



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0104153
(43) 공개일자 2023년07월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 241/38 (2006.01) C07D 413/14 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H10K 101/20 (2023.01)
H10K 50/11 (2023.01) H10K 85/60 (2023.01)
- (52) CPC특허분류
C07D 241/38 (2013.01)
C07D 413/14 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7015241
- (22) 출원일자(국제) 2021년11월02일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년05월03일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/040349
- (87) 국제공개번호 WO 2022/097626
국제공개일자 2022년05월12일
- (30) 우선권주장
JP-P-2020-184095 2020년11월04일 일본(JP)

- (71) 출원인
가부시키가이샤 큐릭스
일본 후쿠오카켄 후쿠오카시 니시쿠 규다이신마치 4-1
- (72) 발명자
발리자팔리 우마마헤쉬
일본국 후쿠오카켄 후쿠오카시 니시쿠 모토오카 744 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠 나이 나가타 료
일본국 후쿠오카켄 후쿠오카시 니시쿠 모토오카 744 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠 나이 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 20 항

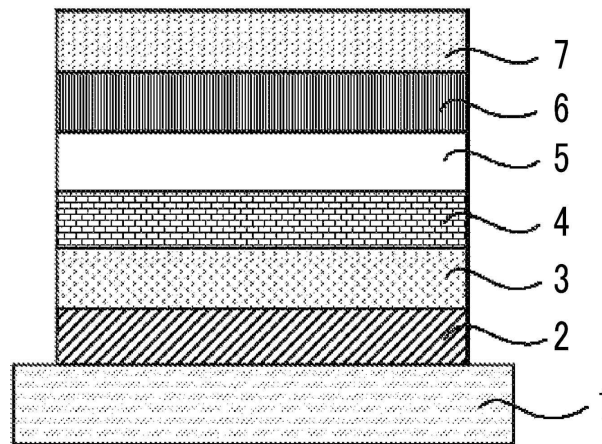
(54) 발명의 명칭 화합물, 발광 재료, 지연 형광 재료 및 유기 발광 소자

(57) 요약

하기 일반식으로 나타나는 화합물을 이용하면, 고효율의 근적외 발광의 유기 EL 소자를 제공할 수 있다. R¹-R⁴ 중 하나 이상은 *-Ar-D이거나, R¹과 R², R²와 R³, 또는 R³과 R⁴가 서로 결합하여 D를 갖는 방향환을 형성하고 있다. D는 도너성기, Ar은 아릴렌기를 나타낸다.



대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2022.01)
H10K 50/11 (2023.02)
H10K 85/636 (2023.02)
H10K 85/656 (2023.02)
H10K 85/6572 (2023.02)
H10K 2101/20 (2023.02)

(72) 발명자

츠치야 요우이치

일본국 후쿠오카켄 후쿠오카시 니시쿠 모토오카
744 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠 나이

나카노타니 하지메

일본국 후쿠오카켄 후쿠오카시 니시쿠 모토오카
744 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠 나이

아다치 지하야

일본국 후쿠오카켄 후쿠오카시 니시쿠 모토오카
744 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠 나이

명세서

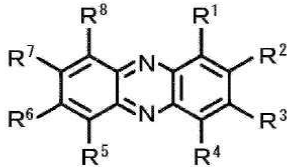
청구범위

청구항 1

하기 일반식 (1)로 나타나는 화합물.

[화학식 1]

일반식 (1)



[일반식 (1)에 있어서, R¹~R⁸은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R¹과 R², R²와 R³, R³과 R⁴, R⁵와 R⁶, R⁶과 R⁷, R⁷과 R⁸은, 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있어도 되지만, 헤테로아릴환을 형성하는 경우는 없다. 일반식 (1)은 하기 (A)~(D) 중 적어도 하나의 조건을 충족시킨다.

(A) R¹~R⁴ 중 적어도 하나는 *-Ar-D이다.

(B) R¹과 R²가 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-D 또는 D가 결합하고 있다.

(C) R²와 R³이 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-D 또는 D가 결합하고 있다.

(D) R³과 R⁴가 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-D 또는 D가 결합하고 있다.

상기 (A)~(D)에 있어서, D는 도너성기를 나타내고, Ar은 아릴렌기를 나타내며, *는 결합 위치를 나타낸다.]

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 (A)~(D)에 포함되는 D가 분자 내에 2개 이상 존재하는, 화합물.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 (A)를 충족시키고, R¹~R⁴ 중 적어도 2개가 *-Ar-D인, 화합물.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 (B) 및 상기 (D)를 충족시키는, 화합물.

청구항 5

청구항 2 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

분자 내에 존재하는 D가 모두 동일한 구조를 갖는, 화합물.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

일반식 (1)이 하기 (E)~(H) 중 적어도 하나의 조건을 충족시키는, 화합물.

(E) R⁵~R⁸ 중 적어도 하나는 *-Ar-A이다.

(F) R⁵와 R⁶이 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-A 또는 A가 결합하고 있다.

(G) R⁶과 R⁷이 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-A 또는 A가 결합하고 있다.

(H) R⁷과 R⁸이 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-A 또는 A가 결합하고 있다.

[상기 (E)~(H)에 있어서, A는 억제터성기를 나타내고, Ar은 아릴렌기를 나타내며, *는 결합 위치를 나타낸다.]

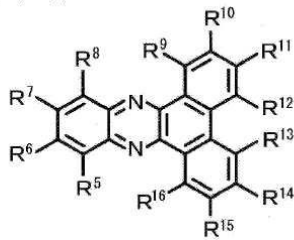
청구항 7

청구항 1에 있어서,

하기 일반식 (2)로 나타나는, 화합물.

[화학식 2]

일반식 (2)



[일반식 (2)에 있어서, R⁵~R¹⁶은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R⁵와 R⁶, R⁶과 R⁷, R⁷과 R⁸, R⁹와 R¹⁰, R¹⁰과 R¹¹, R¹¹과 R¹², R¹²와 R¹³, R¹³과 R¹⁴, R¹⁴와 R¹⁵, R¹⁵와 R¹⁶은, 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있어도 되지만, 헤테로아릴환을 형성하는 경우는 없다. R⁹~R¹⁶ 중 적어도 하나는 *-Ar-D 또는 D이다. D는 도너성기를 나타내고, Ar은 아릴렌기를 나타내며, *는 결합 위치를 나타낸다.]

청구항 8

청구항 7에 있어서,

R⁶과 R⁷ 중 적어도 일방이 *-Ar-A 또는 A이며, A는 억제터성기를 나타내고, Ar은 아릴렌기를 나타내며, *는 결합 위치를 나타내는, 화합물.

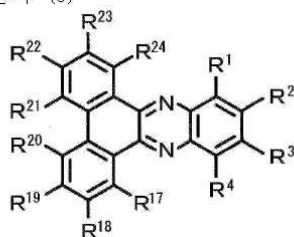
청구항 9

청구항 1에 있어서,

하기 일반식 (3)으로 나타나는, 화합물.

