



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0040398  
(43) 공개일자 2009년04월23일

- (51) Int. Cl.  
C07C 211/54 (2006.01) C07C 211/61 (2006.01)  
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2009-7007205(분할)  
(22) 출원일자 2009년04월08일  
심사청구일자 2009년04월08일
- (62) 원출원 특허 10-2007-7021305  
원출원일자 2007년09월17일  
심사청구일자 2008년04월28일  
번역문제출일자 2009년04월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/304259  
국제출원일자 2006년03월06일
- (87) 국제공개번호 WO 2006/100896  
국제공개일자 2006년09월28일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2005-078599 2005년03월18일 일본(JP)
- (71) 출원인  
이데미쓰 고산 가부시키가이샤  
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고
- (72) 발명자  
기무라 마코토  
일본 아이치현 나고야시 미나토쿠 핫파쿠지마 2초메 401  
호소카와 치시오  
일본 지바현 소테가우라시 가미이즈미 1280반치  
후나하시 마사카즈  
일본 지바현 소테가우라시 가미이즈미 1280반치
- (74) 대리인  
김창세

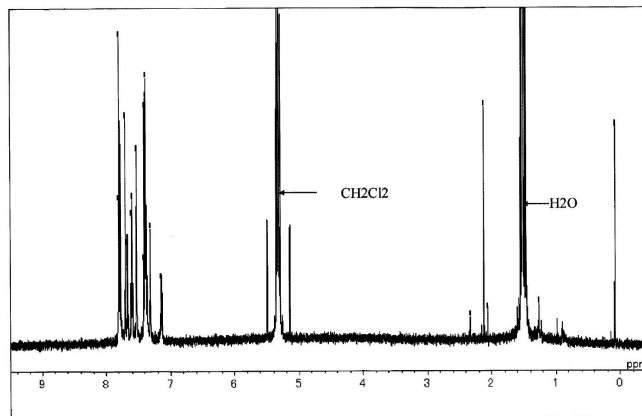
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 방향족 아민 유도체 및 그것을 사용한 유기 전기발광 소자

(57) 요약

특정 구조를 갖는 신규한 방향족 아민 유도체, 및 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 1층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 이 유기 박막층의 적어도 1층이 상기 방향족 아민 유도체를 단독 또는 혼합물의 성분으로서 함유하는 유기 전기발광 소자이며, 고발광 휘도이고, 내열성이 높아 고온 보존성이 우수하고, 장수명인 유기 전기발광 소자 및 그것을 실현하는 방향족 아민 유도체를 제공한다.

대표도

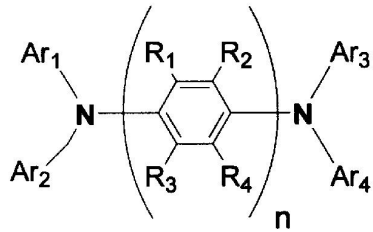


## 특허청구의 범위

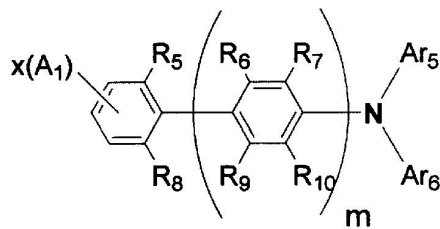
### 청구항 1

하기 화학식 1 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 방향족 아민 유도체.

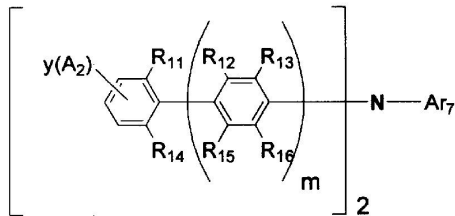
화학식 1



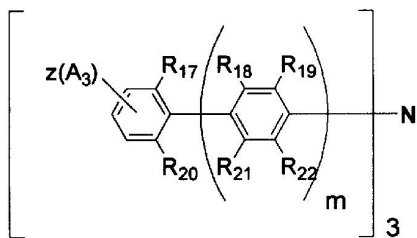
화학식 2



화학식 3



화학식 4



(화학식 1 내지 4에서, Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 40의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 핵 원자수 5 내지 40의 헤테로환기이며, 각각 동일하거나 상이할 수도 있다. 단, Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub> 및 Ar<sub>4</sub>가 나타내는 각 기의 치환기는 바이닐기를 포함하는 기는 아니다.

R<sub>1</sub> 내지 R<sub>22</sub> 및 A<sub>1</sub> 내지 A<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환

또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 50의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 또는 카복실기이다.

n은 4 내지 6의 정수, m은 2 내지 5의 정수이다.

x, y 및 z는 0 내지 3의 정수이며, 2 이상인 경우 A<sub>1</sub> 내지 A<sub>3</sub>은 각각 동일하거나 상이할 수도 있다.

단, 화학식 1에서 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>과 R<sub>4</sub> 중 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 환을 형성하고, 화학식 2에서 R<sub>5</sub>와 R<sub>6</sub>, R<sub>6</sub>과 R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>과 R<sub>9</sub> 및 R<sub>9</sub>와 R<sub>10</sub> 중 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 환을 형성하고, 화학식 3에서 R<sub>11</sub>과 R<sub>12</sub>, R<sub>12</sub>와 R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>와 R<sub>15</sub> 및 R<sub>15</sub>와 R<sub>16</sub> 중 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 환을 형성하고, 화학식 4에서 R<sub>17</sub>과 R<sub>18</sub>, R<sub>18</sub>과 R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>과 R<sub>21</sub>, R<sub>21</sub>과 R<sub>22</sub> 중 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 환을 형성하고 있다.)

## 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>7</sub>의 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 40의 아릴기가 아릴기, 알킬기, 알콕시기, 아르알킬기, 아릴옥시기, 아릴싸이오기 또는 알콕시카보닐기로 치환되어 있거나, 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 40의 아릴기인 방향족 아민 유도체.

## 청구항 3

제 1 항에 있어서,

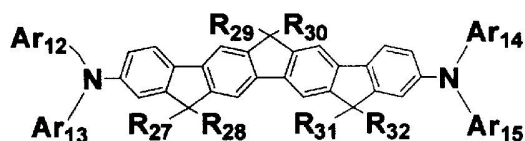
상기 화학식 1에서 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub> 중 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 5원환 또는 6원환을 형성하고, 화학식 2에서 R<sub>5</sub>와 R<sub>6</sub> 및/또는, R<sub>6</sub>과 R<sub>7</sub> 중 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 5원환 또는 6원환을 형성하고, 화학식 3에서 R<sub>11</sub>과 R<sub>12</sub> 및/또는, R<sub>12</sub>와 R<sub>13</sub> 중 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 5원환 또는 6원환을 형성하고, 화학식 4에서 R<sub>17</sub>과 R<sub>18</sub> 및/또는, R<sub>18</sub>과 R<sub>19</sub> 중 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 5원환 또는 6원환을 형성하고 있는 방향족 아민 유도체.

## 청구항 4

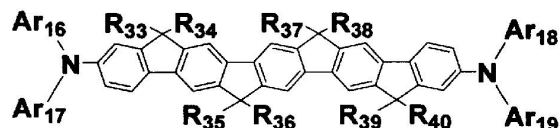
제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 방향족 아민 유도체가 하기 화학식 1b 또는 1c로 표시되는 방향족 아민 유도체.

화학식 1b



화학식 1c



(식 중, Ar<sub>12</sub> 내지 Ar<sub>19</sub>는 각각 상기 Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub>와 동일하며, R<sub>27</sub> 내지 R<sub>40</sub>은 각각 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>와 동일하다. 단, Ar<sub>12</sub> 내지 Ar<sub>19</sub>가 나타내는 각 기의 치환기는 바이닐기를 포함하는 기는 아니다.)

## 청구항 5

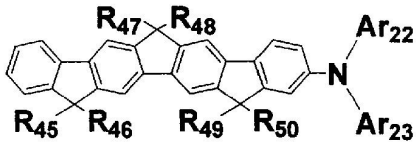
제 1 항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 방향족 아민 유도체가 하기 화학식 2a, 2b 또는 2c로 표시되는 방향족 아민 유도체.

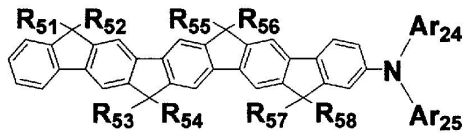
화학식 2a



화학식 2b



화학식 2c



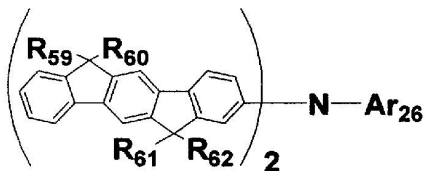
(식 중, Ar<sub>20</sub> 내지 Ar<sub>25</sub>는 각각 상기 Ar<sub>5</sub> 내지 Ar<sub>6</sub>과 동일하며, R<sub>41</sub> 내지 R<sub>58</sub>은 각각 상기 R<sub>5</sub> 내지 R<sub>10</sub>과 동일하다.)

#### 청구항 6

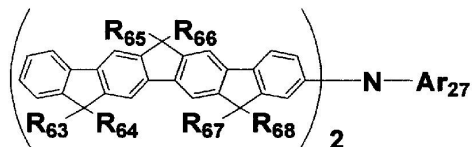
제 1 항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 방향족 아민 유도체가 하기 화학식 3a 또는 3b로 표시되는 방향족 아민 유도체.

화학식 3a



화학식 3b



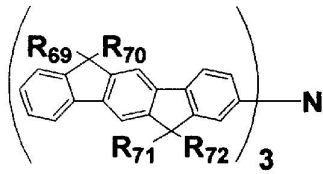
(식 중, Ar<sub>26</sub> 내지 Ar<sub>27</sub>는 각각 상기 Ar<sub>7</sub>과 동일하며, R<sub>59</sub> 내지 R<sub>68</sub>은 각각 상기 R<sub>11</sub> 내지 R<sub>16</sub>과 동일하다.)

#### 청구항 7

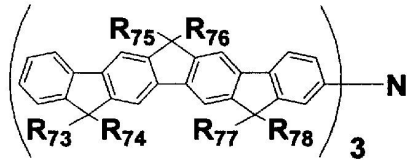
제 1 항에 있어서,

상기 화학식 4로 표시되는 방향족 아민 유도체가 하기 화학식 4a 또는 4b로 표시되는 방향족 아민 유도체.

화학식 4a



화학식 4b



(식 중, R<sub>69</sub> 내지 R<sub>78</sub>은 각각 상기 R<sub>17</sub> 내지 R<sub>22</sub>와 동일하다.)

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

유기 전기발광 소자용 재료인 방향족 아민 유도체.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

유기 전기발광 소자용 정공 수송 재료인 방향족 아민 유도체.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서,

유기 전기발광 소자용 도핑 재료인 방향족 아민 유도체.

#### 청구항 11

음극과 양극 사이에 발광층을 포함하는 1층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 전기발광 소자에 있어서, 상기 유기 박막층의 적어도 1층이 제 1 항에 기재된 방향족 아민 유도체를 단독 또는 혼합물로서 함유하는 유기 전기발광 소자.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 유기 박막층이 정공 수송층을 가지며, 상기 정공 수송층이 제 1 항에 기재된 방향족 아민 유도체를 단독 또는 혼합물로서 함유하는 유기 전기발광 소자.

#### 청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 발광층이 제 1 항에 기재된 방향족 아민 유도체를 단독 또는 혼합물로서 함유하는 유기 전기발광 소자.

### 명세서

#### 발명의 상세한 설명

#### 기술 분야

<1> 본 발명은 방향족 아민 유도체 및 그것을 사용한 유기 전기발광(EL) 소자에 관한 것으로, 특히, 고발광 휘도가

고, 내열성이 높아 고온 보존성이 우수하고, 장수명인 유기 EL 소자 및 그것을 실현하는 방향족 아민 유도체에 관한 것이다.

