



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0114760
 (43) 공개일자 2007년12월04일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C07C 15/28</i> (2006.01) <i>C07C 13/54</i> (2006.01)
 <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>H01L 51/50</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2007-7021603
 (22) 출원일자 2007년09월20일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2007년09월20일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/305983
 국제출원일자 2006년03월24일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2006/104044
 국제공개일자 2006년10월05일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2005-00092604 2005년03월28일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 이데미쓰 고산 가부시키가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고</p> <p>(72) 발명자
 구보타 미네유키
 일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치
 후나하시 마사카즈
 일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치
 호소카와 치시오
 일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치</p> <p>(74) 대리인
 김창세</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 안트릴아릴렌 유도체, 유기 전기발광 소자용 재료, 및그것을 이용한 유기 전기발광 소자

(57) 요약

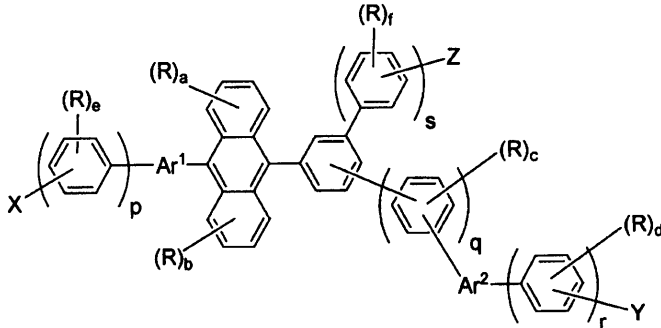
특정 구조를 갖는 안트릴아릴렌 유도체, 및 음극과 양극사이에 적어도 발광층을 갖는 1층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 적어도 1층이, 상기 안트릴아릴렌 유도체를 단독 또는 혼합물의 성분으로서 함유함으로써, 발광 효율이 높고, 장수명의 유기 EL 소자를 제공하고, 더욱이 본 발명의 유기 EL 소자에 이용되는 발광 재료로서, 충분한 유리전이온도를 갖고, 특히 적합한 안트릴아릴렌 유도체를 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

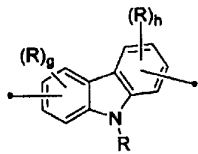
하기 화학식 I로 표시되는 안트라릴아릴렌 유도체.

화학식 I

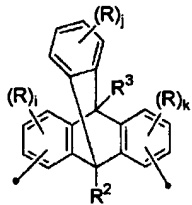


[화학식 I에 있어서, Ar¹은 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 하기 화학식 A로 표시되는 카바졸릴렌기, 또는 하기 화학식 B로 표시되는 트립티세닐렌기이다. Ar²는 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 하기 화학식 A로 표시되는 카바졸릴렌기, 하기 화학식 B로 표시되는 트립티세닐렌기, 또는 하기 화학식 C로 표시되는 플루오렌릴렌기이다.

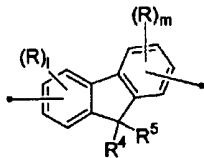
화학식 A



화학식 B



화학식 C



{상기 화학식 A 내지 C에 있어서, R¹ 내지 R⁵는 각각 독립적으로 수소 원자, 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로환기, 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 아르알킬기, 아릴옥시기, 아릴싸이오기, 알콕시카보닐기, 실릴기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 니트로기 또는 하이드록실기를 나타낸다. 또, R¹ 내지 R⁵는 연결기일 수도 있다.}

상기 화학식 I 및 A 내지 C에 있어서, R은 각각 독립적으로 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로환기, 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 아르알킬기, 아릴옥시기, 아릴싸이오기, 알콕시카보닐기, 실릴기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 니트로기 또는 하이드록실기를 나타낸다.

상기 화학식 I 및 A 내지 C에 있어서, R 및 R¹ 내지 R⁵가 알킬기일 때, 인접하는 알킬기끼리 결합하여 축합환을

형성할 수도 있다.

a 내지 m은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. p, q, r 및 s는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타내고, 각각의 벤젠환 상의 치환기 R은 같거나 다를 수도 있다.

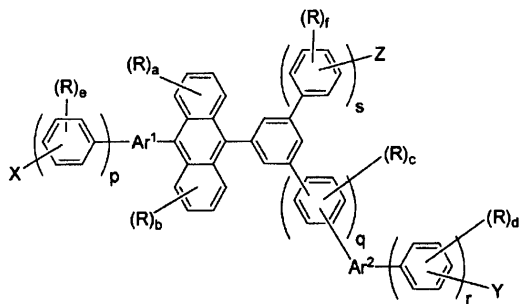
X, Y, Z는 각각 독립적으로 수소 원자, 핵 탄소수 6 내지 30의 방향족 탄화수소기, 또는 핵 탄소수 5 내지 30의 방향족 헤테로환기를 나타내지만, p=q=r= 0일 때, Y는 수소 원자는 아니다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 II로 표시되는 안트라릴아릴렌 유도체.

화학식 II



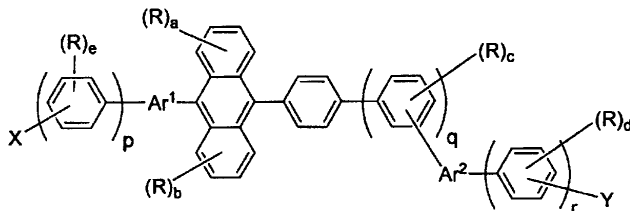
[화학식 II에 있어서, Ar¹, Ar², R, a 내지 m, p, q, r, s, X, Y 및 Z는 상기와 같다]

청구항 3

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 III으로 표시되는 안트라릴아릴렌 유도체.

화학식 III



[화학식 III에 있어서, Ar¹, Ar², R, a 내지 m, p, q, r, X 및 Y는 상기와 같다]

청구항 4

음극과 양극사이에 적어도 발광층을 포함하는 1층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 헐지되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 적어도 1층이 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 안트라릴아릴렌 유도체를 단독 또는 혼합물의 성분으로서 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 발광층이 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 안트라릴아릴렌 유도체를 단독 또는 혼합물의 성분으로서 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 발광층이 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 안트라실렌 유도체를 주성분으로서 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 발광층이, 추가로 아릴아민 화합물을 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 발광층이, 추가로 스타이릴아민 화합물을 함유하는 유기 전기발광 소자.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은, 안트라실렌 유도체, 그것을 이용한 유기 전기발광 소자 재료, 및 유기 전기발광 소자에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는, 발광 휘도 및 발광 효율이 높고, 장수명인 유기 전기발광 소자 및 그것을 실현하는 신규한 안트라실렌 유도체에 관한 것이다.

배경기술

<2> 유기 전기발광 소자(이하, 전기 발광을 EL로 약기하는 경우가 있다)는, 전계를 인가함으로써, 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자의 재결합 에너지에 의해 형광성 물질이 발광하는 원리를 이용한 자발광 소자이다. 이스트만 코닥사의 시.더블유.탕(C.W.Tang) 등에 의한 적층형 소자에 의한 저전압 구동 유기 EL 소자의 보고(C.W.Tang, S.A.Vanslyke, 어플라이드 피직스 레터즈(Applied Physics Letters), 51권, 913페이지, 1987년 등)가 이루어진 이래, 유기 재료를 구성 재료로 하는 유기 EL 소자에 관한 연구가 활발히 행해지고 있다. 탕 등은, 트리스(8-퀴놀린올라토)알루미늄을 발광층에, 트라이페닐다이아민 유도체를 정공 수송층에 이용하고 있다. 적층 구조의 이점으로서, 발광층에의 정공의 주입 효율을 높이는 것, 음극으로부터 주입된 전자를 블록하여 재결합에 의해 생성되는 여기자의 생성 효율을 높이는 것, 발광층내에서 생성된 여기자를 가두는 것 등을 들 수 있다. 이 예와 같은 유기 EL 소자의 소자 구조로서는, 정공 수송(주입)층, 전자 수송성 발광층의 2층형, 또는 정공 수송(주입)층, 발광층, 전자 수송(주입)층의 3층형 등이 잘 알려져 있다. 이러한 적층형 구조 소자에서는 주입된 정공과 전자의 재결합 효율을 높이기 위해, 소자 구조나 형성 방법의 고안이 이루어져 있다.

<3> 또한, 발광 재료로서는 트리스(8-퀴놀린올라토)알루미늄 착체 등의 킬레이트 착체, 쿠마린 유도체, 테트라페닐뷰타다이엔 유도체, 비스스타이릴아릴렌 유도체, 옥사디아아졸 유도체 등의 발광 재료가 알려져 있고, 그들로부터는 청색으로부터 적색까지의 가시영역의 발광이 얻어지는 것이 보고되어 있고, 컬러 표시 소자의 실현이 기대되어 있다(예컨대, 특허문헌 1, 특허문헌 2, 특허문헌 3 등).

<4> 또한, 발광 재료로서 페닐안트라센 유도체를 이용한 소자가 특허문헌 4에 개시되어 있다. 더욱이 안트라센의 9, 10 위치에 나프틸기를 갖는 재료가 특허문헌 5에 개시되어 있다. 이러한 안트라센 유도체는 청색 발광 재료로서 사용되지만, 소자 수명의 개선이 요구되고 있었다.

<5> 더욱이, 안트라센의 9, 10 위치에 플루오란텐기를 갖는 재료가 특허문헌 6에 개시되어 있다. 이러한 안트라센 유도체는 청색 발광 재료로서 사용되지만, 소자 수명의 개선이 요구되고 있었다.

<6> 또한 특허문헌 7에 여러가지의 안트라센 유도체를 정공 수송 재료로서 이용하는 것이 개시되어 있다. 그러나 발광 재료로서의 평가는 아직 이루어지고 있지 않았다.

<7> 특허문헌 8에는, 비대칭 안트라센 유도체를 청색 발광 재료로서 이용한 소자가, 발광 효율이 높아 장수명인 것이 개시되어 있다. 이들 비대칭 안트라센 유도체는 우수한 청색 발광 재료이지만, 그 일부의 유도체는 유리전이온도(Tg)가 약간 낮다고 하는 결점을 갖고 있어, 그 개선이 요망되고 있었다.

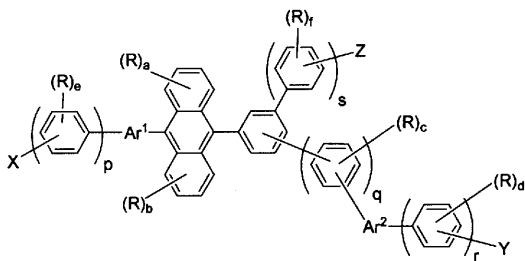
<8> 특허문헌 1: 일본 특허공개 제1996-239655호 공보

- <9> 특허문헌 2: 일본 특허공개 제1995-183561호 공보
- <10> 특허문헌 3: 일본 특허공개 제1991-200289호 공보
- <11> 특허문헌 4: 일본 특허공개 제1996-12600호 공보
- <12> 특허문헌 5: 일본 특허공개 제1999-3782호 공보
- <13> 특허문헌 6: 일본 특허공개 제2001-257074호 공보
- <14> 특허문헌 7: 일본 특허공개 제2000-182776호 공보
- <15> 특허문헌 8: W02004-18587호 공보

발명의 상세한 설명

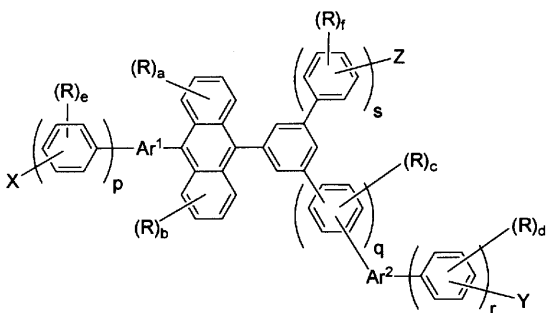
- <16> 발명의 개시
- <17> 발명이 해결하고자 하는 과제
- <18> 본 발명은, 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 발광 효율이 높고, 장수명의 유기 EL 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 더욱이 본 발명의 유기 EL 소자에 사용되는 발광 재료로서, 충분한 유리전이온도를 갖고, 특히 적합한 안트릴아릴렌 유도체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <19> 과제를 해결하기 위한 수단
- <20> 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 하기 화학식 I 내지 III으로 표시되는 안트릴아릴렌 유도체는 유리전이온도가 향상되고, 그것을 발광 재료로서 이용하면, 발광 효율이 높고, 장수명인 유기 EL 소자를 제작하는 것이 가능한 것을 발견했다.
- <21> 즉, 본 발명에 있어서의 과제의 제 1의 해결법은, 하기 화학식 I 내지 III으로 표시되는 안트릴아릴렌 유도체이다.

화학식 I



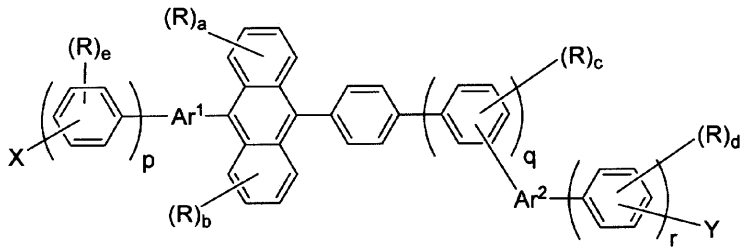
<22>

화학식 II



<23>

화학식 III



<24>

<25> 본 발명에 있어서의 과제 2의 해결법은, 상기 화학식 I 내지 III으로 표시되는 안트릴아릴렌 유도체를 단독 또는 혼합물의 성분으로서 함유하는 유기 EL 소자 재료를 이용하는 것이다.

<26> 본 발명에 있어서의 과제 3의 해결법은, 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 1층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 적어도 1층이 상기 유기 EL 소자 재료를 함유하는 유기 전기발광 소자를 제조하는 것이다.

<27> 발명의 효과

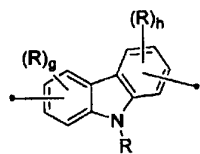
<28> 본 발명은, 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 발광 효율이 높고, 장수명의 유기 EL 소자를 제공할 수 있다. 더욱이 본 발명의 유기 EL 소자에 사용되는 발광 재료로서, 충분한 유리전이온도를 갖고, 특히 적합한 안트릴아릴렌 유도체를 제공할 수 있게 된다.

<29> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

<30> 본 발명의 제 1의 발명은, 상기 화학식 I 내지 III으로 표시되는 안트릴아릴렌 유도체이다.

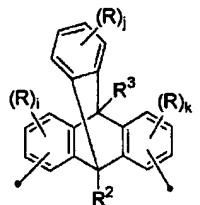
<31> 화학식 I 내지 III에 있어서, Ar¹은 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 하기 화학식 A로 표시되는 카바졸릴렌기, 또는 하기 화학식 B로 표시되는 트립티세닐렌기이다. Ar²는 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 하기 화학식 A로 표시되는 카바졸릴렌기, 하기 화학식 B로 표시되는 트립티세닐렌기, 또는 하기 화학식 C로 표시되는 플루오렌일렌기이다.

화학식 A



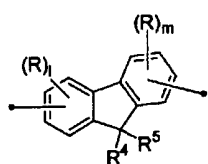
<32>

화학식 B



<33>

화학식 C



<34>

<35> 상기 화학식 A 내지 C에 있어서, R¹ 내지 R⁵는 각각 독립적으로 수소 원자, 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로환

기, 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 아르알킬기, 아릴옥시기, 아릴싸이오기, 알콕시카보닐기, 실릴기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기 또는 하이드록실기를 나타낸다. 또, R^1 내지 R^5 는 연결기일 수도 있다.

