



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

(11) 공개번호 10-2012-0112517  
 (43) 공개일자 2012년10월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C09K 11/06 (2006.01) C07D 519/00 (2006.01)  
 H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7017497
- (22) 출원일자(국제) 2010년12월02일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2012년07월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/071568
- (87) 국제공개번호 WO 2011/070963  
 국제공개일자 2011년06월16일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2009-277838 2009년12월07일 일본(JP)  
 JP-P-2010-040036 2010년02월25일 일본(JP)

- (71) 출원인  
 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠  
 일본국 후쿠오카켄 후쿠오카시 히가시쿠 하코자키  
 6초메 10만 1고
- 신닛테츠가가쿠 가부시카가이샤  
 일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4초메 14만 1고
- (72) 발명자  
 엔도 아야타카  
 일본국 후쿠오카켄 후쿠오카시 히가시쿠 하코자키  
 6초메 10만 1고 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가  
 쿠 내
- 아다치 치하야  
 일본국 후쿠오카켄 후쿠오카시 히가시쿠 하코자키  
 6초메 10만 1고 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가  
 쿠 내  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 윤동열

전체 청구항 수 : 총 12 항

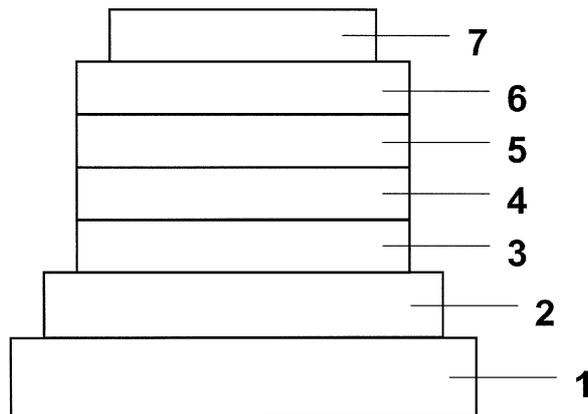
(54) 발명의 명칭 **유기 발광 재료 및 유기 발광 소자**

**(57) 요약**

유기 EL 소자나 유기 PL 소자 등의 유기 발광 소자의 발광 효율을 개선하는 형광 발광 재료 및 이것을 사용한 유기 발광 소자를 제공한다.

본 발명의 형광 발광 재료는 하기 일반식(1)로 표시되는 인돌로카르바졸 골격을 가지는 화합물로 이루어진다. 본 발명의 유기 발광 소자로서는 기관상에 적층된 양극과 음극 사이에 발광층을 가지며, 상기 발광층 중에 상기 유기 발광 재료와, 이 유기 발광 재료보다 높은 여기 삼중항 에너지를 가지는 유기 화합물을 호스트 재료로서 포함하는 유기 EL 소자가 있다. 일반식(1)에 있어서, 환 A는 인접환과 축합하는 식(1a)로 표시되는 방향환을 나타내고, 환 B는 인접환과 축합하는 식(1b)로 표시되는 복소환이며, Ar은 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타내고, R은 수소 또는 1가의 치환기를 나타낸다. n은 1~4의 정수를 나타낸다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**요시무라 카즈아키**

일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자 나  
카바루 사키노하마 46반치노 80 신넛테츠가가쿠 가  
부시키가이샤 내

**카와다 아츠시**

일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자 나  
카바루 사키노하마 46반치노 80 신넛테츠가가쿠 가  
부시키가이샤 내

**미야자키 히로시**

일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자 나  
카바루 사키노하마 46반치노 80 신넛테츠가가쿠 가  
부시키가이샤 내

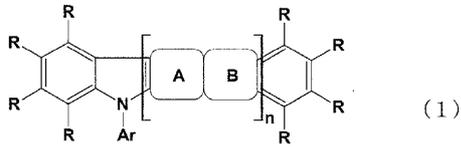
**카이 타카히로**

일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자 나  
카바루 사키노하마 46반치노 80 신넛테츠가가쿠 가  
부시키가이샤 내

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

형광 및 지연 형광을 방사하는 유기 발광 재료로서, 하기 일반식(1)로 표시되는 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 발광 재료.



여기서, 환 A는 인접환과 임의의 위치에서 축합하는 식(1a)로 표시되는 방향환을 나타내고, 환 B는 인접환과 임의의 위치에서 축합하는 식(1b)로 표시되는 복소환을 나타낸다. 식(1), (1b) 중의 Ar은 독립적으로 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타낸다. 식(1), (1a) 중의 R은 독립적으로 수소 또는 1가의 치환기이고, 인접하는 치환기가 일체가 되어 환을 형성해도 된다. n은 1 이상 4 이하의 정수를 나타낸다.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

형광 및 지연 형광을 방사하는 유기 발광 재료의 여기 일중항 에너지와 여기 삼중항 에너지의 차가 0.2eV 이하인 것을 특징으로 하는 유기 발광 재료.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

일반식(1)에서 n이 1인 것을 특징으로 하는 유기 발광 재료.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

일반식(1)에서 Ar의 적어도 1개가 방향족 복소환기인 것을 특징으로 하는 유기 발광 재료.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

일반식(1)에서 Ar의 적어도 1개가 하기 일반식(2)로 표시되는 기인 것을 특징으로 하는 유기 발광 재료.



여기서, X는 독립적으로 N, C-H 또는 C-Ar<sub>1</sub>을 나타내고, 적어도 1개는 N이다. Ar<sub>1</sub>은 독립적으로 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타낸다. X가 C-Ar<sub>1</sub>일 경우, Ar<sub>1</sub>과 X를 포함하는 환으로 한 번을 공유하는 축합환을 형성해도 된다.

**청구항 6**

기판상에, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 유기 발광 재료를 포함하는 적어도 1개의 발광층을 가지는 것을 특징으로 하는 형광 및 지연 형광형의 유기 발광 소자.

**청구항 7**

제6항에 있어서,

기판상에 양극과 음극을 가지며, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 유기 발광 재료를 포함하는 적어도 1개의 발광층이 양극과 음극 사이에 끼여서 이루어지는 유기 전계 발광 소자인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**청구항 8**

제6항에 있어서,

발광층 중에, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 유기 발광 재료와, 여기 일중항 에너지 및 여기 삼중항 에너지 중 적어도 어느 한쪽이 상기 유기 발광 재료의 그것들보다 높은 호스트 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**청구항 9**

제7항에 있어서,

발광층 중에, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 유기 발광 재료와, 여기 일중항 에너지 및 여기 삼중항 에너지 중 적어도 어느 한쪽이 상기 유기 발광 재료의 그것들보다 높은 호스트 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**청구항 10**

형광 및 지연 형광을 방사하는 유기 발광 재료로서, 그 유기 발광 재료의 여기 일중항 에너지와 여기 삼중항 에너지의 차가 0.2eV 이하인 것을 특징으로 하는 유기 발광 재료.

**청구항 11**

기판상에, 제10항에 기재된 유기 발광 재료를 포함하는 적어도 1개의 발광층을 가지는 것을 특징으로 하는 형광 및 지연 형광형의 유기 발광 소자.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

발광층 중에, 제10항에 기재된 유기 발광 재료와, 여기 일중항 에너지 및 여기 삼중항 에너지 중 적어도 어느 한쪽이 상기 유기 발광 재료의 그것들보다 높은 호스트 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 신규인 형광 및 지연 형광을 방사하는 유기 발광 재료 및 이것을 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 일반적으로 유기 발광 소자는 그 가장 간단한 구조로서 기판상에 유기 발광 재료를 포함하는 박막에 의해 구성된다. 이 유기 발광 소자를 발광시키기 위해 빛 및 전기에 의한 여기를 실시하고, 그 결과 유기 발광 소자로부터 빛이 방사된다. 빛에 의한 여기를 실시하는 PL 소자(Photo luminescence element)의 경우, 적어도 상술한 소자 구성을 만족하고 있다면 유기 발광 소자로서 기능한다. 즉, PL 소자에서는 유기 발광 재료의 광흡수 파장에 따른 빛을 조사함으로써, 유기 발광 재료의 여기를 실시하고, 그 후에 전도대에서 가전자대로 돌아올 때의 에너

지로서 빛을 방출하는 현상을 이용한다. 한편, 전기에 의한 여기를 실시하는 유기 전계 발광 소자(이하, 유기 EL 소자라고 함)에서는 발광층 및 상기 층을 사이에 낀 한쌍의 대향 전극을 가지는 것이 그 가장 간단한 구조가 된다. 즉, 유기 EL 소자에서는 양 전극 사이에 전계가 인가되면, 음극으로부터 전자가 주입되고 양극으로부터 정공이 주입되며, 이들이 발광층에 있어서 재결합 에너지 준위가 전도대에서 가전자대로 돌아올 때에 에너지로서 빛을 방출하는 현상을 이용한다.

[0003] 최근, 특히 유기 EL 소자는 에너지절약형 디스플레이나 조명 용도로의 실용화에 대한 기대가 높아지는 가운데, 유기 박막을 이용한 유기 EL 소자의 개발이 활발하게 이루어지게 되었다. 이러한 유기 EL 소자 재료로서 이용되는 형광성 유기 화합물로서는 페릴렌, 티아졸 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 루브렌(rubrene), 벤조페논 유도체, 쿠마린 유도체 등이 알려져 있다. 그러나 종래의 형광성 유기 화합물에서는 화합물의 여기 효율에 관한 원리적인 문제, 즉 유기 EL 소자의 발광층에 있어서 전자와 정공이 재결합할 때에, 형광 발광하는 여기자인 일중항 여기자가 전체 여기자의 25%밖에 형성되지 않음으로써, 내부 양자 효율은 최대여도 25%이며, 유기 EL 소자의 발광 효율도 최대가 5% 정도에 머물러 있었다(비특허문헌 1).

[0004] 최근, 형광성 유기 화합물로서 특정 포르피린계 금속 착체를 유기 EL 소자의 발광 재료로 이용함으로써, 상기 포르피린계 금속 착체가 열 활성화 지연 형광을 나타내고, 그 여기자 생성 효율이 향상되는 것이 발견되었다(특허문헌 1, 2, 비특허문헌 1).

[0005] 특허문헌 1 및 2는 다음과 같은 내용을 개시한다. 유기 EL 소자에서는 양음의 양쪽 전극으로부터 발광 물질에 캐리어를 주입하고, 여기 상태의 발광 물질을 생성하여 발광시킨다. 보통, 캐리어 주입형 유기 EL 소자의 경우, 생성한 여기자 중 여기 일중항 상태로 여기되는 것은 25%이고, 나머지 75%는 여기 삼중항 상태로 여기된다고 일컬어지고 있다. 따라서, 여기 삼중항 상태로부터의 발광인 인광을 이용하는 것이 에너지의 이용 효율이 높다고 생각된다. 그러나 인광은 여기 삼중항 상태의 수명이 길기 때문에, 여기 상태의 포화나 여기 삼중항 상태의 여기자와의 상호작용에 의한 에너지의 실활(失活)이 일어나기 때문에, 일반적으로 양자 수율이 높지 않은 경우가 많다. 그래서 지연 형광을 나타내는 재료를 이용하는 유기 EL 소자를 생각할 수 있다. 어느 종류의 형광 물질은 계간(系間) 교차 등에 의해 여기 삼중항 상태로 에너지가 천이(遷移)한 후, 삼중항-삼중항 소멸 혹은 열 에너지의 흡수에 의해, 여기 일중항 상태로 역계간(逆系間) 교차되어 형광을 방사한다. 유기 EL 소자에서는 후자의 열 활성화형 지연 형광을 나타내는 재료가 특히 유용하다고 생각된다. 여기서, 유기 EL 소자에 지연 형광 재료를 이용했을 경우, 여기 일중항 상태의 여기자는 통상대로 형광을 방사한다. 한편, 여기 삼중항 상태의 여기자는 디바이스가 발하는 열을 흡수하여 여기 일중항으로 계간 교차되어 형광을 방사한다. 이 경우, 여기 일중항으로부터의 발광이기 때문에 형광과 동과장으로서의 발광이면서, 여기 삼중항 상태에서 여기 일중항 상태로의 역계간 교차에 의해, 발생하는 빛의 수명, 즉 발광 수명은 통상의 형광이나 인광보다 길어지기 때문에, 이들보다 지연된 형광으로서 관찰된다. 이것을 지연 형광으로 정의할 수 있다. 이러한 열 활성화형 여기자 이동 기구를 이용하는 것, 즉 캐리어 주입 후에 열 에너지의 흡수를 거침으로써, 통상은 25%밖에 생성하지 않았던 여기 일중항 상태의 화합물의 비율을 25% 이상으로 끌어올릴 수 있게 된다. 100℃ 미만의 낮은 온도여도 강한 형광 및 지연 형광을 발하는 화합물을 이용하면, 디바이스의 열로 충분히 여기 삼중항 상태에서 여기 일중항 상태로의 계간 교차가 생기고 지연 형광을 방사하므로 발광 효율이 비약적으로 향상된다.

[0006] 이러한 가설에 기초하여 특허문헌 1 및 2, 비특허문헌 1에서는 특정 포르피린계 금속 착체가 지연 형광을 방사하는 것을 개시하였지만, 그 발광 효율과 여기 일중항 에너지와 여기 삼중항 에너지 차이의 관계에 대해서는 일절 제시하지 않은 데다가, 포르피린계 금속 착체 이외의 금속원자를 함유하지 않는 유기 화합물에서의 지연 형광의 가능성을 시사하는 기재도 없다. 또한 이 보고의 유기 EL 소자에서 얻어지는 발광 효율은 이론값보다 대폭 낮아, 실제의 디스플레이, 표시 소자, 백라이트나 조명 등의 용도로는 더욱더 개량이 요구된다.

[0007] 특허문헌 3 및 4는 인돌로카르바졸 골격을 가지는 화합물을 유기 EL 소자에 사용하는 것을 개시하였지만, 이 화합물 자체를 발광시켜서 지연 형광을 야기하는 것을 개시한 것은 아니다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허공보 2004-241374호
- (특허문헌 0002) 일본국 공개특허공보 2006-24830호
- (특허문헌 0003) W02007/063754호 공보

(특허문헌 0004) 일본국 공개특허공보 평11-162650호

**비특허문헌**

[0009] (비특허문헌 0001) Adv. Funct. Mat. 21, 4802-4 806(2009)

**발명의 내용**

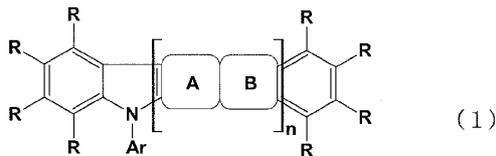
**해결하려는 과제**

[0010] 본 발명은 고효율인 실용상 유용한 유기 발광 소자 및 그것에 적합한 유기 발광 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 형광 및 지연 형광을 방사하는 유기 발광 재료를 발견하고, 이것을 유기 발광 소자에 사용함으로써 유기 PL 소자나 고효율의 유기 EL 소자가 얻어지는 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0012] 본 발명은 형광 및 지연 형광을 방사하는 유기 발광 재료로서, 하기 일반식(1)로 표시되는 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 발광 재료에 관한 것이다.



[0013]

[0014] 여기서, 환 A는 인접환과 임의의 위치에서 축합하는 식(1a)로 표시되는 방향환을 나타내고, 환 B는 인접환과 임의의 위치에서 축합하는 식(1b)로 표시되는 복소환을 나타낸다. 식(1), (1b) 중의 Ar은 독립적으로 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타낸다. 식(1), (1a) 중의 R은 독립적으로 수소 또는 1가의 치환기이고, 인접하는 치환기가 일체가 되어 환을 형성해도 된다. n은 1 이상 4 이하의 정수를 나타낸다.

[0015] 또한 본 발명은 형광 및 지연 형광을 방사하는 유기 발광 재료의 여기 일중항 에너지와 여기 삼중항 에너지의 차이가 0.2eV 이하인 것을 특징으로 하는 상기 일반식(1)로 표시되는 유기 발광 재료에 관한 것이다.

[0016] 또한 본 발명은 기관상에 상기의 유기 발광 재료를 포함하는 적어도 1개의 발광층을 가지는 것을 특징으로 하는 형광 및 지연 형광형 유기 발광 소자에 관한 것이다.

[0017] 상기 일반식(1)에 있어서, n=1인 것, Ar의 적어도 1개가 방향족 복소환기인 것, 또는 Ar의 적어도 1개가 하기 일반식(2)로 표시되는 기인 것 중 어느 하나 이상을 만족하는 것이 바람직하다.



[0018]

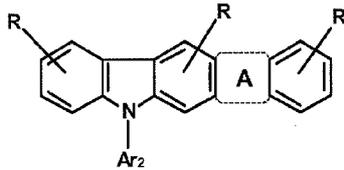
[0019] 여기서, X는 독립적으로 N, C-H 또는 C-Ar<sub>1</sub>을 나타내고, 적어도 1개는 N이다. Ar<sub>1</sub>은 독립적으로 방향족 탄화수소

기 또는 방향족 복소환기를 나타낸다. X가 C-Ar<sub>1</sub>일 경우, Ar<sub>1</sub>과 X를 포함하는 환으로 한 변을 공유하는 축합환을 형성해도 된다.

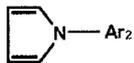
[0020] 상기 형광 및 지연 형광형의 유기 발광 소자로는, 기관상에 양극과 음극을 가지며, 상기의 유기 발광 재료를 포함하는 적어도 1개의 발광층이 양극과 음극 사이에 끼여서 이루어지는 유기 전계 발광 소자가 있다.

[0021] 상기 형광 및 지연 형광형의 유기 발광 소자, 또는 유기 전계 발광 소자의 발광층 중에는 상기 유기 발광 재료와, 여기 일중항 에너지 및 여기 삼중항 에너지 중 적어도 어느 한쪽이 상기 유기 발광 재료보다 높은 호스트 재료를 함유하는 것이 유리하다.

[0022] 또한 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물로 이루어지는 유기 발광 재료로는 하기 일반식(11)로 표시되는 화합물을 바람직한 것으로 들 수 있다.



(11)



(11b)

[0023]

[0024] 여기서, 환 A는 인접환과 임의의 위치에서 축합하는 식(11b)로 표시되는 복소환을 나타낸다. Ar<sub>2</sub>는 독립적으로 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타낸다. R은 독립적으로 수소 또는 1가의 치환기를 나타낸다.

[0025] 상기 일반식(11)에 있어서, Ar<sub>2</sub>의 적어도 어느 한쪽이 방향족 복소환기인 것, 또는 상기 일반식(2)로 표시되는 기인 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

[0026] 본 발명에 의하면, 유기 EL 소자나 유기 PL 소자 등의 유기 발광 소자의 발광 효율을 개선하는 형광 발광 재료 및 이것을 사용한 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0027] 도 1은 유기 EL 소자의 일례를 나타낸 모식 단면도를 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0028] 본 발명의 유기 발광 재료는 형광 및 지연 형광을 방사하는 일반식(1)로 표시되는 화합물이다. 또한 본 발명의 유기 발광 재료는 형광 및 지연 형광을 방사하는 유기 발광 재료로서, 그 유기 발광 재료의 여기 일중항 에너지와 여기 삼중항 에너지의 차가 0.2eV 이하이고, 바람직하게는 0.15eV 이하이다.

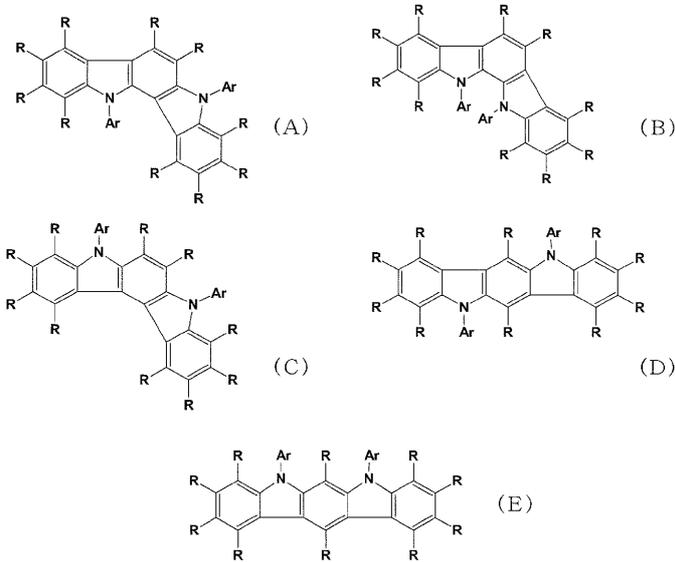
[0029] 본 발명의 유기 발광 재료는 형광 및 지연 형광을 방사하는 일반식(1)로 표시되는 화합물인면서, 그 화합물의 여기 일중항 에너지와 여기 삼중항 에너지의 차가 0.2eV 이하인 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 유기 발광 재료는 분자 내에 금속원자를 갖지 않는 유기 화합물인 것이 바람직하다.

[0030] 일반식(1)로 표시되는 화합물은 인돌로카르바졸 골격, 또는 인돌로카르바졸환에 또한 인돌환이 1~3개 연결되어 축합한 골격을 가진다. 그리고 Ar이 인돌로카르바졸환 및 인돌환의 N에 결합하고, N을 포함하지 않는 환에 R이 결합한 구조를 가진다.

[0031] 즉, 일반식(1)에서 환 A는 식(1a)로 표시되는 방향환이고, 환 B는 식(1b)로 표시되는 복소환이다. 그리고 환 A와 환 B와 축합한 환은 인돌환이 된다. 이 환 A와 환 B와 축합한 환은 환 A-환 B-환 A-환 B와 같이 연속적으로 축합할 수 있고, 환 A-환 B의 조합은 n개 존재할 수 있다. 일반식(1)에서 n은 1~4의 정수를 나타낸다.

[0032]

일반식(1)로 표시되는 화합물의 골격은 왼쪽부터 인돌환, n개의 환 A와 환 B와 축합한 환 및 벤젠환이 연결된 축환 구조를 가진다. 예를 들어 n=1의 경우에는 환 A와 환 A의 좌측 인돌환으로 구성되는 3환의 축합환을 카르바졸환, 환 B와 환 B의 우측 벤젠환으로 구성되는 2환의 축합환을 인돌환으로 하면, 카르바졸환의 1,2-위, 2,3-위 또는 3,4-위의 위치와 인돌환의 2,3-위 또는 3,2-위의 위치에서 축합할 수 있으므로, 식(1b)로 표시되는 복소환 중의 N의 방향이 다른 이성체가 있다. 따라서 n=1의 경우에는 일반식(1)로 표시되는 화합물의 골격인 인돌로카르바졸환에는 하기 식(A)~(E)로 표시되는 5종류의 이성체가 있다. 한편 n이 늘어나면 이성체의 수는 늘어나지만, 구조적으로 축합 가능한 위치가 한정되므로 제한된다.



[0033]

[0034]

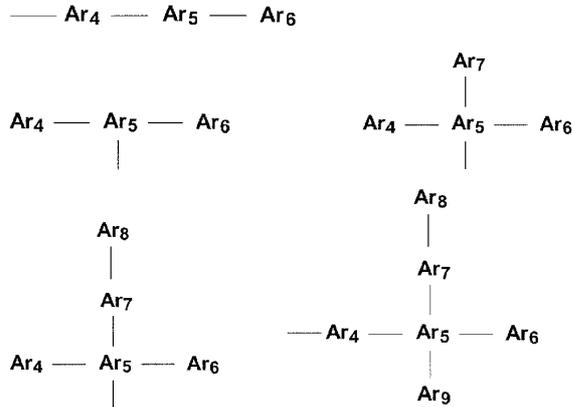
일반식(1) 및 식(1b)에서, Ar은 독립적으로 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 6~100의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~100의 방향족 복소환기, 보다 바람직하게는 탄소수 5~50의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~50의 방향족 복소환기이다. 더욱 바람직하게는 탄소수 6~50의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 3~50의 방향족 복소환기이다. 이들 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기가 1개 이상의 치환기를 가질 경우, 탄소수의 계산에는 그들 치환기의 탄소수를 포함한다.

[0035]

바람직한 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기로는 벤젠, 펜탈렌, 인덴, 나프탈렌, 아줄렌(azulene), 헵탈렌, 옥탈렌, 인다센, 아세나프틸렌, 페날렌, 페난트렌, 안트라센, 트린덴(trindene), 플루오란텐, 아세페난트릴렌, 아세안트릴렌, 트리페닐렌, 피렌, 크리센, 테트라펜, 테트라센, 플레이아덴(pleiadene), 피센(picene), 페릴렌, 펜타펜, 펜타센, 테트라페닐렌, 콜란트릴렌(cholanthrylene), 헬리센(helicene), 헥사펜, 루비센(rubicene), 코로넨(coronene), 트리나프틸렌, 헵타펜, 피란트렌, 오발렌(ovalene), 코라놀렌(corannulene), 풀미넨(fulminene), 안탄트렌, 제트렌(zethrene), 테릴렌(terylene), 나프타세노나프타센, 트룩센(truxene), 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 크산텐, 옥산트렌(oxanthrene), 디벤조푸란, 페릭산테노크산텐(perixanthoxanthene), 티오펜, 티오크산텐, 티안트렌, 페녹사티인(phenoxathiin), 티오나프텐, 이소티아나프텐, 티오펜(thiophthene), 티오파트렌, 디벤조티오펜, 피롤, 피라졸, 텔루라졸(tellurazole), 셀레나졸(selenazole), 티아졸, 이소티아졸, 옥사졸, 푸라잔(furazan), 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진, 인돌리진, 인돌, 이소인돌, 인다졸, 푸린, 퀴놀리진, 이소퀴놀린, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 이미다졸, 나프티리딘, 프탈라진, 퀴나졸린, 벤조디아제핀, 퀴녹살린, 신놀린(cinnoline), 퀴놀린, 프테리딘(pteridine), 페난트리딘, 아크리딘, 페리미딘, 페난트롤린, 페나진, 카르볼린(carboline), 페노텔룰라진(phenotellurazine), 페노셀레나진(phenoselenazine), 페노티아진, 페녹사진, 안티리딘(anthyridine), 테베니딘(thebenidine), 퀴놀린(quinoline), 퀴인돌린(quinindoline), 아크린돌린(acrindoline), 프탈로페린, 트리페노디티아진, 트리페노디옥사진, 페난트라진, 안트라진, 벤조티아졸, 벤조이미다졸, 벤조옥사졸, 벤조이소옥사졸, 벤조이소티아졸 또는 이들 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물에서 1개의 수소를 제거하고 생기는 기 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진, 이소인돌, 인다졸, 푸린, 이소퀴놀린, 이미다졸, 나프티리딘, 프탈라진, 퀴나졸린, 벤조디아제핀, 퀴녹살린, 신놀린, 퀴놀린, 프테리딘, 페난트리딘, 아크리딘, 페리미딘, 페난트롤린, 페나진, 카르볼린, 인돌, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 또는 이들 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물에서 1개의 수소를 제거하고 생기는 기를 들 수 있다. 한편 방향환이 복수

연결된 방향족 화합물로부터 생기는 기일 경우, 연결되는 수는 2~10이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2~7이며, 연결되는 방향환은 동일해도 되고 달라도 된다. 그 경우, N과 결합하는 Ar의 결합 위치는 한정되지 않으며, 연결된 방향환의 말단부의 환이어도 되고 중앙부의 환이어도 된다. 또한 Ar에 있어서, 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물에서 1개의 수소를 제거하고 생기는 기의 경우, 일반식(1) 및 (1b) 중의 N과 최초로 결합하는 방향환이 방향족 탄화수소환일 경우에는 방향족 탄화수소기에 포함시키고, N과 최초로 결합하는 방향환이 방향족 복소환일 경우에는 방향족 복소환기에 포함시킨다. 여기서, 방향환은 방향족 탄화수소환 및 방향족 복소환을 총칭하는 의미이다.

[0036] 여기서, 방향환이 복수 연결되어 생기는 기는 예를 들면 하기 식으로 표시된다.



[0037]

[0038] (Ar<sub>4</sub>~Ar<sub>9</sub>는 치환 또는 무치환의 방향환을 나타낸다)

[0039] 상기 방향환이 복수 연결되어 생기는 기의 구체예로는 예를 들면 비페닐, 터페닐, 비피리딘, 비피리미딘, 비트리아진, 터피리딘, 비스트리아질벤젠, 디카르바졸릴벤젠, 카르바졸릴비페닐, 디카르바졸릴비페닐, 인돌로카르바졸릴트리아진, 페닐터페닐, 카르바졸릴터페닐, 비나프탈렌, 페닐피리딘, 페닐카르바졸, 디페닐카르바졸, 디페닐피리딘, 페닐피리미딘, 디페닐피리미딘, 페닐트리아진, 디페닐트리아진, 페닐나프탈렌, 디페닐나프탈렌, 인돌로카르바졸릴벤젠, 인돌로카르바졸릴피리딘, 또는 인돌로카르바졸릴트리아진 등에서 1개의 수소를 제거하고 생기는 기를 들 수 있다.

[0040] 상기 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기는 치환기를 가지고 있어도 되고, 치환기의 총 수는 1~10, 바람직하게는 1~6이며, 보다 바람직하게는 1~4이다. 한편 방향환이 복수 연결된 방향족 화합물로부터 생기는 기도 마찬가지로 치환기를 가질 수 있다. 바람직한 치환기로는 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 1~20의 알킬티오기, 탄소수 1~20의 알킬 치환 아미노기, 탄소수 2~20의 아실기, 탄소수 12~24의 디아릴아미노기, 탄소수 2~10의 알케닐기, 탄소수 2~10의 알키닐기, 탄소수 2~10의 알콕시카르보닐기, 탄소수 1~10의 알킬술폰닐기, 탄소수 1~10의 할로알킬기, 아미드기, 탄소수 2~10의 알킬아미드기, 탄소수 3~20의 트리알킬실릴기, 탄소수 4~20의 트리알킬실릴알킬기, 탄소수 5~20의 트리알킬실릴알케닐기, 탄소수 5~20의 트리알킬실릴알키닐기, 시아노기, 니트로기, 또는 수산기 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, t-부틸기, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, 또는 디페닐아미노기를 들 수 있다. 치환기를 2개 이상 가질 경우에는 동일해도 되고 달라도 된다.

[0041] 상기 일반식(1) 및 (1b) 중의 Ar의 적어도 1개는 방향족 복소환기인 것이 바람직하고, 일반식(2)로 표시되는 기인 것이 보다 바람직하다. 바람직한 이유의 상세는 명확하지 않지만, 일반식(1)로 표시되는 인돌로카르바졸 골격의 N에 적어도 1개의 방향족 복소환기가 결합함으로써, 그 분자 중의 전자 상태가 지연 형광의 발광에 대하여 바람직한 상태가 된다고 생각되는 동시에, 그 분자간 배좌(配座)에 대해서도 적당한 위치 관계가 형성된다고 생각된다. 그 결과, 본 발명의 유기 발광 재료로부터 효율적으로 지연 형광이 발광하게 되고, 본 발명의 유기 발광 재료를 소자화함으로써 고효율의 유기 발광 소자를 얻을 수 있게 된다고 추정된다.

[0042] 일반식(2)에서 X는 독립적으로 N, C-H 또는 C-Ar<sub>1</sub>을 나타내는데, X는 적어도 1개가 N이다. 바람직하게는 N이 1~3개이고, 보다 바람직하게는 N이 2~3개이며, 더욱 바람직하게는 N이 3개이다.

[0043] 여기서, 일반식(2) 중의 X가 C-Ar<sub>1</sub>일 경우, Ar<sub>1</sub>은 독립적으로 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타내고, Ar<sub>1</sub>과 X를 포함하는 환으로 한 번을 공유하는 축합환을 형성해도 된다. 바람직한 Ar<sub>1</sub>의 구체예는 Ar에서 설

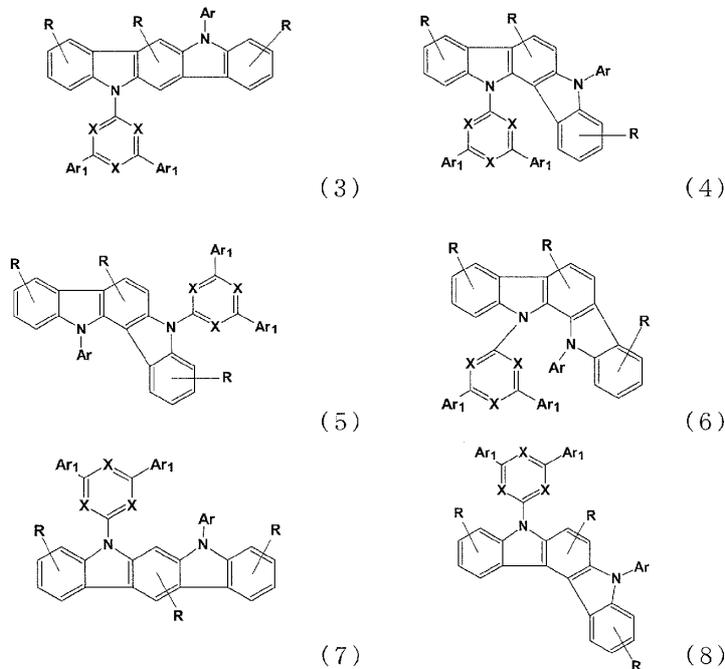
명한 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기와 같다. 또한 바람직한 치환기도 같다.

[0044] 상기 일반식(2)로 표시되는 기의 구체예로는 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 또는 트리아진으로부터 생기는 기를 들 수 있다. 일반식(2)가 Ar<sub>1</sub>과 X를 포함하는 환으로 한 변을 공유하는 축합환을 형성할 경우의 구체예로는 인돌리진, 푸린, 퀴놀리진, 이소퀴놀린, 나프티리딘, 프탈라진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 신놀린, 퀴놀린, 프테리딘, 페난트리딘, 아크리딘, 페리미딘, 페난트롤린, 페나진, 카르볼린, 안티리딘, 테베니딘, 퀴놀린, 퀴닌돌린, 아크린돌린, 또는 프탈로페린에서 1개의 수소를 제거하고 생기는 기를 들 수 있다. 바람직하게는 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진, 푸린, 퀴놀리진, 나프티리딘, 프탈라진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 신놀린, 푸테리딘, 또는 안티리딘에서 1개의 수소를 제거하고 생기는 기이다.

[0045] 상기 일반식(1) 및 (1a) 중의 R은 독립적으로 수소 또는 1가의 치환기를 나타낸다. R로서는 수소 또는 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 7~20의 아랄킬기, 탄소수 2~20의 알케닐기, 탄소수 2~20의 알킬닐기, 시아노기, 탄소수 2~20의 디알킬아미노기, 탄소수 12~20의 디아릴아미노기, 탄소수 12~20의 디아랄킬아미노기, 아미노기, 니트로기, 탄소수 2~20의 아실기, 탄소수 2~20의 알콕시카르보닐기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 1~20의 알킬술폰닐기, 수산기, 아미드기, 치환 혹은 미치환의 탄소수 6~30의 방향족 탄화수소기 또는 치환 혹은 미치환의 탄소수 3~30의 방향족 복소환기, 탄소수 1~10의 할로알킬기, 탄소수 2~10의 알킬아미드기, 탄소수 3~20의 트리알킬실릴기, 탄소수 4~20의 트리알킬실릴알킬기, 탄소수 5~20의 트리알킬실릴알케닐기, 또는 탄소수 5~20의 트리알킬실릴알킬닐기를 예시할 수 있다. 바람직하게는 수소, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 알킬티오기, 탄소수 1~10의 알킬아미노기, 탄소수 2~10의 아실기, 탄소수 7~20의 아랄킬기, 치환 혹은 미치환의 탄소수 6~30의 방향족 탄화수소기 또는 치환 혹은 미치환의 탄소수 3~30의 방향족 6원 복소환기 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는, R은 수소 또는 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 알콕시기, 탄소수 2~4의 아실기, 페닐기, 또는 피리딜기이다.

[0046] 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물 중에서도, 바람직한 화합물로서 상기 일반식(11)로 표시되는 화합물이 있다. 일반식(11)에서 환 A는 식(11b)로 표시되는 복소환이며, 이것은 일반식(1)의 식(1b)에 대응하고, Ar<sub>2</sub>는 일반식(1)의 Ar에 대응한다. 따라서 일반식(1)에서의 그들의 설명을 통해 일반식(11) 및 식(11b)를 이해할 수 있다.

[0047] 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물 중에서도, 바람직한 화합물로서 하기 일반식(3)~(8)로 표시되는 화합물이 있다.



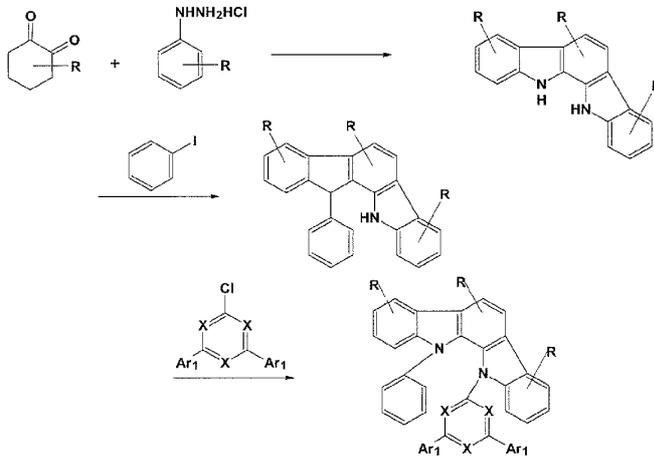
[0048]

[0049] 상기 일반식(3)~(8)에서 X 및 Ar<sub>1</sub>은 일반식(2)와 같은 의미이다. 또 Ar은 일반식(1)과 같은 의미이다. 일반식(3)~(8)로 표시되는 화합물 중에서도, 모든 X가 N인 경우를, 보다 바람직한 화합물로서 들 수 있다.

[0050] 상기 일반식(3)~(8)에서의 Ar 및 R은 일반식(1), 식(1a) 및 (1b) 중의 Ar 및 R과 같은 의미이다. 또 Ar<sub>1</sub>은 일반

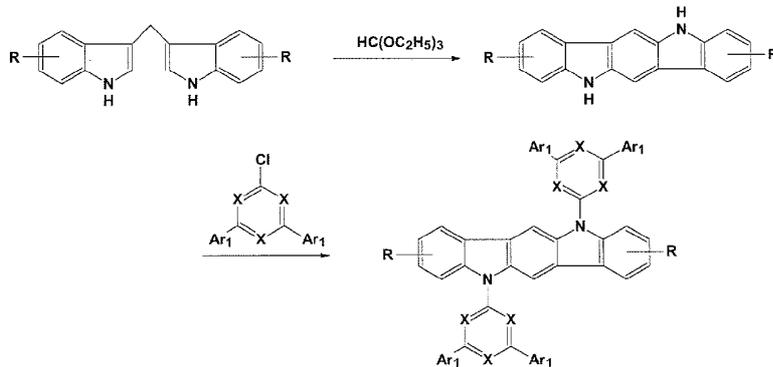
식(2) 중의 X가 C-Ar<sub>1</sub>인 경우의 Ar<sub>1</sub>과 같은 의미이다. 바람직한 Ar, Ar<sub>1</sub> 및 R에 대해서도 마찬가지이다. 한편 같은 의미라 함은, 이 기호들의 정의가 같다는 뜻이며, 이 기호들이 복수개 존재할 경우에는 상기 정의의 범위 내에서 상호 변화되어도 된다.

[0051] 본 발명의 일반식(1)로 표시되는 화합물은 공지의 방법으로 용이하게 제조할 수 있다. 예를 들면 일반식(6)에서 Ar이 페닐기이면서, 모든 X가 N으로 표시되는 화합물은 Synlett, 2005(1), 42에 제시된 합성예를 참고로 해서 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.



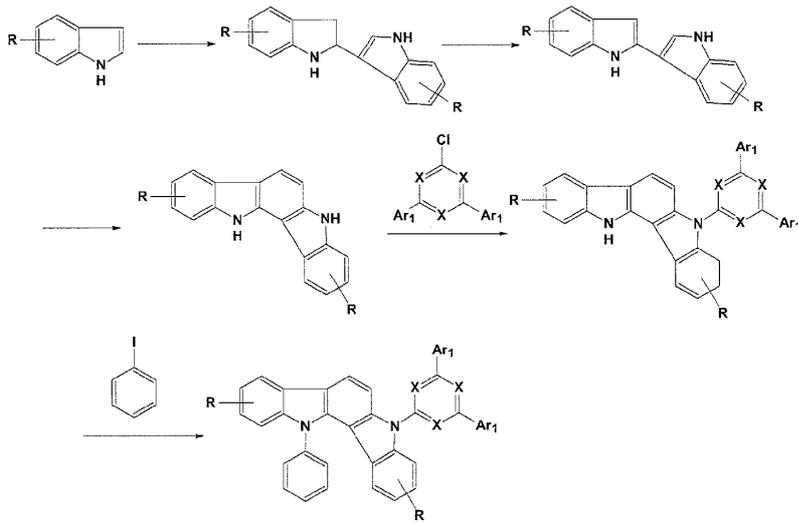
[0052]

[0053] 또한 일반식(3)에서 모든 X가 N으로 표시되는 화합물은 Archiv der Pharmazie(Weinheim, Germany), 1987, 320(3), 280에 제시된 합성예를 참고로 해서 이하의 반응식에 의해 제조할 수 있다.



[0054]

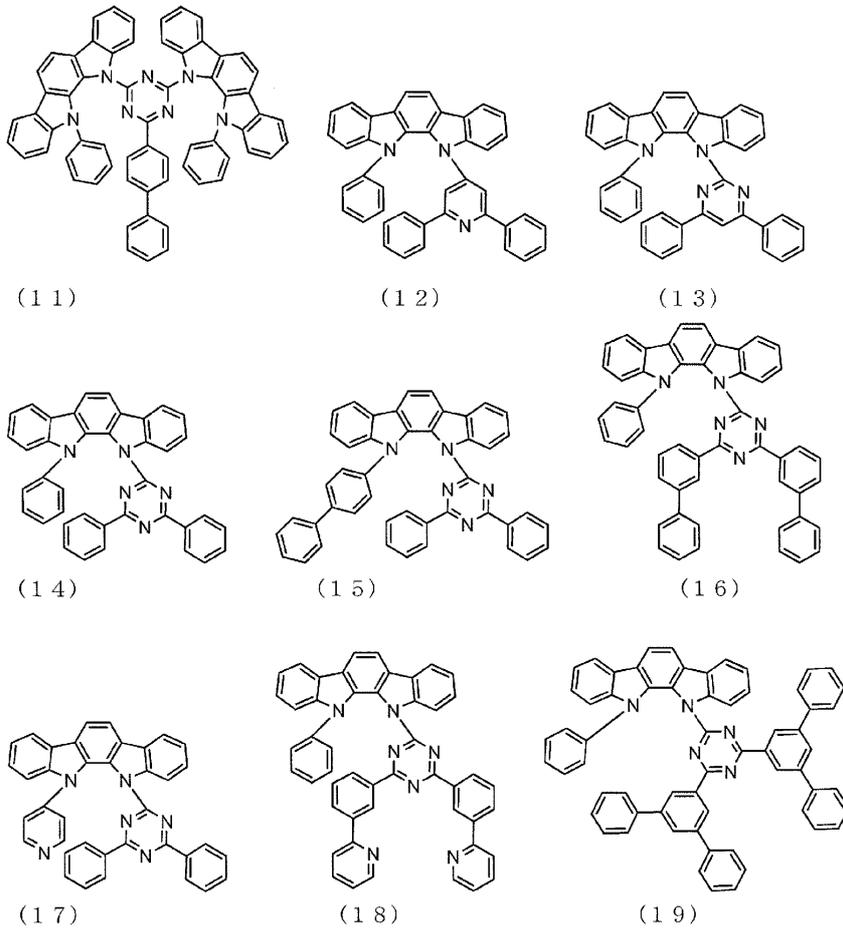
[0055] 또한 일반식(5)에서 Ar이 페닐기이면서, 모든 X가 N으로 표시되는 화합물은 The Journal of Organic Chemistry, 2007, 72(15) 5886 및 Tetrahedron, 1999, 55, 2371에 제시된 합성예를 참고로 해서 이하의 반응식에 의해 합성할 수 있다.



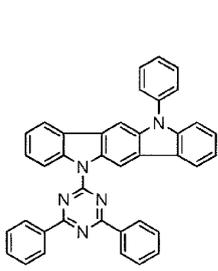
[0056]

[0057]

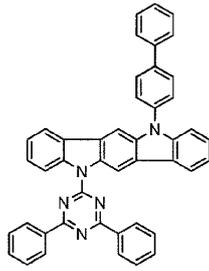
일반식(1)로 표시되는 화합물의 바람직한 구체예를 이하에 나타내지만, 이들에 한정하는 것은 아니다.



