



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월01일

(11) 등록번호 10-2006506

(24) 등록일자 2019년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 219/02 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7002067

(22) 출원일자(국제) 2012년07월13일

심사청구일자 2017년04월14일

(85) 번역문제출일자 2014년01월24일

(65) 공개번호 10-2014-0061365

(43) 공개일자 2014년05월21일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/067969

(87) 국제공개번호 WO 2013/011954

국제공개일자 2013년01월24일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-157029 2011년07월15일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060051619 A*

US20100019658 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

가부시키가이샤 큐릭스

일본 후쿠오카현 후쿠오카시 니시쿠 규다이신마치 4-1

(72) 발명자

나카가와 데츠야

일본국 후쿠오카현 후쿠오카시 히가시쿠 하코자키 6초메 10반 1고 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠 나이

아다치 지하야

일본국 후쿠오카현 후쿠오카시 히가시쿠 하코자키 6초메 10반 1고 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 유기 일렉트로 루미네선스 소자 및 그것에 사용하는 화합물

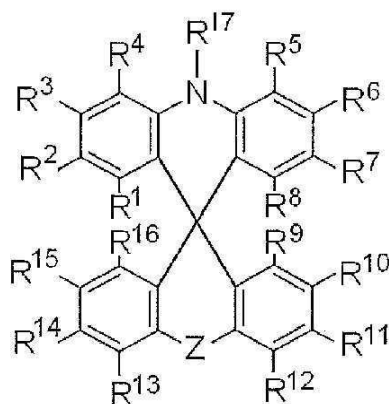
(57) 요약

하기 일반식으로 나타내는 화합물을 발광층에 사용한 유기 일렉트로 루미네선스 소자는, 발광 효율이 높고, 저렴하게 제조할 수 있다 $R^1 \sim R^8$ 및 R^{17} 중 적어도 1 개는 전자 공여기이고, 그 외에는 수소 원자를 나타내고, $R^9 \sim R^{16}$ 중 적어도 1 개는 α 위치에 비공유 전자쌍을 가지지 않는 전자 흡인기이고, 그 외에는 수소 원자를 나타

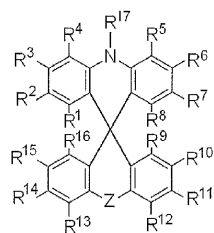
(뒷면에 계속)

대표도 - 도12

일반식 (1)



내고, Z 는 단결합 또는 $>C=Y$ 를 나타내고, Y 는, O, S, $C(CN)_2$ 또는 $C(COOH)_2$ 를 나타낸다. 단, Z 가 단결합일 때, $R^9 \sim R^{16}$ 중 적어도 1 개는 α 위치에 비공유 전자쌍을 가지지 않는 전자 흡인기이다.].



(72) 발명자

노무라 히로코

일본국 후쿠오카현 후쿠오카시 히가시쿠 하코자키
6초메 10반 1고 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가
쿠 나이

메헤스 가보르

일본국 후쿠오카현 후쿠오카시 히가시쿠 하코자키
6초메 10반 1고 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가
쿠 나이

나스 게이로

일본국 후쿠오카현 후쿠오카시 히가시쿠 하코자키
6초메 10반 1고 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가
쿠 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2012-016313 2012년01월30일 일본(JP)

JP-P-2012-092585 2012년04월16일 일본(JP)

명세서

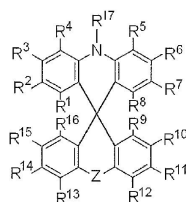
청구범위

청구항 1

양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극의 사이에, 호스트와 도펀트를 포함하는 발광층을 포함하는 적어도 1 층의 유기층을 갖는 유기 일렉트로 루미네이션 소자로서, 상기 발광층에 하기 일반식 (1)로 나타내는 화합물을 도펀트로서, 호스트의 10 중량% 이하의 양으로 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네이션 소자.

[화학식 1]

일반식 (1)



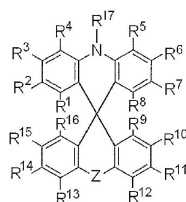
[일반식 (1)에 있어서, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ 및 R^{17} 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기로서, 적어도 1 개는 전자 공여기를 나타낸다. $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 및 R^{16} 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 α 위치에 비공유 전자쌍을 가지지 않는 전자 흡인기이다. Z는, 단결합 또는 $>C=Y$ 를 나타내고, Y는, S, $C(CN)_2$ 또는 $C(COOH)_2$ 를 나타낸다. 단, Z가 단결합일 때, $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 및 R^{16} 중 적어도 1 개는 α 위치에 비공유 전자쌍을 가지지 않는 전자 흡인기이다.]

청구항 2

양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극의 사이에, 호스트와 도펀트를 포함하는 발광층을 포함하는 적어도 1 층의 유기층을 갖는 유기 일렉트로 루미네이션 소자로서, 상기 발광층에 하기 일반식 (1)로 나타내는 화합물을 도펀트로서, 호스트의 10 중량% 이하의 양으로 포함하고, 지연 형광을 방사하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네이션 소자.

[화학식 2]

일반식 (1)



[일반식 (1)에 있어서, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ 및 R^{17} 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기로서, 적어도 1 개는 전자 공여기를 나타낸다. $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 및 R^{16} 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 α 위치에 비공유 전자쌍을 가지지 않는 전자 흡인기이다. Z는, 단결합 또는 $>C=Y$ 를 나타내고, Y는, O, S, $C(CN)_2$ 또는 $C(COOH)_2$ 를 나타낸다. 단, Z가 단결합일 때, $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 및 R^{16} 중 적어도 1 개는 α 위치에 비공유 전자쌍을 가지지 않는 전자 흡인기이다.]

청구항 3

제 1 항에 있어서,

일반식 (1) 의 Z 가 단결합인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

일반식 (1) 의 Z 가 카르보닐기인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

일반식 (1) 의 Z 가 $>C=C(CN)_2$ 인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

일반식 (1) 의 R^{17} 이 아릴기인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

일반식 (1) 의 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 중 적어도 1 개가, 전자 공여기로 치환된 아릴기인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

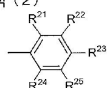
청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

일반식 (1) 의 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 중 적어도 1 개가, 하기 일반식 (2) 로 나타내는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

[화학식 3]

일반식 (2)



[일반식 (2) 에 있어서, $R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}$ 및 R^{25} 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기로서, 적어도 1 개는 전자 공여기를 나타낸다.]

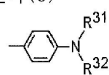
청구항 9

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

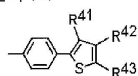
일반식 (1) 의 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 중 적어도 1 개가, 하기 일반식 (3) ~ (5) 중 어느 것으로 나타내는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

[화학식 4]

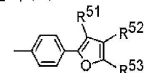
일반식 (3)



일반식 (4)



일반식 (5)



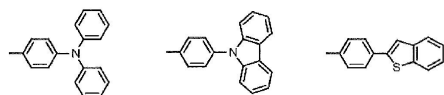
[상기 식에 있어서, R^{31} 및 R^{32} 는, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타내고, R^{31} 이 나타내는 아릴기와 R^{32} 가 나타내는 아릴기는 연결되어 있어도 된다. R^{41} , R^{42} 및 R^{43} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타내고, R^{41} 및 R^{42} 는 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 되고, R^{42} 및 R^{43} 은 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 된다. R^{51} , R^{52} 및 R^{53} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타내고, R^{51} 및 R^{52} 는 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 되고, R^{52} 및 R^{53} 은 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 된다.]

청구항 10

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

일반식 (1) 의 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 중 적어도 1 개가, 하기의 어느 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

[화학식 5]



청구항 11

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

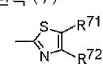
일반식 (1) 의 R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 중 적어도 1 개가, 시아노기, 또는 하기 일반식 (6) ~ (9) 중 어느 것으로 나타내는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

[화학식 6]

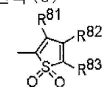
일반식 (6)



일반식 (7)



일반식 (8)



일반식 (9)



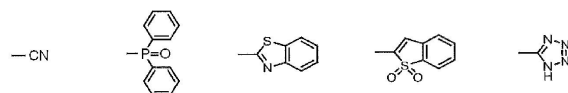
[상기 식에 있어서, R^{61} 및 R^{62} 는, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타낸다. R^{71} 및 R^{72} 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타내고, R^{71} 및 R^{72} 는 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 된다. R^{81} , R^{82} 및 R^{83} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타내고, R^{81} 및 R^{82} 는 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 되고, R^{82} 및 R^{83} 은 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 된다. R^{91} 은 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타내고, Z 는 헤테로 방향 고리를 형성하는 데 필요한 연결기를 나타낸다.]

청구항 12

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

일반식 (1) 의 R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 중 적어도 1 개가, 하기의 어느 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

[화학식 7]

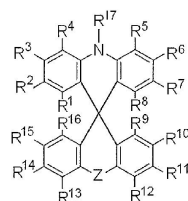


청구항 13

하기 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을, 호스트와 도펀트를 포함하는 발광층의 도펀트로서, 호스트의 10 중량% 이하의 양으로 사용한 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

[화학식 8]

일반식 (1)



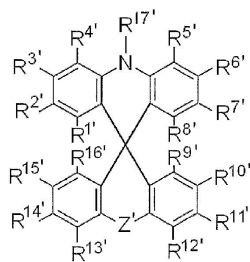
[일반식 (1) 에 있어서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 및 R^{17} 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기로서, 적어도 1 개는 전자 공여기를 나타낸다. R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 α 위치에 비공유 전자쌍을 가지지 않는 전자 흡인기이다. Z 는, 단결합 또는 $>C=Y$ 를 나타내고, Y 는, O, S, $C(CN)_2$ 또는 $C(COOH)_2$ 를 나타낸다. 단, Z 가 단결합일 때, R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 중 적어도 1 개는 α 위치에 비공유 전자쌍을 가지지 않는 전자 흡인기이다.]

청구항 14

하기 일반식 (1') 로 나타내는, 화합물.

[화학식 9]

일반식 (1')



[일반식 (1') 에 있어서, $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$ 및 $R^{17'}$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기로서, 적어도 1 개는 전자 공여기를 나타낸다. $R^{9'}$, $R^{10'}$, $R^{11'}$, $R^{12'}$, $R^{13'}$, $R^{14'}$, $R^{15'}$ 및 $R^{16'}$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 시아노기를 나타낸다. Z' 는, $>C=C(CN)_2$ 를 나타낸다.]

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

제 14 항에 있어서,

일반식 (1') 의 $R^{17'}$ 가 아릴기인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 19

제 14 항에 있어서,

일반식 (1') 의 $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ 및 $R^{8'}$ 중 적어도 1 개가, 전자 공여기로 치환된 아릴기인 것을 특징으로 하는 화합물.

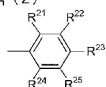
청구항 20

제 14 항에 있어서,

일반식 (1') 의 $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ 및 $R^{8'}$ 중 적어도 1 개가, 하기 일반식 (2) 로 나타내는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 화합물.

[화학식 10]

일반식 (2)



[일반식 (2) 에 있어서, R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} 및 R^{25} 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기로서, 적어도 1 개는 전자 공여기를 나타낸다.]

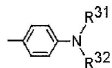
청구항 21

제 14 항에 있어서,

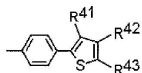
일반식 (1') 의 $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ 및 $R^{8'}$ 중 적어도 1 개가, 하기 일반식 (3) ~ (5) 중 어느 것으로 나타내는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 화합물.

[화학식 11]

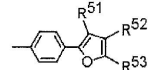
일반식 (3)



일반식 (4)



일반식 (5)



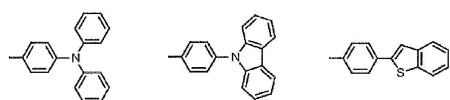
[상기 식에 있어서, R^{31} 및 R^{32} 는, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 아틸기를 나타내고, R^{31} 이 나타내는 아틸기와 R^{32} 가 나타내는 아틸기는 연결되어 있어도 된다. R^{41} , R^{42} 및 R^{43} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아틸기를 나타내고, R^{41} 및 R^{42} 는 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 되고, R^{42} 및 R^{43} 은 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 된다. R^{51} , R^{52} 및 R^{53} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아틸기를 나타내고, R^{51} 및 R^{52} 는 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 되고, R^{52} 및 R^{53} 은 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 된다.]

청구항 22

제 14 항에 있어서,

일반식 (1') 의 $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ 및 $R^{8'}$ 중 적어도 1 개가, 하기의 어느 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 화합물.

[화학식 12]



청구항 23

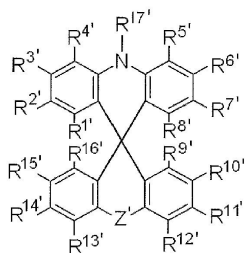
삭제

청구항 24

하기 일반식 (1') 로 나타내는 화합물로 이루어지는, 지연 형광 재료.

[화학식 14]

일반식 (1')



[일반식 (1') 에 있어서, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}, R^{8'} 및 R^{17'} 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기로서, 적어도 1 개는 전자 공여기를 나타낸다. R^{9'}, R^{10'}, R^{11'}, R^{12'}, R^{13'}, R^{14'}, R^{15'} 및 R^{16'} 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 시아노기를 나타낸다. Z' 는, >C=C(CN)₂ 를 나타낸다.]

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 발광 효율이 높은 유기 일렉트로 루미네선스 소자 (유기 EL 소자) 와 그것에 사용하는 발광 재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 발광 효율을 높이는 연구가 활발히 행해지고 있다. 특히, 유기 일렉트로 루미네선스 소자를 구성하는 전자 수송 재료, 홀 수송 재료, 발광 재료 등을 새롭게 개발하여 조합함으로써, 발광 효율을 높이는 연구가 다양하게 이루어지고 있다. 그 중에는, 아크리딘 골격을 갖는 스피로 화합물을 이용한 유기 일렉트로 루미네선스 소자에 관한 연구도 보여지며, 지금까지도 몇 가지의 제안이 이루어지고 있다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1 ~ 4 에는, 아크리딘 골격과 플루오렌 골격을 스피로 결합한 화합물을 홀 수송층의 호스트 재료로서 사용한 유기 일렉트로 루미네선스 소자가 기재되어 있다. 그 중, 특허문헌 1 에는, 아크리딘 골격과 안트론 골격을 스피로 결합한 화합물을 홀 수송층의 호스트 재료로서 사용한 유기 일렉트로 루미네선스 소자도 기재되어 있다. 또, 특허문헌 5 ~ 14 에는, 아크리딘 골격과 플루오렌 골격을 스피로 결합한 화합물을 발광층에 사용한 유기 일렉트로 루미네선스 소자가 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 중국 특허공개공보 제101659638호
 (특허문헌 0002) 미국 특허공개공보 2004/219386호
 (특허문헌 0003) 미국 특허공개공보 2010/19658호
 (특허문헌 0004) 국제 공개공보 2007/105906호
 (특허문헌 0005) 국제 공개공보 2006/33564호
 (특허문헌 0006) 국제 공개공보 2006/80637호

(특허문헌 0007) 국제 공개공보 2006/80638호
 (특허문헌 0008) 국제 공개공보 2006/80640호
 (특허문헌 0009) 국제 공개공보 2006/80641호
 (특허문헌 0010) 국제 공개공보 2006/80642호
 (특허문헌 0011) 국제 공개공보 2006/80643호
 (특허문헌 0012) 국제 공개공보 2006/80644호
 (특허문헌 0013) 국제 공개공보 2006/80645호
 (특허문헌 0014) 국제 공개공보 2006/80646호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005]

이와 같이 아크리딘 골격을 갖는 스피로 화합물에 대해서는, 지금까지 여러 가지의 검토가 이루어지고 있고, 유기 일렉트로 루미네선스 소자에 대한 응용에 관한 몇 가지의 제안이 이루어지고 있다. 그러나, 아크리딘 골격을 갖는 스피로 화합물의 전부에 대해 망라적인 연구가 다 되어 있다고는 할 수 없다. 특히, 아크리딘 골격을 갖는 스피로 화합물의 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 발광 재료로서의 용도에 대해서는, 일부의 화합물에 대해 유용성이 확인되어 있는데 불과하다. 또, 아크리딘 골격을 갖는 스피로 화합물의 화학 구조와 그 화합물의 발광 재료로서의 유용성의 사이에는, 명확한 관계를 찾아내지 못하고 있고, 화학 구조에 기초하여 발광 재료로서의 유용성을 예측하는 것은 곤란한 상황에 있다. 또한, 아크리딘 골격을 갖는 스피로 화합물은, 합성이 반드시 용이하지 않은 점에서, 화합물을 제공하는 것 자체에 곤란이 따르는 경우도 있다. 본 발명자들은 이들의 과제를 고려하여, 지금까지 개발·검토되지 않은 아크리딘 골격을 갖는 스피로 화합물을 합성하여, 그 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 발광 재료로서의 유용성을 평가하는 것을 목적으로 하여 검토를 진행시켰다. 또, 발광 재료로서 유용한 화합물의 일반식을 도출하여, 발광 효율이 높은 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 구성을 일반화하는 것도 목적으로 하여 예의 검토를 진행시켰다.

