



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0058550
(43) 공개일자 2014년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7003189
(22) 출원일자(국제) 2012년07월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년02월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/067970
(87) 국제공개번호 WO 2013/011955
국제공개일자 2013년01월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-157032 2011년07월15일 일본(JP)

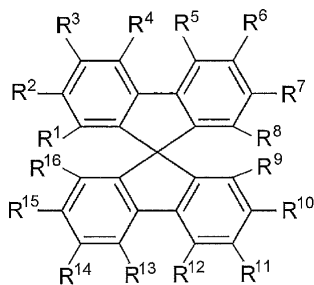
(71) 출원인
고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠
일본국 후쿠오카켄 후쿠오카시 히가시쿠 하코자키
6초메 10반 1고
(72) 발명자
나카가와 데츠야
일본국 후쿠오카켄 후쿠오카시 히가시쿠 하코자키
6초메 10반 1고 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가
쿠 나이
아다치 지하야
일본국 후쿠오카켄 후쿠오카시 히가시쿠 하코자키
6초메 10반 1고 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가
쿠 나이
(74) 대리인
특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 16 항

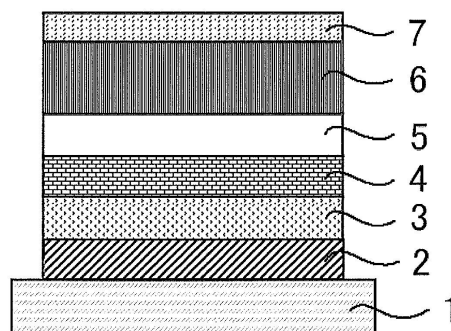
(54) 발명의 명칭 지연 형광 재료 및 그것을 사용한 유기 일렉트로 루미네선스 소자

(57) 요약

하기 일반식으로 나타내는 화합물로 이루어지는 지연 형광 재료 [$R^1 \sim R^8$ 의 적어도 1 개는 전자 공여기이고, 나머지는 수소 원자를 나타내고, $R^9 \sim R^{16}$ 의 적어도 1 개는 전자 흡인기이고, 나머지는 수소 원자를 나타낸다].



대표도 - 도1



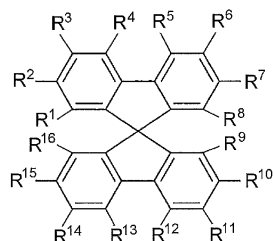
특허청구의 범위

청구항 1

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

[화학식 1]

일반식 (1)



[일반식 (1) 에 있어서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 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 전자 흡인기로서, 적어도 1 개는 전자 흡인기를 나타낸다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 의 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 의 적어도 2 개가 전자 공여기인 것을 특징으로 하는 지연 형광 재료.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 의 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 의 적어도 1 개가 전자 공여기이고, R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 의 적어도 1 개가 전자 공여기인 것을 특징으로 하는 지연 형광 재료.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 의 R^2 및 R^3 의 적어도 1 개가 전자 공여기이고, R^6 및 R^7 의 적어도 1 개가 전자 공여기인 것을 특징으로 하는 지연 형광 재료.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 의 R^2 또는 R^3 이 전자 공여기이고, R^6 또는 R^7 이 전자 공여기인 것을 특징으로 하는 지연 형광 재료.

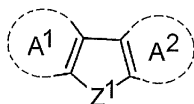
청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

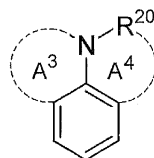
상기 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 의 적어도 1 개는, 하기 일반식 (2) ~ (4) 중 어느 것으로 나타내는 골격을 포함하는 전자 공여기인 것을 특징으로 하는 지연 형광 재료.

[화학식 2]

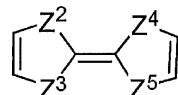
일반식 (2)



일반식 (3)



일반식 (4)



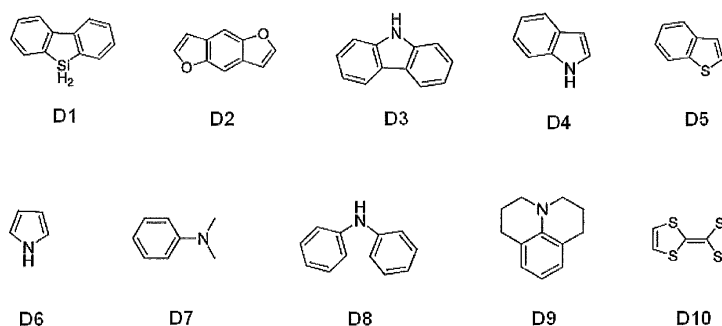
[일반식 (2) 에 있어서, Z^1 은 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 또는 규소 원자를 나타내고, A^1 및 A^2 로서 각각 독립적으로 방향 고리, 헤테로 방향 고리, 지방 고리 또는 비방향족 헤테로 고리를 형성하고 있어도 된다. 일반식 (3) 에 있어서, R^{20} 은 수소 원자, 아릴기 또는 A^4 로 나타내는 고리 구조를 형성하는 데에 필요한 원자 군을 나타내고, A^3 및 A^4 로서 각각 독립적으로 헤테로 방향 고리 또는 비방향족 헤테로 고리를 형성하고 있어도 된다. 일반식 (4) 에 있어서, Z^1 , Z^2 , Z^3 및 Z^4 는 각각 독립적으로 산소 원자 또는 황 원자를 나타낸다.]

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 의 적어도 1 개는, 하기 D1 ~ D10 중 어느 골격을 포함하는 전자 공여기인 것을 특징으로 하는 지연 형광 재료.

[화학식 3]



청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 의 적어도 1 개가 상기 D3 또는 D9 로 나타내는 골격을 포함하는 전자 공여기인 것을 특징으로 하는 지연 형광 재료.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 의 R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 의 적어도 2 개가 전자 흡인기인 것을 특징으로 하는 지연 형광 재료.

청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 의 R^9 , R^{10} , R^{11} 및 R^{12} 의 적어도 1 개가 전자 흡인기이고, R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 의 적어도 1 개가 전자 흡인기인 것을 특징으로 하는 지연 형광 재료.

청구항 11

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 의 R^{10} 또는 R^{11} 이 전자 흡인기이고, R^{14} 또는 R^{15} 가 전자 흡인기인 것을 특징으로 하는 지연 형광 재료.

청구항 12

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 의 R^{10} 또는 R^{11} 이 시아노기이고, R^{14} 또는 R^{15} 가 시아노기인 것을 특징으로 하는 지연 형광 재료.

청구항 13

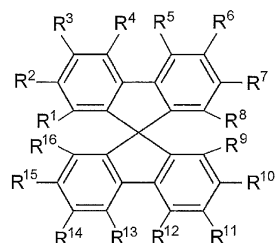
양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 발광층을 포함하는 적어도 1 층의 유기층을 갖는 유기 일렉트로 루미네이션 소자로서, 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 지연 형광 재료를 상기 발광층에 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네이션 소자.

청구항 14

하기 일반식 (1') 로 나타내는, 화합물.

[화학식 4]

일반식 (1')

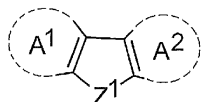


[일반식 (1') 에 있어서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기로 서, 적어도 1 개는 하기 일반식 (2) ~ (4) 중 어느 것으로 나타내는 골격을 포함하는 전자 공여기를 나타낸다.

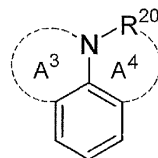
R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 흡인기로서, 적어도 1 개는 전자 흡인기를 나타낸다.]

[화학식 5]

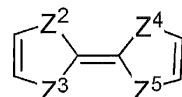
일반식 (2)



일반식 (3)



일반식 (4)



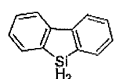
[일반식 (2) 에 있어서, Z^1 은 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 또는 규소 원자를 나타내고, A^1 및 A^2 로서 각각 독립적으로 방향 고리, 헤테로 방향 고리, 지방 고리 또는 비방향족 헤테로 고리를 형성하고 있어도 된다. 일반식 (3) 에 있어서, R^{20} 은 수소 원자, 아릴기 또는 A^4 로 나타내는 고리 구조를 형성하는 데에 필요한 원자 군을 나타내고, A^3 및 A^4 로서 각각 독립적으로 헤테로 방향 고리 또는 비방향족 헤테로 고리를 형성하고 있어도 된다. 일반식 (4) 에 있어서, Z^1 , Z^2 , Z^3 및 Z^4 는 각각 독립적으로 산소 원자 또는 황 원자를 나타낸다.]

청구항 15

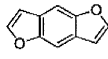
제 14 항에 있어서,

상기 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 의 적어도 1 개는 하기 D1 ~ D8 중 어느 것으로 나타내는 골격을 포함하는 전자 공여기인 것을 특징으로 하는 화합물.

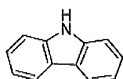
[화학식 6]



D1



D2



D3



D4



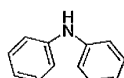
D5



D6



D7



D8



D9



D10

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 의 적어도 1 개가 상기 D9 로 나타내는 골격을 포함하는 전자 공여기인 것을 특징으로 하는 화합물.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은, 발광 효율이 높은 신규 지연 형광 재료와 그것을 발광층에 사용한 유기 일렉트로 루미네이션스 소자

(유기 EL 소자)에 관한 것이다.

