



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0096944
(43) 공개일자 2019년08월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 5/02 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07F 5/027 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7011911
- (22) 출원일자(국제) 2017년12월11일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2019년04월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2017/044361
- (87) 국제공개번호 WO 2018/110497
국제공개일자 2018년06월21일
- (30) 우선권주장
JP-P-2016-243946 2016년12월16일 일본(JP)

- (71) 출원인
가코우 호정 관세이 가쿠잉
 일본국 효고켄 니시노미야시 우에가하라이치반쵸
 1-155
제이엔씨 주식회사
 일본 도쿄도 치요다구 오테마치 2쵸메 2반 1고
- (72) 발명자
하타케야마 다쿠지
 일본 효고켄 산다시 가쿠엔 2쵸메 1반치 관세이
 가쿠잉 다이가쿠 리코가쿠부내
왕 구오팡
 일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5-1 제이엔씨
 석유 화학 주식회사 이치하라 겐큐쇼내
사사다 야스유키
 일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5-1 제이엔씨
 석유 화학 주식회사 이치하라 겐큐쇼내

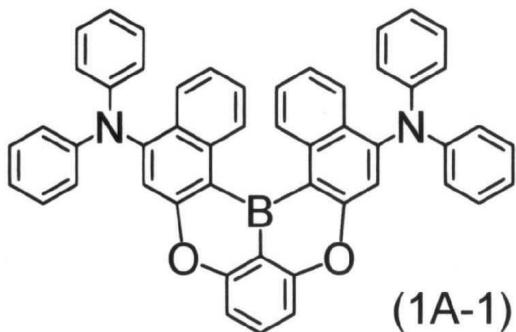
- (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **다환방향족 아미노 화합물**

(57) 요 약

예를 들면 하기 화학식과 같은 아미노 치환기를 가지는, 봉소 원자와 산소 원자 등으로 복수의 방향족환을 연결한 신규한 다환방향족 아미노 화합물을 제공함으로써, 유기 EL 소자용 재료의 선택지를 증가시킨다. 또한 신규한 다환 방향족 아미노 화합물을 유기 전계 발광 소자용 재료로서 사용함으로써, 우수한 유기 EL 소자를 제공한다.



(52) CPC특허분류

H01L 51/008 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

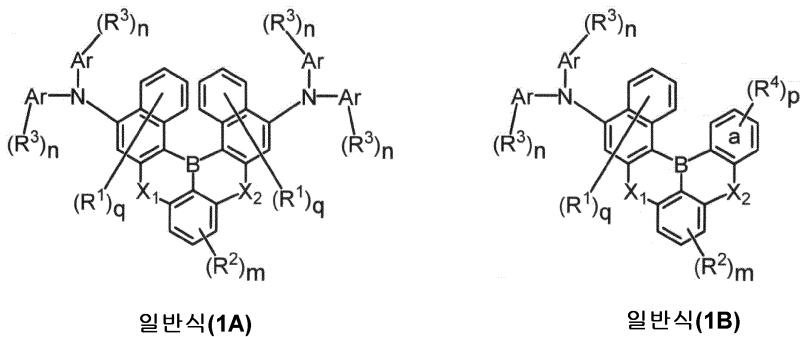
C09K 2211/188 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식(1A) 또는 일반식(1B)으로 표시되는 다환방향족 아미노 화합물:



(상기 일반식(1A) 또는 일반식(1B) 중에서,

Ar은 각각 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴이며,

$R^1 \sim R^4$ 는 각각 독립적으로, 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시, 트리알킬실릴, 아릴옥시 또는 시아노이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

R^4 가 복수인 경우, 인접하는 R^4 끼리는 결합하여 a환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시, 트리알킬실릴, 아릴옥시 또는 시아노로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

R^1 과 R^3 가 인접하는 경우에는, 이들은 $-O-$, $-S-$, $-C(-R)_2-$ 또는 단결합에 의해 결합하고 있어도 되고, 상기 $-C(-R)_2-$ 의 R은 수소 또는 탄소수 1~6의 알킬이며,

m은 0~3의 정수이며, n은 각각 독립적으로 0로부터 Ar로 최대 치환 가능한 수까지의 정수이며, p는 0~4의 정수이며, q는 각각 독립적으로 0~5의 정수이며,

X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 0 또는 N-R이며, 상기 N-R의 R은 탄소수 6~12의 아릴, 탄소수 2~15의 헤테로아릴 또는 탄소수 1~6의 알킬이며, 또한 X^2 가 상기 N-R인 경우의 R은 $-O-$, $-S-$, $-C(-R)_2-$ 또는 단결합에 의해 상기 a환과 결합하고 있어도 되고, 상기 $-C(-R)_2-$ 의 R은 수소 또는 탄소수 1~6의 알킬이며, 그리고,

일반식(1A) 또는 일반식(1B)으로 표시되는 화합물에서의 적어도 1개의 수소는 할로겐 또는 중수소로 치환되어 있어도 됨).

청구항 2

제1항에 있어서,

Ar은 각각 독립적으로 아릴이며,

$R^2 \sim R^4$ 는 각각 독립적으로, 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 알킬, 알콕시, 트리알킬실릴 또는 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

R^4 가 복수인 경우, 인접하는 R^4 끼리는 결합하여 a환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고,

형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 알콕시, 트리알킬실릴 또는 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

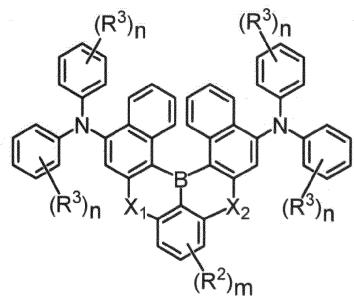
m 은 0~3의 정수이며, n 은 각각 독립적으로 0로부터 Ar로 최대 치환 가능한 수까지의 정수이며, p 는 0~4의 정수이며, q 는 0이며,

X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 0 또는 N-R이며, 상기 N-R의 R은 탄소수 6~12의 아릴, 탄소수 2~15의 헤테로아릴 또는 탄소수 1~6의 알킬인, 다환방향족 아미노 화합물.

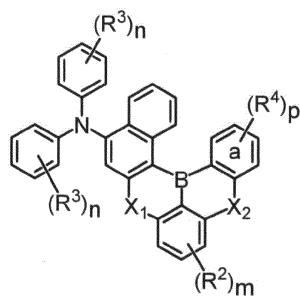
청구항 3

제1항에 있어서,

하기 일반식(1A') 또는 일반식(1B')으로 표시되는, 다환방향족 아미노 화합물:



일반식(1A')



일반식(1B')

(상기 일반식(1A') 또는 일반식(1B') 중에서,

$R^2 \sim R^4$ 는 각각 독립적으로, 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 알킬, 알콕시, 트리알킬실릴 또는 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

R^4 가 복수인 경우, 인접하는 R^4 끼리는 결합하여 a환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 알콕시, 트리알킬실릴 또는 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

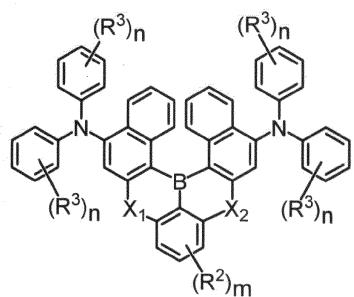
m 은 0~3의 정수이며, n 은 각각 독립적으로 0~5의 정수이며, p 는 0~4의 정수이며,

X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 0 또는 N-R이며, 상기 N-R의 R은 탄소수 6~12의 아릴, 탄소수 2~15의 헤테로아릴 또는 탄소수 1~6의 알킬임).

청구항 4

제1항에 있어서,

하기 일반식(1A')으로 표시되는, 다환방향족 아미노 화합물:



일반식(1A')

(상기 일반식(1A') 중에서,

R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 6~30의 아릴, 탄소수 2~30의 헤테로아릴, 탄소수 6~30의 디아릴아미노, 탄소수 1~24의 알킬, 탄소수 1~24의 알콕시, 탄소수 1~4의 알킬을 가지는 트리알킬실릴 또는 탄소수 6~30의 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 탄소수 6~16의 아릴, 탄소수 2~25의 헤테로아릴 또는 탄소수 1~18의 알킬로 치환되어 있어도 되고,

m 은 0~3의 정수이며, n 은 각각 독립적으로 0~5의 정수이며,

X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 0 또는 N-R이며, 상기 N-R의 R은 탄소수 6~10의 아릴, 탄소수 2~10의 헤테로아릴 또는 탄소수 1~4의 알킬임).

청구항 5

제4항에 있어서,

R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 6~30의 아릴, 탄소수 2~30의 헤테로아릴, 탄소수 1~24의 알킬 또는 탄소수 1~4의 알킬을 가지는 트리알킬실릴이며,

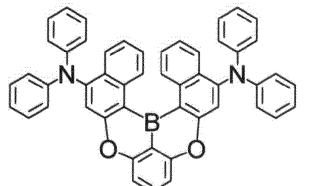
m 은 0 또는 1이며, n 은 각각 독립적으로 0 또는 1이며,

X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 0 또는 N-R이며, 상기 N-R의 R은 탄소수 6~10의 아릴, 탄소수 2~10의 헤테로아릴 또는 탄소수 1~4의 알킬인, 다환방향족 아미노 화합물.

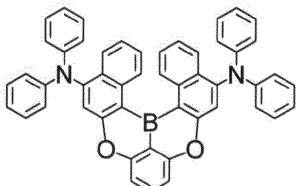
청구항 6

제1항에 있어서,

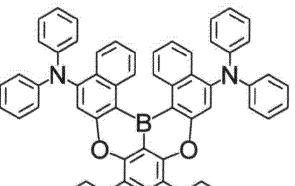
하기 식(1A-1), 식(1A-153), 식(1A-173) 또는 식(1B-92)으로 표시되는, 다환방향족 아미노 화합물:



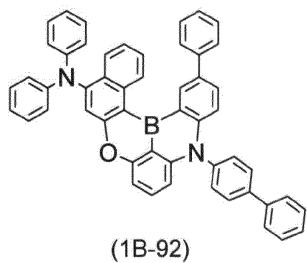
(1A-1)



(1A-153)



(1A-173)



(1B-92)

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 다환방향족 아미노 화합물을 함유하는, 유기 디바이스용 재료.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 유기 디바이스용 재료가, 유기 전계 발광 소자용 재료, 유기 전계 효과 트랜지스터용 재료 또는 유기 박막 태양 전지용 재료인, 유기 디바이스용 재료.

청구항 9

제8항에 있어서,

발광층용 재료인, 유기 전계 발광 소자용 재료.

청구항 10

제8항에 있어서,

전자 주입층용 재료 또는 전자 수송층용 재료인, 유기 전계 발광 소자용 재료.

청구항 11

제8항에 있어서,

정공 주입층용 재료 또는 정공 수송층용 재료인, 유기 전계 발광 소자용 재료.

청구항 12

양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극과, 상기 한 쌍의 전극 사이에 배치되고, 제9항에 기재된 발광층용 재료를 함유하는 발광층을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 13

양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극과, 상기 한 쌍의 전극 사이에 배치된 발광층과, 상기 음극 및 상기 발광층의 사이에 배치되고, 제10항에 기재된 전자 주입층용 재료 및/또는 전자 수송층용 재료를 함유하는 전자 주입층 및/또는 전자 수송층을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 14

양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극과, 상기 한 쌍의 전극 사이에 배치된 발광층과, 상기 양극 및 상기 발광층의 사이에 배치되고, 제11항에 기재된 정공 주입층용 재료 및/또는 정공 수송층용 재료를 함유하는 정공 주입층 및/또는 정공 수송층을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 음극과 상기 발광층 사이에 배치되는 전자 수송층 및/또는 전자 주입층을 가지고, 상기 전자 수송층 및 전자 주입층 중 적어도 1개는, 퀴놀리놀계 금속 핵체, 피리딘 유도체, 페난트롤린 유도체, 보란 유도체 및 벤즈이미다졸 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 함유하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 전자 수송층 및/또는 전자 주입층이, 알칼리 금속, 알칼리토류 금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리토류 금속의 산화물, 알칼리토류 금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기 핵체, 알칼리토류 금속의 유기 핵체 및 희토류 금속의 유기 핵체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 더 함유하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 17

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 구비한 표시 장치.

청구항 18

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 구비한 조명 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 다환방향족 아미노 화합물과, 이것을 사용한 유기 전계 발광 소자, 유기 전계 효과 트랜지스터 및 유기 박막 태양 전지, 및 표시 장치 및 조명 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래, 전계 발광하는 발광 소자를 사용한 표시 장치는, 소전력화나 박형화가 가능하므로, 다양하게 연구되고, 또한 유기 재료로 이루어지는 유기 전계 발광 소자는, 경량화나 대형화가 용이하므로 활발하게 검토되어 왔다. 특히, 광의 3원색의 하나인 청색 등의 발광 특성을 가지는 유기 재료의 개발, 및 정공, 전자 등의 전하 수송능(반도체나 초전도체가 될 가능성)을 구비한 유기 재료의 개발에 대해서는, 고분자 화합물, 저분자 화합물을 막론하고 지금까지 활발하게 연구되어 왔다.

[0003] 유기 EL 소자는, 양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극과, 상기 한 쌍의 전극 사이에 배치되고, 유기 화합물을 포함하는 한 층 또는 복수의 층으로 이루어지는 구조를 가진다. 유기 화합물을 포함하는 층에는, 발광층이나, 정공, 전자 등의 전하를 수송 또는 주입하는 전하 수송/주입층 등이 있지만, 이들 층에 적합한 각종 유기 재료가 개발되어 있다.

[0004] 발광층용 재료로서는, 예를 들면, 벤조플루오렌계 화합물 등이 개발되어 있다(국제공개 제2004/061047호 공보). 또한, 정공 수송 재료로서는, 예를 들면, 트리페닐아민계 화합물 등이 개발되어 있다(일본공개특허 제2001-172232호 공보). 또한, 전자 수송 재료로서는, 예를 들면, 안트라센계 화합물 등이 개발되어 있다(일본공개특허 제2005-170911호 공보).

[0005] 또한, 최근에는 유기 EL 소자나 유기 박막 태양 전지에 사용하는 재료로서 트리페닐아민 유도체를 개량한 재료도 보고되고 있다(국제공개 제2012/118164호 공보). 이 재료는 이미 실용화되어 있는 N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(TPD)을 참고로 하여, 트리페닐아민을 구성하는 방향환끼리를 연결하는 것으로 그 평면성을 높인 것을 특징으로 하는 재료이다. 이 문헌에서는, 예를 들면, NO 연결계 화합물(63페이지의 화합물 1)의 전하 수송 특성이 평가되어 있지만, NO 연결계 화합물 이외의 재료의 제조 방법에 대해서는 기재되어 있지 않고, 또한, 연결하는 원소가 상이하면 화합물 전체의 전자 상태가 상이하므로, NO 연결계 화합물 이외의 재료로부터 얻어지는 특성도 아직 알려져 있지 않다. 이와 같은 화합물의 예는 그 외에도 발견된다(국제공개 제2011/107186호 공보, 국제공개 제2015/102118호 공보). 예를 들면, 3중항 여기자의 에너지(T_1)가 큰 공역 구조를 가지는 화합물은, 보다 짧은 파장의 인광을 발할 수 있으므로, 청색의 발광층용 재료로서 유익하다. 또한, 발광층을 협지하는 전자 수송 재료나 정공 수송 재료로서도 T_1 이 큰 신규 공역 구조를 가지는 화합물이 요구되고 있다.

[0006] 유기 EL 소자의 호스트 재료는, 일반적으로, 벤젠이나 카르바졸 등의 기존의 방향환을 단결합이나 인 원자나 규소 원자로 복수 연결한 분자이다. 이것은, 비교적 공역계가 작은 방향환을 다수 연결함으로써, 호스트 재료에 필요로 하는 큰 HOMO-LUMO 갭(박막에서의 밴드갭 E_g)이 담보되기 때문이다. 또한, 인광 재료나 열활성형 지연형광 재료를 사용한 유기 EL 소자의 호스트 재료에는, 높은 3중항 여기 에너지(E_T)도 필요하지만, 분자에 도너 혹은 억셉터성의 방향환이나 치환기를 연결함으로써, 3중항 여기 상태(T_1)의 SOMO1 및 SOMO2를 국재화시켜, 양 궤도 사이의 교환 상호 작용을 크게 함으로써, 3중항 여기 에너지(E_T)를 향상시키는 것이 가능하게 된다. 그러나, 공역계가 작은 방향환은 레독스(Redox) 안정성이 충분하지 않으며, 기존의 방향환을 연결한 분자를 호스트 재료로서 사용한 소자는 수명이 충분하지 않다. 한편, 확장 π공역계를 가지는 다환방향족 화합물은, 일반적으로, 레독스 안정성은 양호하지만, HOMO-LUMO갭(박막에서의 밴드갭 E_g)나 3중항 여기 에너지(E_T)가 낮기 때문에, 호스트 재료에 부적합한 것으로 여겨져 왔다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 국제공개 제2004/061047호 공보

(특허문헌 0002) 일본공개특허 제2001-172232호 공보

(특허문헌 0003) 일본공개특허 제2005-170911호 공보

(특허문헌 0004) 국제공개 제2012/118164호 공보

(특허문헌 0005) 국제공개 제2011/107186호 공보

(특허문헌 0006) 국제공개 제2015/102118호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008]

전술한 바와 같이, 유기 EL 소자에 사용되는 재료로서는 다양한 종류가 개발되어 있지만, 유기 EL 소자용 재료의 선택 사항을 증가시키기 위하여, 종래의 것과는 상이한 화합물으로 이루어지는 재료의 개발이 요구되고 있다. 특히, 특허문헌 1~4에 보고된 NO 연결계 화합물 이외의 재료로부터 얻어지는 유기 EL 특성이나 그 제조 방법은 아직 알려져 있지 않다.

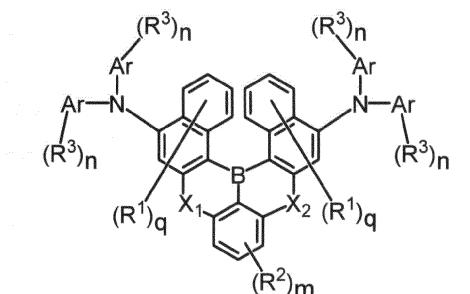
과제의 해결 수단

[0009]

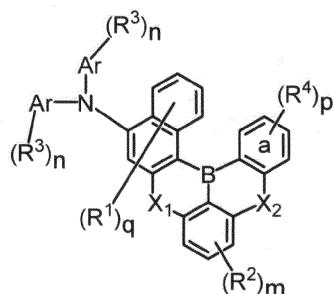
본 발명자들은, 상기 문제점을 해결하기 위해 예의(銳意) 검토한 결과, 아미노 치환기를 가지고, 봉소 원자와 산소 원자 등에서 복수의 방향족화를 연결한 신규한 다환방향족 아미노 화합물을 발견하고, 그 제조에 성공했다. 또한, 이 다환방향족 아미노 화합물을 함유하는 층을 한 쌍의 전극 사이에 배치하여 유기 EL 소자를 구성함으로써, 우수한 유기 EL 소자를 얻을 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시켰다. 즉, 본 발명은, 하기와 같은 다환방향족 아미노 화합물, 또한 하기와 같은 다환방향족 아미노 화합물을 포함하는 유기 EL 소자용 재료를 제공한다.

[0010]

항 1. 하기 일반식(1A) 또는 일반식(1B)으로 표시되는 다환방향족 아미노 화합물.



일반식(1A)



일반식(1B)

[0011]

[0012] (상기 식(1A) 또는 식(1B) 중,

[0013] Ar은, 각각 독립적으로, 아릴 또는 헤테로아릴이며,

[0014] R¹~R⁴는, 각각 독립적으로, 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노,

아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시, 트리알킬실릴, 아릴옥시 또는 시아노이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

[0015]

R⁴가 복수인 경우, 인접하는 R⁴끼리는 결합하여 a환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시, 트리알킬실릴, 아릴옥시 또는 시아노로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

[0016]

R¹과 R³가 인접하는 경우에는, 이들은 -O-, -S-, -C(-R)₂- 또는 단결합에 의해 결합하고 있어도 되고, 상기 -C(-R)₂-의 R은 수소 또는 탄소수 1~6의 알킬이며,

[0017]

m은 0~3의 정수이며, n은 각각 독립적으로 0로부터 Ar로 최대 치환 가능한 수까지의 정수이며, p는 0~4의 정수이며, q는 각각 독립적으로 0~5의 정수이며,

[0018] X^1 및 X^2 는, 각각 독립적으로, 0 또는 N-R이며, 상기 N-R의 R은 탄소수 6~12의 아릴, 탄소수 2~15의 헤테로아릴 또는 탄소수 1~6의 알킬이며, 또한 X^2 가 상기 N-R인 경우의 R은 -O-, -S-, -C(-R)₂- 또는 단결합에 의해 상기 a환과 결합하고 있어도 되고, 상기 -C(-R)₂-의 R은 수소 또는 탄소수 1~6의 알킬이며, 그리고,

[0019] 식(1A) 또는 식(1B)으로 표시되는 화합물에서의 적어도 1개의 수소는 할로겐 또는 중수소로 치환되어 있어도 된다.)

[0020] 항 2. Ar은, 각각 독립적으로, 아릴이며,

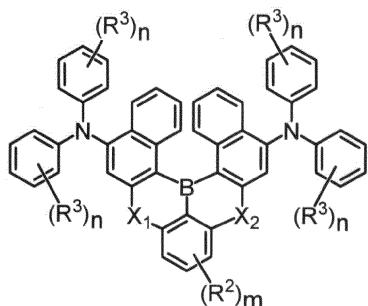
[0021] $R^2 \sim R^4$ 는, 각각 독립적으로, 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 알킬, 알콕시, 트리알킬실릴 또는 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

[0022] R^4 가 복수인 경우, 인접하는 R^4 끼리는 결합하여 a환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 알콕시, 트리알킬실릴 또는 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

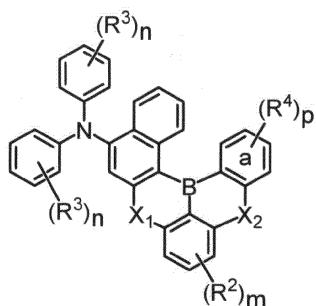
[0023] m은 0~3의 정수이며, n은 각각 독립적으로 0로부터 Ar로 최대 치환 가능한 수까지의 정수이며, p는 0~4의 정수이며, q는 0이며,

[0024] X^1 및 X^2 는, 각각 독립적으로, 0 또는 N-R이며, 상기 N-R의 R은 탄소수 6~12의 아릴, 탄소수 2~15의 헤테로아릴 또는 탄소수 1~6의 알킬인, 항 1에 기재된 다환방향족 아미노 화합물.

[0025] 항 3. 하기 일반식(1A') 또는 일반식(1B')으로 표시되는, 항 1에 기재된 다환방향족 아미노 화합물.



일반식(1A')



일반식(1B')

[0026]

(상기 식 (1A') 또는 식(1B') 중,

[0028] $R^2 \sim R^4$ 는, 각각 독립적으로, 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 알킬, 알콕시, 트리알킬실릴 또는 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

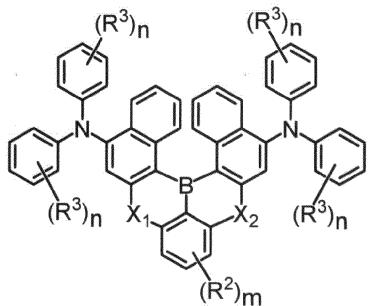
[0029] R^4 가 복수인 경우, 인접하는 R^4 끼리는 결합하여 a환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 알콕시, 트리알킬실릴 또는 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

[0030] m은 0~3의 정수이며, n은 각각 독립적으로 0~5의 정수이며, p는 0~4의 정수이며,

[0031] X^1 및 X^2 는, 각각 독립적으로, 0 또는 N-R이며, 상기 N-R의 R은 탄소수 6~12의 아릴, 탄소수 2~15의 헤테로아릴 또는 탄소수 1~6의 알킬이다.)

[0032]

항 4. 하기 일반식(1A')으로 표시되는, 항 1에 기재된 다환방향족 아미노 화합물.



일반식(1A')

[0033]

[0034]

(상기 식(1A') 중,

[0035]

R^2 및 R^3 는, 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 6~30의 아릴, 탄소수 2~30의 헤테로아릴, 탄소수 6~30의 디아릴 아미노, 탄소수 1~24의 알킬, 탄소수 1~24의 알콕시, 탄소수 1~4의 알킬을 가지는 트리알킬실릴 또는 탄소수 6~30의 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 탄소수 6~16의 아릴, 탄소수 2~25의 헤�테로아릴 또는 탄소수 1~18의 알킬로 치환되어 있어도 되고,

[0036]

m 은 0~3의 정수이며, n 은 각각 독립적으로 0~5의 정수이며,

[0037]

X^1 및 X^2 는, 각각 독립적으로, 0 또는 $N-R$ 이며, 상기 $N-R$ 의 R 은 탄소수 6~10의 아릴, 탄소수 2~10의 헤테로아릴 또는 탄소수 1~4의 알킬이다.)

[0038]

항 5.

[0039]

R^2 및 R^3 는, 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 6~30의 아릴, 탄소수 2~30의 헤�테로아릴, 탄소수 1~24의 알킬 또는 탄소수 1~4의 알킬을 가지는 트리알킬실릴이며,

[0040]

m 은 0 또는 1이며, n 은 각각 독립적으로 0 또는 1이며,

[0041]

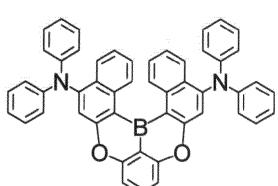
X^1 및 X^2 는, 각각 독립적으로, 0 또는 $N-R$ 이며, 상기 $N-R$ 의 R 은 탄소수 6~10의 아릴, 탄소수 2~10의 헤테로아릴 또는 탄소수 1~4의 알킬인, 항 4에 기재된 다환방향족 아미노 화합물.

[0042]

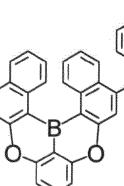
항 6.

[0043]

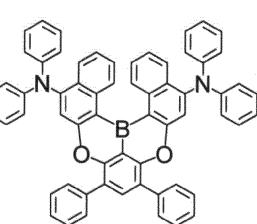
하기 식(1A-1), 식(1A-153), 식(1A-173) 또는 식(1B-92)으로 표시되는, 항 1에 된 다환방향족 아미노 화합물.



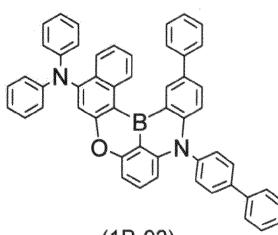
(1A-1)



(1A-153)



(1A-173)



(1B-92)

[0044]

- [0045] 항 7. 항 1~6 중 어느 한 항에 기재된 다환방향족 아미노 화합물을 함유하는, 유기 디바이스용 재료.
- [0046] 항 8. 상기 유기 디바이스용 재료가, 유기 전계 발광 소자용 재료, 유기 전계 효과 트랜지스터용 재료 또는 유기 박막 태양 전지용 재료인, 항 7에 기재된 유기 디바이스용 재료.
- [0047] 항 9. 발광층용 재료인, 항 8에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.
- [0048] 항 10. 전자 주입층용 재료 또는 전자 수송층용 재료인, 항 8에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.
- [0049] 항 11. 정공 주입층용 재료 또는 정공 수송층용 재료인, 항 8에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.
- [0050] 항 12. 양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극과, 상기 한 쌍의 전극 사이에 배치되고, 항 9에 기재된 발광층용 재료를 함유하는 발광층을 가지는, 유기 전계 발광 소자.
- [0051] 항 13. 양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극과, 상기 한 쌍의 전극 사이에 배치된 발광층과, 상기 음극 및 상기 발광층 사이에 배치되고, 항 10에 기재된 전자 주입층용 재료 및/또는 전자 수송층용 재료를 함유하는 전자 주입층 및/또는 전자 수송층을 가지는, 유기 전계 발광 소자.
- [0052] 항 14. 양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극과, 상기 한 쌍의 전극 사이에 배치된 발광층과, 상기 양극 및 상기 발광층의 사이에 배치되고, 항 11에 기재된 정공 주입층용 재료 및/또는 정공 수송층용 재료를 함유하는 정공 주입층 및/또는 정공 수송층을 가지는, 유기 전계 발광 소자.
- [0053] 항 15. 상기 음극과 상기 발광층 사이에 배치되는 전자 수송층 및/또는 전자 주입층을 가지고, 상기 전자 수송층 및 전자 주입층 중 적어도 1개는, 퀴놀리놀계금속 착체, 피리딘 유도체, 페난트롤린 유도체, 보란 유도체 및 벤즈이미다졸 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 함유하는, 항 12~14 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자.
- [0054] 항 16. 상기 전자 수송층 및/또는 전자 주입층이, 알칼리 금속, 알칼리토류 금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리토류 금속의 산화물, 알칼리토류 금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기 착체, 알칼리토류 금속의 유기 착체 및 희토류 금속의 유기 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 더 함유하는, 항 15에 기재된 유기 전계 발광 소자.
- [0055] 항 17. 항 12~16 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 구비한 표시 장치.
- [0056] 항 18. 항 12~16 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 구비한 조명 장치.

발명의 효과

- [0057] 본 발명의 바람직한 태양(態樣)에 의하면, 예를 들면, 유기 EL 소자용 재료로서 사용할 수 있는, 신규한 다환방향족 아미노 화합물을 제공할 수 있고, 이 다환방향족 아미노 화합물을 사용함으로써 우수한 유기 EL 소자를 제공할 수 있다.
- [0058] 구체적으로는, 본 발명자들은, 아미노 치환기를 가지고, 방향환을 봉소, 산소, 질소와 같은 혜데로 원소로 연결한 다환방향족 아미노 화합물이, 큰 HOMO-LUMO갭(박막에서의 밴드갭 Eg)과 높은 3중항 여기 에너지(E_T)를 가지는 것을 발견하였다. 이는, 혜데로 원소를 포함하는 6원환은 방향족성이 낮기 때문, 공역계의 확장에 따른 HOMO-LUMO 갭의 감소가 억제되는 것, 혜데로 원소의 전자적인 섭동(攝動)에 의해 3중항 여기 상태(T1)의 SOMO1 및 SOMO2가 국재화하는 것이 원인이 되고 있는 것으로 여겨진다. 또한, 본 발명에 따른 혜데로 원소를 함유하는 다환방향족 아미노 화합물은, 3중항 여기 상태(T1)에서의 SOMO1 및 SOMO2의 국재화에 의해, 양쪽 켜도 사이의 교환 상호 작용이 작아지므로, 3중항 여기 상태(T1)와 1중항 여기 상태(S1)의 에너지 차이가 작고, 열활성형 저연 형광을 나타내므로, 유기 EL 소자의 형광 재료로서도 유용하다. 또한, 높은 3중항 여기 에너지(E_T)를 가지는 재료는, 인광 유기 EL 소자나 열활성형 저연 형광을 이용한 유기 EL 소자의 전자 수송층이나 정공 수송층으로서도 유용하다. 또한, 이를 다환방향족 아미노 화합물은, 치환기의 도입에 의해, HOMO와 LUMO의 에너지를 임의로 움직이게 할 수 있기 때문에, 이온화 포텐셜이나 전자친화력을 주변 재료에 따라 최적화하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

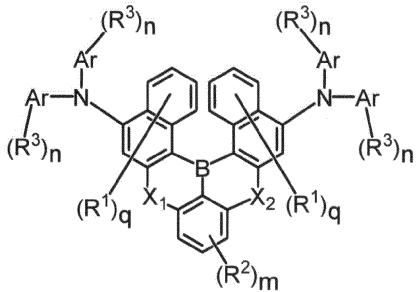
- [0059] 본 실시형태에 따른 유기 EL 소자를 나타내는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

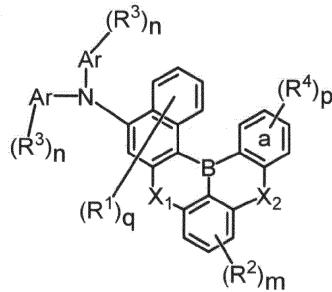
[0060] 1. 다환방향족 아미노 화합물

[0061] 본 발명은, 하기 일반식(1A) 또는 일반식(1B)으로 표시되는 다환방향족 아미노 화합물이다. 또한, 본 발명은, 바람직하게는, 하기 일반식(1A') 또는 일반식(1B')으로 표시되는 다환방향족 아미노 화합물이다.

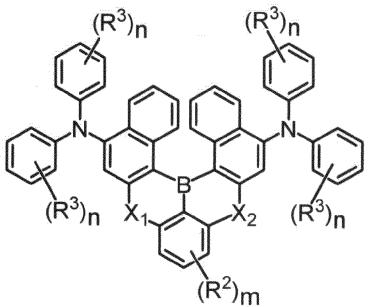
[0062] 일반식(1A) 또는 일반식(1B)에서의, Ar을 페닐기로 한정하고, $R^1 \sim R^4$ 의 치환기나 그 수의 m, n, p 및 q를 적절하게 한정한 것이 일반식(1A') 또는 일반식(1B')이다.



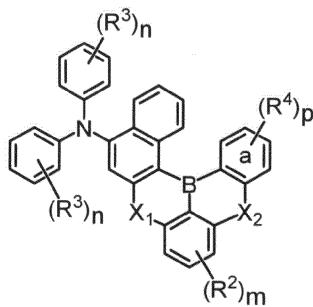
일반식(1A)



일반식(1B)



일반식(1A')



일반식(1B')

[0063]

[0064] Ar은, 각각 독립적으로, 아릴 또는 헤테로아릴이다.

[0065] 아릴로서는, 예를 들면, 탄소수 6~30의 아릴이 있고, 탄소수 6~16의 아릴이 바람직하고, 탄소수 6~12의 아릴이 더욱 바람직하고, 탄소수 6~10의 아릴이 특히 바람직하다.

[0066] 구체적인 아릴로서는, 단환계인 페닐, 2환계인 비페닐릴, 축합 2환계인 나프틸, 3환계인 터페닐릴(m -터페닐릴, o-터페닐릴, p-터페닐릴), 축합 3환계인, 아세나프틸레닐, 플루오레닐, 페닐레닐, 페난트레닐, 축합 4환계인 트리페닐레닐, 피레닐, 나프타세닐, 축합 5환계인 페릴레닐, 펜타세닐 등을 예로 들 수 있다.

[0067] 헤테로아릴로서는, 예를 들면, 탄소수 2~30의 헤테로아릴이 있고, 탄소수 2~25의 헤테로아릴이 바람직하고, 탄소수 2~20의 헤�테로아릴이 보다 바람직하고, 탄소수 2~15의 헤테로아릴이 더욱 바람직하고, 탄소수 2~10의 헤테로아릴이 특히 바람직하다. 또한, 헤테로아릴로서는, 예를 들면, 환 구성 원자로서 탄소 이외에 산소, 유황 및 질소로부터 선택되는 헤테로원자를 1~5 개 함유하는 복소환 등이 있다.

[0068] 구체적인 헤테로아릴로서는, 예를 들면, 피롤릴, 옥사졸릴, 디아졸릴, 이소티아졸릴, 이미다졸릴, 옥사디아졸릴, 티아디아졸릴, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 피라졸릴, 피리딜, 피리미디닐, 피리다지닐, 피라디닐, 트리아지닐, 인돌릴, 이소인돌릴, 1H-인다졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈옥사졸릴, 벤조티아졸릴, 1H-벤조트리아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신돌릴, 퀴나졸릴, 퀴녹살리닐, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 퓨리닐, 프테리디닐, 카르바졸릴, 아크리디닐, 페녹사티인닐, 페녹사지닐, 페노티아지닐, 페나지닐, 인돌리지닐, 퓨릴, 벤조퓨라닐, 이소벤조퓨라닐, 디벤조퓨라닐, 티에닐, 벤조[b]티에닐, 디벤조티에닐, 퓨라닐, 옥사디아졸릴, 티안트레닐, 나프토벤조퓨라닐, 나프토벤조티에닐 등이 있다.

[0069] $R^1 \sim R^4$ 는, 각각 독립적으로, 수소, 아릴, 헤�테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시, 트리알킬실릴, 아릴옥시 또는 시아노이며, 이들에 있어서의 적어도 1개의

수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노 또는 알킬로 치환되어 있어도 된다.

[0071] $R^1 \sim R^4$ 로서의 아릴 및 헤테로아릴은, 상기 Ar의 설명을 인용할 수 있다.

[0072] $R^1 \sim R^4$ 로서의 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노 및 아릴헤테로아릴아미노는, 각각 아미노기에 2개의 아릴기, 2개의 헤테로아릴기, 1개의 아릴기와 1개의 헤테로아릴기가 치환한 기이며, 여기서의 아릴 및 헤테로아릴도 상기 Ar의 설명을 인용할 수 있다.

[0073] $R^1 \sim R^4$ 로서의 알킬로서는, 직쇄 및 분지쇄 중 어느 것이라도 되고, 예를 들면, 탄소수 1~24의 직쇄 알킬 또는 탄소수 3~24의 분지쇄 알킬이 있다. 탄소수 1~18의 알킬(탄소수 3~18의 분지쇄 알킬)이 바람직하고, 탄소수 1~12의 알킬(탄소수 3~12의 분지쇄 알킬)이 보다 바람직하고, 탄소수 1~6의 알킬(탄소수 3~6의 분지쇄 알킬)이 더욱 바람직하고, 탄소수 1~4의 알킬(탄소수 3~4의 분지쇄 알킬)이 특히 바람직하다.

[0074] 구체적인 알킬로서는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, n-헥실, 1-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 2,6-디메틸-4-헵틸, 3,5,5-트리메틸헥실, n-데실, n-운데실, 1-메틸데실, n-도데실, n-트리데실, 1-헥실헵틸, n-테트라데실, n-펜타데실, n-헥사데실, n-헵타데실, n-옥타데실, n-에이코실 등을 예로 들 수 있다.

[0075] $R^1 \sim R^4$ 로서의 알콕시로서는, 예를 들면, 탄소수 1~24의 직쇄 또는 탄소수 3~24의 분지쇄의 알콕시가 있다. 탄소수 1~18의 알콕시(탄소수 3~18의 분지쇄의 알콕시)가 바람직하고, 탄소수 1~12의 알콕시(탄소수 3~12의 분지쇄의 알콕시)가 보다 바람직하고, 탄소수 1~6의 알콕시(탄소수 3~6의 분지쇄의 알콕시)가 더욱 바람직하고, 탄소수 1~4의 알콕시(탄소수 3~4의 분지쇄의 알콕시)가 특히 바람직하다.

[0076] 구체적인 알콕시로서는, 메톡시, 에톡시, 프로포시, 이소프로포시, 부톡시, 이소부톡시, sec-부톡시, tert-부톡시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시 등을 예로 들 수 있다.

[0077] $R^1 \sim R^4$ 로서의 트리알킬실릴는, 실릴기에서의 3개의 수소가 각각 독립적으로 알킬로 치환된 것을 예로 들 수 있고, 알킬로서는 $R^1 \sim R^4$ 로서의 알킬의 란에서 설명한 것을 예로 들 수 있다. 치환하기에 바람직한 알킬은, 탄소수 1~4의 알킬이며, 구체적으로는 메틸, 에틸, 프로필, i-프로필, 부틸, sec-부틸, tert-부틸, 시클로부틸 등을 예로 들 수 있다.

[0078] 구체적인 트리알킬실릴로서는, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리프로필실릴, 트리i-프로필실릴, 트리부틸실릴, 트리sec-부틸실릴, 트리tert-부틸실릴, 에틸디메틸실릴, 프로필디메틸실릴, i-프로필디메틸실릴, 부틸디메틸실릴, sec-부틸디메틸실릴, tert-부틸디메틸실릴, 메틸디에틸실릴, 프로필디에틸실릴, i-프로필디에틸실릴, 부틸디에틸실릴, sec-부틸디에틸실릴, tert-부틸디에틸실릴, 메틸디프로필실릴, 에틸디프로필실릴, 부틸디프로필실릴, sec-부틸디프로필실릴, tert-부틸디프로필실릴, 메틸디i-프로필실릴, 에틸디i-프로필실릴, 부틸디i-프로필실릴, sec-부틸디i-프로필실릴, tert-부틸디i-프로필실릴 등을 예로 들 수 있다.

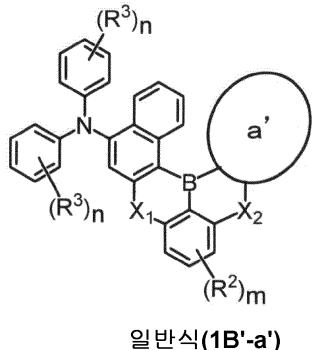
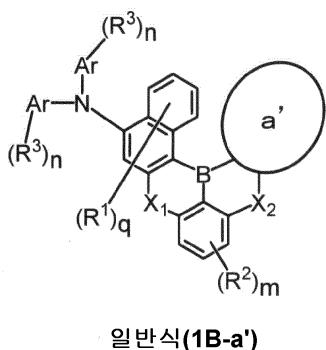
[0079] $R^1 \sim R^4$ 로서의 아릴옥시는, 하이드록실기의 수소가 아릴로 치환된 기이며, 여기서의 아릴은 상기 Ar의 설명을 인용할 수 있다.

[0080] 또한, $R^1 \sim R^4$ 에서의 적어도 1개의 수소는, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고, 이 치환기에 대해서도 전술한 설명을 인용할 수 있다.

[0081] 일반식(1B) 및 일반식(1B')에서의 R^4 가 복수의 경우에는, 인접하는 R^4 끼리가 결합하여 a환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시, 트리알킬실릴, 아릴옥시 또는 시아노로 치환되어 있어도 되고, 이들에 있어서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노 또는 알킬로 치환되어 있어도 된다.

[0082] 여기서, 형성된 환에서의 치환기(아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시, 트리알킬실릴 또는 아릴옥시), 상기 치환기로의 새로운 치환기(아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노 또는 알킬)에 대해서는, 전술한 설명을 인용할 수 있다.

[0083] 치환기 R^4 가 인접하는 경우란, 2개의 치환기 R^4 가 a환(벤젠환) 상에서 인접하는 탄소 상에 치환한 경우를 의미한다. 그리고, 일반식(1B) 또는 일반식(1B')으로 표시되는 다환방향족 아미노 화합물은, a환에서의 치환기의 상호 결합 형태에 의해, 하기 일반식(1B-a') 및 일반식(1B'-a')에 나타낸 바와 같이, 화합물을 구성하는 환 구조가 변화된다(a환이 a'환으로 변화된다).

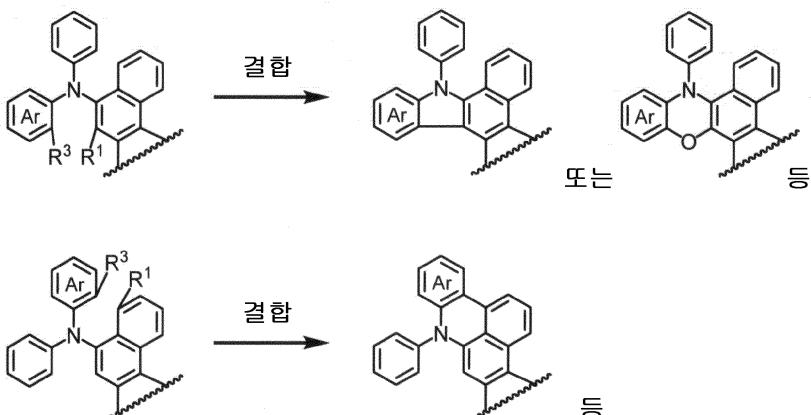


[0084]

[0085] 상기 일반식(1B-a')이나 일반식(1B'-a')으로 표시되는 화합물은, 후술하는 구체적 화합물로서 열거한, 예를 들면, 식(1B-21)~식(1B-36), 식(1B-41), 식(1B-42) 또는 식(1B-46)으로 표시되는 화합물에 대응한다. 즉, a환인 벤젠환에 대하여 벤젠환 등이 축합하여 형성되는 a'환을 가지는 화합물이며, 형성되어 생긴 축합환a'은 나프탈렌환 등이다. 그 외에는, a환인 벤젠환에 대하여, 인돌환, 피롤환, 벤조퓨란환 또는 벤조티오펜환이 축합하여 형성된, 각각 카르바졸환(N 상의 수소가 상기 알킬이나 아릴로 치환된 것도 포함함), 인돌환(N 상의 수소가 상기 알킬이나 아릴로 치환된 것도 포함함), 디벤조퓨란환 또는 디벤조티오펜환 등도 있다.

