



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0143393
 (43) 공개일자 2014년12월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07D 487/16* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7028198
- (22) 출원일자(국제) 2013년03월07일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년10월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/056245
- (87) 국제공개번호 WO 2013/133359
 국제공개일자 2013년09월12일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2012-053437 2012년03월09일 일본(JP)

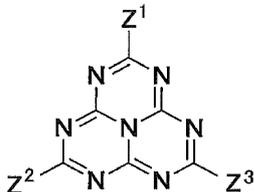
- (71) 출원인
고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠
 일본국 후쿠오카켄 후쿠오카시 히가시쿠 하코자키
 6초메 10반 1고
- (72) 발명자
아다치 지하야
 일본국 후쿠오카켄 후쿠오카시 히가시쿠 하코자키
 6초메 10반 1고 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가
 쿠 나이
나카가와 데츠야
 일본국 후쿠오카켄 후쿠오카시 히가시쿠 하코자키
 6초메 10반 1고 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가
 쿠 나이
리 지에
 일본국 후쿠오카켄 후쿠오카시 히가시쿠 하코자키
 6초메 10반 1고 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가
 쿠 나이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **발광 재료 및 유기 발광 소자**

(57) 요약

하기 일반식으로 나타내는 화합물은, 유기 발광 소자의 발광 재료로서 유용하다. 하기 일반식의 Z^1 , Z^2 및 Z^3 은 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다.



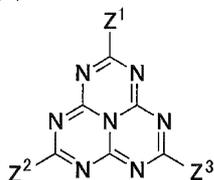
특허청구의 범위

청구항 1

하기 일반식 (1) 로 나타내는 화합물로 이루어지는, 발광 재료.

[화학식 1]

일반식 (1)



[일반식 (1) 에 있어서, Z¹, Z² 및 Z³ 은, 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

일반식 (1) 의 Z¹, Z² 및 Z³ 이 동일한 것을 특징으로 하는 발광 재료.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

일반식 (1) 의 Z¹, Z² 및 Z³ 이, 각각 독립적으로 치환 아미노기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 헤테로아릴기인 것을 특징으로 하는 발광 재료.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

일반식 (1) 의 Z¹, Z² 및 Z³ 이, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 디아릴아미노기인 것을 특징으로 하는 발광 재료.

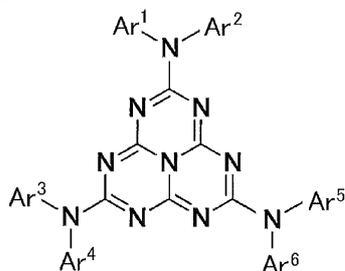
청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 화합물이 일반식 (2) 로 나타내는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 발광 재료.

[화학식 2]

일반식 (2)



[일반식 (2) 에 있어서, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵ 및 Ar⁶ 은, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타낸다.]

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

일반식 (1) 의 Z^1 , Z^2 및 Z^3 이, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 디아릴아미노기로 치환된 아릴기인 것을 특징으로 하는 발광 재료.

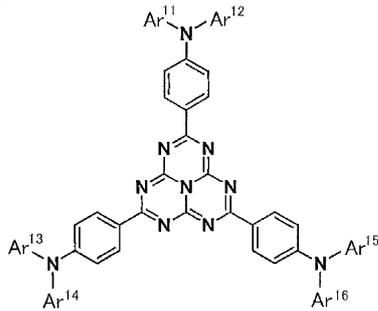
청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 화합물이 일반식 (3) 으로 나타내는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 발광 재료.

[화학식 3]

일반식 (3)



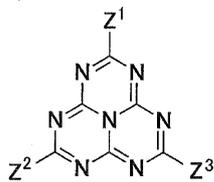
[일반식 (3) 에 있어서, Ar^{11} , Ar^{12} , Ar^{13} , Ar^{14} , Ar^{15} 및 Ar^{16} 은, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타낸다.]

청구항 8

하기 일반식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는, 지연 형광체.

[화학식 4]

일반식 (1)



[일반식 (1) 에 있어서, Z^1 , Z^2 및 Z^3 은, 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다.]

청구항 9

발광 재료로서, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 발광 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 발광층을 포함하는 적어도 1 층의 유기층을 갖는 유기 일렉트로루미네선스 소자로서, 상기 발광층에 상기 발광 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네선스 소자인, 유기 발광 소자.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

지연 형광을 방사하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 헵타아자페날렌 골격을 갖는 발광 재료와 그 발광 재료를 사용한 유기 일렉트로루미네선스 소자 (유기 EL 소자) 등의 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 헵타아자페날렌 골격을 갖는 화합물이나 그 용도에 관한 연구가, 지금까지 다양하게 이루어져 오고 있다. 예를 들어, 헵타아자페날렌 골격을 갖는 화합물은, 자외선 흡수제로서 유용하여, 화장품이나 의약품으로서 응용할 수 있는 것이 발견되어 있다 (예를 들어 특허문헌 1 ~ 3 참조).

[0003] 헵타아자페날렌 골격을 갖는 화합물을 유기 발광 소자의 재료로서 사용하는 것에 대해서는, 오랫동안 검토되어 있지 않았다. 그러나, 최근들어, 헵타아자페날렌 골격을 갖는 화합물이 홀 주입 재료로서 유용하다는 것이 발견되기에 이르렀다 (특허문헌 4 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 국제 공개 공보 2008/83974호
- (특허문헌 0002) 국제 공개 공보 2008/83975호
- (특허문헌 0003) 국제 공개 공보 2007/6807호
- (특허문헌 0004) 국제 공개 공보 2010/614호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이와 같이 헵타아자페날렌 골격을 갖는 화합물에 대해서는, 지금까지 다양한 검토가 이루어지고 있으며, 유기 일렉트로루미네선스 소자로의 응용에 관한 제안도 몇 가지 이루어져 있다. 그러나, 헵타아자페날렌 골격을 갖는 화합물의 전부에 대해 망라적인 연구가 다하여져 있다고는 할 수 없다. 특히, 헵타아자페날렌 골격을 갖는 화합물의 유기 일렉트로루미네선스 소자의 발광 재료로서의 유용성을 구체적으로 확인한 문헌은 눈에 띄지 않는다. 또, 헵타아자페날렌 골격을 갖는 화합물의 화학 구조와 그 화합물의 발광 재료로서의 유용성의 관계를 논한 문헌도 눈에 띄지 않는다. 이 때문에, 현시점에서는 화학 구조에 기초하여 발광 재료로서의 유용성을 예측하는 것은 곤란한 상황에 있다. 본 발명자들은 이들 과제를 고려하여, 헵타아자페날렌 골격을 갖는 화합물의 발광 재료로서의 유용성에 대해 검토하고, 유용한 지견을 얻는 것을 목적으로 하여 검토를 진행하였다. 또, 발광 재료로서 유용한 화합물의 일반식을 이끌어내어, 유용한 발광 재료를 일반화하는 것도 목적으로 하여 예의 검토를 진행하였다.

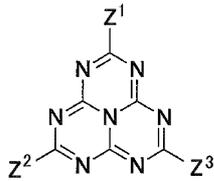
과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 검토를 진행한 결과, 본 발명자들은, 헵타아자페날렌 골격을 갖는 특정한 화합물이 유기 발광 소자의 발광 재료로서 유용한 것을 알아내었다. 특히, 헵타아자페날렌 골격을 갖는 화합물 중에, 지연 형광 재료로서 유용한 화합물이나 발광 효율이 매우 높은 화합물이 있는 것을 처음으로 알아내어, 종래는 제안되어 있지 않았던 우수한 유기 발광 소자를 저비용으로 제공할 수 있는 것을 밝혔다. 본 발명자들은, 이 지견에 기초하여, 상기 과제를 해결하는 수단으로서, 이하의 본 발명을 제공하기에 이르렀다.

[0007] [1] 하기 일반식 (1) 로 나타내는 화합물로 이루어지는 발광 재료.

[0008] [화학식 1]

일반식 (1)



[0009]

[0010] [일반식 (1) 에 있어서, Z¹, Z² 및 Z³ 은, 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다.]

[0011] [2] 일반식 (1) 의 Z¹, Z² 및 Z³ 이 동일한 것을 특징으로 하는 [1] 에 기재된 발광 재료.

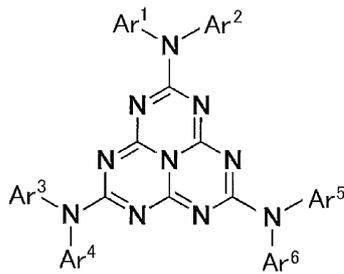
[0012] [3] 일반식 (1) 의 Z¹, Z² 및 Z³ 이, 각각 독립적으로 치환 아미노기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 헤테로아릴기인 것을 특징으로 하는 [1] 또는 [2] 에 기재된 발광 재료.

[0013] [4] 일반식 (1) 의 Z¹, Z² 및 Z³ 이, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 디아릴아미노기인 것을 특징으로 하는 [1] 또는 [2] 에 기재된 발광 재료.

[0014] [5] 상기 화합물이 일반식 (2) 로 나타내는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 [4] 에 기재된 발광 재료.

[0015] [화학식 2]

일반식 (2)



[0016]

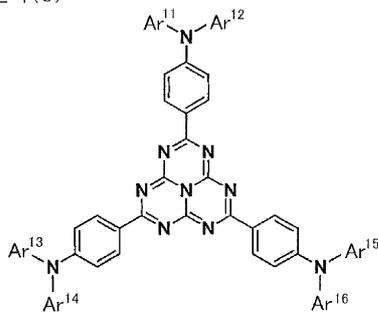
[0017] [일반식 (2) 에 있어서, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵ 및 Ar⁶ 은, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타낸다.]

[0018] [6] 일반식 (1) 의 Z¹, Z² 및 Z³ 이, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 디아릴아미노기로 치환된 아릴기인 것을 특징으로 하는 [1] 또는 [2] 에 기재된 발광 재료.

[0019] [7] 상기 화합물이 일반식 (3) 으로 나타내는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 [6] 에 기재된 발광 재료.

[0020] [화학식 3]

일반식 (3)



[0021]

[0022] [일반식 (3) 에 있어서, Ar¹¹, Ar¹², Ar¹³, Ar¹⁴, Ar¹⁵ 및 Ar¹⁶ 은, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타낸다.]

[0023] [8] 상기 일반식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 지연 형광체.

[0024] [9] 발광 재료로서, [1] ~ [8] 중 어느 한 항에 기재된 발광 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

[0025] [10] 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 발광층을 포함하는 적어도 1 층의 유기층을 갖는 유기 일렉트로루미네선스 소자로서, 상기 발광층에 상기 발광 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네선스 소자인 [9] 에 기재된 유기 발광 소자.

[0026] [11] 지연 형광을 방사하는 것을 특징으로 하는 [9] 또는 [10] 에 기재된 유기 발광 소자.

