

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

H05B 33/22 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0096980

(43) 공개일자 2006년09월13일

(21) 출원번호 10-2006-7002102

(22) 출원일자 2006년01월31일

번역문 제출일자 2006년01월31일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/011211

국제출원일자 2004년07월29일

(87) 국제공개번호 WO 2005/022962

국제공개일자 2005년03월10일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00204947

2003년07월31일

일본(JP)

JP-P-2003-00374430

2003년11월04일

일본(JP)

JP-P-2004-00045219

2004년02월20일

일본(JP)

(71) 출원인

미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤

일본 도쿄도 미나토구 시바 5초메 33-8

(72) 발명자

야베 마사요시

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치가부시키가
이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸기쥬츠겐큐센타 나이

사토 히데키

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치가부시키가
이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸기쥬츠겐큐센타 나이

후고노 마사요

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치가부시키가
이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸기쥬츠겐큐센타 나이

시오야 다케시

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치가부시키가
이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸기쥬츠겐큐센타 나이

다케우치 마사코

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치가부시키가
이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸기쥬츠겐큐센타 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 화합물, 전하 수송 재료 및 유기 전계 발광 소자

요약

우수한 열 안정성, 성막성, 전하 수송성, 및 휘도 특성을 나타내는 전하 수송 재료; 및 높은 휘도, 높은 발광성, 및 구동 수명이 연장된 유기 전계 발광 소자. 분자 내에 2, 4, 6-위치에서 치환된 2 개 이상의 피리딘 고리를 함유하는 화합물을 포함하고, 피리딘 고리는 서로 실질적으로 공역하지 않는 (피리딘 고리가 3,5-위치에서 옵션으로 치환될 수도 있는 경우) 전하 수송 재료가 제공되고, 전하 수송 재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자가 더 제공된다.

대표도

도 1

색인어

전하 수송 재료, 전자 수송 재료, 유기 전계 발광 소자

명세서

기술분야

본 발명은 신규한 전하 수송 재료 및 신규한 화합물에 관한 것이고, 특히 반복적인 전기적 산화 또는 환원 처리에서도 안정된 전하 수송 재료 및 이를 이용하고 효율성이 높으며 수명이 긴 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

박막형 전계 발광 (EL) 소자로서, Mn 또는 희토류 원소 (Eu, Ce, Tb, 또는 Sm) 의 발광 중심으로 도핑된 ZnS, CaS, 또는 SrS 와 같은 II-VI 족 화합물 반도체의 무기 재료를 포함하는 것들이 일반적으로 보편화되었다. 그러나, 무기 재료로 제조된 EL 소자는 이하와 같은 문제점을 포함한다:

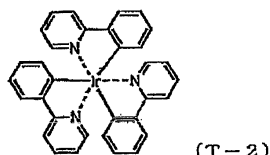
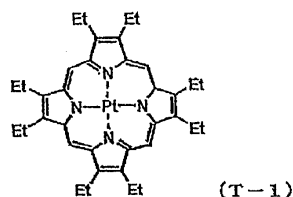
- 1) 교류 구동을 필요로 한다 (50-1000Hz);
- 2) 높은 구동 전압을 필요로 한다 (1-200V);
- 3) 상기 무기 재료를 이용하여 풀-컬러 표시를 실현하기 어렵다 (특히 청색을 표시하기 어려움); 및
- 4) 고가의 주변 구동 회로를 필요로 한다.

그러나, 최근, 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 유기 박막을 이용한 EL 소자의 개발이 개시되었다. 특히, 발광 효율을 높이기 위하여, 전극으로부터의 캐리어 주입 효율을 개선하기 위하여 전극의 종류에 대하여 최적화가 수행되었고, 방향족 디아민을 포함하는 정공 수송층과 8-히드록시퀴놀린의 알루미늄 착물을 포함하는 발광층이 제공된 유기 전계 발광 소자를 개발하여 (비특허문헌: Appl. Phys. Lett., 51, 913, 1987 참조), 예를 들어 안트라센의 단결정을 이용한 종래의 EL 소자와 비교하여 발광 효율이 상당히 개선되었다. 8-히드록시퀴놀린의 알루미늄 착물을 호스트 재료로서 이용하고, 쿠마린과 같은 레이저용 형광 색소로 도핑하여 (비특허문헌 2: J. Appl. Phys., 65, 3610, 1989 참조), 발광 효율을 개선하고 발광 파장의 변환을 수행하였다. 따라서, 실용적 특성을 거의 획득하였다.

상기한 바와 같이, 저분자 재료를 이용하는 전계 발광 소자 이외에, 폴리(p-페닐렌비닐렌), 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌] 또는 폴리(3-알킬티오펜) 과 같은 고분자 재료를 발광층 재료로서 이용하는 전계 발광, 및 저분자 발광 재료와 전자 수송 재료가 폴리비닐카바졸과 같은 고분자 재료로 혼합된 소자가 개발되었다.

또한, 소자의 발광 효율을 높이기 위하여, 형광 대신 인광을 이용하여 검토하였다. 형광 (일중항 상태) 을 이용하는 종래의 소자와 비교하여, 인광을 이용하는 소자는, 즉 삼중항 여기 상태 (triplet excitation state) 로부터 발광된 광을 이용하는 소자는 약 3 배 개선된 효율을 나타내는 것으로 기대되었다. 이러한 목적으로, 쿠마린 유도체 또는 벤조페논 유도체를 포함하는 발광층을 형성하는 것이 검토되었다 (비특허문헌 3: 제51회 반응물리학회강연회, 28a-PB-7, 1990 참조). 그러나, 매우 낮은 휘도가 획득되었다. 그 후, 삼중항 상태를 이용하기 위하여, 유로퓸 착물의 이용이 검토되었지만, 높은 효율을 갖는 발광은 실현하지 못하였다.

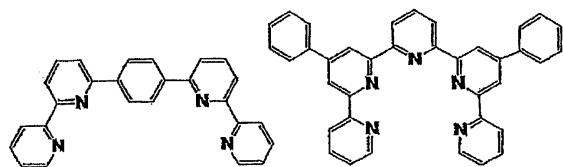
최근, 하기 백금 착물 (T-1) 을 이용하여 적색광이 높은 효율로 발광될 수 있음이 보고되었다 (비특허문헌 4: Nature, 395, 151, 1998 참조). 그런 다음, 하기 이리듐 착물 (T-2) 을 발광층에 도핑하여 녹색광의 발광 효율이 상당히 개선되었다 (비특허문헌 5: App. Phys. Lett., 75, 4, 1999 참조).



플랫 패널 디스플레이와 같은 표시 소자에 유기 전계 발광 소자를 적용하기 위하여, 발광 소자의 발광 효율 개선은 물론, 구동시 충분한 안정성을 보장해야 한다.

그러나, 상기 문헌에 설명된 인광 발광 분자 (T-2) 를 이용하는 유기 전계 발광 소자는 발광 효율은 높지만, 구동시 실용상 불충분한 안정성을 나타낸다 (비특허문헌 6: Jpn. J. Appl. Phys., 38, L1502, 1999 참조). 따라서, 현재, 높은 효율을 나타내는 표시 소자를 실현하기는 어렵다.

신규한 재료계로서, 특허문헌 1 (일본국 특허공개공보 제2003-123983호) 은 하기 화합물로 나타낸 피리딘계 화합물을 유기 전계 발광 소자의 전자 수송층 또는 발광층용 재료로서 제안한다.



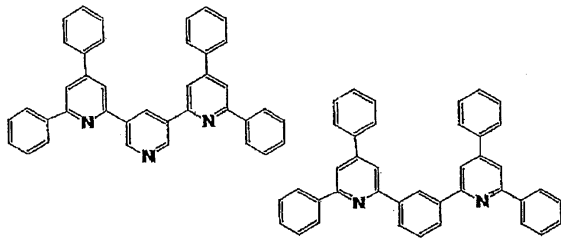
그러나, 이러한 화합물은 각 피리딘 고리 내 질소 원자가 서로 공역될 수 있는 구조를 가지고, 따라서 상대적으로 작은 산화-환원 전위차를 나타낸다.

일반적으로, 청색 형광 또는 녹색 내지 청색 인광을 발광하는 유기 전계 발광 소자를 제조하기 위하여, 매우 큰 산화-환원 전위차를 갖는 발광성 색소를 이용해야 하고, 높은 효율성을 갖는 색소용 전하를 공급 및 집약하기 위하여, 색소를 둘러싸는 재료 (발광층 내 호스트 재료, 및 발광층에 인접한 층을 구성하는 전하 수송 재료) 의 산화-환원 전위차가 색소보다 커야 한다. 따라서, 특허문헌 1 에 설명된 피리딘계 화합물을 청색 형광 발광 소자 또는 인광 발광 소자에 적용하는 것은 어려울 것으로 생각된다.

또한, 피리딘계 화합물이 피리딘 고리 상의 활성 위치인 2-, 4-, 또는 6-위치에 수소 원자를 갖기 때문에, 전기 화학적 안정성에 있어서 문제점을 갖는다. 따라서, 전계 발광 소자 내 전하 수송 재료로서 피리딘계 화합물을 이용하기 위하여, 피리딘계 화합물이 보다 개선되어야만 한다.

또한, 발광 소자가 금속 착물인 경우, 피리딘기와 같은 강한 배위성의 단위를 갖는 화합물을 발광층 또는 발광층에 인접한 층에 함유하여, 전계가 장시간 인가될 때 배위자 교환을 유발할 수 있다.

비특허문헌 7 (Collect. Czech. Chem. Commun. (57권) (1992)) 은 하기 식으로 나타낸 형광 재료를 제안하였다:



본 문헌은 청색광을 발광하는 형광 색소로서 상기 화합물을 주로 이용하는 것을 제안하고, 다른 상세한 적용에는 개시하지 않는다.

그런데, 지금까지 보고된 유기 전계 발광 소자에서, 발광은 정공 수송층과 전자 수송층의 결합에 의해 본질적으로 획득되었다. 발광 원리는, 애노드로부터 주입된 정공이 정공 수송층을 통해 이동하고, 2 개의 층 사이의 계면 근처에서 캐소드로부터 주입되고 전자 수송층을 통해 이동된 전자와 재결합하여, 정공 수송층 및/또는 전자 수송층을 여기하는 것이다. 일반적으로, 발광층은 정공 수송층과 전자 수송층 사이에 제공되어 발광 효율을 개선한다.

또한, 발광층 내 여기자 생성을 촉진하여 발광 효율 및 발광 색의 순도를 개선하기 위하여, 정공 방지층이 캐소드측 상의 발광층과의 계면에 접촉하여 제공되는 경우가 있다. 특히, 트리아릴아민계 화합물이 정공 주입층/정공 수송층에 이용되고 알루미늄 착물이 전자 주입층/전자 수송층에 이용된 소자에서, 정공의 이동성이 전자의 이동성을 가속화하여, 정공이 발광하지 않고 캐소드측을 관통하는 문제점을 유발하기 쉽다. 특히 발광층의 산화 전위가 높고 전자 수송층이 일반적으로 이용되는 Alq₃ (8-히드록시퀴놀린의 알루미늄 착물) 를 이용하는 소자에서, 정공 방지층은 발광층 내에 정공을 한정하기 어려운 청색 발광 소자 또는 인광 발광 소자를 가져야 할 필요성이 높다.

정공 방지층에 있어서, 특허문헌 2 (일본국 특허공개공보 평2-195683호) 는, 예를 들어 발광층보다 높은 이온화 전위를 갖는 정공 방지층을 제공하는 것을 설명하고, 그 예로 트리스(5,7-디클로로-8-히드록시퀴놀리노)알루미늄을 이용하는 것을 제안한다. 또한, 특허문헌 3 (일본국 특허공개공보 평9-87616호) 은 실라시클로펜타디엔을 이용하는 것을 제안한다. 그러나, 이들은 충분한 구동 안정성을 제공하지 못하였다.

구동 저하의 원인으로, 정공 방지 재료의 낮은 유리 전이 온도 (T_g) 에 의한 열 저하, 및 정공 방지 재료가 전자 또는 정공의 주입에 의해 환원 또는 산화되는 전기화학적 요인을 지적하였다.

높은 효율로 인광을 발광하는 이리듐 착물을 발광 색소로서 이용하는 소자에서, Balq (알루미늄(III)비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)4-페닐페놀레이트) 또는 SALq (알루미늄(III)비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)트리페닐실라놀레이트) 와 같은 알루미늄 착물형 정공 방지 재료가 일반적으로 이용되어, 어느 정도까지 긴 수명을 획득하였다 (비특허문헌 8: Appl. Phys. Lett., 81권, 162 페이지 (2002) 참조).

그러나, 상기한 화합물의 불충분한 정공 방지성은 소자의 불충분한 발광 효율의 문제점, 및 정공의 일부가 정공 방지 재료를 관통하여 전자 수송층으로 전달된다는 사실에 기인하는 전자 수송층용 재료의 산화 열화의 문제점을 유발하였다.

상기한 이유로, 발광층에서의 전하의 신속한 재결합 및 도펀트의 높은 발광 효율을 실현하고, 전기적 산화 환원에 대하여 정공 방지 재료 자체가 충분한 내구성을 가질 필요가 있다. 따라서, 높은 발광 효율로 발광하는 안정된 소자를 제조하기 위한 재료 및 이러한 재료의 소자 구조에 대하여 추가적인 개선과 검토가 요구되었다.

[특허문헌 1] 일본국 특허공개공보 제2003-123987호

[특허문헌 2] 일본국 특허공개공보 평2-195683호

[특허문헌 3] 일본국 특허공개공보 평9-87616호

[비특허문헌 1] Appl. Phys. Lett., 51권, 913페이지, 1987

[비특허문헌 2] J. Appl. Phys., 65권, 3610페이지, 1989

[비특허문헌 3] 제51회 반응물리학회강연회, 28a-PB-7, 1990

[비특허문헌 4] Nature, 395권, 151페이지, 1998

[비특허문헌 5] Appl. Phys. Lett., 75권, 4페이지, 1999

[비특허문헌 6] Jpn. J. Phys., 38권, L1502, 1999

[비특허문헌 7] Collect. Czech. Chem. Commun. (57권) (1992)

[비특허문헌 8] Appl. Phys. Lett., 81권, 162페이지, 2002

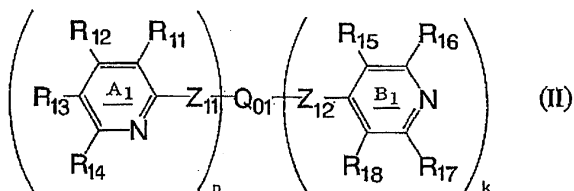
발명의 상세한 설명

상기한 바를 염두에 두고, 본 발명자들은 우수한 전자 수송성, 전기적 산화 환원에 대한 우수한 내구성, 및 광범위한 산화-환원 전위차를 갖는 전하 수송 재료를 제공하고, 높은 발광 효율로 발광하고 높은 구동 안정성을 갖는 유기 전계 발광 소자를 제공하고자 한다.

또한, 높은 비정질성, 우수한 내열성, 및 우수한 용해성을 갖는 화합물을 제공하고자 한다.

즉, 본 발명은 분자 내에 2-, 4-, 및 6-위치에서 치환된 2 개 이상의 피리딘 고리를 갖고, 피리딘 고리는 (피리딘 고리의 3- 및 5-위치가 치환될 수도 있다면) 실질적으로 서로 공역하지 않는 화합물을 포함하는 전하 수송 재료 및 전하 수송 재료를 이용하는 유기 전계 발광 소자에 있다.

또한, 본 발명은 최적화된 구조에서 평면 구조를 형성하지 않는 하기 식 (II) 로 나타낸 화합물 및 최적화된 구조에서 평면 구조를 형성하는 하기 식 (II) 로 나타낸 화합물에 있고, 여기서 p 는 0 이다:



"최적화된 구조에서 평면 구조를 형성하지 않는 화합물" 은 분자의 최적화된 구조로서 단일 평면 구조를 실질적으로 형성할 수 없는 구조를 갖는 화합물을 말한다. 본 구조는 분자간 π - π 스택킹 상호 작용을 억제하고, 우수한 비정질성, 용해성, 및 승화성을 제공한다. 또한, 분자의 집합체인 필름으로 형성된 경우, 본 구조의 화합물은 용액 상태 (분자가 분산된) 와 비교하여, 최대 흡수 파장과 최대 형광 파장이 증가하는 현상을 억제할 수 있다. 또한, 화합물은 삼중항 여기 준위가 감소하는 현상 또는 전기적 산화-환원 전위차가 감소하는 현상을 억제할 수 있다.

따라서, 화합물은 큰 에너지 (예를 들어, 광, 전기, 또는 열 에너지) 를 축적할 수 있고 축적된 에너지 (예를 들어, 광, 전기, 또는 열 에너지) 를 방출할 수 있는 화합물이다.

또한, "최적화된 구조에서 평면 구조를 형성하는 화합물" 은 분자의 최적화된 구조로서 단일 평면 구조를 실질적으로 형성하는 구조를 갖는 화합물을 말한다. 상기 식 (II) 로 나타내고 최적화된 구조에서 평면 구조를 형성하는 화합물 중, p 가 0 을 나타내는 화합물, 즉 4-피리딜기를 포함하는 화합물은 반복되는 산화에 대하여 매우 높은 내구성을 나타낸다.

특히, 피리딘 고리가 m-페닐렌기를 통해 서로 연결되어 각 피리딘 고리의 질소 원자 상의 비공역 전자쌍이 서로 직접 공역될 수 없고, 공역 구조는 m-페닐렌 고리와 피리딘 고리 사이에 존재하는 화합물은 큰 산화-환원 전위차 및 특히 우수한 가역성을 나타낸다. 비정질성과 유기 용매에 대한 용해성은 피리딘 고리의 대칭성을 파괴하여 개선될 수 있다. 이러한 비대칭성은 화합물이 필름으로 형성된 경우 결정화 없이 안정된 필름 특성을 제공한다.

피리딘 고리가 1,3,5-치환 페닐렌기 (벤젠 고리로부터 유도된) 를 통해 서로 연결된 경우, 각 피리딘 고리의 질소 원자 상의 비공역 전자쌍은 서로 직접 공역할 수 없으나, 공역 구조가 1,3,5-치환 페닐렌기와 피리딘 고리 사이에 존재하여, 이러한 구조를 갖는 화합물은 큰 산화-환원 전위차와 우수한 가역성을 나타낸다.

또한, 전자 수송성을 갖는 3 개 이상의 헤테로 고리의 존재는 전자 수송성과 화합물의 내열성을 더 개선한다. 화합물은 우수한 비정질성과 유기 용매에 대한 우수한 용해성을 갖고, 따라서 성막시에 결정화 없이 우수한 필름 특성을 나타낸다. 화합물의 높은 유리 전이 온도 (T_g) 는 우수한 내열성과 우수한 내구성을 제공한다.

본 발명의 전하 수송 재료를 이용하는 유기 전계 발광 소자는 높은 휘도 및 높은 효율로 발광할 수 있고, 개선된 소자 안정성을 나타낸다.

본 발명의 전하 수송 재료는 우수한 내열성, 필름 특성, 전하 수송성, 및 발광성에 기초한 소자의 층 구조에 따라, 발광 재료, 호스트 재료, 전자 주입 재료, 전자 수송 재료, 또는 정공 방지 재료로서 이용될 수 있다.

따라서, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 플랫 패널 디스플레이 (예를 들어, OA 컴퓨터 또는 벽걸이 TV 용), 차량용 표시 소자, 휴대 전화용 디스플레이, 평면 발광체로서의 특성을 이용하는 광원 (예를 들어, 복사기용 광원 또는 액정 디스플레이 또는 계기용 백라이트 광원), 표시판 또는 방지등에 적용될 수 있어, 소자의 기술적 가치를 높인다.

본 발명의 화합물이 실질적으로 우수한 산화-환원 안정성을 갖기 때문에, 유기 전계 발광 소자는 물론 전자사진 감광체에 본 화합물을 이용하는 것이 유용하다.

또한, 본 발명의 화합물은 본 발명의 전하 수송 재료가 갖는 높은 수형성 이외에, 우수한 비정질성, 용해성, 내열성, 및 내구성을 갖는다. 따라서, 전하 수송 재료는 물론, 발광용 재료, 태양 전지용 재료, 배터리용 재료 (예를 들어, 전해액, 전극, 분리막 또는 안정제), 의약품 재료, 도료용 재료, 코팅용 재료, 유기 반도체용 재료, 화장품용 재료, 대전 방지용 재료, 및 열전 소자용 재료로 유용하다.

도면의 간단한 설명

도 1 은 유기 전계 발광 소자의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

도 2 는 유기 전계 발광 소자의 다른 예를 나타내는 개략 단면도이다.

도 3 은 유기 전계 발광 소자의 다른 예를 나타내는 개략 단면도이다.

추가적으로, 도면 부호로서, 1 은 기판, 2 는 애노드, 3 은 애노드 버퍼층, 4 는 정공 수송층, 5 는 발광층, 6 은 정공 방지층, 7 은 전자 수송층, 및 8 은 캐소드를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

본 발명의 구성 요소에 대한 하기 설명은 본 발명의 일 실시형태 (일반적인 예) 를 설명하는 것이고, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명은 분자 내에 2-, 4-, 및 6-위치에서 치환되고 실질적으로 서로 공역하지 않는 2 개 이상의 피리딘 고리를 갖는 화합물을 포함하는 전하 수송 재료에 관한 것이다. 피리딘 고리는 3- 및 5-위치에서 치환될 수도 있다.

본 발명의 전하 수송 재료는 분자 내에 2-, 4-, 및 6-위치에서 치환된 피리딘 고리를 함유하기 때문에, 전기적으로 매우 안정하다. 따라서, 본 발명의 전하 수송 재료를 유기 전계 발광 소자 등에 이용하여 안정성이 개선된 소자를 제공할 수 있다. 또한, 분자 내의 피리딘 고리가 이하에 설명하는 바와 같이 서로 공역하지 않기 때문에, 화합물의 산화-환원 전위차가 감소되기 어렵다. "서로 공역하지 않는 분자 내의 피리딘 고리" 는 하기 연결기 (Q) 의 예에 대하여 상세히 설명하는 바와 같다.

화합물은 분자 내에 2 개 이상의 피리딘 고리를 갖는 것이면 충분하다. 그러나, 승화성이나 용해성이 떨어지고 화합물의 고순도화가 어려워지기 때문에, 피리딘 고리의 개수는 8 개 이하인 것이 바람직하다.

이러한 전하 수송 재료의 분자량은, 일반적으로는 4,000 이하, 바람직하게는 3,000 이하, 보다 바람직하게는 2,000 이하이고, 일반적으로는 200 이상, 바람직하게는 300 이상, 보다 바람직하게는 400 이상이다. 분자량이 상한을 초과하는 경우, 승화성이 상당히 감소되어, 발광 소자를 제조하는데 진공 성막법을 이용하는 경우 문제를 유발하거나 유기 용매에 대한 용해성을 감소시켜 합성 단계에서 형성된 불순물의 양이 증가하여 고순도 처리 (열화를 유발하는 물질의 제거) 를 어렵게 할 수도 있다. 반대로, 분자량이 하한에 미달하는 경우, 유리 전이 온도, 녹는점, 기화 온도, 및 필름 특성이 저하되어, 내열성을 상당히 저하시킨다.

예를 들어, 유기 전계 발광 소자의 정공 방지층 및 전자 수송층에 본 발명의 전하 수송 재료를 이용하는 경우, 하나의 중요한 특성인 정공 방지성은 분자 내의 디아릴아민 골격에 의해 손상되기 쉽다. 따라서, 정공 방지성의 관점에서, 디아릴아민 골격이 없는 것이 바람직하다. 또한, 디아릴아민 골격만큼 심각한 영향을 미치지 않는 않지만, 아릴옥시드 골격과 아릴술피드 골격이 강한 정공 수송성을 가져 정공 방지성을 감소시키기 때문에 이들을 피하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 "디아릴아민 골격" 은 2 개 이상의 임의의 방향족 고리 (본 명세서에서, 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 헤테로 고리를 일반적으로 "방향족 고리" 라고도 함) 가 질소 원자 상에 치환기로서 존재하는 아민 골격을 말하고, 그 예는 디페닐아민 골격, 페닐나프틸아민 골격, 및 트리페닐아민 골격을 포함한다. 치환기가 서로 연결되어 고리를 형성하는 것도 포함한다. 예를 들어, 카바졸 골격, N-페닐카바졸 골격, 및 N-페닐인돌 골격을 들 수 있다 (질소 원자가 이중 결합에 의해 치환기에 연결된 골격 (예를 들어, 아크리딘 및 페나진) 은 제외). 이들 모두는 강한 정공 수송성을 갖는 골격이다.

본 발명에서, 아릴옥시드 골격은 하나 이상의 방향족 고리가 산소 원자 상에 치환기로서 존재하는 옥시드 골격을 말하고, 그 예는 페닐옥시드 골격 및 디페닐옥시드 골격을 포함한다. 치환기가 서로 연결되어 고리를 형성하는 것도 포함한다. 그 예는 벤조푸란 골격, 디벤조푸란 골격, 및 디벤조[1,4]디옥신 골격을 포함한다. 이들 모두는 강한 정공 수송성을 갖는 골격이다.

본 발명에서, 아릴술피드 골격은 하나 이상의 방향족 고리가 황 원자 상에 치환기로서 존재하는 골격을 말하고, 그 예는 페닐술피드 골격 및 디페닐술피드 골격을 포함한다. 치환기가 서로 연결되어 고리를 형성하는 것도 포함한다. 그 예는 벤조티오펜 골격, 디벤조티오펜 골격, 및 티안트렌 골격을 포함한다. 이들 모두는 강한 정공 수송성을 갖는 골격이다.

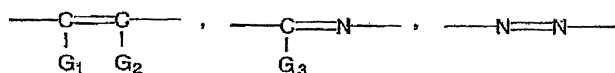
그러나, 본 발명의 전하 수송 재료를 발광층을 구성하는 호스트 재료로서 이용하는 경우, 전하 수송 재료가 전자 수송성과 정공 수송성을 모두 갖는 화합물을 포함하는 것이 적절한지를 고려한다. 이러한 경우, 전공 수송 치환기가 필요하고, 따라서 화합물의 분자 내에 정공 수송성을 부여할 수 있는 치환기로서 디아릴아민 골격 또는 카바졸 고리가 존재하는 것이 바람직하다. 특히, 본 발명의 전하 수송 재료로서 이용되는 화합물의 주골격인 피리딘 고리의 전자 수송성과 균형을 맞추기 위하여, 바람직하게는 하나 이상, 보다 바람직하게는 2 개 이상, 바람직하게는 6 개 이하, 보다 바람직하게는 4 개 이하, 특히 바람직하게는 3 개 이하의 카바졸 고리가 존재한다. 카바졸 고리는 분자 내에서 서로 공역할 수도 있으나, 분자 내 피리딘 고리는 카바졸 고리와 공역하지 않는 것이 바람직하다.

본 발명의 전하 수송 재료는 분자 내에 옵션으로 치환된 2-피리딜기 및 옵션으로 치환된 4-피리딜기로 구성된 그룹에서 선택된 2 내지 8 개의 피리딜기를 함유하는 화합물을 포함하는 전하 수송 재료인 것이 바람직하고, 모든 피리딜기는 연결기 (Q) 에 연결되며, 연결기 (Q) 를 통해 실질적으로 서로 공역하지 않는다.

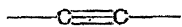
그러나, 화합물이 분자 내에 복수의 2-피리딜기를 갖는 경우, 2-피리딜기가 갖는 치환기는 동일하거나 서로 상이할 수도 있다. 또한, 화합물이 분자 내에 복수의 4-피리딜기를 갖는 경우, 4-피리딜기가 갖는 치환기는 동일하거나 서로 상이할 수도 있다. 또한, 분자 내에 함유된 모든 피리딘 고리의 2-, 4-, 및 6-위치는 연결기 (Q) 또는 임의의 치환기에 연결된다.

본 발명의 전하 수송 재료에서, 연결기 (Q) 는 임의의 2- 내지 8-가 연결기이고, "분자 내 모든 피리딜기가 연결기 (Q) 에 연결되고, 임의의 2 개의 피리딜기가 연결기 (Q) 를 통해 실질적으로 서로 공역하지 않는다" 한 특별히 한정되지 않는다.

피리딜기가 연결기 (Q) 를 통해 서로 공역하는 경우는 분자 내 2 개 이상의 피리딜기가 직접 결합,



(cis-및 trans - 모두 가능)



또는 이들 조합에 의해 구성된 부분 구조를 통해 서로 연결된 경우를 들 수 있다 (여기서, G_1 내지 G_3 가 각각 독립적으로 수소 원자 또는 임의의 치환기를 나타내거나, 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 헤테로 고리의 일부를 구성함). 즉, 상기한 경우는 본 발명에 적용하지 않는다.

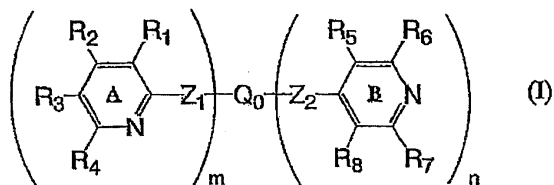
그러나, 2 개 이상의 피리딜기가 상기한 구조를 포함하는 연결기 (Q) 를 통해 연결된 경우에도, 연결기 (Q) 와 연결기 (Q) 를 통해 서로 연결된 2 개 이상의 피리딜기가 동일면 상에 존재할 수 없는 구조는 "(피리딜기가 연결기 (Q) 를 통해 실질적으로 서로 공역하지 않는" 경우 (예를 들어, 연결기 (Q) 가 2 개의 피리딜기가 연결된 o-페닐렌기인 경우) 에 대응하여, 본 발명에 포함된다.

(Q)

이러한 연결기 (Q) 의 예는 하기 식 (I) 에서 $-Z_1-Q_0-Z_1-$, $-Z_1-Q_0-Z_2-$, 및 $-Z_2-Q_0-Z_2-$ 를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 전하 수송 재료에 있어서, 화합물의 분자 내에 함유된 피리딘 고리 사이의 공역이 화합물의 산화-환원 전위차를 감소시키거나 피리딘 고리 상의 정공 수용성을 개선할 수 있어, 산화 열화를 가속화함을 고려한다.

본 발명의 전하 수송 재료의 보다 바람직한 예는 하기 식 (I) 로 나타낸 화합물을 포함한다:



여기서, R_1 , R_3 , R_5 , 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 임의의 치환기를 나타내고, R_2 , R_4 , R_6 , 및 R_7 은 각각 독립적으로 임의의 치환기를 나타내며, Z_1 은 직접 결합 또는 고리 (A) 와 공역할 수 있는 전자를 갖는 2가 연결기를 나타내고, Z_2 는 직접 결합 또는 고리 (B) 와 공역할 수 있는 전자를 갖는 2가 연결기를 나타내며, 연결기 (Q_0) 는 분자 내에 함유된 고리 (A) 와 고리 (B) 로 구성된 그룹에서 선택된 임의의 2 개의 멤버가 서로 공역하는 것을 실질적으로 불가능하게 하는 $(m+n)$ -가 연결기를 나타내고, m 은 0 내지 8 의 정수를 나타내며, n 은 0 내지 8 의 정수를 나타내고, m 과 n 의 합은 2 내지 8 의 정수이다.

또한, m 및/또는 n 이 2 이상인 경우, 분자 내에 함유된 복수의 R_1 내지 R_8 은 동일하거나 서로 상이할 수도 있고, 분자 내에 함유된 복수의 Z_1 및 Z_2 는 동일하거나 서로 상이할 수도 있다.

식 (I) 에서, 분자 내에 함유된 고리 (A) 및 고리 (B) 에서 선택된 임의의 2 개의 피리딜기는 $-Z_1-Q_0-Z_1-$, $-Z_1-Q_0-Z_2-$, 및 $-Z_2-Q_0-Z_2-$ 를 통해 서로 공역하지 않는다.

(Z_1 , Z_2)

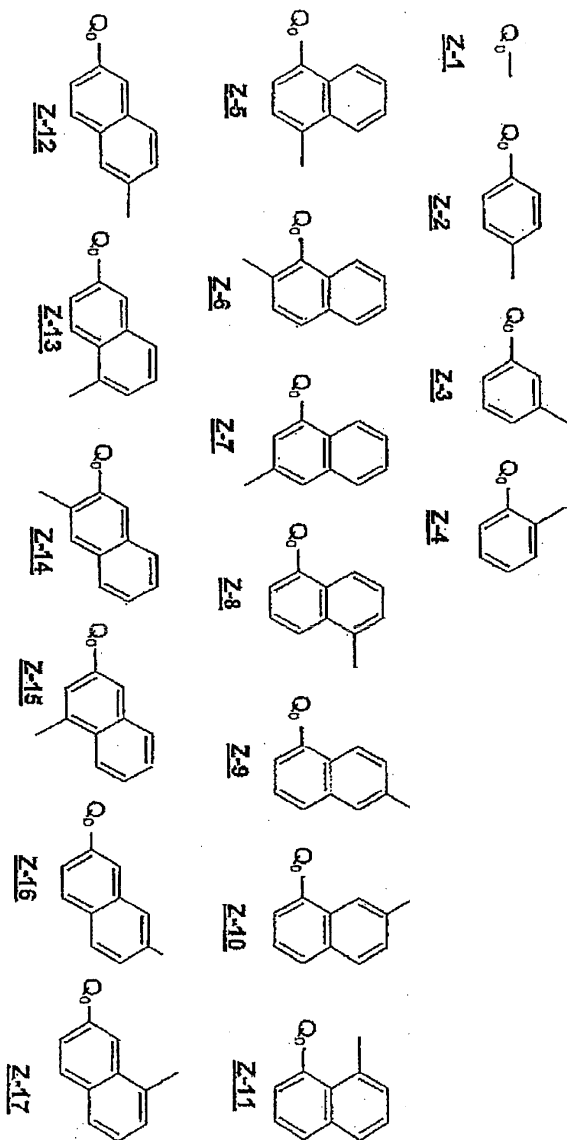
식 (I) 의 Z_1 및 Z_2 로서, 직접 결합, 또는 공역 가능한 전자를 갖고 연결기 (Q_0) 를 고리 (A) 또는 고리 (B) 에 연결하는 임의의 연결기를 이용할 수도 있다.

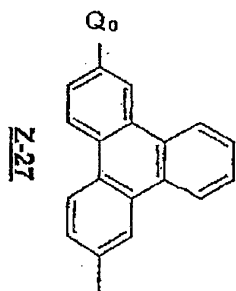
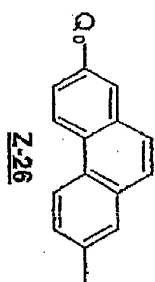
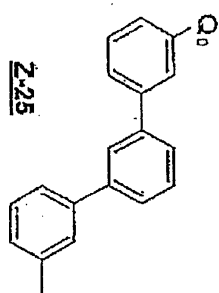
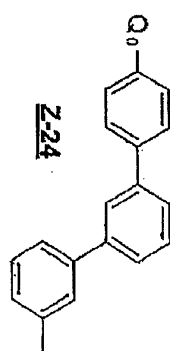
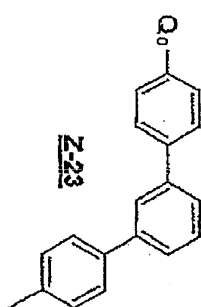
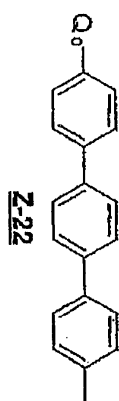
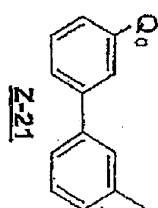
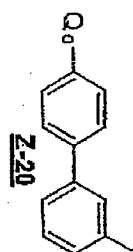
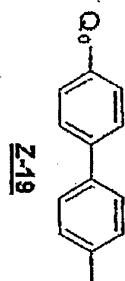
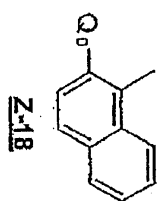
상세하게는, 옵션으로 치환기를 갖는 알켄기 (알켄으로부터 유도됨); 옵션으로 치환기를 갖는 알킨기 (알킨으로부터 유도됨); 옵션으로 치환기를 갖는 방향족 탄화수소기; 옵션으로 치환기를 갖는 방향족 헤테로 고리기; 및 이들 중 서로 연결된 2 개 이상을 포함하는 기를 들 수도 있다.

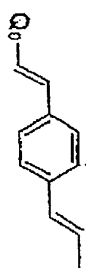
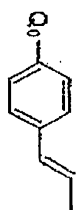
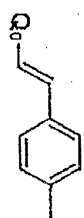
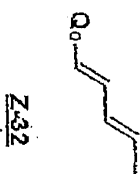
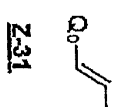
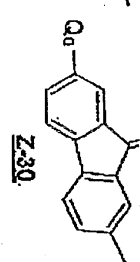
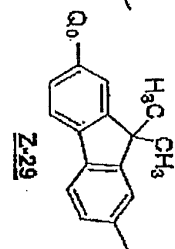
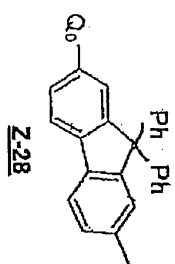
그의 상세한 예는 R_1 내지 R_8 의 예로서 이하에 설명되는 1가의 기에 대응하는 2가의 기를 포함한다. 또한, 이들을 가질 수도 있는 치환기의 예는 R_1 내지 R_8 에 대하여 설명된 동일한 기를 포함한다.

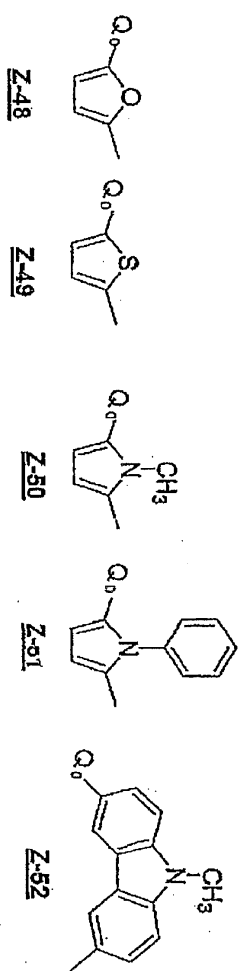
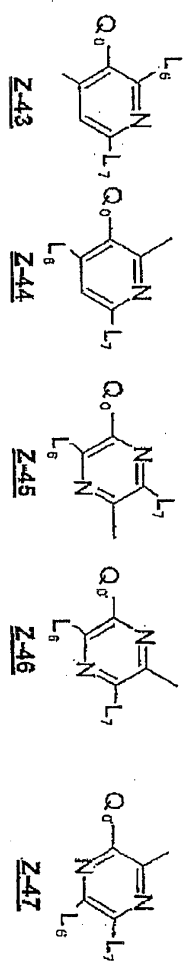
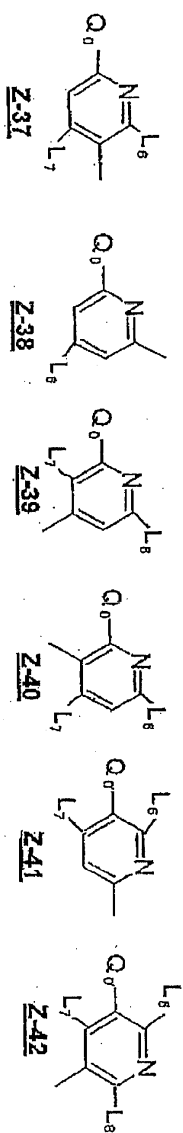
전기적 환원에 대한 내구성의 관점에서, Z_1 및 Z_2 는 각각 직접 결합, 옵션으로 치환된 알켄기, 옵션으로 치환된 알킨기, 또는 옵션으로 치환된 방향족 탄화수소기를 나타내는 것이 바람직하고, 높은 삼중항 여기 준위와 큰 산화-환원 전위차를 획득하기 위한 관점에서, 직접 결합 또는 옵션으로 치환된 방향족 탄화수소기를 나타내는 것이 특히 바람직하다. Z_1 및 Z_2 각각의 분자량은 치환기의 분자량을 포함하여, 바람직하게는 400 이하, 보다 바람직하게는 250 이하이다.

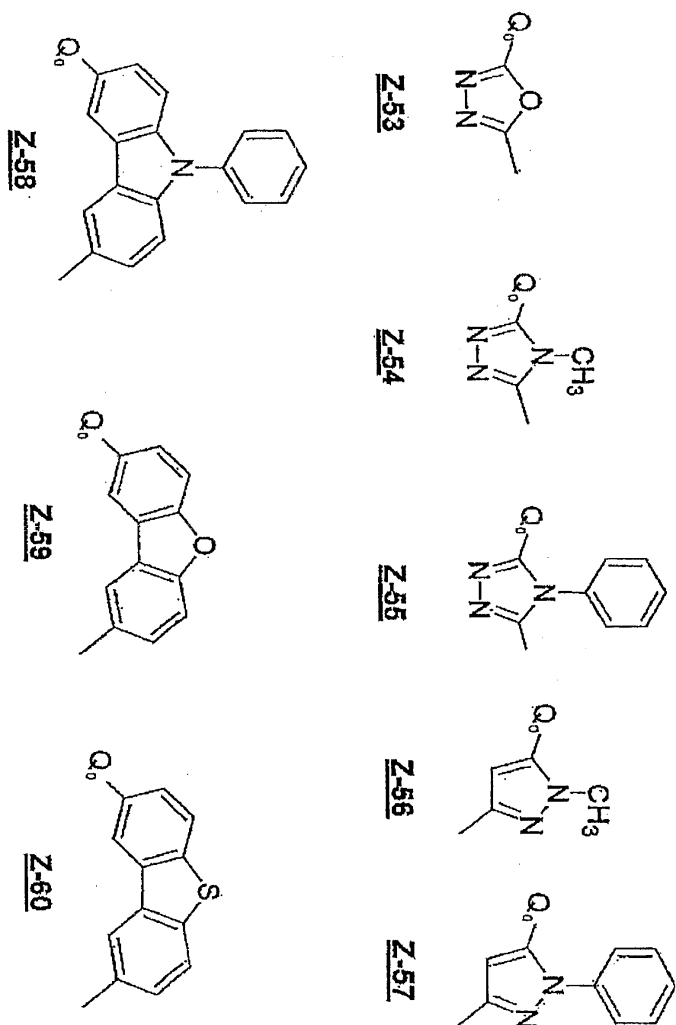
연결기 (Z_1 또는 Z_2) 의 보다 바람직한 예를 하기에 나타낸다.











상기한 각 구조에서, L₆ 내지 L₈ 은 각각 독립적으로 알킬기, 방향족 탄화수소기, 또는 알킬-치환 방향족 탄화수소 고리를 나타낸다.

그의 상세한 예는, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 또는 터트-부틸기와 같은 탄소수 약 1 내지 약 6 의 알킬기; 페닐기, 나프틸기, 또는 플루오레닐기와 같은 탄소수 약 6 내지 약 18 의 방향족 탄화수소기; 및 톨릴기, 메시틸기, 및 2,6-디메틸페닐기와 같은 총 탄소수 약 7 내지 약 30 의 알킬-치환 방향족 탄화수소를 포함한다.

또한, 상기한 모든 구조는 L₆ 내지 L₈ 이외의 치환기를 가질 수도 있다. 그러나, 치환기가 구조가 연결된 피리딘 고리 등의 전자 상태에 강한 영향력을 가하는 경우, 작은 산화-환원 전위차를 유발할 수도 있다. 따라서, 작은 전자 공여성과 작은 전자 흡인성을 갖고 분자간 공역의 길이를 연장하기 어려운 기를 치환기로서 선택하는 것이 바람직하다. 이러한 기의 상세한 예로서 알킬기, 방향족 탄화수소기, 및 알킬-치환 방향족 탄화수소기를 들 수 있고, 그의 상세한 예는 L₆ 내지 L₈ 로서 나타낸 바와 동일한 기를 포함한다. 또한, 분자 내에 2 개 이상의 상기한 구조를 갖는 화합물로서, 분자 내에 함유된 2 개 이상의 L₆ 내지 L₈ 은 동일하거나 서로 상이할 수도 있다.

상기한 구조 중, 산화-환원 전위차를 충분히 크게 하기 위한 관점 및 반복되는 전기적 산화 및 환원에 대한 내구성의 관점에서, Z-1 (직접 결합), Z-2 내지 21, 28, 29, 31 내지 35, 48 내지 52, 및 56 내지 60 이 바람직하고, Z-1 (직접 결합), Z-2, 3, 4, 5, 8, 10, 12, 15, 16, 17, 19, 28, 29, 31, 33, 34, 52, 및 56 내지 58 이 보다 바람직하며, Z-1 (직접 결합), Z-2, 5, 8, 12, 19, 28, 및 29 가 더욱 바람직하고, Z-1 (직접 결합), Z-2, 및 19 가 가장 바람직하다.

(Q₀)

연결기 (Q_0) 는 분자 내에 함유된 고리 (A) 와 고리 (B) 로 구성된 그룹에서 선택된 임의의 2 개의 멤버가 서로 공역하는 것을 실질적으로 불가능하게 하는 (m+ n)-가 연결기를 나타낸다.

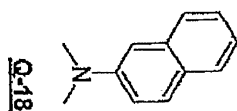
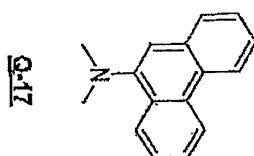
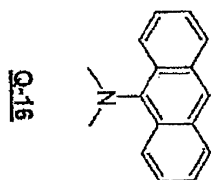
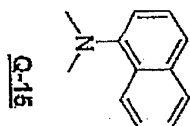
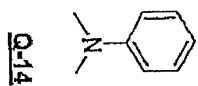
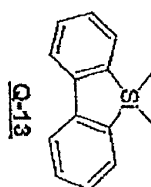
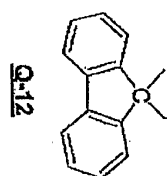
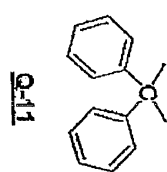
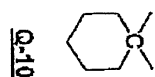
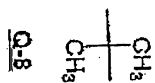
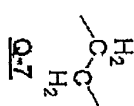
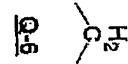
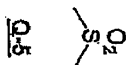
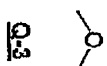
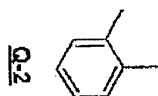
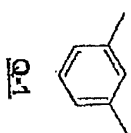
상세하게는, 옵션으로 치환기를 갖는 알칸기 (알칸으로부터 유도됨); 옵션으로 치환기를 갖는 알켄기; 옵션으로 치환기를 갖는 알킨기; $-NR_a-$ (여기서, R_a 는 임의의 치환기를 나타냄), $-O-$, $-CO-$, $-COO-$, $-SO-$, $-SO_2-$; 옵션으로 치환기를 갖는 아미도기; 옵션으로 치환기를 갖는 실릴기; 옵션으로 치환기를 갖는 보릴기; 옵션으로 치환기를 갖는 포스피노기; 옵션으로 치환기를 갖는 방향족 탄화수소기; 옵션으로 치환기를 갖는 방향족 헤테로 고리기; 및 이들 중 서로 연결된 2 개 이상을 포함하는 기를 들 수도 있다.