[0086] 일반식(1A) 및 일반식(1B)에서의 R^1 과 R^3 가 인접하는 경우에는, 이들은 $-O-$, $-S-$, $-C(-R)_2-$ 또는 단결합에 의해 결합하고 있어도 되고, 상기 $-C(-R)_2-$ 의 R은 수소 또는 탄소수 1~6의 알킬(특히 탄소수 1~4의 알킬 (예를 들면, 메틸, 에틸 등))이다.

[0087] R^1 과 R^3 가 인접하는 경우와는, 예를 들면, 다음과 같이, Ar(페닐)에서의 N(질소)과의 결합 위치의 옆에 치환기 R^3 이 치환하고, 나프탈렌 구조에서의 N(질소)과의 결합 위치(1번 위치)의 옆(2번 위치나 8번 위치)에 치환기 R^1 이 치환한 경우를 의미한다. 이 2개의 치환기는 전술한 바와 같이 결합해도 된다.



[0088]

[0089] m은 0~3의 정수이며, n은 각각 독립적으로 0로부터 Ar로 최대 치환 가능한 수까지의 정수이며, p는 0~4의 정수이며, q는 각각 독립적으로 0~5의 정수이다.

[0090] m은, 바람직하게는 0~2의 정수이며, 더욱 바람직하게는 0 또는 1이며, 특히 바람직하게는 0이다. 또한, n은, 각각 독립적으로, 바람직하게는 0~5의 정수이며, 더욱 바람직하게는 0~3의 정수이며, 특히 바람직하게는 0~2의 정수이며, 더욱 바람직하게는 0 또는 1이며, 가장 바람직하게는 0이다. p는, 바람직하게는 0~2의 정수이며, 더욱 바람직하게는 0 또는 1이며, 특히 바람직하게는 0이다. q는, 각각 독립적으로, 바람직하게는 0~2이며, 특

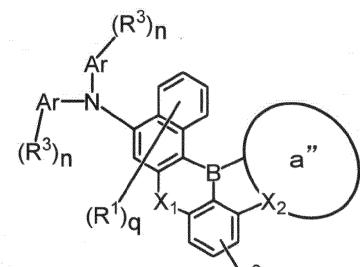
히 바람직하게는 0 또는 1이며, 더욱 바람직하게는 0이다.

[0091] X^1 및 X^2 는, 각각 독립적으로, 0 또는 N-R이며, 상기 N-R의 R은 탄소수 6~12의 아릴, 탄소수 2~15의 헤테로아릴 또는 탄소수 1~6의 알킬이다.

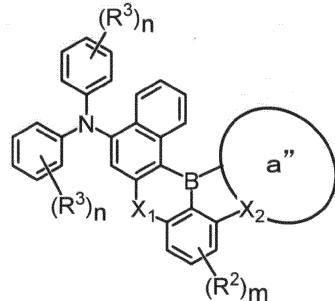
[0092] 상기 N-R의 R로서의 아릴, 헤�테로아릴, 알킬은 상기 Ar이나 $R^1 \sim R^4$ 에서의 설명을 인용할 수 있다.

[0093] 또한, 일반식(1B) 및 일반식(1B')에서의 X^2 가 상기 N-R인 경우의 R은 -O-, -S-, -C(-R)₂- 또는 단결합에 의해 상기 a환과 결합하고 있어도 되고, 상기 -C(-R)₂-의 R은 수소 또는 탄소수 1~6의 알킬(특히 탄소수 1~4의 알킬(예를 들면, 메틸, 에틸 등))이다.

[0094] 상기 -C(-R)₂-의 R로서의 알킬도 상기 $R^1 \sim R^4$ 에서의 설명을 인용할 수 있다. 또한, 「N-R의 R은 -O-, -S-, -C(-R)₂- 또는 단결합에 의해 상기 a환과 결합되어 있다」의 규정은, 하기 일반식(1B-a'')이나 일반식(1B'-a'')으로 표시되는, X^2 가 축합환 a''에 받아들여진 환 구조를 가지는 화합물로 표시할 수 있다. 즉, 예를 들면, 일반식(1B)이나 일반식(1B')에서의 a환인 벤젠환에 대하여 X^2 를 받아들이도록 하여 다른 환이 축합하여 형성되는 a''환을 가지는 화합물이다. 이와 같이 하여 형성되어 이루어진 축합환 a''는, 예를 들면, 폐녹사진환, 폐노티아진환 또는 아크리딘환 등이다.



일반식(1B-a'')



일반식(1B'-a'')

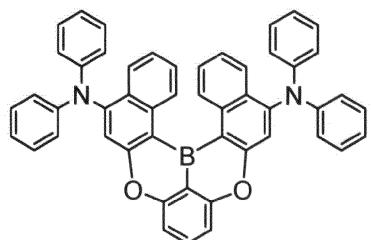
[0095]

[0096] 일반식(1A) 또는 일반식(1B)으로 표시되는 화합물에서의 적어도 1개의 수소는 할로겐 또는 중수소로 치환되어 있어도 된다.

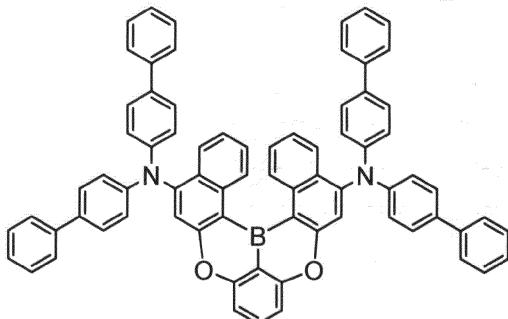
[0097] 할로겐은, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이며, 바람직하게는 불소 또는 염소, 보다 바람직하게는 불소이다.

[0098] 또한, 본 발명에 따른 다환방향족 아미노 화합물은, 유기 디바이스용 재료로서 사용할 수 있다. 유기 디바이스로서는, 예를 들면, 유기 전계 발광 소자, 유기 전계 효과 트랜지스터 또는 유기 박막 태양 전지 등이 있다. 특히, 유기 전계 발광 소자에 있어서는, 발광층의 도편트 재료로서, X^1 및 X^2 가 N-R인 화합물, X^1 및 X^2 가 0인 화합물, X^1 이 0, X^2 가 N-R인 화합물, X^1 이 N-R, X^2 가 0인 화합물이 바람직하고, 발광층의 호스트 재료로서, X^1 이 0, X^2 가 N-R인 화합물, X^1 이 N-R, X^2 가 0인 화합물, X^1 및 X^2 가 0인 화합물이 바람직하고, 전자 수송 재료로서, X^1 및 X^2 가 0인 화합물이 바람직하게 사용된다.

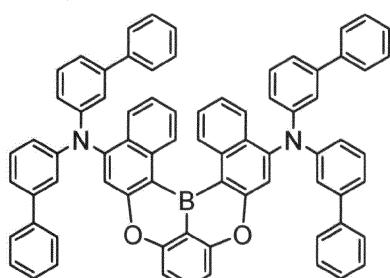
[0099] 본 발명의 다환방향족 아미노 화합물의 보다 구체적인 예로서는, 예를 들면, 하기 식(1A-1)~식(1A-286)으로 표시되는 화합물, 및 하기 식(1B-1)~(1A-226)으로 표시되는 화합물, 또한 하기 식(1B-231)~(1A-296)으로 표시되는 화합물이 있다. 각 구조식 중의 「Me」는 메틸기, 「iPr」은 이소프로필기, 「tBu」는 tert-부틸기, 「SiMe₃」는 트리메틸실릴 기, 「CN」은 시아노기이다.



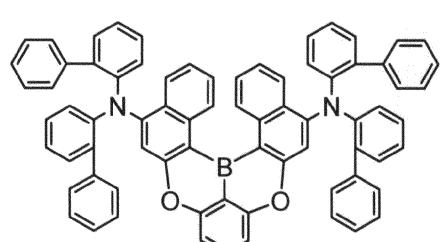
(1A-1)



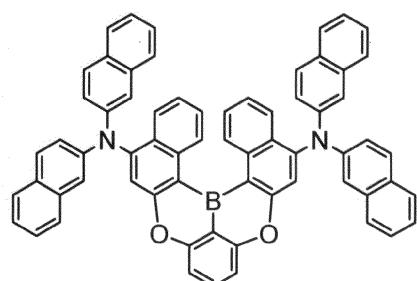
(1A-2)



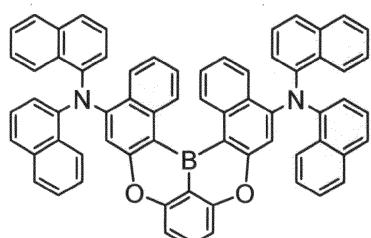
(1A-3)



(1A-4)

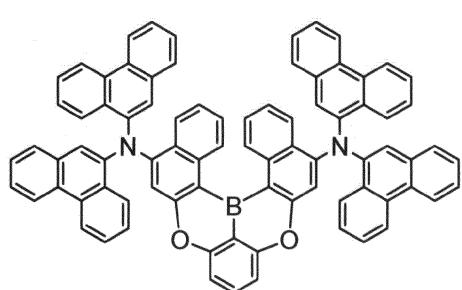


(1A-5)

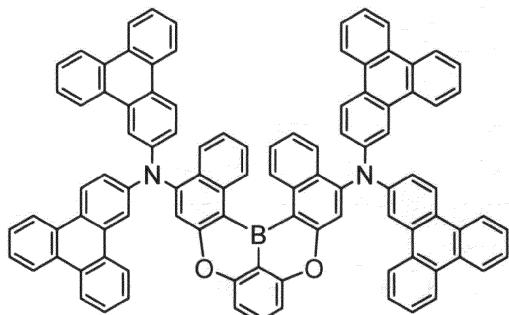


(1A-6)

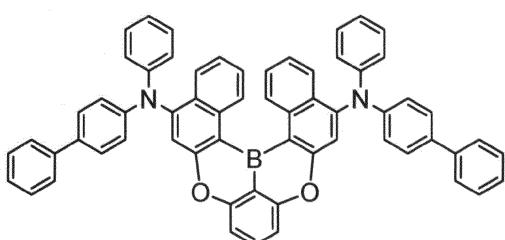
[0100]



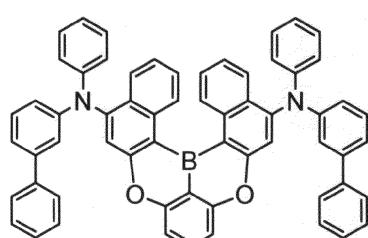
(1A-11)



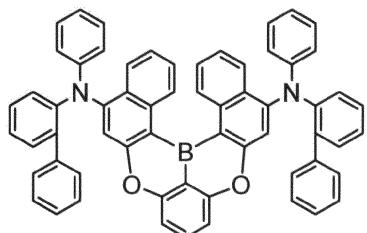
(1A-12)



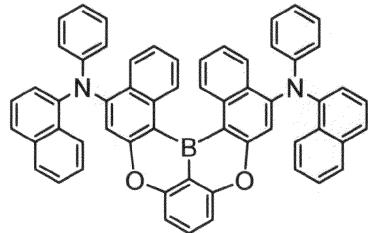
(1A-13)



(1A-14)

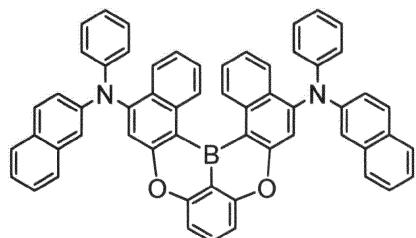


(1A-15)

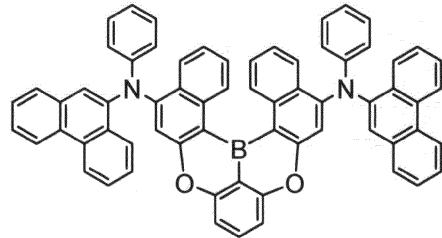


(1A-16)

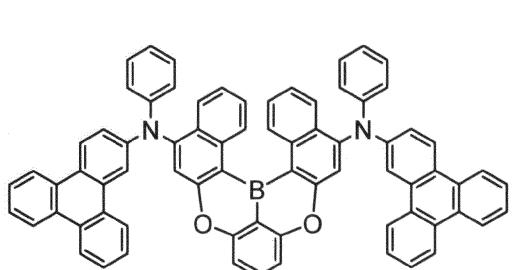
[0101]



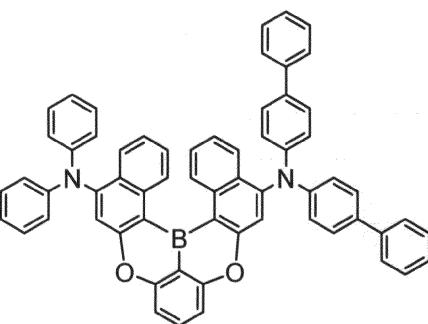
(1A-21)



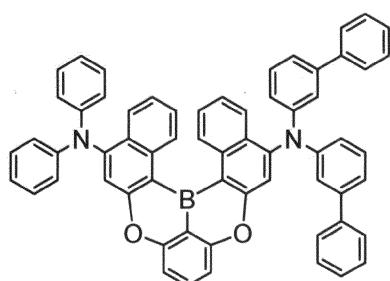
(1A-22)



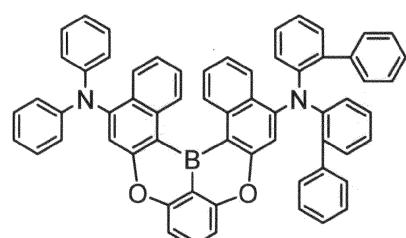
(1A-23)



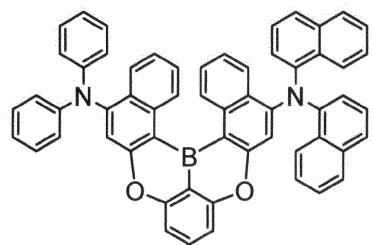
(1A-24)



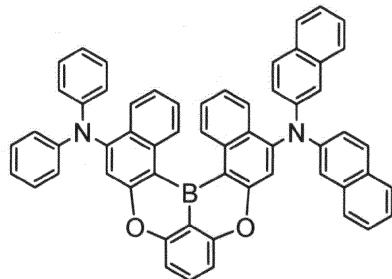
(1A-25)



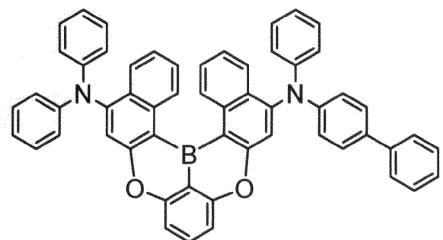
(1A-26)



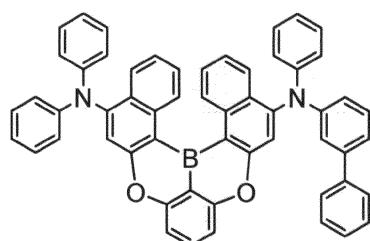
(1A-31)



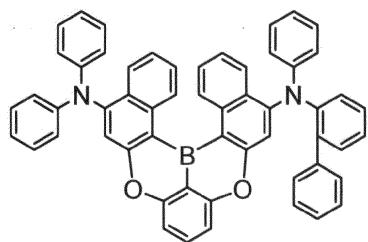
(1A-32)



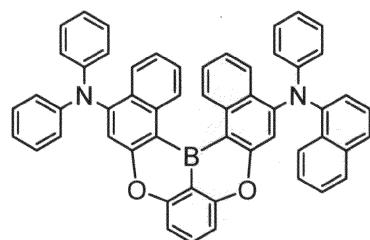
(1A-33)



(1A-34)

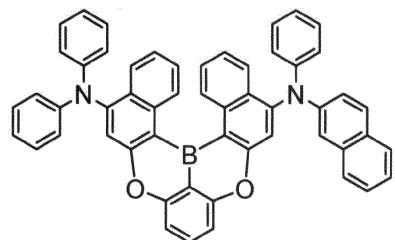


(1A-35)

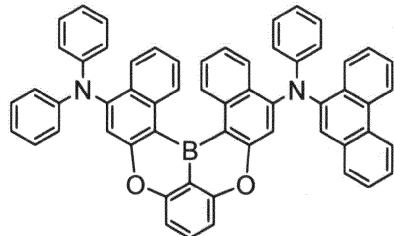


(1A-36)

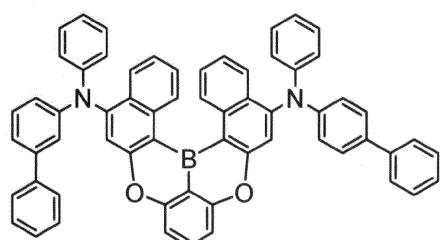
[0103]



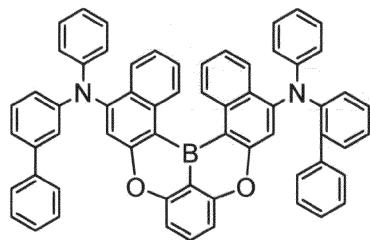
(1A-41)



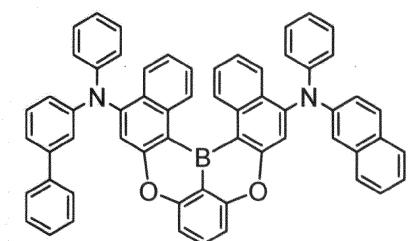
(1A-42)



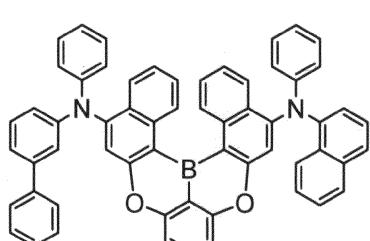
(1A-43)



(1A-44)

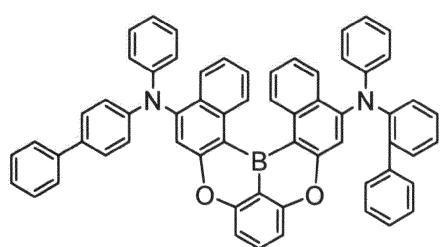


(1A-45)

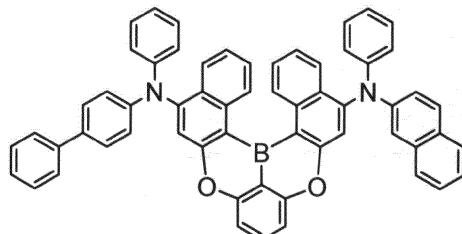


(1A-46)

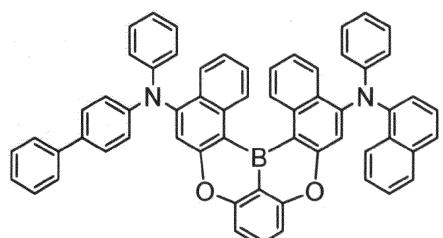
[0104]



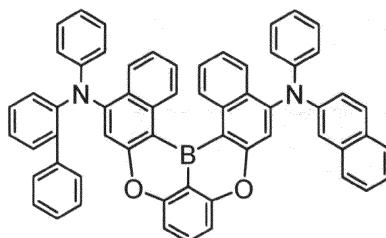
(1A-51)



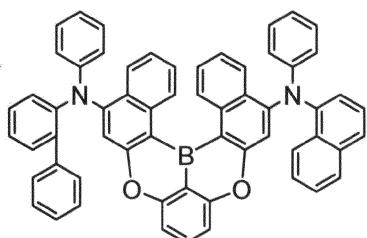
(1A-52)



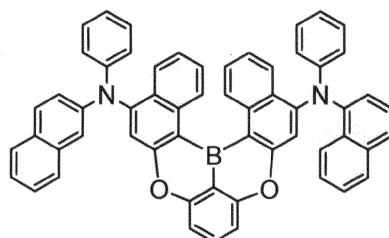
(1A-53)



(1A-54)

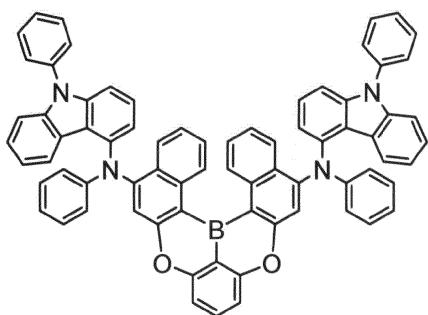


(1A-55)

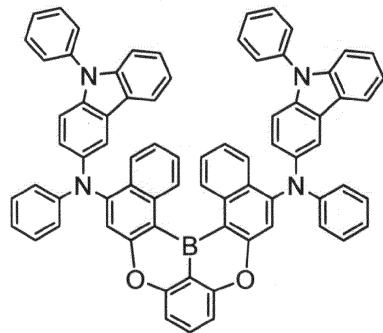


(1A-56)

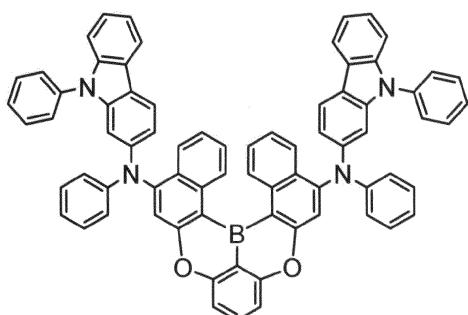
[0105]



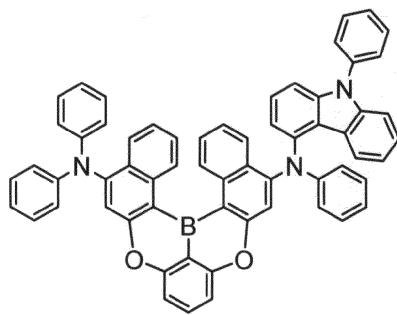
(1A-61)



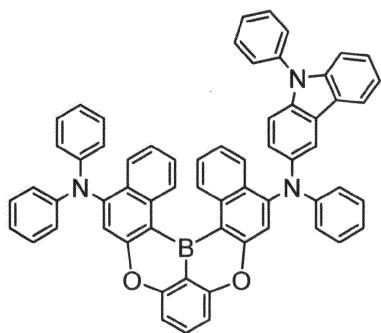
(1A-62)



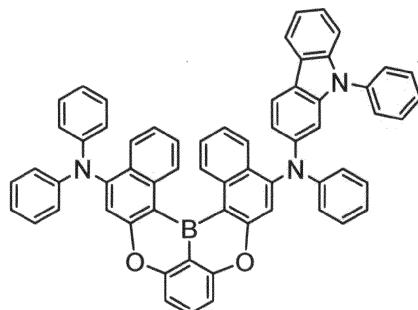
(1A-63)



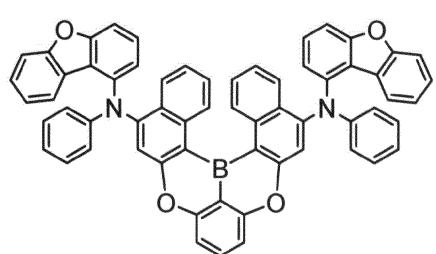
(1A-64)



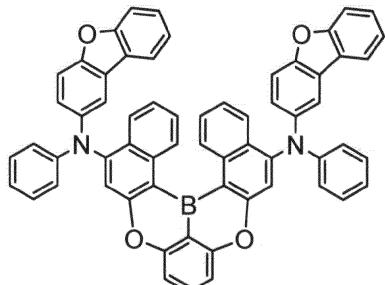
(1A-65)



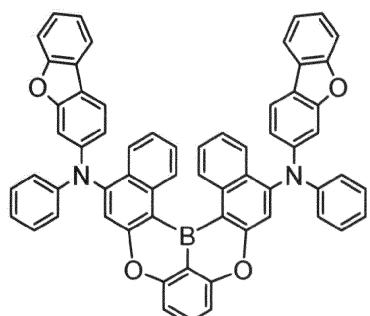
(1A-66)



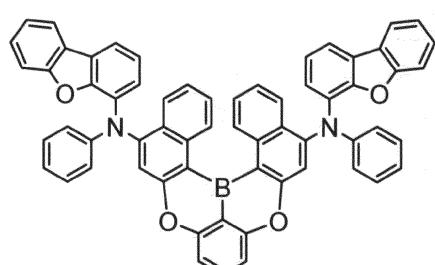
(1A-71)



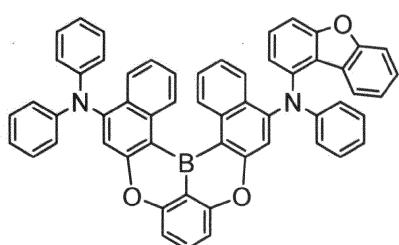
(1A-72)



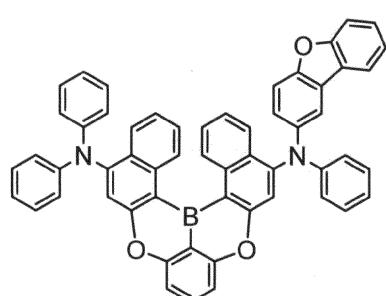
(1A-73)



(1A-74)

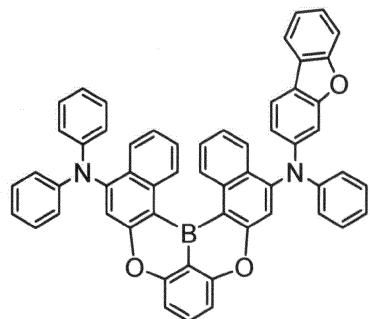


(1A-75)

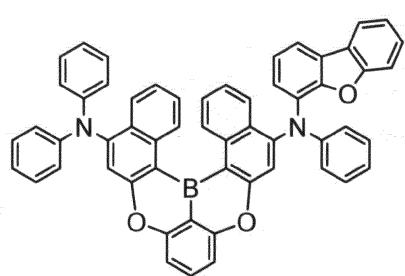


(1A-76)

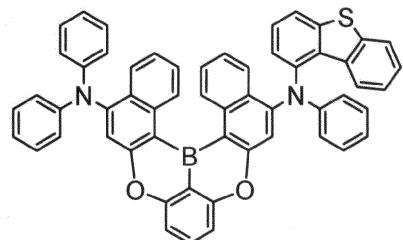
[0107]



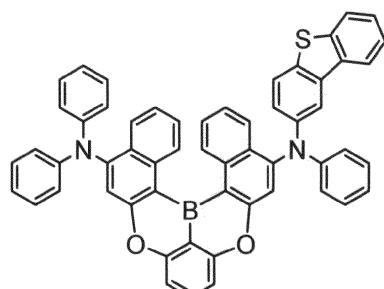
(1A-81)



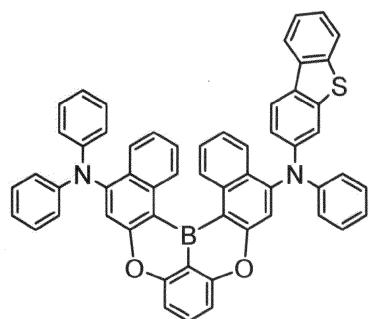
(1A-82)



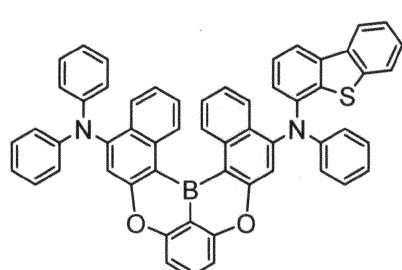
(1A-83)



(1A-84)

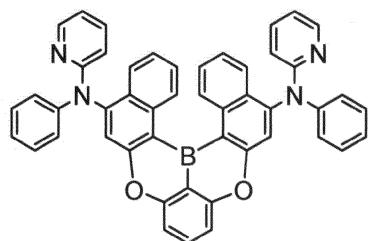


(1A-85)

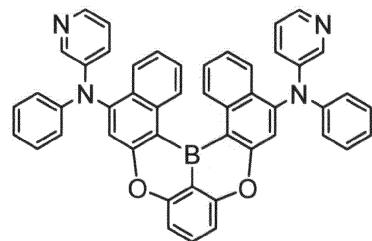


(1A-86)

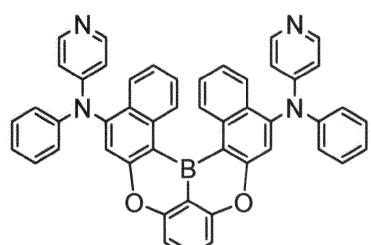
[0108]



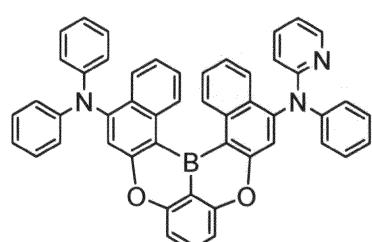
(1A-91)



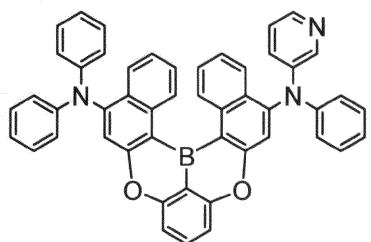
(1A-92)



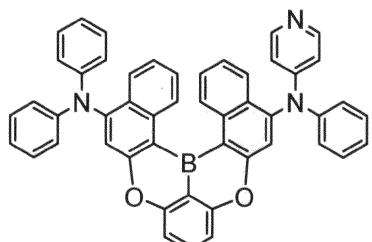
(1A-93)



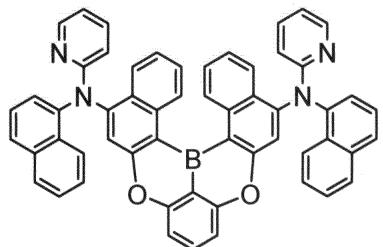
(1A-94)



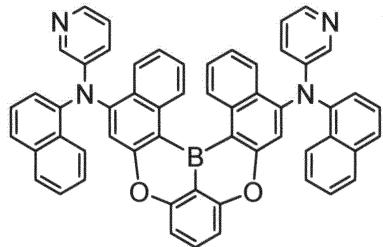
(1A-95)



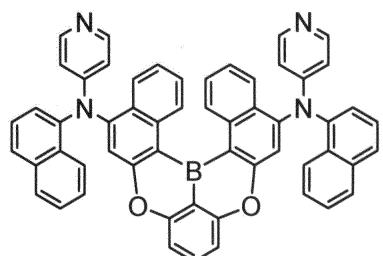
(1A-96)



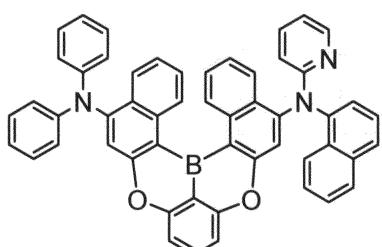
(1A-101)



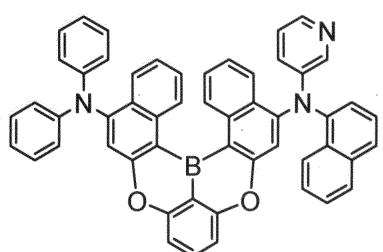
(1A-102)



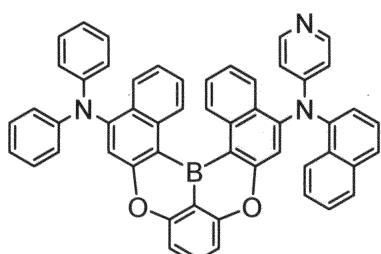
(1A-103)



(1A-104)

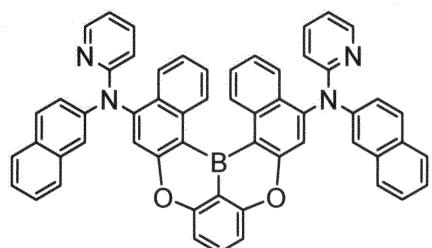


(1A-105)

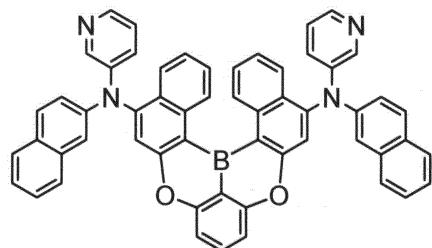


(1A-106)

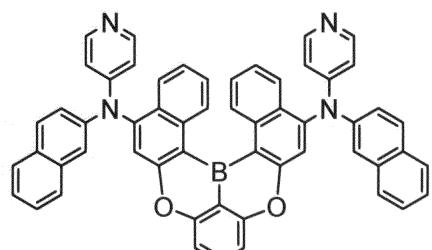
[0110]



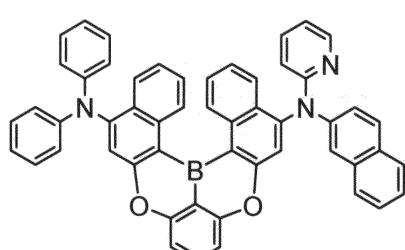
(1A-111)



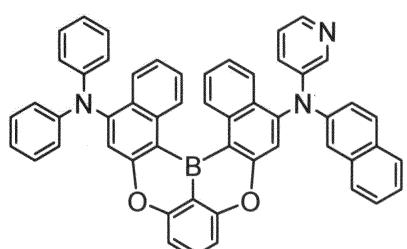
(1A-112)



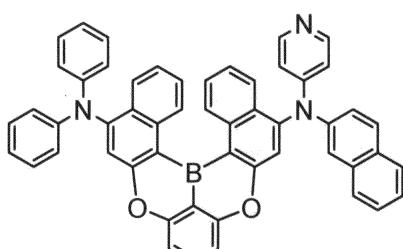
(1A-113)



(1A-114)

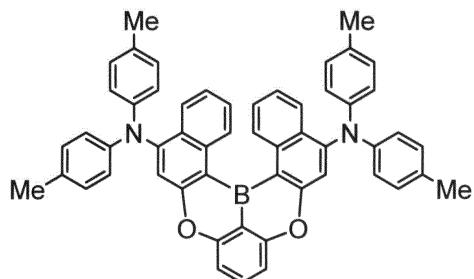


(1A-115)

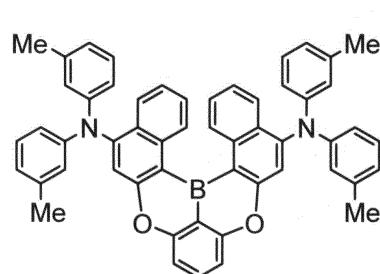


(1A-116)

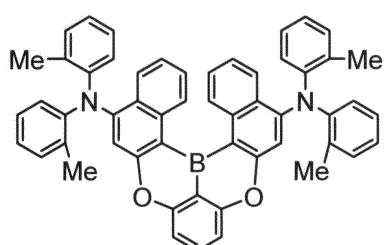
[0111]



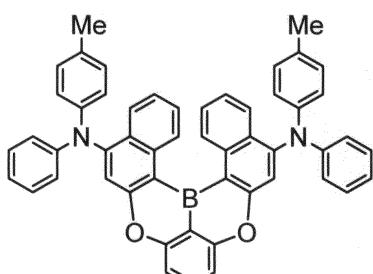
(1A-121)



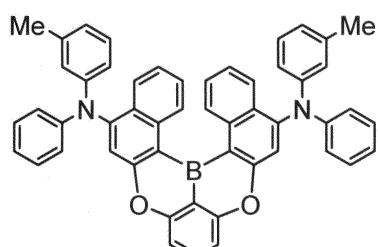
(1A-122)



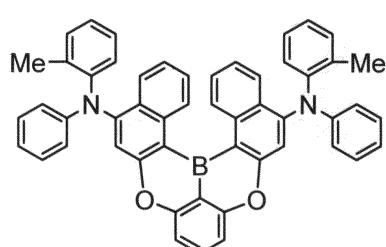
(1A-123)



(1A-124)

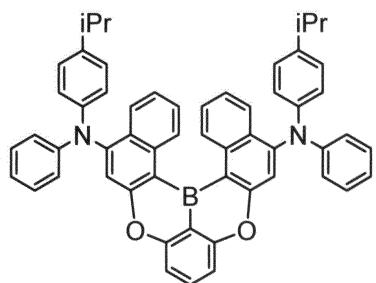


(1A-125)

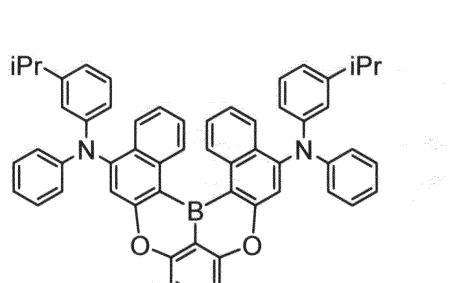


(1A-126)

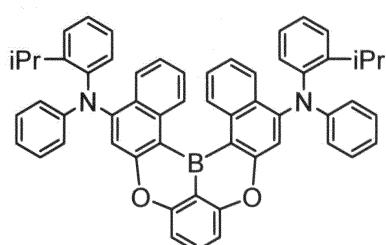
[0112]



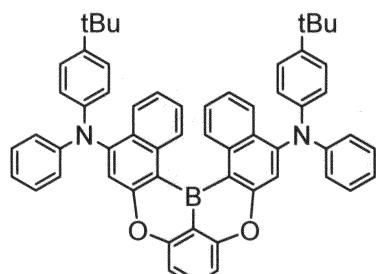
(1A-131)



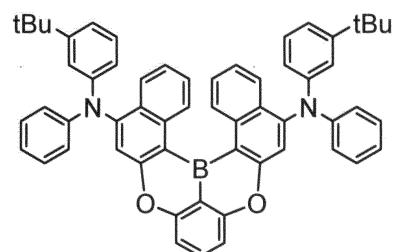
(1A-132)



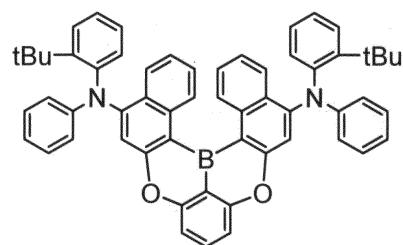
(1A-133)



(1A-134)

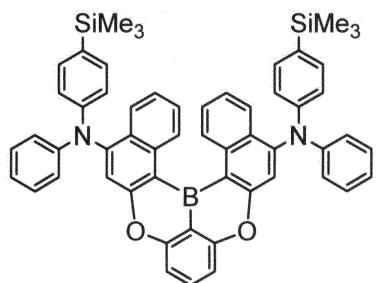


(1A-135)

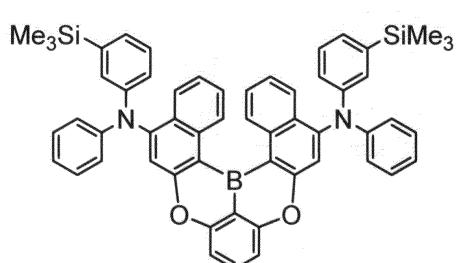


(1A-136)

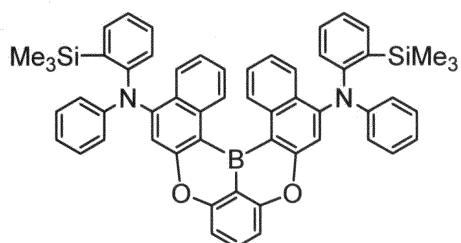
[0113]



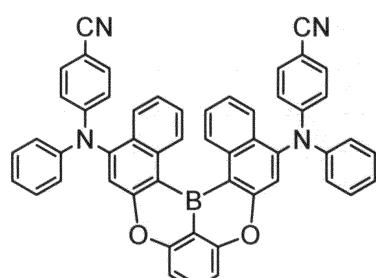
(1A-141)



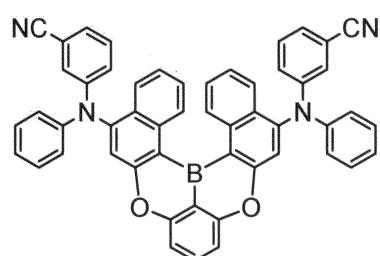
(1A-142)



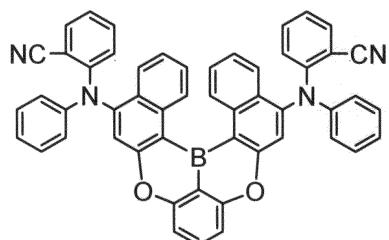
(1A-143)



(1A-144)

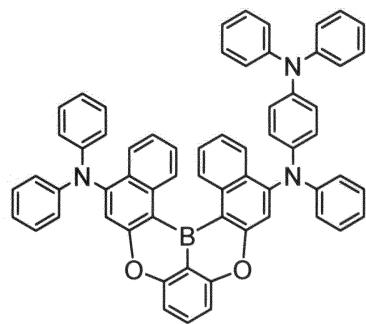


(1A-145)

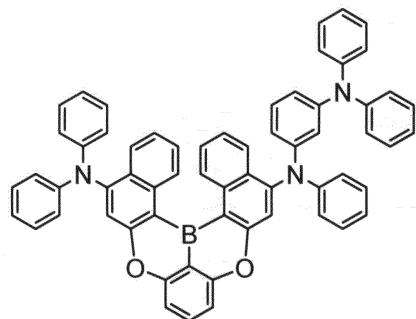


(1A-146)

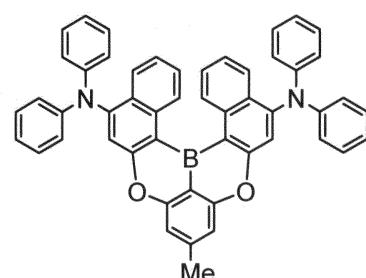
[0114]



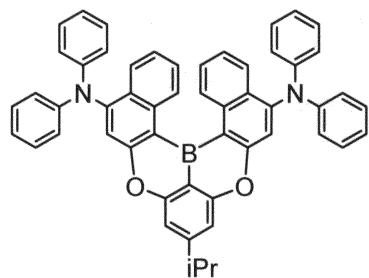
(1A-151)



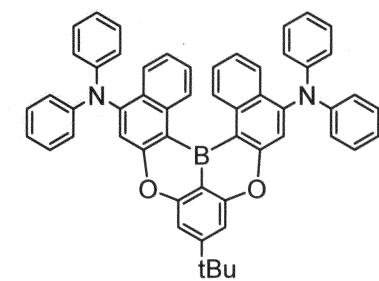
(1A-152)



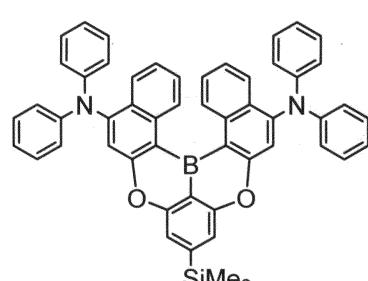
(1A-153)



(1A-154)

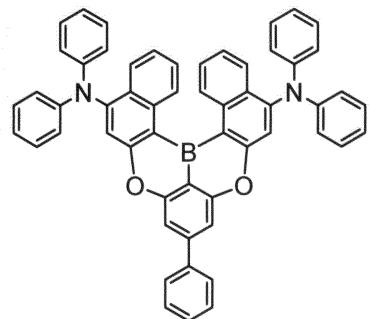


(1A-155)

