



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0022707  
(43) 공개일자 2024년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07D 209/82 (2006.01) H10K 50/00 (2023.01)  
H10K 99/00 (2023.01)  
(52) CPC특허분류  
C07D 209/82 (2013.01)  
H10K 50/11 (2023.02)  
(21) 출원번호 10-2022-0101083  
(22) 출원일자 2022년08월12일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인  
호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1초메 9반 2고  
(72) 발명자  
가세, 고우키  
일본 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1초메 9반 2고 호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 내  
고, 상원  
일본 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1초메 9반 2고 호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
장수길, 이제형, 이석재

전체 청구항 수 : 총 12 항

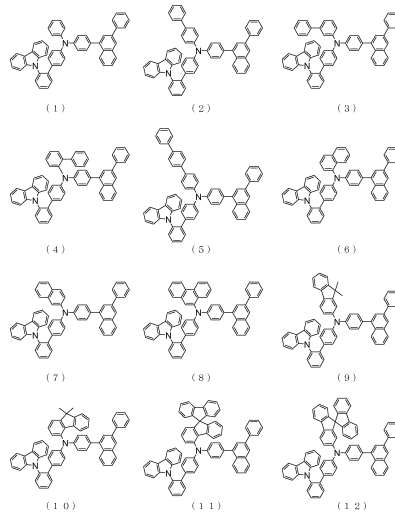
(54) 발명의 명칭 아릴아민 화합물, 유기 일렉트로루미네센스 소자 및 전자 기기

### (57) 요약

본 발명의 목적은 고효율, 고내구성 유기 EL 소자용 재료로서, 정공 주입·수송 성능이 우수하고, 전자 저지 능력을 갖고, 박막 상태에서의 안정성이 높은 우수한 특성을 갖는 유기 화합물을 제공하고, 또한 이 화합물을 사용하여, 고효율, 고내구성 유기 EL 소자를 제공하는 데 있다.

본 발명의 아릴아민 화합물은, 내열성이 우수하고, 또한 양호한 정공 수송 능력을 갖는다. 유기 EL 소자의 정공 수송층, 전자 저지층, 발광층 및 정공 주입층에 당해 화합물을 사용한 유기 EL 소자는 양호한 소자 특성을 나타냈다.

### 대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H10K 50/15* (2023.02)

*H10K 50/17* (2023.02)

*H10K 50/18* (2023.02)

*H10K 85/636* (2023.02)

*H10K 85/6572* (2023.02)

(72) 발명자

**임, 재건**

일본 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반 2고

호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 내

**이즈미다, 준이치**

일본 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반 2고

호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 내

**하야시, 슈이치**

일본 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반 2고

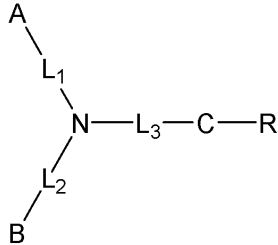
호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 일반식 (I)로 표시되는, 아릴아민 화합물.



(I)

(식 중, A는 치환 혹은 비치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 비치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 비치환의 축합 다환 방향족기를 나타내고,

B는 치환 혹은 비치환의 카르바졸릴기를 나타내고,

C는 비치환의 나프틸렌기를 나타내고,

R은 비치환의 방향족 탄화수소기, 비치환의 방향족 복소환기, 또는 비치환의 축합 다환 방향족기를 나타내고,

L<sub>1</sub> 내지 L<sub>3</sub>은 단결합, 비치환의 2가의 방향족 탄화수소기, 비치환의 2가의 방향족 복소환기, 또는 비치환의 2가의 축합 다환 방향족기를 나타낸다.)

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 일반식 (I)에 있어서의 C가, 비치환의 1,2-나프틸렌기, 비치환의 1,3-나프틸렌기, 비치환의 2,6-나프틸렌기, 비치환의 2,8-나프틸렌기 또는 비치환의 2,7-나프틸렌기로 표시되는, 아릴아민 화합물.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 일반식 (I)에 있어서의 L<sub>2</sub> 및 L<sub>3</sub>이 비치환의 페닐렌기, 또는 비치환의 비페닐릴렌기로 표시되는, 아릴아민 화합물.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 일반식 (I)에 있어서의 R이 비치환의 페닐기, 비치환의 나프틸기, 비치환의 디벤조푸라닐기, 비치환의 페난트레닐기, 또는 비치환의 비페닐기로 표시되는, 아릴아민 화합물.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 일반식 (I)에 있어서의 B가 치환 또는 비치환의 9-카르바졸릴기, 치환 또는 비치환의 2-카르바졸릴기, 또는 치환 또는 비치환의 3-카르바졸릴기로 표시되는, 아릴아민 화합물.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 일반식 (I)에 있어서의 B가 비치환의 9-카르바졸릴기로 표시되는, 아릴아민 화합물.

#### 청구항 7

한 쌍의 전극과 그 사이에 끼워진 적어도 1층의 유기층을 갖는 유기 EL 소자에 있어서, 상기 유기층에 제1항 또는 제2항에 기재된 아릴아민 화합물을 포함하는, 유기 EL 소자.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 유기층이 정공 수송층인, 유기 EL 소자.

**청구항 9**

제7항에 있어서, 상기 유기층이 전자 저지층인, 유기 EL 소자.

**청구항 10**

제7항에 있어서, 상기 유기층이 정공 주입층인, 유기 EL 소자.

**청구항 11**

제7항에 있어서, 상기 유기층이 발광층인, 유기 EL 소자.

**청구항 12**

한 쌍의 전극과 그 사이에 끼워진 적어도 1층의 유기층을 갖는 전자 기기에 있어서, 상기 유기층에 제1항 또는 제2항에 기재된 아릴아민 화합물을 포함하는, 전자 기기.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 각종 표시 장치에 적합한 자발광 소자인 유기 일렉트로루미네센스 소자(이하, 유기 EL 소자라고 약칭한다.)에 적합한 화합물과 소자에 관한 것이고, 상세하게는 아릴아민 화합물과, 해당 화합물을 사용한 유기 EL 소자에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 유기 EL 소자는 자발광성 소자이기 때문에, 액정 소자에 비해 밝고 시인성이 우수하여, 선명한 표시가 가능한 점에서, 활발한 연구가 이루어져 왔다.

[0003] 1987년에 이스트만·코닥사의 C.W.Tang 등은, 각종 역할을 각 재료에 분담한 적층 구조 소자를 개발함으로써, 유기 재료를 사용한 유기 EL 소자를 실용적인 것으로 했다. 그들은 전자를 수송할 수 있는 형광체와 정공을 수송할 수 있는 유기물을 적층하여, 양쪽의 전하를 형광체의 층 중에 주입하여 발광시킴으로써, 10V 이하의 전압으로 1000cd/m<sup>2</sup> 이상의 고휘도를 얻고 있다(예를 들어, 특허문헌 1 및 특허문헌 2 참조).

[0004] 현재까지, 유기 EL 소자의 실용화를 위해 많은 개량이 이루어지고, 적층 구조의 각종 역할을 더 세분화하여, 기관 위에 순차적으로, 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 음극을 마련한 전계 발광 소자에 의해 고효율과 내구성이 달성되도록 되어 왔다(예를 들어, 비특허문헌 1 참조).

[0005] 또한, 발광 효율의 가일층의 향상을 목적으로 하여 삼중항 여기자의 이용이 시도되고, 인광 발광성 화합물의 이용이 검토되고 있다(예를 들어, 비특허문헌 2 참조). 또한, 열 활성화 지연 형광(TADF)에 의한 발광을 이용하는 소자도 개발되어 있고, 2011년에 규슈 대학의 아다치 등은, 열 활성화 지연 형광 재료를 사용한 소자에 의해 5.3%의 외부 양자 효율을 실현시켰다(예를 들어, 비특허문헌 3 참조).

[0006] 발광층은, 일반적으로 호스트 재료라고 칭해지는 전하 수송성의 화합물에, 형광성 화합물이나 인광 발광성 화합물 또는 지연 형광을 방사하는 재료를 도프하여 제작할 수도 있다. 상기 비특허문헌에 기재되어 있는 바와 같이, 유기 EL 소자에 있어서의 유기 재료의 선택은, 그 소자의 효율이나 내구성 등 여러 특성에 큰 영향을 미친다(예를 들어, 비특허문헌 2 참조).

[0007] 유기 EL 소자에 있어서는, 양 전극으로부터 주입된 전하가 발광층에서 재결합하여 발광이 얻어지지만, 정공, 전자의 양 전하를 어떻게 효율적으로 발광층으로 전달하는지가 중요하여, 캐리어 밸런스가 우수한 소자로 할 필요가 있다. 그러므로, 양극으로부터 주입된 정공을 발광층에 공급하는 정공 주입성을 높이고, 음극으로부터 주입된 전자를 블록하는 전자 저지성을 높이는 특성을 갖는 재료를 사용함으로써, 발광층 내에서 정공과 전자가 재결합하는 확률을 향상시키고, 나아가 발광층 내에서 생성된 여기자를 가둠으로써, 고발광 효율을 얻을 수 있다. 그것을 위해서는, 정공 수송 재료가 행하는 역할은 중요하고, 정공 주입성이 높고, 정공의 이동도가 크고, 전자

저지성이 높고, 나아가 전자에 대한 내구성이 높은 정공 수송 재료가 요구되고 있다.

- [0008] 또한, 소자의 수명에 관해서는 재료의 내열성이나 비정질성도 중요하다. 내열성이 낮은 재료에서는, 소자 구동 시에 발생하는 열에 의해, 낮은 온도에서도 열분해가 일어나, 재료가 열화된다. 비정질성이 낮은 재료에서는, 짧은 시간에도 박막의 결정화가 일어나, 소자가 열화되어 버린다. 그 때문에, 사용하는 재료에는 내열성이 높고, 비정질성이 양호한 성질이 요구된다.
- [0009] 지금까지 유기 EL 소자에 사용되어 온 정공 수송 재료로서는, N,N'-디페닐-N,N'-디(α-나프틸)벤지딘(NPD)이나 다양한 방향족 아민 유도체가 있다(예를 들어, 특허문헌 1 및 특허문헌 2 참조). 그러나, NPD는 양호한 정공 수송 능력을 갖고 있지만, 내열성의 지표가 되는 유리 전이점(Tg)이 96℃로 낮고, 고온 조건 하에서는 결정화에 의한 소자 특성의 저하가 일어난다(예를 들어, 비특허문헌 4 참조).
- [0010] 또한, 상기 특허문헌에 기재된 방향족 아민 유도체 중에는, 정공의 이동도가  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/Vs 이상으로 우수한 이동도를 갖는 화합물이 있지만(예를 들어, 특허문헌 1 및 특허문헌 2 참조), 전자 저지성이 불충분하기 때문에, 전자의 일부가 발광층을 빠져나가 버려, 발광 효율의 향상을 기대할 수 없는 등, 가일층의 고효율화를 위해서는, 더 전자 저지성이 높고, 박막이 더 안정되어 내열성이 높은 재료가 요구되고 있었다. 또한, 내구성이 높은 방향족 아민 유도체의 보고가 있지만(예를 들어, 특허문헌 3 참조), 전자 사선 감광체에 사용되는 전하 수송 재료로서 사용한 것이고, 유기 EL 소자로서 사용한 예는 없었다.
- [0011] 이 문제점을 해결하기 위해, 내열성이나 정공 주입성 등의 특성을 개량한 화합물로서, 치환 카르바졸 구조나 아릴아민 화합물이 제안되어 있지만(예를 들어, 특허문헌 4 및 특허문헌 5 참조), 이들 화합물을 정공 주입층 또는 정공 수송층에 사용한 소자에서는, 소자 수명이나 발광 효율 등의 개량은 되어 있기는 하지만, 아직 충분하다고는 할 수 없고, 가일층의 저구동 전압화나 고효율화 및 소자의 장수명화가 요구되고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0012] (특허문헌 0001) 미국 특허 제5792557호 명세서
- (특허문헌 0002) 미국 특허 제5639914호 명세서
- (특허문헌 0003) 미국 특허 제7759030호 명세서
- (특허문헌 0004) JP2009076817A1
- (특허문헌 0005) JP6674892B2
- (특허문헌 0006) 유럽 일본 특허 제2684932호 명세서
- (특허문헌 0007) KR101888249B1
- (특허문헌 0008) KR102259465B1
- (특허문헌 0009) KR102078171B1

**비특허문헌**

- [0013] (비특허문헌 0001) 응용 물리학회 제9회 강습회 예고집 55 내지 61페이지(2001)
- (비특허문헌 0002) 응용 물리학회 제9회 강습회 예고집 23 내지 31페이지(2001)
- (비특허문헌 0003) Appl. Phys. Let., 98, 083302(2011)
- (비특허문헌 0004) 유기 EL 토론회 제3회 예회 예고집 13 내지 14페이지(2006)

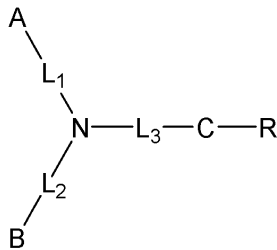
**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0014] 본 발명의 목적은, 고효율, 고내구성의 유기 EL 소자를 개발하는 데 있어서, (1) 정공의 주입·수송 성능이 우수하고, (2) 전자 저지 능력을 갖고, (3) 박막 상태에서의 안정성이 높고, (4) 내구성이 우수한 특성을 갖는 유기 EL 소자용의 재료를 제공하는 것이다.
- [0015] 본 발명의 재료를 사용함으로써, (1) 발광 효율 및 전력 효율이 높고, (2) 발광 개시 전압 및 실용 구동 전압이 낮고, (3) 장수명인 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0016] 본 발명자들은 상기한 목적을 달성하기 위해, 아릴아민 화합물이, 정공의 주입·수송 능력, 박막의 안정성 및 내구성이 우수한 점에 착안하여, 카르바졸릴기를 도입함으로써 밴드 갭을 확장하여, 치환 나프틸렌기의 도입 및 치환 위치의 최적화를 추구한 것에 의해, 재료의 특성이 비약적 향상되었다. 유기 EL 소자에 있어서도, 발광 효율 및 전력 효율의 성능이 향상되어, 발광 개시 전압 및 실용 구동 전압의 억제를 가능하게 하여, 종래의 수명을 상회하는 장수명화를 실현시킨 결과, 본 발명을 완성하는 데 이르렀다.
- [0017] 1) 즉 본 발명은, 하기 일반식 (I)로 표시되는, 아릴아민 화합물.