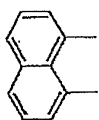
이들 중, 산화-환원 전위차를 충분히 크게 하기 위한 관점 및 반복되는 전기적 산화 및 환원에 대한 내구성의 관점에서, 옵션으로 치환기를 갖는 알칸기, $-NR_a-$, 옵션으로 치환기를 갖는 실릴기, 옵션으로 치환기를 갖는 방향족 탄화수소기, 및 옵션으로 치환기를 갖는 방향족 헤테로 고리가 Q_0 로서 바람직하다. 또한, 높은 전자 수송성과 높은 정공 방지성이 예상되기 때문에, 옵션으로 치환기를 갖는 방향족 탄화수소기와 피리딜렌기 (피리딘으로부터 유도된 2개의 기) 가 보다 바람직하고, 옵션으로 치환기를 갖는 방향족 탄화수소기가 특히 바람직하다. Q_0 의 분자량은 치환기를 포함하여, 바람직하게는 400 이하, 보다 바람직하게는 250 이하이다.

또한, Q_0 가 피리딜렌기를 나타내는 경우, Z_1 및/또는 Z_2 로서 피리딘 고리 사이의 공역을 방지하는 기를 갖는 화합물이 바람직하다.

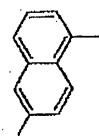
그의 상세한 예는 R_1 내지 R_8 의 예로서 이하에 설명하는 1개의 기에 대응하는 (m+ n)-가의 기를 포함한다. 이들이 가질 수 있는 치환기 예 및 그 중 바람직한 것은 R_1 내지 R_8 에 대하여 설명한 바와 동일하다.

또한, R_a 의 예는 R_1 내지 R_8 에 대하여 이하에 설명하는 바와 동일한 것을 포함하고, 동일한 것을 그의 바람직한 실시예에 적용한다. 연결기 (Q_0) 의 상세한 예를 이하에 설명하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

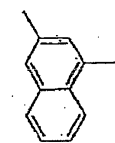




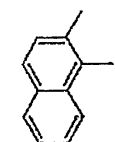
Q-19



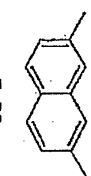
Q-20



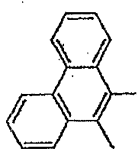
Q-21



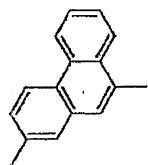
Q-22



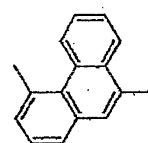
Q-23



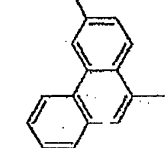
Q-24



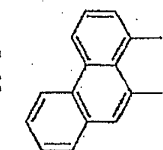
Q-25



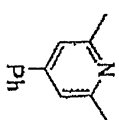
Q-26



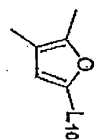
Q-27



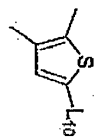
Q-28



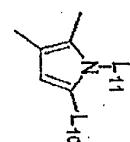
Q-29



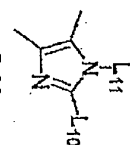
Q-30



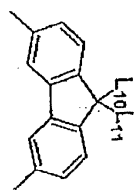
Q-31



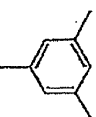
Q-32



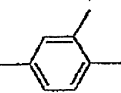
Q-33



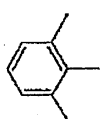
Q-34



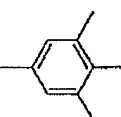
Q-35



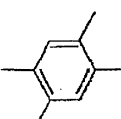
Q-36



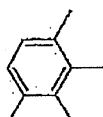
Q-37



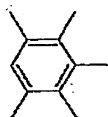
Q-38



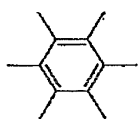
Q-39



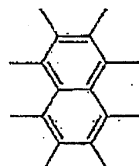
Q-40



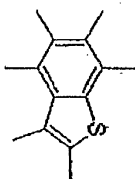
Q-41



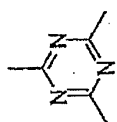
Q-42



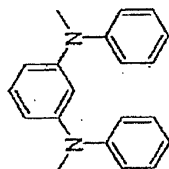
Q-43



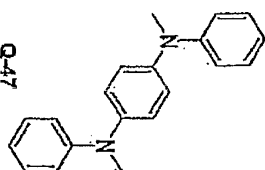
Q-44



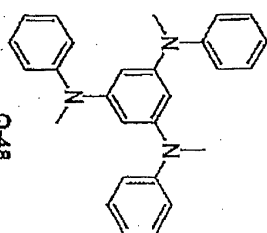
Q-45



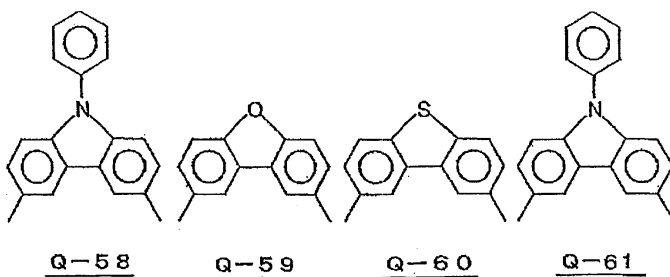
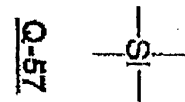
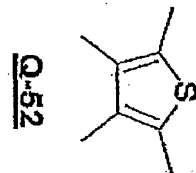
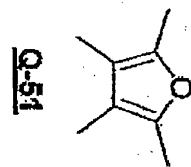
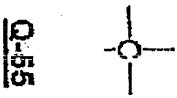
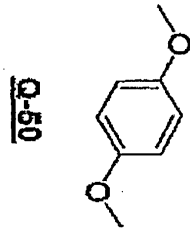
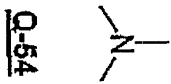
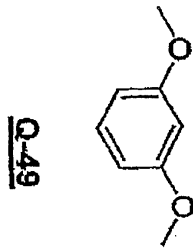
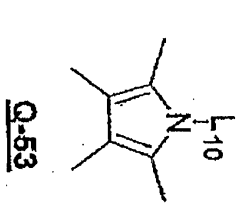
Q-46



Q-47



Q-48



상기한 각 구조에서, L_{10} 및 L_{11} 은 각각 독립적으로 알킬기, 방향족 탄화수소기, 또는 알킬-치환 방향족 탄화수소기를 나타낸다.

그의 상세한 예는 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 및 터트-부틸기와 같은 탄소수 약 1 내지 약 6 의 알킬기; 페닐기, 나프틸기, 및 플루오레닐기와 같은 탄소수 약 6 내지 약 18 의 방향족 탄화수소기; 및 톨릴기, 메시틸기, 및 2,6-디메틸페닐기와 같은 총 탄소수 약 7 내지 약 30 의 알킬-치환 방향족 탄화수소기를 포함한다.

또한, 상기한 모든 구조는 L_{10} 내지 L_{11} 이외의 치환기를 가질 수도 있다. 그러나, 치환기가 구조가 연결된 피리딘 고리 등의 전자 상태에 강한 영향력을 가하는 경우, 작은 산화-환원 전위차를 유발할 수도 있다. 따라서, 작은 전자 공여성과 작은 전자 흡인성을 갖고 분자간 공역의 길이를 연장하기 어려운 기를 치환기로서 선택하는 것이 바람직하다. 이러한 기의 상세한 예로서 알킬기, 방향족 탄화수소기, 및 알킬-치환 방향족 탄화수소기를 들 수 있고, 그의 상세한 예는 L_{10} 및 L_{11} 로서 나타낸 바와 동일한 기를 포함한다. 또한, 분자 내에 2 개 이상의 상기한 구조를 갖는 화합물로서, 분자 내에 함유된 2 개 이상의 L_{10} 및 L_{11} 은 동일하거나 서로 상이할 수도 있다.

이들 중, 산화-환원 전위차를 충분히 크게 하기 위한 관점, 반복되는 전기적 산화 및 환원에 대한 내구성을 실현하기 위한 관점, 및 적절한 전자 수송성을 획득하기 위한 관점에서, Q-1 내지 4, 7 내지 13, 19 내지 23, 29, 34 내지 43, 45, 및 51 내지 61 이 바람직하고, Q-1, 8 내지 13, 19, 20, 21, 23, 34, 35 내지 42, 45, 및 55 내지 61 이 보다 바람직하며, Q-1, 8 내지 12, 20, 21, 23, 34, 35, 45, 58, 및 61 이 더욱 바람직하고, Q-1, 11, 12, 23, 및 35 가 가장 바람직하다.

(R_1 내지 R_8)

식 (I) 에서, R_1 , R_3 , R_5 , 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 임의의 치환기를 나타내고, R_2 , R_4 , R_6 , 및 R_7 은 각각 독립적으로 임의의 치환기를 나타낸다.

R_1 내지 R_8 로서 이용되는 임의의 치환기의 상세한 예는, 옵션으로 치환기를 갖는 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 내지 8 의 직쇄 또는 분기쇄 알킬기; 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 2-프로필, n-부틸, 이소부틸, 또는 tert-부틸), 옵션으로 치환기를 갖는 알케닐기 (바람직하게는 탄소수 2 내지 9 의 알케닐기; 예를 들어, 비닐, 알릴, 또는 1-부테닐), 옵션으로 치환기를 갖는 알킬닐기 (바람직하게는 탄소수 2 내지 9 의 알킬닐기; 예를 들어, 에틸닐 또는 프로파질), 옵션으로 치환기를 갖는 아르알킬기 (바람직하게는 탄소수 7 내지 15 의 아르알킬기; 예를 들어, 벤질), 옵션으로 치환기를 갖는 아미노기 (바람직하게는 탄소수 1 내지 8 의 알킬기를 하나 이상 갖고 옵션으로 치환기를 갖는 알킬아미노기 (예를 들어, 메틸아미노, 디에틸아미노, 또는 디벤질아미노), 탄소수 6 내지 12 의 방향족 탄화수소기를 갖고 옵션으로 치환기를 갖는 아릴아미노기 (예를 들어, 페닐아미노, 디페닐아미노, 또는 디톨릴아미노), 5- 또는 6-환 방향족 헤테로 고리를 갖고 옵션으로 치환기를 갖는 헤테로아릴아미노기 (예를 들어, 피리딜아미노, 티에닐아미노, 또는 디티에닐아미노), 탄소수 2 내지 10 의 아실기를 갖고 옵션으로 치환기를 갖는 아실아미노기 (예를 들어, 아세틸아미노 또는 벤자오일아미노), 옵션으로 치환기를 갖는 알콕시기 (바람직하게는 옵션으로 치환기를 갖는 탄소수 1 내지 8 의 알콕시기; 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 또는 부톡시), 옵션으로 치환기를 갖는 아릴옥시기 (바람직하게는 탄소수 6 내지 12 의 방향족 탄화수소 고리를 가짐; 예를 들어, 페닐옥시, 1-나프틸옥시, 또는 2-나프틸옥시), 옵션으로 치환기를 갖는 헤테로아릴옥시기 (바람직하게는 5- 또는 6-환 방향족 헤테로 고리를 가짐; 예를 들어, 피리딜옥시 또는 티에닐옥시), 옵션으로 치환기를 갖는 아실기 (바람직하게는 옵션으로 치환기를 갖는 탄소수 2 내지 10 의 아실기; 예를 들어, 포르밀, 아세틸, 또는 벤조일), 옵션으로 치환기를 갖는 알콕시카르보닐기 (바람직하게는 옵션으로 치환기를 갖는 탄소수 2 내지 10 의 알콕시카르보닐기; 예를 들어, 메톡시카르보닐 또는 에톡시카르보닐), 옵션으로 치환기를 갖는 아릴옥시카르보닐기 (바람직하게는 옵션으로 치환기를 갖는 탄소수 7 내지 13 의 아릴옥시카르보닐기; 예를 들어, 페녹시카르보닐), 옵션으로 치환기를 갖는 알킬카르보닐옥시기 (바람직하게는 옵션으로 치환기를 갖는 탄소수 2 내지 10 의 알킬카르보닐옥시기; 예를 들어, 아세톡시), 할로겐 원자 (특히, 불소 원자 또는 염소 원자), 카르복실기, 시아노기, 히드록실기, 메르캅토기, 옵션으로 치환기를 갖는 알킬티오기 (바람직하게는 탄소수 1 내지 8 의 알킬티오기; 예를 들어, 메틸티오 또는 에틸티오), 옵션으로 치환기를 갖는 아릴티오기 (바람직하게는 탄소수 6 내지 12 의 아릴티오기; 예를 들어, 페닐티오 또는 1-나프틸티오), 옵션으로 치환기를 갖는 술폰닐기 (예를 들어, 메실 또는 토실), 옵션으로 치환기를 갖는 실릴기 (예를 들어, 트리메틸실릴 또는 트리페닐실릴), 옵션으로 치환기를 갖는 보릴기 (예를 들어, 디메틸보릴), 옵션으로 치환기를 갖는 포스피노기 (예를 들어, 디페닐포스피노), 옵션으로 치환기를 갖는 방향족 탄화수소기 (예를 들어, 5- 또는 6-환 단일 고리로부터 유도되거나 2 내지 5 의 축합 고리를 함유하는 축합 고리로부터 유도된 1가의 기, 예를 들어, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤조피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 또는 플루오란텐), 및 옵션으로 치환기를 갖는 방향족 헤테로 고리기 (예를 들어, 5- 또는 6-환 단일 고리로부터 유도되거나 2 내지 4 의 축합 고리를 함유하는 축합 고리로부터 유도된 1가의 기, 예를 들어, 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 피롤 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피롤 고리, 티에노피롤 고리, 티에노티오펜 고리, 푸로피롤 고리, 푸로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤지소옥사졸 고리, 벤지소티아졸 고리, 벤즈이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 신놀린 고리, 퀴놀살린 고리, 벤즈이미다졸 고리, 페리미딘 고리, 또는 퀴나졸린 고리) 를 포함한다.

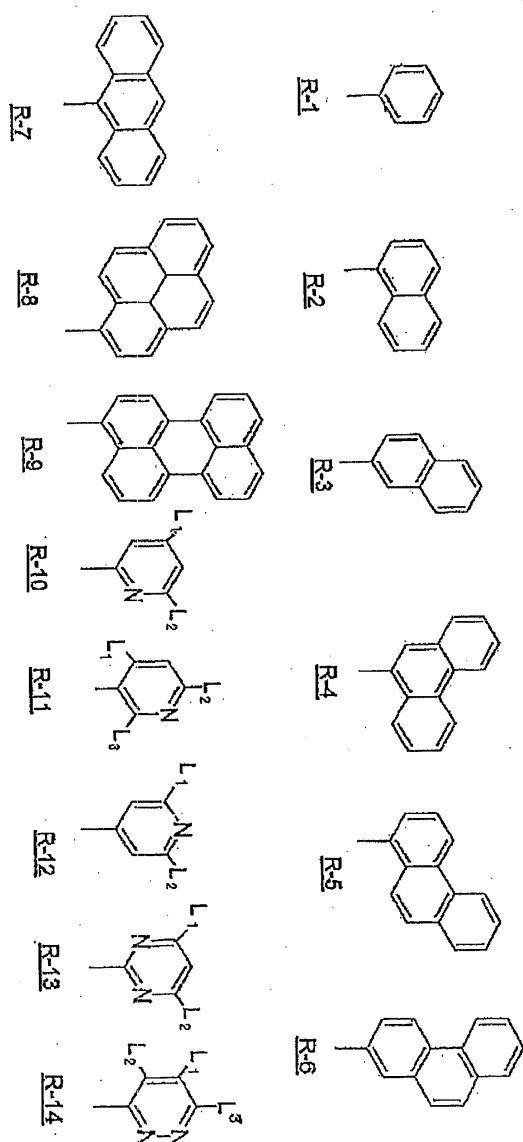
R₁ 내지 R₈ 각각의 분자량은 그의 치환기를 포함하여, 바람직하게는 400 이하, 보다 바람직하게는 250 이하이다.

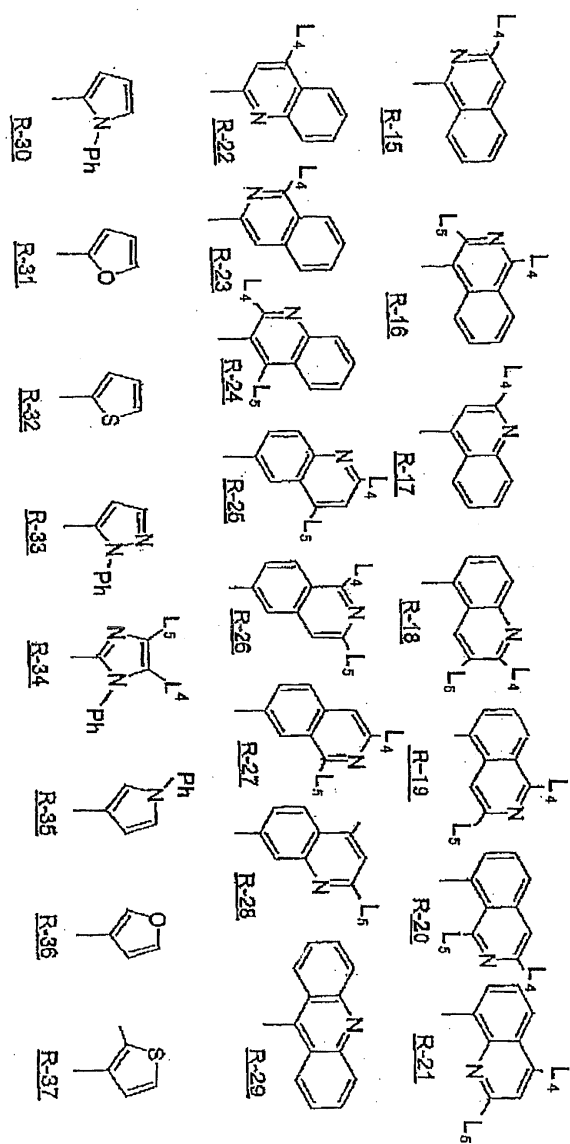
(R₁ 내지 R₈의 치환기)

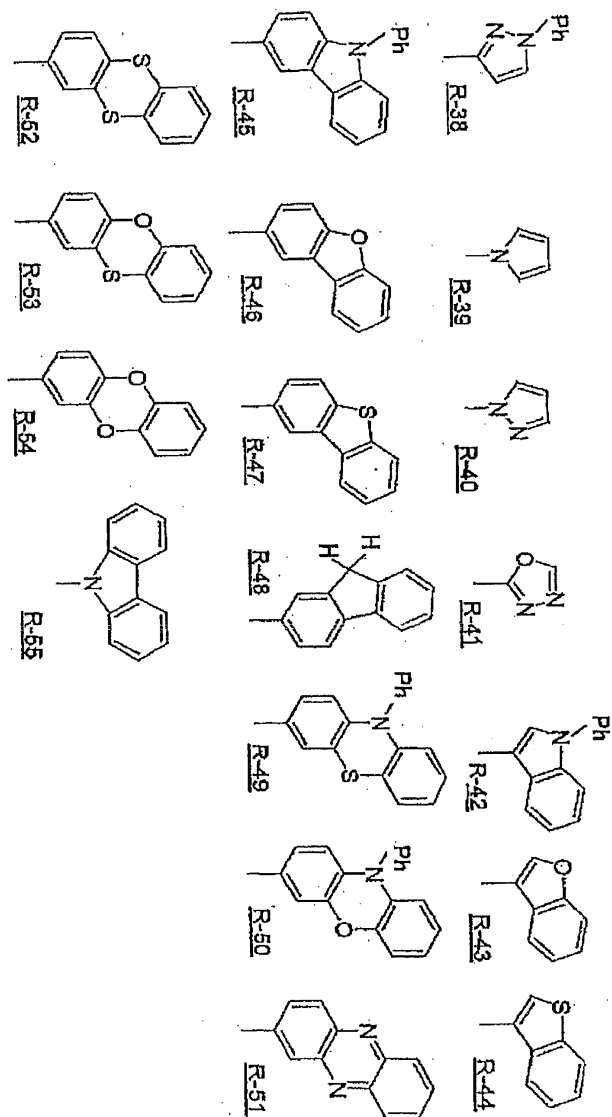
이들이 가질 수 있는 치환기는 치환기가 본 발명의 전하 수송 재료의 특성을 저해하지 않는 한 특별히 한정되지 않지만, 그의 바람직한 예는 알킬기, 방향족 탄화수소기, 및 알킬-치환 방향족 탄화수소기를 포함한다. 그의 상세한 예는 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 또는 터트-부틸기와 같은 탄소수 약 1 내지 약 6의 알킬기; 페닐기, 나프틸기, 또는 플루오레닐기와 같은 탄소수 약 6 내지 약 18의 방향족 탄화수소기; 및 톨릴기, 메시틸기, 또는 2,6-디메틸페닐기와 같은 총 탄소수 약 7 내지 약 30의 알킬-치환 방향족 탄화수소기를 포함한다.

R₂, R₄, R₆, 및 R₇은 상기한 기들 중 임의의 하나일 수도 있지만, 전기적 산화 및 환원에 대한 내구성과 내열성을 개선하기 위한 관점에서, 방향족기 (본 발명에서, 방향족 탄화수소기와 방향족 헤테로 고리기 모두를 "방향족기"라 하기도 함)인 것이 바람직하다.

R₁ 내지 R₈ 각각이 방향족 고리를 나타내는 상세한 예를 이하에 나타낸다.







상기한 각 구조에서, L_1 내지 L_3 는 각각 독립적으로 알킬기, 방향족 탄화수소기, 또는 알킬-치환 방향족 탄화수소기를 나타내고, L_4 및 L_5 는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 방향족 탄화수소기, 또는 알킬-치환 방향족 탄화수소기를 나타낸다.

알킬기, 방향족 탄화수소기, 및 알킬-치환 방향족 탄화수소기의 상세한 예는, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 또는 터트-부틸기와 같은 탄소수 약 1 내지 약 6 의 알킬기; 페닐기, 나프틸기, 또는 플루오레닐기와 같은 탄소수 약 6 내지 약 18 의 방향족 탄화수소기; 및 톨릴기, 메시틸기, 또는 2,6-디메틸페닐기와 같은 총 탄소수 약 7 내지 약 30 의 알킬-치환 방향족 탄화수소기를 포함한다.

또한, 상기한 모든 구조는 L_1 내지 L_5 이외의 치환기를 가질 수도 있다. 그러나, 치환기가 구조가 연결된 피리딘 고리 등의 전자 상태에 강한 영향력을 가하는 경우, 작은 산화-환원 전위차를 유발할 수도 있다. 따라서, 작은 전자 공여성과 작은 전자 흡인성을 갖고 분자간 공역의 길이를 연장하기 어려운 기를 치환기로서 선택하는 것이 바람직하다. 이러한 기의 상세한 예로서, 알킬기, 방향족 탄화수소기, 및 알킬-치환 방향족 탄화수소기를 들 수 있다.

또한, 분자 내에 2 개 이상의 상기한 구조를 갖는 화합물에서, 분자 내에 함유된 2 개 이상의 L_1 내지 L_5 는 동일하거나 서로 상이할 수도 있다.

상기한 구조 중, 충분히 큰 산화-환원 전위차를 획득하기 위한 관점에서, R-1 내지 6, 10 내지 13, 33, 34, 38, 45, 및 48 이 바람직하고, R-1 내지 6, 및 48 이 보다 바람직하며, R-1, 4 내지 6, 및 48 이 가장 바람직하다.

유기 전계 발광 소자의 발광층에 본 발명의 전하 수송 재료를 이용하는 경우, R_1 , R_3 , R_5 , 및 R_8 은, 바람직하게는 옵션으로 치환기를 갖는 알킬기 또는 옵션으로 치환기를 갖는 방향족 탄화수소기이고 (특히, 발광 효율을 감소시키는 분자 진동의 제한을 방지하기 위한 관점에서 탄소수 약 6 내지 약 12 의 방향족 탄화수소기), 보다 바람직하게는 높은 산화 전위 또는 연장된 수명 (산화-환원에 대한 내구성이 우수) 을 부여하기 위한 관점에서 수소 원자 또는 방향족 탄화수소기이며, 특히 바람직하게는 수소 원자 또는 페닐기이다.

상기 식 (I) 로 나타난 화합물의 가장 큰 특징은, 분자 내에 서로 공역할 수 없는 위치에 2 개 이상의 피리딘 고리를 갖는다는 것이다. 이는 우수한 전자 수송성과 광범위한 산화-환원 전위차를 실현하게 한다. 한편, 피리딘 고리의 개수가 지나치게 많으면, 화합물로서의 염기성이 강해져, 발광층 또는 그에 인접한 층에 함유된 경우, 장시간 전계 적용에 의한 배위자 교환 발생할 수 있다. 이러한 관점에서, Q_0 에 연결된 Z_1 의 개수 및 Z_1 에 연결된 고리 (A) 의 개수를 나타내는 m 과 Q_0 에 연결된 Z_2 의 개수 및 Q_0 에 연결된 Z_2 에 연결된 고리 (B) 의 개수를 나타내는 n 의 합은, 바람직하게는 2 내지 8, 보다 바람직하게는 2 내지 6, 더욱 바람직하게는 2 내지 4, 가장 바람직하게는 2 내지 3 이다.

또한, m 은 0 내지 8, 바람직하게는 0 내지 4 의 정수이다. 또한, n 은 0 내지 8, 바람직하게는 0 내지 4 의 정수이다.

산화-환원 전위차를 크게 하기 위한 관점 및 반복되는 산화 및 환원에 대한 내구성의 관점에서, m 은 0 또는 1 이 바람직하고, n 은 1 이상이 바람직하다.

산화-환원 전위차를 크게 하기 위한 관점에서, 2-피리딜기 (즉, 고리 (A)) 가 바람직하다. 따라서, n 이 0 인 경우가 바람직하다. 반복되는 산화 및 환원에 대한 내구성의 관점에서, 4-피리딜기 (즉, 고리 (B)) 가 바람직하다. 즉, m 은 0 인 경우가 바람직하다.

또한, 산화-환원 전위차는 커질 수 있고, 전기적 응력의 집중에 의한 전기적 열화의 진행은 동일한 전기화학적 특성을 갖는 피리딘 고리만을 이용하는 본 발명의 전하 수송 재료를 구성하여 억제될 수 있어, n 또는 m 은 0 인 경우가 바람직하다. 그러나, 본 발명의 유기 화합물의 박막 형성시에 습식 성막법을 적용하여 용해성을 개선하는 경우, 다른 치환기를 갖는 피리딘 고리를 이용하는 것도 효과적인 수단이다 (즉, m 과 n 모두가 1 이상의 정수).

또한, n 또는 m 이 0 이고, 화합물이 고리 (A) 및 고리 (B) 중 하나만을 갖는 경우, 및 고리 (A) 및 고리 (B) 상의 치환기 (R_1 내지 R_4 또는 R_5 내지 R_8) 가 각 고리와 다른 경우, 유기 EL 소자로서 소자 구조의 최적화시 재료의 특성을 미세하게 조절하기 위한 수단으로서, 구성 요소를 적절하게 선택하여 다소 다른 전기화학적 특성을 갖는 치환된 피리딘 고리가 분자 내에 공존하게 하는 것도 효과적이다.

또한, 유기 전계 발광 소자에 본 발명의 전하 수송 재료를 이용하는 경우, 1) 발광층을 구성하는 호스트 재료로서, 적절하게 우수한 정공 수송성과 적절하게 우수한 전자 수송성을 갖는 재료가 바람직하다. 따라서, 분자 내에 전자 공여성 치환기 (예를 들어, 알킬기, 아미노기, 또는 알콕시기) 를 갖는 것이 바람직하고, 방향족 아민기를 함유하는 것이 특히 바람직하다. 상기한 바와 같이, 방향족 아민기를 갖는 것, 즉 디아릴아민 구조가 바람직하다. 그러나, 이러한 경우, 피리딘 고리와 전자 공여성 헤테로 원자가 실질적으로 서로 공역할 수 없는 구조가 바람직하다. 그들 사이의 공역은 분자 내 전하의 편광 현상을 심각하게 하여, 산화-환원 전위차 또는 삼중항 여기 준위를 감소시킨다. 또한, 도펀트로서 이리듐 착물로 나타난 금속 착물을 함유하는 시스템에서, 일반적으로 일부 도펀트는 그 자체가 정공을 수용하고 수송할 수 있다. 따라서, 이러한 시스템의 경우, 호스트 재료에 정공 수송성을 부여할 필요가 없다. 이러한 경우, 하기 2) 에서 설명하는 바와 같이 전자 수송성을 강화하는 것으로 고려된 구조를 이용하는 것이 보다 바람직하다.

전자 수송 재료 및/또는 정공 방지 재료를 이용하는 2) 의 경우, 정공 수송성을 감소하고 전자 수송성을 강화하는 것이 바람직하다. 따라서, 분자 내에 전자 공여성 치환기 (예를 들어, 알킬기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 또는 아릴티오기) 를 갖지 않는 것이 바람직하고, 디아릴아민 골격을 함유하는 기를 갖지 않는 것이 보다 바람직하다.

(Q_0 의 치환기)

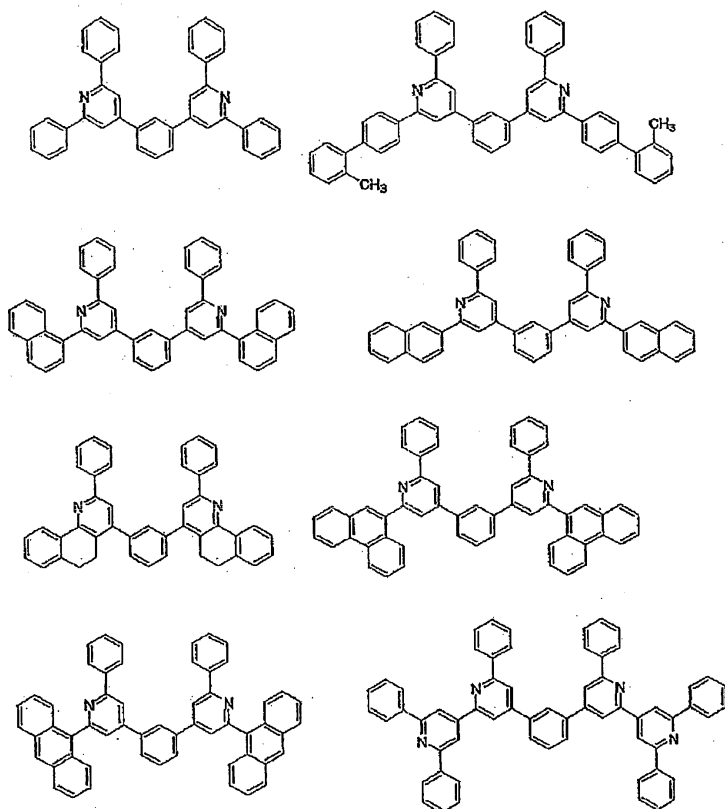
식 (I) 에서, 연결기 (Q_0) 는 임의의 치환기로 치환될 수도 있다.

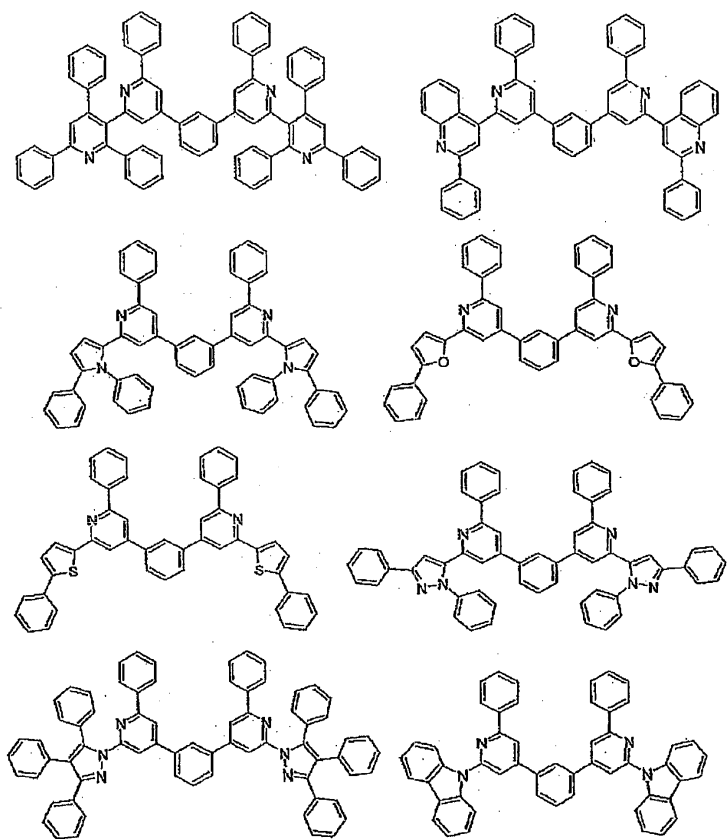
치환기의 예는 R_1 내지 R_8 로서 상기한 바와 동일한 것을 포함한다.

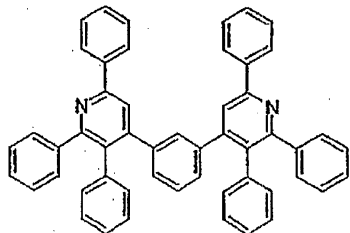
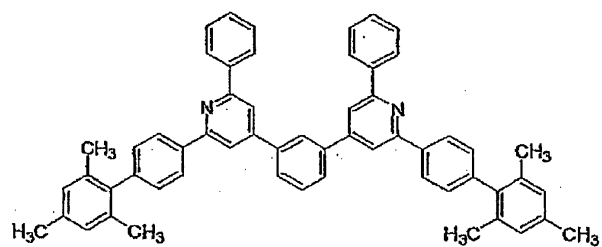
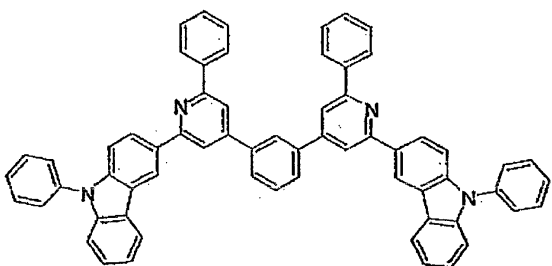
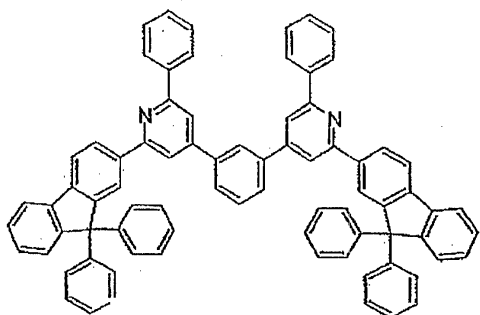
적절하게 광범위한 산화-환원 전위차를 식 (I) 로 나타낸 화합물에 부여하기 위하여, 탄화수소기에 의해 치환되거나 치환되지 않는 Q_0 가 바람직하고, 분자 진동을 제한하는 관점에서, 메틸기 또는 페닐기에 의해 치환되지 않거나 (수소 원자) 치환된 것이 보다 바람직하며, 치환되지 않은 Q_0 가 가장 바람직하다.

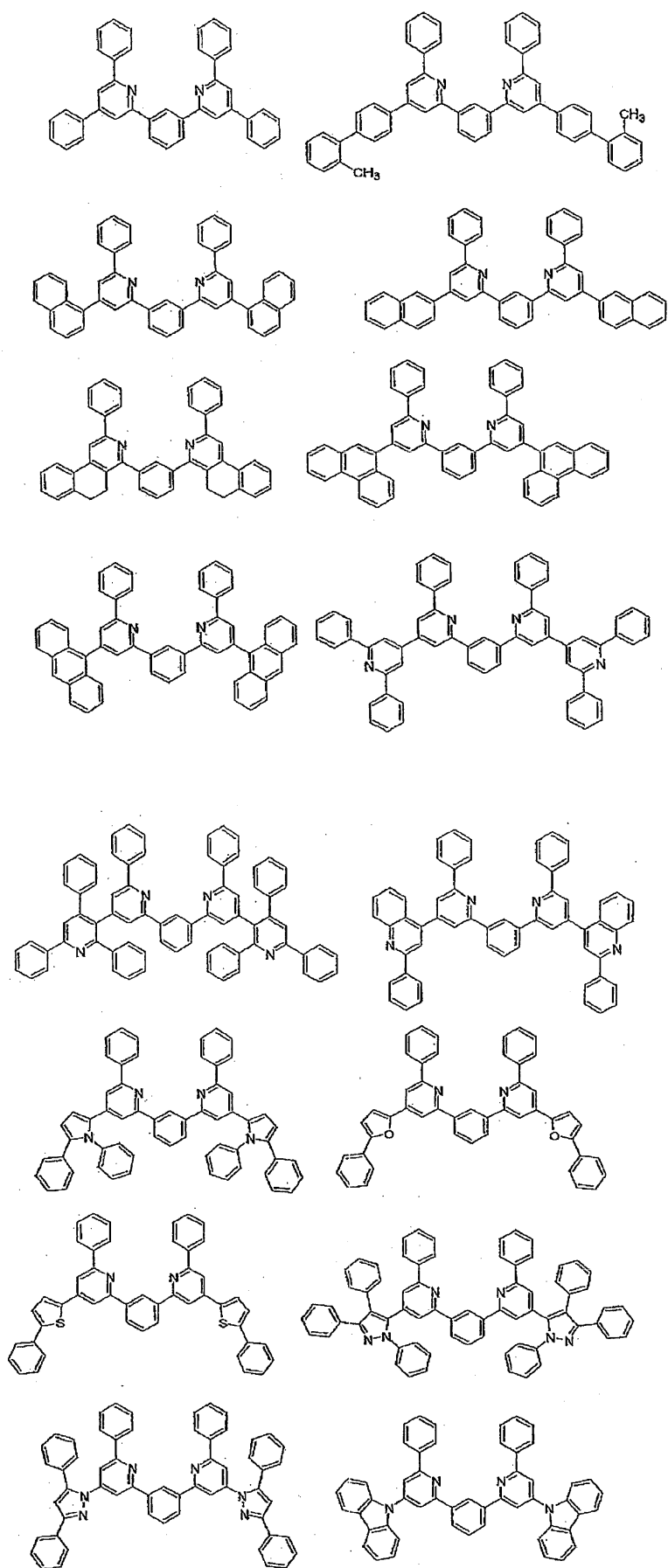
상기 식 (I) 로 나타낸 화합물의 분자량은, 일반적으로는 4,000 이하, 바람직하게는 3,000 이하, 보다 바람직하게는 2,000 이하이고, 일반적으로는 200 이상, 바람직하게는 300 이상, 보다 바람직하게는 400 이상이다. 분자량이 상한을 초과하는 경우, 승화성을 심각하게 감소시켜, 발광 소자를 제조하기 위하여 진공 성막법을 이용하는 경우 문제를 일으킬 수 있고, 분자량이 하한에 미달하는 경우, 유리 전이 온도, 녹는점, 기화 온도가 감소되어, 내열성을 심각하게 열화시킬 수도 있다.

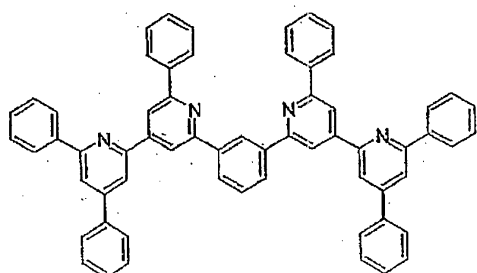
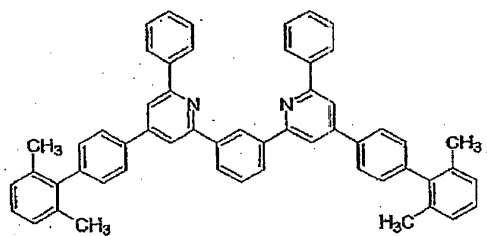
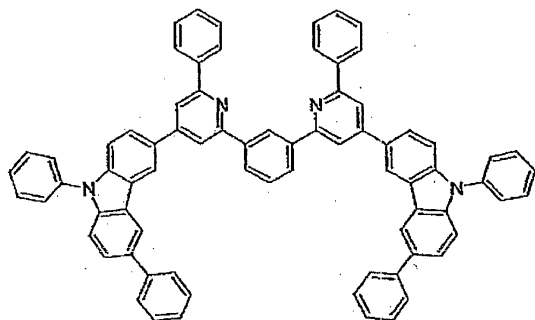
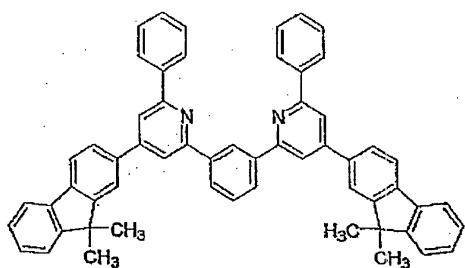
본 발명의 전하 수송 재료의 바람직한 상세예를 이하에 나타내지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

