1



상기 화학식 1에서, n은 1 내지 5의 정수를 나타낸다.

상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소원자, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알콕시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시기, 7 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬기, 2 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알케닐기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬아미노기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴아미노기, 7 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬아미노기, 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴기, 또는 사이아노기를 나타낸다.

상기 R_1 및 R_2 로 표시되는 알킬기의 예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, s-뷰틸기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 하이드록시메틸기, 1-하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시아이소뷰틸기, 1,2-다이하이드록시에틸기, 1,3-다이하이드록시아이소프로필기, 2,3-다이하이드록시-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이하이드록시프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로아이소뷰틸기, 1,2-다이클로로에틸기, 1,3-다이클로로아이소프로필기, 2,3-다이클로로-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모아이소뷰틸기, 1,2-다이브로모에틸기, 1,3-다이브로모아이소프로필기, 2,3-다이브로모-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이브로모프로필기, 아이오도메틸기, 1-아이오도에틸기, 2-아이오도에틸기, 2-아이오도아이소뷰틸기, 1,2-다이아이오도에틸기, 1,3-다이아이오도아이소프로필기, 2,3-다이아이오도-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이아이오도프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 2-아미노아이소뷰틸기, 1,2-다이아미노에틸기, 1,3-다이아미노아이소프로필기, 2,3-다이아미노-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이아미노프로필기, 사이아노메틸기, 1-사이아노에틸기, 2-사이아노에틸기, 2-사이아노아이소뷰틸기, 1,2-다이사이아노에틸기, 1,3-다이사이아노아이소프로필기, 2,3-다이사이아노-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이사이아노프로필기, 나이트로메틸기, 1-나이트로에틸기, 2-나이트로에틸기, 2-나이트로아이소뷰틸기, 1,2-다이나이트로에틸기, 1,3-다이나이트로아이소프로필기, 2,3-다이나이트로-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이나이트로프로필기, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 4-메틸사이클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노보닐기, 2-노보닐기, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 및 4-메틸사이클로헥실기 등을 들 수 있다.

상기 R₁ 및 R₂로 표시되는 아릴기의 예로서는 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 2-바이페닐일기, 3-바이페닐일기, 4-바이페닐일기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-뷰틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-뷰틸-1-안트릴기, 4'-메틸바이페닐일기 및 4"-t-뷰틸-p-터페닐-4-일기 등을 들 수 있다.

상기 R₁ 및 R₂로 표시되는 헤테로환기의 예로서는 1-피롤릴기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라지닐기, 2-피리디닐기, 3-피리디닐기, 4-피리디닐기, 1-인돌릴기, 2-인돌릴기, 3-인돌릴기, 4-인돌릴기, 5-인돌릴기, 6-인돌릴기, 7-인돌릴기, 1-아이소인돌릴기, 2-아이소인돌릴기, 3-아이소인돌릴기, 4-아이소인돌릴기, 5-아이소인돌릴기, 6-아이소인돌릴기, 7-아이소인돌릴기, 2-퓨릴기, 3-퓨릴기, 2-벤조퓨란일기, 3-벤조퓨란일기, 4-벤조퓨란일기, 5-벤조퓨란일기, 6-벤조퓨란일기, 7-벤조퓨란일기, 1-아이소벤조퓨란일기, 3-아이소벤조퓨란일기, 4-아이소벤조퓨란일기, 5-아이소벤조퓨란일기, 6-아이소벤조퓨란일기, 7-아이소벤조퓨란일기, 퀴놀릴기, 3-퀴놀릴기, 4-퀴놀릴기, 5-퀴놀릴기, 6-퀴놀릴기, 7-퀴놀릴기, 8-퀴놀릴기, 1-아이소퀴놀릴기, 3-아이소퀴놀릴기, 4-아이소퀴놀릴기, 5-아이소퀴놀릴기, 6-아이소퀴놀릴기, 7-아이소퀴놀릴기, 8-아이소퀴놀릴기, 2-퀴녹살린일기, 5-퀴녹살린일기, 6-퀴녹살린일기, 1-카바졸릴기, 2-카바졸릴기, 3-카바졸릴기, 4-카바졸릴기, 9-카바졸릴기, 1-페난트리딘일기, 2-페난트리딘일기, 3-페난트리딘일기, 4-페난트리딘일기, 6-페난트리딘일기, 7-페난트리딘일기, 8-페난트리딘일기, 9-페난트리딘일기, 10-페난트리딘일기, 1-아크리딘일기, 2-아크리딘일기, 3-아크리딘일기, 4-아크리딘일기, 9-아크리딘일기, 1,7-페난트롤린-2-일기, 1,7-페난트롤린-3-일기, 1,7-페난트롤린-4-일기, 1,7-페난트롤린-5-일기, 1,7-페난트롤린-6-일기, 1,7-페난트롤린-8-일기, 1,7-페난트롤린-9-일기, 1,7-페난트롤린-10-일기, 1,8-페난트롤린-2-일기, 1,8-페난트롤린-3-일기, 1,8-페난트롤린-4-일기, 1,8-페난트롤린-5-일기, 1, a-페난트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기, 1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린-10-일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나딘일기, 2-페나딘일기, 1-페노싸이아딘일기, 2-페노싸이아딘일기, 3-페노싸이아딘일기, 4-페노싸이아딘일기, 10-페노싸이아딘일기, 1-페녹사딘일기, 2-페녹사딘일기, 3-페녹사딘일기, 4-페녹사딘일기, 10-페녹사딘일기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사다이아졸릴기, 5-옥사다이아졸릴기, 3-푸라잔일기, 2-싸이엔일기, 3-싸이엔일기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-t-뷰틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-t-뷰틸-1-인돌릴기, 4-t-뷰틸-1-인돌릴기, 2-t-뷰틸-3-인돌릴기, 4-t-뷰틸-3-인돌릴기 등을 들 수 있다.

그 외에도, 상기 R₁ 및 R₂로 표시되는 헤테로환기의 예로서는 1 내지 10개의 벤젠 고리가 결합된 기, 예를 들면 바이페닐기 및 터페닐기; 및 축합 고리를 가진 그룹, 예를 들면 나프틸기, 안트라닐기, 페난트릴기, 피렌일기 및 콜로닐기 등을 들 수 있지만, 특히 바람직한 것은 2 내지 5개의 벤젠 고리가 결합되고 분자에 비틀림을 생성시키는 많은 메타 결합을 가진 기이다.

상기 R₁ 및 R₂로 표시되는 알콕시기는 -OY로 표시되며, 이때 Y의 실례는 상기 알킬기의 경우와 유사하다.

상기 R₁ 및 R₂로 표시되는 아릴옥시기는 -OY'로 표시되며, 이때 Y'의 실례는 상기 아릴기의 경우와 유사하다.

상기 R₁ 및 R₂로 표시되는 아르알킬기의 예로서는 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기, 1-페닐아이소프로필기, 2-페닐아이소프로필기, 페닐-t-뷰틸기, α-나프틸메틸기, 1-α-나프틸에틸기, 2-α-나프틸에틸기, 1-α-나프틸아이소프로필기, 2-α-나프틸아이소프로필기, β-나프틸메틸기, 1-β-나프틸에틸기, 2-β-나프틸에틸기, 1-β-나프틸아이소프로필기, 2-β-나프틸아이소프로필기, 1-피롤릴메틸기, 2-(1-피롤릴)에틸기, p-메틸벤질기, m-메틸벤질기, o-메틸벤질기, p-클로로벤질기, m-클로로벤질기, o-클로로벤질기, p-브로모벤질기, m-브로모벤질기, o-브로모벤질기, p-아이오도벤질기,

m-아이오도벤질기, o-아이오도벤질기, p-하이드록시벤질기, m-하이드록시벤질기, o-하이드록시벤질기, p-아미노벤질기, m-아미노벤질기, o-아미노벤질기, p-나이트로벤질기, m-나이트로벤질기, o-나이트로벤질기, p-사이아노벤질기, m-사이아노벤질기, o-사이아노벤질기, 1-하이드록시-2-페닐아이소프로필기, 1-클로로-2-페닐아이소프로필기등을 들 수 있다.

상기 R₁ 및 R₂로 표시되는 알케닐기의 예로서는 바이닐기, 알릴기, 1-부텐일기, 2-부텐일기, 3-부텐일기, 1,3-부텐디엔일기, 1-메틸바이닐기, 스타이릴기, 2,2-다이페닐바이닐기, 1,2-다이페닐바이닐기, 1-메틸알릴기, 1,1-다이메틸알릴기, 2-메틸알릴기, 1-페닐알릴기, 2-페닐알릴기, 3-페닐알릴기, 3,3-다이페닐알릴기, 1,2-다이메틸알릴기, 1-페닐-1-부텐일기, 3-페닐-1-부텐일기등을 들 수 있다.

상기 R₁ 및 R₂로 표시되는 알킬아미노기, 아릴아미노기 또는 아르알킬아미노기의 예로서는 각각 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기로 치환된 아미노기등을 들 수 있다.

또한, 상기 각기의 치환기로서는 할로젠 원자, 하이드록실기, 아미노기, 나이트로기, 사이아노기, 알킬기, 알켄일기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로환기, 아르알킬기, 아릴옥시기, 알콕시카보닐기 및 카복실기 등을 들 수 있다.

화학식 1에 있어서, X₁ 내지 X₃은 각각 독립적으로 =CR- 또는 =N-을 나타내며, 이때 R은 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴기, 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알콕시기, 7 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴싸이오기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기 또는 하이드록실기를 나타내며, X₁ 내지 X₃중의 적어도 하나는 =N-을 나타낸다.

상기 R로 표시되는 아릴기, 헤테로환기, 알킬기, 알콕시기, 아르알킬기 또는 아릴옥시기의 예로서는 상기 R₁ 및 R₂에서 설명한 것과 유사한 것을 들 수 있다.

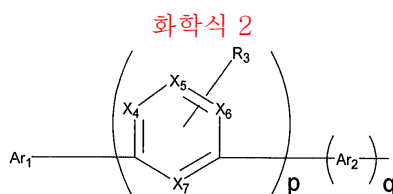
상기 R로 표시되는 아릴싸이오기는 -SY'로 표시되며, 이때 Y'의 예로서는 아릴기에서와 유사한 것을 들 수 있다.

상기 R로 표시되는 할로젠 원자의 예로서는 불소, 염소, 브롬 및 요오드 등을 들 수 있다.

화학식 1에 있어서, 질소를 함유하는 고리로서는 분자내에 헤테로원자를 1개 이상 함유하는 방향족 헤테로환족 화합물이 바람직하게 사용된다. 상기 질소를 함유하는 고리 유도체의 구체적인 화합물로서는, 예를 들면, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 피리다진 및 트리아진 등을 들 수 있다.

화학식 1에 있어서, L은 하나 이상의 메타 결합을 갖는 연결기이다.

또한, 화학식 1에 있어서, L은 바람직하게는 하기 화학식 2, 9 또는 10으로 표시되는 기이다.



상기 화학식 2에서, p는 1 내지 20의 정수를 나타내며, q는 1 내지 20의 정수를 나타낸다.

상기 화학식 2에서, X₄ 내지 X₇은 각각 독립적으로 =CR- 또는 =N-을 나타내며, 이때 R은 상기한 기중의 어느 하나를 나타낸다.

화학식 2에서, R₃은 수소원자, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알콕시기, 5 내지 50개의

고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시기, 7 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬기, 2 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알켄일기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬아미노기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴아미노기, 7 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬아미노기, 6 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴기, 또는 사이아노기를 나타낸다. 2개 이상의 R_3 이 포함될 수도 있다.

R_3 으로 표시되는 상기 알킬기, 헤테로환기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아르알킬기, 알켄일기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 아르알킬아미노기 또는 아릴기의 예로서는, 상기 화학식 1의 R_1 및 R_2 에 대해 설명한 것과 같은 것들을 들 수 있다.

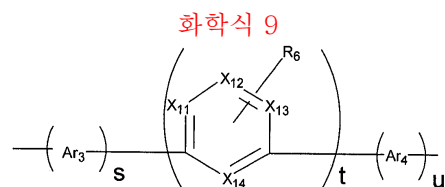
화학식 2에서, Ar_2 는 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴렌옥시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴렌아미노기, 또는 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴렌기를 나타낸다.

Ar_2 로 표시되는 상기 2가의 헤테로환기, 2가의 아릴렌옥시기, 2가의 아릴렌아미노기 또는 2가의 아릴렌기의 예로서는 각각 상기 화학식 1의 R_1 및 R_2 에 대해 설명한 아릴옥시기, 아릴아미노기 및 아릴기로부터 각각 하나의 수소원자를 제거함으로써 수득한 2가의 기들을 들 수 있다.

화학식 2에서, Ar_1 은 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시기 또는 아릴렌옥시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴아미노기 또는 아릴렌아미노기, 또는 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴기 또는 아릴렌기를 나타낸다.

Ar_1 로 표시되는 상기 헤테로환기, 아릴옥시기, 아릴아미노기 또는 아릴기의 예로서는 상기 화학식 1의 R_1 및 R_2 에 대해 설명한 것과 같은 것들을 들 수 있다. 또한, 2가의 헤테로환기, 2가의 아릴렌옥시기, 2가의 아릴렌아미노기 또는 2가의 아릴렌기의 예로서는 아릴옥시기, 아릴아미노기 및 아릴기로부터 각각 하나의 수소원자를 제거함으로써 수득한 2가의 기들을 들 수 있다.

또한, 상술한 바와 같은 Ar_1 은 하기의 화학식 3 내지 8 중의 어느 하나로 표시되는 치환기를 갖는다.



상기 화학식 9에서, s 는 0 내지 20의 정수를 나타내고, t 는 1 내지 20의 정수를 나타내며, u 는 0 내지 20의 정수를 나타낸다.

상기 화학식 9에서, X_{11} 내지 X_{14} 는 각각 독립적으로 $=CR-$ 또는 $=N-$ 을 나타내며, 이때 R 은 상기한 기중의 어느 하나를 나타낸다.

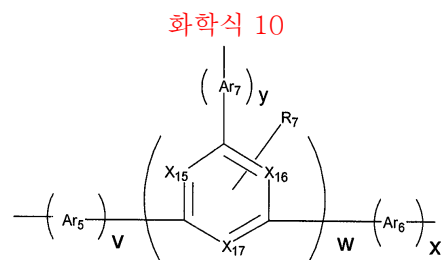
화학식 9에서, R_6 은 수소원자, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알콕시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시기, 7 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬기, 2 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알켄일기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬아미노기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴아미노기, 7 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬아미노기, 6 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴기, 또는 사이아노기를 나타낸다. 2개 이상의 R_6 이 포함될 수도 있다.

R_6 으로 표시되는 상기 알킬기, 헤테로환기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아르알킬기, 알켄일기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 아르알킬아미노기 또는 아릴기의 예로서는 상기 화학식 1의 R_1 및 R_2 에 대해 설명한 것과 같은 것들을 들 수 있다.

화학식 9에서, Ar_3 및 Ar_4 는 각각 독립적으로 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴렌옥시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴렌아미노기, 또는 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴렌기를 나타낸다.

Ar_3 또는 Ar_4 로 표시되는 상기 2가의 헤테로환기, 2가의 아릴렌옥시기, 2가의 아릴렌아미노기 또는 2가의 아릴렌기의 예로서는 각각 상기 화학식 1의 R_1 및 R_2 에 대해 설명한 아릴옥시기, 아릴아미노기 및 아릴기로부터 각각 하나의 수소원자를 제거함으로써 수득한 2가의 기들을 들 수 있다.

또한, 상기 화학식 9로 표시되는 화합물은 바람직하게는 하기의 화학식 3 내지 8 중의 어느 하나로 표시되는 하나 이상의 치환기를 갖는다.



상기 화학식 10에서, v 는 0 내지 20의 정수를 나타내고, w 는 1 내지 20의 정수를 나타내고, x 는 0 내지 20의 정수를 나타내며, y 는 0 내지 20의 정수를 나타낸다.

상기 화학식 10에서, X_{15} 내지 X_{17} 은 각각 독립적으로 $=CR-$ 또는 $=N-$ 을 나타내며, 이때 R 은 상기한 기중의 어느 하나를 나타낸다.

화학식 10에서, R_7 은 수소원자, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알콕시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시기, 7 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬기, 2 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알켄일기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬아미노기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴아미노기, 7 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬아미노기, 6 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴기, 또는 사이아노기를 나타낸다. 2개 이상의 R_7 이 포함될 수도 있다.

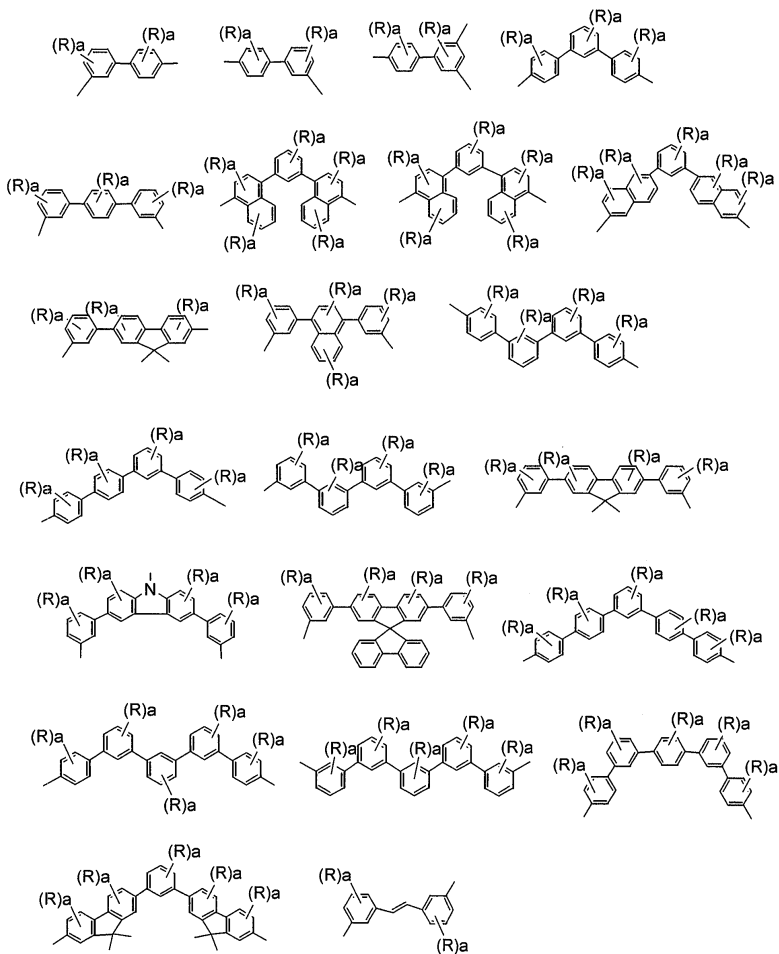
R_7 로 표시되는 상기 알킬기, 헤테로환기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아르알킬기, 알켄일기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 아르알킬아미노기 또는 아릴기의 예로서는 상기 화학식 1의 R_1 및 R_2 에 대해 설명한 것과 같은 것들을 들 수 있다.

