



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0096234
(43) 공개일자 2017년08월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) C07D 213/127 (2006.01)
C07D 213/16 (2006.01) C07D 213/22 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 51/0058 (2013.01)
C07D 213/127 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7022637(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2010년05월28일
심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2011-7028178
원출원일자(국제) 2010년05월28일
심사청구일자 2015년03월31일
- (85) 번역문제출일자 2017년08월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/059063
- (87) 국제공개번호 WO 2010/137678
국제공개일자 2010년12월02일
- (30) 우선권주장
JP-P-2009-130637 2009년05월29일 일본(JP)

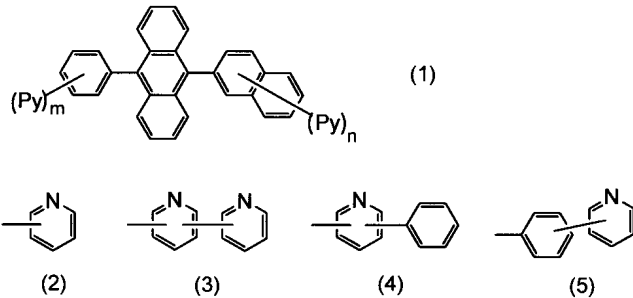
- (71) 출원인
제이엔씨 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 2반 1코
- (72) 발명자
오노 요우헤이
일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5반치노 1 짓
쑈 세끼유 가가꾸 가부시키가이샤 고이 쟁큐쇼 나
이
바바 다이스케
일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5반치노 1 짓
쑈 세끼유 가가꾸 가부시키가이샤 고이 쟁큐쇼 나
이
우치다 마나부
일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5반치노 1 짓
쑈 세끼유 가가꾸 가부시키가이샤 고이 쟁큐쇼 나
이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 전자 수송 재료 및 이것을 사용한 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명의 식 (1) 로 나타내는 화합물은 유기 EL 소자의 전자 수송 재료로서 유용하고, 이 전자 수송 재료를 사 용함으로써 유기 EL 소자의 장수명화 등에 기여한다.



식 (1) 중, Py 는, 각각 독립적으로 식 (2), (3), (4), 또는 (5) 로 나타내는 기이고 ; m 및 n 은 0 또는 1 인 데, m + n = 1 이고 ; 식 중의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 및 피리딘 고리의 -H 는 독립적으로 탄소수 1~6 의 알킬 또는 탄소수 3~6 의 시클로알킬로 치환되어 있어도 된다.

(52) CPC특허분류

C07D 213/16 (2013.01)

C07D 213/22 (2013.01)

C09K 11/06 (2013.01)

H01L 51/0067 (2013.01)

H01L 51/5048 (2013.01)

H01L 51/5072 (2013.01)

C09K 2211/1007 (2013.01)

C09K 2211/1011 (2013.01)

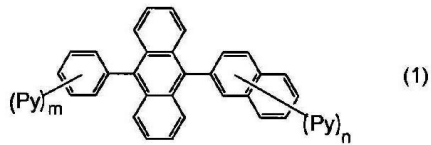
C09K 2211/1029 (2013.01)

명세서

청구범위

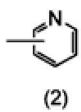
청구항 1

하기 식 (1) 로 나타내는 화합물.



식 (1) 중,

Py 는 독립적으로 식 (2) 로 나타내는 기이고 ;



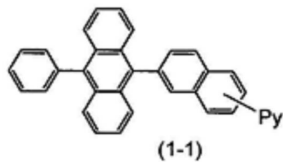
m 은 0 이고, n 은 1 이고 ;

식 중의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 및 피리딘 고리의 -H 는 독립적으로 탄소수 1~6 의 알킬 또는 탄소수 3~6 의 시클로알킬로 치환되어 있어도 된다.

청구항 2

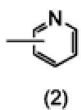
제 1 항에 있어서,

하기 식 (1-1) 로 나타내는 화합물.



식 (1-1)중,

Py 는 식 (2) 로 나타내는 기이고 ;

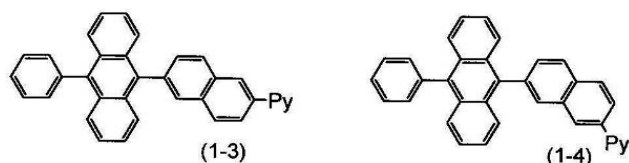


식 중의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 및 피리딘 고리의 -H 는 독립적으로 탄소수 1~6 의 알킬 또는 탄소수 3~6 의 시클로알킬로 치환되어 있어도 된다.

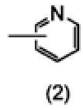
청구항 3

제 1 항에 있어서,

하기 식 (1-3) 또는 (1-4) 로 나타내는 화합물.



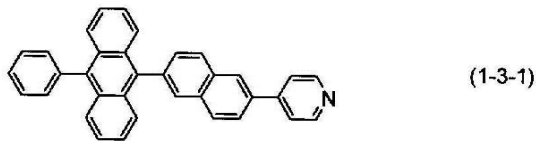
식 (1-3) 및 (1-4) 에 있어서,
Py 는, 식 (2) 로 나타내는 기이고 ;



식 중의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 및 피리딘 고리의 -H 는 독립적으로 탄소수 1~6 의 알킬 또는 탄소수 3~6 의 시클로알킬로 치환되어 있어도 된다.

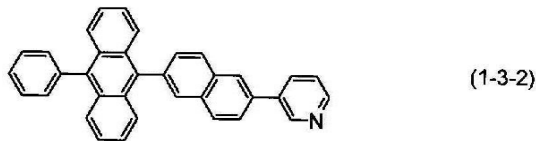
청구항 4

제 1 항에 있어서,
하기 식 (1-3-1) 로 나타내는 화합물.



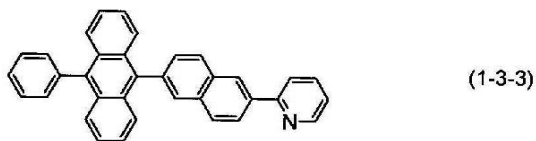
청구항 5

제 1 항에 있어서,
하기 식 (1-3-2) 로 나타내는 화합물.



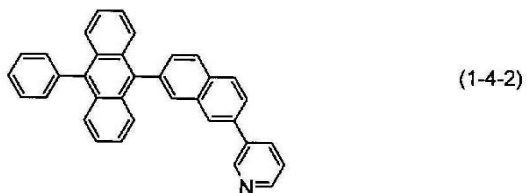
청구항 6

제 1 항에 있어서,
하기 식 (1-3-3) 으로 나타내는 화합물.



청구항 7

제 1 항에 있어서,
하기 식 (1-4-2) 로 나타내는 화합물.



청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 함유하는 전자 수송 재료.

청구항 9

양극 및 음극으로 이루어지는 1 쌍의 전극과, 그 1 쌍의 전극 사이에 배치되는 발광층과, 상기 음극과 그 발광층 사이에 배치되고, 제 8 항에 기재된 전자 수송 재료를 함유하는 전자 수송층 및/또는 전자 주입층을 갖는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 전자 수송층 및 전자 주입층의 적어도 1 개는, 추가로 퀴놀리놀계 금속 착물, 비피리딘 유도체, 페난트롤린 유도체 및 보란 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 함유하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

전자 수송층 및 전자 주입층의 적어도 1 개가, 추가로 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리 토금속의 산화물, 알칼리 토금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기 착물, 알칼리 토금속의 유기 착물 및 희토류 금속의 유기 착물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 함유하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

전자 수송층 및 전자 주입층의 적어도 1 개가, 추가로 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리 토금속의 산화물, 알칼리 토금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기 착물, 알칼리 토금속의 유기 착물 및 희토류 금속의 유기 착물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 함유하는 유기 전계 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 피리달기를 갖는 신규 전자 수송 재료, 이 전자 수송 재료를 사용한 유기 전계 발광 소자 (이하, 유기 EL 소자 또는 간단히 소자라고 약기하는 경우가 있다) 등에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 차세대 풀 컬러 플랫 패널 디스플레이로서 유기 EL 소자가 주목받고 있고, 활발한 연구가 이루어지고 있다. 유기 EL 소자의 실용화를 촉진하기 위해서는, 소자의 구동 전압의 저감, 장수명화가 불가결한 요소이고, 이들을 달성하기 위해 새로운 전자 수송 재료의 개발이 이루어져 왔다. 특히, 청색 소자의 구동 전압 저하, 장수명화는 필수이다. 특허문헌 1 (일본 공개특허공보 2003-123983호) 에는, 페난트롤린 유도체 또는 그 유사체인 2,2'-비피리딜 화합물을 전자 수송 재료에 사용함으로써 유기 EL 소자를 저전압으로 구동시킬 수 있다고 기재되어 있다. 그러나 이 문헌의 실시예에 보고되어 있는 소자의 특성 (구동 전압, 발광 효율 등) 은 비교예를 기준으로 한 상대값일 뿐이고, 실용적인 값으로 판단할 수 있는 실측값은 기재되어 있지 않다.

그 외에, 2,2'-비피리딜 화합물을 전자 수송 재료에 사용한 예가, 비특허문헌 1 (Proceedings of the 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence), 특허문헌 2 (일본 공개특허공보 2002-158093호) 및 특허문헌 3 (국제공개 2007/86552 팜플렛) 에 개시되어 있다. 비특허문헌 1 에 기재되어 있는 화합물은 Tg 가 낮아, 실용적이지 않았다. 특허문헌 2 및 3 에 기재된 화합물은 비교적 저전압으로 유기 EL 소자를 구동시킬 수 있지만, 실용화를 위해서는 보다 장수명화가 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0003] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2003-123983호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2002-158093호
- (특허문헌 0003) 국제공개 2007/86552 팜플렛

비특허문헌

- [0004] (비특허문헌 0001) Proceedings of the 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (2000)

발명의 내용

해결하려는 과제

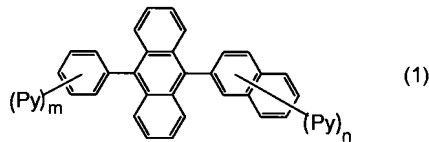
- [0005] 본 발명은 이러한 종래 기술이 갖는 과제를 감안하여 이루어진 것이다. 본 발명은 유기 EL 소자의 장수명화 등에 기여하는 전자 수송 재료를 제공하는 것을 과제로 한다. 또한, 본 발명은 이 전자 수송 재료를 사용한 유기 EL 소자를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

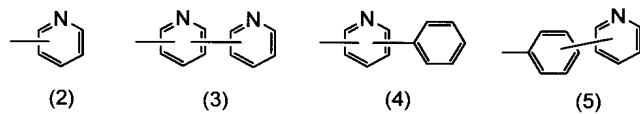
- [0006] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 9-(2-나프틸)-10-페닐안트라센의 나프틸 또는 페닐 중 어느 일방에, 피리딜, 비피리딜, 페닐피리딜, 또는 피리딜페닐을 갖는 화합물을 유기 EL 소자의 전자 수송층에 사용함으로써, 장수명으로 구동할 수 있는 유기 EL 소자가 얻어지는 것을 알아내고, 이 지견에 기초하여 본 발명을 완성하였다.

- [0007] 상기 과제는 이하에 나타내는 각 항에 의해 해결된다.

- [0008] [1] 하기 식 (1) 로 나타내는 화합물.

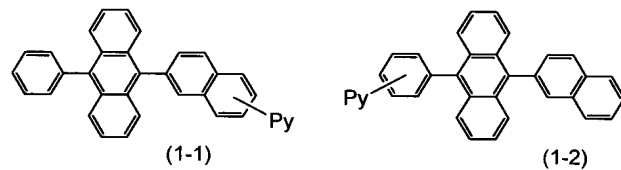


- [0009] 식 (1) 중,
- [0010] Py 는 독립적으로 식 (2), (3), (4), 또는 (5) 로 나타내는 기이고 ;



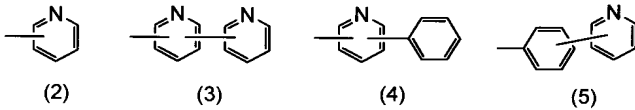
- [0011] m 및 n 은 0 또는 1 인데, m + n = 1 이고 ;
- [0012] 식 중의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 및 피리딘 고리의 -H 는 독립적으로 탄소수 1~6 의 알킬 또는 탄소수 3~6 의 시클로알킬로 치환되어 있어도 된다.

- [0013] [2] 하기 식 (1-1) 또는 (1-2) 로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



- [0014] 식 (1-1) 또는 (1-2) 중,

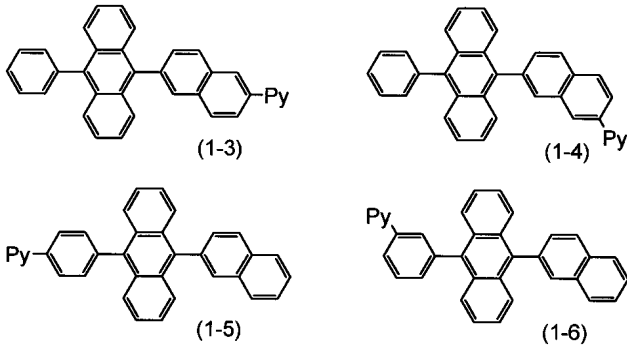
[0018] Py 는, 식 (2), (3), (4), 또는 (5) 로 나타내는 기이고 ;



[0019]

[0020] 식 중의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 및 피리딘 고리의 -H 는 독립적으로 탄소수 1~6 의 알킬 또는 탄소수 3~6 의 시클로알킬로 치환되어 있어도 된다.

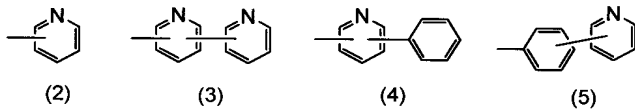
[0021] [3] 하기 식 (1-3), (1-4), (1-5), 또는 (1-6) 으로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



[0022]

[0023] 식 (1-3)~(1-6) 의 각각에 있어서,

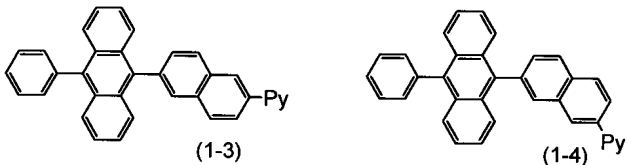
[0024] Py 는, 식 (2), (3), (4) 또는 (5) 로 나타내는 기이고 ;



[0025]

[0026] 식 중의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 및 피리딘 고리의 -H 는 독립적으로 탄소수 1~6 의 알킬 또는 탄소수 3~6 의 시클로알킬로 치환되어 있어도 된다.

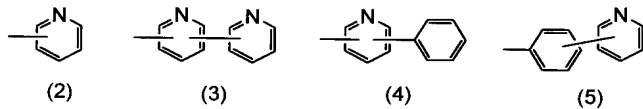
[0027] [4] 하기 식 (1-3) 또는 (1-4) 로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



[0028]

[0029] 식 (1-3) 및 (1-4) 에 있어서,

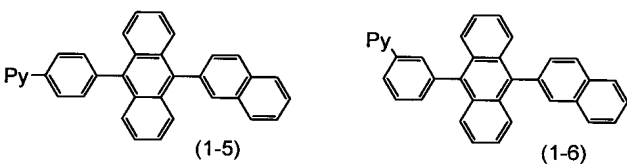
[0030] Py 는, 식 (2), (3), (4) 또는 (5) 로 나타내는 기이고 ;



[0031]

[0032] 식 중의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 및 피리딘 고리의 -H 는 독립적으로 탄소수 1~6 의 알킬 또는 탄소수 3~6 의 시클로알킬로 치환되어 있어도 된다.

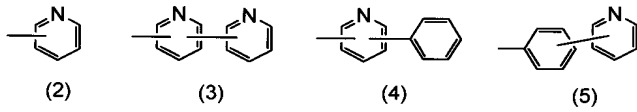
[0033] [5] 하기 식 (1-5) 또는 (1-6) 으로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



[0034]

[0035] 식 (1-5) 및 (1-6) 에 있어서,

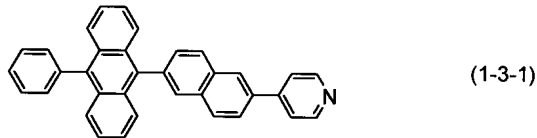
[0036] Py 는, 식 (2), (3), (4) 또는 (5) 로 나타내는 기이고 ;



[0037]

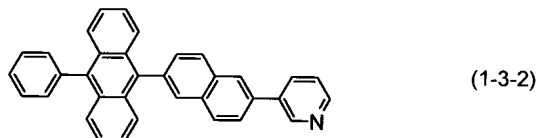
[0038] 식 중의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 및 피리딘 고리의 -H 는 독립적으로 탄소수 1~6 의 알킬 또는 탄소수 3~6 의 시클로알킬로 치환되어 있어도 된다.

