(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월02일
(11) 등록번호 10-1813865
(24) 등록일자 2017년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 251/24 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7026223
(22) 출원일자(국제) 2012년04월06일
심사청구일자 2017년02월16일
(85) 번역문제출일자 2013년10월04일
(65) 공개번호 10-2014-0010133
(43) 공개일자 2014년01월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/059600
(87) 국제공개번호 WO 2012/137958
국제공개일자 2012년10월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-085501 2011년04월07일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070009074 A*
JP2006188493 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고
(72) 발명자
이시바시 고이치
일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠 기쥬츠겡큐센타 나이
고로마루 히데키
일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠 기쥬츠겡큐센타 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

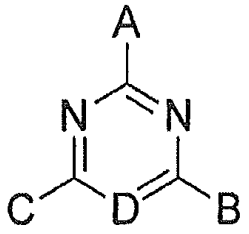
전체 청구항 수 : 총 18 항 심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 **유기 화합물, 전하 수송 재료, 그 화합물을 함유하는 조성물, 유기 전계 발광 소자, 표시 장치 및 조명 장치**

(57) 요 약

피리미딘 골격 또는 1,3,5-트리아진 골격에 특정한 구조를 도입하고, 분자량을 특정한 범위 내로 조정한 유기 화합물, 그 유기 화합물과 용제를 함유하는 조성물, 그 조성물을 사용하여 형성된 층을 갖는 유기 전계 발광 소자 및 그 용도.

대 표 도 - 도2



・・・(1)

(72) 발명자

시미즈 와타루

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠 기쥬츠겡큐센타 나이

오카모토 도모미

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠 기쥬츠겡큐센타 나이

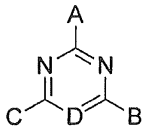
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 일반식 (1) 로 나타내고, 분자량이 750 이상 2000 이하이며, 분자 중에 존재하는 카르바졸릴기의 수가 1 또는 0 인 유기 화합물.

[화학식 1]



...(1)

[상기 일반식 (1) 에 있어서,

A, B, 및 C 는 각각 독립적으로 하기 일반식 (2-1) ~ (2-5) 로 나타내는 치환기 중, 어느 하나로 선택된다.

$$-Ar^{1}-X^{1} \quad \cdots (2-1)$$

$$-Ar^{2}-Ar^{3}-X^{2} \quad \cdots (2-2)$$

$$-Ar^{4}-Ar^{5}-Ar^{6}-X^{3} \quad \cdots (2-3)$$

$$-Ar^{7}-Ar^{8}-Ar^{9}-Ar^{10}-X^{4} \quad \cdots (2-4)$$

$$-Ar^{11}-Ar^{12}-Ar^{13}-Ar^{14}-Ar^{15}-X^{5} \quad \cdots (2-5)$$

상기 일반식 (2-1) ~ (2-5) 에 있어서, Ar^{1} 은 치환기를 가지고 있어도 되는 1,2-페닐렌기 또는 1,3-페닐렌기를 나타내고, Ar^{2} ~ Ar^{15} 가 나타내는 치환기가 각각 독립적으로 1,3-페닐렌기 또는 1,4-페닐렌기를 나타낸다.

X^{1} 은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 10 이상의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 카르바졸릴기를 나타내고, X^{2} ~ X^{5} 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기, 치환기를 가지고 있어도 되는 카르바졸릴기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조푸라닐기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조티에닐기를 나타낸다.

단, A, B 및 C 는 어느 것에 있어서도 1,2-페닐렌기 및 1,3-페닐렌기 중 적어도 1 개를 포함하고, A, B 및 C 는 동시에 동일한 기를 나타내는 경우는 없다.

D 는 CH 또는 질소 원자를 나타낸다.]

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (2-1) ~ (2-5) 에 있어서, Ar^{1}, Ar^{3}, Ar^{6}, Ar^{10}, 및 Ar^{15} 가 나타내는 치환기가 1,3-페닐렌기인 유기 화합물.

청구항 4

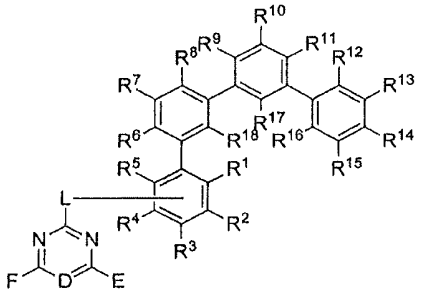
제 1 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 에 있어서, A, B 및 C 가 서로 상이한 치환기인 유기 화합물.

청구항 5

하기 일반식 (3) 으로 나타내고, 분자량 750 이상 2000 이하이며, 분자 중에 존재하는 카르바졸릴기의 수가 1 또는 0 인 유기 화합물.

[화학식 2]



· · · (3)

[상기 일반식 (3) 에 있어서,

D 는 CH 또는 질소 원자를 나타낸다.

E 및 F 는 각각 독립적으로 하기 일반식 (4-1) ~ (4-6) 으로 나타내는 치환기 중, 어느 하나로 선택된다.

$-X^{6}$ · · · (4-1)

$-Ar^{16}-X^{7}$ · · · (4-2)

$-Ar^{17}-Ar^{18}-X^{8}$ · · · (4-3)

$-Ar^{19}-Ar^{20}-Ar^{21}-X^{9}$ · · · (4-4)

$-Ar^{22}-Ar^{23}-Ar^{24}-Ar^{25}-X^{10}$ · · · (4-5)

$-Ar^{26}-Ar^{27}-Ar^{28}-Ar^{29}-Ar^{30}-X^{11}$ · · · (4-6)

상기 일반식 (4-1) ~ (4-6) 에 있어서, Ar^{16} 은 치환기를 가지고 있어도 되는 1,2-페닐렌기 또는 1,3-페닐렌기를 나타내고, Ar^{17} ~ Ar^{30} 은 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 1,2-페닐렌기, 1,3-페닐렌기 또는 1,4-페닐렌기를 나타낸다.

X^{6} ~ X^{11} 은 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기, 치환기를 가지고 있어도 되는 카르바졸릴기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조푸라닐기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조티에닐기를 나타낸다.

단, E, F 는 어느 것에 있어서도 1,2-페닐렌기 및 1,3-페닐렌기 중 적어도 1 개를 포함한다.

L 은 직접 결합, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 2 가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, R^{1} ~ R^{5} 중 어느 하나의 치환 위치와의 사이에서 결합을 형성한다.

R^{1} ~ R^{5} 는 각각 독립적으로, L 과의 사이에서의 결합, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조푸라닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조티에닐기, 알킬기, 실릴기, 불소 원자, 또는 퍼플루오로알킬기를 나타내고, R^{6} ~ R^{18} 은 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조푸라닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조티에닐기, 알킬기, 실릴기, 불소 원자, 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.]

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 일반식 (4-3) ~ (4-6) 에 있어서, Ar^{17} ~ Ar^{30} 이 나타내는 치환기가 각각 독립적으로 1,3-페닐렌기 또는

1,4-페닐렌기인 유기 화합물.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 일반식 (4-2) ~ (4-6) 에 있어서, Ar^{16}, Ar^{18}, Ar^{21}, Ar^{25}, 및 Ar^{30} 이 나타내는 치환기가 1,3-페닐렌기인 유기 화합물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 3 항에 기재된 유기 화합물을 함유하는 전하 수송 재료.

청구항 9

제 1 항 또는 제 3 항에 기재된 유기 화합물 및 용제를 함유하는 유기 전계 발광 소자용 조성물.

청구항 10

양극, 음극, 및 그 양극과 음극 사이에 적어도 1 층의 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자로서, 그 유기층 중 적어도 1 층이 제 9 항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여 형성된 층인 유기 전계 발광 소자.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여 형성된 층이 발광층인 유기 전계 발광 소자.

청구항 12

제 10 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 갖는 표시 장치.

청구항 13

제 10 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 갖는 조명 장치.

청구항 14

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 유기 화합물을 함유하는 전하 수송 재료.

청구항 15

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 유기 화합물 및 용제를 함유하는 유기 전계 발광 소자용 조성물.

청구항 16

양극, 음극, 및 그 양극과 음극 사이에 적어도 1 층의 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자로서, 그 유기층 중 적어도 1 층이 제 15 항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여 형성된 층인 유기 전계 발광 소자.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여 형성된 층이 발광층인 유기 전계 발광 소자.

청구항 18

제 16 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 갖는 표시 장치.

청구항 19

제 16 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 갖는 조명 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 특정한 구조를 갖는 유기 화합물과, 그 화합물을 함유하는 전하 수송 재료 및 조성물, 그 화합물을 사용한 유기 전계 발광 소자, 표시 장치 그리고 조명 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 박막형의 전계 발광 (EL) 소자로는, 무기 재료를 사용한 것을 대신해 유기 박막을 사용한 유기 전계 발광 소자의 개발이 이루어지고 있다. 유기 전계 발광 소자는 통상적으로 양극과 음극 사이에 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 등을 갖고, 이 각 층에 적합한 적, 녹, 청 등의 발광 소자의 개발이 진행되고 있다. 유기 전계 발광 소자는 자발광이기 때문에 시야각이 넓고, 시인성이 높으며, 박막형이기 때문에 스페이스 절약 등의 관점에서도 주목받고 있을 뿐 아니라, 종래에 실용에 사용되어 왔던 발광 다이오드나 냉음관과 달리 면 발광이라는 특징에서부터, 조명 기구나, 컬러 필터를 사용한 풀컬러 표시 장치에 있어서의 백라이트 등으로도 주목받고 있다.

[0003] 유기 전계 발광 소자의 각 층의 형성 방법으로는 증착 막 형성법이나 습식 막 형성법이 알려져 있다. 그러나, 증착 막 형성법에서는 텔레비전이나 모니터, 조명용의 중·대형 풀컬러 패널 등을 제조하는 경우, 수율면에서 과제를 갖는다. 그 때문에, 이러한 대면적의 용도에는 습식 막 형성법이 바람직하다 (특허문헌 1 및 2 참조).

[0004] 습식 막 형성법으로 유기 전계 발광 소자의 각 층을 형성하기 위해서는, 각 층을 구성하는 재료가 용제에 용해되면서 또한 습식 막 형성 후에도 소자로서 높은 성능을 갖는 것이 요망된다. 또, 보다 효율적으로 생산을 행하기 위해서는, 그 재료와 용제를 함유하는 조성물의 보존 안정성도 높은 것도 요망된다.

[0005] 한편, 피리미딘 유도체 및 1,3,5-트리아진 유도체는 전자 수용성이 높고, 전자 이동도가 크다는 점에서 전하 수송 재료, 특히 유기 전계 발광 소자용 재료로서 바람직한 것이 알려져 있고, 예를 들어, 특허문헌 3 ~ 6, 비특허문헌 1 및 2 에는 이들을 사용한 유기 전계 발광 소자가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2006-190759호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2010-278287호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2004-031004호

(특허문헌 0004) 일본 특허 제4474493호

(특허문헌 0005) 미국 특허 제6225467호 명세서

(특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2004-022334호

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Journal of Materials Chemistry, 2009년, 19 권, 8112-8118 페이지.

(비특허문헌 0002) Advanced Materials, 2010년, 22 권, 3311-3316 페이지.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 상기 종래의 재료는 유기 용제에 대한 용해성이 낮기 때문에, 그 재료와 용제를 함유하는 조성물을 사

용하여 습식 막 형성법으로 소자를 제조하는 것이 곤란하며, 또한, 가령 그 조성물을 사용하여 소자를 작성할 수 있었다고 해도 그 조성물의 보존 안정성이 낮기 때문에, 효율적인 생산을 가능케 하는 것이 아니었다.

[0009] 본 발명은 상기 종래의 문제점을 해결하여, 피리미딘 골격 및 1,3,5-트리아진 골격을 갖는 유기 화합물의 용제에 대한 용해성을 향상시키는 것, 그 유기 화합물과 용제로 구성되는 조성물의 보존 안정성을 향상시키는 것, 및, 그 조성물을 사용하여 습식 막 형성법에 의해 형성된 층을 갖는 유기 전계 발광 소자로서, 발광 효율, 구동 수명, 내구성 등의 점에서 높은 성능을 나타내는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명은 또한, 그 유기 전계 발광 소자를 포함하는 표시 장치 및 조명 장치를 제공하는 것을 과제로 한다.

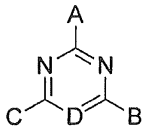
과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 실시한 결과, 피리미딘 골격 및 1,3,5-트리아진 골격에 특정한 구조를 도입함으로써, 그 화합물의 용제에 대한 용해도가 크게 향상되고, 또한 그 화합물과 용제를 함유하는 조성물의 보존 안정성이 높아지며, 또, 그 조성물을 사용하여 습식 막 형성법에 의해 형성된 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자가 구동 전압이 낮고, 발광 효율이 높은 것이 되는 것을 알아내어 본 발명의 완성에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명의 요지는 하기 [1] ~ [13] 에 있다.

[0012] [1] 하기 일반식 (1) 로 나타내고, 분자량이 750 이상 2000 이하이며, 분자 중에 존재하는 카르바졸릴기의 수가 1 또는 0 인 유기 화합물.

[0013] [화학식 1]

[0014] 

・・・(1)

[0015] [상기 일반식 (1) 에 있어서,

[0016] A, B, 및 C 는 각각 독립적으로 하기 일반식 (2-1) ~ (2-5) 로 나타내는 치환기 중, 어느 하나로 선택된다.

[0017]
$$-Ar^{1}-X^{1} \quad \cdots (2-1)$$
$$-Ar^{2}-Ar^{3}-X^{2} \quad \cdots (2-2)$$
$$-Ar^{4}-Ar^{5}-Ar^{6}-X^{3} \quad \cdots (2-3)$$
$$-Ar^{7}-Ar^{8}-Ar^{9}-Ar^{10}-X^{4} \quad \cdots (2-4)$$
$$-Ar^{11}-Ar^{12}-Ar^{13}-Ar^{14}-Ar^{15}-X^{5} \quad \cdots (2-5)$$

[0018] 상기 일반식 (2-1) ~ (2-5) 에 있어서, Ar^{1} 은 치환기를 가지고 있어도 되는 1,2-페닐렌기 또는 1,3-페닐렌기를 나타내고, Ar^{2} ~ Ar^{15} 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 1,2-페닐렌기, 1,3-페닐렌기 또는 1,4-페닐렌기를 나타낸다.

[0019] X^{1} 은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 10 이상의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 카르바졸릴기를 나타내고, X^{2} ~ X^{5} 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기, 치환기를 가지고 있어도 되는 카르바졸릴기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조푸라닐기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조티에닐기를 나타낸다.

[0020] 단, A, B 및 C 는 어느 것에 있어서도 1,2-페닐렌기 및 1,3-페닐렌기 중 적어도 1 개를 포함하고, A, B 및 C 는 동시에 동일한 기를 나타내는 경우는 없다.

[0021] D 는 CH 또는 질소 원자를 나타낸다]

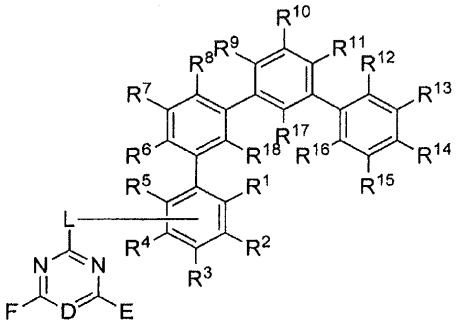
[0022] [2] 상기 일반식 (2-2) ~ (2-5) 에 있어서, Ar^{2} ~ Ar^{15} 가 나타내는 치환기가 각각 독립적으로 1,3-페닐렌기 또는 1,4-페닐렌기인, 상기 [1] 에 기재된 유기 화합물.

[0023] [3] 상기 일반식 (2-1) ~ (2-5) 에 있어서, Ar^1, Ar^3, Ar^6, Ar^{10}, 및 Ar^{15} 가 나타내는 치환기가 1,3-페닐렌기인, 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 유기 화합물.

[0024] [4] 상기 일반식 (1) 에 있어서, A, B 및 C 가 서로 상이한 치환기인, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 유기 화합물.

[0025] [5] 하기 일반식 (3) 으로 나타내고, 분자량 750 이상 2000 이하이며, 분자 중에 존재하는 카르바졸릴기의 수가 1 또는 0 인 유기 화합물.

[0026] [화학식 2]



... (3)

[0027]

[0028] [상기 일반식 (3) 에 있어서,

[0029] D 는 CH 또는 질소 원자를 나타낸다.

[0030] E 및 F 는 각각 독립적으로 하기 일반식 (4-1) ~ (4-6) 으로 나타내는 치환기 중, 어느 하나로 선택된다.

$$-X^6 \quad \cdots (4-1)$$

$$-Ar^{16}-X^7 \quad \cdots (4-2)$$

$$-Ar^{17}-Ar^{18}-X^8 \quad \cdots (4-3)$$

$$-Ar^{19}-Ar^{20}-Ar^{21}-X^9 \quad \cdots (4-4)$$

$$-Ar^{22}-Ar^{23}-Ar^{24}-Ar^{25}-X^{10} \quad \cdots (4-5)$$

$$-Ar^{26}-Ar^{27}-Ar^{28}-Ar^{29}-Ar^{30}-X^{11} \quad \cdots (4-6)$$

[0031]

[0032] 상기 일반식 (4-1) ~ (4-6) 에 있어서, Ar^{16} 은 치환기를 가지고 있어도 되는 1,2-페닐렌기 또는 1,3-페닐렌기를 나타내고, Ar^{17} ~ Ar^{30} 은 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 1,2-페닐렌기, 1,3-페닐렌기 또는 1,4-페닐렌기를 나타낸다.

[0033] X^6 ~ X^{11} 은 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기, 치환기를 가지고 있어도 되는 카르바졸릴기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조푸라닐기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조티에닐기를 나타낸다.

[0034] 단, E, F 는 어느 것에 있어서도 1,2-페닐렌기 및 1,3-페닐렌기 중 적어도 1 개를 포함한다.

[0035] L 은 직접 결합, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 2 가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, R^1 ~ R^5 중 어느 하나의 치환 위치와의 사이에서 결합을 형성한다.

[0036] R^1 ~ R^5 는 각각 독립적으로, L 과의 사이에서의 결합, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조푸라닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조티에닐기, 알킬기, 실릴기, 불소 원자, 또는 퍼플루오로알킬기를 나타내고, R^6 ~ R^{18} 은 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조푸라닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조티에닐기, 알킬기, 실릴기, 불소 원자, 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다]

[0037] [6] 상기 일반식 (4-3) ~ (4-6) 에 있어서, Ar^{17} ~ Ar^{30} 이 나타내는 치환기가 각각 독립적으로 1,3-페닐렌기 또는 1,4-페닐렌기인, 상기 [5] 에 기재된 유기 화합물.

[0038] [7] 상기 일반식 (4-2) ~ (4-6) 에 있어서, Ar^{16}, Ar^{18}, Ar^{21}, Ar^{25}, 및 Ar^{30} 이 나타내는 치환기가 1,3-페닐렌기인, 상기 [5] 또는 [6] 에 기재된 유기 화합물.

[0039] [8] 상기 [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 유기 화합물을 함유하는 전하 수송 재료.

[0040] [9] 상기 [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 유기 화합물 및 용제를 함유하는 조성물.

[0041] [10] 양극, 음극, 및 그 양극과 음극 사이에 적어도 1 층의 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자이며, 그 유기층 중 적어도 1 층이 상기 [9] 에 기재된 조성물을 사용하여 형성된 층인, 유기 전계 발광 소자.

[0042] [11] 상기 [9] 에 기재된 조성물을 사용하여 형성된 층이 발광층인, 상기 [10] 에 기재된 유기 전계 발광 소자.

[0043] [12] 상기 [10] 또는 [11] 에 기재된 유기 전계 발광 소자를 갖는 표시 장치.

[0044] [13] 상기 [10] 또는 [11] 에 기재된 유기 전계 발광 소자를 갖는 조명 장치.

발명의 효과

[0045] 피리미딘 골격 또는 1,3,5-트리아진 골격에 특정한 치환기를 도입한 본 발명의 유기 화합물은 용제에 대한 용해도가 커, 그 유기 화합물과 용제로 구성되는 조성물의 보존 안정성이 우수하다. 또, 그 조성물을 사용함으로써 습식 막 형성법으로 균일한 박막을 형성할 수 있어, 수명이 길고, 구동 전압이 낮으며, 또한 발광 효율이 높은 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다. 그리고 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 면 발광체로서의 특징을 살린 조명 장치나 백색 광원 (예를 들어, 복사기의 광원, 액정 디스플레이나 계량기류의 백라이트 광원, 컬러 필터 표시 장치), 표시판, 및 표지 등에 대한 응용도 생각할 수 있어, 그 기술적 가치가 매우 높다고 생각된다.

도면의 간단한 설명

[0046] 도 1 은 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 구조의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

도 2 는 일반식 (1) 의 유기 화합물을 나타내는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 이하에 본 발명의 실시형태를 상세히 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것이 아니라 그 요지의 범위 내에서 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있다.

[0048] 여기서, "중량%" 와 "질량%", "중량비" 와 "질량비" 는 각각 동일한 의미이다.

[0049] [어구의 설명]

[0050] 본 발명에 있어서, 단순히 「방향 고리」라고 칭한 경우에는, 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리 모두를 포함하는 것으로 한다.

[0051] 본 발명에 있어서, 「치환기를 가지고 있어도 된다」란, 치환기를 1 또는 2 이상 가지고 있어도 되는 것을 의미하는 것으로 한다.

[0052] 또한, 본 발명에 있어서 「고리 유래의 기」란, 당해 고리로부터 수소 원자를 1 개 제거하고 얻어지는 1 가의 기, 또는, 당해 고리로부터 수소 원자를 2 개 제거하고 얻어지는 2 가의 기를 나타낸다. 예를 들어, 치환기를 가지고 있어도 되는 벤젠 고리 유래의 기란, 가수가 1 가인 경우에는 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기를 나타내고, 2 가인 경우에는 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐렌기를 나타낸다. 또한, 특별히 언급하지 않는 한 결합 위치에 제한은 없으며, 벤젠 고리 유래의 2 가의 기인 경우에는 1,2-페닐렌기, 1,3-페닐렌기, 1,4-페닐렌기를 포함한다.

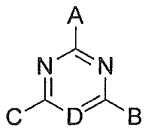
[0053] 또한, 본 발명에 있어서 습식 막 형성법이란, 예를 들어, 스핀 코트법, 딥 코트법, 다이 코트법, 바 코트법, 블레이드 코트법, 롤 코트법, 스프레이 코트법, 캐필러리 코트법, 잉크젯법, 스크린 인쇄법, 그라비아 인쇄법, 또는 플렉소 인쇄법 등의, 습식으로 막 형성되는 방법을 말한다. 이들 막 형성 방법 중에서도 스핀 코트법,

스프레이 코트법, 잉크젯법이 바람직하다. 이는, 유기 전계 발광 소자에 사용되는 습식 막 형성용 조성물 특유의 액성에 맞기 때문이다.

[0054] [본 발명의 유기 화합물]

[0055] 본 발명의 유기 화합물은 하기 일반식 (1) 또는 (3) 으로 나타내고, 분자량이 750 이상 2000 이하이며, 분자 중의 카르바졸릴기의 수가 1 또는 0 인 것을 특징으로 하는 유기 화합물 (이하 「본 발명의 유기 화합물」이라고 하는 경우가 있다) 이다.

[0056] [화학식 3]

[0057] 

・・・(1)

[0058] 상기 일반식 (1) 에 있어서,

[0059] A, B, 및 C 는 각각 독립적으로 하기 일반식 (2-1) ~ (2-5) 로 나타내는 치환기 중, 어느 하나로 선택된다.

[0060]
$$-Ar^1-X^1 \quad \cdots (2-1)$$
$$-Ar^2-Ar^3-X^2 \quad \cdots (2-2)$$
$$-Ar^4-Ar^5-Ar^6-X^3 \quad \cdots (2-3)$$
$$-Ar^7-Ar^8-Ar^9-Ar^{10}-X^4 \quad \cdots (2-4)$$
$$-Ar^{11}-Ar^{12}-Ar^{13}-Ar^{14}-Ar^{15}-X^5 \quad \cdots (2-5)$$

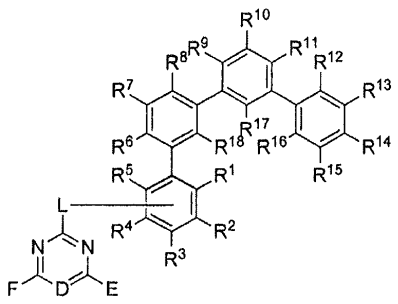
[0061] 상기 일반식 (2-1) ~ (2-5) 에 있어서, Ar^1 은 치환기를 가지고 있어도 되는 1,2-페닐렌기 또는 1,3-페닐렌기를 나타내고, Ar^2 ~ Ar^{15} 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 1,2-페닐렌기, 1,3-페닐렌기 또는 1,4-페닐렌기를 나타낸다.

[0062] X^1 은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 10 이상의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 카르바졸릴기를 나타내고, X^2 ~ X^5 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기, 치환기를 가지고 있어도 되는 카르바졸릴기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조푸라닐기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조티에닐기를 나타낸다.

[0063] D 는 CH 또는 질소 원자를 나타낸다. 즉 D 가 CH 일 때, 본 발명의 유기 화합물은 피리미딘 고리 골격을 갖는 화합물이고, D 가 질소 원자일 때, 본 발명의 유기 화합물은 1,3,5-트리아진 고리 골격을 갖는 화합물이다.

[0064] 단, 화합물의 분자 구조 중의 대칭성을 떨어뜨려 안정 배좌의 수를 증대시킴으로써 용제에 대한 용해성을 향상시키기 위해서, A, B, C 는 어느 것에 있어서도 적어도 1 개의, 치환기를 가지고 있어도 되는 1,2-페닐렌기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 1,3-페닐렌기를 포함하고, 또한, A, B 및 C 는 동시에 동일한 기를 나타내는 경우는 없는, 즉 A = B = C 이어서는 안된다.

[0065] [화학식 4]

[0066] 

・・・(3)

[0067] 상기 일반식 (3) 에 있어서,

[0068] D 는 CH 또는 질소 원자를 나타낸다. 즉 D 가 CH 일 때, 본 발명의 유기 화합물은 피리미딘 고리 골격을 갖는 화합물이고, D 가 질소 원자일 때, 본 발명의 유기 화합물은 1,3,5-트리아진 고리 골격을 갖는 화합물이다.

[0069] E, F 는 각각 독립적으로 하기 일반식 (4-1) ~ (4-6) 으로 나타내는 치환기 중, 어느 하나로 선택된다.

$$-X^{6} \quad \cdots (4-1)$$

$$-Ar^{16}-X^{7} \quad \cdots (4-2)$$

$$-Ar^{17}-Ar^{18}-X^{8} \quad \cdots (4-3)$$

$$-Ar^{19}-Ar^{20}-Ar^{21}-X^{9} \quad \cdots (4-4)$$

$$-Ar^{22}-Ar^{23}-Ar^{24}-Ar^{25}-X^{10} \quad \cdots (4-5)$$

$$-Ar^{26}-Ar^{27}-Ar^{28}-Ar^{29}-Ar^{30}-X^{11} \quad \cdots (4-6)$$

[0070]

[0071] 상기 일반식 (4-1) ~ (4-6) 에 있어서, Ar^{16} 은 치환기를 가지고 있어도 되는 1,2-페닐렌기 또는 1,3-페닐렌기를 나타내고, Ar^{17} ~ Ar^{30} 은 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 1,2-페닐렌기, 1,3-페닐렌기 또는 1,4-페닐렌기를 나타낸다.

[0072] X^{6} ~ X^{11} 은 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기, 치환기를 가지고 있어도 되는 카르바졸릴기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조푸라닐기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조티에닐기를 나타낸다.

[0073] 단, E, F 는 어느 것에 있어서도 1,2-페닐렌기 및 1,3-페닐렌기 중 적어도 1 개를 포함한다.

[0074] R^{1} ~ R^{5} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조푸라닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조티에닐기, 알킬기, 실릴기, 불소 원자, 또는 퍼플루오로알킬기를 나타내고, R^{6} ~ R^{18} 은 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조푸라닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조티에닐기, 알킬기, 실릴기, 불소 원자, 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.

[0075] L 은 직접 결합, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 2 가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, R^{1} ~ R^{5} 중 어느 하나의 치환 위치와의 사이에서 결합을 형성한다.

[0076] <Ar^{1} ~ Ar^{30}>

[0077] 상기 일반식 (2-1) 및 (4-2) 에 있어서, Ar^{1} 및 Ar^{16} 은 치환기를 가지고 있어도 되는 1,2-페닐렌기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 1,3-페닐렌기이지만, 내구성의 관점에서 치환기를 가지고 있어도 되는 1,3-페닐렌기인 것이 특히 바람직하다.

[0078] 또한, 상기 일반식 (2-2) ~ (2-5) 및 상기 일반식 (4-3) ~ (4-6) 에 있어서, Ar^{2} ~ Ar^{15} 및 Ar^{17} ~ Ar^{30} 은 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 1,2-페닐렌기, 치환기를 가지고 있어도 되는 1,3-페닐렌기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 1,4-페닐렌기이지만, 내구성의 관점에서 치환기를 가지고 있어도 되는 1,3-페닐렌기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 1,4-페닐렌기인 것이 바람직하고, 특히, 유기 용제에 대한 용해성을 더욱 향상시키기 위해서는, 상기 일반식 (2-2) ~ (2-5) 및 상기 일반식 (4-3) ~ (4-6) 에 있어서, Ar^{3}, Ar^{6}, Ar^{10}, Ar^{15}, Ar^{18}, Ar^{21}, Ar^{25}, Ar^{30} 은 치환기를 가지고 있어도 되는 1,3-페닐렌기인 것이 바람직하다.

[0079] <X^{1} ~ X^{11}>

[0080] 상기 일반식 (2-1) 에 있어서, X^{1} 을 구성하는 탄소수 10 이상의 방향족 탄화수소기로는, 탄소수 10 ~ 30 의 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 특히, 6 원자 고리의 2 ~ 5 축합 고리 유래의 기가 바람직하다.

[0081] X^1 의 방향족 탄화수소기로는, 구체적으로는, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 플루오란텐 고리 유래의 기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 3 중항 여기 준위가 비교적 낮고, 유기 용제에 대한 용해성이 비교적 높다는 점에서 나프탈렌 고리, 페난트렌 고리 유래의 기가 바람직하다.

[0082] 여기서, X^1 로서 탄소수 9 이하의 방향족 탄화수소기 (구체적으로는, 벤젠 고리 유래의 기 등) 를 제외하고 있는 것은, 상기 일반식 (2-1) 로 나타내는 치환기는 상기 일반식 (2-2) ~ (2-5) 로 나타내는 치환기보다 그 치환기 전체의 크기가 작기 때문에 용제 분자로부터 받는 용매화 에너지가 작아, X^1 을 구성하는 치환기는 용해성을 보다 크게 향상시키는 치환기인 것이 바람직한 것에 근거한다. 예를 들어, 나프탈렌 고리나 페난트렌 고리 유래의 기는 결합하는 다른 고리와의 사이의 입체 장해가 벤젠 고리 유래의 기에 비해 커지기 때문에, 이것에 의해 유기 용제에 대한 용해성이나 막질이 향상되는 것이 알려져 있다 (예를 들어, 일본 공개특허공보 2011-26237 호 참조).

[0083] X^1 의 방향족 탄화수소기의 Ar^1 과의 결합 위치에 관해서는 특별히 한정되지는 않지만, 화학적 안정성이나 전하 수송성의 관점에서 예를 들어 나프틸기이면 나프탈렌 고리의 1 위치, 페난틸기이면 페난트렌 고리의 9 위치, 10 위치에 있어서 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0084] 상기 일반식 (2-1) 에 있어서, X^1 을 구성하는 카르바졸릴기 (카르바졸릴기는르바졸 고리 유래의 기」를 가리킨다) 의 Ar^1와의 결합 위치에 관해서는, 특별히 한정되지는 않지만, 화학적 안정성이나 전하 수송성의 관점에서, 카르바졸 고리의 2 위치, 3 위치, 6 위치, 또는 9 위치에 있어서 결합하고 있는 것이 바람직하고, 2 위치 또는 9 위치에 있어서 결합하고 있는 것이 보다 바람직하다.

[0085] 상기 일반식 (2-2) ~ (2-5) 및 상기 일반식 (4-1) ~ (4-6) 에 있어서, X^2 ~ X^{11} 을 구성하는 방향족 탄화수소기로는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 특히 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 5 축합 고리 유래의 기가 바람직하다.

[0086] X^2 ~ X^{11} 의 방향족 탄화수소기로는, 구체적으로는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 플루오란텐고리 유래의 기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 3 중항 여기 준위가 비교적 낮고, 유기 용제에 대한 용해성이 비교적 높다는 점에서 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 페난트렌 고리 유래의 기가 바람직하다.

[0087] X^2 ~ X^5, 및 X^7 ~ X^{11} 을 구성하는 각 방향족 탄화수소기의 Ar^3, Ar^6, Ar^{10}, Ar^{15}, Ar^{16}, Ar^{18}, Ar^{21}, Ar^{25}, Ar^{30} 과의 결합 위치, 그리고 X^6 을 구성하는 방향족 탄화수소기의 1,3,5-트리아진 고리 또는 피리미딘 고리와의 결합 위치에 관해서는 특별히 한정되지는 않지만, 화학적 안정성이나 전하 수송성의 관점에서, 예를 들어 나프틸기이면 나프탈렌 고리의 1 위치, 페난틸기이면 페난트렌 고리의 9 위치, 또는 10 위치에 있어서 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0088] 상기 일반식 (2-2) ~ (2-5) 및 상기 일반식 (4-1) ~ (4-6) 에 있어서, X^2 ~ X^5, 및 X^7 ~ X^{11} 을 구성하는 각 카르바졸릴기의 Ar^3, Ar^6, Ar^{10}, Ar^{15}, Ar^{16}, Ar^{18}, Ar^{21}, Ar^{25}, Ar^{30} 과의 결합 위치, 및 X^6 을 구성하는 카르바졸릴기의 1,3,5-트리아진 고리 또는 피리미딘 고리와의 결합 위치에 관해서는 특별히 한정되지는 않지만, 화학적 안정성이나 전하 수송성의 관점에서, 카르바졸 고리의 2 위치, 3 위치, 6 위치, 또는 9 위치에 있어서 결합하고 있는 것이 바람직하고, 2 위치 또는 9 위치에 있어서 결합하고 있는 것이 보다 바람직하다.

[0089] 상기 일반식 (2-2) ~ (2-5) 및 상기 일반식 (4-1) ~ (4-6) 에 있어서, X^2 ~ X^5 및 X^7 ~ X^{11} 을 구성하는 디벤조푸라닐기 (디벤조푸라닐기는 「디벤조푸란 고리 유래의 기」를 가리킨다), 디벤조티에닐기 (디벤조티에닐기는 「디벤조티오펜 고리 유래의 기」를 가리킨다) 의 Ar^3, Ar^6, Ar^{10}, Ar^{15}, Ar^{16}, Ar^{18}, Ar^{21}, Ar^{25}, Ar^{30} 과의 결합 위치, 및 X^6 을 구성하는 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기의 1,3,5-트리아진 고리 또는 피리미딘 고리와의 결합 위치에 관해서는 특별히 한정되지는 않지만, 화학적 안정성이나 전하 수송성의 관점에서, 디벤조푸란 고리 또는 디벤조티오펜 고리의 2 위치 또는 4 위치에 있어서 결합하고 있는 것이 바람직하고, 4 위치에 있어서 결합하고 있는 것이 보다 바람직하다.

[0090] <L>

[0091] 상기 일반식 (3) 의 치환기 L 은 직접 결합 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 2 가의 방향족 탄화수소기 (치환기를 가지고 있어도 되는 2 가의 아릴렌기) 를 나타내며, 일방은 1,3,5-트리아진 고리 또는 피리미딘 고리와 결합하고, 또 다른 일방은 R^1 ~ R^5 중 어느 것의 치환 위치에서, R^1 ~ R^5 중 어느 것 대신에 벤젠 고리와 결합한다. 그 중에서도, 용해성, 내구성의 관점에서, R^2 ~ R^4 중 어느 것의 치환 위치에서 결합을 형성하는 쪽이 특히 바람직하다. L 의 2 가의 방향족 탄화수소기로는, 구체적으로는 1,2-페닐렌기, 1,3-페닐렌기, 1,4-페닐렌기, 4,4'-비페닐리렌, 4,3'-비페닐리렌, 3,4'-비페닐리렌, 3,3'-비페닐리렌 등을 들 수 있다. 그 중에서도 유기 용제에 대한 용해성이 비교적 높다는 점에서, 1,3-페닐렌기, 3,3'-비페닐리렌기가 바람직하다.