(I)

- [0018] 식 중, A는, 치환 혹은 비치환의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 비치환의 방향족 복소환기, 또는 치환 혹은 비치환의 축합 다환 방향족기를 나타내고,
- [0019] B는, 치환 혹은 비치환의 카르바졸릴기를 나타내고,
- [0020] C는, 비치환의 나프틸렌기를 나타내고,
- [0021] R은, 비치환의 방향족 탄화수소기, 비치환의 방향족 복소환기, 또는 비치환의 축합 다환 방향족기를 나타내고,
- [0022] L<sub>1</sub> 내지 L<sub>3</sub>은, 단결합, 비치환의 2가의 방향족 탄화수소기, 비치환의 2가의 방향족 복소환기, 또는 비치환의 2가의 축합 다환 방향족기를 나타낸다.
- [0023] 2) 또한 본 발명은 상기 일반식 (I)에 있어서의 C가, 비치환의 1,2-나프틸렌기, 비치환의 1,3-나프틸렌기, 비치환의 2,6-나프틸렌기, 비치환의 2,8-나프틸렌기 또는 비치환의 2,7-나프틸렌기로 표시되는 상기 1)에 기재된 아릴아민 화합물이다.
- [0024] 3) 또한 본 발명은 상기 일반식 (I)에 있어서의 L<sub>2</sub> 및 L<sub>3</sub>이, 비치환의 페닐렌기, 또는 비치환의 비페닐렌기로 표시되는 상기 2)에 기재된 아릴아민 화합물이다.
- [0025] 4) 또한 본 발명은 상기 일반식 (I)에 있어서의 R이, 비치환의 페닐기, 비치환의 나프틸기, 비치환의 디벤조푸라닐기, 비치환의 페난트레닐기, 또는 비치환의 비페닐기로 표시되는 상기 3)에 기재된 아릴아민 화합물이다.
- [0026] 5) 또한 본 발명은 상기 일반식 (I)에 있어서의 B가, 치환 또는 비치환의 9-카르바졸릴기, 치환 또는 비치환의 2-카르바졸릴기, 또는 치환 또는 비치환의 3-카르바졸릴기로 표시되는 상기 4)에 기재된 아릴아민 화합물이다.
- [0027] 6) 또한 본 발명은 상기 일반식 (I)에 있어서의 B가, 비치환의 9-카르바졸릴기로 표시되는 상기 5)에 기재된 아릴아민 화합물이다.
- [0028] 7) 또한 본 발명은 한 쌍의 전극과 그 사이에 끼워진 적어도 1층의 유기층을 갖는 유기 EL 소자에 있어서, 상기 유기층에 상기 1) 또는 2)에 기재된 아릴아민 화합물을 포함하는 유기 EL 소자.

- [0030] 8) 또한 본 발명은 상기 유기층이 정공 수송층인 상기 7)에 기재된 유기 EL 소자.
- [0031] 9) 또한 본 발명은 상기 유기층이 전자 저지층인 상기 7)에 기재된 유기 EL 소자.
- [0032] 10) 또한 본 발명은 상기 유기층이 정공 주입층인 상기 7)에 기재된 유기 EL 소자.
- [0033] 11) 또한 본 발명은 상기 유기층이 발광층인 상기 7)에 기재된 유기 EL 소자.
- [0034] 12) 또한 본 발명은 한 쌍의 전극과 그 사이에 끼워진 적어도 1층의 유기층을 갖는 전자 기기에 있어서, 상기 유기층에 상기 1) 또는 2)에 기재된 아릴아민 화합물을 포함하는 전자 기기.
- [0035] 일반식 (I) 중의 A로 표시되는 「치환 혹은 비치환의 방향족 탄화수소기」, 「치환 혹은 비치환의 방향족 복소환기」, 또는 「치환 혹은 비치환의 축합 다환 방향족기」에 있어서의, 「방향족 탄화수소기」, 「방향족 복소환기」, 또는 「축합 다환 방향족기」로서는, 구체적으로, 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 인데닐기, 피레닐기, 페릴레닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기, 플루오레닐기, 스피로비플루오레닐기, 피리딜기, 피리미디닐기, 트리아지닐기, 푸릴기, 피롤릴기, 티에닐기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 벤조푸라닐기, 벤조티에닐기, 인돌릴기, 카르바졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기, 아자플루오레닐기, 디아자플루오레닐기, 아자스피로비플루오레닐기, 디아자스피로비플루오레닐기, 퀴놀살리닐기, 벤조이미다졸릴기, 피라졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기, 나프티리디닐기, 페난트롤리닐기, 아크리디닐기 및 카르볼리닐기 등 외에, 탄소수 6 내지 30을 포함하는 아릴기, 또는 탄소수 2 내지 20을 포함하는 헤테로아릴기 등을 들 수 있다.
- [0036] 일반식 (I) 중의 A로 표시되는 「치환의 방향족 탄화수소기」, 「치환의 방향족 복소환기」, 또는 「치환의 축합 다환 방향족기」에 있어서의 「치환기」로서는, 구체적으로, 중수소 원자, 시아노기, 니트로기; 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로젠 원자; 트리메틸실릴기, 트리페닐실릴기 등의 실릴기; 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기; 메틸옥시기, 에틸옥시기, 프로필옥시기 등의 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬옥시기; 비닐기, 알릴기 등의 알케닐기; 페닐옥시기, 톨릴옥시기 등의 아릴옥시기; 벤질옥시기, 페네틸옥시기 등의 아릴알킬옥시기; 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 플루오레닐기, 스피로비플루오레닐기, 인데닐기, 피레닐기, 페릴레닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기 등의 방향족 탄화수소기 혹은 축합 다환 방향족기; 피리딜기, 티에닐기, 푸릴기, 피롤릴기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 벤조푸라닐기, 벤조티에닐기, 인돌릴기, 카르바졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기, 퀴놀살리닐기, 벤조이미다졸릴기, 피라졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기, 카르볼리닐기 등의 방향족 복소환기와 같은 기를 들 수 있고, 이들 치환기는 또한, 상기 예시한 치환기가 치환되어 있어도 된다. 또한, 이들 치환기와 치환된 벤젠환이, 또는 동일한 벤젠환으로 복수 치환된 치환기끼리가, 단결합, 치환 혹은 비치환의 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자를 통해 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.
- [0037] 일반식 (I) 중의 B로 표시되는 「치환 혹은 비치환의 카르바졸릴기」에 있어서의 「치환기」로서는, 일반식 (I) 중의 A로 표시되는 「치환의 방향족 탄화수소기」, 「치환의 방향족 복소환기」, 또는 「치환의 축합 다환 방향족기」에 있어서의 「치환기」로서 나타낸 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있고, 취할 수 있는 양태도, 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0038] 일반식 (I) 중의 R로 표시되는 「방향족 탄화수소기」, 「방향족 복소환기」, 또는 「축합 다환 방향족기」로서는, 일반식 (I) 중의 A로 표시되는 「치환 혹은 비치환의 방향족 탄화수소기」, 「치환 혹은 비치환의 방향족 복소환기」 또는 「치환 혹은 비치환의 축합 다환 방향족기」에 있어서의 「방향족 탄화수소기」, 「방향족 복소환기」, 또는 「축합 다환 방향족기」로서 나타낸 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있고, 취할 수 있는 양태도, 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0039] 일반식 (I) 중의 L<sub>1</sub> 내지 L<sub>3</sub>으로 표시되는 「2가의 방향족 탄화수소기」, 「2가의 방향족 복소환기」, 또는 「2가의 축합 다환 방향족기」로서는, 일반식 (I) 중의 A로 표시되는 「치환 혹은 비치환의 방향족 탄화수소기」, 「치환 혹은 비치환의 방향족 복소환기」, 또는 「치환 혹은 비치환의 축합 다환 방향족기」에 있어서의 「방향족 탄화수소기」, 「방향족 복소환기」, 또는 「축합 다환 방향족기」로서 나타낸 기로부터 수소 원자를 하나 제외한 기를 들 수 있다.
- [0040] 일반식 (I) 중의 L<sub>2</sub>로서는, 비페닐렌기가 바람직하고, 2,4'-비페닐렌기, 또는 3,4'-비페닐렌기가 보다 바람직하다.

[0041] 일반식 (I) 중의 L<sub>3</sub>로서는, 페닐렌기가 바람직하고, 1,4-페닐렌기가 보다 바람직하다.

[0042] 일반식 (I) 중의 R로서는, 페닐기, 나프틸기가 보다 바람직하다.

[0043] 일반식 (I) 중의 C로서는, 1,3-나프틸렌기가 보다 바람직하다.

[0044] 본 발명의 유기 EL 소자에 적합하게 사용되는, 상기 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물은, 유기 EL 소자의 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 저지층 또는 발광층의 구성 재료로서 사용하는 것이 바람직하고, 정공 수송층 또는 전자 저지층의 구성 재료로서 사용하는 것이 보다 바람직하다.

**발명의 효과**

[0045] 본 발명의 아릴아민 화합물은, 종래의 정공 수송 재료보다, (1) 정공의 주입 특성이 양호하고, (2) 정공의 이동도가 크고, (3) 전자 저지 능력이 우수하고, (4) 전자 내성이 높고, (5) 박막 상태에서 안정적으로 존재하고, (6) 내열성이 우수한 것 등의 특성이 있고, 본 발명의 아릴아민 화합물을 유기 EL 소자에 사용함으로써, (7) 발광 효율이 높고, (8) 발광 개시 전압이 낮고, (9) 실용 구동 전압이 낮고, (10) 장수명 등의 특성이 얻어진다.

[0046] 즉, 본 발명의 아릴아민 화합물은, 전자 저지 능력이 우수하고, 전자 내성이 높고, 또한 박막 상태에 있어서도 안정적으로, 발광층 내에서 생성된 여기자를 가두는 특징이 있다. 그것에 의해, 동 화합물을 전자 저지 재료로서 사용하여 제작된 전자 저지층을 갖는 유기 EL 소자는, 정공과 전자가 재결합할 확률이 향상되어 열 실패가 억제되기 때문에 높은 발광 효율을 갖고, 구동 전압이 저하되어 전류 내성이 개선됨으로써 최대 발광 휘도가 향상되어 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0047] 도 1은 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (1) 내지 화합물 (12)를 나타내는 도면이다.

도 2는 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (13) 내지 화합물 (24)를 나타내는 도면이다.

도 3은 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (25) 내지 화합물 (36)을 나타내는 도면이다.

도 4는 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (37) 내지 화합물 (48)을 나타내는 도면이다.

도 5는 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (49) 내지 화합물 (60)을 나타내는 도면이다.

도 6은 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (61) 내지 화합물 (72)를 나타내는 도면이다.

도 7은 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (73) 내지 화합물 (84)를 나타내는 도면이다.

도 8은 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (85) 내지 화합물 (96)을 나타내는 도면이다.

도 9는 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (97) 내지 화합물 (108)을 나타내는 도면이다.

도 10은 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (109) 내지 화합물 (120)을 나타내는 도면이다.

도 11은 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (121) 내지 화합물 (135)를 나타내는 도면이다.

도 12는 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (136) 내지 화합물 (147)을 나타내는 도면이다.



도 13은 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (148) 내지 화합물 (161)을 나타내는 도면이다.

도 14는 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (162) 내지 화합물 (176)을 나타내는 도면이다.

도 15는 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (177) 내지 화합물 (188)을 나타내는 도면이다.

도 16은 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (189) 내지 화합물 (203)을 나타내는 도면이다.

도 17은 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (204) 내지 화합물 (215)를 나타내는 도면이다.

도 18은 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (216) 내지 화합물 (228)을 나타내는 도면이다.

도 19는 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (229) 내지 화합물 (239)를 나타내는 도면이다.

도 20은 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 바람직한 구체예로서, 화합물 (240) 내지 화합물 (242)를 나타내는 도면이다.

도 21은 실시예 9 내지 14, 비교예 1 내지 3의 유기 EL 소자 구성을 나타낸 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

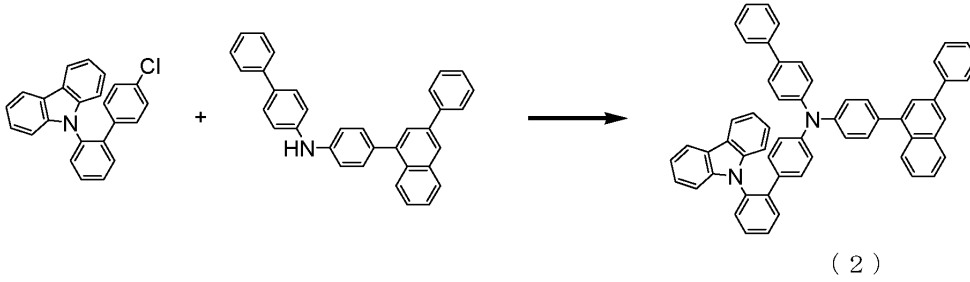
- [0048] 본 발명의 아릴아민 화합물은 신규의 화합물이지만, 이들 화합물은, 그 자체 공지 방법에 준하여 합성할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 유기 EL 소자에 적합하게 사용되는, 상기 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물 중에서, 바람직한 화합물의 구체예를 도 1 내지 20에 나타내지만, 이들 화합물에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물의 정제는, 칼럼 크로마토그래피 그래프에 의한 정제, 실리카겔, 활성탄, 활성 백토 등에 의한 흡착 정제, 용매에 의한 재결정이나 정석법, 승화 정제법 등의 공지된 방법으로 행할 수 있다. 화합물의 동정은, NMR 분석으로 행할 수 있다. 물성값으로서는, 용점, 유리 전이점(Tg)과 일함수의 측정 등을 들 수 있다. 용점은 증착성의 지표가 되는 것이고, 유리 전이점(Tg)은 박막 상태의 안정성의 지표가 되고, 일함수는 정공 주입성이나 정공 수송성, 또는 전자 저지성의 지표가 되는 것이다.
- [0051] 용점과 유리 전이점(Tg)은, 예를 들어 분체를 사용하여 고감도 시차 주사 열량계(브루커·AXS제, DSC3100SA)에 의해 측정할 수 있다.
- [0052] 일함수는, 예를 들어 ITO 기관 위에 100nm의 박막을 제작하여, 이온화 포텐셜 측정 장치(스미토모 주기카이 고교 가부시키가이샤제, PYS-202)에 의해 구할 수 있다.
- [0053] 본 발명의 유기 EL 소자의 구조로서는, 기관 위에 순차적으로, 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 음극을 포함하는 것, 또한 정공 수송층과 발광층 사이에 전자 저지층을 갖는 것, 발광층과 전자 수송층 사이에 정공 저지층을 갖는 것을 들 수 있다. 이들 다층 구조에 있어서는, 1개의 유기층이 몇 층인지의 역할을 겸하는 것이 가능하고, 예를 들어 1개의 유기층이, 정공 주입층과 정공 수송층을 겸한 구성으로 하는 것, 전자 주입층과 전자 수송층을 겸한 구성으로 하는 것 등으로 할 수도 있다. 또한, 동일한 기능을 갖는 유기층을 2층 이상 적층한 구성으로 하는 것이 가능하고, 정공 수송층을 2층 적층한 구성, 발광층을 2층 적층한 구성, 전자 수송층을 2층 적층한 구성 등으로 할 수도 있다.
- [0054] 본 발명의 유기 EL 소자의 양극으로서, ITO나 금과 같은 일함수가 큰 전극 재료가 사용된다. 본 발명의 유기 EL 소자의 정공 주입층의 재료로서, 구리 프탈로시아닌으로 대표되는 포르피린 화합물, 스타버스트형의 트리페닐아민 유도체, 분자 중에 트리페닐아민 구조 또는 카르바졸릴 구조를 2개 이상 갖고, 각각이 단결합 또는 헤테로 원자를 포함하지 않는 2가기로 연결한 구조를 갖는 아릴아민 화합물, 헥사시아노아자트리페닐렌과 같은 역셉터성의 복소환 화합물 및 도포형의 고분자 재료 등을 사용할 수 있다. 이들 재료는, 증착법, 스핀 코트법 및

잉크젯법 등의 공지된 방법에 의해 박막 형성을 행할 수 있다.

