

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2008-0007578 (43) 공개일자 2008년01월22일
(51) Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(71) 출원인 이데미쓰 고산 가부시키가이샤 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고	
(21) 출원번호 10-2007-7025981	(72) 발명자 이노우에 테츠야 일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치 곤도 히로후미 일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치 준케 다다노리 일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치	
(22) 출원일자 2007년11월08일 심사청구일자 없음 번역문제출일자 2007년11월08일	(74) 대리인 김창세	
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/308315 국제출원일자 2006년04월20일		
(87) 국제공개번호 WO 2006/120859 국제공개일자 2006년11월16일		
(30) 우선권주장 JP-P-2005-00136573 2005년05월09일 일본(JP) JP-P-2005-00311774 2005년10월26일 일본(JP)		

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 신규 유기 전기발광 재료, 그것을 이용한 유기 전기발광소자 및 유기 전기발광용 박막 형성 용액

(57) 요약

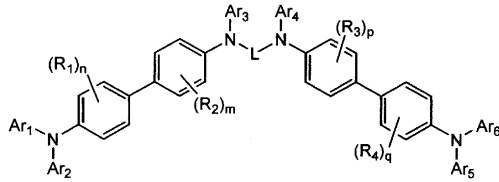
특정 구조를 갖는 방향족 아민 화합물, 및 1층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층을 양극과 음극으로 구성된 한 쌍의 전극으로 협지하여 이루어지는 유기 전기발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 적어도 1층이, 상기 방향족 아민 화합물을 함유함으로써, 이것을 이용한 유기 전기발광 소자, 특히 여러가지의 발광 색상을 보이고, 내열성이 높고, 장수명이고, 고발광 휘도 및 고발광 효율인 유기 전기발광 소자, 이것을 실현하기 위해 용해성이 높고, 웨트 프로세스에서의 성막이 가능한 신규한 방향족 아민 화합물 및 유기 전기발광용 박막 형성 용액을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 방향족 아민 화합물.

화학식 1



[화학식 1 중, Ar₁ 내지 Ar₆은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기이다. 한편, Ar₁과 Ar₂, 및 Ar₅와 Ar₆은 각각 단일 결합으로 연결되어 카바졸릴기를 형성할 수도 있다.

R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 카복실기, 아미노기, 하이드록실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 알켄일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 알킨일기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 40의 알콕시기이다.

n, m, p 및 q는 각각 0 내지 4의 정수이다.

L은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 2가의 연결기이다.

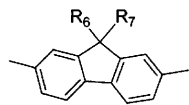
화학식 2



{화학식 2 중, Ar₇ 내지 Ar₉는 각각 상기 Ar₁ 내지 Ar₆이 나타내는 기를 2가로 한 것이고,

a, b 및 c는 각각 1 내지 3의 정수이다.}

화학식 3



{화학식 3 중, R₆ 및 R₇은 각각 상기 R₁ 내지 R₄와 마찬가지로,

또한, R₆과 R₇은 서로 연결되어 환 구조를 형성할 수도 있다.}

청구항 2

제 1 항에 있어서,

유기 전기발광 소자용 재료인 방향족 아민 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

유기 전기발광 소자용 정공 수송 재료 또는 유기 전기발광 소자용 정공 주입 재료인 방향족 아민 화합물.

청구항 4

1층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층을 양극과 음극으로 구성된 한 쌍의 전극으로 협지하여 이루어지는 유기 전기발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 적어도 1층이, 제 1 항에 따른 방향족 아민 화합물을 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 유기 박막층이 정공 수송 대역 및/또는 정공 주입 대역을 갖고, 상기 방향족 아민 화합물이 상기 정공 수송 대역 및/또는 정공 주입 대역에 함유되어 있는 유기 전기발광 소자.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 정공 수송 대역 및/또는 정공 주입 대역이, 주성분으로서 상기 방향족 아민 화합물을 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 7

제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정공 수송 대역 및/또는 정공 주입 대역이 주로 상기 방향족 아민 화합물을 함유하고, 발광층이 진공 증착에 의해 제작되어 이루어지는 유기 전기발광 소자.

청구항 8

제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정공 수송 대역 및/또는 정공 주입 대역이 주로 상기 방향족 아민 화합물을 함유하고, 발광층이 습식 성막에 의해 제작되어 이루어지는 유기 전기발광 소자.

청구항 9

제 1 항에 따른 방향족 아민 화합물을 0.1질량% 이상 포함하는 유기 전기발광용 박막 형성 용액.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은, 방향족 아민 화합물 및 그것을 이용한 유기 전기발광 소자에 관한 것으로, 특히 여러가지의 발광 색상을 보이고, 내열성이 높고, 장수명이고, 고발광 휘도 및 고발광 효율인 유기 전기발광 소자, 그것을 실현하기 위해 용해성이 높고, 웨트 프로세스 성막가능한 신규한 방향족 아민 화합물 및 유기 전기발광용 박막 형성 용액에 관한 것이다.

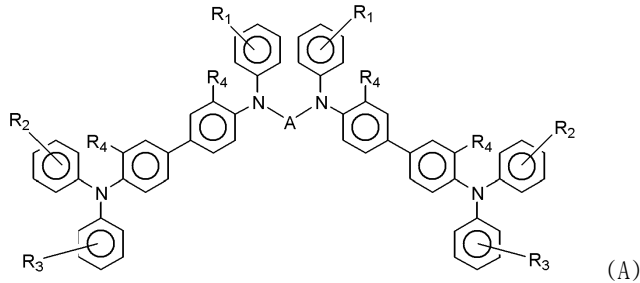
배경 기술

<2> 유기물질을 사용한 유기 전기발광(EL) 소자는, 벽걸이형 텔레비전의 평면 발광체나 디스플레이의 백라이트 등의 광원으로 사용되고 있으며, 왕성한 개발이 행해지고 있다. 유기물질의 전계발광 현상은, 1963년에 포프(Pope) 등에 의해서 안트라센 단결정으로 관측되어(비특허문헌 1), 1965년에 헬프리히(Helfrich)와 슈나이더(Schneider)는 주입 효율이 좋은 용액 전극계를 이용함으로써 비교적 강한 주입형 EL의 관측에 성공하여 있다(비특허문헌 2). 그 이래 보고되어 있는 바와 같이, 공액의 유기 호스트 물질과 축합 벤젠환을 가지는 공액의 유기 활성화제로 유기 발광성 물질을 형성한 연구가 행하여져, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 테트라센, 피렌, 벤조피렌, 크라이센, 피센, 카바졸, 플루오렌, 바이페닐, 테르페닐, 트라이페닐렌옥사이드, 다이할로바이페닐, 트랜스스틸벤 및 1,4-다이페닐뷰타다이엔 등이 유기 호스트 물질의 예로서 나타내어지고, 안트라센, 테트라센 및 펜타센 등이 활성화제의 예로서 들 수 있었다. 그러나, 이들 유기 발광성 물질은 어느것이나 1μm를 초과하는 두께를 가지는 단일층으로서 존재하여, 발광에는 고전계가 필요했다. 이 때문에, 진공 증착법에 의한 박막 소자의 연구가 진행되었다(예컨대, 비특허문헌 3). 그러나, 박막화는 구동전압의 저감에는 유효했지만, 실용레벨의 고휘도의 소자를 얻는 것에는 이르지 않았다. 그래서 탕(Tang) 등은, 양극과 음극 사이에 2개의 매우 얇은 막(정공 수송층과 발광층)을 진공 증착으로 적층한 유기 EL 소자를 고안하여, 낮은 구동전압으로 고휘도를 실현했다(비특허문헌 4 또는 특허문헌 1). 그 후, 정공 수송층과 발광층에 이용되는 유기 화합물의 개발이 십수년간 진행되어진 결과, 실용화 레벨의 수명과 발광 효율이 달성되었다. 그 결과, 유기 EL 소자는, 카 스테레

오, 휴대전화의 표시부 등으로부터 실용화가 시작되어 있다.

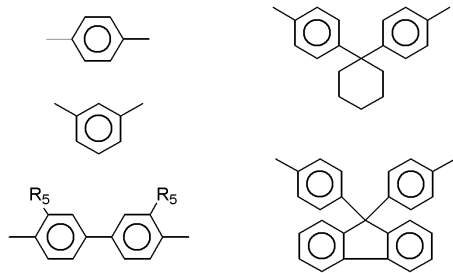
<3> 그러나 실용면에서, 발광 휘도, 장시간 사용에 대한 시간 경과에 따른 열화의 내구성 등이 충분하지 않아, 한층 더 향상이 요구되어 있다.

<4> 이들을 해결하는 수단으로서, 정공 주입 수송 재료로서 유리전이온도(Tg)를 개량하기 위해 올리고머(3량체, 4량체)아민이 사용되어 있다. 예컨대, 특허문헌 2에 하기 화학식(A)로 표시되는 화합물이 개시되어 있다.



<6> (식 중, R₁, R₂, R₃은 동일하거나 상이할 수도 있고, 수소 원자, 저급 알킬기, 저급 알콕시기를 나타내고, R₄는 수소 원자, 저급 알킬기, 저급 알콕시기 또는 염소 원자를 나타낸다.

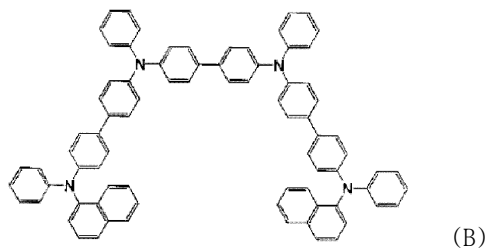
<7> A는



<8>

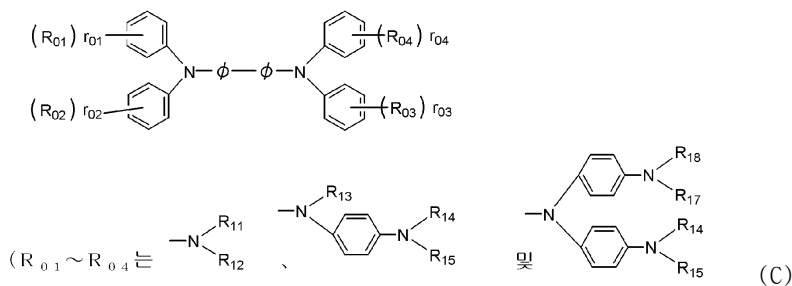
<9> 로 표시되고, R₅는 수소 원자, 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 염소 원자를 나타낸다.)

<10> 특허문헌 3에는, 하기 화학식(B)로 표시되는 화합물이 개시되어 있다.



<11>

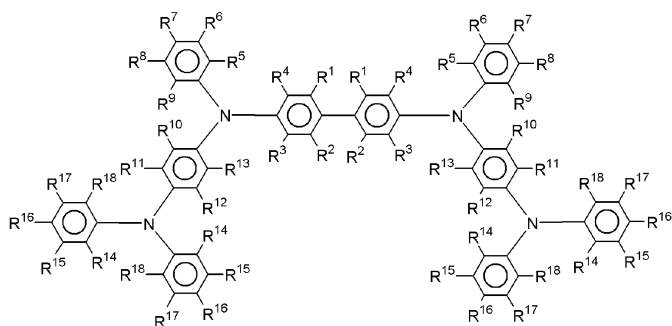
<12> 특허문헌 4에는, 하기 화학식(C)로 표시되는 화합물이 개시되어 있다.



<13>

<14> 중 하나를 나타내고, ϕ 는 페닐렌기를 나타내고, R₀₁, R₀₂, R₀₃ 및 R₀₄는 각각 다이알릴아미노페닐렌기, r₀₁, r₀₂, r₀₃ 및 r₀₄는 각각 0 내지 5의 정수이며, r₀₁+r₀₂+r₀₃+r₀₄는 1 이상이다. R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은 각각 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타낸다.)

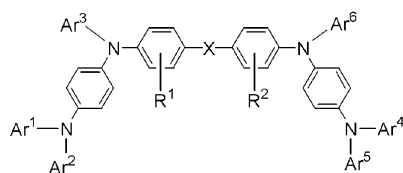
<15> 특허문헌 5에는, 하기 화학식(D)로 표시되는 화합물이 개시되어 있다.



(D)

(식 중, R^1 내지 R^{18} 은 각각 수소 원자, 저급 알킬기 및 저급 알콕시기로 이루어진 군으로부터 각각 독립적으로 선택된 기이다)

또한, 특허문헌 6에는, 하기 화학식(E)로 표시되는 화합물이 개시되어 있다.

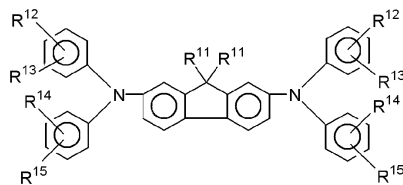


(E)

(Ar^1 내지 Ar^6 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 알콕시기, 핵 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 또는 스타이릴기에 의해 치환되어 있을 수도 있는 핵 탄소수 6 내지 24의 아릴기이다. X는 연결기이며, 단일 결합, 핵 탄소수 6 내지 24의 아릴렌, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌, 다이페닐메틸렌, 에터 결합, 싸이오에터 결합, 치환 또는 비치환된 바이닐 결합 또는 방향족 헤테로환이다. R^1 , R^2 는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 알콕시기, 또는 수소 원자이고, 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 5원환 또는 6원환을 형성할 수도 있다.)

그러나, 특허문헌 2 내지 6 기재의 화합물로서는 충분한 정공 주입성이 얻어지지 않았다.

또한, 정공 주입성을 향상시키는 수단으로서 플루오렌일기를 도입한 화합물이 사용되어 왔다. 예컨대, 특허문헌 7에 하기 화학식(F)로 표시되는 화합물을 정공 수송 재료로서 이용한 발광 소자가 개시되어 있다.

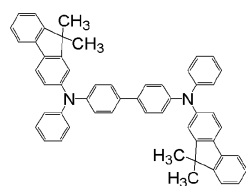


(F)

(식 중, R^{11} 은 알킬기 또는 아르알킬기를 나타내고, R^{12} , R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기 또는 할로젠 원자를 나타낸다.)

이 화합물은, Tg가 100℃ 이하이며, 이것을 이용한 소자는 단수명이며, 내열성이 없어 실용화하는 것은 가능하지 않았다.

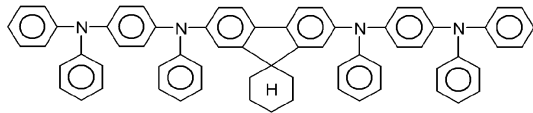
특허문헌 8에는 화학식(F)를 개량한 하기 화합물(G)로 표시되는 화합물을 정공 수송 재료로서 이용한 발광 소자가 개시되어 있다.



(G)

이 화합물은 유리전이온도의 향상, 정공 주입성의 향상이 확인되었지만, 여전히 수명이 짧다고 하는 문제점이 있었다.

<29> 또한, 특허문헌 9에는, 하기 화학식(H)로 표시되는 화합물이 개시되어 있다.



(H)

<31> 이 화합물에 있어서도, 정공 주입성의 향상은 확인되지만, 한층 더 유리전이온도의 향상, 장수명화가 요구되어 있었다.

<32> 특허문헌 1: 미국특허 제4356429호 명세서

<33> 특허문헌 2: 일본특허 제3220950호 공보

<34> 특허문헌 3: 일본 특허공개 제2000-86595호 공보

<35> 특허문헌 4: 일본 특허공개 제2000-156290호 공보

<36> 특허문헌 5: 일본 특허공개 제1998-301934호 공보

<37> 특허문헌 6: 일본 특허공개 제2000-309566호 공보

<38> 특허문헌 7: 일본 특허공개 제1993-25473호 공보

<39> 특허문헌 8: 일본 특허공개 제1999-35532호 공보

<40> 특허문헌 9: 일본 특허공개 제2000-80433호 공보

<41> 비특허문헌 1: J.Chem.Phys., 38(1963)2042

<42> 비특허문헌 2: Phys.Rev.Lett., 14(1965)229

<43> 비특허문헌 3: Thin Solid Films, 94(1982)171

<44> 비특허문헌 4: Appl.Phys.Lett., 51(1987)913

발명의 상세한 설명

<45> 발명의 개시

<46> 발명이 해결하고자 하는 과제

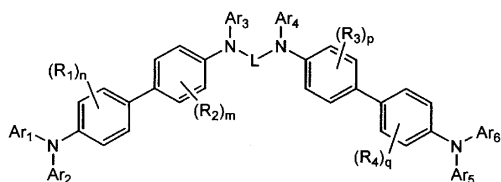
<47> 본 발명은, 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 방향족 아민 화합물 및 그것을 이용한 유기 전기발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 하고, 특히 여러가지의 발광 색상을 보이고, 내열성이 높고, 장수명이고, 고발광 휘도 및 고발광 효율인 유기 전기발광 소자, 그것을 실현하기 위해 용해성이 높고, 웨트 프로세스에서의 성막이 가능한 신규한 방향족 아민 화합물 및 유기 전기발광용 박막 형성 용액을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<48> 과제를 해결하기 위한 수단

<49> 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 하기 화학식 1로 표시되는 방향족 아민 화합물이 상기 목적을 달성하는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시킨 것이다.

<50> 즉, 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 방향족 아민 화합물을 제공하는 것이다.

화학식 1



<51>

<52> 화학식 1 중, Ar₁ 내지 Ar₆은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기이다. 한편, Ar₁과 Ar₂, 및 Ar₅와 Ar₆은 각각 단일 결합으로

연결되어 카바졸릴기를 형성할 수도 있다.

<53> R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 카복실기, 아미노기, 하이드록실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 알켄일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 알킨일기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 40의 알콕시기이다.

<54> n, m, p 및 q는 각각 0 내지 4의 정수이다.

<55> L은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 2가의 연결기이다.