[화학식 3]

일반식 (3)



[일반식 (3)에 있어서, R^1 ~ R^4 및 R^{17} ~ R^{24} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R^1 과 R^2 , R^2 와 R^3 , R^3 과 R^4 , R^{17} 과 R^{18} , R^{18} 과 R^{19} , R^{19} 와 R^{20} , R^{20} 과 R^{21} , R^{21} 과 R^{22} , R^{22} 와 R^{23} , R^{23} 과 R^{24} 는, 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있어도 된다. 일반식 (3)은 하기 (A)~(D) 중 적어도 하나의 조건을 충족시킨다.

(A) R^1 ~ R^4 중 적어도 하나는 *-Ar-D이다.

(B) R^1 과 R^2 가 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-D 또는 D가 결합하고 있다.

(C) R^2 와 R^3 이 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-D 또는 D가 결합하고 있다.

(D) R^3 과 R^4 가 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-D 또는 D가 결합하고 있다.

상기 (A)~(D)에 있어서, D는 도너성기를 나타내고, Ar은 아릴렌기를 나타내며, *는 결합 위치를 나타낸다.]

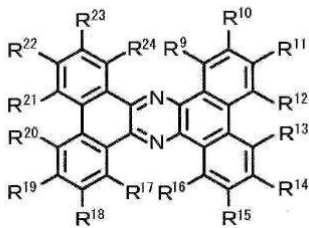
청구항 10

청구항 1에 있어서,

하기 일반식 (4)로 나타나는, 화합물.

[화학식 4]

일반식 (4)



[일반식 (4)에 있어서, R^9 ~ R^{24} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R^9 와 R^{10} , R^{10} 과 R^{11} , R^{11} 과 R^{12} , R^{12} 와 R^{13} , R^{13} 과 R^{14} , R^{14} 와 R^{15} , R^{15} 와 R^{16} , R^{17} 과 R^{18} , R^{18} 과 R^{19} , R^{19} 와 R^{20} , R^{20} 과 R^{21} , R^{21} 과 R^{22} , R^{22} 와 R^{23} , R^{23} 과 R^{24} 는, 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있어도 된다. R^9 ~ R^{16} 중 적어도 하나는 *-Ar-D 또는 D이다. D는 도너성기를 나타내고, Ar은 아릴렌기를 나타내며, *는 결합 위치를 나타낸다.]

청구항 11

청구항 9 또는 청구항 10에 있어서,

R^{17} ~ R^{24} 중 적어도 하나는 *-Ar-A 또는 A이며, A는 억셉터성기를 나타내고, *는 결합 위치를 나타내는, 화합물.

청구항 12

청구항 9 또는 청구항 10에 있어서,

R^{19} 및 R^{22} 중 적어도 일방이 *-Ar-A 또는 A이며, A는 억셉터성기를 나타내고, *는 결합 위치를 나타내는, 화합물.

청구항 13

청구항 7, 청구항 10 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,

R^{11} 및 R^{14} 중 적어도 일방이 *-Ar-D 또는 D인, 화합물.

청구항 14

청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 기재된 화합물로 이루어지는 발광 재료.

청구항 15

청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 기재된 화합물로 이루어지는 지연 형광 재료.

청구항 16

청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 화합물을 발광층에 포함하는, 유기 발광 소자.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

상기 발광층이 발광 재료를 포함하고, 유기 발광 소자로부터의 발광 중 상기 발광 재료로부터의 발광량이 최대인, 유기 발광 소자.

청구항 19

청구항 17에 있어서,

상기 발광층이 호스트 재료를 포함하는, 유기 발광 소자.

청구항 20

청구항 16 내지 청구항 19 중 어느 한 항에 있어서,

590~990nm에 발광 피크 파장을 갖는, 유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 발광 재료로서 유용한 화합물, 그 화합물을 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 암시 디스플레이, 광통신, 정보 보호 디바이스나, 헬스케어 디바이스 등의 용도에 있어서 요구되는 고효율의 근적외(NIR) 광원의 개발이 가속화되고 있다. 이러한 근적외 광원에는, 현재 무기 발광 다이오드가 실용적으로 이용되고 있다. 한편, 유기 일렉트로 루미네선스 소자(유기 EL 소자)는, 초유연성, 초경량, 면발광성 등의 이점을 갖는 점에서, 차세대의 근적외 광원의 후보로 주목받고 있다. 그러나, 근적외 발광의 유기 EL 소자는, 불균형인 전하 트래핑과 같은 디바이스 구조에서 유래하는 문제 외에, 발광 분자의 응집체 형성에 의한 소광(消光)이나 분자 진동에 의한 여기자의 비방사성 실활과 같은 재료에서 유래하는 문제를 안고 있어, 가시 발광의 유기 EL 소자에 필적하는 디바이스 성능을 얻는 것이 어렵게 되어 있다. 그러한 가운데, 고효율의 근적외 유기 EL 소자의 실현을 목표로 하여, 다양한 유기 화합물 및 유기 금속 화합물이 개발되어, 근적외 발광 재료로서의 성능이 검토되고 있다.

[0003] 구체적으로는, 유기 EL 소자에서는, 캐리어 재결합에 의하여 유기 발광체의 일중항 여기자와 삼중항 여기자가 25:75의 비율로 직접 생성되기 때문에, 높은 발광 효율을 얻기 위해서는, 삼중항 여기자가 비방사 감쇠하기 전에, 그 에너지를 발광에 이용할 수 있는 재료인 것이 필요하다. 삼중항 에너지를 이용하여 발광하는 재료에는, 플래티넘 착체나 이리듐 착체로 대표되는 실온 인광 재료와 열활성화형 지연 형광 재료가 알려져 있다. 이 중, 플래티넘 착체를 이용한 유기 EL 소자에서는, 740nm의 발광 파장에서 24%의 외부 양자 효율을 달성하고, 900nm의 발광 파장에서도 3.8%의 외부 양자 효율을 얻은 것이 보고되어 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0004] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Adv. Mater. 2011, 23, 2367.
- (비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: Adv. Optical Mater. 2016, 4, 2068.
- (비특허문헌 0003) 비특허문헌 3: J. Mater. Chem. C 2015, 3, 2792.
- (비특허문헌 0004) 비특허문헌 4: Adv. Mater. 2018, 30, 1706584.
- (비특허문헌 0005) 비특허문헌 5: Adv. Optical Mater. 2020, 2000154.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 상기와 같이, 실온 인광 재료에 대해서는, 비교적 높은 효율을 나타내는 근적외 발광 재료도 발견되어 있다. 그러나, 실온 인광 재료가 되는 금속 착체는, 귀금속 원소를 포함하는 점에서 고가이고, 또, 안정 공급의 유지가 어렵다는 문제가 있다. 이에 대하여, 열활성화형 지연 형광 재료는, 무한히 존재하는 탄소 원자나 수소 원자, 질소 원자 등이 주된 구성 원소라는 메리트를 갖는 점에서 활발히 연구 개발이 진행되고 있다. 그러나, 근적외 발광을 나타내는 열활성화형 지연 형광 재료에 대해서는 몇 가지 제안이 이루어지고 있지만, 충분히 만족스러운 성능이 얻어지고 있지 않은 것이 실정이다(예를 들면, 비특허문헌 1~5 참조).