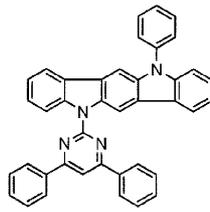
[0058]



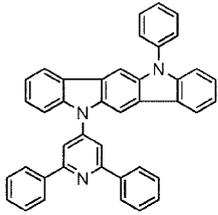
(20)



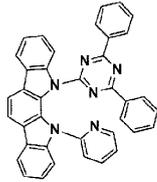
(21)



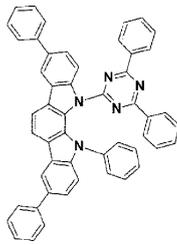
(22)



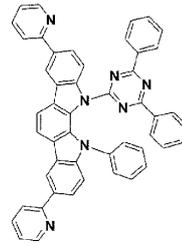
(23)



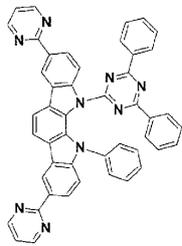
(24)



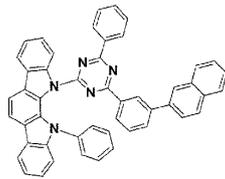
(25)



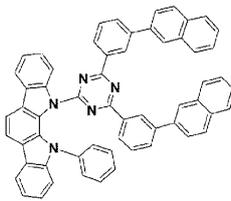
(26)



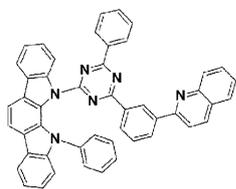
(27)



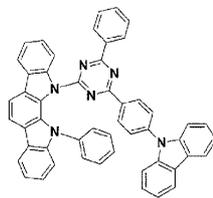
(28)



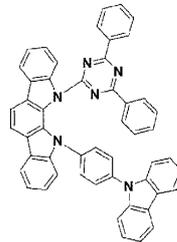
(29)



(30)

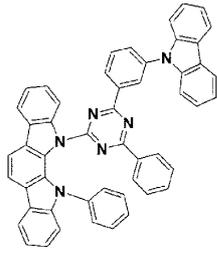


(31)

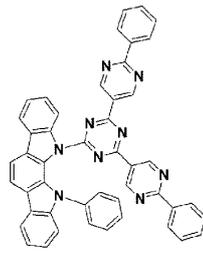


(32)

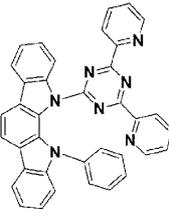
[0059]



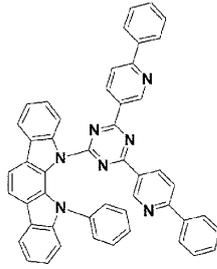
(33)



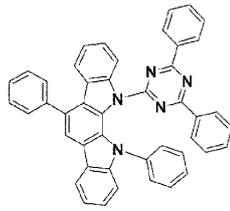
(34)



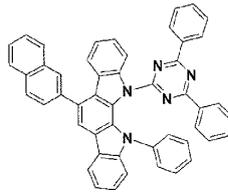
(35)



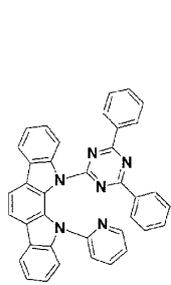
(36)



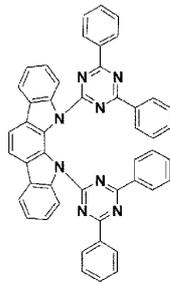
(37)



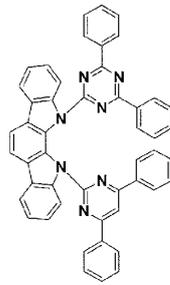
(38)



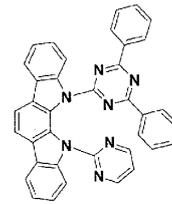
(39)



(40)

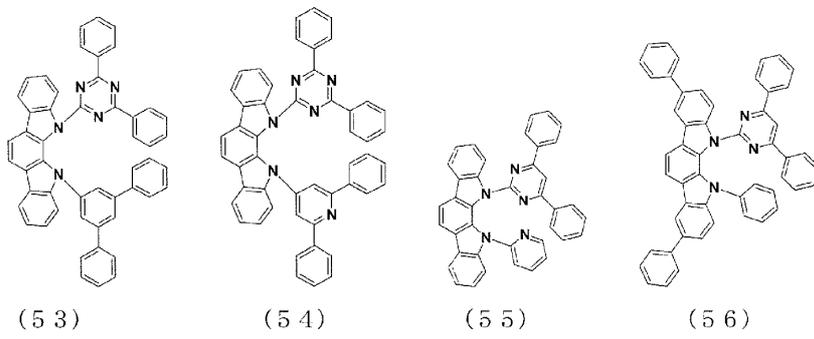
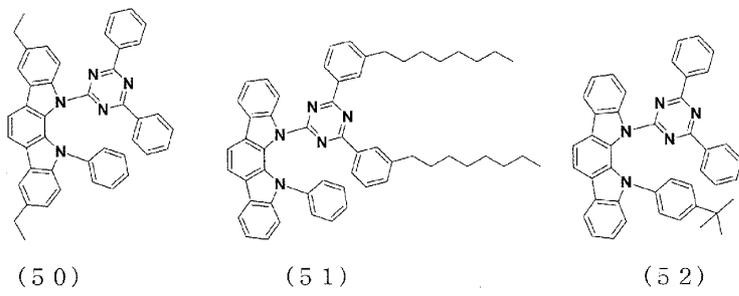
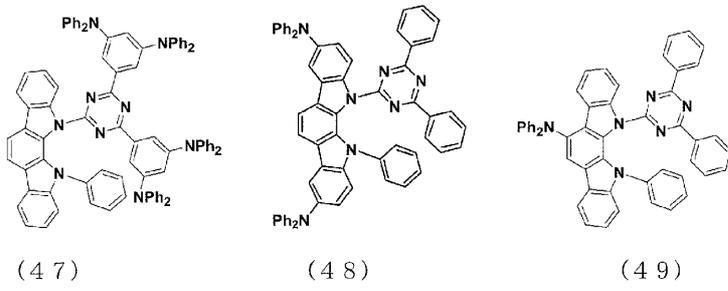
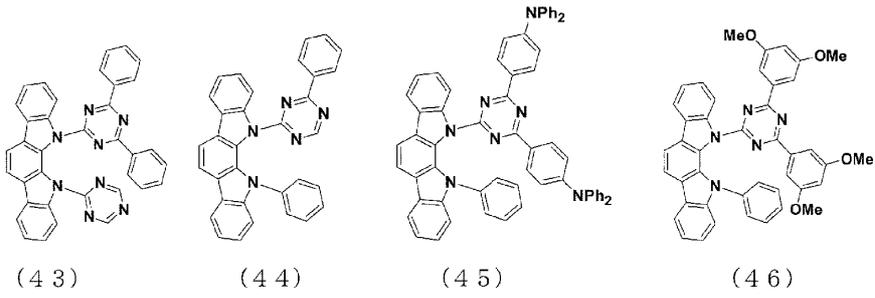


(41)

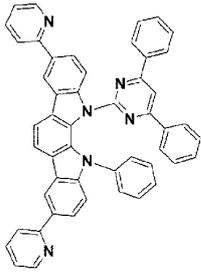


(42)

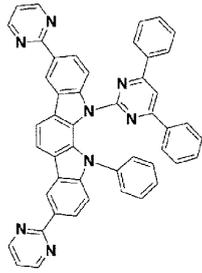
[0060]



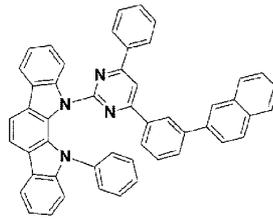
[0061]



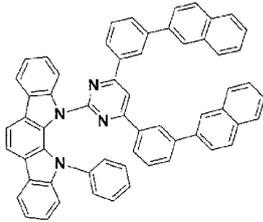
(57)



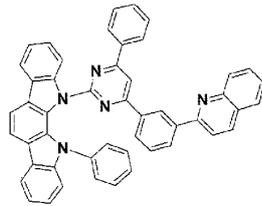
(58)



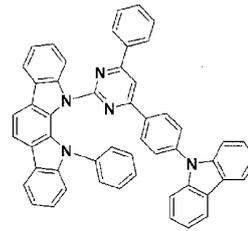
(59)



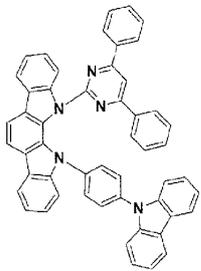
(60)



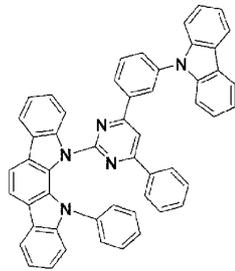
(61)



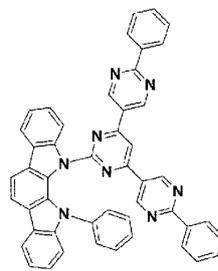
(62)



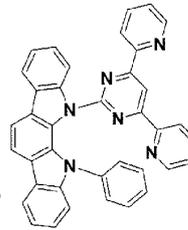
(63)



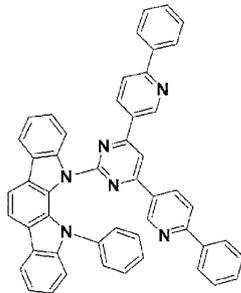
(64)



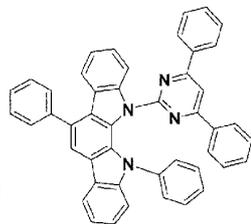
(65)



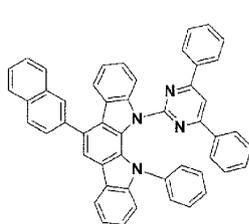
(66)



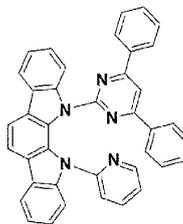
(67)



(68)

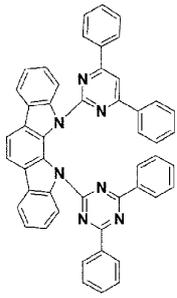


(69)

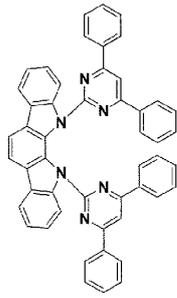


(70)

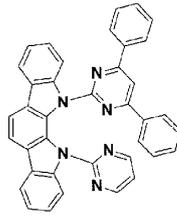
[0062]



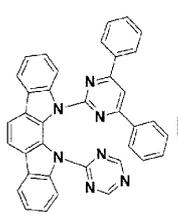
(71)



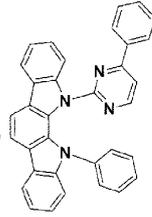
(72)



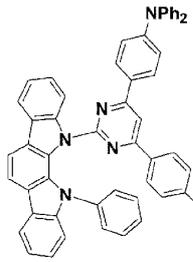
(73)



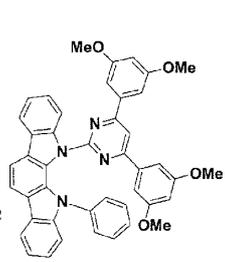
(74)



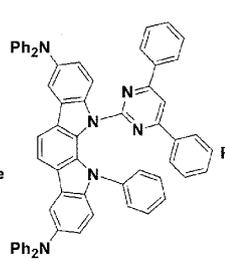
(75)



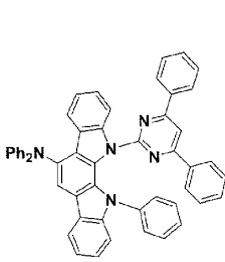
(76)



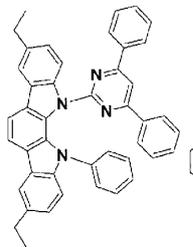
(77)



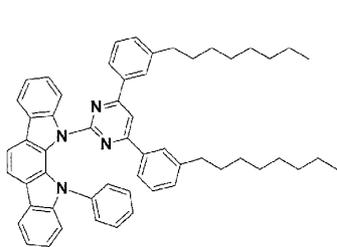
(78)



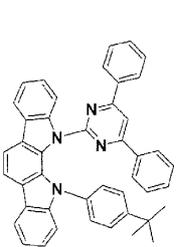
(79)



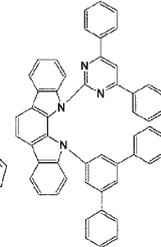
(80)



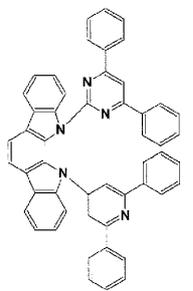
(81)



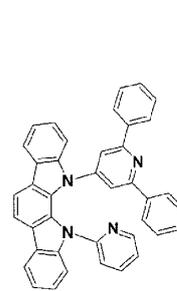
(82)



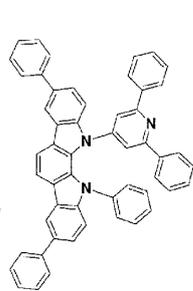
(83)



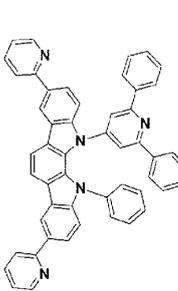
(84)



(85)

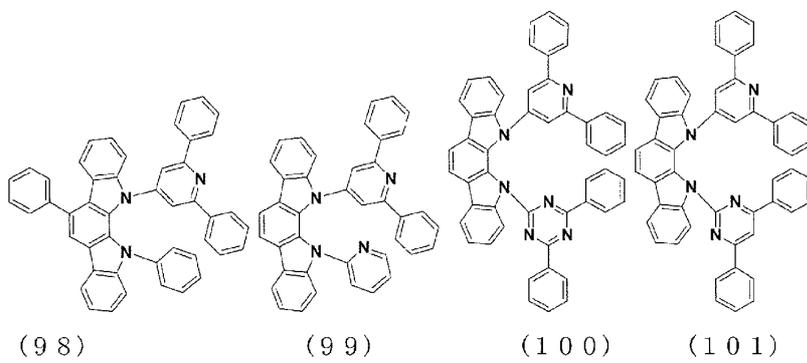
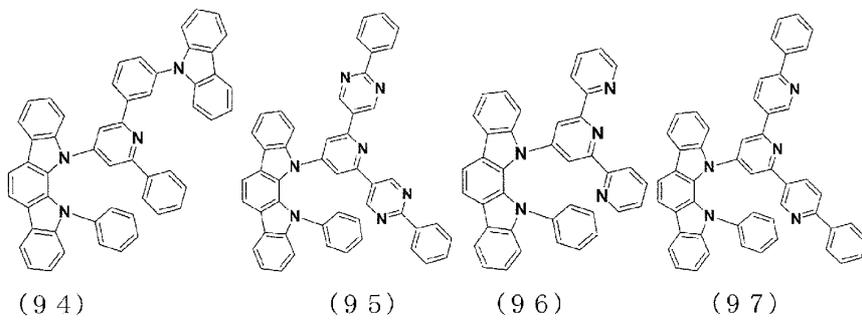
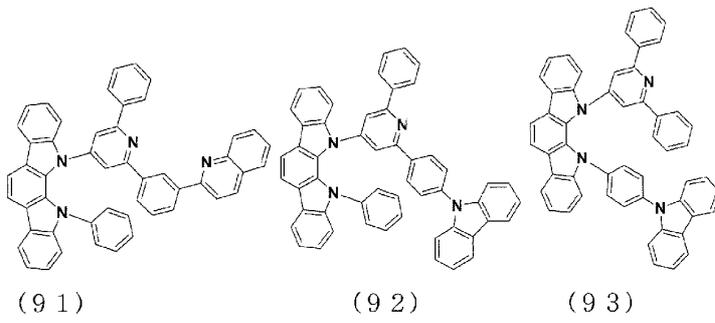
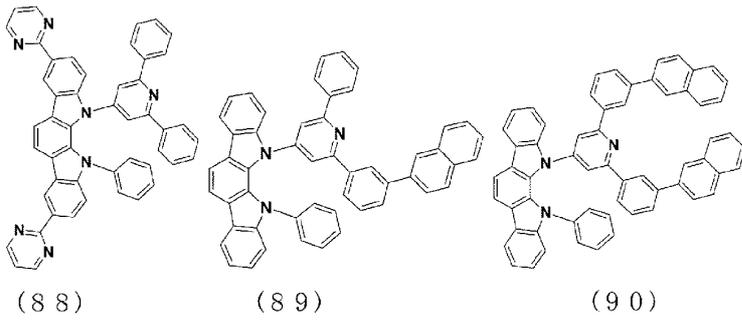


(86)

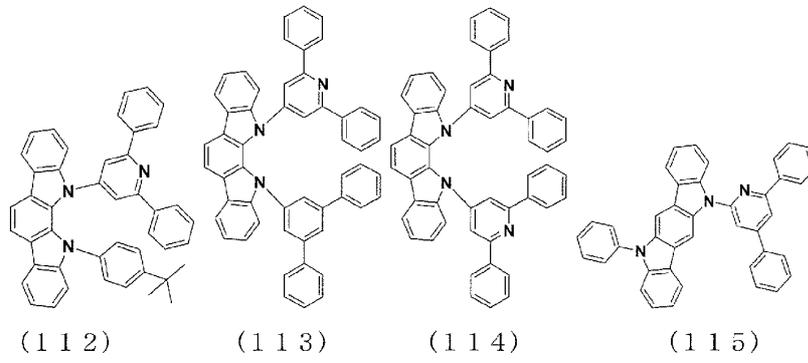
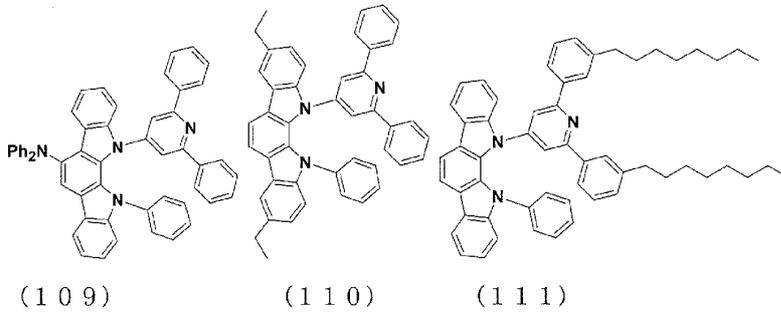
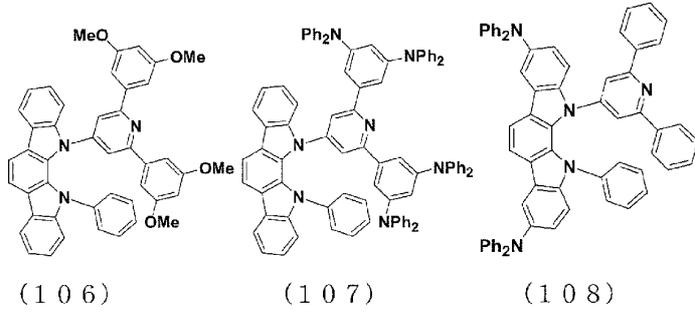
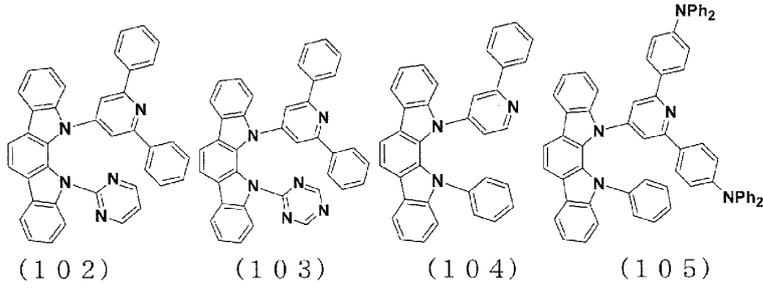


(87)

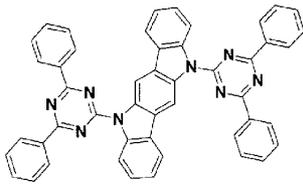
[0063]



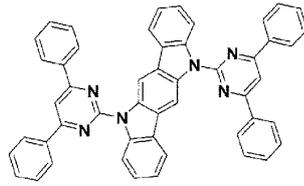
[0064]



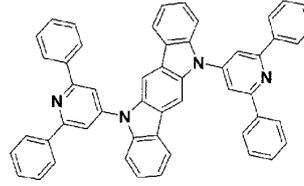
[0065]



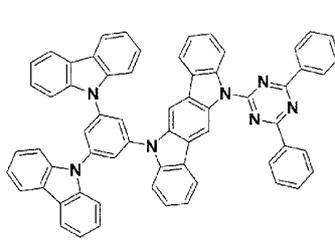
(116)



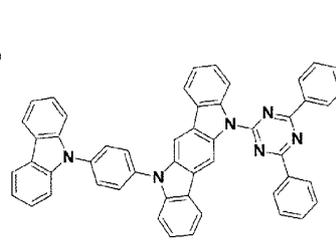
(117)



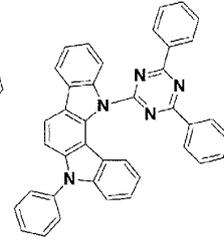
(118)



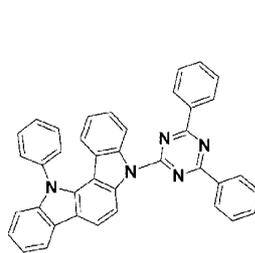
(119)



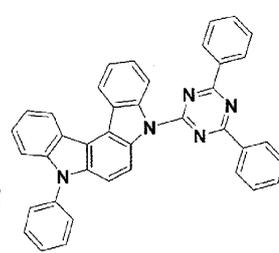
(120)



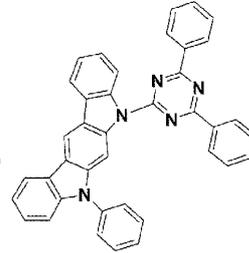
(130)



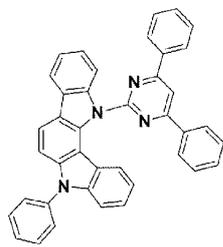
(131)



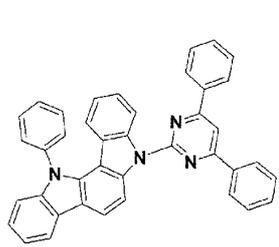
(132)



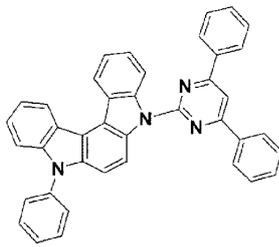
(133)



(134)

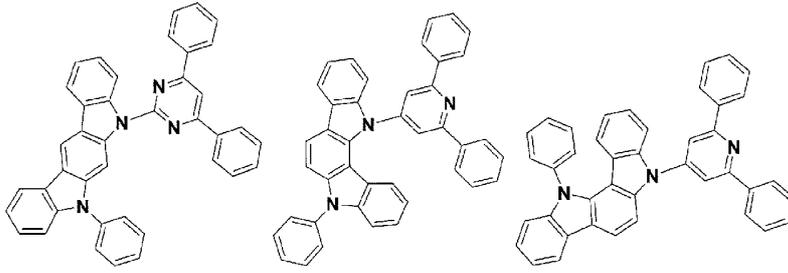


(135)



(136)

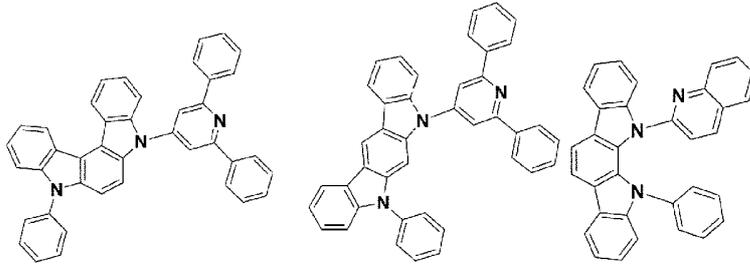
[0066]



(137)

(138)

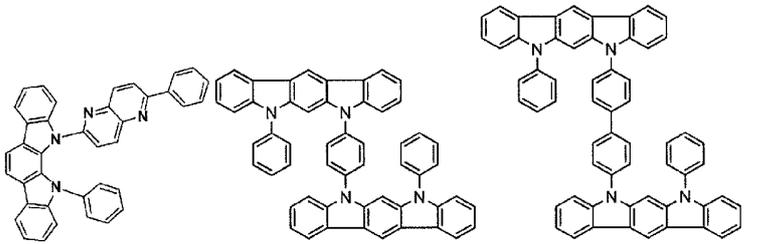
(139)



(140)

(141)

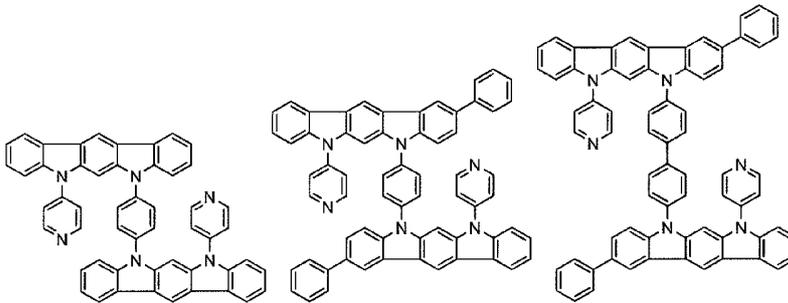
(142)



(143)

(144)

(145)

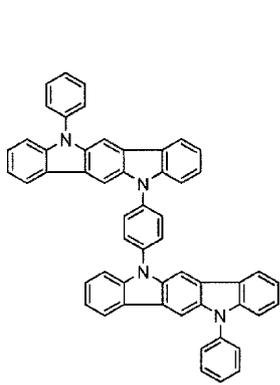


(146)

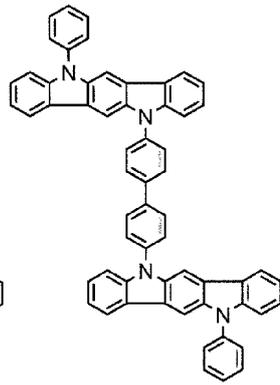
(147)

(148)

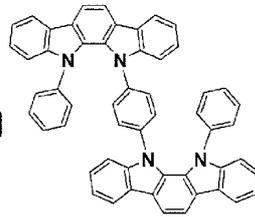
[0067]



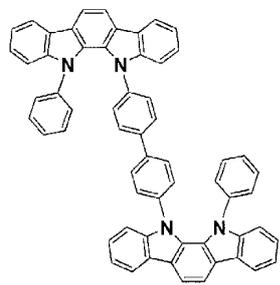
(149)



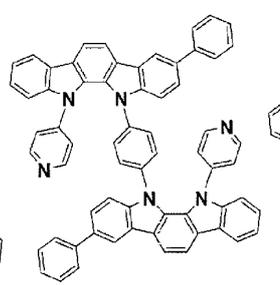
(150)



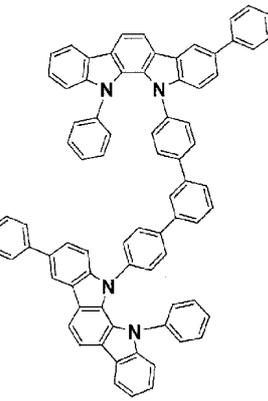
(151)



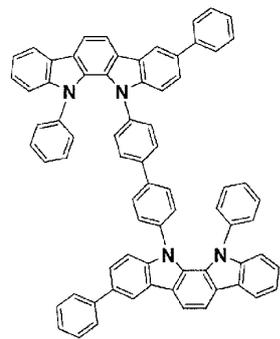
(152)



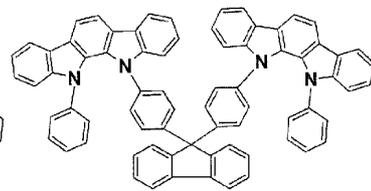
(153)



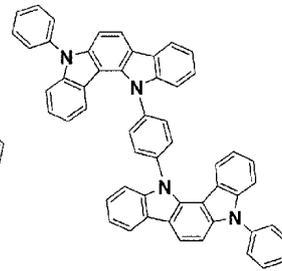
(154)



(155)

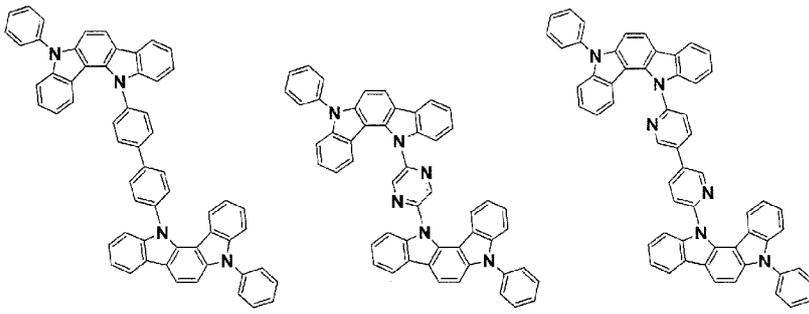


(156)



(157)

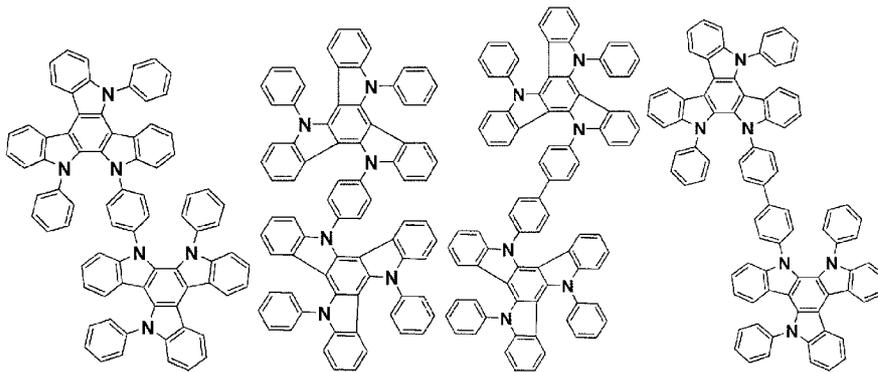
[0068]



(158)

(159)

(160)

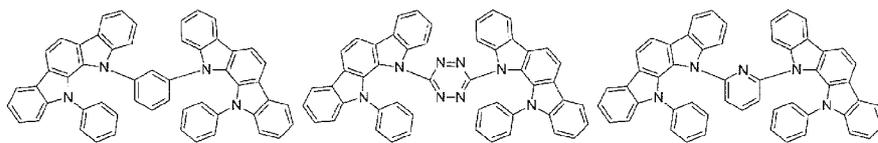


(161)

(162)

(163)

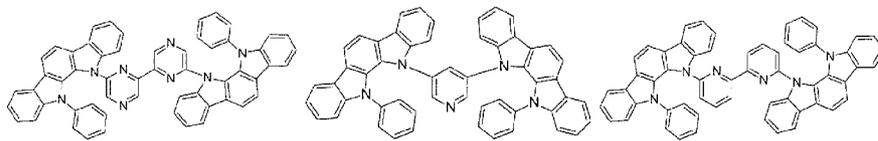
(164)



(165)

(166)

(167)

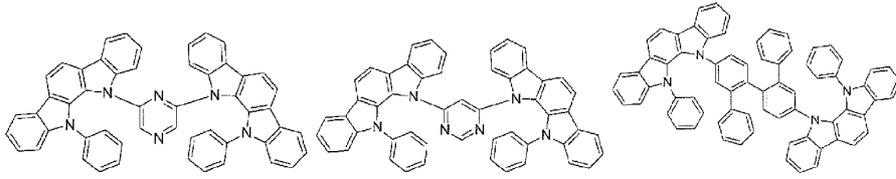


(168)

(169)

(170)

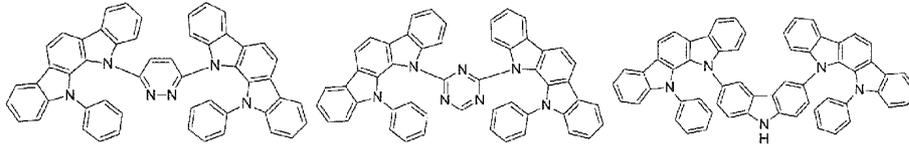
[0069]



(171)

(172)

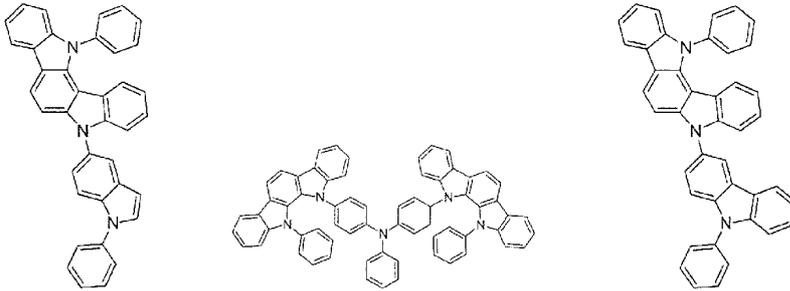
(173)



(174)

(175)

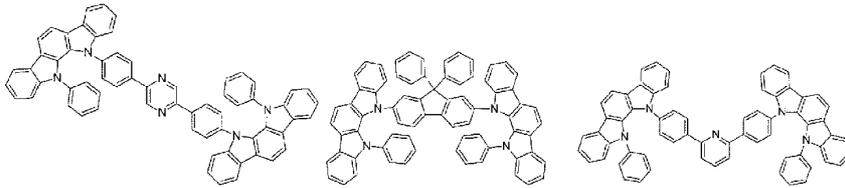
(176)



(177)

(178)

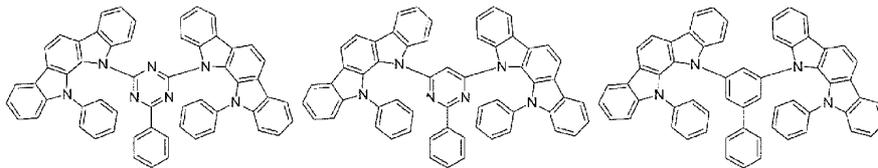
(179)



(180)

(181)

(182)

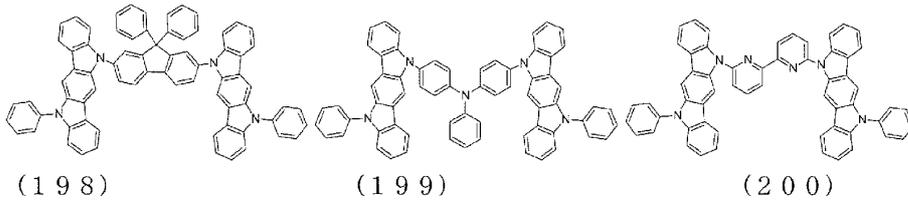
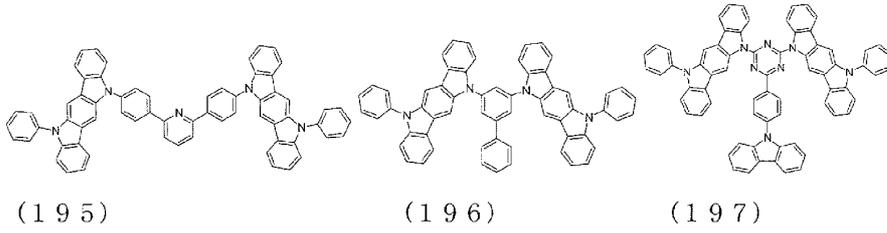
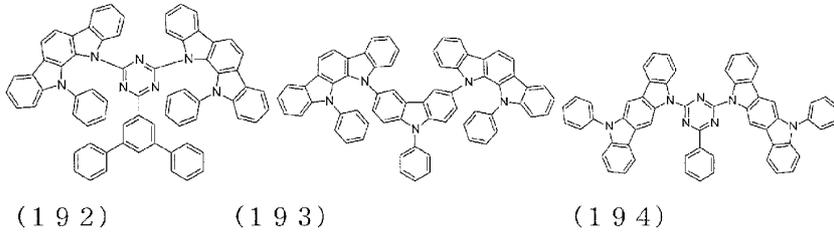
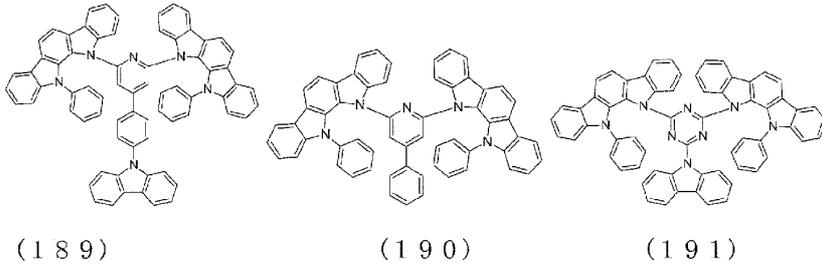
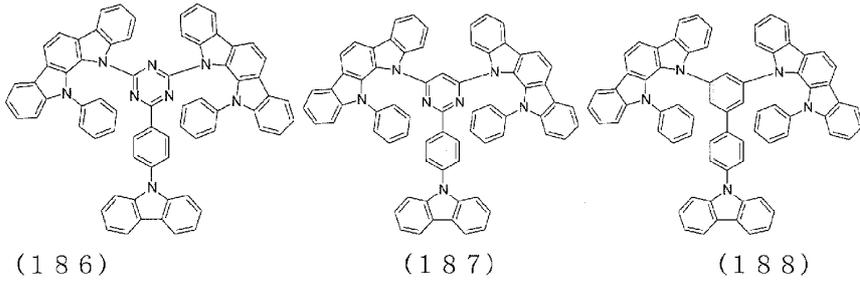


(183)

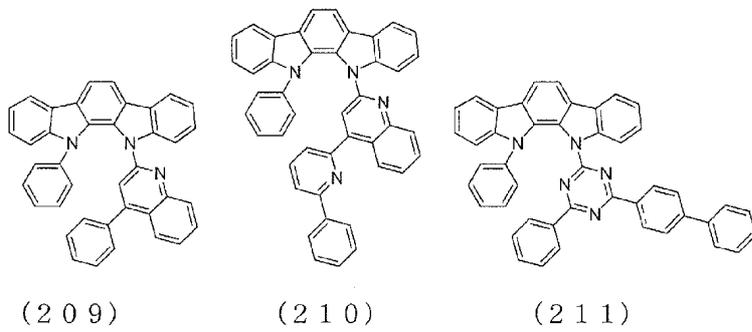
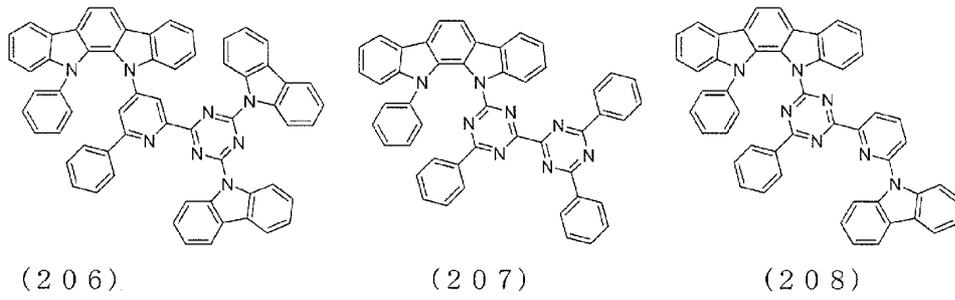
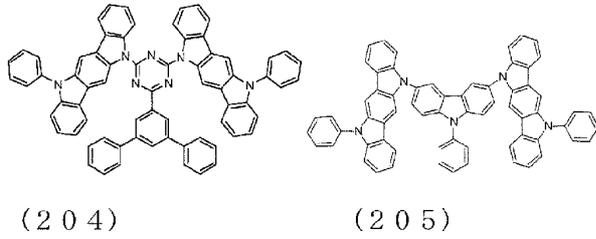
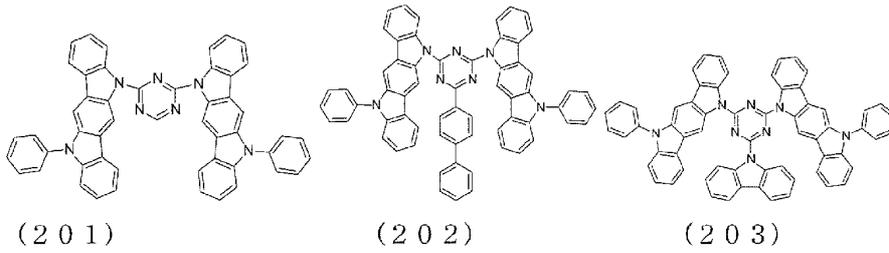
(184)

(185)

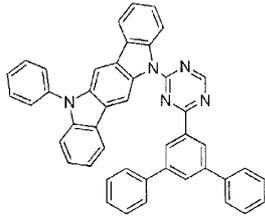
[0070]



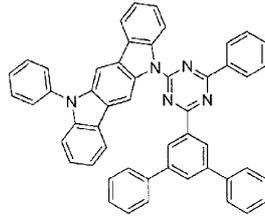
[0071]



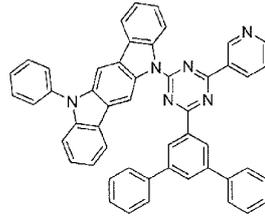
[0072]



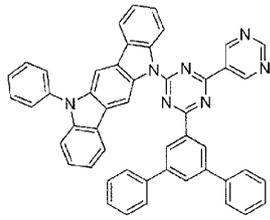
(211)



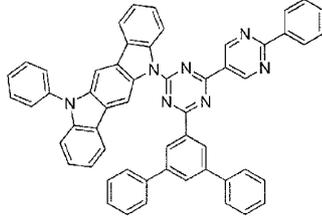
(212)



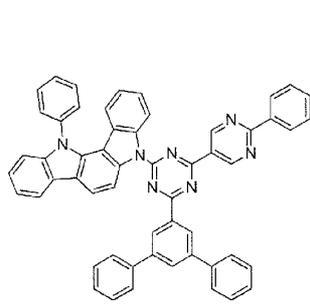
(213)



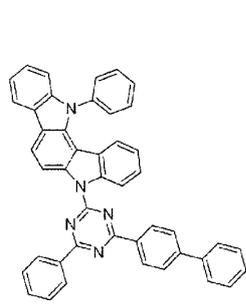
(214)



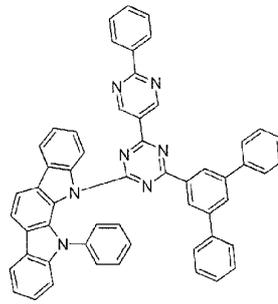
(215)



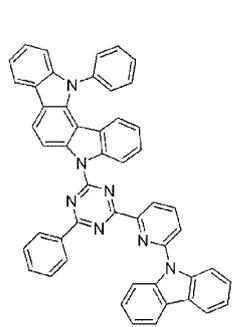
(216)



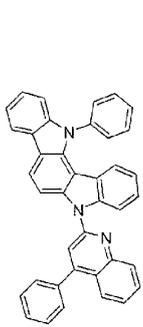
(217)



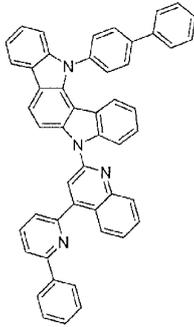
(218)



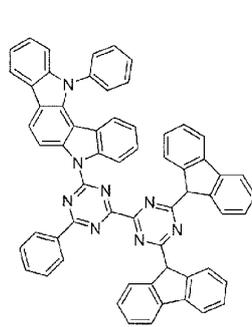
(219)



(220)

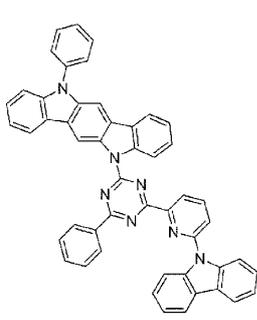


(221)

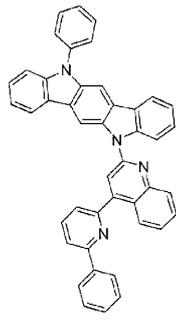


(222)

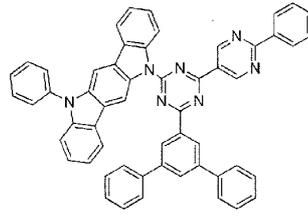
[0073]



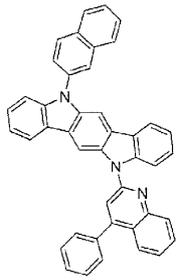
(223)



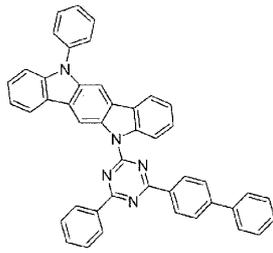
(224)



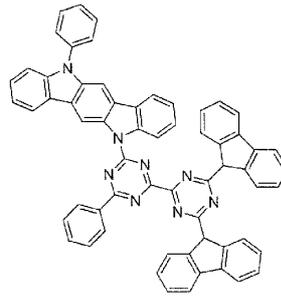
(225)



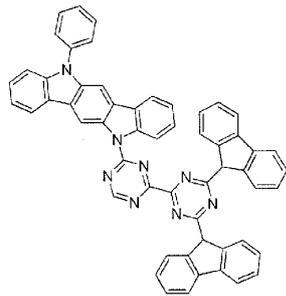
(226)



(227)

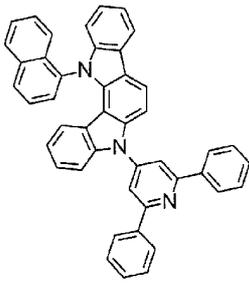


(228)

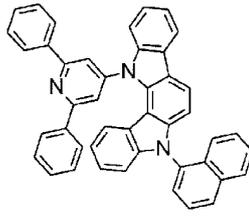


(229)

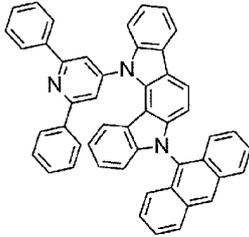
[0074]



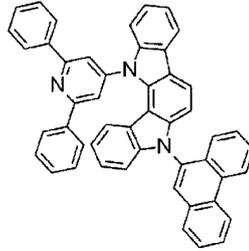
(230)



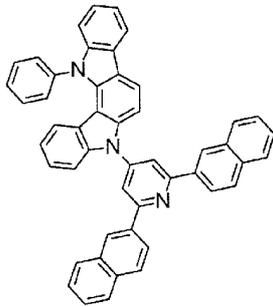
(231)



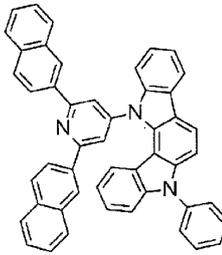
(232)



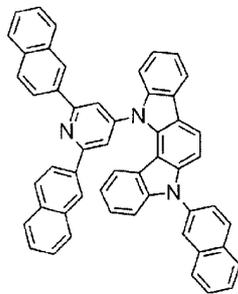
(233)



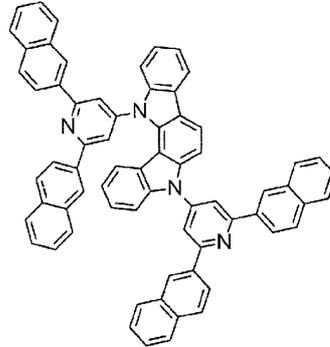
(234)



(235)

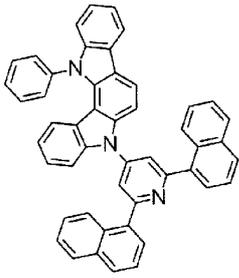


(236)

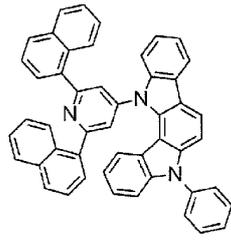


(237)

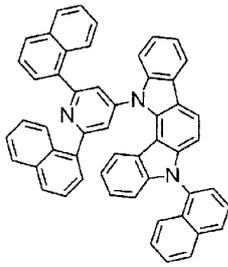
[0075]



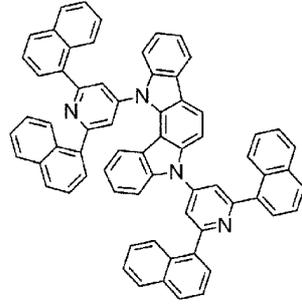
(238)



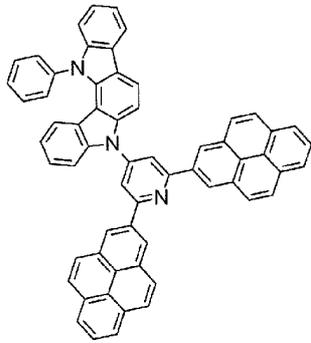
(239)



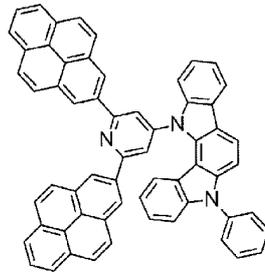
(240)