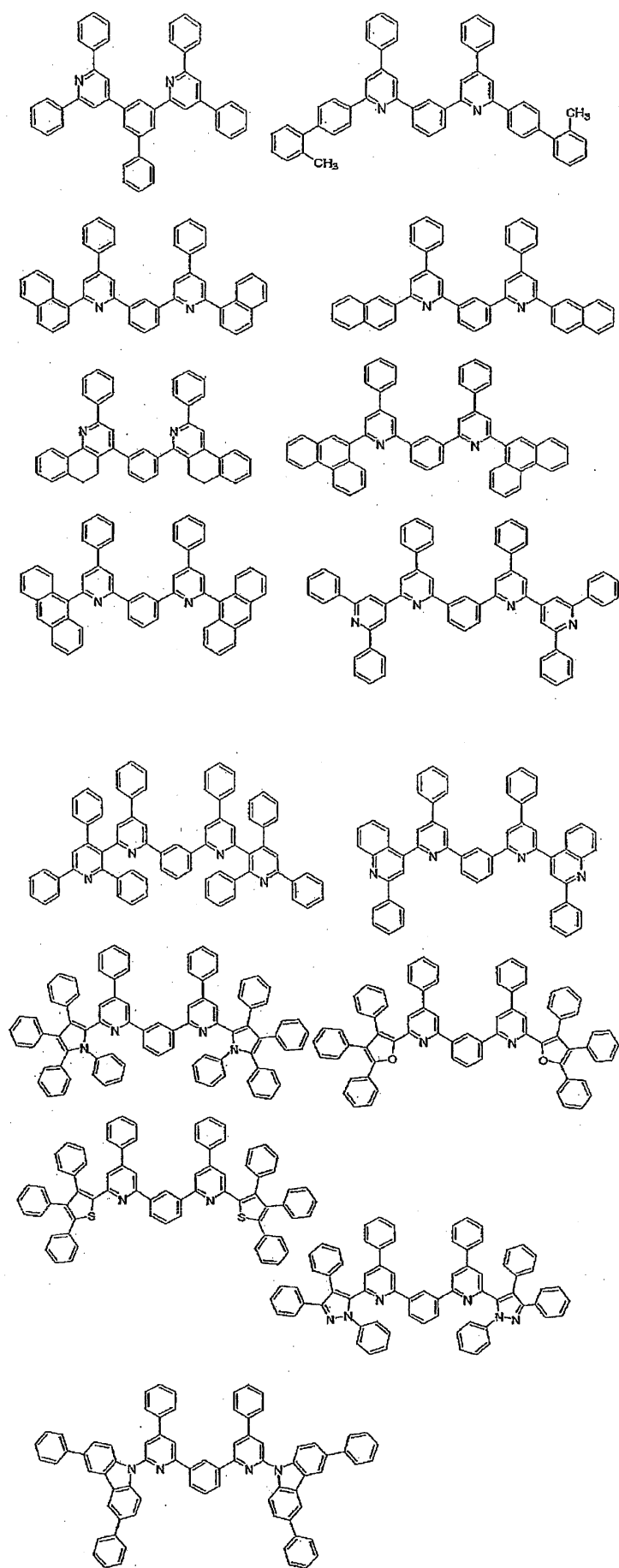


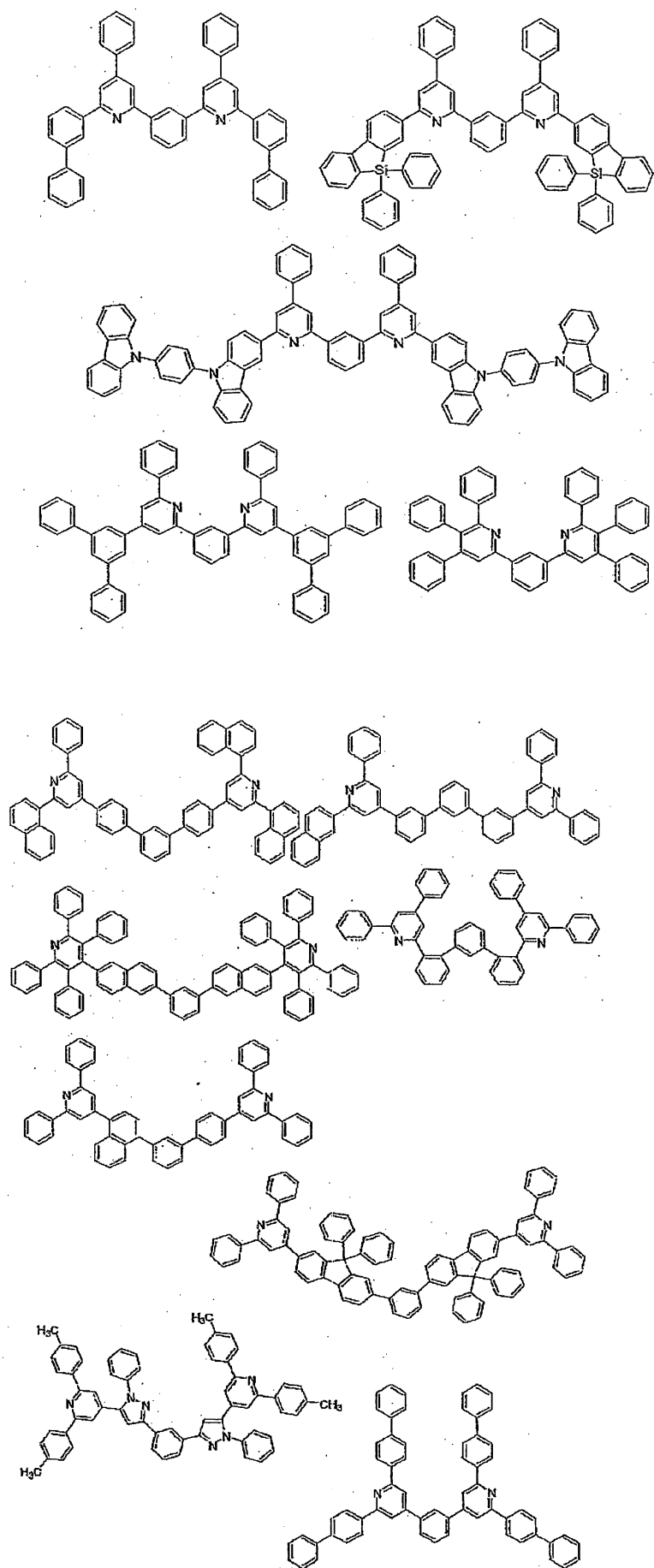


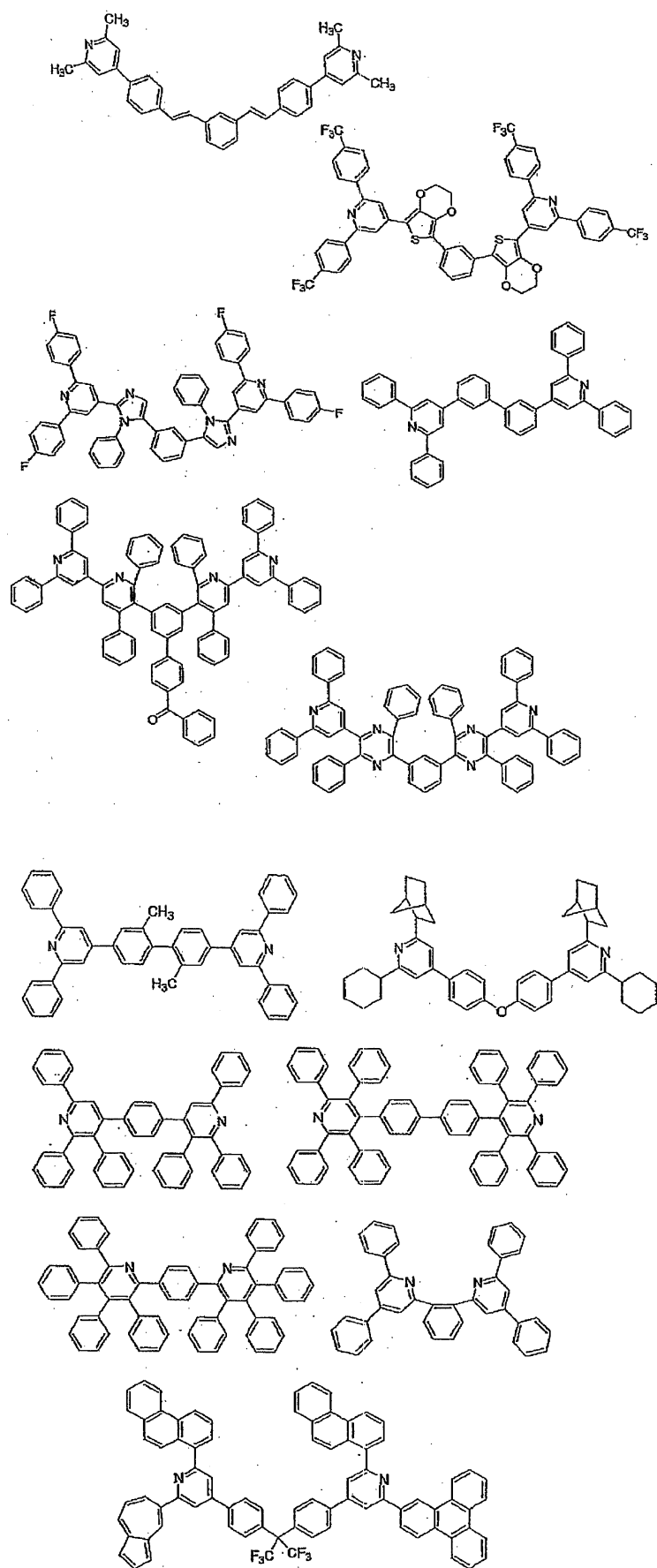


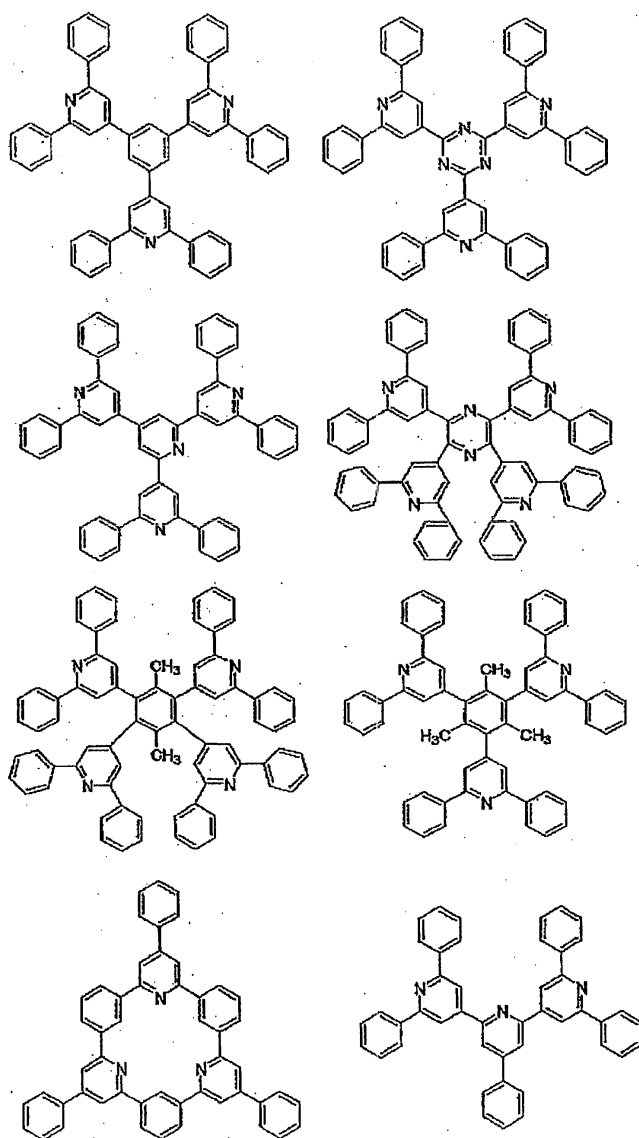


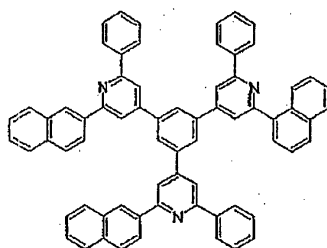
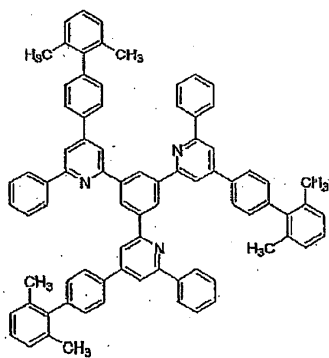
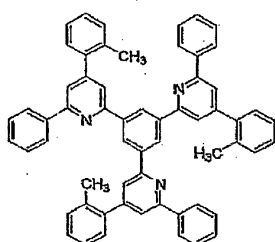
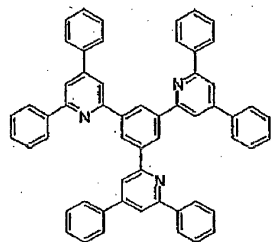
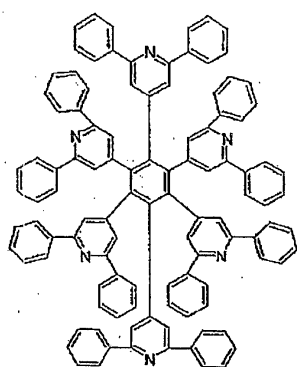
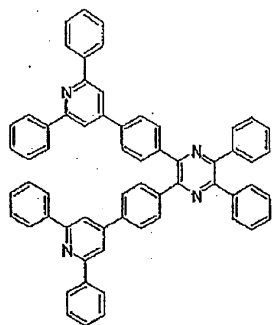


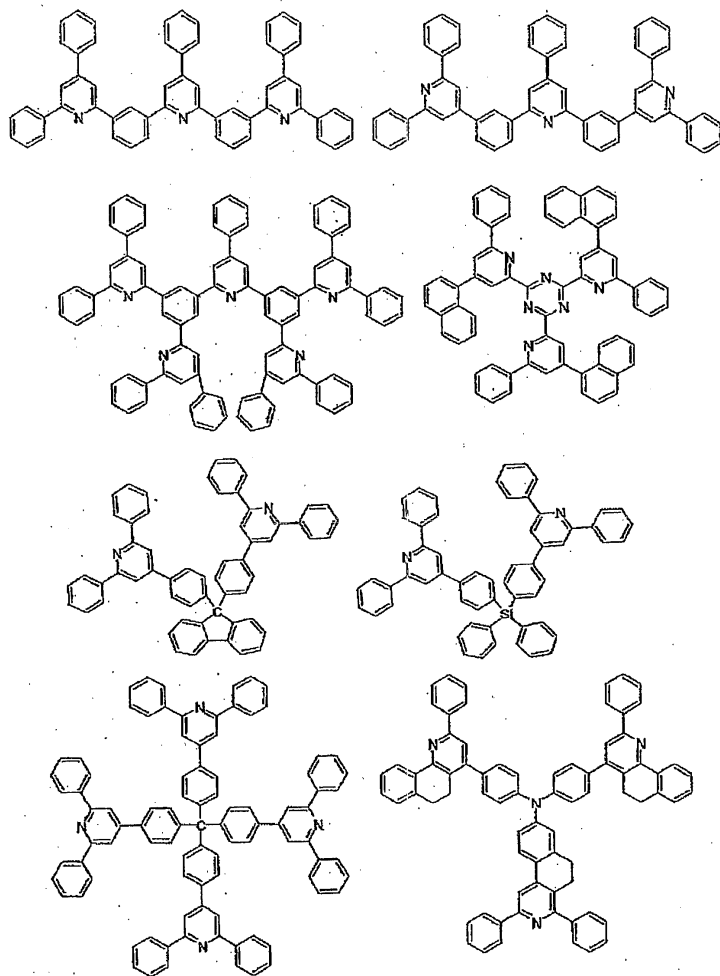


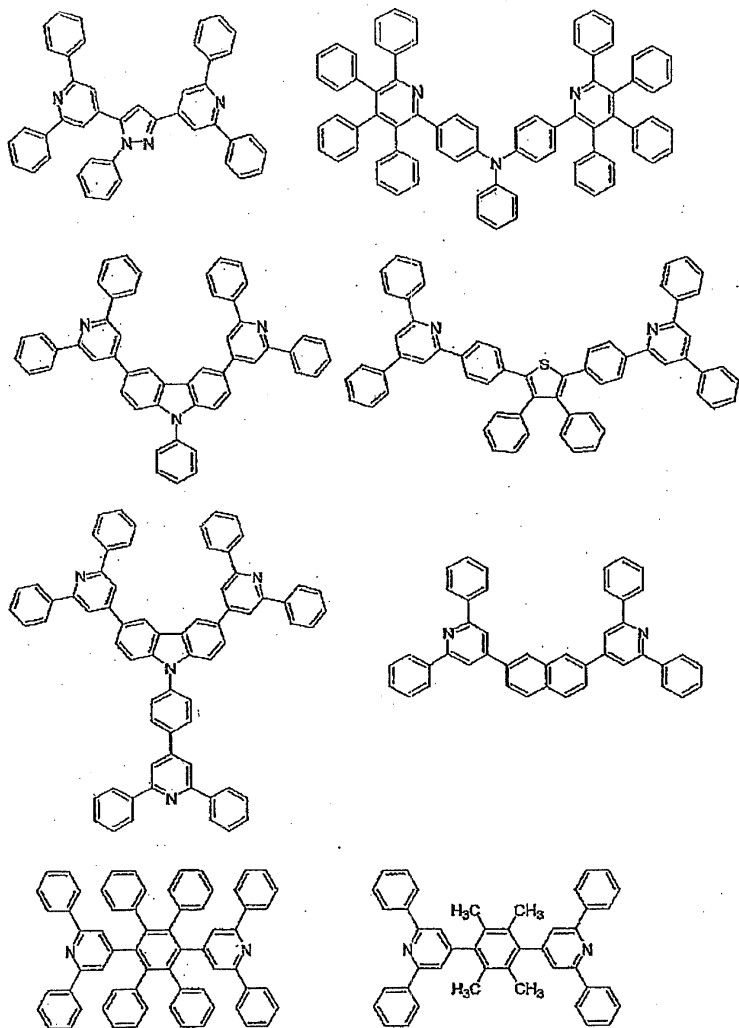


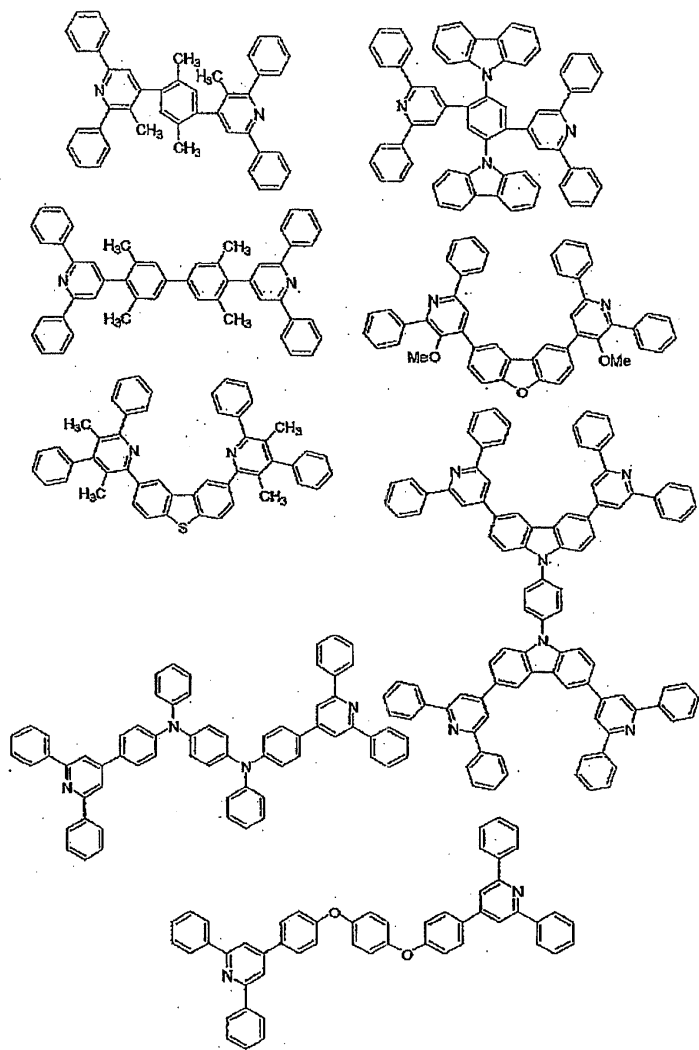


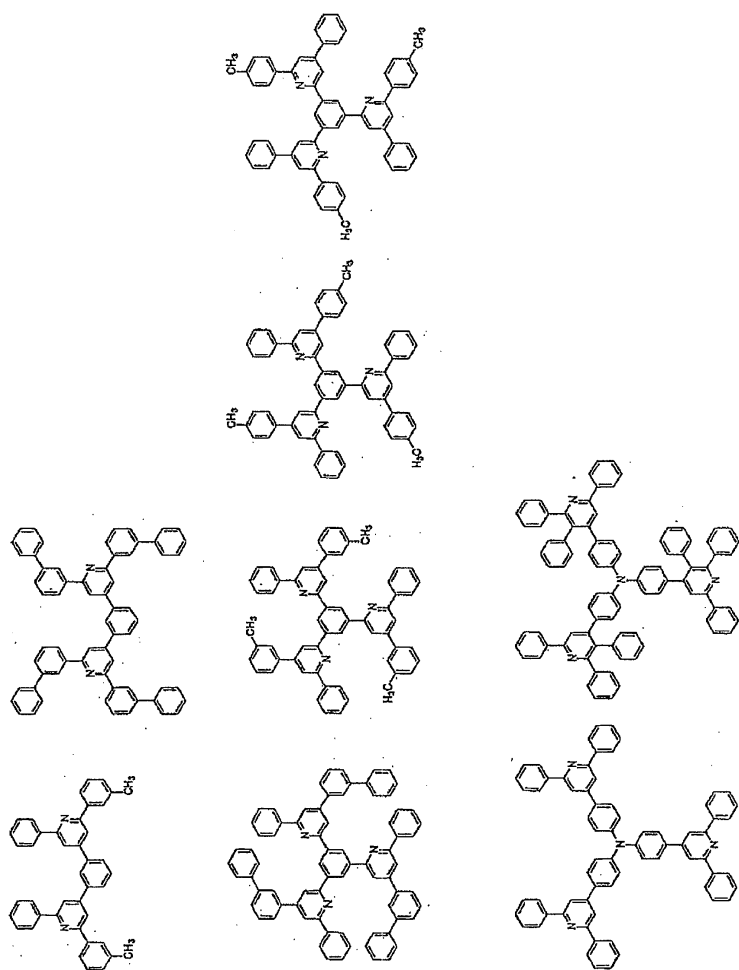


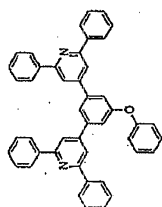
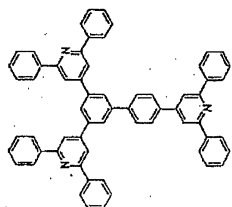
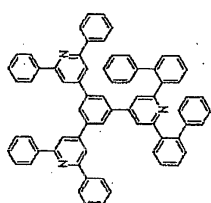
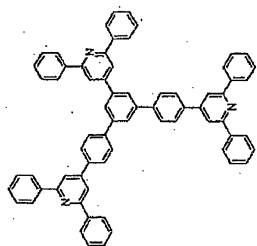
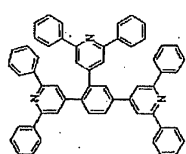
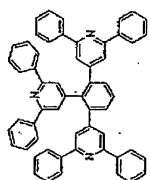
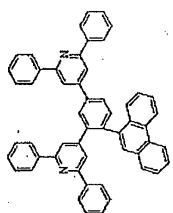


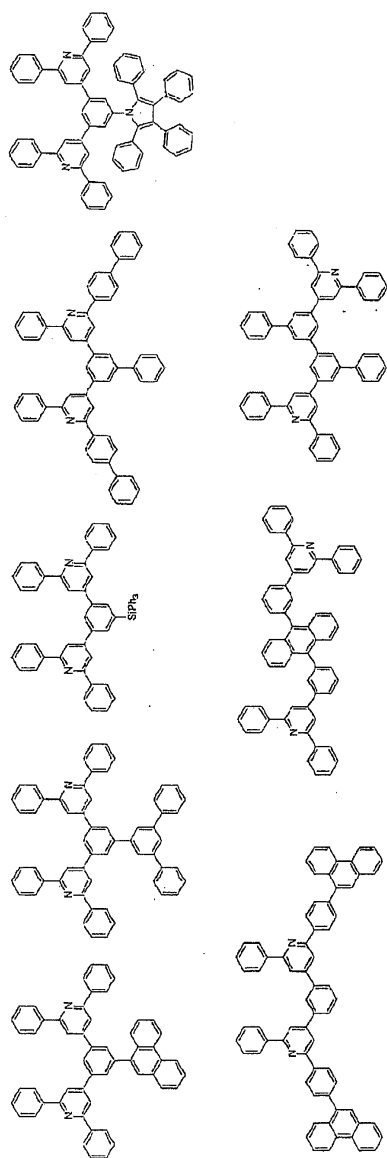


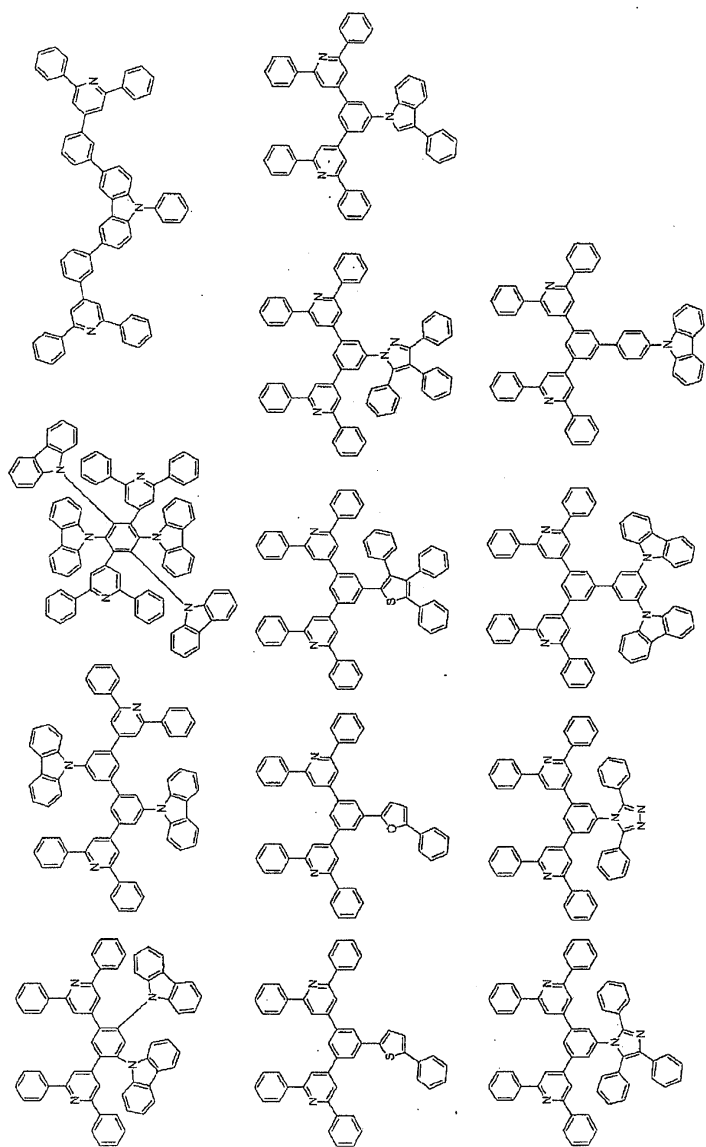


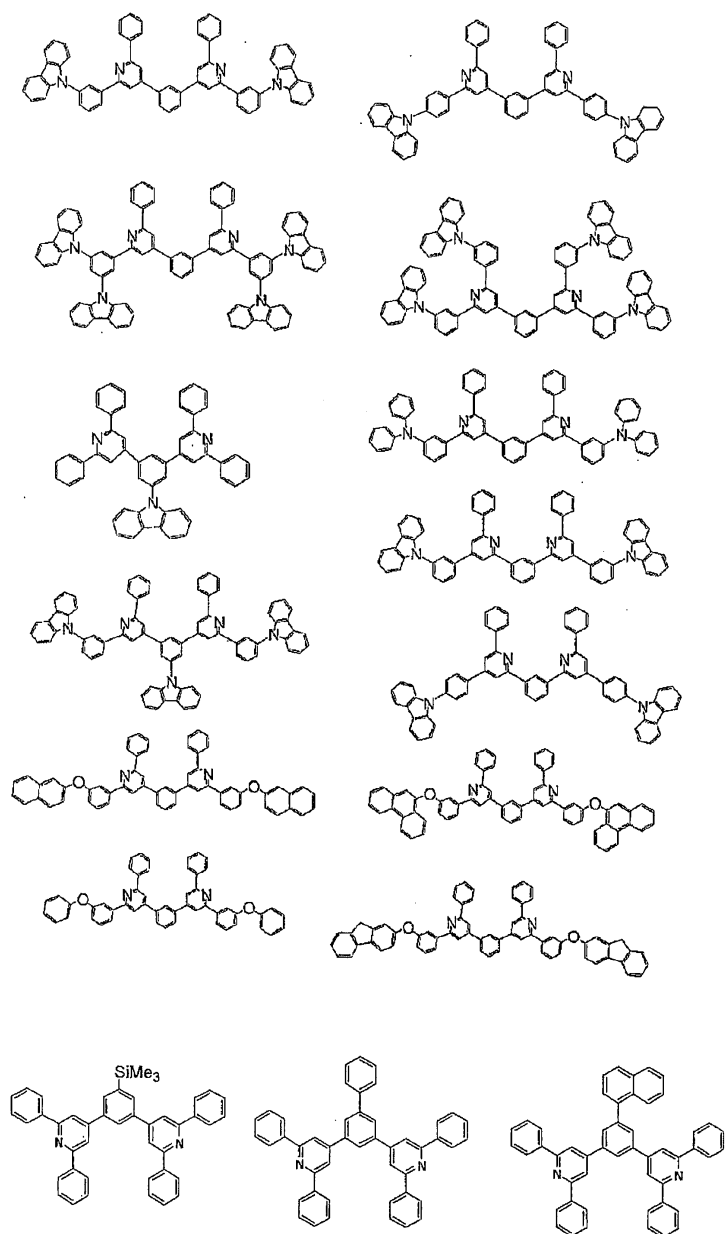


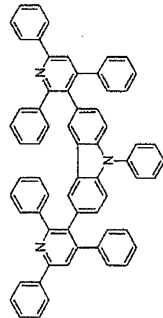
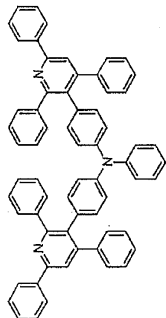
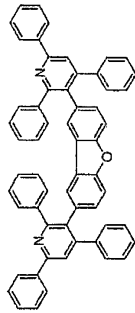
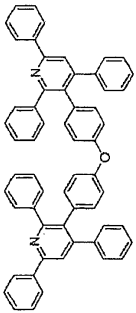
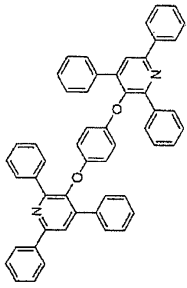










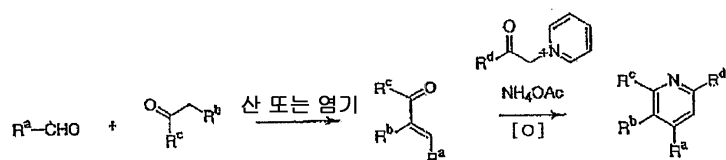


본 발명의 전하 수송 재료로서 이용되는 화합물은, 목적하는 화합물의 구조에 따라 원재료를 선택하여 공지의 프로세스를 이용하여 합성될 수 있다.

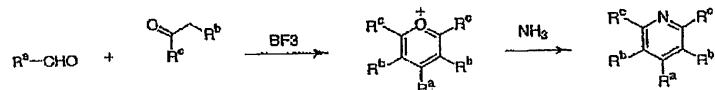
예를 들어,

A) Z-(CHO) 를 원재료로서 이용하는 경우: 하기 프로세스가 이용될 수도 있다.

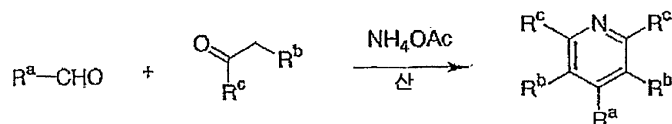
1) Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1962), Synthesis (1976), 1-24, J. Heterocyclic Chem. (1977) 14, 147, Collect. Czech. Chem. Commun. 57(1992) 2, 385-392 및 CS-262585 에 개시된 바와 같이, 황산과 같은 강산 존재하에서, 아세트산, 알코올, 니트로벤젠, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 또는 시클로헥산의 단일 용매 또는 이들의 혼합 용매에 1 당량의 알데히드와 0.5 내지 2 당량의 아세틸리드를 실온에서 1 내지 10 시간 동안 교반하거나, 수산화 나트륨과 같은 강염기의 존재하에서, 가열 조건하에서 알코올 및/또는 수성 용매에 1 내지 10 시간 교반하여 중간체 (-CH=CR-CO-) 를 획득하고, 산소 존재 하에서, 가열 조건 하에서 아크릴피리디늄염과 아세트산 암모늄을 작용하여 합성하는 프로세스.



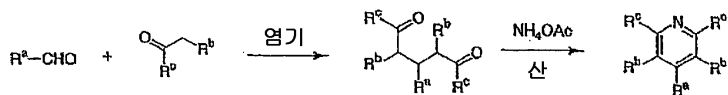
2) Liebigs Ann. Chem. (1974), 1415-1422, J. Org. Chem. 38, (2002) 6, 830-832 및 일본국 특허공개공보 제2000-186066호에 개시된 바와 같이, 삼불화 붕소 또는 과염소산과 같은 산화제의 존재 하에서, 가열 조건 하에서 톨루엔 용매에서 알데히드와 아세틸리드를 반응하여 피릴리움염을 생성하고, 물 또는 알코올 용매에서 생성물을 암모니아와 반응하는 프로세스.



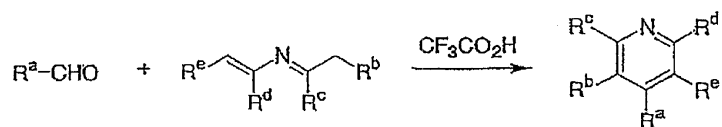
3) J. Am. Chem. Soc. (1952) 74, 200 에 개시된 바와 같이, 가열 하에서, 아세트산, 알코올, 니트로벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 또는 시클로헥산의 단일 용매, 또는 그들의 혼합 용매에서, 아세트산 암모늄, 알데히드, 및 아세틸리드로부터 1 단계로 합성하는 프로세스.



4) Chem. Commun. (Cambridge)(2000) 22, 2199-2200 에 개시된 바와 같이, 수산화 나트륨과 같은 강염기 존재하에서, 용매 없이 유발 (乳鉢) 을 이용하여 알데히드와 2 당량체의 아세틸리드를 분쇄하여 중간체 (디케톤) 를 생성하고, 가열 조건 하에서, 아세트산, 알코올, 니트로벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 또는 시클로헥산의 단일 용매 또는 그들의 혼합 용매에서 아세트산 암모늄을 작용하여 합성하는 프로세스.

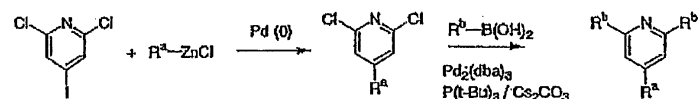


5) J. Org. Chem. (1988) 53, 5960 에 개시된 바와 같이, 알데히드와 에틸리덴비닐아민으로부터 한 단계로 합성하는 프로세스.



B) 2-, 4-, 및 6-위치 중 하나 이상에서 염소, 브롬, 또는 요오드와 같은 할로젠 원자에 의해 치환된 피리딘 고리를 이용하여, 할로젠 원소를 임의의 치환기로 변환할 수 있다.

예를 들어, Org. Lett. 3(2001) 26, 4263-4265 에 개시된 바와 같이, 팔라듐 촉매의 존재 하에서, 가열 하에서, 브롬화 아연 또는 붕산을 작용하여 합성하는 프로세스를 들 수도 있다.



C) 또한, 다양한 치환기를 도입하거나 연결기 (Z) 를 형성하는데, 필요한 경우, 임의의 공지된 기술을 이용할 수도 있다. 예를 들어, Z 가 직접 결합인 경우, 이하를 들 수도 있다:

- 1) 알데히드로서 파라포름알데히드를 아세틸리드로서 방향족 아실 화합물을 이용하여 2- 및 6-위치에 방향족기를 갖는 피리딘을 합성하고, N-브로모숙신이미드와 같은 할로젠화제를 이용하여 피리딘 고리의 4-위치를 할로젠화하여 할로젠화물을 획득하며, 할로젠 원자를 $-B(OH)_2$ 기, $-ZnCl$ 기, 또는 $-MgBr$ 기로 변환하고, 이 생성물을 할로젠화물과 결합하는 프로세스;
- 2) 할로젠화물을 n-부틸리튬으로 리튬화물로 변환하고, N,N-디메틸포름아미드로 처리하여 갖는 2- 및 6-위치에 방향족 고리기와 4-위치에 CHO 기를 갖는 피리딘을 합성하며, 생성물을 아세틸리드와 반응하여 제 2 피리딘 고리를 합성하는 프로세스; 및
- 3) 염기 존재하에서, 150 내지 250°C에서, 구리 분말과 같은 구리 촉매를 이용하여 상기 B) 에서 원재료로서 설명된 2,6-디클로로-4-이오도피리딘을 교반하여 2,6,2',6'-테트라클로로-[4,4']비피리딜을 합성하고, 상기 B 에서와 동일한 방식으로 이를 처리하는 프로세스.

또한, 합성시 이용되는 알데히드 (R^a-CHO) 로서, 일반적으로 이용 가능한 시약을 적절하게 이용할 수도 있지만, 필요한 경우, 하기 프로세스에 따라 쉽게 합성할 수 있다:

- 1) 예를 들어, 할로젠화물 (R^a-X) 또는 활성 수소 (R^a-H) 를 갖는 탄화수소 화합물 상에서 부틸리튬과 같은 알킬리튬 또는 수산화 나트륨, 트리에틸아민, 터트-부톡시칼륨 또는 수소화 나트륨과 같은 강염기 (바람직하게는, 부틸리튬과 같은 알킬리튬)를 작용하고, 생성물을 N,N-디메틸포름아미드로 처리하는 프로세스 (Organic & Biomolecular Chemistry (2003) 1, 7, 1157-1170 또는 Tetrahedron Lett. 42(2001) 37, 6589-6592);
- 2) 리튬 알루미늄 수화물 또는 나트륨 붕소 수화물로 $-CO_2R$ 기 (여기서, R 은 수소 원자, 염소 원자, 알킬기, 방향족기, 또는 아미노기를 나타냄) 를 감소시켜 알코올을 생성하고, 피리디늄 클로로크로메이트, 이산화 망간, 이오독시벤조산 또는 과황산, 2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논으로 산화하여 $-CHO$ 생성물을 형성하는 프로세스 (J. Med. Chem. (1990) 33, 2408-2412; Angew. Chem., Int. Ed. 40(2001)23, 4395-4397; J. Am. Chem. Soc. (2002) 124, 10, 2245-58; J. Am. Chem. Soc. (1993) 115, 9, 3752-3759; J. Chem. Res., Synop. (2001) 7, 274-276; Synthesis (2001) 15, 2273-2276; Bull. Korean Chem. Soc. 20 (1999) 11, 1373-1374; Arzneim. Forsch. 47 (1997) 1, 13-18; J. Org. Chem. 63 (1998) 16, 5658-5661; J. Chem. Soc. Sec. C; Organic (1968) 6, 630-632);
- 3) 리튬 트리스(디알킬아미노)알루미늄 수화물 또는 나트륨 트리스(디알킬아미노)알루미늄 수화물로 $-CO_2R$ 기 (여기서, R 은 수소 원자, 염소 원자, 알킬기, 방향족 고리기, 또는 아미노기를 나타냄) 를 감소시켜 한 단계에서 $-CHO$ 로 변환하는 프로세스 (Bull. Korean Chem. Soc., 13 (1992) 6, 670-676; Bull. Korean Chem. Soc., 12 (1991) 1, 7-8; Org. Prep. Proced. Int. 24 (1992) 3, 335-337);
- 4) 한 단계에서 $-CO_2R$ 기 (여기서, R 은 수소 원자, 염소 원자, 알킬기, 방향족 고리기, 또는 아미노기를 나타냄) 를 $-CHO$ 로 변환하는 프로세스 (Chem. Ber. (1959) 92, 2532-2542; WO 00/12457; Bull. Chem. Soc. Jpn. (2001) 74, 1803-1815);
- 5) 리튬 트리스(디알킬아미노)알루미늄 수화물로 $-CN$ 기를 감소시켜 한 단계에서 $-CHO$ 로 변환하는 프로세스 (Bull. Korean Chem. Soc., 13 (1992) 6, 670-676);
- 6) $Ar-CH_3$ 기 (여기서, Ar 은 방향족기를 나타냄) 상에 o-이오딜벤조산 (o-iodylbenzoic acid), 데스-마틴 퍼이오디난 (Dess-Martin periodinane) 또는 아세톡시이오도실벤조산 (acetoxylodosylbenzoic acid) 을 작용하여 $Ar-CHO$ 로 변환하는 프로세스 (J. Am. Chem. Soc. (2002) 124, 10, 2245-58);

7) $\text{Ar-CH}_2\text{Br}$ 및 $\text{Ar-CH}_2\text{OAcO}$ 에 의해 Ar-CH_3 기 (여기서, Ar 은 방향족기를 나타냄) 를 $\text{Ar-CH}_2\text{OH}$ 로 변환하고, 생성물을 피리디늄 클로로크로메이트, 과산화 망간, 또는 이오독시벤조산으로 산화하여 $-\text{CHO}$ 로 변환하는 프로세스 (J. Org. Chem. (1993) 58, 3582-3585);

8) 1-에틸-1-아릴알릴 알코올 상에 빌스미어 (Vilsmeier) 시약을 작용하여 아릴카르복시알데히드를 합성하는 프로세스 (Indial Journal of Chemistry (1988) 27B, 213-216);

9) 1,4-시클로헥사디엔 상에 빌스미어 시약을 작용하여 아릴카르복시알데히드를 합성하는 프로세스 (Synthesis (1987), 197-199; Synthesis (1985), 779-781);

10) 브롬 또는 N-브로모숙신이미드로 Ar-CH_3 기를 브롬화하여 Ar-CH_3 기 (여기서, Ar 은 방향족 고리기를 나타냄) 를 Ar-CHO 로 변환하여 $\text{Ar-CH}_2\text{Br}$ 을 생성하고, 그 위에 2-니트로프로판 카르보 음이온 시약 또는 헥사메틸렌테트라아민을 작용하는 프로세스 (Collect. Czech. Chem. Commun. (1996) 61, 1464-1472; Chem. Eur. J. (1996) 2, 12, 1585-1595; J. Chem. Research (S), (1999) 210-211);

11) 폴리메티늄염 (예를 들어, 헵타메티늄염) 으로부터 아릴알데히드 (예를 들어, 1,3,5-트리포르밀벤젠) 을 획득하는 프로세스 (Collect. Czech. Chem. Commun. (1965) 30, 53-60);

12) 트리포르밀메탄의 자가 축합에 의해 1,3,5-트리포르밀벤젠을 획득하는 프로세스 (Collect. Czech. Chem. Commun. (1962) 27, 2464-2467); 및

13) 디알킬아민을 이용하여 Ar-CHBr_2 기 (여기서, Ar 은 방향족 고리기를 나타냄) 를 ArCHO 로 변환하는 프로세스 (Bulletin de La Societe Chimique De France (1966) 9, 2966-2971).

화합물의 합성시 이용되는 케톤 ($\text{R}^c\text{-CO-CH}_2\text{-R}^b$) 으로서, 일반적으로 이용 가능한 시약을 적절하게 이용할 수도 있지만, 필요한 경우, 하기 프로세스에 따라 쉽게 합성할 수 있다:

1) 다양한 알킬화제 (예를 들어, 알킬리튬, 디메틸술폰산, 또는 디메틸 술폰사이드) 로 처리하여 $\text{R}^c\text{-CO}_2\text{R}$ 기 (여기서, R 은 수소 원자, 염소 원자, 알킬기, 방향족 고리, 또는 아미노기를 나타냄) 를 $\text{R}^c\text{-CO-CH}_2\text{R}^b$ 로 변환하는 프로세스 (J. Am. Chem. Soc. (1959), 81, 935-939; J. Am. Chem. Soc. (1961) 83-4668-; Tetrahedron Lett. (1967) 1073-; J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 (1977) 680; 일본국 특허공개공보 평5-5062039호); 및

2) 염화 알루미늄 (매우 대중적인, Friedel-Crafts 반응) 과 같은 루이스 산의 존재하에서, 산 염화물과 같은 아실화제를 작용하여 합성하는 프로세스.

본 발명의 화합물은 종래의 방식에 따라, 여과 또는 추출 및 그 후의 농축에 의해 반응 생성물로부터 최종 생성물을 분리하고, 필요한 경우 재결정화 또는 칼럼 크로마토그래피와 같은 기술을 통해 정제하여 획득될 수 있다.

연결기 (Z_1 과 Z_2 , Q_0 , 및 R_1 내지 R_8) 가 헤테로 고리인 경우, 일반적으로 이용 가능하거나 헤테로환 화학-의약품의 기초 (2002년, 쿠니에다 등, 화학공인사) 및 Heterocyclic Chemistry (제 4판, 2000년, J.A. Joule 과 K. Mills, Blackwell Science사) 에 설명되거나 인용된 합성 프로세스를 이용하는 합성에 의한 시약으로서 그의 전구체를 제조하고, 이와 같이 제조된 전구체를 상기 합성 처리하거나 Palladium in Heterocyclic Chemistry: A guide for the Synthetic Chemist (제 2판, 2002년, Jie Jack Li 와 Gordon W. Gribble, Pergamon사) 및 전이 금속이 개척한 유기합성, 그의 다양한 반응 형식과 최신 성과 (1997년, Jiro Tsuji, 화학동인사) 에 설명되거나 인용된 바와 같이 고리 사이에 결합 반응을 수행하여 최종 생성물을 합성할 수도 있다.

본 발명의 전하 수송 재료를 유기 전계 발광 소자에 적용하는 경우, 인광 발광 색소의 유기 금속 착물을 도펀트로서 발광층에 이용하여, 특히 우수한 발광 효율과 구동 수명을 제공한다. 유기 금속 착물이 2-아릴피리딘계 배위자와 금속 원소가 탄소-금속 시그마 결합 및 질소-금속 배위 결합을 통해 서로 연결된 것일 경우, 효과가 특히 주목할만 하다. 따라서, 유기 금속 착물이 2-아릴피리딘계 배위자를 갖는 것이 바람직하다.

중심 금속으로서, 발광 메카니즘이 적어도 배위자 오비탈로부터 금속 원자 오비탈로의 전하 수송을 포함하는 착물을 생산하는 금속이 바람직하다.

본 발명의 전하 수송 재료를 도펀트로서 동일한 층 (발광층) 및/또는 그에 인접한 층 (정공 방지층 및/또는 전자 수송층)에 적용하는 경우, 물리 화학적 유사성, 전기 화학적 유사성, 및 2-아릴피리딘계 배위자를 갖는 전하 수송 재료의 삼중항 여기 준위의 유사성이 영향을 가하여, 도펀트 상에서의 전하의 재결합 효율, 호스트 분자로부터 도펀트로의 에너지 전송 효율이 개선되고, 발광층과 정공 방지층 사이에 여기자의 비활성 가능성이 감소된다.

본 발명의 전하 수송 재료는, 전자 사진 감광체, 유기 전계 발광 소자, 광전 변환 소자, 유기 태양 전지, 및 유기 정류 소자에 전하 수송 재료로서 바람직하게 이용될 수 있는 이러한 높은 전하 수송성을 갖는다. 특히, 우수한 전자 수송성으로 인해 전자 수송 화합물로서 적절하다.

또한, 본 발명의 전하 수송 재료를 이용하여, 우수한 내열성을 갖고 장시간 안정하게 동작 (발광) 할 수 있는 유기 전계 발광 소자를 제공하고, 따라서 유기 저계 발광 소자 재료로서 적절하다.

다음으로, 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 이하에 설명한다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자는 애노드, 캐소드, 2 개의 전극 사이에 제공된 유기 발광층 (이하, "발광층" 이라고 하기도 함) 을 갖고, 본 발명의 전하 수송 재료를 함유하는 층을 갖는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 소자는 하나 이상의 애노드, 캐소드, 및 2 개의 전극 사이에 제공된 발광층을 가지면 된다.

본 발명의 전하 수송 재료가 넓은 광학 밴드 갭과 적절한 전자 수송성을 갖기 때문에, 발광층의 캐소드측과 접촉하여 제공된 층 (이하, "정공 방지층" 이라 함) 에 재료를 이용하는 것이 특히 효과적이다.

또한, 본 발명의 전하 수송 재료는 유기 전계 발광 소자를 구성하는 임의의 층에 이용될 수 있다. 특히, 상기한 바와 같이, 유기 발광층 (이하, "발광층" 이라 함), 및 발광층과 캐소드 사이에 제공된 전자 수송층에 이용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 전하 수송 재료로서 이용되는 화합물의 특성을 효과적으로 이용하기 위하여, 발광층에 접촉하여 제공되지 않아도 되는 정공 방지층의 재료로서 화합물을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 발광층의 캐소드측 계면에 접촉한 층을 일반적으로 정공 방지층이라 한다.

또한, 발광층용 재료, 특히 호스트 재료로서 이용하는 경우, 높은 발광 효율을 나타내는 유기 전계 발광 소자가 획득될 수 있고, 따라서 이러한 경우가 바람직하다. 특히, 본 발명의 전하 수송 재료를 발광층에 이용하는 경우, 재료가 피리딘 고리로부터 유도된 적절한 LUMO 준위를 가져 정공 수송층으로부터 주입된 정공과의 효과적인 재결합을 유발하기 때문에, 전자가 발광층에 적절하게 주입된다. 따라서, 이러한 발광층은 정공 방지층을 갖지 않는 유기 전계 발광 소자의 발광층으로서 이용될 수 있다.

또한, 본 발명의 전하 수송 재료는 복수의 층에 이용될 수도 있고, 발광층과 정공 방지층 모두에 이용되는 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 전하 수송 재료를 발광층과 정공 방지층 모두에 이용하여, 소자의 수명이 보다 연장된다. 본 발명의 복수의 종류의 전하 수송 재료를 각 층에 이용하거나, 본 발명의 전하 수송 재료 이외의 전하 수송 재료와 조합하여 이용할 수도 있다.

본 발명의 전하 수송 재료가 2 개 이상의 층에 포함된 경우, 재료는 동일하거나 서로 상이할 수도 있다.

또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에서, 캐소드와 발광층 사이의 층을 "전자 수송층" 이라 하고, 2 개 이상의 층이 존재하는 경우, 캐소드에 접촉한 층을 "전자 주입층" 이라 하며, 다른 층 또는 층들을 "전자 수송층" 이라고 한다. 캐소드와 발광층 사이에 제공된 층들 중, 발광층에 접촉한 층을 "정공 방지층" 이라고 한다.