[0006] 따라서 본 발명자들은, 이와 같은 종래 기술의 과제를 해결하기 위하여, 고효율의 근적외 발광의 유기 EL 소자를 제공하는 것을 목적으로 하여 검토를 진행했다.

과제의 해결 수단

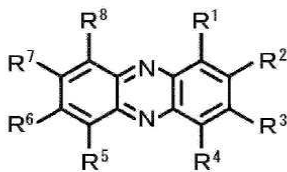
[0007] 상기의 과제를 해결하기 위하여 예의 검토를 행한 결과, 본 발명자들은, 도너성기가 π공액계를 통하여 페나진 골격에 연결한 구조를 갖는 페나진 유도체가 발광 재료로서 유용한 것을 알아냈다. 그리고, 이 페나진 유도체를 발광 재료로서 이용함으로써, 고효율의 근적외 발광의 유기 EL 소자가 실현된다는 지견(知見)을 얻기에 이르렀다. 본 발명은, 이들 지견에 근거하여 제안된 것이며, 구체적으로 이하의 구성을 갖는다.

[0008] [1]

[0009] 하기 일반식 (1)로 나타나는 화합물.

[0010] [화학식 1]

일반식 (1)



[0011]

[0012] [일반식 (1)에 있어서, R¹~R⁸은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R¹과 R², R²와 R³, R³과 R⁴, R⁵와 R⁶, R⁶과 R⁷, R⁷과 R⁸은, 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있어도 되지만, 헤테로아릴환을 형성하는 경우는 없다. 일반식 (1)은 하기 (A)~(D) 중 적어도 하나의 조건을 충족시킨다.

[0013] (A) R¹~R⁴ 중 적어도 하나는 *-Ar-D이다.

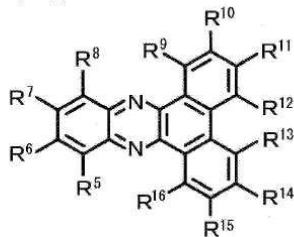
[0014] (B) R¹과 R²가 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-D 또는 D가 결합하고 있다.

[0015] (C) R²와 R³이 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-D 또는 D가 결합하고 있다.

[0016] (D) R³과 R⁴가 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-D 또는 D가 결합하고 있다.

- [0017] 상기 (A)~(D)에 있어서, D는 도너성기를 나타내고, Ar은 아릴렌기를 나타내며, *는 결합 위치를 나타낸다.]
- [0018] [2]
- [0019] 상기 (A)~(D)에 포함되는 D가 분자 내에 2개 이상 존재하는, [1]에 기재된 화합물.
- [0020] [3]
- [0021] 상기 (A)를 충족시키고, R¹~R⁴ 중 적어도 2개가 *-Ar-D인, [2]에 기재된 화합물.
- [0022] [4]
- [0023] 상기 (B) 및 상기 (D)를 충족시키는, [2]에 기재된 화합물.
- [0024] [5]
- [0025] 분자 내에 존재하는 D가 모두 동일한 구조를 갖는, [2] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 화합물.
- [0026] [6]
- [0027] 일반식 (1)이 하기 (E)~(H) 중 적어도 하나의 조건을 충족시키는, [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 화합물.
- [0028] (E) R⁵~R⁸ 중 적어도 하나는 *-Ar-A이다.
- [0029] (F) R⁵와 R⁶이 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-A 또는 A가 결합하고 있다.
- [0030] (G) R⁶과 R⁷이 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-A 또는 A가 결합하고 있다.
- [0031] (H) R⁷과 R⁸이 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-A 또는 A가 결합하고 있다.
- [0032] [상기 (E)~(H)에 있어서, A는 억셉터성기를 나타내고, Ar은 아릴렌기를 나타내며, *는 결합 위치를 나타낸다.]
- [0033] [7]
- [0034] 하기 일반식 (2)로 나타나는, [1]에 기재된 화합물.
- [0035] [화학식 2]

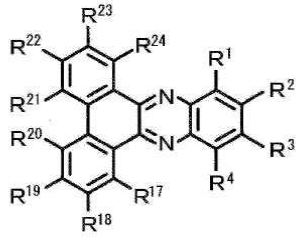
일반식 (2)



- [0036]
- [0037] [일반식 (2)에 있어서, R⁵~R¹⁶은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R⁵와 R⁶, R⁶과 R⁷, R⁷과 R⁸, R⁹와 R¹⁰, R¹⁰과 R¹¹, R¹¹과 R¹², R¹²와 R¹³, R¹³과 R¹⁴, R¹⁴와 R¹⁵, R¹⁵와 R¹⁶은, 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있어도 되지만, 헤테로아릴환을 형성하는 경우는 없다. R⁹~R¹⁶ 중 적어도 하나는 *-Ar-D 또는 D이다. D는 도너성기를 나타내고, Ar은 아릴렌기를 나타내며, *는 결합 위치를 나타낸다.]
- [0038] [8]
- [0039] R⁶과 R⁷ 중 적어도 일방이 *-Ar-A 또는 A이며, A는 억셉터성기를 나타내고, Ar은 아릴렌기를 나타내며, *는 결합 위치를 나타내는, [7]에 기재된 화합물.
- [0040] [9]
- [0041] 하기 일반식 (3)으로 나타나는, [1]에 기재된 화합물.

[0042] [화학식 3]

일반식 (3)



[0043]

[0044] [일반식 (3)에 있어서, R¹~R⁴ 및 R¹⁷~R²⁴는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R¹과 R², R²와 R³, R³과 R⁴, R¹⁷과 R¹⁸, R¹⁸과 R¹⁹, R¹⁹와 R²⁰, R²⁰과 R²¹, R²¹과 R²², R²²와 R²³, R²³과 R²⁴는, 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있어도 된다. 일반식 (3)은 하기 (A)~(D) 중 적어도 하나의 조건을 충족시킨다.

[0045] (A) R¹~R⁴ 중 적어도 하나는 *-Ar-D이다.

[0046] (B) R¹과 R²가 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-D 또는 D가 결합하고 있다.

[0047] (C) R²와 R³이 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-D 또는 D가 결합하고 있다.

[0048] (D) R³과 R⁴가 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-D 또는 D가 결합하고 있다.

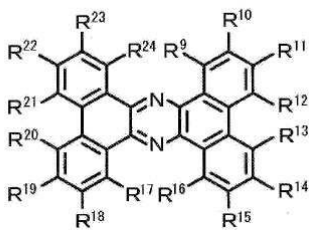
[0049] 상기 (A)~(D)에 있어서, D는 도너성기를 나타내고, Ar은 아릴렌기를 나타내며, *는 결합 위치를 나타낸다.]

[0050] [10]

[0051] 하기 일반식 (4)로 나타나는, [1]에 기재된 화합물.

