



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0051003
(43) 공개일자 2019년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 5/02 (2006.01) C07F 9/6584 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) F21S 2/00 (2016.01)
G09F 9/30 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 5/027 (2013.01)
C07F 9/65842 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7009381
(22) 출원일자(국제) 2017년08월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2019년04월01일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/030542
(87) 국제공개번호 WO 2018/047639
국제공개일자 2018년03월15일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-174208 2016년09월07일 일본(JP)

(71) 출원인
가코우 호징 관세이 가쿠잉
일본국 효고켄 니시노미야시 우에가하라이치반초
1-155
제이엔씨 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 2반 1고
(72) 발명자
하타케야마 다쿠지
일본 효고켄 산다시 가쿠엔 2초메 1반치 관세이
가쿠잉 다이가쿠 리코가쿠부내
마쓰이 고헤이
일본 효고켄 산다시 가쿠엔 2초메 1반치 관세이
가쿠잉 다이가쿠 리코가쿠부내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 다환 방향족 화합물

(57) 요약

질소 원자와 붕소 원자 등으로 복수의 방향족환을 연결한 신규한 다환 방향족 화합물을 제공함으로써, 유기 EL 소자용 재료의 선택 사항을 증가시킨다. 또한, 신규한 다환 방향족 화합물을 유기 전계 발광 소자용 재료로서 사용함으로써, 우수한 유기 EL 소자를 제공한다.

(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2013.01)

F21S 2/00 (2013.01)

G09F 9/30 (2013.01)

H01L 29/786 (2013.01)

H01L 51/008 (2013.01)

H01L 51/05 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

H01L 51/5072 (2013.01)

H01L 51/5092 (2013.01)

(72) 발명자

와타나베 유스케

일본 효고켄 산다시 가쿠엔 2쵸메 1반치 관세이 가
쿠잉 다이가쿠 리코가쿠부내

바바 다이스케

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

야나이 모토키

일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5-1 제이엔씨
석유 화학 주식회사 이치하라 겐큐쇼내

이쿠타 도시아키

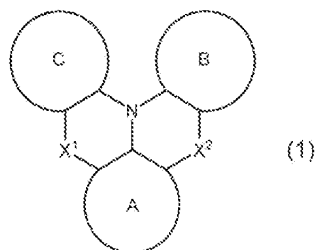
일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5-1 제이엔씨
석유 화학 주식회사 이치하라 겐큐쇼내

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식(1)으로 표시되는 다환 방향족 화합물:



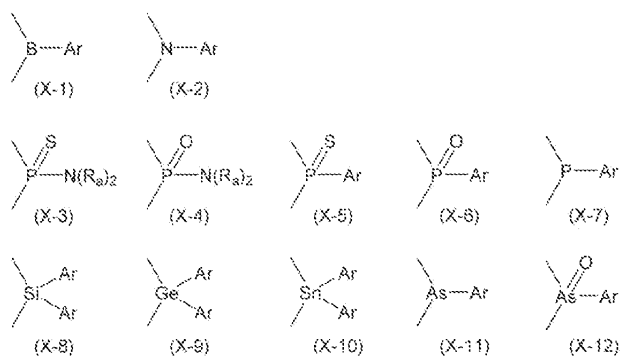
(상기 일반식(1) 중에서,

A환, B환 및 C환은 각각 독립적으로 아릴환 또는 헤테로아릴환이며,

A환, B환 및 C환에서의 적어도 1개의 수소는, 치환 또는 무치환의 아릴, 치환 또는 무치환의 헤테로아릴, 치환 또는 무치환의 디아릴아미노, 치환 또는 무치환의 디헤테로아릴아미노, 치환 또는 무치환의 아릴헤테로아릴아미노, 치환 또는 무치환의 알킬, 치환 또는 무치환의 시클로알킬, 치환 또는 무치환의 알콕시, 치환 또는 무치환의 아릴옥시, 치환 또는 무치환의 아릴술폰닐, 치환 또는 무치환의 디아릴포스핀, 치환 또는 무치환의 디아릴포스핀옥시드, 또는, 치환 또는 무치환의 디아릴포스핀술폰피드로 치환되어 있어도 되고,

A환, B환 및 C환 중 적어도 1개는 시클로알킬이 축합하고 있어도 되고,

X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 하기 식(X-1)~식(X-12) 중 어느 하나로 표시되는 2가의 기이고, X^1 및 X^2 가 모두 식(X-2)으로 표시되는 2가의 기가 되지는 않으며,



상기 식(X-1)~식(X-12)에 있어서, Ar은 각각 독립적으로, 치환 또는 무치환의 아릴, 치환 또는 무치환의 헤테로아릴, 또는 치환 또는 무치환의 알킬이며, R_a 는 각각 독립적으로, 치환 또는 무치환의 알킬, 또는 치환 또는 무치환의 시클로알킬이며, Ar은 연결기에 의해 A환, B환 및/또는 C환과 결합하고 있어도 되며, 다만, X^1 및 X^2 가 모두 식(X-1)으로 표시되는 2가의 기인 경우에는 Ar은 질소를 통한 연결기에 의해 A환, B환 및/또는 C환과 결합하지는 않으며, X^1 및 X^2 중 적어도 한쪽이 식(X-6) 또는 식(X-8)으로 표시되는 2가의 기인 경우에는 X^1 및 X^2 에서의 Ar은 A환, B환 및/또는 C환과 결합하지는 않으며,

B환 및 C환은 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나의 2가의 기에 의해 결합하고 있어도 되고, 그리고

상기 일반식(1)으로 표시되는 다환 방향족 화합물에서의 적어도 1개의 수소는 시아노, 할로젠 또는 중수소로 치환되어 있어도 됨).

청구항 2

제1항에 있어서,

A환, B환 및 C환은 각각 독립적으로 아릴환 또는 헤테로아릴환이며,

A환, B환 및 C환에서의 적어도 1개의 수소는, 치환 또는 무치환의 아릴, 치환 또는 무치환의 헤테로아릴, 치환 또는 무치환의 디아릴아미노, 치환 또는 무치환의 디헤테로아릴아미노, 치환 또는 무치환의 아릴헤테로아릴아미노, 치환 또는 무치환의 알킬, 치환 또는 무치환의 알콕시, 또는 치환 또는 무치환의 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고,

또한, A환, B환 및 C환은 「N」, X^1 및 X^2 로 구성되는 상기 일반식(1)의 중앙의 축합 2환 구조와 결합을 공유하는 5원환 또는 6원환을 가지고,

X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 상기 식(X-1)~식(X-12) 중 어느 하나로 표시되는 2가의 기이고, X^1 및 X^2 가 모두 식(X-2)으로 표시되는 2가의 기가 되지는 않으며,

상기 식(X-1)~식(X-12)에 있어서, Ar은 각각 독립적으로, 알킬로 치환되어 있어도 되는 아릴, 알킬로 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴 또는 알킬이며, R_a 는 각각 독립적으로 알킬 또는 시클로알킬이며, Ar은 탄소를 통한 연결기 또는 붕소를 통한 연결기에 의해 A환, B환 및/또는 C환과 결합하고 있어도 되며, 다만, X^1 및 X^2 가 모두 식(X-1)으로 표시되는 2가의 기인 경우에는 Ar은 질소를 통한 연결기에 의해 A환, B환 및/또는 C환과 결합하지는 않으며, X^1 및 X^2 중 적어도 한쪽이 식(X-6) 또는 식(X-8)으로 표시되는 2가의 기인 경우에는 X^1 및 X^2 에서의 Ar은 A환, B환 및/또는 C환과 결합하지는 않으며,

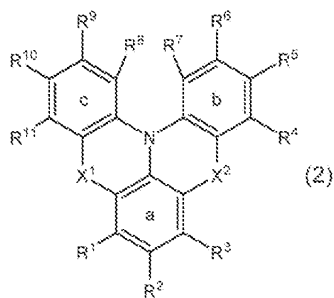
B환 및 C환은 상기 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나의 2가의 기에 의해 결합하고 있어도 되고, 그리고

상기 일반식(1)으로 표시되는 다환 방향족 화합물에서의 적어도 1개의 수소가 시아노, 할로젠 또는 중수소로 치환되어 있어도 되는, 다환 방향족 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

하기 일반식(2)으로 표시되는, 다환 방향족 화합물:



(상기 일반식(2) 중에서,

$R^1 \sim R^{11}$ 은 각각 독립적으로 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고, 또한, $R^1 \sim R^{11}$ 중 인접하는 기끼리 결합하여 a환, b환 또는 c환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 상기 식(X-1)~식(X-12) 중 어느 하나로 표시되는 2가의 기이고, X^1 및 X^2 가 모두 식(X-2)으로 표시되는 2가의 기가 되지는 않으며,

식(X-1)~식(X-12)에 있어서, Ar은 각각 독립적으로, 알킬로 치환되어 있어도 되는 아릴, 알킬로 치환되어 있어

도 되는 헤테로아릴 또는 알킬이며, R_a 는 각각 독립적으로 알킬 또는 시클로알킬이며, Ar은 탄소를 통한 연결기 또는 붕소를 통한 연결기에 의해 a환, b환 및/또는 c환과 결합하고 있어도 되며, 다만, X^1 및 X^2 가 모두 식(X-1)으로 표시되는 2가의 기인 경우에는 Ar은 질소를 통한 연결기에 의해 a환, b환 및/또는 c환과 결합하지는 않으며, X^1 및 X^2 중 적어도 한쪽이 식(X-6) 또는 식(X-8)으로 표시되는 2가의 기인 경우에는 X^1 및 X^2 에서의 Ar은 a환, b환 및/또는 c환과 결합하지는 않으며,

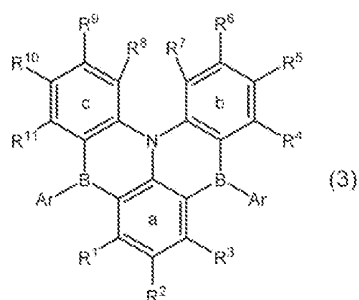
b환 및 c환은 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나의 2가의 기에 의해 결합하고 있어도 되고, 그리고

상기 일반식(2)으로 표시되는 다환 방향족 화합물에서의 적어도 1개의 수소가 시아노, 할로젠 또는 중수소로 치환되어 있어도 됨).

청구항 4

제3항에 있어서,

하기 일반식(3)으로 표시되는, 다환 방향족 화합물:



(상기 일반식(3) 중에서,

$R^1 \sim R^{11}$ 은 각각 독립적으로 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고, 또한, $R^1 \sim R^{11}$ 중 인접하는 기끼리 결합하여 a환, b환 또는 c환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

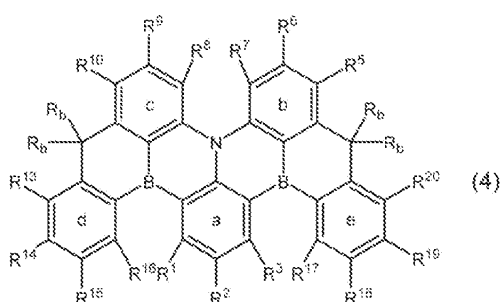
Ar은 각각 독립적으로, 알킬로 치환되어 있어도 되는 아릴, 알킬로 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴 또는 알킬이며, 그리고

상기 일반식(3)으로 표시되는 다환 방향족 화합물에서의 적어도 1개의 수소가 시아노, 할로젠 또는 중수소로 치환되어 있어도 됨).

청구항 5

제3항에 있어서,

하기 일반식(4)으로 표시되는, 다환 방향족 화합물:



(상기 일반식(4) 중에서,

$R^1 \sim R^3$, $R^5 \sim R^{10}$ 및 $R^{13} \sim R^{20}$ 은 각각 독립적으로 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고, 또한, $R^1 \sim R^3$, $R^5 \sim R^{10}$ 및 $R^{13} \sim R^{20}$ 중 인접하는 기끼리 결합하여 a환, b환, c환, d환 또는 e환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고, 또한, R^1 및 R^{16} 이 결합하여 a환 및 d환이 연결기인 $>C(-R_b)_2$ 로 연결되고, 또한 R^3 및 R^{17} 이 결합하여 a환 및 e환이 연결기인 $>C(-R_b)_2$ 로 연결되어 있어도 되고,

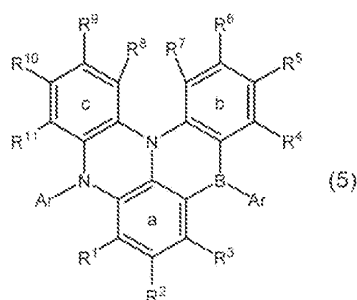
R_b 는 각각 독립적으로 수소 또는 알킬이며, 그리고

상기 일반식(4)으로 표시되는 다환 방향족 화합물에서의 적어도 1개의 수소가 시아노, 할로젠 또는 중수소로 치환되어 있어도 됨).

청구항 6

제3항에 있어서,

하기 일반식(5)으로 표시되는, 다환 방향족 화합물:



(상기 일반식(5) 중에서,

$R^1 \sim R^{11}$ 은 각각 독립적으로 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고, 또한, $R^1 \sim R^{11}$ 중 인접하는 기끼리 결합하여 a환, b환 또는 c환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

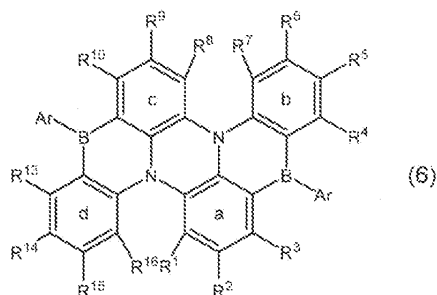
Ar은 각각 독립적으로, 알킬로 치환되어 있어도 되는 아릴, 알킬로 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴 또는 알킬이며, 그리고

상기 일반식(5)으로 표시되는 다환 방향족 화합물에서의 적어도 1개의 수소가 시아노, 할로젠 또는 중수소로 치환되어 있어도 됨).

청구항 7

제3항에 있어서,

하기 일반식(6)으로 표시되는, 다환 방향족 화합물:



(상기 일반식(6) 중에서,

$R^1 \sim R^{10}$ 및 $R^{13} \sim R^{16}$ 은 각각 독립적으로 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고, 또한, $R^1 \sim R^{10}$ 및 $R^{13} \sim R^{16}$ 중 인접하는 기끼리 결합하여 a환, b환, c환 또는 d환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

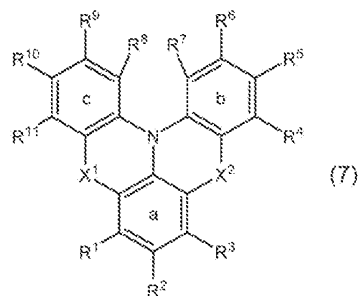
Ar은 각각 독립적으로, 알킬로 치환되어 있어도 되는 아릴, 알킬로 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴 또는 알킬이며, 그리고

상기 일반식(6)으로 표시되는 다환 방향족 화합물에서의 적어도 1개의 수소가 시아노, 할로젠 또는 중수소로 치환되어 있어도 됨).

청구항 8

제3항에 있어서,

하기 일반식(7)으로 표시되는, 다환 방향족 화합물:



(상기 일반식(7) 중에서,

$R^1 \sim R^{11}$ 은 각각 독립적으로 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고, 또한, $R^1 \sim R^{11}$ 중 인접하는 기끼리 결합하여 a환, b환 또는 c환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 상기 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나로 표시되는 2가의 기이며,

식(X-3)~식(X-7)에 있어서, Ar은, 알킬로 치환되어 있어도 되는 아릴, 알킬로 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴 또는 알킬이며, R_a 는 각각 독립적으로 알킬 또는 시클로알킬이며, 그리고

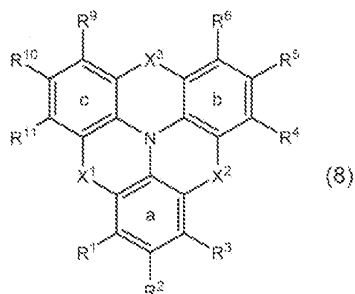
상기 일반식(7)으로 표시되는 다환 방향족 화합물에서의 적어도 1개의 수소가 시아노, 할로젠 또는 중수소로 치

환되어 있어도 됨).

청구항 9

제3항에 있어서,

하기 일반식(8)으로 표시되는, 다환 방향족 화합물:



(상기 일반식(8) 중에서,

$R^1 \sim R^6$ 및 $R^9 \sim R^{11}$ 은 각각 독립적으로 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고, 또한, $R^1 \sim R^6$ 및 $R^9 \sim R^{11}$ 중 인접하는 기끼리 결합하여 a환, b환 또는 c환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

X^1 , X^2 및 X^3 는 각각 독립적으로 상기 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나로 표시되는 2가의 기이며,

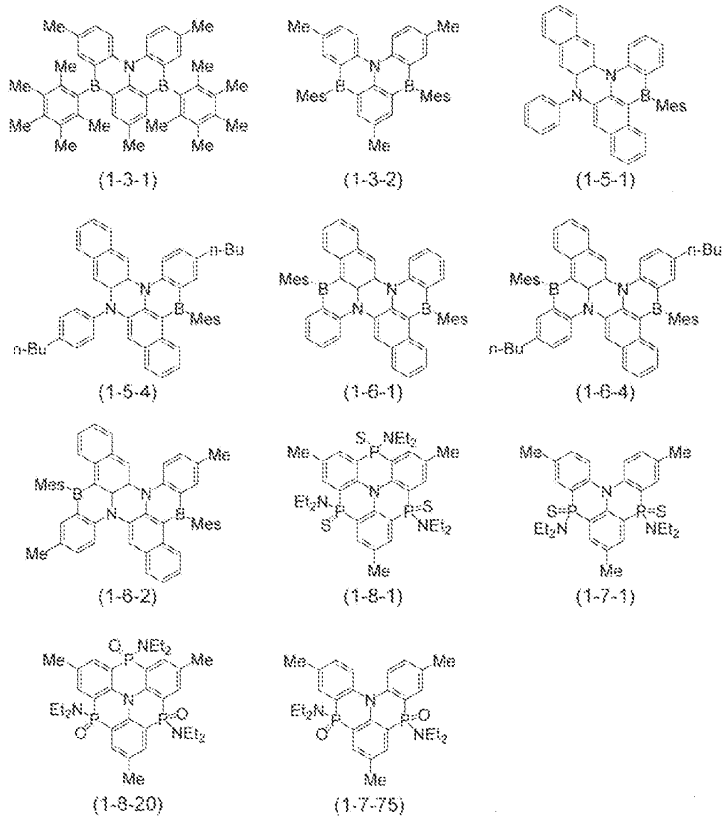
식(X-3)~식(X-7)에 있어서, Ar은, 알킬로 치환되어 있어도 되는 아릴, 알킬로 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴 또는 알킬이며, R_a 는 각각 독립적으로 알킬 또는 시클로알킬이며, 그리고

상기 일반식(8)으로 표시되는 다환 방향족 화합물에서의 적어도 1개의 수소가 시아노, 할로젠 또는 중수소로 치환되어 있어도 됨).

청구항 10

제1항에 있어서,

하기 어느 하나의 화학 구조식으로 표시되는, 다환 방향족 화합물:



식 중, Me는 메틸기, Mes는 메시틸기, n-Bu는 n-부틸기, Et는 에틸기임.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 다환 방향족 화합물을 함유하는, 유기 디바이스용 재료.

청구항 12

제11항에 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 13

발광층용 재료인, 제12항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

청구항 14

전자 주입층용 재료 또는 전자 수송층용 재료인, 제12항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

청구항 15

정공 주입층용 재료 또는 정공 수송층용 재료인, 제12항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

청구항 16

양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극과, 상기 한 쌍의 전극 사이에 배치되고, 제13항에 기재된 발광층용 재료를 함유하는 발광층을 가지는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 17

양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극과, 상기 한 쌍의 전극 사이에 배치된 발광층과, 상기 양극 및 상기

발광층 사이에 배치되고, 제14항에 기재된 전자 주입층용 재료 및/또는 전자 수송층용 재료를 함유하는 전자 주입층 및/또는 전자 수송층을 가지는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 18

양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극과, 상기 한 쌍의 전극 사이에 배치된 발광층과, 상기 양극 및 상기 발광층 사이에 배치되고, 제15항에 기재된 정공 주입층용 재료 및/또는 정공 수송층용 재료를 함유하는 정공 주입층 및/또는 정공 수송층을 가지는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 19

제16항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

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

청구항 20

제19항에 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 유기착체, 알칼리토류 금속의 유기착체 및 희토류 금속의 유기착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 더 함유하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 21

제16항 내지 제20항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 포함하는, 표시 장치.

청구항 22

제16항 내지 제20항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 포함하는, 조명 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 다환 방향족 화합물과, 이것을 사용한 유기 전계 발광 소자, 유기 전계 효과 트랜지스터 및 유기 박막태양전지, 및 표시 장치 및 조명 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 전계 발광하는 발광 소자를 사용한 표시 장치는, 소전력화나 박형화가 가능하므로, 다양하게 연구되며, 또한 유기재료로 이루어지는 유기 전계 발광 소자는, 경량화나 대형화가 용이하므로 활발하게 검토되어 왔다. 특히, 광의 3원색의 하나인 청색 등의 발광 특성을 가지는 유기재료의 개발, 및 정공, 전자 등의 전하수송능(반도체나 초전도체가 될 가능성을 가짐)을 구비한 유기재료의 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 복수 층으로 이루어지는 구조를 가진다. 유기 화합물을 포함하는 층에는, 발광층이나, 정공, 전자 등의 전하를 수송 또는 주입하는 전하 수송/주입층 등이 있지만, 이들 층에 적절한 각종 유기재료가 개발되고 있다.

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

[0005] 또한, 최근에는 유기 EL 소자나 유기 박막 태양 전지에 사용하는 재료로서 트리페닐아민 유도체를 개량한 재료

도 보고되어 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 방향환끼리 연결함으로써 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 다르면 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 여기자(勵起子)의 에너지(T1)가 큰 공역 구조를 가지는 화합물은, 보다 짧은 파장의 인광(磷光)을 발할 수 있으므로, 청색의 발광층용 재료로서 유익하다. 또한, 발광층을 사이에 둔 전자 수송 재료나 정공 수송 재료로서도 T1이 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. 이는, 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 지연 형광 재료를 사용한 유기 EL 소자의 호스트 재료에는, 높은 3중항 여기 에너지(E_T)도 필요로 하지만, 분자에 도너 혹은 억셉터성의 방향환이나 치환기를 연결함으로써, 3중항 여기 상태(T1)의 SOMO1 및 SOMO2를 국재화(局在化)시켜, 양 레도 사이의 교환 상호 작용을 작게 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 π 공역계를 가지는 다환 방향족 화합물은, 일반적으로, 레독스 안정성은 우수하지만, HOMO-LUMO 갭(박막에서의 밴드갭 E_g)이나 3중항 여기 에너지(E_T)가 낮으므로, 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]

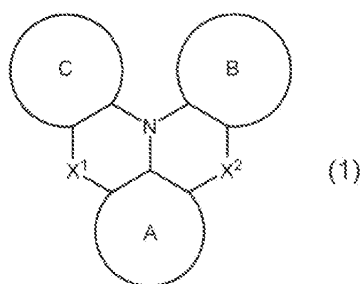
전술한 바와 같이, 유기 EL 소자에 사용되는 재료로서는 다양한 종류가 개발되어 있지만, 유기 EL 소자용 재료의 선택 사항을 증가시키기 위하여, 종래의 것과는 상이한 다른 화합물로 이루어지는 재료의 개발이 요망되고 있다. 특히, 특허문헌 1~6에 보고된 NO 연결계 화합물 이외의 재료로부터 얻어지는 유기 EL 특성이나 그의 제조 방법은 아직 알려져 있지 않다.

과제의 해결 수단

[0009]

본 발명자들은, 상기한 문제점을 해결하기 위해 예의(銳意) 검토한 결과, 질소 원자와 붕소 원자 등으로 복수의 방향족환을 연결한 신규한 다환 방향족 화합물을 발견하고, 그 제조에 성공했다. 또한, 이 다환 방향족 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, 다음과 같은 다환 방향족 화합물, 또한 하기와 같은 다환 방향족 화합물을 포함하는 유기 EL 소자용 재료를 제공한다.

[0010] 항 1: 하기 일반식(1)으로 표시되는 다환 방향족 화합물.



[0011]

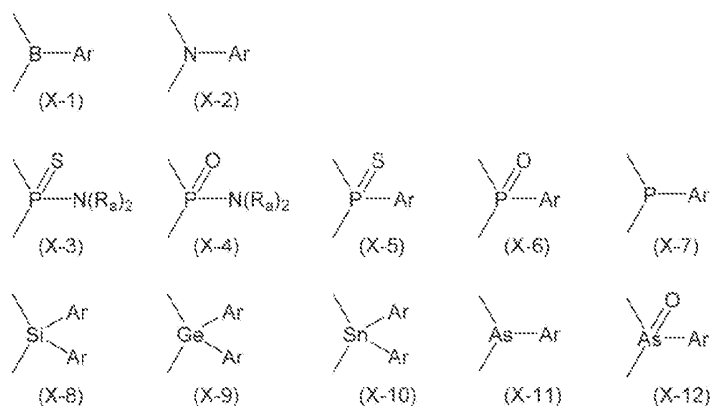
[0012] (상기 식(1) 중,

[0013] A환, B환 및 C환은, 각각 독립적으로, 아릴환 또는 헤테로아릴환이며,

[0014] A환, B환 및 C환에서의 적어도 1개의 수소는, 치환 또는 무치환의 아릴, 치환 또는 무치환의 헤테로아릴, 치환 또는 무치환의 디아릴아미노, 치환 또는 무치환의 디헤테로아릴아미노, 치환 또는 무치환의 아릴헤테로아릴아미노, 치환 또는 무치환의 알킬, 치환 또는 무치환의 시클로알킬, 치환 또는 무치환의 알콕시, 치환 또는 무치환의 아릴옥시, 치환 또는 무치환의 아릴술폰닐, 치환 또는 무치환의 디아릴포스핀, 치환 또는 무치환의 디아릴포스핀옥시드, 또는, 치환 또는 무치환의 디아릴포스핀술폰피드로 치환되어 있어도 되고,

[0015] A환, B환 및 C환 중 적어도 1개는 시클로알킬이 축합하고 있어도 되고,

[0016] X^1 및 X^2 는, 각각 독립적으로, 하기 식(X-1)~식(X-12) 중 어느 하나로 표시되는 2가의 기이며, X^1 및 X^2 가 모두 식(X-2)으로 표시되는 2가의 기가 되지는 않으며,



[0017]

[0018] 식(X-1)~식(X-12)에 있어서, Ar은, 각각 독립적으로, 치환 또는 무치환의 아릴, 치환 또는 무치환의 헤테로아릴, 또는, 치환 또는 무치환의 알킬이며, R_8 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 무치환의 알킬, 또는, 치환 또는 무치환의 시클로알킬이며, Ar은 연결기에 의해 A환, B환 및/또는 C환과 결합하고 있어도 되고, 다만, X^1 및 X^2 가 모두 식(X-1)으로 표시되는 2가의 기인 경우에는 Ar은 질소를 통한 연결기에 의해 A환, B환 및/또는 C환과 결합하지는 않으며, X^1 및 X^2 중 적어도 한쪽이 식(X-6) 또는 식(X-8)으로 표시되는 2가의 기인 경우에는 X^1 및 X^2 에서의 Ar은 A환, B환 및/또는 C환과 결합하지는 않으며,

[0019] B환 및 C환은 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나의 2가의 기에 의해 결합하고 있어도 되고, 그리고,

[0020] 식(1)으로 표시되는 다환 방향족 화합물에서의 적어도 1개의 수소는 시아노, 할로젠 또는 중수소로 치환되어 있어도 된다.)

[0021] 항 2: A환, B환 및 C환은, 각각 독립적으로, 아릴환 또는 헤테로아릴환이며,

[0022] A환, B환 및 C환에서의 적어도 1개의 수소는, 치환 또는 무치환의 아릴, 치환 또는 무치환의 헤테로아릴, 치환 또는 무치환의 디아릴아미노, 치환 또는 무치환의 디헤테로아릴아미노, 치환 또는 무치환의 아릴헤테로아릴아미노, 치환 또는 무치환의 알킬, 치환 또는 무치환의 알콕시, 또는, 치환 또는 무치환의 아릴옥시로 치환되어 있

어도 되고,

[0023] 또한, A환, B환 및 C환은 「N」, X^1 및 X^2 로 구성되는 상기 식(1) 중앙의 축합 2환 구조와 결합을 공유하는 5원 환 또는 6원환을 가지고,

[0024] X^1 및 X^2 는, 각각 독립적으로, 상기 식(X-1)~식(X-12) 중 어느 하나로 표시되는 2가의 기이며, X^1 및 X^2 가 모두 식(X-2)으로 표시되는 2가의 기가 되지는 않으며,

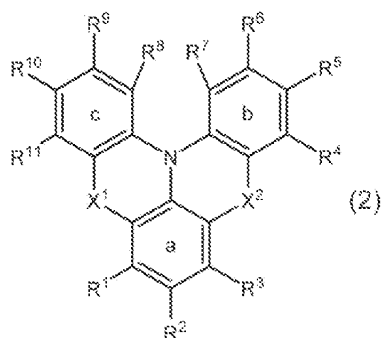
[0025] 식(X-1)~식(X-12)에 있어서, Ar은, 각각 독립적으로, 알킬로 치환되어 있어도 되는 아릴, 알킬로 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴 또는 알킬이며, R_a 는, 각각 독립적으로, 알킬 또는 시클로알킬이며, Ar은 탄소를 통한 연결기 또는 붕소를 통한 연결기에 의해 A환, B환 및/또는 C환과 결합하고 있어도 되고, 다만, X^1 및 X^2 가 모두 식(X-1)으로 표시되는 2가의 기인 경우에는 Ar은 질소를 통한 연결기에 의해 A환, B환 및/또는 C환과 결합하지는 않으며, X^1 및 X^2 중 적어도 한쪽이 식(X-6) 또는 식(X-8)으로 표시되는 2가의 기인 경우에는 X^1 및 X^2 에서의 Ar은 A환, B환 및/또는 C환과 결합하지는 않으며,

[0026] B환 및 C환은 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나의 2가의 기에 의해 결합하고 있어도 되고, 그리고,

[0027] 식(1)으로 표시되는 다환 방향족 화합물에서의 적어도 1개의 수소가 시아노, 할로젠 또는 중수소로 치환되어 있어도 되는,

[0028] 항 1에 기재된 다환 방향족 화합물.

[0029] 항 3: 하기 일반식(2)으로 표시되는, 항 1에 기재된 다환 방향족 화합물.



[0030]

[0031] (상기 식(2) 중,

[0032] $R^1 \sim R^{11}$ 은, 각각 독립적으로, 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고, 또한, $R^1 \sim R^{11}$ 중 인접하는 기끼리 결합하여 a환, b환 또는 c환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

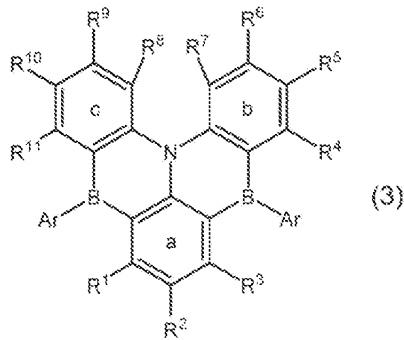
[0033] X^1 및 X^2 는, 각각 독립적으로, 상기 식(X-1)~식(X-12) 중 어느 하나로 표시되는 2가의 기이며, X^1 및 X^2 가 모두 식(X-2)으로 표시되는 2가의 기가 되지는 않으며,

[0034] 식(X-1)~식(X-12)에 있어서, Ar은, 각각 독립적으로, 알킬로 치환되어 있어도 되는 아릴, 알킬로 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴 또는 알킬이며, R_a 는, 각각 독립적으로, 알킬 또는 시클로알킬이며, Ar은 탄소를 통한 연결기 또는 붕소를 통한 연결기에 의해 a환, b환 및/또는 c환과 결합하고 있어도 되고, 다만, X^1 및 X^2 가 모두 식(X-1)으로 표시되는 2가의 기인 경우에는 Ar은 질소를 통한 연결기에 의해 a환, b환 및/또는 c환과 결합하지는 않으며, X^1 및 X^2 중 적어도 한쪽이 식(X-6) 또는 식(X-8)으로 표시되는 2가의 기인 경우에는 X^1 및 X^2 에서의 Ar은 a환, b환 및/또는 c환과 결합하지는 않으며,

[0035] b환 및 c환은 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나의 2가의 기에 의해 결합하고 있어도 되고, 그리고,

[0036] 식(2)으로 표시되는 다환 방향족 화합물에서의 적어도 1개의 수소가 시아노, 할로젠 또는 중수소로 치환되어 있어도 된다.)

[0037] 항 4: 하기 일반식(3)으로 표시되는, 항 3에 기재된 다환 방향족 화합물.



[0038]

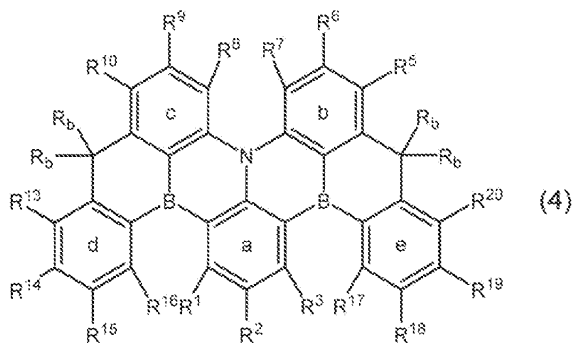
[0039] (상기 식(3) 중,

[0040] $R^1 \sim R^{11}$ 은, 각각 독립적으로, 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고, 또한, $R^1 \sim R^{11}$ 중 인접하는 기끼리 결합하여 a환, b환 또는 c환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

[0041] Ar은, 각각 독립적으로, 알킬로 치환되어 있어도 되는 아릴, 알킬로 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴 또는 알킬이며, 그리고,

[0042] 식(3)으로 표시되는 다환 방향족 화합물에서의 적어도 1개의 수소가 시아노, 할로젠 또는 중수소로 치환되어 있어도 된다.)

[0043] 항 5: 하기 일반식(4)으로 표시되는, 항 3에 기재된 다환 방향족 화합물.



[0044]

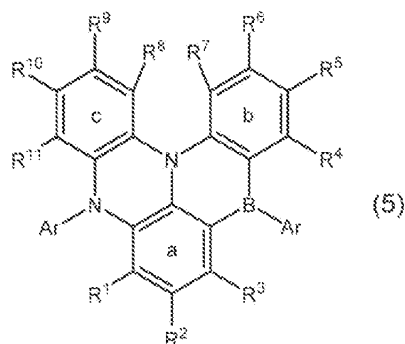
[0045] (상기 식(4) 중,

[0046] $R^1 \sim R^3$, $R^5 \sim R^{10}$ 및 $R^{13} \sim R^{20}$ 은, 각각 독립적으로, 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고, 또한, $R^1 \sim R^3$, $R^5 \sim R^{10}$ 및 $R^{13} \sim R^{20}$ 중 인접하는 기끼리 결합하여 a환, b환, c환, d환 또는 e환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고, 또한, R^1 및 R^{16} 이 결합하고 a환 및 d환이 연결기인 $>C(-R_b)_2$ 로 연결하고, 또한 R^3 및 R^{17} 이 결합하고 a환 및 e환이 연결기인 $>C(-R_b)_2$ 로 연결되어 있어도 되고,

[0047] R_b 는, 각각 독립적으로, 수소 또는 알킬이며, 그리고,

[0048] 식(4)으로 표시되는 다환 방향족 화합물에서의 적어도 1개의 수소가 시아노, 할로젠 또는 중수소로 치환되어 있어도 된다.)

[0049] 항 6: 하기 일반식(5)으로 표시되는, 항 3에 기재된 다환 방향족 화합물.



[0050]

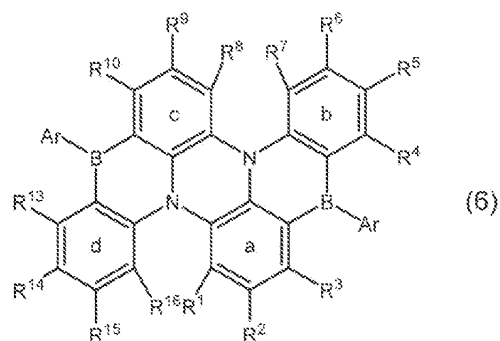
[0051] (상기 식(5) 중,

[0052] $R^1 \sim R^{11}$ 은, 각각 독립적으로, 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고, 또한, $R^1 \sim R^{11}$ 중 인접하는 기끼리 결합하여 a환, b환 또는 c환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

[0053] Ar은, 각각 독립적으로, 알킬로 치환되어 있어도 되는 아릴, 알킬로 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴 또는 알킬이며, 그리고,

[0054] 식(5)으로 표시되는 다환 방향족 화합물에서의 적어도 1개의 수소가 시아노, 할로젠 또는 중수소로 치환되어 있어도 된다.)

[0055] 항 7: 하기 일반식(6)으로 표시되는, 항 3에 기재된 다환 방향족 화합물.



[0056]

[0057] (상기 식(6) 중,

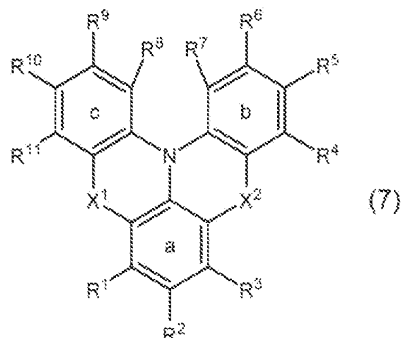
[0058] $R^1 \sim R^{10}$ 및 $R^{13} \sim R^{16}$ 은, 각각 독립적으로, 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고, 또한, $R^1 \sim R^{10}$ 및 $R^{13} \sim R^{16}$ 중 인접하는 기끼리 결합하여 a환, b환, c환 또는 d환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

[0059] Ar은, 각각 독립적으로, 알킬로 치환되어 있어도 되는 아릴, 알킬로 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴 또는 알

킬이며, 그리고,

[0060] 식(6)으로 표시되는 다환 방향족 화합물에서의 적어도 1개의 수소가 시아노, 할로젠 또는 중수소로 치환되어 있어도 된다.)

[0061] 항 8: 하기 일반식(7)으로 표시되는, 항 3에 기재된 다환 방향족 화합물.



[0062]

[0063] (상기 식(7) 중,

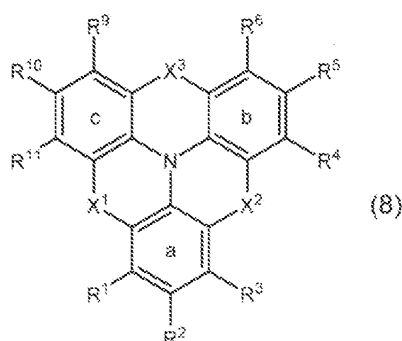
[0064] $R^1 \sim R^{11}$ 은, 각각 독립적으로, 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고, 또한, $R^1 \sim R^{11}$ 중 인접하는 기끼리 결합하여 a환, b환 또는 c환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

[0065] X^1 및 X^2 는, 각각 독립적으로, 상기 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나로 표시되는 2가의 기이며,

[0066] 식(X-3)~식(X-7)에 있어서, Ar은, 알킬로 치환되어 있어도 되는 아릴, 알킬로 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴 또는 알킬이며, R_a 는, 각각 독립적으로, 알킬 또는 시클로알킬이며, 그리고,

[0067] 식(7)으로 표시되는 다환 방향족 화합물에서의 적어도 1개의 수소가 시아노, 할로젠 또는 중수소로 치환되어 있어도 된다.)

[0068] 항 9: 하기 일반식(8)으로 표시되는, 항 3에 기재된 다환 방향족 화합물.



[0069]

[0070] (상기 식(8) 중,

[0071] $R^1 \sim R^6$ 및 $R^9 \sim R^{11}$ 은, 각각 독립적으로, 수소, 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시이며, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고, 또한, $R^1 \sim R^6$ 및 $R^9 \sim R^{11}$ 중 인접하는 기끼리 결합하여 a환, b환 또는 c환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고, 이들

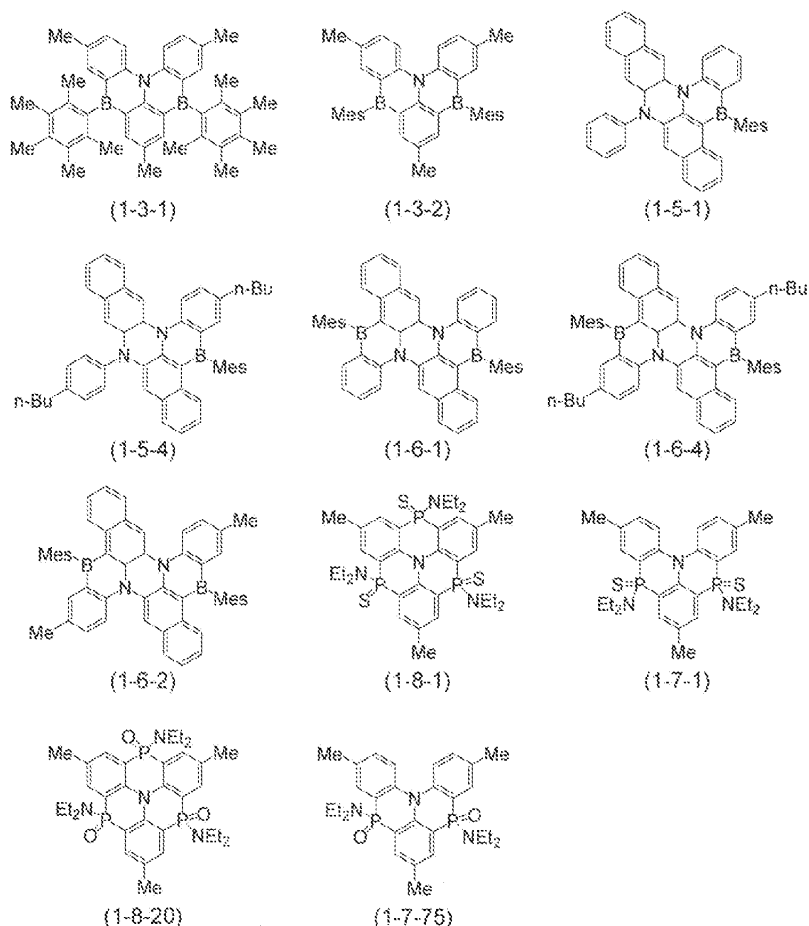
에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 되고,

[0072] X^1 , X^2 및 X^3 은, 각각 독립적으로, 상기 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나로 표시되는 2가의 기이며,

[0073] 식(X-3)~식(X-7)에 있어서, Ar은, 알킬로 치환되어 있어도 되는 아릴, 알킬로 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴 또는 알킬이며, R_a 는, 각각 독립적으로, 알킬 또는 시클로알킬이며, 그리고,

[0074] 식(8)으로 표시되는 다환 방향족 화합물에서의 적어도 1개의 수소가 시아노, 할로젠 또는 중수소로 치환되어 있어도 된다.)

[0075] 항 10: 하기 어느 하나의 화학 구조식으로 표시되는, 항 1에 기재된 다환 방향족 화합물.



[0076] 식 중, Me는 메틸기, Mes는 메시틸기, n-Bu는 n-부틸기, Et는 에틸기이다.

[0077] 항 11: 항 1~10 중 어느 하나에 기재된 다환 방향족 화합물을 함유하는, 유기 디바이스용 재료.

[0078] 항 12: 상기 유기 디바이스용 재료가, 유기 전계 발광 소자용 재료, 유기 전계 효과 트랜지스터용 재료 또는 유기 박막 태양 전지용 재료인, 항 11에 기재된 유기 디바이스용 재료.

[0080] 항 13: 발광층용 재료인, 항 12에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

[0081] 항 14: 전자 주입층용 재료 또는 전자 수송층용 재료인, 항 12에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

[0082] 항 15: 정공 주입층용 재료 또는 정공 수송층용 재료인, 항 12에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

[0083] 항 16: 양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극과, 상기 한 쌍의 전극 사이에 배치되고, 항 13에 기재된 발광층용 재료를 함유하는 발광층을 가지는, 유기 전계 발광 소자.

[0084] 항 17: 양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극과, 상기 한 쌍의 전극 사이에 배치된 발광층과, 상기 음극 및 상기 발광층의 사이에 배치되고, 항 14에 기재된 전자 주입층용 재료 및/또는 전자 수송층용 재료를 함유하는 전자 주입층 및/또는 전자 수송층을 가지는, 유기 전계 발광 소자.

- [0085] 항 18: 양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극과, 해당한 쌍의 전극 사이에 배치된 발광층과, 상기 양극 및 상기 발광층의 사이에 배치되고, 항 15에 기재하는 정공 주입층용 재료 및/또는 정공 수송층용 재료를 함유하는 정공 주입층 및/또는 정공 수송층을 가지는, 유기 전계 발광 소자.
- [0086] 항 19: 상기 음극과 상기 발광층 사이에 배치되는 전자 수송층 및/또는 전자 주입층을 더 가지고, 상기 전자 수송층 및 전자 주입층 중 적어도 1개는, 퀴놀리놀계 금속 착체, 피리딘 유도체, 페난트롤린 유도체, 보란 유도체 및 벤즈이미다졸 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 함유하는, 항 16~18 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자.
- [0087] 항 20: 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 유기착체, 알칼리토류 금속의 유기착체 및 희토류 금속의 유기착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 더 함유하는, 항 19에 기재된 유기 전계 발광 소자.
- [0088] 항 21: 항 16~20 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자를 구비한 표시 장치.
- [0089] 항 22: 항 16~20 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자를 구비한 조명 장치.

발명의 효과

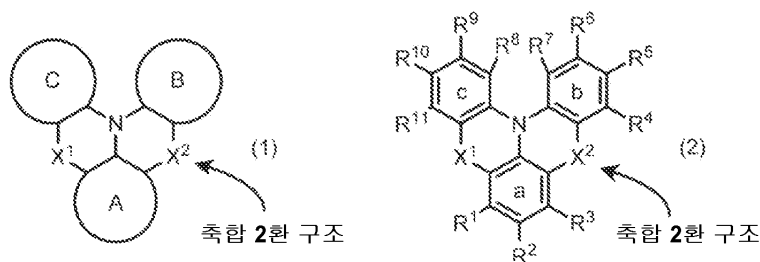
- [0090] 본 발명의 바람직한 태양(態樣)에 의하면, 예를 들면, 유기 EL 소자용 재료로서 사용할 수 있는, 신규한 다환 방향족 화합물을 제공할 수 있고, 이 다환 방향족 화합물을 사용함으로써 우수한 유기 EL 소자를 제공할 수 있다.
- [0091] 구체적으로는, 본 발명자들은, 방향환을 질소, 붕소, 인 등의 헤테로 원소로 연결한 다환 방향족 화합물이, 큰 HOMO-LUMO 갭(박막에서의 밴드갭 E_g)과 높은 3중항 여기 에너지(E_T)를 가지는 것을 발견하였다. 이는, 헤테로 원소를 포함하는 6원환은 방향족성이 낮으므로, 공역계의 확장에 따른 HOMO-LUMO 갭의 감소가 억제되는 것, 헤테로 원소의 전자적인 섭동(攝動)에 의해 3중항 여기 상태(T_1)의 SOMO1 및 SOMO2가 국재화하는 것이 원인인 것으로 여겨진다. 또한, 본 발명에 따른 헤테로 원소를 함유하는 다환 방향족 화합물은, 3중항 여기 상태(T_1)에서의 SOMO1 및 SOMO2의 국재화에 의해, 양 궤도 사이의 교환 상호 작용이 작아지므로, 3중항 여기 상태(T_1)와 1중항 여기 상태(S_1)의 에너지 차가 작고, 열활성형 지연 형광을 나타내므로, 유기 EL 소자의 형광 재료로서도 유용하다. 또한, 높은 3중항 여기 에너지(E_T)를 가지는 재료는, 인광 유기 EL 소자나 열활성형 지연 형광을 이용한 유기 EL 소자의 전자 수송층이나 정공 수송층으로서도 유용하다. 또한, 이 다환 방향족 화합물은, 치환기의 도입에 의해, HOMO와 LUMO의 에너지를 임의로 움직이게 하는 것이 가능하므로, 이온화 포텐셜이나 전자 친화력을 주변 재료에 따라 최적화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0092] 도 1은 본 실시형태에 따른 유기 EL 소자를 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 2는 화합물(1-3-2)의 흡수 · 형광 · 인광 스펙트럼이다.
- 도 3은 화합물(1-6-1)의 흡수 · 형광 스펙트럼이다.
- 도 4는 화합물(1-6-4)의 흡수 · 형광 스펙트럼이다.
- 도 5는 화합물(1-6-2)의 흡수 · 형광 스펙트럼이다.
- 도 6은 화합물(1-3-2)을 사용한 유기 EL 소자의 발광 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0093] 1. 다환 방향족 화합물
- [0094] 본 발명은 하기 일반식(1)으로 표시되는 다환 방향족 화합물이며, 특히, 하기 일반식(2)으로 표시되는 다환 방향족 화합물이 바람직하다.



[0095]

[0096]

일반식(1)에서의 A환, B환 및 C환은, 각각 독립적으로, 아릴환 또는 헤테로아릴환이며, 이들의 환에서의 적어도 1개의 수소는 치환기로 치환되어 있어도 된다. 이 치환기는, 치환 또는 무치환의 아릴, 치환 또는 무치환의 헤테로아릴, 치환 또는 무치환의 디아릴아미노, 치환 또는 무치환의 디헤테로아릴아미노, 치환 또는 무치환의 아릴헤테로아릴아미노(아릴과 헤테로아릴을 가지는 아미노기), 치환 또는 무치환의 알킬, 치환 또는 무치환의 시클로알킬, 치환 또는 무치환의 알콕시, 치환 또는 무치환의 아릴옥시, 치환 또는 무치환의 아릴술폰닐, 치환 또는 무치환의 디아릴포스핀, 치환 또는 무치환의 디아릴포스핀옥시드, 치환 또는 무치환의 디아릴포스핀술폰피드, 또는, 시아노가 바람직하다. 이들 기가 치환기를 가지는 경우의 치환기로서는, 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬을 예로 들 수 있다.

[0097]

또한, A환, B환 및 C환 중 적어도 1개는 시클로알킬이 축합하고 있어도 된다.

[0098]

또한, 상기 아릴환 또는 헤테로아릴환은, 「N」, X^1 및 X^2 로 구성되는 일반식(1) 중앙의 축합 2환 구조(이하, 이 구조를 「D 구조」라고도 함)와 결합을 공유하는 5원환 또는 6원환을 가지는 것이 바람직하다.

[0099]

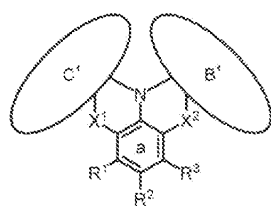
여기서, 「축합 2환 구조(D 구조)」란, 일반식(1)의 중앙에 나타낸, 「N」, X^1 및 X^2 를 포함하여 구성되는 2개의 포화 탄화 수소환이 축합한 구조를 의미한다. 또한, 「축합 2환 구조와 결합을 공유하는 6원환」이란, 예를 들면, 상기 일반식(2)으로 나타낸 바와 같이 상기 D 구조에 축합한 a환(벤젠환(6원환))을 의미한다. 또한, 「(A환인) 아릴환 또는 헤테로아릴환이 이 6원환을 가지는」이란, 이 6원환만으로 A환이 형성되거나, 또는, 이 6원환을 포함하여 이 6원환에 또 다른 환 등이 축합하여 A환이 형성되는 것을 의미한다. 바꿔 말하면, 여기서 말하는 「6원환을 가지는 (A환인) 아릴환 또는 헤테로아릴환」이란, A환의 전부 또는 일부를 구성하는 6원환이, 상기 D 구조에 축합하고 있는 것을 의미한다. 「B환(b환)」, 「C환(c환)」, 또한 「5원환」에 대해서도 동일한 설명이 해당된다.

[0100]

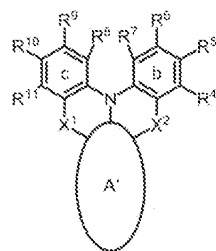
일반식(1)에서의 A환(또는 B환, C환)은, 일반식(2)에서의 a환과 그 치환기 $R^1 \sim R^3$ (또는 b환과 그 치환기 $R^4 \sim R^7$, c환과 그 치환기 $R^8 \sim R^{11}$)에 대응한다. 즉, 일반식(2)은, 일반식(1)의 A환~C환으로서 「6원환을 가지는 A환~C환」이 선택된 것에 대응한다. 그러한 의미에서, 일반식(2)의 각 환을 소문자 a~c로 나타낸다.

[0101]

일반식(2)에서는, a환, b환 및 c환의 치환기 $R^1 \sim R^{11}$ 중 인접하는 기끼리 결합하여 a환, b환 또는 c환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성하고 있어도 되고, 형성된 환에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시로 치환되어 있어도 되고, 이들에서의 적어도 1개의 수소는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬로 치환되어 있어도 된다. 따라서, 일반식(2)으로 표시되는 다환 방향족 화합물은, a환, b환 및 c환에서의 치환기의 상호의 결합 형태에 의해, 하기 식(2-1) 및 식(2-2)에 나타낸 바와 같이, 화합물을 구성하는 환 구조가 변화한다. 각 식 중의 A'환, B'환 및 C'환은, 일반식(1)에서의 각각 A환, B환 및 C환에 대응한다.