발명의 효과

[0027] 일반식 (1) 로 나타내는 화합물은, 유기 발광 소자의 발광 재료로서 유용하다. 일반식 (1) 로 나타내는 화합물군에는, 지연 형광을 나타내는 것이나, 발광 효율이 매우 높은 것이 포함된다. 또, 본 발명의 유기 발광 소자는, 지연 형광을 나타내는 것이나, 발광 효율이 매우 높은 것이 포함된다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1 은 유기 일렉트로루미네선스 소자의 층 구성예를 나타내는 개략 단면도이다.

도 2 는 실시예 1 에 있어서의 포토루미네선스 발광 스펙트럼이다.

도 3 은 실시예 1 에 있어서의 포토루미네선스 과도 감쇠를 나타내는 그래프이다.

도 4 는 실시예 1 에 있어서의 일렉트로루미네선스 발광 스펙트럼이다.

도 5 는 실시예 2 에 있어서의 포토루미네선스 발광 스펙트럼이다.

도 6 은 실시예 2 에 있어서의 포토루미네선스 과도 감쇠를 나타내는 그래프이다.

도 7 은 실시예 2 에 있어서의 일렉트로루미네선스 발광 스펙트럼이다.

도 8 은 실시예 2 의 유기 일렉트로루미네선스 소자의 전류 밀도-전압 특성-휘도 특성을 나타내는 그래프이다.

도 9 는 실시예 2 의 유기 일렉트로루미네선스 소자의 외부 양자 효율-전류 밀도 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

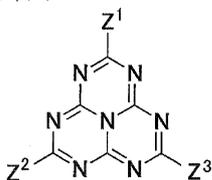
[0029] 이하에 있어서, 본 발명의 내용에 대하여 상세하게 설명한다. 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 대표적인 실시양태나 구체예에 기초하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그러한 실시양태나 구체예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에 있어서 「~」를 사용하여 나타내는 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

[0030] [일반식 (1) 로 나타내는 화합물]

[0031] 본 발명의 화합물은, 하기의 일반식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는다.

[0032] [화학식 4]

일반식 (1)



[0033]

[0034] 일반식 (1) 에 있어서, Z¹, Z² 및 Z³ 은, 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다. 여기서 말하는 치환기는, 수소 원자 이외의 원자 또는 원자단을 의미한다.

[0035] Z¹, Z² 및 Z³ 이 나타내는 치환기로서 바람직한 것은, 치환 아미노기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 헤테로아릴기이다. Z¹, Z² 및 Z³ 은, 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. 바람직한 것은, Z¹, Z² 및 Z³ 이 모두 동일한 경우이다.

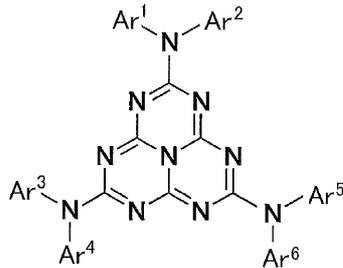
- [0036] Z^1 , Z^2 및 Z^3 이 취할 수 있는 치환 아미노기는, $-N(R^1)(R^2)$ 로 나타내는 구조를 갖는 기이고, 여기서 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다. R^1 및 R^2 로는, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 헤테로아릴기인 것이 바람직하고, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 헤테로아릴기인 것이 보다 바람직하며, 치환 혹은 무치환의 아릴기인 것이 더욱 바람직하다. R^1 및 R^2 는 동일해도 되고 상이해도 되지만, 동일한 것이 바람직하다. 또, R^1 및 R^2 는 서로 결합하여 고리형 구조를 형성하고 있어도 된다. 그러한 고리형 구조를 형성하고 있는 기의 구체예로서, 카르바졸릴기를 들 수 있다. Z^1 , Z^2 및 Z^3 이 취할 수 있는 치환 아미노기의 특히 바람직한 예로서, 치환 혹은 무치환의 디아릴아미노기를 들 수 있고, 구체예로서, 디페닐아미노기, 디(4-플루오로페닐)아미노기를 예시할 수 있다.
- [0037] Z^1 , Z^2 및 Z^3 이 취할 수 있는 아릴기는, 1 개의 방향 고리로 이루어지는 것이어도 되고, 2 이상의 방향 고리가 융합한 구조를 갖는 것이어도 된다. 아릴기의 탄소수는, 6 ~ 22 인 것이 바람직하고, 6 ~ 18 인 것이 보다 바람직하고, 6 ~ 14 인 것이 더욱 바람직하며, 6 ~ 10 인 것 (즉 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기) 이 보다 더 바람직하다. 아릴기는 치환되어 있어도 되고, 그 경우의 치환기로는, 할로겐 원자, 치환 아미노기, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 헤테로아릴기인 것이 바람직하며, 할로겐 원자, 치환 아미노기인 것이 보다 바람직하다. Z^1 , Z^2 및 Z^3 이 취할 수 있는 아릴기가 치환되어 있는 경우의 치환기의 수는, 1 ~ 5 인 것이 바람직하고, 1 ~ 4 인 것이 보다 바람직하며, 1 ~ 3 인 것이 더욱 바람직하다. 복수의 치환기를 갖는 경우, 각 치환기는 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. Z^1 , Z^2 및 Z^3 이 취할 수 있는 치환 혹은 무치환의 아릴기의 특히 바람직한 예로서, 디아릴아미노기로 치환된 아릴기를 들 수 있다. 구체예로서, 4-(디페닐아미노)페닐기, 4-[디(4-tert-부틸페닐)아미노]페닐기, 4-[디(4-메틸페닐)아미노]페닐기, 4-[디(4-에틸페닐)아미노]페닐기, 4-[디(4-프로필페닐)아미노]페닐기, 4-[디(4-이소프로필페닐)아미노]페닐기, 4-[디(3,5-디메틸페닐)아미노]페닐기, 4-[디(3,5-디에틸페닐)아미노]페닐기, 4-[디(2,4,6-트리메틸페닐)아미노]페닐기, 4-[디(1-나프틸)아미노]페닐기, 4-[디(2-나프틸)아미노]페닐기를 예시할 수 있다.
- [0038] Z^1 , Z^2 및 Z^3 이 취할 수 있는 헤테로아릴기는, 1 개의 고리로 이루어지는 것이어도 되고, 2 이상의 고리가 융합한 구조를 갖는 것이어도 된다. 헤테로아릴기의 탄소수는, 3 ~ 21 인 것이 바람직하고, 3 ~ 17 인 것이 보다 바람직하고, 3 ~ 13 인 것이 더욱 바람직하며, 3 ~ 9 인 것이 보다 더 바람직하다. 헤테로아릴기는 치환되어 있어도 되고, 그 경우의 치환기로는, 할로겐 원자, 치환 아미노기, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 헤테로아릴기인 것이 바람직하며, 할로겐 원자, 치환 아미노기인 것이 보다 바람직하다. Z^1 , Z^2 및 Z^3 이 취할 수 있는 헤테로아릴기가 치환되어 있는 경우의 치환기의 수는, 1 ~ 4 인 것이 바람직하고, 1 ~ 3 인 것이 보다 바람직하며, 1 또는 2 인 것이 더욱 바람직하다. 복수의 치환기를 갖는 경우, 각 치환기는 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0039] 본 명세서에서 말하는 알킬기는, 직사슬형이어도 되고, 분지형이어도 되고, 고리형이어도 된다. 바람직한 것은 직사슬형 또는 분지형의 알킬기이다. 알킬기의 탄소수는, 1 ~ 20 인 것이 바람직하고, 1 ~ 12 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 6 인 것이 더욱 바람직하며, 1 ~ 3 인 것 (즉 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기) 이 보다 더 바람직하다. 고리형의 알킬기로는, 예를 들어 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기를 들 수 있다.
- [0040] 본 명세서에서 말하는 할로겐 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자인 것이 바람직하고, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자인 것이 보다 바람직하며, 불소 원자, 염소 원자인 것이 더욱 바람직하다.
- [0041] 알킬기나 아릴기나 헤테로아릴기의 치환기로는, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 치환 혹은 무치환의 헤테로아릴기, 치환 혹은 무치환의 알콕시기, 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기, 치환 혹은 무치환의 헤테로아릴옥시기를 들 수 있다. 치환기로서 채용할 수 있는 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기의 설명과 바람직한 범위는, 상기와 동일하다. 또, 치환기로서 채용할 수 있는 알콕시기는, 직사슬형이어도 되고, 분지형이어도 되고, 고리형이어도 된다. 바람직한 것은 직사슬형 또는 분지형의 알콕시기이다. 알콕시기의 탄소수는, 1 ~ 20 인 것이 바람직하고, 1 ~ 12 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 6 인 것이 더욱 바람직하며, 1 ~ 3 인 것 (즉 메톡시기, 에톡시기, n-프로톡시기, 이소프로톡시기) 이 보다 더 바람직하다. 고리형의 알콕시기로는, 예를 들어 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기, 시클로헵틸옥시기를 들 수 있다. 또, 치환기로서 채용할 수 있는 아릴옥시기는, 1 개의 방향 고리로 이루어지는 것이어도 되고, 2 이상의 방향 고리가 융합

한 구조를 갖는 것이어도 된다. 아릴옥시기의 탄소수는, 6 ~ 22 인 것이 바람직하고, 6 ~ 18 인 것이 보다 바람직하고, 6 ~ 14 인 것이 더욱 바람직하며, 6 ~ 10 인 것 (즉 페닐옥시기, 1-나프틸옥시기, 2-나프틸옥시기) 이 보다 더 바람직하다. 또한, 치환기로서 채용할 수 있는 헤테로아릴옥시기는, 1 개의 고리로 이루어지는 것이어도 되고, 2 이상의 고리가 융합한 구조를 갖는 것이어도 된다. 헤테로아릴옥시기의 탄소수는, 3 ~ 21 인 것이 바람직하고, 3 ~ 17 인 것이 보다 바람직하고, 3 ~ 13 인 것이 더욱 바람직하며, 3 ~ 9 인 것이 보다 더 바람직하다.

[0042] 본 발명의 화합물은, 하기의 일반식 (2) 로 나타내는 구조를 갖는 것인 것이 바람직하다. 일반식 (2) 로 나타내는 화합물군은, 특히 지연 형광을 나타내는 것을 포함하는 점에서 바람직하다.