[0052] [화학식 4]

일반식 (4)



[0053]

[0054] [일반식 (4)에 있어서, R⁹~R²⁴는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R⁹와 R¹⁰, R¹⁰과 R¹¹, R¹¹과 R¹², R¹²와 R¹³, R¹³과 R¹⁴, R¹⁴와 R¹⁵, R¹⁵와 R¹⁶, R¹⁷과 R¹⁸, R¹⁸과 R¹⁹, R¹⁹와 R²⁰, R²⁰과 R²¹, R²¹과 R²², R²²와 R²³, R²³과 R²⁴는, 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있어도 된다. R⁹~R¹⁶ 중 적어도 하나는 *-Ar-D 또는 D이다. D는 도너성기를 나타내고, Ar은 아릴렌기를 나타내며, *는 결합 위치를 나타낸다.]

[0055] [11]

[0056] R¹⁷~R²⁴ 중 적어도 하나는 *-Ar-A 또는 A이며, A는 억셉터성기를 나타내고, *는 결합 위치를 나타내는, [9] 또는 [10]에 기재된 화합물.

[0057] [12]

[0058] R¹⁹ 및 R²² 중 적어도 일방이 *-Ar-A 또는 A이며, A는 억셉터성기를 나타내고, *는 결합 위치를 나타내는, [9] 또는 [10]에 기재된 화합물.

[0059] [13]

- [0060] R^{11} 및 R^{14} 중 적어도 일방이 *-Ar-D 또는 D인, [7], [10] 내지 [12] 중 어느 한 항에 기재된 화합물.
- [0061] [14]
- [0062] [1] 내지 [13] 중 어느 한 항에 기재된 화합물로 이루어지는 발광 재료.
- [0063] [15]
- [0064] [1] 내지 [13] 중 어느 한 항에 기재된 화합물로 이루어지는 지연 형광 재료.
- [0065] [16]
- [0066] [1] 내지 [13] 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하는 유기 발광 소자.
- [0067] [17]
- [0068] 상기 화합물을 발광층에 포함하는, [16]에 기재된 유기 발광 소자.
- [0069] [18]
- [0070] 상기 발광층이 발광 재료를 포함하고, 유기 발광 소자로부터의 발광 중 상기 발광 재료로부터의 발광량이 최대인, [17]에 기재된 유기 발광 소자.
- [0071] [19]
- [0072] 상기 발광층이 호스트 재료를 포함하는, [17]에 기재된 유기 발광 소자.
- [0073] [20]
- [0074] 590~990nm에 발광 피크 파장을 갖는, [16] 내지 [19] 중 어느 한 항에 기재된 유기 발광 소자.

발명의 효과

- [0075] 본 발명의 화합물은, 발광 재료로서 유용하다. 또, 본 발명의 화합물 중에는 지연 형광을 방사하는 화합물도 포함되어 있다. 본 발명의 화합물을 발광 재료로서 이용한 유기 발광 소자는, 고효율의 근적외 발광을 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

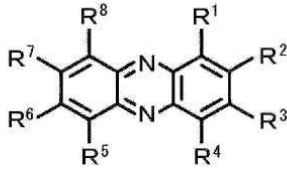
- [0076] 도 1은 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 층 구성예를 나타내는 개략 단면도이다.
 도 2는 화합물 1의 농도를 바꾸어 제작한 각 박막의 발광 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0077] 이하에 있어서, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다. 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 대표적인 실시형태나 구체예에 근거하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그와 같은 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에 있어서 "~"를 이용하여 나타나는 수치 범위는 "-" 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다. 또, 본 발명에 이용되는 화합물의 분자 내에 존재하는 수소 원자의 동위체종은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 분자 내의 수소 원자가 모두 ^1H 여도 되며, 일부 또는 전부가 ^2H (듀테륨 D)여도 된다. 또, 본 명세서 중에 있어서, "근적외광"이란, 파장이 680~2500nm의 범위에 있는 광을 의미한다.
- [0078] [일반식 (1)로 나타나는 화합물]
- [0079] 본 발명의 화합물은, 하기 일반식 (1)로 나타나는 화합물이다.

[0080] [화학식 5]

일반식 (1)



[0081]

[0082] 일반식 (1)에 있어서, R¹~R⁸은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R¹~R⁸은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. R¹과 R², R²와 R³, R³과 R⁴, R⁵와 R⁶, R⁶과 R⁷, R⁷과 R⁸은, 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있어도 되지만, 헤테로아릴환을 형성하는 경우는 없다.

[0083] 그리고, 일반식 (1)은 하기 (A)~(D) 중 적어도 하나의 조건을 충족시킨다.

[0084] (A) R¹~R⁴ 중 적어도 하나는 *-Ar-D이다.

[0085] (B) R¹과 R²가 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-D 또는 D가 결합하고 있다.

[0086] (C) R²와 R³이 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-D 또는 D가 결합하고 있다.

[0087] (D) R³과 R⁴가 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-D 또는 D가 결합하고 있다.

[0088] 상기 (A)~(D)에 있어서, D는 도너성기를 나타내고, Ar은 아릴렌기를 나타내며, *는 결합 위치를 나타낸다.

[0089] D가 나타내는 도너성기는, 수소 원자와 비교하여, 결합되어 있는 원자 측에 전자를 부여하기 쉬운 치환기를 의미한다. 도너성기는, 하메트의 σ_p값이 음인 치환기인 것이 바람직하다.

[0090] 여기에서, "하메트의 σ_p값"은, L. P. 하메트에 의하여 제창된 것이며, 파라 치환 벤젠 유도체의 반응 속도 또는 평형에 미치는 치환기의 영향을 정량화한 것이다. 구체적으로는, 파라 치환 벤젠 유도체에 있어서의 치환기와 반응 속도 상수 또는 평형 상수의 사이에 성립하는 하기 식:

[0091] $\log(k/k_0) = \rho \sigma_p$

[0092] 또는

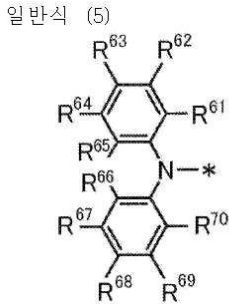
[0093] $\log(K/K_0) = \rho \sigma_p$

[0094] 에 있어서의 치환기에 특유인 상수(σ_p값)이다. 상기 식에 있어서, k는 치환기를 갖지 않는 벤젠 유도체의 속도 상수, k₀은 치환기로 치환된 벤젠 유도체의 속도 상수, K는 치환기를 갖지 않는 벤젠 유도체의 평형 상수, K₀은 치환기로 치환된 벤젠 유도체의 평형 상수, ρ는 반응의 종류와 조건에 의하여 정해지는 반응 상수를 나타낸다. 본 명세서에 있어서의 "하메트의 σ_p값"에 관한 설명과 각 치환기의 수치에 대해서는, Hansch, C. et. al., Chem. Rev., 91, 165-195(1991)의 σ_p값에 관한 기재를 참조할 수 있다.