배경 기술

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

[0003] 예를 들어 특허문헌 1 에는, 스피로비플루오렌 골격을 갖는 화합물을 정공 차폐층에 사용한 인광 유기 일렉트로 루미네선스 소자가 기재되어 있다. 또, 특허문헌 2 에는, 카르바줄기가 2 개 결합된 스피로비플루오렌 골격을 갖는 화합물을 발광층의 호스트 재료로서 사용한 유기 일렉트로 루미네선스 소자가 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 3 에는, 페닐비닐기나 페닐기로 치환된 스피로비플루오렌 골격을 갖는 화합물을 발광층의 호스트 재료로서 사용한 유기 일렉트로 루미네선스 소자가 기재되어 있다. 또, 특허문헌 4 에는, 비페닐기로 치환된 스피로비플루오렌 골격을 갖는 화합물만으로 구성되는 발광층을 갖는 유기 일렉트로 루미네선스 소자가 기재되어 있다. 또, 특허문헌 5 에는, 1 ~ 3 개의 스피로비플루오렌 고리로 치환된 벤젠 또는 나프탈렌 화합물만으로 구성되는 발광층을 갖는 유기 일렉트로 루미네선스 소자가 기재되어 있다. 또, 특허문헌 6 에는, 3 ~ 6 개의 스피로비플루오렌 고리로 치환된 벤젠 화합물만으로 구성되는 발광층을 갖는 유기 일렉트로 루미네선스 소자가 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공표특허공보 2006-528836호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2010-27681호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2001-307879호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 평7-278537호
(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2002-121547호
(특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2006-256982호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이와 같이 스피로비플루오렌 골격을 갖는 화합물에 대해서는, 지금까지 여러 가지의 검토가 이루어지고 있고, 유기 일렉트로 루미네선스 소자로의 응용에 관한 몇 가지의 제안이 이루어지고 있다. 그러나, 스피로비플루오렌 골격을 갖는 화합물 전체에 대해 망라적인 연구가 다 이루어져 있다고는 할 수 없다. 특히, 스피로비플루오렌 골격을 갖는 화합물의 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 발광 재료로서의 용도에 대해서는, 아주 일부의 화합물에 대해 유용성이 확인되어 있는 것에 불과하다. 또, 스피로비플루오렌 골격을 갖는 화합물의 화학 구조와 그 화합물의 발광 재료로서의 유용성 사이에는 명확한 관계를 알아내는 것에는 이르지 못하여, 화학 구조에 기초하여 발광 재료로서의 유용성을 예측하는 것은 곤란한 상황에 있다. 또한, 스피로비플루오렌 골격을 갖는 화합물은, 합성이 반드시 용이하지 않은 점에서, 화합물을 제공하는 것 자체에 곤란이 수반되는 경우도 있다. 본 발명자들은 이들 과제를 고려하여, 스피로비플루오렌 골격을 갖는 여러 가지의 화합물을 합성하여, 그 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 발광 재료로서의 유용성을 상세하게 평가하는 것을 목적으로 하여 검토를 진행하였다. 또, 발광 재료로서 유용한 화합물의 일반식을 도출하고, 발광 효율이 높은 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 구성을 일반화하는 것도 목적으로 하여 예의 검토를 진행하였다.

과제의 해결 수단

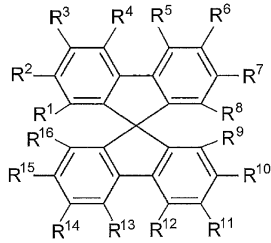
[0006] 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 진행한 결과, 본 발명자들은 스피로비플루오렌 골격을 갖는 특정한 화

합물에 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 지연 형광 재료로서 우수한 성질이 있는 것을 알아냈다. 본 발명자들은, 이 지견에 기초하여 상기 과제를 해결하는 수단으로서 이하의 본 발명을 제공하기에 이르렀다.

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

[화학식 1]

일반식 (1)



[일반식 (1) 에 있어서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 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 전자 흡인기로서, 적어도 1 개는 전자 흡인기를 나타낸다.]

[2] 일반식 (1) 의 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 의 적어도 2 개가 전자 공여기인 것을 특징으로 하는 [1] 에 기재된 지연 형광 재료.

[3] 일반식 (1) 의 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 의 적어도 1 개가 전자 공여기이고, R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 의 적어도 1 개가 전자 공여기인 것을 특징으로 하는 [1] 에 기재된 지연 형광 재료.

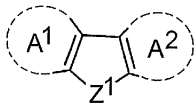
[4] 일반식 (1) 의 R^2 및 R^3 의 적어도 1 개가 전자 공여기이고, R^6 및 R^7 의 적어도 1 개가 전자 공여기인 것을 특징으로 하는 [1] 에 기재된 지연 형광 재료.

[5] 일반식 (1) 의 R^2 또는 R^3 이 전자 공여기이고, R^6 또는 R^7 이 전자 공여기인 것을 특징으로 하는 [1] 에 기재된 지연 형광 재료.

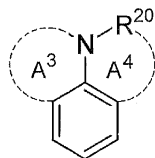
[6] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 의 적어도 1 개는, 하기 일반식 (2) ~ (4) 중 어느 것으로 나타내는 골격을 포함하는 전자 공여기인 것을 특징으로 하는 [1] ~ [5] 중 어느 한 항에 기재된 지연 형광 재료.

[화학식 2]

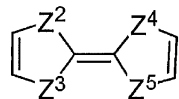
일반식 (2)



일반식 (3)



일반식 (4)

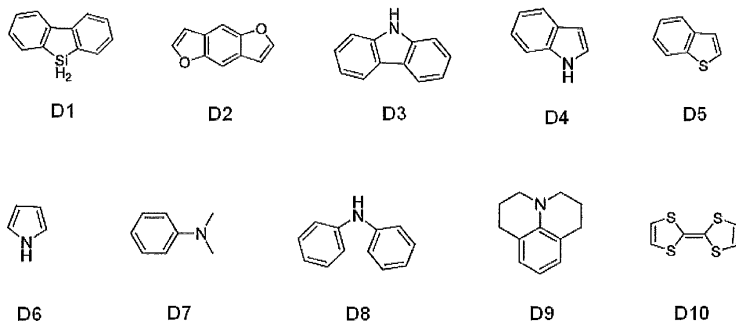


[일반식 (2) 에 있어서, Z^1 은 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 또는 규소 원자를 나타내고, A^1 및 A^2 로서 각각 독립적으로 방향 고리, 헤테로 방향 고리, 지방 고리 또는 비방향족 헤테로 고리를 형성하고 있어도 된다. 일반식 (3) 에 있어서, R^{20} 은 수소 원자, 아릴기 또는 A^4 로 나타내는 고리 구조를 형성하는 데에 필요한 원자

군을 나타내고, A^3 및 A^4 로서 각각 독립적으로 헤테로 방향 고리 또는 비방향족 헤테로 고리를 형성하고 있어도 된다. 일반식 (4)에 있어서, Z^1 , Z^2 , Z^3 및 Z^4 는 각각 독립적으로 산소 원자 또는 황 원자를 나타낸다.]

[0019] [7] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 의 적어도 1개는, 하기 D1 ~ D10 중 어느 골격을 포함하는 전자 공여기인 것을 특징으로 하는 [1] ~ [5] 중 어느 한 항에 기재된 지연 형광 재료.

[0020] [화학식 3]



[0021]

[0022] [8] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 의 적어도 1개가 상기 D3 또는 D9로 나타내는 골격을 포함하는 전자 공여기인 것을 특징으로 하는 [7]에 기재된 지연 형광 재료.

[0023] [9] 일반식 (1)의 R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 의 적어도 2개가 전자 흡인기인 것을 특징으로 하는 [1] ~ [8] 중 어느 한 항에 기재된 지연 형광 재료.

[0024] [10] 일반식 (1)의 R^9 , R^{10} , R^{11} 및 R^{12} 의 적어도 1개가 전자 흡인기이고, R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 의 적어도 1개가 전자 흡인기인 것을 특징으로 하는 [1] ~ [8] 중 어느 한 항에 기재된 지연 형광 재료.

[0025] [11] 일반식 (1)의 R^{10} 또는 R^{11} 이 전자 흡인기이고, R^{14} 또는 R^{15} 가 전자 흡인기인 것을 특징으로 하는 [1] ~ [8] 중 어느 한 항에 기재된 지연 형광 재료.

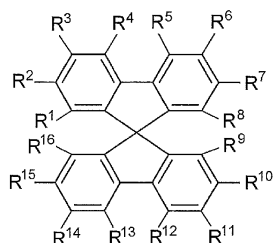
[0026] [12] 일반식 (1)의 R^{10} 또는 R^{11} 이 시아노기이고, R^{14} 또는 R^{15} 가 시아노기인 것을 특징으로 하는 [1] ~ [8] 중 어느 한 항에 기재된 지연 형광 재료.

[0027] [13] 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 발광층을 포함하는 적어도 1층의 유기층을 갖는 유기 일렉트로 루미네선스 소자로서, [1] ~ [12] 중 어느 한 항에 기재된 지연 형광 재료를 상기 발광층에 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

[0028] [14] 하기 일반식 (1')로 나타내는 화합물.

[0029] [화학식 4]

일반식 (1')



[0030]

[0031] [일반식 (1')에 있어서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기로, 적어도 1개는 상기 일반식 (2) ~ (4) 중 어느 것으로 나타내는 골격을 포함하는 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 전자 흡인기로서, 적어도 1개는 전자 흡인기를 나타낸다.]