- [0055] 본 발명의 아릴아민 화합물은, 정공의 주입·수송 성능, 박막의 안정성 및 내구성이 우수하다. 그것에 의해, 동 화합물을 정공 주입 재료 및/또는 정공 수송 재료로서 사용하여 제작된 정공 주입층 및/또는 정공 수송층을 갖는 유기 EL 소자는, 발광층의 정공 수송 효율이 향상되고, 발광 효율이 향상됨과 함께, 구동 전압이 저하됨으로써 소자의 내구성을 향상시킬 수 있어, 고효율, 저구동 전압, 장수명의 특성을 얻는 것이 가능하다.
- [0056] 본 발명의 유기 EL 소자의 정공 주입층 및 정공 수송층의 재료로서, 본 발명의 아릴아민 화합물 외에, N,N'-디페닐-N,N'-디(m-톨릴)-벤지딘(TPD)이나 N,N'-디페닐-N,N'-디(α-나프틸)-벤지딘(NPD), N,N,N',N'-테트라비페닐벤지딘 등의 벤지딘 유도체, 1,1-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]시클로헥산(TAPC) 및 분자 중에 트리페닐아민 구조 또는 카르바졸릴 구조를 2개 이상 갖고, 각각이 단결합 또는 헤테로 원자를 포함하지 않는 2가기로 연결한 구조를 갖는 아릴아민 화합물 등을 사용할 수 있다. 이들 재료는, 단독으로 성막해도 되지만, 복수종을 혼합하여 성막할 수도 있고, 각각을 단층으로 하여 사용할 수 있다. 또한, 이들 재료를 단독으로 성막한 층끼리의 적층 구조, 혼합하여 성막한 층끼리의 적층 구조, 또는 이들 재료를 단독으로 성막한 층과 복수종을 혼합하여 성막한 층의 적층 구조로 해도 된다. 또한, 정공의 주입·수송층의 재료로서, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT)/폴리(스티렌술포네이트)(PSS) 등의 도포형의 고분자 재료를 사용할 수 있다. 이들 재료는, 증착법, 스핀 코트법 및 잉크젯법 등의 공지된 방법에 의해 박막 형성을 행할 수 있다.
- [0057] 또한, 정공 주입층 혹은 정공 수송층에는, 이들 층에 통상 사용되는 재료에 대하여 트리스브로모페닐아민핵사클로르안티몬, 라디알렌 유도체(예를 들어, 특허문헌 6 참조) 등을 P 도핑한 것이나, TPD 등의 벤지딘 유도체의 구조를 그 부분 구조에 갖는 고분자 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 아릴아민 화합물은, 전자 저지 능력이 우수하고, 전자 내성이 높고, 또한 박막 상태에 있어서도 안정적으로, 발광층 내에서 생성한 여기자를 가두는 특징이 있다. 그것에 의해, 동 화합물을 전자 저지 재료로서 사용하여 제작된 전자 저지층을 갖는 유기 EL 소자는, 정공과 전자가 재결합할 확률이 향상되어 열 실패가 억제되기 때문에 높은 발광 효율을 갖고, 구동 전압이 저하되어 전류 내성이 개선됨으로써 최대 발광 휘도가 향상되어 있다.
- [0059] 본 발명의 유기 EL 소자의 전자 저지층의 재료로서, 본 발명의 아릴아민 화합물이 사용되는 것 외에, 4,4',4"-트리(N-카르바졸릴)트리페닐아민(TCTA), 9,9-비스[4-(카르바졸-9-일)페닐]플루오렌, 1,3-비스(카르바졸-9-일)벤젠(mCP), 2,2-비스(4-카르바졸-9-일 페닐)아다만탄(Ad-Cz) 등의 카르바졸 유도체, 9-[4-(카르바졸-9-일)페닐]-9-[4-(트리페닐실릴)페닐]-9H-플루오렌으로 대표되는 트리페닐실릴기와 트리아릴아민 구조를 갖는 화합물 등의 전자 저지 작용을 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 이들 재료는 정공 수송층의 재료를 겸해도 된다. 이들 재료는, 단독으로 성막해도 되지만, 복수종을 혼합하여 성막할 수도 있고, 각각을 단층으로서 사용할 수 있다. 또한, 이들 재료를 단독으로 성막한 층끼리의 적층 구조, 혼합하여 성막한 층끼리의 적층 구조, 또는 이들 재료를 단독으로 성막한 층과 복수종을 혼합하여 성막한 층의 적층 구조로 해도 된다. 이들 재료는, 증착법, 스핀 코트법 및 잉크젯법 등의 공지된 방법에 의해 박막 형성을 행할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 아릴아민 화합물은, 정공 수송성이 우수하고, 또한 밴드 갭이 넓다. 그것에 의해, 동 화합물을 호스트 재료로서 사용하여 제작된 발광층을 갖는 유기 EL 소자는, 도펀트라고 불리는 형광 발광체나 인광 발광체, 지연 형광 발광체를 담지시켜 발광층을 형성함으로써 구동 전압이 저하되어, 발광 효율이 개선된다.
- [0061] 본 발명의 유기 EL 소자의 발광층의 재료로서, 본 발명의 아릴아민 화합물이 사용되는 것 외에, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq<sub>3</sub>)을 비롯한 퀴놀리놀 유도체의 금속 착체, 각종 금속 착체, 안트라센 유도체, 비스스티릴벤젠 유도체, 피렌 유도체, 옥사졸 유도체, 폴리파라페닐렌비닐렌 유도체 등을 사용할 수 있다. 또한, 발광층을 호스트 재료와 도펀트 재료로 구성해도 되고, 호스트 재료로서, 안트라센 유도체가 바람직하게 사용되지만, 본 발명의 아릴아민 화합물을 비롯한 상기 발광 재료에 더하여, 인돌환을 축합환의 부분 구조로서 갖는 복소환 화합물, 카르바졸환을 축합환의 부분 구조로서 갖는 복소환 화합물, 카르바졸 유도체, 티아졸 유도체, 벤즈이미다졸 유도체 및 폴리디알킬플루오렌 유도체 등을 사용할 수 있다. 또한 도펀트 재료로서는, 퀴나크리돈, 쿠마린, 루브렌, 페릴렌 및 그것들의 유도체, 벤조피란 유도체, 로다민 유도체 및 아미노스티릴 유도체 등을 사용할 수 있다. 이들 재료는, 단독으로 성막해도 되지만, 복수종을 혼합하여 성막할 수도 있고, 각각을 단층으로서 사용할 수 있다. 또한, 이들 재료를 단독으로 성막한 층끼리의 적층 구조, 혼합하여 성막한 층끼리의 적층 구조, 또는 이들 재료를 단독으로 성막한 층과 복수종을 혼합하여 성막한 층의 적층 구조로 해도 된다. 이들 재료는, 증착법, 스핀 코트법 및 잉크젯법 등의 공지된 방법에 의해 박막 형성을 행할 수 있다.

- [0062] 또한, 발광 재료로서 인광 발광체를 사용하는 것도 가능하다. 인광 발광체로서는, 이리듐이나 백금 등의 금속 착체의 인광 발광체를 사용할 수 있다. 예를 들어, Ir(ppy)<sub>3</sub> 등의 녹색의 인광 발광체, FIrpic, FIr6 등의 청색의 인광 발광체, Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 등의 적색의 인광 발광체 등을 들 수 있고, 이때의 호스트 재료로서는, 정공 주입·수송성의 호스트 재료로서, 4,4'-디(N-카르바졸릴)비페닐(CBP), TCTA, mCP 등의 카르바졸 유도체 등에 더하여, 본 발명의 아릴아민 화합물을 들 수 있고, 전자 수송성의 호스트 재료로서, p-비스(트리페닐실릴)벤젠(UGH2)이나 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸)(TPBI) 등을 들 수 있다. 이러한 재료를 사용함으로써, 고성능의 유기 EL 소자를 제작할 수 있다.
- [0063] 인광성의 발광 재료의 호스트 재료로의 도프는, 농도 소광을 피하기 위해, 발광층 전체에 대하여 1 내지 30중량 퍼센트의 범위에서, 공중착에 의해 행하는 것이 바람직하다.
- [0064] 또한, 발광 재료로서, PIC-TRZ, CC2TA, PXZ-TRZ, 4CzIPN 등의 CDCB 유도체 등의 지연 형광을 방사하는 재료를 사용하는 것도 가능하다(예를 들어, 비특허문헌 3 참조). 이들 재료는, 증착법, 스핀 코트법 및 잉크젯법 등의 공지된 방법에 의해 박막 형성을 행할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 유기 EL 소자의 정공 저지층의 재료로서, 바소큐프로인(BCP) 등의 페난트롤린 유도체, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)-4-(페닐페놀라토)알루미늄(BAlq) 등의 퀴놀리놀 유도체의 금속 착체, 각종 희토류 착체, 옥사졸 유도체, 트리아졸 유도체 및 트리아진 유도체 등의, 정공 저지 작용을 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 이들 재료는 전자 수송층의 재료를 겸해도 된다. 이들 재료는, 단독으로 성막해도 되지만, 복수종을 혼합하여 성막할 수도 있고, 각각을 단층으로서 사용할 수 있다. 또한, 이들 재료를 단독으로 성막한 층끼리의 적층 구조, 혼합하여 성막한 층끼리의 적층 구조, 또는 이들 재료를 단독으로 성막한 층과 복수종을 혼합하여 성막한 층의 적층 구조로 해도 된다. 이들 재료는, 증착법, 스핀 코트법 및 잉크젯법 등의 공지된 방법에 의해 박막 형성을 행할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 유기 EL 소자의 전자 수송층의 재료로서, Alq<sub>3</sub>, BAlq를 비롯한 퀴놀리놀 유도체의 금속 착체, 각종 금속 착체, 트리아졸 유도체, 트리아진 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피리딘 유도체, 피리미딘 유도체, 벤즈이미다졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 안트라센 유도체, 카르보다이미드 유도체, 퀴놀살린 유도체, 피리드인돌 유도체, 페난트롤린 유도체 및 실롤 유도체 등을 사용할 수 있다. 이들 재료는, 단독으로 성막해도 되지만, 복수종을 혼합하여 성막할 수도 있고, 각각을 단층으로서 사용할 수 있다. 또한, 이들 재료를 단독으로 성막한 층끼리의 적층 구조, 혼합하여 성막한 층끼리의 적층 구조, 또는 이들 재료를 단독으로 성막한 층과 복수종을 혼합하여 성막한 층의 적층 구조로 해도 된다. 이들 재료는, 증착법, 스핀 코트법 및 잉크젯법 등의 공지된 방법에 의해 박막 형성을 행할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 유기 EL 소자의 전자 주입층의 재료로서, 불화리튬, 불화세슘 등의 알칼리 금속염, 불화마그네슘 등의 알칼리 토류 금속염, 리튬퀴놀리놀 등의 퀴놀리놀 유도체의 금속 착체, 산화알루미늄 등의 금속 산화물, 그리고 이테르븀(Yb), 사마륨(Sm), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 세슘(Cs) 등의 금속 등을 사용할 수 있다. 전자 주입층은, 전자 수송층과 음극의 바람직한 선택에 의해 생략할 수 있다.
- [0068] 또한, 전자 주입층 및 전자 수송층에는, 이들 층에 통상 사용되는 재료에 대하여 세슘 등의 금속을 N 도핑한 것을 사용할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 유기 EL 소자의 음극으로서, 알루미늄과 같은 일함수가 낮은 금속, 그리고 마그네슘은 합금, 마그네슘인듐 합금 및 알루미늄마그네슘 합금과 같은, 일함수가 더 낮은 합금을 전극 재료로서 사용할 수 있다.
- [0070] [실시예]
- [0071] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여, 실시예에 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 초과하지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0072] [실시예 1]
- [0073] <화합물 (2)의 합성>
- [0074] 질소 치환한 반응 용기에 비페닐-4-일-{4-(3-페닐-나프탈렌-1-일)-페닐}-아민 9.5g, 9-(4'-클로로비페닐-2-일)-카르바졸 9.0g, t-부톡시나트륨 3.1g, 비스[트리(t-부틸포스핀)]팔라듐(0) 0.2g, 톨루엔 95ml를 더하여, 가열 환류 하에서 밤새 교반했다. 그 후, 반응액에 실리카겔을 첨가하여, 30분간 교반 후, 90℃에서 셀라이트 여과를 행하여, 용매를 감압 증류하여 제거했다. 얻어진 혼합물을 칼럼 크로마토그래피로 분리시켜, 화합물 (2)

6.6g(수율 40.6%)을 얻었다.



[0075]

[0076]

[0077]

[0078]

[0079]

[0080]

[0081]

얻어진 백색 분체에 대하여 NMR을 사용하여 구조를 동정했다.

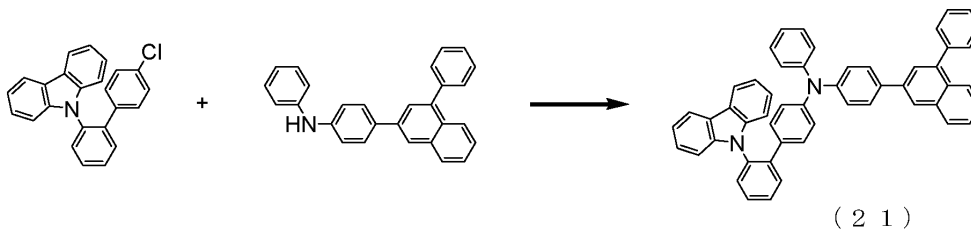
<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>)로 이하의 40개의 수소의 시그널을 검출했다.

δ (ppm)=8.07(2H), 8.05(1H), 7.97(2H), 7.77(2H), 7.73(1H), 7.71(1H), 7.62-7.54(5H), 7.50(4H), 7.42(5H), 7.34(2H), 7.31(3H), 7.23(2H), 7.10(2H), 6.92(4H), 6.82(4H).

[실시예 2]

<화합물 (21)의 합성>

질소 치환한 반응 용기에 페닐-{4-(1-페닐-나프탈렌-3-일)-페닐}-아민 10.0g, 9-(4'-클로로비페닐-2-일)-카르바졸 10.5g, t-부톡시나트륨 3.9g, t-부틸포스핀(50wt% 톨루엔 용액) 0.4g, 트리스디벤질리튬아세톤디팔라듐(0) 0.2g, 크실렌 100ml를 더하여, 가열 환류 하에서 3시간 교반했다. 그 후, 반응액에 실리카겔을 첨가하여, 30분간 교반 후, 90℃에서 셀라이트 여과를 행하여, 용매를 감압 증류하여 제거했다. 얻어진 혼합물을 칼럼 크로마토그래피로 분리시켜, 화합물 (21) 14.0g(수율 75.5%)을 얻었다.



[0082]

[0083]

[0084]

[0085]

[0086]

[0087]

[0088]

얻어진 백색 분체에 대하여 NMR을 사용하여 구조를 동정했다.

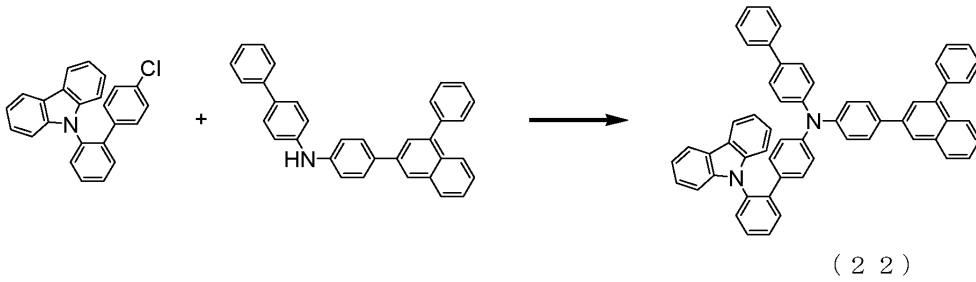
<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>)로 이하의 36개의 수소의 시그널을 검출했다.

δ (ppm)=8.06(2H), 7.99(1H), 7.94(1H), 7.89(1H), 7.71(1H), 7.66(1H), 7.63-7.48(10H), 7.46(1H), 7.40(1H), 7.30(2H), 7.23(2H), 7.16(2H), 7.08(2H), 6.96(1H), 6.85(2H), 6.80(4H), 6.68(2H).