[0039] [6] 하기 식 (1-3-1) 로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



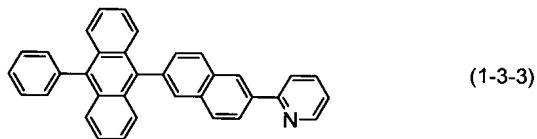
[0040]

[0041] [7] 하기 식 (1-3-2) 로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



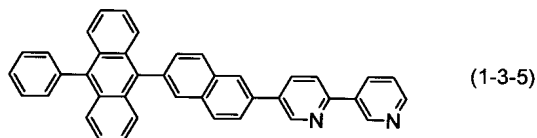
[0042]

[0043] [8] 하기 식 (1-3-3) 으로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



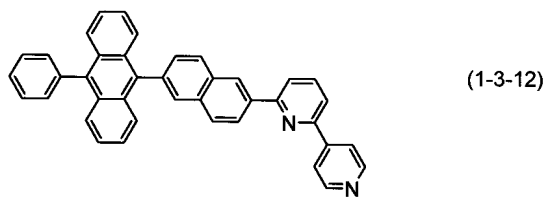
[0044]

[0045] [9] 하기 식 (1-3-5) 로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



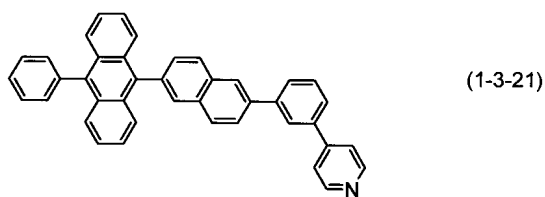
[0046]

[0047] [10] 하기 식 (1-3-12) 로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



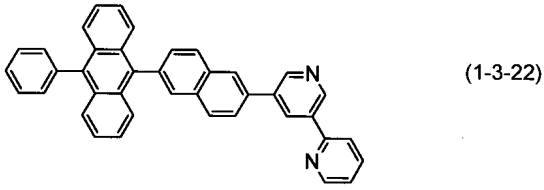
[0048]

[0049] [11] 하기 식 (1-3-21) 로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



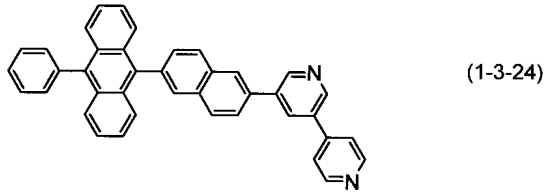
[0050]

[0051] [12] 하기 식 (1-3-22) 로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



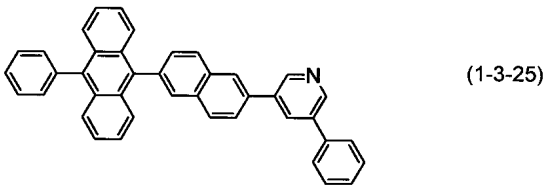
[0052]

[0053] [13] 하기 식 (1-3-24) 로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



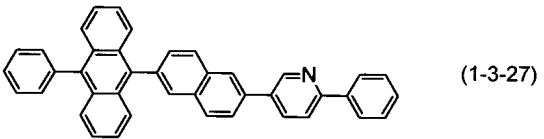
[0054]

[0055] [14] 하기 식 (1-3-25) 로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



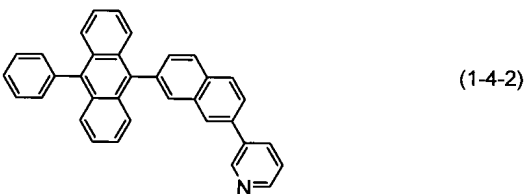
[0056]

[0057] [15] 하기 식 (1-3-27) 로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



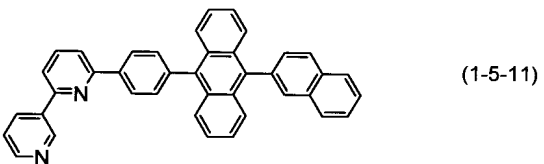
[0058]

[0059] [16] 하기 식 (1-4-2) 로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



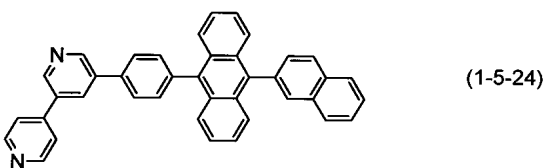
[0060]

[0061] [17] 하기 식 (1-5-11) 로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



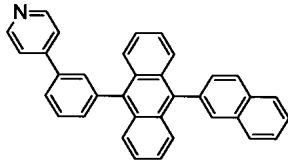
[0062]

[0063] [18] 하기 식 (1-5-24) 로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



[0064]

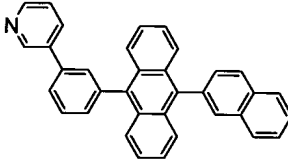
[0065] [19] 하기 식 (1-6-1) 로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



(1-6-1)

[0066]

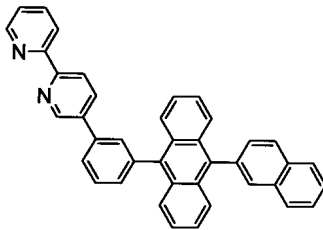
[0067] [20] 하기 식 (1-6-2) 로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



(1-6-2)

[0068]

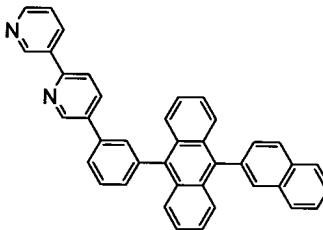
[0069] [21] 하기 식 (1-6-4) 로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



(1-6-4)

[0070]

[0071] [22] 하기 식 (1-6-5) 로 나타내는 상기 [1] 항에 기재된 화합물.



(1-6-5)

[0072]

[0073] [23] 상기 [1]~[22] 중 어느 1 항에 기재된 화합물을 함유하는 전자 수송 재료.

[0074] [24] 양극 및 음극으로 이루어지는 1 쌍의 전극과, 그 1 쌍의 전극 사이에 배치되는 발광층과, 상기 음극과 그 발광층 사이에 배치되고, 상기 [23] 항에 기재된 전자 수송 재료를 함유하는 전자 수송층 및/또는 전자 주입층을 갖는 유기 전계 발광 소자.

[0075] [25] 전자 수송층 및 전자 주입층의 적어도 1 개는, 추가로 퀴놀리놀계 금속 착물, 비피리딘 유도체, 페난트롤린 유도체 및 보란 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 함유하는, 상기 [24] 항에 기재된 유기 전계 발광 소자.

[0076] [26] 전자 수송층 및 전자 주입층의 적어도 1 개가, 추가로 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리 토금속의 산화물, 알칼리 토금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기 착물, 알칼리 토금속의 유기 착물 및 희토류 금속의 유기 착물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 함유하는, 상기 [24] 항 또는 [25] 항에 기재된 유기 전계 발광 소자.

발명의 효과

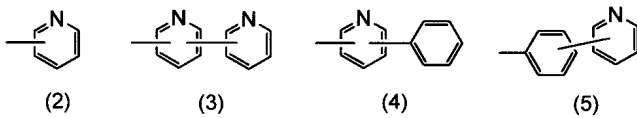
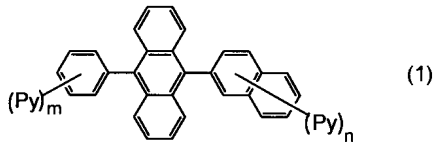
[0077] 본 발명의 화합물은 박막 상태에서 전압을 인가해도 안정적이고, 또한, 전하의 수송 능력이 높다는 특징을 갖는다. 본 발명의 화합물은 유기 EL 소자에 있어서의 전하 수송 재료로서 적합하다. 본 발명의 화합물을 유기 EL 소자의 전자 수송층에 사용함으로써, 긴 수명을 갖는 유기 EL 소자를 얻을 수 있다. 본 발명의 유기 EL 소자를 사용함으로써, 풀 컬러 표시 등의 고성능의 디스플레이 장치를 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0078] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 또, 본 명세서에 있어서는, 예를 들어 「식 (1-3-1)」로 나타내는 화합물」을 「화합물 (1-3-1)」이라고 하는 경우가 있다. 「식 (1-3-2)로 나타내는 화합물」을 「화합물 (1-3-2)」라고 하는 경우가 있다. 그 밖의 식 기호, 식 번호에 대해서도 동일하게 취급된다.

[0079] <화합물의 설명>

[0080] 본원의 제 1 발명은 하기의 식 (1)로 나타내는 피리딜, 비피리딜, 페닐피리딜, 또는 피리딜페닐을 갖는 화합물이다.



[0081] 식 (1) 중, Py는 독립적으로 식 (2), (3), (4), 또는 (5)로 나타내는 기이고, m 및 n은 0 또는 1인데, m + n = 1이다.

[0083] 식 (2)로 나타내는 피리딜은, 구체적으로는 2-피리딜, 3-피리딜 또는 4-피리딜이다.

[0084] 식 (3)으로 나타내는 비피리딜은, 구체적으로는 2,2'-비피리딘-5-일, 2,2'-비피리딘-6-일, 2,2'-비피리딘-4-일, 2,3'-비피리딘-5-일, 2,3'-비피리딘-6-일, 2,3'-비피리딘-4-일, 2,4'-비피리딘-5-일, 2,4'-비피리딘-6-일, 2,4'-비피리딘-4-일, 3,2'-비피리딘-6-일, 3,2'-비피리딘-5-일, 3,3'-비피리딘-6-일, 3,3'-비피리딘-5-일, 3,4'-비피리딘-6-일, 3,4'-비피리딘-5-일, 4,2'-비피리딘-3-일, 4,3'-비피리딘-3-일, 또는 4,4'-비피리딘-3-일이다. 이 중에서는, 2,2'-비피리딘-5-일, 2,2'-비피리딘-6-일, 2,3'-비피리딘-5-일, 2,3'-비피리딘-6-일, 2,4'-비피리딘-5-일, 2,4'-비피리딘-6-일, 3,2'-비피리딘-6-일, 3,2'-비피리딘-5-일, 3,3'-비피리딘-6-일, 3,3'-비피리딘-5-일, 3,4'-비피리딘-6-일, 3,4'-비피리딘-5-일, 4,2'-비피리딘-3-일, 4,3'-비피리딘-3-일, 및 4,4'-비피리딘-3-일이 바람직하다. 그리고, 2,2'-비피리딘-5-일, 2,2'-비피리딘-6-일, 2,3'-비피리딘-5-일, 2,3'-비피리딘-6-일, 2,4'-비피리딘-5-일, 2,4'-비피리딘-6-일, 3,2'-비피리딘-5-일, 3,2'-비피리딘-6-일, 3,4'-비피리딘-6-일, 및 3,4'-비피리딘-5-일이 더욱 바람직하다.

[0085] 식 (4)로 나타내는 페닐피리딜은, 구체적으로는 3-페닐피리딘-2-일, 4-페닐피리딘-2-일, 5-페닐피리딘-2-일, 6-페닐피리딘-2-일, 2-페닐피리딘-3-일, 4-페닐피리딘-3-일, 5-페닐피리딘-3-일, 6-페닐피리딘-3-일, 2-페닐피리딘-4-일, 또는 3-페닐피리딘-4-일이다. 이 중에서는 5-페닐피리딘-2-일, 6-페닐피리딘-2-일, 5-페닐피리딘-3-일, 및 6-페닐피리딘-3-일이 바람직하다.

[0086] 식 (5)로 나타내는 피리딜페닐은, 구체적으로는 4-(2-피리딜)페닐, 4-(3-피리딜)페닐, 4-(4-피리딜)페닐, 3-(2-피리딜)페닐, 3-(3-피리딜)페닐, 3-(4-피리딜)페닐, 2-(2-피리딜)페닐, 2-(3-피리딜)페닐, 또는 2-(4-피리딜)페닐이다. 이 중에서는, 4-(2-피리딜)페닐, 4-(3-피리딜)페닐, 4-(4-피리딜)페닐, 3-(2-피리딜)페닐, 3-(3-피리딜)페닐, 및 3-(4-피리딜)이 바람직하다.

[0087] 식 (1)에 있어서, Py가 연결하는 것은 페닐에 있어서도, 2-나프틸에 있어서도 임의의 위치이면 되는데, 페닐에 있어서는 4 위치 및 3 위치가, 2-나프틸에 있어서는 6 위치 및 7 위치가 바람직하다. 특히 페닐의 3 위치는 공액계를 넓히지 않는다는 점과, LUMO의 준위를 낮추지 않는다는 점에서 바람직하다. 또한, 2-나프틸의 6 위치는 원료가 입수되기 쉽다는 점에서 특히 바람직하다.

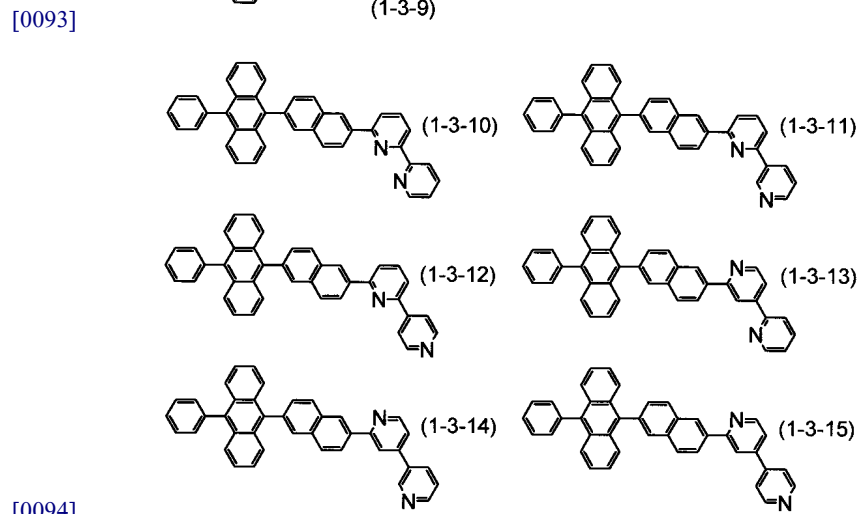
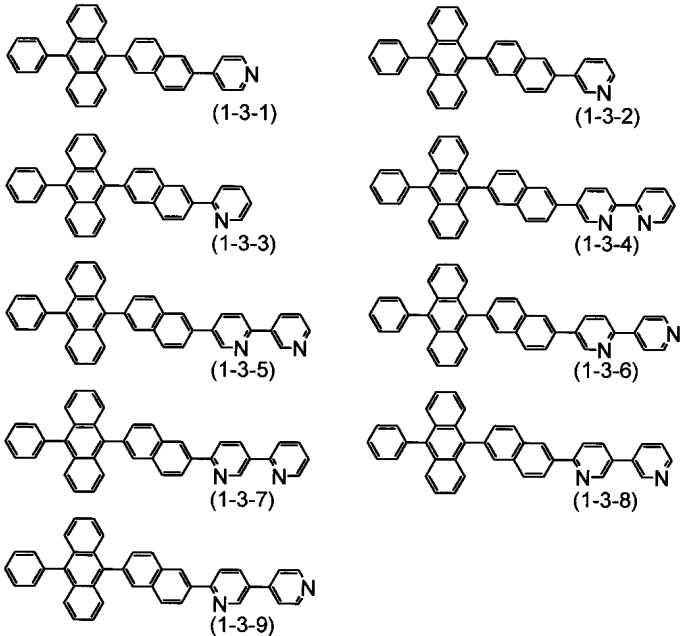
[0088] 식 (1) 중의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 및 피리딘 고리의 -H는 독립적으로 탄소수 1~6의 알킬 또는 탄소수 3~6의 시클로알킬로 치환되어 있어도 된다. 탄소수 1~6의 알킬의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 2,2-디메틸프로필, n-헥실, 이소헥실이다. 탄소수 3~6의 시클로알킬의 예는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실이다.