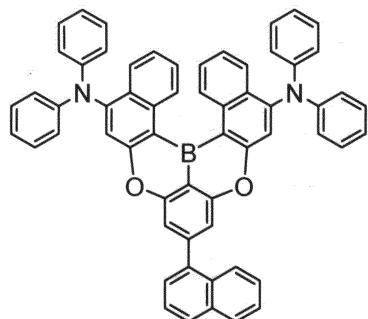


(1A-156)

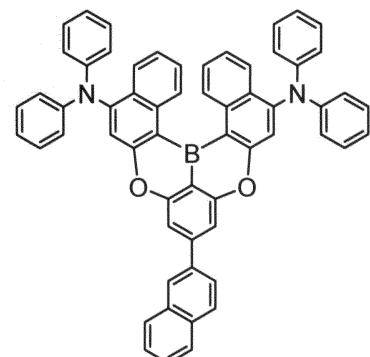
[0115]



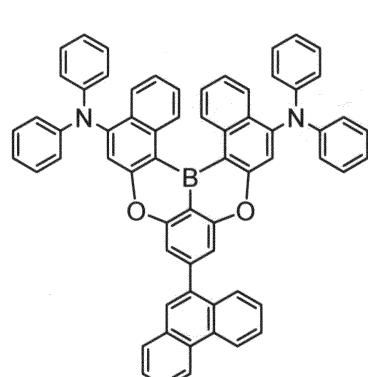
(1A-161)



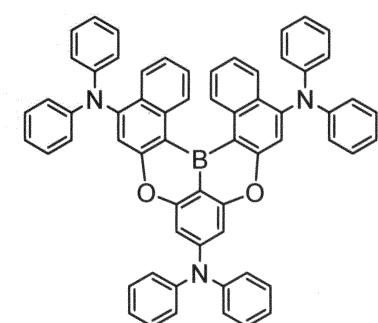
(1A-162)



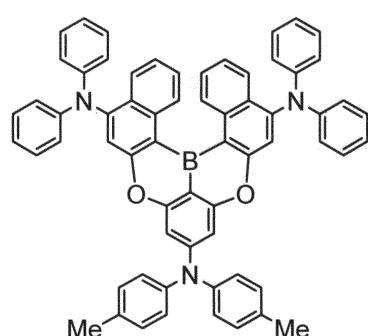
(1A-163)



(1A-164)

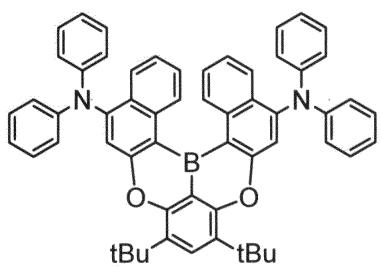
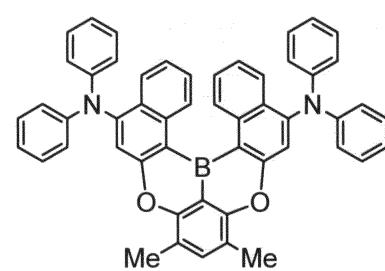
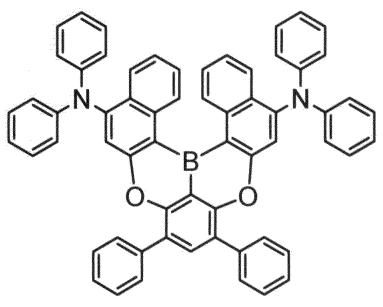
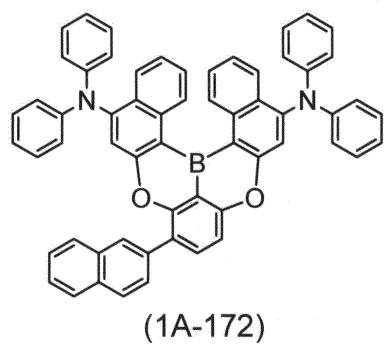
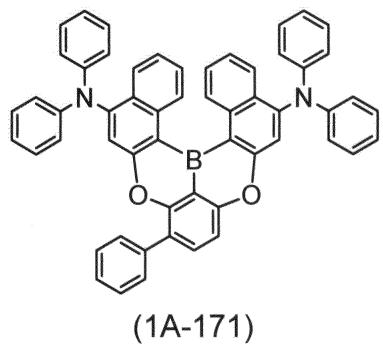


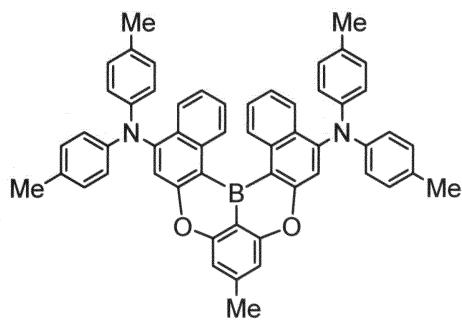
(1A-165)



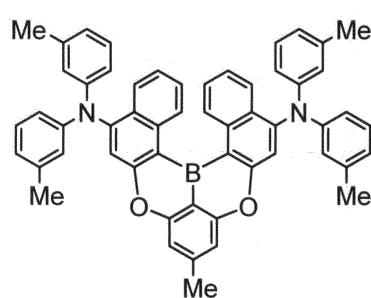
(1A-166)

[0116]

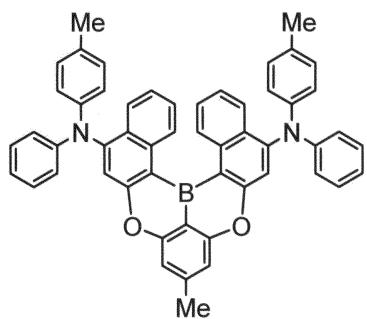




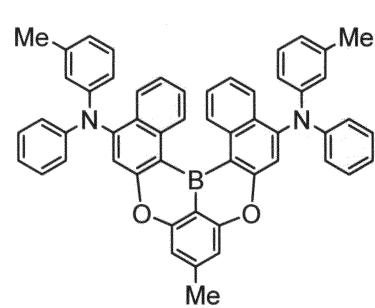
(1A-181)



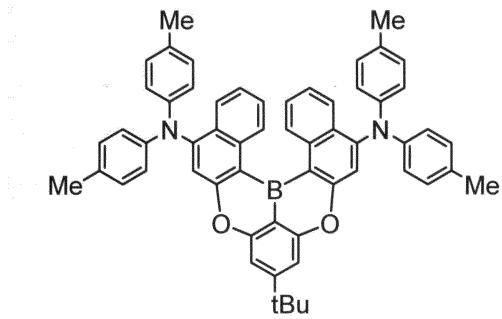
(1A-182)



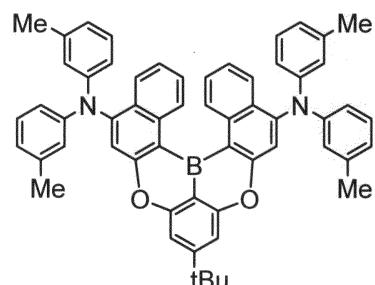
(1A-183)



(1A-184)

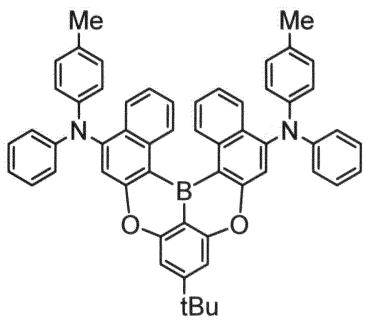


(1A-185)

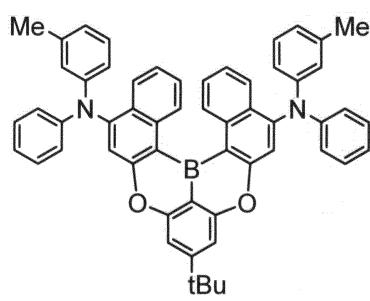


(1A-186)

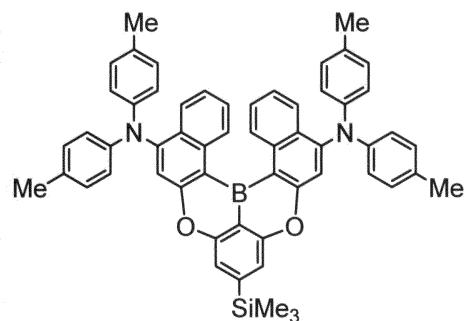
[0118]



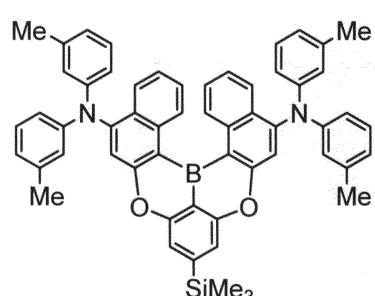
(1A-191)



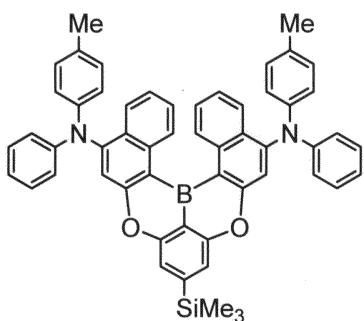
(1A-192)



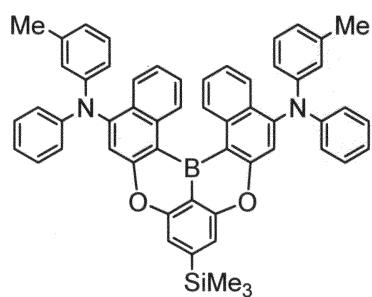
(1A-193)



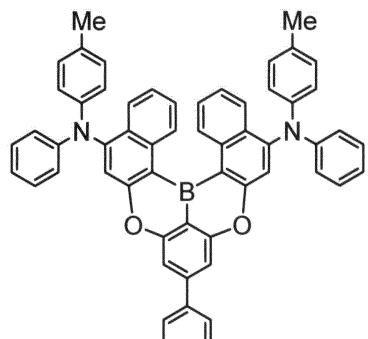
(1A-194)



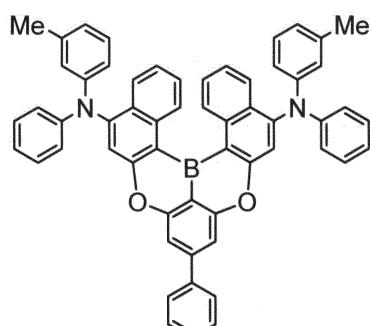
(1A-195)



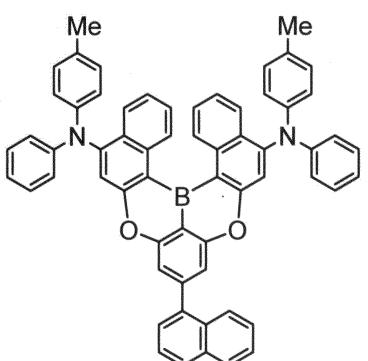
(1A-196)



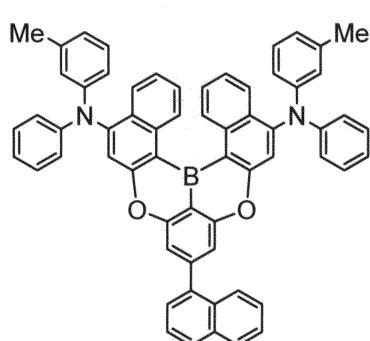
(1A-201)



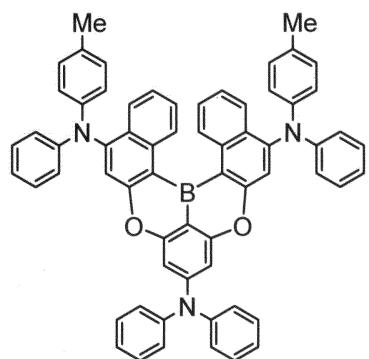
(1A-202)



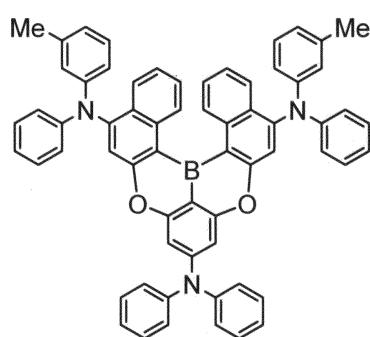
(1A-203)



(1A-204)

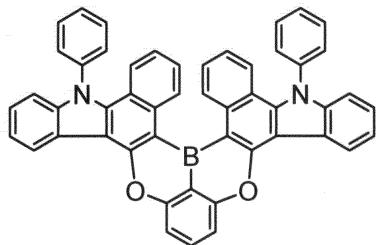


(1A-205)

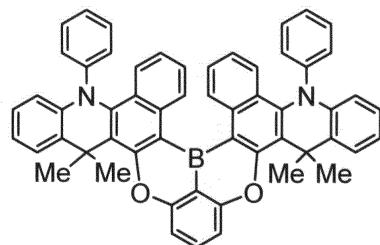


(1A-206)

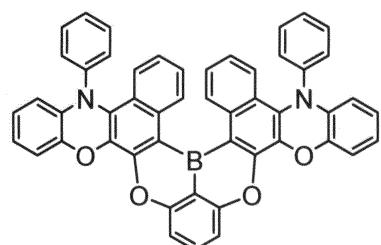
[0120]



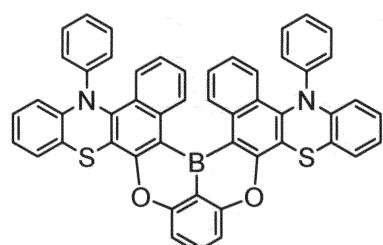
(1A-211)



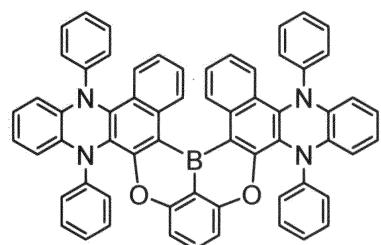
(1A-212)



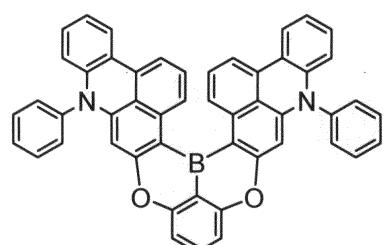
(1A-213)



(1A-214)

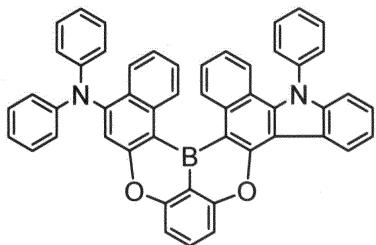


(1A-215)

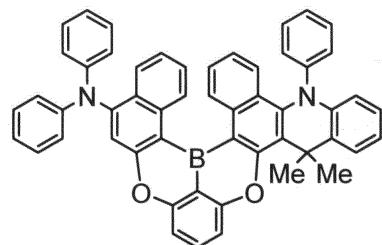


(1A-216)

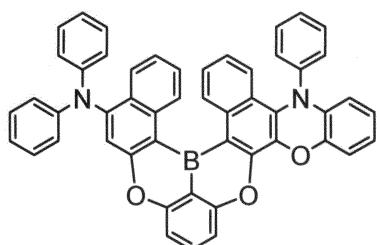
[0121]



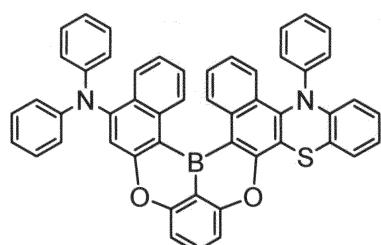
(1A-221)



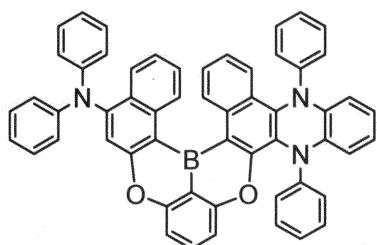
(1A-222)



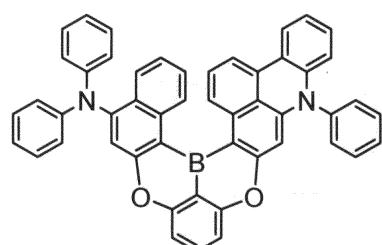
(1A-223)



(1A-224)

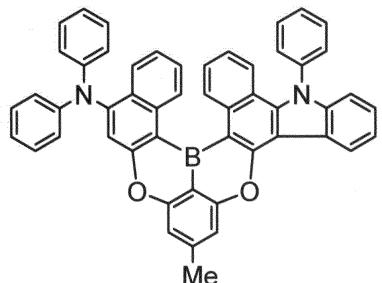


(1A-225)

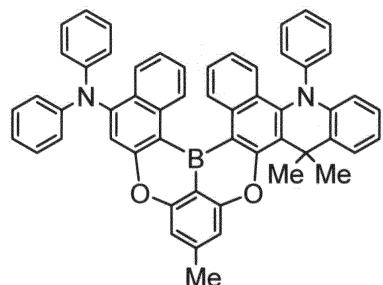


(1A-226)

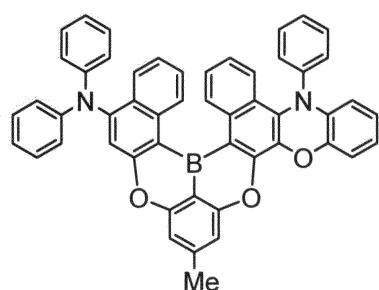
[0122]



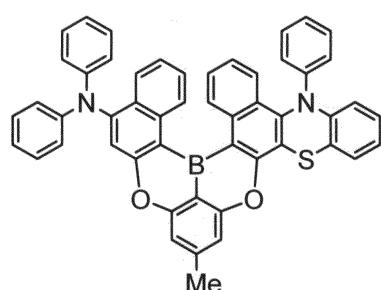
(1A-231)



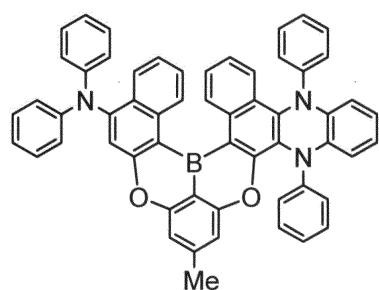
(1A-232)



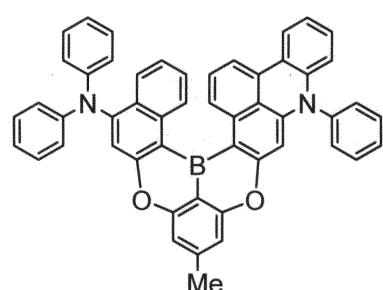
(1A-233)



(1A-234)

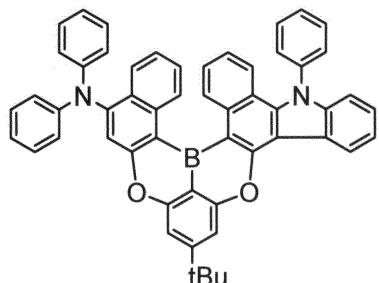


(1A-235)

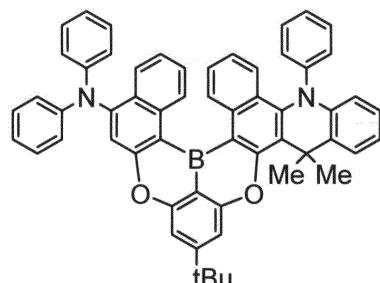


(1A-236)

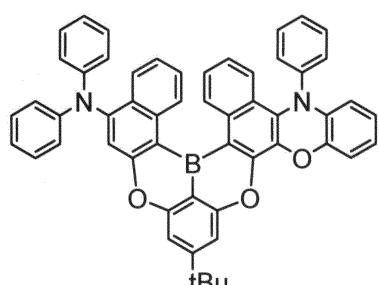
[0123]



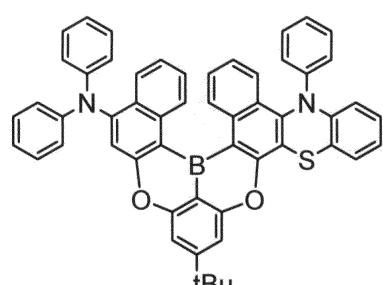
(1A-241)



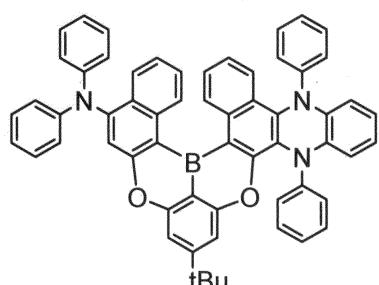
(1A-242)



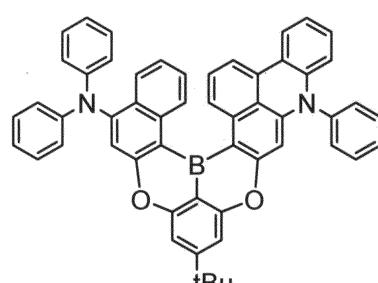
(1A-243)



(1A-244)

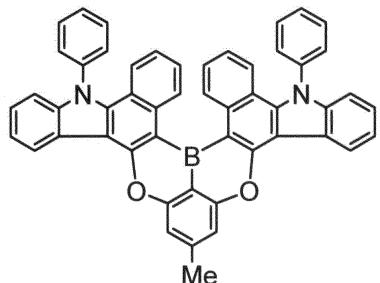


(1A-245)

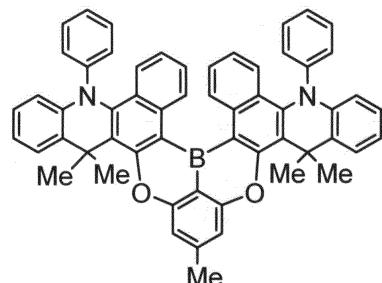


(1A-246)

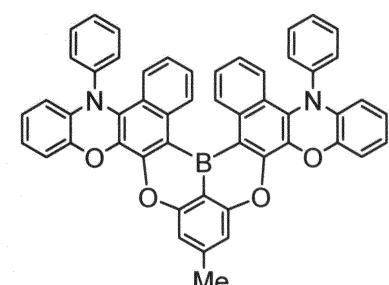
[0124]



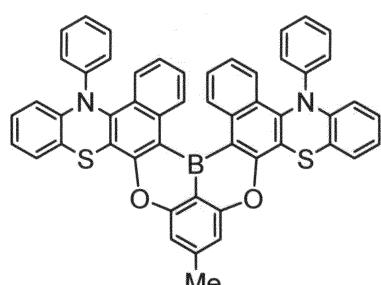
(1A-251)



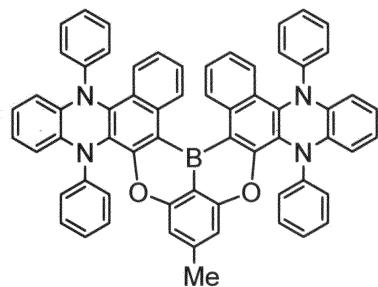
(1A-252)



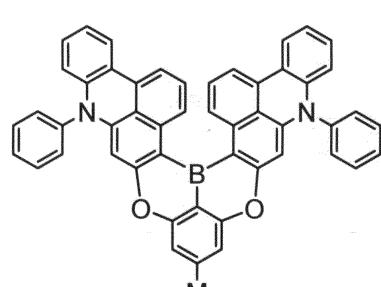
(1A-253)



(1A-254)

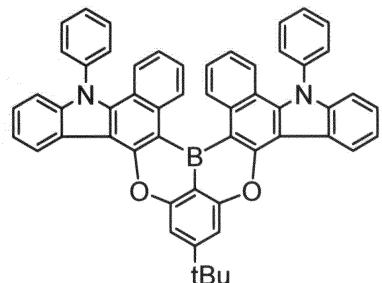


(1A-255)

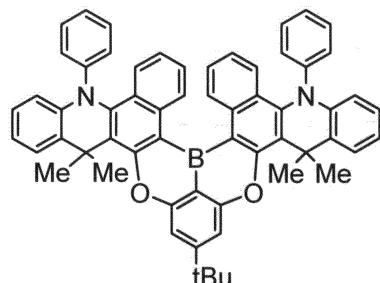


(1A-256)

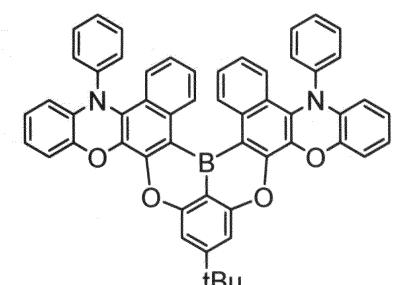
[0125]



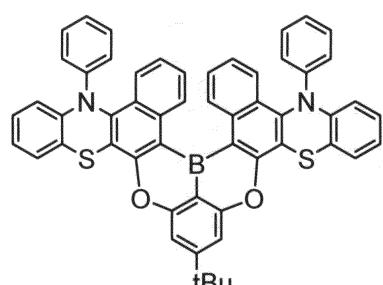
(1A-261)



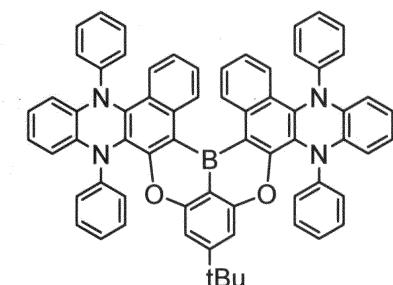
(1A-262)



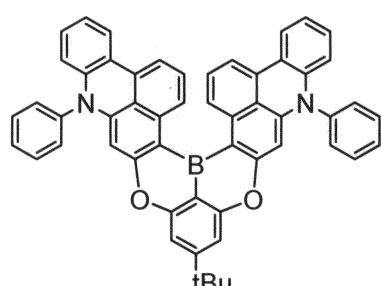
(1A-263)



(1A-264)

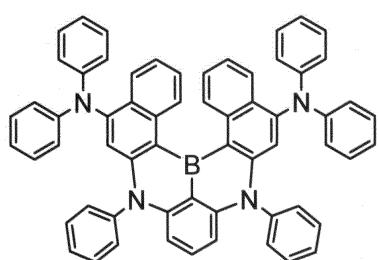


(1A-265)

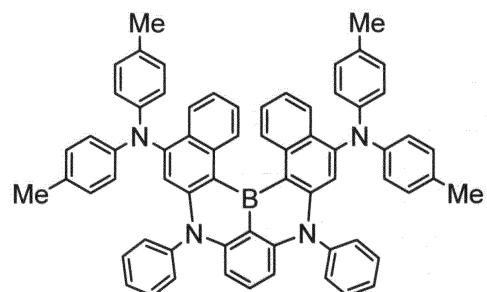


(1A-266)

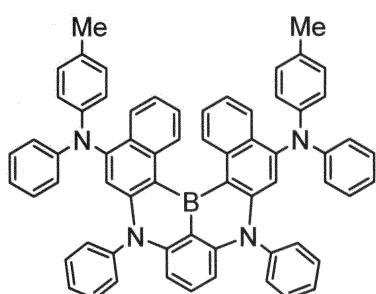
[0126]



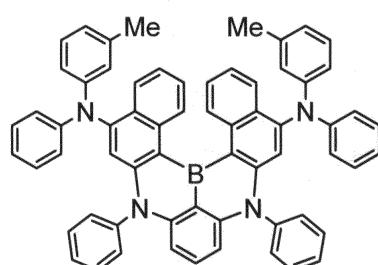
(1A-271)



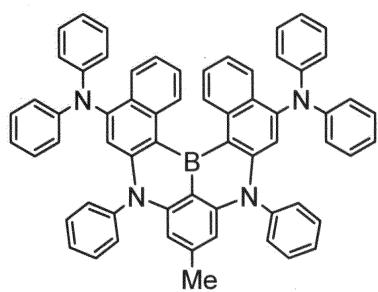
(1A-272)



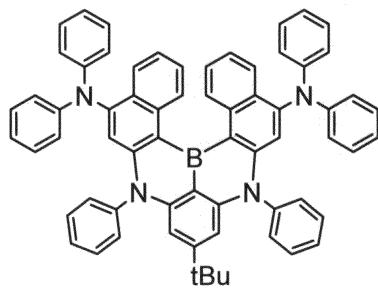
(1A-273)



(1A-274)

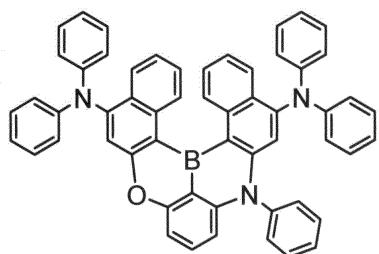


(1A-275)

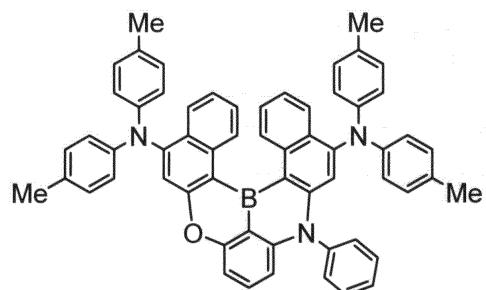


(1A-276)

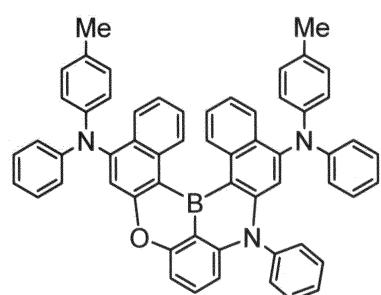
[0127]



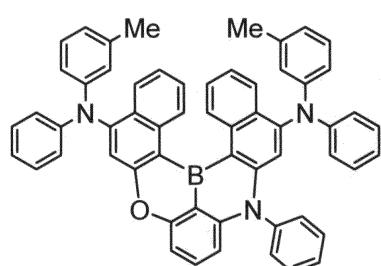
(1A-281)



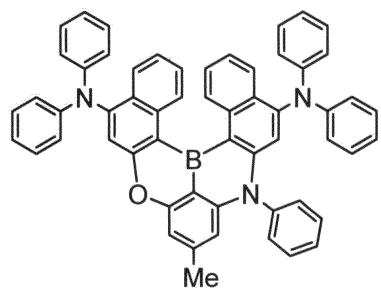
(1A-282)



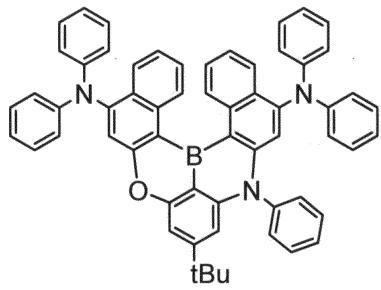
(1A-283)



(1A-284)

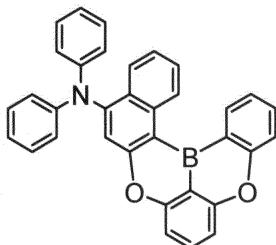


(1A-285)

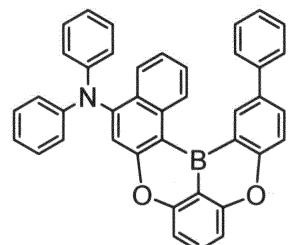


(1A-286)

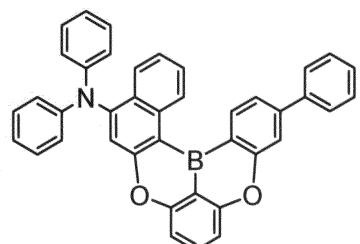
[0128]



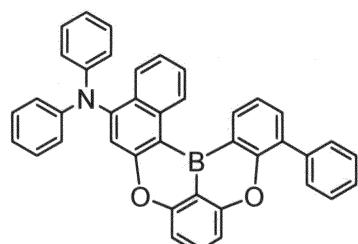
(1B-1)



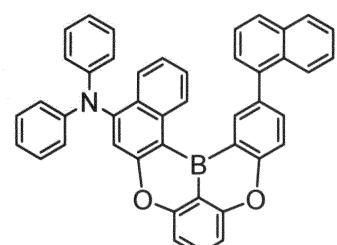
(1B-2)



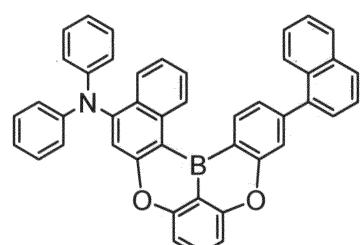
(1B-3)



(1B-4)

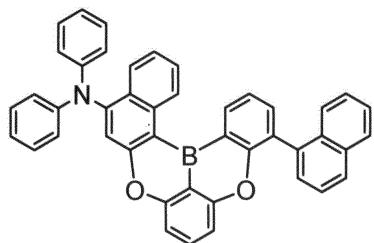


(1B-5)

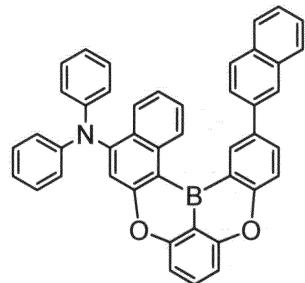


(1B-6)

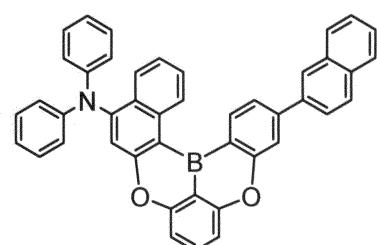
[0129]



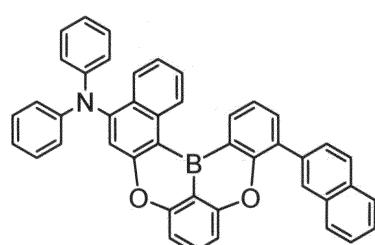
(1B-11)



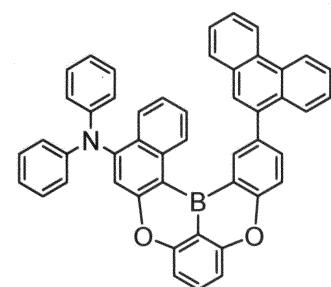
(1B-12)



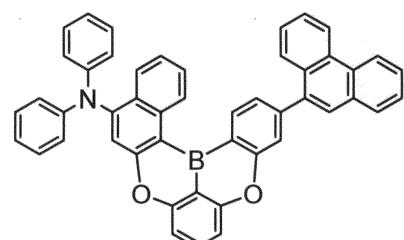
(1B-13)



(1B-14)

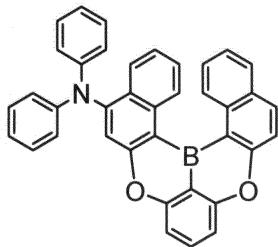


(1B-15)

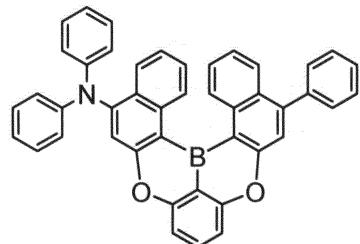


(1B-16)

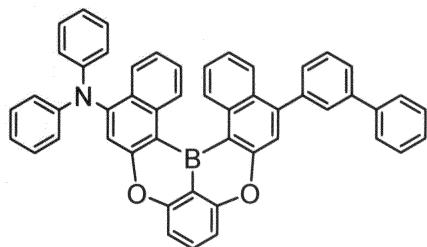
[0130]



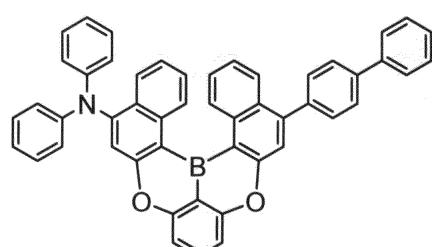
(1B-21)



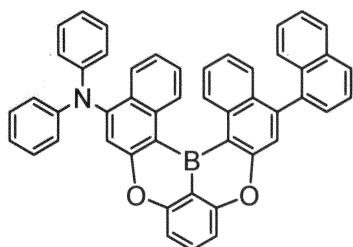
(1B-22)



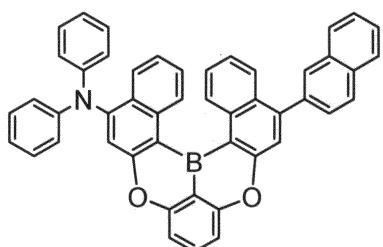
(1B-23)



(1B-24)

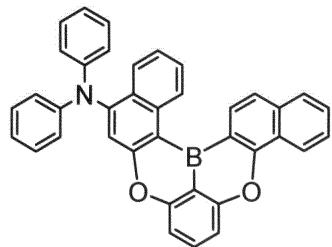


(1B-25)

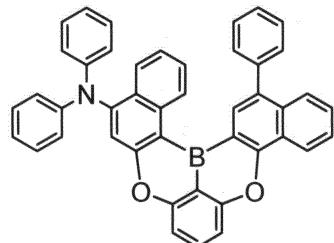


(1B-26)

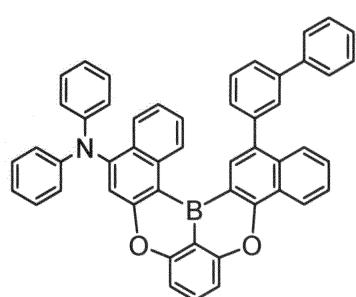
[0131]



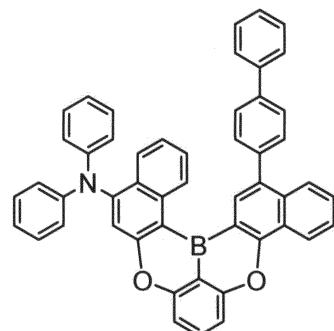
(1B-31)



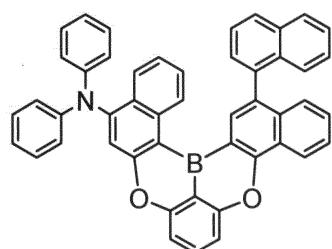
(1B-32)



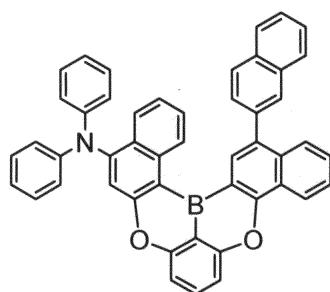
(1B-33)



(1B-34)

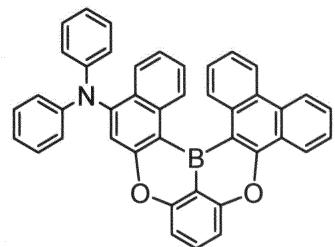


(1B-35)

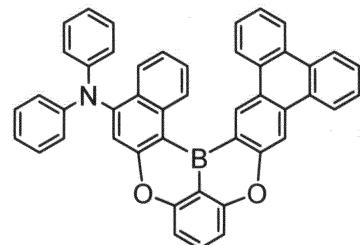


(1B-36)

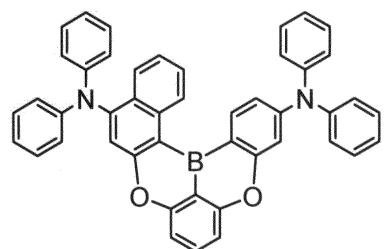
[0132]



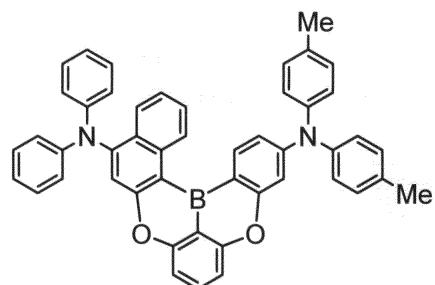
(1B-41)



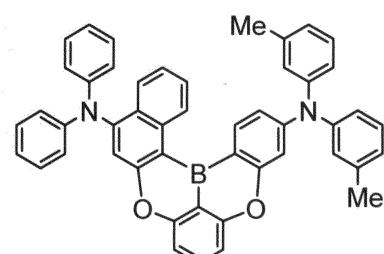
(1B-42)



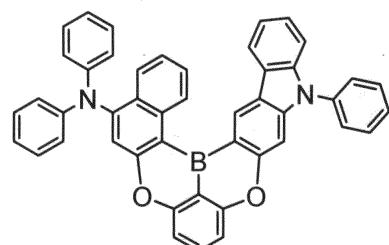
(1B-43)



(1B-44)

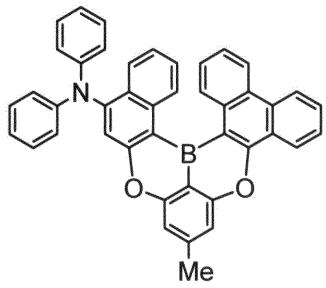


(1B-45)

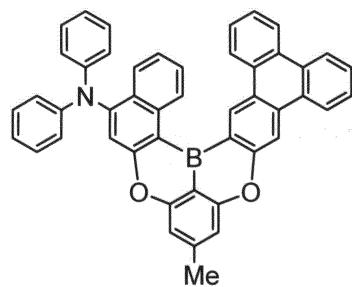


(1B-46)

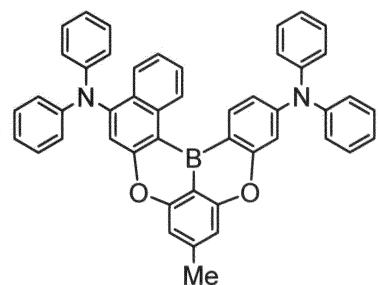
[0133]



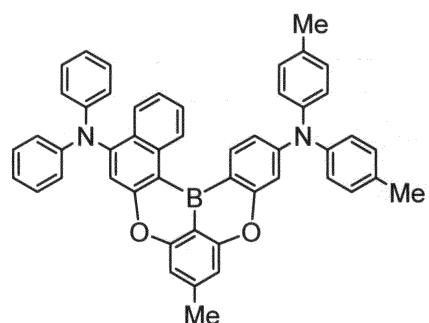
(1B-51)



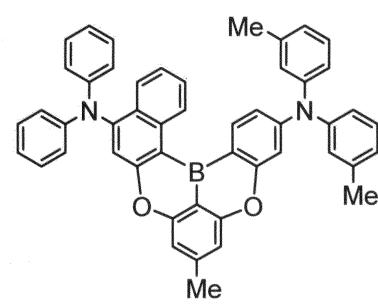
(1B-52)



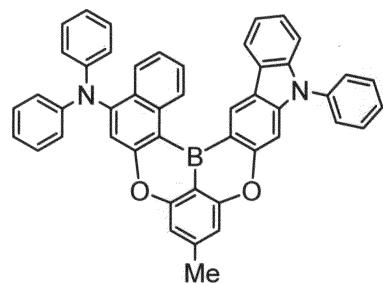
(1B-53)



(1B-54)

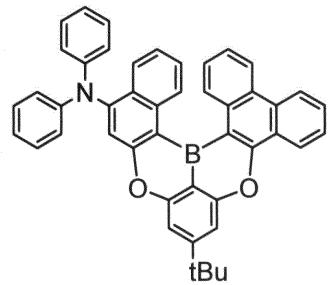


(1B-55)

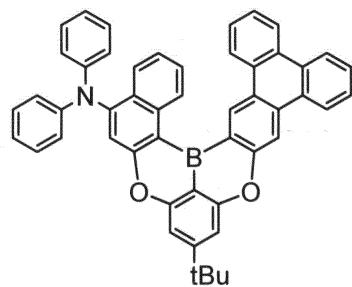


(1B-56)