## 배경 기술

- <2> 유기 물질을 사용한 유기 EL 소자는 벽결이형 텔레비전의 평면 발광체나 디스플레이의 백라이트 등의 광원으로 사용되고 있으며, 왕성하게 개발이 행해지고 있다.
- <3> 유기 재료의 전계발광 현상은 1963년에 포프(Pope) 등에 의해 안트라센 단결정에서 관측되었고(J. Chem. Phys. 38(1963) 2042), 1965년에 헬프리히(Helfrich)와 슈나이더(Schneider)는 주입 효율이 좋은 용액전극계를 사용함으로써 비교적 강한 주입형 EL의 관측에 성공했다(Phys. Rev. Lett. 14(1965) 229). 그 이후 보고된 바와 같이, 공액의 유기 호스트 물질과 촉합 벤젠환을 갖는 공액의 유기 활성화제로 유기 발광성 물질을 형성한 연구가 행해져, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 테트라센, 피렌, 벤조피렌, 크라이센, 피센, 카바졸, 플루오렌, 바이페닐, 터페닐, 트라이페닐렌옥사이드, 다이할로바이페닐, 트랜스스틸벤 및 1,4-다이페닐뷰타다이엔 등이 유기 호스트 물질의 예로서 제시되었고, 안트라센, 테트라센 및 펜타센 등이 활성화제의 예로서 들어졌다. 그러나 이들 유기 발광성 물질은 모두 1 $\mu$ m를 초과하는 두께를 갖는 단일층으로서 존재하여, 발광에는 고전계가 필요했다. 이 때문에, 진공 증착법에 의한 박막 소자의 연구가 진행되었다(예컨대 Thin Solid Films 94(1982) 171). 그러나, 박막화는 구동 전압의 저감에는 유효했지만, 실용 레벨의 고휘도의 소자를 얻는데는 이르지 못했다.
- <4> 그래서, 탱(Tang) 등은 양극과 음극 사이에 2개의 대단히 얇은 막(정공 수송층과 발광층)을 진공 증착으로 적층한 EL 소자를 고안하여, 낮은 구동 전압으로 고휘도를 실현했다(비특허문헌 1 또는 특허문헌 1). 그 후, 정공 수송층과 발광층에 사용하는 유기 화합물의 개발이 십 수년간 진행된 결과, 실용화 레벨의 수명과 발광 효율이 달성되었다. 그 결과, 유기 EL 소자는 카스테레오, 휴대전화의 표시부 등으로부터 실용화가 개시되고 있다.
- <5> 그렇지만, 실용면에서, 발광 휘도, 장시간 사용에 대한 경시 열화의 내구성 등이 충분하지 않아, 더한층의 향상이 요구되고 있다. 특히, 풀 컬러 디스플레이 등으로의 응용을 고려한 경우에는, R, G, B의 각 색에 대하여, 300cd/m<sup>2</sup> 이상의 고휘도에서 수 천 시간 이상의 반감 수명에 도달하는 것이 요구되고 있다. 이것을 실현하는 것이 특히 곤란한 것은 청색 발광이며, 청색 발광시키기 위해서는 발광층의 에너지 갭이 2.8eV 이상으로 커, 정공 수송층과 발광층 사이에 있는 정공 주입 시의 에너지 장벽이 크기 때문에, 계면에 인가되는 전기장 강도가 커서, 종래의 정공 수송층으로는 안정하게 정공 주입을 할 수 없어 개량이 요구되고 있었다.
- <6> 또, 유기 EL 소자를 차량에 탑재하는 것을 전제로 한 경우, 100℃ 이상의 고온 보존 성능에 문제가 있는 것이 지적되고 있다. 이때도 종래의 정공 수송층에서는 유리 전이 온도가 낮은 것이 지적되어, 이것을 100℃ 이상으로 개량하는 것만으로 대응하려고 했지만, 불충분하여 고온에서의 양호한 보존 성능은 아직 실현되지 않고 있었다. 또한, 정공 수송층과 발광층의 상호 작용으로서 엑사이플렉스(exciplex)가 생겨, 소자의 휘도가 열화된다는 문제도 있었다.
- <7> 특허문헌 1: 미국 특허 4356429호 명세서
- <8> 비특허문헌 1: Appl. Phys. Lett. 51(1987) 913

## 발명의 내용

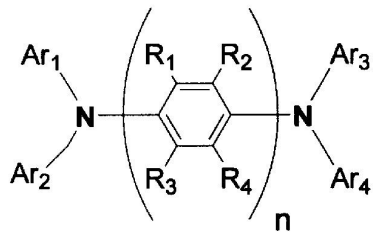
### 해결 하고자하는 과제

- <9> 본 발명은 상기의 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 고발광 휘도이고, 내열성이 높고, 장수명인 유기 EL 소자 및 그것을 실현하는 방향족 아민 유도체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제 해결수단

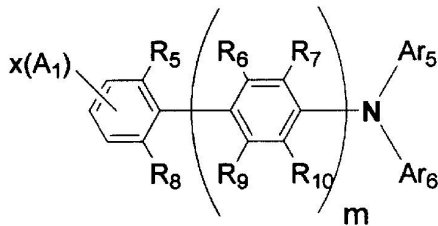
- <10> 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위하여, 예의 연구를 거듭한 결과, 하기 화학식 1로 표시되는 신규한 방향족 아민 유도체를 유기 EL 소자용 재료로서 사용하면, 발광 휘도, 내열성, 수명이 향상되는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- <11> 즉, 본 발명은, 하기 화학식 1 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 방향족 아민 유도체를 제공하는 것이다.

화학식 1



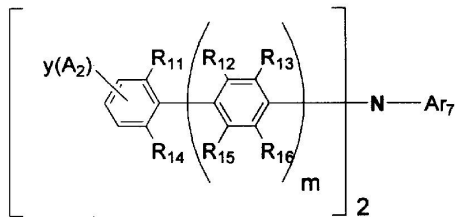
<12>

화학식 2



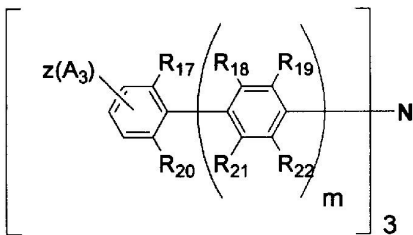
<13>

화학식 3



<14>

화학식 4



<15>

<16> (화학식 1 내지 4에서, Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 40의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 핵 원자수 5 내지 40의 헤테로환기이며, 각각 동일하거나 상이할 수도 있다. 단, Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub> 및 Ar<sub>4</sub>가 나타내는 각 기에서의 치환기가 바이닐기를 포함하는 기인 경우는 없다.

<17> R<sub>1</sub> 내지 R<sub>22</sub> 및 A<sub>1</sub> 내지 A<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 50의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 또는 카복실기이다.

<18> n은 3 내지 6의 정수, m은 2 내지 5의 정수이다.

<19> x, y 및 z는 0 내지 3의 정수이며, 2 이상인 경우 A<sub>1</sub> 내지 A<sub>3</sub>은 각각 동일하거나 상이할 수도 있다.

<20> 단, 화학식 1에서 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>과 R<sub>4</sub> 중 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 환을 형성하고, 화학식 2에서 R<sub>5</sub>와 R<sub>6</sub>, R<sub>6</sub>과 R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>과 R<sub>9</sub> 및 R<sub>9</sub>와 R<sub>10</sub> 중 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 환을 형성하고, 화학식 3에서 R<sub>11</sub>과 R<sub>12</sub>, R<sub>12</sub>와 R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>와 R<sub>15</sub> 및 R<sub>15</sub>와 R<sub>16</sub> 중 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 환을 형성하고, 화학식 4에서 R<sub>17</sub>과 R<sub>18</sub>, R<sub>18</sub>과 R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>과 R<sub>21</sub>, R<sub>21</sub>과 R<sub>22</sub> 중 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 환을 형성하고 있다.)

<21> 또, 본 발명은 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 1층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 EL 소자에 있어서, 이 유기 박막층의 적어도 1층이 상기 방향족 아민 유도체를 단독 또는 혼합물의 성분으로서 함유하는 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

### 효 과

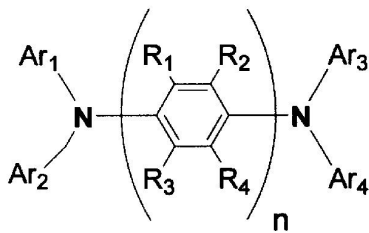
<22> 본 발명의 방향족 아민 유도체 및 그것을 사용한 유기 EL 소자는 고발광 휘도이고, 내열성이 높아 고온 보존성이 우수하고, 장수명이다.

### 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<23> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

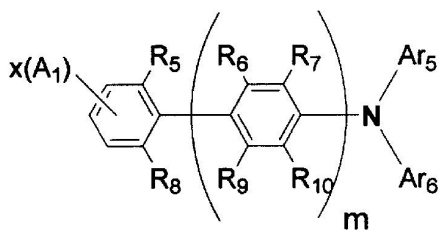
<24> 본 발명의 방향족 아민 유도체는 하기 화학식 1 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 것이다.

<25> 화학식 1



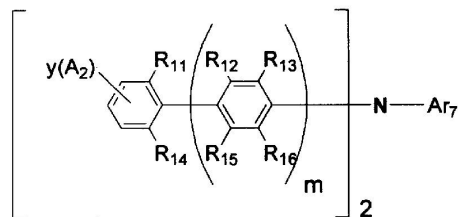
<26>

<27> 화학식 2



<28>

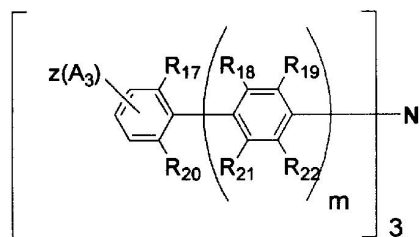
<29> 화학식 3



<30>



<31> 화학식 4



<32>

<33> (화학식 1 내지 4에서, Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 40의 아릴기 또는 치환 또는 비치환의 핵 원자수 5 내지 40의 헤테로환기이며, 각각 동일하거나 상이할 수도 있다. 단, Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub> 및 Ar<sub>4</sub>가 나타내는 각 기에서의 치환기가 바이닐기를 포함하는 기인 경우는 없다.

<34>

또, Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>7</sub>의 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 40의 아릴기가 아릴기, 알킬기, 알콕시기, 아르알킬기, 아릴옥시기, 아릴싸이오기 또는 알콕시카보닐기로 치환되어 있거나, 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 40의 아릴기인 것이 바람직하고, 이들 각 기의 구체예로서는, 하기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>22</sub> 및 A<sub>1</sub> 내지 A<sub>3</sub>에서 설명하는 것을 들 수 있다.

<35>

Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>7</sub>의 아릴기 및 헤테로환기로서는, 예컨대 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 2-바이페닐릴기, 3-바이페닐릴기, 4-바이페닐릴기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-뷰틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸바이페닐릴기, 4"-t-뷰틸-p-터페닐-4-일기, 플루오란텐일기, 플루오렌일기, 1-피롤릴기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라진일기, 2-피리딘일기, 3-피리딘일기, 4-피리딘일기, 1-인돌릴기, 2-인돌릴기, 3-인돌릴기, 4-인돌릴기, 5-인돌릴기, 6-인돌릴기, 7-인돌릴기, 1-아이소인돌릴기, 2-아이소인돌릴기, 3-아이소인돌릴기, 4-아이소인돌릴기, 5-아이소인돌릴기, 6-아이소인돌릴기, 7-아이소인돌릴기, 2-퓨릴기, 3-퓨릴기, 2-벤조퓨란일기, 3-벤조퓨란일기, 4-벤조퓨란일기, 5-벤조퓨란일기, 6-벤조퓨란일기, 7-벤조퓨란일기, 1-아이소벤조퓨란일기, 3-아이소벤조퓨란일기, 4-아이소벤조퓨란일기, 5-아이소벤조퓨란일기, 6-아이소벤조퓨란일기, 7-아이소벤조퓨란일기, 퀴놀릴기, 3-퀴놀릴기, 4-퀴놀릴기, 5-퀴놀릴기, 6-퀴놀릴기, 7-퀴놀릴기, 8-퀴놀릴기, 1-아이소퀴놀릴기, 3-아이소퀴놀릴기, 4-아이소퀴놀릴기, 5-아이소퀴놀릴기, 6-아이소퀴놀릴기, 7-아이소퀴놀릴기, 8-아이소퀴놀릴기, 2-퀴녹살린일기, 5-퀴녹살린일기, 6-퀴녹살린일기, 1-카바졸릴기, 2-카바졸릴기, 3-카바졸릴기, 4-카바졸릴기, 9-카바졸릴기, 1-페난트리딘일기, 2-페난트리딘일기, 3-페난트리딘일기, 4-페난트리딘일기, 6-페난트리딘일기, 7-페난트리딘일기, 8-페난트리딘일기, 9-페난트리딘일기, 10-페난트리딘일기, 1-아크리딘일기, 2-아크리딘일기, 3-아크리딘일기, 4-아크리딘일기, 9-아크리딘일기, 1,7-페난트롤린-2-일기, 1,7-페난트롤린-3-일기, 1,7-페난트롤린-4-일기, 1,7-페난트롤린-5-일기, 1,7-페난트롤린-6-일기, 1,7-페난트롤린-8-일기, 1,7-페난트롤린-9-일기, 1,7-페난트롤린-10-일기, 1,8-페난트롤린-2-일기, 1,8-페난트롤린-3-일기, 1,8-페난트롤린-4-일기, 1,8-페난트롤린-5-일기, 1,8-페난트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기, 1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린-10-일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나진일기, 2-페나진일기, 1-페노싸이아진일기, 2-페노싸이아진일기, 3-페노싸이아진일기, 4-페노싸이아진일기, 10-페노싸이아진일기, 1-페녹사진일기, 2-페녹사진일기, 3-페녹사진일기, 4-페녹사진일기, 10-페녹사진일기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사다리아졸릴기, 5-옥사다리아졸릴기, 3-푸라잔

일기, 2-싸이엔일기, 3-싸이엔일기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-t-뷰틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-t-뷰틸-1-인돌릴기, 4-t-뷰틸-1-인돌릴기, 2-t-뷰틸-3-인돌릴기, 4-t-뷰틸-3-인돌릴기 등을 들 수 있다.