과제의 해결 수단

[0006]

상기의 목적을 달성하기 위해서 예의 검토를 진행시킨 결과, 본 발명자들은, 아크리딘 골격을 갖는 특정의 스피로 화합물이 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 발광 재료로서 유용한 것을 분명히 했다. 특히, 아크리딘 골격을 갖는 스피로 화합물 중에, 자연 형광 재료로서 유용한 화합물이 있는 것을 비로소 알아내어, 발광 효율이 높은 유기 일렉트로 루미네선스 소자를 저렴하게 제공할 수 있는 것을 밝혀냈다. 본 발명자들은, 이 지견에 기초하여, 상기의 과제를 해결하는 수단으로서, 이하의 본 발명을 제공하기에 이르렀다.

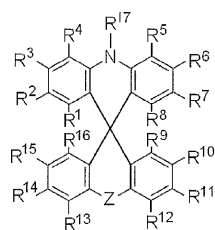
[0007]

[1] 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극의 사이에 발광층을 포함하는 적어도 1 층의 유기층을 갖는 유기 일렉트로 루미네선스 소자로서, 상기 발광층에 하기 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

[0008]

[화학식 1]

일반식 (1)



[0009]

[0010]

[일반식 (1) 에 있어서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 및 R^{17} 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기

로서, 적어도 1 개는 전자 공여기를 나타낸다. $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 및 R^{16} 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 α 위치에 비공유 전자쌍을 가지지 않는 전자 흡인기이다. Z 는, 단결합 또는 $>C=Y$ 를 나타내고, Y 는, $O, S, C(CN)_2$ 또는 $C(COOH)_2$ 를 나타낸다. 단, Z 가 단결합일 때, $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 및 R^{16} 중 적어도 1 개는 α 위치에 비공유 전자쌍을 가지지 않는 전자 흡인기이다.]

[0011] [2] 자연 형광을 방사하는 것을 특징으로 하는 [1] 에 기재된 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

[0012] [3] 일반식 (1) 의 Z 가 단결합인 것을 특징으로 하는 [1] 또는 [2] 에 기재된 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

[0013] [4] 일반식 (1) 의 Z 가 카르보닐기인 것을 특징으로 하는 [1] 또는 [2] 에 기재된 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

[0014] [5] 일반식 (1) 의 Z 가 $>C=C(CN)_2$ 인 것을 특징으로 하는 [1] 또는 [2] 에 기재된 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

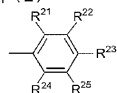
[0015] [6] 일반식 (1) 의 R^{17} 이 아릴기인 것을 특징으로 하는 [1] ~ [5] 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

[0016] [7] 일반식 (1) 의 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 중 적어도 1 개가, 전자 공여기로 치환된 아릴기인 것을 특징으로 하는 [1] ~ [6] 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

[0017] [8] 일반식 (1) 의 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 중 적어도 1 개가, 하기 일반식 (2) 로 나타내는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 [1] ~ [6] 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

[0018] [화학식 2]

일반식 (2)



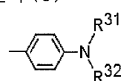
[0019]

[일반식 (2) 에 있어서, $R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}$ 및 R^{25} 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기로서, 적어도 1 개는 전자 공여기를 나타낸다.]

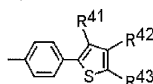
[0021] [9] 일반식 (1) 의 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 중 적어도 1 개가, 하기 일반식 (3) ~ (5) 중 어느 것으로 나타내는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 [1] ~ [6] 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

[0022] [화학식 3]

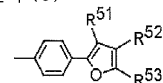
일반식 (3)



일반식 (4)



일반식 (5)



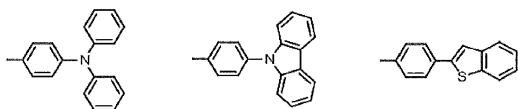
[0023]

[상기 식에 있어서, R^{31} 및 R^{32} 는, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타내고, R^{31} 이 나타내는 아릴기와 R^{32} 가 나타내는 아릴기는 연결되어 있어도 된다. R^{41}, R^{42} 및 R^{43} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타내고, R^{41} 및 R^{42} 는 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 되고, R^{42} 및 R^{43} 은 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 된다. R^{51}, R^{52} 및 R^{53} 은, 각

각 독립적으로 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타내고, R^{51} 및 R^{52} 는 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 되고, R^{52} 및 R^{53} 은 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 된다.]

[0025] [10] 일반식 (1) 의 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 중 적어도 1 개가, 하기의 어느 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 [1] ~ [6] 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

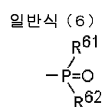
[0026] [화학식 4]



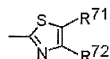
[0027]

[0028] [11] 일반식 (1) 의 $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 및 R^{16} 중 적어도 1 개가, 시아노기, 또는 하기 일반식 (6) ~ (9) 중 어느 것으로 나타내는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 [1] ~ [10] 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

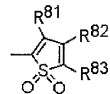
[0029] [화학식 5]



일반식 (7)



일반식 (8)



일반식 (9)

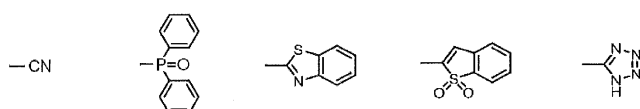


[0030]

[0031] [상기 식에 있어서, R^{61} 및 R^{62} 는, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타낸다. R^{71} 및 R^{72} 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타내고, R^{71} 및 R^{72} 는 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 된다. R^{81}, R^{82} 및 R^{83} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타내고, R^{81} 및 R^{82} 는 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 되고, R^{82} 및 R^{83} 은 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 된다. R^{91} 은 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타내고, Z 는 헤테로 방향 고리를 형성하는 데 필요한 연결기를 나타낸다.]

[0032] [12] 일반식 (1) 의 $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 및 R^{16} 중 적어도 1 개가, 하기의 어느 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 [1] ~ [10] 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

[0033] [화학식 6]



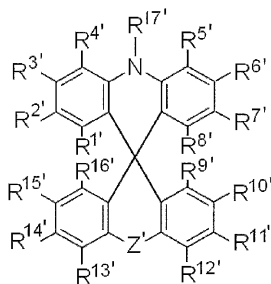
[0034]

[0035] [13] 상기 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 발광층의 도펀트로서 사용한 것을 특징으로 하는 [1] ~ [12] 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

[0036] [14] 하기 일반식 (1') 로 나타내는 화합물.

[0037] [화학식 7]

일반식 (1')



[0038]

[0039] [일반식 (1') 에 있어서, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ 및 R^{17} 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기로서, 적어도 1 개는 전자 공여기를 나타낸다. $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 및 R^{16} 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 시아노기를 나타낸다. Z' 는, 단결합 또는 $>C=Y$ 를 나타내고, Y 는, $O, S, C(CN)_2$ 또는 $C(COOH)_2$ 를 나타낸다. Z' 가 단결합, $>C=O$ 또는 $>C=S$ 일 때, $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 및 R^{16} 중 적어도 1 개는 시아노기이다.]

[0040] [15] 일반식 (1') 의 Z' 가 단결합인 것을 특징으로 하는 [14] 에 기재된 화합물.

[0041] [16] 일반식 (1') 의 Z' 가 카르보닐기인 것을 특징으로 하는 [14] 에 기재된 화합물.

[0042] [17] 일반식 (1') 의 Z' 가 $>C=C(CN)_2$ 인 것을 특징으로 하는 [14] 에 기재된 화합물.

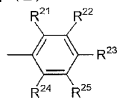
[0043] [18] 일반식 (1') 의 R^{17} 가 아릴기인 것을 특징으로 하는 [14] ~ [17] 중 어느 한 항에 기재된 화합물.

[0044] [19] 일반식 (1') 의 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 중 적어도 1 개가, 전자 공여기로 치환된 아릴기인 것을 특징으로 하는 [14] ~ [17] 중 어느 한 항에 기재된 화합물.

[0045] [20] 일반식 (1') 의 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 중 적어도 1 개가, 하기 일반식 (2) 로 나타내는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 [14] ~ [17] 중 어느 한 항에 기재된 화합물.

[0046] [화학식 8]

일반식 (2)



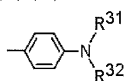
[0047]

[0048] [일반식 (2) 에 있어서, $R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}$ 및 R^{25} 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기로서, 적어도 1 개는 전자 공여기를 나타낸다.]

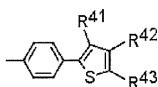
[0049] [21] 일반식 (1') 의 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 중 적어도 1 개가, 하기 일반식 (3) ~ (5) 중 어느 것으로 나타내는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 [14] ~ [17] 중 어느 한 항에 기재된 화합물.

[0050] [화학식 9]

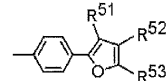
일반식 (3)



일반식 (4)



일반식 (5)

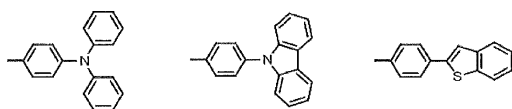


[0051]

[0052] [상기 식에 있어서, R^{31} 및 R^{32} 는, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타내고, R^{31} 이 나타내는 아릴기와 R^{32} 가 나타내는 아릴기는 연결되어 있어도 된다. R^{41} , R^{42} 및 R^{43} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타내고, R^{41} 및 R^{42} 는 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 되고, R^{42} 및 R^{43} 은 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 된다. R^{51} , R^{52} 및 R^{53} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타내고, R^{51} 및 R^{52} 는 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 되고, R^{52} 및 R^{53} 은 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 된다.]

[0053] [22] 일반식 (1') 의 $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ 및 $R^{8'}$ 중 적어도 1 개가, 하기의 어느 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 [14] ~ [17] 중 어느 한 항에 기재된 화합물.

[0054] [화학식 10]

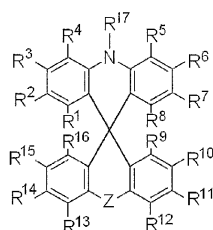


[0055]

[0056] [23] 하기 일반식 (1) 로 나타내는 화합물로 이루어지는 지연 형광 재료.

[0057] [화학식 11]

일반식 (1)



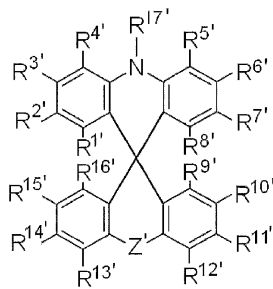
[0058]

[0059] [일반식 (1) 에 있어서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 및 R^{17} 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기로서, 적어도 1 개는 전자 공여기를 나타낸다. R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 α 위치에 비공유 전자쌍을 가지지 않는 전자 흡인기이다. Z 는, 단결합 또는 $>C=Y$ 를 나타내고, Y 는, O, S, $C(CN)_2$ 또는 $C(COOH)_2$ 를 나타낸다. 단, Z 가 단결합일 때, R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 중 적어도 1 개는 α 위치에 비공유 전자쌍을 가지지 않는 전자 흡인기이다.]

[0060] [24] 하기 일반식 (1') 로 나타내는 화합물로 이루어지는 지연 형광 재료.

[0061] [화학식 12]

일반식 (1')



[0062]

[0063] [일반식 (1')] 에 있어서, $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$ 및 $R^{17'}$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기로서, 적어도 1 개는 전자 공여기를 나타낸다. $R^{9'}$, $R^{10'}$, $R^{11'}$, $R^{12'}$, $R^{13'}$, $R^{14'}$, $R^{15'}$ 및 $R^{16'}$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 시아노기를 나타낸다. Z' 는, 단결합 또는 $>C=Y$ 를 나타내고, Y 는, O, S, $C(CN)_2$ 또는 $C(COOH)_2$ 를 나타낸다. Z' 가 단결합, $>C=O$ 또는 $>C=S$ 일 때, $R^{9'}$, $R^{10'}$, $R^{11'}$, $R^{12'}$, $R^{13'}$, $R^{14'}$, $R^{15'}$ 및 $R^{16'}$ 중 적어도 1 개는 시아노기이다.]

발명의 효과

[0064] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네이션 소자는, 발광 효율이 높고, 저렴하게 제공하는 것이 가능하다. 또, 본 발명의 화합물은, 그러한 유기 일렉트로 루미네이션 소자의 발광 재료로서 매우 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0065] 도 1 은, 실시예 1 의 유기 일렉트로 루미네이션 소자의 층 구성을 나타내는 개략 단면도이다.
 도 2 는, 실시예 1 에 있어서의 PL 발광 스펙트럼이다.
 도 3 은, 실시예 1 에 있어서의 PL 과도 감쇠를 나타내는 그래프이다.
 도 4 는, 실시예 1 의 유기 일렉트로 루미네이션 소자의 일렉트로 루미네이션 (EL) 스펙트럼이다.
 도 5 는, 실시예 1 의 유기 일렉트로 루미네이션 소자의 전류 밀도-전압 특성-휘도 특성을 나타내는 그래프이다.
 도 6 은, 실시예 1 의 유기 일렉트로 루미네이션 소자의 외부 양자 효율-전류 밀도 특성을 나타내는 그래프이다.
 도 7 은, 실시예 141 에 있어서의 PL 발광 스펙트럼이다.
 도 8 은, 실시예 141 에 있어서의 PL 과도 감쇠를 나타내는 그래프이다.
 도 9 는, 실시예 141 의 유기 일렉트로 루미네이션 소자의 일렉트로 루미네이션 (EL) 스펙트럼이다.
 도 10 은, 실시예 141 의 유기 일렉트로 루미네이션 소자의 전류 밀도-전압 특성-휘도 특성을 나타내는 그래프이다.
 도 11 은, 실시예 141 의 유기 일렉트로 루미네이션 소자의 외부 양자 효율-전류 밀도 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

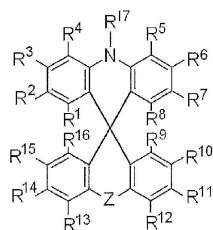
[0066] 이하에 있어서, 본 발명의 내용에 대해 상세하게 설명한다. 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 대표적인 실시양태나 구체예에 기초하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그러한 실시양태나 구체예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에 있어서 「~」을 사용하여 나타내는 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 범위를 의미한다.