[0043] [화학식 5]

일반식 (2)

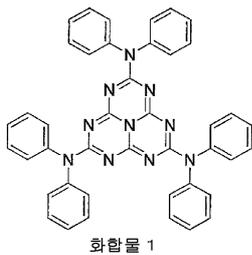


[0044]

[0045] 일반식 (2) 에 있어서, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵ 및 Ar⁶ 은, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타낸다. Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵ 및 Ar⁶ 은, 동일해도 되고 상이해도 되지만, 바람직한 것은 Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵ 및 Ar⁶ 의 모든 것이 동일한 경우이다. Ar¹ 과 Ar² 는 서로 연결하여 N 원자와 함께 고리형 구조를 형성해도 된다. 또, Ar³ 과 Ar⁴ 는 서로 연결하여 N 원자와 함께 고리형 구조를 형성해도 되며, Ar⁵ 와 Ar⁶ 은 서로 연결하여 N 원자와 함께 고리형 구조를 형성해도 된다. Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵ 및 Ar⁶ 이 취할 수 있는 치환 혹은 무치환의 아릴기의 설명과 구체예에 대해서는, 상기의 일반식 (1) 의 설명에 있어서의 치환 혹은 무치환의 아릴기의 설명과 구체예를 참조할 수 있다.

[0046] 일반식 (2) 로 나타내는 화합물의 구체예로서, 이하의 구조식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0047] [화학식 6]



[0048]

[0049] 일반식 (2) 로 나타내는 화합물의 구체예로서, 이하의 표에 기재되는 화합물을 들 수 있다. 여기서는, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵ 및 Ar⁶ 은 모두 동일하고, 이들을 정리하여 Ar 로 표기하고 있다.

표 1

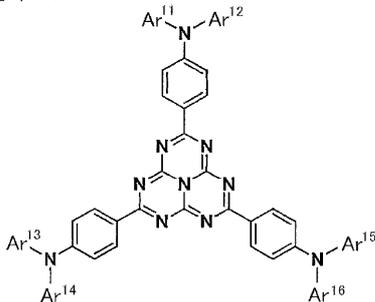
화합물 번호	Ar
2	4-플루오로페닐
3	3-플루오로페닐
4	2-플루오로페닐
5	3,5-디플루오로페닐
6	2,4,6-트리플루오로페닐
7	4-메틸페닐
8	3-메틸페닐
9	2-메틸페닐
10	3,5-디메틸페닐
11	2,4,6-트리메틸페닐
12	4-에틸페닐
13	3-에틸페닐
14	2-에틸페닐
15	3,5-디에틸페닐
16	4-프로필페닐
17	3-프로필페닐
18	3,5-디프로필페닐
19	4-tert-부틸페닐
20	3-tert-부틸페닐
21	3,5-디tert-부틸페닐
22	1-나프틸
23	2-나프틸

[0050]

[0051] 본 발명의 화합물은, 하기의 일반식 (3) 으로 나타내는 구조를 갖는 것인 것도 바람직하다. 일반식 (3) 으로 나타내는 화합물군은, 특히 발광 효율이 높은 점에서 바람직하다.

[0052] [화학식 7]

일반식 (3)

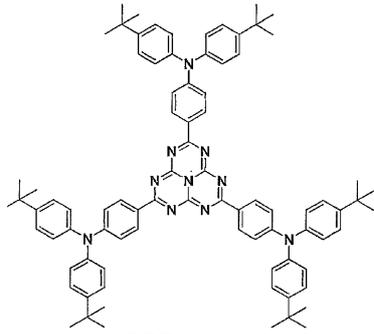


[0053]

[0054] 일반식 (3) 에 있어서, Ar¹¹, Ar¹², Ar¹³, Ar¹⁴, Ar¹⁵ 및 Ar¹⁶ 은, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타낸다. Ar¹¹, Ar¹², Ar¹³, Ar¹⁴, Ar¹⁵ 및 Ar¹⁶ 은, 동일해도 되고 상이해도 되지만, 바람직한 것은 Ar¹¹, Ar¹², Ar¹³, Ar¹⁴, Ar¹⁵ 및 Ar¹⁶ 의 모든 것이 동일한 경우이다. Ar¹¹ 과 Ar¹² 는 서로 연결하여 N 원자와 함께 고리형 구조를 형성해도 된다. 또, Ar¹³ 과 Ar¹⁴ 는 서로 연결하여 N 원자와 함께 고리형 구조를 형성해도 되고, Ar¹⁵ 와 Ar¹⁶ 은 서로 연결하여 N 원자와 함께 고리형 구조를 형성해도 된다. Ar¹¹, Ar¹², Ar¹³, Ar¹⁴, Ar¹⁵ 및 Ar¹⁶ 이 취할 수 있는 치환 혹은 무치환의 아릴기의 설명과 구체예에 대해서는, 상기의 일반식 (1) 의 설명에 있어서의 치환 혹은 무치환의 아릴기의 설명과 구체예를 참조할 수 있다.

[0055] 일반식 (3) 으로 나타내는 화합물의 구체예로서, 이하의 구조식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0056] [화학식 8]



[0057]

[0058] 일반식 (3) 으로 나타내는 화합물의 구체예로서, 이하의 표에 기재되는 화합물을 들 수 있다. 여기서, Ar¹¹, Ar¹², Ar¹³, Ar¹⁴, Ar¹⁵ 및 Ar¹⁶ 은 모두 동일하고, 이들을 정리하여 Ar 로 표기하고 있다.

표 2

화합물 번호	Ar
102	4-플루오로페닐
103	3-플루오로페닐
104	2-플루오로페닐
105	3,5-디플루오로페닐
106	2,4,6-트리플루오로페닐
107	4-메틸페닐
108	3-메틸페닐
109	2-메틸페닐
110	3,5-디메틸페닐
111	2,4,6-트리메틸페닐
112	4-에틸페닐
113	3-에틸페닐
114	2-에틸페닐
115	3,5-디에틸페닐
116	4-프로필페닐
117	3-프로필페닐
118	3,5-디프로필페닐
119	4-tert-부틸페닐
120	3-tert-부틸페닐
121	3,5-디tert-부틸페닐
122	1-나프틸
123	2-나프틸

[0059]

[0060] [일반식 (1) 로 나타내는 화합물의 합성법]

[0061] 일반식 (1) 로 나타내는 화합물의 합성법은 특별히 제한되지 않는다. 일반식 (1) 로 나타내는 화합물의 합성은, 이미 알려진 합성법이나 조건을 적절히 조합함으로써 실시할 수 있다. 예를 들어, 일본 공표특허공보 2009-501194의 단락 번호 0039 ~ 0049 에 기재되는 합성법을 적절히 선택하거나, 조합하거나, 응용하거나 함으로써 합성할 수 있다. 또, 일반식 (1) 로 나타내는 화합물은, 그 밖의 공지된 합성 반응을 조합함으로써도 합성할 수 있다.

[0062] [유기 발광 소자]

[0063] 본 발명의 일반식 (1) 로 나타내는 화합물은, 유기 발광 소자의 발광 재료로서 유용하다. 이 때문에, 본 발명의 일반식 (1) 로 나타내는 화합물은, 유기 발광 소자의 발광층에 발광 재료로서 효과적으로 사용할 수 있다. 일반식 (1) 로 나타내는 화합물 중에는, 지연 형광을 방사하는 지연 형광 재료 (지연 형광체) 가 포함되어 있다. 즉 본 발명은, 일반식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는 지연 형광체의 발명과, 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 지연 형광체로서 사용하는 발명과, 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 사용하여 지연 형광을 발광시키는 방법의 발명도 제공한다. 그러한 화합물을 발광 재료로서 사용한 유기 발광 소자는, 지연 형광을 방사하고, 발광 효율이 높다는 특징을 갖는다. 그 원리를, 유기 일렉트로루미네선스 소자를 예로 들어 설명하면, 이하와 같이 된다.

- [0064] 유기 일렉트로루미네선스 소자에 있어서는, 정부(正負)의 양쪽 전극으로부터 발광 재료에 캐리어를 주입하고, 여기 상태의 발광 재료를 생성하고, 발광시킨다. 통상적으로, 캐리어 주입형의 유기 일렉트로루미네선스 소자의 경우, 생성된 여기자 중, 여기 일중항 상태로 여기되는 것은 25 % 이고, 나머지 75 % 는 여기 삼중항 상태로 여기된다. 따라서, 여기 삼중항 상태로부터의 발광인 인광을 이용하는 편이, 에너지의 이용 효율이 높다. 그러나, 여기 삼중항 상태는 수명이 길기 때문에, 여기 상태의 포화나 여기 삼중항 상태의 여기자와의 상호 작용에 의한 에너지의 실활이 일어나, 일반적으로 인광의 양자 수율이 높지 않은 경우가 많다. 한편, 지연 형광 재료는, 항간(項間) 교차 등에 의해 여기 삼중항 상태로 에너지가 천이한 후, 삼중항-삼중항 소멸 혹은 열 에너지의 흡수에 의해, 여기 일중항 상태로 역(逆) 항간 교차되어 형광을 방사한다. 유기 일렉트로루미네선스 소자에 있어서는, 그 중에서도 열 에너지의 흡수에 의한 열 활성화형의 지연 형광 재료가 특히 유용한 것으로 생각된다. 유기 일렉트로루미네선스 소자에 지연 형광 재료를 사용한 경우, 여기 일중항 상태의 여기자는 통상대로 형광을 방사한다. 한편, 여기 삼중항 상태의 여기자는, 디바이스가 발하는 열을 흡수하여 여기 일중항으로 항간 교차되어 형광을 방사한다. 이 때, 여기 일중항으로부터의 발광이기 때문에 형광과 동(同) 과정에서 발광이면서, 여기 삼중항 상태로부터 여기 일중항 상태로의 역항간 교차에 의해, 발생하는 광의 수명(발광 수명)은 통상적인 형광이나 인광보다 길어지기 때문에, 이들보다 지연된 형광으로서 관찰된다. 이것을 지연 형광으로서 정의할 수 있다. 이와 같은 열 활성화형의 여기자 이동 기구를 사용하면, 캐리어 주입 후에 열 에너지의 흡수를 거침으로써, 통상적으로는 25 % 밖에 생성되지 않았던 여기 일중항 상태의 화합물의 비율을 25 % 이상으로 끌어 올리는 것이 가능해진다. 100 °C 미만의 낮은 온도에서도 강한 형광 및 지연 형광을 발하는 화합물을 사용하면, 디바이스의 열로 충분히 여기 삼중항 상태로부터 여기 일중항 상태로의 항간 교차가 생겨 지연 형광을 방사하기 때문에, 발광 효율을 비약적으로 향상시킬 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 발광층의 발광 재료로서 사용함으로써, 유기 포토루미네선스 소자(유기 PL 소자)나 유기 일렉트로루미네선스 소자(유기 EL 소자) 등의 우수한 유기 발광 소자를 제공할 수 있다. 유기 포토루미네선스 소자는, 기관 상에 적어도 발광층을 형성한 구조를 갖는다. 또, 유기 일렉트로루미네선스 소자는, 적어도 양극, 음극, 및 양극과 음극 사이에 유기층을 형성한 구조를 갖는다. 유기층은, 적어도 발광층을 포함하는 것이며, 발광층만으로 이루어지는 것이어도 되고, 발광층 외에 1 층 이상의 유기층을 갖는 것이어도 된다. 그러한 다른 유기층으로서, 정공 수송층, 정공 주입층, 전자 저지층, 정공 저지층, 전자 주입층, 전자 수송층, 여기자 저지층 등을 들 수 있다. 정공 수송층은 정공 주입 기능을 가진 정공 주입 수송층이어도 되고, 전자 수송층은 전자 주입 기능을 가진 전자 주입 수송층이어도 된다. 구체적인 유기 일렉트로루미네선스 소자의 구조예를 도 1 에 나타낸다. 도 1 에 있어서, 1 은 기관, 2 는 양극, 3 은 정공 주입층, 4 는 정공 수송층, 5 는 발광층, 6 은 전자 수송층, 7 은 음극을 나타낸다.
- [0066] 이하에 있어서, 유기 일렉트로루미네선스 소자의 각 부재 및 각 층에 대하여 설명한다. 또한, 기관과 발광층의 설명은 유기 포토루미네선스 소자의 기관과 발광층에도 해당한다.
- [0067] (기관)
- [0068] 본 발명의 유기 일렉트로루미네선스 소자는, 기관에 지지되어 있는 것이 바람직하다. 이 기관에 대해서는, 특별히 제한은 없고, 종래부터 유기 일렉트로루미네선스 소자에 관용되고 있는 것이면 되며, 예를 들어, 유리, 투명 플라스틱, 석영, 실리콘 등으로 이루어지는 것을 사용할 수 있다.
- [0069] (양극)
- [0070] 유기 일렉트로루미네선스 소자에 있어서의 양극으로는, 일 함수가 큰 (4 eV 이상) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 재료로 하는 것이 바람직하게 사용된다. 이와 같은 전극 재료의 구체예로는 Au 등의 금속, CuI, 인듐틴옥사이드(ITO), SnO₂, ZnO 등의 도전성 투명 재료를 들 수 있다. 또, IDIXO(In₂O₃-ZnO) 등 비정질이고 투명 도전막을 제조 가능한 재료를 사용해도 된다. 양극은 이들 전극 재료를 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시켜, 포토리소그래피법으로 원하는 형상의 패턴을 형성해도 되고, 혹은 패턴 정밀도를 그다지 필요로 하지 않는 경우에는 (100 μm 이상 정도), 상기 전극 재료의 증착이나 스퍼터링시에 원하는 형상의 마스크를 개재하여 패턴을 형성해도 된다. 혹은, 유기 도전성 화합물과 같이 도포 가능한 재료를 사용하는 경우에는, 인쇄 방식, 코팅 방식 등 습식 성막법을 이용할 수도 있다. 이 양극으로부터 발광을 끌어내는 경우에는, 투과율을 10 % 보다 크게 하는 것이 바람직하며, 또 양극으로서의 시트 저항은 수 백 Ω/□ 이하가 바람직하다. 또한, 막 두께는 재료 따라 다르기도 하지만, 통상적으로 10 ~ 1000 nm, 바람직하게는 10 ~ 200 nm 의 범위에서 선택된다.