이하, 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 실시형태를, 본 발명의 전하 수송 재료가 정공 방지층에 함유된 경우를 예로서 나타내는 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

도 1은 본 발명에 이용되는 일반적인 유기 전계 발광 소자의 구조의 예를 나타내는 개략 단면도로, 부호 1은 기관, 2는 애노드, 4는 정공 수송층, 5는 발광층, 6은 정공 방지층, 및 8은 캐소드이다. 기관(1)은 유기 전계 발광 소자에서 지지체로서 작용하고, 또는 석영 또는 유리판, 금속판이나 금속 호일, 또는 플라스틱 필름이나 시트가 이용된다. 특히, 유리판 및 폴리에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 또는 폴리술폰과 같은 투명 합성 수지의 판이나 필름이 바람직하다. 합성 수지 기관을 이용하는 경우, 가스 배리어 특성에 주의해야 한다. 가스 배리어 특성이 지나치게 작을 경우, 유기 전계 발광 소자는 기관을 관통한 외부 공기에 의해 저하될 수도 있어, 가스 배리어 특성이 작은 것은 바람직하지 못하다. 따라서, 하나의 바람직한 방법은 합성 수지 기관의 적어도 일측 상에 고밀 실리콘 산화막을 제공하여, 충분한 가스 배리어 특성을 보증한다.

애노드(2)는 기관(1)상에 제공된다. 애노드(2)는 정공을 정공 수송층(4)에 주입하는 기능을 한다. 애노드(2)는 일반적으로 알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 또는 백금과 같은 금속, 산화 인듐 및/또는 산화 주석과 같은 산화 금속, 요오드화 구리와 같은 할로겐화 금속, 카본 블랙, 또는 폴리(3-메틸티오펜), 폴리피롤, 또는 폴리아닐린과 같은 도전성 고분자로 구성된다. 애노드(2)는 스퍼터링법 또는 진공 성막법에 의해 일반적으로 형성된다. 은, 요오드화 구리 분말, 카본 블랙, 도전성 산화 금속 미립자, 또는 도전성 고분자 미립자와 같은 금속 미립자로 애노드(2)를 형성하는 경우, 적절한 바인더 수지 용액에 분산하거나 기관(1)상에 분산제를 코팅하여 형성될 수도 있다. 또한, 도전성 고분자로 애노드(2)를 형성하는 경우, 기관(1)상에 중합된 박막을 전해 중합을 통해 직접 형성하거나 기관(1)상에 도전성 고분자를 코팅하여 애노드(2)를 형성할 수도 있다(App. Phys. Lett., 60권, 2711페이지, 1992).

일반적으로, 애노드(2)는 단일층 구조이지만, 필요한 경우, 적층된 구조일 수도 있다.

애노드(2)의 두께는 요구되는 투명성에 따라 달라진다. 약간의 투명성이 요구되는 경우, 가시광 투과도가, 일반적으로는 60% 이상, 바람직하게는 80% 이상으로 조절된다. 이 경우, 두께는, 일반적으로는 5nm 이상, 바람직하게는 10nm 이상, 및 일반적으로는 1,000nm 이하, 바람직하게는 500nm 이하이다. 애노드가 불투명해질 수도 있는 경우, 애노드(2)의 두께는 임의이고, 필요한 경우, 기관(1)으로서도 작용하기 위하여 금속으로 형성될 수도 있다.

도 1에 나타난 구조의 소자에서, 정공 수송층(4)이 애노드(2)상에 제공된다. 정공 수송층의 재료로서, 재료는 애노드로부터 높은 정공 주입 효율을 나타내야 하고, 주입된 정공을 높은 효율로 수송해야 한다. 요건을 충족하기 위하여, 제조 또는 이용시, 재료는 낮은 이온화 전위를 갖고, 가시광에 대하여 높은 투명성을 나타내며, 큰 정공 이동성을 나타내고, 우수한 안정성을 갖고, 트랩과 같이 작용하여 불순물 생성이 어려워야 한다. 또한, 정공 수송층이 발광층(5)에 접촉하기 때문에, 재료는 발광층으로부터 발광된 광을 소광시키거나 엑시플렉스(exiplex)를 형성하여 발광 효율을 감소시키지 말아야 한다. 상기한 일반적인 요건 이외에, 소자는 차량용 디스플레이로에 적용하는 것을 고려하여 약간의 내열성을 가져야 한다. 따라서, 85℃ 이상의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 재료가 바람직하다.

이러한 정공 수송 재료의 예는, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(일본국 특허공개공보 평5-234681호); 4,4',4"-트리스(1-나프틸페닐아미노)트리페닐아민과 같은 스타-버스트(star-burst) 구조를 갖는 방향족 아민 화합물(J. Lumin., 72-74권, 985페이지, 1997); 트리페닐아민의 4량체를 포함하는 방향족 아민 화합물(Chem. Commun., 2175페이지, 1996); 및 2,2',7,7'-테트라키스-(디페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌과 같은 스피로 화합물(Synth. Metals, 91권, 209페이지, 1997)로 나타낸, 질소 원자가 2개 이상의 축합 방향족 고리로 치환된 2개 이상의 터티아리 아민을 함유하는 방향족 디아민을 포함한다. 이러한 화합물을 독립적으로 이용하거나, 필요한 경우 복수의 화합물을 혼합하여 이용할 수도 있다.

상기한 화합물 이외에, 정공 수송층(4)의 재료로서, 폴리비닐카바졸, 폴리비닐트리페닐아민과 같은 고분자 재료(일본국 특허공개공보 평7-53953호), 및 테트라페닐벤지딘을 함유하는 폴리아릴렌 에테르 술폰(Polym. Adv. Tech., 7권, 33페이지, 1996)을 들 수도 있다. 정공 수송층(4)은, 일반적인 코팅법(예를 들어, 분사법, 프린팅법, 스핀 코팅법, 딥 코팅법, 또는 다이 코팅법) 또는 다양한 프린팅법(예를 들어, 잉크젯법 또는 스크린 프린팅법)과 같은 습식 성막법 또는 진공 성막법과 같은 건식 성막법에 의해 형성될 수 있다.

코팅법의 경우, 하나, 2종류 이상의 정공 수송 재료, 필요한 경우, 바인더 수지, 또는 정공의 트랩으로서 작용하지는 않는 코팅 특성 개선제와 같은 첨가제를 적절한 용매에 용해하여 코팅액을 제조하고, 스핀 코팅법 등에 따라 애노드(2)상에 용

액을 코팅한 후, 건조하여, 정공 수송층 (4) 을 형성한다. 바인더 수지의 예는 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 및 폴리에스테르를 포함한다. 다량으로 첨가된 경우, 바인더 수지는 정공 이동성을 감소시킬 수 있어, 양은 작은 것이 바람직하고, 일반적으로 50 중량% 이하인 것이 바람직하다.

진공 성막법의 경우, 정공 수송 재료를 진공 컨테이너 내에 설치된 도가니에 넣고, 약 10^{-4} Pa 정도의 적절한 진공 펌프에 의해 진공 컨테이너를 배기한 후, 도가니를 가열하여 정공 수송 재료를 증발시키고, 도가니를 향하여 배치되고 애노드 (2) 가 형성된 기판 (1) 상에 정공 수송층 (4) 을 형성한다.

정공 수송층 (4) 의 두께는, 일반적으로는 5nm 이상, 바람직하게는 10nm 이상, 및 일반적으로는 300nm 이하, 바람직하게는 100nm 이하이다. 이러한 박막을 균일하게 형성하기 위하여, 진공 성막법이 일반적으로 이용되기도 한다.

도 1 에 나타낸 소자에서, 발광층 (5) 은 정공 수송층 (4) 상에 제공된다. 발광층 (5) 은, 애노드로부터 주입되고 정공 수송층을 통해 이동된 정공과 캐소드로부터 주입되고 정공 방지층 (6) 을 통해 이동된 전자의 재결합에 의해 전계가 인가된 전극 사이의 공간에서 강하게 여기될 때 강한 광을 발광할 수 있는 발광 화합물로 형성된다.

발광층 (5) 에 이용되는 발광 화합물은 안정된 박막 형태를 나타내고, 고체 상태에서 높은 발광 (형광 또는 인광) 양자 수율을 나타내며, 높은 효율로 정공 및/또는 전자를 수송할 수 있는 화합물이어야 한다. 또한, 화합물은 전기화학적 및 화학적으로 안정되고, 제조시 또는 이용시 트랩으로서 작용하는 불순물을 생성하기 어려운 화합물이어야 한다.

요건을 충족하고 형광을 발광할 수 있는 유기 발광층을 형성하는 재료로서, 8-히드록시퀴놀린 알루미늄 착물 (일본국 특허공개공보 소59-194393호) 과 같은 금속 착물, 10-히드록시벤조[h]퀴놀린 (일본국 특허공개공보 평6-322362호) 의 금속 착물, 비스스티릴벤젠 유도체 (일본국 특허공개공보 평1-245087호 및 일본국 특허공개공보 평2-222484호), 비스스티릴아릴렌 유도체 (일본국 특허공개공보 평2-247278호), (2-히드록시페닐)벤조티아졸 (일본국 특허공개공보 평8-315983호) 의 금속 착물, 및 실롤 유도체를 들 수 있다. 발광층의 이러한 재료는 일반적으로 진공 성막법에 의해 정공 수송층 상에 적층된다. 상기한 정공 수송 재료 중, 발광할 수 있는 방향족 아민계 화합물도 발광층의 재료로서 이용될 수 있다.

또한, 본 발명의 전하 수송 재료도 발광층의 재료로서 이용될 수 있다. 이러한 경우, 정공 방지층 (6) 또는 전자 수송층 (7) 에 이용되는 재료로서, 본 발명의 전하 수송 재료보다 0.1eV 이상 높은 이온화 전위를 갖고 상기한 공지의 재료로 나타낸 재료를 선택하고 이용하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에서, 본 발명의 전자 수송 재료는 유기 발광층 ("발광층" 이라고도 함) 과 유기 발광층의 캐소드측 계면에 접촉한 층 모두에 이용될 수도 있고, 구동 수명의 관점에서, 이러한 소자가 특히 바람직하다. 캐소드측 계면에 접촉한 층은 주로 정공 방지층이다.

발광층이 도펀트를 함유하지 않는 경우, 0.1eV 이상의 이온화 전위를 갖는 재료를 본 발명에서 상술한 전하 수송 재료에서 선택하고, 도펀트를 함유하는 발광층과 정공 방지층 각각에 이용하는 것이 좋고, 도펀트보다 0.1eV 이상 높은 이온화 전위를 갖는 화합물을 본 발명에서 상술한 전하 수송 재료에서 선택하고, 발광층과 정공 방지층 각각에 이용하는 것이 좋다.

소자의 발광 효율을 개선하고 발광된 광의 색상을 변경하기 위하여, 예를 들어 8-히드록시퀴놀린 알루미늄 착물의 호스트 재료를 쿠마린과 같은 레이저용 형광 색소로 도핑하였다 (J. Appl. Phys., 65권, 3610페이지, 1989). 이러한 도핑 기술은 발광층 (5) 에 적용될 수도 있고, 도핑 재료로서 쿠마린 이외의 다양한 형광 색소가 이용될 수도 있다.

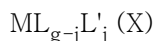
청색광을 발광하는 형광 색소의 예는 페릴렌, 피렌, 안트라센, 쿠마린, 및 그의 유도체를 포함한다. 녹색광을 발광하는 형광 색소의 예는 퀴나크리돈 유도체와 쿠마린 유도체를 포함한다. 황색광을 발광하는 형광 색소의 예는 루브렌과 페리미돈 유도체를 포함한다. 적색광을 발광하는 형광 색소의 예는 DCM계 화합물, 벤조피란 유도체, 로다민 유도체, 벤조티옥산텐 유도체, 및 아자벤조티옥산텐을 포함한다.

상기한 도핑용 형광 색소 이외에, 호스트 재료의 종류에 따라, 레이저 연구, 8권, 694페이지, 803페이지, 958페이지 (1980) 및 동 9권, 85페이지 (1981) 에 설명된 형광 색소를 발광층의 도핑 재료로서 이용할 수도 있다.

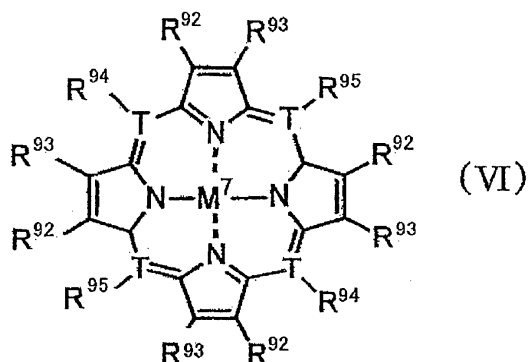
상기한 호스트 재료용 형광 색소의 도핑량은, 바람직하게는 10^{-3} 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1중량% 이상, 및 바람직하게는 10중량% 이하, 보다 바람직하게는 3중량% 이하이다. 도핑량이 하한에 미달하는 경우, 도펀트는 소자의 발광 효율을 개선하지 못할 수 있고, 도핑량이 상한을 초과하는 경우, 광을 소광하여 발광 효율을 감소시킬 수 있다.

한편, 인광을 발광하는 발광층은 일반적으로 인광 도펀트와 호스트 재료를 혼합하여 형성된다. 인광 도펀트의 예는 주기율표 7 족 내지 11족에 속한 금속에서 선택된 금속을 함유하는 유기 금속 착물을 포함하고, 금속 착물보다 높은 T1 (최소 삼중항 여기 준위) 를 갖는 전하 수송 유기 화합물을 호스트 재료로서 이용하는 것이 바람직하다.

주기율표 7족 내지 11 족에 속한 금속에서 선택된 금속을 함유하는 인광 유기 금속 착물에서 금속의 바람직한 예는 루테튬, 로튬, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 및 금을 포함한다. 이러한 유기 금속 착물로서, 하기 식 (X) 또는 (VI) 로 나타낸 화합물이 바람직하다:

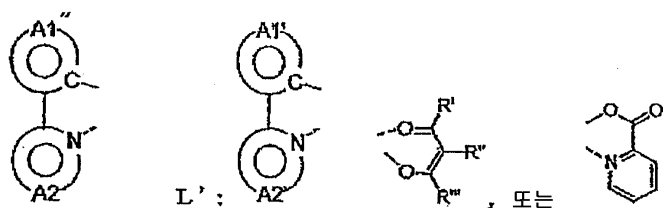


여기서, M 은 금속을 나타내고, q 는 금속의 원자가 수를 나타내며, L 및 L' 는 각각 이좌배위자 (bidentate ligand) 를 나타내고, j 는 0 또는 1 또는 2 를 나타낸다.



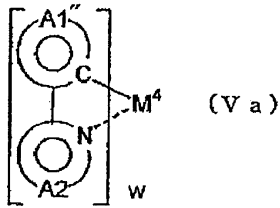
여기서, M⁷ 은 금속을 나타내고, T 는 탄소 또는 질소를 나타내며, T 가 질소를 나타내는 경우, R⁹⁴ 및 R⁹⁵ 는 존재하지 않고, T 가 탄소를 나타내는 경우, R⁹⁴ 및 R⁹⁵ 는 각각 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 아르알킬기, 알케닐기, 시아노기, 아미노기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕시기, 알킬아미노기, 아르알킬아미노기, 할로알킬기, 히드록실기, 아릴옥시기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 헤테로 고리기를 나타내며, R⁹² 및 R⁹³ 은 각각 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 아르알킬기, 알케닐기, 시아노기, 아미노기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕시기, 알킬아미노기, 아르알킬아미노기, 할로알킬기, 히드록실기, 아릴옥시기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 헤테로 고리기를 나타내고, 서로 연결되어 고리를 형성할 수도 있다.

식 (X) 에서, 이좌배위자 L 및 L' 는 각각 하기 부분 구조를 갖는 배위자를 나타낸다:

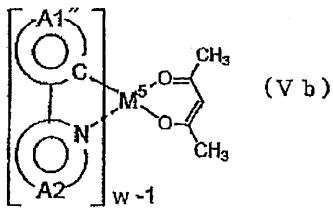


여기서, 고리 (A1'') 및 고리 (A1') 은 각각 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 헤테로 고리기를 나타내고, 고리 (A2) 및 고리 (A2') 는 각각 치환기를 가질 수도 있는 질소-함유 방향족 헤테로 고리기를 나타내고, R', R'', 및 R''' 는 각각 할로젠 원자, 알킬기, 알케닐기, 알콕시카르보닐기, 메톡시기, 알콕시기, 아릴옥시기, 디알킬아미노기, 디아릴아미노기, 카바졸릴기, 아실기, 할로알킬기, 또는 시아노기를 나타낸다.

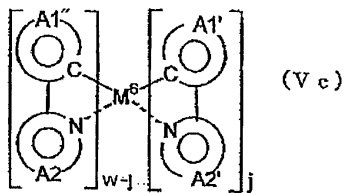
식 (X) 로 나타낸 보다 바람직한 화합물로서, 하기 식 (Va), (Vb), 및 (Vc) 로 나타낸 화합물을 들 수 있다:



여기서, M^4 는 금속을 나타내고, w 는 금속의 원자가 수를 나타내며, 고리 ($A1''$) 는 치환기를 가질 수도 있는 방향족 탄화수소기를 나타내고, 고리 ($A2$) 는 치환기를 가질 수도 있는 질소-함유 방향족 헤테로 고리기를 나타낸다:



여기서, M^5 는 금속을 나타내고, w 는 금속의 원자가 수를 나타내며, 고리 ($A1''$) 는 치환기를 가질 수도 있는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 헤테로 고리기를 나타내고, 고리 ($A2$) 는 치환기를 가질 수도 있는 질소-함유 방향족 헤테로 고리기를 나타낸다:



여기서, M^6 는 금속을 나타내고, w 는 금속의 원자가 수를 나타내며, j 는 0, 1 또는 2 를 나타내고, 고리 ($A1''$) 및 고리 ($A1'$) 는 각각 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 헤테로 고리기를 나타내며, 고리 ($A2$) 및 고리 ($A2'$) 는 각각 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 질소-함유 방향족 헤테로 고리기를 나타낸다.

식 (Va), (Vb), 및 (Vc) 로 나타낸 화합물의 고리 ($A1$) 및 고리 ($A1'$) 의 바람직한 예는, 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 안트라켈기, 티에닐기, 푸릴기, 벤조티에닐기, 벤조푸릴기, 피리딜기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 및 카바졸릴기를 포함한다.

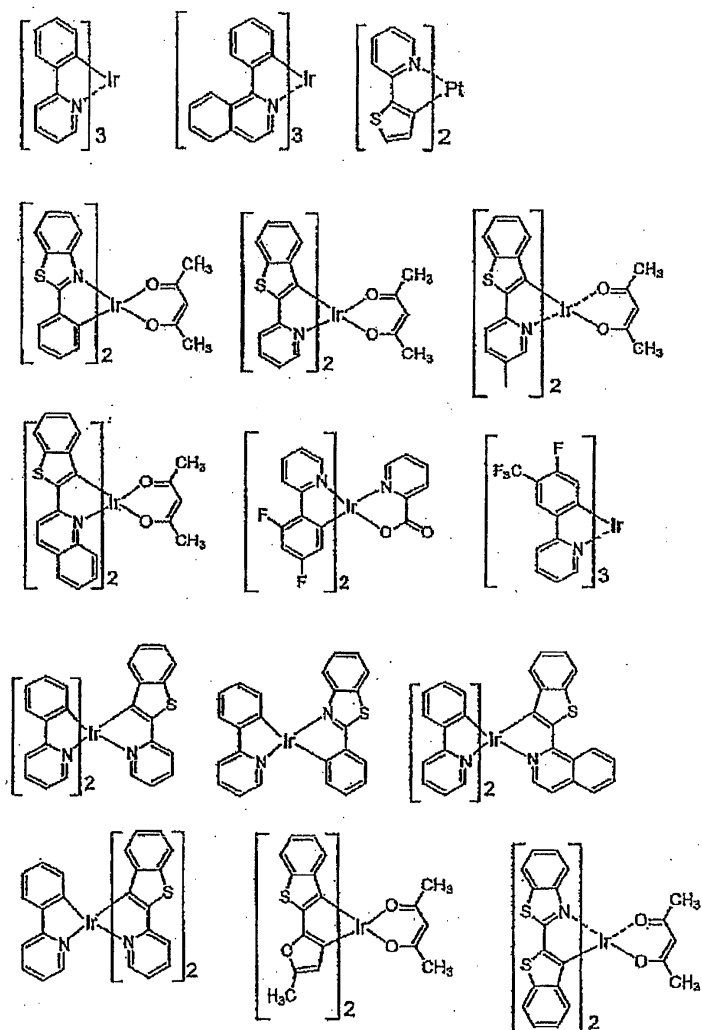
고리 ($A2$) 및 고리 ($A2'$) 의 바람직한 예는 피리딜기, 피리미딜기, 피라질기, 트리아질기, 벤조티아졸기, 벤조옥사졸기, 벤즈이미다졸기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 퀴녹살릴기, 및 페난트릴기를 포함한다.

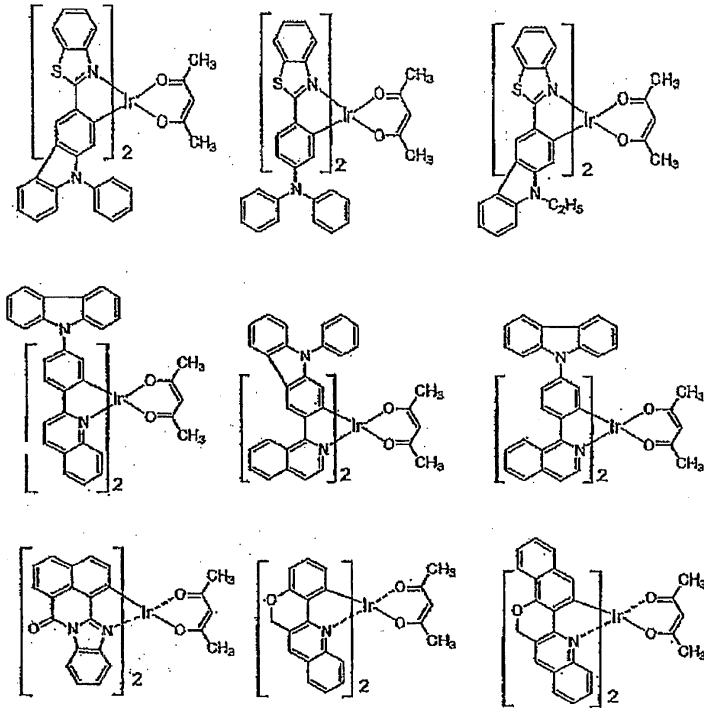
식 (Va), (Vb), 및 (Vc) 로 나타낸 화합물이 갖는 치환기의 예는, 불소 원자와 같은 할로젠 원자; 메틸기 또는 에틸기와 같은 탄소수 1 내지 6 의 알킬기; 비닐기와 같은 탄소수 2 내지 6 의 알케닐기; 메톡시카르보닐기 또는 에톡시카르보닐기와 같은 탄소수 2 내지 6 의 알콕시카르보닐기; 메톡시기 또는 에톡시기와 같은 탄소수 1 내지 6 의 알콕시기; 페녹시기 또는 벤질옥시기와 같은 아릴 옥시기; 디메틸아미노기 또는 디에틸아미노기와 같은 디알킬아미노기; 카바졸릴기; 아세틸기와 같은 아실기; 트리플루오로메틸기와 같은 할로알킬기; 및 시아노기를 포함한다. 이들은 서로 연결되어 고리를 형성할 수도 있다.

또한, 고리 ($A1''$) 가 갖는 치환기와 고리 ($A2$) 가 갖는 치환기가 서로 연결되어 하나의 축합 고리를 형성할 수도 있고, 또는 고리 ($A1'$) 가 갖는 치환기와 고리 ($A2'$) 가 갖는 치환기가 서로 연결되어 하나의 축합 고리를 형성할 수도 있다. 이러한 축합 고리의 예는 7,8-벤조퀴놀린기이다. 고리 ($A1''$), 고리 ($A1'$), 고리 ($A2$), 및 고리 ($A2'$) 에서 치환기의 보다 바람직한 예는, 알킬기, 알콕시기, 방향족 탄화수소기, 시아노기, 할로젠 원자, 할로알킬기, 디아릴아미노기, 및 카바졸릴기를 포함한다.

식 (Va) 및 (Vb) 에서, M^4 및 M^5 의 바람직한 예는, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 및 금을 포함한다. 식 (VI) 에서 M^7 의 바람직한 예는, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 및 금을 포함하고, 백금 및 팔라듐과 같은 2가 금속이 특히 바람직하다.

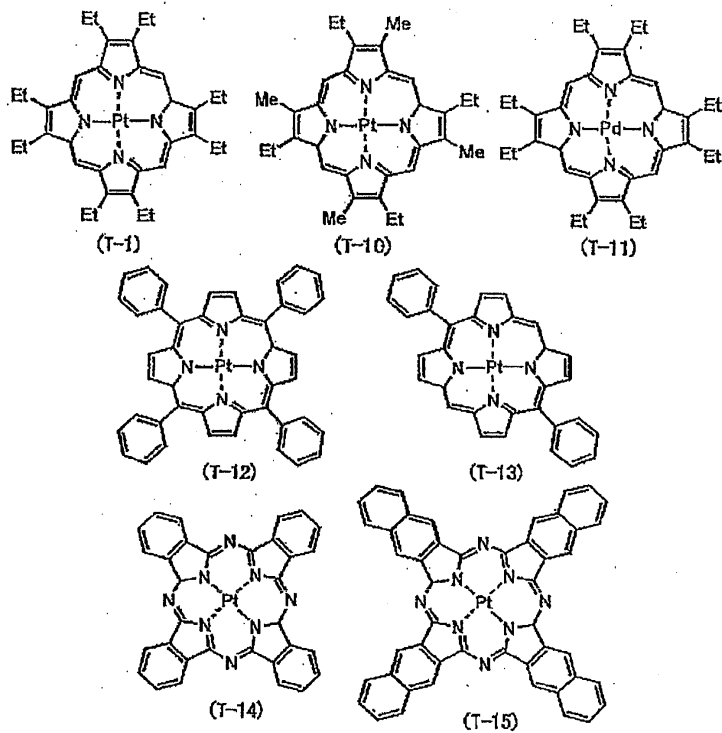
상기 일반식 (X), (Va), (Vb), 및 (Vc) 로 나타낸 유기 금속 착물의 상세한 예는 이하와 같다. 그러나, 착물이 하기 화합물에 한정되는 것은 아니다.





상기 일반식 (X), (Va), (Vb), 및 (Vc) 로 나타낸 유기 금속 착물 중, 배위자 L 및/또는 L'로서, 2-아릴피리딘계 배위자 (2-아릴피리딘, 임의의 치환기를 갖는 2-아릴피리딘 유도체, 축합 시스템을 형성하는 임의의 기를 갖는 2-아릴피리딘 유도체) 를 갖는 화합물이 바람직하다.

상기 식 (VI) 로 나타낸 유기 금속 착물의 상세한 예를 이하에 나타내지만, 이에 한정되는 것은 아니다.



인광을 나타내는 발광층에 이용되는 호스트 재료로서, 형광을 나타내는 발광층에 이용되는 호스트 재료 (본 발명의 전자 수송 재료 포함) 로서 지금까지 설명한 재료 이외에, 4,4'-N,N'-디카바졸비페닐 (WO 00/70655), 트리스(8-히드록시퀴놀린)알루미늄 (미국 특허 제6,303,238), 2,2',2''-(1,3,5-벤젠톨릴)트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸] (Appl. Phys. Lett., 78권, 1622페이지, 2001), 및 폴리비닐카바졸 (일본국 특허공개공보 제2001-257076호) 와 같은 카바졸 유도체를 들 수 있다.

상기한 바와 같이, 본 발명의 전자 수송 재료는 호스트 재료로서 이용될 수 있다.

또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 발광층은 호스트 재료 및 인광 도펀트와 함께 상기 형광 색소를 함유할 수도 있다.

도펀트로서 발광층에 함유되는 유기 금속 착물의 양은, 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 및 바람직하게는 30 중량% 이하이다. 유기 금속 착물의 양이 하한에 미달하는 경우, 착물은 소자의 발광 효율을 개선하지 못할 수 있고, 착물의 양이 상한을 초과하는 경우, 유기 금속 착물의 디머 (dimer) 를 형성하기 때문에 농도 소광이 일어나 발광 효율을 감소시킬 수 있다.

인광의 발광을 나타내는 발광층의 인광 도펀트의 양은 종래의 형광 (일중항) 을 이용하는 소자의 발광층에 함유된 형광 색소 (도펀트) 의 양보다 다소 많은 것이 바람직하다. 또한, 형광 색소가 인광 도펀트와 함께 발광층에 함유된 경우, 형광 색소의 양은, 바람직하게는 0.05 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 및 바람직하게는 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 3 중량% 이하이다.

발광층 (5) 의 두께는, 일반적으로 3nm 이상, 바람직하게는 5nm 이상, 및 일반적으로는 200nm 이하, 바람직하게는 100nm 이하이다.

발광층도 정공 수송층과 동일한 방식으로 형성될 수 있다. 발광층의 호스트 재료 중, 상기한 형광 색소 및/또는 인광 색소 (인광 도펀트) 의 도핑법은 이하와 같다.

코팅의 경우, 상기한 발광층의 호스트 재료, 도핑용 색소, 필요한 경우, 전자의 트랩 또는 발광된 광의 소광제로서 작용하지 않는 바인더 수지를 첨가하고 용해하여 코팅액을 제조하고, 코팅액을 스핀 코팅법 등에 의해 정공 수송층 (4) 상에 코팅한 뒤, 건조하여, 발광층 (5) 을 형성한다. 바인더 수지의 예는 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 및 폴리에스테르를 포함한다. 다량 첨가된 경우, 바인더 수지는 정공/전자 이동성을 감소시키고, 따라서 바인더 수지의 양은 적을 수록 바람직하며, 50 중량% 이하가 바람직하다.

진공 성막법의 경우, 상기한 호스트 재료를 진공 컨테이너에 배치된 도가니에 넣고, 도핑 색소를 다른 도가니에 넣고, 진공 컨테이너의 내부를 약 1.0×10^{-4} Torr 정도의 적절한 진공 펌프에 의해 배기한다. 그 후, 도가니를 가열하면서 증발하여, 도가니를 향하여 배치된 기판 상에 층을 형성한다. 다른 방법으로서, 상기한 재료를 소정의 비율로 혼합하여 미리 제조한 혼합물을 동일한 도가니를 이용하여 증발시킬 수도 있다.

각 도펀트를 발광층에 도입하는 경우, 도펀트는 발광층의 두께 방향으로 균일하게 분포된다. 그러나, 도펀트의 농도 분포가 두께 방향으로 이루어질 수도 있다. 예를 들어, 정공 수송층과의 계면의 근처에서만 도핑이 수행될 수도 있고, 반대로 정공 방지층의 근처에서 수행될 수도 있다.

발광층은 정공 수송층과 동일한 방식으로 형성될 수 있으나, 일반적으로 진공 성막법이 이용된다.

또한, 발광층 (5) 은 본 발명의 수행을 저해하지 않는 범위 내에서, 상기한 것 이외의 성분을 함유할 수도 있다.

도 1 에 나타낸 소자에서, 정공 방지층 (6) 은 발광층 (5) 의 캐소드측 계면에 접하여 발광층 (5) 상에 적층된다.

정공 방지층은 정공 수송층으로부터 정공이 이동하여 캐소드에 도달하는 것을 방지하는 기능을 하고 캐소드로부터 주입된 전자를 발광층을 향하는 방향으로 효과적으로 수송할 수 있는 화합물로 형성되는 것이 바람직하다. 정공 방지층을 구성하는 재료에 요구되는 물리적 특성은 높은 전자 이동성과 낮은 정공 이동성을 포함한다. 정공 방지층 (6) 은 정공과 전자를 발광층 내에 가두는 기능을 가져, 발광 효율을 개선한다.

이 예에서, 본 발명의 전자 수송 재료는 정공 방지층에 이용된다.

본 발명의 전자 수송 재료는 독립적으로 또는 복수의 종류의 재료와 조합하여 정공 방지층에 이용될 수도 있다. 또한, 공지의 정공 방지 화합물은 본 발명의 정공 수송 재료의 수행을 저해하지 않는 범위 내에서 조합하여 이용될 수도 있다.

본 발명에 이용되는 정공 방지층의 이온화 전위는 발광층의 이온화 전위 (발광층이 호스트 재료와 도펀트를 모두 함유하는 경우, 도펀트의 이온화 전위) 보다 0.1eV 이상 높은 것이 바람직하다 (정공 방지층의 이온화 전위가 호스트 재료의 이온화 전위보다 0.1eV 이상 높은 것이 보다 바람직함).

이온화 전위는 물질의 HOMO (최고 점유 분자 궤도) 준위에서 전자를 진공 준위로 방출하는데 필요한 에너지에 의해 규정된다. 이온화 전위는 광-전자 분광법에 의해 또는 표준 전극에 기초하여 전기 화학적으로 측정된 산화 전위를 보정하여 직접 규정될 수 있다. 후자의 방법, 예를 들어 포화된 감홍 (calomel) 전극을 이용하는 경우, 이온화 전위는,

이온화 전위 = 산화 전위 (vs. SCE) + 4.3eV 와 같이 규정된다 (Molecular Semiconductors, Springer-Verlag, 1985, 98페이지).

또한, 본 발명에 이용되는 정공 방지층의 전자 친화력 (EF) 은 발광층의 전자 친화력 (발광층이 호스트 재료와 도펀트를 모두 함유하는 경우, 호스트 재료의 전자 친화력) 과 동일하거나 그 이상인 것이 바람직하다. 전자 친화력은 전자가 진공 준위에서 LUMO (최저 공분자 궤도) 준위로 떨어질 때 방출되어 진공 준위를 이온화 전위만큼 표준으로 안정화시키는 에너지에 의해 규정된다. 전자 친화력은 상기한 이온화 전위 또는 하기 식에 따른 전기 화학적 환원 전위에서 광학적 밴드 갭을 빼 유사하게 결정된다.

전자 친화력 = 환원 전위 (vs. SCE) + 4.3eV

따라서, 본 발명에 이용되는 정공 방지층은 산화 전위와 환원 전위를 이용하여 하기와 같이 표현될 수 있다.

(정공 방지 재료의 산화 전위)-(발광 재료의 산화 전위) $\geq$ 0.1V;

(정공 방지 재료의 환원 전위) $\geq$ (발광 재료의 환원 전위)

또한, 이하에 설명되는 전자 수송층을 갖는 소자에서, 정공 방지층의 전자 친화력은 전자 수송층의 전자 친화력과 같거나 그 이상인 것이 바람직하다.

(전자 수송 재료의 환원 전위) $\geq$ (정공 방지 재료의 환원 전위) $\geq$ (발광층의 환원 전위)

정공 방지층 (6) 의 두께는, 일반적으로는 0.3nm 이상, 보다 바람직하게는 0.5nm 이상, 및 일반적으로는 100nm 이하, 보다 바람직하게는 50nm 이하이다. 정공 방지층도 일반적으로 이용되는 진공 성막법을 이용하여 정공 수송층과 동일한 방식으로 형성될 수 있다.

캐소드 (8) 는 정공 방지층 (6) 을 통해 전자를 발광층 (5) 으로 주입하는 기능을 한다. 캐소드 (8) 에 이용되는 재료로서, 캐소드 (2) 에 이용된 재료를 이용할 수도 있고, 높은 효율로 전자를 주입하기 위하여, 낮은 일함수를 갖는 금속이 바람직하다. 따라서, 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 알루미늄, 및 은 또는 그들의 합금과 같은 적절한 금속이 이용된다. 그의 상세한 예는, 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금, 및 알루미늄-리튬 합금과 같은 낮은 일함수를 갖는 합금 전극을 포함한다. 또한, 소자의 효율을 개선하기 위하여, LiF, MgF₂, 또는 Li₂O 의 매우 얇은 절연 필름을 캐소드와 발광층 또는 전자 수송층 사이의 계면에 삽입하는 기술도 효과적이다 (Appl. Phys. Lett., 70권, 152페이지, 1977; 일본국 특허공개공보 평10-74586호; 및 IEEE Trans. Electron. Devices, 44권, 1245페이지, 1997). 캐소드 (8) 의 두께는 일반적으로 애노드 (2) 의 두께와 동일하다. 낮은 일함수를 갖는 금속을 포함하는 캐소드를 보호하기 위하여, 낮은 일함수를 갖고 대기에 안정적인 금속층을 더 적층하여 안정성을 개선한다. 이러한 목적으로, 알루미늄, 은, 구리, 니켈, 크롬, 금, 및 백금과 같은 금속이 이용된다.

소자의 발광 효율을 더 개선하기 위하여, 도 2 및 도 3 에 나타낸 바와 같이, 전자 수송층 (7) 은 정공 방지층 (6) 과 캐소드 (8) 사이에 제공될 수도 있다. 전자 수송층 (7) 은 캐소드로부터 주입된 전자를 전계가 부여된 전극 사이의 정공 방지층 (6) 을 향하여 우수한 효율로 수송할 수 있는 화합물로 형성된다.

이러한 요건을 충족하는 재료의 예는, 8-히드록시퀴놀린 (일본국 특허공개공보 소59-194393호) 의 알루미늄 착물과 같은 금속 착물; 10-히드록시벤조[h]퀴놀린의 금속 착물; 옥사디아졸 유도체; 디스티릴비페닐 유도체, 실롤 유도체, 3- 또는 5-히드록시플라본의 금속 착물; 벤조옥사졸의 금속 착물; 벤조티아졸의 금속 착물; 트리스벤즈이미다졸릴벤젠 (미국 특허 제5,645,948), 퀴녹살린 화합물 (일본국 특허공개공보 평6-207169호); 페난트롤린 유도체 (일본국 특허공개공보 평5-331459호); 2-t-부틸-9,10-N,N'-디시아노안트라퀴논다이민; n-형 수소화 비정질 실리콘 카바이드; n-형 황화 아연; 및 n-형 셀렌화 아연을 포함한다.

전자 수송성을 개선할 수 있기 때문에, 상기한 전자 수송 재료를 알칼리 금속과 도핑하는 것이 바람직하다 (예를 들어, 일본국 특허공개공보 평10-270171호, 일본국 특허공개공보 제2000-285656호, 및 제2000-285657호 에 설명됨).

전자 수송층 (7) 은 정공 수송층 (4) 과 동일한 방식으로 적층하기 위하여, 코팅법 또는 진공 성막법에 의해 정공 방지층 (6) 상에 형성된다. 일반적으로, 진공 성막법이 이용된다.

또한, 본 발명의 전하 수송 재료는 이 전자 수송층 (7) 에 이용될 수도 있다. 이러한 경우, 전자 수송층 (7) 은 본 발명의 화합물만 이용하거나 상기한 다양한 공지의 재료와 조합하여 이용하여 형성될 수도 있다.

본 발명의 전하 수송 재료를 전자 수송층 (7) 에 이용하는 경우, 전하 수송 재료도 상기한 정공 방지층 (6) 에 이용될 수도 있고, 또는 본 발명의 전하 수송 재료는 전자 수송층 (7) 에만 이용될 수도 있으며, 그 밖의 공지된 정공 방지 재료는 정공 방지층 (6) 에 이용된다.

전자 수송층 (6) 의 두께는, 일반적으로는 5nm 이상, 보다 바람직하게는 10nm 이상, 및 일반적으로는 200nm 이하, 보다 바람직하게는 100nm 이하이다.

전자 수송층 (7) 은 정공 수송층 (4) 과 동일한 방식으로 적층하기 위하여, 코팅법 또는 진공 성막법에 의해 정공 방지층 (6) 상에 형성된다. 일반적으로, 진공 성막법이 이용된다.

정공의 주입 효율과 애노드에 대한 유기층 전체의 점착성을 보다 개선하기 위하여, 정공 수송층 (4) 과 애노드 (2) 사이에 애노드 버퍼층 (3) 의 삽입도 수행된다 (도 3 참조). 애노드 버퍼층 (3) 의 삽입은 소자의 초기 구동 전압을 감소하는 효과를 제공하고, 동시에 정전류로 소자를 연속적으로 구동할 때 전압의 증가를 억제한다. 애노드 버퍼층에 이용되는 재료의 요건으로서, 재료는 애노드와의 우수한 접촉성을 갖고, 균일한 박막을 형성하며, 열적 안정성, 즉 바람직하게는 300℃ 이상의 높은 녹는점과 100℃ 이상의 높은 유리 전이 온도를 가져야 한다. 또한, 재료는 애노드로부터 정공의 주입을 용이하게 하는데 충분히 낮은 이온화 전위를 갖고, 큰 정공 이동성을 가져야 한다.

이러한 목적으로, 애노드 버퍼층 (3) 의 재료로서, 포르피린 유도체 또는 프탈로시아닌 유도체 (일본국 특허공개공보 소 63-295695호), 히드라존 화합물, 알콕시-치환 방향족 디아민 유도체, p-(9-안트릴)-N,N'-디-p-톨릴아닐린, 폴리티에닐렌비닐렌 또는 폴리-p-페닐렌비닐렌, 폴리아닐린 (Appl. Phys. Lett., 64권, 1245페이지, 1994), 폴리티오펜 (Optical Materials, 9권, 125페이지, 1998), 및 스타-버스트형 방향족 트리아민 (일본국 특허공개공보 평4-308688호) 과 같은 유기 화합물; 스퍼터링된 탄소 필름 (Synth. Met., 91권 73페이지, 1997); 및 바나듐 산화물, 루테튬 산화물, 및 폴리브데늄 산화물과 같은 금속 산화물 (J. Phys. D, 29권, 2750페이지, 1996) 이 보고되었다.

정공 주입성 및 정공 수송성의 저분자 유기 화합물 및 전자 수용성 화합물을 함유하는 층 (예를 들어, 일본국 특허공개공보 평11-251067호 및 일본국 특허공개공보 제2000-159221호에 설명됨), 필요한 경우 전자 수용성 화합물로 도핑된 방향족 아미노기-함유 비공역 고분자 화합물 포함하는 층 (예를 들어, 일본국 특허공개공보 평11-135262호, 일본국 특허공개공보 평11-283750호, 일본국 특허공개공보 제2000-36390호, 일본국 특허공개공보 제2000-150168호, 일본국 특허공개공보 제2001-223084호, 및 WO97/33193), 및 폴리티오펜과 같은 도전성 폴리머를 함유하는 층 (일본국 특허공개공보 평10-92584호) 을 들 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

애노드 버퍼층의 재료로서, 저분자 화합물과 고분자 화합물을 이용할 수도 있다.

저분자 화합물 중, 포르핀 화합물과 프탈로시아닌 화합물이 일반적으로 이용된다. 이러한 화합물은 중심 금속을 가지거나 무금속일 수도 있다. 이들 화합물의 바람직한 예는,

포르핀; 5,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포르핀; 5,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포르핀 코발트(II); 5,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포르핀 구리(II); 5,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포르핀 아연(II); 5,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포르핀 바나듐(IV) 산화물; 5,10,15,20-테트라(4-피리딜)-21H,23H-포르핀; 29H,31H-프탈로시아닌; 구리(II) 프탈로시아닌; 아연(II) 프탈로시아닌; 티타늄 프탈로시아닌 산화물; 마그네슘 프탈로시아닌; 납 프탈로시아닌; 및 구리(II) 4,4',4'',4'''-테트라자-29H,31H-프탈로시아닌을 포함한다.

애노드 버퍼층의 경우도, 박막은 정공 수송층과 유사하게 형성될 수 있고, 유기 재료를 이용하는 경우, 스퍼터링법, 전자빔 성막법, 또는 플라즈마 CVD법을 더 이용할 수도 있다.

이와 같이 형성된 애노드 버퍼층 (3) 의 두께로서, 저분자 화합물을 이용하는 경우, 하한은 일반적으로 약 3nm, 바람직하게는 약 10nm 이고, 상한은 일반적으로 약 100nm, 바람직하게는 약 50nm이다.

고분자 화합물이 이용된 경우, 예를 들어 상기한 고분자 화합물, 전자 수용성 화합물, 및 필요한 경우 정공의 트랩으로서 작용하지 않는 바인더 수지 또는 코팅 특성 개선제 (예를 들어, 레벨링제) 와 같은 첨가제를 첨가하고 용해하여 코팅액을 제조하고, 스프레이 코팅법, 프린팅법, 스핀 코팅법, 딥 코팅법, 또는 다이 코팅법과 같은 일반적인 코팅법에 따라 또는 잉크젯법에 의해 용액을 애노드 (2) 상에 용액을 코팅한 후, 건조하여 애노드 버퍼층 (3) 을 형성한다. 바인더 수지의 예는 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 및 폴리에스테르를 포함한다. 다량이 첨가된 경우, 바인더 수지는 정공 이동성을 감소시킬 수도 있고, 따라서 첨가량이 적은 것이 바람직하고, 애노드 버퍼층 (3) 의 함유량으로서 50 중량% 이하인 것이 바람직하다.

필름, 지지 기판, 또는 물과 같은 매체 상에 상기한 성막법에 따라 미리 박막을 형성하고, 열 또는 압력을 가하여 매체 상의 박막을 애노드 (2) 로 수송하여, 박막을 형성할 수도 있다.

상기한 바와 같이 형성된 애노드 버퍼층 (3) 의 필름 두께의 하한은 일반적으로 약 5nm, 바람직하게는 약 10nm 이고, 상한은 일반적으로 약 1,000nm, 바람직하게는 약 500nm 이다.

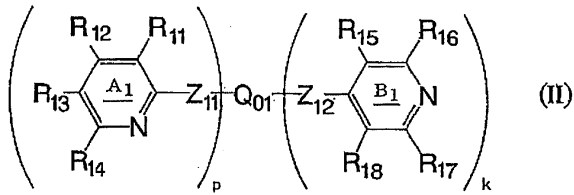
본 발명의 유기 전계 발광 소자의 층 구조에 있어서, 도 1 에 나타낸 것에 반대되는 구조, 즉 캐소드 (8), 정공 방지층 (6), 발광층 (5), 정공 수송층 (4), 및 애노드 (2) 가 이 순서로 기판 상에 적층된 구조를 이용할 수도 있다. 이미 상기한 바와 같이, 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 하나 이상은 높은 투명성을 갖는 2 개의 기판 사이에 제공할 수 있다. 마찬가지로, 도 2 및 도 3 에 나타낸 각 층 구조에 반대로 적층할 수 있다. 또한, 도 1 내지 도 3 에 나타낸 임의의 층 구조에서, 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 상기한 층 이외의 층이 제공될 수도 있고, 또는 복수의 층의 기능을 갖는 층을 제공하여 층 구조를 간단하게 하는 변형과 같은 적절한 변형도 가능하다.