화학식 10에서, Ar_5 내지 Ar_7 은 각각 독립적으로 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴렌옥시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴렌아미노기, 또는 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴렌기를 나타낸다.

Ar_5 내지 Ar_7 로 표시되는 상기 2가의 헤테로환기, 2가의 아릴렌옥시기, 2가의 아릴렌아미노기 또는 2가의 아릴렌기의 예로서는 각각 상기 화학식 1의 R_1 및 R_2 에 대해 설명한 아릴옥시기, 아릴아미노기 및 아릴기로부터 각각 하나의 수소원자를 제거함으로써 수득한 2가의 기들을 들 수 있다.

또한, 상기 화학식 10으로 표시되는 화합물은 바람직하게는 하기의 화학식 3 내지 8 중의 어느 하나로 표시되는 하나 이상의 치환기를 갖는다.

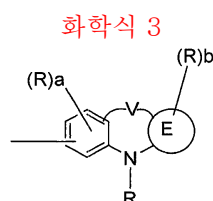
상기 화학식 1에서의 L의 구조의 예로는 하기의 것들을 들 수 있다:



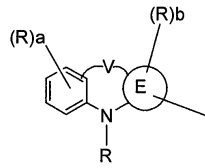
상기 각각의 화학식에서의 벤젠 고리는 피리딘, 피리미딘 또는 트리아진과 같은 헤테로환상 고리로 대체될 수 있다.

상기 각각의 화학식에서, 상기의 경우에서와 같이, R은 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알콕시기, 7 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아르알킬기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시기, 5 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴싸이오기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기 또는 하이드록실기를 나타내며, a는 0 내지 4의 정수를 나타낸다.

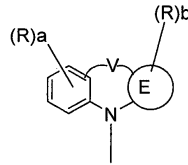
또한, 상기 6 내지 50개의 탄소원자를 가진 아릴기는 치환기에 의해 추가적으로 치환될 수 있다. 바람직한 치환기의 예로는 하기 화학식 3 내지 8 중의 하나로 각각 표시되는 카바졸릴기; 1 내지 6개의 탄소원자를 가진 알킬기(예를 들면, 에틸기, 메틸기, i-프로필기, n-프로필기, s-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 사이클로펜틸기 및 사이클로헥실기); 1 내지 6개의 탄소원자를 가진 알콕시기(예를 들면, 에톡시기, 메톡시기, i-프로폭시기, n-프로폭시기, s-부톡시기, t-부톡시기, 펜톡시기, 헥실옥시기, 사이클로펜톡시기, 및 사이클로헥실옥시기); 5 내지 50개의 고리원자를 가진 아릴기; 5 내지 50개의 고리원자를 가진 아릴기로 치환된 아미노기; 5 내지 50개의 고리원자를 가진 아릴기로 가진 에스테르기; 1 내지 6개의 탄소원자를 가진 알킬기를 가진 에스테르기; 사이아노기; 나이트로기; 및 할로젠 원자들을 들 수 있다.



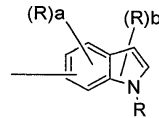
화학식 4



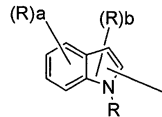
화학식 5



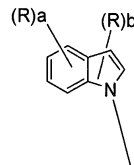
화학식 6



화학식 7



화학식 8



상기 화학식 3 내지 8에서, a 및 b는 각각 0 내지 4의 정수를 나타낸다.

상기 화학식 3 내지 8에서, R은 상기한 기종의 어느 하나를 나타내며, 2개 이상의 R이 포함된 경우, 그들은 서로 결합하여 고리 구조를 형성할 수 있다.

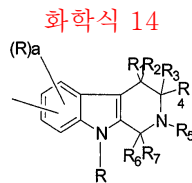
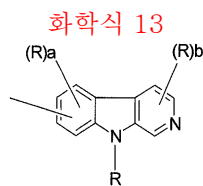
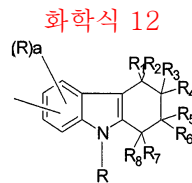
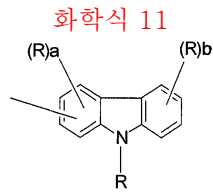
상기 화학식 3 내지 8에서, V는 단일 결합, $-CR_0R_0'$, $-SiR_0R_0'$, $-O-$, $-CO-$ 또는 $-NR_0$ 를 나타내며, 이때 R_0 및 R_0' 는 각각 독립적으로 수소원자, 6 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 아릴기, 5 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환기 또는 1 내지 50개의 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 알킬기를 나타낸다.

R_0 및 R_0' 로 표시되는 아릴기, 헤테로환기, 또는 알킬기의 예로서는 상기 화학식 1의 R_1 및 R_2 에 대해 기술된 것과 유사한 것들을 들 수 있다.

상기 화학식 3 내지 8에서, E는 기호 E를 둘러싸는 원으로 표시되는 환상구조를 나타내며, 3 내지 20개의 고리 탄소원자 및 질소원자로 치환될 수 있는 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 사이클로알칸 잔기, 4 내지 50개의 고리 탄소원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소 잔기 또는 4 내지 50개의 고리원자를 갖고 치환기를 가질 수 있는 헤테로환 잔기를 나타낸다.

E로 표시되는 방향족 탄화수소 잔기 및 헤테로환 잔기의 구체적인 예로서는 상기 화학식 1의 R_1 및 R_2 에 대해 기술된 아릴기 및 헤테로환기중에서 선택된 2가의 잔기를 들 수 있다. 또한, 3 내지 20개의 고리 탄소원자 및 질소원자로 치환될 수 있는 탄소원자를 가진 사이클로알칸 잔기 예로서는 사이클로프로판, 사이클로부탄, 사이클로프로판, 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진등의 2가의 잔기를 들 수 있다.

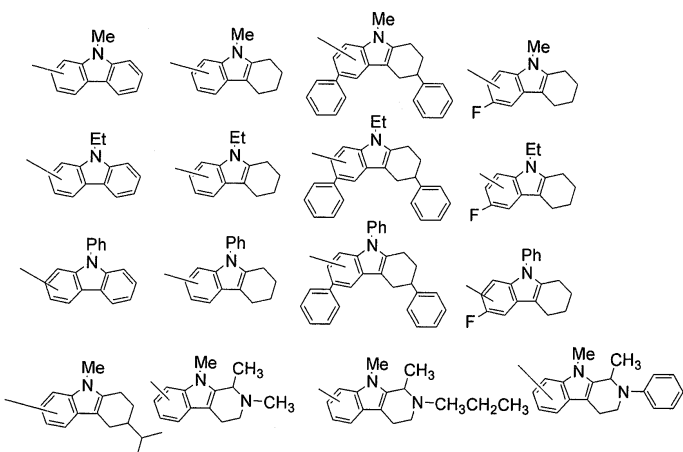
상기 화학식 3의 예로서는 예를 들면 하기 화학식 11 내지 14로 표시되는 구조를 들 수 있다(화학식 4에 대해서도 동일한 구조를 들 수 있다).



상기 식들에서,

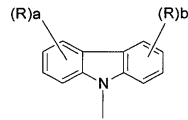
a, b, R 및 R₁ 내지 R₈은 각각 상술된 바와 같은 의미를 갖는다.

또한, 화학식 11 내지 14의 구체적인 예로서는 하기 구조를 들 수 있다.

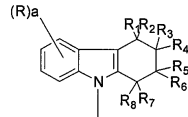


상기 화학식 5의 예로서는, 예를 들면 하기 화학식 15 내지 18로 표시되는 구조를 들 수 있다.

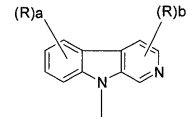
화학식 15



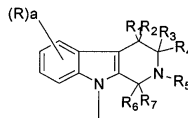
화학식 16



화학식 17



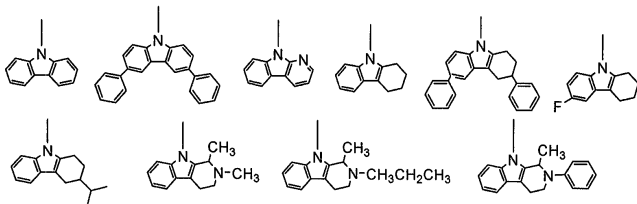
화학식 18



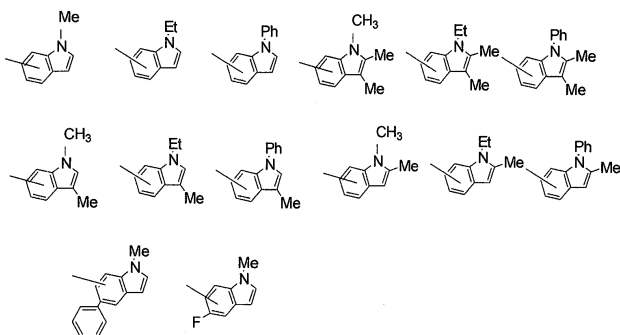
상기 식들에서,

a, b, R 및 R₁ 내지 R₆은 각각 상술된 바와 같은 의미를 갖는다.

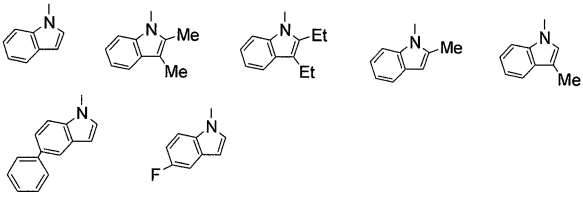
또한, 화학식 15 내지 18의 구체적인 예로서는 하기 구조를 들 수 있다.



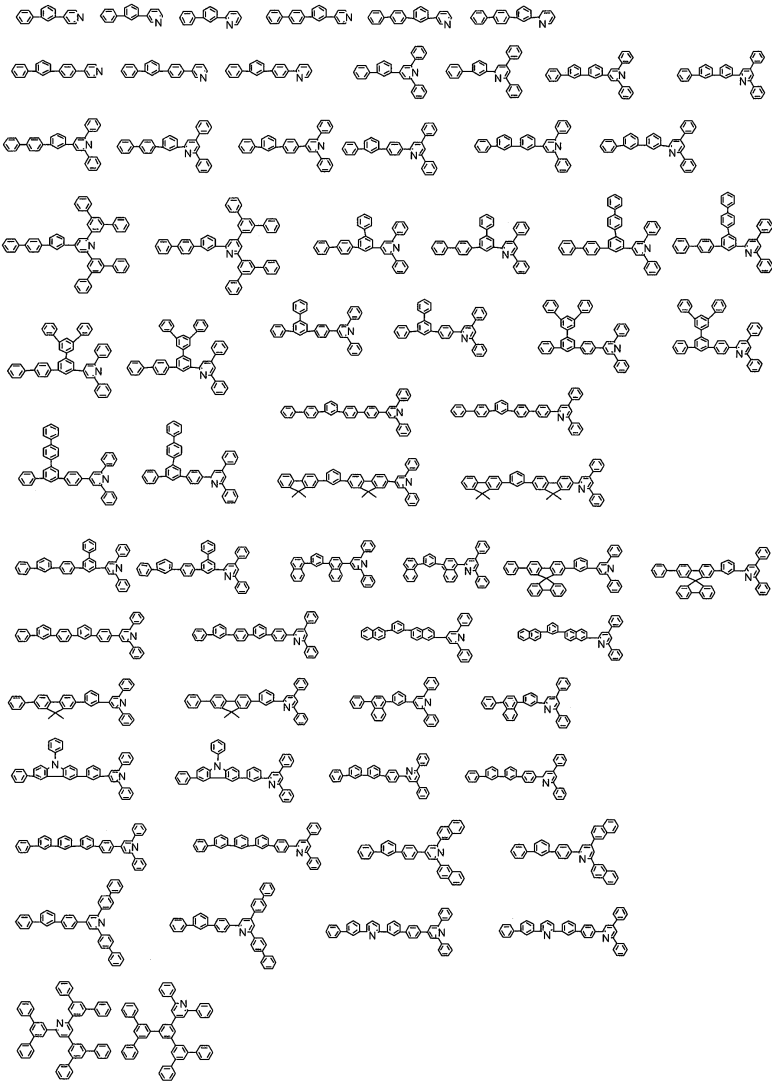
상기 화학식 6의 예로서는 하기 구조를 들 수 있다(화학식 7에 대해서도 동일한 구조를 들 수 있다).

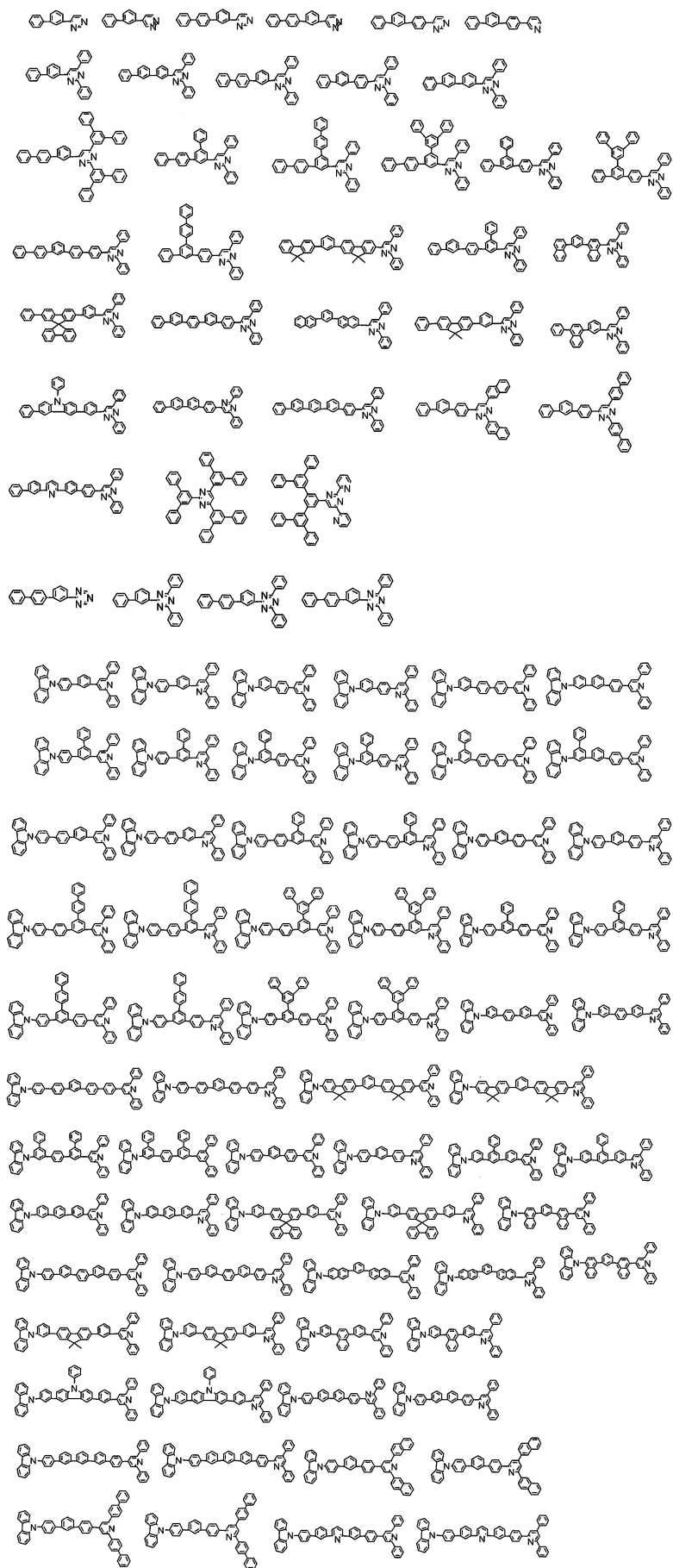


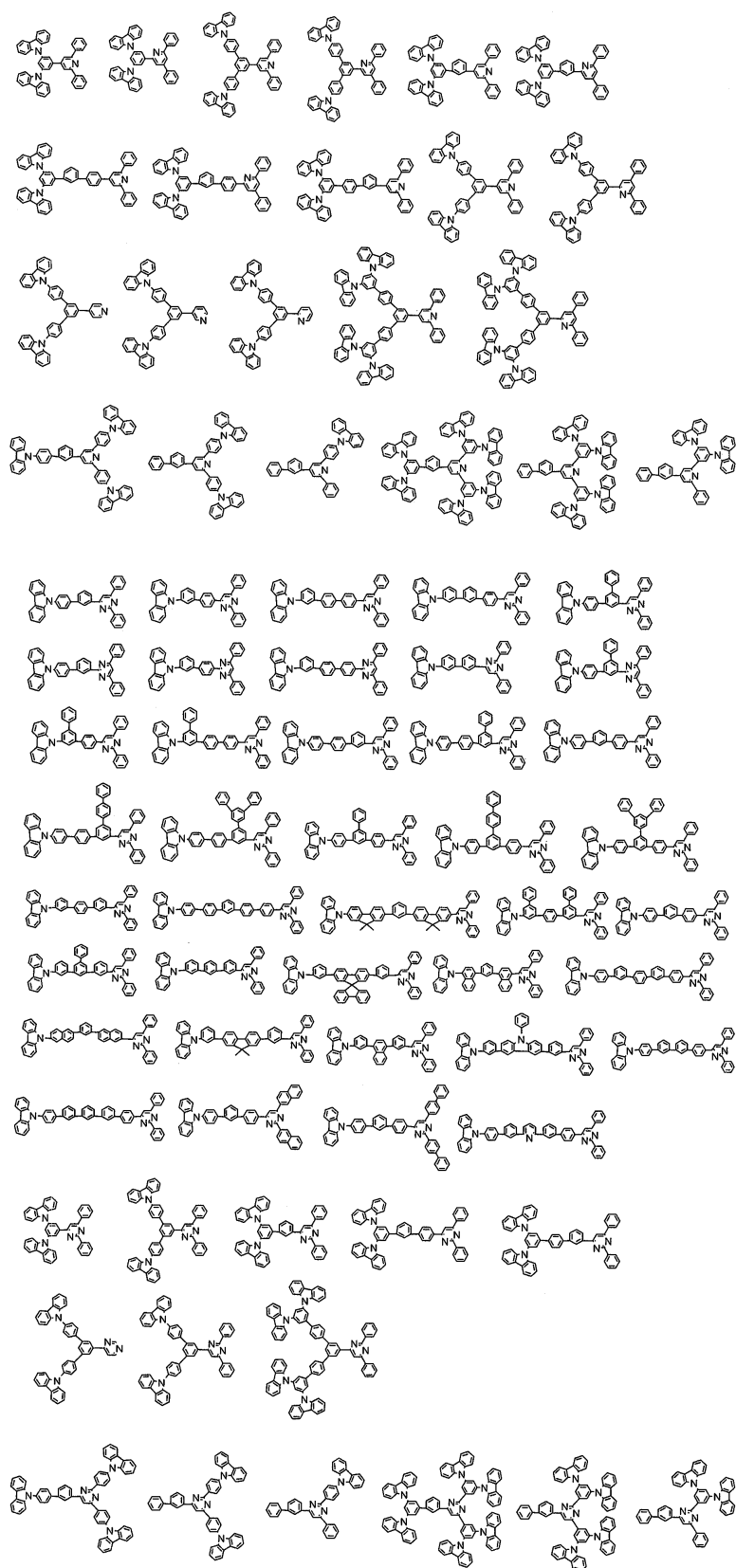
또한, 화학식 8의 구체적인 예로서는 하기 구조를 들 수 있다.