[0095] D가 나타내는 도너성기로서, 다이아릴아미노기나, 다이아릴아미노기의 아릴기끼리가 단결합 또는 연결기를 통하여 연결된 구조를 갖는 다환 축합 복소환기를 들 수 있다. 다이아릴아미노기에 있어서의 아릴기의 방향환은, 단 환이어도 되고, 2개 이상의 방향환이 축합된 축합환이어도 된다. 방향환의 탄소수는 6~40인 것이 바람직하고, 6~22인 것이 보다 바람직하며, 6~18인 것이 더 바람직하고, 6~14인 것이 보다 더 바람직하며, 6~10인 것이 특히 바람직하다. 아릴기의 구체예로서, 페닐기, 나프탈렌일기를 들 수 있다. 아릴기는 치환기로 치환되어 있어도 된다. 치환기의 바람직한 범위와 구체예에 대해서는, 하기의 R⁶¹~R⁷⁰이 취할 수 있는 치환기의 바람직한 범위와 구체예를 참조할 수 있다. 또, 아릴기끼리를 연결하는 연결기의 설명과 바람직한 범위, 구체예에 대해서는, 하기의 R⁶⁵와 R⁶⁶을 연결하는 연결기에 대한 기재를 참조할 수 있다.

[0096] 도너성기의 바람직한 예로서, 하기 일반식 (5)로 나타나는 기를 들 수 있다.

[0097] [화학식 6]



[0098]

[0099] 일반식 (5)에 있어서, $R^{61} \sim R^{70}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. $R^{61} \sim R^{70}$ 은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. *는 결합 위치를 나타낸다.

[0100] $R^{61} \sim R^{70}$ 이 취할 수 있는 치환기로서, 예를 들면 하이드록시기, 할로젠 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 1~20의 알킬싸이오기, 탄소수 1~20의 알킬 치환 아미노기, 탄소수 1~20의 아릴 치환 아미노기, 탄소수 6~40의 아릴기, 탄소수 3~40의 헤테로아릴기, 탄소수 2~10의 알켄일기, 탄소수 2~10의 알카인일기, 탄소수 2~20의 알킬아마이드기, 탄소수 7~21의 아릴아마이드기, 탄소수 3~20의 트라이알킬실릴기 등을 들 수 있다. 이들 구체에 중, 추가로 치환기에 의하여 치환 가능한 것은 치환되어 있어도 된다. 보다 바람직한 치환기는, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 1~20의 알킬싸이오기, 탄소수 1~20의 알킬 치환 아미노기, 탄소수 1~20의 아릴 치환 아미노기, 탄소수 6~40의 아릴기, 탄소수 3~40의 헤테로아릴기이다.

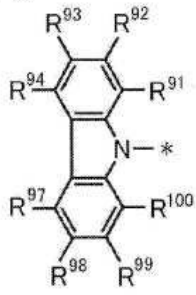
[0101] R^{61} 과 R^{62} , R^{62} 와 R^{63} , R^{63} 과 R^{64} , R^{64} 와 R^{65} , R^{65} 와 R^{66} , R^{66} 과 R^{67} , R^{67} 과 R^{68} , R^{68} 과 R^{69} , R^{69} 와 R^{70} 은, 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있어도 된다. 환상 구조는 방향환이어도 되고 지방환이어도 되며, 또 헤테로 원자를 포함하는 것이어도 되고, 또한 환상 구조는 2환 이상의 축합환이어도 된다. 여기에서 말하는 헤테로 원자로서는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 형성되는 환상 구조의 예로서, 벤젠환, 나프탈렌환, 피리딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 피롤환, 이미다졸환, 피라졸환, 트리아졸환, 이미다졸린환, 옥사졸환, 아이소옥사졸환, 싸이아졸환, 아이소싸이아졸환, 사이클로헥사다이엔환, 사이클로헥센환, 사이클로헥타엔환, 사이클로헥타트라이엔환, 사이클로헥타다이엔환, 사이클로헥타엔환 등을 들 수 있다.

[0102] 일반식 (5)로 나타나는 기 중에서는, R^{65} 와 R^{66} 이 서로 연결되어 있지 않은 것, R^{65} 와 R^{66} 이 서로 연결되어 단결합을 형성하고 있는 것, 또는, R^{65} 와 R^{66} 이 서로 결합하여 연결쇄 길이가 1원자의 연결기를 형성하고 있는 것이 바람직하다. R^{65} 와 R^{66} 이 서로 결합하여 연결쇄 길이가 1원자의 연결기를 형성하고 있는 경우, R^{65} 와 R^{66} 이 서로 결합한 결과로서 형성되는 환상 구조는 6원환이 된다. R^{65} 와 R^{66} 이 서로 결합하여 형성되는 연결기의 구체에로서, $-O-$, $-S-$, $-N(R^{161})-$ 또는 $-C(R^{162})(R^{163})-$ 으로 나타나는 연결기를 들 수 있다. 여기에 있어서, $R^{161} \sim R^{163}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R^{161} 이 취할 수 있는 치환기로서는, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~40의 아릴기, 탄소수 3~40의 헤테로아릴기를 예시할 수 있다. R^{162} 및 R^{163} 이 취할 수 있는 치환기로서는, 각각 독립적으로, 하이드록시기, 할로젠 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 1~20의 알킬싸이오기, 탄소수 1~20의 알킬 치환 아미노기, 탄소수 12~40의 아릴 치환 아미노기, 탄소수 6~40의 아릴기, 탄소수 3~40의 헤테로아릴기, 탄소수 2~10의 알켄일기, 탄소수 2~10의 알카인일기, 탄소수 2~20의 알킬아마이드기, 탄소수 7~21의 아릴아마이드기, 탄소수 3~20의 트라이알킬실릴기 등을 예시할 수 있다.

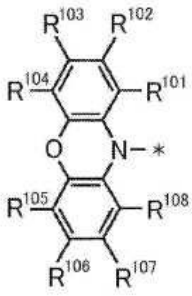
[0103] 일반식 (5)로 나타나는 기의 바람직한 예로서, 하기 일반식 (6)~(10) 중 어느 하나로 나타나는 기를 들 수 있다.