[0032] [15] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 의 적어도 1 개는 상기 D1 ~ D8 중 어느 것으로 나타내는 골격을 포함하는 전자 공여기인 것을 특징으로 하는 [14]에 기재된 화합물.

[0033] [16] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 의 적어도 1 개가 상기 D9로 나타내는 골격을 포함하는 전자 공여기인 것을 특징으로 하는 [15]에 기재된 화합물.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 지연 형광 재료는, 스피로비플루오렌 골격을 갖는 최초의 지연 형광 재료이다. 본 발명의 지연 형광 재료를 발광 재료로서 사용하면, 발광 효율이 높은 유기 일렉트로 루미네선스 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은, 실시예의 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 층 구성을 나타내는 개략 단면도이다.

도 2는, 실시예 1에 있어서의 공중착막의 발광 스펙트럼이다.

도 3은, 실시예 1에 있어서의 PL 과도감쇠를 나타내는 그래프이다.

도 4는, 실시예 1에 있어서의 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 발광 스펙트럼이다.

도 5는, 실시예 1에 있어서의 온도와 발광 효율의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 6은, 실시예 1에 있어서의 장수명 발광의 단수명 발광에 대한 강도비와 온도의 역수의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 7은, 실시예 1에 있어서의 전류 밀도와 외부 양자 효율의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 8은, 실시예 1에 있어서의 전류 밀도-전압-휘도(J-V-L) 특성을 나타내는 그래프이다.

도 9는, 실시예 42에 있어서의 용액의 발광 스펙트럼이다.

도 10은, 실시예 42에 있어서의 PL 과도감쇠를 나타내는 그래프이다.

도 11은, 실시예 43에 있어서의 PL 과도감쇠를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

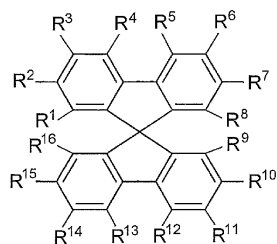
[0036] 이하에 있어서 본 발명의 내용에 대해 상세하게 설명한다. 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 대표적인 실시양태나 구체예에 기초하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그와 같은 실시양태나 구체예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에 있어서 「~」를 사용하여 나타내는 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

[0037] [일반식 (1)로 나타내는 화합물]

[0038] 본 발명의 지연 형광 재료는, 하기 일반식 (1)로 나타내는 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 한다. 그래서, 일반식 (1)로 나타내는 화합물에 대해 먼저 설명한다.

[0039] [화학식 5]

일반식 (1)



[0040]

[0041] 일반식 (1)의 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기를 나타낸다. 단, 이들의 적어도 1 개는 전자 공여기를 나타낸다. 이들의 2 개 이상이 전자 공여기를 나타낼 때, 2 개

이상의 전자 공여기는 동일해도 되고 상이해도 된다. 바람직한 것은 동일한 경우이다. $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 중, 전자 공여기를 나타내는 것은 R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 및 R^7 중 어느 1 개 이상, 바람직하게는 2 개 이상인 것이 바람직하고, R^2, R^3, R^6 및 R^7 중 어느 1 개 이상, 바람직하게는 2 개 이상인 것이 보다 바람직하다. 더욱 바람직하게는 R^2, R^3, R^6 및 R^7 중 어느 1 개 이상, 바람직하게는 2 개 이상이고, 2 개인 경우에는 R^2 및 R^3 중 어느 1 개와, R^6 및 R^7 중 어느 1 개인 것이 바람직하다.

[0042]

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 이 나타내는 전자 공여기는, 스피로비플루오렌 고리에 결합되었을 때에 전자를 스피로비플루오렌 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 이고, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3 이고, 구체예로서 메틸기, 에틸기, 프로필기, 펜틸기, 헥실기, 이소프로필기를 들 수 있다), 알콕시기 (직사슬형, 분지형, 고리형 중 어느 것이어도 되고, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 6 이고, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3 이고, 구체예로서 메톡시기를 들 수 있다), 아미노기 또는 치환 아미노기 (바람직하게는 방향족기로 치환된 아미노기이고, 구체예로서 디페닐아미노기, 아니릴기, 톨릴아미노기를 들 수 있다), 아릴기 (단고리여도 되고 융합 고리여도 되며, 또한 아릴기로 치환되어 있어도 되고, 구체예로서 페닐기, 비페닐기, 터페닐기를 들 수 있다), 복소 고리 구조를 포함하는 전자 공여기 (바람직하게는 질소 원자 또는 황 원자를 함유하는 복소 고리 구조를 포함하는 전자 공여기이다. 구체예로서, 티오펜일기, 벤조티오펜일기, 줄롤리딘기, 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.

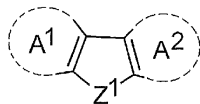
[0043]

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 중 적어도 1 개는, 하기 일반식 (2) ~ (4) 중 어느 것으로 나타내는 골격을 포함하는 전자 공여기인 것이 바람직하다.

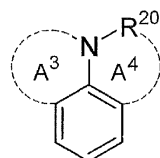
[0044]

[화학식 6]

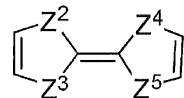
일반식 (2)



일반식 (3)



일반식 (4)



[0045]

[0046]

일반식 (2) 에 있어서, Z^1 은 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 또는 규소 원자를 나타낸다. 또, 일반식 (2) 에 있어서의 A^1 및 A^2 는, 각각 독립적으로 방향 고리, 헤테로 방향 고리, 지방 고리 또는 비방향족 헤테로 고리를 형성하고 있어도 되고, 이들 고리를 형성하고 있지 않아도 된다. 예를 들어, Z^1 이 질소 원자일 때, A^1 및 A^2 가 양방 모두 벤젠 고리를 형성하고 있는 경우에는, 일반식 (2) 는 카르바졸 골격을 나타낸다. 또, A^1 이 벤젠 고리를 형성하고 있고, A^2 가 고리 구조를 형성하고 있지 않은 경우에는, 일반식 (2) 는 인돌 골격을 나타낸다. 또한, A^1 및 A^2 가 양방 모두 고리 구조를 형성하고 있지 않은 경우에는, 일반식 (2) 는 피롤 골격을 나타낸다. 다른 예로서, Z^1 이 규소 원자일 때, A^1 및 A^2 가 양방 모두 벤젠 고리를 형성하고 있는 경우에는, 일반식 (2) 는 실라플루오렌 골격을 나타낸다. 또, Z^1 이 황 원자일 때, A^1 이 벤젠 고리를 형성하

고 있고, A^2 가 고리 구조를 형성하고 있지 않은 경우에는, 일반식 (2) 는 벤조티오펜 골격을 나타낸다.

[0047] 일반식 (2) 의 A^1 및 A^2 가 고리 구조를 형성하고 있을 때, 그 고리 구조는 복수의 고리가 융합된 융합 고리 구조여도 된다. 그와 같은 융합 고리는, 방향 고리끼리가 융합된 것이어도 되고, 헤테로 방향 고리끼리가 융합된 것이어도 되고, 지방 고리끼리가 융합된 것이어도 되고, 나아가서는 방향 고리와 헤테로 방향 고리와 같이 상이한 종류의 고리가 융합된 것이어도 되며, 특별히 제한되지 않는다. 또, 융합되는 고리끼리는 동일해도 되고 상이해도 된다. 예를 들어, Z^1 이 황 원자일 때, A^1 이 푸란 고리가 벤젠 고리에 융합된 고리 구조를 형성하고 있고, A^2 가 고리 구조를 형성하고 있지 않은 경우에는, 일반식 (2) 는 벤조디푸란 골격을 나타낸다.

[0048] 일반식 (2) 의 A^1 및 A^2 가 형성할 수 있는 고리 구조는, 방향 고리 또는 복소 방향 고리인 것이 바람직하고, 방향 고리인 것이 보다 바람직하다.

[0049] A^1 및 A^2 가 형성할 수 있는 방향 고리는 벤젠 고리이다. A^1 및 A^2 가 형성할 수 있는 헤테로 방향 고리로는, 예를 들어 푸란 고리, 티오펜 고리, 피롤 고리, 옥사졸 고리, 이소옥사졸 고리, 티아졸 고리, 이소티아졸 고리, 이미다졸 고리, 피라졸 고리, 푸라잔 고리, 피리딘 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 피라진 고리를 들 수 있다. A^1 및 A^2 가 형성할 수 있는 지방 고리로서, 시클로펜텐 고리, 시클로헥센 고리, 시클로헥텐 고리, 시클로헥타디엔 고리, 시클로헥사디엔 고리, 시클로헥타디엔 고리, 시클로헥타톨루엔 고리를 들 수 있다. A^1 및 A^2 가 형성할 수 있는 비방향족 헤테로 고리로서, 예를 들어, 피롤린 고리, 이미다졸린 고리, 피라졸린 고리를 들 수 있다. A^1 및 A^2 가 형성할 수 있는 융합 고리로는, 예를 들어, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 피렌 고리, 인돌 고리, 이소인돌 고리, 인다졸 고리, 크로멘 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 신놀린 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴녹살린 고리, 프탈라진 고리, 프테리딘 고리, 크산텐 고리, 카르바졸 고리, 페난트리딘 고리, 아크리딘 고리, 페나진 고리, 페난트롤린 고리 등을 들 수 있다.