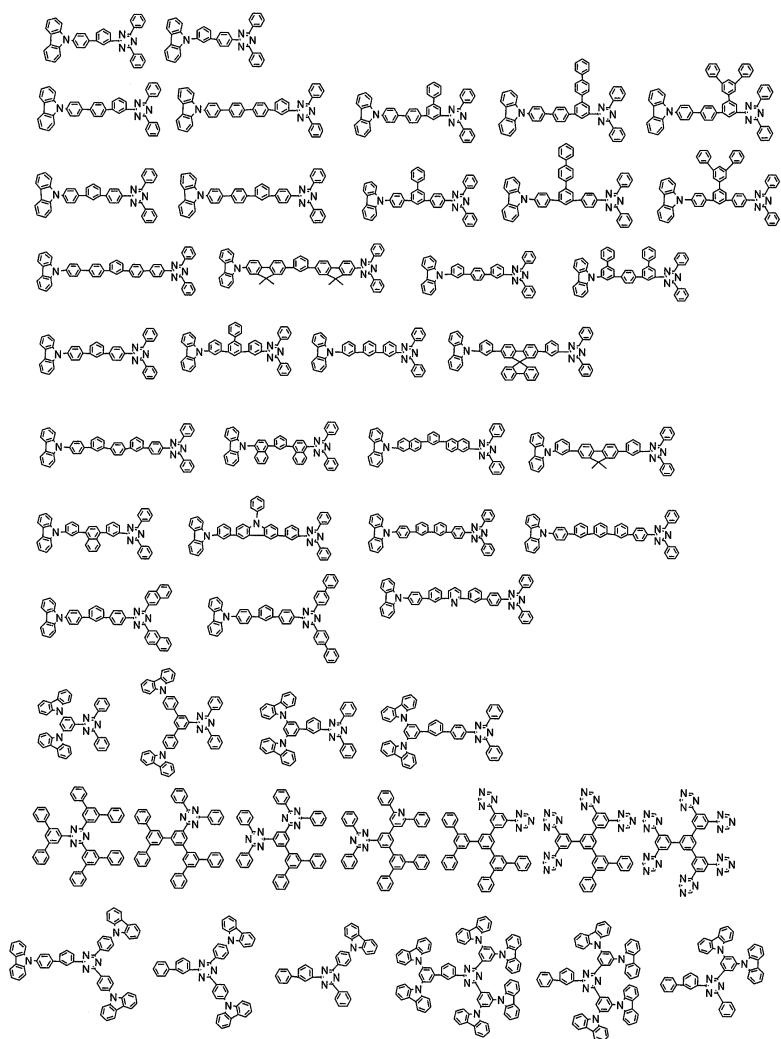


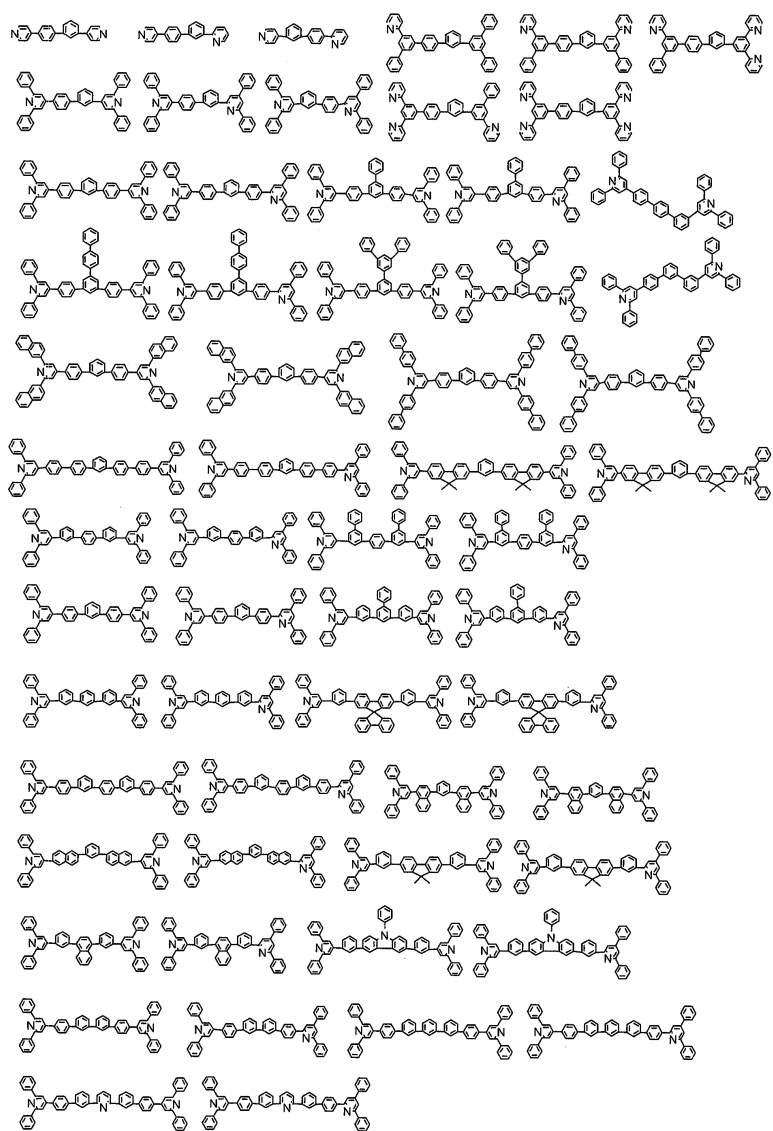
본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들의 예시 화합물로 한정되는 것은 아니다.