[0067] [일반식 (1) 로 나타내는 화합물]

[0068] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자는, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 발광층에 포함하는 것을 특징으로 한다. 그래서, 일반식 (1) 로 나타내는 화합물에 대해, 먼저 설명한다.

[0069] [화학식 13]

일반식 (1)



[0070]

[0071] 일반식 (1) 의 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ 및 R^{17} 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기로서, 적어도 1 개는 전자 공여기를 나타낸다. 이들의 2 개 이상이 전자 공여기를 나타낼 때, 2 개 이상의 전자 공여기는 동일하거나 상이해도 된다. 바람직한 것은, 동일한 경우이다. $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ 및 R^{17} 중 전자 공여기를 나타내는 것은 $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^{17} 중 어느 것인 것이 바람직하고, R^2, R^3, R^6, R^7 및 R^{17} 중 어느 것인 것이 보다 바람직하다. 더욱 바람직하게는, R^{17} 이거나, 혹은, R^2, R^3, R^6 및 R^7 중 어느 1 개 또는 2 개이며, 2 개인 경우는 R^2 및 R^3 중 어느 1 개와, R^6 및 R^7 중 어느 1 개인 것이 바람직하다.

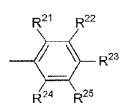
[0072] $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ 및 R^{17} 이 나타내는 전자 공여기는, 스피로 고리에 결합했을 때에 전자를 이들의 고리에 대해 공여하는 성질을 갖는 기이다. 전자 공여기는, 방향족기, 헤테로 방향족기, 지방족기 중 어느 것이어도 되고, 이들의 2 개 이상이 복합된 기여도 된다. 전자 공여기의 예로서, 알킬기 (직사슬형, 분지형, 고리형 중 어느 것이어도 되고, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 6 이며, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3 이며, 구체예로서 메틸기, 에틸기, 프로필기, 펜틸기, 헥실기, 이소프로필기를 들 수 있다), 알콕시기 (직사슬형, 분지형, 고리형 중 어느 것이어도 되고, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 6 이며, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3 이며, 구체예로서 메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기, 페닐기, 비페닐기, 테페닐기를 들 수 있다), 복소 고리 구조를 포함하는 전자 공여기 (바람직하게는 질소 원자 또는 황 원자를 함유하는 복소 고리 구조를 포함하는 전자 흡인기이며, 구체예로서 티오펜일기, 벤조티오펜일기, 주로리디기, 피롤릴기, 인돌릴기, 카르바졸릴기를 들 수 있다) 등을 들 수 있다. 전자 공여기는, 예를 들어 σp 값이 -0.06 이하인 것이 바람직하고, -0.14 이하인 것이 보다 바람직하고, -0.28 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0073] 이들 중에서, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 은, 수소 원자, 또는 전자 공여기로 치환된 아릴기인 것이 바람직하다. 여기서 말하는 아릴기는, 1 개의 방향 고리로 이루어지는 것이어도 되고, 2 이상의 방향 고리가 융합된 구조를 갖는 것이어도 된다. 아릴기의 탄소수는, 6 ~ 22 인 것이 바람직하고, 6 ~ 18 인 것이 보다 바람직하고, 6 ~ 14 인 것이 더욱 바람직하고, 6 ~ 10 인 것 (즉 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기) 이 보다 더 바람직하고, 페닐기가 가장 바람직하다. 또, 아릴기로 치환하는 전자 공여기는, 상기의 σp 값을 갖는 것이 바람직하다.

[0074] $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 은, 수소 원자 또는 하기 일반식 (2) 로 나타내는 기인 것이 보다 바람직하다.

[0075] [화학식 14]

일반식 (2)



[0076]

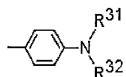
[0077] 일반식 (2) 에 있어서, $R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}$ 및 R^{25} 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기를 나타낸다. 단, 이들 중 적어도 1 개는 전자 공여기를 나타낸다. 여기서 말하는 전자 공여기는, 상기의 σp 값을 갖

는 것이 바람직하다. R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} 및 R^{25} 중에서는, R^{22} 및 R^{24} 가 전자 공여기이거나, R^{23} 이 전자 공여기인 것이 바람직하고, R^{23} 이 전자 공여기인 것이 보다 바람직하다.

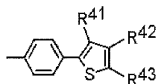
[0078] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 은, 수소 원자 또는 하기 일반식 (3) ~ (5) 중 어느 것으로 나타내는 구조를 갖는 것이 더욱 바람직하다.

[0079] [화학식 15]

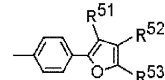
일반식 (3)



일반식 (4)



일반식 (5)



[0080]

[0081] 상기 식에 있어서, R^{31} 및 R^{32} 는, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 아틸기를 나타내고, R^{31} 이 나타내는 아틸기와 R^{32} 가 나타내는 아틸기는 연결되어 있어도 된다. R^{41} , R^{42} 및 R^{43} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아틸기를 나타내고, R^{41} 및 R^{42} 는 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 되고, R^{42} 및 R^{43} 은 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 된다. R^{51} , R^{52} 및 R^{53} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아틸기를 나타내고, R^{51} 및 R^{52} 는 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 되고, R^{52} 및 R^{53} 은 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 된다.

[0082] R^{41} 및 R^{42} , R^{42} 및 R^{43} , R^{51} 및 R^{52} , 그리고 R^{52} 및 R^{53} 이 하나가 되어 형성하는 고리 구조는, 방향 고리, 헤테로 방향 고리, 지방 고리 중 어느 것이어도 되지만, 방향 고리 또는 헤테로 방향 고리인 것이 바람직하고, 방향 고리인 것이 보다 바람직하다. 고리 구조의 구체예로서 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리 등을 들 수 있다.

[0083] 본 명세서에서 말하는 아틸기는, 1 개의 방향 고리로 이루어지는 것이어도 되고, 2 이상의 방향 고리가 융합된 구조를 갖는 것이어도 된다. 아틸기의 탄소수는, 6 ~ 22 인 것이 바람직하고, 6 ~ 18 인 것이 보다 바람직하고, 6 ~ 14 인 것이 더욱 바람직하고, 6 ~ 10 인 것 (즉 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기) 이 보다 더 바람직하다.

[0084] 본 명세서에서 말하는 알킬기는, 직사슬형이거나, 분지형이거나, 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 바람직하고, 1 ~ 3 인 것 (즉 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기) 이 보다 더 바람직하다. 고리형의 알킬기로서는, 예를 들어 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기를 들 수 있다.

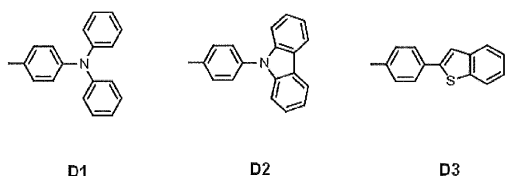
[0085] 아틸기나 알킬기의 치환기로서는, 알킬기, 아틸기, 알콕시기, 아릴옥시기를 들 수 있다. 치환기로서 채용할 수 있는 알킬기와 아틸기의 설명과 바람직한 범위는, 상기와 동일하다. 또, 치환기로서 채용할 수 있는 알콕시기는, 직사슬형이거나, 분지형이거나, 고리형이어도 된다. 바람직한 것은 직사슬형 또는 분지형의 알콕시기이다. 알콕시기의 탄소수는, 1 ~ 20 인 것이 바람직하고, 1 ~ 12 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 6 인 것이 더욱 바람직하고, 1 ~ 3 인 것 (즉 메톡시기, 에톡시기, n-프로톡시기, 이소프로톡시기) 이 보다 더 바람직하다. 고리형의 알콕시기로서는, 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 융합된 구조를 갖는 것이어도 된다. 아릴옥시기의 탄소수는, 6 ~ 22 인 것이 바람직하고, 6 ~ 18 인 것이 보다 바람직하고, 6 ~ 14 인 것이 더욱 바람직하고, 6 ~ 10 인 것 (즉

페닐옥시기, 1-나프틸옥시기, 2-나프틸옥시기) 이 한층 더 바람직하다.

[0086] 일반식 (3) ~ (5) 중의 알킬기와 아릴기의 치환기로서는, 전자 공여성을 나타내는 기도 들 수 있다.

[0087] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 이 나타내는 전자 공여기의 바람직한 구체예를 이하에 열거한다. 단, 일반식 (1) 에 있어서 채용할 수 있는 전자 공여기는, 이들의 구체예에 의해 한정적으로 해석되는 것은 아니다.

[0088] [화학식 16]



[0089]

[0090] 일반식 (1) 의 R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 α 위치에 비공유 전자쌍을 가지지 않는 전자 흡인기를 나타낸다. 단, Z 가 단결합일 때, 이들의 적어도 1 개는 α 위치에 비공유 전자쌍을 가지지 않는 전자 흡인기를 나타낸다. 이들의 2 개 이상이 전자 흡인기를 나타낼 때, 2 개 이상의 전자 흡인기는 동일하거나 상이해도 된다. 바람직한 것은, 동일한 경우이다. R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 중, 전자 흡인기를 나타내는 것은 R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , 및 R^{15} 중 어느 것인 것이 바람직하고, R^{10} , R^{11} , R^{14} 및 R^{15} 중 어느 것인 것이 보다 바람직하다. 더욱 바람직하게는, R^{10} , R^{11} , R^{14} 및 R^{15} 중 어느 1 개 또는 2 개이며, 2 개인 경우는 R^{10} 및 R^{11} 중 어느 1 개와, R^{14} 및 R^{15} 중 어느 1 개인 것이 바람직하다.

[0091] 일반식 (1) 의 R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 이 나타내는 전자 흡인기는, 스피로 고리에 결합했을 때에 전자를 스피로 고리로부터 흡인하는 성질을 갖는 기이다. 단, α 위치에 비공유 전자쌍을 가지는 전자 흡인기 (예를 들어 할로겐 원자) 는 제외된다. 전자 흡인기는, 방향족기, 헤테로 방향족기, 지방족기 중 어느 것이어도 되고, 이들의 2 개 이상이 복합된 기여도 된다. 전자 흡인기의 예로서, 니트로기, 퍼플루오로알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 6 이며, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3 이며, 구체예로서 트리플루오로메틸기를 들 수 있다), 술폰닐기, 복소 고리 구조를 포함하는 전자 흡인기 (바람직하게는 질소 원자 또는 황 원자를 함유하는 복소 고리 구조를 포함하는 전자 흡인기이며, 구체예로서, 옥사디아졸릴기, 벤조티아디아졸릴기, 테트라졸릴기, 티아졸릴기, 이미다졸릴기 등을 들 수 있다), 포스핀옥사이드 구조를 포함하는 기, 시아노기 등을 들 수 있다. 전자 흡인기의 군으로서, 예를 들어 상기의 전자 흡인기의 구체예로부터 시아노기를 제외한 군을 들 수 있다. 전자 흡인기는, 예를 들어 σ_p 값이 0.02 이상인 것이 바람직하고, 0.34 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.62 이상인 것이 더욱 바람직하다.

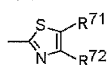
[0092] R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 중 적어도 1 개는, 시아노기, 또는 하기 일반식 (6) ~ (9) 중 어느 것으로 나타내는 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0093] [화학식 17]

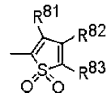
일반식 (6)



일반식 (7)



일반식 (8)



일반식 (9)



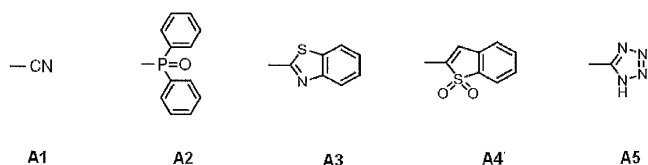
[0094]

[0095] 상기 식에 있어서, R^{61} 및 R^{62} 는, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 아틸기를 나타낸다. R^{71} 및 R^{72} 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아틸기를 나타내고, R^{71} 및 R^{72} 는 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 된다. R^{81} , R^{82} 및 R^{83} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아틸기를 나타내고, R^{81} 및 R^{82} 는 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 되고, R^{82} 및 R^{83} 은 하나가 되어 고리 구조를 형성하고 있어도 된다. R^{91} 은 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아틸기를 나타내고, Z 는 헤테로 방향 고리를 형성하는 데 필요한 연결기를 나타낸다. Z 의 연결 사슬은 탄소 원자만으로 이루어지는 것이어도 되고, 헤테로 원자만으로 이루어지는 것이어도 되고, 탄소 원자와 헤테로 원자가 혼재하고 있는 것이어도 된다. 헤테로 원자로서는, 질소 원자가 바람직하다. 또, 연결 사슬은 2 ~ 4 원자 길이인 것이 바람직하고, 2 또는 3 원자 길이인 것이 보다 바람직하다.

[0096] 여기서 말하는 아틸기와 알킬기의 설명과 바람직한 범위에 대해서는, R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{51} , R^{52} 및 R^{53} 을 채용할 수 있는 아틸기와 알킬기의 설명과 바람직한 범위를 참조할 수 있다. 단, 일반식 (6) ~ (9) 에 있어서의 아틸기나 알킬기의 치환기로서는, 알킬기, 아틸기, 알킬옥시기, 아틸옥시기 외에, 전자 흡인성을 나타내는 기도 들 수 있다.

[0097] R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 이 나타내는 전자 흡인기의 바람직한 구체예를 이하에 열거한다. 단, 일반식 (1) 에 있어서 채용할 수 있는 전자 흡인기는, 이들의 구체예에 의해 한정적으로 해석되는 것은 아니다.

[0098] [화학식 18]



[0099]

[0100] 일반식 (1) 에 있어서의 R^{17} 은, 수소 원자 또는 전자 공여기를 나타내고, R^{17} 의 전자 공여기에 대해서는, 상기의 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 에 있어서의 전자 공여기의 설명과 바람직한 범위를 참조할 수 있다. 단, R^{17} 의 전자 공여기는, 무치환의 아틸기인 것도 바람직하고, 그 중에서는 무치환의 페닐기인 것이 보다 바람직하다. R^{17} 의 전자 공여기는, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 에 있어서의 전자 공여기와 동일하거나 상이 해도 된다.

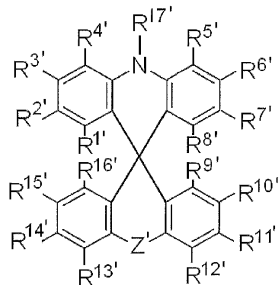
[0101] 일반식 (1) 에 있어서의 Z 는, 단결합 또는 $>\text{C}=\text{Y}$ 를 나타내고, Y 는, O, S, $\text{C}(\text{CN})_2$ 또는 $\text{C}(\text{COOH})_2$ 를 나타낸다. 예를 들어 Y 가 O 인 경우는, 일반식 (1) 에 있어서의 Z 는 카르보닐기가 된다. 발광 효율의

관점에서는, 예를 들어, R^{17} 이 아릴기이고, Z 가 카르보닐기 또는 $>C=C(CN)_2$ 인 화합물군 등이 보다 바람직하다.

[0102] 상기의 일반식 (1) 로 나타내는 화합물 중, 이하의 일반식 (1') 로 나타내는 화합물은 신규 화합물이다.

