



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년05월27일
(11) 등록번호 10-0960212
(24) 등록일자 2010년05월19일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7014735
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년03월26일
심사청구일자 2008년02월14일
(85) 번역문제출일자 2004년09월18일
(65) 공개번호 10-2004-0104524
(43) 공개일자 2004년12월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/003670
(87) 국제공개번호 WO 2003/080762
국제공개일자 2003년10월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2002-00085642 2002년03월26일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP10036832 A*
JP12021571 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도꾸리쯔교세이호징 가가꾸 기쥬쯔 신키꼬 기꼬
일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쵸 4쵸메 1방 8고
가부시킴가이샤 아테카
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7쵸메 2반 35고
(72) 발명자
다카하시다모쯔
일본국 홋카이도 삿포로시 츄오쿠 미나미 13쵸 니시 21-1-3-404
무샤기요시
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7쵸메 2반 35고 아사히 덴카교교 가부시킴가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
서종완

전체 청구항 수 : 총 6 항

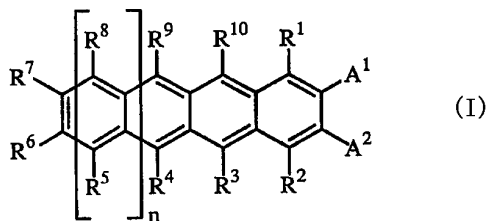
심사관 : 오현식

(54) 기능성 박막

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 I으로 표시되는 폴리아센 유도체로부터 선택되는 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것으로,

<화학식 I>



[식 중, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, A¹ 및 A²는 각각 동일 또는 상이하고, 수소원자, 탄화수소기 등을 나타낸다. n은 1 이상의 정수를 나타낸다.] 본 발명의 유기 전계 발광소자에 의하면, 안정성, 내구성, 발광 휘도, 발광효율이 우수한 유기 전계 발광소자용 재료 및 유기 전계 발광소자를 제공할 수 있다.

(72) 발명자

사카마키고이치

일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반
35고 아사히 덴카교교 가부시킴가이샤 내

쇼지요시카즈

일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반
35고 아사히 덴카교교 가부시킴가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

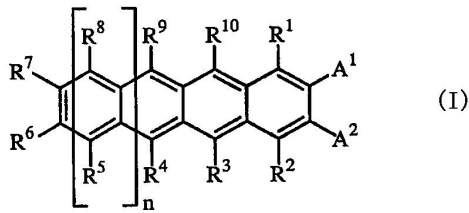
청구항 14

삭제

청구항 15

하기 화학식 I으로 표시되는 폴리아센 유도체로부터 선택되는 유기 전계 발광소자용 재료.

<화학식 I>



[식 중, R¹, R², R⁴ 및 R⁹은 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁-C₄₀ 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆-C₁₈ 아릴기이고,

R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ 및 R¹⁰은 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 수소원자; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁-C₄₀ 탄화수소기; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁-C₄₀ 알콕시기, 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆-C₄₀ 아릴옥시기; 치환기를 가지고 있어도 되는 아미노기, 수산기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 실릴기이며, 단, R⁶ 및 R⁷은 서로 가교하여 C₄-C₄₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성해도 되고, 상기 포화 또는 불포화 고리는 산소원자, 유황원자, 또는 식 -N(R¹¹)-로 표시되는 기(식 중 R¹¹은 수소원자 또는 탄화수소기이다.)로 중단되어 있어도 되며, 또한 치환기를 가지고 있어도 되고,

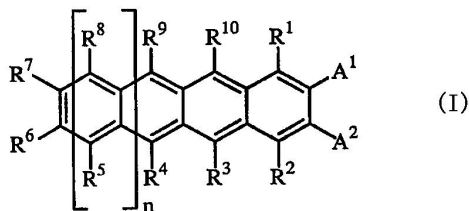
A¹ 및 A²는 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 치환기를 가지고 있어도 되는 C₂-C₄₀ 알콕시카르보닐기이며, n은 1이고,

단, R³ 및 R¹⁰, 또는 R⁴ 및 R⁹이 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기인 경우를 제외한다.]

청구항 16

하기 화학식 I으로 표시되는 폴리아센 유도체로부터 선택되는 유기 전계 발광소자용 재료.

<화학식 I>



[식 중, R¹, R², R⁴, R⁹, A¹ 및 A²는 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁-C₄₀ 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆-C₁₈ 아릴기이고,

R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ 및 R¹⁰은 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 수소원자; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁-C₄₀ 탄화수소기; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁-C₄₀ 알콕시기, 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆-C₄₀ 아릴옥시기; 치환기를 가지고 있어도 되는 아미노기, 수산기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 실릴기이며, 단, R⁶ 및 R⁷은 서로 가교하여 C₄-C₄₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성해도 되고, 상기 포화 또는 불포화 고리는 산소원자, 유황원자, 또는 식 -N(R¹¹)-로 표시되는 기(식 중 R¹¹은 수소원자 또는 탄화수소기이다.)로 중단되어 있어도 되며, 또한 치환기를 가지고 있어도 되고,

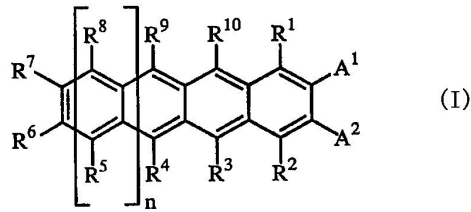
n은 1이고,

단, R³ 및 R¹⁰, 또는 R⁴ 및 R⁹이 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기인 경우를 제외한다.]

청구항 17

하기 화학식 I으로 표시되는 폴리아센 유도체로부터 선택되는 유기 전계 발광소자용 재료.

<화학식 I>



[식 중, R¹, R², R⁴ 및 R⁹는 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 수소원자; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁-C₄₀ 탄화수소기; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁-C₄₀ 알콕시기, 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆-C₄₀ 아릴옥시기; 치환기를 가지고 있어도 되는 아미노기, 수산기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 실릴기이며,

R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ 및 R¹⁰은 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁-C₄₀ 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆-C₁₈ 아릴기이며,

A¹ 및 A²는 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 할로겐원자이며,

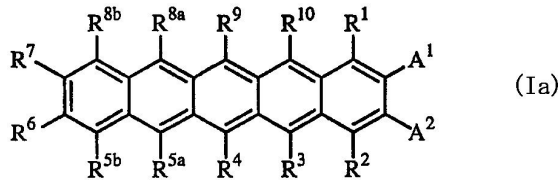
n은 1이고,

단, R³ 및 R¹⁰이 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기인 경우를 제외한다.]

청구항 18

하기 화학식 Ia로 표시되는 펜타센 유도체로부터 선택되는 유기 전계 발광소자용 재료.

<화학식 Ia>



(식 중, A¹ 및 A²가 치환기를 가지고 있어도 되는 C₂-C₄₀ 알콕시카르보닐기이고,

R¹, R², R⁴, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8b} 및 R⁹이 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁-C₄₀ 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆-C₁₈ 아릴기이며,

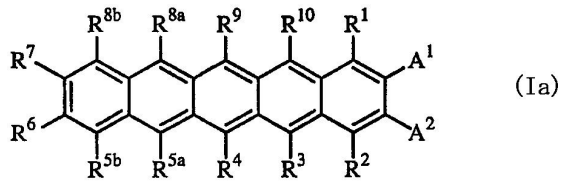
R³, R^{5a}, R^{8a} 및 R¹⁰은 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 수소원자; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁-C₄₀ 탄화수소기; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁-C₄₀ 알콕시기, 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆-C₄₀ 아릴옥시기; 치환기를 가지고 있어도 되는 아미노기, 수산기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 실릴기이며,

단, R³, R^{5a}, R^{8a} 및 R¹⁰ 중 1개 이상이 디아릴아민기인 경우를 제외한다.)

청구항 19

하기 화학식 Ia로 표시되는 펜타센 유도체로부터 선택되는 유기 전계 발광소자용 재료.

<화학식 Ia>



(식 중, A¹, A², R¹, R², R⁴, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8b} 및 R⁹이 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆~C₁₈ 아릴기이고,

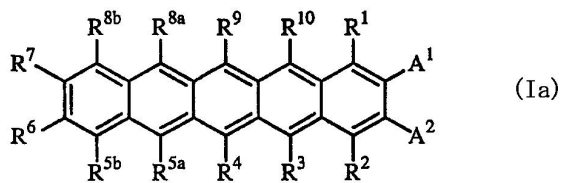
R³, R^{5a}, R^{8a} 및 R¹⁰은 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 수소원자; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 탄화수소기; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 알콕시기, 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆~C₄₀ 아릴옥시기; 치환기를 가지고 있어도 되는 아미노기, 수산기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 실릴기이며,

단, R³, R^{5a}, R^{8a} 및 R¹⁰ 중 1개 이상이 디아릴아민기인 경우를 제외한다.)

청구항 20

하기 화학식 Ia로 표시되는 펜타센 유도체로부터 선택되는 유기 전계 발광소자용 재료.

<화학식 Ia>



(식 중, A¹ 및 A²가 할로젠원자이고,

R¹, R², R⁴, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8b} 및 R⁹은 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 수소원자; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 탄화수소기; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 알콕시기, 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆~C₄₀ 아릴옥시기; 치환기를 가지고 있어도 되는 아미노기, 수산기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 실릴기이며, 단, R⁶ 및 R⁷은 서로 가교하여 C₄~C₄₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성해도 되고, 상기 포화 또는 불포화 고리는 산소원자, 유황원자, 또는 식 -N(R¹¹)-로 표시되는 기(식 중 R¹¹은 수소원자 또는 탄화수소기이다.)로 중단되어 있어도 되며, 또한 치환기를 가지고 있어도 되고,

R³, R^{5a}, R^{8a} 및 R¹⁰이 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆~C₁₈ 아릴기이며,

단, R¹, R², R⁴, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8b} 및 R⁹ 중 1개 이상이 디아릴아민기인 경우를 제외한다.)

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 전계(電界) 발광소자용 재료 및 유기 전계 발광소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래, 무기 전계 발광소자는 예를 들면 백라이트 등의 패널형 광원으로 사용되어 왔지만, 상기 발광소자를 구동시키기 위해서는 교류의 고전압이 필요하다. 최근 들어, 발광재료에 유기 재료를 사용한 유기 전계 발광소자(유기 일렉트로 루미네센스 소자: 유기 EL 소자)가 개발되었다 [Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987)]. 유기 전계 발광소자는 형광성 유기 화합물을 포함하는 박막을 양극과 음극 사이에 끼워둔 구조를 갖고, 상기 박막에 전자 및 정공(hole)을 주입하여 재결합시킴으로써 여기자(exciton)를 생성시켜, 이 여기자가 실활(失活)될 때 방출되는 빛을 이용하여 발광하는 소자이다. 유기 전계 발광소자는 수 V~수십 V 정도의 직류의 저전압으로 발광이 가능하고, 또한 형광성 유기 화합물의 종류를 선택함으로써 여러 색(예를 들면, 적색, 청색, 녹색)의 발광이 가능하다. 이러한 특징을 갖는 유기 전계 발광소자는 여러 발광소자, 표시소자 등으로의 응용이 기대되고 있다. 그러나, 일반적으로 유기 전계 발광소자는 안정성, 내구성이 부족하다는 등의 단점이 있다. 더욱이, 발광 휘도(輝度)가 낮아 실용상 충분하지 않다.

[0003] 정공 주입 수송재료로서 4,4'-비스 [N-페닐-N-(3"-메틸페닐)아미노] 비페닐을 사용하는 것이 제안되어 있다 [Jpn. J. Appl. Phys., 27, L269(1988)]. 그러나, 이 유기 전계 발광소자도 안정성, 내구성이 부족하다는 등의 단점이 있다. 발광 휘도를 향상시키는 방법으로서, 발광층으로서 예를 들면 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄을 호스트화합물, 쿠마린(coumarin) 유도체, 피란 유도체를 게스트화합물(dopant)로서 사용한 유기 전계 발광소자가 제안되어 있다 [J. Appl. Phys., 65, 3610(1989)]. 또한, 발광층으로서 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(4-페닐페놀레이트)알루미늄을 호스트화합물, 아크리돈(acridone) 유도체(예를 들면, N-메틸-2-메톡시아크리돈)를 게스트화합물로서 사용한 유기 전계 발광소자가 제안되어 있다(일본국 특허공개 제(평)8-67873호 공보). 그러나, 이들 발광소자도 충분한 발광 휘도를 가지고 있다고는 말하기 어렵다. 현재로는 한층 개량된 유기 전계 발광소자가 요망되고 있다.

[0004] 또, 전자 주입 수송재료도 만족할 만한 것이 없어, 한층 개량된 유기 전계 발광소자가 요망되고 있다.

발명의 상세한 설명

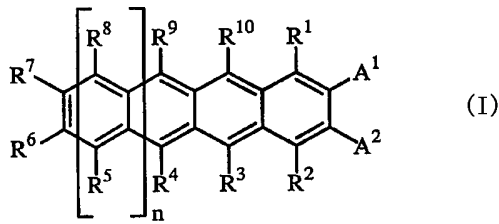
[0005] 발명의 개시

[0006] 본 발명의 과제는 안정성, 내구성, 발광 휘도, 발광효율이 우수한 유기 전계 발광소자용 재료 및 유기 전계 발광소자를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명자 등은 유기 전계 발광소자용 재료에 관하여 예의 검토를 거듭한 결과, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0008] 즉 본 발명은 하기 화학식 I으로 표시되는 폴리아센 유도체로부터 선택되는 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

화학식 I



[0009]

[0010]

[식 중, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ 및 R¹⁰은 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 수소원자; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 탄화수소기; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 알콕시기, 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆~C₄₀ 아릴옥시기; 치환기를 가지고 있어도 되는 아미노기, 수산기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 실릴기이며, 단, R⁶ 및 R⁷은 서로 가교하여 C₄~C₄₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성해도 되고, 상기 포화 또는 불포화 고리는 산소원자, 유황원자, 또는 식 -N(R¹¹)-로 표시되는 기(식 중 R¹¹은 수소원자 또는 탄화수소기이다.)로 중단되어 있어도 되며, 또한 치환기를 가지고 있어도 되고;

[0011]

A¹ 및 A²는 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 수소원자; 할로젠원자; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 탄화수소기; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 알콕시기; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆~C₄₀ 아릴옥시기; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₇~C₄₀ 알킬아릴옥시기; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₂~C₄₀ 알콕시카르보닐기; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₇~C₄₀ 아릴옥시카르보닐기; 시아노기(-CN); 카르바모일기(-C(=O)NH₂); 할로포르밀기(-C(=O)-X, 식 중, X는 할로젠원자를 나타낸다.); 포르밀기(-C(=O)-H); 이소시아노기; 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기이며, 단, A¹ 및 A²는 서로 가교하여 식 -C(=O)-B-C(=O)-로 표시되는 고리를 형성해도 되고(식 중, B는 산소원자 또는 식 -N(B¹)-로 표시되는 기(식 중, B¹은 수소원자, C₁~C₄₀ 탄화수소기, 또는 할로젠원자이다)이다),

[0012]

n은 1 이상의 정수이다,

[0013]

단, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, A¹ 및 A²가 모두 수소원자인 경우를 제외하고,

[0014]

R⁷ 및 A¹이 메톡시기이거나, 또는 A² 및 R⁶가 메톡시기인 경우를 제외하며,

[0015]

n이 1인 경우에는

[0016]

적어도 R¹, R², R⁴ 및 R⁹이 수소원자 이외의 기이거나, 또는 적어도 R³, R⁵, R⁸ 및 R¹⁰이 수소원자 이외의 기이고,

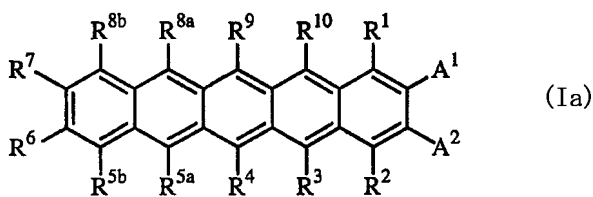
[0017]

R³ 및 R¹⁰, 또는 R⁴ 및 R⁹이 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기인 경우를 제외하고,

[0018]

또한 n이 2인 경우에는 상기 화학식 I은 하기 화학식 Ia로 표시되는 펜타센 유도체로서,

화학식 Ia



[0019]

[0020]

(식 중, A¹ 및 A²는 상기의 의미를 갖고, R¹, R², R³, R⁴, R^{5a}, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8a}, R^{8b}, R⁹ 및 R¹⁰은 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 수소원자; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 탄화수소기; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 알콕시기, 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆~C₄₀ 아릴옥시기; 치환기를 가지고 있어도 되는 아미노기,

수산기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 실릴기이며, 단, R⁶ 및 R⁷은 서로 가교하여 C₄~C₄₀ 포화 또는 불포화 고리를 형성해도 되고, 상기 포화 또는 불포화 고리는 산소원자, 유황원자, 또는 식 -N(R¹¹)-로 표시되는 기(식 중 R¹¹은 수소원자 또는 탄화수소기이다.)로 중단되어 있어도 되며, 또한 치환기를 가지고 있어도 된다.) R¹, R², R³, R⁴, R^{5a}, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8a}, R^{8b}, R⁹, R¹⁰, A¹ 및 A² 중 1개 이상이 디아릴아민기인 경우를 제외한다.]