(2-1)



(2-2)

[0102]

[0103]

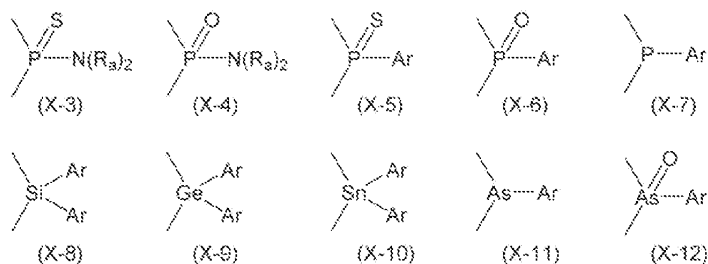
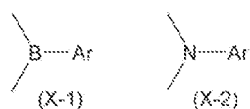
상기 식(2-1) 및 식(2-2) 중의 A'환, B'환 및 C'환은, 일반식(2)에서 설명하면, 치환기 $R^1 \sim R^{11}$ 중 인접하는 기끼리 결합하여, 각각 a환, b환 및 c환과 함께 형성한 아릴환 또는 헤테로아릴환을 나타낸다(a환, b환 또는 c환에 다른 환 구조가 축합하여 이루어진 축합환이라고도 할 수 있다). 그리고, 식에서는 나타내지는 않지만, a환, b환 및 c환 모두 A'환, B'환 및 C'환으로 변화한 화합물도 있다. 또한, 상기 식(2-1) 및 식(2-2)으로부터 알 수 있는 바와 같이, 예를 들면, a환의 R^3 와 b환의 R^4 , b환의 R^7 과 c환의 R^8 , c환의 R^{11} 과 a환의 R^1 등은 「인접하는 기끼리」에는 해당하지 않고, 이들이 결합하지는 않는다. 즉, 「인접하는 기」란 동일 환 상(上)에서 인접하는 기를 의미한다.

[0104]

상기 식(2-1)이나 식(2-2)으로 표시되는 화합물은, 후술하는 구체적 화합물로서 열거한 것 중에서는, 예를 들면, 식(1-5-1), 식(1-5-37), 식(1-5-41), 식(1-5-80) 또는 식(1-5-110) 등으로 표시되는 화합물에 대응한다. 이들 화합물은, 예를 들면, a환(또는 b환 또는 c환)인 벤젠환에 대하여 벤젠환, 인단환(하기 예에서는 디메틸치환), 인돌환, 피롤 환, 벤조퓨란환 또는 벤조티오펜환 등이 축합하여 형성되는 A'환(또는 B'환 또는 C'환)을 가지는 화합물이며, 형성되어 이루어진 축합환 A'(또는 축합환 B' 또는 축합환 C')는 각각 나프탈렌환, 플루오렌환(하기 예에서는 디메틸 치환), 카르바졸환, 인돌환, 디벤조퓨란환 또는 디벤조티오펜환 등이다.

[0105]

일반식(1)에서의 X^1 및 X^2 는, 각각 독립적으로, 하기 식(X-1)~식(X-12) 중 어느 하나로 표시되는 2가의 기이며, X^1 및 X^2 가 모두 식(X-2)으로 표시되는 2가의 기가 되지는 않는다.



[0106]

[0107]

식(X-1)~식(X-12)에 있어서, Ar은, 각각 독립적으로, 치환 또는 무치환의 아릴, 치환 또는 무치환의 헤테로아릴, 또는, 치환 또는 무치환의 알킬이며, R_a 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 무치환의 알킬, 또는, 치환 또는 무치환의 시클로알킬이다.

[0108]

또한, Ar은 연결기에 의해 A환, B환 및/또는 C환과 결합하고 있어도 되고, 다만, X^1 및 X^2 가 모두 식(X-1)으로 표시되는 2가의 기인 경우에는 Ar은 질소를 통한 연결기에 의해 A환, B환 및/또는 C환과 결합하지는 않으며, X^1 및 X^2 중 적어도 한쪽이 식(X-6) 또는 식(X-8)으로 표시되는 2가의 기인 경우에는 X^1 및 X^2 에서의 Ar은 A환, B환 및/또는 C환과 결합하지는 않는다.

[0109]

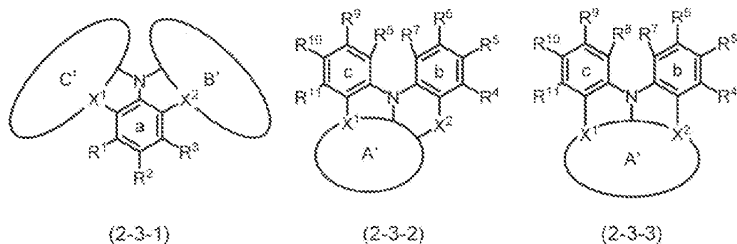
여기서, 「연결기」란, 탄소를 통한 연결기(예를 들면, $>C(R_b)_2$), 붕소를 통한 연결기(예를 들면, $>B-Ar$), 산소를 통한 연결기(예를 들면, $>O$), 유황을 통한 연결기(예를 들면, $>S$)또는 인을 통한 연결기(예를 들면, 상기 식

(X-3)~식(X-7)으로 표시되는 기와 동일한 것이나 「-P=」 등이 바람직하고, 그 중에서도, 탄소를 통한 연결기, 또는 붕소를 통한 연결기가 보다 바람직하다. 탄소를 통하여 결합한 예로서는 후술하는 식(4)의 화합물을 들 수 있고, 붕소를 통하여 결합한 예로서는 후술하는 식(6)의 화합물을 들 수 있다. 그리고, 상기 「 $>C(R_b)_2$ 」의 R_b 는 수소 또는 알킬이며, 상기 「 $>B-Ar$ 」의 Ar 은, 식(X-1)에서의 Ar 과 동일하며, 알킬로 치환되어 있어도 되는 아릴, 알킬로 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴 또는 알킬이다. 이 설명은 일반식(2)에서의 X^1 및 X^2 가 a환, b환 및/또는 c환과 결합하는 경우에도 동일하다.

[0110] 여기서, 일반식(1)에서의 「 Ar 은 연결기에 의해 A환, B환 및/또는 C환과 결합되어 있는」의 규정은, 일반식(2)에서는 「 Ar 은 탄소를 통한 연결기 또는 붕소를 통한 연결기에 의해 a환, b환 및/또는 c환과 결합되어 있는」의 규정에 대응한다.

[0111] 이 규정은, 하기 식(2-3-1)으로 표시되는, X^1 이나 X^2 가 축합환 C' 및 축합환 B'에 받아들인 환 구조를 가지는 화합물로 표현할 수 있다. 즉, 예를 들면, 일반식(2)에서의 b환(또는 c환)인 벤젠환에 대하여 X^2 (또는 X^1)를 받아들일도록 하여 다른 환이 축합하여 형성되는 B'환(또는 C'환)을 가지는 화합물이다. 형성되어 이루어진 축합환 B'(또는 축합환 C')는, 예를 들면, 페녹사진환, 페노티아진환, 아크리딘환 또는 페노포스파진환 등이다.

[0112] 또한, 상기 규정은, 하기 식(2-3-2)이나 식(2-3-3)으로 표시되는, X^1 및/또는 X^2 가 축합환 A'에 받아들인 환 구조를 가지는 화합물로도 표현할 수 있다. 즉, 예를 들면, 일반식(2)에서의 a환인 벤젠환에 대하여 X^1 (및/또는 X^2)을 받아들일도록 하여 다른 환이 축합하여 형성되는 A'환을 가지는 화합물이다. 형성되어 이루어진 축합환 A'는, 예를 들면, 페녹사진환, 페노티아진환, 아크리딘환 또는 페노포스파진환 등이다.



[0113]

[0114] 또한, 일반식(1)에서의 「B환 및 C환은 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나의 2가의 기에 의해 결합하고 있어도 되고」의 규정은, 일반식(2)에서는 「b환 및 c환은 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나의 2가의 기에 의해 결합하고 있어도 되고」에 대응한다. 결합한 예로서는 후술하는 식(8)의 화합물을 들 수 있다.

[0115] 일반식(1)의 A환, B환 및 C환인 「아릴환」로서는, 예를 들면, 탄소수 6~30의 아릴환이 있고, 탄소수 6~16의 아릴환이 바람직하고, 탄소수 6~12의 아릴환이 보다 바람직하고, 탄소수 6~10의 아릴환이 특히 바람직하다. 그리고, 이 「아릴환」은, 일반식(2)에서 규정된 「 $R^1 \sim R^{11}$ 중 인접하는 기끼리 결합하여 a환, b환 또는 c환과 함께 형성된 아릴환」에 대응하고, 또한 a환(또는 b환, c환)이 이미 탄소수 6의 벤젠환으로 구성되어 있으므로, 여기에 5원환이 축합한 축합환의 합계 탄소수 9가 하한의 탄소수가 된다.

[0116] 구체적인 「아릴환」으로서, 단환계인 벤젠환, 2환계인 비페닐환, 축합 2환계인 나프탈렌환, 3환계인 터페닐환(m-터페닐, o-터페닐, p-터페닐), 축합 3환계인, 아세나프틸렌환, 플루오렌환, 페날렌환, 페난트렌환, 축합 4환계인 트리페닐렌환, 피렌환, 나프타센환, 축합 5환계인 페릴렌환, 펜타센환 등을 예로 들 수 있다.

[0117] 일반식(1)의 A환, B환 및 C환인 「헤테로아릴환」으로서, 예를 들면, 탄소수 2~30의 헤테로아릴환이 있고, 탄소수 2~25의 헤테로아릴환이 바람직하고, 탄소수 2~20의 헤테로아릴환이 보다 바람직하고, 탄소수 2~15의 헤테로아릴환이 더욱 바람직하고, 탄소수 2~10의 헤테로아릴환이 특히 바람직하다. 또한, 「헤테로아릴환」으로서, 예를 들면, 환 구성 원자로서 탄소 이외에 산소, 유황 및 질소로부터 선택되는 헤테로 원자를 1~5 개 함유하는 복소환 등이 있다. 그리고, 이 「헤테로아릴환」은, 일반식(2)에서 규정된 「 $R^1 \sim R^{11}$ 중 인접하는 기끼리 결합하여 a환, b환 또는 c환과 함께 형성된 헤테로아릴환」에 대응하고, 또한 a환(또는 b환, c환)이 이미 탄소수 6의 벤젠환으로 구성되어 있으므로, 여기에 5원환이 축합한 축합환의 합계 탄소수 6이 하한의 탄소수가 된다.

- [0118] 구체적 「헤테로아릴환」 으로서는, 예를 들면, 피롤환, 옥사졸환, 이소옥사졸환, 티아졸환, 이소티아졸환, 이미다졸환(무치환, 메틸 등의 알킬 치환 또는 페닐 등의 아릴 치환), 옥사디아졸환, 티아디아졸환, 트리아졸환, 테트라조루환, 피라졸환, 피리딘 환, 피리미딘환, 피리다진환, 피라진환, 트리아진환, 인돌환, 이소인돌환, 1H-인다졸환, 벤즈이미다졸환, 벤즈옥사졸환, 벤조티아졸환, 1H-벤조 트리아졸환, 퀴놀린환, 이소퀴놀린환, 신놀린환, 퀴나졸린환, 퀴녹살린환, 프탈라진환, 나프티리딘환, 퓨린환, 프테리딘환, 카르바졸환, 아크리딘환, 페녹사티인환, 페녹사진환, 페노티아진환, 페나진환, 인돌리진 환, 퓨란환, 벤조퓨란환, 이소벤조퓨란 환, 디벤조퓨란환, 나프토벤조퓨란환, 티오펜환, 벤조티오펜환, 디벤조티오펜환, 나프토벤조티오펜환, 퓨라잔환, 옥사디아졸환, 티안트렌환 등이 있다.
- [0119] 상기 「아릴환」 또는 「헤테로아릴환」 에서의 적어도 1개의 수소는, 제1 치환기인, 치환 또는 무치환의 「아릴」, 치환 또는 무치환의 「헤테로아릴」, 치환 또는 무치환의 「디아릴아미노」, 치환 또는 무치환의 「디헤테로아릴아미노」, 치환 또는 무치환의 「아릴헤테로아릴아미노」, 치환 또는 무치환의 「알킬」, 치환 또는 무치환의 「시클로알킬」, 치환 또는 무치환의 「알콕시」, 치환 또는 무치환의 「아릴옥시」, 치환 또는 무치환의 「아릴술포닐」, 치환 또는 무치환의 「디아릴포스핀」, 치환 또는 무치환의 「디아릴포스핀옥시드」, 치환 또는 무치환의 「디아릴포스핀술퍼드」, 또는, 시아노로 치환되어 있어도 되지만, 이 제1 치환기로서의 「아릴」 이나 「헤테로아릴」, 「디아릴아미노」의 아릴, 「디헤테로아릴아미노」의 헤테로아릴, 「아릴헤테로아릴아미노」의 아릴과 헤테로아릴, 「아릴옥시」의 아릴, 「아릴술포닐」의 아릴, 「디아릴포스핀」의 아릴, 「디아릴포스핀옥시드」의 아릴, 「디아릴포스핀술퍼드」의 아릴로서는 전술한 「아릴환」 또는 「헤테로아릴환」의 1가의 기를 예로 들 수 있다.
- [0120] 또한 제1 치환기로서의 「알킬」로서는, 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.
- [0121] 구체적 알킬로서는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, n-헥실, 1-메틸헵틸, 4-메틸-2-헵틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필헵틸, 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.
- [0122] 또한 제1 치환기로서의 「시클로알킬」로서는, 예를 들면, 탄소수 3~12의 시클로알킬이 있다. 바람직한 시클로알킬은, 탄소수 3~10의 시클로알킬이다. 보다 바람직한 시클로알킬은, 탄소수 3~8의 시클로알킬이다. 더욱 바람직한 시클로알킬은, 탄소수 3~6의 시클로알킬이다. 이 설명은, A환, B환 및 C환 중 적어도 하나에 축합할 수 있는 시클로알킬의 설명으로서도 인용할 수 있다.
- [0123] 구체적 시클로알킬로서는, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸시클로펜틸, 시클로헵틸, 메틸시클로헥실, 시클로옥틸 또는 디메틸시클로헥실 등을 예로 들 수 있다.
- [0124] 또한 제1 치환기로서의 「알콕시」로서는, 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.
- [0125] 구체적 알콕시로서는, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, sec-부톡시, tert-부톡시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시 등을 예로 들 수 있다.
- [0126] 제1 치환기인, 치환 또는 무치환의 「아릴」, 치환 또는 무치환의 「헤테로아릴」, 치환 또는 무치환의 「디아릴아미노」, 치환 또는 무치환의 「디헤테로아릴아미노」, 치환 또는 무치환의 「아릴헤테로아릴아미노」, 치환 또는 무치환의 「알킬」, 치환 또는 무치환의 「시클로알킬」, 치환 또는 무치환의 「알콕시」, 치환 또는 무치환의 「아릴옥시」, 치환 또는 무치환의 「아릴술포닐」, 치환 또는 무치환의 「디아릴포스핀」, 치환 또는 무치환의 「디아릴포스핀옥시드」, 치환 또는 무치환의 「디아릴포스핀술퍼드」는, 치환 또는 무치환으로 설명되고 있는 바와같이, 이들에서의 적어도 1개의 수소가 제2 치환기로 치환되어 있어도 된다. 이 제2 치환기로서는, 예를 들면, 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬이 있고, 이들의 구체적 것은, 전술한 「아릴환」 또는 「헤테로아릴환」의 1가의 기, 또한 제1 치환기로서의 「알킬」의 설명을 참조할 수 있다. 또한, 제2 치환기로서의 아릴이나

헤테로아릴에는, 이들에서의 적어도 1개의 수소가 페닐 등의 아릴(구체예는 전술한 것)이나 메틸 등의 알킬(구체예는 전술한 것)로 치환된 것도 제2 치환기로서의 아릴이나 헤테로아릴에 포함된다. 그 일례로서는, 제2 치환기가 카르바졸릴기인 경우에는, 9번 위치에서의 적어도 1개의 수소가 페닐 등의 아릴이나 메틸 등의 알킬로 치환된 카르바졸릴기도 제2 치환기로서의 헤테로아릴에 포함된다.

[0127] 일반식(2)의 $R^1 \sim R^{11}$ 에서의 아릴, 헤테로아릴, 디아릴아미노의 아릴, 디헤테로아릴아미노의 헤테로아릴, 아릴헤테로아릴아미노의 아릴과 헤테로아릴, 또는 아릴옥시의 아릴로서는, 일반식(1)에서 설명한 「아릴 환」 또는 「헤테로아릴 환」의 1가의 기를 예로 들 수 있다. 또한, $R^1 \sim R^{11}$ 에서의 알킬 또는 알콕시로서는, 전술한 일반식(1)의 설명에서의 제1 치환기로서의 「알킬」이나 「알콕시」의 설명을 참조할 수 있다. 또한, 이들 기에 대한 치환기로서의 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬도 마찬가지이다. 또한, $R^1 \sim R^{11}$ 중 인접하는 기끼리 결합하여 a 환, b 환 또는 c 환과 함께 아릴 환 또는 헤테로아릴 환을 형성한 경우의, 이들 환에 대한 치환기인 헤테로아릴, 디아릴아미노, 디헤테로아릴아미노, 아릴헤테로아릴아미노, 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시, 및 새로운 치환기인 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬에 대해서도 마찬가지이다.

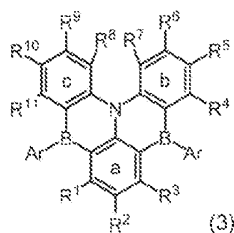
[0128] 일반식(1)의 식(X-1)~식(X-12)의 Ar은 전술한 제2 치환기로 치환되어 있어도 되는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬이며, 아릴, 헤테로아릴이나 알킬에서의 적어도 1개의 수소는, 예를 들면, 알킬로 치환되어 있어도 된다. 이 아릴, 헤테로아릴이나 알킬로서는 전술하는 것을 들 수 있다. 특히 탄소수 6~10의 아릴(예를 들면, 페닐, 나프틸 등), 탄소수 2~15의 헤테로아릴(예를 들면, 카르바졸릴 등), 탄소수 1~4의 알킬(예를 들면, 메틸, 에틸 등)이 바람직하다. 이 설명은 일반식(2)에서의 X^1 및 X^2 에서도 동일하다.

[0129] 일반식(1)의 X^1 및 X^2 에서의 식(X-3) 및 식(X-4)의 R_a 는, 전술한 제2 치환기로 치환되어 있어도 되는 알킬 또는 시클로알킬이며, 알킬이나 시클로알킬에서의 적어도 1개의 수소는, 예를 들면, 알킬로 치환되어 있어도 된다. 이 알킬이나 시클로알킬로서는 전술하는 것을 예로 들 수 있다.

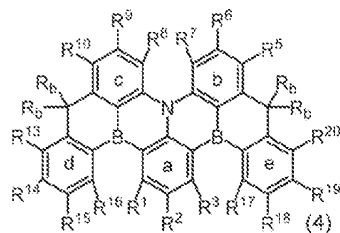
[0130] 일반식(1)에서의 연결기인 「>C(R_b)₂」의 R_b는 수소 또는 알킬이지만, 이 알킬로서는 전술하는 것을 예로 들 수 있다. 특히 탄소수 1~4의 알킬(예를 들면, 메틸, 에틸 등)이 바람직하다. 또한, 연결기 「>B-Ar」의 Ar은, 식(X-1)에서의 Ar과 동일하며, 알킬로 치환되어 있어도 되는 아릴, 알킬로 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴 또는 알킬이며, 이 알킬, 아릴, 헤테로아릴로서는 전술하는 것을 예로 들 수 있다. 이 설명은 일반식(2)에서의 연결기에서도 동일하다.

[0131] 또한, 일반식(1) 또는 일반식(2)으로 표시되는 다환 방향족 화합물의 화학 구조 중의 수소는, 그 모두 또는 일부가 시아노, 할로젠 또는 중수소라도 된다. 예를 들면, 식(1)에 있어서는, A환, B환, C환(A환~C환은 아릴환 또는 헤테로아릴환), A환~C환으로의 치환기, X^1 및 X^2 에서의 Ar이나 R_a, 및 연결기 있어서의 수소가 시아노, 할로젠이나 중수소로 치환될 수 있지만, 이들 중에서도 아릴이나 헤테로아릴에서의 모두 또는 일부의 수소가 시아노, 할로젠이나 중수소로 치환된 태양을 예로 들 수 있다. 할로젠은, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이며, 바람직하게는 불소, 염소 또는 브롬, 보다 바람직하게는 염소이다.

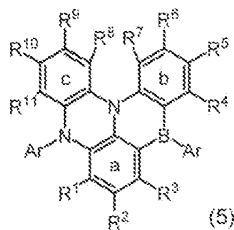
[0132] 또한, 본 발명에 있어서는, 하기 일반식(3)~일반식(8) 중 어느 하나로 표시되는 다환 방향족 화합물이 더욱 바람직하다.



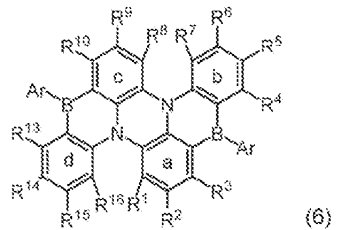
(3)



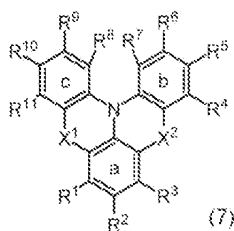
(4)



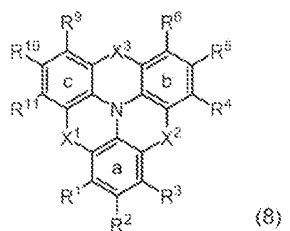
(5)



(6)



(7)



(8)

[0133]

[0134]

상기 식(3)은 N-B₂계 화합물이며, X¹ 및 X²로서 식(X-1)의 기가 선택된 화합물이다. R¹~R¹¹ 및 Ar은 식(2)에서의 R¹~R¹¹ 및 Ar의 설명을 인용할 수 있고, 단 Ar은 a환, b환 및/또는 c환과 결합하지 않는다.

[0135]

상기 식(4)은 N-B₂-C 가교계 화합물이며, X¹ 및 X²로서 식(X-1)의 기가 선택되고, 식(X-1)에서의 Ar이 벤젠환(d환, e환) 또는 벤젠환을 부분적으로 포함하는 아릴환 또는 헤테로아릴환이며, 상기 벤젠환 부분이 b환 및 c환과 연결기 「>C(R_b)₂」에 의해 결합한 화합물이다. 또한, R¹ 및 R¹⁶이 결합하여 a환 및 d환이 연결기인 >C(-R_b)₂로 연결되고, 또한 R³ 및 R¹⁷이 결합하여 a환 및 e환이 연결기인 >C(-R_b)₂로 연결되어도 된다. R¹~R³, R⁵~R¹⁰은 식(2)에서의 R¹~R¹¹의 설명을 인용할 수 있다. R¹³~R²⁰에 대해서도 식(2)에서의 R¹~R¹¹의 설명을 인용할 수 있지만, R¹³~R²⁰ 중 인접하는 기끼리 결합하는 경우에는 d환 또는 e환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성한다.

[0136]

상기 식(5)은 N-NB계 화합물이며, X¹ 및 X²로서 식(X-1)의 기 및 식(X-2)의 기가 선택된 화합물이다. R¹~R¹¹ 및 Ar은 식(2)에서의 R¹~R¹¹ 및 Ar의 설명을 인용할 수 있으며, 단 Ar은 a환, b환 및/또는 c환과 결합하지 않는다.

[0137]

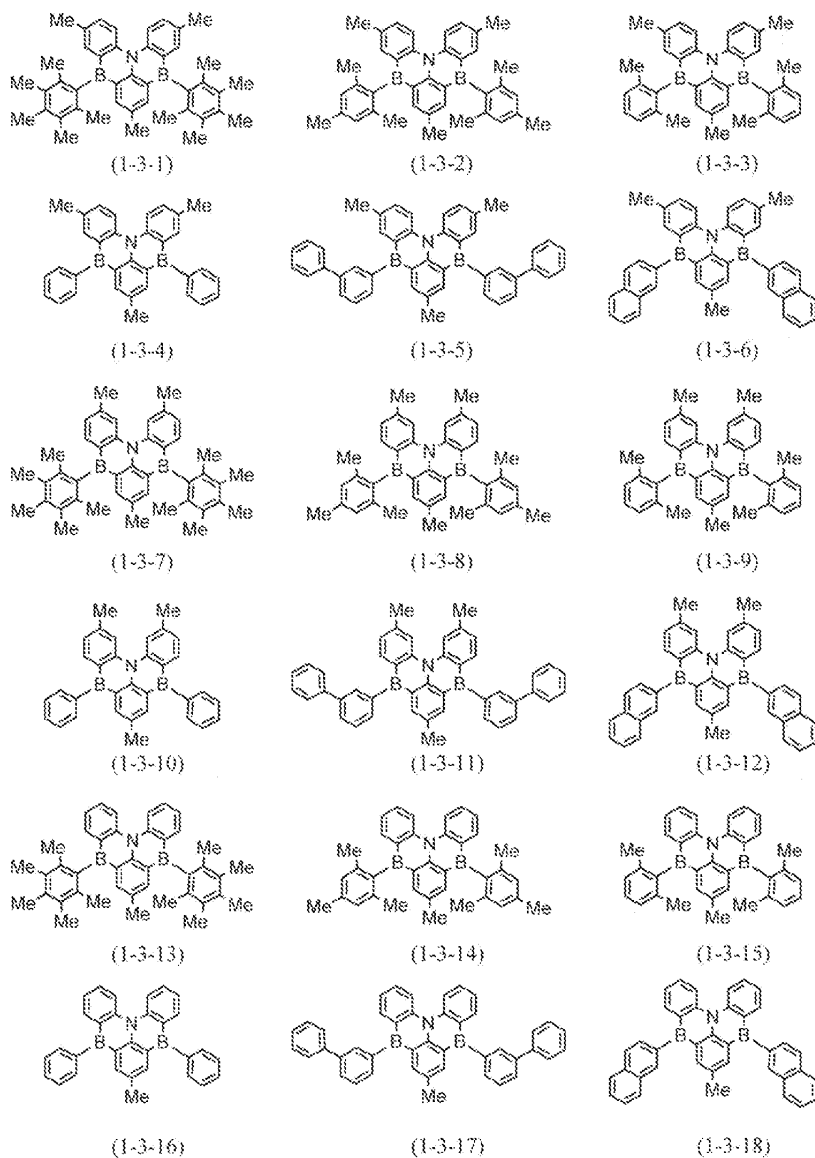
상기 식(6)은 N-NB-B 가교계 화합물이며, X¹ 및 X²로서 식(X-1)의 기 및 식(X-2)의 기가 선택되고, 식(X-2)에서의 Ar이 벤젠환(d환) 또는 벤젠환을 부분적으로 포함하는 아릴환 또는 헤테로아릴환이며, 상기 벤젠환 부분이 c환과 연결기 「>B-Ar」에 의해 결합한 화합물이다. R¹~R¹⁰ 및 Ar은 식(2)에서의 R¹~R¹¹의 설명을 인용할 수 있고, 단 Ar은 a환, b환, c환 및/또는 d환과 결합하지 않는다. R¹³~R¹⁶에 대해서도 식(2)에서의 R¹~R¹¹의 설명을 인용할 수 있지만, R¹³~R¹⁶ 중 인접하는 기끼리 결합하는 경우에는 d환과 함께 아릴환 또는 헤테로아릴환을 형성한다.

[0138]

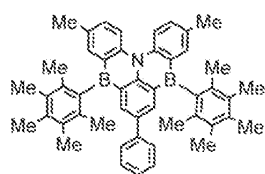
상기 식(7)은 N-P₂계 화합물이며, X¹ 및 X²로서 각각 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나의 기가 선택된 화합물이다. R¹~R¹¹은 식(2)에서의 R¹~R¹¹의 설명을 인용할 수 있고, 단 식(X-5)~식(X-7) 중의 Ar은 a환, b환 및/또는 c환과 결합하지 않는다.

[0139] 상기 식(8)은 N-P₂-P 가교계 화합물이며, 식(7)의 화합물의 구조에 있어서 b환 및 c환을 결합하는 X³가 더 도입된 화합물이다. 상기 X³는 X¹ 및 X²와 마찬가지로 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나의 기로부터 선택된다. 각 부호의 설명은 식(2)에서의 설명을 인용할 수 있다.

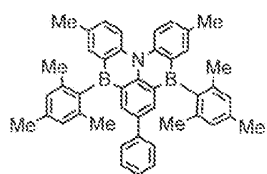
[0140] 본 발명의 다환 방향족 화합물의 보다 구체적인 예로서는, 예를 들면, 이하의 화학 구조식으로 표시되는 화합물이 있다. 그리고, 화학 구조식 중, Me는 메틸기, Et는 에틸기, nPr은 n-프로필기, iPr은 이소프로필기, nBu는 n-부틸기, tBu는 tert-부틸기, D는 중수소, Ph는 페닐기이다.



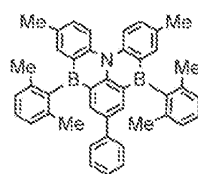
[0141]



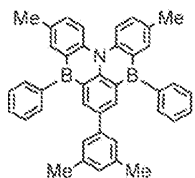
(1-3-25)



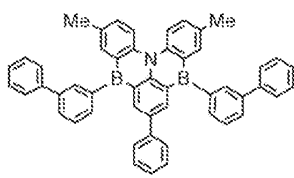
(1-3-26)



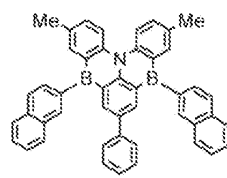
(1-3-27)



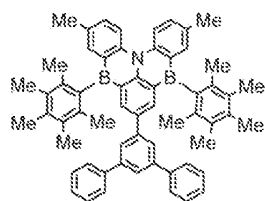
(1-3-28)



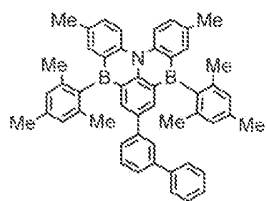
(1-3-29)



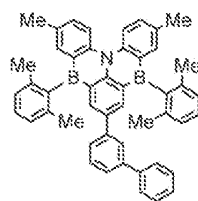
(1-3-30)



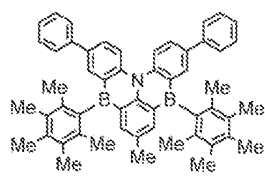
(1-3-31)



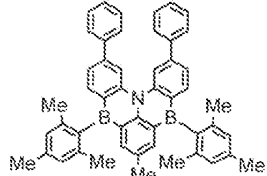
(1-3-32)



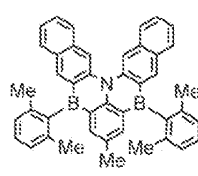
(1-3-33)



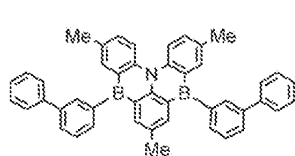
(1-3-34)



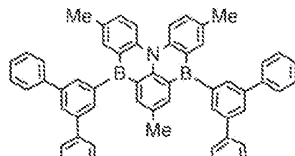
(1-3-35)



(1-3-36)

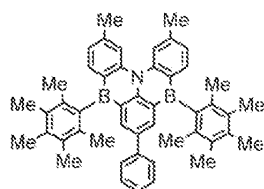


(1-3-37)

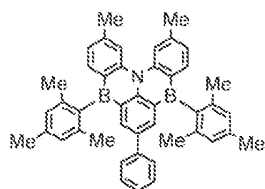


(1-3-38)

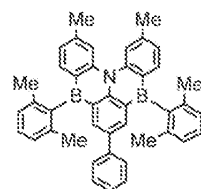
[0142]



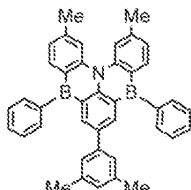
(1-3-45)



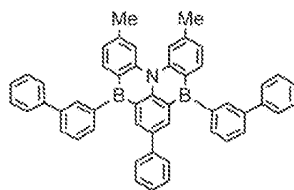
(1-3-46)



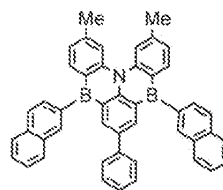
(1-3-47)



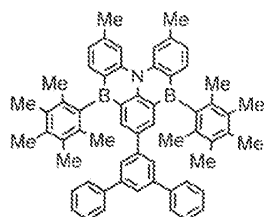
(1-3-48)



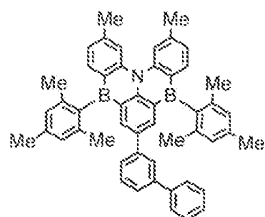
(1-3-49)



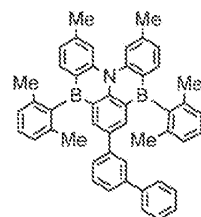
(1-3-50)



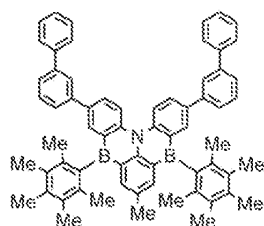
(1-3-51)



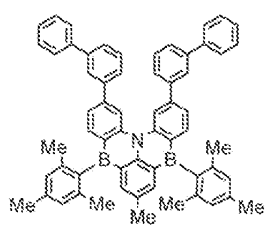
(1-3-52)



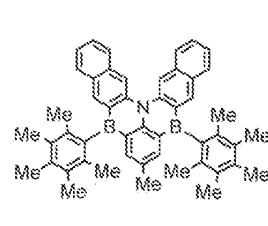
(1-3-53)



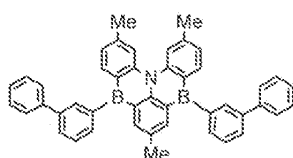
(1-3-54)



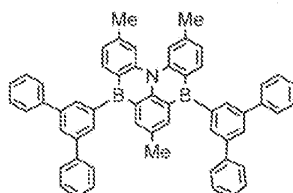
(1-3-55)



(1-3-56)

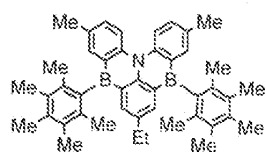


(1-3-57)

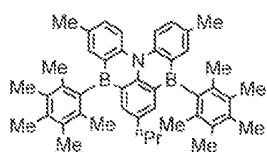


(1-3-58)

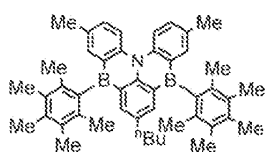
[0143]



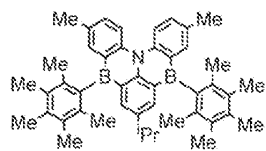
(1-3-65)



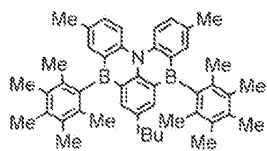
(1-3-66)



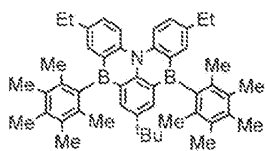
(1-3-67)



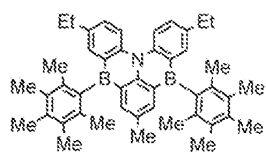
(1-3-68)



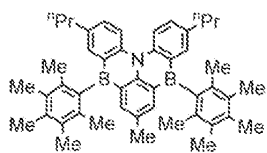
(1-3-69)



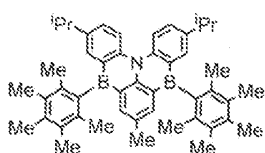
(1-3-70)



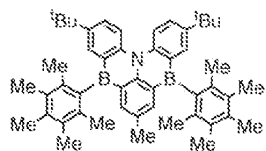
(1-3-71)



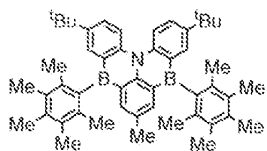
(1-3-72)



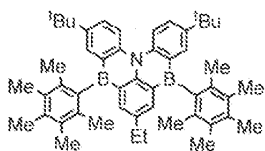
(1-3-73)



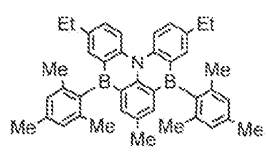
(1-3-74)



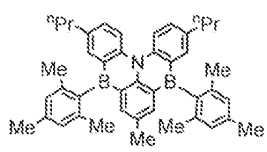
(1-3-75)



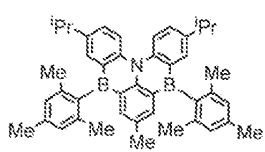
(1-3-76)



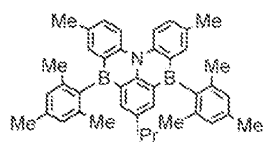
(1-3-77)



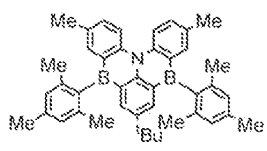
(1-3-78)



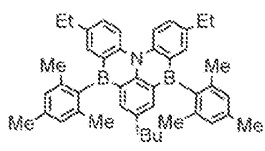
(1-3-79)



(1-3-80)

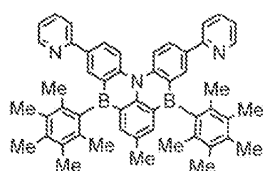


(1-3-81)

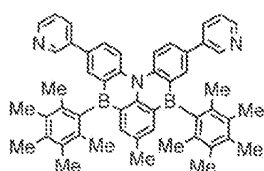


(1-3-82)

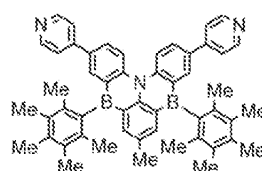
[0144]



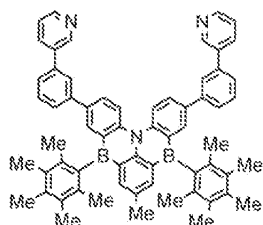
(1-3-90)



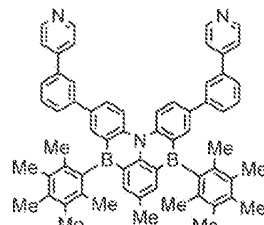
(1-3-91)



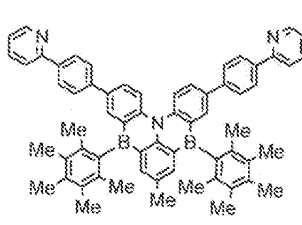
(1-3-92)



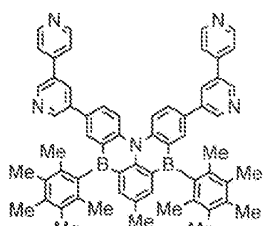
(1-3-93)



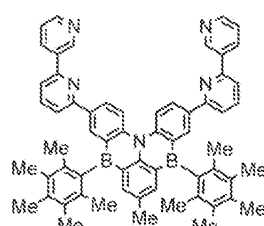
(1-3-94)



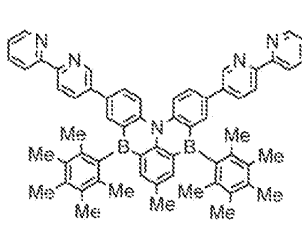
(1-3-95)



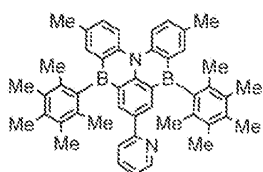
(1-3-96)



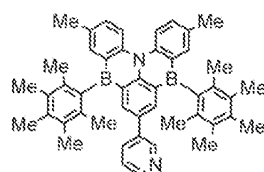
(1-3-97)



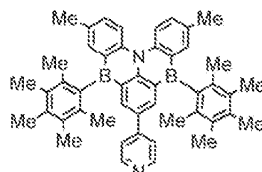
(1-3-98)



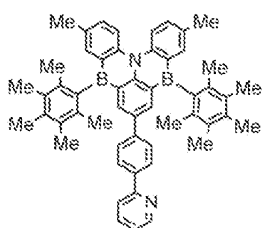
(1-3-99)



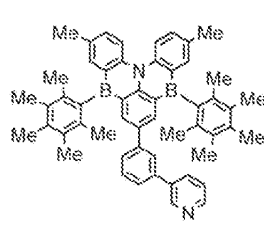
(1-3-100)



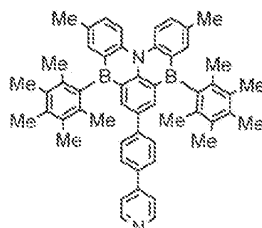
(1-3-101)



(1-3-102)

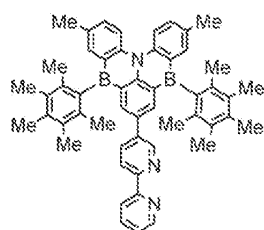


(1-3-103)

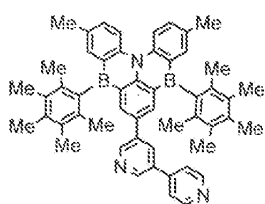


(1-3-104)

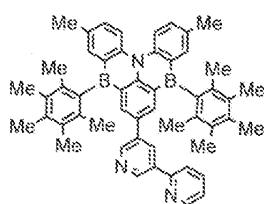
[0145]



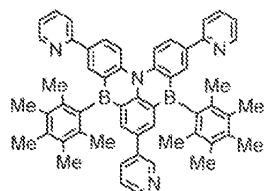
(1-3-110)



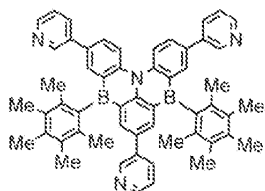
(1-3-111)



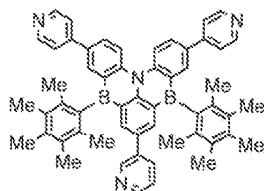
(1-3-112)



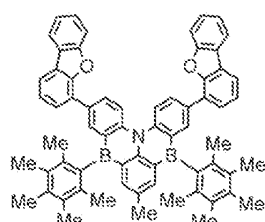
(1-3-113)



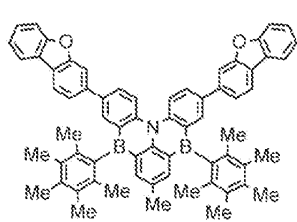
(1-3-114)



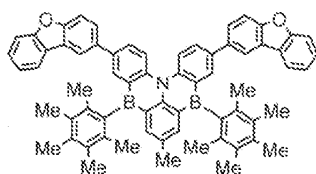
(1-3-115)



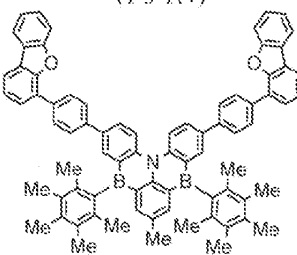
(1-3-116)



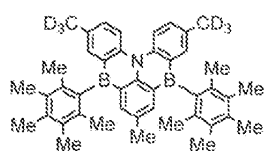
(1-3-117)



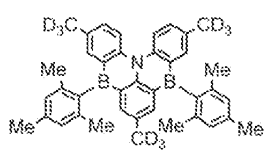
(1-3-118)



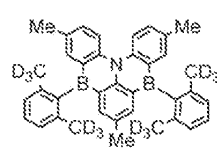
(1-3-119)



(1-3-120)

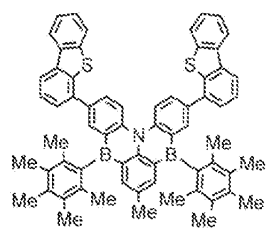


(1-3-121)

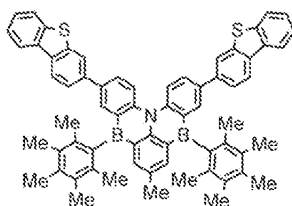


(1-3-122)

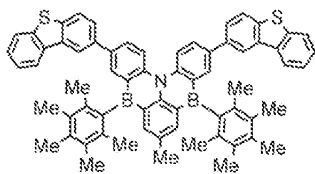
[0146]



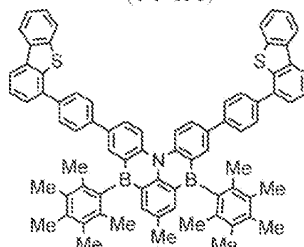
(1-3-130)



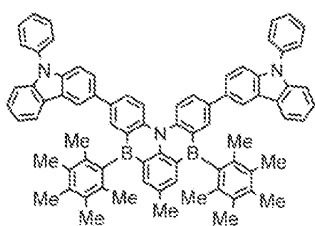
(1-3-131)



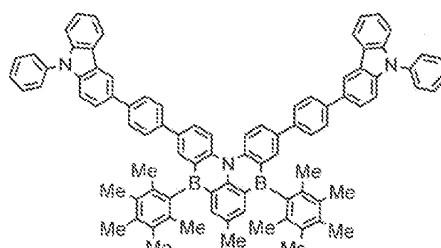
(1-3-132)



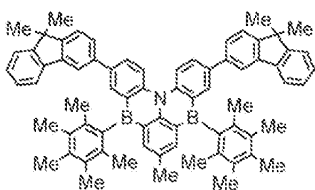
(1-3-133)



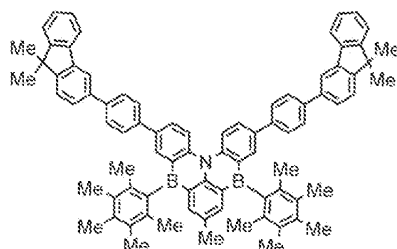
(1-3-134)



(1-3-135)

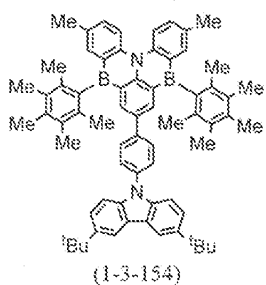
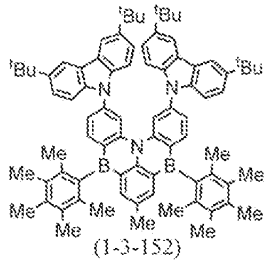
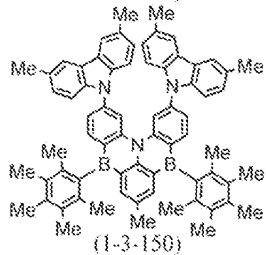
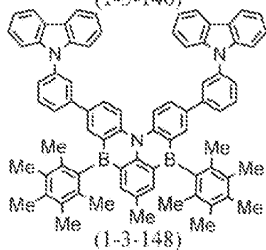
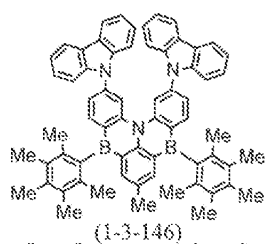
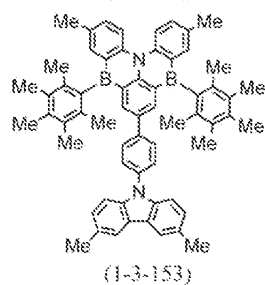
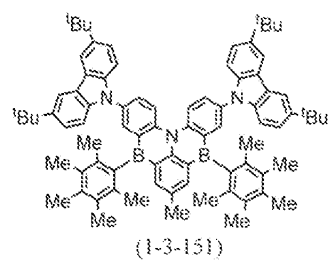
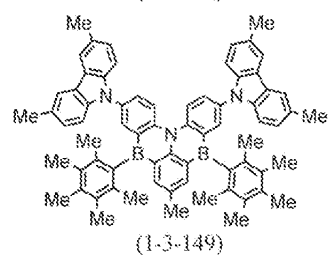
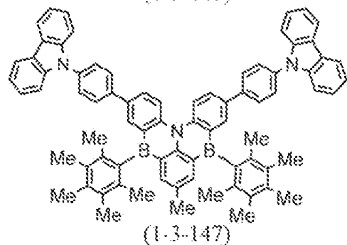
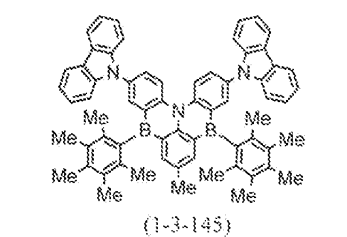


(1-3-136)

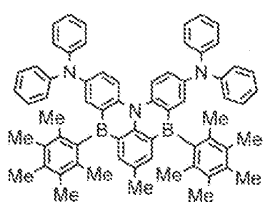


(1-3-137)

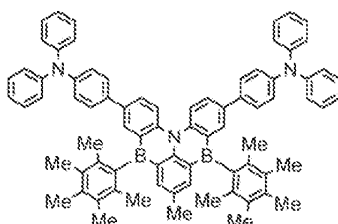
[0147]



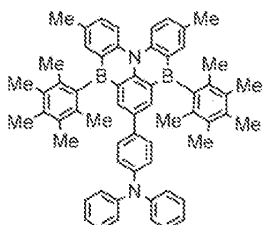
[0148]



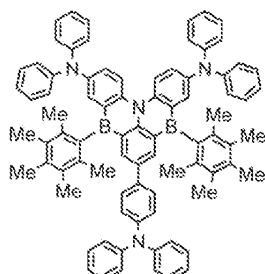
(1-3-160)



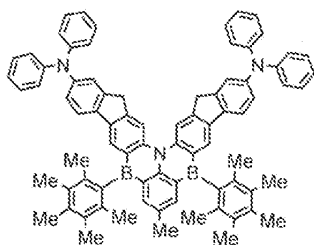
(1-3-161)



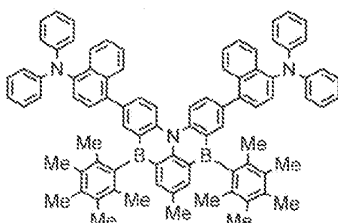
(1-3-162)



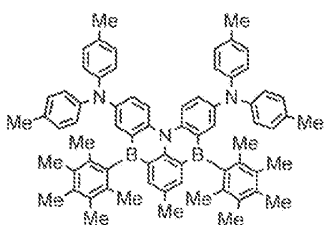
(1-3-163)



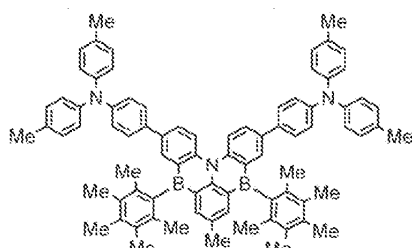
(1-3-164)



(1-3-165)

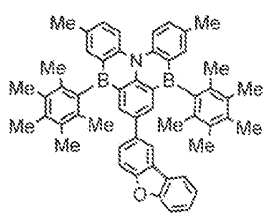


(1-3-166)

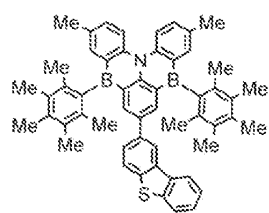


(1-3-167)

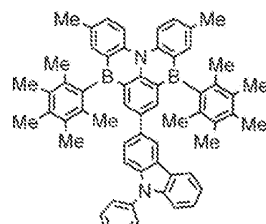
[0149]



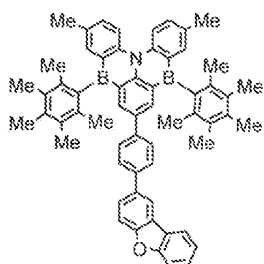
(1-3-175)



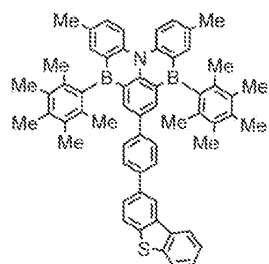
(1-3-176)



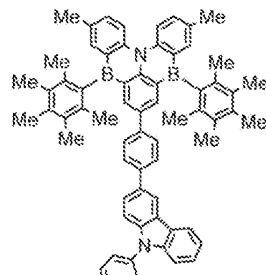
(1-3-177)



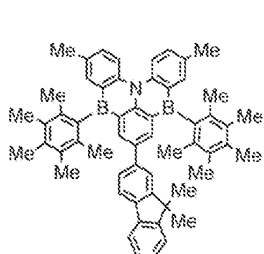
(1-3-178)



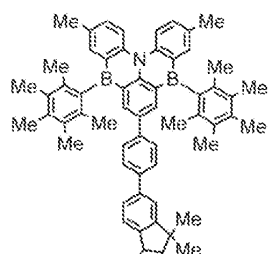
(1-3-179)



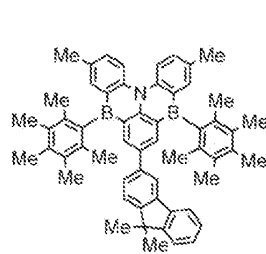
(1-3-180)



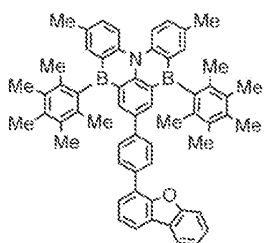
(1-3-181)



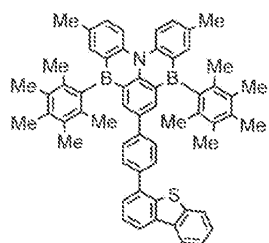
(1-3-182)



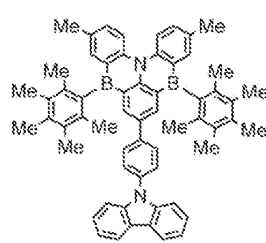
(1-3-183)



(1-3-184)

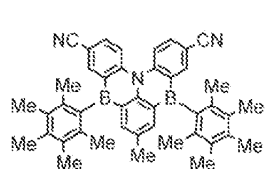


(1-3-185)

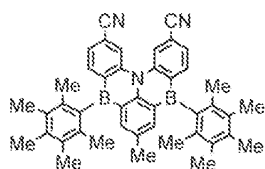


(1-3-186)

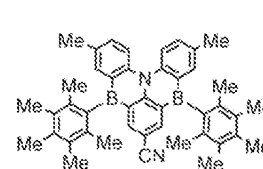
[0150]



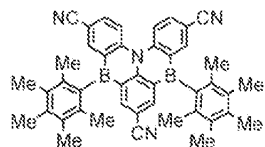
(1-3-190)



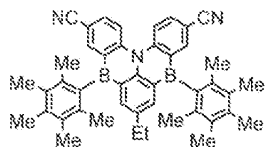
(1-3-191)



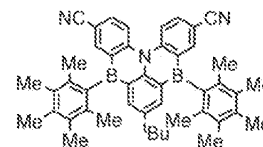
(1-3-192)



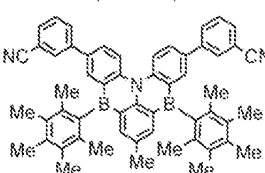
(1-3-193)



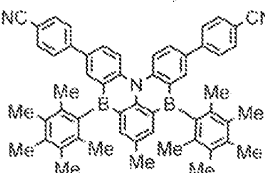
(1-3-194)



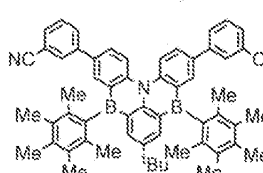
(1-3-195)



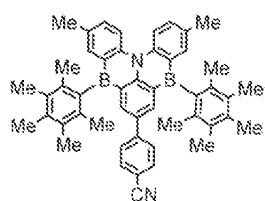
(1-3-196)