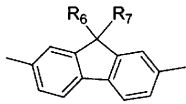
화학식 2

<56> $-(Ar_7)_a-(Ar_8)_b-(Ar_9)_c-$

<57> 화학식 2 중, Ar_7 내지 Ar_9 는 상기 Ar_1 내지 Ar_6 과 마찬가지로,

<58> a, b 및 c는 1 내지 3의 정수이다.

화학식 3



<59> 화학식 3 중, R_6 및 R_7 는 상기 R_1 내지 R_4 와 마찬가지로,

<61> 또한, R_6 과 R_7 는 서로 연결되어 환 구조를 형성할 수도 있다.

<62> 또한, 본 발명은, 음극과 양극사이에 적어도 발광층을 갖는 1층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 EL 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 적어도 1층이, 상기 방향족 아민 화합물을 단독 또는 혼합물의 성분으로서 함유하는 유기 EL 소자를 제공하는 것이다. 본 발명의 유기 EL 소자는 여러가지 발광 색상을 보이고, 내열성이 높고, 장수명이고, 고발광 휘도 및 고발광 효율이다.

<63> 또한, 본 발명은 상기 기능을 실현하기 위해, 용해성이 높고, 웨트 프로세스 성막가능한 신규한 방향족 아민 화합물 및 유기 전기발광용 박막 형성 용액을 제공하는 것이다.

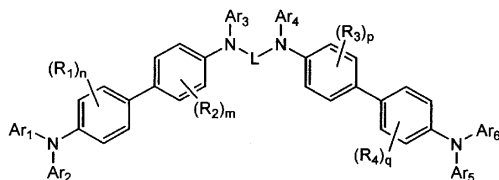
<64> 발명의 효과

<65> 본 발명의 방향족 아민 화합물은 용해성이 높고, 그것을 이용한 유기 EL 소자의 제조에서 박막 형성 용액의 도포에 의한 적층화가 가능하고, 웨트 프로세스 성막이 가능하고, 그것을 이용한 유기 EL 소자는 여러가지 발광 색상을 보이고, 내열성이 높고, 특히 본 발명의 방향족 아민 화합물을 정공 주입, 수송 재료로서 이용하면 정공 주입, 수송성이 높고 고발광 휘도 및 고발광 효율이고, 장수명이다.

<66> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

<67> 본 발명의 방향족 아민 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 방향족 아민 화합물이다.

<68> 화학식 1



<69> 화학식 1 중, Ar_1 내지 Ar_6 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기이다. 한편, Ar_1 과 Ar_2 , 및 Ar_5 와 Ar_6 는 단일 결합으로 연결되어 카바졸릴기를 형성할 수도 있다. R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 카복실기, 아미노기, 하이드록실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 알켄일기, 치환

또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 알킬일기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 40의 알콕시기이다. n, m, p 및 q는 각각 0 내지 4의 정수이다.

<71> 화학식 1에 있어서, Ar₁ 내지 Ar₆의 핵 탄소수 6 내지 40의 아릴기의 예로서는, 페닐기, 2-바이페닐릴기, 3-바이페닐릴기, 4-바이페닐릴기, 테르페닐기, 3,5-다이페닐페닐기, 3,5-다이(1-나프틸)페닐기, 3,5-다이(2-나프틸)페닐기, 3,4-다이페닐페닐기, 펜타페닐페닐기, 4-(2,2-다이페닐바이닐)페닐기, 4-(1,2,2-트라이페닐바이닐)페닐기, 플루오렌일기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 4-(1-나프틸)페닐기, 4-(2-나프틸)페닐기, 3-(1-나프틸)페닐기, 3-(2-나프틸)페닐기, 9-안트릴기, 2-안트릴기, 9-페난트릴기, 1-피렌일기, 크라이센일기, 나프타센일기, 코로닐기 등을 들 수 있다.

<72> 화학식 1에 있어서, Ar₁ 내지 Ar₆의 핵 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기의 예로서는, 1-피롤릴기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라진일기, 피리미딜기, 피리다질기, 2-피리딘일기, 3-피리딘일기, 4-피리딘일기, 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-페난트리지닐기, 2-페난트리지닐기, 3-페난트리지닐기, 4-페난트리지닐기, 6-페난트리지닐기, 7-페난트리지닐기, 8-페난트리지닐기, 9-페난트리지닐기, 10-페난트리지닐기, 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, 1,8-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-페나진일기, 2-페나진일기, 1-페노싸이아진일기, 2-페노싸이아진일기, 3-페노싸이아진일기, 4-페노싸이아진일기, 10-페노싸이아진일기, 1-페녹사진일기, 2-페녹사진일기, 3-페녹사진일기, 4-페녹사진일기, 10-페녹사진일기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사다이하졸릴기, 5-옥사다이하졸릴기, 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.

<73> 화학식 1에 있어서, 치환기 R₁ 내지 R₄의 할로젠 원자로는, 불소, 염소, 브롬, 요오드 및 아스타틴을 들 수 있다.

<74> 화학식 1에 있어서, 치환기 R₁ 내지 R₄의 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 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 등을 들 수 있다.

<75> 화학식 1에 있어서, 치환기 R_1 내지 R_4 의 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 알케닐기의 예로서는, 바이닐기, 알릴기, 1-뷰텐일기, 2-뷰텐일기, 3-뷰텐일기, 1,3-뷰테인다이엔일기, 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-뷰텐일기, 3-페닐-1-뷰텐일기 등을 들 수 있다.

<76> 화학식 1에 있어서, 치환기 R_1 내지 R_4 의 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 알킬닐기의 예로서는, 에틸닐기, 프로파질, 3-펜틸일 등을 들 수 있다.

<77> 화학식 1에 있어서, 치환기 R_1 내지 R_4 의 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기는, $-OY_1$ 로 표시되는 기이며, Y_1 의 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 등을 들 수 있다.

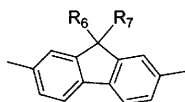
<78> 상기 화학식 1 중, L은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 2가의 연결기이다.

<79> 화학식 2

<80> $-(Ar_7)_a-(Ar_8)_b-(Ar_9)_c-$

<81> 화학식 2 중, Ar_7 내지 Ar_9 는 상기 Ar_1 내지 Ar_6 과 마찬가지로이고, a, b 및 c는 1 내지 3의 정수이다.

<82> 화학식 3

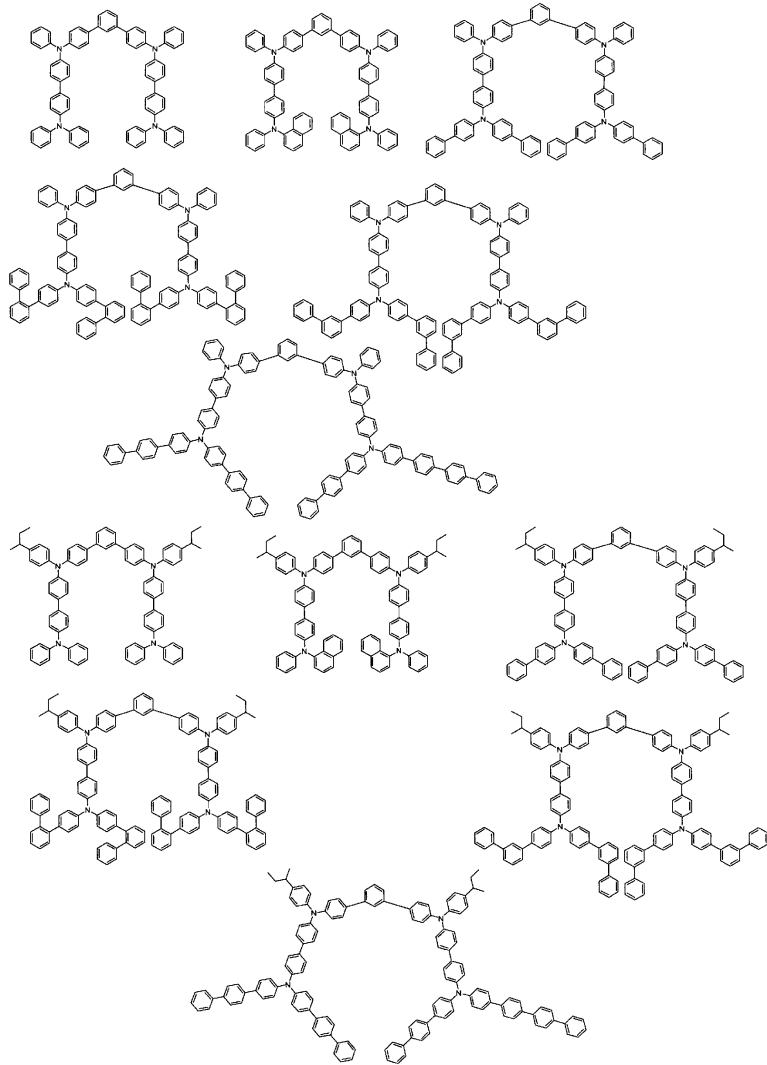


<83>

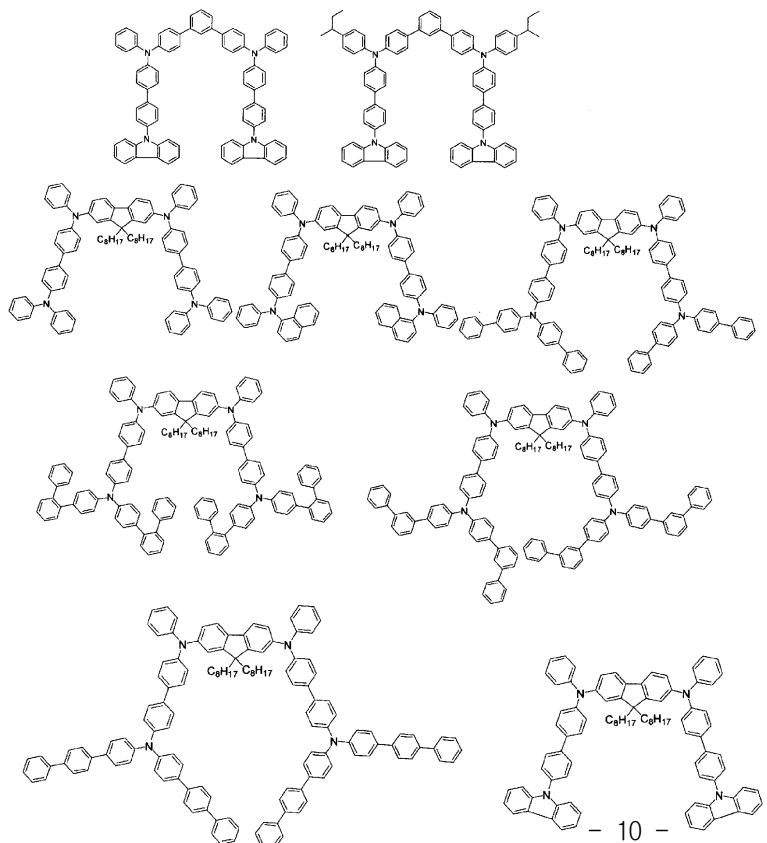
<84> 화학식 3 중, R_6 및 R_7 은 상기 R_1 내지 R_4 와 마찬가지로이고, 또한 R_6 과 R_7 은 서로 연결되어 환 구조를 형성할 수도 있다.

<85> 본 발명의 화학식 1로 표시되는 방향족 아민 화합물의 바람직한 구체예를 이하에 나타내지만, 이들 예시 화합물

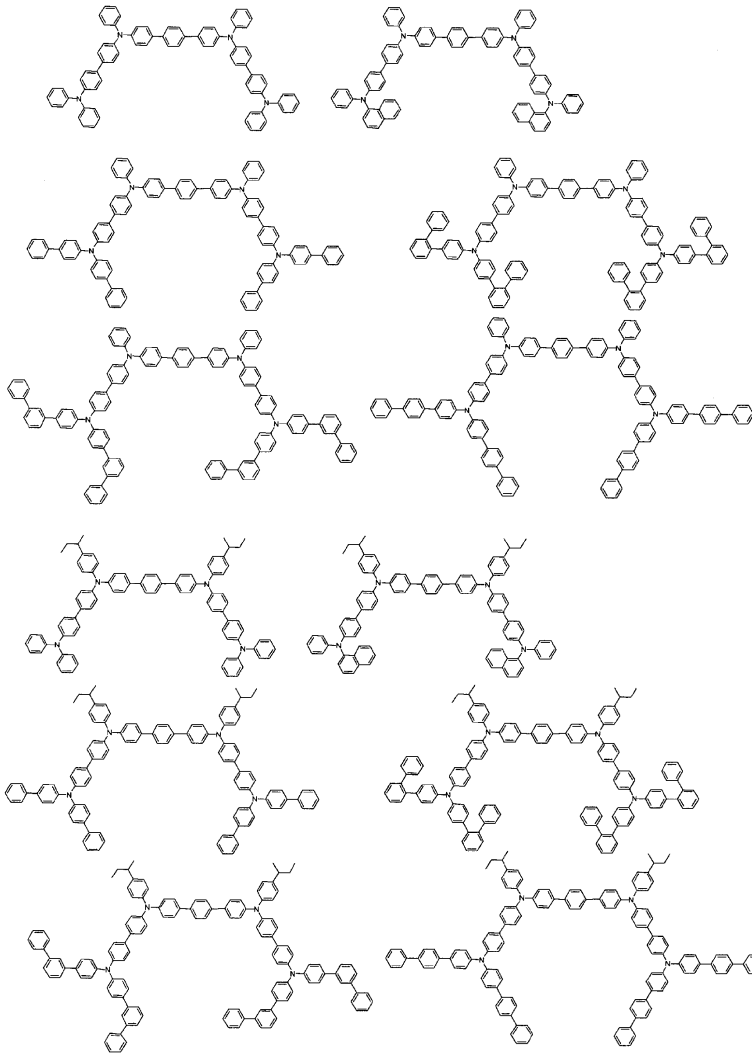
에 한정되는 것은 아니다.



<86>



<87>



<88>

<89>

본 발명의 방향족 아민 화합물은, 유기 EL 소자용 재료이면 바람직하고, 특히 유기 EL 소자용 정공 수송 재료 또는 정공 주입 재료로 적합하다. 본 발명의 유기 EL 소자의 유기 박막층의 적어도 1층이 상기 방향족 아민 화합물을 함유한다. 상기 방향족 아민 화합물이 특히 정공 수송 대역 또는 정공 주입 대역에 함유되어 있으면 바람직하고, 주성분이면 더욱 바람직하다. 정공 수송 대역 또는 정공 주입 대역에 상기 방향족 아민 화합물을 함유시켜, 더욱 바람직하게는 발광층을 습식 성막하여 유기 EL 소자를 제작한다. 또한, 본 발명은 상기 방향족 아민 화합물을 0.1질량% 이상 포함하는 유기 EL용 박막 형성 용액을 제공하는 것이다.

<90>

이하, 본 발명의 유기 EL 소자의 소자 구성에 대하여 설명한다.