<36> 이것들 중에서, 바람직하게는 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 안트라닐기, 페난트릴기, 피리딘일기, 피렌일기, 크라이센일기, 플루오란텐일기, 플루오렌일기이다.

<37> 화학식 1 내지 4에서,  $R_1$  내지  $R_{22}$  및  $A_1$  내지  $A_3$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 9 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 50의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 또는 카복실기이다.

<38> 상기  $R_1$  내지  $R_{22}$  및  $A_1$  내지  $A_3$ 의 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 50의 아릴기로서는 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 2-바이페닐기, 3-바이페닐기, 4-바이페닐기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-뷰틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸바이페닐기, 4"-t-뷰틸-p-터페닐-4-일기, 플루오란텐일기, 플루오렌일기, 1-피롤릴기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라진일기, 2-피리딘일기, 3-피리딘일기, 4-피리딘일기, 1-인돌릴기, 2-인돌릴기, 3-인돌릴기, 4-인돌릴기, 5-인돌릴기, 6-인돌릴기, 7-인돌릴기, 1-아이소인돌릴기, 2-아이소인돌릴기, 3-아이소인돌릴기, 4-아이소인돌릴기, 5-아이소인돌릴기, 6-아이소인돌릴기, 7-아이소인돌릴기, 2-퓨릴기, 3-퓨릴기, 2-벤조퓨란일기, 3-벤조퓨란일기, 4-벤조퓨란일기, 5-벤조퓨란일기, 6-벤조퓨란일기, 7-벤조퓨란일기, 1-아이소벤조퓨란일기, 3-아이소벤조퓨란일기, 4-아이소벤조퓨란일기, 5-아이소벤조퓨란일기, 6-아이소벤조퓨란일기, 7-아이소벤조퓨란일기, 퀴놀릴기, 3-퀴놀릴기, 4-퀴놀릴기, 5-퀴놀릴기, 6-퀴놀릴기, 7-퀴놀릴기, 8-퀴놀릴기, 1-아이소퀴놀릴기, 3-아이소퀴놀릴기, 4-아이소퀴놀릴기, 5-아이소퀴놀릴기, 6-아이소퀴놀릴기, 7-아이소퀴놀릴기, 8-아이소퀴놀릴기, 2-퀴녹살린일기, 5-퀴녹살린일기, 6-퀴녹살린일기, 1-카바졸릴기, 2-카바졸릴기, 3-카바졸릴기, 4-카바졸릴기, 9-카바졸릴기, 1-페난트리딘일기, 2-페난트리딘일기, 3-페난트리딘일기, 4-페난트리딘일기, 6-페난트리딘일기, 7-페난트리딘일기, 8-페난트리딘일기, 9-페난트리딘일기, 10-페난트리딘일기, 1-아크리딘일기, 2-아크리딘일기, 3-아크리딘일기, 4-아크리딘일기, 9-아크리딘일기, 1,7-페난트롤린-2-일기, 1,7-페난트롤린-3-일기, 1,7-페난트롤린-4-일기, 1,7-페난트롤린-5-일기, 1,7-페난트롤린-6-일기, 1,7-페난트롤린-8-일기, 1,7-페난트롤린-9-일기, 1,7-페난트롤린-10-일기, 1,8-페난트롤린-2-일기, 1,8-페난트롤린-3-일기, 1,8-페난트롤린-4-일기, 1,8-페난트롤린-5-일기, 1,8-페난트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기, 1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린-10-일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나진일기, 2-페나진일기, 1-페노싸이아진일기, 2-페노싸이아진일기, 3-페노싸이아진일기, 4-페노싸이아진일기, 10-페노싸이아진일기, 1-페녹사진일기, 2-페녹사진일기, 3-페녹사진일기, 4-페녹사진일기, 10-페녹사진일기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사다리아졸릴기, 5-옥사다리아졸릴기, 3-퓨라잔일기, 2-싸이엔일기, 3-싸이엔일기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-t-뷰틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-t-뷰틸-1-인돌릴기, 4-t-뷰틸-1-인돌릴기, 2-t-뷰틸-3-인돌릴기, 4-t-뷰틸-3-인돌릴기 등을 들 수 있다.

<39> 이것들 중에서, 바람직하게는 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 안트라닐기, 페난트릴기, 피렌일기,

크라이센일기, 플루오란텐일기, 플루오렌일기이다.

- <40> 상기  $R_1$  내지  $R_{22}$  및  $A_1$  내지  $A_3$ 의 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, s-뷰틸기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 하이드록시메틸기, 1-하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시아이소뷰틸기, 1,2-다이하이드록시에틸기, 1,3-다이하이드록시아이소프로필기, 2,3-다이하이드록시-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이하이드록시프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로아이소뷰틸기, 1,2-다이클로로에틸기, 1,3-다이클로로아이소프로필기, 2,3-다이클로로-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모아이소뷰틸기, 1,2-다이브로모에틸기, 1,3-다이브로모아이소프로필기, 2,3-다이브로모-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이브로모프로필기, 아이오도메틸기, 1-아이오도에틸기, 2-아이오도에틸기, 2-아이오도아이소뷰틸기, 1,2-다이아이오도에틸기, 1,3-다이아이오도아이소프로필기, 2,3-다이아이오도-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이아이오도프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 2-아미노아이소뷰틸기, 1,2-다이아미노에틸기, 1,3-다이아미노아이소프로필기, 2,3-다이아미노-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이아미노프로필기, 사이아노메틸기, 1-사이아노에틸기, 2-사이아노에틸기, 2-사이아노아이소뷰틸기, 1,2-다이사이아노에틸기, 1,3-다이사이아노아이소프로필기, 2,3-다이사이아노-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이사이아노프로필기, 나이트로메틸기, 1-나이트로에틸기, 2-나이트로에틸기, 2-나이트로아이소뷰틸기, 1,2-다이나이트로에틸기, 1,3-다이나이트로아이소프로필기, 2,3-다이나이트로-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이나이트로프로필기, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 4-메틸사이클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노보닐기, 2-노보닐기 등을 들 수 있다.
- <41> 상기  $R_1$  내지  $R_{22}$  및  $A_1$  내지  $A_3$ 의 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시기는 -OY로 표현되는 기이며, Y의 예로서는 상기 알킬기에서 설명한 것과 동일한 예를 들 수 있다.
- <42> 상기  $R_1$  내지  $R_{22}$  및  $A_1$  내지  $A_3$ 의 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 50의 아르알킬기의 예로서는, 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기, 1-페닐아이소프로필기, 2-페닐아이소프로필기, 페닐-t-뷰틸기,  $\alpha$ -나프틸메틸기, 1- $\alpha$ -나프틸에틸기, 2- $\alpha$ -나프틸에틸기, 1- $\alpha$ -나프틸아이소프로필기, 2- $\alpha$ -나프틸아이소프로필기,  $\beta$ -나프틸메틸기, 1- $\beta$ -나프틸에틸기, 2- $\beta$ -나프틸에틸기, 1- $\beta$ -나프틸아이소프로필기, 2- $\beta$ -나프틸아이소프로필기, 1-피롤릴메틸기, 2-(1-피롤릴)에틸기, p-메틸벤질기, m-메틸벤질기, o-메틸벤질기, p-클로로벤질기, m-클로로벤질기, o-클로로벤질기, p-브로모벤질기, m-브로모벤질기, o-브로모벤질기, p-아이오도벤질기, m-아이오도벤질기, o-아이오도벤질기, p-하이드록시벤질기, m-하이드록시벤질기, o-하이드록시벤질기, p-아미노벤질기, m-아미노벤질기, o-아미노벤질기, p-나이트로벤질기, m-나이트로벤질기, o-나이트로벤질기, p-사이아노벤질기, m-사이아노벤질기, o-사이아노벤질기, 1-하이드록시-2-페닐아이소프로필기, 1-클로로-2-페닐아이소프로필기 등을 들 수 있다.
- <43> 상기  $R_1$  내지  $R_{22}$  및  $A_1$  내지  $A_3$ 의 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 50의 아릴옥시기는 -OY'으로 표시되고, Y'의 예로서는 상기  $Ar_2$  내지  $Ar_4$ 의 아릴기에서 설명한 것과 동일한 예를 들 수 있다.
- <44> 상기  $R_1$  내지  $R_{22}$  및  $A_1$  내지  $A_3$ 의 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 50의 아릴싸이오기는 -SY'로 표시되고, Y'의 예로서는 상기  $Ar_2$  내지  $Ar_4$ 의 아릴기에서 설명한 것과 동일한 예를 들 수 있다.
- <45> 상기  $R_1$  내지  $R_{22}$  및  $A_1$  내지  $A_3$ 의 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기는 -COOY로 표시되는 기이며, Y의 예로서는 상기 알킬기에서 설명한 것과 동일한 예를 들 수 있다.
- <46> 상기  $R_1$  내지  $R_{22}$  및  $A_1$  내지  $A_3$ 의 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 5 내지 50의 아릴기로 치환된 아미노기에서의 아릴기의 예로서는 상기  $Ar_1$  내지  $Ar_7$ 의 아릴기에서 든 것과 동일한 예를 들 수 있다.
- <47> 상기  $R_1$  내지  $R_{22}$  및  $A_1$  내지  $A_3$ 의 실릴기로서는, 트라이메틸실릴기, 트라이에틸실릴기, t-뷰틸다이메틸실릴기, 바이닐다이메틸실릴기, 프로필다이메틸실릴기 등을 들 수 있다.
- <48> 상기  $R_1$  내지  $R_{22}$  및  $A_1$  내지  $A_3$ 의 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.
- <49> 또, 상기 화학식 1 내지 4에서의 각 기의 치환기로서는, 탄소수 1 내지 10의 알킬기(메틸기, 에틸기, i-프로필

기, n-프로필기, n-뷰틸기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, n-펜틸기, 사이클로펜틸기, n-헥실기, 사이클로헥실기 등), 탄소수 1 내지 10의 알콕시기(에톡시기, 메톡시기, i-프로폭시기, n-프로폭시기, s-뷰톡시기, t-뷰톡시기, 펜톡시기, 헥실옥시기, 사이클로펜톡시기, 사이클로헥실옥시기 등), 핵 탄소수 5 내지 40의 아릴기, 핵 탄소수 5 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 사이아노기, 나이트로기, 할로젠 원자 등을 들 수 있고, 이것들 중에서도 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 알콕시기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 6의 알킬기가 더욱 바람직하고, 메틸기, 에틸기, i-프로필기, n-프로필기, n-뷰틸기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, n-펜틸기, 사이클로펜틸기, n-헥실기, 사이클로헥실기가 특히 바람직하다.

<50> 화학식 1에서, n은 3 내지 6의 정수이며, 3 내지 5인 것이 바람직하다.

<51> 화학식 2 내지 4에서, 각각 m은 2 내지 5의 정수이며, 2 내지 4인 것이 바람직하다.

<52> 화학식 2 내지 4에서, x, y 및 z는 0 내지 3의 정수이며, 2 이상인 경우 A<sub>1</sub> 내지 A<sub>3</sub>은 각각 동일하거나 상이할 수도 있다.

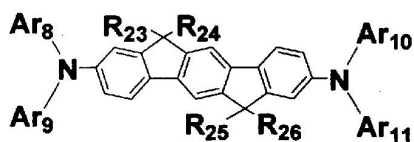
<53> 화학식 1에서 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>과 R<sub>4</sub> 중 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 환을 형성하고, 화학식 2에서 R<sub>5</sub>와 R<sub>6</sub>, R<sub>6</sub>과 R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>과 R<sub>9</sub> 및 R<sub>9</sub>와 R<sub>10</sub> 중 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 환을 형성하고, 화학식 3에서 R<sub>11</sub>과 R<sub>12</sub>, R<sub>12</sub>와 R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>와 R<sub>15</sub> 및 R<sub>15</sub>와 R<sub>16</sub> 중 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 환을 형성하고, 화학식 4에서 R<sub>17</sub>과 R<sub>18</sub>, R<sub>18</sub>과 R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>과 R<sub>21</sub>, R<sub>21</sub>과 R<sub>22</sub> 중 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 환을 형성하고 있다.