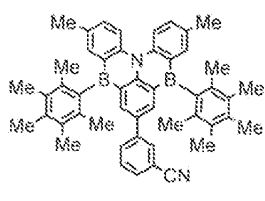
(1-3-197)



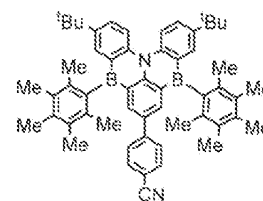
(1-3-198)



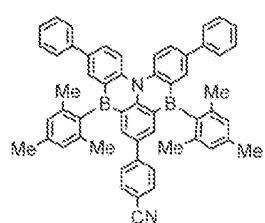
(1-3-199)



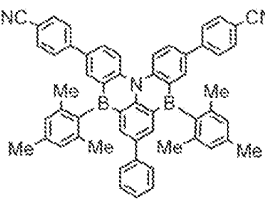
(1-3-200)



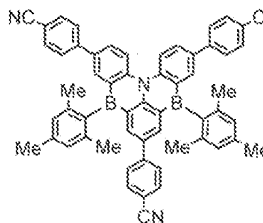
(1-3-201)



(1-3-202)

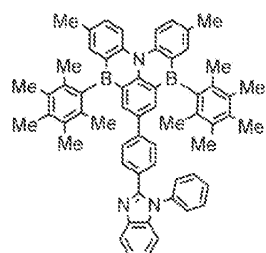


(1-3-203)

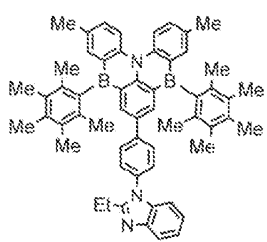


(1-3-204)

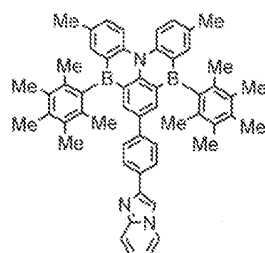
[0151]



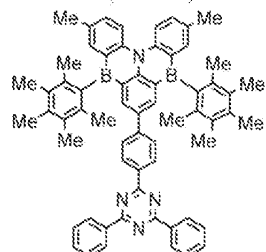
(1-3-210)



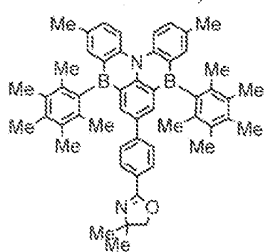
(1-3-211)



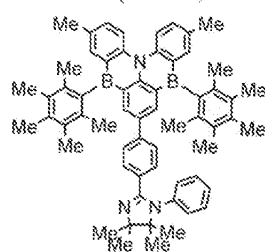
(1-3-212)



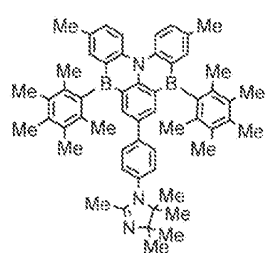
(1-3-213)



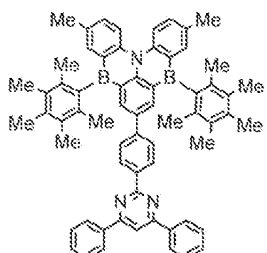
(1-3-214)



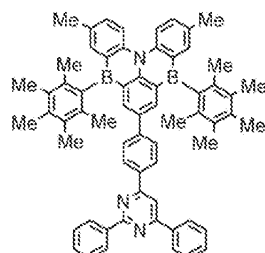
(1-3-215)



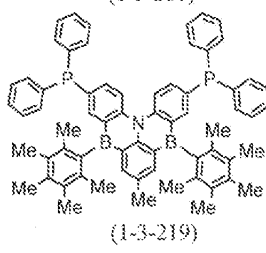
(1-3-216)



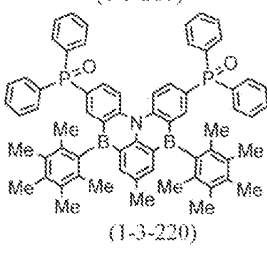
(1-3-217)



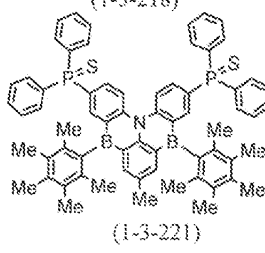
(1-3-218)



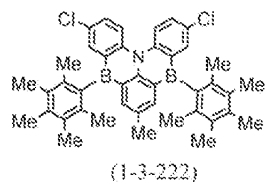
(1-3-219)



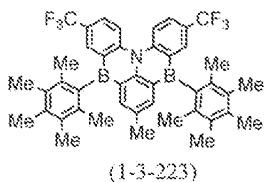
(1-3-220)



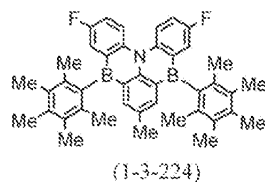
(1-3-221)



(1-3-222)

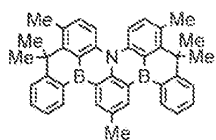


(1-3-223)

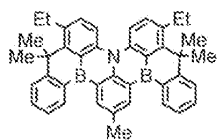


(1-3-224)

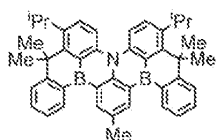
[0152]



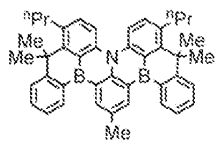
(1-4-1)



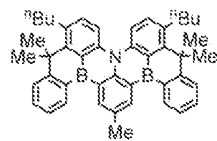
(1-4-2)



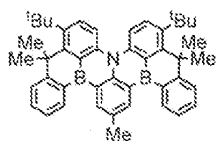
(1-4-3)



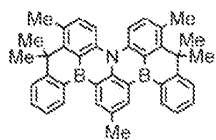
(1-4-4)



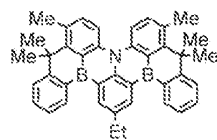
(1-4-5)



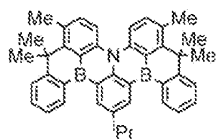
(1-4-6)



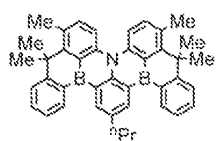
(1-4-7)



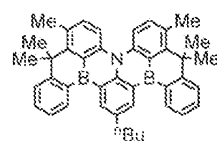
(1-4-8)



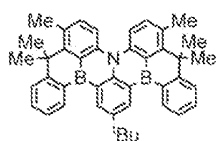
(1-4-9)



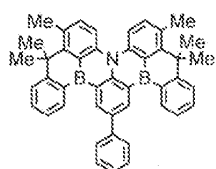
(1-4-10)



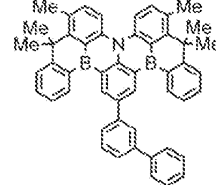
(1-4-11)



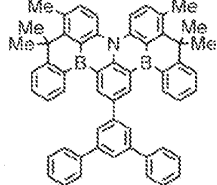
(1-4-12)



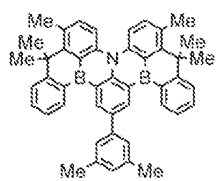
(1-4-13)



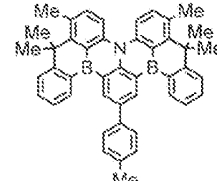
(1-4-14)



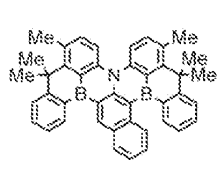
(1-4-15)



(1-4-16)

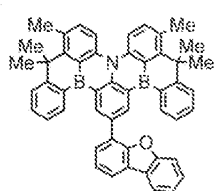


(1-4-17)

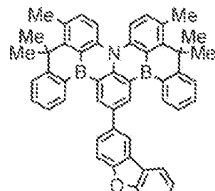


(1-4-18)

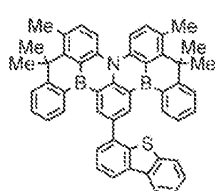
[0153]



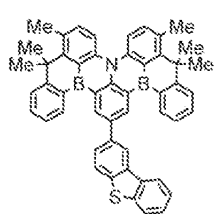
(1-4-25)



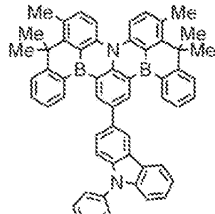
(1-4-26)



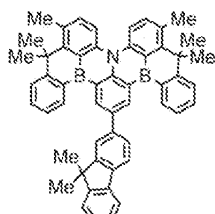
(1-4-27)



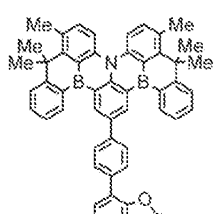
(1-4-28)



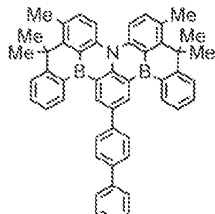
(1-4-29)



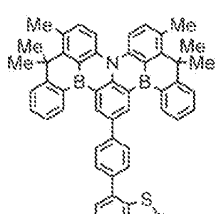
(1-4-30)



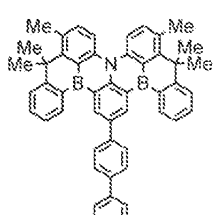
(1-4-31)



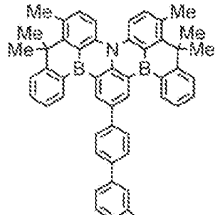
(1-4-32)



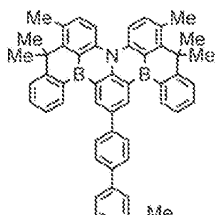
(1-4-33)



(1-4-34)

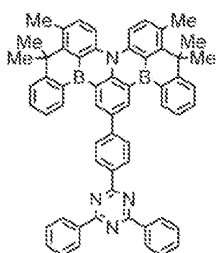
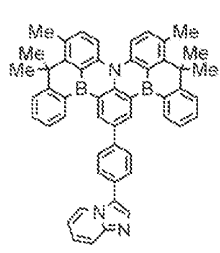
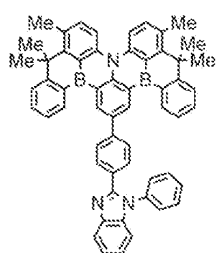
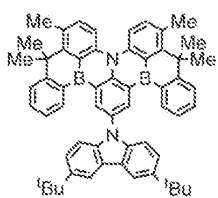
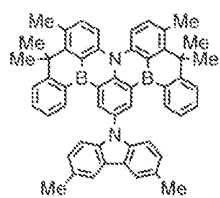
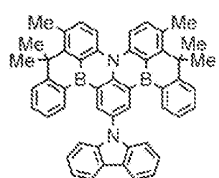
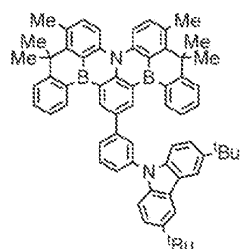
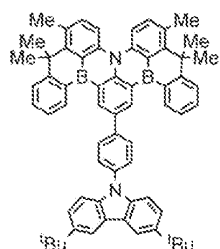
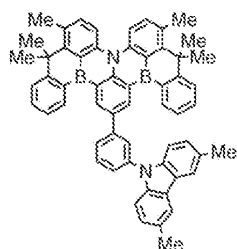
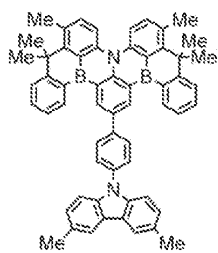
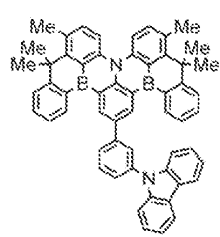
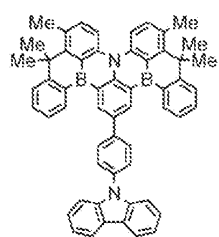


(1-4-35)

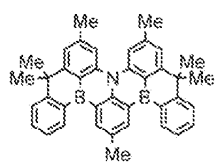


(1-4-36)

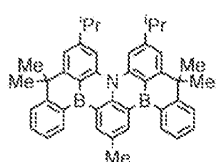
[0154]



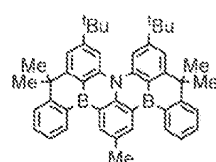
[0155]



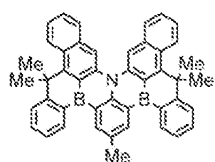
(1-4-65)



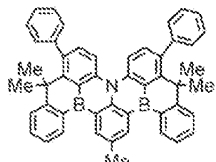
(1-4-66)



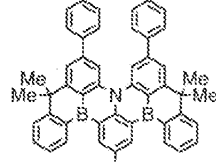
(1-4-67)



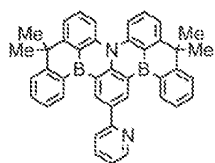
(1-4-68)



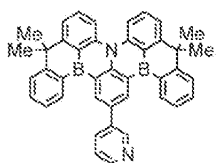
(1-4-69)



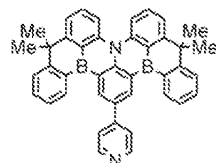
(1-4-70)



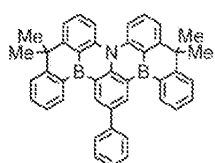
(1-4-71)



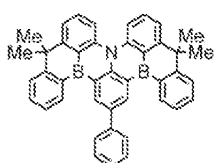
(1-4-72)



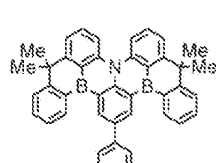
(1-4-73)



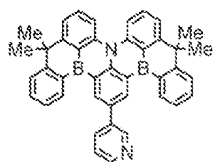
(1-4-74)



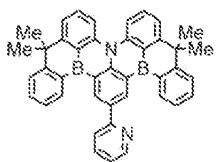
(1-4-75)



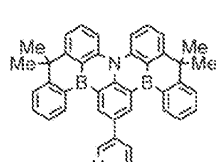
(1-4-76)



(1-4-77)

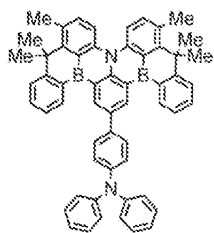


(1-4-78)

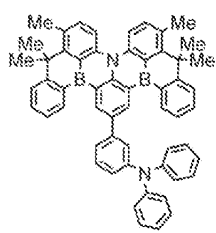


(1-4-79)

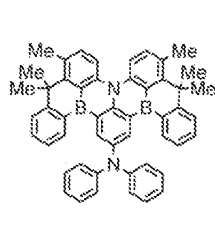
[0156]



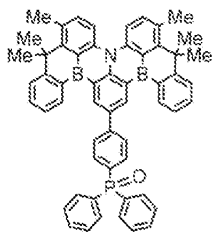
(1-4-85)



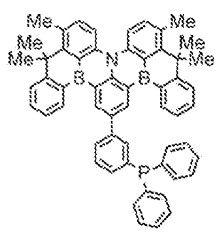
(1-4-86)



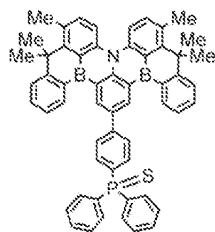
(1-4-87)



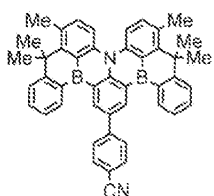
(1-4-88)



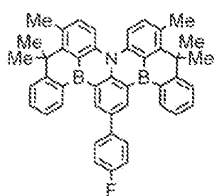
(1-4-89)



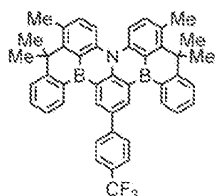
(1-4-90)



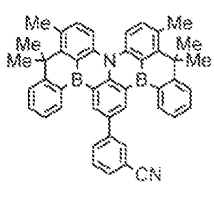
(1-4-91)



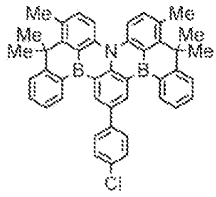
(1-4-92)



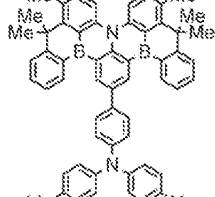
(1-4-93)



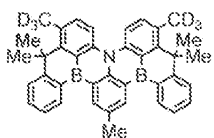
(1-4-94)



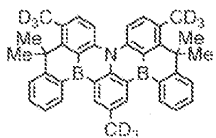
(1-4-95)



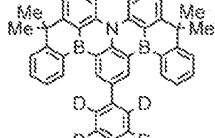
(1-4-96)



(1-4-97)

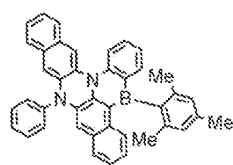


(1-4-98)

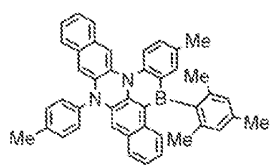


(1-4-99)

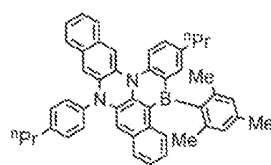
[0157]



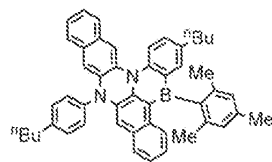
(1-5-1)



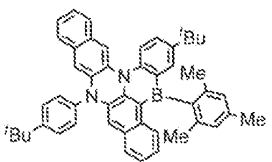
(1-5-2)



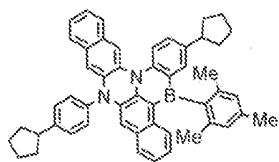
(1-5-3)



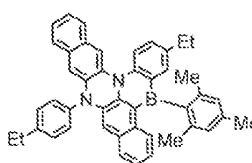
(1-5-4)



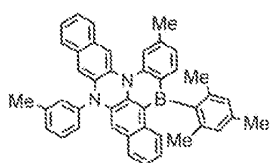
(1-5-5)



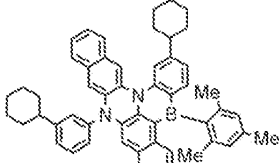
(1-5-6)



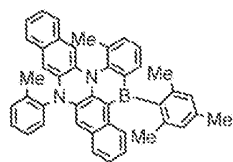
(1-5-7)



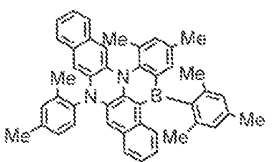
(1-5-8)



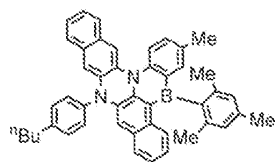
(1-5-9)



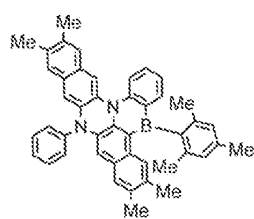
(1-5-10)



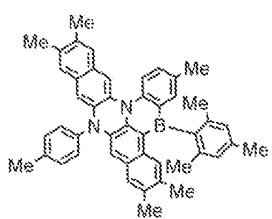
(1-5-11)



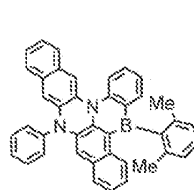
(1-5-12)



(1-5-13)

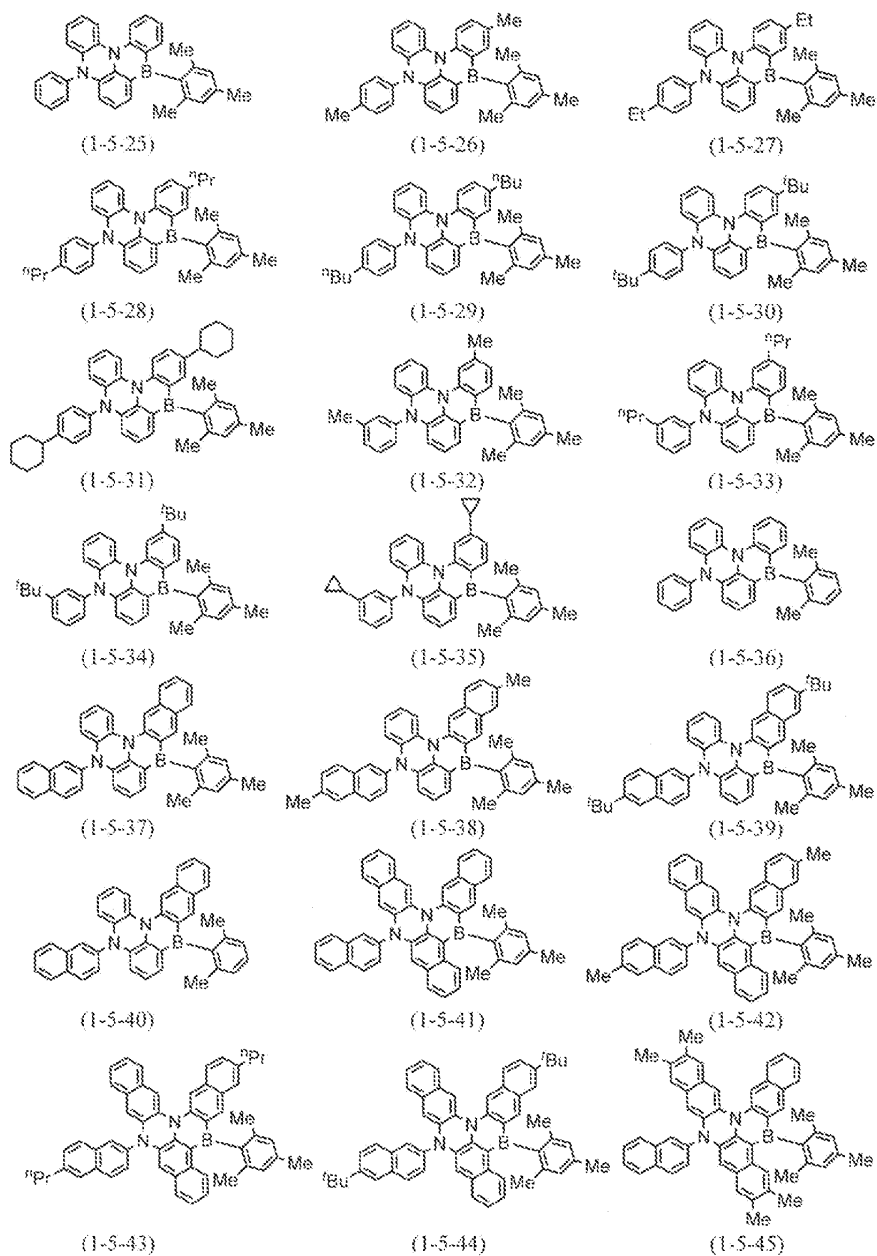


(1-5-14)

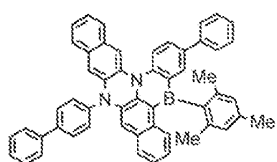


(1-5-15)

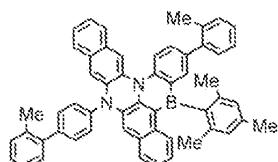
[0158]



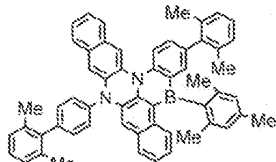
[0159]



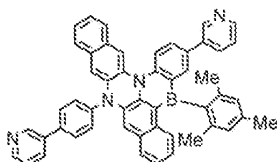
(1-5-55)



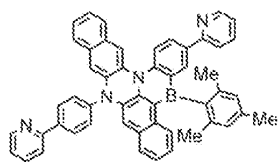
(1-5-56)



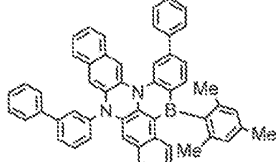
(1-5-57)



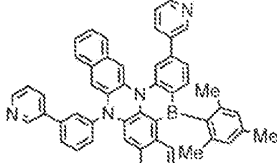
(1-5-58)



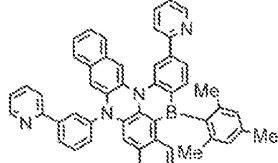
(1-5-59)



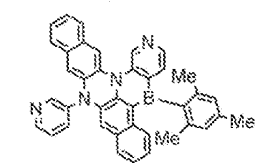
(1-5-60)



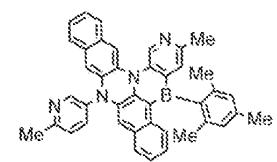
(1-5-61)



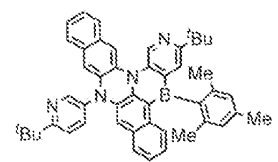
(1-5-62)



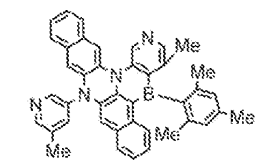
(1-5-63)



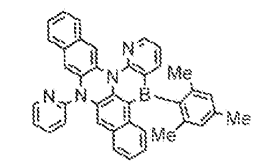
(1-5-64)



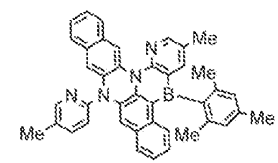
(1-5-65)



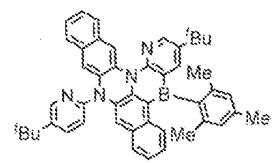
(1-5-66)



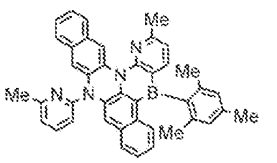
(1-5-67)



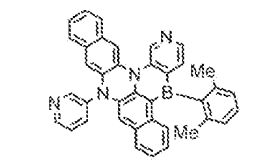
(1-5-68)



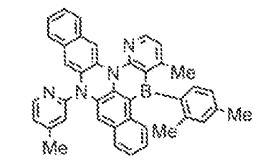
(1-5-69)



(1-5-70)

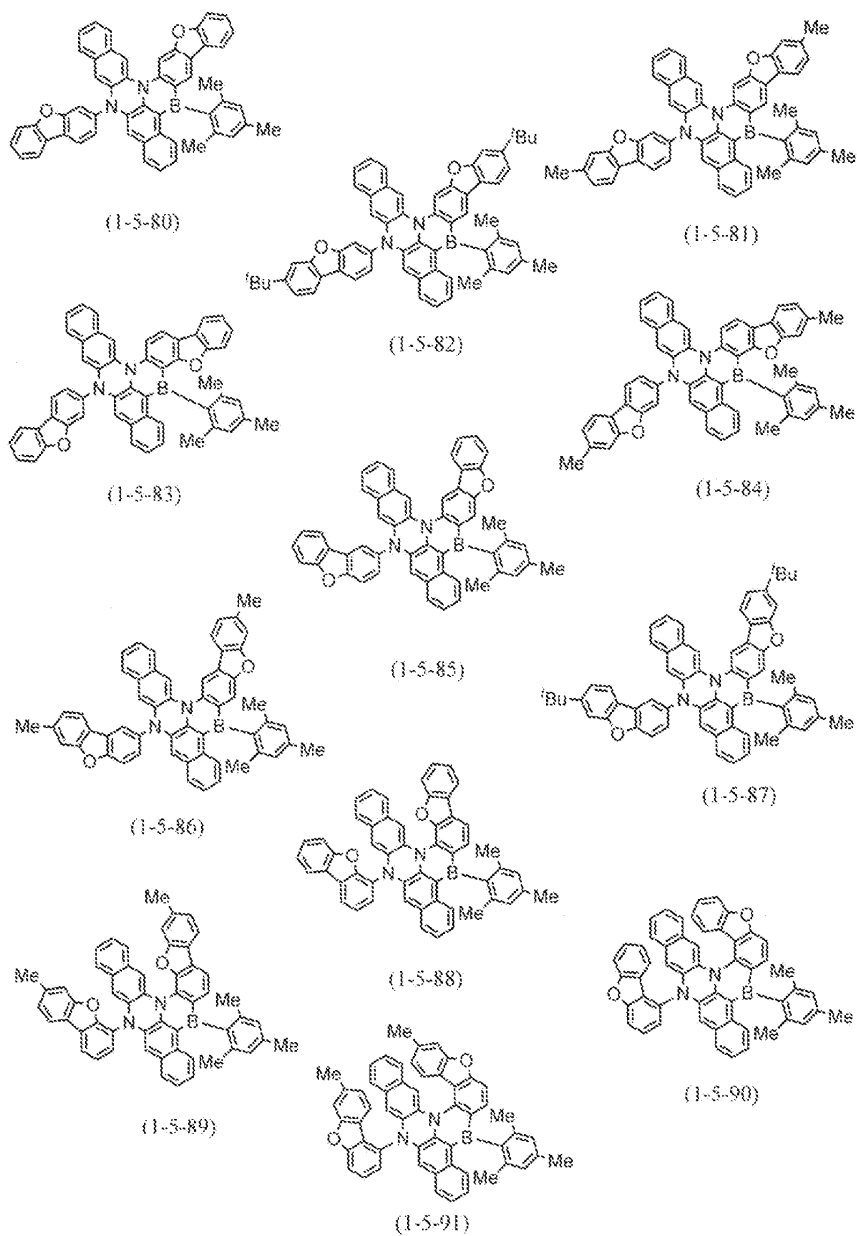


(1-5-71)

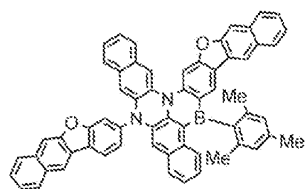


(1-5-72)

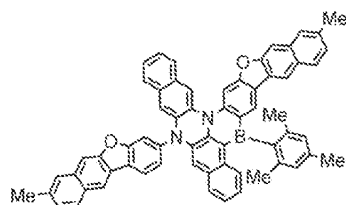
[0160]



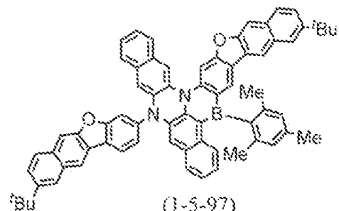
[0161]



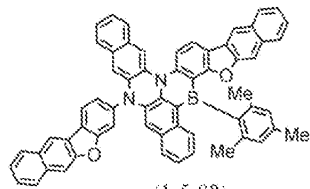
(1-5-95)



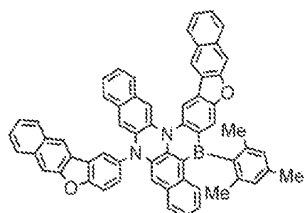
(1-5-96)



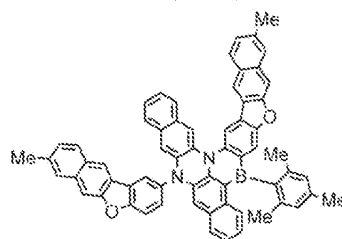
(1-5-97)



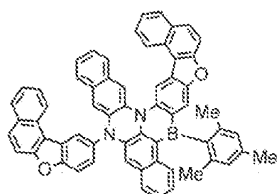
(1-5-98)



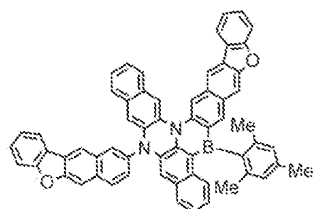
(1-5-99)



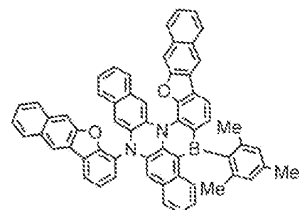
(1-5-100)



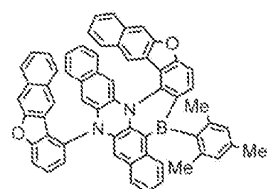
(1-5-101)



(1-5-102)

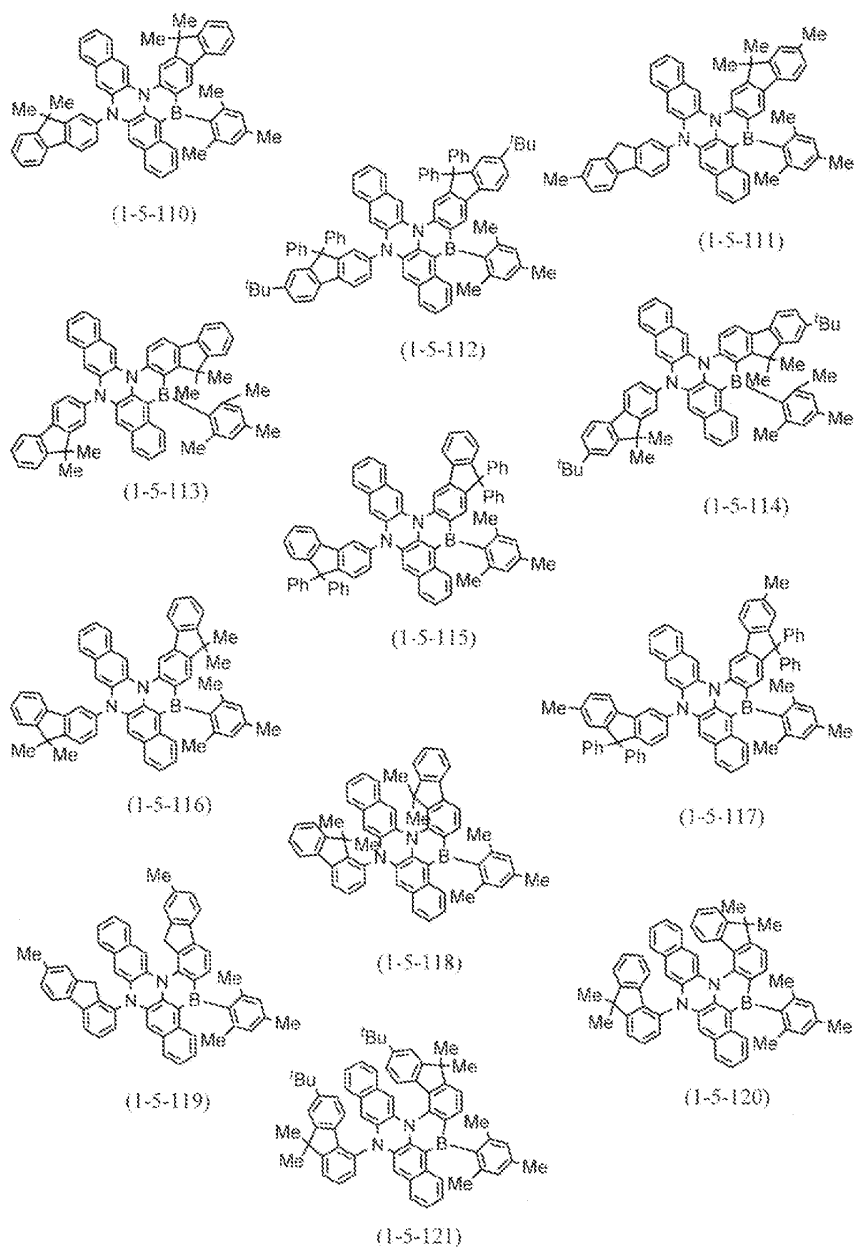


(1-5-103)

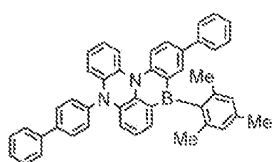


(1-5-104)

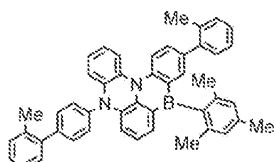
[0162]



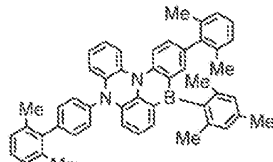
[0163]



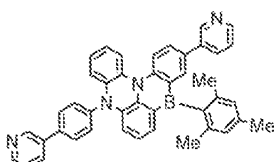
(1-5-125)



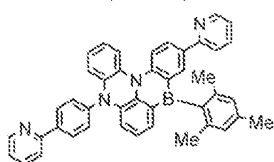
(1-5-126)



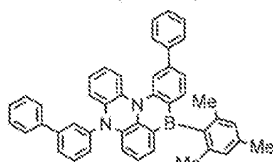
(1-5-127)



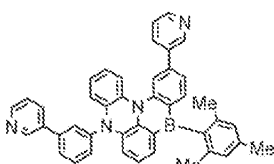
(1-5-128)



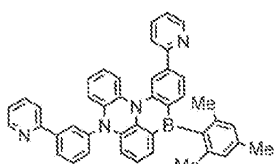
(1-5-129)



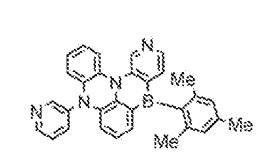
(1-5-130)



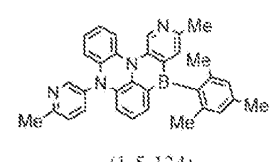
(1-5-131)



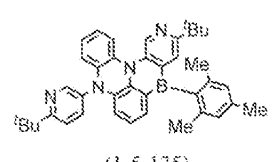
(1-5-132)



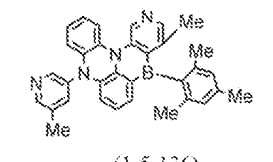
(1-5-133)



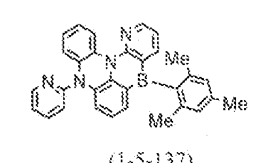
(1-5-134)



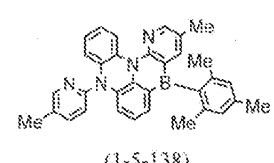
(1-5-135)



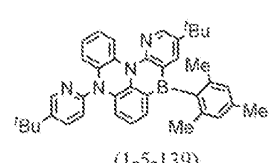
(1-5-136)



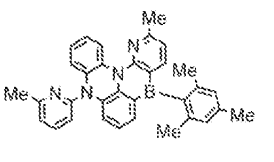
(1-5-137)



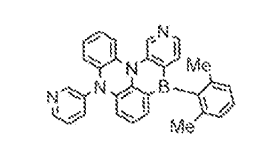
(1-5-138)



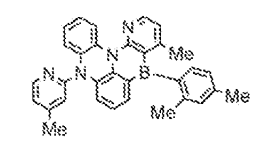
(1-5-139)



(1-5-140)

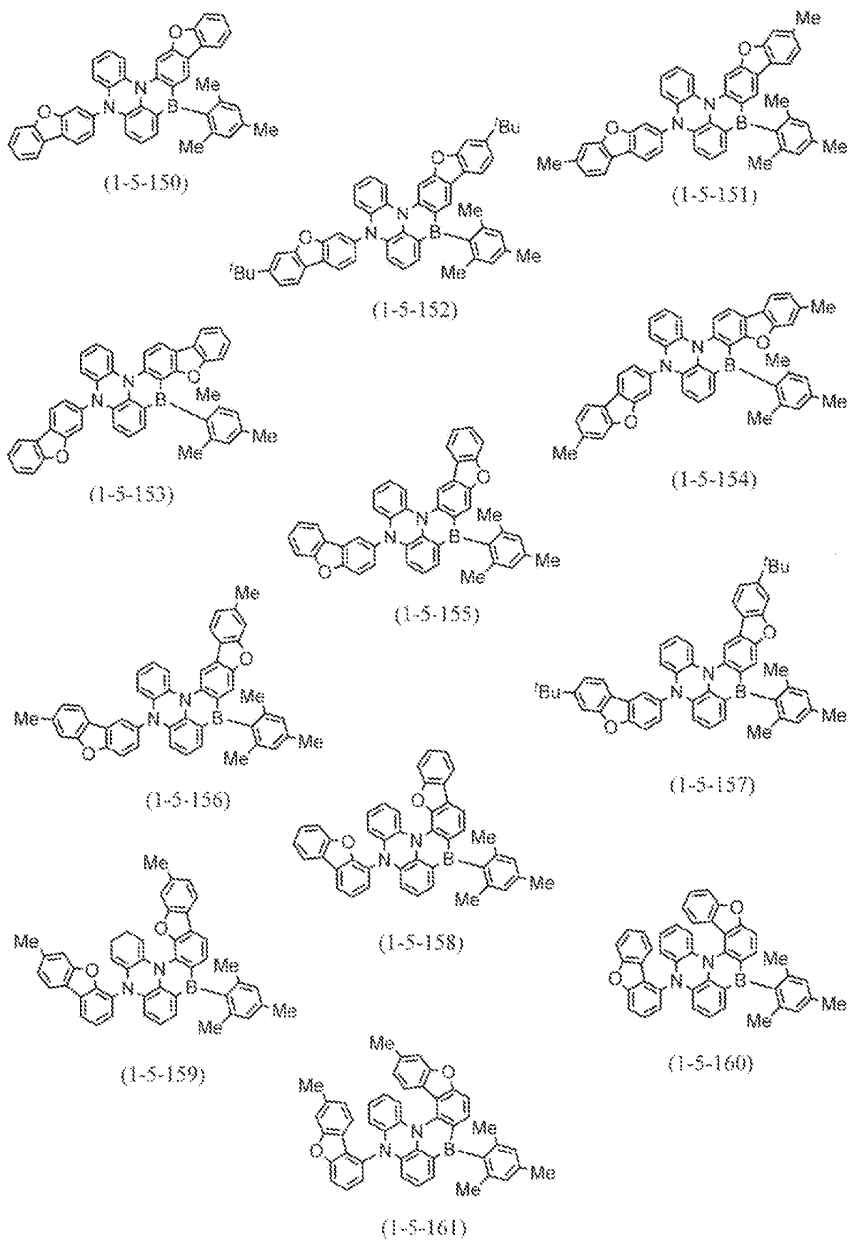


(1-5-141)

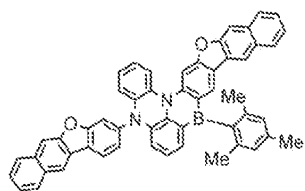


(1-5-142)

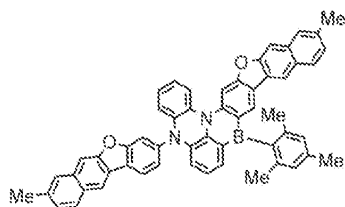
[0164]



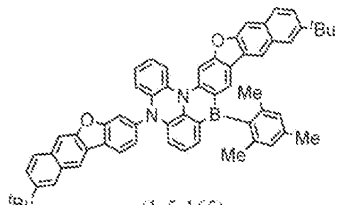
[0165]



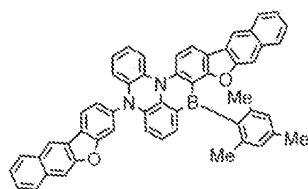
(1-5-163)



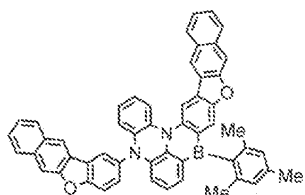
(1-5-164)



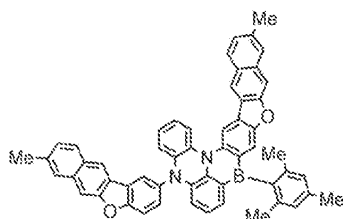
(1-5-165)



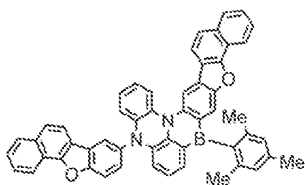
(1-5-166)



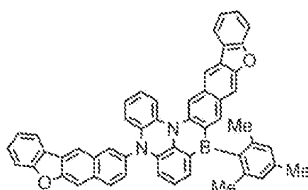
(1-5-167)



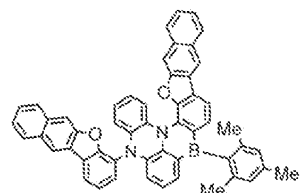
(1-5-168)



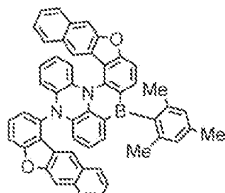
(1-5-169)



(1-5-170)

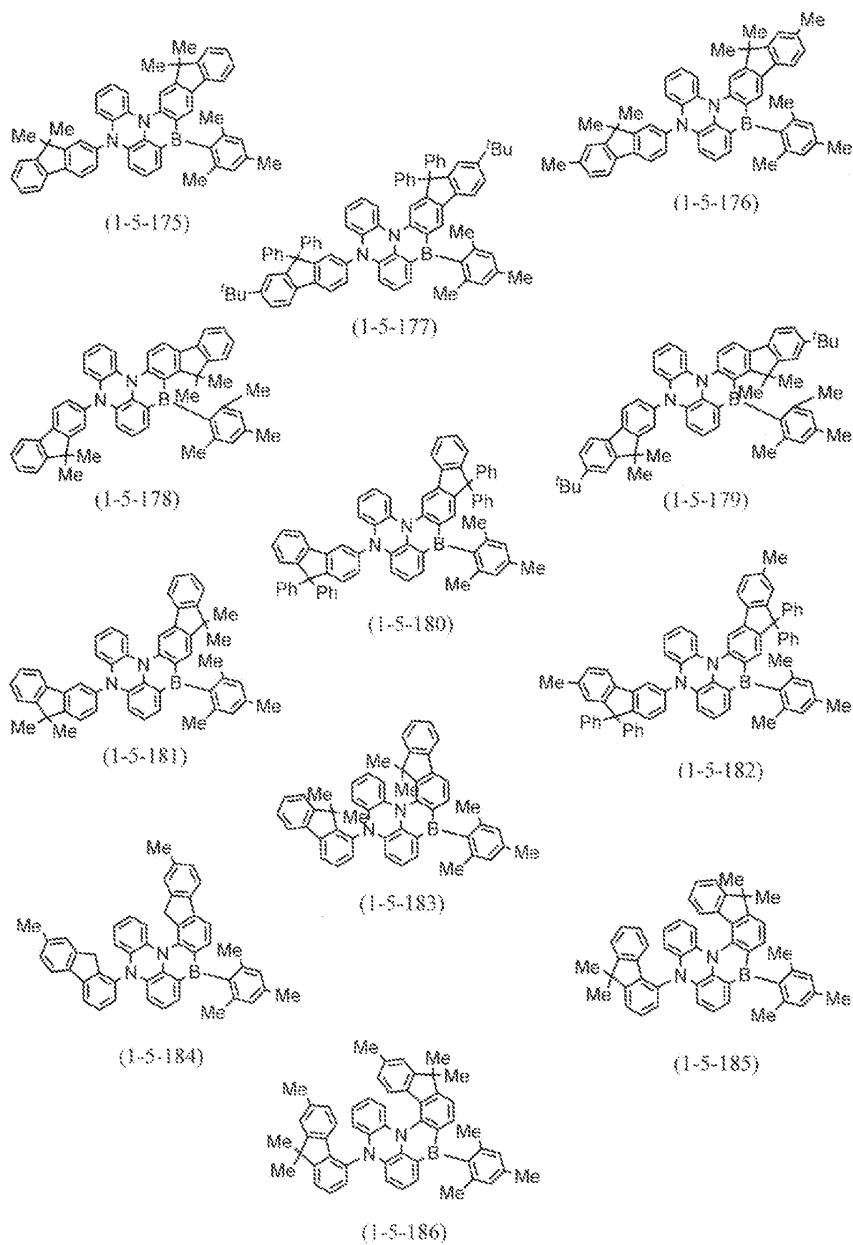


(1-5-171)

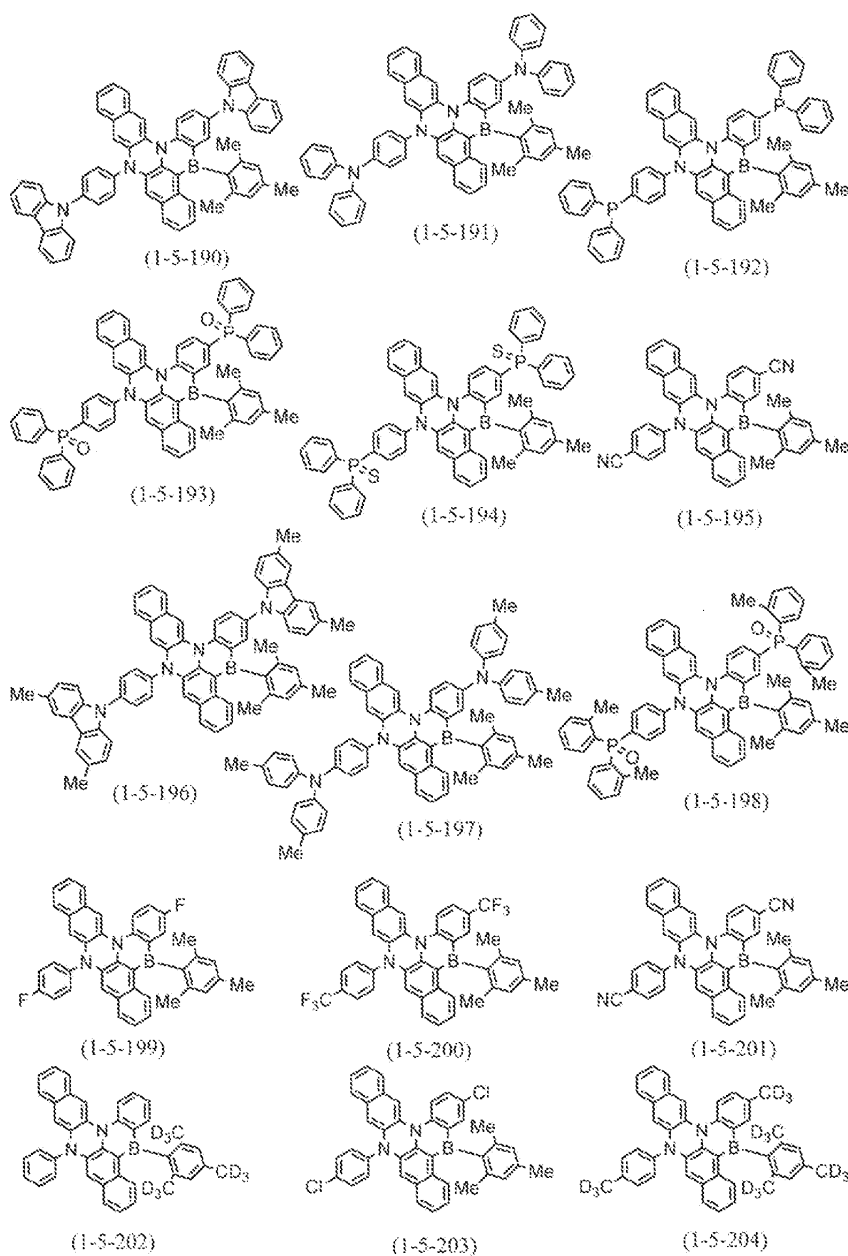


(1-5-172)

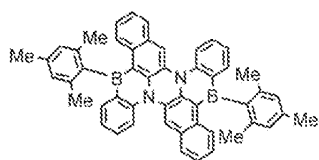
[0166]



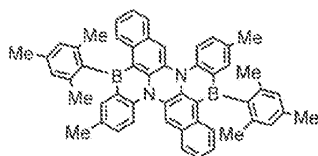
[0167]



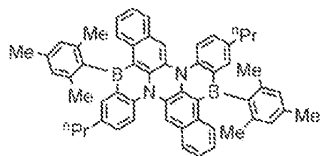
[0168]



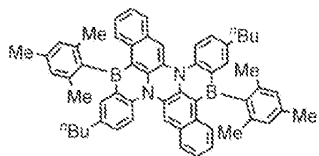
(1-6-1)



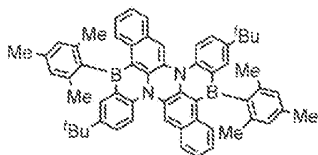
(1-6-2)



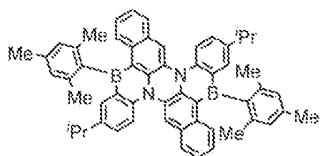
(1-6-3)



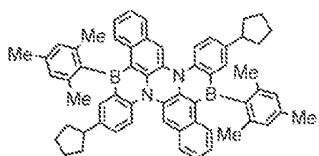
(1-6-4)



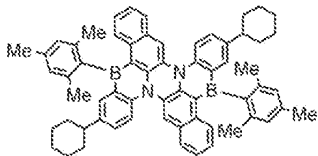
(1-6-5)



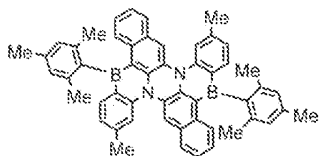
(1-6-6)



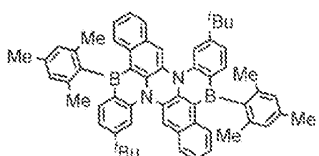
(1-6-7)



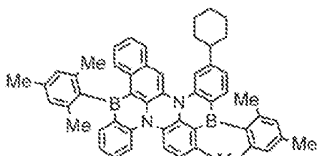
(1-6-8)



(1-6-9)

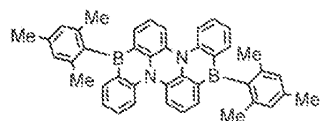


(1-6-10)

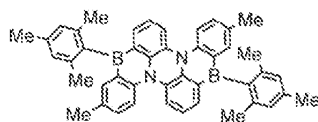


(1-6-11)

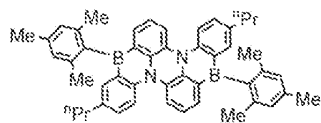
[0169]



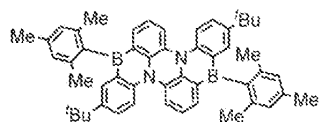
(1-6-20)



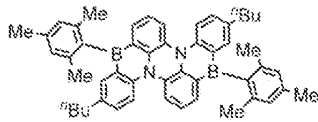
(1-6-21)



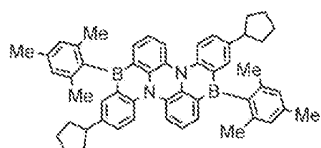
(1-6-22)



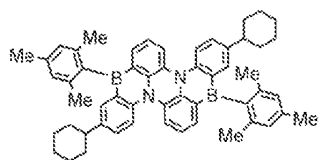
(1-6-23)



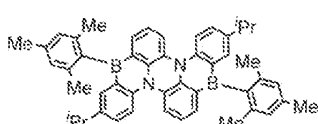
(1-6-24)



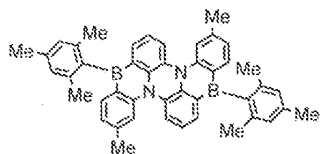
(1-6-25)