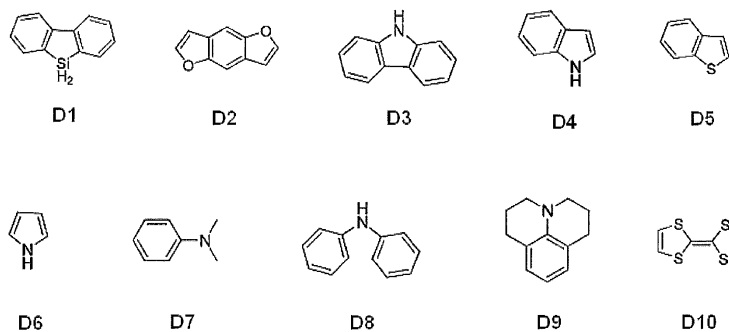
[0050] 일반식 (3) 에 있어서, R^{20} 은 수소 원자, 아릴기 또는 A^4 로 나타내는 고리 구조를 형성하는 데에 필요한 원자 군을 나타낸다. 또, 일반식 (3) 에 있어서의 A^3 및 A^4 는, 각각 독립적으로 헤테로 방향 고리 또는 비방향족 헤테로 고리를 형성하고 있어도 되고, 이들 고리를 형성하고 있지 않아도 된다. A^3 및 A^4 가 형성할 수 있는 헤테로 방향 고리 또는 비방향족 헤테로 고리의 구체예에 대해서는, 상기 A^1 및 A^2 가 형성할 수 있는 헤테로 방향 고리 또는 비방향족 헤테로 고리의 구체예를 참조할 수 있다. 또, R^{20} 이 취할 수 있는 아릴기는, 1 개의 방향 고리로 이루어지는 것이어도 되고, 2 이상의 방향 고리가 융합된 구조를 갖는 것이어도 된다. 아릴기의 고리 구성 탄소수는 6 ~ 22 인 것이 바람직하고, 6 ~ 18 인 것이 보다 바람직하고, 6 ~ 14 인 것이 더욱 바람직하고, 6 ~ 10 인 것 (즉 벤젠 고리, 나프탈렌 고리) 이 보다 더 바람직하고, 페닐기가 가장 바람직하다.

[0051] 일반식 (3) 으로 나타내는 구조의 예로서, 예를 들어, R^{20} 이 수소 원자이고, A^3 이 고리 구조를 형성하고 있지 않은 경우에는, 일반식 (3) 은 아닐린 골격을 나타낸다. 또, R^{20} 이 벤젠 고리이고, A^3 이 고리 구조를 형성하고 있지 않은 경우에는, 일반식 (3) 은 디페닐아민 골격을 나타낸다. 또한, R^{20} 이 피페리딘 고리를 형성하는 데에 필요한 원자군이고, A^3 이 피페리딘 고리를 형성하고 있는 경우에는, 일반식 (3) 은 줄롤리딘 골격을 나타낸다.

[0052] 일반식 (4) 에 있어서, Z^1 , Z^2 , Z^3 및 Z^4 는 각각 독립적으로 산소 원자 또는 황 원자를 나타낸다. 이들 원자는 동일해도 되고 상이해도 되지만, 바람직한 것은 동일한 경우이다.

[0053] 이하에 일반식 (2) ~ (4) 로 나타내는 고리 구조의 바람직한 구체예를 예시한다. 단, 본 발명에 있어서 채용할 수 있는 고리 구조는, 이들 구체예에 의해 한정적으로 해석되지 않는다.

[0054] [화학적 7]



[0055]

[0056] 일반식 (2) ~ (4) 로 나타내는 골격에 결합되는 원자 또는 원자군은, 치환기 전체가 전자 공여성을 나타내도록 선택할 수 있다. 이들 골격에 결합될 수 있는 전형적인 치환기로서 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기를 들 수 있다. 또, 전자 공여기를 치환기로서 채용하는 것도 바람직하다.

[0057] 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 바람직하고, 1 ~ 3 인 것 (즉 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기) 이 보다 더 바람직하다. 고리형의 알킬기로는, 예를 들어 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기를 들 수 있다.

[0058] 본 명세서에서 말하는 아릴기는, 1 개의 방향 고리로 이루어지는 것이어도 되고, 2 이상의 방향 고리가 융합된 구조를 갖는 것이어도 된다. 아릴기의 고리 구성 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.

[0059] 본 명세서에서 말하는 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 바람직하고, 1 ~ 3 인 것 (즉 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기) 이 보다 더 바람직하다. 고리형의 알콕시기로는, 예를 들어 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기, 시클로헵틸옥시기를 들 수 있다.

[0060] 본 명세서에서 말하는 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 보다 더 바람직하다.

[0061] 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 전자 흡인기를 나타낸다. 단, 이들의 적어도 1 개는 전자 흡인기를 나타낸다. 이들의 2 개 이상이 전자 흡인기를 나타낼 때, 2 개 이상의 전자 흡인기는 동일해도 되고 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 1 개 이상, 바람직하게는 2 개 이상인 것이 바람직하고, R^{10} , R^{11} , R^{14} 및 R^{15} 중 어느 1 개 이상, 바람직하게는 2 개 이상인 것이 보다 바람직하다. 더욱 바람직하게는 R^{10} , R^{11} , R^{14} 및 R^{15} 중 어느 1 개 이상, 바람직하게는 2 개 이상이고, 2 개인 경우에는 R^{10} 및 R^{11} 중 어느 1 개와, R^{14} 및 R^{15} 중 어느 1 개인 것이 바람직하다.

[0062] 일반식 (1) 의 R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 이 나타내는 전자 흡인기는, 스피로비플루오렌 고리에 결합되었을 때에 전자를 스피로비플루오렌 고리로부터 흡인하는 성질을 갖는 기이다. 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 이고, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3 이고, 구체예로서 트리플루오로메틸기를 들 수 있다), 술폰닐기, 복소 고리 구조를 포함하는 전자 흡인기 (그와 같은 전자 흡인기군으로서 예를 들어 트리아지노기 이외의 전자 흡인기군을 들 수 있고, 바람직하게는 질소 원

자 또는 황 원자를 함유하는 복소 고리 구조를 포함하는 전자 흡인기이고, 구체예로서, 옥사디아졸릴기, 벤조티아디아졸릴기, 테트라졸릴기, 티아졸릴기, 이미다졸릴기 등을 들 수 있다), 포스핀옥사이드 구조를 포함하는 기, 시아노기 등을 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. 또, 바람직한 전자 흡인기로서, 시아노기 또는 시아노기보다 전자 흡인성이 큰 기 (예를 들어 니트로기) 를 들 수 있다.

[0063] 일반식 (1) 로 나타내는 화합물의 집합체로서, 여러 가지의 화합물군을 규정할 수 있다. 예를 들어, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 의 적어도 1 개가 전자 공여기로 치환되어 있어도 되는 디아릴아미노기이고, $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 및 R^{16} 의 적어도 1 개가 시아노기인 화합물군이나, 일반식 (1) 로부터 그 화합물군을 제외한 화합물군 등을 들 수 있다.

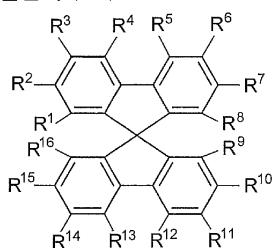
[0064] 일반식 (1) 로 나타내는 화합물의 다른 집합체로서, 예를 들어, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 및 R^{16} 중 11 ~ 14 개가 수소 원자인 화합물군을 들 수도 있다. 이 때, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 중 4 ~ 7 개가 수소 원자인 것이 바람직하고, 6 또는 7 개가 수소 원자인 것이 보다 바람직하다. 또, $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 및 R^{16} 중 4 ~ 7 개가 수소 원자인 것이 바람직하고, 6 또는 7 개가 수소 원자인 것이 보다 바람직하다. 바람직한 예로서, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 중 7 개가 수소 원자이고, 게다가 $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 및 R^{16} 중 7 개가 수소 원자인 화합물이나, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 중 6 개가 수소 원자이고, 게다가 $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 및 R^{16} 중 6 개가 수소 원자인 화합물을 들 수 있다.

[0065] 일반식 (1) 로 나타내는 화합물의 또 다른 집합체로서, 예를 들어, 모노스피로비플루오렌 화합물군을 들 수도 있다. 이 화합물군에서는, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 및 R^{16} 이 스피로비플루오렌 고리를 포함하는 기인 경우는 없다.

[0066] 일반식 (1) 로 나타내는 화합물의 또 다른 집합체로서, 하기 일반식 (1') 로 나타내는 화합물군을 들 수도 있다. 일반식 (1') 는 신규 화합물을 포함하는 것이다.

[0067] [화학식 8]

일반식 (1')



[0068]

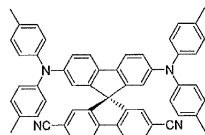
[0069] [일반식 (1') 에 있어서, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 공여기로 서, 적어도 1 개는 상기 일반식 (2) ~ (4) 중 어느 것으로 나타내는 골격을 포함하는 전자 공여기를 나타낸다. $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 및 R^{16} 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 전자 흡인기로서, 적어도 1 개는 전자 흡인기를 나타낸다.]