[0021] 또 본 발명은 화학식 I으로 표시되고, n=1 또는 2이며,

[0022] n이 1인 경우에는

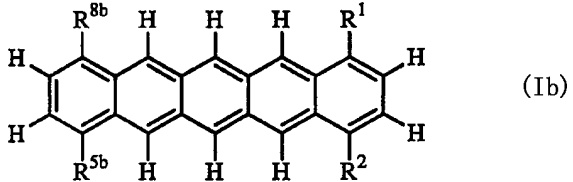
[0023] R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, A¹ 및 A²가 모두 메틸기인 경우와, R³, R⁴, R⁹ 및 R¹⁰이 모두 아릴기이고, 또한 R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, A¹ 및 A²가 모두 수소원자인 경우와, R¹, R², R⁴ 및 R⁹이 모두 알콕시기 또는 아릴옥시기이며, 또한 R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁰, A¹ 및 A²가 모두 수소원자인 경우와, R³, R⁵, R⁸ 및 R¹⁰이 모두 알콕시기 또는 아릴옥시기이고, 또한 R¹, R², R⁴, R⁶, R⁷, R⁹, A¹ 및 A²가 모두 수소원자인 경우를 제외하고,

[0024] 또한, n이 2인 경우에는 상기 화학식 Ia로 표시되는 펜타센 유도체로서,

[0025] 화학식 Ia 중, R¹, R², R³, R⁴, R^{5a}, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8a}, R^{8b}, R⁹, R¹⁰, A¹ 및 A²가 모두 메틸기이거나, 또는 R¹, R², R³, R⁴, R^{5a}, R^{5b}, R^{8a}, R^{8b}, R⁹ 및 R¹⁰이 모두 수소원자이고, 또한 R⁶, R⁷, A¹ 및 A² 중 1개 이상이 아릴기이거나, 또는 R¹, R², R³, R⁴, R^{5a}, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8a}, R^{8b}, R⁹, R¹⁰, A¹ 및 A² 중 6개 이하가 수소원자 이외의 기인 경우에 상기 수소원자 이외의 기 중 어느 하나가 메톡시기인 경우,

[0026] 하기 화학식 Ib로 표시되는 펜타센 유도체인 경우,

화학식 Ib

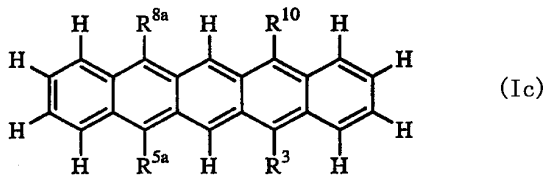


[0027] [식 중, R¹, R², R^{5b} 및 R^{8b}가 모두 알콕시기 또는 아릴옥시기이다.]

[0028]

[0029] 하기 화학식 Ic로 표시되는 펜타센 유도체인 경우 및

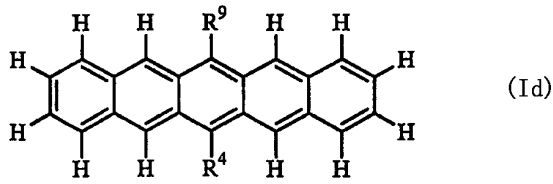
화학식 Ic



[0030] [식 중, R³, R^{5a}, R^{8a} 및 R¹⁰ 중 2개 이상이 아릴기 또는 아릴알킬닐기이거나, R³, R^{5a}, R^{8a} 및 R¹⁰ 중 1개 이상이 아릴알케닐기이거나, 또는 R³, R^{5a}, R^{8a} 및 R¹⁰이 모두 알콕시기 또는 아릴옥시기이다.]

[0032] 하기 화학식 Id로 표시되는 펜타센 유도체인 경우

화학식 Id



[0033]

[0034]

[0035]

[0036]

[0037]

[0038]

[0039]

[0040]

[0041]

[0042]

[0043]

[0044]

[0045]

[0046]

[0047]

[0048]

[식 중, R⁴ 및 R⁹이 수소원자, 탄화수소기, 알콕시기, 아릴옥시기, 할로겐원자 또는 수산기이다.]

를 제외하는, 상기 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

또 본 발명은 화학식 I 중, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, A¹ 및 A² 중 5개 이상이 수소원자 이외의 기인 상기 폴리아센 유도체로부터 선택된 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

또 본 발명은 화학식 I 중, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, A¹ 및 A² 중 6개 이상이 수소원자 이외의 기인 상기 폴리아센 유도체로부터 선택된 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

또 본 발명은 상기 폴리아센 유도체가 상기 화학식 Ia로 표시되는 펜타센 유도체로, R¹, R², R³, R⁴, R^{5a}, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8a}, R^{8b}, R⁹, R¹⁰, A¹ 및 A² 중 5개 이상이 수소원자 이외의 기인 상기 폴리아센 유도체로부터 선택된 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

또 본 발명은 화학식 Ia 중, R¹, R², R³, R⁴, R^{5a}, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8a}, R^{8b}, R⁹, R¹⁰, A¹ 및 A² 중 6개 이상이 수소원자 이외의 기인 상기 폴리아센 유도체로부터 선택된 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

또 본 발명은 화학식 Ia 중, R¹, R², R³, R⁴, R^{5a}, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8a}, R^{8b}, R⁹, R¹⁰, A¹ 및 A² 중 7개 이상이 수소원자 이외의 기인 상기 폴리아센 유도체로부터 선택된 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

또 본 발명은 화학식 Ia 중, R¹, R², R³, R⁴, R^{5a}, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8a}, R^{8b}, R⁹, R¹⁰, A¹ 및 A² 중 8개 이상이 수소원자 이외의 기인 상기 폴리아센 유도체로부터 선택된 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

또 본 발명은 화학식 Ia 중, R¹, R², R³, R⁴, R^{5a}, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8a}, R^{8b}, R⁹, R¹⁰, A¹ 및 A² 중 9개 이상이 수소원자 이외의 기인 상기 폴리아센 유도체로부터 선택된 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

또 본 발명은 화학식 Ia 중, R¹, R², R³, R⁴, R^{5a}, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8a}, R^{8b}, R⁹, R¹⁰, A¹ 및 A² 중 10개 이상이 수소원자 이외의 기인 상기 폴리아센 유도체로부터 선택된 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

또 본 발명은 화학식 I 중, R¹ 및 R², R³ 및 R¹⁰, R⁴ 및 R⁹, R⁵ 및 R⁸, R⁶ 및 R⁷, A¹ 및 A² 중 어느 하나의 조합이 동일 치환기인 상기 폴리아센 유도체로부터 선택된 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

또 본 발명은 화학식 Ia 중, R¹ 및 R², R³ 및 R¹⁰, R⁴ 및 R⁹, R^{5a} 및 R^{8a}, R^{5b} 및 R^{8b}, R⁶ 및 R⁷, A¹ 및 A² 중 어느 하나의 조합이 동일 치환기인 상기 폴리아센 유도체로부터 선택된 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

또 본 발명은 화학식 I 중, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ 및 R¹⁰ 중 어느 하나가 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 탄화수소기; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 알콕시기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆~C₄₀ 아릴옥시기인 상기 폴리아센 유도체로부터 선택된 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

또 본 발명은 화학식 Ia 중, R¹, R², R³, R⁴, R^{5a}, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8a}, R^{8b}, R⁹ 및 R¹⁰ 중 어느 하나가 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 탄화수소기; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 알콕시기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆~C₄₀ 아릴옥시기인 상기 폴리아센 유도체로부터 선택된 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

또 본 발명은 화학식 I 중, R¹, R², R⁴ 및 R⁹은 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 치환기를 가지고 있어도

되는 C₁~C₄₀ 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆~C₁₈ 아릴기이며; A¹ 및 A²는 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 치환기를 가지고 있어도 되는 C₂~C₄₀ 알콕시카르보닐기이며; n은 1인 상기 폴리아센 유도체로부터 선택된 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

[0049] 또 본 발명은 화학식 I 중, A¹, A², R¹, R², R⁴ 및 R⁹은 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆~C₁₈ 아릴기이며; n은 1인 상기 폴리아센 유도체로부터 선택된 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

[0050] 또 본 발명은 화학식 I 중, R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ 및 R¹⁰은 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆~C₁₈ 아릴기이며; A¹ 및 A²는 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 할로젠원자이며; n은 1인 상기 폴리아센 유도체로부터 선택된 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

[0051] 또 본 발명은 상기 폴리아센 유도체가 상기 화학식 Ia로 표시되는 펜타센 유도체인 경우에, A¹ 및 A²가 치환기를 가지고 있어도 되는 C₂~C₄₀ 알콕시카르보닐기이고, 또한 R¹, R², R⁴, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8b}, R⁹이 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆~C₁₈ 아릴기인 상기 폴리아센 유도체로부터 선택된 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

[0052] 또 본 발명은 상기 폴리아센 유도체가 상기 화학식 Ia로 표시되는 펜타센 유도체인 경우에, A¹, A², R¹, R², R⁴, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8b}, R⁹이 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆~C₁₈ 아릴기인 상기 폴리아센 유도체로부터 선택된 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

[0053] 또 본 발명은 상기 폴리아센 유도체가 상기 화학식 Ia로 표시되는 펜타센 유도체인 경우에, A¹ 및 A²가 할로젠원자이고, 또한 R³, R^{5a}, R^{8a} 및 R¹⁰이 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 알킬기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆~C₁₈ 아릴기인 상기 폴리아센 유도체로부터 선택된 유기 전계 발광소자용 재료를 제공하는 것이다.

[0054] 또 본 발명은 한쌍의 전극 사이에 상술한 폴리아센 유도체를 적어도 1종류 함유하는 층을 적어도 한층 끼워넣어진 유기 전계 발광소자를 제공하는 것이다.

[0055] 또 본 발명은 상술한 폴리아센 유도체를 적어도 1종류 함유하는 층이 발광층인 상기 유기 전계 발광소자를 제공하는 것이다.

[0056] 또 본 발명은 상술한 폴리아센 유도체를 적어도 1종류 함유하는 층이 정공 주입 수송층인 상기 유기 전계 발광소자를 제공하는 것이다.

[0057] 또 본 발명은 상술한 폴리아센 유도체를 적어도 1종류 함유하는 층이 전자 주입 수송층인 상기 유기 전계 발광소자를 제공하는 것이다.

[0058] 또 본 발명은 추가로 다환(多環) 방향족 화합물, 발광성 유기 금속착체(錯體) 또는 트리아릴아민 유도체를 적어도 1종류 함유하는 상기 유기 전계 발광소자를 제공하는 것이다.

[0059] 또 본 발명은 적어도 한층 중에 상술한 폴리아센 유도체를 0.1~40 중량% 함유하는 상기 유기 전계 발광소자를 제공하는 것이다.

[0060] 도면의 간단한 설명

[0061] 도 1은 유기 전계 발광소자의 일례(A)의 개략 구조도이다.

[0062] 도 2는 유기 전계 발광소자의 일례(B)의 개략 구조도이다.

[0063] 도 3은 유기 전계 발광소자의 일례(C)의 개략 구조도이다.

[0064] 도 4는 유기 전계 발광소자의 일례(D)의 개략 구조도이다.

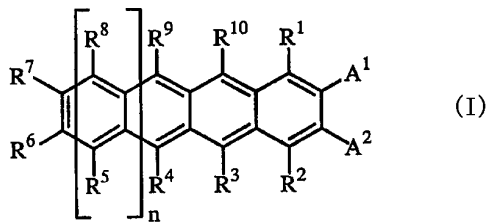
- [0065] 도 5는 유기 전계 발광소자의 일례(E)의 개략 구조도이다.
- [0066] 도 6은 유기 전계 발광소자의 일례(F)의 개략 구조도이다.
- [0067] 도 7은 유기 전계 발광소자의 일례(G)의 개략 구조도이다.
- [0068] 도 8은 유기 전계 발광소자의 일례(H)의 개략 구조도이다.

[0069] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0070] 이하, 본 발명에 관하여 상세하게 설명한다.

[0071] 본 발명의 유기 전계 발광소자 재료는 화학식 I으로 표시되는 폴리아센 유도체이다. 또 본 발명의 유기 전계 발광소자는 화학식 I으로 표시되는 폴리아센 유도체를 한쌍의 전극 사이에 적어도 1종류 끼워져서 된 것이다. 본 발명의 유기 전계 발광소자 재료인 화학식 I으로 표시되는 폴리아센 유도체(이하, 간단히 폴리아센 유도체라고도 칭한다)는, 화학식 I으로 표시되는 폴리아센 구조를 갖는다.

[0072] [화학식 I]



[0073]

[0074] [식 중, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, A¹ 및 A²는 상기의 의미를 갖는다.]

[0075] 상기 화학식 I 중, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ 및 R¹⁰은 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 수소원자; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 탄화수소기; 치환기를 가지고 있어도 되는 C₁~C₄₀ 알콕시기, 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆~C₄₀ 아릴옥시기; 아미노기, 수산기 또는 실릴기이다.

[0076] 본 명세서에서는 C₁~C₄₀ 탄화수소기는 포화 또는 불포화의 비환식(非環式)이어도 되고, 포화 또는 불포화의 환식이어도 된다. C₁~C₄₀ 탄화수소기가 비환식인 경우에는 선형상이어도 되고, 분지형상이어도 된다. C₁~C₄₀ 탄화수소기에는 C₁~C₄₀ 알킬기, C₂~C₄₀ 알케닐기, C₂~C₄₀ 알키닐기, C₃~C₄₀ 알릴기, C₄~C₄₀ 알킬디에닐기, C₄~C₄₀ 폴리에닐기, C₆~C₁₈ 아릴기, C₆~C₄₀ 알킬아릴기, C₆~C₄₀ 아릴알킬기, C₄~C₄₀ 시클로알킬기, C₄~C₄₀ 시클로알케닐기 등이 포함된다.

[0077] C₁~C₄₀ 알킬기, C₂~C₄₀ 알케닐기, C₂~C₄₀ 알키닐기, C₃~C₄₀ 알릴기, C₄~C₄₀ 알킬디에닐기 및 C₄~C₄₀ 폴리에닐기는 각각 C₁~C₂₀ 알킬기, C₂~C₂₀ 알케닐기, C₂~C₂₀ 알키닐기, C₃~C₂₀ 알릴기, C₄~C₂₀ 알킬디에닐기 및 C₄~C₂₀ 폴리에닐기인 것이 바람직하고, C₁~C₁₀ 알킬기, C₂~C₁₀ 알케닐기, C₂~C₁₀ 알키닐기, C₃~C₁₀ 알릴기, C₄~C₁₀ 알킬디에닐기 및 C₄~C₁₀ 폴리에닐기인 것이 더욱 바람직하다.

[0078] 본 발명의 실시예에 있어서 유용한 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기의 예로는 제한되지는 않지만, 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, t-부틸, 도데카닐, 트리플루오로메틸, 퍼플루오로-n-부틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 벤질, 2-페녹시에틸 등이 있다.

[0079] 본 발명의 실시예에 있어서 유용한 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기의 예로는 제한되지는 않지만, 페닐, 2-톨릴, 3-톨릴, 4-톨릴, 나프틸, 비페닐, 4-페녹시페닐, 4-플루오로페닐, 3-카르보메톡시페닐, 4-카르보메톡시페닐 등이 있다.

[0080] 본 발명의 실시예에 있어서 유용한 치환기를 가지고 있어도 되는 알콕시기의 예로는 제한되지는 않지만, 메톡시, 에톡시, 2-메톡시에톡시, t-부톡시 등이 있다.

[0081] 본 발명의 실시예에 있어서 유용한 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴옥시기의 예로는 제한되지는 않지만,

페녹시, 나프톡시, 페닐페녹시, 4-메틸페녹시 등이 있다.

- [0082] 본 발명의 실시예에 있어서 유용한 치환기를 가지고 있어도 되는 아미노기의 예로는 제한되지는 않지만, 아미노, 디메틸아미노, 메틸아미노, 메틸페닐아미노, 페닐아미노 등이 있다.
- [0083] 치환기를 가지고 있어도 되는 실릴기로서는 식 $-\text{Si}(\text{R}^{12})(\text{R}^{13})(\text{R}^{14})$ 으로 표시되는 기[식 중, R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 은 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 할로겐원자로 치환되어 있어도 되는 $\text{C}_1\sim\text{C}_{40}$ 알킬기; 할로겐원자로 치환되어 있어도 되는 $\text{C}_6\sim\text{C}_{40}$ 아릴알킬기; 할로겐원자로 치환되어 있어도 되는 $\text{C}_1\sim\text{C}_{40}$ 알콕시기; 할로겐원자로 치환되어 있어도 되는 $\text{C}_6\sim\text{C}_{40}$ 아릴알킬옥시기이다.]를 들 수 있다.
- [0084] 본 발명의 실시예에 있어서 유용한 치환기를 가지고 있어도 되는 실릴기의 예로는 제한되지는 않지만, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리메톡시실릴, 트리에톡시실릴, 디페닐메틸실릴, 트리페닐실릴, 트리페녹시실릴, 디메틸메톡시실릴, 디메틸페녹시실릴, 메틸메톡시페닐 등이 있다.
- [0085] $\text{C}_1\sim\text{C}_{40}$ 탄화수소기, $\text{C}_1\sim\text{C}_{40}$ 알콕시기, $\text{C}_6\sim\text{C}_{40}$ 아릴옥시기, 아미노기, 실릴기 등에는 치환기가 도입되어 있어도 되고, 이 치환기로서는 예를 들면 할로겐원자, 수산기, 아미노기 등을 들 수 있다.
- [0086] 할로겐원자에는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자가 포함된다. $\text{C}_1\sim\text{C}_{40}$ 탄화수소기, $\text{C}_1\sim\text{C}_{40}$ 알콕시기, $\text{C}_6\sim\text{C}_{40}$ 아릴옥시기 등의 수소원자가 불소원자로 치환되어 있는 경우에는 폴리아센 유도체의 용해도가 증대되기 때문에 바람직하다.
- [0087] R^6 및 R^7 은 서로 가교하여 $\text{C}_4\sim\text{C}_{40}$ 포화 또는 불포화 고리를 형성해도 된다. 불포화 고리는 벤젠 고리 등의 방향족 고리이어도 된다. R^6 및 R^7 이 서로 가교하여 형성하는 고리는 4~16원환(員環)인 것이 바람직하고, 4~12원환인 것이 더욱 바람직하다. 이 고리는 방향족 고리이어도 되고, 지방족 고리이어도 된다. 이 고리에는 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 탄화수소기, $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 알콕시기, $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ 아릴옥시기, 아미노기, 수산기 또는 실릴기 등의 치환기가 도입되어 있어도 된다.
- [0088] 상기 포화 또는 불포화 고리는 산소원자, 유황원자, 또는 식 $-\text{N}(\text{R}^{11})-$ 로 표시되는 기[식 중, R^{11} 은 수소원자 또는 탄화수소기이다.]로 중단되어 있어도 된다. R^{11} 은 수소원자 또는 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 알킬기인 것이 바람직하고, 수소원자 또는 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 알킬기인 것이 더욱 바람직하다.
- [0089] 상기 화학식 I 중, A^1 및 A^2 는 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 수소원자; 할로겐원자; 치환기를 가지고 있어도 되는 $\text{C}_1\sim\text{C}_{40}$ 탄화수소기; 치환기를 가지고 있어도 되는 $\text{C}_1\sim\text{C}_{40}$ 알콕시기; 치환기를 가지고 있어도 되는 $\text{C}_6\sim\text{C}_{40}$ 아릴옥시기; 치환기를 가지고 있어도 되는 $\text{C}_7\sim\text{C}_{40}$ 알킬아릴옥시기; 치환기를 가지고 있어도 되는 $\text{C}_2\sim\text{C}_{40}$ 알콕시카르보닐기; 치환기를 가지고 있어도 되는 $\text{C}_7\sim\text{C}_{40}$ 아릴옥시카르보닐기; 시아노기(-CN); 카르바모일기(-C(=O)NH₂); 할로포르밀기(-C(=O)-X, 식 중, X는 할로겐원자를 나타낸다.); 포르밀기(-C(=O)-H); 이소시아노기; 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기이다.
- [0090] 시아노기(-CN); 카르바모일기(-C(=O)NH₂); 할로포르밀기(-C(=O)-X, 식 중, X는 할로겐원자를 나타낸다.); 포르밀기(-C(=O)-H), 이소시아노기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기 또는 티오이소시아네이트기는, 예를 들면 알콕시카르보닐기로부터 통상의 유기화학의 수법으로 변환할 수 있다. 또한, 카르바모일기(-C(=O)NH₂), 할로포르밀기(-C(=O)-X, 식 중, X는 할로겐원자를 나타낸다.), 포르밀기(-C(=O)-H) 등은 시아노기, 알콕시카르보닐기와 서로 변환할 수 있다.
- [0091] A^1 및 A^2 는 서로 가교하여 식 $-\text{C}(=\text{O})-\text{B}-\text{C}(=\text{O})-$ 로 표시되는 고리를 형성해도 된다[식 중, B는 산소원자 또는 식 $-\text{N}(\text{B}^1)-$ 로 표시되는 기(식 중, B^1 은 수소원자, $\text{C}_1\sim\text{C}_{40}$ 탄화수소기, 또는 할로겐원자이다)이다].
- [0092] 예를 들면, A^1 및 A^2 가 알콕시카르보닐기인 경우에는 통상의 유기화학의 수법으로 카르복실기로 변환할 수 있다. 그리고, 인접하는 카르복실기는 탈수함으로써 무수 카르복실산, 즉 식 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 로 표시되는 고리로 변환

할 수 있다. 동일하게 하여 무수 카르복실산은 통상의 유기화학의 수법으로 이미드, 식 $-C(=O)-N(B^1)-C(=O)-$ 로 표시되는 고리(B^1 은 상기의 의미를 갖는다.)로 변환할 수 있다.