- <36> 상기 화학식 I 내지 III 및 A 내지 C에 있어서, R은 각각 독립적으로 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로환기, 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 아르알킬기, 아릴옥시기, 아릴싸이오기, 알콕시카보닐기, 실릴기, 카복실기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기 또는 하이드록실기를 나타낸다.
- <37> 상기 화학식 I 및 A 내지 C에 있어서, R 및 R^1 내지 R^5 가 알킬기일 때, 인접하는 알킬기끼리 결합하여 축합환을 형성할 수도 있다.
- <38> a 내지 m은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. p, q, r 및 s는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타내고, 각각의 벤젠환 상의 치환기 R은 같거나 다를 수도 있다.
- <39> X, Y, Z는 각각 독립적으로 수소, 핵 탄소수 6 내지 30의 방향족 탄화수소기, 또는 핵 탄소수 5 내지 30의 방향족 헤테로환기를 나타내지만, $p=q=r=0$ 일 때, Y는 수소는 아니다.
- <40> 화학식 I 내지 III에 있어서의 Ar^1 및 Ar^2 인 핵 탄소수 6 내지 50의 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소기, R의 방향족 탄화수소기 및 상기 화학식 A 내지 C에 있어서의 R^1 내지 R^5 의 방향족 탄화수소기의 구체예로서는, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 나프타센일기, 피렌일기, 크라이센일기 등을 들 수 있고, 바람직하게는, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 피렌일기 등을 들 수 있다.
- <41> 한편, 이들 방향족 탄화수소기는, 더욱이 치환기에 의해 치환되어 있는 것도 좋고, 바람직한 치환기로서, 알킬기(메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, s-뷰틸기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 하이드록시메틸기, 1-하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시아이소뷰틸기, 1,2-다이하이드록시에틸기, 1,3-다이하이드록시아이소프로필기, 2,3-다이하이드록시-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이하이드록시프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로아이소뷰틸기, 1,2-다이클로로에틸기, 1,3-다이클로로아이소프로필기, 2,3-다이클로로-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모아이소뷰틸기, 1,2-다이브로모에틸기, 1,3-다이브로모아이소프로필기, 2,3-다이브로모-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이브로모프로필기, 아이오도메틸기, 1-아이오도에틸기, 2-아이오도에틸기, 2-아이오도아이소뷰틸기, 1,2-다이아이오도에틸기, 1,3-다이아이오도아이소프로필기, 2,3-다이아이오도-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이아이오도프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 2-아미노아이소뷰틸기, 1,2-다이아미노에틸기, 1,3-다이아미노아이소프로필기, 2,3-다이아미노-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이아미노프로필기, 사이아노메틸기, 1-사이아노에틸기, 2-사이아노에틸기, 2-사이아노아이소뷰틸기, 1,2-다이사이아노에틸기, 1,3-다이사이아노아이소프로필기, 2,3-다이사이아노-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이사이아노프로필기, 나이트로메틸기, 1-나이트로에틸기, 2-나이트로에틸기, 2-나이트로아이소뷰틸기, 1,2-다이나이트로에틸기, 1,3-다이나이트로아이소프로필기, 2,3-다이나이트로-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이나이트로프로필기, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 4-메틸사이클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노보닐기, 2-노보닐기 등), 탄소수 1 내지 6의 알콕시기(에톡시기, 메톡시기, i-프로폭시기, n-프로폭시기, s-뷰톡시기, t-뷰톡시기, 펜톡시기, 헥실옥시기, 사이클로헥톡시기, 사이클로헥실옥시기 등), 핵 원자수 5 내지 40의 아릴기, 핵 원자수 5 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 핵 원자수 5 내지 40의 아릴기를 갖는 에스터기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 갖는 에스터기, 사이아노기, 나이트로기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.
- <42> 화학식 I 내지 III에 있어서의 R 및 화학식 A 내지 C에 있어서의 R^1 내지 R^5 인 방향족 헤테로환기의 구체예로서는, 1-피롤릴기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라진일기, 2-피리딘일기, 3-피리딘일기, 4-피리딘일기, 1-인돌릴기, 2-인돌릴기, 3-인돌릴기, 4-인돌릴기, 5-인돌릴기, 6-인돌릴기, 7-인돌릴기, 1-아이소인돌릴기, 2-아이소인돌릴기, 3-아이소인돌릴기, 4-아이소인돌릴기, 5-아이소인돌릴기, 6-아이소인돌릴기, 7-아이소인돌릴기, 2-퓨릴기, 3-퓨릴기, 2-벤조퓨란일기, 3-벤조퓨란일기, 4-벤조퓨란일기, 5-벤조퓨란일기, 6-벤조퓨란일기, 7-벤조퓨란일기, 1-아이소벤조퓨란일기, 3-아이소벤조퓨란일기, 4-아이소벤조퓨란일기, 5-아이소벤조퓨란일기, 6-아이소벤조퓨란일기, 7-아이소벤조퓨란일기, 퀴놀릴기, 3-퀴놀릴기, 4-퀴놀릴기, 5-퀴놀릴기, 6-퀴놀릴기, 7-퀴놀릴기, 8-퀴놀릴기, 1-아이소퀴놀릴기, 3-아이소퀴놀릴기, 4-아이소퀴놀릴기, 5-아이소퀴놀릴기, 6-아이소퀴놀릴기, 7-아이소퀴놀릴기, 8-아이소퀴놀릴기, 2-퀴녹살린일기, 5-퀴녹살린일기, 6-퀴녹살린일기, 1-카바졸릴기, 2-카바졸릴기, 3-카바졸릴기, 4-카바졸릴기, 9-카바졸릴기, 1-페난트리진일기,

2-페난트리진일기, 3-페난트리진일기, 4-페난트리진일기, 6-페난트리진일기, 7-페난트리진일기, 8-페난트리진일기, 9-페난트리진일기, 10-페난트리진일기, 1-아크리딘일기, 2-아크리딘일기, 3-아크리딘일기, 4-아크리딘일기, 9-아크리딘일기, 1,7-페난트롤린-2-일기, 1,7-페난트롤린-3-일기, 1,7-페난트롤린-4-일기, 1,7-페난트롤린-5-일기, 1,7-페난트롤린-6-일기, 1,7-페난트롤린-8-일기, 1,7-페난트롤린-9-일기, 1,7-페난트롤린-10-일기, 1,8-페난트롤린-2-일기, 1,8-페난트롤린-3-일기, 1,8-페난트롤린-4-일기, 1,8-페난트롤린-5-일기, 1,8-페난트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기, 1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린-10-일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나진일기, 2-페나진일기, 1-페노싸이아진일기, 2-페노싸이아진일기, 3-페노싸이아진일기, 4-페노싸이아진일기, 10-페노싸이아진일기, 1-페녹사진일기, 2-페녹사진일기, 3-페녹사진일기, 4-페녹사진일기, 10-페녹사진일기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사다이하졸릴기, 5-옥사다이하졸릴기, 3-퓨라잔일기, 2-싸이엔일기, 3-싸이엔일기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-t-뷰틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-t-뷰틸1-인돌릴기, 4-t-뷰틸1-인돌릴기, 2-t-뷰틸3-인돌릴기, 4-t-뷰틸3-인돌릴기 등을 들 수 있다.

<43> 화학식 I 내지 III에 있어서의 R 및 화학식 A 내지 C에 있어서의 R¹ 내지 R⁵인 알킬기의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, s-뷰틸기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 하이드록시메틸기, 1-하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시아이소뷰틸기, 1,2-다이하이드록시에틸기, 1,3-다이하이드록시아이소프로필기, 2,3-다이하이드록시-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이하이드록시프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로아이소뷰틸기, 1,2-다이클로로에틸기, 1,3-다이클로로아이소프로필기, 2,3-다이클로로-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모아이소뷰틸기, 1,2-다이브로모에틸기, 1,3-다이브로모아이소프로필기, 2,3-다이브로모-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이브로모프로필기, 아이오도메틸기, 1-아이오도에틸기, 2-아이오도에틸기, 2-아이오도아이소뷰틸기, 1,2-다이아이오도에틸기, 1,3-다이아이오도아이소프로필기, 2,3-다이아이오도-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이아이오도프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 2-아미노아이소뷰틸기, 1,2-다이아미노에틸기, 1,3-다이아미노아이소프로필기, 2,3-다이아미노-t-뷰틸기, 1,2,3-트리아미노프로필기, 사이아노메틸기, 1-사이아노에틸기, 2-사이아노에틸기, 2-사이아노아이소뷰틸기, 1,2-다이사이아노에틸기, 1,3-다이사이아노아이소프로필기, 2,3-다이사이아노-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이사이아노프로필기, 나이트로메틸기, 1-나이트로에틸기, 2-나이트로에틸기, 2-나이트로아이소뷰틸기, 1,2-다이나이트로에틸기, 1,3-다이나이트로아이소프로필기, 2,3-다이나이트로-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이나이트로프로필기 등을 들 수 있다.

<44> 화학식 I 내지 III에 있어서의 R 및 화학식 A 내지 C에 있어서의 R¹ 내지 R⁵인 사이클로알킬기의 구체예로서는, 예컨대 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 4-메틸사이클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노보닐기, 2-노보닐기 등을 들 수 있다.

<45> 화학식 I 내지 III에 있어서의 R 및 화학식 A 내지 C에 있어서의 R¹ 내지 R⁵인 알콕시기는, -OY로 표시되는 기이며, Y의 예로서는, 상기 알킬기와 마찬가지로의 구체예를 들 수 있다.

<46> 화학식 I 내지 III에 있어서의 R 및 화학식 A 내지 C에 있어서의 R¹ 내지 R⁵인 아르알킬기의 구체예로서는, 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기, 1-페닐아이소프로필기, 2-페닐아이소프로필기, 페닐-t-뷰틸기, α-나프틸메틸기, 1-α-나프틸에틸기, 2-α-나프틸에틸기, 1-α-나프틸아이소프로필기, 2-α-나프틸아이소프로필기, β-나프틸메틸기, 1-β-나프틸에틸기, 2-β-나프틸에틸기, 1-β-나프틸아이소프로필기, 2-β-나프틸아이소프로필기, 1-피롤릴메틸기, 2-(1-피롤릴)에틸기, p-메틸벤질기, m-메틸벤질기, o-메틸벤질기, p-클로로벤질기, m-클로로벤질기, o-클로로벤질기, p-브로모벤질기, m-브로모벤질기, o-브로모벤질기, p-아이오도벤질기, m-아이오도벤질기, o-아이오도벤질기, p-하이드록시벤질기, m-하이드록시벤질기, o-하이드록시벤질기, p-아미노벤질기, m-아미노벤

질기, o-아미노벤질기, p-나이트로벤질기, m-나이트로벤질기, o-나이트로벤질기, p-사이아노벤질기, m-사이아노벤질기, o-사이아노벤질기, 1-하이드록시-2-페닐아이소프로필기, 1-클로로-2-페닐아이소프로필기 등을 들 수 있다.

<47> 화학식 I 내지 III에 있어서의 R 및 화학식 A 내지 C에 있어서의 R¹ 내지 R⁵인 아릴옥시기는, -OY'로 표시되고, Y'의 예로서는 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 2-바이페닐일기, 3-바이페닐일기, 4-바이페닐일기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-뷰틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸바이페닐일기, 4"-t-뷰틸-p-터페닐-4-일기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라진일기, 2-피리딘일기, 3-피리딘일기, 4-피리딘일기, 2-인돌릴기, 3-인돌릴기, 4-인돌릴기, 5-인돌릴기, 6-인돌릴기, 7-인돌릴기, 1-아이소인돌릴기, 3-아이소인돌릴기, 4-아이소인돌릴기, 5-아이소인돌릴기, 6-아이소인돌릴기, 7-아이소인돌릴기, 2-퓨릴기, 3-퓨릴기, 2-벤조퓨란일기, 3-벤조퓨란일기, 4-벤조퓨란일기, 5-벤조퓨란일기, 6-벤조퓨란일기, 7-벤조퓨란일기, 1-아이소벤조퓨란일기, 3-아이소벤조퓨란일기, 4-아이소벤조퓨란일기, 5-아이소벤조퓨란일기, 6-아이소벤조퓨란일기, 7-아이소벤조퓨란일기, 2-퀴놀릴기, 3-퀴놀릴기, 4-퀴놀릴기, 5-퀴놀릴기, 6-퀴놀릴기, 7-퀴놀릴기, 8-퀴놀릴기, 1-아이소퀴놀릴기, 3-아이소퀴놀릴기, 4-아이소퀴놀릴기, 5-아이소퀴놀릴기, 6-아이소퀴놀릴기, 7-아이소퀴놀릴기, 8-아이소퀴놀릴기, 2-퀴녹살린일기, 5-퀴녹살린일기, 6-퀴녹살린일기, 1-카바졸릴기, 2-카바졸릴기, 3-카바졸릴기, 4-카바졸릴기, 1-페난트리진일기, 2-페난트리진일기, 3-페난트리진일기, 4-페난트리진일기, 6-페난트리진일기, 7-페난트리진일기, 8-페난트리진일기, 9-페난트리진일기, 10-페난트리진일기, 1-아크리딘일기, 2-아크리딘일기, 3-아크리딘일기, 4-아크리딘일기, 9-아크리딘일기, 1,7-페난트롤린-2-일기, 1,7-페난트롤린-3-일기, 1,7-페난트롤린-4-일기, 1,7-페난트롤린-5-일기, 1,7-페난트롤린-6-일기, 1,7-페난트롤린-8-일기, 1,7-페난트롤린-9-일기, 1,7-페난트롤린-10-일기, 1,8-페난트롤린-2-일기, 1,8-페난트롤린-3-일기, 1,8-페난트롤린-4-일기, 1,8-페난트롤린-5-일기, 1,8-페난트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기, 1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린-10-일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나진일기, 2-페나진일기, 1-페노싸이아진일기, 2-페노싸이아진일기, 3-페노싸이아진일기, 4-페노싸이아진일기, 1-페녹사진일기, 2-페녹사진일기, 3-페녹사진일기, 4-페녹사진일기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사다이아졸릴기, 5-옥사다이아졸릴기, 3-퓨라잔일기, 2-싸이엔일기, 3-싸이엔일기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-t-뷰틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-t-뷰틸1-인돌릴기, 4-t-뷰틸1-인돌릴기, 2-t-뷰틸3-인돌릴기, 4-t-뷰틸3-인돌릴기 등을 들 수 있다.

<48> 화학식 I 내지 III에 있어서의 R 및 화학식 A 내지 C에 있어서의 R¹ 내지 R⁵인 아릴싸이오기는, -SY'로 표시되고, Y'의 예로서는, 상기 아릴옥시기의 Y'와 마찬가지로의 예를 들 수 있다.

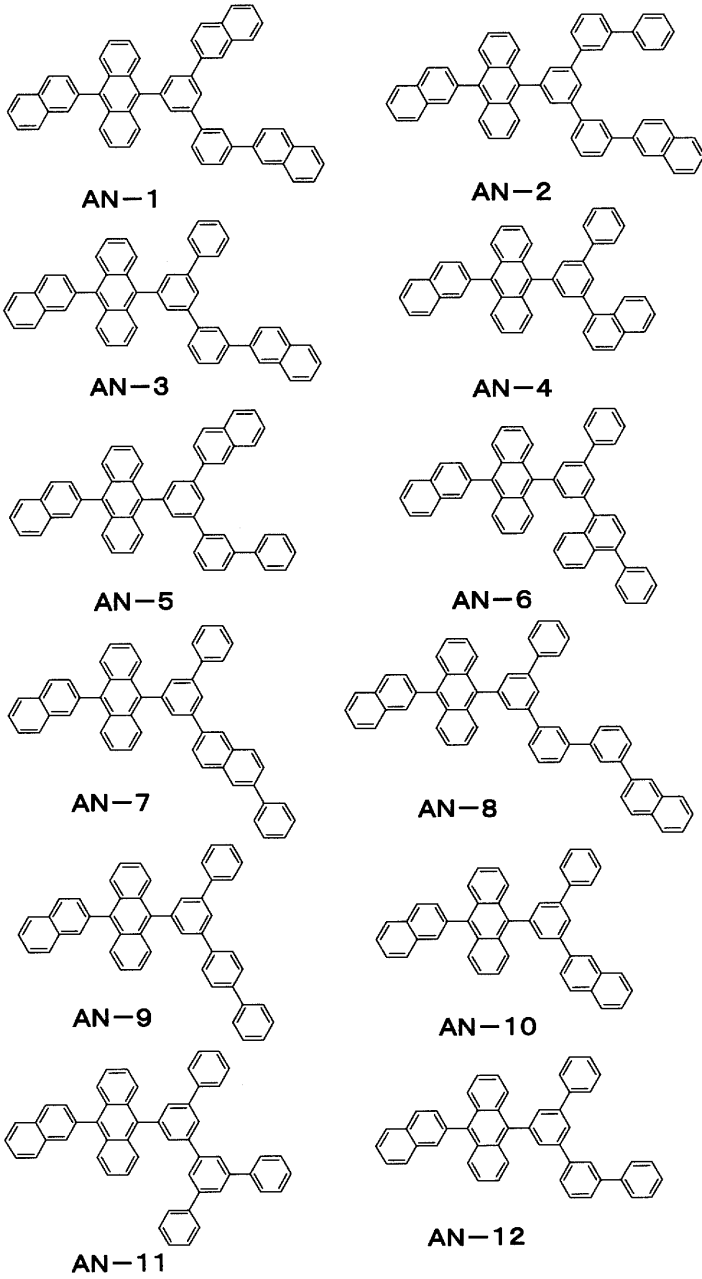
<49> 화학식 I 내지 III에 있어서의 R 및 화학식 A 내지 C에 있어서의 R¹ 내지 R⁵인 알콕시카보닐기는, -COOZ로 표시되고, Z의 예로서는, 상기 알킬기와 마찬가지로의 예를 들 수 있다.

<50> 화학식 I 내지 III에 있어서의 R 및 화학식 A 내지 C에 있어서의 R¹ 내지 R⁵인 실릴기의 구체예로서는, 예컨대 트라이메틸실릴기, 트라이에틸실릴기, t-뷰틸다이메틸실릴기, 바이닐다이메틸실릴기, 프로필다이메틸실릴기 등을 들 수 있다.

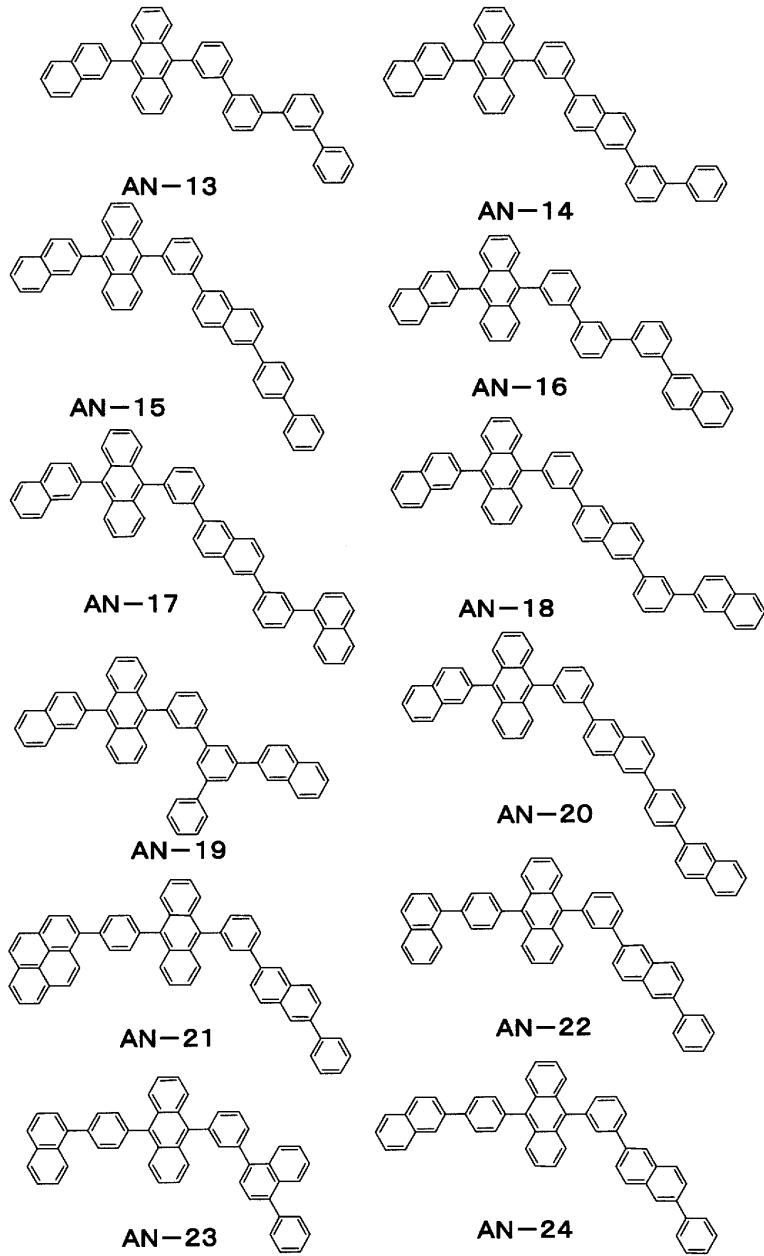
<51> 화학식 I 내지 III에 있어서의 R 및 화학식 A 내지 C에 있어서의 R¹ 내지 R⁵인 할로젠 원자는, 불소, 염소, 브롬, 요오드 등을 들 수 있다.