<91>

(1) 유기 EL 소자의 구성

<92>

본 발명의 유기 EL 소자의 대표적인 소자 구성으로서는,

<93>

(1) 양극/발광층/음극

<94>

(2) 양극/정공 주입층/발광층/음극

<95>

(3) 양극/발광층/전자 주입층/음극

<96>

(4) 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극

<97>

(5) 양극/유기 반도체층/발광층/음극

<98>

(6) 양극/유기 반도체층/전자 장벽층/발광층/음극

<99>

(7) 양극/유기 반도체층/발광층/부착 개선층/음극

<100>

(8) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극

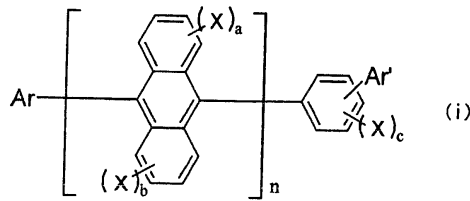
- <101> (9) 양극/절연층/발광층/절연층/음극
- <102> (10) 양극/무기 반도체층/절연층/발광층/절연층/음극
- <103> (11) 양극/유기 반도체층/절연층/발광층/절연층/음극
- <104> (12) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/절연층/음극
- <105> (13) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극 등의 구조를 들 수 있다.
- <106> 이들 중에서 통상 (8)의 구성이 바람직하게 사용되나, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- <107> 본 발명의 방향족 아민 유도체는, 유기 EL 소자 등의 유기 박막층에 사용하여도 좋으나, 발광 대역 또는 정공 수송 대역에 이용할 수 있고, 바람직하게는 정공 수송 대역, 특히 바람직하게는 정공 수송층에 이용함으로써, 분자가 결정화되기 어렵고, 유기 EL 소자를 제조할 때의 수율이 향상된다.
- <108> 본 발명의 방향족 아민 유도체를 유기 박막층에 함유시키는 양으로서는 30 내지 100몰%가 바람직하다.
- <109> (2) 투광성 기판
- <110> 본 발명의 유기 EL 소자는, 투광성의 기판 상에 제작한다. 여기서 말하는 투광성 기판은 유기 EL 소자를 지지하는 기판이며, 400 내지 700nm의 가시 영역의 광의 투과율이 50% 이상인 평활한 기판이 바람직하다.
- <111> 구체적으로는, 유리판, 폴리머판 등을 들 수 있다. 유리판으로서는, 특히 소다석회 유리, 바륨·스트론튬 함유 유리, 납 유리, 알루미노규산 유리, 붕규산 유리, 바륨 붕규산 유리, 석영 등을 들 수 있다. 또한, 폴리머판으로서는, 폴리카보네이트, 아크릴, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르설파이드, 폴리설폰 등을 들 수 있다.
- <112> (3) 양극
- <113> 본 발명의 유기 EL 소자의 양극은, 정공을 정공 수송층 또는 발광층에 주입하는 기능을 갖는 것이며, 4.5eV 이상의 일함수를 갖는 것이 효과적이다. 본 발명에 사용되는 양극 재료의 구체예로서는 산화인듐주석 합금(ITO), 산화주석(NESA), 인듐-아연 산화물(IZO), 금, 은, 백금, 구리 등을 들 수 있다.
- <114> 양극은, 이들 전극 물질을 증착법이나 스퍼터링법 등의 방법으로 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다.
- <115> 이와 같이 발광층으로부터의 발광을 양극으로부터 취출하는 경우, 양극의 발광에 대한 투과율이 10%보다 크게 하는 것이 바람직하다. 또한, 양극의 시트 저항은, 수백 $\Omega/\square$ 이하가 바람직하다. 양극의 막 두께는 재료에 따라 다르지만, 통상 10nm 내지 1 μ m, 바람직하게는 10 내지 200nm의 범위에서 선택된다.
- <116> (4) 발광층
- <117> 유기 EL 소자의 발광층은 이하 (1) 내지 (3)의 기능을 갖는 것이다.
- <118> (1) 주입 기능; 전계 인가시에 양극 또는 정공 주입층으로부터 정공을 주입할 수 있고, 음극 또는 전자 주입층으로부터 전자를 주입할 수 있는 기능,
- <119> (2) 수송 기능; 주입한 전하(전자와 정공)를 전계의 힘으로 이동시키는 기능,
- <120> (3) 발광 기능; 전자와 정공의 재결합의 장소를 제공하여, 이것을 발광으로 이끄는 기능.
- <121> 단, 정공의 주입 용이성 및 전자의 주입 용이성이 다를 수도 있고, 또한 정공과 전자의 이동도로 표시되는 수송능에 차이가 있을 수 있으나, 어느 한쪽의 전하를 이동하는 것이 바람직하다.
- <122> 이 발광층을 형성하는 방법으로서, 예컨대 증착법, 스핀 코팅법, LB법 등의 공지된 방법을 적용할 수 있다. 발광층은, 특히 분자 퇴적막인 것이 바람직하다. 여기서 분자 퇴적막이란 기상 상태의 재료 화합물로부터 침착되어 형성된 박막이나, 용액 상태 또는 액상 상태의 재료 화합물로부터 고체화되어 형성된 막인 것이며, 통상 이 분자 퇴적막은 LB법에 의해 형성된 박막(분자 누적막)과는 응집 구조, 고차 구조의 차이나, 이에 기인하는 기능적인 차이에 의해 구분할 수 있다.
- <123> 또한, 일본 특허공개 제1982-51781호 공보에 개시되어 있는 바와 같이, 수지 등의 결합제와 재료 화합물을 용제에 녹여 용액으로 한 후, 이것을 스핀 코팅법 등에 의해 박막화함으로써 발광층을 형성할 수 있다.
- <124> 본 발명에 있어서, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 소망에 따라 발광층에 본 발명의 방향족 아민 유도체로 이루어지는 발광 재료 이외의 다른 공지된 발광 재료를 함유시켜도 좋고, 또한 본 발명의 방향족 아민

유도체로 이루어지는 발광 재료를 포함하는 발광층에 다른 공지된 발광 재료를 포함하는 발광층을 적층하여도 좋다.

<125> 본 발명의 방향족 아민 유도체와 함께 발광층에 사용할 수 있는 발광 재료 또는 도핑 재료로서는, 예컨대 안트라센, 나프탈렌, 페난트렌, 피렌, 테트라센, 코로넨, 크라이센, 플루오레세인, 페틸렌, 프탈로페틸렌, 나프탈로페틸렌, 페리논, 프탈로페리논, 나프탈로페리논, 다이페닐뷰타다이엔, 테트라페닐뷰타다이엔, 쿠마린, 옥사디아아졸, 알다진, 비스벤조사졸린, 비스스타이릴, 피라진, 사이클로펜타다이엔, 퀴놀린 금속 착체, 아미노퀴놀린 금속 착체, 벤조퀴놀린 금속 착체, 이민, 다이페닐에틸렌, 바이닐안트라센, 다이아미노카바졸, 피란, 싸이오피란, 폴리메틴, 멜로시아닌, 이미다졸 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 퀴나크리돈, 루브렌 및 형광 색소 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

<126> 본 발명의 방향족 아민 유도체와 함께 발광층에 사용할 수 있는 호스트 재료로서는, 하기 (i) 내지 (ix)로 표시되는 화합물이 바람직하다.

<127> 하기 화학식 (i)로 표시되는 비대칭 안트라센.



<128>

<129> (식 중, Ar은 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 10 내지 50의 축합 방향족기이다.

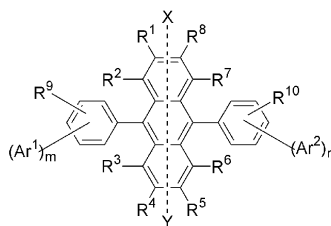
<130> Ar'는 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기이다.

<131> X는 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기이다.

<132> a, b 및 c는 각각 0 내지 4의 정수이다.

<133> n은 1 내지 3의 정수이다. 또한 n이 2 이상인 경우는, []안은 동일하거나 상이할 수 있다.)

<134> 하기 화학식 (ii)로 표시되는 비대칭 모노안트라센 유도체.



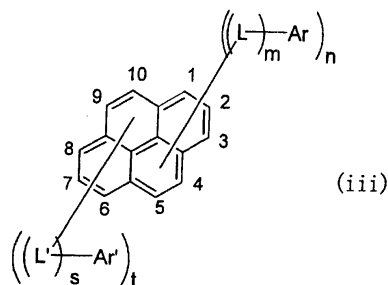
<135>

<136> (식 중, Ar¹ 및 Ar²는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족환기이며, m 및 n은 각각 1 내지 4의 정수이다. 단, m=n=1이고 또한 Ar¹과 Ar²의 벤젠환에 대한 결합 위치가 좌우 대칭형인 경우에는, Ar¹과 Ar²는 동일하지 않고, 또한 X-Y 축에 대하여 대칭형으로 되도록 하는 기가 안트라센환의 1 내지 8위치에 결합하는 경우는 없다. m 또는 n이 2 내지 4의 정수인 경우에는 m과 n은 상이한 정수이다.

<137> R¹ 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족환기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환된 실릴

기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기이다.)

<138> 하기 화학식 (iii)으로 표시되는 비대칭 피렌 유도체.



<139>

<140> [식 중, Ar 및 Ar'는 각각 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기이다.

<141> L 및 L'는 각각 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 나프탈렌일렌기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일렌기 또는 치환 또는 비치환된 다이벤조실플렌일렌기이다.

<142> m은 0 내지 2의 정수, n은 1 내지 4의 정수, s는 0 내지 2의 정수, t는 0 내지 4의 정수이다.

<143> 또한, L 또는 Ar은 피렌의 1 내지 5 위치 중 어느 하나에 결합하고, L' 또는 Ar'는 피렌의 6 내지 10 위치 중 어느 하나에 결합한다.

<144> 단, n+t가 짝수일 때, Ar, Ar', L, L'는 하기 (1) 또는 (2)를 만족한다.

<145> (1) $Ar \neq Ar'$ 및/또는 $L \neq L'$ (여기서, $\neq$ 는 다른 구조의 기임을 나타낸다)

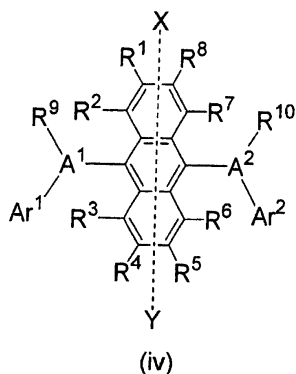
<146> (2) $Ar = Ar'$ 또한 $L = L'$ 일 때

<147> (2-1) $m \neq s$ 및/또는 $n \neq t$, 또는

<148> (2-2) $m = s$ 또한 $n = t$ 일 때,

<149> (2-2-1) L 및 L', 또는 피렌이 각각 Ar 및 Ar' 상의 다른 결합 위치에 결합하고 있으나, (2-2-2) L 및 L', 또는 피렌이 Ar 및 Ar' 상의 같은 결합 위치에 결합하고 있는 경우, L 및 L' 또는 Ar 및 Ar'의 피렌에서의 치환 위치가 1 위치와 6 위치, 또는 2 위치와 7 위치인 경우는 없다.]

<150> 하기 화학식 (iv)로 표시되는 비대칭 안트라센 유도체.



<151>

<152> (식 중, A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 10 내지 20의 축합 방향족환기이다.

<153> Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족환기이다.

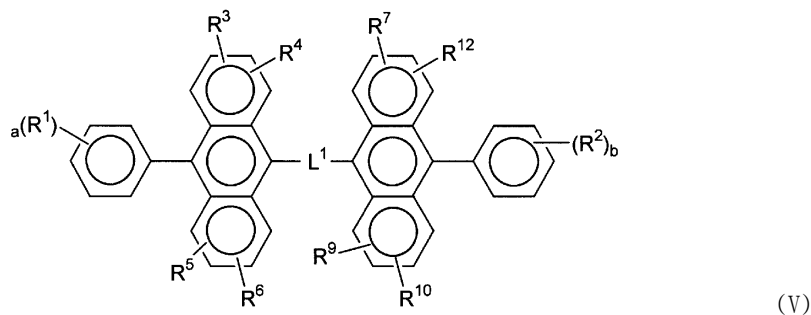
<154> R^1 내지 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족환기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환된 실릴

기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기 또는 하이드록실기이다.

<155> Ar^1 , Ar^2 , R^9 및 R^{10} 은 각각 복수이어도 좋고, 인접하는 것끼리 포화 또는 불포화의 환식 구조를 형성하여도 좋다.

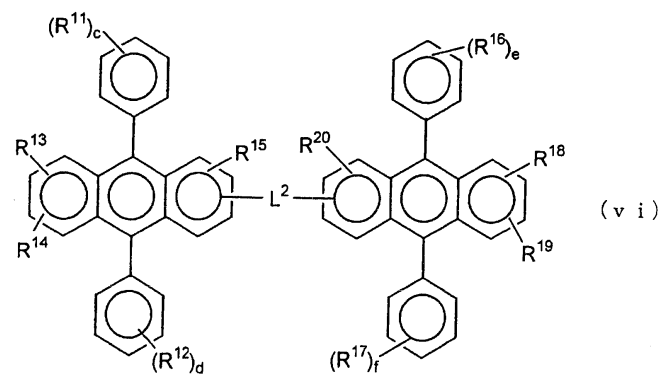
<156> 단, 화학식 1에서, 중심의 안트라센의 9 위치 및 10 위치에, 당해 안트라센 상에 표시되는 X-Y 축에 대하여 대칭형으로 되는 기가 결합하는 경우는 없다.)

<157> 하기 화학식 (v)로 표시되는 안트라센 유도체.



<159> (식 중, R^1 내지 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 치환될 수 있는 아릴기, 알콕실기, 아릴옥시기, 알킬아미노기, 알켄일기, 아릴아미노기 또는 치환될 수 있는 헤테로환식 기를 나타내고, a 및 b는 각각 1 내지 5의 정수를 나타내며, 그들이 2 이상인 경우, R^1 끼리 또는 R^2 끼리는 각각에 있어서 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 R^1 끼리 또는 R^2 끼리가 결합하여 환을 형성할 수도 있고, R^3 과 R^4 , R^5 와 R^6 , R^7 과 R^8 , R^9 와 R^{10} 이 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다. L^1 은 단일 결합, -O-, -S-, -N(R)-(R은 알킬기 또는 치환될 수 있는 아릴기이다), 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타낸다.)

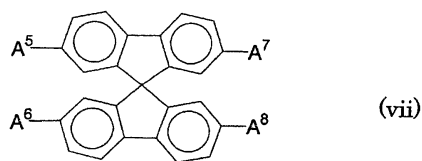
<160> 하기 화학식 (vi)으로 표시되는 안트라센 유도체.



<161>

<162> (식 중, R^{11} 내지 R^{20} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알콕실기, 아릴옥시기, 알킬아미노기, 아릴아미노기 또는 치환될 수 있는 헤테로환식 기를 나타내고, c, d, e 및 f는 각각 1 내지 5의 정수를 나타내며, 그들이 2 이상인 경우, R^{11} 끼리, R^{12} 끼리, R^{16} 끼리 또는 R^{17} 끼리는 각각에 있어서 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 R^{11} 끼리, R^{12} 끼리, R^{16} 끼리 또는 R^{17} 끼리가 결합하여 환을 형성할 수도 있고, R^{13} 과 R^{14} , R^{18} 과 R^{19} 가 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다. L^2 은 단일 결합, -O-, -S-, -N(R)-(R은 알킬기 또는 치환될 수 있는 아릴기이다), 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타낸다.)

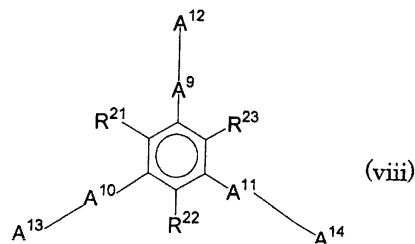
<163> 하기 화학식 (vii)로 표시되는 스피로플루오렌 유도체.



<164>

<165> (식 중, A⁵ 내지 A⁸은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 바이페닐기, 또는 치환 또는 비치환된 나프틸기이다.)

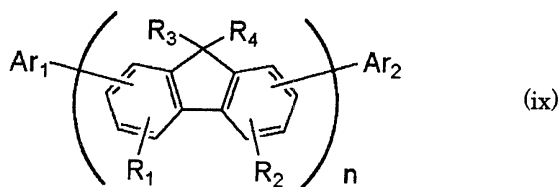
<166> 하기 화학식 (viii)로 표시되는 축합환 함유 화합물.



<167>

<168> (식 중, A⁹ 내지 A¹⁴는 상기와 같고, R²¹ 내지 R²³은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕실기, 탄소수 5 내지 18의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 18의 아르알킬옥시기, 탄소수 5 내지 16의 아릴아미노기, 나이트로기, 사이아노기, 탄소수 1 내지 6의 에스터기 또는 할로젠 원자를 나타내고, A⁹ 내지 A¹⁴ 중 적어도 하나는 3환 이상의 축합 방향족환을 갖는 기이다.)

<169> 하기 화학식 (ix)로 표시되는 플루오렌 화합물.



<170>

<171> (식 중, R₁ 및 R₂는 수소 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로환기, 치환 아미노기, 사이아노기 또는 할로젠 원자를 나타낸다. 다른 플루오렌기에 결합하는 R₁끼리, R₂끼리는 동일하거나 상이할 수 있고, 같은 플루오렌기에 결합하는 R₁ 및 R₂는 동일하거나 상이할 수 있다. R₃ 및 R₄는 수소 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로환기를 나타내고, 다른 플루오렌기에 결합하는 R₃끼리, R₄끼리는 동일하거나 상이할 수 있고, 같은 플루오렌기에 결합하는 R₃ 및 R₄는 동일하거나 상이할 수 있다. Ar₁ 및 Ar₂는 벤젠환의 합계가 3개 이상인 치환 또는 비치환된 축합 다환 방향족기 또는 벤젠환과 헤테로환의 합계가 3개 이상인 치환 또는 비치환된 탄소로 플루오렌기에 결합하는 축합 다환 헤테로환기를 나타내고, Ar₁ 및 Ar₂는 동일하거나 상이할 수 있다. n은 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)

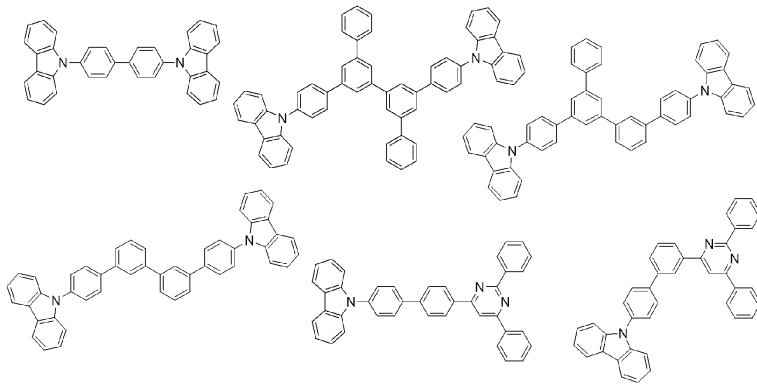
<172> 이상의 호스트 재료 중에서도, 바람직하게는 안트라센 유도체, 더욱 바람직하게는 모노안트라센 유도체, 특히 바람직하게는 비대칭 안트라센이다.

<173> 또한, 도펀트의 발광 재료로서는, 인광 발광성의 화합물을 이용하는 것도 가능하다. 인광 발광성의 화합물로서는, 호스트 재료에 카바줄환을 포함하는 화합물이 바람직하다. 도펀트로서는 3중항 여기자로부터 발광할 수 있는 화합물이며, 3중항 여기자로부터 발광하는 한 특별히 한정되지 않지만, Ir, Ru, Pd, Pt, Os 및 Re로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 착체인 것이 바람직하고, 포르피린 금속 착체 또는 오쏘메탈화 금속 착체가 바람직하다.

<174> 카바졸환을 포함하는 화합물로 이루어진 인광 발광에 바람직한 호스트는, 그의 여기 상태에서부터 인광 발광성 화합물로의 에너지 이동이 일어나는 결과, 인광 발광성 화합물을 발광시키는 기능을 갖는 화합물이다. 호스트 화합물로서는 여기자 에너지를 인광 발광성 화합물에 에너지 이동할 수 있는 화합물이면 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절히 선택할 수 있다. 카바졸환 이외에 임의의 헤테로환 등을 가질 수도 있다.