[실시예 3]

<화합물 (22)의 합성>

질소 치환한 반응 용기에 비페닐-4-일-{4-(1-페닐-나프탈렌-3-일)-페닐}-아민 9.5g, 9-(4'-클로로비페닐-2-일)-카르바졸 9.0g, t-부톡시나트륨 3.1g, 비스[트리(t-부틸포스핀)]팔라듐(0) 0.2g, 톨루엔 95ml를 더하여, 가열 환류 하에서 밤새 교반했다. 그 후, 반응액에 실리카겔을 첨가하여, 30분간 교반 후, 90℃에서 셀라이트 여과를 행하여, 용매를 감압 증류하여 제거했다. 얻어진 혼합물을 칼럼 크로마토그래피로 분리시켜, 화합물 (22) 6.4g(수율 39.5%)을 얻었다.



[0089]

[0090] 얻어진 백색 분체에 대하여 NMR을 사용하여 구조를 동정했다.

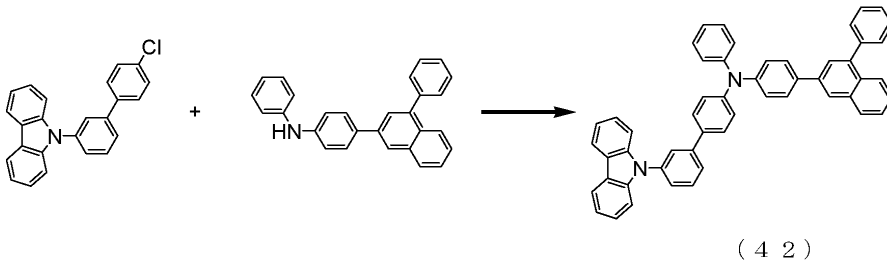
[0091]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 로 이하의 40개의 수소의 시그널을 검출했다.

[0092]  $\delta$  (ppm)=8.08(2H), 8.01(1H), 7.95(1H), 7.89(1H), 7.72(1H), 7.67(1H), 7.61(1H), 7.60-7.49(12H), 7.49-7.37(6H), 7.31(3H), 7.24(1H), 7.09(2H), 6.90(2H), 6.86(2H), 6.83(2H), 6.74(2H).

[0093] [실시예 4]

[0094] <화합물 (42)의 합성>

[0095] 질소 치환한 반응 용기에 페닐-{4-(1-페닐-나프탈렌-3-일)-페닐}-아민 7.0g, 9-(4'-클로로비페닐-3-일)-카르바졸 8.0g, t-부톡시나트륨 3.6g, 비스[트리(t-부틸포스핀)]팔라듐(0) 0.2g, 톨루엔 150ml를 더하여, 가열 환류 하에서 밤새 교반했다. 그 후, 반응액에 실리카겔을 첨가하여, 30분간 교반 후, 90℃에서 셀라이트 여과를 행하여, 용매를 감압 증류하여 제거했다. 얻어진 혼합물을 디클로로메탄/아세톤 혼합 용매로 정석 정제를 하여 화합물 (42) 10.0g(수율 77.0%)을 얻었다.



[0096]

[0097] 얻어진 백색 분체에 대하여 NMR을 사용하여 구조를 동정했다.

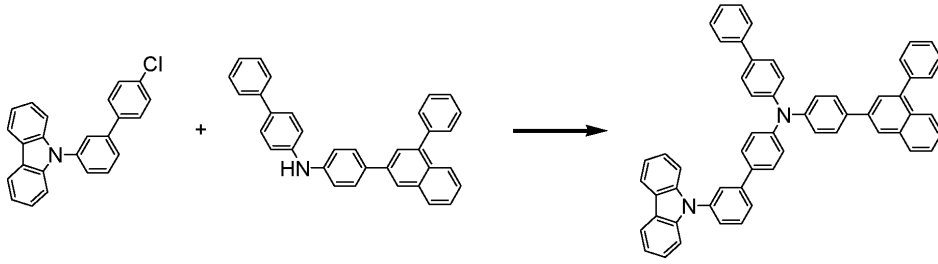
[0098]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 로 이하의 36개의 수소의 시그널을 검출했다.

[0099]  $\delta$  (ppm)=8.15(2H), 8.03(1H), 7.93(1H), 7.89(1H), 7.79(1H), 7.69(1H), 7.65(4H), 7.57-7.45(10H), 7.45-7.37(4H), 7.29(4H), 7.25-7.17(6H), 7.07(1H).

[0100] [실시예 5]

[0101] <화합물 (43)의 합성>

[0102] 질소 치환한 반응 용기에 비페닐-4-일-{4-(1-페닐-나프탈렌-3-일)-페닐}-아민 9.0g, 9-(4'-클로로비페닐-3-일)-카르바졸 8.5g, t-부톡시나트륨 2.9g, 비스[트리(t-부틸포스핀)]팔라듐(0) 0.2g, 톨루엔 90ml를 더하여, 가열 환류 하에서 밤새 교반했다. 그 후, 반응액에 실리카겔을 첨가하여, 30분간 교반 후, 90℃에서 셀라이트 여과를 행하여, 용매를 감압 증류하여 제거했다. 얻어진 혼합물을 칼럼 크로마토그래피로 분리시켜, 화합물 (43) 3.0g(수율 19.4%)을 얻었다.



( 4 3 )

[0103]

[0104] 얻어진 백색 분체에 대하여 NMR을 사용하여 구조를 동정했다.

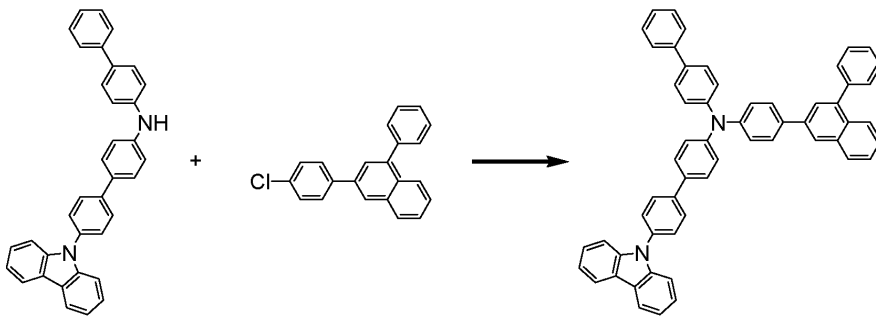
[0105] <sup>1</sup>H-NMR(CDC<sub>13</sub>)로 이하의 40개의 수소의 시그널을 검출했다.

[0106] δ (ppm)=8.16(2H), 8.05(1H), 7.95(1H), 7.90(1H), 7.80(1H), 7.69(5H), 7.62-7.47(15H), 7.47-7.38(6H), 7.36-7.24(8H).

[0107] [실시예 6]

[0108] <화합물 (60)의 합성>

[0109] 질소 치환한 반응 용기에 비페닐-4-일-(4'-카르바졸-9-일-비페닐-4-일)-아민 9.5g, 3-(4-클로로페닐)-1-페닐-나프탈렌 7.4g, t-부톡시나트륨 3.8g, 비스[트리(t-부틸포스핀)]팔라듐(0) 0.2g, 톨루엔 170ml를 더하여, 가열 환류 하에서 밤새 교반했다. 그 후, 반응액에 실리카겔을 첨가하여, 30분간 교반 후, 90℃에서 셀라이트 여과를 행하여, 용매를 감압 증류하여 제거했다. 얻어진 혼합물을 톨루엔 용매로 재결정 정제를 하여 화합물 (60) 10.9g(수율 73.0%)을 얻었다.



( 6 0 )

[0110]

[0111] 얻어진 백색 분체에 대하여 NMR을 사용하여 구조를 동정했다.

[0112] <sup>1</sup>H-NMR(CDC<sub>13</sub>)로 이하의 40개의 수소의 시그널을 검출했다.

[0113] δ (ppm)=8.16(2H), 8.07(1H), 7.96(1H), 7.91(1H), 7.82(2H), 7.73(2H), 7.70(1H), 7.62(6H), 7.56(4H), 7.54-7.39(11H), 7.31(9H).

[0114] [실시예 7]

[0115] 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물에 대하여, 고감도 시차 주사 열량계(브루커·AXS제, DSC3100SA)에 의해 융점과 유리 전이점을 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	융점	유리 전이점
화합물 2	—	125°C
화합물 21	—	113°C
화합물 22	—	124°C
화합물 42	253°C	125°C
화합물 43	—	129°C
화합물 60	—	138°C

[0116]

[0117] 실시예 1 내지 6의 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물은 100°C 이상의 유리 전이점을 갖고 있고, 박막 상태가 안정적인 것을 나타내는 것이다.

[0118] [실시예 8]

[0119] 실시예 1 내지 6의 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물을 사용하여, ITO 기판 위에 막 두께 100nm의 증착막을 제작하고, 이온화 포텐셜 측정 장치(스미토모 주기카이 고교 가부시키키가이샤제, PYS-202)에 의해 일함수를 측정했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	일함수
화합물 2	5.67eV
화합물 21	5.64eV
화합물 22	5.62eV
화합물 42	5.67eV
화합물 43	5.68eV
화합물 60	5.68eV

[0120]

[0121] 실시예 1 내지 6의 일반식 (I)로 표시되는 아릴아민 화합물은 NPD, TPD 등의 일반적인 정공 수송 재료가 갖는 일함수 5.4eV와 비교하여, 적합한 에너지 준위를 나타내고 있고, 양호한 정공 수송 능력을 갖고 있는 것을 알 수 있다.

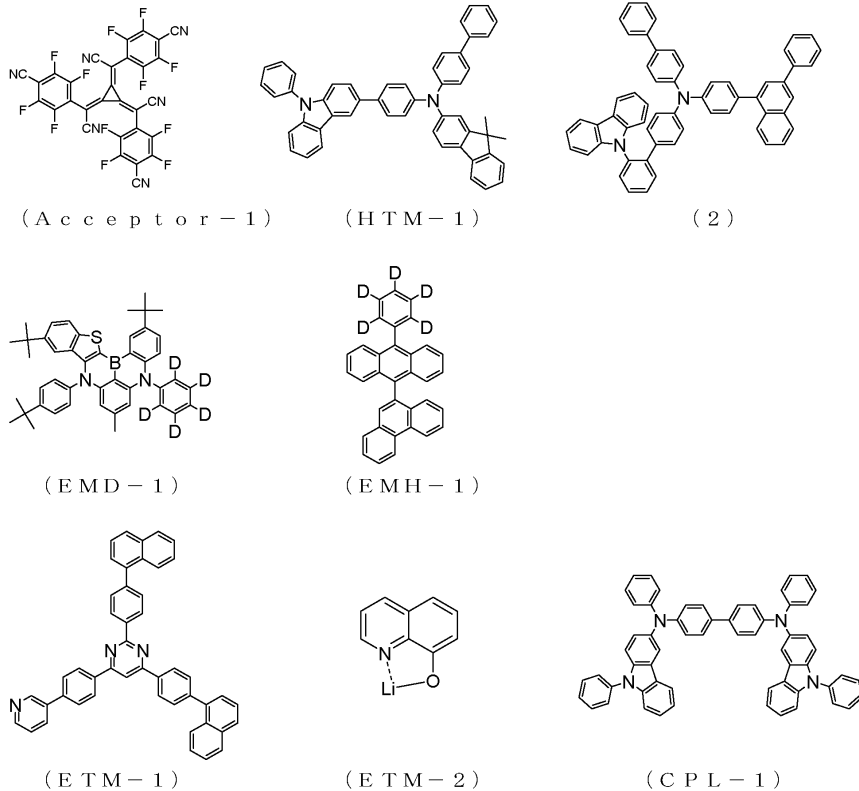
[0122] 따라서, 본 발명의 아릴아민 화합물은, 유기 EL 소자의 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 저지층 또는 발광층의 재료로서 유용하고, 종래의 유기 EL 소자의 발광 효율 및 구동 전압, 그리고 내구성을 개량할 수 있다.

[0123] [실시예 9]

[0124] 유기 EL 소자는, 도 21에 나타낸 바와 같이, 유리 기판(1) 위에 투명 양극(2)으로서 반사 ITO 전극을 미리 형성한 것 위에, 정공 주입층(3), 정공 수송층(4), 전자 저지층(5), 발광층(6), 전자 수송층(7), 전자 주입층(8), 음극(9), 캐핑층(10)의 순으로 증착하여 제작했다.

[0125] 구체적으로는, 막 두께 50nm의 ITO, 막 두께 100nm의 은 합금의 반사막, 막 두께 5nm의 ITO를 차례로 제막한 유

리 기관(1)을 이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 20분간 행한 후, 250℃로 가열한 핫 플레이트 위에서 10분간 건조를 행하였다. 그 후, UV 오존 처리를 2분간 행한 후, 이 ITO를 갖는 유리 기관을 진공 증착기 내에 설치하여, 0.001Pa 이하까지 감압했다. 계속해서, 투명 양극(2)을 덮도록 정공 주입층(3)으로서, 하기 구조식의 전자 억셉터(Acceptor-1)와 하기 구조식의 화합물 (HTM-1)을, 증착 속도비가 Acceptor-1:화합물 (HTM-1)=3:97이 되는 증착 속도로 2원 증착을 행하여, 막 두께 10nm가 되도록 형성했다. 이 정공 주입층(3) 위에, 정공 수송층(4)으로서 하기 구조식의 화합물 (HTM-1)을 막 두께 140nm가 되도록 형성했다. 이 정공 수송층(4) 위에, 전자 저지층(5)으로서 실시예 1의 화합물 (2)를 막 두께 5nm가 되도록 형성했다. 이 전자 저지층(5) 위에, 발광층(6)으로서 하기 구조식의 화합물 (EMD-1)과 하기 구조식의 화합물 (EMH-1)을, 증착 속도비가 EMD-1:EMH-1=5:95가 되는 증착 속도로 2원 증착을 행하여, 막 두께 20nm가 되도록 형성했다. 이 발광층(6) 위에, 전자 수송층(7)으로서 하기 구조식의 화합물 (ETM-1)과 하기 구조식의 화합물 (ETM-2)를, 증착 속도비가 ETM-1:ETM-2=50:50이 되는 증착 속도로 2원 증착을 행하여, 막 두께 30nm가 되도록 형성했다. 이 전자 수송층(7) 위에, 전자 주입층(8)으로서 불화리튬을 막 두께 1nm가 되도록 형성했다. 이 전자 주입층(8) 위에, 음극(9)으로서 마그네슘을 합금을 막 두께 12nm가 되도록 형성했다. 마지막으로, 캡핑층(10)으로서 하기 구조식의 화합물 (CPL-1)을 막 두께 60nm가 되도록 형성했다. 제작한 유기 EL 소자에 대하여, 대기 중, 상온에서 특성 측정을 행하였다. 작성한 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가한 발광 특성의 측정 결과를 표 3에 정리하여 나타냈다.



[0126]

[0127] [실시예 10]

[0128] 실시예 9에 있어서, 전자 저지층(5)의 재료로서 실시예 1의 화합물 (2) 대신에 실시예 2의 화합물 (21)을 사용한 것 이외는, 마찬가지로의 조건에서 유기 EL 소자를 제작했다. 제작한 유기 EL 소자에 대하여, 대기 중, 상온에서 특성 측정을 행하였다. 제작한 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가했을 때의 발광 특성의 측정 결과를 표 3에 정리하여 나타냈다.

[0129] [실시예 11]

[0130] 실시예 9에 있어서, 전자 저지층(5)의 재료로서 실시예 1의 화합물 (2) 대신에 실시예 3의 화합물 (22)를 사용한 것 이외는, 마찬가지로의 조건에서 유기 EL 소자를 제작했다. 제작한 유기 EL 소자에 대하여, 대기 중, 상온에서 특성 측정을 행하였다. 제작한 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가했을 때의 발광 특성의 측정 결과를 표 3에 정리하여 나타냈다.