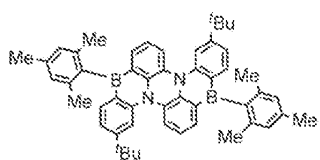
(1-6-26)



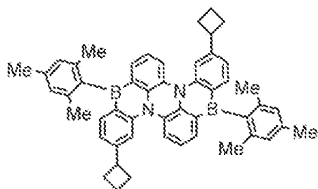
(1-6-27)



(1-6-28)

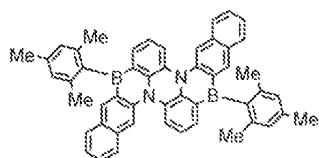


(1-6-29)

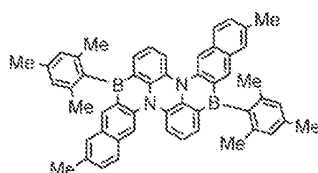


(1-6-30)

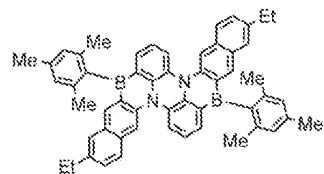
[0170]



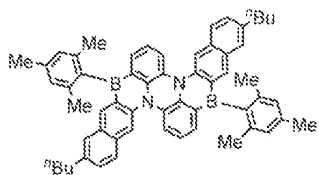
(1-6-35)



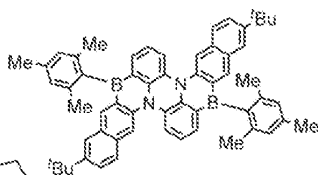
(1-6-36)



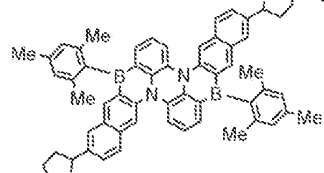
(1-6-37)



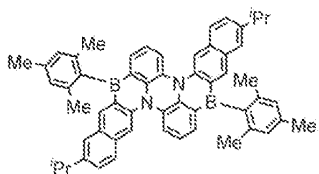
(1-6-38)



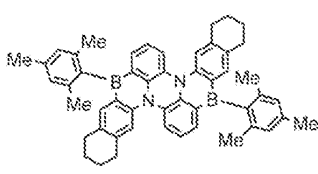
(1-6-39)



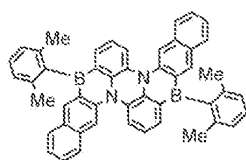
(1-6-40)



(1-6-41)

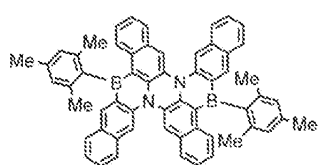


(1-6-42)

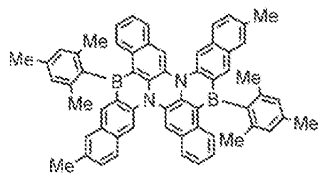


(1-6-43)

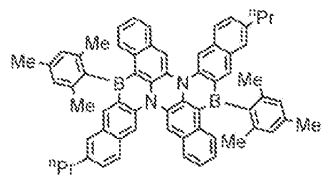
[0171]



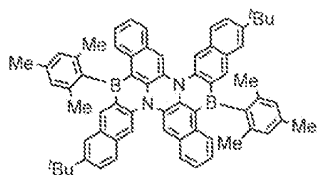
(1-6-50)



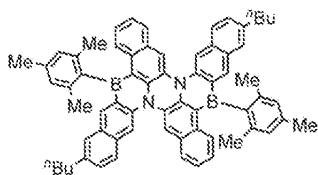
(1-6-51)



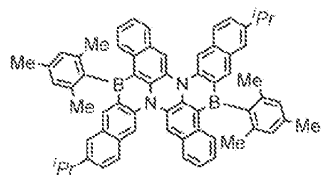
(1-6-52)



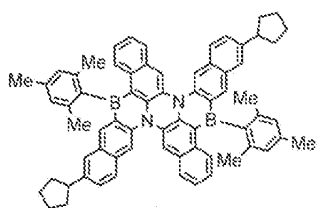
(1-6-53)



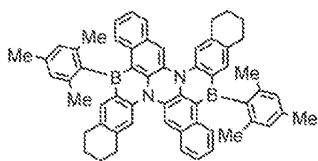
(1-6-54)



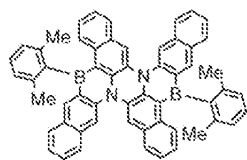
(1-6-55)



(1-6-56)

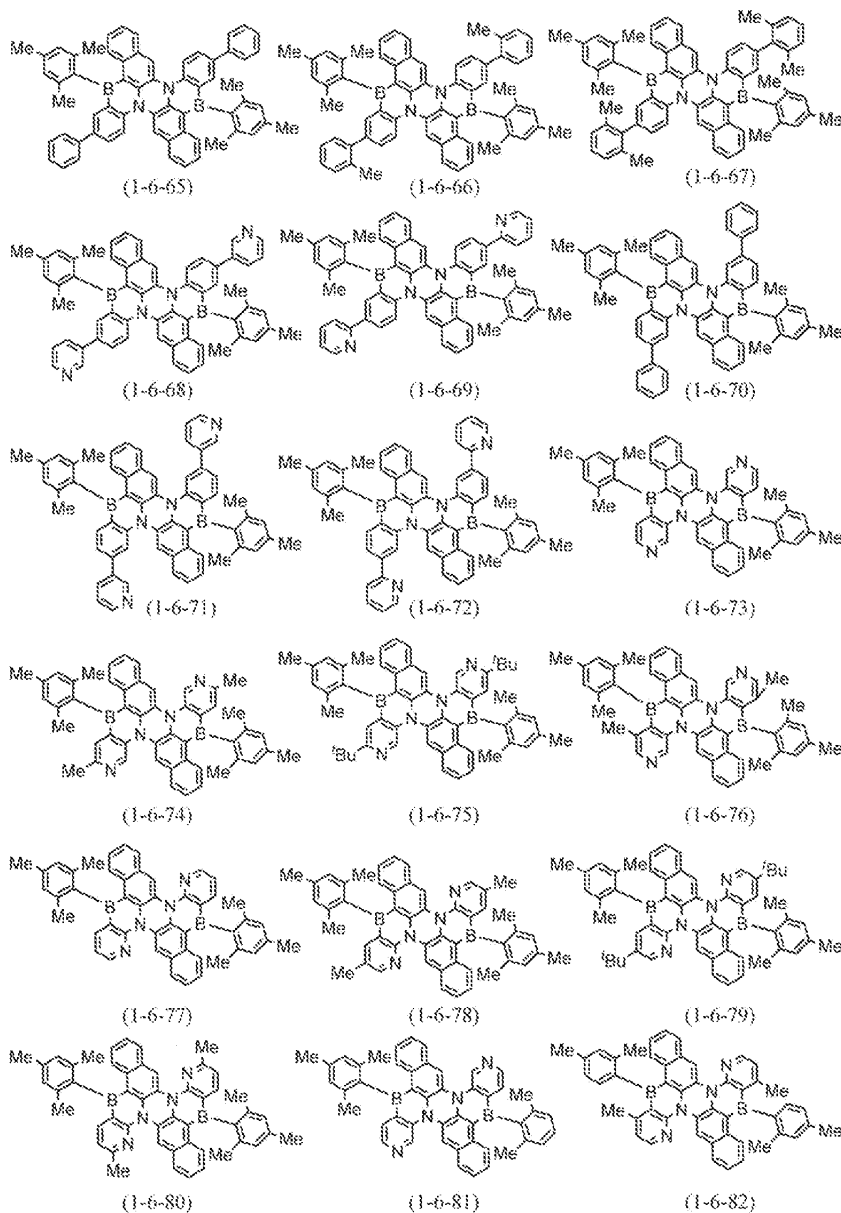


(1-6-57)

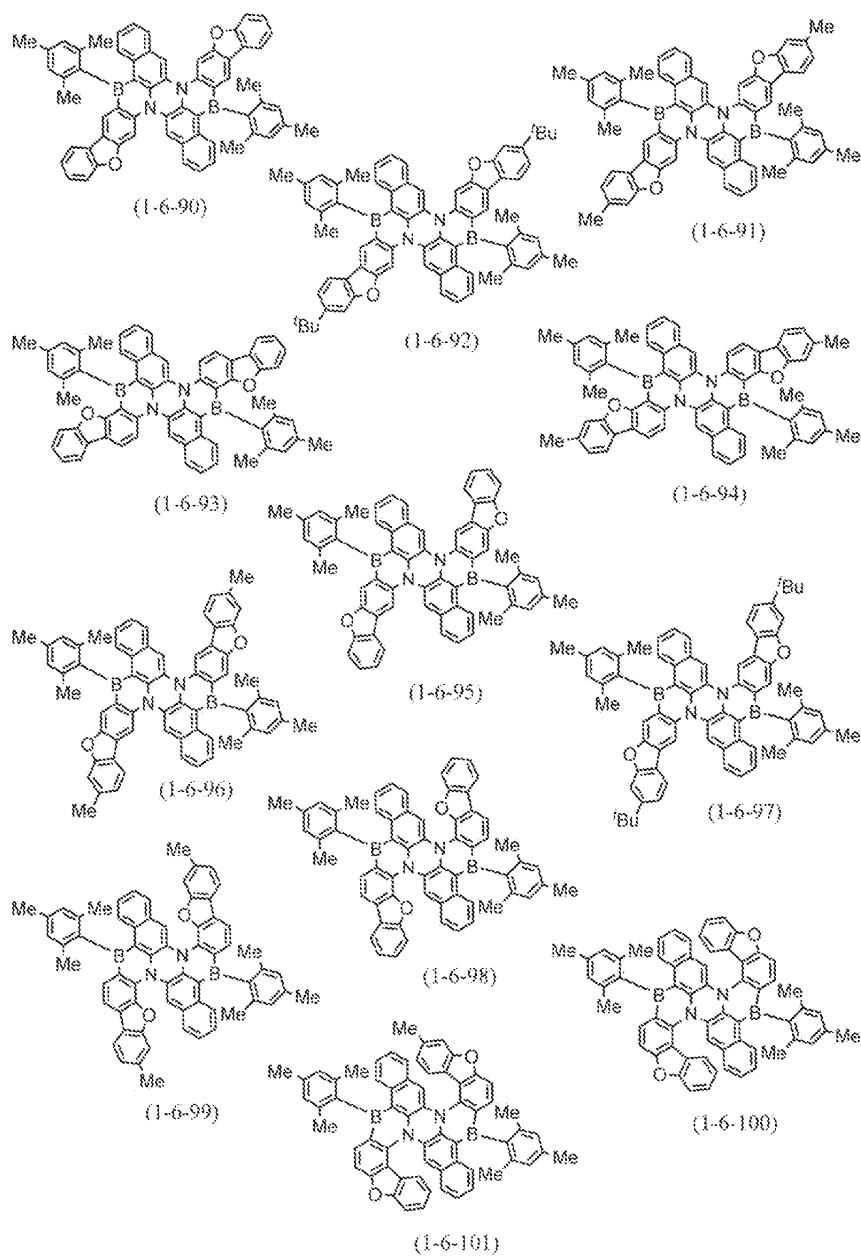


(1-6-58)

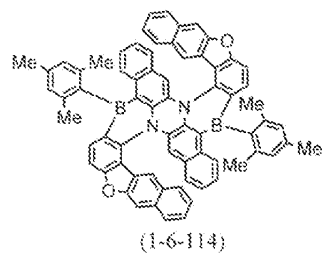
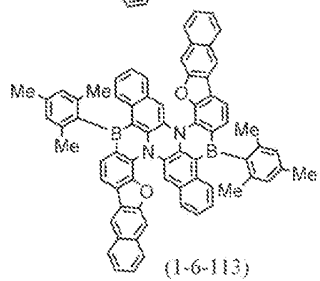
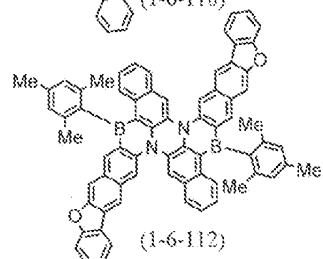
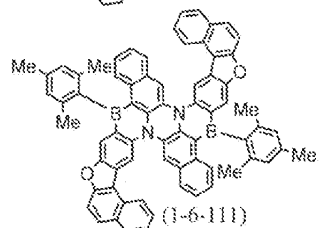
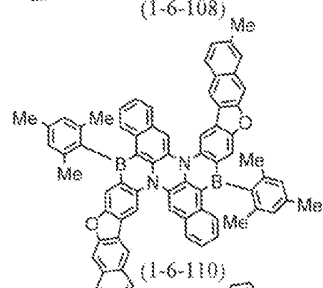
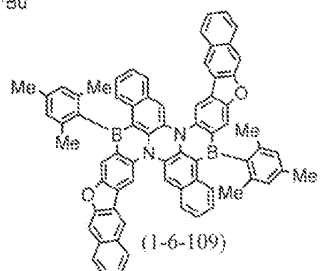
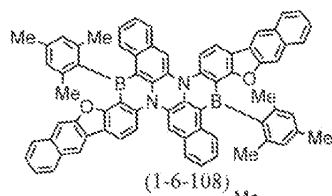
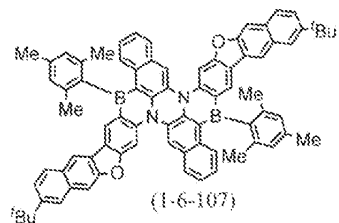
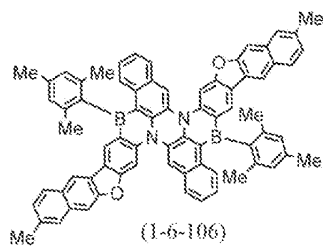
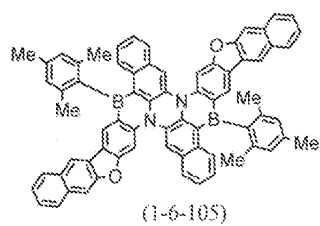
[0172]



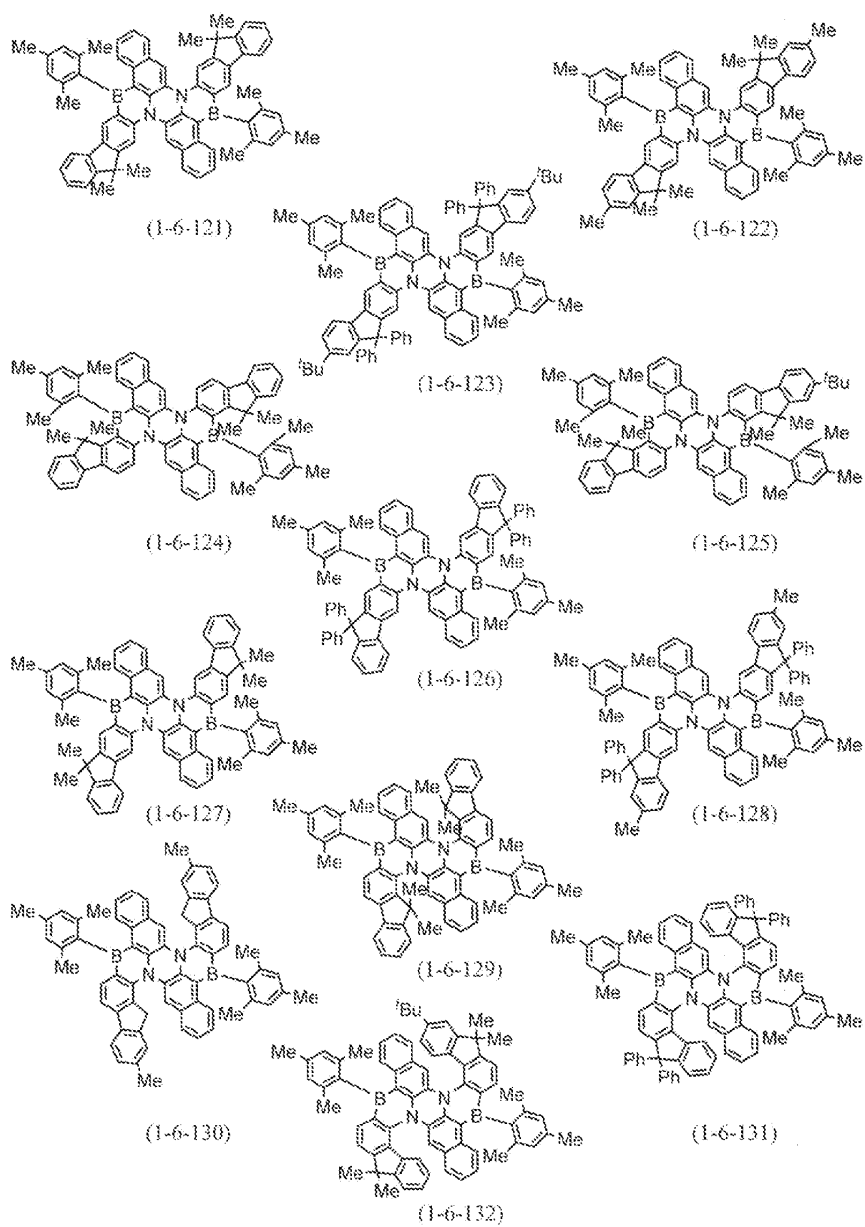
[0173]



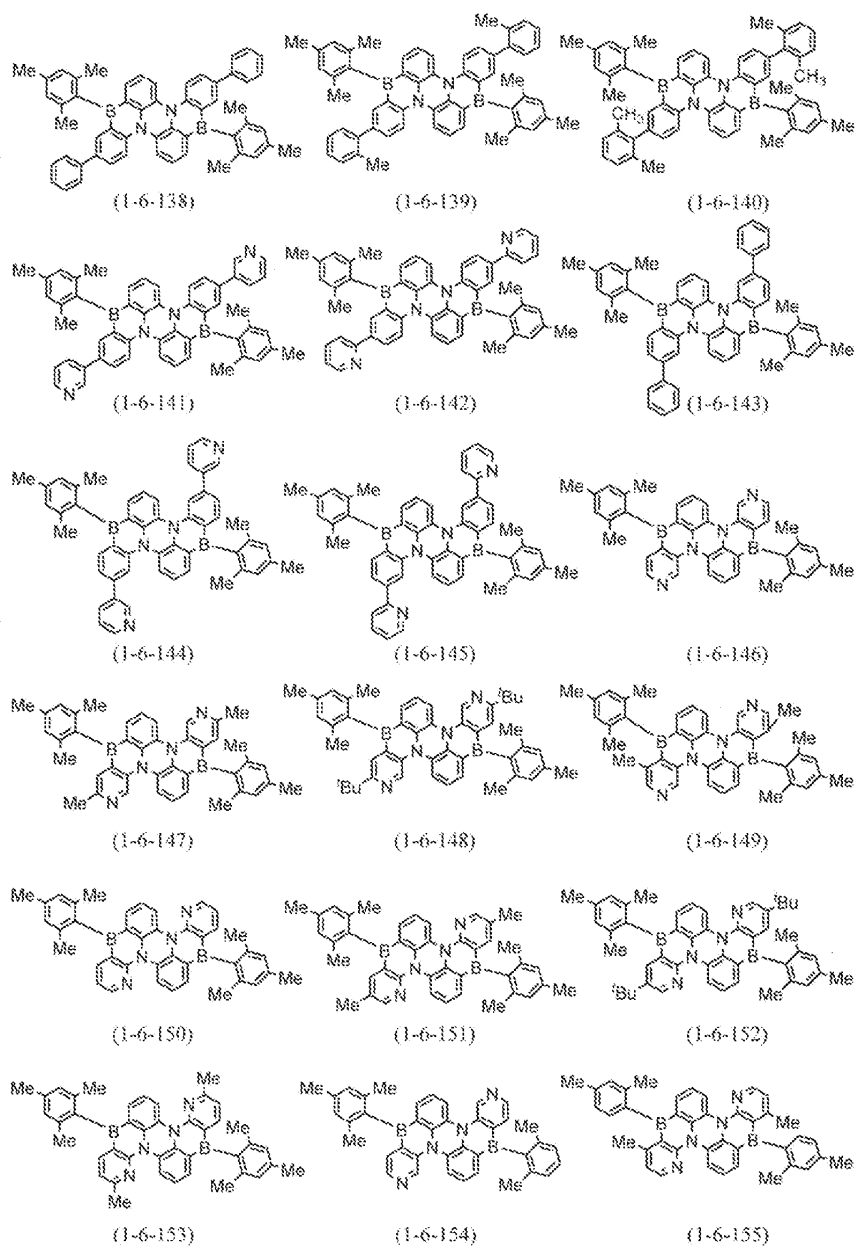
[0174]



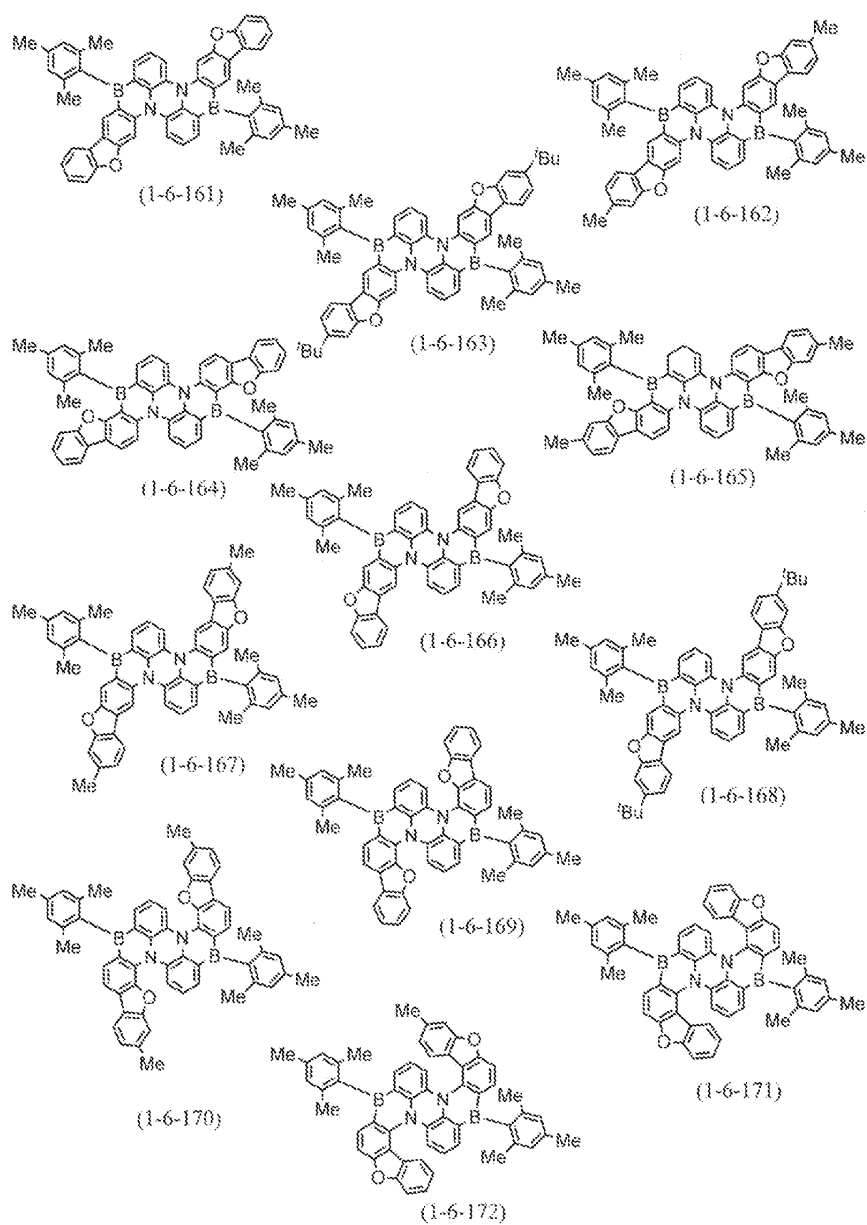
[0175]



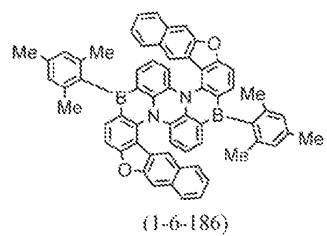
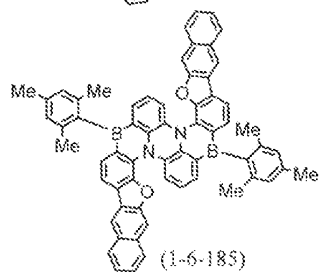
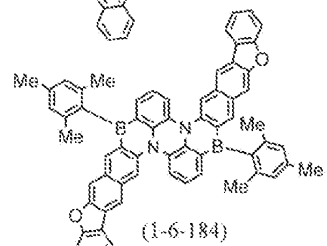
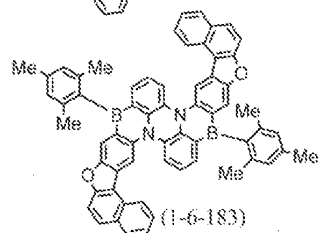
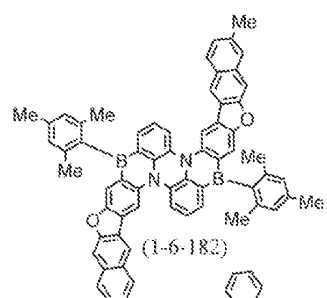
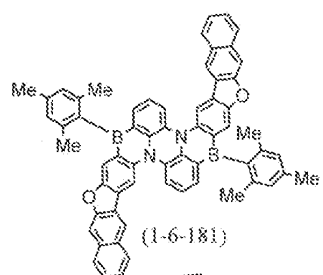
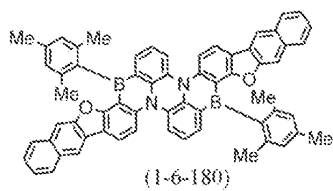
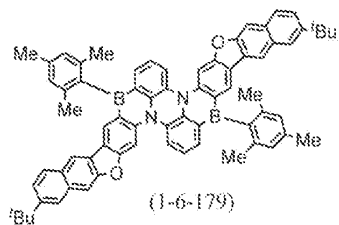
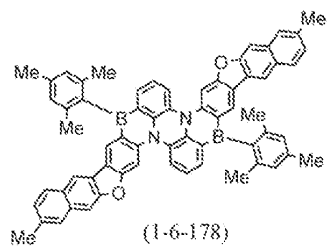
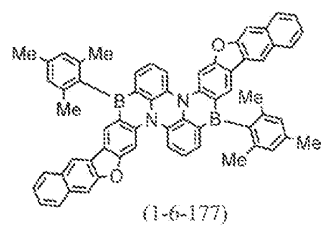
[0176]



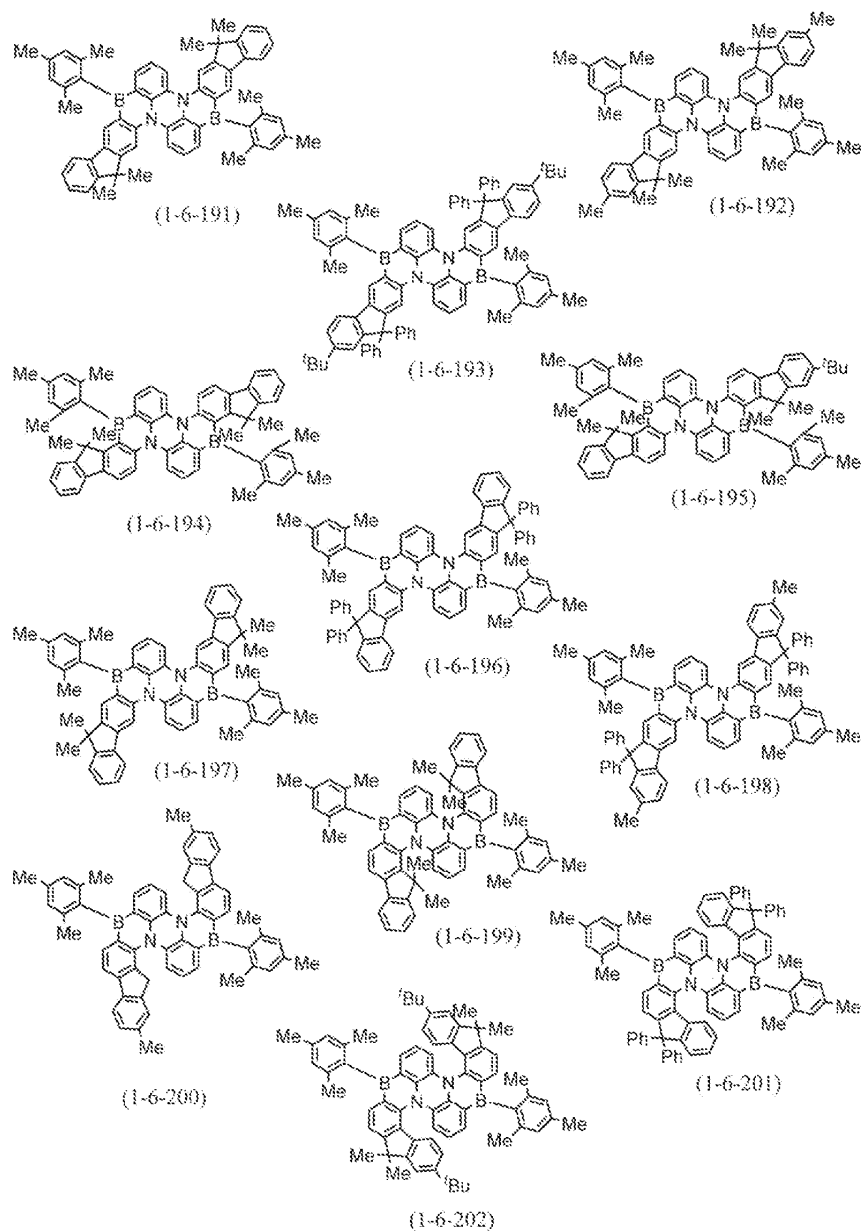
[0177]



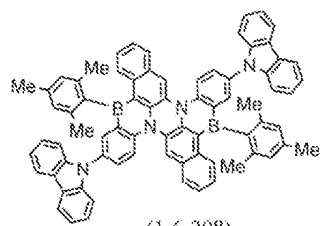
[0178]



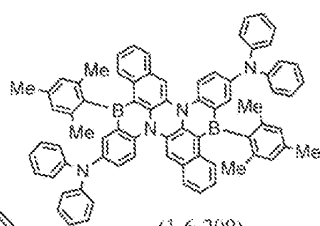
[0179]



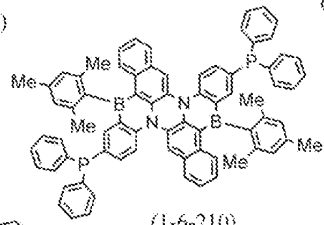
[0180]



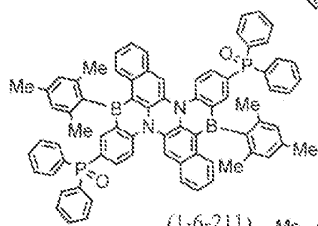
(1-6-208)



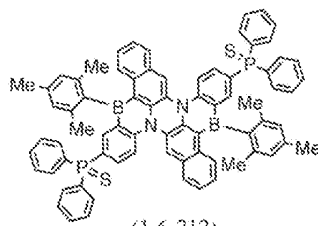
(1-6-209)



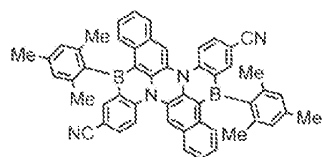
(1-6-210)



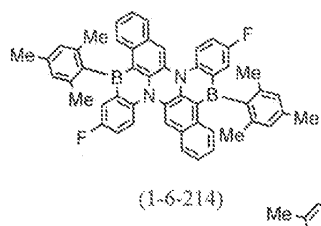
(1-6-211)



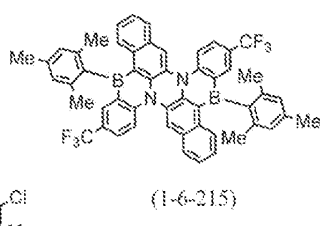
(1-6-212)



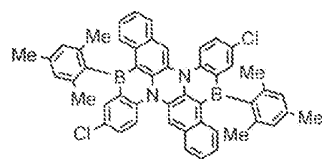
(1-6-213)



(1-6-214)

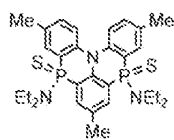


(1-6-215)

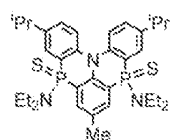


(1-6-216)

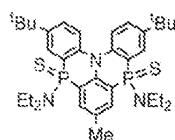
[0181]



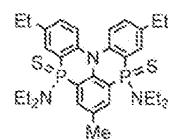
(1-7-1)



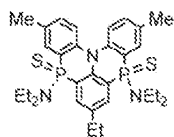
(1-7-2)



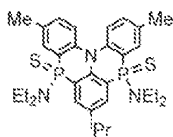
(1-7-3)



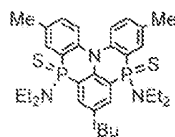
(1-7-4)



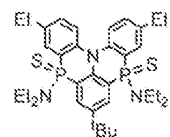
(1-7-5)



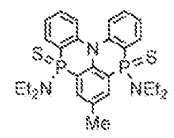
(1-7-6)



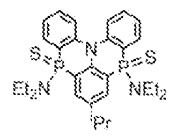
(1-7-7)



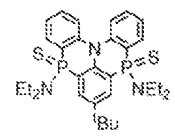
(1-7-8)



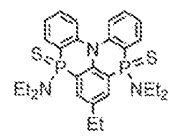
(1-7-9)



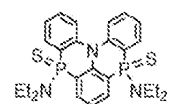
(1-7-10)



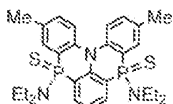
(1-7-11)



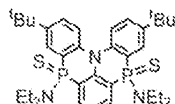
(1-7-12)



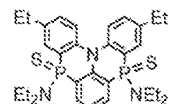
(1-7-13)



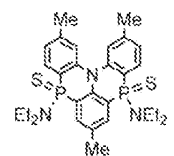
(1-7-14)



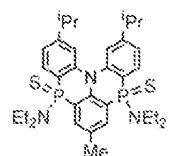
(1-7-15)



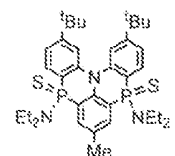
(1-7-16)



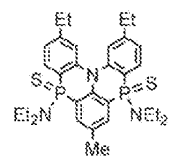
(1-7-17)



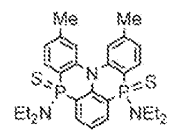
(1-7-18)



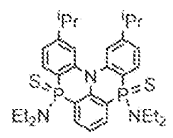
(1-7-19)



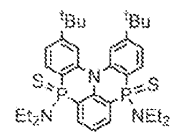
(1-7-20)



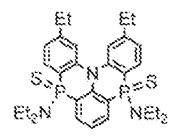
(1-7-21)



(1-7-22)

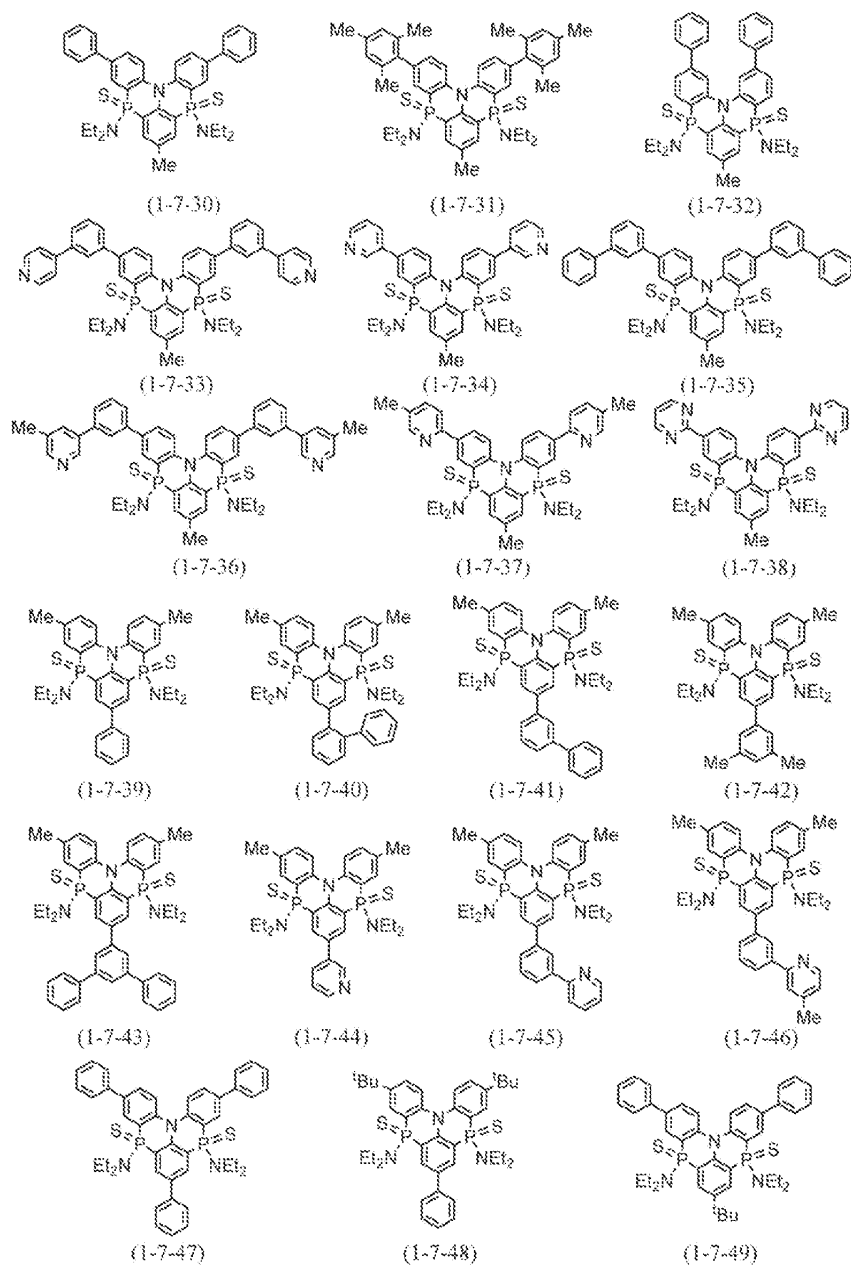


(1-7-23)

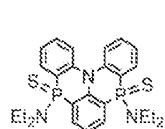


(1-7-24)

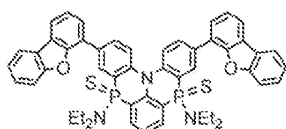
[0182]



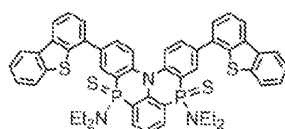
[0183]



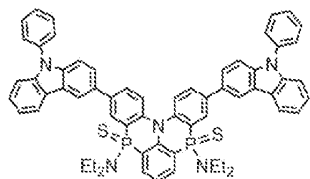
(1-7-55)



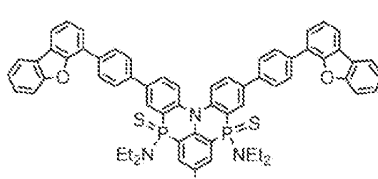
(1-7-56)



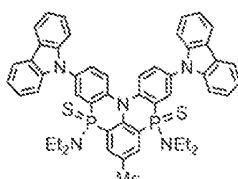
(1-7-57)



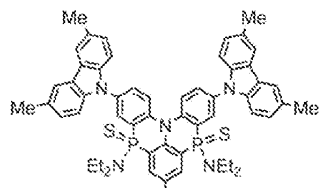
(1-7-58)



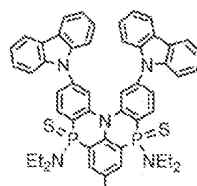
(1-7-59)



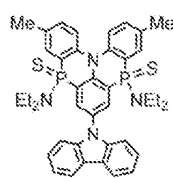
(1-7-60)



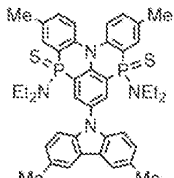
(1-7-61)



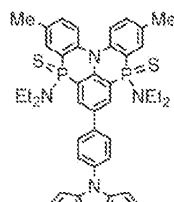
(1-7-62)



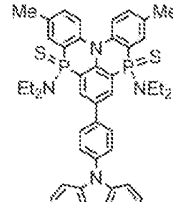
(1-7-63)



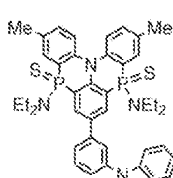
(1-7-64)



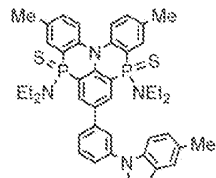
(1-7-65)



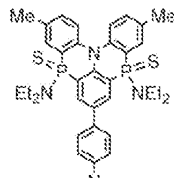
(1-7-66)



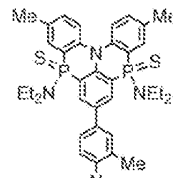
(1-7-67)



(1-7-68)

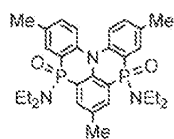


(1-7-69)

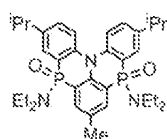


(1-7-70)

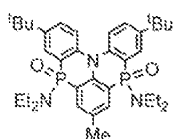
[0184]



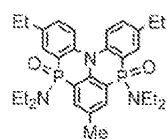
(1-7-75)



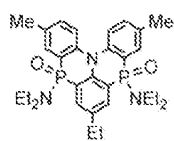
(1-7-76)



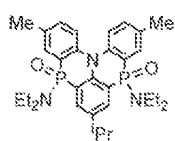
(1-7-77)



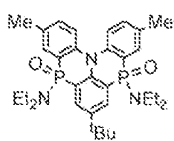
(1-7-78)



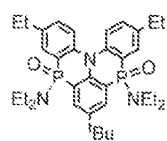
(1-7-79)



(1-7-80)



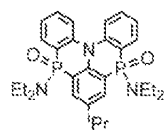
(1-7-81)



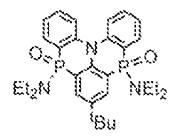
(1-7-82)



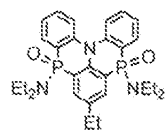
(1-7-83)



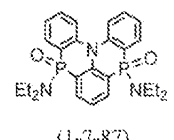
(1-7-84)



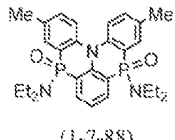
(1-7-85)



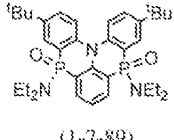
(1-7-86)



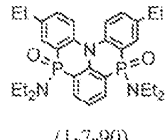
(1-7-87)



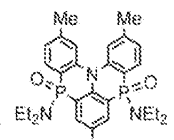
(1-7-88)



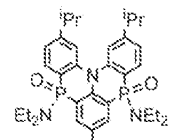
(1-7-89)



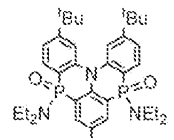
(1-7-90)



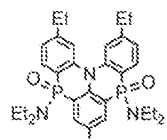
(1-7-91)



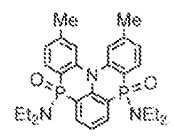
(1-7-92)



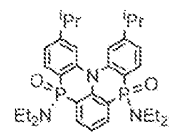
(1-7-93)



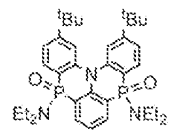
(1-7-94)



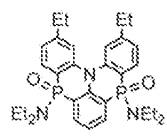
(1-7-95)



(1-7-96)

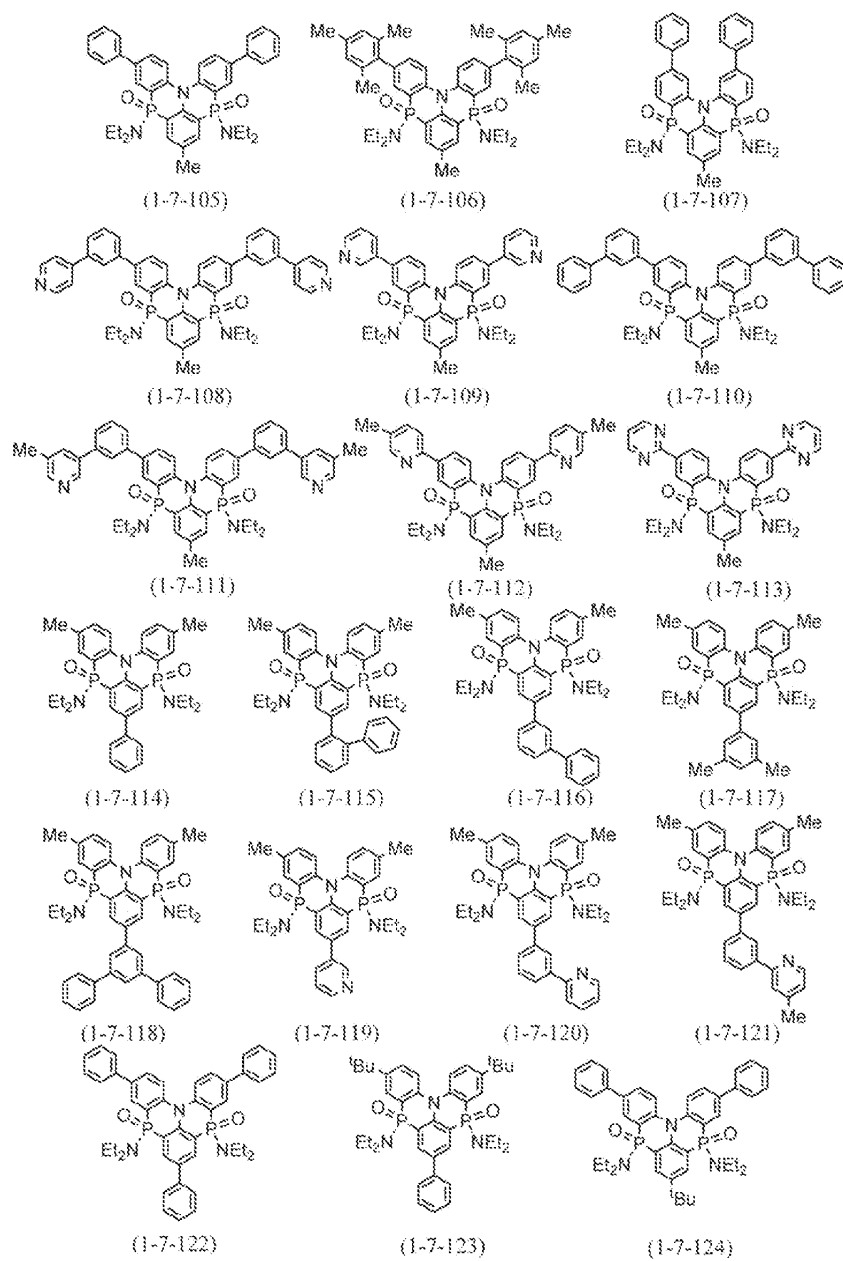


(1-7-97)

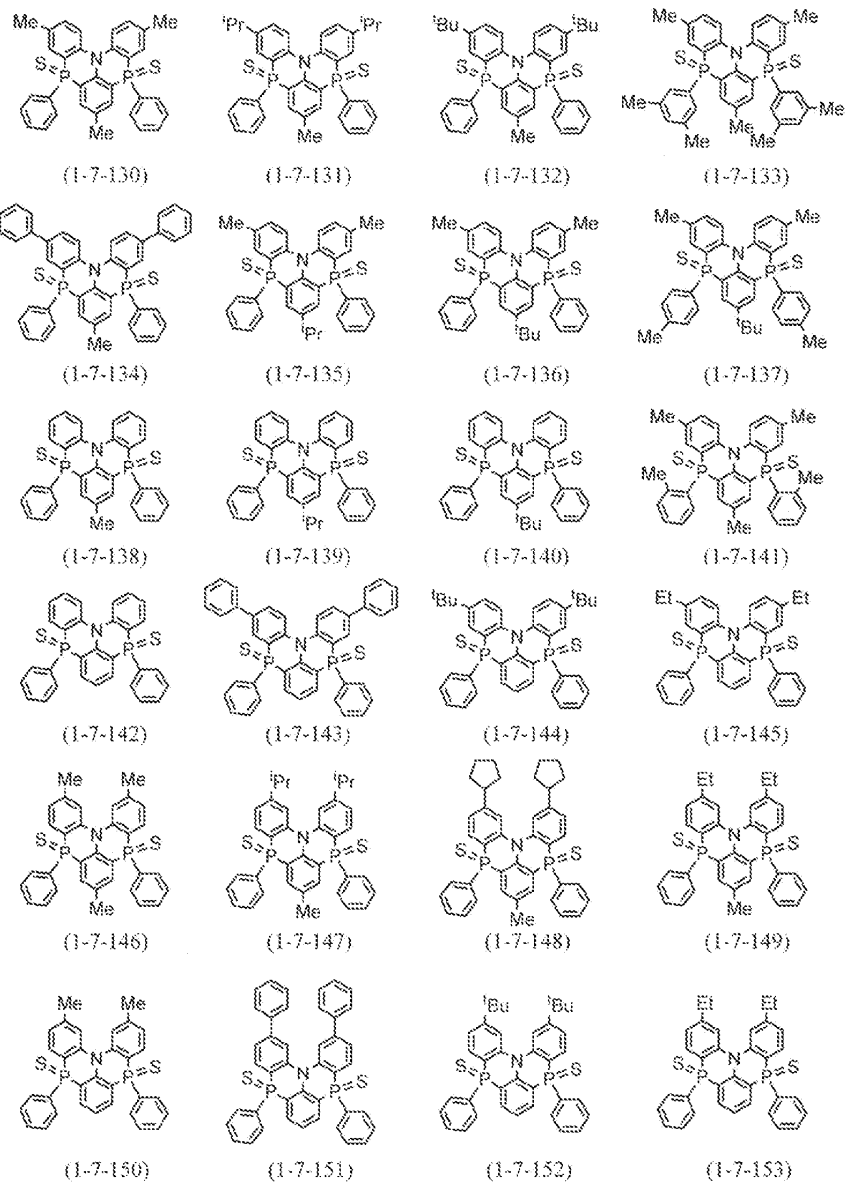


(1-7-98)

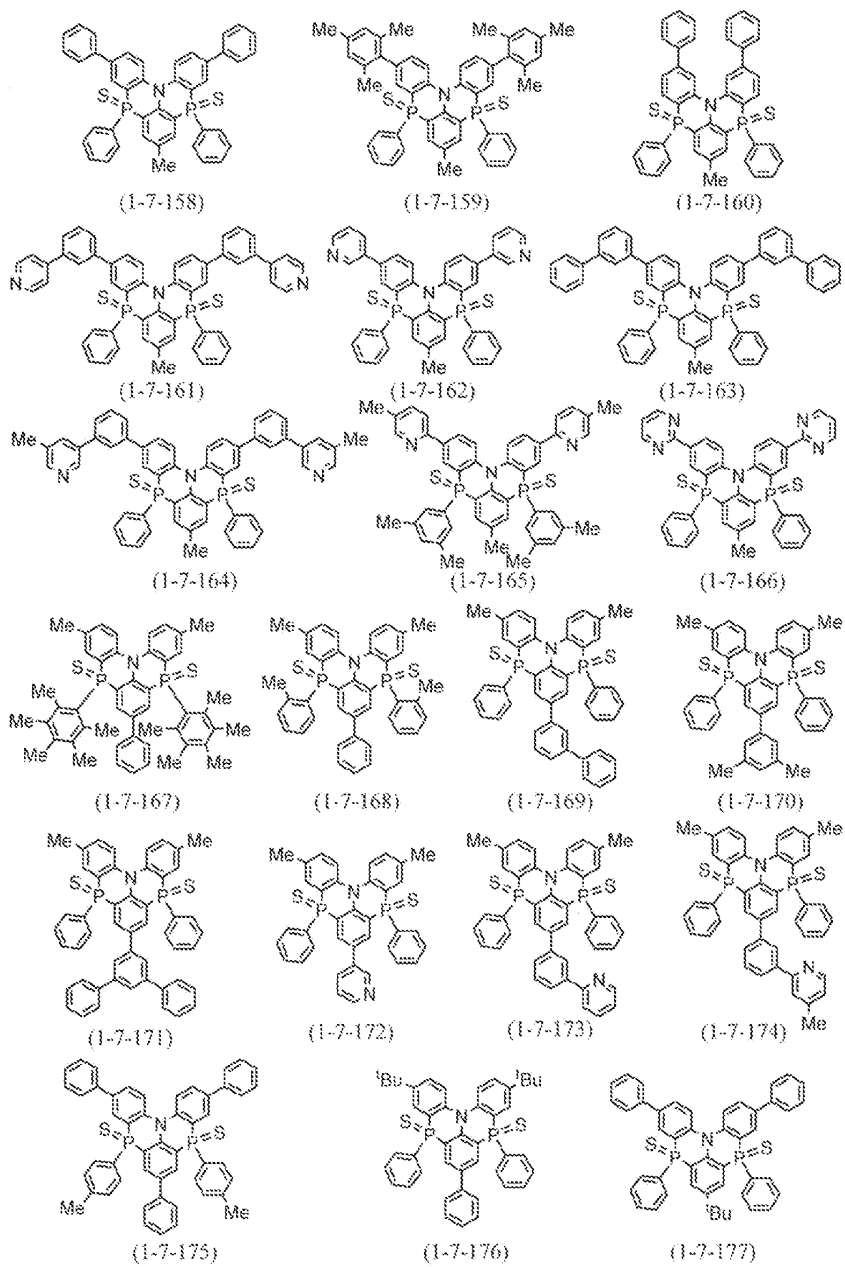
[0185]