[0103] [화학식 19]

일반식 (1')



[0104]

[0105] 일반식 (1') 에 있어서, $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$ 및 $R^{17'}$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기로서, 적어도 1 개는 전자 공여기를 나타낸다. $R^{9'}$, $R^{10'}$, $R^{11'}$, $R^{12'}$, $R^{13'}$, $R^{14'}$, $R^{15'}$ 및 $R^{16'}$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 시아노기를 나타낸다. Z' 는, 단결합 또는 $>C=Y$ 를 나타내고, Y 는, O, S, C(CN)₂ 또는 C(COOH)₂ 를 나타낸다. Z' 가 단결합, $>C=O$ 또는 $>C=S$ 일 때, $R^{9'}$, $R^{10'}$, $R^{11'}$, $R^{12'}$, $R^{13'}$, $R^{14'}$, $R^{15'}$ 및 $R^{16'}$ 중 적어도 1 개는 시아노기이다.

[0106] 일반식 (1') 에 있어서의 전자 공여기, 전자 흡인기의 설명과 바람직한 범위에 대해서는, 상기 일반식 (1) 에 있어서의 대응하는 기재를 참조할 수 있다.

[0107] 일반식 (1) 로 나타내는 화합물의 분자량은, 예를 들어 그 화합물을 포함하는 유기층을 증착법에 의해 제막하여 이용하는 것을 의도하는 경우에는, 1500 이하인 것이 바람직하고, 1200 이하인 것이 보다 바람직하고, 1000 이하인 것이 더욱 바람직하고, 800 이하인 것이 한층 더 바람직하다. 분자량의 하한치에 대해서는, 예를 들어 350 이상으로 할 수 있다.

[0108] 이하에 있어서, 일반식 (1) 로 나타내는 화합물의 구체예를 예시하지만, 본 발명에 있어서 사용할 수 있는 일반식 (1) 로 나타내는 화합물은 이들의 구체예에 의해 한정적으로 해석되어야 하는 것은 아니다. 또한, 표 중에 있어서, D1 ~ D3 은 상기의 전자 공여기로 치환된 아릴기를 나타내고, A1 ~ A5 는 상기의 전자 흡인기를 나타내고, H 는 수소 원자를 나타내고, Ph 는 페닐기를 나타낸다.

표 1

화합물 번호	R ²	R ⁷	R ¹⁰	R ¹⁵	R ¹⁷	Z	그 밖의 R
1	H	H	A1	A1	Ph	단결합	H
2	H	D1	A1	A1	Ph	단결합	H
3	H	D2	A1	A1	Ph	단결합	H
4	H	D3	A1	A1	Ph	단결합	H
5	H	H	A2	A2	Ph	단결합	H
6	H	D1	A2	A2	Ph	단결합	H
7	H	D2	A2	A2	Ph	단결합	H
8	H	D3	A2	A2	Ph	단결합	H
9	H	H	A3	A3	Ph	단결합	H
10	H	D1	A3	A3	Ph	단결합	H
11	H	D2	A3	A3	Ph	단결합	H
12	H	D3	A3	A3	Ph	단결합	H
13	H	H	A4	A4	Ph	단결합	H
14	H	D1	A4	A4	Ph	단결합	H
15	H	D2	A4	A4	Ph	단결합	H
16	H	D3	A4	A4	Ph	단결합	H
17	H	H	A5	A5	Ph	단결합	H
18	H	D1	A5	A5	Ph	단결합	H
19	H	D2	A5	A5	Ph	단결합	H
20	H	D3	A5	A5	Ph	단결합	H
21	D1	D1	A1	A1	Ph	단결합	H
22	D2	D2	A1	A1	Ph	단결합	H
23	D3	D3	A1	A1	Ph	단결합	H
24	D1	D1	A2	A2	Ph	단결합	H
25	D2	D2	A2	A2	Ph	단결합	H
26	D3	D3	A2	A2	Ph	단결합	H
27	D1	D1	A3	A3	Ph	단결합	H
28	D2	D2	A3	A3	Ph	단결합	H
29	D3	D3	A3	A3	Ph	단결합	H
30	D1	D1	A4	A4	Ph	단결합	H
31	D2	D2	A4	A4	Ph	단결합	H
32	D3	D3	A4	A4	Ph	단결합	H
33	D1	D1	A5	A5	Ph	단결합	H
34	D2	D2	A5	A5	Ph	단결합	H
35	D3	D3	A5	A5	Ph	단결합	H

[0109]

표 2

화합물 번호	R ³	R ⁶	R ¹¹	R ¹⁴	R ¹⁷	Z	그 밖의 R
36	H	H	H	A1	Ph	단결합	H
37	H	D1	H	A1	Ph	단결합	H
38	H	D2	H	A1	Ph	단결합	H
39	H	D3	H	A1	Ph	단결합	H
40	H	H	H	A2	Ph	단결합	H
41	H	D1	H	A2	Ph	단결합	H
42	H	D2	H	A2	Ph	단결합	H
43	H	D3	H	A2	Ph	단결합	H
44	H	H	H	A3	Ph	단결합	H
45	H	D1	H	A3	Ph	단결합	H
46	H	D2	H	A3	Ph	단결합	H
47	H	D3	H	A3	Ph	단결합	H
48	H	H	H	A4	Ph	단결합	H
49	H	D1	H	A4	Ph	단결합	H
50	H	D2	H	A4	Ph	단결합	H
51	H	D3	H	A4	Ph	단결합	H
52	H	H	H	A5	Ph	단결합	H
53	H	D1	H	A5	Ph	단결합	H
54	H	D2	H	A5	Ph	단결합	H
55	H	D3	H	A5	Ph	단결합	H
56	D1	D1	H	A1	Ph	단결합	H
57	D2	D2	H	A1	Ph	단결합	H
58	D3	D3	H	A1	Ph	단결합	H
59	D1	D1	H	A2	Ph	단결합	H
60	D2	D2	H	A2	Ph	단결합	H
61	D3	D3	H	A2	Ph	단결합	H
62	D1	D1	H	A3	Ph	단결합	H
63	D2	D2	H	A3	Ph	단결합	H
64	D3	D3	H	A3	Ph	단결합	H
65	D1	D1	H	A4	Ph	단결합	H
66	D2	D2	H	A4	Ph	단결합	H
67	D3	D3	H	A4	Ph	단결합	H
68	D1	D1	H	A5	Ph	단결합	H
69	D2	D2	H	A5	Ph	단결합	H
70	D3	D3	H	A5	Ph	단결합	H

[0110]

표 3

화합물 번호	R ²	R ⁷	R ¹⁰	R ¹⁵	R ¹⁷	Z	그 밖의 R
71	H	H	A1	A1	Ph	C=O	H
72	H	D1	A1	A1	Ph	C=O	H
73	H	D2	A1	A1	Ph	C=O	H
74	H	D3	A1	A1	Ph	C=O	H
75	H	H	A2	A2	Ph	C=O	H
76	H	D1	A2	A2	Ph	C=O	H
77	H	D2	A2	A2	Ph	C=O	H
78	H	D3	A2	A2	Ph	C=O	H
79	H	H	A3	A3	Ph	C=O	H
80	H	D1	A3	A3	Ph	C=O	H
81	H	D2	A3	A3	Ph	C=O	H
82	H	D3	A3	A3	Ph	C=O	H
83	H	H	A4	A4	Ph	C=O	H
84	H	D1	A4	A4	Ph	C=O	H
85	H	D2	A4	A4	Ph	C=O	H
86	H	D3	A4	A4	Ph	C=O	H
87	H	H	A5	A5	Ph	C=O	H
88	H	D1	A5	A5	Ph	C=O	H
89	H	D2	A5	A5	Ph	C=O	H
90	H	D3	A5	A5	Ph	C=O	H
91	D1	D1	A1	A1	Ph	C=O	H
92	D2	D2	A1	A1	Ph	C=O	H
93	D3	D3	A1	A1	Ph	C=O	H
94	D1	D1	A2	A2	Ph	C=O	H
95	D2	D2	A2	A2	Ph	C=O	H
96	D3	D3	A2	A2	Ph	C=O	H
97	D1	D1	A3	A3	Ph	C=O	H
98	D2	D2	A3	A3	Ph	C=O	H
99	D3	D3	A3	A3	Ph	C=O	H
100	D1	D1	A4	A4	Ph	C=O	H
101	D2	D2	A4	A4	Ph	C=O	H
102	D3	D3	A4	A4	Ph	C=O	H
103	D1	D1	A5	A5	Ph	C=O	H
104	D2	D2	A5	A5	Ph	C=O	H
105	D3	D3	A5	A5	Ph	C=O	H

[0111]

표 4

화합물 번호	R ³	R ⁶	R ¹¹	R ¹⁴	R ¹⁷	Z	그 밖의 R
106	H	H	H	A1	Ph	C=O	H
107	H	D1	H	A1	Ph	C=O	H
108	H	D2	H	A1	Ph	C=O	H
109	H	D3	H	A1	Ph	C=O	H
110	H	H	H	A2	Ph	C=O	H
111	H	D1	H	A2	Ph	C=O	H
112	H	D2	H	A2	Ph	C=O	H
113	H	D3	H	A2	Ph	C=O	H
114	H	H	H	A3	Ph	C=O	H
115	H	D1	H	A3	Ph	C=O	H
116	H	D2	H	A3	Ph	C=O	H
117	H	D3	H	A3	Ph	C=O	H
118	H	H	H	A4	Ph	C=O	H
119	H	D1	H	A4	Ph	C=O	H
120	H	D2	H	A4	Ph	C=O	H
121	H	D3	H	A4	Ph	C=O	H
122	H	H	H	A5	Ph	C=O	H
123	H	D1	H	A5	Ph	C=O	H
124	H	D2	H	A5	Ph	C=O	H
125	H	D3	H	A5	Ph	C=O	H
126	D1	D1	H	A1	Ph	C=O	H
127	D2	D2	H	A1	Ph	C=O	H
128	D3	D3	H	A1	Ph	C=O	H
129	D1	D1	H	A2	Ph	C=O	H
130	D2	D2	H	A2	Ph	C=O	H
131	D3	D3	H	A2	Ph	C=O	H
132	D1	D1	H	A3	Ph	C=O	H
133	D2	D2	H	A3	Ph	C=O	H
134	D3	D3	H	A3	Ph	C=O	H
135	D1	D1	H	A4	Ph	C=O	H
136	D2	D2	H	A4	Ph	C=O	H
137	D3	D3	H	A4	Ph	C=O	H
138	D1	D1	H	A5	Ph	C=O	H
139	D2	D2	H	A5	Ph	C=O	H
140	D3	D3	H	A5	Ph	C=O	H
141	H	H	H	H	Ph	C=O	H

[0112]

표 5

화합물 번호	R ²	R ⁷	R ¹⁰	R ¹⁵	R ¹⁷	Z	그 밖의 R
142	H	H	A1	A1	Ph	C=S	H
143	H	D1	A1	A1	Ph	C=S	H
144	H	D2	A1	A1	Ph	C=S	H
145	H	D3	A1	A1	Ph	C=S	H
146	H	H	A2	A2	Ph	C=S	H
147	H	D1	A2	A2	Ph	C=S	H
148	H	D2	A2	A2	Ph	C=S	H
149	H	D3	A2	A2	Ph	C=S	H
150	H	H	A3	A3	Ph	C=S	H
151	H	D1	A3	A3	Ph	C=S	H
152	H	D2	A3	A3	Ph	C=S	H
153	H	D3	A3	A3	Ph	C=S	H
154	H	H	A4	A4	Ph	C=S	H
155	H	D1	A4	A4	Ph	C=S	H
156	H	D2	A4	A4	Ph	C=S	H
157	H	D3	A4	A4	Ph	C=S	H
158	H	H	A5	A5	Ph	C=S	H
159	H	D1	A5	A5	Ph	C=S	H
160	H	D2	A5	A5	Ph	C=S	H
161	H	D3	A5	A5	Ph	C=S	H
162	D1	D1	A1	A1	Ph	C=S	H
163	D2	D2	A1	A1	Ph	C=S	H
164	D3	D3	A1	A1	Ph	C=S	H
165	D1	D1	A2	A2	Ph	C=S	H
166	D2	D2	A2	A2	Ph	C=S	H
167	D3	D3	A2	A2	Ph	C=S	H
168	D1	D1	A3	A3	Ph	C=S	H
169	D2	D2	A3	A3	Ph	C=S	H
170	D3	D3	A3	A3	Ph	C=S	H
171	D1	D1	A4	A4	Ph	C=S	H
172	D2	D2	A4	A4	Ph	C=S	H
173	D3	D3	A4	A4	Ph	C=S	H
174	D1	D1	A5	A5	Ph	C=S	H
175	D2	D2	A5	A5	Ph	C=S	H
176	D3	D3	A5	A5	Ph	C=S	H

[0113]

표 6

화합물 번호	R ³	R ⁶	R ¹¹	R ¹⁴	R ¹⁷	Z	그 밖의 R
177	H	H	H	A1	Ph	C=S	H
178	H	D1	H	A1	Ph	C=S	H
179	H	D2	H	A1	Ph	C=S	H
180	H	D3	H	A1	Ph	C=S	H
181	H	H	H	A2	Ph	C=S	H
182	H	D1	H	A2	Ph	C=S	H
183	H	D2	H	A2	Ph	C=S	H
184	H	D3	H	A2	Ph	C=S	H
185	H	H	H	A3	Ph	C=S	H
186	H	D1	H	A3	Ph	C=S	H
187	H	D2	H	A3	Ph	C=S	H
188	H	D3	H	A3	Ph	C=S	H
189	H	H	H	A4	Ph	C=S	H
190	H	D1	H	A4	Ph	C=S	H
191	H	D2	H	A4	Ph	C=S	H
192	H	D3	H	A4	Ph	C=S	H
193	H	H	H	A5	Ph	C=S	H
194	H	D1	H	A5	Ph	C=S	H
195	H	D2	H	A5	Ph	C=S	H
196	H	D3	H	A5	Ph	C=S	H
197	D1	D1	H	A1	Ph	C=S	H
198	D2	D2	H	A1	Ph	C=S	H
199	D3	D3	H	A1	Ph	C=S	H
200	D1	D1	H	A2	Ph	C=S	H
201	D2	D2	H	A2	Ph	C=S	H
202	D3	D3	H	A2	Ph	C=S	H
203	D1	D1	H	A3	Ph	C=S	H
204	D2	D2	H	A3	Ph	C=S	H
205	D3	D3	H	A3	Ph	C=S	H
206	D1	D1	H	A4	Ph	C=S	H
207	D2	D2	H	A4	Ph	C=S	H
208	D3	D3	H	A4	Ph	C=S	H
209	D1	D1	H	A5	Ph	C=S	H
210	D2	D2	H	A5	Ph	C=S	H
211	D3	D3	H	A5	Ph	C=S	H
212	H	H	H	H	Ph	C=S	H

[0114]