[0093] n은 1 이상의 정수이다. n이 1 및 2인 경우에는 각각 4환식 및 5환식, 즉, 나프타센 유도체 및 펜타센 유도체가 된다.

[0094] 종래에는 축합 다환 방향족 화합물 중의 방향족 고리의 수가 증대됨에 따라 용해도가 감소하는 경향이 있었다. 그러나, 후술하는 제조방법에 의하면 축합 다환 방향족 화합물 중의 방향족 고리의 수가 증대되어도 적절한 여러 가지 치환기를 도입함으로써 용해도를 유지할 수 있다. 따라서, n은 1~2에 한정되지 않고, 3 이상의 정수이어도 되고, 4 이상의 정수이어도 되며, 5 이상의 정수이어도 된다. 예를 들면, 벤젠 고리가 7개 축합된 폴리아센 유도체(n이 4에 상당한다.)가 얻어지고 있다.

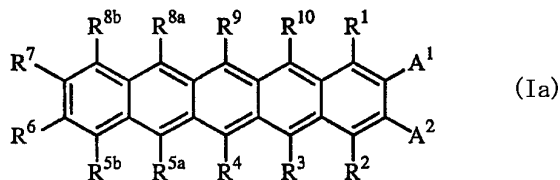
[0095] n은 200 이하이어도 되고, 100 이하이어도 되며, 80 이하이어도 되고, 50 이하이어도 되며, 30 이하이어도 되고, 20 이하이어도 되며, 15 이하이어도 되고, 10 이하이어도 된다. 예를 들면, 하기에 설명하는 제조방법을 적용함으로써 n의 수는 2개씩 증가되어 가기 때문에 이 스킴을 반복하면 된다. 그리고, 상술한 바와 같이 치환기를 적절히 도입함으로써 n의 수가 증대되어도 용해도는 유지할 수 있기 때문에, n의 수를 증가시켜 갈 수 있다.

[0096] 본 발명에 있어서 상기 화학식 I 중, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, A^1$ 및 A^2 가 모두 수소원자인 폴리아센 유도체로부터 선택되는 유기 전계 발광소자용 재료를 대상으로 하고 있지 않다. 또한, 상기 화학식 I 중, R^7 및 A^1 이 메톡시기이거나 또는 A^2 및 R^6 가 메톡시기인 폴리아센 유도체로부터 선택되는 유기 전계 발광소자용 재료를 대상으로 하고 있지 않다.

[0097] 또한, 본 발명에 있어서 상기 화학식 I 중, n이 1인 경우에는 적어도 R^1, R^2, R^4 및 R^9 이 수소원자 이외의 기이거나, 또는 적어도 R^3, R^5, R^8 및 R^{10} 이 수소원자 이외의 기이다. 또한, 본 발명에 있어서 상기 화학식 I 중, n이 1인 경우에는 R^3 및 R^{10} , 또는 R^4 및 R^9 이 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴기인 폴리아센 유도체로부터 선택되는 유기 전계 발광소자용 재료는 대상으로 하고 있지 않다.

[0098] 또한, 상기 화학식 I 중, n이 2이고, 상기 화학식 I이 하기 화학식 Ia로 표시되는 펜타센 유도체인 경우에,

[0099] [화학식 Ia]



[0100] [식 중, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^{5a}, R^{5b}, R^6, R^7, R^{8a}, R^{8b}, R^9, R^{10}, A^1$ 및 A^2 는 각각 상기의 의미를 갖는다.]

[0102] $R^1, R^2, R^3, R^4, R^{5a}, R^{5b}, R^6, R^7, R^{8a}, R^{8b}, R^9, R^{10}, A^1$ 및 A^2 중 1개 이상이 디아릴아민기인 펜타센 유도체로부터 선택되는 유기 전계 발광소자용 재료를 대상으로 하고 있지 않다.

[0103] 본 발명에 있어서, 화학식 I으로 표시되는 폴리아센 유도체는 n=1의 경우에는 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, A^1$ 및 A^2 가 모두 메틸기인 경우와, R^3, R^4, R^9 및 R^{10} 이 모두 아릴기이고, 또한 $R^1, R^2, R^5, R^6, R^7, R^8, A^1$ 및 A^2 가 모두 수소원자인 경우와, R^1, R^2, R^4 및 R^9 이 모두 알콕시기 또는 아릴옥시기이며, 또한 $R^3, R^5, R^6, R^7, R^8, R^{10}, A^1$ 및 A^2 가 모두 수소원자인 경우와, R^3, R^5, R^8 및 R^{10} 이 모두 알콕시기 또는 아릴옥시기이고, 또한 $R^1, R^2, R^4, R^6, R^7, R^9, A^1$ 및 A^2 가 모두 수소원자인 경우 이외의 것인 것이 바람직하다.

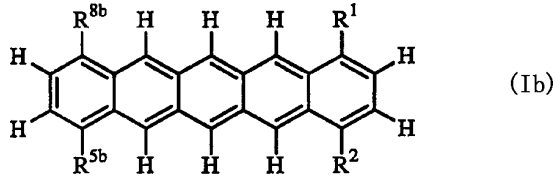
[0104] 또한, 본 발명에 있어서 상기 화학식 I으로 표시되는 폴리아센 유도체는 n이 2인 경우에 이하의 (a'), (b'), (c') 및 (d')의 경우 이외의 것인 것이 바람직하다.

[0105] (a') 상기 화학식 Ia 중, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^{5a}, R^{5b}, R^6, R^7, R^{8a}, R^{8b}, R^9, R^{10}, A^1$ 및 A^2 가 모두 메틸기이거나, 또

는 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^{5a}, R^{5b}, R^{8a}, R^{8b}, R^9$ 및 R^{10} 이 모두 수소원자이고, 또한 R^6, R^7, A^1 및 A^2 중 1개 이상이 아릴기이거나, 또는 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^{5a}, R^{5b}, R^6, R^7, R^{8a}, R^{8b}, R^9, R^{10}, A^1$ 및 A^2 중 6개 이하가 수소원자 이외의 기인 경우에 상기 수소원자 이외의 기 중 어느 하나가 메톡시기인 경우.

[0106] (b') 하기 화학식 Ib로 표시되는 펜타센 유도체로서,

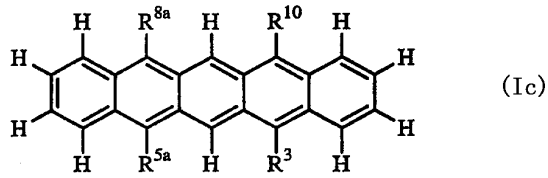
[0107] [화학식 Ib]



[0108] 식 중, R^1, R^2, R^{5b} 및 R^{8b} 가 모두 알콕시기 또는 아릴옥시기인 경우.

[0110] (c') 하기 화학식 Ic로 표시되는 펜타센 유도체로서,

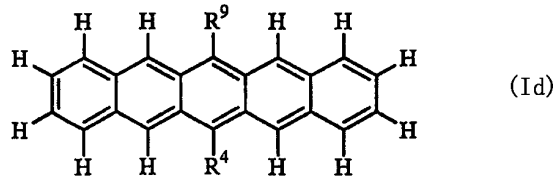
[0111] [화학식 Ic]



[0112] 식 중, R^3, R^{5a}, R^{8a} 및 R^{10} 중 2개 이상이 아릴기 또는 아릴알킬닐기이거나, R^3, R^{5a}, R^{8a} 및 R^{10} 중 1개 이상이 아릴알케닐기이거나, 또는 R^3, R^{5a}, R^{8a} 및 R^{10} 이 모두 알콕시기 또는 아릴옥시기인 경우.

[0114] (d') 하기 화학식 Id로 표시되는 펜타센 유도체로서,

[0115] [화학식 Id]

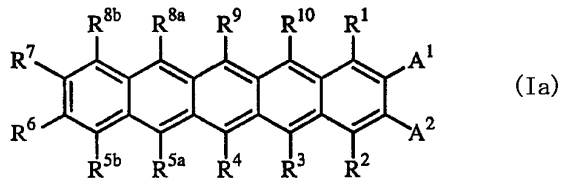


[0116] 식 중, R^4 및 R^9 이 수소원자, 탄화수소기, 알콕시기, 아릴옥시기, 할로젠원자 또는 수산기인 경우.

[0117] 본 발명에 있어서, 상기 화학식 I으로 표시되는 폴리아센 유도체는 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, A^1$ 및 A^2 중 5개 이상이 수소원자 이외의 기인 것이 바람직하고, 6개 이상이 수소 이외의 기인 것이 더욱 바람직하며, 8개 이상이 수소 이외의 기인 것이 특히 바람직하다. 후술하는 바와 같이, 리튬화제(化劑) 및 탈(脫)리튬시약의 조합으로 탈수소화하는 경우에는, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, A^1$ 및 A^2 중에 수소원자가 많이 포함됨에 따라 수율이 저하되는 경우가 있기 때문이다.

[0119] 본 발명에 있어서, 상기 화학식 I으로 표시되는 폴리아센 유도체가 하기 화학식 Ia로 표시되는 펜타센 유도체인 경우에,

[0120] [화학식 Ia]



[0121]

[0122]

[식 중, R¹, R², R³, R⁴, R^{5a}, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8a}, R^{8b}, R⁹, R¹⁰, A¹ 및 A²는 상기의 의미를 갖는다.] R¹, R², R³, R⁴, R^{5a}, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8a}, R^{8b}, R⁹, R¹⁰, A¹ 및 A² 중 5개 이상이 수소원자 이외의 기인 것이 바람직하고, 더욱이 6개 이상이 수소원자 이외의 기인 것이 바람직하며, 7개 이상이 수소원자 이외인 것이 보다 바람직하고, 8개 이상이 수소원자 이외인 것이 보다 바람직하며, 9개 이상이 수소원자 이외인 것이 보다 바람직하고, 10개 이상이 수소원자 이외인 것이 보다 바람직하다.

[0123]

또한, 상기 화학식 I으로 표시되는 폴리아센 유도체에 있어서, R¹ 및 R², R³ 및 R¹⁰, R⁴ 및 R⁹, R⁵ 및 R⁸, R⁶ 및 R⁷, A¹ 및 A² 중 어느 하나의 조합이 동일 치환기인 폴리아센 유도체가 바람직하고, 어느 조합도 각각이 동일 치환기인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 폴리아센 유도체의 합성이 용이하여 수율이 향상되기 때문이다.

[0124]

동일한 이유에서, 상기 화학식 Ia로 표시되는 폴리아센 유도체에 있어서, R¹ 및 R², R³ 및 R¹⁰, R⁴ 및 R⁹, R^{5a} 및 R^{8a}, R^{5b} 및 R^{8b}, R⁶ 및 R⁷, A¹ 및 A² 중 어느 하나의 조합이 동일 치환기인 폴리아센 유도체가 바람직하고, 어느 조합도 각각이 동일 치환기인 것이 더욱 바람직하다.

[0125]

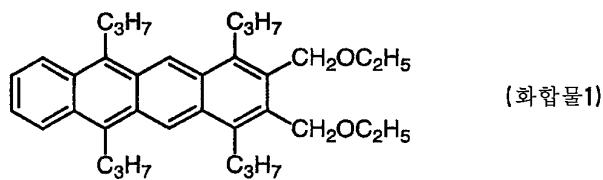
본 발명의 한 실시형태에서는 상기 화학식 I으로 표시되는 폴리아센 유도체에 있어서, n이 1인 경우에 A¹ 및 A²가 알콕시카르보닐기이고, 또한 R¹, R², R⁴ 및 R⁹이 알킬기 또는 아릴기이어도 된다. 또한, n이 1인 경우에 A¹, A², R¹, R², R⁴ 및 R⁹이 알킬기 또는 아릴기이어도 된다. 또한, n이 1인 경우에 A¹ 및 A²가 할로겐원자이고, 또한 R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ 및 R¹⁰이 알킬기 또는 아릴기이어도 된다.

[0126]

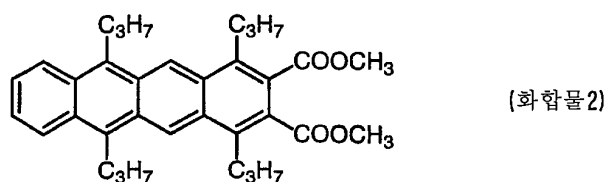
또한, 본 발명의 한 실시형태에서는 상기 폴리아센 유도체가 상기 화학식 Ia로 표시되는 펜타센 유도체인 경우에, A¹ 및 A²가 알콕시카르보닐기이고, 또한 R¹, R², R⁴, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8b}, R⁹이 알킬기 또는 아릴기이어도 된다. 또한, 상기 폴리아센 유도체가 상기 화학식 Ia로 표시되는 펜타센 유도체인 경우에, A¹, A², R¹, R², R⁴, R^{5b}, R⁶, R⁷, R^{8b}, R⁹이 알킬기 또는 아릴기이어도 된다. 또한, 상기 폴리아센 유도체가 상기 화학식 Ia로 표시되는 펜타센 유도체인 경우에, A¹ 및 A²가 할로겐원자이고, 또한 R³, R^{5a}, R^{8a} 및 R¹⁰이 알킬기 또는 아릴기이어도 된다.

[0127]

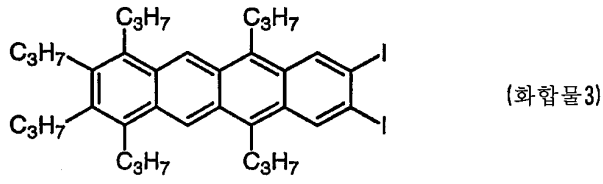
본 발명의 유기 전계 발광소자용 재료인 화학식 I의 폴리아센 유도체의 구체예를 이하에 든다.



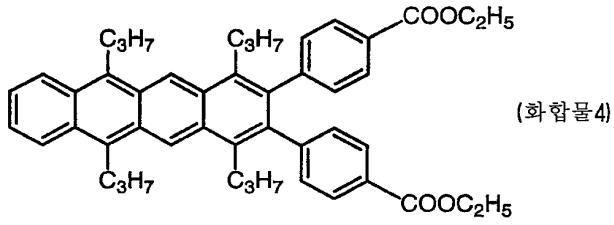
[0128]



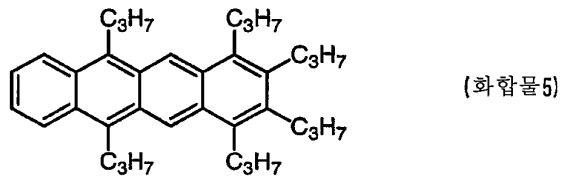
[0129]



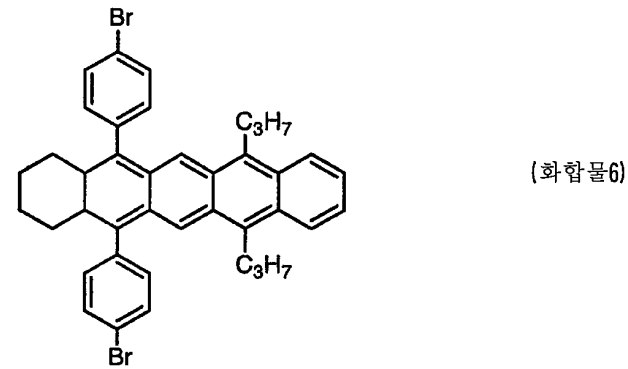
[0130]



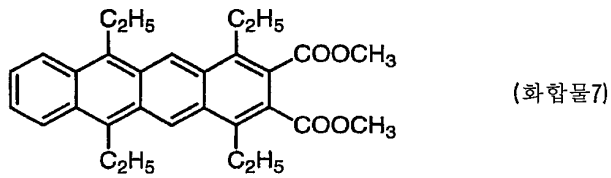
[0131]



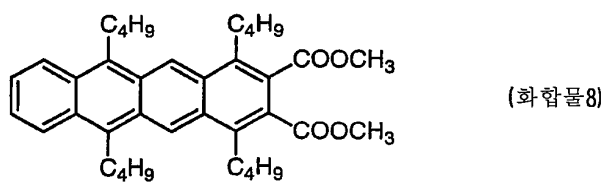
[0132]



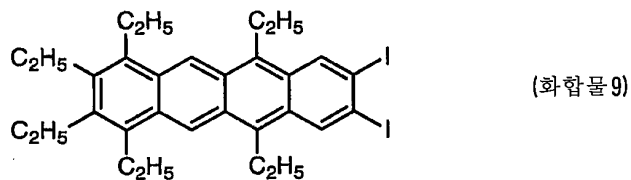
[0133]



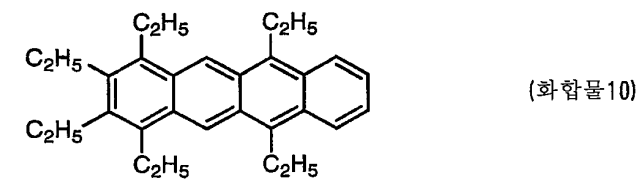
[0134]



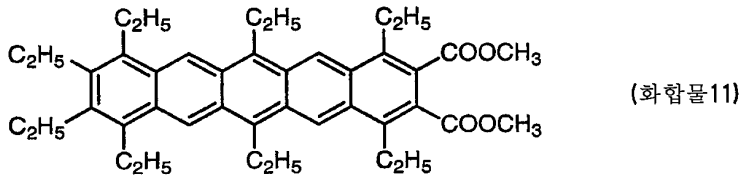
[0135]



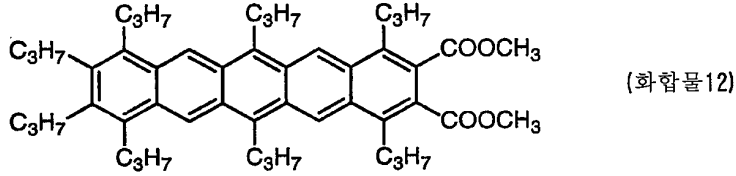
[0136]



[0137]



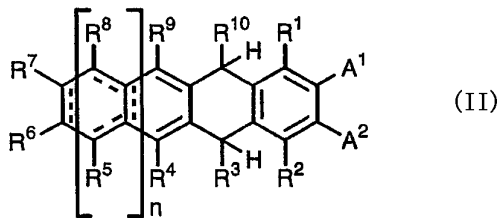
[0138]



[0139]

[0140] 본 발명의 유기 전계 발광용 재료인 화학식 I의 폴리아센 유도체의 제조방법으로서, 예를 들면 하기 화학식 II로 표시되는 탄화수소 축합고리가 탈수소시약의 존재하에서 방향족화함으로써, 상기 화학식 I으로 표시되는 폴리아센 유도체를 얻는 방법을 들 수 있다.