[0070] 일반식 (1') 에 있어서, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 의 적어도 1 개는 상기 D1 ~ D8 중 어느 것으로 나타내는 골격을 포함하는 전자 공여기인 화합물군을 바람직하게 예시할 수 있다. 또, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 의 적어도 1 개가 상기 D9 로 나타내는 골격을 포함하는 전자 공여기인 화합물군도 바람직하게 예시할 수 있고, 그 중에서도 또한 상기 전자 흡인기가 시아노기인 화합물군이나, 2 개 이상의 전자 공여기와 2 개 이상의 전자 흡인기를 갖는 화합물군이나, 이후에 기재하는 합성에 1 에서 합성되는 화합물 10 이나 그 유도체를 들 수 있다.

[0071] 일반식 (1) 로 나타내는 화합물의 분자량은, 예를 들어 그 화합물을 함유하는 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 보다 더 바람직하다. 분자량의 하한값에 대해서는, 예를 들어 350 이상으로 할 수 있다.

[0072] 이하에 있어서, 일반식 (1) 로 나타내는 화합물의 구체예를 예시하지만, 본 발명에 있어서 사용할 수 있는 일반식 (1) 로 나타내는 화합물은 이들 구체예에 의해 한정적으로 해석되어야 하는 것은 아니다. 또한, 표 중에 있어서, D1 ~ D10 은 상기 골격을 갖는 무치환의 전자 공여기를 나타내고, CN 은 시아노기를 나타내고, H 는 수소 원자를 나타낸다.

[0073] [화학식 9]



[0074] 1

표 1

화합물 번호	R ²	R ⁷	R ¹⁰	R ¹⁵	그 밖의 R
2	D 1	D 1	CN	CN	H
3	D 2	D 2	CN	CN	H
4	D 3	D 3	CN	CN	H
5	D 4	D 4	CN	CN	H
6	D 5	D 5	CN	CN	H
7	D 6	D 6	CN	CN	H
8	D 7	D 7	CN	CN	H
9	D 8	D 8	CN	CN	H
10	D 9	D 9	CN	CN	H
11	D10	D10	CN	CN	H
12	H	D 1	H	CN	H
13	H	D 2	H	CN	H
14	H	D 3	H	CN	H
15	H	D 4	H	CN	H
16	H	D 5	H	CN	H
17	H	D 6	H	CN	H
18	H	D 7	H	CN	H
19	H	D 8	H	CN	H
20	H	D 9	H	CN	H
21	H	D10	H	CN	H

[0075]

표 2

화합물 번호	R ³	R ⁶	R ¹¹	R ¹⁴	그 밖의 R
2 2	D 1	D 1	CN	CN	H
2 3	D 2	D 2	CN	CN	H
2 4	D 3	D 3	CN	CN	H
2 5	D 4	D 4	CN	CN	H
2 6	D 5	D 5	CN	CN	H
2 7	D 6	D 6	CN	CN	H
2 8	D 7	D 7	CN	CN	H
2 9	D 8	D 8	CN	CN	H
3 0	D 9	D 9	CN	CN	H
3 1	D10	D10	CN	CN	H
3 2	H	D 1	H	CN	H
3 3	H	D 2	H	CN	H
3 4	H	D 3	H	CN	H
3 5	H	D 4	H	CN	H
3 6	H	D 5	H	CN	H
3 7	H	D 6	H	CN	H
3 8	H	D 7	H	CN	H
3 9	H	D 8	H	CN	H
4 0	H	D 9	H	CN	H
4 1	H	D10	H	CN	H

[0076]

[0077]

9-카르바졸릴기를 2 개 갖는 상기 화합물 4 는 공지 화합물로, 이미 알려진 화합물 합성법을 조합함으로써 합성할 수 있다. 예를 들어, 화합물 1 은, 2,7-디시아노스피로비플루오렌을 요오드화제로 디요오드화합으로써, 2',7'-디요오드화-2,7-디시아노스피로비플루오렌으로 하고, 또한 디페닐아민과 반응시킴으로써 합성할 수 있다.

또, 본 발명의 화합물은, 치환 스피로비플루오렌을 디브로마이드화하여, 예를 들어 D1 ~ D10 의 구조를 갖는 보론산과 반응시킴으로써 합성할 수도 있다. 본 발명의 다른 화합물도 이들 방법을 필요에 따라 개변하거나, 이미 알려진 합성법과 조합하거나 함으로써 합성할 수 있다. 또한, 각 단계의 반응 조건은 공지된 반응 조건을 선택하여 채용할 수 있다.

[0078]

[유기 일렉트로 루미네선스 소자]

[0079]

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

[0080]

일반식 (1) 로 나타내는 화합물을, 열 활성화 지연 형광 재료로서 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 발광층에 사용하면, 높은 발광 효율을 종래보다 염가로 달성할 수 있다. 종래에는, 발광 효율이 높은 유기 일렉트로 루미네선스 소자를 제조하기 위해, 여기자 생성 효율이 높은 인광 재료를 사용한 연구가 활발하게 실시되어 왔다. 그러나, 인광 재료를 사용하는 경우에는, Ir 이나 Pt 와 같은 희소 금속을 이용할 필요가 있기 때문에 비용이 비싸진다는 문제가 있었다. 지연 형광 재료를 사용하면, 이와 같은 고가의 재료를 필요로 하지 않기 때문에, 발광 효율이 높은 유기 일렉트로 루미네선스 소자를 염가로 제공할 수 있게 된다. 특히 일반식 (1) 로 나타내는 화합물은, T1 레벨과 S1 레벨의 에너지차 (ΔE_{ST}) 가 종래의 지연 형광 재료와 비교하여 매우 작다.

그리고, 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 사용한 유기 일렉트로 루미네선스 소자에 의하면, 종래에는 낮았던 외부 양자 효율을 비약적으로 높일 수 있다. 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자는, 전류 효율, 전력 효율, 휘도가 모두 매우 높고, 현실점에 있어서의 세계 최고 수준에 이르는 것으로 매우 유용하다.

[0081]

본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자는, 적어도 양극과 유기층과 음극을 적층한 구조를 갖는 것이다. 단층형 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 경우에는, 양극과 음극 사이에 발광층만을 구비하고 있지만, 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 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 기관 상에 형성할 수 있다. 또한, 본 발명에서 채용할 수 있는 구성은 이들에 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.

[0082] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자를 구성하는 각 유기층이나 전극을 제조할 때에는, 이미 알려진 제조 방법을 적절히 선택하여 채용할 수 있다. 또, 각 유기층이나 전극에는, 이미 알려진 유기 일렉트로 루미네선스 소자에 채용되고 있는 여러 가지의 재료를 선택하여 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자에는, 공지된 기술이나 공지된 기술로부터 용이하게 상도할 수 있는 다양한 개변을 필요에 따라 가할 수 있다. 이하에 있어서, 유기 일렉트로 루미네선스 소자를 구성하는 대표적인 재료에 대해 설명하지만, 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자에 사용할 수 있는 재료는 이하의 기재에 의해 제한적으로 해석되지 않는다.

[0083] (기관)

[0084] 기관은 양극\유기층\음극의 구조를 지지하는 지지체로서 기능함과 함께, 양극\유기층\음극의 구조를 제조할 때의 기관으로서 기능하는 것이다. 기관은 투명 재료로 구성되어 있어도 되고, 반투명 내지 불투명한 재료로 구성되어 있어도 된다. 양극측으로부터 발광을 취출하는 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.

[0085] (양극)

[0086] 양극은 유기층을 향하여 홀을 주입하는 기능을 갖는다. 그와 같은 양극으로는, 일함수가 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]), 할로젠화 금속 (예를 들어, 요오드 화구리), 카본 블랙을 들 수 있다. 또, 폴리아닐린, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리피롤 등의 도전성 폴리머를 사용할 수도 있다. 양극측으로부터 발광을 취출하는 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 이상이고, 10 nm 이상인 것이 바람직하다. 상한값은 예를 들어 1 μm 이하로 할 수 있지만, 양극에 투명성이 요구되지 않는 경우에는 더욱 두꺼워도 되고, 예를 들어, 상기 기관으로서의 기능을 양극이 겸비하도록 할 수도 있다. 양극은, 예를 들어 증착법, 스퍼터링법, 도포법에 의해 형성할 수 있다. 도전성 폴리머를 양극에 사용하는 경우에는, 전해 중합법을 사용하여 기관 상에 양극을 형성할 수도 있다. 양극의 형성 후에는, 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.

[0087] (홀 주입층 및 홀 수송층)

[0088] 홀 주입층은, 홀을 양극측으로부터 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 갖고 있다. 홀 수송층에는 홀 수송성이 우수한 재료로 구성된다.

[0089] 홀 주입층 및 홀 수송층에는, 홀 이동도가 높고 이온화 에너지가 작은 홀 수송 재료를 사용한다. 이온화 에너지는, 예를 들어 4.5 ~ 6.0 eV 의 것을 바람직하게 선택할 수 있다. 홀 수송 재료로는, 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 홀 주입층 또는 홀 수송층에 사용할 수 있다고 여겨지고 있는 여러 가지의 재료를 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 홀 수송 재료는, 반복 단위를 갖는 폴리머 재료여도 되고, 저분자 화합물이어도 된다.

[0090] 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, 아미노

치환 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 실란계 중합체, 아닐린계 공중합체, 티오펜계 중합체, 포르피린 화합물을 들 수 있다.

[0091] 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-시클로hexan, 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)티오펜 (PEDOT), 산화몰리브덴 등의 금속 산화물, 공지된 아닐린 유도체도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0092] 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 이상이고, 10 nm 이상인 것이 바람직하다. 상한값은 예를 들어 5 μm 이하로 할 수 있다.