표 7

화합물 번호	R ²	R ⁷	R ¹⁰	R ¹⁵	R ¹⁷	Z	그 밖의 R
213	H	H	A1	A1	Ph	C=C (CN) ₂	H
214	H	D1	A1	A1	Ph	C=C (CN) ₂	H
215	H	D2	A1	A1	Ph	C=C (CN) ₂	H
216	H	D3	A1	A1	Ph	C=C (CN) ₂	H
217	H	H	A2	A2	Ph	C=C (CN) ₂	H
218	H	D1	A2	A2	Ph	C=C (CN) ₂	H
219	H	D2	A2	A2	Ph	C=C (CN) ₂	H
220	H	D3	A2	A2	Ph	C=C (CN) ₂	H
221	H	H	A3	A3	Ph	C=C (CN) ₂	H
222	H	D1	A3	A3	Ph	C=C (CN) ₂	H
223	H	D2	A3	A3	Ph	C=C (CN) ₂	H
224	H	D3	A3	A3	Ph	C=C (CN) ₂	H
225	H	H	A4	A4	Ph	C=C (CN) ₂	H
226	H	D1	A4	A4	Ph	C=C (CN) ₂	H
227	H	D2	A4	A4	Ph	C=C (CN) ₂	H
228	H	D3	A4	A4	Ph	C=C (CN) ₂	H
229	H	H	A5	A5	Ph	C=C (CN) ₂	H
230	H	D1	A5	A5	Ph	C=C (CN) ₂	H
231	H	D2	A5	A5	Ph	C=C (CN) ₂	H
232	H	D3	A5	A5	Ph	C=C (CN) ₂	H
233	D1	D1	A1	A1	Ph	C=C (CN) ₂	H
234	D2	D2	A1	A1	Ph	C=C (CN) ₂	H
235	D3	D3	A1	A1	Ph	C=C (CN) ₂	H
236	D1	D1	A2	A2	Ph	C=C (CN) ₂	H
237	D2	D2	A2	A2	Ph	C=C (CN) ₂	H
238	D3	D3	A2	A2	Ph	C=C (CN) ₂	H
239	D1	D1	A3	A3	Ph	C=C (CN) ₂	H
240	D2	D2	A3	A3	Ph	C=C (CN) ₂	H
241	D3	D3	A3	A3	Ph	C=C (CN) ₂	H
242	D1	D1	A4	A4	Ph	C=C (CN) ₂	H
243	D2	D2	A4	A4	Ph	C=C (CN) ₂	H
244	D3	D3	A4	A4	Ph	C=C (CN) ₂	H
245	D1	D1	A5	A5	Ph	C=C (CN) ₂	H
246	D2	D2	A5	A5	Ph	C=C (CN) ₂	H
247	D3	D3	A5	A5	Ph	C=C (CN) ₂	H

[0115]

표 8

화합물 번호	R ³	R ⁶	R ¹¹	R ¹⁴	R ¹⁷	Z	그 밖의 R
248	H	H	H	A1	Ph	C=C (CN) ₂	H
249	H	D1	H	A1	Ph	C=C (CN) ₂	H
250	H	D2	H	A1	Ph	C=C (CN) ₂	H
251	H	D3	H	A1	Ph	C=C (CN) ₂	H
252	H	H	H	A2	Ph	C=C (CN) ₂	H
253	H	D1	H	A2	Ph	C=C (CN) ₂	H
254	H	D2	H	A2	Ph	C=C (CN) ₂	H
255	H	D3	H	A2	Ph	C=C (CN) ₂	H
256	H	H	H	A3	Ph	C=C (CN) ₂	H
257	H	D1	H	A3	Ph	C=C (CN) ₂	H
258	H	D2	H	A3	Ph	C=C (CN) ₂	H
259	H	D3	H	A3	Ph	C=C (CN) ₂	H
260	H	H	H	A4	Ph	C=C (CN) ₂	H
261	H	D1	H	A4	Ph	C=C (CN) ₂	H
262	H	D2	H	A4	Ph	C=C (CN) ₂	H
263	H	D3	H	A4	Ph	C=C (CN) ₂	H
264	H	H	H	A5	Ph	C=C (CN) ₂	H
265	H	D1	H	A5	Ph	C=C (CN) ₂	H
266	H	D2	H	A5	Ph	C=C (CN) ₂	H
267	H	D3	H	A5	Ph	C=C (CN) ₂	H
268	D1	D1	H	A1	Ph	C=C (CN) ₂	H
269	D2	D2	H	A1	Ph	C=C (CN) ₂	H
270	D3	D3	H	A1	Ph	C=C (CN) ₂	H
271	D1	D1	H	A2	Ph	C=C (CN) ₂	H
272	D2	D2	H	A2	Ph	C=C (CN) ₂	H
273	D3	D3	H	A2	Ph	C=C (CN) ₂	H
274	D1	D1	H	A3	Ph	C=C (CN) ₂	H
275	D2	D2	H	A3	Ph	C=C (CN) ₂	H
276	D3	D3	H	A3	Ph	C=C (CN) ₂	H
277	D1	D1	H	A4	Ph	C=C (CN) ₂	H
278	D2	D2	H	A4	Ph	C=C (CN) ₂	H
279	D3	D3	H	A4	Ph	C=C (CN) ₂	H
280	D1	D1	H	A5	Ph	C=C (CN) ₂	H
281	D2	D2	H	A5	Ph	C=C (CN) ₂	H
282	D3	D3	H	A5	Ph	C=C (CN) ₂	H
283	H	H	H	H	Ph	C=C (CN) ₂	H

[0116]

표 9

화합물 번호	R ²	R ⁷	R ¹⁰	R ¹⁵	R ¹⁷	Z	그 밖의 R
284	H	H	A1	A1	Ph	C=C(COOH) ₂	H
285	H	D1	A1	A1	Ph	C=C(COOH) ₂	H
286	H	D2	A1	A1	Ph	C=C(COOH) ₂	H
287	H	D3	A1	A1	Ph	C=C(COOH) ₂	H
288	H	H	A2	A2	Ph	C=C(COOH) ₂	H
289	H	D1	A2	A2	Ph	C=C(COOH) ₂	H
290	H	D2	A2	A2	Ph	C=C(COOH) ₂	H
291	H	D3	A2	A2	Ph	C=C(COOH) ₂	H
292	H	H	A3	A3	Ph	C=C(COOH) ₂	H
293	H	D1	A3	A3	Ph	C=C(COOH) ₂	H
294	H	D2	A3	A3	Ph	C=C(COOH) ₂	H
295	H	D3	A3	A3	Ph	C=C(COOH) ₂	H
296	H	H	A4	A4	Ph	C=C(COOH) ₂	H
297	H	D1	A4	A4	Ph	C=C(COOH) ₂	H
298	H	D2	A4	A4	Ph	C=C(COOH) ₂	H
299	H	D3	A4	A4	Ph	C=C(COOH) ₂	H
300	H	H	A5	A5	Ph	C=C(COOH) ₂	H
301	H	D1	A5	A5	Ph	C=C(COOH) ₂	H
302	H	D2	A5	A5	Ph	C=C(COOH) ₂	H
303	H	D3	A5	A5	Ph	C=C(COOH) ₂	H
304	D1	D1	A1	A1	Ph	C=C(COOH) ₂	H
305	D2	D2	A1	A1	Ph	C=C(COOH) ₂	H
306	D3	D3	A1	A1	Ph	C=C(COOH) ₂	H
307	D1	D1	A2	A2	Ph	C=C(COOH) ₂	H
308	D2	D2	A2	A2	Ph	C=C(COOH) ₂	H
309	D3	D3	A2	A2	Ph	C=C(COOH) ₂	H
310	D1	D1	A3	A3	Ph	C=C(COOH) ₂	H
311	D2	D2	A3	A3	Ph	C=C(COOH) ₂	H
312	D3	D3	A3	A3	Ph	C=C(COOH) ₂	H
313	D1	D1	A4	A4	Ph	C=C(COOH) ₂	H
314	D2	D2	A4	A4	Ph	C=C(COOH) ₂	H
315	D3	D3	A4	A4	Ph	C=C(COOH) ₂	H
316	D1	D1	A5	A5	Ph	C=C(COOH) ₂	H
317	D2	D2	A5	A5	Ph	C=C(COOH) ₂	H
318	D3	D3	A5	A5	Ph	C=C(COOH) ₂	H

[0117]

표 10

화합물 번호	R ³	R ⁶	R ¹¹	R ¹⁴	R ¹⁷	Z	그 밖의 R
3 1 9	H	H	H	A 1	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 2 0	H	D 1	H	A 1	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 2 1	H	D 2	H	A 1	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 2 2	H	D 3	H	A 1	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 2 3	H	H	H	A 2	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 2 4	H	D 1	H	A 2	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 2 5	H	D 2	H	A 2	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 2 6	H	D 3	H	A 2	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 2 7	H	H	H	A 3	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 2 8	H	D 1	H	A 3	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 2 9	H	D 2	H	A 3	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 3 0	H	D 3	H	A 3	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 3 1	H	H	H	A 4	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 3 2	H	D 1	H	A 4	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 3 3	H	D 2	H	A 4	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 3 4	H	D 3	H	A 4	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 3 5	H	H	H	A 5	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 3 6	H	D 1	H	A 5	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 3 7	H	D 2	H	A 5	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 3 8	H	D 3	H	A 5	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 3 9	D 1	D 1	H	A 1	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 4 0	D 2	D 2	H	A 1	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 4 1	D 3	D 3	H	A 1	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 4 2	D 1	D 1	H	A 2	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 4 3	D 2	D 2	H	A 2	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 4 4	D 3	D 3	H	A 2	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 4 5	D 1	D 1	H	A 3	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 4 6	D 2	D 2	H	A 3	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 4 7	D 3	D 3	H	A 3	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 4 8	D 1	D 1	H	A 4	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 4 9	D 2	D 2	H	A 4	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 5 0	D 3	D 3	H	A 4	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 5 1	D 1	D 1	H	A 5	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 5 2	D 2	D 2	H	A 5	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 5 3	D 3	D 3	H	A 5	P h	C=C (COOH) ₂	H
3 5 4	H	H	H	H	P h	C=C (COOH) ₂	H

[0118]

[0119]

[일반식 (1) 로 나타내는 화합물의 합성법]

[0120]

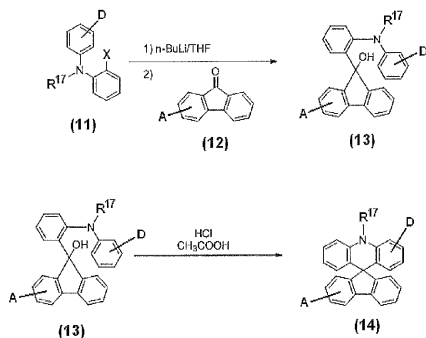
일반식 (1) 로 나타내는 화합물의 합성법은 특별히 제한되지 않는다. 일반식 (1) 로 나타내는 화합물의 합성은, 이미 알려진 합성법이나 조건을 적절히 조합함으로써 실시할 수 있다.

[0121]

예를 들어, 바람직한 합성법으로서, 하기의 스킴으로 나타내는 합성법을 들 수 있다. 여기서는, 아크리딘 골격에 전자 공여기 D 가 1 개 치환되고, 아크리딘 골격의 질소 원자에 R¹⁷ 이 치환되고, 플루오렌 골격에 전자 흡인기 A 가 1 개 치환된 일반식 (15) 의 화합물의 합성법을 전형예로서 들고 있다.

[0122]

[화학식 20]



[0123]

[0124]

상기의 스킴에서는, 먼저 일반식 (11) 로 나타내는 할로젠 치환 디페닐아민에 대해, n-부틸리튬을 반응시키고, 추가로 일반식 (12) 로 나타내는 플루오렌을 반응시킨다. 이로써 얻어지는 일반식 (13) 으로 나타내는 플루오렌 유도체에, 아세트산과 농염산을 첨가하여 가열함으로써 폐환 반응을 실시하여, 일반식 (14) 로 나타내는 목적 생성물을 얻을 수 있다. 일반식 (11) 에 있어서의 X 는 할로젠 원자를 나타낸다. 구체적으로는 불

소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있고, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자가 바람직하고, 브롬 원자가 보다 바람직하다. 일반식 (11), (13) 및 (14) 에 있어서의 D 는 전자 공여기를 나타내고, 일반식 (12), (13) 및 (14) 에 있어서의 A 는 전자 흡인기를 나타낸다. 제 1 단계의 커플링 반응과, 제 2 단계의 폐환 반응에는, 동종의 커플링 반응이나 폐환 반응에 통상적으로 사용되고 있는 반응 조건을 채용할 수 있다.

[0125] 일반식 (14) 이외의 일반식 (1) 로 나타내는 화합물의 합성법은, 상기의 스킴의 방법에 준하여 합성할 수 있다.

예를 들어, 일반식 (1) 로 나타내는 화합물 중, 안트론 골격을 갖는 것에 대해서는, 상기 스킴의 일반식 (12) 로 나타내는 화합물 대신에, 전자 흡인기 A 로 치환된 안트라퀴논(안트라센-9,10-퀴논) 을 사용함으로써, 동일하게 합성할 수 있다. 또, 스피로 고리에 도입하려고 하고 있는 전자 공여기 D 의 종류나 전자 흡인기 A 의 종류에 따라서는, 그 치환기에 특유의 반응을 이용하는 것도 가능하다. 예를 들어, 전자 흡인기로서 시아노기를 도입하고자 하는 경우에는, 시아노기를 도입하려고 하고 있는 위치에 할로젠 원자가 치환된 스피로 화합물을 합성해 두고, 이어서 CuCN 과 할로젠 원자를 반응시킴으로써 할로젠 원자를 시아노기로 변환할 수 있다.

[0126] 이들 반응의 상세한 것에 대해서는, 후술하는 합성예를 참고로 할 수 있다. 또, 일반식 (1) 로 나타내는 화합물은, 그 밖의 공지된 합성 반응을 조합하는 것에 의해서도 합성할 수 있다.

[0127] [유기 일렉트로 루미네이션스 소자]

[0128] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네이션스 소자는, 양극, 음극, 및 양극과 음극의 사이에 유기층을 갖는 구조를 구비하고 있다. 유기층은, 적어도 발광층을 포함하는 것이며, 발광층만으로 이루어지는 것이어도 되고, 발광층 외에 1 층 이상의 유기층을 갖는 것이어도 된다. 본 발명의 유기 일렉트로 루미네이션스 소자는, 발광층에 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 포함하는 것이다.

[0129] 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을, 열 활성화 지연 형광 재료로서 유기 일렉트로 루미네이션스 소자의 발광층에 사용하면, 높은 발광 효율을 종래보다 저렴하게 달성할 수 있다. 종래에는, 발광 효율이 높은 유기 일렉트로 루미네이션스 소자를 제조하기 위해서, 여기자(勵起子) 생성 효율이 높은 인광 재료를 사용한 연구가 활발하게 이루어져 왔다. 그러나, 인광 재료를 사용하는 경우에는, Ir 이나 Pt 와 같은 희소 금속을 이용할 필요가 있기 때문에, 비용이 높아진다는 문제가 있었다. 지연 형광 재료를 사용하면, 이와 같은 고가의 재료를 필요로 하지 않기 때문에, 발광 효율이 높은 유기 일렉트로 루미네이션스 소자를 저렴하게 제공하는 것이 가능하게 된다.