[0104] [화학식 7-1]

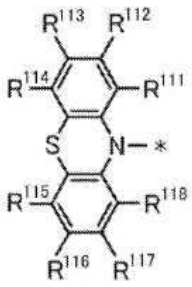
일반식 (6)



일반식 (7)



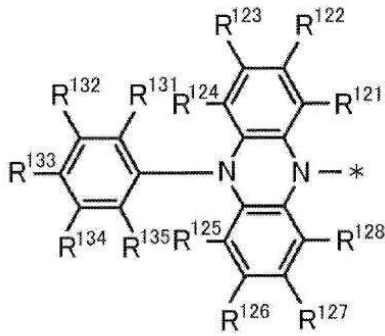
일반식 (8)



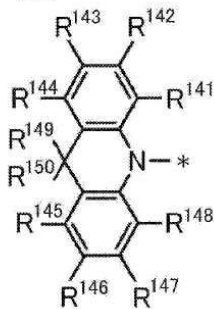
[0105]

[0106] [화학식 7-2]

일반식 (9)



일반식 (10)



[0107]

[0108]

일반식 (6)~(10)에 있어서, $R^{91} \sim R^{94}$, $R^{97} \sim R^{108}$, $R^{111} \sim R^{118}$, $R^{121} \sim R^{128}$, $R^{131} \sim R^{135}$, $R^{141} \sim R^{150}$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R^{91} 과 R^{92} , R^{92} 와 R^{93} , R^{93} 과 R^{94} , R^{97} 과 R^{98} , R^{98} 과 R^{99} , R^{99} 와 R^{100} , R^{101} 과 R^{102} , R^{102} 와 R^{103} , R^{103} 과 R^{104} , R^{105} 와 R^{106} , R^{106} 과 R^{107} , R^{107} 과 R^{108} , R^{111} 과 R^{112} , R^{112} 와 R^{113} , R^{113} 과 R^{114} , R^{115} 와 R^{116} , R^{116} 과 R^{117} , R^{117} 과 R^{118} , R^{121} 과 R^{122} , R^{122} 와 R^{123} , R^{123} 과 R^{124} , R^{125} 와 R^{126} , R^{126} 과 R^{127} , R^{127} 과 R^{128} , R^{131} 과 R^{132} , R^{132} 와 R^{133} , R^{133} 과 R^{134} , R^{134} 와 R^{135} , R^{141} 과 R^{142} , R^{142} 와 R^{143} , R^{143} 과 R^{144} , R^{145} 와 R^{146} , R^{146} 과 R^{147} , R^{147} 과 R^{148} , R^{149} 와 R^{150} 은, 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있어도 된다. *는 결합 위치를 나타낸다.

[0109]

여기에서 말하는 치환기 및 환상 구조의 설명과 바람직한 범위, 구체예에 대해서는, 일반식 (5)에 있어서의 치환기 및 환상 구조에 대한 설명과 바람직한 범위, 구체예를 참조할 수 있다.

[0110]

일반식 (1)의 (A)~(D)에 있어서, *-Ar-D에 있어서의 Ar은 아릴렌기를 나타낸다. 아릴렌기를 구성하는 방향환은, 단환이어도 되고, 2 이상의 방향환이 축합된 축합환이어도 되며, 2 이상의 방향환이 연결된 연결환이어도 된다. 2 이상의 방향환이 연결되어 있는 경우는, 직쇄상으로 연결된 것이어도 되고, 분기상으로 연결된 것이어도 된다. 아릴렌기를 구성하는 방향환의 탄소수는, 6~40인 것이 바람직하고, 6~22인 것이 보다 바람직하며, 6~18인 것이 더 바람직하고, 6~14인 것이 보다 더 바람직하며, 6~10인 것이 특히 바람직하다. 아릴렌기의 구체예로서, 페닐렌기, 나프탈렌다이일기, 바이페닐다이일기를 들 수 있고, 페닐렌기인 것이 바람직하다. 페닐렌기는 1,2-페닐렌기, 1,3-페닐렌기, 1,4-페닐렌기 중 어느 것이어도 되지만, 1,4-페닐렌기인 것이 바람직하다. 아릴렌기의 수소 원자는 치환기로 치환되어 있어도 된다. 치환기의 바람직한 범위와 구체예에 대해서는, 상기의 $R^{61} \sim R^{70}$ 이 취할 수 있는 치환기의 바람직한 범위와 구체예를 참조할 수 있다.

[0111]

(B)~(D)에 있어서, R^1 과 R^2 가 서로 결합하여 형성하는 방향환, R^2 와 R^3 이 서로 결합하여 형성하는 방향환, R^3 과 R^4 가 서로 결합하여 형성하는 방향환은, 각각 단환이어도 되고, 2 이상의 방향환이 축합된 축합환이어도 된다. 방향환의 탄소수는, 6~24인 것이 바람직하고, 6~18인 것이 보다 바람직하며, 6~14인 것이 더 바람직하다. 방향환의 구체예로서, 벤젠환, 나프탈렌환을 들 수 있다. 방향환의 수소 원자는 치환기로 치환되어 있어도 된다. 치환기의 바람직한 범위와 구체예에 대해서는, 상기의 $R^{61} \sim R^{70}$ 이 취할 수 있는 치환기의 바람직한 범위와 구체예를 참조할 수 있다.

[0112] 일반식 (1)이 충족시키는 조건은, (A)~(D) 중 1개여도 되고 2개 이상이어도 된다. 또, 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, (A)~(D)에 있어서의 D 및 Ar, (B)~(D)에 있어서의 R¹과 R², R²와 R³, 또는 R³과 R⁴가 서로 결합하여 형성하는 방향환을, 각각 분자 내에 1개만 포함하고 있어도 되고, 2개 이상 포함하고 있어도 된다. 이들이 분자 내에 2개 이상 존재할 때, 복수의 D, 복수의 Ar 및 복수의 방향환은, 각각 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 여기에서, (A)~(D)에 있어서의 D는, 분자 내에 2개 이상 존재하는 것이 바람직하고, 분자 내에 존재하는 D는 모두 동일한 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0113] 또, 일반식 (1)이 (A)를 충족시킬 때, *-Ar-D인 것은, R¹-R⁴ 중 1개여도 되고 2개 이상이어도 되지만, R¹-R⁴ 중 적어도 2개는 *-Ar-D인 것이 바람직하며, 적어도 R²와 R³이 *-Ar-D인 것이 보다 바람직하고, 적어도 R¹과 R⁴가 *-Ar-D인 것도 보다 바람직하다. R¹-R⁴ 중 2개 이상이 *-Ar-D일 때, 복수의 *-Ar-D는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0114] 일반식 (1)이 (B)~(D) 중 적어도 하나를 충족시킬 때, 각 방향환에 결합하는 *-Ar-D 또는 D는, 1개의 방향환에 대하여 1개여도 되고 2개 이상이어도 된다. 1개의 방향환에 *-Ar-D 또는 D가 2개 이상 결합할 때, 복수의 *-Ar-D 또는 복수의 D는, 각각 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0115] 일반식 (1)은, (A)를 충족시키고, R¹-R⁴ 중 적어도 2개가 *-Ar-D이거나, (B) 및 (D)의 양방을 충족시키는 것이 바람직하다.

[0116] 일반식 (1)은, 하기 (E)~(H) 중 적어도 하나의 조건을 더 충족시키는 것이 바람직하다.

[0117] (E) R⁵-R⁸ 중 적어도 하나는 *-Ar-A이다.

[0118] (F) R⁵와 R⁶이 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-A 또는 A가 결합하고 있다.

[0119] (G) R⁶과 R⁷이 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-A 또는 A가 결합하고 있다.

[0120] (H) R⁷과 R⁸이 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-A 또는 A가 결합하고 있다.