또한, 상부 발광 구조를 이용하거나, 투명한 소자를 제조하기 위하여 캐소드 및 애노드로서 투명 전극을 이용할 수 있고, 또는 도 1 에 나타낸 복수의 층 구조가 적층된 층 구조 (복수의 발광 유닛이 적층된 구조) 를 이용할 수 있다. 이러한 경우, 유닛 (발광 유닛) 사이에 계면층 (ITO 및 Al 이 애노드와 캐소드로서 이용된 경우, 각각 애노드와 캐소드의 2 개의 층) 대신에, 예를 들어 전하 생성층 (CGL) 으로서 V_2O_5 를 이용하여, 유닛 사이의 배리어를 감소시켜, 발광 효율 및 구동 전압의 관점에서 보다 바람직하다.

본 발명은 유기 전계 발광 소자가 단일 소자를 포함하는 임의의 구조, 어레이 형태로 제공된 소자를 포함하는 구조, 및 애노드와 캐소드가 X-Y 매트릭스 패턴으로 배치된 구조중 임의의 구조에 적용될 수 있다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 따라, 높은 발광 효율을 갖고, 전하 수송 재료로서 특정 골격을 갖는 화합물을 혼합하여 구동 안정성이 크게 향상되고 색 순도가 높은 광을 발광하는 소자가 획득될 수 있다. 특히, 적절한 재료 선택의 어려움으로 인해 정공 방지층을 형성하기 어려운 청색 (형광) 발광 소자 또는 인광 발광 소자로, 우수한 발광 효율, 우수한 발광 순도, 우수한 구동 안정성을 획득할 수 있고, 따라서 소자는 풀컬러 또는 멀티컬러 패널에 적용된 경우 우수한 수행을 나타낼 수 있다.

다음으로, 본 발명의 전하 수송 재료 중, 신규한 화합물을 이하에 설명한다. 본 발명의 전하 수송 재료 중, 하기 식 (II) 로 나타내고 최적화된 구조에서 평면 구조를 형성하지 않는 화합물, 하기 식 (II) 로 나타내고 최적화된 구조에서 평면 구조를 형성하는 화합물이 신규한 화합물이고, 여기서 p 는 0 이다.



상기 식에서, R₁₁, R₁₃, R₁₅, 및 R₁₈ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 임의의 치환기를 나타낸다. R₁₂, R₁₄, R₁₆, 및 R₁₇ 은 각각 독립적으로 임의의 치환기를 나타낸다. Z₁₁ 은 직접 결합 또는 고리 (A₁) 과 공역할 수 있는 전자를 갖는 2가 연결기를 나타낸다. Z₁₂ 는 직접 결합 또는 고리 (B₁) 과 공역할 수 있는 전자를 갖는 2가 연결기를 나타낸다. Q₀₁ 은 분자 내에 함유된 고리 (A₁) 및 고리 (B₁) 로 구성된 그룹에서 선택된 임의의 2 개 사이에 실질적으로 공역을 형성할 수 없게 하는 (p+k)-가 방향족 탄화수소기 또는 방향족 헤테로 고리기를 나타낸다. p 는 0 내지 8 의 정수를 나타낸다. k 는 0 내지 8 의 정수를 나타낸다. p 와 k 의 합은 2 내지 8 의 정수이다.

또한, p 및/또는 k 가 2 이상을 나타내는 경우, 분자 내에 함유된 복수의 R₁₁ 내지 R₁₈ 은 동일하거나 서로 상이할 수도 있고, 분자 내에 함유된 복수의 Z₁₁ 및 Z₁₂ 는 동일하거나 서로 상이할 수도 있다. 상기 식 (II) 로 나타낸 화합물의 분자량은, 일반적으로 4,000 이하, 바람직하게는 3,000 이하, 보다 바람직하게는 2,000 이하이고, 일반적으로 200 이상, 바람직하게는 300 이상, 보다 바람직하게는 400 이상이다.

분자량이 상한을 초과하는 경우, 승화성이 상당히 감소되어, 발광 소자를 제조하는데 진공 성막법을 이용하는 경우 문제를 유발하거나, 유기 용매에 대한 용해성을 감소시켜 합성 단계에서 형성된 불순물의 양이 증가하여 고순도 처리 (열화를 유발하는 물질의 제거) 를 어렵게 할 수도 있다. 또한, 분자량이 하한보다 작은 경우, 유리 전이 온도, 녹는점, 기화 온도가 감소되어, 내열성을 상당히 저하시킨다.

상기 식 (II) 로 나타낸 화합물의 녹는점은, 일반적으로는 100℃ 이상, 바람직하게는 120℃ 이상, 및 일반적으로는 600℃ 이하, 바람직하게는 500℃ 이하이다. 녹는점이 상한을 초과하는 경우, 승화성과 용해성이 감소될 수도 있어, 이러한 녹는점은 바람직하지 못하다. 녹는점이 하한보다 낮은 경우, 소자로서의 내열성이 감소될 수도 있어, 이러한 녹는점은 바람직하지 못하다.

상기 식 (II) 로 나타낸 화합물의 유리 전이 온도는, 일반적으로는 50℃ 이상, 바람직하게는 60℃ 이상이다. 유리 전이 온도가 하한보다 낮은 경우, 소자로서의 내열성이 감소될 수도 있어, 이러한 유리 전이 온도는 바람직하지 못하다.

상기 식 (II) 로 나타낸 화합물의 산화 전위는, 일반적으로는 +1.3V 이상, 바람직하게는 +1.5V 이상, 및 일반적으로는 +2.5V 이하, 바람직하게는 +2.0V 이하이다. 산화 전위가 상한을 초과하는 경우, 소자로서의 구동 전압을 증가시킬 수도 있어, 이러한 산화 전위는 바람직하지 못하고, 산화 전위가 하한보다 낮은 경우, 정공 방지성과 발광 효율이 감소될 수도 있어, 이러한 산화 전위는 바람직하지 못하다.

또한, 전극 산화 반응의 가역성이 특히 요구되는 것은 아니고, 반응은 비가역 또는 가역일 수도 있다. 그러나, 정전하를 수송하는 용도에 적용하는 경우, 본 발명에서 설명한 가역성에 대한 기준을 분명하게 하는 화합물이 바람직하다.

상기 식 (II) 로 나타낸 화합물의 환원 전위는, 일반적으로는 -1.6 내지 -2.6V, 바람직하게는 -1.8 내지 -2.4V 이다. 환원 전위가 상한을 초과하는 경우, 전자 수송성이 감소되어, 이러한 환원 전위는 바람직하지 못하고, 환원 전위가 하한보다 낮은 경우, 전자를 발광 재료 (인광 색소) 로 수송하는데 문제를 유발할 수도 있어, 이러한 환원 전위는 바람직하지 못하다.

또한, 전극 환원 반응의 가역성은 중요한 요소이고, 본 발명에서 설명한 가역성에 대한 기준이 명확해지는 것이 중요하다.

(Z₁₁, Z₁₂)

Z_{11} 은 직접 결합 또는 고리 (A_1) 과 공역할 수 있는 전자를 갖는 2가 연결기이고, Z_{12} 는 직접 결합 또는 고리 (B_1) 과 공역할 수 있는 전자를 갖는 2가 연결기임을 충족한다. 특히, 고리 (A_1) 과 고리 (B_1) 상에 편재화되기 쉬운 전하를 부분 수용하거나 전하를 다른 치환기로 더 수용하여 분자 내 전하를 적절하게 비편재화시킬 수 있는 것이 바람직하다.

Z_{11} 및 Z_{12} 의 상세한 예는 상기 (Z_1, Z_2) 에서 설명한 바와 동일하다.

본 발명의 화합물에 이용되는 Z_{11} 및 Z_{12} 로서, 높은 삼중항 여기 준위 및 산화-환원 전위차의 관점에서, 직접 결합 또는 치환기를 가질 수도 있는 2가의 방향족 탄화수소기가 바람직하고, $Z-1$ (직접 결합) 이 특히 바람직하다.

또한, Z_{11} 및 Z_{12} 가 가질 수도 있는 치환기는 상기한 Z_1 및 Z_2 가 가질 수도 있는 치환기와 동일하다.

치환기의 분자량을 포함하는 Z_{11} 및 Z_{12} 의 분자량은, 바람직하게는 400 이하, 보다 바람직하게는 250 이하이다.

(Q_{01})

Q_{01} 은 분자에 함유된 고리 (A_1) 및 고리 (B_1) 로 구성된 그룹에서 선택된 임의의 2 개의 멤버가 서로 공역하는 것을 실질적으로 불가능하게 하는 ($m+n$)-가 연결기임을 충족한다. 특히, 고리 (A_1) 과 고리 (B_1) 상에 편재화되기 쉬운 전하를 부분 수용하여 전하차를 감소시키는 특성을 갖는 것이 바람직하다.

그의 상세한 예는 상기 (Q_0) 의 설명에서와 동일하다. 상세한 예 중, $Q-1$ 및 $Q-35$ 가 본 발명의 화합물에 이용되는 Q_{01} 으로서 바람직하다.

또한, Q_{01} 가 가질 수도 있는 치환기는 Q_0 가 가질 수도 있는 치환기와 동일하다.

치환기의 분자량을 포함하는 Q_{01} 의 분자량은, 바람직하게는 400 이하, 보다 바람직하게는 250 이하이다.

(R_{11} 내지 R_{18})

R_{11} , R_{13} , R_{15} , 및 R_{18} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 임의의 치환기를 나타내고, R_{12} , R_{14} , R_{16} , 및 R_{17} 은 각각 독립적으로 임의의 치환기를 나타낸다.

R_{11} 내지 R_{18} 에 이용되는 임의의 치환기는 상기한 바 (R_1 내지 R_8 의 치환기) 와 동일하고, 바람직한 상세예도 그와 동일하다.

또한, R_{11} 내지 R_{18} 의 상세한 예는 상기한 바 (R_1 내지 R_8) 와 동일하고, 바람직한 상세예도 동일하다.

치환기의 분자량을 포함하는 R_{11} 내지 R_{18} 의 분자량은, 바람직하게는 400 이하, 보다 바람직하게는 250 이하이다.

상기 식 (II) 으로 나타내고 최적화된 구조에서 평면 구조를 형성하지 않는 화합물에 있어서, 산화 및 환원에 대한 내구성을 개선하고 내열성을 개선하는 관점에서, R_{12} , R_{14} , R_{16} , 및 R_{17} 은 치환기를 가질 수도 있는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 헤테로 고리기인 것이 바람직하다.

(평면 구조를 형성하지 않는 경우)

상기 식 (II) 로 나타낸 화합물 중, 분자의 최적화된 구조로서 단일 평면 구조를 실질적으로 형성하지 않는 것은, 분자 구조로서 단일 평면 구조가 실질적으로 불가능한 분자 구조를 갖는다. 따라서, 구조는 분자간 $\pi-\pi$ 스택킹 상호 작용을 억제하고, 우수한 비정질성, 용해성, 및 승화성을 제공한다.

또한, 분자의 집합체인 필름으로 형성된 경우, 구조의 화합물은 용액 상태 (분자가 분산된 상태) 와 비교하여 최대 흡수 파장과 최대 형광 파장이 증가하는 현상을 억제할 수 있다. 또한, 화합물은 삼중항 여기 준위가 감소하는 현상 또는 전기적 산화-환원 전위차가 감소하는 현상을 억제할 수 있다.

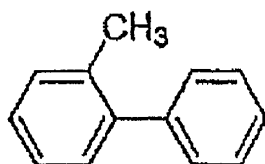
따라서, 이들은 큰 에너지 (예를 들어, 광, 전기, 또는 열 에너지) 를 저장할 수 있고 저장된 에너지 (예를 들어, 광, 전기, 또는 열 에너지) 를 효과적으로 방출할 수 있는 화합물이다.

또한, 화합물은 전자 수송 재료로서 뿐만 아니라 발광 재료, 태양 전지용 재료, 배터리용 재료 (예를 들어, 전해액, 전극, 분리막, 또는 안정제), 의료용 재료, 도료용 재료, 코팅용 재료, 유기 반도체용 재료, 화장품용 재료, 대전 방지용 재료, 및 열 전소자용 재료로서도 유용하다.

본 발명에서 "화합물의 최적화된 구조" 는 일반 MM2 계산법 (예를 들어, M.J.Dudek & J.W.Ponder, J.Comput. Chem., 16, 791-816 (1995) 참조) 을 이용하여 본 발명의 화합물의 최적화된 구조를 도입하여 획득된 구조를 의미한다.

최적화된 구조에서 평면 구조를 형성하지 않는 화합물, 즉 최적화 구조에서 실질적으로 단일 평면 구조를 형성할 수 없는 화합물을 이하에 설명한다.

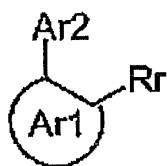
그 예를 참조한 설명에서, 분자를 구성하는 임의의 2 개의 인접한 방향족 고리가 2-메틸비페닐 (도 D) 과 거의 동일한 비평면 특성을 갖는 화합물은 평면 구조를 형성하지 않는 화합물이다.



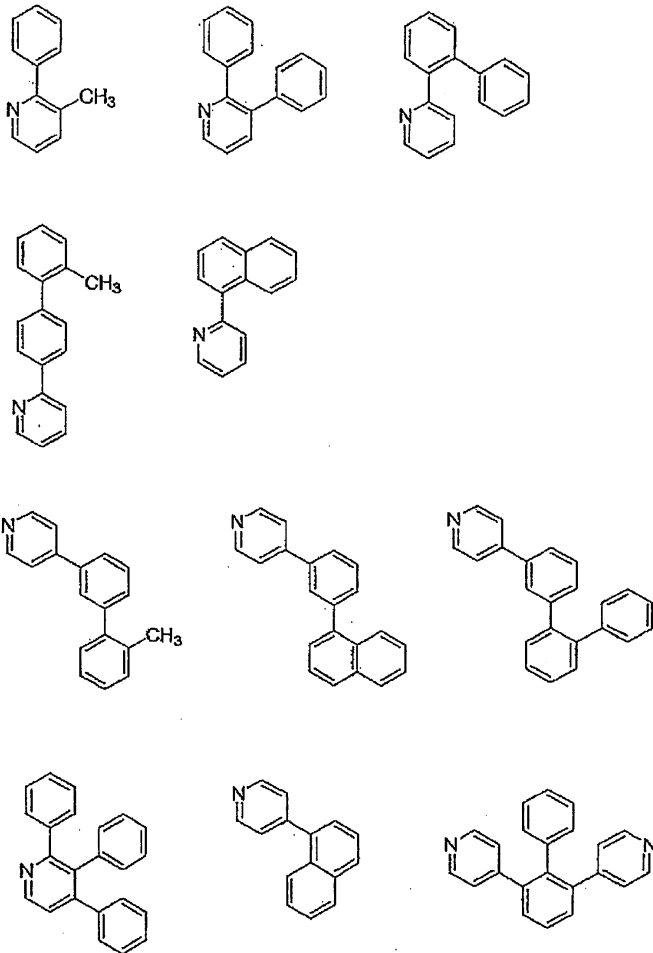
도 D

보다 상세하게는, 분자를 구성하는 임의의 2 개의 인접한 방향족 고리 사이의 면각이, 정확하게는 15°이상, 보다 정확하게는 20°이상, 더욱 정확하게는 30°이상인 화합물이 평면 구조를 형성하지 않는 화합물이라고 할 수 있다.

또한, 분자 내에서 하나 이상의 방향족 고리 (Ar1 이라 함) 에 결합하는 임의의 방향족 고리 (Ar2 이라 함) 및 임의의 치환기 (Rr 이라 함) 는 인접한 치환 위치에 존재하는 것이 바람직하다. Rr 은 Rr1 또는 다른 치환기에 연결되어 고리를 형성할 수도 있다.



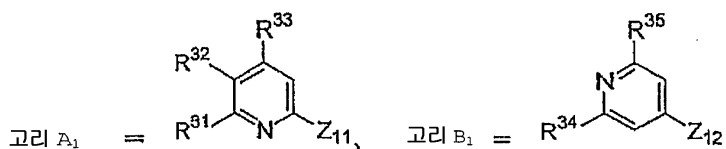
그의 예를 이하에 설명한다.



바람직한 실시예 1)

상기 식 (II) 로 나타낸 화합물 중, 전기적 산화 및 환원에 대한 우수한 내구성을 획득하고 우수한 전하 수송성을 저해하지 않는 관점에서, 고리 (A_1) 와 그에 연결된 Z_{11} 를 포함하는 골격 (A) 및 고리 (B_1) 와 그에 연결된 Z_{12} 를 포함하는 골격 (B) 의 복수의 골격이 연결기 (Q_{01}) 과 실질적으로 동일한 평면 상에 존재하는 화합물이 바람직하다.

연결기 (Q_{01}) 와 실질적으로 동일한 평면 상에 존재하는 고리 (A_1) 및 고리 (B_1) 의 예로서, 이하를 들 수 있다.

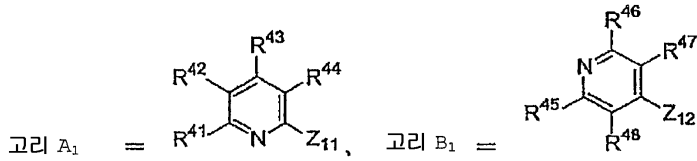


여기서, R^{31} 및 R^{33} 내지 R^{35} 는 각각 임의의 방향족기를 나타내고, R^{32} 는 수소 원자 또는 임의의 치환기를 나타낸다. 고리 내에서 Z_{11} 및 Z_{12} 의 바람직한 예는 이하에 설명하는 바와 같다.

바람직한 실시예 2)

상기 식 (II) 로 나타낸 화합물 중, 광범위한 전기적 산화-환원 전위차와 높은 삼중항 여기 준위를 획득하기 위한 관점에서, 임의의 고리 (A_1) (또는 고리 (B_1)) 가 연결기 (Z_{11}) (또는 Z_{12}) 및/또는 연결기 (Q_{01}) 와 실질적으로 동일 평면 상에 존재하지 않는 화합물이 바람직하다.

"임의의 고리 (A_1) (또는 고리 (B_1)) 는 연결기 (Z_{11}) (또는 연결기 (Z_{12})) 및/또는 연결기 (Q_{01}) 와 실질적으로 동일한 평면 상에 존재하지 않는다" 에서, 임의의 고리 (A_1) (또는 고리 (B_1)) 의 예로서, 이하를 들 수 있다:



여기서, R^{41} , R^{43} , R^{45} 및 R^{46} 은 각각 임의의 방향족기를 나타내고, R^{42} , R^{44} , R^{47} , 및 R^{48} 은 각각 수소 원자 또는 임의의 치환기를 나타낸다. 고리에서 Z_{11} 및 Z_{12} 의 바람직한 예는 이하와 같다.

(바람직한 실시예 1 및 2 에서, Z_{11} , Z_{12} , 및 Q_{01})

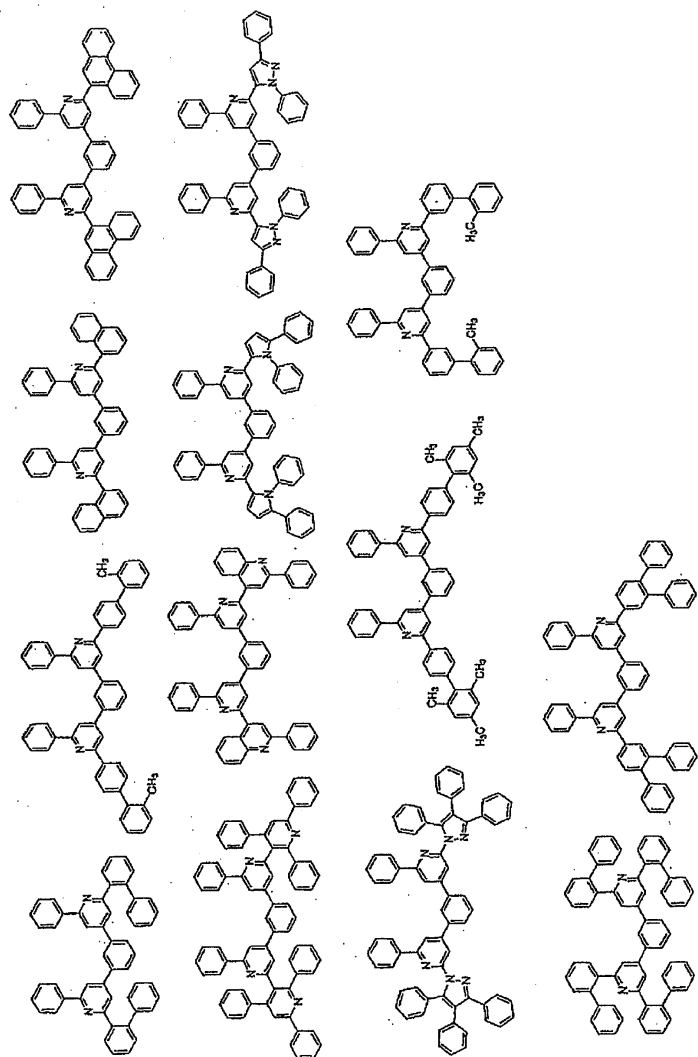
바람직한 실시예 1 에서와 같은 구조를 구성하기 위하여, Z_{11} 및 Z_{12} 는, 바람직하게는 상기한 Z-1 (직접 결합), Z-3, 12, 16, 19, 20 내지 30, 37 내지 39, 41, 42, 45, 46, 48, 49, 52, 53 및 58 내지 60, 보다 바람직하게는 Z-1 (직접 결합), Z-3, 12, 16, 19, 20 및 21, 더욱 바람직하게는 Z-1 (직접 결합) 및 Z-3, 가장 바람직하게는 Z-1 (직접 결합) 이다.

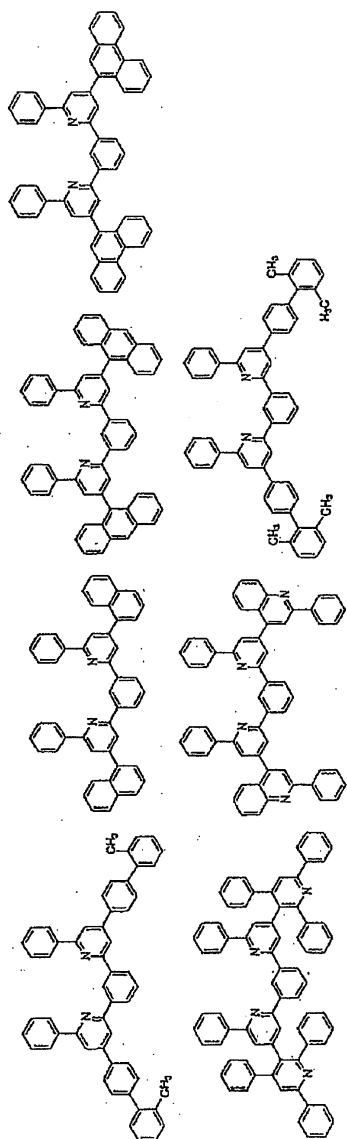
바람직한 실시예 2 의 경우, Z_{11} 및 Z_{12} 는, 바람직하게는 Z-1 (직접 결합), Z-2 내지 21, 28, 29, 31 내지 35, 48 내지 52, 및 56 내지 60, 보다 바람직하게는 Z-1 (직접 결합), Z-2, 3, 4, 5, 8, 10, 12, 15, 16, 17, 19, 28, 29, 31, 33, 34, 52, 및 56 내지 58, 더욱 바람직하게는 Z-1 (직접 결합), Z-2, 5, 8, 12, 19, 28, 및 29, 가장 바람직하게는 Z-1 (직접 결합) 및 Z-2 이다.

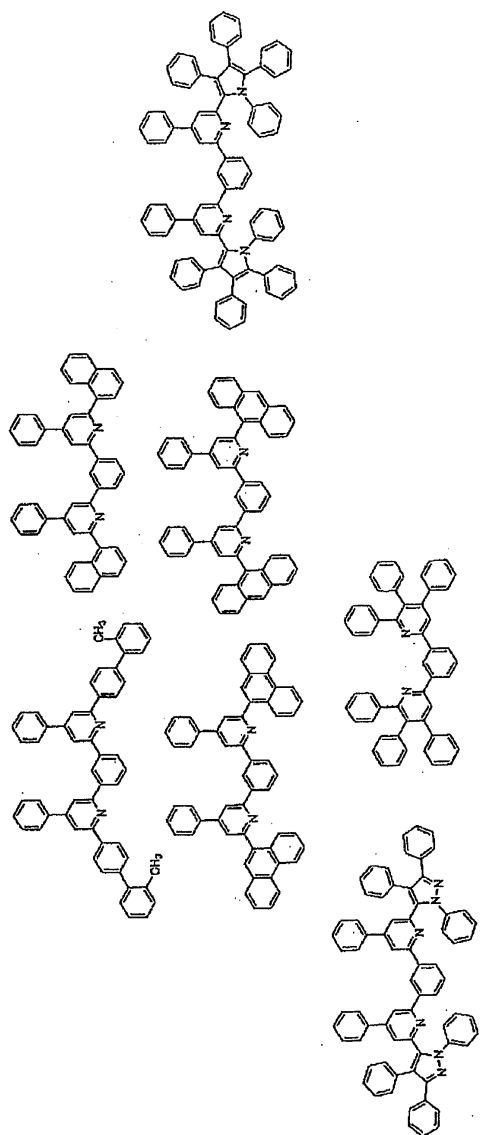
바람직한 실시예 1 의 경우, Q_{01} 은, 바람직하게는 상기한 Q-1, 23, 29, 34, 35, 45, 및 58 내지 61, 보다 바람직하게는 Q-1, 23, 29, 35, 45, 58, 및 61, 더욱 바람직하게는 Q-1, 35 및 45, 가장 바람직하게는 Q-1 및 35 이다.

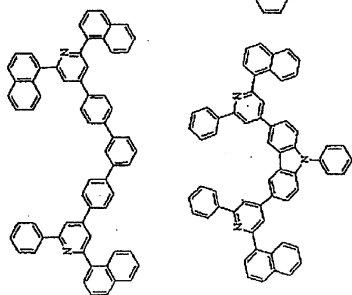
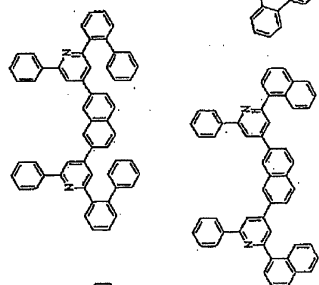
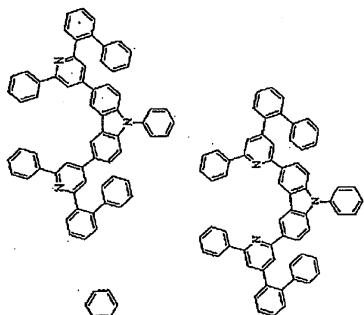
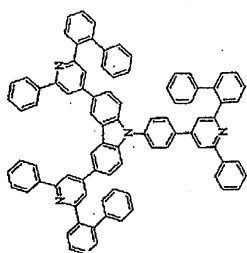
바람직한 실시예 2 의 경우, Q_{01} 은, 바람직하게는 상기한 Q-1, 2, 19 내지 23, 29 내지 43, 45, 51 내지 53 및 58 내지 61, 보다 바람직하게는 Q-1, 2, 19 내지 23, 29, 33, 35 내지 42 및 45, 더욱 바람직하게는 Q-1, 2, 19 내지 23, 35 내지 42 및 45, 가장 바람직하게는 Q-1, 2, 23 및 35 이다.

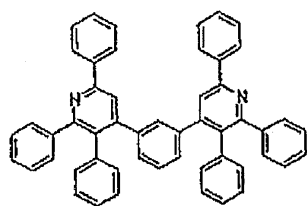
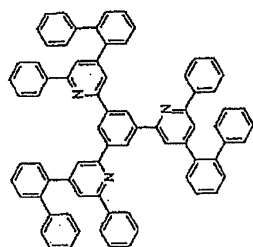
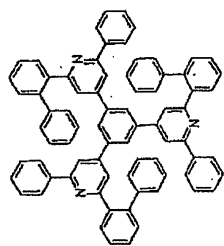
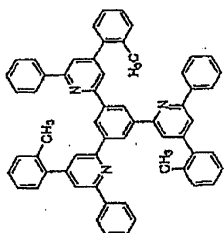
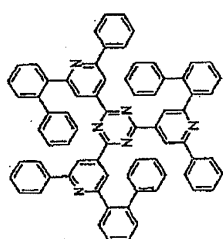
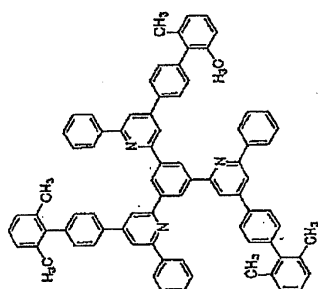
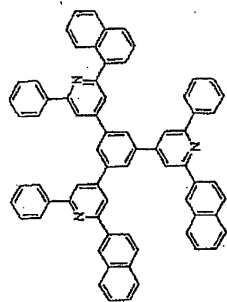
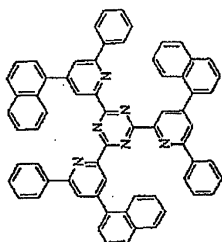
그의 상세한 예를 이하에 나타내지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

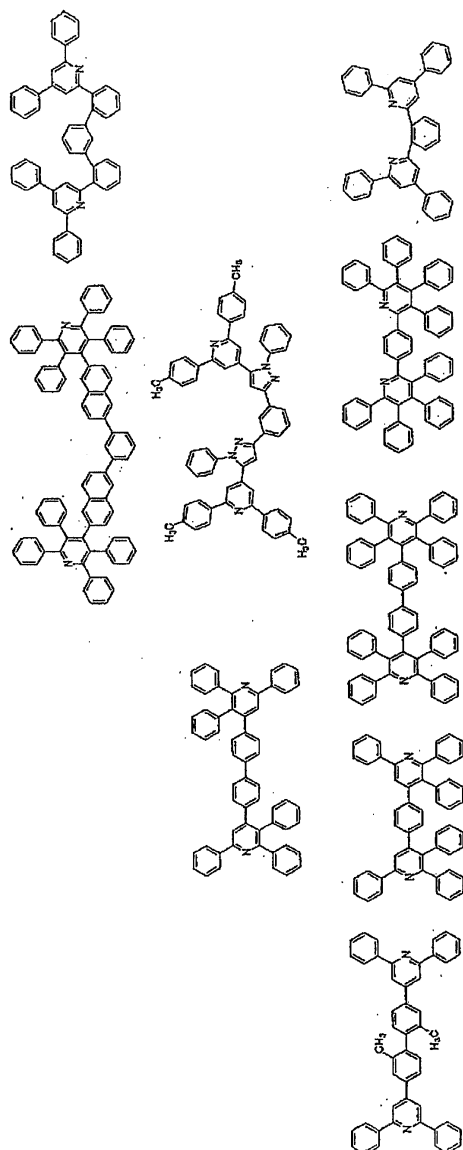


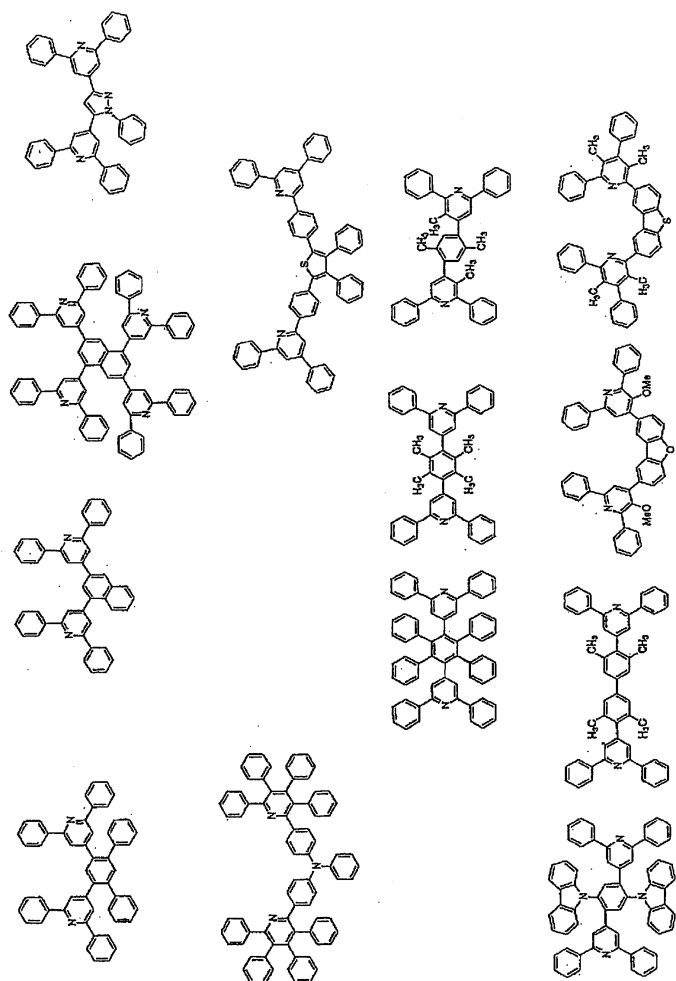
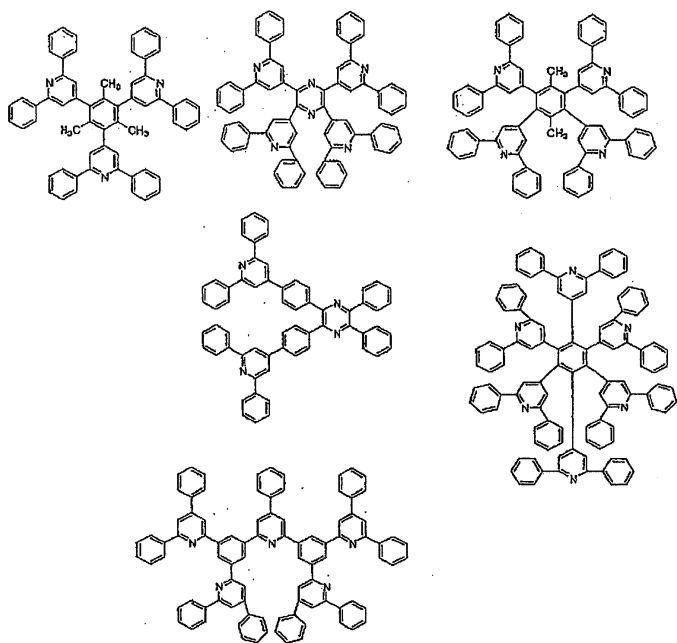


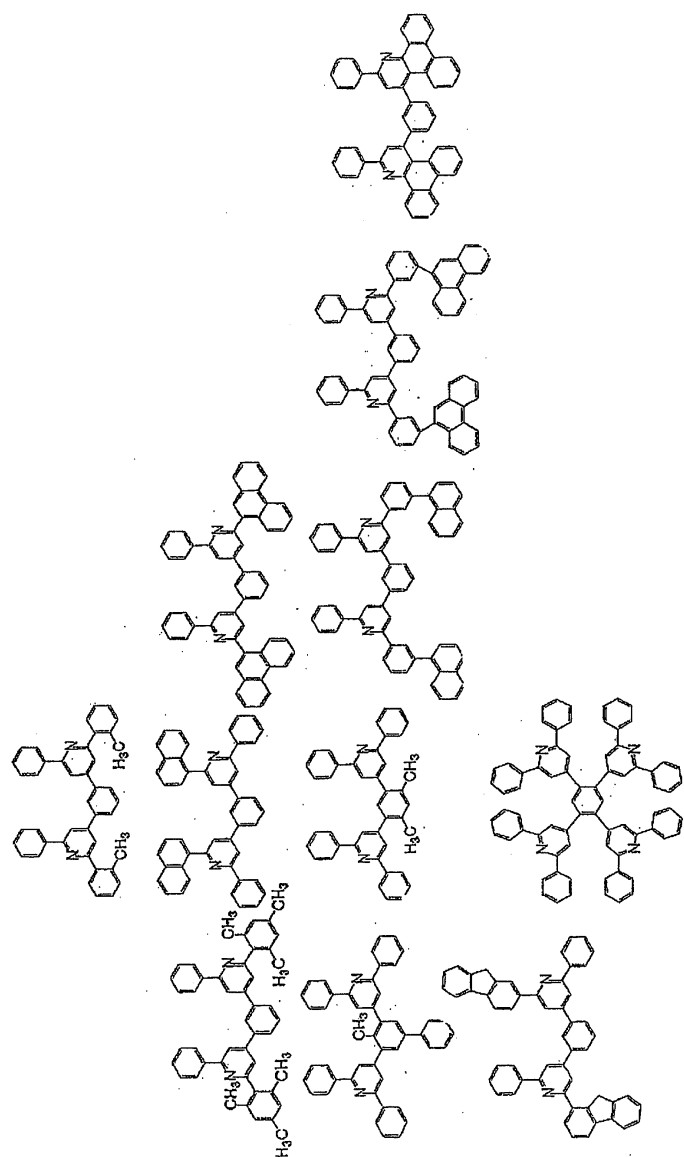


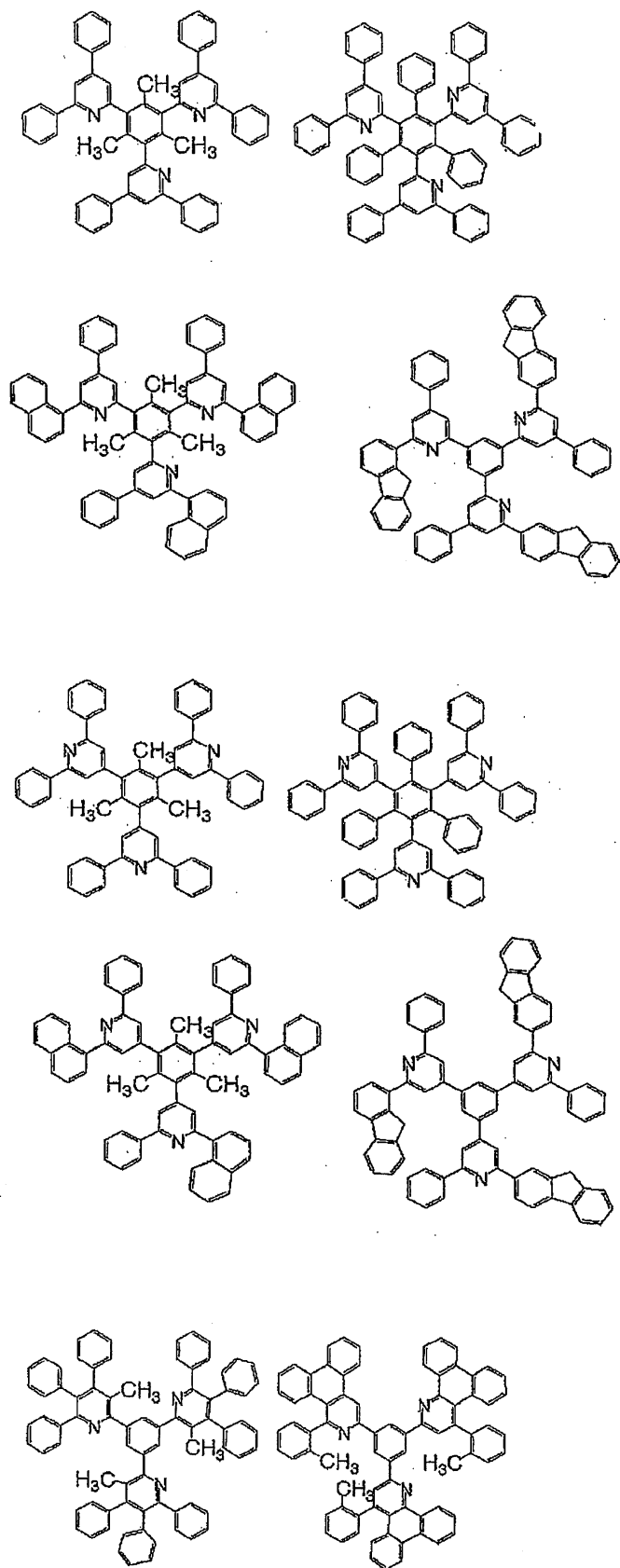










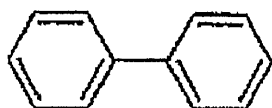


(평면 구조를 형성하는 경우)

최적화된 구조에서 평면 구조를 형성하는 상기 식 (II) 으로 나타낸 화합물 중, $p=0$, 즉 4-피리딜기를 포함하는 화합물은 반복되는 산화에 대하여 매우 높은 내구성을 갖는다.

여기서, 화합물이 최적화된 구조에서 평면 구조를 형성하는 것은, 평면 구조를 형성하지 않는 화합물에 대하여 설명한 것에 반대됨을 의미한다.

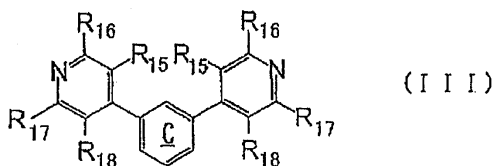
그 예를 참조한 설명에서, 분자를 구성하는 임의의 2 개의 방향족 고리가 비페닐 (도 C) 과 거의 동일한 평면 특성을 갖는 화합물은 평면 구조를 갖는다.



도 C

최적화된 구조에서 평면 구조를 형성하고 $p=0$ 인 상기 식 (II) 로 나타낸 화합물 중, 피리딘 고리 상의 고립 전자쌍은 서로 직접 공역하지 않고, 공역 구조는 m-페닐렌기와 피리딘기 사이에 형성되기 때문에, 하기 식 (II) 로 나타내고 피리딘 고리가 m-페닐렌기를 통해 서로 연결된 화합물은 큰 산화-환원 전위차와 특히 우수한 가역성을 갖는다.

또한, 피리딘 고리의 대칭성이 파괴되어, 화합물은 우수한 비정질성과 유기 용매에 대해 우수한 용해성을 갖는다. 따라서, 필름으로 형성된 경우, 결정화 없이 안정된 필름 특성을 나타낸다.



(III)

여기서, R_{15} 내지 R_{18} 은 상기 식 (II) 에서 규정한 바와 동일하다. 고리 (C) 는 치환기를 가질 수도 있다. 또한, 식 (III) 에서 2 개의 R_{15} 와 2 개의 R_{18} 은 동일하거나 서로 상이할 수도 있다.

또한, 식 (III) 으로 나타낸 화합물의 분자량은, 일반적으로는 200 이상, 바람직하게는 400 이상, 및 일반적으로는 4,000 이하, 바람직하게는 1,000 이하이다. 분자량이 지나치게 큰 경우, 정제 조작의 용이성이 감소하고, 분자량이 하한보다 낮은 경우, 안정된 필름 특성이 획득될 수 없고, 유리 전이 온도 및 기화 온도의 감소 및 결정성의 증가로 인해 불충분한 내구성이 유발될 수도 있다.

상기 식 (III) 으로 나타낸 화합물의 유리 전이 온도 (T_g) 는, 바람직하게는 70°C 이상, 보다 바람직하게는 100°C 이상이다.

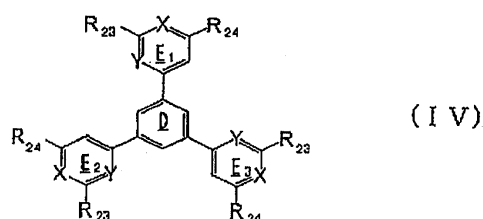
상기 식 (III) 으로 나타낸 화합물의 산화-환원 전위차에 있어서, 표준 전극에 대해 전기화학적으로 측정된 산화 전위는, 일반적으로 1.3V vs SCE 이상이고, 환원 전위는 -1.7V vs SCE 이하이다. 산화 전위는 1.5V vs SCE 이상이 바람직하고, 환원 전위는 -1.9V vs SCE 이하가 바람직하다. 산화 전위는 1.7V vs SCE 이상이 특히 바람직하고, 환원 전위는 -2.0V vs SCE 이하가 특히 바람직하다.

최적화된 구조에서 평면 구조를 형성하는 상기 식 (II) 로 나타낸 화합물 중, $p=0$ 이고 Q_{01} 은 1-, 3-, 및 5-위치가 모두 Z_{11} 또는 Z_{12} 에 연결된 하기 식 (V) 으로 나타낸 벤젠 고리 유도기 (1,3,5-치환 페닐렌기) 인 화합물이 바람직하다. 이러한 화합물은, 질소 원자 상의 고립 전자쌍이 서로 직접 공역할 수 없고, 공역 구조가 1,3,5-치환 페닐렌기와 피리딘 고리 사이에 형성된 구조를 갖고, 따라서 화합물은 큰 산화-환원 전위차를 갖고, 가역성이 특히 우수하다.

또한, 전자 수송성을 갖는 3 개의 헤테로 고리를 도입하여, 전자 수송성과 내열성이 보다 개선된다. 또한, 화합물이 우수한 비정질성과 유기 용매에 대한 우수한 용해성을 갖기 때문에, 결정화 없는 안정된 성막 특성을 나타내고, 높은 유리 전이 온도 (Tg) 로 인해 우수한 내열성과 우수한 내구성 을 갖는다.



이들 중, 하기 식 (IV) 로 나타낸 화합물이 바람직하다.



식 (IV) 에서, X 및 Y 는 각각 $-CH=$ 또는 $-N=$ 을 나타낸다. R_{23} 및 R_{24} 는 각각 독립적으로 임의의 치환기를 나타낸다. 고리 (E_1) 내지 고리 (E_3) 는 R_{23} 및 R_{24} 이외의 치환기를 가질 수도 있다.

식 (IV) 에서, 복수의 R_{23} 및 R_{24} 는 동일하거나 서로 상이할 수도 있다. 고리 (D) 는 치환기를 가질 수도 있다.

(R_{23} 및 R_{24})

R_{23} 및 R_{24} 로서, (R_1 내지 R_8) 로서 나타낸 것을 이용할 수도 있다. R_{23} 및 R_{24} 은 치환기를 가질 수도 있고, 이러한 치환기로서 (R_1 내지 R_8) 의 치환기로서 나타낸 것을 이용할 수도 있다.

R_{23} 및 R_{24} 로서, 전기적 산화 및 환원에 대한 내구성을 개선하고 산화-환원 전위차를 크게하는 관점에서, 옵션으로 치환기를 갖는 방향족 탄화수소기가 바람직하다.