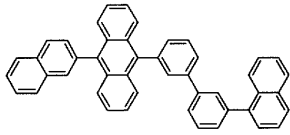
<52> 또한, 상기 R¹ 내지 R⁵의 치환기로서는, 상기 Ar¹ 내지 Ar³의 치환기와 마찬가지로의 예를 들 수 있다.

<53> 화학식 I 내지 III으로 표시되는 안트라릴아릴렌 유도체의 구체예를 하기에 나타내지만, 이들 예시 화합물에 한정되는 것은 아니다.

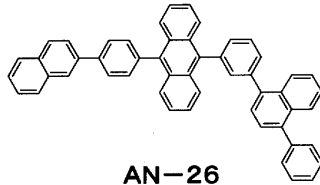


<54>

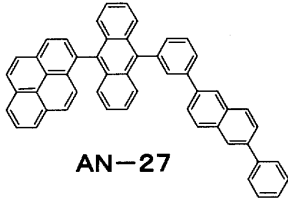




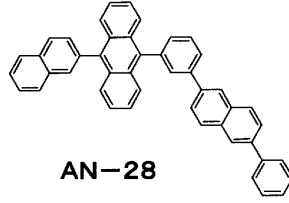
AN-25



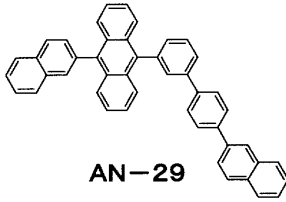
AN-26



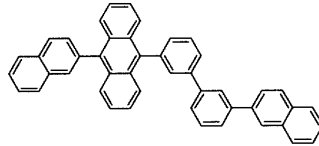
AN-27



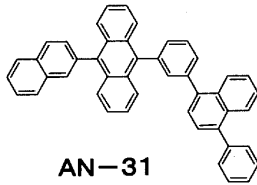
AN-28



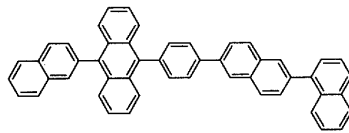
AN-29



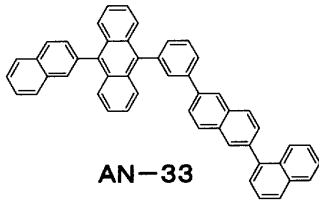
AN-30



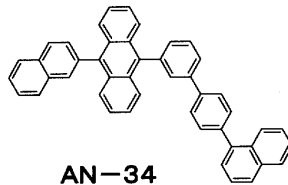
AN-31



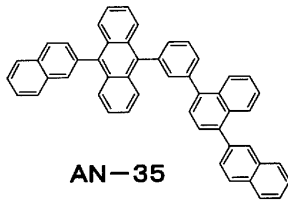
AN-32



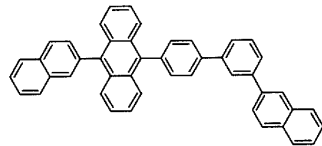
AN-33



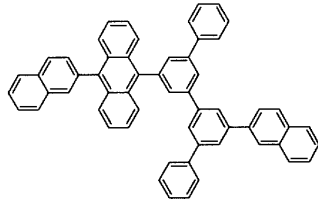
AN-34



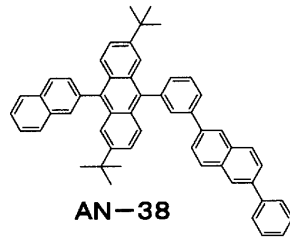
AN-35



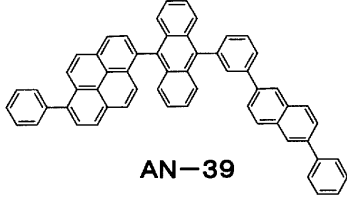
AN-36



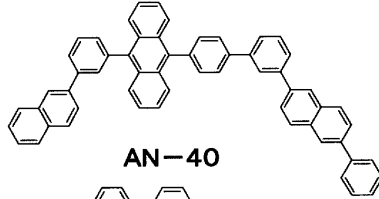
AN-37



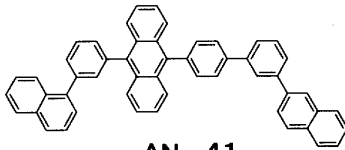
AN-38



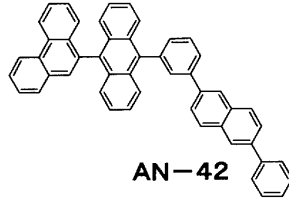
AN-39



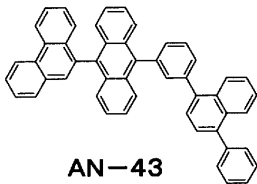
AN-40



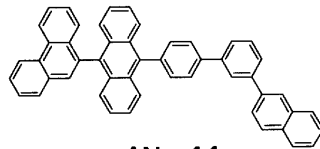
AN-41



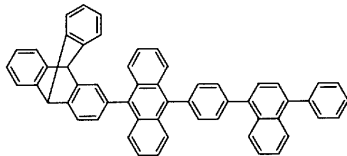
AN-42



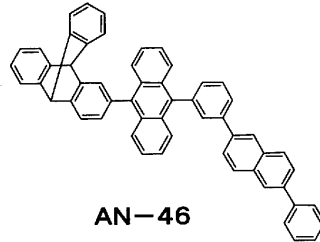
AN-43



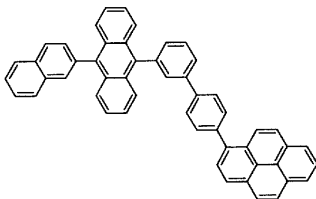
AN-44



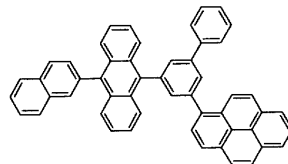
AN-45



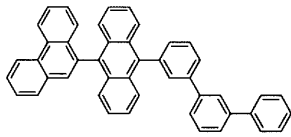
AN-46



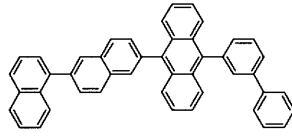
AN-47



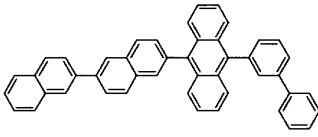
AN-48



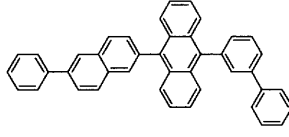
AN-49



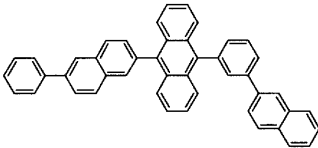
AN-50



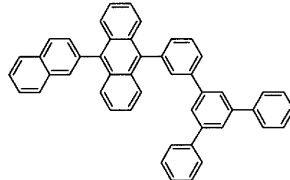
AN-51



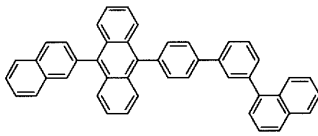
AN-52



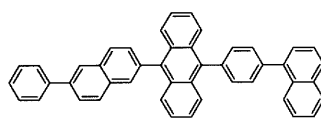
AN-53



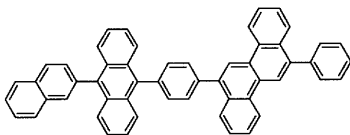
AN-54



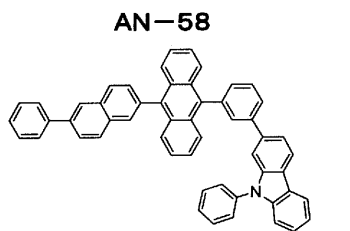
AN-55



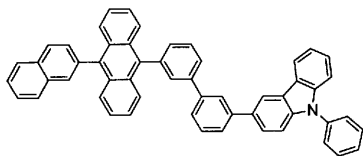
AN-56



AN-57

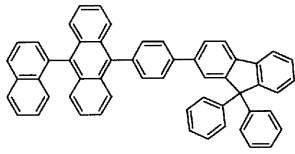


AN-58

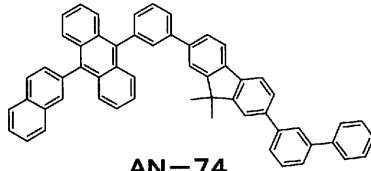


AN-59

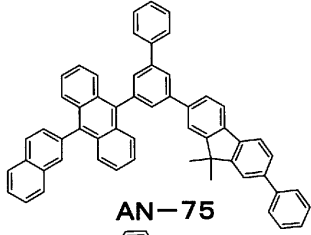
AN-60



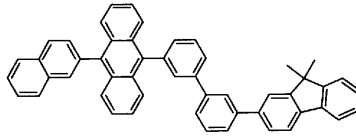
AN-73



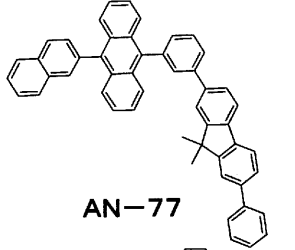
AN-74



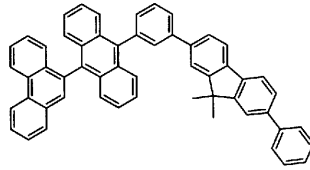
AN-75



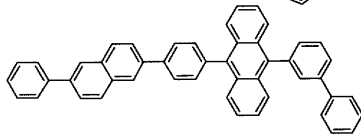
AN-76



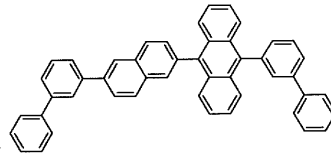
AN-77



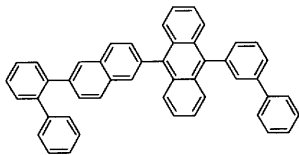
AN-78



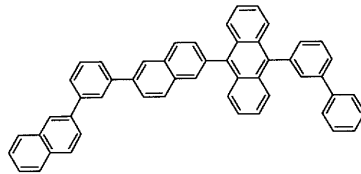
AN-79



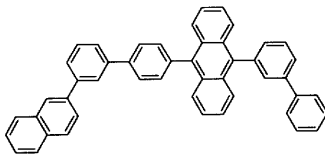
AN-80



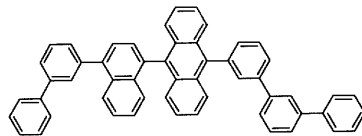
AN-81



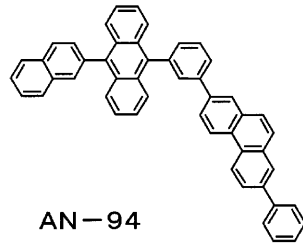
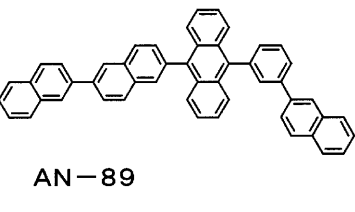
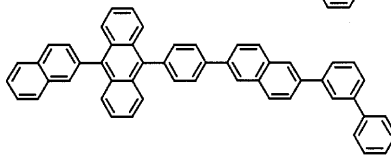
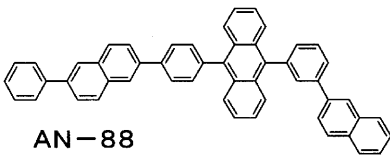
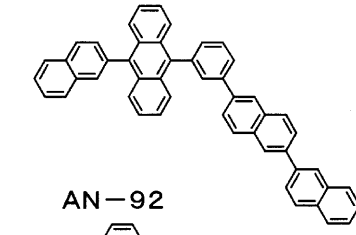
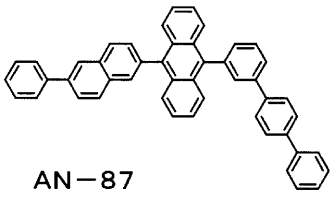
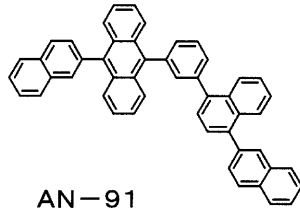
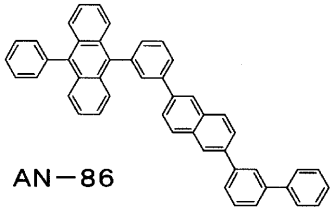
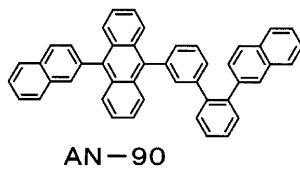
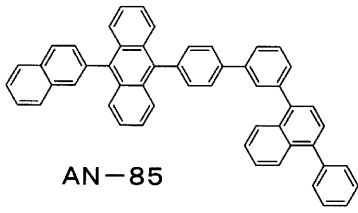
AN-82

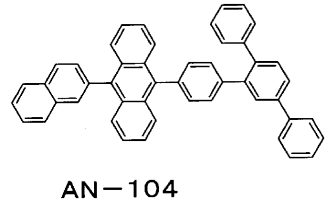
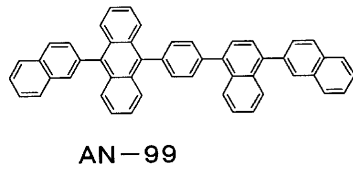
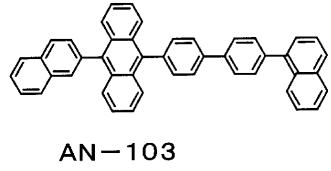
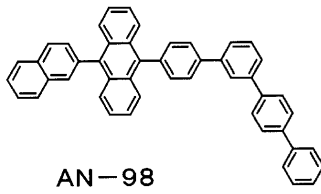
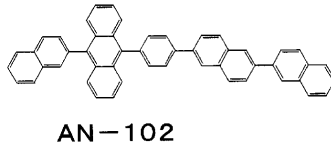
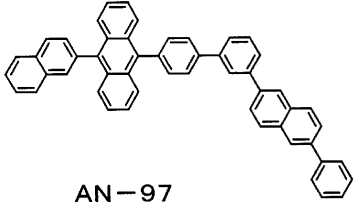
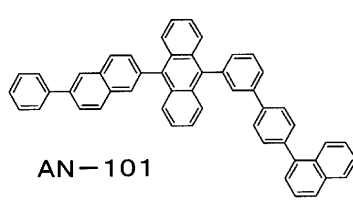
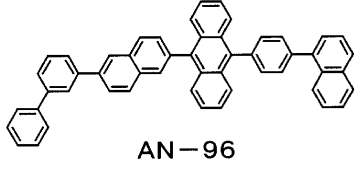
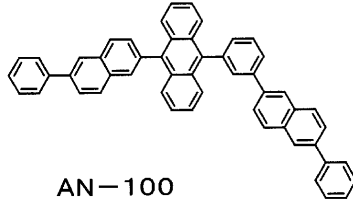
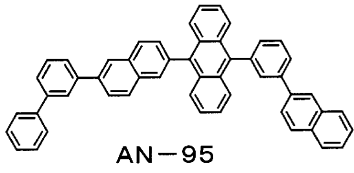


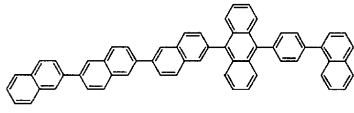
AN-83



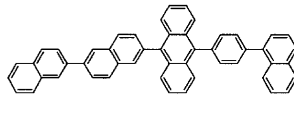
AN-84



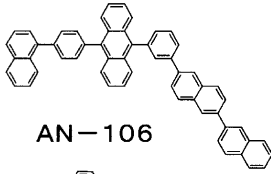




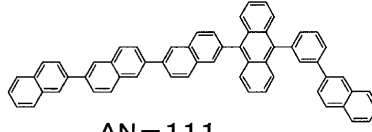
AN-105



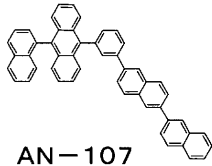
AN-110



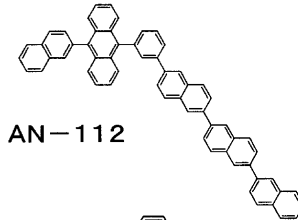
AN-106



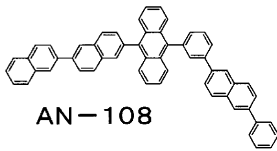
AN-111



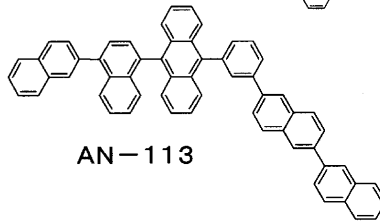
AN-107



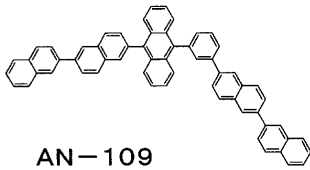
AN-112



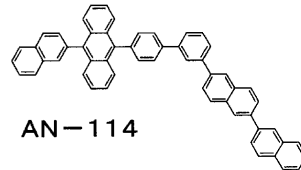
AN-108



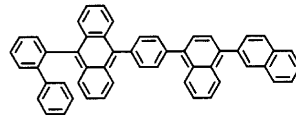
AN-113



AN-109



AN-114



AN-115

<63>

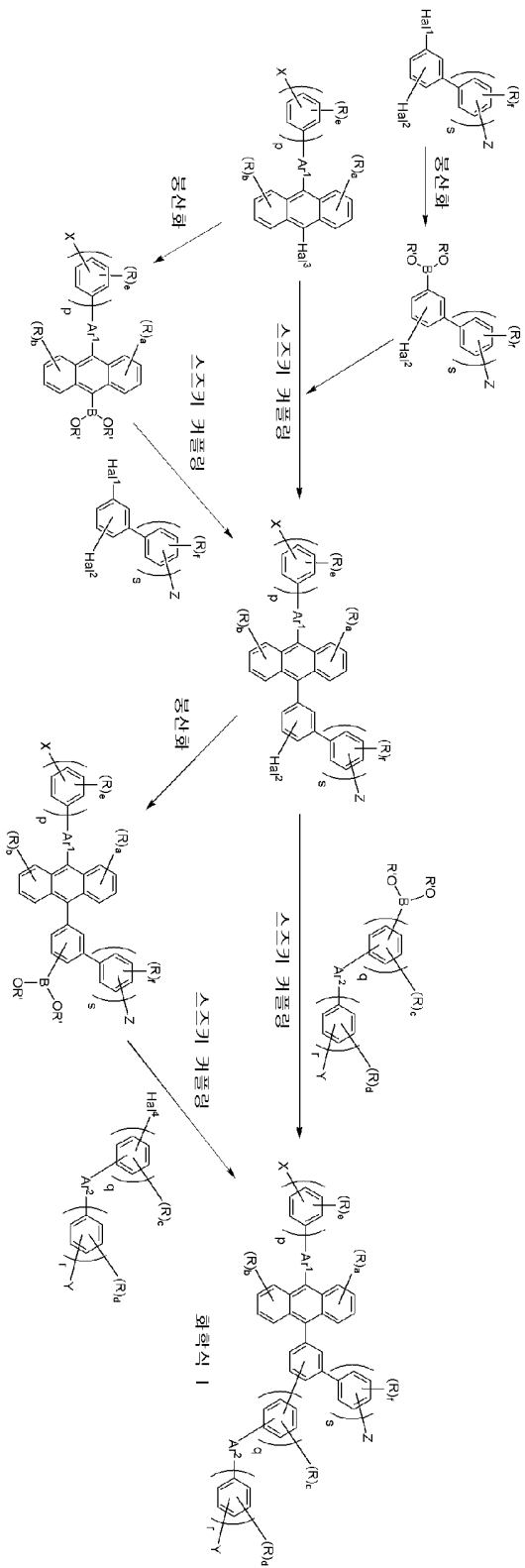
<64>

다음으로, 본 발명의 안트릴아릴렌 유도체의 제조 방법에 대하여 설명한다. 화학식 I 내지 III의 안트릴아릴렌 유도체는, 예컨대 이하의 합성 반응식 1 내지 3 중 어느 하나에 의해 제조될 수 있다.