<54> 이러한 환으로서, 예컨대 사이클로뷰테인, 사이클로펜테인, 사이클로헥세인, 아다만테인, 노보네인 등의 핵 탄소수 4 내지 12의 사이클로알케인, 사이클로뷰텐, 사이클로펜텐, 사이클로헥센, 사이클로헵텐, 사이클로옥텐 등의 핵 탄소수 4 내지 12의 사이클로알켄, 사이클로펜타다이엔, 사이클로헥사다이엔, 사이클로헵타다이엔, 사이클로옥타다이엔 등의 핵 탄소수 5 내지 12의 사이클로알카다이엔, 벤젠, 나프탈렌, 페난트렌, 안트라센, 피렌, 크라이센, 아세나프틸렌 등의 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족 환, 이미다졸, 피롤, 퓨란, 싸이오펜, 피리딘 등의 핵 원자수 5 내지 50의 헤테로환 등을 들 수 있고, 이것들 중에서도 5원환 및 6원환이 바람직하고, 5원환이 특히 바람직하다. 또, 치환기로서는 상기와 동일한 것을 들 수 있다.

<55> 특히, 화학식 1에서 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>의 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 5원환 또는 6원환을 형성하고, 화학식 2에서 R<sub>5</sub>와 R<sub>6</sub> 및/또는, R<sub>6</sub>과 R<sub>7</sub> 중 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 5원환 또는 6원환을 형성하고, 화학식 3에서 R<sub>11</sub>과 R<sub>12</sub> 및/또는, R<sub>12</sub>와 R<sub>13</sub> 중 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 5원환 또는 6원환을 형성하고, 화학식 4에서 R<sub>17</sub>과 R<sub>18</sub> 및/또는, R<sub>18</sub>과 R<sub>19</sub> 중 적어도 1개의 조합은 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 5원환 또는 6원환을 형성하고 있는 것이 바람직하다.

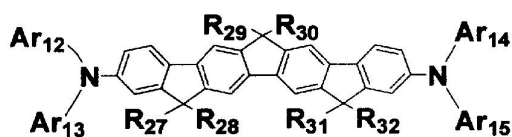
<56> 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 방향족 아민 유도체는 하기 화학식 1a, 1b 또는 1c로 표시되는 방향족 아민 유도체인 것이 바람직하다.

#### 화학식 1a



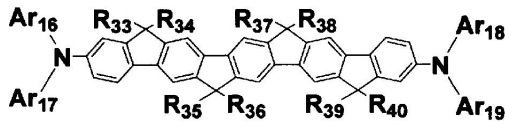
<57>

#### 화학식 1b



<58>

화학식 1c



<59>

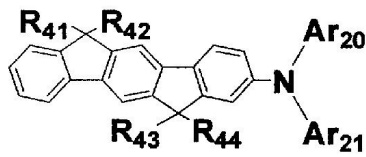
<60>

(식 중, Ar<sub>8</sub> 내지 Ar<sub>19</sub>는 각각 상기 Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub>와 동일하고, R<sub>23</sub> 내지 R<sub>40</sub>은 각각 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>와 동일하고, 이들 각 기의 구체에 및 바람직한 기도 동일한 것을 들 수 있다. 단, Ar<sub>8</sub> 내지 Ar<sub>19</sub>가 나타내는 각 기에서의 치환기가 바이닐기를 포함하는 기인 경우는 없다.)

<61>

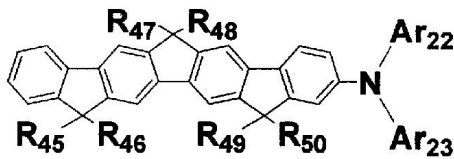
본 발명의 상기 화학식 2로 표시되는 방향족 아민 유도체가 하기 화학식 2a, 2b 또는 2c로 표시되는 방향족 아민 유도체인 것이 바람직하다.

화학식 2a



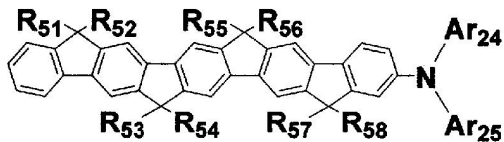
<62>

화학식 2b



<63>

화학식 2c



<64>

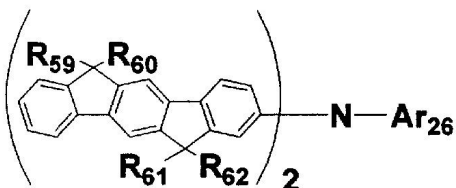
<65>

(식 중, Ar<sub>20</sub> 내지 Ar<sub>25</sub>는 각각 상기 Ar<sub>5</sub> 내지 Ar<sub>6</sub>와 동일하고, R<sub>41</sub> 내지 R<sub>58</sub>은 각각 상기 R<sub>5</sub> 내지 R<sub>10</sub>과 동일하고, 이들 각 기의 구체에 및 바람직한 기도 동일한 것을 들 수 있다.)

<66>

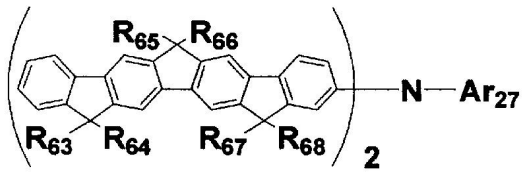
본 발명의 상기 화학식 3으로 표시되는 방향족 아민 유도체가 하기 화학식 3a 또는 3b로 표시되는 방향족 아민 유도체인 것이 바람직하다.

화학식 3a



<67>

화학식 3b

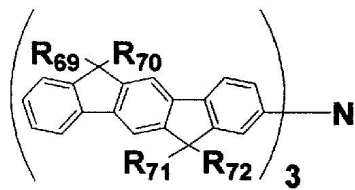


<68>

<69> (식 중, Ar<sub>26</sub> 내지 Ar<sub>27</sub>은 각각 상기 Ar<sub>7</sub>과 동일하고, R<sub>59</sub> 내지 R<sub>68</sub>은 각각 상기 R<sub>11</sub> 내지 R<sub>16</sub>과 동일하고, 이들 각 기의 구체예 및 바람직한 기도 동일한 것을 들 수 있다.

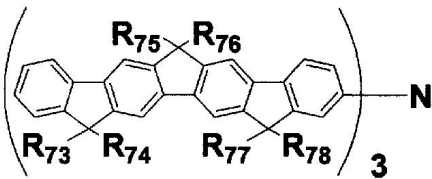
<70> 본 발명의 상기 화학식 4로 표시되는 방향족 아민 유도체가 하기 화학식 4a 또는 4b로 표시되는 방향족 아민 유도체인 것이 바람직하다.

화학식 4a



<71>

화학식 4b

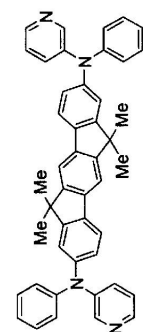


<72>

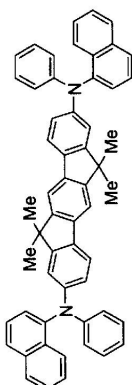
<73> (식 중, R<sub>69</sub> 내지 R<sub>78</sub>은 각각 상기 R<sub>17</sub> 내지 R<sub>22</sub>와 동일하고, 이들 각 기의 구체예 및 바람직한 기도 동일한 것을 들 수 있다.)

<74> 본 발명의 방향족 아민 유도체는 유기 EL 소자용 재료인 것이 바람직하고, 유기 EL 소자용 정공 수송 재료 또는 유기 EL 소자용 도핑 재료인 것이 더욱 바람직하다.

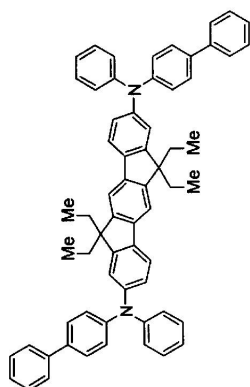
<75> 본 발명의 화학식 1 내지 4로 표시되는 방향족 아민 유도체의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들 예시 화합물에 한정되는 것은 아니다.



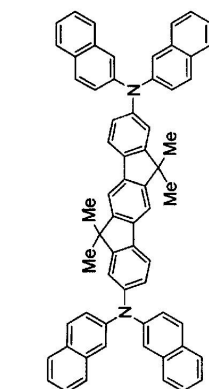
(1)



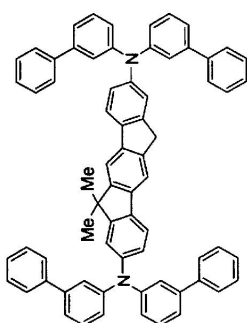
(2)



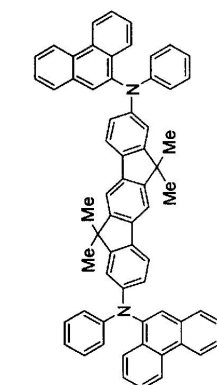
(3)



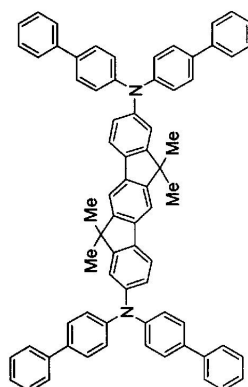
(4)



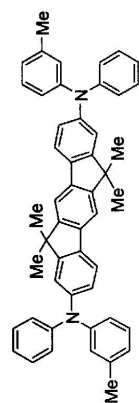
(5)



(6)

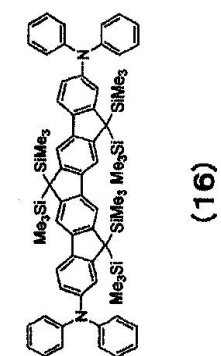
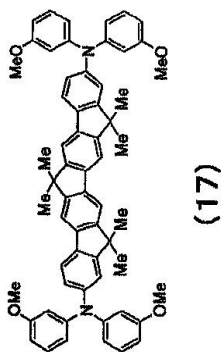
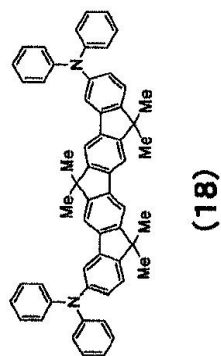
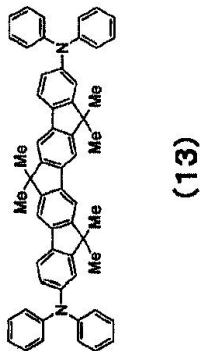
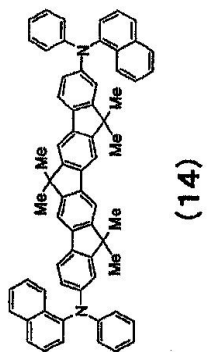
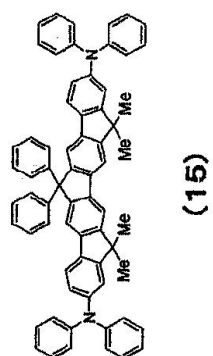
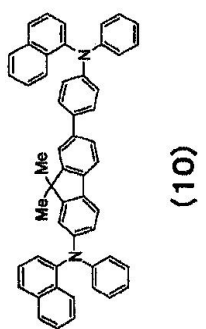
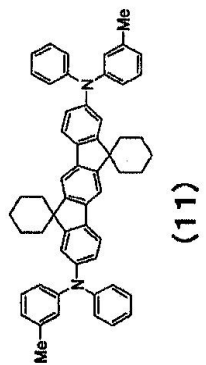
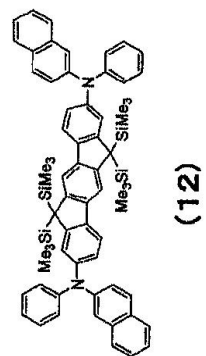


(7)

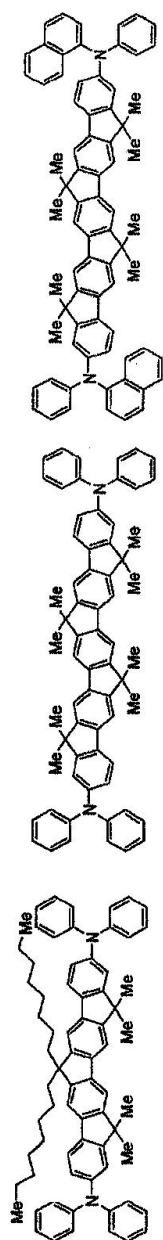


(8)