[0092] <R^1 ~ R^{18}>

[0093] 상기 일반식 (3) 의 치환기 R^1 ~ R^5 는 각각 독립적으로, L 과의 사이에서의 결합, 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조푸라닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조티에닐기, 알킬기, 실릴기, 불소 원자, 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다. R^6 ~ R^{18} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 페닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조푸라닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 디벤조티에닐기, 알킬기, 실릴기, 불소 원자, 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다 (이 중, 페닐기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기에 관해서는, 추가로 알킬기, 실릴기, 불소 원자, 퍼플루오로알킬기를 가지고 있어도 된다). 또, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기와 각 방향 고리와의 결합 위치에 관해서는 전술한 바와 동일하다.

[0094] 알킬기로는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, iso-프로필기, 부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 옥틸기, 시클로헥실기, 데실기, 옥타데실기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 내구성의 면에서 메틸기, 에틸기, tert-부틸기와 같은 탄소수 4 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0095] 실릴기로는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기가 결합되어 있는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 트리이소프로필실릴기, 트리페닐실릴기, 디메틸페닐실릴기, tert-부틸디페닐실릴기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 내구성의 면에서 트리페닐실릴기가 바람직하다.

[0096] 퍼플루오로알킬기란, 알킬기를 구성하는 수소 원자가 모두 불소 원자로 치환된 치환기를 말한다. 이 치환기로는 탄소수 1 ~ 4 의 퍼플루오로알킬기가 바람직하고, 구체적으로는, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기 등을 들 수 있고, 그 중에서도 내구성의 면에서 트리플루오로메틸기가 보다 바람직하다.

[0097] <치환기>

[0098] 상기 일반식 (2-1) ~ (2-5) 및 상기 일반식 (4-1) ~ (4-6) 에 있어서, Ar^1 ~ Ar^{30}, 및 X^1 ~ X^{11} 의 각각이 가지고 있어도 되는 치환기로는, 페닐기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기, 알킬기, 실릴기, 불소 원자, 퍼플루오로알킬기 등을 들 수 있다 (이 중, 페닐기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기에 관해서는 추가로 알킬기, 실릴기, 불소 원자, 퍼플루오로알킬기를 가지고 있어도 된다). 그 중에서도 내구성의 면에서 페닐기, 알킬기, 또는 실릴기인 것이 바람직하다. 또, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기와 Ar^1 ~ Ar^{30}, 및 X^1 ~ X^{11} 과의 결합 위치에 관해서는 전술한 바와 동일하고, 알킬기, 실릴기, 퍼플루오로알킬기에 관해서는 <R^1 ~ R^{18}> 의 항에서 서술한 것과 동일하다.

[0099] <A, B, C>

[0100] 상기 일반식 (1) 의 치환기 A, B, C 는 각각, 적어도 1 개의, 치환기를 가지고 있어도 되는 1,2-페닐렌기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 1,3-페닐렌기를 포함하는 것이고, 또한 치환기 A, B, C 가 전부 동일한 경우는 없다. 그리고, 분자의 대칭성을 저하시켜 유기 용제에 대한 용해성의 향상 및 재료의 비정질성 향상을 꾀하기 위해서, 상기 일반식 (1) 에 있어서의 치환기 A, B, C 는 서로 상이한 것, 즉, 어느 것도 동일하지 않은 치환기인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 「동일하지 않다」란, 치환기 A, B, C 를 구성하는 방향 고리의 종류, 방향 고리가 갖는 치환기, 방향 고리의 다른 기와의 결합 순서 및 결합 위치 중 적어도 하나가 상이한 것을 가리킨다.

[0101] <카르바졸릴기>

[0102] 본 발명의 유기 화합물은 카르바졸릴기를 1 개만 갖거나, 또는 카르바졸릴기를 갖지 않은 것이 바람직하다.

[0103] <분자량>

[0104] 본 발명의 유기 화합물의 분자량은 통상 2000 이하, 바람직하게는 1500 이하, 보다 바람직하게는 1300 이하이고, 또한 통상 750 이상, 바람직하게는 800 이상이다. 분자량이 상기 상한치를 초과하면, 합성 공정에서 생기는 불순물 성분의 증가에 수반하여 재료의 고순도화 (즉 열화 원인 물질의 제거) 가 곤란해지는 경우가 있고, 또한, 분자량이 상기 하한치를 하회하면, 용해성, 유리 전이점 온도, 융점, 기화 온도, 막 형성성, 및 막질 등이 현저히 저하되기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 내열성이 현저히 손상될 우려가 있다.

[0105] <유리 전이점 온도>

[0106] 본 발명의 유기 화합물의 유기 용제에 대한 용해도를 크게 하여 그 화합물과 유기 용제를 함유하는 조성물의 보존 안정성을 확보하면서, 그 조성물을 사용하여 형성되는 유기 전계 발광 소자의 열적 내구성을 확보하기 위해, 본 발명의 유기 화합물의 유리 전이점 온도 (이하, 「Tg」라고 부르는 경우가 있다) 로는 70 ℃ 이상 125 ℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 75 ℃ 이상 125 ℃ 이하이다.

[0107] 또, 본 발명에 있어서, 유리 전이점 온도 (Tg) 는 시차 주사 열량 분석 (DSC 분석) 에 의해 이하의 조건으로 측정할 수 있다.

[0108] <유리 전이점 온도 측정>

[0109] 장치 : 에스아이아이 나노테크놀로지 주식회사 DSC6220

[0110] 시료량 : 약 4 ㎎

[0111] 시료 용기 : Al 제 액체용 시료 용기

[0112] 분위기 : N_2, 50 ㎖/min

[0113] 온도 범위 : 실온 ~ 300 ℃

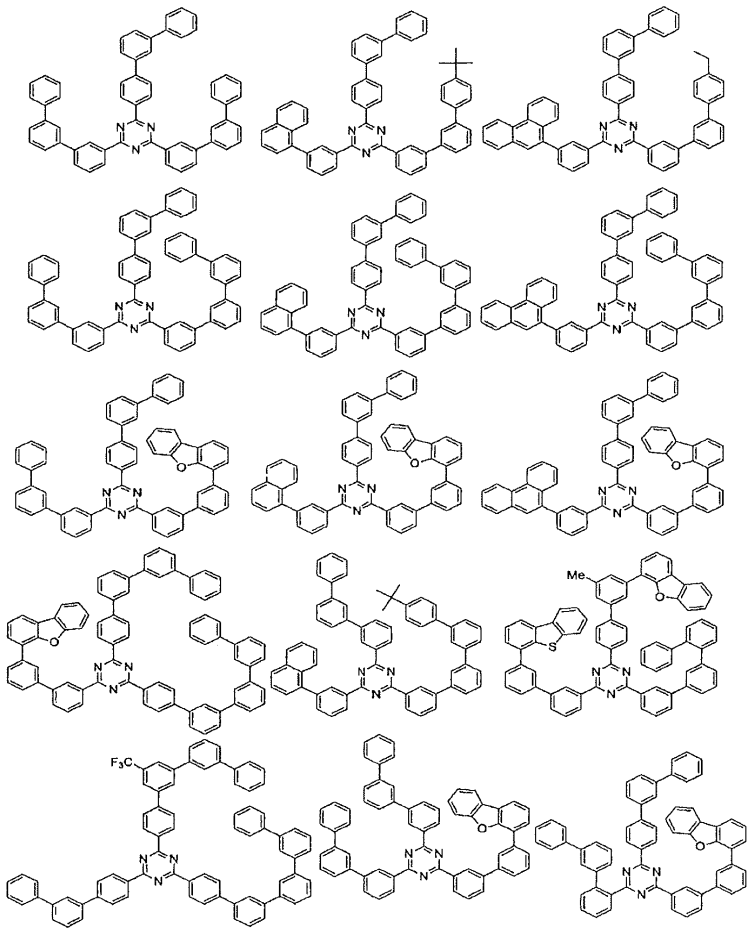
[0114] 승온 속도 : 10 ℃/min

[0115] 또, 후술하는 바와 같이, 상기한 유리 전이점 온도는, 본 발명의 유기 화합물이 카르바졸릴기를 1 개만 갖는 경우 또는 카르바졸릴기를 갖지 않은 경우에 상기 바람직한 온도 범위 내로 하기 쉽다.

[0116] <구체예>

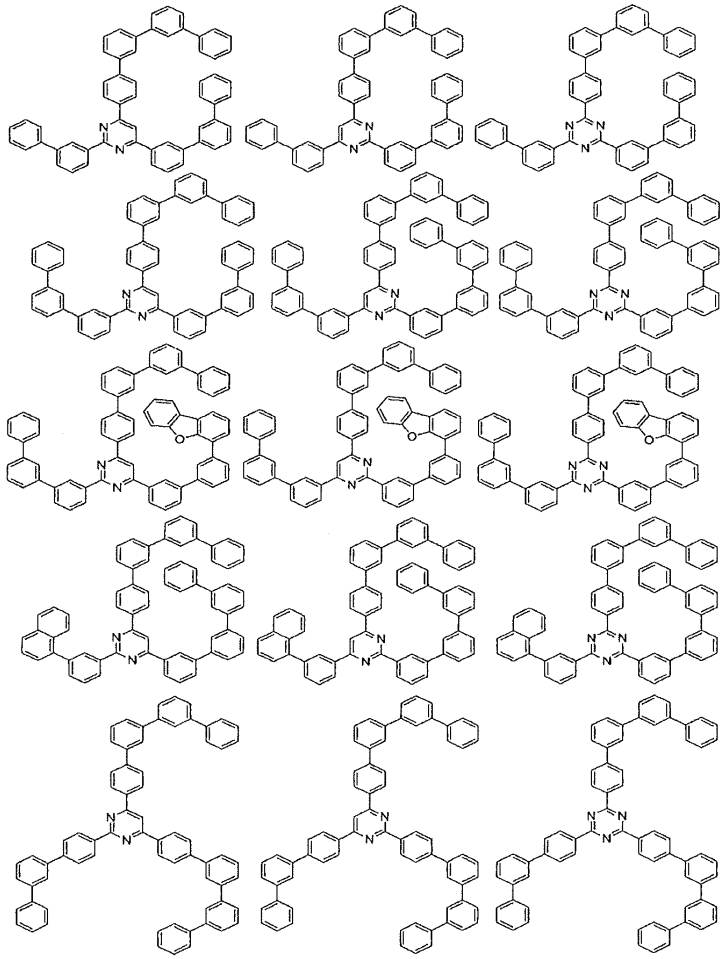
[0117] 이하에, 본 발명의 유기 화합물의 바람직한 구체예를 나타내는데, 본 발명의 유기 화합물은 이하의 예시 화합물에 한정되는 것은 아니다.

[0118] [화학식 5]



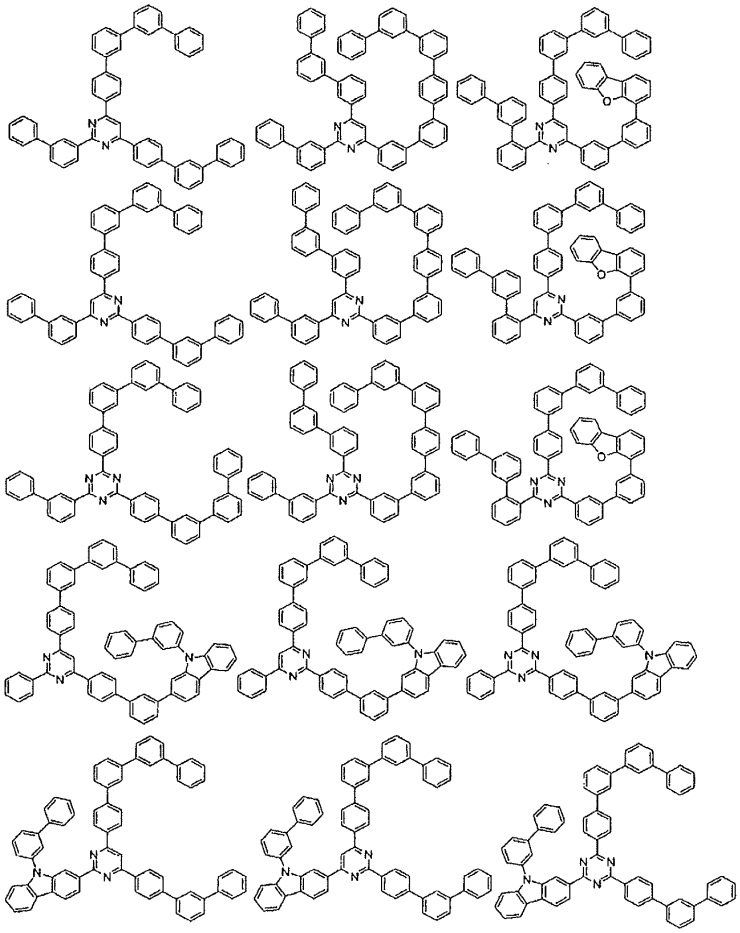
[0119]

[0120] [화학식 6]



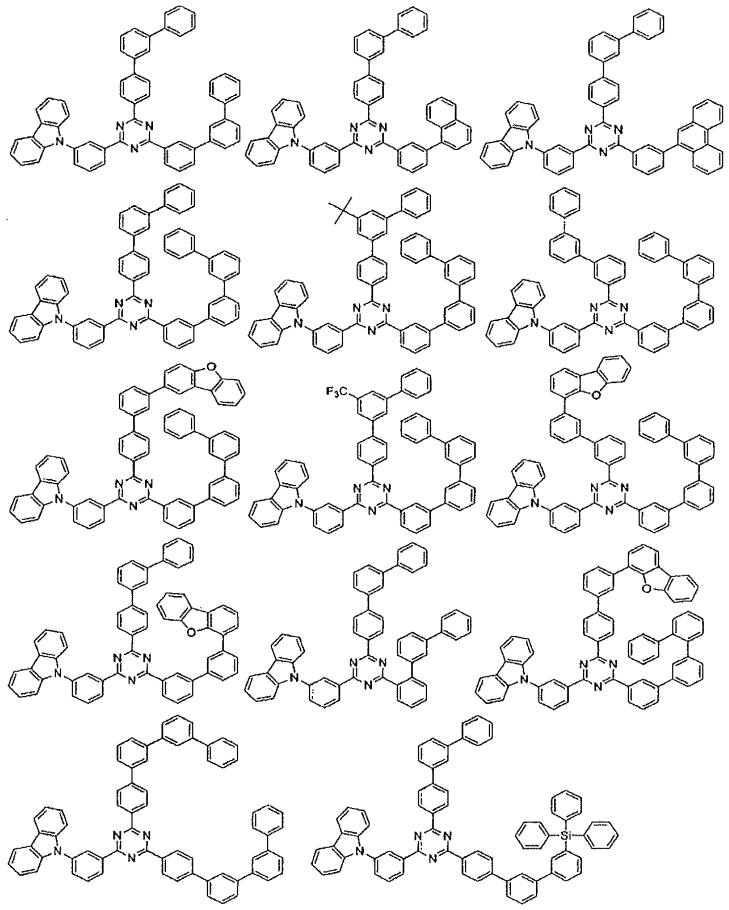
[0121]

[0122] [화학식 7]



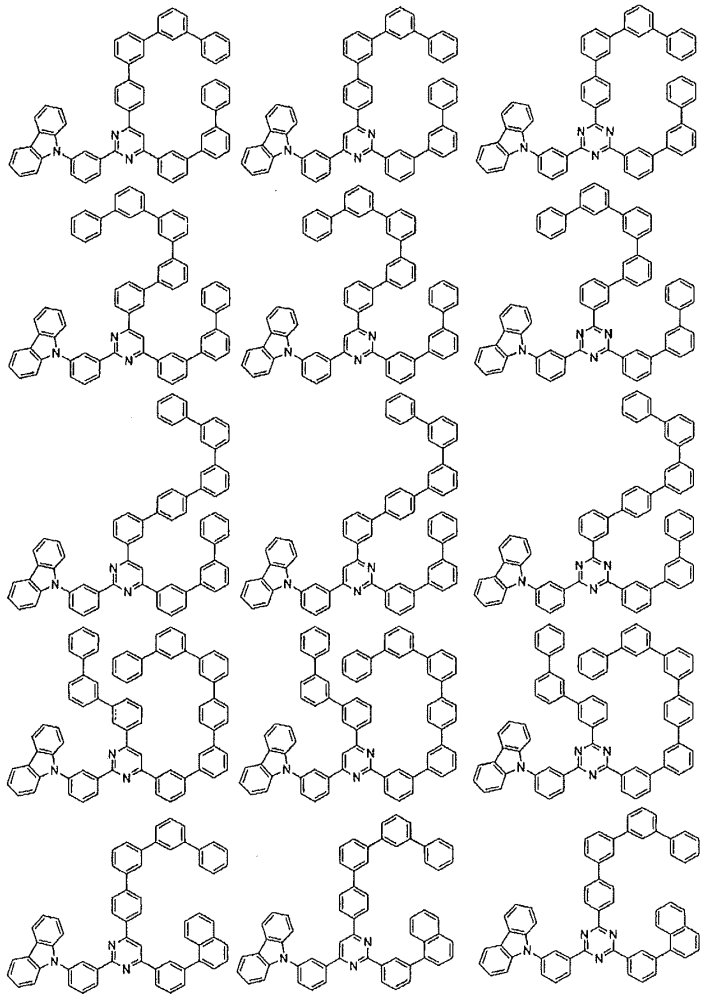
[0123]

[0124] [화학식 8]



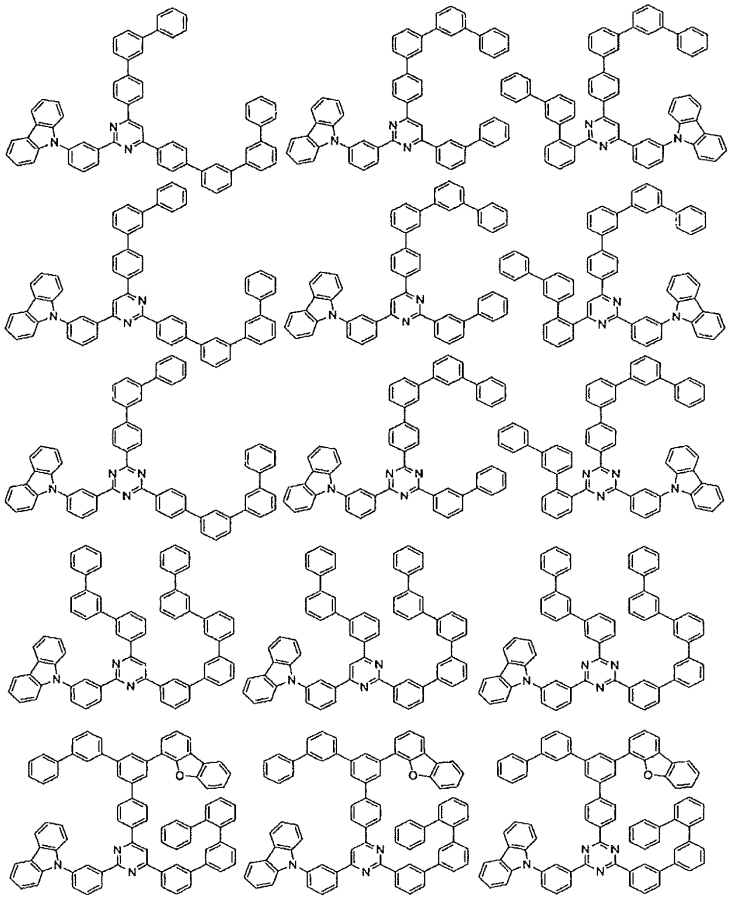
[0125]

[0126] [화학식 9]



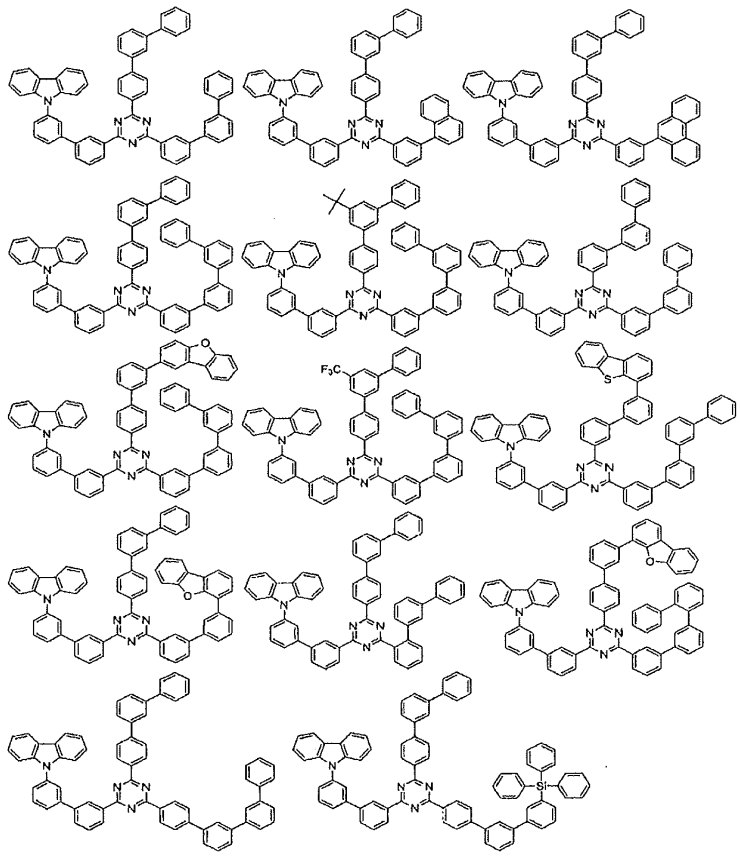
[0127]

[0128] [화학식 10]



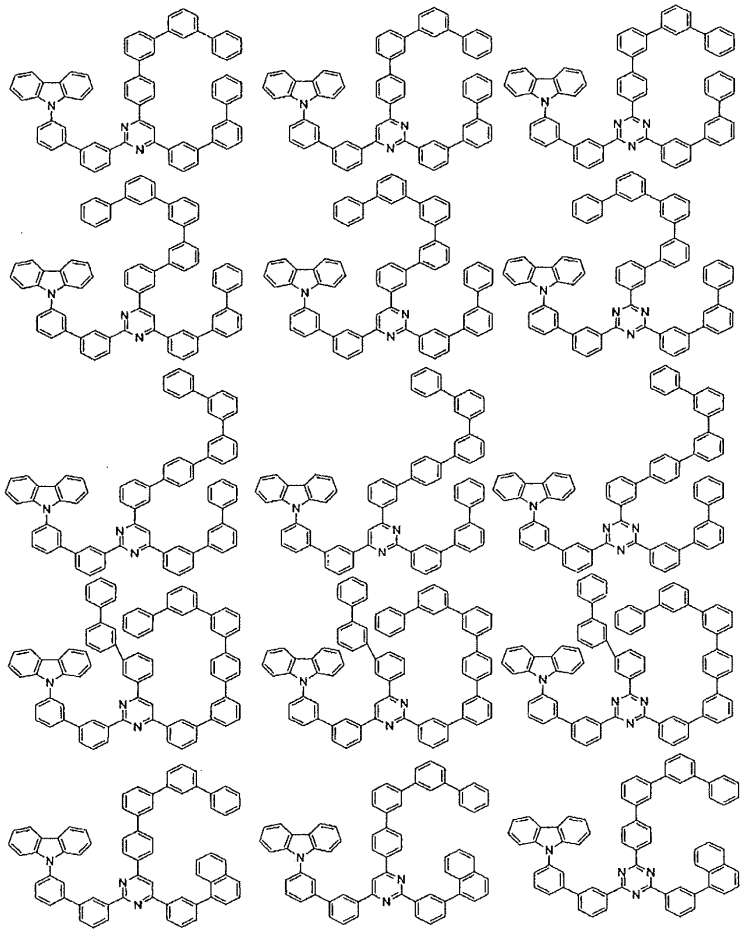
[0129]

[0130] [화학식 11]



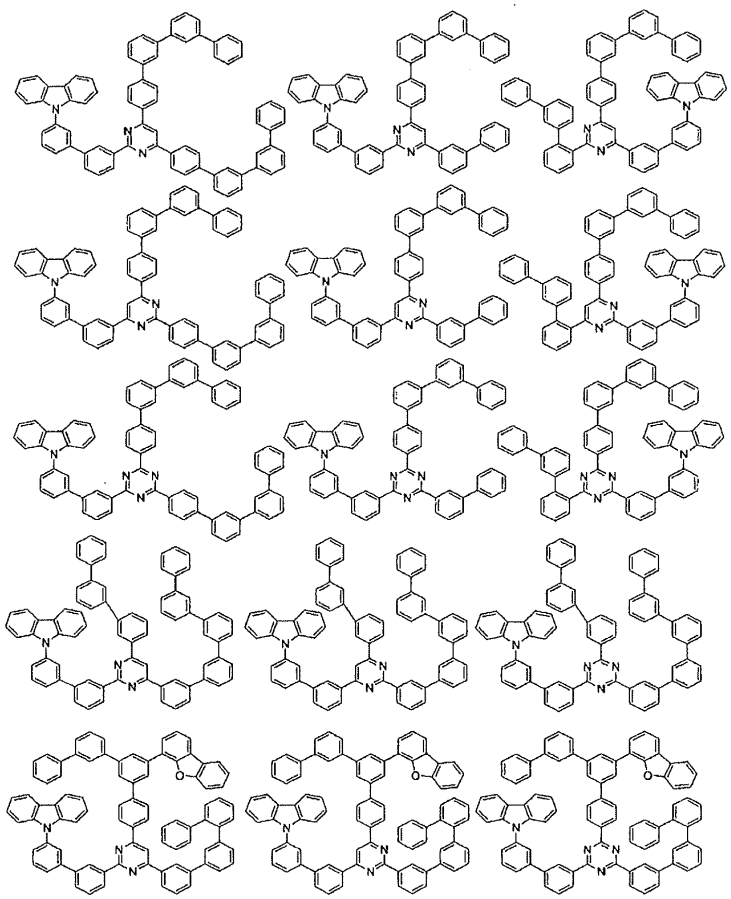
[0131]

[0132] [화학식 12]



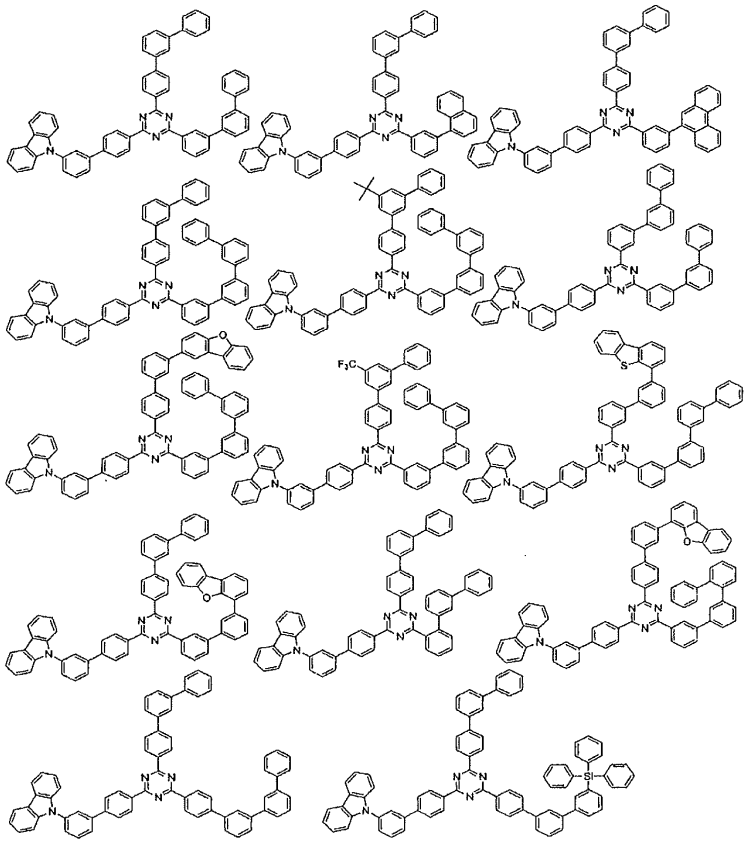
[0133]

[0134] [화학식 13]



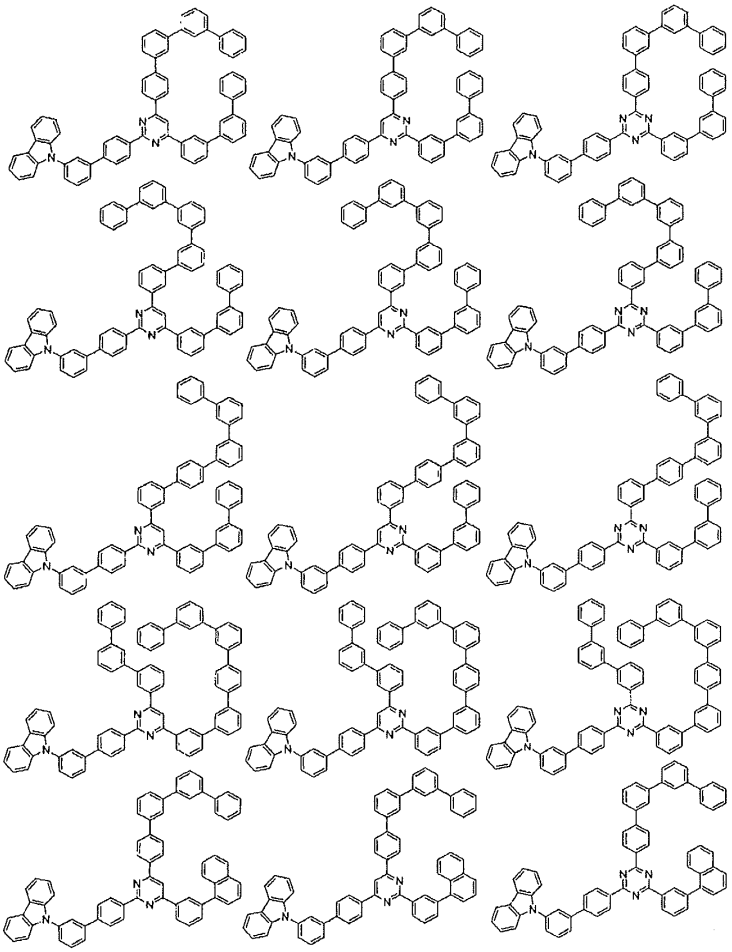
[0135]

[0136] [화학식 14]

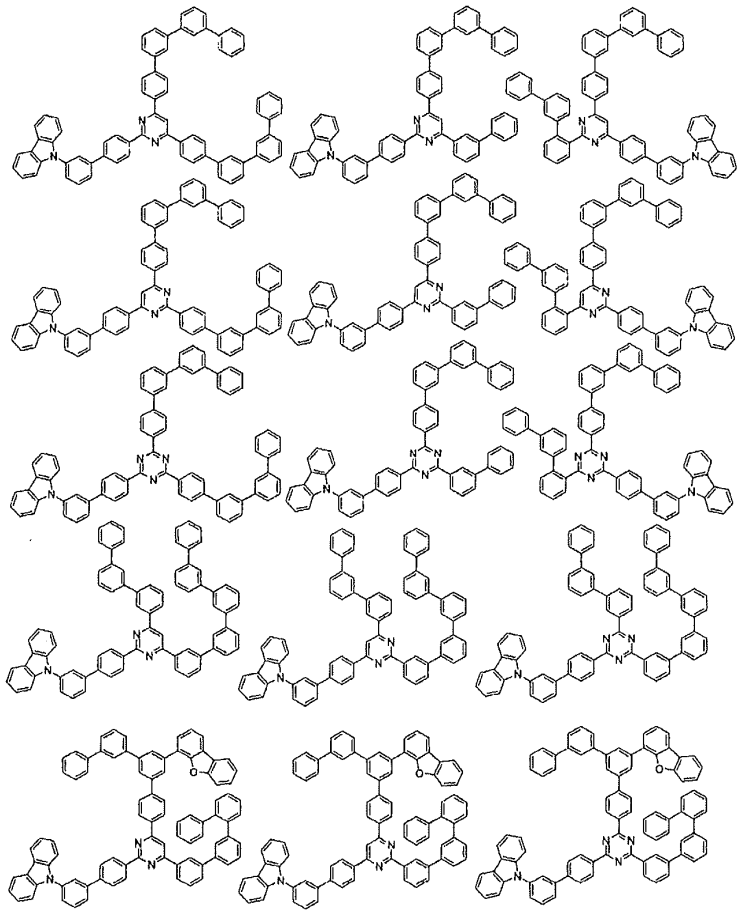


[0137]

[0138] [화학식 15]

[0139] 

[0140] [화학식 16]



[0141]

[0142] <합성 방법>

[0143] 상기 일반식 (1) 로 나타내는 본 발명의 유기 화합물은, 예를 들어 하기에 나타내는 공지된 방법을 적절히 합성할 수 있다.

[0144] (방법 A : 아릴시안화물로부터 합성하는 방법)

[0145] 참고 문헌 : Advanced Materials, 2010년, 22 권, 3311-3316 페이지

[0146] [화학식 17]

[0147]

[0148] (상기 식 중, Ar' 는 임의의 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기를 나타내고, 동일하거나 상이해도 된다)

[0149] (방법 B : 트리할로겐화트리아진으로부터 합성하는 방법)

[0150] 참고 문헌 : Journal of Organic Chemistry, 2002년, 67 권, 24호, 8424-8429 페이지 ; Synthetic Metals, 2001년, 122 권, 3호, 485-493 페이지 ; Organic Letters, 2001년, 3 권, 15호, 2419-2421 페이지 ; Organic Letters, 2008년, 10 권, 5호, 709-712 페이지 ; Chemistry of Materials, 2006년, 18 권, 204-213 페이지

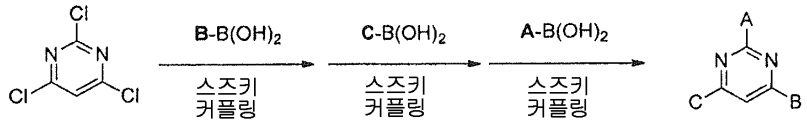
[0151] [화학식 18]

[0152]

[0153] (상기 식 중, X 는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 또는 요오드 원자 중 어느 것을 나타내고, 동일하거나 상이해도 된다. Ar' 는 임의의 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기를 나타내고, 동일하거나 상이해도 된다)

[0154] (방법 C : 트리클로로피리미딘으로부터 합성하는 방법)

[0155] [화학식 19]



[0156]

[0157] 즉, 참고 문헌 : J. Org. Chem. 2001년 66권 7125-7128 페이지에 기재된 방법을 사용하여, 단계적으로 반응시킴으로써 합성 가능하다.

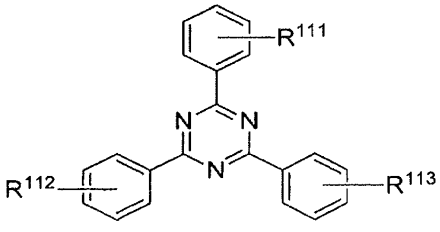
[0158] 또한 이밖에도, 「헤테로 고리의 화학 - 의약품의 기초」 (2002년, 구니에다 외, 카가쿠 도진사), 「신편 헤테로 고리 화합물 기초편, 응용편」 (2004년, 야마나카 외, 코단샤) 등에 기재 또는 인용되어 있는 합성 방법을 이용할 수 있다.

[0159] <본 발명 유기 화합물의 작용 효과의 메카니즘>

[0160] 본 발명 유기 화합물의 화학 구조로 함으로써 본 발명의 목적으로 하는 효과가 나타나는 메카니즘의 상세에 대해서는 분명하지는 않지만, 다음과 같이 추측된다.

[0161] 어느 화합물의 용해도란, 그 화합물을 임의의 용제와 혼합하여 고액 평형에 도달했을 때에 그 용제 중에 용출되어 있는 그 화합물의 중량을 가리킨다. 따라서 화합물의 용해도는 그 화합물의 고체 상태의 자유 에너지와 그 화합물이 용제 중에 녹아 있는 상태의 자유 에너지를 비교함으로써 논의하는 것이 가능하고, 일반적으로는, (1) 화합물의 고체 상태의 자유 에너지를 불안정화하고, (2) 용제 중에 있어서의 화합물의 자유 에너지를 안정화함으로써 그 화합물의 용해도는 향상된다. 여기서, 화합물의 고체 상태의 자유 에너지는 분자간 상호 작용 에너지의 총합과 대략 동등하고, 용제 중에 있어서의 화합물의 자유 에너지는 화합물이 용제 분자로부터 받는 용매화 에너지와 대략 동등하다.