[0131] [실시예 12]

[0132] 실시예 9에 있어서, 전자 저지층(5)의 재료로서 실시예 1의 화합물 (2) 대신에 실시예 4의 화합물 (42)를 사용한 것 이외는, 마찬가지로의 조건에서 유기 EL 소자를 제작했다. 제작한 유기 EL 소자에 대하여, 대기 중, 상온에서 특성 측정을 행하였다. 제작한 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가했을 때의 발광 특성의 측정 결과를 표 3에 정리하여 나타냈다.

[0133] [실시예 13]

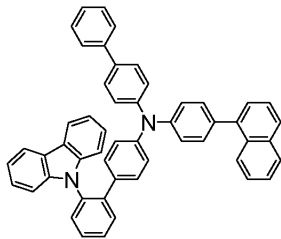
[0134] 실시예 9에 있어서, 전자 저지층(5)의 재료로서 실시예 1의 화합물 (2) 대신에 실시예 5의 화합물 (43)을 사용한 것 이외는, 마찬가지로의 조건에서 유기 EL 소자를 제작했다. 제작한 유기 EL 소자에 대하여, 대기 중, 상온에서 특성 측정을 행하였다. 제작한 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가했을 때의 발광 특성의 측정 결과를 표 3에 정리하여 나타냈다.

[0135] [실시예 14]

[0136] 실시예 9에 있어서, 전자 저지층(5)의 재료로서 실시예 1의 화합물 (2) 대신에 실시예 6의 화합물 (60)을 사용한 것 이외는, 마찬가지로의 조건에서 유기 EL 소자를 제작했다. 제작한 유기 EL 소자에 대하여, 대기 중, 상온에서 특성 측정을 행하였다. 제작한 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가했을 때의 발광 특성의 측정 결과를 표 3에 정리하여 나타냈다.

[0137] [비교예 1]

[0138] 비교를 위해, 실시예 9에 있어서, 전자 저지층(5)의 재료로서 실시예 1의 화합물 (2) 대신에 하기 구조식의 화합물 (HTM-2)를 사용한 것 이외는, 마찬가지로의 조건에서 유기 EL 소자를 제작했다(특허문헌 7 참조). 제작한 유기 EL 소자에 대하여, 대기 중, 상온에서 특성 측정을 행하였다. 제작한 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가했을 때의 발광 특성의 측정 결과를 표 3에 정리하여 나타냈다.

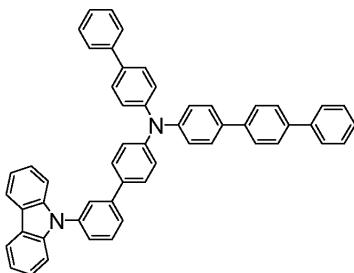


( H T M - 2 )

[0139]

[0140] [비교예 2]

[0141] 비교를 위해, 실시예 9에 있어서, 전자 저지층(5)의 재료로서 실시예 1의 화합물 (2) 대신에 하기 구조식의 화합물 (HTM-3)을 사용한 것 이외는, 마찬가지로의 조건에서 유기 EL 소자를 제작했다(특허문헌 8 참조). 제작한 유기 EL 소자에 대하여, 대기 중, 상온에서 특성 측정을 행하였다. 제작한 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가했을 때의 발광 특성의 측정 결과를 표 3에 정리하여 나타냈다.

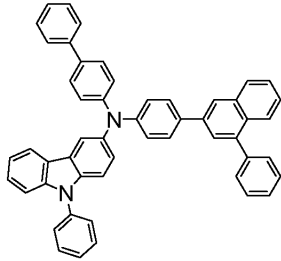


( H T M - 3 )

[0142]

[0143] [비교예 3]

[0144] 비교를 위해, 실시예 9에 있어서, 전자 저지층(5)의 재료로서 실시예 1의 화합물 (2) 대신에 하기 구조식의 화합물 (HTM-4)를 사용한 것 이외는, 마찬가지로의 조건에서 유기 EL 소자를 제작했다(특허문헌 9 참조). 제작한 유기 EL 소자에 대하여, 대기 중, 상온에서 특성 측정을 행하였다. 제작한 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가했을 때의 발광 특성의 측정 결과를 표 3에 정리하여 나타냈다.



( H T M - 4 )

[0145]

[0146] 실시예 9 내지 14 및 비교예 1 내지 3에서 제작한 유기 EL 소자를 사용하여, 소자 수명을 측정한 결과를 표 3에 정리하여 나타냈다. 소자 수명은, 발광 개시 시의 발광 휘도(초기 휘도)를 2000cd/m<sup>2</sup>로 하여 정전류 구동을 행하였을 때, 발광 휘도가 1900cd/m<sup>2</sup>(초기 휘도를 100%로 했을 때 95%에 상당: 95% 감쇠)로 감쇠될 때까지의 시간으로서 측정했다.

표 3

	전자 저지층	전압[V] (@10mA/cm <sup>2</sup> )	휘도[cd/m <sup>2</sup> ] (@10mA/cm <sup>2</sup> )	발광 효율[cd/A] (@10mA/cm <sup>2</sup> )	전력 효율[lm/W] (@10mA/cm <sup>2</sup> )	소자 수명 95% 감쇠
실시예9	화합물2	3.23	1041	10.42	10.08	453 시간
실시예10	화합물21	3.27	1032	10.36	10.02	475 시간
실시예11	화합물22	3.27	1040	10.41	10.08	504 시간
실시예12	화합물42	3.31	989	9.89	9.62	433 시간
실시예13	화합물43	3.30	978	9.82	9.55	698 시간
실시예14	화합물60	3.25	962	9.84	9.41	423 시간
비교예1	HTM-2	3.41	909	9.11	8.53	328 시간
비교예2	HTM-3	3.43	907	9.08	8.45	247 시간
비교예3	HTM-4	3.47	883	8.84	8.68	253 시간

[0147]

[0148] 표 3에 나타난 바와 같이, 전류 밀도 10mA/cm<sup>2</sup>의 전류를 흐르게 했을 때의 발광 효율은, 비교예 1 내지 3의 유기 EL 소자의 8.84 내지 9.11cd/A에 대하여, 실시예 9 내지 14의 유기 EL 소자에서는 9.82 내지 10.42cd/A로 고효율이었다. 또한, 전력 효율에 있어서도, 비교예 1 내지 3의 유기 EL 소자의 8.45 내지 8.68lm/W에 대하여, 실시예 9 내지 14의 유기 EL 소자에서는 9.41 내지 10.08lm/W로 고효율이었다. 또한, 소자 수명(95% 감쇠)에 있어서는, 비교예 1 내지 3의 유기 EL 소자의 247 내지 328시간에 대하여, 실시예 9 내지 14의 유기 EL 소자에서는 423 내지 698시간으로 장수명화되어 있는 것을 알 수 있다.

[0149]

이상의 결과로부터 명확한 바와 같이, 본 발명에 관한 일반식 (I)로 표시되는 특정한 구조를 갖는 아릴아민 화합물은, 종래의 정공 수송 재료로 하는 아릴아민 화합물에 비해, 정공의 이동도가 크고, 우수한 전자의 저지 능력을 갖고 있기 때문에, 본 발명의 청색 발광층과 함께 사용하고 있는 유기 EL 소자는, 종래의 유기 EL 소자와 비교하여, 고효율이며, 또한 장수명의 유기 EL 소자를 실현할 수 있는 것을 알 수 있었다.

**산업상 이용가능성**

[0150]

본 발명의, 특정한 구조를 갖는 아릴아민 화합물을 사용한 유기 EL 소자는, 발광 효율이 향상됨과 함께, 유기 EL 소자의 내구성을 개선시킬 수 있어, 예를 들어 가정 전화 제품이나 조명의 용도로의 전개가 가능하게 되었다. 또한, 본 발명의 아릴아민 화합물은, 유기 EL 소자로의 이용뿐만 아니라, 전자 사진 감광체, 이미지

센서, 광전 변환 소자, 태양 전지 등의 전자 장치 분야에도 사용할 수 있다.

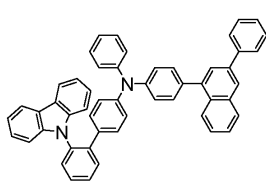
**부호의 설명**

[0151]

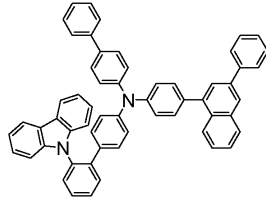
- 1: 유리 기판
- 2: 투명 양극
- 3: 정공 주입층
- 4: 정공 수송층
- 5: 전자 저지층
- 6: 발광층
- 7: 전자 수송층
- 8: 전자 주입층
- 9: 음극
- 10: 캐핑층

도면

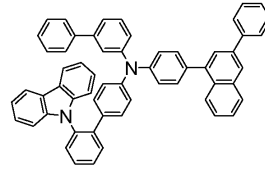
도면1



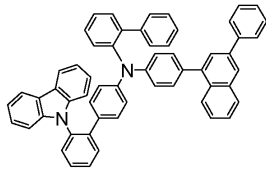
(1)



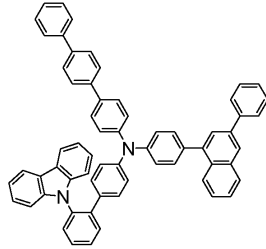
(2)



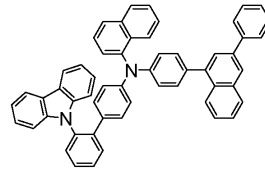
(3)



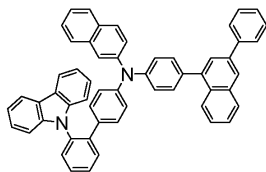
(4)



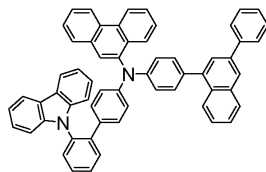
(5)



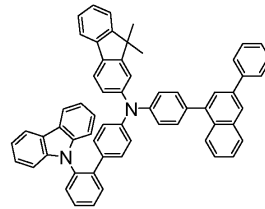
(6)



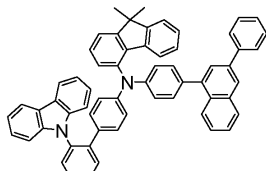
(7)



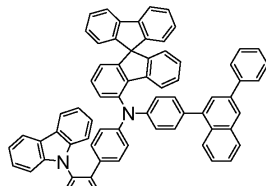
(8)



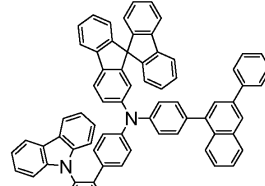
(9)



(10)

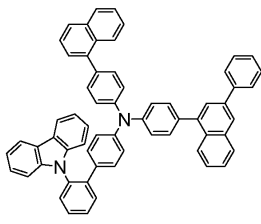


(11)

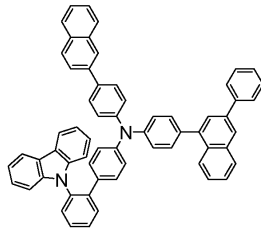


(12)

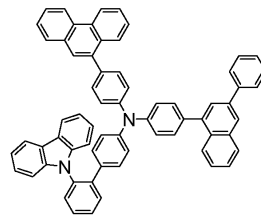
도면2



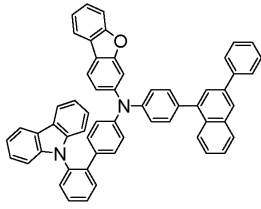
(13)



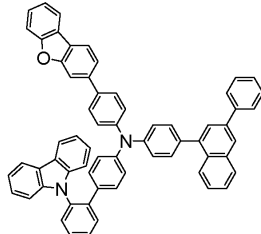
(14)



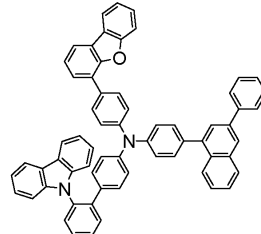
(15)



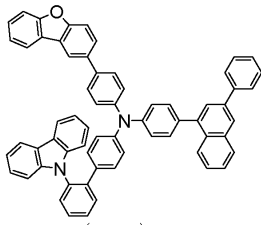
(16)



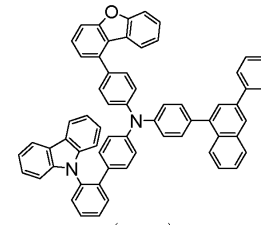
(17)



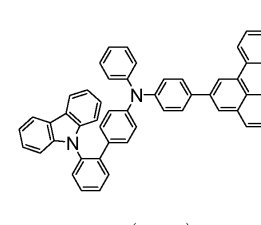
(18)



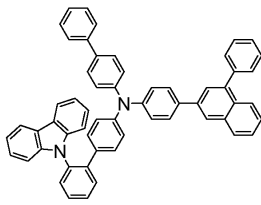
(19)



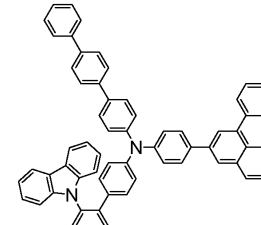
(20)



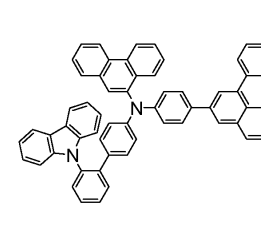
(21)



(22)

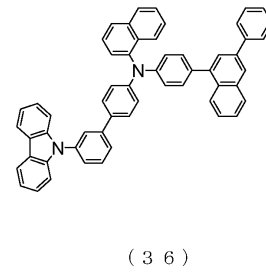
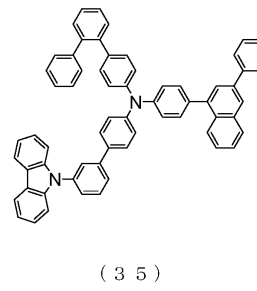
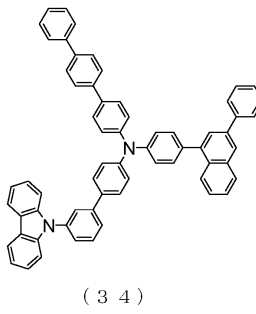
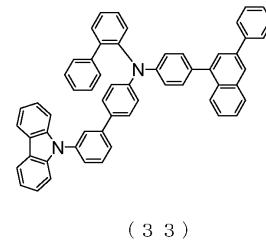
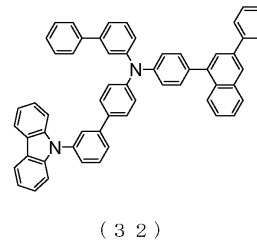
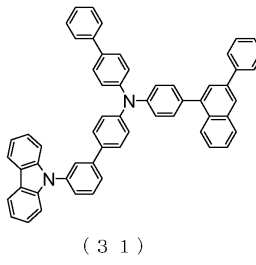
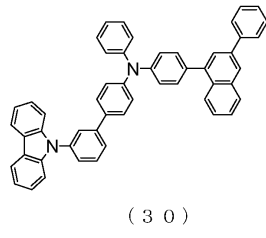
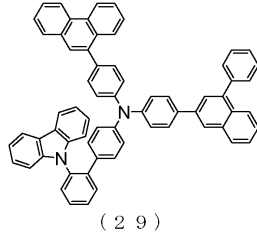
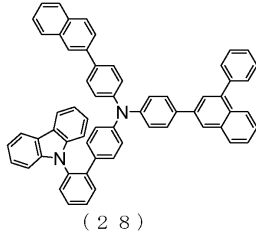
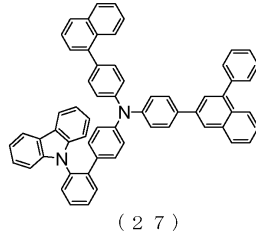
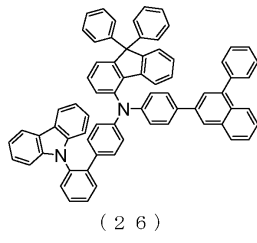
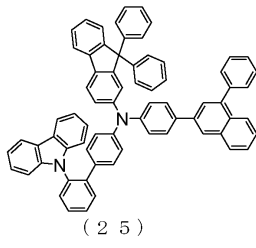


