



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2012-0104087  
 (43) 공개일자 2012년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01L 51/54* (2006.01) *C07C 255/50* (2006.01)  
*C07C 255/51* (2006.01) *C07D 493/04* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-7031482  
 (22) 출원일자(국제) 2011년08월05일  
 심사청구일자 2012년07월18일  
 (85) 번역문제출일자 2011년12월29일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/004458  
 (87) 국제공개번호 WO 2012/017680  
 국제공개일자 2012년02월09일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2010-176249 2010년08월05일 일본(JP)

(71) 출원인  
**이데미쓰 고산 가부시키키가이샤**  
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1코  
 (72) 발명자  
**이또, 히로카즈**  
 일본 299-0293 치바켄 소테가우라시 가미이즈미  
 1280반지  
**사이또, 히로유키**  
 일본 299-0293 치바켄 소테가우라시 가미이즈미  
 1280반지  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**장수길, 박보현**

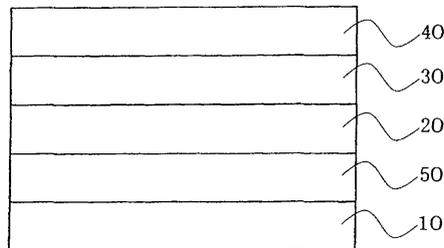
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **유기 전계 발광 소자**

**(57) 요약**

본 발명은 양극, 발광층, 전자 수송 대역 및 음극을 이 순서대로 구비하고, 상기 전자 수송 대역이 시아노기와 방향족환기를 갖는 전자 수송 재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**미즈끼, 유미코**

일본 299-0293 치바켄 소테가우라시 가미이즈미  
1280반지

**가와무라, 마사히로**

일본 299-0293 치바켄 소테가우라시 가미이즈미  
1280반지

**가와무라, 유이찌로**

일본 299-0293 치바켄 소테가우라시 가미이즈미  
1280반지

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

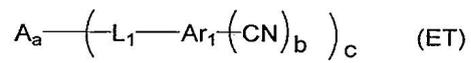
양극, 발광층, 전자 수송 대역 및 음극을 이 순서대로 구비하고,  
상기 전자 수송 대역이 시아노기와 방향족환기를 갖는 전자 수송 재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 전자 수송 재료가 시아노기와 방향족 단환기 및/또는 방향족 축합환기를 갖는 전자 수송 재료인 유기 전계 발광 소자.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전자 수송 재료가 하기 화학식 (ET)로 표시되는 유기 전계 발광 소자.

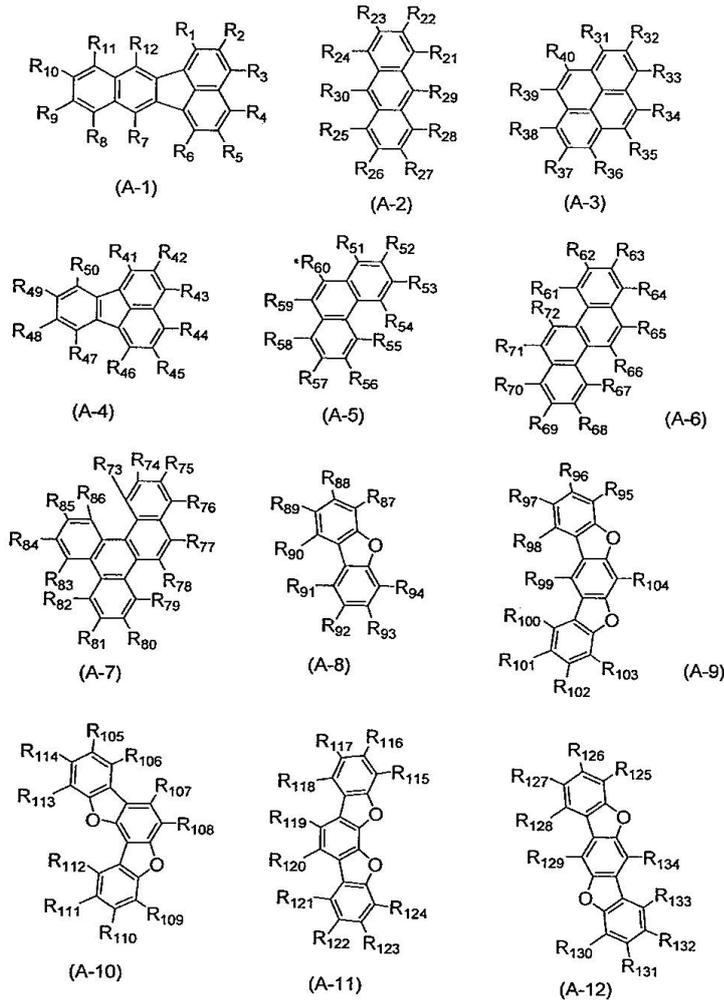


[식 중,  $L_1$ 은 단결합 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의  $a+1$ 가의 방향족환기이고,

$Ar_1$ 은 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의  $1+b$ 가의 방향족환기이고,

$a$ ,  $b$  및  $c$ 는 각각 1 내지 3의 정수이고,

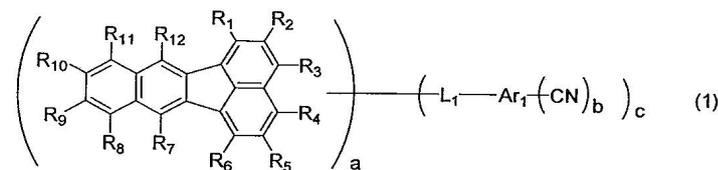
A는 하기 화학식 (A-1) 내지 (A-12)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 축합 방향족환기임



(식 (A-1) 내지 (A-12) 중, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>, R<sub>21</sub> 내지 R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub> 내지 R<sub>40</sub>, R<sub>41</sub> 내지 R<sub>50</sub>, R<sub>51</sub> 내지 R<sub>60</sub>, R<sub>61</sub> 내지 R<sub>72</sub>, R<sub>73</sub> 내지 R<sub>86</sub>, R<sub>87</sub> 내지 R<sub>94</sub>, R<sub>95</sub> 내지 R<sub>104</sub>, R<sub>105</sub> 내지 R<sub>114</sub>, R<sub>115</sub> 내지 R<sub>124</sub> 또는 R<sub>125</sub> 내지 R<sub>134</sub> 중 c개는 단결합으로 L<sub>1</sub>과 결합하고, 단결합 이외의 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>, R<sub>21</sub> 내지 R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub> 내지 R<sub>40</sub>, R<sub>41</sub> 내지 R<sub>50</sub>, R<sub>51</sub> 내지 R<sub>60</sub>, R<sub>61</sub> 내지 R<sub>72</sub>, R<sub>73</sub> 내지 R<sub>86</sub>, R<sub>87</sub> 내지 R<sub>94</sub>, R<sub>95</sub> 내지 R<sub>104</sub>, R<sub>105</sub> 내지 R<sub>114</sub>, R<sub>115</sub> 내지 R<sub>124</sub> 또는 R<sub>125</sub> 내지 R<sub>134</sub>는 각각 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아틸기 이거나, 인접하는 각 기가 결합하여 환을 형성함]

**청구항 4**

제3항에 있어서, 상기 전자 수송 재료가 하기 화학식 (1)로 표시되는 유기 전계 발광 소자.



(식 중, a, b, c, L<sub>1</sub>, Ar<sub>1</sub> 및 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>는 제3항에서 정의한 바와 같음)

**청구항 5**

제4항에 있어서, R<sub>3</sub> 또는 R<sub>4</sub>가 단결합으로 L<sub>1</sub>과 결합하고 있는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 6**

제4항 또는 제5항에 있어서, a=1 및 c=1인 유기 전계 발광 소자.

**청구항 7**

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, R<sub>7</sub> 및 R<sub>12</sub>가 각각 비치환된 페닐기인 유기 전계 발광 소자.

**청구항 8**

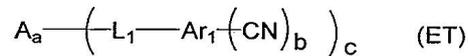
제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전자 수송 대역이 환원성 도펀트를 더 함유하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 환원성 도펀트가 알칼리 금속, 알칼리토류 금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로젠화물, 알칼리토류 금속의 산화물, 알칼리토류 금속의 할로젠화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로젠화물, 알칼리 금속의 유기 착체, 알칼리토류 금속의 유기 착체 및 희토류 금속의 유기 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 유기 전계 발광 소자.

**청구항 10**

하기 화학식 (ET)로 표시되는 시아노기와 방향족환기를 갖는 화합물.

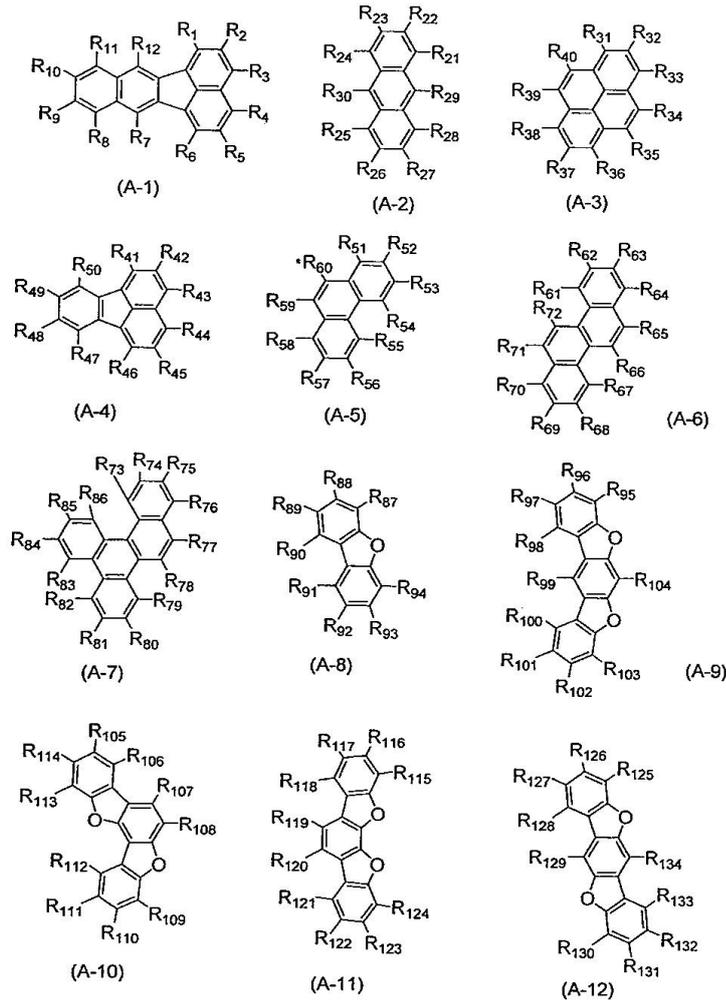


[식 중, L<sub>1</sub>은 단결합 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 a+1가의 방향족환기이고,

Ar<sub>1</sub>은 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 1+b가의 방향족환기이고,

a, b 및 c는 각각 1 내지 3의 정수이고,

A는 하기 화학식 (A-1) 내지 (A-12)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 축합 방향족환기임



(식 (A-1) 내지 (A-12) 중, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>, R<sub>21</sub> 내지 R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub> 내지 R<sub>40</sub>, R<sub>41</sub> 내지 R<sub>50</sub>, R<sub>51</sub> 내지 R<sub>60</sub>, R<sub>61</sub> 내지 R<sub>72</sub>, R<sub>73</sub> 내지 R<sub>86</sub>, R<sub>87</sub> 내지 R<sub>94</sub>, R<sub>95</sub> 내지 R<sub>104</sub>, R<sub>105</sub> 내지 R<sub>114</sub>, R<sub>115</sub> 내지 R<sub>124</sub> 또는 R<sub>125</sub> 내지 R<sub>134</sub> 중 c개는 단결합으로 L<sub>1</sub>과 결합하고, 단결합 이외의 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>, R<sub>21</sub> 내지 R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub> 내지 R<sub>40</sub>, R<sub>41</sub> 내지 R<sub>50</sub>, R<sub>51</sub> 내지 R<sub>60</sub>, R<sub>61</sub> 내지 R<sub>72</sub>, R<sub>73</sub> 내지 R<sub>86</sub>, R<sub>87</sub> 내지 R<sub>94</sub>, R<sub>95</sub> 내지 R<sub>104</sub>, R<sub>105</sub> 내지 R<sub>114</sub>, R<sub>115</sub> 내지 R<sub>124</sub> 또는 R<sub>125</sub> 내지 R<sub>134</sub>는 각각 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기 이거나, 인접하는 각 기가 결합하여 환을 형성함]

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 유기 물질을 사용한 유기 전계 발광(EL) 소자는, 고체 발광형의 염가인 대면적 풀컬러 표시 소자로서의 용도가 유망시되어 많은 개발이 행해지고 있다.

[0003] 일반적으로 유기 EL 소자는, 발광층 및 이를 협지하여 이루어지는 한쌍의 대향 전극으로 구성되어 있다. 발광은, 양 전극 사이에 전계가 인가되면, 음극측으로부터 전자가 및 양극측으로부터 정공이 주입되고, 전자가 발광층에서 정공과 재결합하여, 여기 상태를 생성하고, 여기 상태가 기저 상태로 되돌아갈 때에 에너지를 광으로서 방출한다.

- [0004] 이들 정공 주입, 전자 주입 및 발광을 모두 1층으로 기능시키는 유기 EL 소자의 고성능화는 어렵고, 전극 사이의 유기층을 복수층화하여 기능 분리시킴으로써, 고성능화를 실현하고 있다. 구체적으로는, 2개의 전극 사이에 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 등의 3층 이상의 층을 적층시킨 구조가 일반적이다.
- [0005] 초기의 유기 EL 소자는, 구동 전압, 발광 효율 및 내구성이 불충분하여, 이들 문제에 대하여 다양한 기술적 개선이 이루어져 왔다. 예를 들면 특허문헌 1 및 2에서는, 이들 개선을 목적으로 한 유기 전계 발광 소자용 재료를 개시한다.
- [0006] 특허문헌 1에는, 소자의 수명과 효율을 크게 향상시킬 수 있는 전자 주입 수송 재료로서, 안트라센 골격과 이미다졸 골격을 갖는 재료가 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 2에는, 저전압에서도 발광 효율을 향상시킬 수 있는 전자 수송 재료로서, 특정한 이미다졸 골격을 갖는 질소 함유 복소환 유도체가 개시되어 있다.
- [0007] 특허문헌 1 및 2가 개시한 바와 같이, 종래의 전자 수송 재료는 질소 함유 복소환 유도체를 이용함으로써, 유기 EL 소자의 성능을 향상시키고 있었다.
- [0008] 특허문헌 3에는, 유기 발광 소자의 수명, 휘도 및 소비 전력의 효율 특성을 향상시키기 위해, 유기층에 안트라센 유도체 화합물 및 이온 금속 착체, 또는 상이한 2종의 안트라센 유도체 화합물을 포함하는 것이 개시되어 있다.
- [0009] 또한, 특허문헌 4는, 발광층의 도펀트 재료로서의 용도로 벤조플루오란텐 골격을 갖는 화합물이 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0010] (특허문헌 0001) W02003/060956
- (특허문헌 0002) W02005/097756
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2008-258603
- (특허문헌 0004) W02008/059713

**발명의 내용**

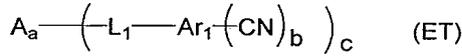
**해결하려는 과제**

- [0011] 본 발명의 목적은, 고효율로 긴 수명의 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명자들은 예의 연구한 결과, 시아노기를 갖는 방향족 탄화수소 재료를 유기 EL 소자의 전자 수송 재료로서 이용한 경우에, 우수한 효과(저전압, 고효율, 긴 수명)가 얻어지는 것을 발견하여 본 발명을 완성시켰다.
- [0013] 전자 수송 재료에는, 전자를 수송하는 골격과 전자를 흡인하는 골격이 모두 필요하고, 특허문헌 1 내지 3은, 이미다졸 골격으로 대표되는 질소 함유 복소환 치환기를 필수로 하는 재료, 또는 방향족 탄화수소 화합물과 금속 착체 등과의 혼합층을 전자 수송 재료로서 사용하는 것이 개시되어 있다.
- [0014] 이미다졸 골격으로 대표되는 질소 함유 복소환 치환기를 갖는 재료는 우수한 전자 주입/수송성을 나타내지만, 질소 함유 복소환 치환기는 정공 내성이 불충분하다고 생각되고 있다. 또한, 질소 함유 복소환 유도체를 갖지 않는 재료는, 재료 단계에서는 구동 전압을 상승시킨다고 생각되어, 금속 착체 등을 병용할 필요가 있고, 복수의 재료를 병용하여 전자 주입/수송층을 형성하는 경우에는 제조 공정이 복잡해진다. 따라서, 보다 간략화할 수 있는, 1 재료 단계로 전자 주입/수송층을 형성할 수 있는 재료가 요망되고 있었다.
- [0015] 본 발명자들은 예의 연구한 결과, 시아노기와 방향족환기를 갖는 전자 수송 재료를 이용함으로써, 저전압, 고효율, 긴 수명의 유기 EL 소자가 얻어지는 것을 발견하였다.

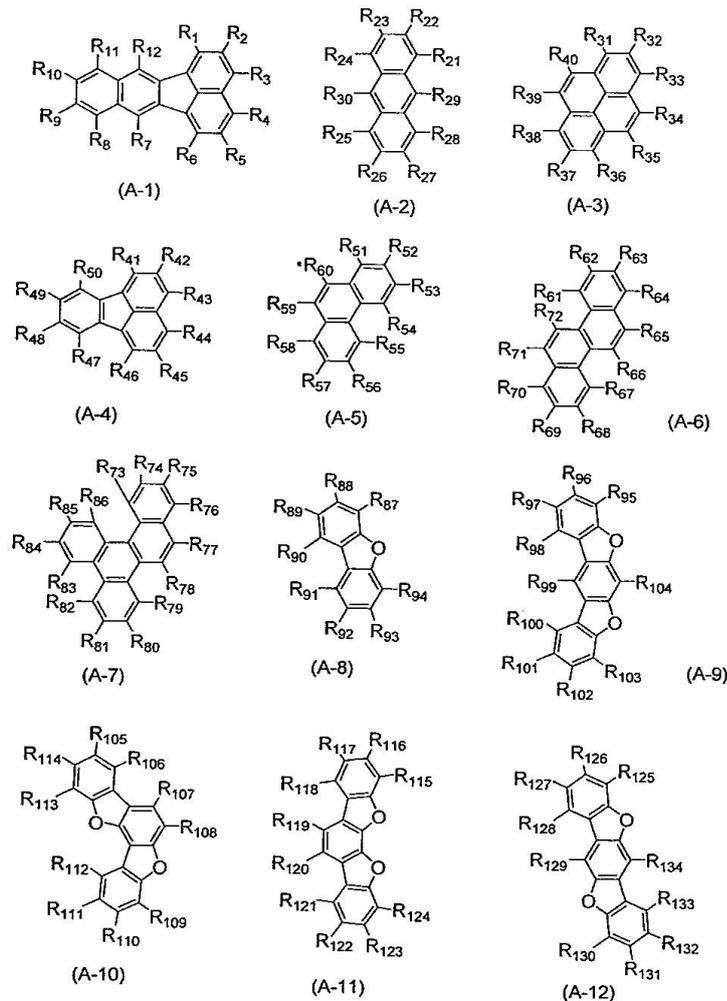
**과제의 해결 수단**

- [0016] 본 발명에 따르면, 이하의 유기 EL 소자가 제공된다.

- [0017] 1. 음극, 발광층, 전자 수송 대역 및 음극을 이 순서대로 구비하고,  
 [0018] 상기 전자 수송 대역이 시아노기와 방향족환기를 갖는 전자 수송 재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자.  
 [0019] 2. 상기 1에 있어서, 상기 전자 수송 재료가 시아노기와 방향족 단환기 및/또는 방향족 축합환기를 갖는 전자 수송 재료인 유기 전계 발광 소자.  
 [0020] 3. 상기 1 또는 2에 있어서, 상기 전자 수송 재료가 하기 화학식 (ET)로 표시되는 유기 전계 발광 소자.



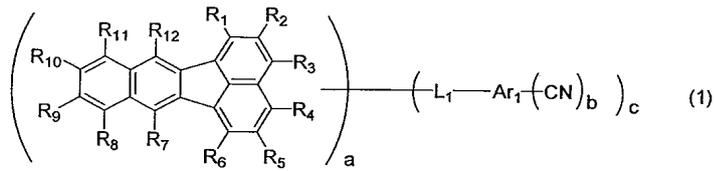
- [0021]  
 [0022] [식 중, L<sub>1</sub>은 단결합 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 a+1가의 방향족환기이고,  
 [0023] Ar<sub>1</sub>은 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 1+b가의 방향족환기이고,  
 [0024] a, b 및 c는 각각 1 내지 3의 정수이고,  
 [0025] A는 하기 화학식 (A-1) 내지 (A-12)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 축합 방향족환기임



- [0026]  
 [0027] (식 (A-1) 내지 (A-12) 중, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>, R<sub>21</sub> 내지 R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub> 내지 R<sub>40</sub>, R<sub>41</sub> 내지 R<sub>50</sub>, R<sub>51</sub> 내지 R<sub>60</sub>, R<sub>61</sub> 내지 R<sub>72</sub>, R<sub>73</sub> 내지 R<sub>86</sub>, R<sub>87</sub> 내지 R<sub>94</sub>, R<sub>95</sub> 내지 R<sub>104</sub>, R<sub>105</sub> 내지 R<sub>114</sub>, R<sub>115</sub> 내지 R<sub>124</sub> 또는 R<sub>125</sub> 내지 R<sub>134</sub> 중 c개는 단결합으로 L<sub>1</sub>과 결합하고, 단결합 이외의 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>, R<sub>21</sub> 내지 R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub> 내지 R<sub>40</sub>, R<sub>41</sub> 내지 R<sub>50</sub>, R<sub>51</sub> 내지 R<sub>60</sub>, R<sub>61</sub> 내지 R<sub>72</sub>, R<sub>73</sub> 내지 R<sub>86</sub>, R<sub>87</sub> 내지 R<sub>94</sub>, R<sub>95</sub> 내지 R<sub>104</sub>, R<sub>105</sub> 내지 R<sub>114</sub>, R<sub>115</sub> 내지 R<sub>124</sub> 또는 R<sub>125</sub> 내지 R<sub>134</sub>는 각각 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기

이거나, 인접하는 각 기가 결합하여 환을 형성함]

[0028] 4. 상기 3에 있어서, 상기 전자 수송 재료가 하기 화학식 (1)로 표시되는 유기 전계 발광 소자.