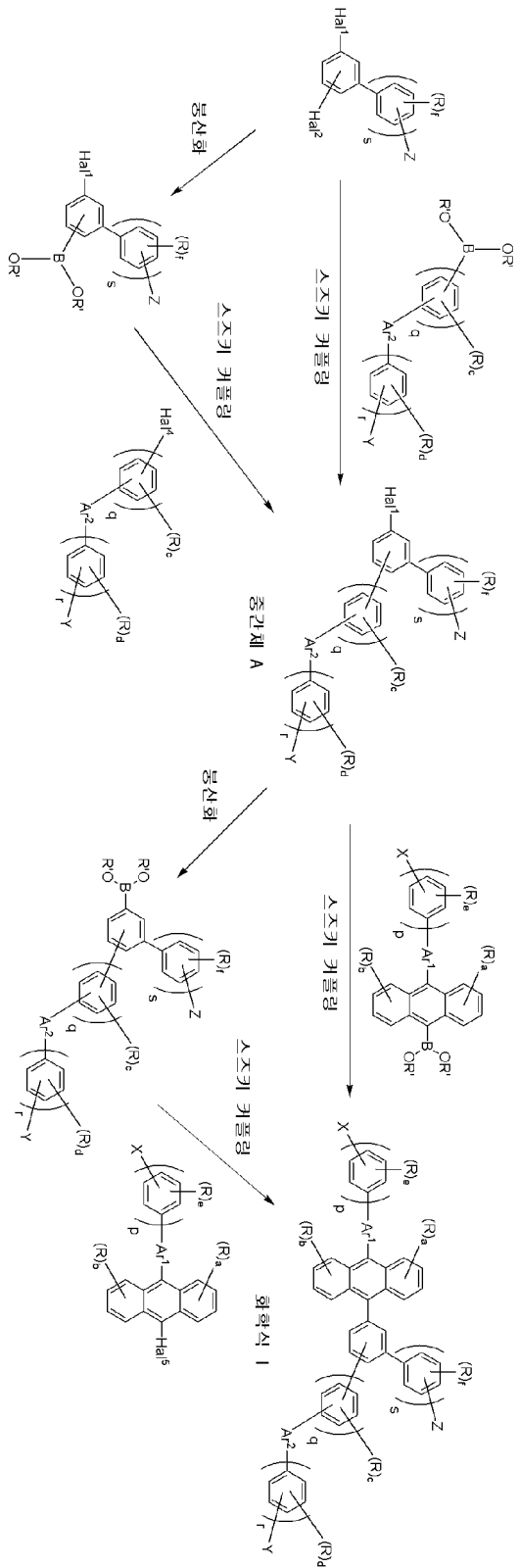
<65>

한편, 하기 반응식에 있어서, Hal¹ 내지 Hal⁸은 할로젠 원자이며, R'는 수소 원자 또는 치환 또는 비치환의 알킬기이고, 인접하는 알킬기끼리는 결합하고 있더라도 좋다.

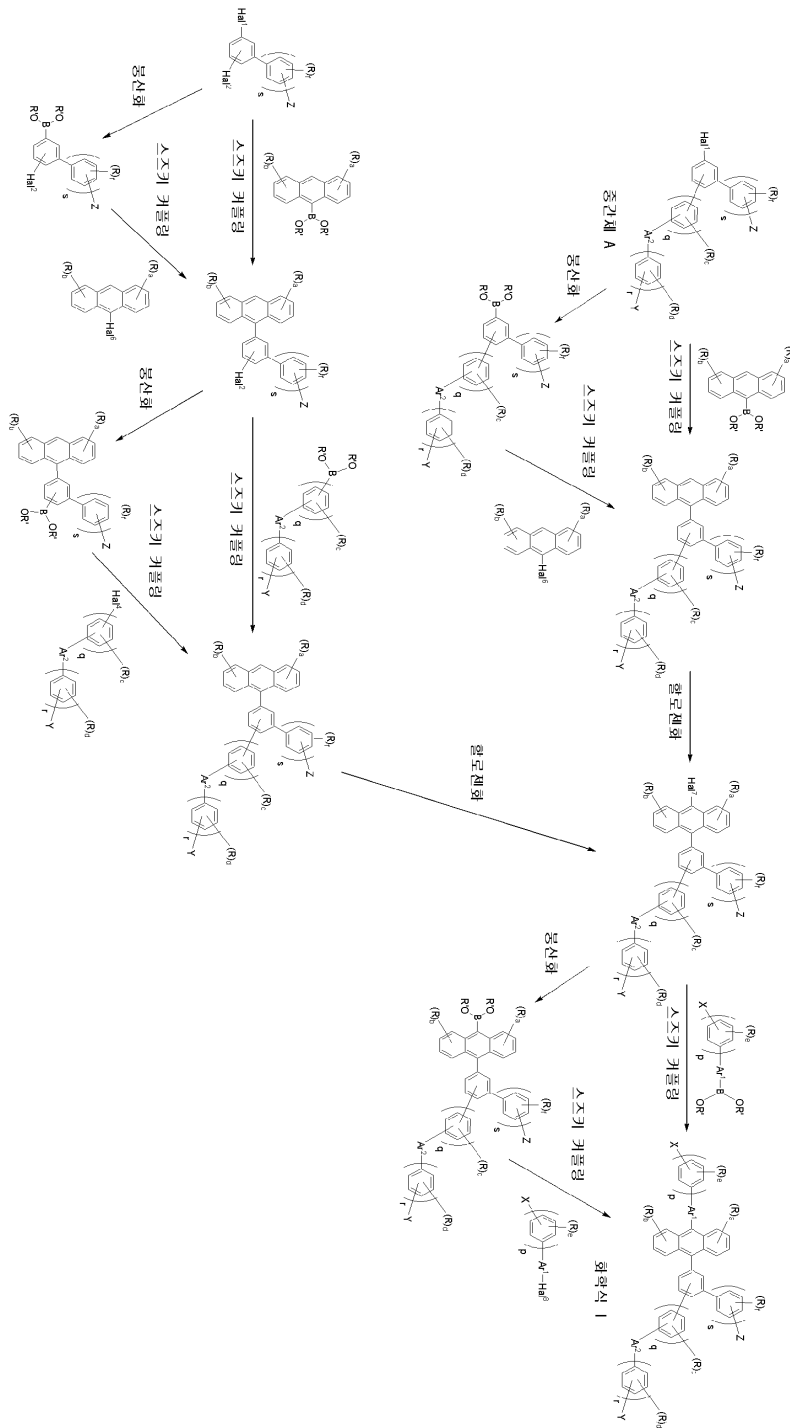
반응식 1



반응식 2



반응식 3



<68>

<69> 식 중: Hal¹ 내지 Hal⁸은 할로젠 원자이며, R'는 수소 원자, 또는 치환기를 가질 수도 있는 알킬기(인접하는 알킬기끼리는 결합할 수도 있다.)

<70> 반응식 1 내지 3에 나타난 바와 같이, 할로젠화 반응, 부산화 반응, 및 스즈키 커플링 반응 등을 적절히 조합하여 단계적으로 실시함으로써, 화학식 I 내지 III으로 표시되는 안트라릴아릴렌 화합물을 합성할 수 있다.

<71> 2개소 이상 할로젠화된 아릴 화합물과 보론산 유도체를 위치 선택적으로 반응시키는 경우는, 모두 동종의 할로젠 원자로 할로젠화된 아릴 화합물을 이용하더라도 반응은 가능하지만, 보다 위치 선택적으로 반응시키는 경우는, 희망의 반응 부위만을 다른 할로젠 원자에 비해, 보다 반응성이 높은 할로젠 원자(반응성: I>Br>Cl>>F)로 할로젠화된 아릴 화합물을 이용한 쪽이, 보다 높은 선택성으로 반응을 행할 수 있다. 또한, 할로젠화 아릴 화합물과 할로젠화 아릴보론산의 반응을 행하는 때는, 할로젠화 아릴보론산의 할로젠 원자에 비해, 할로젠화 아릴

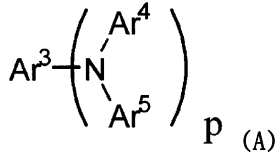
화합물의 할로젠 원자가 보다 반응성이 높은 할로젠 원자인 쪽이 바람직하다.

- <72> 스텔키 커플링 반응은, 지금까지 수많은 보고(Chem.Rev., Vol.95, No.7, 2457(1995) 등)가 되어져 있고, 이들 에 기재된 반응 조건으로 실시할 수 있다.
- <73> 반응은 통상, 상압 하, 질소, 아르곤, 헬륨 등의 불활성 분위기 하에서 실시되지만, 필요에 따라 가압 조건하에 서 실시하는 것도 가능하다. 반응 온도는 15 내지 300℃의 범위이지만, 특히 바람직하게는 30 내지 200℃이다.
- <74> 반응 용매로서는, 물, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류, 1,2-다이메톡시에테인, 다이에틸에터, 메틸-t-부틸에터, 테트라하이드로퓨란, 다이옥세인 등의 에테류, 펜테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 사이클로헥세인 등의 포화 탄화수소류, 다이클로로메테인, 클로로폼, 4염화탄소, 1,2-다이클로로에테인, 1,1,1-트라이클로로에테인 등의 할로젠류, 아세트나이트릴, 벤조나이트릴 등의 나이트릴류, 아세트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산부틸 등의 에스테류, N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈 등의 아마이드류 등을 단일 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 특히 바람직하게는, 톨루엔, 1,2-다이메톡시에테인, 다이옥세인 및 물이다. 용매의 사용량은 아릴보론산 및 그의 유도체에 대하여, 3 내지 50중량배, 특히 바람직하게는 4 내지 20중량배이다.
- <75> 반응에 이용하는 염기는, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산마그네슘, 탄산리튬, 불화칼륨, 불화세슘, 염화세슘, 브롬화세슘, 탄산세슘, 인산칼륨, 메톡시나트륨, t-부톡시칼륨, t-부톡시나트륨, t-부톡시리튬 등이다. 특히 바람직하게는 탄산나트륨이다. 이들 염기의 사용량은 아릴보론산 및 그의 유도체에 대하여, 0.7 내지 10몰 당량의 범위이고, 바람직하게는 0.9 내지 6몰 당량이다.
- <76> 반응에 이용하는 촉매는, 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐, 다이클로로비스(트라이페닐포스핀)팔라듐, 다이클로로[비스(다이페닐포스피노)에테인]팔라듐, 다이클로로[비스(다이페닐포스피노)프로페인]팔라듐, 다이클로로[비스(다이페닐포스피노)부테인]팔라듐, 다이클로로[비스(다이페닐포스피노)페로센]팔라듐 등의 팔라듐 촉매, 테트라키스(트라이페닐포스핀)니켈, 다이클로로비스(트라이페닐포스핀)니켈, 다이클로로[비스(다이페닐포스피노)에테인]니켈, 다이클로로[비스(다이페닐포스피노)프로페인]니켈, 다이클로로[비스(다이페닐포스피노)부테인]니켈, 다이클로로[비스(다이페닐포스피노)페로센]니켈 등의 니켈 촉매 등이다. 특히 바람직하게는 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐이다. 이들 촉매의 사용량은 할로젠화 안트라센 유도체에 대하여, 0.001 내지 1몰 당량의 범위이고, 바람직하게는 0.01 내지 0.1몰 당량이다.
- <77> 할로젠 화합물의 할로젠 원자로서는, 요오드 원자, 브롬 원자, 염소 원자, 불소 원자 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 요오드 원자, 브롬 원자이다.
- <78> 봉산화 반응은, 공지된 방법(일본화학회편·실험화학강좌제4판 24권 61 내지 90페이지나 J.Org.Chem., Vol.60, 7508(1995) 등)에 의해 실시하는 것이 가능하다. 예컨대, 할로젠화 아릴 화합물의 리싸이오화 또는 그리날 반응을 경유하는 반응의 경우, 통상 질소, 아르곤, 헬륨 등의 불활성 분위기 하에서 실시되고, 반응 용매로서는 불활성 용매가 사용된다. 예컨대, 펜테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 사이클로헥세인 등의 포화 탄화수소류, 1,2-다이메톡시에테인, 다이에틸에터, 메틸-t-부틸에터, 테트라하이드로퓨란, 다이옥세인 등의 에테류, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류를 단일 또는 혼합 용매로서 이용할 수 있다. 특히 바람직하게는 다이에틸에터 및 톨루엔이다. 용매의 사용량은 할로젠화 아릴 화합물에 대하여, 3 내지 50중량배, 특히 바람직하게는 4 내지 20중량배이다.
- <79> 리싸이오화제로서는, n-부틸리튬, t-부틸리튬, 페닐리튬, 메틸리튬 등의 알킬 금속 시약, 리튬다이아이소프로필아마이드, 리튬비스(트라이메틸실릴아마이드) 등의 아마이드 염기를 이용할 수 있다. 특히 바람직하게는 n-부틸리튬이다. 또한, 그리날 시약은 할로젠화 아릴 화합물과 금속 마그네슘의 반응에 의해 조제할 수 있다. 봉산트라이알킬로서는, 봉산트라이메틸, 봉산트라이에틸, 봉산트라이아이소프로필, 봉산트라이부틸 등을 사용할 수 있다. 특히 바람직하게는 봉산트라이메틸, 봉산트라이아이소프로필이다.
- <80> 리싸이오화제 및 금속 마그네슘의 사용량은 각각 할로젠화 아릴 화합물에 대하여, 1 내지 10몰 당량, 특히 바람직하게는 1 내지 2몰 당량이며, 봉산트라이알킬의 사용량은 할로젠화 아릴 화합물에 대하여, 1 내지 10몰 당량, 특히 바람직하게는 1 내지 5몰 당량이다. 반응 온도는 -100 내지 50℃, 특히 바람직하게는 -75 내지 10℃이다.
- <81> 본 발명의 안트릴아릴렌 유도체는, 유기 EL 소자용 발광 재료이면 바람직하고, 또한 유기 EL 소자용 호스트 재료이면 특히 바람직하다.

<82> 본 발명의 유기 EL 소자는, 양극과 음극사이에 적어도 발광층을 포함하는 1층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층이 상기 화학식 I 내지 III에 기재된 안티릴아릴렌 유도체로부터 선택되는 적어도 1종류를 단독 또는 혼합물의 성분으로서 함유한다.

<83> 또한, 본 발명의 유기 EL 소자는, 상기 발광층이, 추가로 아릴아민 화합물 및/또는 스타이릴아민 화합물을 함유하면 바람직하다.

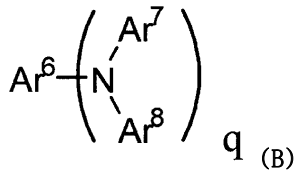
<84> 스타이릴아민 화합물로서는, 하기 일반식 A로 표시되는 것이 바람직하다.



<85> (식 중, Ar³은 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기, 스틸벤기, 다이스타이릴아릴기로부터 선택되는 기이며, Ar⁴ 및 Ar⁵는 각각 수소 원자 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소기이며, Ar³, Ar⁴ 및 Ar⁵는 치환되어 있을 수도 있다. p는 1 내지 4의 정수이다. 더욱 바람직하게는, Ar⁴ 또는 Ar⁵의 적어도 한쪽은 스타이릴기로 치환되어 있다.)

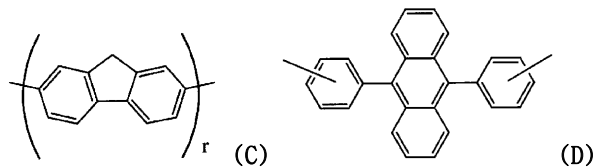
<87> 여기서, 탄소수가 6 내지 20인 방향족 탄화수소기로서는, 페닐기, 나프틸기, 안트라닐기, 페난트릴기, 터페닐기 등을 들 수 있다.