<175> 이러한 호스트 화합물의 구체예로서는, 카바졸 유도체, 트리아아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사다리아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알케인 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 페닐렌다리아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 스타이릴안트라센 유도체, 플루오렌은 유도체, 하이드라존 유도체, 스틸벤 유도체, 실라잔 유도체, 방향족 제3 아민 화합물, 스타이릴아민 화합물, 방향족 다이메틸리덴계 화합물, 포르피린계 화합물, 안트라퀴노다이메테인 유도체, 안트론 유도체, 다이페닐퀴논유도체, 싸이오피란다이옥사이드 유도체, 카보다이이미드 유도체, 플루오렌릴리덴메테인 유도체, 다이스타이릴피라진 유도체, 나프탈렌페틸렌 등의 헤테로환 테트라카복실산 무수물, 프탈로사이아닌 유도체, 8-퀴놀린을 유도체의 금속 착체나 메탈프탈로사이아닌, 벤조옥사졸이나 벤조싸이아졸을 리간드로 하는 금속 착체로 대표되는 각종 금속 착체 폴리실레인계 화합물, 폴리(N-바이닐카바졸) 유도체, 아닐린계 공중합체, 싸이오펜 올리고머, 폴리싸이오펜 등의 도전성 고분자 올리고머, 폴리싸이오펜 유도체, 폴리페닐렌 유도체, 폴리페닐렌바이닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체 등의 고분자 화합물 등을 들 수 있다. 호스트 화합물은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

<176> 구체예로서는, 이하와 같은 화합물을 들 수 있다.



<177>

<178> 인광 발광성의 도펀트는 3중항 여기자로부터 발광할 수 있는 화합물이다. 3중항 여기자로부터 발광하는 한 특별히 한정되지 않지만, Ir, Ru, Pd, Pt, Os 및 Re로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 착체인 것이 바람직하고, 포르피린 금속 착체 또는 오쏘메탈화 금속 착체가 바람직하다. 포르피린 금속 착체로서는, 포르피린 백금 착체가 바람직하다. 인광 발광성 화합물은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

<179> 오쏘메탈화 금속 착체를 형성하는 리간드로서는 여러 가지의 것이 있지만, 바람직한 리간드로서는 2-페닐피리딘 유도체, 7,8-벤조퀴놀린 유도체, 2-(2-티엔일)피리딘 유도체, 2-(1-나프틸)피리딘 유도체, 2-페닐퀴놀린 유도체 등을 들 수 있다. 이들 유도체는 필요에 따라 치환기를 가질 수도 있다. 특히, 불소화물, 트라이플루오로메틸기를 도입한 것이 청색계 도펀트로서는 바람직하다. 추가로, 보조 리간드로서 아세틸아세토네이트, 피크르산 등의 상기 리간드 이외의 리간드를 가질 수도 있다.

<180> 인광 발광성의 도펀트의 발광층에서의 함유량으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 예컨대 0.1 내지 70질량%이며, 1 내지 30질량%가 바람직하다. 인광 발광성 화합물의 함유량이 0.1질량% 미만이면 발광이 미약하여 그 함유 효과가 충분히 발휘되지 않고, 70질량%를 넘는 경우는 농도 소광이라고 하는 현상이 현저해져 소자 성능이 저하된다.

<181> 또한, 발광층은 필요에 따라 정공 수송재, 전자 수송재, 폴리머 바인더를 함유할 수도 있다.

<182> 또한, 발광층의 막 두께는, 바람직하게는 5 내지 50nm, 보다 바람직하게는 7 내지 50nm, 가장 바람직하게는 10 내지 50nm이다. 5nm 미만이면 발광층 형성이 곤란해져 색도의 조정이 곤란해질 우려가 있고, 50nm를 초과하면 구동 전압이 상승할 우려가 있다.

<183> (5) 정공 주입·수송층(정공 수송 대역)

<184> 정공 주입·수송층은 발광층으로의 정공 주입을 도와 발광 영역까지 수송하는 층으로서, 정공 이동도가 크고,

이온화 에너지가 통상 5.5eV 이하로 작다. 이러한 정공 주입·수송층으로서는 보다 낮은 전계 강도로 정공을 발광층에 수송하는 재료가 바람직하고, 또한 정공 이동도가, 예컨대 10^4 내지 10^6 V/cm의 전계 인가시에 적어도 $10^{-4} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{초}$ 이면 바람직하다.

- <185> 본 발명의 방향족 아민 유도체를 정공 수송 대역에 이용하는 경우, 본 발명의 방향족 아민 유도체 단독으로 정공 주입, 수송층을 형성할 수도 있고, 다른 재료와 혼합하여 이용할 수도 있다.
- <186> 본 발명의 방향족 아민 유도체와 혼합하여 정공 주입·수송층을 형성하는 재료로서는, 상기 바람직한 성질을 갖는 것이면 특별히 제한은 없고, 종래 광도전 재료에 있어서 정공의 전하 수송 재료로서 관용되고 있는 것이나, 유기 EL 소자의 정공 주입·수송층에 사용되는 공지된 것 중에서 임의의 것을 선택하여 이용할 수 있다.
- <187> 구체예로서, 예컨대 트리아아졸 유도체(미국 특허 제3,112,197호 명세서 등 참조), 옥사다이아졸 유도체(미국 특허 제3,189,447호 명세서 등 참조), 이미다졸 유도체(일본 특허공개 제1962-16096호 공보 등 참조), 폴리아릴알케인 유도체(미국 특허 제3,615,402호 명세서, 동 제3,820,989호 명세서, 동 제3,542,544호 명세서, 일본 특허공개 제1970-555호 공보, 동 제1976-10983호 공보, 일본 특허공개 제1976-93224호 공보, 동 제1980-17105호 공보, 동 제1981-4148호 공보, 동 제1980-108667호 공보, 동 제1980-156953호 공보, 동 제1981-36656호 공보 등 참조), 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체(미국 특허 제3,180,729호 명세서, 동 제4,278,746호 명세서, 일본 특허공개 제1980-88064호 공보, 동 제1980-88065호 공보, 동 제1974-105537호 공보, 동 제1980-51086호 공보, 동 제1981-80051호 공보, 동 제1981-88141호 공보, 동 제1982-45545호 공보, 동 제1979-112637호 공보, 동 제1980-74546호 공보 등 참조), 페닐렌다이아민 유도체(미국 특허 제3,615,404호 명세서, 일본 특허공개 제1976-10105호 공보, 동 제1971-3712호 공보, 동 제1972-25336호 공보, 일본 특허공개 제1979-53435호 공보, 동 제1979-110536호 공보, 동 제1979-119925호 공보 등 참조), 아릴아민 유도체(미국 특허 제3,567,450호 명세서, 동 제3,180,703호 명세서, 동 제3,240,597호 명세서, 동 제3,658,520호 명세서, 동 제4,232,103호 명세서, 동 제4,175,961호 명세서, 동 제4,012,376호 명세서, 일본 특허공개 제1974-35702호 공보, 동 제1964-27577호 공보, 일본 특허공개 제1980-144250호 공보, 동 제1981-119132호 공보, 동 제1981-22437호 공보, 서독 특허 제1,110,518호 명세서 등 참조), 아미노 치환 칼콘 유도체(미국 특허 제3,526,501호 명세서 등 참조), 옥사졸 유도체(미국 특허 제3,257,203호 명세서 등에 개시된 것), 스타이릴안트라센 유도체(일본 특허공개 제1981-46234호 공보 등 참조), 플루오레논 유도체(일본 특허공개 제1979-110837호 공보 등 참조), 하이드라존 유도체(미국 특허 제3,717,462호 명세서, 일본 특허공개 제1979-59143호 공보, 동 제1980-52063호 공보, 동 제1980-52064호 공보, 동 제1980-46760호 공보, 동 제1980-85495호 공보, 동 제1982-11350호 공보, 동 제1982-148749호 공보, 일본 특허공개 제1990-311591호 공보 등 참조), 스틸벤 유도체(일본 특허공개 제1986-210363호 공보, 동 제1986-228451호 공보, 동 제1986-14642호 공보, 동 제1986-72255호 공보, 동 제1987-47646호 공보, 동 제1987-36674호 공보, 동 제1987-10652호 공보, 동 제1987-30255호 공보, 동 제1985-93455호 공보, 동 제1985-94462호 공보, 동 제1985-174749호 공보, 동 제1985-175052호 공보 등 참조), 실라잔 유도체(미국 특허 제4,950,950호 명세서), 폴리실레인계(일본 특허공개 제1990-204996호 공보), 아닐린계 공중합체(일본 특허공개 제1990-282263호 공보), 일본 특허공개 제1989-211399호 공보에 개시되어 있는 도전성 고분자 올리고머(특히 싸이오페논 올리고머) 등을 들 수 있다.
- <188> 정공 주입·수송층의 재료로서는, 상기한 것을 사용할 수 있지만, 포르피린 화합물(일본 특허공개 제1988-2956965호 공보 등에 개시된 것), 방향족 제3급 아민 화합물 및 스타이릴아민 화합물(미국 특허 제4,127,412호 명세서, 일본 특허공개 제1978-27033호 공보, 동 제1979-58445호 공보, 동 제1979-149634호 공보, 동 제1979-64299호 공보, 동 제1980-79450호 공보, 동 제1980-144250호 공보, 동 제1981-119132호 공보, 동 제1986-295558호 공보, 동 제1986-98353호 공보, 동 제1988-295695호 공보 등 참조), 특히 방향족 제3급 아민 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.
- <189> 또한, 미국 특허 제5,061,569호에 기재되어 있는 2개의 축합 방향족환을 분자내에 갖는, 예컨대 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)바이페닐(이하 'NPD'로 약기한다), 또한 일본 특허공개 제1992-308688호 공보에 기재되어 있는 트라이페닐아민 유닛이 3개의 스타 버스트형으로 연결된 4,4',4"-트리스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)트라이페닐아민(이하 'MTDATA'로 약기한다) 등을 들 수 있다.
- <190> 또한, 발광층 재료로서 제시한 상술한 방향족 다이메틸리딘계 화합물 외에, p형 Si, p형 SiC 등의 무기 화합물도 정공 주입층 재료로서 사용할 수 있다.
- <191> 정공 주입·수송층은 상술한 화합물을 예컨대 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 공지된 방법에

의해 박막화합물으로써 형성할 수 있다. 정공 주입·수송층으로서의 막 두께는 특별히 제한되지 않지만, 보통 5 nm 내지 5 μ m이다. 이 정공 주입·수송층은 정공 수송 대역에 본 발명의 화합물을 함유하고 있으면 상술한 재료의 1종 또는 2종 이상으로 구성될 수 있거나, 또는 상기 정공 주입·수송층과 별종의 화합물로 이루어진 정공 주입·수송층을 적층한 것일 수 있다.

<192> 또한, 발광층으로서의 정공 주입 또는 전자 주입을 돕는 층으로서 유기 반도체층을 마련하여도 좋고, 10^{-10} S/cm 이상의 도전율을 갖는 것이 적합하다. 이러한 유기 반도체층 재료로서는 싸이오펜 함유 올리고머나 일본 특허공개 제1996-193191호 공보에 개시되어 있는 아릴아민 함유 올리고머 등의 도전성 올리고머, 아릴아민 함유 덴드리머 등의 도전성 덴드리머 등을 이용할 수 있다.

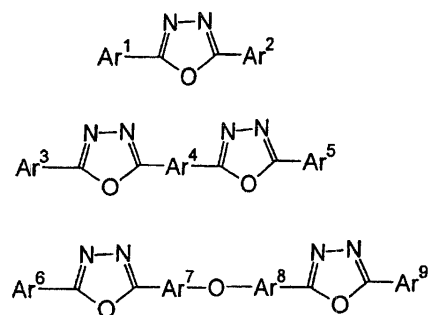
<193> (6) 전자 주입·수송층

<194> 다음으로, 전자 주입·수송층은, 발광층으로서의 전자의 주입을 도와 발광 영역까지 수송하는 층으로서, 전자 이동도가 크고, 또한 부착 개선층은 이 전자 주입층 중에서 특히 음극과의 부착이 좋은 재료로 이루어진 층이다.

<195> 또한, 유기 EL 소자는 발광한 광이 전극(이 경우는 음극)에 의해 반사하기 때문에, 직접 양극으로부터 추출하는 발광과, 전극에 의한 반사를 경유하여 추출하는 발광이 간섭하는 것으로 알려져 있다. 이 간섭 효과를 효율적으로 이용하기 위해, 전자 수송층은 수 nm 내지 수 μ m의 막 두께로 적절히 선택되지만, 특히 막 두께가 두꺼울 때, 전압 상승을 피하기 위해서, 10^4 내지 10^6 V/cm의 전계 인가시에 전자 이동도가 적어도 10^{-5} cm²/Vs 이상인 것이 바람직하다.

<196> 전자 주입층에 사용되는 재료로서는, 8-하이드록시퀴놀린 또는 그 유도체의 금속 착체나 옥사다리아졸 유도체가 적합하다. 상기 8-하이드록시퀴놀린 또는 그 유도체의 금속 착체의 구체예로서는, 옥신(일반적으로 8-퀴놀린을 또는 8-하이드록시퀴놀린)의 킬레이트를 포함하는 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물, 예컨대 트리스(8-퀴놀린)알루미늄을 전자 주입 재료로서 이용할 수 있다.

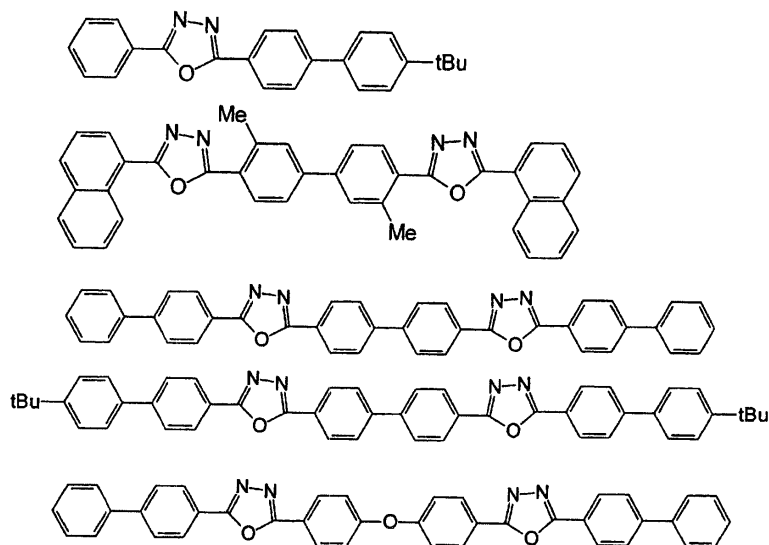
<197> 한편, 옥사다리아졸 유도체로서는, 이하의 화학식으로 표시되는 전자 전달 화합물을 들 수 있다.



<198> (식 중, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁵, Ar⁶, Ar⁹는 각각 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내고, 각각 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 또한 Ar⁴, Ar⁷, Ar⁸은 치환 또는 비치환된 아릴렌기를 나타내고, 각각 동일하거나 상이할 수 있다.)

<200> 여기서, 아릴기로서는 페닐기, 바이페닐기, 안트라닐기, 페릴렌일기, 피렌일기를 들 수 있다. 또한 아릴렌기로서는 페닐렌기, 나프틸렌기, 바이페닐렌기, 안트라닐렌기, 페릴렌일렌기, 피렌일렌기 등을 들 수 있다. 또한, 치환기로서는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 사이아노기 등을 들 수 있다. 이 전자 전달 화합물은 박막 형성성인 것이 바람직하다.

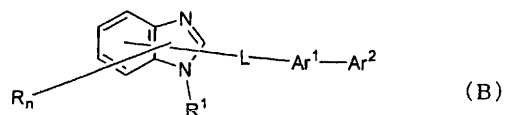
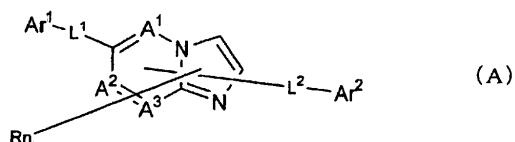
<201> 상기 전자 전달성 화합물의 구체예로서는 하기의 것을 들 수 있다.



<202>

<203> 또한, 전자 주입층 및 전자 수송층에 이용되는 재료로서, 하기 화학식 (A) 내지 (E)로 표시되는 것도 이용할 수 있다.

<204> 하기 화학식 (A) 또는 (B)로 표시되는 질소함유 헤테로환 유도체.



<205>

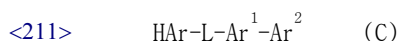
<206> (화학식 (A) 및 (B) 중, A^1 내지 A^3 은 각각 독립적으로 질소 원자 또는 탄소 원자이다.

<207> Ar^1 은 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이며, Ar^2 는 수소 원자, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 또는 이들의 2가의 기이다. 단, Ar^1 및 Ar^2 의 어느 한 쪽은 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 10 내지 60의 축합환기, 또는 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 3 내지 60의 모노헤테로 축합환기이다.

<208> L^1 , L^2 및 L 은 각각 독립적으로 단일 결합, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 플루오렌일렌기이다.

<209> R 은 수소 원자, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, n 은 0 내지 5의 정수이며, n 이 2 이상인 경우, 복수의 R 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 또한 인접하는 복수의 R 끼리 결합하여, 탄소환식 지방족환 또는 탄소환식 방향족환을 형성할 수도 있다.)

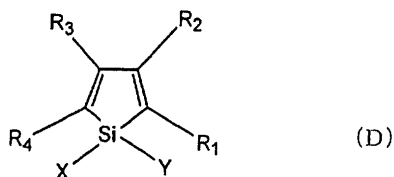
<210> 하기 화학식 (C)로 표시되는 질소함유 헤테로환 유도체.



<212> (식 중, HAr 은 치환기를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 40의 질소함유 헤테로환이고, L 은 단일 결합, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기 또는 치

환기를 가질 수 있는 플루오렌일렌기이고, Ar^1 은 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 60의 2가의 방향족 탄화수소기이고, Ar^2 는 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 치환기를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이다.)