[0162] [화학식 20]



화합물 (Ⅰ)

[0163]

[0164] 2,4,6-트리페닐-1,3,5-트리아진 부위를 부분 구조에 갖는 화합물 (I) 은, 중심 골격의 1,3,5-트리아진 고리가 수소 원자를 갖지 않은 점에서 이 고리와 결합하는 페닐기 상의 수소 원자와의 사이에 입체 장해가 일어나지 않아, 트리아진 고리와 3 개의 벤젠 고리는 거의 평면에 가까운 분자 구조를 안정 배좌로서 취한다 (예를 들어, Synthetic Metals, 2001년, 122 권, 3호, 485-493 페이지나 Chemical Communications, 2010년, 46 권, 27호, 4902-4904 페이지 등을 참조). 이 때문에, 화합물 (I) 은 용액 중에서의 분자 운동에 의한 분자 구조의 흔들림이 작고, 용매 분자로부터 받는 용매화 에너지가 작아질 뿐 아니라, 분자 사이에서 π/π 스태킹에 의해 적층하기 쉬워 결정성이 매우 높아지기 때문에 일반적으로 용해성이 낮은 것으로 생각된다. 마찬가지로

2,4,6-트리페닐피리미딘에 대해서도, 피리미딘 고리와 (3 개 중 1 개) 페닐기 상의 수소 원자와의 사이에 입체 장해가 일어나지 않아, 피리미딘 고리와 1 개의 벤젠 고리가 거의 평면에 가까운 분자 구조를 안정 배좌로서 취하는 것으로 생각되며, 그 결과, 용제에 대한 용해성이 낮은 것으로 생각된다. 한편에서, 2,4,6-트리페닐피리딘은 안정 배좌로서 평면 구조를 취할 수 없기 때문에, 용제에 대한 용해성은 높다 (후술하는 참고예 1 및 비교예 2 를 참조. 동일한 치환기를 가지고 있음에도 상관없이, 피리딘 유도체쪽이 조성물의 보존 안정성은 높다).

[0165] 이상으로부터, 1,3,5-트리아진 화합물 및 피리미딘 화합물의 용해성을 향상시키기 위한 방법으로는 이하의 3 가지 방법이 있을 수 있다. 여기서는, 상기 1,3,5-트리아진 화합물 (I) 에 대해서만 설명하지만, 피리미딘 화합물에 대해서도 동일한 설계 지침을 적용하는 것이 가능하다. 즉, 상기 화합물 (I) 의 3 개의 페닐기에 도입하는 치환기 R^{111} ~ R^{113} 에 관해서, (i) 분자 사이의 π/π 스태킹을 저해하는 입체 장해가 큰 치환기인 것, (ii) 분자 대칭성을 저하시켜 결정 구조를 보다 불안정화하고, 분자가 고체 상태에서 취할 수 있는 분자 구조에 흔들림을 발생시킴으로써 고체 상태의 자유 에너지를 불안정화하는 것, 그리고 (iii) 치환기 R^{111} ~ R^{113} 을 가능한 한 큰 치환기로 함으로써, 유기 용제로부터 받는 용매화 에너지를 증대시키는 것의 3 가지 방법이다.

[0166] 첫 번째 방법 (i) 에 대응하는 것으로서, 상기 일반식 (1) 에 있어서의 A, B, C 각각의 치환기가, 상기 일반식 (2-1) 에 있어서 Ar^1 이 1,2-페닐렌기 또는 1,3-페닐렌기, X^1 로서 탄소수 10 이상의 방향족 탄화수소기 또는 카르바졸릴기인 것을 들 수 있다. 이들 치환기는, 결합하는 다른 고리와의 사이에서의 입체 장해가 커지는 점에서 중심 골격에 대한 트위스트각이 커지고, 그 결과, 분자 사이에서의 중심 골격끼리의 π/π 스태킹을 억제하는 것으로 추찰된다.

[0167] 두 번째 방법 (ii) 에 대응하는 것으로서, 상기 일반식 (1) 및 (3) 을 구성하는 각각의 치환기 A ~ C, E 및 F 가 각각 1,2-페닐렌기 및 1,3-페닐렌기 중 적어도 일방을 갖는 것을 들 수 있다. 이들 치환기는 1,4-페닐렌기가 대칭성이 높은 치환기인 데 비하여 대칭성이 낮기 때문에, 고체 상태에 있어서 분자 구조의 흔들림을 발생시키기 쉽다.

[0168] 세 번째 방법 (iii) 에 대응하는 것으로서, 본 발명의 유기 화합물은, 상기 일반식 (1) 에 있어서의 치환기로서 상기 일반식 (2-1) ~ (2-5) 중 어느 것에서 선택되는 치환기가 되는 것에 추가하여, 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 화합물이 적어도 4 개의 벤젠 고리가 연결된 구조를 갖고 있는 것을 들 수 있다. 1,3,5-트리아진 골격 또는 피리미딘 골격에 도입되는 3 개의 치환기가 본 발명에 의한 특정한 치환기를 취함으로써 각각 유기 용제로부터 받는 용매화 에너지가 커져, 용제에 대한 용해성이 향상된 것으로 추찰된다.

[0169] 한편, 유리 전이점 온도란, 실온에 있어서 비정질인 화합물이 상태 변화할 때의 온도를 가리키고, 유리 전이점 온도 이상에서는 비정질인 화합물의 강성과 점도가 저하되어 유동성이 커진다. 즉, 유리 전이점 온도가 높은 것은, 분자가 유동성을 갖기까지 높은 에너지가 필요하다. 한편, 유리 전이점 온도가 낮은 것은, 분자가 유동성을 갖기까지 비교적 에너지를 필요로 하지 않는다. 통상적으로 분자량이 2000 이하인 저분자 화합물에 있어서 분자가 유동성을 갖는다는 것은, 그 재료 중의 분자가 분자간 상호 작용으로부터 해방되는 것에 다름 아니므로, 즉 유리 전이점 온도는 화합물의 고체 상태의 자유 에너지의 지표로서 볼 수 있는 것으로 추찰된다.

[0170] 이 관점에서, 본 발명자들이 예의 검토를 진행시킨 결과, 피리미딘 골격 및 1,3,5-트리아진 골격에 특정한 구조를 도입하고 분자량을 750 이상 2000 이하로 한 화합물은, 유리 전이점 온도가 비교적 낮고, 용제에 대한 용해도가 향상되며, 또한, 이 화합물과 용제를 함유하는 조성물의 보존 안정성이 양호하여, 이 조성물을 사용해서 제조한 유기 전계 발광 소자가 수명이 길고, 구동 전압이 낮으며, 또한 발광 효율이 높은 것을 알아내었다.

[0171] 유리 전이점 온도는 분자의 운동성과 관계되는 점에서, 유리 전이점 온도는 당해 화합물의 분자량, 각각의 분자를 구성하는 골격, 그리고 치환기의 종류에 의존한다. 본 발명자들은, 피리미딘 골격 및 1,3,5-트리아진 골격을 갖는 화합물에 있어서는 분자를 구성하는 3 개의 치환기가 상기 일반식 (1) 또는 (3) 으로 구성되고, 또한 분자 중에 카르바졸릴기를 1 개만 함유하거나 카르바졸릴기를 함유하지 않음으로써, 유리 전이점 온도가 비교적 낮아지는 것을 알아내었다. 카르바졸 고리의 수가 1 개이거나 그 이하인 경우에 유리 전이점 온도가 감소한 것은, 다른 방향 고리와 비교하여 극성이 크고 평면성이 높은 카르바졸 고리는 분자간 상호의 작용이 비교 강하여, 카르바졸 고리가 2 개이거나 그 이상에서는 분자간에서의 회합에 의한 분자간 상호 작용이 강해지기 때문에, 유리 전이점 온도가 높아지고, 한편, 분자 중의 카르바졸 고리의 수를 1 개이거나 그 이하로 함으로써 분자간 상호 작용 에너지가 저하되는 것에 의해 유리 전이점 온도가 감소된 것으로 추찰된다.

[0172] 이상으로부터, 상기 일반식 (1) 또는 (3) 으로 나타내는 본 발명의 유기 화합물은, 유기 용제에 대한 용해성이 크고, 그 화합물과 용제를 함유하는 조성물은 보존 안정성이 우수하며, 또한, 그 조성물을 사용하여 제조한 유기 전계 발광 소자는 수명이 길고, 효율이 높고, 또한 저전압으로 구동할 수 있는 것으로 추찰된다.

[0173] <용도>

[0174] 본 발명의 유기 화합물은 발광 재료, 전하 수송 재료 (전하 수송성 화합물) 로서 사용되는 것이 바람직하고, 또한, 유기 전계 발광 소자에 있어서의 발광층의 발광 재료, 전하 수송 재료로서 사용하는 것이 바람직하며, 특히 전하 수송 재료로서 사용되는 것이 바람직하다.

[0175] 또 본 발명의 유기 화합물은, 종래 알려져 있는 피리미딘 화합물이나 1,3,5-트리아진 화합물보다 유기 용제에 대한 용해성이 향상되어 있는 점에서, 그 화합물과 유기 용제를 함유하는 조성물을 조제하고, 이것을 사용하여 습식 막 형성법에 의해 유기층을 형성하기 위한 조성물로서 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 제조법을 간편하게 할 수 있는 점에서, 습식 막 형성법에 의해 형성되는 유기 전계 발광 소자, 그 소자를 포함하는 표시 장치, 조명 장치로서 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0176] <본 발명의 유기 화합물을 함유하는 조성물>

[0177] 본 발명의 조성물은 본 발명의 유기 화합물과 용제를 함유한다. 또, 상기 본 발명의 유기 화합물은, 본 발명의 조성물 중에 1 종만 함유되어 있어도 되고, 2 종 이상이 조합되어 함유되어 있어도 된다. 또, 본 발명의 조성물이 전하 수송 재료로서 본 발명의 유기 화합물을 함유하는 경우라도, 추가로 종래 전하 수송 재료로서 사용되고 있는 다른 화합물을 함유할 수 있다.

[0178] <용제>

[0179] 본 발명의 조성물에 함유될 수 있는 용제는, 바람직하게는 습식 막 형성법에 의해 유기층을 형성하기 위해서 사용되는, 휘발성을 갖는 액체 성분이다.

[0180] 그 용제는, 용질인 본 발명의 유기 화합물, 그 밖에 필요에 따라서 사용되는 전하 수송 재료나 발광 재료가 양호하게 용해되는 용제이면 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 용제로는 이하의 것을 들 수 있다.

[0181] 예를 들어, n-데칸, 시클로헥산, 에틸시클로헥산, 데칼린, 비시클로헥산 등의 알칸류 ; 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 시클로헥실벤젠, 테트랄린 등의 방향족 탄화수소류 ; 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠 등의 할로겐화 방향족 탄화수소류 ; 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 아니솔, 페네톨, 2-메톡시톨루엔, 3-메톡시톨루엔, 4-메톡시톨루엔, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔, 디페닐에테르 등의 방향족 에테르류 ; 아세트산페닐, 프로피온산페닐, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산프로필, 벤조산n-부틸 등의 방향족 에스테르류 ; 시클로헥사논, 시클로옥타논, 펜콘 등의 지환족 케톤류 ; 시클로헥사놀, 시클로옥탄올 등의 지환족 알코올류 ; 메틸에틸케톤, 디부틸케톤 등의 지방족 케톤류 ; 부탄올, 헥사놀 등의 지방족 알코올류 ; 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 등의 지방족 에테르류 ; 등을 들 수 있다.

[0182] 이들 중, 물의 용해도가 낮은 점, 용이하게는 변질되지 않는 점에서, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 시클로헥실벤젠, 테트랄린 등의 방향족 탄화수소가 바람직하다.

[0183] 유기 전계 발광 소자를 비롯하는 유기 디바이스에는 수분에 의해 현저히 열화되는 재료 (예를 들어, 음극 등) 가 다수 사용되고 있기 때문에, 조성물 중의 수분의 존재는, 건조 후의 막 중에 수분이 잔류하여 소자의 특성을 저하시킬 가능성이 우려되므로 바람직하지 않다.

[0184] 조성물 중의 수분량을 저감하는 방법으로는, 예를 들어, 증류나 건조제의 사용 등에 의해 용제를 미리 탈수시키는 질소 가스 시일, 물의 용해도가 낮은 용제를 사용하는 것 등을 들 수 있다. 그 중에서도 물의 용해도가 낮은 용제를 사용하는 경우에는, 습식 막 형성 공정 중에 용액막이 대기 중의 수분을 흡수하여 백화 (白化) 되는 현상을 막을 수 있기 때문에 바람직하다. 이러한 관점에서는, 본 실시형태가 적용되는 조성물은, 예를 들어 25 ℃ 에 있어서의 물의 용해도가 1 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 중량% 이하인 용제를 조성물 중에 10 중량% 이상 함유하는 것이 바람직하다.

[0185] 또한, 습식 막 형성시에 있어서 조성물로부터의 용제 증발에 의한 막 형성 안정성의 저하를 저감하기 위해서는, 조성물의 용제로서 비점이 100 ℃ 이상, 바람직하게는 비점이 150 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 비점이 200 ℃ 이상인 용제를 사용하는 것이 효과적이다. 또한, 보다 균일한 막을 얻기 위해서는 막 형성 직후의 액막으로

부터 용제가 적당한 속도로 증발하는 것이 필요하고, 이를 위해서는 통상 비점 80 ℃ 이상, 바람직하게는 비점 100 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 비점 120 ℃ 이상이고, 통상 비점 270 ℃ 미만, 바람직하게는 비점 250 ℃ 미만, 보다 바람직하게는 비점 230 ℃ 미만인 용제를 사용하는 것이 유효하다.

[0186] 상기 서술한 조건, 즉 용질의 용해성, 증발 속도, 물의 용해도 조건을 만족하는 용제를 단독으로 사용해도 되고, 모든 조건을 만족하는 용제를 선택할 수 없는 경우에는 2 종류 이상의 용제를 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0187] 본 발명의 조성물에 있어서, 용제의 함유량은 조성물 100 중량% 에 대하여, 바람직하게는 10 중량% 이상, 보다 바람직하게는 50 중량% 이상, 특히 바람직하게는 80 중량% 이상, 또한, 바람직하게는 99.99 중량% 이하, 보다 바람직하게는 99.8 중량% 이하, 특히 바람직하게는 99.5 중량% 이하이다. 용제의 함유량이 이 하한을 하회하면, 조성물의 점성이 지나치게 높아져 막 형성 작업성이 저하될 가능성이 있다. 한편, 이 상한을 상회하면, 막 형성 후, 용제를 제거하여 얻어지는 막의 두께가 기대한 것보다 현저히 얇아지기 때문에, 막 형성이 곤란해지는 경향이 있다.

[0188] <발광 재료>

[0189] 본 발명의 조성물은, 추가로 발광 재료를 함유하는 것이 바람직하다.

[0190] 발광 재료란, 본 발명의 조성물에 있어서 주로 발광하는 성분을 가리키고, 유기 전계 발광 소자 등의 유기 EL 디바이스에 있어서의 도펀트 성분에 해당한다. 그 조성물로부터 발생하는 광량 (단위 : cd/㎡) 중, 통상 10 ~ 100 %, 바람직하게는 20 ~ 100 %, 보다 바람직하게는 50 ~ 100 %, 가장 바람직하게는 80 ~ 100 % 가 어떤 성분 재료로부터의 발광으로 동정되는 경우, 그것을 발광 재료라고 정의한다.

[0191] 발광 재료로는 임의의 공지 재료를 적용 가능하며, 형광 발광 재료 또는 인광 발광 재료를 단독 또는 복수 혼합하여 사용할 수 있는데, 내부 양자 효율의 관점에서 바람직하게는 인광 발광 재료이다.

[0192] 한편, 용제에 대한 용해성을 향상시킬 목적에서 발광 재료 분자의 대칭성이나 강성을 저하시키거나, 혹은 알킬기 등의 친유성 치환기를 도입하거나 하는 것도 중요하다.

[0193] 청색 발광을 부여하는 형광 색소로는, 페릴렌, 피렌, 안트라센, 쿠마린, p-비스(2-페닐에테닐)벤젠 및 그들의 유도체 등을 들 수 있다. 녹색 형광 색소로는, 퀴나크리돈 유도체, 쿠마린 유도체 등을 들 수 있다. 황색 형광 색소로는, 루브렌, 페리미돈 유도체 등을 들 수 있다. 적색 형광 색소로는, DCM 계 화합물, 벤조피란 유도체, 로다민 유도체, 벤조티오잔텐 유도체, 아자벤조티오잔텐 등을 들 수 있다.

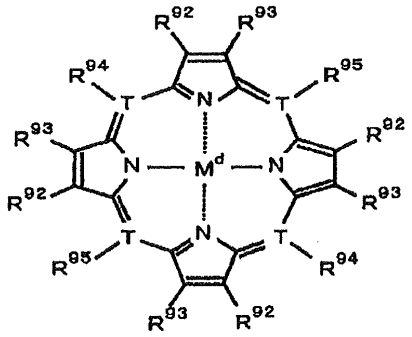
[0194] 인광 발광 재료로는, 예를 들어 주기표 제 7 내지 11 족에서 선택되는 금속 원자를 포함하는 유기 금속 착물을 들 수 있다.

[0195] 주기표 제 7 내지 11 족에서 선택되는 금속 원자를 포함하는 인광 발광성 유기 금속 착물에 있어서의 금속 원자로 바람직하게는, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금 등을 들 수 있다. 이들 유기 금속 착물로서, 바람직하게는 하기 식 (II) 또는 하기 식 (III) 으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0196] $ML_{(q-j)}L'_j$ … (II)

[0197] (식 (II) 중, M 은 금속 원자를 나타내고, q 는 상기 금속 원자의 가수를 나타낸다. 또한, L 및 L' 는 2 자리 배위자를 나타낸다. j 는 0, 1 또는 2 를 나타낸다)

[0198] [화학식 21]



(Ⅲ)

[0199]

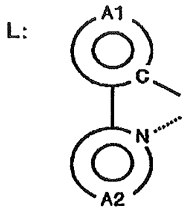
[0200] (식 (III) 중, M^d 는 금속 원자를 나타내고, T 는 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타낸다. R^{92} ~ R^{95} 는 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다. 단, T 가 질소 원자인 경우에는, R^{94} 및 R^{95} 는 없다)

[0201] 이하, 먼저 식 (II) 로 나타내는 화합물에 대해서 설명한다.

[0202] 식 (II) 중, M 은 임의의 금속 원자를 나타내고, 바람직한 것의 구체예로는 주기표 제 7 내지 11 족에서 선택되는 금속 원자로서 전술한 금속 원자를 들 수 있다.

[0203] 또한, 식 (II) 중의 2 자리 배위자 L 및 L' 는 각각, 이하의 부분 구조를 갖는 배위자를 나타낸다.

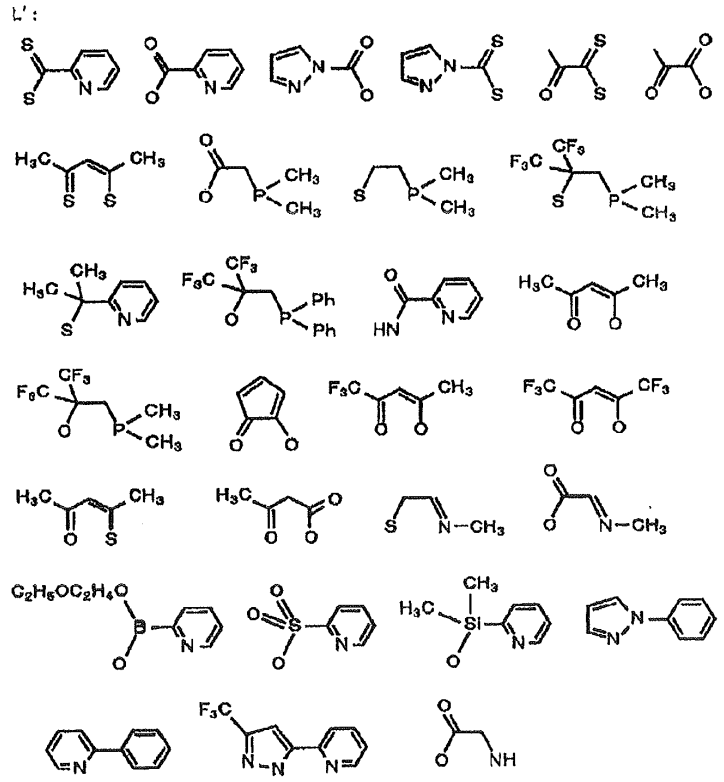
[0204] [화학식 22]



[0205]

[0206] [화학식 23]

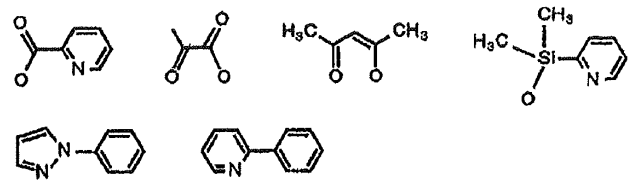
L':



[0207]

[0208] L' 로서, 착물의 안정성 관점에서 특히 바람직하게는, 하기의 것을 들 수 있다.

[0209] [화학식 24]



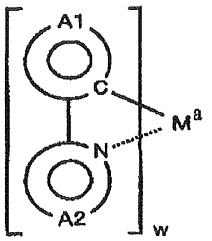
[0210]

[0211] 상기 L, L' 의 부분 구조에 있어서, 고리 A1 은 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 나타내고, 이들은 치환기를 가지고 있어도 된다. 또, 고리 A2 는 함질소 방향족 복소 고리기를 나타내고, 이들은 치환기를 가지고 있어도 된다.

[0212] 고리 A1, A2 가 치환기를 갖는 경우, 바람직한 치환기로는, 불소 원자 등의 할로겐 원자 ; 메틸기, 에틸기 등의 알킬기 ; 비닐기 등의 알케닐기 ; 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등의 알콕시카르보닐기 ; 메톡시기, 에톡시기 등의 알콕시기 ; 페녹시기, 벤질옥시기 등의 아릴옥시기 ; 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 등의 디알킬아미노기 ; 디페닐아미노기 등의 디아릴아미노기 ; 카르바졸릴기 ; 아세틸기 등의 아실기 ; 트리플루오로메틸기 등의 할로알킬기 ; 시아노기 ; 페닐기, 나프틸기, 페난틸기 등의 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0213] 식 (II) 로 나타내는 화합물로서 더욱 바람직하게는, 하기 식 (IIa), (IIb), (IIc) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0214] [화학식 25]

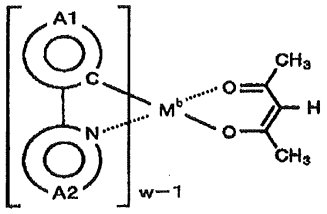


(IIa)

[0215]

[0216] (식 (IIa) 중, M^a 는, 식 (II) 에 있어서의 M 과 동일한 금속 원자를 나타내고, w 는 상기 금속 원자의 가수를 나타낸다. 또한, 고리 A1 은 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기를 나타내고, 고리 A2 는 치환기를 가지고 있어도 되는 함질소 방향족 복소 고리기를 나타낸다)

[0217] [화학식 26]

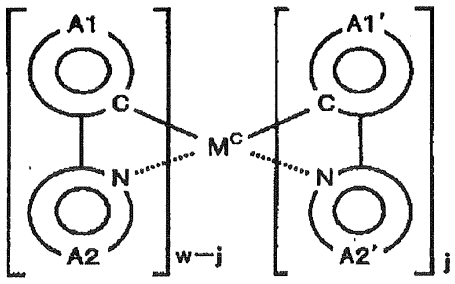


(IIb)

[0218]

[0219] (식 (IIb) 중, M^b 는, 식 (II) 에 있어서의 M 과 동일한 금속 원자를 나타내고, w 는 상기 금속 원자의 가수를 나타낸다. 또한, 고리 A1 은 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 복소 고리기를 나타내고, 고리 A2 는 치환기를 가지고 있어도 되는 함질소 방향족 복소 고리기를 나타낸다)

[0220] [화학식 27]



(IIc)

[0221]

[0222] (식 (IIc) 중, M^c 는, 식 (II) 에 있어서의 M 과 동일한 금속 원자를 나타내고, w 는 상기 금속 원자의 가수를 나타낸다. 또한, j 는 0, 1 또는 2 를 나타낸다. 그리고, 고리 A1 및 고리 A1' 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 복소 고리기를 나타낸다. 또한, 고리 A2 및 고리 A2' 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 함질소 방향족 복소 고리기를 나타낸다)

[0223] 상기 식 (IIa), (IIb), (IIc) 에 있어서, 고리 A1 및 고리 A1' 의 기로는, 바람직하게는 예를 들어 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 티에닐기, 푸릴기, 벤조티에닐기, 벤조푸릴기, 피리딜기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 카르바졸릴기 등을 들 수 있다.

[0224] 또한, 고리 A2, 고리 A2' 의 기로는, 바람직하게는 예를 들어 피리딜기, 피리미딜기, 피라질기, 트리아질기, 벤조티아졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 퀴녹살릴기, 페난트리딜기 등을 들 수 있다.

[0225] 그리고, 식 (IIa), (IIb), (IIc) 로 나타내는 화합물이 가지고 있어도 되는 치환기로는, 불소 원자 등의 할로겐 원자 ; 메틸기, 에틸기 등의 알킬기 ; 비닐기 등의 알케닐기 ; 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등의 알콕

시카르보닐기 ; 메톡시기, 에톡시기 등의 알콕시기 ; 페녹시기, 벤질옥시기 등의 아릴옥시기 ; 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 등의 디알킬아미노기 ; 디페닐아미노기 등의 디아릴아미노기 ; 카르바졸릴기 ; 아세틸기 등의 아실기 ; 트리플루오로메틸기 등의 할로알킬기 ; 시아노기 등을 들 수 있다.

[0226] 상기 치환기가 알킬기인 경우에는, 그 탄소수는 통상 1 이상 6 이하이다. 또, 치환기가 알케닐기인 경우에는, 그 탄소수는 통상 2 이상 6 이하이다. 또한, 치환기가 알콕시카르보닐기인 경우에는, 그 탄소수는 통상 2 이상 6 이하이다. 그리고, 치환기가 알콕시기인 경우에는, 그 탄소수는 통상 1 이상 6 이하이다. 또한, 치환기가 아릴옥시기인 경우에는, 그 탄소수는 통상 6 이상 14 이하이다. 또, 치환기가 디알킬아미노기인 경우에는, 그 탄소수는 통상 2 이상 24 이하이다. 또한, 치환기가 디아릴아미노기인 경우에는, 그 탄소수는 통상 12 이상 28 이하이다. 또한, 치환기가 아실기인 경우에는, 그 탄소수는 통상 1 이상 14 이하이다. 또한, 치환기가 할로알킬기인 경우에는, 그 탄소수는 통상 1 이상 12 이하이다.

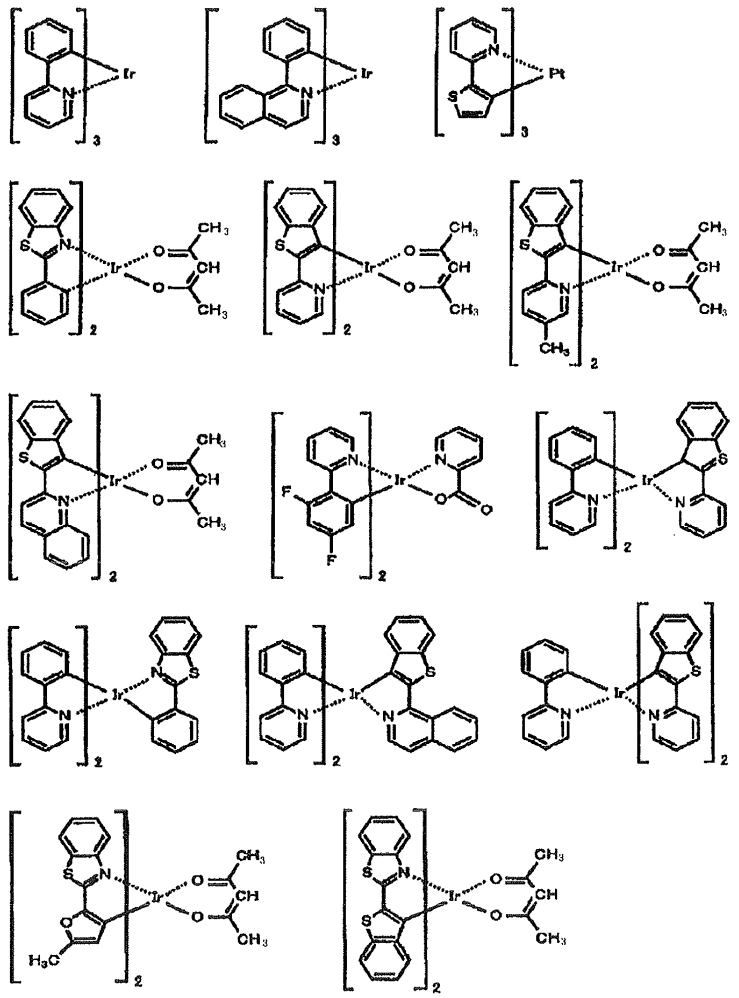
[0227] 또, 이들 치환기는 서로 연결되어 고리를 형성해도 된다. 구체예로는, 고리 A1 이 갖는 치환기와 고리 A2 가 갖는 치환기가 결합하거나, 또는, 고리 A1' 가 갖는 치환기와 고리 A2' 가 갖는 치환기가 결합하거나 하여, 하나의 축합 고리를 형성해도 된다. 이러한 축합 고리기로는 7,8-벤조퀴놀린기 등을 들 수 있다.

[0228] 그 중에서도, 고리 A1, 고리 A1', 고리 A2 및 고리 A2' 의 치환기로서, 보다 바람직하게는 알킬기, 알콕시기, 방향족 탄화수소기, 시아노기, 할로겐 원자, 할로알킬기, 디아릴아미노기, 카르바졸릴기를 들 수 있다.

[0229] 또한, 식 (IIa), (IIb), (IIc) 에 있어서의 M^a, M^b, M^c 로서 바람직하게는, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는 금을 들 수 있다.

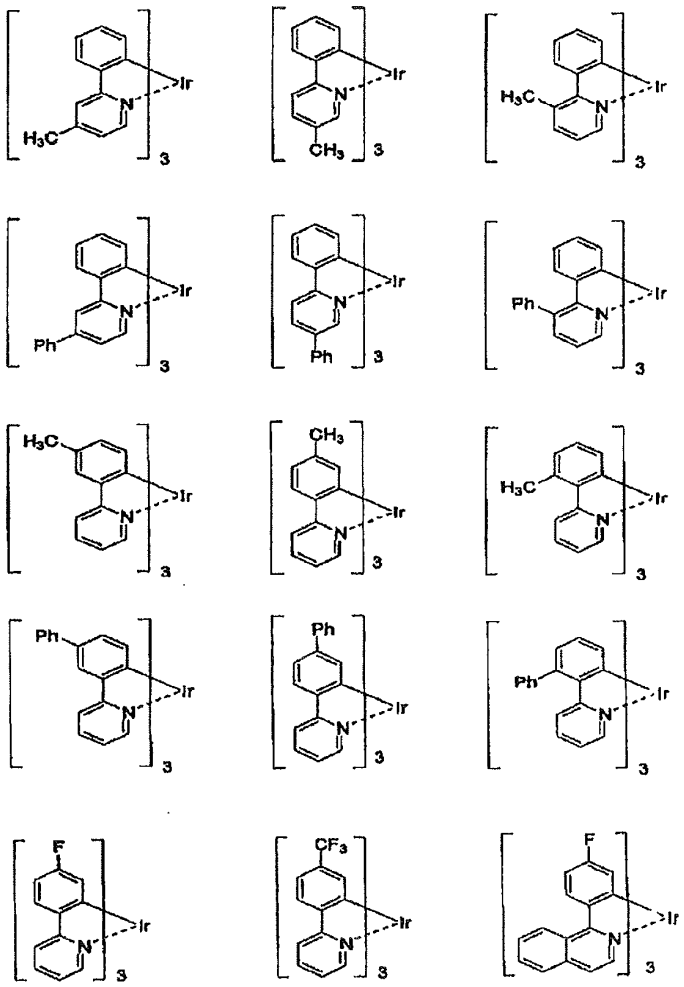
[0230] 상기 식 (II), (IIa), (IIb) 또는 (IIc) 로 나타내는 유기 금속 착물의 구체예를 이하에 나타내는데, 하기 화합물에 한정되는 것은 아니다 (이하에 있어서, Ph 는 페닐기를 나타낸다).