<88> 아릴아민 화합물로서는, 하기 일반식 B로 표시되는 것이 바람직하다.



<89> (식 중, Ar⁶ 내지 Ar⁸은 각각 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 40의 아릴기이다. q는 1 내지 4의 정수이다.)

<91> 여기서, 핵 탄소수가 5 내지 40인 아릴기로서는, 예컨대 페닐기, 나프틸기, 안트라닐기, 페난트릴기, 피렌일기, 코로닐기, 바이페닐기, 터페닐기, 피롤릴기, 퓨란일기, 싸이오페닐기, 벤조싸이오페닐기, 옥사디아아졸릴기, 다이페닐안트라닐기, 인돌릴기, 카바졸릴기, 피리딜기, 벤조퀴놀릴기, 플루오란텐일기, 아세나프트플루오란테닐기, 스틸벤기, 페릴렌일기, 크라이센일기, 피센일기, 트라이페닐렌일기, 루비센일기, 벤조안트라센일기, 페닐안트라닐기, 비스안트라센일기, 또는 하기 일반식 C, D로 표시되는 아릴기 등을 들 수 있고, 나프틸기, 안트라닐기, 크라이센일기, 피렌일기, 또는 일반식 D로 표시되는 아릴기가 바람직하다.



<92> (일반식 C에 있어서, r은 1 내지 3의 정수이다.)

<94> 한편, 상기 아릴기의 바람직한 치환기로서는, 탄소수 1 내지 6의 알킬기(에틸기, 메틸기, i-프로필기, n-프로필기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등), 탄소수 1 내지 6의 알콕시기(에톡시기, 메톡시기, i-프로폭시기, n-프로폭시기, s-뷰톡시기, t-뷰톡시기, 펜톡시기, 헥실옥시기, 사이클로펜톡시기, 사이클로헥실옥시기 등), 핵 탄소수 5 내지 40의 아릴기, 핵 탄소수 5 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 핵 탄소수 5 내지 40의 아릴기를 갖는 에스테르기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 갖는 에스테르기, 사이아노기, 나이트로기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

<95> 이하, 본 발명의 유기 EL 소자의 소자 구성에 대하여 설명한다.

- <96> 본 발명의 유기 EL 소자의 대표적인 소자 구성으로서는,
- <97> (1) 양극/발광층/음극
- <98> (2) 양극/정공 주입층/발광층/음극
- <99> (3) 양극/발광층/전자 주입층/음극
- <100> (4) 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극
- <101> (5) 양극/유기 반도체층/발광층/음극
- <102> (6) 양극/유기 반도체층/전자 장벽층/발광층/음극
- <103> (7) 양극/유기 반도체층/발광층/부착 개선층/음극
- <104> (8) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극
- <105> (9) 양극/절연층/발광층/절연층/음극
- <106> (10) 양극/무기 반도체층/절연층/발광층/절연층/음극
- <107> (11) 양극/유기 반도체층/절연층/발광층/절연층/음극
- <108> (12) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/절연층/음극
- <109> (13) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극
- <110> 등의 구조를 들 수 있다.
- <111> 이들 중에서, 통상 (8)의 구성이 바람직하게 사용되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- <112> 또한, 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 본 발명의 안트라닐아릴렌 화합물은, 상기 어떤 유기층에 사용되더라도 좋지만, 이들 구성 요소 중의 발광 대역 또는 정공 수송 대역에 함유되어 있는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는 발광층에 함유되어 있는 경우이다. 함유되는 양은 30 내지 100몰%로부터 선택된다.
- <113> 이 유기 EL 소자는, 통상 투광성의 기판 상에 제작한다. 이 투광성 기판은 유기 EL 소자를 지지하는 기판이며, 그 투광성에 관해서는, 파장 400 내지 700nm의 가시 영역의 빛의 투과율이 50% 이상인 것이 바람직하고, 더욱이 평활한 기판을 이용하는 것이 바람직하다.
- <114> 이러한 투광성 기판으로서, 예컨대 유리판, 합성 수지판 등이 적합하게 사용된다. 유리판으로서, 특히 소다석회 유리, 바륨·스트론튬 함유 유리, 납 유리, 알루미늄노규산 유리, 보로규산 유리, 바륨보로규산 유리, 석영 등으로 성형된 판을 들 수 있다. 또한, 합성 수지판으로서, 폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리에테실파이드 수지, 폴리설폰 수지 등의 판을 들 수 있다.
- <115> 다음으로, 양극은 정공을 정공 수송층 또는 발광층에 주입하는 역할을 하는 것이고, 4.5eV 이상의 일함수를 갖는 것이 효과적이다. 본 발명에 사용되는 양극 재료의 구체예로서는, 산화인듐주석 합금(ITO), 산화인듐과 산화아연의 혼합물 (IZO), ITO와 산화세륨의 혼합물(ITCO), IZO와 산화세륨의 혼합물 (IZCO), 산화인듐과 산화세륨의 혼합물(ICO), 산화아연과 산화알루미늄의 혼합물(AZO), 산화주석(NESA), 금, 은, 백금, 구리 등을 적용할 수 있다.
- <116> 양극은 이들 전극 물질을 증착법이나 스퍼터링법 등의 방법으로 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다.
- <117> 이와 같이, 발광층으로부터의 발광을 양극으로부터 취출하는 경우, 양극의 발광에 대한 투과율을 10%보다 크게 하는 것이 바람직하다. 또한 양극의 시트 저항은 수백 Ω/\square 이하가 바람직하다. 양극의 막 두께는 재료에도 의하지만, 통상 10nm 내지 1 μm , 바람직하게는 10 내지 200nm의 범위에서 선택된다.
- <118> 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서는, 발광층은,
- <119> (i) 주입기능; 전계 인가시에 양극 또는 정공 주입층으로부터 정공을 주입할 수 있고, 음극 또는 전자 주입층으로부터 전자를 주입할 수 있는 기능
- <120> (ii) 수송기능; 주입한 전하(전자와 정공)를 전계의 힘으로 이동시키는 기능
- <121> (iii) 발광기능; 전자와 정공의 재결합의 장소를 제공하여, 이것을 발광으로 연결시키는 기능을 갖는다.

- <122> 이 발광층을 형성하는 방법으로서, 예컨대 증착법, 스핀 코팅법, LB법 등의 공지된 방법을 적용할 수 있다. 발광층은 특히 분자 퇴적막인 것이 바람직하다. 여기서 분자 퇴적막이란, 기상 상태의 재료 화합물로부터 침착되어 형성된 박막이나, 용액 상태 또는 액상 상태의 재료 화합물로부터 고체화되어 형성된 막이며, 통상 이 분자 퇴적막은 LB법에 의해 형성된 박막(분자 누적막)과는 응집 구조, 고차 구조의 차이나, 그것에 기인하는 기능적인 차이에 의해 구분할 수 있다.
- <123> 또한 일본 특허공개 제1982-51781호 공보에 개시되어 있는 바와 같이, 수지 등의 결합제와 재료 화합물을 용제에 녹여 용액으로 한 후, 이것을 스핀 코팅법 등에 의해 박막화함으로써도 발광층을 형성할 수 있다.
- <124> 본 발명의 목적이 손상되지 않는 범위에서, 소망에 의해, 발광층에 본 발명의 안트라닐아릴렌 유도체로 이루어지는 발광 재료이외의 다른 공지된 발광 재료를 함유시킬 수도 있고, 또한 본 발명의 발광 재료를 포함하는 발광층에 다른 공지된 발광 재료를 포함하는 발광층을 적층할 수도 있다.
- <125> 다음으로, 정공 주입·수송층은 발광층으로의 정공 주입을 도와, 발광 영역까지 수송하는 층이고, 정공 이동도가 크고, 이온화 에너지가 통상 5.5eV 이하로 작다. 이러한 정공 주입·수송층으로서는 보다 낮은 전계 강도로 정공을 발광층에 수송하는 재료가 바람직하고, 더욱이 정공의 이동도가, 예컨대 10^4 내지 10^6 V/cm의 전계 인가시에, 적어도 10^{-4} cm²/V·초인 것이 바람직하다. 이러한 재료로서는, 종래 광 도전 재료에 있어서 정공의 전하 수송 재료로서 관용되어 있는 것이나, 유기 EL 소자의 정공 주입층에 사용되어 있는 공지된 것 중으로부터 임의의 것을 선택하여 이용할 수 있다.
- <126> 구체예로서는, 예컨대 트리아자졸 유도체(미국특허 제3,112,197호 명세서 등 참조), 옥사다이아졸 유도체(미국특허 제3,189,447호 명세서 등 참조), 이미다졸 유도체(일본 특허공개 제1962-16096호 공보 등 참조), 폴리아릴알케인 유도체(미국특허 제3,615,402호 명세서, 동(同) 제3,820,989호 명세서, 동 제3,542,544호 명세서, 일본 특허공개 제1970-555호 공보, 동 제1976-10983호 공보, 일본 특허공개 제1976-93224호 공보, 동 제1980-17105호 공보, 동 제1981-4148호 공보, 동 제1980-108667호 공보, 동 제1980-156953호 공보, 동 제1981-36656호 공보 등 참조), 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체(미국특허 제3,180,729호 명세서, 동 제4,278,746호 명세서, 일본 특허공개 제1980-88064호 공보, 동 제1980-88065호 공보, 동 제1974-105537호 공보, 동 제1980-51086호 공보, 동 제1981-80051호 공보, 동 제1981-88141호 공보, 동 제1982-45545호 공보, 동 제1979-112637호 공보, 동 제1980-74546호 공보 등 참조), 페닐렌다이아민 유도체(미국특허 제3,615,404호 명세서, 일본 특허공개 제1976-10105호 공보, 동 제1971-3712호 공보, 동 제1972-25336호 공보, 일본 특허공개 제1979-53435호 공보, 동 제1979-110536호 공보, 동 제1979-119925호 공보 등 참조), 아릴아민 유도체(미국특허 제3,567,450호 명세서, 동 제3,180,703호 명세서, 동 제3,240,597호 명세서, 동 제3,658,520호 명세서, 동 제4,232,103호 명세서, 동 제4,175,961호 명세서, 동 제4,012,376호 명세서, 일본 특허공개 제1974-35702호 공보, 동 제1964-27577호 공보, 일본 특허공개 제1980-144250호 공보, 동 제1981-119132호 공보, 동 제1981-22437호 공보, 서독특허 제1,110,518호 명세서 등 참조), 아미노 치환 칼콘 유도체(미국특허 제3,526,501호 명세서 등 참조), 옥사졸 유도체(미국특허 제3,257,203호 명세서 등에 개시된 것), 스타이릴안트라센 유도체(일본 특허공개 제1981-46234호 공보 등 참조), 플루오렌온 유도체(일본 특허공개 제1979-110837호 공보 등 참조), 히드라존 유도체(미국특허 제3,717,462호 명세서, 일본 특허공개 제1979-59143호 공보, 동 제1980-52063호 공보, 동 제1980-52064호 공보, 동 제1980-46760호 공보, 동 제1980-85495호 공보, 동 제1982-11350호 공보, 동 제1982-148749호 공보, 일본 특허공개 제1990-311591호 공보 등 참조), 스틸벤 유도체(일본 특허공개 제1986-210363호 공보, 동 제1986-228451호 공보, 동 제1986-14642호 공보, 동 제1986-72255호 공보, 동 제1987-47646호 공보, 동 제1987-36674호 공보, 동 제1987-10652호 공보, 동 제1987-30255호 공보, 동 제1985-93455호 공보, 동 제1985-94462호 공보, 동 제1985-174749호 공보, 동 제1985-175052호 공보 등 참조), 실라잔 유도체(미국특허 제4,950,950호 명세서), 폴리실레인계(일본 특허공개 제1990-204996호 공보), 아닐린계 공중합체(일본 특허공개 제1990-282263호 공보), 일본 특허공개 제1989-211399호 공보에 개시되어 있는 도전성 고분자 올리고머(특히 싸이오펜 올리고머) 등을 들 수 있다.
- <127> 정공 주입층의 재료로서는 상기의 것을 사용할 수 있지만, 포르피린 화합물(일본 특허공개 제1988-2956965호 공보 등에 개시된 것), 방향족 제3급 아민 화합물 및 스타이릴아민 화합물(미국특허 제4,127,412호 명세서, 일본 특허공개 제1978-27033호 공보, 동 제1979-58445호 공보, 동 제1979-149634호 공보, 동 제1979-64299호 공보, 동 제1980-79450호 공보, 동 제1980-144250호 공보, 동 제1981-119132호 공보, 동 제1986-295558호 공보, 동 제1986-98353호 공보, 동 제1988-295695호 공보 등 참조), 특히 방향족 제3급 아민 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

<128> 또한 미국특허 제5,061,569호에 기재되어 있는 2개의 축합 방향족환을 분자내에 갖는, 예컨대 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)바이페닐(이하 NPD로 약기한다), 또한 일본 특허공개 제1992-308688호 공보에 기재되어 있는 트라이페닐 아민 유닛이 3개 스타버스터형으로 연결된 4,4',4"-트리스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)트라이페닐아민(이하 MTDATA로 약기한다) 등을 들 수 있다.

<129> 또한, p형 Si, p형 SiC 등의 무기 화합물도 정공 주입층의 재료로서 사용할 수 있다.

<130> 정공 주입, 수송층은 상술한 화합물을, 예컨대 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 공지된 방법에 의해 박막화함으로써 형성할 수 있다. 정공 주입, 수송층으로서의 막 두께는 특별히 제한은 없지만, 통상은 5nm 내지 5 μ m이다.

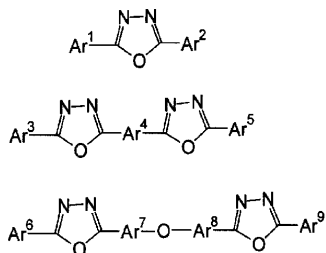
<131> 또한, 유기 반도체층은 발광층으로의 정공 주입 또는 전자 주입을 돕는 층이고, 10⁻¹⁰S/cm 이상의 도전율을 갖는 것이 적합하다. 이러한 유기 반도체층의 재료로서는, 싸이오펜 함유 올리고머나 일본 특허공개 제1996-193191호 공보에 개시되어 있는 아릴아민 함유 올리고머 등의 도전성 올리고머, 아릴아민 함유 덴드리머 등의 도전성 덴드리머 등을 이용할 수 있다.

<132> 다음으로, 전자 주입층·수송층은 발광층으로의 전자의 주입을 도와, 발광 영역까지 수송하는 층이고, 전자 이동도가 크고, 또한 부차 개선층은, 이 전자 주입층 중에서 특히 음극과의 부착이 좋은 재료로 이루어지는 층이다.

<133> 또한, 유기 EL 소자는 발광한 빛이 전극(이 경우는 음극)에 의해 반사하기 때문에, 직접 양극에서 추출되는 발광과, 전극에 의한 반사를 경유하여 추출되는 발광이 간섭하는 것이 알려져 있다. 이 간섭 효과를 효율적으로 이용하기 위해, 전자 수송층은 수nm 내지 수 μ m의 막 두께로 적절히 선택되지만, 특히 막 두께가 두꺼울 때, 전압 상승을 피하기 위해, 10⁴ 내지 10⁶V/cm의 전계 인가시에 전자 이동도가 적어도 10⁻⁵cm²/Vs 이상인 것이 바람직하다.

<134> 전자 주입층에 사용되는 재료로서는, 8-하이드록시퀴놀린 또는 그 유도체의 금속 착체나 옥사다이아졸 유도체가 적합하다. 상기 8-하이드록시퀴놀린 또는 그 유도체의 금속 착체의 구체예로서는, 옥신(일반적으로 8-퀴놀린올 또는 8-하이드록시퀴놀린)의 킬레이트를 포함하는 금속 킬레이트옥시노이드 화합물, 예컨대 트리스(8-퀴놀린올)알루미늄을 전자 주입 재료로서 이용할 수 있다.

<135> 한편, 옥사다이아졸 유도체로서는, 이하의 화학식으로 표시되는 전자 전달 화합물을 들 수 있다.

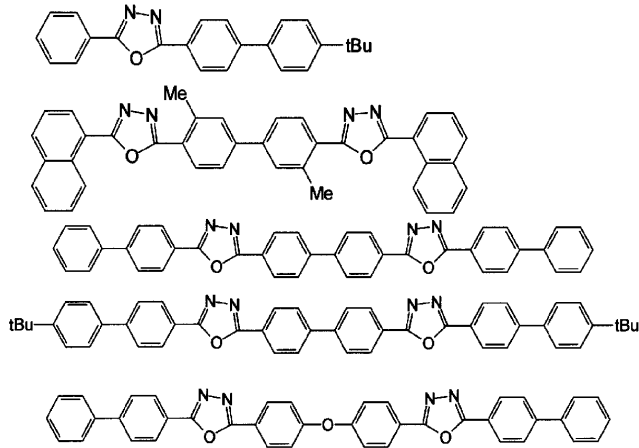


<136>

<137> (식 중, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁵, Ar⁶, Ar⁹는 각각 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타내고, 각각 서로 동일하거나 상이할 수도 있다. 또한, Ar⁴, Ar⁷, Ar⁸은 치환 또는 비치환의 아릴렌기를 나타내고, 각각 동일하거나 상이할 수 있다).

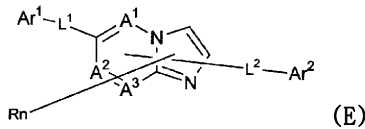
<138> 여기서, 아릴기로서는 페닐기, 바이페닐기, 안트라닐기, 페리렌일기, 피렌일기를 들 수 있다. 또한, 아릴렌기로서는 페닐렌기, 나프틸렌기, 바이페닐렌기, 안트라닐렌기, 페리렌일렌기, 피렌일렌기 등을 들 수 있다. 또한, 치환기로서는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 사이아노기 등을 들 수 있다. 이 전자 전달 화합물은 박막 형성성의 것이 바람직하다.

<139> 상기 전자 전달성 화합물의 구체예로서는 하기의 것을 들 수 있다.