[0121] 상기 (E)~(H)에 있어서, A는 억셉터성기를 나타내고, Ar은 아릴렌기를 나타내며, *는 결합 위치를 나타낸다.

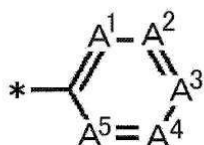
[0122] A가 나타내는 억셉터성기는, 수소 원자와 비교하여, 결합되어 있는 원자 측으로부터 전자를 끌어당기기 쉬운 치환기를 의미한다. 억셉터성기는, 하메트의 σ_p값이 양인 치환기인 것이 바람직하다.

[0123] A가 나타내는 억셉터성기의 예로서, 사이아노기, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 나이트로기를 들 수 있다. 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기에 있어서의 할로젠 원자로서, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자를 들 수 있다. 할로젠화 알킬기의 탄소수는, 1~20인 것이 바람직하고, 1~10인 것이 보다 바람직하며, 1~6인 것이 더 바람직하다.

[0124] A가 나타내는 억셉터성기로서, 하기 일반식 (11)로 나타나는 기도 들 수 있다.

[0125] [화학식 8]

일반식 (11)



[0126]

[0127] 일반식 (11)에 있어서, A¹-A⁵는 각각 독립적으로 N 또는 C(R¹⁶⁴)를 나타내고, R¹⁶⁴는 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. A¹-A⁵ 중 적어도 1개는 N이며, 1~3개가 N인 것이 바람직하다. 일반식 (11)로 나타나는 기가 R¹⁶⁴를 복수가질 때, 복수의 R¹⁶⁴는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. *는 결합 위치를 나타낸다. R¹⁶⁴가 취할 수 있는 치환기로서, 예를 들면 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~40의 아릴기, 사이아노기, 할로젠 원자, 탄소수 5~40의 헤테로아릴기 등을 들 수 있고, 탄소수 6~40의 아릴기인 것이 바람직하다. 이들 치환기 중 치환기에 의하여 치

환 가능한 것은 치환되어 있어도 된다.

[0128] 일반식 (11)로 나타나는 기의 구체예로서, 피리달기, 피리미달기, 피리다질기, 피라질기, 트리아아질기를 들 수 있다. 이들 기는, 치환기로 치환되어 있어도 된다. 치환기의 바람직한 범위와 구체예에 대해서는, R¹⁶⁴가 취할 수 있는 치환기의 바람직한 범위와 구체예를 참조할 수 있다.

[0129] (E)~(H)에 있어서, Ar이 나타내는 아릴렌기, 및, 아릴렌기로 치환해도 되는 치환기의 설명과 바람직한 범위, 구체예에 대해서는, 상기의 (A)~(D)에 있어서의 Ar에 대한 기재를 참조할 수 있다. 단, Ar이 페닐렌기를 나타낼 때, 1,4-페닐렌기인 것이 바람직하고, 1,3-페닐렌기인 것도 바람직하다. 또, (F)~(H)에 있어서의 R⁵와 R⁶이 서로 결합하여 형성하는 방향환, R⁶과 R⁷이 서로 결합하여 형성하는 방향환, R⁷과 R⁸이 서로 결합하여 형성하는 방향환의 설명과 바람직한 범위, 구체예에 대해서는, 상기의 (B)~(D)에 있어서의 R¹과 R² 등이 서로 결합하여 형성하는 방향환에 대한 기재를 참조할 수 있다.

[0130] 일반식 (1)이 충족시키는 조건은, (E)~(H) 중 1개여도 되고 2개 이상이어도 된다. 또, 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, (E)~(H)에 있어서의 A 및 Ar, (F)~(H)에 있어서의 R⁵와 R⁶, R⁶과 R⁷, 또는 R⁷과 R⁸이 서로 결합하여 형성하는 방향환을, 각각 분자 내에 1개만 포함하고 있어도 되고, 2개 이상 포함하고 있어도 된다. 이들이 분자 내에 2개 이상 존재할 때 복수의 A, 복수의 Ar 및 복수의 방향환은, 각각 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0131] 또, 일반식 (1)이 (E)를 충족시킬 때, *-Ar-A인 것은, R⁵~R⁸ 중 1개여도 되고 2개 이상이어도 된다. R⁶ 및 R⁷ 중 적어도 일방은 *-Ar-A인 것이 바람직하다. R⁵~R⁸ 중 2개 이상이 *-Ar-A일 때, 복수의 *-Ar-A는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0132] 일반식 (1)이 (F)~(H) 중 적어도 하나를 충족시킬 때, 각 방향환에 결합하는 *-Ar-A 또는 A는, 1개의 방향환에 대하여 1개여도 되고 2개 이상이어도 된다. 1개의 방향환에 *-Ar-A 또는 A가 2개 이상 결합할 때, 복수의 *-Ar-A 또는 복수의 A는, 각각 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

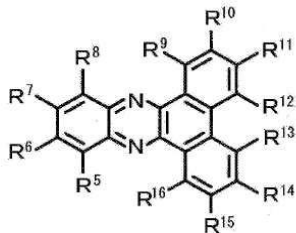
[0133] 일반식 (1)은, (E)를 충족시키거나, (F) 및 (H)의 양방을 충족시키는 것이 바람직하다.

[0134] 일반식 (1)의 R¹~R⁸ 중, (A)~(H)에 포함되는 것을 제외한 나머지는, 수소 원자여도 되고, 치환기여도 되며, 인접하는 치환기끼리 환상 구조(단, 헤테로아릴환을 제외한다)를 형성하고 있어도 된다. 치환기의 바람직한 범위와 구체예에 대해서는, R⁶¹~R⁷⁰이 취할 수 있는 치환기의 바람직한 범위와 구체예(단, *-Ar-D 및 *-Ar-A에 해당하는 것을 제외한다)를 참조할 수 있다. 인접하는 치환기끼리가 형성하는 환상 구조는 방향환이어도 되고 지방환이어도 되며, 또 헤테로 원자를 포함하는 것(단, 헤테로아릴환을 제외한다)이어도 되고, 또한 환상 구조는 2환 이상의 축합환이어도 된다. 여기에서 말하는 헤테로 원자로서는, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 형성되는 환상 구조의 예로서, 벤젠환, 나프탈렌환, 이미다졸린환, 사이클로헥사다이엔환, 사이클로헥센환, 사이클로펜타엔환, 사이클로헵타트라이엔환, 사이클로헵타다이엔환, 사이클로헵타엔환 등을 들 수 있다.

[0135] 일반식 (1)로 나타나는 화합물의 예로서, 하기 일반식 (2)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0136] [화학식 9]

일반식 (2)



[0137]

[0138] 일반식 (2)에 있어서, R⁵~R¹⁶은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R⁵~R¹⁶은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. R⁵와 R⁶, R⁶과 R⁷, R⁷과 R⁸, R⁹와 R¹⁰, R¹⁰과 R¹¹, R¹¹과 R¹², R¹²와 R¹³, R¹³과 R¹⁴, R¹⁴와 R¹⁵, R¹⁵와 R¹⁶

와 R¹⁶은, 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있어도 되지만, 헤테로아릴환을 형성하는 경우는 없다. R⁹~R¹⁶ 중 적어도 하나는 *-Ar-D 또는 D이다. D는 도너성기를 나타내고, Ar은 아릴렌기를 나타내며, *는 결합 위치를 나타낸다.