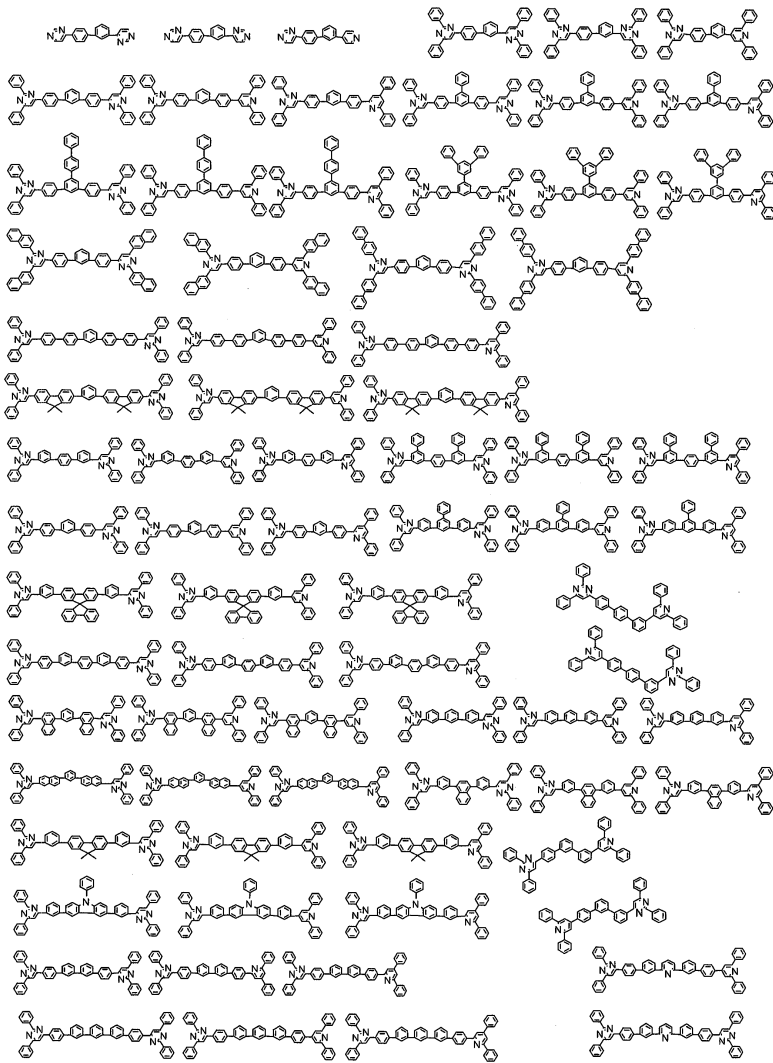


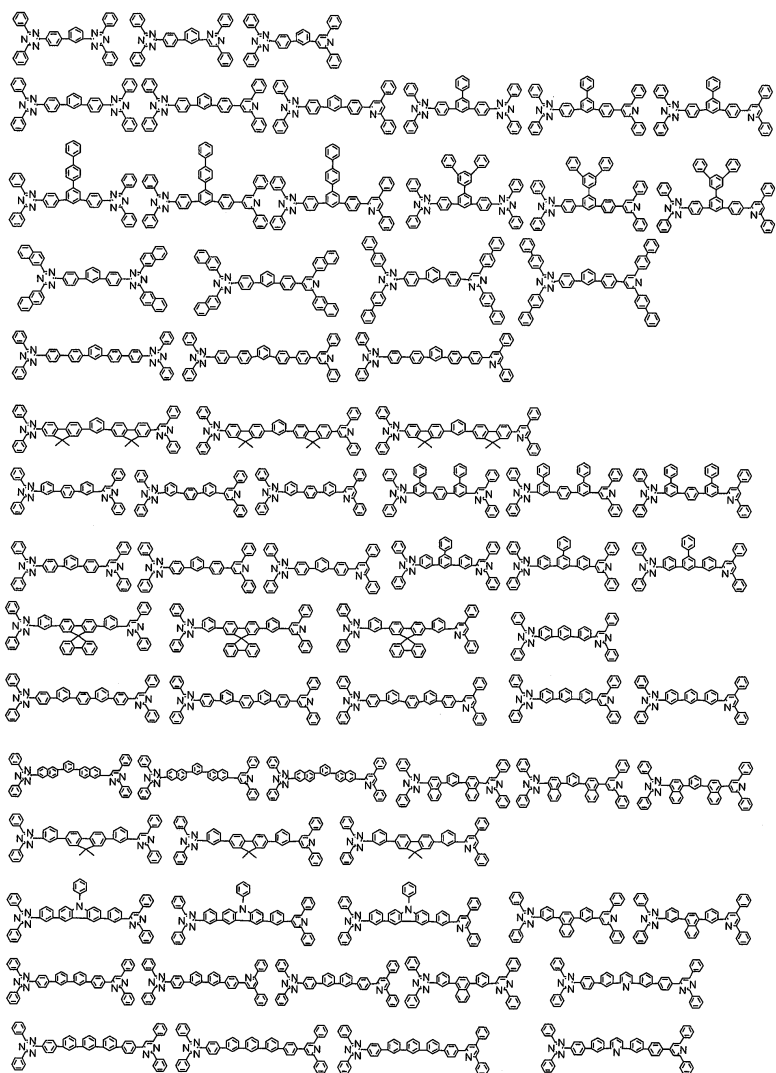


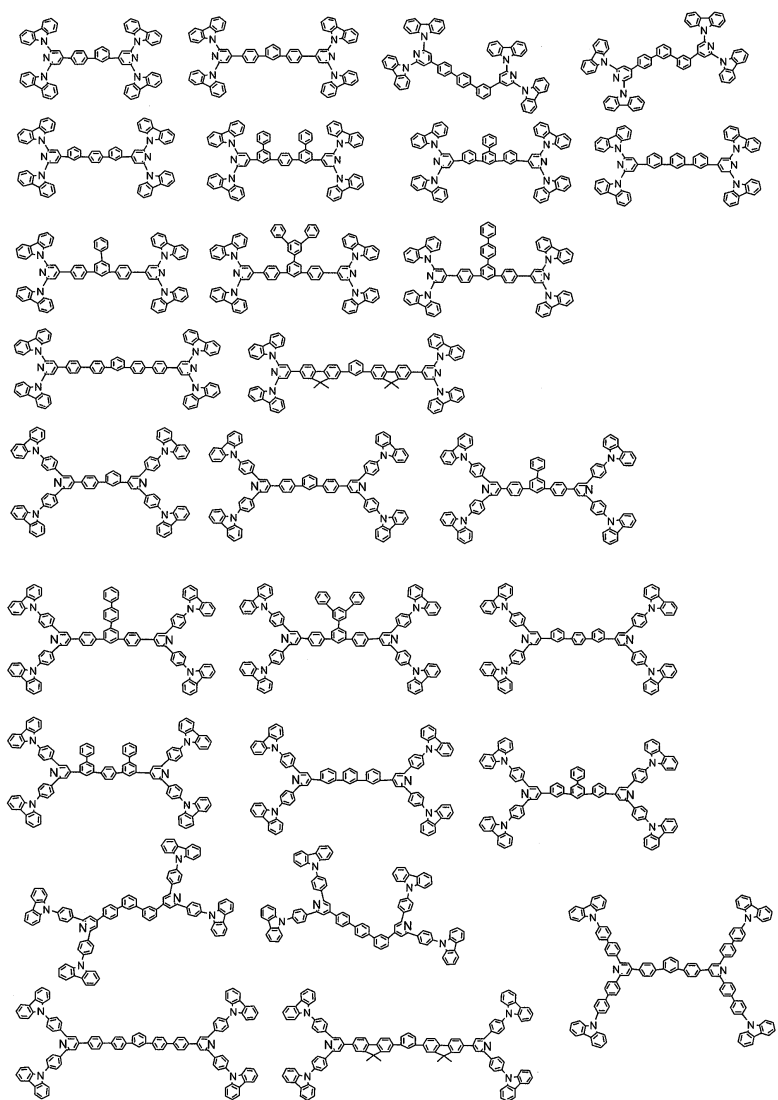


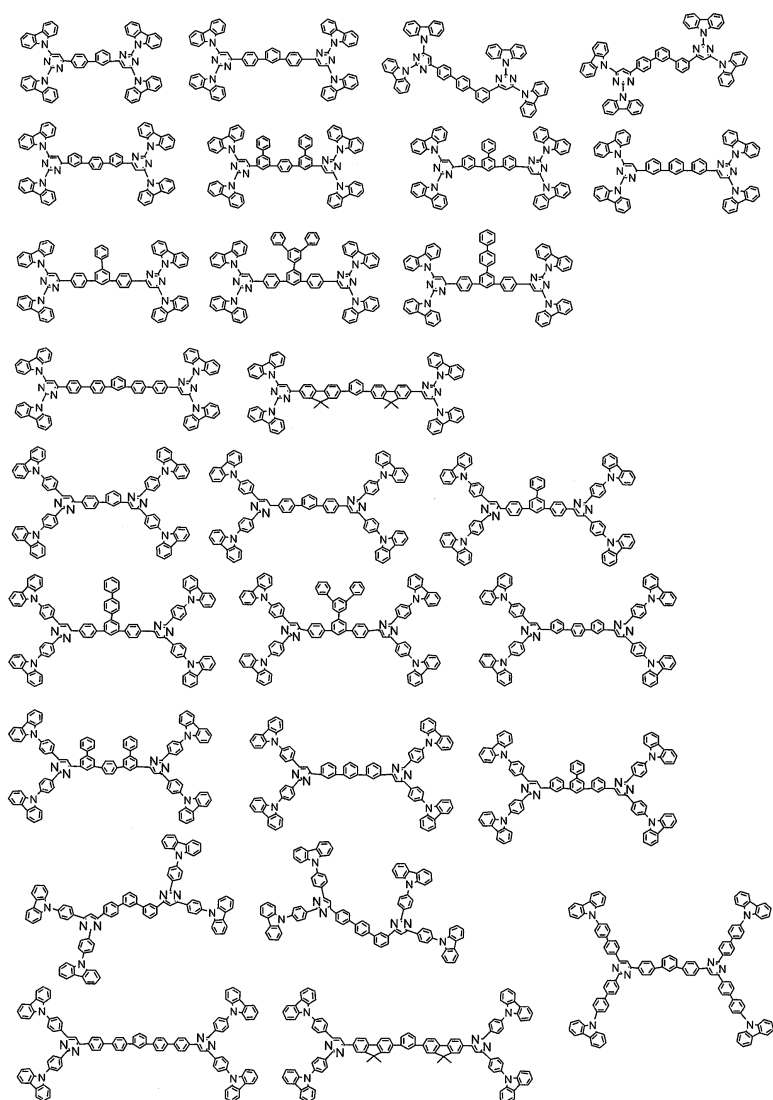


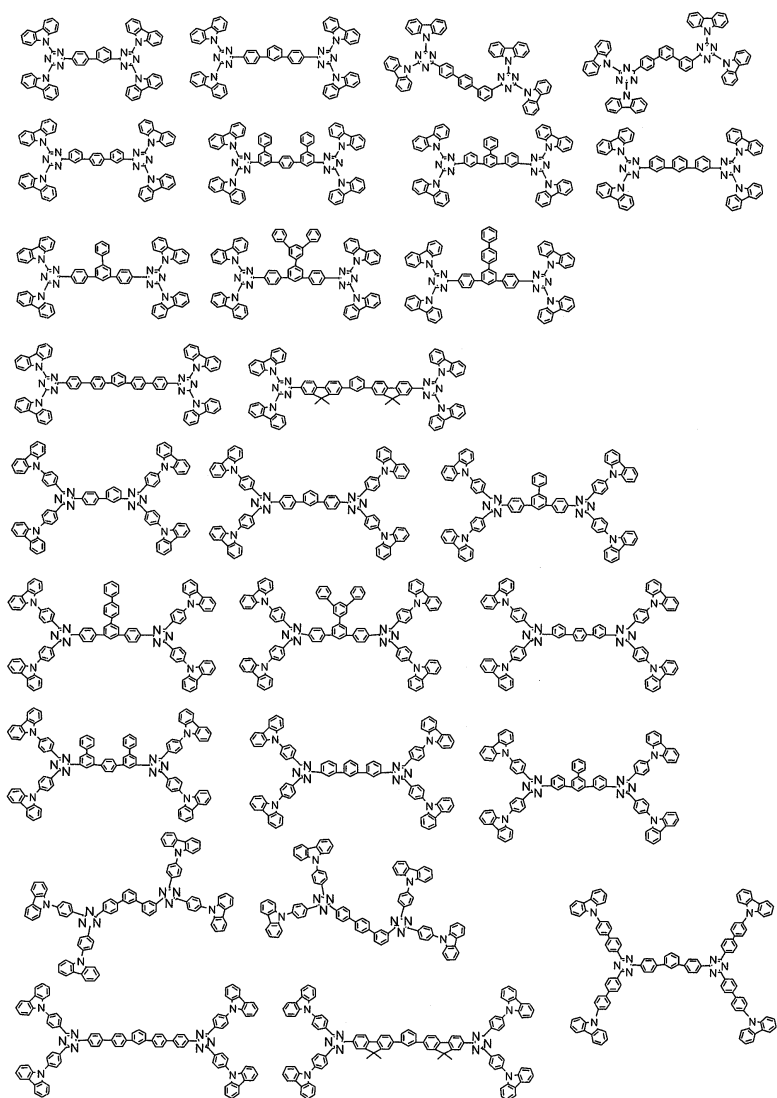


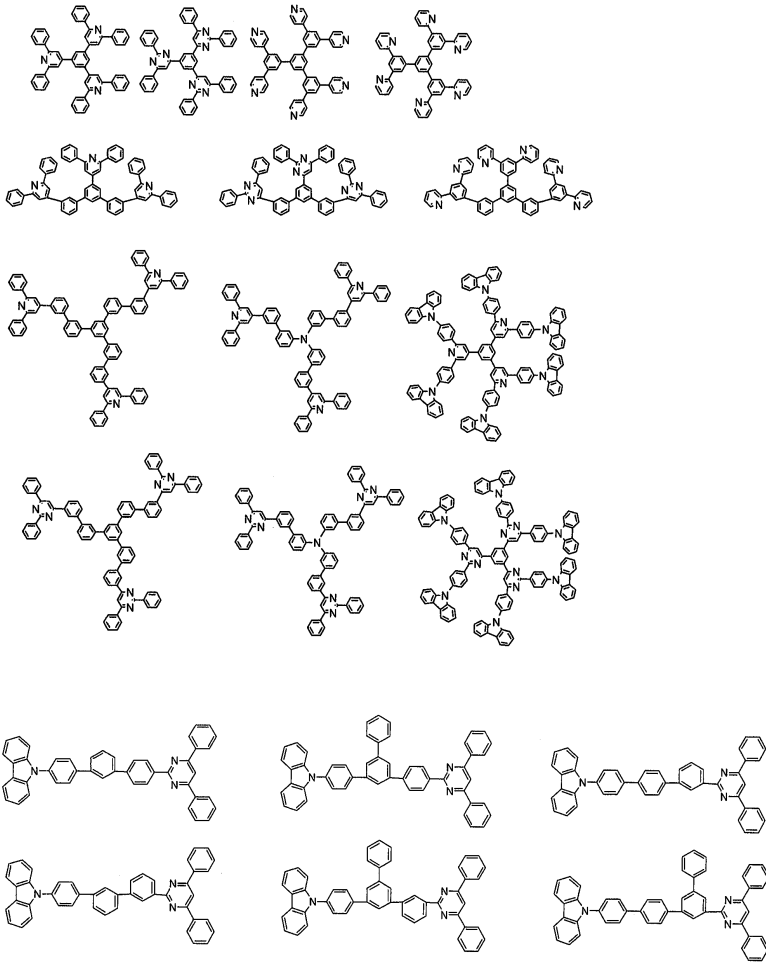












본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진 유기 EL 소자용 재료는 바람직하게는 유기 전기 발광 소자의 발광층에 포함되는 호스트 재료이다. 그 이유는 다음과 같다. 즉, 호스트 재료가 화학식 1로 표시되는 화합물인 경우, 후술하는 인광성 도펀트와 조합함으로써 실온 조건(20℃)하에서도 화학식 1로 표시되는 화합물의 삼중항 여기자 상태를 효과적으로 이용할 수 있기 때문이다. 즉, 상술한 바와 같은 이유는 화학식 1로 표시되는 화합물내에서 생성된 삼중항 상태에서부터 인광성 도펀트로 에너지를 효과적으로 이동시킴으로써 형광 발광 현상을 효과적으로 생기게 할 수 있기 때문이다.

또한, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 바람직하게는 120℃ 이상, 보다 바람직하게는 120℃ 내지 190℃ 범위, 보다 더 바람직하게는 140℃ 내지 180℃ 범위의 유리전이온도를 갖는다. 유리전이온도가 120℃ 이상인 경우, 인광성 도펀트와 조합할 경우에 결정화하기 어렵고, 수명이 길게 유지되고, 고온 환경 조건하에 통전한 경우에 단락(short circuit)이 발생하기 어려워, 유기 EL 소자의 사용 환경이 제한되는 일이 없다. 또한, 유리전이온도가 190℃ 이하인 경우에는, 증착에 의해 성막할 때에 열분해가 일어나기 어려우며, 따라서 취급이 용이하다. 한편, 유리전이온도(Tg)는 주사형 열량계(DSC, Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 질소 순환상태에서, 예를 들면, 10℃/min의 승온 조건하에 가열하는 경우에 얻어지는 비열의 변화점으로서 측정할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자는, 음극과 양극사이에 협지된, 적어도 발광층을 포함하는 하나 이상의 층으로 이루어진 유기 박막층을 갖는다. 유기 EL 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 하나 이상의 층은 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 함유한다.

본 발명의 유기 EL 소자의 대표적인 소자 구성의 예로서는 하기의 구조를 들 수 있지만, 그들로 국한되는 것은 아니다:

- (1) 양극/발광층/음극;
- (2) 양극/정공 주입층/발광층/음극;
- (3) 양극/발광층/전자 주입층/음극;

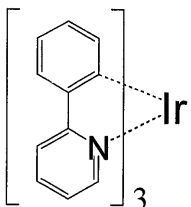
- (4) 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극;
- (5) 양극/유기 반도체층/발광층/음극;
- (6) 양극/유기 반도체층/전자 장벽층/발광층/음극;
- (7) 양극/유기 반도체층/발광층/부착 개선층/음극;
- (8) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극;
- (9) 양극/절연층/발광층/절연층/음극;
- (10) 양극/무기 반도체층/절연층/발광층/절연층/음극;
- (11) 양극/유기 반도체층/절연층/발광층/절연층/음극;
- (12) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/절연층/음극;
- (13) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극.

본 발명의 유기 EL 소자에서, 상기 발광층이 호스트 재료와 인광성의 발광 재료를 함유한다. 상기 호스트 재료가 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 함유하는 것이 바람직하며, 상기 호스트 재료가 본 발명의 유기 EL 소자용 재료로 이루어진 것이 보다 더 바람직하다.

이때, 발광층의 화학식 1로 표시되는 화합물의 삼중항 에너지를 E1이라 하고 인광성 도펀트의 삼중항 에너지의 값을 E2라 했을 때에, $E1 > E2$ 의 관계를 만족시키는 것이 바람직하다. 즉, 이러한 삼중항 에너지 관계에 있어서, 화학식 1로 표시되는 화합물과 인광성 도펀트를 조합하면 실온조건하에서 조차도 상기 화합물의 삼중항 여기자 상태를 확실히 이용할 수 있다. 즉, 화학식 1로 표시되는 화합물에서 생성된 삼중항 상태에서부터 인광성 도펀트로 에너지를 확실히 이동시킴으로써 형광 발광 현상을 유발시킬 수 있다.

상기 인광성의 발광 재료(인광성 도펀트)는 바람직하게는 Ir, Ru, Pd, Pt, Os, 및 Re로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 함유하는 금속 착체이다. 그 이유는 인광성의 발광 재료가 이들 금속중의 특정한 금속의 착체인 경우에 화학식 1로 표시되는 화합물의 삼중항 여기자로부터 효과적으로 에너지를 이동시킬 수 있기 때문이다.

한편, 상기 금속 착체의 예로서는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐, 트리스(2-페닐피리딘)루테튬, 트리스(2-페닐피리딘)팔라듐, 비스(2-페닐피리딘)백금, 트리스(2-페닐피리딘)오스뮴, 트리스(2-페닐피리딘)레늄, 옥타에틸백금 포르피린, 옥타페닐백금 포르피린, 옥타에틸팔라듐 포르피린, 및 옥타페닐팔라듐 포르피린등과 같은 금속 착체를 들 수 있다. 보다 효과적으로 에너지를 이동시켜 향상된 효율로 형광 발광시키기 위하여, Ir를 포함하는 금속 착체, 예를 들면, 하기 화학식으로 표시되는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐이 보다 더 바람직하다.



또한, 상기 금속 착체의 하나 이상의 리간드가 페닐피리딘 골격, 바이피리딜 골격 및 페난트롤린 골격으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 골격을 갖는 것이 바람직하다. 그 이유는 그들의 전자-흡인성 골격이 분자내에 존재함으로써 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 삼중항 여기자로부터 효과적으로 에너지를 이동시킬 수 있기 때문이다. 특히, 이들 골격중에서 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 등과 같은 페닐피리딘 골격을 갖는 재료가 보다 더 바람직하다.

본 발명에 있어서, 상기 인광성의 발광 재료의 배합량은 화학식 1로 표시되는 화합물(호스트 재료) 100중량부에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 30중량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 20중량부, 보다 더 바람직하게는 1 내지 15중량부이다. 그 이유는, 인광성의 발광 재료의 배합량이 0.1중량부 이상인 경우에는 재료의 첨가 효과가 발휘되어 화학식 1로 표시되는 화합물의 삼중항 여기자로부터 효과적으로 에너지를 이동시킬 수 있는 반면, 배합량이 30중량부 이하인 경우에는 인광성의 발광 재료를 균일하게 배합하는 것이 용이하여 발광 휘도가 변하지 않기 때문이다.

본 발명에 있어서 발광층을 형성하는 방법으로는 증착법, 스핀 코팅법, 또는 LB 법 등과 같은 공지된 방법을 적용할 수 있다.

또한, 본 발명에 따르면, 본 발명의 목적이 손상되지 않는 범위로 소망하는 정도까지 본 발명의 유기 EL 소자용 재료 이외의 다른 공지된 발광 재료(예를 들면, PVK, PPV, CBP, Alq, BALq, 또는 공지된 착체등)를 발광층에 혼입시킬 수도 있다.

본 발명의 유기 EL 소자는 5nm 내지 5 μ m의 두께를 갖는 정공 주입층을 구비할 수 있다. 이러한 정공 주입층을 구비하면 발광층내로의 정공 주입이 양호하게 되어 높은 발광 휘도가 얻어지거나, 또는 저전압 구동이 가능해진다. 또한, 이러한 정공 주입층에는, 1×10^4 내지 1×10^6 V/cm 범위의 전압을 인가한 경우에 측정되는 정공 이동도가 1×10^{-6} cm²/V·sec 이상이고 이온화에너지가 5.5 eV 이하인 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 정공 주입층용 재료의 예로서는 포르피린 화합물, 방향족 3급 아민 화합물, 스타이릴아민 화합물, 방향족 다이메틸리딘계 화합물 및 축합 방향족 고리 화합물을 들 수 있으며, 보다 구체적인 예로는 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(이후에는, "NPD"라 약기한다) 및 4,4',4"-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트라이페닐아민(이후에는, "MTDATA"라 약기한다) 등과 같은 유기 화합물을 들 수 있다. 또한, 경우에 따라서는 2층 이상의 정공 주입층을 적층하는 것이 더 바람직하다. 이러한 경우, 양극/정공 주입층 1(정공 주입 재료 1)/정공 주입층 2(정공 주입 재료 2)/.../발광층의 순서로 적층할 경우, 정공 주입 재료의 이온화에너지(Ip)는 Ip(정공 주입 재료1) < Ip(정공 주입 재료2) ...의 관계를 만족시키는 것이 소자의 구동전압을 저감시키는 데 있어서 바람직하다.

또한, 정공 주입층의 구성 성분으로서 p-형 Si 또는 p-형 SiC와 같은 무기화합물을 사용하는 것도 또한 바람직하다. 또한, 상기 정공 주입층과 양극층사이, 또는 상기 정공 주입층과 발광층사이에 1×10^{-10} s/cm 이상의 전도도를 갖는 유기 반도체층을 설치하는 것도 또한 바람직하다. 이러한 유기 반도체 층을 설치함으로써 발광층내로의 정공 주입이 더 양호해진다.

본 발명의 유기 EL 소자는 5nm 내지 5 μ m의 두께를 갖는 전자 주입층을 구비할 수 있다. 이러한 전자 주입층을 구비하면 발광층내로의 전자 주입이 양호하게 되어 높은 발광 휘도가 얻어지거나, 또는 저전압 구동이 가능해진다. 또한, 이러한 전자 주입층에는 1×10^4 내지 1×10^6 V/cm 범위의 전압을 인가한 경우에 측정되는 전자 이동도가 1×10^{-6} cm²/V·sec 이상이고 이온화에너지가 5.5 eV를 초과하는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 전자 주입층용 재료의 예로서는 8-하이드록시퀴놀린의 금속 착체(Al 킬레이트: Alq) 또는 그의 유도체, 및 옥사다시아졸 유도체 등을 들 수 있다.

또한, 전자 주입층내에 알칼리 금속을 혼입시키면 전압을 현저하게 감소시키는 동시에 수명을 연장시킬 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자는 발광층과 음극과의 사이에 5nm 내지 5 μ m의 두께를 갖는 정공 장벽층을 설치할 수 있다. 이러한 정공 장벽층을 설치함으로써 유기 발광층내에 정공을 가두어 두는 성능이 향상되어 높은 발광휘도가 얻어지거나, 또는 저전압 구동이 가능해진다. 이러한 정공 장벽층의 재료의 예로서는 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린 및 2,9-다이에틸-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린등을 들 수 있지만, 알칼리 금속, 예를 들면 Li 또는 Cs를 더 함유하는 것이 바람직하다. 상술된 바와 같이, 정공 장벽층용 재료에 알칼리 금속을 조합시키면 유기 EL 소자를 구동시키는 전압을 현저하게 감소시키는 동시에 소자의 수명을 연장시킬 수 있다. 한편, 알칼리 금속을 함유시키는 경우, 그 함유량은 정공 장벽층의 총량을 100중량%라 정의하였을 때 바람직하게는 0.01 내지 30중량%, 보다 바람직하게는 0.05 내지 20중량%, 보다 더 바람직하게는 0.1 내지 15중량%이다. 그 이유는, 알칼리 금속의 함유량이 0.01중량% 이상인 경우에는 알칼리 금속의 첨가 효과가 발휘되는 반면, 함유량이 30중량% 이하인 경우에는 알칼리 금속의 분산성이 균일하게 되어 발광 휘도가 변하지 않기 때문이다.

본 발명에 있어서, 상기 정공 주입층, 전자 주입층 또는 정공 장벽층을 형성하는 방법으로는, 예를 들면 증착법, 스핀 코팅법 또는 LB 법 등과 같은 공지된 방법을 적용할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자에는 음극과 유기 박막층 사이의 계면영역에 환원성 도펀트가 첨가되는 것이 바람직하다.

환원성 도펀트의 예로서는 알칼리 금속, 알칼리 금속 착체, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토금속, 알칼리 토금속 착체, 알칼리 토금속 화합물, 희토류 금속, 희토류 금속 착체, 희토류 금속 화합물, 및 이들의 할로겐 화합물 및 산화물중에서 선택된 적어도 1종류를 들 수 있다.

상기 알칼리 금속의 예로서는 Li(일함수: 2.93 eV), Na(일함수: 2.36 eV), K(일함수: 2.28 eV), Rb(일함수: 2.16 eV), Cs(일함수: 1.95 eV)등을 들 수 있으며, 일함수가 3.0 eV 이하의 알칼리 금속이 특히 바람직하다. 물론, Li, K, Rb 및 Cs가 바람직하다.

상기 알칼리 토금속의 예로서는 Ca(일함수: 2.9 eV), Sr(일함수: 2.0 내지 2.5 eV) 및 Ba(일함수: 2.52 eV)등을 들 수 있으며, 일함수가 3.0 eV 이하인 알칼리 토금속이 특히 바람직하다.

상기 희토류 금속의 예로서는 Sc, Y, Ce, Tb 및 Yb 등을 들 수 있으며, 일함수가 3.0 eV 이하인 희토류 금속이 특히 바람직하다.

이상의 금속중에서 바람직한 금속은 특히 높은 환원능력을 가지므로, 전자 주입역에 비교적 소량의 금속을 첨가함으로써 유기 EL 소자의 발광 강도를 향상시키고 수명을 연장시킬 수 있다.

상기 알칼리 금속 화합물의 예로서는 Li_2O , Cs_2O 또는 K_2O 등과 같은 알칼리 산화물, 및 LiF, NaF, CsF 또는 KF 등과 같은 알칼리 할로겐화물등을 들 수 있으며, LiF, Li_2O 또는 NaF와 같은 알칼리 산화물 또는 알칼리 불화물이 바람직하다.

상기 알칼리 토금속 화합물의 예로서는 BaO, SrO, CaO, 및 이들의 혼합물, 예를 들면 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}$ ($0 < x < 1$) 및 $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$ ($0 < x < 1$) 등을 들 수 있으며, 이들 중 BaO, SrO 및 CaO가 바람직하다.