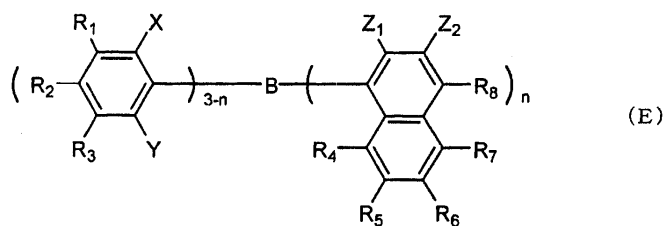
<213> 하기 화학식 (D)로 표시되는 실라사이클로펜타다이엔 유도체.



<214>

<215> (식 중, X 및 Y는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 알콕시기, 알켄일옥시기, 알킨일옥시기, 하이드록시기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로환 또는 X와 Y가 결합하여 포화 또는 불포화의 환을 형성한 구조이며, R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기, 아미노기, 알킬카보닐기, 아릴카보닐기, 알콕시카보닐기, 아릴옥시카보닐기, 아조기, 알킬카보닐옥시기, 아릴카보닐옥시기, 알콕시카보닐옥시기, 아릴옥시카보닐옥시기, 설펜일기, 설펜일기, 설펜일기, 실릴기, 카바모일기, 아릴기, 헤테로환기, 알켄일기, 알킨일기, 나이트로기, 폼일기, 나이트로소기, 폼일옥시기, 아이소시아노기, 사이아네이트기, 아이소시아네이트기, 싸이오시아네이트기, 아이소싸이오시아네이트기 또는 사이아노기 또는 인접한 경우에는 치환 또는 비치환된 환이 축합된 구조이다.)

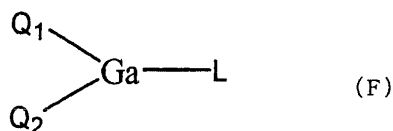
<216> 하기 화학식 (E)로 표시되는 보레인 유도체.



<217>

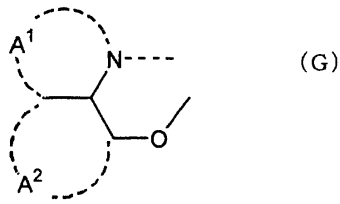
<218> (식 중, R_1 내지 R_8 및 Z_2 는 각각 독립적으로 수소 원자, 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 방향족기, 헤테로환기, 치환 아미노기, 치환 보릴기, 알콕시기 또는 아릴옥시기를 나타내고, X, Y 및 Z_1 은 각각 독립적으로 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 방향족기, 헤테로환기, 치환 아미노기, 알콕시기 또는 아릴옥시기를 나타내고, Z_1 과 Z_2 의 치환기는 서로 결합하여 축합환을 형성할 수도 있고, n은 1 내지 3의 정수를 나타내고, n이 2 이상인 경우, Z_1 은 상이할 수 있다. 단, n이 1, X, Y 및 R_2 가 메틸기이고, R_8 이 수소 원자 또는 치환 보릴기인 경우, 및 n이 3이고 Z_1 이 메틸기인 경우를 포함하지 않는다.)

<219> 하기 화학식 (F)로 표시되는 화합물.



<220>

<221> [식 중, Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 하기 화학식 (G)로 표시되는 리간드를 나타내고, L은 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로환기, $-OR^1$ (R^1 은 수소 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로환기이다.) 또는 $-O-Ga-Q^3(Q^4)$ (Q^3 및 Q^4 는 Q^1 및 Q^2 와 동일)로 표시되는 리간드를 나타낸다.]



<222>

<223> [식 중, 환 A^1 및 A^2 는 치환기를 가질 수 있는 서로 축합된 6원 아릴환 구조이다.]

<224> 이 금속 착체는, n형 반도체로서의 성질이 강하고, 전자 주입 능력이 크다. 또한, 착체 형성시의 생성 에너지도 낮기 때문에, 형성된 금속 착체의 금속과 리간드와의 결합성도 강고해져, 발광 재료로서의 형광 양자 효율도 커지고 있다.

<225> 화학식 (G)의 리간드를 형성하는 환 A^1 및 A^2 의 치환기의 구체적인 예를 들면, 염소, 브롬, 요오드, 불소의 할로젠 원자; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 스테아릴기, 트라이클로로메틸기 등의 치환 또는 비치환된 알킬기; 페닐기, 나프틸기, 3-메틸페닐기, 3-메톡시페닐기, 3-플루오로페닐기, 3-트라이클로로메틸페닐기, 3-트라이플루오로메틸페닐기, 3-나이트로페닐기 등의 치환 또는 비치환된 아릴기; 메톡시기, n-뷰톡시기, tert-뷰톡시기, 트라이클로로메톡시기, 트라이플루오로메톡시기, 펜타플루오로프로폭시기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로폭시기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로폭시기, 6-(퍼플루오로에틸)헥실옥시기 등의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 페녹시기, p-나이트로페녹시기, p-t-뷰틸페녹시기, 3-플루오로페녹시기, 펜타플루오로페닐기, 3-트라이플루오로메틸페녹시기 등의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 메틸싸이오기, 에틸싸이오기, t-뷰틸싸이오기, 헥실싸이오기, 옥틸싸이오기, 트라이플루오로메틸싸이오기 등의 치환 또는 비치환된 알킬싸이오기; 페닐싸이오기, p-나이트로페닐싸이오기, p-t-뷰틸페닐싸이오기, 3-플루오로페닐싸이오기, 펜타플루오로페닐싸이오기, 3-트라이플루오로메틸페닐싸이오기 등의 치환 또는 비치환된 아릴싸이오기; 사이아노기, 나이트로기, 아미노기, 메틸아미노기, 다이메틸아미노기, 에틸아미노기, 다이에틸아미노기, 다이프로필아미노기, 다이뷰틸아미노기, 다이페닐아미노기 등의 모노 또는 다이치환 아미노기; 비스(아세톡시메틸)아미노기, 비스(아세톡시에틸)아미노기, 비스(아세톡시프로필)아미노기, 비스(아세톡시뷰틸)아미노기 등의 아실아미노기; 하이드록실기; 실록시기; 아실기; 메틸카바모일기, 다이메틸카바모일기, 에틸카바모일기, 다이에틸카바모일기, 프로필카바모일기, 뷰틸카바모일기, 페닐카바모일기 등의 카바모일기; 카복실산기, 설폰산기, 이미르기, 사이클로펜테인기, 사이클로헥실기 등의 사이클로알킬기; 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 안트라닐기, 페난트릴기, 플루오렌일기, 피렌일기 등의 아릴기; 피리딘일기, 피라진일기, 피리미딘일기, 피리다진일기, 트리아진일기, 인돌린일기, 퀴놀린일기, 아크리딘일기, 피롤리딘일기, 다이옥산일기, 피페리딘일기, 모폴리딘일기, 피페라진일기, 트리아틴일기, 카바졸릴기, 퓨란일기, 싸이오페닐기, 옥사졸릴기, 옥사다리아졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 싸이아졸릴기, 싸이아다리아졸릴기, 벤조싸이아졸릴기, 트리아졸릴기, 이미다졸릴기, 벤조이미다졸릴기, 퓨란일기 등의 헤테로환기 등이 있다. 또한, 이상의 치환기끼리 결합하여 추가로 6원 아릴환 또는 헤테로환을 형성할 수도 있다.

<226> 본 발명의 유기 EL 소자의 바람직한 형태에는, 전자를 수송하는 영역 또는 음극과 유기층의 계면 영역에 환원성 도펀트를 함유하는 소자가 있다. 여기서, 환원성 도펀트란 전자 수송성 화합물을 환원할 수 있는 물질로 정의된다. 따라서, 일정한 환원성을 갖는 것이면, 다양한 것을 사용할 수 있으며, 예컨대 알칼리 금속, 알칼리 토 금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로젠화물, 알칼리 토금속의 산화물, 알칼리 토금속의 할로젠화물, 희토류 금속의 산화물 또는 희토류 금속의 할로젠화물, 알칼리 금속의 유기 착체, 알칼리 토금속의 유기 착체 및 희토류 금속의 유기 착체로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 물질을 적합하게 사용할 수 있다.

<227> 또한, 보다 구체적으로, 바람직한 환원성 도펀트로서는 Na(일함수: 2.36eV), K(일함수: 2.28eV), Rb(일함수: 2.16eV) 및 Cs(일함수: 1.95eV)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속이나, Ca(일함수: 2.9eV), Sr(일함수: 2.0 내지 2.5eV) 및 Ba(일함수: 2.52eV)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 토금속을 들 수 있고, 일함수가 2.9eV 이하인 것이 특히 바람직하다. 이들 중, 더욱 바람직한 환원성 도펀트는, K, Rb 및 Cs로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속이며, 더욱 바람직하게는 Rb 또는 Cs이며, 가장 바람직하게는 Cs이다. 이들 알칼리 금속은 특히 환원 능력이 높고, 전자 주입 영역으로의 비교적 소량의 첨가에 의해, 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 달성된다. 또한, 일함수가 2.9eV 이하인 환원성 도펀트로서, 이들 2종 이상의 알칼리 금속의 조합도 바람직하고, 특히 Cs를 포함한 조합,

예컨대 Cs와 Na, Cs와 K, Cs와 Rb 또는 Cs와 Na와 K의 조합인 것이 바람직하다. Cs를 조합시켜 포함함으로써, 환원 능력을 효율적으로 발휘시킬 수 있고, 전자 주입 영역으로의 첨가에 의해, 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 달성된다.

<228> 본 발명에 있어서는, 음극과 유기층 사이에 절연체나 반도체로 구성되는 전자 주입층을 추가로 설치할 수 있다. 이 때, 전류의 누출을 효과적으로 방지하여, 전자 주입성을 향상시킬 수 있다. 이러한 절연체로서는 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로젠화물 및 알칼리 토금속의 할로젠화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 전자 주입층이 이들 알칼리 금속 칼코게나이드 등으로 구성되어 있으면, 전자 주입성을 더욱 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다. 구체적으로는, 바람직한 알칼리 금속 칼코게나이드로서는, 예컨대 Li_2O , K_2O , Na_2S , Na_2Se 및 Na_2O 를 들 수 있으며, 바람직한 알칼리 토금속 칼코게나이드로서는, 예컨대 CaO , BaO , SrO , BeO , BaS 및 CaSe 를 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 금속의 할로젠화물로서는, 예컨대 LiF , NaF , KF , LiCl , KCl 및 NaCl 등을 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 토금속의 할로젠화물로서는, 예컨대 CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 , MgF_2 및 BeF_2 등의 불화물이나, 불화물 이외의 할로젠화물을 들 수 있다.

<229> 또한, 전자 수송층을 구성하는 반도체로서는, Ba, Ca, Sr, Yb, Al, Ga, In, Li, Na, Cd, Mg, Si, Ta, Sb 및 Zn 중 하나 이상의 원소를 포함하는 산화물, 질화물 또는 산질화물 등의 1종 단독 또는 2종 이상의 조합을 들 수 있다. 또한, 전자 수송층을 구성하는 무기 화합물은 미세결정 또는 비정질의 절연성 박막인 것이 바람직하다. 전자 수송층이 이들 절연성 박막으로 구성되어 있으면, 보다 균질한 박막을 형성할 수 있기 때문에 다크 스팟 등의 화소 결함을 감소시킬 수 있다. 한편, 이러한 무기 화합물로서는 상술한 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로젠화물 및 알칼리 토금속의 할로젠화물 등을 들 수 있다.

<230> (7) 음극

<231> 음극으로서, 전자 주입·수송층 또는 발광층에 전자를 주입하기 위해, 일함수가 작은(4eV 이하) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로서는 나트륨, 나트륨·칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘·은 합금, 알루미늄/산화알루미늄, 알루미늄·리튬 합금, 인듐, 희토류 금속 등을 들 수 있다.

<232> 이 음극은 이들의 전극 물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다.

<233> 여기서, 발광층으로부터의 발광을 음극으로부터 추출하는 경우, 음극의 발광에 대한 투과율은 10%보다 큰 것이 바람직하다.

<234> 또한, 음극으로서의 시트 저항은 수백 $\Omega/\square$ 이하가 바람직하며, 막 두께는 통상 10nm 내지 1 μm , 바람직하게는 50 내지 200nm이다.

<235> (8) 절연층

<236> 유기 EL 소자는 초박막에 전계를 인가하기 때문에, 누출이나 쇼트에 의한 화소 결함이 생기기 쉽다. 이를 방지하기 위해서, 한 쌍의 전극 사이에 절연성 박막층을 삽입하는 것이 바람직하다.

<237> 절연층에 사용되는 재료로서는, 예컨대 산화알루미늄, 불화리튬, 산화리튬, 불화세슘, 산화세슘, 산화마그네슘, 불화마그네슘, 산화칼슘, 불화칼슘, 질화알루미늄, 산화타이타늄, 산화규소, 산화게르마늄, 질화규소, 질화붕소, 산화몰리브덴, 산화루테튬, 산화바나듐 등을 들 수 있으며, 이들의 혼합물이나 적층물을 사용할 수도 있다.

<238> (9) 유기 EL 소자의 제조방법

<239> 이상 예시한 재료 및 형성 방법에 의해 양극, 발광층, 필요에 따라 정공 주입·수송층, 및 필요에 따라 전자 주입·수송층을 형성하고, 추가로 음극을 형성함으로써 유기 EL 소자를 제작할 수 있다. 또한 음극으로부터 양극으로, 상기와 반대의 순서로 유기 EL 소자를 제작할 수도 있다.

<240> 이하, 투광성 기판 상에 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극이 순차적으로 설치된 구성의 유기 EL 소자의 제작예를 기재한다.

<241> 우선, 적당한 투광성 기판 상에 양극 재료로 이루어진 박막을 1 μm 이하, 바람직하게는 10 내지 200nm의 범위의 막 두께가 되도록 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 형성하여 양극을 제작한다. 다음으로, 이 양극 상에 정

공 주입층을 설치한다. 정공 주입층의 형성은, 상술한 바와 같이 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 방법에 의해 할 수 있지만, 균질한 막이 얻어지기 쉽고, 또한 핀홀이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공 증착법에 의해 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 사용하는 화합물(정공 주입층의 재료), 목적으로 하는 정공 주입층의 결정 구조나 재결합 구조 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착원 온도 50 내지 450℃, 진공도 10^{-7} 내지 10^{-3} Torr, 증착 속도 0.01 내지 50nm/초, 기판 온도 -50 내지 300℃, 막 두께 5nm 내지 5 μ m의 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

<242> 다음으로, 정공 주입층 상에 발광층을 설치하는 발광층의 형성도, 원하는 유기 발광 재료를 이용하여 진공 증착법, 스퍼터링, 스핀 코팅법, 캐스팅법 등의 방법에 의해 유기 발광 재료를 박막화함으로써 형성할 수 있지만, 균질한 막이 얻어지기 쉽고, 또한 핀홀이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공 증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층과 같은 조건 범위 중에서 선택할 수 있다.

<243> 다음으로, 이 발광층 상에 전자 주입층을 설치한다. 정공 주입층, 발광층과 동일하게 균질한 막을 얻을 필요가 있기 때문에 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 증착 조건은 정공 주입층, 발광층과 같은 조건 범위로부터 선택할 수 있다.

<244> 본 발명의 방향족 아민 유도체는, 발광 대역이나 정공 수송 대역의 어느 한 층에 함유시키는가에 따라 다르지만, 진공 증착법을 이용하는 경우는 다른 재료와의 공증착을 할 수 있다. 또한, 스핀 코팅법을 이용하는 경우는, 다른 재료와 혼합함으로써 함유시킬 수 있다.

<245> 마지막으로 음극을 적층하여 유기 EL 소자를 얻을 수 있다.

<246> 음극은 금속으로 구성되는 것으로, 증착법, 스퍼터링을 이용할 수 있다. 그러나, 베이스 유기물층을 제막시의 손상으로부터 지키기 위해서는 진공 증착법이 바람직하다.

<247> 이 유기 EL 소자의 제작은 1회의 진공 흡인으로 일괄적으로 양극에서 음극까지 제작하는 것이 바람직하다.

<248> 본 발명의 유기 EL 소자의 각 층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않는다. 종래 공지된 진공 증착법, 스핀 코팅법 등에 의한 형성 방법을 이용할 수 있다. 본 발명의 유기 EL 소자에 이용하는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유하는 유기 박막층은, 진공 증착법, 분자선 증착법(MBE법) 또는 용매에 녹인 용액의 디핑법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법 등의 도포법에 의한 공지된 방법으로 형성할 수 있다.

<249> 본 발명의 유기 EL 소자의 각 유기층의 막 두께는 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로 막 두께가 지나치게 얇으면 핀홀 등의 결함이 생기기 쉽고, 반대로 지나치게 두꺼우면 높은 인가 전압이 필요해져 효율이 나빠지기 때문에, 통상은 수 nm에서 1 μ m의 범위가 바람직하다.

<250> 한편, 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가하는 경우, 양극을 +, 음극을 -의 극성으로 하여, 5 내지 40V의 전압을 인가하면 발광이 관측될 수 있다. 또한, 역의 극성으로 전압을 인가하더라도 전류는 흐르지 않고, 발광은 전혀 생기지 않는다. 더욱이 교류 전압을 인가한 경우에는 양극이 +, 음극이 -의 극성이 되었을 때만 균일한 발광이 관측된다. 인가하는 교류의 파형은 임의일 수 있다.

<251> 본 발명의 유기 EL 소자의 각 층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않는다. 종래 공지된 진공 증착법, 스핀 코팅법 등에 의한 형성 방법을 이용할 수 있다. 본 발명의 유기 EL 소자에 이용하는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유하는 유기 박막층은, 진공 증착법, 분자선 증착법(MBE법) 또는 용매에 녹인 용액의 디핑법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법 등의 도포법에 의한 공지된 방법으로 형성할 수 있다.