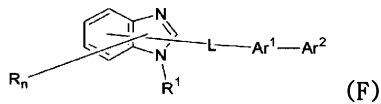


<140>

<141> 또한, 전자 주입층 및 전자 수송층에 사용되는 재료로서, 하기 일반식 E 내지 J로 표시되는 것도 이용할 수 있다.



<142>

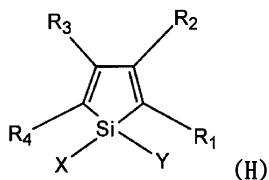


<143>

<144> (일반식 E 및 F 중, A¹ 내지 A³은 각각 독립적으로 질소 원자 또는 탄소 원자이다. Ar¹은 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이며, Ar²는 수소 원자, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 또는 이들의 2가의 기이다. 단, Ar¹ 및 Ar²의 어느 한쪽은 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 10 내지 60의 축합환기, 또는 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 3 내지 60의 모노헤테로 축합환기이다. L¹, L² 및 L은 각각 독립적으로 단일 결합, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 핵탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환의 플루오레닐렌기이다. R은 수소원자, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며, n은 0 내지 5의 정수이며, n이 2 이상인 경우, 복수의 R은 동일하거나 상이할 수도 있고, 또한 인접하는 복수의 R기 끼리 결합하여, 탄소환식 지방족환 또는 탄소환식 방향족환을 형성하고 있더라도 좋다.)로 표시되는 질소 함유 헤테로환 유도체.

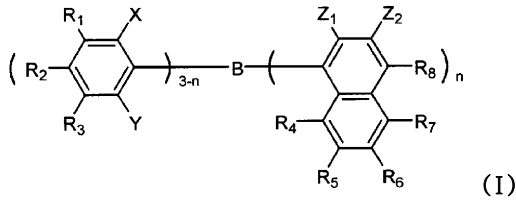
<145> HAr-L-Ar¹-Ar² (G)

<146> (식 중, HAr은 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 40의 질소 함유 헤테로환이며, L은 단일 결합, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기 또는 치환기를 가질 수도 있는 플루오레닐렌기이며, Ar¹은 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 2가의 방향족 탄화수소기이며, Ar²는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이다.)로 표시되는 질소 함유 헤테로환 유도체.

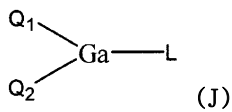


<147>

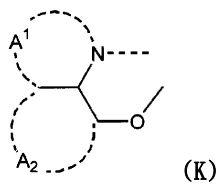
<148> (식 중, X 및 Y는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 알콕시기, 알켄일옥시기, 알킨일옥시기, 하이드록시기, 치환 또는 비치환의 아틸기, 치환 또는 비치환의 헤테로환 또는 X와 Y가 결합하여 포화 또는 불포화의 환을 형성한 구조이며, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 알콕시기, 아틸옥시기, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기, 아미노기, 알킬카보닐기, 아릴카보닐기, 알콕시카보닐기, 아릴옥시카보닐기, 아조기, 알킬카보닐옥시기, 아릴카보닐옥시기, 알콕시카보닐옥시기, 아릴옥시카보닐옥시기, 설펜기, 설펜기, 설펜기, 실릴기, 카밤오일기, 아틸기, 헤테로환기, 알켄일기, 알킨일기, 나이트로기, 폼일기, 나이트로소기, 폼일옥시기, 아이소시아아노기, 사이아네이트기, 아이소사이아네이트기, 싸이오사이아네이트기, 아이소싸이오사이아네이트기 또는 사이아노기 또는 인접한 경우에는 치환 또는 비치환의 환이 축합한 구조이다.)로 표시되는 실라사이클로펜타다이엔 유도체.



<149>
 <150> (식 중, R₁ 내지 R₈ 및 Z₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 방향족 탄화수소기, 헤테로환기, 치환 아미노기, 치환 보릴기, 알콕시기 또는 아틸옥시기를 나타내고, X, Y 및 Z₁은 각각 독립적으로 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 방향족 탄화수소기, 헤테로환기, 치환 아미노기, 알콕시기 또는 아틸옥시기를 나타내고, Z₁과 Z₂의 치환기는 서로 결합하여 축합환을 형성할 수도 있고, n은 1 내지 3의 정수를 나타내고, n이 2 이상인 경우, Z₁은 다를 수도 있다. 단, n이 1, X, Y 및 R₂가 메틸기이고, R₈이 수소 원자 또는 치환 보릴기인 경우, 및 n이 3이고, Z₁이 메틸기인 경우를 포함하지 않는다.)로 표시되는 보레인 유도체.



<151>
 <152> [식 중, Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 하기 일반식 K로 표시되는 리간드를 나타내고, L은 할로젠 원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환의 아틸기, 치환 또는 비치환의 헤테로환기, -OR¹(R¹은 수소 원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환의 아틸기, 치환 또는 비치환의 헤테로환기이다.) 또는 -O-Ga-Q³(Q⁴)(Q³ 및 Q⁴는 Q¹ 및 Q²와 같다)로 표시되는 리간드를 나타낸다.]



<153>
 <154> [식 중, 환 A¹ 및 A²는 각각 치환기를 가질 수도 있는 서로 축합한 6원 아릴환 구조이다.]
 <155> 이 금속 착체는 n형 반도체로서의 성질이 강하고, 전자 주입 능력이 크다. 더욱이는, 착체 형성시의 생성 에너지도 낮기 때문에, 형성된 금속 착체의 금속과 리간드의 결합성도 강고하게 되어, 발광 재료로서의 형광 양자 효율도 커지게 된다.
 <156> 일반식 K의 리간드를 형성하는 환 A¹ 및 A²의 치환기의 구체적인 예를 들면, 염소, 브롬, 요오드, 불소의 할로젠 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 스테아릴기, 트라이클로로메틸기 등의 치환 또는 비치환의 알킬기, 페닐기, 나프틸기, 3-메틸페닐기, 3-메톡시페닐기, 3-플루오로페닐기, 3-트라이클로로메틸페닐기, 3-트라이플루오로메틸페닐기, 3-나이트로페닐기 등의 치환 또는 비치환의 아틸기, 메톡시기, n-뷰톡시기, t-뷰톡시기, 트라이클로로메톡시기, 트라이플루오로메톡시기, 펜타플루오로프로폭시기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로폭시기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로폭시기,

6-(피플루오로에틸)헥실옥시 등의 치환 또는 비치환의 알콕시기, 페녹시기, p-나이트로페녹시기, p-t-뷰틸페녹시기, 3-플루오로페녹시기, 펜타플루오로페닐기, 3-트라이플루오로메틸페녹시기 등의 치환 또는 비치환의 아릴옥시기, 메틸싸이오기, 에틸싸이오기, t-뷰틸싸이오기, 헥실싸이오기, 옥틸싸이오기, 트라이플루오로메틸싸이오기 등의 치환 또는 비치환의 알킬싸이오기, 페닐싸이오기, p-나이트로페닐싸이오기, p-t-뷰틸페닐싸이오기, 3-플루오로페닐싸이오기, 펜타플루오로페닐싸이오기, 3-트라이플루오로메틸페닐싸이오기 등의 치환 또는 비치환의 아릴싸이오기, 사이아노기, 나이트로기, 아미노기, 메틸아미노기, 다이에틸아미노기, 에틸아미노기, 다이에틸아미노기, 다이프로필아미노기, 다이뷰틸아미노기, 다이페닐아미노기 등의 모노 또는 다이 치환 아미노기, 비스(아세톡시메틸)아미노기, 비스(아세톡시에틸)아미노기, 비스(아세톡시프로필)아미노기, 비스(아세톡시뷰틸)아미노기 등의 아실아미노기, 하이드록실기, 실록시기, 아실기, 메틸카밤오일기, 다이메틸카밤오일기, 에틸카밤오일기, 다이에틸카밤오일기, 프로필카밤오일기, 뷰틸카밤오일기, 페닐카밤오일기 등의 카밤오일기, 카복실산기, 설펜산기, 이미드기, 사이클로펜테인기, 사이클로헥실기 등의 사이클로알킬기, 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 안트라닐기, 페난트릴기, 플루오렌일기, 피렌일기 등의 아릴기, 피리딘일기, 피라진일기, 피리미딘일기, 피리다진일기, 트리아진일기, 인드린일기, 퀴놀린일기, 아크리딘일기, 피롤리딘일기, 다이옥산일기, 피페리딘일기, 몰폴리딘일기, 피페라진일기, 트리아진일기, 카바졸릴기, 퓨란일기, 싸이오페닐기, 옥사졸릴기, 옥사다리아졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 싸이아졸릴기, 싸이아다리아졸릴기, 벤조싸이아졸릴기, 트리아졸릴기, 이미다졸릴기, 벤조이미다졸릴기, 퓨란일기 등의 헤테로환기 등이 있다. 또한, 이상의 치환기끼리 결합하여 한층 더 6원 아릴 환 또는 헤테로환을 형성하더라도 좋다.

<157> 본 발명의 유기 EL 소자의 바람직한 형태에, 전자를 수송하는 영역 또는 음극과 유기층의 계면 영역에 환원성 도펀트를 함유하는 소자가 있다. 여기서, 환원성 도펀트란, 전자 수송성 화합물을 환원할 수 있는 물질로 정의된다. 따라서, 일정한 환원성을 갖는 것이면, 다양한 것이 사용되고, 예컨대 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로젠화물, 알칼리 토금속의 산화물, 알칼리 토금속의 할로젠화물, 희토류 금속의 산화물 또는 희토류 금속의 할로젠화물, 알칼리 금속의 유기 착체, 알칼리 토금속의 유기 착체, 희토류 금속의 유기 착체로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 물질을 적합하게 사용할 수 있다.

<158> 또한, 보다 구체적으로, 바람직한 환원성 도펀트로서는, Na(일함수: 2.36eV), K(일함수: 2.28eV), Rb(일함수: 2.16eV) 및 Cs(일함수: 1.95eV)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 알칼리 금속이나, Ca(일함수: 2.9eV), Sr(일함수: 2.0 내지 2.5eV) 및 Ba(일함수: 2.52eV)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 알칼리 토금속을 들 수 있고, 일함수가 2.9eV 이하인 것이 특히 바람직하다. 이들 중, 보다 바람직한 환원성 도펀트는, K, Rb 및 Cs로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 알칼리 금속이며, 더욱 바람직하게는 Rb 또는 Cs이며, 가장 바람직하게는 Cs이다. 이들 알칼리 금속은 특별히 환원 능력이 높고, 전자 주입역에의 비교적 소량의 첨가에 의해, 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 도모된다. 또한, 일함수가 2.9eV 이하인 환원성 도펀트로서, 이들 2종 이상의 알칼리 금속의 조합도 바람직하고, 특히, Cs를 포함한 조합, 예컨대 Cs와 Na, Cs와 K, Cs와 Rb 또는 Cs와 Na와 K의 조합인 것이 바람직하다. Cs를 조합시켜 포함함으로써, 환원 능력을 효율적으로 발휘할 수 있어, 전자 주입역에의 첨가에 의해 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 도모된다.

<159> 본 발명에 있어서는 음극과 유기층 사이에 절연체나 반도체로 구성되는 전자 주입층을 또한 설치하더라도 좋다. 이 때, 전류의 누출을 유효하게 방지하여, 전자 주입성을 향상시킬 수 있다. 이러한 절연체로서는, 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로젠화물 및 알칼리 토금속의 할로젠화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 전자 주입층이 이들 알칼리 금속 칼코게나이드 등으로 구성되어 있으면, 전자 주입성을 더욱 향상시킬 수 있는 점에서 바람직하다. 구체적으로, 바람직한 알칼리 금속 칼코게나이드로서는, 예컨대 Li₂O, K₂O, Na₂S, Na₂Se 및 Na₂O를 들 수 있고, 바람직한 알칼리 토금속 칼코게나이드로서는, 예컨대 CaO, BaO, SrO, BeO, BaS 및 CaSe를 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 금속의 할로젠화물로서는, 예컨대 LiF, NaF, KF, CsF, LiCl, KCl 및 NaCl 등을 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 토금속의 할로젠화물로서는, 예컨대 CaF₂, BaF₂, SrF₂, MgF₂ 및 BeF₂라고 하는 불화물이나, 불화물 이외의 할로젠화물을 들 수 있다.

<160> 또한, 전자 수송층을 구성하는 반도체로서는, Ba, Ca, Sr, Yb, Al, Ga, In, Li, Na, Cd, Mg, Si, Ta, Sb 및 Zn 중 적어도 하나의 원소를 포함하는 산화물, 질화물 또는 산화질화물 등의 1종 단독 또는 2종 이상의 조합을 들 수 있다. 또한, 전자 수송층을 구성하는 무기 화합물이 미결정 또는 비정질의 절연성 박막인 것이 바람직하다. 전자 수송층이 이들 절연성 박막으로 구성되어 있으면, 보다 균질한 박막이 형성되기 때문에 다크 스팟 등의 화

소 결합을 감소시킬 수 있다. 한편, 이러한 무기 화합물로서는, 상술한 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토 금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로젠화물 및 알칼리 토금속의 할로젠화물 등을 들 수 있다.

- <161> 다음으로, 음극으로서는, 일함수가 작은(4eV 이하) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로서는, 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 세슘, 마그네슘·은 합금, 알루미늄/산화알루미늄, Al/Li₂O, Al/LiO₂, Al/LiF, 알루미늄·리튬 합금, 인듐, 희 토류 금속 등을 들 수 있다.
- <162> 이 음극은 이들 전극 물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다.
- <163> 여기서, 발광층으로부터의 발광을 음극으로부터 추출하는 경우, 음극의 발광에 대한 투과율은 10%보다 크게 하는 것이 바람직하다. 또한, 음극으로서의 시트 저항은 수백Ω/□ 이하가 바람직하고, 또한, 막 두께는 통상 10nm 내지 1μm, 바람직하게는 50 내지 200nm이다.
- <164> 또한, 일반적으로, 유기 EL 소자는, 초박막에 전계를 인가하기 때문에, 누전이나 쇼트에 의한 화소 결함이 생기기 쉽다. 이것을 방지하기 위해, 한 쌍의 전극 사이에 절연성의 박막층을 삽입하더라도 좋다.
- <165> 절연층에 사용되는 재료로서는, 예컨대 산화알루미늄, 불화리튬, 산화리튬, 불화세슘, 산화세슘, 산화마그네슘, 불화마그네슘, 산화칼슘, 불화칼슘, 질화알루미늄, 산화타이타늄, 산화규소, 산화저마늄, 질화규소, 질화붕소, 산화몰리브덴, 산화루테튬, 산화바나듐 등을 들 수 있다. 이들의 혼합물이나 적층물을 사용할 수도 있다.
- <166> 다음으로, 본 발명의 유기 EL 소자를 제작하는 방법에 관해서는, 예컨대 상기의 재료 및 방법에 의해 양극, 발광층, 필요에 따라 정공 주입층, 및 필요에 따라 전자 주입층을 형성하고, 최후에 음극을 형성하면 좋다. 또한, 음극으로부터 양극으로, 상기와 역의 순서로 유기 EL 소자를 제작할 수도 있다.
- <167> 이하, 투광성 기관 상에 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극이 순서대로 설치된 구성의 유기 EL 소자의 제작에 대하여 설명한다.
- <168> 우선, 적당한 투광성 기관 상에 양극 재료로 이루어지는 박막을 1μm 이하, 바람직하게는 10 내지 200nm의 범위의 막 두께가 되도록, 증착법 또는 스퍼터링법에 의해 형성하여 양극으로 한다. 다음으로, 이 양극 상에 정공 주입층을 설치한다. 정공 주입층의 형성은, 상술한 바와 같이 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 방법에 의해 행할 수 있지만, 균질한 막이 얻어지기 쉽고, 또한 편홀이 발생하기 어려운 등의 점에서 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공 증착법에 의해 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 사용하는 화합물(정공 주입층의 재료), 목적으로 하는 정공 주입층의 결정 구조나 재결합 구조 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착원 온도 50 내지 450℃, 진공도 10⁻⁷ 내지 10⁻³ Torr, 증착 속도 0.01 내지 50nm/초, 기관 온도 -50 내지 300℃, 막 두께 5nm 내지 5μm의 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- <169> 다음으로, 이 정공 주입층 상에 발광층을 설치한다. 이 발광층의 형성도 본 발명에 따른 발광 재료를 이용하여 진공 증착법, 스퍼터링, 스핀 코팅법, 캐스팅법 등의 방법에 의해 발광 재료를 박막화함으로써 형성할 수 있지만, 균질한 막이 얻어지기 쉽고, 또한 편홀이 발생하기 어려운 등의 점에서 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공 증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 마찬가지로 조건 범위 중에서 선택할 수 있다. 막 두께는 10 내지 40nm의 범위가 바람직하다.
- <170> 다음으로, 이 발광층 상에 전자 주입층을 설치한다. 이 경우에도 정공 주입층, 발광층과 같이 균질한 막을 얻을 필요로부터 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 증착 조건은 정공 주입층, 발광층과 같은 조건 범위로부터 선택할 수 있다.
- <171> 그리고, 최후에 음극을 적층하여 유기 EL 소자를 얻을 수 있다. 음극은 금속으로부터 구성되는 것으로, 증착법, 스퍼터링을 이용할 수 있다. 그러나, 베이스의 유기물층을 제작시의 손상으로부터 지키기 위해서는 진공 증착법이 바람직하다.
- <172> 이상의 유기 EL 소자의 제작은 일회의 진공 흡인으로, 일관해서 양극에서 음극까지 제작하는 것이 바람직하다.
- <173> 본 발명의 유기 EL 소자의 각 층의 형성방법은 특별히 한정되지 않는다. 종래 공지된 진공 증착법, 스핀 코팅법 등에 의한 형성방법을 이용할 수 있다. 본 발명의 유기 EL 소자에 이용되는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유하는 유기 박막층은 진공 증착법, 분자선 증착법(MBE법) 또는 용매에 녹인 용액의 디핑법, 스핀 코팅

법, 캐스팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법 등의 도포법에 의한 공지된 방법으로 형성할 수 있다.