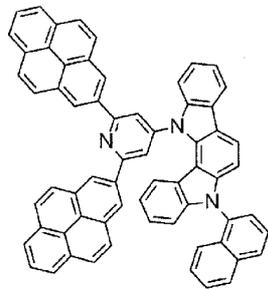
(241)



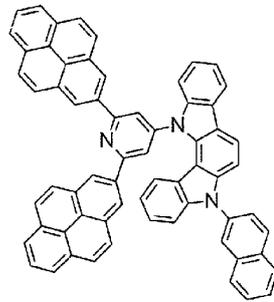
(242)



(243)

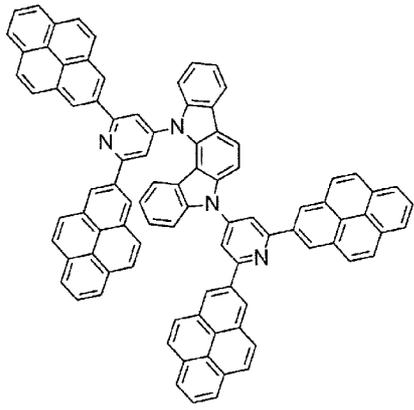


(244)

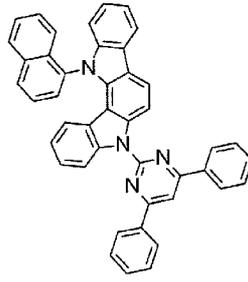


(245)

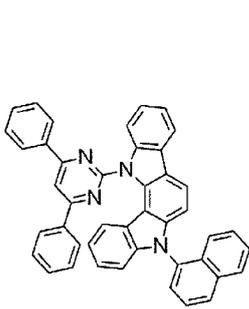
[0076]



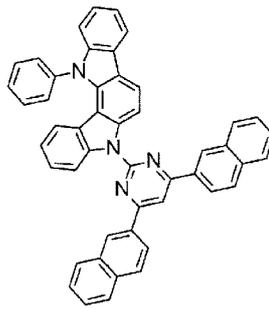
(246)



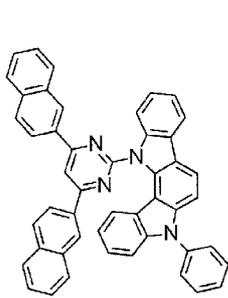
(247)



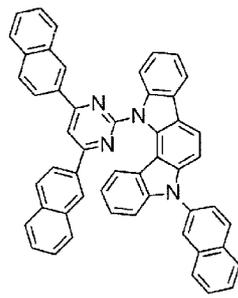
(248)



(249)

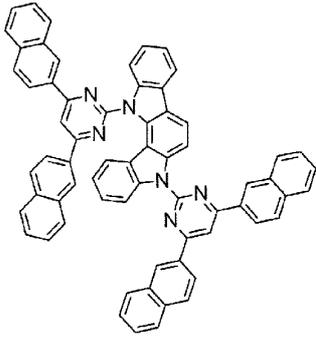


(250)

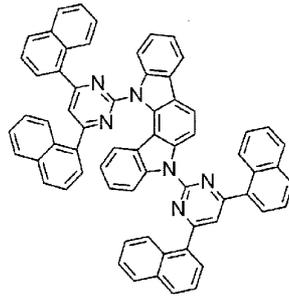


(251)

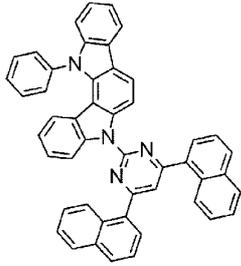
[0077]



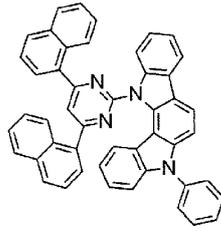
(252)



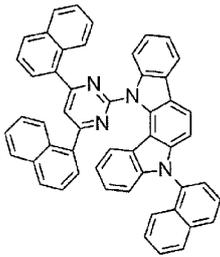
(253)



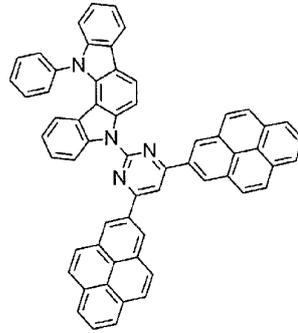
(254)



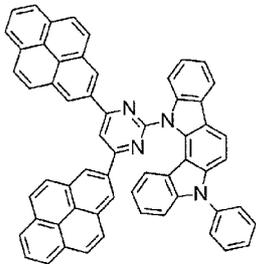
(255)



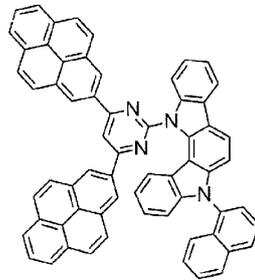
(256)



(257)

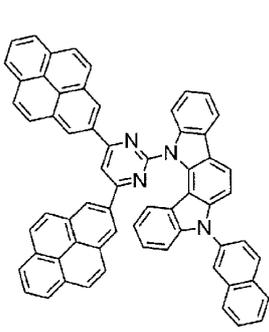


(258)

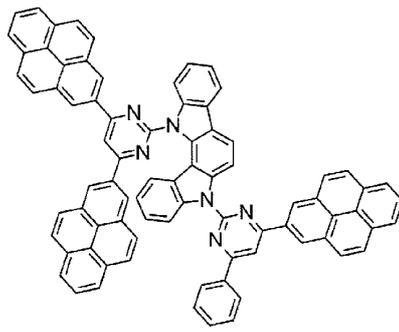


(259)

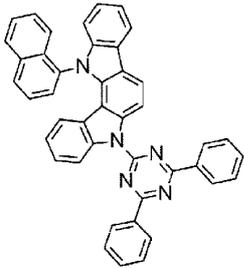
[0078]



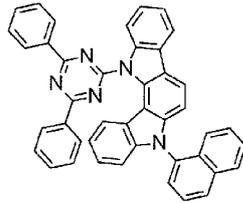
(260)



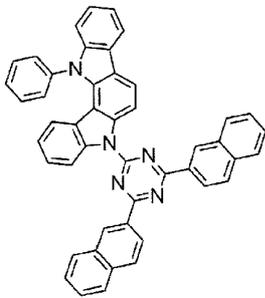
(261)



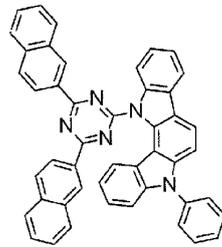
(262)



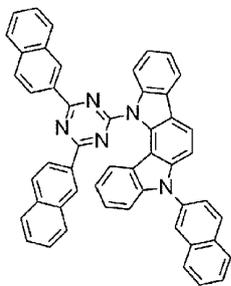
(263)



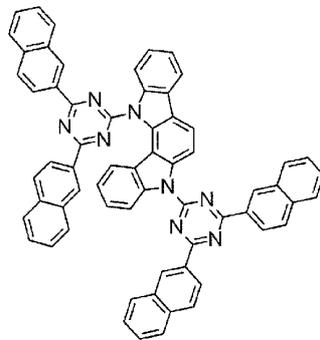
(264)



(265)

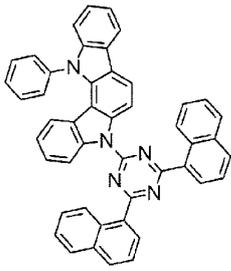


(266)

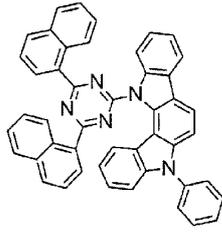


(267)

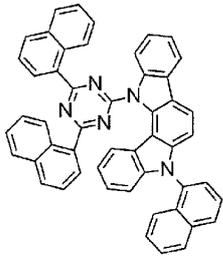
[0079]



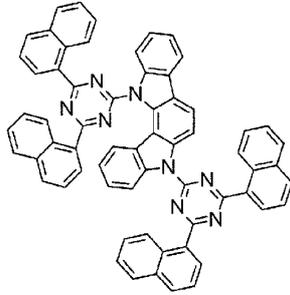
(268)



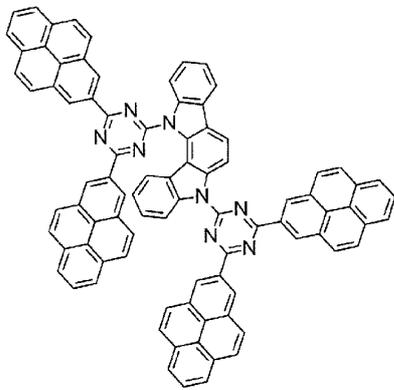
(269)



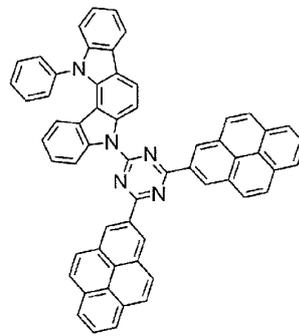
(270)



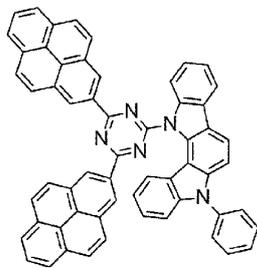
(271)



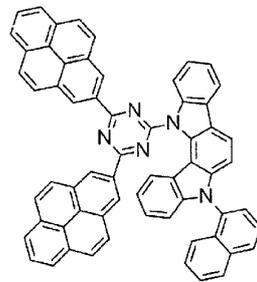
(272)



(273)

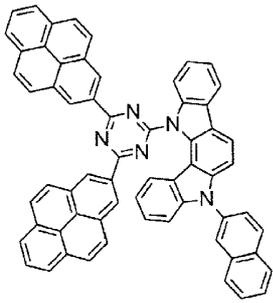


(274)

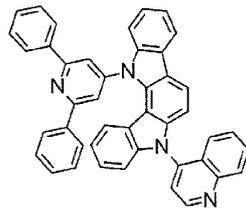


(275)

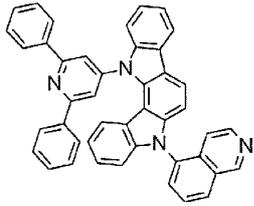
[0080]



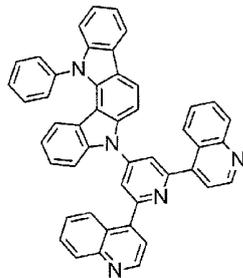
(276)



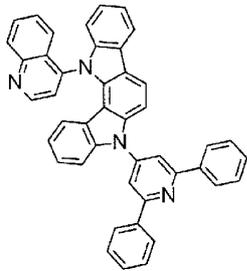
(277)



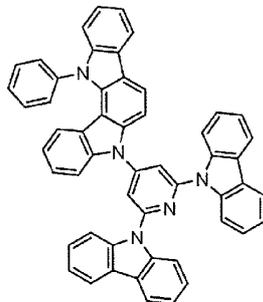
(278)



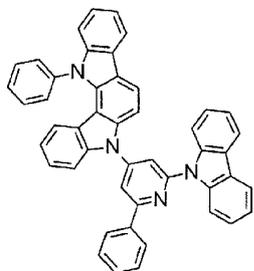
(279)



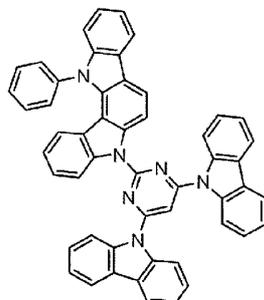
(280)



(281)

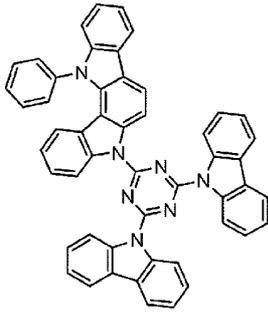


(282)

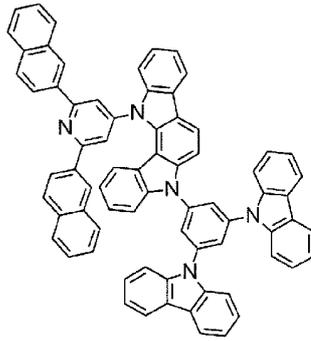


(283)

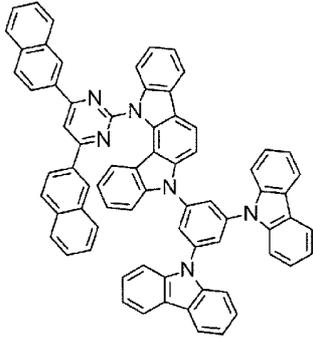
[0081]



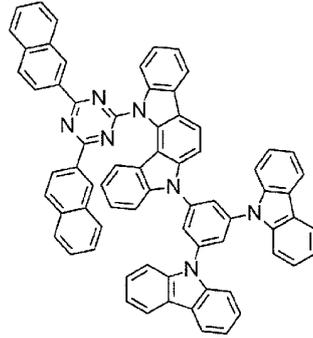
(284)



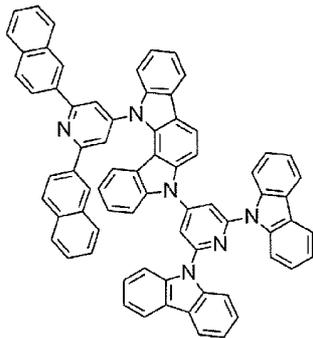
(285)



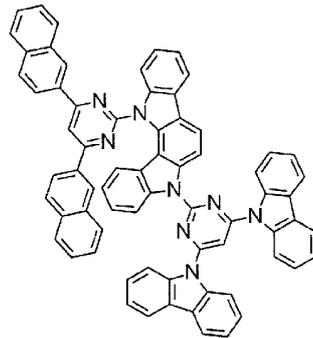
(286)



(287)

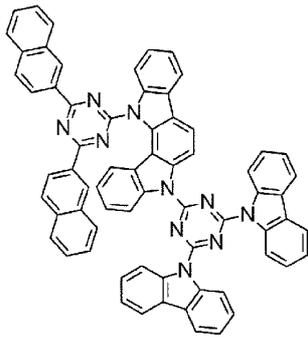


(288)

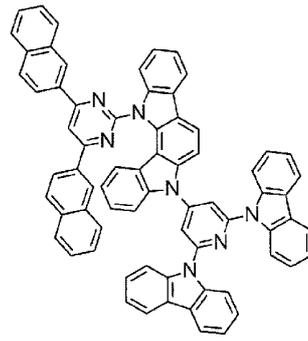


(289)

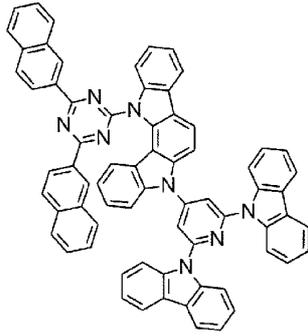
[0082]



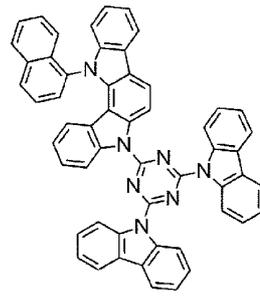
(290)



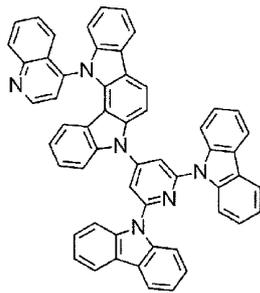
(291)



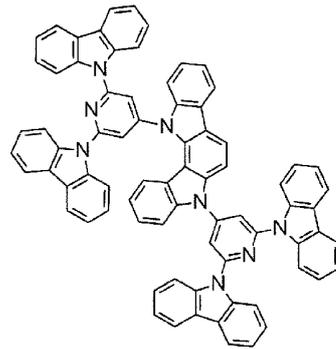
(292)



(293)

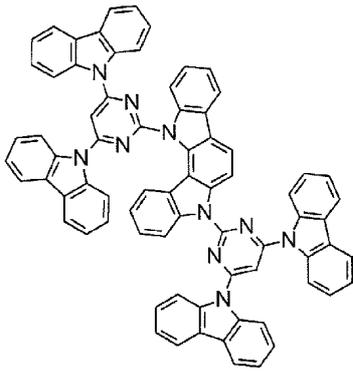


(294)

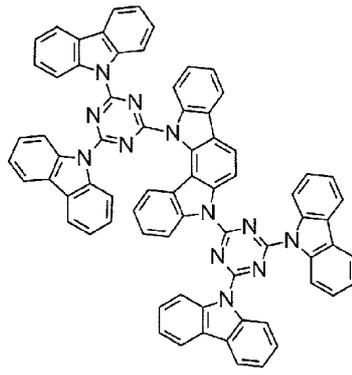


(295)

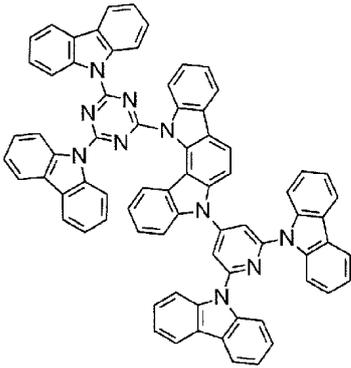
[0083]



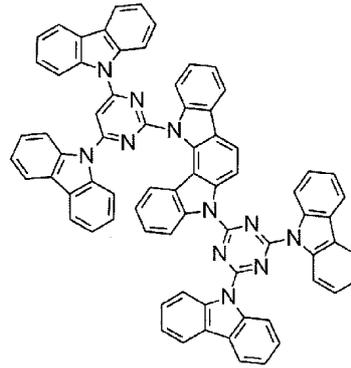
(296)



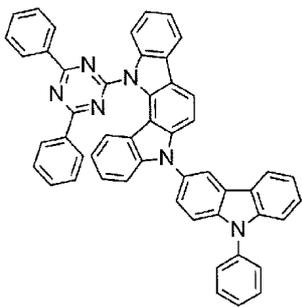
(297)



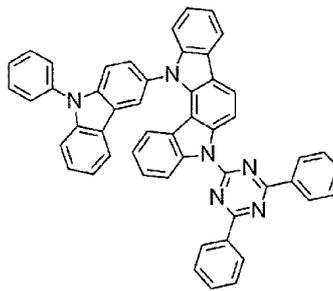
(298)



(299)

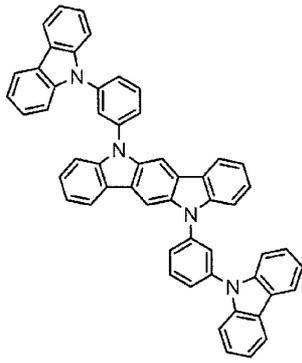


(300)

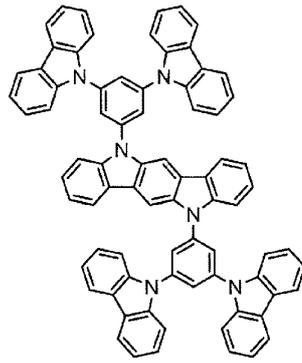


(301)

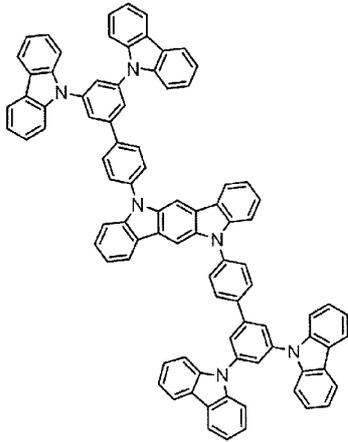
[0084]



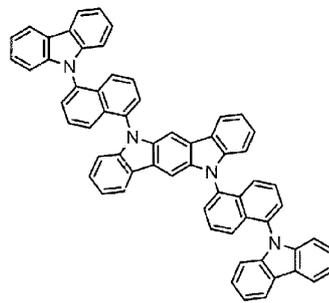
(302)



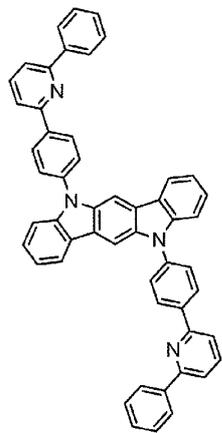
(303)



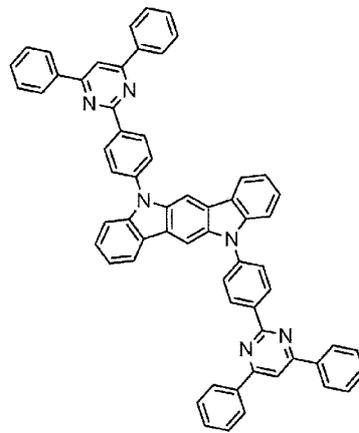
(304)



(305)

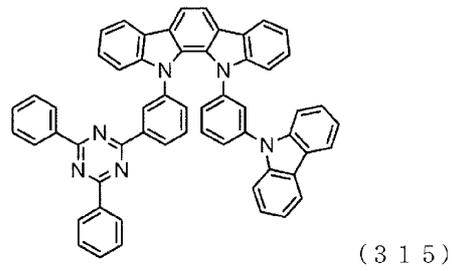
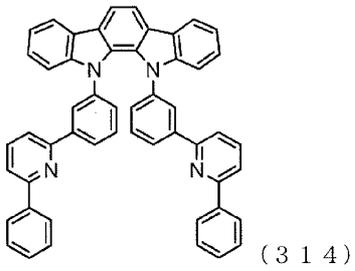
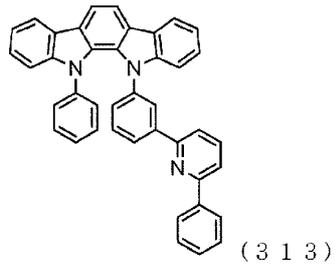
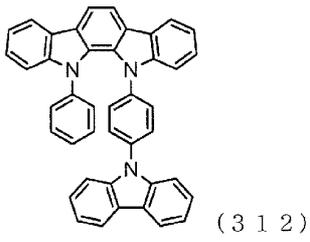
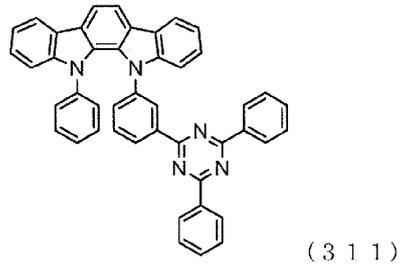
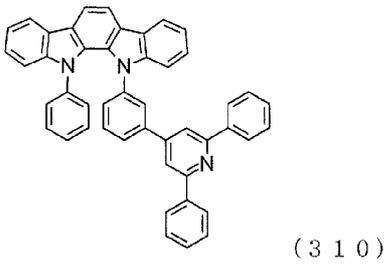
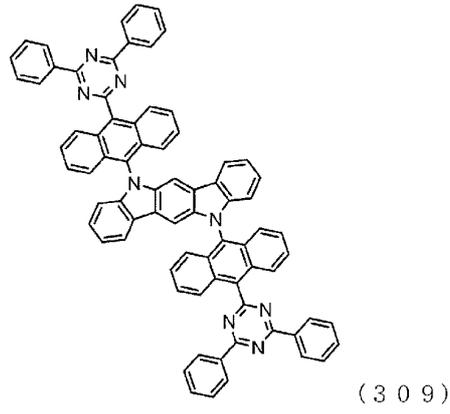
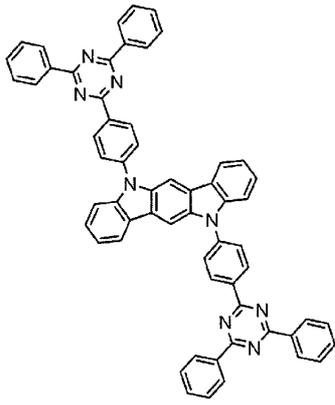


(306)

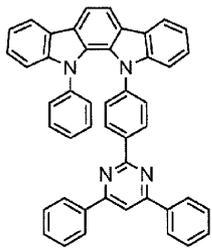


(307)

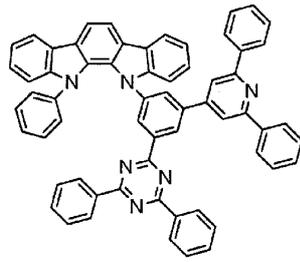
[0085]



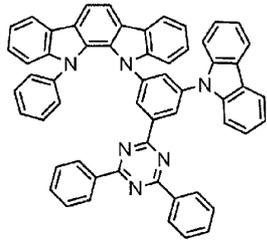
[0086]



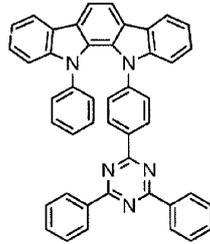
(316)



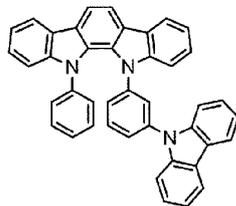
(317)



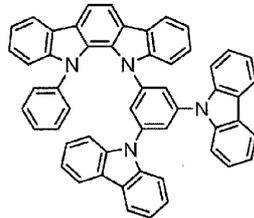
(318)



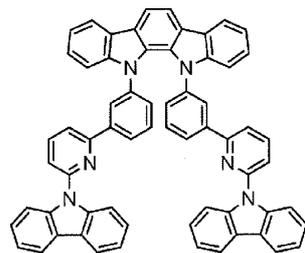
(319)



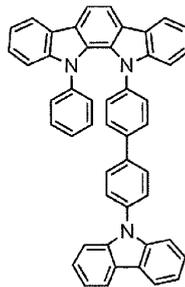
(320)



(321)

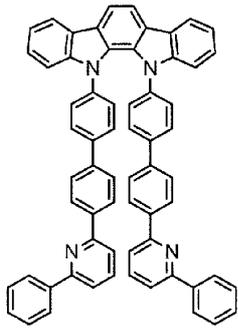


(322)

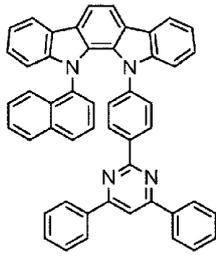


(323)

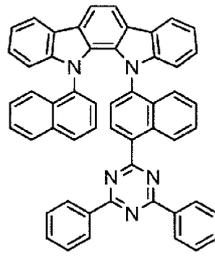
[0087]



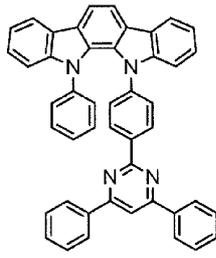
(324)



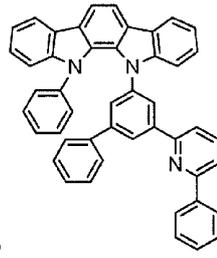
(325)



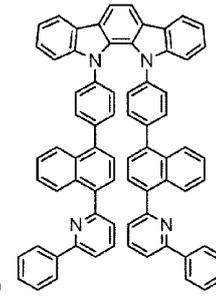
(326)



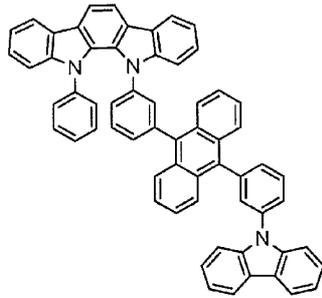
(327)



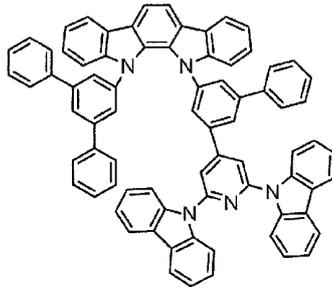
(328)



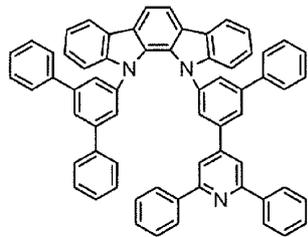
(329)



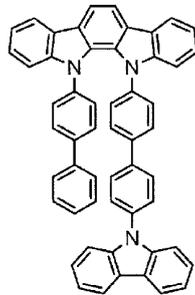
(330)



(331)

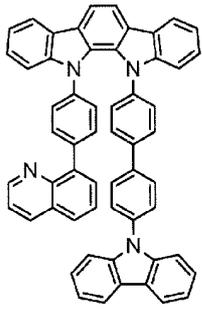


(332)

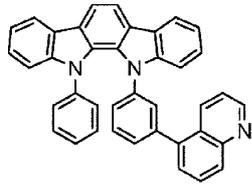


(333)

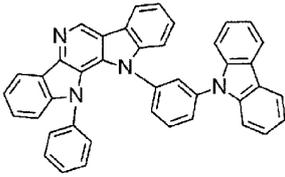
[0088]



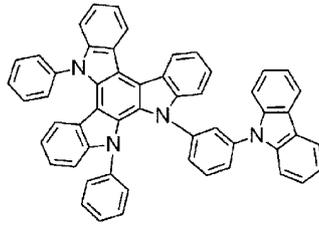
(334)



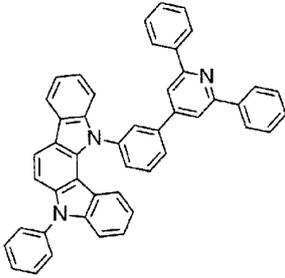
(335)



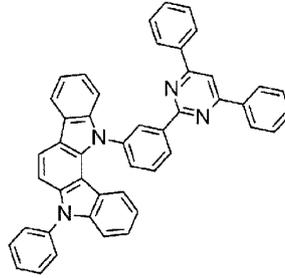
(336)



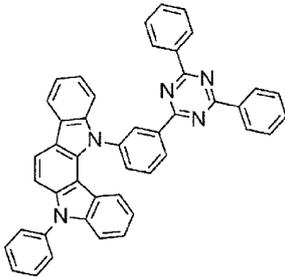
(337)



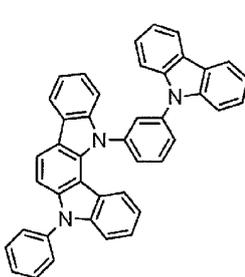
(338)



(339)

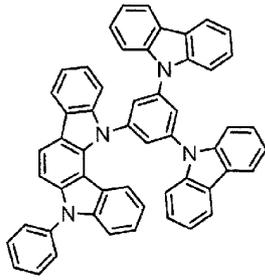


(340)

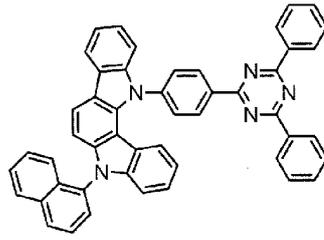


(341)

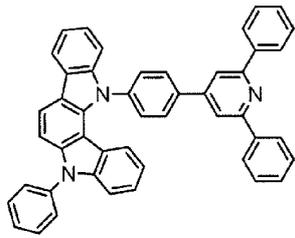
[0089]



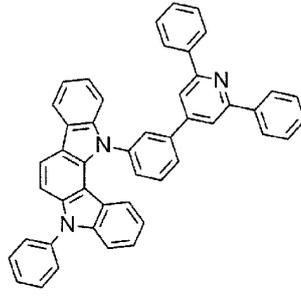
(342)



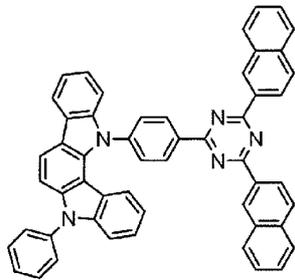
(343)



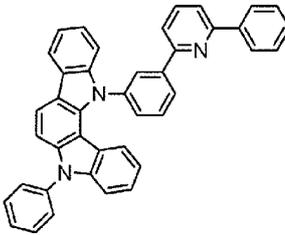
(344)



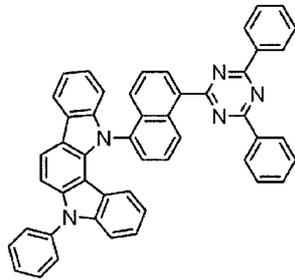
(345)



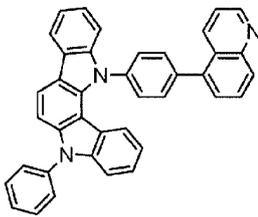
(346)



(347)

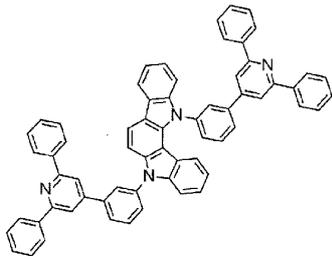


(348)

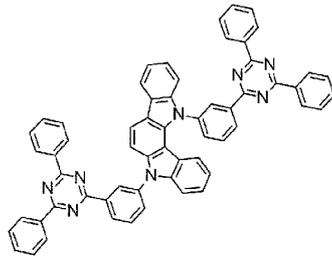


(349)

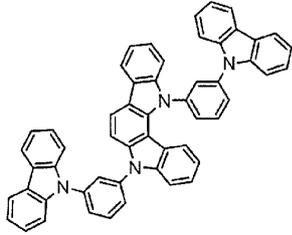
[0090]



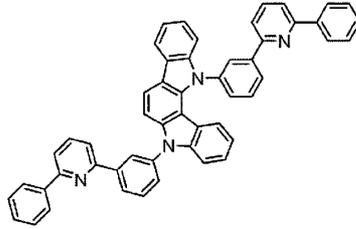
(350)



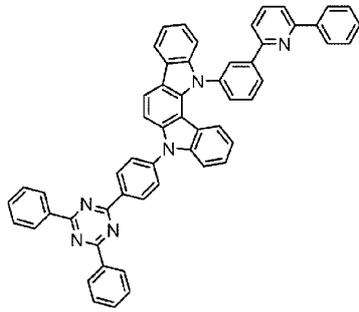
(351)



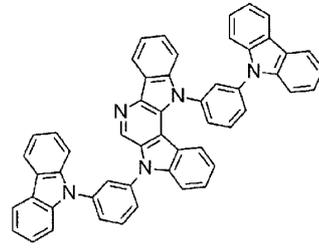
(352)



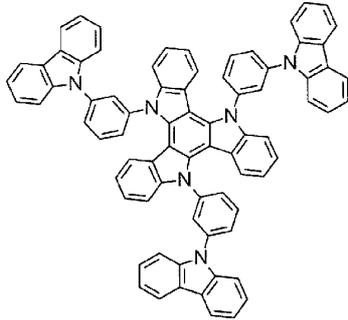
(353)



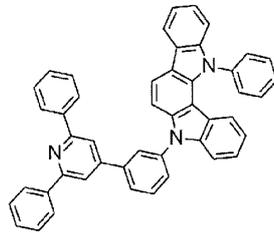
(354)



(355)

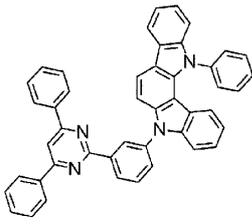


(356)

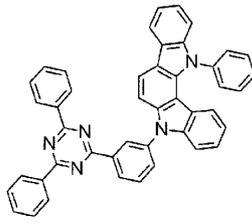


(357)

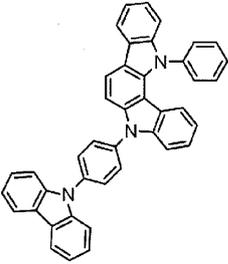
[0091]



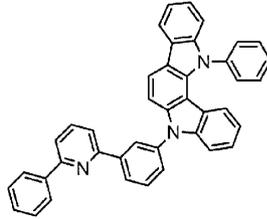
(358)



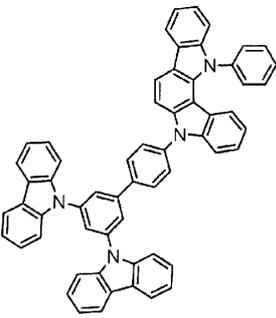
(359)



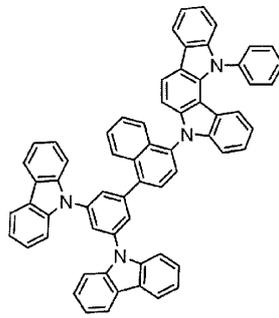
(360)



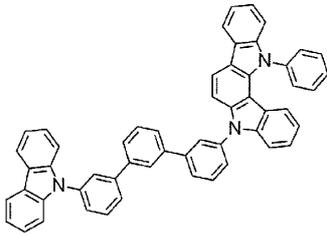
(361)



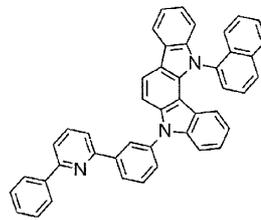
(362)



(363)

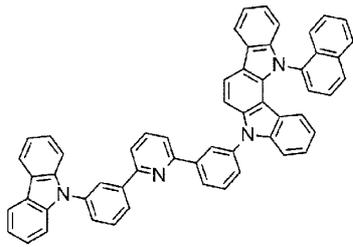


(364)

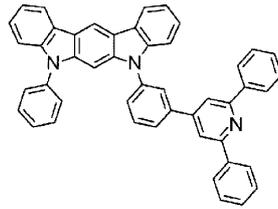


(365)

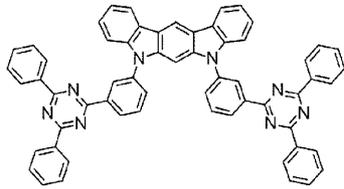
[0092]



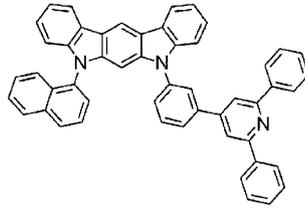
(366)



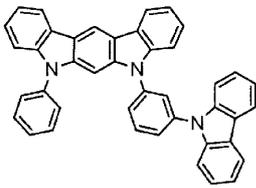
(367)



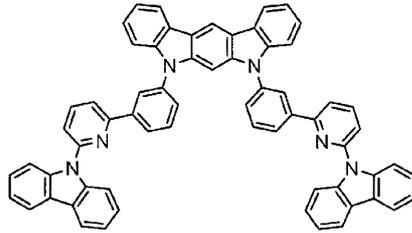
(368)



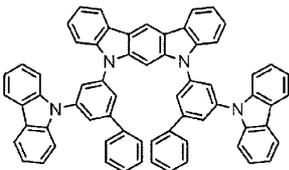
(369)



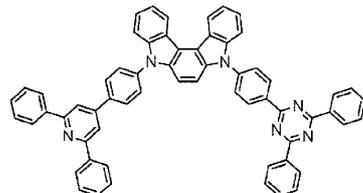
(370)



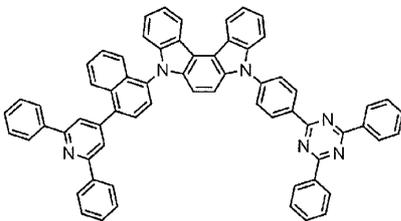
(371)



(372)

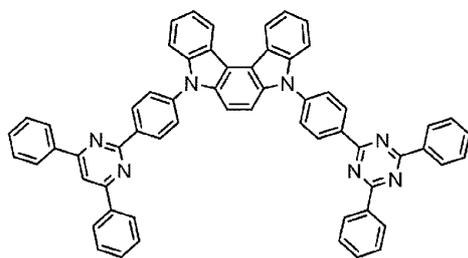


(373)

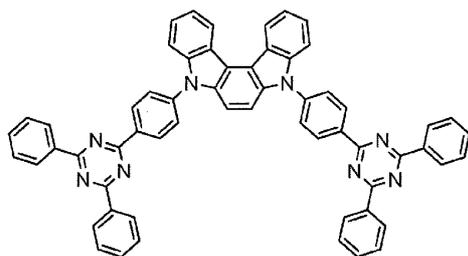


(374)

[0093]

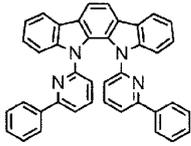


(375)

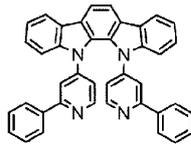


(376)

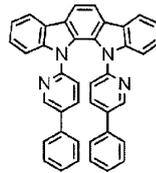
[0094]



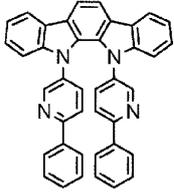
(377)



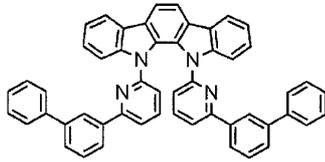
(378)



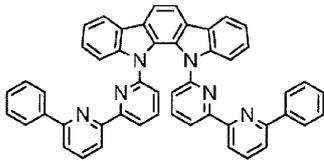
(379)



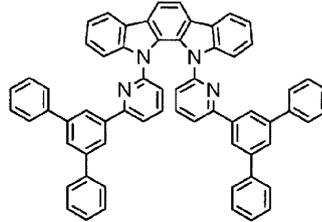
(380)



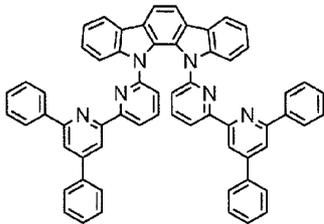
(381)



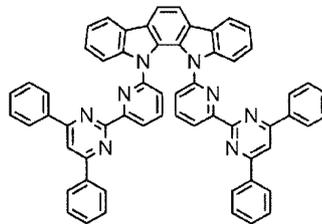
(382)



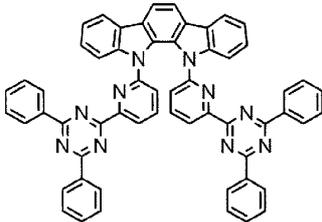
(383)



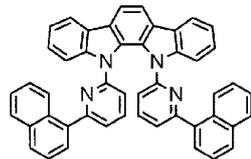
(384)



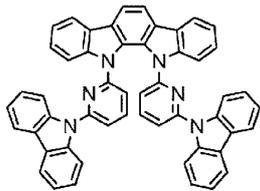
(385)



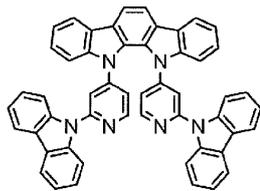
(386)



(387)

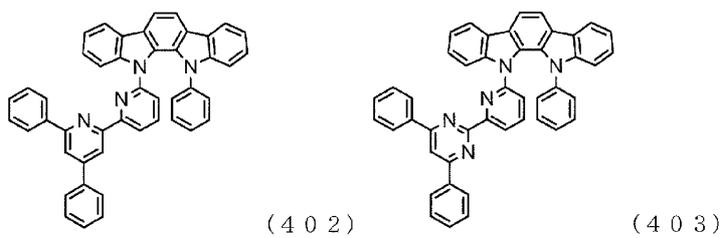
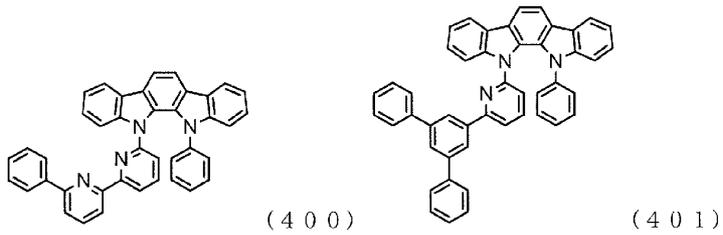
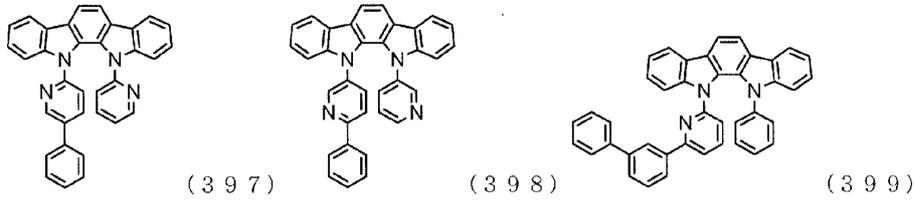
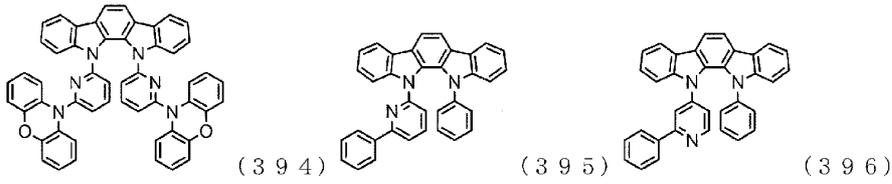
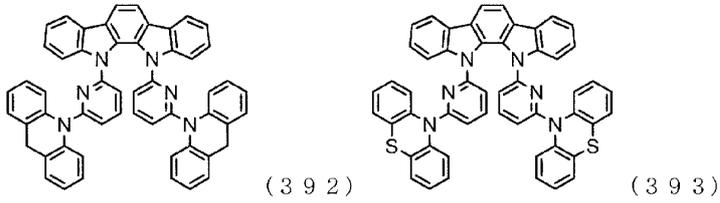
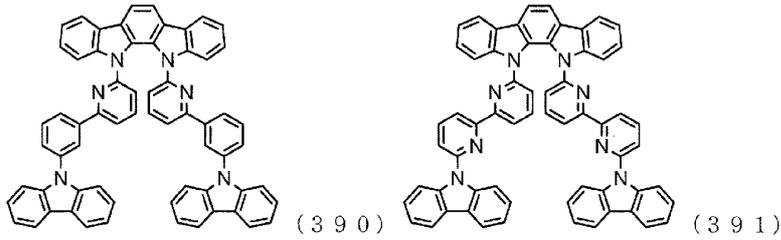


(388)

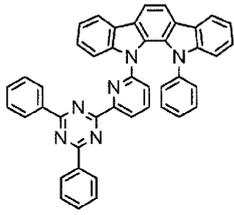


(389)

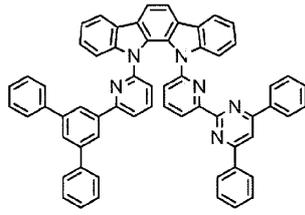
[0095]



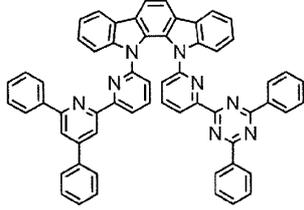
[0096]



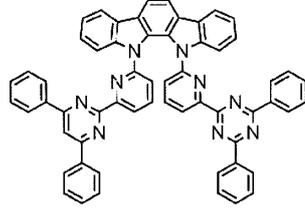
(404)



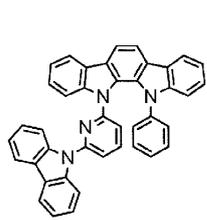
(405)



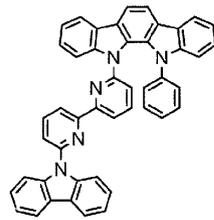
(406)



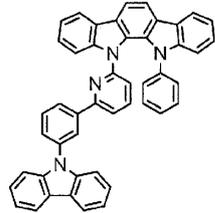
(407)