- [0071] (음극)
- [0072] 한편, 음극으로는, 일 함수가 작은 (4 eV 이하) 금속 (전자 주입성 금속이라고 한다), 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들 혼합물을 전극 재료로 하는 것이 사용된다. 이와 같은 전극 재료의 구체예로는, 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘/구리 혼합물, 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화알루미늄 (Al_2O_3) 혼합물, 인듐, 리튬/알루미늄 혼합물, 희토류 금속 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 전자 주입성 및 산화 등에 대한 내구성 면에서, 전자 주입성 금속과 이것보다 일 함수의 값이 크고 안정적인 금속인 제 2 금속의 혼합물, 예를 들어, 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화알루미늄 (Al_2O_3) 혼합물, 리튬/알루미늄 혼합물, 알루미늄 등이 바람직하다. 음극은 이들 전극 재료를 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시킴으로써 제조할 수 있다. 또, 음극으로서의 시트 저항은 수 백 Ω/\square 이하가 바람직하고, 막 두께는 통상적으로 10 nm ~ 5 μm , 바람직하게는 50 ~ 200 nm 의 범위에서 선택된다. 또한, 발광한 광을 투과시키기 위해서, 유기 일렉트로루미네선스 소자의 양극 또는 음극 중 어느 일방이, 투명 또는 반투명이면 발광 휘도가 향상되어 좋다.
- [0073] 또, 양극의 설명에서 든 도전성 투명 재료를 음극에 사용함으로써, 투명 또는 반투명의 음극을 제조할 수 있고, 이것을 응용함으로써 양극과 음극의 양방이 투과성을 갖는 소자를 제조할 수 있다.
- [0074] (발광층)
- [0075] 발광층은, 양극 및 음극의 각각으로부터 주입된 정공 및 전자가 재결합함으로써 여기자가 생성된 후, 발광하는 층이며, 발광 재료를 단독으로 발광층에 사용 해도 되지만, 바람직하게는 발광 재료와 호스트 재료를 포함한다. 발광 재료로는, 일반식 (1) 로 나타내는 본 발명의 화합물 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다. 본 발명의 유기 일렉트로루미네선스 소자 및 유기 포토루미네선스 소자가 높은 발광 효율을 발현하기 위해서는, 발광 재료에 생성된 일중항 여기자 및 삼중항 여기자를 발광 재료 중에 가두는 것이 중요하다. 따라서, 발광층 중에 발광 재료에 더하여 호스트 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 호스트 재료로는, 여기 일중항 에너지, 여기 삼중항 에너지의 적어도 어느 일방이 본 발명의 발광 재료보다 높은 값을 갖는 유기 화합물을 사용할 수 있다. 그 결과, 본 발명의 발광 재료에 생성된 일중항 여기자 및 삼중항 여기자를, 본 발명의 발광 재료의 분자 중에 가두는 것이 가능해져, 그 발광 효율을 충분히 끌어내는 것이 가능해진다. 무엇보다, 일중항 여기자 및 삼중항 여기자를 충분히 가둘 수 없어도, 높은 발광 효율을 얻는 것이 가능한 경우도 있기 때문에, 높은 발광 효율을 실현할 수 있는 호스트 재료이면 특별히 제약 없이 본 발명에 사용할 수 있다. 본 발명의 유기 발광 소자 또는 유기 일렉트로루미네선스 소자에 있어서, 발광은 발광층에 포함되는 본 발명의 발광 재료로부터 발생한다. 이 발광은 형광 발광 및 지연 형광 발광의 양방을 포함한다. 단, 발광의 일부 혹은 부분적으로 호스트 재료로부터의 발광이 있어도 상관없다.
- [0076] 호스트 재료를 사용하는 경우, 발광 재료인 본 발명의 화합물이 발광층 중에 함유되는 양은 0.1 중량% 이상인 것이 바람직하고, 1 중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 또, 50 중량% 이하인 것이 바람직하고, 20 중량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 10 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0077] 발광층에 있어서의 호스트 재료로는, 정공 수송능, 전자 수송능을 갖고, 또한 발광의 장파장화를 막고, 게다가 높은 유리 전이 온도를 갖는 유기 화합물인 것이 바람직하다.
- [0078] (주입층)
- [0079] 주입층이란, 구동 전압 저하나 발광 휘도 향상을 위해서 전극과 유기층 사이에 형성되는 층으로서, 정공 주입층과 전자 주입층이 있으며, 양극과 발광층 또는 정공 수송층 사이, 및 음극과 발광층 또는 전자 수송층 사이에 존재시켜도 된다. 주입층은 필요에 따라 형성할 수 있다.
- [0080] (저지층)
- [0081] 저지층은 발광층 중에 존재하는 전하 (전자 혹은 정공) 및/또는 여기자의 발광층 외로의 확산을 저지할 수 있는 층이다. 전자 저지층은, 발광층 및 정공 수송층 사이에 배치될 수 있으며, 전자가 정공 수송층 쪽을 향해 발광층을 통과하는 것을 저지한다. 마찬가지로, 정공 저지층은 발광층 및 전자 수송층 사이에 배치될 수 있으며, 정공이 전자 수송층 쪽을 향해 발광층을 통과하는 것을 저지한다. 저지층은 또한, 여기자가 발광층의 외측에 확산되는 것을 저지하기 위해서 사용할 수 있다. 즉 전자 저지층, 정공 저지층은 각각 여기자 저지층으로서의 기능도 겸비할 수 있다. 본 명세서에서 말하는 전자 저지층 또는 여기자 저지층은, 하나의 층에서 전자 저지층 및 여기자 저지층의 기능을 갖는 층을 포함하는 의미로 사용된다.