그의 특히 바람직한 예는, 옵션으로 치환기를 갖는 페닐기 (치환기가 존재하는 경우, 치환기는 메틸기와 같은 알킬기, 페닐기, 또는 톨릴기나 메시틸기와 같은 치환 아릴기인 것이 바람직함) 를 포함한다.

고리 (E_1) 내지 고리 (E_3) 이 R_{23} 및 R_{24} 이외에 가질 수도 있는 치환기로서, 상기 (R_1 내지 R_8) 로서 나타낸 것을 적용할 수도 있다.

분자 진동의 제한에 의해 발광 효율을 저하시키지 않는 관점에서, 수소 원자, 알킬기, 및 아릴기가 바람직하고, 수소 원자 및 치환기를 가질 수도 있는 페닐기 (치환기가 존재하는 경우, 치환기는 메틸기와 같은 알킬기, 페닐기, 또는 톨릴기나 메시틸기와 같은 치환 아릴기인 것이 바람직함) 가 보다 바람직하다.

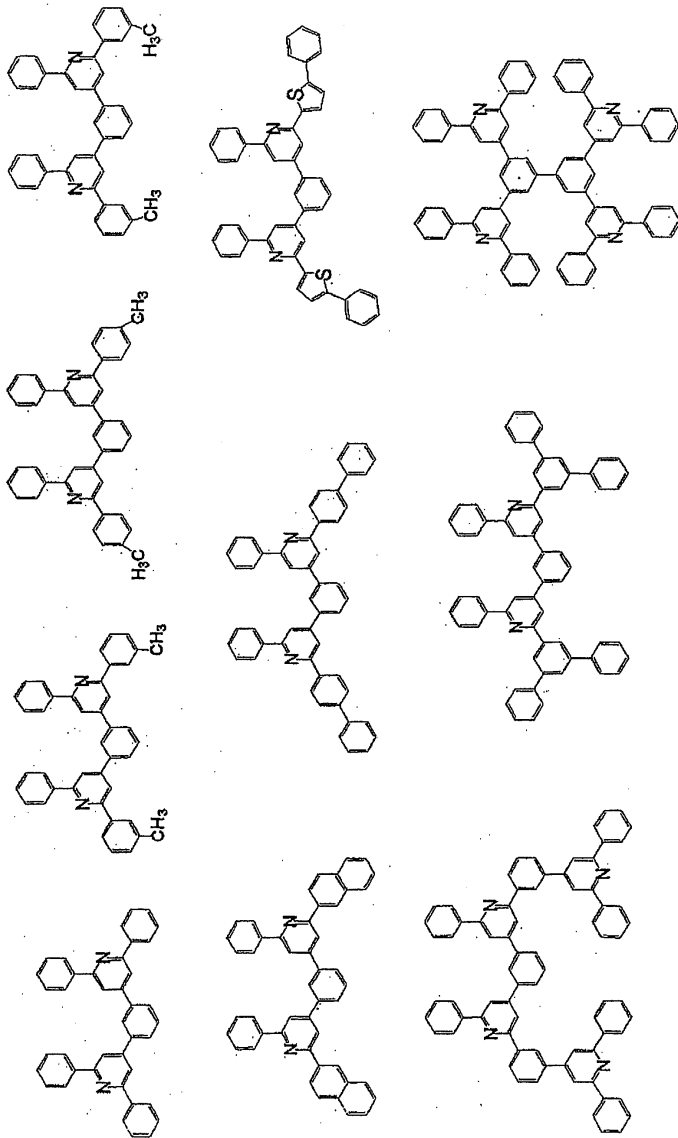
R_{23} 및 R_{24} 의 분자량은 R_{11} 내지 R_{18} 과 동일하다.

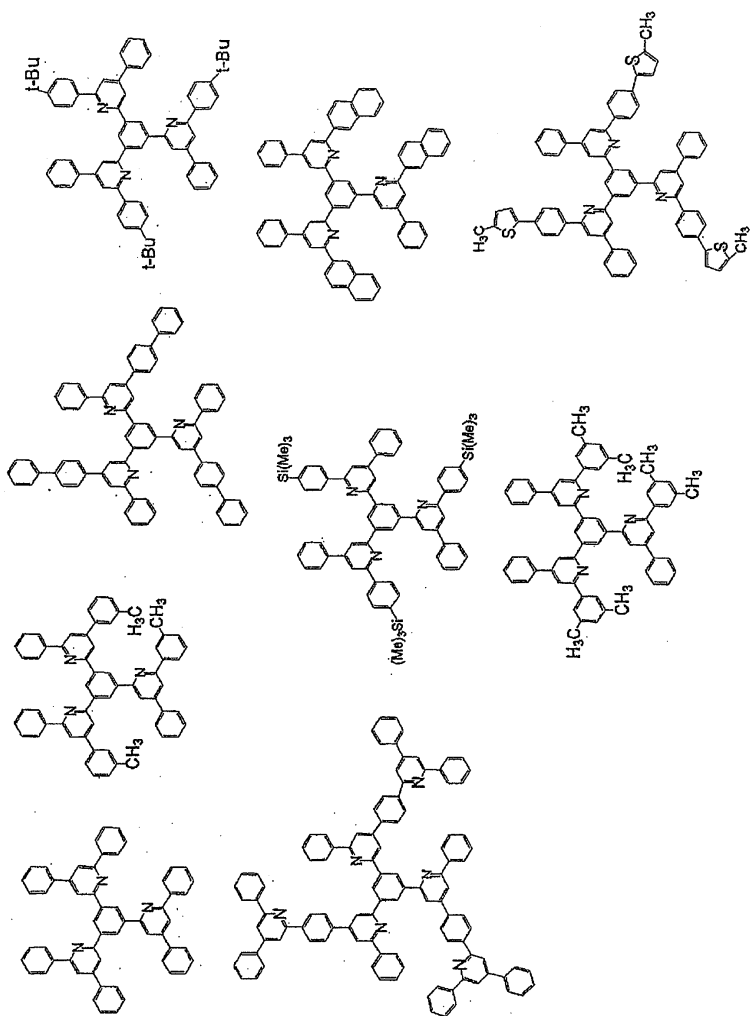
상기 식 (IV) 로 나타낸 화합물의 분자량은, 일반적으로는 300 이상, 바람직하게는 400 이상, 및 일반적으로는 4,000 이하, 바람직하게는 1,500 이하이다. 분자량이 상한을 초과하는 경우, 정제 조작의 용이성이 감소하고, 분자량이 하한보다 낮은 경우, 안정된 필름 특성이 획득될 수 없고, 유리 전이 온도 및 기화 온도의 감소 및 결정성의 증가로 인해 불충분한 내구성이 유발될 수도 있다.

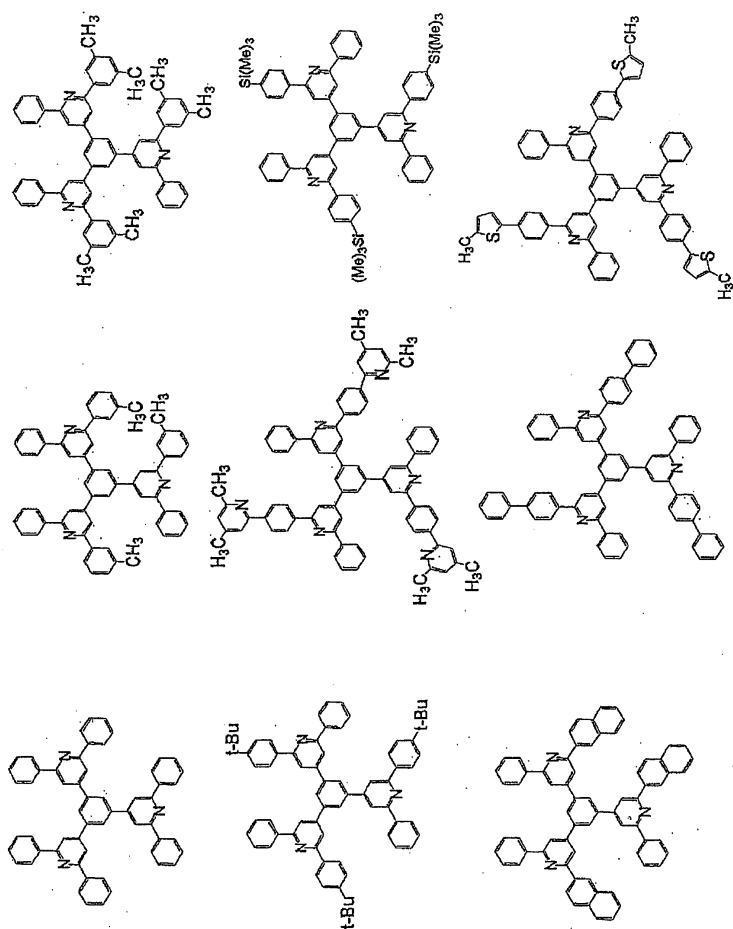
상기 식 (IV) 로 나타낸 화합물의 유리 전이 온도 (T_g) 는, 바람직하게는 90℃ 이상, 보다 바람직하게는 100℃ 이상이다.

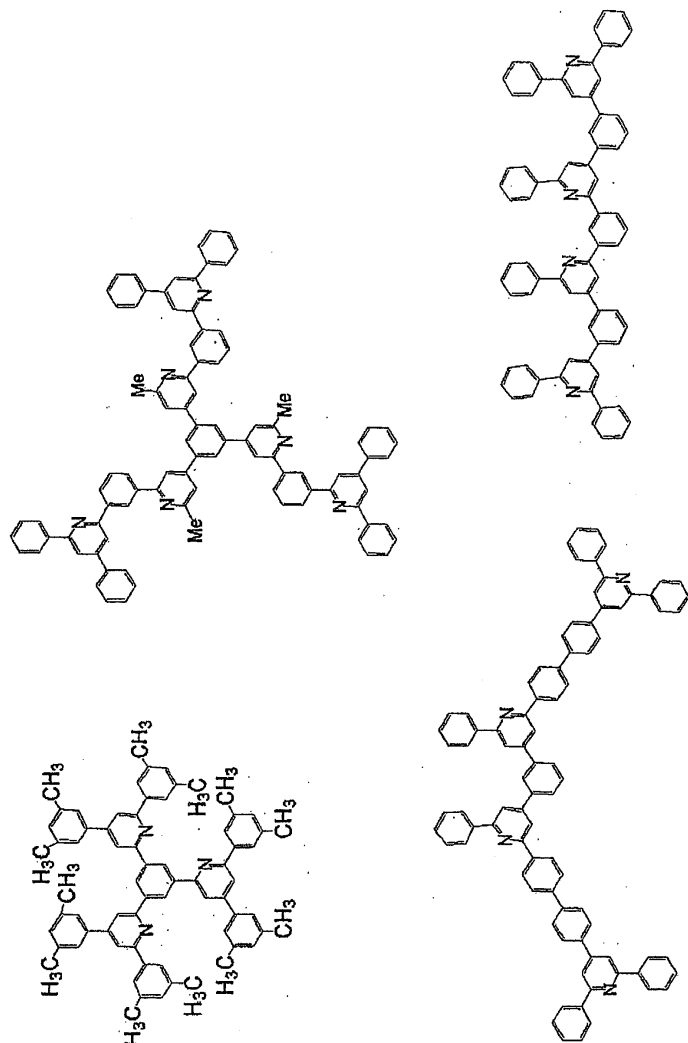
상기 식 (III) 으로 나타낸 화합물의 산화-환원 전위차에 있어서, 표준 전극에 대해 전기화학적으로 측정된 산화 전위는, 일반적으로 1.3V vs SCE 이상이고, 환원 전위는 -1.7V vs SCE 이하이다. 산화 전위는 1.5V vs SCE 이상이 바람직하고, 환원 전위는 -1.9V vs SCE 이하가 바람직하다. 산화 전위는 1.7V vs SCE 이상이 특히 바람직하고, 환원 전위는 -2.0V vs SCE 이하가 특히 바람직하다.

상세한 예를 이하에 나타내지만, 이에 한정되는 것은 아니다.









본 발명의 화합물을 합성하는 프로세스는 상기한 바와 같다. 본 발명의 화합물은 전하 수송 재료로서 유용하다. 또한, 본 발명의 화합물은 본질적으로 우수한 산화-환원 안정성을 갖기 때문에, 유기 전계 발광 소자는 물론 전자사진 감광체에 일반적으로 이용된다.

또한, 본 발명의 화합물은 본 발명의 전하 수송 재료가 갖는 고성능성 이외에, 우수한 비정질성, 용해성, 내열성, 및 내구성을 갖는다. 따라서, 전하 수송 재료로서 뿐만 아니라 발광용 재료, 태양 전지용 재료, 배터리용 재료 (예를 들어, 전해액, 전극, 분리막, 또는 안정제), 의료용 재료, 도료용 재료, 코팅용 재료, 유기 반도체용 재료, 화장품용 재료, 대전 방지용 재료, 및 열전소자용 재료로서도 유용하다.

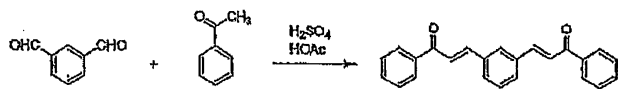
실시에

다음으로, 실시예를 참조하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 본 발명의 요점을 벗어나지 않는 한, 하기 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

<합성에>

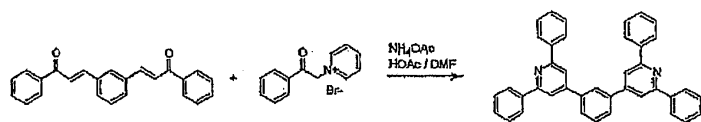
본 발명의 화합물과 본 발명의 전하 수송 재료로서 이용되는 화합물의 합성예를 합성예 1 내지 합성예 26 으로 이하에 나타낸다. 유리 전이 온도는 DSC 측정에 의해 결정되고, 기화 온도는 Tg-DTA 측정에 의해 결정되며, 녹는점은 DSC 측정 또는 Tg-DTA 측정에 의해 결정된다.

(합성예 1) 최종 생성물 1 내지 최종 생성물 2



최종 생성물 1

대기중, 실온에서, 이소프탈알데히드 (2.7g), 아세토펜 (9.6g), 및 아세트산 (57ml) 의 혼합물에 황산 (8.0ml) 을 첨가하고, 실온에서 6 시간 동안 교반하였다. 메탄올 (50ml) 을 이와 같이 획득된 용액에 첨가하고 교반한 후, 여과하여 침전을 수집하고 메탄올로 세정하여, 최종 생성물 1 (2.6g) 을 획득하였다.



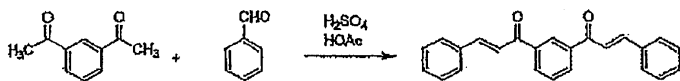
최종 생성물 2

질소 흐름 중에서, 최종 생성물 1 (2.6g), 1-페나실피리디늄 브롬화물 (6.3g), 아세트산 암모늄 (29g), 아세트산 (130ml), 및 N,N-디메틸포름아미드 (130ml) 를 가열 환류하면서 8.5 시간 동안 교반하고, 물 (80ml) 과 메탄올 (80ml) 을 이와 같이 획득된 용액에 첨가하여 교반하였다. 여과하여 형성된 침전을 수집하고 메탄올로 세정한 후, 여과액을 톨루엔-에탄올로부터 재결정화하여 정제하였다. 따라서, 최종 생성물 2 (1.7g) 이 획득되었다. 생성물은 EI-MS ($m/z=536(M^+)$) 및 1H -NMR 을 통해 최종 생성물 2 로 확인되었다.

1H -NMR (270MHz, $CDCl_3$), 8.25-8.21 (m, 8H), 8.06 (t, 1H), 7.96 (s, 4H), 7.87-7.83 (dd, 2H), 7.73-7.68 (dd, 1H), 7.56-7.43 (m, 12H)

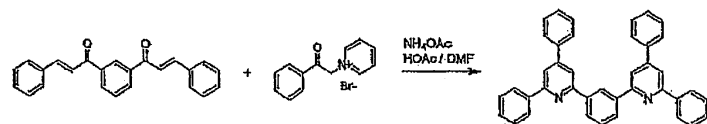
이 화합물의 유리 전이 온도는 79°C, 녹는점은 205°C, 및 기화 온도는 414°C 였다.

(합성예 2) 최종 생성물 3 및 4



최종 생성물 3

대기중에서, 1,3-디아세틸벤젠 (3.2g), 벤즈알데히드 (9.6g), 및 아세트산 (57ml) 의 혼합물에 농축 황산 (8.0ml) 을 첨가하고, 혼합물을 실온에서 7 시간 동안 교반하였다. 물 (10ml) 과 메탄올 (50ml) 을 이와 같이 획득된 용액에 첨가하여, 교반한 후, 여과하여 침전을 수집하고, 메탄올로 세정하여, 최종 생성물 3 (6.0g) 을 획득하였다.



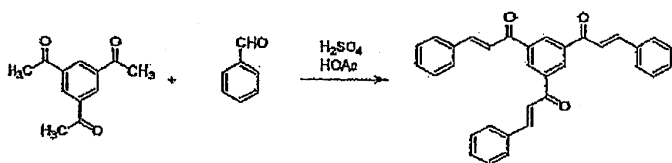
최종 생성물 4

질소 흐름 중에서, 최종 생성물 3 (3.4g), 1-페나실피리디늄 브롬화물 (8.3g), 아세트산 암모늄 (39g), 아세트산 (150ml), 및 N,N-디메틸포름아미드 (150ml) 를 가열 환류하면서 5.7 시간 동안 교반하고, 이와 같이 획득된 용액에 물 (200ml) 과 메탄올 (100ml) 을 첨가하고, 교반하였다. 형성된 침전을 여과하여 수집하고, 메탄올로 세정한 후, 여과액을 톨루엔-에탄올로부터 재결정화하여 정제하였다. 따라서, 최종 생성물 4 (3.9g) 를 획득하였다. 생성물은 DEI-MS ($m/z=536(M^+)$) 및 1H -NMR 을 통해 최종 생성물 4 로 확인되었다.

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3), 9.01 (s, 1H), 8.32-8.25 (m, 6H), 8.019-8.015 (d, 2H), 7.95-7.94 (d, 2H), 7.81-7.78 (m, 4H), 7.71-7.65 (t, 1H), 7.59-7.46 (m, 12H)

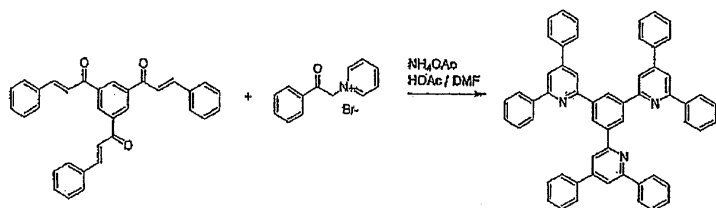
이 화합물의 유리 전이 온도는 71°C , 녹는점은 233°C , 및 기화 온도는 449°C 였다.

(합성예 3) 최종 생성물 5 및 6



최종 생성물 5

대기중, 실온에서, 1,3,5-트리아세틸벤젠 (3.1g), 벤즈알데히드 (8.0g), 및 아세트산 (43ml) 의 혼합물에 농축 황산 (6.0ml) 을 첨가하고, 실온에서 21 시간 동안 혼합물을 교반하였다. 물 (100ml) 을 이와 같이 획득된 용액에 첨가하고, 교반한 후, 여과하여 침전을 수집하고, 물과 메탄올로 세정하여, 최종 생성물 5 (3.5g) 를 획득하였다.



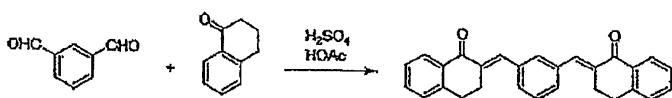
최종 생성물 6

질소 흐름 중에서, 최종 생성물 5 (0.47g), 1-페나실피리디늄 브롬화물 (1.3g), 아세트산 암모늄 (5.8g), 아세트산 (37ml), 및 N,N-디메틸포름아미드 (37ml) 를 가열 환류하면서 6 시간 동안 교반하고, 물 (100ml) 을 이와 같이 획득된 용액에 첨가한 뒤, 교반하였다. 형성된 침전을 여과하여 수집하고, 물로 세정한 후, 가열 하에서, 클로로포름-에탄올에서 현탁 상태로 침전을 세정하여 정제하여, 최종 생성물 6 (0.38g) 을 획득하였다. 생성물은 DEI-MS ($m/z=765(\text{M}^+)$) 및 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해 최종 생성물 6 으로 확인되었다.

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3), 9.11 (s, 3H), 8.34-8.31 (d, 6H), 8.133-8.128 (d, 3H), 7.993-7.998 (d, 3H), 7.84-7.82 (d, 6H), 7.57-7.48 (m, 18H)

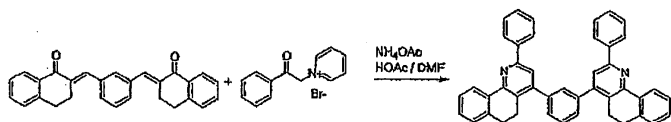
이 화합물의 녹는점은 384°C , 기화 온도는 523°C , 및 유리 전이 온도는 225°C 였다.

(합성예 4) 최종 생성물 7 및 8



최종 생성물 7

대기중, 실온에서, 이소프탈알데히드 (2.7g), α -테트라론 (8.8g), 및 아세트산 (57ml) 의 혼합물에 농축 황산 (6.4ml) 을 첨가하고, 혼합물을 실온에서 6.5 시간 동안 교반하였다. 물 (100ml) 과 에탄올 (100ml) 을 이와 같이 획득된 용액에 첨가하고, 교반한 후, 여과하여 침전을 수집하고, 메탄올로 세정하여, 최종 생성물 7 (6.5g) 을 획득하였다.

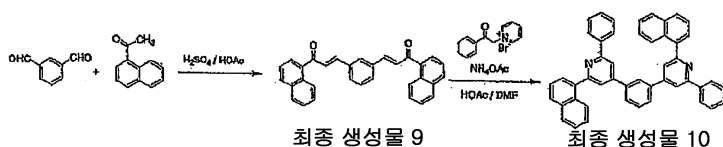


최종 생성물 8

질소 흐름 중에서, 최종 생성물 7 (6.5g), 1-페나실피리디늄 브롬화물 (1.4g), 아세트산 암모늄 (65g), 아세트산 (240ml), 및 N,N-디메틸포름아미드 (240ml) 를 가열 환류하면서 18 시간 동안 교반하고, 이와 같이 획득된 용액을 냉각하였다. 형성된 침전을 여과하여 수집하고, 에탄올로 세정한 후, 가열 하에서, 에탄올에서 현탁 상태로 침전을 세정하여 정제하고, 톨루엔-피리딘-에탄올로부터 재결정화하여 최종 생성물 8 (2.0g) 을 획득하였다. 생성물은 EI-MS ($m/z=588(M^+)$) 및 1H -NMR 을 통해 최종 생성물 8 로 확인되었다.

1H -NMR (270MHz, $CDCl_3$), 8.60-8.57 (dd, 2H), 8.21-8.18 (td, 4H), 7.66 (s, 2H), 7.64-7.61 (d, H), 7.53-7.32 (m, 13H), 7.27-7.16 (m, 2H), 3.05-2.89 (m, 8H)

(합성예 5) 최종 생성물 9 내지 10



최종 생성물 9

최종 생성물 10

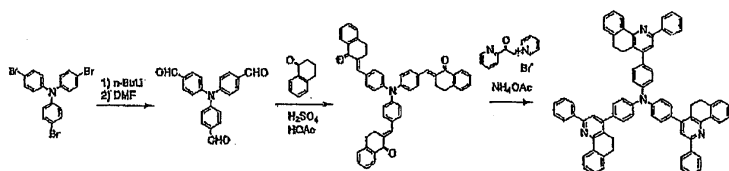
대기중에서, 이소프탈알데히드 (4.0g), 1-아세토나프텐 (15.3g), 농축 황산 (9.6ml), 및 아세트산 (86ml) 을 실온에서 6 시간 동안 교반하였다. 이와 같이 획득된 용액에 물 (100ml) 과 메탄올 (50ml) 을 교반하여 첨가하여, 침전된 유상 (油狀) 생성물을 톨루엔을 첨가하여 용해하였다. 추출 후, 톨루엔층을 탄산수소나트륨 수용액, 염화 나트륨, 및 물로 연속 세정하였다. 톨루엔층을 농축시킨 후, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 유상 최종 생성물 9 (13g) 를 획득하였다.

최종 생성물 9 (5.0g), 1-페나실피리디늄 브롬화물 (9.5g), 아세트산 암모늄 (43.9g), 아세트산 (110ml), 및 N,N-디메틸포름아미드 (110ml) 를 가열 환류하면서 8 시간 동안 교반하고, 이와 같이 획득된 용액을 물 (250ml) 에 쏟아 부었다. 형성된 침전을 여과하여 수집하고, 메탄올 (300ml) 로 세정한 후, 침전을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 최종 생성물 10 (1.75g) 을 획득하였다.

생성물은 DEI-MS ($m/z=636(M^+)$) 를 통해 최종 생성물 10 으로 확인되었다.

이 화합물의 기화 온도는 $486^\circ C$, 및 유리 전이 온도 (T_g) 는 $106^\circ C$ 였다.

(합성예 6) 최종 생성물 11 내지 13



최종 생성물 11

최종 생성물 12

최종 생성물 13

질소 분위기, $-78^\circ C$ 에서, 트리스(4-브로모페닐)아민 (4.8g) 의 무수 테트라히드로푸란 (160ml) 용액에 n-부틸리튬 (1.58M n-헥산 용액; 21ml) 의 무수 테트라히드로푸란 (15ml) 용액을 15 분 동안 적하한 후, 용액을 70 분간 교반하였다. 그 후, 무수 N,N-디메틸브롬아미드 (7.7ml) 를 5 분 동안 적하하고, 이와 같이 제조된 용액을 실온에서 3.3 시간 동안, $78^\circ C$ 에서 30 분 동안 더 교반하였다. 에틸 아세테이트 (10ml) 와 메탄올 (100ml) 을 이와 같이 획득된 용액에 첨가한 후,

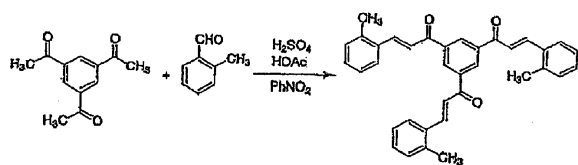
용매를 증발시켜, 염화 메틸렌 (150ml) 으로 잔여물을 추출하고, 물 (150ml) 로 세정하였다. 이와 같이 획득된 혼합물을 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하여, 최종 생성물 11 (1.3g) 을 획득하였다. 생성물은 FAB-MS ($m/z=329(M^+)$, $330(M+H^+)$) 를 통해 최종 생성물 11 로 확인되었다.

대기중, 실온에서, 최종 생성물 11 (1.3g), α -테트라론 (2.6g), 및 아세트산 (22ml) 의 혼합물에 농축 황산 (1.9ml) 을 첨가하고, 혼합물을 실온에서 7 시간 동안 교반하였다. 물 (150ml) 과 메탄올 (50ml) 을 이와 같이 획득된 용액에 첨가하고, 교반한 후, 여과하여 침전을 수집하고, 메탄올로 세정하여, 최종 생성물 12 (2.5g) 를 획득하였다.

질소 흐름 중에서, 최종 생성물 12 (1.4g), 1-페나실피리디늄 브롬화물 (2.5g), 아세트산 암모늄 (11.6g), 아세트산 (46ml), 및 N,N-디메틸포름아미드 (46ml) 를 가열 환류하면서 8 시간 동안 교반하고, 물 (50ml) 과 메탄올 (50ml) 을 이와 같이 획득된 용액에 첨가한 뒤, 교반하였다. 형성된 침전을 여과하여 수집하고, 물로 세정한 후, 메탄올 (80ml) 에서 현탁 상태로 침전을 세정하여 정제하였다. 또한, 클로로포름-메탄올로부터 재결정화한 후, 생성물의 일부를 GPC 에 의해 정제하여, 최종 생성물 13 (0.1g) 을 획득하였다. 생성물은 ESI-MS ($m/z=1010(M^+)$) 및 1H -NMR 을 통해 최종 생성물 13 으로 확인되었다.

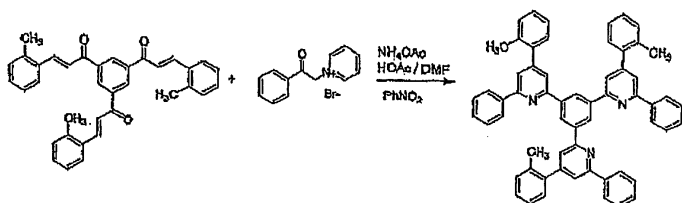
1H -NMR (270MHz, $CDCl_3$), 8.60-8.57 (d, 3H), 8.22-8.19 (d, 6H), 7.68-7.65 (m, 3H), 7.56-7.25 (m, 30H)

(합성예 7) 최종 생성물 14 및 15



최종 생성물 14

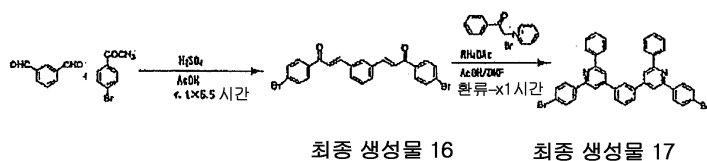
대기중, 실온에서, 1,3,5-트리아세틸벤젠 (5.2g), o-톨루알데히드 (18.5g), 및 아세트산 (71ml) 의 혼합물에 농축 황산 (16.0ml) 을 첨가하고, 혼합물을 실온에서 6.7 시간 동안 교반하였다. 물 (100ml) 과 메탄올 (50ml) 을 이와 같이 획득된 용액에 첨가하고, 교반한 후, 여과하여 침전을 수집하고, 메탄올로 세정하며, 메탄올 (150ml) 에서 현탁 상태로 세정하고, 여과하여 수집하고 메탄올로 세정하여, 최종 생성물 14 를 함유하는 혼합물을 획득하였다. 대기중, 실온에서, 이와 같이 제조된 혼합물, o-톨루알데히드 (9.0g), 아세트산 (70ml), 및 니트로벤젠 (20ml) 의 혼합물에 농축 황산 (8.0ml) 을 첨가하고, 혼합물을 실온에서 5 시간 동안 교반하였다. 물 (100ml) 과 에탄올 (80ml) 을 이와 같이 획득된 용액에 첨가하고, 초음파를 10 분간 조사한 후, 여과하여 침전을 수집하고 에탄올 (200ml)-메탄올 (100ml) 의 혼합 용매에서 현탁 상태로 세정하고, 여과하여 수집하고 에탄올로 세정하여, 최종 생성물 14 (12.2g) 을 획득하였다.



최종 생성물 15

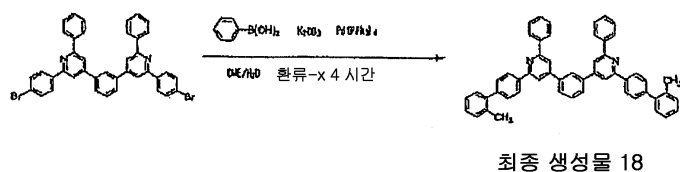
최종 생성물 14 (12.2g), 1-페나실피리디늄 브롬화물 (29.9g), 아세트산 암모늄 (166g), 아세트산 (280ml), N,N-디메틸포름아미드 (250ml), 및 니트로벤젠 (70ml) 을 가열 환류하면서 10.5 시간 동안 교반하고, 물 (200ml) 과 에탄올 (100ml) 을 이와 같이 획득된 용액에 첨가하고, 교반하였다. 형성된 침전을 여과하여 수집하고, 에탄올로 세정한 후, 가열하에서 (2 시간 동안) 침전을 에탄올 (500ml) 에서 현탁 상태로 세정하여 정제하고, 가열하에서 (1.5 시간 동안) 클로로포름 (200ml)-톨루엔 (250ml) 에서 현탁 상태로 세정하여, 최종 생성물 15 (8.9g) 를 획득하였다. 생성물은 DEI-MS ($m/z=807(M^+)$) 및 1H -NMR 을 통해 최종 생성물 15 로 확인되었다. 이 화합물의 유리 전이 온도는 $105^{\circ}C$, 녹는점은 $280^{\circ}C$, 및 기화 온도는 $507^{\circ}C$ 였다.

(합성예 8) 최종 생성물 16 내지 18



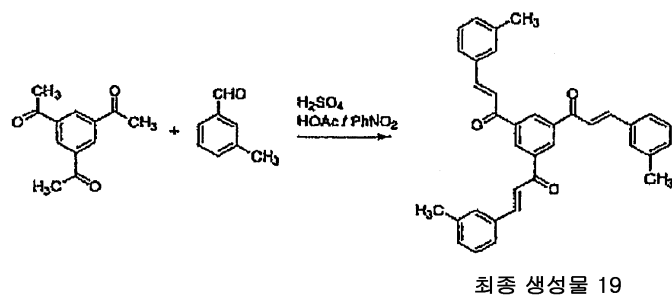
대기중, 실온에서, 이소프탈알데히드 (4.0g), 4-브로모아세트페논 (17.9g), 농축 황산 (9.6ml), 및 아세트산 (86ml) 을 교반하여 획득된 용액에 물 (100ml) 과 메탄올 (50ml) 을 6.5 시간 동안 교반하면서 첨가하고, 침전된 결정을 여과하여 수집하였다. 그런 다음, 100ml 의 메탄올에서 현탁 상태로 결정을 세정하여, 최종 생성물 16 (13.04g) 을 획득하였다.

최종 생성물 16 (10g), 1-페나실피리디늄 브롬화물 (16.8g), 아세트산 암모늄 (77.38g), 아세트산 (280ml), 및 N,N-디메틸브로미아미드 (430ml) 를 가열 환류하면서 8 시간 동안 교반하고, 이와 같이 획득된 용액을 물 (300ml) 와 에탄올 (80ml) 에 쏟아 부었다. 형성된 침전을 여과하여 수집하고, 메탄올 (300ml) 로 세정한 후, 50ml 의 염화 메틸렌에 용해하고, 250ml 의 메탄올에 침전하여, 최종 생성물 17 (11.34g) 을 획득하였다.

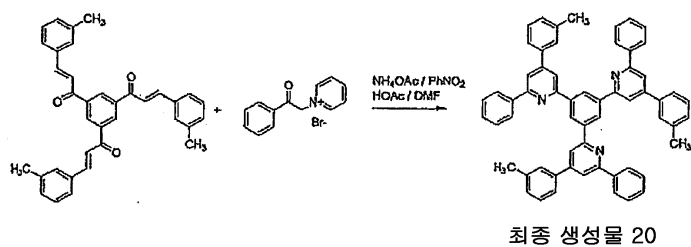


질소 흐름 중에서, 최종 생성물 17 (5g), 페닐붕산 (2.25g), 탄산 칼륨 (3.97g), 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (70ml), 및 물 (23ml) 을 80℃ 로 가열하고, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.416g) 을 첨가한 후, 80℃ 에서 4 시간 동안 반응시켰다. 반응 후, 반응액을 물/클로로포름으로 추출하여, 유기층을 획득하였다. 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 이를 정제하여, 최종 생성물 18 (2.97g) 을 획득하였다. 생성물은 DEI-MS (m/z=719) 를 통해 최종 생성물 18 로 확인되었다. 이 화합물의 기화 온도는 495℃, 및 유리 전이 온도 (Tg) 는 109℃ 였다.

(합성예 9) 최종 생성물 19 및 20

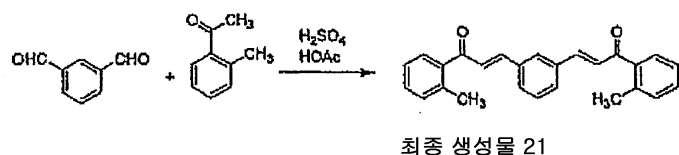


공기중, 실온에서, 1,3,5-트리아세틸벤젠 (1.03g), m-톨루알데히드 (3.63g), 아세트산 (14ml), 및 니트로벤젠 (8ml) 의 혼합물에 농축 황산 (3.2ml) 을 첨가하고, 혼합물을 43 내지 45℃에서 6 시간 동안 교반하였다. 메탄올 (70ml) 을 이와 같이 획득된 용액에 첨가하고, 물 (30ml) 을 첨가하고, 교반하고 초음파를 조사한 후, 여과하여 침전을 수집하고, 메탄올을 쏟아 부어 세정하였다. 이와 같이 획득된 잔여물을 메탄올 (50ml) 에서 현탁 상태로 세정하고, 가열 환류하면서 에탄올 (100ml) 에서 현탁 상태로 세정하여 정제하여, 최종 생성물 19 (2.23g) 을 획득하였다.

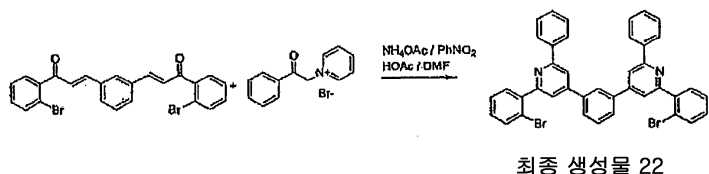


최종 생성물 19 (2.21g), 1-페나실피리디늄 브롬화물 (5.41g), 아세트산 암모늄 (30.0g), 아세트산 (49ml), N,N-디메틸포름아미드 (40ml), 및 니트로벤젠 (20ml) 을 가열 환류하면서 7.5 시간 동안 교반하고, 메탄올 (70ml) 을 이와 같이 획득된 용액에 첨가한 후, 물 (30ml) 을 첨가한 후, 교반하고 초음파를 조사하였다. 형성된 침전을 여과하여 수집하고, 에탄올로 세정한 후, 침전을 클로로포름-메탄올로부터 재결정화하여 정제하여, 최종 생성물 20 (2.00g) 을 획득하였다. 생성물은 DEI-MS ($m/z=807(M^+)$) 를 통해 최종 생성물 20 으로 확인되었다. 이 화합물의 유리 전이 온도는 216℃, 및 녹는점은 304℃ 였다.

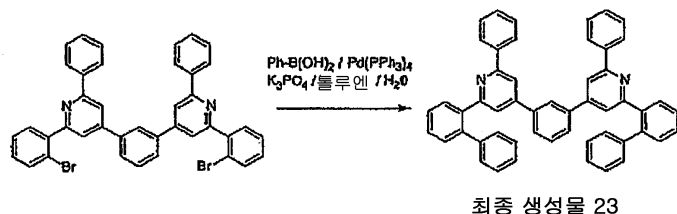
(합성예 10) 최종 생성물 21 내지 23



공기중, 실온에서, 이소프탈알데히드 (4.0g), 2'-브로모아세토펜 (17.9g), 및 아세트산 (86ml) 의 혼합물에 농축 황산 (14.7ml) 을 첨가하고, 혼합물을 실온에서 6.5 시간 동안 교반하였다. 물 (50ml) 및 에탄올 (150ml) 을 이와 같이 획득된 용액에 첨가하고, 교반한 후, 여과하여 침전을 수집하고, 에탄올로 세정하고 에탄올 (350ml) 에서 현탁 상태로 세정하여 정제하여, 최종 생성물 21 (10.0g) 을 획득하였다.

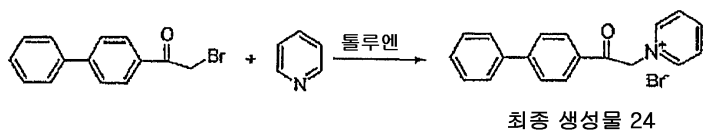


최종 생성물 21 (10.0g), 1-페나실피리디늄 브롬화물 (16.9g), 아세트산 암모늄 (77.8g), 아세트산 (230ml), N,N-디메틸포름아미드 (200ml), 및 니트로벤젠 (70ml) 을 가열 환류하면서 6.5 시간동안 교반하고, 물 (150ml) 과 메탄올 (100ml) 을 이와 같이 획득된 용액에 첨가한 후, 교반하였다. 형성된 침전을 여과하여 수집하고, 메탄올로 세정한 후, 침전을 메탄올 (100ml)-에탄올 (100ml) 의 혼합 용매에서 현탁 상태로 세정하여 정제하여, 최종 생성물 22 (10.5g) 를 획득하였다.

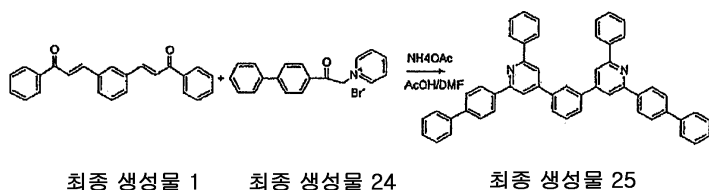


최종 생성물 22 (10.5g), 페닐붕산 (5.5g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (1.4g), 제 3 인산칼륨 (12.8g), 톨루엔 (200ml), 및 이온교환수 (30ml) 의 혼합물을 가열 환류하면서 5.5 시간 동안 교반하고, 톨루엔 (50ml) 과 물 (120ml) 를 첨가한 후, 잘 혼합하였다. 유기층만 추출하고, 물 (100ml) 로 더 세정한 후, 무수 황산 마그네슘으로 건조하고, 여과하였다. 여과액을 농축하고, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 최종 생성물 23 (2.9g) 을 획득하였다. 생성물은 DEI-MS ($m/z=688(M^+)$) 를 통해 최종 생성물 23 으로 확인되었다. 이 화합물의 유리 전이 온도는 102℃, 및 기화 온도는 466℃ 였지만, 녹는점은 감지되지 않았다.

(합성예 11) 최종 생성물 24 및 25



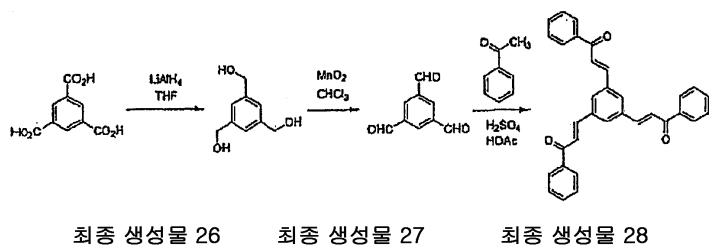
2-브로모-4'-페닐아세토펜 (13.7g) 을 톨루엔 (8ml) 에 70℃에서 가열하면서 용해하고, 피리딘 (7.9g) 을 첨가하였다. 적하하면서, 결정을 분리해냈다. 적하를 완료한 후, 온도를 높이고, 혼합물을 환류 온도에서 교반하였다. 1 시간 후, 반응 혼합물을 냉각하였다. 여과한 후, 결정을 톨루엔 (250ml) 에서 현탁 상태로 세정하고, n-헥산 (250ml) 에서 현탁 상태로 더 세정하였다. 건조 후, 최종 생성물 24 (17.3g) 가 획득되었다.



실시에 1 의 최종 생성물 1 (3.0g), 상기한 최종 생성물 24 (9.45g), 황산 암모늄 (34.2g), 아세트산 (127ml), N,N-디메틸 포름아미드 (100ml) 를 가열 환류하면서 7 시간 동안 교반하여 획득된 용액에 에탄올 (80ml) 을 첨가하고, 교반한 후, 혼합물을 물 (160ml) 에 쏟아 붓었다. 형성된 침전을 여과하여 수집하였다. 이와 같이 획득된 결정을 가열 하면서 에탄올 (150ml) 을 환류하여 세정하였다. 톨루엔 (50ml) 과 메탄올 (20ml) 로부터 재결정화하고, 이와 같이 획득된 결정을 클로로포름 (40ml) 과 메탄올 (20ml) 로부터 더 재결정화하여, 최종 생성물 25 (1.5g) 를 획득하였다.

생성물은 DEI-MS ($m/z=688(M^+)$) 를 통해 최종 생성물 25 로 확인되었다. 이 화합물의 기화 온도는 515.5℃, 및 유리 전이 온도 (Tg) 는 111℃ 였다.

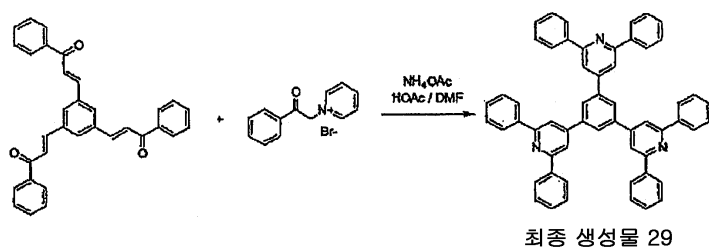
(합성예 12) 최종 생성물 26 내지 29



질소 흐름중, 냉각하에서, 리튬 알루미늄 수화물의 테트라히드로푸란 용액 (1mol/L) 100ml 와 테트라히드로푸란 (탈수) 100ml 의 혼합물에 트리메스산 (5.8g) 의 테트라히드로푸란 (탈수) 용액 100ml 를 17 분 동안 교반하면서 적하하고, 실온에서 27 분 동안, 가열 환류하면서 20 분 동안, 또한 실온에서 3.5 시간 동안 교반하였다. 이와 같이 획득된 용액에 에틸 아세테이트와 냉수를 첨가하여, 리튬 알루미늄 수화물의 초과량을 제거한 후, 여과하고, 에탄올을 쏟아 부어 세정하였다. 이와 같이 획득된 고형분을 250ml 의 염화메틸렌에 분산하여 유기 생산물을 추출한 후, 여과하였다. 이와 같이 획득된 여과액을 농축하여, 최종 생성물 26 (1.8g) 을 획득하였다.

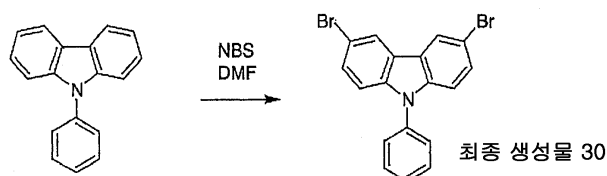
건조 공기중에서, 최종 생성물 26 (1.8g), 이산화 망간 (활성, 11.3g), 클로로포름 (100ml) 을 가열 환류하면서 8.3 시간 동안 교반하고, 여과하였다. 이와 같이 획득된 여과액을 농축하고, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 최종 생성물 27 (0.6g) 을 획득하였다. 최종 생성물 27 의 생성은 DEI-MS ($m/z=162(M^+)$) 를 통해 확인되었다.

건조 공기중에서, 최종 생성물 27 (0.53g), 아세토펜 (1.8g), 및 아세트산 (14ml) 에 농축 황산 (1.6ml) 을 첨가한 후, 35℃ 에서 11 시간 동안 교반하였다. 에탄올과 물을 첨가하여, 침전을 형성하였다. 여과하여 침전을 수집하고, 이와 같이 획득된 고형분을 에탄올에서 현탁 상태로 세정하여 정제하여, 최종 생성물 28 (0.63g) 을 획득하였다.