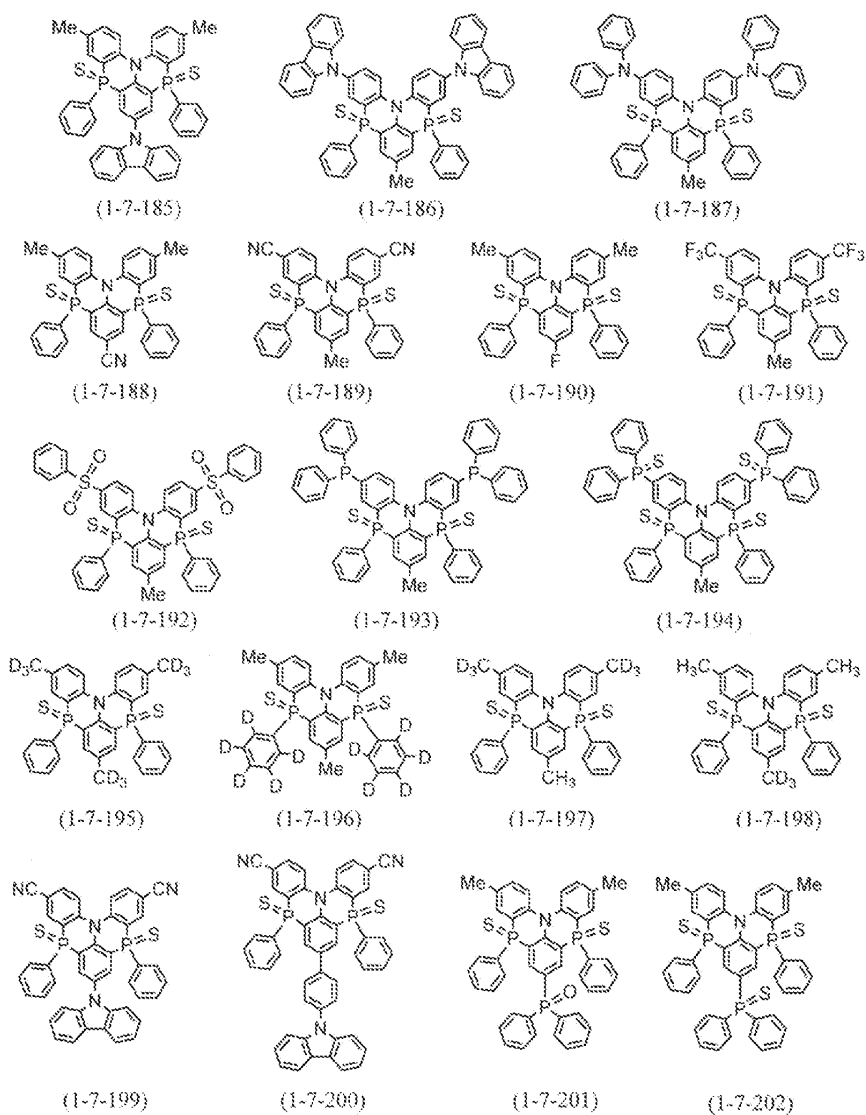
[0186]



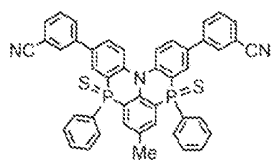
[0187]



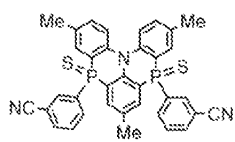
[0188]



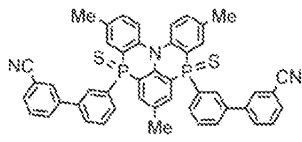
[0189]



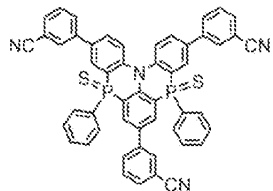
(1-7-208)



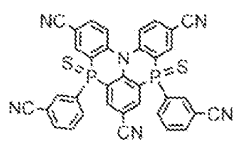
(1-7-209)



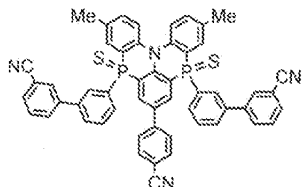
(1-7-210)



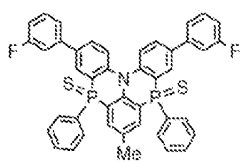
(1-7-211)



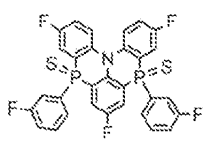
(1-7-212)



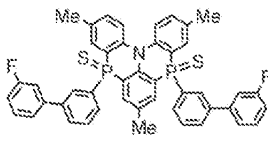
(1-7-213)



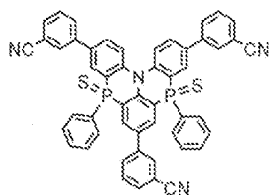
(1-7-214)



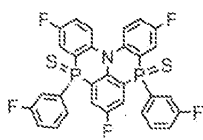
(1-7-215)



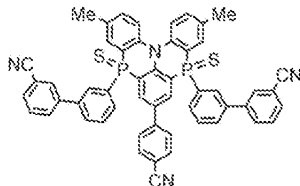
(1-7-216)



(1-7-217)

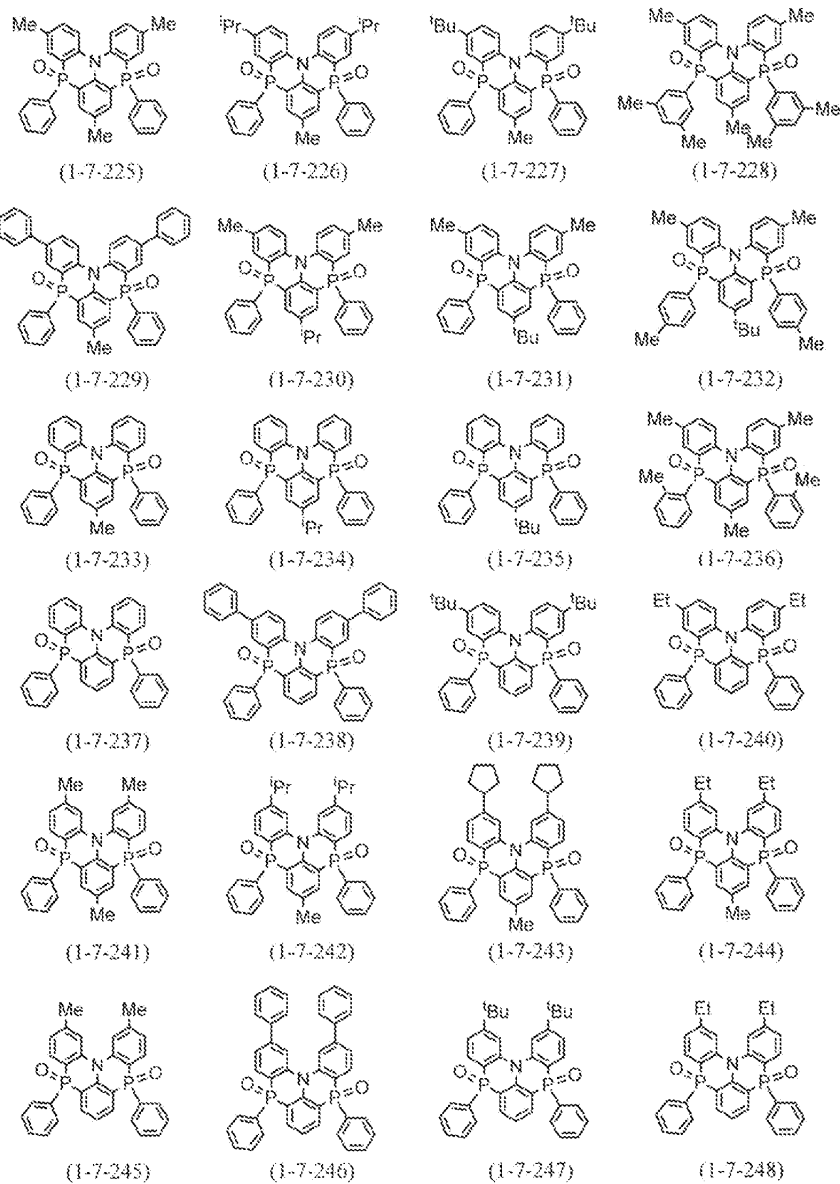


(1-7-218)

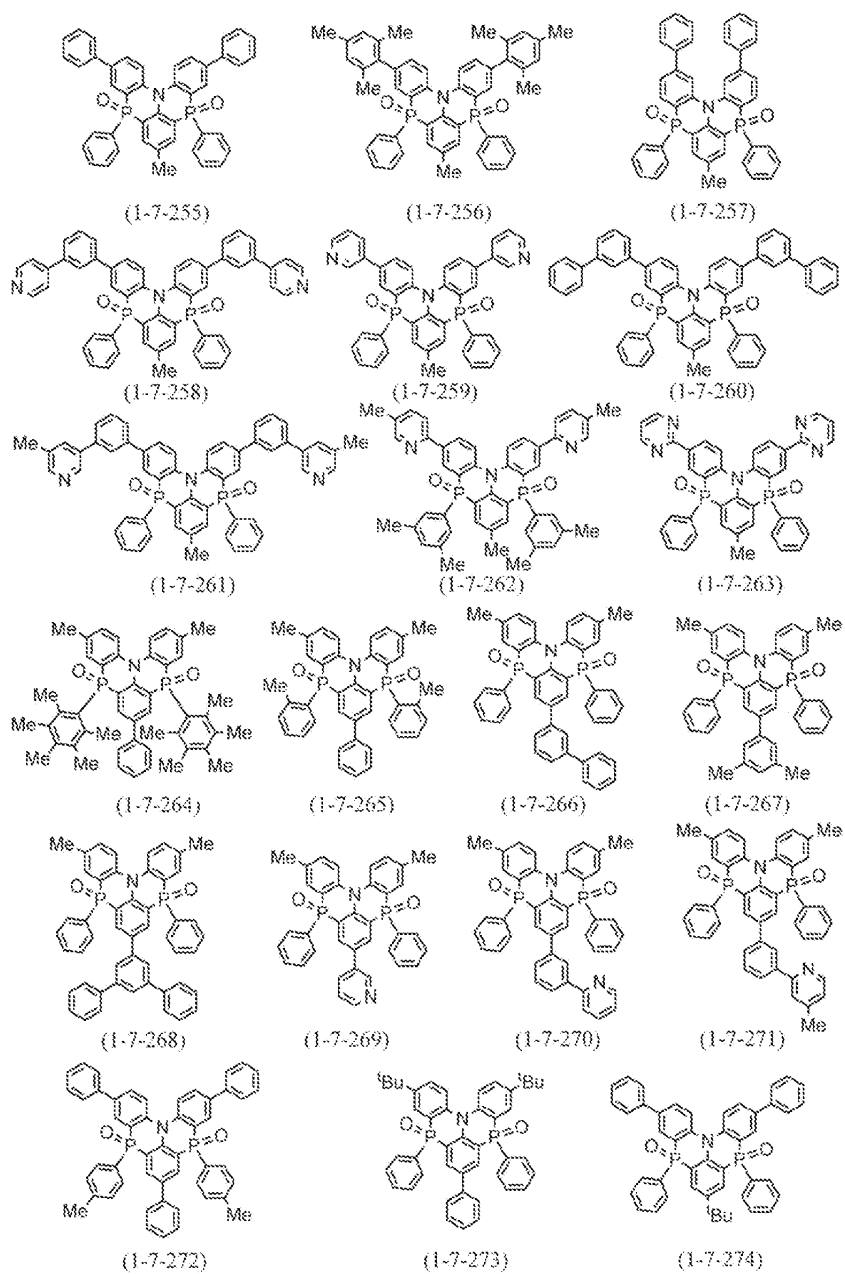


(1-7-219)

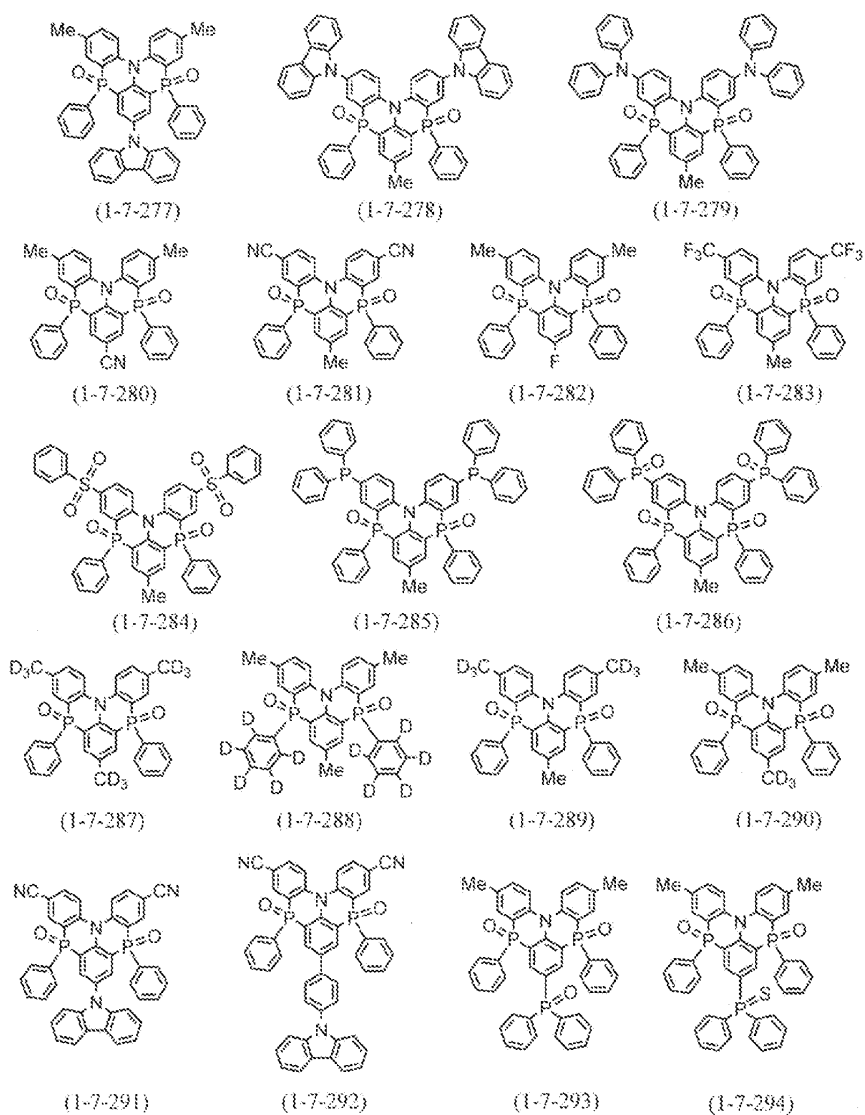
[0190]



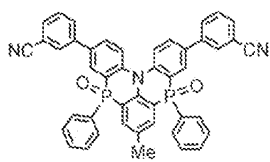
[0191]



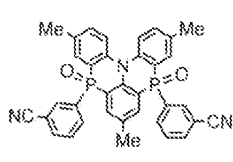
[0192]



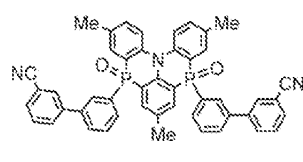
[0193]



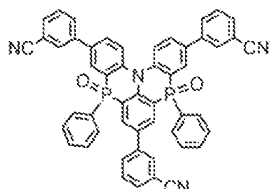
(1-7-300)



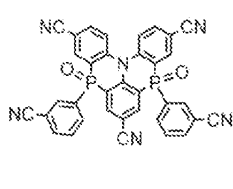
(1-7-301)



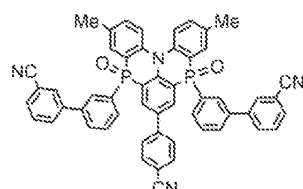
(1-7-302)



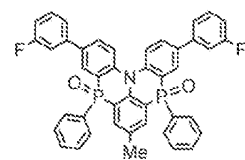
(1-7-303)



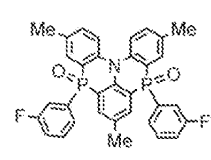
(1-7-304)



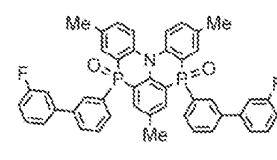
(1-7-305)



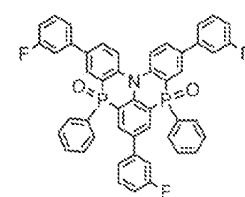
(1-7-306)



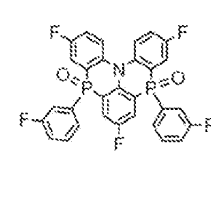
(1-7-307)



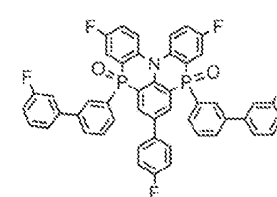
(1-7-308)



(1-7-309)

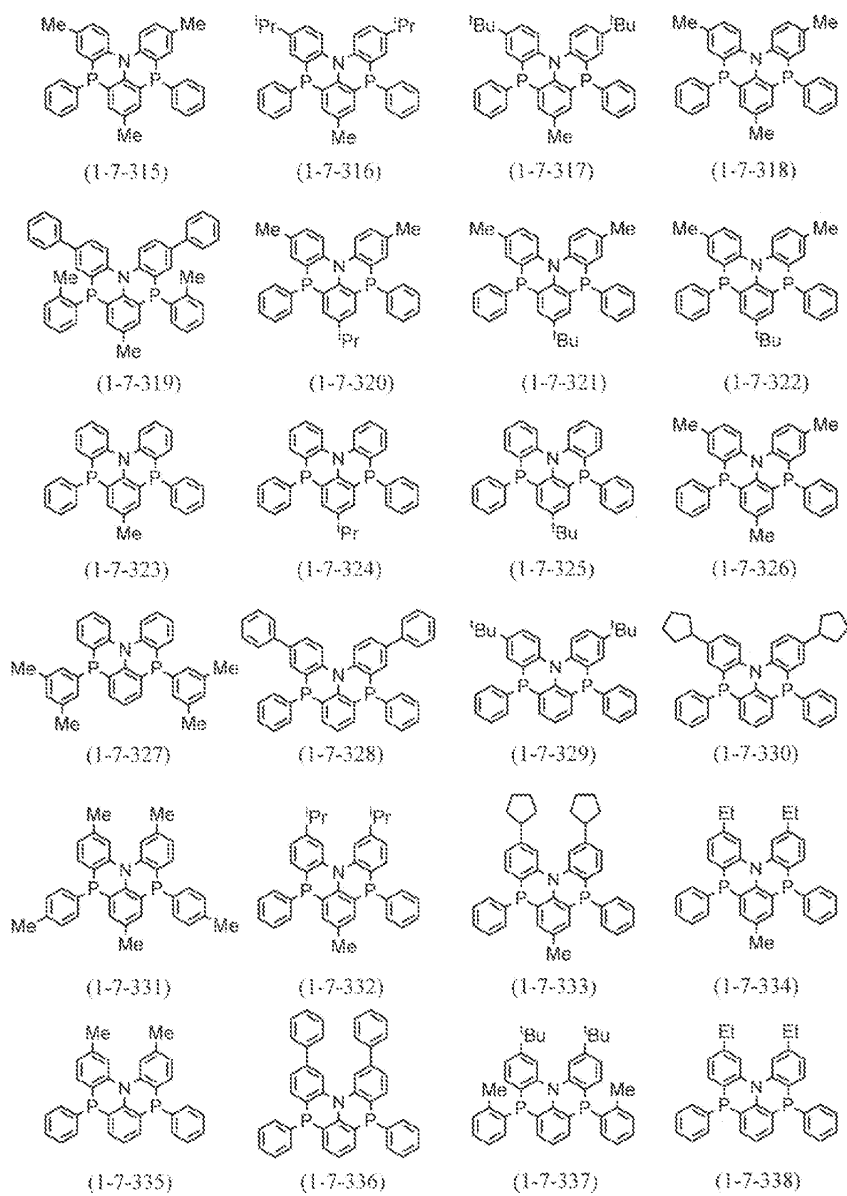


(1-7-310)

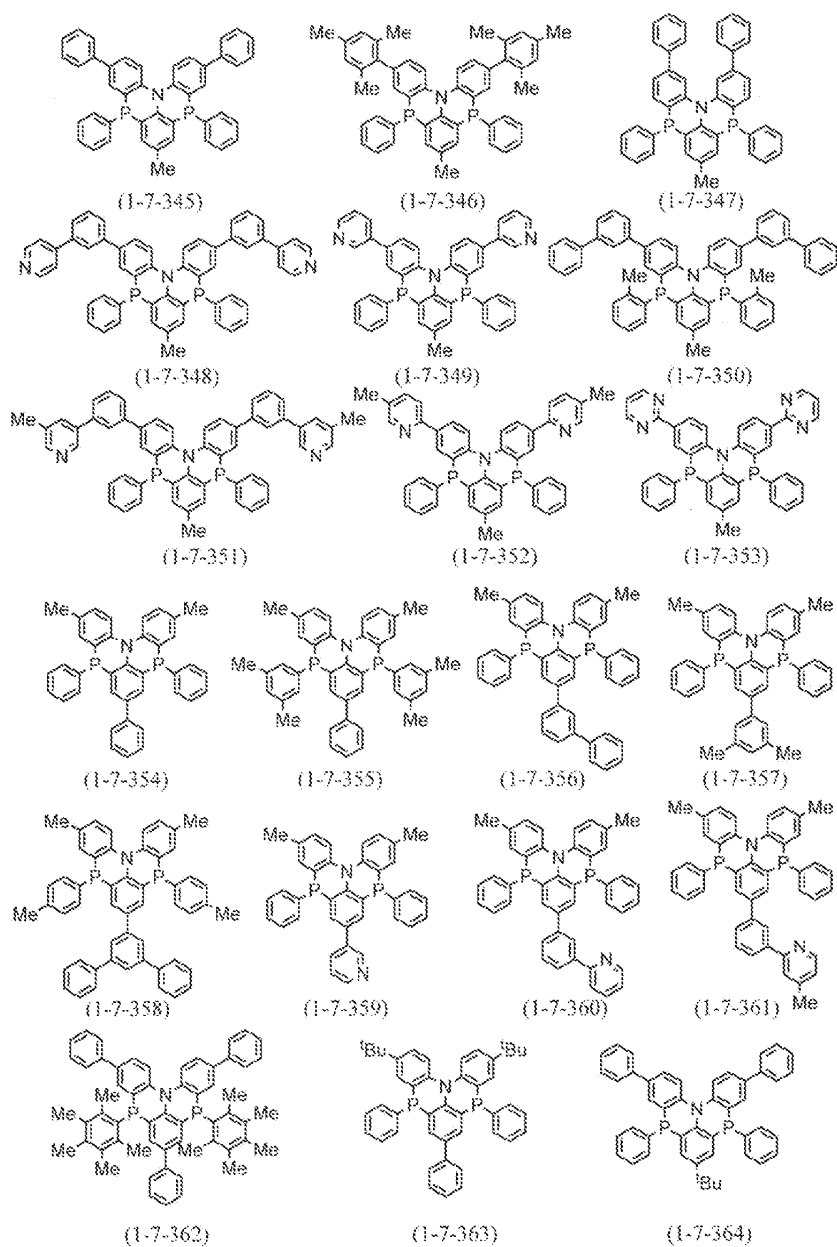


(1-7-311)

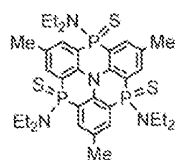
[0194]



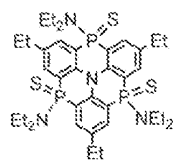
[0195]



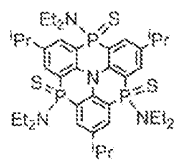
[0196]



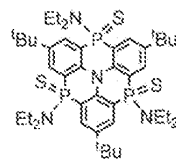
(1-8-1)



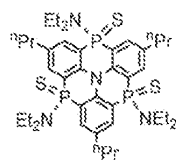
(1-8-2)



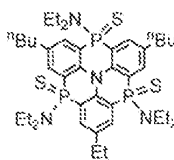
(1-8-3)



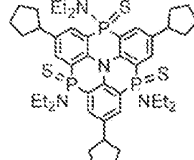
(1-8-4)



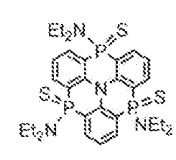
(1-8-5)



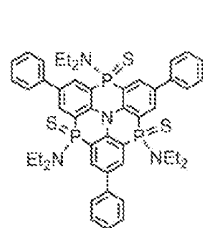
(1-8-6)



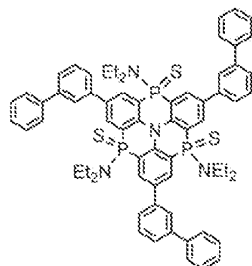
(1-8-7)



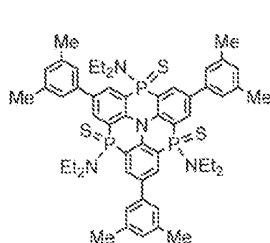
(1-8-8)



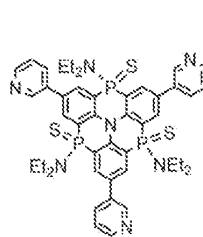
(1-8-9)



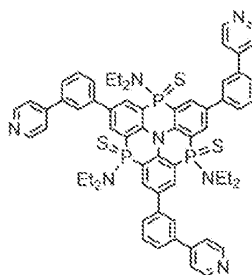
(1-8-10)



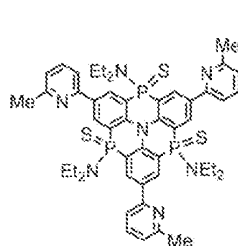
(1-8-11)



(1-8-12)

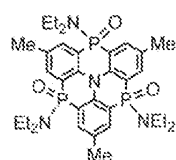


(1-8-13)

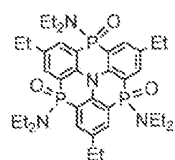


(1-8-14)

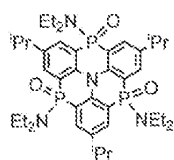
[0197]



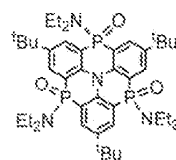
(1-8-20)



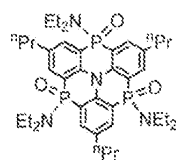
(1-8-21)



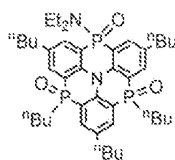
(1-8-22)



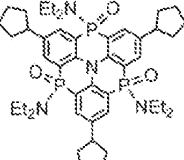
(1-8-23)



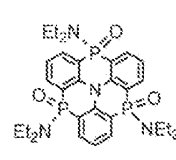
(1-8-24)



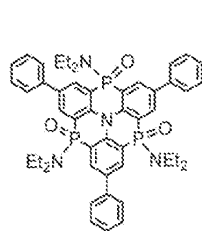
(1-8-25)



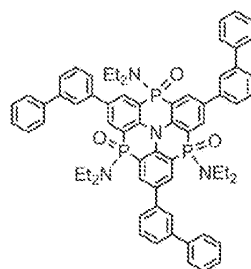
(1-8-26)



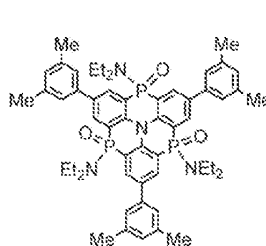
(1-8-27)



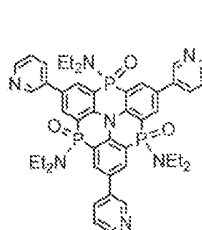
(1-8-28)



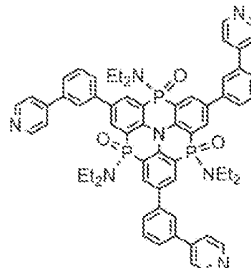
(1-8-29)



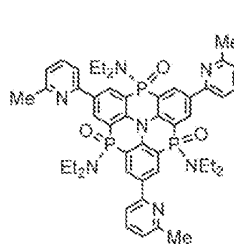
(1-8-30)



(1-8-31)

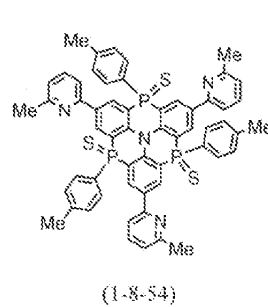
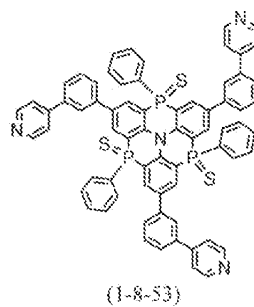
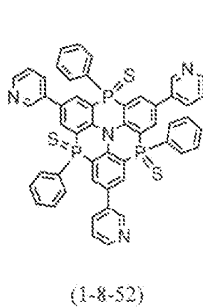
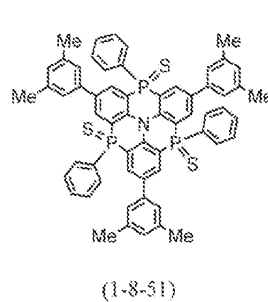
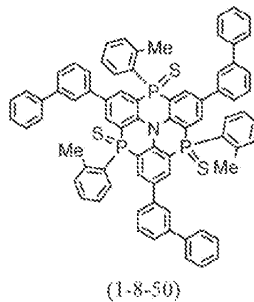
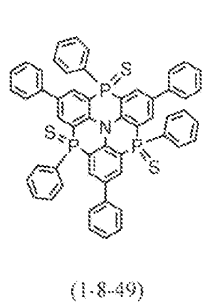
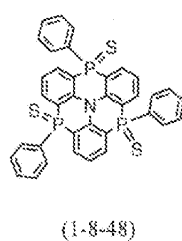
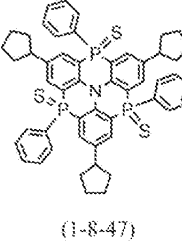
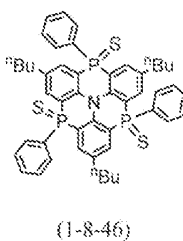
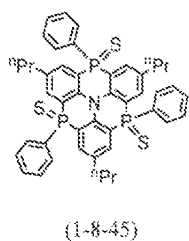
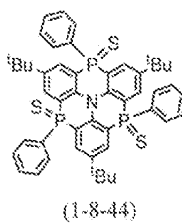
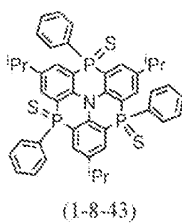
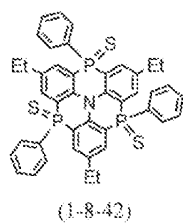
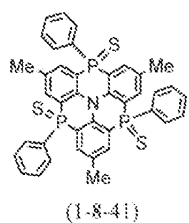


(1-8-32)

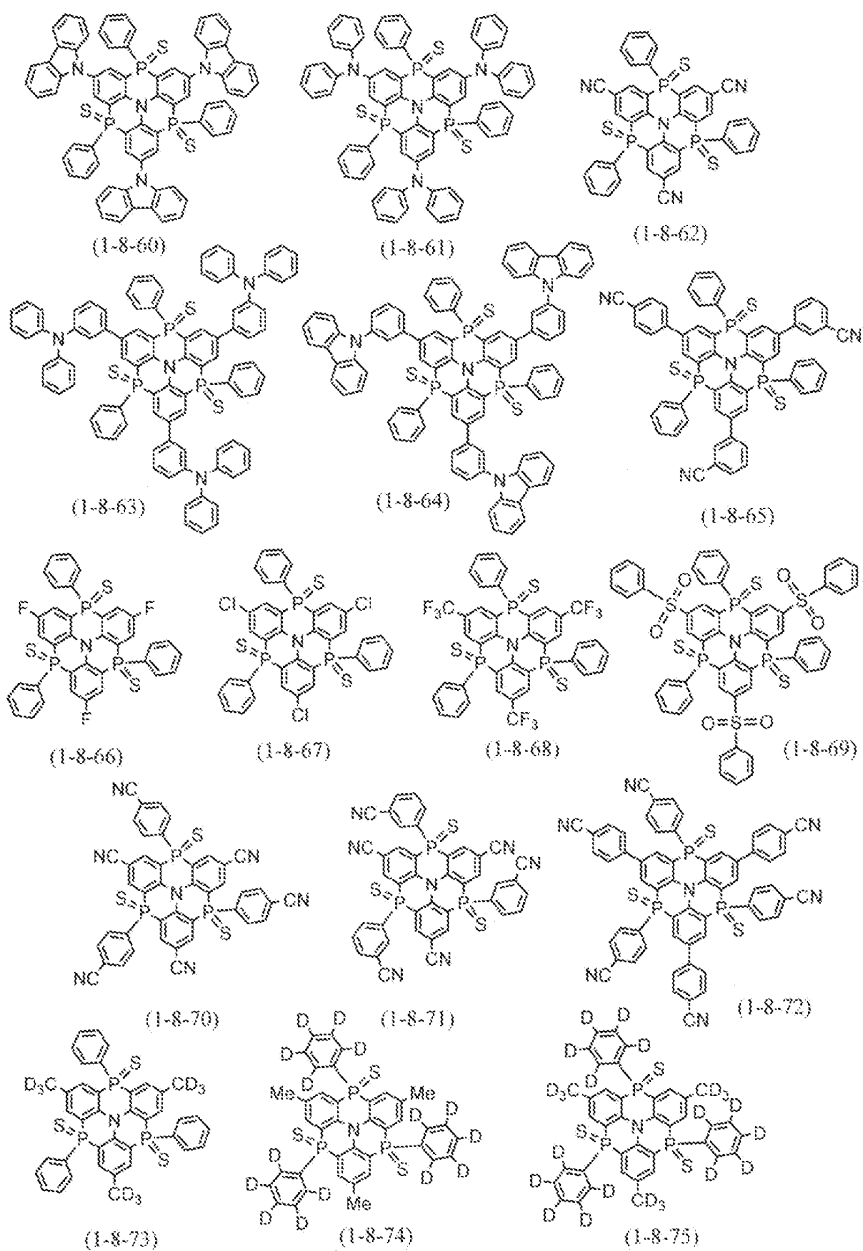


(1-8-33)

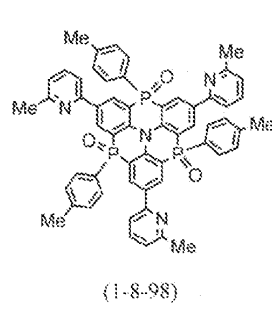
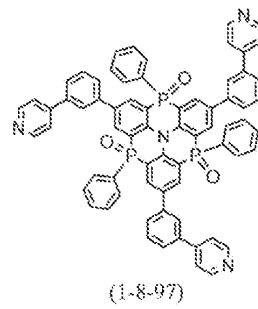
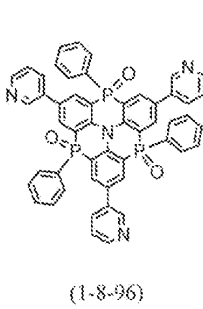
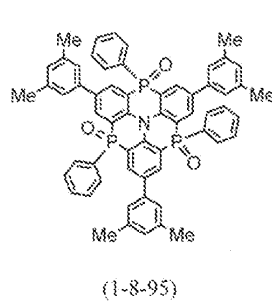
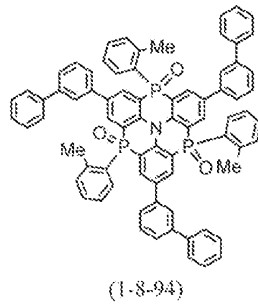
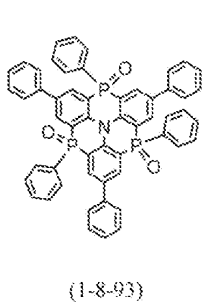
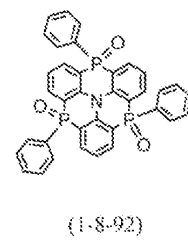
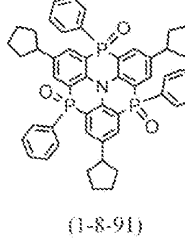
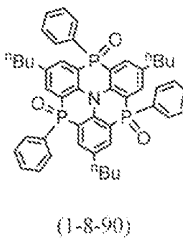
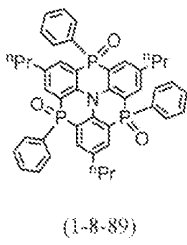
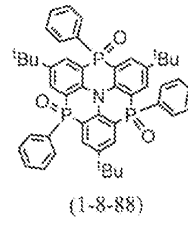
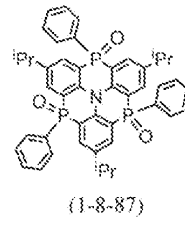
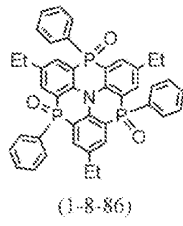
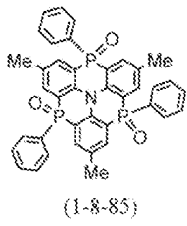
[0198]



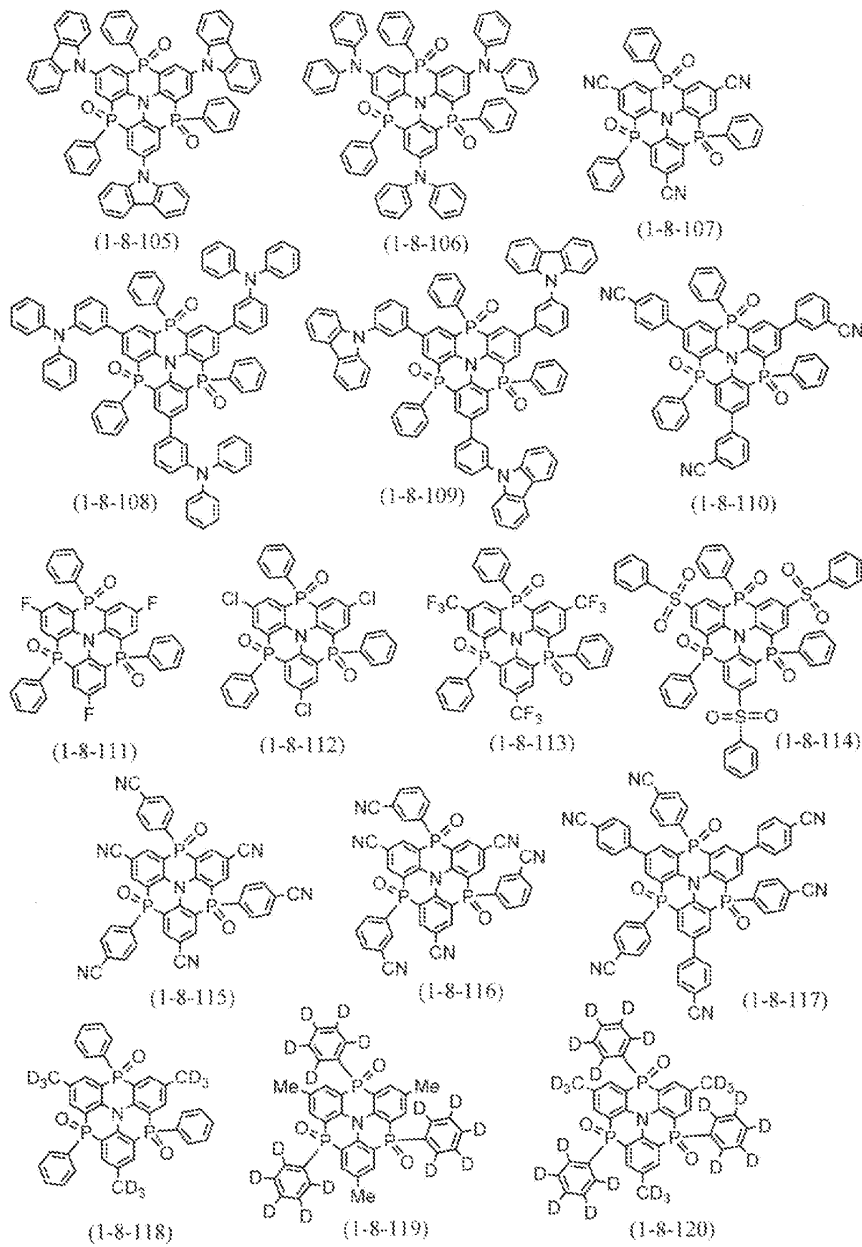
[0199]



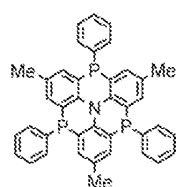
[0200]



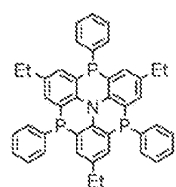
[0201]



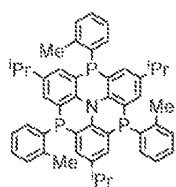
[0202]



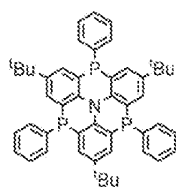
(1-8-130)



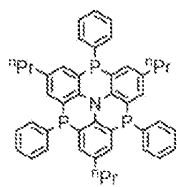
(1-8-131)



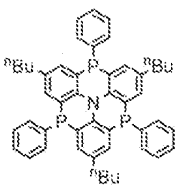
(1-8-132)



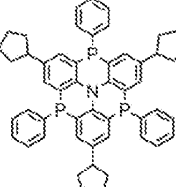
(1-8-133)



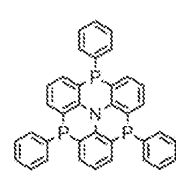
(1-8-134)



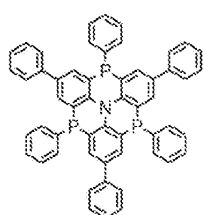
(1-8-135)



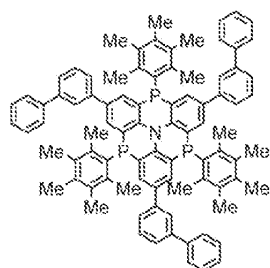
(1-8-136)



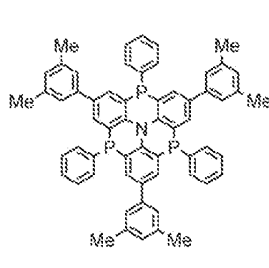
(1-8-137)



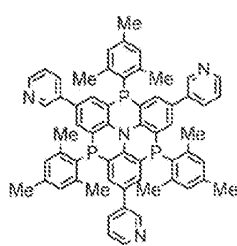
(1-8-138)



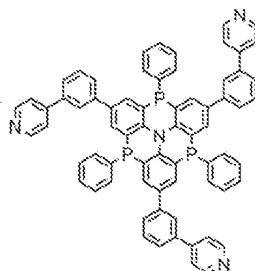
(1-8-139)



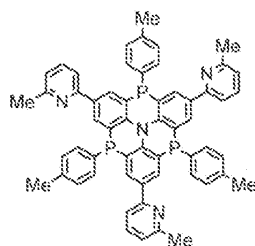
(1-8-140)



(1-8-141)

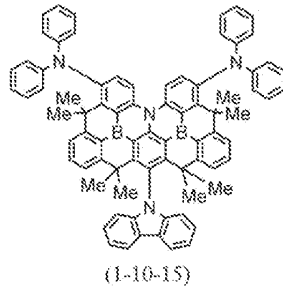
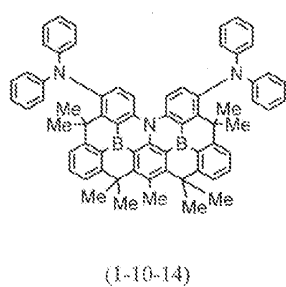
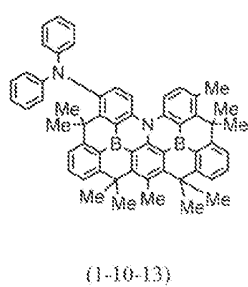
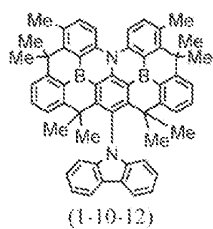
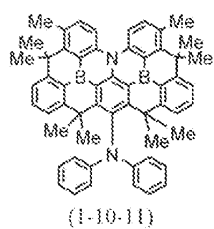
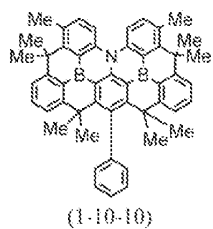
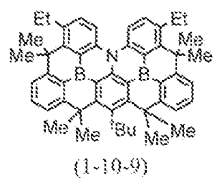
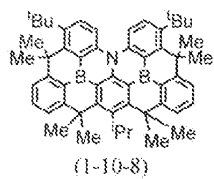
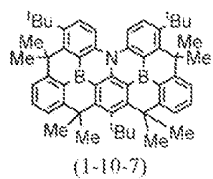
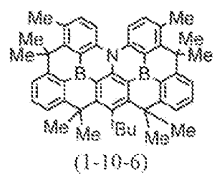
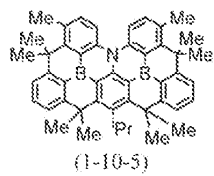
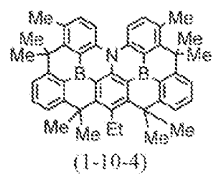
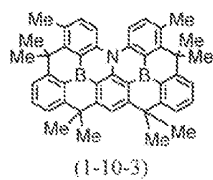
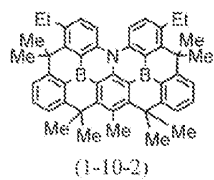
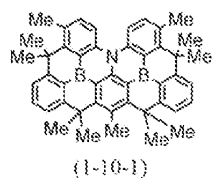


(1-8-142)

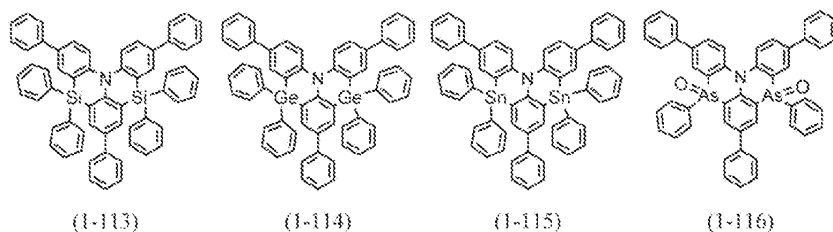
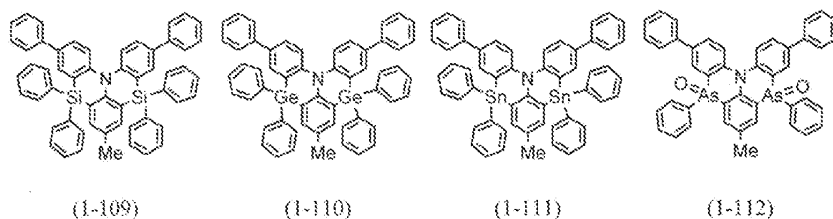
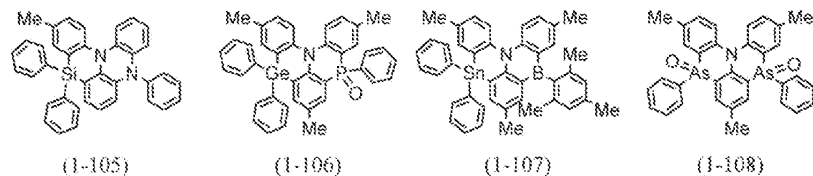
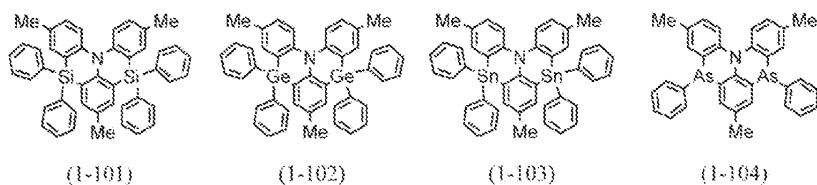


(1-8-143)

[0203]



[0204]



[0205]

[0206]

상기 예시 중에서, 식(1-3-1)~식(1-3-222), 식(1-4-1)~식(1-4-96), 식(1-5-1)~식(1-5-201), 식(1-6-1)~식(1-6-216), 및 식(1-7-1)~식(1-7-286), 식(1-7-291)~식(1-7-364), 식(1-8-1)~식(1-8-72), 식(1-8-85)~식(1-7-117), 식(1-8-130)~식(1-8-143)의 화합물이 바람직하다.

[0207]

2. 다환 방향족 화합물의 제조 방법

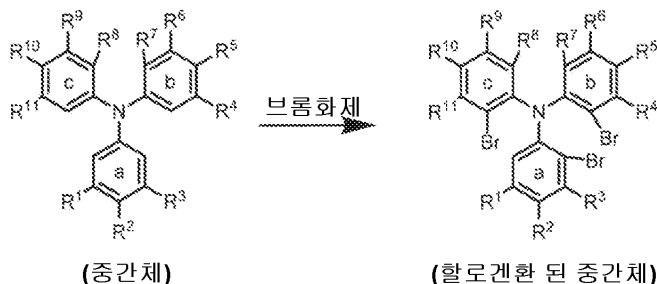
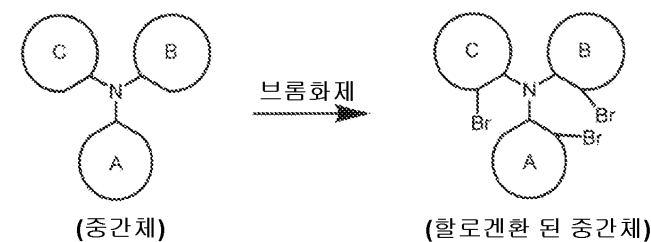
[0208]

일반식(1)이나 일반식(2)으로 표시되는 다환 방향족 화합물은, 기본적으로는, 먼저 A환(a환)과 B환(b환) 및 C환(c환)을 중심의 질소 원자와 결합시킴으로써 중간체를 제조한다(제1 반응). 이 제1 반응에서는, 예를 들면, 부흐발트-하트위그(Buchwald-Hartwig) 반응과 같은 일반적인 반응을 이용할 수 있다.

[0209]

하기 스킴(scheme)(1)에서 나타낸 바와 같이, 이어지는 제2 반응에서 브롬과 같은 할로젠 원자를 중간체에 도입한다. 하기 스킴(1)에서 나타내지는 할로젠화(브롬화)반응에는 N-브로모숙신이미드나 브롬과 같은 일반적인 할로젠화 시약을 사용할 수 있다. 그리고, 이하의 반응 스킴(1)~스킴(8-2) 중에서 사용되는 A환~E환, a환~e환, $R^1 \sim R^{20}$, R_b , Ar 등의 기호의 정의는, 전술한 식(1)~식(8)에서의 각 기호의 정의와 동일하다.

스킴(1)

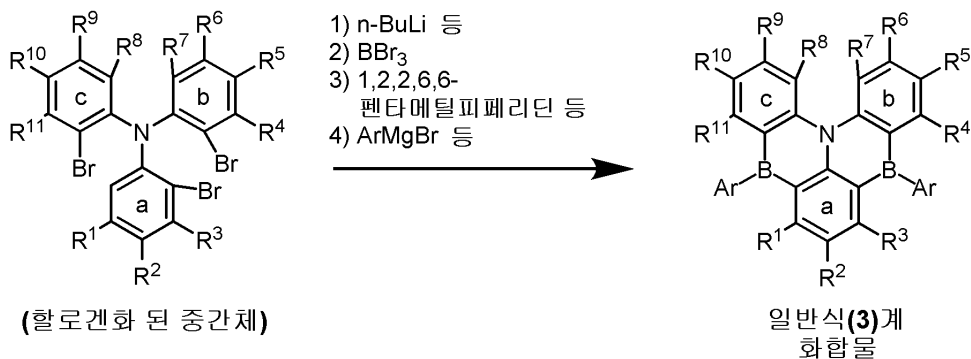
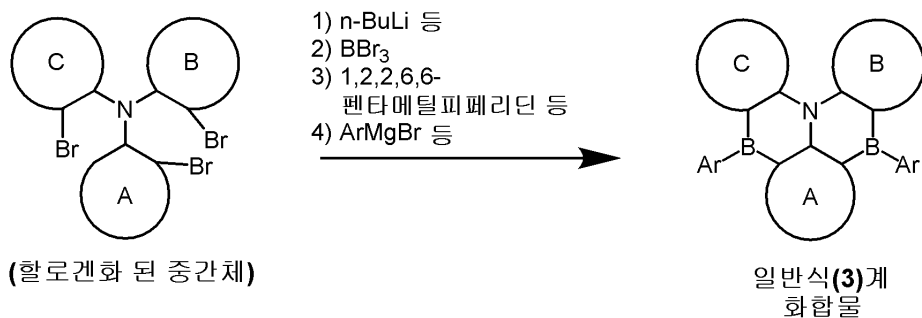


[0210]

[0211]

제3 반응은, 하기 스킴(2)에 나타난 바와 같이, A환(a환), B환(b환) 및 C환(c환)을 결합하는 X^1 과 X^2 를 도입하는 반응이다. 예로서, X^1 및 X^2 가 식(X-1)으로 표시되는 2개의 기인 경우를 이하에 나타낸다. 먼저, 할로겐화된 중간체를 원료로서 사용하여, X^1 과 X^2 가 결합하는 위치의 할로젠 원자를 n-부틸리튬, sec-부틸리튬 또는 tert-부틸리튬 등으로 할로젠-리튬 교환한다. 다음으로, 삼염화 붕소나 삼브롬화 붕소등을 가하여, 리튬-붕소의 금속 교환을 행한 후, 1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘 등의 염기를 가함으로써, 탠덤 보라 프리델 크라프트(Tandem Bora-Friedel-Crafts) 반응시킨다. 다음으로, 아릴 그리냐르 시약 등의 구핵(求核) 반응제를 가함으로써 붕소 원자 상에 아릴기를 도입함으로써 목적물을 얻을 수 있다.