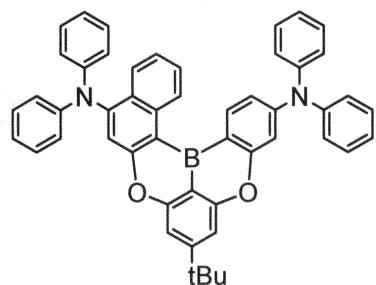
[0134]



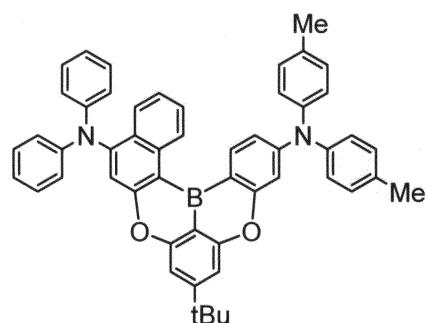
(1B-61)



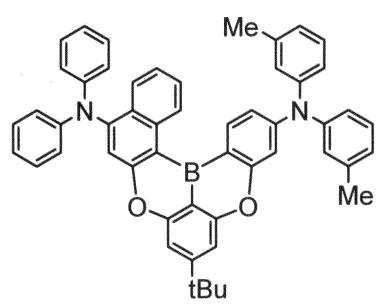
(1B-62)



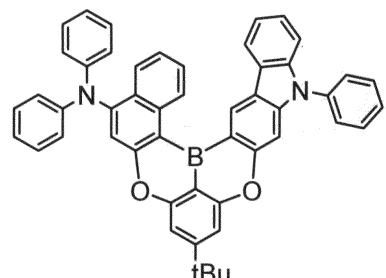
(1B-63)



(1B-64)

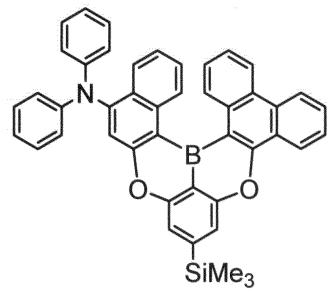


(1B-65)

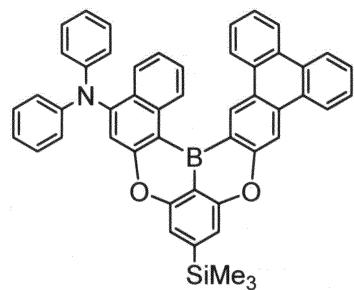


(1B-66)

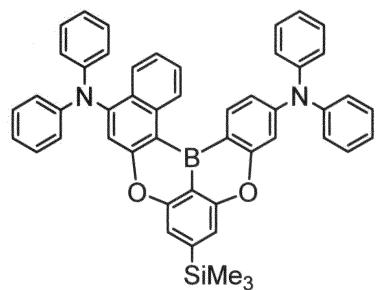
[0135]



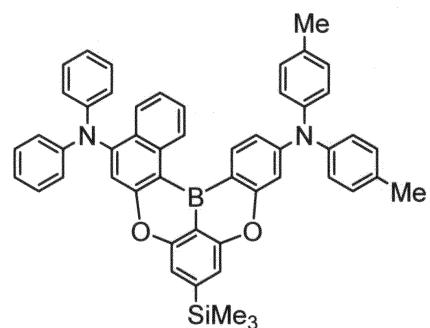
(1B-71)



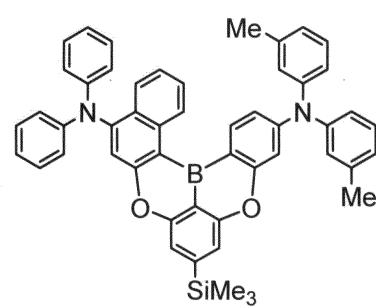
(1B-72)



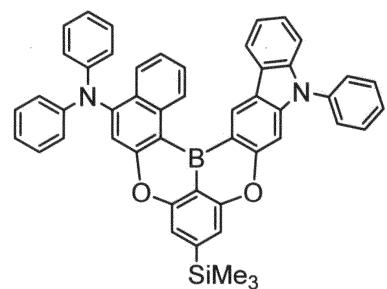
(1B-73)



(1B-74)

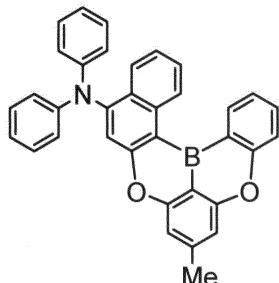


(1B-75)

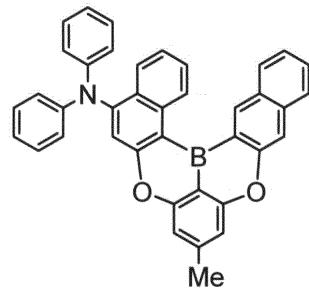


(1B-76)

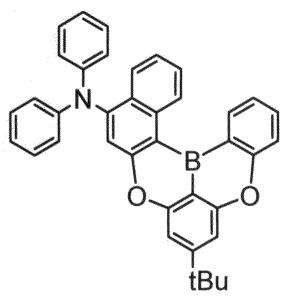
[0136]



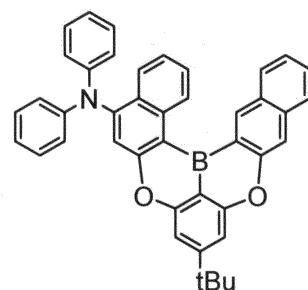
(1B-81)



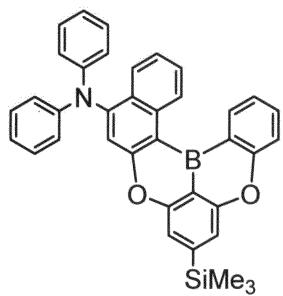
(1B-82)



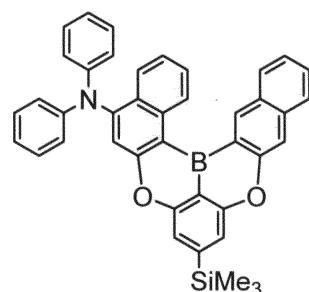
(1B-83)



(1B-84)

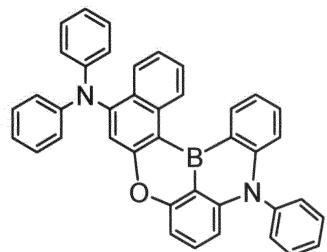


(1B-85)

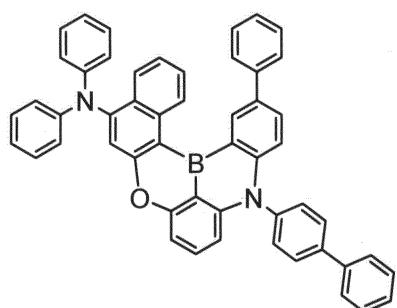


(1B-86)

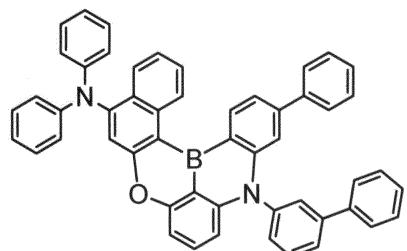
[0137]



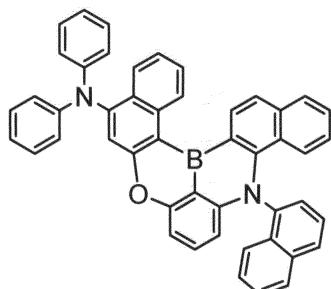
(1B-91)



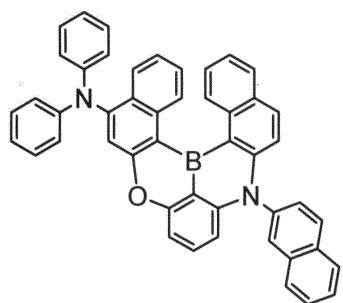
(1B-92)



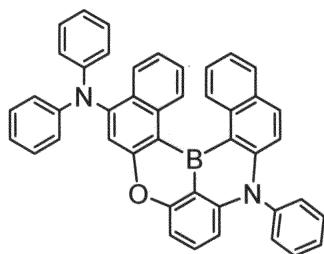
(1B-93)



(1B-94)

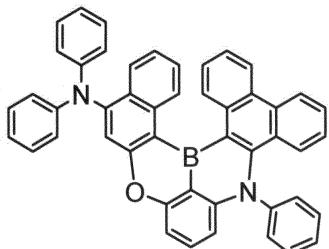


(1B-95)

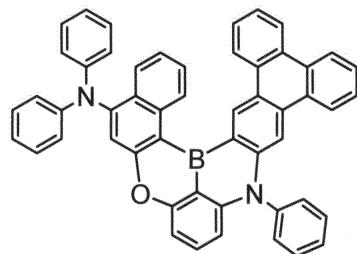


(1B-96)

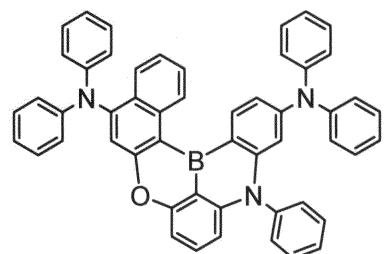
[0138]



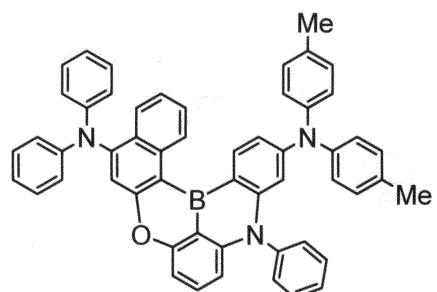
(1B-101)



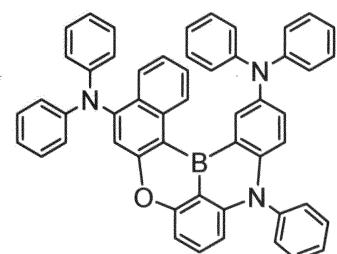
(1B-102)



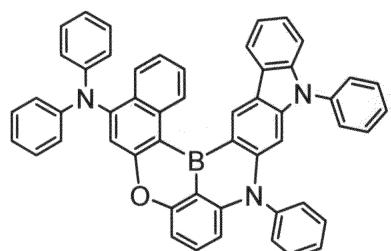
(1B-103)



(1B-104)

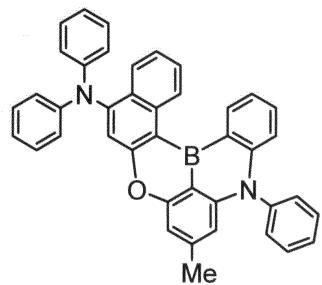


(1B-105)

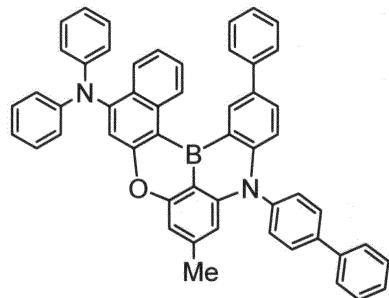


(1B-106)

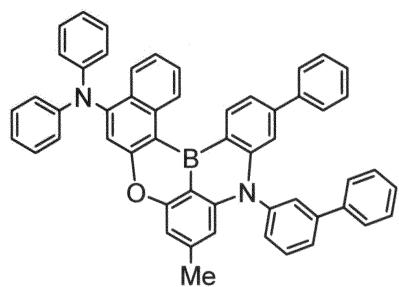
[0139]



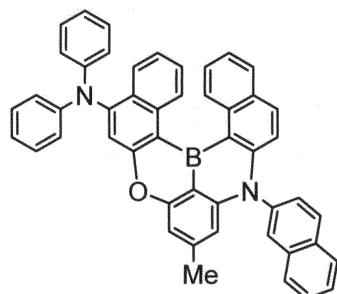
(1B-111)



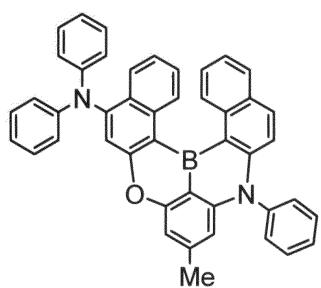
(1B-112)



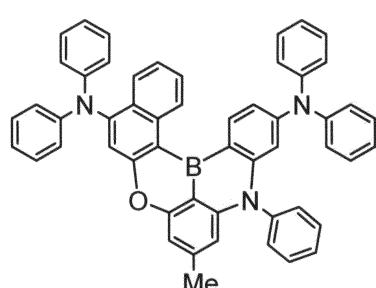
(1B-113)



(1B-114)

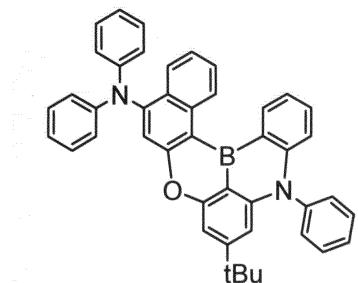


(1B-115)

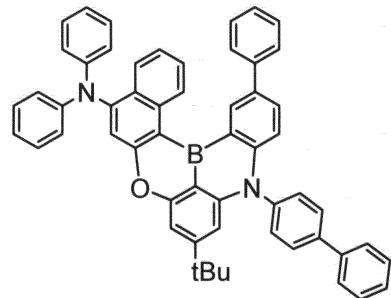


(1B-116)

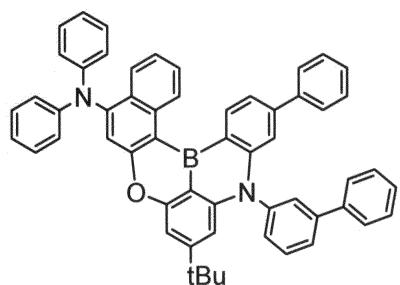
[0140]



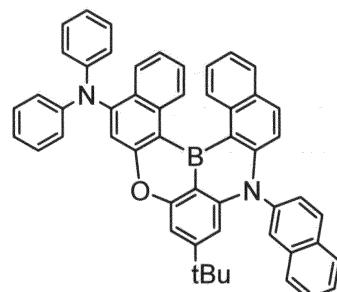
(1B-121)



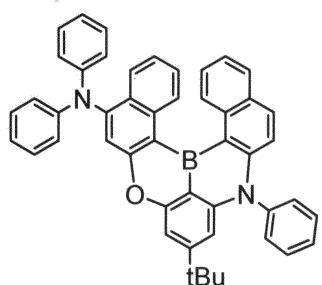
(1B-122)



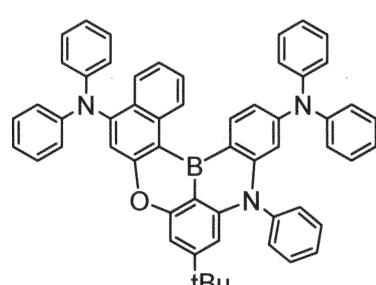
(1B-123)



(1B-124)

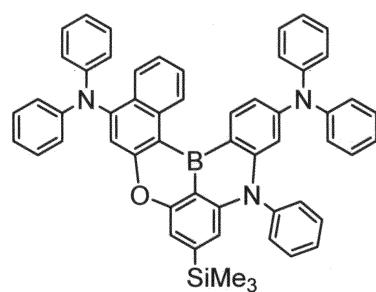
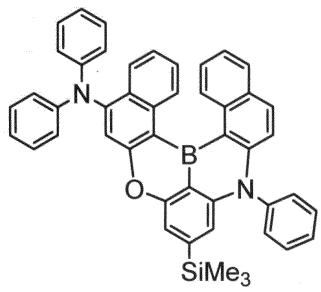
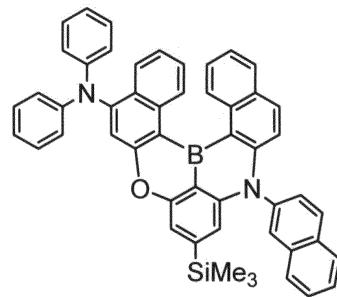
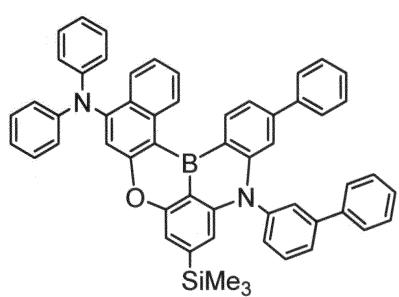
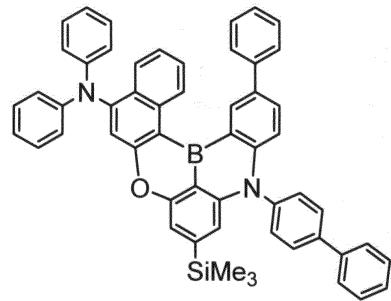
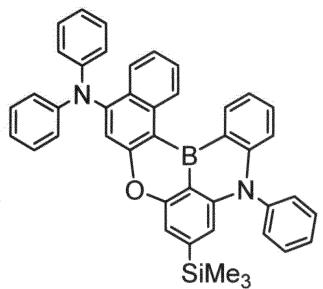


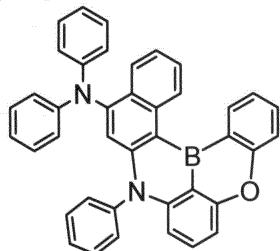
(1B-125)



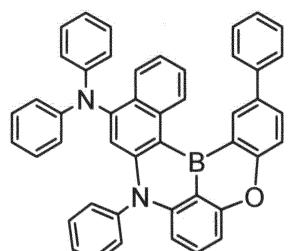
(1B-126)

[0141]

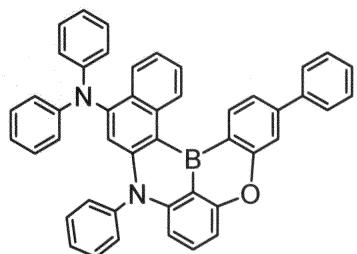




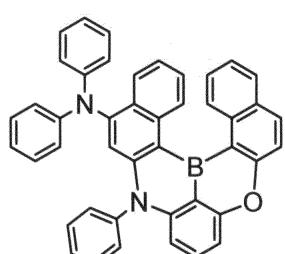
(1B-141)



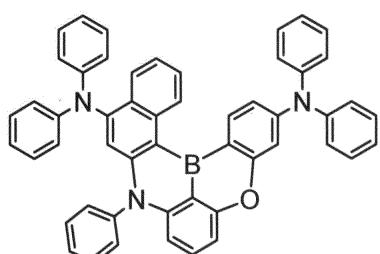
(1B-142)



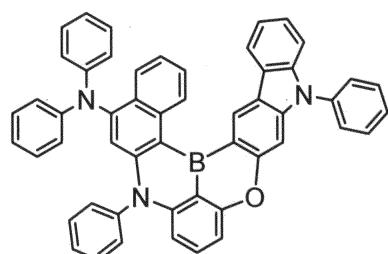
(1B-143)



(1B-144)

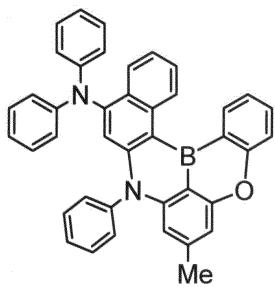


(1B-145)

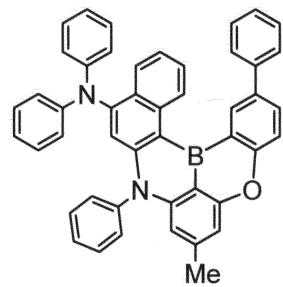


(1B-146)

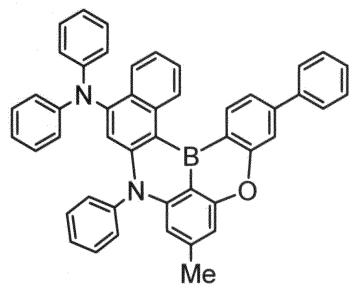
[0143]



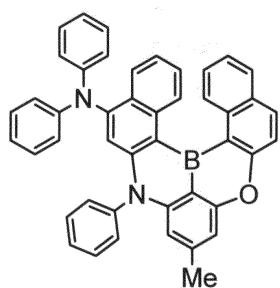
(1B-151)



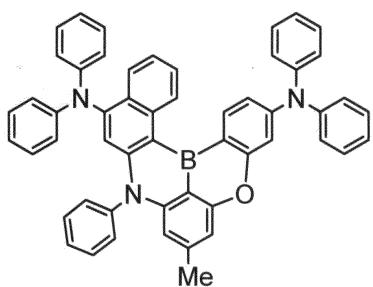
(1B-152)



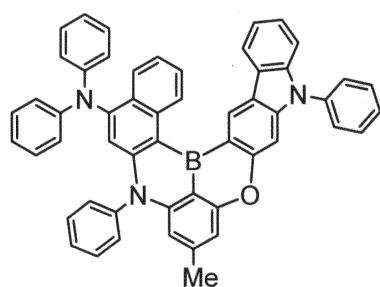
(1B-153)



(1B-154)

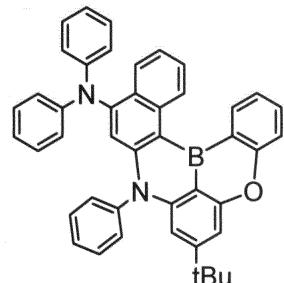


(1B-155)

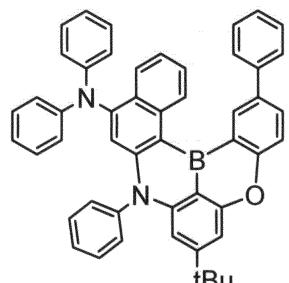


(1B-156)

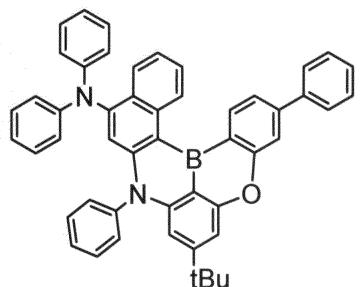
[0144]



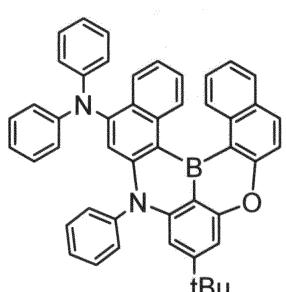
(1B-161)



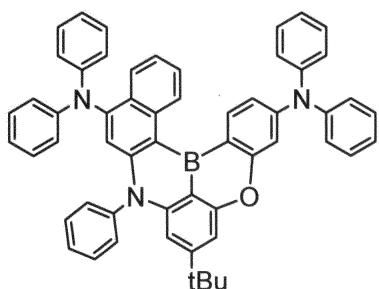
(1B-162)



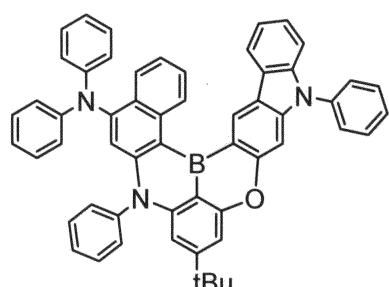
(1B-163)



(1B-164)

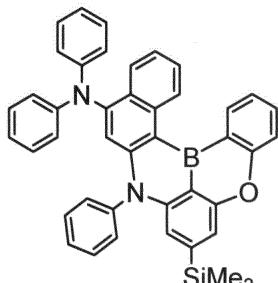


(1B-165)

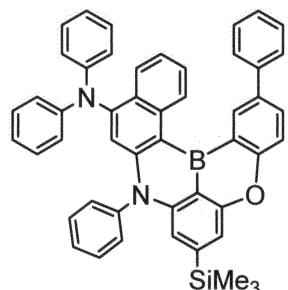


(1B-166)

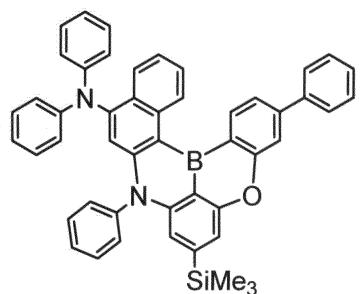
[0145]



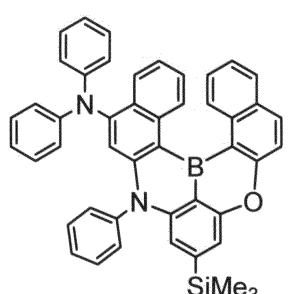
(1B-171)



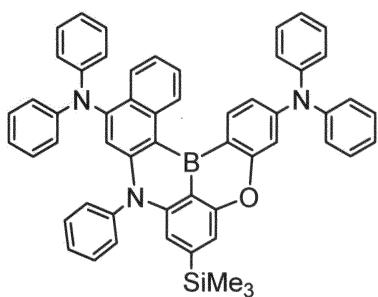
(1B-172)



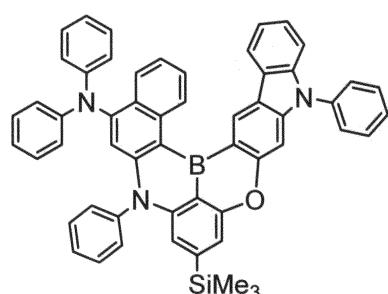
(1B-173)



(1B-174)

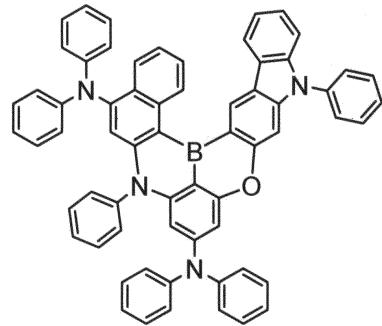
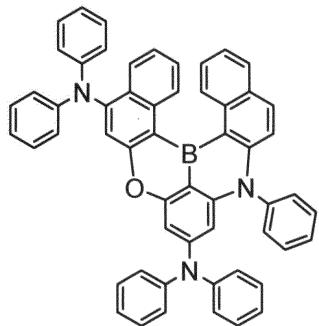
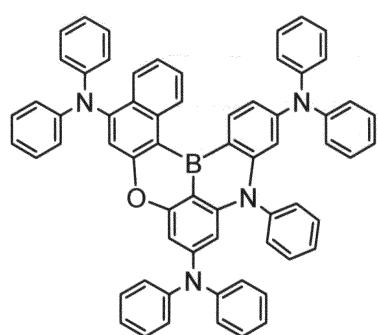
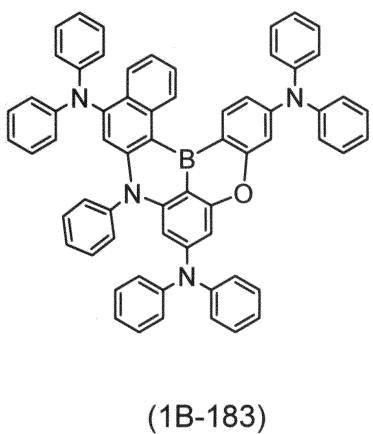
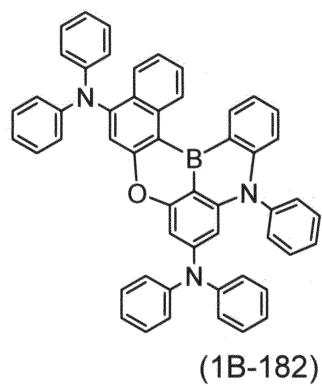
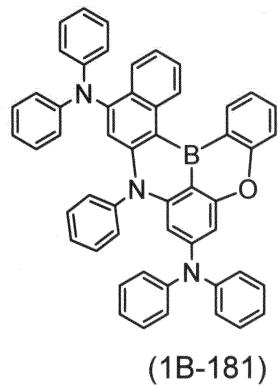


(1B-175)

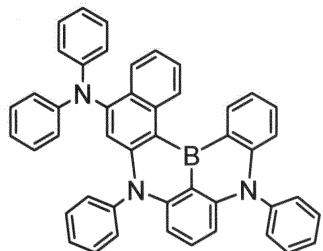


(1B-176)

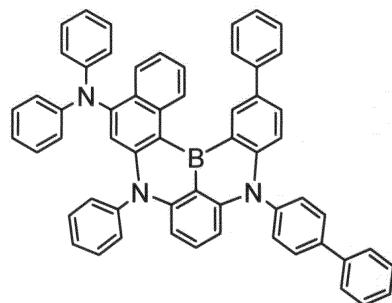
[0146]



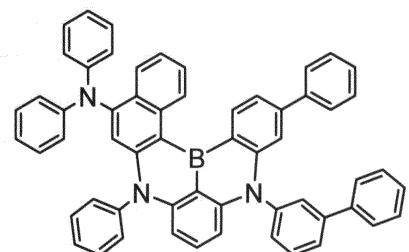
[0147]



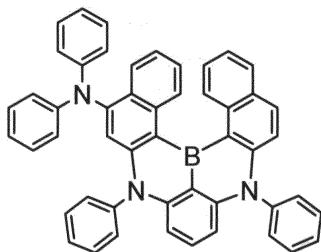
(1B-191)



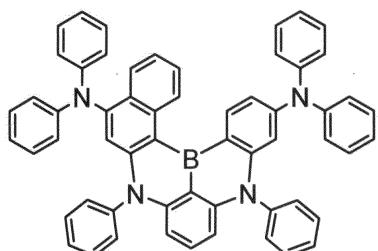
(1B-192)



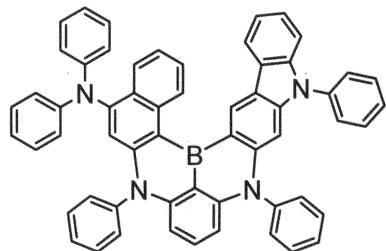
(1B-193)



(1B-194)

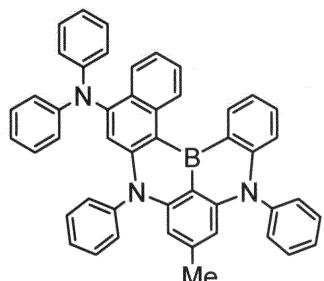


(1B-195)

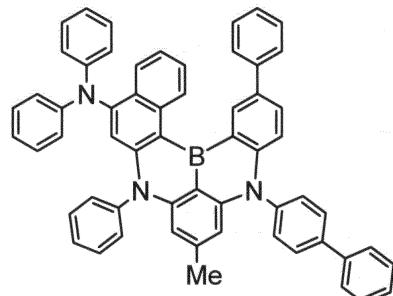


(1B-196)

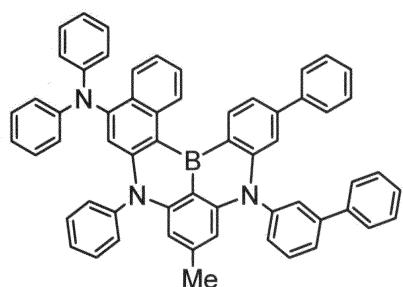
[0148]



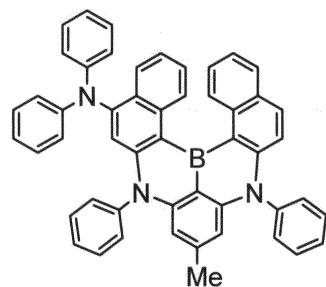
(1B-201)



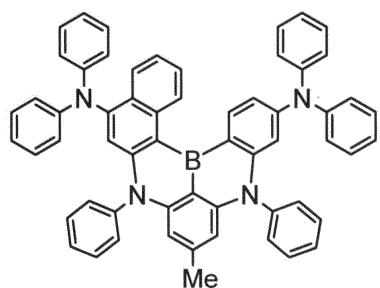
(1B-202)



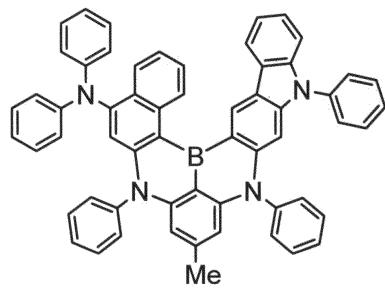
(1B-203)



(1B-204)

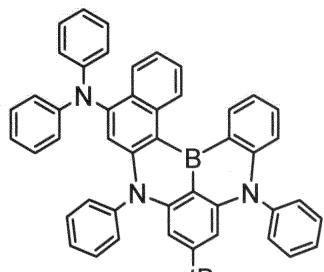


(1B-205)

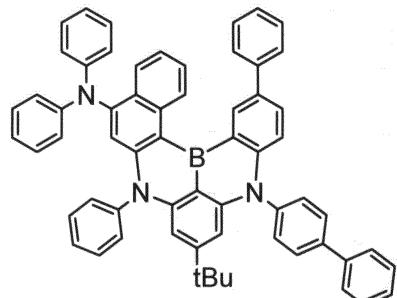


(1B-206)

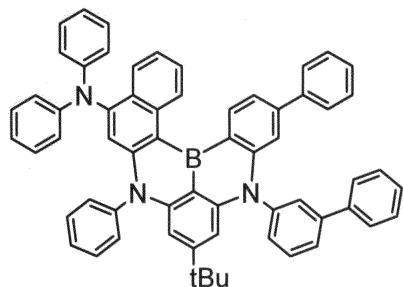
[0149]



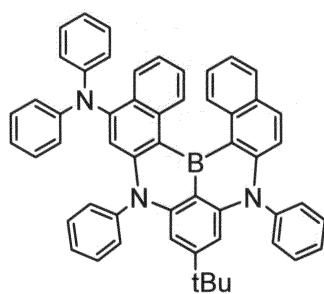
(1B-211)



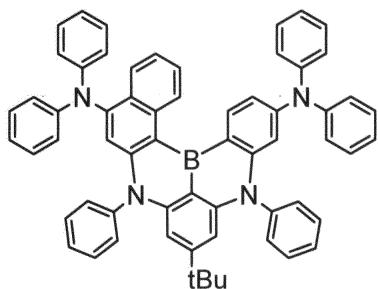
(1B-212)



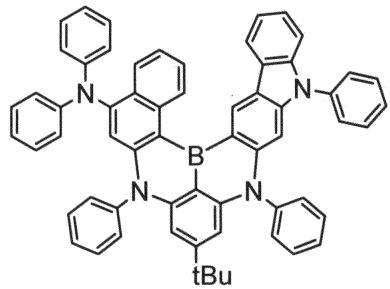
(1B-213)



(1B-214)

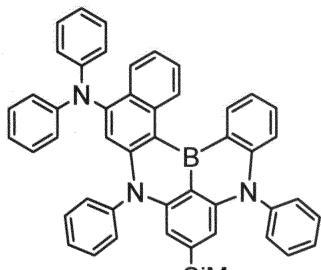


(1B-215)

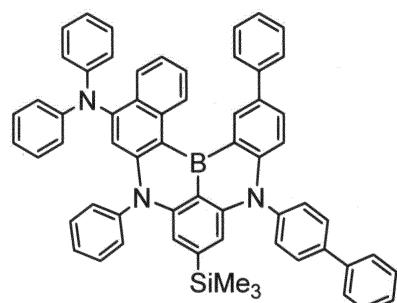


(1B-216)

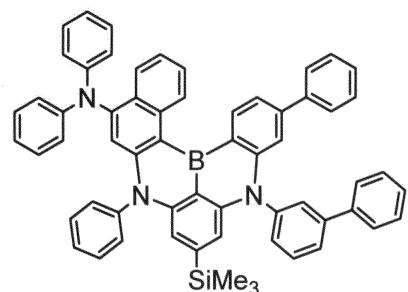
[0150]



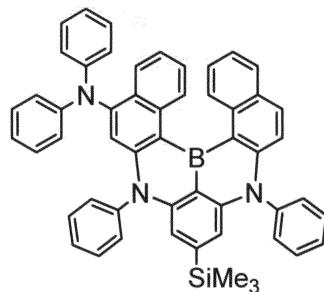
(1B-221)



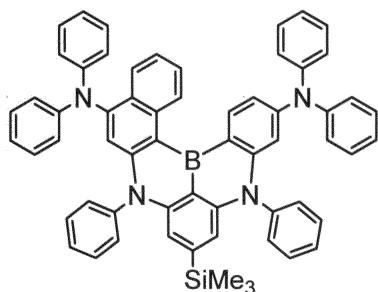
(1B-222)



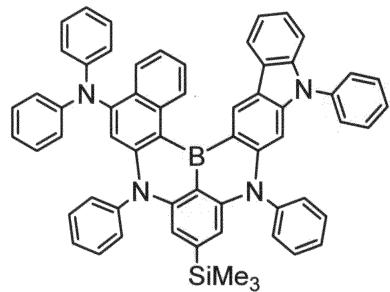
(1B-223)



(1B-224)

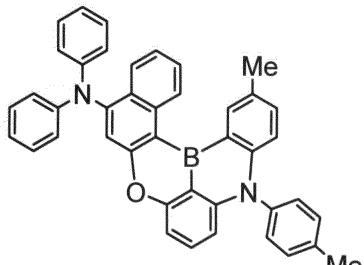


(1B-225)

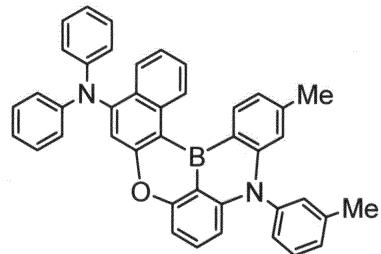


(1B-226)

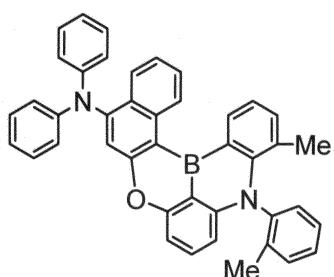
[0151]



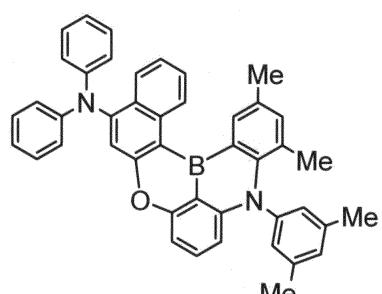
(1B-231)



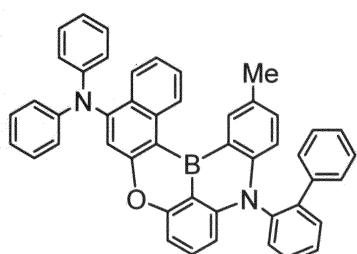
(1B-232)



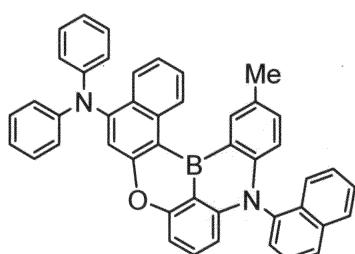
(1B-233)



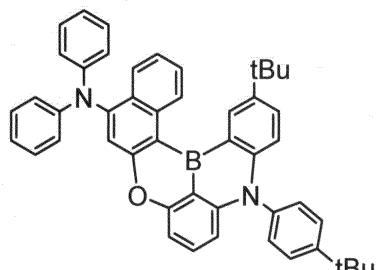
(1B-234)



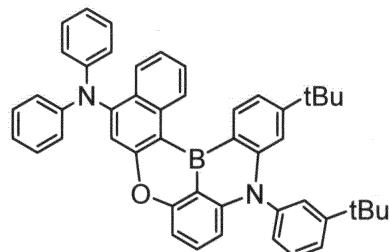
(1B-235)



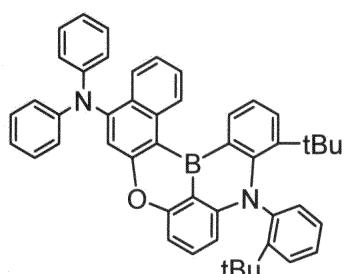
(1B-236)



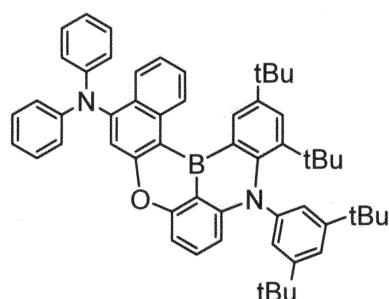
(1B-241)



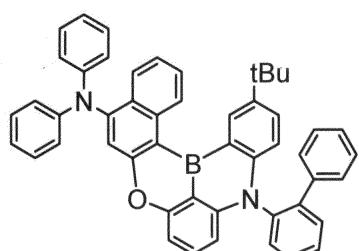
(1B-242)



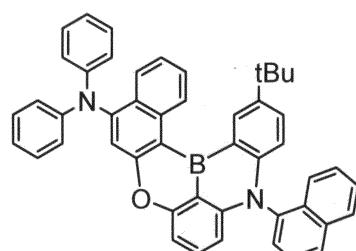
(1B-243)



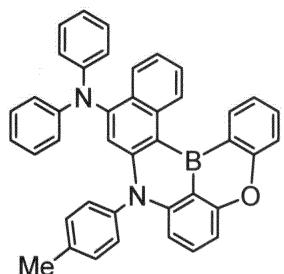
(1B-244)



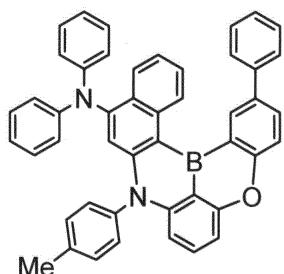
(1B-245)



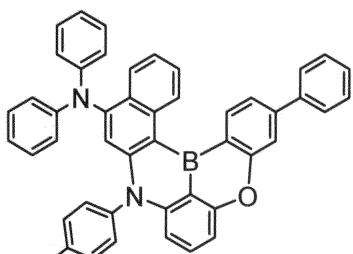
(1B-246)



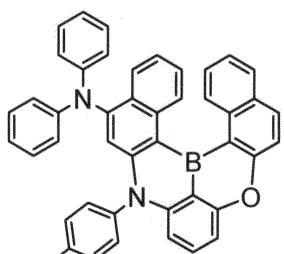
(1B-251)



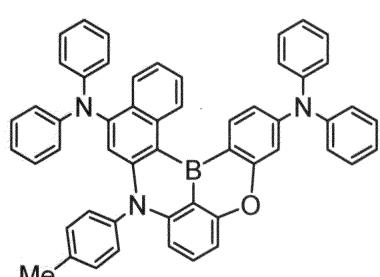
(1B-252)



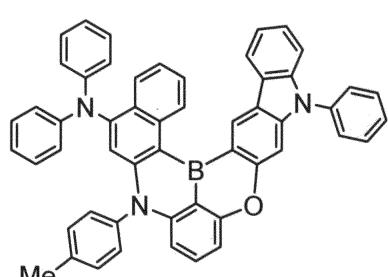
(1B-253)



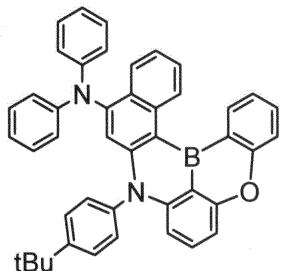
(1B-254)



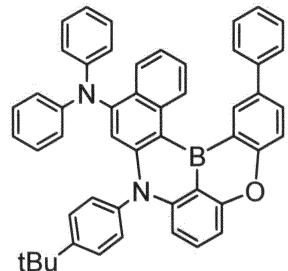
(1B-255)



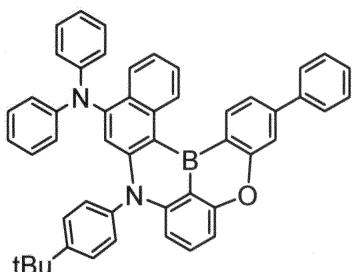
(1B-256)



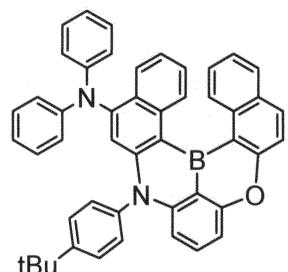
(1B-261)