- <174> 본 발명의 유기 EL 소자의 각 유기층의 막 두께는 특별히 제한되지 않지만, 핀홀 등의 결함이나, 효율을 좋게 하기 위해 통상은 수nm 내지 1 μ m의 범위가 바람직하다.
- <175> 한편, 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가하는 경우, 양극을 +, 음극을 -의 극성으로 하여, 5 내지 40V의 전압을 인가하면 발광을 관측할 수 있다. 또한 역의 극성으로 전압을 인가하더라도 전류는 흐르지 않고, 발광은 전혀 생기지 않는다. 또한, 교류 전압을 인가한 경우에는 양극이 +, 음극이 -의 극성이 되었을 때만 균일한 발광이 관측된다. 인가하는 교류의 파형은 임의로 할 수 있다.

실시예

- <176> 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 초과하지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되지 않는다.
- <177> 합성실시예 1(AN-4의 합성)
- <178> 아르곤 분위기 하, 3,5-다이브로모아이오도벤젠과 페닐보론산으로부터 합성한 3,5-다이브로모바이페닐 20g을 무수 THF 200mL에 용해하고, -70 $^{\circ}$ C로 냉각했다. 1.6M-노말부틸리튬헥세인 용액 42mL를 적하하여, 30분 교반했다. 1,2-다이아이오도에테인 19g을 투입하여, 5시간 교반했다. 밤새 방치 후, 물, 염화메틸렌을 가하고, 또한 아황산수소나트륨을 흑갈색의 반응액이 황색으로 될 때까지 첨가했다. 유기층을 추출하여, 물, 포화식염수로 세정했다. 무수황산나트륨으로 건조하고, 증발기로써 용매를 증류 제거했다. 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 헥세인)로써 정제함으로써, 3-브로모-5-아이오도바이페닐 19.5g을 무색 오일로서 수득했다(수율 85%).
- <179> 아르곤 분위기 하, 수득된 3-브로모-5-아이오도바이페닐 12g, 1-나프탈렌보론산 5.7g, 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 1.1g을 톨루엔 100mL에 용해하고, 또한 2M-탄산나트륨 수용액 55mL를 가하여, 7시간 가열 환류했다. 방냉 후, 유기층을 추출하여, 물, 포화식염수로써 세정 후, 무수황산나트륨으로 건조하고, 증발기로써 용매를 증류 제거했다. 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 헥세인/톨루엔=5/1)로써 정제함으로써, 3-브로모-5-(나프탈렌-1-일)바이페닐 8.1g을 백색 고체로서 수득했다(수율 67%).
- <180> 아르곤 분위기 하, 수득된 3-브로모-5-(나프탈렌-1-일)바이페닐 7.6g, 공지된 방법에 의해 수득된 10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-보론산 8g, 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 0.95g을 1,2-다이메톡시에테인(DME) 80mL 및 톨루엔 10mL에 용해하고, 또한 2M-탄산나트륨 수용액 40mL를 가하여, 9.5시간 가열 환류했다. 밤새 방치 후, 석출 결정을 여별하고, 물, 메탄올로 세정, 가열 톨루엔으로 세정함으로써, 목적 화합물(AN-4) 6.6g을 백색 고체로서 수득했다(수율 54%). 수득된 화합물의 FD-MS(필드디스펜션매스 분석)를 측정할 때, C₄₆H₃₀=582에 대하여 m/z=582가 수득된 것으로부터, 이 화합물을 AN-4로 동정했다.
- <181> 합성실시예 2(AN-10의 합성)
- <182> 합성실시예 1에 있어서, 1-나프탈렌보론산 대신에 2-나프탈렌보론산을 이용한 것 외에는 마찬가지로의 조작을 행하여, 목적 화합물(AN-10)을 백색 고체로서 수득했다(수율 55%). 수득된 화합물의 FD-MS(필드디스펜션매스 분석)를 측정할 때, C₄₆H₃₀=582에 대하여 m/z= 582가 수득된 것으로부터, 이 화합물을 AN-10으로 동정했다.
- <183> 합성실시예 3(AN-14의 합성)
- <184> 시판의 2,6-다이브로모나프탈렌 12g, 시판의 3-바이페닐보론산 11g, 및 톨루엔 180mL를 혼합했다. 또한 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 5.7g과 2M-탄산나트륨 수용액 90mL를 가하여, 아르곤 치환했다. 7.5시간 가열 환류한 후, 방냉하고, 석출 결정을 여별, 톨루엔 추출했다. 유기층을 물, 포화식염수로써 세정한 후, 무수황산나트륨으로써 건조했다. 증발기로써 용매를 증류 제거한 후, 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 헥세인/톨루엔=5/1)로써 정제함으로써, 2-(바이페닐-3-일)-6-브로모나프탈렌 7.8g을 백색 고체로서 수득했다(수율 51%).
- <185> 수득된 2-(바이페닐-3-일)-6-브로모나프탈렌 5.2g, 공지된 방법에 의해 합성한 3-(9-페닐안트라센-10-일)페닐보론산 6.4g, DME 60mL, 및 톨루엔 20mL를 혼합했다. 또한 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 0.67g과 2M-탄산나트륨 수용액 60mL를 가하여, 아르곤 치환했다. 10시간 가열 환류한 후, 방냉하고, 석출 결정을 여별했다. 결정을 물, 메탄올로 세정한 후, 가열 톨루엔으로 세정함으로써, 목적 화합물(AN-14) 7.0g을 백색 고체로서 수득

했다(수율 74%). 수득된 화합물의 FD-MS(필드디스펜션매스 분석)를 측정할 바, $C_{52}H_{34}$ =658에 대하여 m/z =658이 수득된 것으로부터, 이 화합물을 AN-14로 동정했다.

<186> 합성실시에 4(AN-22의 합성)

<187> 공지된 방법, 또는 2-브로모-6-아이오도나프탈렌과 페닐보론산의 반응에 의해 합성한 2-브로모-6-페닐나프탈렌 12g에 무수에터 90mL 및 무수톨루엔 30mL를 가하여, 아르곤 치환했다. -40°C 로 냉각하고, 1.6M-노말부틸리튬헥세인 용액 29mL를 적하하여, 1시간 교반했다. 일단 -5°C 까지 승온하고, 다시 -40°C 로 냉각한 후, 보론산트라이아이소프로필에스터 29mL를 에터에 희석하고, 적하했다. 4시간 교반한 후, 밤새 방치했다. 10% 회염산으로써 산성화한 후, 백색 고체를 여별하여, 물, 헥세인으로써 세정했다. 건조후의 백색 결정 중량은 6.8g이었다. 여과 모액을 포화식염수로써 세정하고, 무수황산나트륨으로 건조후, 증발기로써 용매를 증류 제거했다. 수득된 담황색 고체를 염화메틸렌으로써 세정하고, 건조함으로써 백색 결정 3.1g을 수득했다. 전번의 백색 결정과 합쳐, 2-페닐나프탈렌-6-보론산 9.9g을 수득했다(수율 94%).

<188> 아르곤 분위기 하, 수득된 2-페닐나프탈렌-6-보론산 6.5g과 3-브로모아이오도벤젠 7.8g을 톨루엔 100mL 및 DME 20mL에 용해하고, 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 0.95g을 가했다. 또한 2M-탄산나트륨 수용액 50mL를 가하여, 8시간 가열 환류했다. 밤새 방치 후, 톨루엔 추출하여, 포화식염수로 세정한 후, 증발기로써 용매를 증류 제거했다. 가열 톨루엔에 용해하여, 재결정을 함으로써 2-(3-브로모페닐)-6-페닐나프탈렌 6.7g을 백색 결정으로서 수득했다(수율 71%).

<189> 아르곤 분위기 하, 공지된 방법에 의해 수득된 10-(4-나프탈렌-1-일-페닐)안트라센-9-보론산 6g, 상기 방법에 의해 수득된 2-(3-브로모페닐)-6-페닐나프탈렌 5.1g을 DME 80mL에 분산하고, 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 0.5g, 및 2M-탄산나트륨 수용액 24mL를 가하여, 8시간 가열 환류했다. 밤새 방치 후, 석출 결정을 여별하고, 물, 메탄올로 세정, 가열 톨루엔으로 세정함으로써, 목적 화합물(AN-22) 5.8g을 백색 고체로서 수득했다(수율 62%). 수득된 화합물의 FD-MS(필드디스펜션매스 분석)를 측정할 바, $C_{52}H_{34}$ =658에 대하여 m/z =658이 수득된 것으로부터, 이 화합물을 AN-22로 동정했다.

<190> 합성실시에 5(AN-23의 합성)

<191> 공지된 방법, 또는 1-브로모-4-아이오도나프탈렌과 페닐보론산의 반응에 의해 합성한 1-브로모-4-페닐나프탈렌 14g에 무수에터 130mL 및 무수톨루엔 50mL를 가하여, 아르곤 치환했다. -40°C 로 냉각하고, 1.6M-노말부틸리튬헥세인 용액 37mL를 적하하여, 1시간 교반했다. 일단, -5°C 까지 승온하고, 다시 -40°C 로 냉각한 후, 보론산트라이아이소프로필에스터 34mL를 에터에 희석하여, 적하했다. 3.5시간 교반한 후, 밤새 방치했다. 10% 회염산으로써 산성화한 후, 아세트산에틸로 추출하고, 포화식염수로 세정했다. 무수황산나트륨으로 건조 후, 증발기로써 용매를 증류 제거했다. 수득된 백색 고체를 염화메틸렌으로써 세정하고, 건조함으로써 1-페닐나프탈렌-4-보론산 10g을 백색 결정으로서 수득했다(수율 80%).

<192> 아르곤 분위기 하, 1-페닐나프탈렌-4-보론산 11.6g과 3-브로모아이오도벤젠 14.5g을 톨루엔 160mL 및 DME 30mL에 용해하고, 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 1.79g을 가했다. 또한 2M-탄산나트륨 수용액 90mL를 가하여, 8시간 가열 환류했다. 밤새 방치후, 톨루엔 추출하고, 포화식염수로 세정한 후, 증발기로써 용매를 증류 제거했다. 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 헥세인/톨루엔=5/1)로써 정제함으로써, 1-(3-브로모페닐)-4-페닐나프탈렌 10.4g을 백색 고체로서 수득했다(수율 62%).

<193> 아르곤 분위기 하, 공지된 방법에 의해 수득된 10-(4-나프탈렌-1-일-페닐)안트라센-9-보론산 5.6g, 상기 방법에 의해 수득된 1-(3-브로모페닐)-4-페닐나프탈렌 4.5g을 DME 70mL에 분산하고, 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 0.7g, 및 2M-탄산나트륨 수용액 30mL를 가하여, 7시간 가열 환류했다. 밤새 방치후, 석출 결정을 여별하고, 물, 메탄올로 세정, 가열 톨루엔으로 세정함으로써, 목적 화합물(AN-23) 6.7g을 담황색 고체로서 수득했다(수율 81%). 수득된 화합물의 FD-MS(필드디스펜션매스 분석)를 측정할 바, $C_{52}H_{34}$ =658에 대하여 m/z =658이 수득된 것으로부터, 이 화합물을 AN-23으로 동정했다.

<194> 합성실시에 6(AN-28의 합성)

<195> 합성실시에 4에 있어서, 10-(4-나프탈렌-1-일-페닐)안트라센-9-보론산 대신에 10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-보론산을 이용한 것 외에는 마찬가지로의 조작을 행하여, 목적 화합물(AN-28)을 회백색 고체로서 수득했다(수율 79%). 수득된 화합물의 FD-MS(필드디스펜션매스 분석)를 측정할 바, $C_{46}H_{30}$ =582에 대하여 m/z =582가 수득된 것

로부터, 이 화합물을 AN-28로 동정했다.

<196> 합성실시에 7(AN-32의 합성)

<197> 2,6-다이브로모나프탈렌, 또는 2-브로모-6-아이오도나프탈렌과 1-나프탈렌보론산의 반응에 의해 합성한 2-브로모-6-(나프탈렌-1-일)나프탈렌 5.4g에 무수에터20mL 및 무수톨루엔 30mL를 가하여, 아르곤 치환했다. -30℃로 냉각하고, 1.6M-노말뷰틸리튬헥세인 용액 11mL를 적하하여, 1시간 교반했다. 일단, -10℃까지 승온한 후, -70℃로 냉각하고, 보론산트라이아이소프로필에스터 11mL를 에터에 희석하여, 적하했다. 3.5시간 교반한 후, 밤새 방치했다. 10% 회염산으로써 산성화한 후, 에터로 추출하여, 포화식염수로 세정했다. 무수황산나트륨으로 건조 후, 증발기으로써 용매를 증류 제거했다. 수득된 백색 고체를 염화메틸렌으로써 세정하고, 건조함으로써 2-(나프탈렌-1-일)나프탈렌-6-보론산 3.2g을 백색 결정으로서 수득했다(수율 67%).

<198> 아르곤 분위기 하, 2-(나프탈렌-1-일)나프탈렌-6-보론산 3.2g과 4-브로모아이오도벤젠 2.8g을 톨루엔 30mL에 용해하고, 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 0.23g을 가했다. 또한 2M-탄산나트륨 수용액 28mL를 가하여, 8.5시간 가열 환류했다. 밤새 방치후, 톨루엔 추출하여, 포화식염수로 세정한 후, 증발기으로써 용매를 증류 제거했다. 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 톨루엔=)로써 정제함으로써, 2-(4-브로모페닐)-6-(나프탈렌-1-일)나프탈렌 3.6g을 담황색 고체로서 수득했다(수율 83%).

<199> 아르곤 분위기 하, 공지된 방법에 의해 수득된 10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-보론산 4.64g, 상기 방법에 의해 수득한 2-(4-브로모페닐)-6-(나프탈렌-1-일)나프탈렌 4.55g을 DME 40mL에 분산하고, 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 0.26g, 및 2M-탄산나트륨 수용액 25mL를 가하여, 8시간 가열 환류했다. 석출 결정을 여별하고, 물, 메탄올로 세정한 후, 가열 톨루엔으로 세정함으로써, 목적 화합물(AN-32) 5.0g을 회백색 고체로서 수득했다(수율 71%). 수득된 화합물의 FD-MS(필드디스펜션매스 분석)를 측정할 때, C₅₀H₃₂=632에 대하여 m/z=632가 수득된 것으로부터, 이 화합물을 AN-32로 동정했다.

<200> 합성실시에 8(AN-49의 합성)

<201> 시판의 3-브로모아이오도벤젠 11g, 시판의 3-바이페닐보론산 8.7g, 및 톨루엔 130mL를 혼합했다. 또한 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 0.9g과 2M-탄산나트륨 수용액 75mL를 가하여, 아르곤 치환했다. 8시간 가열 환류한 후, 방냉하여, 석출 결정을 여별, 톨루엔 추출했다. 유기층을 물, 포화식염수로써 세정한 후, 무수황산나트륨으로써 건조했다. 증발기으로써 용매를 증류 제거한 후, 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 헥세인)로써 정제함으로써, 3-브로모-m-터페닐 11.8g을 백색 고체로서 수득했다(수율 96%).

<202> 수득된 3-브로모-m-터페닐 5.1g, 공지된 방법에 의해 합성한 10-(페난트렌-9-일)안트라센-9-보론산 7.9g, DME 52mL를 혼합했다. 또한 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 0.95g과 2M-탄산나트륨 수용액 30mL를 가하여, 아르곤 치환했다. 7.5시간 가열 환류한 후, 방냉하여, 석출 결정을 여별했다. 결정을 물, 메탄올로 세정한 후, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 헥세인/톨루엔=4/1)로써 정제함으로써, 목적 화합물(AN-49) 8.6g을 백색 고체로서 수득했다(수율 90%). 수득된 화합물의 FD-MS(필드디스펜션매스 분석)를 측정할 때, C₄₆H₃₀=582에 대하여 m/z=582가 수득된 것으로부터, 이 화합물을 AN-49로 동정했다.

<203> 합성실시에 9(AN-52의 합성)

<204> 아르곤 분위기 하, 공지된 방법에 의해 수득된 10-(6-페닐나프탈렌-2-일)안트라센-9-보론산 11g, 시판의 3-브로모바이페닐 5.7g을 DME 80mL, 및 톨루엔 20mL에 분산하고, 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 1.13g, 및 2M-탄산나트륨 수용액 45mL를 가하여, 9시간 가열 환류했다. 밤새 방치후, 석출 결정을 여별하고, 물, 메탄올로 세정한 후, 가열 톨루엔으로 세정함으로써, 목적 화합물(AN-52) 6.1g을 담황색 고체로서 수득했다(수율 47%). 수득된 화합물의 FD-MS(필드디스펜션매스 분석)를 측정할 때, C₄₂H₂₈=532에 대하여 m/z=532가 수득된 것으로부터, 이 화합물을 AN-52로 동정했다.

<205> 합성실시에 10(AN-53의 합성)

<206> 아르곤 분위기 하, 공지된 방법에 의해 수득된 10-(6-페닐나프탈렌-2-일)안트라센-9-보론산 8.4g, 2-(3-브로모페닐)나프탈렌 5.35g을 DME 80mL, 및 톨루엔 30mL에 분산하고, 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 0.87g, 및 2M-탄산나트륨 수용액 40mL를 가하여, 9시간 가열 환류했다. 밤새 방치후, 석출 결정을 여별하고, 물, 메탄올로 세정한 후, 가열 톨루엔으로 세정함으로써, 목적 화합물(AN-53) 6.9g을 담황색 고체로서 수득했다(수율 63%). 수득된 화합물의 FD-MS(필드디스펜션매스 분석)를 측정할 때, C₄₆H₃₀=582에 대하여 m/z=582가 수득된 것으로부터, 이 화합물을 AN-53로 동정했다.

로부터, 이 화합물을 AN-53으로 동정했다.

<207> 합성실시에 11(AN-85의 합성)

<208> 아르곤 분위기 하, 합성실시에 4에서 수득한 2-페닐나프탈렌-6-보론산 8g과 4-브로모-3'-아이오도바이페닐 11.6g을 톨루엔 150mL에 용해하고, 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 0.75g을 가했다. 또한 2M-탄산나트륨 수용액 49mL를 가하여, 8시간 가열 환류했다. 밤새 방치후, 톨루엔 추출하여, 포화식염수로 세정한 후, 증발기로써 용매를 증류 제거했다. 가열 톨루엔에 용해하여, 재결정을 행함으로써, 4-브로모-3'-(4-페닐나프탈렌-1-일)바이페닐 9.3g을 백색 결정으로서 수득했다(수율 66%).