스킴(2)



[0212]

[0213]

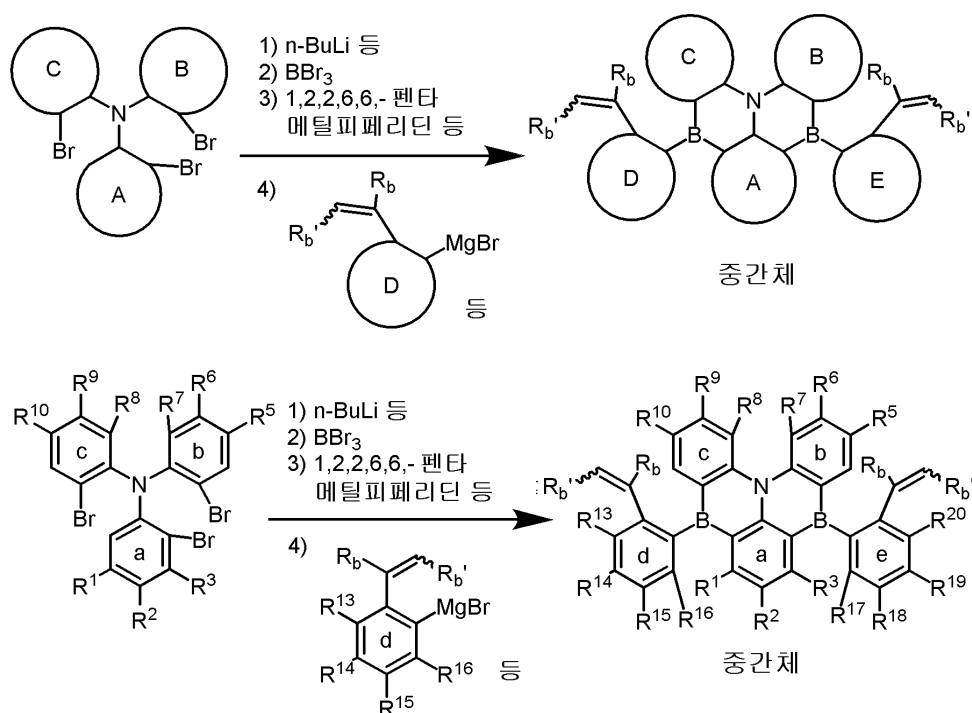
상기 스킴에 있어서는, 할로젠-메탈 교환에 의해 원하는 위치에 리튬을 도입하였지만, 오르토 메탈화에 의해서도 원하는 위치에 리튬을 도입할 수 있다.

[0214] 이 방법에 의하면, 치환기의 영향 등으로 중간체의 원하는 위치에 할로젠을 도입할 수 없는 케이스라도 목적물을 합성할 수 있어 유용하다.

[0215] 전술한 합성법을 적절하게 선택하고, 전술한 합성법을 적절하게 선택하고, 사용하는 원료도 적절하게 선택함으로써, 원하는 위치에 치환기를 가지고, X^1 및 X^2 가 식(X-1)으로 표시되는 2개의 기인 다환 방향족 화합물을 합성할 수 있다.

[0216] 다음으로, X^1 및 X^2 가 식(X-1)으로 표시되는 2개의 기이며, 또한 분자 내에 「탄소를 통한 연결기」를 가지는, 일반식(4)으로 표시되는 다환 방향족 화합물의 합성법에 대하여 설명한다(하기 스킴(3)). 제1 반응으로서, 상기 스킴(2) 중에서 나타난 바와 같이, 탠덤 보라 프리델 크라프트 반응을 행하고, 이어서, 「탄소를 통한 연결기」의 전구체가 되는, 2중 결합을 측쇄에 가지는 아릴의 그리냐르 시약을 반응시킴으로써 중간체를 제조한다(제1 반응). 이 시약으로서는, 예를 들면, 2-이소프로페닐페닐 그리냐르 시약 등이 있다.

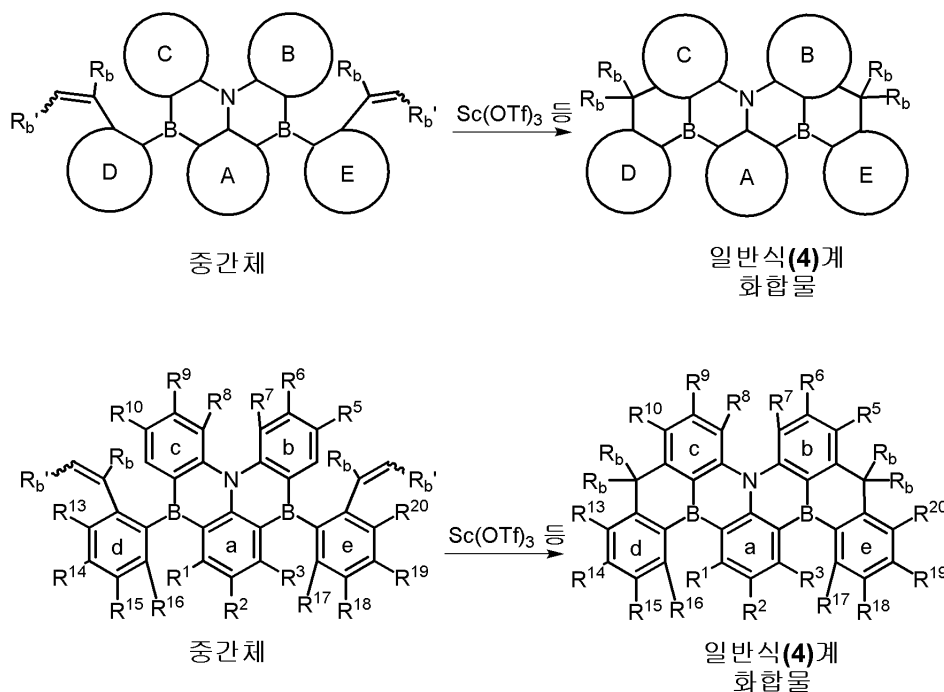
스킴(3)



[0217]

[0218] 다음으로, 제2 반응으로서, 하기 스킴(4)에 나타난 바와 같이 이소프로페닐기를 치환시킨 중간체에 트리플루오로메탄술폰산 스칸듐($\text{Sc}(\text{OTf})_3$)과 같은 루이스 산을 반응시켜, 이소프로페닐기를 프리델 크라프트 반응시킴으로써, 분자 내에 「탄소를 통한 연결기」를 가지는 목적물을 얻을 수 있다.

스킴(4)



[0219]

[0220]

상기 스킴(4) 중에 있어서, 중간체의 2중 결합 측쇄에는, 이소프로페닐기인 경우를 제외하면, E체/Z체의 이성체가 존재할 수 있지만, E체, Z체, 혹은 임의의 비의 이성체 혼합물 중 어느 하나를 사용할 수 있다. 그리고 상기 스킴(4) 중의 R_b' 와 2중 결합 사이의 파선은, E체, Z체, 혹은 임의의 비의 이성체 혼합물의 어느 것이나 포함하는 것을 의미하고 있다.

[0221]

또한 상기 스킴(4) 중에 있어서, R_b' 는 상기 스킴(4)의 반응 후에, 「탄소를 통한 연결기」의 탄소 원자 상의 2개의 알킬 치환기가, 동일한 R_b 가 되도록 탄소수등을 조정한 알킬, 혹은 수소 원자인 것을 의미한다. 예를 들면, R_b 가 메틸기인 경우에는 R_b' 는 수소 원자이며, 목적물의 「탄소를 통한 연결기」의 탄소 원자는 2개의 메틸로 치환되게 된다.

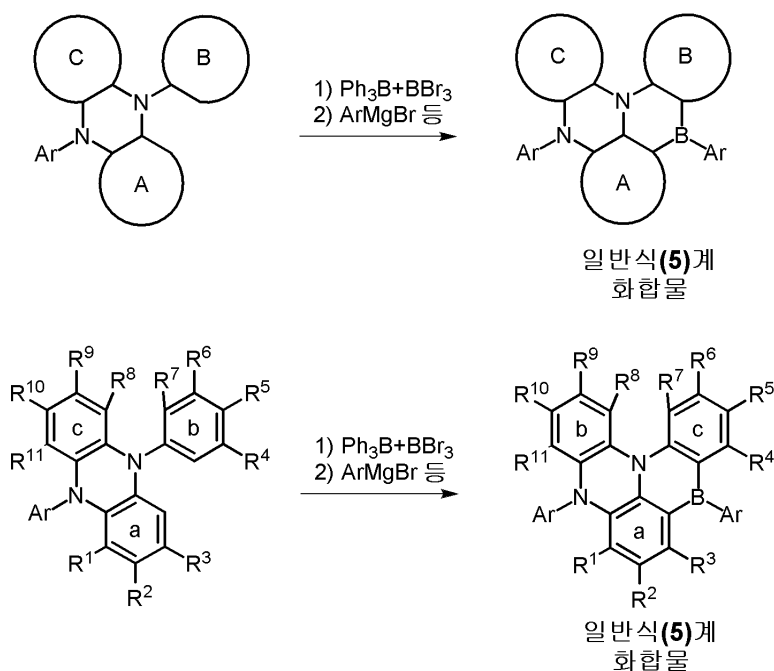
[0222]

다음으로, 예로서 X^1 이 식(X-2)으로 표시되는 2가의 기이며, X^2 가 식(X-1)으로 표시되는 2가의 기인 경우인, 상기 일반식(5) 및 일반식(6)으로 표시되는 다환 방향족 화합물의 합성예를, 하기 스킴(5) 및 스킴(6)에 나타낸다. 먼저, 스킴에 나타내지 않고 있는 제1 반응에서는, 예를 들면, 6,13-디하이드로디벤조[b,i]페나진 등을 원료로 한 부흐발트-하트위그 반응과 같은 일반적인 반응을 이용할 수 있다. 또한, 하기 스킴(5) 및 스킴(6)에 나타낸 제2 반응에서는, 탠덤 헤테로 프리델 크라프트 반응을 이용할 수 있다.

[0223]

제2 반응은, 하기 스킴(5)에 나타낸 바와 같이, 제1 반응에 의해 얻어진 아릴화된 디아미노 화합물에, 트리페닐보란 등의 트리알킬 붕소 시약과 삼브롬화 붕소를 가함으로써 탠덤 헤테로 프리델 크라프트 반응시키고, 이어서 아릴 그리냐르 반응제 등의 구핵 반응제를 가함으로써 붕소 원자 상에 아릴기를 도입함으로써, 식(X-1)으로 표시되는 기와 식(X-2)으로 표시되는 기를 가지는 목적물을 얻을 수 있다.

스킴(5)

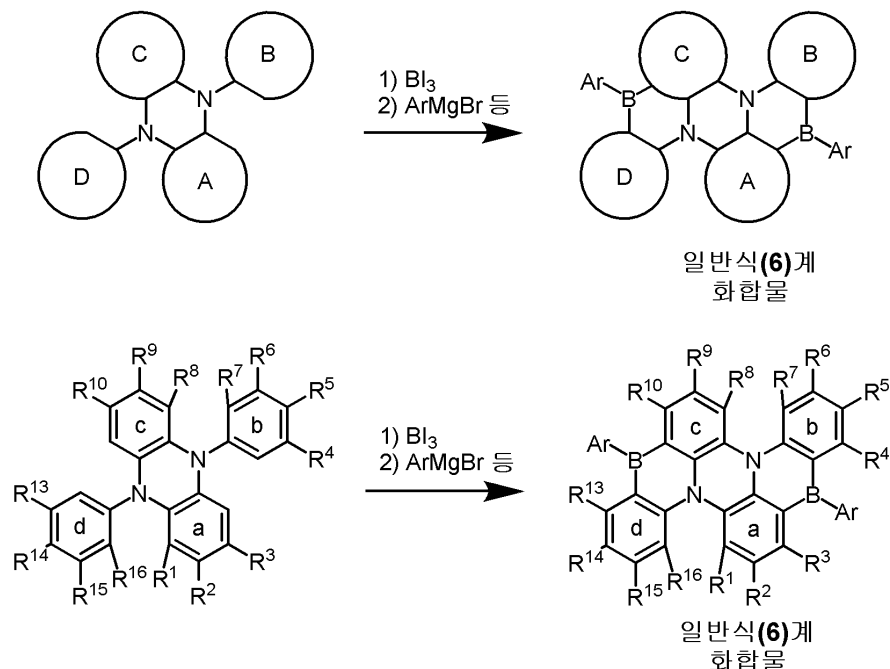


[0224]

[0225]

또한 상기 일반식(5)계의 화합물에 있어서, 또한 「붕소를 통한 연결기」에 의해 Ar이 환과 결합한 화합물을 합성하기 위해서는, 하기 스킴(6)에 나타난 바와 같이, 제1 반응에 의해 얻어진 아릴화된 디아미노 화합물에, 삼요오드화 붕소를 가함으로써 탠덤 헤테로 프리델 크라프트 반응시키고, 이어서 아릴 그리냐르 반응제 등의 구핵 반응제를 가함으로써 붕소 원자 상에 아릴기를 도입함으로써, 목적물을 얻을 수 있다.

스킴(6)



[0226]

[0227]

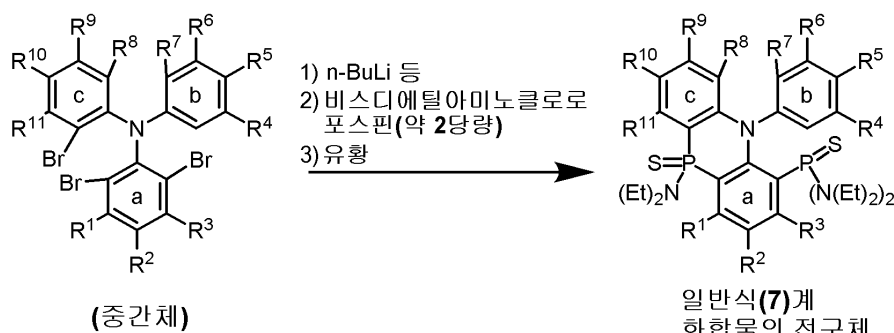
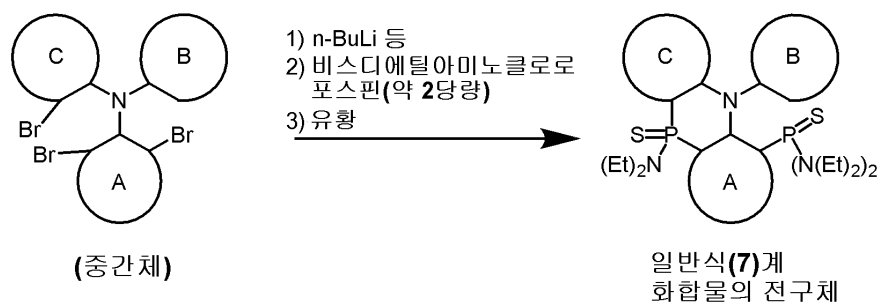
전술한 합성법을 적절하게 선택하고, 사용하는 원료도 적절하게 선택함으로써, 원하는 위치에 치환기를 가지는 일반식(5)이나 일반식(6)으로 표시되는 다환 방향족 화합물을 합성할 수 있다.

[0228]

다음으로, 예로서 X^1 및 X^2 가 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나로 표시되는 2가의 기인, 일반식(7)으로 표시되는 다환 방향족 화합물의 합성법에 대하여 설명한다. 제1 반응으로서, 하기 스킴(7-1)에 나타난 바와 같이, 상기 스킴(1)에 나타난 방법으로 얻어지는, 브롬 등으로 할로겐화된 중간체의 할로겐 원자를 n-부틸리튬, sec-부틸리

튴 또는 tert-부틸리튴 등으로 할로젠-리튴 교환한다. 다음으로, 비스디에틸아미노클로로포스핀과 같은, 인-할로젠 결합을 가지는 화합물을 약 2당량 정도 가한 후, 유허을 더 가함으로써 전구체 화합물을 얻을 수 있다. 그리고, 사용하는 인계 시약의 당량을 조정함으로써, 도입하는 인계 치환기의 수를 제어할 수 있다.

스킴(7-1)

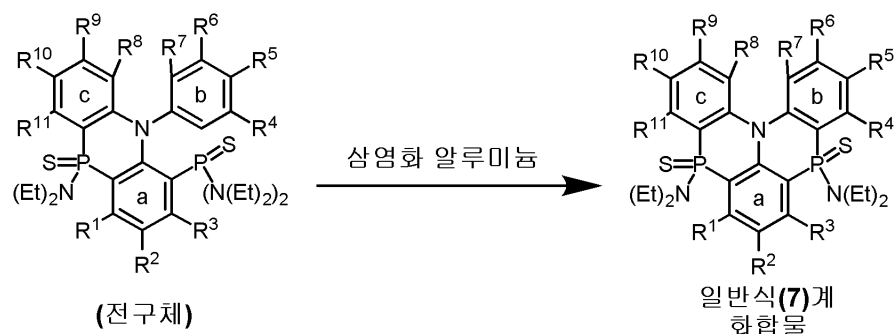
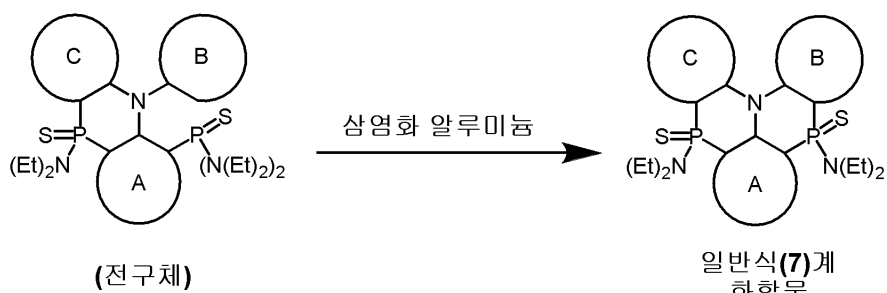


[0229]

[0230]

다음으로, 제1 반응에서 얻어진 전구체 화합물을 하기 스킴(7-2)으로 나타낸 바와 같이, 삼염화 알루미늄과 같은 루이스산과 반응시킴으로써, 탠덤 헤테로 프리델 크라프트 반응시켜, 원하는 화합물을 얻을 수 있다(제2 반응).

스킴(7-2)



[0231]

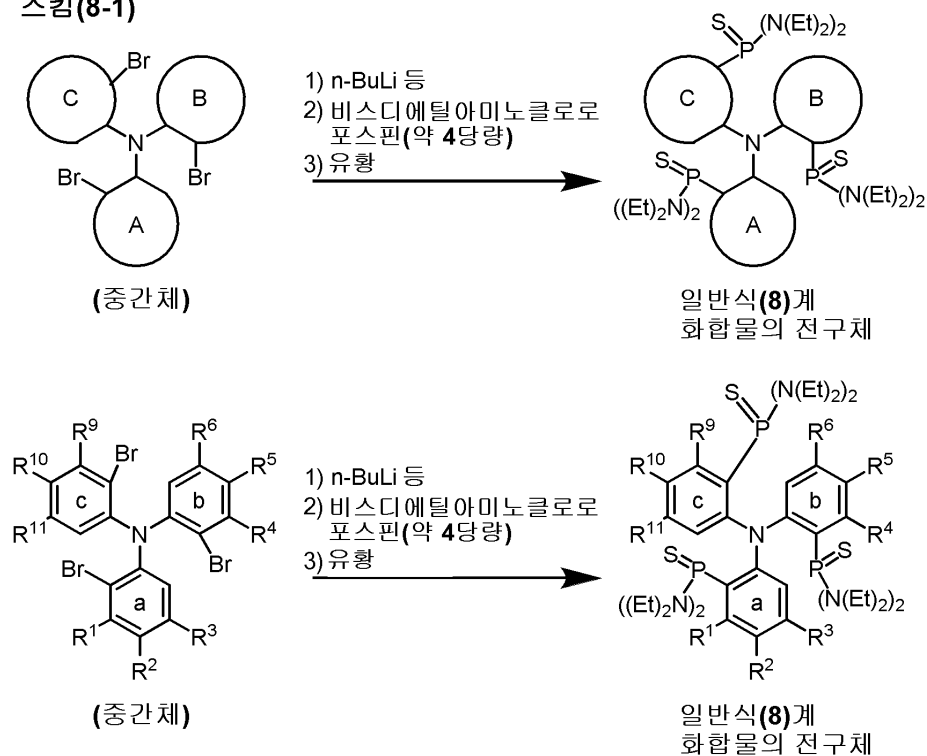
[0232]

전술한 합성법을 적절하게 선택하고, 사용하는 원료도 적절하게 선택함으로써, 원하는 위치에 치환기를 가지고, X^1 및 X^2 가 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나로 표시되는 2가의 기인, 일반식(7)으로 표시되는 다환 방향족 화합물을 합성할 수 있다.

[0233]

다음으로, 예로서 X^1 및 X^2 가 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나로 표시되는 2가의 기이며, 더욱 B환 및 C환(b환 및 c환)을 결합하는 X3이 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나로 표시되는 2가인, 일반식(8)으로 표시되는 다환 방향족 화합물의 합성법에 대하여 설명한다. 제1 반응으로서, 하기 스킴(8-1)에 나타낸 바와 같이, 상기 스킴(1)에 나타낸 방법으로 얻어지는 브롬 등으로 할로겐화된 중간체의 할로겐 원자를, n-부틸리튬, sec-부틸리튬 또는 tert-부틸리튬 등으로 할로겐-리튬 교환한다. 다음으로, 비스디에틸아미노클로로포스핀과 같은, 인-할로겐 결합을 가지는 화합물을 약 4당량 가한 후에, 유허을 더 가함으로써 전구체 화합물을 얻을 수 있다. 그리고, 사용하는 인계 시약의 당량을 조정함으로써, 도입하는 인계 치환기의 수를 제어할 수 있다.

스킴(8-1)

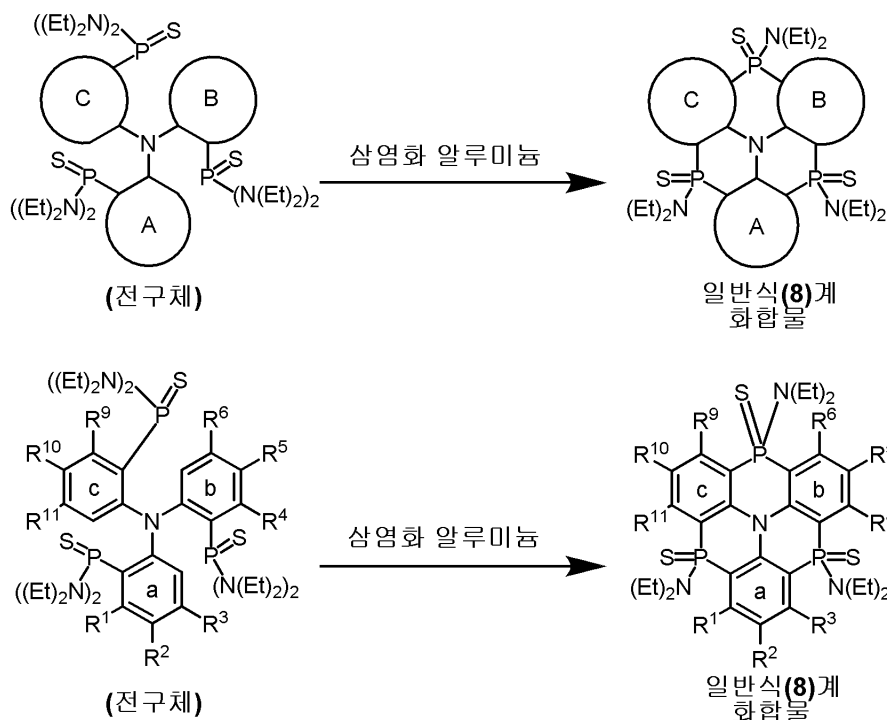


[0234]

[0235]

다음으로, 제1 반응에 의해 얻어진 전구체 화합물을 하기 스킴(8-2)으로 나타낸 바와 같이, 삼염화 알루미늄과 같은 루이스산과 반응시킴으로써, 탠덤 헤테로 프리델 크라프트 반응시켜, 원하는 화합물을 얻을 수 있다(제2 반응).

스킴(8-2)



[0236]

[0237]

전술한 합성법을 적절하게 선택하고, 사용하는 원료도 적절하게 선택함으로써, 원하는 위치에 치환기를 가지고, X^1 및 X^2 가 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나로 표시되는 2개의 기이며, 또한 B환 및 C환(b환 및 c환)을 결합하는 X^3 가 식(X-3)~식(X-7) 중 어느 하나로 표시되는 2개인, 일반식(8)으로 표시되는 다환 방향족 화합물을 합성할 수 있다.

[0238]

상기 스킴(7-1) 및 스킴(8-1)에서는, 인-할로젠 결합을 가지는 화합물로서 비스디에틸아미노클로로포스핀을 사용하는 예를 나타내었지만, 그 외 다양한 치환기를 가지는 인-할로젠 결합을 가지는 화합물을 대신 사용함으로써, 디에틸아미노기 이외의 치환기를 도입할 수 있다.

[0239]

또한 상기 스킴(7-2) 및 스킴(8-2)에서는 인-유황 2중 결합을 가지는 화합물의 합성예를 나타내었지만, 예를 들면, 국제공개 제2015/102118호 공보나 국제공개 제2010/104047호 공보에 기재되어 있는 방법 등 사용하여, 황 원자를 산소 원자로 변환하는 것이 가능하며, 이들 황 원자나 산소 원자를 제거하여, 대응하는 포스핀 화합물로 변환하는 것도 가능하다.

[0240]

상기 스킴(1)~스킴(8-2)에서는 X^1 , X^2 및 X^3 로서, 붕소, 질소 및 인인 경우를 예로서 나타냈으나, 그 외, 규소, 게르마늄, 주석, 비소 등의 원소인 경우도, 예를 들면 국제공개 제2012/121398호 공보나 국제공개 제2010/104047호 공보에 기재되어 있는, 헤테로 원자의 프리델-크라우트 반응(텐덤 헤테로 프리델-크라우트 반응)을 사용함으로써, 동일하게 합성할 수 있다. 그리고, 주기율표에 있어서 동족의 원소는 동일한 반응성을 나타내는 것이 일반적으로 알려져 있으므로, 예를 들면, 인으로 가능한 반응은, 동족인 비소라도 가능하게 된다.

[0241]

그리고, 상기 스킴(1)~스킴(8-2)에서 할로젠-리튬 교환이나 오르토메탈화에 사용하는 시약으로서, 메틸리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, tert-부틸리튬 등의 알킬리튬, 리튬디이소프로필아미드, 리튬테트라메틸피페리디드, 리튬헥사메틸디실라이드, 칼륨헥사메틸디실라이드 등의 유기 알칼리 화합물을 예로 들 수 있다.

[0242]

그리고, 상기 스킴(1)~스킴(8-2)에서 사용하는 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, 테트라페닐붕산 나트륨, 테트라페닐붕산 칼륨, 트리페닐보란, 테트라페닐실란, Ar_4BNa , Ar_4BK , Ar_3B , Ar_4Si (그리고, Ar은 페닐 등의 아릴) 등을 들 수 있다.

[0243]

상기 스킴(1)~스킴(8-2)에서 사용하는 루이스산으로서, $AlCl_3$, $AlBr_3$, AlF_3 , $BF_3 \cdot OEt_2$, BCl_3 , BBr_3 , $GaCl_3$,

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.

- [0244] 또한, 본 발명의 다환 방향족 화합물에는, 적어도 일부의 수소 원자가 시아노로 치환되어 있는 것, 중수소로 치환되어 있는 것, 또는 불소나 염소 등의 할로겐으로 치환되어 있는 것도 포함되지만, 이와 같은 화합물 등은 원하는 개소(箇所)가 시아노화, 중수소화, 불소화 또는 염소화된 원료를 사용함으로써, 상기와 동일하게 합성할 수 있다.
- [0245] 본 발명에 따른 다환 방향족 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.
- [0246] 3. 유기 전계 발광 소자
- [0247] 본 발명에 따른 다환 방향족 화합물 및 그의 다량체는, 예를 들면, 유기 전계 발광 소자의 재료로서 사용할 수 있다. 이하에, 본 실시형태에 따른 유기 EL 소자에 대하여 도면을 참조하여 상세하게 설명한다. 도 1은, 본 실시형태에 따른 유기 EL 소자를 나타낸 개략 단면도이다.
- [0248] <유기 전계 발광 소자의 구조>
- [0249] 도 1에 나타난 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.
- [0250] 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 가지도록 구성할 수도 있다.
- [0251] 상기 각 층 모두 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, 상기 각 층은, 각각 단일층으로 이루어질 수도 있고, 복수 층으로 이루어질 수도 있다.
- [0252] 유기 전계 발광 소자를 구성하는 층의 태양으로서, 전술하는 「기판/양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극」의 구성 태양 외에, 「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 수송층/음극」, 「기판/양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극」, 「기판/양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극」, 「기판/양극/정공 주입층/발광층/전자 수송층/음극」, 「기판/양극/정공 주입층/발광층/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.
- [0253] <유기 전계 발광 소자에서의 기판>
- [0254] 기판(101)은, 유기 전계 발광 소자(100)의 지지체가 되는 것이며, 통상, 석영, 유리, 금속, 플라스틱 등이 사용된다. 기판(101)은, 목적에 따라 판형, 필름형, 또는 시트형으로 형성되고, 예를 들면, 유리판, 금속판, 금속박, 플라스틱 필름, 플라스틱 시트 등이 사용된다. 그 중에서도, 유리판, 및 폴리에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리술폰 등의 투명한 합성 수지체의 판이 바람직하다. 유리 기판이면, 소다 라임 유리나 무알칼리 유리 등이 사용되고, 또한, 두께도 기계적 강도를 유지하기에 충분한 두께가 있으면 되므로, 예를 들면, 0.2 mm 이상이면 된다. 두께의 상한값으로서는, 예를 들면, 2 mm 이하, 바람직하게는 1 mm 이하이다. 유리의 재질은, 유리로부터의 용출 이온이 적은 것이 좋으므로, 무알칼리 유리가 바람직하지만, SiO₂ 등의 배리어(barrier) 코트를 실시한 소다 라임 유리도 사용되고 있으므로, 이것을 사용할 수 있다. 또한, 기판(101)에는, 가스 배리어성을 높이기 위하여, 적어도 한쪽 면에 치밀한 실리콘 산화막 등의 가스 배리어막을 형성해도 되고, 특히 가스 장벽성이 낮은 합성 수지체의 판, 필름 또는 시트를 기판(101)으로서 사용하는 경우에는 가스 배리어

막을 형성하는 것이 바람직하다.

[0255] <유기 전계 발광 소자에서의 양극>

[0256] 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 있는 경우에는, 이들을 통하여 발광층(105)으로 정공을 주입하게 된다.

[0257] 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), 할로젠화 금속(요오드화 동 등), 황화 등, 카본 블랙, ITO 유리나 네사 유리 등이 있다. 유기 화합물로서는, 예를 들면, 폴리(3-메틸티오펜) 등의 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 폴리머 등이 있다. 그 외에, 유기 전계 발광 소자의 양극으로서 사용되고 있는 물질 중에서 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

[0258] 투명 전극의 저항은, 발광 소자의 발광에 충분한 전류가 공급할 수 있으면 되므로 한정되지 않지만, 발광 소자의 소비 전력의 관점에서는 저저항인 것이 바람직하다. 예를 들면, 300 Ω/□ 이하의 ITO 기판이면 소자 전극으로서 기능하지만, 현재는 10 Ω/□ 정도의 기판의 공급도 가능하게 되어 있으므로, 예를 들면 100~5 Ω/□, 바람직하게는 50~5 Ω/□의 저저항물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. ITO의 두께는 저항값에 맞추어 임의로 선택하는 것이 가능하지만, 통상 50~300 nm 사이에서 사용되는 경우가 많다.

[0259] <유기 전계 발광 소자에서의 정공 주입층, 정공 수송층>

[0260] 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)은, 각각, 정공 주입·수송 재료의 1종 또는 2종 이상을 적층, 혼합하거나, 정공 주입·수송 재료와 고분자 결합체의 혼합물에 의해 형성된다. 또한, 정공 주입·수송 재료에 염화 철(III)과 같은 무기염을 첨가하여 층을 형성할 수도 있다.

[0261] 정공 주입·수송성 물질로서는 전계가 인가된 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 이동도가 크고, 또한 안정성이 우수하고, 트랩이 되는 불순물이 제조 시 및 사용 시에 쉽게 생기지 않는 물질인 것이 바람직하다.

[0262] 정공 주입층(103) 및 정공 수송층(104)을 형성하는 재료로서는, 상기 일반식(1)으로 표시되는 다환 방향족 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 광 도전 재료에 있어서, 정공의 전하 수송 재료로서 종래부터 관용(慣用)되고 있는 화합물, p형 반도체, 유기 전계 발광 소자의 정공 주입층 및 정공 수송층에 사용되고 있는 공지의 것 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 이들의 구체예는, 카르바졸 유도체(N-페닐카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등), 비스(N-아틸카르바졸) 또는 비스(N-알킬카르바졸) 등의 비스카르바졸 유도체, 트릴아틸아민 유도체(방향족 제3급 아미노를 주쇄 또는 측쇄에 가지는 폴리머, 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로헥산, N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노페닐, N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노페닐, N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디페닐-1,1'-디아민, N,N'-디나프틸-N,N'-디페닐-4,4'-디페닐-1,1'-디아민, N⁴,N^{4'}-디페닐-N⁴,N^{4'}-비스(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민, N⁴,N^{4'}, N^{4'}-테트라[1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민, 4,4',4''-트리스(3-메틸페닐(페닐)아미노)트리페닐아민 등의 트리페닐아민 유도체, 스타버스트 아민 유도체 등), 스티벤 유도체, 프탈로시아닌 유도체(무금속, 동 프탈로시아닌 등), 피라졸린 유도체, 히드라진계 화합물, 벤조퓨란 유도체나 티오펜 유도체, 옥사디아졸 유도체, 퀴놀살린 유도체(예를 들면, 1,4,5,8,9,12-헥사아자트리페닐렌-2,3,6,7,10,11-헥사카르보니트릴 등), 포르피린 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 화합물이면 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0263] 또한, 유기 반도체의 도전성은, 그 도핑에 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 물질을 도핑하기 위하여, 테트라시아노퀴노디메탄(TCNQ) 또는 2,3,5,6-테트라플루오로테트라시아노-1,4-벤조

퀴논디메탄(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, 이른바 정공을 생성한다. 정공의 수 및 이동도에 따라, 베이스 물질의 전도성이, 매우 크게 변화한다. 정공 수송 특성을 가지는 매트릭스 물질로서는, 예를 들면, 벤지딘 유도체(TPD 등) 또는 스타버스트 아민 유도체(TDATA 등), 또는 특정한 금속 프탈로시아닌(특히, 아연 프탈로시아닌 ZnPc 등)이 알려져 있다(일본공개특허 제2005-167175호 공보).

[0264] <유기 전계 발광 소자에서의 발광층>

[0265] 발광층(105)은, 전계가 인가된 전극 사이에 있어서, 양극(102)으로부터 주입된 정공과, 음극(108)으로부터 주입된 전자를 재결합시킴으로써 발광하는 것이다. 발광층(105)을 형성하는 재료로서는, 정공과 전자와의 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, 발광층용 재료로서, 상기 일반식(1)으로 표시되는 다환 방향족 화합물을 사용할 수 있다.

[0266] 발광층은 단일층일 수도 있고 복수 층으로 이루어질 수도 있으며, 각각 발광층용 재료(호스트 재료, 도펀트 재료)에 의해 형성된다. 호스트 재료와 도펀트 재료는, 각각 1 종류라도 되고, 복수의 조합이라도 되고, 어떤 것이라도 된다. 도펀트 재료는 호스트 재료의 전체에 포함되어 있어도 되고, 부분적으로 포함되어 있어도 되고, 어떤 것이라도 된다. 도핑 방법으로서, 호스트 재료와의 공증착법에 의해 형성할 수 있지만, 호스트 재료와 사전에 혼합한 후 동시에 증착해도 된다.

[0267] 호스트 재료의 사용량은 호스트 재료의 종류에 따라 상이하고, 그 호스트 재료의 특성에 맞추어 결정하면 된다. 호스트 재료의 사용량의 기준은, 바람직하게는 발광층용 재료 전체의 50~99.999 중량%이며, 보다 바람직하게는 80~99.95 중량%이며, 더욱 바람직하게는 90~99.9 중량%이다. 상기 일반식(1)으로 표시되는 다환 방향족 화합물은 호스트 재료로서도 사용할 수도 있다.

[0268] 도펀트 재료의 사용량은 도펀트 재료의 종류에 따라 상이하며, 그 도펀트 재료의 특성에 맞추어 결정하면 된다. 도펀트의 사용량의 기준은, 바람직하게는 발광층용 재료 전체의 0.001~50 중량%이며, 더욱 바람직하게는 0.05~20 중량%이며, 더욱 바람직하게는 0.1~10 중량%이다. 상기한 범위이면, 예를 들면, 농도 소광 현상을 방지할 수 있는 점에서 바람직하다. 상기 일반식(1)으로 표시되는 다환 방향족 화합물은 도펀트 재료로서도 사용할 수도 있다.

[0269] 상기 일반식(1)으로 표시되는 다환 방향족 화합물과 병용할 수 있는 호스트 재료로서는, 이전부터 발광체로서 알려져 있던 안트라센이나 피렌 등의 축합한 유도체, 비스스티릴안트라센 유도체나 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 플루오렌 유도체, 벤조플루오렌 유도체 등을 예로 들 수 있다.

[0270] 또한, 상기 일반식(1)으로 표시되는 다환 방향족 화합물과 병용할 수 있는 도펀트 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, 펜타센, 페틸렌, 나프토피렌, 디벤조피렌, 루브렌 및 크리센 등의 축합한 유도체, 벤즈옥사졸 유도체, 벤조티아졸 유도체, 벤즈이미다졸 유도체, 벤조트리아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 티아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 피라졸린 유도체, 스틸벤 유도체, 티오펜 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 비스스티릴안트라센 유도체나 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체(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-디아킬아미노쿠마린 유도체, 7-피페리디노쿠마린 유도체, 7-하이드록시쿠마린 유도체, 7-메톡시쿠마린 유도체, 7-아세톡시쿠마린 유도체, 3-벤조티아졸릴쿠마린 유도체, 3-벤즈이미다졸릴쿠마린 유도체, 3-벤즈옥사졸릴쿠마린 유도체 등의 쿠마린 유도체, 디시아노메틸렌피란 유도체, 디시아노메틸렌티오피란 유도체, 폴리메틴 유도체, 시아닌 유도체, 옥소벤즈안트라센 유도체, 크산텐 유도체, 로다민 유도체, 플루오레세인 유도체, 피릴륨 유도체, 카르보스티릴 유도체, 아크리딘 유도체, 옥사진 유도체, 페닐렌옥사이드 유도체, 퀴나리론 유도체, 퀴나졸린 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 스쿠아릴륨 유도체, 비올란트론 유도체, 페나진 유도체, 아크리돈 유도체, 데아자플라빈 유도체, 플루오렌 유도체

및 벤조플루오렌 유도체 등이 있다.

[0271] 발색광마다 예시하면, 청~청녹색 도펀트 재료로서는, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 트리페닐렌, 페릴렌, 플루오렌, 인텐, 크리센 등의 방향족 탄화수소 화합물이나 그의 유도체, 퓨란, 피롤, 티오펜, 실롤, 9-실라플루오렌, 9,9'-스피로비실라플루오렌, 벤조티오펜, 벤조퓨란, 인돌, 디벤조티오펜, 디벤조퓨란, 이미다조피리딘, 페난트롤린, 피라진, 나프티리딘, 퀴녹살린, 피롤로피리딘, 티옥산텐 등의 방향족 복소환 화합물이나 그의 유도체, 디스티릴벤젠 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 스틸벤 유도체, 알다진 유도체, 쿠마린 유도체, 이미다졸, 티아졸, 티아디아졸, 카르바졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 트리아졸 등의 아졸 유도체 및 그의 금속 착체 및 N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디페닐-1,1'-디아민으로 대표되는 방향족 아민 유도체 등을 예로 들 수 있다.

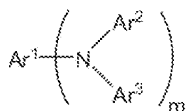
[0272] 또한, 녹~황색 도펀트 재료로서는, 쿠마린 유도체, 프탈이미드 유도체, 나프탈이미드 유도체, 페리논 유도체, 피롤로피롤 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 아크리돈 유도체, 퀴나클리돈 유도체 및 루브렌 등의 나프타센 유도체 등을 예로 들 수 있고, 또한 상기 청~청녹색 도펀트 재료로서 예시한 화합물에, 아릴, 헤테로아릴, 아릴비닐, 아미노, 시아노 등 장파장화를 가능하게 하는 치환기를 도입한 화합물도 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0273] 또한, 등(橙)~적색 도펀트 재료로서는, 비스(디이소프로필페닐)페릴렌테트라카르본미드 등의 나프탈이미드 유도체, 페리논 유도체, 아세틸아세톤이나 벤조일아세톤과 페난트롤린 등을 배위자로 하는 Eu 착체 등의 희토류 착체, 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란이나 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, 비올란트론 유도체, 페나진 유도체, 폐녹사존 유도체 및 티아디아졸로피렌 유도체 등을 예로 들 수 있고, 또한 상기 청~청녹색 및 녹~황색 도펀트 재료로서 예시한 화합물에, 아릴, 헤테로아릴, 아릴비닐, 아미노, 시아노 등 장파장화를 가능하게 하는 치환기를 도입한 화합물도 바람직한 예로 들 수 있다.

[0274] 그 외에, 도펀트로서는, 화학공업 2004년 6월호 13 페이지(일본), 및 거기에서 예로 든 참고 문헌 등에 기재된 화합물 등 중에서 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

[0275] 진술한 도펀트 재료 중에서도, 특히 스틸벤 구조를 가지는 아민, 페릴렌 유도체, 보란 유도체, 방향족 아민 유도체, 쿠마린 유도체, 피란 유도체 또는 피렌 유도체가 바람직하다.

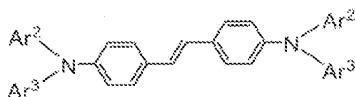
[0276] 스틸벤 구조를 가지는 아민은, 예를 들면, 하기 식으로 표시된다.



[0277]

[0278] 상기 식 중, Ar^1 은 탄소수 6~30의 아릴로부터 유래하는 m개의 기이며, Ar^2 및 Ar^3 는, 각각 독립적으로 탄소수 6~30의 아릴이지만, $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 중 적어도 1개는 스틸벤 구조를 가지고, $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 은 치환되어 있어도 되고, 그리고, m은 1~4의 정수이다.

[0279] 스틸벤 구조를 가지는 아민은, 하기 식으로 표시되는 디아미노스티벤이 더욱 바람직하다.



[0280]

[0281] 상기 식 중, Ar^2 및 Ar^3 는, 각각 독립적으로 탄소수 6~30의 아릴이며, Ar^2 및 Ar^3 는 치환되어 있어도 된다.

[0282] 탄소수 6~30의 아릴의 구체예는, 벤젠, 나프탈렌, 아세나프틸렌, 플루오렌, 페날렌, 페난트렌, 안트라센, 플루오란텐, 트리페닐렌, 피렌, 크리센, 나프타센, 페릴렌, 스틸벤, 디스티릴벤젠, 디스티릴비페닐, 디스티릴플루오렌 등을 들 수 있다.

[0283] 스틸벤 구조를 가지는 아민의 구체예는, N,N,N',N'-테트라(4-비페닐릴)-4,4'-디아미노스티벤, N,N,N',N'-테트라(1-나프틸)-4,4'-디아미노스티벤, N,N,N',N'-테트라(2-나프틸)-4,4'-디아미노스티벤, N,N'-디(2-나프틸)-N,N'-디페닐-4,4'-디아미노스티벤, N,N'-디(9-페난트릴)-N,N'-디페닐-4,4'-디아미노스티벤, 4,4'-비스[4"-비스(디페

닐아미노)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)-비페닐등을 들 수 있다.

[0284] 또한, 일본공개특허 제2003-347056호 공보, 및 일본공개특허 제2001-307884호 공보 등에 기재된 스티벤 구조를 가지는 아민을 사용할 수도 있다.

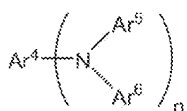
[0285] 페릴렌 유도체로서는, 예를 들면, 3,10-비스(2,6-디메틸페닐)페릴렌, 3,10-비스(2,4,6-트리메틸페닐)페릴렌, 3,10-디페닐페릴렌, 3,4-디페닐페릴렌, 2,5,8,11-테트라-tert-부틸페릴렌, 3,4,9,10-테트라페닐페릴렌, 3-(1'-피레닐)-8,11-디(tert-부틸)페릴렌, 3-(9'-안트릴)-8,11-디(tert-부틸)페릴렌, 3,3'-비스(8,11-디(tert-부틸)페릴레닐) 등이 있다.

[0286] 또한, 일본공개특허 평11-97178호 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 페릴렌 유도체를 사용할 수도 있다.

[0287] 보란 유도체로서는, 예를 들면, 1,8-디페닐-10-(디메시틸보릴)안트라센, 9-페닐-10-(디메시틸보릴)안트라센, 4-(9'-안트릴)디메시틸보릴나프탈렌, 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.

[0288] 또한, 국제 공개 제2000/40586호 팜플렛 등에 기재된 보란 유도체를 사용할 수도 있다.

[0289] 방향족 아민 유도체는, 예를 들면, 하기 식으로 표시된다.



[0290]

[0291] 상기 식 중, Ar^4 는 탄소수 6~30의 아릴로부터 유래하는 n개의 기이며, Ar^5 및 Ar^6 는 각각 독립적으로 탄소수 6~30의 아릴이며, $Ar^4 \sim Ar^6$ 는 치환되어 있어도 되고, 그리고, n은 1~4의 정수이다.

[0292] 특히, Ar^4 가 안트라센, 크리센, 플루오렌, 벤조플루오렌 또는 피렌으로부터 유래하는 2개의 기이며, Ar^5 및 Ar^6 가 각각 독립적으로 탄소수 6~30의 아릴이며, $Ar^4 \sim Ar^6$ 는 치환되어 있어도 되고, 그리고, n은 2인, 방향족 아민 유도체가 더욱 바람직하다.

[0293] 탄소수 6~30의 아릴의 구체예는, 벤젠, 나프탈렌, 아세나프틸렌, 플루오렌, 페날렌, 페난트렌, 안트라센, 플루오란텐, 트리페닐렌, 피렌, 크리센, 나프타센, 페릴렌, 펜타센 등을 들 수 있다.

[0294] 방향족 아민 유도체로서는, 크리센계로서는, 예를 들면, N,N,N',N'-테트라페닐크리센-6,12-디아민, N,N,N',N'-테트라(p-톨릴)크리센-6,12-디아민, N,N,N',N'-테트라(m-톨릴)크리센-6,12-디아민, N,N,N',N'-테트라키스(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-톨릴)크리센-6,12-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-에틸페닐)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-tert-부틸페닐)크리센-6,12-디아민, N,N'-비스(4-이소프로필페닐)-N,N'-디(p-톨릴)크리센-6,12-디아민 등이 있다.

[0295] 또한, 피렌계로서는, 예를 들면, N,N,N',N'-테트라페닐피렌-1,6-디아민, N,N,N',N'-테트라(p-톨릴)피렌-1,6-디아민, N,N,N',N'-테트라(m-톨릴)피렌-1,6-디아민, N,N,N',N'-테트라키스(4-이소프로필페닐)피렌-1,6-디아민, N,N,N',N'-테트라키스(3,4-디메틸페닐)피렌-1,6-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-디(p-톨릴)피렌-1,6-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-에틸페닐)피렌-1,6-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-에틸페닐)피렌-1,6-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-이소프로필페닐)피렌-1,6-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)피렌-1,6-디아민, N,N'-비스(4-이소프로필페닐)-N,N'-디(p-톨릴)피렌-1,6-디아민, N,N,N',N'-테트라키스(3,4-디메틸페닐)-3,8-디페닐피렌-1,6-디아민, N,N,N,N'-테트라페닐피렌-1,8-디아민, N,N'-비스(비페닐-4-일)-N,N'-디페닐피렌-1,8-디아

민, N¹,N⁶-디페닐-N¹,N⁶-비스-(4-트리메틸실라닐-페닐)-1H,8H-피렌-1,6-디아민 등이 있다.

[0296] 또한, 안트라센계로서는, 예를 들면, N,N,N,N'-테트라페닐안트라센-9,10-디아민, N,N,N',N'-테트라(p-톨릴)안트라센-9,10-디아민, N,N,N',N'-테트라(m-톨릴)안트라센-9,10-디아민, N,N,N',N'-테트라키스(4-이소프로필페닐)안트라센-9,10-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-디(p-톨릴)안트라센-9,10-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-디(m-톨릴)안트라센-9,10-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-에틸페닐)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-톨릴)안트라센-9,10-디아민, 2,6-디-tert-부틸-N,N,N',N'-테트라(p-톨릴)안트라센-9,10-디아민, 2,6-디-tert-부틸-N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-이소프로필페닐)안트라센-9,10-디아민, 2,6-디-tert-부틸-N,N'-비스(4-이소프로필페닐)-N,N'-디(p-톨릴)안트라센-9,10-디아민, 2,6-디시클로헥실-N,N'-비스(4-이소프로필페닐)-N,N'-디(p-톨릴)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-나프틸아미노)페닐)안트라센, 9,10-비스(4-디(2-나프틸아미노)페닐)안트라센, 10-디-p-톨릴아미노-9-(4-디-p-톨릴아미노-1-나프틸)안트라센, 10-디페닐아미노-9-(4-디페닐아미노-1-나프틸)안트라센, 10-디페닐아미노-9-(6-디페닐아미노-2-나프틸)안트라센 등이 있다.

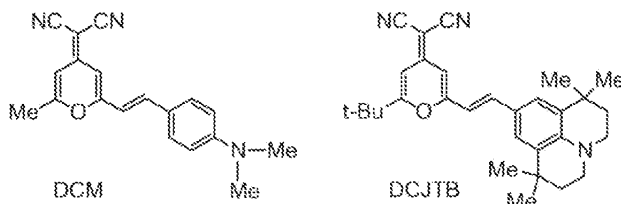
[0297] 또한, 그 밖에, [4-(4-디페닐아미노-페닐)나프탈렌-1-일]-디페닐아민, [6-(4-디페닐아미노-페닐)나프탈렌-2-일]-디페닐아민, 4,4'-비스[4-디페닐아미노나프탈렌-1-일]비페닐, 4,4'-비스[6-디페닐아미노나프탈렌-2-일]비페닐, 4,4"-비스[4-디페닐아미노나프탈렌-1-일]-p-테르페닐, 4,4"-비스[6-디페닐아미노나프탈렌-2-일]-p-테르페닐 등을 예로 들 수 있다.

[0298] 또한, 일본공개특허 제2006-156888호 공보 등에 기재된 방향족 아민 유도체를 사용할 수도 있다.

[0299] 쿠마린 유도체로서는, 쿠마린-6, 쿠마린-334 등을 예로 들 수 있다.

[0300] 또한, 일본공개특허 제2004-43646호 공보, 일본공개특허 제2001-76876호 공보, 및 일본공개특허 평6-298758호 공보 등에 기재된 쿠마린 유도체를 사용할 수도 있다.

[0301] 피란 유도체로서는, 하기의 DCM, DCJTB 등을 예로 들 수 있다.



[0302]

[0303] 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 사용할 수도 있다.

[0304] <유기 전계 발광 소자에서의 전자 주입층, 전자 수송층>

[0305] 전자 주입층(107)은, 음극(108)으로부터 이동해 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)으로 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 결합체의 혼합물에 의해 형성된다.

[0306] 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 크며, 또한 안정성이 우수하고, 트랩이 되는 불순물이 제조 시 및 사용 시에 쉽게 생기지 않는 물질인 것이 바람직하다. 그러나, 정공과 전자의 수송 밸런스를 고려한 경우에, 양극으로부터의 정공이 재결합하지 않고 음극 측으로 흐르는 것을 효율적으로 저지할 수 있는 역할을 주로 행하는 경우에는, 전자 수송 능력이 그렇게 높지 않아도, 발광 효율을 향상시키는 효과는 전자 수송 능력이 높은 재료와 동등하게 가진다. 따라서,

본 실시형태에서의 전자 주입·수송층은, 정공의 이동을 효율적으로 저지할 수 있는 층의 기능도 포함되어도 된다.

[0307] 전자 수송층(106) 또는 전자 주입층(107)을 형성하는 재료(전자 수송 재료)로서는, 상기 일반식(1)으로 표시되는 다환 방향족 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 광 도전 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.

[0308] 전자 수송층 또는 전자 주입층에 사용되는 재료로서는, 탄소, 수소, 산소, 유황, 규소 및 인 중에서 선택되는 1종 이상의 원자로 구성되는 방향환 또는 복소방향환으로 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 방향환 유도체, 4,4'-비스(디페닐에테닐)비페닐로 대표되는 스티릴계 방향환 유도체, 페리는 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 하이드록시아졸 착체, 아조메틴 착체, 트로폴론 금속 착체, 플라보놀 금속 착체 및 벤조퀴놀린 금속 착체 등이 있다. 이들 재료는 단독으로도 사용되지만, 상이한 재료와 혼합하여 사용해도 상관없다.

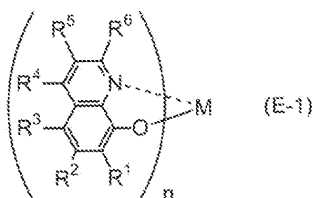
[0309] 또한, 다른 전자 전달 화합물의 구체예로서, 피리딘 유도체, 나프탈렌 유도체, 안트라센 유도체, 페난트롤린 유도체, 페리는 유도체, 쿠마린 유도체, 나프탈이미드 유도체, 안트라퀴논 유도체, 디페노퀴논 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 페틸렌 유도체, 옥사디아졸 유도체(1,3-비스[(4-tert-부틸페닐)1,3,4-옥사디아졸릴]페닐렌 등), 티오펜 유도체, 트리아졸 유도체(N-나프틸-2,5-디페닐-1,3,4-트리아졸 등), 티아디아졸 유도체, 옥신 유도체의 금속 착체, 퀴놀리놀계 금속 착체, 퀴놀살린 유도체, 퀴놀살린 유도체의 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'-스피로비퍼루오렌 등), 이미다조피리딘 유도체, 보란 유도체, 벤즈이미다졸 유도체(트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠 등), 벤즈옥사졸 유도체, 벤조티아졸 유도체, 퀴놀린 유도체, 터피리딘 등의 올리고 피리딘 유도체, 비피리딘 유도체, 터피리딘 유도체(1,3-비스(4'-(2,2':6'2"-테르피리디닐))벤젠 등), 나프티리딘 유도체(비스(1-나프틸)-4-(1,8-나프티리딘-2-일)페닐포스핀옥사이드등), 알다진 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌 유도체, 인옥사이드 유도체, 비스스티릴 유도체 등을 들 수 있다.

[0310] 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, 플라보놀 금속 착체 및 벤조퀴놀린 금속 착체 등이 있다.

[0311] 전술한 재료는 단독으로도 사용되지만, 상이한 재료와 혼합하여 사용해도 상관없다.