화학식 II



[0141]

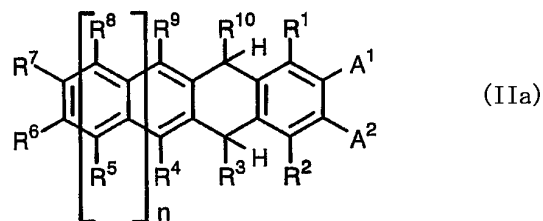
[0142] [식 중, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, A¹, A² 및 n은 상기의 의미를 갖는다. 하기식에 표시되는 결합은 단일결합 또는 이중결합을 나타낸다.

[0143]

[0144]

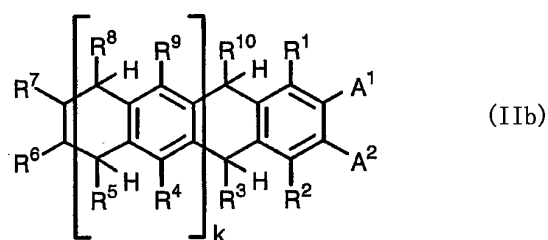
[0145] 상기 화학식 II로 표시되는 탄화수소 축합고리에는 예를 들면 결합의 종류에 따라서 하기 화학식 IIa, IIb 및 IIc로 표시되는 탄화수소 축합고리가 포함된다.

화학식 IIa



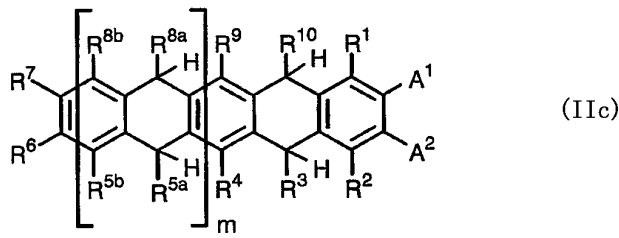
[0146]

화학식 IIb



[0147]

화학식 IIc



[0148]

[0149] [식 중, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R^{5a}, R^{5b}, R⁶, R⁷, R⁸, R^{8a}, R^{8b}, R⁹, R¹⁰, A¹, A² 및 n은 상기의 의미를 갖는다.]

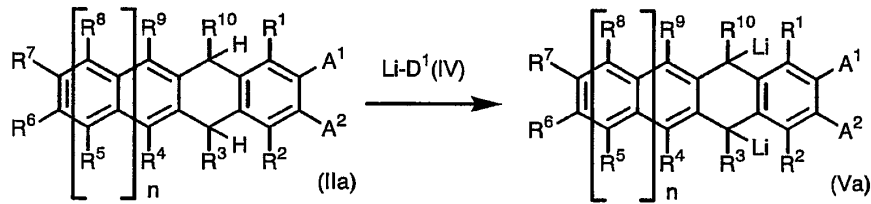
[0150] n이 홀수이고, 상기 화학식 II로 표시되는 탄화수소 축합고리가 상기 화학식 IIb로 표시되는 탄화수소 축합고리인 경우, k는 (n+1)/2로 표시되는 정수이고, n이 짝수이며, 상기 화학식 II로 표시되는 탄화수소 축합고리가 상기 화학식 IIc로 표시되는 탄화수소 축합고리인 경우, m은 n/2로 표시되는 정수이다.

[0151] 화학식 IIa로 표시되는 탄화수소 축합고리의 경우에는, 1개의 고리가 방향족화되게 된다. 한편, 화학식 IIb 및 화학식 IIc로 표시되는 탄화수소 축합고리의 경우에는, 2개 이상의 고리가 방향족화되게 된다.

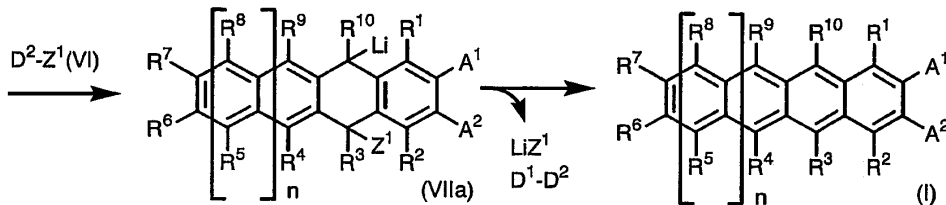
[0152] 특히, 상기 화학식 II로 표시되는 탄화수소 축합고리에는 반복단위 중의 고리가 방향족 고리인 경우와, 방향족 고리가 아닌 경우가 랜덤하게 반복되는 경우도 포함된다.

[0153] 상기 화학식 I의 폴리아센 유도체의 제조방법에 있어서, 탈수소시약이 리튬화제와 탈리튬시약과의 조합으로, 먼저 상기 탄화수소 축합고리에 리튬화제를 첨가하고, 이어서 탈리튬시약을 첨가하는 것이 바람직하다.

[0154] 이 스킴에 대해서 하기 화학식 IIa, IIb 및 IIc로 표시되는 탄화수소 축합고리의 경우로 예시한다.



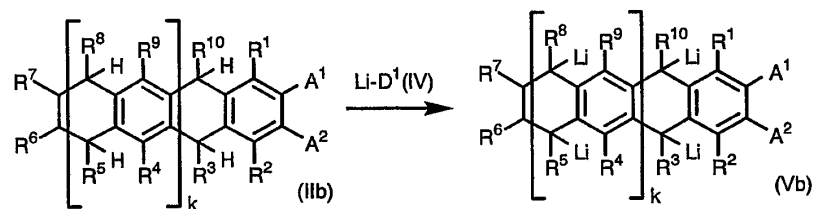
[0155]



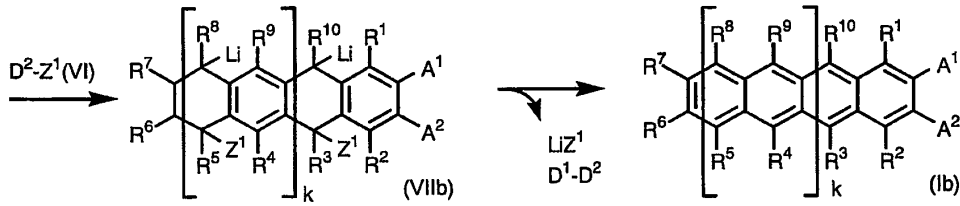
[0156]

[0157] [식 중, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, A¹, A² 및 n은 상기의 의미를 갖는다. D¹은 C₁-C₆ 알킬기 등의 구핵기(求核基)를 의미한다. D²는 C₁-C₆ 알킬기 등의 C₁-C₂₀ 탄화수소기를 의미한다. Z¹은 할로겐원자 등의 이탈기(離脫基)를 의미한다.]

[0158] 이 때, 폴리아센 유도체의 합성이 용이해지는 관점에서 화학식 IIa 중, R³, R¹⁰은 수소원자인 것이 바람직하다.



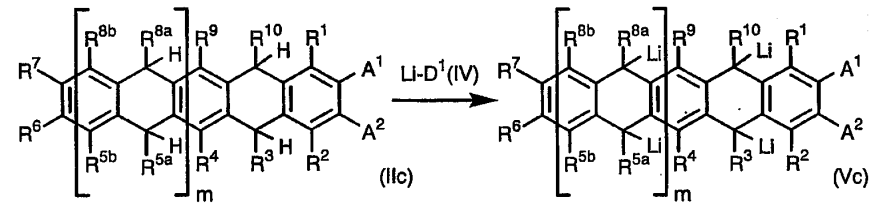
[0159]



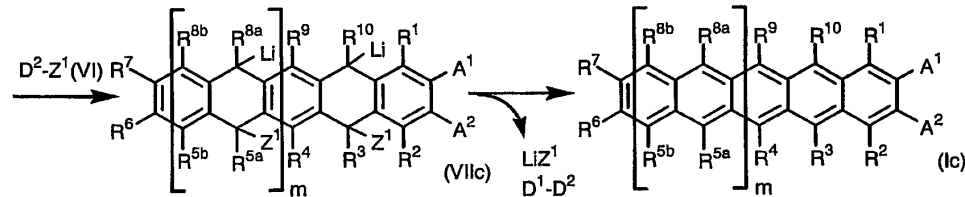
[0160]

[0161] [식 중, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, A¹, A² 및 k는 상기의 의미를 갖는다. D¹은 C₁~C₆ 알킬기 등의 구핵기를 의미한다. D²는 C₁~C₆ 알킬기 등의 C₁~C₂₀ 탄화수소기를 의미한다. Z¹은 할로젠원자 등의 이탈기를 의미한다.]

[0162] 이 때, 폴리아센 유도체의 합성이 용이해지는 관점에서 화학식 IIb 중, R³, R⁵, R⁸, R¹⁰은 수소원자인 것이 바람직하다.



[0163]



[0164]

[0165] [식 중, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, A¹, A² 및 m은 상기의 의미를 갖는다. D¹은 C₁~C₆ 알킬기 등의 구핵기를 의미한다. D²는 C₁~C₆ 알킬기 등의 C₁~C₂₀ 탄화수소기를 의미한다. Z¹은 할로젠원자 등의 이탈기를 의미한다.]

[0166] 이 때, 폴리아센 유도체의 합성이 용이해지는 관점에서 화학식 IIc 중, R³, R^{5a}, R^{8a}, R¹⁰은 수소원자인 것이 바람직하다.

[0167] 상기 스킴에서는 Li-D¹으로 표시되는 리튬화제(IV)가 작용하는 탄소원자를 명확하게 한다고 하는 설명의 편의상, 화학식 IIa, 화학식 IIb 또는 화학식 IIc로 표시되는 탄화수소 축합고리가 사용되고 있다. 탈수소시약이 리튬화제와 탈리튬시약과의 조합을 상기 화학식 II로 표시되는 탄화수소 축합고리에 널리 적용할 수 있는 것은 말할 필요도 없다.

[0168] 화학식 IIa, 화학식 IIb 및 화학식 IIc로 표시되는 탄화수소 축합고리에 리튬화제(IV)를 반응시켜, 각각 화학식 Va, Vb 및 Vc로 표시되는 리튬화된 탄화수소 축합고리를 얻을 수 있다. 리튬화제로서는 알킬리튬, 아릴리튬과 같은 C₁~C₂₀ 탄화수소리튬이 바람직하다. 예를 들면, 부틸리튬 등의 C₁~C₆ 알킬리튬, 페닐리튬과 같은 C₆~C₂₀ 아릴리튬을 적합하게 사용할 수 있다.

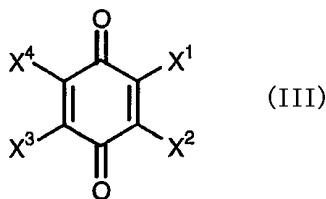
[0169] 리튬화제(IV)와 함께 리튬화제의 활성화제를 공존시키는 것이 바람직하다. 활성화제로서는 3급 아민이 바람직하고, 예를 들면 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA)과 같은 N,N,N',N'-테트라알킬알킬렌디아민을 사용할 수 있다. 알킬리튬은 용액 중에서는 4량체와 같은 올리고머로서 존재하고 있는 것으로 생각된다. 그리고, 3급 아민이 공존할 때는 아민의 질소원자가 알킬리튬의 리튬원자에 배위(配位)하여 올리고머 구조를 파괴하는 것으로 생각된다. 이것에 의해, 알킬리튬의 리튬원자가 용액 중에 노출되어 반응성이 향상되는 것으로 생각된다.

[0170] 용매로서는 유기용매가 바람직하고, 특히 무극성 유기용매를 사용할 수 있다. 예를 들면, 헥산 등의 알칸, 벤젠

등의 방향족 화합물이 바람직하다.

- [0171] 반응온도로서는 0~200℃가 바람직하고, 20~100℃가 더욱 바람직하며, 30~80℃가 특히 바람직하다.
- [0172] 화학식 Va, Vb 및 Vc로 표시되는 탄화수소 축합고리에 탈리튬시약(VI)을 반응시킴으로써 각각 화학식 VIIa, VIIb 및 VIIc로 표시되는 중간체가 생성되는 것으로 추정되고, 이 중간체가 분해되어 화학식 I, Ib 또는 Ic로 표시되는 폴리아센 유도체가 얻어진다.
- [0173] 탈리튬시약(VI)로서는 예를 들면 할로젠화 알킬을 적합하게 사용할 수 있다. 할로젠화 알킬로서는 예를 들면 요오드화 메틸, 브롬화 에틸 등의 탄소원자가 6개 이하인 할로젠화 알킬이 바람직하다.
- [0174] 이 반응에서는 리튬화제(IV) 및 탈리튬시약(VI)로서 탄소수가 적은 것을 사용한 경우에는, 예를 들면 리튬화제(IV) 및 탈리튬시약(VI)로서 부틸리튬 및 요오드화 메틸을 사용한 경우에는, 요오드화 리튬 및 헥산이 이탈하게 된다. 헥산은 용매를 제거할 때 동시에 제거할 수 있다. 요오드화 리튬에 대해서는 얻어진 반응혼합물을 물로 세정함으로써 제거할 수 있다. 따라서, 리튬화제와 탈리튬시약과의 조합은 반응혼합물의 정제가 매우 용이하여 바람직하다.
- [0175] 화학식 IIa로 표시되는 탄화수소 축합고리로부터 화학식 I으로 표시되는 폴리아센 유도체까지의 수율은, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, A¹ 및 A²에 수소원자가 많이 도입되어 있는 경우에는, 예를 들면 이들 중 8개 이상이 수소원자인 경우에는 50% 정도이다. 한편, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, A¹ 및 A² 중 6개 이상, 특히 8개 이상에 수소원자 이외의 기가 도입되어 있는 경우에는 수율이 향상되는 경향이 있다. 예를 들면, 수율은 90% 이상이 되는 경우도 있고, 95% 이상이 되는 경우도 있다.
- [0176] 또한, 상기 화학식 I의 폴리아센 유도체의 제조방법에 있어서, 상기 탈수소시약이 하기 화학식 III로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

화학식 III

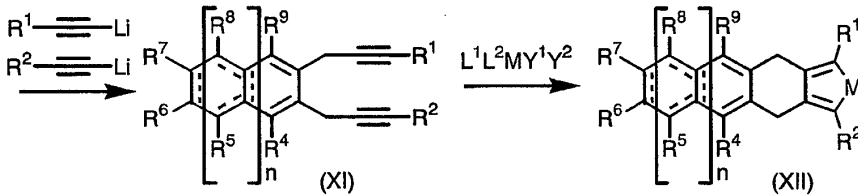
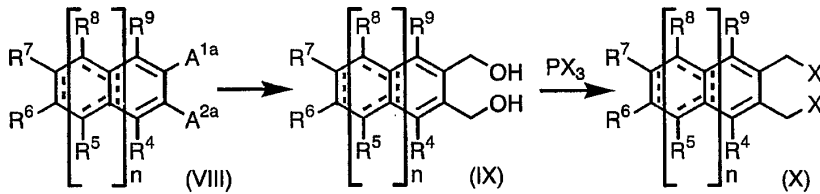


- [0177]
- [0178] [식 중, X¹, X², X³ 및 X⁴는 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 할로젠원자 또는 시아노기이다.]
- [0179] 상기 화학식 III로 표시되는 퀴논은 상기 화학식 II로 표시되는 화합물과 반응하여 1,4-디히드록시-시클로헥산 유도체로 변환한다.
- [0180] 상기 화학식 III로 표시되는 퀴논의 경우에는, 할로젠원자로서는 염소원자, 브롬원자 또는 요오드원자가 바람직하고, 염소원자 또는 브롬원자가 더욱 바람직하며, 염소원자가 특히 바람직하다.
- [0181] 예를 들면, X¹, X², X³ 및 X⁴가 모두 염소원자이어도 된다. 즉, 클로라닐(chloranil)이어도 된다. 또는, X¹ 및 X²가 시아노기이고, X³ 및 X⁴가 염소원자이어도 된다. 즉, 2,3-디클로로-5,6-디시아노퀴논이어도 된다. X¹, X², X³ 및 X⁴가 모두 시아노기이어도 된다. 즉, 2,3,5,6-테트라시아노퀴논이어도 된다.
- [0182] 상기 화학식 III로 표시되는 퀴논을 사용한 경우에는 상기 화학식 III로 표시되는 퀴논이 추가로 생성물인 폴리아센 유도체와 Diels-Alder 반응을 하여 부생성물이 생기는 경우가 있다. 목적하는 바에 따라 칼럼크로마토그래피 등으로 부생성물을 제거한다.
- [0183] 상기 화학식 III로 표시되는 퀴논은 이러한 부생성물의 생성을 방지하기 위해, 상기 화학식 II로 표시되는 화합물의 0.9~1.2 당량 사용하는 것이 바람직하고, 0.9~1.15 당량 사용하는 것이 더욱 바람직하며, 0.95~1.05 당량 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0184] 용매로서는 유기용매가 바람직하고, 특히 벤젠 등의 방향족 화합물이 바람직하다.