<252> 본 발명의 유기 EL 소자의 각 유기층의 막 두께는 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로 막 두께가 지나치게 얇으면 핀홀 등의 결함이 생기기 쉽고, 반대로 지나치게 두꺼우면 높은 인가 전압이 필요해져 효율이 나빠지기 때문에, 통상은 수 nm에서 1 μ m의 범위가 바람직하다.

<253> 한편, 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가하는 경우, 양극을 +, 음극을 -의 극성으로 하여, 5 내지 40V의 전압을 인가하면 발광이 관측될 수 있다. 또한, 역의 극성으로 전압을 인가하더라도 전류는 흐르지 않고, 발광은 전혀 생기지 않는다. 더욱이 교류 전압을 인가한 경우에는 양극이 +, 음극이 -의 극성이 되었을 때만 균일한 발광이 관측된다. 인가하는 교류의 파형은 임의일 수 있다.

<254> 본 발명의 방향족 아민 화합물은, 방향족 아미노기를 갖기 때문에 유기 용제에 대하여 용해성이 높다. 이 때문에, 습식 제조법에 의한 유기 EL 소자의 제작에 적합하게 사용되고, 본 발명의 화합물 중에서 분자량이 높고,

진공 증착법에 의한 박막 형성이 곤란한 경우에도, 디핑법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법 등의 도포법에 의해 용이하게 박막을 형성할 수 있다.

<255> 본 발명의 발광성 도막 형성용 재료는, 상기 방향족 아민 화합물을 포함하는 유기 용제 용액으로 이루어지는 것이다. 한편, 발광성 도막 형성용 재료란, 예컨대 유기 EL 소자에 있어서, 발광에 관여하는 유기 화합물층, 구체적으로는 발광층, 정공 주입(수송)층, 전자 주입(수송)층 등을, 도막을 형성하여 제작하는 재료인 것이다.

<256> 본 발명의 방향족 아민 화합물의 용해에 사용되는 유기 용매로서는, 비할로젠계 용매와 할로젠계 용매를 들 수 있다.

<257> 비할로젠계 용매로서는, 다이부틸에터, 테트라하이드로퓨란, 다이옥세인, 아니솔 등의 에터계 용매, 메탄올이나 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 사이클로헥산올, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 에틸렌글라이콜 등의 알코올계 용매, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 등의 방향족계 용매, 헥세인, 옥테인, 데케인 등의 탄화수소계 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산아밀 등의 에스터계 용매 등을 들 수 있다. 이들 비할로젠계 용매 중에서도 방향족계 용매가 바람직하다.

<258> 할로젠계 용매로서는 다이클로로메테인, 다이클로로에테인, 클로로폼, 4염화탄소, 테트라클로로에테인, 트라이클로로에테인, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 클로로톨루엔 등을 들 수 있다.

<259> 또한, 이들 용매는 단독으로 사용하거나 복수 혼합하여 사용할 수 있다. 한편, 사용가능한 용매는 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 사용가능한 용매는 상기에 한정되는 것은 아니다.

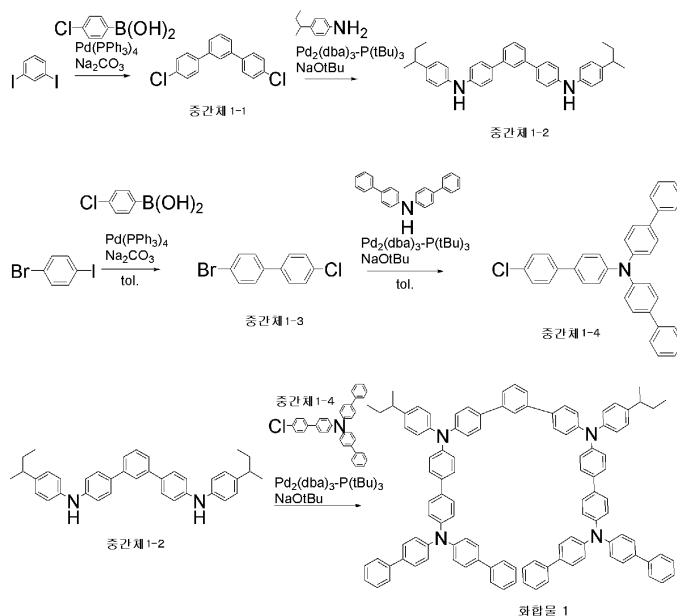
<260> 또한, 본 발명의 발광성 도막 형성용 재료의 용액에는, 소망에 따라 도펀트를 미리 용해시켜 놓더라도 좋다. 이 도펀트로서는 상기 화학식 I이나 II로 표시되는 아민 화합물을 이용할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 다른 각종 첨가제를 용해하여 두더라도 좋다.

실시예

<261> 다음으로, 본 발명을 실시예에 따라 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의해 하등 한정되는 것은 아니다.

<262> 합성예 1(화합물 1의 합성)

<263> 화합물 1의 합성 경로를 이하에 나타낸다.



<264>

<265> (1-1) 중간체 1-1의 합성

<266> 아르곤 분위기하, 톨루엔(90mL)에 1,3-다이아이오도벤젠(5.0g, 15mmol), 4-클로로페닐보론산(5.7g, 36mmol), 테트라키스(트라이페닐포스피노)팔라듐(0.87g, 0.75mmol), 2mol/L의 탄산나트륨 수용액(45mL, 90mmol)을 가하여 80℃에서 7시간 교반했다. 유기층을 분리하여, 포화 식염수로 세정한 후, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다.

회전식 증발기로 유기층을 농축한 후, 수득된 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌/헥세인=1/3)로 정제하고, 백색 분말(2.7g, 수율 60%)을 수득했다.

<267>

(1-2) 중간체 1-2의 합성

<268>

아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(10mL)에 중간체 1-1(1.0g, 3.3mmol), 4-s-부틸아닐린(1.2g, 8.3mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(60mg, 66 μ mol), 나트륨 t-부톡시드(0.95g, 9.9mmol), 트라이 t-부틸포스핀(20mg, 0.1mmol)을 가하여 80℃에서 8시간 교반했다. 반응액을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌)로 정제하고, 옅은 백색 고체(1.3g, 수율 76%)를 수득했다.

<269>

(1-3) 중간체 1-3의 합성

<270>

아르곤 분위기하, 4-클로로벤젠보론산(4.5g, 29mmol), 4-브로모아이오도벤젠(7.3g, 26mmol), 테트라키스(트라이페닐포스페노)팔라듐(0.6g, 0.52mmol)을 톨루엔(80mL)에 녹여, 2mol/L의 탄산나트륨 수용액(40mL, 80mmol)을 가하여 80℃에서 8시간 교반했다. 유기층을 분리하여, 포화 식염수로 세정한 후, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 회전식 증발기로 유기층을 농축한 후, 수득된 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌/헥세인=1/4)로 정제하고, 백색 분말(3.1g, 수율 44%)을 수득했다.

<271>

(1-4) 중간체 1-4의 합성

<272>

아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(20mL)에 중간체 1-3(3.0g, 11mmol), N,N-비스(4-마이페닐릴)아민(3.2g, 10mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(180mg, 0.2mmol), 나트륨 t-부톡시드(1.4g, 15mmol), 트라이 t-부틸포스핀(65mg, 0.32mmol)을 가하여 40℃에서 8시간 교반했다. 반응액에 헥세인을 가하여 고체를 석출시켜, 메탄올로 세정했다. 옅은 백색 고체(4.8g, 수율 94%)를 수득했다.

<273>

(1-5) 화합물 1의 합성

<274>

아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(20mL)에 중간체 1-2(0.57g, 1mmol), 중간체 1-4(1.2g, 2.4mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(73mg, 80 μ mol), 나트륨 t-부톡시드(0.29g, 3mmol), 트라이 t-부틸포스핀(26mg, 0.13mmol)을 가하여 80℃에서 8시간 교반했다. 반응액을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌)에 이어서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌/헥세인=1/3)로 정제하고, 황색 고체(0.5g, 수율 34%)를 수득했다.

<275>

FD-MS: 계산치 $C_{110}H_{90}N_4=1466$, 실측치 $1466(M^+, 100)$

<276>

이온화 포텐셜: 5.22eV

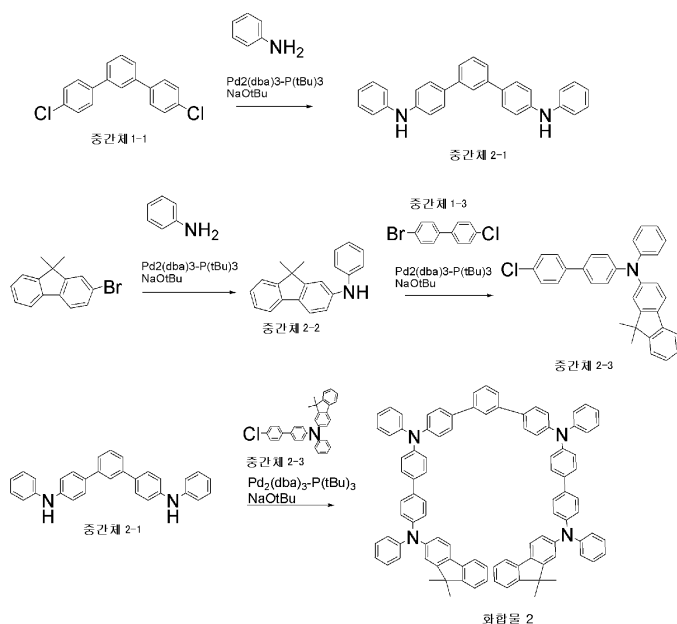
<277>

용해성(톨루엔): 5wt% 이상 가용

<278>

합성예 2(화합물 2의 합성)

<279> 화합물 2의 합성 경로를 이하에 나타낸다.



<280>

<281> (2-1) 중간체 2-1의 합성

<282> 아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(10mL)에 중간체 1-1(1.0g, 3.3mmol), 아닐린(0.78g, 8.3mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(60mg, 66 μmol), 나트륨 t-부톡시드(0.95g, 9.9mmol), 트라이 t-부틸포스핀(20mg, 0.1mmol)을 가하여 80℃에서 8시간 교반했다. 반응액을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌)로 정제하고, 옅은 백색 고체(1.1g, 수율 81%)를 수득했다.

<283> (2-2) 중간체 2-2의 합성

<284> 아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(10mL)에 9,9-다이메틸-2-브로모플루오렌(1.8g, 6.6mmol), 아닐린(1.56g, 16mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(0.12g, 0.13mmol), 나트륨 t-부톡시드(1.9g, 20mmol), 트라이 t-부틸포스핀(40mg, 0.2mmol)을 가하여 80℃에서 8시간 교반했다. 반응액을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌)로 정제하고, 옅은 백색 고체(1.5g, 수율 81%)를 수득했다.

<285> (2-3) 중간체 2-3의 합성

<286> 아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(20mL)에 중간체 1-3(3.0g, 11mmol), 중간체 2-2(0.93g, 10mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(180 mg, 0.2mmol), 나트륨 t-부톡시드(1.4g, 15mmol), 트라이 t-부틸포스핀(65mg, 0.32mmol)을 가하여 실온에서 8시간 교반했다. 반응액에 헥세인을 가하여 고체를 석출시켜, 메탄올로 세정하고, 중간체 2-3(3.5g, 수율 75%)을 수득했다.

<287> (2-4) 화합물 2의 합성

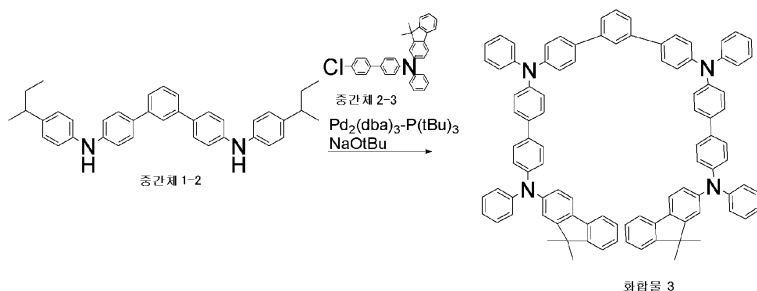
<288> 아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(20mL)에 중간체 2-1(0.41g, 1mmol), 중간체 2-3(1.1g, 2.4mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(73mg, 80 μmol), 나트륨 t-부톡시드(0.29g, 3mmol), 트라이 t-부틸포스핀(26mg, 0.13mmol)을 가하여 80℃에서 8시간 교반했다. 반응액을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌)에 이어서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌/헥세인=1/3)로 정제하고, 황색 고체(0.6g, 수율 47%)를 수득했다.

<289> FD-MS: 계산치 $C_{96}H_{74}N_4=1282$, 실측치 $1282(M^+, 100)$

<290> 용해성(톨루엔): 1wt% 이상 가용

<291> 합성에 3(화합물 3의 합성)

<292> 화합물 3의 합성 경로를 이하에 나타낸다.



<293>

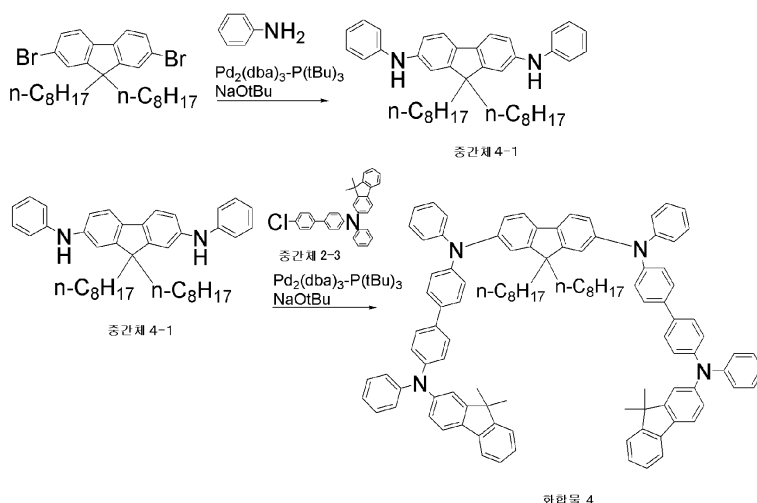
<294> 아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(20mL)에 중간체 1-2(0.53g, 1mmol), 중간체 2-3(1.1g, 2.4mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(73mg, 80 μ mol), 나트륨 t-부톡시드(0.29g, 3mmol), 트라이 t-부틸포스핀(26mg, 0.13mmol)을 가하여 80℃에서 8시간 교반했다. 반응액을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌)에 이어서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌/헥세인=1/3)로 정제하고, 황색 고체(0.25g, 수율 18%)를 수득했다.

<295> FD-MS: 계산치 $C_{104}H_{90}N_4=1394$, 실측치 1394(M^+ , 100)

<296> 용해성(톨루엔): 1wt% 이상 가용

<297> 합성에 4(화합물 4의 합성)

<298> 화합물 4의 합성 경로를 이하에 나타낸다.



<299>

<300> (4-1) 중간체 4-1의 합성

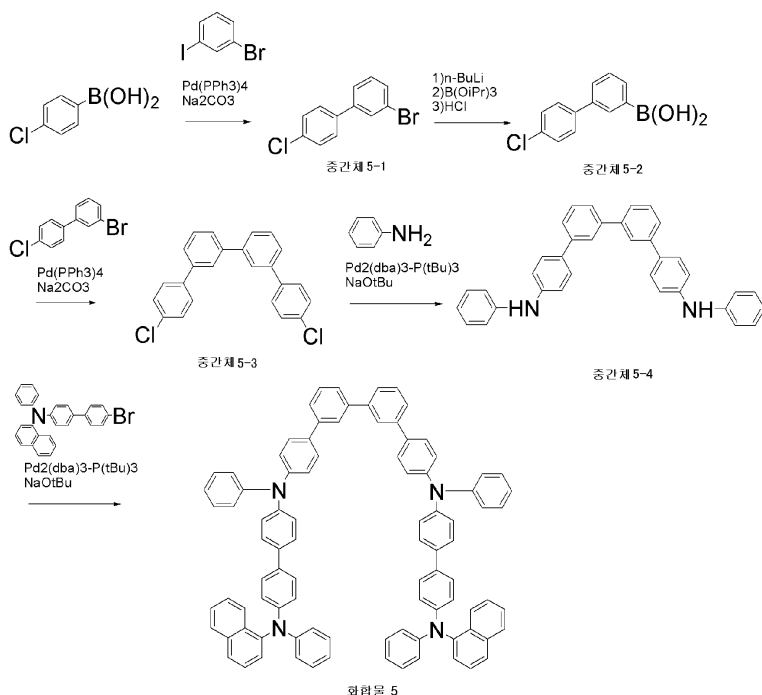
<301> 아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(10mL)에 9,9-다이옥틸-2,7-다이브로모플루오렌(1.1g, 3.3mmol), 아닐린(0.78g, 8.3mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(60mg, 66 μ mol), 나트륨 t-부톡시드(0.95g, 9.9mmol), 트라이 t-부틸포스핀(20 mg, 0.1mmol)을 가하여 80℃에서 8시간 교반했다. 반응액을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌)로 정제하고, 백색 고체(0.97g, 수율 85%)를 수득했다.

<302> (4-2) 화합물 4의 합성

<303> 아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(20mL)에 중간체 4-1(0.58g, 1mmol), 중간체 2-3(1.1g, 2.4mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(73mg, 80 μ mol), 나트륨 t-부톡시드(0.29g, 3mmol), 트라이 t-부틸포스핀(26mg, 0.13mmol)을 가하여 80℃에서 8시간 교반했다. 반응액을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌)에 이어서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌/헥세인=1/3)로 정제하고, 황색 고체(0.5g, 수율 35%)를 수득했다.

<304> FD-MS: 계산치 $C_{107}H_{102}N_4=1442$, 실측치 1442(M^+ , 100)

- <305> 용해성(톨루엔): 1wt% 이상 가용
- <306> 합성예 5(화합물 5의 합성)
- <307> 화합물 5의 합성 경로를 이하에 나타낸다.