[0231] [화학식 28]



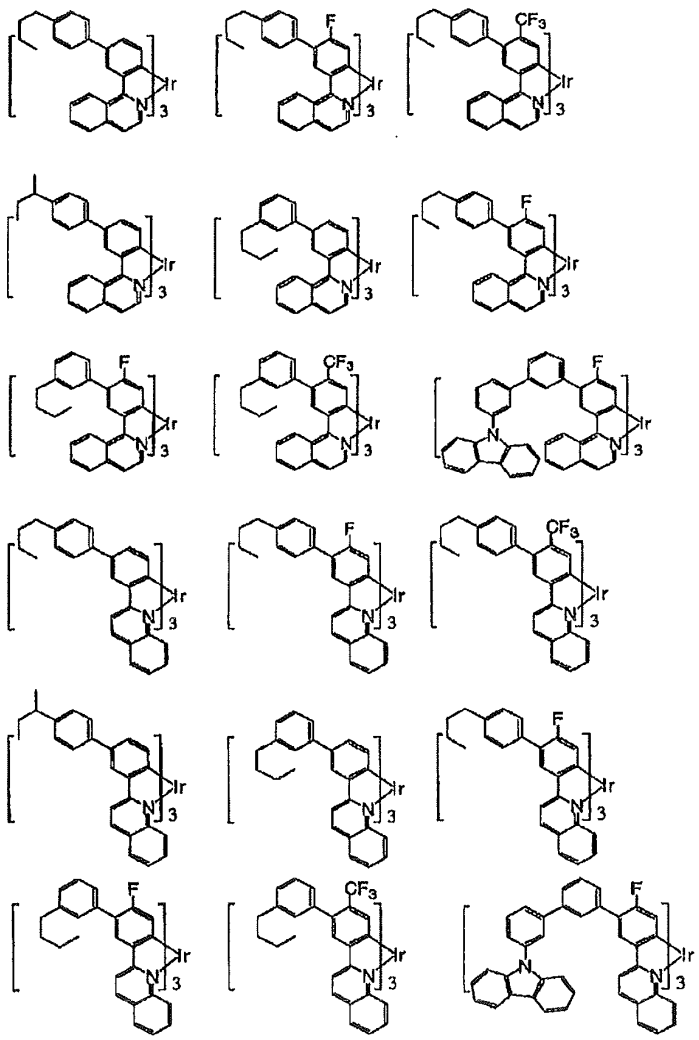
[0232]

[0233] [화학식 29]



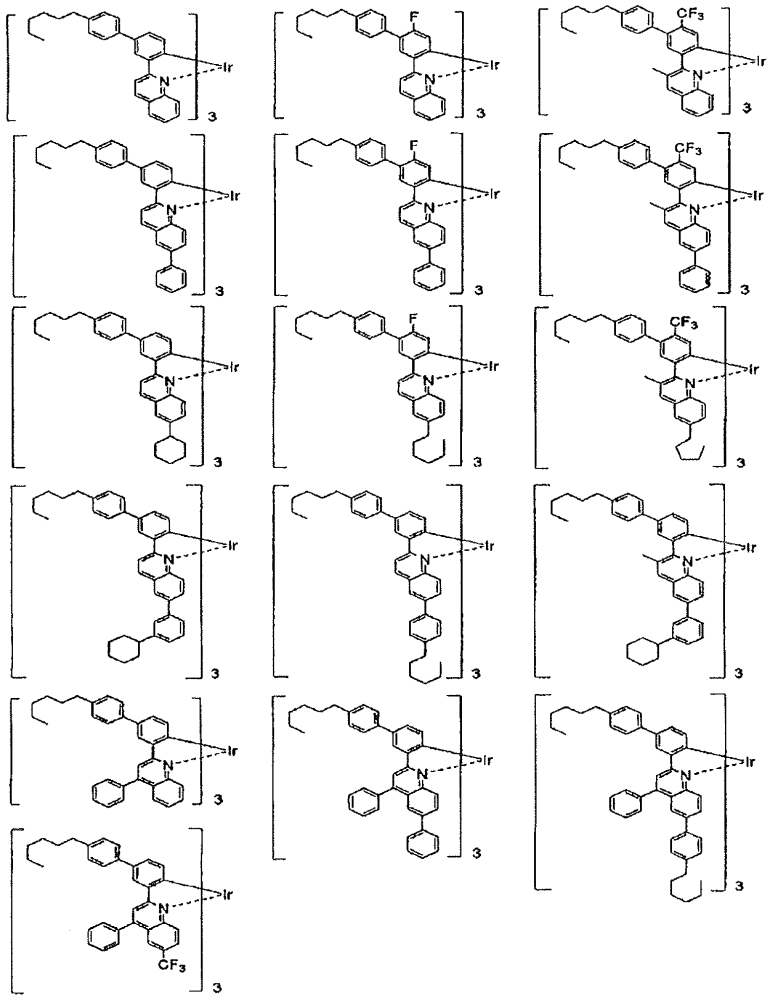
[0234]

[0235] [화학식 30]



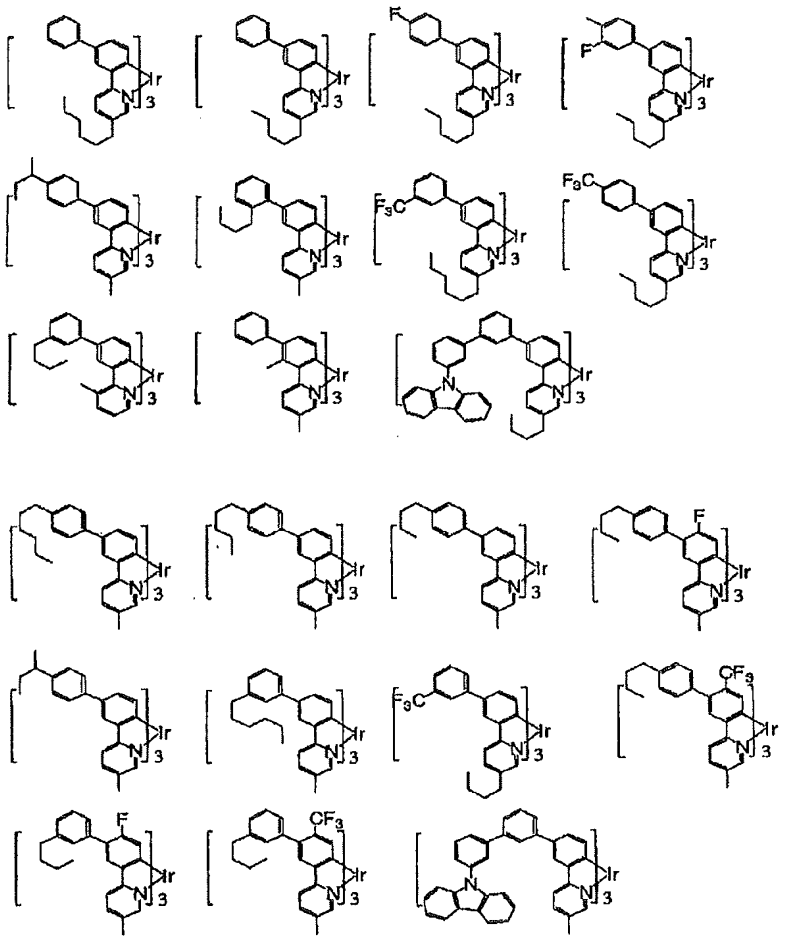
[0236]

[0237] [화학식 31]



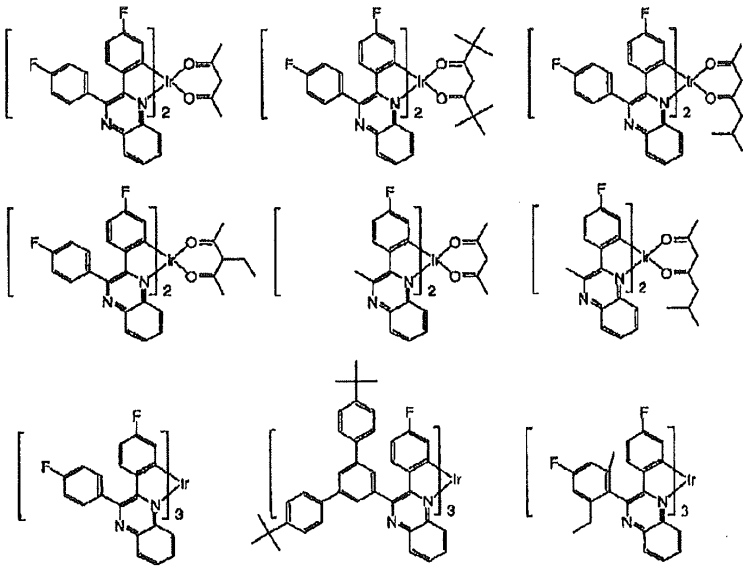
[0238]

[0239] [화학식 32]



[0240]

[0241] [화학식 33]



[0242]

[0243] 상기 식 (II), (IIa), (IIb), (IIc) 로 나타내는 유기 금속 착물 중에서도 특히, 배위자 L 및/또는 L' 로서 2-아릴피리딘계 배위자, 즉 2-아릴피리딘, 이것에 임의의 치환기가 결합한 것, 및 이것에 임의의 기가 축합되어 이루어지는 것을 갖는 화합물이 바람직하다.

[0244] 다음으로, 상기 식 (III) 으로 나타내는 화합물에 대해서 설명한다.

[0245] 식 (III) 중, M^d 는 금속 원자를 나타내고, 구체예로는, 주기표 제 7 내지 11 족에서 선택되는 금속 원자로서 전술한 금속 원자를 들 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는 금을 들 수 있고, 특히 바람직하게는 백금, 팔라듐 등의 2 가의 금속 원자를 들 수 있다.

[0246] 또한, 식 (III) 에 있어서, R^{92} 및 R^{93} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 아르알킬기, 알케닐기, 시아노기, 아미노기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕시기, 알킬아미노기, 아르알킬아미노기, 할로알킬기, 수산기, 아릴옥시기, 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 나타낸다.

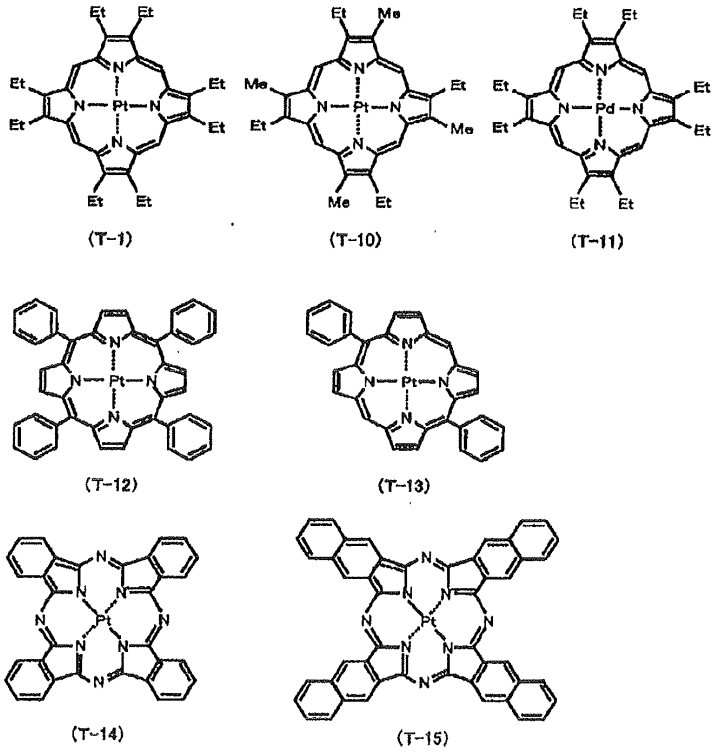
[0247] 또한, T 가 탄소인 경우, R^{94} 및 R^{95} 는 각각 독립적으로, R^{92} 및 R^{93} 과 동일한 예시물로 나타내는 치환기를 나타낸다. 또, 전술한 바와 같이, T 가 질소 원자인 경우에는 R^{94} 및 R^{95} 는 없다.

[0248] 또, R^{92} ~ R^{95} 는 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 이 경우, 추가로 가지고 있어도 되는 치환기에는 특별히 제한은 없으며, 임의의 기를 치환기로 할 수 있다.

[0249] 그리고, R^{92} ~ R^{95} 는 서로 연결하여 고리를 형성해도 되고, 이 고리가 추가로 임의의 치환기를 가지고 있어도 된다.

[0250] 식 (III) 으로 나타내는 유기 금속 착물의 구체예 (T-1, T-10 ~ T-15) 를 이하에 나타내지만, 하기 예시 화합물에 한정되는 것은 아니다. 또, 이하에 있어서, Me 는 메틸기를 나타내고, Et 는 에틸기를 나타낸다.

[0251] [화학식 34]



[0252]

[0253] <전하 수송 재료>

[0254] 본 발명의 조성물은 본 발명의 유기 화합물을 전하 수송 재료로서 함유하는 것이 바람직한데, 추가로 그 밖의 전하 수송 재료를 함유하고 있어도 된다. 이하에, 병용할 수 있는 전하 수송 재료의 바람직한 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

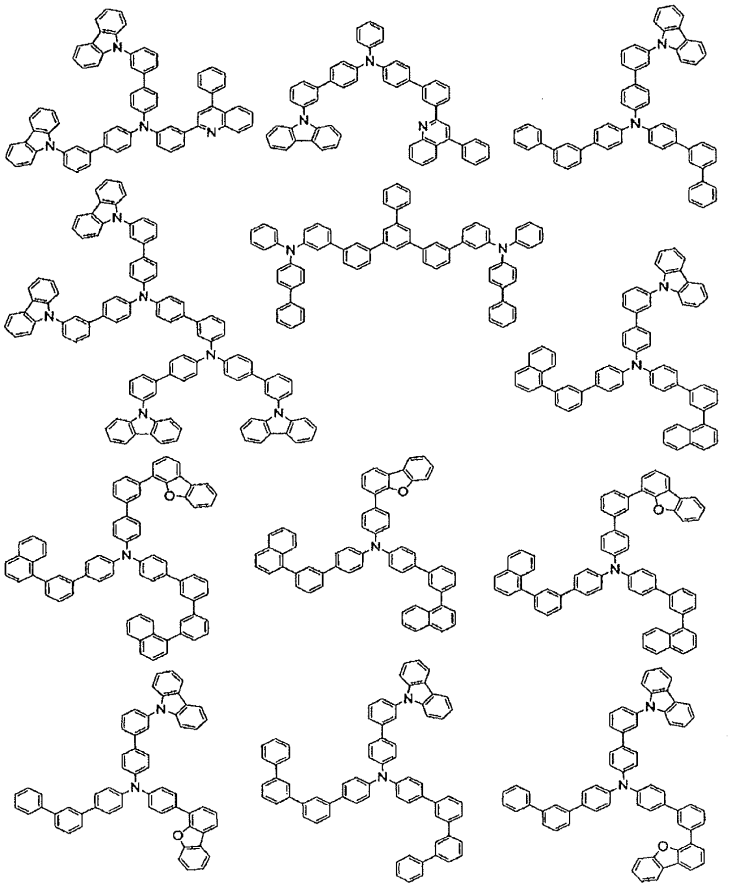
[0255] 병용할 수 있는 전하 수송 재료로는 정공 수송능을 갖는 화합물 (이하, 「정공 수송 재료」라고 한다) 과 전자 수송능을 갖는 화합물 (이하, 「전자 수송 재료」라고 한다) 이 있고, 본 발명의 조성물은, 조성물 중에 전하 수송 재료와 정공 수송 재료를 중량비로, 통상 0 : 100 이하, 바람직하게는 2 : 98 이하, 또한 통상 100 : 0 이상, 바람직하게는 98 : 2 이상으로 함유하는 것이 바람직하다. 상기 범위 내이면, 홀이나 전자의 이동 밸런

스가 개선되어, 구동 수명이 길고, 전류 효율이 높은 소자가 얻어지는 점에서 바람직하다. 또, 본 발명의 유기 화합물은 전자 수송 재료에 속한다.

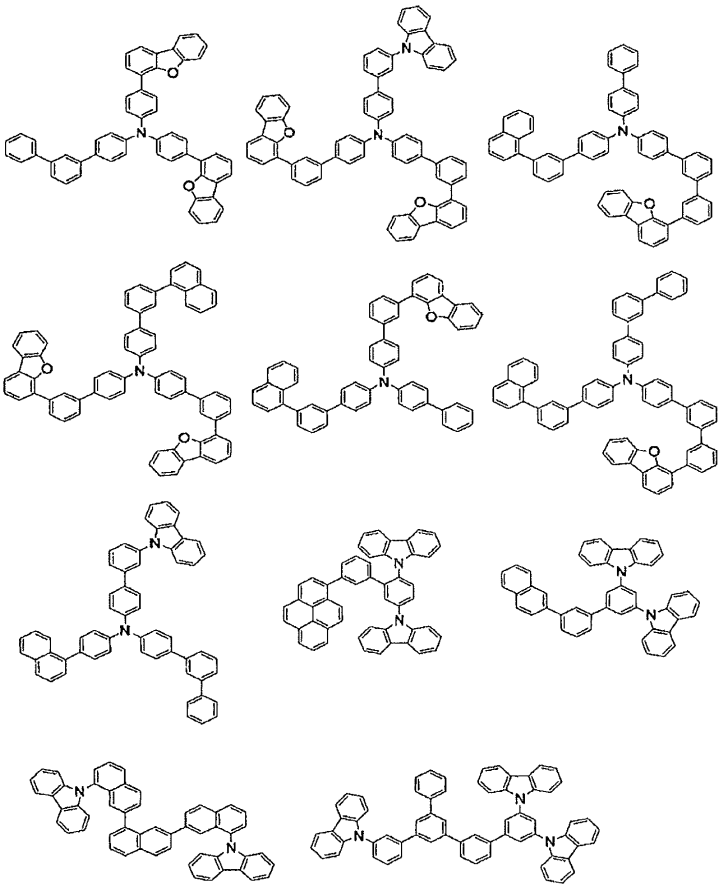
[0256] (정공 수송 재료)

[0257] 정공 수송 재료로는, 예를 들어, 트리아릴아민이나 카르바졸을 부분 구조로서 갖는 화합물을 들 수 있다. 이하에, 정공 수송 재료의 구체예를 나타내지만 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0258] [화학식 35]

[0259] 

[0260] [화학식 36]



[0261]

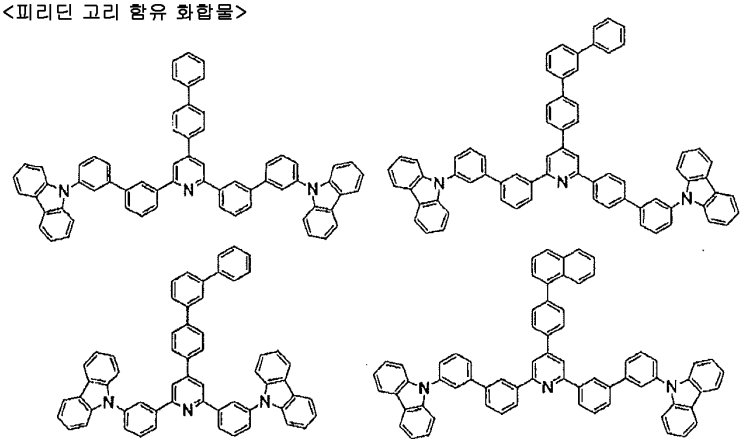
[0262] (전자 수송 재료)

[0263] 전자 수송 재료로는, 방향족 복소 고리를 부분 구조로서 갖는 화합물을 들 수 있다. 방향족 복소 고리로는, 본 발명에 관련된 1,3,5-트리아진 고리 외에, 예를 들어, 피리딘 고리, 퀴놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 피리미딘 고리 등을 들 수 있다.

[0264] 이하에, 본 발명의 조성물 중에 함유되어 있어도 되는 전자 수송 재료의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0265] [화학식 37]

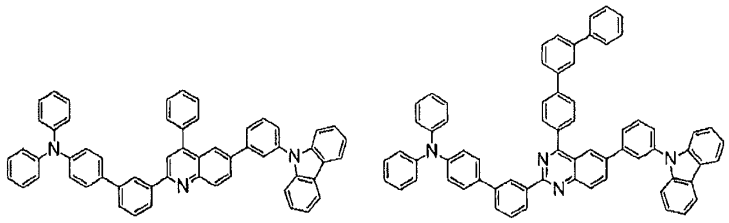
<피리딘 고리 함유 화합물>



[0266]

[0267] [화학식 38]

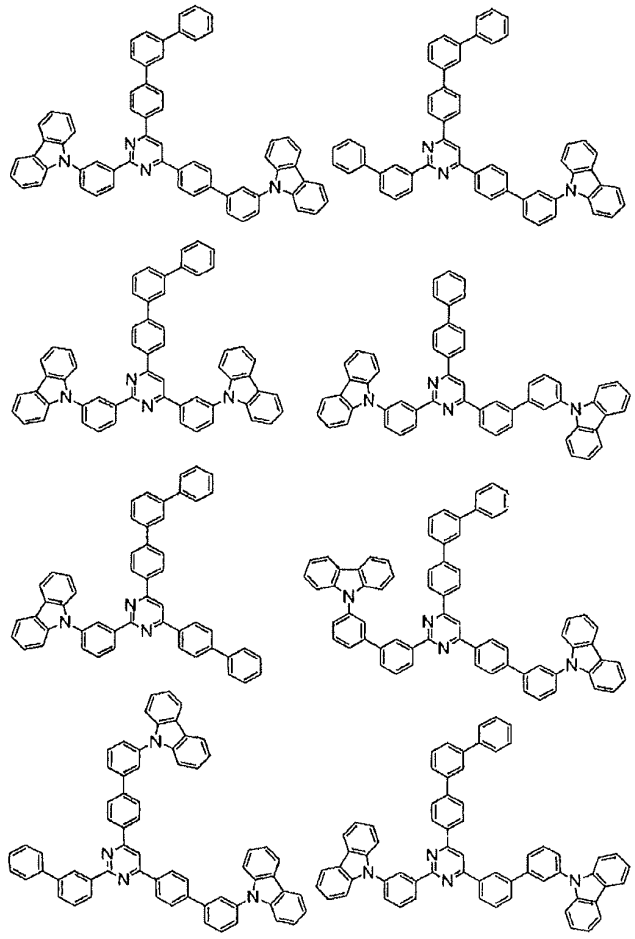
<퀴놀린 고리•퀴녹살린 고리 함유 화합물>



[0268]

[0269] [화학식 39]

<피리미딘 고리 함유 화합물>



[0270]

[0271] <그 밖의 성분>

[0272] 본 발명의 조성물은, 본 발명의 유기 화합물, 용제, 발광 재료 및 그 밖의 전하 수송 재료 (전자 수송 재료, 정공 수송 재료) 이외에도 필요에 따라서, 추가로 다른 성분을 함유하고 있어도 된다. 예를 들어, 막 형성성의 향상을 목적으로 하여 레벨링제나 소포제 등의 각종 첨가제를 함유하고 있어도 된다. 또, 2 층 이상의 층을 습식 막 형성법에 의해 적층할 때에, 이들 층이 상용되는 것을 막기 위해, 막 형성 후에 경화시켜 불용화시킬 목적에서 광경화성 수지나 열경화성 수지를 함유시켜 둘 수도 있다.

[0273] <조성물 중의 재료 농도와 배합비>

[0274] 본 발명의 조성물 중의 전하 수송 재료, 발광 재료 및 필요에 따라 첨가 가능한 성분 (레벨링제 등) 등의 전체 재료 (고형분) 농도는, 통상 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.05 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 중량% 이상, 가장 바람직하게는 1 중량% 이상이고, 통상 80 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하, 보다 바람직하게는 40 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 중량% 이하, 가장 바람직

하게는 20 중량% 이하이다. 이 농도가 상기 하한을 하회하면 막 형성시에 있어서 후막을 형성하는 것이 곤란해지고, 상기 상한을 초과하면 박막을 형성하는 것이 곤란해진다.

[0275] 또한, 본 발명의 조성물에 있어서, 발광 재료/전체 전하 수송 재료의 중량 혼합비는 통상 0.1/99.9 이상이고, 보다 바람직하게는 0.5/99.5 이상이고, 더욱 바람직하게는 1/99 이상이고, 가장 바람직하게는 2/98 이상이며, 통상, 50/50 이하이고, 보다 바람직하게는 40/60 이하이고, 더욱 바람직하게는 30/70 이하이고, 가장 바람직하게는 20/80 이하이다. 이 비가 상기 하한을 하회하거나 상기 상한을 초과하거나 하면, 현저히 발광 효율이 저하될 우려가 있다.

[0276] <조성물의 성상, 물성 등>

[0277] (수분 농도)

[0278] 본 발명의 조성물을 사용하여 습식 막 형성법에 의해 층 형성하여, 유기 전계 발광 소자를 비롯한 유기 디바이스를 제조하는 경우, 사용하는 조성물 중에 수분이 존재하면, 형성된 박막에 수분이 혼입되어 박막의 균일성이 손상되기 때문에, 본 발명의 조성물 중의 수분 함유량은 가능한 한 적은 쪽이 바람직하다. 또한 일반적으로 유기 전계 발광 소자를 비롯한 유기 디바이스는 수분에 의해 현저히 열화되는 재료 (예를 들어, 음극 등) 가 많이 사용되고 있기 때문에, 본 발명의 조성물 중에 수분이 존재한 경우, 건조 후의 박막 중에 수분이 잔류하여, 소자의 특성을 저하시킬 가능성이 있으므로 바람직하지 않다.

[0279] 구체적으로는, 본 발명의 조성물 중에 함유되는 수분량은 통상 1 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 이하이다.

[0280] 본 발명의 조성물 중의 수분 농도의 측정 방법으로는 일본 공업 규격 「화학 제품의 수분 측정법」(JIS K0068 : 2001) 에 기재된 방법이 바람직하고, 예를 들어, 칼 피셔 시약법 등에 의해 분석할 수 있다.

[0281] (균일성)

[0282] 본 발명의 조성물은 습식 막 형성 프로세스에서의 안정성, 예를 들어, 잉크젯 막 형성법에 있어서 노즐로부터의 토출 안정성을 높이기 위해서는 상온에서 균일한 액상인 것이 바람직하다. 상온에서 균일한 액상이란, 조성물이 균일상으로 이루어지는 액체이면서 또한 조성물 중에 입경 0.1 ㎛ 이상의 입자 성분을 함유하지 않은 것을 말한다.

[0283] (점도)

[0284] 본 발명 조성물의 점도에 관해서는 극단적으로 저점도인 경우에는, 예를 들어 막 형성 공정에 있어서의 과도한 액막 유동으로 인한 도포면 불균일, 잉크젯 막 형성에 있어서의 노즐 토출 불량 등이 일어나기 쉬워지고, 극단적으로 고점도인 경우에는, 잉크젯 막 형성에 있어서의 노즐 막힘 등이 일어나기 쉬워진다. 이 때문에, 본 발명 조성물의 25 ℃ 에 있어서의 점도는 통상 2 mPa·s 이상, 바람직하게는 3 mPa·s 이상, 보다 바람직하게는 5 mPa·s 이상이고, 통상 1000 mPa·s 이하, 바람직하게는 100 mPa·s 이하, 보다 바람직하게는 50 mPa·s 이하이다.

[0285] (표면장력)

[0286] 본 발명 조성물의 표면장력이 높은 경우에는, 기판에 대한 막 형성 용액의 습윤성이 저하되거나, 액막의 레벨링성이 나쁘고, 건조시의 막 형성면 흐트러짐이 일어나기 쉬워지는 등의 문제가 발생하기 때문에, 본 발명 조성물의 20 ℃ 에 있어서의 표면장력은 통상 50 mN/m 미만, 바람직하게는 40 mN/m 미만이다.

[0287] (증기압)

[0288] 본 발명 조성물의 증기압이 높은 경우에는, 용제의 증발에 의한 용질 농도의 변화 등의 문제가 일어나기 쉬워진다. 이 때문에, 본 발명 조성물의 25 ℃ 에 있어서의 증기압은, 통상 50 mmHg 이하, 바람직하게는 10 mmHg 이하, 보다 바람직하게는 1 mmHg 이하이다.

[0289] [유기 전계 발광 소자용 박막]

[0290] 본 발명의 조성물을 사용하여 습식 막 형성법에 의해 형성된 박막은 결정화되기 어렵고, 발광 특성, 내열성이 우수한 박막으로, 통상 유기 전계 발광 소자의 음극과 양극 사이의 층으로서 바람직하게 사용된다.

[0291] 본 발명의 조성물을 사용하여 형성되는 유기 전계 발광 소자용 박막의 막두께는 용도에 따라서 적절히 결정되며, 예를 들어, 유기 전계 발광 소자의 발광층이라면, 후술하는 바와 같이, 통상 10 ㎚ 이상, 바람직하게

는 20 ㎚ 이상이고, 통상 300 ㎚ 이하, 바람직하게는 200 ㎚ 이하이다.

[0292] [유기 전계 발광 소자]

[0293] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 양극, 음극, 및 이들 사이에 적어도 1 층의 유기층을 갖고, 그 유기층 중 적어도 1 층이 본 발명의 조성물을 사용하여 형성된 층인 것을 특징으로 하는 것으로, 통상적으로 기판 상에 적어도 양극, 음극 및 이들 양 극 사이에 형성된 발광층을 갖는 것으로서, 본 발명의 조성물을 사용하여 형성된 층은 그 발광층인 것이 바람직하다. 또한, 그 발광층은 본 발명의 조성물을 사용하여 습식 막 형성법에 의해 형성되는 것이 바람직하다.

[0294] 도 1 은 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 바람직한 구조예를 나타내는 단면의 모식도로, 도 1 에 있어서, 1 은 기판, 2 는 양극, 3 은 정공 주입층, 4 는 정공 수송층, 5 는 발광층, 6 은 정공 저지층, 7 은 전자 수송층, 8 은 전자 주입층, 9 는 음극을 각각 나타낸다.

[0295] [1] 기판

[0296] 기판 (1) 은 유기 전계 발광 소자의 지지체가 되는 것으로, 석영이나 유리의 판, 금속판이나 금속박, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용된다. 특히 유리판이나, 폴리에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리술폰 등의 투명한 합성 수지의 판이 바람직하다. 합성 수지 기판을 사용하는 경우에는 가스 배리어성에 유의할 필요가 있다. 기판의 가스 배리어성이 지나치게 작으면, 기판을 통과한 외기에 의해 유기 전계 발광 소자가 열화되는 경우가 있기 때문에 바람직하지 않다. 이 때문에, 합성 수지 기판의 적어도 편면에 치밀한 실리콘 산화막 등을 형성하여 가스 배리어성을 확보하는 방법도 바람직한 방법의 하나이다.

[0297] [2] 양극

[0298] 기판 (1) 상에는 양극 (2) 이 형성된다. 양극 (2) 은 발광층측의 층 (정공 주입층 (3), 정공 수송층 (4) 또는 발광층 (5) 등) 으로의 정공 주입의 역할을 하는 것이다.

[0299] 이 양극 (2) 은 통상, 알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금 등의 금속, 인듐 및/또는 주석의 산화물 등의 금속 산화물, 요오드화구리 등의 할로겐화 금속, 카본 블랙, 또는, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 고분자 등에 의해 구성된다.

[0300] 양극 (2) 의 형성은 통상적으로 스퍼터링법, 진공 증착법 등에 의해 실시되는 경우가 많다. 또한, 은 등의 금속 미립자, 요오드화구리 등의 미립자, 카본 블랙, 도전성의 금속 산화물 미립자, 도전성 고분자 미분말 등을 사용하여 양극을 형성하는 경우에는, 적당한 바인더 수지 용액에 분산시켜 기판 (1) 상에 도포함으로써 양극 (2) 을 형성할 수도 있다. 그리고, 도전성 고분자의 경우에는, 전해 중합에 의해 직접 기판 (1) 상에 박막을 형성하거나, 기판 (1) 상에 도전성 고분자를 도포하여 양극 (2) 을 형성할 수도 있다 (Appl. Phys. Lett., 60 권, 2711 페이지, 1992년).

[0301] 양극 (2) 은 통상적으로는 단층 구조이지만, 원한다면 복수의 재료로 이루어지는 적층 구조로 하는 것도 가능하다.

[0302] 양극 (2) 의 두께는 필요로 하는 투명성에 따라 상이하다. 투명성이 필요시되는 경우에는, 가시광의 투과율을 통상 60 % 이상, 바람직하게는 80 % 이상으로 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 양극의 두께는 통상 5 ㎚ 이상, 바람직하게는 10 ㎚ 이상이고, 또한 통상 1000 ㎚ 이하, 바람직하게는 500 ㎚ 이하 정도이다. 불투명해도 되는 경우에는 양극 (2) 의 두께는 임의이며, 양극 (2) 은 기판 (1) 과 동일해도 된다. 또한, 나아가서는 상기한 양극 (2) 위에 다른 도전 재료를 적층하는 것도 가능하다.

[0303] 양극에 부착된 불순물을 제거하고, 이온화 포텐셜을 조정하여 정공 주입성을 향상시키는 것을 목적으로, 양극 표면을 자외선 (UV)/오존 처리하거나, 산소 플라즈마, 아르곤 플라즈마 처리하거나 하는 것은 바람직하다.

[0304] [3] 정공 주입층

[0305] 정공 주입층 (3) 은 양극 (2) 으로부터 발광층 (5) 으로 정공을 수송하는 층으로, 통상 양극 (2) 상에 형성된다.

[0306] 본 발명에 관련된 정공 주입층 (3) 의 형성 방법은 진공 증착법이어도 되고 습식 막 형성법이어도 되며, 특별히 제한은 없지만, 다크 스폿 저감의 관점에서 정공 주입층 (3) 을 습식 막 형성법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.

[0307] 정공 주입층 (3) 의 막두께는 통상 5 ㎚ 이상, 바람직하게는 10 ㎚ 이상, 또한, 통상 1000 ㎚ 이하, 바람직하게는 500 ㎚ 이하의 범위이다.

[0308] <습식 막 형성법에 의한 정공 주입층의 형성>

[0309] 습식 막 형성에 의해 정공 주입층 (3) 을 형성하는 경우, 통상적으로는 정공 주입층 (3) 을 구성하는 재료를 적절한 용제 (정공 주입층용 용제) 와 혼합하여 막 형성용 조성물 (정공 주입층 형성용 조성물) 을 조제하고, 이 정공 주입층 형성용 조성물을 적절한 수법에 의해, 정공 주입층 (3) 의 하층에 해당하는 층 (통상적으로는 양극) 상에 도포하고 막 형성하여, 건조시킴으로써 정공 주입층 (3) 을 형성한다.

[0310] (정공 수송성 화합물)

[0311] 정공 주입층 형성용 조성물은 통상, 정공 주입층의 구성 재료로서 정공 수송성 화합물 및 용제를 함유한다.

[0312] 정공 수송성 화합물은 통상적으로 유기 전계 발광 소자의 정공 주입층에 사용되는 정공 수송성을 갖는 화합물이면, 중합체 등의 고분자 화합물이어도 되고 단량체 등의 저분자 화합물이어도 되며, 고분자 화합물인 것이 바람직하다.

[0313] 정공 수송성 화합물로는, 양극 (2) 에서 정공 주입층 (3) 으로의 전하 주입 장벽의 관점에서 4.5 eV ~ 6.0 eV 의 이온화 포텐셜을 갖는 화합물이 바람직하다. 정공 수송성 화합물의 예로는, 방향족 아민 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체, 올리고티오펜 유도체, 폴리티오펜 유도체, 벤질페닐 유도체, 플루오렌기로 3 급 아민을 연결한 화합물, 히드라존 유도체, 실라잔 유도체, 실란아민 유도체, 포스파민 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 폴리아닐린 유도체, 폴리피롤 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리티에닐렌비닐렌 유도체, 폴리퀴놀린 유도체, 폴리퀴녹살린 유도체, 카본 등을 들 수 있다.

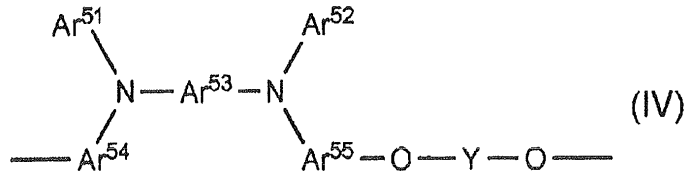
[0314] 한편, 본 발명에 있어서 유도체란, 예를 들어 방향족 아민 유도체를 예로 하면, 방향족 아민 그 자체 및 방향족 아민을 주 골격으로 하는 화합물을 함유하는 것으로, 중합체이어도 되고 단량체이어도 된다.

[0315] 정공 주입층 (3) 의 재료로서 사용되는 정공 수송성 화합물은, 이러한 화합물 중 어느 1 종을 단독으로 함유하고 있어도 되고, 2 종 이상을 함유하고 있어도 된다. 2 종 이상의 정공 수송성 화합물을 함유하는 경우, 그 조합은 임의이지만, 방향족 3 급 아민 고분자 화합물 1 종 또는 2 종 이상과 그 밖의 정공 수송성 화합물 1 종 또는 2 종 이상을 병용하는 것이 바람직하다.

[0316] 상기 예시한 중에서도 비정질성, 가시광 투과율의 면에서 방향족 아민 화합물이 바람직하고, 특히 방향족 3 급 아민 화합물이 바람직하다. 여기서, 방향족 3 급 아민 화합물이란, 방향족 3 급 아민 구조를 갖는 화합물로서, 방향족 3 급 아민 유래의 기를 갖는 화합물도 포함한다.

[0317] 방향족 3 급 아민 화합물의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 표면 평활화 효과에 의한 균일한 발광의 면에서 중량 평균 분자량이 1000 이상, 1000000 이하의 고분자 화합물 (반복 단위가 연이어진 중합형 화합물) 이 더욱 바람직하다. 방향족 3 급 아민 고분자 화합물의 바람직한 예로서, 하기 식 (IV) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 고분자 화합물을 들 수 있다.

[0318] [화학식 40]

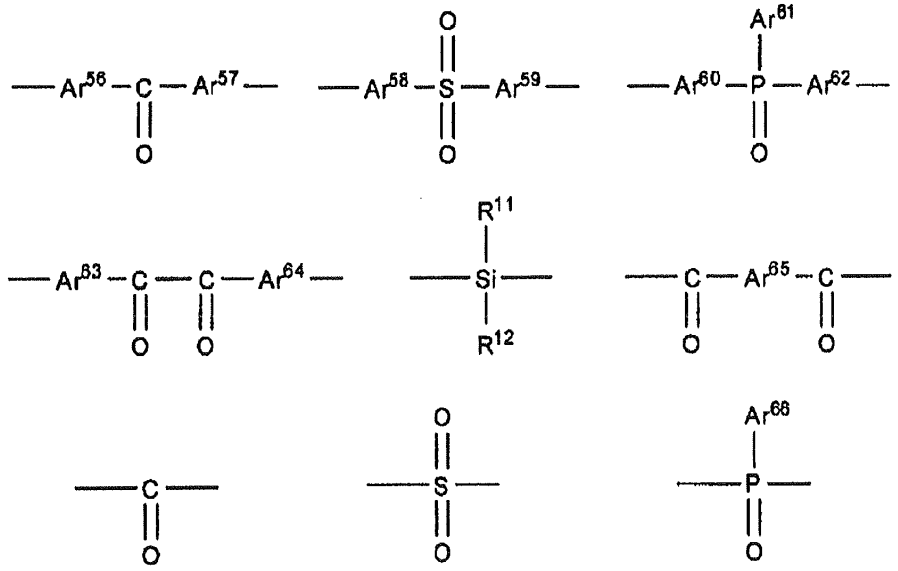


(IV)

[0319]

[0320] (식 (IV) 중, Ar^{51} 및 Ar^{52} 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 복소 고리기를 나타낸다. Ar^{53} ~ Ar^{55} 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 복소 고리기를 나타낸다. Y 는, 하기 연결기군 중에서 선택되는 연결기를 나타낸다. 또한, Ar^{51} ~ Ar^{55} 중, 동일한 N 원자에 결합하는 2 개의 기는 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다)

[0321] [화학식 41]



[0322]

[0323] (상기 각 식 중, Ar^{56} ~ Ar^{66} 은 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 복소 고리기를 나타낸다. R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 임의의 치환기를 나타낸다)

[0324] Ar^{51} ~ Ar^{66} 의 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소 고리기로는, 고분자 화합물의 용해성, 내열성, 정공 주입·수송성의 면에서 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 페난트렌 고리, 티오펜 고리, 피리딘 고리 유래의 기가 바람직하고, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리 유래의 기가 더욱 바람직하다.

[0325] Ar^{51} ~ Ar^{66} 의 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소 고리기는, 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 그 치환기의 분자량으로는 통상 400 이하, 그 중에서도 250 이하 정도가 바람직하다. 그 치환기로는, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 방향족 탄화수소기, 방향족 복소 고리기 등이 바람직하다.

[0326] R^{11} 및 R^{12} 가 임의의 치환기인 경우, 그 치환기로는 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 실릴기, 실록시기, 방향족 탄화수소기, 방향족 복소 고리기 등을 들 수 있다.