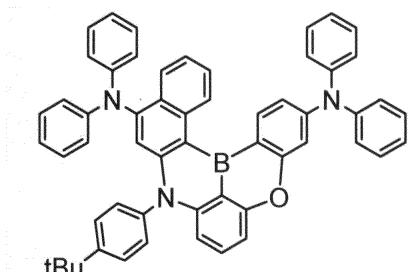
(1B-262)



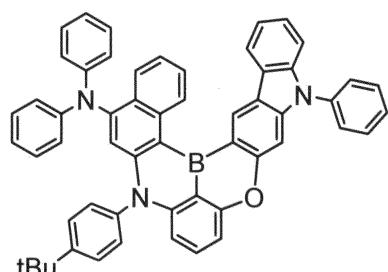
(1B-263)



(1B-264)

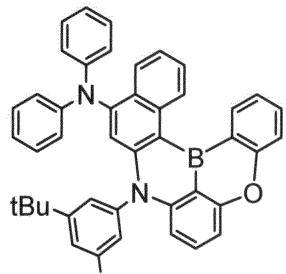


(1B-265)

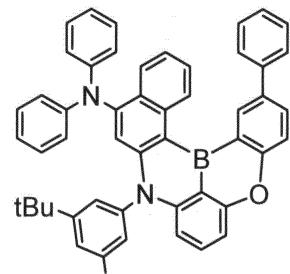


(1B-266)

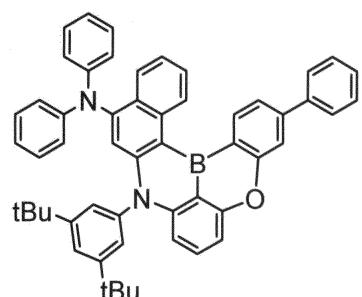
[0155]



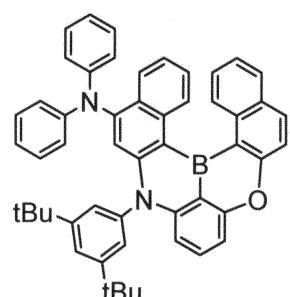
(1B-271)



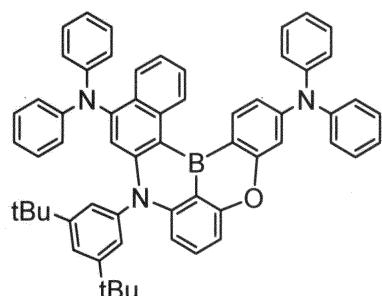
(1B-272)



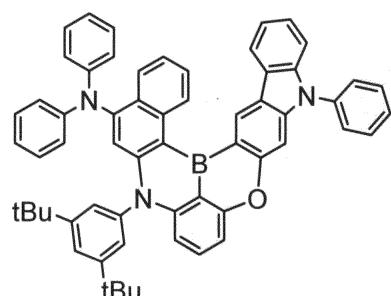
(1B-273)



(1B-274)

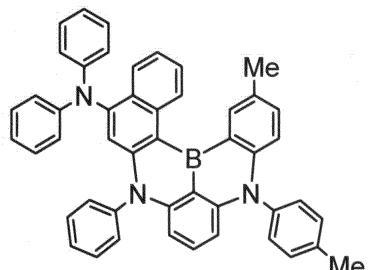


(1B-275)

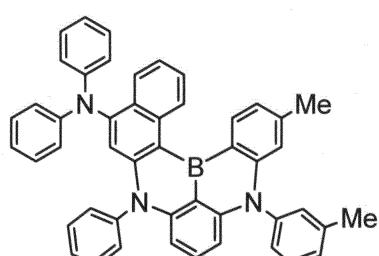


(1B-276)

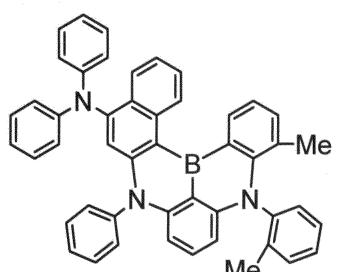
[0156]



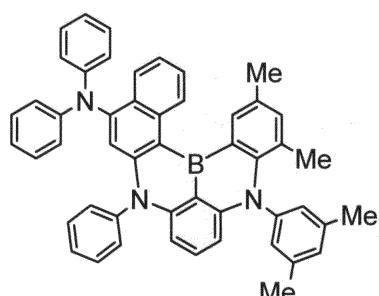
(1B-281)



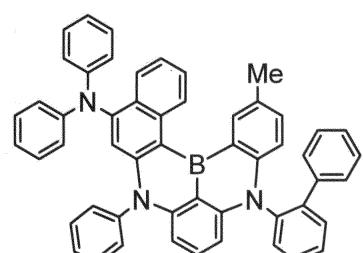
(1B-282)



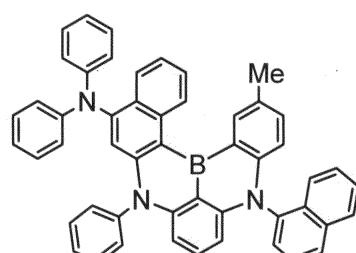
(1B-283)



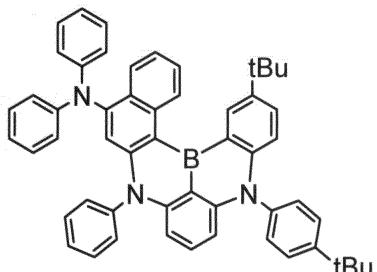
(1B-284)



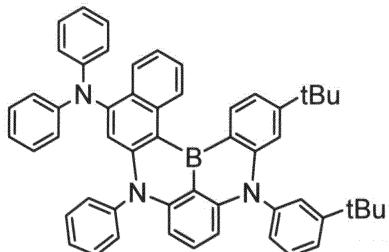
(1B-285)



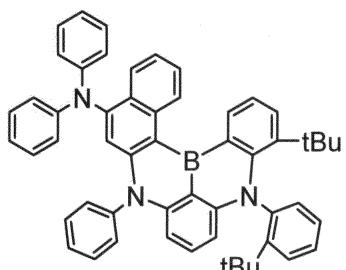
(1B-286)



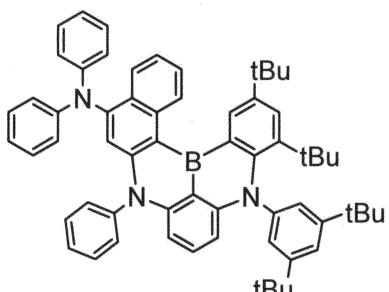
(1B-291)



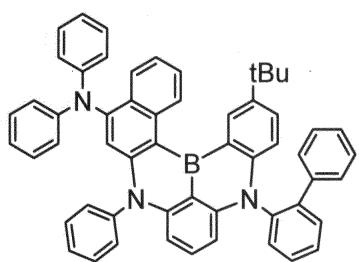
(1B-292)



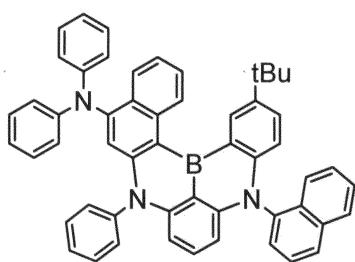
(1B-293)



(1B-294)



(1B-295)



(1B-296)

[0158]

또한, 본 발명의 일반식(1B) 또는 일반식(1B')으로 표시되는 다환방향족 아미노 화합물은, a환에서의, B(붕소)에 대한 파라 위치에 폐닐옥시기, 카르바졸릴기 또는 디페닐아미노기를 도입함으로써, T1 에너지의 향상(약 0.01~0.1 eV 향상)을 기대할 수 있다. 특히, B(붕소)에 대한 파라 위치에 폐닐옥시기를 도입함으로써, a환인 벤젠환 상의 HOMO가 보다 붕소에 대한 메타 위치에 국재화하고, LUMO가 붕소에 대한 오르토 및 파라 위치에 국재화하므로, T1 에너지의 향상을 특히 기대할 수 있다.

[0160]

2. 다환방향족 아미노 화합물의 제조 방법

[0161]

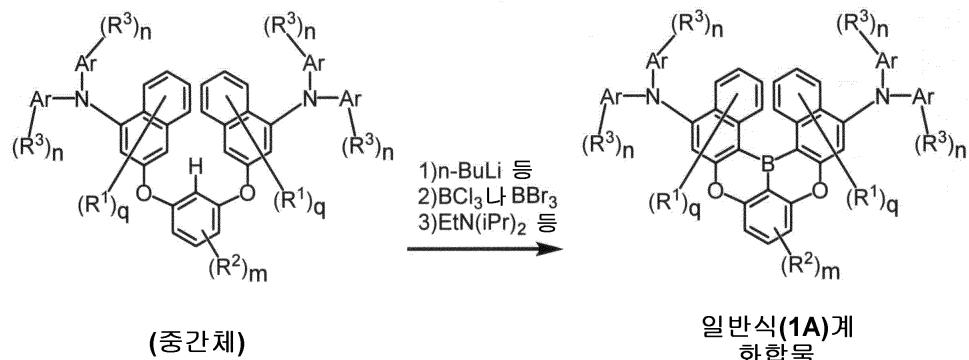
일반식(1A)이나 일반식(1B)로 표시되는 다환방향족 아미노 화합물은, 기본적으로는, 먼저 일반식(1A)의 경우에 2개의 나프탈렌계 화합물끼리, 일반식(1B)의 경우에는 1개의 나프탈렌계 화합물과 a환을 결합기(X^1 이나 X^2 를 포함하는 기)로 결합시킴으로써 중간체를 제조하고(제1 반응), 그 후에, 일반식(1A)의 경우에는 2개의 나프탈렌계 화합물끼리, 일반식(1B)의 경우에는 1개의 나프탈렌계 화합물과 a환을 결합기(B: 붕소 원자를 포함하는 기)로 결합시킴으로써 최종 생성물을 제조할 수 있다(제2 반응). 제1 반응에서는, 예를 들면, 에테르화 반응이면, 구핵(求核) 치환 반응, 울만 반응(Ullmann reaction)과 같은 일반적인 반응을 이용할 수 있고, 아민화 반응이면

부흐발트-하트위그(Buchwald-Hartwig) 반응과 같은 일반적인 반응을 이용할 수 있다. 또한, 제2 반응에서는, 텐덤 혜테로 폴리엘 크라프트(tandem hetero-Friedel-Crafts) 반응(연속적인 방향족 친전자 치환 반응, 이하 동일 함)을 이용할 수 있다. 그리고, 이하의 각 스킴(scheme)에 있어서 Ar, R¹~R⁴, X¹, X², m, n, p 및 q의 정의는 식(1A) 또는 식(1B)에서의 이들에 대한 정의와 동일하다.

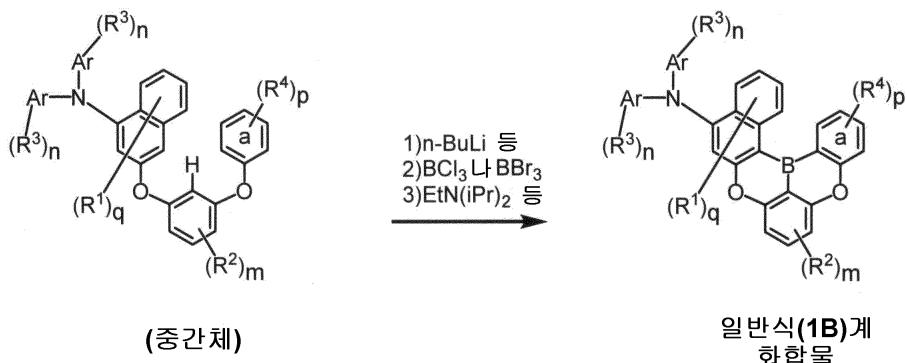
[0162]

제2 반응은, 하기 스킴(1)이나 스킴(2)에 나타낸 바와 같이, 2개의 나프탈렌계 화합물끼리 또는 1개의 나프탈렌계 화합물과 a환을 결합하는 B(붕소 원자)를 도입하는 반응이며, 예로서 X¹ 및 X²가 산소 원자인 경우를 이하에 나타낸다. 먼저, X¹과 X²의 사이의 수소 원자를 n-부틸리튬, sec-부틸리튬 또는 tert-부틸리튬 등으로 오르토메탈화한다. 다음으로, 3염화 붕소나 3브롬화 붕소 등을 가하여, 리튬-붕소의 금속 교환을 행한 후, N,N-디이소프로필에틸아민 등의 브뢴스테드 염기를 가함으로써, 텐덤보라프라넬크라프츠 반응(Tandem Bora-Friedel-Crafts Reaction)시켜, 목적물을 얻을 수 있다. 제2 반응에 있어서는 반응을 촉진시키기 위해 3염화 알루미늄 등의 루이스산을 가해도 된다.

스킴(1)



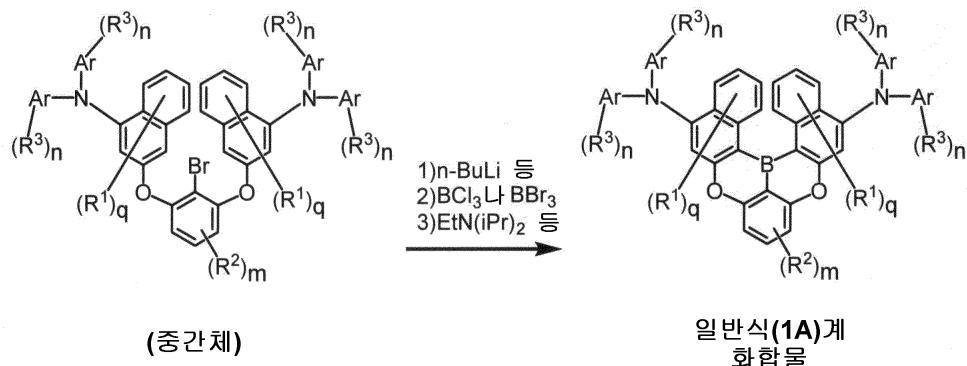
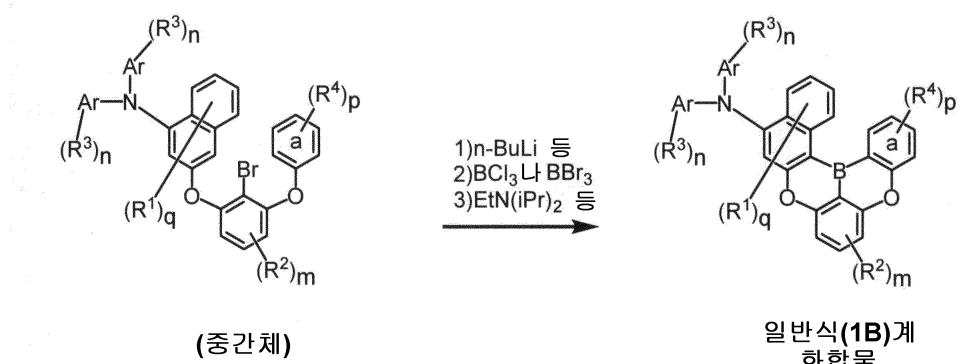
스킴(2)



[0163]

[0164]

상기 스킴에 있어서는, 오르토 메탈화에 의해 원하는 위치에 리튬을 도입했지만, 하기 스킴(3) 및 스킴(4)와 같이 리튬을 도입하고 싶은 위치에 브롬 원자 등을 도입하고, 할로겐-메탈 교환에 의해서도 원하는 위치에 리튬을 도입할 수 있다.

스킴(3)**스ქ(4)**

[0165]

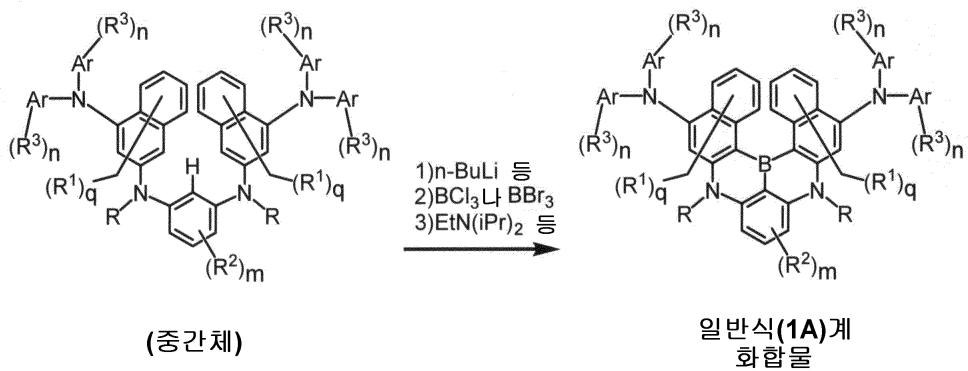
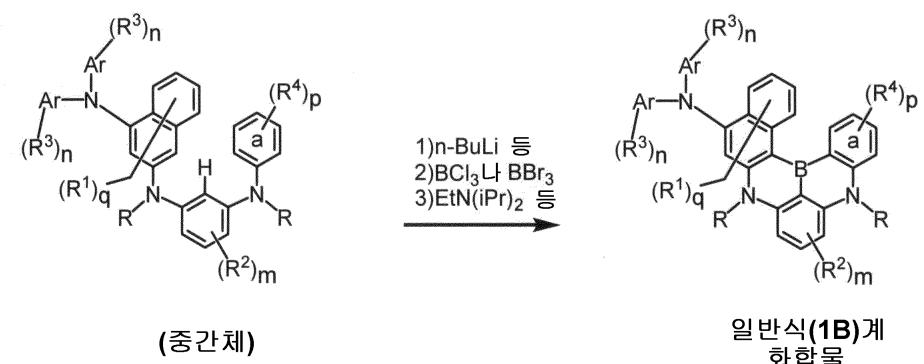
[0166] 이 방법에 의하면, 치환기의 영향으로 오르토 메탈화를 할 수 없는 케이스라도 목적물을 합성할 수 있어 유용하다.

[0167]

전술한 합성법을 적절하게 선택하고, 사용하는 원료도 적절하게 선택함으로써, 원하는 위치에 치환기를 가지고, X^1 및 X^2 가 산소 원자인 다환방향족 아미노 화합물을 합성할 수 있다.

[0168]

다음으로, 예로서 X^1 및 X^2 가 질소 원자인 경우를 하기 스ქ(5) 및 스ქ(6)에 나타낸다. X^1 및 X^2 가 산소 원자인 경우와 마찬가지로, 먼저 X^1 과 X^2 의 사이의 수소 원자를 n-부틸리튬 등으로 오르토 메탈화한다. 다음으로, 3브롬화 봉소 등을 가하여, 리튬-봉소의 금속 교환을 행한 후, N,N-디이소프로필에틸아민등의 브뢴스테드염기를 가함으로써, 탠덤보라프리멜크래프츠 반응시켜, 목적물을 얻을 수 있다. 여기서는 반응을 촉진시키기 위해 3염화 알루미늄 등의 루이스산을 가해도 된다.

스킴(5)**스킴(6)**

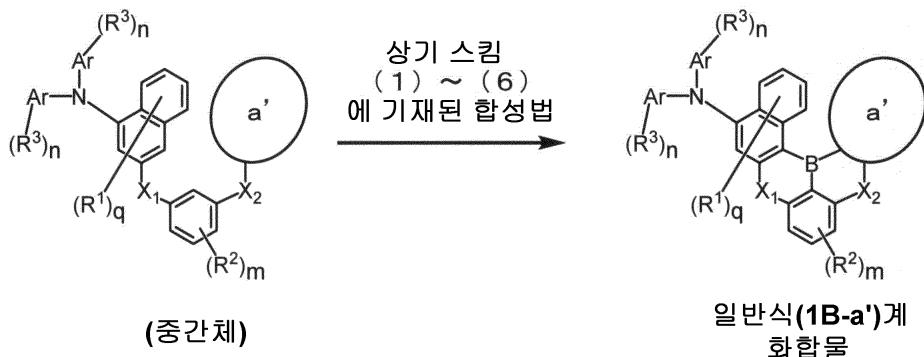
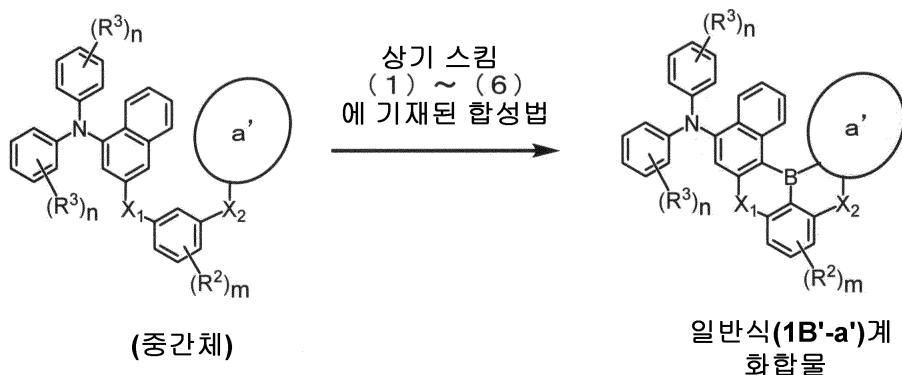
[0169]

[0170]

이상의 반응에서 사용되는 용매의 구체예는, 톨루엔, tert-부틸벤젠, 크실렌 등이다.

[0171]

또한, 일반식(1B) 및 일반식(1B')에서의 R^4 가 복수의 경우에는, 인접하는 R^4 끼리가 결합하여 α 환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 된다. 따라서, 일반식(1B) 및 일반식(1B')으로 표시되는 다환방향족 아미노 화합물은, α 환에서의 치환기의 상호 결합 형태에 의해, 하기 스킴(7) 및 스킴(8)의 일반식(1B-a') 및 일반식(1B'-a')에 나타낸 바와 같이, 화합물을 구성하는 환 구조가 변화된다. 이들 화합물은 하기 스킴(7) 및 스킴(8)에 나타내는 중간체에 상기 스킴(1)~스킴(6)에서 나타낸 합성법을 적용함으로써 합성할 수 있다.

스킴(7)**스Kim(8)**

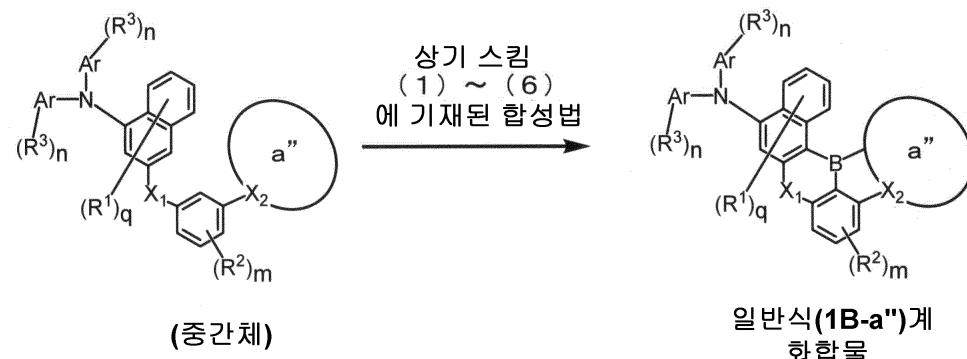
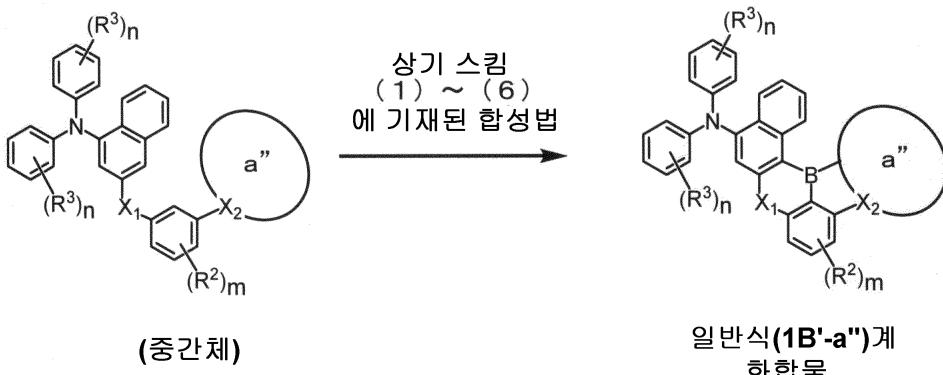
[0172]

[0173]

상기 일반식(1B-a') 및 일반식(1B'-a') 중의 a'환은, 인접하는 R⁴끼리가 결합하여 a환과 함께 형성한 아릴환 또는 헤테로아릴환을 나타낸다.

[0174]

또한, 일반식(1B) 및 일반식(1B')에서의 「N-R의 R은 -O-, -S-, -C(-R)₂- 또는 단결합에 의해 상기 a환과 결합되어 있다」의 규정은, 하기 스Kim(9) 또는 스Kim(10)의 일반식(1B-a'") 또는 일반식(1B'-a'")으로 표시되는, X²가 축합환 a'"에 받아들여진 환 구조를 가지는 화합물로 표시할 수 있다. 이들 화합물은 하기 스Kim(9) 또는 스Kim(10)에 나타내는 중간체에 상기 스Kim(1)~스Kim(6)에서 나타낸 합성법을 적용함으로써 합성할 수 있다.

스킴(9)**스Kim(10)**

[0175]

[0176]

또한, 상기 스Kim(1)~스Kim(10)의 합성법에서는, 3염화 봉소나 3브롬화 봉소 등을 가하기 전에, X^1 과 X^2 의 사이의 수소 원자(또는 할로겐 원자)를 부틸리튬 등으로 오르토 메탈화함으로써, 텐덤헤테로프리델크래프츠 반응시킨 예를 나타내었지만, 부틸리튬 등을 사용한 오르토 메탈화로 행하지 않고, 3염화 봉소나 3브롬화 봉소 등의 첨가에 의해 반응을 진행시킬 수도 있다.

[0177]

그리고, 상기 스Kim(1)~스Kim(10)에서 사용하는 오르토 메탈화 시약으로서는, 메틸리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, tert-부틸리튬 등의 알킬리튬, 리튬디이소프로필아미드, 리튬테트라메틸피페리디드, 리튬헥사메틸디실라디드, 칼륨헥사메틸디실리디스 등의 유기 알칼리 화합물을 예로 들 수 있다.

[0178]

그리고, 상기 스Kim(1)~스Kim(10)에서 사용하는 메탈-B(봉소)의 금속 교환 시약으로서는, B의 3불화물, 3염화물, 3브롬화물, 3요오드화물 등의 B의 할로겐화물, CIPN(NEt₂)₂ 등의 B의 아미노화 할로겐화물, B의 알콕시화물, B의 아릴옥시화물 등을 예로 들 수 있다.

[0179]

그리고, 상기 스Kim(1)~스Kim(10)에서 사용하는 브뢴스테드 염기로서는, N,N-디이소프로필에틸아민, 트리에틸아민, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, N,N-디메틸아닐린, N,N-디메틸톨루이딘, 2,6-루티딘, 테트라페닐 봉산 나트륨, 테트라페닐 봉산 칼륨, 트리페닐보란, 테트라페닐실란, Ar₄BNa, Ar₄BK, Ar₃B, Ar₄Si(그리고, Ar은 페닐 등의 아릴) 등을 예로 들 수 있다.

[0180]

상기 스Kim(1)~스Kim(10)에서 사용하는 루이스산으로서는, AlCl₃, AlBr₃, AlF₃, BF₃ · OEt₂, BCl₃, BBr₃, GaCl₃, GaBr₃, InCl₃, InBr₃, In(OTf)₃, SnCl₄, SnBr₄, AgOTf, ScCl₃, Sc(OTf)₃, ZnCl₂, ZnBr₂, Zn(OTf)₂, MgCl₂, MgBr₂, Mg(OTf)₂, LiOTf, NaOTf, KOTf, Me₃SiOTf, Cu(OTf)₂, CuCl₂, YCl₃, Y(OTf)₃, TiCl₄, TiBr₄, ZrCl₄, ZrBr₄, FeCl₃, FeBr₃, CoCl₃, CoBr₃ 등을 예로 들 수 있다.

[0181]

상기 스Kim(1)~스Kim(10)에서는, 텐덤헤테로프리델크래프츠 반응의 촉진을 위해서 브뢴스테드 염기 또는 루이스산을 사용해도 된다. 다만, B의 3불화물, 3염화물, 3브롬화물, 3요오드화물 등의 B의 할로겐화물을 사용한 경우

에는, 방향족 친전자 치환 반응의 진행과 함께, 불화 수소, 염화 수소, 브롬화 수소, 요오드화 수소와 같은 산이 생성되므로, 산을 포착하는 브뢴스테드 염기의 사용이 효과적이다. 한편, B의 아미노화 할로겐화물, B의 알콕시화물을 사용한 경우에는, 방향족 친전자 치환 반응의 진행과 함께, 아민, 알코올이 생성되므로, 대부분의 경우, 브뢴스테드 염기를 사용할 필요는 없지만, 아미노기나 알콕시기의 탈리능이 낮으므로, 그 탈리를 촉진하는 투이스산의 사용이 효과적이다.

[0182] 또한, 본 발명의 다환방향족 아미노 화합물에는, 적어도 일부의 수소 원자가 중수소로 치환되어 있는 것이나 불소나 염소 등의 할로겐으로 치환되어 있는 것도 포함되지만, 이와 같은 화합물 등은 원하는 개소가 중수소화, 불소화 또는 염소화된 원료를 사용함으로써, 전술한 바와 동일하게 합성할 수 있다.

[0183] 본 발명에 따른 다환방향족 화합물은, 유기 디바이스용 재료로서 사용할 수 있다. 유기 디바이스로서는, 예를 들면, 유기 전계 발광 소자, 유기 전계 효과 트랜지스터 또는 유기 박막 태양 전지 등이 있다.

[0184] 3. 유기 전계 발광 소자

[0185] 본 발명에 따른 다환방향족 아미노 화합물은, 예를 들면, 유기 전계 발광 소자의 재료로서 사용할 수 있다. 이하, 본 실시형태에 따른 유기 EL 소자에 대하여 도면에 기초하여 상세하게 설명한다. 도 1은, 본 실시형태에 따른 유기 EL 소자를 나타내는 개략단면도이다.

[0186] <유기 전계 발광 소자의 구조>

[0187] 도 1에 나타내진 유기 전계 발광 소자(100)는, 기판(101)과, 기판(101) 상에 설치된 양극(102)과, 양극(102) 상에 설치된 정공 주입층(103)과, 정공 주입층(103) 상에 설치된 정공 수송층(104)과, 정공 수송층(104) 상에 설치된 발광층(105)과, 발광층(105) 상에 설치된 전자 수송층(106)과, 전자 수송층(106) 상에 설치된 전자 주입층(107)과, 전자 주입층(107) 상에 설치된 음극(108)을 가진다.

[0188] 그리고, 유기 전계 발광 소자(100)는, 제작 순서를 반대로 하여, 예를 들면, 기판(101)과, 기판(101) 상에 설치된 음극(108)과, 음극(108) 상에 설치된 전자 주입층(107)과, 전자 주입층(107) 상에 설치된 전자 수송층(106)과, 전자 수송층(106) 상에 설치된 발광층(105)과, 발광층(105) 상에 설치된 정공 수송층(104)과, 정공 수송층(104) 상에 설치된 정공 주입층(103)과, 정공 주입층(103) 상에 설치된 양극(102)을 가지는 구성으로 해도 된다.

[0189] 전술한 각 층 모두가 없으면 안되는 것은 아니며, 최소 구성 단위를 양극(102)과 발광층(105)과 음극(108)으로 이루어지는 구성으로 하고, 정공 주입층(103), 정공 수송층(104), 전자 수송층(106), 전자 주입층(107)은 임의로 설치되는 층이다. 또한, 전술한 각 층은, 각각 단일층이 되어도 되고, 복수층이 되어도 된다.

[0190] 유기 전계 발광 소자를 구성하는 층의 태양으로서는, 전술한 「기판/양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극」의 구성 태양 이외에, 「기판/양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극」, 「기판/양극/정공 주입층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극」, 「기판/양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극」, 「기판/양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극」, 「기판/양극/정공 주입층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극」, 「기판/양극/정공 주입층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극」, 「기판/양극/정공 주입층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극」, 「기판/양극/발광층/전자 수송층/음극」, 「기판/양극/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극」, 「기판/양극/정공 주입층/발광층/전자 수송층/음극」, 「기판/양극/발광층/전자 수송층/음극」, 「기판/양극/발광층/전자 주입층/음극」의 구성 태양이라도 된다.

[0191] <유기 전계 발광 소자에서의 기판>

[0192] 기판(101)은, 유기 전계 발광 소자(100)의 지지체가 되는 것이며, 통상, 석영, 유리, 금속, 플라스틱 등을 사용할 수 있다. 기판(101)은, 목적에 따라 판형, 필름형, 또는 시트형으로 형성되고, 예를 들면, 유리판, 금속판, 금속박, 플라스틱 필름, 플라스틱 시트 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 유리판, 및 폴리에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리셀론 등의 투명한 합성 수지제의 판이 바람직하다. 유리 기판이면, 소다라임 유리나 무알칼리 유리 등이 사용되고, 또한, 두께도 기계적인 강도를 유지하기에 충분한 두께가 있으면 되며, 예를 들면, 0.2mm 이상 있으면 된다. 두께의 상한값으로서는, 예를 들면, 2mm 이하, 바람직하게는 1mm 이하이다. 유리의 재질에 대해서는, 유리로부터의 용출 이온이 적은 것이 바람직하므로, 무알칼리 유리가 바람직하지만, SiO₂ 등의 배리어 코팅(barrier coating)을 실시한 소다라임 유리도 시판되고 있으므로 이것을 사용할 수 있다. 또한, 기판(101)에는, 가스 배리어성을 높이기 위하여, 적어도 한쪽 면에 치밀한 산화 실리콘 등의 가스 배리어막을 형성해도 되고, 특히 가스 배리어성이 낮은 합성 수지제의 판, 필름 또는 시트를 기판(101)으

로서 사용하는 경우에는 가스 배리어막을 형성하는 것이 바람직하다.

[0193] <유기 전계 발광 소자에서의 양극>

[0194] 양극(102)은, 발광층(105)에 정공을 주입하는 역할을 하는 것이다. 그리고, 양극(102)과 발광층(105)의 사이에 정공 주입층(103) 및/또는 정공 수송층(104)이 설치되어 있을 경우에는, 이들을 통하여 발광층(105)에 정공을 주입하게 된다.

[0195] 양극(102)을 형성하는 재료로서는, 무기 화합물 및 유기 화합물을 예로 들 수 있다. 무기 화합물로서는, 예를 들면, 금속(알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 크롬 등), 금속 산화물(인듐의 산화물, 주석의 산화물, 인듐-주석 산화물(ITO), 인듐-아연 산화물(IZO) 등), 할로겐화 금속(요오드화 구리 등), 황화 구리, 카본블랙, ITO 유리나 네사 유리 등이 있다. 유기 화합물로서는, 예를 들면, 폴리(3-메틸티오펜 등의 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성(導電性) 폴리머 등이 있다. 그 외에, 유기 전계 발광 소자의 양극으로서 사용되고 있는 물질 중에서 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

[0196] 투명 전극의 저항은, 발광 소자의 발광에 충분한 전류를 공급할 수 있으면 되므로, 한정되지 않지만, 발광 소자의 소비 전력의 관점에서는 저저항인 것이 바람직하다. 예를 들면, $300\Omega/\square$ 이하의 ITO 기판이라면 소자 전극으로서 기능하지만, 현재에는 $10\Omega/\square$ 정도의 기판의 공급도 가능하게 되어 있으므로, 예를 들면, $100\sim5\Omega/\square$, 바람직하게는 $50\sim5\Omega/\square$ 의 저저항품을 사용하는 것이 특히 바람직하다. ITO의 두께는 저항값에 맞추어 임의로 선택할 수 있지만, 통상 $50\sim300\text{ nm}$ 의 사이에서 사용할 수 있는 경우가 많다.

[0197] <유기 전계 발광 소자에서의 정공 주입층, 정공 수송층>

[0198] 정공 주입층(103)은, 양극(102)으로부터 이동하여 오는 정공을, 효율적으로 발광층(105) 내 또는 정공 수송층(104) 내에 주입하는 역할을 하는 것이다. 정공 수송층(104)은, 양극(102)으로부터 주입된 정공 또는 양극(102)으로부터 정공 주입층(103)을 통하여 주입된 정공을, 효율적으로 발광층(105)에 수송하는 역할을 하는 것이다. 정공 주입층(103) 및 정공 수송층(104)는, 각각, 정공 주입·수송 재료의 1종 또는 2종 이상을 적층, 혼합하거나, 정공 주입·수송 재료와 고분자 결합제의 혼합물에 의해 형성된다. 또한, 정공 주입·수송 재료에 염화철(III)과 같은 무기염을 첨가하여 층을 형성해도 된다.

[0199] 정공 주입·수송성 물질로서는 전계를 인가한 전극 사이에 있어서 양극으로부터의 정공을 효율적으로 주입·수송하는 것이 필요하며, 정공 주입 효율이 높고, 주입된 정공을 효율적으로 수송하는 것이 바람직하다. 이를 위해서는 이온화 포텐셜이 작고, 또한 정공 유동성이 크고, 더욱 안정성이 우수하며, 트랩이 되는 불순물이 제조시 및 사용 시에 발생하기 어려운 물질인 것이 바람직하다.

[0200] 정공 주입층(103) 및 정공 수송층(104)을 형성하는 재료로서는, 상기 일반식(1A) 또는 일반식(1B)으로 표시되는 다환방향족 아미노 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 광도전 재료에 있어서, 정공의 전하 수송 재료로서 종래부터 관용되고 있는 화합물, p형 반도체, 유기 전계 발광 소자의 정공 주입층 및 정공 수송층에 사용되고 있는 공지의 것 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다.

[0201] 이들의 구체예는, 카르바졸 유도체(N-페닐카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등), 비스(N-아릴카르바졸) 또는 비스(N-알킬카르바졸) 등의 비스카르바졸 유도체, 트리아릴아민 유도체(방향족 제3급 아미노를 주쇄 또는 측쇄에 가지는 폴리머, 1,1-비스(4-디-p-트릴아미노페닐)시클로헥산, N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐, N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐, N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디페닐-1,1'-디아민,

$N^4,N^{4'}-디페닐-N^4,N^{4'}-비스(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민$, $N^4,N^{4'}-N^4,N^{4'}-태트라[1,1'-비페닐]-4-일]-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민$, $4,4',4''-트리스(3-메틸페닐(페닐)아미노)트리페닐아민$ 등의 트리페닐아민 유도체, 스타바스트아민 유도체 등), 스틸렌 유도체, 프탈로시아닌 유도체(무금속, 구리 프탈로시아닌 등), 피라졸린 유도체, 히드라존계 화합물, 벤조퓨란 유도체나티오펜 유도체, 옥사디아졸 유도체, 퀴녹살린 유도체(예를 들면, 1,4,5,8,9,12-헥사아자트리페닐렌-2,3,6,7,10,11-헥사카르보니트릴 등), 포르파린 유도체 등의 복소환 화합물, 폴리실란 등이다. 폴리머계에서는 상기 단량체를 측쇄에 가지는 폴리카보네이트나 스티렌 유도체, 폴리비닐카르바졸 및 폴리실란 등이 바람직하지만, 발광 소자의 제작에 필요한 박막을 형성하고, 양극으로부터 정공을 주입할 수 있고, 또한 정공을 수송할 수 있는 화합물이라면 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0202] 또한, 유기 반도체의 도전성은, 그 도핑(doping)에 의해, 강한 영향을 받는 것도 알려져 있다. 이와 같은 유기 반도체 매트릭스 물질은, 전자 공여성이 양호한 화합물, 또는, 전자 수용성이 양호한 화합물로 구성되어 있다.

전자 공여 물질의 도핑을 위해, 테트라시아노퀴논디메탄(TCNQ) 또는 2,3,5,6-테트라플루오로테트라시아노-1,4-벤조퀴논디메탄(F4TCNQ) 등의 강한 전자 수용체가 알려져 있다(예를 들면, 문헌 「M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 73(22), 3202-3204(1998)」 및 문헌 「J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 73(6), 729-731(1998)」을 참조). 이들은, 전자 공여형 베이스 물질(정공 수송 물질)에서의 전자 이동 프로세스에 의해, 소위 정공을 생성한다. 정공의 수 및 이동도에 의해, 베이스 물질의 전도성이, 상당히 크게 변화한다. 정공 수송 특성을 가지는 매트릭스 물질로서는, 예를 들면, 벤지딘 유도체(TPD등) 또는 스타바스트아민 유도체(TDATA 등) 또는 특정한 금속 프탈로시아닌(특히, 아연 프탈로시아닌(ZnPc) 등)이 알려져 있다(일본공개특허 제2005-167175호 공보).

[0203] <유기 전계 발광 소자에서의 발광층>

발광층(105)은, 전계를 인가한 전극 사이에 있어서, 양극(102)으로부터 주입된 정공과, 음극(108)으로부터 주입된 전자를 재결합시킴으로써 발광하는 것이다. 발광층(105)을 형성하는 재료로서는, 정공과 전자의 재결합에 의해 여기되어 발광하는 화합물(발광성 화합물)이면 되고, 안정적인 박막 형상을 형성할 수 있고, 또한, 고체 상태에서 강한 발광(형광) 효율을 나타내는 화합물인 것이 바람직하다. 본 발명에서는, 발광층용의 재료로서, 상기 일반식(1A) 또는 일반식(1B)으로 표시되는 다환방향족 아미노 화합물을 사용할 수 있다.

발광층은 단일층이라도 복수층으로 이루어져도 어느 쪽이라도 되고, 각각 발광층용 재료(호스트 재료, 도편트 재료)에 의해 형성된다. 호스트 재료와 도편트 재료는, 각각 1종류라도, 복수의 조합이라도, 어느 것이라도 된다. 도편트 재료는 호스트 재료의 전체에 포함되어 있어도, 부분적으로 포함되어 있어도, 어느 쪽이라도 된다. 도핑 방법으로서는, 호스트 재료와의 공중착법에 의해 형성할 수 있지만, 호스트 재료와 사전에 혼합하고 나서 동시에 증착해도 된다.

호스트 재료의 사용량은 호스트 재료의 종류에 따라 상이하고, 그 호스트 재료의 특성에 맞추어 결정하면 된다. 호스트 재료의 사용량의 기준은, 바람직하게는 발광층용 재료 전체에 50~99.999 중량%이며, 보다 바람직하게는 80~99.95 중량%이며, 더욱 바람직하게는 90~99.9 중량%이다. 상기 일반식(1A) 또는 일반식(1B)으로 표시되는 다환방향족 아미노 화합물은 호스트 재료로서도 사용할 수도 있다.

도편트 재료의 사용량은 도편트 재료의 종류에 따라 상이하고, 그 도편트 재료의 특성에 맞추어 결정하면 된다. 도편트의 사용량의 기준은, 바람직하게는 발광층용 재료 전체의 0.001~50 중량%이며, 보다 바람직하게는 0.05~20 중량%이며, 더욱 바람직하게는 0.1~10 중량%이다. 전술한 범위라면, 예를 들면, 농도 소광 현상을 방지할 수 있는 점에서 바람직하다. 상기 일반식(1A) 또는 일반식(1B)으로 표시되는 다환방향족 아미노 화합물은 도편트 재료로서도 사용할 수도 있다.

상기 일반식(1A) 또는 일반식(1B)으로 표시되는 다환방향족 아미노 화합물과 병용할 수 있는 호스트 재료로서는, 이전부터 발광체로서 알려지고 있던 안트라센이나 피렌 등의 축합환 유도체, 비스스티릴안트라센 유도체나 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 플루오렌 유도체, 벤조플루오렌 유도체 등을 예로 들 수 있다.