[0089] <화합물의 구체예>

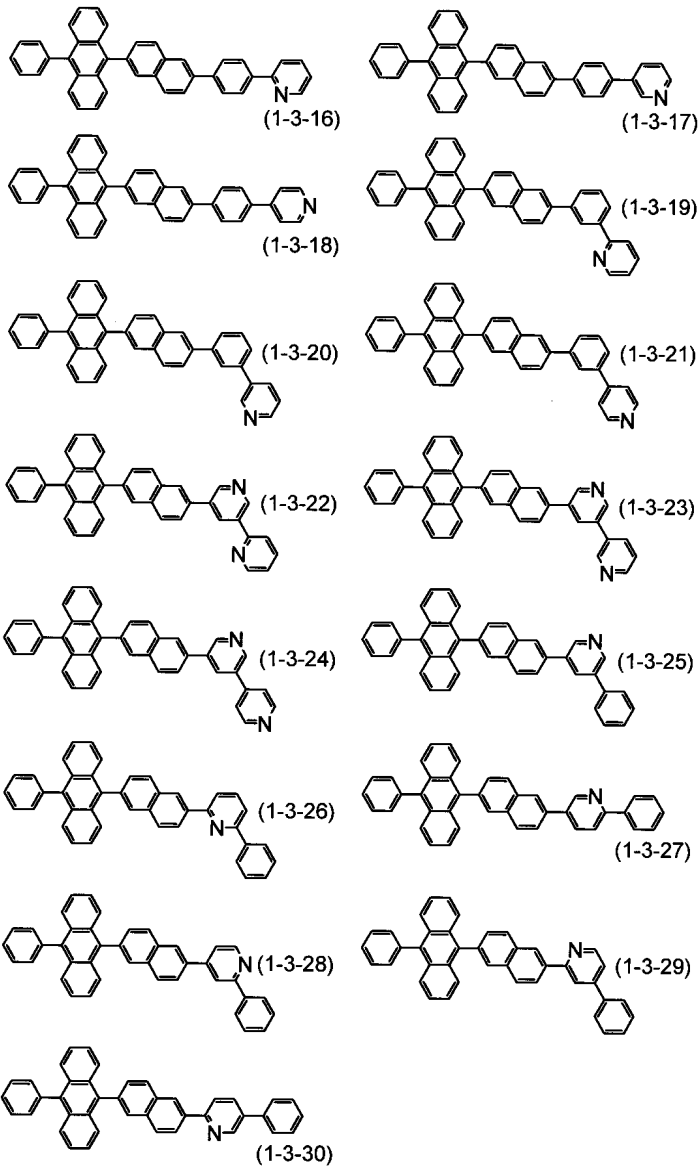
[0090] 본 발명의 화합물의 구체예는 이하에 열거하는 식에 의해 나타내는데, 본 발명은 이들의 구체적인 구조의 개시에 의해 한정되는 경우는 없다.

[0091] <식 (1-3) 으로 나타내는 화합물의 구체예>

[0092] 식 (1-3) 으로 나타내는 화합물의 구체예는 하기의 식 (1-3-1)~(1-3-30) 으로 나타낸다. 이들 중에서 바람직한 화합물은 식 (1-3-1)~(1-3-6), 식 (1-3-10)~(1-3-12) 및 식 (1-3-16)~(1-3-27) 이다. 더욱 바람직한 화합물은 식 (1-3-1)~(1-3-3), (1-3-5), (1-3-10)~(1-3-12), (1-3-21), (1-3-22), (1-3-24), (1-3-25), 및 (1-3-27) 이다.



[0094]



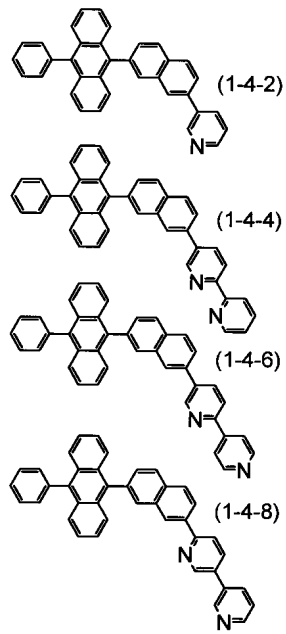
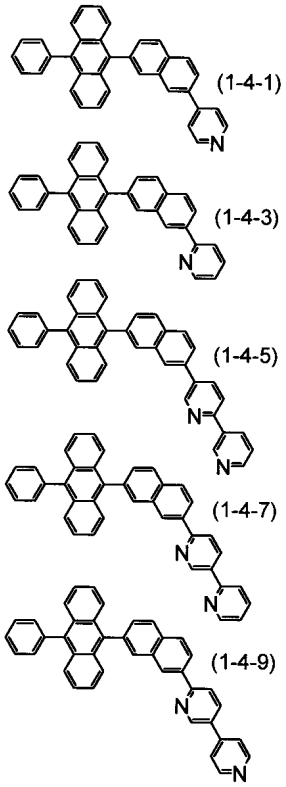
[0095]

[0096]

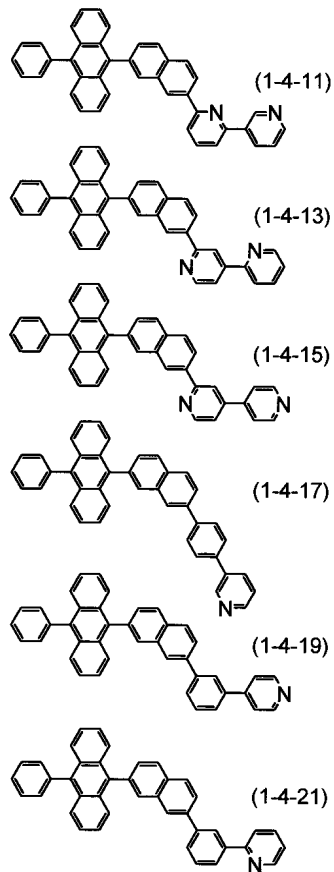
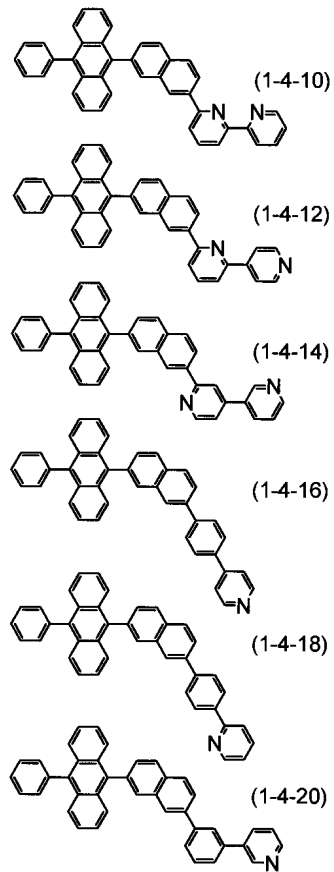
[0097]

<식 (1-4) 로 나타내는 화합물의 구체예>

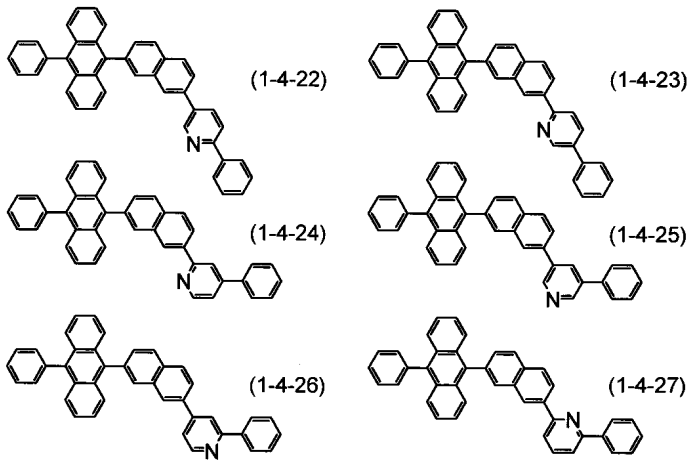
식 (1-4) 로 나타내는 화합물의 구체예는 하기의 식 (1-4-1)~(1-4-27) 로 나타낸다. 이들 중에서 바람직한 화합물은 식 (1-4-1)~(1-4-6), (1-4-10)~(1-4-12) 및 (1-4-16)~(1-4-21) 이다.



[0098]



[0099]



[0100]

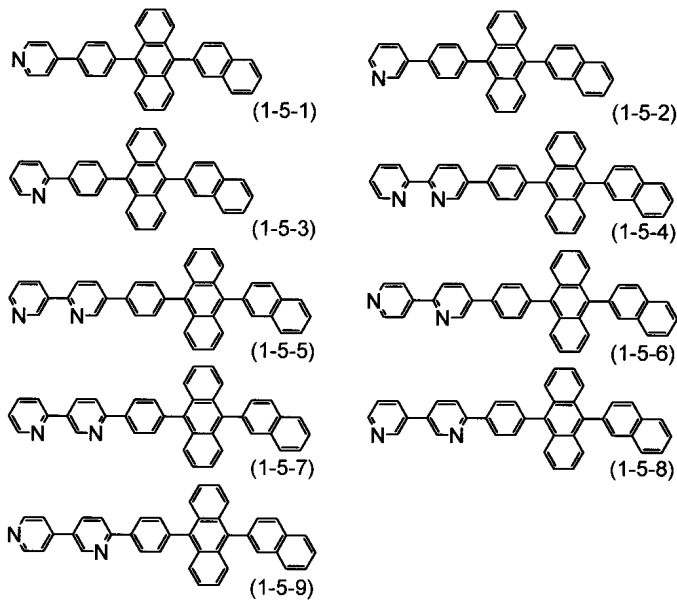
[0101]

<식 (1-5) 로 나타내는 화합물의 구체예>

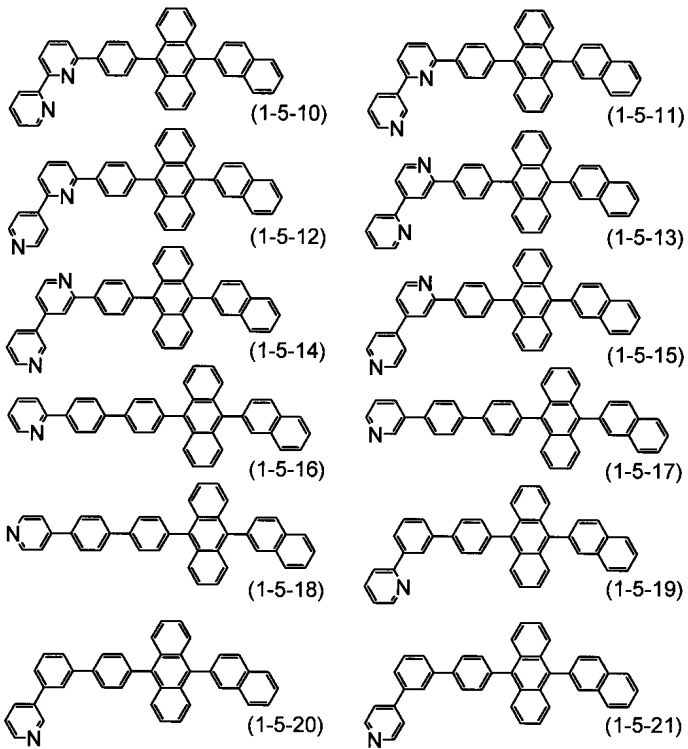
[0102]

식 (1-5) 로 나타내는 화합물의 구체예는 하기의 식 (1-5-1)~(1-5-30) 으로 나타낸다. 이들 중에서 바람직한 화합물은 식 (1-5-1)~(1-5-6), (1-5-10)~(1-5-12) 및 (1-5-16)~(1-5-24) 이다. 더욱 바람직한 화합물은 식 (1-5-1)~(1-5-3), (1-5-10)~(1-5-12) 및 (1-5-24) 이다.

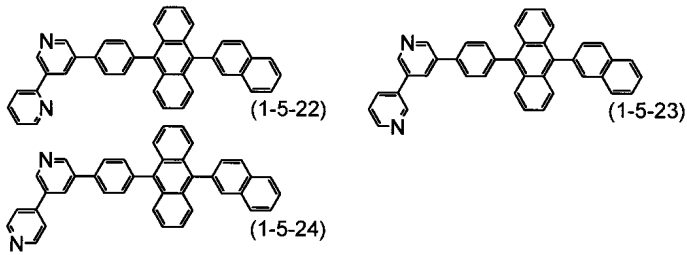
이들 중에서 바람직한 더욱 바람직한 화합



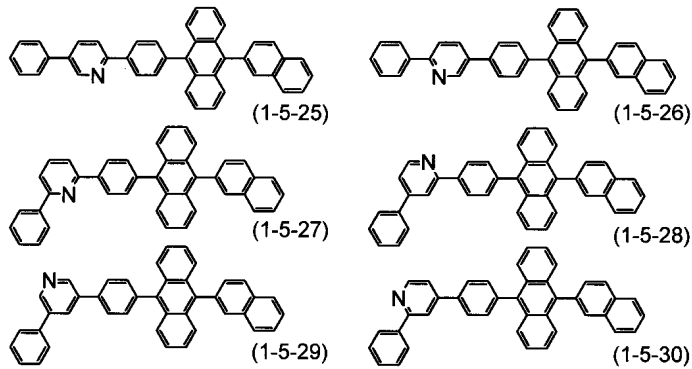
[0103]



【 0 0 5 3 】



[0104]



[0105]

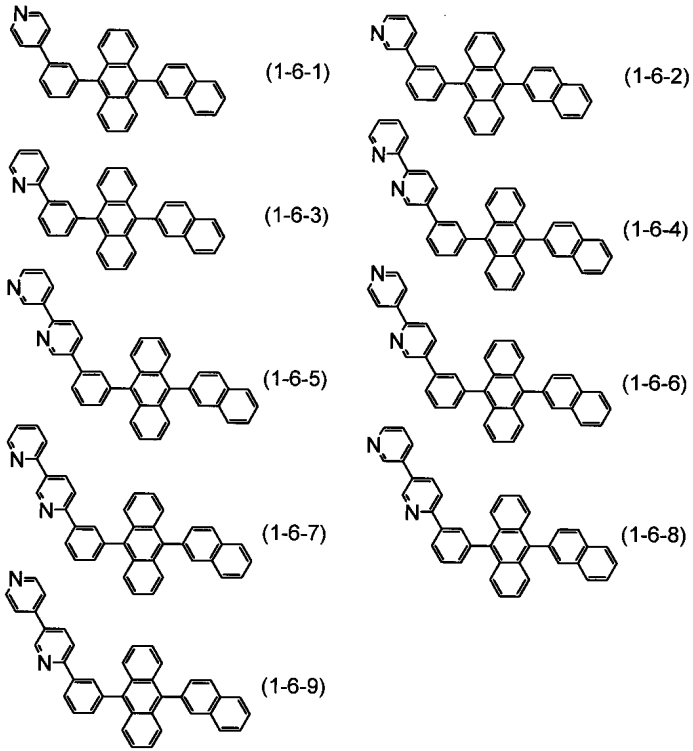
[0106]

[0107]

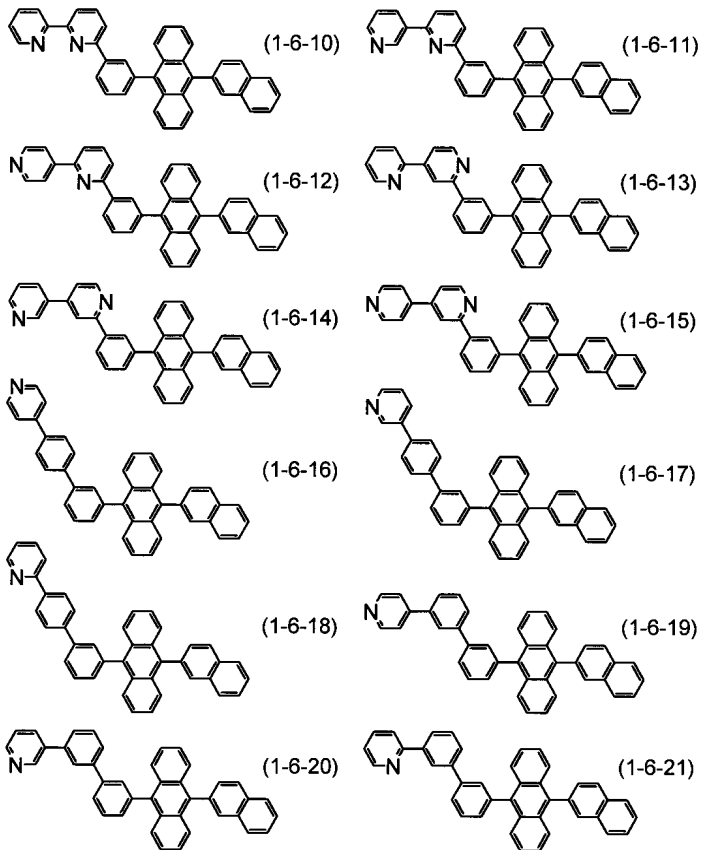
<식 (1-6) 으로 나타내는 화합물의 구체예>

식 (1-6) 으로 나타내는 화합물의 구체예는 하기의 식 (1-6-1)~(1-6-30) 으로 나타낸다. 직한 화합물은 식 (1-6-1)~(1-6-6), (1-6-10)~(1-6-12) 및 (1-6-16)~(1-6-21) 이다. 합물은 식 (1-6-1)~(1-6-6) 및 (1-6-10)~(1-6-12) 이다.