[0327] 식 (IV) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 방향족 3 급 아민 고분자 화합물의 구체예로는, 국제공개 제2005/089024 호에 기재된 것을 들 수 있다.

[0328] 또한, 정공 수송성 화합물로는, 폴리티오펜의 유도체인 3,4-ethylenedioxythiophene (3,4-에틸렌디옥시티오펜)을 고분자량 폴리스티렌술폰산 중에서 중합하여 이루어지는 도전성 폴리머 (PEDOT/PSS) 도 또한 바람직하다. 또한, 이 폴리머의 말단을 메타크릴레이트 등으로 캡한 것이어도 된다.

[0329] 그리고 정공 수송성 화합물로는, 후술하는 「정공 수송층」의 항에 기재된 불용화기를 갖는 화합물을 사용해도 된다. 불용화기를 갖는 화합물을 사용하는 경우의 막 형성 방법 등도 동일하다.

[0330] 정공 주입층 형성용 조성물 중의 정공 수송성 화합물의 농도는 본 발명의 효과를 현저히 손상시키지 않는 한 임의이지만, 막두께의 균일성의 면에서 통상 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 중량% 이상, 또한, 통상 70 중량% 이하, 바람직하게는 60 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 50 중량% 이하이다. 이 농도가 지나치게 크면 막두께 불균일함이 생길 가능성이 있고, 또한, 지나치게 작으면 막 형성된 정공 주입층에 결함이 생길 가능성이 있다.

[0331] (전자 수용성 화합물)

[0332] 정공 주입층 형성용 조성물은 정공 주입층의 구성 재료로서 전자 수용성 화합물을 함유하고 있는 것이 바람직하다.

[0333] 전자 수용성 화합물이란, 산화력을 갖고, 상기 서술한 정공 수송성 화합물로부터 1 전자 수용하는 능력을 갖는

화합물이 바람직하고, 구체적으로는, 전자 친화력이 4 eV 이상인 화합물이 바람직하고, 5 eV 이상의 화합물이 더욱 바람직하다.

[0334] 이와 같은 전자 수용성 화합물로는, 예를 들어, 트리아릴붕소 화합물, 할로겐화 금속, 루이스산, 유기산, 오늄염, 아릴아민과 할로겐화 금속의 염, 아릴아민과 루이스산의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 화합물 등을 들 수 있다. 더욱 구체적으로는, 4-이소프로필-4'-메틸디페닐요오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐술포늄테트라플루오로보레이트 등의 유기기가 치환된 오늄염 (국제공개 제 2005/089024호) ; 염화철 (III) (일본 공개특허공보 평11-251067호), 퍼옥소이황산암모늄 등의 고원자가의 무기 화합물 ; 테트라시아노에틸렌 등의 시아노 화합물, 트리스(펜타플루오로페닐)보란 (일본 공개특허공보 2003-31365호) 등의 방향족 붕소 화합물 ; 풀러렌 유도체 ; 요오드 ; 폴리스티렌술폰산 이온, 알킬벤젠술폰산 이온, 장뇌술폰산 이온 등의 술폰산 이온 등을 들 수 있다.

[0335] 이들 전자 수용성 화합물은, 정공 수송성 화합물을 산화시킴으로써 정공 주입층의 도전율을 향상시킬 수 있다.

[0336] 정공 주입층 또는 정공 주입층 형성용 조성물 중의 전자 수용성 화합물의 정공 수송성 화합물에 대한 함유량은 통상 0.1 몰 % 이상, 바람직하게는 1 몰 % 이상이다. 단, 통상 100 몰 % 이하, 바람직하게는 40 몰 % 이하이다.

[0337] (그 밖의 구성 재료)

[0338] 정공 주입층의 재료로는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한, 상기 서술한 정공 수송성 화합물이나 전자 수용성 화합물에 더하여, 추가로 그 밖의 성분을 함유시켜도 된다. 그 밖의 성분의 예로는, 각종 발광 재료, 전자 수송성 화합물, 바인더 수지, 도포성 개량제 등을 들 수 있다. 또한, 그 밖의 성분은 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0339] (용제)

[0340] 습식 막 형성법에 사용하는 정공 주입층 형성용 조성물의 용제 중 적어도 1 종은, 상기 서술한 정공 주입층의 구성 재료를 용해시킬 수 있는 화합물인 것이 바람직하다. 또, 이 용제의 비점은 통상 110 ℃ 이상, 바람직하게는 140 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 200 ℃ 이상, 통상 400 ℃ 이하, 그 중에서도 300 ℃ 이하인 것이 바람직하다. 용제의 비점이 지나치게 낮으면, 건조 속도가 지나치게 빨라, 막질이 악화될 가능성이 있다. 또한, 용제의 비점이 지나치게 높으면 건조 공정의 온도를 높게 할 필요가 있어, 다른 층이나 기판에 악영향을 줄 가능성이 있다.

[0341] 용제로서 예를 들어, 에테르계 용제, 에스테르계 용제, 방향족 탄화수소계 용제, 아미드계 용제 등을 들 수 있다.

[0342] 에테르계 용제로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 등의 지방족 에테르 ; 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 아니솔, 페네톨, 2-메톡시톨루엔, 3-메톡시톨루엔, 4-메톡시톨루엔, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔 등의 방향족 에테르 등을 들 수 있다.

[0343] 에스테르계 용제로는, 예를 들어, 아세트산페닐, 프로피온산페닐, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산프로필, 벤조산 n-부틸 등의 방향족 에스테르 등을 들 수 있다.

[0344] 방향족 탄화수소계 용제로는, 예를 들어, 톨루엔, 자일렌, 시클로헥실벤젠, 3-이소프로필비페닐, 1,2,3,4-테트라메틸벤젠, 1,4-디이소프로필벤젠, 시클로헥실벤젠, 메틸나프탈렌 등을 들 수 있다. 아미드계 용제로는, 예를 들어, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등을 들 수 있다.

[0345] 그 밖에 디메틸술폭사이드 등도 사용할 수 있다.

[0346] 이들 용제는 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용해도 된다.

[0347] (막 형성 방법)

[0348] 정공 주입층 형성용 조성물을 조제 후, 이 조성물을 습식 막 형성에 의해, 정공 주입층 (3) 의 하층에 해당하는 층 (통상은 양극 (2)) 상에 도포 막 형성하고, 건조시킴으로써 정공 주입층 (3) 을 형성한다.

[0349] 도포 공정에 있어서의 온도는, 조성물 중에 결정이 생기는 것으로 인한 막의 결손을 방지하기 위해 10 ℃ 이상이 바람직하고, 50 ℃ 이하가 바람직하다.

[0350] 도포 공정에 있어서의 상대 습도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않지만, 통상 0.01 ppm 이상, 통상 80 % 이하이다.

[0351] 도포 후, 통상 가열 등에 의해 정공 주입층 형성용 조성물의 막을 건조시킨다. 가열 공정에 있어서 사용하는 가열 수단의 예를 들면, 클린 오븐, 핫 플레이트, 적외선, 할로겐 히터, 마이크로파 조사 등을 들 수 있다.
그 중에서도, 막 전체에 균등하게 열을 부여하기 위해서는, 클린 오븐 및 핫 플레이트가 바람직하다.

[0352] 가열 공정에 있어서의 가열 온도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한, 정공 주입층 형성용 조성물에 사용한 용제의 비점 이상의 온도에서 가열하는 것이 바람직하다. 또, 정공 주입층에 사용한 용제가 2 종류 이상 함유되어 있는 혼합 용제인 경우, 적어도 1 종류가 그 용제의 비점 이상의 온도에서 가열되는 것이 바람직하다. 용제의 비점 상승을 고려하면, 가열 공정에 있어서는, 바람직하게는 120 ℃ 이상, 바람직하게는 410 ℃ 이하에서 가열하는 것이 바람직하다.

[0353] 가열 공정에 있어서, 가열 온도가 정공 주입층 형성용 조성물의 용제의 비점 이상이고, 또한 도포막의 충분한 불용화가 일어나지 않는다면 가열 시간은 한정되지 않지만, 바람직하게는 10 초 이상, 통상 180 분 이하이다.
가열 시간이 지나치게 길면 다른 층의 성분이 확산되는 경향이 있고, 지나치게 짧으면 정공 주입층이 불균질해지는 경향이 있다. 가열은 2 회로 나누어 실시해도 된다.

[0354] <진공 증착법에 의한 정공 주입층의 형성>

[0355] 진공 증착에 의해 정공 주입층 (3) 을 형성하는 경우에는, 정공 주입층 (3) 의 구성 재료 (전술한 정공 수송성 화합물, 전자 수용성 화합물 등) 의 1 종 또는 2 종 이상을 진공 용기 내에 설치된 도가니에 넣고 (2 종 이상의 재료를 사용하는 경우에는 각각의 도가니에 넣고), 진공 용기 내를 적당한 진공 펌프로 10^{-4} Pa 정도까지 배기시킨 후, 도가니를 가열하고 (2 종 이상의 재료를 사용하는 경우에는 각각의 도가니를 가열하고), 증발량을 제어하여 증발시키고 (2 종 이상의 재료를 사용하는 경우에는 각각 독립적으로 증발량을 제어하여 증발시키고), 도가니와 대향하여 놓여진 기판의 양극 (2) 상에 정공 주입층 (3) 을 형성시킨다. 또한, 2 종 이상의 재료를 사용하는 경우에는, 그들의 혼합물을 도가니에 넣고 가열, 증발시켜 정공 주입층 (3) 을 형성할 수도 있다.

[0356] 증착시의 진공도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않지만, 통상 0.1×10^{-6} Torr (0.13×10^{-4} Pa) 이상, 통상 9.0×10^{-6} Torr (12.0×10^{-4} Pa) 이하이다. 증착 속도는 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않지만, 통상 0.1 Å/초 이상, 통상 5.0 Å/초 이하이다. 증착시의 막 형성 온도는 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않지만, 바람직하게는 10 ℃ 이상에서, 바람직하게는 50 ℃ 이하에서 실시된다.

[0357] [4] 정공 수송층

[0358] 정공 수송층 (4) 은, 정공 주입층이 있는 경우에는 정공 주입층 (3) 위에, 정공 주입층 (3) 이 없는 경우에는 양극 (2) 위에 형성할 수 있다. 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 정공 수송층을 생략한 구성이어도 된다.

[0359] 정공 수송층 (4) 의 형성 방법은 진공 증착법이어도 되고, 습식 막 형성법이어도 되며, 특별히 제한은 없지만, 다크 스폿 저감의 관점에서 정공 수송층 (4) 을 습식 막 형성법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.

[0360] 정공 수송층 (4) 을 형성하는 재료로는, 정공 수송성이 높으며 또한 주입된 정공을 효율적으로 수송할 수 있는 재료인 것이 바람직하다. 그 때문에, 이온화 포텐셜이 작고, 가시광의 광에 대하여 투명성이 높고, 정공 이동도가 크고, 안정성이 우수하며, 트랩이 되는 불순물이 제조시나 사용때에 잘 발생하지 않는 것이 바람직하다.
또한, 많은 경우, 발광층 (5) 에 접하기 때문에, 발광층 (5) 으로부터의 발광을 소광하거나, 발광층 (5) 과의 사이에서 엑시플렉스를 형성하여 효율을 저하시키거나 하지 않는 것이 바람직하다.

[0361] 이러한 정공 수송층 (4) 의 재료로는, 종래 정공 수송층의 구성 재료로서 사용되고 있는 재료이면 되고, 예를 들어 전술한 정공 주입층 (3) 에 사용되는 정공 수송성 화합물로서 예시한 것을 들 수 있다. 또, 아릴아민 유도체, 플루오렌 유도체, 스피로 유도체, 카르바졸 유도체, 피리딘 유도체, 피라진 유도체, 피리미딘 유도체, 트리아진 유도체, 퀴놀린 유도체, 페난트롤린 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체, 실롤 유도체, 올리고티오펜 유도체, 축합 다고리 방향족 유도체, 금속 착물 등을 들 수 있다.

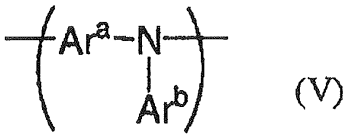
[0362] 또, 예를 들어, 폴리비닐카르바졸 유도체, 폴리아릴아민 유도체, 폴리비닐트리페닐아민 유도체, 폴리플루오렌 유도체, 폴리아릴렌 유도체, 테트라페닐벤지딘을 함유하는 폴리아릴렌에테르술폰 유도체, 폴리아릴렌비닐렌 유

도체, 폴리실록산 유도체, 폴리티오펜 유도체, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 유도체 등을 들 수 있다. 이들은 교호 공중합체, 랜덤 중합체, 블록 중합체 또는 그래프트 공중합체 중 어느 것이어도 된다. 또, 주사슬에 분지가 있고 말단부가 3 개 이상 있는 고분자나 소위 덴드리머이어도 된다.

[0363] 그 중에서도, 폴리아릴아민 유도체나 폴리아릴렌 유도체가 바람직하다.

[0364] 폴리아릴아민 유도체로는, 하기 식 (V) 로 나타내는 반복 단위를 포함하는 중합체인 것이 바람직하다. 특히, 하기 식 (V) 로 나타내는 반복 단위로 이루어지는 중합체인 것이 바람직하고, 이 경우, 반복 단위 각각에 있어서, Ar^a 또는 Ar^b 가 상이한 것이어도 된다.

[0365] [화학식 42]



(V)

[0366]

[0367] (일반식 (V) 중, Ar^a 및 Ar^b 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 나타낸다)

[0368] 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기로는, 예를 들어 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리 등의, 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 5 축합 고리 유래의 기 및 이들 고리가 2 고리 이상 직접 결합으로 연결되어 이루어지는 기를 들 수 있다.

[0369] 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 복소고리기로는, 예를 들어 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 피롤 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피롤 고리, 티에노피롤 고리, 티에노티오펜 고리, 푸로피롤 고리, 푸로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 시노린 고리, 퀴녹살린 고리, 페난트리딘 고리, 벤조이미다졸 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리논 고리, 아줄렌 고리 등의, 5 또는 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 4 축합 고리 유래의 기 및 이들 고리가 2 고리 이상 직접 결합으로 연결되어 이루어지는 기를 들 수 있다.

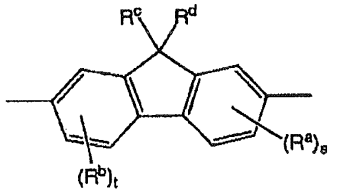
[0370] 유기 용제에 대한 용해성, 내열성의 면에서, Ar^a 및 Ar^b 는 각각 독립적으로 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 트리페닐렌 고리, 피렌 고리, 티오펜 고리, 피리딘 고리, 플루오렌 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 고리 유래의 기나 벤젠 고리가 2 고리 이상 연결되어 이루어지는 기 (예를 들어, 비페닐기 (비페닐렌기) 나 터페닐기 (터페닐렌기)) 가 바람직하다.

[0371] 그 중에서도, 벤젠 고리 유래의 기 (페닐기), 벤젠 고리가 2 고리 연결되어 이루어지는 기 (비페닐기) 및 플루오렌 고리 유래의 기 (플루오레닐기) 가 바람직하다.

[0372] Ar^a 및 Ar^b 에 있어서의 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소 고리기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알콕시카르보닐기, 디알킬아미노기, 디아릴아미노기, 아실기, 할로겐 원자, 할로알킬기, 알킬티오기, 아릴티오기, 실릴기, 실록시기, 시아노기, 방향족 탄화수소기, 방향족 복소 고리기 등을 들 수 있다.

[0373] 폴리아릴렌 유도체로는, 상기 일반식 (V) 에 있어서의 Ar^a 또는 Ar^b 로서 예시한 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기 등의 아릴렌기를 그 반복 단위에 갖는 중합체를 들 수 있다. 폴리아릴렌 유도체로는, 하기 식 (VI) 및/또는 하기 식 (VII) 로 이루어지는 반복 단위를 갖는 중합체가 바람직하다.

[0374] [화학식 43]

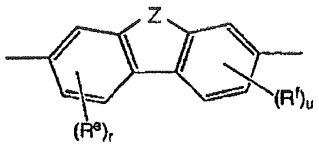


(VI)

[0375]

[0376] (식 (VI) 중, R^a, R^b, R^c 및 R^d 는 각각 독립적으로 알킬기, 알콕시기, 페닐알킬기, 페닐알콕시기, 페닐기, 페녹시기, 알킬페닐기, 알콕시페닐기, 알킬카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 또는 카르복시기를 나타낸다. t 및 s 는 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다. t 또는 s 가 2 이상인 경우, 1 분자 중에 포함되는 복수의 R^a 또는 R^b 는 동일하거나 상이해도 되고, 인접하는 R^a 또는 R^b 끼리로 고리를 형성하고 있어도 된다)

[0377] [화학식 44]



(VII)

[0378]

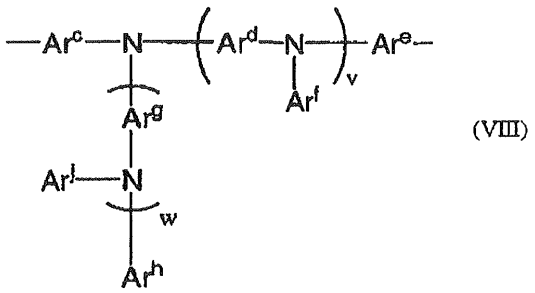
[0379] (일반식 (VII) 중, R^e 및 R^f 는 각각 독립적으로 상기 일반식 (VI) 에 있어서의 R^a, R^b, R^c 또는 R^d 와 동일한 의미이다. r 및 u 는 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다. r 또는 u 가 2 이상인 경우, 1 분자 중에 포함되는 복수의 R^e 및 R^f 는 동일하거나 상이해도 되고, 인접하는 R^e 또는 R^f 끼리로 고리를 형성하고 있어도 된다. Z 는 5 원자 고리 또는 6 원자 고리를 구성하는 원자 또는 원자군을 나타낸다)

[0380] Z 의 구체예로는, -O-, $-BR^x-$, $-NR^x-$, $-SiR^x_2-$, $-PR^x-$, $-SR^x-$, $-CR^x_2-$ 또는 이들이 결합하여 이루어지는 기이다.

또한, R^x 는, 수소 원자 또는 임의의 유기기를 나타낸다. 본 발명에 있어서의 유기기란, 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하는 기이다.

[0381] 또, 폴리아릴렌 유도체로는, 상기 식 (VI) 및/또는 상기 식 (VII) 로 이루어지는 반복 단위에 더하여, 추가로 하기 식 (VIII) 으로 나타내는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0382] [화학식 45]



(VIII)

[0383]

[0384] (식 (VIII) 중, Ar^c ~ Ar^j 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 나타낸다. v 및 w 는 각각 독립적으로 0 또는 1 을 나타낸다)

[0385] Ar^c ~ Ar^j 의 구체예로는, 상기 식 (V) 에 있어서의 Ar^a 및 Ar^b 와 동일하다.

[0386] 상기 일반식 (VI) ~ (VIII) 의 구체예 및 폴리아릴렌 유도체의 구체예 등은 일본 공개특허공보 2008-98619호에 기재된 것 등을 들 수 있다.

[0387] 습식 막 형성법으로 정공 수송층 (4) 을 형성하는 경우에는, 상기 정공 주입층 (3) 의 형성과 동일하게 하여 정공 수송층 형성용 조성물을 조제한 후, 습식 막 형성 후, 가열 건조시킨다.

[0388] 정공 수송층 형성용 조성물에는, 상기 서술한 정공 수송성 화합물 외에 용제를 함유한다. 사용하는 용제는 상기 정공 주입층 형성용 조성물에 사용한 것과 동일하다. 또, 막 형성 조건, 가열 건조 조건 등도 정공 주입층 (3) 형성의 경우와 동일하다. 진공 증착법에 의해 정공 수송층을 형성하는 경우도 또한, 그 막 형성 조건 등은 상기 정공 주입층 (3) 형성의 경우와 동일하다. 정공 수송층 (4) 은, 상기 정공 수송성 화합물 외에 각종 발광 재료, 전자 수송성 화합물, 바인더 수지, 도포성 개량제 등을 함유하고 있어도 된다.

[0389] 정공 수송층 (4) 은 또한, 불용화기를 갖는 화합물 (이하, 「불용화성 화합물」이라고 한다) 을 불용화하여 형성되는 층인 것이 내열성, 또는 막 형성성의 관점에서 바람직하다. 불용화성 화합물은 불용화기를 갖는 화합물로서, 불용화함으로써 불용화 폴리머를 형성한다.

[0390] 불용화기란, 열 및 활성 에너지선의 조사 중 적어도 일방에 의해 반응하는 기이고, 반응 후에는 반응 전과 비교하여 유기 용제나 물에 대한 용해성을 저하시키는 효과를 갖는 기이다. 본 발명에 있어서는, 불용화기는 탈리기 또는 가교성기인 것이 바람직하다.

[0391] 탈리기란, 결합하고 있는 방향족 탄화수소 고리로부터 70 ℃ 이상에서 해리되고, 또한 용제에 대하여 가용성을 나타내는 기를 말한다. 여기서, 용제에 대하여 가용성을 나타낸다란, 화합물이 열 및 활성 에너지선의 조사 중 적어도 일방에 의해 반응하기 전의 상태에서, 상온에서 톨루엔에 0.1 중량% 이상 용해되는 것을 말하고, 화합물의 톨루엔에 대한 용해성은 바람직하게는 0.5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 1 중량% 이상이다.

[0392] 이 탈리기로서 바람직하게는, 방향족 탄화수소 고리측에 극성기를 형성하지 않고 열 해리되는 기로, 역 (逆) 딜스 알더 반응에 의해 열 해리되는 기인 것이 보다 바람직하다. 그리고 또, 100 ℃ 이상에서 열 해리되는 기인 것이 바람직하고, 300 ℃ 이하에서 열 해리되는 기인 것이 바람직하다.

[0393] 또한, 가교성기의 예를 들면, 옥세탄, 에폭시 등의 고리형 에테르 유래의 기 ; 비닐기, 트리플루오로비닐기, 스티릴기, 아크릴기, 메타크릴로일, 신나모일 등의 불포화 이중 결합 유래의 기 ; 벤조시클로부탄 유래의 기 등을 들 수 있다.

[0394] 불용화성 화합물은, 모노머, 올리고머, 폴리머 중 어느 것이어도 된다. 불용화성 화합물은 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용해도 된다.

[0395] 불용화성 화합물로는, 가교성기를 갖는 정공 수송성 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 정공 수송성 화합물의 예를 들면, 피리딘 유도체, 피라진 유도체, 피리미딘 유도체, 트리아진 유도체, 퀴놀린 유도체, 페난트롤린 유도체, 카르바졸 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체 등의 함질소 방향족 화합물 유도체 ; 트리페닐아민 유도체 ; 실롤 유도체 ; 올리고티오펜 유도체, 축합 다고리 방향족 유도체, 금속 착물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 피리딘 유도체, 피라진 유도체, 피리미딘 유도체, 트리아진 유도체, 퀴놀린 유도체, 페난트롤린 유도체, 카르바졸 유도체 등의 함질소 방향족 유도체 ; 트리페닐아민 유도체, 실롤 유도체, 축합 다고리 방향족 유도체, 금속 착물 등이 바람직하고, 특히 트리페닐아민 유도체가 보다 바람직하다.

[0396] 불용화성 화합물을 불용화하여 정공 수송층 (4) 을 형성하기 위해서는, 통상, 불용화성 화합물을 용제에 용해 또는 분산시킨 정공 수송층 형성용 조성물을 조제하고, 습식 막 형성에 의해 막 형성하여 불용화시킨다.

[0397] 정공 수송층 형성용 조성물에는 불용화성 화합물 외에, 불용화를 촉진시키는 첨가제를 함유하고 있어도 된다. 예를 들어, 불용화를 촉진시키는 가교형 첨가제의 예를 들면, 알킬페논 화합물, 아실포스핀옥사이드 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심에스테르 화합물, 아조 화합물, 오늄염 등의 중합 개시제 및 중합 촉진제 ; 축합 다고리 탄화수소, 포르피린 화합물, 디아릴케톤 화합물 등의 광 증감제 등을 들 수 있다.

[0398] 또한 추가로, 레벨링제, 소포제 등의 도포성 개량제 ; 전자 수용성 화합물 ; 바인더 수지 등을 함유하고 있어도 된다.

[0399] 정공 수송층 형성용 조성물은, 불용화성 화합물을 통상 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.05 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 통상 50 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 중량% 이하 함유한다.

[0400] 이러한 농도로 불용화성 화합물을 함유하는 정공 수송층 형성용 조성물을 하층 (통상적으로는 정공 주입층 (3)) 상에 막 형성 후, 가열 및/또는 광 등의 활성 에너지 조사에 의해 불용화성 화합물을 불용화시킨다.

[0401] 막 형성시의 온도, 습도 등의 조건은, 상기 정공 주입층 (3) 의 습식 막 형성시와 동일하다. 막 형성 후의 가열의 수법은 특별히 한정되지 않는다. 가열 온도 조건으로는 통상 120 ℃ 이상, 바람직하게는 400 ℃ 이

하이다. 가열 시간으로는, 통상 1 분 이상, 바람직하게는 24 시간 이하이다. 가열 수단으로는 특별히 한정되지 않지만, 막 형성된 층을 갖는 적층체를 핫 플레이트 상에 탑재하거나, 오븐 내에서 가열하는 등의 수단이 사용된다. 예를 들어, 핫 플레이트 상에서 120 ℃ 이상에서, 1 분간 이상 가열하는 등의 조건을 사용할 수 있다.

[0402] 광 등의 전자 에너지 조사에 의한 경우에는, 초고압 수은 램프, 고압 수은 램프, 할로겐 램프, 적외 램프 등의 자외·가시·적외광원을 직접 이용하여 조사하는 방법, 혹은 전술한 광원을 내장하는 마스크 얼라이너, 컨베이어형 광 조사 장치를 이용하여 조사하는 방법 등을 들 수 있다. 광 이외의 전자 에너지 조사에서는, 예를 들어 마그네트론에 의해 발생시킨 마이크로파를 조사하는 장치, 이른바 전자 레인지를 이용하여 조사하는 방법을 들 수 있다.

[0403] 조사 시간으로는, 막의 용해성을 저하시키기 위해 필요한 조건을 설정하는 것이 바람직한데, 통상 0.1 초 이상, 바람직하게는 10 시간 이하 조사된다.

[0404] 가열 및 광 등의 전자 에너지 조사는, 각각 단독으로 혹은 조합하여 실시해도 된다. 조합하는 경우, 실시하는 순서는 특별히 한정되지 않는다.

[0405] 이와 같이 하여 형성되는 정공 수송층 (4) 의 막두께는 통상 5 ㎚ 이상, 바람직하게는 10 ㎚ 이상이며, 또 통상 300 ㎚ 이하, 바람직하게는 100 ㎚ 이하이다.

[0406] [5] 발광층

[0407] 정공 수송층 (4) 위에는 통상, 발광층 (5) 이 형성된다. 발광층 (5) 은 예를 들어 전술한 발광 재료를 포함하는 층으로, 전계가 부여된 전극 사이에 있어서, 양극 (2) 으로부터 정공 주입층 (3) 을 통하여 주입된 정공과, 음극 (9) 으로부터 전자 수송층 (7) 을 통하여 주입된 전자의 재결합에 의해 여기된, 주된 발광원이 되는 층이다. 발광층 (5) 은 발광 재료 (도펀트) 와 1 종 또는 2 종 이상의 호스트 재료를 포함하는 것이 바람직하고, 발광층 (5) 은 본 발명의 유기 화합물을 호스트 재료로서 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 또, 발광층 (5) 은 진공 증착법으로 형성해도 되며, 본 발명의 조성물을 사용하여 습식 막 제조법에 의해서 제조된 층인 것이 특히 바람직하다.

[0408] 또한 발광층 (5) 은, 본 발명의 성능을 손상시키지 않는 범위에서 다른 재료, 성분을 함유하고 있어도 된다.

[0409] 일반적으로 유기 전계 발광 소자에 있어서 같은 재료를 사용한 경우, 전극간의 막두께가 얇은 쪽이 실효 전계가 커지기 때문에, 주입되는 전류가 많아지므로, 구동 전압은 저하된다. 그 때문에, 전극간 총 막두께는 얇은 쪽이 유기 전계 발광 소자의 구동 전압은 저하되지만, 지나치게 얇으면, ITO 등의 전극에서 기인하는 돌기에 의해 단락이 발생하기 때문에, 어느 정도의 막두께가 필요해진다.

[0410] 이러한 점에서부터, 본 발명에 있어서는, 발광층 (5) 이외에 정공 주입층 (3) 및 후술하는 전자 수송층 (7) 등의 유기층을 갖는 경우, 발광층 (5) 과 정공 주입층 (3) 이나 전자 수송층 (7) 등의 다른 유기층을 합한 총 막두께는 통상 30 ㎚ 이상, 바람직하게는 50 ㎚ 이상이고, 더욱 바람직하게는 100 ㎚ 이상이며, 통상 1000 ㎚ 이하, 바람직하게는 500 ㎚ 이하이고, 더욱 바람직하게는 300 ㎚ 이하이다. 또한, 발광층 (5) 이외의 정공 주입층 (3) 이나 후술하는 전자 주입층 (8) 의 도전성이 높은 경우, 발광층 (5) 에 주입되는 전하량이 증가하기 때문에, 예를 들어 정공 주입층 (3) 의 막두께를 두껍게 하고 발광층 (5) 의 막두께를 얇게 하여, 총 막두께를 어느 정도의 막두께를 유지한 채로 구동 전압을 내리는 것도 가능하다.

[0411] 따라서, 발광층 (5) 의 막두께는 통상 10 ㎚ 이상, 바람직하게는 20 ㎚ 이상이고, 통상 300 ㎚ 이하, 바람직하게는 200 ㎚ 이하이다. 또, 본 발명의 소자가 양극 및 음극의 양 극 사이에 발광층 (5) 만을 갖는 경우의 발광층 (5) 의 막두께는 통상 30 ㎚ 이상, 바람직하게는 50 ㎚ 이상, 통상 500 ㎚ 이하, 바람직하게는 300 ㎚ 이하이다.

[0412] [6] 정공 저지층

[0413] 정공 저지층 (6) 은, 발광층 (5) 상에 발광층 (5) 의 음극측 계면에 접하도록 적층 형성된다. 특히, 발광 물질로서 인광 재료를 사용하거나, 청색 발광 재료를 사용하거나 하는 경우, 정공 저지층 (6) 을 형성하는 것은 효과적이다. 정공 저지층 (6) 은 정공과 전자를 발광층 (5) 내에 가둬, 발광 효율을 향상시키는 기능을 갖는다. 즉, 정공 저지층 (6) 은, 발광층 (5) 으로부터 이동해 온 정공이 전자 수송층 (7) 에 도달하는 것을 저지함으로써, 발광층 (5) 내에서 전자와의 재결합 확률을 늘려, 생성된 여기자를 발광층 (5) 내에 가두는 역할

과, 전자 수송층 (7) 으로부터 주입된 전자를 효율적으로 발광층 (5) 방향으로 수송하는 역할이 있다.

[0414] 정공 저지층 (6) 을 구성하는 재료에 요구되는 물성으로는, 전자 이동도가 높고 정공 이동도가 낮은 것, 에너지 갭 (HOMO, LUMO 의 차) 가 큰 것, 여기 3 중항 준지위 (T1) 가 높은 것을 들 수 있다.

[0415] 이러한 조건을 만족하는 정공 저지층 재료로는, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(페놀라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(트리페닐실라놀라토)알루미늄 등의 혼합 배위자 착물, 비스(2-메틸-8-퀴놀라토)알루미늄-μ-옥소-비스-(2-메틸-8-퀴놀리라토)알루미늄 2 핵 금속 착물 등의 금속 착물, 디스티릴비페닐 유도체 등의 스티릴 화합물 (일본국 공개특허공보 평11-242996호), 3-(4-비페닐일)-4-페닐-5(4-tert-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 등의 트리아졸 유도체 (일본국 공개특허공보 평7-41759호), 바소쿠프로인 등의 페난트롤린 유도체 (일본국 공개특허공보 평10-79297호) 를 들 수 있다.

[0416] 또한, 국제공개 제2005/022962호에 기재된 2, 4, 6 위치가 치환된 피리딘 고리를 적어도 1 개 갖는 화합물도 정공 저지 재료로서 바람직하다.

[0417] 정공 저지층 (6) 의 막두께는, 통상 0.3 nm 이상, 바람직하게는 0.5 nm 이상이고, 통상 100 nm 이하, 바람직하게는 50 nm 이하이다.

[0418] 정공 저지층 (6) 도 정공 주입층 (3) 과 동일한 방법으로 형성할 수 있지만, 통상적으로는 진공 증착법이 사용된다.

[0419] [7] 전자 수송층

[0420] 전자 수송층 (7) 은 소자의 발광 효율을 더욱 향상시키는 것을 목적으로 하여, 정공 저지층 (6) 과 전자 주입층 (8) 사이에 형성된다. 전자 수송층 (7) 은, 전계가 부여된 전극 사이에서 음극 (9) 으로부터 주입된 전자를 효율적으로 발광층 (5) 의 방향으로 수송할 수 있는 화합물로부터 형성된다. 전자 수송층 (7) 에 사용되는 전자 수송성 화합물로는, 음극 (9) 또는 전자 주입층 (8) 으로부터의 전자 주입 효율이 높으며 또한 높은 전자 이동도를 갖고 주입된 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 화합물인 것이 필요하다.

[0421] 이러한 조건을 만족하는 재료로는, 8-하이드록시퀴놀린의 알루미늄 착물 등의 금속 착물 (일본 공개특허공보 소59-194393호), 10-하이드록시벤조[h]퀴놀린의 금속 착물, 옥사디아졸 유도체, 디스티릴비페닐 유도체, 실롤 유도체, 3- 또는 5-하이드록시플라본 금속 착물, 벤즈옥사졸 금속 착물, 벤조티아졸 금속 착물, 트리스벤즈이미다졸릴벤젠 (미국 특허 제5645948호 공보), 퀴녹살린 화합물 (일본 공개특허공보 평6-207169호), 페난트롤린 유도체 (일본 공개특허공보 평5-331459호), 2-t-부틸-9,10-N,N'-디시아노안트라퀴논디이민, n 형 수소화 비정질 탄화실리콘, n 형 황화 아연, n 형 셀렌화 아연 등을 들 수 있다.

[0422] 전자 수송층 (7) 의 막두께는, 통상 하한은 1 nm, 바람직하게는 5 nm 정도이고, 상한은 통상 300 nm, 바람직하게는 100 nm 정도이다.

[0423] 전자 수송층 (7) 은 정공 주입층 (3) 과 동일하게 하여 습식 막 형성법 또는 진공 증착법에 의해 형성되지만, 통상적으로는 진공 증착법이 사용된다.

[0424] [8] 전자 주입층

[0425] 전자 주입층 (8) 은 음극 (9) 으로부터 주입된 전자를 효율적으로 발광층 (5) 에 주입하는 역할을 한다. 전자 주입을 효율적으로 실시하기 위해서는, 전자 주입층 (8) 을 형성하는 재료는 일함수가 낮은 금속이 바람직하며, 나트륨이나 세슘 등의 알칼리 금속, 바륨이나 칼슘 등의 알칼리 토금속이 사용된다. 전자 주입층 (8) 의 막두께는 0.1 ~ 5 nm 가 바람직하다.

[0426] 또한, 음극 (9) 과 전자 수송층 (7) 의 계면에 LiF, MgF_2, Li_2O, Cs_2CO_3 등의 극박 절연막 (0.1 ~ 5 nm) 을 삽입하는 것도, 소자의 효율을 향상시키는 유효한 방법이다 (Appl. Phys. Lett.,70 권, 152 페이지, 1997년 ; 일본 공개특허공보 평10-74586호 ; IEEE Trans. Electron. Devices, 44 권, 1245 페이지, 1997년 ; SID 04 Digest, 154 페이지).

[0427] 또한, 바소페난트롤린 등의 함질소 복소 고리 화합물이나 8-하이드록시퀴놀린의 알루미늄 착물 등의 금속 착물로 대표되는 유기 전자 수송 재료에, 나트륨, 칼륨, 세슘, 리튬, 루비듐 등의 알칼리 금속을 도프함으로써 (일본 공개특허공보 평10-270171호, 일본 공개특허공보 2002-100478호, 일본 공개특허공보 2002-100482호 등에 기재), 전자 주입·수송성이 향상되어 우수한 막질을 양립시키는 것이 가능해지기 때문에 바람직하다. 이 경우의 막두께는 통상 5 nm 이상, 바람직하게는 10 nm 이상이고, 통상 200 nm 이하, 바람직하게는 100 nm 이하이

다.