또한, 상기 일반식(1A) 또는 일반식(1B)으로 표시되는 다환방향족 아미노 화합물과 병용할 수 있는 도편트 재료로서는, 특별히 한정되지 않고, 기지(既知)의 화합물을 사용할 수 있고, 원하는 발광색에 따라 다양한 재료 중에서 선택할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 페난트렌, 안트라센, 피렌, 테트라센, 웬타센, 페릴렌, 나프토피렌, 디벤조피렌, 루브렌 및 크리센 등의 축합환 유도체, 벤즈옥사졸 유도체, 벤조티아졸 유도체, 벤즈이미다졸 유도체, 벤조트리아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 티아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 페라졸린 유도체, 스틸벤 유도체, 티오펜 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 비스스티릴안트라센 유도체나 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴유도체(일본공개특허 평1-245087호 공보), 비스스티릴아릴렌 유도체(일본공개특허 평2-247278호 공보), 디아자인다센 유도체, 퓨란 유도체, 벤조퓨란 유도체, 페닐이소벤조퓨란, 디메시틸이소벤조퓨란, 디(2-메틸페닐)이소벤조퓨란, 디(2-트리플루오로메틸페닐)이소벤조퓨란, 페닐이소벤조퓨란 등의 이소벤조퓨란 유도체, 디벤조퓨란 유도체, 7-디알킬아미노쿠마린 유도체, 7-피페리디노쿠마린유도체, 7-하이드록시쿠마린 유도체, 7-메톡시쿠마린 유도체, 7-아세톡시쿠마린 유도체, 3-벤조티아졸릴쿠마린 유도체, 3-벤즈이미다졸릴쿠마린 유도체, 3-벤즈옥사졸릴쿠마린 유도체 등의 쿠마린 유도체, 디시아노메틸렌페란 유도체, 디시아노메틸렌티오피란유도체, 폴리메텐 유도체, 시아닌 유도체, 옥소벤조안트라센 유도체, 크산텐 유도체, 로다민 유도체, 플루오레세인 유도체, 페릴룸 유도체, 카르보스티릴 유도체, 아크리딘 유도체, 옥사진 유도체, 페닐렌옥사이드 유도체, 퀴나클리돈 유도체, 퀴나졸린 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 프로필리딘 유도체, 1,2,5-티아디아졸로페렌 유도체, 페로메텐 유도체, 페리논 유도체,

체, 피롤로피롤 유도체, 스쿠아릴륨 유도체, 비오란트론 유도체, 페나진 유도체, 아크리돈 유도체, 데아자플라빈 유도체, 플루오렌 유도체 및 벤조플루오렌 유도체 등이 있다.

[0210] 발색광마다 예시하면, 청색~청록색 도편트 재료로서는, 나프탈렌, 안트라센, 폐난트렌, 피렌, 트리페닐렌, 폐릴렌, 플루오렌, 인덴, 크리센 등의 방향족 탄화 수소 화합물이나 그의 유도체, 퓨란, 피롤, 티오펜, 실룰, 9-실라플루오렌, 9,9'-스피로비실라플루오렌, 벤조티오펜, 벤조퓨란, 인돌, 디벤조티오펜, 디벤조퓨란, 이미다조피리딘, 폐난트롤린, 피라진, 나프티리딘, 퀴녹살린, 피롤로피리딘, 티옥산텐 등의 방향족 복소환 화합물이나 그의 유도체, 디스티릴벤젠유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 스틸벤 유도체, 알다진 유도체, 쿠마린 유도체, 이미다졸, 티아졸, 티아디아졸, 카르바졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 트리아졸 등의 아졸 유도체 및 그의 금속 치체 및 N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디페닐-1,1'-디아민으로 대표되는 방향족 아민 유도체 등을 예로 들 수 있다.

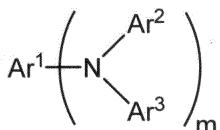
[0211] 또한, 녹색~황색 도편트 재료로서는, 쿠마린 유도체, 프탈이미드 유도체, 나프탈이미드 유도체, 폐리논유도체, 피롤로피롤 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 아크리돈 유도체, 퀴나클리돈 유도체 및 루브렌 등의 나프타센 유도체 등을 예로 들 수 있으며, 또한 상기 청색~청록색 도편트 재료로서 예시한 화합물에, 아릴, 헤테로아릴, 아릴비닐, 아미노, 시아노 등 장파장화를 가능하게 하는 치환기를 도입한 화합물도 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0212] 또한, 주황색~적색 도편트 재료로서는, 비스(디이소프로필페닐)페릴렌테트라카르복시산 이미드 등의 나프탈이미드유도체, 폐리논 유도체, 아세틸아세톤이나 벤조일아세톤과 폐난트롤린 등을 리간드로 하는 Eu 치체 등의 희토류 치체, 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-페란이나 그의 유사체, 마그네슘프탈로시아닌, 알루미늄클로로프탈로시아닌 등의 금속 프탈로시아닌 유도체, 로다민 화합물, 데아자플라빈 유도체, 쿠마린 유도체, 퀴나클리돈 유도체, 폐녹사진 유도체, 옥사진 유도체, 퀴나졸린 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 스쿠아릴륨 유도체, 비오란트론 유도체, 페나진 유도체, 폐녹사존 유도체 및 티아디아졸로페렌 유도체 등을 예로 들 수 있고, 또한 상기 청색~청록색 및 녹색~황색 도편트 재료로서 예시한 화합물에, 아릴, 헤테로아릴, 아릴비닐, 아미노, 시아노 등 장파장화를 가능하게 하는 치환기를 도입한 화합물도 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0213] 그 외에, 도편트로서는, 화학공업 2004년 6월호 13페이지, 및 거기서 예로 든 참고 문헌 등에 기재된 화합물 등의 중에서 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

[0214] 전술한 도편트 재료 중에서도, 특히 스틸벤 구조를 가지는 아민, 폐릴렌 유도체, 보란 유도체, 방향족 아민 유도체, 쿠마린 유도체, 퓨란 유도체 또는 피렌 유도체가 바람직하다.

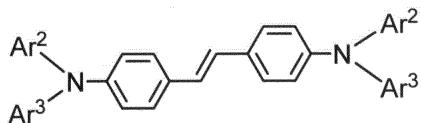
[0215] 스틸벤 구조를 가지는 아민은, 예를 들면, 하기 식으로 표시된다.



[0216]

[0217] 상기 식 중, Ar¹은 탄소수 6~30의 아릴로부터 유래하는 m가의 기이며, Ar² 및 Ar³는, 각각 독립적으로 탄소수 6~30의 아릴이지만, Ar¹~Ar³ 중 적어도 1개는 스틸벤 구조를 가지고, Ar¹~Ar³는, 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 트리 치환 실릴(아릴 및/또는 알킬로 트리 치환된 실릴) 또는 시아노로 치환되어 있어도 되고, 그리고, m은 1~4의 정수이다.

[0218] 스틸벤 구조를 가지는 아민은, 하기 식으로 표시되는 디아미노스틸벤이 더욱 바람직하다.



[0219]

[0220] 상기 식 중, Ar² 및 Ar³는, 각각 독립적으로 탄소수 6~30의 아릴이며, Ar² 및 Ar³는, 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 트리 치환 실릴(아릴 및/또는 알킬로 트리 치환된 실릴) 또는 시아노로 치환되어 있어도 된다.

- [0221] 탄소수 6~30의 아릴 구체예는, 폐닐, 나프틸, 아세나프틸레닐, 플루오레닐, 폐닐레닐, 폐난트레닐, 안트릴, 플루오란테닐, 트리페닐레닐, 피레닐, 크리세닐, 나프타세닐, 폐릴레닐, 스틸베닐, 디스티릴페닐, 디스티릴비페닐릴, 디스티릴플루오레닐 등을 들 수 있다.
- [0222] 스틸벤 구조를 가지는 아민의 구체예는, N,N,N',N'-테트라(4-비페닐릴)-4,4'-디아미노스틸벤, N,N,N',N'-테트라(1-나프틸)-4,4'-디아미노스틸벤, N,N,N',N'-테트라(2-나프틸)-4,4'-디아미노스틸벤, N,N'-디(2-나프틸)-N,N'-디페닐-4,4'-디아미노스틸벤, N,N'-디(9-페난트릴)-N,N'-디페닐-4,4'-디아미노스틸벤, 4,4'-비스[4"-비스(디페닐아미노)스티릴]-비페닐, 1,4-비스[4"-비스(디페닐아미노)스티릴]-벤젠, 2,7-비스[4"-비스(디페닐아미노)스티릴]-9,9-디메틸플루오렌, 4,4'-비스(9-에틸-3-카르바조비닐렌)-비페닐, 4,4'-비스(9-페닐-3-카르바조비닐렌)-비페닐 등을 들 수 있다. 또한, 일본공개특허 제2003-347056호 공보, 및 일본공개특허 제2001-307884호 공보 등에 기재된 스틸벤 구조를 가지는 아민을 사용해도 된다.
- [0223] 폐릴렌 유도체로서는, 예를 들면, 3,10-비스(2,6-디메틸페닐)폐릴렌, 3,10-비스(2,4,6-트리메틸페닐)폐릴렌, 3,10-디페닐폐릴렌, 3,4-디페닐폐릴렌, 2,5,8,11-테트라-tert-부틸폐릴렌, 3,4,9,10-테트라폐닐폐릴렌, 3-(1'-피레닐)-8,11-디(tert-부틸)폐릴렌, 3-(9'-안트릴-8,11-디(tert-부틸)폐릴렌, 3,3'-비스(8,11-디(tert-부틸)폐릴레닐) 등이 있다.
- [0224] 또한, 일본공개특허 평 11-97178호 공보, 일본공개특허 제2000-133457호 공보, 일본공개특허 제2000-26324호 공보, 일본공개특허 제2001-267079호 공보, 일본공개특허 제2001-267078호 공보, 일본공개특허 제2001-267076호 공보, 일본공개특허 제2000-34234호 공보, 일본공개특허 제2001-267075호 공보, 및 일본공개특허 제2001-217077호 공보 등에 기재된 폐릴렌 유도체를 사용해도 된다.
- [0225] 보란 유도체로서는, 예를 들면, 1,8-디페닐-10-(디메시틸보릴)안트라센, 9-페닐-10-(디메시틸보릴)안트라센, 4-(9'-안트릴디메시틸보릴나프탈렌, 4-(10'-페닐-9'-안트릴)디메시틸보릴나프탈렌, 9-(디메시틸보릴)안트라센, 9-(4'-비페닐릴)-10-(디메시틸보릴)안트라센, 9-(4'-(N-카르바졸릴)페닐)-10-(디메시틸보릴)안트라센 등이 있다.
- [0226] 또한, 국제공개 제2000/40586호 팜플렛 등에 기재된 보란 유도체를 사용해도 된다.
- [0227] 방향족 아민 유도체는, 예를 들면, 하기 식으로 표시된다.
- $$\begin{array}{c} \text{Ar}^4 \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{Ar}^5 \\ \backslash \\ \text{Ar}^6 \end{array} \quad \left(\quad \right)_n$$
- [0228]
- [0229] 상기 식 중, Ar⁴는 탄소수 6~30의 아릴로부터 유래하는 n가의 기이며, Ar⁵ 및 Ar⁶는 각각 독립적으로 탄소수 6~30의 아릴이며, Ar⁴~Ar⁶는, 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 트리 치환 실릴(아릴 및/또는 알킬로 트리 치환된 실릴) 또는 시아노로 치환되어 있어도 되고, 그리고, n은 1~4의 정수이다.
- [0230] 특히, Ar⁴가 안트라센, 크리센, 플루오렌, 벤조플루오렌 또는 피렌으로부터 유래하는 2가의 기이며, Ar⁵ 및 Ar⁶가 각각 독립적으로 탄소수 6~30의 아릴이며, Ar⁴~Ar⁶는, 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 트리 치환 실릴(아릴 및/또는 알킬로 트리 치환된 실릴) 또는 시아노로 치환되어 있어도 되고, 그리고, n은 2인, 방향족 아민 유도체가 더욱 바람직하다.
- [0231] 탄소수 6~30의 아릴의 구체예는, 폐닐, 나프틸, 아세나프틸레닐, 플루오레닐, 폐난트레닐, 안트릴, 플루오란테닐, 트리페닐레닐, 피레닐, 크리세닐, 나프타세닐, 폐릴레닐, 웬타세닐 등을 들 수 있다.
- [0232] 방향족 아민 유도체로서는, 크리센계로서는, 예를 들면, N,N,N',N'-테트라페닐크리센-6,12-디아민, N,N,N',N'-테트라(p-트릴)크리센-6,12-디아민, N,N,N',N'-테트라(m-트릴)크리센-6,12-디아민, N,N,N',N'-테트라(4-이소프로필페닐)크리센-6,12-디아민, N,N,N',N'-테트라(나프탈렌-2-일)크리센-6,12-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-디(p-트릴)크리센-6,12-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-에틸페닐)크리센-6,12-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-이소프로필페닐)크리센-6,12-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-이소프로필페닐)크리센-6,12-디아민, N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)크리센-6,12-디아민, N,N'-비스(4-이소프로필페닐)-N,N'-디(p-트릴)크리센-6,12-디아민 등이 있다.

[0233]

또한, 피렌계로서는, 예를 들면, N,N,N',N'-테트라페닐페렌-1,6-디아민, N,N,N',N'-테트라(p-트릴)페렌-1,6-디아민, N,N,N',N'-테트라(m-트릴)페렌-1,6-디아민, N,N,N',N'-테트라카스(4-이소프로필페닐)페렌-1,6-디아민, N,N,N',N'-테트라카스(3,4-디메틸페닐)페렌-1,6-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-디(p-트릴)페렌-1,6-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-에틸페닐)페렌-1,6-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-에틸페닐)페렌-1,6-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-이소프로필페닐)페렌-1,6-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)페렌-1,6-디아민, N,N'-비스(4-이소프로필페닐)-N,N'-디(p-트릴)페렌-1,6-디아민, N,N,N',N'-테트라카스(3,4-디메틸페닐)-3,8-디페닐페렌-1,6-디아민, N,N,N-테트라페닐페렌-1,8-디아민, N,N'-비스(비페닐-4-일)-N,N'-디페닐페렌-1,8-디아민, N¹,N⁶-디페닐-N¹,N⁶-비스-(4-트리메틸실라닐-페닐)-1H,8H-페렌-1,6-디아민 등이 있다.

[0234]

또한, 안트라센계로서는, 예를 들면, N,N,N,N-테트라페닐안트라센-9,10-디아민, N,N,N',N'-테트라(p-트릴)안트라센-9,10-디아민, N,N,N',N'-테트라(m-트릴)안트라센-9,10-디아민, N,N,N',N'-테트라카스(4-이소프로필페닐)안트라센-9,10-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-디(p-트릴)안트라센-9,10-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-디(m-트릴)안트라센-9,10-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-에틸페닐)안트라센-9,10-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-이소프로필페닐)안트라센-9,10-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)안트라센-9,10-디아민, N,N'-비스(4-이소프로필페닐)-N,N'-디(p-트릴)안트라센-9,10-디아민, 2,6-디-tert-부틸-N,N,N',N'-테트라(p-트릴)안트라센-9,10-디아민, 2,6-디-tert-부틸-N,N'-비스(4-이소프로필페닐)안트라센-9,10-디아민, 2,6-디시클로헥실-N,N'-비스(4-이소프로필페닐)-N,N'-디(p-트릴)안트라센-9,10-디아민, 2,6-디시클로헥실-N,N'-비스(4-이소프로필페닐)-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)안트라센-9,10-디아민, 9,10-비스(4-디페닐아미노-페닐)안트라센, 9,10-비스(4-디(1-나프틸 아미노)페닐)안트라센, 9,10-비스(4-디(2-나프틸아미노)페닐)안트라센, 10-디-p-트릴아미노-9-(4-디-p-트릴)아미노-1-나프틸)안트라센, 10-디페닐아미노-9-(4-디페닐아미노-1-나프틸)안트라센, 10-디페닐아미노-9-(6-디페닐아미노-2-나프틸)안트라센 등이 있다.

[0235]

또한, 그 외에는, [4-(4-디페닐아미노-페닐)나프탈렌-1-일]-디페닐아민, [6-(4-디페닐아미노-페닐)나프탈렌-2-일]-디페닐아민, 4,4'-비스[4-디페닐아미노나프탈렌-1-일]비페닐, 4,4'-비스[6-디페닐아미노나프탈렌-2-일)]비페닐, 4,4"-비스[4-디페닐아미노나프탈렌-1-일]-p-터페닐, 4,4"-비스[6-디페닐아미노나프탈렌-2-일]-p-터페닐 등을 예로 들 수 있다.

[0236]

또한, 일본공개특허 제2006-156888호 공보 등에 기재된 방향족 아민 유도체를 사용해도 된다.

[0237]

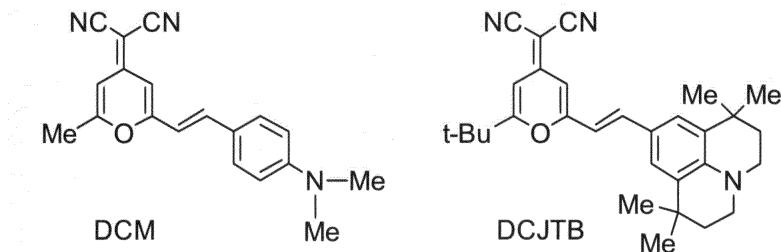
쿠마린 유도체로서는, 쿠마린-6, 쿠마린-334 등을 예로 들 수 있다.

[0238]

또한, 일본공개특허 제2004-43646호 공보, 일본공개특허 제2001-76876호 공보, 및 일본공개특허 평 6-298758호 공보 등에 기재된 쿠마린 유도체를 사용해도 된다.

[0239]

피란 유도체로서는, 하기 DCM, DCJTB 등을 예로 들 수 있다.



[0240]

또한, 일본공개특허 제2005-126399호 공보, 일본공개특허 제2005-097283호 공보, 일본공개특허 제2002-234892호 공보, 일본공개특허 제2001-220577호 공보, 일본공개특허 제2001-081090호 공보, 및 일본공개특허 제2001-052869호 공보 등에 기재된 피란 유도체를 사용해도 된다.

[0242]

<유기 전계 발광 소자에서의 전자 주입층, 전자 수송층>

[0243]

전자 주입층(107)은, 음극(108)으로부터 이동하여 오는 전자를, 효율적으로 발광층(105) 내 또는 전자 수송층(106)내에 주입하는 역할을 하는 것이다. 전자 수송층(106)은, 음극(108)으로부터 주입된 전자 또는 음극(108)으로부터 전자 주입층(107)을 통하여 주입된 전자를, 효율적으로 발광층(105)에 수송하는 역할을 하는 것이다.

전자 수송층(106) 및 전자 주입층(107)은, 각각, 전자 수송·주입 재료의 1종 또는 2종 이상을 적층, 혼합하거나, 전자 수송·주입 재료와 고분자 결합제의 혼합물에 의해 형성된다.

[0244] 전자 주입·수송층은, 음극으로부터 전자가 주입되고, 또한 전자를 수송하는 것을 담당하는 층이며, 전자 주입 효율이 높고, 주입된 전자를 효율적으로 수송하는 것이 바람직하다. 이를 위해서는 전자 친화력이 크고, 또한 전자 이동도가 크고, 또한 안정성이 우수하고, 트랩이 되는 불순물이 제조 시 및 사용 시에 발생하기 어려운 물질인 것이 바람직하다. 그러나, 정공과 전자의 수송 밸런스를 고려한 경우, 양극으로부터의 정공이 재결합하지 않고 음극 측으로 흐르는 것을 효율적으로 저지할 수 있는 역할을 주로 할 경우에는, 전자 수송 능력이 그다지 높지 않아도, 발광 효율을 향상시키는 효과는 전자 수송 능력이 높은 재료와 동등하게 가진다. 따라서, 본 실시 형태에서의 전자 주입·수송층은, 정공의 이동을 효율적으로 저지할 수 있는 층의 기능도 포함되어도 된다.

[0245] 전자 수송층(106) 또는 전자 주입층(107)을 형성하는 재료(전자 수송 재료)로서는, 상기 일반식(1A) 또는 일반식(1B)으로 표시되는 다환방향족 아미노 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 광도전 재료에 있어서 전자 전달 화합물로서 종래부터 관용되고 있는 화합물, 유기 전계 발광 소자의 전자 주입층 및 전자 수송층에 사용되고 있는 공지의 화합물 중에서 임의로 선택하여 사용할 수 있다.

[0246] 전자 수송층 또는 전자 주입층에 사용되는 재료로서는, 탄소, 수소, 산소, 유황, 규소 및 인 중에서 선택되는 1종 이상의 원자로 구성되는 방향족환 또는 복소방향족환으로 이루어지는 화합물, 피롤 유도체 및 그의 축합환 유도체 및 전자 수용성 질소를 가지는 금속 착체 중에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 나프탈렌, 안트라센 등의 축합환계 방향족환 유도체, 4,4'-비스(디페닐에테닐)비페닐로 대표되는 스티릴계 방향족환 유도체, 페리논 유도체, 쿠마린 유도체, 나프탈이미드 유도체, 안트라퀴논이나 디페노퀴논 등의 퀴논 유도체, 인옥사이드 유도체, 카르바졸 유도체 및 인돌 유도체 등을 예로 들 수 있다. 전자 수용성 질소를 가지는 금속 착체로서는, 예를 들면, 하이드록시페닐옥사졸 착체 등의 하이드록시아졸착체, 아조메틴 착체, 트로폴론 금속 착체, 프라보놀 금속 착체 및 벤조퀴놀린 금속 착체 등을 예로 들 수 있다. 이를 재료는 단독으로도 사용되지만, 다른 재료와 혼합하여 사용해도 상관없다.

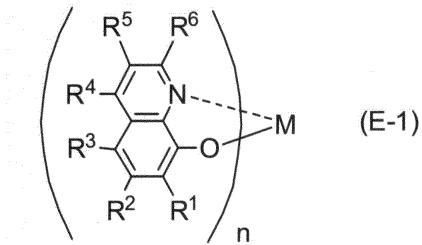
[0247] 또한, 다른 전자 전달 화합물의 구체예로서, 피리딘 유도체, 나프탈렌 유도체, 안트라센 유도체, 페난트롤린 유도체, 페리논 유도체, 쿠마린 유도체, 나프탈이미드 유도체, 안트라퀴논 유도체, 디페노퀴논 유도체, 페닐퀴논 유도체, 페릴렌 유도체, 옥사디아졸 유도체[(4-tert-부틸페닐)1,3,4-옥사디아졸릴]페닐렌 등), 티오펜 유도체, 트리아졸 유도체(N-나프틸-2,5-디페닐-1,3,4-트리아졸 등), 티아디아졸 유도체, 옥신 유도체의 금속 착체, 퀴놀리놀계 금속 착체, 퀴녹살린 유도체, 퀴녹살린 유도체의 폴리머, 벤자졸류 화합물, 갈륨 착체, 피라졸 유도체, 퍼플루오로화 페닐렌 유도체, 트리아진 유도체, 피라진 유도체, 벤조퀴놀린 유도체(2,2'-비스(벤조[h]퀴놀린-2-일)-9,9'-스페로비플루오렌 등), 이미다조피리딘 유도체, 보란 유도체, 벤즈이미다졸 유도체(트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠 등), 벤즈옥사졸 유도체, 벤조티아졸 유도체, 퀴놀린 유도체, 터피리딘 등의 올리고피리딘 유도체, 비피리딘 유도체, 터피리딘 유도체(1,3-비스(4'-(2,2':6' 2"-터피리디닐)벤젠 등), 나프티리딘 유도체(비스(1-나프틸)-4-(1,8-나프티리딘-2-일)페닐포스핀옥사이드 등), 알다진 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌 유도체, 인옥사이드 유도체, 비스스티릴 유도체 등을 예로 들 수 있다.

[0248] 또한, 전자 수용성 질소를 가지는 금속 착체를 사용할 수도 있고, 예를 들면, 퀴놀리놀계 금속 착체나 하이드록시페닐옥사졸 착체 등의 하이드록시아졸 착체, 아조메틴 착체, 트로폴론 금속 착체, 프라보놀 금속 착체 및 벤조퀴놀린 금속 착체 등을 예로 들 수 있다.

[0249] 전술한 재료는 단독으로도 사용되지만, 다른 재료와 혼합하여 사용해도 상관없다.

[0250] 전술한 재료 중에서도, 퀴놀리놀계 금속 착체, 비피리딘 유도체, 페난트롤린 유도체 또는 보란 유도체가 바람직하다.

[0251] 퀴놀리놀계 금속 착체는, 하기 일반식(E-1)으로 표시되는 화합물이다.



[0252]

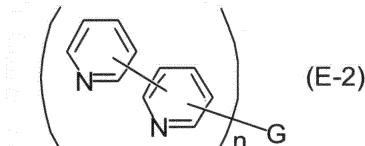
[0253] 식 중, $R^1 \sim R^6$ 는, 각각 독립적으로, 수소, 불소, 알킬, 아랄킬, 알케닐, 시아노, 알콕시 또는 아릴이며, M은 Li, Al, Ga, Be 또는 Zn이며, n은 1~3의 정수이다.

[0254]

퀴놀리놀계 금속 착체의 구체예로서는, 8-퀴놀리놀리튬, 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄, 트리스(4-메틸-8-퀴놀리노레이트)알루미늄, 트리스(5-메틸-8-퀴놀리노레이트)알루미늄, 트리스(3,4-디메틸-8-퀴놀리노레이트)알루미늄, 트리스(4,5-디메틸-8-퀴놀리노레이트)알루미늄, 트리스(4,6-디메틸-8-퀴놀리노레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(2-메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(3-메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(4-메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(3-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(4-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(3-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(4-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(2,3-디메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(2,6-디메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(3,4-디메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(3,5-디메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(3,5-디-tert-부틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(2,6-디페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(2,4,6-트리페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(2,4,6-트리메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(2,4,6-트리페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(1-나프톨레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(2-나프톨레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리노레이트)(2-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리노레이트)(3-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리노레이트)(4-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리노레이트)(3,5-디메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리노레이트)(3,5-디-tert-부틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)알루미늄- μ -옥소-비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리노레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리노레이트)알루미늄- μ -옥소-비스(2-메틸-4-에틸-8-퀴놀리노레이트)알루미늄- μ -옥소-비스(2-메틸-4-에틸-8-퀴놀리노레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-4-메톡시-8-퀴놀리노레이트)알루미늄- μ -옥소-비스(2-메틸-4-메톡시-8-퀴놀리노레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-5-시아노-8-퀴놀리노레이트)알루미늄- μ -옥소-비스(2-메틸-5-시아노-8-퀴놀리노레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-5-트리플루오로메틸-8-퀴놀리노레이트)알루미늄- μ -옥소-비스(2-메틸-5-트리플루오로메틸-8-퀴놀리노레이트)알루미늄, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀린)베릴륨 등을 예로 들 수 있다.

[0255]

비피리딘 유도체는, 하기 일반식(E-2)으로 표시되는 화합물이다.

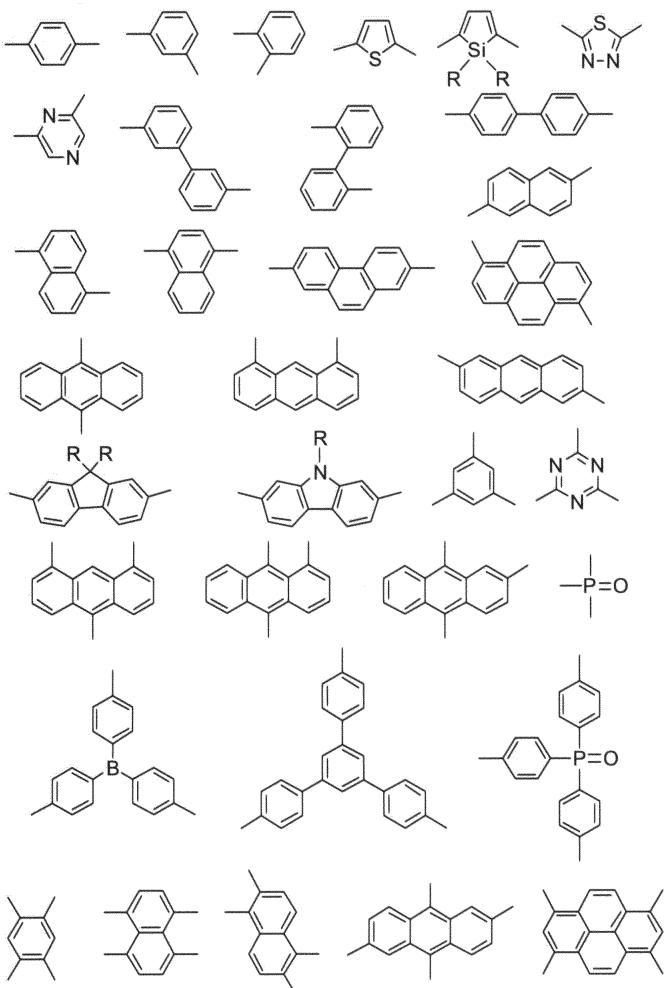


[0256]

[0257] 식 중, G는 단순한 결합손 또는 n가의 연결기를 나타내고, n은 2~8의 정수이다. 또한, 피리딘-피리딘 또는 피리딘-G의 결합에 사용할 수 없는 탄소는, 아릴, 헤테로아릴, 알킬 또는 시아노로 치환되어 있어도 된다.

[0258]

일반식(E-2)의 G로서는, 예를 들면, 이하의 구조식을 가지는 것이 있다. 그리고, 하기 구조식 중의 R은, 각각 독립적으로, 수소, 메틸, 에틸, 이소프로필, 시클로헥실, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 비페닐릴 또는 터페닐릴이다.

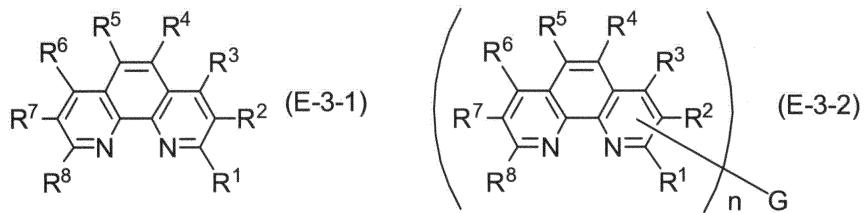


[0259]

파리딘 유도체의 구체예로서는, 2,5-비스(2,2'-파리딘-6-일)-1,1-디메틸-3,4-디페닐실롤, 2,5-비스(2,2'-파리딘-6-일)-1,1-디메틸-3,4-디메시틸실롤, 2,5-비스(2,2'-파리딘-5-일)-1,1-디메틸-3,4-디페닐실롤, 2,5-비스(2,2'-파리딘-5-일)-1,1-디메틸-3,4-디메시틸실롤, 9,10-디(2,2'-파리딘-6-일)안트라센, 9,10-디(2,2'-파리딘-5-일)안트라센, 9,10-디(2,3'-파리딘-6-일)안트라센, 9,10-디(2,3'-파리딘-5-일)안트라센, 9,10-디(2,3'-파리딘-6-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(2,3'-파리딘-5-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(2,2'-파리딘-6-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(2,2'-파리딘-5-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(2,4'-파리딘-6-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(2,4'-파리딘-5-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(3,4'-파리딘-6-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(3,4'-파리딘-5-일)-2-페닐안트라센, 3,4-디페닐-2,5-디(2,2'-파리딘-6-일)티오펜, 3,4-디페닐-2,5-디(2,3'-파리딘-5-일)티오펜, 6',6"-디(2-파리딜)2,2':4',4":2", 2'''-쿼터파리딘 등을 들 수 있다.

[0261]

페난트롤린 유도체는, 하기 일반식(E-3-1) 또는 일반식(E-3-2)으로 표시되는 화합물이다.



[0262]

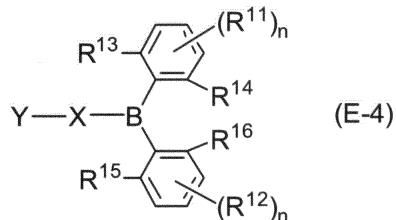
식 중, R¹~R⁸은, 각각 독립적으로, 수소, 알킬(메틸, 에틸, 이소프로필, 하이드록시에틸, 메톡시메틸, 트리플루오로메틸, tert-부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 벤질 등), 알킬옥시(메톡시, 에톡시, 이소프로포록시, 부톡시 등), 아릴옥시(페녹시, 1-나프틸옥시, 4-트릴옥시 등), 할로젠(불소, 염소, 브롬, 요오드 등), 아릴(페닐, 나프

틸, p-트릴, p-클로로페닐 등), 알킬티오(메틸티오, 에틸티오, 이소프로필티오등), 아릴티오(페닐티오 등), 시아노, 니트로, 복소환(파롤, 파롤리딜, 피라졸릴, 이미다졸릴, 피리딜, 벤즈이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤즈옥사졸릴등) 등을 예로 들 수 있고, 바람직하게는 알킬 또는 할로겐이며, 더욱 바람직하게는, 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 불소이며, 인접하는 기는 서로 결합하여 축합환을 형성해도 되고, G는 단순한 결합손 또는 n기의 연결기를 나타내고, n은 2~8의 정수이다. 또한, 일반식(E-3-2)의 G로서는, 예를 들면, 비피리딘 유도체의 란에서 설명한 것과 동일한 것으로 예로 들 수 있다.

[0264] 페난트롤린 유도체의 구체예로서는, 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 9,10-디(1,10-페난트롤린-2-일)안트라센, 2,6-디(1,10-페난트롤린-5-일)피리딘, 1,3,5-트리(1,10-페난트롤린-5-일)벤젠, 9,9'-디플루오로-비(1,10-페난트롤린-5-일), 바소크프로인이나 1,3-비스(2-페닐-1,10-페난트롤린-9-일)벤젠 등을 들 수 있다.

[0265] 특히, 페난트롤린 유도체를 전자 수송층, 전자 주입층에 사용한 경우에 대하여 설명한다. 장시간에 걸쳐 안정한 발광을 얻기 위해서는, 온도 안정성이나 박막 형성성이 우수한 재료가 요망되며, 페난트롤린 유도체 중에서도, 치환기 자신이 3차원적 입체 구조를 가지거나, 페난트롤린 골격과의 또는 인접 치환기와의 입체 반발에 의해 3차원적 입체 구조를 가지는 것, 또는 복수의 페난트롤린 골격을 연결한 것이 바람직하다. 또한, 복수의 페난트롤린 골격을 연결하는 경우, 연결 유닛 중에 공역 결합, 치환 또는 무치환의 방향족 탄화 수소, 치환 또는 무치환의 방향 복소환을 포함하고 있는 화합물이 더욱 바람직하다.

[0266] 보란 유도체는, 하기 일반식(E-4)으로 표시되는 화합물이며, 상세하게는 일본공개특허 제2007-27587호 공보에 개시되어 있다.

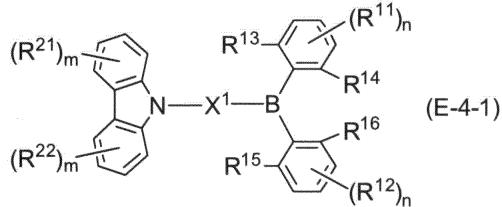


[0267]

[0268] 식 중, R^{11} 및 R^{12} 는, 각각 독립적으로, 수소, 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있는 실릴, 치환되어 있어도 되는 질소 함유 복소환, 또는 시아노 중 적어도 하나이며, $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$ 은, 각각 독립적으로, 치환되어 있어도 되는 알킬, 또는 치환되어 있어도 되는 아릴이며, X는, 치환되어 있어도 되는 아릴렌이며, Y는, 치환되어 있어도 되는 탄소수 16 이하의 아릴, 치환되어 있는 보릴, 또는 치환되어 있어도 되는 카르바졸릴이며, 그리고, n은 각각 독립적으로 0~3의 정수이다. 또한, 「치환되어 있어도 되는」 또는 「치환되어 있는」 경우의 치환기로서는, 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬 등을 예로 들 수 있다.

[0269]

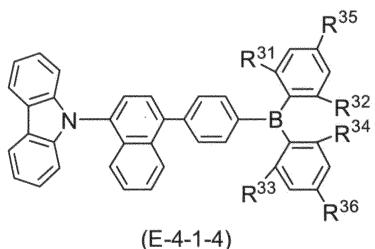
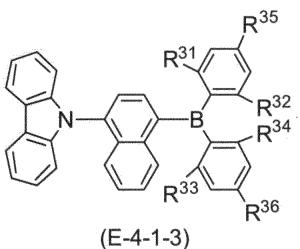
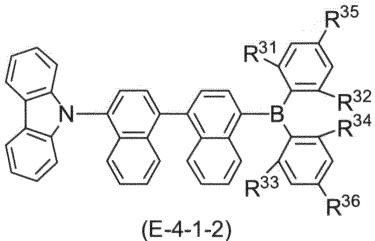
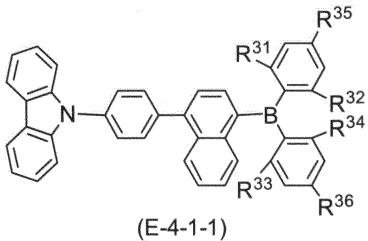
상기 일반식(E-4)으로 표시되는 화합물 중에서도, 하기 일반식(E-4-1)으로 표시되는 화합물, 나아가서는 하기 일반식(E-4-1-1)~일반식(E-4-1-4)으로 표시되는 화합물이 바람직하다. 구체예로서는, 9-[4-(4-디메시틸보릴나프탈렌-1-일)페닐]카르바졸, 9-[4-(4-디메시틸보릴나프탈렌-1-일)나프탈렌-1-일]카르바졸 등을 들 수 있다.



[0270]

[0271] 식 중, R^{11} 및 R^{12} 는, 각각 독립적으로, 수소, 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있는 실릴, 치환되어 있어도 되는 질소 함유 복소환, 또는 시아노 중 적어도 하나이며, $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$ 은, 각각 독립적으로, 치환되어 있어도 되는 알킬, 또는 치환되어 있어도 되는 아릴이며, R^{21} 및 R^{22} 는, 각각 독립적으로, 수소, 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있는 실릴, 치환되어 있어도 되는 질소 함유 복소환, 또는 시아노 중 적어도 하나이며,

X^1 은, 치환되어 있어도 되는 탄소수 20 이하의 아릴렌이며, n 은 각각 독립적으로 0~3의 정수이며, 그리고, m 은 각각 독립적으로 0~4의 정수이다. 또한, 「치환되어 있어도 되는」 또는 「치환되어 있는」 경우의 치환기로서는, 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬 등을 예로 들 수 있다.

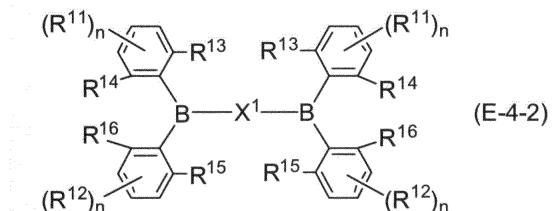


[0272]

[0273] 각 식 중, $R^{31} \sim R^{34}$ 는, 각각 독립적으로, 메틸, 이소프로필 또는 페닐 중 어느 하나이며, 그리고, R^{35} 및 R^{36} 은, 각각 독립적으로, 수소, 메틸, 이소프로필 또는 페닐 중 어느 하나이다.

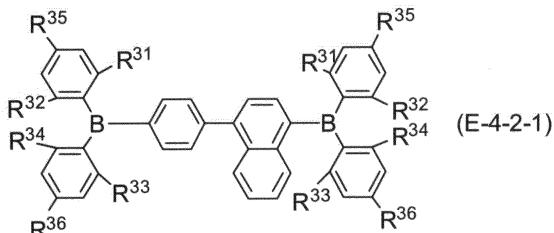
[0274]

상기 일반식(E-4)으로 표시되는 화합물 중에서도, 하기 일반식(E-4-2)으로 표시되는 화합물, 나아가서는 하기 일반식(E-4-2-1)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.



[0275]

[0276] 식 중, R^{11} 및 R^{12} 는, 각각 독립적으로, 수소, 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있는실릴, 치환되어 있어도 되는 질소 함유 복소환, 또는 시아노 중 적어도 하나이며, $R^{13} \sim R^{16}$ 은, 각각 독립적으로, 치환되어 있어도 되는 알킬, 또는 치환되어 있어도 되는 아릴이며, X^1 은, 치환되어 있어도 되는 탄소수 20 이하의 아릴렌이며, 그리고, n 은 각각 독립적으로 0~3의 정수이다. 또한, 「치환되어 있어도 되는」 또는 「치환되어 있는」 경우의 치환기로서는, 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬 등을 예로 들 수 있다.



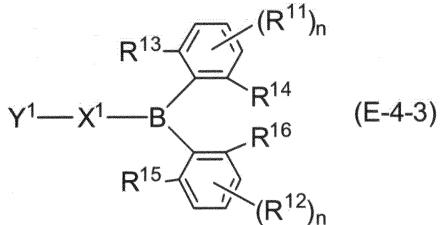
[0277]

[0278] 식 중, $R^{31} \sim R^{34}$ 는, 각각 독립적으로, 메틸, 이소프로필 또는 페닐 중 어느 하나이며, 그리고, R^{35} 및 R^{36} 은, 각각 독립적으로, 수소, 메틸, 이소프로필 또는 페닐 중 어느 하나이다.

[0279]

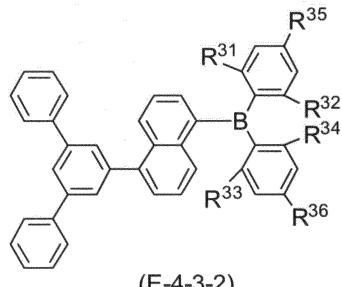
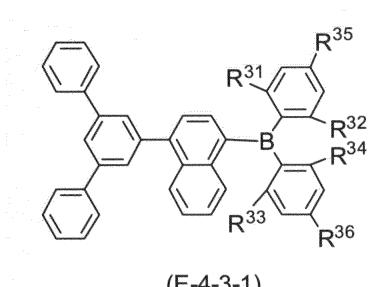
상기 일반식(E-4)으로 표시되는 화합물 중에서도, 하기 일반식(E-4-3)으로 표시되는 화합물, 나아가서는 하기

일반식(E-4-3-1) 또는 일반식(E-4-3-2)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.



[0280]

[0281] 식 중, R^{11} 및 R^{12} 는, 각각 독립적으로, 수소, 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있는실릴, 치환되어 있어도 되는 질소 함유 복소환, 또는 시아노 중 적어도 하나이며, $R^{13} \sim R^{16}$ 은, 각각 독립적으로, 치환되어 있어도 되는 알킬, 또는 치환되어 있어도 되는 아릴이며, X^1 은, 치환되어 있어도 되는 탄소수 10 이하의 아릴렌이며, Y^1 은, 치환되어 있어도 되는 탄소수 14 이하의 아릴이며, 그리고, n 은 각각 독립적으로 0~3의 정수이다. 또한, 「치환되어 있어도 되는」 또는 「치환되어 있는」 경우의 치환기로서는, 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬 등을 예로 들 수 있다.

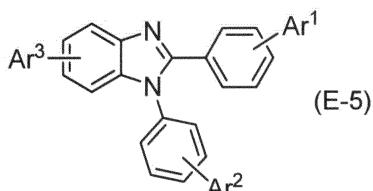


[0282]

[0283] 각 식 중, $R^{31} \sim R^{34}$ 는, 각각 독립적으로, 메틸, 이소프로필 또는 페닐 중 어느 하나이며, 그리고, R^{35} 및 R^{36} 은, 각각 독립적으로, 수소, 메틸, 이소프로필 또는 페닐 중 어느 하나이다.

[0284]

벤즈이미다졸 유도체는, 하기 일반식(E-5)으로 표시되는 화합물이다.