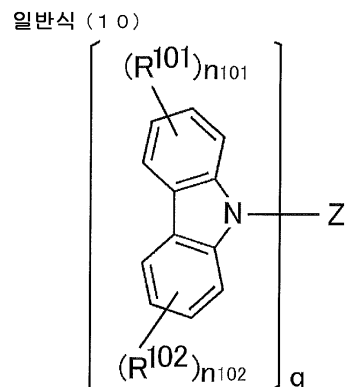
[0093] (발광층)

[0094] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네이션 소자의 발광층은, 호스트 재료와 도펀트 재료를 함유하는 것이어도 되고, 단일 재료만으로 이루어지는 것이어도 된다. 본 발명의 유기 일렉트로 루미네이션 소자의 발광층은, 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 함유한다.

[0095] 발광층이 호스트 재료와 도펀트 재료를 함유할 때, 농도소광을 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 공중합함으로써 실시할 수 있지만, 이 때 호스트 재료와 도펀트 재료는 미리 혼합해 두고 나서 동시에 증착해도 된다.

[0096] 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 제안되어 있는 것을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 바람직한 호스트 재료로서, 예를 들어 하기 일반식 (10) 으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0097] [화학식 10]



[0098]

[0099] 일반식 (10) 에 있어서, Z 는 q 개의 연결기를 나타내고, q 는 2 ~ 4 중 어느 정수를 나타낸다. R¹⁰¹ 및 R¹⁰² 는 각각 독립적으로 치환기를 나타내고, n₁₀₁ 및 n₁₀₂ 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 중 어느 정수를

나타낸다. n_{101} 이 2 ~ 4 중 어느 정수일 때, n_{101} 개의 R^{101} 은 각각 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, n_{102} 가 2 ~ 4 중 어느 정수일 때, n_{102} 개의 R^{102} 는 각각 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또한, q 개의 각 구조 단위에 있어서의 R^{101} , R^{102} , n_{101} 및 n_{102} 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0100]

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 아릴옥시기이고, 보다 바람직한 것은 치환 혹은 무치환의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 아릴기이다.

[0101]

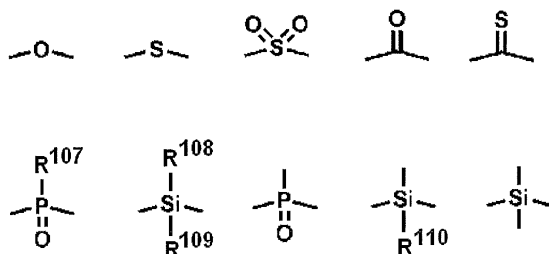
n_{101} 및 n_{102} 는, 각각 독립적으로 0 ~ 3 중 어느 정수인 것이 바람직하고, 0 ~ 2 중 어느 정수인 것이 보다 바람직하다. 또, n_{101} 및 n_{102} 가 모두 0 인 것도 바람직하다.

[0102]

일반식 (10) 에 있어서의 Z 는, 방향 고리 또는 복소 고리를 포함하는 연결기인 것이 바람직하다. 방향 고리는 단고리여도 되고, 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 보다 더 바람직하다. 방향 고리의 구체예로서 벤젠 고리, 나프탈렌 고리를 들 수 있다. 복소 고리는 단고리여도 되고, 1 이상의 복소 고리와 방향 고리 또는 복소 고리가 융합된 융합 고리여도 된다. 복소 고리의 탄소수는 5 ~ 22 인 것이 바람직하고, 5 ~ 18 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 14 인 것이 더욱 바람직하고, 5 ~ 10 인 것이 보다 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. 그와 같은 비방향족 연결기로서 이하의 구조를 갖는 것을 들 수 있다.

[0103]

[화학식 11]



[0104]

상기 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.

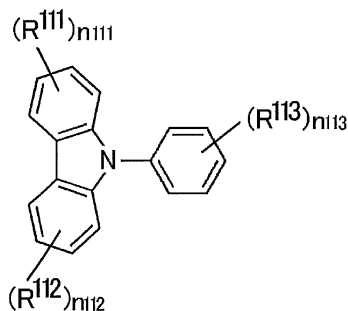
[0106]

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

[0107]

[화학식 12]

일반식 (11)



[0108]

[0109]

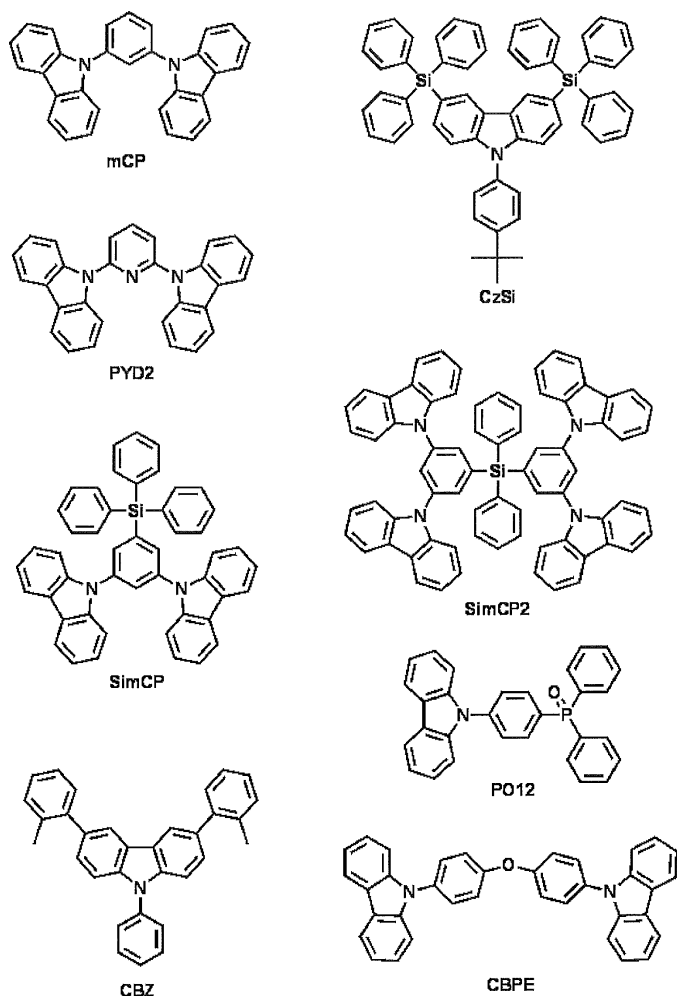
일반식 (11) 에 있어서, R^{111} , R^{112} 및 R^{113} 은 각각 독립적으로 치환기를 나타내고, n_{111} 및 n_{112} 는 각각 독립적

으로 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 동일해도 되고 상이해도 되며, n112 가 2 ~ 4 중 어느 정수일 때, n112 개의 R^{112} 는 각각 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, n113 이 2 ~ 5 중 어느 정수일 때, n113 개의 R^{113} 은 각각 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0110] 일반식 (11) 에 있어서의 n111, n112 및 n113 은 1 ~ 3 인 것이 바람직하고, 1 또는 2 인 것이 보다 바람직하다.

[0111] 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 이들 구체예에 의해 한정적으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0112] [화학식 13]



[0113]

[0114] (홀 블록층)

[0115] 홀 블록층은, 발광층을 경유한 홀이 음극층으로 이동하는 것을 저해하는 기능을 갖는다. 발광층과 음극층의 유기층 사이에 형성되는 것이 바람직하다. 홀 블록층을 형성하는 유기 재료로는, 알루미늄 착물 화합물, 갈륨 착물 화합물, 페난트롤린 유도체, 실롤 유도체, 퀴놀리놀 유도체 금속 착물, 옥사디아졸 유도체, 옥사졸 유도체를 들 수 있다. 구체적으로는, 비스(8-하이드록시퀴놀리네이트)(4-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리네이트)(4-페닐페놀레이트)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 이상이고, 10 nm 이상인 것이 바람직하다. 상한값은 예를 들어 5 μm 이하

로 할 수 있다.

[0116] (전자 주입층 및 전자 수송층)

[0117] 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 갖고 있다. 전자 수송층에는 전자 수송성이 우수한 재료로 구성된다.

[0118] 전자 주입층 및 전자 수송층에는, 전자 이동도가 높고 이온화 에너지가 큰 전자 수송 재료를 사용한다. 전자 수송 재료로는, 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 전자 주입층 또는 전자 수송층에 사용할 수 있는 것으로 여겨지고 있는 여러 가지의 재료를 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 전자 수송 재료는, 반복 단위를 갖는 폴리머 재료여도 되고, 저분자 화합물이어도 된다.

[0119] 전자 수송 재료로서, 예를 들어, 플루오레논 유도체, 안트라퀴노디메탄 유도체, 디페노퀴논 유도체, 티오피란디 옥사이드 유도체, 옥사졸 유도체, 티아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 페틸 렌테트라카르복실산 유도체, 퀴놀살린 유도체, 플레오레닐리텐메탄 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-페닐옥사디아졸릴)-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-하이드록시퀴놀리네이트 리튬, 비스(8-하이드록시퀴놀리네이트)아연, 비스(8-하이드록시퀴놀리네이트)구리, 비스(8-하이드록시퀴놀리네이트)망간, 트리스(8-하이드록시퀴놀리네이트)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리네이트)알루미늄, 트리스(8-하이드록시퀴놀리네이트)갈륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리네이트)베릴륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리네이트)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)클로로갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(o-크레졸레이트)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(1-나프톨레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(2-나프톨레이트)갈륨 등을 들 수 있다.