[0428] 전자 주입층 (8) 은 발광층 (5) 과 동일하게 하여 습식 막 형성법, 또는 진공 증착법에 의해 형성된다. 진공 증착법의 경우에는, 진공 용기 내에 설치된 도가니 또는 금속 보트에 증착원을 넣고, 진공 용기 내를 적당한 진공 펌프로 10^{-4} Pa 정도까지 배기한 후, 도가니 또는 금속 보트를 가열하여 증발시키고, 도가니 또는 금속 보트와 대향하여 놓여진 기판 상에 전자 주입층을 형성한다.

[0429] 알칼리 금속의 증착은, 크롬산 알칼리 금속과 환원제를 니크롬에 충전한 알칼리 금속 디스펜서를 사용하여 실시한다. 이 디스펜서를 진공 용기 내에서 가열함으로써, 크롬산 알칼리 금속이 환원되어 알칼리 금속이 증발된다. 유기 전자 수송 재료와 알칼리 금속을 공증착하는 경우에는, 유기 전자 수송 재료를 진공 용기 내에 설치된 도가니에 넣고, 진공 용기 내를 적당한 진공 펌프로 10^{-4} Pa 정도까지 배기한 후, 각각의 도가니 및 디스펜서를 동시에 가열하여 증발시키고, 도가니 및 디스펜서와 대향하여 놓여진 기판 상에 전자 주입층을 형성한다.

[0430] 이 때, 전자 주입층 (8) 의 막두께 방향에 있어서 균일하게 공증착되지만, 막두께 방향에 있어서 농도 분포가 있어도 상관없다.

[0431] [9] 음극

[0432] 음극 (9) 은 발광층측의 층 (전자 주입층 (8) 또는 발광층 (5) 등) 에 전자를 주입하는 역할을 한다. 음극 (9) 으로서 사용되는 재료는 상기 양극 (2) 에 사용되는 재료를 사용하는 것도 가능하지만, 효율적으로 전자 주입을 실시하기 위해서는 일함수가 낮은 금속이 바람직하고, 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 알루미늄, 은 등의 적당한 금속 또는 그들의 합금이 사용된다. 구체예로는, 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금, 알루미늄-리튬 합금 등의 낮은 일함수 합금 전극을 들 수 있다.

[0433] 음극 (9) 의 막두께는 통상 양극 (2) 과 동일하다. 낮은 일함수 금속으로 이루어지는 음극을 보호할 목적에서, 이 위에 추가로 일함수가 높고 대기에 대하여 안정적인 금속층을 적층하는 것은 소자의 안정성을 증가시킨다. 이 목적을 위해서는, 알루미늄, 은, 구리, 니켈, 크롬, 금, 백금 등의 금속이 사용된다.

[0434] [10] 그 밖의 구성층

[0435] 이상, 도 1 에 나타내는 층 구성의 소자를 중심으로 설명했지만, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서의 양극 (2) 및 음극 (9) 과 발광층 (5) 사이에는 그 성능을 손상시키지 않는 한, 상기 설명에 있는 층 외에도 임의의 층을 가지고 있어도 되며, 또한 발광층 (5) 이외의 임의의 층을 생략해도 된다.

[0436] 정공 저지층 (6) 과 동일한 목적으로, 정공 수송층 (4) 과 발광층 (5) 사이에 전자 저지층을 형성하는 것도 효과적이다. 전자 저지층은 발광층 (5) 으로부터 이동해 온 전자가 정공 수송층 (4) 에 도달하는 것을 저지함으로써, 발광층 (5) 내에서 정공과의 재결합 확률을 늘려, 생성된 여기자를 발광층 (5) 내에 가두는 역할과, 정공 수송층 (4) 으로부터 주입된 정공을 효율적으로 발광층 (5) 방향으로 수송하는 역할이 있다.

[0437] 전자 저지층에 요구되는 특성으로는, 정공 수송성이 높고, 에너지 갭 (HOMO, LUMO 의 차) 이 큰 것, 여기 3 중항 준위 (T1) 가 높은 것을 들 수 있다. 또한, 발광층 (5) 을 습식 막 형성법으로 형성하는 경우, 전자 저지층도 습식 막 형성법으로 형성하는 것이 소자 제조가 용이해지기 때문에 바람직하다.

[0438] 이 때문에, 전자 저지층도 습식 막 형성 적합성을 갖는 것이 바람직하고, 이러한 전자 저지층에 사용되는 재료로는 F8-TFB 로 대표되는 디옥틸플루오렌과 트리페닐아민의 공중합체 (국제공개 제2004/084260호) 등을 들 수 있다.

[0439] 또, 도 1 과는 반대의 구조, 즉, 기판 (1) 상에 음극 (9), 전자 주입층 (8), 전자 수송층 (7), 정공 저지층 (6), 발광층 (5), 정공 수송층 (4), 정공 주입층 (3), 양극 (2) 의 순서대로 적층하는 것도 가능하며, 적어도 일방이 투명성이 높은 2 장의 기판 사이에 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 형성하는 것도 가능하다.

[0440] 또한, 도 1 에 나타내는 층 구성을 복수단 포갠 구조 (발광 유닛을 복수 적층시킨 구조) 로 하는 것도 가능하다. 그 때에는 단 사이 (발광 유닛 사이) 의 계면층 (양극이 ITO, 음극이 Al 인 경우에는 그 2 층) 대신에 예를 들어 V_2O_5 등을 전하 발생층으로서 사용하면 단 사이의 장벽이 적어져, 발광 효율·구동 전압의 관점에서 보다 바람직하다.

[0441] 본 발명은, 유기 전계 발광 소자가 단일 소자, 어레이 형상으로 배치된 구조로 이루어지는 소자, 양극과 음극이

X-Y 매트릭스 형상으로 배치된 구조 중 어느 것에서나 적용할 수 있다.

[0442] [표시 장치 및 조명 장치]

[0443] 본 발명의 표시 장치 및 조명 장치는, 전술한 바와 같은 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 사용한 것이다. 본 발명의 표시 장치 및 조명 장치의 형식이나 구조에 관해서는 특별히 제한은 없고, 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 사용하여 통상적인 방법에 따라서 조립할 수 있다.

[0444] 예를 들어, 「유기 EL 디스플레이」 (오옴사, 2004년 8월20일 발행, 토기토 시즈오, 아다치 치하유, 무라타 히데유키 저) 에 기재되어 있는 방법으로 본 발명의 표시 장치 및 조명 장치를 형성할 수 있다.

[0445] 실시예

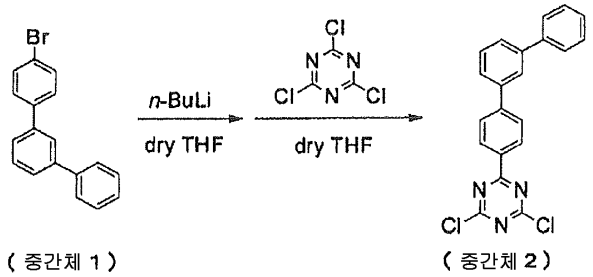
[0446] 이하 실시예를 나타내어 본 발명에 관해서 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니라, 본 발명은 그 요지를 일탈하지 않는 한 임의로 변경하여 실시할 수 있다.

[0447] [본 발명의 유기 화합물의 합성]

[0448] <화합물 (C-1) 의 합성예>

[0449] (중간체 2 의 합성)

[0450] [화학식 46]



(중간체 1) (중간체 2)

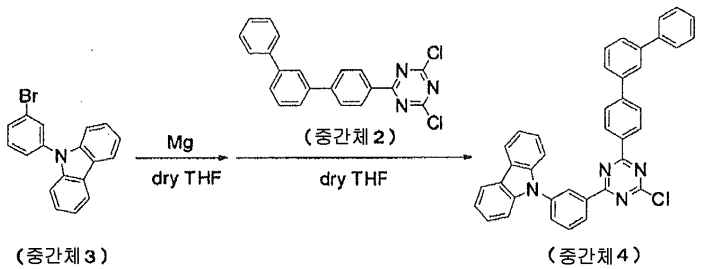
[0451]

[0452] 중간체 1 (21.0 g, 67.9 mmol) 의 건조 테트라하이드로푸란 (THF) (210 mℓ) 용액을 -78 ℃ 까지 냉각 후, n-부틸리튬의 헥산 용액 (1.6 M, 42 mℓ) 을 적하하고, 1 시간 교반하여 리튬 시약을 얻었다. 염화시아눌 (25.0 g, 136 mmol) 의 건조 THF (250 mℓ) 용액에 먼저 조제한 리튬 시약을 적하하고, 3 시간 교반하였다. 반응 용액을 얼음물 (300 mℓ) 에 붓고, 1 N 염산에 의해 pH < 4 로 하여, 염화메틸렌 (100 mℓ) 으로 2 번 추출하였다.

유기층을 포화 염화나트륨 수용액 (100 mℓ) 으로 2 번 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 헥산/염화메틸렌 = 3/1 의 전개 용매로 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 중간체 2 (12.5 g, 49 %) 를 얻었다. 또, 중간체 1 은 일본 공개특허공보 2010-206191호에 기재된 방법을 참고로 하여 합성하였다.

[0453] (중간체 4 의 합성)

[0454] [화학식 47]



(중간체 3) (중간체 4)

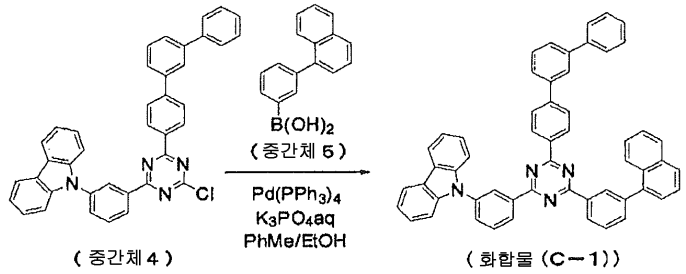
[0455]

[0456] Mg 조각에 중간체 3 (21.0 g, 65.2 mmol) 의 건조 THF (45 mℓ) 용액을 서서히 환류하도록 적하하고, 60 ℃ 에서 1 시간 교반하여 그리냐르 시약을 얻었다. 중간체 2 (11.9 g, 32.0 mmol) 의 건조 THF (120 mℓ) 용액에 먼저 조제한 그리냐르 시약을 적하하고, 45 ℃ 에서 6 시간 교반하였다. 반응 용액을 얼음물 (200 mℓ) 에 붓고, 염화메틸렌 (400 mℓ) 으로 추출하였다. 유기층을 포화 염화나트륨 수용액 (100 mℓ) 으로 2 번 세정하고, 황산

마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 헥산/염화메틸렌 = 2/1 의 전개 용매로 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 중간체 4 (13.4 g, 73 %) 를 얻었다. 또, 중간체 3 은 일본 공개특허공보 2010-206191호에 기재된 방법을 참고로 하여 합성하였다.

[0457] (본 발명 화합물 (C-1) 의 합성)

[0458] [화학식 48]



[0459]

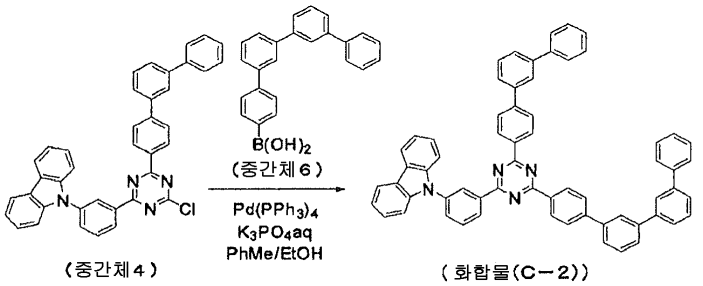
[0460] 중간체 4 (2.00 g, 3.41 mmol) 와 중간체 5 (1.11 g, 4.47 mmol) 에, 질소 버블링을 실시한 톨루엔/에탄올 혼합 용액 (2:1, 30 ml) 을 첨가하고, 추가로 $Pd(PPh_3)_4$ (200 mg, 0.172 mmol), 질소 버블링을 실시한 인산3칼륨 수용액 (2.0 M, 5 ml) 을 순서대로 첨가한 후, 가열 환류시키면서 4 시간 교반을 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 톨루엔을 사용하여 추출을 실시하였다. 유기층을 포화 염화나트륨 수용액으로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 헥산/염화메틸렌 = 2/1 의 전개 용매로 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 화합물 (C-1) (1.71 g, 67 %) 을 얻었다. ^1H NMR 의 측정 결과를 하기에 나타낸다. 또한 시차 주사 열량 분석 (DSC 분석) 에 의해, 화합물 (C-1) 의 유리 전이 온도는 113 ℃ 로 결정하였다. 또, 중간체 5 는 국제공개 제2011/024922호에 기재된 방법을 참고로 하여 합성하였다.

^1H NMR : δ [ppm] 8.99 (m, 1H), 8.90-8.80 (m, 5H), 8.18 (d, 2H), 7.95-7.91 (m, 3H), 7.87 (m, 1H), 7.81-7.30 (m, 5H), 7.77-7.36 (m, 24H).

[0461]

[0462] <본 발명 화합물 (C-2) 의 합성예>

[0463] [화학식 49]



[0464]

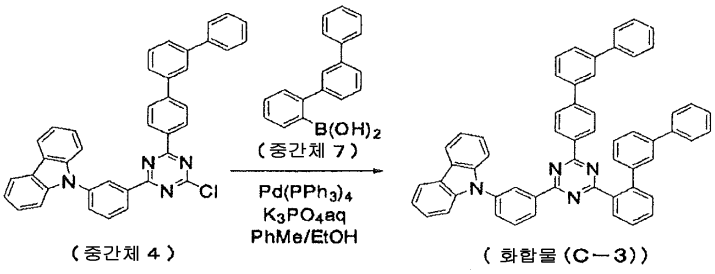
[0465] 중간체 4 (2.60 g, 4.44 mmol) 와 중간체 6 (2.02 g, 5.77 mmol) 에 질소 버블링을 실시한 톨루엔/에탄올 혼합 용액 (2:1, 45 ml) 을 첨가하고, 추가로 $Pd(PPh_3)_4$ (260 mg, 0.225 mmol), 질소 버블링을 실시한 인산3칼륨 수용액 (2.0 M, 7 ml) 을 순서대로 첨가한 후, 가열 환류시키면서 4 시간 교반을 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 톨루엔을 사용하여 추출을 실시하였다. 유기층을 포화 염화나트륨 수용액으로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 헥산/염화메틸렌 = 3/1 ~ 7/3 의 전개 용매로 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 화합물 (C-2) (2.59 g, 68 %) 을 얻었다. ^1H NMR 의 측정 결과를 하기에 나타낸다. 또한 시차 주사 열량 분석 (DSC 분석) 에 의해, 화합물 (C-2) 의 유리 전이 온도는 110 ℃ 로 결정하였다.

¹H NMR : δ [ppm] 9.02 (m, 1H), 8.95-8.91 (m, 1H), 8.89-8.85 (m, 4H), 8.21 (d, 2H), 7.96 (t, 1H), 7.90 (t, 1H), 7.88-7.83 (m, 7H), 7.70-7.32 (m, 25H).

[0466]

[0467] <본 발명 화합물 (C-3) 의 합성예>

[0468] [화학식 50]



[0469]

[0470] 중간체 4 (2.00 g, 3.41 mmol) 와 중간체 7 (1.22 g, 4.44 mmol) 에 질소 버블링을 실시한 톨루엔/에탄올 혼합 용액 (2:1, 30 ㎖) 을 첨가하고, 추가로 $Pd(PPh_3)_4$ (198 mg, 0.171 mmol), 질소 버블링을 실시한 인산3칼륨 수용액 (2.0 M, 5 ㎖) 을 순서대로 첨가한 후, 가열 환류시키면서 4 시간 교반을 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 톨루엔을 사용하여 추출을 실시하였다. 유기층을 포화 염화나트륨 수용액으로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 헥산/염화메틸렌 = 2/1 의 전개 용매로 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 화합물 (C-3) (1.41 g, 53 %) 을 얻었다. ^{1}H NMR 의 측정 결과를 하기에 나타낸다. 또한 시차 주사 열량 분석 (DSC 분석) 에 의해, 화합물 (C-3) 의 유리 전이 온도는 103 ℃ 로 결정하였다.

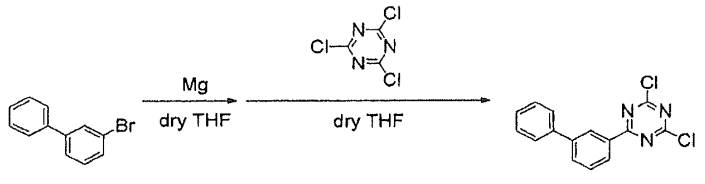
¹H NMR : δ [ppm] 8.49-8.44 (m, 4H), 8.34 (t, 1H), 8.19 (d, 2H), 7.84 (t, 1H), 7.71-7.19 (m, 28H), 7.08-7.05 (m, 1H), 6.99 (t, 1H).

[0471]

[0472] <본 발명 화합물 (C-4) 의 합성예>

[0473] (중간체 9 의 합성)

[0474] [화학식 51]

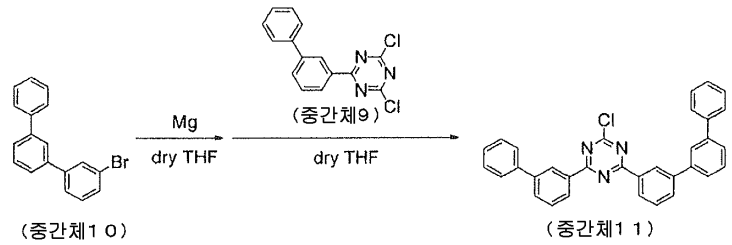


[0475]

[0476] Mg 조각에 중간체 8 (12.7 g, 54.5 mmol) 의 건조 THF (170 ㎖) 용액을 서서히 환류하도록 적하하고, 80 ℃ 오일 배스에서 1 시간 교반하여 그리냐르 시약을 얻었다. 염화시아눌 (21.6 g, 117 mmol) 의 건조 THF (170 ㎖) 용액에 먼저 조제한 그리냐르 시약을 적하하고, 50 ℃ 에서 6 시간 교반하였다. 반응 용액을 얼음물에 붓고, 염화메틸렌으로 추출하였다. 유기층을 포화 염화나트륨 수용액으로 2 번 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 헥산/염화메틸렌 = 4/1 ~ 3/1 의 전개 용매로 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하고, 다시 메탄올로 현탁 세정을 실시함으로써 중간체 9 (8.98 g, 55 %) 를 얻었다. 또, 중간체 8 은, 도쿄 카세이 공업 주식회사에서 구입하였다 (상품 코드 B2001, 3-브로모비페닐).

[0477] (중간체 11 의 합성)

[0478] [화학식 52]

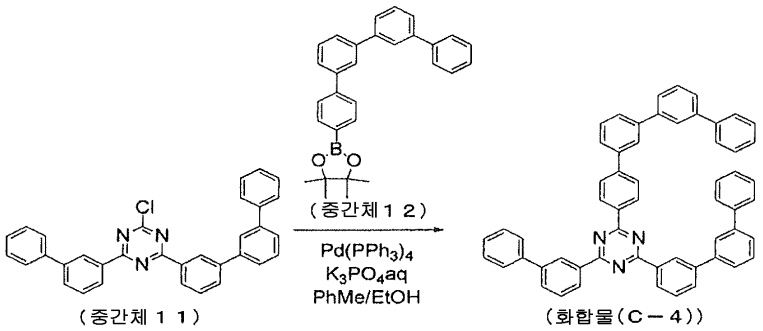
[0479] 

(중간체10) (중간체11)

[0480] Mg 조각에 중간체 10 (10.1 g, 32.7 mmol) 의 건조 THF (80 ㎖) 용액을 서서히 환류하도록 적하하고, 80 ℃ 오일 배스에서 1 시간 교반하여 그리냐르 시약을 얻었다. 중간체 9 (8.98 g, 29.7 mmol) 의 건조 THF (80 ㎖) 용액에 먼저 조제한 그리냐르 시약을 적하하고, 50 ℃ 에서 4 시간 교반하였다. 반응 용액을 얼음물에 붓고, 염화메틸렌으로 추출하였다. 유기층을 포화 염화나트륨 수용액으로 2 번 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 헥산/염화메틸렌 = 3/1 ~ 2/1 의 전개 용매로 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하고, 다시 메탄올로 현탁 세정을 실시함으로써 중간체 11 (6.72 g, 46 %) 을 얻었다. 또, 중간체 10 은 일본 공개특허공보 2010-206191호에 기재된 방법을 참고로 하여 합성하였다.

[0481] (본 발명 화합물 (C-4) 의 합성예)

[0482] [화학식 53]

[0483] 

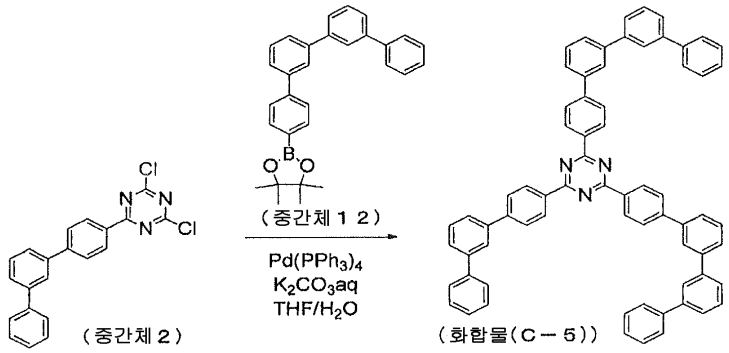
(중간체11) (화합물(C-4))

[0484] 중간체 11 (2.86 g, 5.77 mmol) 과 중간체 12 (3.24 g, 7.50 mmol) 에 질소 버블링을 실시한 톨루엔/에탄올 혼합 용액 (2:1, 56 ㎖) 을 첨가하고, 추가로 $Pd(PPh_3)_4$ (333 mg, 0.288 mmol), 질소 버블링을 실시한 인산3칼륨 수용액 (2.0 M, 9 ㎖) 을 순서대로 첨가한 후, 가열 환류시키면서 3 시간 교반을 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 톨루엔을 사용하여 추출을 실시하였다. 유기층을 포화 염화나트륨 수용액으로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 헥산/염화메틸렌 = 3/1 ~ 7/3 의 전개 용매로 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하고, 아세트산에틸/에탄올 용액으로 현탁 세정을 실시하여 화합물 (C-4) (2.14 g, 48 %) 를 얻었다. ^{1}H NMR 의 측정 결과를 하기에 나타낸다. 또한 시차 주사 열량 분석 (DSC 분석) 에 의해, 화합물 (C-4) 의 유리 전이 온도는 79 ℃ 로 결정하였다.

[0485] ^{1}H NMR : δ [ppm] 9.06 (m, 1H), 9.03 (m, 1H), 8.89 (d, 2H), 8.82-8.78 (m, 2H), 7.97-7.95 (m, 2H), 7.91-7.83 (m, 5H), 7.77-7.36 (m, 26H).

[0486] <본 발명 화합물 (C-5) 의 합성예>

[0487] [화학식 54]



[0488]

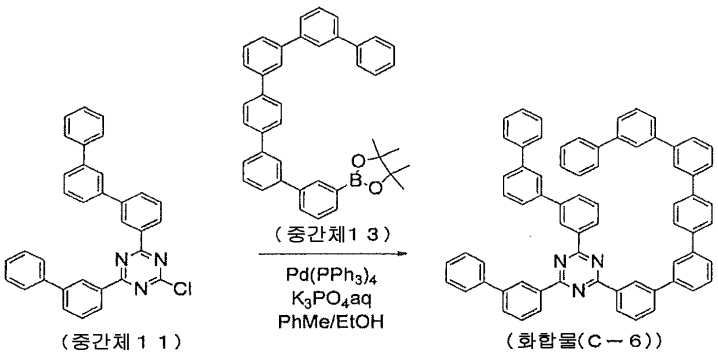
[0489] 중간체 2 (13.3 g, 35.1 mmol) 와 중간체 12 (36.4 g, 84.3 mmol) 에 테트라하이드로푸란 (525 mℓ), 탄산칼륨 수용액 (2.0 M, 105 mℓ) 을 순서대로 첨가한 후, 질소 버블링을 실시하였다. 그리고 $Pd(PPh_3)_4$ (4.06 g, 3.51 mmol) 를 첨가하여, 50 ℃ 에서 5.5 시간 교반을 실시한 후, 3 시간 가열 환류를 실시하였다. 한번 실온으로 되돌려, 하룻밤 방치한 후, 재차 승온하여 5.5 시간 가열 환류를 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 염화메틸렌을 사용하여 추출을 실시하였다. 유기상을 포화 염화나트륨 수용액으로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하고, 다시 염화메틸렌/메탄올로 재침전 조작을 실시하고, 화합물 (C-5) (15.9 g, 49 %) 를 얻었다. ^{1}H NMR 의 측정 결과를 하기에 나타낸다. 또한 시차 주사 열량 분석 (DSC 분석) 에 의해, 화합물 (C-5) 의 유리 전이 온도는 93 ℃ 로 결정하였다.

^{1}H NMR：δ [ppm] 8.92－8.89 (m、6H)、7.98 (t、2H)、7.93－7.87 (m、9H)、7.74－7.55 (m、21H)、7.51－7.45 (m、6H)、7.42－7.36 (m、3H).

[0490]

[0491] <본 발명 화합물 (C-6) 의 합성예>

[0492] [화학식 55]



[0493]

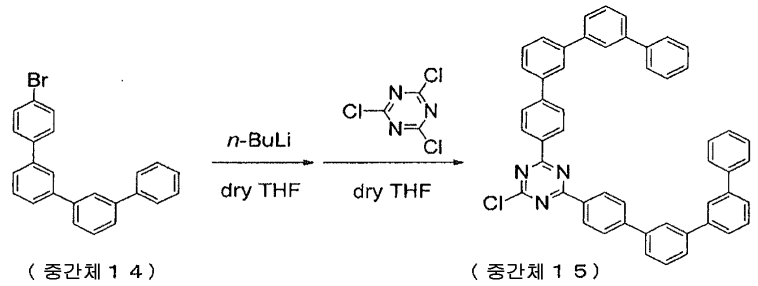
[0494] 중간체 11 (2.23 g, 4.50 mmol) 과 중간체 13 (3.16 g, 5.00 mmol) 에 톨루엔/에탄올 혼합 용액 (2:1, 36 mℓ), 인산3칼륨 수용액 (2.0 M, 5.5 mℓ) 을 순서대로 첨가한 후, 질소 버블링을 실시하였다. 또한 $Pd(PPh_3)_4$ (0.16 g, 0.14 mmol) 를 첨가하고, 가열 환류를 하면서 4 시간 교반을 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 불용물을 여과 분별하고, 여과 채취물을 톨루엔, 증류수, 에탄올로 세정하였다. 이들 조작에서 생겨난 여과액 그리고 세정액을 모아, 감압에서 농축시킨 후, 에탄올을 첨가하여 생긴 고체를 여과 분리하고, 여과 채취물을 물, 에탄올로 세정하였다. 세정을 마친 고체를 모아 건조시키는 것으로, 화합물 (C-6) (2.0 g, 48 %) 을 얻었다. ^{1}H NMR 의 측정 결과를 하기에 나타낸다. 또한 시차 주사 열량 분석 (DSC 분석) 에 의해, 화합물 (C-6) 의 유리 전이 온도는 92 ℃ 로 결정하였다.

[0495] ^{1}H NMR : δ [ppm] 9.10 (t, 1H), 9.08 (t, 1H), 9.04 (t, 1H), 8.83-8.78 (m, 3H), 8.01 (t, 1H), 7.95-7.34 (m, 40H).

[0496] <본 발명 화합물 (C-7) 의 합성예>

[0497] (중간체 15 의 합성)

[0498] [화학식 56]

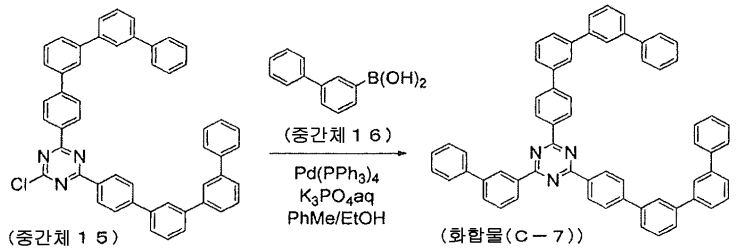
[0499] 

(중간체 14) (중간체 15)

[0500] 중간체 14 (23 g, 60 mmol) 의 건조 테트라하이드로푸란 (THF) (100 mℓ) 용액을 -75 ℃ 까지 냉각 후, n-부틸리튬의 헥산 용액 (1.65 M, 37 mℓ) 을 적하하였다. -75 ℃ 에서 5 시간 교반 후, -90 ℃ 까지 냉각하여, 리튬 시약을 얻었다. 염화시아눌 (5.0 g, 27 mmol) 의 건조 THF (50 mℓ) 용액에 먼저 조제한 리튬 시약을 -90 ℃ ~ -70 ℃ 에서 적하하여, -70 ℃ 에서 2 시간 교반하고, 다시 실온에서 12 시간방치하였다. 반응 용액을 얼음물에 붓고, 1 N 염산에 의해 중화 후, 염화메틸렌으로 추출하였다. 유기층을 증류수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 염화메틸렌으로 세정하여, 중간체 15 (8.4 g, 43 %) 를 얻었다. 또, 중간체 14 는 일본 공개특허공보 2010-206191호에 기재된 방법을 참고로 하여, 중간체 10 과 p-브로모요오드벤젠을 반응시킴으로써 합성하였다.

[0501] (본 발명 화합물 (C-7) 의 합성예)

[0502] [화학식 57]

[0503] 

[0504] 중간체 15 (7.5 g, 10 mmol) 와 중간체 16 (2.25 g, 11.3 mmol) 에 톨루엔/에탄올 혼합 용액 (2:1, 318 mℓ) 을 첨가하고, 질소 버블링을 실시하였다. 거기에 $Pd(PPh_3)_4$ (0.36 g, 0.31 mmol), 질소 버블링을 실시한 인산3칼륨 수용액 (2.0 M, 13 mℓ) 을 순서대로 첨가한 후, 가열 환류시키면서 2.5 시간 교반을 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하여, 유기상과 수상을 분리시켰다. 유기상을 포화 염화나트륨 수용액으로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하고, 톨루엔으로부터 재결정을 실시하여, 화합물 (C-7) (4.50 g, 52 %) 을 얻었다. ^{1}H NMR 의 측정 결과를 하기에 나타낸다. 또한 시차 주사 열량 분석 (DSC 분석) 에 의해, 화합물 (C-7) 의 유리 전이 온도는 90 ℃ 로 결정하였다.

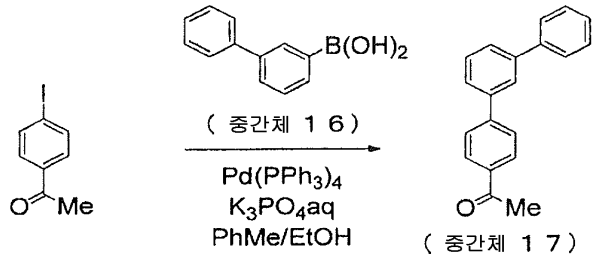
^{1}H NMR：δ［ppm］ 9．03（t、1H）、8．90（d、4H）、8．81－8．78（m、1H）、7．98（t、2H）、7．90－7．84（m、7H）、7．78－7．36（m、28H）．

[0505]

[0506] <본 발명 화합물 (C-8) 의 합성예>

[0507] (중간체 17 의 합성)

[0508] [화학식 58]

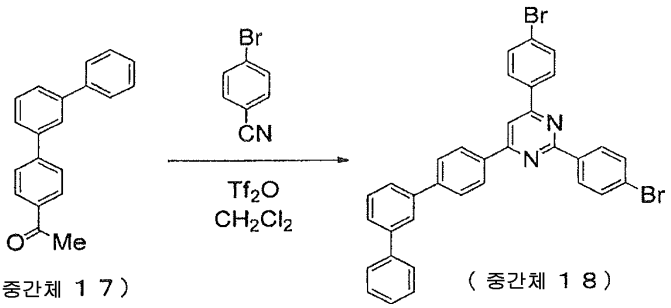


[0509]

[0510] 4'-요오드아세토페논 (20.6 g, 83.8 mmol, 도쿄 카세이 공업 제조 (상품 코드 I0305)) 과 중간체 16 (19.9 g, 101 mmol) 에 질소 버블링을 실시한 톨루엔/에탄올 혼합 용액 (2:1, 450 mℓ) 을 첨가하고, 거기에, $Pd(PPh_3)_4$ (1.94 g, 1.68 mmol), 질소 버블링을 실시한 인산3칼륨 수용액 (2.0 M, 105 mℓ) 을 순서대로 첨가한 후, 가열 환류시키면서 2 시간 교반을 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 톨루엔을 사용하여 추출을 실시하였다. 유기층을 포화 염화나트륨 수용액으로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 중간체 17 (21.4 g, 94 %) 을 얻었다.

[0511] (중간체 18 의 합성예)

[0512] [화학식 59]



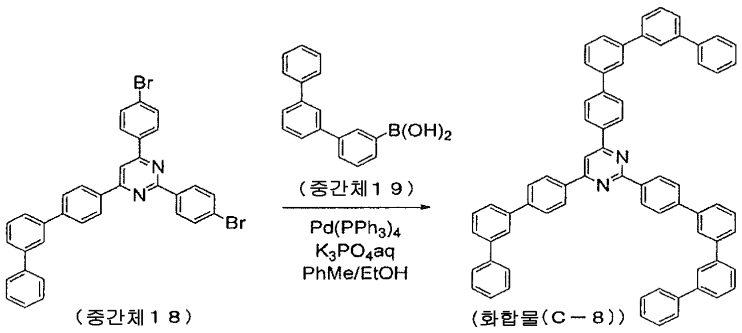
(중간체 １７) (중간체 １８)

[0513]

[0514] 중간체 17 (20.0 g, 73.4 mmol), 4-브로모벤조니트릴 (28.1 g, 154 mmol, 도쿄 카세이 공업사 제조 I (상품 코드 B1426)), 트리플루오로메탄술폰산 무수물 (15 mℓ) 의 염화메틸렌 (160 mℓ) 용액을 19 시간 교반하였다. 반응 용액에 탄산수소나트륨 수용액을 첨가하여, 중화한 후, 염화메틸렌을 첨가하고, 잔사를 흡인 여과하여, 중간체 18 (2.9 g, 6 %) 을 얻었다.

[0515] (본 발명 화합물 (C-8) 의 합성예)

[0516] [화학식 60]



[0517]

[0518] 중간체 18 (618 ㎎, 1.00 ㎜ol) 과 중간체 19 (685 ㎎, 2.50 ㎜ol) 에 질소 버블링을 실시한 톨루엔/에탄올 혼합 용액 (2:1, 18 ㎖) 을 첨가하고, 거기에 $Pd(PPh_3)_4$ (58 ㎎, 0.05 ㎜ol), 질소 버블링을 실시한 인산3칼륨 수용액 (2.0 M, 3 ㎖) 을 순서대로 첨가한 후, 가열 환류시키면서 1.5 시간 교반을 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 톨루엔을 사용하여 추출을 실시하였다. 유기층을 포화 염화나트륨 수용액으로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 화합물 (C-8) (330 ㎎, 36 %) 을 얻었다. ^{1}H NMR 의 측정 결과를 하기에 나타낸다. 또한 시차 주사 열량 분석 (DSC 분석) 에 의해, 화합물 (C-8) 의 유리 전이 온도는 95 ℃ 로 결정하였다.

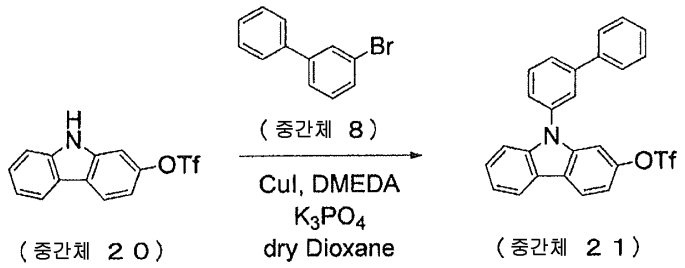
^{1}H NMR：δ [ppm] 8.86 (d, 2H), 8.43 (dd, 4H), 8.12 (s, 1H), 7.98－7.95 (m, 2H), 7.91－7.85 (m, 9H), 7.73－7.54 (m, 21H), 7.51－7.46 (m, 6H), 7.42－7.36 (m, 3H).