[0285]

[0286] 식 중, $Ar^1 \sim Ar^3$ 는 각각 독립적으로 수소 또는 치환되어도 되는 탄소수 6~30의 아릴이다. 「치환되어 있어도 되는」 경우의 치환기로서는, 아릴, 헤테로아릴, 알킬 또는 시아노 등을 예로 들 수 있다. 특히, Ar^1 이, 아릴, 헤테로아릴, 알킬 또는 시아노로 치환되어도 되는 안트릴인 벤즈이미다졸 유도체가 바람직하다.

[0287]

탄소수 6~30의 아릴의 구체예는, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 아세나프틸렌-1-일, 아세나프틸렌-3-일, 아세나프틸렌-4-일, 아세나프틸렌-5-일, 플루오렌-1-일, 플루오렌-2-일, 플루오렌-3-일, 플루오렌-4-일, 플루오렌-9-일, 페닐렌-1-일, 페닐렌-2-일, 1-페난트릴, 2-페난트릴, 3-페난트릴, 4-페난트릴, 9-페난트릴, 1-안트릴, 2-안트릴, 9-안트릴, 플루오란텐-1-일, 플루오란텐-2-일, 플루오란텐-3-일, 플루오란텐-7-일, 플루오란텐-8-일, 트리페닐렌-1-일, 트리페닐렌-2-일, 피렌-1-일, 피렌-2-일, 피렌-4-일, 크리센-1-일, 크리센-2-일, 크리센-3-일, 크리센-4-일, 크리센-5-일, 크리센-6-일, 나프타센-1-일, 나프타센-2-일, 나프타센-5-일, 페릴렌-1-일, 페릴렌-2-일, 페릴렌-3-일, 웬타센-1-일, 웬타센-2-일, 웬타센-5-일, 웬타센-6-일이다.

[0288]

벤즈이미다졸 유도체의 구체예는, 1-페닐-2-(4-(10-페닐안트라센-9-일)페닐)-1H-벤조[d]이미다졸, 2-(4-(10-(나

프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸, 2-(3-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸, 5-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)-1,2-디페닐-1H-벤조[d]이미다졸, 1-(4-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐)-2-페닐-1H-벤조[d]이미다졸, 2-(4-(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸, 1-(4-(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)-2-디페닐-1H-벤조[d]이미다졸, 5-(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)-1,2-디페닐-1H-벤조[d]이미다졸이다.

[0289] 전자 수송층 또는 전자 주입층에는, 전자 수송층 또는 전자 주입층을 형성하는 재료를 환원할 수 있는 물질을 더욱 포함해도 된다. 이 환원성 물질은, 일정한 환원성을 가지는 것이면, 다양한 것이 사용되고, 예를 들면, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리 토류 금속의 산화물, 알칼리 토류 금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기 치체, 알칼리 토류 금속의 유기 치체 및 희토류 금속의 유기 치체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0290] 바람직한 환원성 물질로서는, Na(일함수 2.36eV), K(일함수 2.28eV), Rb(일함수 2.16eV) 또는 Cs(일함수 1.95eV) 등의 알칼리 금속이나, Ca(일함수 2.9eV), Sr(일함수 2.0~2.5 eV) 또는 Ba(일함수 2.52eV) 등의 알칼리 토류 금속을 예로 들 수 있고, 일함수가 2.9eV 이하인 것이 특히 바람직하다. 이들 중, 보다 바람직한 환원성 물질은, K, Rb 또는 Cs의 알칼리 금속이며, 더욱 바람직하게는 Rb 또는 Cs이며, 가장 바람직한 것은 Cs이다. 이 알칼리 금속은, 특히 환원 능력이 높고, 전자 수송층 또는 전자 주입층을 형성하는 재료로의 비교적 소량의 첨가에 의해, 유기 EL 소자에서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화를 꾀할 수 있다. 또한, 일함수가 2.9eV 이하인 환원성 물질로서, 이들 2종 이상의 알칼리 금속의 조합도 바람직하고, 특히, Cs를 포함한 조합, 예를 들면, Cs와 Na, Cs와 K, Cs와 Rb, 또는 Cs와 Na와 K의 조합이 바람직하다. Cs를 포함함으로써, 환원 능력을 효율적으로 발휘할 수 있고, 전자 수송층 또는 전자 주입층을 형성하는 재료로의 첨가에 의해, 유기 EL 소자에서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화를 꾀할 수 있다.

[0291] <유기 전계 발광 소자에서의 음극>

[0292] 음극(108)은, 전자 주입층(107) 및 전자 수송층(106)을 통하여, 발광층(105)에 전자를 주입하는 역할을 하는 것이다.

[0293] 음극(108)을 형성하는 재료로서는, 전자를 유기층에 효율적으로 주입할 수 있는 물질이라면 특별히 한정되지 않지만, 양극(102)을 형성하는 재료와 동일한 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 주석, 인듐, 칼슘, 알루미늄, 은, 구리, 니켈, 크롬, 금, 백금, 철, 아연, 리튬, 나트륨, 칼륨, 세슘 및 마그네슘 등의 금속 또는 이들의 합금(마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금, 불화 리튬/알루미늄 등의 알루미늄-리튬 합금 등) 등이 바람직하다. 전자 주입 효율을 높여서 소자 특성을 향상시키기 위해서는, 리튬, 나트륨, 칼륨, 세슘, 칼슘, 마그네슘 또는 이를 저일함수 금속을 포함하는 합금이 유효하다. 그러나, 이 저일함수 금속은 일반적으로 대기중에서 불안정한 경우가 많다. 이 점을 개선하기 위하여, 예를 들면, 유기층에 미량의 리튬, 세슘이나 마그네슘을 도핑하여, 안정성이 높은 전극을 사용하는 방법이 알려져 있다. 그 외의 도편트로서는, 불화 리튬, 불화 세슘, 산화 리튬 및 산화 세슘과 같은 무기염도 사용할 수 있다. 다만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0294] 또한, 전극 보호를 위해 백금, 금, 은, 구리, 철, 주석, 알루미늄 및 인듐 등의 금속, 또는 이들 금속을 사용한 합금, 그리고, 실리카, 티타니아 및 질화 규소 등의 무기물, 폴리비닐알코올, 염화 비닐, 탄화 수소계 고분자화합물 등을 적층하는 것을, 바람직한 예로서 들 수 있다. 이 전극의 제작법도, 저항 가열, 전자빔 증착, 스퍼터링, 이온 플레이팅 및 코팅 등, 도통(導通)할 수 있으면 특별히 제한되지 않는다.

[0295] <각 층에서 사용해도 되는 결합제>

[0296] 이상의 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층에 사용되는 재료는 단독으로도, 각 층을 형성할 수 있지만, 고분자 결합제로서 폴리염화비닐, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리(N-비닐카르바졸), 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리설론, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리부타디엔, 탄화 수소 수지, 케톤 수지, 페녹시 수지, 폴리아미드, 에틸셀룰로오스, 아세트산 비닐 수지, ABS 수지, 폴리우레탄 수지 등의 용제 가용성 수지나, 폐놀 수지, 크실렌 수지, 석유 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지 등의 경화성 수지 등에 분산시켜 사용하는 것도 가능하다.

[0297] <유기 전계 발광 소자의 제작 방법>

[0298] 유기 전계 발광 소자를 구성하는 각 층은, 각 층을 구성할 재료를 증착법, 저항 가열 증착, 전자빔 증착, 스퍼

터링, 분자적충법, 인쇄법, 스판 코트법 또는 캐스트법, 코팅법 등의 방법으로 박막으로 함으로써, 형성할 수 있다. 이와 같이 하여 형성된 각 층의 막 두께에 대해서는 특별히 한정은 없고, 재료의 성질에 따라 적절하게 설정할 수 있지만, 통상 2nm~5000nm의 범위이다. 막 두께는 통상, 수정발진식 막 두께 측정 장치 등으로 측정할 수 있다. 증착법을 사용하여 박막화할 경우, 그 증착 조건은, 재료의 종류, 막의 목적으로 하는 결정 구조 및 회합 구조 등에 따라 상이하다. 증착 조건은 일반적으로, 증착용 도가니의 가열 온도 +50°C~+400°C, 진공도 10^{-6} ~ 10^{-3} Pa, 증착 속도 0.01~50 nm/초, 기질 온도 -150°C~+300°C, 막 두께 2nm~5μm의 범위에서 적절하게 설정하는 것이 바람직하다.

[0299] 다음으로, 유기 전계 발광 소자를 제작하는 방법의 일례로서, 양극/정공 주입층/정공 수송층/호스트 재료와 도편트 재료로 이루어지는 발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극으로 이루어지는 유기 전계 발광 소자의 제작법에 대하여 설명한다. 적절한 기판 상에, 양극 물질의 박막을 증착법 등에 의해 형성시켜 양극을 제작한 후, 이 양극 상에 정공 주입층 및 정공 수송층의 박막을 형성시킨다. 그 위에 호스트 재료와 도편트 재료를 공증착하여 박막을 형성시켜 발광층으로 하고, 이 발광층 상에 전자 수송층, 전자 주입층을 형성시키고, 또한 음극용 물질로 이루어지는 박막을 증착법 등에 의해 형성시켜 음극으로 함으로써, 원하는 유기 전계 발광 소자를 얻을 수 있다. 그리고, 전술한 유기 전계 발광 소자의 제작에 있어서는, 제작 순서를 반대로 하여, 음극, 전자 주입층, 전자 수송층, 발광층, 정공 수송층, 정공 주입층, 양극의 순서로 제작하는 것도 가능하다.

[0300] 이와 같이 하여 얻어진 유기 전계 발광 소자에 직류 전압을 인가할 경우에는, 양극을 +, 음극을 -의 극성으로서 인가하면 되고, 전압 2~40 V 정도를 인가하면, 투명 또는 반투명의 전극층(양극 또는 음극, 및 양쪽)으로부터 발광을 관측할 수 있다. 또한, 이 유기 전계 발광 소자는, 펠스 전류나 교류 전류를 인가한 경우에도 발광한다. 그리고, 인가하는 교류의 파형은 임의로 할 수도 있다.

[0301] <유기 전계 발광 소자의 응용예>

[0302] 또한, 본 발명은, 유기 전계 발광 소자를 구비한 표시 장치 또는 유기 전계 발광 소자를 구비한 조명 장치 등에도 응용할 수 있다.

[0303] 유기 전계 발광 소자를 구비한 표시 장치 또는 조명 장치는, 본 실시형태에 따른 유기 전계 발광 소자와 공지의 구동 장치를 접속하는 등 공지의 방법에 의해 제조할 수 있고, 직류 구동, 펠스 구동, 교류 구동 등 공지의 구동 방법을 적절하게 사용하여 구동할 수 있다.

[0304] 표시 장치로서는, 예를 들면, 컬러 플랫 패널 디스플레이 등의 패널 디스플레이, 플렉시블 컬러 유기 전계 발광(EL) 디스플레이 등의 플렉시블 디스플레이 등이 있다(예를 들면, 일본공개특허 평 10-335066호 공보, 일본공개특허 제2003-321546호 공보, 일본공개특허 제2004-281086호 공보 등 참조). 또한, 디스플레이의 표시 방식으로서는, 예를 들면, 매트릭스 및/또는 세그먼트 방식 등이 있다. 그리고, 매트릭스 표시와 세그먼트 표시는 동일한 패널 중에 공존하고 있어도 된다.

[0305] 매트릭스란, 표시를 위한 화소가 격자형이나 모자이크형 등 2차원적으로 배치된 것을 일컬으며, 화소의 집합으로 문자나 화상을 표시한다. 화소의 형상이나 사이즈는 용도로 따라 결정된다. 예를 들면, PC, 모니터, 텔레비전의 화상 및 문자 표시에는, 통상 1변이 300μm 이하의 4각형의 화소가 사용되고, 또한, 표시 패널과 같은 대형 디스플레이의 경우에는, 1변이 mm 오더의 화소를 사용하게 된다. 흑백 표시의 경우에는, 동일한 색의 화소를 배열하면 바람직하지만, 컬러 표시의 경우에는, 적색, 녹색, 청색의 화소를 배열하여 표시시킨다. 이 경우에, 전형적으로는 델타 타입과 스트라이프 타입이 있다. 그리고, 이 매트릭스의 구동 방법으로서는, 선 순차 구동 방법이나 액티브 매트릭스의 어느 쪽이라도 된다. 선 순차 구동 쪽이 구조가 간단한 이점이 있지만, 동작 특성을 고려한 경우, 액티브 매트릭스 쪽이 우수한 경우가 있으므로, 이것도 용도에 따라 선택하여 사용할 필요가 있다.

[0306] 세그먼트 방식(타입)에서는, 사전에 결정된 정보를 표시하도록 패턴을 형성하고, 결정된 영역을 발광 시키게 된다. 예를 들면, 디지털 시계나 온도계에서의 시각이나 온도 표시, 오디오 기기나 전자 조리기 등의 동작 상태 표시 및 자동차의 패널 표시 등이 있다.

[0307] 조명 장치로서는, 예를 들면, 실내 조명 등의 조명 장치, 액정 표시 장치의 백라이트 등이 있다(예를 들면, 일본공개특허 제2003-257621호 공보, 일본공개특허 제2003-277741호 공보, 일본공개특허 제2004-119211호 공보 등 참조). 백라이트는, 주로 자발광하지 않는 표시 장치의 시인성을 향상시킬 목적으로 사용되고, 액정 표시 장치, 시계, 오디오 장치, 자동차 패널, 표시판 및 표식 등에 사용된다. 특히, 액정 표시 장치, 그 중에서도 박형화가 과제로 되어 있는 PC 용도의 백라이트로서는, 종래 방식의 것이 형광등이나 도광판으로 이루어져 있기 때문에

박형화가 곤란한 것을 고려하면, 본 실시형태에 따른 발광 소자를 사용한 백라이트는 박형이며 경량인 것이 특징이 된다.

[0308] 4. 그 외의 유기 디바이스

본 발명에 따른 다환방향족 아미노 화합물은, 전술한 유기 전계 발광 소자 외에, 유기 전계 효과 트랜지스터 또는 유기 박막 태양 전지 등의 제작에 사용할 수 있다.

[0310] 유기 전계 효과 트랜지스터는, 전압 입력에 의해 발생시킨 전계에 의해 전류를 제어하는 트랜지스터이며, 소스 전극과 드레인 전극 외에 게이트 전극이 설치되어 있다. 게이트 전극에 전압을 인가하면 전계가 발생하고, 소스 전극과 드레인 전극 사이를 흐르는 전자(혹은 홀)의 흐름을 임의로 막아서 전류를 제어할 수 있는 것이다. 전계 효과 트랜지스터는, 단순한 트랜지스터(바이폴라 트랜지스터(bipolar transistor))에 비해 소형화가 용이하며, 접적 회로 등을 구성하는 소자로서 많이 사용되고 있다.

[0311] 유기 전계 효과 트랜지스터의 구조는, 통상, 본 발명에 따른 다환방향족 아미노 화합물을 사용하여 형성되는 유기 반도체 활성층에 접하여 소스 전극 및 드레인 전극이 형성되어 있고, 또한 유기 반도체 활성층에 접한 절연층(유전체층)을 사이에 두고 게이트 전극이 설치되어 있으면 된다. 그 소자 구조로서는, 예를 들면, 이하의 구조가 있다.

[0312] (1) 기판/게이트 전극/절연체층/소스 전극 · 드레인 전극/유기 반도체 활성층

[0313] (2) 기판/게이트 전극/절연체층/유기 반도체 활성층/소스 전극 · 드레인 전극

[0314] (3) 기판/유기 반도체 활성층/소스 전극 · 드레인 전극/절연체층/게이트 전극

[0315] (4) 기판/소스 전극 · 드레인 전극/유기 반도체 활성층/절연체층/게이트 전극

[0316] 이와 같이 구성된 유기 전계 효과 트랜지스터는, 액티브 매트릭스 구동 방식의 액정 모니터나 유기 발광 소자 디스플레이의 화소 구동 스위칭 소자 등으로서 적용할 수 있다.

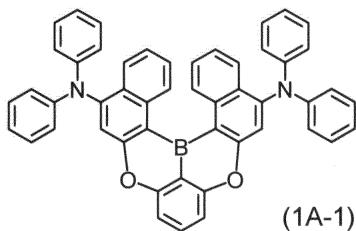
[0317] 유기 박막 태양 전지는, 유리 등의 투명 기판 상에 ITO 등의 양극, 홀 수송층, 광전 변환층, 전자 수송층, 음극이 적층된 구조를 가진다. 광전 변환층은 양극측에 p형 반도체층을 가지고, 음극측에 n형 반도체층을 가지고 있다. 본 발명에 따른 다환방향족 화합물은, 그 물성에 따라, 홀 수송층, p형 반도체층, n형 반도체층, 전자 수송층의 재료로서 사용하는 것이 가능하다. 본 발명에 따른 다환방향족 아미노 화합물은, 유기 박막 태양 전지에 있어서 홀 수송 재료나 전자 수송 재료로서 기능할 수 있다. 유기 박막 태양 전지는, 상기의 이외에 홀 블록층, 전자 블록층, 전자 주입층, 홀 주입층, 평활화층 등을 적절하게 구비하고 있어도 된다. 유기 박막 태양 전지에는, 유기 박막 태양 전지에 사용되는 기지의 재료를 적절하게 선택하여 조합하여 사용할 수 있다.

[0318] [실시예]

[0319] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다. 먼저, 다환방향족 아미노 화합물의 합성예에 대하여, 이하에서 설명한다.

[0320] 합성예(1)

[0321] 식(1A-1)의 화합물: N⁵,N⁵,N¹³,N¹³-테트라페닐-7,11-디옥사-17c-보라페난트로[2,3,4-no]테트라펜-5,13-디아민의 합성

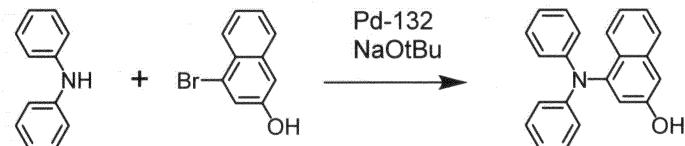


[0322]

[0323] <4-(디페닐아미노)나프탈렌-2-올의 합성>

[0324] 질소 분위기 하, 디페닐아민(22.3g), 4-브로모나프탈렌-2-올(28.0g), Pd-132(존슨 · 매티)(0.9g),

NaOtBu(30.0g) 및 툴루엔(252ml)이 들어간 플라스크를 가열하고, 4시간 환류했다. 반응액을 실온까지 냉각한 후, 물 및 아세트산 에틸을 가하여 분액했다. 또한 실리카겔 컬럼(용리액: 툴루엔)으로 정제하여, 중간체 화합물의 4-(디페닐아미노)나프탈렌-2-올을 35g(수율: 89.5%) 얻었다.

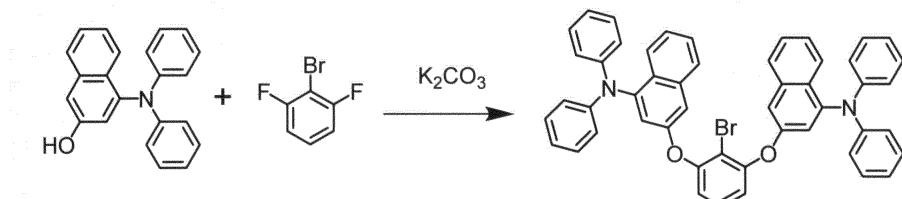


[0325]

<3,3'-(2-브로모-1,3-페닐렌)비스(옥시))비스(N,N-디페닐나프탈렌-1-아민)의 합성>

[0327]

질소 분위기 하, 4-(디페닐아미노)나프탈렌-2-올(16.0g), 2-브로모-1,3-디플루오로벤젠(5.0g), 탄산 칼륨(17.8g) 및 1-메틸-2-파롤리돈(30ml)이 들어간 플라스크를, 환류 온도에서 8시간 가열 교반했다. 반응 정지 후, 반응액을 실온까지 냉각하고, 물을 가하여 석출한 침전물을 흡인 여과로 채취했다. 얻어진 침전물을 물, 이어서, 메탄올로 세정한 후, 실리카겔 컬럼(용리액: 헵탄/툴루엔=2/1(용량비))으로 정제하여, 중간체 화합물의 3,3'-(2-브로모-1,3-페닐렌)비스(옥시))비스(N,N-디페닐나프탈렌-1-아민)을 15.2g(수율: 76.2%) 얻었다.

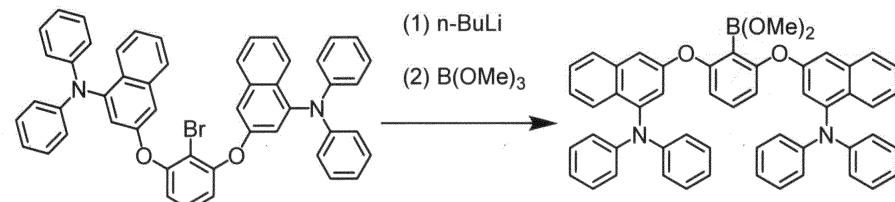


[0328]

<디메틸(2,6-비스((4-(디페닐아미노)나프탈렌-2-일)옥시)페닐)보로네이트의 합성>

[0330]

질소 분위기 하, 3,3'-(2-브로모-1,3-페닐렌)비스(옥시))비스(N,N-디페닐나프탈렌-1-아민)(8.6g) 및 테트라하이드로퓨란(52ml)을 플라스크에 넣고, -40°C까지 냉각하고, 1.6M의 n-부틸리튬헥산 용액(8ml)을 적하(適下)했다. 적하 종료 후, 이 온도에서 1시간 교반한 후, 트리메틸보레이트(1.7g)를 가하였다. 실온까지 승온하고 2시간 교반했다. 그 후, 물(100ml)을 천천히 적하했다. 다음으로, 반응 혼합액을 아세트산 에틸로 추출하고, 무수황산나트륨으로 건조한 후, 건조제를 제거하여, 중간체 화합물의 디메틸(2,6-비스((4-(디페닐아미노)나프탈렌-2-일)옥시)페닐)보로네이트를 8.5g(수율: 99.4%) 얻었다.

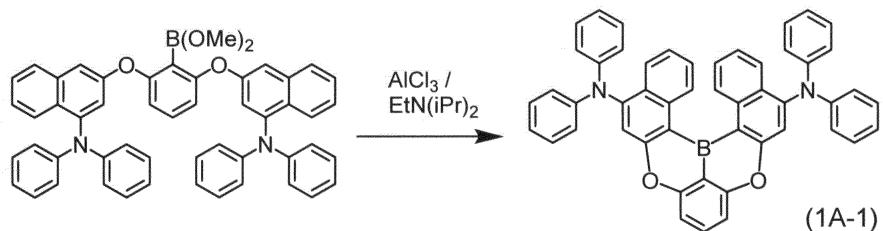


[0331]

<식(1A-1)의 화합물의 합성>

[0333]

질소 분위기 하, 디메틸(2,6-비스((4-(디페닐아미노)나프탈렌-2-일)옥시)페닐)보로네이트(7.9g), 염화 알루미늄(AlCl₃)(13.7g) 및 클로로벤젠(50ml)을 플라스크에 넣고 5분간 교반하였다. 그 후, N-에틸디이소프로필아민(16.7g)을 가하고, 125°C에서 1시간 가열 교반했다. 가열 종료 후에 반응액을 냉각하고, 엘음물(50ml)을 침가했다. 그 후, 반응 혼합액을 툴루엔으로 추출하고, 무수황산나트륨으로 건조한 후, 건조제를 제거하고, 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 조(粗)제품을 실리카겔로 컬럼 정제(용리액: 헵탄/툴루엔=3/1(용량비))를 행한 후, 헵탄으로 재침전을 행하였다. 다음으로, NH₂ 실리카겔로 컬럼 정제(용리액: 헵탄/툴루엔=1/1(용량비))를 행하고, 승화 정제를 더욱 행하여, 목적 화합물(1A-1)을 0.8g(수율: 11%) 얻었다.



[0334]

MS 스펙트럼 및 NMR 측정에 의해 목적 화합물(1A-1)의 구조를 확인했다.

[0335]

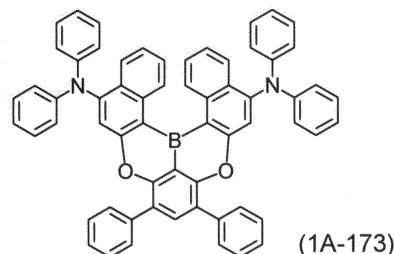
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta=8.00(\text{d}, 2\text{H}), 7.88(\text{d}, 2\text{H}), 7.70(\text{t}, 1\text{H}), 7.47(\text{s}, 2\text{H}), 7.31\sim7.22(\text{m}, 12\text{H}), 7.18\sim7.16(\text{m}, 8\text{H}), 7.09\sim7.04(\text{m}, 6\text{H})$.

[0336]

합성 예(2)

[0337]

식(1A-173)의 화합물: $\text{N}^5,\text{N}^5,\text{N}^{13},\text{N}^{13}$, 8,10-헥사페닐-7,11-디옥사-17c-보라페난트로[2,3,4-no]테트라펜-5,13-디아민의 합성

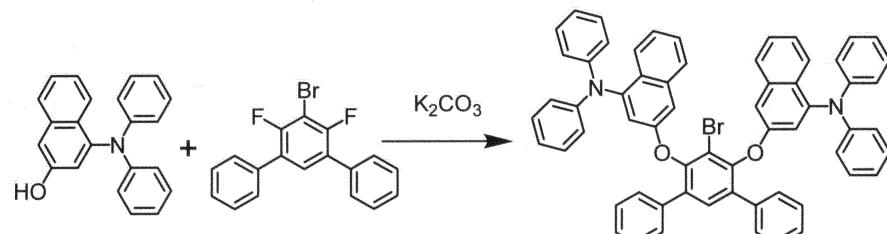


[0338]

<3,3'-(5'-브로모-[1,1':3',1"-터페닐]-4',6'-디일)비스(옥시))비스(N,N-디페닐나프탈렌-1-아민)의 합성>

[0339]

질소 분위기 하, 4-(디페닐아미노)나프탈렌-2-올(16.1g), 5'-브로모-4',6'-디플루오로-1,1':3',1"-터페닐(8.5g), 탄산 칼륨(13.6g) 및 1-메틸-2-피롤리돈(43ml)이 들어간 플라스크를, 환류 온도에서 3시간 가열 교반했다. 반응 정지 후, 반응액을 실온까지 냉각하고, 물을 가하여 석출한 침전물을 흡인 여과로 채취했다. 얻어진 침전물을 물, 이어서, 메탄올로 세정한 후, 실리카겔 쇼트 컬럼(용리액: 톨루엔)으로 정제했다. 다음으로, 아세트산 에틸로 재침전을 행하고, 중간체 화합물의 3,3'-(5'-브로모-[1,1':3',1"-터페닐]-4',6'-디일)비스(옥시))비스(N,N-디페닐나프탈렌-1-아민)을 22.6g(수율: 98.9%) 얻었다.



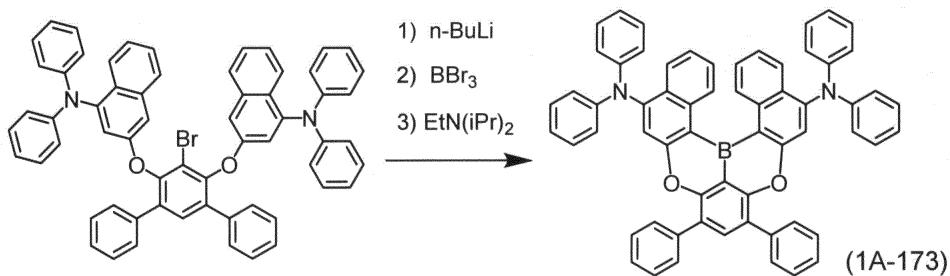
[0340]

<식(1A-173)의 화합물의 합성>

[0341]

질소 분위기 하, 3,3'-(5'-브로모-[1,1':3',1"-터페닐]-4',6'-디일)비스(옥시))비스(N,N-디페닐나프탈렌-1-아민)(13.0g) 및 크실렌(65ml)이 들어간 플라스크를 -40°C까지 냉각하고, 2.6M의 n-부틸리튬헥산 용액(6ml)을 적하했다. 적하 종료 후, 이 온도에서 0.5시간 교반한 후, 60°C까지 승온하고 2시간 교반했다. 그 후, 반응액을 감압하고 저비점의 성분을 증류 제거한 후, -40°C까지 냉각하고 3브롬화 봉소(4.6g)를 가하였다. 실온까지 승온하고 0.5시간 교반한 후, 0°C까지 냉각하고 N-에틸디이소프로필아민(4.0g)을 첨가하고, 125°C에서 5시간 가열 교반했다. 반응액을 실온까지 냉각하고, 아세트산 나트륨 수용액을 가하여 반응을 정지시킨 후, 톨루엔을 가하여 분액했다. 유기층을 실리카겔 쇼트 패스 컬럼(용리액: 톨루엔), 이어서, 실리카겔 컬럼(용리액: 헵坦/톨루엔

=2/1(용량비))으로 정제한 후, 헵탄으로 재침전을 행하고, 승화 정제를 더욱 행하여, 목적 화합물(1A-173)을 2.5g(수율: 21%) 얻었다.

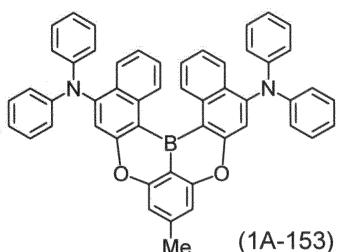


[0345]

[0346] MS 스펙트럼 및 NMR 측정에 의해 목적 화합물(1A-173)의 구조를 확인했다.

[0347] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta=8.00(\text{d}, 2\text{H}), 7.91(\text{s}, 1\text{H}), 7.89(\text{d}, 2\text{H}), 7.78(\text{dd}, 4\text{H}), 7.49(\text{t}, 4\text{H}), 7.43(\text{s}, 2\text{H}), 7.39(\text{t}, 2\text{H}), 7.29\sim7.23(\text{m}, 10\text{H}), 7.17\sim7.14(\text{m}, 8\text{H}), 7.09\sim7.01(\text{m}, 6\text{H})$.

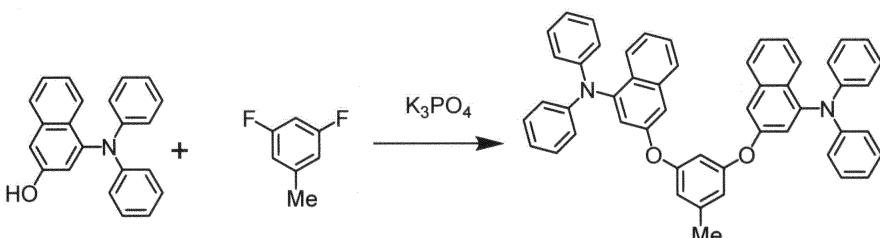
[0348] 합성예(3)

[0349] 식(1A-153)의 화합물: 9-메틸- $N^5,N^5,\text{N}^{13},\text{N}^{13}$ -테트라페닐-7,11-디옥사-17c-보라페난트로[2,3,4-no]테트라펜-5,13-디아민의 합성

[0350]

[0351] <3,3'-(5-메틸-1,3-페닐렌)비스(옥시))비스(N,N-디페닐나프탈렌-1-아민)의 합성>

[0352] 질소 분위기 하, 4-(디페닐아미노)나프탈렌-2-올(29.2g), 1,3-디플루오로-5-메틸벤젠(6.0g), 인산 삼칼륨(49.7g) 및 1-메틸-2-피롤리돈(60ml)이 들어간 플라스크를 환류 온도에서 18시간 가열 교반했다. 반응 정지 후, 반응액을 실온까지 냉각하고, 물을 첨가하여 석출한 침전물을 흡인 여과로 채취했다. 얻어진 침전물을 물, 이어서 메탄올로 세정한 후, 실리카겔 컬럼(용리액: 톨루엔/헵탄=1/2(용량비))으로 정제하여, 중간체 화합물의 3,3'-(5-메틸-1,3-페닐렌)비스(옥시))비스(N,N-디페닐나프탈렌-1-아민)을 20g(수율: 60%) 얻었다.

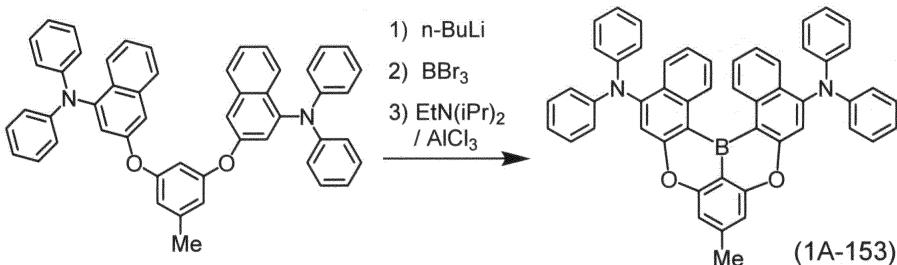


[0353]

[0354] <식(1A-153)의 화합물의 합성>

[0355] 질소 분위기 하, 3,3'-(5-메틸-1,3-페닐렌)비스(옥시))비스(N,N-디페닐나프탈렌-1-아민)(19.0g) 및 크실렌(133ml)이 들어간 플라스크를 0°C까지 냉각하고, 1.6M의 n-부틸리튬헥산 용액(18.4ml)을 적하했다. 적하 종료 후, 이 온도에서 0.5시간 교반한 후, 80°C까지 승온하고 1시간 교반했다. 그 후, 반응액을 감압하고 저비점의 성분을 증류 제거한 후, -30°C까지 냉각하고 3브롬화 봉소(10.0g)를 가하였다. 실온까지 승온하고 0.5시간 교반한 후, 0°C까지 냉각하고 N-에틸디이소프로필아민(4.0g)을 첨가하고, 실온에서 10분간 교반했다. 다음으로, 염

화 알루미늄(7.1g)을 가하고, 100°C에서 6시간 가열했다. 반응액을 실온까지 냉각하고, 아세트산 칼륨 수용액을 가하여 반응을 정지시킨 후, 아세트산 에틸을 가하여 분액했다. 유기층을 무수황산나트륨으로 건조한 후, 건조제를 제거하고, 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 조제품을 NH₂ 실리카겔로 컬럼 정제(용리액: 아세트산 에틸 → 톨루엔)를 행하였다. 다음으로, 실리카겔 컬럼(용리액: 톨루엔/헵탄=1/3(용량비))으로 정제하고, 승화 정제를 더욱 행하여, 목적 화합물(1A-153)을 1.2g(수율: 6%) 얻었다.



[0356]

MS 스펙트럼 및 NMR 측정에 의해 목적 화합물(1A-153)의 구조를 확인했다.

[0358]

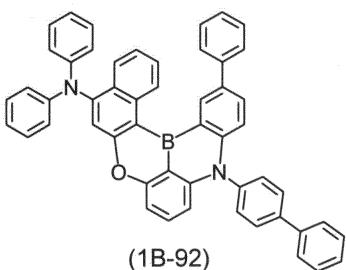
¹H-NMR(CDCl₃): δ = 8.00(d, 2H), 7.89(d, 2H), 7.45(s, 2H), 7.30~7.16(m, 18H), 7.08~7.03(m, 8H), 2.55(s, 3H).

[0359]

합성예(4)

[0360]

식(1B-92)의 화합물: 7-([1,1'-비페닐]-4-일)-(N,N,10-트리페닐-7H-3-옥사-7-아자-11b-보라페난트로[3,2,1-no]테트라펜-1-아민의 합성

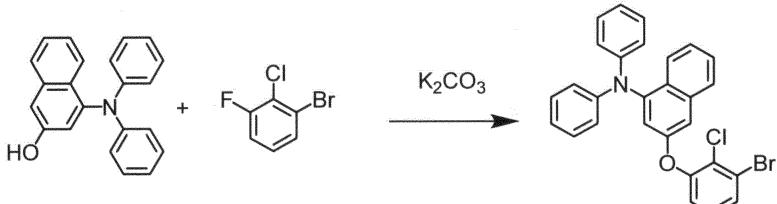


[0361]

<3-(3-브로모-2-클로로페녹시)-N,N-디페닐나프탈렌-1-아민의 합성>

[0363]

질소 분위기 하, 4-(디페닐아미노)나프탈렌-2-올(32.0g), 1-브로모-2-클로로-3-플루오로 벤젠(23.7g), 탄산 칼륨(35.5g) 및 1-메틸-2-페롤리돈(160mL)이 들어간 플라스크를, 환류 온도에서 3시간 가열 교반했다. 반응 정지 후, 반응액을 실온까지 냉각하고, 물을 첨가하여 석출한 침전물을 흡인 여과로 채취했다. 얻어진 침전물을 물, 이어서 메탄올로 세정한 후, 실리카겔 컬럼(용리액: 톨루엔/헵탄=1/5(용량비))으로 정제하여, 중간체 화합물의 3-(3-브로모-2-클로로페녹시)-N,N-디페닐나프탈렌-1-아민을 46.5g(수율: 90.3%) 얻었다.



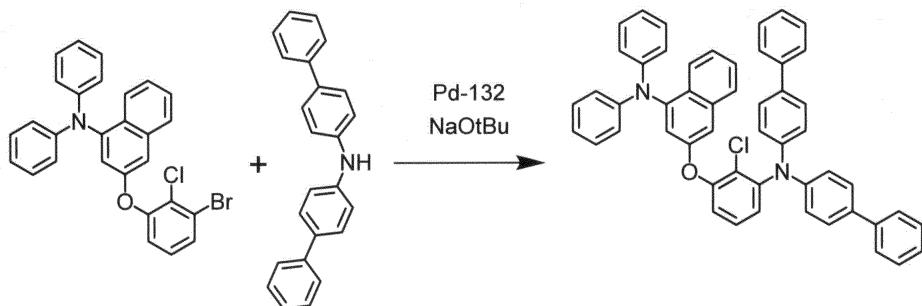
[0364]

<3-(2-클로로-3-(디([1,1'-비페닐]-4-일)아미노)페녹시)-N,N-디페닐나프탈렌-1-아민의 합성>

[0365]

질소 분위기 하, 3-(3-브로모-2-클로로페녹시)-N,N-디페닐나프탈렌-1-아민(15.0g), 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민(9.6g), Pd-132(존슨 · 매티)(0.64g), NaOtBu(7.2g) 및 크실렌(75mL)이 들어간 플라스크를 100°C에서 2시간 가열했다. 반응액을 실온까지 냉각한 후, 물 및 톨루엔을 가하여 분액했다. 또한 실리카겔 컬럼(용리액: 톨루엔/

헵탄=1/2(용량비))으로 정제하여, 중간체 화합물의 3-(2-클로로-3-(디([1,1'-비페닐]-4-일)아미노)페녹시)-N,N-디페닐나프탈렌-1-아민을 19.6g(수율: 88.3%) 얻었다.

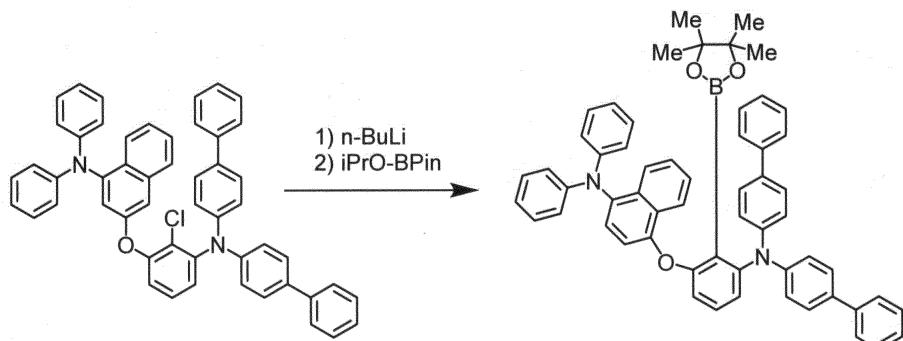


[0367]

<4-(3-(디([1,1'-비페닐]-4-일)아미노)-2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)페녹시)-N,N-디페닐나프탈렌-1-아민의 합성>

[0369]

질소 분위기 하에서, 3-(2-클로로-3-(디([1,1'-비페닐]-4-일)아미노)페녹시)-N,N-디페닐나프탈렌-1-아민(4.0g) 및 크실렌(30ml)이 들어간 플라스크를 0°C까지 냉각한 후, 2.6M의 n-부틸리튬의 n-헥산 용액(4.2ml)을 가하였다. 70°C까지 승온하고, 1시간 교반했다. 그 후, 플라스크를 -20°C까지 냉각하고, 2-이소프로록시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(iPrO-BPin)(3.0g)을 가하고, 실온에서 2시간 교반한 후, 물 및 톨루엔을 가하여 분액했다. 또한 실리카겔 컬럼(용리액: 톨루엔/헵부탄=1/1(용량비))으로 정제하여, 중간체 화합물의 4-(3-(디([1,1'-비페닐]-4-일)아미노)-2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)페녹시)-N,N-디페닐나프탈렌-1-아민을 3.1g(수율: 69.0%) 얻었다.

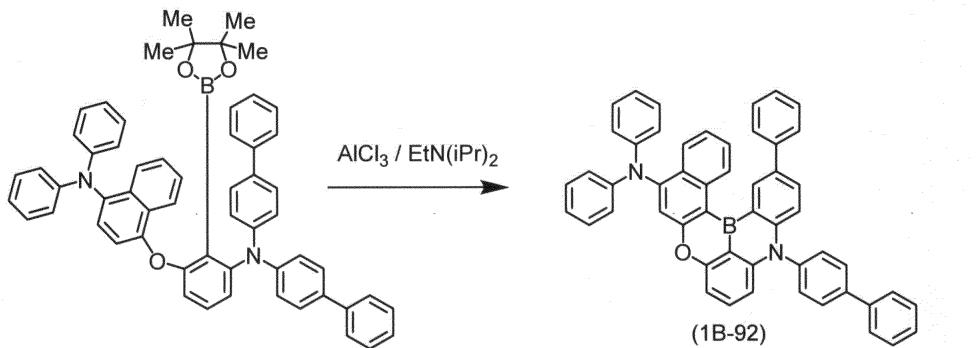


[0370]

<식(1B-92)의 화합물의 합성>

[0372]

4-(3-(디([1,1'-비페닐]-4-일)아미노)-2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)페녹시)-N,N-디페닐나프탈렌-1-아민(0.8g), 염화 알루미늄(1.3g) 및 톨루엔(8ml)을 플라스크에 넣고 3분간 교반하였다. 그 후, N-에틸디이소프로필아민(0.25g)을 가하고, 120°C에서 2시간 교반했다. 가열 종료 후에 반응액을 냉각한 후, 빙욕(冰浴)에서 냉각하면서, 반응액을 열음물(20ml)과 아세트산 에틸(20ml)의 혼합 용액에 가하고, 30분간 교반하였다. 그 후, 반응 혼합액의 유기층을 실리카겔 쇼트 패스 컬럼(용리액: 톨루엔), 이어서, 실리카겔 컬럼(용리액: 톨루엔/헵탄=1/2(용량비))으로 정제했다. 또한, NH₂ 실리카겔로 컬럼 정제(용리액: 톤루엔/헵탄=2/1(용량비))를 행하여, 목적 화합물(1B-92)을 0.1g(수율: 14.5%) 얻었다.



[0373]

[0374] MS 스펙트럼 및 NMR 측정에 의해 목적 화합물(1B-92)의 구조를 확인했다.

[0375] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 9.10(\text{d}, 1\text{H}), 8.92(\text{s}, 1\text{H}), 8.04(\text{d}, 1\text{H}), 7.96(\text{d}, 2\text{H}), 7.78\sim7.73(\text{m}, 3\text{H}), 7.66(\text{d}, 2\text{H}), 7.56\sim7.37(\text{m}, 10\text{H}), 7.29\sim7.24(\text{m}, 5\text{H}), 7.17\sim7.15(\text{m}, 5\text{H}), 7.05\sim7.01(\text{m}, 4\text{H}), 6.52(\text{d}, 1\text{H})$.