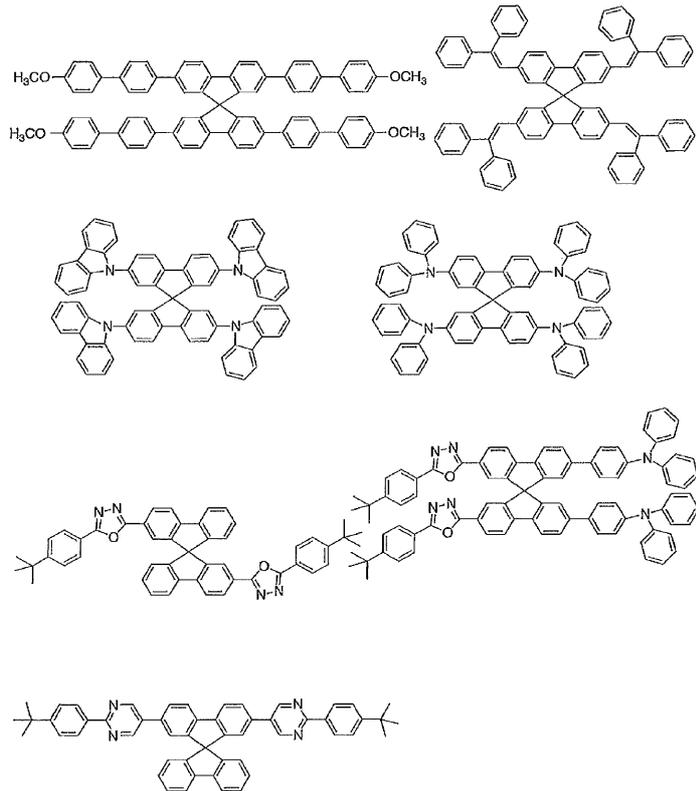
- [0082] (정공 저지층)
- [0083] 정공 저지층이란, 넓은 의미에서는 전자 수송층의 기능을 갖는다. 정공 저지층은 전자를 수송하면서, 정공이 전자 수송층으로 도달하는 것을 저지하는 역할이 있으며, 이로써 발광층 중에서의 전자와 정공의 재결합 확률을 향상시킬 수 있다. 정공 저지층의 재료로는, 후술하는 전자 수송층의 재료를 필요에 따라 사용할 수 있다.
- [0084] (전자 저지층)
- [0085] 전자 저지층이란, 넓은 의미에서는 정공을 수송하는 기능을 갖는다. 전자 저지층은 정공을 수송하면서, 전자가 정공 수송층으로 도달하는 것을 저지하는 역할이 있으며, 이로써 발광층 중에서의 전자와 정공이 재결합할 확률을 향상시킬 수 있다.
- [0086] (여기자 저지층)
- [0087] 여기자 저지층이란, 발광층 내에서 정공과 전자가 재결합함으로써 발생한 여기자가 전하 수송층에 확산되는 것을 저지하기 위한 층이며, 본 층의 삽입에 의해 여기자를 효율적으로 발광층 내에 가두는 것이 가능해져, 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 여기자 저지층은 발광층에 인접하여 양극층, 음극층 중 어느 것에도 삽입할 수 있고, 양방 동시에 삽입하는 것도 가능하다. 즉, 여기자 저지층을 양극층에 갖는 경우, 정공 수송층과 발광층 사이에, 발광층에 인접하여 그 층을 삽입할 수 있으며, 음극층에 삽입하는 경우, 발광층과 음극 사이에, 발광층에 인접하여 그 층을 삽입할 수 있다. 또, 양극과 발광층의 양극층에 인접하는 여기자 저지층 사이에는, 정공 주입층이나 전자 저지층 등을 가질 수 있으며, 음극과 발광층의 음극층에 인접하는 여기자 저지층 사이에는, 전자 주입층, 전자 수송층, 정공 저지층 등을 가질 수 있다. 저지층을 배치하는 경우, 저지층으로서 사용하는 재료의 여기 일중항 에너지 및 여기 삼중항 에너지 중 적어도 어느 일방은, 발광 재료의 여기 일중항 에너지 및 여기 삼중항 에너지보다 높은 것이 바람직하다.
- [0088] (정공 수송층)
- [0089] 정공 수송층이란 정공을 수송하는 기능을 갖는 정공 수송 재료로 이루어지며, 정공 수송층은 단층 또는 복수 층 형성할 수 있다.
- [0090] 정공 수송 재료로는, 정공의 주입 또는 수송, 전자의 장벽성 중 어느 것을 갖는 것이며, 유기물, 무기물 중 어느 것이어도 된다. 사용할 수 있는 공지된 정공 수송 재료로는, 예를 들어, 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, 하이드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 아닐린계 공중합체, 또 도전성 고분자 올리고머, 특히 티오펜올리고머 등을 들 수 있지만, 포르피린 화합물, 방향족 제 3 급 아민 화합물 및 스티릴아민 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 방향족 제 3 급 아민 화합물을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0091] (전자 수송층)
- [0092] 전자 수송층이란 전자를 수송하는 기능을 갖는 재료로 이루어지며, 전자 수송층은 단층 또는 복수 층 형성할 수 있다.
- [0093] 전자 수송 재료 (정공 저지 재료를 겸하는 경우도 있다) 로는, 음극으로부터 주입된 전자를 발광층에 전달하는 기능을 가지고 있으면 된다. 사용할 수 있는 전자 수송층으로는 예를 들어, 니트로 치환 플루오렌 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥사이드 유도체, 카르보디이미드, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 안트론 유도체, 옥사디아졸 유도체 등을 들 수 있다. 또한, 상기 옥사디아졸 유도체에 있어서, 옥사디아졸 고리의 산소 원자를 황 원자로 치환한 티아디아졸 유도체, 전자 흡인기로서 알려져 있는 퀴녹살린 고리를 갖는 퀴녹살린 유도체도 전자 수송 재료로서 사용할 수 있다. 나아가 이들 재료를 고분자 사슬에 도입하거나, 또는 이들 재료를 고분자의 주사슬로 한 고분자 재료를 사용할 수도 있다.
- [0094] 유기 일렉트로루미네선스 소자를 제조할 때에는, 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 발광층에 사용할 뿐만 아니라, 발광층 이외의 층에도 사용해도 된다. 그 때, 발광층에 사용하는 일반식 (1) 로 나타내는 화합물과, 발광층 이외의 층에 사용하는 일반식 (1) 로 나타내는 화합물은, 동일해도 되고 상이해도 된다. 예를 들어, 상기 주입층, 저지층, 정공 저지층, 전자 저지층, 여기자 저지층, 정공 수송층, 전자 수송층 등에도 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 사용해도 된다. 이들 층의 제막 (製膜) 방법은 특별히 한정되지 않고, 드라이 프로세

스, 웨트 프로세스 중 어느 것으로 제조해도 된다.

[0095] 이하에, 유기 일렉트로루미네선스 소자에 사용할 수 있는 바람직한 재료를 구체적으로 예시한다. 단, 본 발명에 있어서 사용할 수 있는 재료는, 이하의 예시 화합물에 의해 한정적으로 해석되는 경우는 없다. 또, 특정한 기능을 갖는 재료로서 예시한 화합물이더라도, 그 밖의 기능을 갖는 재료로서 전용(轉用) 하는 것도 가능하다. 또한, 이하의 예시 화합물의 구조식에 있어서의 R, R', R₁ ~ R₁₀ 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. X 는 고리 골격을 형성하는 탄소 원자 또는 복소 원자를 나타내고, n 은 3 ~ 5 의 정수를 나타내고, Y 는 치환기를 나타내며, m 은 0 이상의 정수를 나타낸다.

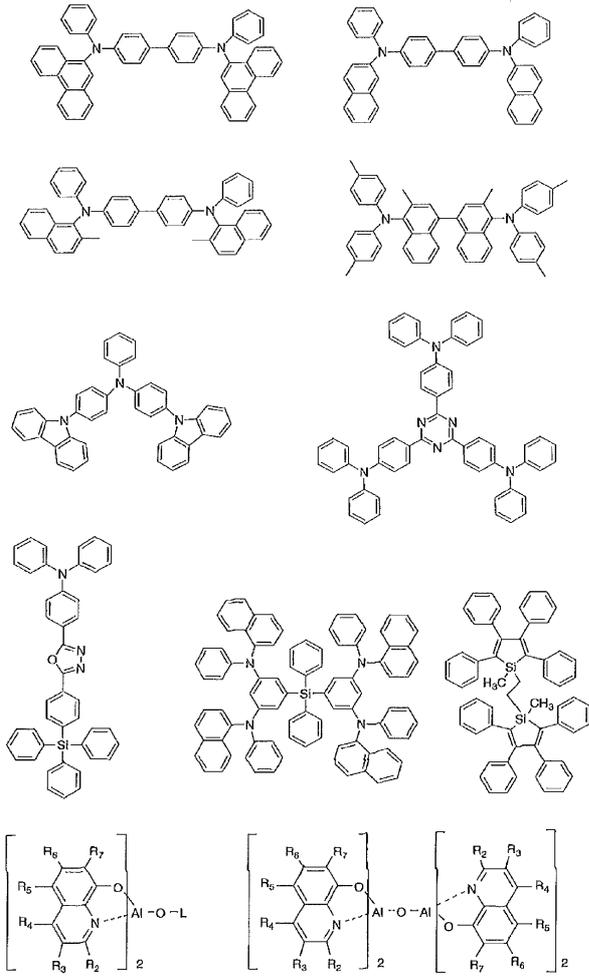
[0096] 먼저, 발광층의 호스트 재료로도 사용할 수 있는 바람직한 화합물을 든다.

[0097] [화학식 9]



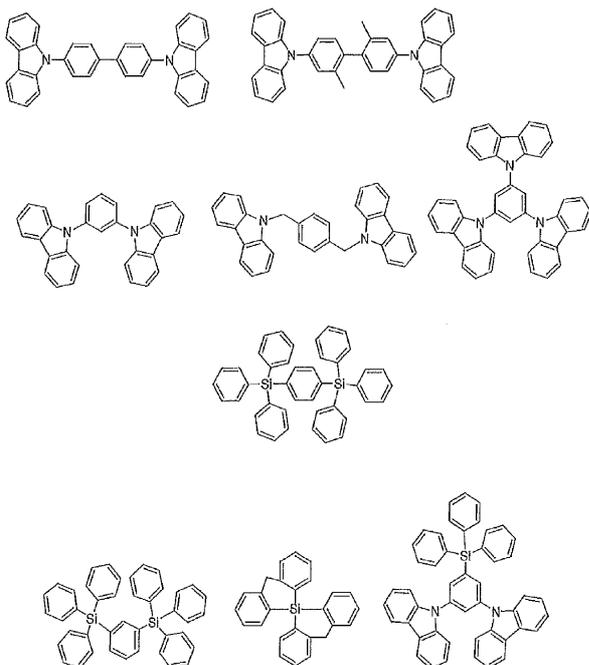
[0098]

[0099] [화학식 10]



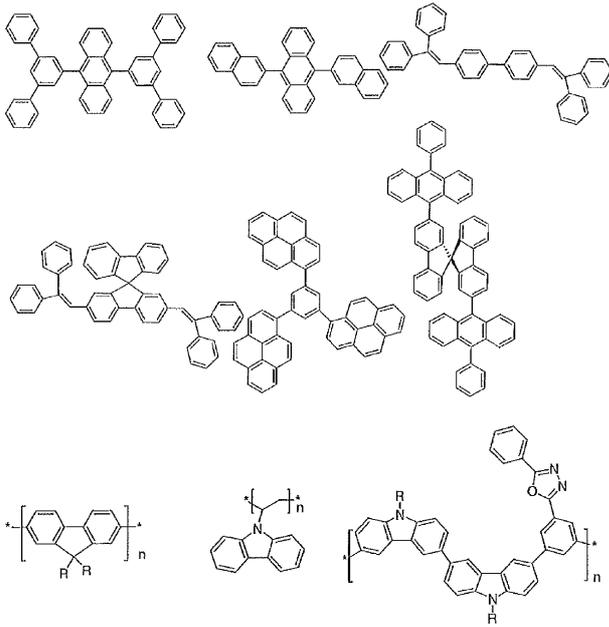
[0100]

[0101] [화학식 11]



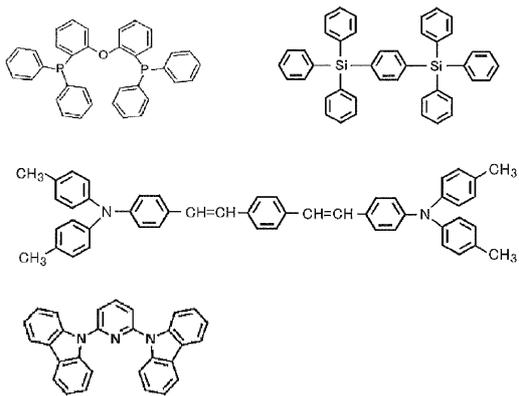
[0102]