[0029] (식 중, a, b, c, L<sub>1</sub>, Ar<sub>1</sub> 및 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>는 상기 3에서 정의한 바와 같음)

[0031] 5. 상기 4에 있어서, R<sub>3</sub> 또는 R<sub>4</sub>가 단결합으로 L<sub>1</sub>과 결합하고 있는 유기 전계 발광 소자.

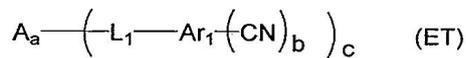
[0032] 6. 상기 4 또는 5에 있어서, a=1 및 c=1인 유기 전계 발광 소자.

[0033] 7. 상기 4 내지 6 중 어느 하나에 있어서, R<sub>7</sub> 및 R<sub>12</sub>가 각각 비치환된 페닐기인 유기 전계 발광 소자.

[0034] 8. 상기 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 상기 전자 수송 대역이 환원성 도펀트를 더 함유하는 유기 전계 발광 소자.

[0035] 9. 상기 8에 있어서, 상기 환원성 도펀트가 알칼리 금속, 알칼리토류 금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리토류 금속의 산화물, 알칼리토류 금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기 착체, 알칼리토류 금속의 유기 착체 및 희토류 금속의 유기 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 유기 전계 발광 소자.

[0036] 10. 하기 화학식 (ET)로 표시되는 시아노기와 방향족환기를 갖는 화합물.

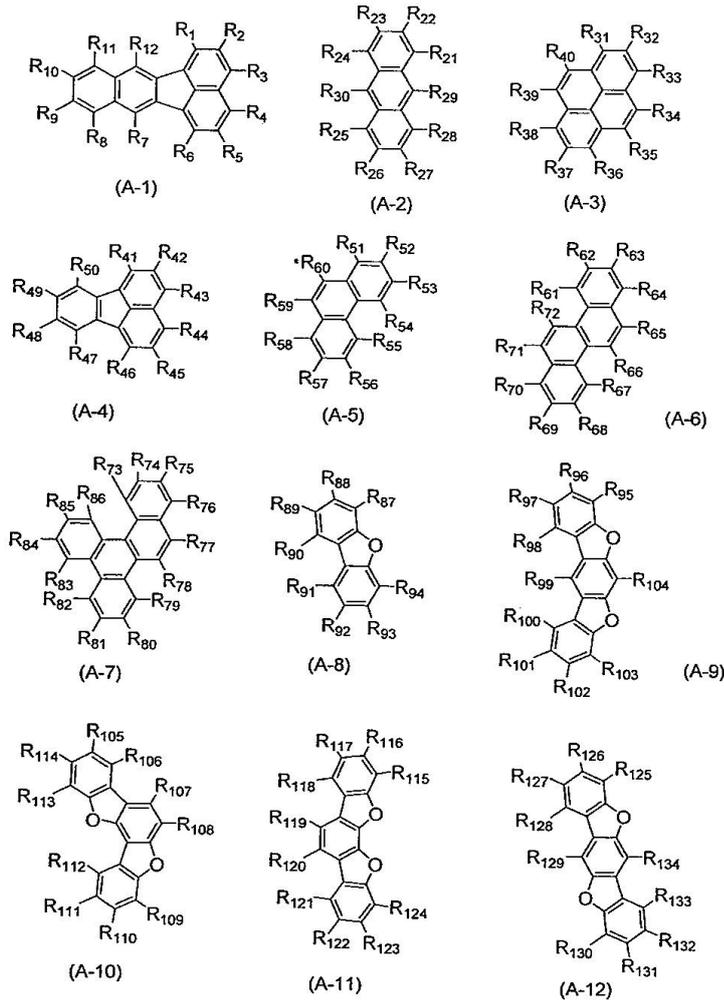


[0037] [식 중, L<sub>1</sub>은 단결합 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 a+1가의 방향족환기이고,

[0039] Ar<sub>1</sub>은 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 1+b가의 방향족환기이고,

[0040] a, b 및 c는 각각 1 내지 3의 정수이고,

[0041] A는 하기 화학식 (A-1) 내지 (A-12)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 축합 방향족환기임



[0042]

[0043] (식 (A-1) 내지 (A-12) 중, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>, R<sub>21</sub> 내지 R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub> 내지 R<sub>40</sub>, R<sub>41</sub> 내지 R<sub>50</sub>, R<sub>51</sub> 내지 R<sub>60</sub>, R<sub>61</sub> 내지 R<sub>72</sub>, R<sub>73</sub> 내지 R<sub>86</sub>, R<sub>87</sub> 내지 R<sub>94</sub>, R<sub>95</sub> 내지 R<sub>104</sub>, R<sub>105</sub> 내지 R<sub>114</sub>, R<sub>115</sub> 내지 R<sub>124</sub> 또는 R<sub>125</sub> 내지 R<sub>134</sub> 중 c개는 단결합으로 L<sub>1</sub>과 결합하고, 단결합 이외의 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>, R<sub>21</sub> 내지 R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub> 내지 R<sub>40</sub>, R<sub>41</sub> 내지 R<sub>50</sub>, R<sub>51</sub> 내지 R<sub>60</sub>, R<sub>61</sub> 내지 R<sub>72</sub>, R<sub>73</sub> 내지 R<sub>86</sub>, R<sub>87</sub> 내지 R<sub>94</sub>, R<sub>95</sub> 내지 R<sub>104</sub>, R<sub>105</sub> 내지 R<sub>114</sub>, R<sub>115</sub> 내지 R<sub>124</sub> 또는 R<sub>125</sub> 내지 R<sub>134</sub>는 각각 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아틸기 이거나, 인접하는 각 기가 결합하여 환을 형성함]

**발명의 효과**

[0044] 본 발명에 따르면, 저전압, 고효율로 긴 수명의 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

**도면의 간단한 설명**

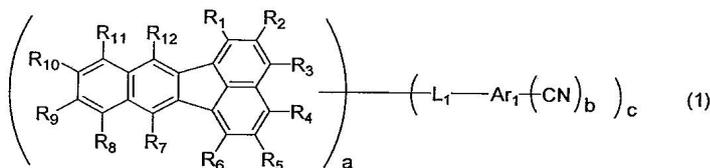
[0045] 도 1은 본 발명의 한 실시 형태를 도시한 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0046] 본 발명의 유기 EL 소자는, 적어도 양극 (10), 발광층 (20), 전자 수송 대역 (30) 및 음극 (40)을 이 순서대로 구비하고, 전자 수송 대역 (30)이, 시아노기와 방향족환기를 갖는 전자 수송 재료를 포함하는 소자이다(도 1).

[0047] 본 발명의 유기 EL 소자는, 필요에 따라 추가로, 양극 (10)과 발광층 (20) 사이에 정공 수송 대역 (50) 및 다른 층을 가질 수도 있다(도 1).

- [0048] 본 발명의 유기 EL 소자의 전자 수송 대역이 포함하는 전자 수송 재료(이하, 단순히 본 발명의 전자 수송 재료라고도 함)의 "방향족환기"는, 산소 원자 및/또는 황 원자를 포함할 수도 있는 방향족성을 나타내는 단환 또는 복수의 환(축합환)으로 구성되는 기이다. 이와 같이 "방향족환기"는, 방향족 단환기와 방향족 축합환기를 둘 다 포함한다. 또한, 본 발명의 전자 수송 재료는, 상술한 본 발명의 저전압, 고효율 또한 장기 수명화의 측면에서, 상기 "방향족환기"의 치환기로서도 질소 함유 복소환기를 포함하지 않는다.
- [0049] 상기 방향족 단환기는, 축합환 구조를 갖지 않는 하나의 환 구조가, 하나 또는 복수 연결하여 구성되는 기이다. 한편, 상기 방향족 축합환기는, 2 이상의 환 구조가 축합한 구조를 갖는 기이다.
- [0050] 상기 방향족 단환기의 환 형성 원자수는, 5 내지 50(바람직하게는 5 내지 30, 보다 바람직하게는 5 내지 20)인 것이 바람직하고, 상기 방향족 축합환기의 환 형성 원자수는 8 내지 50(바람직하게는 8 내지 30, 보다 바람직하게는 8 내지 20)인 것이 바람직하다.
- [0051] 환 형성 원자수 5 내지 50의 방향족 단환기(바람직하게는 환 형성 원자수 5 내지 30, 보다 바람직하게는 환 형성 원자수 5 내지 20)의 구체적으로는, 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 쿼터페닐기 등의 아릴기와, 푸릴기, 티에닐기 등의 복소환기가 바람직하다.
- [0052] 그 중에서도 아릴기가 바람직하고, 특히 페닐기, 비페닐기, 터페닐기가 바람직하다.
- [0053] 상기 환 형성 원자수 8 내지 50의 방향족 축합환기(바람직하게는 환 형성 원자수 8 내지 30, 보다 바람직하게는 환 형성 원자수 8 내지 20)의 구체적으로는, 나프틸기, 페난트릴기, 안트릴기, 크리세닐기, 벤조안트릴기, 벤조페난트릴기, 트리페닐레닐기, 벤조크리세닐기, 인데닐기, 플루오레닐기, 9,9-디메틸플루오레닐기, 벤조플루오레닐기, 디벤조플루오레닐기, 플루오란테닐기, 벤조플루오란테닐기, 피레닐기 등의 축합 아릴기나, 벤조푸라닐기, 벤조티오페닐기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오페닐기 등의 축합 복소환기를 들 수 있다.
- [0054] 이들 방향족 축합환기 중에서도, 특히 나프틸기, 페난트릴기, 안트릴기, 9,9-디메틸플루오레닐기, 플루오란테닐기, 벤조안트릴기, 피레닐기, 디벤조티오페닐기, 디벤조푸라닐기가 바람직하다.
- [0055] 본 발명에서의 전자 수송 재료가 갖는 방향족환기는, 방향족 단환기와 방향족 단환기로 구성되어 있을 수도 있고, 방향족 단환기와 방향족 축합환기로 구성되어 있을 수도 있고, 방향족 축합환기와 방향족 축합환기로 구성되어 있을 수도 있다.
- [0056] 본 발명의 전자 수송 재료는, 바람직하게는 하기 화학식 (1) 내지 (12)로 표시되는 화합물이다.



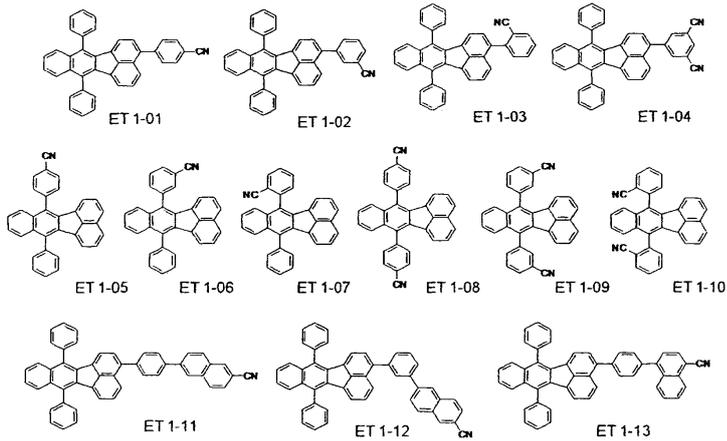
- [0057]
- [0058] (식 중, a, b 및 c는 각각 1 내지 3의 정수이고, 바람직하게는 a 및 c 중 어느 하나는 1이다. 바람직하게는 b는 1이다.
- [0059] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub> 중 c개는 단결합으로 L<sub>1</sub>과 결합하고, 바람직하게는 R<sub>3</sub> 또는 R<sub>4</sub>가 단결합으로 L<sub>1</sub>과 결합한다. 단결합 이외의 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>는, 각각 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기이거나, 인접하는 각 기가 결합하여 환을 형성한다.
- [0060] L<sub>1</sub>은 단결합 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 a+1개의 방향족환기이다.
- [0061] Ar<sub>1</sub>은 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 1+b개의 방향족환기임)
- [0062] 화학식 (1)에 있어서, a가 2 이상인 경우, 괄호 내의 벤조플루오란텐 골격은 동일하거나 상이할 수도 있고, L<sub>1</sub>과 결합하는 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>도 동일하거나 상이할 수도 있다. 마찬가지로, c가 2 이상인 경우, 괄호 내의 L<sub>1</sub> 및 시아노아릴(Ar<sub>1</sub>(CN)<sub>b</sub>)은 동일하거나 상이할 수도 있다.
- [0063] 화학식 (1)로 표시되는 화합물은, 벤조플루오란텐 골격과 시아노기를 동시에 갖는 화합물이다. 벤조플루오란텐

골격은 높은 평면성을 갖고, 분자끼리 잘 중첩되기 때문에, 높은 전하 수송성을 갖는다고 생각된다. 또한, 벤조플루오란텐 골격은 전하 내구성이 높아, 수명의 향상을 기대할 수 있다. 예를 들면 유기 EL 소자의 발광층에 전자 트랩성의 도펀트를 이용하면, 정공이 전자 주입층측까지 흘러오는 경우가 있지만, 벤조플루오란텐 골격을 갖는 화학식 (1)로 표시되는 화합물은, 예를 들면 이미다졸 골격과 비교하여도 우수한 정공 내성을 갖기 때문에, 소자의 열화를 막을 수 있다고 생각된다.

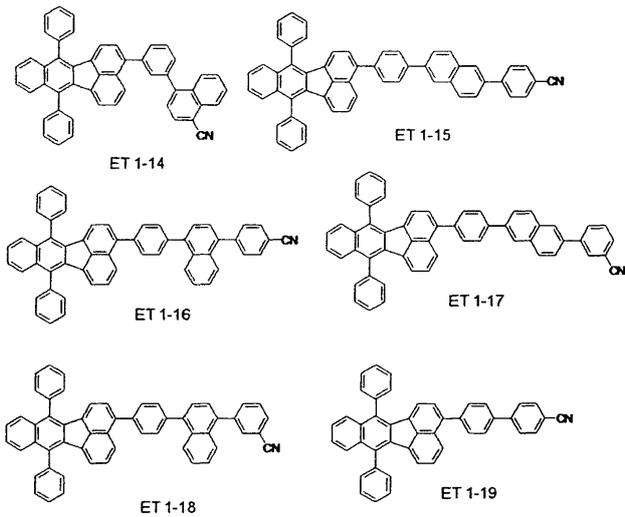
- [0064] 화학식 (1)로 표시되는 화합물에 있어서, 바람직하게는 R<sub>7</sub> 및 R<sub>12</sub>가 각각 비치환된 페닐기이다.
- [0065] R<sub>7</sub> 및 R<sub>12</sub>가 각각 비치환된 페닐기임으로써, 벤조플루오란텐 골격의 평면성을 향상시킬 수 있다고 생각된다. 평면성이 향상된 화학식 (1)로 표시되는 화합물에서는, 분자끼리의 무게가 커져, 분자끼리의 거리를 짧게 할 수 있어, 전하 수송성을 높일 수 있다.
- [0066] 이하, 화학식 (1)로 표시되는 화합물의 각 치환기에 대하여 설명한다.
- [0067] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>의 할로겐 원자로는, 불소, 염소, 브롬, 요오드 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 불소 원자이다.
- [0068] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>의 탄소수 1 내지 20(바람직하게는 탄소수 1 내지 6, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 4)의 알킬기로는, 에틸기, 메틸기, i-프로필기, n-프로필기, s-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기 등을 들 수 있다.
- [0069] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>의 환 형성 탄소수 3 내지 10(바람직하게는 환 형성 탄소수 3 내지 6)의 시클로알킬기로는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기 등을 들 수 있다.
- [0070] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>의 치환 실릴기는, 탄소수 3 내지 30의 알킬실릴기 및 탄소수 8 내지 30의 아릴실릴기를 포함한다.
- [0071] 상기 탄소수 3 내지 30(바람직하게는 탄소수 3 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 3 내지 10)의 알킬실릴기로는, 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기 등을 들 수 있다.
- [0072] 상기 탄소수 8 내지 30의 아릴실릴기로는, 트리페닐실릴기, 페닐디메틸실릴기, t-부틸디페닐실릴기, 트리톨릴실릴기, 트리크실릴실릴기, 트리나프틸실릴기 등을 들 수 있다.
- [0073] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>의 환 형성 탄소수 6 내지 50(바람직하게는 환 형성 탄소수 6 내지 20, 보다 바람직하게는 환 형성 탄소수 6 내지 12)의 아릴기로는, 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 비페닐기, 터페닐기, 안트릴기, 크리세닐기, 벤조페난트릴기, 벤즈안트릴기, 벤조크리세닐기, 플루오레닐기, 플루오란테닐기, 나프타세닐기 등을 들 수 있다. 환 형성 탄소수가 6 내지 50인 한, 페닐나프틸기, 페닐나프틸페닐기 등, 여기에 기재된 아릴기의 조합으로 이루어지는 것도 바람직하다.
- [0074] L<sub>1</sub>의 환 형성 탄소수 6 내지 50(바람직하게는 환 형성 탄소수 6 내지 20, 보다 바람직하게는 환 형성 탄소수 6 내지 12)의 a+1가의 방향족환기로는, 페닐렌기, 나프틸렌기, 페난트릴렌기, 비페닐렌기, 터페닐렌기, 쿼터페닐렌기, 안트릴렌기, 펜타세닐렌기, 페릴레닐렌기, 피세닐렌기, 피레닐렌기, 펜타페닐렌기, 플루오레닐렌기, 클리세닐렌기에 대응하는 잔기 등이나, 환 형성 탄소수가 6 내지 50인 한, 페닐나프틸기, 페닐나프틸페닐기에 대응하는 잔기 등, 여기에 기재된 아릴기의 조합으로 이루어지는 기에 대응하는 잔기도 바람직하다.
- [0075] Ar<sub>1</sub>의 환 형성 탄소수 6 내지 50의 1+b가의 방향족환기로는, 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>와 마찬가지로의 구체예에 대응하는 잔기를 들 수 있고, 바람직하게는 페닐기, 나프틸기에 대응하는 잔기이다.
- [0076] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>, L<sub>1</sub> 및 Ar<sub>1</sub>의 각 치환기가 추가로 치환기를 갖는 경우, 해당 치환기로는, 알킬기, 알킬실릴기, 할로겐화알킬기, 아릴기, 시클로알킬기, 알콕시기, 질소 원자를 포함하지 않는 복소환기, 아랄킬기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 히드록실기, 니트로기, 시아노기, 카르복실기 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 아릴기이다.
- [0077] 상기 치환기의 구체예는, 상술한 구체예와 마찬가지로이다.
- [0078] 또한, 화학식 (1)의 화합물의 각 치환기에 대하여 "비치환"이란, 수소 원자가 치환된 것을 의미한다. 또한, 화학식 (1)의 화합물의 수소 원자에는, 경수소, 중수소가 포함된다.
- [0079] 또한, 본 명세서에서 "환 형성 탄소"란 포화환, 불포화환 또는 방향환을 구성하는 탄소 원자를 의미한다. "환

형성 원자"란 환(포화환, 불포화환 및 방향환을 포함함)을 구성하는 탄소 원자 및 헤테로 원자를 의미한다.

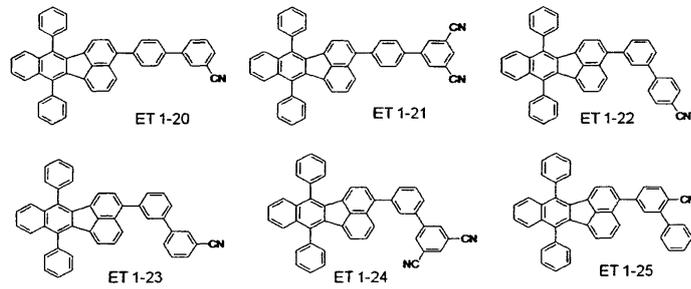
[0080] 이하에, 화학식 (1)로 표시되는 본 발명의 시아노기와 방향족환기를 갖는 전자 수송 재료의 구체예를 도시한다.