[0376] 원료의 화합물을 적절하게 변경함으로써, 전술한 합성예에 준한 방법으로, 본 발명의 다른 다환방향족 아미노화합물을 합성할 수 있다.

[0377] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기 위하여 각 실시예를 나타내지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0378] <형광 양자 수율 측정>

[0379] 식(1A-1), 식(1A-173), 식(1A-153)으로 표시되는 화합물 및 비교예의 화합물 형광 양자 수율을 측정했다. 형광 양자 수율 측정은, 평가 대상의 화합물을 시판하고 있는 PMMA(폴리메틸메타크릴레이트) 수지에 분산한 후, 박막화하여 평가하는 방법으로 진행되었다.

[0380] 먼저, 다음과 같이 하여 3중량%(시료:PMMA=3:97[중량비])의 PMMA 분산막 샘플을 조제했다. PMMA 수지(400mg)를 툴루엔(2.4mL)에 용해시킨 용액에, 시료를 각각 PMMA 수지에 대하여 3중량%가 되도록 용해시켰다. 이 용액을 합성 석영 기판(10mm×10mm×1mm) 상에 스핀 코팅법(3000rmp×20초간)에 의해 도포했다. 이 기판을 핫 플레이트(hot plate)(90°C×10분간) 상에서 건조한 후, 또한 진공 데시케이터 중에서 가열함으로써 잔류 용제를 감압 증류 제거(1kPa 이하×90°C×1시간)하여, PMMA 분산막 샘플을 얻었다.

[0381] 측정 장치는, 하마마쓰 포노닉스 가부시키가이샤에서 제조한 절대 PL 양자 수율 측정 장치 C9920-02G를 사용했다. 여기 광원은 Xe 램프 분광 광원 150W를 사용하였고, 여기광은 320nm의 단색광을 사용했다.

[0382] Japanese Journal of Applied Physics Vol.43, No.11A, 2004, pp.7729-7730.에 의하면, 형광 양자 수율 n_{PL} 은 이하의 식으로 주어진다.

[0383] [수식 1]

$$\eta_{PL} = \frac{N_{emission}}{N_{Absorption}} = \frac{\alpha \int \frac{\lambda}{hc} I_{em}(\lambda) d\lambda}{\alpha \int \frac{\lambda}{hc} [I_{ex}(\lambda) - I'_{ex}(\lambda)] d\lambda}$$

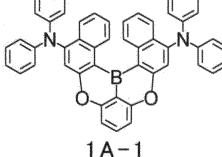
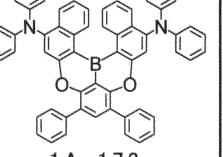
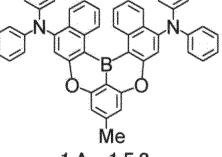
[0384]

[0385] $N_{emission}$ 은 재료로부터 방출된 포톤수, $N_{Absorption}$ 은 재료가 흡수한 포톤수이며, 형광 양자 수율은 그 비로서 구해진다. 여기서, α 은 측정계의 보정계수, λ 은 파장, h 는 프랑크 상수, c 는 광속, $I_{em}(\lambda)$ 는 샘플의 방출 강도, $I_{ex}(\lambda)$ 는 샘플을 설치하기 전의 여기광 강도, $I'_{ex}(\lambda)$ 는 샘플에 여기광을 조사했을 때 관측되는 여기광 강도이다. I_{em} 과 $I'_{ex}+I_{em}$ 의 2개의 스펙트럼 관측을 행함으로써, 형광 양자 수율의 측정이 가능하다.[0386] 측정에는 PMMA 분산막 샘플과 동일한 합성 석영 기판을 블랭크 기판으로 했다. 블랭크 기판을 절대 PL 양자 수율용의 샘플 홀더에 세팅하고, $I_{ex}(\lambda)$ 의 측정을 행하였다. 샘플 홀더로부터 블랭크 기판을 분리하고, PMMA 분산

막 샘플을 세팅하고, $I'_{\text{ex}}(\lambda) + I_{\text{em}}(\lambda)$ 의 관측을 행하였다.

[0387] 형광 양자 수율의 측정 결과를 표 1에 나타내었다. 그리고, 표 2A 및 표 2B는 비교예 화합물의 형광 양자 수율을 본 발명의 화합물과 동일한 방법으로 측정한 결과이며, 국제공개 제2015/102118호 공보에 기재된 화합물 구조 및 그 화합물번호와 함께 기재하였다.

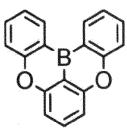
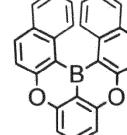
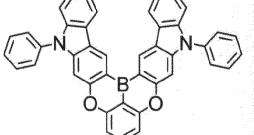
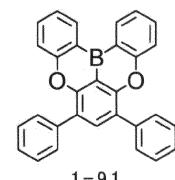
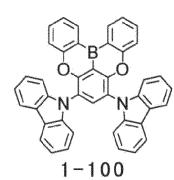
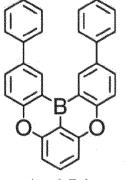
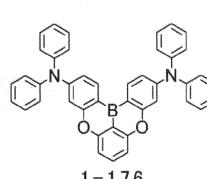
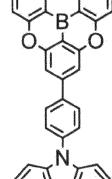
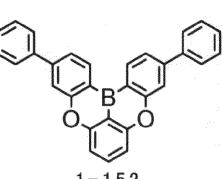
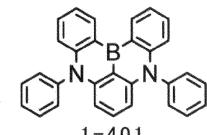
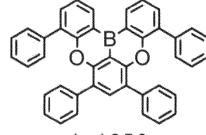
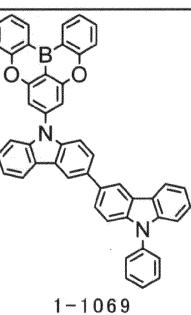
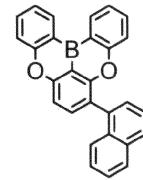
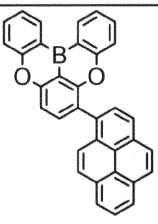
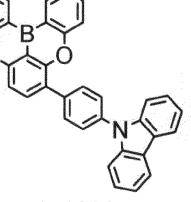
[0388] [표 1]

측정화합물	양자 수율 (%)	측정화합물	양자 수율 (%)	측정화합물	양자 수율 (%)
	93.1		89.0		83.1
1A-1		1A-173		1A-153	

[0389]

[0390]

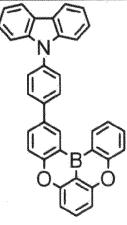
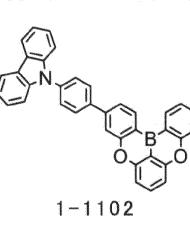
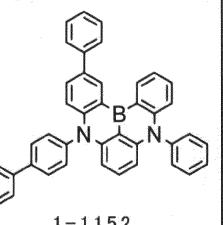
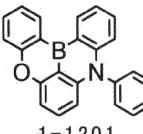
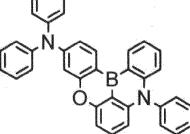
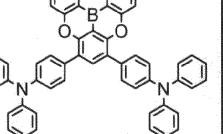
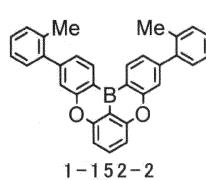
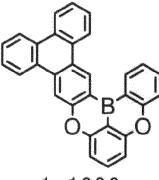
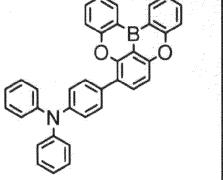
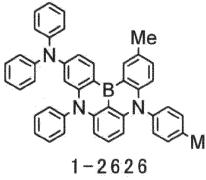
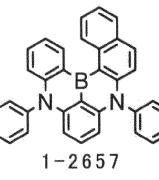
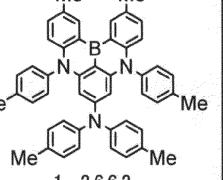
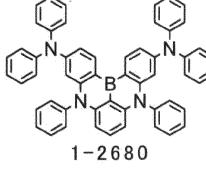
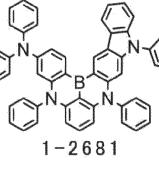
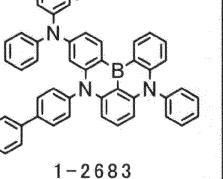
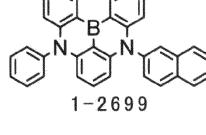
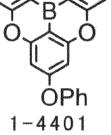
[표 2A]

측정화합물	양자 수율 (%)	측정화합물	양자 수율 (%)	측정화합물	양자 수율 (%)
	74.8		39.9		61.1
	52.8		75.2		64.9
	70.6		46.8		54.3
	77.8		65.9		74.9
	46.0		64.5		41.7

[0391]

[0392]

[표 2B]

측정화합물	양자 수율 (%)	측정화합물	양자 수율 (%)	측정화합물	양자 수율 (%)
	57.1		62.6		78.6
	61.9		79.2		54.1
	70.7		50.6		42.8
	76.1		75.7		76.4
	76.1		72.1		76.6
	74.5		49.3		

[0393]

[0394]

<유기 EL 소자의 평가(1)>

[0395]

실시예 1~3 및 비교예 1~11에 따른 유기 EL 소자를 제작하고, 각각 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 발광 시의 특성인 전압(V), EL 발광 파장(nm) 및 외부 양자 효율(%)의 측정하고, 다음으로, $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 정전류(定電流) 구동했을 때의 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간을 측정했다.

[0396]

제작한 유기 EL 소자에서의, 각 층의 재료 구성은 하기 표 3에 나타내었다. 그리고, 비교예 1~10에서의 도편트 재료는 모두 국제공개 제2015/102118호 공보에 개시된 공지 화합물이다.

[0397]

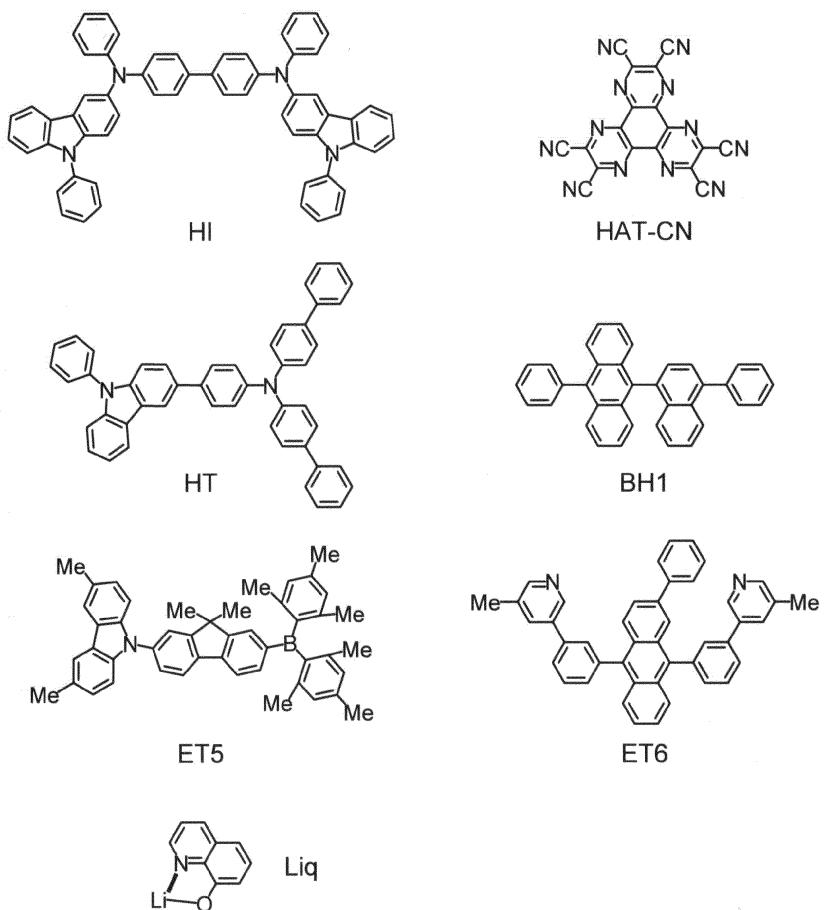
[표 3]

	정공주입총		정공 수송총 (25nm)	발광총 (25nm)		전자수송총		음극 (1nm /100nm)
	제1총 (40nm)	제2총 (5nm)		호스트	도편트	제1총 (5nm)	제2총 (25nm)	
실시예 1	HI	HAT-CN	HT	BH1	화합물 1A-173	ET5	ET6+Liq	Liq /MgAg
실시예 2	HI	HAT-CN	HT	BH1	화합물 1A-173	ET5	ET6+Liq	Liq /MgAg
실시예 3	HI	HAT-CN	HT	BH1	화합물 1A-1	ET5	ET6+Liq	Liq /MgAg
비교예 1	HI	HAT-CN	HT	BH1	화합물 1-10	ET5	ET6+Liq	Liq /MgAg
비교예 2	HI	HAT-CN	HT	BH1	화합물 1-100	ET5	ET6+Liq	Liq /MgAg
비교예 3	HI	HAT-CN	HT	BH1	화합물 1-141	ET5	ET6+Liq	Liq /MgAg
비교예 4	HI	HAT-CN	HT	BH1	화합물 1-176	ET5	ET6+Liq	Liq /MgAg
비교예 5	HI	HAT-CN	HT	BH1	화합물 1-447	ET5	ET6+Liq	Liq /MgAg
비교예 6	HI	HAT-CN	HT	BH1	화합물 1-401	ET5	ET6+Liq	Liq /MgAg
비교예 7	HI	HAT-CN	HT	BH1	화합물 1-1201	ET5	ET6+Liq	Liq /MgAg
비교예 8	HI	HAT-CN	HT	BH1	화합물 1-1210	ET5	ET6+Liq	Liq /MgAg
비교예 9	HI	HAT-CN	HT	BH1	화합물 1-79	ET5	ET6+Liq	Liq /MgAg
비교예 10	HI	HAT-CN	HT	BH1	화합물 1-1006	ET5	ET6+Liq	Liq /MgAg
비교예 11	HI	HAT-CN	HT	BH1	화합물 1-2305	ET5	ET6+Liq	Liq /MgAg

[0398]

[0399]

표에 있어서, 「HI」는 $N^4,N^{4'}\text{-디페닐-}N^4,N^{4'}\text{-비스(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)-[1,1'\text{-비페닐]-4,4'\text{-디아민}}$, 「HAT-CN」은 1,4,5,8,9,12-헥사아자트리페닐렌헥사카르보니트릴, 「HT」는 $N\text{-(}[1,1'\text{-비페닐]-4-일)\text{-N-(4-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)페닐)-[1,1'\text{-비페닐]-4-아민}$, 「BH1」은 9-페닐-10-(4-페닐나프탈렌-1-일)안트라센, 「ET5」는 9-(7-(디메시틸보릴)-9,9-디메틸-9H-플루오レン-2-일)-3,6- 디메틸-9H-카르바졸, 「ET6」는 5,5'-(2-페닐안트라센-9,10-디일)비스(3,1-페닐렌))비스(3-메틸피리딘)이다. 「Liq」와 함께 이하에 화학 구조를 나타낸다.



[0400]

<실시예 1>

[0401]

<화합물(1A-173)을 발광층의 도편트에 사용한 소자>

[0402]

스퍼터링에 의해 180nm의 두께로 제막한 ITO를 150nm까지 연마한, 26mm×28mm×0.7mm의 유리 기판((주)오프토사이언스)을 투명 지지 기판으로 했다. 이 투명 지지 기판을 시판하고 있는 중착 장치((주)조슈(長州) 산업)의 기판 홀더에 고정하고, HI, HAT-CN, HT, BH1, 본 발명의 화합물(1A-173), ET5 및 ET6을 각각 넣은 탄탈제 중착용 도가니, Liq, 마그네슘 및 은을 각각 넣은 질화 알루미늄제 중착용 도가니를 장착했다.

[0403]

투명 지지 기판의 ITO막 위에 순차적으로, 하기 각 층을 형성했다. 진공 챔버를 2.0×10^{-4} Pa까지 감압하고, 먼저, HI를 가열하고 막 두께 40nm로 되도록 중착하고, 이어서, HAT-CN을 가열하고 막 두께 5nm로 되도록 중착하고, 또한 HT를 가열하고 막 두께 25nm로 되도록 중착함으로써 3층으로 이루어지는 정공 주입층 및 정공 수송층을 형성했다. 다음으로, BH1과 본 발명의 화합물(1A-173)을 동시에 가열하고 막 두께 25nm로 되도록 중착하여 발광층을 형성했다. BH1과 본 발명의 화합물(1A-173)의 중량비가 약 98 대 2로 되도록 중착 속도를 조절했다. 다음으로, ET5를 가열하고 막 두께 5nm로 되도록 중착하고, 1층의 전자 수송층으로 했다. 다음으로, ET6와 Liq를 동시에 가열하고 막 두께 25nm로 되도록 중착하여 2층의 전자 수송층을 형성했다. ET6와 Liq의 중량비가 약 1:1로 되도록 중착 속도를 조절했다. 각 층의 중착 속도는 0.01~1 nm/초였다.

[0404]

그 후, Liq를 가열하고 막 두께 1nm로 되도록 0.01~0.1 nm/초의 중착 속도로 중착했다. 다음으로, 마그네슘과 은을 동시에 가열하고, 막 두께 100nm로 되도록 중착하여 음극을 형성하고, 유기 전계 발광 소자를 얻었다. 이 때, 마그네슘과 은의 원자수비가 10대1로 되도록 0.1nm/초~10nm/초의 사이에서 중착 속도를 조절했다.

[0405]

ITO 전극을 양극, Liq/마그네슘+은 전극을 음극으로 하고, 1000cd/m² 발광 시의 특성을 측정하면, 구동 전압은 4.25V, 외부 양자 효율은 6.1%(파장 약 468nm의 청색 냉광)이며, 그 때의 CIE색도는 (x, y)=(0.125, 0.170)이었다. 또한, 10mA/cm²의 전류 밀도로 정전류 구동 시험을 실시한 결과, 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간은 223시간이었다.

[0407] <실시예 2>

[0408] <화합물(1A-173)을 발광층의 도편트에 사용한 소자>

[0409] 발광층에 있어서, BH1과 본 발명의 화합물(1A-173)의 중량비를 약 95대5로 되도록 증착 속도를 조절한 점 이외에는 실시예 1에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 동일하게 특성을 측정하면, 구동 전압은 3.95V, 외부 양자 효율은 6.7%(파장 약 470nm의 청색 냉광)이며, 그 때의 CIE색도는 $(x, y)=(0.122, 0.181)$ 이었다. 또한, 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간은 270시간이었다.

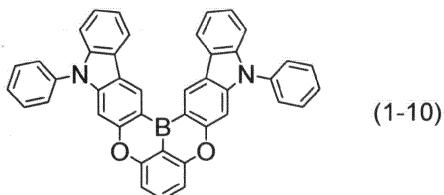
[0410] <실시예 3>

[0411] <화합물(1A-1)을 발광층의 도편트에 사용한 소자>

[0412] 발광층의 도편트인 화합물(1A-173)을 화합물(1A-1)로 변경한 점 이외에는 실시예 1에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 동일하게 특성을 측정하면, 구동 전압은 4.25V, 외부 양자 효율은 6.0%(파장 약 465nm의 청색 냉광)이며, 그 때의 CIE색도는 $(x, y)=(0.128, 0.143)$ 이었다. 또한, 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간은 180시간이었다.

[0413] <비교예 1>

[0414] <공지 화합물(1-10)을 발광층의 도편트에 사용한 소자>

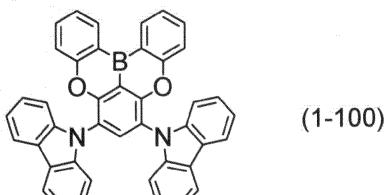


[0415]

[0416] 발광층의 도편트인 화합물(1A-173)을 공지 화합물(1-10)로 변경한 점 이외에는 실시예 1에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 동일하게 특성을 측정하면, 구동 전압은 5.40V, 외부 양자 효율은 2.0%(파장 약 445nm의 청색 냉광)이며, 그 때의 CIE색도는 $(x, y)=(0.151, 0.075)$ 이었다. 또한, 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간은 31시간이었다.

[0417] <비교예 2>

[0418] <공지 화합물(1-100)을 발광층의 도편트에 사용한 소자>

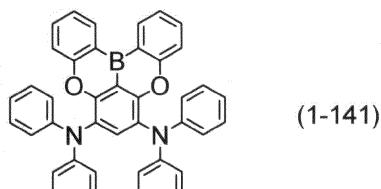


[0419]

[0420] 발광층의 도편트인 화합물(1A-173)을 공지 화합물(1-100)로 변경한 점 이외에는 실시예 1에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 동일하게 특성을 측정하면, 구동 전압은 4.72V, 외부 양자 효율은 2.8%(파장 약 456nm의 청색 냉광)이며, 그 때의 CIE색도는 $(x, y)=(0.144, 0.092)$ 이었다. 또한, 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간은 57시간이었다.

[0421] <비교예 3>

[0422] <공지 화합물(1-141)을 발광층의 도편트에 사용한 소자>

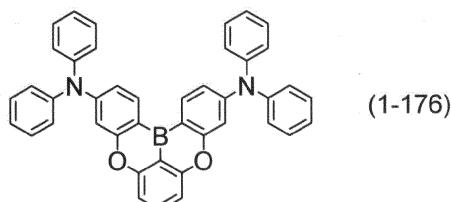


[0423]

[0424] 발광층의 도편트인 화합물(1A-173)을 공지 화합물(1-141)로 변경한 점 이외에는 실시예 1에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 동일하게 특성을 측정하면, 구동 전압은 3.81V, 외부 양자 효율은 4.3%(파장 약510nm의 청색 냉광)이며, 그 때의 CIE색도는 $(x, y)=(0.217, 0.537)$ 이었다. 또한, 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간은 87시간이었다.

[0425] <비>교예 4>

[0426] <공지 화합물(1-176)을 발광층의 도편트에 사용한 소자>

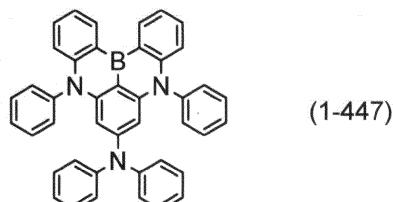


[0427]

[0428] 발광층의 도편트인 화합물(1A-173)을 공지 화합물(1-176)로 변경한 점 이외에는 실시예 1에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 동일하게 특성을 측정하면, 구동 전압은 4.88V, 외부 양자 효율은 2.9%(파장 약 449nm의 청색 냉광)이며, 그 때의 CIE색도는 $(x, y)=(0.150, 0.063)$ 이었다. 또한, 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간은 27시간이었다.

[0429] <비>교예 5>

[0430] <공지 화합물(1-447)을 발광층의 도편트에 사용한 소자>

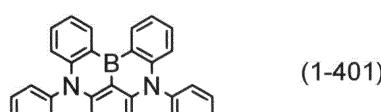


[0431]

[0432] 발광층의 도편트인 화합물(1A-173)을 공지 화합물(1-447)로 변경한 점 이외에는 실시예 1에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 동일하게 특성을 측정하면, 구동 전압은 4.89V, 외부 양자 효율은 4.2%(파장 약 449nm의 청색 냉광)이며, 그 때의 CIE색도는 $(x, y)=(0.146, 0.048)$ 이었다. 또한, 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간은 72시간이었다.

[0433] <비>교예 6>

[0434] <공지 화합물(1-401)을 발광층의 도편트에 사용한 소자>

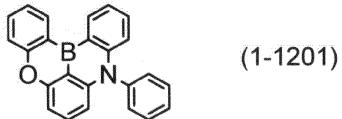


[0435]

[0436] 발광층의 도편트인 화합물(1A-173)을 공지 화합물(1-401)로 변경한 점 이외에는 실시예 1에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 동일하게 특성을 측정하면, 구동 전압은 3.97V, 외부 양자 효율은 4.5%(파장 약 457nm의 청색 냉광)이며, 그 때의 CIE색도는 $(x, y)=(0.138, 0.063)$ 이었다. 또한, 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간은 106시간이었다.

[0437] <비>교예 7>

[0438] <공지 화합물(1-1201)을 발광층의 도편트에 사용한 소자>

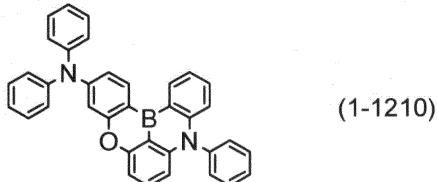


[0439]

[0440] 발광층의 도편트인 화합물(1A-173)을 공지 화합물(1-1201)로 변경한 점 이외에는 실시예 1에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 동일하게 특성을 측정하면, 구동 전압은 4.38V, 외부 양자 효율은 3.6%(파장 약 439nm의 청색 냉광)이며, 그 때의 CIE색도는 $(x, y)=(0.153, 0.042)$ 이었다. 또한, 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간은 57시간이었다.

[0441] <비>교예 8>

[0442] <공지 화합물(1-1210)을 발광층의 도편트에 사용한 소자>

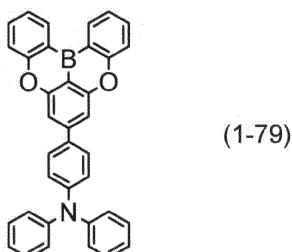


[0443]

[0444] 발광층의 도편트인 화합물(1A-173)을 공지 화합물(1-1210)로 변경한 점 이외에는 실시예 1에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 동일하게 특성을 측정하면, 구동 전압은 4.20V, 외부 양자 효율은 4.4%(파장 약 439nm의 청색 냉광)이며, 그 때의 CIE색도는 $(x, y)=(0.155, 0.029)$ 이었다. 또한, 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간은 47시간이었다.

[0445] <비>교예 9>

[0446] <공지 화합물(1-79)을 발광층의 도편트에 사용한 소자>

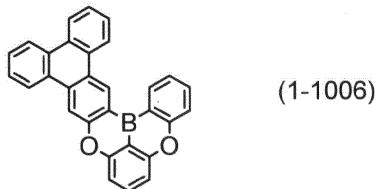


[0447]

[0448] 발광층의 도편트인 화합물(1A-173)을 공지 화합물(1-79)로 변경한 점 이외에는 실시예 1에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 동일하게 특성을 측정하면, 구동 전압은 4.20V, 외부 양자 효율은 3.5%(파장 약 445nm의 청색 냉광)이며, 그 때의 CIE색도는 $(x, y)=(0.148, 0.065)$ 이었다. 또한, 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간은 54시간이었다.

[0449] <비>교예 10>

[0450] <공지 화합물(1-1006)을 발광층의 도편트에 사용한 소자>

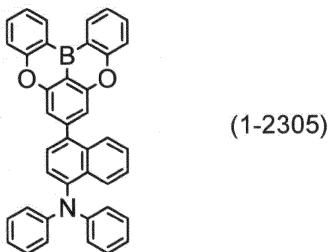


[0451]

[0452] 발광층의 도편트인 화합물(1A-173)을 공지 화합물(1-1006)로 변경한 점 이외에는 실시예 1에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 동일하게 특성을 측정하면, 구동 전압은 4.81V, 외부 양자 효율은 2.0%(파장 약 457nm의 청색 냉광)이며, 그 때의 CIE색도는 (x, y)=(0.148, 0.117)이었다. 또한, 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간은 49시간이었다.

[0453] <비>교예 11>

[0454] <공지 화합물(1-2305)을 발광층의 도편트에 사용한 소자>



[0455]

[0456] 발광층의 도편트인 화합물(1A-173)을 공지 화합물(1-2305)로 변경한 점 이외에는 실시예 1에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 동일하게 특성을 측정하면, 구동 전압은 3.89V, 외부 양자 효율은 4.5%(파장 약 459nm의 청색 냉광)이며, 그 때의 CIE색도는 (x, y)=(0.142, 0.113)이었다. 또한, 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간은 79시간이었다.

[0457] 이상의 결과를 표 4에 정리하여 나타내었다.

[0458]

[표 4]

	도편트	외부양자효율 (%)	휘도가 초기휘도의 90% 이상을 유지하는 시간(시간)
실시예 1	화합물 (1A-173)	6.1	223
실시예 2	화합물 (1A-173)	6.7	270
실시예 3	화합물 (1A-1)	6.0	180
비교예 1	화합물 (1-10)	2.0	31
비교예 2	화합물 (1-100)	2.8	57
비교예 3	화합물 (1-141)	4.3	87
비교예 4	화합물 (1-176)	2.9	27
비교예 5	화합물 (1-447)	4.2	72
비교예 6	화합물 (1-401)	4.5	106
비교예 7	화합물 (1-1201)	3.6	57
비교예 8	화합물 (1-1210)	4.4	47
비교예 9	화합물 (1-79)	3.5	54
비교예 10	화합물 (1-1006)	2.0	49
비교예 11	화합물 (1-2305)	4.5	79

[0459]

[0460]

<유기 EL 소자의 평가(2)>

[0461]

실시예 4 및 비교예 12에 따른 유기 EL 소자를 제작하고, 각각 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 발광 시의 특성인 전압(V), EL 발광 파장(nm) 및 외부 양자 효율(%)의 측정하고, 다음으로, $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 정전류 구동했을 때의 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간을 측정했다.

[0462]

제작한 유기 EL 소자에서의, 각 층의 재료구성을 하기 표 5에 나타내었다. 그리고, 비교예 12에서의 도편트 재료는 국제공개 제2015/102118호 공보에 개시된 공지 화합물이다.

[0463]

[표 5]

	정공주입층		정공 수송층 (25nm)	발광층 (25nm)		전자수송층		음극 (1nm /100nm)
	제1 층 (40nm)	제2 층 (5nm)		호스트	도편트	제1 층 (5nm)	제2 층 (25nm)	
실시예 4	HI	HAT-CN	HT	BH1	화합물 1A-153	ET5	ET6+Liq	Liq /MgAg
비교예 12	HI	HAT-CN	HT	BH1	화합물 1-2680	ET5	ET6+Liq	Liq /MgAg

[0464]

<실시예 4>

[0465]

<화합물(1A-153)을 발광층의 도편트에 사용한 소자>

[0466]

스퍼터링에 의해 180nm의 두께로 제막한 ITO를 150nm까지 염마한, 26mm×28mm×0.7mm의 유리 기판((주)오프토사이언스)을 투명 지지 기판으로 했다. 이 투명 지지 기판을 시판하고 있는 중착 장치((주)조슈 산업)의 기판 홀

더에 고정하고, HI, HAT-CN, HT, BH1, 본 발명의 화합물(1A-153), ET5 및 ET6을 각각 넣은 탄탈제 증착용 도가니, Liq, 마그네슘 및 은을 각각 넣은 질화 알루미늄제 증착용 도가니를 장착했다.

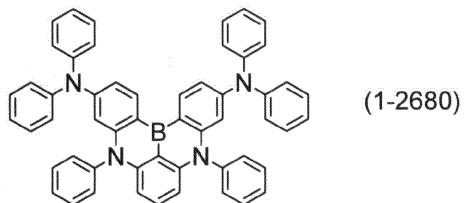
[0468] 투명 지지 기판의 ITO막 위에 순차적으로, 하기 각 층을 형성했다. 진공 챔버를 2.0×10^{-4} Pa까지 감압하고, 먼저, HI를 가열하고 막 두께 40nm로 되도록 증착하고, 이어서 HAT-CN을 가열하고 막 두께 5nm로 되도록 증착하고, 또한 HT를 가열하고 막 두께 25nm로 되도록 증착함으로써 3층으로 이루어지는 정공 주입층 및 정공 수송층을 형성했다. 다음으로, BH1과 본 발명의 화합물(1A-153)을 동시에 가열하고 막 두께 25nm로 되도록 증착하여 발광층을 형성했다. BH1과 본 발명의 화합물(1A-153)의 중량비가 약 98대2로 되도록 증착 속도를 조절했다. 다음으로, ET5를 가열하고 막 두께 5nm로 되도록 증착하여, 1층의 전자 수송층으로 했다. 다음으로, ET6와 Liq를 동시에 가열하고 막 두께 25nm로 되도록 증착하여 2층의 전자 수송층을 형성했다. ET6와 Liq의 중량비가 약 1:1로 되도록 증착 속도를 조절했다. 각 층의 증착 속도는 0.01~1 nm/초였다.

[0469] 그 후, Liq를 가열하고 막 두께 1nm로 되도록 0.01~0.1 nm/초의 증착 속도로 증착했다. 다음으로, 마그네슘과 은을 동시에 가열하고, 막 두께 100nm로 되도록 증착하여 음극을 형성하고, 유기 전계 발광 소자를 얻었다. 이 때, 마그네슘과 은의 원자수비가 10대1로 되도록 0.1nm/초~10nm/초의 사이에서 증착 속도를 조절했다.

[0470] ITO 전극을 양극, Liq/마그네슘+은 전극을 음극으로 하고, 1000cd/m² 발광 시의 특성을 측정하면, 구동 전압은 3.94V, 외부 양자 효율은 6.8%(파장 약 460nm의 청색 냉광)이며, 그 때의 CIE색도는 (x, y)=(0.134, 0.107)이었다. 또한, 10mA/cm²의 전류 밀도로 정전류 구동 시험을 실시한 결과, 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간은 161시간이었다.

[0471] <비교예 12>

[0472] <공지 화합물(1-2680)을 발광층의 도편트에 사용한 소자>



[0473]

[0474] 발광층의 도편트인 화합물(1A-153)을 공지 화합물(1-2680)로 변경한 점 이외에는 실시예 4에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 동일하게 특성을 측정하면, 구동 전압은 3.99V, 외부 양자 효율은 5.9%(파장 약 455nm의 청색 냉광)이며, 그 때의 CIE색도는 (x, y)=(0.142, 0.051)이었다. 또한, 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간은 103시간이었다.

[0475] 이상의 결과를 표 6에 정리하여 나타내었다.

[0476] [표 6]

	도편트	외부양자효율 (%)	휘도가 초기휘도의 90% 이상을 유지하는 시간(시간)
실시예 4	화합물(1A-153)	6.8	161
비교예 12	화합물(1-2680)	5.9	103

[0477]

[0478] <유기 EL 소자의 평가(3)>

[0479] 실시예 5 및 비교예 13에 따른 유기 EL 소자를 제작하고, 각각 1000cd/m² 발광 시의 특성인 전압(V), EL 발광 파장(nm) 및 외부 양자 효율(%)의 측정하고, 다음으로 10mA/cm²의 전류 밀도로 정전류 구동했을 때의 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간을 측정했다.

[0480] 제작한 유기 EL 소자에서의, 각 층의 재료 구성은 하기 표 7에 나타내었다. 그리고, 비교예 13에서의 도편트 재

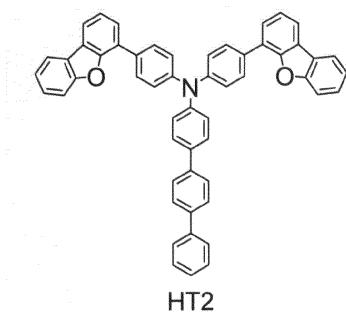
료는 국제공개 제2015/102118호 공보에 개시된 공지 화합물이다.

[표 7]

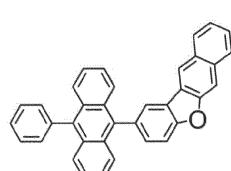
	정공주입층		정공수송층		발광층 (25nm)		전자수송층		음극 (1nm/ 100nm)
	제1층 (40nm)	제2층 (5nm)	제1층 (15nm)	제2층 (10nm)	호스트	도편트	제1층 (5nm)	제2층 (25nm)	
실시예 5	HI	HAT-CN	HT	HT2	BH2	화합물 1A-1	ET7	ET8+Liq	Liq/ MgAg
비교예 13	HI	HAT-CN	HT	HT2	BH2	화합물 1-1152	ET7	ET8+Liq	Liq/ MgAg

[0482]

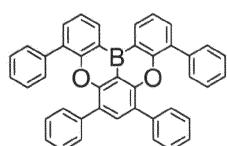
[0483] 표에 있어서, 「HT2」는 N,N-비스(4-디벤조[b,d]퓨란-4-일)페닐)-[1,1':4',1"-터페닐]-4-아민, 「BH2」는 2-(10-페닐안트라센-9-일)나프토[2,3-b]벤조퓨란, 「ET7」은 4,6,8,10-테트라페닐-5,9-디옥사-13b-보란나프토[3,2,1-de]안트라센, 「ET8」은 3,3'-(2-페닐안트라센-9,10-디일)비스(4,1-페닐렌)비스(4-메틸피리딘)이다. 이하에 화학 구조를 나타낸다.



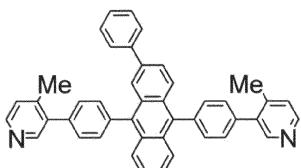
HT2



BH2



ET7



ET8

[0484]

<실시예 5>

[0485] <화합물(1A-1)을 발광층의 도편트에 사용한 소자>

[0486]

스퍼터링에 의해 180nm의 두께로 제막한 ITO를 150nm까지 연마한, 26mm×28mm×0.7mm의 유리 기판((주)오프토사이언스)을 투명 지지 기판으로 했다. 이 투명 지지 기판을 시판하고 있는 증착장치((주)조슈 산업)의 기판 홀더에 고정하고, HI, HAT-CN, HT, HT2, BH2, 본 발명의 화합물(1A-1), ET7 및 ET8을 각각 넣은 탄탈제 증착용 도가니, Liq, 마그네슘 및 은을 각각 넣은 질화 알루미늄제 증착용 도가니를 장착했다.

[0487]

투명 지지 기판의 ITO막 위에 순차적으로, 하기 각 층을 형성했다. 진공 챔버를 2.0×10^{-4} Pa까지 감압하고, 먼저, HI를 가열하고 막 두께 40nm로 되도록 증착하고, 이어서, HAT-CN을 가열하고 막 두께 5nm로 되도록 증착함으로써 2층으로 이루어지는 정공 주입층을 형성했다. 다음으로, HT를 가열하고 막 두께 15nm로 되도록 증착하고, 이어서, HT2를 가열하고 막 두께 10nm로 되도록 증착함으로써 2층으로 이루어지는 정공 수송층을 형성했다. 다음으로, BH2과 본 발명의 화합물(1A-1)을 동시에 가열하고 막 두께 25nm로 되도록 증착하여 발광층을 형성했다. BH2과 본 발명의 화합물(1A-1)의 중량비가 약 98대2로 되도록 증착 속도를 조절했다. 다음으로, ET7을 가열하고 막 두께 5nm로 되도록 증착하여, 1층의 전자 수송층으로 했다. 다음으로, ET8과 Liq를 동시에 가열하고 막 두께 25nm로 되도록 증착하여 2층의 전자 수송층을 형성했다. ET8과 Liq의 중량비가 약 1:1로 되도록 증착 속도

투명 지지 기판의 ITO막 위에 순차적으로, 하기 각 층을 형성했다. 진공 챔버를 2.0×10^{-4} Pa까지 감압하고, 먼저, HI를 가열하고 막 두께 40nm로 되도록 증착하고, 이어서, HAT-CN을 가열하고 막 두께 5nm로 되도록 증착함으로써 2층으로 이루어지는 정공 주입층을 형성했다. 다음으로, HT를 가열하고 막 두께 15nm로 되도록 증착하고, 이어서, HT2를 가열하고 막 두께 10nm로 되도록 증착함으로써 2층으로 이루어지는 정공 수송층을 형성했다. 다음으로, BH2과 본 발명의 화합물(1A-1)을 동시에 가열하고 막 두께 25nm로 되도록 증착하여 발광층을 형성했다. BH2과 본 발명의 화합물(1A-1)의 중량비가 약 98대2로 되도록 증착 속도를 조절했다. 다음으로, ET7을 가열하고 막 두께 5nm로 되도록 증착하여, 1층의 전자 수송층으로 했다. 다음으로, ET8과 Liq를 동시에 가열하고 막 두께 25nm로 되도록 증착하여 2층의 전자 수송층을 형성했다. ET8과 Liq의 중량비가 약 1:1로 되도록 증착 속도

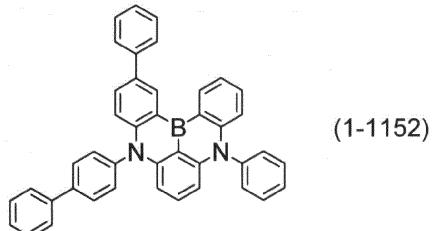
를 조절했다. 각 층의 증착 속도는 0.01~1 nm/초이었다.

[0489] 그 후, Liq를 가열하고 막 두께 1nm로 되도록 0.01~0.1 nm/초의 증착 속도로 증착했다. 다음으로, 마그네슘과 은을 동시에 가열하고, 막 두께 100nm로 되도록 증착하여 음극을 형성하고, 유기 전계 발광 소자를 얻었다. 이 때, 마그네슘과 은의 원자수비가 10대1로 되도록 0.1nm/초~10nm/초의 사이에서 증착 속도를 조절했다.

[0490] ITO 전극을 양극, Liq/마그네슘+은 전극을 음극으로 하고, 1000cd/m² 발광 시의 특성을 측정하면, 구동 전압은 3.33V, 외부 양자 효율은 6.4%(파장 약 463nm의 청색 냉광)이며, 그 때의 CIE색도는 (x, y)=(0.132, 0.122)였다. 또한, 10mA/cm²의 전류 밀도로 정전류 구동 시험을 실시한 결과, 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간은 655시간이었다.

[0491] <비교예 13>

[0492] <공지 화합물(1-1152)을 발광층의 도편트에 사용한 소자>



[0493]

[0494] 발광층의 도편트인 화합물(1A-1)을 공지 화합물(1-1152)로 변경한 점 이외에는 실시예 5에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 동일하게 특성을 측정하면, 구동 전압은 3.59V, 외부 양자 효율은 5.9%(파장 약 465nm의 청색 냉광)이며, 그 때의 CIE색도는 (x, y)=(0.126, 0.099)였다. 또한, 초기 휘도의 90% 이상의 휘도를 유지하는 시간은 356시간이었다.

[0495] 이상의 결과를 표 8에 정리하여 나타내었다.

[0496] [표 8]

	도편트	외부양자효율 (%)	휘도가 초기휘도의 90% 이상을 유지하는 시간(시간)
실시예 5	화합물 (1A-1)	6.4	655
비교예 13	화합물 (1-1152)	5.9	356

[0497]

[0498] 이상, 본 발명에 따른 일반식(1A) 또는 일반식(1B)으로 표시되는 다환방향족 아미노 화합물의 일부에 대하여, 유기 EL 소자용 재료로서의 평가를 행하여, 우수한 유기 디바이스용 재료인 것을 나타냈으나, 평가를 행하지 않은 다른 화합물도 동일한 기본 골격을 가지고, 전체적으로 유사한 구조를 가지는 화합물이며, 당업자에 있어서는 동일하게 우수한 유기 디바이스용 재료인 것을 이해할 수 있다.

[0499] [산업상 이용가능성]

[0500] 본 발명에서는, 신규한 다환방향족 아미노 화합물을 제공함으로써, 유기 EL 소자용 재료의 선택지를 증가시킬 수 있다. 또한, 신규한 다환방향족 아미노 화합물을 유기 전계 발광 소자용 재료로서 사용함으로써, 우수한 유기 EL 소자, 이것을 구비한 표시 장치 및 이것을 구비한 조명 장치 등을 제공할 수 있다.

부호의 설명

[0501]

100: 유기 전계 발광 소자

101: 기판

102: 양극

103: 정공 주입총

104: 정공 수송총

105: 발광총

106: 전자 수송총

107: 전자 주입총

108: 음극

도면

도면1