(23)

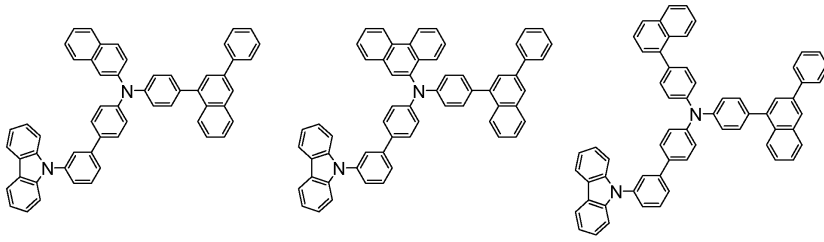


(24)

도면3



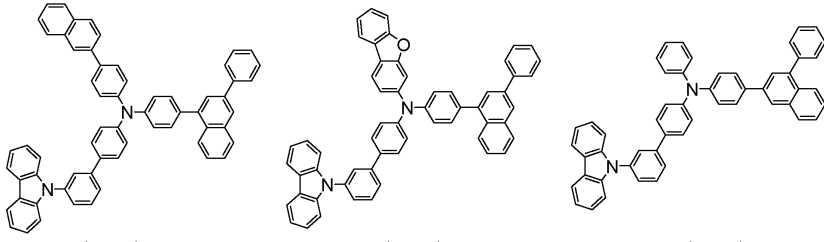
도면4



( 3 7 )

( 3 8 )

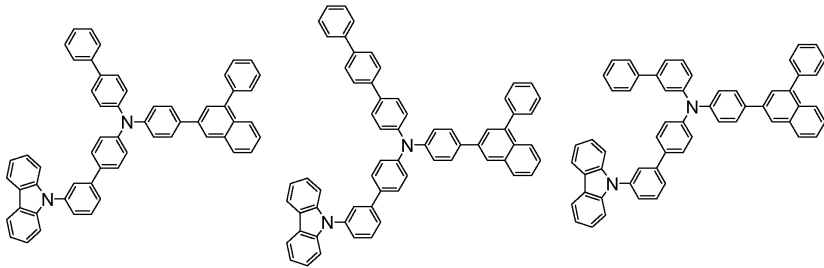
( 3 9 )



( 4 0 )

( 4 1 )

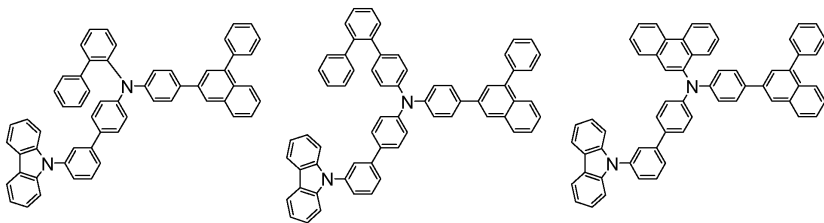
( 4 2 )



( 4 3 )

( 4 4 )

( 4 5 )

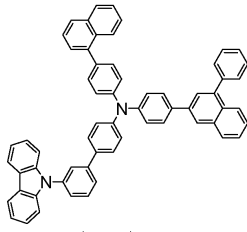


( 4 6 )

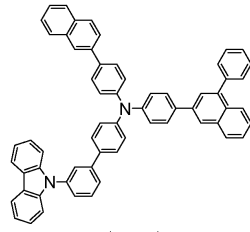
( 4 7 )

( 4 8 )

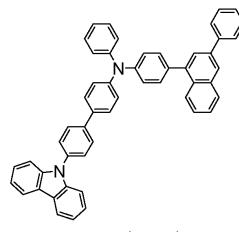
도면5



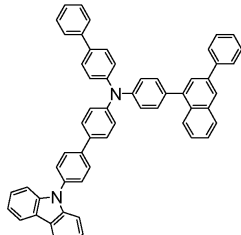
( 4 9 )



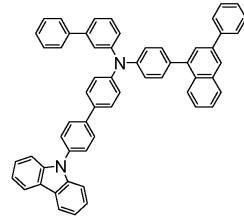
( 5 0 )



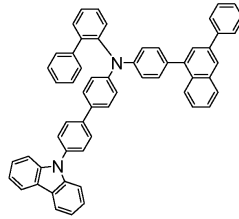
( 5 1 )



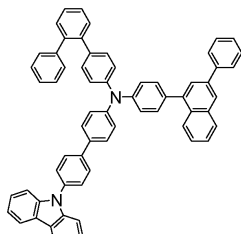
( 5 2 )



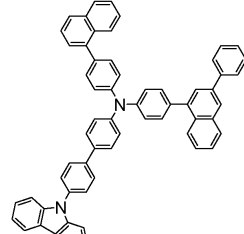
( 5 3 )



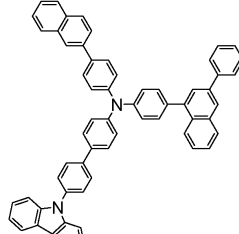
( 5 4 )



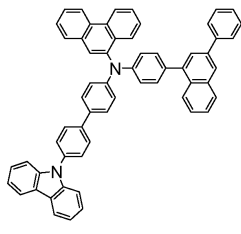
( 5 5 )



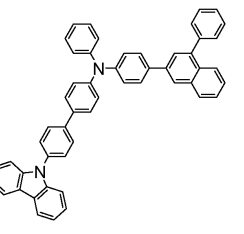
( 5 6 )



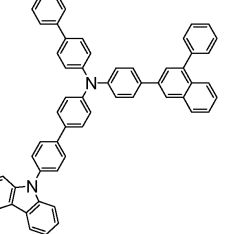
( 5 7 )



( 5 8 )



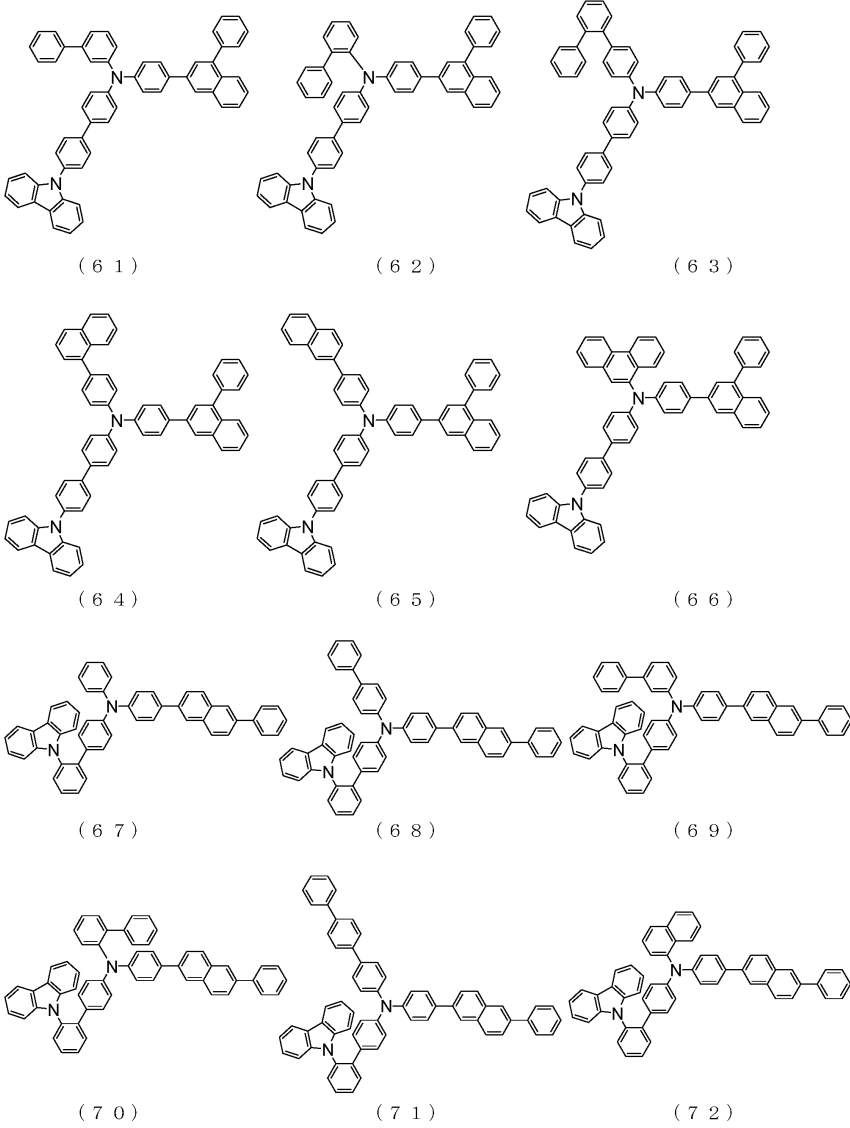
( 5 9 )



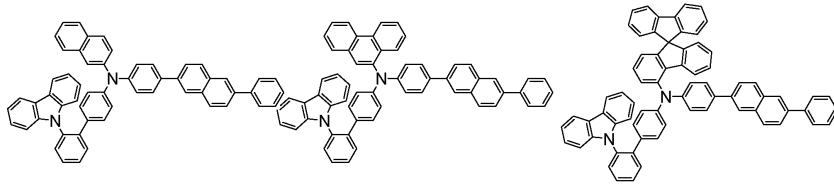
( 6 0 )



도면6



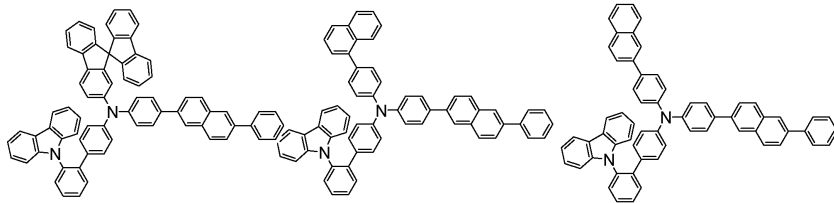
도면7



( 7 3 )

( 7 4 )

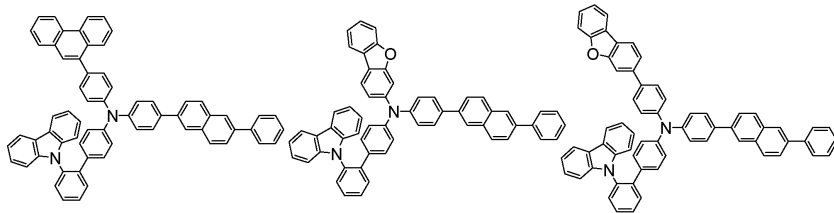
( 7 5 )



( 7 6 )

( 7 7 )

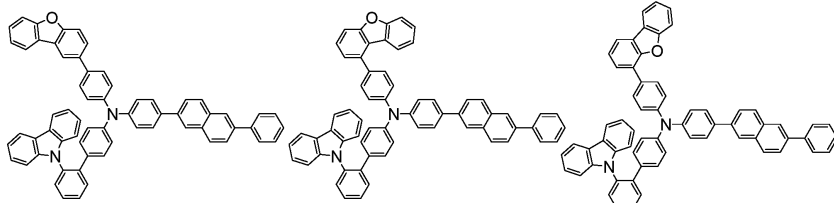
( 7 8 )



( 7 9 )

( 8 0 )

( 8 1 )

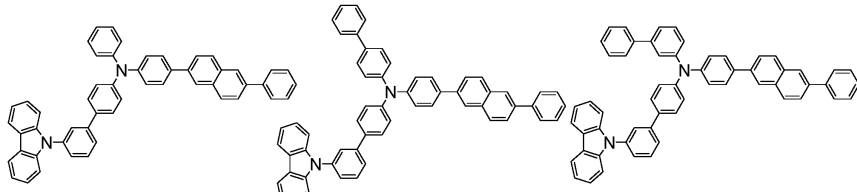


( 8 2 )

( 8 3 )

( 8 4 )

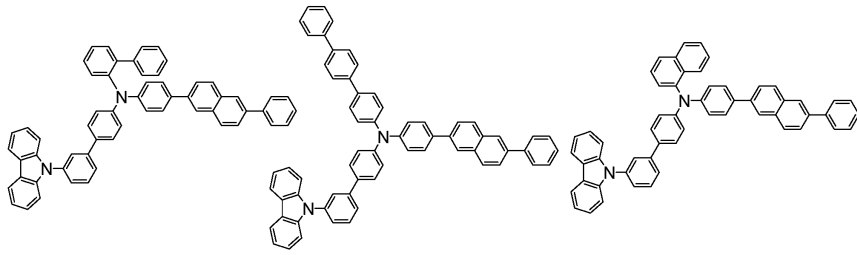
도면8



( 8 5 )

( 8 6 )

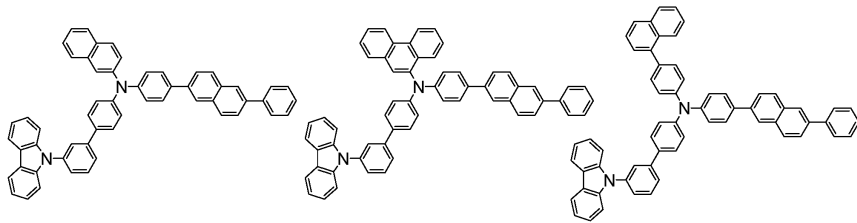
( 8 7 )



( 8 8 )

( 8 9 )

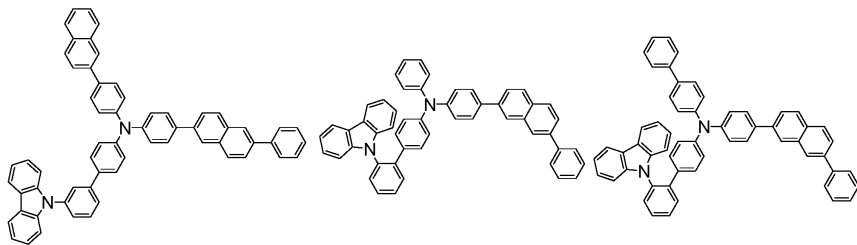
( 9 0 )



( 9 1 )

( 9 2 )

( 9 3 )