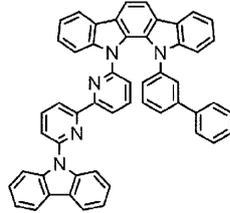
(408)



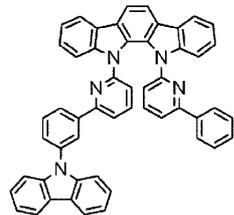
(409)



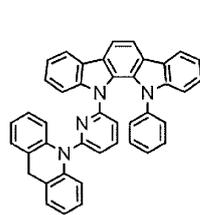
(410)



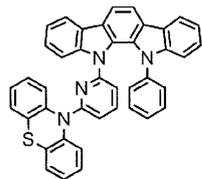
(411)



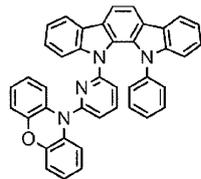
(412)



(413)

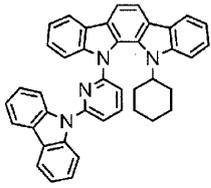


(414)

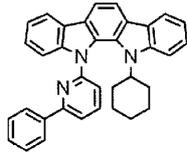


(415)

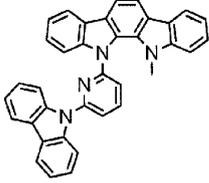
[0097]



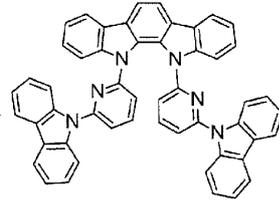
(416)



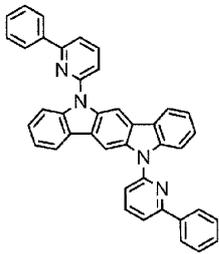
(417)



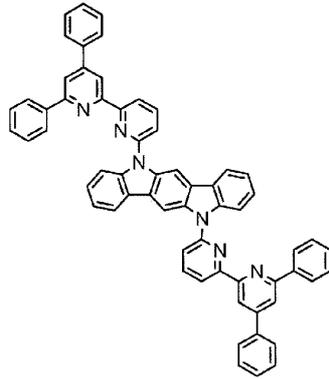
(418)



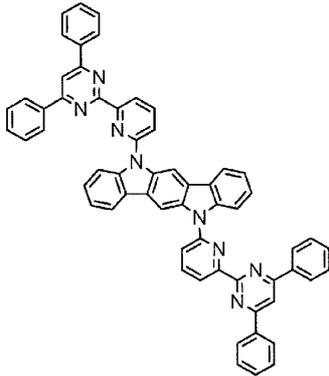
(419)



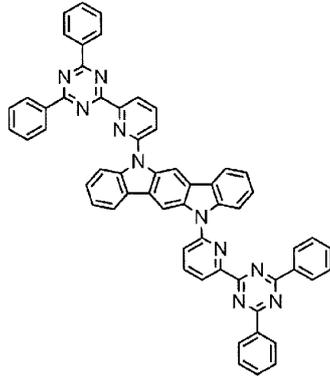
(420)



(421)

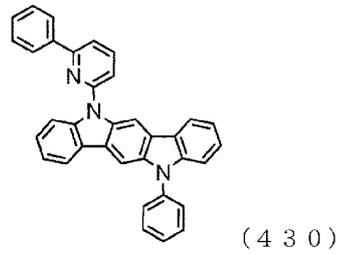
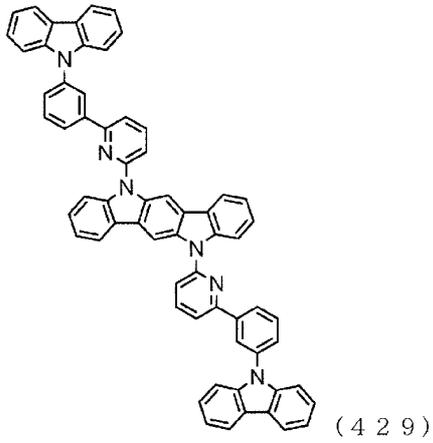
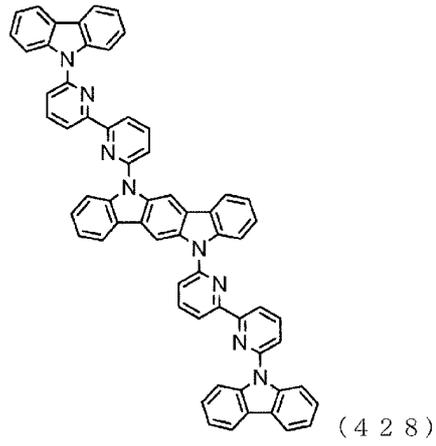
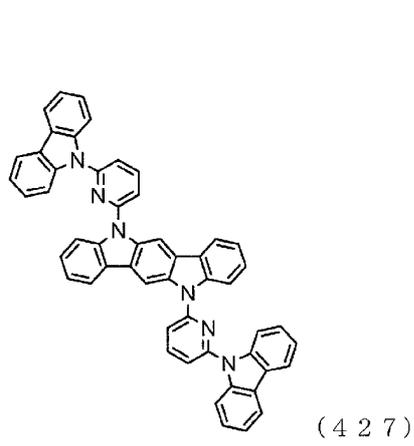
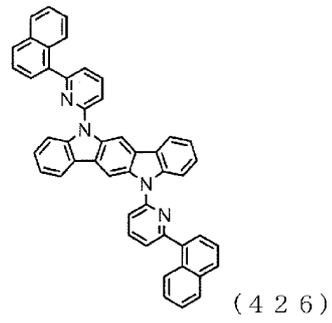
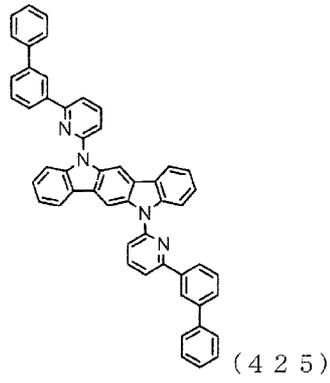
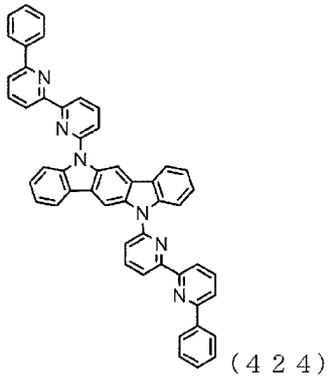


(422)

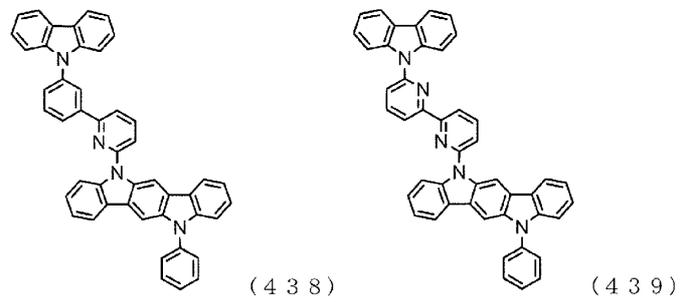
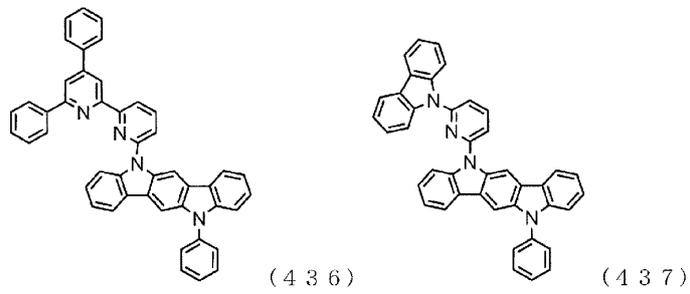
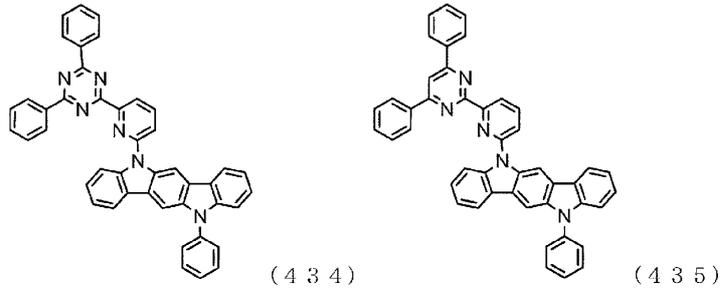
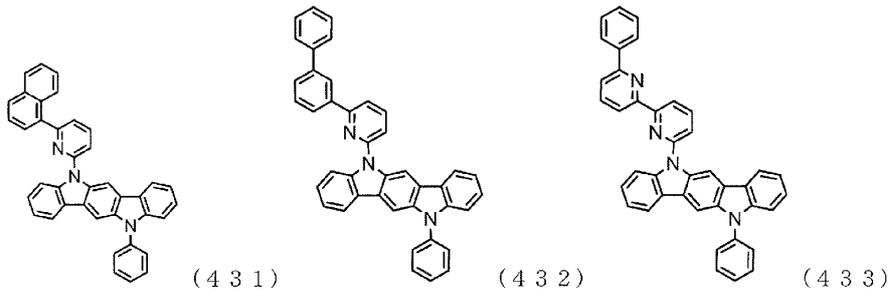


(423)

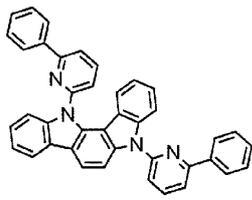
[0098]



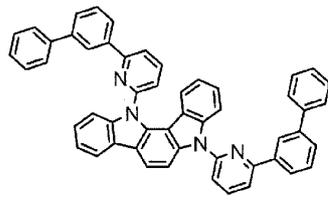
[0099]



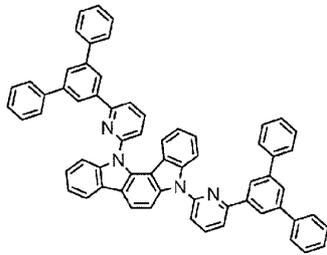
[0100]



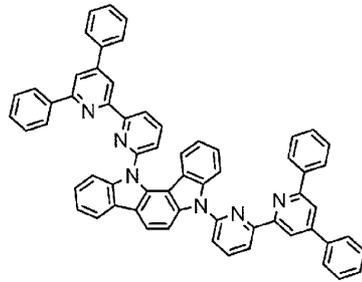
(440)



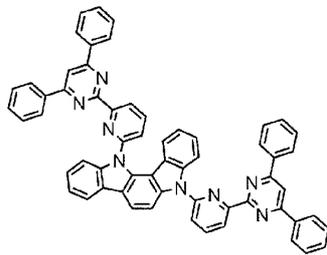
(441)



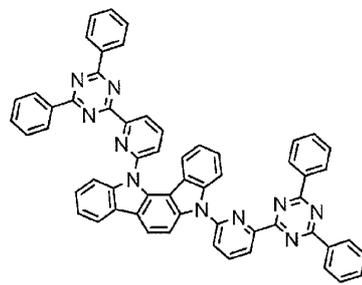
(442)



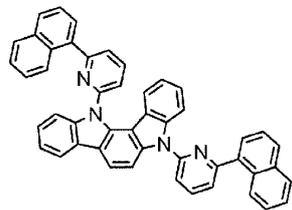
(443)



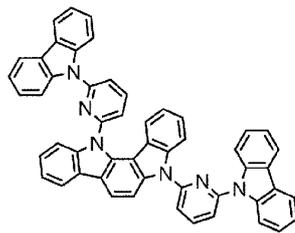
(444)



(445)

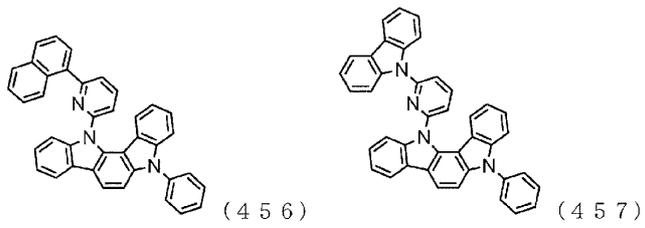
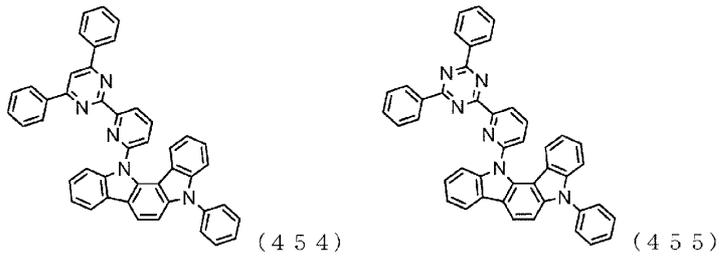
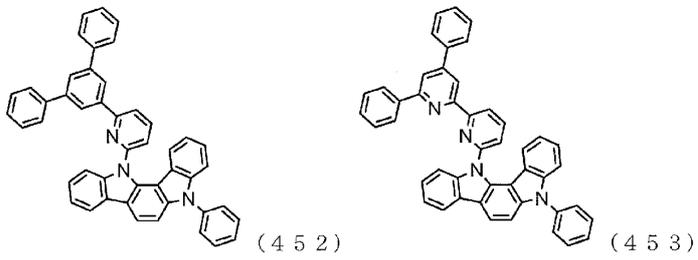
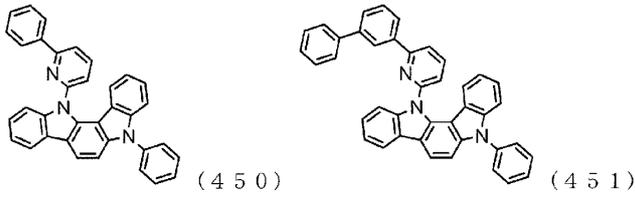
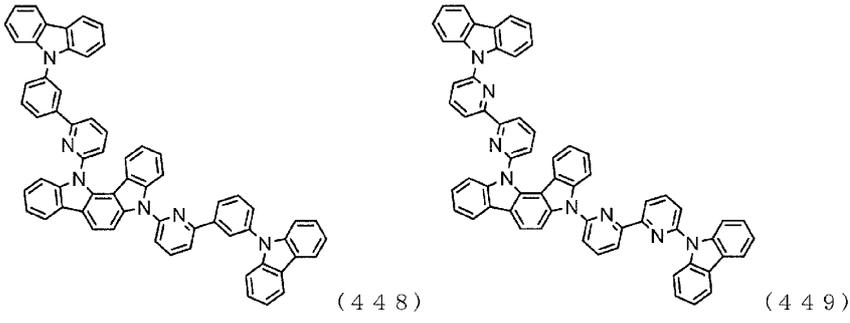


(446)



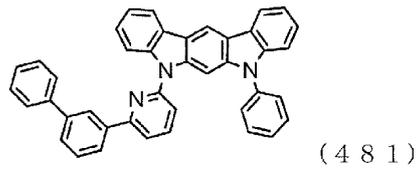
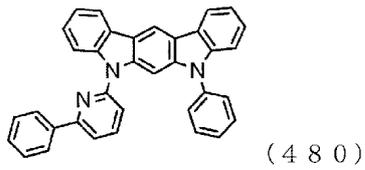
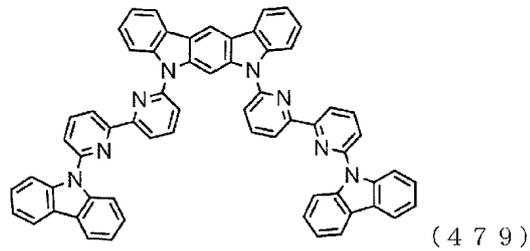
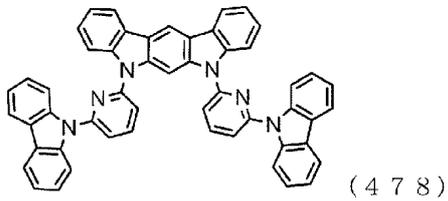
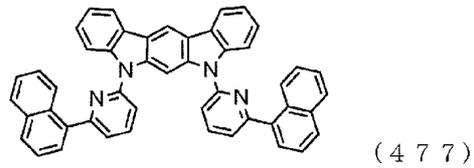
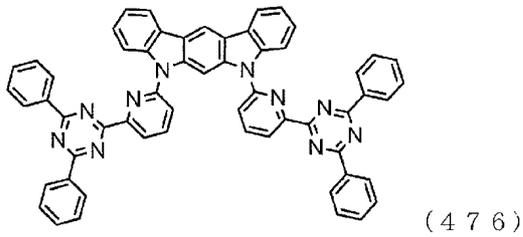
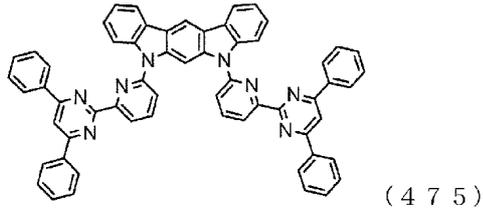
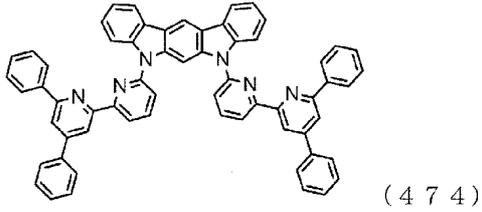
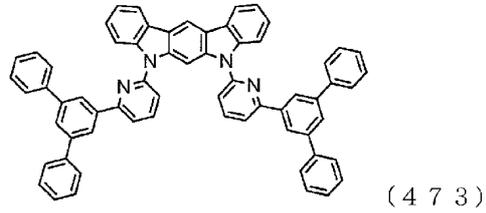
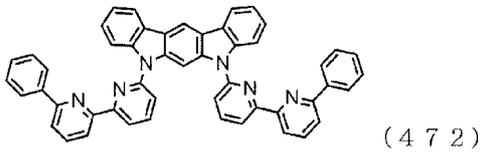
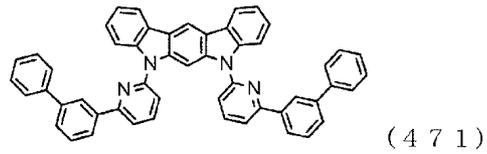
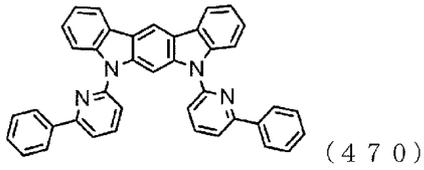
(447)

[0101]

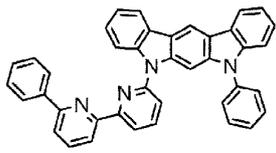


[0102]

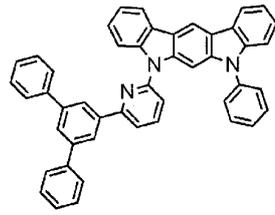




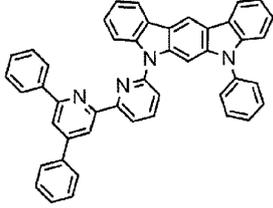
[0104]



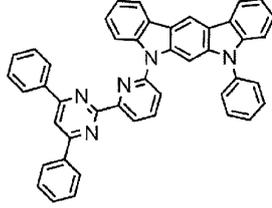
(482)



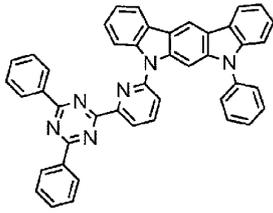
(483)



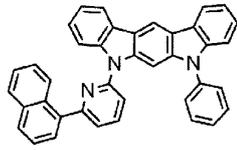
(484)



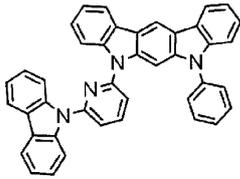
(485)



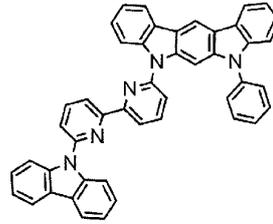
(486)



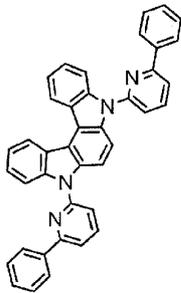
(487)



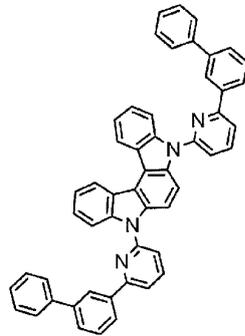
(488)



(489)

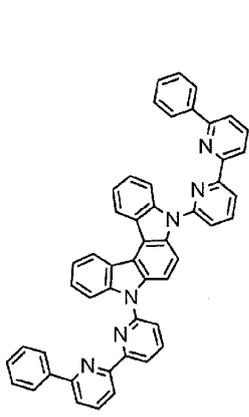


(490)

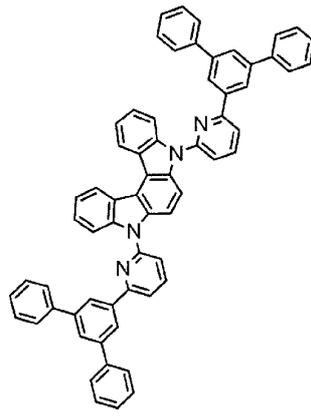


(491)

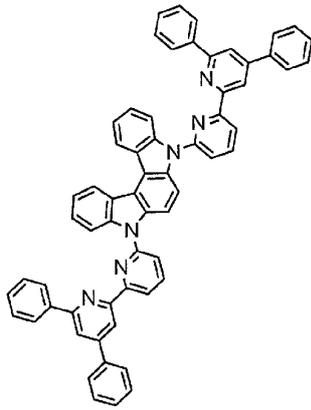
[0105]



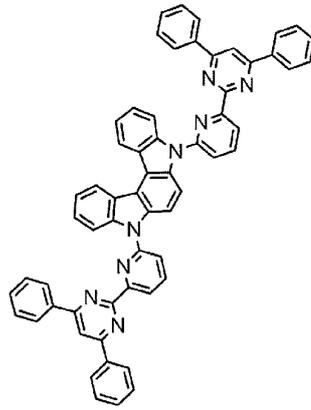
(492)



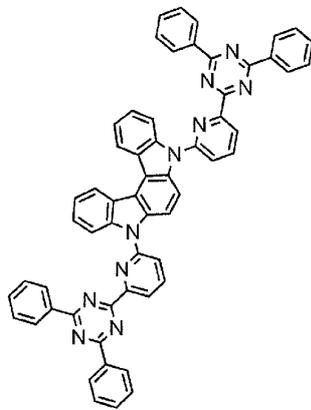
(493)



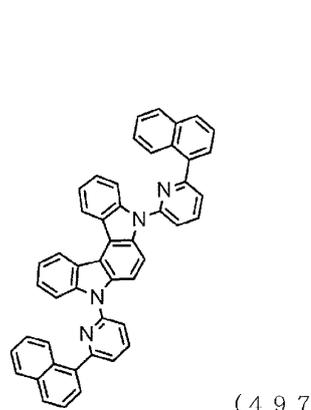
(494)



(495)

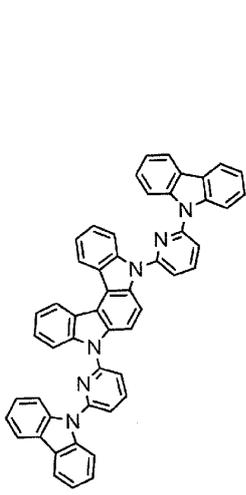


(496)

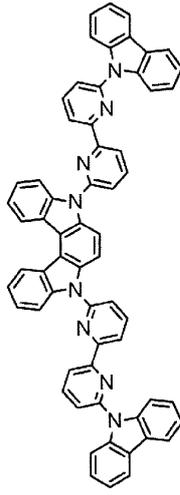


(497)

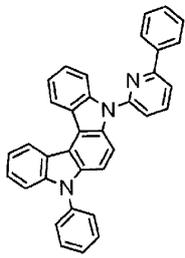
[0106]



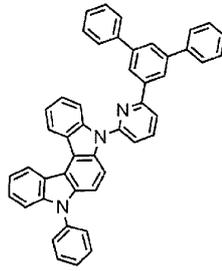
(498)



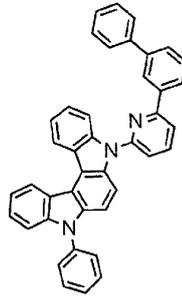
(499)



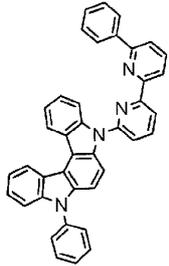
(500)



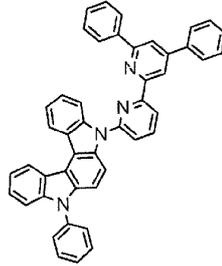
(501)



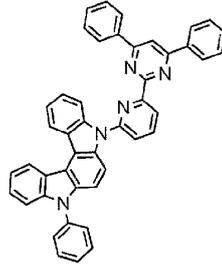
(502)



(503)

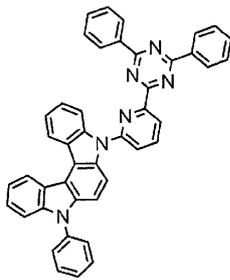


(504)

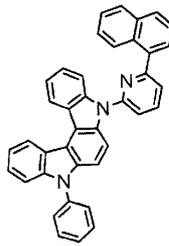


(505)

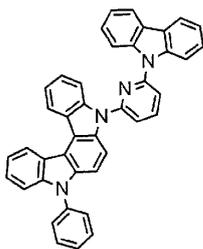
[0107]



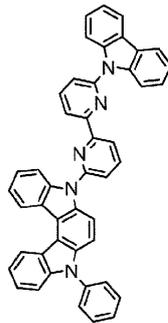
(506)



(507)

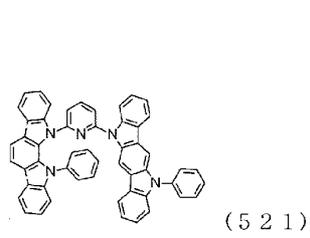
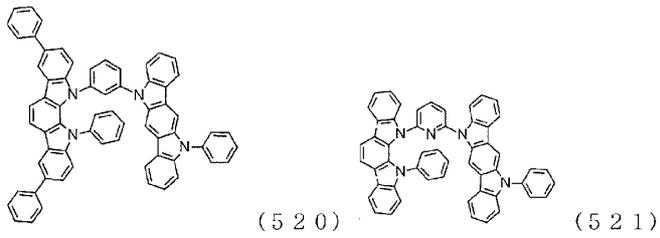
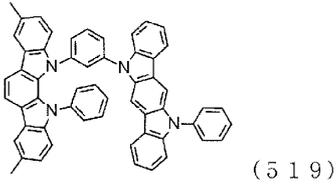
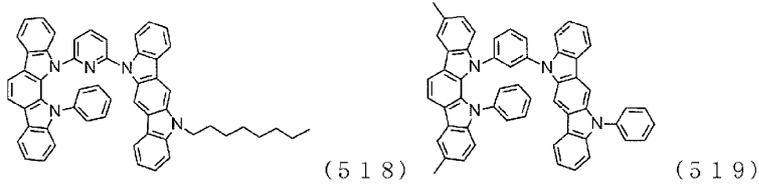
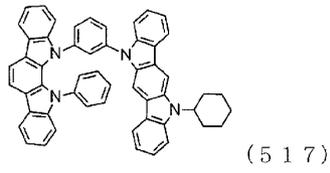
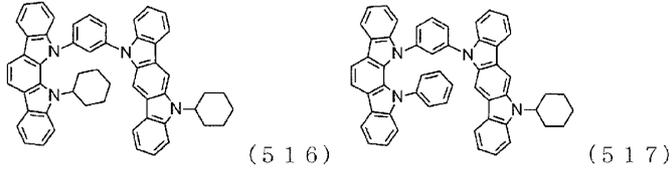
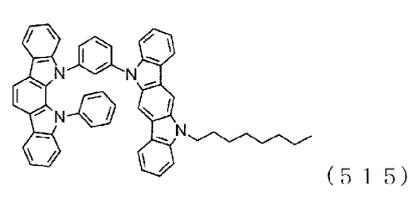
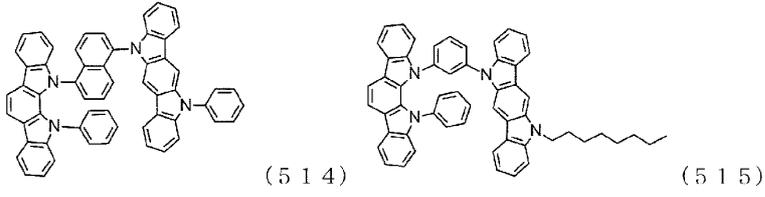
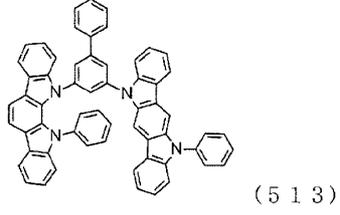
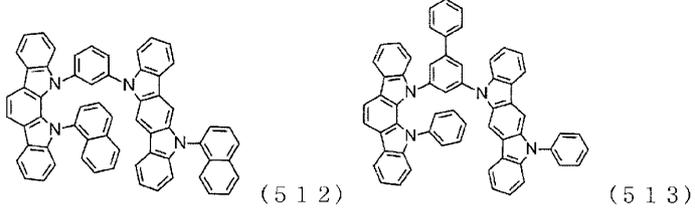
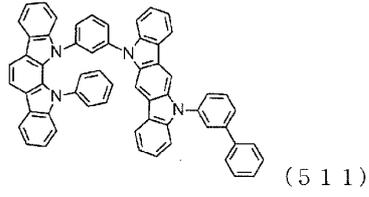
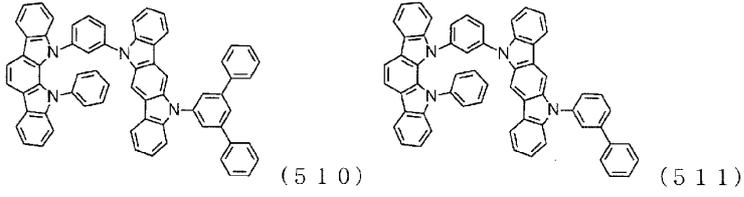


(508)

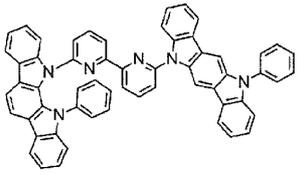


(509)

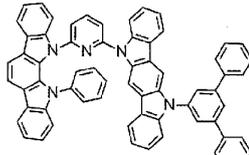
[0108]



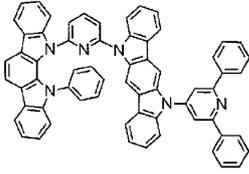
[0109]



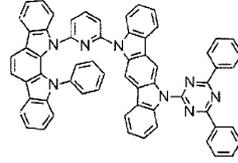
(522)



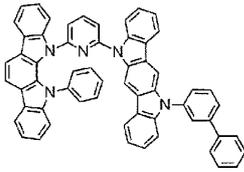
(523)



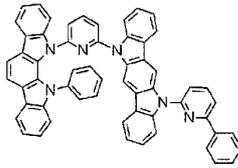
(524)



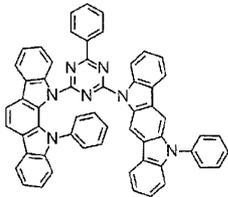
(525)



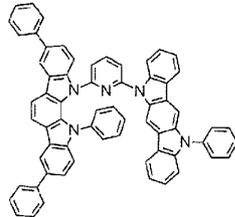
(526)



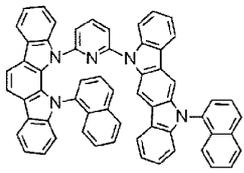
(527)



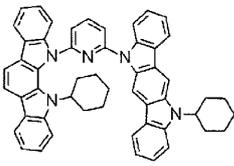
(528)



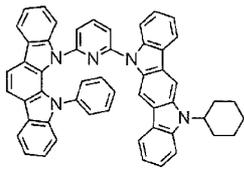
(529)



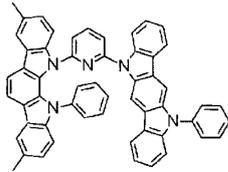
(530)



(531)

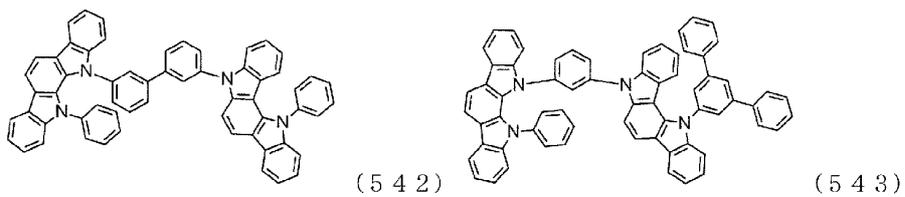
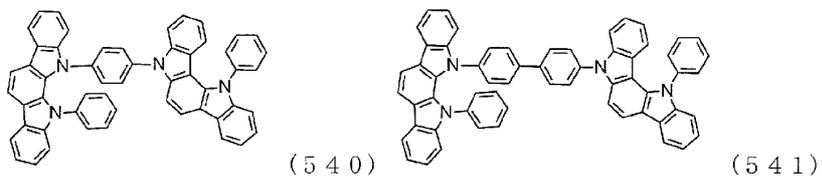
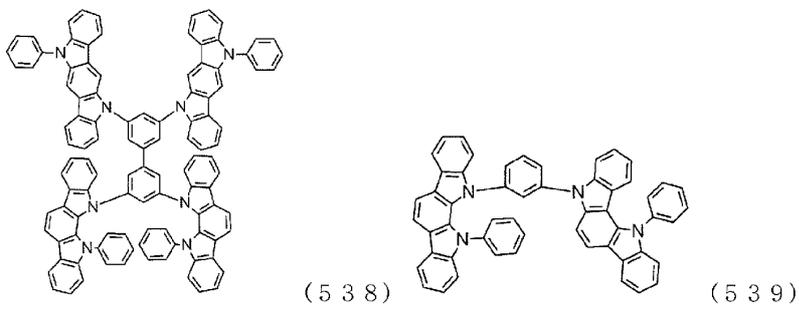
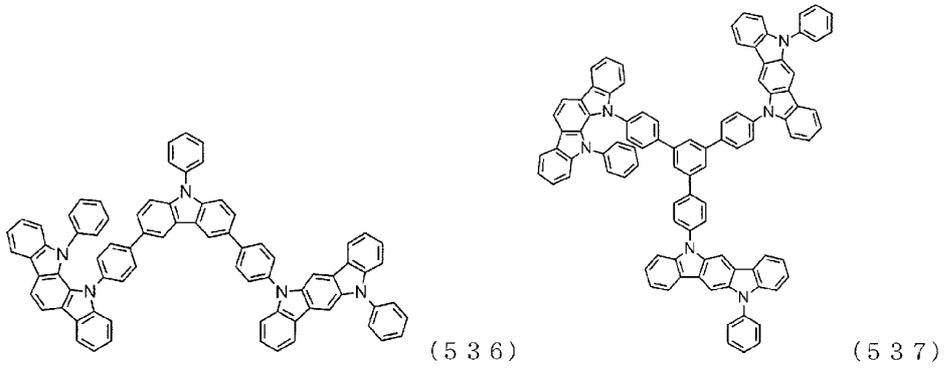
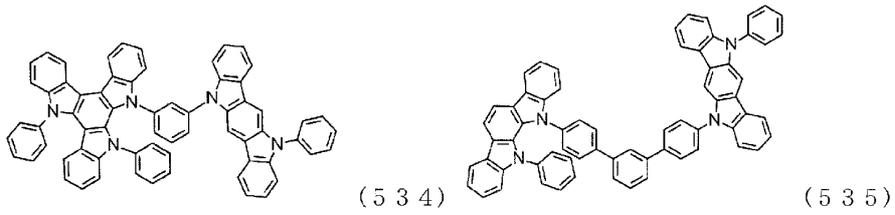


(532)

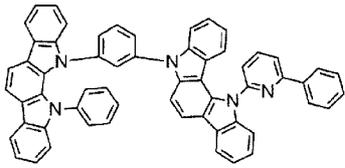


(533)

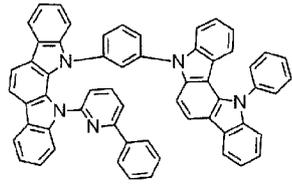
[0110]



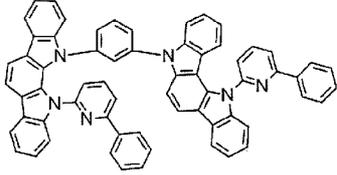
[0111]



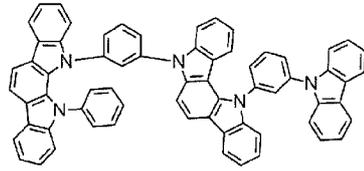
(544)



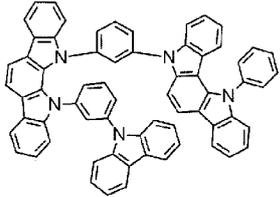
(545)



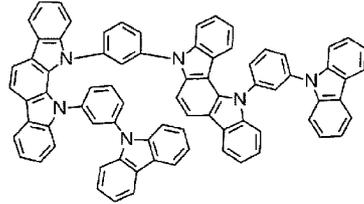
(546)



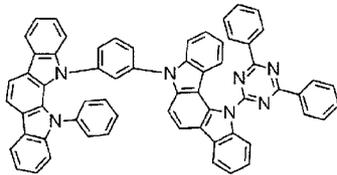
(547)



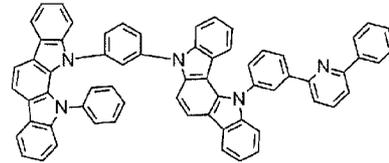
(548)



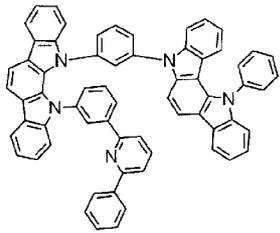
(549)



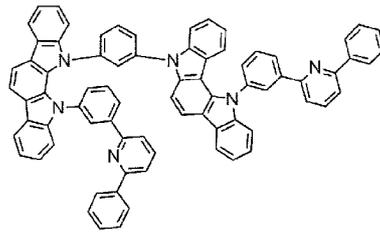
(550)



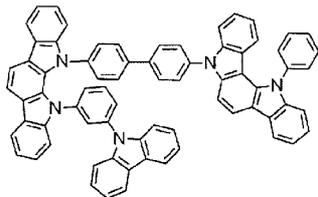
(551)



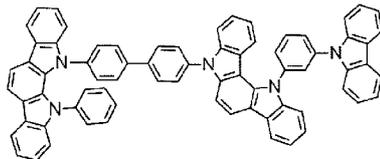
(552)



(553)

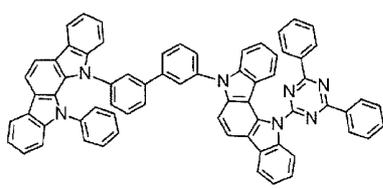


(554)

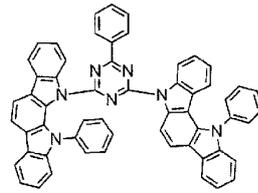


(555)

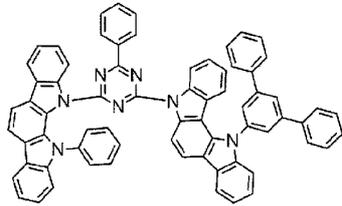
[0112]



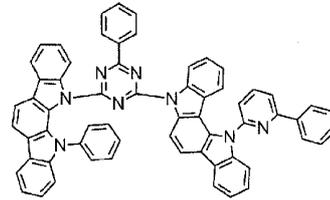
(556)



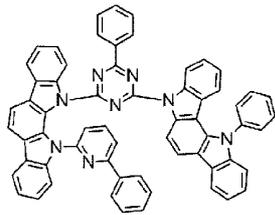
(557)



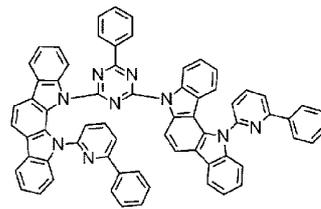
(558)



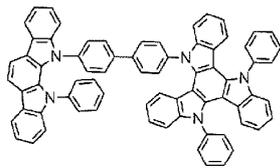
(559)



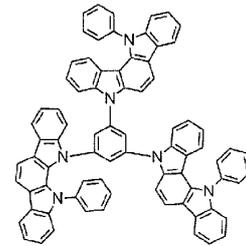
(560)



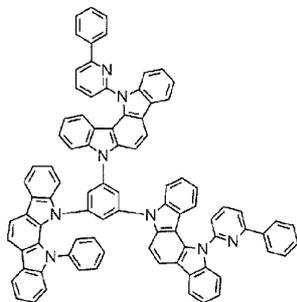
(561)



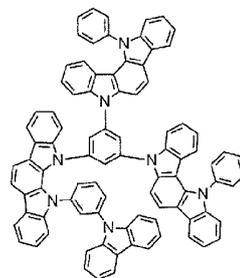
(562)



(563)

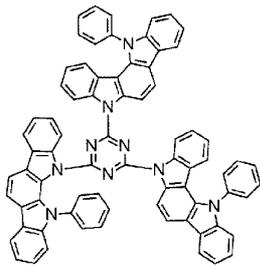


(564)

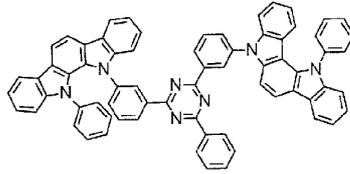


(565)

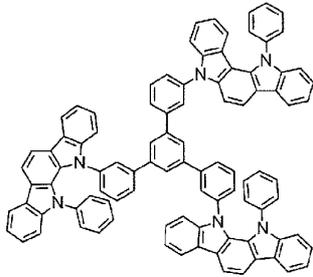
[0113]



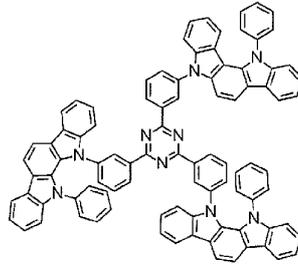
(566)



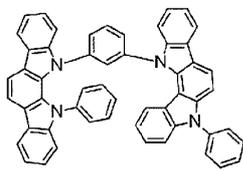
(567)



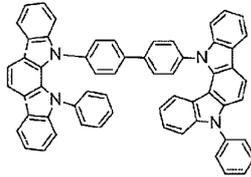
(568)



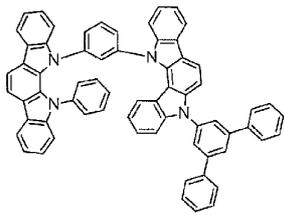
(569)



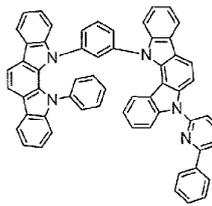
(570)



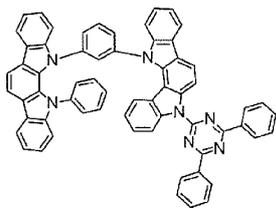
(571)



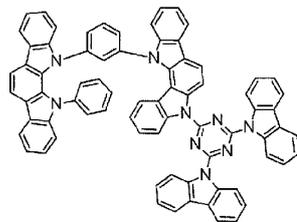
(572)



(573)

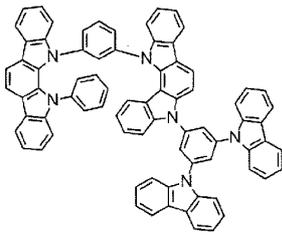


(574)

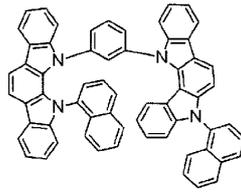


(575)

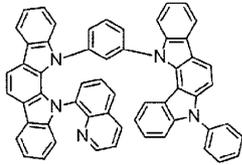
[0114]



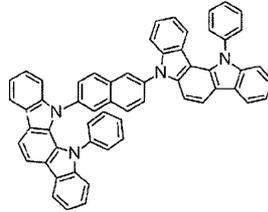
(576)



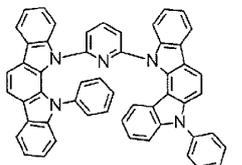
(577)



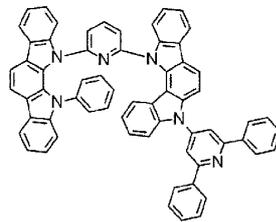
(578)



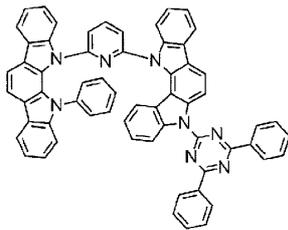
(579)



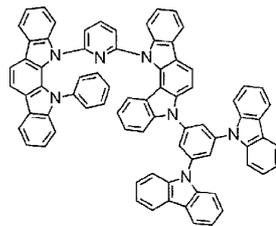
(580)



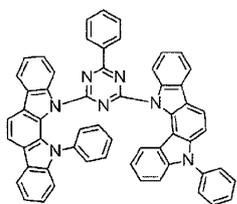
(581)



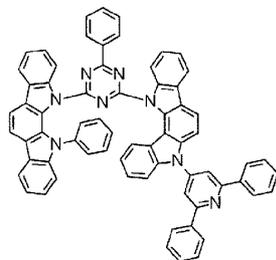
(582)



(583)

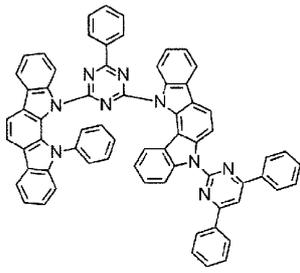


(584)

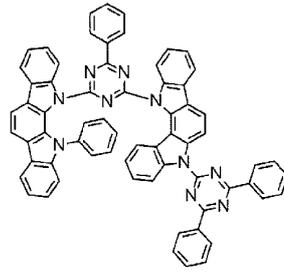


(585)

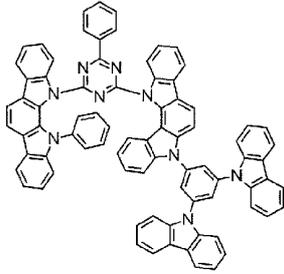
[0115]



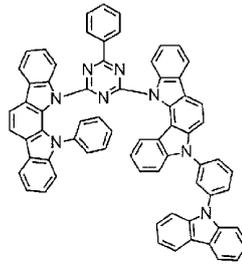
(586)