[0130] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네이션스 소자는, 적어도 양극과 유기층과 음극을 적층한 구조를 갖는 것이다. 단층형 유기 일렉트로 루미네이션스 소자의 경우에는, 양극과 음극의 사이에 발광층만을 구비하고 있지만, 본 발명의 유기 일렉트로 루미네이션스 소자에는 복수의 유기층을 구비하고 있는 것이 바람직하다. 발광층 이외의 유기층은, 그 기능에 따라, 홀 주입층, 홀 수송층, 전자 블록층, 발광층, 홀 블록층, 전자 수송층, 전자 주입층 등으로 불리고, 이미 알려진 재료를 적절히 조합하여 사용할 수 있다. 양극과 음극을 포함한 구체적인 구성예로서, 양극\발광층\음극, 양극\홀 주입층\발광층\음극, 양극\홀 주입층\홀 수송층\발광층\음극, 양극\홀 주입층\발광층\전자 주입층\음극, 양극\홀 주입층\홀 수송층\발광층\전자 주입층\음극, 양극\홀 주입층\발광층\전자 수송층\전자 주입층\음극, 양극\홀 주입층\홀 수송층\발광층\전자 수송층\전자 주입층\음극, 양극\발광층\전자 주입층\음극, 양극\발광층\전자 주입층\전자 수송층\음극, 양극\홀 주입층\발광층\홀 저지층\전자 주입층\음극을 들 수 있다. 이들 양극\유기층\음극의 구조는, 기판 상에 형성할 수 있다. 또한, 본 발명에서 채용할 수 있는 구성은 이들로 한정되는 것은 아니다. 또, 일반식 (1) 로 나타내는 화합물은 발광층에 사용하는 것이 특히 바람직하지만, 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 전자 수송 재료 등으로서 발광층 이외의 유기층에 사용하는 것을 배제하는 것은 아니다.

[0131] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네이션스 소자를 구성하는 각 유기층이나 전극을 제조할 때에는, 이미 알려진 제조방법을 적절히 선택하여 채용할 수 있다. 또, 각 유기층이나 전극에는, 이미 알려진 유기 일렉트로 루미네이션스 소자에 채용되고 있는 여러 가지의 재료를 선택하여 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 유기 일렉트로 루미네이션스 소자에는, 공지된 기술이나 공지된 기술로부터 용이하게 생각이 미칠 수 있는 여러 가지 개변을 필요에 따라 추가할 수 있다. 이하에 있어서, 유기 일렉트로 루미네이션스 소자를 구성하는 대표적인 재료에 대해 설명하지만, 본 발명의 유기 일렉트로 루미네이션스 소자에 사용할 수 있는 재료는 이하의 기재에 의해 제한적으로 해석되는 것은 아니다.

- [0132] (기관)
- [0133] 기관은, 양극\유기층\음극의 구조를 지지하는 지지체로서 기능함과 함께, 양극\유기층\음극의 구조를 제조할 때의 기관으로서 기능하는 것이다. 기관은, 투명 재료로 구성되어 있거나, 반투명 내지 불투명한 재료로 구성되어 있어도 된다. 양극측으로부터 발광을 추출하는 경우에는, 투명한 기관을 사용하는 것이 바람직하다. 기관을 구성하는 재료로서 유리, 석영, 금속, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리술폰을 들 수 있다. 가요성을 갖는 기관을 사용하면, 플렉시블한 유기 일렉트로 루미네선스 소자로 할 수 있다.
- [0134] (양극)
- [0135] 양극은, 유기층으로 향하여 홀을 주입하는 기능을 갖는다. 그러한 양극으로서는, 일 함수가 높은 재료를 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들어 4 eV 이상의 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 금속(예를 들어, 알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금), 금속 산화물(예를 들어, 산화인듐, 산화주석, 산화아연, 산화인듐과 산화주석의 혼합물 [ITO], 산화아연과 산화인듐의 혼합물 [IZO]), 할로겐화 금속(예를 들어, 요오드화구리), 카본 블랙을 들 수 있다. 또, 폴리아닐린, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리피롤 등의 도전성 폴리머를 사용하는 것도 가능하다. 양극측으로부터 발광을 추출하는 경우에는, ITO 나 IZO 등의 발광에 대한 투과율이 높은 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 투과율은, 10 % 이상인 것이 바람직하고, 50 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 80 % 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 양극의 두께는, 통상적으로는 3 nm 이상이며, 10 nm 이상인 것이 바람직하다. 상한치는, 예를 들어 1 μ m 이하로 할 수 있지만, 양극에 투명성이 요구되지 않는 경우에는 더욱 두꺼워도 되고, 예를 들어, 상기의 기관으로서의 기능을 양극이 겸비하도록 할 수도 있다. 양극은, 예를 들어 증착법, 스퍼터링법, 도포법에 의해 형성할 수 있다. 도전성 폴리머를 양극에 사용하는 경우에는, 전해 중합법을 이용하여 기관 상에 양극을 형성하는 것도 가능하다. 양극의 형성 후는, 홀 주입 기능을 향상시키는 것 등을 목적으로 하여 표면 처리를 실시할 수 있다. 표면 처리의 구체예로서, 플라즈마 처리(예를 들어, 아르곤 플라즈마 처리, 산소 플라즈마 처리), UV 처리, 오존 처리 등을 들 수 있다.
- [0136] (홀 주입층 및 홀 수송층)
- [0137] 홀 주입층은, 홀을 양극으로부터 발광층측으로 수송하는 기능을 갖는다. 홀 주입층은, 일반적으로 양극 상에 형성되는 점에서, 양극 표면과의 밀착성이 우수한 층인 것이 바람직하다. 이 때문에, 박막 형성능이 높은 재료로 구성되는 것이 바람직하다. 홀 수송층은, 홀을 발광층측으로 수송하는 기능을 가지고 있다. 홀 수송층에는, 홀 수송성이 우수한 재료로 구성된다.
- [0138] 홀 주입층 및 홀 수송층에는, 홀 이동도가 높고 이온화 에너지가 작은 홀 수송 재료를 사용한다. 이온화 에너지는, 예를 들어 4.5 ~ 6.0 eV 인 것을 바람직하게 선택할 수 있다. 홀 수송 재료로서는, 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 홀 주입층 또는 홀 수송층에 사용할 수 있다고 되어 있는 여러 가지의 재료를 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 홀 수송 재료는, 반복 단위를 갖는 폴리머 재료여도 되고, 저분자 화합물이어도 된다.
- [0139] 홀 수송 재료로서, 예를 들어, 방향족 제 3 급 아민 화합물, 스티릴아민 화합물, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 트리아졸 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노치환 칼론 유도체, 옥사졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 하이드라존 유도체, 스틸벤 유도체, 실라잔 유도체, 실라계 중합체, 아닐린계 공중합체, 티오펜계 중합체, 포르피린 화합물을 들 수 있다.
- [0140] 바람직한 홀 수송 재료로서 방향족 제 3 급 아민 화합물을 들 수 있고, 구체적으로는, 트리페닐아민, 트리톨릴아민, N,N'-디페닐-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민, N,N,N',N'-(4-메틸페닐)-1,1'-페닐-4,4'-디아민, N,N,N',N'-(4-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-1,1'-비페닐-4,4'-디아민, N,N'-(메틸페닐)-N,N'-(4-n-부틸페닐)-페난트렌-9,10-디아민, N,N'-비스(4-디-4-톨릴아미노페닐)-4-페닐-시클로헥산, N,N'-비스(4'-디페닐아미노-4-비페닐)-N,N'-디페닐벤지딘, N,N'-비스(4'-디페닐아미노-4-페닐)-N,N'-디페닐벤지딘, N,N'-비스(4'-디페닐아미노-4-페닐)-N,N'-디(1-나프틸)벤지딘, N,N'-비스(4'-페닐(1-나프틸)아미노-4-페닐)-N,N'-디(1-나프틸)벤지딘 등을 들 수 있다. 또, 바람직한 홀 수송 재료로서 프탈로시아닌계 화합물을 들 수도 있고, 구체적으로는, H₂Pc, CuPc, CoPc, NiPc, ZnPc, PdPc, FePc, MnPc, ClAlPc, ClGaPc, ClInPc, ClSnPc, Cl₂SiPc, (HO)AlPc, (HO)GaPc, VOPc, TiOPc, MoOPc, GaPc-O-GaPc 를 들 수 있다 [Pc 는 프탈로시아닌을 나타낸다]. 또한, 폴리(에틸렌디옥시)티

오펜 (PEDOT), 산화몰리브덴 등의 금속 산화물, 공지된 아닐린 유도체도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0141] 본 발명에서 사용하는 홀 수송 재료는, 1 층에 1 종만을 선택하여 사용해도 되고, 1 층에 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또, 홀 주입층이나 홀 수송층은, 예를 들어 증착법, 스퍼터링법, 도포법에 의해 형성할 수 있다. 홀 주입층이나 홀 수송층의 두께는, 통상적으로는 3 nm 이상이며, 10 nm 이상인 것이 바람직하다. 상한치는, 예를 들어 5 μ m 이하로 할 수 있다.

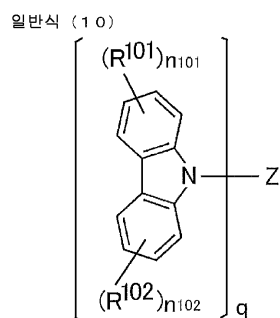
[0142] (발광층)

[0143] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 발광층은, 호스트 재료와 도펀트 재료를 포함하는 것이어도 되고, 단일 재료만으로 이루어지는 것이어도 된다. 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 발광층은, 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 포함한다.

[0144] 발광층이 호스트 재료와 도펀트 재료를 포함할 때, 농도 소광을 방지하기 위해, 도펀트 재료는 호스트 재료에 대해 10 중량% 이하로 사용하는 것이 바람직하고, 6 중량% 이하로 사용하는 것이 보다 바람직하다. 도펀트 재료 및 호스트 재료는, 모두 1 종의 재료를 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상의 재료를 조합하여 사용해도 된다. 도핑은, 호스트 재료와 도펀트 재료를 공증착함으로써 실시할 수 있지만, 이 때 호스트 재료와 도펀트 재료는 미리 혼합해 두고 나서 동시에 증착해도 된다.

[0145] 발광층에 사용되는 호스트 재료로서, 카르바졸 유도체, 퀴놀리놀 유도체 금속 착물, 옥사디아졸 유도체, 디스티릴아릴렌 유도체, 디페닐안트라센 유도체 등을 들 수 있다. 이들 이외에도, 발광층의 호스트 재료로서 제안되고 있는 것을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 바람직한 호스트 재료로서, 예를 들어 하기 일반식 (10) 으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0146] [화학식 21]



[0147]

[0148] 일반식 (10) 에 있어서, Z 는 q 개의 연결기를 나타내고, q 는 2 ~ 4 중 어느 정수를 나타낸다. R^{101} 및 R^{102} 는 각각 독립적으로 치환기를 나타내고, n101 및 n102 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 중 어느 정수를 나타낸다. n101 이 2 ~ 4 중 어느 정수일 때, n101 개의 R^{101} 은 각각 서로 동일하거나 상이해도 되고, n102 가 2 ~ 4 중 어느 정수일 때, n102개의 R^{102} 는 각각 서로 동일하거나 상이해도 된다. 또한, q 개의 각 구조 단위에 있어서의 R^{101} , R^{102} , n101 및 n102 는, 서로 동일하거나 상이해도 된다.

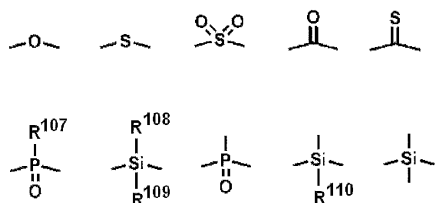
[0149] 일반식 (10) 에 있어서의 R^{101} 및 R^{102} 가 나타내는 치환기로서, 예를 들어 치환 혹은 무치환의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 알콕시기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기, 치환 혹은 무치환의 알케닐기, 치환 혹은 무치환의 아미노기, 할로젠 원자, 시아노기를 들 수 있다. 바람직한 것은, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 치환 혹은 무치환의 알콕시기, 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기이며, 보다 바람직한 것은, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 아릴기이다.

[0150] n101 및 n102 는, 각각 독립적으로 0 ~ 3 중 어느 정수인 것이 바람직하고, 0 ~ 2 중 어느 정수인 것이 보다 바람직하다. 또, n101 및 n102 가 모두 0 인 것도 바람직하다.

[0151] 일반식 (10) 에 있어서의 Z 는, 방향 고리 또는 복소 고리를 포함하는 연결기인 것이 바람직하다. 방향 고리는, 단고리이거나, 2 이상의 방향 고리가 융합된 융합 고리여도 된다. 방향 고리의 탄소수는, 6 ~ 22 인 것이 바람직하고, 6 ~ 18 인 것이 보다 바람직하고, 6 ~ 14 인 것이 더욱 바람직하고, 6 ~ 10 인 것이 한층 더 바람직하다. 방향 고리의 구체예로서 벤젠 고리, 나프탈렌 고리를 들 수 있다. 복소 고리는, 단고리

이거나, 1 이상의 복소 고리와 방향 고리 또는 복소 고리가 융합된 융합 고리여도 된다. 복소 고리의 탄소 수는 5 ~ 22 인 것이 바람직하고, 5 ~ 18 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 14 인 것이 더욱 바람직하고, 5 ~ 10 인 것이 한층 더 바람직하다. 복소 고리를 구성하는 복소 원자는 질소 원자인 것이 바람직하다. 복소 고리의 구체예로서 피리딘 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 트리아졸 고리, 벤조트리아졸 고리를 들 수 있다. 일반식 (10) 에 있어서의 Z 는, 방향 고리 또는 복소 고리를 포함함과 함께, 비방향족 연결기를 포함하고 있어도 된다. 그러한 비방향족 연결기로서, 이하의 구조를 갖는 것을 들 수 있다.

[0152] [화학식 22]

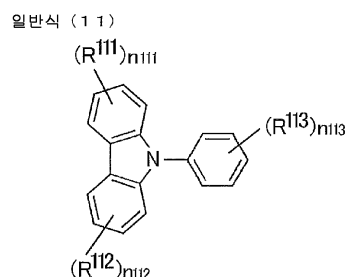


[0153]

[0154] 상기의 비방향족 연결기에 있어서의 R^{107} , R^{108} , R^{109} 및 R^{110} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴기를 나타내고, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 또는 치환 혹은 무치환의 아릴기인 것이 바람직하다.

[0155] 바람직한 호스트 재료로서, 예를 들어 하기 일반식 (11) 로 나타내는 화합물도 들 수 있다.

[0156] [화학식 23]



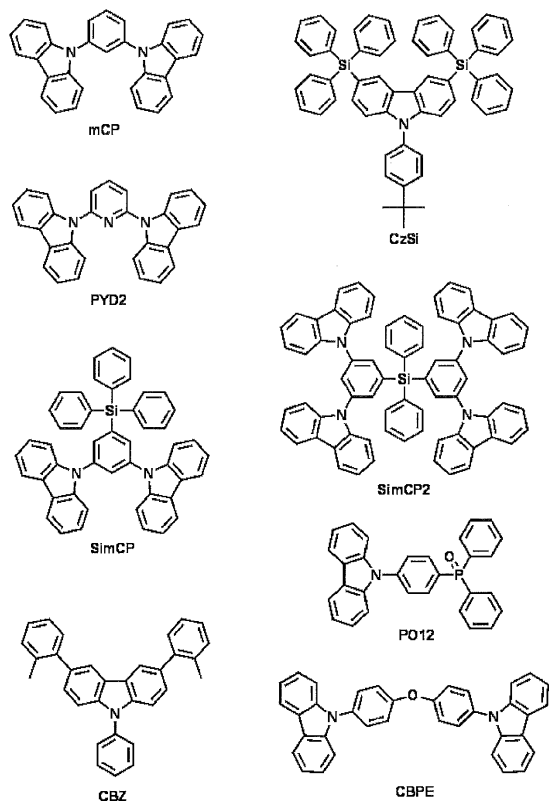
[0157]

[0158] 일반식 (11) 에 있어서, R^{111} , R^{112} 및 R^{113} 은 각각 독립적으로 치환기를 나타내고, $n111$ 및 $n112$ 는 각각 독립적으로 1 ~ 4 중 어느 정수를 나타내고, $n113$ 은 1 ~ 5 중 어느 정수를 나타낸다. 적어도 1 개의 R^{111} , 적어도 1 개의 R^{112} , 및 적어도 1 개의 R^{113} 은, 아릴기이다. $n111$ 이 2 ~ 4 중 어느 정수일 때, $n111$ 개의 R^{111} 은 각각 서로 동일하거나 상이해도 되고, $n112$ 가 2 ~ 4 중 어느 정수일 때, $n112$ 개의 R^{112} 는 각각 서로 동일하거나 상이해도 되고, $n113$ 이 2 ~ 5 중 어느 정수일 때, $n113$ 개의 R^{113} 은 각각 서로 동일하거나 상이해도 된다.