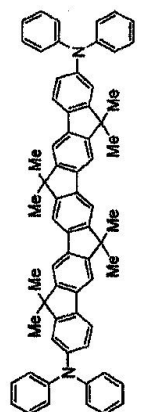




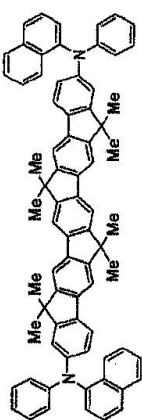




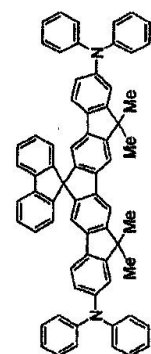
(19)



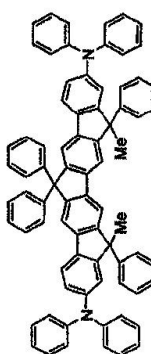
(20)



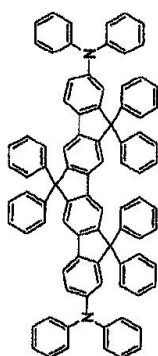
(21)



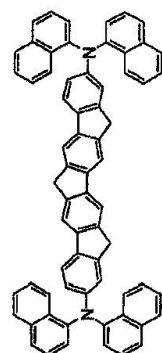
(22)



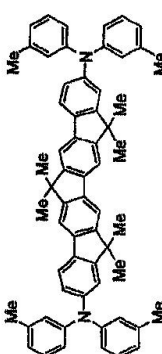
(23)



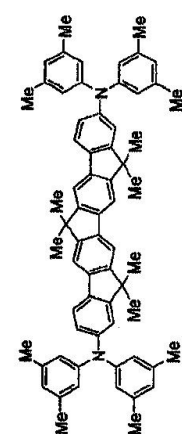
(24)



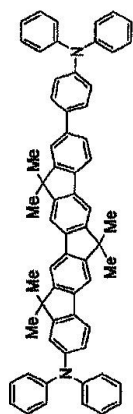
(25)



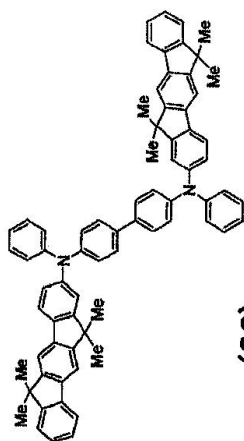
(26)



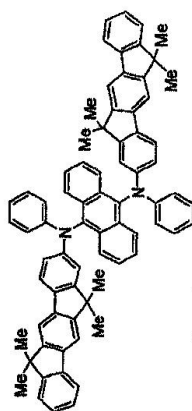
(27)



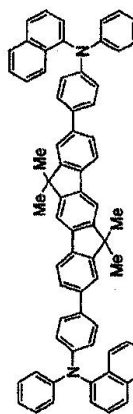
(29)



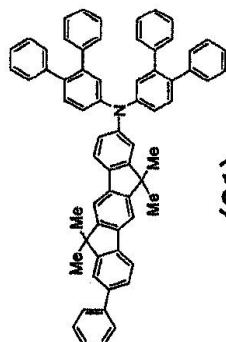
(32)



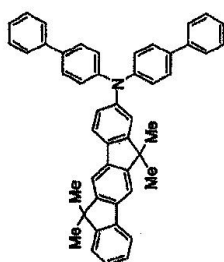
(34)



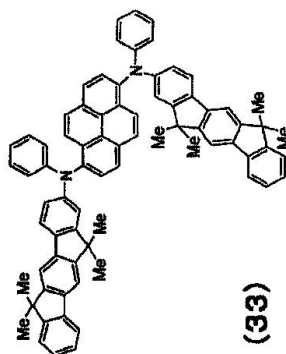
(28)



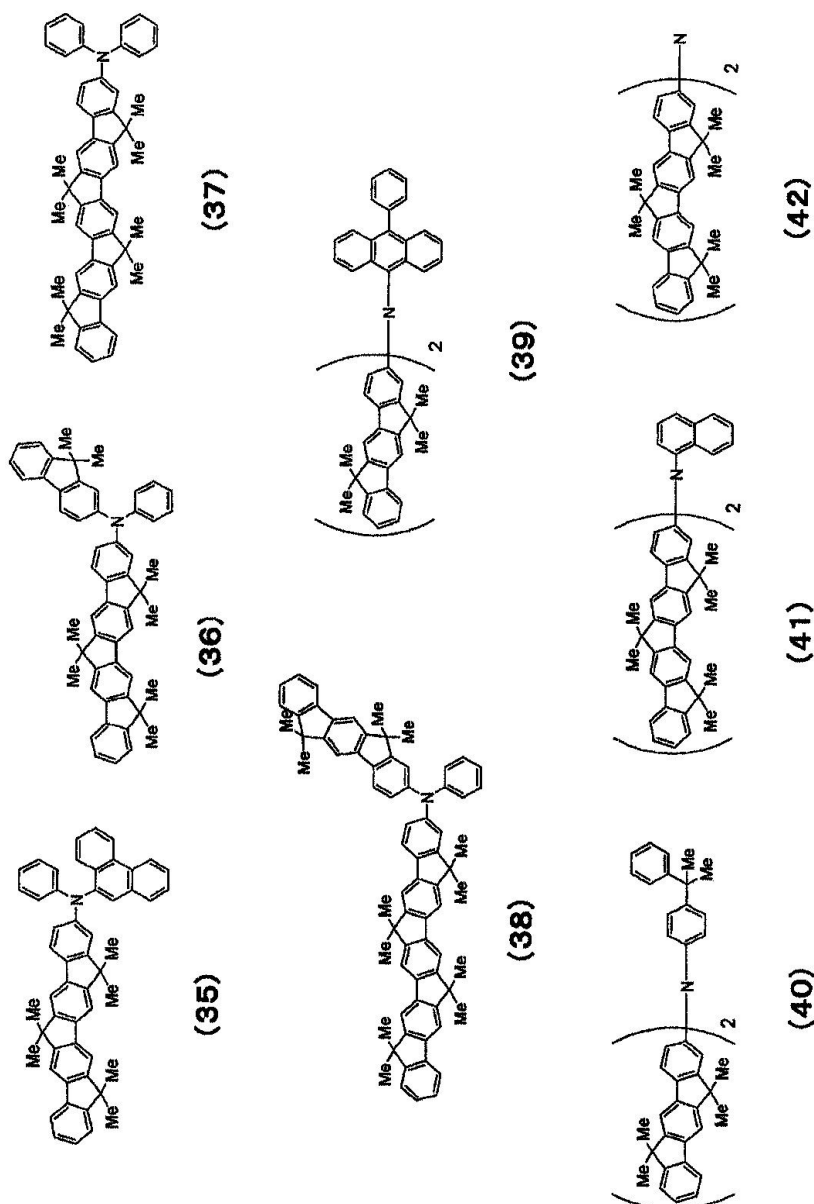
(31)



(30)



(33)



<80>

<81> 다음에 본 발명의 방향족 아민 유도체의 제조 방법에 대해 설명한다.

<82> 본 발명의 화학식 1로 표시되는 방향족 아민 유도체의 제조방법은 특별히 한정되지 않고 공지의 방법으로 제조할 수도 있으며, 예컨대 일본화학회 제84 춘계연회 3E1-33(2004)(키무라 마코토 등)에서 보고된 방법, J. Am. Chem. Soc., 126 6987-6995(2004)(Josemon Jacob 등)에 기재된 방법으로 축합형 올리고플루오렌 화합물을 유도한다.

<83> 계속해서, 축합형 올리고플루오렌 화합물을 할로젠화하여, 축합형 올리고플루오렌의 할로젠 유도체를 합성한다. 할로젠화에 사용되는 시약으로서, 예컨대 할로젠화에 사용하는 할로젠 원자가 브롬일 경우에는, 브롬, NBS(N-브로모석신이미드), KBr, KBrO<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub>, SbBr<sub>3</sub>, FeBr<sub>2</sub>, PyHBrCl<sub>2</sub>, Bu<sub>4</sub>NBr<sub>3</sub> 등을 들 수 있고, 바람직하게는 브롬, NBS이다. 할로젠화에 사용하는 할로젠 원자가 브롬 이외인 경우에는, 이들 예에서, 브롬을 해당하는 할로젠 원자로 치환한 것을 들 수 있다.

<84> 또, 할로젠화는, 사염화탄소, 클로로폼, 염화 메틸렌, 아세트산, 피리딘, 다이메틸포름아마이드(DMF) 등의 유기 용매나 황산 중에서 행하는 것이 바람직하다. 또, 반응계 중에, 과산화 벤조일(BPO), 2,2'-아조비스아이소부티로나이트릴(AIBN), m-클로로과벤조산(mCPBA) 등의 과산화물이나, 중금속염을 첨가하거나, 광조사를 행할 수도 있다.

<85> 할로젠화할 때의 반응온도는 통상 실온 내지 150℃이며, 실온 내지 100℃가 바람직하고, 반응시간은 통상 1 내지 120시간이며, 6 내지 18시간이 바람직하다.

- <86> 다음에 상기 할로젠 유도체를 다이아릴아민에 의해 아미노화하여, 방향족 아민을 제조한다. 이 아미노화할 때는 촉매로서 전이금속을 사용하는 것이 바람직하다.
- <87> 이 전이금속으로서는, 예컨대 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 몰리브덴(Mo), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 바나듐(V), 크롬(Cr), 백금(Pt) 또는 이리듐(Ir) 등을 들 수 있고, 이것들 중에서도, Ni, Pd, Pt, Cu가 바람직하고, Pd, Cu가 더욱 바람직하다.
- <88> 그들 전이금속은 전이금속 단체를 미분말 등으로서 사용하는 것 이외에, 전이금속 착체 또는 전이금속 화합물 등으로서 사용되는 것이 바람직하다.
- <89> 다음에 본 발명의 유기 EL 소자에 대해 설명한다.
- <90> 본 발명의 유기 EL 소자는 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 1층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 형성되어 있는 유기 EL 소자에 있어서, 이 유기 박막층의 적어도 1층이 본 발명의 방향족 아민 유도체를 단독 또는 혼합물의 성분으로서 함유한다.
- <91> 본 발명의 유기 EL 소자는 상기 유기 박막층이 정공 수송층을 갖고, 이 정공 수송층이 본 발명의 방향족 아민 유도체를 단독 또는 혼합물의 성분으로서 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 정공 수송층이 주성분으로서 본 발명의 방향족 아민 유도체를 함유하는 것이 바람직하다.
- <92> 또, 본 발명의 유기 EL 소자는 상기 발광층이 본 발명의 방향족 아민 유도체를 단독 또는 혼합물의 성분으로서 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 발광층이 도핑 재료로서 본 발명의 방향족 아민 유도체를 함유하는 것이 바람직하다.
- <93> 본 발명의 방향족 아민 유도체는 특히 청색계 발광하는 유기 EL 소자로서 바람직하다.
- <94> 본 발명에서, 유기 박막층이 복수층형인 유기 EL 소자로서는 (양극/정공 주입층/발광층/음극), (양극/발광층/전자 주입층/음극), (양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극) 등의 구성으로 적절한 것을 들 수 있다.
- <95> 상기 복수층에는, 필요에 따라, 본 발명의 방향족 아민 유도체에 부가하여 또 다른 공지의 발광 재료, 도핑 재료, 정공 주입 재료나 전자 주입 재료를 사용할 수도 있다. 유기 EL 소자는 상기 유기 박막층을 복수층 구조로 함으로써, 권칭에 의한 휘도나 수명의 저하를 막을 수 있다. 필요하면, 발광 재료, 도핑 재료, 정공 주입 재료나 전자 주입 재료를 조합시켜서 사용할 수 있다. 또, 도핑 재료에 의해, 발광 휘도나 발광 효율의 향상, 적색이나 청색의 발광을 얻을 수도 있다. 또, 정공 주입층, 발광층, 전자 주입층은 각각 2층 이상의 층 구성에 의해 형성될 수도 있다. 그때에는 정공 주입층의 경우, 전극으로부터 정공을 주입하는 층을 정공 주입층, 정공 주입층으로부터 정공을 받아 발광층까지 정공을 수송하는 층을 정공 수송층이라고 부른다. 마찬가지로, 전자 주입층의 경우, 전극으로부터 전자를 주입하는 층을 전자 주입층, 전자 주입층으로부터 전자를 받아 발광층까지 전자를 수송하는 층을 전자 수송층이라고 부른다. 이들 각 층은 재료의 에너지 준위, 내열성, 유기층 또는 금속 전극과의 밀착성 등의 각 요인에 따라 선택되어서 사용된다.
- <96> 본 발명의 방향족 아민 유도체와 함께 발광층에 사용할 수 있는 호스트 재료 또는 도핑 재료로서는, 예컨대 나프탈렌, 페난트렌, 루브렌, 안트라센, 테트라센, 피렌, 페릴렌, 크라이센, 데카사이클렌, 코로렌, 테트라페닐사이클로펜타다이엔, 펜타페닐사이클로펜타다이엔, 플루오렌, 스피로플루오렌, 9,10-다이페닐안트라센, 9,10-비스(페닐에틸일)안트라센, 1,4-비스(9'-에틸일안트라센일)벤젠 등의 축합 다량 방향족 화합물 및 그것들의 유도체, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄, 비스-(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)-4-(페닐페놀리나토)알루미늄 등의 유기 금속 착체, 트리아릴아민 유도체, 스타이릴아민 유도체, 스틸벤 유도체, 쿠마린 유도체, 피란 유도체, 옥사존 유도체, 벤조싸이아졸 유도체, 벤즈옥사졸 유도체, 벤조이미다졸 유도체, 피라진 유도체, 신남산 에스터 유도체, 다이케토피롤로피롤 유도체, 아크리돈 유도체, 퀴나크리돈 유도체 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.
- <97> 정공 주입 재료로서는 정공을 수송하는 능력을 가지며, 양극으로부터의 정공 주입 효과, 발광층 또는 발광 재료에 대하여 우수한 정공 주입 효과를 갖고, 발광층에서 생성된 여기자의 전자 주입층 또는 전자 주입 재료로의 이동을 방지하고, 또한 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 프탈로사이아닌 유도체, 나프탈로사이아닌 유도체, 포르피린 유도체, 옥사졸, 옥사다리아졸, 트리아아졸, 이미다졸, 이미다졸론, 이미다졸티온, 피라졸린, 피라졸론, 테트라하이드로이미다졸, 옥사졸, 옥사다리아졸, 하이드라존, 아실하이드라존, 폴리아릴알케인, 스틸벤, 뷰타다이엔, 벤지딘형 트라이페닐아민, 스타이릴아민형 트라이페닐아민, 다이아민형 트라이페닐아민 등과, 이것들의 유도체, 및 폴리바이닐카바졸, 폴리실레인, 도전성 고분자 등의 고분자 재료를 들

수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.