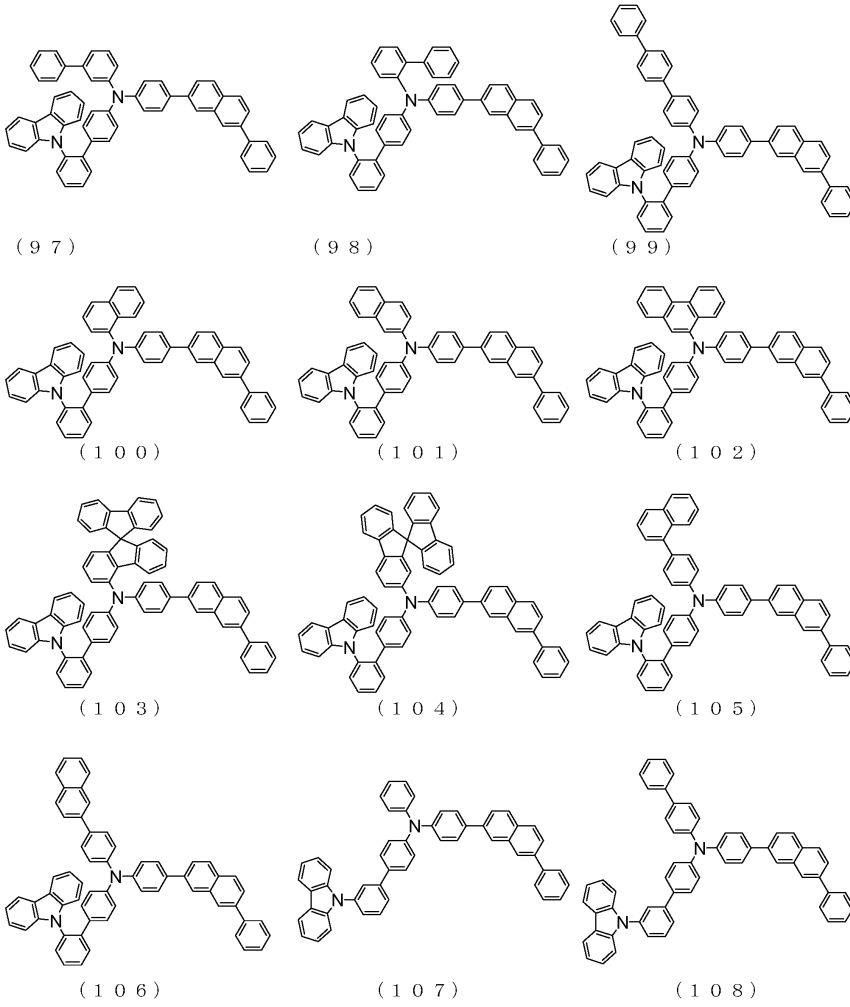


( 9 4 )

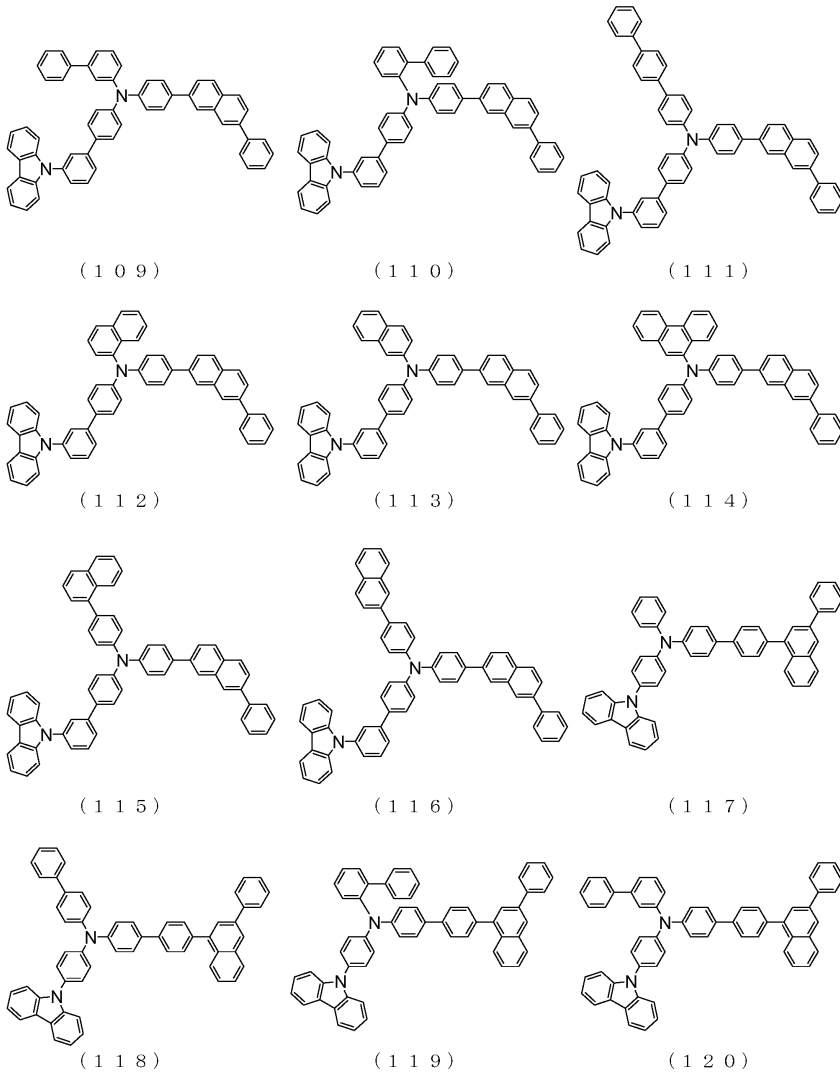
( 9 5 )

( 9 6 )

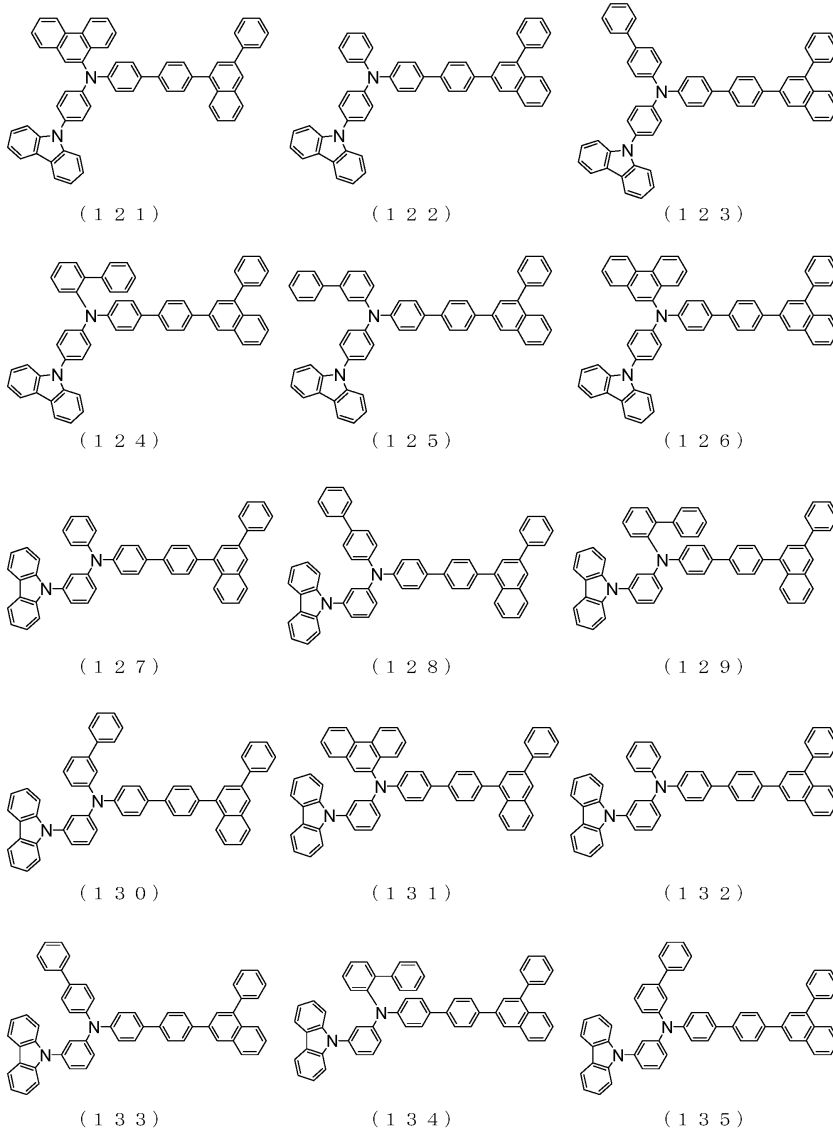
도면9



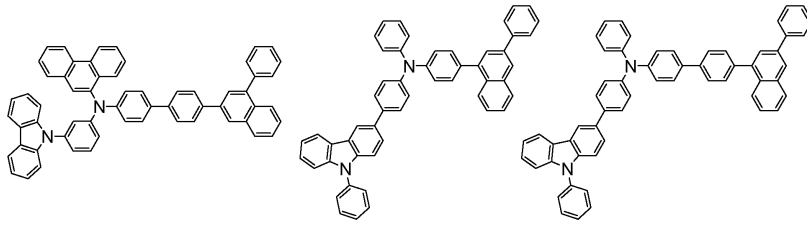
도면10



도면11



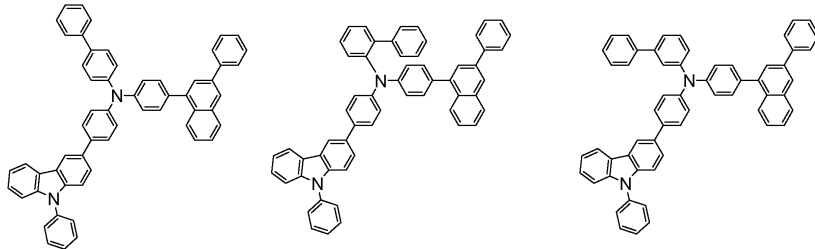
도면12



(136)

(137)

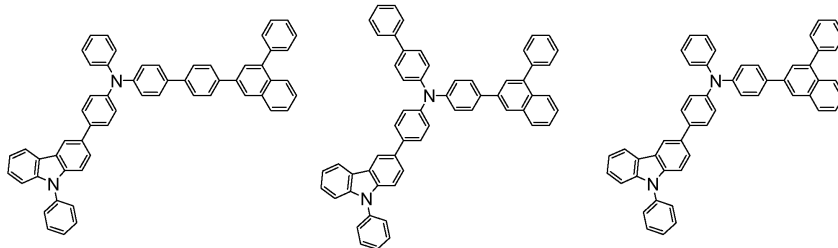
(138)



(139)

(140)

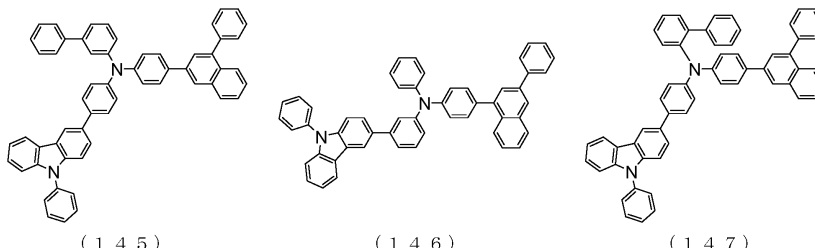
(141)



(142)

(143)

(144)

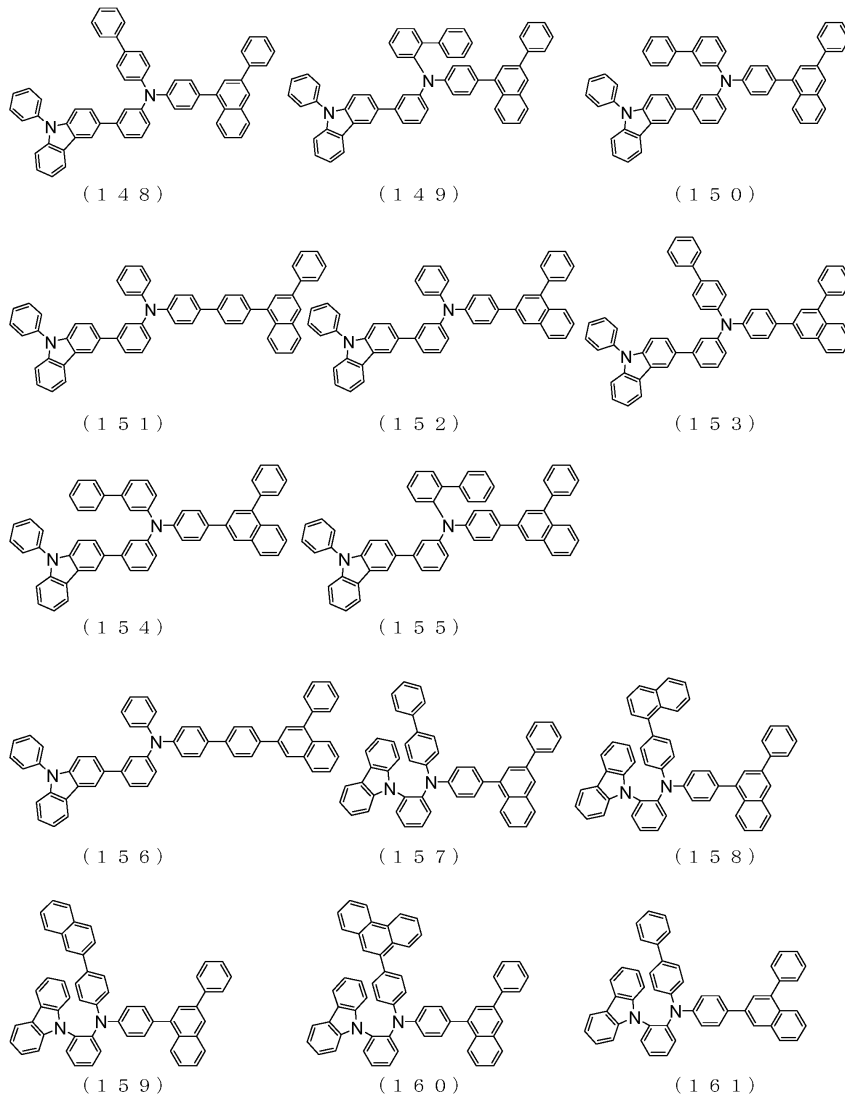


(145)

(146)

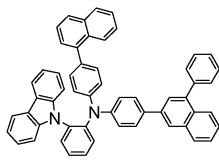
(147)

도면13

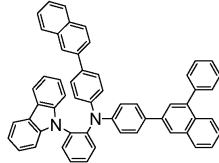




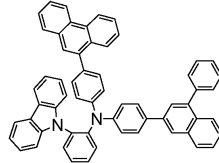
도면14



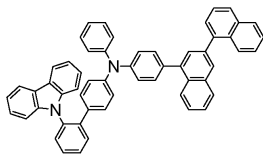
(162)



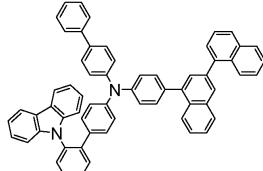
(163)



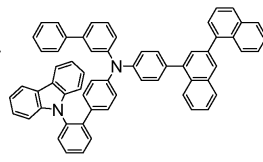
(164)



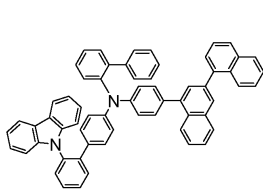
(165)



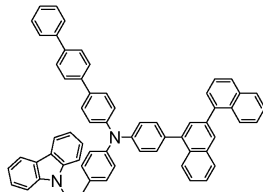
(166)



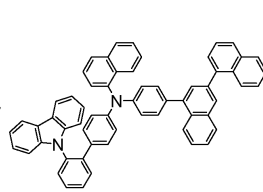
(167)



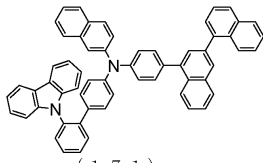
(168)



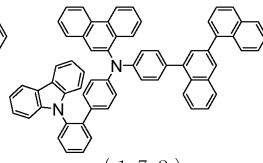
(169)



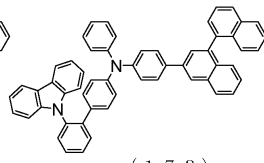
(170)



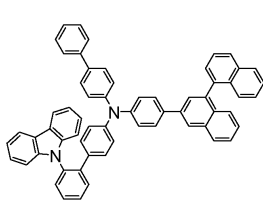
(171)