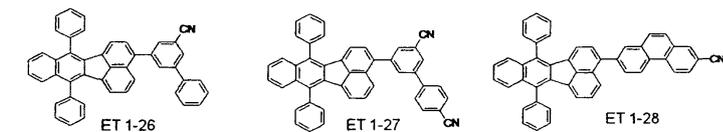
[0081]

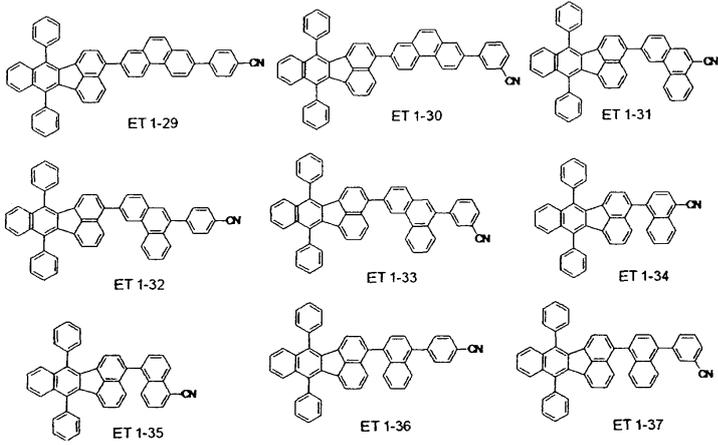


[0082]

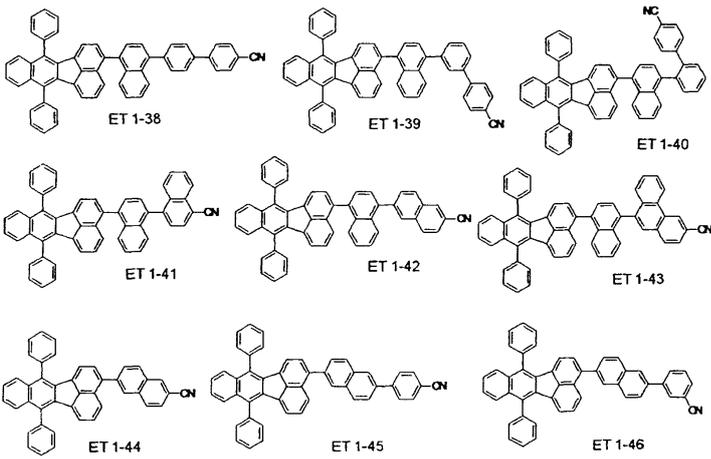


[0083]

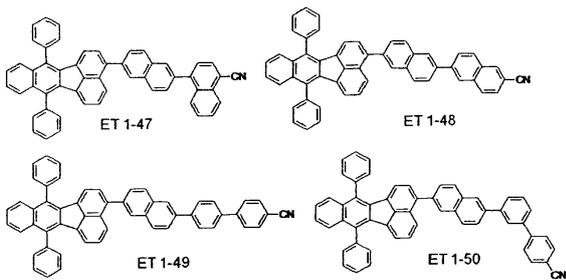




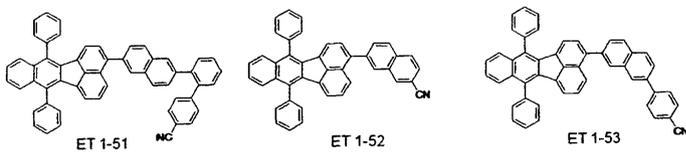
[0084]

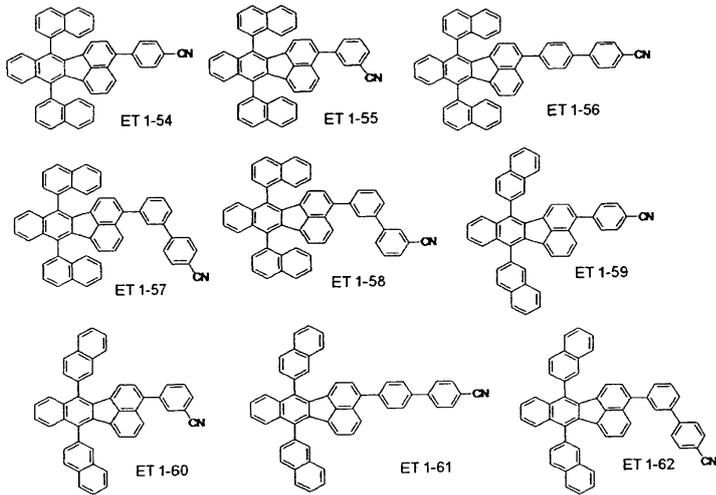


[0085]

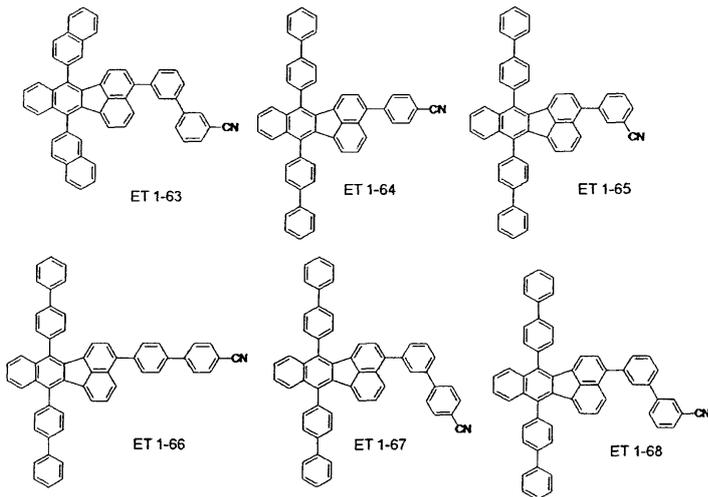


[0086]

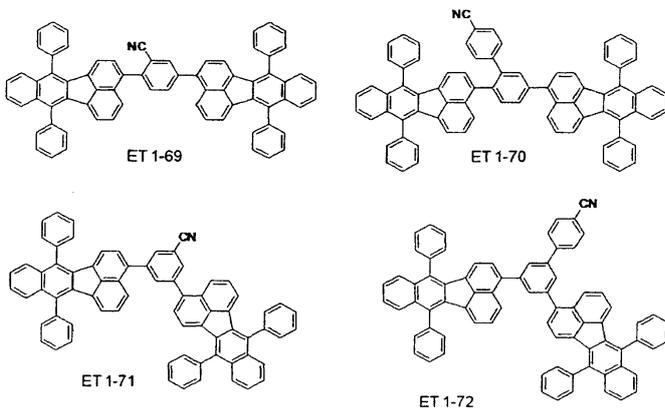




[0087]



[0088]



[0089]

[0090]

본 발명에서 이용하는 시아노기와 방향족환기를 갖는 화합물은, 전자 수송 재료 화합물이다. 또한, 벤조플루오란텐 골격을 갖는 화학식 (1)로 표시되는 화합물은, 후술하는 이유로부터, 3중항 에너지 장벽 재료로서도 바람직하게 사용할 수 있다고 생각된다.

[0091]

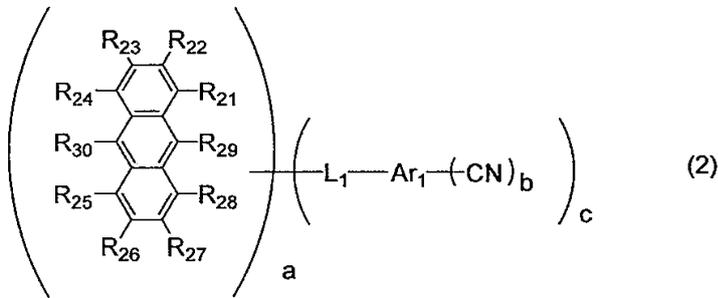
벤조플루오란텐 골격은 일반적으로 형광 청색 재료로서 이용되는 안트라센 골격보다도 3중항 에너지가 높고, 3중항 여기자의 가둠 효과가 높기 때문에, 예를 들면 유기 EL 소자의 발광층에 접한 장벽층의 재료로서 이용함으로써, TTF(Triplet-Triplet Fusion) 현상을 촉진시킬 수 있다고 생각된다. 또한, 벤조플루오란텐 골격은, 그의 평면성의 높이에 의해 박막 내에서의 분자 스택킹이 향상되어, 전자 수송성이 커진다는 특징을 갖기 때문에, 발광층에 대한 전자 주입을 촉진시키고, 발광층에서의 재결합 효율을 높여, TTF 현상을 효율적으로 일으킬 수 있다고 생각된다.

[0092] 본 발명에서 이용하는 시아노기와 방향족환기를 갖는 화합물로는, 상술한 벤조플루오란텐 골격을 갖는 화학식 (1)로 표시되는 화합물 이외에, 하기 화학식 (2) 내지 (12)로 표시되는 구조를 갖는 화합물도 바람직하다.

[0093] 또한, 하기 화학식 (2) 내지 (12)에 있어서, a, b, c, L<sub>1</sub> 및 Ar<sub>1</sub>은, 상기 화학식 (1)에 있어서 설명한 바와 같다.

[0094] R<sub>21</sub> 내지 R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub> 내지 R<sub>40</sub>, R<sub>41</sub> 내지 R<sub>50</sub>, R<sub>51</sub> 내지 R<sub>60</sub>, R<sub>61</sub> 내지 R<sub>72</sub>, R<sub>73</sub> 내지 R<sub>86</sub>, R<sub>87</sub> 내지 R<sub>94</sub>, R<sub>95</sub> 내지 R<sub>104</sub>, R<sub>105</sub> 내지 R<sub>114</sub>, R<sub>115</sub> 내지 R<sub>124</sub> 및 R<sub>125</sub> 내지 R<sub>134</sub>는, 상기 화학식 (1)에 있어서의 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>와 마찬가지로이다.

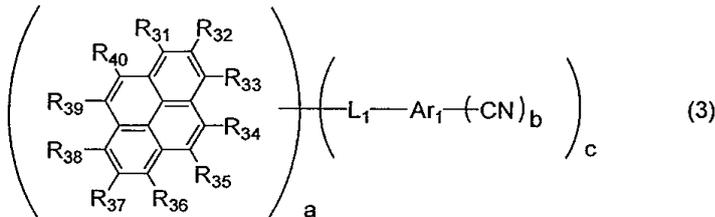
[0095] 안트라센 골격을 갖는 화합물



[0096]

[0097] 상기 화학식 (2)로 표시되는 화합물에 있어서, 바람직하게는 R<sub>22</sub>, R<sub>23</sub>, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub>, R<sub>29</sub>, R<sub>30</sub> 중 1 내지 3개소에서 L<sub>1</sub>과 결합하고, 더욱 바람직하게는 R<sub>29</sub>, R<sub>30</sub> 중 어느 하나 또는 양쪽에서 L<sub>1</sub>과 결합한다. 화학식 (2)에 있어서, a가 2 이상인 경우, 괄호 내의 안트라센 골격은 동일하거나 상이할 수도 있고, c가 2 이상인 경우, 괄호 내의 L<sub>1</sub> 및 시아노아릴(Ar<sub>1</sub>-(CN)<sub>b</sub>)은 동일하거나 상이할 수도 있다.

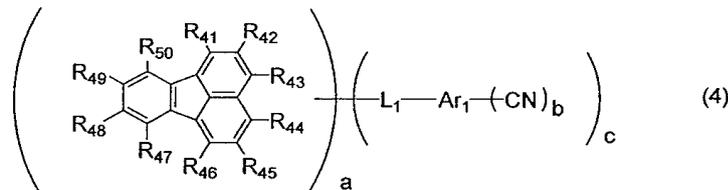
[0098] 피렌 골격을 갖는 화합물



[0099]

[0100] 상기 화학식 (3)으로 표시되는 화합물에 있어서, 바람직하게는 R<sub>31</sub>, R<sub>33</sub>, R<sub>36</sub>, R<sub>38</sub> 중 1 내지 3개소에서 L<sub>1</sub>과 결합하고, 더욱 바람직하게는 R<sub>31</sub>, R<sub>33</sub>, R<sub>36</sub>, R<sub>38</sub> 중 1 내지 2개소에서 L<sub>1</sub>과 결합한다. 화학식 (3)에 있어서, a가 2 이상인 경우, 괄호 내의 피렌 골격은 동일하거나 상이할 수도 있고, c가 2 이상인 경우, 괄호 내의 L<sub>1</sub> 및 시아노아릴(Ar<sub>1</sub>-(CN)<sub>b</sub>)은 동일하거나 상이할 수도 있다.

[0101] 플루오란텐 골격을 갖는 화합물

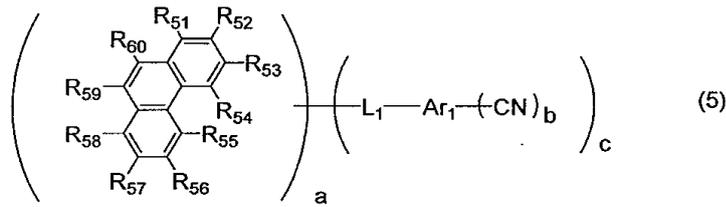


[0102]

[0103] 상기 화학식 (4)로 표시되는 화합물에 있어서, 바람직하게는 R<sub>43</sub>, R<sub>44</sub>, R<sub>47</sub>, R<sub>48</sub>, R<sub>49</sub>, R<sub>50</sub> 중 1 내지 2개소에서 L<sub>1</sub>과 결합하고, 더욱 바람직하게는 R<sub>43</sub>, R<sub>44</sub> 중 어느 하나에 있어서 L<sub>1</sub>과 결합한다. 화학식 (4)에 있어서, a가 2 이상인 경우, 괄호 내의 플루오란텐 골격은 동일하거나 상이할 수도 있고, c가 2 이상인 경우, 괄호 내의 L<sub>1</sub> 및

시아노아릴(Ar<sub>1</sub>-(CN)<sub>b</sub>)은 동일하거나 상이할 수도 있다.

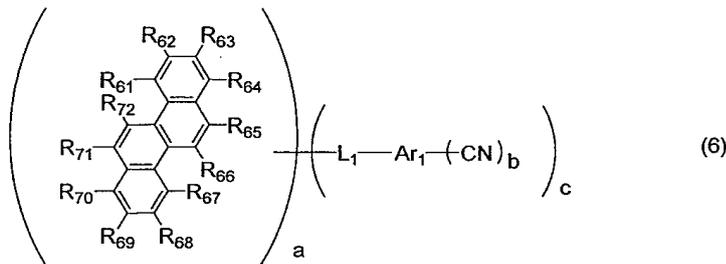
[0104] 페난트렌 골격을 갖는 화합물



[0105]

[0106] 상기 화학식 (5)로 표시되는 화합물에 있어서, 바람직하게는 R<sub>51</sub> 내지 R<sub>60</sub> 중 어느 1 내지 2개소에서 L<sub>1</sub>과 결합하고, 더욱 바람직하게는 R<sub>59</sub>, R<sub>60</sub> 중 어느 하나에 있어서 L<sub>1</sub>과 결합한다. 화학식 (5)에 있어서, a가 2 이상인 경우, 괄호 내의 페난트렌 골격은 동일하거나 상이할 수도 있고, c가 2 이상인 경우, 괄호 내의 L<sub>1</sub> 및 시아노아릴(Ar<sub>1</sub>-(CN)<sub>b</sub>)은 동일하거나 상이할 수도 있다.

[0107] 크리센 골격을 갖는 화합물

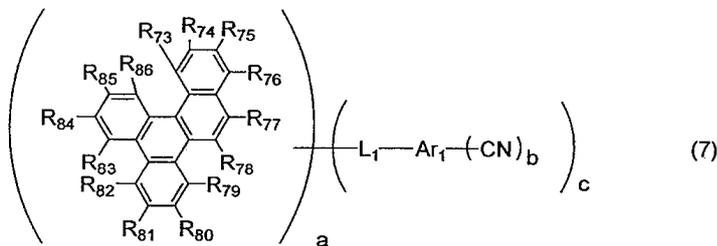


[0108]

[0109] 상기 화학식 (6)으로 표시되는 화합물에 있어서, 바람직하게는 R<sub>65</sub>, R<sub>71</sub> 중 어느 하나 또는 양쪽에서 L<sub>1</sub>과 결합한다. 화학식 (6)에 있어서, a가 2 이상인 경우, 괄호 내의 크리센 골격은 동일하거나 상이할 수도 있고, c가 2 이상인 경우, 괄호 내의 L<sub>1</sub> 및 시아노아릴(Ar<sub>1</sub>-(CN)<sub>b</sub>)은 동일하거나 상이할 수도 있다.

[0110] 상기 화학식 (6)으로 표시되는 크리센 골격을 갖는 화합물은, R<sub>71</sub>과 R<sub>72</sub>가 서로 결합하여 벤젠환을 형성한 구조를 갖는, 하기 화학식 (7)로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

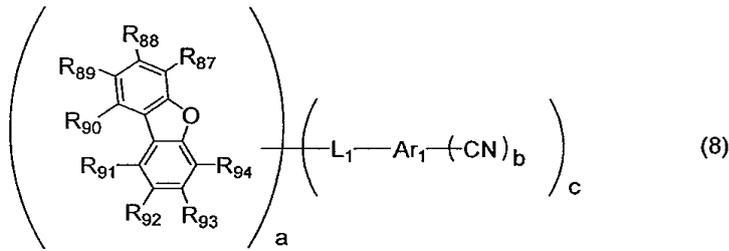
[0111] 벤조크리센 골격을 갖는 화합물



[0112]

[0113] 상기 화학식 (7)로 표시되는 화합물에 있어서, 바람직하게는 R<sub>77</sub>에 있어서 L<sub>1</sub>과 결합한다. 화학식 (7)에 있어서, a가 2 이상인 경우, 괄호 내의 벤조크리센 골격은 동일하거나 상이할 수도 있고, c가 2 이상인 경우, 괄호 내의 L<sub>1</sub> 및 시아노아릴(Ar<sub>1</sub>-(CN)<sub>b</sub>)은 동일하거나 상이할 수도 있다.

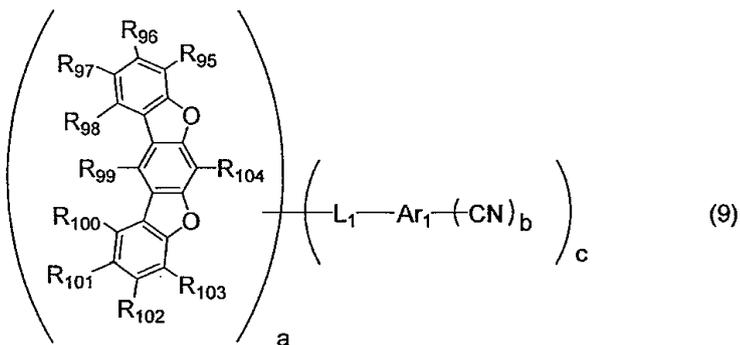
[0114] 디벤조푸란 골격을 갖는 화합물



[0115]

[0116] 상기 화학식 (8)로 표시되는 화합물에 있어서, 바람직하게는 R<sub>87</sub>, R<sub>89</sub>, R<sub>92</sub>, R<sub>94</sub> 중 어느 1 내지 2개소에서 L<sub>1</sub>과 결합한다. 화학식 (8)에 있어서, a가 2 이상인 경우, 괄호 내의 디벤조푸란 골격은 동일하거나 상이할 수도 있고, c가 2 이상인 경우, 괄호 내의 L<sub>1</sub> 및 시아노아릴(Ar<sub>1</sub>-(CN)<sub>b</sub>)은 동일하거나 상이할 수도 있다.

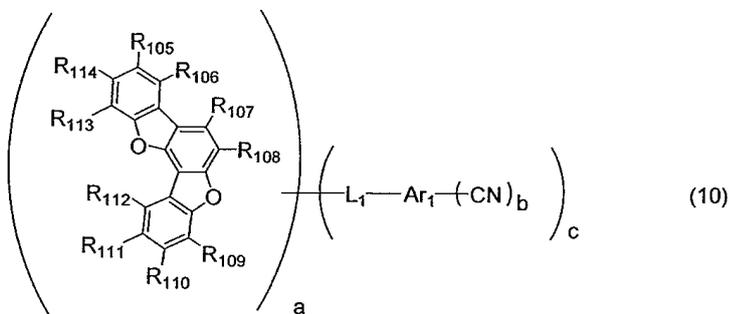
[0117] 하기 화학식 (9)로 표시되는 산소 함유 축합 방향족환 화합물



[0118]

[0119] 상기 화학식 (9)로 표시되는 화합물에 있어서, 바람직하게는 R<sub>97</sub>, R<sub>101</sub>, R<sub>104</sub> 중 1 내지 3개소에서 L<sub>1</sub>과 결합하고, 더욱 바람직하게는 R<sub>104</sub>에 있어서 L<sub>1</sub>과 결합한다. 화학식 (9)에 있어서, a가 2 이상인 경우, 괄호 내의 래더 타입의 디벤조푸란 골격은 동일하거나 상이할 수도 있고, c가 2 이상인 경우, 괄호 내의 L<sub>1</sub> 및 시아노아릴(Ar<sub>1</sub>-(CN)<sub>b</sub>)은 동일하거나 상이할 수도 있다.

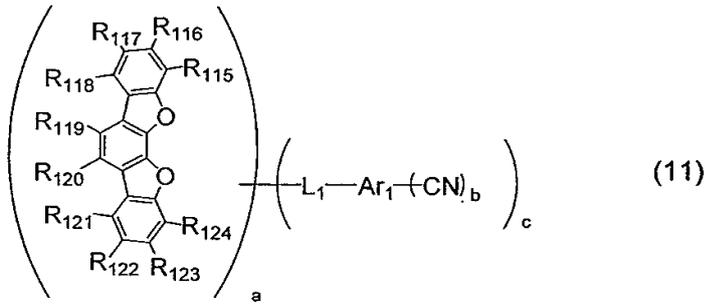
[0120] 하기 화학식 (10)으로 표시되는 산소 함유 축합 방향족환 화합물



[0121]

[0122] 상기 화학식 (10)으로 표시되는 화합물에 있어서, 바람직하게는 R<sub>108</sub>에서 L<sub>1</sub>과 결합한다. 화학식 (10)에 있어서, a가 2 이상인 경우, 괄호 내의 래더 타입의 디벤조푸란 골격은 동일하거나 상이할 수도 있고, c가 2 이상인 경우, 괄호 내의 L<sub>1</sub> 및 시아노아릴(Ar<sub>1</sub>-(CN)<sub>b</sub>)은 동일하거나 상이할 수도 있다.

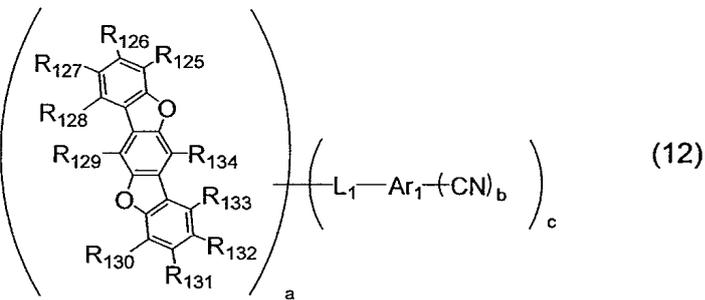
[0123] 하기 화학식 (11)로 표시되는 산소 함유 축합 방향족환 화합물



[0124]

[0125] 상기 화학식 (11)로 표시되는 화합물에 있어서, 바람직하게는 R<sub>115</sub>, R<sub>117</sub>, R<sub>122</sub>, R<sub>124</sub> 중 1 내지 2개소에서 L<sub>1</sub>과 결합하고, 더욱 바람직하게는 R<sub>117</sub>, R<sub>122</sub> 중 어느 하나 또는 양쪽에서 L<sub>1</sub>과 결합한다. 화학식 (11)에 있어서, a가 2 이상인 경우, 괄호 내의 래더 타입의 디벤조푸란 골격은 동일하거나 상이할 수도 있고, c가 2 이상인 경우, 괄호 내의 L<sub>1</sub> 및 시아노아릴(Ar<sub>1</sub>-(CN)<sub>b</sub>)은 동일하거나 상이할 수도 있다.