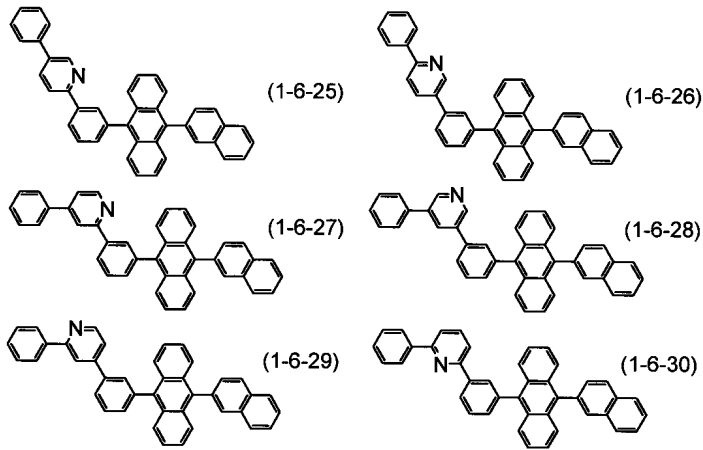
이들 중에서 바람보다 바람직한 화



[0108]



[0109]



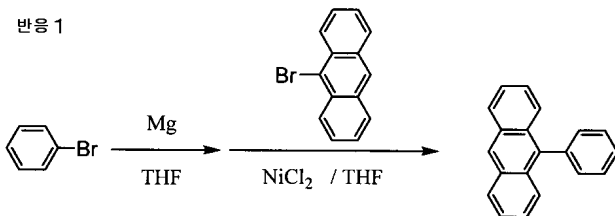
[0110]

[0111]

<화합물의 합성법>

[0112]

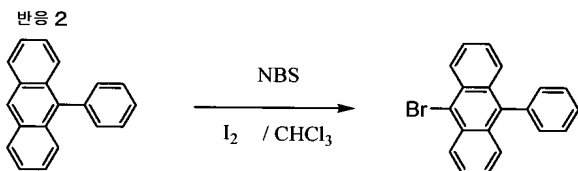
본 발명의 화합물은 이미 알려진 합성 방법을 이용하여 합성할 수 있다. 식 (1-3-1)의 화합물을 예로 본 발명의 화합물의 합성법을 설명한다.



[0113]

[0114]

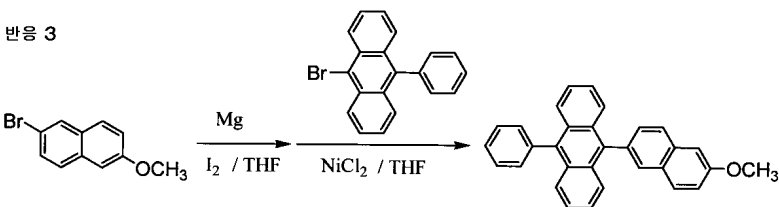
먼저, 반응 1에서 9-페닐안트라센을 합성한다. 브로모벤젠을 THF 중에서 금속 마그네슘과 반응시켜 그리나르 시약으로 하고, 이것에 촉매의 존재하 9-브로모안트라센을 반응시켜 9-페닐안트라센으로 한다. 벤젠 고리와 안트라센 고리를 커플링하기 위해서는 상기 방법에 한정되지 않고, 네기시 커플링 반응, 스즈키 커플링 반응 등에 의해서도 가능하고, 상황에 따라 이들 통상적인 방법을 적절히 사용할 수 있다. 또한, 9-페닐안트라센은 시판품을 사용할 수도 있다.



[0115]

[0116]

반응 2에서는 N-브로모숙신이미드를 사용하여 9-페닐안트라센의 10 위치를 브롬화한다. 여기서도 N-브로모숙신이미드 이외의 상용되는 브롬화제를 사용할 수 있다.

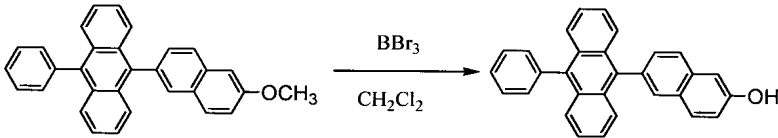


[0117]

[0118]

반응 3에서는 안트라센 고리와 나프탈렌 고리를 커플링한다. 먼저 2-브로모-6-메톡시나프탈렌을 통상적인 방법에 따라서 그리나르 시약으로 하고, 이것에 촉매의 존재하 9-브로모-10-페닐안트라센을 반응시켜 9-(6-메톡시나프탈렌-2-일)-10-페닐안트라센을 합성한다.

반응 4

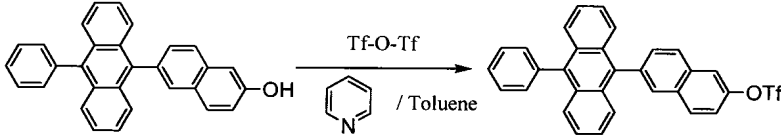


[0119]

[0120]

반응 4에서는 9-(6-메톡시나프탈렌-2-일)-10-페닐안트라센의 메톡시기를 탈메틸하여 나프톨로 한다. 여기서도 탈메틸화 반응에 상용되는 시약을 적절히 사용할 수 있다.

반응 5

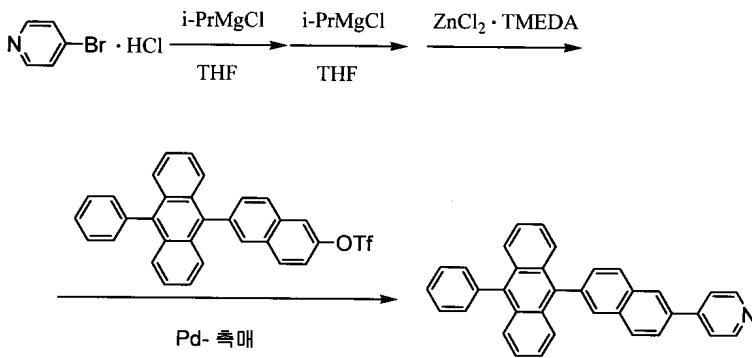


[0121]

[0122]

반응 5에서 나프톨의 -OH를 트리플루오로메틸술포네이트(트리플레이트)로 한다. 반응식 중의 -OTf는 $-OSO_2CF_3$ 의 약어이다.

반응 6



[0123]

[0124]

반응 6에서 네기시 커플링 반응에 의해 나프탈렌 고리에 피리딘 고리를 결합시킨다. 먼저 4-브로모피리딘을 그리냐르 시약으로 한다. 여기서는 원료에 안정적인 4-브로모피리딘염산염을 사용하고 있기 때문에 이소프로필마그네슘클로라이드를 2 배물 사용하고 있는데, 염산염을 사용할 필요가 없는 원료에 관해서는 등물이면 된다. 그리냐르 시약에 염화아연테트라메틸에틸렌디아민 착물을 첨가하여 피리딘의 염화아연 착물을 합성하고, 이것에 팔라듐 촉매의 존재하 반응 5에서 얻은 트리플레이트를 반응시켜 목적물을 합성한다.

[0125]

네기시 커플링 반응에서 사용되는 팔라듐 촉매의 구체예로는, $Pd(PPh_3)_4$, $PdCl_2(PPh_3)_2$, $Pd(OAc)_2$, 트리스(디벤질리덴아세톤) 2 팔라듐 (0), 트리스(디벤질리덴아세톤) 2 팔라듐 (0) 클로로포름 착물, 비스(디벤질리덴아세톤) 팔라듐 (0), 비스(트리-*t*-부틸포스포노)팔라듐 (0), 또는 (1,1'-비스(디페닐포스포노)페로센)디클로로팔라듐 (II)를 들 수 있다.

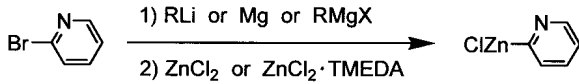
[0126]

이 단계에 있어서는 네기시 커플링 반응 이외에도, 스즈키 커플링 반응 등 상용되는 커플링 반응을 적절히 사용할 수 있다. 네기시 커플링 반응, 스즈키 커플링 반응은 예를 들어, 「Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions-Second, Completely Revised and Enlarged Edition」 등에 기재되어 있다.

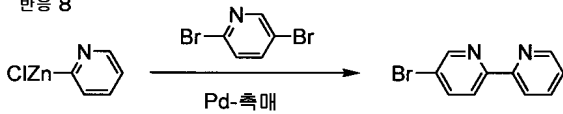
[0127]

식 (1-3-1) 이외의 화합물에 대해서도, 목적물에 맞춰 원료를 적절히 사용함으로써, 상기 합성법에 준하여 합성할 수 있다. 예를 들어, 식 (1-3-4)의 화합물을 예로 설명한다.

반응 7



반응 8



[0128]

[0129]

반응 7 에 따라서 합성한 피리딘의 염화아연 착물을, 반응 8 에 의해 디브로모피리딘과 커플링하여 비피리딘의 브롬화물을 얻는다. 이 브롬화물을 반응 6 에 준하여 다시 염화아연 착물로 하여, 반응 5 에서 얻은 트리플레이트와 반응시킴으로써 식 (1-3-4) 의 화합물을 합성할 수 있다.

[0130]

또한, 식 (1-3-16) 의 화합물이면, 반응 8 에서 디브로모피리딘 대신에 파라디브로모벤젠을 사용함으로써 4-(2-피리딜)브로모벤젠을 합성하고, 이것을 상기와 동일하게 염화아연 착물로 하고, 이어서 반응 5 에서 얻은 트리플레이트와 반응시킴으로써 합성할 수 있다.

[0131]

식 (1-4-1)~(1-4-27) 의 화합물의 경우에는, 상기 반응 3 에서 2-브로모-6-메톡시나프탈렌 대신에 2-브로모-7-메톡시나프탈렌을 사용하면 된다.

[0132]

식 (1-5-1)~(1-5-30) 또는 식 (1-6-1)~(1-6-30) 의 화합물의 경우에는, 상기 반응 1~3 에서 사용하는 원료의 벤젠 골격과 나프탈렌 골격을 치환하면 동일하게 합성할 수 있다. 즉, 2-브로모안트라센의 그리냐르 시약과 9-브로모안트라센을 커플링하고, 반응 2 에 준하여 안트라센의 10 위치를 브롬화하고, 이어서 이 브롬화물을 파라메톡시브로모벤젠 또는 메타메톡시브로모벤젠의 그리냐르 시약과 반응시켜 9-(4- 또는 3-메톡시페닐)-10-(2-나프틸)안트라센을 얻는다. 이 화합물에 관해서 메톡시기의 탈메틸화 반응 이후의 순서는 상기에 준하여 실시하면 된다. 또한, 구체적으로 예시한 화합물 이외에 대해서도, 목적물에 맞춰 원료를 적절히 사용함으로써, 상기 합성법에 준하여 합성할 수 있는 것은 말할 필요도 없다.

[0133]

본 발명의 화합물을, 유기 EL 소자에 있어서의, 전자 주입층 또는 전자 수송층에 사용한 경우, 전계 인가시에 있어서 안정적이다. 이들은, 본 발명의 화합물이, 전계 발광형 소자의 전자 주입 재료, 또는 전자 수송 재료로서 우수한 것을 나타낸다. 여기서 말하는 전자 주입층이란 음극으로부터 유기층에 전자를 수취하는 층이고, 전자 수송층이란 주입된 전자를 발광층에 수송하기 위한 층이다. 또한, 전자 수송층이 전자 주입층을 겸하는 것도 가능하다. 각각의 층에 사용하는 재료를, 전자 주입 재료 및 전자 수송 재료라고 한다.

[0134]

<유기 EL 소자의 설명>

[0135]

본원의 제 2 발명은 전자 주입층, 또는 전자 수송층에, 본 발명의 식 (1) 로 나타내는 화합물을 함유하는 유기 EL 소자이다. 본 발명의 유기 EL 소자는 구동 전압이 낮고, 구동시의 내구성이 높다.

[0136]

본 발명의 유기 EL 소자의 구조는 각종 양태가 있는데, 기본적으로는 양극과 음극 사이에 적어도 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층을 협지한 다층 구조이다. 소자의 구체적인 구성의 예는, (1) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극, (2) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극, (3) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극 등이다.

[0137]

본 발명의 화합물은 높은 전자 주입성 및 전자 수송성을 갖고 있기 때문에, 단체 또는 다른 재료와 병용하여 전자 주입층, 또는 전자 수송층에 사용할 수 있다. 본 발명의 유기 EL 소자는, 본 발명의 전자 수송 재료에 다른 재료를 사용한 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 등을 조합함으로써, 청색, 녹색, 적색이나 백색의 발광을 얻을 수도 있다.

[0138]

본 발명의 유기 EL 소자에 사용할 수 있는 발광 재료 또는 발광성 도펀트는, 고분자 학회편, 고분자 기능 재료 시리즈 "광기능 재료", 공동 출판 (1991), P236 에 기재되어 있는 주광 형광 재료, 형광 증백제, 레이저 색소, 유기 신틸레이터, 각종 형광 분석 시약 등의 발광 재료, 키도 준지 감수, "유기 EL 재료와 디스플레이" CMC 사 출판 (2001) P155~156 에 기재되어 있는 도펀트 재료, P170~172 에 기재되어 있는 3 중항 재료의 발광 재료 등이다.

[0139]

발광 재료 또는 발광성 도펀트로서 사용할 수 있는 화합물은, 다고리 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물, 유기 금속 착물, 색소, 고분자계 발광 재료, 스티릴 유도체, 방향족 아민 유도체, 쿠마린 유도체, 보란 유도체,

옥사진 유도체, 스피로 고리를 갖는 화합물, 옥사디아졸 유도체, 플루오렌 유도체 등이다. 다고리 방향족 화합물의 예는, 안트라센 유도체, 페난트렌 유도체, 나프타센 유도체, 피렌 유도체, 크리센 유도체, 페틸렌 유도체, 코로넨 유도체, 루브렌 유도체 등이다. 헤테로 방향족 화합물의 예는, 디알킬아미노기 또는 디아릴아미노기를 갖는 옥사디아졸 유도체, 피라졸로퀴놀린 유도체, 피리딘 유도체, 피란 유도체, 페난트롤린 유도체, 실롤 유도체, 트리페닐아미노기를 갖는 티오펜 유도체, 퀴나크리돈 유도체 등이다. 유기 금속 착물의 예는, 아연, 알루미늄, 베릴륨, 유로퓸, 테르븀, 디스프로슘, 이리듐, 백금, 오스뮴, 금 등과, 퀴놀리놀 유도체, 벤조사졸 유도체, 벤조티아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 벤조이미다졸 유도체, 피롤 유도체, 피리딘 유도체, 페난트롤린 유도체 등과의 착물이다. 색소의 예는, 잔텐 유도체, 폴리메틴 유도체, 포르피린 유도체, 쿠마린 유도체, 디시아노메틸렌피란 유도체, 디시아노메틸렌티오피란 유도체, 옥소벤즈안트라센 유도체, 카르보스티릴 유도체, 페틸렌 유도체, 벤조옥사졸 유도체, 벤조티아졸 유도체, 벤조이미다졸 유도체 등의 색소를 들 수 있다. 고분자계 발광 재료의 예는, 폴리파라페닐비닐렌 유도체, 폴리티오펜 유도체, 폴리비닐 카르바졸 유도체, 폴리실란 유도체, 폴리플루오렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체 등이다. 스티릴 유도체의 예는, 아민 함유 스티릴 유도체, 스티릴아릴렌 유도체 등이다.