[0103] [화학식 12]



[0104]

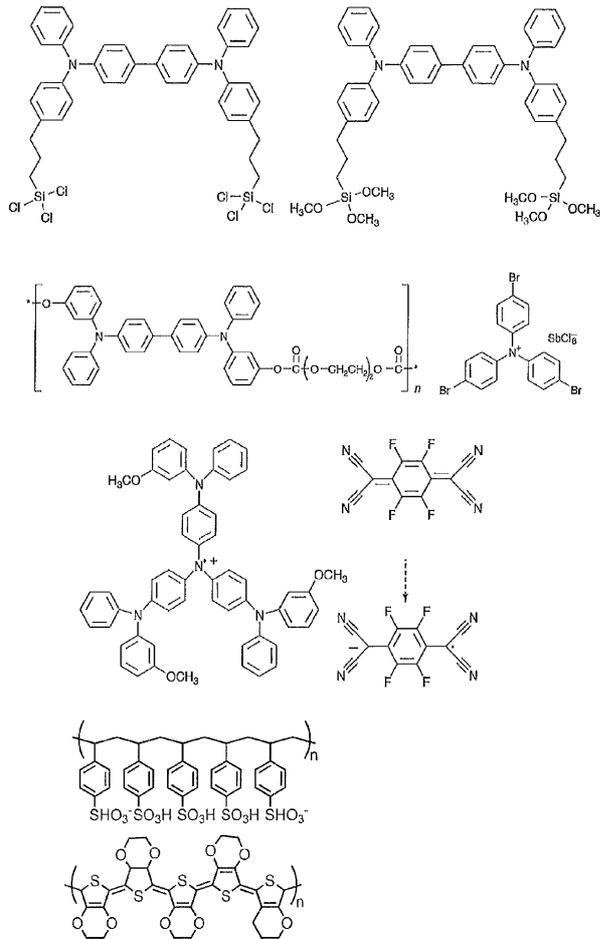
[0105] [화학식 13]



[0106]

[0107] 다음으로, 정공 주입 재료로서 사용할 수 있는 바람직한 화합물 예를 든다.

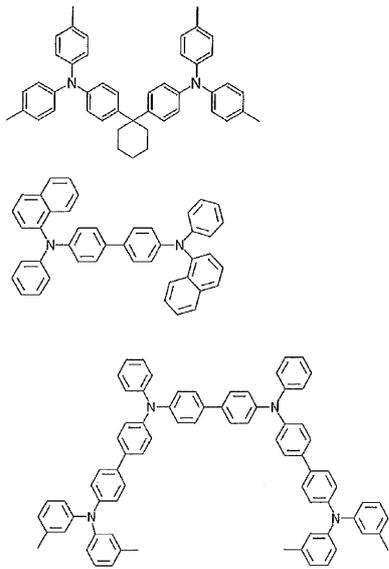
[0108] [화학식 14]



[0109]

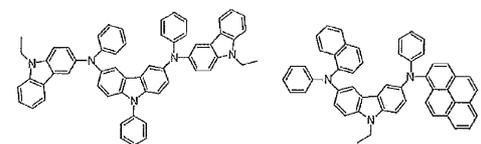
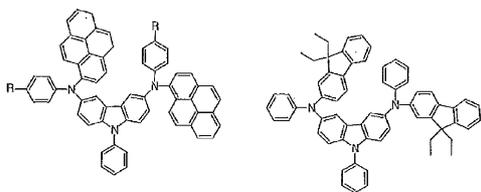
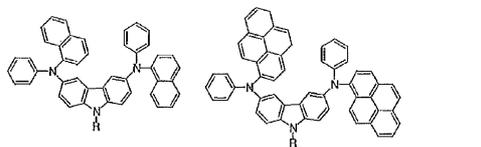
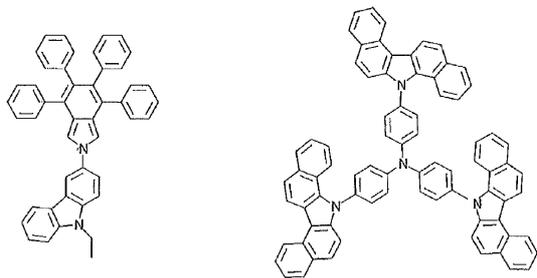
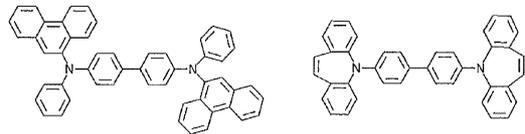
[0110] 다음으로, 정공 수송 재료로서 사용할 수 있는 바람직한 화합물 예를 든다.

[0111] [화학식 15]



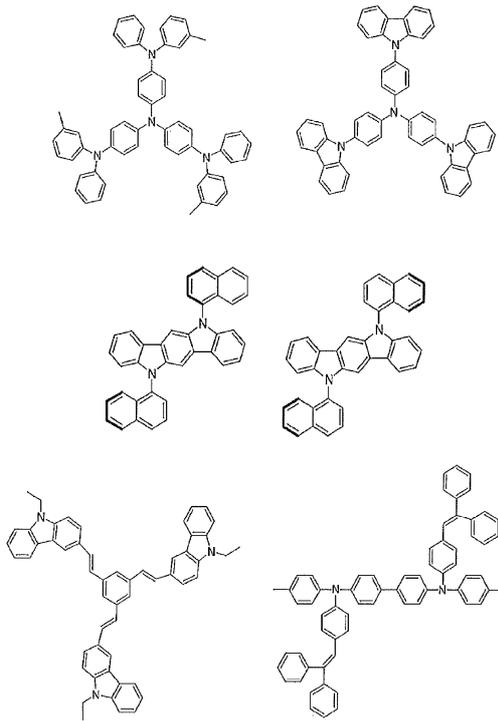
[0112]

[0113] [화학식 16]



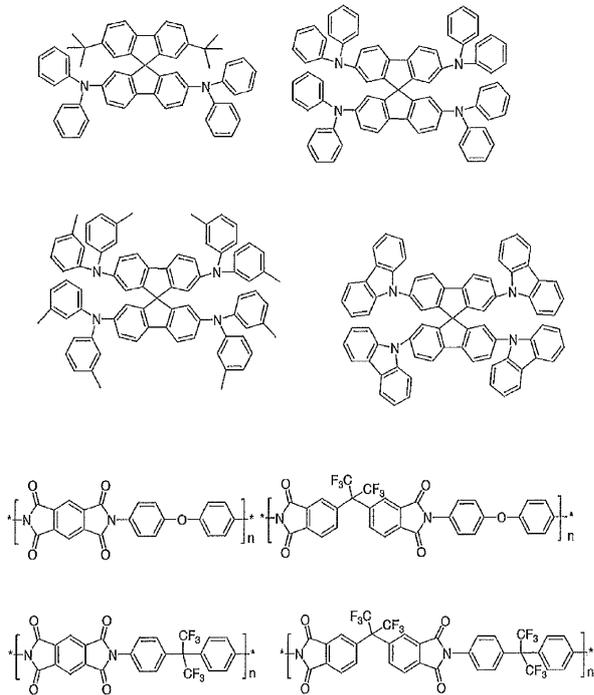
[0114]

[0115] [화학식 17]



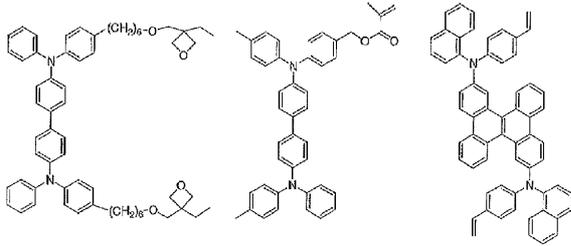
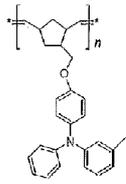
[0116]

[0117] [화학식 18]

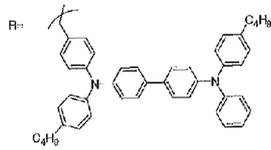


[0118]

[0119] [화학식 19]

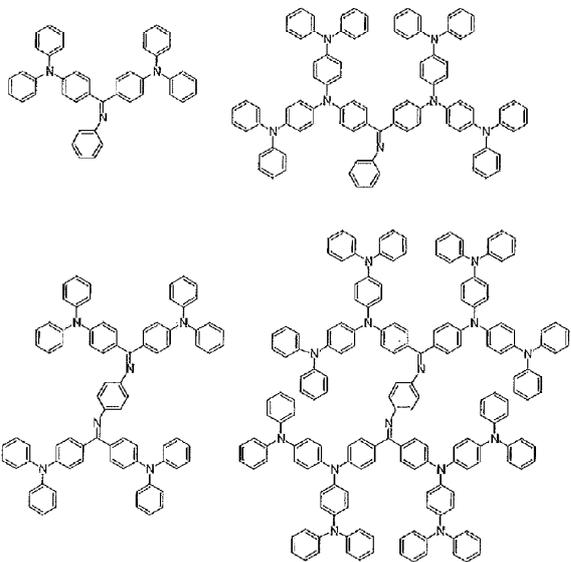


[0120]



[0121]

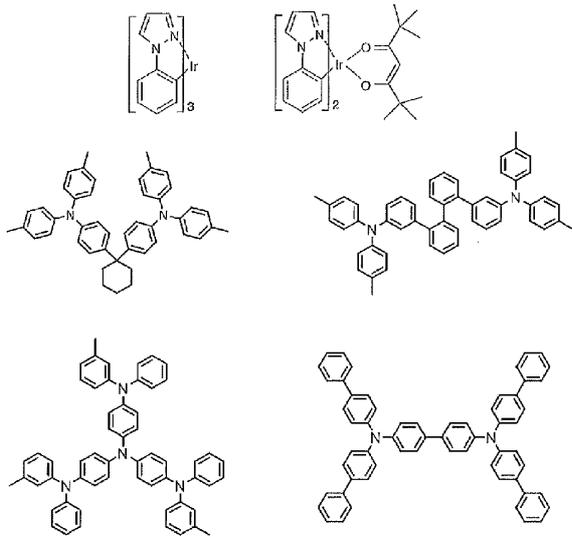
[화학식 20]



[0122]

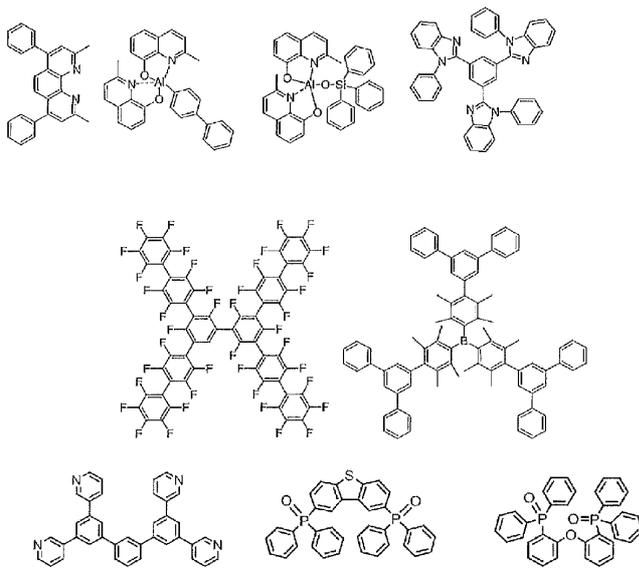
[0123] 다음으로, 전자 저지 재료로서 사용할 수 있는 바람직한 화합물 예를 든다.