[0126] 하기 화학식 (12)로 표시되는 산소 함유 축합 방향족환 화합물



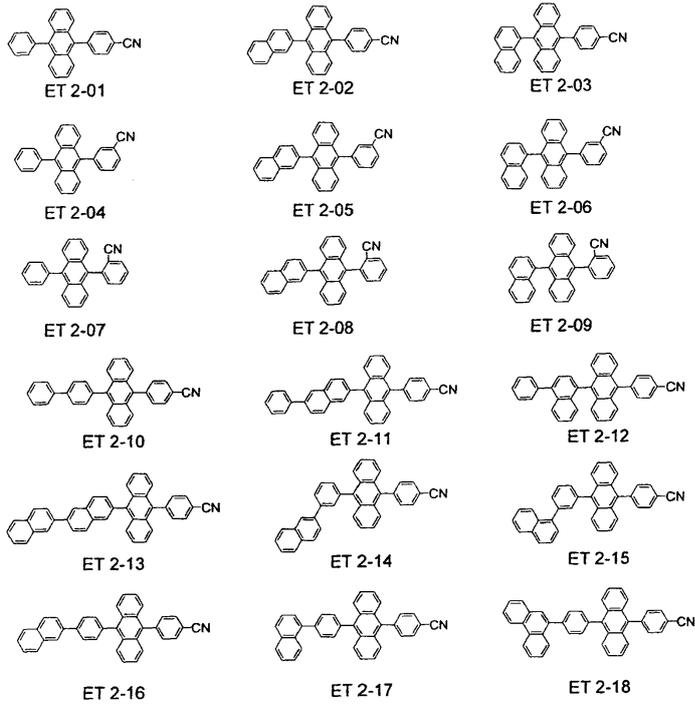
[0127]

[0128] 상기 화학식 (12)로 표시되는 화합물에 있어서, 바람직하게는 R<sub>125</sub>, R<sub>127</sub>, R<sub>132</sub>, R<sub>134</sub> 중 1 내지 2개소에서 L<sub>1</sub>과 결합하고, 더욱 바람직하게는 R<sub>127</sub>, R<sub>132</sub> 중 어느 하나 또는 양쪽에서 L<sub>1</sub>과 결합한다. 화학식 (12)에 있어서, a가 2 이상인 경우, 괄호 내의 래더 타입의 디벤조푸란 골격은 동일하거나 상이할 수도 있고, c가 2 이상인 경우, 괄호 내의 L<sub>1</sub> 및 시아노아릴(Ar<sub>1</sub>-(CN)<sub>b</sub>)은 동일하거나 상이할 수도 있다.

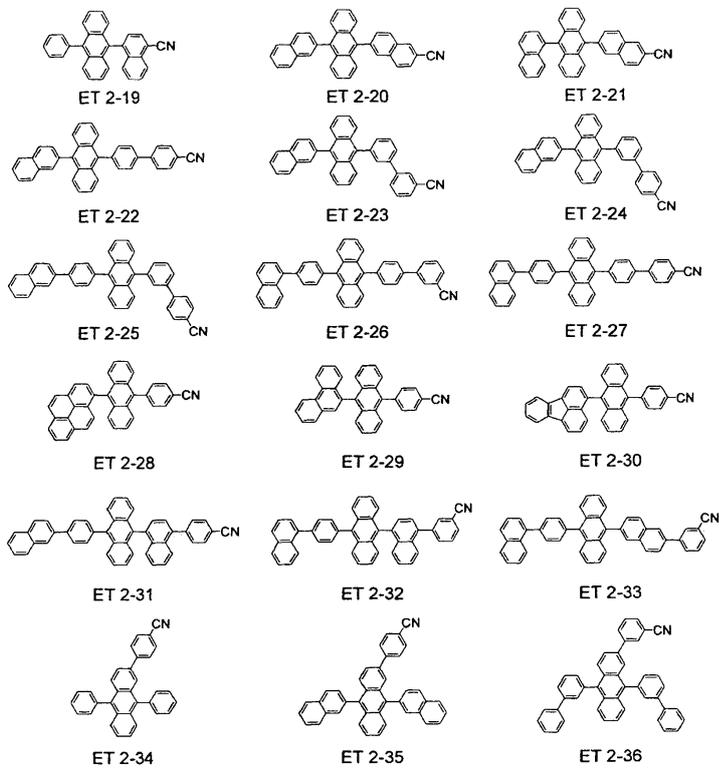
[0129] 상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물은 공지 화합물이고, 공지된 방법에 의해서 제조할 수 있다.

[0130] 상기 화학식 (2) 내지 (12)로 표시되는 화합물은, 예를 들면 후술하는 합성예에 준하여 제조할 수 있다.

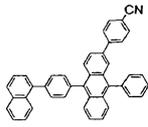
[0131] 이하에, 상기 화학식 (2)로 표시되는 안트라센 골격을 갖는 화합물의 구체예를 나타낸다.



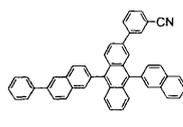
[0132]



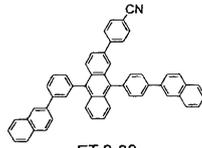
[0133]



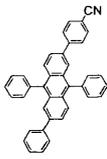
ET 2-37



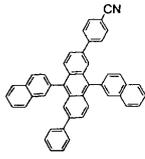
ET 2-38



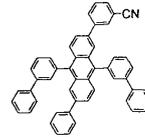
ET 2-39



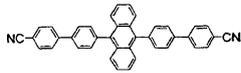
ET 2-40



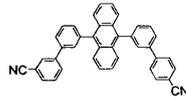
ET 2-41



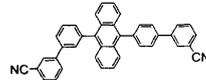
ET 2-42



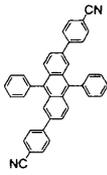
ET 2-43



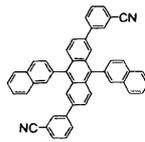
ET 2-44



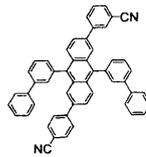
ET 2-45



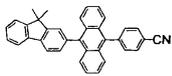
ET 2-46



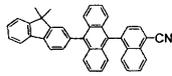
ET 2-47



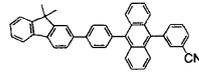
ET 2-48



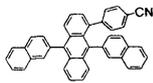
ET 2-49



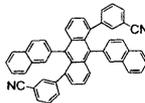
ET 2-50



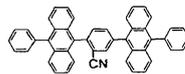
ET 2-51



ET 2-52



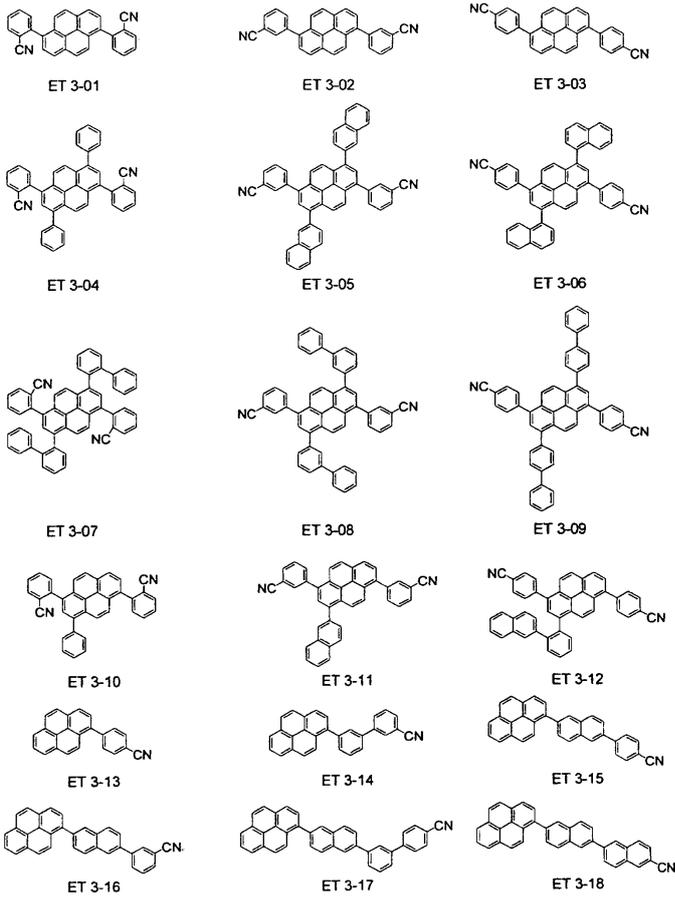
ET 2-53



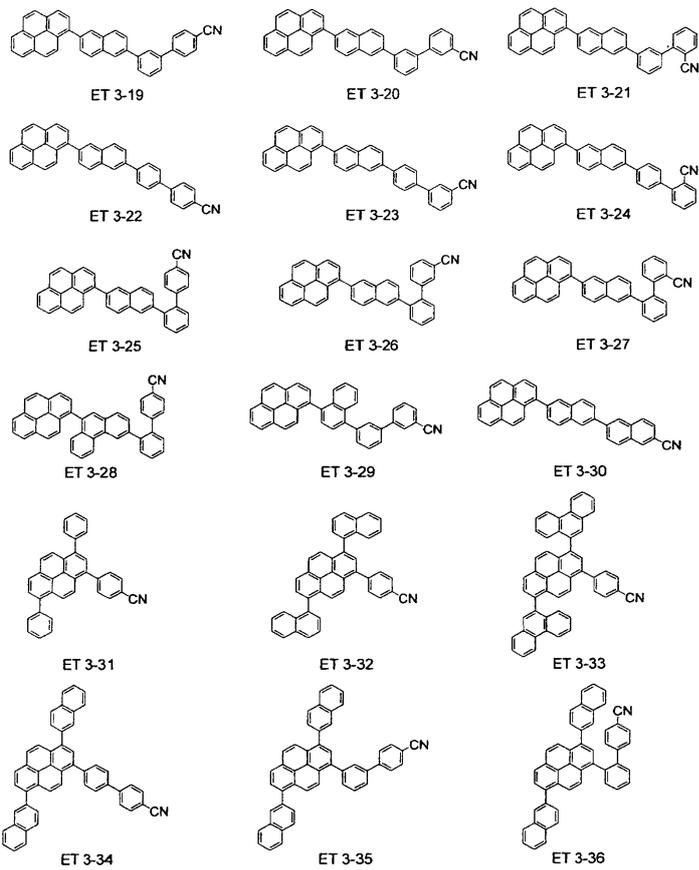
ET 2-54

[0134]

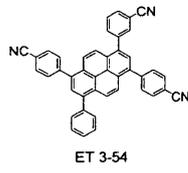
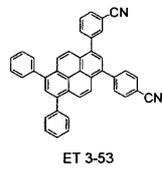
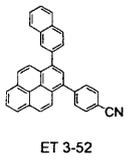
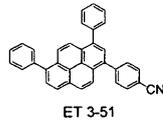
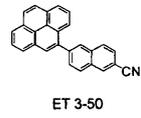
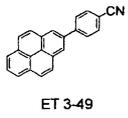
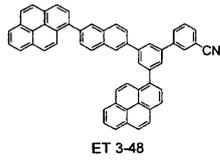
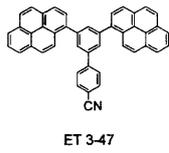
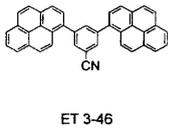
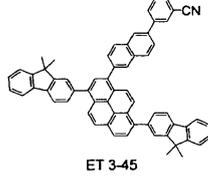
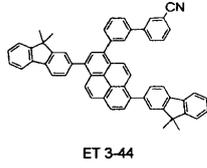
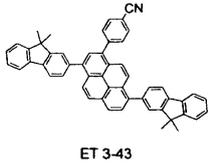
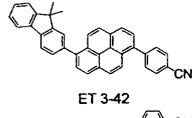
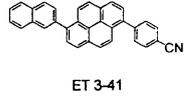
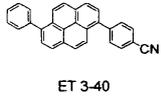
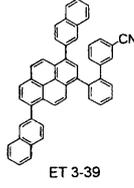
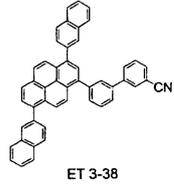
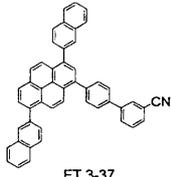
[0135] 이하에, 상기 화학식 (3)으로 표시되는 피렌 골격을 갖는 화합물의 구체예를 나타낸다.



[0136]

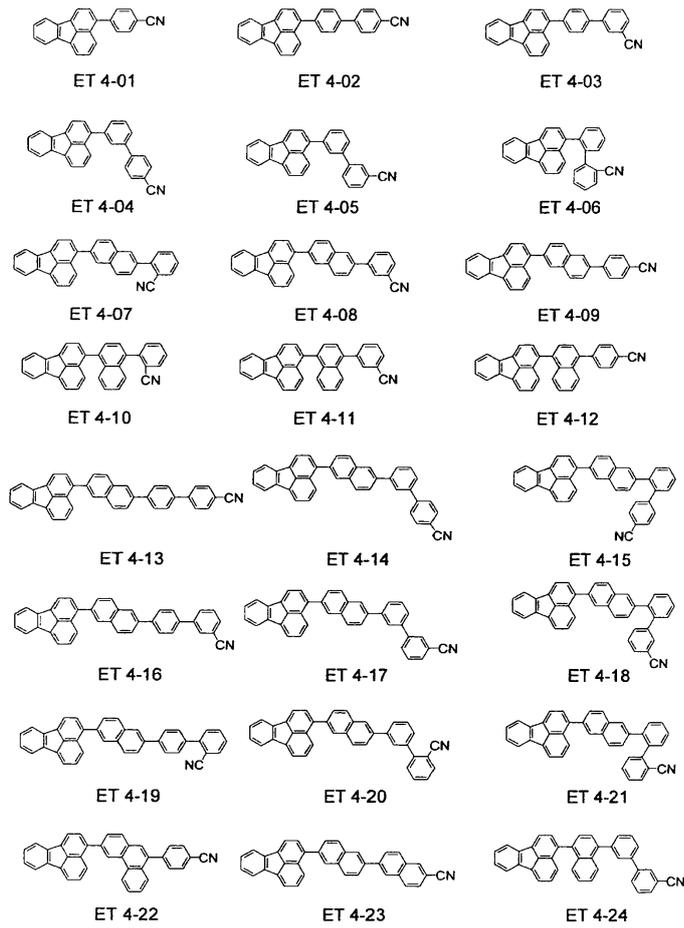


[0137]

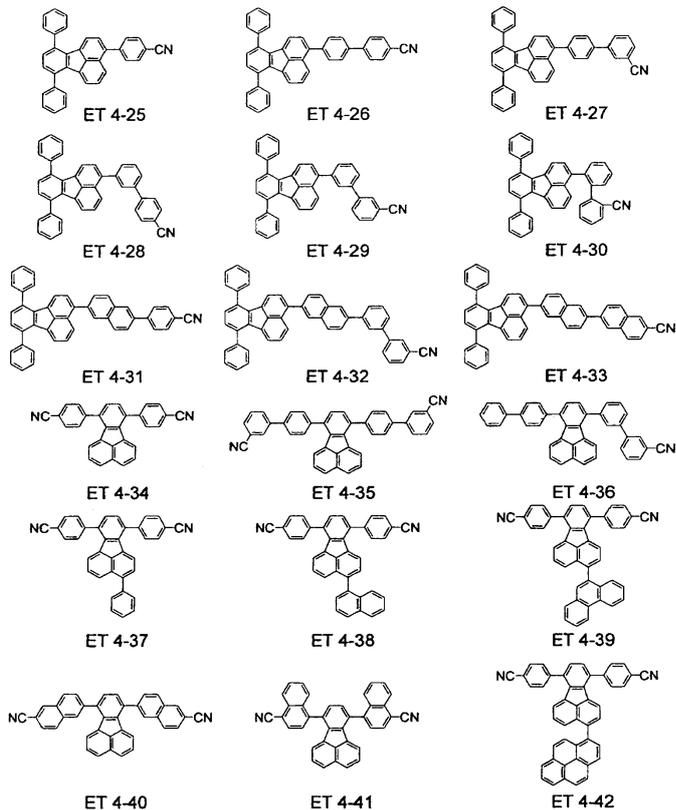


[0138]

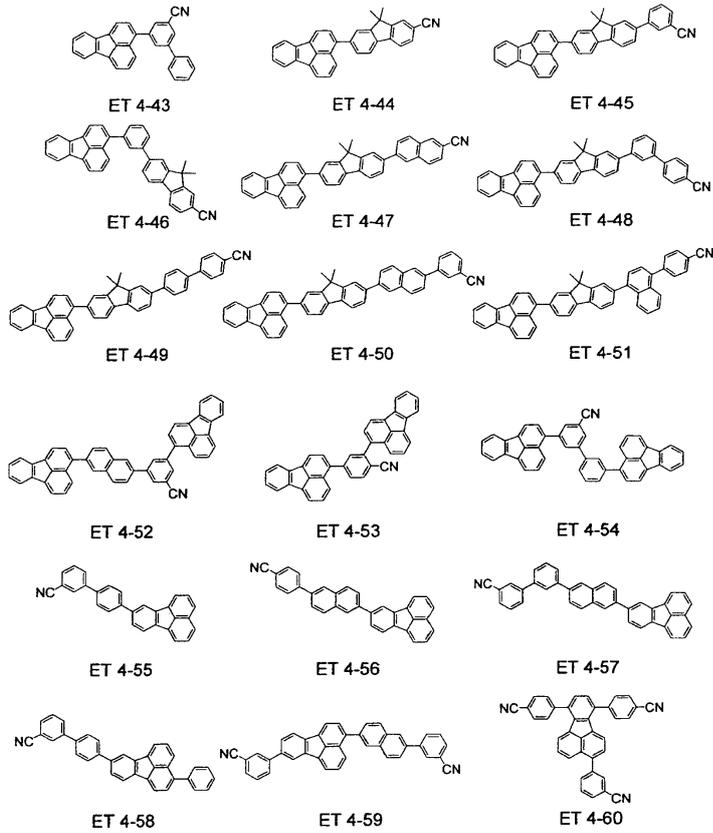
[0139] 이하에, 상기 화학식 (4)로 표시되는 플루오란텐 골격을 갖는 화합물의 구체예를 나타낸다.



[0140]



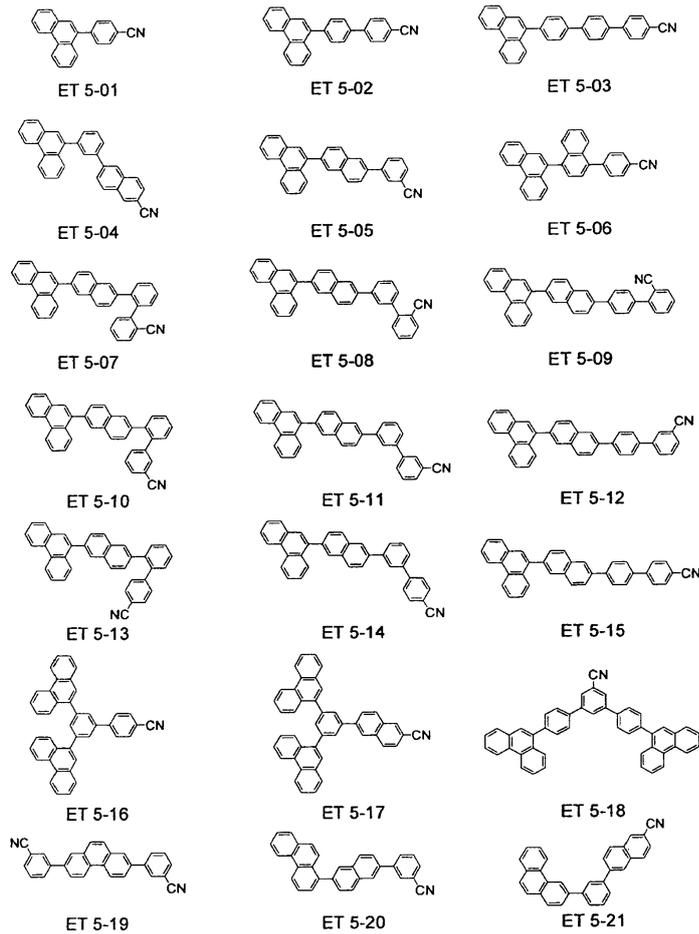
[0141]



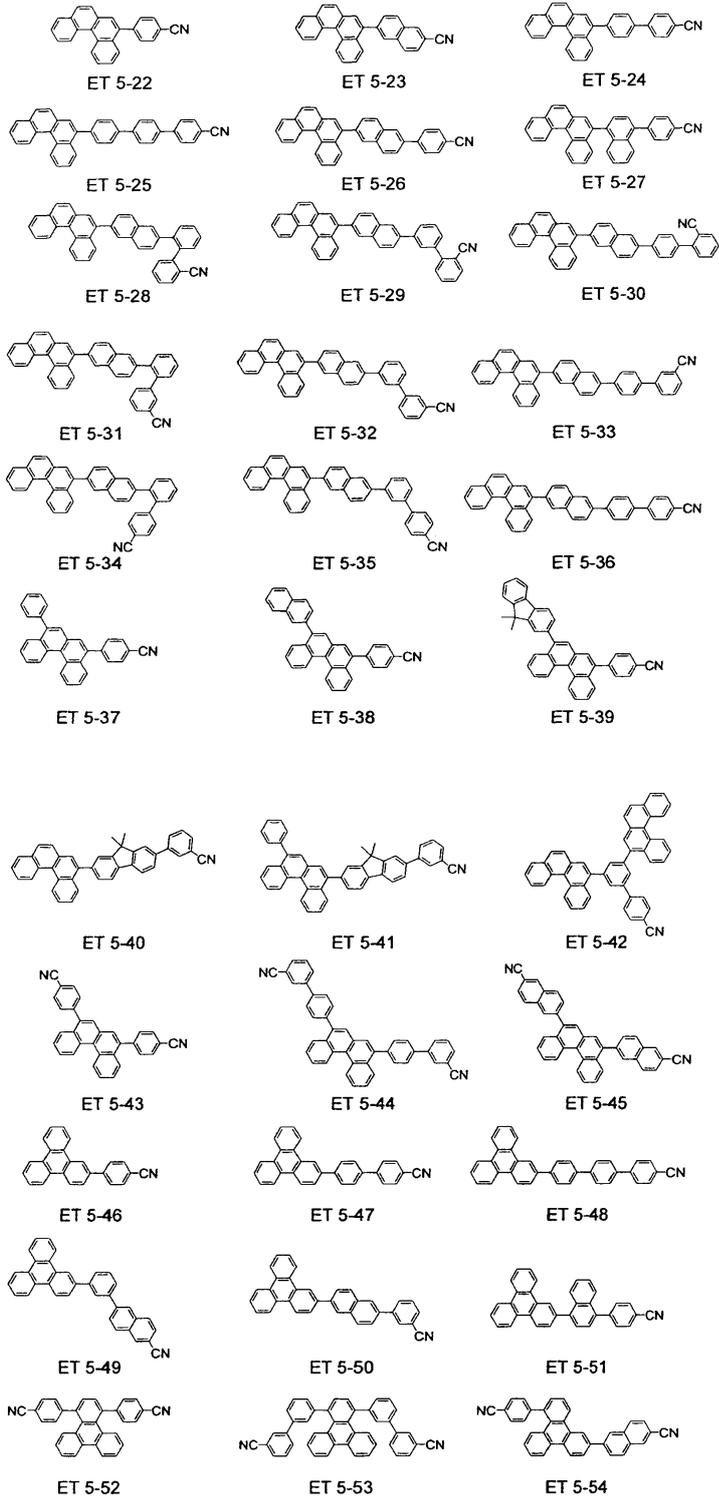
[0142]

[0143]

이하에, 상기 화학식 (5)로 표시되는 페난트렌 골격을 갖는 화합물의 구체예를 나타낸다.