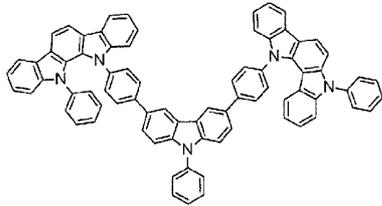
(587)



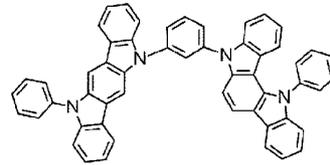
(588)



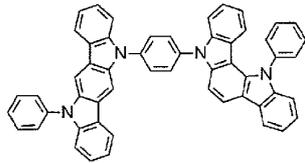
(589)



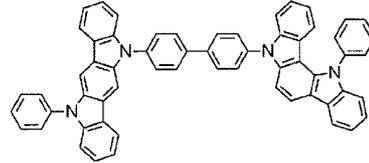
(590)



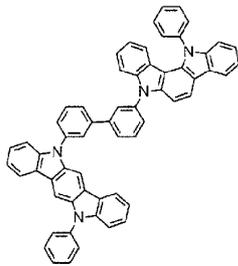
(591)



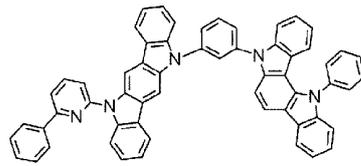
(592)



(593)

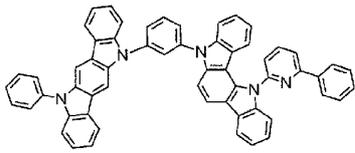


(594)

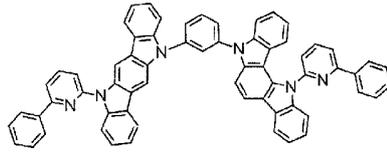


(595)

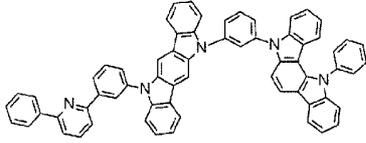
[0116]



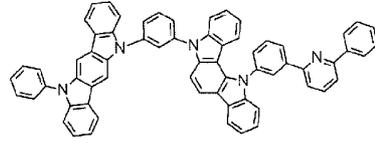
(596)



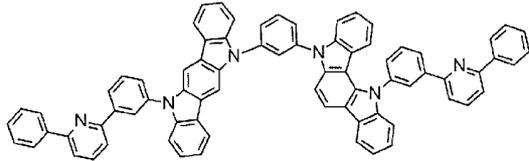
(597)



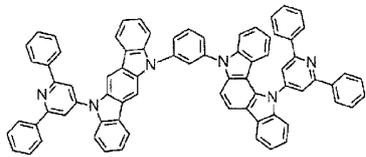
(598)



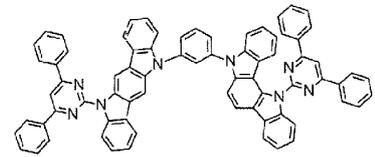
(599)



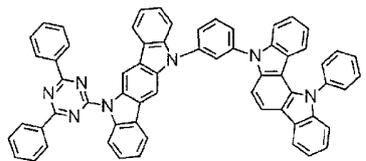
(600)



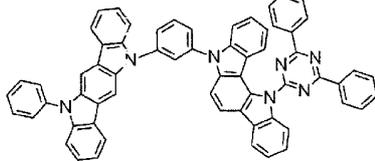
(601)



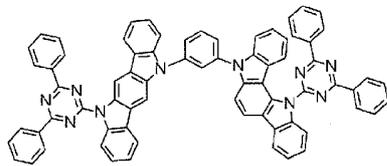
(602)



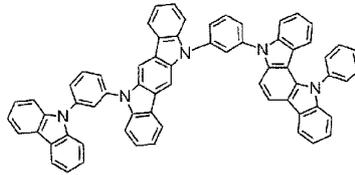
(603)



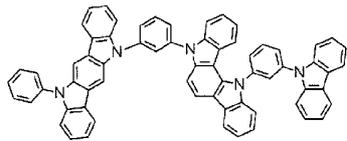
(604)



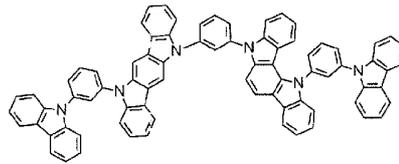
(605)



(606)

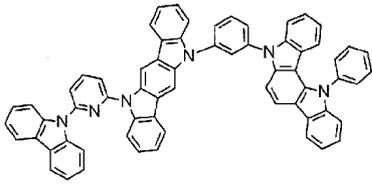


(607)

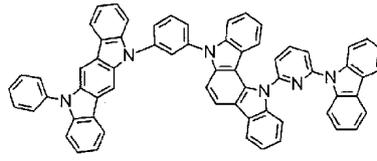


(608)

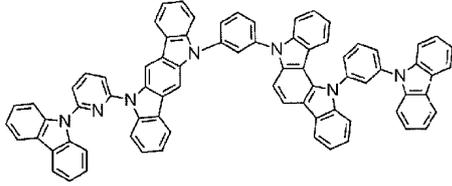
[0117]



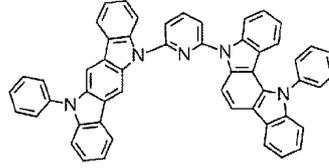
(609)



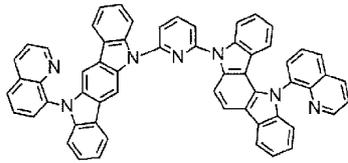
(610)



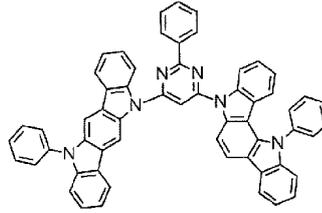
(611)



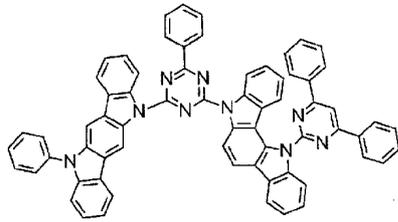
(612)



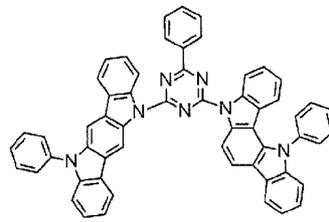
(613)



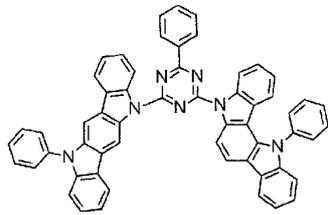
(614)



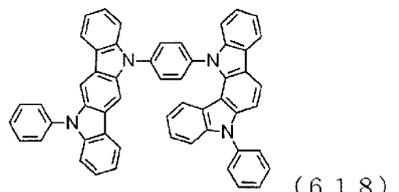
(615)



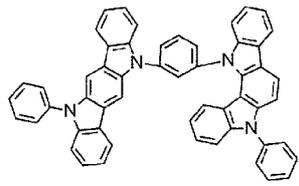
(616)



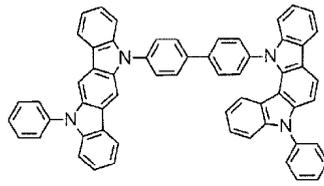
(617)



(618)

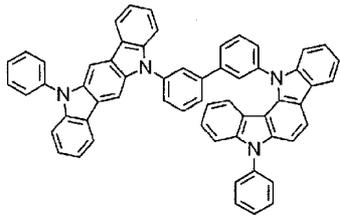


(619)

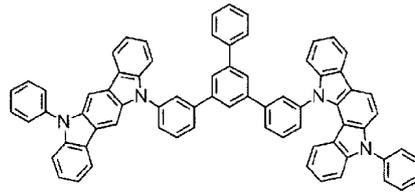


(620)

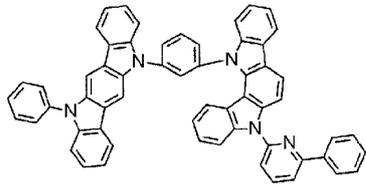
[0118]



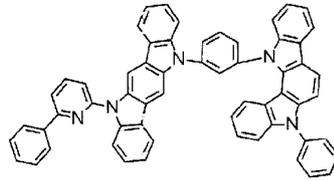
(621)



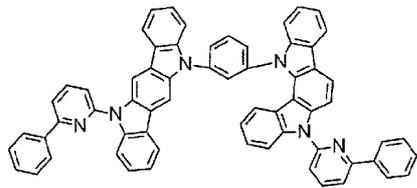
(622)



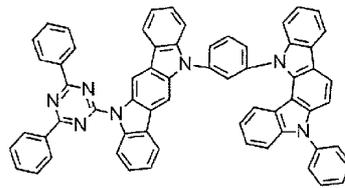
(623)



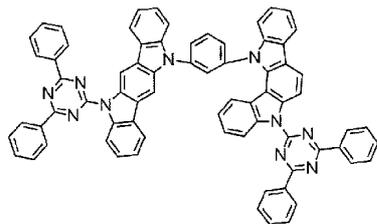
(624)



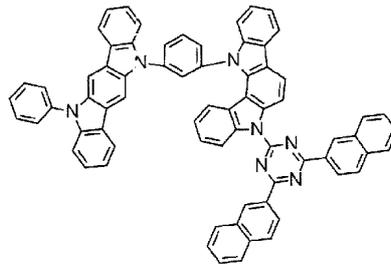
(625)



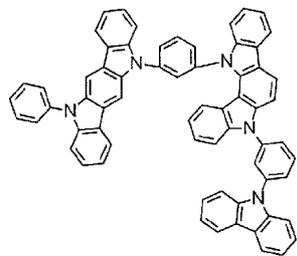
(626)



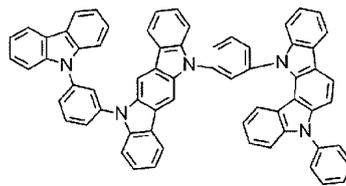
(627)



(628)

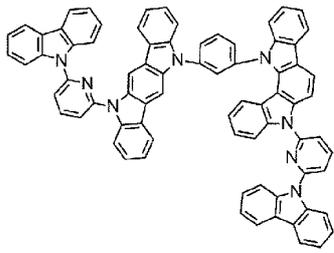


(629)

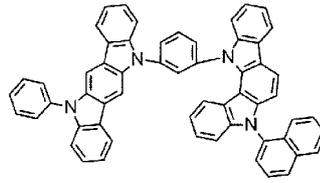


(630)

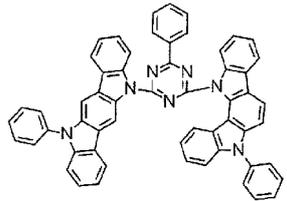
[0119]



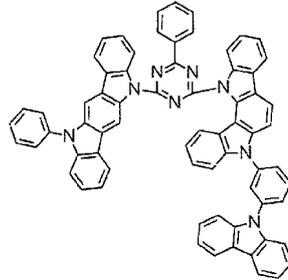
(631)



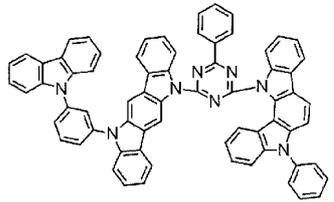
(632)



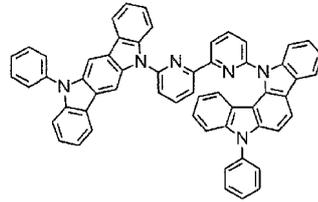
(633)



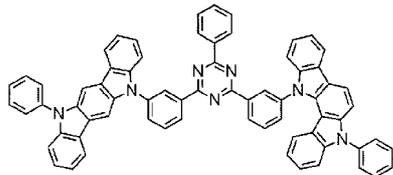
(634)



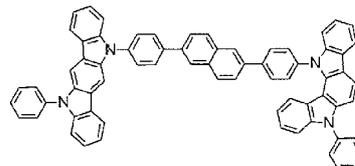
(635)



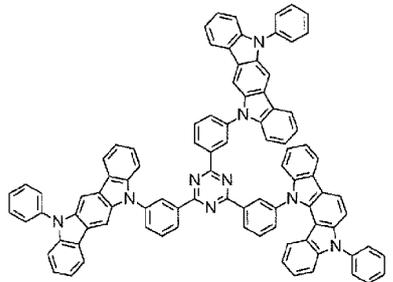
(636)



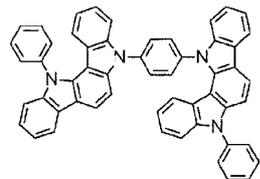
(637)



(638)

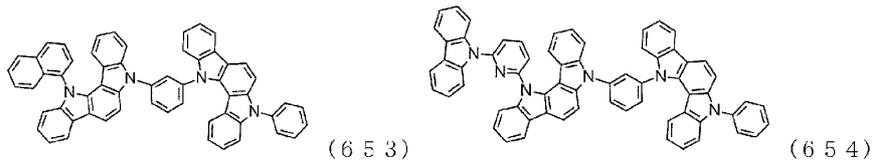
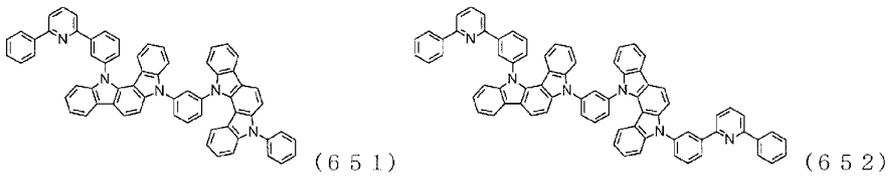
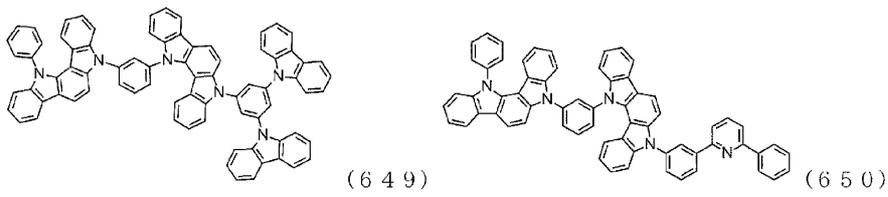
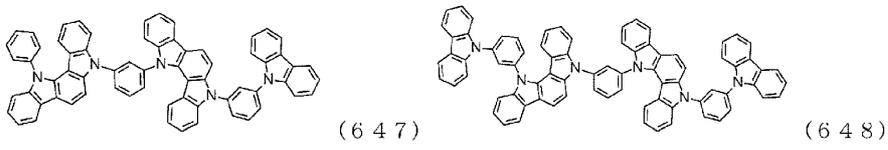
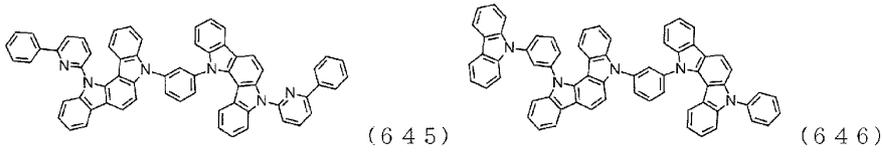
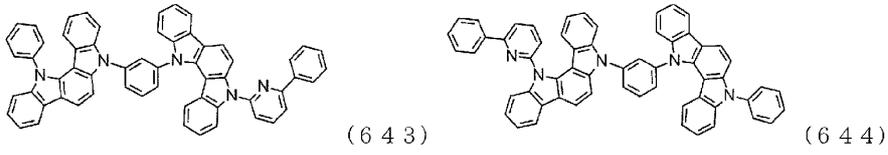
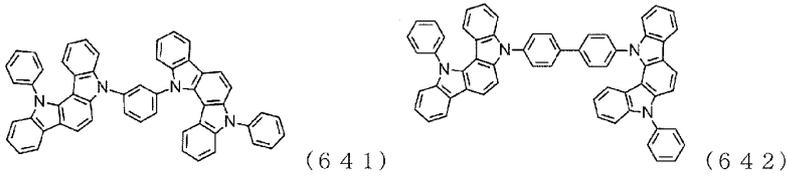


(639)

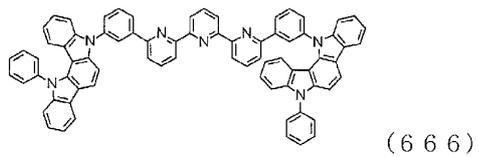
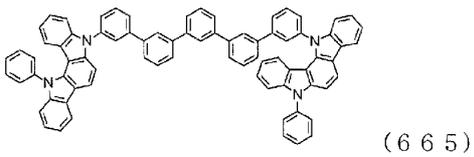
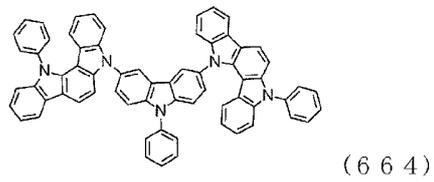
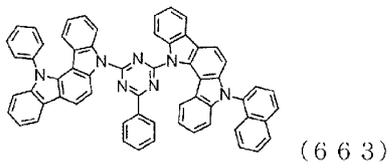
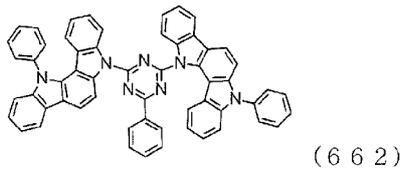
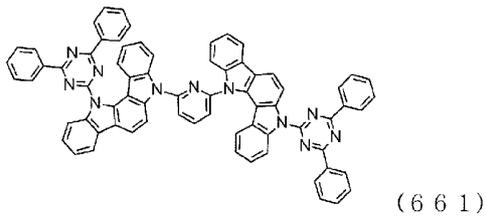
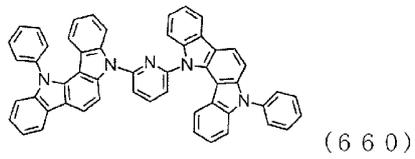
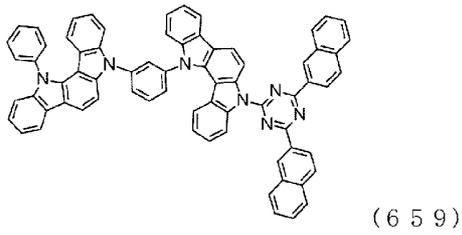
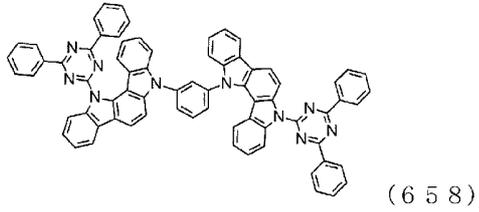
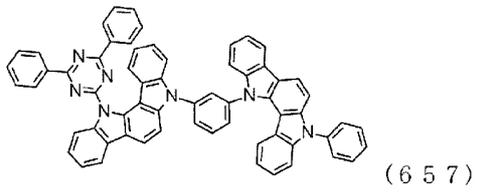
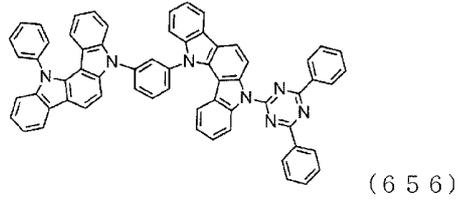
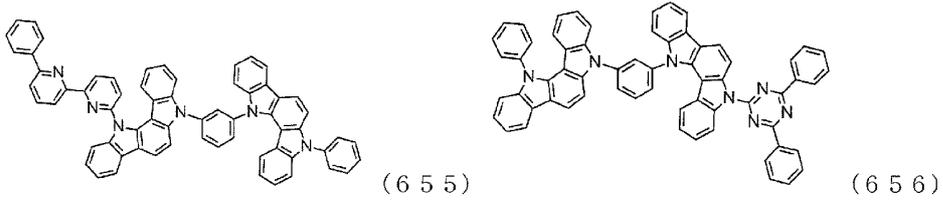


(640)

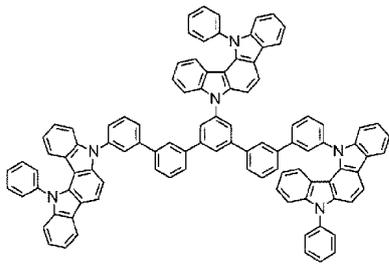
[0120]



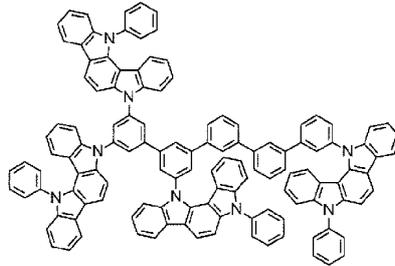
[0121]



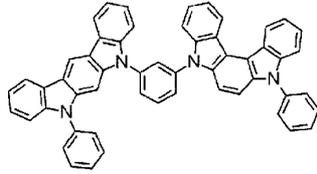
[0122]



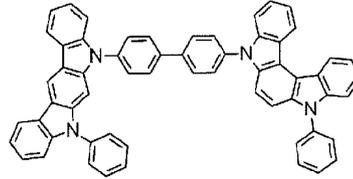
(667)



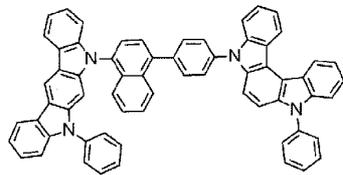
(668)



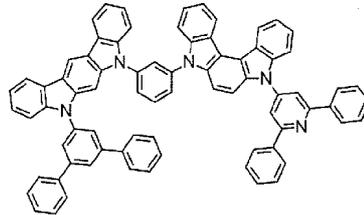
(669)



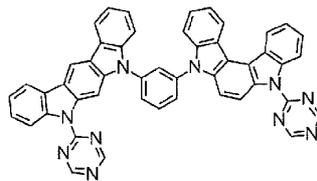
(670)



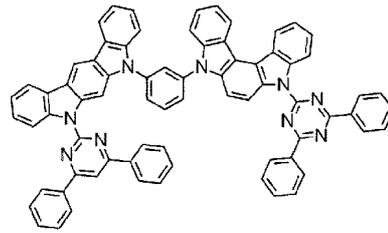
(671)



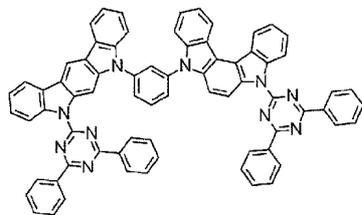
(672)



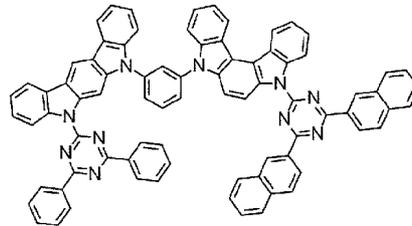
(673)



(674)

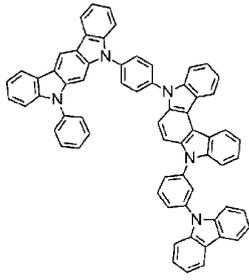


(675)

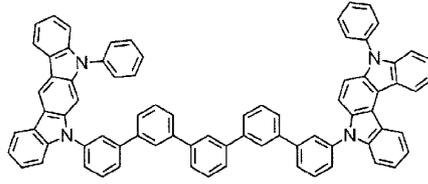


(676)

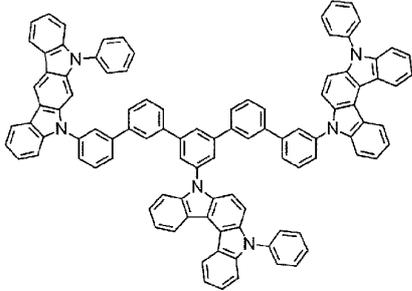
[0123]



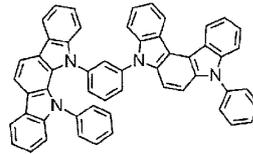
(677)



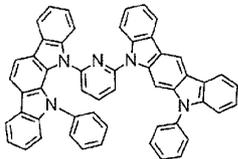
(678)



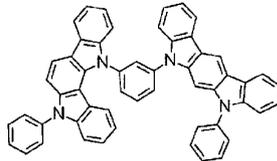
(679)



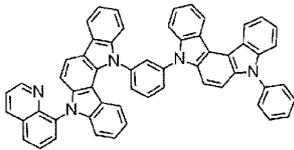
(680)



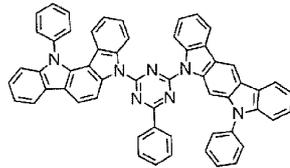
(681)



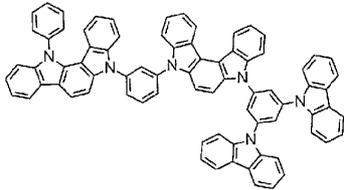
(682)



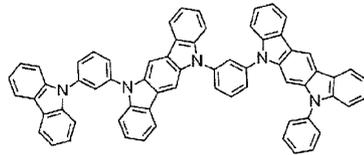
(683)



(684)

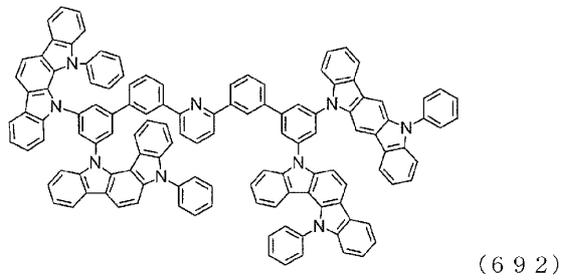
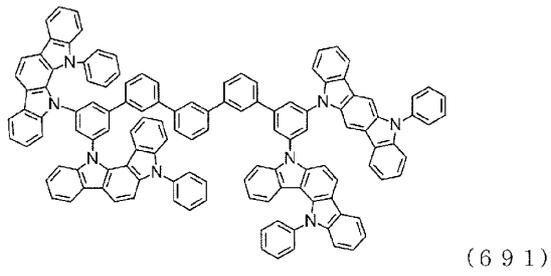
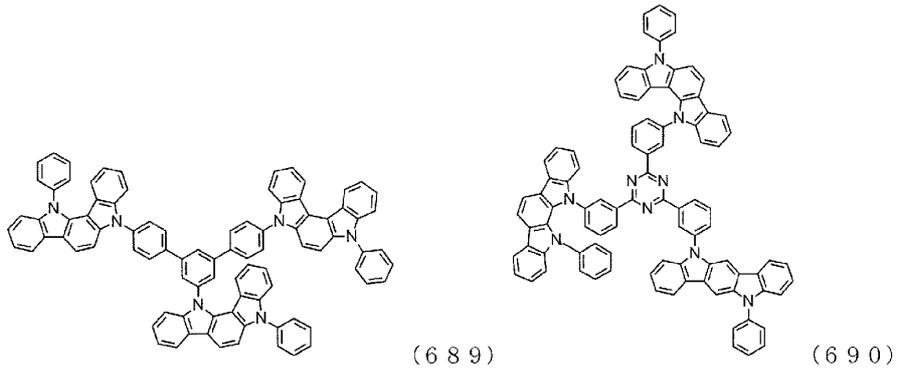
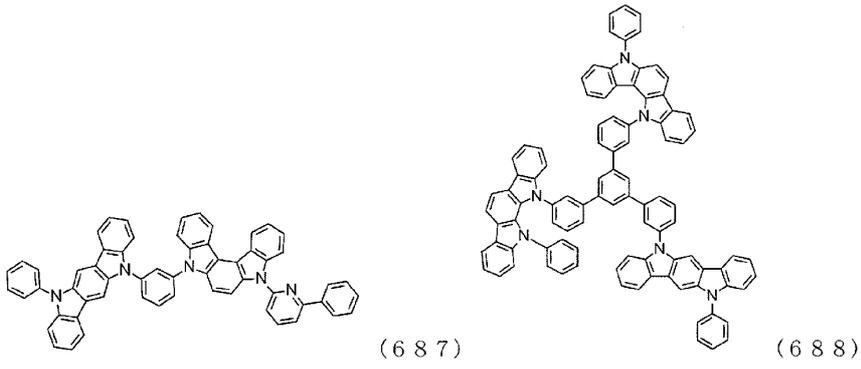


(685)

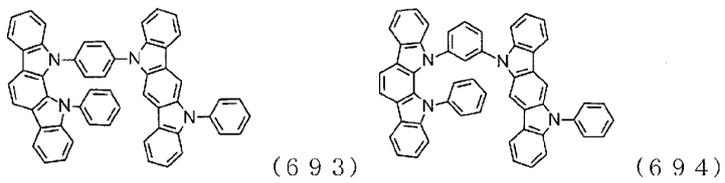


(686)

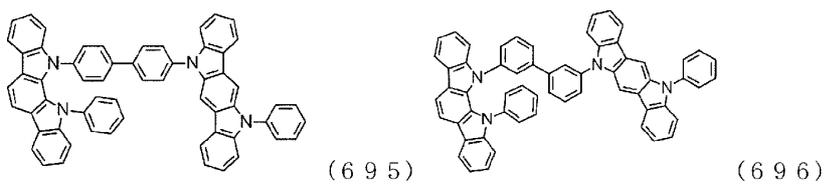
[0124]

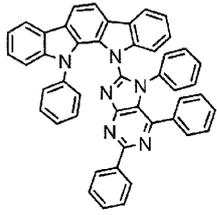


[0125]

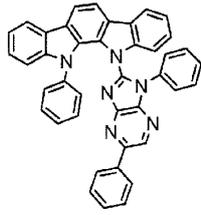


[0126]

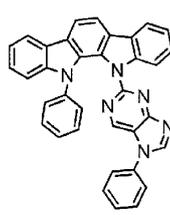




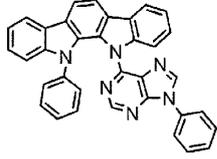
(697)



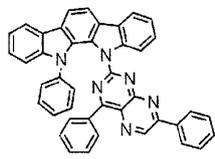
(698)



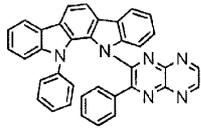
(699)



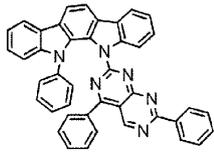
(700)



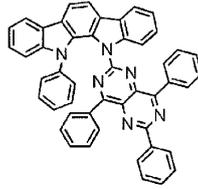
(701)



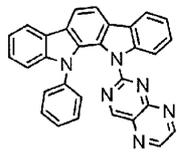
(702)



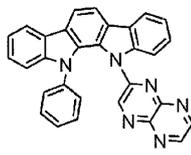
(703)



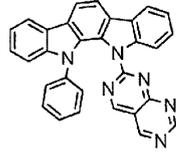
(704)



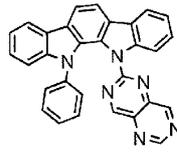
(705)



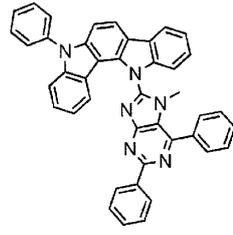
(706)



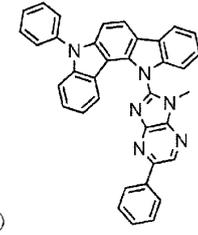
(707)



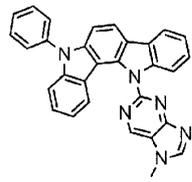
(708)



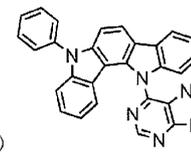
(709)



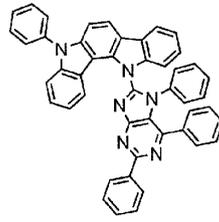
(710)



(711)

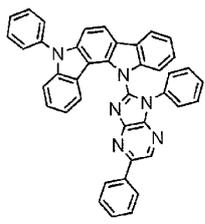


(712)

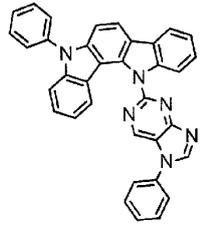


(713)

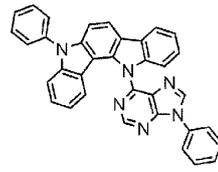
[0127]



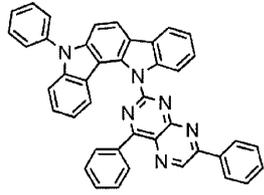
(714)



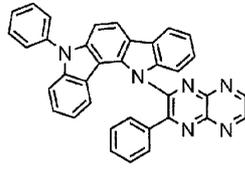
(715)



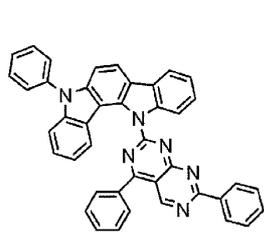
(716)



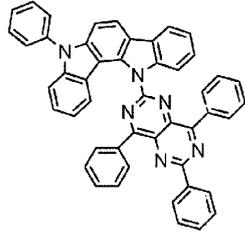
(717)



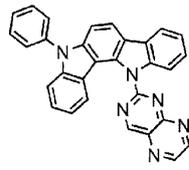
(718)



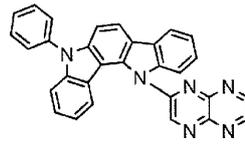
(719)



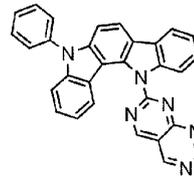
(720)



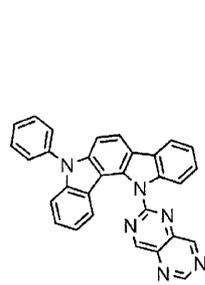
(721)



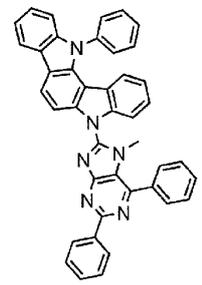
(722)



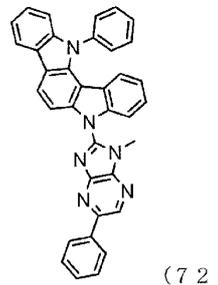
(723)



(724)

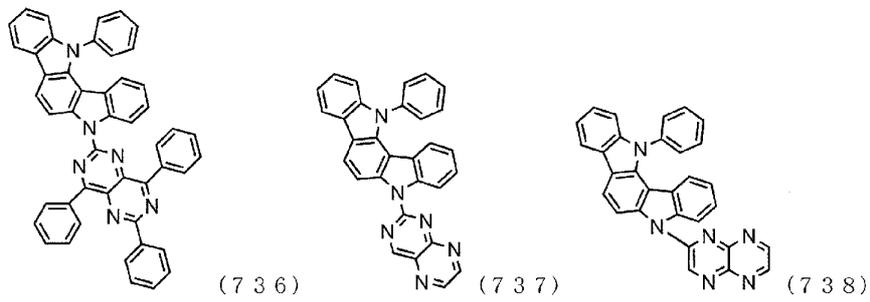
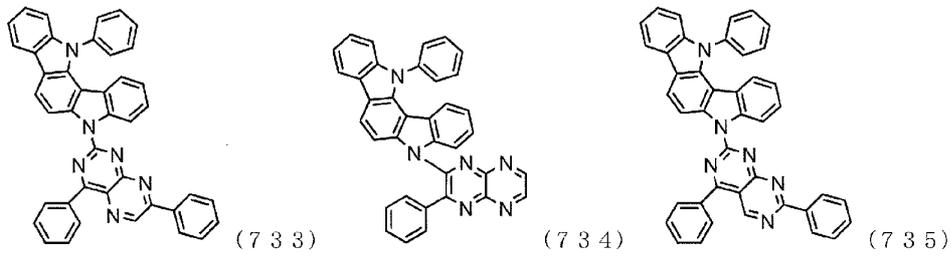
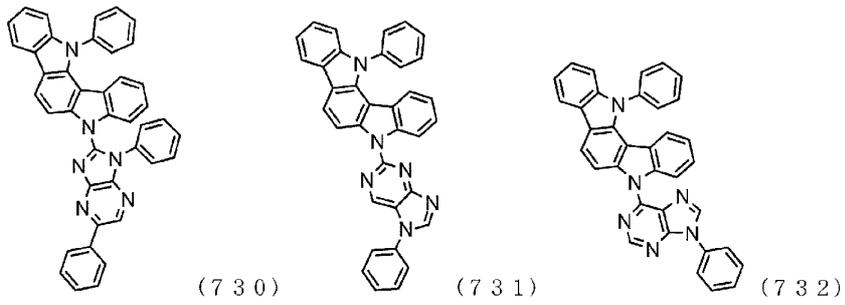
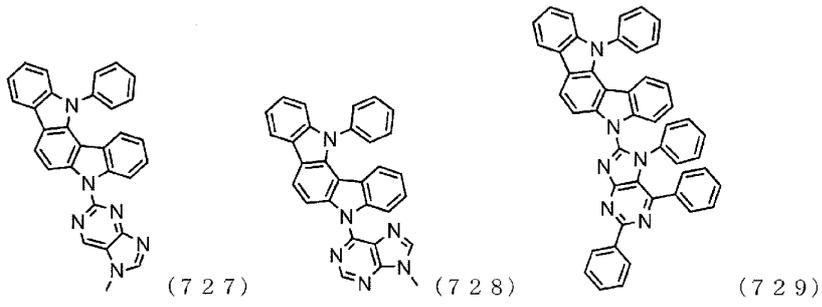


(725)

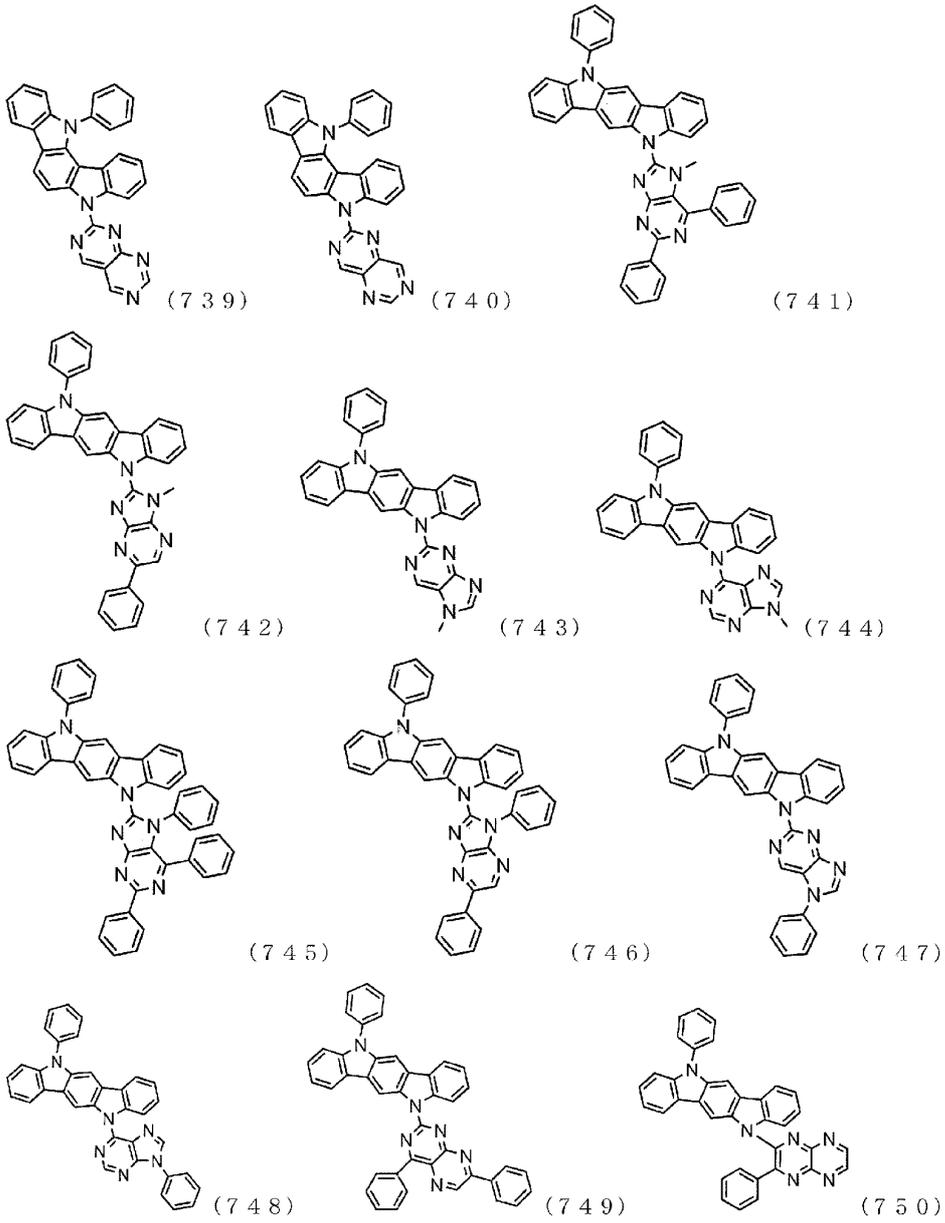


(726)

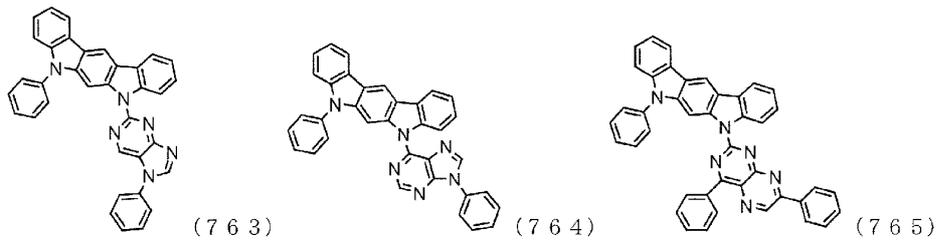
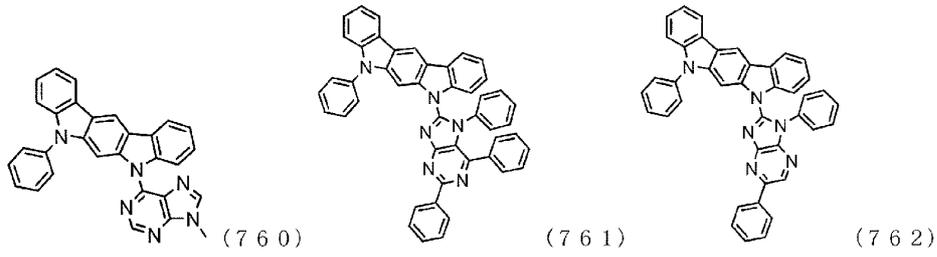
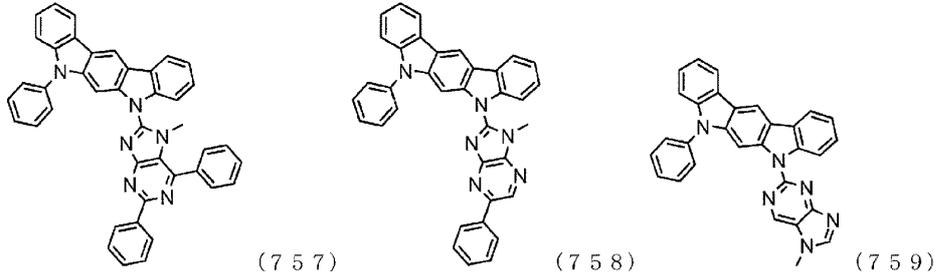
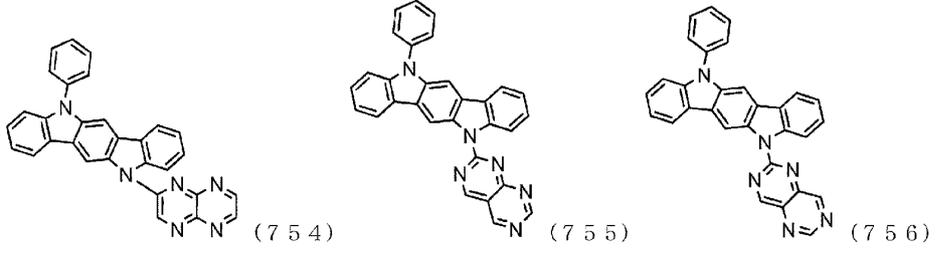
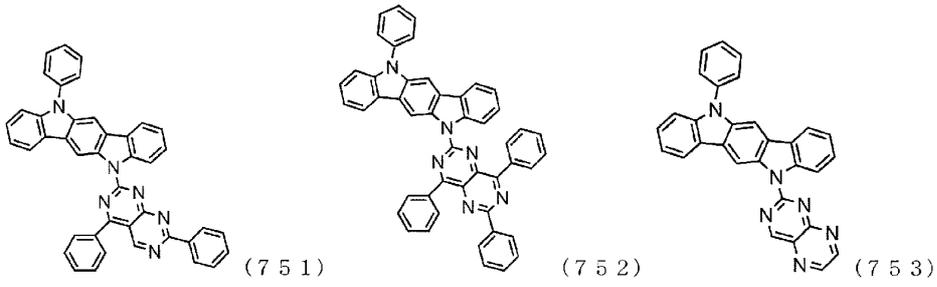
[0128]