<209> 아르곤 분위기 하, 공지된 방법에 의해 수득된 10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-보론산 6.2g, 상기 방법에 의해 수득된 4-브로모-3'-(4-페닐나프탈렌-1-일)바이페닐 7g을 DME 100mL에 분산하고, 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 0.38g, 및 2M-탄산나트륨 수용액 25mL를 가하여, 8시간 가열 환류했다. 밤새 방치후, 석출 결정을 여별하고, 물, 메탄올로 세정, 가열 톨루엔으로 세정함으로써, 목적 화합물(AN-85) 6.7g을 베이지색 고체로서 수득했다(수율 63%). 수득된 화합물의 FD-MS(필드디습선매스 분석)를 측정할 바, $C_{52}H_{34}=658$ 에 대하여 $m/z=658$ 이 수득된 것으로부터, 이 화합물을 AN-85로 동정했다.

<210> 합성실시에 12(AN-89의 합성)

<211> 아르곤 분위기 하, 공지된 방법에 의해 수득된 10-(3-(나프탈렌-2-일)페닐)안트라센-9-보론산 9.2g, 2,6-다이브로모나프탈렌과 2-나프탈렌보론산에 의해 공지된 방법에 의해 수득된 2-브로모-6-(나프탈렌-2-일)나프탈렌 6g을 DME 150mL에 분산하고, 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 0.42g, 및 2M-탄산나트륨 수용액 27mL를 가하여, 8시간 가열 환류했다. 밤새 방치후, 석출 결정을 여별하고, 물, 메탄올로 세정, 가열 톨루엔으로 세정함으로써, 목적 화합물(AN-89) 7.2g을 담황색 고체로서 수득했다(수율 63%). 수득된 화합물의 FD-MS(필드디습선매스 분석)를 측정할 바, $C_{50}H_{32}=632$ 에 대하여 $m/z=632$ 가 수득된 것으로부터, 이 화합물을 AN-89로 동정했다.

<212> 합성실시에 13(AN-92의 합성)

<213> 아르곤 분위기 하, 공지된 방법에 의해 수득된 3-(9-(나프탈렌-2-일)안트라센-10-일)페닐보론산 8.4g, 2-브로모-6-(나프탈렌-2-일)나프탈렌 6g을 DME 150mL에 분산하고, 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 0.42g, 및 2M-탄산나트륨 수용액 27mL를 가하여, 8시간 가열 환류했다. 밤새 방치후, 석출 결정을 여별하고, 물, 메탄올로 세정, 가열 톨루엔으로 세정함으로써, 목적 화합물(AN-92) 6.7g을 담황색 고체로서 수득했다(수율 58%). 수득된 화합물의 FD-MS(필드디습선매스 분석)를 측정할 바, $C_{50}H_{32}=632$ 에 대하여 $m/z=632$ 가 수득된 것으로부터, 이 화합물을 AN-92로 동정했다.

<214> 합성실시에 14(AN-95의 합성)

<215> 아르곤 분위기 하, 공지된 방법에 의해 수득된 10-(3-(나프탈렌-2-일)페닐)안트라센-9-보론산 9.9g, 2-브로모-6-(3-바이페닐)나프탈렌 7g을 DME 150mL에 분산하고, 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 0.45g, 및 2M-탄산나트륨 수용액 30mL를 가하고, 7.5시간 가열 환류했다. 밤새 방치후, 석출 결정을 여별하고, 물, 메탄올로 세정, 가열 톨루엔으로 세정함으로써, 목적 화합물(AN-95) 7.2g을 담황색 고체로서 수득했다(수율 56%). 수득된 화합물의 FD-MS(필드디습선매스 분석)를 측정할 바, $C_{52}H_{34}=658$ 에 대하여 $m/z=658$ 이 수득된 것으로부터, 이 화합물을 AN-95로 동정했다.

<216> 합성실시에 15(AN-96의 합성)

<217> 합성실시에 14에 있어서, 10-(3-(나프탈렌-2-일)페닐)안트라센-9-보론산 대신에 10-(4-(나프탈렌-1-일)페닐)안트라센-9-보론산을 이용한 것 외에는 마찬가지로의 조작을 행하여, 목적 화합물(AN-96)을 크림색 고체로서 수득했다(수율 61%). 수득된 화합물의 FD-MS(필드디습선매스 분석)를 측정할 바, $C_{52}H_{34}=658$ 에 대하여 $m/z=658$ 이 수득된 것으로부터, 이 화합물을 AN-96으로 동정했다.

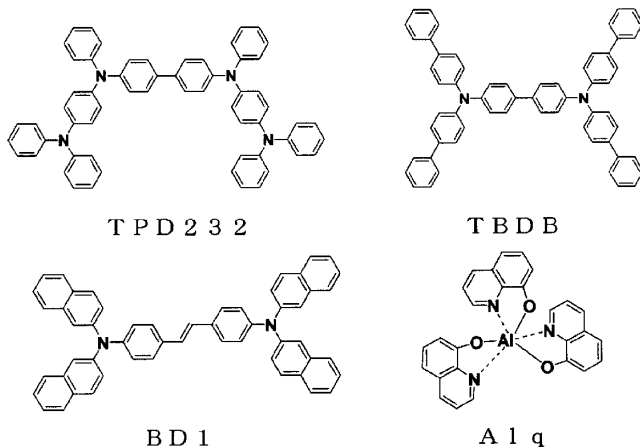
<218> 합성실시에 16(AN-99의 합성)

<219> 아르곤 분위기 하, 공지된 방법에 의해 수득된 4-(9-(나프탈렌-2-일)안트라센-10-일)페닐보론산 9.8g, 1,4-다이브로모나프탈렌과 2-나프탈렌보론산에 의해 공지된 방법에 의해 수득된 1-브로모-4-(나프탈렌-2-일)나프탈렌 7g을 DME 150mL에 분산하고, 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐 0.49g, 및 2M-탄산나트륨 수용액 32mL를 가하여, 8시간 가열 환류했다. 밤새 방치후, 석출 결정을 여별하고, 물, 메탄올로 세정, 가열 톨루엔으로

세정함으로써, 목적 화합물(AN-99) 7.6g을 담황색 고체로서 수득했다(수율 57%). 수득된 화합물의 FD-MS(필드 디퓨전매스 분석)를 측정할 때, C₅₀H₃₂=632에 대하여 m/z=632가 수득된 것으로부터, 이 화합물을 AN-99로 동정했다.

<220> 실시예 1(AN-10의 평가)

<221> 25mm×75mm×1.1mm 두께의 ITO 투명 전극 부착 유리 기판(지오마텍사 제품)을 아이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 행한 후, UV 오존 세정을 30분간 행했다. 세정후의 투명 전극 라인 부착 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 투명 전극 라인이 형성되어 있는 측의 면 상에 상기 투명 전극을 덮도록 하여 막 두께 60nm의 하기 N,N'-비스(N,N'-다이페닐-4-아미노페닐)-N,N'-다이페닐-4,4'-다이아미노-1,1'-바이페닐막(이하 「TPD232막」으로 기재한다)을 성막했다. 이 TPD232막은 정공 주입층으로서 기능한다. TPD232막의 성막에 이어서, 이 TPD232막 상에 막 두께 20nm의 하기 N,N,N',N'-테트라(4-바이페닐)-다이아미노바이페닐렌층(이하 「TBDB 층」)을 성막했다. 이 막은 정공 수송층으로서 기능한다. 더욱이 막 두께 40nm의 AN-10을 증착하여 성막했다. 동시에 발광 분자로서, 하기의 스타이릴기를 갖는 아민 화합물 BD1을 AN-10에 대하여, 중량비 AN-10:BD1=40:2로 증착했다. 이 막은 발광층으로서 기능한다. 이 막 상에 막 두께 10nm의 Alq 막을 성막했다. 이것은 전자 주입층으로서 기능한다. 그 후 환원성 도펀트인 Li(Li원: 사에스게터사제)와 Alq를 2원 증착시켜, 전자 주입층(음극)으로서 Alq:Li 막(막 두께 10nm)을 형성했다. 이 Alq:Li 막 상에 금속 Al을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 EL 발광 소자를 형성했다. 이 소자에 통전 시험을 행한 바, 전압 6.93V, 전류 밀도 10mA/cm²로써 660cd/m²의 청색 발광이 얻어졌다. 초기 휘도를 1000cd/m²로 하여 이 유기 EL 소자의 반감 수명을 측정할 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 호스트 재료인 AN-10의 유리전이온도(Tg)를 표 1에 나타낸다.

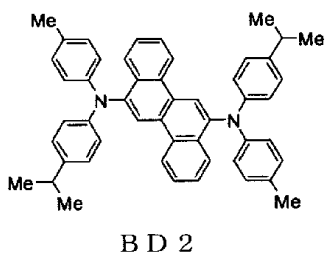


<222> 실시예 2 내지 6

<224> 발광층의 재료로서 AN-10 대신에 표 1에 기재된 화합물을 이용한 것 외에는 실시예 1과 모두 마찬가지로 유기 EL 소자를 제작했다. 초기 휘도를 1000cd/m²로 하여 이 유기 EL 소자의 반감 수명을 측정할 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 각 호스트 재료의 유리전이온도(Tg)를 표 1에 나타낸다.

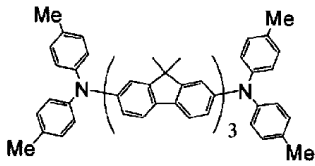
<225> 실시예 7

<226> 실시예 1에 있어서 발광층의 재료로서, 아민 화합물 BD1 대신에 아민 화합물 BD2를 이용한 것 외에는 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 반감 수명을 측정했다. 그들의 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 호스트 재료인 AN-10의 유리전이온도(Tg)를 표 1에 나타낸다.



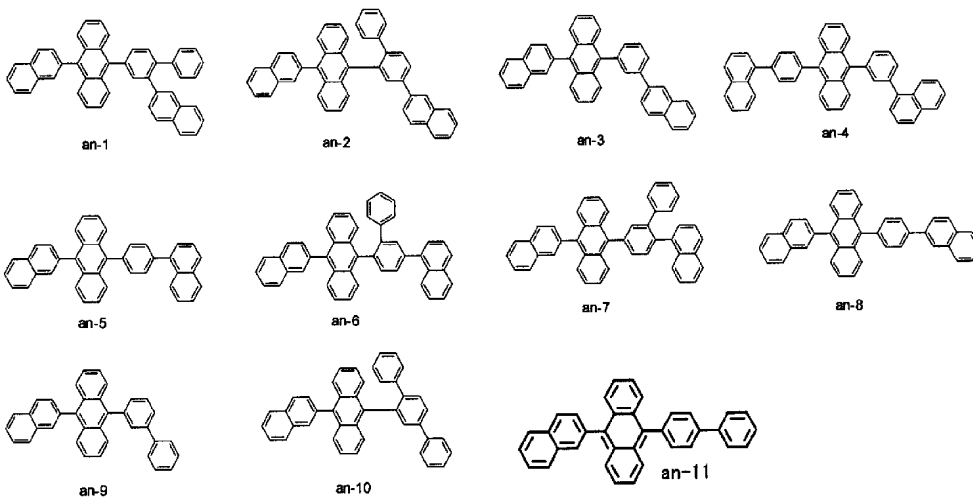
<227> 실시예 8

<229> 실시예 1에 있어서 발광층의 재료로서, 아민 화합물 BD1 대신에 아민 화합물 BD3을 이용한 것 외에는 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 작성하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 반감 수명을 측정했다. 그들의 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 호스트 재료인 AN-10의 유리전이온도(Tg)를 표 1에 나타낸다.



BD 3

- <230>
- <231> 실시예 9 내지 14
- <232> 발광층의 재료로서 AN-10 대신에 표 1에 기재된 화합물을 이용한 것 외에는 실시예 1과 모두 마찬가지로 유기 EL 소자를 제작했다. 초기 휘도를 1000cd/m²로 하여 이 유기 EL 소자의 반감 수명을 측정된 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 각 호스트 재료의 유리전이온도(Tg)를 표 1에 나타낸다.
- <233> 비교예 1 내지 10
- <234> 발광층의 재료로서 AN-10 대신에 표 1에 기재된 화합물을 이용한 것 외에는 실시예 1과 모두 마찬가지로 유기 EL 소자를 제작했다. 초기 휘도를 1000cd/m²로 하여 이 유기 EL 소자의 반감 수명을 측정된 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 각 호스트 재료의 유리전이온도(Tg)를 표 1에 나타낸다.
- <235> 비교예 11
- <236> 발광층의 재료로서 AN-10 대신에 an-3을, 아민 화합물 BD1 대신에 아민 화합물 BD2를 이용한 것 외에는 실시예 1과 모두 마찬가지로 유기 EL 소자를 제작했다. 초기 휘도를 1000cd/m²로 하여 이 유기 EL 소자의 반감 수명을 측정된 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 호스트 재료인 an-3의 유리전이온도(Tg)를 표 1에 나타낸다.
- <237> 비교예 12
- <238> 발광층의 재료로서 AN-10 대신에 an-11을 이용한 것 외에는 실시예 1과 모두 마찬가지로 유기 EL 소자를 제작했다. 초기 휘도를 1000cd/m²로 하여 이 유기 EL 소자의 반감 수명을 측정된 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 각 호스트 재료의 유리전이온도(Tg)를 표 1에 나타낸다.
- <239> 비교예에서 이용한 화합물의 화학 구조는 하기에 나타내는 바와 같다.



<240>

표 1

	발광층의 화합물	반감수명 (시간)	유리전이온도 (℃)
실시예 1	AN-10/BD1	8,100	140
실시예 2	AN-22/BD1	8,100	135
실시예 3	AN-23/BD1	6,800	137
실시예 4	AN-32/BD1	7,350	151
실시예 5	AN-52/BD1	8,200	120
실시예 6	AN-53/BD1	8,500	128
실시예 7	AN-10/BD2	7,000	140
실시예 8	AN-10/BD3	6,400	140
실시예 9	AN-85/BD1	8,100	149
실시예 10	AN-89/BD1	8,700	131
실시예 11	AN-92/BD1	8,500	140
실시예 12	AN-95/BD1	8,600	125
실시예 13	AN-96/BD1	8,100	143
실시예 14	AN-99/BD1	8,600	127
비교예 1	an-1/BD1	2,500	144
비교예 2	an-2/BD1	3,500	131
비교예 3	an-3/BD1	8,000	115
비교예 4	an-4/BD1	3,560	121
비교예 5	an-5/BD1	5,600	130
비교예 6	an-6/BD1	3,650	135
비교예 7	an-7/BD1	2,500	148
비교예 8	an-8/BD1	3,200	불검출
비교예 9	an-9/BD1	6,000	104
비교예 10	an-10/BD1	3,500	123
비교예 11	an-3/BD2	6,700	115
비교예 12	an-11/BD1	3,000	불검출

<241>

<242>

비교예에 기재된 화합물 an-3, an-9를 이용한 유기 EL 소자는 장수명이지만, 유리전이온도가 낮다. 이들 화합물에 방향족 탄화수소기를 도입한 화합물 an-1, an-2 및 an-10은 유리전이온도가 향상되지만, 수명이 크게 저하되었다. 한편, 방향족 탄화수소기를 도입하는 부위를 고안한 예시화합물 AN-10, AN-52 및 AN-53은 유리전이온도를 향상시키면서, 더한 장수명화가 달성되었다.

<243>

또한, 비교예에 기재된 화합물 an-5는 유리전이온도가 높고, 비교적 장수명이지만, 유리전이온도를 더욱 향상시키도록 방향족 탄화수소기를 도입한 화합물 an-6, an-7에서는, 유리전이온도가 향상했지만, 수명이 크게 저하되었다. 한편, 방향족 탄화수소기를 도입하는 부위를 고안한 예시화합물 AN-32는 유리전이온도가 크게 향상되고, 더한 장수명화가 달성되었다. 또한, AN-32는 비교예에 기재된 an-8과 비교하더라도 장수명이다.

<244>

또한, 비교예에 기재된 화합물 an-4에 방향족 탄화수소기를 도입한 화합물 AN-23 및 그 유도체 AN-22도 유리전이온도가 크게 향상되고, 장수명이었다.

<245>

본 발명자들은 유리전이온도(Tg)를 높이기 위하여 유효한 방향족기의 도입에 관하여, 도입 부위를 예의 검토한 결과, 하기에 나타내는 부위에 도입한 경우에만 소자 수명을 유지하면서 유리전이온도를 향상하는 것이 가능하고, 하기에 나타낸 부위 이외에 도입한 경우는 유리전이온도는 향상되지만, 소자 수명이 크게 단수명화되는 것을 발견했다.

- <246> (a) 화학식 I 내지 III에 있어서의 Ar^2 에 하나 이상의 방향족 탄화수소기, 또는 방향족 헤테로환기를 도입했을 때, 즉 ($q=r=0$, 또한 Y가 수소 원자)는 아닐 때
- <247> (b) 화학식 I 내지 III에 있어서의 Ar^2 에 상기 방향족기를 도입하지 않을 때, 즉 ($q=r=0$, 또한 Y가 수소 원자) 일 때는, 다음 경우에 한정된다.
- <248> 가. 화학식 II에 있어서 $s \neq 0$, 또는 Z가 수소 원자가 아니다.
- <249> 나. 화학식 I 내지 III에 있어서 $p \neq 0$, 또는 X가 수소 원자가 아니다.
- <250> 이들 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 안트릴아릴렌 유도체는 종래기술에 비해 고 유리전이온도이며 장수명이다.

산업상 이용 가능성

- <251> 이상 상세하게 설명한 바와 같이, 본 발명의 유기 EL 소자에 사용되는 발광 재료는 충분한 유리전이온도를 갖는 안트릴아릴렌 유도체이고, 본 발명의 안트릴아릴렌 유도체를 이용한 유기 EL 소자는, 발광 효율이 높고, 장수명이다. 이 때문에, 본 발명의 유기 EL 소자는, 실용성이 높고, 벽걸이 텔레비전 등의 평면 발광체나 디스플레이의 백라이트 등의 광원으로서 유용하다. 유기 EL 소자, 정공 주입·수송 재료, 더욱이 전자 사진 감광체나 유기 반도체의 전하 수송 재료로서도 이용할 수 있다.