[0120] 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 이상이고, 10 nm 이상인 것이 바람직하다. 상한값은 예를 들어 5 μm 이하로 할 수 있다.

[0121] (음극)

[0122] 음극은 유기층을 향하여 전자를 주입하는 기능을 갖는다. 그와 같은 음극으로는, 일함수가 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. 음극측으로부터 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 이상이고, 10 nm 이상인 것이 바람직하다. 상한값은 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 위해 보호층을 형성하는 것이 바람직하다. 그와 같은 보호층은, 일함수가 높고 안정된 금속으로 이루어지는 층인 것이 바람직하고, 예를 들어, 알루미늄, 은, 구리, 니켈, 크롬, 금, 백금 등의 금속층을 형성할 수 있다.

[0123] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자는, 또한 다양한 용도에 응용할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자를 사용하여, 유기 일렉트로 루미네선스 표시 장치를 제조할 수 있고, 상세에 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.

[0124] 실시예

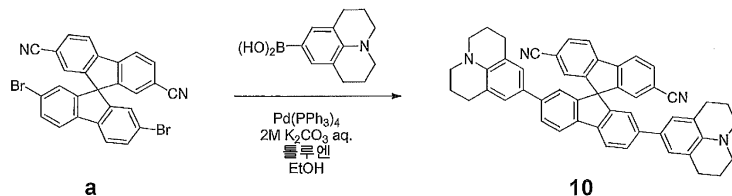
[0125] 이하에 합성예, 시험예 및 제조예를 들어 본 발명의 특징을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하에 나타내는 재

료, 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.

[합성예 1]

본 합성예에 있어서, 이하의 스킴에 따라 화합물 10 을 합성하였다.

[화합식 14]



2,7-디브로모-2',7'-디시아노-9,9'-스피로비플루오렌 0.52 g (0.99 mmol, 화합물 a), (2,3,6,7-테트라하이드로-1H,5H-벤조[1,2-b:4,5-b']퀴놀리진-9-일)보론산 0.62 g (2.9 mmol) 을 100 ml 삼구 플라스크에 넣고, 이 혼합물에 톨루엔 10 ml, 에탄올 2 ml, 2M 탄산칼륨 수용액 3 ml 를 첨가하였다. 이 혼합물을 질소를 사용하여 20 분간 버블링하였다. 버블링 후, 이 혼합물에 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) 0.090 g (0.078 mmol) 을 첨가하였다. 이 혼합물을 질소 기류하, 70 °C 에서 21 시간 교반하였다. 교반 후, 이 혼합물을 톨루엔 200 ml 와 물 200 ml 에 첨가하여 교반하였다. 교반 후, 유기층과 수층을 분리시키고, 유기층을 포화 식염수로 세정하였다. 세정 후, 유기층에 황산마그네슘을 첨가하여 건조시켰다. 건조 후, 이 혼합물을 흡인 여과하여 여과액을 얻었다. 얻어진 여과액을 농축시켜 얻은 고체를 메탄올로 세정하였다. 세정 후, 이 고체를 클로로포름에 용해시킨 후, 헥산을 첨가하고 재침전하여 고체를 얻었다. 얻어진 고체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다 (전개 용매 : 클로로포름). 정제 후, 얻어진 프랙션을 농축시켜, 고체를 회수한 결과, 황색 분말상 고체 (화합물 10) 를 수량 0.23 g, 수율 33 % 로 얻었다.

¹H NMR (500MHz, CDCl₃): 7.98 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.83 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.71 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.57 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.14 (s, 2H), 6.84 (s, 4H), 6.67 (s, 2H), 3.12 (d, J=11Hz, 8H), 2.72 (t, J=6.4Hz, 8H), 1.93 (d, J=11Hz, 8H).

MS(MALDI): m/z calcd: 708.33 [M+H]⁺; found: 708.29.

[실시예 1]

본 실시예에 있어서, 화합물 1 을 사용하여 시험을 실시함과 함께, 도 1 에 나타내는 구조의 유기 일렉트로 루미네이션 소자를 제조하였다.

(1) 지연 형광의 관측

6 중량% 의 화합물 1 과 mCP 를 공증착함으로써 석영 기관 상에 제막하고, 발광 스펙트럼을 측정하였다 (도 2). 공증착막은 황색 발광을 나타내고, PL 양자 수율은 27 % 로 높은 값을 나타냈다. 다음으로 화합물 1 의 열 활성화 지연 형광 특성을 검토하기 위해, 스트리크 카메라를 사용하여 공증착막의 PL 과도감쇠를 300 K 에서 측정하였다 (도 3). PL 과도감쇠 곡선은 2 성분의 피팅에 잘 일치하여, 24 ns 의 단수명 성분과 24 μs 의 장수명 성분이 관측되었다. 즉, 화합물 1 에 의해, 단수명의 형광에 추가하여 장수명 성분에서 유래하는 열 활성화 지연 형광이 관측되었다.

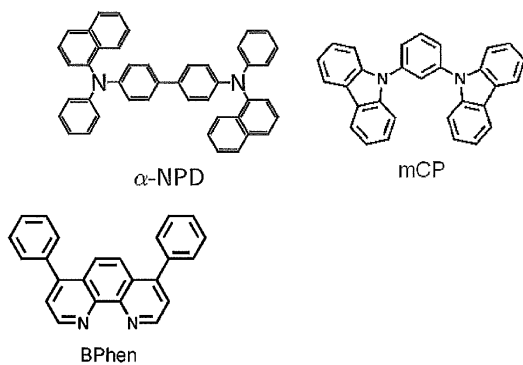
(2) 유기 일렉트로 루미네이션 소자의 제조

유리 (1) 상에 인듐·주석 산화물 (ITO) (2) 을 대략 30 ~ 100 nm 의 두께로 제막하고, 추가로 그 위에 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘 (α-NPD) (3) 을 60 nm 의 두께로 제막하였다. 이어서, 6 중량% 의 화합물 1 과 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐 (mCP) 을 공증착함으로써 발광층 (4) 을 20 nm 의 두께로 제막하였다. 추가로 그 위에, 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (Bphen) (5) 을 두께 40 nm 로 제막하였다. 이어서, 마그네슘-은 (MgAg) (6) 을 100 nm 진공 증착하고, 이어서 은 (Ag) (7) 을 20 nm 의 두께로 증착하

여, 도 1 에 나타내는 층 구성을 갖는 유기 일렉트로 루미네선스 소자로 하였다.

[0138] 제조된 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 발광 스펙트럼을 측정한 결과를 도 4 에 나타낸다. 최대 전류에서 황색 발광을 나타냈다. 온도와 발광 효율의 관계를 측정한 결과, 도 5 에 나타내는 그래프가 얻어졌다. 도 5 에 있어서, Φ_{TOTAL} 은 전체 발광, Φ_{TADF} 는 장수명 발광 (지연 형광), Φ_{Prompt} 는 단수명 발광을 나타낸다. 온도 상승에 수반하여 Φ_{TADF} 가 커져 있는 것이 확인되어, T1 로부터 S1 로 효율적으로 변환되어 있는 것이 나타났다. 도 6 은, 온도의 역수와 장수명 발광의 단수명 발광에 대한 강도비의 관계를 나타내는 그래프이다 (Berberan-Santos Plot). T1 레벨과 S1 레벨의 에너지차 (ΔE_{ST}) 는 0.057 eV 로, 종래의 지연 형광 재료와 비교하여 매우 작은 것이 확인되었다. 도 8 은, 전류 밀도와 외부 양자 효율의 관계를 나타내는 그래프이다. 종래 1.4 % 정도였던 외부 양자 효율은, 본 실시예에서는 4.4 % 에 이르렀다. 도 9 는, 반도체 파라미터 애널라이저 및 파워 미터를 사용하여 전류 밀도-전압-휘도 (J-V-L) 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다. 전류 효율 13.5 cd/A, 전력 효율 13.0 lm/W, 구동 전압 15 V 에 있어서 12000 cd/m² 를 달성하였다.

[0139] [화학식 15]



[0140]

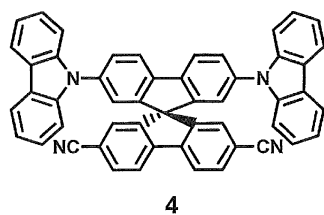
(실시예 2 ~ 41)

[0142] 실시예 1 과 동일하게 하여, 화합물 2 ~ 41 에 대해서도 유용성을 확인할 수 있다.

[0143] (실시예 42)

[0144] 본 실시예에 있어서, 화합물 4 의 톨루엔 용액을 조제하여 발광 스펙트럼을 측정하였다 (도 9). 실시예 1 과 동일하게 하여 PL 과도감쇠를 측정한 결과, 11.55 ns 의 단수명 성분과 124.9 μ s 의 장수명 성분이 관측되었다 (도 10). 즉, 화합물 4 에 의해, 단수명의 형광에 추가하여 장수명 성분에서 유래하는 열 활성화 지연 형광이 관측되었다.