[0159] 일반식 (11) 에 있어서의 $n111$, $n112$ 및 $n113$ 은 1 ~ 3 인 것이 바람직하고, 1 또는 2 인 것이 보다 바람직하다.

[0160] 이하에 있어서, 일반식 (10) 또는 일반식 (11) 로 나타내는 화합물의 구체예를 예시하지만, 본 발명에 있어서 사용할 수 있는 일반식 (10) 또는 일반식 (11) 로 나타내는 화합물은 이들의 구체예에 의해 한정적으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0161] [화학식 24]



[0162]

[0163] (홀 블록층)

[0164] 홀 블록층은, 발광층을 경유한 홀이 음극측으로 이동하는 것을 방지할 수 있는 기능을 갖는다. 발광층과 음극측의 유기층의 사이에 형성되는 것이 바람직하다. 홀 블록층을 형성하는 유기 재료로서는, 알루미늄 착물 화합물, 갈륨 착물 화합물, 페난트롤린 유도체, 실롤 유도체, 퀴놀리놀 유도체 금속 착물, 옥사디아졸 유도체, 옥사졸 유도체를 들 수 있다. 구체적으로는, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)(4-페닐페놀라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)(4-페닐페놀라토)갈륨, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (BCP) 등을 들 수 있다. 홀 블록층에는, 1 종의 유기 재료를 선택하여 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또, 홀 블록층은, 예를 들어 증착법, 스퍼터링법, 도포법에 의해 형성할 수 있다. 홀 블록층의 두께는, 통상적으로는 3 nm 이상이며, 10 nm 이상인 것이 바람직하다. 상한치는, 예를 들어 5 μm 이하로 할 수 있다.

[0165] (전자 주입층 및 전자 수송층)

[0166] 전자 주입층은, 전자를 음극으로부터 발광층측으로 수송하는 기능을 갖는다. 전자 주입층은, 일반적으로 음극에 접하도록 형성되는 점에서, 음극 표면과의 밀착성이 우수한 층인 것이 바람직하다. 전자 수송층은, 전자를 발광층측으로 수송하는 기능을 가지고 있다. 전자 수송층에는, 전자 수송성이 우수한 재료로 구성된다.

[0167] 전자 주입층 및 전자 수송층에는, 전자 이동도가 높고 이온화 에너지가 큰 전자 수송 재료를 사용한다. 전자 수송 재료로서는, 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 전자 주입층 또는 전자 수송층에 사용할 수 있다고 되어 있는 여러 가지의 재료를 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 전자 수송 재료는, 반복 단위를 갖는 폴리머 재료여도 되고, 저분자 화합물이어도 된다.

[0168] 전자 수송 재료로서, 예를 들어, 플루오레논 유도체, 안트라퀴노디메탄 유도체, 디페노퀴논 유도체, 티오피란디 옥사이드 유도체, 옥사졸 유도체, 티아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 페릴렌테트라카르복실산 유도체, 퀴놀살린 유도체, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 안트라퀴노디메탄 유도체, 안트론 유도체 등을 들 수 있다. 바람직한 전자 수송 재료의 구체예로서, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-옥사졸, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-티아졸, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4"-비페닐)1,3,4-옥사디아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐옥사디아졸릴)]벤젠, 1,4-비스[2-(5-페닐

옥사디아졸릴)-4-tert-부틸벤젠], 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4"-비페닐)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-티아디아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐티아디아졸릴)]벤젠, 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4"-비페닐)-1,3,4-트리아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-트리아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐트리아졸릴)]벤젠, 8-하이드록시퀴놀리나토리튬, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)아연, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)구리, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)망간, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)갈륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)클로로갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(o-크레졸라토)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(1-나프톨라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(2-나프톨라토)갈륨 등을 들 수 있다.

[0169] 본 발명에서 사용하는 전자 수송 재료는, 1 층에 1 종만을 선택하여 사용해도 되고, 1 층에 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또, 전자 주입층이나 전자 수송층은, 예를 들어 증착법, 스퍼터링법, 도포법에 의해 형성할 수 있다. 전자 주입층이나 전자 수송층의 두께는, 통상적으로는 3 nm 이상이며, 10 nm 이상인 것이 바람직하다. 상한치는, 예를 들어 5 μm 이하로 할 수 있다.

[0170] (음극)

[0171] 음극은, 유기층으로 향하여 전자를 주입하는 기능을 갖는다. 그러한 음극으로서, 일 함수가 낮은 재료를 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들어 4 eV 이하의 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 금속(예를 들어, 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 알루미늄, 은), 합금(예를 들어, 알루미늄-리튬 합금, 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금)을 들 수 있다. 음극층으로부터 발광을 취출하는 경우에는, 투과율이 높은 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 투과율은, 10 % 이상인 것이 바람직하고, 50 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 80 % 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 음극의 두께는, 통상적으로는 3 nm 이상이며, 10 nm 이상인 것이 바람직하다. 상한치는, 예를 들어 1 μm 이하로 할 수 있지만, 음극에 투명성이 요구되지 않는 경우에는 더욱 두꺼워도 된다. 음극은, 예를 들어 증착법, 스퍼터링법에 의해 형성할 수 있다. 음극 상에는, 음극을 보호하기 위해서 보호층을 형성하는 것이 바람직하다. 그러한 보호층은, 일 함수가 높고 안정적인 금속으로 이루어지는 층인 것이 바람직하고, 예를 들어, 알루미늄, 은, 구리, 니켈, 크롬, 금, 백금 등의 금속층을 형성할 수 있다.

[0172] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자는, 추가로 다양한 용도에 응용하는 것이 가능하다. 예를 들어, 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자를 사용하여, 유기 일렉트로 루미네선스 표시 장치를 제조하는 것이 가능하고, 상세한 것에 대해서는, 토키토 시즈오, 아다치 치하야, 무라타 히데유키 공저 「유기 EL 디스플레이」(음사)를 참조할 수 있다. 또, 특히 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자는, 수요가 큰 유기 일렉트로 루미네선스 조명에 응용할 수 있다.

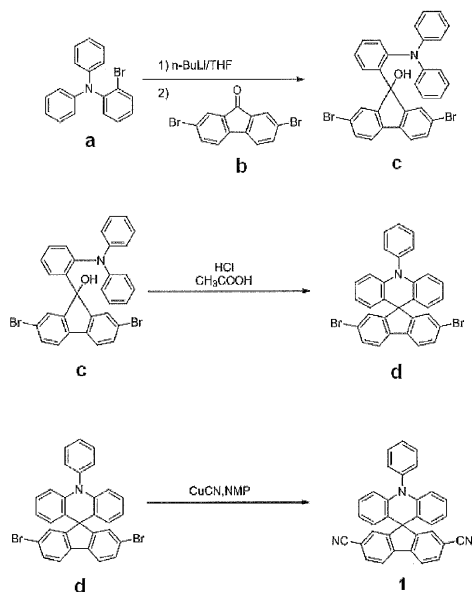
[0173] 실시예

[0174] 이하에 합성예, 시험예 및 제조예를 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.

[0175] (합성예 1)

[0176] 본 합성예에 있어서, 이하의 스킴에 따라 화합물 1 을 합성했다.

[0177] [화학식 25]



[0178]

[0179] 2-브로모트리페닐아민 6.0 g (18.5 mmol, 100 ml, 화합물 a) 을 3 구 플라스크에 넣고, 플라스크 내를 질소 치환하여, 테트라하이드로푸란 (THF) 50 ml 를 첨가하여 교반했다. 교반 후, 이 용액을 -78 °C 로 냉각시켜 20 분 교반했다. 교반 후, n-부틸리튬용액 11.2 ml (18.5 mmol) 를 실린지에 의해 첨가하고, -78 °C 에서 2 시간 교반했다. 다음으로, 이 용액을, 2,7-디브로모-9-플루오렌 5.0 g (14.8 mmol, 화합물 b) 과 테트라하이드로푸란 200 ml 의 혼합물에 적하 깔때기를 사용하여 첨가했다. 이 혼합물을 실온에서 20 시간 교반했다. 교반 후, 이 용액에 물을 첨가하여 30 분 교반했다. 이 혼합물에 아세트산에틸을 첨가하여 추출했다. 유기층과 수층을 분리하고 유기층에 황산나트륨을 첨가하여 건조시켰다. 이 혼합물을 흡인 여과하여 여과액을 얻었다. 얻어진 여과액을 농축하고, 그대로 다음의 반응에 사용했다.

[0180] 2,7-디브로모-9-(2-(디페닐아미노)페닐)-9H-플루오렌-9-올 (14.8 mmol, 화합물 c) 을 300 ml 가지형 플라스크에 넣고, 아세트산 100 ml, 농염산 3.0 ml 를 첨가하여 130 °C 에서 가열 교반했다. 반응 종료 후, 이 혼합물을 흡인 여과하여 고체를 얻었다. 얻어진 고체를 메탄올 및 물로 세정하고, 얻어진 고체를 테트라하이드로푸란 1 l 에 용해하고, 실리카겔을 사용하여 여과를 실시했다. 얻어진 여과액을 농축하여 얻은 고체를 아세톤 및 아세트산에틸의 혼합 용매로 세정한 결과, 분말상 백색 고체를 수량 4.26 g, 수율 51 % 로 얻었다.

[0181] 2',7'-디브로모-10-페닐-10H-스피로[아크리딘-9,9'-플루오렌] 2.00 g (3.53 mmol, 화합물 d), 시안화 구리 (I) 0.792 g (8.84 mmol) 을 100 ml 3 구 플라스크에 넣고, 플라스크 내를 질소 치환했다. 이 혼합물에, N-메틸-2-피롤리디논 50 ml 를 첨가했다. 이 혼합물을 170 °C 에서 20 시간 교반했다. 다음으로, 이 혼합물을 수산화나트륨 수용액에 첨가하여 교반하고, 차아염소산나트륨 수용액을 첨가하여 다시 30 분간 교반했다. 이 혼합물을 톨루엔에 용해한 후, 수층과 유기층을 분리하여, 유기층을 물로 세정했다. 이 유기층을 황산마그네슘에 의해 건조시켰다. 얻어진 혼합물을 흡인 여과하여 여과액을 얻었다. 또한, 얻어진 여과액을 농축하고, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제했다. 칼럼 크로마토그래피는, 톨루엔 : 헥산 = 1 : 2 를 전개 용매로서 사용하고, 이어서 톨루엔, 톨루엔 : 아세트산에틸 = 50 : 1 의 혼합 용매를 전개 용매로서 사용함으로써 실시했다. 얻어진 프랙션을 농축하여 얻은 고체를 클로로포름에 용해하고, GPC 를 사용하여 분리했다. 얻어진 프랙션을 농축하여 얻은 고체를 아세톤과 메탄올의 혼합 용매로 재결정하고, 침상 황색 고체 (화합물 1) 를 수량 0.81 g, 수율 50 % 로 얻었다. 화합물의 동정은 ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TOF-Mass 및 원소 분석에 의해 실시했다.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 6.26 (dd, $J=7.8\text{Hz}$, 1.5Hz , 2H), 6.42 (dd, $J=8.4\text{Hz}$, 0.8Hz , 2H), 6.62 (td, $J=7.4\text{Hz}$, 1.1Hz , 2H), 7.01 (td, $J=7.8\text{Hz}$, 1.5Hz , 2H), 7.49 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 7.61 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 1H), 7.73-7.76 (m, 6H), 7.94 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125MHz, CDCl_3 , δ): 157.49, 141.50, 141.12, 140.30, 132.20, 131.32, 130.91, 129.97, 128.87, 128.36, 127.11, 121.62, 121.29, 120.96, 118.72, 115.48, 113.20, 57.25

TOF-Mass [M^+]: Anal. Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{N}_3$: 458.16, found: 458.24

원소분석: Anal. Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{N}_3$: C 86.63, H 4.19, N 9.18%; found: C 86.82, H 4.23, N 9.16%.

[0182]

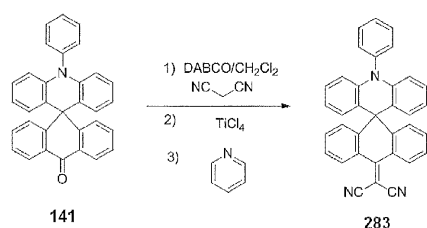
[0183] (합성예 2 ~ 282 및 284 ~ 354)

[0184] 합성예 1 과 마찬가지로 하여, 화합물 2 ~ 282 및 284 ~ 354 를 합성할 수 있다.

[0185] (합성예 283)

[0186] 본 합성예에 있어서, 이하의 스킴에 따라 화합물 283 을 합성했다.

[0187] [화학식 26]



[0188]

[0189] 이미 알려진 화합물인 10-페닐-[스피로아크리딘-9(10H), 9'(10'H)안트라센]-10'-온 1.5 g (3.4 mmol, 화합물 141), 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (약칭 : DABCO) 3.9 g (34 mmol) 을 100 ml 3 구 플라스크에 넣고, 플라스크 내를 질소 치환했다. 이 혼합물에, 디클로로메탄 60 ml 를 첨가하여 교반했다. 교반 후, 말로노니트릴 2.3 g (34 mmol) 을 첨가한 후, 사염화티탄 6.5 g (34 mmol) 을 소량씩 첨가했다. 이 혼합물에, 피리딘 2.7 g (34 mmol) 을 소량씩 첨가하고, 질소 기류하, 실온에서 20 시간 교반했다. 교반 후, 이 혼합물에 물을 첨가하여 교반했다. 교반 후, 이 혼합물에 클로로포름을 첨가하여 추출했다. 추출 후, 유기층과 수층을 분리하여, 유기층을 포화 식염수로 세정했다. 세정 후, 유기층에 황산마그네슘을 첨가하여 건조시켰다. 건조 후, 이 혼합물을 흡인 여과하여 여과액을 얻었다. 얻어진 여과액을 농축하여 얻은 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제했다. 칼럼 크로마토그래피의 전개 용매는 디클로로메탄 : 헥산 = 1 : 1 의 혼합 용매를 전개 용매로서 사용함으로써 실시했다.

[0190] 얻어진 프랙션을 농축하여 얻은 고체에 에탄올을 첨가하여 초음파를 조사했다. 조사 후, 이 고체를 회수한 결과, 담등색 분말상 고체 (화합물 283) 를 수량 0.15 g, 수율 9.0 % 로 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 8.25 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 7.72 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 7.59 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 1H), 7.49-7.41 (m, 8H), 6.94 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 6.65 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 6.39-6.34 (m, 4H).

[0191] MS(MALDI): m/z calcd: 483.17 [$M+H$] $^+$; found: 483.08.