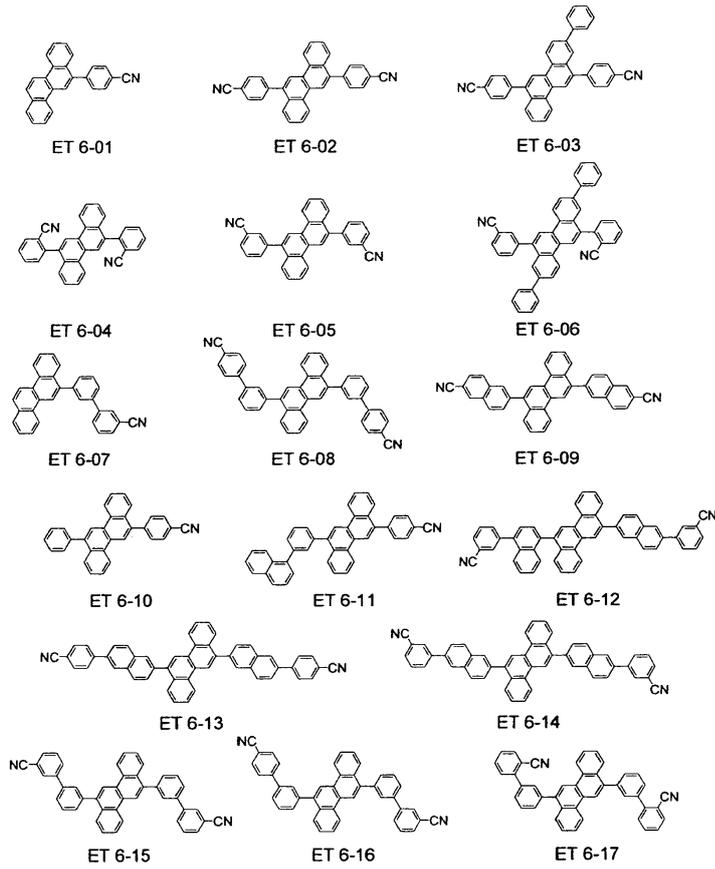
[0144]



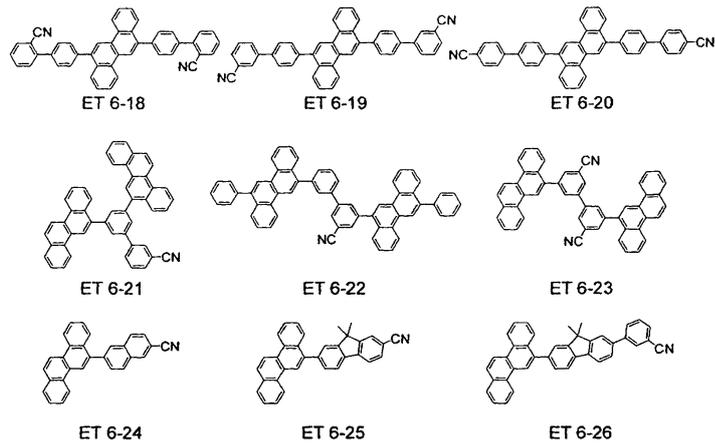
[0145]

[0146]

[0147] 이하에, 상기 화학식 (6)으로 표시되는 크리센 골격을 갖는 화합물의 구체예를 나타낸다.

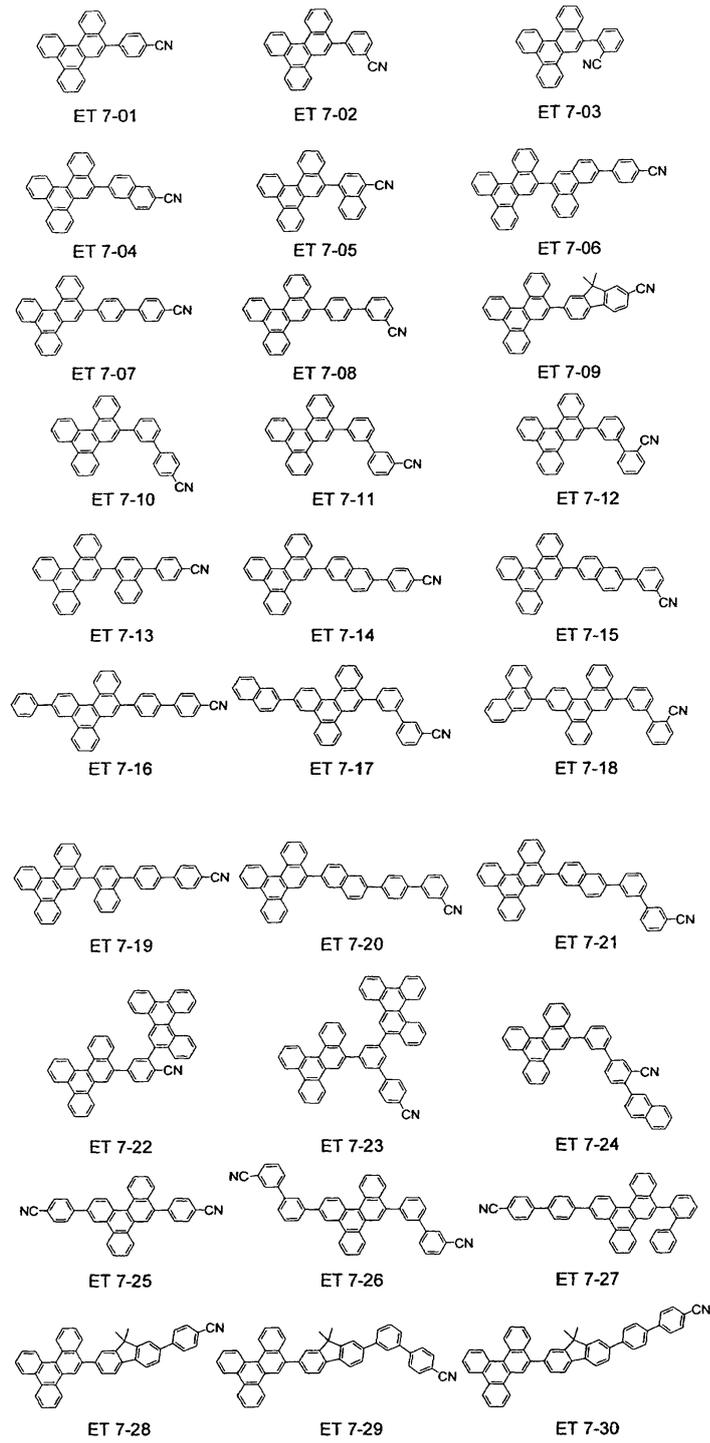


[0148]



[0149]

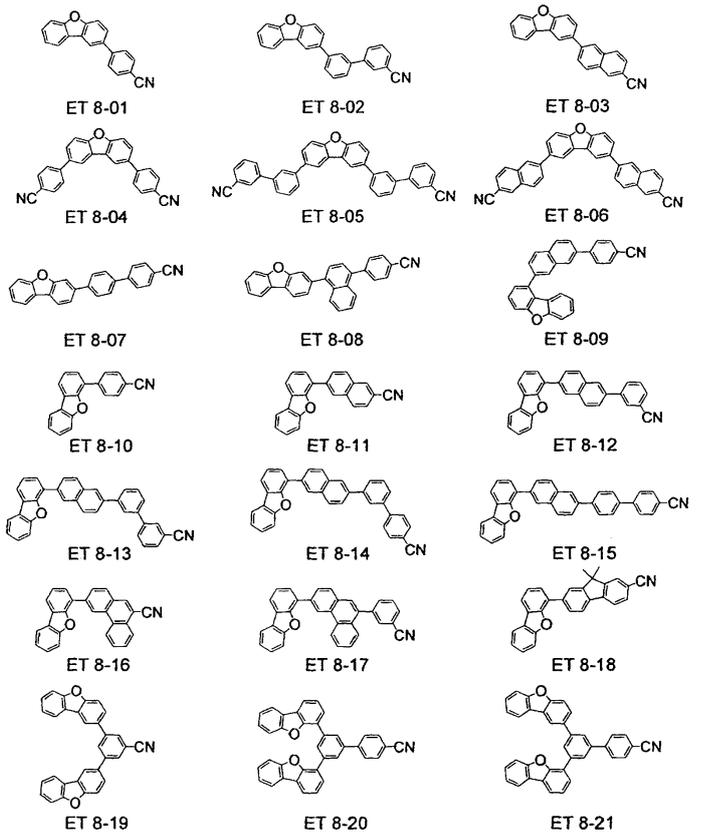
[0150] 이하에, 상기 화학식 (7)로 표시되는 벤조크리센 골격을 갖는 화합물의 구체예를 나타낸다.



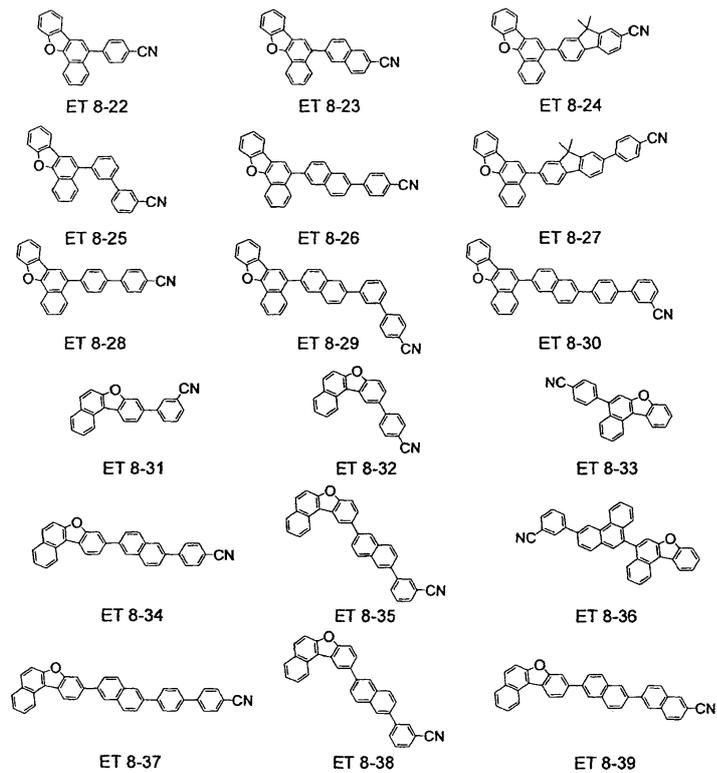
[0151]

[0152]

[0153] 이하에, 상기 화학식 (8)로 표시되는 벤조푸란 골격을 갖는 화합물의 구체예를 나타낸다.

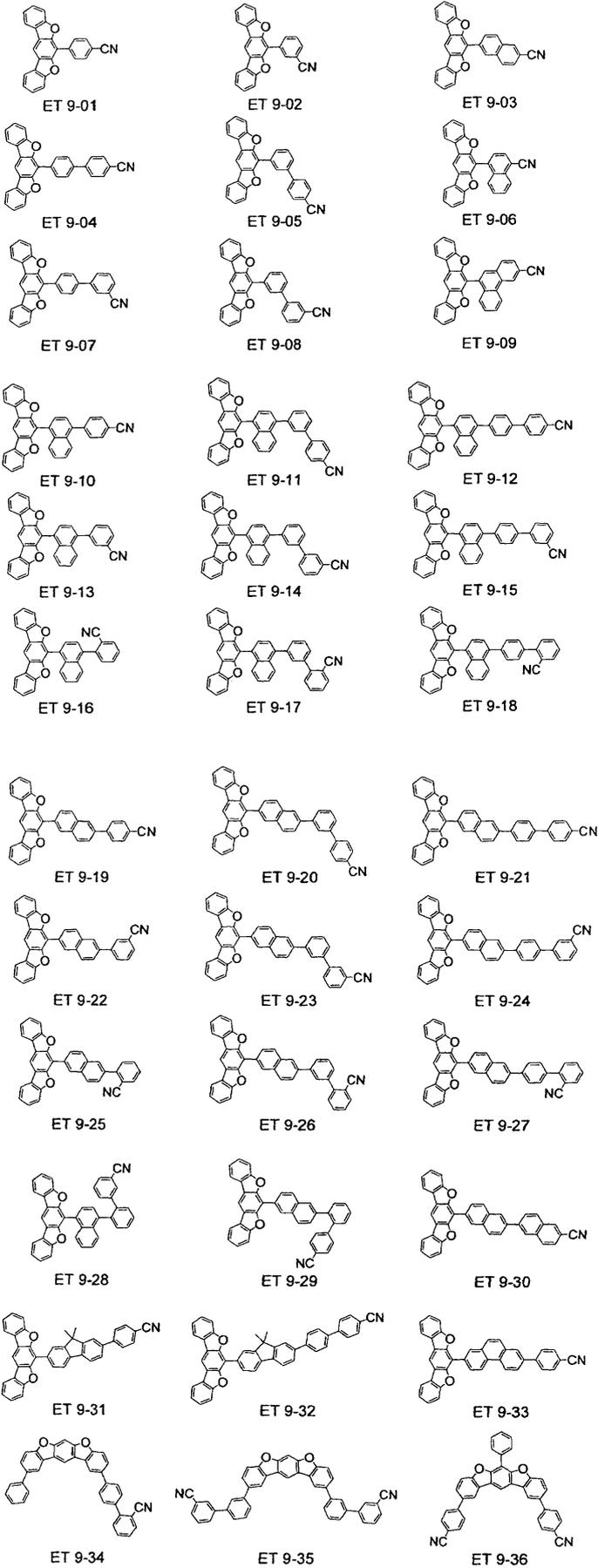


[0154]



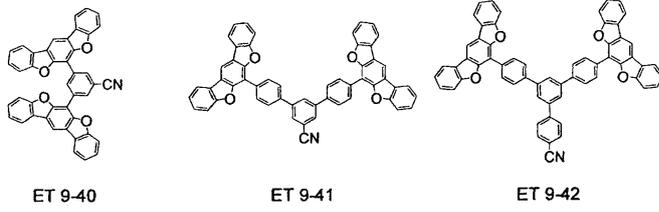
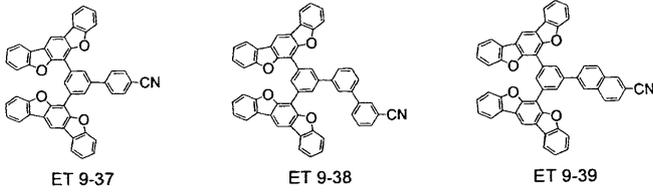
[0155]

[0156] 이하에, 상기 화학식 (9)로 표시되는 산소 함유 축합 방향족환 화합물의 구체예를 나타낸다.



[0157]

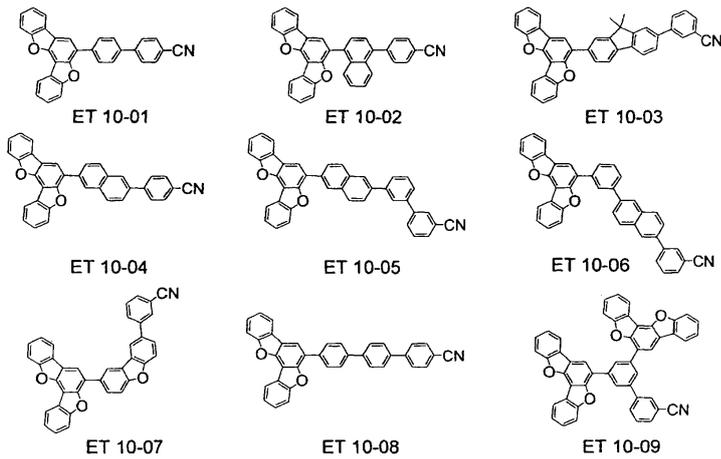
[0158]



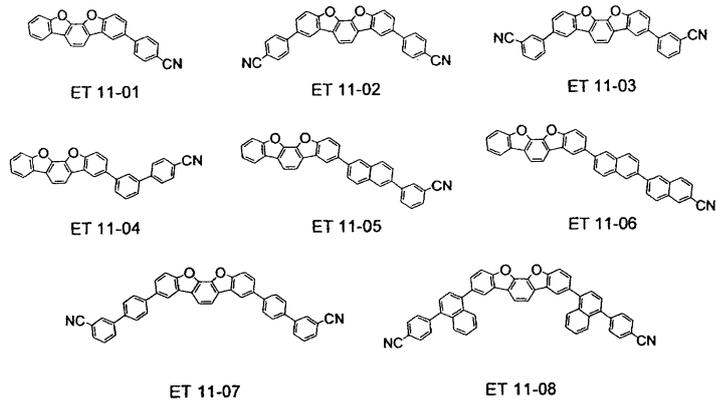
[0159]

[0160]

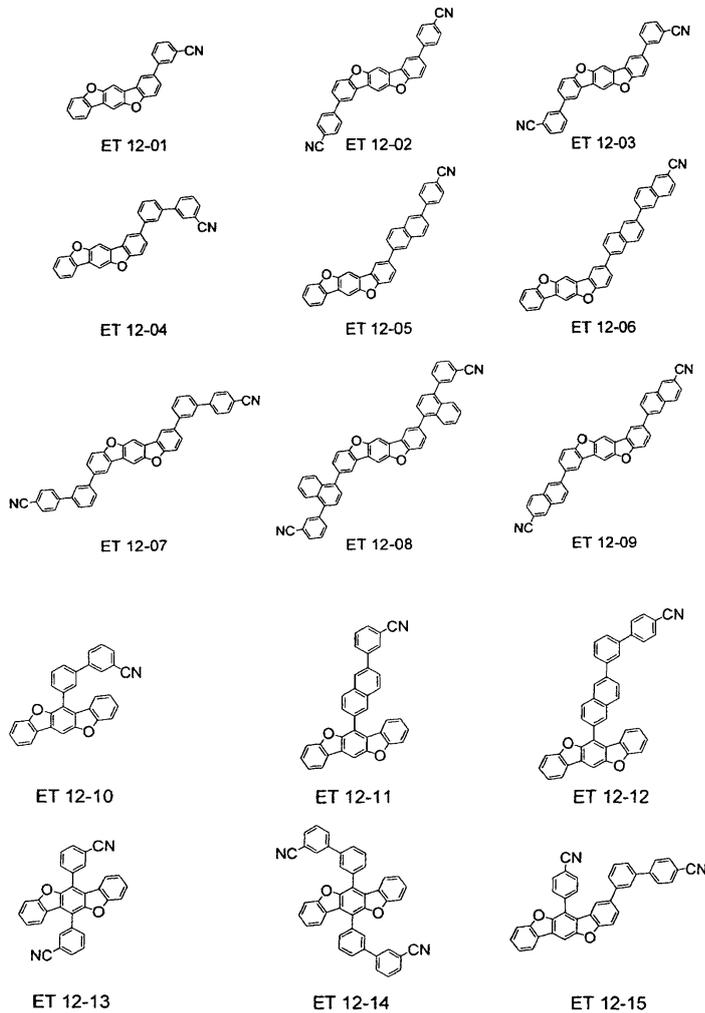
이하에, 상기 화학식 (10) 내지 (12)로 표시되는 산소 함유 축합 방향족환 화합물의 구체예를 나타낸다.



[0161]



[0162]



[0163]

[0164]

[0165]

[0166]

[0167]

[0168]

[0169]

[0170]

[0171]

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서는, 상기 화학식 (ET)로 표시되는 화합물을 전자 수송 재료로서 사용하고 있지만, 상기 화학식 (ET)로 표시되는 화합물은, 유기 전계 발광 소자에 있어서의 전자 수송 재료를 포함하는 각종 재료로서도 사용할 수 있다.

본 발명에서 이용하는 시아노기와 방향족환기를 갖는 화합물을 함유하는 장벽층, 전자 주입층 또는 전자 수송층 (모두 전자 수송 대역)은, 바람직하게는 추가로 환원성 도펀트를 함유한다.

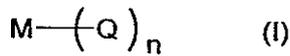
환원성 도펀트로는, 도너성 금속, 도너성 금속 화합물 및 도너성 금속 착체를 들 수 있고, 이들 환원성 도펀트는 1종 단독으로 사용할 수도 있으며, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

여기서 환원성 도펀트란, 전자를 공여하는 재료(전자 공여성 재료라 함)이다. 이 전자 공여성 재료는, 해당 전자 공여성 재료와 함께 장벽층, 전자 주입층 또는 전자 수송층에 포함되는 다른 유기 재료, 또는 장벽층, 전자 주입층 또는 전자 수송층에 인접하는 층을 구성하는 유기 재료와 상호 작용하며, 라디칼 음이온을 발생시키는 재료, 또는 전자 공여성 라디칼을 갖는 재료이다.

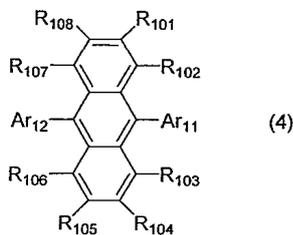
도너성 금속이란, 일함수 3.8 eV 이하의 금속을 말하며, 바람직하게는 알칼리 금속, 알칼리토류 금속 및 희토류 금속이고, 보다 바람직하게는 Cs, Li, Na, Sr, K, Mg, Ca, Ba, Yb, Eu 및 Ce이다.

도너성 금속 화합물이란, 상기한 도너성 금속을 포함하는 화합물이고, 바람직하게는 알칼리 금속, 알칼리토류 금속 또는 희토류 금속을 포함하는 화합물이고, 보다 바람직하게는 이들 금속의 할로젠화물, 산화물, 탄산염, 붕산염이다. 예를 들면,  $MO_x$ (M은 도너성 금속, x는 0.5 내지 1.5),  $MF_x$ (x는 1 내지 3),  $M(CO_3)_x$ (x는 0.5 내지 1.5)로 표시되는 화합물이다.