[0519]

[0520] <본 발명 화합물 (C-9) 의 합성예>

[0521] (중간체 21 의 합성예)

[0522] [화학식 61]

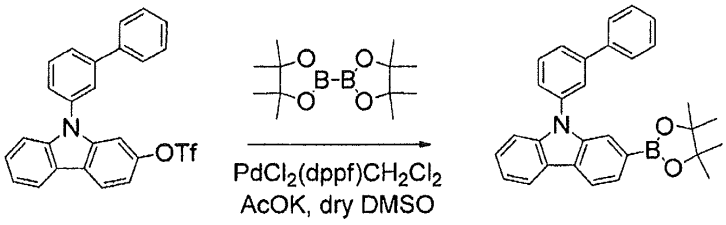


[0523]

[0524] 중간체 20 (11.6 g, 36.7 ㎜ol, Aldrich 사 제조 (9H-Carbazol-2-yl trifluoromethanesulfonate) 상품 코드 639206), 중간체 8 (9.42 g, 40.4 ㎜ol) 의 탈수 디옥산 (150 ㎖) 용액의 질소 버블링을 실시한 후, CuI (1.40 g, 7.35 ㎜ol), DMEDA (1.6 ㎖, 14.5 ㎜ol), 인산3칼륨 (31.2 g, 147 ㎜ol) 을 순서대로 첨가하고, 7 시간 가열 환류를 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 염화메틸렌으로 추출을 실시하였다. 유기상을 증류수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 중간체 21 (11.6 g, 67 %) 을 얻었다.

[0525] (중간체 22 의 합성)

[0526] [화학식 62]



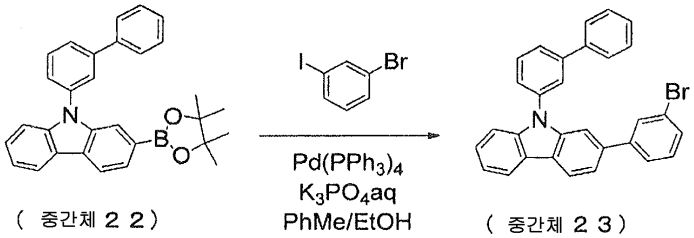
(중간체 21) (중간체 22)

[0527]

[0528] 중간체 21 (11.6 g, 24.8 mmol), 비스(피나콜라토디보론) (7.54 g, 29.7 mmol) 의 탈수 DMSO (100 ㎖) 용액을 60 ℃ 에서 질소 버블링을 실시한 후, $PdCl_2(dppf)CH_2Cl_2$ (606 mg, 0.743 mmol), 아세트산칼륨 (31.2 g, 147 mmol) 을 순서대로 첨가하고, 100 ℃ 에서 7.5 시간 교반하였다. 실온으로 되돌린 후, 염화메틸렌으로 추출을 실시하고, 유기상을 증류수로 세정하여, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 중간체 22 (6.58 g, 60 %) 를 얻었다.

[0529] (중간체 23 의 합성)

[0530] [화학식 63]



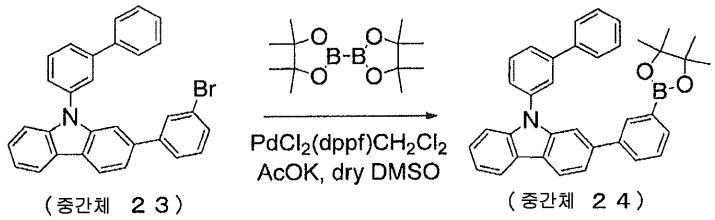
(중간체 22) (중간체 23)

[0531]

[0532] 중간체 22 (6.58 g, 14.8 mmol) 와 3-브로모요오드벤젠 (4.39 g, 15.5 mmol) 에 질소 버블링을 실시한 톨루엔/에탄올 혼합 용액 (2:1, 112 ㎖) 을 첨가하고, 거기에 $Pd(PPh_3)_4$ (510 mg, 0.44 mmol), 질소 버블링을 실시한 인산 3칼륨 수용액 (2.0 M, 19 ㎖) 을 순서대로 첨가한 후, 가열 환류시키면서 4 시간 교반을 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 톨루엔을 사용하여 추출을 실시하였다. 유기층을 증류수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 중간체 23 (6.59 g, 94 %) 을 얻었다.

[0533] (중간체 24 의 합성)

[0534] [화학식 64]



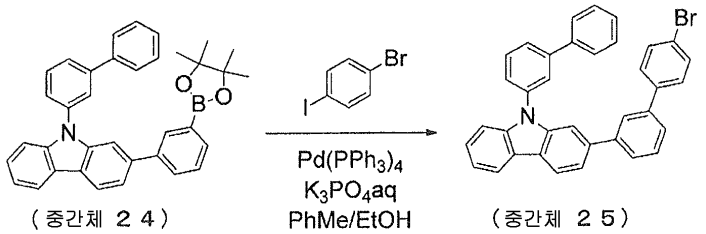
(중간체 23) (중간체 24)

[0535]

[0536] 중간체 23 (6.59 g, 13.9 mmol), 비스(피나콜라토디보론) (3.88 g, 15.3 mmol) 의 탈수 DMSO (100 ㎖) 용액을 질소 버블링을 실시한 후, $PdCl_2(dppf)CH_2Cl_2$ (340 mg, 0.42 mmol), 아세트산칼륨 (6.82 g, 69.5 mmol) 을 순서대로 첨가하고, 100 ℃ 에서 5 시간 교반하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 염화메틸렌으로 추출을 실시하였다. 유기상을 증류수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 중간체 24 (3.63 g, 50 %) 를 얻었다.

[0537] (중간체 25 의 합성)

[0538] [화학식 65]



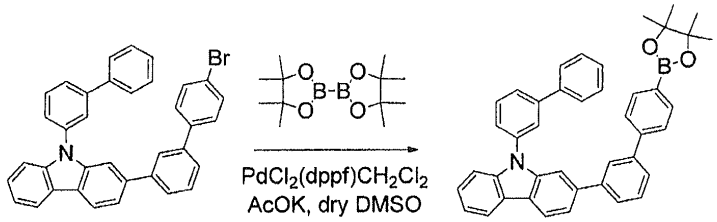
(중간체 ２４) (중간체 ２５)

[0539]

[0540] 중간체 24 (3.63 g, 6.96 mmol) 와 4-브로모요오드벤젠 (2.07 g, 7.31 mmol) 에 질소 버블링을 실시한 톨루엔/에탄올 혼합 용액 (2:1, 54 ㎖) 을 첨가하고, 거기에 $Pd(PPh_3)_4$ (241 mg, 0.21 mmol), 질소 버블링을 실시한 인산3칼륨 수용액 (2.0 M, 9 ㎖) 을 순서대로 첨가한 후, 가열 환류시키면서 2 시간 교반을 실시하였다. 다시 $Pd(PPh_3)_4$ (500 mg) 를 첨가하고, 가열 환류시키면서 추가로 2 시간 교반을 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 톨루엔을 사용하여 추출을 실시하였다. 유기층을 증류수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 중간체 25 (3.21 g, 84 %) 를 얻었다.

[0541] (중간체 26 의 합성)

[0542] [화학식 66]



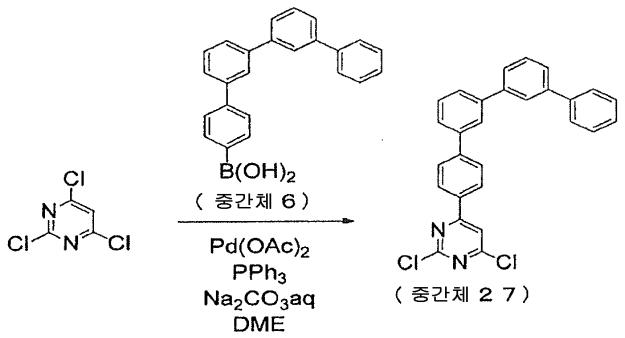
(중간체 ２５) (중간체 ２６)

[0543]

[0544] 중간체 25 (3.21 g, 5.83 mmol), 비스(피나콜라토디보론) (1.78 g, 7.00 mmol) 의 탈수 DMSO (50 ㎖) 용액을 질소 버블링을 실시한 후, $PdCl_2(dppf)CH_2Cl_2$ (143 mg, 0.17 mmol), 아세트산칼륨 (2.86 g, 29.3 mmol) 을 순서대로 첨가하고, 95 ℃ 에서 4 시간 교반하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 염화메틸렌으로 추출을 실시하였다. 유기상을 증류수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 중간체 26 (1.29 g, 37 %) 을 얻었다.

[0545] (중간체 27 의 합성)

[0546] [화학식 67]



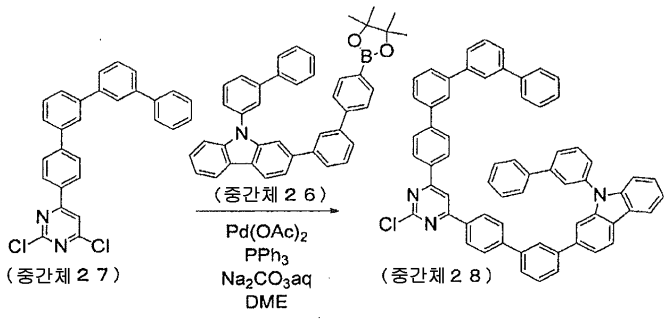
[0547]

[0548] 2,4,6-트리클로로피리미딘 (25.0 g, 136 mmol, 도쿄 카세이 공업사 제조 (상품 코드 : T0417)), 중간체 6 (25.4 g, 72.6 mmol), DME (500 ㎖), 탄산나트륨 수용액 (2.0 M, 113 ㎖) 을 순서대로 첨가한 후, 15 분간 질소 버블링을 실시하였다. 거기에, $Pd(OAc)_2$ (0.49 g, 2.17 mmol), PPh_3 (1.14 g, 4.35 mmol) 을 순서대로 첨가하고, 오

일 배스의 온도를 천천히 100 ℃ 까지 가열하여, 반응 용액을 7 시간 가열 환류하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 염화메틸렌을 사용하여 추출을 실시하였다. 유기상을 증류수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 중간체 27 (19.1 g, 58 %) 을 얻었다.

[0549] (중간체 28 의 합성)

[0550] [화학식 68]

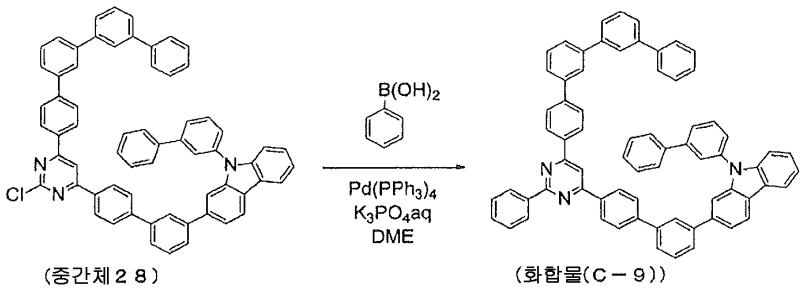


[0551]

[0552] 중간체 27 (0.98 g, 2.2 mmol), 중간체 26 (1.29 g, 2.2 mmol) 이 들어 있는 플라스크에, 질소 버블링을 실시한 DME (20 ㎖), $Pd(OAc)_2$ (24 mg, 0.11 mmol), PPh_3 (57 mg, 0.22 mmol), 질소 버블링을 실시한 인산3칼륨 수용액 (2.0 M, 4 ㎖) 을 순서대로 첨가한 후, 100 ℃ 에서 6 시간 가열 환류하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 염화메틸렌을 사용하여 추출을 실시하였다. 유기상을 증류수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 중간체 28 (1.21 g, 63 %) 을 얻었다.

[0553] (본 발명 화합물 (C-9) 의 합성예)

[0554] [화학식 69]



[0555]

[0556] 중간체 28 (1.21 g, 1.36 mmol) 와 페닐보론산 (0.23 g, 1.9 mmol) 에, 질소 버블링을 실시한 DME (10 ㎖) 를 첨가하고, 거기에 $Pd(PPh_3)_4$ (0.15 g, 0.13 mmol), 질소 버블링을 실시한 인산3칼륨 수용액 (2.0 M, 2 ㎖) 을 순서대로 첨가한 후, 가열 환류시키면서 3 시간 교반을 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 염화메틸렌을 사용하여 추출을 실시하였다. 유기상을 증류수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 화합물 (C-9) (0.96 g, 76 %) 를 얻었다. ^1H NMR 의 측정 결과를 하기에 나타낸다. 또한 시차 주사 열량 분석 (DSC 분석) 에 의해, 화합물 (C-9) 의 유리 전이 온도는 125 ℃ 로 결정하였다.

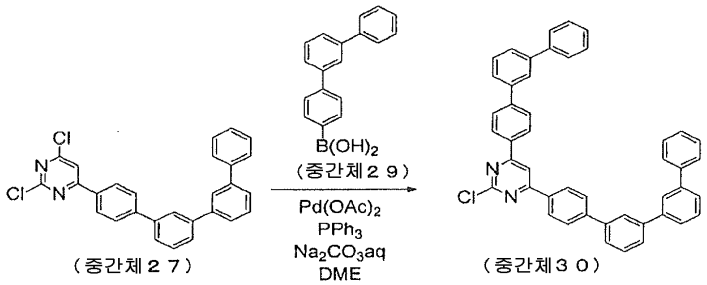
^1H NMR : δ [ppm] 8.78－8.76 (m, 2H), 8.41 (t, 4H), 8.25 (d, 1H), 8.19 (d, 1H), 8.10 (s, 1H), 7.96－7.92 (m, 2H), 7.90－7.80 (m, 6H), 7.74－7.30 (m, 30H).

[0557]

[0558] <본 발명 화합물 (C-10) 의 합성예>

[0559] (중간체 30 의 합성)

[0560] [화학식 70]

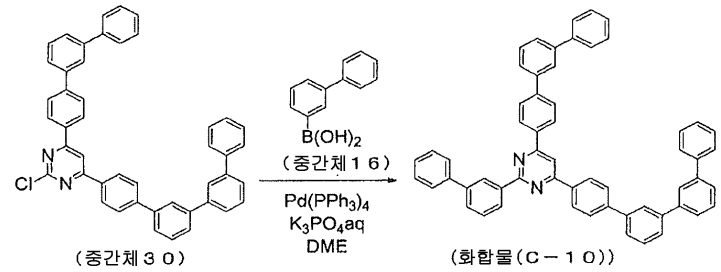


[0561]

[0562] 중간체 27 (12.0 g, 26.5 mmol), 중간체 29 (8.07 g, 29.4 mmol) 가 들어 있는 플라스크에, 질소 버블링을 실시한 DME (250 mℓ), $Pd(OAc)_2$ (198 mg, 0.88 mmol), PPh_3 (463 mg, 1.77 mmol), 질소 버블링을 실시한 탄산나트륨 수용액 (2.0 M, 46 mℓ) 을 순서대로 첨가한 후, 100 ℃ 에서 6 시간 가열 환류하였다. 실온으로 되돌린 후, 감압에서 농축하고, 잔사를 염화메틸렌으로 추출을 실시하였다. 유기상을 증류수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 중간체 30 (8.15 g, 48 %) 을 얻었다.

[0563] (본 발명 화합물 (C-10) 의 합성예)

[0564] [화학식 71]



[0565]

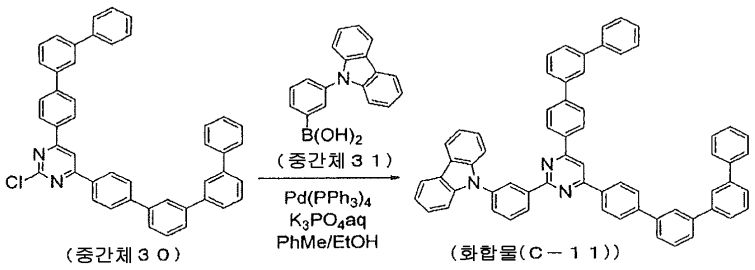
[0566] 중간체 30 (1.5 g, 2.3 mmol), 중간체 16 (0.60 g, 3.0 mmol) 이 들어 있는 플라스크에, 질소 버블링을 실시한 DME (20 mℓ), $Pd(OAc)_2$ (26 mg, 0.12 mmol), PPh_3 (61 mg, 0.23 mmol), 질소 버블링을 실시한 탄산나트륨 수용액 (2.0 M, 4 mℓ) 을 순서대로 첨가한 후, 100 ℃ 에서 6 시간 가열 환류하였다. 일단 실온으로 되돌린 후, $Pd(PPh_3)_4$ (0.13 g), 질소 버블링을 실시한 인산3칼륨 수용액 (2.0 M, 4 mℓ) 을 순서대로 첨가하고, 다시 3.5 시간 가열 환류를 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 염화메틸렌으로 추출을 실시하였다. 유기상을 증류수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 화합물 (C-10) (0.82 g, 45 %) 을 얻었다. ^1H NMR 의 측정 결과를 하기에 나타낸다. 또한 시차 주사 열량 분석 (DSC 분석) 에 의해, 화합물 (C-10) 의 유리 전이 온도는 85 ℃ 로 결정하였다.

^1H NMR : δ [ppm] 8.99 (t, 1H), 8.76-8.74 (m, 1H), 8.43 (dd, 4H), 8.13 (s, 1H), 7.95 (t, 1H), 7.91-7.85 (m, 6H), 7.78-7.75 (m, 3H), 7.71-7.46 (m, 20H), 7.42-7.37 (m, 3H).

[0567]

[0568] <본 발명 화합물 (C-11) 의 합성예>

[0569] [화학식 72]



[0570]

[0571] 중간체 30 (1.0 g, 1.5 mmol), 중간체 31 (0.58 g, 2.0 mmol) 이 들어 있는 플라스크에, 질소 버블링을 실시한 DME (20 ㎖), $Pd(PPh_3)_4$ (89 mg, 0.077 mmol), 질소 버블링을 실시한 인산3칼륨 수용액 (2.0 M, 3 ㎖) 을 순서대로 첨가하고, 3 시간 가열 환류를 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 염화메틸렌으로 추출을 실시하였다. 유기상을 증류수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 화합물 (C-11) (0.40 g, 31 %) 을 얻었다. ^{1}H NMR 의 측정 결과를 하기에 나타낸다. 또한 시차 주사 열량 분석 (DSC 분석) 에 의해, 화합물 (C-11) 의 유리 전이 온도는 109 ℃ 로 결정하였다.

^{1}H NMR : δ [ppm] 8.97 (m, 1H), 8.89－8.86 (m, 1H), 8.39 (dd, 4H), 8.19 (d, 2H), 8.16 (s, 1H), 7.93 (t, 1H), 7.88－7.80 (m, 7H), 7.74－7.30 (m, 26H).

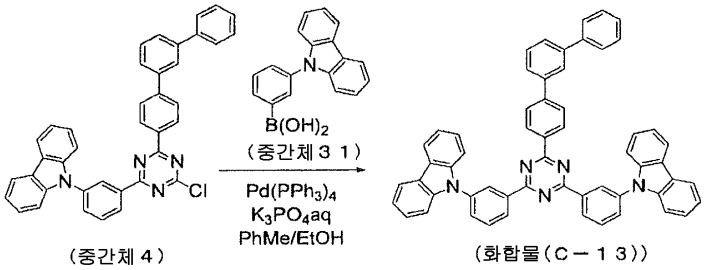
[0572]

[0573] <비교 화합물 (C-12) 의 합성예>

[0574] 비교 화합물 (C-12) 는, 국제공개 제2006/62062호에 개시된 방법으로 합성하였다 (동 특허문헌 중에 유리 전이점 온도는 159 ℃ 로 기재해 둔다).

[0575] <비교 화합물 (C-13) 의 합성예>

[0576] [화학식 73]



[0577]

[0578] 중간체 4 (21.5 g, 36.7 mmol) 와 중간체 31 (11.4 g, 44.0 mmol) 에 질소 버블링을 실시한 톨루엔/에탄올 혼합 용액 (2:1, 297 ㎖) 을 첨가하고, 추가로 $Pd(PPh_3)_4$ (1.00 g, 0.865 mmol), 질소 버블링을 실시한 인산3칼륨 수용액 (2.0 M, 50 ㎖) 을 순서대로 첨가한 후, 가열 환류시키면서 6 시간 교반을 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 흡인 여과를 실시하고, 여과 채취물을 염화메틸렌에 용해하여, 재차 흡인 여과를 실시하였다. 여과액을 감압하에서 용매를 증류 제거하고, 잔사를 헥산/염화메틸렌 = 1/1 ~ 1 : 2 의 전개 용매로 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 화합물 (C-13) (18.6 g, 71 %) 을 얻었다. ^{1}H NMR 의 측정 결과를 하기에 나타낸다. 또한 시차 주사 열량 분석 (DSC 분석) 에 의해, 화합물 (C-13) 의 유리 전이 온도는 129 ℃ 로 결정하였다.

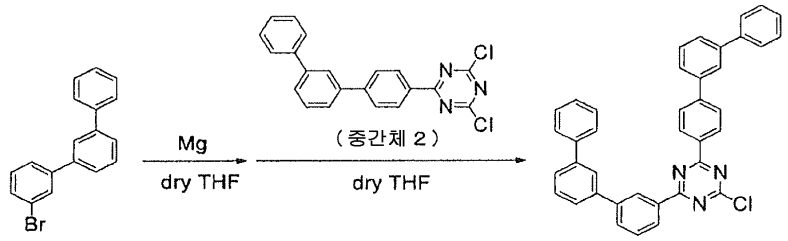
^{1}H NMR : δ [ppm] 8.98 (m, 2H), 8.87-8.84 (m, 2H), 8.79 (d, 2H), 8.18 (d, 4H), 7.86 (t, 1H), 7.82-7.78 (m, 6H), 7.66-7.60 (m, 4H), 7.56-7.29 (m, 16H).

[0579]

[0580] <비교 화합물 (C-14) 의 합성예>

[0581] (중간체 33 의 합성)

[0582] [화학식 74]



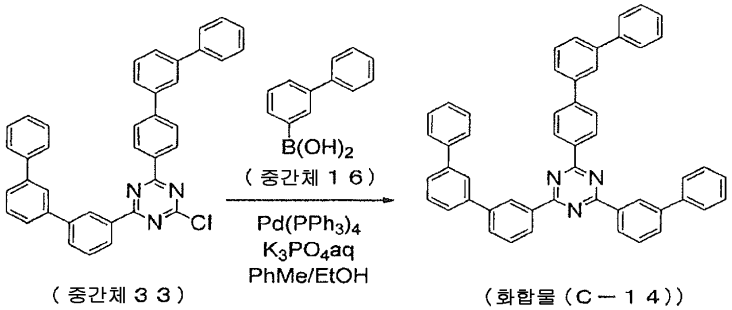
(중간체 32) (중간체 33)

[0583]

[0584] Mg 조각 (578 mg, 23.8 mmol) 에 중간체 32 (6.74 g, 21.8 mmol) 의 건조 THF (60 mℓ) 용액을 서서히 환류하도록 적하하고, 30 분간 가열 환류시켜 그리냐르 시약을 얻었다. 중간체 2 (7.50 g, 19.8 mmol) 의 건조 THF (40 mℓ) 용액에 먼저 조제한 그리냐르 시약을 적하하고, 45 ℃ ~ 55 ℃ 에서 3 시간 교반하였다. 반응 용액을 얼음물에 붓고, 염화메틸렌으로 추출하였다. 유기층을 포화 염화나트륨 수용액으로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 헥산/염화메틸렌 = 1/10으로 현탁 세정하고, 에탄올로 결정을 현탁 세정하여, 결정을 여과 채취함으로써 중간체 33 (6.45 g, 57 %) 을 얻었다. 또, 중간체 32 는 일본 공개특허공보 2010-206191호에 기재된 방법을 참고로 하여 합성하였다.

[0585] (화합물 (C-14) 의 합성)

[0586] [화학식 75]



(중간체 33) (화합물 (C-14))

[0587]

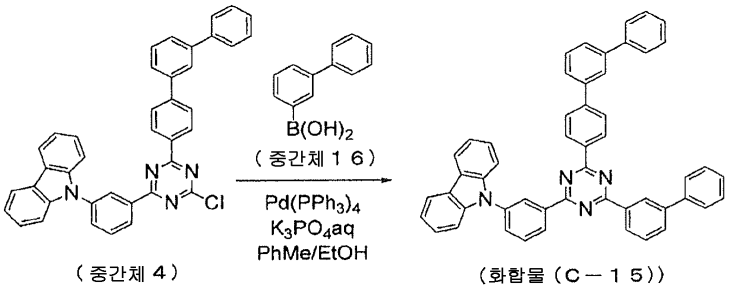
[0588] 중간체 33 (571 mg, 0.998 mmol) 과 중간체 16 (258 mg, 1.30 mmol) 에 질소 버블링을 실시한 톨루엔/에탄올 혼합 용액 (2:1, 15 mℓ) 을 첨가하고, 추가로 $Pd(PPh_3)_4$ (58.0 mg, 0.0502 mmol), 질소 버블링을 실시한 인산3칼륨 수용액 (2.0 M, 1.5 mℓ) 을 순서대로 첨가한 후, 가열 환류시키면서 3 시간 교반을 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 톨루엔을 사용하여 추출을 실시하였다. 유기층을 증류수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 헥산/염화메틸렌 = 3/1 ~ 3/2 의 전개 용매로 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 화합물 (C-14) (285 mg, 41 %) 를 얻었다. ^{1}H NMR 의 측정 결과를 하기에 나타낸다. 또한 시차 주사 열량 분석 (DSC 분석) 에 의해, 화합물 (C-14) 의 유리 전이 온도는 73 ℃ 로 결정하였다.

^{1}H NMR : δ [ppm] 9.07 (t, 1H), 9.04 (t, 1H), 8.89 (d, 2H), 8.83-8.79 (m, 2H), 7.96-7.84 (m, 6H), 7.77-7.55 (m, 14H), 7.52-7.47 (m, 6H), 7.44-7.37 (m, 3H).

[0589]

[0590] <비교 화합물 (C-15) 의 합성예>

[0591] [화학식 76]



[0592]

[0593] 중간체 4 (1.50 g, 2.56 mmol) 와 중간체 16 (0.66 g, 3.33 mmol) 에 질소 버블링을 실시한 톨루엔/에탄올 혼합 용액 (2:1, 24 ml) 을 첨가하고, 추가로 $Pd(PPh_3)_4$ (150 mg, 0.128 mmol), 질소 버블링을 실시한 인산3칼륨 수용액 (2.0 M, 4 ml) 을 순서대로 첨가한 후, 가열 환류시키면서 3 시간 교반을 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 톨루엔을 사용하여 추출을 실시하였다. 유기층을 포화 염화나트륨 수용액으로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 헥산/염화메틸렌 = 7/3 의 전개 용매로 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 화합물 (C-15) (1.20 g, 67 %) 를 얻었다. ^{1}H NMR 의 측정 결과를 하기에 나타낸다. 또한 시차 주사 열량 분석 (DSC 분석) 에 의해, 화합물 (C-15) 의 유리 전이 온도는 94 ℃ 로 결정하였다.

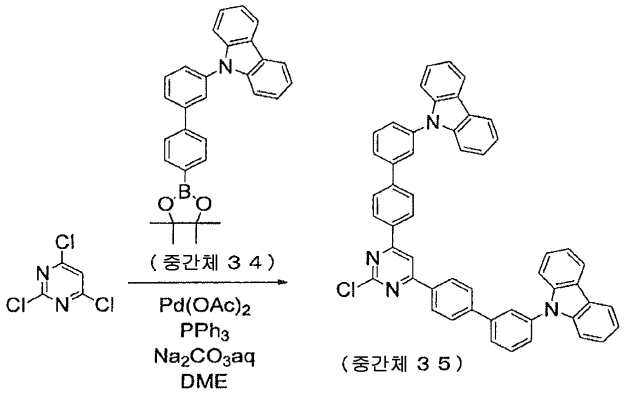
^{1}H NMR : δ [ppm] 9.02 (m, 1H), 9.00 (m, 1H), 8.92-8.89 (m, 1H), 8.85 (d, 2H), 8.77-8.74 (m, 1H), 8.20 (d, 2H), 7.90 (t, 1H), 7.86-7.83 (m, 5H), 7.74-7.72 (m, 2H), 7.68-7.62 (m, 5H), 7.58-7.32 (m, 13H).

[0594]

[0595] <비교 화합물 (C-16) 의 합성>

[0596] (중간체 35 의 합성)

[0597] [화학식 77]



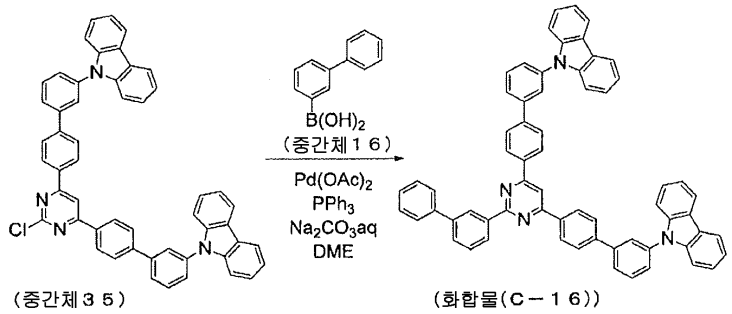
[0598]

[0599] 2,4,6-트리클로로피리미딘 (4.58 g, 25.0 mmol), 중간체 34 (17.8 g, 40.0 mmol), DME (125 ml), 탄산나트륨 수

용액 (2.0 M, 70 ㎖) 을 순서대로 첨가한 후, 15 분간 질소 버블링을 실시하였다. 거기에, $Pd(OAc)_2$ (56 mg, 0.25 mmol), PPh_3 (196 mg, 0.75 mmol) 을 순서대로 첨가하고, 1 시간 15 분간 가열 환류하였다. $Pd(PPh_3)_4$ (50 mg) 를 첨가하고, 다시 1 시간 20 분간 반응시킨 후, 아릴보론산피나콜레이트에스테르체 (4.0 g) 를 추가하여, 또 2 시간 가열 환류를 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 흡인 여과를 실시하여, 침전물을 여과 채취하고, 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 무색 고체를 7.3 g 얻었다. NMR 로 확인한 결과, (카르바졸릴페닐)페닐기가 1 개만 반응한 화합물이었다 (수율 63 %). 중간체 35 를 얻기 위해서, 추가로 이하의 조작을 실시하였다. 당해 고체 (3.5 g, 9.27 mmol), 중간체 34 (3.70 g, 10.2 mmol), DME (45 ㎖), 탄산나트륨 수용액 (2.0 M, 20 ㎖) 을 순서대로 첨가한 후, 50 ℃ 에서 10 분간 질소 버블링을 실시하였다. 거기에, $Pd(OAc)_2$ (62 mg, 0.28 mmol), PPh_3 (146 mg, 0.56 mmol) 을 순서대로 첨가하고, 1 시간 반 가열 환류하였다. 중간체 34 (1.80 g) 를 추가하고, 다시 1 시간 반 가열 환류를 실시한 후, 또 중간체 34 (0.40 g) 를 추가하고, 다시 30 분간 가열 환류를 실시하였다. 실온으로 되돌린 후, 흡인 여과를 실시하고, 침전물을 여과 채취하여, 중간체 35 를 조정제물로서 얻었다 (9.33 g).

[0600] (화합물 (C-16) 의 합성)

[0601] [화학식 78]

[0602] 

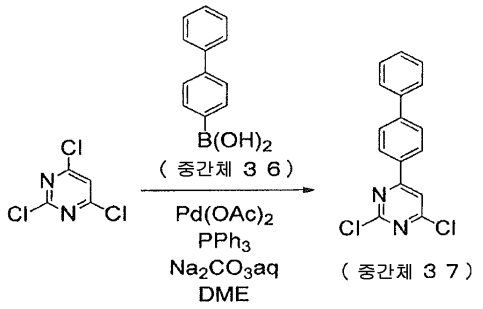
[0603] 중간체 35 (3.00 g, 4.03 mmol), 중간체 16 (0.96 g, 4.84 mmol), THF (40 ㎖), 탄산나트륨 수용액 (2.0 M, 20 ㎖) 을 순서대로 첨가한 후, 15 분간 질소 버블링을 실시하였다. 거기에, $Pd(OAc)_2$ (45 mg, 0.20 mmol), PPh_3 (105 mg, 0.4 mmol) 을 순서대로 첨가하고, 3 시간 가열 환류하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 염화메틸렌을 사용하여 추출을 실시하였다. 유기층을 포화 염화나트륨 수용액으로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 화합물 (C-16) (2.90 g, 83 %) 을 얻었다. ^1H NMR 의 측정 결과를 하기에 나타낸다. 또한 시차 주사 열량 분석 (DSC 분석) 에 의해, 화합물 (C-16) 의 유리 전이 온도는 142 ℃ 로 결정하였다.

[0604] ¹Ｈ　ＮＭＲ：δ［ｐｐｍ］　８．９７（ｍ、１Ｈ）、８．７５－８．７２（ｍ、１Ｈ）、８．４２（ｄ、４Ｈ）、８．１７（ｄ、４Ｈ）、８．１０（ｓ、１Ｈ）、７．９１－７．７１（ｍ、１３Ｈ）、７．６５－７．６０（ｍ、３Ｈ）、７．５２－７．３７（ｍ、１１Ｈ）、７．３３－７．２９（ｍ、４Ｈ）．

[0605] <비교 화합물 (C-17) 의 합성>

[0606] (중간체 37 의 합성)

[0607] [화학식 79]

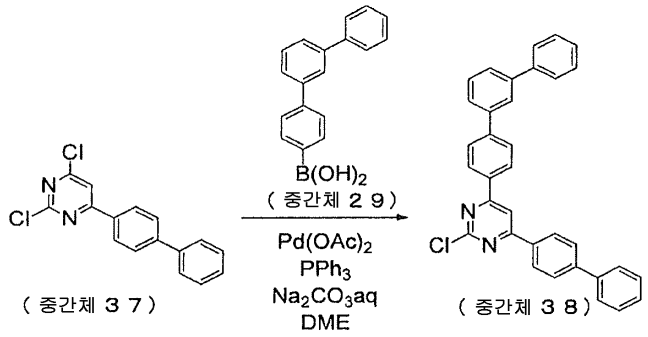


[0608]

[0609] 2,4,6-트리클로로피리미딘 (8.00 g, 43.6 mmol), 중간체 36 (4.32 g, 21.8 mmol, 도쿄 카세이 공업사 제조 (4-비페닐보론산)), DME (109 ㎖), 탄산나트륨 수용액 (2.0 M, 32 ㎖) 을 순서대로 첨가한 후, 20 분간 질소 버블링을 실시하였다. 거기에, $Pd(OAc)_2$ (245 mg, 1.09 mmol), PPh_3 (0.57 g, 2.18 mmol) 을 순서대로 첨가하고, 3.5 시간 가열 환류하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 염화메틸렌을 사용하여 추출을 실시하였다. 유기층을 포화 염화나트륨 수용액으로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 중간체 37 (4.8 g, 37 %) 을 얻었다.

[0610] (중간체 38 의 합성)

[0611] [화학식 80]

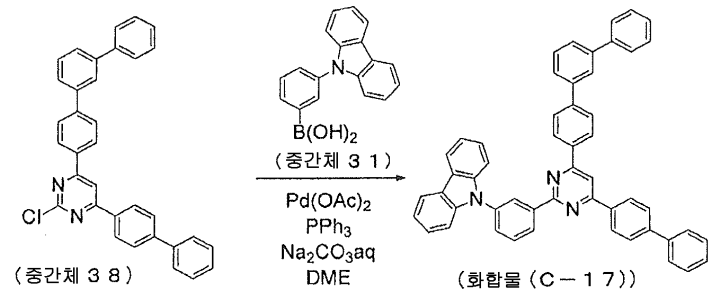


[0612]

[0613] 중간체 37 (3.65 g, 12.1 mmol), 중간체 29 (2.77 g, 10.1 mmol), DME (61 ㎖), 탄산나트륨 수용액 (2.0 M, 15 ㎖) 을 순서대로 첨가한 후, 30 분간 질소 버블링을 실시하였다. 거기에, $Pd(OAc)_2$ (113 mg, 0.51 mmol), PPh_3 (0.27 g, 1.01 mmol) 을 순서대로 첨가하고, 7 시간 가열 환류하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 염화메틸렌을 사용하여 추출을 실시하였다. 유기층을 포화 염화나트륨 수용액으로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 중간체 38 (3.16 g, 63 %) 을 얻었다.

[0614] (화합물 (C-17) 의 합성)

[0615] [화학식 81]



[0616]

[0617] 중간체 38 (3.16 g, 6.39 mmol), 중간체 31 (2.20 g, 7.67 mmol), DME (32 mℓ), 탄산나트륨 수용액 (2.0 M, 10 mℓ) 을 순서대로 첨가한 후, 30 분간 질소 버블링을 실시하였다. 거기에, $Pd(OAc)_2$ (72 mg, 0.32 mmol), PPh_3 (0.17 g, 0.64 mmol) 을 순서대로 첨가하고, 3 시간 가열 환류하였다. 실온으로 되돌린 후, 증류수를 첨가하고, 염화메틸렌을 사용하여 추출을 실시하였다. 유기상을 포화 염화나트륨 수용액으로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 화합물 (C-17) (4.1 g, 91 %) 을 얻었다. ^1H NMR 의 측정 결과를 하기에 나타낸다. 또한 시차 주사 열량 분석 (DSC 분석) 에 의해, 화합물 (C-17) 의 유리 전이 온도는 108 ℃ 로 결정하였다.