[0312] 전술한 재료 중에서도, 퀴놀리놀계 금속 착체, 비피리딘 유도체, 페난트롤린 유도체 또는 보란 유도체가 바람직하다.

[0313] 퀴놀리놀계 금속 착체는, 하기 일반식(E-1)으로 표시되는 화합물이다.



[0314]

[0315] 식 중, $R^1 \sim R^6$ 는 수소 또는 치환기이며, M은 Li, Al, Ga, Be 또는 Zn이며, n은 1~3의 정수이다

[0316] 퀴놀리놀계 금속 착체의 구체예로서는, 8-퀴놀리놀리튬, 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 트리스(4-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 트리스(5-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 트리스(3,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 트리스(4,5-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 트리스(4,6-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2-메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3-메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(4-메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3-페

닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(4-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2,3-디메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2,6-디메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3,4-디메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3,5-디메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3,5-디-tert-부틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2,6-디페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2,4,6-트리페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2,4,6-트리메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2,4,5,6-테트라메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(1-나프톨레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2-나프톨레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)(4-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3,5-디메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3,5-디-tert-부틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄- μ -옥소-비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄- μ -옥소-비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-4-에틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄- μ -옥소-비스(2-메틸-4-에틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-4-메톡시-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄- μ -옥소-비스(2-메틸-4-메톡시-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-5-시아노-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄- μ -옥소-비스(2-메틸-5-시아노-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-5-트리플루오로메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄- μ -옥소-비스(2-메틸-5-트리플루오로메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀린)베릴륨 등을 들 수 있다.

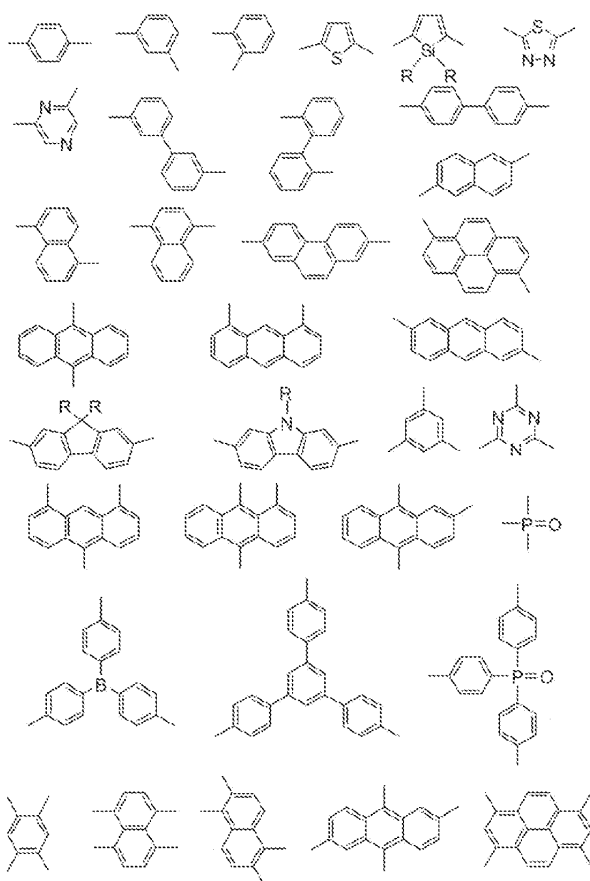
[0317] 비피리딘 유도체는, 하기 일반식(E-2)으로 표시되는 화합물이다.



[0318]

[0319] 식 중, G는 단순히 결합손 또는 n개의 연결기를 나타내고, n은 2~8의 정수이다. 또한, 피리딘-피리딘 또는 피리딘-G의 결합에 사용되지 않는 탄소는 치환되어 있어도 된다.

[0320] 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 테르페닐릴이다.



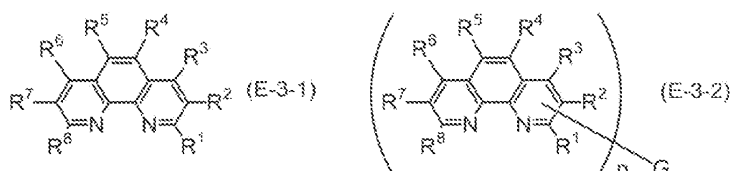
[0321]

[0322]

피리딘 유도체의 구체예로서는, 2,5-비스(2,2'-피리딘-6-일)-1,1-디메틸-3,4-디페닐실롤, 2,5-비스(2,2'-피리딘-6-일)-1,1-디메틸-3,4-디메틸실롤, 2,5-비스(2,2'-피리딘-5-일)-1,1-디메틸-3,4-디페닐실롤, 2,5-비스(2,2'-피리딘-5-일)-1,1-디메틸-3,4-디메틸실롤, 9,10-디(2,2'-피리딘-6-일)안트라센, 9,10-디(2,2'-피리딘-5-일)안트라센, 9,10-디(2,3'-피리딘-6-일)안트라센, 9,10-디(2,3'-피리딘-5-일)안트라센, 9,10-디(2,3'-피리딘-6-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(2,3'-피리딘-5-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(2,2'-피리딘-6-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(2,2'-피리딘-5-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(2,4'-피리딘-6-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(2,4'-피리딘-5-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(3,4'-피리딘-6-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(3,4'-피리딘-5-일)-2-페닐안트라센, 3,4-디페닐-2,5-디(2,2'-피리딘-6-일)티오펜, 3,4-디페닐-2,5-디(2,3'-피리딘-5-일)티오펜, 6',6"-디(2-피리딜) 2,2':4',4":2",2"-쿼터피리딘 등을 들 수 있다.

[0323]

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



[0324]

[0325]

식 중, $R^1 \sim R^8$ 은 수소 또는 치환기이며, 인접하는 기는 서로 결합하여 축합 환을 형성할 수도 있고, G는 단순히 결합손 또는 n개의 연결기를 나타내고, n은 2~8의 정수이다. 또한, 일반식(E-3-2)의 G로서는, 예를 들면, 비피리딘 유도체의 란에서 설명한 것과 동일한 것이 있다.

[0326]

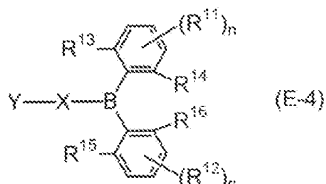
페난트롤린 유도체의 구체예로서는, 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 9,10-디(1,10-페난트롤린-2-일)안트라센, 2,6-디(1,10-페난트롤린-5-일)피리딘, 1,3,5-새(1,10-페난트롤린-5-일)벤젠, 9,9'-디클로로-비스(1,10-페난트롤린-5-일), 바소큐프로인이나 1,3-비스(2-페닐-1,10-페난트롤린-9-일)벤젠 등을 들 수 있다.

[0327]

특히, 페난트롤린 유도체를 전자 수송층, 전자 주입층에 사용한 경우에 대하여 설명한다. 장시간에 걸쳐서 안정

적인 발광을 얻기 위해서는, 열적(熱的) 안정성이나 박막 형성성이 우수한 재료가 바람직하고, 페난트롤린 유도체 중에서도, 치환기 자신이 3차원적 입체 구조를 가지거나, 페난트롤린 골격과의 혹은 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 탄화수소, 치환 또는 무치환의 방향족 불소환을 포함하고 있는 화합물이 더욱 바람직하다.

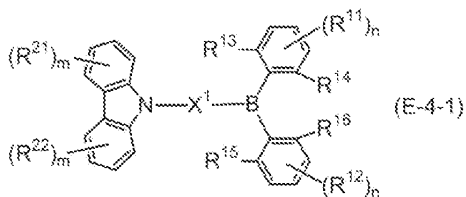
[0328] 보란 유도체는, 하기 일반식(E-4)으로 표시되는 화합물이며, 상세하게는 일본공개특허 제2007-27587호 공보에 개시되어 있다.



[0329]

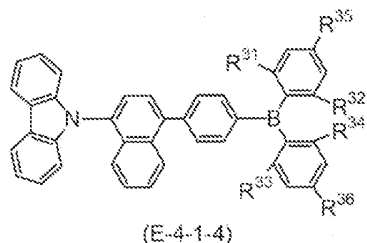
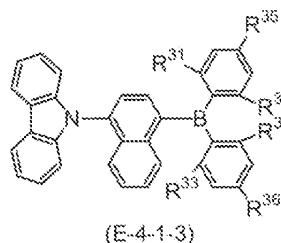
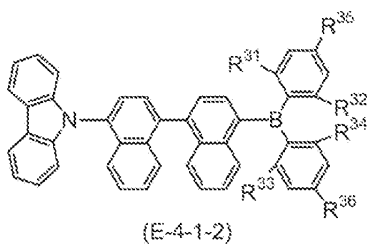
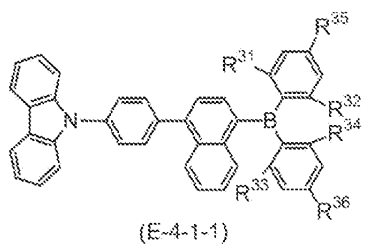
[0330] 식 중, R^{11} 및 R^{12} 는, 각각 독립적으로, 수소, 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있는 실릴, 치환되어 있어도 되는 질소 함유 불소환, 또는 시아노 중 적어도 1개이며, $R^{13} \sim R^{16}$ 은, 각각 독립적으로, 치환되어 있어도 되는 알킬, 또는 치환되어 있어도 되는 아릴이며, X는, 치환되어 있어도 되는 아릴렌이며, Y는, 치환되어 있어도 되는 탄소수 16 이하의 아릴, 치환되어 있는 보릴, 또는 치환되어 있어도 되는 카르바졸릴이며, 그리고, n은 각각 독립적으로 0~3의 정수이다.

[0331] 상기 일반식(E-4)으로 표시되는 화합물 중에서도, 하기 일반식(E-4-1)으로 표시되는 화합물, 또한 하기 일반식(E-4-1-1)~일반식(E-4-1-4)으로 표시되는 화합물이 바람직하다. 구체예로서는, 9-[4-(4-디메틸보릴나프탈렌-1-일)페닐]카르바졸, 9-[4-(4-디메틸보릴나프탈렌-1-일)나프탈렌-1-일]카르바졸 등을 들 수 있다.



[0332]

[0333] 식 중, R^{11} 및 R^{12} 는, 각각 독립적으로, 수소, 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있는 실릴, 치환되어 있어도 되는 질소 함유 불소환, 또는 시아노 중 적어도 1개이며, $R^{13} \sim R^{16}$ 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 불소환, 또는 시아노 중 적어도 1개이며, X^1 은, 치환되어 있어도 되는 탄소수 20 이하의 아릴렌이며, n은 각각 독립적으로 0~3의 정수이며, 그리고, m은 각각 독립적으로 0~4의 정수이다.



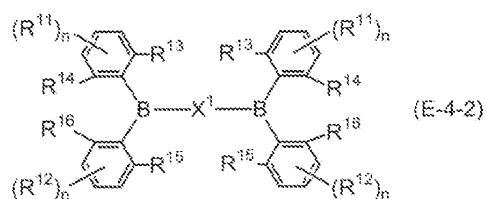
[0334]

[0335]

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.

[0336]

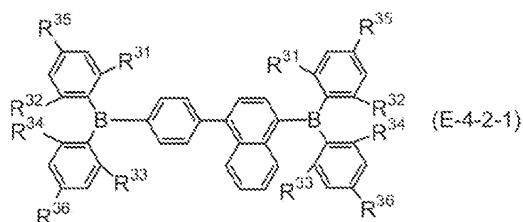
상기 일반식(E-4)으로 표시되는 화합물 중에서도, 하기 일반식(E-4-2)으로 표시되는 화합물, 또한 하기 일반식(E-4-2-1)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.



[0337]

[0338]

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 1개이며, $R^{13} \sim R^{16}$ 은, 각각 독립적으로, 치환되어 있어도 되는 알킬, 또는 치환되어 있어도 되는 아릴이며, X^1 은, 치환되어 있어도 되는 탄소수 20 이하의 알릴렌이며, 그리고, n은 각각 독립적으로 0~3의 정수이다.



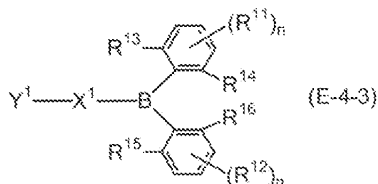
[0339]

[0340]

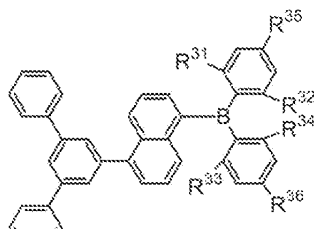
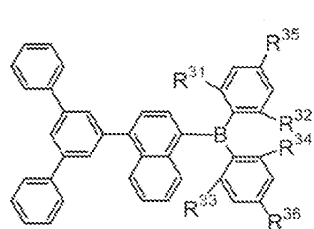
식 중, $R^{31} \sim R^{34}$ 는, 각각 독립적으로, 메틸, 이소프로필 또는 페닐 중 어느 하나이며, 그리고, R^{35} 및 R^{36} 은, 각각 독립적으로, 수소, 메틸, 이소프로필 또는 페닐 중 어느 하나이다.

[0341]

상기 일반식(E-4)으로 표시되는 화합물 중에서도, 하기 일반식(E-4-3)으로 표시되는 화합물, 또한 하기 일반식(E-4-3-1) 또는 일반식(E-4-3-2)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.

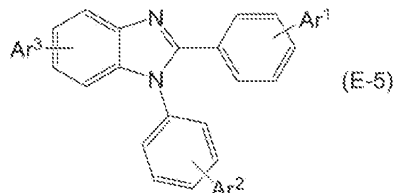


식 중, R^{11} 및 R^{12} 는, 각각 독립적으로, 수소, 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있는 실릴, 치환되어 있어도 되는 질소 함유 복소환, 또는 시아노 중 적어도 1개이며, $R^{13} \sim R^{16}$ 은, 각각 독립적으로, 치환되어 있어도 되는 알킬, 또는 치환되어 있어도 되는 아릴이며, X^1 은, 치환되어 있어도 되는 탄소수 10 이하의 알킬렌이며, Y^1 은, 치환되어 있어도 되는 탄소수 14 이하의 아릴이며, 그리고, n 은 각각 독립적으로 0~3의 정수이다.



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.

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



식 중, $Ar^1 \sim Ar^3$ 는 각각 독립적으로 수소 또는 치환될 수도 있는 탄소수 6~30의 아릴이다. 특히, Ar^1 이 치환될 수도 있는 안트라센 벤즈이미다졸 유도체가 바람직하다.

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, 페날렌-1-일, 페날렌-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, 크리스렌-1-일, 크리스렌-2-일, 크리스렌-3-일, 크리스렌-4-일, 크리스렌-5-일, 크리스렌-6-일, 나프타센-1-일, 나프타센-2-일, 나프타센-5-일, 페릴렌-1-일, 페릴렌-2-일, 페릴렌-3-일, 펜타센-1-일, 펜타센-2-일, 펜타센-5-일, 펜타센-6-일이다.

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

전자 수송층 또는 전자 주입층에는, 또한, 전자 수송층 또는 전자 주입층을 형성하는 재료를 환원할 수 있는 물질을 포함할 수도 있다. 이 환원성 물질은, 일정한 환원성을 가지는 것이면, 다양한 것이 사용되며, 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 착체, 알칼리 토류 금속의 유기 착체 및 희토류 금속의 유기 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0352] 바람직한 환원성 물질로서는, Na(일함수 2.36 eV), K(일함수 2.28 eV), Rb(일함수 2.16 eV) 또는 Cs(일함수 1.95 eV) 등의 알칼리 금속이나, Ca(일함수 2.9 eV), Sr(일함수 2.0~2.5 eV) 또는 Ba(일함수 2.52 eV) 등의 알칼리 토류 금속을 예로 들 수 있고, 일함수가 2.9 eV 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. 이들 알칼리 금속은, 특히 환원 능력이 높고, 전자 수송층 또는 전자 주입층을 형성하는 재료로의 비교적 소량의 첨가에 의해, 유기 EL 소자에서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 도모된다. 또한, 일함수가 2.9 eV 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 장수명화가 도모된다.

[0353] <유기 전계 발광 소자에서의 음극>

[0354] 음극(108)은, 전자 주입층(107) 및 전자 수송층(106)을 통하여, 발광층(105)에 전자를 주입하는 역할을 하는 것이다.

[0355] 음극(108)을 형성하는 재료로서는, 전자를 유기층에 효율적으로 주입할 수 있는 물질이면 특별히 한정되지 않지만, 양극(102)을 형성하는 재료와 동일한 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 주석, 인듐, 칼슘, 알루미늄, 은, 동, 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 높여 소자 특성을 향상시키기 위해서는, 리튬, 나트륨, 칼륨, 세슘, 칼슘, 마그네슘 또는 이들 저일함수 금속을 포함하는 합금이 유효하다. 그러나, 이들 저일함수 금속은 일반적으로 대기 중에서 불안정한 경우가 많다. 이 점을 개선하기 위하여, 예를 들면, 유기층에 미량의 리튬, 세슘이나 마그네슘을 도핑하여, 안정성이 높은 전극을 사용하는 방법이 알려져 있다. 그 외의 도펀트로서는, 불화 리튬, 불화 세슘, 산화 리튬 및 산화 세슘과 같은 무기염도 사용할 수 있다. 다만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0356] 또한, 전극 보호를 위해 백금, 금, 은, 동, 철, 주석, 알루미늄 및 인듐 등의 금속, 또는 이들 금속을 사용한 합금, 그리고, 실리카, 티타니아 및 질화 규소 등의 무기물, 폴리비닐알코올, 염화 비닐, 탄화수소계 고분자 화합물 등을 적층하는 것이, 바람직한 예로서 들 수 있다. 이들 전극의 제작법도, 저항 가열 증착, 전자선 빔 증착, 스퍼터링, 이온 플레이팅 및 코팅 등, 통전할 수 있다면 특별히 한정되지 않는다.

[0357] <각 층에서 사용할 수도 있는 결합제>

[0358] 이상의 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층에 사용되는 재료는 단독으로 각 층을 형성할 수 있지만, 고분자 결합제로서 폴리염화비닐, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리(N-비닐카르바졸), 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리부타디엔, 탄화수소 수지, 케톤 수지, 페녹시 수지, 폴리아미드, 에틸 셀룰로오스, 아세트산 비닐 수지, ABS 수지, 폴리우레탄 수지 등의 용제 가용성 수지나, 페놀 수지, 크실렌 수지, 석유 수지, 유레아 수지, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지 등의 경화성 수지 등에 분산시켜 사용하는 것도 가능하다.

[0359] <유기 전계 발광 소자의 제작 방법>

[0360] 유기 전계 발광 소자를 구성하는 각 층은, 각 층을 구성할 재료를 증착법, 저항 가열 증착, 전자빔 증착, 스퍼터링, 분자 적층법, 인쇄법, 스핀 코팅법 또는 캐스팅법, 코팅법 등의 방법에 의해 박막으로 만들어, 형성할 수 있다. 이와 같이 하여 형성된 각 층의 막 두께에 대해서는 특별히 한정되지 않고, 재료의 성질에 따라, 적절하게 설정할 수 있지만, 통상 2 nm~5000 nm의 범위이다. 막 두께는 통상, 수정 발진식 막 두께 측정 장치 등으로 측정할 수 있다. 증착법을 이용하여 박막화하는 경우, 그 증착 조건은, 재료의 종류, 막의 목적으로 하는 결정 구조 및 회합 구조 등에 따라 상이하다. 증착 조건은 일반적으로, 보트 가열 온도 +50~+400 °C, 진공도 10^{-6} ~ 10^{-3} Pa, 증착 속도 0.01~50 nm/초, 기판 온도 -150~+300 °C, 막 두께 2nm~5μm의 범위에서 적절하게 설정

하는 것이 바람직하다.

- [0361] 다음으로, 유기 전계 발광 소자를 제작하는 방법의 일례로서, 양극/정공 주입층/정공 수송층/호스트 재료와 도펀트 재료로 이루어지는 발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극으로 이루어지는 유기 전계 발광 소자의 제작법에 대하여 설명한다. 적당한 기판 상에, 양극 재료의 박막을 증착법 등에 의해 형성시켜 양극을 제작한 후, 이 양극 상에 정공 주입층 및 정공 수송층의 박막을 형성한다. 그 위에 호스트 재료와 도펀트 재료를 공동착하여 박막을 형성시켜 발광층으로 하고, 이 발광층 상에 전자 수송층, 전자 주입층을 형성시키고, 또한 음극용 물질로 이루어지는 박막을 증착법 등에 의해 형성시켜 음극으로 함으로써, 목적으로 하는 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 제작할 수도 있다.
- [0362] 이와 같이 하여 얻어진 유기 전계 발광 소자에 직류 전압을 인가하는 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, 펄스 전류나 교류 전류를 인가한 경우에도 발광한다. 그리고, 인가하는 교류의 파형은 임의로 하면 된다.
- [0363] <유기 전계 발광 소자의 응용예>
- [0364] 또한, 본 발명은, 유기 전계 발광 소자를 구비한 표시 장치 또는 유기 전계 발광 소자를 구비한 조명 장치 등에 도 응용할 수 있다.
- [0365] 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, 펄스 구동, 교류 구동 등 공지의 구동 방법을 적절하게 사용하여 구동할 수 있다.
- [0366] 표시 장치로서는, 예를 들면, 컬러 평판 디스플레이 등의 패널 디스플레이, 플렉시블 컬러 유기 전계 발광(EL) 디스플레이 등의 플렉시블 디스플레이 등이 있다(예를 들면, 일본공개특허 평10-335066호 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.
- [0367] 매트릭스는, 표시를 위한 화소가 격자형이나 모자이크형 등 2차원적으로 배치된 것을 말하며, 화소의 집합으로 문자나 화상을 표시한다. 화소의 형상이나 사이즈는 용도에 따라 정해진다. 예를 들면, PC, 모니터, 텔레비전의 화상 및 문자 표시에는, 통상 한 변이 300 μ m 이하인 사각형의 화소가 사용되고, 또한, 표시 패널과 같은 대형 디스플레이의 경우에는, 한 변이 mm 오더인 화소를 사용하게 된다. 흑백 표시의 경우에는, 동일한 색의 화소를 배열하면 되지만, 컬러 표시의 경우에는, 적, 녹, 청색 화소를 배열하여 표시시킨다. 이 경우에, 전형적으로는 델타 타입과 스트라이프 타입이 있다. 그리고, 이 매트릭스의 구동 방법으로서, 선(線) 순차 구동 방법이나 액티브 매트릭스 중 어느 쪽이라도 된다. 선 순차 구동 쪽이 구조가 간단한 장점이 있지만, 동작 특성을 고려할 경우, 액티브 매트릭스 쪽이 우수한 경우가 있으므로, 이것도 용도에 따라 구분하여 사용하는 것이 필요하다.
- [0368] 세그먼트 방식(타입)에서는, 사전에 결정된 정보를 표시하도록 패턴을 형성하고, 결정된 영역을 발광시키게 된다. 예를 들면, 디지털 시계나 온도계에서의 시각이나 온도 표시, 오디오 기기나 전자 조리기 등의 동작 상태 표시 및 자동차의 패널 표시 등이 있다.
- [0369] 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 시인성(視認性)을 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 되어 있으므로 박형화가 곤란한 것을 고려하면, 본 실시형태에 따른 발광 소자를 사용한 백라이트는 박형이며 경량이 특징이 된다.
- [0370] 4. 그 외의 유기 디바이스
- [0371] 본 발명에 따른 다환 방향족 화합물은, 전술한 유기 전계 발광 소자 외에, 유기 전계 효과 트랜지스터 또는 유기 박막 태양 전지 등의 제작에 사용할 수 있다.
- [0372] 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 생기고, 소스 전극과 드레인 전극의 사이를 흐르는 전자(또는 홀)의 흐름을 임의로 막아 전류를 제어할 수 있는 것이다. 전계 효과 트랜지스터는, 단순한 트랜지스터(바이폴러 트랜지스터)에 비해 소형화가 용이하며, 집적 회로 등을 구성하는 소자로서 많이 사용되고 있다.

[0373] 유기 전계 효과 트랜지스터의 구조는, 통상, 본 발명에 따른 다환 방향족 화합물을 사용하여 형성되는 유기 반도체 활성층에 접하여 소스 전극 및 드레인 전극이 형성되어 있고, 또한 유기 반도체 활성층에 접한 절연층(유전체층)을 협지하여 게이트 전극이 설치되어 있으면 된다. 그 소자 구조로서는, 예를 들면, 이하의 구조가 있다.

[0374] (1) 기판/게이트 전극/절연체층/소스 전극·드레인 전극/유기 반도체 활성층

[0375] (2) 기판/게이트 전극/절연체층/유기 반도체 활성층/소스 전극·드레인 전극

[0376] (3) 기판/유기 반도체 활성층/소스 전극·드레인 전극/절연체층/게이트 전극

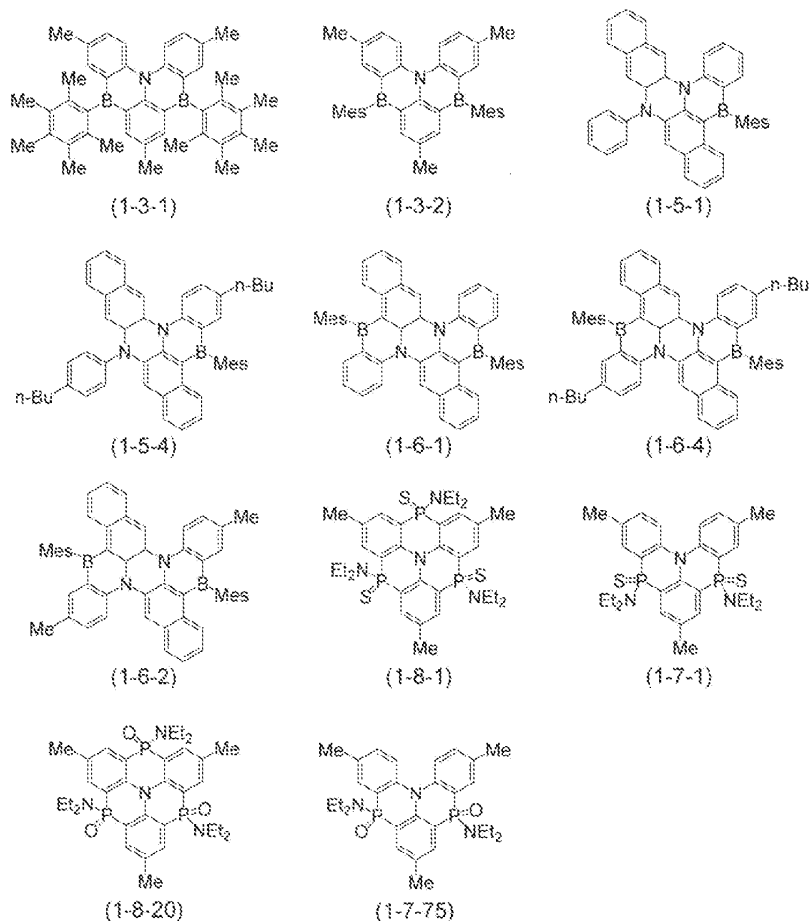
[0377] (4) 기판/소스 전극·드레인 전극/유기 반도체 활성층/절연체층/게이트 전극

[0378] 이와 같이 구성된 유기 전계 효과 트랜지스터는, 액티브 매트릭스 구동 방식의 액정 디스플레이나 유기 전계 발광 디스플레이의 화소 구동 스위칭 소자 등으로서 적용할 수 있다.

[0379] 유기 박막 태양 전지는, 유리 등의 투명 기판 상에 ITO 등의 양극, 홀 수송층, 광전 변환 층, 전자 수송층, 음극이 적층된 구조를 가진다. 광전 변환층은 양극 측에 p형 반도체층을 가지고, 음극 측에 n형 반도체층을 가지고 있다. 본 발명에 따른 다환 방향족 화합물은, 그 물성에 따라, 홀 수송층, p형 반도체층, n형 반도체층, 전자 수송층의 재료로서 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 다환 방향족 화합물은, 유기 박막 태양 전지에 있어서 홀 수송 재료나 전자 수송 재료로서 기능할 수 있다. 유기 박막 태양 전지는, 상기한 것 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.

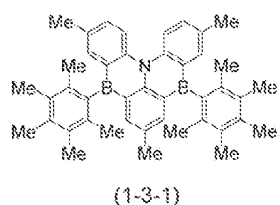
[0380] [실시예]

[0381] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 전혀 한정되지 않는다. 이하의 실시예에서 합성한 화합물이다. 그리고, 화학 구조식 중, Mes는 메시틸기이다.

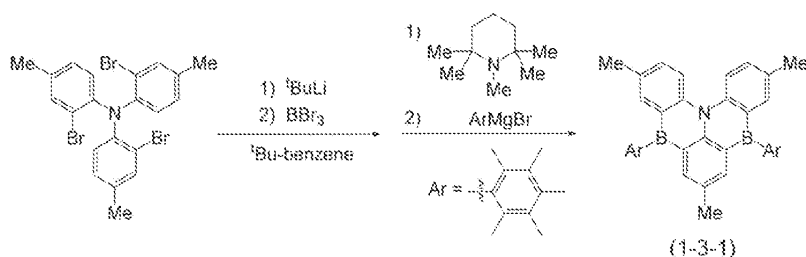


합성예(1):

5,9-비스(2,3,4,5,6-펜타메틸페닐)-3,7,11-트리메틸-5,9-디하이드로-13b-아자-5,9-지보라나프토[3,2,1-de]안트라센



트리스(2-브로모-4-메틸페닐)아민(2.62g, 5.0mmol) 및 tert-부틸벤젠(20mL)에 질소 분위기 하, -40℃에서 tert-부틸리튬(16mL, 1.9M, 30mmol)을 가하고, 실온에서 1시간 교반했다. 0℃에서 삼브롬화 붕소(1.00mL, 11mmol) 및 tert-부틸벤젠(5.0mL)을 가하고, 실온에서 1시간 교반한 후, 1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘(1.80mL, 9.9mmol)을 가하였다. 160℃에서 15시간 가열한 후, 펜타메틸페닐 그리냐르 반응제(35.1mL, 0.48M, 17mmol)를 실온에서 가하고, 실온에서 2시간 교반했다. 용매를 감압 농축한 후, 인산 완충 용액(pH6, 25mL)을 가하고, 톨루엔으로 추출을 행한 후, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 조(粗)생성물을 GPC(용리액: 톨루엔)에 의해 단리 정제한 바, 황색 고체의 식(1-3-1)의 화합물(0.34g, 수율 11%)을 얻었다.



[0387]

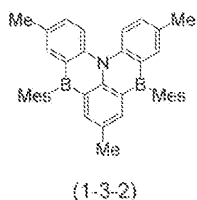
[0388] NMR 스펙트럼에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인했다.

[0389] ^1H NMR (δ ppm in CDCl_3); δ =1.92(s, 6H), 2.07(s, 6H), 2.32(s, 3H), 2.25(s, 6H), 2.33(s, 6H), 2.38(s, 6H), 2.39(s, 6H), 7.34(dd, 2H), 7.63(d, 2H), 7.91(s, 2H), 8.12(d, 2H).

[0390] HRMS(DART) calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}[(\text{M} + \text{H})^+]$: 600.3987, found : 600.4000

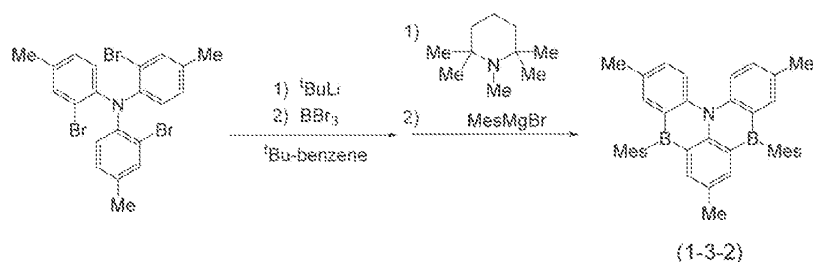
[0391] 합성예(2):

[0392] 5,9-디메틸-3,7,11-트리메틸-5,9-디하이드로-13b-아자-5,9-디보라나프토[3,2,1-de]안트라센



[0393]

[0394] 트리스(2-브로모-4-메틸페닐)아민(2.60g, 5.0mmol) 및 tert-부틸벤젠(20mL)에 질소 분위기 하, -40°C 에서 tert-부틸리튬(16mL, 1.9M, 30mmol)을 가하고, 실온에서 1시간 교반했다. 0°C 에서 삼브롬화 붕소(1.00mL, 11mmol) 및 tert-부틸벤젠(4.0mL)을 가하고, 실온에서 1시간 교반한 후, 1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘 (1.80mL, 9.9mmol)을 가하였다. 160°C 에서 15시간 가열한 후, 메시틸 그리냐르 반응제(12.5mL, 1.20M, 15mmol)를 실온에서 가하고, 실온에서 2시간 교반했다. 용매를 감압 농축한 후, 인산 완충 용액(pH6, 25mL)을 가하고, 톨루엔으로 추출을 행한 후, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 조생성물을 GPC(용리액: 톨루엔)에 의해 단리 정제한 바, 황색 고체의 식(1-3-2)의 화합물(0.79g, 수율 22%)을 얻었다.



[0395]

[0396] NMR 스펙트럼에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인했다.

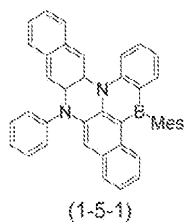
[0397] ^1H NMR (δ ppm in CDCl_3); δ =2.01(s, 6H), 2.11(s, 6H), 2.34(s, 3H), 2.39(s, 6H), 2.44(s, 6H), 6.96(s, 2H), 7.03(s, 2H), 7.37(dd, 2H), 7.62(d, 2H), 7.93(s, 2H), 8.15(d, 2H).

[0398] ^{13}C NMR (δ ppm in CDCl_3) 20.6, 20.7(2C), 21.4(2C), 23.2(2C), 23.3(2C), 122.8(2C), 126.9(4C), 127.1(brs, 2C), 130.0, 131.5(brs, 2C), 132.3(2C), 132.4(2C), 135.4(2C), 136.6(2C), 139.0(2C), 139.1(2C), 139.5(brs, 2C), 144.0(2C), 144.5(2C), 144.8.

[0399] HRMS(DART) calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}[(\text{M} + \text{H})^+]$: 544.3358, found : 544.3360

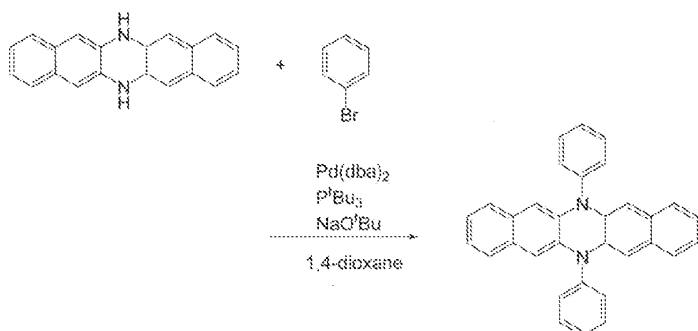
[0400] 합성예(3):

[0401] 5-메시틸-11-페닐-6,11-디하이드로디벤조[b,i]벤조[5,6][1,4]아자볼리노[3,2,1-de]페나진



[0402]

[0403] 브로모벤젠(2.96mL, 28mmol), 나트륨 tert-부톡시드(3.75g, 39mmol), 트리tert-부틸포스핀(0.165g, 0.81mmol), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0)(0.294g, 0.51mmol), 6,13-디하이드로디벤조[b,i]페나진(3.62g, 13mmol)을 질소 분위기 하, 실온 중에서 1,4-디옥산(220mL)에 가하고, 90℃에서 34시간 가열 교반을 행하였다. 반응액을 실온까지 냉각하고, 실리카겔쇼트패스컬럼(용리액: 디클로로메탄)에 가하였다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 조생성물을 혼합 용액(헥산/톨루엔=1/1(용량비)) 사용하여 세정함으로써, 황색 분말의 6,13-디페닐-6,13-디하이드로디벤조[b,i]페나진(5.18g, 수율 93%)을 얻었다.



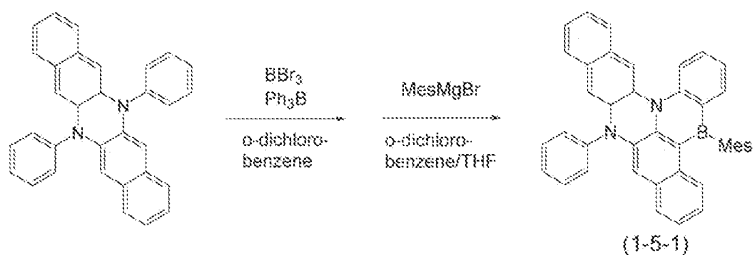
[0404]

[0405] NMR 스펙트럼에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인했다.

[0406] ^1H NMR(δ ppm in CDCl_3); 5.98(s, 4H), 6.50(dd, 4H), 6.60(dd, 4H), 6.71-6.89(m, 10H).

[0407] ^{13}C NMR(δ ppm in CDCl_3); 108.4(4C), 123.9(4C), 126.0(4C), 128.4(2C), 130.7(2C), 130.9(4C), 131.3(4C), 135.5(4C), 140.2(4C).

[0408] 다음으로, 6,13-디페닐-6,13-디하이드로디벤조[b,i]페나진(0.218g, 0.50mmol), 트리페닐보란(0.969g, 4.0mmol), 오르토디클로로벤젠(5.0mL)에 질소 분위기 하, 실온에서 삼브롬화 붕소(0.380mL, 4.0mmol)를 가하고, 내압(耐壓) 용기 중에서 260℃, 15시간 가열을 행하였다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 메시틸 그리냐르 반응제의 테트라하이드로푸란 용액(12.0mL, 1.00M, 12.0mmol)을 가하였다. 실온에서 1시간 가열한 후, 반응 용액에 인산 완충 용액(pH6, 20mL)을 가하고, 톨루엔(100mL)으로 추출을 행한 후, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용리액: 헥산/톨루엔=4/1(용량비))로 정제한 후, 헥산으로 세정함으로써 단리 정제한 바, 황색 고체의 식(1-5-1)의 화합물(30.8mg, 수율 11%)을 얻었다.



[0409]

[0410] NMR 스펙트럼에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인했다.

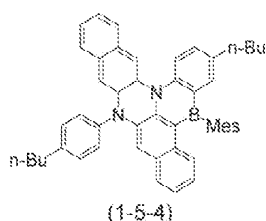
[0411] ^1H NMR(δ ppm in CDCl_3); 2.01(s, 3H), 2.02(s, 3H), 2.46(s, 3H), 6.63(s, 1H), 6.66(s, 1H), 6.97(s, 1H), 7.01-7.06(m, 2H), 7.17-7.31(m, 4H), 7.36(d, 1H), 7.45(d, 1H), 7.53-7.62(m, 4H), 7.67(t, 1H), 7.76-7.81(m, 3H), 7.83(s, 1H), 8.15(d, 1H), 8.27(d, 1H).

[0412] ^{13}C NMR(δ ppm in CDCl_3); 21.4, 22.6, 22.7, 109.2, 113.5, 119.1, 119.2, 122.5, 123.9, 124.8, 124.9, 126.0, 126.1, 126.6, 126.7, 126.9, 127.4, 127.5(2C), 130.0, 130.8(2C), 131.0, 131.1, 131.3(2C), 131.9(2C), 133.2, 135.8, 136.4, 137.0, 137.4, 137.8, 139.5, 139.8, 140.4, 143.3, The NMR signal of the carbon α to the boron was not observed.

[0413] HRMS (EI) m/z $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{31}\text{BN}_2$ 563.267, observed 563.267

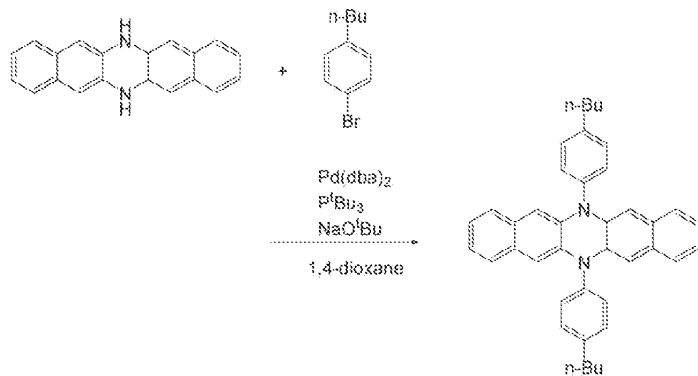
[0414] 합성예(4):

[0415] 3-부틸-11-(4-부틸페닐)-5-메시틸-5,5a,10a,11-테트라하이드로디벤조[b,i]벤조[5,6][1,4]아자볼리노[3,2,1-de]페나진



[0416]

[0417] 1-브로모-4-n-부틸벤젠(6.0mL, 34mmol), 나트륨tert-부톡시드(4.61g, 48mmol), 트리tert-부틸포스핀(0.200g, 0.99mmol), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0)(0.369g, 0.64mmol), 6,13-디하이드로디벤조[b,i]페나진(4.52g, 16mmol)을 질소 분위기 하, 실온 중에서 1,4-디옥산(150mL)에 가하고, 90℃에서 34시간 가열 교반을 행하였다. 반응액을 실온까지 냉각하고, 실리카겔쇼트패스컬럼(용리액: 톨루엔)에 가하였다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 조생성물을 헥산을 사용하여 세정함으로써, 황색 분말의 6,13-비스(4-n-부틸페닐)-6,13-디하이드로디벤조[b,i]페나진(7.37g, 수율 84%)을 얻었다.



[0418]

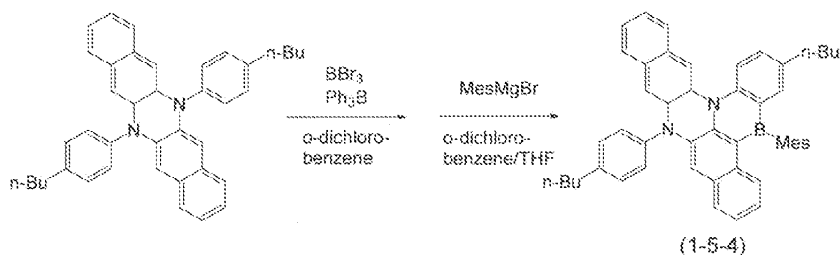
[0419] NMR 스펙트럼에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인했다.

[0420] ^1H NMR(δ ppm in CDCl_3); 1.03(t, 6H), 1.49(sext, 4H), 1.78(quint, 4H), 2.80(t, 4H), 5.98(s, 4H), 6.97(dd, 4H), 7.11(dd, 4H), 7.36(d, 4H), 7.51(d, 4H).

[0421] ^{13}C NMR(δ ppm in CDCl_3); 14.0(2C), 22.5(2C), 33.5(2C), 35.5(2C), 107.7(4C), 123.6(4C), 125.7(4C), 130.0(2C), 130.3(4C), 131.4(4C), 135.3(2C), 137.2(4C), 143.7(4C).

[0422] 다음으로, 6,13-비스(4-n-부틸페닐)-6,13-디하이드로디벤조[b,i]페나진(0.164g, 0.30mmol), 트리페닐보란(0.583g, 2.4mmol), 오르토디클로로벤젠(3.0mL)에 질소 분위기 하, 실온에서 삼브롬화 붕소(0.220mL, 2.4mmol)를 가하고, 내압 용기 중에서 260℃, 15시간 가열을 행하였다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 메시틸 그리냐르

반응제의 테트라하이드로푸란 용액(7.20mL, 1.00M, 7.2mmol)을 가하였다. 70℃에서 1시간 가열한 후, 반응 용액에 인산 완충 용액(pH6, 10mL)을 가하고, 톨루엔(50mL)으로 추출을 행한 후, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 조생성물을 GPC(용리액: 톨루엔)에 의해 단리 정제한 바, 황색 고체의 식(1-5-4)의 화합물(19.0mg, 수율 9%)을 얻었다.



[0423]

[0424]

NMR 스펙트럼에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인했다.

[0425]

^1H NMR(δ ppm in CDCl_3); 0.91(t, 3H), 1.05(t, 3H), 1.49(sext, 2H), 1.53(sext, 2H), 1.60(quint, 2H), 1.81(quint, 2H), 2.00(s, 3H), 2.03(s, 3H), 2.46(s, 3H), 2.66(t, 2H), 2.84(t, 2H), 6.63(s, 1H), 6.64(s, 1H), 6.96(s, 1H), 7.00(ddd, 1H), 7.04(s, 1H), 7.14-7.30(m, 3H), 7.35(d, 1H), 7.41(dd, 1H), 7.43-7.50(m, 3H), 7.53-7.59(m, 4H), 7.81(s, 1H), 8.06(d, 1H), 8.20(d, 1H).

[0426]

^{13}C NMR(δ ppm in CDCl_3); 3.9, 14.1, 21.4, 22.3, 22.6, 22.6, 22.7, 33.5, 33.8, 35.1, 35.6, 109.0, 113.2, 118.9, 119.2, 123.7, 124.6, 124.7, 125.8, 126.1, 126.6, 126.7, 126.9, 127.4, 127.5, 127.5, 129.1, 130.2, 130.3(2C), 131.2(2C), 131.8(2C), 133.2, 134.4, 136.2, 136.8, 136.9, 137.2, 137.3, 137.7, 139.9, 140.3, 141.4, 143.9, The NMR signal of the carbon α to the boron was not observed.

[0427]

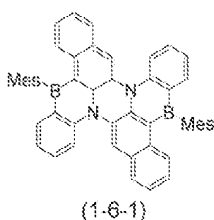
HRMS (EI) m/z $[M]^+$ calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{47}\text{BN}_2$ 674.3841, observed 674.3840

[0428]

합성예(5):

[0429]

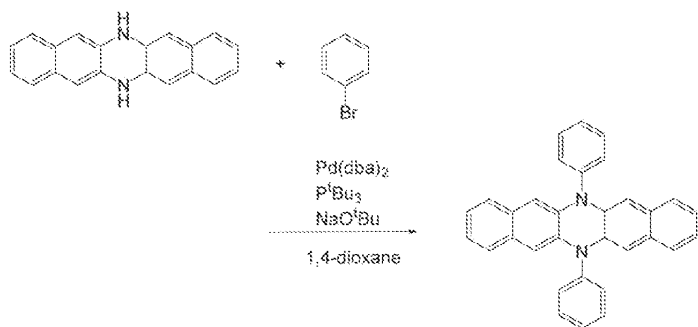
5,16-디메시틸-5H,6H-디벤조[b,i]벤조[5,6][1,4]아자볼리노[3,2,1-de]벤조[5,6][1,4]아자볼리노[3,2,1-kl]페나진



[0430]

[0431]

브로모벤젠(2.96mL, 28mmol), 나트륨tert-부톡시드(3.75g, 39mmol), 트리tert-부틸포스핀(0.165g, 0.81mmol), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0)(0.294g, 0.51mmol), 6,13-디하이드로디벤조[b,i]페나진(3.62g, 13mmol)을 질소 분위기 하, 실온 중에서 1,4-디옥산(220mL)에 가하고, 90℃에서 34시간 가열 교반을 행하였다. 반응액을 실온까지 냉각하고, 실리카겔쇼트페스컬럼(용리액: 디클로로메탄)에 가하였다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 조생성물을 혼합 용액(헥산:톨루엔=1:1(용량비)) 사용하여 세정함으로써, 황색 분말의 6,13-디페닐-6,13-디하이드로디벤조[b,i]페나진(5.18g, 수율 93%)을 얻었다.



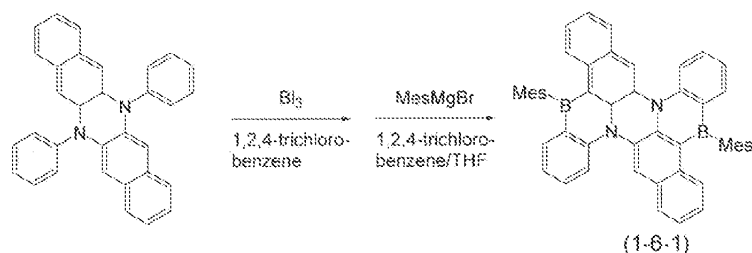
[0432]

[0433] NMR 스펙트럼에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인했다.

[0434] ^1H NMR (δ ppm in CDCl_3); 5.98(s, 4H), 6.50(dd 4H), 6.60(dd, 4H), 6.71-6.89(m, 10H).

[0435] ^{13}C NMR (δ ppm in CDCl_3); 108.4(4C), 123.9(4C), 126.0(4C), 128.4(2C), 130.7(2C), 130.9(4C), 131.3(4C), 135.5(4C), 140.2(4C).

[0436] 다음으로, 6,13-디페닐-6,13-디하이드로디벤조[b,i]페나진(0.218g, 0.50mmol), 1,2,4-트리클로로벤젠(5.0mL)에 질소 분위기 하, 실온에서 삼요오드화 붕소(0.784g, 4.0mmol)를 가하고, 180℃에서 20시간 교반을 행하였다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 메시틸 그리냐르 반응제의 테트라하이드로퓨란 용액(11.0mL, 0.73M, 8.0mmol)을 가하였다. 60℃에서 1시간 가열한 후, 반응 용액에 인산 완충 용액(pH6, 20mL)을 가하고, 톨루엔(100mL)으로 추출을 행한 후, 용매를 감압 증류 제거했다. 반응 혼합물을 실리카겔소트페이스컬럼(용리액: 톨루엔)에 통과시킨 후, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 조생성물을 플로리실소트페이스컬럼(용리액: 헥산)에 가한 후, 용매를 감압 증류 제거하고, 아세토니트릴로 세정함으로써 단리 정제한 바, 황색 고체의 식(1-6-1)의 화합물(42.5mg, 수율 12%)을 얻었다.



[0437]

[0438] NMR 스펙트럼에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인했다.

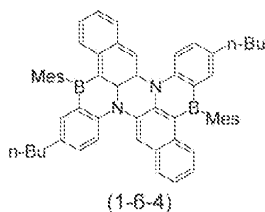
[0439] ^1H NMR (δ ppm in CDCl_3); 1.99(s, 6H), 2.16(s, 6H), 2.49(s, 6H), 7.00(s, 2H), 7.10(s, 2H), 7.27-7.31(m, 4H), 7.38(t, 2H), 7.60(ddd, 2H), 7.68(d, 2H), 7.86(dd, 2H), 8.15(s, 2H), 8.17(d, 2H), 8.28(d, 2H).

[0440] ^{13}C NMR (δ ppm in CDCl_3); 21.4(2C), 22.7(2C), 22.8(2C), 118.8(2C), 122.7(2C), 124.3(2C), 125.0(2C), 126.9(2C), 127.3(2C), 127.6(4C), 127.8(2C), 129.5(2C), 131.8(2C), 132.3(2C), 135.5(2C), 136.6(2C), 136.7(2C), 137.5(2C), 137.8(2C), 143.1(2C), 144.0 (2C), The NMR signal of the carbon α to the boron was not observed.

[0441] HRMS (MALDI-TOF/MS) m/z $[M]^+$ calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_2$ 690.337, observed 690.338

[0442] 합성예(6):

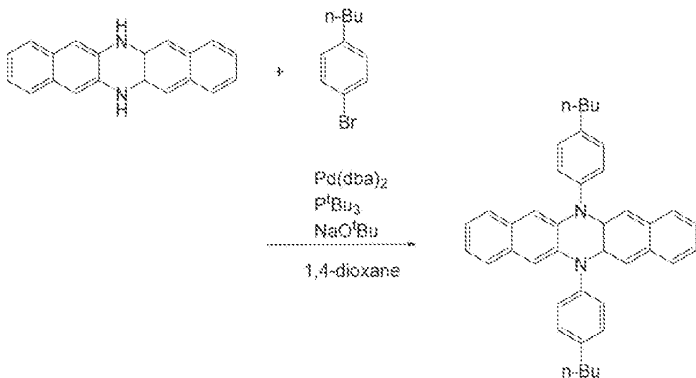
[0443] 3,14-디부틸-5,16-디메시틸-5H,6H-디벤조[b,i]벤조[5,6][1,4]아자볼리노[3,2,1-de]벤조[5,6][1,4]아자볼리노[3,2,1-kl]페나진



[0444]

[0445]

1-브로모-4-n-부틸벤젠(6.0mL, 34mmol), 나트륨tert-부톡시드(4.61g, 48mmol), 트리tert-부틸포스핀(0.200g, 0.99mmol), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0)(0.369g, 0.64mmol), 6,13-디하이드로디벤조[b,i]페나진(4.52g, 16mmol)을 질소 분위기 하, 실온 중에서 1,4-디옥산(150mL)에 가하고, 90℃에서 34시간 가열 교반을 행하였다. 반응액을 실온까지 냉각하고, 실리카겔쇼트패스컬럼(용리액: 톨루엔)에 가하였다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 조생성물을 헥산을 사용하여 세정함으로써, 황색 분말의 6,13-비스(4-n-부틸페닐)-6,13-디하이드로디벤조[b,i]페나진(7.37g, 수율 84%)을 얻었다.



[0446]

[0447]

NMR 스펙트럼에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인했다.

[0448]

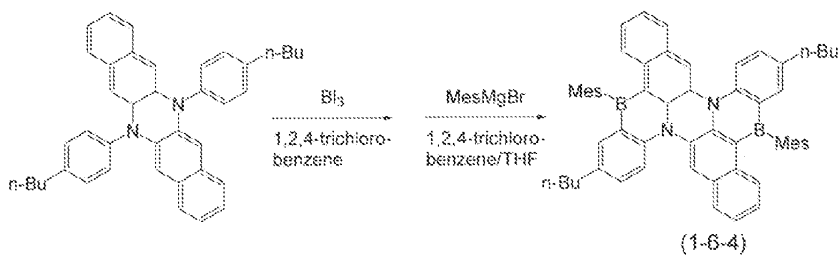
¹H NMR (δ ppm in CDCl₃); 1.03(t, 6H), 1.49(sext, 4H), 1.78(quint, 4H), 2.80(t, 4H), 5.98(s, 4H), 6.97(dd, 4H), 7.11(dd, 4H), 7.36(d, 4H), 7.51(d, 4H).

[0449]

¹³C NMR (δ ppm in CDCl₃); 14.0(2C), 22.5(2C), 33.5(2C), 35.5(2C), 107.7(4C), 123.6(4C), 125.7(4C), 130.0(2C), 130.3(4C), 131.4(4C), 135.3(2C), 137.2(4C), 143.7(4C).