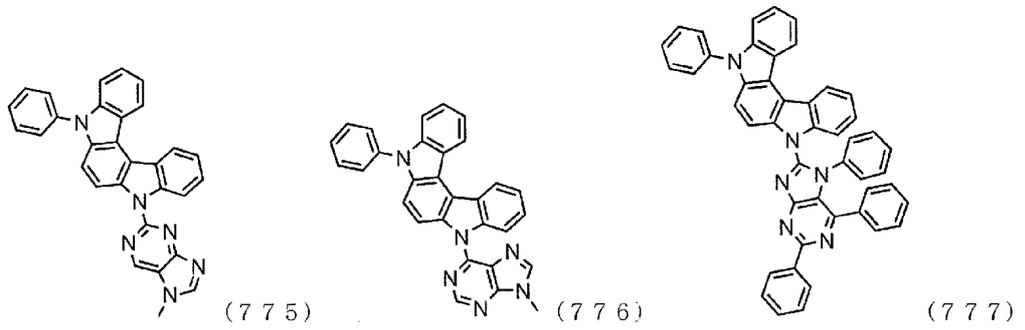
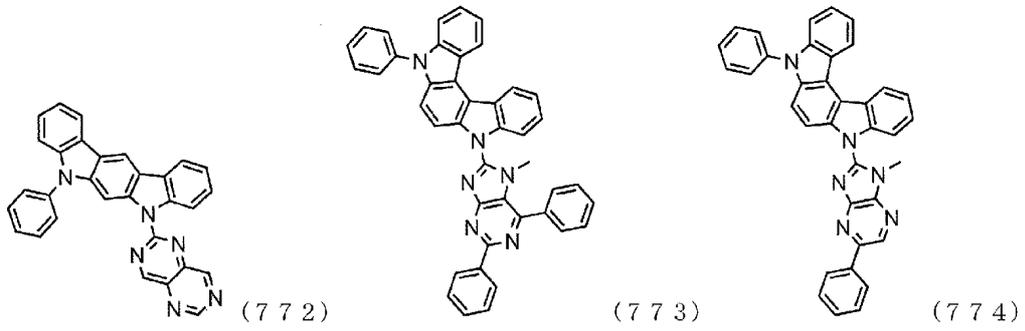
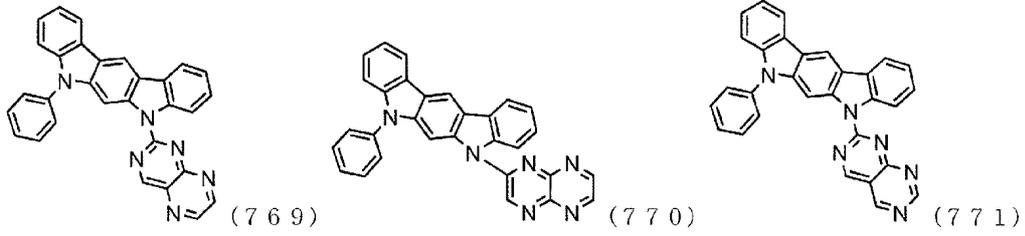
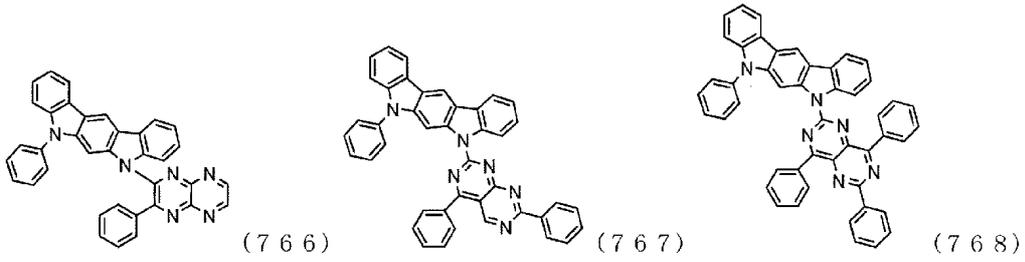
[0129]



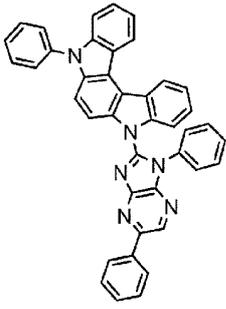
[0130]



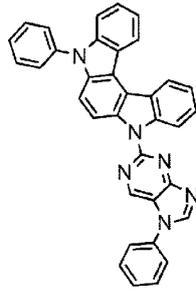
[0131]



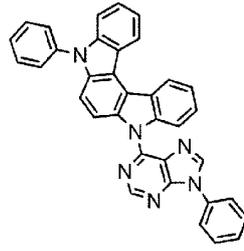
[0132]



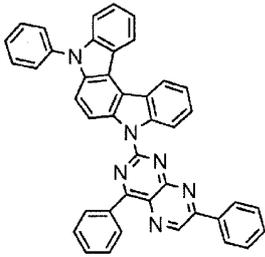
(778)



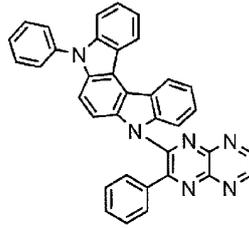
(779)



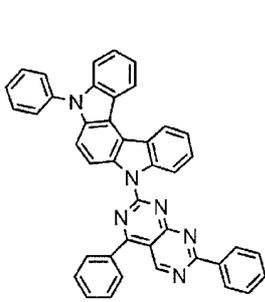
(780)



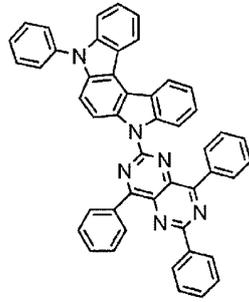
(781)



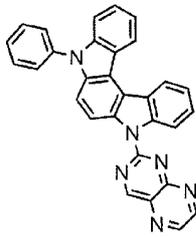
(782)



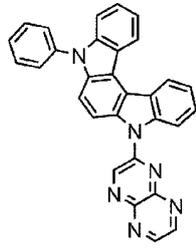
(783)



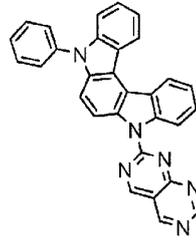
(784)



(785)

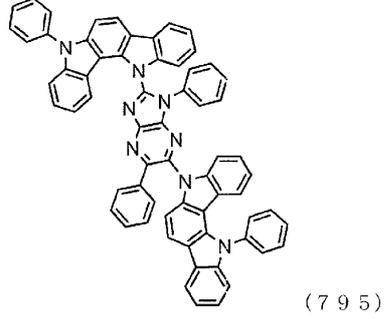
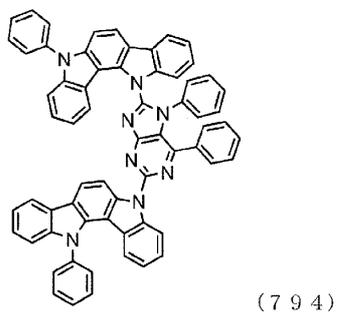
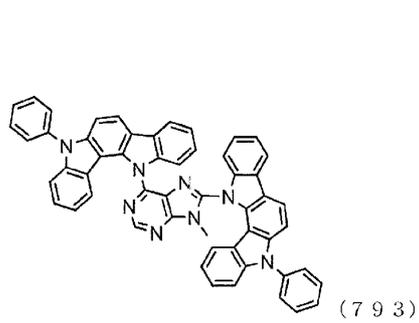
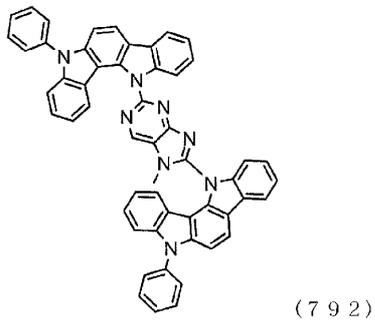
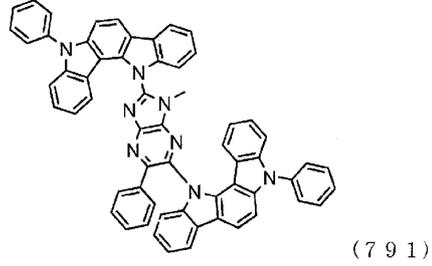
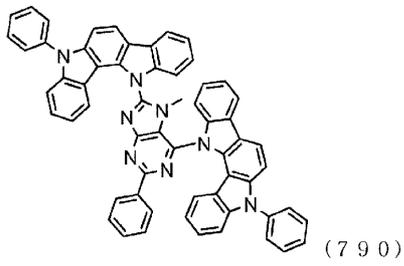
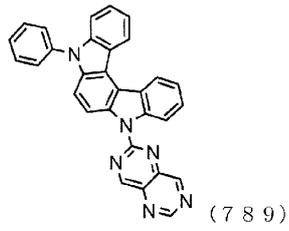
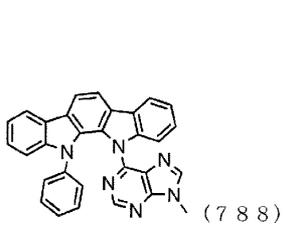


(786)

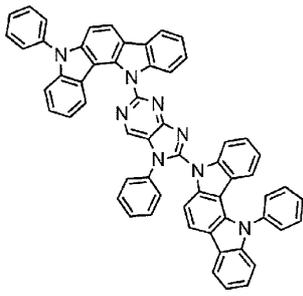


(787)

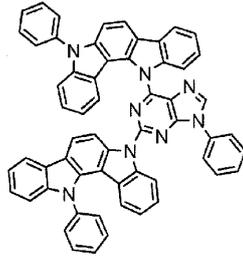
[0133]



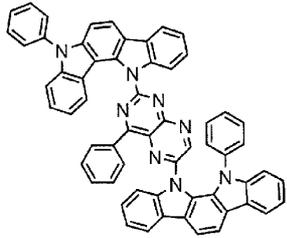
[0134]



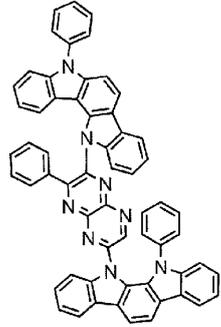
(796)



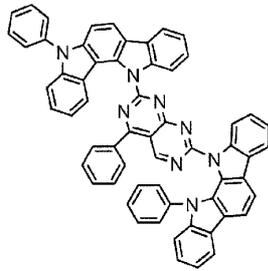
(797)



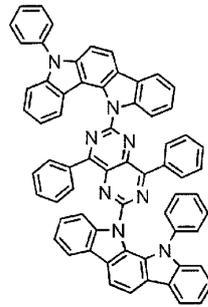
(798)



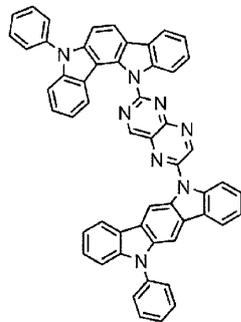
(799)



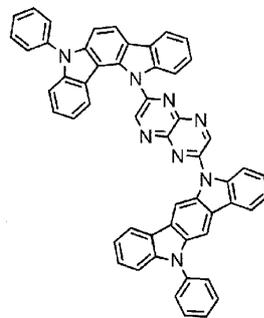
(800)



(801)

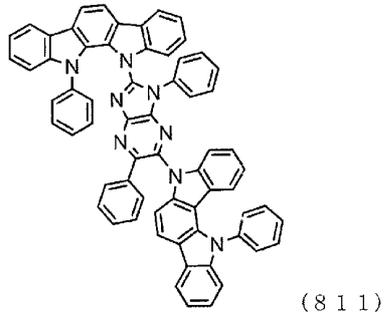
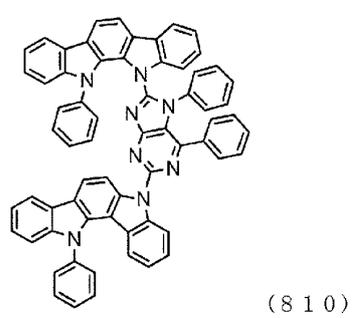
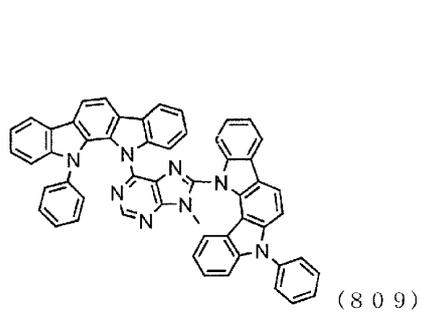
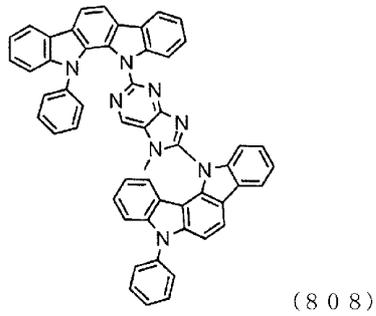
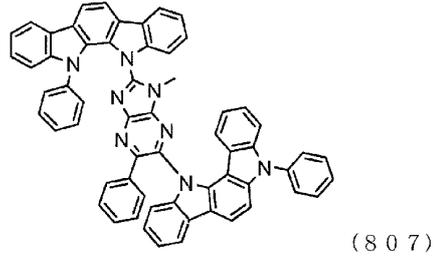
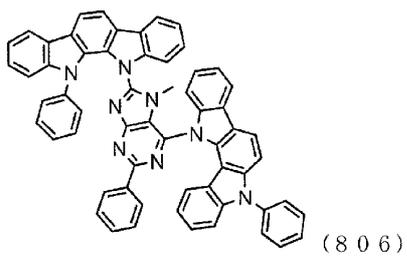
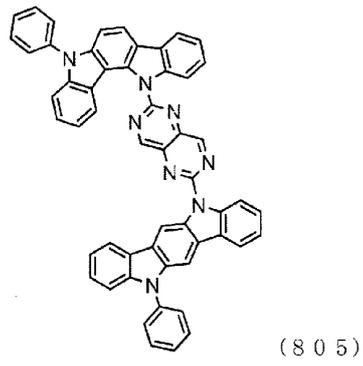
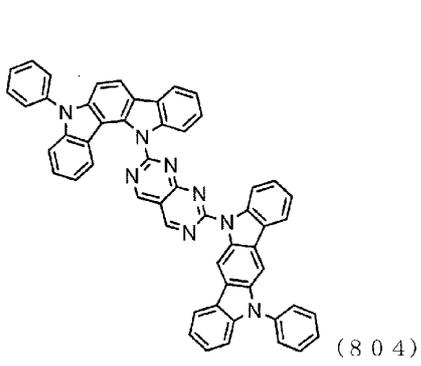


(802)

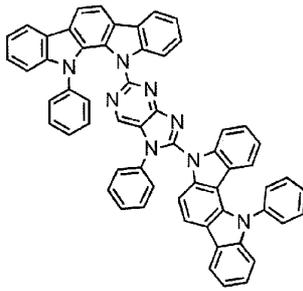


(803)

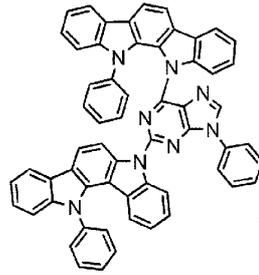
[0135]



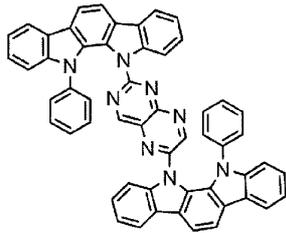
[0136]



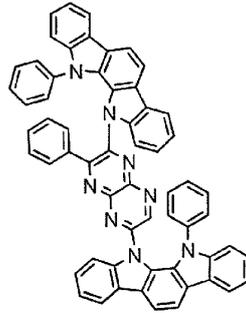
(812)



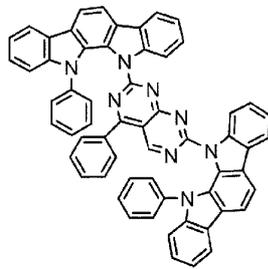
(813)



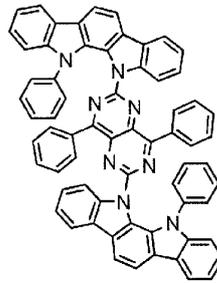
(814)



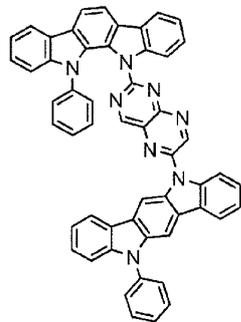
(815)



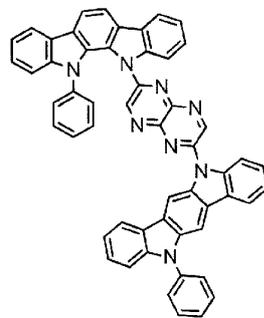
(816)



(817)

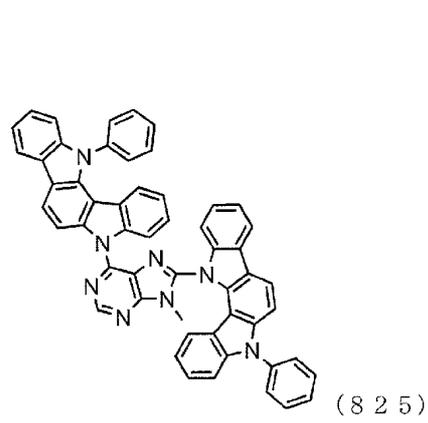
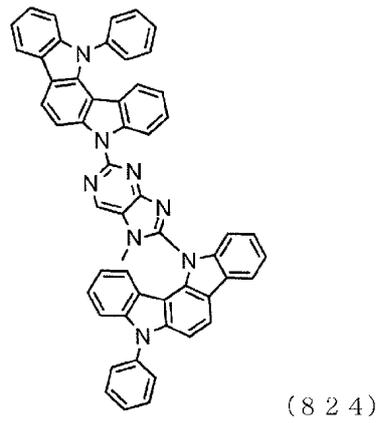
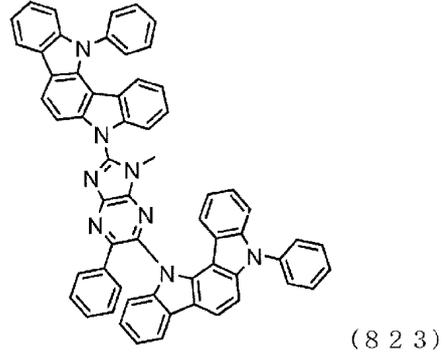
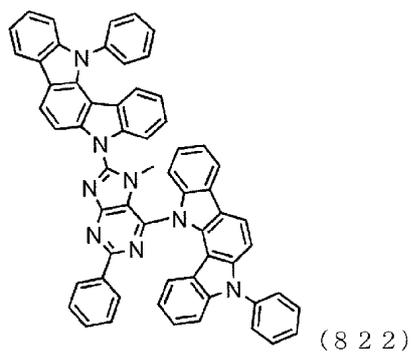
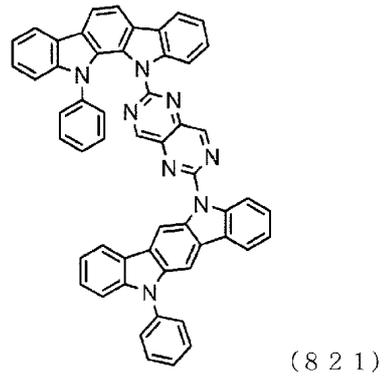
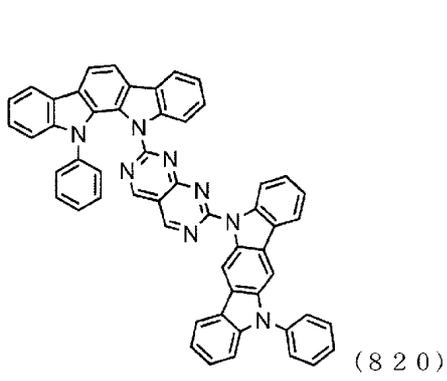


(818)

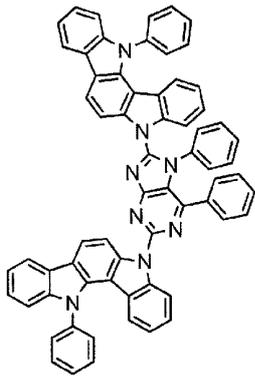


(819)

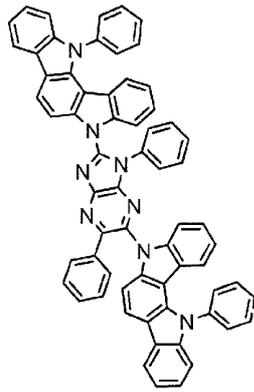
[0137]



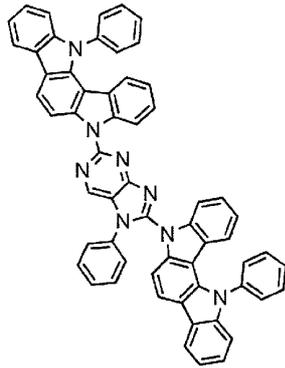
[0138]



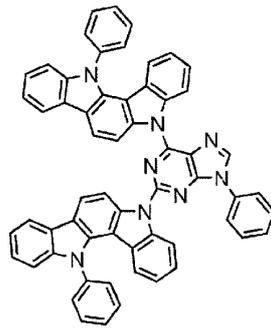
(826)



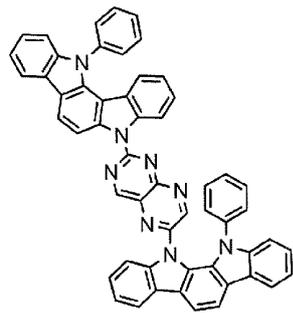
(827)



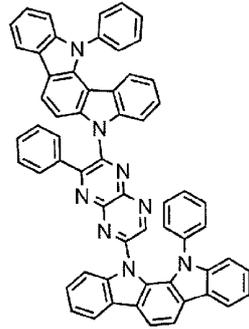
(828)



(829)

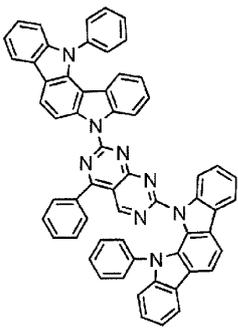


(830)

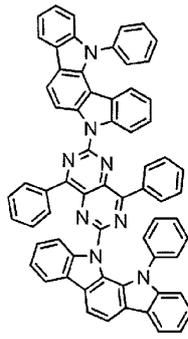


(831)

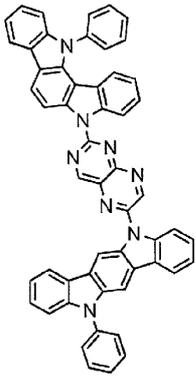
[0139]



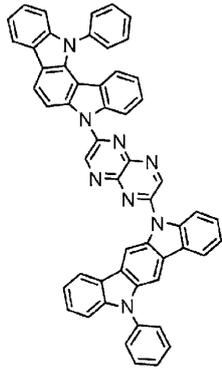
(832)



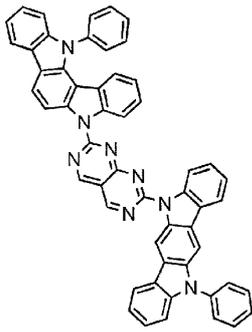
(833)



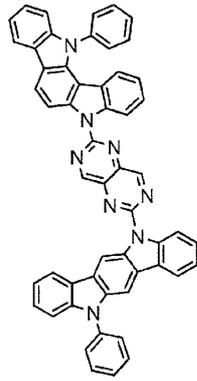
(834)



(835)

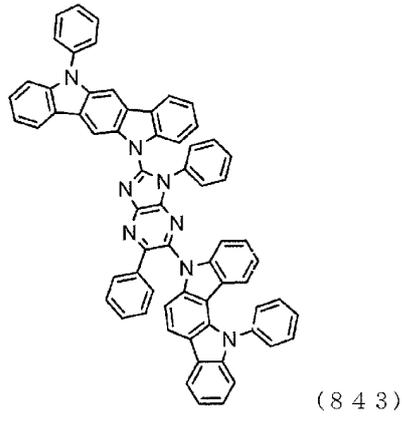
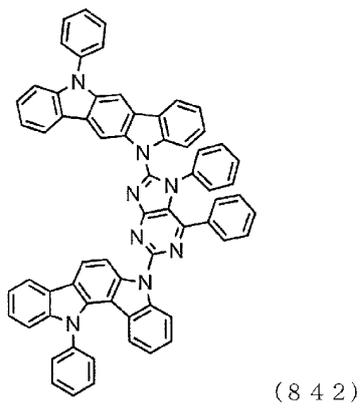
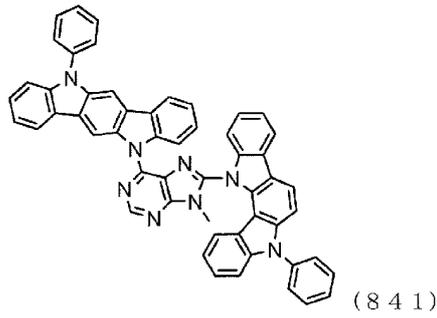
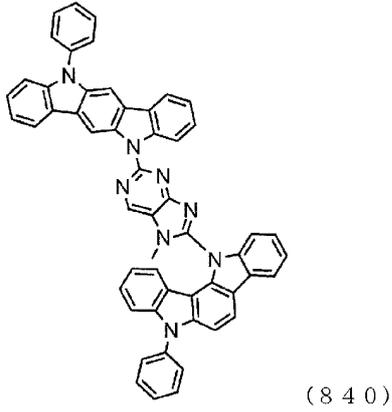
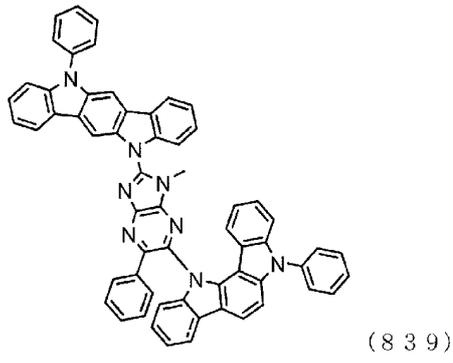
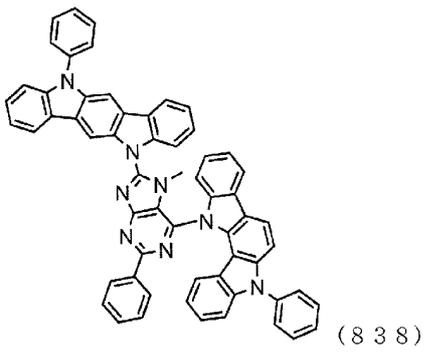


(836)

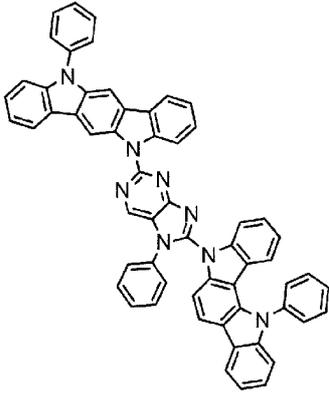


(837)

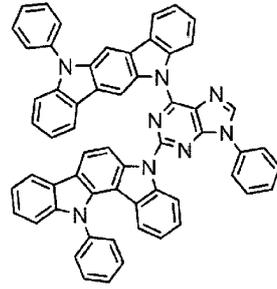
[0140]



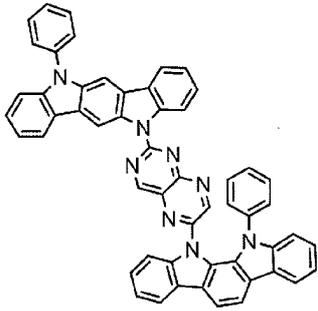
[0141]



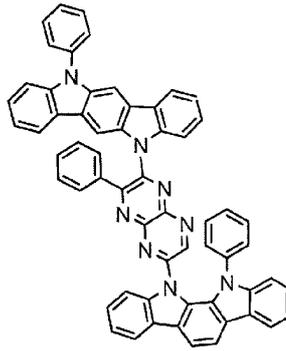
(844)



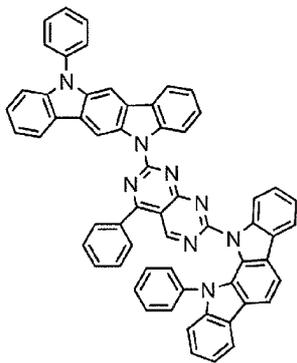
(845)



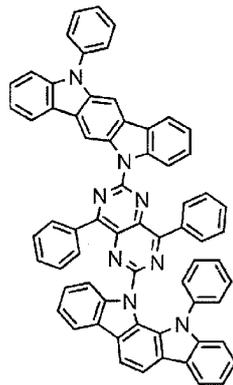
(846)



(847)

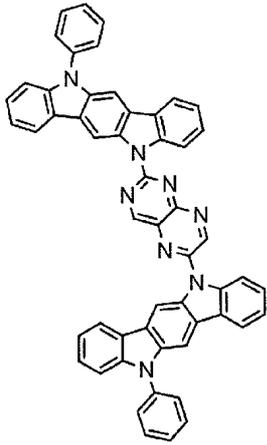


(848)

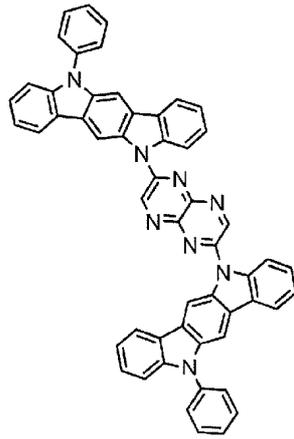


(849)

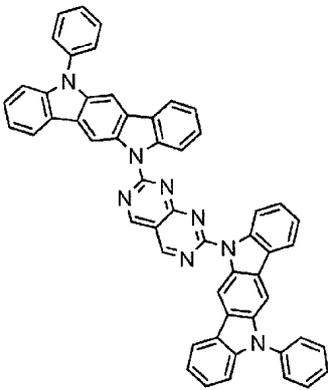
[0142]



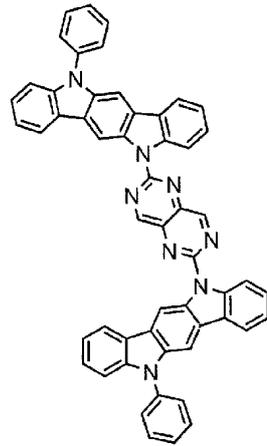
(850)



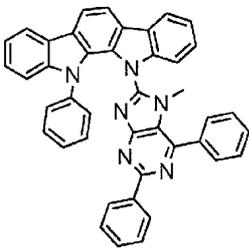
(851)



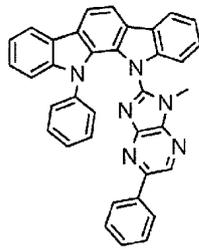
(852)



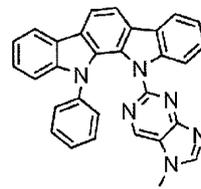
(853)



(854)

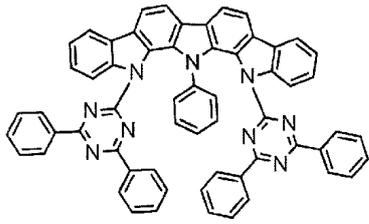


(855)

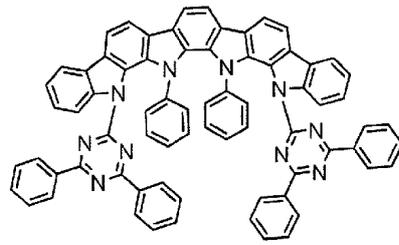


(856)

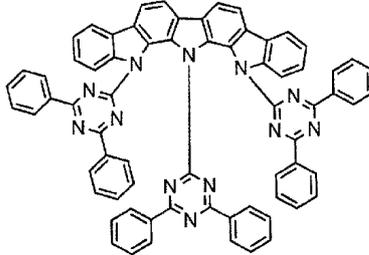
[0143]



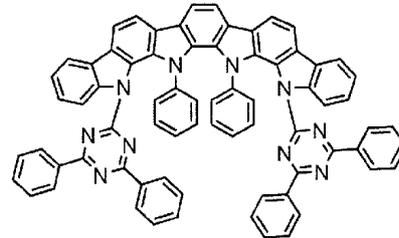
(857)



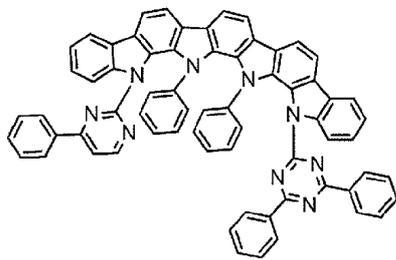
(858)



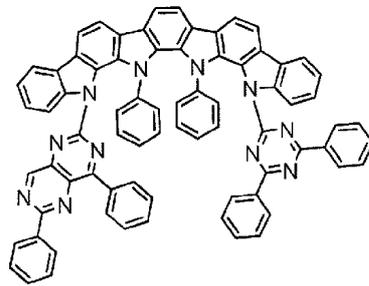
(859)



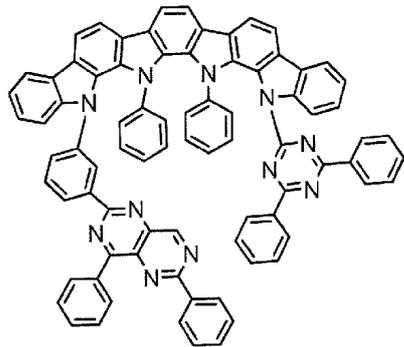
(860)



(861)

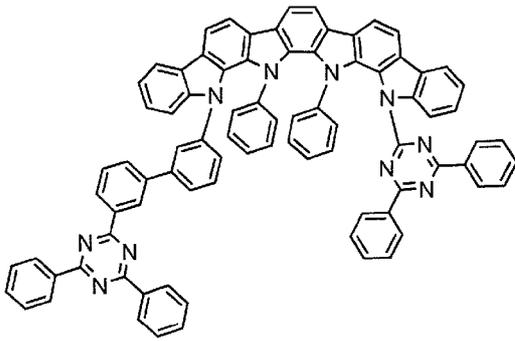


(862)

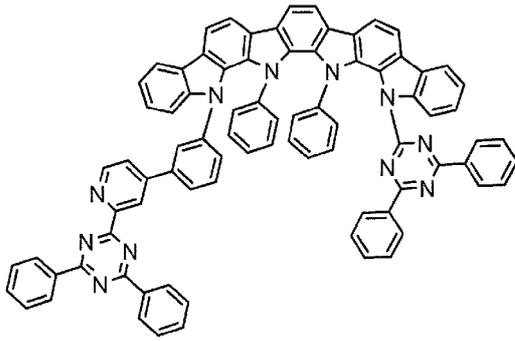


(863)

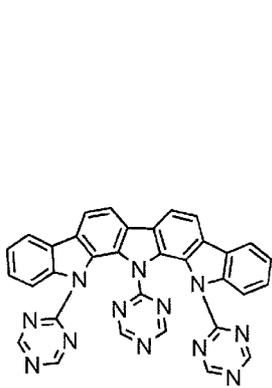
[0144]



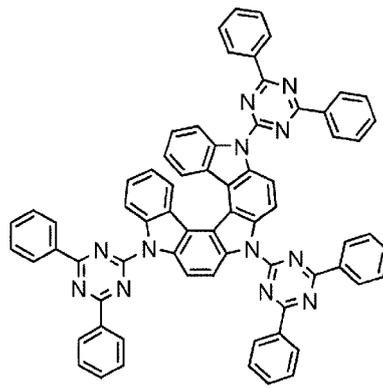
(864)



(865)

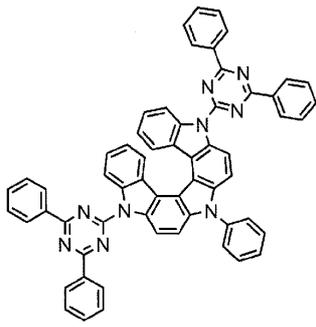


(866)

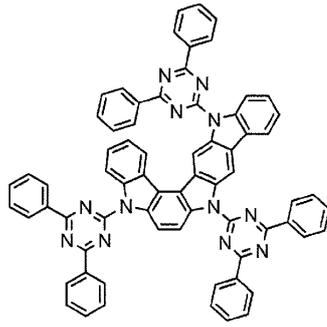


(867)

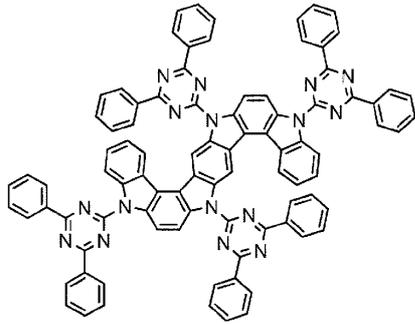
[0145]



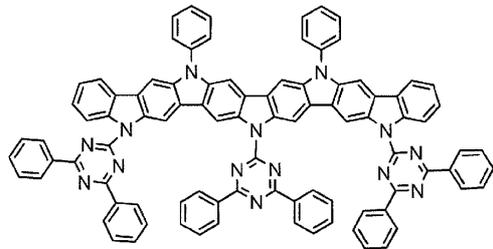
(868)



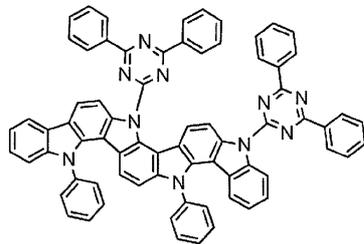
(869)



(870)

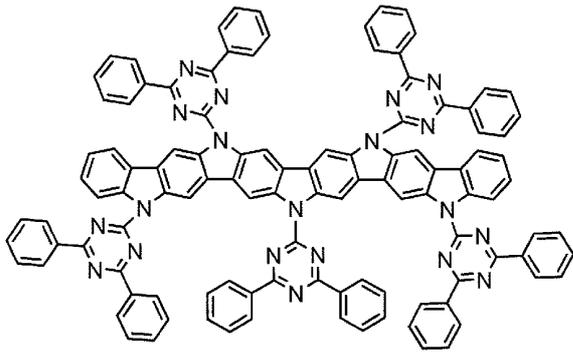


(871)

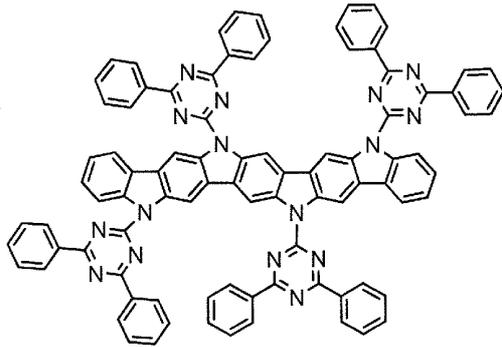


(872)

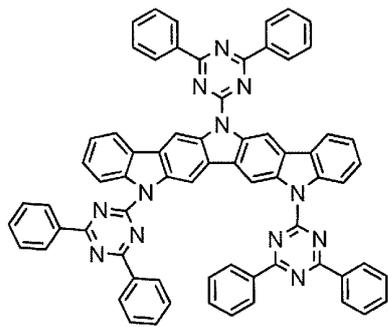
[0146]



(873)

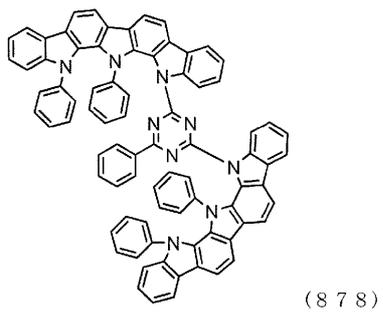
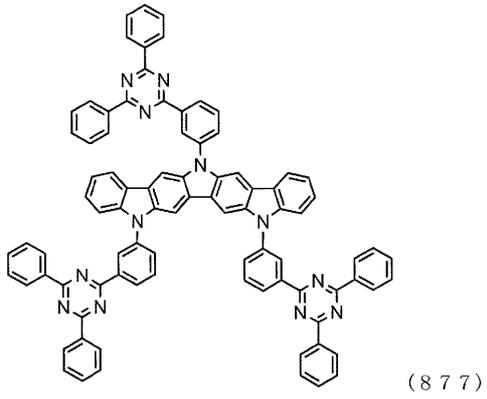
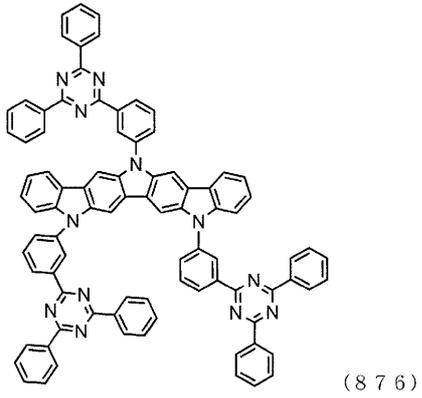


(874)

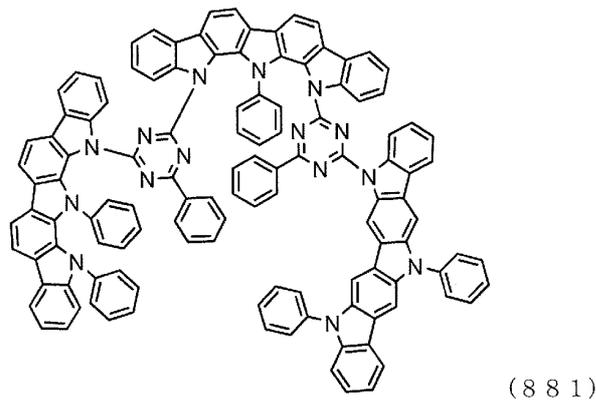
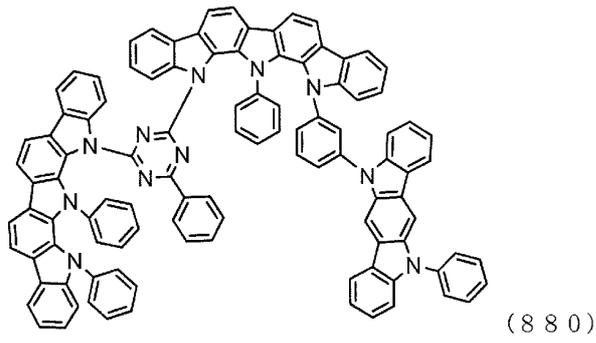
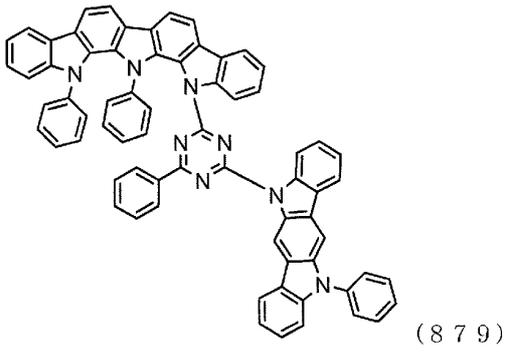


(875)

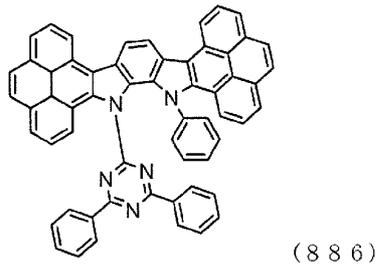
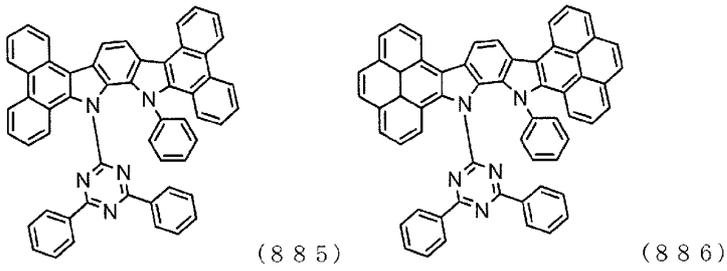
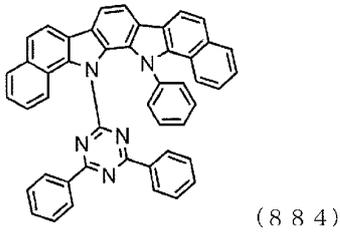
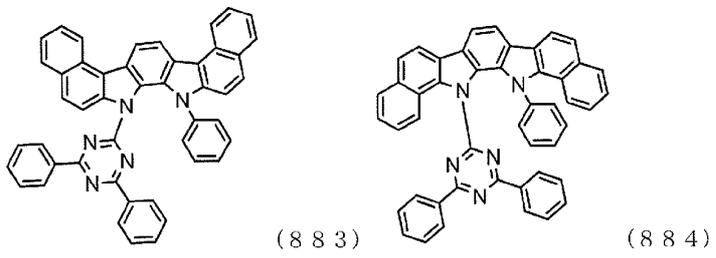
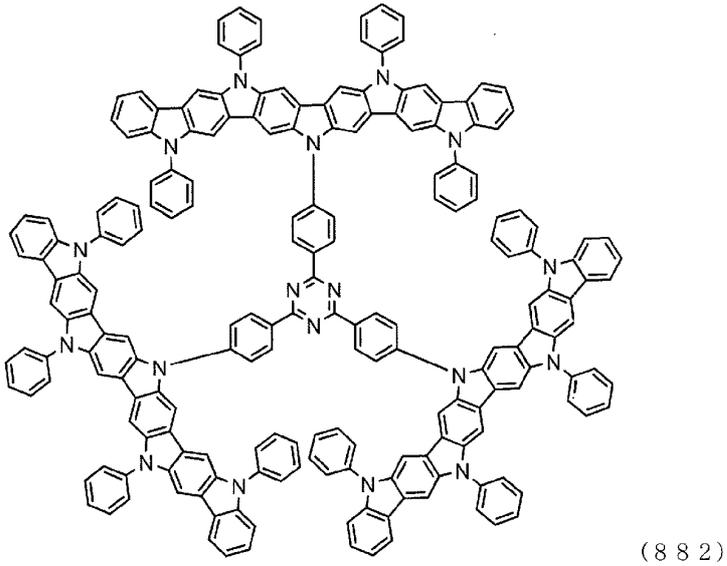
[0147]



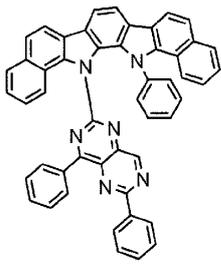
[0148]



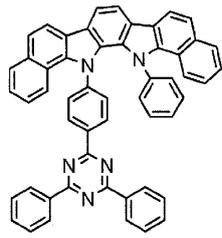
[0149]



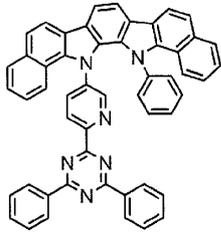
[0150]



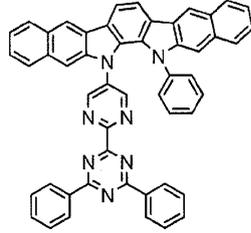
(887)



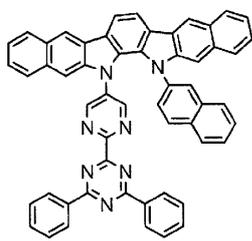
(888)



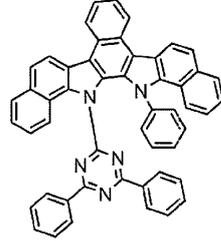
(889)



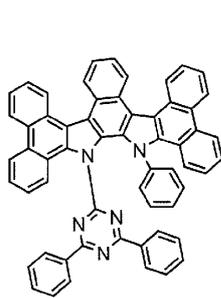
(890)



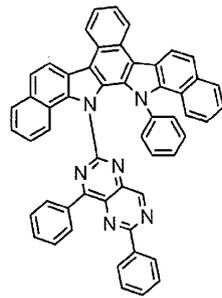
(891)



(892)

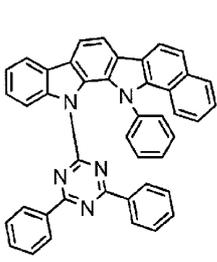


(893)

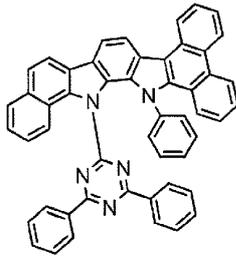


(894)

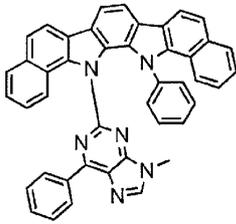
[0151]