[0192] (실시예 1)

[0193] 본 실시예에 있어서, 합성예 1 에서 합성한 화합물 1 을 사용하여 시험을 실시함과 함께, 도 1 에 나타내는 구조의 유기 일렉트로 루미네선스 소자를 제작했다.

[0194] (1) 지연 형광의 관측

[0195] 10 중량% 의 화합물 1 과 mCP 를 공증착함으로써 석영 기관 상에 제막하고, PL 발광 스펙트럼, PL 양자 수율, PL 과도 감쇠를 측정했다. 도 2 에 여기 파장 339 nm 에 있어서의 PL 발광 스펙트럼을 나타낸다. 공증착막은 녹색 발광을 나타내고, PL 양자 수율은 35 % 로 높은 값을 나타냈다. 다음으로 화합물 1 의 열 활성화 지연 형광 특성을 검토하기 위해서, 스트리크 카메라를 사용하여 공증착막의 PL 과도 감쇠를 측정했다. 측정 결과를 도 3 에 나타낸다. PL 과도 감쇠 곡선은 2 성분의 피팅에 잘 일치하고, 18 ns 의 단수명 성분과 5.2 ms 의 장수명 성분이 관측되었다. 즉, 화합물 1 에 의해, 단수명의 형광에 더하여, 장수명 성분에서 유래하는 열 활성화 지연 형광이 관측되었다.

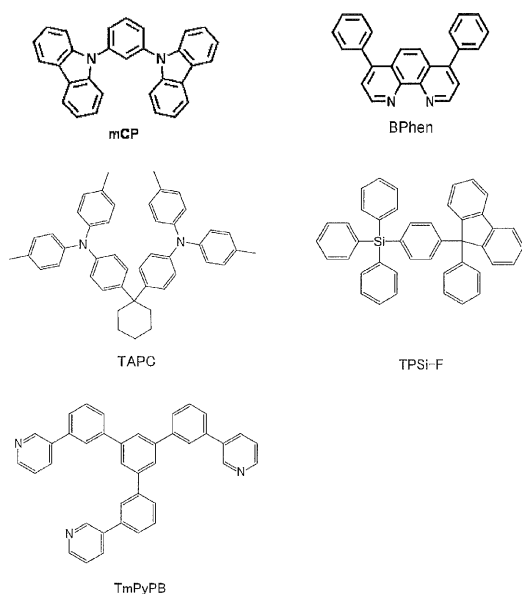
[0196] (2) 유기 일렉트로 루미네선스 소자 1 의 제작

[0197] 유리 1 상에 인듐·주석 산화물 (ITO) 2 를 대략 30 ~ 100 nm 의 두께로 제막하고, 추가로 그 위에 mCP3 을 60 nm 의 두께로 제막했다. 이어서, 6 중량% 의 화합물 1 과 mCP 를 공증착함으로써 발광층 4 를 20 nm 의 두께로 제막했다. 또한 그 위에 Bphen5 를 두께 40 nm 로 제막했다. 이어서, 마그네슘-은 (MgAg) 6 을 100 nm 진공 증착하고, 이어서 알루미늄 (Al) 7 을 20 nm 의 두께로 증착하여, 도 1 에 나타내는 층 구성을 갖는 유기 일렉트로 루미네선스 소자로 했다. 제조한 유기 EL 소자는 녹색 발광을 나타내고, PL 스펙트럼과 잘 일치한 점에서, 소자로부터의 발광은 화합물 1 에서 유래하는 것이 확인되었다.

[0198] (2) 유기 일렉트로 루미네선스 소자 2 의 제작

[0199] 유리 상에 인듐·주석 산화물 (ITO) 을 대략 30 ~ 100 nm 의 두께로 제막하고, 또한 그 위에 TAPC 를 40 nm 의 두께로 제막하고, mCP 를 5 nm 의 두께로 제막했다. 이어서, 6 중량% 의 화합물 1 과 TPSi-F 를 공증착함으로써 발광층을 20 nm 의 두께로 제막했다. 또한 그 위에 TmPyPB 를 두께 35 nm 로 제막했다. 이어서, 불화리튬 (LiF) 을 1 nm 진공 증착하고, 이어서 알루미늄 (Al) 을 60 nm 의 두께로 증착하여, 유기 일렉트로 루미네선스 소자로 했다. 도 4 에 일렉트로 루미네선스 (EL) 스펙트럼을 나타낸다. 도 5 에 전류 밀도-전압 특성-휘도 특성을 나타내고, 도 6 에 외부 양자 효율-전류 밀도 특성을 나타낸다. 외부 양자 효율은 10 % 로 높은 것이 확인되었다.

[0200] [화학식 27]



[0201]

[0202] (실시예 2 ~ 140)

[0203] 실시예 1 과 마찬가지로 하여, 화합물 2 ~ 140 및 142 ~ 354 에 대해서도 유용성을 확인할 수 있다.

[0204] (실시예 141)

[0205] 본 실시예에 있어서, 화합물 141 을 사용하여 실시예 1 과 동일한 시험을 실시함과 함께, 유기 일렉트로 루미네선스 소자를 제작했다.

[0206] (1) 지연 형광의 관측

[0207] 10 중량% 의 화합물 141 과 DPEPO 또는 UGH2 를 공증착함으로써 석영 기판 상에 제막하고, 실시예 1 과 마찬가지로 PL 발광 스펙트럼, PL 양자 수율, PL 과도 감쇠를 측정했다. 도 7 에 여기 파장 339 nm 에 있어서의 PL 발광 스펙트럼을 나타내고, 도 8 에 PL 과도 감쇠 곡선을 나타낸다. 화합물 141 에 의해, 단수명의 형광에 더하여, 장수명 성분에서 유래하는 열 활성화 지연 형광이 관측되었다. PL 양자 수율은 DPEPO 와 공증착한 경우가 74 %, UGH2 와 공증착한 경우가 80 % 로 높은 것이 확인되었다.

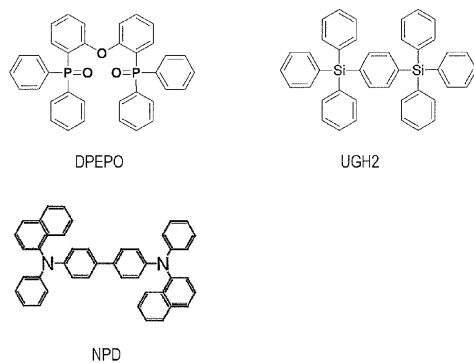
[0208] (2) 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 제작

[0209] 유리 상에 인듐·주석 산화물 (ITO) 을 대략 100 nm 의 두께로 제막하고, 또한 그 위에 NPD 를 40 nm 의 두께로 제막하고, 추가로 그 위에 mCP 를 10 nm 의 두께로 제막했다. 이어서, 9 중량% 의 화합물 141 과 DPEPO 를 공증착함으로써 발광층을 40 nm 의 두께로 제막했다. 또한 그 위에, DPEPO 를 두께 20 nm 로 제막했다.

이어서, 마그네슘-은 (MgAg = 10 : 1) 을 100 nm 진공 증착하고, 이어서 알루미늄 (Al) 을 10 nm 의 두께로 증착하여 유기 일렉트로 루미네선스 소자로 했다. 도 9 에 일렉트로 루미네선스 (EL) 스펙트럼을 나타낸다.

PL 스펙트럼과 잘 일치한 점에서, 소자로부터의 발광은 화합물 141 에서 유래하는 것이 확인되었다. 도 10 에 전류 밀도-전압 특성-휘도 특성을 나타내고, 도 11 에 외부 양자 효율-전류 밀도 특성을 나타낸다. 외부 양자 효율은 10.7 % 로 높은 것이 확인되었다.

[0210] [화학적식 28]



[0211]

[0212] 산업상 이용가능성

[0213] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자는, 저비용으로 제조하는 것이 가능하고, 높은 발광 효율을 실현할 수 있는 것이다. 또, 본 발명의 화합물은, 그러한 유기 일렉트로 루미네선스 소자용의 발광 재료로서 유용하다. 이 때문에, 본 발명은 산업상의 이용 가능성이 높다.

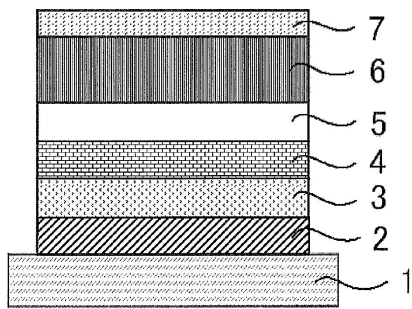
부호의 설명

[0214]

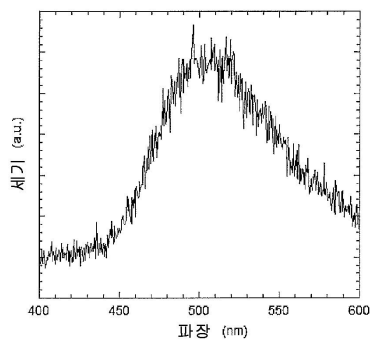
- 1 : 유리
- 2 : ITO
- 3 : mCP
- 4 : 발광층
- 5 : Bphen
- 6 : MgAg
- 7 : Al

도면

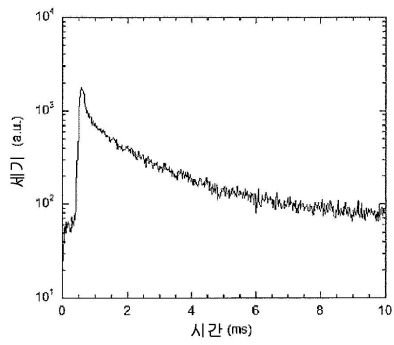
도면1



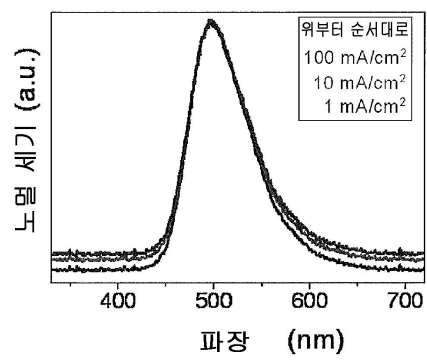
도면2



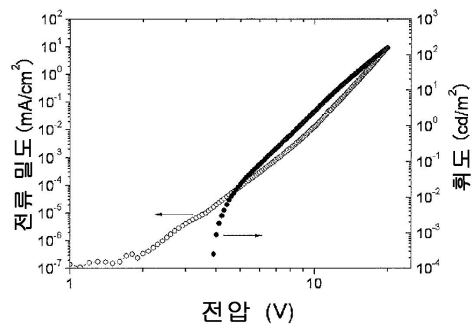
도면3



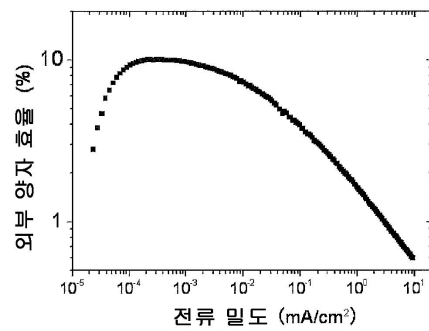
도면4



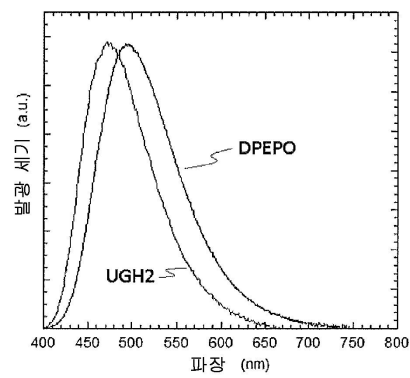
도면5



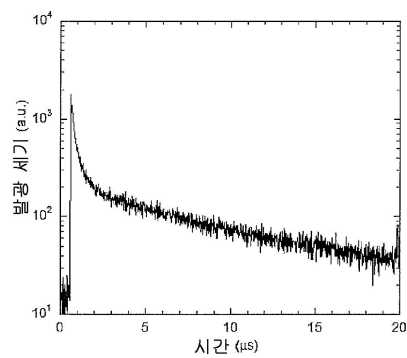
도면6



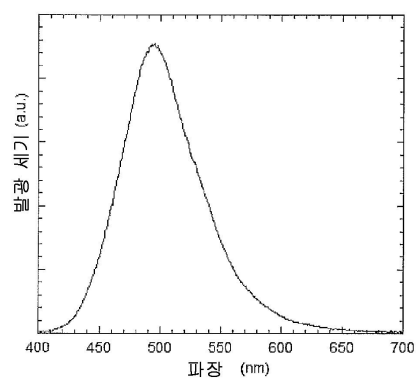
도면7



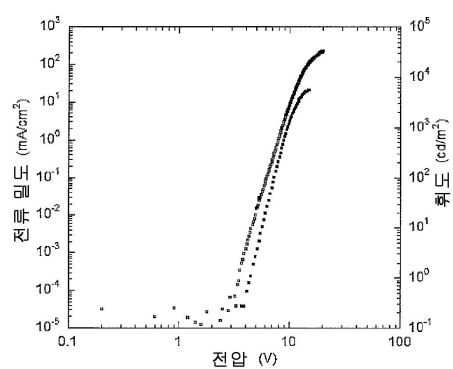
도면8



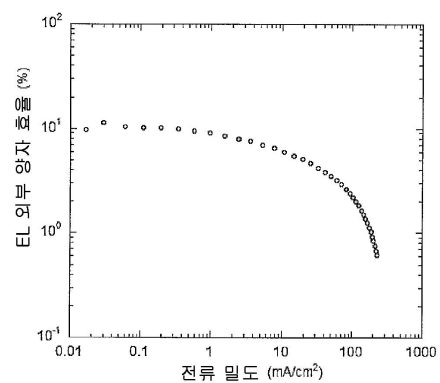
도면9



도면10

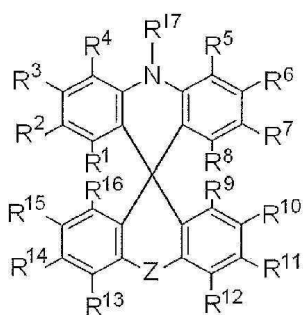


도면11



도면12

일반식 (1)



专利名称(译)	有机电致发光器件和用于其中的化合物		
公开(公告)号	KR102006506B1	公开(公告)日	2019-08-01
申请号	KR1020147002067	申请日	2012-07-13
申请(专利权)人(译)	가부시키가이사큐릭스		
当前申请(专利权)人(译)	가부시키가이사큐릭스		
[标]发明人	나카가와 데츠야 노무라 히로코		
发明人	나카가와 데츠야 아다치 지하야 노무라 히로코 메헤스 가보르 나스 게이로		
IPC分类号	C09K11/06 C07D219/02 H01L51/50		
审查员(译)	周二集群		
优先权	2011157029 2011-07-15 JP 2012016313 2012-01-30 JP 2012092585 2012-04-16 JP		
其他公开文献	KR1020140061365A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

其中在发光层中使用由以下通式表示的化合物的有机电致发光元件显示出高发射效率并且提供便宜。R 1~R 8和R 17中的至少一个表示供电子基团，其他表示氢原子。R 9~R 16中的至少一个表示吸电子基团，该吸电子基团的±位不具有未共享的电子对，其他表示氢原子。Z代表单键或> C = Y；Y代表O，S，C (CN) 2或C (COOH) 2；假设当Z为单键时，则R 9至R 16中的至少一个为吸电子基团，在其±位上不具有未共享的电子对。

반식 (1)