[0140] 본 발명의 유기 EL 소자에 사용되는 다른 전자 수송 재료는, 광도전 재료에 있어서 전자 전달 화합물로서 사용할 수 있는 화합물, 유기 EL 소자의 전자 수송층 및 전자 주입층에 사용할 수 있는 화합물 중에서 임의로 선택하여 사용할 수 있다.

[0141] 이러한 전자 수송 재료의 구체예는, 퀴놀리놀계 금속 착물, 2,2'-비피리딜 유도체, 페난트롤린 유도체, 디페닐 퀴논 유도체, 페틸렌 유도체, 옥사디아졸 유도체, 티오펜 유도체, 트리아졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 옥신 유도체의 금속 착물, 퀴놀살린 유도체, 퀴놀살린 유도체의 폴리머, 벤자졸류 화합물, 갈륨 착물, 피라졸 유도체, 피플루오로화 페닐렌 유도체, 트리아진 유도체, 피라진 유도체, 벤조퀴놀린 유도체, 이미다조피리딘 유도체, 보란 유도체 등이다.

[0142] 본 발명의 유기 EL 소자에 사용되는 정공 주입 재료 및 정공 수송 재료에 관해서는, 광도전 재료에 있어서, 정공의 전하 수송 재료로서 종래부터 관용되고 있는 화합물이나, 유기 EL 소자의 정공 주입층 및 정공 수송층에 사용되고 있는 공지된 것 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 그들의 구체예는, 카르바졸 유도체, 트리아릴아민 유도체, 프탈로시아닌 유도체 등이다.

[0143] 본 발명의 유기 EL 소자를 구성하는 각 층은, 각 층을 구성해야 할 재료를 증착법, 스핀 코트법 또는 캐스트법 등의 방법으로 박막으로 함으로써, 형성할 수 있다. 이렇게 하여 형성된 각 층의 막두께에 관해서는 특별히 한정은 없고, 재료의 성질에 따라 적절히 설정할 수 있는데, 통상 2 nm~5000 nm 의 범위이다. 또, 발광 재료를 박막화하는 방법은 균질한 막을 얻기 쉽고, 또한 핀 홀이 생성되기 어려운 것 등의 점에서 증착법을 채용하는 것이 바람직하다. 증착법을 사용하여 박막화하는 경우, 그 증착 조건은, 본 발명의 발광 재료의 종류에 따라 상이하다. 증착 조건은 일반적으로, 보트 가열 온도 50~400 °C, 진공도 10^{-6} ~ 10^{-3} Pa, 증착 속도 0.01~50 nm/초, 기판 온도 -150~+300 °C, 막두께 5 nm~5 μm 의 범위에서 적절히 설정하는 것이 바람직하다.

[0144] 본 발명의 유기 EL 소자는 상기 어느 구조이더라도, 기판에 지지되어 있는 것이 바람직하다. 기판은 기계적 강도, 열안정성 및 투명성을 갖는 것이면 되고, 유리, 투명 플라스틱 필름 등을 사용할 수 있다. 양극 물질은 4 eV 보다 큰 일함수를 갖는 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 그 구체예는, Au 등의 금속, CuI, 인듐틴옥사이드 (이하, ITO 로 약기한다), SnO₂, ZnO 등이다.

[0145] 음극 물질은 4 eV 보다 작은 일함수의 금속, 합금, 전기 전도성 화합물, 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 그 구체예는, 알루미늄, 칼슘, 마그네슘, 리튬, 마그네슘 합금, 알루미늄 합금 등이다. 합금의 구체예는, 알루미늄/불화리튬, 알루미늄/리튬, 마그네슘/은, 마그네슘/인듐 등이다. 유기 EL 소자의 발광을 효율적으로 취출하기 위해, 전극의 적어도 일방은 광투과율을 10 % 이상으로 하는 것이 바람직하다. 전극으로서의 시트 저항은 수백 Ω/□ 이하로 하는 것이 바람직하다. 또, 막두께는 전극 재료의 성질에 따라서도 상이한데, 통상 10 nm~1 μm, 바람직하게는 10~400 nm 의 범위로 설정된다. 이러한 전극은 상기 서술한 전극 물질을 사용하여, 증착이나 스퍼터링 등의 방법으로 박막을 형성시킴으로써 제조할 수 있다.

[0146] 다음으로, 본 발명의 발광 재료를 사용하여 유기 EL 소자를 제조하는 방법의 일례로서, 상기 서술한 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/본 발명의 전자 수송 재료/음극으로 이루어지는 유기 EL 소자의 제조법에 관해서 설명한다. 적당한 기판 상에, 양극 재료의 박막을 증착법에 의해 형성시켜 양극을 제조한 후, 이 양극 상에 정공 주입층 및 정공 수송층의 박막을 형성시킨다. 이 위에 발광층의 박막을 형성시킨다. 이 발광층 상

에 본 발명의 전자 수송 재료를 진공 증착하고, 박막을 형성시키고, 전자 수송층으로 한다. 또한, 음극용 물질로 이루어지는 박막을 증착법에 의해 형성시켜 음극으로 함으로써, 목적으로 하는 유기 EL 소자가 얻어진다. 또, 상기 서술한 유기 EL 소자의 제조에 있어서는, 제조 순서를 반대로 하여, 음극, 전자 수송층, 발광층, 정공 수송층, 정공 주입층, 양극의 순서로 제조하는 것도 가능하다.

[0147] 이렇게 하여 얻어진 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가하는 경우에는, 양극을 +, 음극을 - 의 극성으로 하여 인가하면 되고, 전압 2~40 V 정도를 인가하면, 투명 또는 반투명의 전극층 (양극 또는 음극, 및 양방) 으로부터 발광을 관측할 수 있다. 또한, 이 유기 EL 소자는, 교류 전압을 인가한 경우에도 발광한다. 또, 인가하는 교류의 파형은 임의이면 된다.

[0148] [실시예]

[0149] 이하에, 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명한다. 먼저, 실시예에서 사용한 화합물의 합성에 관해서, 이하에 설명한다.

[0150] [합성예 1] 화합물 (1-3-1) 의 합성

[0151] <9-브로모-10-페닐안트라센의 합성>

[0152] 9-페닐안트라센 104 g 및 N-브로모숙신이미드 80 g 을 함유하는 클로로포름 용액 580 ml 에, 질소 분위기하, 요오드 0.2 g 을 함유하는 클로로포름 용액 10 ml 를 실온에서 교반하면서 적하하였다. 적하 종료 후, 환류 온도에서 3 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 침전물을 흡인 여과로 제거하여, 톨루엔 500 ml 를 첨가하여 분액하였다. 유기층을 수세하고, 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 메탄올 250 ml 로 세정하여, 9-브로모-10-페닐안트라센 135 g 을 얻었다.

[0153] <9-(6-메톡시나프탈렌-2-일)-10-페닐안트라센의 합성>

[0154] 질소 분위기하, 마그네슘 10.7 g 및 소량의 요오드가 들어간 플라스크에, 2-브로모-6-메톡시나프탈렌 70 g 을 함유하는 THF 용액을 적하하여 그리냐르 시약을 조제하였다. 9-브로모-10-페닐안트라센 67 g, 염화니켈 0.5 g 및 THF 140 ml 가 들어간 플라스크에, 질소 분위기하, 이 그리냐르 시약을 실온에서 교반하면서 적하하였다. 적하 종료 후 추가로 30 분 교반하고, 톨루엔을 첨가하여 분액하였다. 유기층을 수세하고, 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 진공 건조시켜, 9-(6-메톡시나프탈렌-2-일)-10-페닐안트라센 80 g 을 얻었다.

[0155] <6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-올의 합성>

[0156] 9-(6-메톡시나프탈렌-2-일)-10-페닐안트라센 50 g 을 함유하는 디클로로메탄 용액 400 ml 에, 3 브롬화붕소 39 g 을 함유하는 디클로로메탄 용액 120 ml 를 얼음 온도에서 교반하면서 적하하였다. 적하 종료 후 추가로 실온에서 14 시간 교반한 후, 빙수로 냉각시키면서 물 300 ml 를 첨가하였다. 이 반응 혼합물로부터 아세트산에틸 1 l 를 사용하여 추출하고, 유기층을 수세하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 진공 건조시켜, 6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-올 51 g 을 얻었다.

[0157] <6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일트리플루오로메탄술포네이트의 합성>

[0158] 6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-올 51 g, 피리딘 12.3 g 및 톨루엔 600 ml 가 들어간 플라스크에, 질소 분위기, 트리플루오로메탄술포산 무수물 40 g 을 톨루엔 100 ml 에 녹인 용액을, 빙욕 온도에서 교반하면서 적하하였다. 적하 종료 후, 추가로 실온에서 19 시간 교반하였다. 이 반응 혼합물로부터 톨루엔 700 ml 를 사용하여 추출하고, 유기층을 수세하였다. 용매를 일단 감압 증류 제거하여 다시 톨루엔에 용해시키고, 알루미나 쇼트 칼럼 (톨루엔) 을 통과시켰다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 헵탄 (250 ml) 으로 3 회 세정하고, 6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일트리플루오로메탄술포네이트 50 g 을 얻었다.

[0159] <화합물 (1-3-1) 의 합성>

[0160] 4-브로모피리딘염산염 9.3 g 및 THF 45 ml 를 넣은 플라스크를 드라이아이스/메탄올욕에서 냉각시키고, 질소 분위기하, 2M 이소프로필마그네슘클로라이드 THF 용액 25 ml 를 교반하면서 적하하였다. 적하 종료 후 일단 0 °C 까지 승온시킨 후, 빙수로 냉각시켜, 2M 이소프로필마그네슘클로라이드 THF 용액 25 ml 를 교반하면서 적하하였다. 적하 종료 후, 추가로 실온에서 1 시간반 교반하고, 4-브로모피리딘이 소비된 것을 확인하여, 플라스크를 빙수로 냉각시키고, 염화아연테트라메틸에틸렌디아민 착물 (12.6 g) 을 교반하면서 첨가하였다. 그 후 실온에서 14 시간 교반하고, 6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일트리플루오로메탄술포네이트 19 g, Pd(PPh₃)₄ 1.7 g 및 THF 50 ml 를 첨가하고, 환류 온도에서 9 시간 가열 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉

각시키고, 수세하여 염을 제거한 후, 분액한 유기층을 알루미나 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔/아세트산에틸=10/1 (용량비)) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 아니솔로부터 재결정하여, 화합물 (1-3-1) : 4-(6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일)피리딘 3.2 g 을 얻었다. NMR 측정에 의해 화합물의 구조를 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.75 (d, 2H), 8.3 (m, 1H), 8.15 (dd, 1H), 8.05 (m, 2H), 7.85 (d, 1H), 7.65-7.75 (m, 7H), 7.6 (t, 2H), 7.55-7.6 (m, 1H), 7.5 (m, 2H), 7.35 (m, 4H) .

[0161]

[합성예 2] 화합물 (1-3-2) 의 합성

[0162]

플라스크에 3-피리딘보론산 2.8 g, 6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일트리플루오로메탄술포네이트 10.0 g, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.7 g, 인산칼륨 8.0 g, 1,2,4-트리메틸벤젠 40 ml, 2-프로판올 4 ml, 및 물 4 ml 를 넣고, 환류 온도에서 6 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 수세하여 염을 제거하고, 분액한 유기층을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔/아세트산에틸=95/5 (용량비)) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 메탄올로 세정하고, 화합물 (1-3-2) : 3-(6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일)피리딘 2.1 g 을 얻었다. NMR 측정에 의해 화합물의 구조를 확인하였다.

[0163]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 9.1 (dd, 1H), 8.7 (dd, 1H), 8.2 (d, 1H), 8.2~8.1 (d, 1H), 8.1~8.0 (m, 1H), 8.0 (m, 2H), 7.8 (dd, 1H), 7.7 (m, 4H), 7.7~7.6 (dd, 1H), 7.6 (m, 2H), 7.6~7.5 (m, 1H), 7.5 (m, 2H), 7.5~7.4 (m, 1H), 7.4~7.3 (m, 4H) .

[0164]

[합성예 3] 화합물 (1-3-3) 의 합성

[0165]

2-브로모피리딘 4.1 g 및 THF 20 ml 가 들어간 플라스크에, 질소 분위기하, 2M 이소프로필마그네슘클로라이드 THF 용액 14.3 ml 를, 실온에서 교반하면서 적하하였다. 적하 종료 후 빙수로 냉각시키고, 교반하면서 염화아연테트라메틸에틸렌디아민 착물 7.2 g 을 첨가하였다. 그 후 실온에서 0.5 시간 교반하고, 이어서 6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일트리플루오로메탄술포네이트 12.4 g, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.3 g 을 첨가하고, 환류 온도에서 0.5 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 촉매의 금속 이온을 제거하기 위해, 목적으로 하는 화합물에 대하여 대략 2 배물에 상당하는 에틸렌디아민 4 아세트산·4 나트륨염 2 수화물을 적량의 물에 용해한 용액 (이후, EDTA·4Na 수용액으로 약기한다) 을 첨가하여 교반하였다. 액 중의 고체를 흡인 여과로 채취하고, 메탄올 이어서 아세트산에틸로 세정 후 톨루엔에 용해시키고, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔/아세트산에틸=95/5 (용량비)) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 클로로벤젠으로부터 재결정하여, 화합물 (1-3-3) : 2-(6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일)피리딘 5.6 g 을 얻었다. NMR 측정에 의해 화합물의 구조를 확인하였다.

[0166]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 8.8 (m, 1H), 8.7 (m, 1H), 8.25 (dd, 1H), 8.2 (d, 1H), 8.0 (m, 2H), 7.95 (d, 1H), 7.8 (td, 1H), 7.75 (m, 4H), 7.65~7.5 (m, 6H), 7.35~7.25 (m, 5H) .

[0167]

[합성예 4] 화합물 (1-3-5) 의 합성

[0168]

<4,4,5,5-테트라메틸-2-(6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란의 합성>

[0169]

아르곤 분위기하, 플라스크에 6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일트리플루오로메탄술포네이트 180.9 g, 비스피나콜레이트디포론 129.5 g, 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐 (0) 19.6 g, 트리시클로헥실포스핀 19.1 g, 아세트산칼륨 66.7 g, 탄산칼륨 47.0 g, 및 아니솔 300 ml 를 넣어, 환류 온도에서 3 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고 나서 톨루엔을 첨가하여 교반하고, 유기물을 용해시킨 후, 세라이트를 간 키리야마 깔대기를 사용하여 흡인 여과로 무기 고형물을 여과 분리하였다. 얻어진 여과액에 헵탄을 첨가하고, 석출된 고체를 헵탄으로 세정하여, 4,4,5,5-테트라메틸-2-(6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란

[0170]

109.0 g 을 얻었다.

[0171] <화합물 (1-3-5) 의 합성>

[0172] 플라스크에 4,4,5,5-테트라메틸-2-(6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란 15.0 g, 5-브로모-2,3'-비피리딘 8.3 g, Pd(PPh₃)₄ 1.0 g, 인산칼륨 12.6 g, 1,2,4-트리메틸벤젠 60 ml, 2-프로판올 12 ml, 및 물 2.4 ml 를 넣어, 환류 온도에서 5 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 액 중의 고체를 흡인 여과로 채취하고, EDTA·4Na 수용액, 이어서 에탄올로 세정하였다. 이 고체를 클로로벤젠에 투입하고, 환류 온도에서 용해시키고 나서, 불용분을 흡인 여과로 여과 분리하였다. 용액을 농축시키고, 클로로벤젠으로부터 재결정하여, 화합물 (1-3-5) : 5-(6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일)-2,3'-비피리딘 5.7 g 을 얻었다. NMR 측정에 의해 화합물의 구조를 확인하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : 9.3 (s, 1H), 9.2 (s, 1H), 8.7 (m, 1H), 8.45 (d, 1H), 8.3 (s, 1H), 8.2 (m, 2H), 8.05 (m, 2H), 7.95 (d, 1H), 7.9 (dd, 1H), 7.4-7.8 (m, 11H), 7.35 (m, 4H).