도너성 금속 착체란, 상기한 도너성 금속의 착체이고, 바람직하게는 알칼리 금속, 알칼리토류 금속 또는 희토류 금속의 유기 금속 착체다. 바람직하게는 하기 화학식 (1)로 표시되는 유기 금속 착체다.



- [0172]
- [0173] (식 중, M은 도너성 금속이고, Q는 배위자이고, 바람직하게는 카르복실산 유도체, 디케톤 유도체 또는 퀴놀린 유도체이고, n은 1 내지 4의 정수임)
- [0174] 도너성 금속 착체의 구체예로는, 일본 특허 공개 제2005-72012호 공보에 기재된 텅스텐 수차 등을 들 수 있다. 또한, 일본 특허 공개 (평)11-345687호 공보에 기재된 중심 금속이 알칼리 금속, 알칼리토류 금속인 프탈로시아닌 화합물 등도 도너성 금속 착체로서 사용할 수 있다.
- [0175] 상기 환원성 도펀트는, 바람직하게는 알칼리 금속, 알칼리토류 금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리토류 금속의 산화물, 알칼리토류 금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기 착체, 알칼리토류 금속의 유기 착체 및 희토류 금속의 유기 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상이고, 보다 바람직하게는 알칼리 금속의 8-퀴놀리놀 착체다.
- [0176] 상기 전자 수송 대역과 음극 사이에는, 저일함수 금속 함유층을 가질 수도 있다. 저일함수 금속 함유층이란, 저일함수 금속이나, 저일함수 금속 화합물을 함유하는 층이다. 저일함수 금속이나 저일함수 금속 화합물만으로 형성할 수도 있으며, 전자 수송층으로서 이용되는 재료에, 저일함수 금속, 저일함수 금속 화합물, 또는 저일함수 금속 착체를 도너로서 첨가하여 형성할 수도 있다. 저일함수 금속이란, 일함수가 3.8 eV 이하인 금속을 말한다. 저일함수가 3.8 eV 이하인 금속은, 알칼리 금속, 알칼리토류 금속 등을 들 수 있다. 알칼리 금속으로는 Li, Na, K, Cs 등을 들 수 있다. 알칼리토류 금속으로는 Mg, Ca, Sr, Ba 등을 들 수 있다. 그 밖으로는, Yb, Eu 및 Ce 등을 들 수 있다. 또한 저일함수 금속 화합물로는, 저일함수 금속의 산화물, 할로겐화물, 탄산염, 붕산염이 바람직하다. 할로겐화물로는, 불화물, 염화물, 브롬화물을 들 수 있지만, 불화물이 바람직하다. 예를 들면 LiF가 바람직한 것으로서 이용된다. 또한, 저일함수 금속 착체로는, 저일함수 금속의 착체이고, 알칼리 금속, 알칼리토류 금속 또는 희토류 금속의 유기 금속 착체가 바람직하다.
- [0177] 또한, TTF 현상을 이용하여 효율을 높이는 것은 청색 형광층에 있어서 현저하지만, 녹색 형광층, 적색 형광층에 있어서도, 3중항 에너지를 발광층 내에 가두어 발광 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0178] 본 발명의 유기 EL 소자의 발광층은, 바람직하게는 하기 화학식 (4)로 표시되는 안트라센 유도체 또는 하기 화학식 (5)로 표시되는 피렌 유도체를 적어도 1종을 호스트로서 함유한다.
- [0179] (안트라센 유도체)
- [0180] 화학식 (4)로 표시되는 안트라센 유도체는, 하기 화합물이다.

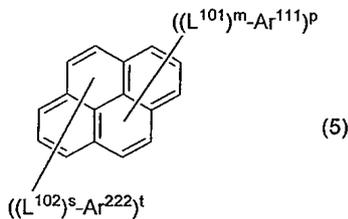


- [0181]
- [0182] (Ar<sub>11</sub> 및 Ar<sub>12</sub>는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 방향족 단환기, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 8 내지 50의 방향족 축합환기, 또는 방향족 단환기와 방향족 축합환기와의 조합으로 구성되는 기이다.
- [0183] R<sub>101</sub> 내지 R<sub>108</sub>은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 방향족 단환기, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 8 내지 50의 방향족 축합환기, 방향족 단환기와 방향족 축합환기와의 조합으로 구성되는 기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 3 내지 50의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 50의 아릴킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 할로젠 원자, 시아노기로부터 선택되는 기임)

- [0184] 화학식 (4)에 있어서의 방향족 단환기란, 축합 구조를 갖지 않는 환 구조만으로 구성되는 기이다.
- [0185] 환 형성 원자수 5 내지 50의 방향족 단환기(바람직하게는 환 형성 원자수 5 내지 30, 보다 바람직하게는 환 형성 원자수 5 내지 20)로서 구체적으로는, 상기 "방향족환기"와 마찬가지로 아릴기와, 피리딜기, 피라질기, 피리미딜기, 트리아지닐기, 푸릴기, 티에닐기 등의 복소환기가 바람직하다.
- [0186] 그 중에서도, 페닐기, 비페닐기, 터페닐기가 바람직하다.
- [0187] 화학식 (4)에 있어서의 방향족 축합환기란, 2환 이상의 환 구조가 축합한 기이다.
- [0188] 상기 환 형성 원자수 8 내지 50의 방향족 축합환기(바람직하게는 환 형성 원자수 8 내지 30, 보다 바람직하게는 환 형성 원자수 8 내지 20)로서 구체적으로는, 상기 "방향족환기"와 마찬가지로의 축합 아릴기나, 벤조푸라닐기, 벤조티오펜닐기, 인돌릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜닐기, 카르바졸릴기, 퀴놀릴기, 페난트롤리닐기 등의 축합 복소환기가 바람직하다.
- [0189] 그 중에서도, 나프틸기, 페난트릴기, 안트릴기, 9,9-디메틸플루오레닐기, 플루오란테닐기, 벤조안트릴기, 디벤조티오펜닐기, 디벤조푸라닐기, 카르바졸릴기가 바람직하다.
- [0190] 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 환 형성 탄소수 3 내지 50의 시클로알킬기 및 치환 또는 비치환된 실릴기의 구체예에 대해서는, 화학식 (1)과 마찬가지로이다.
- [0191] 탄소수 1 내지 50의 알콕시기는 -OY로 표시되는 기이고, Y의 예로는 화학식 (1)의 알킬기와 마찬가지로의 예를 들 수 있다.
- [0192] 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기는 -OAr으로 표시되는 기이고, Ar의 예로는, 화학식 (1)의 아릴기와 마찬가지로이다.
- [0193] 탄소수 7 내지 50의 아랄킬기로는, 아랄킬기는 -Y-Z로 나타내고, Y의 예로서 상기한 알킬의 예에 대응하는 알킬렌의 예를 들 수 있으며, Z의 예로서 상기한 아릴의 예를 들 수 있다. 아랄킬기는, 탄소수 7 내지 50 아랄킬기(아릴 부분은 탄소수 6 내지 49(바람직하게는 6 내지 30, 보다 바람직하게는 6 내지 20, 특히 바람직하게는 6 내지 12), 알킬 부분은 탄소수 1 내지 44(바람직하게는 1 내지 30, 보다 바람직하게는 1 내지 20, 더욱 바람직하게는 1 내지 10, 특히 바람직하게는 1 내지 6))인 것이 바람직하고, 예를 들면 벤질기, 페닐에틸기, 2-페닐프로판--2-일기이다.
- [0194] Ar<sub>11</sub>, Ar<sub>12</sub>, R<sub>101</sub> 내지 R<sub>108</sub>의 "치환 또는 비치환"의 바람직한 치환기로서, 방향족 단환기, 방향족 축합환기, 알킬기, 시클로알킬기, 실릴기, 알콕시기, 시아노기, 할로젠 원자(특히 불소)가 바람직하고, 특히 바람직하게는 방향족 단환기 방향족 축합환기이고, 바람직한 구체적인 치환기는 상술한 화학식 (4)의 각 기 및 상술한 화학식 (1)에 있어서의 각 기와 마찬가지로이다.
- [0195] 화학식 (4)로 표시되는 안트라센 유도체는, 하기 안트라센 유도체 (A), (B) 및 (C) 중 어느 하나인 것이 바람직하고, 적용하는 유기 EL 소자의 구성이나 요구하는 특성에 의해 선택된다.
- [0196] (안트라센 유도체 (A))
- [0197] 해당 안트라센 유도체는, 화학식 (4)에 있어서의 Ar<sub>11</sub> 및 Ar<sub>12</sub>가 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 8 내지 50의 방향족 축합환기로 되어 있다. 해당 안트라센 유도체로는, Ar<sub>11</sub> 및 Ar<sub>12</sub>가 동일한 치환 또는 비치환된 방향족 축합환기인 경우 및 상이한 치환 또는 비치환된 방향족 축합환기인 경우로 나눌 수 있다.
- [0198] 화학식 (4)에 있어서의 Ar<sub>11</sub> 및 Ar<sub>12</sub>가 상이한(치환 위치의 차이를 포함함) 치환 또는 비치환된 방향족 축합환기인 안트라센 유도체가 특히 바람직하고, 축합환의 바람직한 구체예는 상술한 바와 같다. 그 중에서도 나프틸기, 페난트릴기, 벤조안트릴기, 9,9-디메틸플루오레닐기, 디벤조푸라닐기가 바람직하다.
- [0199] (안트라센 유도체 (B))
- [0200] 해당 안트라센 유도체는, 화학식 (4)에 있어서의 Ar<sub>11</sub> 및 Ar<sub>12</sub> 중 하나가 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 8 내지 50의 방향족 단환기이고, 다른쪽이 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 8 내지 50의 방향족 축합환기로 되어 있다.
- [0201] 바람직한 형태로서, Ar<sub>12</sub>가 나프틸기, 페난트릴기, 벤조안트릴기, 9,9-디메틸플루오레닐기, 디벤조푸라닐기이고,

Ar<sub>11</sub>이 방향족 단환기 또는 방향족 축합환기가 치환된 페닐기이다.

- [0202] 바람직한 방향족 단환기, 방향족 축합환기의 구체적인 기는 상술한 바와 같다.
- [0203] 별도의 바람직한 형태로서, Ar<sub>12</sub>가 방향족 축합환기이고, Ar<sub>11</sub>이 비치환된 페닐기이다. 이 경우, 방향족 축합환기로서, 페난트릴기, 9,9-디메틸플루오레닐기, 디벤조푸라닐기, 벤조안트릴기가 특히 바람직하다.
- [0204] (안트라센 유도체 (C))
- [0205] 해당 안트라센 유도체는, 화학식 (4)에 있어서의 Ar<sub>11</sub> 및 Ar<sub>12</sub>가 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 방향족 단환기로 되어 있다.
- [0206] 바람직한 형태로서, Ar<sub>11</sub>, Ar<sub>12</sub> 모두 치환 또는 비치환된 페닐기이다.
- [0207] 더욱 바람직한 형태로서, Ar<sub>11</sub>이 비치환된 페닐기이고, Ar<sub>12</sub>가 방향족 단환기, 방향족 축합환기를 치환기로서 갖는 페닐기인 경우와, Ar<sub>11</sub>, Ar<sub>12</sub>가 각각 독립적으로 방향족 단환기, 방향족 축합환기를 치환기로서 갖는 페닐기인 경우가 있다.
- [0208] 상기 치환기로서의 바람직한 방향족 단환기, 방향족 축합환기의 구체예는 상술한 바와 같다. 더욱 바람직하게는, 치환기로서의 방향족 단환기로서 페닐기, 비페닐기, 방향족 축합환기로서, 나프틸기, 페난트릴기, 9,9-디메틸플루오레닐기, 디벤조푸라닐기, 벤조안트릴기이다.
- [0209] (피렌 유도체)
- [0210] 화학식 (5)로 표시되는 피렌 유도체는, 하기 화합물이다.



- [0211]
- [0212] (식 중, Ar<sup>111</sup> 및 Ar<sup>222</sup>는, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아틸기이다.
- [0213] L<sup>101</sup> 및 L<sup>102</sup>는, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 2가의 아틸기 또는 복소환기를 나타낸다.
- [0214] m은 0 내지 1의 정수, p는 1 내지 4의 정수, s는 0 내지 1의 정수, t는 0 내지 3의 정수이다.
- [0215] 또한, L<sup>101</sup> 또는 Ar<sup>111</sup>은 피렌의 1 내지 5위치 중 어느 하나에 결합하고, L<sup>102</sup> 또는 Ar<sup>222</sup>는 피렌의 6 내지 10위치 중 어느 하나에 결합함)
- [0216] 화학식 (5)에 있어서의 L<sup>101</sup> 및 L<sup>102</sup>는, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 비페닐렌기, 치환 또는 비치환된 나프틸렌기, 치환 또는 비치환된 터페닐렌기 및 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌기 및 이들 치환기의 조합으로 이루어지는 2가의 아틸기이다.
- [0217] 또한, 이 치환기로는, 화학식 (1)에 있어서의 "치환 또는 비치환된..."에 있어서의 치환기와 마찬가지로, L<sup>101</sup> 및 L<sup>102</sup>의 치환기는, 바람직하게는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.
- [0218] 화학식 5에 있어서의 m은, 바람직하게는 0 내지 1의 정수이다. 화학식 5에 있어서의 n은, 바람직하게는 1 내지 2의 정수이다. 화학식 5에 있어서의 s는, 바람직하게는 0 내지 1의 정수이다.
- [0219] 화학식 5에 있어서의 t는, 바람직하게는 0 내지 2의 정수이다.
- [0220] Ar<sup>111</sup> 및 Ar<sup>222</sup>의 아틸기는, 화학식 (1)에 있어서의 각 기와 마찬가지로이다.

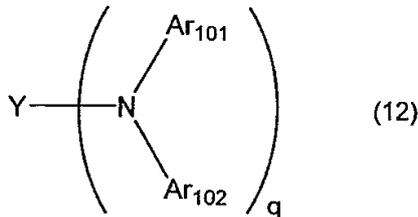
[0221] 바람직하게는, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 보다 바람직하게는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 16의 아릴기, 아릴기의 바람직한 구체예로는 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 플루오레닐기, 비페닐기, 안트릴기, 피레닐기이다.

[0222] 화학식 (4)로 표시되는 안트라센 유도체, 또는 화학식 (5)로 표시되는 피렌 유도체를 함유하는 발광층은, 바람직하게는 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 함유하는 장벽층, 전자 주입층 또는 전자 수송층과 접하고 있다. 발광층과 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 포함하는 장벽층, 전자 주입층 또는 전자 수송층이 접하고 있을 때, TTF 현상을 이용하여 발광 효율을 높일 수 있다고 생각된다.

[0223] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서는, 발광층이 발광성 도펀트(인광성 도펀트 및/또는 형광성 도펀트)를 함유할 수도 있다.

[0224] 상기 형광성 도펀트는 일중항 여기자로부터 발광할 수 있는 화합물이다. 형광성 도펀트로는, 아민계 화합물, 방향족 화합물, 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄 착체 등의 킬레이트 착체, 쿠마린 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 비스스티릴아릴렌 유도체, 옥사디아졸 유도체 등으로부터, 요구되는 발광색에 맞춰 선택되는 화합물인 것이 바람직하며, 스티릴아민 화합물, 스티릴디아민 화합물, 아릴아민 화합물, 아릴디아민 화합물, 방향족 화합물이 보다 바람직하고, 축합 다환 아민 유도체, 방향족 화합물이 더욱 바람직하다. 이들 형광성 도펀트는 단독일 수도 있고 또한 복수 조합하여 사용할 수도 있다.

[0225] 상기 축합 다환 아민 유도체로는, 하기 화학식 (12)로 표시되는 것이 바람직하다.



[0226] (식 중, Y는 환 형성 탄소수 10 내지 50의 치환 또는 비치환된 축합 아릴기를 나타낸다.  
 [0227] Ar<sub>101</sub>, Ar<sub>102</sub>는 각각 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 복소환기를 나타낸다.

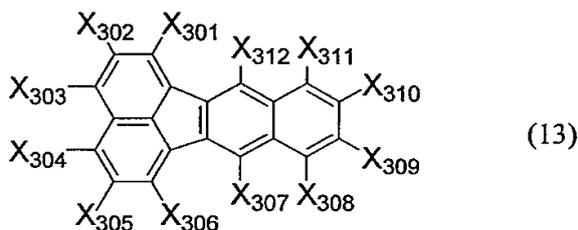
[0228] Y의 구체예로는, 상술하는 축합 아릴기를 들 수 있고, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 안트릴기, 치환 또는 비치환된 피레닐기, 치환 또는 비치환된 크리세닐기이다.

[0229] Y의 구체예로는, 상술하는 축합 아릴기를 들 수 있고, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 안트릴기, 치환 또는 비치환된 피레닐기, 치환 또는 비치환된 크리세닐기이다.

[0230] q는 1 내지 4의 정수이다. q는 1 내지 2의 정수인 것이 바람직함)

[0231] 화학식 (12)에 있어서, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환기의 예로서 상기에서 예시한 것을 들 수 있다.

[0232] 상기 방향족 화합물로는, 하기 화학식 (13)으로 표시되는 플루오란텐 화합물이 바람직하다.



[0233] (식 중, X<sub>301</sub> 내지 X<sub>306</sub> 및 X<sub>308</sub> 내지 X<sub>311</sub>은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 복소환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 50의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 50의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2

내지 50의 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환된 아미노기, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 히드록실기 및 카르복실기로부터 선택된다.

[0235]  $X_{307}$  및  $X_{312}$ 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 환 형성 원자수 5 내지 30의 복소환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬기로부터 선택된다.

[0236] 단,  $X_{303}$ 과  $X_{304}$ 는 서로 상이한 치환기이다.

[0237] 또한,  $X_{301}$  내지  $X_{312}$ 에 있어서, 인접하는 치환기끼리는 서로 결합하여 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성할 수도 있고, 이들 환상 구조는 치환될 수도 있음)

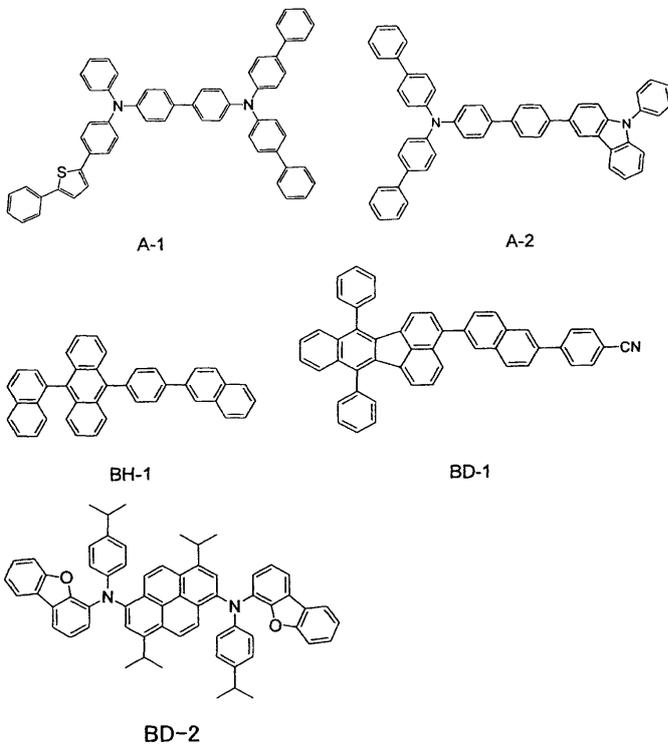
[0238] 화학식 (13)의  $X_{303}$  또는  $X_{304}$ 는, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기이다. 또한, 화학식 (13)의 "치환 또는 비치환"의 바람직한 치환기는, 시아노기 또는 할로겐 원자이다.

[0239] 화학식 (13)에 있어서, 아릴기, 복소환기, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아랄킬기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자의 예로서 상기에서 예시한 것을 들 수 있다.

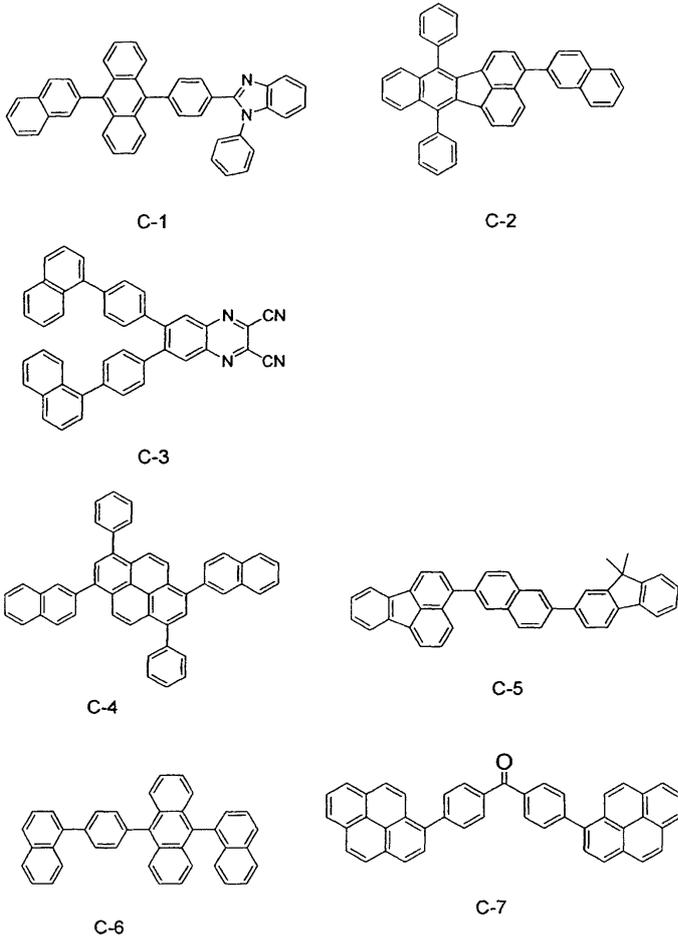
[0240] 본 발명의 유기 EL 소자의 기관, 양극, 음극, 정공 주입층, 정공 수송층 등의 그 밖의 부재는, W02008/023759 A1, W02008/023759 A1, W02009/107596 A1, W02009/081857 A1, US2009/0243473 A1, US2008/0014464 A1, US2009/0021160 A1 등에 기재된 공지된 것을 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

[0241] [실시예]

[0242] 실시예 및 비교예에서 사용한 화합물을 이하에 나타내었다.