[0124] [화학식 21]



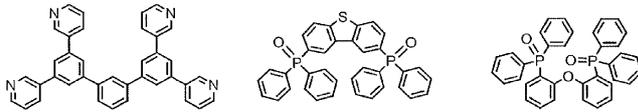
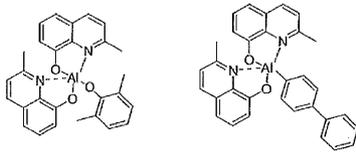
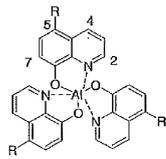
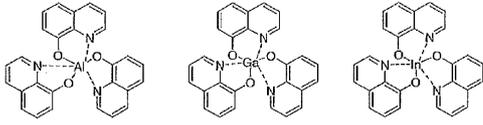
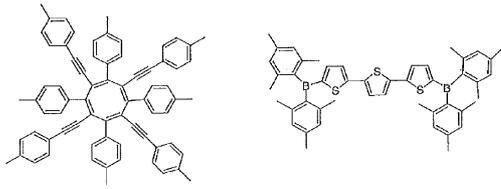
[0125]
 [0126] 다음으로, 정공 저지 재료로서 사용할 수 있는 바람직한 화합물 예를 든다.

[0127] [화학식 22]



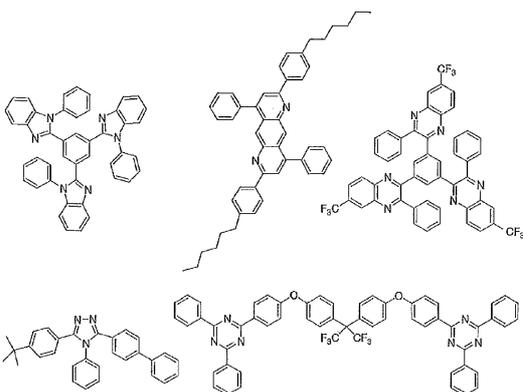
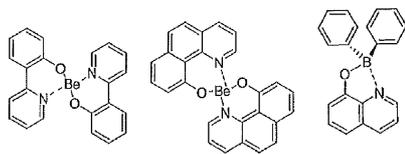
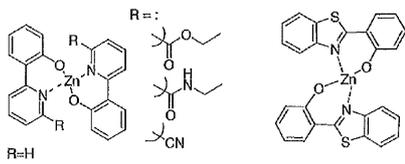
[0128]
 [0129] 다음으로, 전자 수송 재료로서 사용할 수 있는 바람직한 화합물 예를 든다.

[0130] [화학식 23]



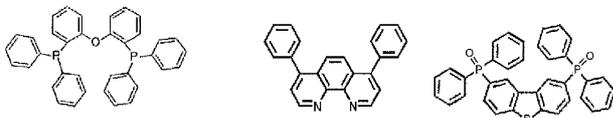
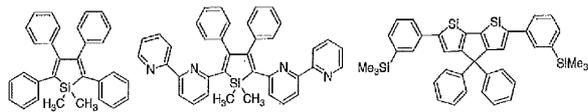
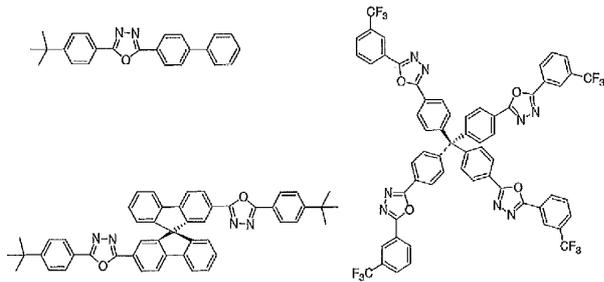
[0131]

[0132] [화학식 24]



[0133]

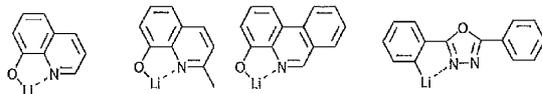
[0134] [화학식 25]



[0135]

[0136] 다음으로, 전자 주입 재료로서 사용할 수 있는 바람직한 화합물 예를 든다.

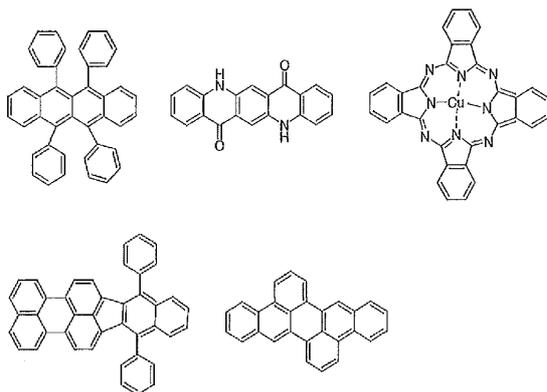
[0137] [화학식 26]



[0138]

[0139] 추가로 첨가 가능한 재료로서 바람직한 화합물 예를 든다. 예를 들어, 안정화 재료로서 첨가하는 것 등을 생각할 수 있다.

[0140] [화학식 27]



[0141]

[0142] 상기 서술한 방법에 의해 제조된 유기 일렉트로루미네스스 소자는, 언어진 소자의 양극과 음극 사이에 전계를 인가함으로써 발광한다. 이 때, 여기 일중항 에너지에 의한 발광이면, 그 에너지 레벨에 따른 파장의 광이, 형광 발광 및 지연 형광 발광으로서 확인된다. 또, 여기 삼중항 에너지에 의한 발광이면, 그 에너지 레벨에 따른 파장이, 인광으로서 확인된다. 통상적인 형광은, 지연 형광 발광보다 형광 수명이 짧기 때문에, 발광 수명은 형광과 지연 형광으로 구별할 수 있다.

[0143] 한편, 인광에 대해서는, 본 발명의 화합물과 같은 통상적인 유기 화합물에서는, 여기 삼중항 에너지는 불안정하고 열 등으로 변환되고, 수명이 짧고 즉시 실활하기 때문에, 실온에서는 거의 관측할 수 없다. 통상적인 유기 화합물의 여기 삼중항 에너지를 측정하기 위해서는, 극저온의 조건에서의 발광을 관측함으로써 측정 가능하

다.

[0144] 본 발명의 유기 일렉트로루미네선스 소자는, 단일의 소자, 어레이상으로 배치된 구조로 이루어지는 소자, 양극과 음극이 X-Y 매트릭스상으로 배치된 구조 중 어느 것에 있어서도 적용할 수 있다. 본 발명에 의하면, 발광층에 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 함유시킴으로써, 발광 효율이 크게 개선된 유기 발광 소자가 얻어진다. 본 발명의 유기 일렉트로루미네선스 소자 등의 유기 발광 소자는, 더욱 다양한 용도로 응용하는 것이 가능하다. 예를 들어, 본 발명의 유기 일렉트로루미네선스 소자를 사용하여, 유기 일렉트로루미네선스 표시 장치를 제조하는 것이 가능하며, 상세한 내용에 대해서는, 토키토 시즈오, 아다치 치하야, 무라타 히데유키 공저 「유기 EL 디스플레이」 (오옴사) 를 참조할 수 있다. 또, 특히 본 발명의 유기 일렉트로루미네선스 소자는 수요가 큰 유기 일렉트로루미네선스 조명이나 백라이트에 응용할 수도 있다.

[0145] 실시예

[0146] 이하에 실시예를 들어 본 발명의 특징을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하에 나타내는 재료, 처리 내용, 처리 순서 등은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 의해 한정적으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0147] (실시예 1)

[0148] (1) 유기 포토루미네선스 소자 (유기 PL 소자) 의 제조

[0149] 6 중량% 의 화합물 1 과 PYD2 를 공증착함으로써 석영 기판 상에 제막하고, PL 발광 스펙트럼, PL 양자 수율, PL 과도 감쇠를 측정하였다. 도 2 에 여기 파장 337 nm 에 있어서의 PL 발광 스펙트럼을 나타낸다. 공증착막은 청색 발광을 나타내고, PL 양자 수율은 32 % 로 높은 값을 나타내었다.

[0150] 다음으로 화합물 1 의 지연 형광 특성을 검토하기 위해서, 스트리크 카메라를 사용하여 공증착막의 PL 과도 감쇠를 측정하였다. 측정 결과를 도 3 에 나타낸다. PL 과도 감쇠 곡선은 2 성분의 피팅에 잘 일치하였다. 또, 질소 가스를 버블링하면서 측정한 경우에는 4 ns 의 단수명 성분과 1.2 μs 의 장수명 성분이 관측되고, 질소 가스를 버블링하지 않고 측정한 경우에는 5 ns 의 단수명 성분과 256 ns 의 장수명 성분이 관측되었다. 즉, 화합물 1 에 의해, 단수명의 형광에 추가로, 장수명 성분에서 유래하는 지연 형광이 관측되었다.

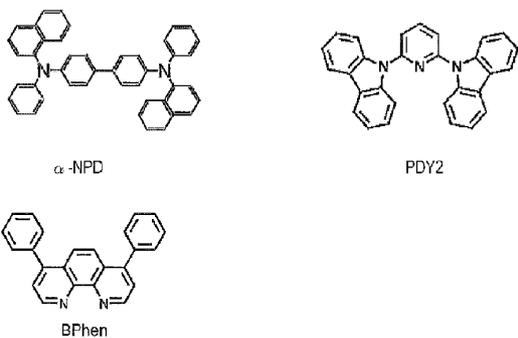
[0151] (2) 유기 일렉트로루미네선스 소자 (유기 EL 소자) 의 제조

[0152] 도 1 에 나타내는 층 구성을 갖는 유기 일렉트로루미네선스 소자를 이하의 순서로 제조하였다.

[0153] 유리 위에 인듐·주석 산화물 (ITO) 을 대략 30 ~ 100 nm 의 두께로 제막 하고, 추가로 그 위에 α-NPD 를 60 nm 의 두께로 제막하였다. 이어서, 6 중량% 의 화합물 1 과 PYD2 를 공증착함으로써 발광층을 20 nm 의 두께로 제막하였다. 추가로 그 위에 Bphen 을 두께 40 nm 로 제막하였다. 이어서, 마그네슘-은 (MgAg) 을 100 nm 진공 증착하고, 이어서 알루미늄 (Al) 을 20 nm 의 두께로 증착하여, 도 1 에 나타내는 층 구성을 갖는 유기 일렉트로루미네선스 소자로 하였다. 제작한 유기 EL 소자의 EL 발광 스펙트럼을 도 4 에 나타낸다.