[0450]

다음으로, 6,13-비스(4-n-부틸페닐)-6,13-디하이드로디벤조[b,i]페나진(0.164g, 0.30mmol), 1,2,4-트리클로로벤젠(3.0mL)에 질소 분위기 하, 실온에서 삼요오드화 붕소(0.471mg, 1.2mmol)를 가하고, 180℃에서 20시간 교반을 행하였다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 메시틸 그리나르 반응제의 테트라하이드로퓨란 용액(4.66mL, 1.03M, 4.8mmol)을 가하고, 60℃에서 1시간 가열했다. 반응 혼합물을 플로리실쇼트패스컬럼을 사용하여 여과(용리액: 톨루엔)하고, 용매를 감압 증류 제거했다. 조생성물을 아세토니트릴로 세정한 후, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용리액: 헥산)에 의해 단리 정제한 바, 황색 고체의 식(1-6-4)의 화합물(24.3mg, 수율 10%)을 얻었다.



[0451]

[0452]

NMR 스펙트럼에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인했다.

[0453]

¹H NMR (δ ppm in CDCl₃); 0.92(t, 6H), 1.36(sext, 4H), 1.61(quint, 4H), 1.97(s, 6H), 2.17(s, 6H), 2.50(s, 6H), 2.67(t, 4H), 7.00(s, 2H), 7.10(s, 2H), 7.25(ddd, 2H), 7.36(ddd, 2H), 7.43(s, 2H), 7.64(d, 2H),

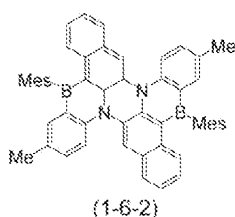
7.67(d, 2H), 8.09(d, 2H), 8.12(s, 2H), 8.20(d, 2H).

[0454] ^{13}C NMR (δ ppm in CDCl_3); 14.1(2C), 21.6(2C), 22.4(2C), 22.7(2C), 22.9(2C), 33.9(2C), 35.2(2C), 118.9(2C), 124.0(2C), 124.9(2C), 127.1(2C), 127.2(2C), 127.7(2C), 127.8(2C), 129.6(2C), 131.4(2C), 132.6(2C), 132.7(2C), 135.3(2C), 135.6(2C), 136.6(2C), 137.2(2C), 137.9(2C), 141.6(2C), 143.8(2C), 143.9 (2C), The NMR signal of the carbon α to the boron was not observed.

[0455] HRMS (EI) m/z $[M]^+$ calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{N}_2$ 802.4645, observed 802.4648

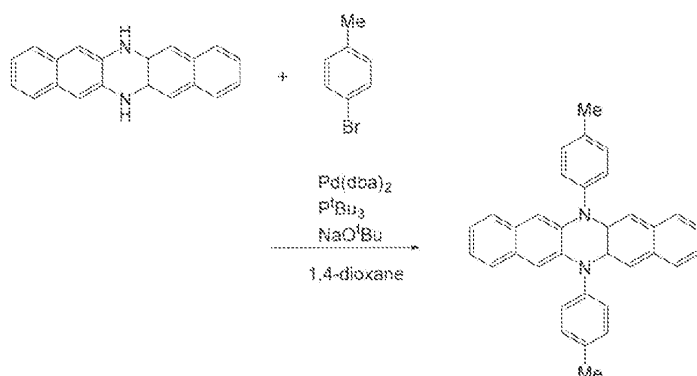
[0456] 합성예(7):

[0457] 3,14-디메틸-5,16-디메시틸-5H,6H-디벤조[b,i]벤조[5,6][1,4]아자볼리노[3,2,1-de]벤조[5,6][1,4]아자볼리노[3,2,1-kl]페나진



[0458]

[0459] 4-브로모톨루엔(5.39g, 32mmol), 나트륨tert-부톡시드(5.77g, 60mmol), 트리tert-부틸포스핀(0.152g, 0.75mmol), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0)(0.440g, 0.75mmol), 6,13-디하이드로디벤조[b,i]페나진(4.23g, 15mmol)을 질소 분위기 하, 실온 중에서 1,4-디옥산(150mL)에 가하고, 90℃에서 34시간 가열 교반을 행하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고, 디메틸술폰, 물, 아세톤, 헥산을 사용하여 세정함으로써, 황색 분말의 6,13-디-p-톨릴-6,13-디하이드로디벤조[b,i]페나진(5.91g, 수율 85%)을 얻었다.



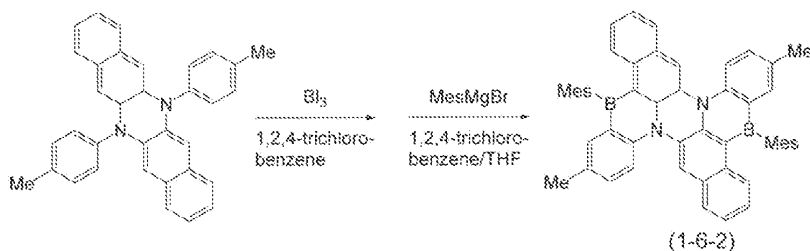
[0460]

[0461] NMR 스펙트럼에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인했다.

[0462] ^1H NMR (δ ppm in CDCl_3); 2.56(s, 6H), 5.99(s, 4H), 6.97(dd, 4H), 7.12(dd, 4H), 7.35(d, 4H), 7.53(d, 4H).

[0463] ^{13}C NMR (δ ppm in CDCl_3); 21.5(2C), 107.7(4C), 123.7(4C), 125.6(4C), 130.0(2C), 130.4(4C), 132.2(4C), 132.8(4C), 135.4(2C), 138.6(4C).

[0464] 다음으로, 6,13-디-p-톨릴-6,13-디하이드로디벤조[b,i]페나진(0.231g, 0.50mmol), 1,2,4-트리클로로벤젠(5.0mL)에 질소 분위기 하, 실온에서 삼요오드화 붕소(0.784g, 4.0mmol)를 가하고, 180℃에서 20시간 교반을 행하였다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 메시틸그 리나르 반응제의 테트라하이드로퓨란 용액(11.0mL, 0.73M, 8.0mmol)을 가하였다. 60℃에서 1시간 가열한 후, 반응 용액에 인산 완충 용액(pH6, 20mL)을 가하고, 톨루엔(60mL)으로 추출을 행한 후, 용매를 감압 증류 제거했다. 반응 혼합물을 플로리실쇼트패스컬럼을 사용하여 여과(용리액: 톨루엔)하고, 용매를 감압 증류 제거했다. 얻어진 조생성물을 플로리실쇼트패스컬럼을 사용하여 여과(용리액: 헥산)했다. 그 후, 용매를 감압 증류 제거하고, 아세토니트릴로 세정함으로써 단리 정제한 바, 황색 고체의 식(1-6-2)의 화합물(0.104g, 수율 29%)을 얻었다.



[0465]

[0466] NMR 스펙트럼에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인했다.

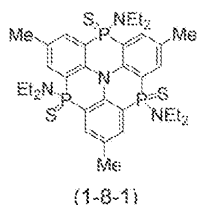
[0467] ^1H NMR (δ ppm in CDCl_3); 1.97(s, 6H), 2.17(s, 6H), 2.42(s, 6H), 2.50(s, 6H), 7.00(s, 2H), 7.09(s, 2H), 7.25(ddd, 2H), 7.36(t, 2H), 7.43(dd, 2H), 7.63(s, 2H), 7.66(d, 2H), 8.09(d, 2H), 8.11(s, 2H), 8.21(d, 2H).

[0468] ^{13}C NMR (δ ppm in CDCl_3); 21.3(2C), 21.6(2C), 22.8(2C), 22.9(2C), 118.9(2C), 124.1(2C), 125.0(2C), 127.0(2C), 127.2(2C), 127.7(2C), 127.7(2C), 127.8(2C), 129.6(2C), 132.2(2C), 132.6(2C), 133.4(2C), 135.6(2C), 135.7(2C), 136.6(2C), 137.6(2C), 137.9(2C), 141.2(2C), 144.0 (2C), The NMR signal of the carbon α to the boron was not observed.

[0469] HRMS (MALDI-TOF/MS) m/z $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{N}_2$ 718.369, observed 718.370

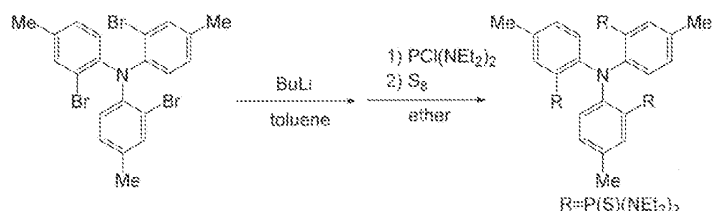
[0470] 합성예(8):

[0471] 4,8,12-트리스(디에틸아미노)-2,6,10-트리메틸-8,12-디하이드로-4H-3a²-아자-4,8,12-트리포스포다벤조[cd,mn]피렌-4,8,12-트리설파이드



[0472]

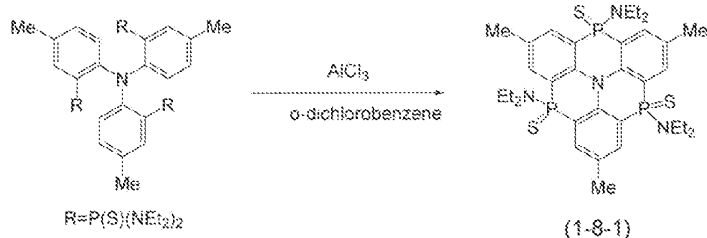
[0473] 트리스(2-브로모-4-메틸페닐)아민(2.62g, 5.0mmol) 및 톨루엔(50mL)에 질소 분위기 하, 0℃에서 부틸리튬(9.63mL, 1.6M, 15mmol)을 가하고, 50℃에서 1시간 교반했다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 실온에서 에테르(50mL) 및 비스디에틸아미노클로로포스핀(4.15mL, 19.7mmol)을 가하고, 2시간 교반했다. 실온에서 유황(0.885g, 27.5mmol)을 가하고 16시간 교반한 후, 60℃에서 감압 하, 반응 용액을 증류 제거했다. 실리카겔쇼트패스컬럼을 사용하여 여과하고, 용매를 감압 증류 제거하여 조생성물을 얻었다. 아세토니트릴을 사용하여 그 조생성물을 세정함으로써 백색 고체의 1-(2-(비스(2-(비스(디에틸아미노)티오포스포닐)-4-메틸페닐)아미노)-5-메틸페닐)-N,N,N',N'-테트라에틸포스포다아민(1.74g, 수율 51%)을 얻었다.



[0474]

[0475] 1-(2-(비스(2-(비스(디에틸아미노)티오포스포닐)-4-메틸페닐)아미노)-5-메틸페닐)-N,N,N',N'-테트라에틸호스판디아민(90.8mg, 0.10mmol) 및 o-디클로로벤젠(3.0mL)에 질소 분위기 하, 실온 하에서 삼염화 알루미늄(44.9mg, 0.34mmol)을 가하고, 140℃에서 24시간 가열했다. 140℃에서 24시간 가열한 후, 실온에서 반응 용액을 1,4-디아자비스클로[2,2,2]옥탄(0.131g, 1.2mmol)의 디클로로메탄 용액(2.0mL)에 가하고, 셀라이트 여과를 행하였다(용

리액: 톨루엔). 용매를 감압 증류 제거한 후, 얻어진 조생성물을 GPC(용리액: 톨루엔)에 의해 단리 정제한 바, 백색 고체의 식(1-8-1)의 화합물(10.8mg, 수율 16%)을 얻었다.



[0476]

[0477] NMR 스펙트럼에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인했다.

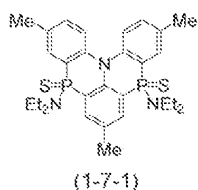
[0478] ^1H NMR(δ ppm in CDCl_3); δ =0.78(t, 6H), 0.86(t, 12H), 2.53(s, 9H), 2.86-2.98(m, 12H), 8.12(d, 2H), 8.19(d, 2H), 8.28(d, 2H).

[0479] ^{13}C NMR(δ ppm in CDCl_3) 14.1(6C), 20.2, 20.3(2C), 39.3(3C), 39.4(3C), 118.6(2C), 128.7(2C), 130.9(2C), 134.7, 135.1(2C), 135.6(4C), 136.3(2C), 138.9, 139.6(2C).

[0480] HRMS(DART) calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{P}_3\text{S}_3$ [(M + H) $^+$]: 687.2097, found : 687.2073

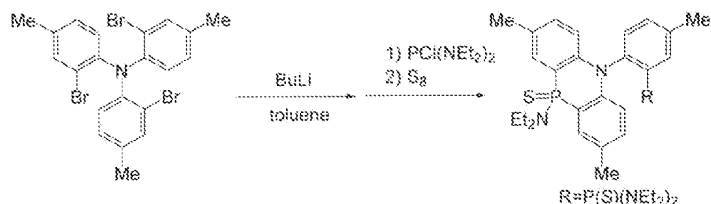
[0481] 합성예(9):

[0482] 5-(디에틸아미노)-3,7 11-트리메틸-9-(펜탄-3-일)벤조[5,6][1,4]아자포스포노[3,2,1-de]페노포스파디닌-5,9-디설피드



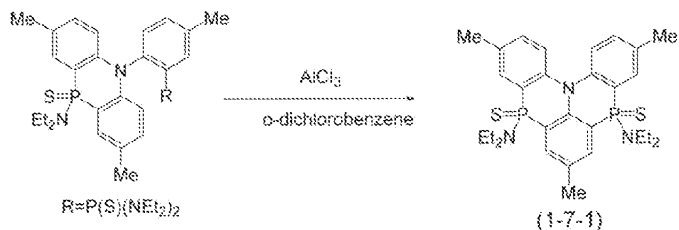
[0483]

[0484] 트리스(2-브로모-4-메틸페닐)아민(1.57g, 3.0mmol) 및 톨루엔(40mL)에 질소 분위기 하, 0℃에서 부틸리튬(5.78mL, 1.6M, 9.3mmol)을 가하고, 실온에서 18시간 교반했다. 0℃에서 비스디에틸아미노클로로포스핀(1.45mL, 6.9mmol)을 가하고, 실온에서 1시간 교반한 후, 50℃에서 3시간 가열 교반했다. 실온에서 유황(0.885g, 27.5mmol)을 가하고 16시간 교반한 후, 60℃에서 감압 하, 반응 용액을 증류 제거했다. 실리카겔쇼트패스컬럼을 사용하여 여과하고, 용매를 감압 증류 제거하여 조생성물을 얻었다. 아세토니트릴, 헥산을 사용하여 그 조생성물을 세정함으로써 백색 고체의 5-(2-(비스(디에틸아미노)포스파닐)-4-메틸페닐)-10-(디에틸아미노)-2,8-디메틸-5H-페노포스파진-2,10-디설피드(0.185g, 수율 9%)을 얻었다.



[0485]

[0486] 5-(2-(비스(디에틸아미노)포스파닐)-4-메틸페닐)-10-(디에틸아미노)-2,8-디메틸-5H-페노포스파진-2,10-디설피드(0.185g, 0.30mmol) 및 o-디클로로벤젠(2.0mL)에 질소 분위기 하, 실온 하에서 삼염화 알루미늄(0.116g, 0.90mmol)을 가하고, 110℃에서 24시간 가열했다. 110℃에서 24시간 가열한 후, 실온에서 반응 용액을 1,4-디아자비시클로[2,2,2]옥탄(0.281g, 2.5mmol)의 디클로로메탄 용액(2.0mL)에 가하고, 셀라이트 여과를 행하였다(용리액: 톨루엔). 용매를 감압 증류 제거한 후, 얻어진 조생성물을 GPC(용리액: 톨루엔)에 의해 단리 정제한 바, 백색 고체의 식(1-7-1)의 화합물(14.1mg, 수율 9%)을 얻었다.



[0487]

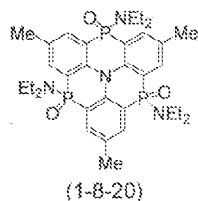
[0488] NMR 스펙트럼에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인했다.

[0489] 1H NMR (δ ppm in $CDCl_3$); $\delta=0.71(t, 12H)$, $2.44(s, 6H)$, $2.53(s, 3H)$, $2.77-2.82(m, 8H)$, $7.14(t, 2H)$, $7.20(d, 2H)$, $8.12(d, 2H)$, $8.29(d, 2H)$.

[0490] HRMS(DART) calcd for $C_{29}H_{38}N_3P_2S_2$ $[(M + H)^+]$: 554.1982, found : 554.1982

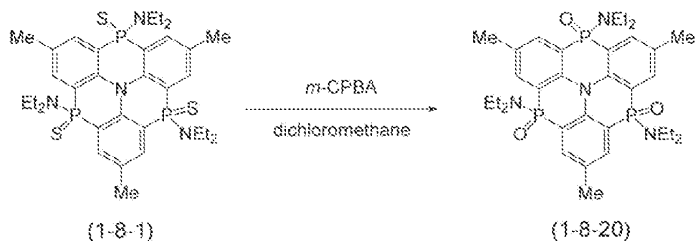
[0491] 합성예(10):

[0492] 4,8,12-트리스(디에틸아미노)-2,6,10-트리메틸-8,12-디하이드로-4H-3a²-아자-4,8,12-트리포스포디벤조[cd,mn]피렌-4,8,12-트리옥사이드



[0493]

[0494] 상기 합성예(8)에서 얻어진 식(1-8-1)의 화합물(27.0mg, 0.04mmol) 및 디클로로메탄(1.4mL)에, $-40^\circ C$ 에서 m-CPBA(82.8mg, 77wt%, 0.48mmol)를 가하고, 20분 교반했다. 그 후, 아황산 나트륨의 포화 용액(2.0mL)을 가하고 1시간 교반했다. 탄산나트륨 포화 용액(2.0mL)과 디클로로메탄을 사용하여 유기층을 추출하고, 용매를 감압 증류 제거함으로써, 황색 고체의 식(1-8-20)의 화합물(23.3mg, 수율 91%)을 얻었다.



[0495]

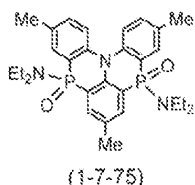
[0496] NMR 스펙트럼에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인했다.

[0497] 1H NMR (δ ppm in $CDCl_3$); $\delta=0.78(t, 6H)$, $0.89(t, 12H)$, $2.51(s, 3H)$, $2.52(s, 6H)$, $2.72-2.81(m, 4H)$, $2.85-2.93(m, 8H)$, $8.05-8.11(m, 4H)$, $8.12(dd, 2H)$.

[0498] ^{13}C NMR (δ ppm in $CDCl_3$) 14.0(2C), 14.1(4C), 20.0, 20.1(2C), 38.2, 38.3, 38.4(4C), 118.4(dd, 2C), 119.3(dd, 2C), 119.5(dd, 2C), 134.2(t, 3C), 134.7(2C), 134.8(2C), 135.0(2C), 142.0, 142.5(2C).

[0499] 합성예(11):

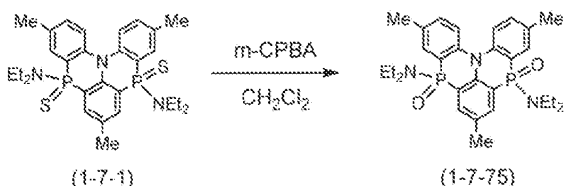
[0500] 5-(디에틸아미노)-3,7,11-트리메틸-9-(펜탄-3-일)벤조[5,6][1,4]아자포스포노[3,2,1-de]페노포스포디닌-5,9-디옥사이드의 합성



[0501]

[0502]

화합물(1-7-1)인 5-(디에틸아미노)-3,7,11-트리메틸-9-(펜탄-3-일)벤조[5,6][1,4]아자포스포노[3,2,1-de]페노포스파디닌-5,9-디설파이드(54.7mg, 0.1mmol) 및 디클로로메탄(7.0mL)에, -40℃에서 m-클로로 과벤조산(m-CPBA, 138.0mg, 77wt%, 0.8mmol)을 가하고, 20분 교반했다. 그 후, 티오황산 나트륨의 포화 용액(5.0mL)을 가하고 1시간 교반했다. 탄산나트륨 포화 용액(5.0mL)과 디클로로메탄을 사용하여 유기층을 추출하고, 용매를 감압 증류 제거함으로써, 황색 고체로서 식(1-7-75)의 화합물(40.0mg, 수율 78%)을 얻었다.



[0503]

[0504]

NMR 스펙트럼에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인했다.

[0505]

^1H NMR(δ ppm in CD_2Cl_2); δ =0.71(t, 12H), 2.32(s, 6H), 2.39(s, 3H), 2.74-2.82(m, 8H), 7.09(dd, 2H), 7.14(dd, 2H), 7.73(d, 2H), 7.87(d, 2H).

[0506]

^{13}C NMR(δ ppm in CD_2Cl_2) 14.7(4C), 20.7(1C), 20.8(2C), 38.9(4C), 121.2(dd, 2C), 122.1(t, 1C), 123.0(d, 2C), 130.6(2C), 132.9(2C), 133.7(t, 2C), 134.0(2C), 134.6(t, 2C), 142.7(t, 1C), 143.3(2C).

[0507]

원료의 화합물을 적절하게 변경함으로써, 전술한 합성예에 준한 방법으로, 본 발명의 다른 화합물을 합성할 수 있다.

[0508]

다음으로, 본 발명의 화합물 기초 물성의 평가와 본 발명의 화합물을 사용한 유기 EL 소자의 제작과 평가에 대하여 설명한다.

[0509]

<기초 물성의 평가>

[0510]

샘플의 준비

[0511]

평가 대상의 화합물의 흡수 특성과 발광 특성(형광과 인광)을 평가하는 경우, 평가 대상의 화합물을 용매에 용해하여 용매 중에서 평가하는 경우와 박막 상태에서 평가하는 경우가 있다. 또한, 박막 상태에서 평가하는 경우에는, 평가 대상의 화합물 유기 EL 소자에서의 사용 태양에 따라, 평가 대상의 화합물만을 박막화하고 평가하는 경우와 평가 대상의 화합물을 적절한 매트릭스 재료 중에 분산하고 박막화하여 평가하는 경우가 있다. 매트릭스 재료로서는, 시판하고 있는 PMMA(폴리메틸메타크릴레이트) 등을 사용할 수 있다. PMMA에 분산된 박막 샘플은, 예를 들면, PMMA와 평가 대상의 화합물을 톨루엔 중에서 용해시킨 후, 스핀 코팅법에 의해 석영체의 투명 지지기판(10mm×10mm) 상에 박막을 형성하여 제작할 수 있다. 또한, 매트릭스 재료가 호스트 재료인 경우의 박막 샘플의 제작 방법을 이하에 기재한다. 석영체의 투명 지지기판(10mm×10mm×1.0mm)을 시판하고 있는 증착 장치(쇼와 진공(주) 제조)의 기판 홀더에 고정하고, 호스트 재료를 넣은 물리브텐제 증착용 보트, 도펀트 재료를 넣은 물리브텐제 증착용 보트를 장착한다. 다음으로, 진공 챔버를 5×10^{-4} Pa까지 감압하고, 호스트 재료가 들어간 증착용 보트와 도펀트 재료가 들어간 증착용 보트를 동시에 가열하여 적절한 막 두께가 되도록 증착하여 호스트 재료와 도펀트 재료의 혼합 박막을 형성한다. 호스트 재료와 도펀트 재료의 설정 중량비에 따라 증착 속도를 제어한다.

[0512]

흡수 특성과 발광 특성의 평가

[0513]

상기 샘플의 흡수 스펙트럼 측정은, 자외가시근적외선 분광 광도계((주)시마즈제작소(島津製作所), UV-2600)를 사용하여 행하였다. 또한, 상기 샘플의 형광 스펙트럼 또는 인광 스펙트럼의 측정은, 분광형광광도계(히타치하

이테크(주) 제조, F-7000)를 사용하여 행하였다. 형광 스펙트럼의 측정에 대해서는, 실온에서 적절한 여기 파장에서 여기하고 포토 루미네선스(luminescence)를 측정했다. 인광 스펙트럼의 측정에 대해서는, 부속의 냉각 유닛을 사용하여, 상기 샘플을 액화 질소에 침지한 상태(온도 77K)에서 측정했다. 인광 스펙트럼을 관측하기 위하여, 광학 쇼퍼(chopper)를 사용하여 여기 광 조사로부터 측정 개시까지의 지연 시간을 조정했다. 샘플은 적절한 여기 파장에서 여기하고 포토 루미네선스를 측정했다.

[0514] 지연 형광의 평가

[0515] 형광 수명 측정 장치(하마마쓰포토닉(주) 제조, C11367-01)를 사용하여 300K에서 형광 수명을 측정한다. 적절한 여기 파장에서 측정되는 극대 발광 파장에 있어서 형광 수명이 빠른 성분과 늦은 성분을 관측한다. 형광을 발광하는 일반적인 유기 EL 재료의 실온에서의 형광 수명 측정에서는, 열에 의한 3중항 성분의 실활에 의해, 인광에 유래하는 3중항 성분이 관여하는 늦은 성분이 관측되는 경우는 거의 없다. 평가 대상의 화합물에 있어서 늦은 성분이 관측된 경우에는, 여기 수명이 긴 3중항 에너지가 열활성화에 의해 1중항 에너지로 이동하여 지연 형광으로서 관측된 것을 나타낸 것으로 여겨진다.

[0516] <유기 EL 소자의 평가>

[0517] 본 발명의 화합물은, 적절한 밴드갭(E_g), 높은 3중항 여기 에너지(E_T) 및 작은 ΔEST (3중항 여기 상태(T_1)와 1중항 여기 상태(S_1)의 에너지 차)를 특징으로서 가지고 있으므로, 특히 발광층 및 전하 수송층으로의 적용을 기대할 수 있다.

[0518] 유기 EL 소자의 구성

[0519] 본 발명의 화합물을 사용한 유기 EL 소자의 구성으로서, 예를 들면, 이하의 구성 A와 구성 B가 있다.

[0520] (소자 구성 A)

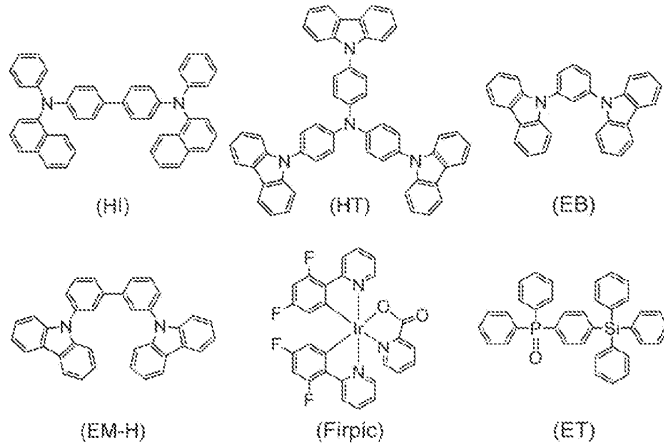
[0521] 각 층의 레퍼런스로 되는 구성 재료의 일례를 하기 표 1에 나타낸다. 본 구성에서의 정공 수송층 재료, 전자 저지층 재료, 발광층의 호스트 재료, 발광층의 도펀트 재료 또는 전자 수송층 재료 중 적어도 하나를 본 발명의 화합물로 대체함으로써 특성 개선을 더욱 기대할 수 있다. 그리고, 각 층의 막 두께나 구성 재료는 본 발명의 화합물의 기초 물성에 따라 적절하게 변경할 수 있다.

[0522] [표 1]

정공 주입층 (40nm)	정공 수송층 (15nm)	전자 저지층 (15nm)	발광층 (30nm)		전자 수송층 (40nm)	음극 (1nm/100nm)
			호스트	도펀트		
HI	HT	EB	EM-H	Firpic	ET	LiF/Al

[0523]

[0524] 표 1에 있어서, 「HI」(정공 주입층 재료)는 N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐이며, 「HT」(정공 수송층 재료)는 4,4',4"-트리스(N-카르바졸릴)트리페닐아민이며, 「EB」(전자 저지층 재료)는 1,3-비스(N-카르바졸릴)벤젠이며, 「EM-H」(발광층 호스트 재료)는 3,3'-비스(N-카르바졸릴)-1,1'-비페닐이며, 「Firpic」(발광층 도펀트 재료)은 비스[2-(4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C²](피콜리나토)이리듐(III)이며, 「ET」(전자 수송층 재료)는 디페닐[4-(트리페닐실릴)페닐]포스핀옥시드이다. 이하에 화학 구조를 나타낸다.



[0525]

[0526]

[0527]

(소자 구성 B)

각 층의 레퍼런스가 되는 구성 재료의 일례를 하기 표 2에 나타낸다. 본 구성에서의 정공 수송층 1의 재료, 정공 수송층 2의 재료, 발광층의 호스트 재료, 발광층의 도펀트 재료 또는 전자 수송층 재료 중 적어도 하나를 본 발명의 화합물로 대체함으로써 특성 개선을 더욱 기대할 수 있다. 그리고, 각 층의 막 두께나 구성 재료는 본 발명의 화합물의 기초 물성에 따라 적절하게 변경할 수 있다.

[0528]

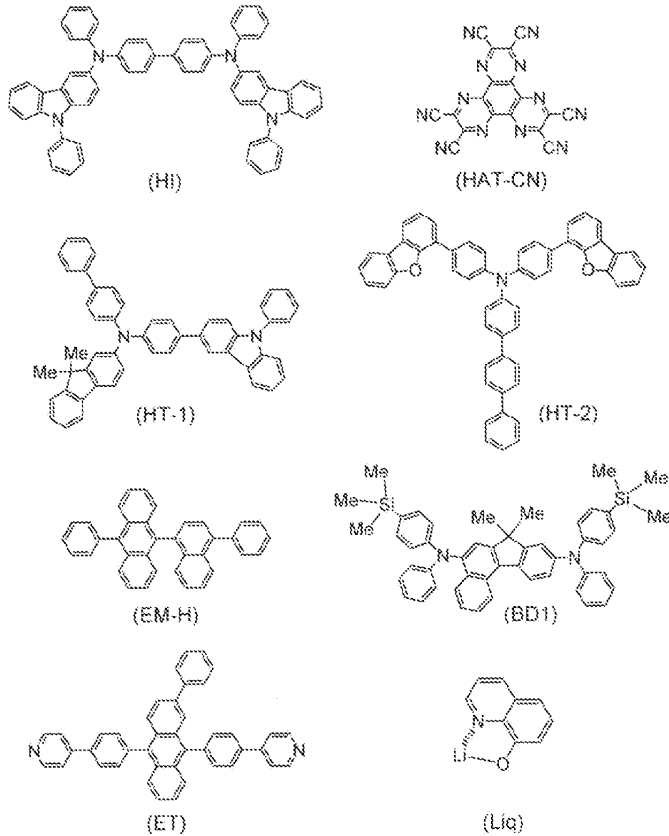
[표 2]

정공 주입층 1 (40nm)	정공 주입층 2 (5nm)	정공 수송층 1 (15nm)	정공 수송층 2 (10nm)	발광층 (25nm)		전자 수송층 (30nm)	음극 (1nm/100nm)
				호스트	도펀트		
HI	HAT-CN	HT-1	HT-2	EM-H	BD1	ET	Liq/MgAg

[0529]

[0530]

표 2에 있어서, 「HI」(정공 주입층 재료)는 $N^4, N^{4'}$ -디페닐- $N^4, N^{4'}$ -비스(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민이며, 「HAT-CN」(정공 주입층 재료)는 1,4,5,8,9,12-헥사아자트리페닐렌헥사카르보니트릴이며, 「HT-1」(정공 수송층 재료)는 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민이며, 「HT-2」(정공 수송층 재료)는 N,N-비스(4-(디벤조[b,d]퓨란-4-일)페닐)-[1,1':4',1''-테페닐]-4-아민이며, 「EM-H」(발광층 호스트 재료)는 9-페닐-10-(4-페닐나프탈렌-1-일)안트라센이며, 「BD1」(발광층 도펀트 재료)는 7,7'-디메틸- N^5, N^9 -디페닐- N^5, N^9 -비스(4-(트리메틸실릴)페닐)-7H-벤조[c]플루오렌-5,9-디아민이며, 「ET」(전자 수송층 재료)는 4,4'-((2-페닐안트라센-9,10-디일)비스(4,1-페닐렌))디피리딘이다. 「Liq」와 함께 이하에 화학 구조를 나타낸다.



[0531]

[0532]

유기 EL 소자의 제작

[0533]

소자 구성 A의 제작 방법을 이하에 기술한다. 스퍼터링에 의해 100nm의 두께로 제막한 ITO를 50nm까지 연마한, 26mm×28mm×0.7mm의 유리 기판((주)옵토사이언스 제조)을 투명 지지 기판으로 했다. 이 투명 지지 기판을 시판하고 있는 증착 장치(쇼와 진공(주) 제조)의 기판 홀더에 고정하고, HI(정공 주입층 재료)를 넣은 폴리브덴계 증착용 보트, HT(정공 수송층 재료)를 넣은 폴리브덴계 증착용 보트, EB(전자 저지층 재료)를 넣은 폴리브덴계 증착용 보트, EM-H(호스트 재료)를 넣은 폴리브덴계 증착용 보트, Firpic(도펀트 재료)를 넣은 폴리브덴계 증착용 보트, E_T(전자 수송층 재료)를 넣은 폴리브덴계 증착용 보트, LiF(전자 주입층 재료)를 넣은 폴리브덴계 증착용 보트, 알루미늄을 넣은 텅스텐계 증착용 보트를 장착했다.

[0534]

투명 지지 기판의 ITO막 위에 순차적으로, 하기 각 층을 형성했다. 진공 챔버를 5×10^{-4} Pa까지 감압하고, 먼저, HI가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막 두께 40nm로 되도록 증착하여 정공 주입층을 형성했다. 다음으로, HT가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막 두께 15nm로 되도록 증착하여 정공 수송층을 형성했다. 다음으로, EB가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막 두께 15nm로 되도록 증착하여 전자 저지층을 형성했다. 다음으로, EM-H가 들어간 증착용 보트와 Firpic(도펀트 재료)이 들어간 증착용 보트를 동시에 가열하여 막 두께 30nm로 되도록 증착하여 발광층을 형성했다. EM-H와 Firpic의 중량비가 약 95대5로 되도록 증착 속도를 조절했다. 다음으로, ET가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막 두께 40nm로 되도록 증착하여 전자 수송층을 형성했다. 각 층의 증착 속도는 0.01~1 nm/초였다.

[0535]

그 후, LiF가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막 두께 1nm로 되도록 0.01~0.1 nm/초의 증착 속도로 증착하고, 이어서, 알루미늄이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막 두께 100nm로 되도록 증착하여 음극을 형성하고, 유기 EL 소자를 얻었다. 이 때, 알루미늄의 증착 속도는 1nm/초~10nm/초가 되도록 조절했다.

[0536]

소자 구성 B도 소자 구성 A와 동일하게 조건을 최적화하여 제작할 수 있다.

[0537]

평가 항목 및 평가 방법

[0538]

평가 항목으로서는, 구동 전압(V), 발광 파장(nm), CIE 색도(x, y), 외부 양자 효율(%), 발광 스펙트럼의 최대 파장(nm) 및 반값폭(nm) 등이 있다. 이들 평가 항목은, 예를 들면, 10cd/m² 발광 시의 값을 사용할 수 있다.

[0539]

발광 소자의 양자 효율에는, 내부 양자 효율과 외부 양자 효율이 있지만, 발광 소자의 발광층에 전자(또는

정공)로서 주입되는 외부 에너지가 순수하게 광자로 변환되는 비율을 나타낸 것이 내부 양자 효율이다. 한편, 이 광자가 발광 소자의 외부까지 방출된 양에 기초하여 산출되는 것이 외부 양자 효율이며, 발광층에 있어서 발생한 광자는, 그 일부가 발광 소자의 내부에서 흡수되거나 혹은 계속 반사되어, 발광 소자의 외부로 방출되지 않으므로, 외부 양자 효율은 내부 양자 효율보다 낮아진다.

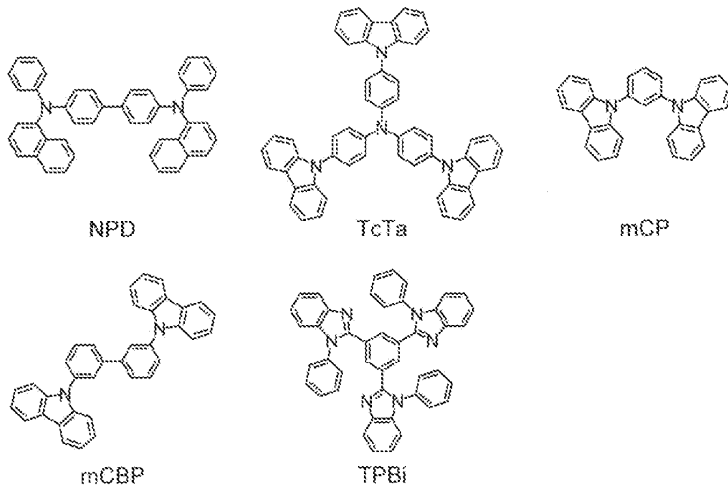
- [0540] 스펙트럼 휘도(발광 스펙트럼)와 외부 양자 효율의 측정 방법은 하기와 같다. 어드밴티스트사에서 제조한 전압/전류 발생기 R6144를 사용하여, 소자의 휘도가 10cd/m^2 이 되는 전압을 인가하여 소자를 발광시켰다. TOPCON사에서 제조한 스펙트럼 휘도계 SR-3AR을 사용하여, 발광면에 대하여 수직 방향으로부터 가시광 영역의 스펙트럼 휘도를 측정했다. 발광면이 완전 확산체인 것으로 가정하여, 측정한 각 파장 성분의 스펙트럼 휘도값을 파장 에너지로 나누고 π 를 곱한 수치가 각 파장에서의 포톤수이다. 다음으로, 관측한 전체 파장 영역으로 포톤수를 적산하여, 소자로부터 방출된 전체 포톤수로 했다. 인가 전류값을 소전하로 나눈 수치를 소자에 주입한 캐리어수로 하고, 소자로부터 방출된 전체 포톤수를 소자에 주입한 캐리어수로 나눈 수치가 외부 양자 효율이다. 또한, 발광 스펙트럼의 반값폭은, 극대 발광 파장을 중심으로 하여, 그 강도가 50%가 되는 상하의 파장 사이의 폭으로서 구해진다.
- [0541] 화합물(1-3-2)의 실시예
- [0542] <기초 물성의 평가>
- [0543] [흡수 특성]
- [0544] 화합물(1-3-2)을 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 의 농도로 용매 CH_2Cl_2 에 용해하고 흡수 스펙트럼의 측정을 행하였다. 결과, 흡수 단 파장은 479nm, 흡수 극대 파장은 457nm, 흡수 극대 파장에서의 몰흡광도 계수는 $22000\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 이 되었다(도 2). 또한, 상기 흡수단 파장으로부터 산출한 에너지값은 2.59eV였다.
- [0545] [발광 특성]
- [0546] 형광 스펙트럼의 측정은, 화합물(1-3-2)을 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 의 농도로 용매 CH_2Cl_2 에 용해하고 실온에서 측정했다. 샘플을 여기 파장 280nm에서 여기하고 포토 루미네선스를 측정한 결과, 극대 발광 파장은 484nm이며(도 2), 형광 양자 수율은 79%였다.
- [0547] 인광 스펙트럼의 측정은, 화합물(1-3-2)을 3-메틸펜탄에 용해하여 실시했다. 샘플을 여기 파장 280nm에서 여기하고 포토 루미네선스를 측정한 결과, 극대 발광 파장은 509nm였다(도 2).
- [0548] 측정한 형광 스펙트럼과 인광 스펙트럼의 극대 발광 파장으로부터, 최저 1중항 여기 에너지와 최저 3중항 여기 에너지의 차 ΔEST 를 예상하면, 0.13eV였다.
- [0549] 이상으로부터 화합물(1-3-2)은 높은 형광 양자 수율 및 적절한 에너지값을 가지므로, 발광층용의 재료로 해서 최적이다. 또한, 작은 ΔEST 를 가지므로, 발광층용의 열활성화 지연 형광 재료로서도 기대할 수 있다.
- [0550] <유기 EL 소자의 평가>
- [0551] 상기 소자 구성 A 또는 소자 구성 B에 있어서 화합물(1-3-2)을 발광층의 도펀트로 한 소자를 전술한 수순으로 제작하고 평가할 수 있다.
- [0552] 화합물(1-3-2)을 발광층의 도펀트로 한 유기 EL 소자를 구체적으로 제작한 예를 이하에 나타낸다. 이 소자에서의 각 층의 재료 구성을 하기 표 3에 나타내었다. 이 소자를 사용하여, 100cd/m^2 의 휘도가 얻어지는 전류 밀도로 구동했을 때의 외부 양자 효율을 측정했다.

[0553] [표 3]

정공 주입층 (40nm)	정공 수송층 1 (15nm)	정공 수송층 2 (15nm)	발광층(20nm)		전자 수송층 (40nm)	음극 (1nm/100nm)
			호스트	도펀트		
NPD	TcTa	mCP	mCBP	화합물 (1-3-2)	TPBi	LiF/Al

[0554]

[0555] 표 3에 있어서, 「NPD」는 N,N'-디(나프틸렌-1-일)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민, 「TcTa」는 트리스(4-카르바졸릴-9-일페닐)아민, 「mCP」는 1,3-비스(N-카르바졸릴)벤젠, 「mCBP」는 3,3'-디(9H-카르바졸릴-9-일)-1,1-비페닐, 「TPBi」는 1,3,5-트리스(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일)벤젠이다. 이하에 화학 구조를 나타낸다.



[0556]

[0557] <화합물(1-3-2)을 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[0558] 스퍼터링에 의해 제작한 ITO를 50nm까지 연마한, 26mm×28mm×0.7mm의 유리 기판((주)옵토사이언스)을 투명 지지 기판으로 했다. 이 투명 지지 기판을 시판하고 있는 증착 장치((주)조슈(長州) 산업)의 기판 홀더에 고정하고, NPD, TcTa, mCP, mCBP, 화합물(1-3-2), TPBi 및 LiF를 각각 넣은 탄탈제 증착용 도가니, 및 알루미늄을 넣은 질화 알루미늄제 증착용 도가니를 장착했다.

[0559] 투명 지지 기판의 ITO막 위에 순차적으로, 하기 각 층을 형성했다. 진공 챔버를 2.0×10^{-4} Pa까지 감압하고, 먼저, NPD를 가열하여 막 두께 40nm로 되도록 증착하고, 이어서, TcTa를 가열하여 막 두께 15nm로 되도록 증착하고, 또한 mCP를 가열하여 막 두께 15nm로 되도록 증착함으로써 3층으로 이루어지는 정공 주입층 및 정공 수송층을 형성했다. 다음으로, mCBP와 화합물(1-3-2)을 동시에 가열하여 막 두께 20nm로 되도록 증착하여 발광층을 형성했다. mCBP 및 화합물(1-3-2)의 중량비가 약 95대5로 되도록 증착 속도를 조절했다. 다음으로, TPBi를 가열하여 막 두께 40nm로 되도록 증착하여 전자 수송층을 형성했다. 각 층의 증착 속도는 0.01~1 nm/초였다. 그 후, LiF를 가열하여 막 두께 1nm로 되도록 0.01~0.1 nm/초의 증착 속도로 증착했다. 다음으로, 알루미늄을 가열하여 막 두께 100nm로 되도록 증착하여 음극을 형성했다. 이 때, 증착 속도가 0.1nm/초~2nm/초가 되도록 증착하여 음극을 형성하고 유기 EL 소자를 얻었다.

[0560] ITO 전극을 양극, LiF/알루미늄 전극을 음극으로 하여 직류 전압을 인가하면, 약 485nm에 피크 탑을 가지는 반값폭(FWHM) 34nm의 청색 냉광이 얻어졌다. 휘도 100cd/m²에서의 외부 양자 효율은 10.4%였다. 이 소자의 발광 스펙트럼을 도 6에 나타내었다.

[0561] 화합물(1-6-1)의 실시예

- [0562] <기초 물성의 평가>
- [0563] [흡수 특성]
- [0564] 흡수 스펙트럼의 측정은 상기 화합물(1-3-2)과 동일 조건에서 행하였다. 결과, 흡수단 파장은 480nm, 흡수 극대 파장은 490nm, 흡수 극대 파장에서의 몰흡광도 계수는 $20950\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 이 되었다 (도 3). 또한, 상기 흡수단 파장으로부터 산출한 에너지갭은 2.58eV였다.
- [0565] [발광 특성]
- [0566] 형광 스펙트럼의 측정은, 여기 파장이 340nm이 점 이외에는 화합물(1-3-2)과 동일 조건에서 행하였다. 결과, 극대 발광 파장은 518nm였다(도 3).
- [0567] 이상에 의해 화합물(1-6-1)은 적절한 에너지갭을 가지고 있으므로, 유기 EL 소자용의 재료로서 기대할 수 있다.
- [0568] 화합물(1-6-4)의 실시예
- [0569] <기초 물성의 평가>
- [0570] [흡수 특성]
- [0571] 흡수 스펙트럼의 측정은 상기 화합물(1-3-2)과 동일 조건에서 행하였다. 결과, 흡수단 파장은 488nm, 흡수 극대 파장은 456nm, 흡수 극대 파장에서의 몰흡광도 계수는 $23200\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 이 되었다(도 4). 또한, 상기 흡수단 파장으로부터 산출한 에너지갭은 2.54eV였다.
- [0572] [발광 특성]
- [0573] 형광 스펙트럼의 측정은, 화합물(1-6-1)과 동일 조건에서 행하였다. 결과, 극대 발광 파장은 529nm였다(도 4).
- [0574] 이상에 의해 화합물(1-6-4)은 적절한 에너지갭을 가지고 있으므로, 유기 EL 소자용의 재료로서 기대할 수 있다.
- [0575] 화합물(1-6-2)의 실시예
- [0576] <기초 물성의 평가>
- [0577] [흡수 특성]
- [0578] 흡수 스펙트럼의 측정은 상기 화합물(1-3-2)과 동일 조건에서 행하였다. 결과, 흡수단 파장은 487nm, 흡수 극대 파장은 457nm, 흡수 극대 파장에서의 몰흡광도 계수는 $28050\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 이 되었다(도 5). 또한, 상기 흡수단 파장으로부터 산출한 에너지갭은 2.55eV였다.
- [0579] [발광 특성]
- [0580] 형광 스펙트럼의 측정은, 화합물(1-6-1)과 동일 조건에서 행하였다. 결과, 극대 발광 파장은 521nm였다(도 5).
- [0581] 이상으로부터 화합물(1-6-2)은 적절한 에너지갭을 가지고 있으므로, 유기 EL 소자용의 재료로서 기대할 수 있다.
- [0582] [산업상 이용가능성]
- [0583] 본 발명에서는, 신규한 다환 방향족 화합물을 제공함으로써, 유기 EL 소자용 재료의 선택 사항을 증가시킬 수 있다. 또한, 신규한 다환 방향족 화합물을 유기 전계 발광 소자용 재료로서 사용함으로써, 우수한 유기 EL 소자, 이것을 구비한 표시 장치 및 이것을 구비한 조명 장치 등을 제공할 수 있다.

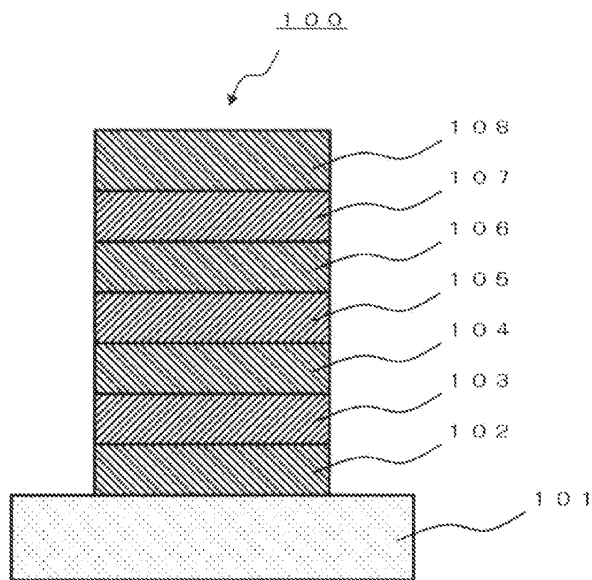
부호의 설명

- [0584] 100: 유기 전계 발광 소자
- 101: 기판
- 102: 양극
- 103: 정공 주입층
- 104: 정공 수송층

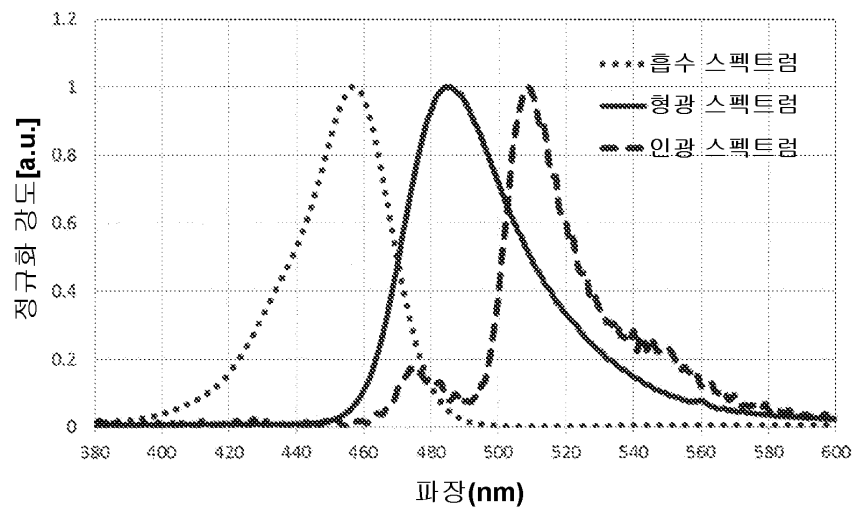
- 105: 발광층
- 106: 전자 수송층
- 107: 전자 주입층
- 108: 음극

도면

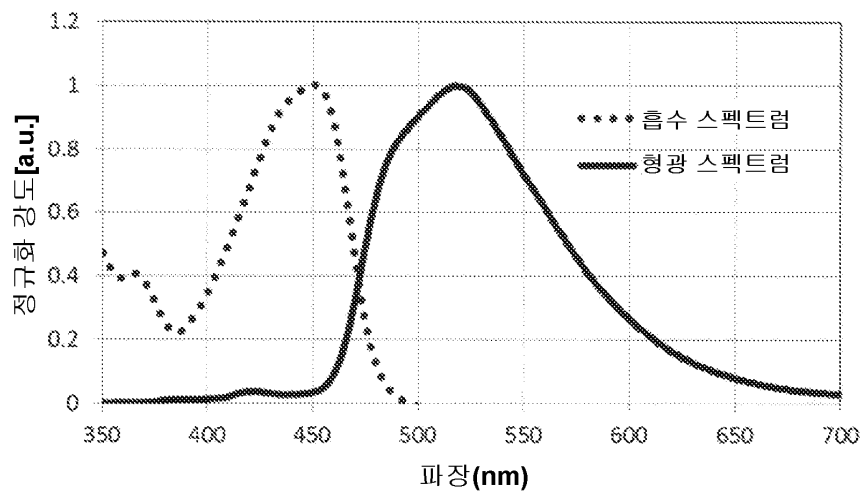
도면1



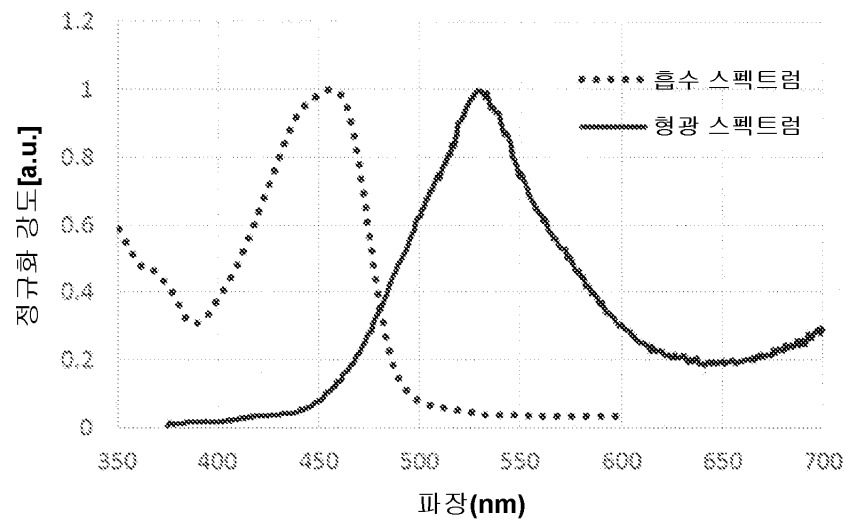
도면2



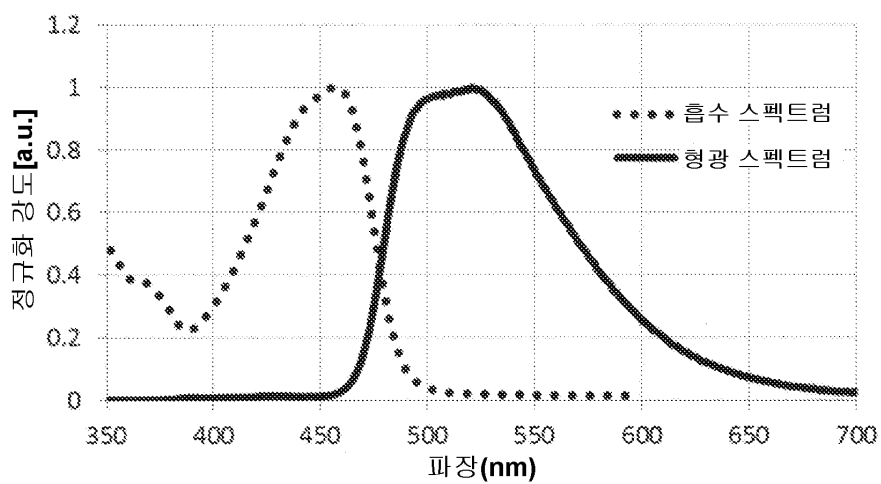
도면3



도면4



도면5



도면6