[0243]



[0244]

[0245] 실시예 1

[0246] 25 mm×75 mm×1.1 mm 두께의 ITO 투명 전극(양극) 부착 유리 기판(지오매텍사 제조)을 이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 5 분간 행한 후, UV 오존 세정을 30 분간 행하였다. 세정 후의 투명 전극 라인 부착 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 투명 전극 라인이 형성되어 있는 측의 면 상에 상기 투명 전극을 덮도록 하여 막 두께 50 nm의 화합물 A-1막을 성막하였다. A-1막의 성막에 계속하여, 이 A-1막 상에 막 두께 45 nm의 화합물 A-2막을 성막하였다. 이 A-2막 상에 막 두께 25 nm에서 화합물 BH-1과 화합물 BD-1을 20:1의 막 두께비로 성막하여 청색계 발광층으로 하였다. 이 발광층 상에 전자 수송층으로서 막 두께 25 nm에서 ET 1-01을 증착에 의해 성막하였다. 이 후, LiF를 막 두께 1 nm로 성막하였다. 이 LiF막 상에 금속 Al을 150 nm 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 EL 소자를 제조하였다.

[0247] 제조한 유기 EL 소자의 구동 전압, 전류 효율 및 반감 수명을 하기 방법에 의해서 측정하고 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0248] (1) 구동 전압(V), 전류 효율(L/J)

[0249] 유기 EL 소자에 10 mA/cm<sup>2</sup>의 직류 전류를 흘려 발광시켰을 때의 구동 전압(V), 휘도(L)를 측정하였다. 이것을 기초로 전류 효율(L/J)을 구하였다.

[0250] (2) 반감 수명

[0251] 각 유기 EL 소자를 전류 밀도 8 mA/cm<sup>2</sup>로 구동시키고, 휘도의 경시 변화를 측정하여, 휘도가 50 %에 도달하기까지의 시간을 구하였다.

[0252] 실시예 2 내지 9 및 비교예 1 내지 3

[0253] 전자 수송층의 재료로서, ET 1-01 대신에 표 1에 나타내는 화합물을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제조하고 평가하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

	전자수송재료	구동전압 [V]	전류효율 [cd/A]	반감수명 [h]
실시예 1	ET 1-01	4.2	4.4	6000
실시예 2	ET 1-02	3.7	6.9	5000
실시예 3	ET 1-19	3.8	7.4	7000
실시예 4	ET 1-22	3.3	7.6	5000
실시예 5	ET 1-23	3.3	7.8	5000
실시예 6	ET 1-32	3.8	7.4	6000
실시예 7	ET 1-36	3.7	8.5	5000
실시예 8	ET 1-45	3.9	6.7	7000
실시예 9	ET 1-48	4.1	6.1	7500
비교예 1	C-1	5.0	4.2	2500
비교예 2	C-2	6.1	4.5	3000
비교예 3	C-3	7.1	3.2	1000

[0254]

[0255]

[0256]

[0257]

[0258]

[0259]

[0260]

[0261]

[0262]

[0263]

표 1로부터, 시아노기와 방향족환기를 갖는 화합물을 전자 수송 재료로서 이용하면, 저전압화, 고효율화, 장기 수명화하는 것을 알 수 있다.

본원 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 및 2와의 비교에 의해, 시아노 치환기를 갖는 본 발명의 전자 수송 재료는, 질소 함유 복소환 유도체보다도 저전압화, 고효율화, 장기 수명화하는 것을 알 수 있다.

또한, 본원 실시예 1 내지 9와 비교예 3과의 비교에 의해, 시아노기와 질소 함유 복소환을 갖는 전자 수송 재료는 전압이 상승하는 데에 반해, 시아노기와 방향족환기를 갖는 전자 수송 재료이면, 1 재료 단체여도, 저전압화, 고효율화, 장기 수명화하는 것을 알 수 있다.

시아노기는, 특히 질소 함유 복소환에 도입하면, 전자 트랩성이 강하므로, 전자의 수송을 방해하기 때문에, 구동 전압이 크게 상승하는 치환기로서 알려져 있었지만, 특정한 방향족환기에 시아노기를 도입하면, 시아노기가 전자 주입 부위로서 기능하고, 또한 전자의 수송을 방해하지 않아, 낮은 구동 전압을 실현하여, 긴 수명인 것을 발견하였다. 또한, 정공 내성이 부족한 질소 함유 복소환 유도체를 사용하지 않기 때문에, 정공에 대한 내구성이 현저히 향상되어, 장기 수명화한 것으로 생각된다.

실시예 10

25 mm×75 mm×1.1 mm 두께의 ITO 투명 전극(양극) 부착 유리 기판(지오매틱사 제조)을 이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 5 분간 행한 후, UV 오존 세정을 30 분간 행하였다. 세정 후의 투명 전극 라인 부착 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 투명 전극 라인이 형성되어 있는 측의 면 상에 상기 투명 전극을 덮도록 하여 막 두께 50 nm의 화합물 A-1막을 성막하였다. 이 A-1막 상에 막 두께 45 nm의 화합물 A-2막을 성막하였다. 이 A-2막 상에 막 두께 25 nm로 화합물 BH-1과 화합물 BD-1을 20:1의 막 두께비로 성막하여 청색계 발광층으로 하였다. 이 발광층 상에 막 두께 25 nm에서 ET 1-01과 리튬퀴놀리놀레이트(Liq)를 1:1의 막 압비로 증착하여, 발광층 상에 막 두께 25 nm의 전자 수송층을 형성하였다. 이 후, 금속 Al을 150 nm 증착시켜 금속 음극을 형성하고 유기 EL 소자를 형성하였다.

제조한 유기 EL 소자의 구동 전압, 전류 효율 및 반감 수명을 평가하였다. 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

실시예 11 내지 18

전자 수송층의 재료로서, ET-1 대신에 표 2에 나타내는 화합물을 이용한 것 이외에는, 실시예 10과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제조하고 평가하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

	전자수송재료	구동전압 [V]	전류효율 [cd/A]	반감수명 [h]
실시예 10	ET 1-1	4.0	5.8	8000
실시예 11	ET 1-2	3.5	8.7	7000
실시예 12	ET 1-19	3.7	7.6	9000
실시예 13	ET 1-22	3.3	8.3	7000
실시예 14	ET 1-23	3.3	8.3	7000
실시예 15	ET 1-32	3.5	8.7	8000
실시예 16	ET 1-36	3.4	9.5	7000
실시예 17	ET 1-45	3.7	7.9	9000
실시예 18	ET 1-48	3.6	7.8	9500

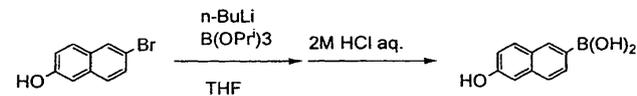
[0264]

[0265]

표 2로부터, 본 발명의 유기 EL 소자의 전자 수송 대역에 이용하는 전자 수송 재료는, 알칼리 금속의 유기 착체와의 혼합층으로서도 저전압, 고효율이고 긴 수명의 유기 EL 소자를 제조할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0266]

합성예 1 6-히드록시나프탈렌-2-일보론산의 합성



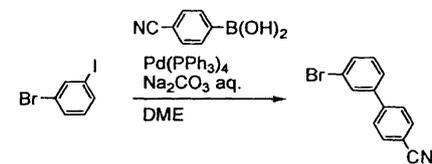
[0267]

[0268]

아르곤 분위기하에 6-브로모-2-나프톨(5.58 g)을 탈수 테트라히드로푸란(125 mL)에 용해시키고, -70 °C로 냉각하여, 노르말부틸리튬의 hexan 용액(33 mL, 55 mmol)을 30 분간에 걸쳐 서서히 적하하였다. -70 °C에서 1.5 시간 동안 교반한 후, 붕산트리이소프로필(11.5 mL)을 가하여 30 분간 -70 °C에서 교반하고, 그 후 서서히 실온으로 복귀하면서 3 시간 동안 교반을 행하였다. 반응 혼합물에 2 M 염산(100 mL)을 가하여 실온에서 2 시간 동안 교반을 행하였다. 얻어진 반응 용액을 분액하고, 수층을 아세트산에틸로 추출하였다. 유기층을 하나로 합하여 포화식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조한 후, 감압 농축하였다. 얻어진 잔사를 디클로로메탄으로 현탁 세정하여 목적으로 하는 6-히드록시나프탈렌-2-일보론산 4.02 g(수율 85 %)을 얻었다.

[0269]

합성예 2 3'-브로모-4-시아노비페닐의 합성

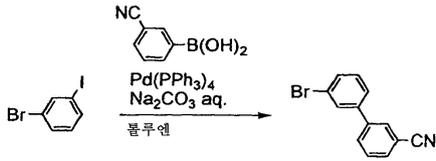


[0270]

[0271]

아르곤 분위기하에 3-브로모요오도벤젠(10.2 g), 4-시아노페닐보론산(4.4 g), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(1.04 g), 1,2-디메톡시에탄(90 mL) 및 2 M 탄산나트륨 수용액(45 mL)의 혼합물을 3 시간 동안 가열 환류하였다. 반응 혼합물을 실온까지 냉각하고, 물을 가하여 1 시간 동안 교반을 행하였다. 반응 혼합물을 실온에 냉각하고, 아세트산에틸로 추출하여, 포화식염수로 세정하고, 무수 황산나트륨으로 건조를 행한 후, 감압 농축하였다. 얻어진 잔사를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하고, 목적으로 하는 3'-브로모-4-시아노비페닐 4.1 g(수율 53 %)을 얻었다.

[0272] 합성예 3 3'-브로모-3-시아노비페닐의 합성

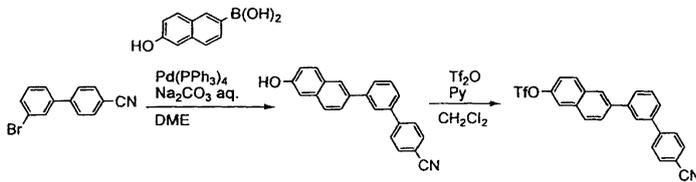


[0273]

[0274] 합성예 2에 있어서 이용한 4-시아노페닐보론산 대신에 3-시아노페닐보론산을 이용하는 것 이외에는 합성예 2와 마찬가지로 합성을 행하여, 수율 44 %로 목적으로 하는 3'-브로모-3-시아노비페닐을 얻었다.

[0275] 합성예 4 6-(4'-시아노비페닐-3-일)나프탈렌-2-일 트리플루오로메탄술포네이트의 합성

[0276] 하기 합성 반응식에 따라, 6-(4'-시아노비페닐-3-일)나프탈렌-2-일 트리플루오로메탄술포네이트를 합성하였다.



[0277]

[0278] (4-1) 6-(4'-시아노비페닐-3-일)-2-나프톨의 합성

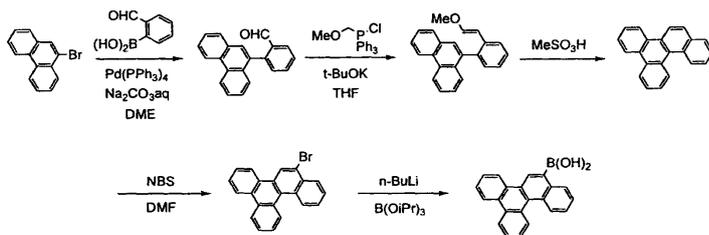
[0279] 아르곤 분위기하에 합성예 2에서 얻은 3'-브로모-4-시아노비페닐(4.07 g), 합성예 1에서 얻은 6-히드록시나프탈렌-2-일보론산(3.26 g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(0.55 g), 1,2-디메톡시에탄(48 mL) 및 2 M 탄산나트륨 수용액(24 mL)의 혼합물을 4 시간 동안 가열 환류하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 2 M 염산을 이용하여 중화하였다. 이 혼합물에 톨루엔을 가하고, 생성된 침전물을 여과 분별하여, 고체층을 아세트산에틸 및 톨루엔으로 세정하였다. 여과액층은 톨루엔 및 아세트산에틸로 추출하고, 포화식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 감압 농축한 후, 얻어진 잔사를 헥산-아세트산에틸 혼합 용액 및 메탄올로 세정하였다. 얻어진 잔사를 최초로 얻어진 고체와 합쳐서 톨루엔으로 세정하여, 목적으로 하는 6-(4'-시아노비페닐-3-일)-2-나프톨 4.5 g(수율 89 %)을 얻었다.

[0280] (4-2) 6-(4'-시아노비페닐-3-일)나프탈렌-2-일 트리플루오로메탄술포네이트의 합성

[0281] 아르곤 분위기하에 0 °C에서, 6-(4'-시아노비페닐-3-일)-2-나프톨(4.5 g), 피리딘(4.6 mL) 및 디클로로메탄(100 mL)의 혼합액에 트리플루오로메탄술포닉산 무수물(4.6 mL)을 가하여 1 시간 동안 교반하였다. 반응액을 실온으로 승온하고, 추가로 30 분간 교반하였다. 2 M 염산을 이용하여 반응 혼합물을 산성으로 하고, 디클로로메탄으로 추출을 행하여 무수 황산마그네슘으로 건조한 후, 감압 농축하였다. 얻어진 잔사를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하고, 목적으로 하는 6-(4'-시아노비페닐-3-일)나프탈렌-2-일 트리플루오로메탄술포네이트 5.7 g(수율 90 %)을 얻었다.

[0282] 합성예 5 벤조[g]크리센-10-보론산의 합성

[0283] 하기 합성 반응식에 따라, 벤조[g]크리센-10-보론산을 합성하였다.



[0284]

[0285] (5-1) 9-(2-톨밀페닐)페난트렌의 합성

[0286] 아르곤 분위기하에 9-브로모페난트렌(25.7 g), 2-포르밀페닐보론산(16.5 g) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(2.31 g)을 플라스크에 투입하고, 1,2-디메톡시에탄(340 mL), 2 M 탄산나트륨 수용액(170 mL)을 가하고, 8 시간 동안 가열 환류 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 수층을 제거하였다. 유기층을 물, 포화식염수로 세

정한 후, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 유기층을 농축하였다. 잔사를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하고, 목적으로 하는 9-(2-포르밀페닐)페난트렌 25.0 g(수율 89 %)을 얻었다.

[0287] (5-2) 9-[1-(2-메톡시비닐)페닐]페난트렌의 합성

[0288] 아르곤 분위기하에 9-(2-포르밀페닐)페난트렌(25.0 g), 메톡시메틸트리페닐포스포늄클로라이드(33.4 g) 및 테트라히드로푸란(300 mL)을 투입하고, 실온에서 교반 중에 t-부톡시칼륨(11.9 g)을 가하였다. 실온에서 2 시간 동안 교반한 후, 물(200 mL)을 가하였다. 반응 용액을 디에틸에테르로 추출하고, 수층을 제거하였다. 유기층을 물, 포화식염수로 세정한 후, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 유기층을 농축하였다. 잔사를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하고, 목적으로 하는 9-[1-(2-메톡시비닐)페닐]페난트렌-9-(2-포르밀페닐)페난트렌 24.0 g(수율 87 %)을 얻었다.

[0289] (5-3) 벤조[g]크리센의 합성

[0290] 9-[1-(2-메톡시비닐)페닐]페난트렌-9-(2-포르밀페닐)페난트렌(24.0 g) 및 디클로로메탄(100 mL)을 투입하고, 실온하 교반 중에 메탄술폰산을 파스츄어 피펫으로 6방울 가하였다. 실온에서 8 시간 동안 교반을 계속하였다. 반응 종료 후 10 % 탄산칼륨 수용액(100 mL)을 가하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 물, 포화식염수로 세정한 후, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 유기층을 농축하였다. 잔사를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하고, 목적으로 하는 벤조[g]크리센 5.21 g(수율 25 %)을 얻었다.

[0291] (5-4) 10-브로모벤조[g]크리센의 합성

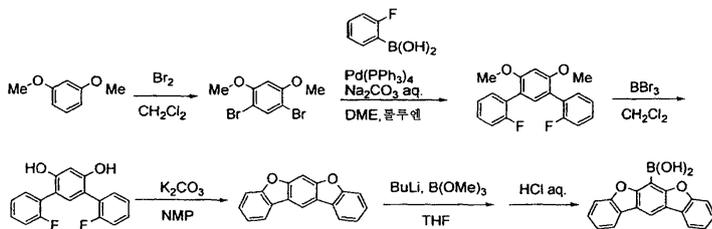
[0292] 벤조[g]크리센(5.21 g) 및 N,N-디메틸포름아미드(50 mL)를 플라스크에 투입하고, N-브로모숙신이미드(4.00 g)의 N,N-디메틸포름아미드(10 mL) 용액을 가하였다. 80 °C에서 8 시간 동안 가열 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 반응 용액을 물(200 mL) 중에 부었다. 석출된 고체를 여과 취출하고, 물, 메탄올로 세정하였다. 얻어진 개체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하고, 10-브로모벤조[g]크리센 5.87 g(수율 88 %)을 얻었다.

[0293] (5-5) 벤조[g]크리센-10-보론산의 합성

[0294] 아르곤 분위기하에 10-브로모벤조[g]크리센(5.87 g)을 플라스크에 투입하고, 탈수 디에틸에테르(100 mL)를 가하였다. 반응 용액을 -40 °C까지 냉각하고, 1.6 M 노르말부틸리튬의 헥산 용액(11 mL)을 가하고, 0 °C까지 승온하여 1 시간 동안 교반하였다. 반응 용액을 -60 °C까지 냉각하고, 붕산트리이소프로필(7.72 g)의 탈수 디에틸에테르(10 mL) 용액을 적하하였다. 반응 용액을 실온까지 승온하면서 5 시간 동안 교반을 계속하였다. 10 % 염산 수용액(50 mL)을 가하고, 1 시간 동안 교반하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 물, 포화식염수로 세정한 후, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 유기층을 농축하였다. 얻어진 고체를 헥산으로 세정하고, 목적으로 하는 벤조[g]크리센-10-보론산 3.18 g(수율 60 %)을 얻었다.

[0295] 합성예 6 벤조푸라노[3,2-b]디벤조푸란-6-보론산의 합성

[0296] 하기 합성 반응식에 따라, 벤조푸라노[3,2-b]디벤조푸란-6-보론산을 합성하였다.



[0297]

[0298] (6-1) 2,4-디브로모-1,5-디메톡시벤젠의 합성

[0299] 1,3-디메톡시벤젠(53.9 g)을 디클로로메탄(860 mL)에 용해시켜 아르곤 치환하고, 빙냉하에 브롬(129.3 g)의 디클로로메탄(150 mL) 용액을 2 시간 반에 걸쳐 적하하고, 3 시간에 걸쳐서 서서히 실온까지 승온시키고, 추가로 1일간 교반을 행하였다. 반응액을 빙냉하고, 10 % 수산화나트륨 수용액으로 중화하였다. 디클로로메탄층을 회수하고, 수층을 디클로로메탄으로 추출하고, 유기층을 모아서 무수 황산나트륨으로 건조하고, 여과한 후, 여과액의 농축을 행하였다. 얻어진 잔사를 헥산으로 분산 세정하고, 생성된 결정을 여과 취출하여 건조하고, 목적으로 하는 2,4-디브로모-1,5-디메톡시벤젠의 백색 결정 110.5 g(수율 97 %)을 얻었다.

[0300] (6-2) 2,4-비스(2-플루오로페닐)-1,5-디메톡시벤젠의 합성

[0301] 2,4-디브로모-1,5-디메톡시벤젠(88.8 g), 2-플루오로페닐보론산(100.74 g), 2 M 탄산나트륨 수용액(600 mL), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(6.73 g), 1,2-디메톡시에탄(150 mL), 톨루엔(150 mL)을 플라스크에 넣고, 36 시간 동안 환류하였다. 반응 종료 후, 물(500 mL)과 톨루엔(1000 mL)을 가하여 분액 로트에 옮기고, 톨루엔 상을 회수하였다. 무수 황산마그네슘으로 건조한 후, 실리카 겔 쇼트 칼럼을 통해 원점 불순물의 제거를 행하여, 용액을 농축하였다. 이를 톨루엔/헥산 혼합 용매로부터 재결정하고, 목적으로 하는 2,4-비스(2-플루오로페닐)-1,5-디메톡시벤젠의 백색 고체 86.5 g(수율 88 %)을 얻었다.

[0302] (6-3) 2,4-비스(2-플루오로페닐)-1,5-디히드록시벤젠의 합성

[0303] 1,5-디메톡시-2,4-비스(2-플루오로페닐)벤젠(48.3 g), 디클로로메탄(탈수)(740 mL)을 플라스크에 넣고, 0 °C로 냉각하였다. 삼브롬화붕소(89.0 g)를 가하고, 그 후 실온에서 24 시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 용액을 -78 °C로 냉각하고, 메탄올로 신중히 실활하고, 추가로 충분한 물로 실활하였다. 용액을 분액 로트에 옮기고, 디클로로메탄으로 추출하고, 무수 황산마그네슘으로 건조한 후, 실리카 겔 쇼트 칼럼을 통해 원점 불순물의 제거를 행하여, 용액을 농축하고, 얻어진 시료를 60 °C에서 5 시간 동안 진공 건조하여, 목적으로 하는 2,4-비스(2-플루오로페닐)-1,5-디히드록시벤젠의 백색 고체 44.1 g(수율 100 %)을 얻었다.

[0304] (6-4) 벤조푸라노[3,2-b]디벤조푸란의 합성

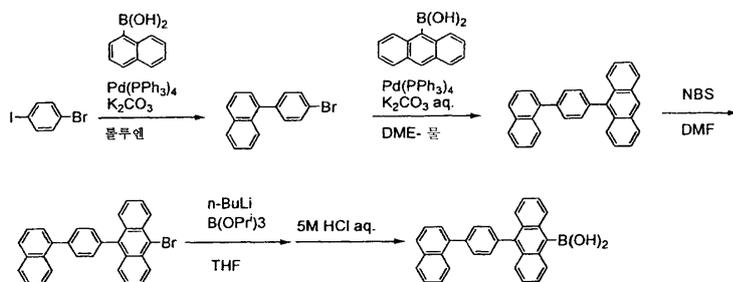
[0305] 2,4-비스(2-플루오로페닐)-1,5-디히드록시벤젠(44.14 g), N-메틸-2-피롤리디논(탈수)(888 mL)을 플라스크에 넣고, 고체를 완전히 용해시켰다. 탄산칼륨(81.8 g)을 가하고, 그 후 200 °C에서 2 시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 용액을 실온까지 냉각하고, 톨루엔 2 L를 가하고, 분액 로트에 옮겨, 물로 세정하였다. 이 용액을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 실리카 겔 쇼트 칼럼을 통해 원점 불순물의 제거를 행하여, 용액을 농축하고, 톨루엔/메탄올 혼합 용매로부터 재결정하여, 목적으로 하는 벤조푸라노[3,2-b]디벤조푸란의 백색 고체 27.9 g(수율 73 %)을 얻었다.