- <98> 본 발명의 유기 EL 소자에서 사용할 수 있는 정공 주입 재료 중에서, 더욱 효과적인 정공 주입 재료는 방향족 3급 아민 유도체 및 프탈로사이아닌 유도체이다.
- <99> 방향족 3급 아민 유도체로서는 예컨대 트라이페닐아민, 트라이톨릴아민, 톨릴다이페닐아민, N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민, N,N,N',N'-(4-메틸페닐)-1,1'-페닐-4,4'-다이아민, N,N,N',N'-(4-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민, N,N'-(4-메틸페닐)-N,N'-다이나프틸-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민, N,N'-(메틸페닐)-N,N'-(4-n-부틸페닐)-페난트렌-9,10-다이아민, N,N-비스(4-다이-4-톨릴아미노페닐)-4-페닐-사이클로헥세인 등, 또는 이들 방향족 3급 아민 골격을 가진 올리고머 또는 폴리머이지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.
- <100> 프탈로사이아닌(Pc) 유도체로서는, 예컨대, H<sub>2</sub>Pc, CuPc, CoPc, NiPc, ZnPc, PdPc, FePc, MnPc, ClAlPc, ClGaPc, ClInPc, ClSnPc, Cl<sub>2</sub>SiPc, (HO)AlPc, (HO)GaPc, VOPc, TiOPc, MoOPc, GaPc-O-GaPc 등의 프탈로사이아닌 유도체 및 나프탈로사이아닌 유도체가 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.
- <101> 또, 본 발명의 유기 EL 소자는 발광층과 양극 사이에 이들 방향족 3급 아민 유도체 및/또는 프탈로사이아닌 유도체를 함유하는 층, 예컨대 상기 정공 수송층 또는 정공 주입층을 형성하여 이루어지는 것이 바람직하다.
- <102> 전자 주입 재료로서는 전자를 수송하는 능력을 가지며, 음극으로부터의 전자 주입 효과, 발광층 또는 발광 재료에 대하여 우수한 전자 주입 효과를 갖고, 발광층에서 생성된 여기자의 정공 주입층으로의 이동을 방지하고, 또한 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 플루오렌온, 안트라퀴노다이메테인, 다이페노퀴논, 싸이오피란다이옥사이드, 옥사졸, 옥사다이아졸, 트리아아졸, 이미다졸, 페틸렌테트라카복실산, 플루오렌일리텐메테인, 안트라퀴노다이메테인, 안트론 등과 이것들의 유도체를 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다. 또, 정공 주입 재료에 전자 수용 물질을, 전자 주입 재료에 전자 공여성 물질을 첨가함으로써 증감(增感)시킬 수도 있다.
- <103> 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 더욱 효과적인 전자 주입 재료는 금속 착체 화합물 및 질소 함유 5원환 유도체이다.
- <104> 상기 금속 착체 화합물로서는, 예컨대 8-하이드록시퀴놀리나토리튬, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)아연, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)구리, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)망간, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)갈륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)클로로갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(o-크레졸라토)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(1-나프톨라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(2-나프톨라토)갈륨 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.
- <105> 상기 질소 함유 5원 유도체로서는, 예컨대 옥사졸, 싸이아졸, 옥사다이아졸, 싸이아다이아졸, 트리아아졸 유도체가 바람직하다. 구체적으로는, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-옥사졸, 다이메틸 POPOP, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-싸이아졸, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-옥사다이아졸, 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4"-바이페닐)-1,3,4-옥사다이아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사다이아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐옥사다이아졸릴)]벤젠, 1,4-비스[2-(5-페닐옥사다이아졸릴)-4-tert-부틸벤젠], 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4"-바이페닐)-1,3,4-싸이아다이아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-싸이아다이아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐싸이아다이아졸릴)]벤젠, 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4"-바이페닐)-1,3,4-트리아아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-트리아아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐트리아아졸릴)]벤젠 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.
- <106> 본 발명의 유기 EL 소자에서는, 유기 박막층 중 어느 한 층 중에 상기 방향족 아민 유도체 이외에, 발광 재료, 도핑 재료, 정공 주입 재료 및 전자 주입 재료 중 적어도 1종이 동일층에 함유될 수도 있다. 또, 본 발명에 의해 얻어진 유기 EL 소자의 온도, 습도, 분위기 등에 대한 안정성의 향상을 위해, 소자의 표면에 보호층을 설치하거나, 실리콘 오일, 수지 등에 의해 소자 전체를 보호하는 것도 가능하다.
- <107> 본 발명의 유기 EL 소자의 양극에 사용되는 도전성 재료로서는 4eV보다 큰 일함수를 갖는 것이 적합하고, 탄소, 알루미늄, 바나듐, 철, 코발트, 니켈, 텅스텐, 은, 금, 백금, 팔라듐 등 및 그것들의 합금, ITO 기판, NESA 기판에 사용되는 산화 주석, 산화 인듐 등의 산화 금속, 더욱이 폴리싸이오오펜이나 폴리피롤 등의 유기 도전성 수지가 사용된다. 음극에 사용되는 도전성 물질로서는 4eV보다 작은 일함수를 갖는 것이 적합하고, 마그네슘, 칼슘, 주석, 납, 타이타늄, 이트륨, 리튬, 루테튬, 망간, 알루미늄, 불화 리튬 등 및 그것들의 합금이

사용되지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다. 합금으로서는 마그네슘/은, 마그네슘/인듐, 리튬/알루미늄 등을 대표예로서 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다. 합금의 비율은 증착원의 온도, 분위기, 진공도 등에 의해 제어되어, 적절한 비율로 선택된다. 양극 및 음극은 필요하면 2층 이상의 층 구성에 의해 형성되어 있을 수도 있다.

<108> 본 발명의 유기 EL 소자에서는, 효율적으로 발광시키기 위해서, 적어도 한쪽의 면은 소자의 발광 파장 영역에서 충분히 투명하게 하는 것이 바람직하다. 또, 기관도 투명한 것이 바람직하다. 투명 전극은 상기의 도전성 재료를 사용하여, 증착이나 스퍼터링 등의 방법으로 소정의 투광성이 확보되도록 설정한다. 발광면의 전극은 광 투과율을 10% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 기관은 기계적, 열적 강도를 갖고, 투명성을 갖는 것이면 한정되지는 않지만, 유리 기관 및 투명성 수지 필름이 있다. 투명성 수지 필름으로서는 폴리에틸렌, 에틸렌-아세트산바이닐 공중합체, 에틸렌-바이닐알코올 공중합체, 폴리프로필렌, 폴리스타이렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리염화바이닐, 폴리바이닐알코올, 폴리바이닐부티랄, 나일론, 폴리에테르에터케톤, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬바이닐에터 공중합체, 폴리바이닐플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리클로로트라이플루오로에틸렌, 폴리바이닐리덴플루오라이드, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 폴리이미드, 폴리에테리미드, 폴리이미드, 폴리프로필렌 등을 들 수 있다.

<109> 본 발명에 따른 유기 EL 소자의 각 층의 형성은 진공 증착, 스퍼터링, 플라즈마, 이온 도금 등의 건식 성막법이나 스핀 코팅, 디핑, 플로 코팅 등의 습식 성막법 중 어느 방법을 적용할 수 있다. 막 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 적절한 막 두께로 설정할 필요가 있다. 막 두께가 지나치게 두꺼우면, 일정한 광출력을 얻기 위해서 큰 인가전압이 필요하게 되어 효율이 나빠진다. 막 두께가 지나치게 얇으면 핀홀 등이 발생하여 전계를 인가해도 충분한 발광 휘도가 얻어지지 않는다. 통상의 막 두께는 5nm 내지 10 $\mu$ m의 범위가 적합하지만, 10nm 내지 0.2 $\mu$ m의 범위가 더욱 바람직하다.

<110> 습식 성막법의 경우, 각 층을 형성하는 재료를 에탄올, 클로로폼, 테트라하이드로퓨란, 다이옥세인 등의 적절한 용매에 용해 또는 분산시켜서 박막을 형성하지만, 그 용매는 어느 것이어도 된다. 또, 어느 유기 박막층에서도, 성막성 향상, 막의 핀홀 방지 등을 위해 적절한 수지나 첨가제를 사용할 수도 있다. 사용이 가능한 수지로서는 폴리스타이렌, 폴리카보네이트, 폴리알릴레이트, 폴리에스터, 폴리아마이드, 폴리우레탄, 폴리설폰, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 셀룰로오스 등의 절연성 수지 및 그것들의 공중합체, 폴리-N-바이닐카바졸, 폴리실레인 등의 광도전성 수지, 폴리싸이오펜, 폴리피롤 등의 도전성 수지를 들 수 있다. 또, 첨가제로서는 산화방지제, 자외선 흡수제, 가소제 등을 들 수 있다.

<111> 본 발명의 유기 EL 소자는 벽걸이형 텔레비전의 플랫 패널 디스플레이 등의 평면 발광체, 복사기, 프린터, 액정 디스플레이의 백라이트 또는 계기류 등의 광원, 표시판, 표지등 등에 이용할 수 있다. 또, 본 발명의 재료는 유기 EL 소자뿐만 아니라, 전자 사진 감광체, 광전 변환 소자, 태양 전지, 이미지 센서 등의 분야에서도 사용할 수 있다.

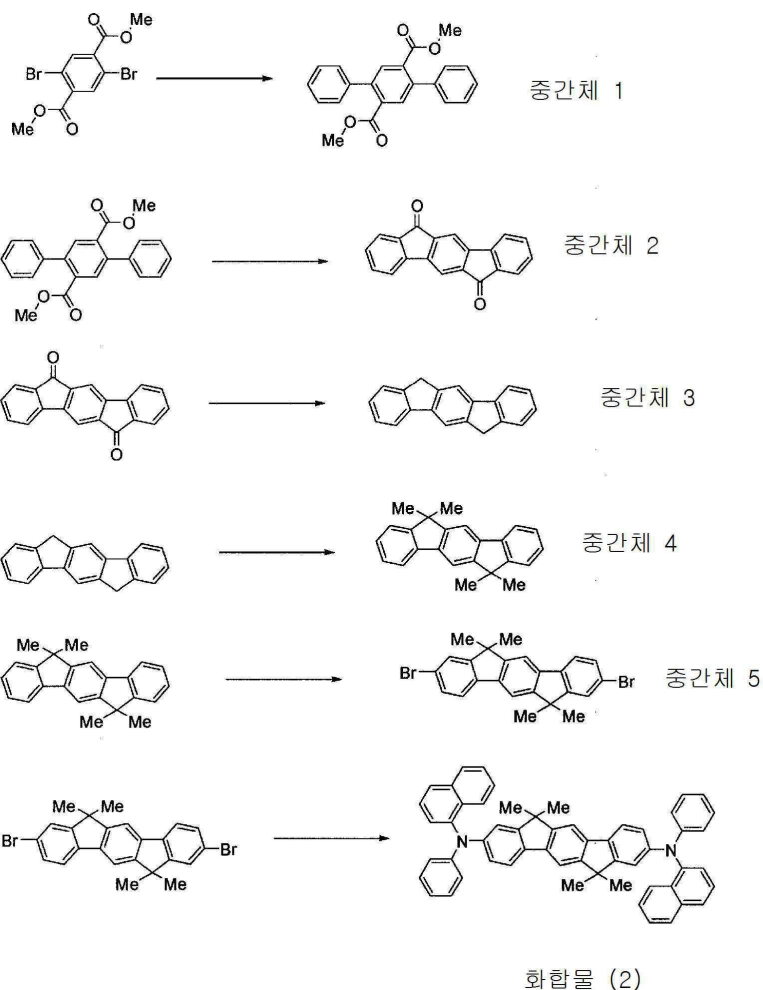
<112> 실시예

<113> 다음에 실시예를 사용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<114> 합성 실시예 1 (화합물 (2)의 합성)



<115> 이하의 반응경로로 화합물 (2)를 합성했다.