[0173]

[0174] [합성예 5] 화합물 (1-3-12) 의 합성

[0175] 플라스크에 4,4,5,5-테트라메틸-2-(6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란 5.0 g, 6-브로모-2,4'-비피리딘 2.3 g, Pd(PPh₃)₄ 0.3 g, 인산칼륨 4.2 g, 1,2,4-트리메틸벤젠 20 ml, 2-프로판올 4 ml, 및 물 1 ml 를 넣어, 환류 온도에서 3 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후 물 및 메탄올을 첨가하고, 석출된 고체를 흡인 여과로 채취하였다. 이 고체를 물, 이어서 메탄올로 세정하고, 톨루엔에 용해시켜, 실리카겔 크로마토그래피 (톨루엔/아세트산에틸=60/40 (용량비)) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 클로로벤젠으로부터 재결정하여, 화합물 (1-3-12) : 6-(6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일)-2,4'-비피리딘 1.3 g 을 얻었다. NMR 측정에 의해 화합물의 구조를 확인하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : 8.8 (dd, 2H), 8.75 (m, 1H), 8.45 (dd, 1H), 8.2 (d, 1H), 8.1 (dd, 2H), 8.05 (m, 3H), 8.0 (t, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.75 (m, 4H), 7.7 (dd, 1H), 7.6 (m, 2H), 7.55 (m, 1H), 7.5 (m, 2H), 7.35 (m, 4H).

[0176]

[0177] [합성예 6] 화합물 (1-3-21) 의 합성

[0178] 플라스크에 4,4,5,5-테트라메틸-2-(6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란 15.0 g, 4-(3-브로모페닐)피리딘 6.9 g, Pd(PPh₃)₄ 1.0 g, 인산칼륨 12.6 g, 1,2,4-트리메틸벤젠 60 ml, 2-프로판올 12 ml 및 물 3 ml 를 넣어, 환류 온도에서 4 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물 및 클로로벤젠을 첨가하여 분액하였다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 다시 톨루엔에 용해시키고, 실리카겔 크로마토그래피 (톨루엔/아세트산에틸=80/20 (용량비)) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 클로로벤젠으로부터 재결정하여, 화합물 (1-3-21) : 4-(3-(6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일)페닐)피리딘 9.7 g 을 얻었다. NMR 측정에 의해 화합물의 구조를 확인하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : 8.7 (dd, 2H), 8.3 (m, 1H), 8.15 (d, 1H), 8.0 (m, 3H), 7.9 (m, 2H), 7.50-7.75 (m, 14H), 7.3 (m, 4H).

[0179]

[0180] [합성예 7] 화합물 (1-3-22) 의 합성

[0181] <5-브로모-3,2'-비피리딘의 합성>

[0182] 3,5-디브로모피리딘 52.1 g 및 THF 300 ml 가 들어간 플라스크에, 질소 분위기하, 2M 이소프로필마그네슘클로라이드 THF 용액 121 ml 를, 실온에서 교반하면서 적하하였다. 적하 종료 후, 빙수로 냉각시키고, 염화아연테트라메틸에틸렌디아민 착물 81.0 g 을 교반하면서 첨가하였다. 그 후, 추가로 실온에서 1 시간 교반하고, 2-요오드피리딘 45.1 g, Pd(PPh₃)₄ 2.5 g 을 첨가하고, 수욕에서 냉각시키면서 3 시간 교반하였다. 반응 용

액에 EDTA·4Na 수용액 및 톨루엔을 첨가하여 분액하였다. 유기층의 용매를 일단 감압 증류 제거하고, 고체를 톨루엔에 용해시켜 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔/아세트산에틸=90/10 (용량비)) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻은 고체를 헵탄으로부터 재결정하여, 5-브로모-3,2'-비피리딘 39.0 g 을 얻었다.

[0183] <화합물 (1-3-22) 의 합성>

[0184] 플라스크에 4,4,5,5-테트라메틸-2-(6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란 11.1 g, 5-브로모-3,2'-비피리딘 5.6 g, Pd(PPh₃)₄ 0.8 g, 인산칼륨 9.3 g, 1,2,4-트리메틸벤젠 50 ml, t-부틸알코올 5 ml, 및 물 5 ml 를 넣어, 환류 온도에서 3 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물 및 톨루엔을 첨가하여 분액하였다. 유기층의 용매를 일단 감압 증류 제거하고, 고체를 톨루엔에 용해시켜 실리카겔 크로마토그래피 (톨루엔/아세트산에틸=80/20 (용량비)) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻은 고체를 톨루엔으로부터 재결정하여, 화합물 (1-3-22) : 5-(6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일)-3,2'-비피리딘 7.6 g 을 얻었다. NMR 측정에 의해 화합물의 구조를 확인하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : 9.25 (m, 1H), 9.1 (m, 1H), 8.8 (m, 1H), 8.75 (t, 1H), 8.35 (m, 1H), 8.15 (d, 1H), 8.05 (m, 2H), 7.85~7.95 (m, 3H), 7.75 (d, 4H), 7.7 (dd, 1H), 7.6 (m, 2H), 7.55 (m, 1H), 7.5 (m, 2H), 7.3~7.4 (m, 5H).

[0185]

[0186] [합성예 8] 화합물 (1-3-24) 의 합성

[0187] 플라스크에 4,4,5,5-테트라메틸-2-(6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란 15.0 g, 5-브로모-3,4'-비피리딘 (8.3 g), Pd(PPh₃)₄ 1.0 g, 인산칼륨 12.6 g, 1,2,4-트리메틸벤젠 60 ml, 2-프로판올 12 ml, 및 물 2.4 ml 를 넣어, 환류 온도에서 3 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 액 중의 고체를 흡인 여과로 채취하였다. 이 고체를 EDTA·4Na 수용액, 이어서 에탄올로 세정하고, 톨루엔에 용해시켜 활성탄 쇼트 칼럼 (톨루엔) 으로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻은 고체를 클로로벤젠으로부터 재결정하여, 화합물 (1-3-24) : 5-(6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일)-3,4'-비피리딘 6.2 g 을 얻었다. NMR 측정에 의해 화합물의 구조를 확인하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : 9.15 (m, 1H), 8.95 (m, 1H), 8.8 (dd, 2H), 8.3 (m, 2H), 8.2 (d, 1H), 8.05 (m, 2H), 7.9 (dd, 1H), 7.5~7.75 (m, 12H), 7.4~7.3 (m, 4H).

[0188]

[0189] [합성예 9] 화합물 (1-3-25) 의 합성

[0190] <3-브로모-5-페닐피리딘의 합성>

[0191] 3,5-디브로모피리딘 33.2 g 및 THF 150 ml 가 들어간 플라스크에, 질소 분위기하, 2M 이소프로필마그네슘클로라이드 THF 용액 77 ml 를, 실온에서 교반하면서 적하하였다. 적하 종료 후, 추가로 1 시간 실온에서 교반한 후, 빙수로 냉각시키고, 염화아연테트라메틸에틸렌디아민 착물 34.3 g 을 교반하면서 서서히 첨가하였다. 실온에서 1 시간 교반한 후, 요오드벤젠 57.1 g 및 Pd(PPh₃)₄ (1.6 g) 를 첨가하여, 실온에서 43 시간 교반하였다. 반응 용액에 EDTA·4Na 수용액 및 톨루엔을 첨가하고, 분액하였다. 유기층의 용매를 일단 감압 증류 제거하고, 고체를 톨루엔에 용해시켜 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔/아세트산에틸=90/10 (용량비)) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 고체인 3-브로모-5-페닐피리딘 25.0 g 을 얻었다.

[0192] <화합물 (1-3-25) 의 합성>

[0193] 플라스크에 4,4,5,5-테트라메틸-2-(6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일)-1,3,2-디옥사보롤란 10.1 g, 3-브로모-5-페닐피리딘 5.2 g, Pd(PPh₃)₄ 0.7 g, 인산칼륨 8.5 g, 1,2,4-트리메틸벤젠 50 ml, t-부틸알코올 5 ml, 및 물 5 ml 를 넣어, 환류 온도에서 3 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 액 중의 고체를 흡인 여과로 채취하였다. 이 고체를 물, 이어서 메탄올로 세정하고, 톨루엔에 용해시켜 실리카겔 크로마토그래피 (톨루엔/아세트산에틸=90/10 (용량비)) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여, 화합물 (1-3-

25) : 3-페닐-5-(6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일)피리딘 6.4 g 을 얻었다. NMR 측정에 의해 화합물의 구조를 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 9.05 (m, 1H), 8.9 (m, 1H), 8.3 (s, 1H), 8.25 (m, 1H), 8.15 (d, 1H), 8.05 (m, 2H), 7.9 (dd, 1H), 7.45~7.75 (m, 15H), 7.4~7.3 (m, 4H).

[0194]

[0195]

[합성에 10] 화합물 (1-3-27) 의 합성

[0196]

<5-브로모-2-페닐피리딘의 합성>

[0197]

플라스크에 페닐보론산 23.4 g, 2,5-디브로모피리딘 50 g, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 4.4 g, 탄산나트륨 40.3 g 을 물 150 ml 에 용해한 용액, 및 톨루엔 500 ml 를 넣어, 아르곤 분위기하, 3 시간반 환류 온도에서 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고, 분액한 유기층의 용매를 일단 감압 증류 제거하여, 고체를 톨루엔에 용해시키고, 실리카겔 쇼트 칼럼 (톨루엔) 으로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻은 고체를 헵탄으로부터 재결정하여, 5-브로모-2-페닐피리딘 28.8 g 을 얻었다.

[0198]

<화합물 (1-3-27) 의 합성>

[0199]

5-브로모-2-페닐피리딘 5.2 g 및 THF 20 ml 가 들어간 플라스크에, 질소 분위기하, 2M 이소프로필마그네슘클로라이드 THF 용액 12.1 ml 를, 실온에서 교반하면서 적하하였다. 적하 종료 후, 추가로 7 시간 실온에서 교반하였다. 플라스크를 빙수로 냉각시키고, 염화아연테트라메틸에틸렌디아민 착물 6.1 g 을 교반하면서 첨가하였다. 그 후 실온에서 0.5 시간 교반하고, 6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일트리플루오로메탄술포네이트 10.5 g, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.3 g 을 첨가하여, 환류 온도에서 2 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고, EDTA·4Na 수용액을 첨가하고, 액 중의 고체를 흡인 여과로 채취하였다. 이 고체를 메탄올, 이어서 아세트산에틸로 세정하고, 톨루엔에 용해시켜 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻은 고체를 클로로벤젠으로부터 재결정하여, 화합물 (1-3-27) : 2-페닐-5-(6-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일)피리딘 2.2 g 을 얻었다. NMR 측정에 의해 화합물의 구조를 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 9.15 (m, 1H), 8.3 (s, 1H), 8.2 (m, 2H), 8.1 (m, 2H), 8.05 (m, 2H), 7.9 (m, 2H), 7.75 (dd, 4H), 7.7 (dd, 1H), 7.65 (m, 2H), 7.5~7.6 (m, 5H), 7.45 (m, 1H), 7.3~7.4 (m, 4H).

[0200]

[0201]

[합성에 11] 화합물 (1-4-2) 의 합성

[0202]

<나프탈렌-2,7-디일비스(트리플루오로메탄술포네이트) 의 합성>

[0203]

2,7-디하이드록시나프탈렌 22.7 g 및 피리딘 200 ml 가 들어간 플라스크를 빙욕에서 냉각시키고, 질소 분위기하, 트리플루오로메탄술포산 무수물 100 g 을 교반하면서 적하하였다. 적하 종료 후, 추가로 실온에서 3 시간 교반한 후, 물을 첨가하여 아세트산에틸로 추출하였다. 유기층의 용매를 일단 감압 증류 제거하고, 고체를 톨루엔에 용해시켜 실리카겔 크로마토그래피 (헵탄/톨루엔=80/20 (용량비)) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여, 나프탈렌-2,7-디일비스(트리플루오로메탄술포네이트) 42.8 g 을 얻었다.

[0204]

<7-(피리딘-3-일)나프탈렌-2-일트리플루오로메탄술포네이트의 합성>

[0205]

3-브로모피리딘 14.0 g 및 THF 50 ml 가 들어간 플라스크를 빙욕에서 냉각시키고, 질소 분위기하, 2M 이소프로필마그네슘클로라이드 THF 용액 48.7 ml 를, 교반하면서 적하하였다. 적하 종료 후 추가로 실온에서 교반하고, 3-브로모피리딘이 소비된 것을 확인하고 나서, 다시 빙욕에서 냉각시키고, 염화아연테트라메틸에틸렌디아민 착물 24.6 g 을 교반하면서 첨가하였다. 그 후 실온에서 0.5 시간 교반하고, 나프탈렌-2,7-디일비스(트리플루오로메탄술포네이트) 41.4 g, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.5 g 을 첨가하여, 환류 온도에서 0.5 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고, EDTA·4Na 수용액을 첨가하고, 아세트산에틸로 추출하였다. 유기층의 용매를 일단 감압 증류 제거하고, 고체를 톨루엔에 용해시켜 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔/아세트산에틸=80/20 (용량비)) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여, 7-(피리딘-3-일)나프탈렌-2-일트리플루오로메탄술포네이트

트 11.4 g 을 얻었다.

[0206] <화합물 (1-4-2) 의 합성>

[0207] 플라스크에 (10-페닐안트라센-9-일)보론산 8.0 g, 7-(피리딘-3-일)나프탈렌-2-일트리플루오로메탄술포네이트 11.4 g, Pd(PPh₃)₄ 0.9 g, 인산칼륨 11.4 g, 1,2,4-트리메틸벤젠 54 ml, 2-프로판올 11 ml, 및 물 2.2 ml 를 넣어, 환류 온도에서 4 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 액 중의 고체를 흡인 여과로 채취하였다. 이 고체를 물, 이어서 EDTA·4Na 수용액으로 세정하고, 톨루엔에 용해시켜 활성 알루미늄 크로마토그래피 (톨루엔/아세트산에틸=60/40 (용량비)) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여, 화합물 (1-4-2) : 3-(7-(10-페닐안트라센-9-일)나프탈렌-2-일)피리딘 6.3 g 을 얻었다. NMR 측정에 의해 화합물의 구조를 확인하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : 9.05 (m, 1H), 8.65 (m, 1H), 8.1-8.15 (m, 3H), 8.05 (m, 2H), 7.85 (d, 1H), 7.7~7.75 (m, 4H), 7.6~7.7 (m, 3H), 7.55 (m, 1H), 7.5 (m, 2H), 7.45 (m, 1H), 7.3~7.4 (m, 4H).

[0208] [합성예 12] 화합물 (1-5-11) 의 합성에

[0210] <9-(4-에톡시페닐)-10-(나프탈렌-2-일)안트라센의 합성>

[0211] 플라스크에 4-에톡시페닐보론산 38.0 g, 9-브로모-10-(나프탈렌-2-일)안트라센 57.7 g, Pd(PPh₃)₄ 1.7 g, 인산칼륨 63.9 g, 및 1,2,4-트리메틸벤젠 350 ml 를 넣어, 아르곤 분위기하, 100 °C 에서 4 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 액 중의 고체를 흡인 여과로 채취하고, 메탄올, 이어서 물로 세정하였다. 이 고체를 클로로벤젠에 가열 용해하고, 불용물을 흡인 여과로 제거하였다. 용액을 농축시키고, 클로로벤젠으로부터 재결정하여, 9-(4-에톡시페닐)-10-(나프탈렌-2-일)안트라센 58.2 g 을 얻었다.

[0212] <4-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페놀의 합성>

[0213] 플라스크에 9-(4-에톡시페닐)-10-(나프탈렌-2-일)안트라센 45.1 g 및 피리딘염산염 500.0 g 을 넣어, 질소 분위기하, 환류 온도에서 10 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물을 첨가하여 석출된 고체를 흡인 여과로 채취하고, 메탄올로 세정하여, 4-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페놀 42.0 g 을 얻었다.