[0185] 반응온도로서는 -80~200℃가 바람직하고, 0~100℃가 더욱 바람직하며, 10~80℃가 특히 바람직하다. 목적하는 바에 따라 빛을 차단하고 반응을 진행시켜도 된다.

[0186] 또한, 상기 화학식 I의 폴리아센 유도체의 제조방법에 있어서, 상기 탈수소시약이 팔라듐을 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 활성탄과 같은 탄소에 담지(擔持)된 팔라듐, 이른바 팔라듐 카본으로서 시판되고 있는 것을 적합하게 사용할 수 있다. Pd/C는 탈수소화에 널리 사용되고 있는 촉매로, 본 발명에 있어서도 종래와 동일하게 사용할 수 있다. 반응온도는 예를 들면 200~500℃이다. 특히, 반응온도는 출발물질 등의 여러 조건에 의존하여 적절히 설정하면 된다.

[0187] 탄화수소 축합고리는 예를 들면 하기와 같은 스킴으로 얻을 수 있다.



[0188]

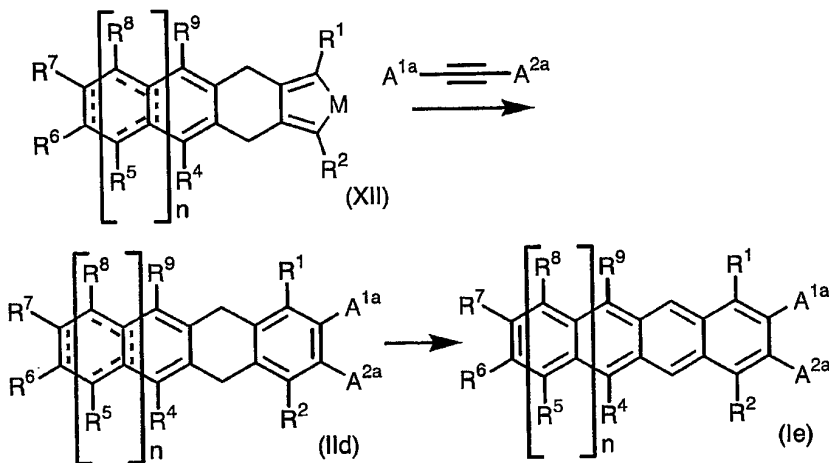
[0189] [식 중, R¹, R², R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ 및 n은 상기의 의미를 갖는다. A^{1a} 및 A^{2a}는 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 할로겐원자를 포함하는 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆~C₄₀ 알콕시카르보닐기 또는 할로겐원자를 포함하는 치환기를 가지고 있어도 되는 C₆~C₄₀ 아릴옥시카르보닐기이다. X는 할로겐원자 등의 이탈기이다. 하기 식에 표시되는 결합은 단일결합 또는 이중결합을 나타낸다.

[0190] =====

[0191] M은 주기율표의 제3~5족 또는 란타니드(lanthanide)계열의 금속을 나타내고;

[0192] L¹ 및 L²는 서로 독립하여 동일 또는 상이하며, 음이온성 배위자를 나타내고, 단 L¹ 및 L²는 가교되어 있어도 좋으며;

[0193] Y¹ 및 Y²는 각각 서로 독립하여 동일 또는 상이하고, 이탈기이다.]



[0194]

[0195] 이어서, 유기 전계 발광소자에 대해서 설명한다. 유기 전계 발광소자는 통상 한쌍의 전극 사이에 적어도 1종류

의 발광성분을 함유하는 발광층을 적어도 한층 끼워줘서 된 것이다. 발광층에 사용하는 화합물의 정공 주입 및 정공 수송, 전자 주입 및 전자 수송의 각 기능 레벨을 고려하여, 목적하는 바에 따라 정공 주입 수송성분을 함유하는 정공 주입 수송층 및/또는 전자 주입 수송성분을 함유하는 전자 주입 수송층을 설치하는 것도 가능하다. 예를 들면, 발광층에 사용하는 화합물의 정공 주입기능, 정공 수송기능 및/또는 전자 주입기능, 전자 수송기능이 양호한 경우에는, 발광층이 정공 주입 수송층 및/또는 전자 주입 수송층을 겸비한 형태의 소자의 구성으로 할 수 있다. 물론, 경우에 따라서는 정공 주입 수송층 및 전자 주입 수송층의 양쪽 층을 설치하지 않는 형태의 소자(1층형 소자)의 구성으로 하는 것도 가능하다. 또한, 정공 주입 수송층, 전자 주입 수송층 및 발광층 각각의 층은 1층구조이어도 다층구조이어도 되고, 정공 주입 수송층 및 전자 주입 수송층은 각각의 층에 있어서 주입기능을 갖는 층과 수송기능을 갖는 층을 따로 따로 설치해서 구성하는 것도 가능하다.

[0196] 본 발명의 유기 전계 발광소자에 있어서 본 발명의 화학식 I으로 표시되는 폴리아센 유도체는, 정공 주입 수송 성분, 발광성분 또는 전자 주입 수송성분에 사용하는 것이 바람직하고, 정공 주입 수송성분 또는 발광성분에 사용하는 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 유기 전계 발광소자에 있어서는 본 발명의 폴리아센 유도체는 단독으로 사용해도 되고, 또는 복수 병용해도 된다.

[0197] 본 발명의 유기 전계 발광소자의 구성으로서는 특별히 한정되지 않아, 예를 들면 (A) 양극/정공 주입 수송층/발광층/전자 주입 수송층/음극형 소자(도 1), (B) 양극/정공 주입 수송층/발광층/음극형 소자(도 2), (C) 양극/발광층/전자 주입 수송층/음극형 소자(도 3), (D) 양극/발광층/음극형 소자(도 4) 등을 들 수 있다. 더 나아가서는, 발광층을 전자 주입 수송층에서 끼워 넣은 형태의 소자인 (E) 양극/정공 주입 수송층/전자 주입 수송층/발광층/전자 주입 수송층/음극형 소자(도 5)로 하는 것도 가능하다. (D)형의 소자 구성으로서는 발광성분을 1층형태에서 한쌍의 전극 사이에 끼워둔 형태의 소자는 물론이지만, 더 나아가서는 예를 들면 (F) 정공 주입 수송 성분, 발광성분 및 전자 주입 수송성분을 혼합시킨 1층형태에서 한쌍의 전극 사이에 끼워둔 형태의 소자(도 6), (G) 정공 주입 수송 성분 및 발광성분을 혼합시킨 1층형태에서 한쌍의 전극 사이에 끼워둔 형태의 소자(도 7), (H) 발광성분 및 전자 주입 수송성분을 혼합시킨 1층형태에서 한쌍의 전극 사이에 끼워둔 형태의 소자(도 8)가 있다.

[0198] 본 발명의 유기 전계 발광소자에 있어서는 이들 소자 구성에 한정되지 않아, 각각 형태의 소자에 있어서 정공 주입 수송층, 발광층, 전자 주입 수송층을 복수층 설치하거나 할 수 있다. 또한, 각각 형태의 소자에 있어서 정공 주입 수송층과 발광층 사이에 정공 주입 수송성분과 발광성분의 혼합층 및/또는 발광층과 전자 주입 수송층 사이에 발광성분과 전자 주입 수송성분의 혼합층을 설치하는 것도 가능하다.

[0199] 보다 바람직한 유기 전계 발광소자의 구성은 (A)형 소자, (B)형 소자, (C)형 소자, (E)형 소자, (F)형 소자, (G)형 소자 또는 (H)형 소자이고, 더욱 바람직하게는 (A)형 소자, (B)형 소자, (C)형 소자, (F)형 소자 또는 (G)형 소자이다. 본 발명의 유기 전계 발광소자로서는 예를 들면 (도 1)에 나타내는 (A) 양극/정공 주입 수송층/발광층/전자 주입 수송층/음극형 소자에 대해서 설명한다. (도 1)에 있어서 1은 기관, 2는 양극, 3은 정공 주입 수송층, 4는 발광층, 5는 전자 주입 수송층, 6은 음극, 7은 전원을 나타낸다.

[0200] 본 발명의 유기 전계 발광소자는 기관(1)에 지지(支持)되어 있는 것이 바람직하고, 기관으로서 특별히 한정되지 않지만 투명 내지 반투명한 것이 바람직하여, 예를 들면 유리판, 투명 플라스틱 시트(예를 들면, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리설폰, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 시트), 반투명 플라스틱 시트, 석영, 투명 세라믹스 또는 이들을 조합시킨 복합 시트로 된 것을 들 수 있다. 더욱이, 기관에 예를 들면 컬러필터막, 색변환막, 유전체(誘電體) 반사막을 조합하여 발광색을 조절하는 것도 가능하다.

[0201] 양극(2)로서는 비교적 일함수(work function)가 큰 금속, 합금 또는 전기 전도성 화합물을 전극물질로서 사용하는 것이 바람직하다. 양극에 사용하는 전극물질로서는 예를 들면, 금, 백금, 은, 동, 코발트, 니켈, 팔라듐, 바나듐, 텅스텐, 산화주석, 산화아연, ITO(인듐(Indium)·주석(Tin)·산화물(Oxide)), 폴리티오펜, 폴리피롤 등을 들 수 있다. 이들 전극물질은 단독으로 사용해도 되고, 또는 복수 병용해도 된다. 양극은 이들 전극물질을 예를 들면 증착법, 스퍼터링(sputtering)법 등의 방법으로 기관 위에 형성할 수 있다. 또, 양극은 1층구조이어도 되고 또는 다층구조이어도 된다. 양극의 시트 전기저항은 바람직하게는 수백 Ω/□ 이하, 보다 바람직하게는 5~50 Ω/□ 정도로 설정한다. 양극의 두께는 사용하는 전극물질의 재료에 따라 다르지만, 일반적으로 5~1000 nm 정도, 보다 바람직하게는 10~500 nm 정도로 설정한다.

[0202] 정공 주입 수송층(3)은 양극으로부터의 정공(홀)의 주입을 용이하게 하는 기능 및 주입된 정공을 수송하는 기능을 갖는 화합물을 함유하는 층이다. 정공 주입 수송층은 본 발명의 폴리아센 유도체 및/또는 다른 정공 주입 수송기능을 갖는 화합물(예를 들면, 프탈로시아닌 유도체, 트리아릴메탄 유도체, 트리아릴아민 유도체, 옥사졸 유

도체, 히드라존 유도체, 스틸벤 유도체, 피라졸린 유도체, 폴리실란 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 및 그의 유도체, 폴리티오펜 및 그의 유도체, 폴리-N-비닐카르바졸 유도체 등)을 적어도 1종류 사용하여 형성할 수 있다. 또한, 정공 주입 수송기능을 갖는 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 또는 복수 병용해도 된다.

[0203] 본 발명에 있어서 사용하는 다른 정공 주입 수송기능을 갖는 화합물로서는 트리아릴아민 유도체(예를 들면, 4,4'-비스 [N-페닐-N-(4"-메틸페닐)아미노] 비페닐, 4,4'-비스 [N-페닐-N-(3"-메틸페닐)아미노] 비페닐, 4,4'-비스 [N-페닐-N-(3"-메톡시페닐)아미노] 비페닐, 4,4'-비스 [N-페닐-N-(1"-나프틸)아미노] 비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-비스 [N-페닐-N-(3"-메틸페닐)아미노] 비페닐, 1,1-비스 [4'-[N,N-디(4"-메틸페닐)아미노]페닐] 시클로헥산, 9,10-비스 [N-(4"-메틸페닐)-N-(4"-n-부틸페닐)아미노] 페난트렌, 3,8-비스(N,N-디페닐아미노)-6-페닐페난트리딘, 4-메틸-N,N-비스 [4",4"'-비스[N',N'-디(4-메틸페닐)아미노]비페닐-4-일] 아닐린, N,N'-비스 [4-(디페닐아미노)페닐] -N,N'-디페닐-1,3-디아미노벤젠, N,N'-비스 [4-(디페닐아미노)페닐] -N,N'-디페닐-1,4-디아미노벤젠, 5,5"-비스 [4-(비스[4-메틸페닐]아미노)페닐] -2,2':5',2"-터티오펜(terthiophene), 1,3,5-트리스(디페닐아미노)벤젠, 4,4',4"-트리스(N-카르바졸릴)트리페닐아민, 4,4',4"-트리스 [N-(3"'-메틸페닐)-N-페닐아미노] 트리페닐아민, 4,4',4"-트리스 [N,N-비스(4"'-tert-부틸비페닐-4"'-일)아미노] 트리페닐아민, 1,3,5-트리스 [N-(4'-디페닐아미노페닐)-N-페닐아미노] 벤젠 등), 폴리티오펜 및 그의 유도체, 폴리-N-비닐카르바졸 유도체가 보다 바람직하다.

[0204] 본 발명의 폴리아센 유도체와 다른 정공 주입 수송기능을 갖는 화합물을 병용하는 경우, 정공 주입 수송층 중에 차지하는 본 발명의 폴리아센 유도체는 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1~99.9 중량% 정도, 더욱 바람직하게는 1~99 중량% 정도, 특히 바람직하게는 5~95 중량% 정도로 조제한다.

[0205] 발광층(4)는 정공 및 전자의 주입기능, 그들의 수송기능, 정공과 전자의 재결합에 의해 여기자를 생성시키는 기능을 갖는 화합물을 함유하는 층이다. 발광층은 본 발명의 폴리아센 유도체 및/또는 다른 발광기능을 갖는 화합물(예를 들면, 아크리돈 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 디케토플로로피롤 유도체, 다환 방향족 화합물 [예를 들면, 루브렌(rubrene), 안트라센(anthracene), 테트라센(tetracene), 피렌(pyrene), 페릴렌(perylene), 크리센(chrysene), 데카시클렌(decacyclene), 코로넨(coronene), 테트라페닐시클로펜타디엔, 펜타페닐시클로펜타디엔, 9,10-디페닐안트라센, 9,10-비스(페닐에티닐)안트라센, 1,4-비스(9'-에티닐안트라세닐)벤젠, 4,4'-비스(9"-에티닐안트라세닐)비페닐], 트리아릴아민 유도체 [예를 들면, 정공 주입 수송기능을 갖는 화합물로서 상술한 화합물을 들 수 있다], 유기 금속착체 [예를 들면, 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(10-벤조[h]퀴놀리놀레이트)베릴륨, 2-(2'-히드록시페닐)벤조옥사졸의 아연염, 2-(2'-히드록시페닐)벤조티아졸의 아연염, 4-히드록시아크리딘의 아연염, 3-히드록시플라본(hydroxyflavone)의 아연염, 5-히드록시플라본의 베릴륨염, 5-히드록시플라본의 알루미늄염], 스틸벤 유도체 [예를 들면, 1,1,4,4-테트라페닐-1,3-부타디엔, 4,4'-비스(2,2-디페닐비닐)비페닐, 4,4'-비스[(1,1,2-트리페닐)에테닐]비페닐], 쿠마린 유도체 [예를 들면, 쿠마린 1, 쿠마린 6, 쿠마린 7, 쿠마린 30, 쿠마린 106, 쿠마린 138, 쿠마린 151, 쿠마린 152, 쿠마린 153, 쿠마린 307, 쿠마린 311, 쿠마린 314, 쿠마린 334, 쿠마린 338, 쿠마린 343, 쿠마린 500], 피란 유도체 [예를 들면, DCM1, DCM2], 옥사존 유도체 [예를 들면, 나일 레드(Nile red)], 벤조티아졸 유도체, 벤조옥사졸 유도체, 벤조이미다졸 유도체, 피라진 유도체, 계피산(cinnamic acid) 에스테르 유도체, 폴리-N-비닐카르바졸 및 그의 유도체, 폴리티오펜 및 그의 유도체, 폴리페닐렌 및 그의 유도체, 폴리플루오렌 및 그의 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 및 그의 유도체, 폴리비페닐렌비닐렌 및 그의 유도체, 폴리테라페닐렌비닐렌 및 그의 유도체, 폴리나프틸렌비닐렌 및 그의 유도체, 폴리티에닐렌비닐렌 및 그의 유도체 등)을 적어도 1종류 사용하여 형성할 수 있다.

[0206] 본 발명의 유기 전계 발광소자에 있어서는 발광층에 본 발명의 폴리아센 유도체를 함유하고 있는 것이 바람직하다. 본 발명의 폴리아센 유도체와 다른 발광기능을 갖는 화합물을 병용하는 경우, 발광층 중에 차지하는 본 발명의 폴리아센 유도체의 비율은 바람직하게는 0.001~99.999 중량% 정도, 보다 바람직하게는 0.01~99.99 중량% 정도, 더욱 바람직하게는 0.1~99.9 중량% 정도로 조제한다.

[0207] 본 발명에 있어서 사용하는 다른 발광기능을 갖는 화합물로서는 다환 방향족 화합물, 발광성 유기 금속착체, 트리아릴아민 유도체가 보다 바람직하다. 예를 들면, J. Appl. Phys., 65, 3610(1989), 일본국 특허공개 제(평)5-214332호 공보에 기재된 바와 같이, 발광층을 호스트화합물과 게스트화합물(도판트)로 구성하는 것도 가능하다. 본 발명의 폴리아센 유도체를 호스트화합물로서 사용하여 발광층을 형성할 수 있고, 더 나아가서는 게스트화합물로서 사용하여 발광층을 형성하는 것도 가능하다. 본 발명의 폴리아센 유도체를 호스트화합물로서 사용하여 발광층을 형성하는 경우, 게스트화합물로서는 예를 들면 상기의 다른 발광기능을 갖는 화합물을 들 수 있고, 그 중에서도 다환 방향족 화합물이 바람직하다. 이 경우, 본 발명의 폴리아센 유도체에 대해 다른 발광기능을 갖는 화합물을 바람직하게는 0.001~40 중량% 정도, 보다 바람직하게는 0.01~30 중량% 정도, 특히 바람직하

계는 0.1~20 중량% 정도 사용한다.