<308>

<309> (5-1) 중간체 5-1의 합성

<310> 아르곤 분위기하, 톨루엔(90mL)에 3-브로모-1-아이오도벤젠(10g, 36mmol), 4-클로로페닐보론산(5.7g, 36mmol), 테트라키스(트라이페닐포스피노)팔라듐(0.87g, 0.75mmol), 2mol/L의 탄산나트륨 수용액(45mL, 90mmol)을 가하여 80℃에서 7시간 교반했다. 유기층을 분리하여, 포화 식염수로 세정한 후, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 회전식 증발기로 유기층을 농축한 후, 수득된 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌/헥세인=1/3)로 정제하고, 백색 분말(7.2g, 수율 75%)을 수득했다.

<311> (5-2) 중간체 5-2의 합성

<312> 아르곤 분위기하, 중간체 5-1(3g, 11mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란(20mL)과 무수 톨루엔(20mL)의 혼합액에 녹이고, -20℃로 냉각후, n-부틸리튬 1.6M 헥세인 용액(8.1mL, 13mmol)을 천천히 가하여 1시간 교반했다. -60℃로 냉각하고, 붕산트라이아이소프로필에스터(4.1g, 22mmol)의 무수 테트라하이드로퓨란 용액(10mL)을 반응액에 가하여 2시간 교반하고, 그 후, 실온까지 승온시켜 5시간 교반했다. 1N 염산(30mL)을 가하여 30분 교반하고, 유기층을 분리했다. 증발기로 감압 농축하여, 수득된 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(헥세인/아세트산에틸=1/1)로 정제하고, 중간체 5-2(1.6g, 수율 64%)를 수득했다.

<313> (5-3) 중간체 5-3의 합성

<314> 아르곤 분위기하, 톨루엔(40mL)에 중간체 5-1(1.7g, 6.5mmol), 중간체 5-2(1.5g, 6.5mmol), 테트라키스(트라이페닐포스피노)팔라듐(0.22g, 0.2mmol), 2mol/L의 탄산나트륨 수용액(10mL, 20mmol)을 가하여 80℃에서 7시간 교반했다. 유기층을 분리하여, 포화 식염수로 세정한 후, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 회전식 증발기로 유기층을 농축한 후, 수득된 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌/헥세인=1/3)로 정제하고, 중간체 5-3(1.8g, 수율 74%)을 수득했다.

<315> (5-4) 중간체 5-4의 합성

<316> 아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(10mL)에 중간체 5-3(1.2g, 3.3mmol), 아닐린(0.78g, 8.3mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(60mg, 66μmol), 나트륨 t-부톡시드(0.95g, 9.9mmol), 트라이 t-부틸포스핀(20mg, 0.1mmol)을 가하여 80℃에서 8시간 교반했다. 반응액을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌)로 정제하고, 중간체 5-4(1.3g, 수율 80%)를 수득했다.

<317> (5-5) 화합물 5의 합성

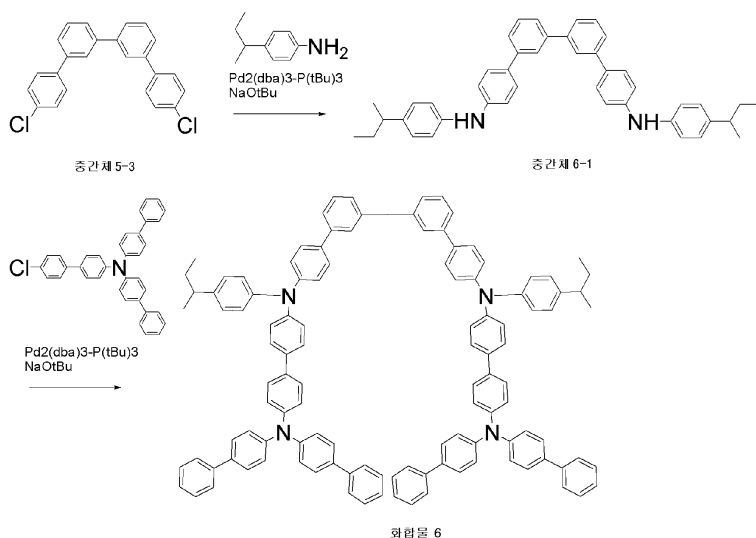
<318> 아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(20mL)에 중간체 5-4(0.49g, 1mmol), N-(4'-브로모바이페닐-4-일)-N-(1-나프틸)-N-페닐아민(1.1g, 2.4mmol), 트리스(다이벤질리텐아세톤)다이팔라듐(73mg, 80 μmol), 나트륨 t-부톡시드(0.29g, 3mmol), 트라이 t-부틸포스핀(26mg, 0.13mmol)을 가하여 80℃에서 8시간 교반했다. 반응액을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌)에 이어서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌/헥세인=1/3)로 정제하고, 황색 고체(0.58g, 수율 47%)를 수득했다.

<319> FD-MS: 계산치 $C_{92}H_{68}N_4=1226$, 실측치 $1226(M^+, 100)$

<320> 용해성(톨루엔): 1wt% 이상 가용

<321> 합성예 6(화합물 6의 합성)

<322> 화합물 6의 합성 경로를 이하에 나타낸다.



<323>

<324> (6-1) 중간체 6-1의 합성

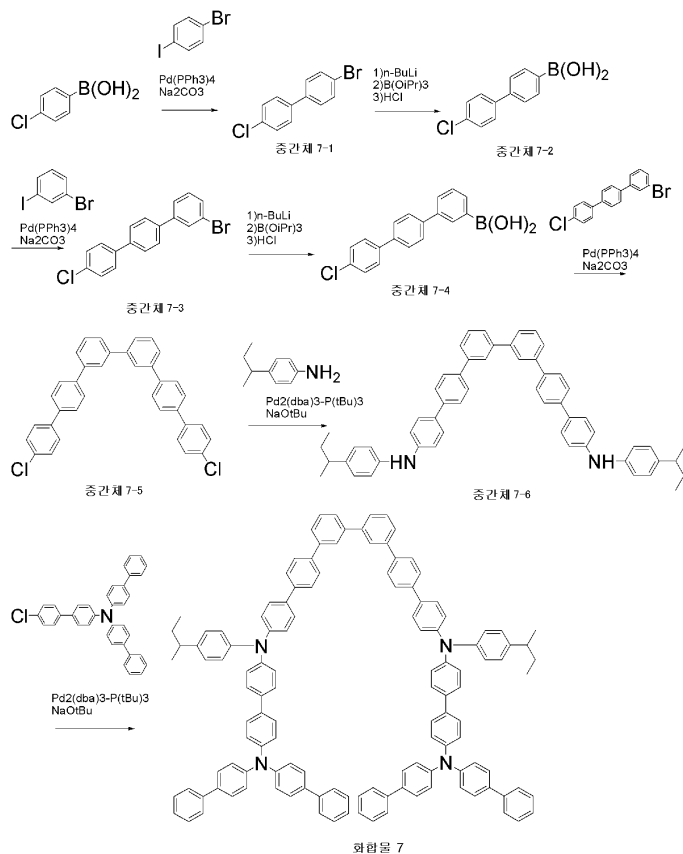
<325> 아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(10mL)에 중간체 5-3(1.2g, 3.3mmol), 4-s-부틸아닐린(1.2g, 8.3mmol), 트리스(다이벤질리텐아세톤)다이팔라듐(60mg, 66 μmol), 나트륨 t-부톡시드(0.95g, 9.9mmol), 트라이 t-부틸포스핀(20mg, 0.1mmol)을 가하여 80℃에서 8시간 교반했다. 반응액을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌)로 정제하고, 옅은 백색 고체(1.5g, 수율 76%)를 수득했다.

<326> (6-2) 화합물 6의 합성

<327> 아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(20mL)에 중간체 6-1(0.6g, 1mmol), 중간체 1-4(1.2g, 2.4mmol), 트리스(다이벤질리텐아세톤)다이팔라듐(73mg, 80 μmol), 나트륨 t-부톡시드(0.29g, 3mmol), 트라이 t-부틸포스핀(26mg, 0.13mmol)을 가하여 80℃에서 8시간 교반했다. 반응액을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌)에 이어서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌/헥세인=1/3)로 정제하고, 황색 고체(0.45g, 수율 29%)를 수득했다.

<328> 합성예 7(화합물 7의 합성)

<329> 화합물 7의 합성 경로를 이하에 나타낸다.



<330>

<331> (7-1) 중간체 7-1의 합성

<332> 아르곤 분위기하, 톨루엔(90mL)에 4-브로모-1-아이오도벤젠(10g, 36mmol), 4-클로로페닐보론산(5.7g, 36mmol), 테트라키스(트라이페닐포스피노)팔라듐(0.87g, 0.75mmol), 2mol/L의 탄산나트륨 수용액(45mL, 90mmol)을 가하여 80℃에서 7시간 교반했다. 유기층을 분리하여, 포화 식염수로 세정한 후, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 회전식 증발기로 유기층을 농축한 후, 수득된 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌/헥세인=1/3)로 정제하고, 백색 분말(7.7g, 수율 81%)을 수득했다.

<333> (7-2) 중간체 7-2의 합성

<334> 아르곤 분위기하, 중간체 7-1(3g, 11mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란(20mL)과 무수 톨루엔(20mL)의 혼합액에 녹이고, -20℃로 냉각후, n-부틸리튬 1.6M 헥세인 용액(8.1mL, 13mmol)을 천천히 가하여 1시간 교반했다. -60℃로 냉각하고, 붕산트라이아이소프로필에스터(4.1g, 22mmol)의 무수 테트라하이드로퓨란 용액(10mL)을 반응액에 가하여 2시간 교반하고, 그 후, 실온까지 승온시켜 5시간 교반했다. 1N 염산(30mL)을 가하여 30분 교반하여, 유기층을 분리했다. 증발기로 감압 농축하여, 수득된 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(헥세인/아세트산에틸=1/1)로 정제하고, 중간체 7-2(1.8g, 수율 70%)를 수득했다.

<335> (7-3) 중간체 7-3의 합성

<336> 아르곤 분위기하, 톨루엔(20mL)에 3-브로모-1-아이오도벤젠(1.4g, 5mmol), 중간체 7-2(1.2g, 5mmol), 테트라키스(트라이페닐포스피노)팔라듐(0.17g, 0.15mmol), 2mol/L의 탄산나트륨 수용액(7.55mL, 15mmol)을 가하여 80℃에서 7시간 교반했다. 유기층을 분리하여, 포화 식염수로 세정한 후, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 회전식 증발기로 유기층을 농축한 후, 수득된 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌/헥세인=1/3)로 정제하고, 백색 분말(1.2g, 수율 70%)을 수득했다.

<337> (7-4) 중간체 7-4의 합성

<338> 아르곤 분위기하, 중간체 7-3(1.2g, 3.5mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란(10mL)과 무수 톨루엔(10mL)의 혼합액에 녹이고, -20℃로 냉각후, n-부틸리튬 1.6M 헥세인 용액(2.6mL, 4.2mmol)을 천천히 가하여 1시간 교반했다. -60℃로 냉각하고, 붕산트라이아이소프로필에스터(1.3g, 7mmol)의 무수 테트라하이드로퓨란 용액(10mL)을 반응

액에 가하여 2시간 교반하고, 그 후, 실온까지 승온시켜 5시간 교반했다. 1N 염산(30mL)을 가하여 30분 교반하여, 유기층을 분리했다. 증발기로 감압 농축하여, 수득된 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(헥세인/아세트산에틸=1/1)로 정제하고, 중간체 7-4(0.6g, 수율 56%)를 수득했다.

<339> (7-5) 중간체 7-5의 합성

<340> 아르곤 분위기하, 톨루엔(10mL)에 중간체 7-3(0.66g, 1.9mmol), 중간체 7-4(0.6g, 1.9mmol), 테트라키스(트라이페닐포스피노)팔라듐(0.07g, 0.06mmol), 2mol/L의 탄산나트륨 수용액(2.9mL, 5.7mmol)을 가하여 80℃에서 7시간 교반했다. 유기층을 분리하여, 포화 식염수로 세정한 후, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 회전식 증발기로 유기층을 농축한 후, 수득된 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌/헥세인=1/3)로 정제하고, 백색 분말(0.68g, 수율 68%)을 수득했다.

<341> (7-6) 중간체 7-6의 합성

<342> 아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(10mL)에 중간체 7-5(1.7g, 3.3mmol), 4-s-부틸아닐린(1.2g, 8.3mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(60mg, 66 μmol), 나트륨 t-부톡사이드(0.95g, 9.9mmol), 트라이 t-부틸포스핀(20mg, 0.1mmol)을 가하여 80℃에서 8시간 교반했다. 반응액을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌)로 정제하고, 옅은 백색 고체(1.5g, 수율 60%)를 수득했다.

<343> (7-7) 화합물 7의 합성

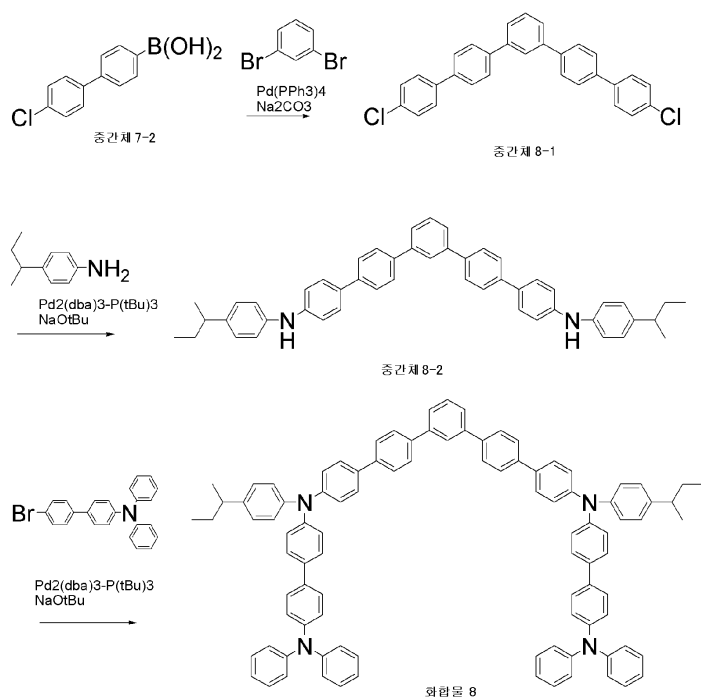
<344> 아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(20mL)에 중간체 7-6(0.75g, 1mmol), 중간체 1-4(1.2g, 2.4mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(73mg, 80 μmol), 나트륨 t-부톡사이드(0.29g, 3mmol), 트라이 t-부틸포스핀(26mg, 0.13mmol)을 가하여 80℃에서 8시간 교반했다. 반응액을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌)에 이어서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌/헥세인=1/3)로 정제하고, 황색 고체(0.54g, 수율 32%)를 수득했다.

<345> FD-MS: 계산치 $C_{128}H_{102}N_4=1694$, 실측치 $1694(M^+, 100)$

<346> 용해성(톨루엔): 1wt% 이상 가용

<347> 합성예 8(화합물 8의 합성)

<348> 화합물 8의 합성 경로를 이하에 나타낸다.



<349>

<350> (8-1) 중간체 8-1의 합성

<351> 아르곤 분위기하, 톨루엔(80mL)에 중간체 7-2(1.7g, 13mmol), 1,3-다이브로모벤젠(1.5g, 6.5mmol), 테트라키스

(트라이페닐포스피노)팔라듐(0.44g, 0.4mmol), 2mol/L의 탄산나트륨 수용액(20mL, 40mmol)을 가하여 80℃에서 7시간 교반했다. 유기층을 분리하여, 포화 식염수로 세정한 후, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 회전식 증발기로 유기층을 농축한 후, 수득된 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌/헥세인=1/3)로 정제하고, 중간체 8-1(2.6g, 수율 90%)을 수득했다.

<352> (8-2) 중간체 8-2의 합성

<353> 아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(10mL)에 중간체 8-1(1.5g, 3.3mmol), 4-s-부틸아닐린(1.2g, 8.3mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(60mg, 66 μmol), 나트륨 t-부톡시드(0.95g, 9.9mmol), 트라이 t-부틸포스핀(20mg, 0.1mmol)을 가하여 80℃에서 8시간 교반했다. 반응액을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌)로 정제하고, 옅은 백색 고체(1.8g, 수율 79%)를 수득했다.

<354> (8-3) 화합물 8의 합성

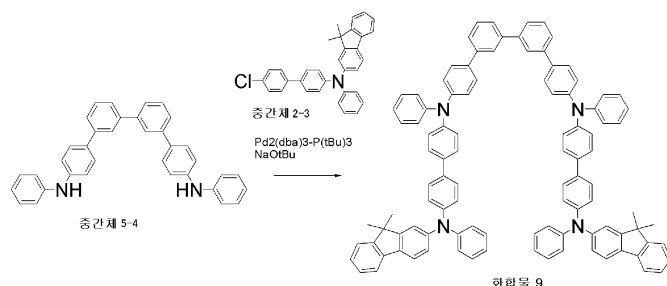
<355> 아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(20mL)에 중간체 8-2(0.67g, 1mmol), 중간체 1-4(1.2g, 2.4mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(73mg, 80 μmol), 나트륨 t-부톡시드(0.29g, 3mmol), 트라이 t-부틸포스핀(26mg, 0.13mmol)을 가하여 80℃에서 8시간 교반했다. 반응액을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌)에 이어서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌/헥세인=1/3)으로 정제하고, 황색 고체(0.50g, 수율 38%)를 수득했다.