[0214] <4-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐트리플루오로메탄술포네이트의 합성>

[0215] 4-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페놀 42.0 g 및 피리딘 500 ml 가 들어간 플라스크에, 질소 분위기하, 빙욕에서 냉각시키면서 트리플루오로메탄술포산 무수물 45.2 g 을 적하하였다. 적하 종료 후, 추가로 실온에서 15 시간 교반하였다. 물을 첨가하여 석출된 고체를 흡인 여과로 채취하였다. 이 고체를 메탄올로 세정하고, 클로로벤젠으로부터 재결정하여, 4-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐트리플루오로메탄술포네이트 38.3 g 을 얻었다.

[0216] <4,4,5,5-테트라메틸-2-(4-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐)-1,3,2-디옥사보롤란의 합성>

[0217] 플라스크에 4-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐트리플루오로메탄술포네이트 35.0 g, 비스피나콜레이트 디포론 25.2 g, 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐 (0) 2.2 g, 트리시클로헥실포스핀 2.8 g, 아세트산칼륨 13.0 g, 및 시클로펜틸메틸에테르 250 ml 를 넣어, 환류 온도에서 5.5 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 불용물을 흡인 여과로 제거하고, 여과액의 용매를 감압 증류 제거하였다. 고체를 톨루엔에 용해시켜 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여, 4,4,5,5-테트라메틸-2-(4-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐)-1,3,2-디옥사보롤란 16.0 g 을 얻었다.

[0218] <화합물 (1-5-11) 의 합성>

[0219] 플라스크에 4,4,5,5-테트라메틸-2-(4-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐)-1,3,2-디옥사보롤란 5.0 g, 6-브로모-2,3'-비피리딘 2.8 g, Pd(PPh₃)₄ 0.7 g, 인산칼륨 4.2 g, 1,2,4-트리메틸벤젠 20 ml, t-부틸알코올 4 ml, 및 물 4.0 ml 를 넣어, 환류 온도에서 9.5 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 액 중의 고체를 흡인 여과로 채취하고, 메탄올로 세정하였다. 이 고체를 톨루엔에 가열 용해하고, 불용물을 흡인 여과로 제거하였다. 용액을 농축시키고, 톨루엔으로부터 재결정하여, 화합물 (1-5-11) : 6-(4-(10-(나프탈렌-

2-일)안트라센-9-일)페닐)-2,3'-비피리딘 3.3 g 을 얻었다. NMR 측정에 의해 화합물의 구조를 확인하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : 9.4 (m, 1H), 8.7 (d, 1H), 8.55 (dd, 1H), 8.4 (d, 2H), 8.1 (d, 1H), 8.05 (m, 1H), 7.9-8.0 (m, 4H), 7.8 (m, 3H), 7.75 (d, 2H), 7.65 (d, 2H), 7.6 (m, 3H), 7.45 (m, 1H), 7.35 (m, 4H) .

[0220]

[합성예 13] 화합물 (1-5-24) 의 합성

[0221]

플라스크에 4,4,5,5-테트라메틸-2-(4-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐)-1,3,2-디옥사보롤란 5.0 g, 5-브로모-3,4'-비피리딘 2.8 g, Pd(PPh₃)₄ 0.4 g, 인산칼륨 4.2 g, 1,2,4-트리메틸벤젠 20 ml, t-부틸알코올 4 ml, 및 물 0.8 ml 를 넣어, 환류 온도에서 4 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 액 중의 고체를 흡인 여과로 채취하고, 메탄올로 세정하였다. 이 고체를 톨루엔에 가열 용해하고, 불용물을 흡인 여과로 제거하였다. 용액을 농축시키고, 톨루엔으로부터 재결정하여, 화합물 (1-5-24) : 5-(4-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐)-3,4'-비피리딘 3.9 g 을 얻었다. NMR 측정에 의해 화합물의 구조를 확인하였다.

[0222]

¹H-NMR (CDCl₃) : 9.1 (m, 1H), 8.95 (m, 1H), 8.8 (dd, 2H), 8.3 (m, 1H), 8.1 (d, 1H), 8.05 (m, 1H), 8.0 (s, 1H), 7.9-7.95 (m, 3H), 7.75-7.8 (m, 4H), 7.6-7.7 (m, 7H), 7.3-7.4 (m, 4H) .

[0223]

[합성예 14] 화합물 (1-6-1) 의 합성

[0224]

<9-브로모-10-(나프탈렌-2-일)안트라센의 합성>

[0225]

9-(나프탈렌-2-일)안트라센 39.7 g 및 N-브로모숙신이미드 25.5 g 을 클로로포름 200 ml 에 용해시킨 용액에, 질소 분위기하, 요오드 0.1 g 을 클로로포름 3 ml 에 용해시킨 용액을, 실온에서 교반하면서 적하하였다. 적하 종료 후, 환류 온도에서 3 시간 교반한 후, 반응액을 실온까지 냉각시키고, 흡인 여과로 침전물을 제거하였다. 이 여과액에 톨루엔 2000 ml 를 첨가하여 수세하였다. 유기층의 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 메탄올 100 ml 에서 세정하고, 9-브로모-10-(나프탈렌-2-일)안트라센 45 g 을 얻었다.

[0226]

<4,4,5,5-테트라메틸-2-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)1,3,2-디옥사보롤란의 합성>

[0227]

아르곤 분위기하, 플라스크에 9-브로모-10-(나프탈렌-2-일)안트라센 20.0 g, 비스피리나콜레이트디포론 15.8 g, 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐 (0) 0.9 g, 트리시클로헥실포스핀 1.1 g, 아세트산칼륨 10.2 g, 및 시클로헥틸메틸에테르 100 ml 를 넣어, 환류 온도에서 14 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고, 톨루엔 100 ml 를 첨가하여 유기물을 용해시킨 후, 흡인 여과하여 불용물을 제거하였다. 톨루엔 용액을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (헵탄/톨루엔=2/1 (용량비)) 로 정제하고, 용매를 감압 증류 제거하여 얻은 고체를 THF/헵탄 혼합 용매 (1/10 (용량비)) 로부터 재결정하여, 4,4,5,5-테트라메틸-2-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)1,3,2-디옥사보롤란 17.9 g 을 얻었다.

[0228]

<4-(3-브로모페닐)피리딘의 합성>

[0229]

4-브로모피리딘염산염 (200 g) 및 THF (800 ml) 가 들어간 플라스크를 -40 °C 로 냉각시키고, 질소 분위기하, 여기에 2M 이소프로필마그네슘클로라이드 THF 용액 540 ml 를, 교반하면서 적하하였다. 적하 종료 후, 일단 0 °C 까지 승온시킨 후, 빙수로 냉각, 교반하면서 2M 이소프로필마그네슘클로라이드 THF 용액 540 ml 를 적하하였다. 적하 종료 후 실온에서 1 시간 교반하고, 4-브로모피리딘이 소비된 것을 확인하고 나서, 빙수로 냉각시키고, 염화아연테트라메틸에틸렌디아민 착물 273 g 을 교반하면서 첨가하였다. 그 후, 실온에서 0.5 시간 교반하고, 1,3-디브로모벤젠 485 g 및 Pd(PPh₃)₄ 1.2 g 을 첨가하고, 환류 온도에서 3 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고, EDTA·Na 수용액을 첨가하고, 분액하여 유기층을 수세하였다. 용매를 감압 증류 제거하여, 4-(3-브로모페닐)피리딘 165.7 g 을 얻었다.

[0230]

<식 (1-6-1) 로 나타내는 화합물의 합성>

[0231]

플라스크에 4,4,5,5-테트라메틸-2-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)1,3,2-디옥사보롤란 4.0 g, 4-(3-브로모페

닐)피리딘 2.6 g, Pd(PPh₃)₄ 0.3 g, 인산칼륨 4.0 g, 1,2,4-트리메틸벤젠 20 ml, 2-프로판올 4 ml, 및 물 1 ml 를 넣어, 환류 온도에서 6.5 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 액 중의 고체를 흡인 여과로 채취하고, 메탄올, 이어서 물로 세정하였다. 이 고체를 추가로 메탄올, 아세트산에틸로 세정한 후, 톨루엔으로부터 재결정하고, 이어서 클로로벤젠으로부터 재결정하여, 화합물 (1-6-1) : 4-(3-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐)피리딘 2.1 g 을 얻었다. NMR 측정에 의해 화합물의 구조를 확인하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : 8.7 (m, 2H), 8.1 (d, 1H), 8.05 (m, 1H), 8.0 (m, 1H), 7.95 (m, 1H), 7.85 (m, 1H), 7.8 (m, 1H), 7.7-7.75 (m, 5H), 7.6 (m, 6H), 7.3-7.4 (m, 4H).

[0233]

[합성예 15] 화합물 (1-6-2) 의 합성

[0234]

플라스크에 4,4,5,5-테트라메틸-2-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)1,3,2-디옥사보롤란 6.0 g, 3-(3-브로모페닐)피리딘 3.9 g, Pd(PPh₃)₄ 0.5 g, 인산칼륨 5.9 g, 1,2,4-트리메틸벤젠 28 ml, 2-프로판올 5.5 ml, 및 물 1 ml 를 넣어, 환류 온도에서 9.5 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 액 중의 고체를 흡인 여과로 채취하고, 메탄올, 이어서 물로 세정하였다. 이 고체를 추가로 메탄올, 아세트산에틸로 세정한 후, 클로로벤젠으로부터 재결정하여, 화합물 (1-6-2) : 3-(3-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐)피리딘 3.5 g 을 얻었다. NMR 측정에 의해 화합물의 구조를 확인하였다.

[0235]

¹H-NMR (CDCl₃) : 9.0 (m, 1H), 8.6 (m, 1H), 8.1 (d, 1H), 8.05 (m, 1H), 8.0 (m, 2H), 7.9 (m, 1H), 7.7-7.8 (m, 7H), 7.55-7.65 (m, 4H), 7.3-7.4 (m, 5H).

[0236]

[합성예 16] 화합물 (1-6-4) 의 합성

[0237]

<1-브로모-3-에톡시벤젠의 합성>

[0238]

플라스크에 3-브로모페놀 100.0 g, 브로모에탄 69.4 g, 탄산칼륨 95.8 g, 및 DMF 500 ml 를 넣어, 질소 분위기 하, 55 °C 에서 6 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물 및 헵탄을 첨가하여 추출하였다. 유기층의 용매를 감압 증류 제거하고, 1-브로모-3-에톡시벤젠 109.0 g 을 얻었다.

[0239]

<9-(3-에톡시페닐)-10-(나프탈렌-2-일)안트라센의 합성>

[0240]

플라스크에 1-브로모-3-에톡시벤젠 72.4 g, (10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)보론산 104.5 g, Pd(PPh₃)₄ 10.4 g, 인산칼륨 127.4 g, 1,2,4-트리메틸벤젠 600 ml, 2-프로판올 120 ml, 및 물 120 ml 를 넣어, 질소 분위기 하, 환류 온도에서 6 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 액 중의 고체를 흡인 여과로 채취하고, 메탄올로 세정하여, 9-(3-에톡시페닐)-10-(나프탈렌-2-일)안트라센 82 g 을 얻었다.

[0241]

<3-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페놀의 합성>

[0242]

플라스크에 9-(3-에톡시페닐)-10-(나프탈렌-2-일)안트라센 82 g 및 피리딘염산염 446.0 g 을 넣어, 질소 분위기 하, 환류 온도에서 8 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물을 첨가하여 석출된 고체를 흡인 여과로 채취하고, 메탄올, 이어서 톨루엔으로 세정하여, 3-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페놀 76.0 g 을 얻었다.

[0243]

<3-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐트리플루오로메탄술포네이트의 합성>

[0244]

3-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페놀 (76.0 g) 및 피리딘 (1 l) 이 들어간 플라스크를 빙욕에서 냉각시키고, 여기에 질소 분위기 하, 트리플루오로메탄술포산 무수물 65.0 g 을 적하하였다. 적하 종료 후, 추가로 실온에서 15 시간 교반하고, 물을 첨가하여 석출된 고체를 흡인 여과로 채취하였다. 이 고체를 메탄올로 세정하여, 3-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐트리플루오로메탄술포네이트 90.3 g 을 얻었다.

[0245]

<4,4,5,5-테트라메틸-2-(3-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐)-1,3,2-디옥사보롤란의 합성>

[0246]

플라스크에 3-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐트리플루오로메탄술포네이트 90.3 g, 비스피나콜레이트디

[0247]

포론 52.1 g, 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐 (0) 7.4 g, 트리시클로헥실포스핀 7.2 g, 아세트산칼륨 33.6 g, 탄산칼륨 23.6 g, 및 아니솔 500 ml 를 넣어, 환류 온도에서 5 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 세라이트를 간 키리야마 깔대기로 흡인 여과하여 불용물을 제거하고, 여과액을 EDTA·4Na 수용액으로 세정하였다. 여과액의 용매를 감압 증류 제거하여 얻은 고체를 헵탄으로 세정하고, 4,4,5,5-테트라메틸-2-(3-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐)-1,3,2-디옥사보롤란 (52.0 g) 을 얻었다.

[0248] <화합물 (1-6-4) 의 합성>

[0249] 플라스크에 4,4,5,5-테트라메틸-2-(3-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐)-1,3,2-디옥사보롤란 15.2 g, 5-브로모-2,2'-비피리딘 8.5 g, Pd(PPh₃)₄ 1.0 g, 인산칼륨 12.7 g, 1,2,4-트리메틸벤젠 120 ml, t-부틸알코올 12.0 ml, 및 물 2.4 ml 를 넣어, 환류 온도에서 3 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 액 중의 고체를 흡인 여과로 채취하고, 메탄올로 세정하였다. 이 고체를 톨루엔에 가열 용해시키고, 불용물을 흡인 여과로 제거하였다. 용액을 농축시키고, 톨루엔으로부터 재결정하여, 화합물 (1-6-4) : 5-(3-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐)-2,2'-비피리딘 8.3 g 을 얻었다. NMR 측정에 의해 화합물의 구조를 확인하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : 9.05 (m, 1H), 8.7 (m, 1H), 8.45-8.5 (m, 2H), 8.1-8.15 (m, 2H), 8.05 (m, 1H), 8.0 (s, 1H), 7.5-7.75 (m, 9H), 7.55-7.65 (m, 4H), 7.3-7.4 (m, 5H).

[0250]

[0251] [합성에 17] 화합물 (1-6-5) 의 합성

[0252] 플라스크에 4,4,5,5-테트라메틸-2-(3-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐)-1,3,2-디옥사보롤란 9.6 g, 5-브로모-2,3'-비피리딘-5.3 g, Pd(PPh₃)₄ 0.7 g, 인산칼륨 8.1 g, 1,2,4-트리메틸벤젠 40 ml, 2-프로판올 8.0 ml, 및 물 1.6 ml 를 넣어, 환류 온도에서 4 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 액 중의 고체를 흡인 여과로 채취하고, 메탄올로 세정하였다. 이 고체를 클로로벤젠에 가열 용해시키고, 불용물을 흡인 여과로 제거하였다. 용액을 농축시키고, 클로로벤젠으로부터 재결정하여, 화합물 (1-6-5) : 5-(3-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐)-2,3'-비피리딘 7.1 g 을 얻었다. NMR 측정에 의해 화합물의 구조를 확인하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : 9.25 (m, 1H), 9.1 (m, 1H), 8.65 (dd, 1H), 8.4 (m, 1H), 8.1 (d, 2H), 8.05 (m, 1H), 8.0 (s, 1H), 7.95 (m, 1H), 7.85 (t, 2H), 7.7-7.8 (m, 6H), 7.6 (m, 4H), 7.4 (m, 1H), 7.3-7.4 (m, 4H).

[0253]

[0254] 원료의 화합물을 적절히 변경함으로써, 상기 서술한 합성에에 준한 방법으로, 본 발명의 다른 유도체 화합물을 합성할 수 있다.

[0255] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기 위해, 본 발명의 화합물을 사용한 유기 EL 소자의 실시예를 나타내는데, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0256] 실시예 1 및 비교예 1 에 관련된 소자를 제조하고, 각각 정전류 구동 시험에 있어서의 구동 개시 전압 (V), 초기값의 90 % 이상의 휘도를 유지하는 시간 (hr) 의 측정을 실시하였다. 이하, 실시예 및 비교예에 관해서 상세하게 설명한다.

[0257] 제조한 실시예 1 및 비교예 1 에 관련된 소자에 있어서의, 각 층의 재료 구성을 하기 표 1 에 나타낸다.