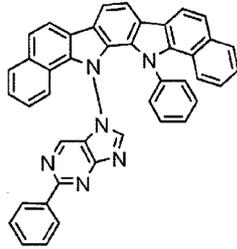
(895)



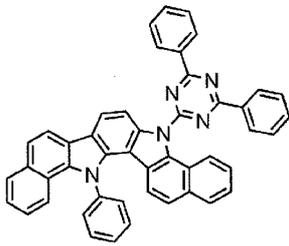
(896)



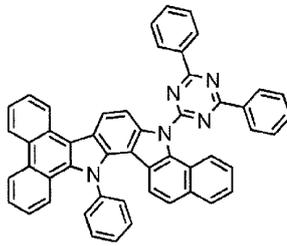
(897)



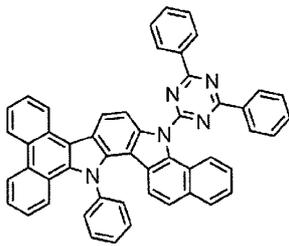
(898)



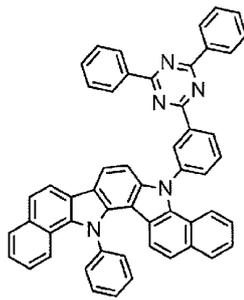
(899)



(900)

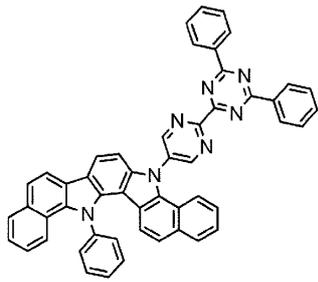


(901)

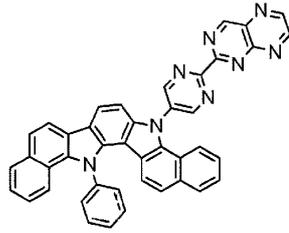


(902)

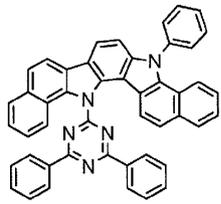
[0152]



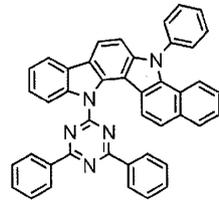
(903)



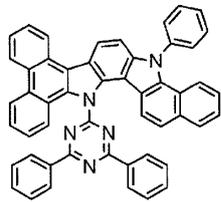
(904)



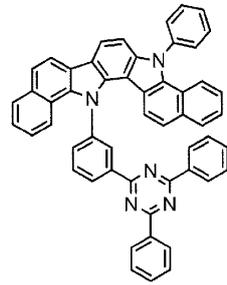
(905)



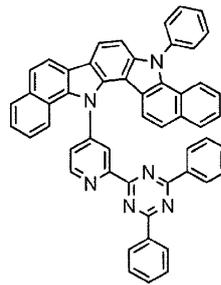
(906)



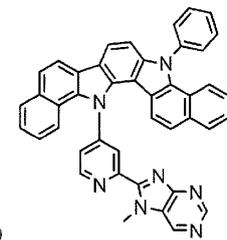
(907)



(908)

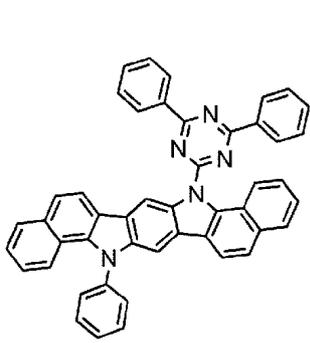


(909)

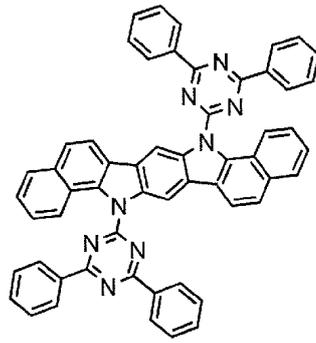


(910)

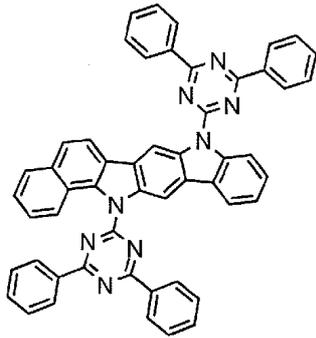
[0153]



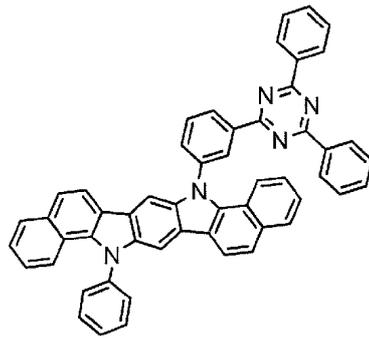
(911)



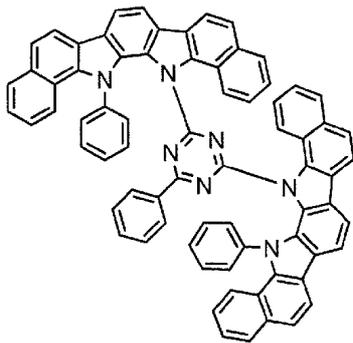
(912)



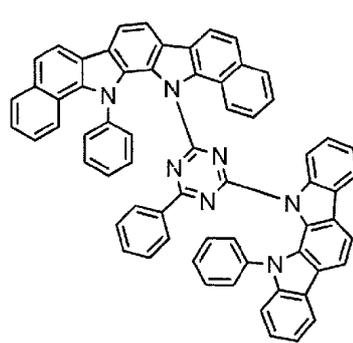
(913)



(914)

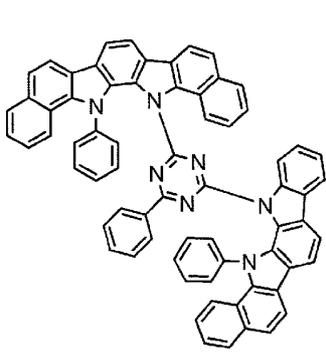


(915)

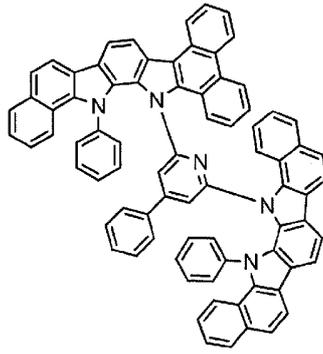


(916)

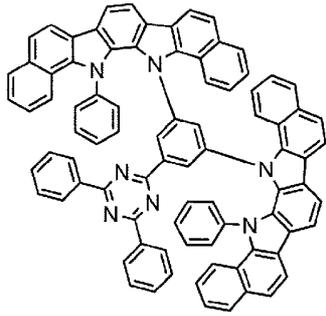
[0154]



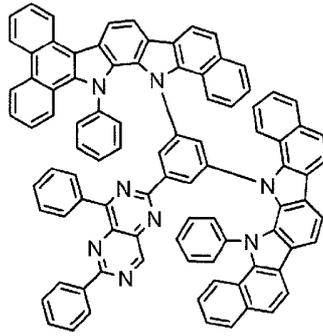
(917)



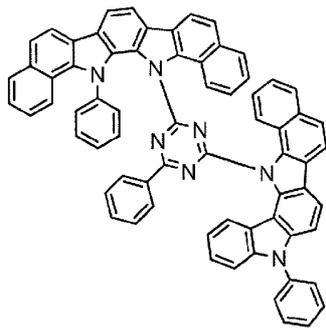
(918)



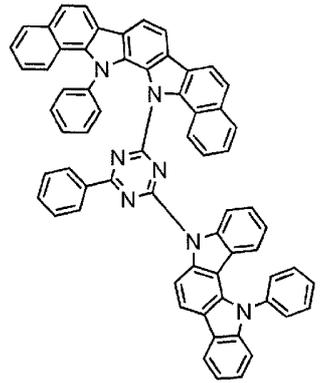
(919)



(920)

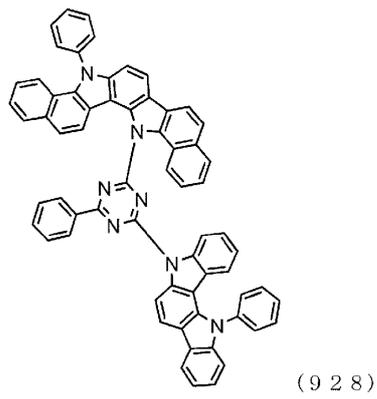
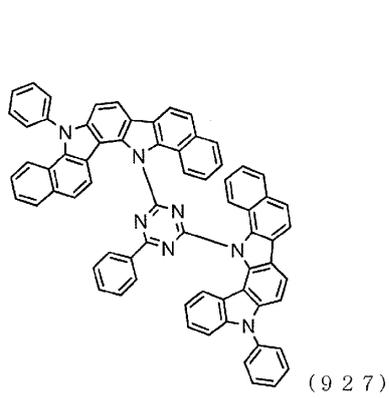
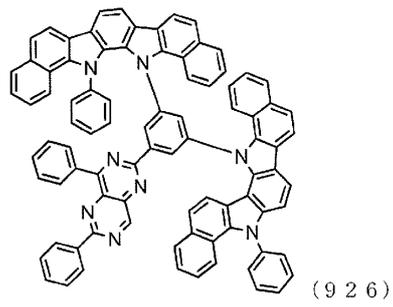
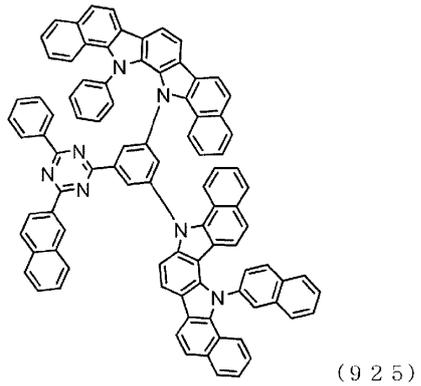
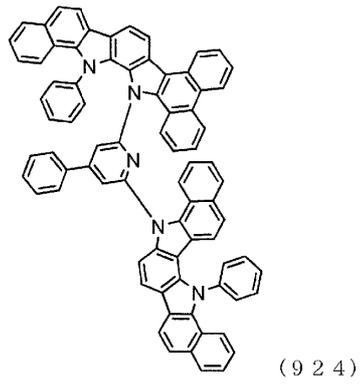
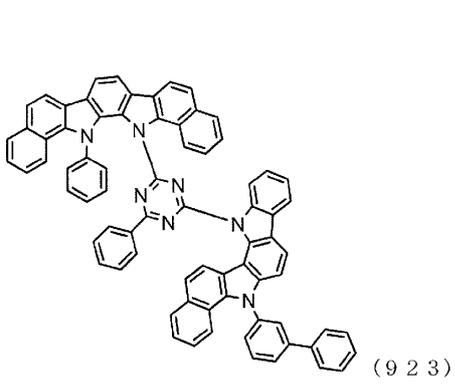


(921)

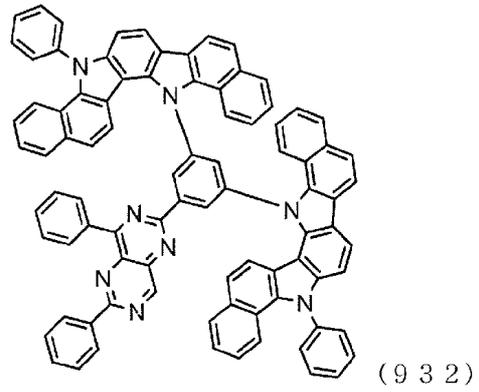
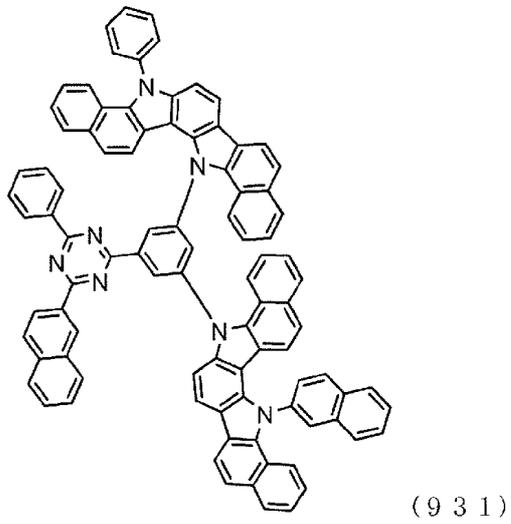
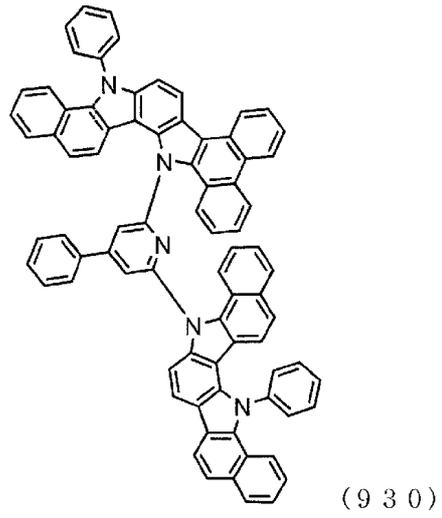
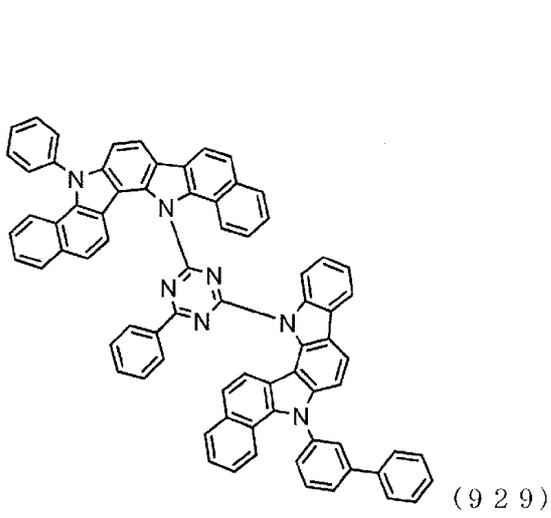


(922)

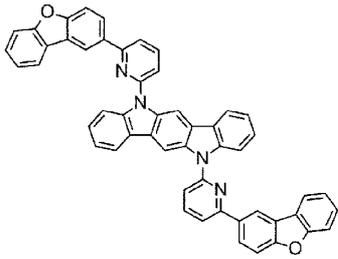
[0155]



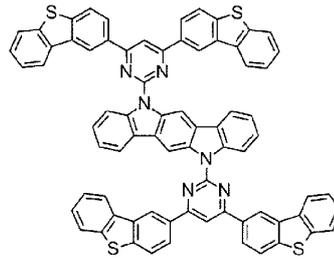
[0156]



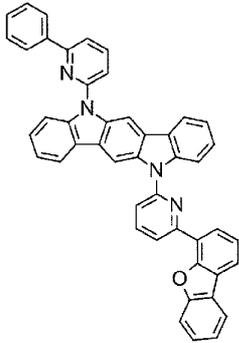
[0157]



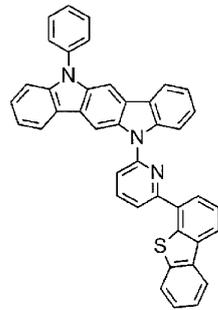
(933)



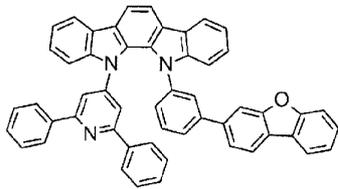
(934)



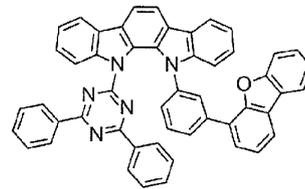
(935)



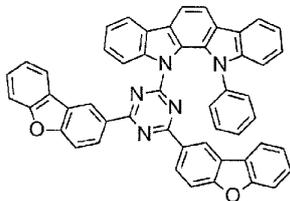
(936)



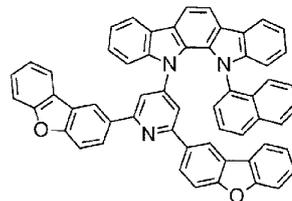
(937)



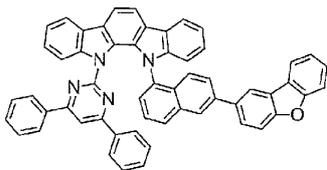
(938)



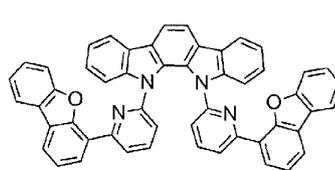
(939)



(940)

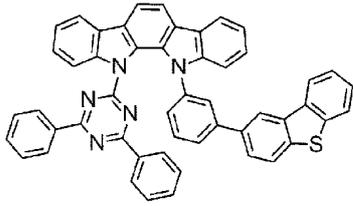


(941)

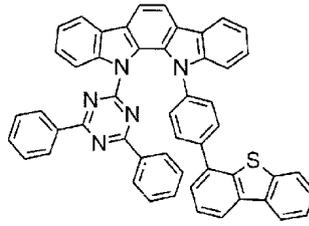


(942)

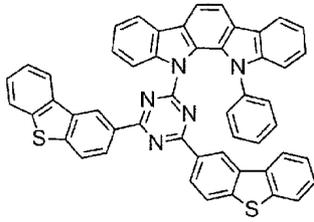
[0158]



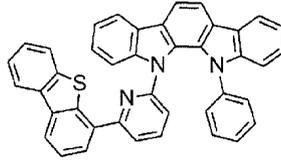
(943)



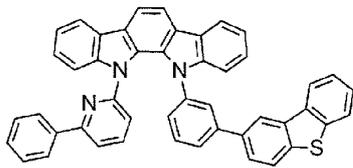
(944)



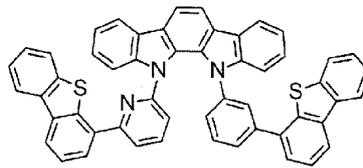
(945)



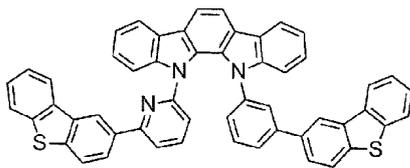
(946)



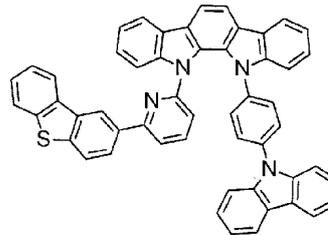
(947)



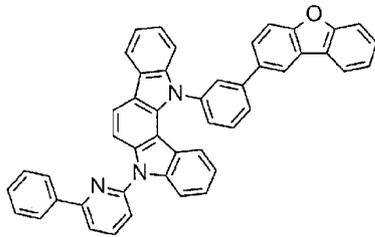
(948)



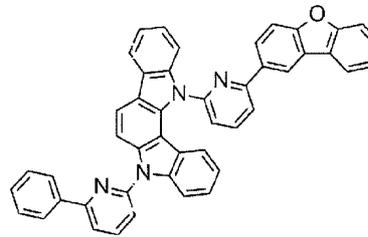
(949)



(950)

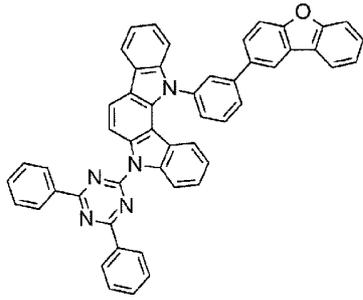


(951)

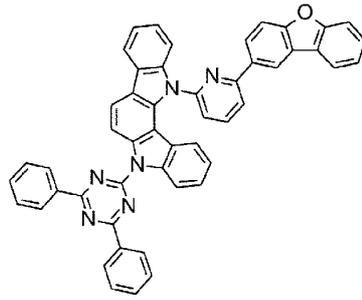


(952)

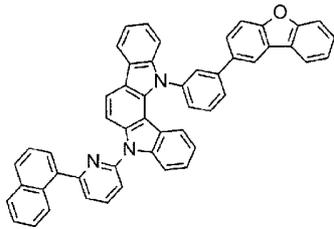
[0159]



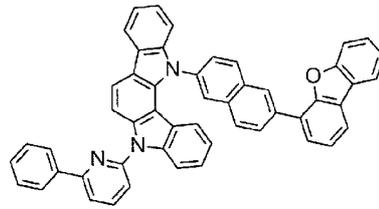
(953)



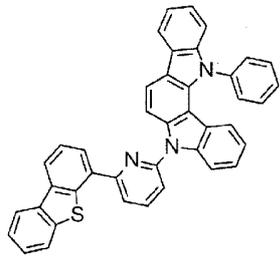
(954)



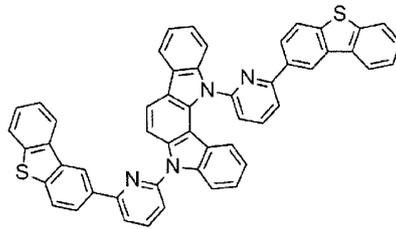
(955)



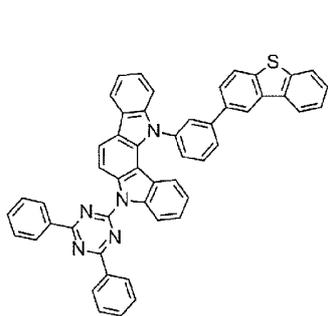
(956)



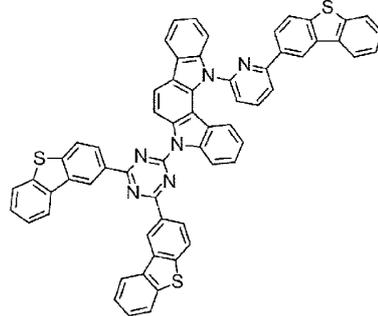
(957)



(958)

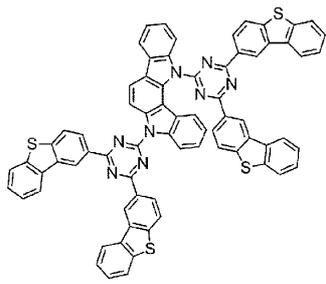


(959)

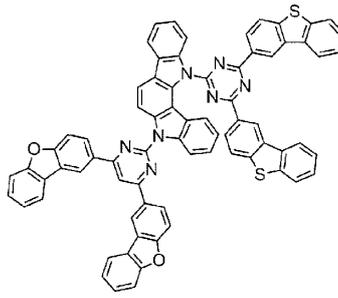


(960)

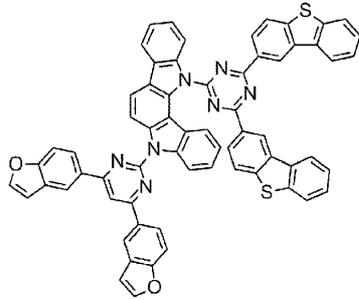
[0160]



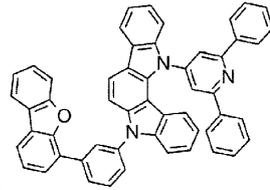
(961)



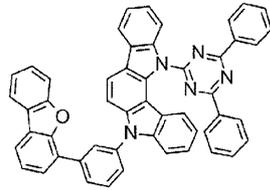
(962)



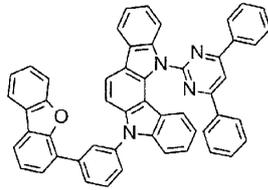
(963)



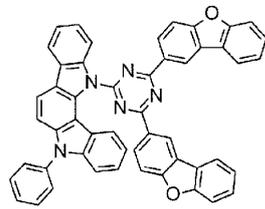
(964)



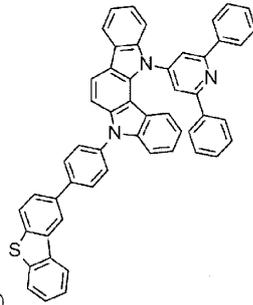
(965)



(966)

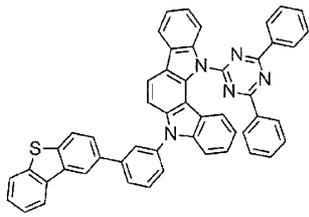


(967)

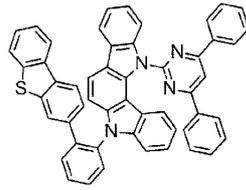


(968)

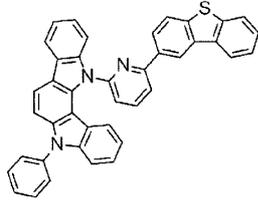
[0161]



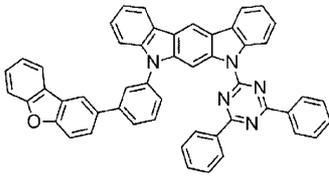
(969)



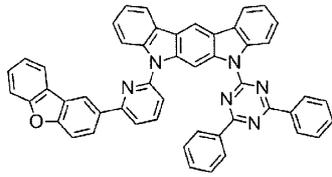
(970)



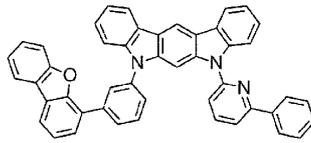
(971)



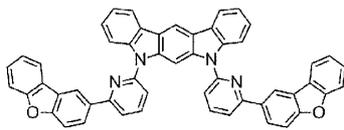
(972)



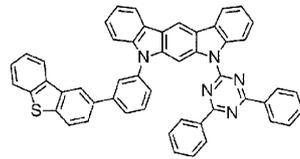
(973)



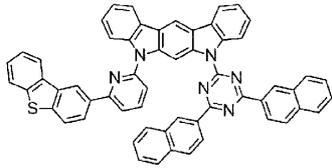
(974)



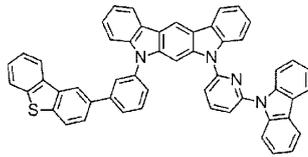
(975)



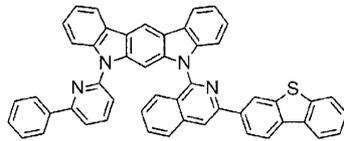
(976)



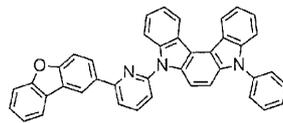
(977)



(978)

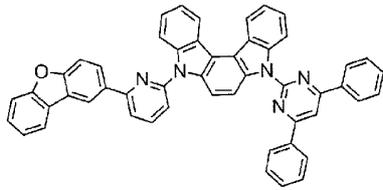


(979)

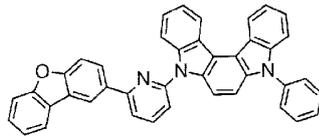


(980)

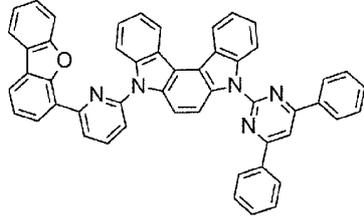
[0162]



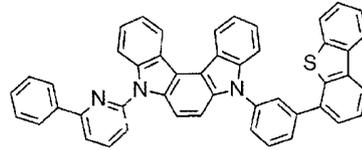
(981)



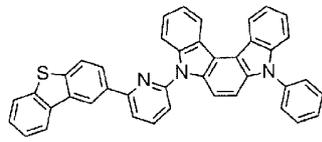
(982)



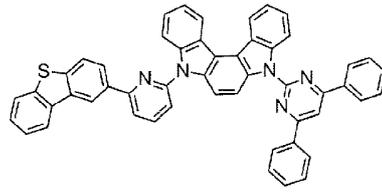
(983)



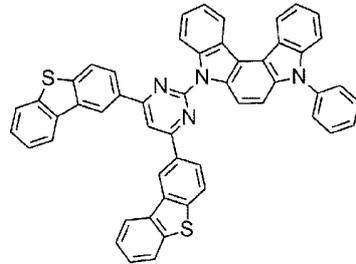
(984)



(985)



(986)



(987)

[0163]

[0164]

본 발명의 유기 발광 재료가, 형광 및 지연 형광을 방사하는 유기 발광 재료로서, 그 유기 발광 재료의 여기 일중항 에너지와 여기 삼중항 에너지의 차( $\Delta E$ )가 0.2eV 이하일 경우에는 일반식(1)로 표시되는 화합물 이외의 화합물이어도 되지만, 일반식(1)로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다. 이  $\Delta E$ 는 바람직하게는 0.15eV 이하이다. 또한 본 발명의 형광 및 지연 형광을 방사하는 유기 발광 재료가 일반식(1)로 표시되는 화합물인 경우에는  $\Delta E$ 에 제한은 없지만, 상기를 만족하는 것이 바람직하다.

[0165]

본 발명의 유기 발광 재료는 유기 발광 소자용 재료로서 사용된다. 이 유기 발광 재료를 유기 발광 소자의 발광층에 함유시킴으로써, 유기 PL 소자나 유기 EL 소자 등의 뛰어난 유기 발광 소자를 부여한다. 이 유기 발광 재료를 단독으로 발광층에 사용해도 되지만, 필요에 따라 유기 발광 재료에 생성한 일중항 여기자 및 삼중항 여기자를 유기 발광 재료 중에 가두는 것 등을 목적으로, 발광층에, 본 발명의 유기 발광 재료와, 호스트 재료로서 여기 일중항 에너지, 여기 삼중항 에너지 중 적어도 어느 한쪽이 상기 유기 발광 재료보다 높은 값을 가지는 유기 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이 유기 화합물의 여기 일중항 에너지(S1h) 및 여기 삼중항 에너지(T1h) 중 적어도 어느 한쪽이, 본 발명의 유기 발광 재료의 여기 일중항 에너지(S1g) 및 여기 삼중항 에너지(T1g)보다 0.1eV 이상, 특히 0.2eV 이상 높은 것이 바람직하다. 즉 (S1h)-(S1g)>0.1eV, 및 (T1h)-(T1g)>0.1eV 중 한쪽 또는 양자를 만족하는 것이 좋고, (S1h)-(S1g)>0.2eV, 및 (T1h)-(T1g)>0.2eV 중 한쪽 또는 양자를 만족하는 것이 보다 바람직하다.

[0166]

다음으로 본 발명의 유기 발광 소자에 대하여 설명한다. 유기 발광 소자로는 유기 PL 소자와 유기 EL 소자가 있다. 유기 EL 소자의 구조에 대하여 도면을 참조하면서 설명하지만, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조는 도시한 것에 전혀 한정되지 않는다.

[0167]

도 1은 본 발명에 이용되는 일반적인 유기 EL 소자의 구조예를 모식적으로 나타내는 단면도이며, 1은 기판, 2는 양극, 3은 정공 주입층, 4는 정공 수송층, 5는 발광층, 6은 전자 수송층, 7은 음극을 각각 나타낸다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는 필수 층으로서 양극, 정공 수송층, 발광층 및 음극을 가진다.

[0168]

또한 유기 PL 소자의 구조예로는 도 1에서 기판(1)과 발광층(5)으로 구성된 것을 가장 간단한 예로서 들 수 있

다. 유기 EL 소자에서의 각 층의 설명은 유기 PL 소자에서의 각 층의 설명으로 대체하여 읽을 수 있다. 그러나 유기 PL 소자는 전극을 갖지 않으므로, 필요로 하는 층은 다르다.

[0169] 또한 본 발명의 유기 EL 소자는 필수 층 이외의 층으로 전자 수송층, 전자 주입층, 전자 저지층, 정공 저지층, 여기자 소자층을 가질 수도 있다. 또, 정공 수송층은 정공 주입 기능을 가진 정공주입 수송층이어도 되고, 전자 수송층은 전자 주입 기능을 가진 전자주입 수송층이어도 된다.

[0170] 한편, 본 발명의 유기 EL 소자는 도 1과는 반대의 구조, 즉 기판(1)상에 음극(7), 전자 수송층(6), 발광층(5), 정공 수송층(4), 양극(2)의 순으로 적층할 수도 있으며, 이 경우에도 필요에 따라 층을 추가하거나 생략할 수 있다.

[0171] 이하에, 유기 EL 소자의 각 부재 및 각 층에 대하여 설명한다.

[0172] -기판-

[0173] 본 발명의 유기 EL 소자는 기판에 지지되어 있는 것이 바람직하다. 이 기판에 대해서는 특별히 제한은 없고, 종래부터 유기 EL 소자에 관용되고 있는 것이면 되는데, 예를 들면 유리, 투명 플라스틱, 석영 등으로 이루어지는 것을 사용할 수 있다.

[0174] -양극-

[0175] 유기 EL 소자에서의 양극으로는 일함수가 큰(4eV 이상) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 바람직하게 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로는 Au 등의 금속, CuI, 인듐틴옥사이드(ITO), SnO<sub>2</sub>, ZnO 등의 도전성 투명 재료를 들 수 있다. 또한 IDIXO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO) 등 비정질로 투명 도전막을 제작할 수 있는 재료를 사용해도 된다. 양극은 이 전극 물질들을 증착이나 스퍼터링 등의 방법으로 박막을 형성시켜, 포토리소그래피법으로 원하는 형상의 패턴을 형성해도 되고, 혹은 패턴 정밀도를 그다지 필요로 하지 않을 경우에는(100 $\mu$ m 이상 정도), 상기 전극 물질의 증착이나 스퍼터링 시에 원하는 형상의 마스크를 통해 패턴을 형성해도 된다. 혹은 유기 도전성 화합물과 같이 도포 가능한 물질을 사용할 경우에는 인쇄 방식, 코팅 방식 등 습식 성막법을 이용할 수도 있다. 이 양극으로부터 발광을 추출할 경우에는 투과율을 10%보다 크게 하는 것이 바람직하고, 또 양극으로서의 시트 저항은 수백 $\Omega$ /□ 이하가 바람직하다. 또한 막두께는 재료에 따라 다르지만, 보통 10~1000nm, 바람직하게는 10~200nm의 범위에서 선택된다.

[0176] -음극-

[0177] 한편 음극으로는 일함수가 작은(4eV 이하) 금속(전자 주입성 금속이라고 칭함), 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로는 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘/구리 혼합물, 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 혼합물, 인듐, 리튬/알루미늄 혼합물, 희토류 금속 등을 들 수 있다. 이 중에서, 전자 주입성 및 산화 등에 대한 내구성의 점에서, 전자 주입성 금속과 이것보다 일함수의 값이 크고 안정된 금속인 제2금속과의 혼합물, 예를 들면 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 혼합물, 리튬/알루미늄 혼합물, 알루미늄 등이 바람직하다. 음극은 이 전극 물질들을 증착이나 스퍼터링 등의 방법으로 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다. 또한 음극으로서의 시트 저항은 수백 $\Omega$ /□ 이하가 바람직하고, 막두께는 보통 10nm~5 $\mu$ m, 바람직하게는 50~200nm의 범위에서 선택된다. 한편 발광한 빛을 투과시키기 위해, 유기 EL 소자의 양극 또는 음극 중 어느 한쪽이 투명 또는 반투명이면 발광 휘도가 향상되어 유리하다.

[0178] 한편 양극의 설명에서 예로 든 도전성 투명 재료를 음극에 사용함으로써, 투명 또는 반투명의 음극을 제작할 수 있고, 이것을 응용함으로써 양극과 음극 양쪽이 투과성을 가지는 소자를 제작할 수 있다.

[0179] -발광층-

[0180] 발광층은 양극 및 음극 각각으로부터 주입된 정공 및 전자가 재결합함으로써 여기자가 생성된 후 발광하는 층이며, 유기 발광 재료를 단독으로 발광층에 사용해도 되지만, 바람직하게는 유기 발광 재료와 호스트 재료를 포함한다. 유기 발광 재료로는 본 발명의 유기 발광 재료에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 본 발명의 유기 EL 소자 및 유기 PL 소자가 높은 발광 효율을 발현하기 위해서는, 유기 발광 재료에 생성한 일중항 여기자 및 삼중항 여기자를 유기 발광 재료 중에 가두는 것이 중요하다. 따라서, 발광층 중에 유기 발광 재료에 더하여 호스트 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 호스트 재료로서는 여기 일중항 에너지, 여기 삼중항 에너지

중 적어도 어느 한쪽이 본 발명의 유기 발광 재료보다 높은 값을 가지는 유기 화합물을 사용할 수 있다. 그 결과, 본 발명의 유기 발광 재료에 생성한 일중항 여기자 및 삼중항 여기자를 본 발명의 유기 발광 재료의 분자 중에 가둘 수 있게 되어, 그 발광 효율을 충분히 끌어낼 수 있게 된다. 본 발명의 유기 발광 소자 또는 유기 EL 소자에 있어서, 발광은 발광층에 포함되는 본 발명의 유기 발광 재료로부터 발생한다. 이 발광은 형광 발광 및 지연 형광 발광 양쪽을 포함한다. 단, 발광의 일부 혹은 부분적으로 호스트 재료로부터의 발광이 있어도 무방하다.

[0181] 호스트 재료를 사용할 경우, 본 발명의 유기 발광 재료가 발광층 중에 함유되는 양은 1~50중량%, 바람직하게는 1~20중량%의 범위에 있는 것이 좋다.

[0182] 발광층에 있어서의 호스트 재료로는 정공 수송능, 전자 수송능을 가지면서, 발광의 장과장화를 막고, 게다가 높은 유리전이온도를 가지는 유기 화합물인 것이 바람직하다.

[0183] -주입층-

[0184] 주입층이란, 구동 전압 저하나 발광 휘도 향상을 위해 전극과 유기층 사이에 마련되는 층으로, 정공 주입층과 전자 주입층이 있으며, 양극과 발광층 또는 정공 수송층의 사이, 및 음극과 발광층 또는 전자 수송층과의 사이에 존재시켜도 된다. 주입층은 필요에 따라 마련할 수 있다.

[0185] -저지층-

[0186] 저지층은 발광층 중에 존재하는 전하(전자 혹은 정공) 및/또는 여기자의 발광층 밖으로의 확산을 저지할 수 있는 층이다. 전자 저지층은 발광층 및 정공 수송층의 사이에 배치될 수 있고, 전자가 정공 수송층쪽을 향해 발광층을 통과하는 것을 저지한다. 마찬가지로 정공 저지층은 발광층 및 전자 수송층의 사이에 배치될 수 있고, 정공이 전자 수송층쪽을 향해 발광층을 통과하는 것을 저지한다. 저지층은 또한 여기자가 발광층의 외측으로 확산하는 것을 저지하기 위해 이용할 수 있다. 즉 전자 저지층, 정공 저지층은 각각 여기자 저지층으로서의 기능도 겸비할 수 있다. 본 명세서에서 말하는 전자 저지층 또는 여기자 저지층은 하나의 층으로 전자 저지층 및 여기자 저지층의 기능을 가지는 층을 포함하는 의미로 사용된다.

[0187] -정공 저지층-

[0188] 정공 저지층은 넓은 의미에서는 전자 수송층의 기능을 가진다. 정공 저지층은 전자를 수송하면서, 정공이 전자 수송층에 도달하는 것을 저지하는 역할이 있으며, 이로 인해 발광층 중에서의 전자와 정공의 재결합 확률을 향상시킬 수 있다. 정공 저지층의 재료로는 후술하는 전자 수송층의 재료를 필요에 따라 이용할 수 있다.

[0189] -전자 저지층-

[0190] 전자 저지층은 넓은 의미에서는 정공을 수송하는 기능을 가진다. 전자 저지층은 정공을 수송하면서, 전자가 정공 수송층에 도달하는 것을 저지하는 역할이 있으며, 이로 인해 발광층 중에서의 전자와 정공이 재결합하는 확률을 향상시킬 수 있다.

[0191] -여기자 저지층-

[0192] 여기자 저지층이란, 발광층 내에서 정공과 전자가 재결합함으로써 생긴 여기자가 전하 수송층으로 확산하는 것을 저지하기 위한 층이며, 본 층의 삽입에 의해 여기자를 효율적으로 발광층 내에 가둘 수 있게 되어 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 여기자 저지층은 발광층에 인접시켜 양극측, 음극측 중 어느 것에도 삽입할 수 있고, 양쪽 동시에 삽입하는 것도 가능하다. 즉, 여기자 저지층을 양극측에 가질 경우, 정공 수송층과 발광층 사이에, 발광층에 인접하여 상기 층을 삽입할 수 있고, 음극측에 삽입할 경우, 발광층과 음극 사이에, 발광층에 인접하여 상기 층을 삽입할 수 있다. 또한 양극과, 발광층의 양극측에 인접하는 여기자 저지층과의 사이에는, 정공 주입층이나 전자 저지층 등을 가질 수 있고, 음극과, 발광층의 음극측에 인접하는 여기자 저지층과의 사이에는 전자 주입층, 전자 수송층, 정공 저지층 등을 가질 수 있다. 저지층을 배치할 경우, 저지층으로서 이용하는 재료의 여기 일중항 에너지 및 여기 삼중항 에너지 중 적어도 어느 한쪽은 발광 재료의 여기 일중항 에너지 및 여기 삼중항 에너지보다 높은 것이 바람직하다.

[0193] -정공 수송층-

[0194] 정공 수송층은 정공을 수송하는 기능을 가지는 정공 수송 재료로 이루어지며, 정공 수송층은 단층 또는 복수층 마련할 수 있다.

- [0195] 정공 수송 재료로서는 정공의 주입 또는 수송, 전자의 장벽성 중 어느 하나를 가지는 것이며, 유기물, 무기물 어느 것이어도 된다. 사용 가능한 공지의 정공 수송 재료로는 예를 들면 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 아닐린계 공중합체, 또한 도전성 고분자 올리고머, 특히 티오펜 올리고머 등을 들 수 있는데, 포르피린 화합물, 방향족 제3급 아민 화합물 및 스티릴아민 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 방향족 제3급 아민 화합물을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0196] -전자 수송층-
- [0197] 전자 수송층은 전자를 수송하는 기능을 가지는 재료로 이루어지며, 전자 수송층은 단층 또는 복수층 마련할 수 있다.
- [0198] 전자 수송 재료(정공 저지 재료를 겸하는 경우도 있음)로는 음극으로부터 주입된 전자를 발광층에 전달하는 기능을 가지고 있으면 된다. 사용 가능한 전자 수송층으로는 예를 들면 니트로 치환 플루오렌 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드 유도체, 카르보다이미드, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 안트론 유도체, 옥사디아졸 유도체 등을 들 수 있다. 나아가 상기 옥사디아졸 유도체에 있어서, 옥사디아졸환의 산소원자를 유황원자로 치환한 티아디아졸 유도체, 전자 흡인기로서 알려져 있는 퀴녹살린환을 가지는 퀴녹살린 유도체도 전자 수송 재료로서 사용할 수 있다. 나아가 이 재료들을 고분자쇄에 도입하거나, 또는 이 재료들을 고분자의 주쇄로 한 고분자 재료를 사용할 수도 있다.
- [0199] 상술한 방법으로 작성된 유기 EL 소자는 얻어진 소자의 양극과 음극 사이에 전계를 인가함으로써 발광한다. 이때, 여기 일중항 에너지에 의한 발광이면, 그 에너지 수준에 따른 파장의 빛이 형광 발광 및 지연 형광 발광으로서 확인된다. 또 여기 삼중항 에너지에 의한 발광이면, 그 에너지 수준에 따른 파장이 인광으로서 확인된다. 형광에 대해서는, 통상의 형광 발광이 생길 경우 그 발광 수명은 2 $\mu$ S 이하가 되고, 지연 형광 발광이 생길 경우 그 발광 수명은 2 $\mu$ S보다도 긴 발광 수명이 관찰되어 구별 가능하다.
- [0200] 한편 인광에 대해서는, 본 발명의 화합물과 같은 통상의 유기 화합물에서는 여기 삼중항 에너지는 불안정하여 열 등으로 변환되고, 수명이 짧아 바로 실패되기 때문에 실온에서는 거의 관측할 수 없다. 통상의 유기 화합물의 여기 삼중항 에너지를 측정하기 위해서는 극저온 조건에서의 발광을 관측함으로써 측정 가능하다.
- [0201] 본 발명의 유기 EL 소자는 단일 소자, 어레이형상으로 배치된 구조로 이루어지는 소자, 양극과 음극이 X-Y 매트릭스형상으로 배치된 구조 중 어느 것이어도 적용할 수 있다. 본 발명에 의하면, 발광층에 본 발명의 특정 골격을 가지는 유기 발광 재료를 함유시킴으로써, 종래의 일중항 상태로부터의 발광을 이용한 소자보다 발광 효율이 크게 개선된 소자가 얻어지며, 풀 컬러 혹은 멀티 컬러 패널에의 응용에 있어서 뛰어난 성능을 발휘할 수 있다. 또한 백라이트, 조명 등에도 이용할 수 있다.
- [0202] [실시예]
- [0203] 이하, 본 발명에 대하여 실시예에 의해 더욱 자세하게 설명하지만, 본 발명은 물론 이 실시예들에 한정되지 않으며, 그 요지를 넘지 않는 한 다양한 형태로 실시할 수 있다. 한편 화합물 번호는 상기 화학식에 부여한 번호에 대응한다. 또한 실시예 번호 뒤에 (R)을 붙인 실시예는 참고예 또는 비교예임을 의미한다.
- [0204] <합성에 1>
- [0205] 화합물(11)의 합성
- [0206] 탈기 질소 치환한 2000ml 3구 플라스크에 1,2-시클로헥산디온 33.3g (297.0mmol), 페닐히드라진 염산염 86.0g(594.7mmol)을 장입하고, 에탄올 1000ml를 첨가하여 교반하였다. 그 후, 동(同) 플라스크 내에 농황산 3.0g(30.6mmol)을 5분에 걸쳐 적하한 후 65 $^{\circ}$ C까지 가열하고, 4시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 생긴 보라색을 띤 갈색 결정을 여과 추출하고, 여과 추출한 결정을 에탄올 500ml로 2회, 리슬러리 세정을 실시하였다. 이것을 감압 건조하여 보라색을 띤 갈색 분말 80.0g(280.5mmol, 수율 96.3%)을 얻었다.
- [0207] 다음으로 1000ml 3구 플라스크에 상기 보라색을 띤 갈색 분말 72.0g(261.5mmol)을 장입하고, 이것에 아세트산 720g, 트리플루오로아세트산 72.0g을 첨가하여 교반하였다. 그 후 100 $^{\circ}$ C까지 가열하고 15시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 생긴 황색 결정을 여과 추출한 후, 여과 추출한 결정을 아세트산 200ml로 린스 세정한 후, 헥산 200ml로 린스 세정을 실시하였다. 이것을 감압 건조하여 백색 분말 28.0g(109.4mmol, 수율 41.8%)을 얻었다.