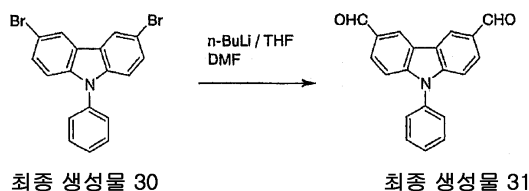


최종 생성물 28 (0.47g), 1-페닐피리디늄 브롬화물 (1.26g), 아세트산 암모늄 (7.1g), 아세트산 (25ml), 및 N,N-디메틸포름아미드 (25ml) 를 가열 환류하면서 6.5 시간 동안 교반하였다. 메탄올과 물을 이와 같이 획득된 혼합물에 첨가하여, 침전을 형성하였다. 침전을 여과하고, 여과액을 농축하였다. 이와 같이 획득된 잔여물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 최종 생성물 29 (0.17g) 를 획득하였다. 생성물은 MALDI-TOF-MS ($m/z=766(M^+)$) 를 통해 최종 생성물 29 로 확인되었다. 이 화합물의 녹는점은 344℃, 유리 전이 온도는 299℃, 및 기화 온도는 524℃ 였다.

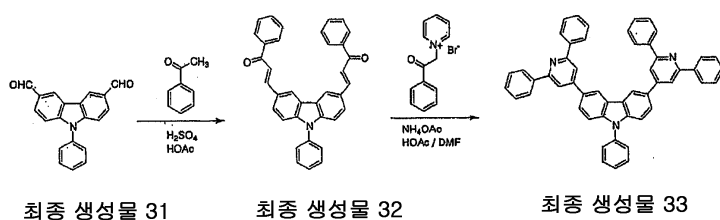
(합성예 13) 최종 생성물 30 내지 33



질소 흐름 중, 냉각하에서, N-페닐카바졸 (10.2g) 의 N,N-디메틸포름아미드 (80ml) 용액에 N-브로모숙신이미드 (15.3g) 의 N,N-디메틸포름아미드 (70ml) 용액을 적하한 후, 실온에서 7 시간 동안 교반하였다. 50ml 의 물과 100ml 의 메탄올을 이와 같이 획득된 용액에 첨가하여, 침전을 형성하였다. 여과하여 침전을 수집하고, 메탄올로 세정하여 정제하여, 최종 생성물 30 (14.8g) 을 획득하였다.



질소 흐름 중, -70℃ 에서, 최종 생성물 30 (8.0g) 의 테트라히드로푸란 (100ml) 용액에 1.6M 의 n-부틸리튬의 헥산 (30.2ml) 용액을 15 분 동안 적하하고, 1 시간 동안 교반하였다. -60℃ 에서, N,N-디메틸포름아미드 (15.5ml) 를 적하한 후, 용액을 실온에서 2 시간 동안 교반하였다. 이와 같이 형성된 침전을 여과하고, 디클로로메탄으로 추출하였다. 농축하여 획득된 고형분을 메탄올에서 현탁 상태로 세정하고, 여과하여 수집하여, 최종 생성물 31 (2.28g) 을 획득하였다. 최종적으로 획득된 여과액에 물을 첨가하고, 침전된 고형분을 여과에 의해 수집하여, 최종 생성물 31 (1.01g; 총 3.29g) 을 더 획득하였다.

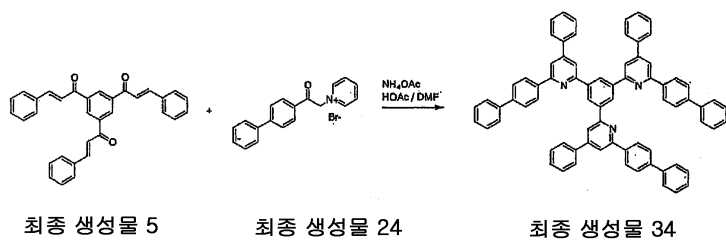


건조 공기중에서, 최종 생성물 31 (1.20g), 아세트페논 (1.44g), 및 아세트산 (23ml) 에 농축 황산 (1.3ml) 을 첨가한 후, 35 내지 40℃ 에서, 8.5 시간 동안 교반하였다. 메탄올 (20ml) 과 물 (50ml) 을 첨가하여, 침전을 형성하였다. 여과하여 침전을 수집하고, 메탄올로 세정하였다. 메탄올에서 초음파 세정하여, 최종 생성물 32 (1.90g) 를 획득하였다.

최종 생성물 32 (1.81g), 1-페나실피리디늄 브롬화물 (3.00g), 아세트산 암모늄 (14.0g), 아세트산 (62ml), 및 N,N-디메틸포름아미드 (62ml) 를 가열 환류하면서 5 시간 동안 교반하였다. 그 후, 메탄올 (20ml) 과 물 (100ml) 을 첨가하였다. 이와 같이 형성된 침전을 여과하여 수집하고, 메탄올로 세정하였다. 이와 같이 형성된 고형분을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 최종 생성물 33 (0.26g) 을 획득하였다.

생성물은 DEI-MS ($m/z=701(M^+)$) 를 통해 최종 생성물 33 으로 확인되었다. 이 화합물의 녹는점은 285℃, 및 기화 온도는 523℃ 였다.

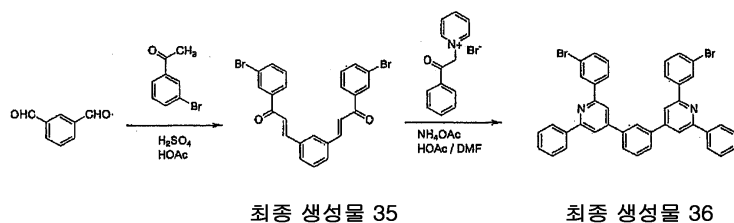
(합성예 14) 최종 생성물 34



대기중에서, 최종 생성물 5 (0.70g), 최종 생성물 24 (2.39g), 황산 암모늄 (8.78g), 아세트산 (43ml), 및 N,N-디메틸포름아미드 (43ml) 를 가열 환류하면서 10 시간 동안 교반하고, 메탄올 (20ml) 을 이와 같이 획득된 용액에 첨가한 후, 교반하였다. 형성된 침전을 여과하여 수집하고, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 최종 생성물 34 (0.52g) 를 획득하였다.

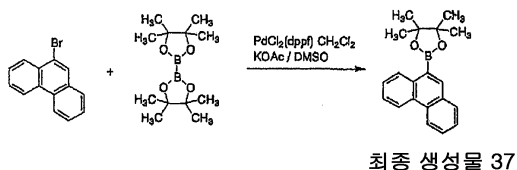
생성물은 MALDI-TOF-MS ($m/z=994(M^+)$)($[M+H]^+$) 를 통해 최종 생성물 34 로 확인되었다. 이 화합물의 유리 전이 온도는 138℃, 녹는점은 340℃, 및 기화 온도는 571℃ 였다.

(합성예 15) 최종 생성물 35 내지 38



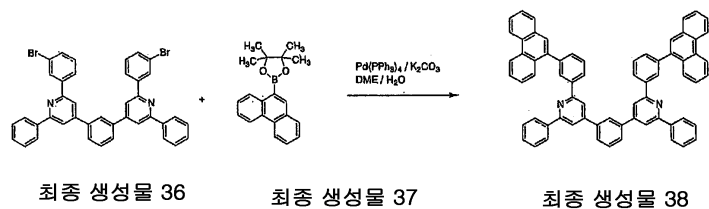
건조 공기중에서, 이소프탈알데히드 (6.71g), 3-브로모아세트페논 (20.9g), 및 아세트산 (215ml) 의 혼합 용액에 농축 황산 (16.1ml) 을 첨가하고, 35℃ 에서 9 시간 동안 교반하였다. 그런 다음, 에탄올 (70ml) 과 물 (150ml) 을 첨가하고, 형성된 침전을 여과하여 수집하고, 메탄올로 세정하였다. 메탄올에서 초음파 세정하여 정제하여, 최종 생성물 35 (15.5g) 를 획득하였다.

최종 생성물 35 (9.92g), 1-페나실피리디늄 브롬화물 (16.7g), 아세트산 암모늄 (78g), 아세트산 (350ml), 및 N,N-디메틸포름아미드 (350ml) 을 가열 환류하면서 7.5 시간 동안 교반하고, 이와 같이 획득된 용액을 물 (700ml) 에 쏟아 부었다. 형성된 침전을 여과하여 수집하고, 메탄올로 세정하여 정제하여, 최종 생성물 36 (11.3g) 을 획득하였다.



질소 흐름 중, 60℃ 에서, 9-브로로페난트렌 (18.4g), 비스(피나콜라토)디보론 (20.0g), 아세트산 칼륨 (23.9g), 및 디메틸술폭시드 (420ml) 의 혼합 용액에 [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]디클로로팔라듐(II) 디클로로메탄 착물 (1:1)

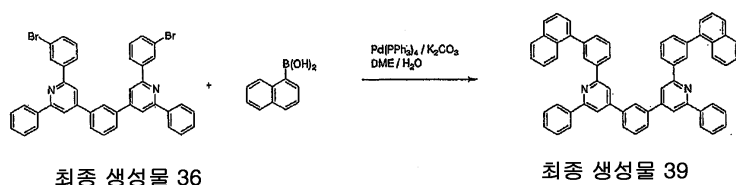
(1.75g) 을 첨가한 후, 80℃ 에서 8.2 시간 동안 교반하였다. 이와 같이 획득된 용액을 1L 의 물 에 쏟아 부어, 침전을 형성 하였다. 상청액을 제거한 후, 이와 같이 제조된 고형분을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 최종 생성물 37 (13.3g) 을 획득하였다.



최종 생성물 36 (3.47g), 최종 생성물 37 (4.26g), 및 디메톡시에탄 (50ml) 의 혼합물에 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.46g) 과 2M 탄화 칼륨 수용액 (10ml) 을 연속적으로 첨가한 후, 가열 환류하면서 5.5 시간 동안 교반하였다. 디클로로메탄 (100ml) 으로 추출하고, 추출물을 염수 (50ml) 로 세정하며, 황산 마그네슘으로 건조하고, 여과하며, 농축하였다. 이와 같이 획득된 고형분을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 최종 생성물 38 (3.59g) 을 획득하였다.

생성물은 DEI-MS ($m/z=888(M^+)$) 를 통해 최종 생성물 38 로 확인되었다. 이 화합물의 유리 전이 온도는 148℃, 및 기화 온도는 558℃ 였으나, 녹는점은 감지되지 않았다.

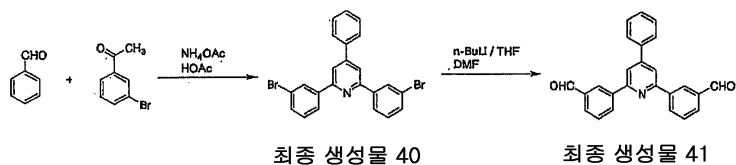
(합성예 16) 최종 생성물 39



최종 생성물 36 (2.78g), 1-나프틸붕산 (1.79g), 및 디메톡시에탄 (40ml) 의 혼합물에 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.37g) 과 2M 탄화 칼륨 수용액 (8ml) 을 연속적으로 첨가한 후, 가열 환류하면서 6.3 시간 동안 교반하였다. 디클로로메탄으로 추출하고, 추출물을 염수 (50ml) 로 세정하며, 황산 마그네슘으로 건조하고, 여과하였다. 여과액을 농축하였다. 이와 같이 획득된 고형분을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 최종 생성물 39 (2.66g) 를 획득하였다.

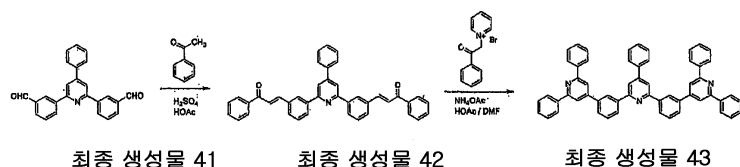
생성물은 DEI-MS ($m/z=788(M^+)$) 를 통해 최종 생성물 39 로 확인되었다. 이 화합물의 유리 전이 온도는 113℃, 및 기화 온도는 530℃ 였으나, 녹는점은 감지되지 않았다.

(합성예 17) 최종 생성물 40 내지 43



3-브로모아세트페논 (11.9g), 벤즈알데히드 (3.18g), 아세테이트 암모늄 (30.0g), 및 아세트산 (75ml) 의 혼합 용액을 가열 환류하고 건조 공기로 버블링하면서 55 분 동안 교반하였다. 이와 같이 획득된 용액을 냉각시킨 후, 여과하여 침전을 수집하고, 아세트산/물 (7/3; 100ml) 로 세정하고, 메탄올에서 현탁 상태로 더 세정한 후, 톨루엔-에탄올로부터 재결정화하여 정제하여, 최종 생성물 40 (3.20g) 을 획득하였다.

질소 흐름 중, -77℃ 에서, 최종 생성물 40 (3.19g), 디에틸 에테르 (160ml), 테트라히드로푸란 (115ml) 의 혼합 용액에, 1.5M n-부틸리튬 헥산 용액 (15.0ml) 을 10 분 동안 첨가하였다. 4.7 시간 동안 더 교반하여, N,N-디메틸포름아미드 (5.3ml) 를 첨가하고, 실온에서 2.8 시간 동안 교반하였다. 1N 염산 수용액 (24ml) 을 이와 같이 획득된 용액에 첨가하여 중화시키고, 감압 하에서 유기 용매를 증류하였다. 메탄올 (100ml) 를 잔여물에 첨가하고, 여과하여 침전을 수집하며, 메탄올로 세정하여, 정제하였다. 따라서, 최종 생성물 41 (1.80g) 이 획득되었다.



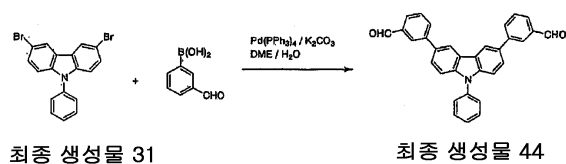
건조 공기 중에서, 최종 생성물 41 (1.80g), 아세트페논 (1.25g), 및 아세트산 (20ml) 의 혼합 용액에 농축 황산 (1.6ml) 을 첨가하였다. 35℃ 에서 9.5 시간 동안 교반한 후, 메탄올 (10ml) 과 물 (40ml) 을 첨가하고, 상청액을 경사 분리법 (decantation) 에 의해 제거하였다. 이와 같이 획득된 고형분을 클로로포름-메탄올로부터 재결정화하여 정제하여, 최종 생성물 42 (1.78g) 를 획득하였다.

최종 생성물 42 (1.78g), 1-페나실피리디늄 브롬화물 (2.62g), 아세트산 암모늄 (12.1g), 아세트산 (75ml), 및 N,N-디메틸포름아미드 (75ml) 를 가열 환류하고 건조 공기로 버블링하면서 5 시간 동안 교반하였다. 50ml 의 메탄올과 50ml 의 물을 첨가하고, 형성된 침전을 여과하여 수집하고, 실리카 겔 크로마토그래피 및 클로로포름-메탄올로부터의 재결정화에 의해 정제하여, 최종 생성물 43 (0.87g) 을 획득하였다.

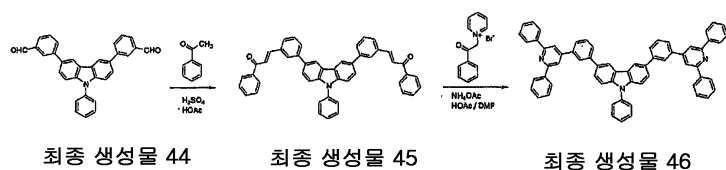
생성물은 DEI-MS ($m/z=765(M^+)$) 를 통해 최종 생성물 43 으로 확인되었다.

이 화합물의 유리 전이 온도는 111℃, 녹는점은 266℃, 및 기화 온도는 528℃ 였다.

(합성예 18) 최종 생성물 44 내지 46



최종 생성물 31 (4.01g), 3-카르복시페닐붕산 (3.90g), 및 디메톡시에탄 (100ml) 의 혼합물에 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.92g) 과 2M 탄화 칼륨 수용액 (20ml) 을 연속적으로 첨가하고, 혼합물을 가열 환류하면서 7.5 시간 동안 교반하였다. 경사 분리법에 의해 상청액을 제거하여 고형분을 얻었다. 고형분을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 최종 생성물 44 (3.70g) 를 획득하였다.

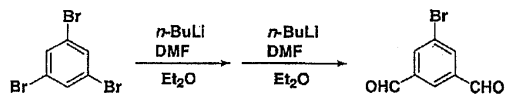


최종 생성물 44 (3.70g), 아세트페논 (2.07g), 및 아세트산 (52ml) 의 혼합 용액에 농축 황산 (2.6ml) 을 첨가하였다. 35℃ 에서 9 시간 동안 교반한 후, 메탄올 (30ml) 을 첨가하였다. 경사 분리법에 의해 상청액을 제거하여 고형분을 얻었다. 고형분을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 최종 생성물 45 (1.56g) 를 획득하였다.

최종 생성물 45 (1.56g), 1-페나실피리디늄 브롬화물 (1.99g), 아세트산 암모늄 (9.2g), 아세트산 (57ml), 및 N,N-디메틸포름아미드 (57ml) 를 가열 환류하면서 6.9 시간 동안 교반하고, 50ml 의 메탄올과 50 ml 의 물을 첨가하였다. 형성된 침전을 여과하여 수집하고, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 최종 생성물 46 (0.65g) 을 획득하였다.

생성물은 DEI-MS ($m/z=853(M^+)$) 를 통해 최종 생성물 46 으로 확인되었다. 이 화합물은 녹는점이 감지되지 않았고, 유리 전이 온도는 140℃, 및 기화 온도는 553℃ 였다.

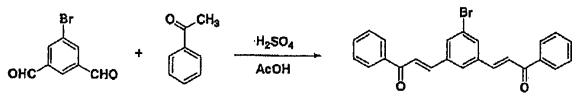
(합성예 19) 최종 생성물 47 내지 50



최종 생성물 47

질소 대기 중에서, 11.6g 의 1,3,5-트리브로모벤젠 의 탈수 디에틸 에테르 (240ml) 용액을 -78°C 로 냉각하고, 23ml 의 1.6M n-부틸리튬 헥산 용액을 적하하였다. -78°C 에서 1 시간 동안 교반한 후, 온도가 증가하지 않도록 주의하면서 2.9ml 의 디메틸포름아미드를 첨가하여, 1 시간 동안 교반하였다. 또한, 25ml 의 1.6M n-부틸리튬 헥산 용액을 점차 첨가하고, 1 시간 동안 교반한 후, 9.1ml 의 디메틸포름아미드를 첨가하고, 혼합물을 -78°C 에서 2 시간 동안 더 교반하였다. 그 후, 반응 용액의 온도가 0°C 로 증가하였고, 200ml 의 3N 염산을 첨가한 후, 400ml 의 에틸 에테르로 추출하였다. 유기층을 황산 마그네슘으로 처리하고, 용매를 감압 하에서 증류하였다. 헥산을 이와 같이 획득된 원 생성물에 첨가하고, 재결정화하여, 백색 고형분으로서 4.9g 의 생성물을 획득하였다. 생성물은 질량 스펙트럼의 측정 결과로부터 최종 생성물 47 로 확인되었다.

M/e:212 (M+ :EI-MS)



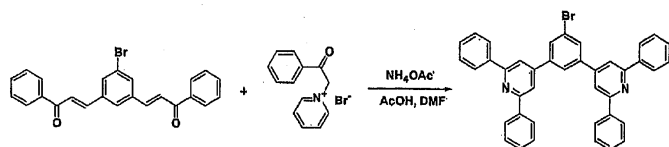
최종 생성물 47

최종 생성물 48

최종 생성물 47 (2.4g) 의 아세트산 (30ml) 용액에 3.3g 의 아세토펜과 3.5ml 의 황산을 첨가하고, 공기 중에서 혼합물을 9.5 시간 동안 교반하였다. 그 후, 100ml 의 물과 30ml 의 메탄올을 반응 시스템에 첨가하고, 교반한 후, 여과하였다. 이와 같이 획득된 원 생성물을 메탄올로 세정하여, 황토색 고형분으로서 4.5g 의 생성물을 획득하였다.

이와 같이 획득된 화합물은 질량 스펙트럼의 측정 결과로부터 최종 생성물 48 로 확인되었다.

M/e:416 (M+ :EI-MS)

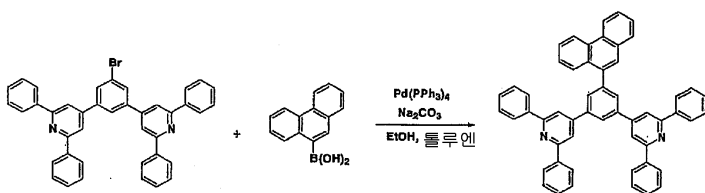


최종 생성물 48

최종 생성물 49

최종 생성물 48 (4.16g), 1-페나실피리디늄 브롬화물 (8.34g), 및 무수 아세트산 암모늄 (46g) 에 120ml 의 아세트산과 60ml 의 디메틸포름아미드를 첨가하고, 공기 중에서 8.5 시간 동안 가열 환류하였다. 그 후, 100ml 의 물을 반응 용액에 첨가하고, 침전을 여과하여 수집하고, 메탄올로 세정하였다. 이와 같이 획득된 원 생성물을 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 황토색 고형분으로서 4.5g 의 생성물을 획득하였다. 이와 같이 획득된 화합물은 질량 스펙트럼의 측정 결과로부터 최종 생성물 49 로 확인되었다.

M/e:614 (M+ :EI-MS)



최종 생성물 49

최종 생성물 50

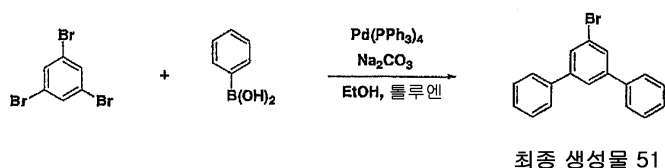
최종 생성물 49 (468mg), 9-페난트릴붕산 (444mg) 에 20ml 의 톨루엔, 1.5ml 의 에탄올, 및 1.5ml 의 2N 탄화 나트륨 수용액을 첨가하고, 질소하, 실온에서, 30 분 동안 교반한 후, 40mg 의 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 (0) 을 첨가하고, 7 시간 동안 가열 환류하였다. 그 후, 50ml 의 물을 반응 용액에 첨가하고, 염화 메틸렌으로 몇 차례 추출하였다. 추출물에 탄화 칼륨을 첨가하여 건조하고, 감압 하에서 용매를 증류하였다. 그런 다음, 이와 같이 획득된 침전을 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 황백색의 고형분 (462mg) 을 획득하였다.

이와 같이 획득된 화합물은 질량 스펙트럼의 측정 결과로부터 최종 생성물 50 으로 확인되었다.

M/e:712 (M+ :EI-MS)

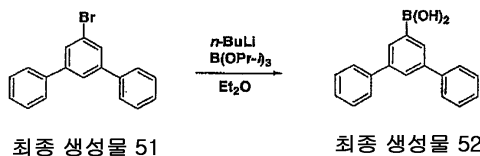
이 화합물의 유리 전이 온도는 136℃, 녹는점은 278℃, 및 기화 온도는 507℃ 였다.

(합성예 20) 최종 생성물 51 내지 53



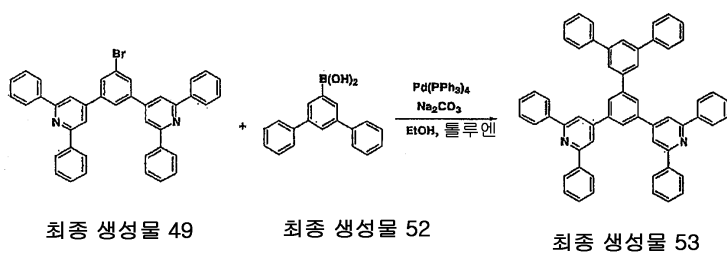
1,3,5-트리브로모벤젠 (15.7g) 과 페닐붕산 (12.1g) 에 750ml 의 톨루엔, 150ml 의 에탄올, 및 100ml 의 2N 탄화 나트륨 수용액을 첨가하고, 질소하, 실온에서, 30 분 동안 교반한 후, 40mg 의 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 (0) 을 첨가하고, 4 시간 동안 가열 환류하였다. 실온으로 냉각한 후, 50ml 의 물을 반응 용액에 첨가하고, 염화 메틸렌으로 몇 차례 추출하였다. 추출물에 탄화 칼륨을 첨가하여 건조하고, 용매를 가압 하에서 증류하였다. 그런 다음, 이와 같이 획득된 침전을 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 백색 고형분 (7.3g) 을 획득하였다. 이와 같이 획득된 화합물은 질량 스펙트럼의 측정 결과로부터 최종 생성물 51 로 확인되었다.

M/e:308 (M+ :EI-MS)



질소 분위기에서, 최종 생성물 51 (3.04g) 의 무수 테트라히드로푸란 (25ml) 용액을 -78℃ 로 냉각하고, 13.8ml 의 1.6M n-부틸리튬 헥산 용액을 점차 적하하였다. -78℃ 에서 45 분 동안 교반한 후, 트리이소프로폭시보란 (4.1g) 을 한번 첨가 하였다. -78℃ 에서 30 분 동안 교반한 후, 반응 용액의 온도를 실온으로 올리고, 1 시간 동안 더 교반하였다. 100ml 의 3N 염산을 이와 같이 획득된 반응 용액에 첨가한 후, 200ml 의 디에틸 에테르로 추출하였다. 유기층을 50ml 의 물로 세정 하고, 황산 나트륨으로 처리하며, 용매를 감압 하에서 증류하였다.

디에틸 에테르를 이와 같이 획득된 원 생성물에 첨가하고, 재침전화하여, 1.97g 의 백색 고형분 (최종 생성물 52) 을 획득 하였다.

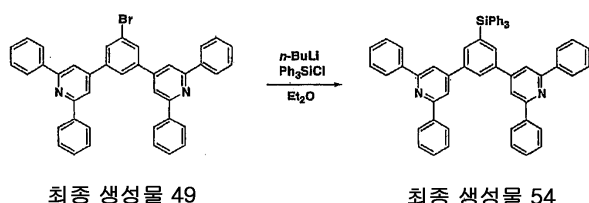


최종 생성물 49 (936mg) 및 최종 생성물 52 (685mg) 에 40ml 의 톨루엔, 3.0ml 의 에탄올, 및 3.0ml 의 2N 탄화 나트륨 수용액을 첨가하고, 질소 하, 실온에서, 30 분 동안 교반한 후, 40mg 의 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 (0) 을 첨가하고, 4 시간 동안 가열 환류하였다. 400mg 의 최종 생성물 52 를 더 첨가한 후, 1.5 시간 동안 가열 환류하였다. 그 후, 50ml 의 물을 반응 용액에 첨가하고, 용액을 에틸 아세테이트로 몇 차례 추출하였다. 추출물에 탄화 칼륨을 첨가하여 건조하고, 용매를 감압 하에서 증류하였다. 그런 다음, 이와 같이 획득된 침전을 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 황백색 고형분 (685mg) 을 획득하였다. 이와 같이 획득된 화합물은 질량 스펙트럼의 측정 결과로부터 최종 생성물 53 으로 확인되었다.

M/e:764 (M+ :DEI-MS)

이 화합물의 유리 전이 온도는 감지되지 않았고, 녹는점 284℃, 및 기화 온도 524℃ 였다.

(합성예 21) 최종 생성물 54

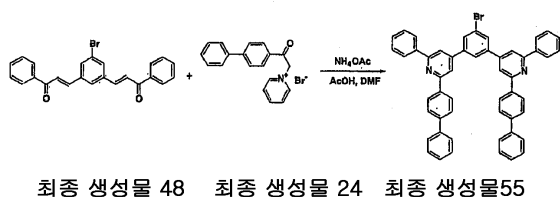


질소 분위기에서, 최종 생성물 49 (936mg) 의 무수 테트라히드로푸란 (25ml) 의 용액을 -78℃ 로 냉각하고, 2.6ml 의 1.6M n-부틸리튬 헥산 용액을 점차 적하하고, -78℃ 에서 15 분 동안 교반하였다. 다음으로, 트리페닐클로로실란 (885mg) 을 한번 첨가하고, 반응 용액의 온도를 실온으로 올린 후, 3 시간 동안 교반하였다. 감압 하에서 용매를 증류한 후, 칼럼 크로마토그래피 및 GPC 로 정제하여, 700mg 의 백색 고형분을 획득하였다. 이와 같이 획득된 화합물은 질량 스펙트럼의 측정 결과로부터 최종 생성물 54 로 확인되었다.

M/e:794 (M+ :DEI-MS)

이 화합물의 유리 전이 온도는 110℃, 녹는점은 228℃, 및 기화 온도는 494℃ 였다.

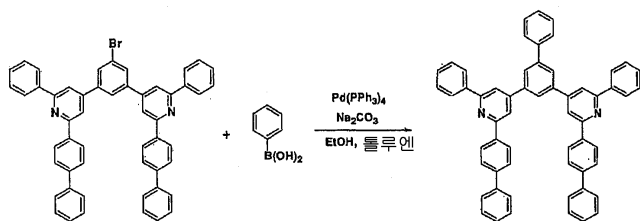
(합성예 22) 최종 생성물 55 내지 56



최종 생성물 48 (1.07g), 최종 생성물 24 (2.7g), 및 무수 아세트산 암모늄 (11.8g) 에 30ml 의 아세트산과 15ml 의 디메틸포름아미드를 첨가하고, 공기 중에서 8 시간 동안 가열 환류하였다. 그 후, 50ml 의 물과 20ml 의 메탄올을 반응 용액에 첨가하고, 여과하여 침전을 수집하고, 메탄올로 세정하여, 1.4g 의 황토색 고형분을 획득하였다.

이와 같이 획득된 화합물은 질량 스펙트럼의 측정 결과로부터 최종 생성물 55 로 확인되었다.

M/e:766 (M+ :DEI-MS)



최종 생성물 55

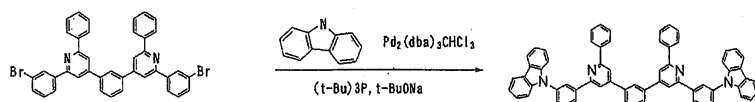
최종 생성물 56

최종 생성물 55 (977mg) 와 페닐붕산 (242mg) 에 30ml 의 톨루엔, 2.0ml 의 에탄올, 및 2.0ml 의 2N 탄화 나트륨 수용액을 첨가하고, 질소하, 실온에서 교반한 후, 40mg 의 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 (0) 을 첨가하고, 5 시간 동안 가열 환류하였다. 그 후, 50ml 의 물을 반응 용액에 첨가하고, 용액을 클로로포름으로 몇 차례 추출하였다. 추출물에 탄화 칼륨을 첨가하여 건조하고, 용매를 감압 하에서 증류하였다. 그런 다음, 이와 같이 획득된 침전을 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 황백색 고형분 (823mg) 을 획득하였다. 이와 같이 획득된 화합물은 질량 스펙트럼의 측정 결과로부터 최종 생성물 56 으로 확인되었다.

M/e:764 (M⁺:DEI-MS)

이 화합물의 유리 전이 온도는 125℃, 녹는점은 268℃, 및 기화 온도는 528℃ 였다.

(합성예 23) 최종 생성물 57



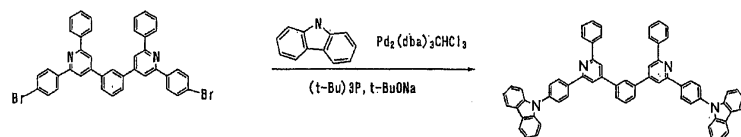
최종 생성물 36

최종 생성물 57

최종 생성물 36 (3.0g), 카바졸 (1.73g), 나트륨 t-부톡시드 (1.8g), 및 톨루엔 (80ml) 을 교반하면서 60℃ 로 가열하고, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (0.16g) 과 트리-t-부틸포스핀 (0.16g) 의 톨루엔 (5ml) 용액을 첨가하였다. 그 후, 혼합물을 가열 환류하면서 8.5 시간 동안 교반하고, 냉각한 후 메탄올 (400ml) 을 쏟아 부어, 흰 결정을 획득하였다. 그런 다음, 가열하에서 메탄올 (400ml) 을 교반하고, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 3.43g 의 최종 생성물을 획득하였다.

생성물은 DEI-MS (m/z=866) 를 통해 최종 생성물 57 로 확인되었다. 이 화합물의 기화 온도는 544℃, 및 유리 전이 온도는 142℃ 였다.

(합성예 24) 최종 생성물 58



최종 생성물 17

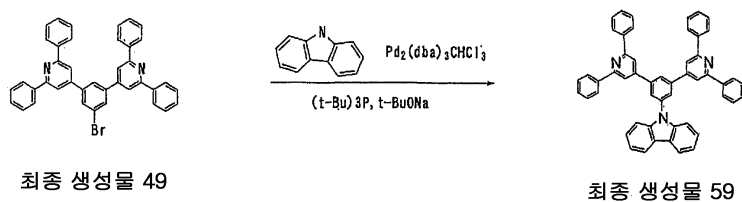
최종 생성물 58

최종 생성물 17 (3.0g), 카바졸 (1.73g), 나트륨 t-부톡시드 (1.8g), 및 톨루엔 (80ml) 을 교반하면서 60℃ 로 가열하고, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (0.16g) 과 트리-t-부틸포스핀 (0.2g) 의 톨루엔 (5ml) 용액을 첨가하였다.

그 후, 혼합물을 가열 환류하면서 5.5 시간 동안 교반하고, 냉각한 후, 형성된 결정을 여과하여 수집하고, 가열하에서 메탄올 (400ml) 에 교반하여, 흰 생성물을 획득하였다. 그런 다음, 흰 생성물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 2.27g 의 최종 생성물을 획득하였다.

생성물은 DEI-MS ($m/z=866$) 를 통해 최종 생성물 58 로 확인되었다. 이 화합물의 기화 온도는 556°C , 녹는점은 317°C , 및 유리 전이 온도는 154°C 였다.

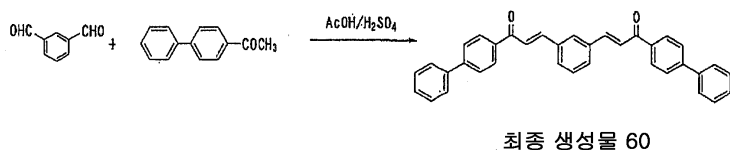
(합성예 25) 최종 생성물 59



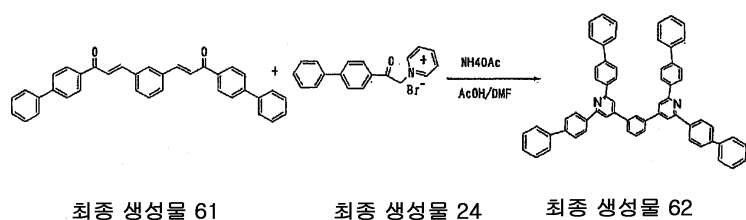
최종 생성물 49 (2.0g), 카바졸 (0.65g), 나트륨 t-부톡시드 (0.68g), 및 톨루엔 (30ml) 을 교반하면서 60°C 로 가열하고, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (0.06g) 과 트리-t-부틸포스핀 (0.03g) 의 톨루엔 (5ml) 용액을 첨가하였다. 그 후, 혼합물을 가열 환류하면서 7.5 시간 동안 교반하고, 냉각한 후, 형성된 결정을 여과하여 수집하고, 메탄올에 교반하여 세정하며, 가열하에서 메탄올 (400ml) 에 교반하여, 결정을 획득하였다. 결정을 재결정화하여, 0.45g 의 최종 생성물을 획득하였다.

생성물은 DEI-MS ($m/z=701$) 를 통해 최종 생성물 59 로 확인되었다. 이 화합물의 기화 온도는 507°C , 녹는점은 360°C , 및 유리 전이 온도는 130°C 였다.

(합성예 26) 최종 생성물 60 내지 62



대기 중, 50°C 에서, 이소프탈알데히드 (2.73g), 4-아세틸비페닐 (7.98g), 농축 황산 (6.54ml), 및 아세트산 (58ml) 을 6.5 시간 동안 교반하였다. 그 후, 에탄올 (60ml) 과 물 (60ml) 을 첨가하고, 침전된 결정을 여과하여 수집하였다. 그런 다음, 가열 환류하면서 결정을 150ml 의 에탄올에 교반하고, 여과하여 수집한 후, 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 1.8g 의 최종 생성물 60 을 획득하였다.



최종 생성물 60 (1.2g), 최종 생성물 24 (2.5g), 아세트산 암모늄 (9.4g), 아세트산 (36.63g), 및 N,N-디메틸포름아미드 (40ml) 을 가열 환류하면서 7.5 시간 동안 교반하여 획득된 용액에 50ml 의 에탄올을 첨가하고, 획득된 결정을 여과하여 수집하였다. 가열하에서, 결정을 50ml 의 에탄올에 2 회 교반하여, 최종 생성물 62 (0.97g) 를 획득하였다.

생성물은 DEI-MS ($m/z=840$) 를 통해 최종 생성물 62 로 확인되었다. 이 화합물의 녹는점은 319°C , 및 유리 전이 온도는 142°C 였다.

실시에

(실시에 1) 화합물의 평가

(실시예 1-1) 산화 및 환원 전위 측정

상기 합성예에서 획득된 최종 생성물 2 (HB-1), 최종 생성물 6 (HB-3), 및 최종 생성물 15 (HB-5) 상에서 산화 및 환원 전위를 측정하였다. 측정 조건은 이하와 같다. 표준 전극으로서 포화 칼로멜 전극 (SCE) 을 이용하여 획득된 전위를 환산하여 획득된 결과를 표 1-1 에 나타낸다.

참조 전극: 은선 (내부 표준 물질로서 페로센 이용)

작용 전극: 유리상 탄소

카운터 전극: 백금선

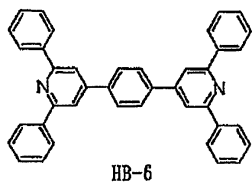
측정 용매: 0.1ml/L 과염소산 테트라(n-부틸)암모늄 염화 메틸렌 용액 (아세트니트릴 용액)

소인 속도: 100ml/sec

시료 농도: 1mmol/L

(비교예 1-1) 산화 및 환원 전위의 측정

피리딘 고리 상의 질소 원자가 서로 공역하여 연결된 하기 구조 (HB-6) 의 비교 화합물 상에서, 실시예 1-1 에서와 동일한 방식으로 산화 및 환원 전위를 측정하였다. 결과를 표 1-1-1 에 나타낸다.



[표 1-1-1]

	산화 전위 (V)	환원 전위 (V)
최종 생성물 2 (HB-1)	1.76	-2.03
최종 생성물 6 (HB-3)	1.94	-2.06
최종 생성물 15 (HB-5)	1.90	-2.11
HB-6	1.78	-1.86

표 1-1-1 은, 비공역형 연결 구조로 인해, 본 발명의 화합물이 공역형 연결 구조를 갖는 화합물 보다 큰 산화-환원 전위차를 갖는 것을 나타낸다.

(실시예 1-2) 화합물의 최대 발광 피크 파장

최적화된 구조에서 평면 구조를 형성하지 않는 식 (II) 로 나타낸 본 발명의 화합물 (이하, "화합물 II" 라 함) 에 포함되는 최종 생성물 18 및 최종 생성물 15 각각의 박막 (두께 50nm) 은 진공 성막법에 의해 유리 기판 상에 형성되었다.

이와 같이 획득된 필름은 투명한 비정질 필름이었다. 획득된 각 필름의 최대 흡수 파장의 광을 여기하여 획득된 형광 발광 스펙트럼의 최대 발광 피크 파장을 표 1-1-2 에 나타낸다.

(비교예 1-2) 비교 화합물의 최대 발광 피크 파장

최적화된 구조에서 평면 구조를 형성하지 않는 식 (II) 로 나타낸 본 발명의 화합물에 포함되지 않는 최종 생성물 6 및 최종 생성물 (HB-8) 25 각각의 박막은 (실시예 1-2) 에서와 동일한 방식으로 제조되었다. 이와 같이 획득된 필름은 투명한 비정질 필름이었다. 획득된 각 필름의 최대 흡수 파장의 광을 여기하여 획득된 형광 발광 스펙트럼의 최대 발광 피크 파장을 표 1-1-2 에 나타낸다.

[표 1-1-2]

화합물	화합물 II	최대 발광 피크의 파장 (nm)
최종 생성물 18	포함	379
최종 생성물 15	포함	366
최종 생성물 6	미포함	390
최종 생성물 25	미포함	390

결과로부터, 식 (II) 의 화합물 (화합물 II) 은 필름 상태에서 분자간 상호작용이 제한되는 것이 분명하다.

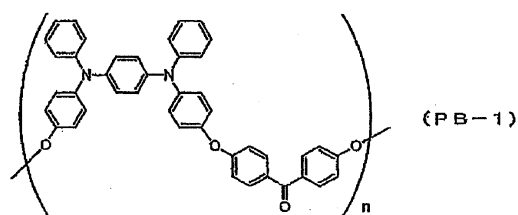
(실시예 2) 소자 1 내지 8 의 제조 및 발광 특성

(실시예 2-1) 소자 1 의 제조

도 3 에 나타낸 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자를 하기 방법에 따라 제조하였다.

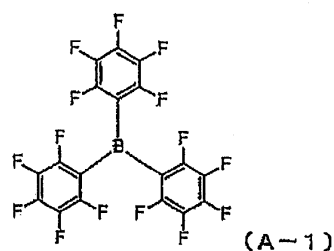
유리 기판 (1) 상에 150nm 의 두께로 형성된 인듐-주석 산화물 (ITO) 투명 도전성 필름 (2) (스퍼터링된 필름: 시트 저항: 15Ω) 을, 일반적인 포토리소그래피 기술 및 염산 에칭을 이용하여 2-mm 폭의 스트라이프 패턴으로 패터닝하여, 애노드를 형성하였다. 이와 같이 패터닝된 ITO 기판을 아세톤에서 초음파 세정하고, 순수로 세정한 다음, 이소프로필 알코올에서 초음파 세정하고, 질소 공기를 이용하여 건조하고, UV 선과 오존 세정하였다.

애노드 버퍼층 (3) 의 재료로서, 방향족 아미노기를 갖는 하기 구조식의 비공역형 고분자 화합물 (PB-1) 을 전자 수용성 화합물 (A-1) 과 함께 하기 조건 하에서 스핀 코팅하였다.



중량 평균 분자량: 29,400

수 평균 분자량: 12,600



용매: 에틸 벤조에이트;

코팅액의 농도: 2 [wt%];

PB-1:A-1=10:1;

스피너의 회전수: 1,500 [rpm];

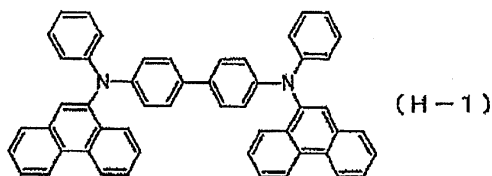
스피너의 회전 시간: 30 [초]; 및

건조 조건: 100℃, 1 시간.

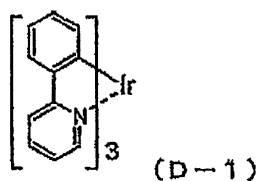
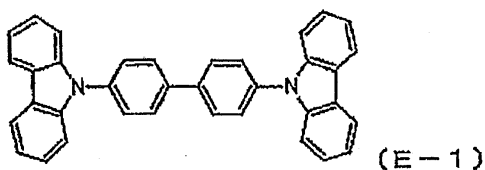
필름 두께 30nm 의 균일한 박막을 상기한 스핀 코팅법에 의해 형성하였다.

다음으로, 애노드 버퍼층이 형성된 기판이 진공 성막 장치에 배치되었다. 오일 회전 펌프에 의해 장치를 대충 배기한 후, 오일 확산 펌프를 이용하여 장치의 내부를 진공도가 1.1×10^{-6} Torr (약 1.5×10^{-4} Pa) 이하가 될 때까지 배기하였다.

이하에 나타내고 장치 내의 세라믹 도가니에 배치된 아릴아민 화합물 (H-1) 을 도가니 주변에 배치된 탄탈 선 히터를 통해 가열하여, 진공 성막하였다. 이 경우, 도가니의 온도는 318 내지 334℃ 의 범위로 제한되었다. 진공 성막시의 진공도는 1.1×10^{-6} Torr (약 1.4×10^{-4} Pa) 였고, 진공 성막 속도는 0.15nm/sec 였다. 따라서, 60-nm 두께의 정공 수송층 (4) 이 획득되었다.

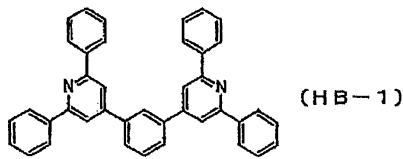


후속하여, 발광층 (5) 의 주성분 (호스트 재료) 으로서 이용되는 것으로 이하에 나타낸 카바졸 유도체 (E-1) 및 부성분 (도펀트) 으로서 이용되는 유기 이리듐 착물 (D-1) 을 다른 세라믹 도가니에 배치하고, 2차 동시 진공 성막법에 의해 필름을 형성하였다.

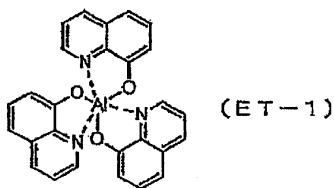


화합물 (E-1) 의 도가니 온도는 184 내지 196℃ 의 범위로 제한되었고, 진공 성막 속도는 0.11nm/sec 로 제한되었으며, 화합물 (D-1) 의 도가니 온도는 245 내지 246℃ 로 제한되었다. 따라서, 6 중량% 의 화합물 (D-1) 을 함유하는 30-nm 두께의 발광층 (5) 이 정공 수송층 (4) 상에 적층되었다. 진공 성막시 진공도는 1.0×10^{-6} Torr (약 1.3×10^{-4} Pa) 였다.

또한, 상기한 합성에 1 에서 합성된 최종 생성물 2 (HB-1) 은 도가니 온도는 190 내지 196℃로, 진공 성막 속도는 0.13nm/sec 로 제어하면서, 정공 방지층 (6) 으로서 10nm 의 두께로 적층되었다. 진공 성막시 진공도는 0.7×10^{-6} Torr (약 0.9×10^{-4} Pa) 였다.