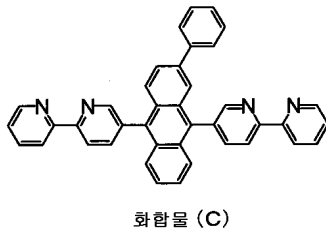
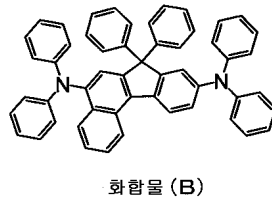
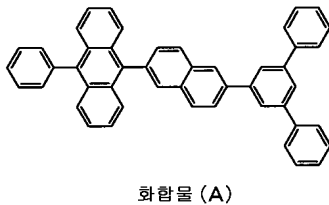
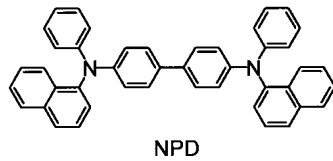
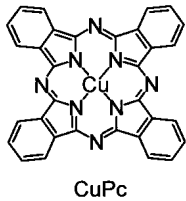
표 1

	정공 주입층	정공 수송층	발광층		전자 수송층
			호스트	도펀트	
실시예 1	CuPc	NPD	A	B	1-3-1
비교예 1	CuPc	NPD	A	B	C

[0258]

[0259]

표 1에 있어서, 「CuPc」는 구리프탈로시아닌, 「NPD」는 N4,N4'-디(나프탈렌-1-일)-N4,N4'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민, 화합물 (A)는 9-((6-[1,1';3',1''테르페닐]-5'-일)나프탈렌-2-일)-10-페닐안트라센, 화합물 (B)는 N⁵,N⁵,N⁹,N⁹-7,7-헥사페닐-7H-벤조[C]플루오렌-5,9-디아민이고, 화합물 (C)는 5,5'-(2-페닐안트라센-9,10-디일)디-2,2'-비피리딘이고, 각각 하기의 화학 구조를 갖는다.



[0260]

[0261] (실시예 1)

[0262] <화합물 (1-3-1)을 전자 수송층에 사용한 소자 (1)>

[0263] 스퍼터링에 의해 180 nm의 두께로 막제조한 ITO를 150 nm까지 연마하여 얻어지는 26 mm×28 mm×0.7 mm의 유리 기판 ((주) 옵토사이언스 제조)을 투명 지지 기판으로 하였다. 이 투명 지지 기판을 시판되는 증착 장치 (진공 기공 (주) 제조)의 기판 홀더에 고정시키고, CuPc를 넣은 폴리브덴계 증착용 보트, NPD를 넣은 폴리브덴계 증착용 보트, 화합물 (A)를 넣은 폴리브덴계 증착용 보트, 화합물 (B)를 넣은 폴리브덴계 증착용 보트, 화합물 (1-3-1)을 넣은 폴리브덴계 증착용 보트, 불화리튬을 넣은 폴리브덴계 증착용 보트, 및 알루미늄을 넣은 텅스텐계 증착용 보트를 장착하였다.

[0264] 투명 지지 기판의 ITO 막 상에 순차로 하기 각 층을 형성하였다. 진공조를 5×10⁻⁴ Pa까지 감압하고, 먼저, CuPc가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 70 nm가 되도록 증착하여 정공 주입층을 형성하고, 이어서, NPD가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 30 nm가 되도록 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 다음으로, 화합물 (A)가 들어간 증착용 보트와 화합물 (B)가 들어간 증착용 보트를 동시에 가열하여 막두께 35 nm가 되도록 증착하여 발광층을 형성하였다. 화합물 (A)와 화합물 (B)의 중량비가 대략 95 대 5가 되도록 증착 속도를 조절하였다. 다음으로, 화합물 (1-3-1)이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 15 nm가 되도록 증착하여 전자 수송층을 형성하였다. 각 층의 증착 속도는 0.01~1 nm/초였다.

[0265] 그 후, 불화리튬이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 0.5 nm가 되도록 0.003~0.1 nm/초의 증착 속도로

증착하고, 이어서 알루미늄이 들어간 증착용 보트를 가열하여, 막두께 100 nm 가 되도록 0.01~10 nm/초의 증착 속도로 증착하여 음극을 형성하고, 유기 EL 소자를 얻었다.

[0266] ITO 전극을 양극, 불화리튬/알루미늄 전극을 음극으로 하여 직류 전압을 인가하면, 파장 약 455 nm 의 청색 발광을 얻었다. 초기 휘도 2000 cd/m² 를 얻기 위한 전류 밀도에 의해 정전류 구동 시험을 실시한 결과, 구동 시험 개시 전압은 5.65 V 이고, 초기값의 90 % (1800 cd/m²) 이상의 휘도를 유지하는 시간은 110 시간이었다.

[0267] <비교예 1>

[0268] 화합물 (1-3-1) 을 화합물 (C) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 1 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. ITO 전극을 양극, 불화리튬/알루미늄 전극을 음극으로 하여, 초기 휘도 2000 cd/m² 를 얻기 위한 전류 밀도에 의해, 정전류 구동 시험을 실시하였다. 구동 시험 개시 전압은 4.59 V 이고, 초기값의 90 % 이상의 휘도를 유지하는 시간은 39 시간이었다.

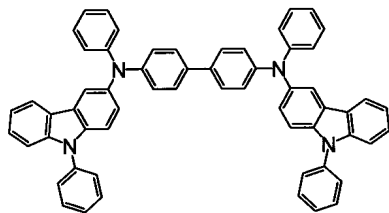
[0269] 이상의 결과를 표 2 에 정리하였다.

표 2

	전자 수송 재료	초기값의 90 % 이상의 휘도를 유지하는 시간 (hr)	개시 전압 (V)
실시예 1	1-3-1	110	5.65
비교예 1	C	39	4.59

[0270]

[0271] 정공 주입층에 사용하는 재료를 실시예 1 의 CuPc 로부터, 화합물 자신이 적색 영역에 발광 피크를 가지지 않는 화합물인 HI 로 바꾸고, 전자 수송층의 재료를 표 3 에 나타내는 화합물을 사용하여, 실시예 2~9 에 관련된 소자를 제조하고, 각각 정전류 구동 시험에 있어서의 구동 개시 전압 (V), 초기값의 90 % 이상의 휘도를 유지하는 시간 (hr) 의 측정을 실시하였다. 이하, 실시예 및 비교예에 관해서 상세하게 설명한다. 또, HI 는 N4,N4'-디페닐-N4,N4'-비스(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민이고, 하기의 화학 구조를 갖는다.



HI

[0272]

[0273] 제조한 실시예 2~9 에 관련된 소자에 있어서의, 각 층의 재료 구성을 하기 표 3 에 나타낸다.

표 3

	정공 주입층	정공 수송층	발광층		전자 수송층
			호스트	도펀트	
실시예 2	HI	NPD	A	B	1-3-1
실시예 3	HI	NPD	A	B	1-3-2
실시예 4	HI	NPD	A	B	1-3-5
실시예 5	HI	NPD	A	B	1-3-22
실시예 6	HI	NPD	A	B	1-3-24
실시예 7	HI	NPD	A	B	1-3-25
실시예 8	HI	NPD	A	B	1-5-24
실시예 9	HI	NPD	A	B	1-6-4

[0274]

- [0275] (실시예 2)
- [0276] <화합물 (1-3-1) 을 전자 수송층에 사용한 소자 (2)>
- [0277] 스퍼터링에 의해 180 nm 의 두께로 막제조한 ITO 를 150 nm 까지 연마한, 26 mm×28 mm×0.7 mm 의 유리 기판 ((주) 옵토사이언스 제조) 을 투명 지지 기판으로 하였다. 이 투명 지지 기판을 시판되는 증착 장치 (진공 기공 (주) 제조) 의 기판 홀더에 고정시키고, HI 를 넣은 폴리브덴계 증착용 보트, NPD 를 넣은 폴리브덴계 증착용 보트, 화합물 (A) 를 넣은 폴리브덴계 증착용 보트, 화합물 (B) 를 넣은 폴리브덴계 증착용 보트, 화합물 (1-3-1) 을 넣은 폴리브덴계 증착용 보트, 리튬퀴놀린을 넣은 폴리브덴계 증착용 보트, 마그네슘을 넣은 폴리브덴 보트 및 은을 넣은 텅스텐계 증착용 보트를 장착하였다.
- [0278] 투명 지지 기판의 ITO 막 상에 순차로 하기 각 층을 형성하였다. 진공조를 5×10^{-4} Pa 까지 감압하고, 먼저, HI 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 40 nm 가 되도록 증착하여 정공 주입층을 형성하고, 이어서, NPD 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 30 nm 가 되도록 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 다음으로, 화합물 (A) 가 들어간 증착용 보트와 화합물 (B) 가 들어간 증착용 보트를 동시에 가열하여 막두께 35 nm 가 되도록 증착하여 발광층을 형성하였다. 화합물 (A) 와 화합물 (B) 의 중량비가 대략 95 대 5 가 되도록 증착 속도를 조절하였다. 다음으로, 화합물 (1-3-1) 이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 15 nm 가 되도록 증착하여 전자 수송층을 형성하였다. 각 층의 증착 속도는 0.01~1 nm/초였다.
- [0279] 그 후, 리튬퀴놀린이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 1 nm 가 되도록 0.01~0.1 nm/초의 증착 속도로 증착하였다. 이어서, 마그네슘이 들어간 보트와 은이 들어간 보트를 동시에 가열하여 막두께 100 nm 가 되도록 증착하여 음극을 형성하였다. 이 때, 마그네슘과 은의 원자수비가 10 대 1 이 되도록 증착 속도를 조절하고, 증착 속도가 0.1 nm/초 에서 10 nm/초 가 되도록 음극을 형성하여 유기 전계 발광 소자를 얻었다.
- [0280] ITO 전극을 양극, 마그네슘/은 전극을 음극으로 하여, 직류 전압을 인가하면, 파장 약 460 nm 의 청색 발광이 얻어졌다. 또한, 초기 휘도 2000 cd/m² 를 얻기 위한 전류 밀도에 의해, 정전류 구동 시험을 실시한 결과, 구동 시험 개시 전압은 6.77 V 이고, 초기값의 90 % (1800 cd/m²) 이상의 휘도를 유지하는 시간은 108 시간이었다.
- [0281] (실시예 3)
- [0282] <화합물 (1-3-2) 를 전자 수송층에 사용한 소자>
- [0283] 화합물 (1-3-1) 을 화합물 (1-3-2) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 2 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. ITO 전극을 양극, 마그네슘/은 전극을 음극으로 하여, 초기 휘도 2000 cd/m² 를 얻기 위한 전류 밀도에 의해, 정전류 구동 시험을 실시하였다. 구동 시험 개시 전압은 5.71 V 이고, 초기값의 90 % 이상의 휘도를 유지하는 시간은 74 시간이었다.
- [0284] (실시예 4)
- [0285] <화합물 (1-3-5) 를 전자 수송층에 사용한 소자>
- [0286] 화합물 (1-3-1) 을 화합물 (1-3-5) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 2 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. ITO 전극을 양극, 마그네슘/은 전극을 음극으로 하여, 초기 휘도 2000 cd/m² 를 얻기 위한 전류 밀도에 의해, 정전류 구동 시험을 실시하였다. 구동 시험 개시 전압은 5.71 V 이고, 초기값의 90 % 이상의 휘도를 유지하는 시간은 88 시간이었다.
- [0287] (실시예 5)
- [0288] <화합물 (1-3-22) 를 전자 수송층에 사용한 소자>
- [0289] 화합물 (1-3-1) 을 화합물 (1-3-22) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 2 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. ITO 전극을 양극, 마그네슘/은 전극을 음극으로 하여, 초기 휘도 2000 cd/m² 를 얻기 위한 전류 밀도에 의해, 정전류 구동 시험을 실시하였다. 구동 시험 개시 전압은 6.97 V 이고, 초기값의 90 % 이상의 휘도를 유지하는 시간은 98 시간이었다.
- [0290] (실시예 6)

- [0291] <화합물 (1-3-24) 를 전자 수송층에 사용한 소자>
- [0292] 화합물 (1-3-1) 을 화합물 (1-3-24) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 2 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다.
ITO 전극을 양극, 마그네슘/은 전극을 음극으로 하여, 초기 휘도 2000 cd/m² 를 얻기 위한 전류 밀도에 의해, 정전류 구동 시험을 실시하였다. 구동 시험 개시 전압은 7.16 V 이고, 초기값의 90 % 이상의 휘도를 유지하는 시간은 143 시간이었다.
- [0293] (실시예 7)
- [0294] <화합물 (1-3-25) 를 전자 수송층에 사용한 소자>
- [0295] 화합물 (1-3-1) 을 화합물 (1-3-25) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 2 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다.
ITO 전극을 양극, 마그네슘/은 전극을 음극으로 하여, 초기 휘도 2000 cd/m² 를 얻기 위한 전류 밀도에 의해, 정전류 구동 시험을 실시하였다. 구동 시험 개시 전압은 7.35 V 이고, 초기값의 90 % 이상의 휘도를 유지하는 시간은 165 시간이었다.
- [0296] (실시예 8)
- [0297] <화합물 (1-5-24) 를 전자 수송층에 사용한 소자>
- [0298] 화합물 (1-3-1) 을 화합물 (1-5-24) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 2 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다.
ITO 전극을 양극, 마그네슘/은 전극을 음극으로 하여, 초기 휘도 2000 cd/m² 를 얻기 위한 전류 밀도에 의해, 정전류 구동 시험을 실시하였다. 구동 시험 개시 전압은 6.36 V 이고, 초기값의 90 % 이상의 휘도를 유지하는 시간은 103 시간이었다.
- [0299] (실시예 9)
- [0300] <화합물 (1-6-4) 를 전자 수송층에 사용한 소자>
- [0301] 화합물 (1-3-1) 을 화합물 (1-6-4) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 2 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다.
ITO 전극을 양극, 마그네슘/은 전극을 음극으로 하여, 초기 휘도 2000 cd/m² 를 얻기 위한 전류 밀도에 의해, 정전류 구동 시험을 실시하였다. 구동 시험 개시 전압은 6.34 V 이고, 초기값의 90 % 이상의 휘도를 유지하는 시간은 120 시간이었다.
- [0302] 이상의 결과를 표 4 에 정리하였다.

표 4

	전자 수송 재료	초기값의 90 % 이상의 휘도를 유지하는 시간 (hr)	개시 전압 (V)
실시예 2	1-3-1	108	6.77
실시예 3	1-3-2	74	5.71
실시예 4	1-3-5	88	5.71
실시예 5	1-3-22	98	6.97
실시예 6	1-3-24	143	7.16
실시예 7	1-3-25	165	7.35
실시예 8	1-5-24	103	6.36
실시예 9	1-6-4	120	6.34

[0303]

산업상 이용가능성

- [0304] 본 발명의 바람직한 양태에 의하면, 특히 발광 소자의 수명을 향상시키고, 구동 전압과의 밸런스로 우수한 유기 전계 발광 소자, 그것을 구비한 표시 장치 및 그것을 구비한 조명 장치 등을 제공할 수 있다.

专利名称(译)	标题：电子传输材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020170096234A	公开(公告)日	2017-08-23
申请号	KR1020177022637	申请日	2010-05-28
[标]申请(专利权)人(译)	捷恩智株式会社		
申请(专利权)人(译)	Jeyienssi有限公司		
[标]发明人	ONO YOUHEI 오노요우헤이 BABA DAISUKE 바바다이스케 UCHIDA MANABU 우치다마나부		
发明人	오노요우헤이 바바다이스케 우치다마나부		
IPC分类号	H01L51/00 C07D213/127 C07D213/16 C07D213/22 C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C07D213/16 C07D213/127 C07D213/22 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 H01L51/0058 H01L51/0067 H01L51/5048 H05B33/14 H01L51/5072		
优先权	2009130637 2009-05-29 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

由本发明的式(1)表示的化合物可用作有机EL器件的电子传输材料,并且这种电子传输材料的使用有助于有机EL器件的寿命等。在式(1)中,Py独立地是由式(2),(3),(4)或(5)表示的基团;m和n为0或1,m+n=1;式中的苯环,萘环和吡啶环中的-H可以独立地被具有1至6个碳原子的烷基或具有3至6个碳原子的环烷基取代。