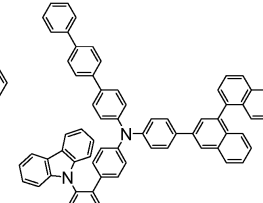
(172)



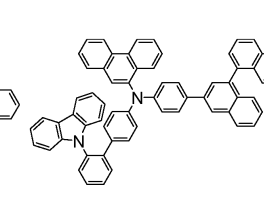
(173)



(174)

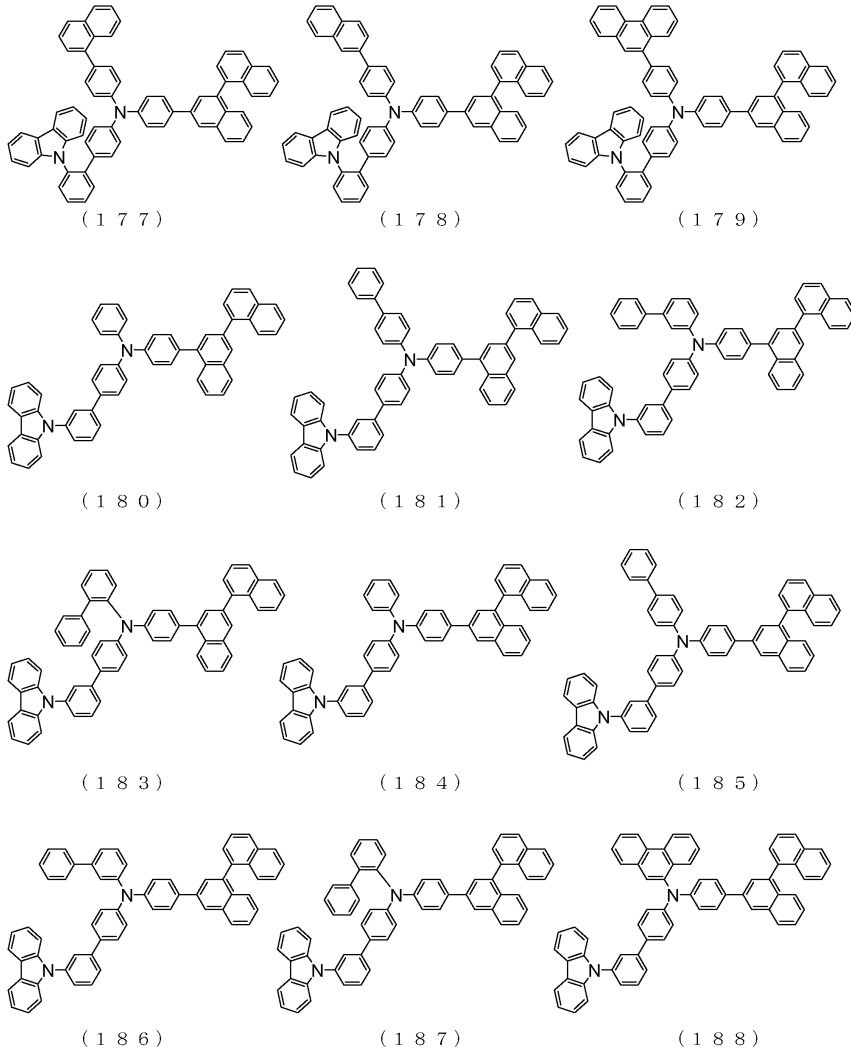


(175)

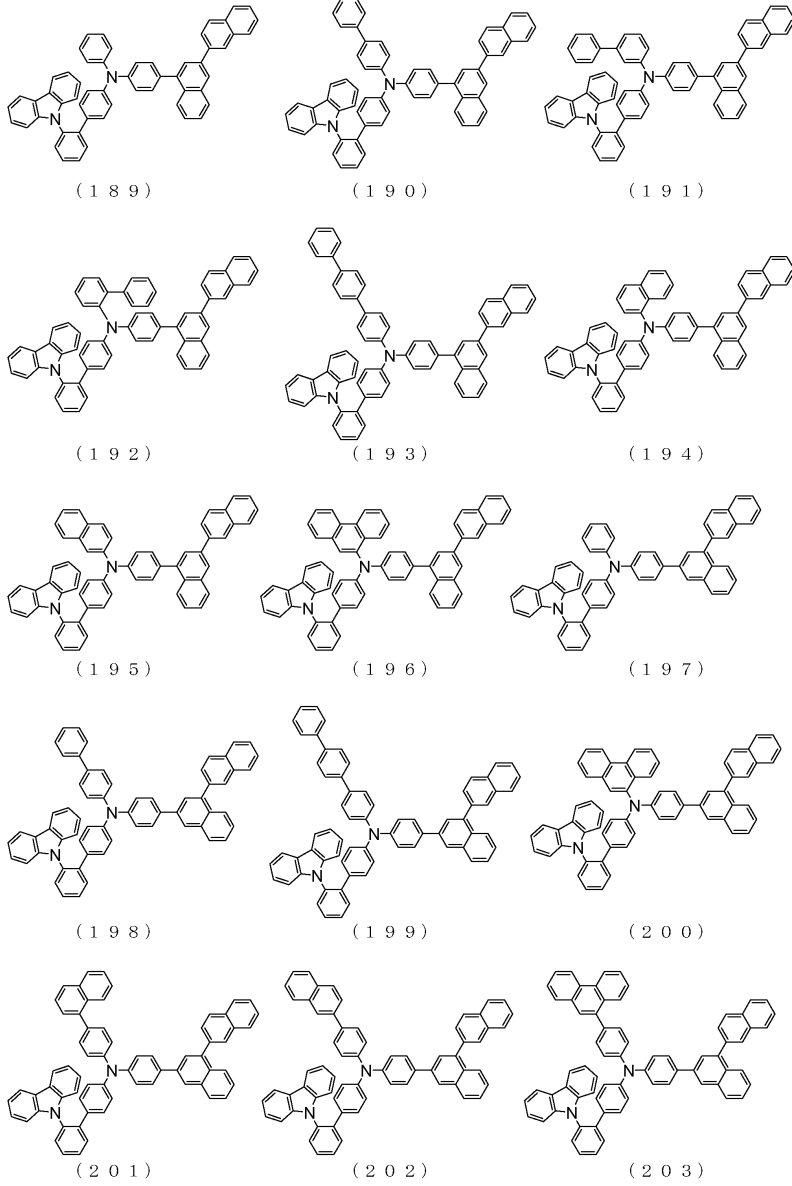


(176)

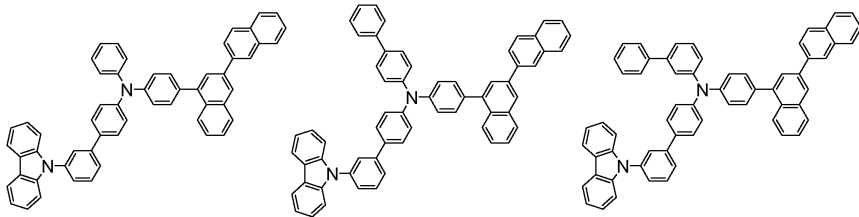
도면15



도면16



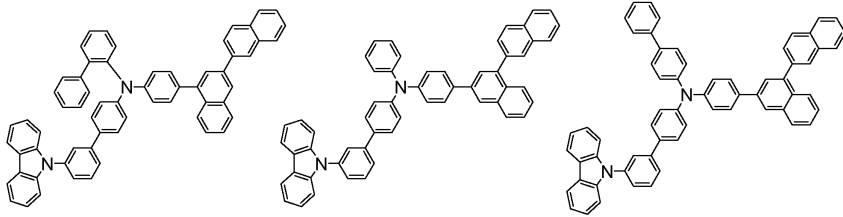
도면17



(204)

(205)

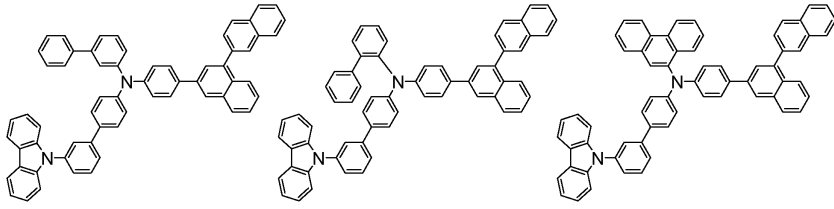
(206)



(207)

(208)

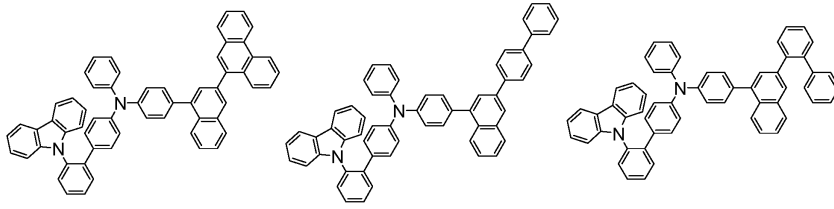
(209)



(210)

(211)

(212)

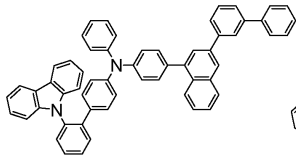


(213)

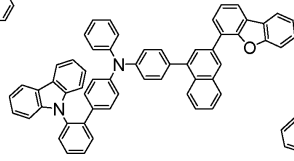
(214)

(215)

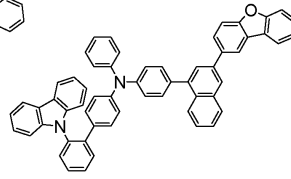
도면18



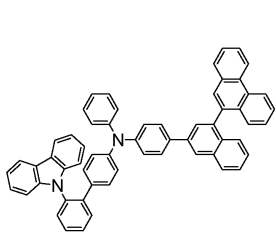
(216)



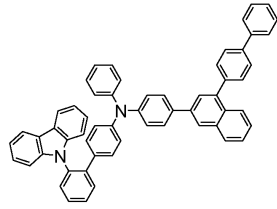
(217)



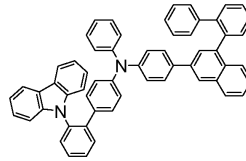
(218)



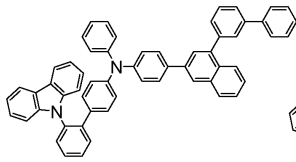
(219)



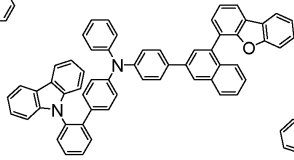
(220)



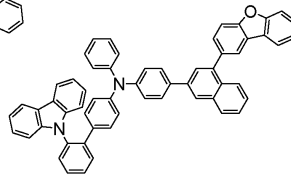
(221)



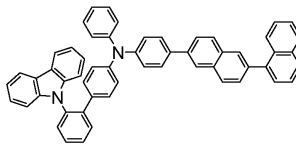
(222)



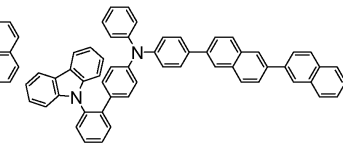
(223)



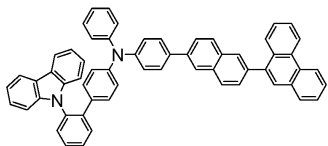
(224)



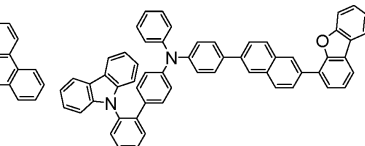
(225)



(226)

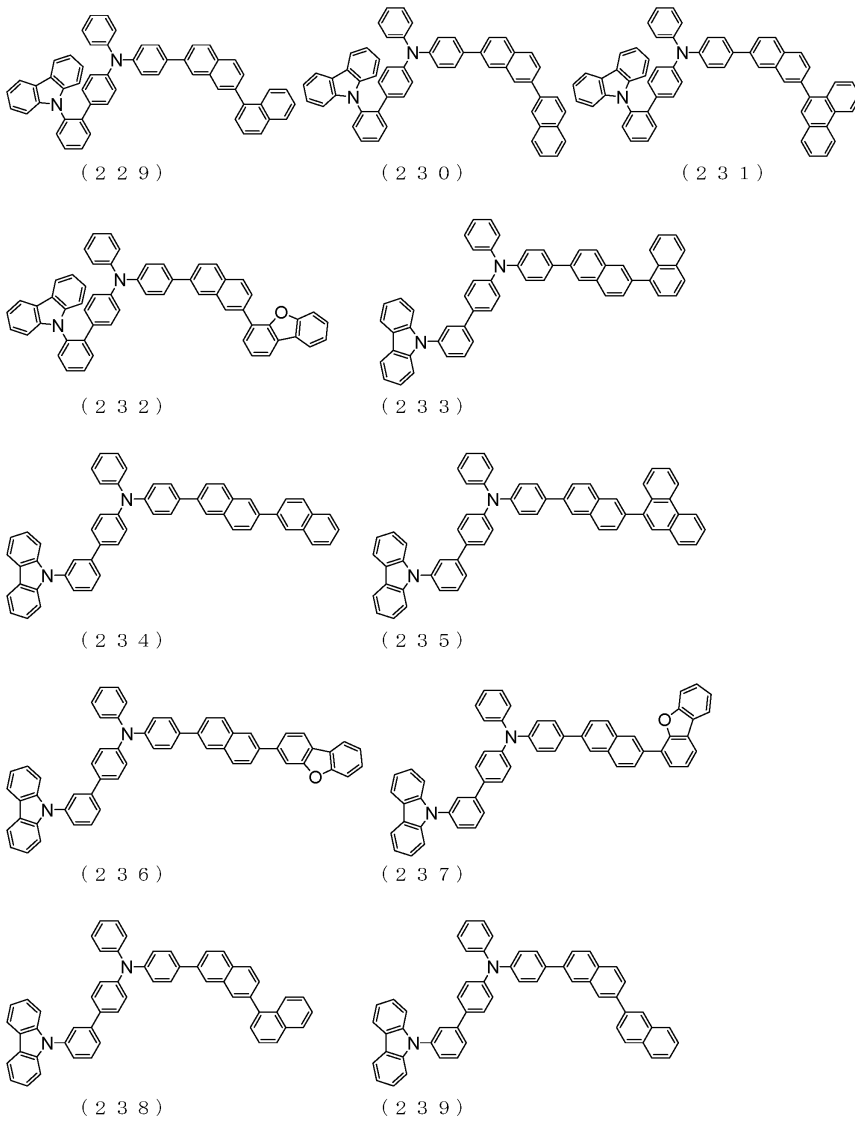


(227)

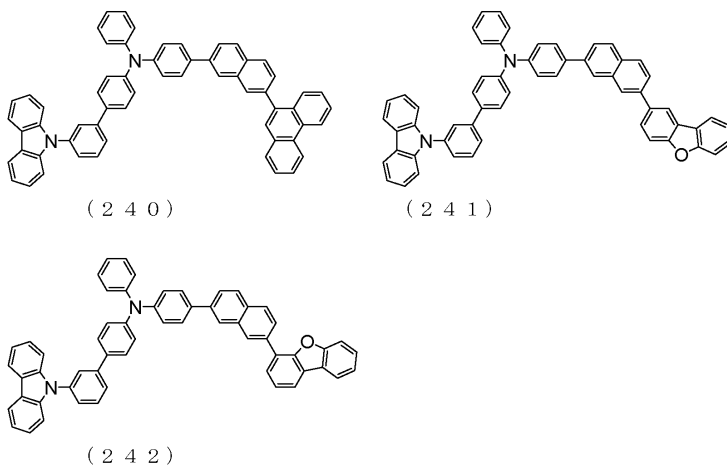


(228)

도면19



도면20



도면21