- [0208] 본 발명의 폴리아센 유도체와 병용하는 다환 방향족 화합물로서는 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들면, 루브렌, 안트라센, 테트라센, 피렌, 페릴렌, 크리센, 데카시클렌, 코로넨, 테트라페닐시클로펜타디엔, 펜타페닐시클로펜타디엔, 9,10-디페닐안트라센, 9,10-비스(페닐에틸닐)안트라센, 1,4-비스(9'-에틸닐안트라세닐)벤젠, 4,4'-비스(9'-에틸닐안트라세닐)비페닐 등을 들 수 있다. 물론, 다환 방향족 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 또는 복수 병용해도 된다.
- [0209] 본 발명의 폴리아센 유도체를 게스트화합물로서 사용하여 발광층을 형성하는 경우, 호스트화합물로서는 예를 들면 상기의 다른 발광기능을 갖는 화합물을 들 수 있고, 예를 들면 발광성 유기 금속착체 또는 트리아릴아민 유도체가 보다 바람직하다. 이 경우, 발광성 유기 금속착체 또는 트리아릴아민 유도체에 대해 본 발명의 폴리아센 유도체를 바람직하게는 0.001~40 중량% 정도, 보다 바람직하게는 0.01~30 중량% 정도, 특히 바람직하게는 0.1~20 중량% 정도 사용한다.
- [0210] 본 발명의 폴리아센 유도체와 병용하는 발광성 유기 금속착체로서는 특별히 한정되지는 않지만, 발광성 유기 알루미늄착체가 바람직하고, 치환 또는 미치환의 8-퀴놀리놀레이트 배위자를 갖는 발광성 유기 알루미늄착체가 보다 바람직하다. 바람직한 발광성 유기 금속착체로서는 예를 들면 일반식(a)~일반식(c)로 표시되는 발광성 유기 알루미늄착체를 들 수 있다.
- [0211] (Q)3-A1 (a)
- [0212] [식 중, Q는 치환 또는 미치환의 8-퀴놀리놀레이트 배위자를 나타낸다]
- [0213] (Q)2-A1-0-L (b)
- [0214] [식 중, Q는 치환 8-퀴놀리놀레이트 배위자를 나타내고, 0-L은 페놀레이트 배위자이며, L은 페닐부분을 포함하는 탄소수 6~24의 탄화수소기를 나타낸다]
- [0215] (Q)2-A1-0-A1-(Q)2 (c)
- [0216] [식 중, Q는 치환 8-퀴놀리놀레이트 배위자를 나타낸다]
- [0217] 발광성 유기 금속착체의 구체예로서는 예를 들면 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 트리스(4-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 트리스(5-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 트리스(3,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 트리스(4,5-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 트리스(4,6-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2-메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3-메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(4-메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(4-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2,3-디메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2,6-디메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3,4-디메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3,5-디메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3,5-디-tert-부틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2,6-디페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2,4,6-트리페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2,4,6-트리메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2,4,5,6-테트라메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(1-나프톨레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2-나프톨레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)(4-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3,5-디메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3,5-디-tert-부틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄- μ -옥소-비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄- μ -옥소-비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-4-에틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄- μ -옥소-비스(2-메틸-4-에틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-4-메톡시-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄- μ -옥소-비스(2-메틸-4-메톡시-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-5-시아노-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄- μ -옥소-비스(2-메틸-5-시아노-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-5-트리플루오로메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄- μ -옥소-비스(2-메틸-5-트리플루오로메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄 등을 들 수 있다. 물론, 발광성 유기 금속착체는 단

독으로 사용해도 되고, 또는 복수 병용해도 된다.

- [0218] 전자 주입 수송층(5)는 음극으로부터의 전자의 주입을 용이하게 하는 기능, 그리고 주입된 전자를 수송하는 기능을 갖는 화합물을 함유하는 층이다. 전자 주입 수송층은 본 발명의 폴리아센 유도체 및/또는 다른 전자 주입 수송기능을 갖는 화합물(예를 들면, 유기 금속착체 [예를 들면, 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(10-벤조[h]퀴놀리놀레이트)베틸륨, 5-히드록시플라본의 베틸륨염, 5-히드록시플라본의 알루미늄염], 옥사디아졸 유도체 [예를 들면, 1,3-비스[5'-(p-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2'-일]벤젠], 트리아졸 유도체 [예를 들면, 3-(4'-tert-부틸페닐)-4-페닐-5-(4"-비페닐)-1,2,4-트리아졸], 트리아진 유도체, 페릴렌 유도체, 퀴놀린 유도체, 퀴놀살린 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 니트로 치환 플루오레논 유도체, 티오피란 디옥시드 유도체 등)을 적어도 1종류 사용하여 형성할 수 있다.
- [0219] 본 발명의 폴리아센 유도체와 다른 전자 주입 수송기능을 갖는 화합물을 병용하는 경우, 전자 주입 수송층 중에 차지하는 본 발명의 폴리아센 유도체의 비율은 바람직하게는 0.1~40 중량% 정도로 조제한다. 본 발명에 있어서는, 본 발명의 폴리아센 유도체와 유기 금속착체 [예를 들면, 상기 일반식(a)~일반식(c)로 표시되는 화합물]를 병용하여 전자 주입 수송층을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0220] 음극(6)으로서는 비교적 일함수가 작은 금속, 합금 또는 전기 전도성 화합물을 전극물질로서 사용하는 것이 바람직하다. 음극에 사용하는 전극물질로서는 예를 들면, 리튬, 리튬-인듐 합금, 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 칼슘, 마그네슘, 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금, 인듐, 루테튬, 티타늄, 망간, 이트륨, 알루미늄, 알루미늄-리튬 합금, 알루미늄-칼슘 합금, 알루미늄-마그네슘 합금, 흑연(graphite) 박막 등을 들 수 있다. 이들 전극물질은 단독으로 사용해도 되고, 또는 복수 병용해도 된다.
- [0221] 음극은 이들 전극물질을 예를 들면 증착법, 스퍼터링법, 이온화 증착법, 이온플레이팅법, 클러스터 이온 빔(cluster ion beam)법 등의 방법으로 전자 주입 수송층 위에 형성할 수 있다. 또한, 음극은 1층구조이어도 되고, 또는 다층구조이어도 된다. 또한, 음극의 시트 전기저항은 수백 Ω/□ 이하로 설정하는 것이 바람직하다. 음극의 두께는 사용하는 전극물질의 재료에 따라 다르지만, 일반적으로 5~1000 nm 정도, 보다 바람직하게는 10~500 nm 정도로 설정한다. 또한, 유기 전계 발광소자의 발광을 효율적으로 이끌어내기 위해, 양극 또는 음극 중 적어도 한쪽의 전극이 투명 내지 반투명인 것이 바람직하고, 일반적으로 발광광의 투과율이 70% 이상이 되도록 양극의 재료, 두께를 설정하는 것이 보다 바람직하다.
- [0222] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광소자에 있어서는 그 적어도 한층 중에 일중항산소(singlelet oxygen) 켄처(quencher)가 함유되어 있어도 된다. 일중항산소 켄처로서는 특별히 한정되지 않아, 예를 들면 루브렌, 니켈착체, 디페닐이소벤조푸란 등을 들 수 있고, 특히 바람직하게는 루브렌이다. 일중항산소 켄처가 함유되어 있는 층으로서는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 발광층 또는 정공 주입 수송층이고, 보다 바람직하게는 정공 주입 수송층이다. 또한, 예를 들면 정공 주입 수송층에 일중항산소 켄처를 함유시키는 경우, 정공 주입 수송층 중에 균일하게 함유시켜도 되고, 정공 주입 수송층과 인접하는 층(예를 들면, 발광층, 발광기능을 갖는 전자 주입 수송층)의 근방에 함유시켜도 된다. 일중항산소 켄처의 함유량으로서는 함유되는 층(예를 들면, 정공 주입 수송층)을 구성하는 전체량의 0.01~50 중량%, 바람직하게는 0.05~30 중량%, 보다 바람직하게는 0.1~20 중량%이다.
- [0223] 정공 주입 수송층, 발광층, 전자 주입 수송층의 형성방법에 관해서는 특별히 한정되지 않아, 예를 들면 진공증착법, 이온화 증착법, 용액도포(塗布)법(예를 들면, 스핀코팅법, 캐스트법, 딥코팅법, 바코팅법, 롤코팅법, 랭뮤어 블로젯(Langmuir-Blodgett)법, 잉크젯법 등)으로 박막을 형성함으로써 제작할 수 있다. 진공증착법으로 각층을 형성하는 경우, 진공증착의 조건은 특별히 한정되지는 않지만, 10⁻⁵ Torr 정도 이하의 진공하에서 50~600℃ 정도의 보트온도(증착원온도), -50~300℃ 정도의 기판온도에서 0.005~50 nm/sec 정도의 증착속도로 실시하는 것이 바람직하다. 이 경우, 정공 주입 수송층, 발광층, 전자 주입 수송층 등의 각층은, 진공 하에서 연속해서 형성함으로써 모든 특성이 한층 우수한 유기 전계 발광소자를 제조할 수 있다. 진공증착법으로 정공 주입 수송층, 발광층, 전자 주입 수송층 등의 각층을 복수의 화합물을 사용하여 형성하는 경우, 화합물을 넣은 각 보트를 개별적으로 온도 제어하여 공증착(共蒸着)하는 것이 바람직하다.
- [0224] 용액도포법으로 각층을 형성하는 경우, 각층을 형성하는 성분 또는 그 성분과 바인더(binder) 수지 등을 용매에 용해, 또는 분산시켜서 도포액으로 한다. 정공 주입 수송층, 발광층, 전자 주입 수송층의 각층에 사용할 수 있는 바인더 수지로서는 예를 들면, 폴리-N-비닐카르바졸, 폴리아릴레이트, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리실록산, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에테르, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리과라크실렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌에테르, 폴리프로필렌에테르, 폴리페닐렌옥시드, 폴리

에테르설피온, 폴리아닐린 및 그의 유도체, 폴리티오펜 및 그의 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 및 그의 유도체, 폴리플루오렌 및 그의 유도체, 폴리티에닐렌비닐렌 및 그의 유도체 등의 고분자 화합물을 들 수 있다. 바인더 수지는 단독으로 사용해도 되고, 또는 복수 병용해도 된다.

[0225] 용액도포법으로 각층을 형성하는 경우, 각층을 형성하는 성분 또는 그 성분과 바인더 수지 등을 적당한 유기용매(예를 들면, 헥산, 옥탄, 데칸, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 1-메틸나프탈렌 등의 탄화수소계 용매, 예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산은 등의 케톤계 용매, 예를 들면 디클로로메탄, 클로로포름, 테트라클로로메탄, 디클로로에탄, 트리클로로에탄, 테트라클로로에탄, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 클로로톨루엔 등의 할로겐화 탄화수소계 용매, 예를 들면 초산에틸, 초산부틸, 초산아밀 등의 에스테르계 용매, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 에틸렌글리콜 등의 알코올계 용매, 예를 들면 디부틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산, 아니솔 등의 에테르계 용매, 예를 들면 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 1-메틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 디메틸설폭사이드 등의 극성 용매) 및/또는 물에 용해, 또는 분산시켜서 도포액으로 하여 각종 도포법으로 박막을 형성할 수 있다.

[0226] 또한, 분산하는 방법으로서 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들면 볼밀(ball mill), 샌드밀(sand mill), 페인트 셰이커(paint shaker), 아트리티어(attritor), 호모지나이저(homogenizer) 등을 사용하여 미립자형상으로 분산할 수 있다. 도포액의 농도에 관해서는 특별히 한정되지 않고, 실시하는 도포법으로 목적으로 하는 두께를 제작하기에 적합한 농도 범위로 설정할 수 있으며, 일반적으로는 0.1~50 중량% 정도, 바람직하게는 1~30 중량% 정도의 용액 농도이다. 또한, 바인더 수지를 사용하는 경우, 그 사용량에 관해서는 특별히 한정되지는 않지만, 일반적으로는 각층을 형성하는 성분에 대해(1층형 소자를 형성하는 경우에는 각 성분의 총량에 대해) 5~99.9 중량% 정도, 바람직하게는 10~99 중량% 정도, 보다 바람직하게는 15~90 중량% 정도로 설정한다.

[0227] 정공 주입 수송층, 발광층, 전자 주입 수송층의 막두께에 관해서는 특별히 한정되지는 않지만, 일반적으로 5 nm~5 μm 정도로 설정하는 것이 바람직하다. 또한, 제작한 소자에 대해 산소나 수분 등과의 접촉을 방지할 목적으로 보호층(봉지층(封止層))을 설치하거나, 또 소자를 예를 들면 파라핀, 유동 파라핀, 실리콘 오일, 플루오로카본유, 제올라이트 함유 플루오로카본유 등의 불활성 물질 중에 봉입(封入)하여 보호할 수 있다.

[0228] 보호층에 사용하는 재료로서는 예를 들면 유기 고분자재료(예를 들면, 플루오르화 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 에폭시 실리콘 수지, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리파라크실렌, 폴리에틸렌, 폴리페닐렌옥사이드), 무기 재료(예를 들면, 다이아몬드 박막, 비결정성(amorphous) 실리카, 전기 절연성 유리, 금속산화물, 금속질화물, 금속탄소화물, 금속황화물), 더 나아가서는 광경화성 수지 등을 들 수 있고, 보호층에 사용하는 재료는 단독으로 사용해도 되고, 또는 복수 병용해도 된다. 보호층은 1층구조이어도 되고, 또한 다층구조이어도 된다.

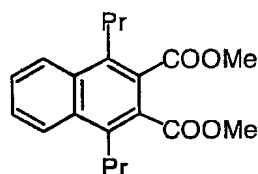
[0229] 또한, 전극에 보호막으로서 예를 들면 금속산화막(예를 들면, 산화알루미늄막), 금속플루오르화막을 설치하는 것도 가능하다. 또한, 예를 들면, 양극의 표면에 예를 들면 유기 인화합물, 폴리실란, 방향족 아민 유도체, 프탈로시아닌 유도체(예를 들면, 구리 프탈로시아닌), 카본으로 된 계면층(중간층)을 설치하는 것도 가능하다. 더욱이, 전극, 예를 들면 양극은 그 표면을, 예를 들면 산, 암모니아/과산화수소, 또는 플라즈마로 처리하여 사용하는 것도 가능하다.

[0230] 본 발명의 유기 전계 발광소자는 일반적으로 직류 구동형 소자로서 사용되지만, 펄스 구동형 또는 교류 구동형 소자로서도 사용할 수 있다. 또한, 인가전압은 일반적으로 2~30 V 정도이다. 본 발명의 유기 전계 발광소자는 예를 들면 패널형 광원, 각종 발광소자, 각종 표시소자, 각종 표시, 각종 센서 등에 사용할 수 있다.

실시예

[0231] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 물론 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0232] 참고 화합물 1의 조제

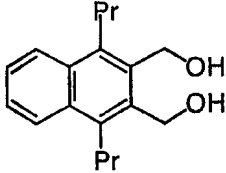


[0233]

[0234] 디메틸 1,4-디프로필나프탈렌-2,3-디카르복실레이트

[0235] 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논(1.362 g, 6.0 mmol)을 디메틸 1,4-디프로필-5,6,7,8-테트라히드로나프탈렌-2,3-디카르복실레이트(0.665 g, 2.0 mmol)의 벤젠용액(20 ml)에 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 24시간 환류하였다. 여과 후, 혼합물 중의 용매를 진공하에 제거하였다. 실리카겔을 사용한 칼럼크로마토그래피(초산에틸/헥산, 1/20)로 0.464 g의 표제화합물이 무색 결정으로서 얻어졌다. GC 수율 87%. 단리(單離) 수율 71%.

[0236] 참고 화합물 2의 조제

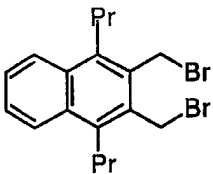


[0237]

[0238] 2,3-비스(히드록시메틸)-1,4-디프로필나프탈렌

[0239] 참고 화합물 1에서 얻어진 디메틸 1,4-디프로필나프탈렌-2,3-디카르복실레이트의 디에틸에테르용액에 0℃에서 수소화리튬알루미늄을 첨가하고, 이어서 실온으로 승온시켜 1시간 교반하였다. 실온에서 물을 첨가하고 반응을 종료시켰다. 이것에 의해, 0.219 g(0.898 mmol)의 표제화합물이 백색 고체로서 얻어졌다. 에테르/헥산으로부터의 재결정에 의해 소량의 표제화합물이 얻어졌다. 단리 수율 90%.

[0240] 참고 화합물 3의 조제

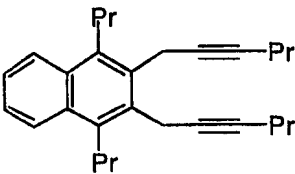


[0241]

[0242] 2,3-비스(브로모메틸)-1,4-디프로필나프탈렌

[0243] 참고 화합물 2에서 얻어진 2,3-비스(히드록시메틸)-1,4-디프로필나프탈렌의 클로로포름용액에 실온에서 삼브롬화인(1 eq)을 첨가하고, 이어서 실온에서 1시간 교반하였다. 이어서, 에테르로 추출하고 포화식염수로 세정한 후 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 용매를 제거한 후, 잔사(殘渣)에 대해 실리카겔을 사용한 칼럼크로마토그래피(초산에틸/헥산, 1/50)로 0.115 g(0.4 mmol)의 표제화합물이 백색 고체로서 얻어졌다. 단리 수율 72%.

[0244] 참고 화합물 4의 조제

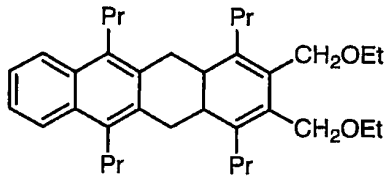


[0245]

[0246] 2,3-비스(2-헥시닐)-1,4-디프로필나프탈렌

[0247] 참고 화합물 3에서 얻어진 2,3-비스(브로모메틸)-1,4-디프로필나프탈렌의 THF 용액에 N,N'-디메틸프로필렌우레아(DMPU) 및 1-펜티닐리튬을 첨가하였다. 반응혼합물을 실온에서 1시간 교반하였다. 3 N 염산을 첨가하여 반응을 종료시켰다. 이어서, 에테르로 추출하고 탄산수소나트륨수용액 및 포화식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압하에서 농축하여 실리카겔을 사용한 칼럼크로마토그래피(초산에틸/헥산, 1/50)로 1.661 g(4.787 mmol)의 표제화합물이 백색 고체로서 얻어졌다. 단리 수율 93%.