[0306] (6-5) 벤조푸라노[3,2-b]디벤조푸란-6-보론산의 합성

[0307] 벤조푸라노[3,2-b]디벤조푸란(12.9 g), 테트라히드로푸란(탈수)(300 mL)을 플라스크에 가하고, -78 °C로 냉각하였다. 거기에 노르말부틸리튬((헥산 중 2.63 M) 20.0 mL)을 가하고, 그 후 실온에서 1 시간 동안 방치하였다. 다음으로 재차 -78 °C로 냉각하여 붕산트리메틸(10.4 g)을 가하고, -78 °C에서 10 분간 교반한 후, 실온에서 1 시간 동안 방치하였다. 반응 종료 후, 증발기로 절반 정도의 용량으로 농축한 후, 1 M 염산(200 mL)을 가하고, 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 그 후 분액 로트에 옮기고, 아세트산에틸로 추출하였다. 이 용액을 무수 황산마그네슘으로 건조한 후, 농축하고, 톨루엔/헥산 혼합 용매로 분산 세정하여, 목적으로 하는 벤조푸라노[3,2-b]디벤조푸란-6-보론산의 백색 고체 13.7 g(수율 91 %)을 얻었다.

[0308] 합성예 7 10-[4-(1-나프틸)페닐]안트라센-9-일보론산의 합성

[0309] 하기 합성 반응식에 따라, 10-[4-(1-나프틸)페닐]안트라센-9-일보론산을 합성하였다.



[0310] (7-1) 4-(1-나프틸)브로모벤젠의 합성

[0312] 질소 분위기에 4-브로모요오도벤젠(70 g), 1-나프틸보론산(47 g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(5.7 g), 탄산칼륨(78.5 g) 및 톨루엔(700 mL)의 혼합물을 74 °C에서 44 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 물을 가하여 분액을 행하고, 유기층을 5 % 중조수 및 5 % 식염수로 세정하고, 감압 농축을 행하였다. 얻어진 잔사를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제를 행하여, 목적으로 하는 4-(1-나프틸)브로모벤젠 53 g(수율 76 %)을 얻었다.

[0313] (7-2) 9-[4-(1-나프틸)페닐]안트라센의 합성

[0314] 질소 분위기하에 4-(1-나프틸)브로모벤젠(53 g), 9-안트라닐보론산(45 g), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(4.3 g), 탄산칼륨(59 g), 1,2-디메톡시에탄(526 mL) 및 물(526 mL)의 혼합물을 74 °C에서 19 시간 동안 교반하였다. 반응을 실온까지 냉각하고, 생성된 고체를 여과 추출하고, 물, 메탄올 및 헵탄으로 세정하였다. 얻어진 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하고, 목적으로 하는 9-[4-(1-나프틸)페닐]안트라센 58 g(수율 82 %)을 얻었다.

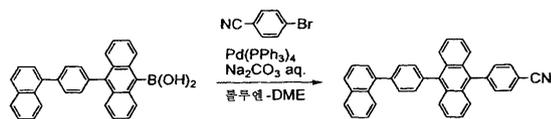
[0315] (7-3) 9-브로모-10-[4-(1-나프틸)페닐]안트라센의 합성

[0316] 질소 분위기하에 9-[4-(1-나프틸)페닐]안트라센(56 g)에 디메틸포름아미드(448 mL)를 가하고, 35 °C로 승온하여 교반하였다. 반응액에 N-브로모숙신이미드(29 g)를 디메틸포름아미드(86 mL)에 용해시킨 것을 적하하고, 2 시간 동안 교반을 행하였다. 반응 용액을 실온으로 복귀시키고, 물을 가하여 얻어진 고체를 여과 추출하고 물로 세정하였다. 얻어진 고체를 클로로포름에 용해시키고, 물로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후에 감압 농축하였다. 얻어진 잔사를 톨루엔으로 세정하고, 목적으로 하는 9-브로모-10-[4-(1-나프틸)페닐]안트라센 55 g(81 %)을 얻었다.

[0317] (7-4) 10-[4-(1-나프틸)페닐]안트라센-9-일보론산의 합성

[0318] 질소 분위기하에 9-브로모-10-[4-(1-나프틸)페닐]안트라센(54 g)을 테트라히드로푸란(540 mL)에 용해시키고, -65 °C로 냉각하였다. 반응 용액에 2.44 M 노르말부틸리튬, 헥산 용액(58 mL)을 적하하고, 2 시간 동안 교반하였다. 반응 용액에 붕산트리메틸(24.4 g)을 적하하여 1 시간 동안 교반하고, 실온으로 복귀시켜 추가로 1 시간 동안 교반하였다. 반응 용액에 5 M 염산(270 mL)을 적하하여 산성으로 하고, 톨루엔으로 추출을 행하여, 5 % 중조수 및 5 % 식염수로 세정을 행하고, 감압 농축을 행하였다. 얻어진 잔사를 톨루엔으로 세정하고, 목적으로 하는 10-[4-(1-나프틸)페닐]안트라센-9-일보론산 31 g(수율 62 %)을 얻었다.

[0319] 합성예 8 ET 2-17의 합성

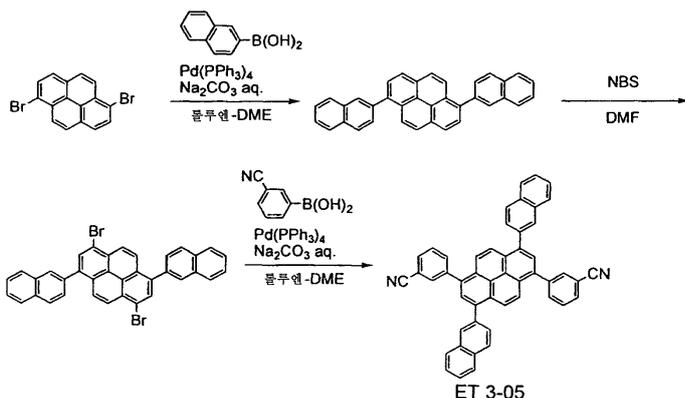


ET 2-17

[0320]

[0321] 아르곤 분위기하에 합성예 7에서 얻은 10-[4-(1-나프틸)페닐]안트라센-9-일보론산(8.5 g), 4-브로모벤조니트릴(3.8 g), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(0.4 g), 톨루엔(49 mL), 1,2-디메톡시에탄(21 mL) 및 2 M 탄산나트륨 수용액(30 mL)의 혼합물을 7 시간 동안 가열 환류하였다. 반응 용액을 분액하고, 톨루엔 추출을 행하였다. 유기층을 물 및 포화식염수로 세정하고, 무수 황산나트륨으로 건조시킨 후 감압 농축을 행하였다. 얻어진 잔사를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하고, 목적으로 하는 ET 2-17을 5.0 g(수율 52 %) 얻었다. 이는 질량 스펙트럼 분석의 결과, 분자량 481.18에 대하여 m/e=481이었다.

[0322] 합성예 9 ET 3-05의 합성



ET 3-05

[0323]

[0324] (9-1) 1,6-디(2-나프틸)피렌의 합성

[0325] 아르곤 분위기하에 1,6-디브로모피렌(10.0 g), 2-나프틸보론산(11.9 g), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(1.28 g), 톨루엔(70 mL), 테트라히드로푸란(70 mL) 및 2 M 탄산나트륨 수용액(83 mL)의 혼합물을 90 °C에서 8 시간 동안 가열 환류하였다. 반응 혼합물을 실온에 냉각하고, 얻어진 침전을 여과 추출하고, 물 및 메탄올로 세정하였다. 얻어진 잔사를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제한 후, 재결정을 행하여, 목적으로 하는 1,6-디(2-나프틸)피렌 11.85 g(수율 94 %)을 얻었다.

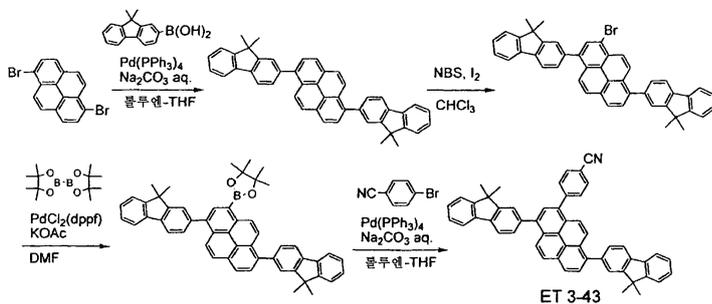
[0326] (9-2) 1,6-디브로모-3,8-디(2-나프틸)피렌의 합성

[0327] 아르곤 분위기하에 1,6-디(2-나프틸)피렌(11.8 g) 및 클로로포름(370 mL)의 혼합물에, 실온으로 브롬(3.3 mL)을 적하하고, 6 시간 동안 교반을 행하였다. 반응 혼합물을 실온에 냉각하고, 침전한 생성물을 여과 추출하여, 물 및 메탄올로 세정하였다. 얻어진 고체를 톨루엔으로 반복하여 재결정을 행하여, 목적으로 하는 1,6-디브로모-3,8-디(2-나프틸)피렌 8.1 g(수율 51 %)을 얻었다.

[0328] (9-3) ET 3-05의 합성

[0329] 아르곤 분위기하에 1,6-디브로모-3,8-디(2-나프틸)피렌(6.0 g), 3-시아노페닐보론산(3.9 g), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(0.45 g), 톨루엔(49 mL), 디메톡시에탄(49 mL) 및 2 M 탄산나트륨 수용액(29 mL)의 혼합물을 8 시간 동안 가열 환류하였다. 반응 혼합물을 실온에 냉각하고, 생성된 고체를 여과 추출하고, 물 및 메탄올로 세정하였다. 얻어진 잔사의 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 정제를 행한 후, 열 톨루엔 및 열 디옥산으로 세정하고, 목적으로 하는 ET 3-05를 5.0 g(수율 74 %) 얻었다. 이는 질량 스펙트럼 분석의 결과, 분자량 656.23에 대하여 m/e=656이었다.

[0330] 합성에 10 ET 3-43의 합성



[0331]

[0332] (10-1) 1,6-비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)피렌의 합성

[0333] 아르곤 분위기하에 1,6-디브로모피렌(13.6 g), 9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일보론산(22.5 g), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(1.7 g), 톨루엔(95 mL), 테트라히드로푸란(95 mL) 및 2 M 탄산나트륨 수용액(113 mL)의 혼합물을 85 °C에서 8 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실온에 냉각하고, 생성된 고체를 여과 추출하고, 물 및 메탄올로 세정하였다. 얻어진 잔사를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제, 재결정을 행하여, 목적으로 하는 1,6-비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)피렌을 주성분으로 하는 고체 23.8 g을 얻었다.

[0334] (10-2) 3-브로모-1,6-비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)피렌의 합성

[0335] 아르곤 분위기하에 (10-1)에서 얻은 1,6-비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)피렌(10 g) 및 클로로포름(1700 mL)의 혼합물을 50 °C에서 가열 교반하고, 완전 용해시킨 후, N-브로모숙신이미드(3.0 g) 및 한 방울의 요오드를 가하여 50 °C에서 3 시간 동안 교반하였다. 반응액을 실온에 냉각하고, 물을 가하여 분액하였다. 클로로포름층을 포화티오황산나트륨 수용액 및 포화식염수로 세정하고, 무수 황산나트륨으로 건조한 후, 감압 농축하였다. 얻어진 잔사를 톨루엔으로 재결정을 행하고, 얻어진 결정을 메탄올로 세정하여, 목적으로 하는 3-브로모-1,6-비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)피렌을 주성분(순도 85.6 %)으로 하는 고체 4.9 g을 얻었다.

[0336] (10-3) 3,8-비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)피렌-1-일보론산 피나콜에스테르의 합성

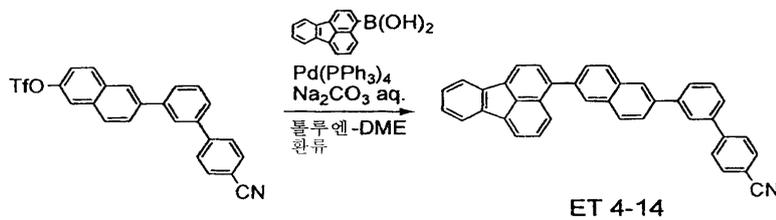
[0337] 아르곤 분위기하에 (10-2)에서 얻어진 3-브로모-1,6-비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)피렌(4.8 g), 비스(피나콜레이트)디보론(2.8 g), [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]디클로로팔라듐(II) 디클로로메탄 부가체(0.18 g), 아세트산갈륨(1.4 g) 및 디메틸포름아미드(724 mL)의 혼합물을 80 °C에서 8 시간 동안 교반을 행하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 물을 가한 후, 아세트산에틸로 추출하였다. 아세트산에틸층을 포화식염수로 세정하고, 무수 황산나트륨 수용액으로 건조한 후, 감압 농축하였다. 얻어진 잔사를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래

피로 정제하여, 목적으로 하는 3,8-비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)피렌-1-일보론산 피나콜에스테르 0.89 g 을 얻었다.

[0338] (10-4) ET 3-43의 합성

[0339] 아르곤 분위기하에 3,8-비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)피렌-1-일보론산피나콜에스테르(0.89 g), 4-브로모벤조니트릴(0.34 g), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(0.065 g), 톨루엔(6 mL), 테트라히드로푸란(6 mL) 및 2 M 탄산나트륨 수용액(2.8 mL)의 혼합물을 90 °C에서 7 시간 동안 교반하였다. 반응액을 실온으로 냉각하고, 톨루엔으로 추출을 행하고, 포화식염수로 세정하고, 무수 황산나트륨 수용액으로 건조시킨 후, 감압 농축하였다. 얻어진 잔사를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하고, 목적으로 하는 ET 3-43을 0.59 g(수율 68 %) 얻었다. 이는 질량 스펙트럼 분석의 결과, 분자량 687.29에 대하여 m/e=687이었다.

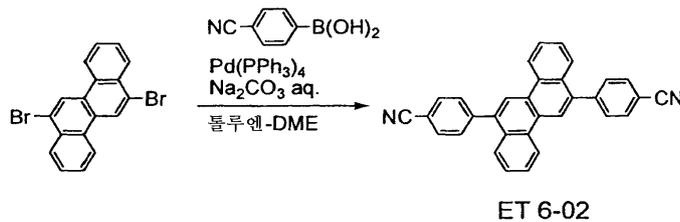
[0340] 합성예 11 ET 4-14의 합성



[0341]

[0342] 아르곤 분위기하에 합성예 4에서 얻은 6-(4'-시아노비페닐-3-일)나프탈렌-2-일 트리플루오로메탄술포네이트(3.63 g), 3-플루오란테닐보론산(2.17 g), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(0.28 g), 톨루엔(12 mL), 1,2-디메톡시에탄(12 mL) 및 2 M 탄산나트륨 수용액(12 mL)의 혼합물을 5 시간 동안 가열 환류하였다. 반응액을 실온에 냉각하고, 물을 가하고, 디클로로메탄으로 추출을 행하였다. 유기층을 포화식염수로 세정하고, 무수 황산나트륨으로 건조한 후, 감압 농축하였다. 얻어진 잔사를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하고, 목적으로 하는 ET 4-14를 3.45 g(수율 85 %) 얻었다. 이는 질량 스펙트럼 분석의 결과, 분자량 505.18에 대하여 m/e=505였다.

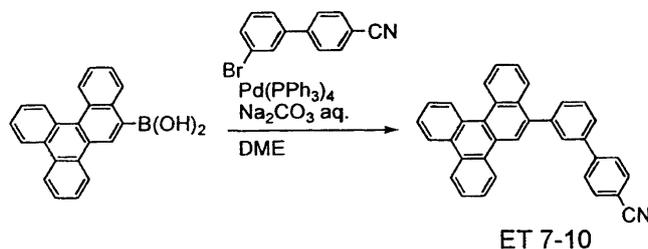
[0343] 합성예 12 ET 6-02의 합성



[0344]

[0345] 아르곤 분위기하에 6,12-디브로모크리센(5.79 g), 4-시아노페닐보론산(5.29 g), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(1.04 g), 톨루엔(45 mL), 1,2-디메톡시에탄(45 mL) 및 2 M 탄산나트륨 수용액(45 mL)의 혼합물을 6 시간 동안 가열 환류하였다. 반응 혼합물을 실온까지 냉각하고, 물을 가하여 1 시간 동안 교반을 행하였다. 생성된 고체를 여과 취출하고, 물, 메탄올로 세정한 후, 감압하에서 건조를 행하였다. 얻어진 고체를 열 클로로벤젠으로 반복하여 세정한 후, 승화 정제를 행하여, 목적으로 하는 ET 6-02를 2.57 g(수율 40 %) 얻었다. 이는 질량 스펙트럼 분석의 결과, 분자량 430.15에 대하여 m/e=430이었다.

[0346] 합성예 13 ET 7-10의 합성

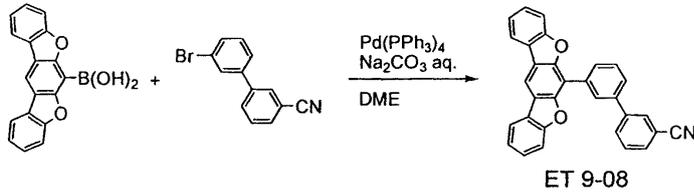


[0347]

[0348] 아르곤 분위기하에 합성예 2에서 얻은 3'-브로모-4-시아노비페닐(1.49 g), 합성예 5에서 얻은 벤조[g]크리센-

10-보론산(2.05 g), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(0.20 g), 1,2-디메톡시에탄(18 mL) 및 2 M 탄산나트륨 수용액(9 mL)의 혼합물을 5.5 시간 동안 가열 환류하였다. 반응을 실온으로 냉각하고, 물을 가하고, 톨루엔으로 추출을 행하였다. 유기층을 포화식염수로 세정하고, 무수 황산나트륨으로 건조한 후, 감압 농축하였다. 얻어진 잔사를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 목적으로 하는 ET 7-10을 1.54 g(수율 59 %) 얻었다. 이는 질량 스펙트럼 분석의 결과, 분자량 455.17에 대하여 m/e=455였다.

[0349] 합성에 14 ET 9-08의 합성



[0350]

[0351] 아르곤 분위기하에 합성에 3에서 얻은 3'-브로모-3-시아노비페닐(3.0 g), 합성에 6에서 얻은 벤조푸라노[3,2-b]디벤조푸란-6-보론산(3.9 g), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(0.67 g), 톨루엔(29 mL), 1,2-디메톡시에탄(29 mL) 및 2 M 탄산나트륨 수용액(23 mL)의 혼합물을 8 시간 동안 가열 환류하였다. 반응액을 실온에 냉각하고, 생성된 고체를 여과 추출하고, 물 및 메탄올로 세정하였다. 얻어진 잔사를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하고, 목적으로 하는 ET 9-08을 2.89 g(수율 57 %) 얻었다. 이는 질량 스펙트럼 분석의 결과, 분자량 435.13에 대하여 m/e=435였다.

[0352] 실시예 19 내지 30 및 비교예 4 내지 7

[0353] 전자 수송 재료로서 ET 1-01 대신에 하기 표 3에 나타내는 화합물을 이용하고, 도펀트로서 표 3에 나타내는 화합물을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제조하고, 구동 전압, 발광 효율(L/J) 및 반감 수명을 평가하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.

**표 3**

	전자수송재료	도펀트	구동전압 [V]	전류효율 (L/J) [cd/A]	반감수명 [h]
실시예 19	ET 2-17	BD-1	3.4	7.3	6500
실시예 20	ET 3-05	BD-1	4.3	5.2	5000
실시예 21	ET 4-14	BD-1	3.7	8.6	9000
실시예 22	ET 6-02	BD-1	4.9	6.1	5000
실시예 23	ET 7-10	BD-1	3.7	8.6	5500
실시예 24	ET 9-08	BD-1	4.3	9.3	4500
실시예 25	ET 1-19	BD-2	3.9	7.8	9000
실시예 26	ET 1-22	BD-2	3.4	8.3	6000
실시예 27	ET 1-23	BD-2	3.4	8.1	6000
실시예 28	ET 1-36	BD-2	3.7	8.9	4500
실시예 29	ET 2-17	BD-2	3.5	8.2	7000
실시예 30	ET 3-43	BD-2	4.8	6.0	9000
비교예 4	C-4	BD-1	5.5	4.4	3000
비교예 5	C-5	BD-1	6.0	3.9	2500
비교예 6	C-6	BD-1	6.3	3.5	3000
비교예 7	C-7	BD-2	6.6	2.0	500

[0354]

[0355] 표 3으로부터, 시아노기와 방향족환기를 갖는 화합물을 전자 수송 재료로서 이용하면, 저전압화, 고효율화, 장기 수명화하는 것을 알 수 있다.

[0356] 이들 실시예에서, 본원의 시아노기와 방향족환기를 갖는 전자 수송 재료에 있어서, 그의 방향족환기는, 일부의 구조로 한정되지 않고, 일반적으로 잘 알려진 방향족환기를 널리 이용할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 발광층

에 다양한 도펀트를 사용할 수 있다는 것도 알 수 있다.

[0357] [산업상의 이용 가능성]

[0358] 본 발명의 전자 수송 재료를 포함하여 이루어지는 유기 EL 소자는, 저소비 전력화가 요구되는 대형 텔레비전 대상의 표시 패널이나 조명 패널 등에 사용할 수 있다.

[0359] 상기에 본 발명의 실시 형태 및/또는 실시예를 몇가지 상세히 설명했지만, 당업자는 본 발명의 신규한 교시 및 효과로부터 실질적으로 벗어나지 않는 한, 이들 예시인 실시 형태 및/또는 실시예에 많은 변경을 가하는 것이 용이하다. 따라서, 이들 대부분의 변경은 본 발명의 범위에 포함된다.

[0360] 이 명세서에 기재된 문헌의 내용을 전부 여기에 원용한다.

**도면**

**도면1**