- [0208] 다음으로 탈기 질소 치환한 2000ml 3구 플라스크에 상기에서 얻은 백색 분말 26.0g(101.4mmol), 요오드벤젠 122.7g(601.4mmol), 요오드화 구리 54.7g (287.2mmol), 탄산칼륨 66.7g(482.6mmol)을 장입하고, 이것에 퀴놀린 800ml를 첨가하여 교반시켰다. 그 후 190℃까지 가열하고, 72시간 교반하였다. 일단, 실온까지 냉각한 후 물 500ml, 디클로로메탄 500ml를 첨가하고 교반한 후, 생긴 황색 결정을 여과 추출하였다. 여과액을 2000ml 분액 깔때기에 옮기고, 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 500ml의 물로 3회 세정하고, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 그 후, 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 고체 12.7g(38.3mmol, 수율 37.8%)을 얻었다.
- [0209] 다음으로 탈기 질소 치환한 500ml 3구 플라스크에 55% 수소화나트륨 2.16g (49.5mmol)을 장입하고, 탈수 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 70ml를 첨가하고, 질소 기류하에서 교반을 실시하였다. 상기에서 얻은 백색 분말 12.7g(38.3mmol)의 탈수 DMF 70ml 용액을 동 플라스크 내에 15분에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 1시간 교반을 계속하였다. 그 후, 염화 시아놀 3.54g(19.2mmol)의 탈수 DMF 70ml 용액을 동 플라스크 내에 15분에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 2시간 교반을 계속한 후 물 350g을 첨가하고, 석출한 결정을 여과 추출하였다. 여과 추출한 결정을 물 300g으로 2회 리슬러리하고, 그 후 메탄올 300g으로 리슬러리를 실시하였다. 이것을 감압 건조한 후, 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 분말 11.3g(14.5mmol, 수율 75.5%)을 얻었다.
- [0210] 다음으로 1000ml 3구 플라스크에 상기에서 얻은 백색 분말 10.0g(12.9mmol), 4-비페닐보론산 3.25g(16.4mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 1.5g (1.3mmol)을 장입하고, 에탄올 50ml, 톨루엔 100ml를 첨가하여 교반하였다. 그 후, 탄산나트륨 6.5g(47.0mmol)을 물 50ml에 용해하고, 동 플라스크 내에 첨가하여 85℃까지 가열하고, 5시간 교반하였다. 일단 실온까지 냉각한 후 물 100ml, 톨루엔 100ml를 첨가하고 교반한 후, 불용물을 여과 분별하였다. 여과액을 1000ml 분액 깔때기에 옮기고, 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 100ml의 물로 3회 세정하고, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 그 후, 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 황색 고체의 화합물(11) 6.9g(7.7mmol, 수율 59.7%)을 얻었다.
- [0211] 화합물(11)의 EI-MS(M+1)은 894, 용점은 미검출이었다.
- [0212] <실시에 1>
- [0213] 유리 기판상에 진공 증착법으로 진공도  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa의 조건으로 화합물(11)을 증착원으로부터 증착하고, 박막을 0.2nm/초로 100nm의 두께로 형성하였다. 작성한 박막에 N2 레이저에 의해 337nm의 빛을 조사했을 때의 박막으로부터의 발광 스펙트럼을 온도 5K에서 평가한 결과, 466nm의 형광 발광 및 486nm의 인광 발광이 확인되었다. 이 과정에서부터 화합물(11)의 여기 일중항 에너지가 2.66eV, 여기 삼중항 에너지가 2.55eV임을 알 수 있었다. 또한 여기 일중항 에너지와 여기 삼중항 에너지의 차( $\Delta E$ )는 0.11eV였다.
- [0214] <실시에 2(R)>
- [0215] 유리 기판상에 진공 증착법으로 진공도  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa의 조건으로 1,3-디카르바졸릴벤젠(mCP)을 증착원으로부터 증착하고, 박막을 0.2nm/초로 100nm의 두께로 형성하였다. 작성한 박막에 N2 레이저에 의해 337nm의 빛을 조사했을 때의 박막으로부터의 발광 스펙트럼을 5K에서 평가한 결과, 375nm의 형광 발광 및 420nm의 인광 발광이 확인되었다. 이 과정에서부터 mCP의 여기 일중항 에너지가 3.30eV, 여기 삼중항 에너지가 2.95eV임을 알 수 있었다.
- [0216] mCP는 화합물(11)의 여기 일중항 에너지와 여기 삼중항 에너지에 대하여, 0.64eV 높은 여기 일중항 에너지, 0.4eV 높은 여기 삼중항 에너지를 가진다고 계산된다.
- [0217] <실시에 3>
- [0218] 유리 기판상에 진공 증착법으로 진공도  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa의 조건으로 화합물(11)과 mCP를 다른 증착원으로부터 증착하고, 화합물(11)의 농도가 6.0wt%인 박막을 0.3nm/초로 100nm의 두께로 형성하여 유기 PL 소자로 하였다. 하마마츠 포토닉스(주)제품 C9920-02형 절대양자수율 측정장치를 이용하여, N2 레이저에 의해 337nm의 빛을 조사했을 때의 박막으로부터의 발광 스펙트럼을 300K에서 특성 평가한 결과, 화합물(11)에 유래하는 478nm의 발광이 확인되었고, 그 때의 외부 발광 효율은 41%였다. 다음으로 이 소자에 N2 레이저에 의해 337nm의 빛을 조사했을 때의 시간분해 스펙트럼의 평가를 하마마츠 포토닉스(주) 제품 C4334형 스트릭 카메라(streak camera)로 실시하였다. 2 $\mu$ S 이하의 발광 수명의 성분을 형광, 발광 수명이 2 $\mu$ S보다 긴 성분을 지연 형광이라고 판단하였다. 그 결과, 소자 발광 중 형광 성분이 35%, 지연 형광 성분이 65%였다.

[0219] 상기와 마찬가지로, PL 소자의 평가 온도를 150K, 200K 또는 250K로 한 결과를 함께 표 1에 나타낸다.

표 1

온도	외부 발광 효율 (%)	형광 성분 (%)	지연 형광 성분 (%)
300K	41	35	65
250K	39	35	65
200K	43	33	67
150K	24	60	40

[0220]

[0221] <실시예 4>

[0222] 실시예 3에 있어서 화합물(11)의 농도를 2.0wt%, 10.0wt% 또는 14.0wt%로 한 유기 PL 소자를 얻었다. 이 유기 PL 소자에 대하여, 실시예 3과 동일하게 하여 150K, 200K, 250K 및 300K에서 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

온도	농도 wt%	외부 발광 효율 (%)	형광 성분 (%)	지연 형광 성분 (%)
300K	2	38	39	61
250K	2	28	44	56
200K	2	30	47	53
150K	2	30	64	36
300K	10	40	24	76
250K	10	43	24	76
200K	10	40	31	69
150K	10	32	35	65
300K	14	39	28	72
250K	14	31	29	71
200K	14	26	33	67
150K	14	24	53	47

[0223]

[0224] <실시예 5>

[0225] 막두께 100nm의 ITO로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판상에, 각 박막을 진공 증착법으로 진공도  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa로 적층시켰다. 먼저, ITO상에 3산화 몰리브덴을 0.7nm의 두께로 형성하였다. 다음으로 디페닐나프틸디아민(NPD)을 40nm의 두께로 형성하였다. 다음으로 mCP를 10nm의 두께로 형성하였다. 다음으로 화합물(11)과 mCP를 다른 증착원으로부터 공증착하여 20nm의 두께로 형성하였다. 이 때, 화합물(11)의 농도는 6.0wt%였다. 다음으로 바소페난트롤린(BPhen)을 40nm의 두께로 형성하였다. 또, 세슘을 0.5nm의 두께로 형성하였다. 마지막으로, 전극으로서 알루미늄(Al)을 70nm의 두께로 형성하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0226] 얻어진 유기 EL 소자에 외부전원을 접속하여 직류 전압을 인가하면서, 하마마츠 포토닉스(주) 제품 C9920-02형 절대양자수율 측정장치를 이용하여, 300K에서 특성 평가를 실시하였다. 그 결과, 화합물(11)에 유래하는 478nm의 발광이 확인되었다. 외부 발광 효율은 0.03mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에 있어서 3.4%였다. 다음으로 하마마츠 포토닉스(주) 제품 C4334형 스트리크 카메라로 이 소자의 시간분해 스펙트럼을 평가하였다. 2μs 이하의 발광 수명의 성분을 형광, 발광 수명이 2μs보다 긴 성분을 지연 형광으로 판단하였다. 그 결과, 소자 발광 중 형광 성분이 60%, 지연 형광 성분이 40%였다.

[0227] 이 유기 EL 소자에 대하여, 5mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 한 것 외에는 상기와 동일하게 하여 150K, 200K, 250K, 및 300K에서 평가한 결과를 함께 표 3에 나타낸다.

표 3

온도	외부 발광 효율 (%)	형광 성분 (%)	지연 형광 성분 (%)
300K	2.0	60	40
250K	1.9	52	48
200K	1.7	42	58
150K	1.6	45	55

[0228]

[0229] <실시예 6(R)>

[0230] 옥타에틸포르피린-불화주석 착체(SnF<sub>2</sub>(OEP)) 10mg을 메탄올/디클로로메탄(중량비=1/9) 혼합 용액에 용해하였다. 이 용액을 여과지에 함침시킨 뒤 건조한 후, N<sub>2</sub> 레이저에 의해 337nm의 빛을 조사했을 때의 박막으로부터의 발광 스펙트럼을 5K에서 평가한 결과, 570nm의 형광 발광 및 706nm의 인광 발광이 확인되었다. 이 과정에서 SnF<sub>2</sub>(OEP)의 여기 일중항 에너지가 2.17eV, 여기 삼중항 에너지가 1.76eV, ΔE가 0.41eV임을 알 수 있었다.

[0231] <실시예 7(R)>

[0232] 5wt% 폴리비닐카르바졸(PVCz)디클로로메탄 용액을 사용하여, 유리 기판상에 스핀 코트법으로 100nm의 두께로 박막을 형성하였다. 작성한 박막에 N<sub>2</sub> 레이저에 의해 337nm의 빛을 조사했을 때의 박막으로부터의 발광 스펙트럼을 5K에서 평가한 결과, 376nm의 형광 발광 및 425nm의 인광 발광이 확인되었다. 이 과정에서 PVCz의 여기 일중항 에너지가 3.30eV, 여기 삼중항 에너지가 2.91eV임을 알 수 있었다.

[0233] 실시예 6에서의 SnF<sub>2</sub>(OEP)의 여기 일중항 에너지와 여기 삼중항 에너지의 측정 결과와 대비하면, PVCz는 SnF<sub>2</sub>(OEP)에 대하여 1.13eV 높은 여기 일중항 에너지, 1.15eV 높은 여기 삼중항 에너지를 가지고 있다.

[0234] <실시예 8(R)>

[0235] 유리 기판상에 스핀 코트법으로 SnF<sub>2</sub>(OEP) 10mg과 PVCz 500mg의 디클로로메탄 10ml 용액을 사용하여, 유리 기판상에 스핀 코트법으로 SnF<sub>2</sub>(OEP)와 PVCz의 혼합물의 박막을 100nm의 두께로 형성하여 유기 PL 소자로 하였다. 이 유기 PL 소자에 대하여, 실시예 3과 동일하게 하여 300K에서 특성 평가를 한 결과, SnF<sub>2</sub>(OEP)에 유래하는 570nm의 발광이 확인되었다. 외부 발광 효율은 1.4%였다. 또한 소자 발광 중 형광 성분이 49%, 지연 형광 성분이 51%였다.

[0236] <실시예 9(R)>

[0237] 막두께 100nm의 ITO로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판상에, 각 박막, 음극을 스핀 코트법 또는 진공 증착법으로 적층하였다. 먼저, ITO상에 폴리에틸렌디옥시티오펜과 폴리스티렌술폰산의 혼합물의 수용액(PEDOT:PSS 수용액)을 사용하여 40nm의 두께로 형성하였다. 다음으로 SnF<sub>2</sub>(OEP) 10mg과 PVCz 500mg의 디클로로메탄 10ml 용액을 사용하여, SnF<sub>2</sub>(OEP)와 PVCz의 혼합물의 박막을 100nm의 두께로 형성하였다. 다음으로 전극으로서의 마그네슘과 은의 합금(Mg/Ag=10/1)을 100nm의 두께로 제막하고, 마지막으로 은(Ag)을 10nm의 두께로 형성하여 유기 EL 소자를 작성하였다. 이 유기 EL 소자에 대하여, 실시예 5와 동일하게 하여 300K에서 특성 평가를 한 결과, SnF<sub>2</sub>(OEP)에 유래하는 570nm의 발광이 확인되었다. 외부 발광 효율은 0.01%였다. 또한 소자 발광 중 형광 성분이 48%, 지연 형광 성분이 52%였다.

[0238] <실시예 10(R)>

[0239] 유리 기판상에 진공 증착법으로 진공도 5.0×10<sup>-4</sup> Pa의 조건으로 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl(CBP)를 증착

원으로부터 증착하고, 박막을 0.2nm/초로 100nm의 두께로 형성하였다. 작성한 박막에 N2 레이저에 의해 337nm의 빛을 조사했을 때의 발광 스펙트럼을 5K에서 평가한 결과, 393nm의 형광 발광 및 488nm의 인광 발광이 확인되었다. 이 과정으로부터 화합물 CBP의 여기 일중항 에너지가 3.15eV, 여기 삼중항 에너지가 2.54eV임을 알 수 있었다. 실시예 1에서의 화합물(11)의 여기 일중항 에너지와 여기 삼중항 에너지의 측정 결과와 대비하면, CBP가 화합물(11)에 대하여 0.49eV 높은 여기 일중항 에너지, 0.01eV 낮은 여기 삼중항 에너지를 가지고 있음을 알 수 있었다.

[0240] <실시예 11>

[0241] 유리 기판상에 진공 증착법으로 진공도  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa의 조건으로 화합물(11)과 CBP를 다른 증착원으로부터 증착하고, 화합물(11)의 농도가 6wt%인 박막을 0.2nm/초로 100nm의 두께로 형성하여 유기 PL 소자로 하였다. 이 유기 PL 소자에 대하여, 실시예 3과 동일하게 하여 300K에서 특성 평가를 한 결과, 화합물(11)에 유래하는 478nm의 발광이 확인되었다. 외부 발광 효율은 17%였다. 또한 소자 발광 중 형광 성분이 45%, 지연 형광 성분이 55%였다.

[0242] 이 유기 PL 소자에 대하여, 상기와 동일하게 하여 150K, 200K, 및 250K에서 평가한 결과를 함께 표 4에 나타낸다.

표 4

온도	외부 발광 효율 (%)	형광 성분 (%)	지연 형광 성분 (%)
300K	17	45	55
250K	14	39	61
200K	10	41	59
150K	5	37	63

[0243]

[0244] <실시예 12>

[0245] 막두께 100nm의 ITO로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판상에, 각 박막을 진공 증착법으로 진공도  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa로 적층시켰다. 먼저, ITO상에 디페닐나프틸디아민(NPD)을 40nm의 두께로 형성하였다. 다음으로 mCP를 10nm의 두께로 형성하였다. 다음으로 화합물(11)과 mCP를 다른 증착원으로부터 공증착하여, 20nm의 두께로 형성하였다. 이 때, 화합물(11)의 농도는 6.0wt%였다.

[0246] 다음으로 3,3',5,5'-tetra[(m-pyridyl)-phen-3-yl]biphenyl(BP4mPy)을 40nm의 두께로 형성하였다. 나아가 불화리튬을 0.8nm의 두께로 형성하였다. 마지막으로, 전극으로서 알루미늄(Al)을 70nm의 두께로 형성하여 유기 EL 소자를 작성하였다. 이 유기 EL 소자에 대하여, 실시예 5와 동일하게 하여 300K에서 특성 평가를 한 결과, 화합물(11)에 유래하는 495nm의 발광이 확인되었다. 외부 발광 효율은 0.01mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에 있어서 5.5%였다. 또한 소자 발광 중 형광 성분이 60%, 지연 형광 성분이 40%였다.

[0247] 이상과 같이, 여기 일중항 에너지와 여기 삼중항 에너지의 차(ΔE)가 0.2eV 이하를 나타내는 화합물, 또는 일반식(1)로 표시되는 본 발명의 인돌로카르바졸 화합물은 지연 형광을 발광하는 재료로서 알려진 SnF<sub>2</sub>(OEP)(ΔE가 0.41eV)에 비해 고효율인 PL 발광 소자, 및 EL 발광 소자를 부여한다는 것을 알 수 있다.

[0248] <합성예 2>

[0249] 화합물(31)의 합성

[0250] 질소 분위기하, 1,2-시클로헥산디온 33.3g(0.30mol), 페닐히드라진 염산염 86.0g(0.60mol)과 에탄올 1000ml를 실온에서 교반하면서, 농황산 3.0g(0.031mol)을 5분에 걸쳐 적하한 후에, 65℃로 가열하면서 4시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 석출한 결정을 여과 추출하고, 에탄올(2×500ml)을 이용하여 세정을 실시하여, 보라색을 띤 갈색 결정 80.0g을 얻었다. 이 결정 72.0g(0.26mol), 트리플루오로아세트산 72.0g과 아세트산

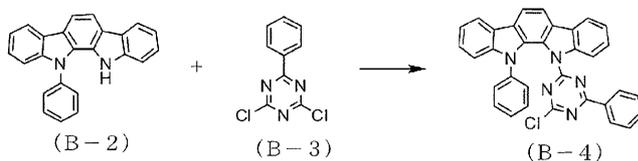
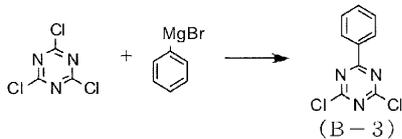
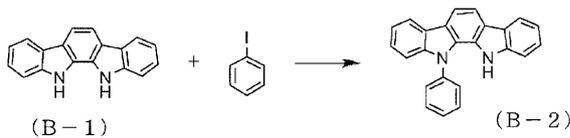
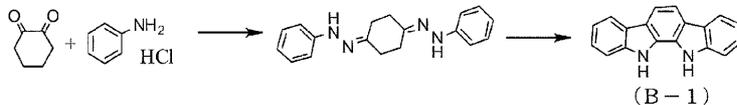
720.0g을 100℃로 가열하면서 15시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 석출한 결정을 여과 추출하고, 아세트산(200ml)으로 세정하였다. 리슬러리 정제하여, 백색 결정으로서 (B-1) 30.0g(수율 45%)을 얻었다.

[0251] 질소 분위기하, (B-1) 26.0g(0.10mol), 요오드벤젠 122.7g(0.60mol), 요오드화 구리 54.7g(0.29mol), 탄산칼륨 66.7g(0.48mol)과 퀴놀린 800ml를 190℃로 가열하면서 72시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 증류수(500ml)와 디클로로메탄(500ml)을 교반하면서 첨가하였다. 석출한 결정을 여과 분별한 후에, 유기층을 증류수(3×500ml)로 세정하였다. 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조한 후에, 황산마그네슘을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체로서 (B-2) 13.7g(수율 41%)을 얻었다.

[0252] 탈기 질소 치환한 2000ml 3구 플라스크에 염화 시아놀 72.2g(0.392mol), 탈수 테트라히드로푸란(THF) 500ml를 첨가하여 교반하였다. 플라스크 내 용액의 온도를 -20℃ 이하로 유지하면서 1mol/l 브롬화 페닐마그네슘, THF 용액 500ml를 동 플라스크 내에 2시간에 걸쳐 적하한 후, 0.5시간 교반을 계속하였다. 그 후, 동 플라스크 내에 톨루엔 300ml, 2N 염산 500ml를 플라스크 내 용액의 온도를 5℃ 이하로 유지하면서 첨가하였다. 플라스크 내 용액을 2000ml 분액 깔때기에 옮기고, 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 물 300ml로 2회 세정, 포화 식염수로 1회 세정한 후, 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하였다. 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 여과액을 2000ml 가지 플라스크(recovery flask)에 옮기고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 미황색 결정에 n-헥산 1.0kg을 첨가하고, 가열, 교반하였다. 그 후 냉각하고, 석출한 바늘형상 결정을 여과 추출, 건조하여 (B-3) 50.9g(0.225mol, 수율 57.4%)을 얻었다.

[0253] 탈기 질소 치환한 500ml 3구 플라스크에 56% 수소화나트륨 1.64g, 탈수 DMF 50ml를 첨가하고 교반하였다. 다음으로 (B-2) 10.0g(30.1mmol)을 탈수 DMF 60ml에 용해시킨 용액을 동 플라스크 내에 30분에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 1시간 교반을 계속하였다. 다음으로 (B-3) 7.00g(30.9mmol)을 탈수 DMF 60ml에 용해시킨 용액을 동 플라스크 내에 30분에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 하루동안 교반을 계속하였다. 다음으로 동 플라스크 내에 물 300g을 첨가하고, 석출한 황색 결정을 여과 추출하였다. 여과 추출한 황색 결정을 메탄올로 리슬러리하고, 건조시켜 (B-4) 15.0g(28.7mmol, 수율 95.6%)을 얻었다.

[0254] 반응식을 다음에 나타낸다.



[0255]

[0256] 질소 분위기하, p-브로모요오드벤젠 50g(177mmol), 카르바졸 30.0g (179.4mmol), 요오드화 구리 1.0g(5.25mmol), 인산3칼륨 187.5g(885mmol), 1,4-디옥산 500ml를 첨가하여 교반하였다. 거기에 트랜스-1,2-시클로헥산디아민 6.0g (52.5mmol)을 첨가하고, 110℃까지 가열하여 4시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 무기물을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사에 메탄올 600ml를 첨가하고, 2시간, 가열 리슬러리를 하였다. 냉각 후, 석출물을 여과 추출한 후 감압 건조를 실시하고, 얻은 갈색 결정의 (B-5) 50g을 얻었다. (140.0mmol, 수율 78.9%)을 얻었다.

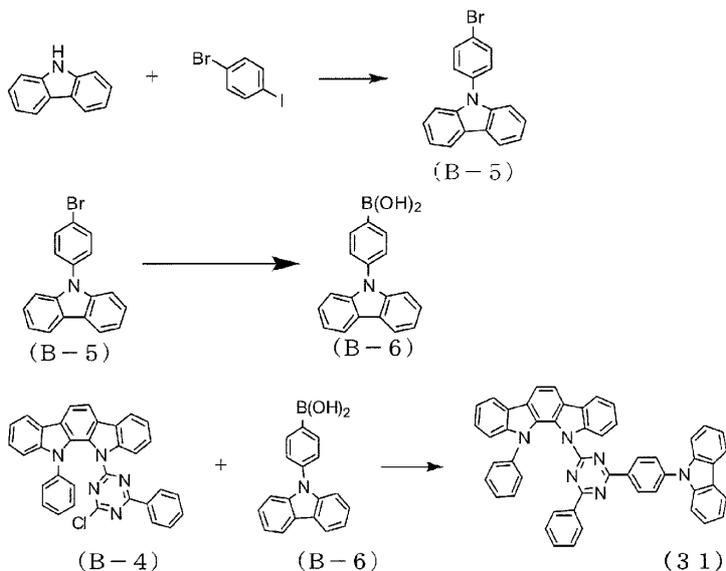
[0257] 질소 분위기하, 마그네슘 3.6g(149mmol), 탈수 THF 150ml 첨가하여, 가열 환류하였다. 거기에 (B-5)

40.0g(124mmol)을 탈수 THF 150ml에 용해한 용액을 동 플라스크 내에 30분에 걸쳐 적하한다. 그 후 2시간 계속 하였다. 원료의 소실을 확인하고 냉각하였다(A액).

[0258] 질소 분위기하, 트리메톡시보란 19.3g(186mmol), 탈수 THF 200ml 첨가하고, 얼음욕에 넣어 내부 온도 0℃ 이하로 하였다. 거기에, 상기 A액을 45분에 걸쳐 적하한 후 1시간 교반을 계속하였다. 동 플라스크에 메탄올 12ml를 첨가하고, 반응을 정지하였다. 그 후, 2M HCl 130ml를 첨가하여 실온에서 2시간 교반을 계속하였다. 석출한 결정을 여과 추출하였다. 여과액에 대하여 THF를 감압 증류 제거하고, 톨루엔으로 3회 추출하였다. 톨루엔층에 황산마그네슘을 첨가하고, 탈수한 후, 황산마그네슘을 여과 분별하였다. 여과액을 감압 농축하였다. 얻어진 고체에 대하여 아세트산에틸 300g을 첨가하고, 1시간, 가열 리슬러리를 하였다. 실온까지 냉각하고, 석출물을 여과 하였다. 그 후, 감압 건조하여 회색 고체의 (B-6) 25.7g(89.5mmol, 수율 72.2%)을 얻었다.

[0259] 탈기 질소 치환한 300ml 3구 플라스크에 상기에서 얻은 (B-4) 6.7g (12.9mmol), (B-6) 4.1g(14.2mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 1.5g (1.3mmol) 에탄올 50ml, 톨루엔 100ml를 첨가하여 교반하였다. 그 후, 탄산나트륨 6.5g(47.0mmol)을 물 50ml에 용해시키고, 동 플라스크 내에 첨가하여 85℃까지 가열하고 5시간 교반하였다. 일단, 실온까지 냉각한 후 물 100ml, 톨루엔 100ml를 첨가하여 교반한 후, 일단 불용물을 여과 분별하였다. 여과액을 1000ml 분액 깔때기에 옮기고, 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 100ml의 물로 3회 세정하고, 그 후, 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 그 후, 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써 황색 고체의 화합물(31) 6.9g(9.5mmol, 수율 73.6%)을 얻었다. EI-MS(M+1)은 729였다.

[0260] 반응식을 다음에 나타낸다.



[0261]

[0262] <합성에 3>

[0263] 화합물(130)의 합성

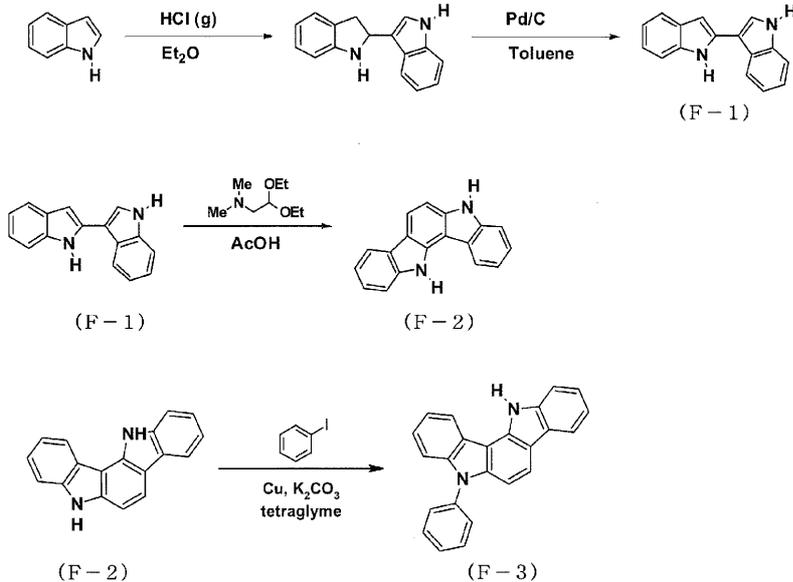
[0264] 질소 분위기하, 인돌 20.0g(0.17mol)의 탈수 디에틸에테르 300ml 용액을 실온에서 교반하면서, 농황산 211.7g(2.16mol)에 농염산 112.0g(1.10mol)을 1시간에 걸쳐 적하하여 발생시킨 염화 수소 가스를 뿜어넣었다. 반응 용액을 실온에서 15시간 교반한 후에, 아세트산에틸 121.0g과 포화 탄산수소나트륨 수용액 303.2g을 첨가 하였다. 수층을 아세트산에틸(2×100ml)로 추출한 후에, 유기층을 포화 탄산수소나트륨 수용액(100ml)과 증류수 (2×100ml)로 세정하였다. 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조한 후에, 황산마그네슘을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 톨루엔 150ml에 용해하고, 팔라듐/활성탄 2.5g을 첨가한 후에, 111℃로 가열 환류하면서 3시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 팔라듐/활성탄을 여과 분별하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 재결정에 의해 정제하여, 백색 결정으로서 (F-1) 14.7g(수율 37%)을 얻었다.

[0265] 질소 분위기하, (F-1) 14.1g(0.061mol), N,N'-디메틸아미노아세트알데히드디에틸아세탈 11.4g(0.071mol)과 아세트산 110.0g을 118℃로 가열 환류하면서 8시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 석출한 결정을 여과 추출하고, 아세트산(30ml)으로 세정하였다. 얻어진 결정을 리슬러리 정제하여, 백색 결정으로서 (F-2)

10.4g(수율 67%)을 얻었다.

[0266] 질소 분위기하, (F-2) 10.0g(0.039mol), 요오드벤젠 39.8g(0.20mol), 구리 6.2g(0.098mol), 탄산칼륨 8.1g(0.059mol), 테트라글라임 200ml를 첨가하여 교반하였다. 그 후 190℃까지 가열하고, 24시간 교반하였다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후에, 구리, 무기물을 여과 분별하였다. 여과액에 증류수 200ml를 첨가하여 교반하고, 석출한 결정을 여과 분별하였다. 이것을 감압 건조한 후 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 분말의 (F-3) 9.7g(0.029mol, 수율 75%)을 얻었다.

[0267] 반응식을 다음에 나타낸다.

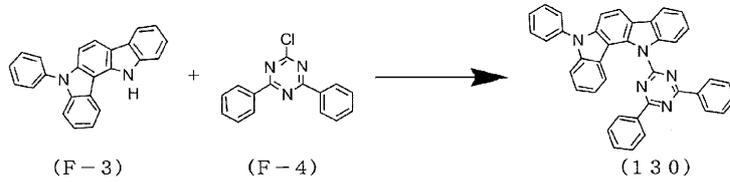
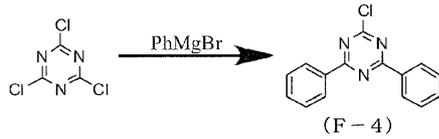


[0268]

[0269] 다음으로 탈기 질소 치환한 200ml 3구 플라스크에 염화 시아놀 12.5g (0.068mol), 탈수 THF 55ml를 첨가하고, 얼음욕 안에서 질소 기류하에 교반하였다. 그 후, 32% 브롬화 페닐마그네슘 THF 용액 105.6g(0.186mol)을 동 플라스크 내에 2시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 중의 온도는 15℃ 이하를 유지하였다. 적하 종료 후 1.5시간 교반을 계속하였다. 그 후, 동 플라스크 내에 톨루엔 80g을 첨가하였다. 그 후, 얼음욕 안에서 냉각을 실시하고, 동 플라스크 내에 12% HCl 수용액 76.5g(0.254mol)을 15분에 걸쳐 적하하였다. 적하 중의 온도는 30℃ 이하를 유지하였다. 플라스크 내용물을 500ml 분액 깔때기에 옮기고, 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 100ml의 물로 3회 세정하고, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사에 메탄올 110g을 첨가하고, 교반을 1시간 실시한 후에 석출물을 여과 분별하고, 진공 건조기로 감압 건조하여 (F-4) 14.5g(6.5mmol, 수율 50.2%)을 얻었다.

[0270] 탈기 질소 치환한 2000ml 3구 플라스크에 55% 수소화나트륨 2.18g (50.0mmol), 탈수 DMF 70ml를 첨가하고, 질소 기류하에서 교반을 실시한다. (F-3) 13.5g(40.6mmol)에 탈수 DMF 150ml를 첨가하여 용해시키고, 그 후, 동 플라스크 내에 10분에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 1시간 교반을 계속하였다. 다음으로 (F-4) 10.4g(39.0mmol)의 탈수 DMF 150ml 용액을, 동 플라스크 내에 1시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 3시간 교반을 계속하였다. 그 후 물 600g을 첨가하고, 석출한 결정을 여과 추출하였다. 여과 추출한 결정을 물 300g으로 2회 리슬러리하고, 그 후 메탄올 300g으로 리슬러리를 실시하였다. 얻어진 결정을 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 황색 고체의 화합물(130) 13.1g(23.2mmol, 수율 57.2%)을 얻었다. 화합물(130)의 EI-MS(M+1)은 564였다.

[0271] 반응식을 다음에 나타낸다.



[0272]

[0273] <합성예 4>

[0274] 화합물(183)의 합성

[0275]

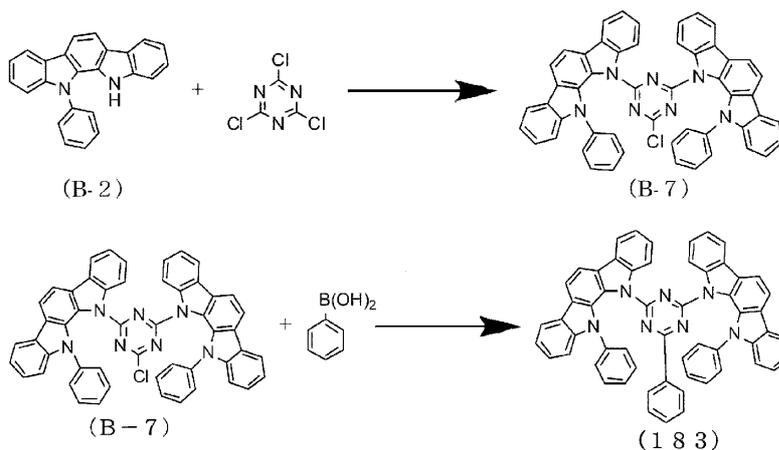
탈기 질소 치환한 500ml 3구 플라스크에 55% 수소화나트륨 2.16g(49.5mmol), 탈수 DMF 70ml를 첨가하고, 질소 기류하에서 교반하였다. 합성예 2에 기재된 방법으로 얻은 (B-2) 13.7g(41.2mmol)을 탈수 DMF 70ml에 첨가하여 용해하고, 그 후, 동 플라스크 내에 15분에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 1시간 교반을 계속하였다. 그 후, 염화 시아놀 3.76g(20.4mmol)을 탈수 DMF 70ml에 첨가하여 용해하고, 그 후, 동 플라스크 내에 15분에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 2시간 교반을 계속한 후, 물 350g을 첨가하고, 석출한 결정을 여과 추출하였다. 여과 추출한 결정을 물 300g으로 2회 리슬러리하고, 그 후 메탄올 300g으로 리슬러리를 실시하였다. 이것을 감압 건조한 후, 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 분말의 (B-7) 10.9g(14.0mmol, 수율 70.0%)을 얻었다.

[0276]

300ml 3구 플라스크에 (B-7) 10.0g(12.9mmol), 페닐보론산 2.0g(16.4mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) 1.5g(1.3mmol) 에탄올 50ml, 톨루엔 100ml를 첨가하여 교반시켰다. 그 후, 탄산나트륨 6.5g(47.0mmol)을 물 50ml에 용해하고, 동 플라스크 내에 첨가하여 85℃까지 가열하고, 5시간 교반하였다. 일단 실온까지 냉각한 후, 물 100ml, 톨루엔 100ml를 첨가하여 교반한 후, 일단 불용물을 여과 분별하였다. 여과액을 1000ml 분액 깔때기에 옮기고, 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 100ml의 물로 3회 세정하고, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후 용매를 감압 증류 제거하였다. 그 후 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 황색 고체의 화합물(183) 5.3g(6.5mmol, 수율 50.2%)을 얻었다. 화합물(183)의 EI-MS(M+1)은 818이었다.

[0277]

반응식을 다음에 나타낸다.



[0278]

[0279] <합성예 5>

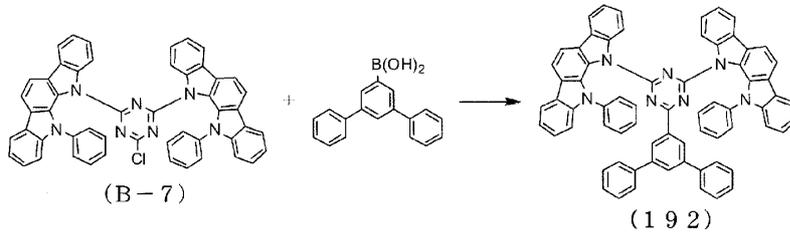
[0280] 다음에 제시하는 반응식에 따라 화합물(192)를 합성하였다.

[0281]

300ml 3구 플라스크에 (B-7) 10.0g(12.9mmol), (3,5-디페닐페닐)보론산 4.5g (16.4mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 1.5g(1.3mmol) 에탄올 50ml, 톨루엔 100ml를 첨가하여 교반시켰다. 그 후, 탄산나트륨 6.5g(47.0mmol)을 물 50ml에 용해시키고, 동 플라스크 내에 첨가하여 85℃까지 가열하고, 5시간 교반하였다. 일

단 실온까지 냉각한 후, 물 100ml, 톨루엔 100ml를 첨가하여 교반한 후, 일단 불용물을 여과 분별하였다. 여과액을 1000ml 분액 깔때기에 옮기고, 유기층과 수층으로 분획하였다. 유기층을 100ml의 물로 3회 세정하고, 그 후 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 탈수하고, 일단 황산마그네슘을 여과 분별한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 그 후 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 황색 고체의 화합물(192) 4.7g (4.8mmol, 수율 37.5%)을 얻었다. 화합물(192)의 EI-MS(M+1)은 971이었다.

[0282] 반응식을 다음에 나타낸다.



[0283]

[0284] <실시예 13>

[0285] 실시예 1에 있어서, 화합물(11) 대신에 화합물(31), (130), (183) 또는 (192)를 사용한 것 외에는 동일하게 하여 박막을 형성하였다. 실시예 1과 동일하게 하여, 작성한 박막에 N2 레이저에 의해 337nm의 빛을 조사했을 때의 박막으로부터의 발광 스펙트럼을 온도 5K에서 평가하였다. 형광 발광 및 인광 발광이 확인되었다. 형광 발광 파장(Fλ) 및 인광 발광 파장(Pλ)으로부터, 각 화합물의 여기 일중항 에너지(S1) 및 여기 삼중항 에너지(T1)를 구하였다. 또한 (S1)과 (T1)의 차(ΔE)를 구하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

화합물	Fλ nm	Pλ nm	S1 eV	T1 eV	ΔE eV
31	503	521	2.47	2.38	0.09
130	500	500	2.48	2.48	0.00
183	456	470	2.72	2.64	0.08
192	468	479	2.65	2.59	0.06

[0286]

[0287] <실시예 14~17>

[0288] 실시예 3에 있어서 화합물(11) 대신에 화합물(31), (130), (183) 또는 (192)를 사용한 것 외에는 동일하게 하여 유기 PL 소자를 얻었다. 이 PL 소자에 대하여, 실시예 3과 동일하게 하여 150K-350K에서 특성 평가를 실시하였다. 표 6에 결과를 나타낸다.

표 6

화합물	온도 K	외부 발광 효율 (%)	형광 성분 (%)	지연 형광 성분 (%)
31	350	30	13	87
31	325	27	14	86
31	300	33	13	87
31	250	35	10	90
31	200	35	10	90
31	150	42	9	91
130	325	23	30	70
130	300	30	16	84
130	250	40	15	85
130	200	47	16	84
130	150	50	21	79
183	350	36	58	42
183	325	41	58	42
183	300	46	52	48
183	250	44	54	46
183	200	48	53	47
183	150	57	61	39
192	350	29	55	45
192	325	39	45	55
192	300	45	39	61
192	250	41	43	57
192	200	45	41	59
192	150	60	49	51

[0289]

[0290] <실시예 18>

[0291] 실시예 12에 있어서 화합물(11) 대신에 화합물(31)을 사용하고, BP4mPy 대신에 BPhen을 사용하고, 알루미늄(A1)의 막두께를 100nm로 한 것 외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성하였다. 얻어진 유기 EL 소자에 대하여, 실시예 12와 동일하게 하여 외부전원을 접속해 직류 전압을 인가하면서, 하마마츠 포토닉스(주) 제품 C9920-02형 절대양자수율 측정장치를 이용하여, 300K에서 특성 평가를 실시하였다. 그 결과, 화합물(31)에 유래하는 520nm의 발광이 확인되었다. 외부 발광 효율은 0.1mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에 있어서 5.6%였다. 또한 실시예 12와 동일하게 하여 이 소자의 시간분해 스펙트럼을 평가한 결과, 소자 발광 중 형광 성분이 44%, 지연 형광 성분이 56%였다.

[0292] <실시예 19>

[0293] 실시예 18에 있어서 화합물(31) 대신에 화합물(130)을 사용한 것 외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성하였다. 얻어진 유기 EL 소자에 대하여, 실시예 18과 동일하게 하여 300K에서 특성 평가를 실시하였다. 그 결과, 화합물(130)에 유래하는 500nm의 발광이 확인되었다. 외부 발광 효율은 0.2mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에 있어서 4.1%였다. 소자 발광 중 형광 성분이 61%, 지연 형광 성분이 38%였다.

[0294] <실시예 20>

[0295] 실시예 18에 있어서 화합물(31) 대신에 화합물(183)을 사용한 것 외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성하였다. 얻어진 유기 EL 소자에 대하여, 실시예 18과 동일하게 하여 300K에서 특성 평가를 실시하였다. 그 결과, 화합물(183)에 유래하는 490nm의 발광이 확인되었다. 외부 발광 효율은 0.01mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에 있어서 4.4%였

다. 소자 발광 중 형광 성분이 59%, 지연 형광 성분이 41%였다.

[0296] <실시에 21>

[0297] 실시예 18에 있어서 화합물(31) 대신에 화합물(192)를 사용한 것 외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성하였다. 얻어진 유기 EL 소자에 대하여, 실시예 18과 동일하게 하여 300K에서 특성 평가를 실시하였다. 그 결과, 화합물 192에 유래하는 493nm의 발광이 확인되었다. 외부 발광 효율은 0.01mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에 있어서 3.7%였다. 소자 발광 중 형광 성분이 53%, 지연 형광 성분이 47%였다.

[0298] <실시에 22>

[0299] 막두께 100nm의 ITO로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판상에, 각 박막을 진공 증착법으로 진공도 5.0×10<sup>-4</sup> Pa로 적층시켰다. 먼저, ITO상에 디페닐나프틸디아민(NPD)을 40nm의 두께로 형성하였다. 다음으로 mCP를 10nm의 두께로 형성하였다. 다음으로 화합물(130)을 20nm의 두께로 형성하였다. 다음으로 Bphen을 40nm의 두께로 형성하였다. 나아가, 불화 리튬을 0.8nm의 두께로 형성하였다. 마지막으로 전극으로서 알루미늄(Al)을 100nm의 두께로 형성하여 유기 EL 소자를 작성하였다.

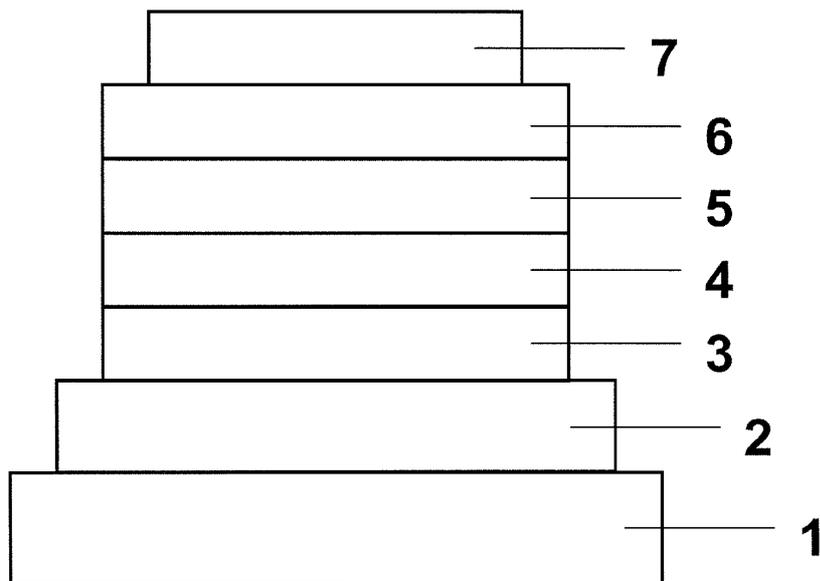
[0300] 얻어진 유기 EL 소자에 외부전원을 접속하여 직류 전압을 인가하면서, 실시예 5와 동일하게 하여 300K에서 특성 평가를 실시하였다. 그 결과, 화합물(130)에 유래하는 525nm의 발광이 확인되었다. 외부 발광 효율은 0.03mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에 있어서 5.8%였다. 소자 발광 중 형광 성분이 59%, 지연 형광 성분이 41%였다.

**산업상 이용가능성**

[0301] 본 발명의 유기 발광 재료를 이용한 형광 및 지연 형광형의 유기 발광 소자는 고휘도·고효율로 발광시킬 수 있게 된다. 본 발명의 유기 EL 소자는 저전압에 있어서 고휘도·고효율로 발광시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 유기 EL 소자는 플랫 패널 디스플레이(예를 들면 OA 컴퓨터용이나 벽걸이 텔레비전), 차재(車載) 표시 소자, 휴대 전화 표시나 면 발광체로서의 특징을 살린 광원(예를 들면 복사기의 광원, 액정 디스플레이나 계기류의 백라이트 광원), 표시판, 표시등 등의 조명 분야에의 응용을 고려할 수 있어 그 기술적 가치가 크다.

**도면**

**도면1**



专利名称(译)	有机发光材料和有机发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020120112517A</a>	公开(公告)日	2012-10-11
申请号	KR1020127017497	申请日	2010-12-02
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社 国立大学法人九州大学 让我们用这个库的库号九州钻石恋		
申请(专利权)人(译)	Sinnit铁路寿美健化学株式会社 고쿠리쓰다이가쿠호진규슈다이가쿠		
[标]发明人	ENDO AYATAKA 엔도아야타카 ADACHI CHIHAYA 아다치치하야 YOSHIMURA KAZUAKI 요시무라카즈아키 KAWADA ATSUSHI 카와다아츠시 MIYAZAKI HIROSHI 미야자키히로시 KAI TAKAHIRO 카이타카히로		
发明人	엔도아야타카 아다치치하야 요시무라카즈아키 카와다아츠시 미야자키히로시 카이타카히로		
IPC分类号	C09K11/06 C07D519/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/5012 C09K11/06 C09B57/00 H05B33/10 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C07D209/86 C07D487/04 C09K2211/1018 Y10S428/917		
代理人(译)	Yundongyeol		
优先权	2009277838 2009-12-07 JP 2010040036 2010-02-25 JP		
其他公开文献	KR101317923B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

它提供了一个光使用相同的，以改善有机发光器件的发光效率，例如有机EL元件和有机PL元件发光材料和有机发光器件的荧光。吡啶作为本发明的荧光发光材料是由下述通式(1)包括具有吡啶骨架的化合物。本发明的有机发光器件具有阳极和层叠于基板上的阴极，和在所述发光层中的有机发光材料之间的发光层，其包括具有比有机发光材料作为主体材料更高的激发三重态能量的有机化合物有一个有机EL元素。在式(1)中，环A表示由相邻的环和稠合的式(1a)中，其中，是由环B表示的杂环表示的芳香环为式(1b)相邻环缩合，Ar是芳族烃基或芳香族杂环基，R表示氢或1价取代基。n表示1至4的整数；公布的专利10-2012-0112517