[0248] 참고 화합물 5의 조제

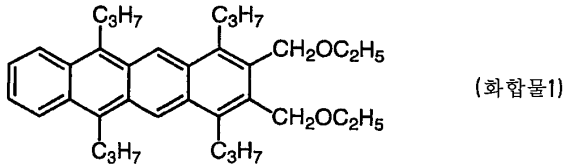


[0249]

[0250] 5,12-디히드로-1,4,6,11-테트라프로필나프타센-2,3-디에톡시메틸

[0251] 참고 화합물 4에서 얻어진 2,3-비스(2-헥시닐)-1,4-디프로필나프탈렌을 -78℃에서 비스(n^5 -시클로펜타디에닐) 디부틸지르코늄의 THF 용액에 첨가하고, 이어서 실온까지 승온시켜 1시간 방치하였다. 이어서, 이 반응물 그대로 실온에서 $NiCl_2(PPh_3)_2$ 및 1,4-디에톡시-2-부틴을 첨가하여 추가로 실온에서 1시간 교반하였다. 이어서, 3 N 염산을 첨가하여 반응을 종료시켰다. 이어서, 에테르로 추출하고 탄산수소나트륨수용액 및 포화식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압하에서 농축한 후, 잔사에 대해서 실리카겔을 사용한 칼럼크로마토그래피(초산에틸/헥산, 1/10)로 표제화합물이 얻어졌다.

[0252] 본 발명 화합물 1의 조제

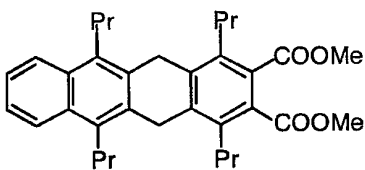


[0253]

[0254] 2,3-비스(에톡시메틸)-1,4,6,11-테트라프로필나프타센

[0255] 참고 화합물 5에서 얻어진 5,12-디히드로-1,4,6,11-테트라프로필나프타센-2,3-디에톡시메틸을 사용하였다. 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논(0.050 g, 0.22 mmol)을 1,4-디옥산(5 ml)의 5,12-디히드로-1,4,6,11-테트라프로필나프타센-2,3-디에톡시메틸(0.2 mmol)용액에 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 3시간 환류하였다. 여과 후, 혼합물 중의 용매를 진공하에 제거하였다. 클로로포름을 첨가하여 다시 여과하였다. 클로로포름/메탄올로부터의 재결정에 의해 표제화합물이 얻어졌다.

[0256] 참고 화합물 6의 조제

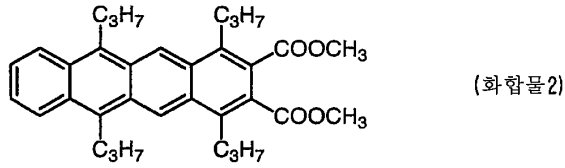


[0257]

[0258] 디메틸 5,12-디히드로-1,4,6,11-테트라프로필나프타센-2,3-디카르복실레이트

[0259] 참고 화합물 4에서 얻어진 2,3-비스(2-헥시닐)-1,4-디프로필나프탈렌을 -78℃에서 비스(n^5 -시클로펜타디에닐) 디부틸지르코늄의 THF 용액에 첨가하고, 이어서 실온까지 승온시켜 1시간 방치하였다. 이어서, 이 반응물 그대로 실온에서 CuCl 및 디메틸아세틸렌디카르복실레이트를 첨가하여 추가로 실온에서 1시간 교반하였다. 이어서, 3 N 염산을 첨가하여 반응을 종료시켰다. 이어서, 에테르로 추출하고 탄산수소나트륨수용액 및 포화식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압하에서 농축한 후, 잔사에 대해서 실리카겔을 사용한 칼럼크로마토그래피(초산에틸/헥산, 1/10)로 1.790 g(4.458 mmol)의 표제화합물이 담황색 고체로서 얻어졌다. 단리 수율 78%.

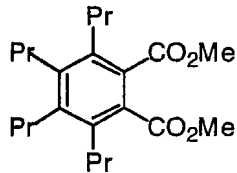
[0260] 본 발명 화합물 2의 조제



[0261]
[0262] 2,3-비스(메톡시카르보닐)-1,4,6-11-테트라프로필나프타센

[0263] 참고 화합물 6에서 얻어진 디메틸 5,12-디히드로-1,4,6,11-테트라프로필나프타센-2,3-디카르복실레이트를 사용하였다. 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논 (0.050 g, 0.22 mmol)을 1,4-디옥산(5 ml)의 디메틸 5,12-디히드로-1,4,6,11-테트라프로필나프타센-2,3-디카르복실레이트(0.103 g, 0.2 mmol)용액에 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 3시간 환류하였다. 여과 후, 혼합물 중의 용매를 진공하에 제거하였다. 클로로포름을 첨가하여 다시 여과하였다. 클로로포름/메탄올로부터의 재결정에 의해 0.076 g의 표제화합물이 적색 침(針)형상 결정으로서 얻어졌다.

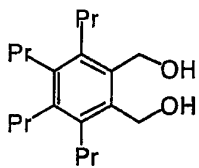
[0264] 참고 화합물 7의 조제



[0265]
[0266] 디메틸 3,4,5,6-테트라프로필프탈레이트

[0267] 비스(η^5 -시클로펜타디에닐)디클로로지르코늄(7.016 g, 24.0 mmol) 및 n-부틸리튬(31.6 ml, 48.0 mmol, 1.52 M)으로부터 조제한 비스(η^5 -시클로펜타디에닐)디부틸지르코늄의 THF 용액 70 ml에, 4-옥탄(5.9 ml, 40.0 mmol)을 -78℃에서 가하였다. 반응혼합물을 실온까지 승온시켜 1시간 교반하였다. DMAD(디메틸 아세틸렌디카르복실레이트)(7.4 ml, 60.0 mmol) 및 CuCl(3.96 g, 40.0 mmol)을 실온에서 반응혼합물에 가하였다. 1시간 교반 후, 3 N HCl로 가수분해하고 혼합물을 헥산으로 추출하였다. 이어서, 탄산수소나트륨수용액 및 포화식염수의 순서로 세정하였다. 무수 황산마그네슘으로 건조하고 실리카겔을 충전제로 해서 칼럼크로마토그래피를 행하여, 담황색 기름의 표제화합물(4.917 g)을 얻었다. GC 수율 82%. 단리 수율 74%.

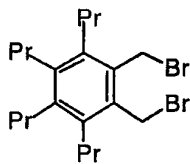
[0268] 참고 화합물 8의 조제



[0269]
[0270] 1,2-비스(히드록시메틸)-3,4,5,6-테트라프로필벤젠

[0271] LiAlH₄(1.20 g, 31.7 mmol)의 50 ml THF 용액에 참고 화합물 7에서 얻어진 디메틸 3,4,5,6-테트라프로필프탈레이트(5.22 g, 14.4 mmol)를 0℃에서 가하였다. 실온에서 1시간 교반한 후, 물로 가수분해하였다. 혼합물을 2 N H₂SO₄로 처리하여 디에틸에테르로 추출하였다. 이어서, 포화식염수로 세정하고 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 실리카겔을 충전제로 해서 칼럼크로마토그래피를 행하여 백색 고체의 표제화합물(3.67 g)을 얻었다. 단리 수율 91%.

[0272] 참고 화합물 9의 조제

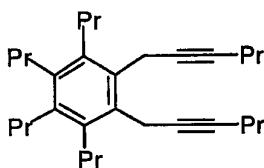


[0273]

[0274] 1,2-비스(브로모메틸)-3,4,5,6-테트라프로필벤젠

[0275] 트리브로모포스핀(0.54 ml, 5.70 mmol)을 참고 화합물 8에서 얻어진 1,2-비스(히드록시메틸)-3,4,5,6-테트라프로필벤젠(1.75 g, 5.70 mmol)의 20 ml 클로로포름용액에 실온에서 적하(滴下)하였다. 1시간 교반 후, 혼합물을 물로 처리하여 클로로포름으로 추출하였다. 이어서, 탄산수소나트륨수용액 및 포화식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 실리카겔을 충전제로 해서 칼럼크로마토그래피를 행하여 백색 고체의 표제화합물(1.866 g)을 얻었다. GC 수율 100%. 단리 수율 87%.

[0276] 참고 화합물 10의 조제

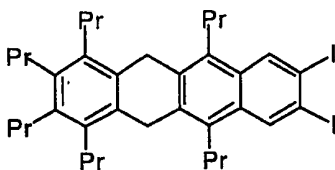


[0277]

[0278] 1,2-비스(2-헥시닐)-3,4,5,6-테트라프로필벤젠

[0279] 1-펜틴(1.67 ml, 17.12 mmol)의 30 ml THF 용액에, n-부틸리튬(9.7 ml, 15.56 mmol, 1.6 M)을 -78℃에서 가하여 혼합물을 실온에서 1시간 교반하였다. 참고 화합물 9에서 얻어진 1,2-비스(브로모메틸)-3,4,5,6-테트라프로필벤젠(1.68 g, 3.89 mmol) 및 DMPU(1.9 ml, 15.56 mmol)를 실온에서 가하였다. 1시간 교반 후, 3 N HCl로 반응을 종료시키고 헥산으로 추출하였다. 이어서, 탄산수소나트륨수용액, 포화식염수의 순서로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 실리카겔을 충전제로 해서 칼럼크로마토그래피를 행하여 백색 고체의 표제화합물(1.520 g)을 얻었다. GC 수율 100%. 단리 수율 97%.

[0280] 참고 화합물 11의 조제

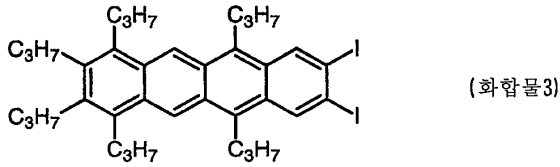


[0281]

[0282] 6,11-디히드로-2,3-디요오드-5,7,8,9,10,12-헥사프로필나프타센

[0283] n-부틸리튬(3.0 ml, 4.8 mmol, 1.6 mol/l)을 Cp₂ZrCl₂(0.702 g, 2.4 mmol)의 THF(20 ml) 용액에 -78℃에서 가하였다. 혼합물을 1시간 교반한 후, 참고 화합물 10에서 얻어진 1,2-비스(2-헥시닐)-3,4,5,6-테트라프로필벤젠(0.813 g, 2.0 mmol)을 가하였다. 쿨링 베스(cooling bath)를 떼어 내고 혼합물을 1시간 교반하였다. 테트라요오드벤젠(1.16 g, 2.0 mmol) 및 DMPU(0.73 ml, 6.0 mmol), CuCl(0.416 g, 4.2 mmol)을 혼합물 중에 첨가하였다. 50℃에서 1시간 교반한 후, 3 N HCl을 가하여 반응을 종료시키고 클로로포름으로 추출하였다. 이어서, 탄산수소나트륨수용액 및 포화식염수로 세정하고 감압한 후, 실리카겔을 충전제로 해서 칼럼크로마토그래피를 행하여 분홍색 고체의 표제화합물(0.477 g)을 얻었다. 단리 수율 33%.

[0284] 본 발명 화합물 3의 조제

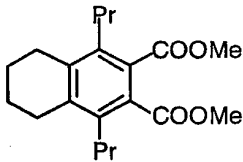


[0285]

[0286] 8,9-디오오드-1,2,3,4,6,11-헥사프로필나프타센

[0287] 참고 화합물 11에서 얻어진 6,11-디히드로-5,7,8,9,10,12-헥사프로필-2,3-디오오드나프타센(0.238 g, 0.324 mmol) 및 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논 (0.081 g, 0.35 mmol), 1,4-디옥산(2 ml)을 반응기에 첨가하였다. 혼합물을 3시간 환류하였다. 냉각 후, 석출물을 여과하여 제거하였다. 혼합물 중의 용매를 진공하에서 제거하여 클로로포름/메탄올로부터 재결정하였다. 주홍색 표제화합물(0.081 g)을 얻었다. 단리 수율 34%.

[0288] 참고 화합물 12의 조제

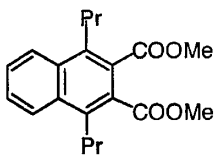


[0289]

[0290] 디메틸 1,4-디프로필-5,6,7,8-테트라히드로나프탈렌-2,3-디카르복실레이트

[0291] 비스(η^5 -시클로펜타디에닐)디클로로지르코늄(16.849 g, 57.64 mmol) 및 n-부틸리튬(75.8 ml, 115.3 mmol, 1.52 M)으로 조제한 비스(η^5 -시클로펜타디에닐)디부틸지르코늄의 200 ml THF 용액에, 4,10-테트라도테카디인(9.14 g, 48.03 mmol)을 -78°C에서 첨가하였다. 반응혼합물을 실온까지 승온시켜 1시간 교반하였다. DMAD(17.4 ml, 144.01 mmol) 및 CuCl(9.51 g, 96.06 mmol)을 실온에서 반응혼합물에 가하였다. 1시간 교반 후, 3 N HCl로 가수분해하여 헥산으로 추출하였다. 탄산수소나트륨수용액, 포화식염수의 순서로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 실리카겔을 충전제로 해서 칼럼크로마토그래피를 행하여 메탄올로부터 재결정시켰다. 무색 결정의 표제화합물(8.133 g)을 얻었다. GC 수율 58%. 단리 수율 51%.

[0292] 참고 화합물 13의 조제

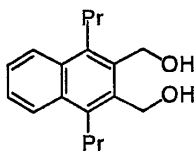


[0293]

[0294] 디메틸 1,4-디프로필나프탈렌-2,3-디카르복실레이트

[0295] 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논(1.362 g, 6.0 mmol)을 참고 화합물 12에서 얻어진 디메틸 1,4-디프로필-5,6,7,8-테트라히드로나프탈렌-2,3-디카르복실레이트의 벤젠용액(20 ml)(0.665 g, 2.0 mmol)에 가하였다. 혼합물을 24시간 환류하였다. 여과 후, 혼합물을 진공중에서 감압하였다. 실리카겔을 충전제로 해서 칼럼크로마토그래피를 행하여 무색 결정의 표제화합물(0.464 g)을 얻었다. GC 수율 87%. 단리 수율 71%.

[0296] 참고 화합물 14의 조제

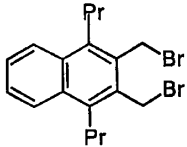


[0297]

[0298] 2,3-비스(히드록시메틸)-1,4-디프로필나프탈렌

[0299] LiAlH_4 (0.075 g, 1.98 mmol)의 5 ml THF 용액에 참고 화합물 13에서 얻어진 디메틸 2,3-디카복실레이트(0.295 g, 0.898 mmol)를 0°C에서 가하였다. 실온에서 1시간 교반한 후, 물로 가수분해를 행하였다. 혼합물을 2 N H_2SO_4 로 처리하여 디에틸에테르로 추출하였다. 추출물을 포화식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압하에서 농축하여 백색 고체의 표제화합물 (0.219 g)을 얻었다. 단리 수율 90%.

[0300] 참고 화합물 15의 조제

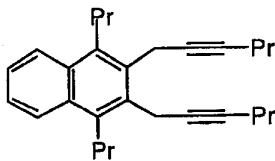


[0301]

[0302] 2,3-비스(브로모메틸)-1,4-디프로필나프탈렌

[0303] 트리브로모포스핀(0.04 ml, 0.42 mmol)을 참고 화합물 14에서 얻어진 2,3-비스(히드록시메틸)-1,4-디프로필나프탈렌(0.109 g, 0.40 mmol)의 5 ml 클로로포름용액에 실온에서 적하하였다. 1시간 교반한 후, 혼합물을 물로 처리하여 클로로포름으로 추출하였다. 탄산수소나트륨수용액 및 포화식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 실리카겔을 충전제로 해서 칼럼크로마토그래피를 행하여 백색 고체의 표제화합물(0.115 g)을 얻었다. 단리 수율 72%.

[0304] 참고 화합물 16의 조제

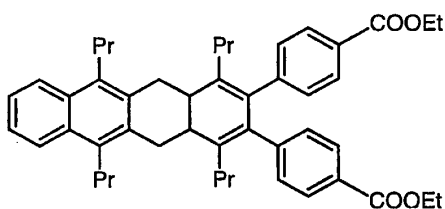


[0305]

[0306] 2,3-비스(2-헥시닐)-1,4-디프로필나프탈렌

[0307] 1-펜틴(2.05 ml, 21.06 mmol)의 30 ml THF 용액에, n-부틸리튬(7.6 ml, 19.1 mmol, 2.52 M)을 -78°C에서 가하여 혼합물을 실온에서 1시간 교반하였다. 참고 화합물 15에서 얻어진 2,3-비스(브로모메틸)-1,4-디프로필나프탈렌(1.91 g, 4.79 mmol) 및 DMPU(2.3 ml, 19.1 mmol)를 실온에서 가하였다. 1시간 교반 후, 3 N HCl로 처리하여 헥산으로 추출하였다. 탄산수소나트륨수용액 및 포화식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 실리카겔을 충전제로 해서 칼럼크로마토그래피를 행하여 백색 고체의 표제화합물(1.66 g)을 얻었다. 단리 수율 93%.

[0308] 참고 화합물 17의 조제



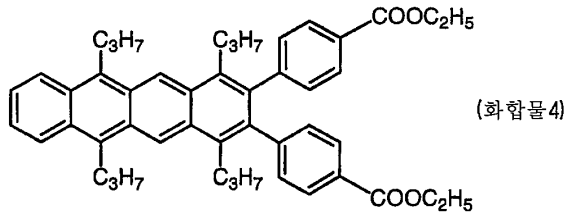
[0309]

[0310] 2,3-비스(에톡시카르보닐페닐)-5,12-디히드로-1,4,6,11-테트라프로필나프타센

[0311] 비스(η^5 -시클로펜타디에닐)디클로로지르코늄(0.351 g, 1.2 mmol) 및 n-부틸리튬(1.5 ml, 2.4 mmol, 1.6 M)으로 조제한 비스(η^5 -시클로펜타디에닐)디부틸지르코늄의 20 ml THF 용액에, 참고 화합물 16에서 얻어진 2,3-비스

(2-헥시닐)-1,4-디프로필나프탈렌(0.373 g, 1.0 mmol)을 -78℃에서 가하였다. 반응혼합물을 실온까지 승온시켜 1시간 교반하였다. 비스(에톡시카르보닐페닐)아세틸렌(1.5 mmol) 및 NiBr₂(PPh₃)₂(0.892 g, 1.2 mmol)를 실온에서 반응혼합물에 가하였다. 24시간 교반한 후, 3 N HCl로 가수분해하여 헥산으로 추출하였다. 탄산수소나트륨수용액 및 포화식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 실리카겔을 충전제로 해서 칼럼크로마토그래피를 행하여 표제화합물을 얻었다.