정공 방지층 (6) 상에, 전자 수송층 (7) 으로서, 하기 알루미늄 8-히드록시퀴놀린 착물 (ET-1) 이 동일한 방식으로 성막되었다. 이 경우에서, 알루미늄 8-히드록시퀴놀린 착물의 도가니 온도는 250 내지 262℃ 의 범위로 제한되었다. 진공 성막시 진공도는 0.7×10^{-6} Torr (약 0.9×10^{-4} Pa) 로 제한되었고, 진공 성막 속도는 0.21nm/sec, 필름 두께는 35nm 였다.



정공 수송층, 발광층, 및 전자 수송층의 진공 성막시 기관의 온도는 실온으로 유지되었다.

여기서, 전자 수송층 (6) 까지 진공 성막된 소자를 진공 성막 장치에서 일단 대기중으로 취출하였다. 애노드 (2) 의 ITO 스트라이프와 수직 교차하도록, 2-mm 폭의 스트라이프형 샤도우 (shadow) 마스크를 캐소드의 진공 성막용 마스크로서 소자에 밀착시키고, 소자를 다른 진공 성막 장치에 배치하였다. 장치는 2.7×10^{-6} Torr (약 2.0×10^{-4} Pa) 이하의 장치 내 진공도로 유기층에서와 동일한 방식으로 배기되었다. 캐소드 (8) 로서, 우선, 폴리브테늄 보트를 이용하여, 진공 성막 속도 0.01nm/sec 및 진공도 3.0×10^{-6} Torr (약 4.0×10^{-4} Pa) 에서, 불화 리튬 (LiF) 을 0.5nm 의 두께로 전자 수송층 상에 적층하였다. 그 다음, 알루미늄을 폴리브테늄 보트에서 동일한 방식으로 가열하여, 진공 성막 속도 0.48nm/sec 및 진공도 8.5×10^{-6} Torr (약 1.1×10^{-3} Pa) 에서, 80-nm 두께의 알루미늄 층을 형성하였고, 따라서 캐소드 (8) 가 완성되었다. 2 층형 캐소드 (8) 를 진공 성막하는 동안, 기관 온도는 실온으로 유지되었다.

따라서, 2mm×2mm 크기의 발광 면적 부분을 갖는 유기 전계 발광 소자 (소자 1) 가 획득되었다.

이 소자의 발광 특성을 표 2 에 나타낸다.

표 2 에서, 최대 발광 휘도는 전류 밀도 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 에서의 값이고, 발광 효율, 휘도/전류, 및 전압은 휘도 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 에서의 값이다.

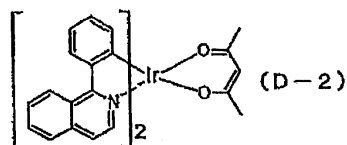
소자 1 의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 510nm 였고, 유기 이리듐 착물 (D-1) 로부터 확인되었다. 색도는 CIE (x, y) = (0.28, 0.62) 였다.

(실시예 2-2) 소자 2 의 제조

소자 2 는 발광층 (5) 의 부성분 (도펀트) 으로서, 유기 이리듐 착물 (D-1) 대신에 이하에 나타낸 혼합 배위자 착물 (D-2) 를 이용하였다는 점을 제외하고, (실시예 2-1) 에서와 동일한 방식으로 제조되었다.

소자 2 의 발광 특성을 표 2 에 나타낸다.

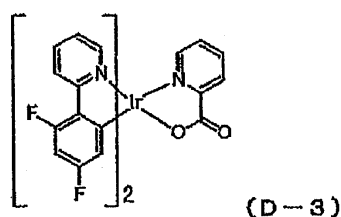
소자 2 의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 626nm 였고, 색도는 CIE (x, y) = (0.68, 0.32) 였으며, 유기 이리듐 착물 (D-2) 로부터 확인되었다.



(실시예 2-3) 소자 3의 제조

소자 3은 발광층 (5)의 부성분 (도펀트)으로서, 유기 이리듐 착물 (D-1) 대신에 이하에 나타낸 혼합 배위자 착물 (D-3)을 이용하였다는 점을 제외하고, (실시예 2-1)에서와 동일한 방식으로 제조되었다.

소자 3의 발광 특성을 표 2에 나타낸다. 소자의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 471nm 였고, 색도는 CIE (x, y) = (0.16, 0.35) 였으며, 유기 이리듐 착물 (D-3)로부터 확인되었다.

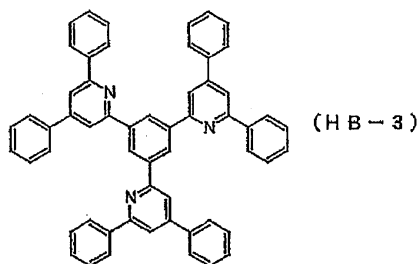


(실시예 2-4) 소자 4의 제조

소자 4는 정공 방지층에 최종 생성물 2 (HB-1) 대신에 이하에 나타내고 합성예 3에서 획득된 최종 생성물 6 (HB-3)을 이용하였다는 점을 제외하고, (실시예 2-1)에서와 동일한 방식으로 제조되었다.

소자 4의 발광 특성을 표 2에 나타낸다. 소자의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 512nm 였고, 색도는 CIE (x, y) = (0.28, 0.63) 였으며, 유기 이리듐 착물 (D-1)로부터 확인되었다.

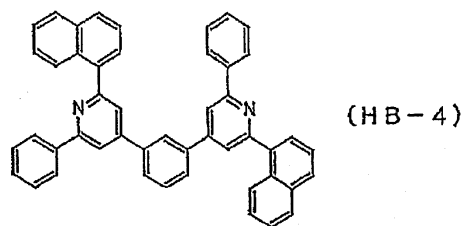
초기 발광 특성은 소자 1보다 더 효율적이었다.



(실시예 2-5) 소자 5의 제조

소자 5는 정공 방지층에 최종 생성물 2 (HB-1) 대신에 이하에 나타내고 합성예 5에서 획득된 최종 생성물 10 (HB-4)을 이용하였다는 점을 제외하고, (실시예 2-1)에서와 동일한 방식으로 제조되었다.

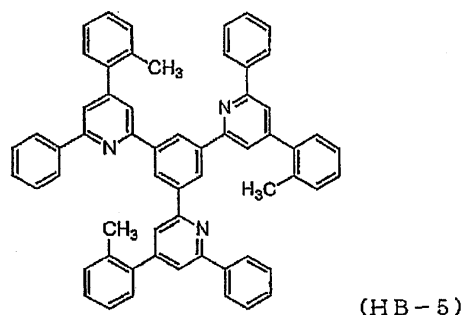
소자 5의 발광 특성을 표 2에 나타낸다. 소자의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 512nm 였고, 색도는 CIE (x, y) = (0.28, 0.62) 였으며, 유기 이리듐 착물 (D-1)로부터 확인되었다. 초기 발광 특성은 소자 1과 동일하였다.



(실시예 2-6) 소자 6 의 제조

소자 6 은 정공 방지층에 최종 생성물 2 (HB-1) 대신에 이하에 나타내고 합성예 7 에서 획득된 최종 생성물 15 (HB-5) 를 이용하였다는 점을 제외하고, (실시예 2-1) 에서와 동일한 방식으로 제조되었다.

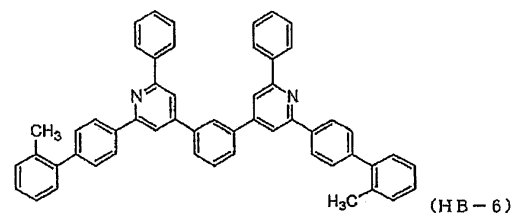
소자 6 의 발광 특성을 표 2 에 나타낸다. 소자의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 512nm 였고, 색도는 CIE (x, y) = (0.29, 0.61) 였으며, 유기 이리듐 착물 (D-1) 로부터 확인되었다. 초기 발광 특성은 소자 1 보다 효율적이었다.



(실시예 2-7) 소자 7 의 제조

소자 7 은 정공 방지층에 최종 생성물 2 (HB-1) 대신에 이하에 나타내고 합성예 8 에서 획득된 최종 생성물 18 (HB-6) 을 이용하였다는 점을 제외하고, (실시예 2-1) 에서와 동일한 방식으로 제조되었다.

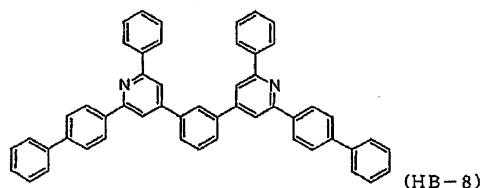
소자 7 의 발광 특성을 표 2 에 나타낸다. 소자의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 512nm 였고, 색도는 CIE (x, y) = (0.29, 0.62) 였으며, 유기 이리듐 착물 (D-1) 로부터 확인되었다. 초기 발광 특성은 소자 1 보다 효율적이었다.



(실시예 2-8) 소자 8 의 제조

소자 8 은 정공 방지층에 최종 생성물 2 (HB-1) 대신에 이하에 나타낸 최종 생성물 25 (HB-8) 를 이용하였다는 점을 제외하고, (실시예 2-1) 에서와 동일한 방식으로 제조되었다.

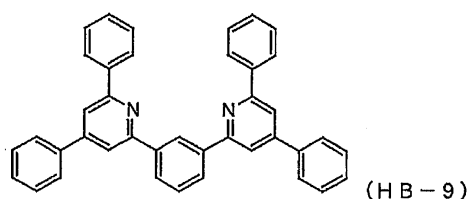
소자 8 의 발광 특성을 표 2 에 나타낸다. 소자의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 510nm 였고, 색도는 CIE (x, y) = (0.28, 0.60) 였으며, 유기 이리듐 착물 (D-1) 로부터 확인되었다.



(실시예 2-9) 소자 11의 제조

소자 11은 정공 방지층에 최종 생성물 2 (HB-1) 대신에 이하에 나타내고 합성에 2에서 획득된 최종 생성물 4 (HB-9)를 이용하였다는 점을 제외하고, (실시예 2-1)에서와 동일한 방식으로 제조되었다.

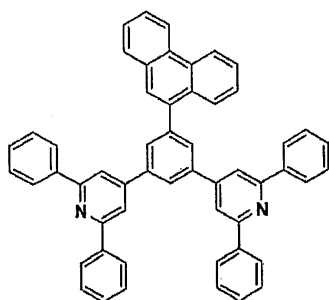
소자 11의 발광 특성을 표 2에 나타낸다. 소자의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 509nm였고, 색도는 CIE (x, y) = (0.27, 0.58)였으며, 유기 이리듐 착물 (D-1)로부터 확인되었다.



(실시예 2-10) 소자 12의 제조

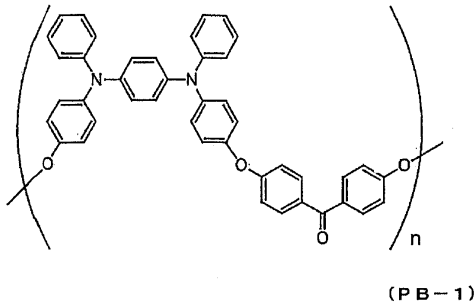
소자 12는 정공 방지층에 최종 생성물 2 (HB-1) 대신에 합성에 19에서 획득되고 이하에 나타낸 최종 생성물 50을 이용하였다는 점을 제외하고, (실시예 2-1)에서와 동일한 방식으로 제조되었다.

소자 12의 발광 특성을 표 2에 나타낸다. 소자의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 512nm였고, 색도는 CIE (x, y) = (0.29, 0.61)였으며, 유기 이리듐 착물 (D-1)로부터 확인되었다. 초기 발광 특성은 소자 1보다 효율적이었다.



(실시예 2-11) 소자 13의 제조

소자 13은 애노드 버퍼층 (3)의 재료로서, 방향족 아미노기를 갖는 이하에 나타낸 구조식의 비공역형 고분자 화합물 (PB-1) 및 전자 수송성 화합물 (A-2)을 포함하는 재료를 이용하고, 이하에 나타낸 바와 같이 유기 저분자층 (정공 수송층 (4)으로부터 전자 수송층 (7)으로의 층)의 두께를 변경한다는 점을 제외하고, (실시예 2-1)에서와 동일한 방식으로 제조되었다. 방향족 아미노기를 갖는 비공역형 고분자 화합물 (PB-1):



중량 평균 분자량: 29,400

수 평균 분자량: 12,600

전자 수용성 화합물 (A-2): 일본국 특허공개공보 제2004-68958호의 단락번호 [0059] 의 표에 설명된 제 A-1 의 이온 화합물

스핀 코팅 조건:

용매: 에틸 벤젠;

코팅액의 농도: 2 [wt%];

PB-1:A-2 = 10:2;

스피너의 회전수: 1,500 [rpm];

스피너의 회전 시간: 30 [초];

건조 조건: 230℃; 15 분.

30-nm 두께의 균일한 박막이 상기한 스핀 코팅법에 의해 형성되었다.

유기 저분자층:

정공 수송층 (4):

아릴아민 화합물 (H-1) 40nm

발광층 (5):

호스트 재료: 카바졸 유도체 (E-1) 30nm

도펀트:

유기 이리듐 착물 (D-1) 6wt%

정공 방지층:

합성에 1 에서 합성된 최종 생성물 2 (HB-1) 5nm

전자 수송층 (7):

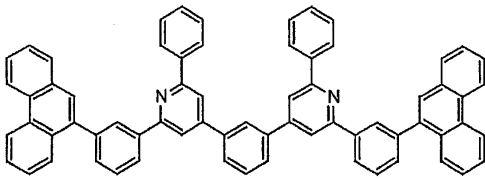
Al 8-히드록시퀴놀린 착물 (ET-1) 30nm

소자 13의 발광 특성을 표 2에 나타낸다. 소자 13의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 512nm였고, 색도는 CIE (x, y) = (0.30, 0.59)였으며, 유기 이리듐 착물 (D-1)로부터 확인되었다.

(실시예 2-12) 소자 14의 제조

소자 14는 정공 방지층에 최종 생성물 2 (HB-1) 대신에 이하에 나타내고 합성에 15에서 획득된 최종 생성물 38을 이용하였다는 점을 제외하고, (실시예 2-11)에서와 동일한 방식으로 제조되었다.

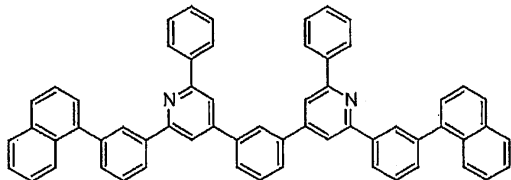
소자 14의 발광 특성을 표 2에 나타낸다. 소자의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 513nm였고, 색도는 CIE (x, y) = (0.30, 0.59)였으며, 유기 이리듐 착물 (D-1)로부터 확인되었다.



(실시예 2-13) 소자 15의 제조

소자 15는 정공 방지층에 최종 생성물 2 (HB-1) 대신에 이하에 나타내고 합성에 16에서 획득된 최종 생성물 39를 이용하였다는 점을 제외하고, (실시예 2-11)에서와 동일한 방식으로 제조되었다. 소자 15의 발광 특성을 표 2에 나타낸다.

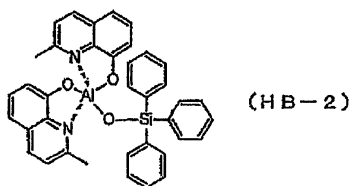
소자의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 512nm였고, 색도는 CIE (x, y) = (0.29, 0.58)였으며, 유기 이리듐 착물 (D-1)로부터 확인되었다.



(비교예 2) 비교 소자 1 내지 3의 제조 및 그의 발광 특성

(비교예 2-1) 비교 소자 1의 제조

비교 소자 1은 정공 방지층에 최종 생성물 2 (HB-1) 대신에 이하에 나타낸 혼합 배위자 착물 (HB-2)을 이용하였다는 점을 제외하고, (실시예 2-1)에서와 동일한 방식으로 제조되었다. 비교 소자 1의 발광 특성을 표 2에 나타낸다. 소자의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 510nm였고, 색도는 CIE (x, y) = (0.28, 0.62)였으며, 유기 이리듐 착물 (D-1)로부터 확인되었다. 초기 발광 특성은 소자 1보다 효율적이었다.



(비교예 2-2) 비교 소자 2의 제조

비교 소자 2 는 정공 방지층에 최종 생성물 2 (HB-1) 대신에 이하에 나타낸 혼합 배위자 착물 (HB-2) 을 이용하였다는 점을 제외하고, (실시예 2-2) 에서와 동일한 방식으로 제조되었다.

비교 소자 2 의 발광 특성을 표 2 에 나타낸다. 소자의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 626nm 였고, 색도는 CIE (x, y) = (0.67, 0.32) 였으며, 유기 이리듐 착물 (D-1) 로부터 확인되었다. 초기 발광 특성은 소자 2 와 동일하였다.

(비교예 2-3) 비교 소자 3 의 제조

비교 소자 3 은 정공 방지층에 최종 생성물 2 (HB-1) 대신에 이하에 나타낸 혼합 배위자 착물 (HB-2) 을 이용하였다는 점을 제외하고, (실시예 2-3) 에서와 동일한 방식으로 제조되었다.

비교 소자 3 의 발광 특성을 표 2 에 나타낸다. 소자의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 472nm 였고, 색도는 CIE (x, y) = (0.17, 0.37) 였으며, 유기 이리듐 착물 (D-3) 로부터 확인되었다. 초기 발광 특성으로서, 발광 효율과 전류 당 휘도가 소자 3 보다 낮았다.

[표 2(A)]

경공 방지층	발광층 도펀트	에노드 버퍼층에 화합물을 수용하는 전자	발광 개시 전압 [V] @1cd/m ²	최대 발광 휘도 [lm/W] @0.25A/cm ²	발광 효율 [lm/W] @100cd/m ²	휘도/전류 [cd/A] @100cd/m ²	전압 [V] @100cd/m ²
실시예 2-1 (소자 1)	D-1	A-1	4.1	36,100	16.1	31.5	6.2
실시예 2-2 (소자 2)	D-2	A-1	4.1	13,400	3.8	8.0	6.8
실시예 2-3 (소자 3)	D-3	A-1	5.1	14,500	5.9	13.8	7.4
실시예 2-4 (소자 4)	D-1	A-1	3.1	49,500	24.8	38.7	4.9
실시예 2-5 (소자 5)	D-1	A-1	4.1	38,900	17.1	31.5	5.8
실시예 2-6 (소자 6)	D-1	A-1	3.1	41,000	27.4	40.4	4.7
실시예 2-7 (소자 7)	D-1	A-1	3.5	43,600	30.4	48.5	5.0
실시예 2-8 (소자 8)	D-1	A-1	4.1	31,500	16.4	28.8	5.8
실시예 2-9 (소자 9)	D-1	A-1	3.5	31,880	17.3	28.4	5.2
실시예 2-10 (소자 10)	D-1	A-1	4.1	36,080	17.0	32.8	6.1
실시예 2-11 (소자 11)	D-1	A-2	3.0	38,520	27.9	36.6	4.3
실시예 2-12 (소자 12)	D-1	A-2	3.1	39,520	24.1	32.4	4.3
실시예 2-13 (소자 13)	D-1	A-2	3.4	32,030	15.9	25.4	5.0
실시예 2-14 (소자 14)	D-1	A-2	4.1	40,200	16.1	29.3	5.7
실시예 2-15 (소자 15)	D-1	A-1	3.8	12,700	4.0	7.6	6.1
비교예 2-1 (비교 소자 1)	D-2	A-1	5.0	13,100	3.6	8.2	7.1
비교예 2-2 (비교 소자 2)	D-3	A-1					
비교예 2-3 (비교 소자 3)							

(실시예 3) 소자의 평가

(실시예 3-1) 구동 수명 테스트 1

하기 조건 하에서 소자 1, 6, 7, 8, 및 12의 구동 수명을 테스트하였다.

온도: 실온

초기 휘도: 5,000cd/m²

구동 방식: 직류 구동 (DC 구동)

소자 1의 구동 특성을 표 3-1에 나타낸다. 수명 및 전압 증가는, 휘도/초기 휘도 = 0.8인 점에서 비교 소자 1의 구동 시간을 1.0으로 한 상대 시간으로 나타낸다. 소자 1, 6, 7, 8, 및 12는 비교 소자 1보다 수명이 길었다.

(비교예 3-1)

실시에 3-1 에서와 동일한 방식으로 비교 소자 1 의 구동 수명을 테스트하고, 그 결과를 표 3-1 에 나타낸다.

[표 3-1]

	초기 휘도 [cd/m ²]	구동 전류 밀도 [mA/cm ²]	상대시간 @L/L0=0.8
소자 1	5,000	30.3	1.92
소자 6	5,000	22.0	1.65
소자 7	5,000	19.4	1.85
소자 8	5,000	34.1	1.56
소자 12	5,000	29.4	1.67
비교 소자 1	5,000	25.3	1.00

(실시에 3-2) 구동 수명 테스트 2

하기 조건하에서, 소자 4 및 5 의 구동 수명을 테스트하였다.

온도: 실온

초기 휘도: 1,000cd/m²

구동 방식: 직류 구동 (DC 구동)

구동 시간: 100 시간

소자들의 구동 특성을 표 3-2 에 나타낸다. 100 시간 후의 휘도/초기 휘도 (L/L0) 및 전압 증가 (= 전압 - 초기 구동 전압) 를 나타낸다.

(비교예 3-2)

실시에 3-2 에서와 동일한 방식으로 비교 소자 1 의 구동 수명을 테스트하고, 그 결과를 표 3-2 에 나타낸다.

소자 4 및 5 는 100 시간 후의 L/L0 가 비교 소자 1 보다 크고, 따라서 수명이 더 길다.

[표 3-2]

제조 소자	초기 휘도 [cd/m ²]	구동 전류 밀도 [mA/cm ²]	L/L0 @100시간	전압 상승 [V] @100시간
소자 4	1,000	3.3	0.92	0.52
소자 5	1,000	4.1	0.94	0.70
비교 소자 1	1,000	4.9	0.84	0.75

(실시에 3-3) 구동 수명 테스트 3

하기 조건하에서, 소자 1, 8, 및 11 의 구동 수명을 테스트하였다.

온도: 실온

초기 휘도: 2,000cd/m²

구동 방식: 직류 구동 (DC 구동)

정전류를 공급하여 각 소자가 연속적으로 발광하게 하고, 휘도가 40% ($L/L_0 = 0.6$) 로 감소하는데 필요한 시간을 측정하여 비교하였다. 비교예 1 의 소자의 구동 시간을 1.00 으로 한 실시예의 소자의 상대 시간을 표 3-3 에 나타낸다. 소자 1, 8, 및 11 은 비교 소자 1 보다 수명이 길었다.

(비교예 3-3)

실시예 3-3 에서와 동일한 방식으로 비교 소자 1 의 구동 수명을 테스트하고, 그 결과를 표 3-3 에 나타낸다.

[표 3-3]

	초기 휘도 [cd/m ²]	구동 전류 밀도 [mA/cm ²]	상대 시간 @ $L/L_0=0.6$
소자 1	2,000	13.0	2.19
소자 8	2,000	11.3	2.26
소자 11	2,000	11.9	1.46
비교 소자 1	2,000	9.1	1.00

(실시예 3-4) 구동 수명 테스트 4

하기 조건하에서, 소자 13 및 14 의 구동 수명을 테스트하였다.

온도: 실온

초기 휘도: 5,000cd/m²

구동 방식: 직류 구동 (DC 구동)

정전류를 공급하여 각 소자가 연속적으로 발광하게 하고, 휘도가 절반으로 감소 ($L/L_0 = 0.5$) 하는데 필요한 시간을 측정하여 비교하였다. 소자 13 및 14 의 구동 수명은 동일하다.

[표 3-4]

	상대 휘도 [cd/m ²]	구동 전류 밀도 [mA/cm ²]	휘도 반감 시간 [시간]
소자 13	5,000	24.6	396
소자 14	5,000	24.4	402

(실시예 4)

본 발명의 전하 수송 재료가 발광층과 정공 방지층 모두에 이용된 소자의 제조

(실시예 4-1) 소자 9 의 제조

소자 9 는 발광층 (5) 의 주성분 (호스트 재료) 으로서, 카바졸 유도체 (E-1) 대신에 최종 생성물 2 (HB-1) 를 이용하였다는 점을 제외하고, 실시예 2-1 에서와 동일한 방식으로 제조되었다.

소자 9의 발광 특성을 표 5에 나타낸다.

소자의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 512nm 였고, 색도는 CIE (x, y) = (0.29, 0.62) 였으며, 유기 이리듐 착물 (D-1)로부터 확인되었다.

(실시예 4-2) 소자 10의 제조

소자 10은 발광층 (5)의 주성분 (호스트 재료)으로서, 카바졸 유도체 (E-1) 대신에 최종 생성물 6 (HB-3)을 이용하였다는 점을 제외하고, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 제조되었다.

소자 10의 발광 특성을 표 5에 나타낸다.

소자 10의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 514nm 였고, 색도는 CIE (x, y) = (0.30, 0.62) 였으며, 유기 이리듐 착물 (D-1)로부터 확인되었다.

(실시예 4-3) 소자 16의 제조

소자 16은 발광층 (5)의 주성분 (호스트 재료)으로서, 카바졸 유도체 (E-1) 대신에 최종 생성물 57을 이용하고, 정공 방지층에서 최종 생성물 2 (HB-1) 대신에 최종 생성물 38을 이용하였다는 점을 제외하고, 실시예 2-11에서와 동일한 방식으로 제조되었다.

소자 6의 발광 특성을 표 4에 나타낸다. 소자 16의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 513nm 였고, 유기 이리듐 착물 (D-1)로부터 확인되었다. 색도는 CIE (x, y) = (0.31, 0.61) 였다.

[표 4]

	발광 개시 전압 [V] @1cd/m ²	최대 발광 휘도 [cd/m ²] @0.25A/cm ²	발광 효율 [lm/W] @100cd/m ²	휘도/전류 [cd/A] @100cd/m ²	전압 [V] @100cd/m ²
소자 9	3.7	32,300	20.6	34.0	5.2
소자 10	4.0	29,800	16.7	30.4	5.8
소자 16	4.1	35,530	16.0	27.8	5.5

(실시예 4-4) 소자 9의 구동 수명 테스트

하기 조건하에서, 실시예 2-1에서 제조된 소자 9 및 소자 1의 구동 수명을 테스트하였다.

온도: 실온

초기 휘도: 1,000cd/m²

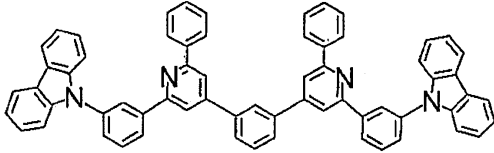
구동 방식: 직류 구동 (DC 구동)

정전류를 공급하여 각 소자가 연속적으로 발광하게 하고, 휘도가 20% (L/L0 = 0.8)로 감소하는데 필요한 시간을 측정하여 비교하였다. 소자 1의 구동 시간을 1.00으로 한 소자 9의 상대 시간은 1.82였다. 최종 생성물 2 (HB-1)가 유기 발광층 및 정공 방지층 모두에 이용된 소자 9는, 정공 방지층에 최종 생성물 2 (HB-1)만 이용한 소자 1보다 소자 수명이 길었다.

(실시예 5) 발광층에 본 발명의 전하 수송 재료를 이용하는 소자 (정공 방지층은 갖지 않음) 의 제조

(실시예 5-1) 소자 17 의 제조

소자 17 은 발광층 (5) 의 주성분 (호스트 재료) 으로서, 카바졸 유도체 (E-1) 대신에 이하에 나타내고 합성예 23 에서 합성된 최종 생성물 57 을 이용하고, 정공 방지층을 적층하지 않고 발광층 상에 전자 수송층을 직접 적층하였다는 점을 제외하고, 실시예 2-11 에서와 동일한 방식으로 제조되었다.



소자 17 의 발광 특성을 표 5 에 나타낸다.

표 5 에서, 최대 발광 휘도는 전류 밀도 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 에서의 값이고, 발광 효율, 휘도/전류, 및 전압은 휘도 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 에서의 값이다.

소자 17 의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 513nm 였고, 유기 이리듐 착물 (D-1) 로부터 확인되었다. 색도는 $\text{CIE } (x, y) = (0.30, 0.59)$ 였다.

(비교예 5-1) 비교 소자 4 의 제조

비교 소자 4 는 발광층에 최종 생성물 57 대신에 카바졸 유도체 (E-1) 를 이용하였다는 점을 제외하고 (실시예 5-1) 에서와 동일한 방식으로 제조되었다.

비교 소자 4 의 발광 특성을 표 5 에 나타낸다. 소자의 발광 스펙트럼의 최대 파장은 513nm 였고, 색도는 $\text{CIE } (x, y) = (0.30, 0.60)$ 였으며, 유기 이리듐 착물 (D-1) 로부터 확인되었다. 소자 17 의 초기 발광 특성은 비교 소자 4 보다 효율적이었다

[표 5]

	발광 개시 전압 [V] @ $1\text{cd}/\text{m}^2$	최대 발광 휘도 [cd/m^2] @ $0.25\text{A}/\text{cm}^2$	발광 효율 [lm/W] @ $100\text{cd}/\text{m}^2$	휘도/전류 [cd/A] @ $100\text{cd}/\text{m}^2$	전압 [V] @ $100\text{cd}/\text{m}^2$
소자 17	5.0	27,950	12.8	25.2	6.2
비교 소자 4	3.9	30,860	4.4	7.9	5.5

(실시예 6) 소자의 평가

(실시예 6-1) 구동 수명 테스트

하기 조건 하에서, 소자 17 의 구동 수명을 테스트하였다.

온도: 실온

초기 휘도: $1,000\text{cd}/\text{m}^2$

구동 방식: 직류 구동 (DC 구동)

소자 17의 구동 특성을 표 6에 나타낸다. L/L0는 150시간후의 휘도/초기 휘도의 비율이다.

소자 17의 수명은 비교 소자 4보다 길었다.

[표 6]

	초기 휘도 [cd/m ²]	구동 전류 밀도 [mA/cm ²]	L/L0 @150 시간
소자 17	1,000	5.9	0.91
비교 소자 4	1,000	7.4	9.84

상세한 실시형태를 참조하여 본 발명을 설명하였지만, 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않는 한 다양한 변경 및 수정이 가능함을 당업자들은 알 수 있다.

또한, 본 출원은 2003년 7월 31일에 출원된 일본 특허 출원(일본국 특허공개공보 제2003-204947호), 2003년 11월 4일에 출원된 일본 특허 출원(일본국 특허공개공보 제2003-374430호), 및 2004년 2월 20일에 출원된 일본 특허 출원(일본국 특허공개공보 제2004-45219호)을 기초로 하고, 그 내용 전체를 참조로서 포함한다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 전하 수송 재료를 이용하는 유기 전계 발광 소자는 높은 휘도와 높은 효율로 발광할 수 있어, 안정성이 개선된다.

또한, 본 발명의 전하 수송 재료는 우수한 내열성, 성막성, 전하 수송성, 및 발광 특성을 가져, 소자의 층 구조에 따라, 발광 재료, 호스트 재료, 전자 주입 재료, 전자 수송 재료, 및 정공 방지 재료로서 적용 가능할 수 있다.

따라서, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 플랫 패널 디스플레이(예를 들어, OA 컴퓨터 또는 벽걸이 TV 용), 차량용 표시 소자, 휴대 전화용 디스플레이, 평면 발광체로서의 특성을 이용하는 광원(예를 들어, 복사기용 광원 또는 액정 디스플레이 또는 계기용 백라이트 광원), 표시판 또는 방지등에 적용될 수 있어, 소자의 기술적 가치를 높인다.

본 발명의 화합물이 실질적으로 우수한 산화-환원 안정성을 갖기 때문에, 유기 전계 발광 소자는 물론 전자사진 감광체에 화합물을 이용하는 것이 유용하다.

또한, 본 발명의 화합물은 본 발명의 전하 수송 재료가 갖는 높은 수행성 이외에, 우수한 비정질성, 용해성, 내열성, 및 내구성을 갖는다. 따라서, 전하 수송용 재료는 물론, 발광용 재료, 태양 전지용 재료, 배터리용 재료(예를 들어, 전해액, 전극, 분리막 또는 안정제), 의료용 재료, 도료용 재료, 코팅용 재료, 유기 반도체용 재료, 화장품용 재료, 대전 방지용 재료, 및 열전 소자용 재료로 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

분자 내에 2-, 4-, 및 6-위치에서 치환된 2 개 이상의 피리딘 고리를 갖는 화합물을 포함하는 전하 수송 재료로서,

상기 피리딘 고리의 3- 및 5-위치가 치환될 수도 있다면, 상기 피리딘 고리는 서로 실질적으로 공역(共役)하지 않는, 전하 수송 재료.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

분자 내에 옵션으로 치환기를 갖는 2-피리딜기와 옵션으로 치환기를 갖는 4-피리딜기로 구성된 그룹에서 선택된 2 내지 8 개의 피리딜기를 갖는 화합물을 포함하고,

분자 내에 복수의 2-피리딜기가 함유된 경우, 2-피리딜기 각각의 치환기는 동일하거나 서로 상이할 수도 있고, 분자 내에 복수의 4-피리딜기가 함유된 경우, 2-피리딜기 각각의 치환기는 동일하거나 서로 상이할 수도 있으며, 모든 피리딜 고리의 2, 4, 6-위치는 연결기 (Q) 또는 임의의 치환기에 연결된다면, 모든 피리딜기는 연결기 (Q) 에 연결되고 연결기 (Q) 를 통해 서로 실질적으로 공역하지 않는, 전하 수송 재료.

청구항 3.

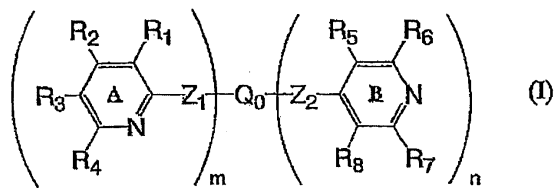
제 1 또는 2 항에 있어서,

상기 화합물의 분자량은 200 내지 4,000 인, 전하 수송 재료.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화합물은 하기 식 (I) 로 나타내고,



여기서, R_1 , R_3 , R_5 , 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 임의의 치환기를 나타내고, R_2 , R_4 , R_6 , 및 R_7 은 각각 독립적으로 임의의 치환기를 나타내며, Z_1 은 직접 결합 또는 고리 (A) 와 공역할 수 있는 전자를 갖는 2가의 연결기를 나타내고, Z_2 는 직접 결합 또는 고리 (B) 와 공역할 수 있는 전자를 갖는 2가의 연결기를 나타내며, 연결기 (Q_0) 는 분자 내에 함유된 고리 (A) 및 고리 (B) 로 구성된 그룹에서 선택된 임의의 2 개의 멤버가 서로 공역하는 것을 실질적으로 불가능하게 하는 $(m+n)$ -가의 연결기를 나타내고, m 은 0 내지 8 의 정수를 나타내며, n 은 0 내지 8 의 정수를 나타내고, m 과 n 의 합은 2 내지 8 의 정수이며, m 및/또는 n 이 2 이상인 경우 분자 내에 함유된 복수의 R_1 내지 R_8 은 서로 동일하거나 상이할 수도 있고 분자 내에 함유된 복수의 Z_1 및 Z_2 는 서로 동일하거나 상이할 수도 있는, 전하 수송 재료.

청구항 5.

제 4 항에 있어서,

상기 식 (I) 에서, m 은 0 또는 1 이고, n 은 1 이상의 정수인, 전하 수송 재료.

청구항 6.

제 4 항에 있어서,

상기 식 (I) 에서, m 은 0 인, 전하 수송 재료.

청구항 7.

제 4 항에 있어서,

상기 식 (I) 에서, n 은 0 인, 전하 수송 재료.

청구항 8.

제 4 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (I) 에서, Z_1 및 Z_2 는 각각 독립적으로 직접 결합 또는 치환기를 가질 수도 있는 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내는, 전하 수송 재료.

청구항 9.

제 4 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 Q_0 는 치환기를 가질 수도 있는 방향족 탄화수소기를 나타내는, 전하 수송 재료.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화합물은 분자 내에 디아릴아민 구조를 갖지 않는, 전하 수송 재료.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화합물은 분자 내에 하나 이상의 카바졸 고리를 갖는, 전하 수송 재료.

청구항 12.

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

전자 수송 재료인, 전하 수송 재료.

청구항 13.

애노드, 캐소드, 및 이들 전극 사이에 발광층이 제공된 기판을 포함하고, 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 전하 수송 재료를 함유하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 14.

제 13 항에 있어서,

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 전하 수송 재료를 함유하는 층은 유기 발광층인, 유기 전계 발광 소자.

청구항 15.

제 14 항에 있어서,

상기 유기 발광층은 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 전하 수송 재료를 호스트 재료로서 함유하고, 상기 호스트 재료는 유기금속 착물로 도핑된, 유기 전계 발광 소자.

청구항 16.

제 13 항에 있어서,

상기 유기 발광층은 발광 색소와 같은 유기 금속 착물을 함유하고,

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 전하 수송 재료를 함유하는 층은 상기 캐소드 측 상의 유기 발광층의 계면에 접촉하여 제공된 정공 방지층인, 유기 전계 발광 소자.

청구항 17.

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서,

상기 유기 금속 착물은 2-아릴피리딘계 배위자인, 유기 전계 발광 소자.

청구항 18.

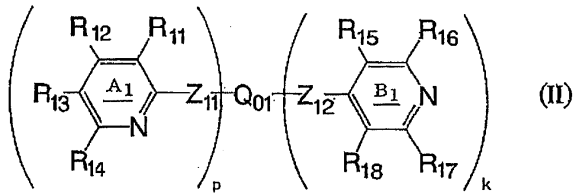
제 13 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 전하 수송 재료는 상기 유기 발광층 및 상기 캐소드 측 상의 유기 발광층의 계면에 접촉한 층 둘 다에 함유된, 유기 전계 발광 소자.

청구항 19.

최적화된 구조에서 평면 구조를 형성하지 않는 화합물로서,

하기 식 (II) 로 나타내고,



여기서, R₁₁, R₁₃, R₁₅, 및 R₁₈ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 임의의 치환기를 나타내고, R₁₂, R₁₄, R₁₆, 및 R₁₇ 은 각각 독립적으로 임의의 치환기를 나타내며, Z₁₁ 은 직접 결합 또는 고리 (A₁) 와 공역할 수 있는 전자를 갖는 2가의 연결기를 나타내고, Z₁₂ 는 직접 결합 또는 고리 (B₁) 와 공역할 수 있는 전자를 갖는 2가의 연결기를 나타내며, 연결기 (Q₀₁) 는 분자 내에 함유된 고리 (A₁) 및 고리 (B₁) 로 구성된 그룹에서 선택된 임의의 2 개의 멤버가 서로 공역하는 것을 실질적으로 불가능하게 하는 (p+k)-가의 연결기를 나타내고, p 는 0 내지 8 의 정수를 나타내며, k 는 0 내지 8 의 정수를 나타내고, p 와 k 의 합은 2 내지 8 의 정수이며, p 및/또는 k 가 2 이상인 경우, 분자 내에 함유된 복수의 R₁₁ 내지 R₁₈ 은 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 분자 내에 함유된 복수의 Z₁₁ 및 Z₁₂ 는 서로 동일하거나 상이할 수도 있는, 화합물.

청구항 20.

제 19 항에 있어서,

상기 R₁₂, R₁₄, R₁₆, 및 R₁₇ 은 각각 치환기를 가질 수도 있는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 헤테로 고리기를 나타내는, 화합물.

청구항 21.

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서,

상기 Z₁₁ 및 Z₁₂ 는 각각 독립적으로 직접 결합 또는 치환기를 가질 수도 있는 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내는, 화합물.

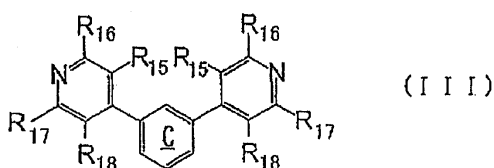
청구항 22.

최적화된 구조에서 평면 구조를 형성하고, 상기 식 (II) 로 나타내며, p=0 인, 화합물.

청구항 23.

제 22 항에 있어서,

상기 식 (II) 로 나타낸 화합물은 하기 식 (III) 로 나타낸 화합물이고,



여기서, 고리 (C) 는 치환기를 가질 수도 있고, R_{15} 내지 R_{18} 은 상기 식 (II) 에 대하여 규정된 바와 같이 동일하고, 상기 식 (III) 에서 2 개의 R_{15} 내지 R_{18} 은 동일하거나 서로 상이할 수도 있는, 화합물.

청구항 24.

제 22 항에 있어서,

상기 화합물은 상기 식 (II) 로 나타내고, Q_{01} 은 모두 1-, 3-, 및 5-위치에서 Z_{11} 또는 Z_{12} 에 연결되고, 하기 식 (V) 로 나타낸 벤젠 고리로부터 유도된 기이고,

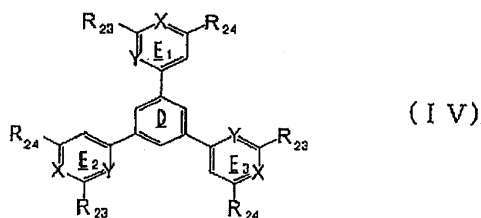


여기서, 고리 (d) 는 치환기를 가질 수도 있고, Z_{11} 및 Z_{12} 가 직접 결합된 경우 벤젠으로부터 유도된 기는 고리 (A1) 또는 고리 (B1) 에 직접 연결되는, 화합물.

청구항 25.

제 24 항에 있어서,

상기 식 (II) 로 나타낸 화합물은 하기 식 (IV) 로 나타낸 화합물이고,



여기서, X 및 Y 는 각각 $-CH=$ 또는 $-N=$ 을 나타내고, R_{23} 및 R_{24} 는 각각 독립적으로 임의의 기를 나타내며, 고리 E_1 내지 고리 E_3 는 R_{23} 및 R_{24} 이외의 치환기를 가질 수도 있고, 식 (IV) 에서 복수의 R_{23} 및 R_{24} 는 동일하거나 서로 상이할 수도 있으며, 고리 (D) 는 치환기를 가질 수도 있는, 화합물.

청구항 26.

제 22 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하는, 전자 수송 재료.

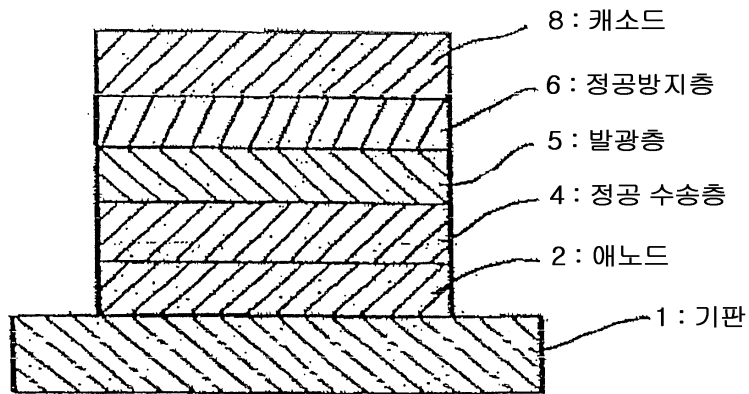
청구항 27.

제 26 항에 있어서,

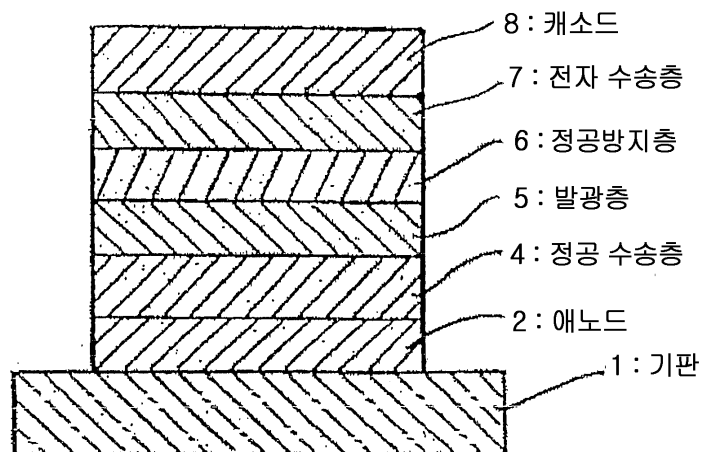
전자 수송 재료인, 전자 수송 재료.

도면

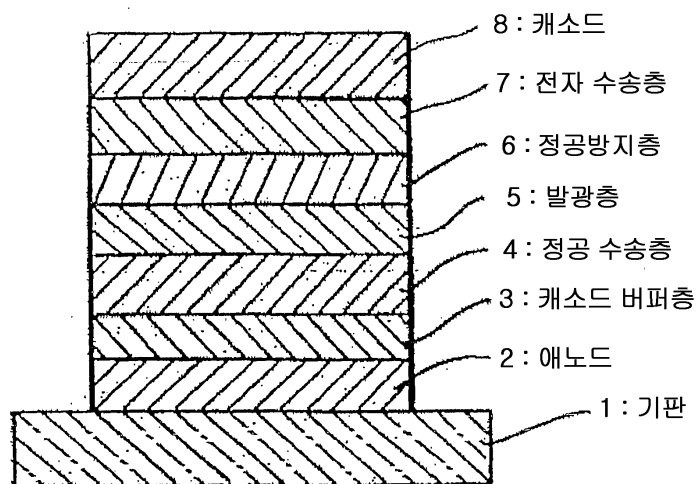
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	化合物，电荷传输材料和有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020060096980A	公开(公告)日	2006-09-13
申请号	KR1020067002102	申请日	2004-07-29
[标]申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三菱化学有限公司		
[标]发明人	YABE MASAYOSHI 야베마사요시 SATO HIDEKI 사토히데키 FUGONO MASAYO 후고노마사요 SHIOYA TAKESHI 시오야다케시 TAKEUCHI MASAKO 다케우치마사코		
发明人	야베마사요시 사토히데키 후고노마사요 시오야다케시 다케우치마사코		
IPC分类号	H05B33/22 H05B33/14 C09K11/06 C07D213/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0081 H01L51/0067 C07D213/06 H01L51/0052 H01L51/0071 H01L51/0035 H01L51/008 H01L51/006 H01L51/0058 H01L51/5016 H01L51/0085 H05B33/14 C09K2211/1029 H01L51/5096 H01L51/5012 H01L51/0094		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2003204947 2003-07-31 JP 2003374430 2003-11-04 JP 2004045219 2004-02-20 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种电荷输送材料，具有优异的热稳定性，成膜性，电荷输送性和发光性;并且有机电致发光器件具有高亮度，高亮度和长驱动寿命。包括在分子中的2,4,6位取代的含有两个或更多个吡啶环的化合物，其中吡啶环基本上不相互缀合（吡啶环可任选地在3,5-取代）提供了一种包含电荷输送材料的有机电致发光器件。 1 指数方面 电荷传输材料，电子传输材料，有机电致发光器件