<116>

<117> (1-1) 중간체 1의 합성

<118> 아르곤 기류하에 1L 3구 플라스크에 2,5-다이브로모테레프탈산 메틸에스터 35g(0.1mol), 페닐보론산 27g(0.22mol), 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐(0) 5.7g(5mmol), 톨루엔 200mL, 탄산 나트륨 32g(0.3mol)/물 150mL를 가하고, 8시간 가열 환류했다. 반응 종료 후, 유기층을 수세하고, 황산 마그네슘으로 건조 후, 회전식 증발기로 용매를 증류 제거했다. 얻어진 조결정을 에탄올로 재결정하여, 목적으로 하는 중간체 1을 27g(백색 결정, 수율 80%) 얻었다.

<119> (1-2) 중간체 2의 합성

<120> 1L 플라스크에 중간체 1 17g(0.05mol), 80% 황산 200mL를 가하고, 180℃에서 3시간 가열 교반했다. 반응 종료 후, 황산을 분액하고, 염화 메틸렌을 가한 후, 탄산수소나트륨 수용액으로 세정했다. 황산 마그네슘으로 건조 후, 회전식 증발기로 용매를 증류 제거하여, 반응 조생성물을 얻었다. 컬럼 크로마토그래피(실리카겔(헥세인 용매):아세트산 에틸=95:5)로 정제하여, 목적으로 하는 중간체 2 10g(회색 결정, 수율 70%)을 얻었다.

<121> (1-3) 중간체 3의 합성

<122> 1L 플라스크에 중간체 2 10g(0.035mol), 하이드라진 1수화물 8.8mL(0.175mol), 다이에틸렌글라이콜 300mL를 가하고, 200℃에서 2시간 가열 교반했다. 반응 종료 후, 물을 가하고, 석출물을 여과하여 분리했다. 반응 조생성물을 헥세인:클로로폼으로 재침전하여, 목적으로 하는 중간체 3 4.5g(담갈색 고체, 수율 50%)을 얻었다.

<123> (1-4) 중간체 4의 합성

<124> 아르곤 기류하에 300mL 3구 플라스크에 중간체 3 4g(0.015mol), t-뷰톡시칼륨 9g(0.08mol), 다이메틸설폭사이드(DMSO) 100mL를 가하고, 반응계를 5℃로 냉각했다. 계속해서, 요오드화 메틸 11g(0.08mol)을 천천히 적하한

후, 밤새 교반했다. 반응 종료 후, 물을 가하고, 유기층을 아세트산 에틸로 추출하고 포화 식염수로 세정했다. 황산 마그네슘으로 건조 후, 회전식 증발기로 용매를 증류 제거하여, 반응 조생성물을 얻었다. 컬럼 크로마토그래피(실리카겔(헥산 용매):아세트산 에틸=95:5)로 정제하여, 목적으로 하는 중간체 4 4.6g(백색 결정, 수율 95%)을 얻었다.

<125> (1-5) 중간체 5의 합성

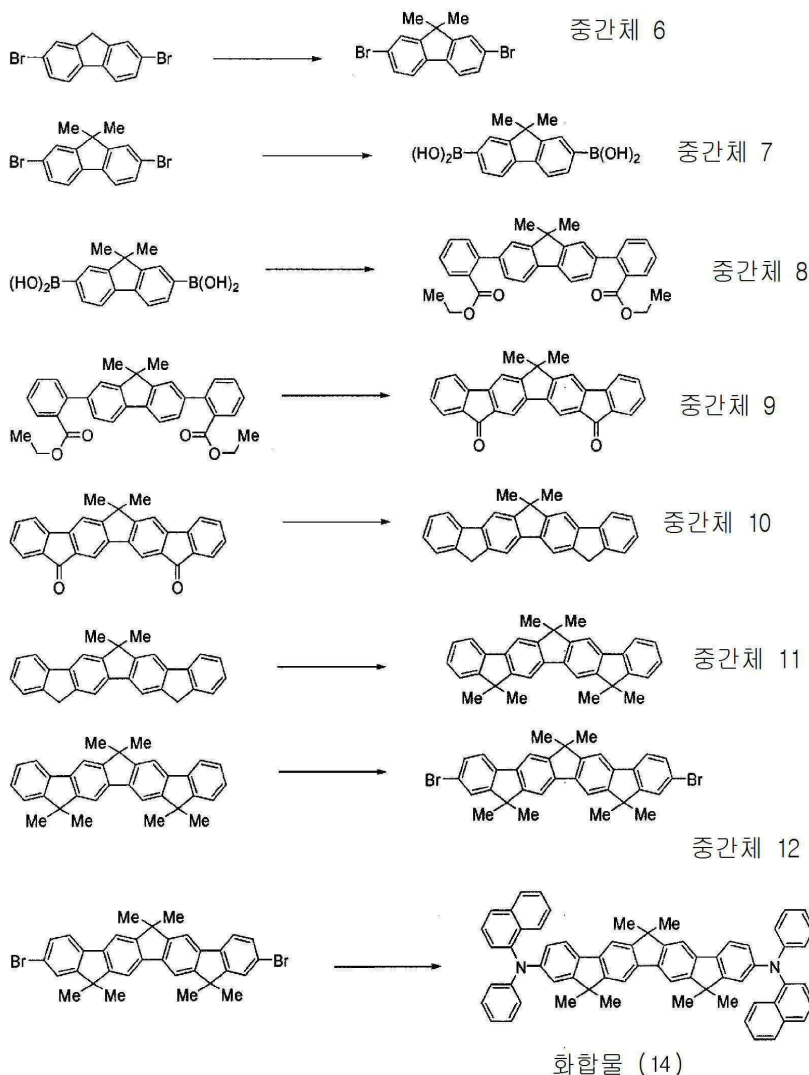
<126> 200mL 플라스크에 중간체 5 3.1g(10mmol), 클로로폼 20mL를 가했다. 계속해서, 브롬 3.2g(20mmol)을 천천히 적하하고, 실온에서 2시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액에 싸이오황산 나트륨 수용액을 가하고, 유기층을 분액하고, 물, 포화 식염수로 세정했다. 황산 나트륨으로 건조 후 회전식 증발기로 용매를 증류 제거했다. 얻어진 조결정을 에탄올로 재결정하여, 목적으로 하는 중간체 5 3.7g(백색 결정, 수율 80%)을 얻었다.

<127> (1-6) 화합물 (2)의 합성

<128> 아르곤 기류하에 냉각관이 부착된 300mL 3구 플라스크 중에, 중간체 5 4.7g(10mmol), N-페닐나프탈렌-1-아민 5.5g(25mmol), 아세트산 팔라듐 0.03g(1.5mol%), 트라이-t-부틸포스핀 0.06g(3mol%), t-부톡시나트륨 2.4g(25mmol), 건조 톨루엔 100mL를 첨가한 후, 100℃에서 밤새 가열 교반했다. 반응 종료 후, 석출한 결정을 여과하여 취하고, 톨루엔 50mL, 메탄올 100mL로 세정하여, 담황색 분말 6.7g을 얻었다. 얻어진 화합물의 FD-MS(필드 이온선 매스 스펙트럼)를 측정하 마,  $C_{56}H_{44}N_2=744$ 에 대하여,  $m/Z=744$ 가 얻어졌으므로, 화합물 (2)인 것으로 동정(同定)되었다(수율 90%).

<129> 합성 실시예 2 (화합물 (14)의 합성)

<130> 이하의 반응 경로로 화합물 (14)를 합성했다.



<131>



- <132> (2-1) 중간체 6의 합성
- <133> 아르곤 기류하에 3L 3구 플라스크에 2,7-다이브로모플루오렌 32g(0.1mol), t-부톡시칼륨 27g(0.24mol), DMSO 500mL를 가하고, 반응계를 5℃로 냉각했다. 계속해서, 요오드화 메틸 34g(0.24mol)을 천천히 적하한 후, 밤새 교반했다. 반응 종료 후, 물을 가하고, 유기층을 아세트산 에틸로 추출하고 포화 식염수로 세정했다. 황산 마그네슘으로 건조 후, 회전식 증발기로 용매를 증류 제거하여, 반응 조생성물을 얻었다. 컬럼 크로마토그래피(실리카겔(헥세인 용매):아세트산 에틸=95:5)로 정제하여, 목적으로 하는 중간체 6 34g(백색 결정, 수율 98%)을 얻었다.
- <134> (2-2) 중간체 7의 합성
- <135> 아르곤 기류하에 3L 3구 플라스크에 중간체 6 35g(0.1mol), 테트라하이드로퓨란(THF) 1L를 가하고, -65℃까지 냉각했다. 계속해서, n-부틸리튬 220mL(0.22mol, 1mol/L(헥세인))를 천천히 가했다. 반응액을 -70℃에서 6시간 교반한 후, 보론산 트라이아이소프로폭사이드 45g(0.24mol)을 -65℃에서 천천히 가하고, -70℃에서 1시간 교반한 후, 실온에서 밤새 교반했다. 반응 종료 후, 반응액에 묽은 염산을 가하여 pH=3으로 만들어 유기층을 분액하고, 포화 식염수로 세정했다. 황산 마그네슘으로 건조 후, 회전식 증발기로 용매를 증류 제거했다. 아세트산 에틸을 가하고, 얻어진 결정을 여과하여 분리하고, 헥세인으로 3회 세정하여, 목적으로 하는 중간체 7 20g(백색 결정, 수율 70%)을 얻었다.
- <136> (2-3) 중간체 8의 합성
- <137> 아르곤 기류하에 1L 3구 플라스크에 중간체 7 14g(0.05mol), 2-브로모벤조산 에틸에스터 25g(0.11mol), 테트라키스트라이페닐포스핀팔라듐(0) 2.8g(5mmol), 톨루엔 200mL, 탄산 나트륨 16g(0.15mol)/물 150mL를 가하고, 8시간 가열 환류했다. 반응 종료 후, 유기층을 수세하고, 황산 마그네슘으로 건조 후, 회전식 증발기로 용매를 증류 제거했다. 얻어진 조결정을 에탄올로 재결정하여, 목적으로 하는 중간체 8 12g(백색 결정, 수율 50%)을 얻었다.
- <138> (2-4) 중간체 9의 합성
- <139> 1L 플라스크에 중간체 8 12g(0.025mol), 80% 황산 200mL를 가하고, 180℃에서 3시간 가열 교반했다. 반응 종료 후, 황산을 분액하고, 염화 메틸렌을 가한 후, 탄산수소나트륨 수용액으로 세정했다. 황산 마그네슘으로 건조 후, 회전식 증발기로 용매로 증류 제거하여, 반응 조생성물을 얻었다. 컬럼 크로마토그래피(실리카겔(헥세인 용매):아세트산 에틸=95:5)로 정제하여, 목적으로 하는 중간체 9 6.2g(회색 결정, 수율 60%)을 얻었다.
- <140> (2-5) 중간체 10의 합성
- <141> 500mL 플라스크에 중간체 10 6g(0.015mol), 하이드라진 1수화물 4mL(0.075mol), 다이에틸렌글라이콜 100mL를 가하고, 200℃에서 2시간 가열 교반했다. 반응 종료 후, 물을 가하고, 석출물을 여과하여 분리했다. 반응 조생성물을 헥세인:클로로폼으로 재침전하여, 목적으로 하는 중간체 10 2.9g(담갈색 고체, 수율 50%)을 얻었다.
- <142> (2-6) 중간체 11의 합성
- <143> 아르곤 기류하에 300mL 3구 플라스크에 중간체 10 2.9g(7.5mmol), t-부톡시 칼륨 3.8g(40mmol), DMSO 100mL를 가하고, 반응계를 5℃로 냉각했다. 계속해서, 요오드화 메틸 5.6g(40mmol)을 천천히 적하한 후, 밤새 교반했다. 반응 종료 후, 물을 가하고, 유기층을 아세트산 에틸로 추출하고 포화 식염수로 세정했다. 황산 마그네슘으로 건조 후, 회전식 증발기로 용매를 증류 제거하여, 반응 조생성물을 얻었다. 컬럼 크로마토그래피(실리카겔(헥세인 용매):아세트산 에틸=95:5)로 정제하여, 목적으로 하는 중간체 11 3.0g(백색 결정, 수율 90%)을 얻었다.
- <144> (2-7) 중간체 12의 합성
- <145> 200mL 플라스크에 중간체 11 2.2g(5mmol), 클로로폼 20mL를 가했다. 계속해서, 브롬 1.6g(10mmol)을 천천히 적하하고, 실온에서 2시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액에 싸이오황산 나트륨 수용액을 가하고, 유기층을 분액하고, 물, 포화 식염수로 세정했다. 황산 나트륨으로 건조 후 회전식 증발기로 용매를 증류 제거했다. 얻어진 조결정을 에탄올로 재결정하여, 목적으로 하는 중간체 12 2.1g(백색 결정, 수율 70%)을 얻었다.
- <146> (2-8) 화합물 (14)의 합성