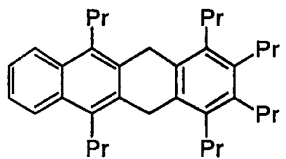
[0312] 본 발명 화합물 4의 조제



[0313] 2,3-비스(4-에톡시카르보닐페닐)-1,4,6,11-테트라프로필나프타센

[0314] 참고 화합물 17에서 얻어진 2,3-비스(에톡시카르보닐페닐)-5,12-디히드로-1,4,6,11-테트라프로필나프타센(1.04 mmol) 및 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논 (0.260 g, 1.14 mmol), 1,4-디옥산(3 ml)을 반응기에 첨가하였다. 혼합물을 24시간 환류하고 냉각한 후, 석출물을 여과하여 제거하였다. 혼합물 중의 용매를 진공하에 제거하고, 클로로포름/메탄올로부터 재결정화하여 표제화합물을 얻었다.

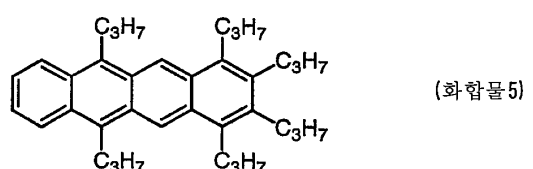
[0316] 참고 화합물 18의 조제



[0317] 5,12-디히드로-1,2,3,4,6,11-헥사프로필나프타센

[0318] 비스(η^5 -시클로펜타디에닐)디클로로지르코늄(0.351 g, 1.2 mmol) 및 n-부틸리튬(1.5 ml, 2.4 mmol, 1.6 M)으로 조제한 비스(η^5 -시클로펜타디에닐)디부틸지르코늄의 20 ml THF 용액에, 참고 화합물 16에서 얻어진 2,3-비스(2-헥시닐)-1,4-디프로필나프탈렌(0.373 g, 1.0 mol)을 -78℃에서 가하였다. 반응혼합물을 실온까지 승온시켜 1시간 교반하였다. 4-옥틴(0.22 ml, 1.5 mmol) 및 NiBr₂(PPh₃)₂(0.892 g, 1.2 mmol)를 실온에서 반응혼합물에 가하였다. 24시간 교반한 후, 3 N HCl로 가수분해하여 헥산으로 추출하였다. 탄산수소나트륨수용액 및 포화식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 실리카겔을 충전제로 해서 칼럼크로마토그래피를 행하여 에탄올로 분말화(粉末化)함으로써 약간 주황색 분말의 표제화합물(0.224 g)을 얻었다. 단리 수율 46%.

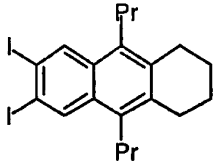
[0320] 본 발명 화합물 5의 조제



[0321] 1,2,3,4,6,11-헥사프로필나프타센

[0322] 참고 화합물 18에서 얻어진 5,12-디히드로-1,2,3,4,6,11-헥사프로필나프타센 (0.503 g, 1.04 mmol) 및 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논(0.260 g, 1.14 mmol), 1,4-디옥산(3 ml)을 반응기에 첨가하였다. 혼합물을 24시간 환류하여 냉각 후, 석출물을 여과하여 제거하였다. 혼합물 중의 용매를 진공하에 제거하고, 클로로포름/메탄올로부터 재결정화하여 주황색의 표제화합물(0.112 g)을 얻었다. NMR 수율 36%. 단리 수율 22%.

[0324] 참고 화합물 19의 조제

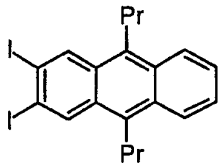


[0325]

[0326] 9,10-디프로필-2,3-디요오드-5,6,7,8-테트라히드로안트라센

[0327] 비스(η^5 -시클로펜타디에닐)디클로로지르코늄(0.175 g, 0.6 mmol)의 THF(25 ml) 용액에, -78°C에서 n-부틸리튬(0.75 ml, 1.2 mmol, 1.6 mol/l)을 첨가하였다. 이 용액을 1시간 교반하고 4,10-테트라도데카디인(0.095 ml, 0.5 mmol)을 가하였다. 쿨링 배스를 떼어 내고 혼합물을 1시간 교반하였다. 테트라요오드벤젠(0.582 g, 1.0 mmol) 및 DMPU(0.18 ml, 1.5 mmol), CuCl(0.104 g, 1.1 mmol)을 혼합물에 가하였다. 50°C에서 1시간 교반한 후, 3 N 염산을 첨가하여 반응을 종료시켰다. 이어서, 에테르로 추출하고 탄산수소나트륨수용액 및 포화식염수로 세정하였다. 감압하에서 농축한 후, 잔사에 대해서 실리카겔을 충전제로 해서 칼럼크로마토그래피를 행하여 무색 고체의 표제화합물(0.148 g)을 얻었다. 단리 수율 57%.

[0328] 참고 화합물 20의 조제

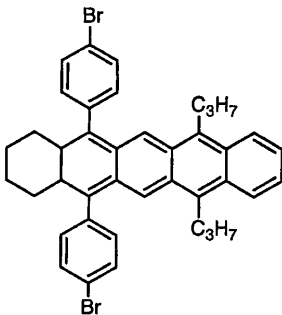


[0329]

[0330] 9,10-디프로필-2,3-디요오드안트라센

[0331] 참고 화합물 19에서 얻어진 9,10-디프로필-2,3-디요오드-5,6,7,8-테트라히드로안트라센(0.259 g, 0.5 mmol) 및 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논(0.341 g, 1.5 mmol), 1,4-디옥산(3 ml)을 반응기에 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 1시간 환류하여 냉각 후, 석출물을 여과하여 제거하였다. 혼합물 중의 용매를 진공하에서 제거하였다. 칼럼크로마토그래피(헥산)를 행하여 담황색 고체의 표제화합물(0.109 g)을 얻었다. 단리 수율 42%.

[0332] 본 발명 화합물 6의 조제



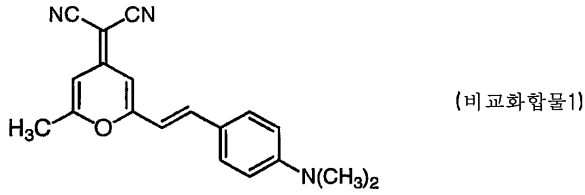
(화합물6)

[0333]

[0334] 5,14-비스(4-브로모페닐)-1,2,3,4-테트라히드로-7,12-디프로필펜타센

[0335] 비스(η^5 -시클로펜타디에닐)디클로로지르코늄(0.161 g, 0.551 mmol) 및 n-부틸리튬(0.7 ml, 1.6 M, 1.1 mmol)으로 조제한 비스(η^5 -시클로펜타디에닐)디부틸지르코늄의 THF 용액에, 1,8-비스(p-브로모페닐)-1,7-옥타디인(0.191 g, 0.459 mmol)을 -78°C에서 첨가하였다. 계속해서 실온에서 1시간 방치하였다. CuCl(0.095 g, 0.964 mmol) 및 DMPU(0.17 ml, 1.38 mmol), 참고 화합물 20에서 얻어진 2,3-디요오드-9,10-디프로필안트라센(0.236 g, 0.459 mmol)을 혼합물에 첨가하였다. 50°C에서 1시간 가열한 후, 혼합물 중의 용매를 진공하에서 제거하였다. 칼럼크로마토그래피(클로로포름)를 행하였다. 클로로포름/메탄올로부터의 재결정에 의해 주황색의 표제화합물(0.177 g)이 얻어졌다. 단리 수율 57%.

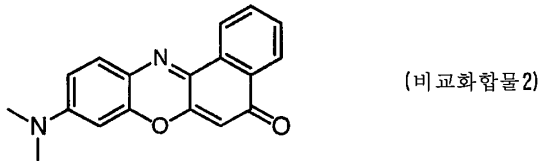
[0336] 비교 화합물 1



[0337]

[0338] 표제화합물을 알드리치사로부터 구입하여 그대로 사용하였다.

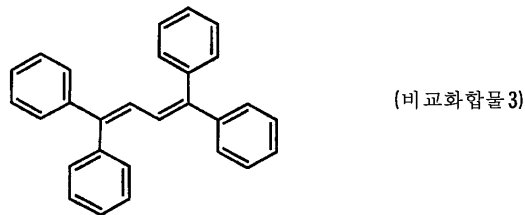
[0339] 비교 화합물 2



[0340]

[0341] 표제화합물을 엑시톤사로부터 구입하여 그대로 사용하였다.

[0342] 비교 화합물 3



[0343]

[0344] 표제화합물을 알드리치사로부터 구입하여 그대로 사용하였다.

[0345] 실시예 1

[0346] 두께 130 nm의 ITO 투명전극(양극)을 갖는 유리기판을 아세톤, 기판세정제, 증류수, 이소프로필알코올의 순서로 초음파 세정하였다. 추가로, UV/오존 세정한 후, 증착장치 홀더에 고정하였다. 증착조는 10^{-6} Torr 정도로 감압하여 ITO 투명전극 상에 TPD[N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐벤지딘]를 막두께 약 30 nm 증착한 후에, 상기와 같이 조제한 표 1에 기재의 화합물 및 Alq. [트리스(8-히드록시퀴놀리네이트)알루미늄]를 1:100의 중량비로 막두께 약 40 nm로 증착하였다. 더욱이, Alq.를 단독으로 막두께 약 20 nm로 증착하였다. 이어서, 유기 박막 상에 패터닝한 마스크(발광 면적은 5 mm×5 mm)를 설치하고, 마그네슘과 은을 막두께 약 150 nm로 공증착(중량비 10:1)하여 음극으로 해서 유기 EL 소자를 제작하였다. 이 유기 EL 소자를 KEITHLEY사제 소스미터 2400형을 사용하여 직류전압을 인가하여 발광시키고, 그 휘도를 TOPCON사의 휘도계 BM-9형, 발광과장을 하마마츠 포토닉스(Hamamatsu Photonics)사제 멀티채널 검출기 PMA-11형을 사용하여 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	최고 휘도 (cd/m ²)	구동전압 (V)	발광파장 (nm)
본 발명 화합물1	2100	11	520
본 발명 화합물2	2000	12	525
본 발명 화합물4	2600	13	520
본 발명 화합물5	2700	13	520
본 발명 화합물6	2800	14	525
비교 화합물1	1400	14	600
비교 화합물2	320	15	570

[0347]

[0348]

실시에 2

[0349]

실시에 1과 동일하게 ITO 투명전극을 세정 후, 증착장치의 기관 홀더에 고정하였다. 증착조는 10⁻⁶ Torr 정도로 감압하여 ITO 투명전극 상에 TPD[N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐벤지딘]를 막두께 약 30 nm, 상기와 같이 조제한 표 2에 기재의 화합물을 막두께 약 40 nm, Alq. [트리스(8-히드록시퀴놀리네이트)알루미늄]를 막두께 60 nm의 순서로 증착하였다. 이어서, 실시에 1과 동일하게 음극을 증착하여 평가를 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	최고 휘도 (cd/m ²)	구동전압 (V)
본 발명 화합물1	2400	12
본 발명 화합물2	2200	11
본 발명 화합물4	2800	13
본 발명 화합물5	3000	13
본 발명 화합물6	3200	12
비교 화합물1	1100	13

[0350]

[0351]

PVK [폴리(N-비닐카르바졸)] 21 mg, PBD [2-(4-비페닐일)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸] 9 mg, 상기와 같이 조제한 표 3에 기재의 화합물 1 mg을 1,2-디클로로에탄 3 ml에 용해하고, 실시에 1과 동일하게 세정한 ITO 기관에 스핀 코팅하였다. 유기 박막의 막두께는 약 60 nm였다. 이어서, 실시에 1과 동일하게 음극(150 nm)을 증착하여 평가를 행하였다. 그 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

	최고 휘도 (cd/m ²)	구동전압 (V)	발광파장 (nm)
본 발명 화합물1	1 2 0 0	1 5	5 1 5
본 발명 화합물2	1 1 0 0	1 6	5 2 5
본 발명 화합물3	1 2 0 0	1 6	5 4 0
본 발명 화합물4	1 3 0 0	1 7	5 2 0
본 발명 화합물5	1 4 0 0	1 6	5 2 0
본 발명 화합물6	1 1 0 0	1 6	5 3 0
비교 화합물1	7 0 0	1 6	6 0 0
비교 화합물3	6 8 0	1 6	4 8 0

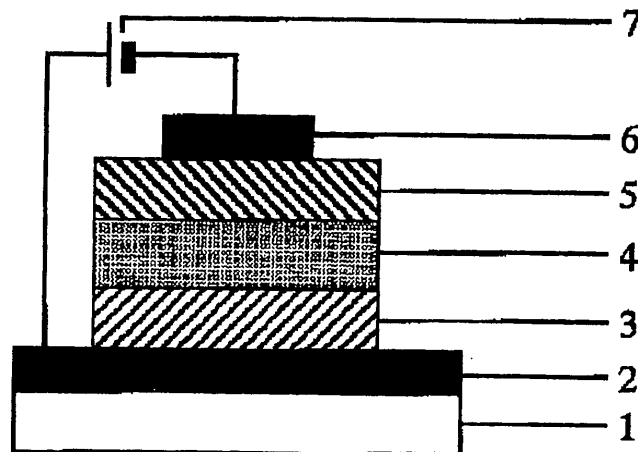
[0352]

[0353]

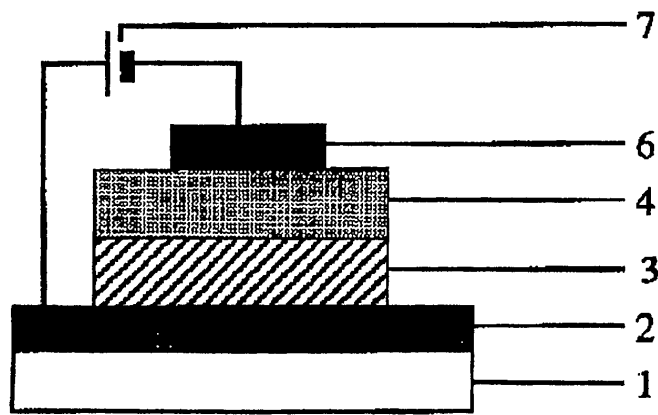
본 발명에 의하면 안정성, 내구성, 발광 휘도, 발광효율이 우수한 유기 전계 발광소자용 재료 및 유기 전계 발광소자를 제공할 수 있다.

도면

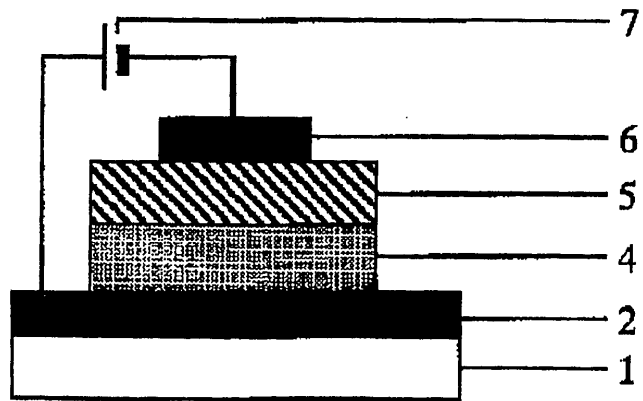
도면1



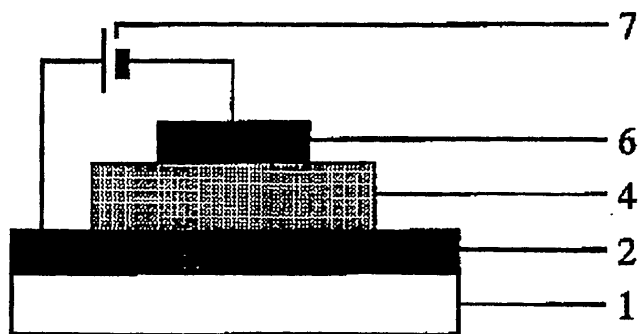
도면2



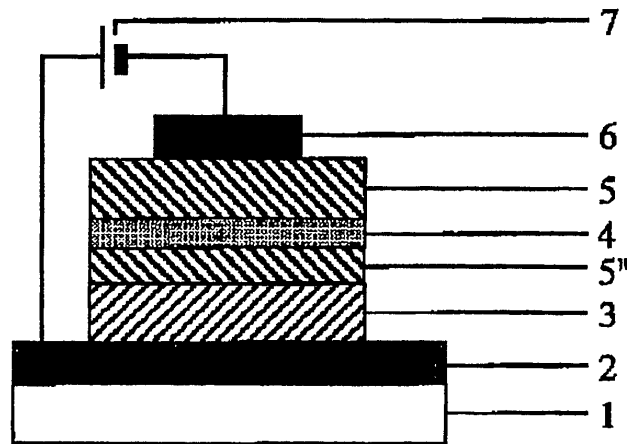
도면3



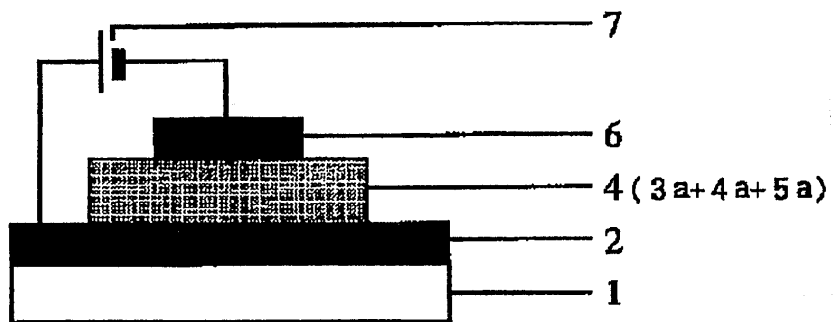
도면4



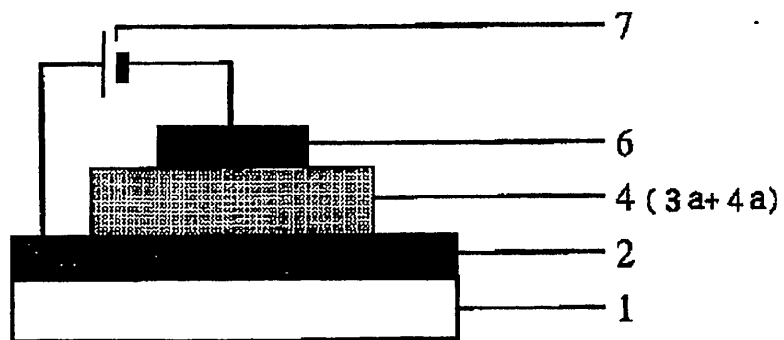
도면5



도면6



도면7



도면8