[0145] [화학식 16]



[0146]

(실시예 43)

[0148] 합성예 1 에서 합성한 화합물 10 을 사용하여, 실시예 42 와 동일하게 용액의 발광 스펙트럼을 측정한 결과, 550 nm 를 피크로 하는 발광이 확인되었다. 또, PL 과도감쇠를 측정한 결과, 10.61 ns 의 단수명 성분과 434.38 μ s 의 장수명 성분이 관측되었다 (도 11). 즉, 화합물 10 에 의해, 단수명의 형광에 추가하여 장수명 성분에서 유래하는 열 활성화 지연 형광이 관측되었다.

[0149] 산업상 이용가능성

[0150] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자는, 저비용으로 제조할 수 있고, 높은 발광 효율로 고휘도를 실현할 수 있는 것이다. 또, 본 발명의 지연 형광 재료는, 그와 같은 유기 일렉트로 루미네선스 소자용의 발광 재

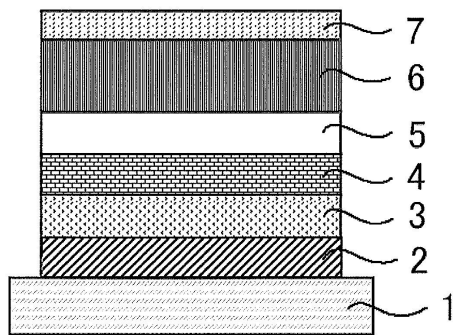
료로서 유용하다. 이 때문에, 본 발명은 산업상 이용가능성이 높다.

부호의 설명

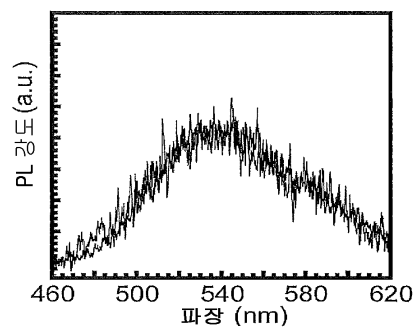
- 1 : 유리
- 2 : ITO
- 3 : mCP
- 4 : 발광층
- 5 : Bphen
- 6 : MgAg
- 7 : Ag

도면

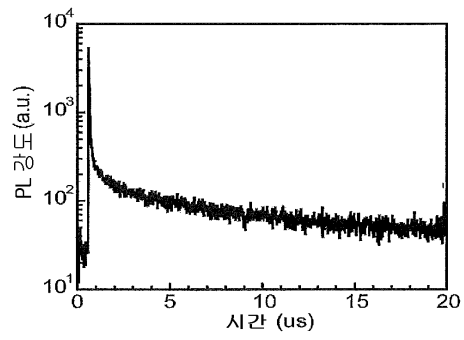
도면1



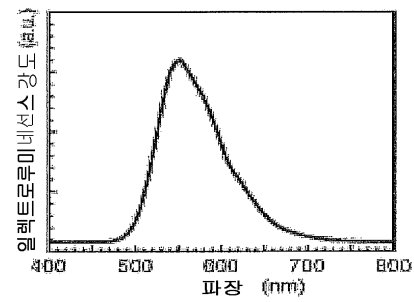
도면2



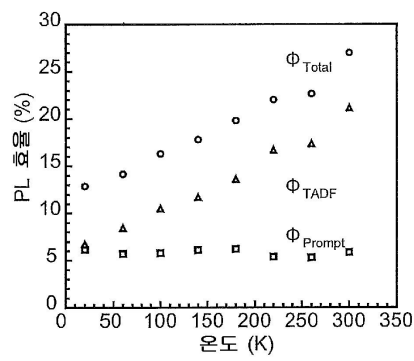
도면3



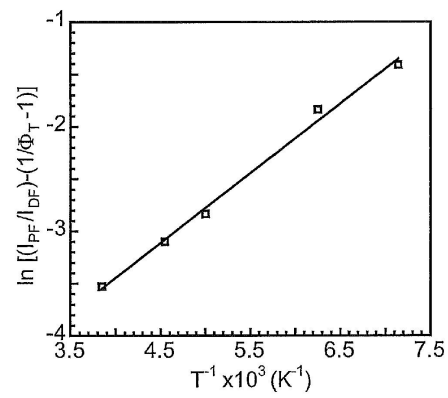
도면4



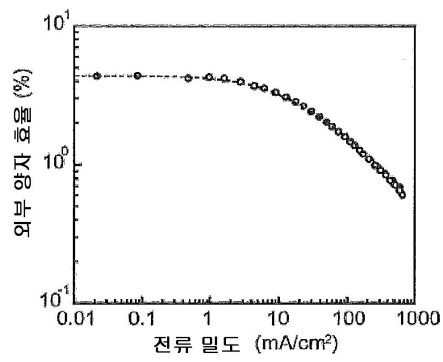
도면5



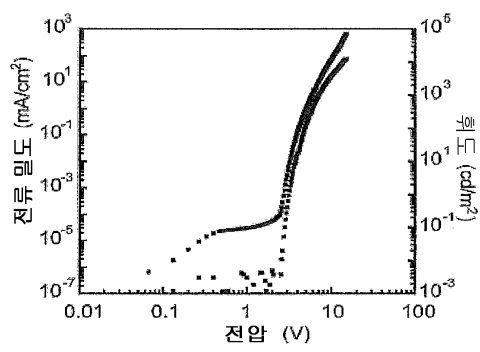
도면6



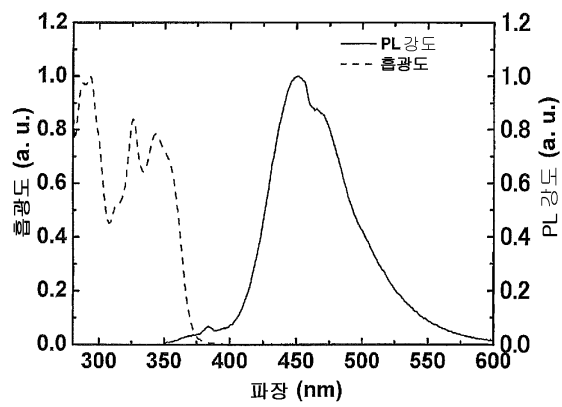
도면7



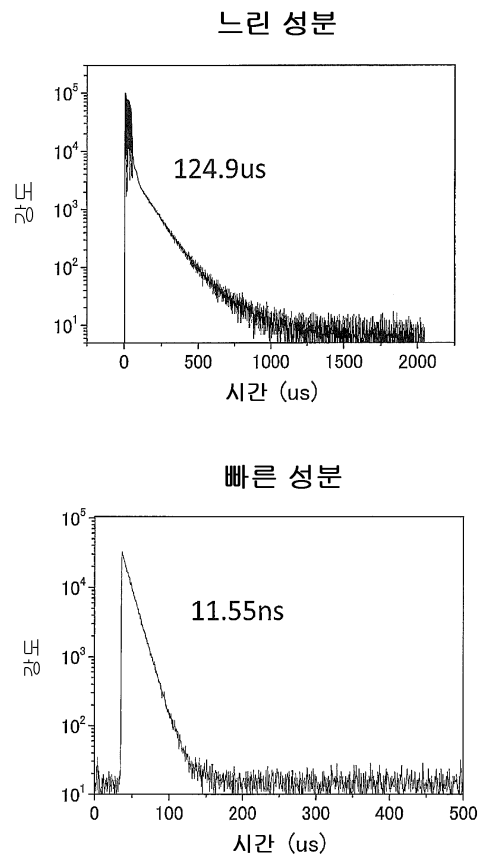
도면8



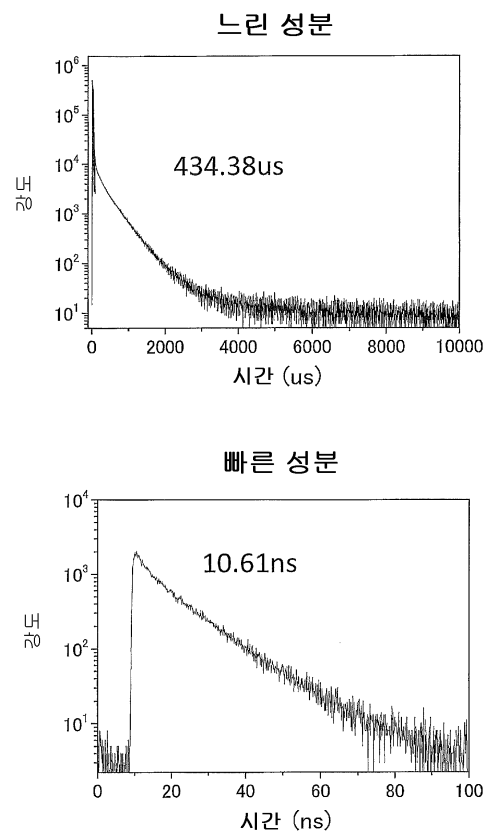
도면9



도면10



도면11



专利名称(译)	标题：延迟荧光材料和使用其的有机电致发光元件		
公开(公告)号	KR1020140058550A	公开(公告)日	2014-05-14
申请号	KR1020147003189	申请日	2012-07-13
[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		
[标]发明人	NAKAGAWA TETSUYA 나카가와데츠야 ADACHI CHIHAYA 아다치지하야		
发明人	나카가와데츠야 아다치지하야		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
优先权	2011157032 2011-07-15 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

延迟荧光材料[R 1~R 8中至少1个为电子给体基团，其余为氢原子，R 9~R 16中至少有1个为吸电子基团，其余为氢原子] imgtagRe @