<147> 아르곤 기류하에 냉각관이 부착된 300mL 3구 플라스크 중에, 중간체 12 6.0g(10mmol), N-페닐나프탈렌-1-아민 5.5g(25mmol), 아세트산 팔라듐 0.03g(1.5mol%), 트라이-*t*-뷰틸포스핀 0.06g(3mol%), *t*-뷰톡시나트륨 2.4g(25mmol), 건조 톨루엔 100mL를 가한 후, 100℃로 밤새 가열 교반했다. 반응 종료 후, 석출한 결정을 여과하여 취하고, 톨루엔 50mL, 메탄올 100mL로 세정하여, 담황색 분말 7.3g을 얻었다. 얻어진 화합물의 FD-MS를 측정하 바,  $C_{65}H_{52}N_2=860$ 에 대하여,  $m/z=860$ 이 얻어졌으므로, 화합물 (14)인 것으로 동정되었다(수율 85%).

<148> 합성 실시예 3(화합물 (5)의 합성)

<149> 아르곤 기류하에 냉각관이 부착된 300mL 3구 플라스크 중에, 중간체 5 4.7g(10mmol), 비스(2-나프틸)아민 6.7g(25mmol), 아세트산 팔라듐 0.03g(1.5mol%), 트라이-*t*-뷰틸포스핀 0.06g(3mol%), *t*-뷰톡시나트륨 2.4g(25mmol), 건조 톨루엔 100mL를 첨가한 후, 100℃에서 밤새 가열 교반했다. 반응 종료 후, 석출한 결정을 여과하여 취하고, 톨루엔 50mL, 메탄올 100mL로 세정하여, 담황색 분말 6.7g을 얻었다(수율 80%). 얻어진 화합물의  $^1H$ -NMR 및 FD-MS를 측정하여 화합물 (5)인 것으로 동정하였다. 또한,  $^1H$ -NMR 스펙트럼(도 1 및 표 1 참조)은 Bruker사제 DRX-500(중염화 메틸렌 용매)을 사용하여 측정했다. 또, 얻어진 화합물에 대하여 톨루엔 용액 중에서 측정하 최대 흡수 파장은 410nm, 최대 형광 파장은 428nm였다.

표 1

피크 번호	위치 (ppm)	높이 (%)
1	0.08	71.55
2	1.26	15.86
3	2.06	13.96
4	2.12	77.87
5	2.34	11.48
6	7.13	23.07
7	7.15	23.61
8	7.31	39.56
9	7.36	22.93
10	7.37	45.22
11	7.38	51.93
12	7.39	87.14
13	7.39	81.02
14	7.39	62.22
15	7.40	54.30
16	7.40	77.62
17	7.42	29.66
18	7.52	63.93
19	7.59	49.00
20	7.61	43.63
21	7.66	36.06
22	7.68	34.43
23	7.70	74.43
24	7.77	64.64
25	7.79	100.00
26	7.81	48.39

<150>

<151> 실시예 1 (유기 EL 소자의 제조)

<152> (1)유기 EL 소자의 제조

<153> 25×75×1.1mm 크기의 유리 기판 상에, 막 두께 130nm의 인듐주석 산화물로 이루어지는 투명전극을 설치했다. 이 유리 기판에 아이소프로필알코올로 초음파 세정하고, 자외선 및 오존을 조사하여 세정했다.

<154> 이어서, 이 투명전극 부착 유리 기판을, 진공 증착 장치의 증착조 내의 기판 홀더에 장착함과 아울러, 진공조

내의 진공도를  $1 \times 10^{-3}$  Pa로 감압한 후, 이하의 증착 조건으로, 양극(투명전극)층 상에 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 음극층을 차례로 적층하여 유기 EL 소자를 제작했다.

- <155> 정공 주입층: (재료) N',N''-비스[4-(다이페닐아미노)페닐]-N',N''-다이페닐바이페닐-4,4'-다이아민; 증착 조건 2nm/sec; 막 두께 60nm
- <156> 정공 수송층: (재료) 상기 화합물 (2); 증착 조건 2nm/sec; 막 두께 20nm
- <157> 발광층: 호스트 재료로서 10-(4-(나프틸렌-1-일)페닐)-9-(나프틸렌-3-일)안트라센; 증착 조건 2nm/sec와 도펀트로서 테트라키스(2-나프틸)-4,4'-다이아미노스틸벤; 증착 조건 0.2nm/sec로 동시 증착; 막 두께 40nm(호스트 재료: 도펀트의 중량비=40:2)
- <158> 전자 수송층: (재료) 트리스(8-하이드록시퀴놀리노)알루미늄; 증착 조건 2nm/sec; 막 두께 20nm
- <159> 전자 주입층: (재료) 불화 리튬; 증착 조건 0.1nm/sec; 막 두께 1nm
- <160> 음극층: (재료) 알루미늄; 증착 조건 2nm/sec; 막 두께 200nm
- <161> (2) 유기 EL 소자의 평가

- <162> 얻어진 소자에 통전 시험을 행한 바, 전압 6.5V에서 발광 휘도가  $500 \text{cd/m}^2$ 이고, 발광색은 청색인 것을 확인했다. 또, 초기 발광 휘도를  $500 \text{cd/m}^2$ 로 하여 정전류 구동시킨 바, 10% 휘도 감소 시간은 100시간이었다. 얻어진 결과를 표 2에 나타낸다. 또, 이 소자를 85°C에서 500시간 보존한 바, 구동 전압에 변화가 발견되지 않았다.

- <163> 실시예 2 내지 5 (유기 EL 소자의 제조)

- <164> 실시예 1에서, 정공 수송층의 재료로서 화합물 (2) 대신에 표 2에 기재된 재료를 사용한 것 이외는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

- <165> 얻어진 소자에 대하여 실시예 1과 동일하게 하여 평가한 바, 표 2에 나타내는 바와 같이 모두 청색 발광이 관찰되고, 발광 휘도는 450 내지  $510 \text{cd/m}^2$ 이고, 10% 휘도 감소 시간은 90 내지 110시간이었다. 또, 이들 소자를 85°C에서 500시간 보존한 바, 구동 전압에 변화가 발견되지 않았다.

- <166> 비교예 1 내지 3 (유기 EL 소자의 제조)

- <167> 실시예 1에서, 정공 수송층의 재료로서 화합물 (2) 대신에 하기 재료를 사용한 것 이외는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

- <168> 비교예 1: 화합물 (A) N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)벤지딘

- <169> 비교예 2: 화합물 (B) N,N'-다이(나프탈렌-1-일)-N,N'-다이페닐벤지딘

- <170> 비교예 3: 화합물 (C) 4,4'-비스(N,N'-다이페닐아미노)-터페닐

- <171> 얻어진 소자에 대하여 실시예 1과 동일하게 하여 평가한 바, 표 2에 나타내는 바와 같이 모두 청색 발광이 관찰되고, 발광 휘도는 380 내지  $430 \text{cd/m}^2$ 이고, 10% 휘도 감소 시간은 50 내지 60시간이었다. 또, 이들 소자를 85°C에서 500시간 보존한 바, 구동 전압은 1V 이상 변화했다.

## 표 2

	정공수송재료	구동전압 (V)	발광색	발광 휘도 ( $\text{cd/m}^2$ )	10% 휘도 감소 시간 (시간)	85°C (500시간) 보존후 전압변화
실시예 1	(2)	6.5	청색	500	100	변화없음
실시예 2	(6)	6.5	청색	510	110	변화없음
실시예 3	(14)	6.5	청색	490	90	변화없음
실시예 4	(32)	6.5	청색	480	100	변화없음
실시예 5	(38)	6.5	청색	450	90	변화없음
비교예 1	(A)	6.5	청색	400	50	1V
비교예 2	(B)	6.5	청색	430	60	1V
비교예 3	(C)	6.5	청색	380	50	2V

- <172>

<173> 실시예 6 (유기 EL 소자의 제조)

<174> (1) 유기 EL 소자의 제조

<175> 25×75×1.1mm 크기의 유리 기판 상에, 막 두께 130nm의 인듐주석 산화물로 이루어지는 투명전극을 설치했다. 이 유리 기판에 아이소프로필알코올로 초음파 세정하고, 자외선 및 오존을 조사하여 세정했다.

<176> 이어서, 이 투명전극 부착 유리 기판을 진공 증착 장치의 증착조 내의 기판 홀더에 장착함과 아울러, 진공조 내의 진공도를  $1 \times 10^{-3}$  Pa로 감압한 후, 이하의 증착 조건으로, 양극(투명전극)층 상에 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 음극층을 차례로 적층하여 유기 EL 소자를 제작했다.

<177> 정공 주입층: (재료) N',N"-비스[4-(다이페닐아미노)페닐]-N',N"-다이페닐바이페닐-4,4'-다이아민; 증착 조건 2nm/sec; 막 두께 60nm

<178> 정공 수송층: (재료) N,N,N',N'-테트라키스(4-바이페닐)-4,4'-벤지딘; 증착 조건 2nm/sec; 막 두께 20nm

<179> 발광층: 호스트 재료로서 10-(4-(나프틸렌-1-일)페닐)-9-(나프틸렌-3-일)안트라센; 증착 조건 2nm/sec와 도펀트로서 상기 화합물 (33); 증착 조건 0.1nm/sec를 동시 증착; 막 두께 40nm(호스트 재료: 도펀트의 중량비=40:2)

<180> 전자 수송층: (재료) 트리스(8-하이드록시퀴놀리노)알루미늄; 증착 조건 2nm/sec; 막 두께 20nm

<181> 전자 주입층: (재료) 불화 리튬; 증착 조건 0.1nm/sec; 막 두께 1nm

<182> 음극층: (재료) 알루미늄; 증착 조건 2nm/sec; 막 두께 200nm

<183> (2) 유기 EL 소자의 평가

<184> 얻어진 소자에 통전 시험을 행한 바, 전압 6.5V에서 발광 휘도가  $900 \text{cd/m}^2$  이고, 발광색은 청색인 것을 확인했다. 또, 초기 발광 휘도를  $2000 \text{cd/m}^2$ 로 하여 정전류 구동시킨 바, 50% 휘도 감소 시간은 3000시간이었다. 또, 이 소자를 85℃에서 500시간 보존한 바, 구동 전압에 변화가 발견되지 않았다.

<185> 비교예 4(유기 EL 소자의 제조)

<186> 실시예 1에서, 발광층의 재료로서 화합물 (33) 대신에 1,6-비스(다이페닐아미노)피렌을 사용한 것 이외는 실시예 6과 동일하게 유기 EL 소자를 제작했다.

<187> 얻어진 소자에 대하여 실시예 1과 동일하게 하여 평가한 바, 청색 발광이 관찰되고, 발광 휘도는  $800 \text{cd/m}^2$  이고, 50% 휘도 감소 시간은 500시간으로 짧았다. 또, 이 소자를 85℃에서 500시간 보존한 바, 구동 전압에 변화가 발견되지 않았다.

<188> 따라서, 본 발명의 방향족 아민 유도체를 도펀트로서 사용하면, 현저하게 반감 수명이 향상되는 것을 알 수 있다.

### 산업이용 가능성

<189> 이상 상세하게 설명한 바와 같이, 본 발명의 방향족 아민 유도체 및 그것을 사용한 유기 EL 소자는 고발광 휘도이고, 내열성이 높아 고온 보존성이 우수하고, 장수명이다. 이 때문에, 차재용 등의 소자로서 실용성이 높아 유용하다.

### 도면의 간단한 설명

<190> 도 1은 합성 실시예 3에서 얻어진 화합물 (5)의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 도시하는 도면이다.

도면

도면1