상기 희토류 금속 화합물의 예로서는 YbF_3 , ScF_3 , ScO_3 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , GdF_3 및 TbF_3 등이 있으며, 이들 중 YbF_3 , ScF_3 및 TbF_3 가 바람직하다.

상기 알칼리 금속 착체, 알칼리 토금속 착체, 희토류 금속 착체는 그들이 각각 금속이온으로서 하나 이상의 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 희토류 금속 이온을 함유하는 한은 특별한 한정은 없다. 또한, 리간드의 바람직한 예로는 퀴놀린올, 벤조퀴놀린올, 아크리딘올, 페난트리딘올, 하이드록시페닐옥사졸, 하이드록시페닐싸이아졸, 하이드록시다이아릴옥사다이아졸, 하이드록시다이아릴싸이아다이아졸, 하이드록시페닐피리딘, 하이드록시페닐벤조이미다졸, 하이드록시벤조트라이아졸, 하이드록시플루보레인, 바이피리딜, 페난트롤린, 프탈로시아닌, 포르피린, 사이클로펜타다이엔, β -다이케톤류, 아조메타인류, 및 그들의 유도체등을 들 수 있지만, 그들로 국한되는 것은 아니다.

환원성 도펀트의 첨가 형태로서는, 환원성 도펀트가 상기 계면영역내에 층상 또는 섬(island) 형상으로 형성되는 것이 바람직하다. 바람직한 형성방법으로서의 저항 가열 증착법에 의해 환원성 도펀트를 증착하는 동시에 계면영역을 형성하는 발광 재료나 전자 주입 재료인 유기 물질들을 동시에 증착시킴으로써 유기 물질중에 환원성 도펀트를 분산시키는 방법이 있다. 유기 화합물:환원성 도펀트의 몰비로서의 분산 농도는 100:1 내지 1:100, 바람직하게는 5:1 내지 1:5이다.

환원성 도펀트를 층 형상으로 형성하는 경우, 계면내에 유기층으로서 제공하는 발광 재료 또는 전자 주입 재료를 층 형상으로 형성시킨 후에, 환원성 도펀트를 저항 가열 증착법에 의해 단독으로 증착시켜 바람직하게는 0.1 내지 15nm의 두께를 갖는 층을 형성시킨다.

환원성 도펀트를 섬 형상으로 형성하는 경우, 계면내에 유기층으로서 발광 재료나 전자 주입 재료를 섬 형상으로 형성시킨 후에, 환원성 도펀트를 저항 가열 증착법에 의해 단독으로 증착시켜 바람직하게는 0.05 내지 1nm의 두께를 갖는 섬을 형성시킨다.

본 발명의 유기 EL 소자에 있어서의 양극은 유기 EL 표시장치의 구성에 따라 하부 전극 또는 대향 전극에 해당하지만, 큰 (예를 들면, 4.0 eV 이상) 일함수를 갖는 금속, 합금, 또는 전기전도성 화합물 또는 이들의 혼합물을 상기 양극에 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO), 요오드화구리(CuI), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO), 금, 백금, 팔라듐등과 같은 전극 재료를 바람직하게는 단독으로 사용하거나, 또는 이들 전극 재료를 2종이상 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 전극 재료를 사용함으로써 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 도금법, 전자빔 증

작법, CVD(Chemical Vapor Deposition) 방법, MOCVD(Metal Oxide Chemical Vapor Deposition) 방법, 또는 플라즈마 CVD 방법과 같은 건조상태에서 성막이 가능한 방법을 이용하여 균일한 두께를 갖는 양극을 형성할 수 있다. 한편, 양극에서 EL 발광을 추출하는 경우, 상기 양극을 투명 전극으로 할 필요가 있다. 그러한 경우에는, ITO, IZO, CuI, SnO₂, 또는 ZnO와 같은 도전성 투명 재료를 사용하여 EL 발광의 투과율 값이 70% 이상이 되도록 하는 것이 바람직하다. 또한, 양극의 막 두께도 특별히 제한되는 것이 아니지만, 이들 두께 값은 바람직하게는 10 내지 1,000nm 범위, 보다 바람직하게는 10 내지 200nm 범위내의 값으로 하는 것이 바람직하다. 그 이유는, 양극의 막 두께가 이러한 범위내의 값을 갖는 경우에 균일한 막 두께 분포 및 70% 이상의 EL 발광의 투과율이 얻어지는 한편, 양극의 시이트 저항값을 바람직하게는 1,000 Ω/□ 이하, 보다 바람직하게는 100 Ω/□ 이하로 유지할 수 있기 때문이다. 한편, 양극(하부 전극), 유기 발광매체, 및 음극(대향 전극)을 순차적으로 설치하고, 상기 하부 전극 및 대향 전극을 XY 매트릭스 형상으로 구성함으로써 발광면내의 임의의 화소를 발광시키는 것도 또한 바람직하다. 즉, 상술한 바와 같이 양극등을 구성함으로써 유기 EL 소자에 있어서 다양한 정보를 용이하게 표시할 수 있다.

또한, 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서의 음극도 또한 유기 EL 소자의 구성에 따라 하부전극 또는 대향전극에 해당하지만, 작은(예를 들면, 4.0 eV 미만) 일함수를 갖는 금속, 합금, 또는 전기전도성 화합물 또는 이들의 혼합물 또는 이들을 함유하는 함유물을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 세슘, 마그네슘, 리튬, 마그네슘-은 합금, 알루미늄, 산화알루미늄, 알루미늄-리튬 합금, 인듐, 및 희토류 금속; 이들 금속과 유기 박막층용 재료와의 혼합물; 및 이들 금속과 전자 주입층용 재료와의 혼합물로 이루어진 전극재료를 단독으로 사용하거나, 또는 이들의 전극재료를 2종이상 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 음극의 막 두께도 양극의 경우와 같이 특별히 제한되는 것이 아니지만, 구체적으로는 음극의 막 두께는 바람직하게는 10 내지 1,000nm의 범위, 보다 바람직하게는 10 내지 200nm의 범위이다. 또한, 음극으로부터 EL 발광을 끌어내는 경우에는, 상기 음극은 투명 전극이 되어야 하며, 그러한 경우, EL 발광의 투과율 값을 70% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 한편, 음극의 경우에도 양극의 경우에서와 같이, 진공증착법이나 스퍼터링법과 같은 건조상태에서 성막이 가능한 방법을 이용하여 음극을 형성하는 것이 바람직하다.

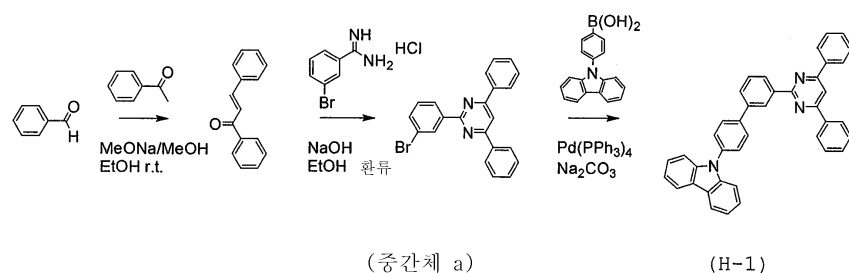
본 발명의 유기 EL 소자에 있어서의 지지 기판은 기계적 강도가 우수하여 수분이나 산소의 투과성이 적은 것이 바람직하다. 이러한지지 기판의 구체적인 예로는 유리 시이트, 금속 시이트, 세라믹 시이트, 및 플라스틱 시이트(예를 들면, 폴리카보네이트 수지, 아크릴수지, 바이닐 클로라이드 수지, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리이미드 수지, 폴리에스터 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 실리콘 수지, 또는 불소 수지등으로 제조한 시이트) 등을 들 수 있다. 또한, 이들 재료로 이루어진 지지 기판은 유기 EL 소자내로 수분이 침입하는 것을 방지하기 위하여지지 기판상에 무기막을 더 형성시키거나, 또는 불소 수지를 도포하여 방습 처리하거나 소수성 처리를 하는 것이 바람직하다. 또한, 특히 유기 박막층내로 수분이 침입하는 것을 방지하기 위하여 지지 기판에 있어서의 함수율 및 가스 투과계수를 작게 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 지지 기판의 함수율 및 가스 투과계수를 각각 0.0001중량% 이하 및 $1 \times 10^{-1} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 이하로 하는 것이 바람직하다.

실시예

이어서, 하기 실시예를 이용하여 본 발명을 더 상세히 기술할 것이다.

합성예 1(화합물(H-1)의 합성)

화합물(H-1)을 아래와 같이 합성하였다.



300ml 들이 3구 플라스크에 벤즈알데하이드 10.6g(100mmol) 및 아세트페논 12.0g(100mmol)을 넣은 다음, 아르곤 치환을 하였다. 이어서, 에탄올 200ml 및 메탄올중의 나트륨 메톡사이드의 1N 용액 10ml를 첨가하고, 이들 실온에서 5시간동안 교반하였다. 그 후, 70℃의 오일욕중에서 생성물의 온도를 상승시킨 다음, 에탄올을 환류시키면서 생성물을 추가로 4시간동안 반응시켰다. 이어서, 3-브로모벤젠아미딘 하이드로클로라이드 14.1g(60mmol) 및 수산화나트륨 8.00g

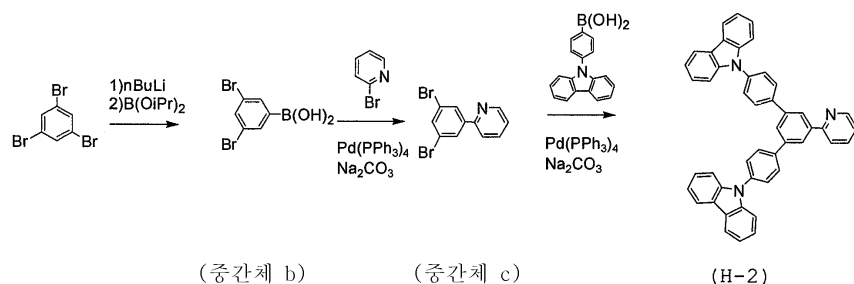
(200mmol)을 첨가하고, 70℃의 오일욕중에서 생성물의 온도를 상승시킨 다음, 반응물 전체를 5시간동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 석출물을 여과하여 분리한 다음, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 염화메틸렌)로 정제하여(중간체 a) 14.8g을 수득하였다(수율38.3%).

100ml 들이 3구 플라스크에 (중간체 a) 2.71g(7mmol), 4-(N-카바졸릴)페닐보론산 2.41g(8.4mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.291g(0.25mmol, 3% Pd)을 넣은 다음, 용기 내측을 아르곤으로 치환하였다. 또한, 거기에 1,2-다이메톡시에탄 26ml 및 탄산나트륨의 2M 수용액 12.5ml(3 당량)을 첨가한 다음, 90℃의 오일욕중에서 9시간동안 가열환류하였다. 하룻밤이 지난 후, 이온 교환수 및 염화메틸렌을 첨가하여 유기층을 추출한 다음, 수득된 층을 이온 교환수 및 포화 식염수로 세정하였다. 생성물을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 용매를 증류하여 제거하였다. 잔사로서의 회색 고체 3.65g을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 헥산/염화메틸렌)로 정제한 다음, 용매를 증류에 의해 제거함으로써 화합물(H-1) 3.15g을 수득하였다. 수득된 화합물(H-1)의 FD-MS(전개 탈리 질량 스펙트럼, field desorption mass spectrum)의 측정 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS: $C_{40}H_{27}N_3$ 에 대한 계산치=550, 실측치 $m/z=550 (M^+, 100)$.

합성예 2(화합물(H-2)의 합성)

화합물(H-2)을 아래와 같이 합성하였다.



트라이브로모벤젠 3.15g(10mmol)을 탈수 에테르 40ml에 용해하고, 아르곤 분위기하 -40℃에서 헥산중의 n-뷰틸리튬의 1.6N 용액 7.8ml(12.5 mmol)를 용액에 첨가한 다음, -40℃ 내지 0℃에서 1시간동안 반응시켰다. 이어서, 생성물을 -70℃까지 냉각하고, 트라이아이소프로필 보레이트 4.8ml(21mmol)을 생성물에 적가한 다음, -70℃에서 1시간동안 교반하였다. 그 후, 생성물의 온도를 실온까지 상승시킨 다음, 생성물을 6시간동안 반응시켰다. 이어서, 반응 용액에 5% 염산 40ml를 적가한 다음, 45분동안 실온에서 교반하였다. 반응 용액을 2개의 층으로 분리한 후, 유기층을 포화식염수로 세정한 다음, 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 감압하에 증류하여 유기 용매를 약 1/5 정도까지 제거한 후, 석출된 결정을 여과한 다음, 톨루엔과 노르말-헥산의 혼합용매, 및 노르말-헥산으로 순차적으로 세정하여 (중간체 b) 2.0g(7mmol, 수율 70%)을 수득하였다.

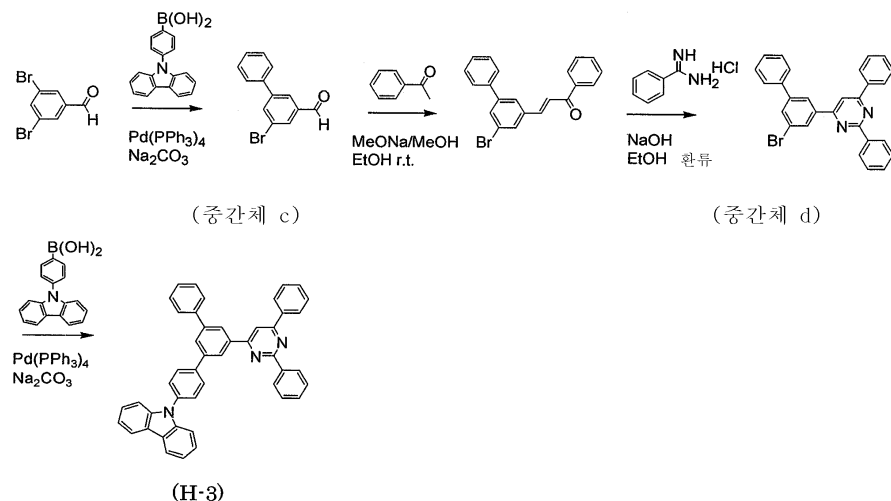
100ml 들이 3구 플라스크에 (중간체 b) 2.0g(7mmol), 2-브로모피리딘 1.3g(8.4mmol), 4-(N-카바졸릴)페닐보론산 2.41g(8.4mmol), 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.291g(0.25mmol, 3% Pd)을 넣은 다음, 용기 내측을 아르곤으로 치환하였다. 이어서, 1,2-다이메톡시에탄 26ml 및 탄산나트륨의 2M 수용액 12.5ml(3 당량)을 첨가하고, 반응물을 90℃의 오일욕중에서 9시간동안 가열 환류하였다. 하룻밤이 지난 후, 이온 교환수 및 염화메틸렌을 첨가하여 유기층을 추출한 다음, 이온 교환수 및 포화 식염수로 층을 세정하였다. 생성물을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 용매를 증류하여 제거하였다. 잔사로서의 회색 고체 4.11g을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 헥산/염화메틸렌)에 의해 정제하여 (중간체 c) 1.8g(5.75mmol, 수율 82%)을 수득하였다.

100ml 들이 3구 플라스크에 (중간체 c) 1.8g(5.75mmol), 4-(N-카바졸릴)페닐보론산 1.98g(6.9mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.239g(0.21mmol, 3% Pd)을 넣은 다음, 용기 내측을 아르곤으로 치환하였다. 이어서, 1,2-다이메톡시에탄 20ml 및 탄산나트륨의 2M 수용액 10.5ml(3 당량)을 첨가하고, 반응물을 90℃의 오일욕중에서 9시간동안 가열 환류하였다. 하룻밤이 지난 후, 이온 교환수 및 염화메틸렌을 첨가하여 유기층을 추출한 다음, 이온 교환수 및 포화 식염수로 층을 세정하였다. 생성물을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 용매를 증류하여 제거하였다. 잔사로서의 회색 고체 2.57g을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 헥산/염화메틸렌)에 의해 정제한 다음, 용매를 증류하여 제거하여 화합물(H-2) 2.32g을 수득하였다. 수득된 화합물(H-2)의 FD-MS를 측정한 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS: C₄₇H₃₁N₃에 대한 계산치=638, 실측치 m/z=638(M⁺, 100)

합성예 3(화합물(H-3)의 합성)

화합물(H-3)을 아래와 같이 합성하였다.



300ml 들이 3구 플라스크에 3,5-다이브로모벤즈알데하이드 13.2g(50mmol), 페닐보론산 6.1g(50mmol), 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 1.73g(1.5mmol, 3% Pd)을 넣은 다음, 용기의 내측을 아르곤으로 치환하였다. 이어서, 1,2-다이메톡시에탄 100ml 및 탄산나트륨의 2M 수용액 75ml(3 당량)을 첨가하고, 반응물을 90℃의 오일욕중에서 9시간 동안 가열 환류하였다. 하룻밤이 지난 후, 이온 교환수 및 염화메틸렌을 첨가하여 유기층을 추출하고, 이온 교환수 및 포화 식염수로 층을 세정하였다. 생성물을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 용매를 증류하여 제거하였다. 잔사로서의 회색고체 10.3g을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 헥산/염화메틸렌)에 의해 정제한 다음, 용매를 증류하여 제거하여 (중간체 c) 9.1g(35mmol, 수율 70%)을 수득하였다.

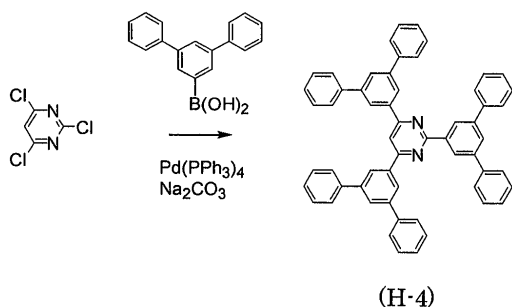
300ml 들이 3구 플라스크에 (중간체 c) 9.1g(35mmol) 및 아세트페논 4.2g(35mmol)을 넣은 다음, 아르곤으로 치환하였다. 이어서, 에탄올 150ml 및 메탄올중의 나트륨메톡사이드의 1N 용액 7ml를 첨가하고, 반응물을 실온에서 5시간동안 교반하였다. 그 후, 70℃의 오일욕중에서 생성물의 온도를 승온시킨 다음, 에탄올을 환류시키면서 생성물을 추가로 4시간동안 반응시켰다. 이어서, 벤즈아미딘 하이드로클로라이드 6.58g(42mmol) 및 수산화 나트륨 5.6g(140mmol)을 첨가하고, 70℃의 오일욕중에서 반응물의 온도를 승온시켜 5시간동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 석출물을 여과에 의해 분리하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 염화메틸렌)에 의해 정제하여 (중간체 d) 4.6g(9.9mmol, 수율 28%)을 수득하였다.