<356> FD-MS: 계산치 $C_{98}H_{82}N_4=1314$, 실측치 $1314(M^+, 100)$

<357> 용해성(톨루엔): 1wt% 이상 가용

<358> 합성예 9(화합물 9의 합성)

<359> 화합물 9의 합성 경로를 이하에 나타낸다.



<360>

<361> 아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(20mL)에 중간체 5-4(0.67g, 1mmol), 중간체 2-3(1.2g, 2.4mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(73mg, 80 μmol), 나트륨 t-부톡시드(0.29g, 3mmol), 트라이 t-부틸포스핀(26mg, 0.13mmol)을 가하여 80℃에서 8시간 교반했다. 반응액을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌)에 이어서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌/헥세인=1/3)로 정제하고, 황색 고체(0.33g, 수율 24%)를 수득했다.

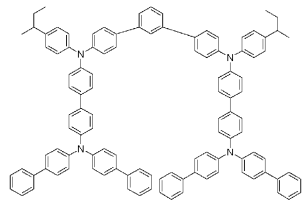
<362> FD-MS: 계산치 $C_{98}H_{82}N_4=1358$, 실측치 $1358(M^+, 100)$

<363> 용해성(톨루엔): 1wt% 이상 가용

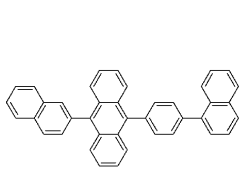
<364> 실시예 1(유기 EL 소자의 제작)

<365> 25mm×75mm×1.1mm 두께의 ITO 투명 전극 부착 유리 기판(지오마텍사제)을 아이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 행한 후, UV 오존 세정을 30분간 행했다. 그 기판 상에, 스핀 코팅법으로 정공 주입층에 이용하는 폴리에틸렌다이옥시사이오펜·폴리스타이렌설폰산(이하, PEDOT·PSS로 약기한다)을 40nm의 막 두께로 성막했다. 이어서, 화합물 1을 톨루엔에 녹인 용액(1질량%)을 이용하여 PEDOT·PSS 상에 정공 수송층을 스핀 코팅법에서의 막 두께로 성막했다. 이때의 두께는 50nm였다. 이 막 상에 하기 화합물 A를 진공 증착에 의해 성막했다. 이 때의 막 두께는 40nm였다. 동시에, 발광 분자로서 하기 스타이릴아민 화합물 B를 A와 B의 중량비가 40:2가 되도록 증착했다. 이 막은 발광층으로서 기능한다. 이어서, 막 두께 10nm의 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄막(이하 「Alq 막」이라 약기한다.)을 성막했다. 이 Alq 막은 전자 수송층으로서 기능한다. 그 후 환원성 도펀트인 Li(Li 원: 사에스게터사제)와 Alq를 2원 증착시켜, 전자 주입층(음극)으로서 Alq:Li 막을 형성

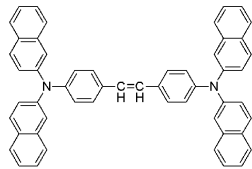
했다. 이 Alq:Li 막 상에 금속 Al을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 EL 발광 소자를 형성했다. 이 소자는 청색 발광했다. 10mA/cm²에서의 발광 효율과, 발광 휘도 1000cd/m²에서 발광시킨 때의 소자의 휘도 반감 수명을 표 1에 나타낸다.



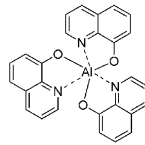
화합물 1



화합물 A



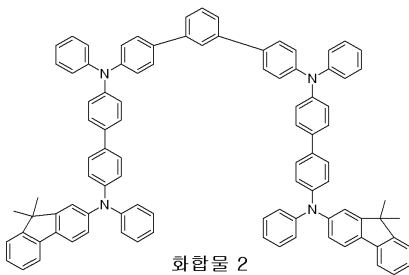
화합물 B



Alq

실시예 2

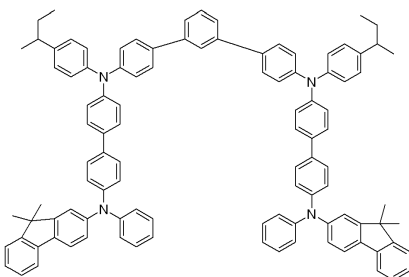
실시예 1에 있어서, 화합물 1 대신에 하기 화합물 2를 이용한 것 이외는 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작했다. 결과를 표 1에 나타낸다.



화합물 2

실시예 3

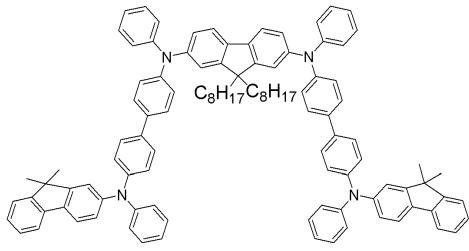
실시예 1에 있어서, 화합물 1 대신에 하기 화합물 3을 이용한 것 이외는 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작했다. 결과를 표 1에 나타낸다.



화합물 3

실시예 4

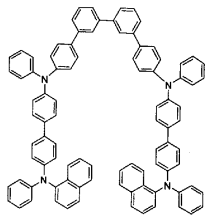
실시예 1에 있어서, 화합물 1 대신에 하기 화합물 4를 이용한 것 이외는 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작했다. 결과를 표 1에 나타낸다.



화합물 4

실시예 5

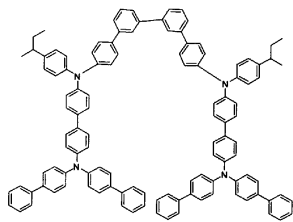
실시예 1에 있어서, 화합물 1 대신에 하기 화합물 5를 이용한 것 이외는 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작했다. 결과를 표 1에 나타낸다.



화합물 5

실시예 6

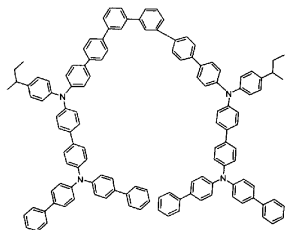
실시예 1에 있어서, 화합물 1 대신에 하기 화합물 6을 이용한 것 이외는 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작했다. 결과를 표 1에 나타낸다.



화합물 6

실시예 7

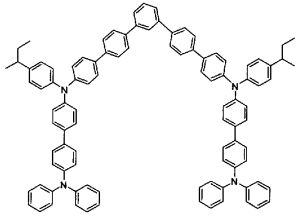
실시예 1에 있어서, 화합물 1 대신에 하기 화합물 7을 이용한 것 이외는 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작했다. 결과를 표 1에 나타낸다.



화합물 7

실시예 8

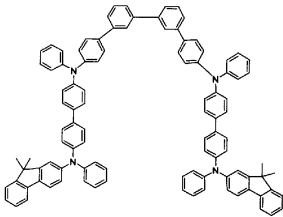
실시예 1에 있어서, 화합물 1 대신에 하기 화합물 8을 이용한 것 이외는 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작했다. 결과를 표 1에 나타낸다.



화합물 8

실시예 9

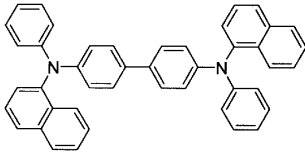
실시예 1에 있어서, 화합물 1 대신에 하기 화합물 9를 이용한 것 이외는 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작했다. 결과를 표 1에 나타낸다.



화합물 9

비교예 1

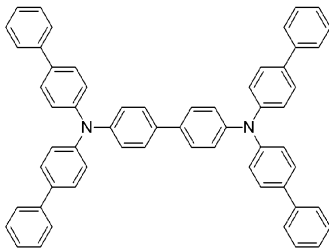
실시예 1에 있어서, 화합물 1 대신에 하기 화합물 C을 이용하여 1질량%의 톨루엔 용액 조제를 시도했다. 그러나, 화합물 C가 톨루엔에 녹지 않고, 백탁했다.



화합물 C

비교예 2

실시예 1에 있어서, 화합물 1 대신에 하기 화합물 D를 이용하여 1질량%의 톨루엔 용액 조제를 시도했다. 그러나, 화합물 D가 톨루엔에 녹지 않고, 백탁했다.



화합물 D

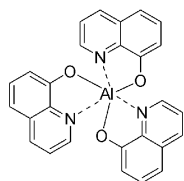
표 1

실시예	1	2	3	4	5	6	7	8	9
발광 효율 (cd/A)	8.6	7.9	8.1	8.6	7.8	8.2	8.3	8.1	8.0
휘도 반감 수명 (시간)	1000	1250	1100	1050	1200	1050	900	950	1000

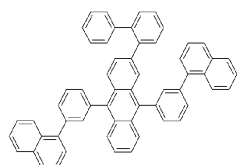
실시예 10(유기 EL 소자의 제작)

<399> 25mm×75mm×1.1mm 두께의 ITO 투명 전극 부착 유리 기판(지오마틱사제)을 아이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 행한 후, UV 오존 세정을 30분간 행했다. 그 기판 상에, 스핀 코팅법으로 정공 주입층에 이용하는 폴리에틸렌다이옥시싸이오펜·폴리스타이렌설포산(PEDOT·PSS)을 100nm의 막 두께로 성막했다. 이어서, 화합물 1의 톨루엔 용액(0.6질량%)을 스핀 코팅법으로 20nm의 막 두께로 성막하여, 170℃에서 30분간 건조했다.

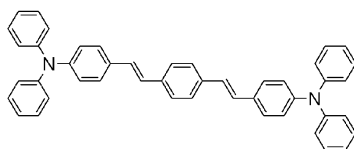
<400> 이어서, 하기 화합물 E:화합물 F(E:F= 20:2(질량비))의 1질량% 톨루엔/아이소프로필알코올 용액(톨루엔/아이소프로필알코올=1/2(질량비))을 이용하여 발광층을 스핀 코팅법으로 성막했다. 이 때의 막 두께는 40nm였다. 이 막상에 막 두께 10nm의 Alq 막을 성막했다. 이 Alq 막은 전자 수송층으로서 기능한다. 그 후 환원성 도펀트인 Li(Li원: 사에스게터사제)와 Alq를 2원 증착시켜, 전자 주입층(음극)으로서 Alq:Li 막을 형성했다. 이 Alq:Li 막 상에 금속 Al을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 EL 발광 소자를 형성했다. 이 소자는 청색 발광하여, 발광 휘도 100cd/m²에 있어서의 전압과 발광 효율을 표 1에 나타낸다.



Alq



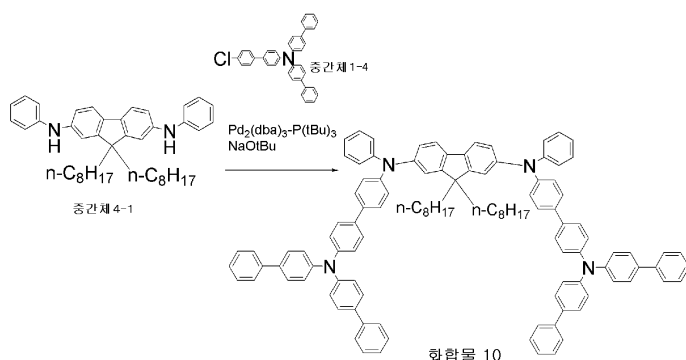
화합물 E



화합물 F

<404> 합성예 10(화합물 10의 합성)

<405> 화합물 10의 합성 경로를 이하에 나타낸다.



<406>

<407> 아르곤 분위기하, 무수 톨루엔(20mL)에 중간체 4-1(0.57g, 1mmol), 중간체 1-4(1.2g, 2.4mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(73mg, 80 μmol), 나트륨 t-부톡사이드(0.29g, 3mmol), 트라이 t-부틸포스핀(26mg, 0.13mmol)을 가하여 80℃에서 8시간 교반했다. 반응액을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌)에 이어서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용출 용매: 염화메틸렌/헥세인=1/3)로 정제하고, 황색 고체(0.35g, 수율 23%)를 수득했다.

<408> FD-MS: 계산치 C₁₁₃H₁₀₂N₄=1514, 실측치 1514(M⁺, 100)

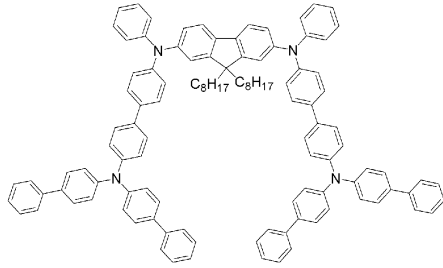
<409> 이온화 포텐셜: 5.14eV

<410> 용해성(톨루엔): 5wt% 이상 가용

<411> 실시예 11

<412> 화합물 1 대신에, 하기 화합물 10을 이용한 것 이외는 실시예 10과 마찬가지로 하여 소자를 제작했다. 결과를

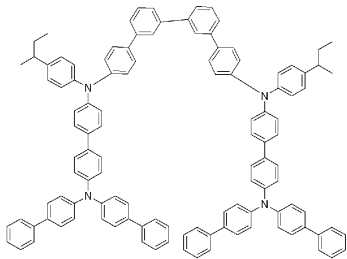
표 2에 나타낸다.



화합물 10

실시예 12

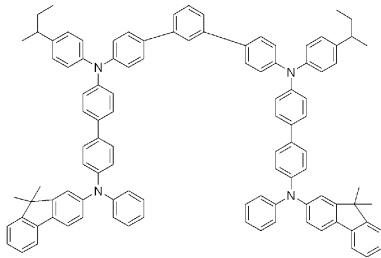
화합물 1 대신에, 화합물 6을 이용한 것 이외는 실시예 10과 마찬가지로 하여 소자를 제작했다. 결과를 표 2에 나타낸다.



화합물 6

실시예 13

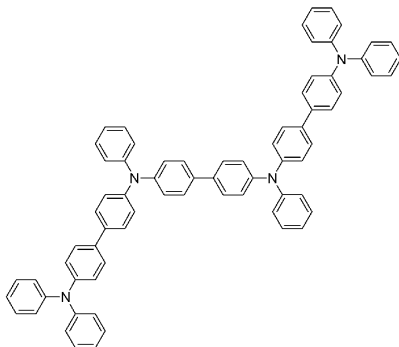
화합물 1 대신에, 화합물 3을 이용한 것 이외는 실시예 10과 마찬가지로 하여 소자를 제작했다. 결과를 표 2에 나타낸다.



화합물 3

비교예 3

화합물 1 대신에, 하기 화합물 G를 이용한 것 이외는 실시예 10과 마찬가지로 하여 소자를 제작했다. 결과를 표 2에 나타낸다.



화합물 G

표 2

	실시예 1 0	실시예 1 1	실시예 1 2	실시예 1 3	비교예 3
전압(V) (V)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
발광 효율 (cd/A)	3.5	2.9	2.8	2.9	1.5

<423>

<424>

본 기술에서 나타내는 화합물은 적절한 용해성과 박막의 내용제성을 갖기 때문에, 발광층을 도포 형성하더라도 높은 발광 효율을 나타내었다. 한편, 비교예 3에서 나타내는 바와 같이, 화합물 G를 이용한 경우는 본 기술에 비해 낮은 발광 효율을 나타내었다. 원인으로서, 발광층을 도포 형성시에 용매에 의해 정공 수송층의 박막이 깎이고 막 두께가 얇아져, 캐리어 밸런스가 크게 무너진 것으로 여겨진다.

<425>

이상의 결과로부터, 일반적으로 알려져 있는 저분자 정공 수송 재료보다도 본 기술에서 나타내는 화합물쪽이 용매에 대한 용해성, 박막의 내용제성이 우수한 것으로 알려져 있고, 정공 수송층/발광층의 도포 적층이 가능한 정공 수송 재료로서도 유망하다.

산업상 이용 가능성

<426>

이상 구체적으로 설명한 바와 같이, 본 발명의 방향족 아민 화합물은 용해성이 높고, 그것을 이용한 유기 EL 소자의 제조에서 박막 형성 용액의 도포에 의한 적층화가 가능하고, 웨트 프로세스 성막이 가능하고, 그것을 이용한 유기 EL 소자는 여러가지의 발광 색상을 보이고, 내열성이 높고, 특히 본 발명의 방향족 아민 화합물을 정공 주입, 수송 재료로서 이용하면, 정공 주입, 수송성이 높고 고발광 휘도 및 고발광 효율이고, 장수명이다. 이 때문에, 본 발명의 유기 EL 소자는 실용성이 높고, 벽걸이형 텔레비전의 평면 발광체나 디스플레이의 백라이트 등의 광원으로서 유용하다.

专利名称(译)	一种新型有机电致发光材料，使用该材料的有机电致发光器件，以及用于有机电致发光的薄膜形成溶液		
公开(公告)号	KR1020080007578A	公开(公告)日	2008-01-22
申请号	KR1020077025981	申请日	2006-04-20
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	INOUE TETSUYA 이노우에테츠야 KONDO HIROFUMI 콘도히로후미 JUNKE TADANORI 준케다다노리		
发明人	이노우에테츠야 콘도히로후미 준케다다노리		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/006 H01L51/5048 H01L51/0072 C09K2211/1048 H01L51/0094 H01L51/5088 C09K2211/1007 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/0037 C09K2211/188 H01L51/0071 C09K2211/186 H01L51/0059 C09K2211/1014 H01L2251/308 H01L51/0058 C07C211/60 H01L51/0081 C07C2103/18 C07C2603/18		
代理人(译)	KIM, CHANG SE		
优先权	2005136573 2005-05-09 JP 2005311774 2005-10-26 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种有机电致发光器件，包括具有特定结构的芳族胺化合物和由一对或多个夹层组成的有机薄膜层，所述一对或多个层夹在由阳极和阴极组成的一对电极之间，其中至少一层有机薄膜层包含芳族化合物一种使用该有机电致发光器件的有机电致发光器件，具有各种发光颜色，高耐热性，长寿命，高发光亮度和高发光效率的有机电致发光器件，一种能够在该过程中形成膜的新型芳族胺化合物和用于有机电致发光的薄膜形成溶液。