도 2 의 PL 스펙트럼과 잘 일치하였기 때문에, 소자로부터의 발광은 화합물 1 에서 유래하는 것이 확인되었다.

[0154] [화학식 28]



[0155] .
 [0156] (실시예 2)

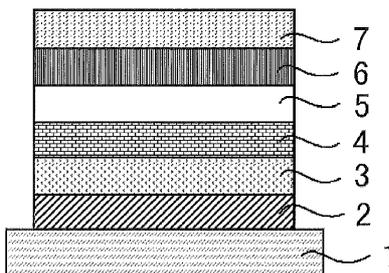
- [0157] (1) 유기 포토루미네선스 소자의 제조
- [0158] 6 중량% 의 화합물 101 과 PYD2 를 공증착함으로써 석영 기관 상에 제막하고, PL 발광 스펙트럼과 PL 양자 수율을 측정하였다. 도 5 에 여기 파장 337 nm 에 있어서의 PL 발광 스펙트럼을 나타낸다. 공증착막은 적색 발광을 나타내고, PL 양자 수율은 91 % 로 높은 값을 나타내었다. 77K, 100K, 150K, 200K, 250K, 300K 에 있어서의 PL 파도 감쇠를 스트리크 카메라를 사용하여 측정한 결과를 도 6 에 나타낸다. 도 6 으로부터, 지연 형광이 온도에 의존하는 것이 확인되었다.
- [0159] (2) 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조
- [0160] 도 1 에 나타내는 층 구성을 갖는 유기 일렉트로루미네선스 소자를 이하의 순서로 제조하였다.
- [0161] 유리 위에 인듐·주석 산화물 (ITO) 을 대략 30 ~ 100 nm 의 두께로 제막하고, 추가로 그 위에 α -NPD 를 60 nm 의 두께로 제막하였다. 이어서, 6 중량% 의 화합물 101 과 PYD2 를 공증착함으로써 발광층을 20 nm 의 두께로 제막하였다. 추가로 그 위에 Bphen 을 두께 40 nm 로 제막하였다. 이어서, 마그네슘-은 (MgAg) 을 100 nm 진공 증착하고, 이어서 알루미늄 (Al) 을 20 nm 의 두께로 증착하여, 도 1 에 나타내는 층 구성을 갖는 유기 일렉트로루미네선스 소자로 하였다. 도 7 에 일렉트로루미네선스 (EL) 스펙트럼을 나타낸다. PL 스펙트럼과 잘 일치한 점에서, 소자로부터의 발광은 화합물 101 에서 유래하는 것이 확인되었다. 도 8 에 전류 밀도-전압 특성-휘도 특성을 나타내고, 도 9 에 외부 양자 효율-전류 밀도 특성을 나타낸다. 외부 양자 효율은 13.85 % 로 높은 것이 확인되었다.
- [0162] (실시예 3)
- [0163] 실시예 1 및 2 와 동일하게 하여, 화합물 2 ~ 23 및 화합물 102 ~ 123 에 대해서도 유용성을 확인할 수 있다.
- [0164] 산업상 이용가능성
- [0165] 일반식 (1) 로 나타내는 화합물은, 유기 발광 소자의 발광 재료로서 유용하다. 또, 일반식 (1) 로 나타내는 화합물에는, 지연 형광을 나타내는 것이나, 발광 효율이 매우 높은 것이 포함된다. 이 때문에, 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 발광 재료로서 사용한 유기 발광 소자는, 지연 형광을 나타내거나, 높은 발광 효율을 나타내거나 하기 때문에, 매우 유용하다. 이 때문에, 본 발명은 산업상 이용가능성이 높다.

부호의 설명

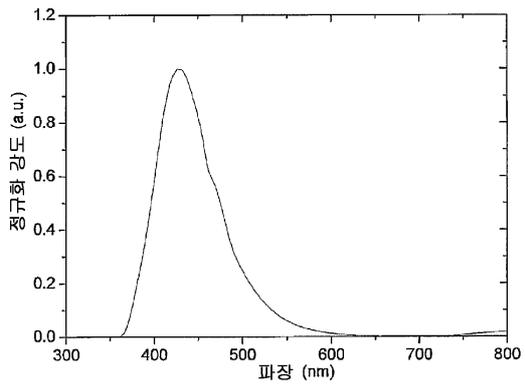
- [0166] 1: 기관
 2: 양극
 3: 정공 주입층
 4: 정공 수송층
 5: 발광층
 6: 전자 수송층
 7: 음극

도면

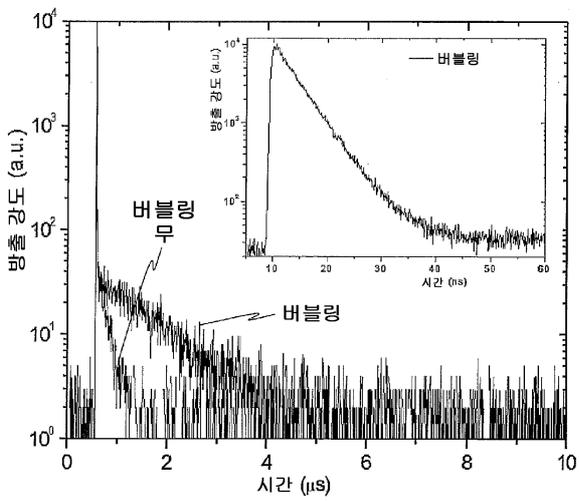
도면1



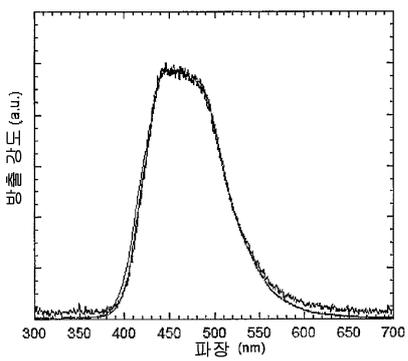
도면2



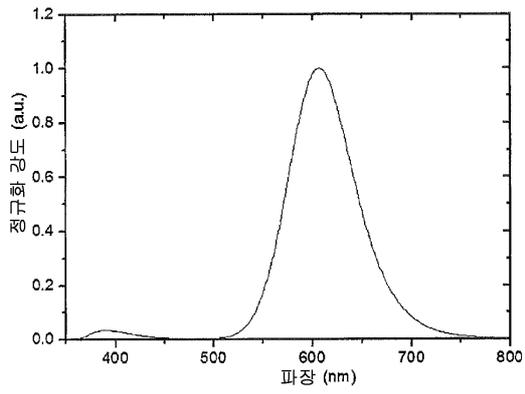
도면3



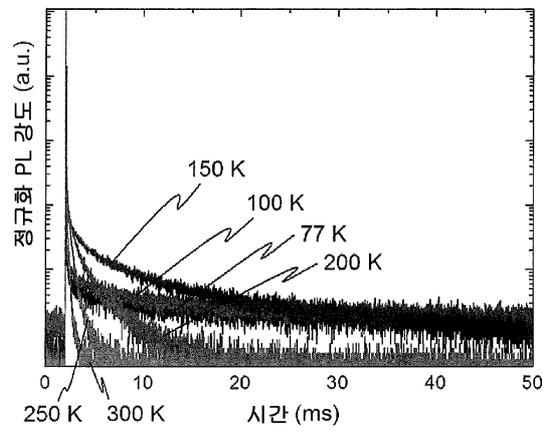
도면4



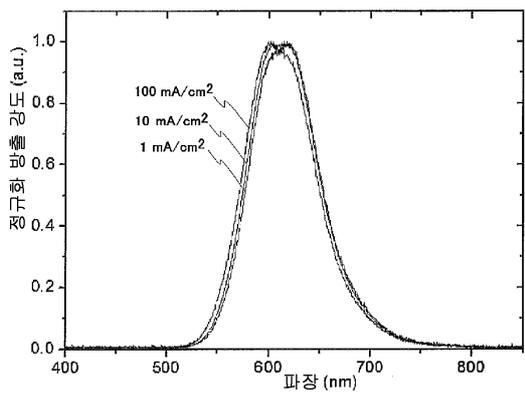
도면5



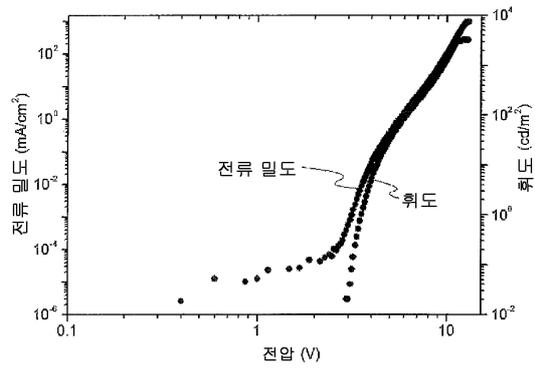
도면6



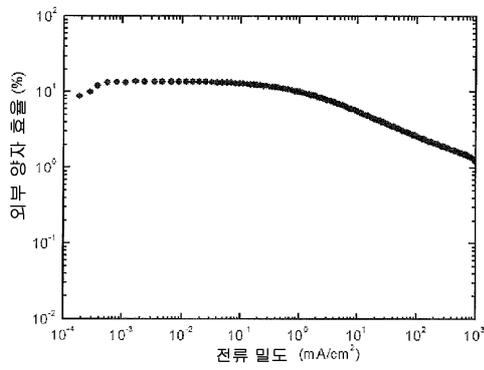
도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	发光材料和有机发光元件		
公开(公告)号	KR1020140143393A	公开(公告)日	2014-12-16
申请号	KR1020147028198	申请日	2013-03-07
[标]申请(专利权)人(译)	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)	고쿠리쓰다이가쿠호진규슈다이가쿠		
当前申请(专利权)人(译)	고쿠리쓰다이가쿠호진규슈다이가쿠		
[标]发明人	ADACHI CHIHAYA 아다치지하야 NAKAGAWA TETSUYA 나카가와데츠야 LI JIE 리지에		
发明人	아다치지하야 나카가와데츠야 리지에		
IPC分类号	C09K11/06 C07D487/16 H01L51/50		
CPC分类号	C07D487/16 H01L51/0072 C09K2211/1007 H01L51/5012 C09K11/06 H01L51/0061 C09K2211/1014 C09K2211/1074 H01L51/0067		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2012053437 2012-03-09 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

由下式表示的化合物可用作有机发光器件的发光材料。各自独立地表示取代基。1 2 Z, Z和Z的通式：3