100ml 들이 3구 플라스크에 (중간체 d) 3.24g(7mmol), 4-(N-카바졸릴)페닐보론산 2.41g(8.4mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.291g(0.25mmol, 3% Pd)을 넣은 다음, 용기 내측을 아르곤으로 치환하였다. 이어서, 1,2-다이메톡시에탄 26ml 및 탄산나트륨의 2M 수용액 12.5ml(3 당량)을 첨가하고, 반응물을 90℃의 오일욕중에서 9시간동안 가열 환류하였다. 하룻밤이 지난 후, 이온 교환수 및 염화메틸렌을 첨가하여 유기층을 추출한 다음, 이온 교환수 및 포화 식염수로 층을 세정하였다. 생성물을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 증류하여 제거하였다. 잔사로서의 회색 고체 3.72g을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 헥산:염화메틸렌 = 8:2 ~ 5:5)에 의해 정제한 다음, 용매를 증류하여 제거하여 화합물(H-3) 2.72g을 수득하였다. 수득된 화합물(H-3)에 대하여 FD-MS를 측정된 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS: C₄₆H₃₁N₃에 대한 계산치=626, 실측치 m/z=626(M⁺, 100).

합성예 4(화합물(H-4)의 합성)

화합물(H-4)을 아래와 같이 합성하였다.

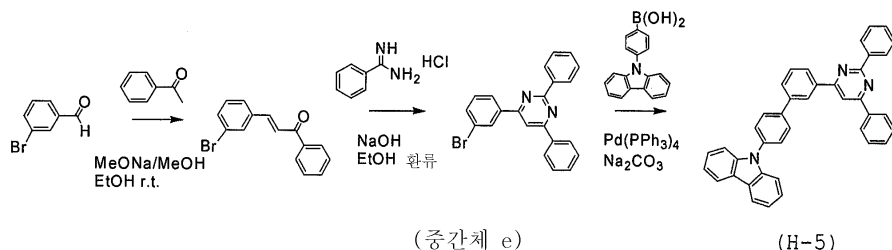


100ml 들이 3구 플라스크에 1,3,5-트라이클로로피리미딘 1.28g(7mmol), 3,5-다이페닐페닐보론산 6.91g(25.2mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.58g(0.50mmol, 2% Pd)을 넣은 다음, 용기 내측을 아르곤으로 치환하였다. 이어서, 1,2-다이메톡시에탄 40ml 및 탄산나트륨의 2M 수용액 37.8ml(3 당량)을 첨가하고, 반응물을 90℃의 오일욕중에서 9시간동안 가열 환류하였다. 하룻밤이 지난 후, 이온 교환수 및 염화메틸렌을 첨가하여, 유기층을 추출한 다음, 이온 교환수 및 포화 식염수로 층을 세정하였다. 생성물을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 증류하여 제거하였다. 잔사로서의 회색 고체 3.20g을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 헥산/염화메틸렌)에 의해 정제하여 화합물(H-4) 3.21g을 수득하였다. 수득된 화합물(H-4)에 대하여 FD-MS를 측정 한 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS: $C_{58}H_{40}N_2$ 에 대한 계산치=765, 실측치 $m/z=765 (M^+, 100)$.

합성예 5(화합물(H-5)의 합성)

화합물(H-5)을 아래와 같이 합성하였다.



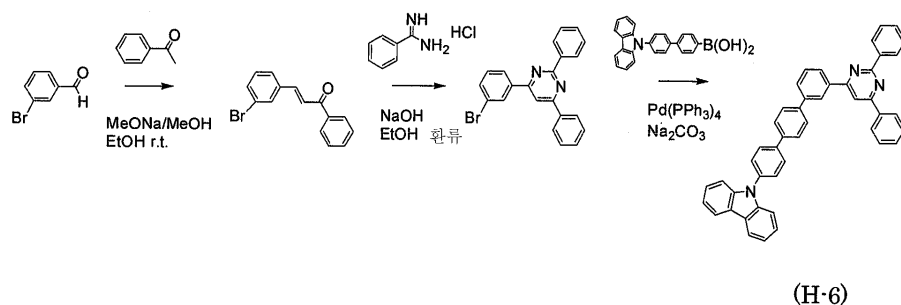
300ml 들이 3구 플라스크에 3-브로모벤즈알데하이드 18.5g(100mmol)와 아세트페논 12.0g(100mmol)을 넣은 다음, 아르곤으로 치환하였다. 이어서, 에탄올 200ml 및 메탄올중의 나트륨 메톡사이드의 1N 용액 10ml를 첨가한 다음, 반응물을 실온에서 5시간동안 교반하였다. 그 후, 반응물의 온도를 70℃의 오일욕중에서 승온시킨 다음, 에탄올을 환류시키면서 반응물을 추가로 4시간동안 반응시켰다. 이어서, 벤즈아미딘 하이드로클로라이드 9.40g(60mmol) 및 수산화나트륨 8.00g(200mmol)을 첨가하고, 반응물을 70℃의 오일욕중에서 승온시킨 다음, 5시간동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 석출물을 여과하여 분리한 다음, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 염화메틸렌)에 의해 정제하여 (중간체 e) 7.26g(수율 25.3%)을 수득하였다.

100ml 들이 3구 플라스크에 (중간체 e) 2.71g(7mmol), 4-(N-카바졸릴)페닐보론산 2.41g(8.4mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.291g(0.25mmol, 3% Pd)을 넣은 다음, 용기의 내측을 아르곤으로 치환하였다. 또한, 1,2-다이메톡시에탄 26ml 및 탄산나트륨의 2M 수용액 12.5ml(3 당량)을 첨가하고, 반응물을 90℃의 오일욕중에서 9시간동안 가열 환류하였다. 하룻밤이 지난 후, 이온 교환수 및 염화메틸렌을 첨가하여 유기층을 추출하고, 이온 교환수 및 포화 식염수로 층을 세정하였다. 생성물을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 용매를 증류하여 제거하였다. 잔사로서의 회색 고체 4.11g을 실리카겔 크로마토그래피(전개 용매: 헥산/염화메틸렌)에 의해 정제한 다음, 용매를 증류에 의해 제거하여 화합물(H-5)의 백색 분말 2.75g을 수득하였다. 수득된 화합물(H-5)에 대하여 FD-MS를 측정 한 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS: $C_{40}H_{27}N_3$ 에 대한 계산치=545, 실측치 $m/z=545 (M^+, 100)$.

합성예 6(화합물(H-6)의 합성)

화합물(H-6)을 아래와 같이 합성하였다.

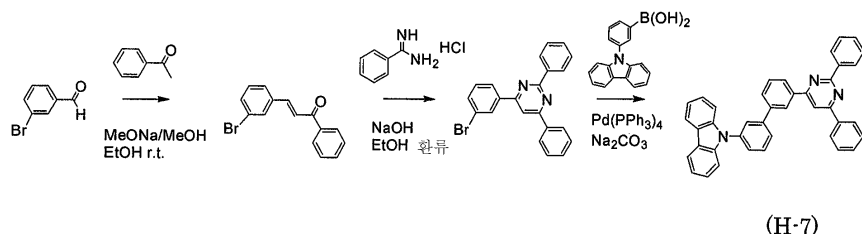


100ml 들이 3구 플라스크에 합성예 5에서 합성한 (중간체 e) 2.71g(7mmol), 4-(N-카바졸릴)바이페닐보론산 3.05g (8.4mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.291g(0.25mmol, 3% Pd)을 넣은 다음, 용기의 내측을 아르곤으로 치환하였다. 또한, 1,2-다이메톡시에탄 26ml 및 탄산나트륨의 2M 수용액 12.5ml(3 당량)을 첨가한 다음, 반응물을 90℃의 오일욕중에서 9시간동안 가열 환류하였다. 하룻밤이 지난 후, 이온 교환수 및 염화메틸렌을 첨가하여 유기층을 추출한 다음, 이온 교환수 및 포화 식염수로 층을 세정하였다. 생성물을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 용매를 증류하여 제거하였다. 잔사로서의 회색 고체 3.97g을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 헥산/염화메틸렌)에 의해 정제한 다음 용매를 증류에 의해 제거하여 화합물(H-6) 3.40g을 수득하였다. 수득된 화합물(H-6)에 대하여 FD-MS를 측정 한 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS: $C_{46}H_{31}N_3$ 에 대한 계산치=626, 실측치 $m/z=626(M^+, 100)$.

합성예 7(화합물(H-7)의 합성)

화합물(H-7)을 아래와 같이 합성하였다.

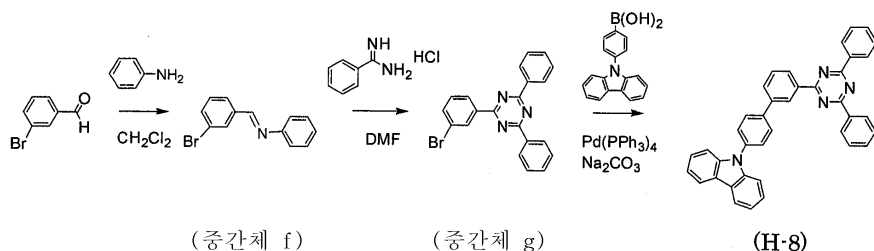


100ml 들이 3구 플라스크에 합성예 5에서 합성한 (중간체 e) 2.71g(7mmol), 3-(N-카바졸릴)페닐보론산 2.41g (8.4mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.291g(0.25mmol, 3% Pd)을 넣은 다음, 용기의 내측을 아르곤으로 치환하였다. 또한, 1,2-다이메톡시에탄 26ml 및 탄산나트륨의 2M 수용액 12.5ml(3 당량)을 첨가한 다음, 반응물을 90℃의 오일욕중에서 9시간동안 가열 환류하였다. 하룻밤이 지난 후, 이온 교환수 및 염화메틸렌을 첨가하여 유기층을 추출한 다음, 이온 교환수 및 포화 식염수로 층을 세정하였다. 생성물을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 용매를 증류하여 제거하였다. 잔사로서의 회색 고체 3.41g을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 헥산/염화메틸렌)에 의해 정제한 다음 용매를 증류에 의해 제거하여 화합물(H-7) 2.64g을 수득하였다. 수득된 화합물(H-7)에 대하여 FD-MS를 측정 한 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS: $C_{40}H_{27}N_3$ 에 대한 계산치=545, 실측치 $m/z=545(M^+, 100)$.

합성예 8(화합물(H-8)의 합성)

화합물(H-8)을 아래와 같이 합성하였다.



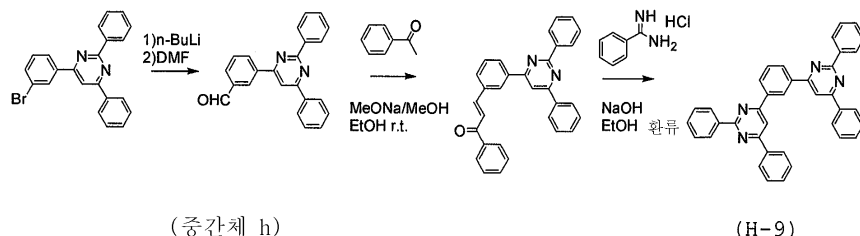
300ml 들이 3구 플라스크에 3-브로모벤즈알데하이드 18.5g(100mmol)와 아닐린 9.31g(100mmol)을 넣은 다음, 아르곤으로 치환하였다. 이어서, 염화메틸렌 200ml 및 메탄올중의 나트륨 메톡사이드의 1N 용액 10ml를 첨가한 다음, 반응물을 실온에서 5시간동안 교반하였다. 이어서, 벤즈아미딘 하이드로클로라이드 9.40g(60mmol) 및 수산화나트륨 8.00g(200mmol)을 첨가하고, 반응물을 70℃의 오일욕중에서 승온시킨 다음, 5시간동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 석출물을 여과하여 분리한 다음, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 염화메틸렌)에 의해 정제하여 (중간체 f) 12.8g(수율 33.0%)을 수득하였다.

100ml 들이 3구 플라스크에 (중간체g) 2.72g(7mmol), 4-(N-카바졸릴)페닐보론산 2.41g(8.4mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.291g(0.25mmol, 3% Pd)을 넣은 다음, 용기의 내측을 아르곤으로 치환하였다. 또한, 1,2-다이메톡시에탄 26ml 및 탄산나트륨의 2M 수용액 12.5ml(3 당량)을 첨가하고, 반응물을 90℃의 오일욕중에서 9시간동안 가열 환류하였다. 하룻밤이 지난 후, 이온 교환수 및 염화메틸렌을 첨가하여 유기층을 추출하고, 이온 교환수 및 포화 식염수로 층을 세정하였다. 생성물을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 용매를 증류하여 제거하였다. 잔사로서의 회색 고체 3.88g을 실리카겔 크로마토그래피(전개 용매: 헥산/염화메틸렌)에 의해 정제한 다음, 용매를 증류에 의해 제거하여 화합물(H-8) 3.26g을 수득하였다. 수득된 화합물(H-8)에 대하여 FD-MS를 측정된 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS: $C_{39}H_{26}N_4$ 에 대한 계산치=551, 실측치 $m/z=551 (M^+, 100)$.

합성에 9(화합물(H-9)의 합성)

화합물(H-9)을 아래와 같이 합성하였다.



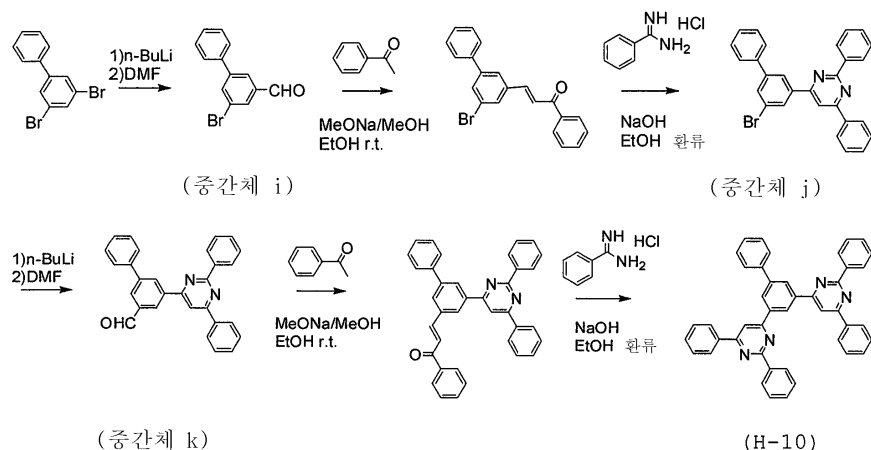
합성에 5에서와 같은 방식으로 합성한 (중간체 e) 38.7g(100mmol)을 1,000ml 들이 3구 플라스크내에서 에테르 300ml 중에 용해시켰다. 헥산중의 n-부틸리튬의 1.6M 용액 75ml(120mmol)를 아르곤 분위기하에 -16℃ 내지 -42℃에서 첨가한 다음, 반응물을 -42℃ 내지 0℃에서 1시간동안 교반하였다. 이어서, 반응 용액을 -70℃로 냉각하고, 다이메틸포름아마이드 22g(300mmol)을 반응 용액에 적가한 다음, -70℃에서 1시간동안 교반하였다. 그 후, 반응물의 온도를 실온까지 승온시킨 다음, 반응물을 6시간동안 교반하였다. 추가로, 반응 용액에 5% 염산 200ml를 적가한 다음, 반응물을 실온에서 45분동안 교반하였다. 반응 용액을 2개의 층으로 분리한 후, 유기층을 3% 염산 및 포화 식염수로 순차적으로 세정한 다음, 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 유기 용매를 감압하에 증류하여 약 1/5 정도까지 제거한 후, 석출된 결정을 여과한 다음, 톨루엔과 n-헥산의 혼합용매 및 n-헥산으로 순차적으로 세정하여 (중간체 h) 23.5g(수율 70%)을 수득하였다.

300ml 들이 3구 플라스크에 (중간체 h) 11.8g(35mmol)와 아세트페논 4.20g(35mmol)을 넣은 다음, 아르곤으로 치환하였다. 이어서, 에탄올 80ml 및 메탄올중의 나트륨 메톡사이드의 1N 용액 3.5ml를 첨가하고, 실온에서 5시간동안 교반하였다. 그 후, 반응물의 온도를 70℃의 오일욕중에서 승온시킨 다음, 에탄올을 환류시키면서 반응물을 추가로 4시간동안 더 반응시켰다. 이어서, 벤즈아미딘 하이드로클로라이드 3.28g(21mmol) 및 수산화나트륨 2.80g(70mmol)을 첨가하고, 온도를 70℃의 오일욕중에서 승온시킨 다음 5시간동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 석출물을 여과하여 분리한 다음, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 염화메틸렌)에 의해 정제하여 화합물(H-9) 4.71g을 수득하였다. 수득된 화합물(H-9)에 대하여 FD-MS를 측정된 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS: $C_{38}H_{26}N_4$ 에 대한 계산치=539, 실측치 $m/z=551 (M^+, 100)$.

합성에 10(화합물(H-10)의 합성)

화합물(H-10)을 아래와 같이 합성하였다.



1-페닐-3,5-다이브로모벤젠 31.2g(100mmol)을 1,000ml 들이 3구 플라스크내에서 에테르 300ml중에 용해시켰다. 헥산중의 n-부틸리튬의 1.6M 용액 75ml(120mmol)를 아르곤 분위기하에 -16°C 내지 -42°C 에서 첨가한 다음, 반응물을 -42°C 내지 0°C 에서 1시간동안 교반하였다. 이어서, 반응 용액을 -70°C 로 냉각하고, 다이메틸포름아마이드 22g(300mmol)을 반응 용액에 적가한 다음, -70°C 에서 1시간동안 교반하였다. 그 후, 반응물의 온도를 실온까지 승온시킨 다음, 반응물을 6시간동안 교반하였다. 추가로, 반응 용액에 5% 염산 200ml를 적가한 다음, 반응물을 실온에서 45분동안 교반하였다. 반응 용액을 2개의 층으로 분리한 후, 유기층을 3% 염산 및 포화 식염수로 순차적으로 세정한 다음, 무수 황산 나트륨으로 건조시켰다. 유기 용매를 감압하에 증류하여 약 1/5 정도까지 제거한 후, 석출된 결정을 여과한 다음, 톨루엔과 n-헥산의 혼합용매 및 n-헥산으로 순차적으로 세정하여 (중간체 h) 19.6g(수율 75%)을 수득하였다.