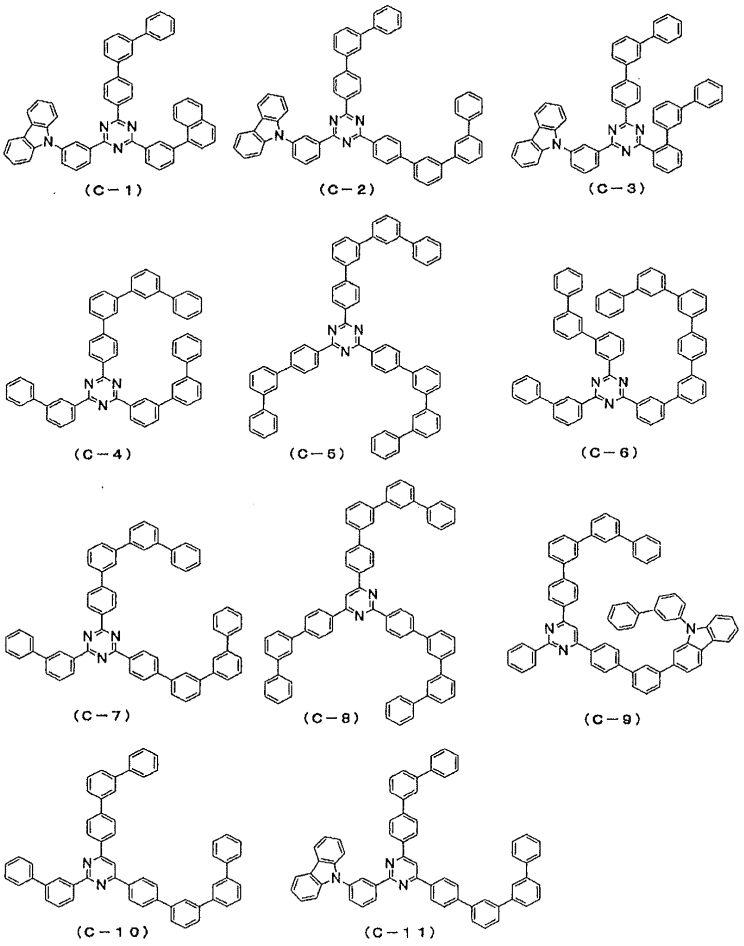
^{1}Ｈ　ＮＭＲ：δ［ｐｐｍ］　８．９６（ｔ、１Ｈ）、８．８８－８．８６（ｍ、１Ｈ）、８．３９－８．３６（ｍ、４Ｈ）、８．１９（ｄ、２Ｈ）、８．１４（ｓ、１Ｈ）、７．８７（ｔ、１Ｈ）、７．８３－７．６１（ｍ、１２Ｈ）、７．５７－７．３０（ｍ、１３Ｈ）．

[0618]

[0619] [조성물의 보존 안정성 시험]

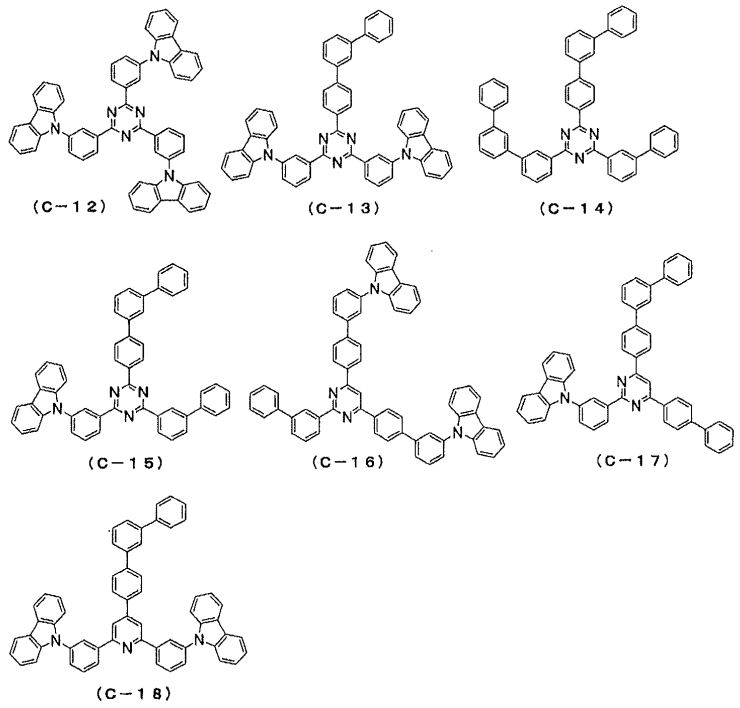
[0620] 상기 예시 화합물에 함유되는 이하의 화합물에 대해서, 하기에 나타내는 방법에 의해 유기 용제에 용해하여 조성물을 조제하였다. 또, 화합물 (C-18) 은, 일본 공개특허공보 2006-188493호에 개시된 방법을 참고로 하여 얻었다.

[0621] [화학식 82]



[0622]

[0623] [화학식 83]



[0624]

[0625] <실시예 1>

[0626] 5 ㎖ 의 샘플관에 화합물 (C-1) 을 5 ㎎ 칭량해 넣고, 시클로헥실벤젠을 첨가하여 400 ㎎ 으로 한 후, 핫 플레이트를 사용하여 60 ℃ 로 가열하여, 화합물 (C-1) 을 완전히 용해시키고, 고형분 1.25 중량% 농도의 조성물을 조제하였다. 조제한 조성물은, 실온 약 15 ~ 20 ℃ 의 어두운 곳에 두고 고체가 석출되기까지의 시간을 측정하였다. 고체의 석출은 10 배의 루페를 사용하여 육안으로 확인하였다. 결과를 화합물 (C-1) 의 분자량, 유리 전이점 온도와 함께 표 1 에 정리하였다.

[0627] <실시예 2 ~ 11>

[0628] 실시예 1 에 있어서 화합물 (C-1) 을 화합물 (C-2) ~ (C-11) 로 각각 바꿔 놓은 것 외에는 실시예 1 과 동일하게 조성물을 조제하여, 고체가 석출되기까지의 시간을 측정하였다. 고체의 석출은 10 배의 루페를 사용하여 육안으로 확인하였다. 결과를 화합물 (C-2) ~ (C-11) 의 분자량, 유리 전이점 온도와 함께 표 1 에 정리하였다.

[0629] <비교예 1 ~ 6>

[0630] 실시예 1 에 있어서 화합물 (C-1) 을 비교 화합물 (C-12) ~ (C-17) 로 바꿔 놓은 것 외에는 실시예 1 과 동일하게 조성물의 조제를 시도하였다. 이 중, 비교 화합물 (C-12), (C-15) 및 (C-16) 에 대해서는 핫 플레이트에 의한 가열을 30 분 실시하였지만, 샘플관의 바닥에 고형분이 잔류하고 있는 것이 확인되어, 1.25 중량% 농도의 조성물을 조제할 수 없었다. 조성물을 조제할 수 있었던 것에 관해서는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 고체가 석출되기까지의 시간을 측정하였다. 고체의 석출은 10 배의 루페를 사용하여 육안으로 확인하였다. 결과를 화합물 (C-12) ~ (C-17) 의 분자량, 카르바졸릴기의 수, 유리 전이점 온도와 함께 표 1 에 정리하였다.

[0631] 또, 비교 화합물 (C-12) 는 분자 중에 카르바졸릴기를 3 개 갖기 때문에, 본 발명의 범위 밖이 된다. 비교 화합물 (C-13) 은 카르바졸릴기의 수가 2 로, 본 발명의 범위 밖이 된다. 비교 화합물 (C-14) 는, 상기 일반식 (1) 에 있어서의 A, B, C 에 상당하는 치환기의 일부가 상기 일반식 (2-1) ~ (2-5) 를 만족하지 않고, 또한 분자량이 750 미만이기 때문에, 본 발명의 범위 밖이 된다. 비교 화합물 (C-15) 는, 상기 일반식 (1) 에 있어서의 A, B, C 에 상당하는 치환기의 일부가 상기 일반식 (2-1) ~ (2-5) 를 만족하지 않고, 또한 분자량이 750 미만이기 때문에, 본 발명의 범위 밖이 된다. 비교 화합물 (C-16) 은 카르바졸릴기의 수가 2 이기 때문에, 본 발명의 범위 밖이 된다. 비교 화합물 (C-17) 은, 상기 일반식 (1) 에 있어서의 A, B, C 에 상당하는

치환기의 일부가 상기 일반식 (2-1) ~ (2-5) 를 만족하지 않아, 본 발명의 범위 밖이 된다.

[0632] <참고예 1>

[0633] 실시예 1 에 있어서 화합물 (C-1) 을 화합물 (C-18) 에 바꿔 놓은 것 외에는 실시예 1 과 동일하게 조성물을 조제하여, 고체가 석출되기까지의 시간을 측정하였다. 고체의 석출은 10 배의 루페를 사용하여 육안으로 확인하였다. 결과를 화합물 (C-18) 의 분자량, 카르바졸릴기의 수, 유리 전이점 온도와 함께 표 1 에 정리하였다. 또, 화합물 (C-18) 은 피리딘 골격의 화합물이기 때문에 본 발명의 범위 밖이 되지만, 1,3,5-트리아진 골격의 용해성의 낮음을 비교하기 위해서 참고로서 나타낸다.

표 1

[0634]

	화합물	분자량	카르바졸릴기의 수	유리 전이 온도 (℃)	조성물의 고형분 농도	고형분 석출까지의 일수
실시예 1	C-1	752.90	1	113	1.25 중량%	28 일
실시예 2	C-2	855.03	1	110	1.25 중량%	>60 일
실시예 3	C-3	778.94	1	103	1.25 중량%	>60 일
실시예 4	C-4	765.94	0	79	1.25 중량%	>60 일
실시예 5	C-5	918.13	0	93	1.25 중량%	>60 일
실시예 6	C-6	918.13	0	92	1.25 중량%	>60 일
실시예 7	C-7	842.04	0	90	1.25 중량%	>60 일
실시예 8	C-8	917.14	0	95	1.25 중량%	>60 일
실시예 9	C-9	930.14	1	125	1.25 중량%	8 일
실시예 10	C-10	764.95	0	85	1.25 중량%	35 일
실시예 11	C-11	854.05	1	109	1.25 중량%	>60 일
비교예 1	C-12	804.94	3	159	잔류 고형분 있음	-
비교예 2	C-13	791.94	2	129	1.25 중량%	1 일
비교예 3	C-14	689.84	0	73	1.25 중량%	1 일
비교예 4	C-15	702.84	1	94	잔류 고형분 있음	-
비교예 5	C-16	867.05	2	142	잔류 고형분 있음	-
비교예 6	C-17	701.85	1	108	1.25 중량%	2 일
참고예 1	C-18	789.96	2	124	1.25 중량%	>60 일

[0635] 표 1 로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 화합물은 유기 용제에 대한 용해성이 높고, 그 조성물의 보존 안정성도 높은 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 2 와 참고예 1 을 비교함으로써, 1,3,5-트리아진 골격 자체의 용해성의 낮음을 알 수 있다.

[0636] [유기 전계 발광 소자의 제조]

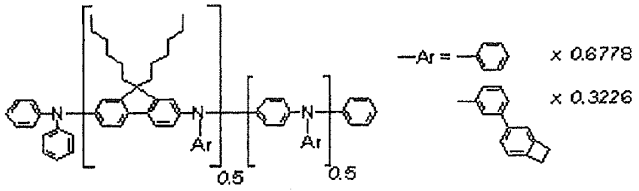
[0637] <실시예 12>

[0638] 이하의 순서로 도 1 에 나타내는 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

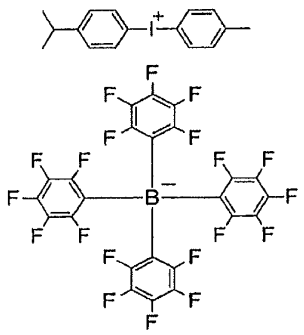
[0639] 유리 기판 (1) 상에, 인듐 · 주석산화물 (ITO) 투명 도전막을 70 ㎚ 의 두께로 퇴적시킨 것 (지오마텍사 제조, 스퍼터 막 형성품) 을 통상적인 포토리소그래피 기술과 염산 에칭을 사용하여 2 ㎜ 폭의 스트라이프로 패터닝하여 양극 (2) 을 형성하였다. 패턴 형성한 ITO 기판을, 계면 활성제 수용액에 의한 초음파 세정, 초순수에 의한 수세, 초순수에 의한 초음파 세정, 초순수에 의한 수세의 순으로 세정한 후, 압축 공기와 접촉시킴으로써 건조시키고 나서, 자외선 오존 세정을 실시하였다.

[0640] 다음으로, 이하의 구조식 (HIT-1) 에 나타내는 아릴아민 폴리머, 구조식 (A-1) 에 나타내는 4-이소프로필-4'-메틸디페닐요오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 벤조산에틸을 함유하는 정공 주입층 형성용 도포액을 조제하였다. 이 도포액을 하기 조건으로 양극 상에 스핀 코트법에 의해 막 형성하여, 막두께 30 ㎚ 의 정공 주입층 (3) 을 형성하였다.

[0641] [화학식 84]



(ＨＩＴ－１)



(Ａ－１)

[0642]

[0643] <정공 주입층 형성용 도포액>

[0644] 용제 벤조산에틸

[0645] 도포액 농도 HIT-1 : 2.0 중량%

[0646] A-1 : 0.4 중량%

[0647] <정공 주입층 (3) 의 막 형성 조건>

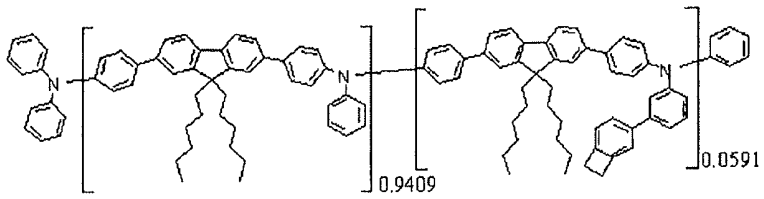
[0648] 스피너 회전 시간 30 초

[0649] 스핀 코트 분위기 대기 중

[0650] 가열 조건 대기 중, 230 ℃, 1 시간

[0651] 계속해서, 이하의 구조식 (HIT-2) 에 나타내는 구조식의 화합물을 함유하는 정공 수송층 형성용 도포액을 조제하고, 이것을 이하의 조건으로 정공 주입층 (3) 상에 스핀 코트법에 의해 막 형성하고, 가열함으로써 중합시켜, 막두께 15 ㎚ 의 정공 수송층 (4) 을 형성하였다.

[0652] [화학식 85]



(ＨＩＴ－２)

[0653]

[0654] <정공 수송층 형성용 도포액>

[0655] 용제 시클로헥실벤젠

[0656] 도포액 농도 HIT-2:1.0 중량%

[0657] <정공 수송층 (4) 의 막 형성 조건>

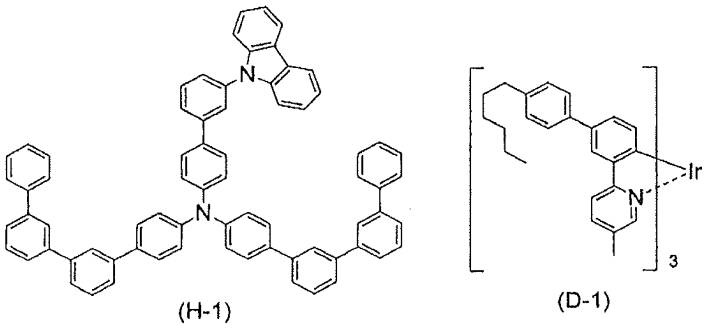
[0658] 스피너 회전 시간 120 초

[0659] 스핀 코트 분위기 건조 질소 중

[0660] 가열 조건 230 ℃, 1 시간, 질소 중

[0661] 다음으로, 상기 화합물 (C-1) 및, 이하에 나타내는 화합물 (H-1) 및 (D-1) 을 함유하는 발광층 형성용 도포액을 조제하고, 이하의 조건으로 스핀 코트법에 의해 이것을 막 형성하고, 가열함으로써, 막두께 48 ㎚ 의 발광층 (5) 을 정공 수송층 (4) 상에 형성하였다. 또, 화합물 (H-1) 및 (D-1) 은 각각, 일본 공개특허공보 2010-206191호, 일본 공개특허공보 2010-202644호에 개시되어 있는 방법으로 조제하였다.

[0662] [화학식 86]

[0663] 

[0664] <발광층 형성용 도포액>

[0665] 용제 시클로헥실벤젠

[0666] 도포액 농도 C-1 : 1.2 중량%

[0667] H-1 : 3.6 중량%

[0668] D-1 : 0.48 중량%

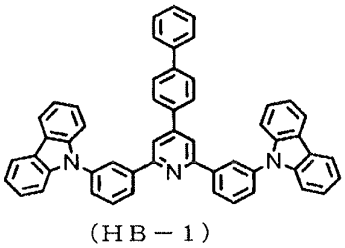
[0669] <발광층 (5) 의 막 형성 조건>

[0670] 스피너 회전 시간 120 초

[0671] 가열 조건 120 ℃, 20 분

[0672] 이 발광층 (5) 까지 막 형성한 기판을 진공 증착 장치 안으로 옮기고, 장치 내의 진공도가 2.0×10^{-4} Pa 이하가 될 때까지 배기시킨 후, 이하의 구조식 (HB-1) 에 나타내는 화합물을 진공 증착법으로, 증착 속도 0.8 ~ 1.2 Å/초로 발광층 (5) 위에 적층시켜, 막두께 10 ㎚ 의 정공 저지층 (6) 을 얻었다.

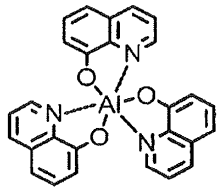
[0673] [화학식 87]

[0674] 

(ＨＢ－１)

[0675] 또한, 이하에 나타내는 구조의 유기 화합물 (E-1) 을 진공 증착법으로, 증착 속도 0.8 ~ 1.2 Å/초로 정공 저지층 (6) 위에 적층시켜, 막두께 20 ㎚ 의 전자 수송층 (7) 을 얻었다.

[0676] [화학식 88]



(E－1)

[0677]

[0678] 여기서, 이 전자 수송층 (7) 까지 증착을 실시한 기판을, 정공 저지층 (6) 및 전자 수송층 (7) 을 증착시킨 챔버에 연결된 별도의 챔버에 진공하에서 반송하여, 음극 증착용의 마스크로서 2 ㎜ 폭의 스트라이프 형상 섀도우 마스크를 양극 (2) 의 ITO 스트라이프와 직교하도록 전자 수송층 (7) 상에 밀착시켰다.

[0679] 전자 주입층 (8) 으로서, 먼저 불화리튬 (LiF) 을 몰리브덴 보트를 사용하여, 증착 속도 0.1 ~ 0.4 Å/초로, 0.5 ㎚ 의 막두께로 전자 수송층 (7) 위에 형성하였다. 다음으로, 음극 (9) 으로서 알루미늄을 동일하게 몰리브덴 보트에 의해 가열하고, 증착 속도 0.7 ~ 5.3 Å/초로 막두께 80 ㎚ 의 알루미늄층을 형성하였다.

[0680] 계속해서, 소자가 보관 중에 대기 중의 수분 등에 의해 열화되는 것을 막기 위해서, 이하의 방법으로 봉지 처리를 실시하였다. 질소 글로브 박스 중에서, 23 ㎜×23 ㎜ 사이즈의 유리판의 외주부에 1 ㎜ 의 폭으로 광경화성 수지 (주식회사 쓰리본드 제조 30Y-437) 를 도포하고, 중앙부에 수분 겟터 시트 (다이닉 주식회사 제조) 를 설치하였다. 이 위에, 음극까지 형성한 기판을 증착면이 건조제 시트와 대향하도록 첩합하였다. 그 후, 광경화성 수지가 도포된 영역에만 자외광을 조사하여, 수지를 경화시켰다.

[0681] 이상과 같이 하여, 2 ㎜×2 ㎜ 사이즈의 발광 면적 부분을 갖는 유기 전계 발광 소자가 얻어졌다. 이 소자의 특성을 하기 디벤조티에닐기 에 나타낸다.

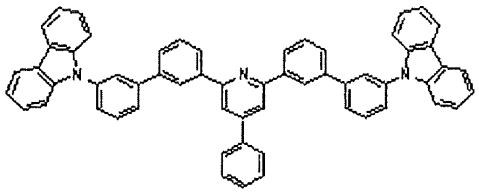
[0682] <실시예 13 ~ 15>

[0683] 발광층 (5) 으로서, 화합물 (C-1) 대신에 화합물 (C-2), (C-4), (C-5) 를 각각 사용한 것 이외에는 실시예 12 와 동일하게 하여, 유기 전계 발광 소자를 제조하였다. 얻어진 소자의 특성을 하기 디벤조티에닐기 에 나타낸다.

[0684] <비교예 7>

[0685] 발광층 (5) 으로서, 화합물 (C-1) 대신에 화합물 (H-2) 를 사용한 것 이외에는 실시예 12 와 동일하게 하여, 유기 전계 발광 소자를 제조하였다. 얻어진 소자의 특성을 하기 디벤조티에닐기 에 나타낸다. 또, 화합물 (H-2) 는 피리딘 골격이기 때문에, 본 발명의 범위 밖이 된다.

[0686] [화학식 89]



(H－2)

[0687]

표 2

[0688]

	화합물	LT_{80}까지의 상대 구동 수명	발광색
실시예 12	C-1	2.5	녹색
실시예 13	C-2	2	녹색
실시예 14	C-4	3	녹색
실시예 15	C-5	4	녹색
비교예 7	H-2	1	녹색

[0689] [구동 수명 측정]

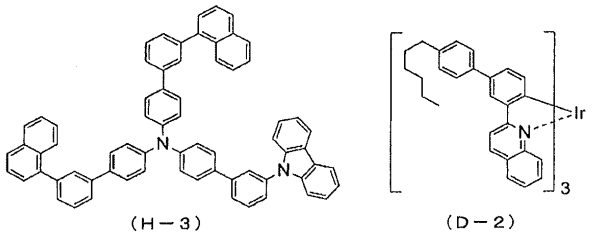
[0690] 구동 수명의 측정 방법은, 제조한 유기 EL 소자에 시험시 직류 일정 전류 (20 mA/㎠) 의 전류를 통전시켰을 때의 휘도 변화를 포토다이오드에 의해 관찰함으로써 실시하고, 휘도값이 시험 개시시의 80 % 가 되기까지의 시간을 구하였다. 이 때, 비교예 7 의 구동 수명을 1 로 했을 때의 상대적인 구동 수명을 기재하였다.

[0691] 표 2 에서 알 수 있듯이, 비교예 7 과 비교하여 실시예 12 ~ 15 모든 소자에 있어서 구동 수명이 향상되는 것을 알 수 있었다. 또한, 표 1 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 화합물을 사용한 조성물은 보존 안정성이 높은 점에서, 본 발명의 화합물 및 그 화합물을 함유하는 조성물은, 도포 프로세스를 사용한 유기 전계 발광 소자를 효율적으로 제조하는 데에 매우 유용하다고 말할 수 있다.

[0692] <실시예 16>

[0693] 발광층 (5) 으로서, 화합물 (C-1), (H-1), (D-1) 대신에 각각 화합물 (C-4), (H-3), (D-2) 를 사용한 것 외에는 실시예 12 와 동일하게 하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다. 얻어진 소자의 특성을 하기 표 3 에 나타낸다. 또, 화합물 (H-3) 은 일본 공개특허공보 2011-26237호에 나타내는 방법으로 합성하고, 화합물 (D-2) 는 이하에 나타내는 방법에 의해 합성하였다.

[0694] [화학식 90]



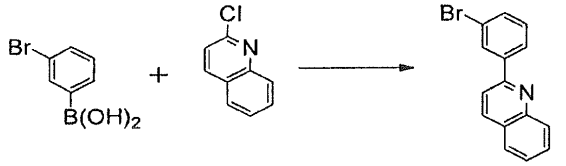
(H-3) (D-2)

[0695]

[0696] <화합물 D-2 의 합성>

[0697] (중간체 39 의 합성)

[0698] [화학식 91]



(중간체 39)

[0699]

[0700] 3-브로모페닐보론산 (25.0 g, 124 mmol), 1-클로로퀴놀린 (20.3 g, 124 mmol), 톨루엔 (250 ㎖) 의 혼합물에 탄산나트륨 (43.5 g, 411 mmol) 을 첨가하여 교반하면서 30 분간 질소 버블링을 실시하였다. 거기에 $Pd(PPh_3)_4$ (4.31 g, 3.73 mmol) 를 첨가하고, 130 ℃ 에서 3 시간 반 교반하였다. TLC 로 원료의 소실을 확인 후, 톨

루엔으로 2 회 추출하고, 유기층을 포화 식염수로 세정하여, 감압하에서 농축하였다. 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 중간체 39 (28.4 g, 수율 80 %) 를 얻었다.

[0701] (중간체 40 의 합성)

[0702] [화학식 92]

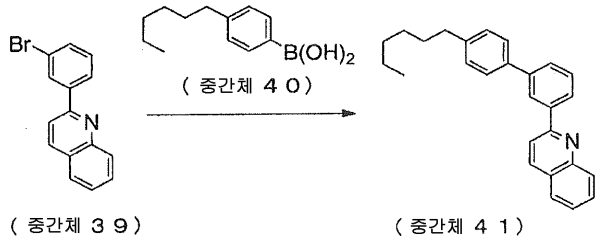
(중간체 4 0)

[0703]

[0704] 질소 기류하, 4-브로모헥실벤젠 (50.0 g, 207 mmol) 의 건조 THF (300 ml) 용액에 -75 ℃ 에서 n-부틸리튬의 n-헥산 용액 (1.67 M, 131 ml, 218 mmol) 을 적하하고 교반하였다. 2 시간 후, 트리메톡시보란 (64.6 g, 622 mmol) 을 적하하고, 다시 2 시간 교반하였다. 그 후, 1 N 의 묽은 염산 (300 ml) 을 적하하고, 30 분간 교반하였다. 아세트산에틸로 추출하고, 유기층을 포화 식염수로 세정하여, 황산나트륨으로 건조 후, 감압하에서 농축을 실시하여, 중간체 40 (42.5 g, 수율 99 %) 을 무색 고체로서 얻었다.

[0705] (중간체 41 의 합성)

[0706] [화학식 93]



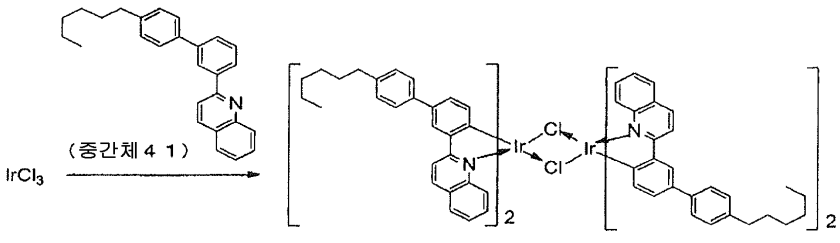
(중간체 3 9) (중간체 4 1)

[0707]

[0708] 질소 기류하, 중간체 39 (13.5 g, 47.5 mmol), 중간체 40 (10.8 g, 52.8 mmol) 의 톨루엔/에탄올 혼합 용액 (2:1, 360 ml), 물 (120 ml), 인산3칼륨 (33.5 g, 158 mmol) 을 첨가하여 교반하면서 30 분간 질소 버블링을 실시하였다. 거기에 $Pd(PPh_3)_4$ (2.5 g, 2.18 mmol) 를 첨가하고, 130 ℃ 에서 3 시간 반 교반하였다. TLC 로 원료의 소실을 확인 후, 톨루엔으로 2 회 추출하고, 유기층을 포화 식염수로 1 회 세정, 감압 농축을 실시하였다. 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 중간체 41 (17.2 g, 수율 98 %) 을 얻었다.

[0709] (중간체 42 의 합성)

[0710] [화학식 94]



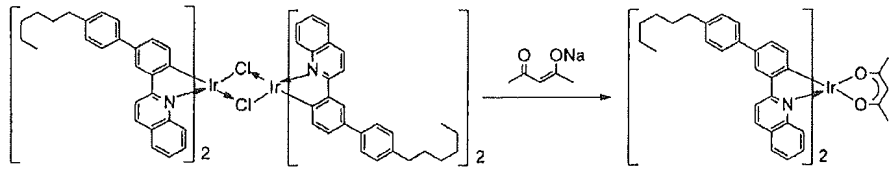
(중간체 4 2)

[0711]

[0712] 질소 기류하, 중간체 41 (13.5 g, 36.9 mmol), $IrCl_3 \cdot n$ 수화물 (6.85 g, 18.5 mmol) 에 2-에톡시에탄올 (200 ml), 물 (66 ml) 을 첨가하여, 135 ℃ 에서 10 시간 교반하였다. 그 후, 디클로로메탄으로 추출하고, 유기층을 포화 식염수로 세정하여, 황산나트륨으로 건조 후, 감압 농축을 실시하여, 중간체 42 (11.9 g, 수율 66 %) 를 적색 고체로서 얻었다.

[0713] (중간체 43 의 합성)

[0714] [화학식 95]



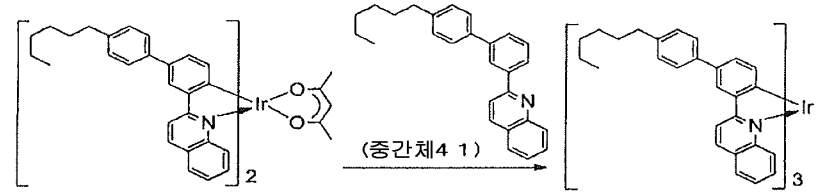
(중간체 4 2) (중간체 4 3)

[0715]

[0716] 질소 기류하, 중간체 42 (11.9 g, 6.22 mmol), 나트륨아세틸아세토네이트 (3.80 g, 31.0 mmol), 2-에톡시에탄올 (100 ml) 을 순서대로 첨가하고, 135 ℃ 에서 9 시간 교반하였다. 그 후, 디클로로메탄으로 추출하고, 유기상을 포화 식염수로 세정하고, 황산나트륨으로 건조 후, 감압 농축을 실시하였다. 잔사를 디클로로메탄에 용해시키고, 염기성 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 실시하여, 중간체 43 (7.75 g, 수율 61 %) 을 적색 고체로서 얻었다.

[0717] (화합물 (D-2) 의 합성)

[0718] [화학식 96]



(중간체4 3) (중간체4 1) (화합물(D－2))

[0719]

[0720] 질소 기류하, 중간체 43 (7.00 g, 3.56 mmol), 중간체 41 (13.6 g, 37.2 mmol) 에 글리세롤 (230 ml) 을 첨가하여, 190 ℃ 에서 17 시간 교반하였다. 그 후, 디클로로메탄으로 추출하고, 유기층을 포화 식염수로 세정하고, 황산나트륨으로 건조 후, 감압 농축을 실시하였다. 잔사를 디클로로메탄에 용해시키고, 염기성 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 2 번 실시하였다. 잔사를 톨루엔에 용해시키고, 메탄올로 현탁 세정을 실시하여, 흡인 여과에 의해 침전물을 여과 채취하였다. 화합물 (D-2) (2.93 g, 수율 69 %) 를 적색 고체로서 얻었다. ^{1}H NMR 측정 결과를 하기에 나타낸다.

^{1}H NMR : δ [ppm] 8.18 (d, 3H), 8.09 (d, 3H), 8.07 (d, 3H), 7.97 (s, 3H) 7.67 (d, 3H), 7.47 (d, 6H), 7.20 (t, 3H), 7.16 (d, 6H), 6.96 (d, 3H), 6.72 (t, 3H), 6.61 (d, 3H), 2.59 (t, 6H), 1.30 (m, 24H), 0.89 (t, 9H).

[0721]

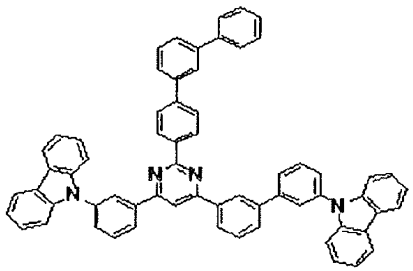
[0722] <실시예 17 ~ 20>

[0723] 발광층 (5) 으로서, 화합물 (C-4) 대신에 각각 화합물 (C-8), (C-9), (C-10), (C-11) 을 사용한 것 이외에는 실시예 16 과 동일하게 하여, 유기 전계 발광 소자를 제조하였다. 얻어진 소자의 특성을 하기 표 3 에 나타낸다.

[0724] <비교예 8>

[0725] 발광층 (5) 으로서, 화합물 (C-4) 대신에 화합물 (H-4) 를 사용한 것 이외에는 실시예 16 과 동일하게 하여, 유기 전계 발광 소자를 제조하였다. 얻어진 소자의 특성을 하기 표 3 에 나타낸다. 또, 화합물 (H-4) 는 분자 중에 카르바졸릴기를 2 개 갖고 있기 때문에 본 발명의 범위 밖이 된다.

[0726] [화학식 97]



(H－4)

[0727]

표 3

[0728]

	화합물	LT_{80} 까지의 상대 구동 수명	발광색
실시예 16	C－4	4	오렌지색
실시예 17	C－8	10	오렌지색
실시예 18	C－9	3	오렌지색
실시예 19	C－10	10	오렌지색
실시예 20	C－11	4	오렌지색
비교예 8	H－4	1	오렌지색

[0729] <구동 수명 측정>

[0730] 구동 수명의 측정 방법은, 제조한 유기 EL 소자에 시험시 직류 일정 전류 (30 mA/㎠) 의 전류를 통전시켰을 때의 휘도 변화를 포토다이오드에 의해 관찰함으로써 실시하고, 휘도값이 시험 개시시의 80 % 가 되기까지의 시간을 구하였다. 이 때, 비교예 8 의 구동 수명을 1 로 했을 때의 상대적인 구동 수명을 기재하였다.

[0731] 표 3 에서, 비교예 8 과 비교하여 실시예 16 ~ 20 모든 소자에 있어서 구동 수명이 향상되는 것을 알 수 있었다. 또한, 표 1 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 화합물을 사용한 조성물은 보존 안정성이 높은 점에서, 본 발명의 화합물 및 그 화합물을 함유하는 조성물은, 도포 프로세스를 사용한 유기 전계 발광 소자를 효율적으로 제조하는 데에 매우 유용하다고 말할 수 있다.

[0732] 본 발명을 상세하게 또한 특정한 실시양태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 일탈하지 않고서 여러 가지 변경이나 수정을 가할 수 있음은 당업자에게 있어서 분명하다.

[0733] 본 출원은 2011년 4월 7일 출원된 일본 특허출원 (특원 2011-085501호) 에 기초하는 것으로, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들여진다.

[0734] 산업상 이용 가능성

[0735] 본 발명은 유기 전계 발광 소자를 비롯한 유기 디바이스용 재료 외에, 유기 전계 발광 소자가 사용되는 각종 분야, 예를 들어, 플랫 패널 · 디스플레이 (예를 들어 OA 컴퓨터용이나 벽걸이 텔레비전) 이나 면 발광체로서의 특징을 살린 광원 (예를 들어, 복사기의 광원, 액정 디스플레이나 계량기류의 백라이트 광원), 표시판, 표지등, 조명 장치 등의 분야에서 바람직하게 사용할 수 있다.

부호의 설명

[0736] 1 … 기판

2 … 양극

3 … 정공 주입층

4 … 정공 수송층

5 … 발광층

6 … 정공 저지층

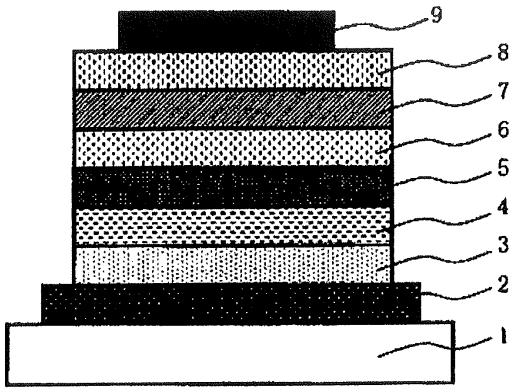
7 … 전자 수송층

8 … 전자 주입층

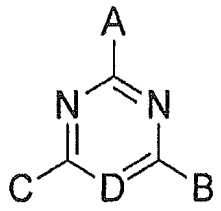
9 … 음극

도면

도면1



도면2



· · · (1)