300ml 들이 3구 플라스크에 (중간체 i) 18.3g(70mmol)와 아세트페논 8.4g(70mmol)을 넣은 다음, 아르곤으로 치환하였다. 이어서, 에탄올 80ml 및 메탄올중의 나트륨 메톡사이드의 1N 용액 7.0ml를 첨가하고, 실온에서 5시간동안 교반하였다. 그 후, 반응물의 온도를 70°C 의 오일욕중에서 승온시킨 다음, 에탄올을 환류시키면서 반응물을 추가로 4시간동안 더 반응시켰다. 이어서, 벤즈아미딘 하이드로클로라이드 6.56g(42mmol) 및 수산화나트륨 5.60g(140mmol)을 첨가하고, 온도를 70°C 의 오일욕중에서 승온시킨 다음, 반응물을 5시간동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 석출물을 여과하여 분리한 다음, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 염화메틸렌)에 의해 정제하여 (중간체 j) 13.9g(수율 42.9%)을 수득하였다.

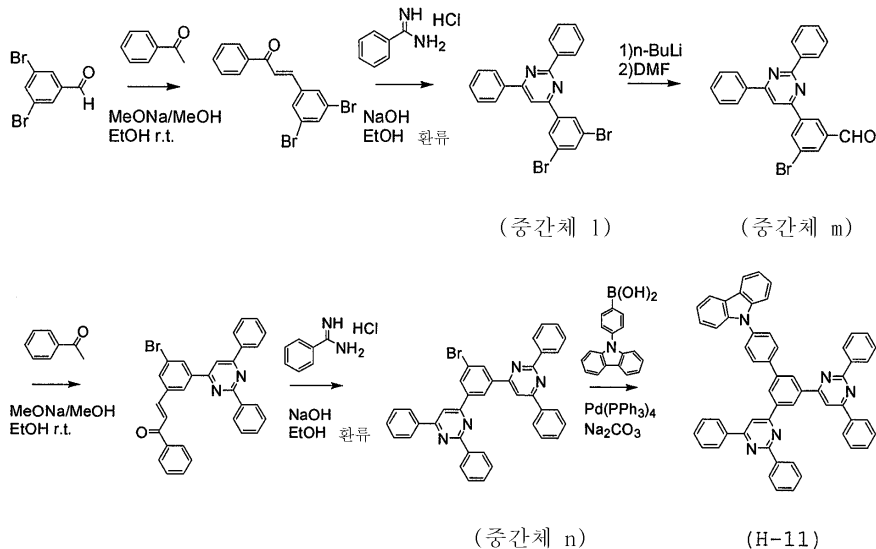
(중간체 j) 11.6g(25mmol)을 500ml 들이 3구 플라스크내에서 에테르 100ml중에 용해시켰다. 헥산중의 n-부틸리튬의 1.6M 용액 19ml(30mmol)를 아르곤 분위기하에 -16°C 내지 -42°C 에서 첨가한 다음, 반응물을 -42°C 내지 0°C 에서 1시간동안 교반하였다. 이어서, 반응 용액을 -70°C 로 냉각하고, 다이메틸포름아마이드 7.3g(100mmol)을 반응 용액에 적가한 다음, -70°C 에서 1시간동안 교반하였다. 그 후, 반응물의 온도를 실온까지 승온시킨 다음, 반응물을 6시간동안 교반하였다. 추가로, 반응 용액에 5% 염산 200ml를 적가한 다음, 반응물을 실온에서 45분동안 교반하였다. 반응 용액을 2개의 층으로 분리한 후, 유기층을 3% 염산 및 포화 식염수로 순차적으로 세정한 다음, 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 유기 용매를 감압하에 증류하여 약 1/5 정도까지 제거한 후, 석출된 결정을 여과한 다음, 톨루엔과 n-헥산의 혼합용매 및 n-헥산으로 순차적으로 세정하여 (중간체 k) 8.0g(수율 78%)을 수득하였다.

300ml 들이 3구 플라스크에 (중간체 k) 8.0g(19.4mmol)와 아세트페논 2.33g(19.4mmol)을 넣은 다음, 아르곤으로 치환하였다. 이어서, 에탄올 30ml 및 메탄올중의 나트륨 메톡사이드의 1N 용액 2.0ml를 첨가하고, 실온에서 5시간동안 교반하였다. 그 후, 반응물의 온도를 70°C 의 오일욕중에서 승온시킨 다음, 에탄올을 환류시키면서 생성물을 추가로 4시간동안 더 반응시켰다. 이어서, 벤즈아미딘 하이드로클로라이드 1.81g(11.6mmol) 및 수산화나트륨 1.55g(38.8mmol)을 첨가하고, 온도를 70°C 의 오일욕중에서 승온시킨 다음, 반응물을 5시간동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 석출물을 여과하여 분리한 다음, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 염화메틸렌)에 의해 정제하여 화합물(H-10) 4.61g을 수득하였다. 수득된 화합물(H-10)에 대하여 FD-MS를 측정한 결과를 하기에 나타낸다.

FD-MS: $C_{44}H_{30}N_4$ 에 대한 계산치=615, 실측치 $m/z=615$ (M^+ , 100).

합성에 11(화합물(H-11)의 합성)

화합물(H-11)을 아래와 같이 합성하였다.



300ml 들이 3구 플라스크에 3,5-다이브로모벤즈알데하이드 26.4g(100mmol)와 아세토페논 12.0g(10mmol)을 넣은 다음, 아르곤으로 치환하였다. 이어서, 에탄올 100ml 및 메탄올중의 나트륨 메톡사이드의 1N 용액 10.0ml를 첨가한 다음, 반응물을 실온에서 5시간동안 교반하였다. 그 후, 생성물의 온도를 70℃의 오일욕중에서 승온시킨 다음, 에탄올을 환류하면서 생성물을 추가로 4시간동안 반응시켰다. 이어서, 벤즈아미딘 하이드로클로라이드 10.9g(70mmol) 및 수산화나트륨 8.0g(200mmol)을 첨가하고, 반응물을 70℃의 오일욕중에서 승온시킨 다음, 5시간동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 석출물을 여과하여 분리한 다음, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 염화메틸렌)에 의해 정제하여 (중간체 1) 18.6g(수율 40%)을 수득하였다.

(중간체 1) 18.6g(40mmol)을 1,000ml 들이 3구 플라스크내에서 에테르 150ml중에 용해시켰다. hexan의 n-부틸리튬의 1.6M 용액 40ml(64mmol)를 아르곤 분위기하에 -16℃ 내지 -42℃에서 첨가한 다음, 반응물을 -42℃ 내지 0℃에서 1시간동안 교반하였다. 이어서, 반응 용액을 -70℃로 냉각하고, 다이메틸포름아마이드 8.8g(120mmol)을 반응 용액에 적가한 다음, -70℃에서 1시간동안 교반하였다. 그 후, 반응물의 온도를 실온까지 승온시킨 다음, 생성물을 6시간동안 교반하였다. 추가로, 반응 용액에 5% 염산 100ml를 적가한 다음, 실온에서 45분동안 교반하였다. 반응 용액을 2개의 층으로 분리한 후, 유기층을 3% 염산 및 포화 식염수로 순차적으로 세정한 다음, 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 유기 용매를 감압하에 증류하여 약 1/5 정도까지 제거한 후, 석출된 결정을 여과한 다음, 톨루엔과 n-헥산의 혼합 용매 및 n-헥산으로 순차적으로 세정하여 (중간체 m) 13.8g(수율 83%)을 수득하였다.

300ml 들이 3구 플라스크에 (중간체 m) 12.5g(30mmol)과 아세토페논 3.6g(30mmol)을 넣은 다음, 아르곤으로 치환하였다. 이어서, 에탄올 70ml 및 메탄올중의 나트륨 메톡사이드의 1N 용액 6.5ml를 첨가하고, 실온에서 5시간동안 교반하였다. 그 후, 반응물의 온도를 70℃의 오일욕중에서 승온시킨 다음, 에탄올을 환류시키면서 생성물을 추가로 4시간동안 더 반응시켰다. 이어서, 벤즈아미딘 하이드로클로라이드 3.28g(21mmol) 및 수산화나트륨 2.40g(60mmol)을 첨가하고, 온도를 70℃의 오일욕중에서 승온시킨 다음 5시간동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 석출물을 여과하여 분리한 다음, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 염화메틸렌)에 의해 정제하여 (중간체 n) 8.03g(수율 43.3%)을 수득하였다.

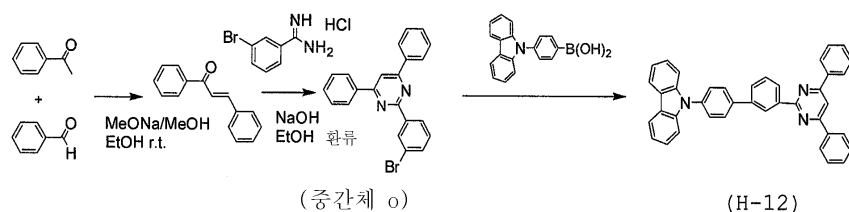
100ml 들이 3구 플라스크에 (중간체 n) 4.32g(7mmol), 4-(N-카바졸릴)페닐보론산 2.41g(8.4mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.291g(0.25mmol, 3% Pd)을 넣은 다음, 용기의 내측을 아르곤으로 치환하였다. 추가로, 1,2-다이메톡시에탄 26ml 및 탄산나트륨의 2M 수용액 12.5ml(3 당량)을 첨가하고, 반응물을 90℃의 오일욕중에서 9시간동안 가열 환류하였다. 하룻밤이 지난 후, 이온 교환수 및 염화메틸렌을 첨가하여 유기층을 추출하고, 이온 교환수 및 포화

식염수로 층을 세정하였다. 생성물을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 용매를 증류하여 제거하였다. 잔사로서의 회색 고체 4.53g을 실리카겔 크로마토그래피(전개 용매: 헥산/염화메틸렌)에 의해 정제한 다음, 용매를 증류에 의해 제거하여 화합물(H-11) 3.62g을 수득하였다. 수득된 화합물(H-11)에 대하여 FD-MS를 측정된 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS: $C_{56}H_{37}N_6$ 에 대한 계산치=780, 실측치 $m/z=780 (M^+, 100)$.

합성예 12(화합물(H-12)의 합성)

화합물(H-12)을 아래와 같이 합성하였다.



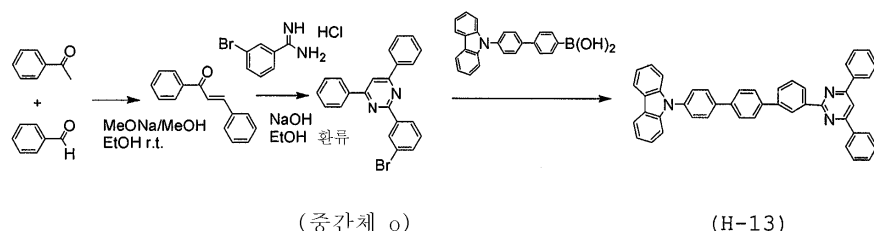
300ml 들이 3구 플라스크에 벤즈알데하이드 10.6g(100mmol)와 아세토펜 12.0g(10mmol)을 넣은 다음, 아르곤으로 치환하였다. 이어서, 에탄올 100ml 및 메탄올중의 나트륨 메톡사이드의 1N 용액 10ml를 첨가한 다음, 반응물을 실온에서 5시간동안 교반하였다. 그 후, 생성물의 온도를 70℃의 오일욕중에서 승온시킨 다음, 에탄올을 환류시키면서 생성물을 추가로 4시간동안 반응시켰다. 이어서, 3-브로모벤즈아미딘 하이드로클로라이드 16.5g(70mmol) 및 수산화나트륨 8.0g(200mmol)을 첨가하고, 반응물을 70℃의 오일욕중에서 승온시킨 다음, 5시간동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 석출물을 여과하여 분리한 다음, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 염화메틸렌)에 의해 정제하여 (중간체 o) 13.6g(수율 35%)을 수득하였다.

100ml 들이 3구 플라스크에 (중간체 o) 2.71g(7mmol), 4-(N-카바졸릴)페닐보론산 2.41g(8.4mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.291g(0.25mmol, 3% Pd)을 넣은 다음, 용기의 내측을 아르곤으로 치환하였다. 추가로, 1,2-다이메톡시에탄 26ml 및 탄산나트륨의 2M 수용액 12.5ml(3 당량)을 첨가하고, 반응물을 90℃의 오일욕중에서 9시간동안 가열 환류하였다. 하룻밤이 지난 후, 이온 교환수 및 염화메틸렌을 첨가하여 유기층을 추출하고, 이온 교환수 및 포화 식염수로 층을 세정하였다. 생성물을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 용매를 증류하여 제거하였다. 잔사로서의 회색 고체 4.33g을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 헥산/염화메틸렌)에 의해 정제한 다음, 용매를 증류에 의해 제거하여 화합물(H-12) 3.52g을 수득하였다. 수득된 화합물(H-12)에 대하여 FD-MS를 측정된 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS: $C_{40}H_{27}N_3$ 에 대한 계산치=549.66, 실측치 $m/z=549 (M^+, 100)$.

합성예 13(화합물(H-13)의 합성)

화합물(H-13)을 아래와 같이 합성하였다.



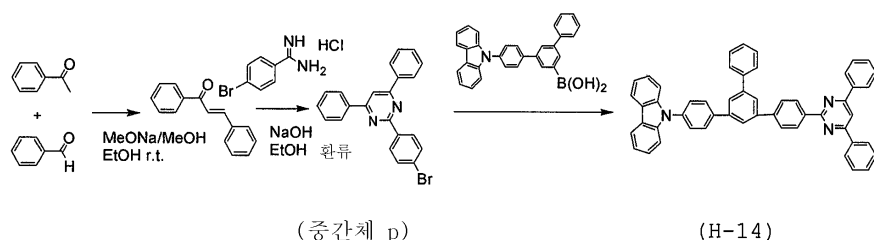
합성예 12에서와 같은 방법으로 (중간체 o)를 합성하였다. 이어서, 100ml 들이 3구 플라스크에 (중간체 o) 2.71g(7mmol), 4-카바졸-9-일-바이페닐-4-보론산 3.05g(8.4mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.291g(0.25mmol, 3% Pd)을 넣은 다음, 용기의 내측을 아르곤으로 치환하였다. 추가로, 1,2-다이메톡시에탄 26ml 및 탄산나트륨의 2M 수용액 12.5ml(3 당량)을 첨가하고, 반응물을 90℃의 오일욕중에서 9시간동안 가열 환류하였다. 하룻밤이 지난 후, 이온 교환수 및 염화메틸렌을 첨가하여 유기층을 추출하고, 이온 교환수 및 포화 식염수로 층을 세정하였다. 생성물을 무수 황산

마그네슘으로 건조시킨 다음, 용매를 증류하여 제거하였다. 잔사로서의 회색 고체 4.01g을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 헥산/염화메틸렌)에 의해 정제한 다음, 용매를 증류에 의해 제거하여 화합물(H-13) 3.32g을 수득하였다. 수득된 화합물(H-13)에 대하여 FD-MS를 측정된 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS: $C_{46}H_{31}N_3$ 에 대한 계산치=625.76, 실측치 $m/z=626(M^+, 100)$.

합성예 14(화합물(H-14)의 합성)

화합물(H-14)을 아래와 같이 합성하였다.



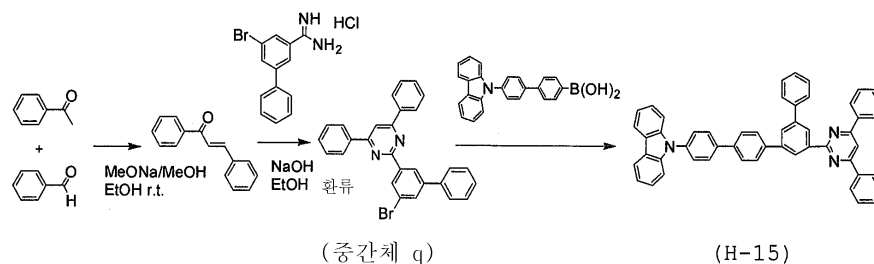
300ml 들이 3구 플라스크에 벤즈알데하이드 10.6g(100mmol)와 아세토펜 12.0g(10mmol)을 넣은 다음, 아르곤으로 치환하였다. 이어서, 에탄올 100ml 및 메탄올중의 나트륨 메톡사이드의 1N 용액 10.0ml를 첨가한 다음, 반응물을 실온에서 5시간동안 교반하였다. 그 후, 생성물의 온도를 70℃의 오일욕중에서 승온시킨 다음, 에탄올을 환류시키면서 생성물을 추가로 4시간동안 반응시켰다. 이어서, 4-브로모벤즈아미딘 하이드로클로라이드 16.5g(70mmol) 및 수산화나트륨 8.0g(200mmol)을 첨가하고, 반응물을 70℃의 오일욕중에서 승온시킨 다음, 5시간동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 석출물을 여과하여 분리한 다음, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 염화메틸렌)에 의해 정제하여 (중간체 p) 14.0g(수율 36%)을 수득하였다.

100ml 들이 3구 플라스크에 (중간체 p) 2.71g(7mmol), 4-카바졸-9-일-바이페닐-3-페닐-3-보론산 3.69g(8.4mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.291g(0.25mmol, 3% Pd)을 넣은 다음, 용기의 내측을 아르곤으로 치환하였다. 추가로, 1,2-다이메톡시에탄 26ml 및 탄산나트륨의 2M 수용액 12.5ml(3 당량)을 첨가하고, 반응물을 90℃의 오일욕중에서 9시간동안 가열 환류하였다. 하룻밤이 지난 후, 이온 교환수 및 염화메틸렌을 첨가하여 유기층을 추출하고, 이온 교환수 및 포화 식염수로 층을 세정하였다. 생성물을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 용매를 증류하여 제거하였다. 잔사로서의 회색 고체 4.57g을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 헥산/염화메틸렌)에 의해 정제한 다음, 용매를 증류에 의해 제거하여 화합물(H-14) 3.99g을 수득하였다. 수득된 화합물(H-14)에 대하여 FD-MS를 측정된 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS: $C_{52}H_{35}N_3$ 에 대한 계산치=701.85, 실측치 $m/z=702(M^+, 100)$.

합성예 15(화합물(H-15)의 합성)

화합물(H-15)을 아래와 같이 합성하였다.



300ml 들이 3구 플라스크에 벤즈알데하이드 10.6g(100mmol)와 아세토펜 12.0g(10mmol)을 넣은 다음, 아르곤으로 치환하였다. 이어서, 에탄올 100ml 및 메탄올중의 나트륨 메톡사이드의 1N 용액 10.0ml를 첨가한 다음, 반응물을 실온에서 5시간동안 교반하였다. 그 후, 생성물의 온도를 70℃의 오일욕중에서 승온시킨 다음, 에탄올을 환류시키면서 생성물을 추가로 4시간동안 반응시켰다. 이어서, 3-페닐-3-브로모벤즈아미딘 하이드로클로라이드 21.8g(70mmol) 및 수산화나트륨

를 8.0g(200mmol)을 첨가하고, 반응물을 70℃의 오일욕중에서 승온시킨 다음, 5시간동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 석출물을 여과하여 분리한 다음, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 염화메틸렌)에 의해 정제하여 (중간체 q) 14.0g(수율 36%)을 수득하였다.

100ml 들이 3구 플라스크에 (중간체 q) 2.18g(7mmol), 4-카바졸-9-일-바이페닐-4-보론산 3.05g(8.4mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.291g(0.25mmol, 3% Pd)을 넣은 다음, 용기의 내측을 아르곤으로 치환하였다. 추가로, 1,2-다이메톡시에탄 26ml 및 탄산나트륨의 2M 수용액 12.5ml(3 당량)을 첨가하고, 반응물을 90℃의 오일욕중에서 9 시간동안 가열 환류하였다. 하룻밤이 지난 후, 이온 교환수 및 염화메틸렌을 첨가하여 유기층을 추출하고, 이온 교환수 및 포화 식염수로 층을 세정하였다. 생성물을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 용매를 증류하여 제거하였다. 잔사로서의 회색 고체 4.45g을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 헥산/염화메틸렌)에 의해 정제한 다음, 용매를 증류에 의해 제거하여 화합물(H-15) 3.80g을 수득하였다. 수득된 화합물(H-15)에 대하여 FD-MS를 측정된 결과를 이하에 나타낸다.

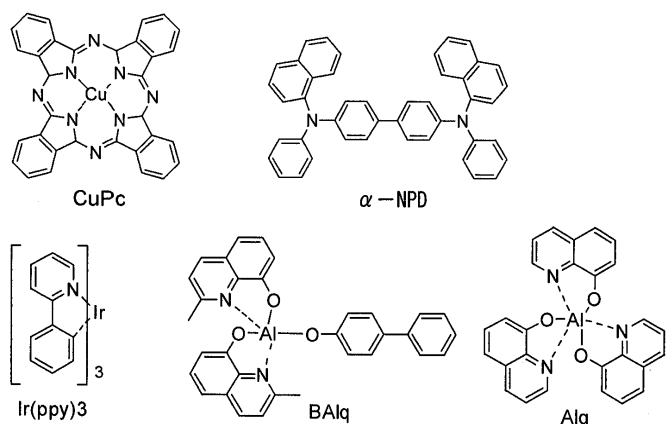
FD-MS: $C_{52}H_{35}N_3$ 에 대한 계산치=701.85, 실측치 $m/z=702 (M^+, 100)$.

실시예 1

폭 25mm × 길이 75mm × 두께 0.7mm의 ITO 투명 전극이 부착된 유리 기판을 아이소프로필 알콜중에서 초음파 세정을 5분동안 실시한 후, UV 오존 세정을 30분동안 실시하였다. 세정후의 투명 전극이 부착된 유리 기판을 진공증착 장치의 기판 홀더에 장착하였다. 일차적으로, 투명 전극이 형성되어 있는 측면상에, 상기 투명 전극을 보호하도록 하는 방식으로 1.0nm의 두께를 갖는 하기에 기술되는 구리 프탈로시아닌 막(film)(이하에서는, "CuPc 막"이라 약기한다)을 성막하였다. 이러한 CuPc 막은 정공 주입층으로서 작용한다. 이러한 CuPc 막상에 30 nm의 두께를 갖는 하기에 기술되는 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐막(이하에서는, " α -NPD 막"이라 약기한다)을 성막하였다. 이러한 α -NPD 막은 정공 수송층으로서 작용한다. 또한, 이러한 α -NPD 막상에 30 nm의 두께를 갖는 상술된 화합물(H-1)을 호스트 재료로서 증착하여 발광층을 성막하였다. 이와 동시에, 인광 발광성의 Ir 금속 착체 도펀트로서 하기에 기술되는 트리스(2-페닐피리딘)Ir(이하에서는, " $Ir(ppy)_3$ "이라 약기한다)를 첨가하였다. 발광층중의 $Ir(ppy)_3$ 의 농도는 5중량%로 설정하였다. 이러한 막은 발광층으로서 작용한다. 이러한 막상에 10nm의 두께를 갖는 하기에 기술되는 (1,1'-비스페닐)-4-올레이트)비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(이하에서는, "BAIq 막"이라 약기한다)을 성막하였다. 이러한 BAIq 막은 정공 장벽층으로서 작용한다. 추가로, 이 막상에 40 nm의 두께를 갖는 하기에 기술되는 8-하이드록시퀴놀린의 알루미늄 착체(이하에서는, "Alq 막"이라 약기한다)를 성막하였다. 이러한 Alq 막은 전자 주입층으로서 작용한다. 이후, 알칼리금속 할라이드인 LiF를 0.2 nm의 두께로 증착하고, 이어서 알루미늄을 150 nm의 두께로 증착시켰다. Al/LiF는 음극으로서 작용한다. 이렇게 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

수득된 소자에 대하여 통전시험을 실시하였다. 그 결과, 5.4V의 전압 및 0.25 mA/cm²의 전류 밀도에서 101cd/m²의 발광 휘도를 갖는 녹색광이 수득되었다. 색도 좌표는 (0.32, 0.61)이었으며, 발광 효율은 40.4cd/A였다. 또한, 이러한 소자를 정전류(constant current) 및 5,000cd/m²의 초기 휘도에서 구동시켰다. 초기 휘도가 2,500cd/m²의 발광 휘도까지 반감하는데 필요한 시간은 624시간이었다. 이들 결과가 하기 표 1에 나타나 있다.

또한, 내열시험을 실시하였다. 즉, 105℃의 환경조건하에서 통전시험을 실시한 결과, 통전후 500시간이 경과한 후에도 충분한 발광 휘도를 갖는 녹색발광이 얻어지는 것을 확인하였다.



실시예 2 내지 11

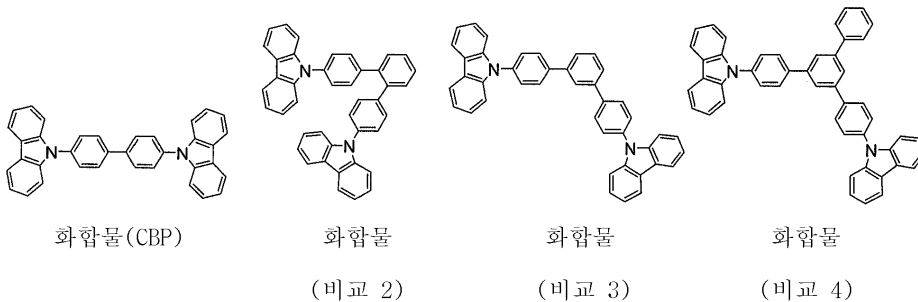
발광층의 호스트 재료로서 화합물(H-1) 대신에 하기 표 1에 기재된 화합물을 사용하였다는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같은 방식으로 유기 EL 소자를 제작하여 통전시험을 실시하였다. 그 결과가 하기 표 1에 나타나 있다.

또한, 실시예 2 내지 11에서 수득된 각각의 소자에 대해서도 내열시험을 실시하였다. 즉, 105℃의 환경조건하에서 각각의 소자에 대해 통전시험을 실시한 결과, 통전후 500시간이 경과한 후에도 충분한 발광 휘도를 갖는 녹색발광이 얻어지는 것을 확인하였다.

비교예 1 내지 4

발광층의 호스트 재료로서 화합물(H-1) 대신에 하기 표 1에 기재된 하기 화합물을 사용하였다는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같은 방식으로 유기 EL 소자를 각각 제작하여 통전시험을 실시하였다. 그 결과가 하기 표 1에 나타나 있다.

또한, 비교예 1 내지 4에서 수득된 각각의 소자에 대하여 내열시험을 실시하였다. 즉, 105℃의 환경조건하에서 각각의 소자에 대해 통전시험을 실시한 결과, 통전후 500시간이 경과한 후에 발광 휘도가 현저히 감소된 것을 확인하였다.



[표 1]

	발광층의 호스트 재료	전압 (V)	전류 밀도 (mA/cm ²)	휘도 (cd/m ²)	발광 효율 (cd/A)	색도 좌표 (x, y)	휘도 반감 수명 (hr) 초기 휘도 5000(c d/m ²)
실시예 1	H-1	5.4	0.25	101	40.4	(0.32, 0.61)	624
실시예 2	H-2	5.5	0.26	104	40.0	(0.32, 0.61)	848
실시예 3	H-3	5.4	0.25	102	40.8	(0.32, 0.61)	795
실시예 4	H-4	5.6	0.24	99	41.3	(0.32, 0.61)	899
실시예 5	H-5	5.5	0.26	104	40.0	(0.32, 0.61)	686
실시예 6	H-6	5.6	0.24	101	42.1	(0.32, 0.61)	780
실시예 7	H-7	5.6	0.24	99	41.3	(0.32, 0.61)	897
실시예 8	H-8	5.5	0.26	104	40.0	(0.32, 0.61)	702
실시예 9	H-9	5.4	0.25	103	41.2	(0.32, 0.61)	789
실시예 10	H-10	5.6	0.23	102	44.3	(0.32, 0.61)	803
실시예 11	H-11	5.4	0.25	104	41.6	(0.32, 0.61)	784
비교예 1	CBP	5.5	0.32	101	31.6	(0.32, 0.61)	403
비교예 2	비교 화합물 2	5.4	0.32	104	32.5	(0.32, 0.61)	358
비교예 3	비교 화합물 3	5.5	0.31	98	31.6	(0.32, 0.61)	427
비교예 4	비교 화합물 4	5.5	0.30	102	34.0	(0.33, 0.61)	426

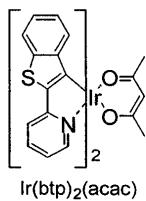
표 1에 나타나 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 11의 유기 EL 소자는 각각 높은 발광 효율 및 긴 수명을 가졌으며, 또한 내열성이 높은 녹색발광을 나타내었다.

실시예 12

발광층의 인광 발광성의 Ir 금속 착체 도펀트로서 Ir(ppy)₃ 대신에 하기에 나타낸 비스(2-벤조싸이엔일피리딘)아세틸아세토네이토이리듐(이하에서는, "Ir(btp)₂(acac)"이라 약기한다)를 첨가하였다는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같은 방식으로 유기 EL 소자를 제작하였다.

수득된 소자에 대하여 통전시험을 실시하였다. 그 결과, 7.3V의 전압 및 1.2 mA/cm²의 전류 밀도에서 101cd/m²의 발광 휘도를 갖는 적색 발광이 수득되었다. 색도 좌표는 (0.66, 0.32)였으며, 발광 효율은 8.4cd/A 였다. 또한, 이러한 소자를 정전류 및 500cd/m²의 초기 휘도에서 구동시켰다. 초기 휘도가 250cd/m²의 발광 휘도까지 반감하는데 필요한 시간은 1731 시간이었다. 이들 결과가 하기 표 2에 나타나 있다.

또한, 내열시험을 실시하였다. 즉, 105℃의 환경조건하에서 통전시험을 실시한 결과, 통전후 500시간이 경과한 후에도 충분한 발광 휘도를 갖는 적색발광이 얻어지는 것을 확인하였다.



실시예 13 및 14

발광층의 호스트 재료로서 화합물(H-1) 대신에 하기 표 2에 기재된 화합물을 이용하였다는 것을 제외하고는, 실시예 12에서와 같은 방식으로 유기 EL 소자를 각각 제작하여 통전시험을 실시하였다. 그들 결과가 하기 표 2에 나타나 있다.

또한, 실시예 13 및 14에서 각각 수득된 소자에 대해서도 내열시험을 실시하였다. 즉, 105℃의 환경조건하에서 통전시험을 실시한 결과, 통전후 500시간이 경과한 후에도 충분한 발광 휘도를 갖는 적색발광이 얻어지는 것을 확인하였다.

비교예 5 내지 7

발광층의 호스트 재료로서 화합물(H-1) 대신에 하기 표 2에 기재된 화합물을 이용하였다는 것을 제외하고는, 실시예 12에서와 같은 방식으로 유기 EL 소자를 각각 제작하여 통전시험을 실시하였다. 그들 결과가 하기 표 2에 나타나 있다.

또한, 비교예 5 내지 7에서 각각 수득된 소자에 대해서도 내열시험을 실시하였다. 즉, 105℃의 환경조건하에서 통전시험을 실시한 결과, 통전후 500시간이 경과한 후에 발광 휘도가 현저히 감소된 것을 확인하였다.

[표 2]

	발광층의 호스트 재료	전압 (V)	전류 밀도 (mA/cm ²)	휘도 (cd/m ²)	발광 효율 (cd/A)	색도 좌표 (x, y)	휘도 반감 수명 (hr) 초기 휘도 500(c d/m ²)
실시에 12	H-1	7.3	1.2	101	8.4	(0.66, 0.32)	1731
실시에 13	H-6	7.3	1.3	102	7.8	(0.66, 0.33)	1689
실시에 14	H-7	7.3	1.3	101	7.8	(0.66, 0.32)	1713
비교예 5	CBP	7.2	4.3	98	2.3	(0.65, 0.33)	451
비교예 6	비교 화합물 3	7.2	3.4	103	3.0	(0.66, 0.32)	769
비교예 7	비교 화합물 4	7.3	3.1	100	3.2	(0.66, 0.32)	842

표 2에 나타나 있는 바와 같이, 실시예 12 내지 14의 유기 EL 소자는 각각 높은 발광 효율 및 긴 수명을 가졌으며, 또한 내열성이 높은 녹색발광을 나타내었다.

실시예 15 내지 18

발광층의 인광 발광성의 Ir 금속 착체 도펀트로서 Ir(ppy)₃ 대신에 트리스(2-페닐아이소퀴놀린)이리듐(이하에서는, "Ir(piq)₃"이라 약기한다)를 사용하고; 호스트 재료로서 화합물(H-1) 대신에 하기 표 3에 기재된 화합물을 사용하였다는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같은 방식으로 유기 EL 소자를 각각 제작하였다. 또한, 이들 각각의 소자를 정전류 및 1,000cd/m²의 초기 휘도에서 구동시키고, 초기 휘도가 500cd/m²의 발광 휘도까지 반감하는데 필요한 시간을 측정하였다. 이들 결과가 하기 표 3에 나타나 있다.

실시예 19 내지 22

발광층의 인광 발광성의 Ir 금속 착체 도펀트로서 Ir(piq)₃ 대신에 비스(2-페닐아이소퀴놀린)이리듐 아세틸아세토네이트(이하에서는, "Ir(piq)₂(acac)"이라 약기한다)를 사용하였다는 것을 제외하고는, 상기 실시예 15 내지 18에서와 같은 방식으로 유기 EL 소자를 각각 제작하고, 수득된 각각의 소자에 대하여 통전시험을 실시하였다. 또한, 이들 각각의 소자를 정전류 및 1,000cd/m²의 초기 휘도에서 구동시키고, 초기 휘도가 500cd/m²의 발광 휘도까지 반감하는데 필요한 시간을 측정하였다. 이들 결과가 하기 표 3에 나타나 있다.

[표 3]

	발광층용 호스트 재료	전압 (V)	전류 밀도 (mA/cm ²)	휘도 (cd/m ²)	발광 효율 (cd/A)	색도 좌표 (x, y)	휘도 반감 수명 (hr) 초기 휘도 500(c d/m ²)
실시예 15	H-11	5.5	1.3	105.0	8.1	(0.67, 0.33)	20400
실시예 16	H-12	5.8	1.2	103.2	8.6	(0.67, 0.33)	18500
실시예 17	H-13	5.4	1.2	103.4	8.6	(0.66, 0.33)	19200
실시예 18	H-14	5.6	1.2	100.5	8.4	(0.67, 0.32)	17300
실시예 19	H-11	5.6	1.3	103.0	7.9	(0.68, 0.32)	21800
실시예 20	H-12	6.1	1.6	102.0	6.4	(0.68, 0.32)	18700
실시예 21	H-13	5.3	1.2	98.0	8.19	(0.68, 0.32)	18100
실시예 22	H-14	5.7	1.3	103.0	7.9	(0.67, 0.33)	19100

산업상 이용 가능성

이상에서 구체적으로 설명한 바와 같이, 본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 이용한 유기 EL 소자는 높은 발광 효율, 높은 내열성 및 긴 수명을 갖기 때문에 매우 실용적이다.

따라서, 본 발명의 소자는 전색(full-color) 디스플레이, 정보 표시기구, 차량용 표시기구 또는 조명 기구로서 매우 실용적이고도 유용하다.

专利名称(译)	有机电致发光器件材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020070030759A	公开(公告)日	2007-03-16
申请号	KR1020067018427	申请日	2005-03-04
申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社		
[标]发明人	IKEDA KIYOSHI 이케다기요시 TOMITA SEIJI 도미타세이지 ARAKANE TAKASHI 아라카네다카시 ITO MITSUNORI 이토미쓰노리		
发明人	이케다기요시 도미타세이지 아라카네다카시 이토미쓰노리		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	KIM, CHANG SE		
优先权	2004064004 2004-03-08 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供高发光效率，高热稳定性，以及用于有机电致发光 (EL) 器件的材料和使用该有机电致发光显示器的有机电致发光显示器的寿命。它包括具体方案的化合物，其中用于有机电致发光显示器的材料具有氮环。有机电致发光显示器具有有机薄膜层，该有机薄膜层包括至少一个层，该层至少包括夹在阴极和阳极之间的发光层。关于有机电致发光显示器，至少一层有机薄膜层包含用于有机电致发光显示器的材料。