[0139] R⁹~R¹⁶ 중 적어도 하나가 나타내는 *-Ar-D 및 D에 대한 설명과 바람직한 범위, 구체예에 대해서는, 상기의 일반식 (1)에 있어서의 *-Ar-D, D에 대한 기재를 참조할 수 있다. R⁹~R¹⁶ 중 *-Ar-D 또는 D인 것은, R¹¹ 및 R¹⁴ 중 적어도 일방인 것이 바람직하다.

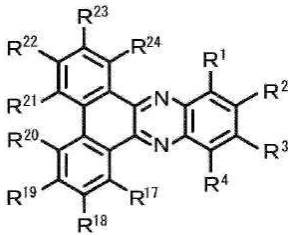
[0140] 또, R⁶ 및 R⁷ 중 적어도 일방은 *-Ar-A 또는 A인 것이 바람직하고, *-Ar-A인 것이 보다 바람직하다. 여기에서, A는 억셉터성기를 나타내고, Ar은 아릴렌기를 나타내며, *는 결합 위치를 나타낸다. *-Ar-A 및 A에 대한 설명과 바람직한 범위, 구체예에 대해서는, 상기의 일반식 (1)에 있어서의 *-Ar-A, A에 대한 기재를 참조할 수 있다.

[0141] R⁹~R¹⁶ 중 *-Ar-D 또는 D인 것을 제외한 나머지는, 수소 원자여도 되고, 치환기(단, *-Ar-D 또는 D에 해당하는 것을 제외한다)여도 되며, 인접하는 치환기끼리 환상 구조(단, 헤테로아릴환을 제외한다)를 형성하고 있어도 된다. 또, R⁵~R⁸ 중 *-Ar-A인 것을 제외한 나머지는, 수소 원자여도 되고, 치환기(단, *-Ar-A에 해당하는 것을 제외한다)여도 되며, 인접하는 치환기끼리 환상 구조(단, 헤테로아릴환을 제외한다)를 형성하고 있어도 된다. 치환기의 설명, 인접하는 치환기끼리가 형성하는 환상 구조의 설명과 구체예에 대해서는, 상기의 일반식 (1)의 R¹~R⁸ 중, (A)~(H)에 포함되는 것을 제외한 나머지가 취할 수 있는, 치환기 및 환상 구조에 대한 기재를 참조할 수 있다.

[0142] 일반식 (1)로 나타나는 화합물의 예로서, 하기 일반식 (3)으로 나타나는 화합물도 들 수 있다.

[0143] [화학식 10]

일반식 (3)



[0144] 일반식 (3)에 있어서, R¹~R⁴ 및 R¹⁷~R²⁴는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R¹~R⁴ 및 R¹⁷~R²⁴는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. R¹과 R², R²와 R³, R³과 R⁴, R¹⁷과 R¹⁸, R¹⁸과 R¹⁹, R¹⁹와 R²⁰, R²⁰과 R²¹, R²¹과 R²², R²²와 R²³, R²³과 R²⁴는, 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있어도 된다. 일반식 (3)은 하기 (A)~(D) 중 적어도 하나의 조건을 충족시킨다.

[0146] (A) R¹~R⁴ 중 적어도 하나는 *-Ar-D이다.

[0147] (B) R¹과 R²가 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-D 또는 D가 결합하고 있다.

[0148] (C) R²와 R³이 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-D 또는 D가 결합하고 있다.

[0149] (D) R³과 R⁴가 서로 결합하여 방향환을 형성하고, 그 방향환에 적어도 하나의 *-Ar-D 또는 D가 결합하고 있다.

[0150] 상기 (A)~(D)에 있어서, D는 도너성기를 나타내고, Ar은 아릴렌기를 나타내며, *는 결합 위치를 나타낸다.

[0151] (A)~(D)의 설명에 대해서는, 상기의 일반식 (1)에 있어서의 (A)~(D)에 대한 기재를 참조할 수 있다.

[0152] 일반식 (3)에 있어서, R¹⁷~R²⁴ 중 적어도 하나는 *-Ar-A 또는 A인 것이 바람직하다. 여기에서, A는 억셉터성기를 나타내고, Ar은 아릴렌기를 나타내며, *는 결합 위치를 나타낸다. *-Ar-A 또는 A에 대한 설명과 바람직한 범위, 구체예에 대해서는, 상기의 일반식 (1)에 있어서의 *-Ar-A, A에 대한 기재를 참조할 수 있다. R¹⁷~R²⁴ 중 *-Ar-A

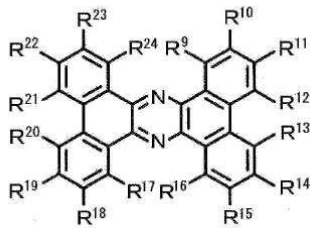
또는 A인 것은, R¹⁸, R¹⁹, R²², R²³ 중 적어도 하나인 것이 바람직하고, R¹⁸ 및 R¹⁹ 중 적어도 일방과, R²² 및 R²³ 중 적어도 일방인 것이 보다 바람직하며, R¹⁹와 R²³ 중 적어도 일방인 것도 보다 바람직하다.

[0153] R¹~R⁴ 중 (A)~(D)에 포함되는 것을 제외한 나머지는, 수소 원자여도 되고, 치환기(단, *-Ar-D에 해당하는 것을 제외한다)여도 되며, 인접하는 치환기끼리 환상 구조(단, 헤테로아릴환을 제외한다)를 형성하고 있어도 된다. R¹⁷~R²⁴ 중 *-Ar-A 또는 A인 것을 제외한 나머지는, 수소 원자여도 되고, 치환기(단, *-Ar-A 및 A에 해당하는 것을 제외한다)여도 되며, 인접하는 치환기끼리 환상 구조(단, 헤테로아릴환을 제외한다)를 형성하고 있어도 된다. 치환기의 설명, 인접하는 치환기끼리가 형성하는 환상 구조의 설명과 구체예에 대해서는, 상기의 일반식 (1)의 R¹~R⁸ 중, (A)~(H)에 포함되는 것을 제외한 나머지가 취할 수 있는, 치환기 및 환상 구조에 대한 기재를 참조할 수 있다.

[0154] 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, 하기 일반식 (4)로 나타나는 화합물인 것도 바람직하다.

[0155] [화학식 11]

일반식 (4)



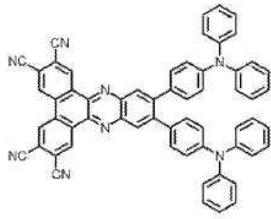
[0156]

[0157] 일반식 (4)에 있어서, R⁹~R²⁴는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. R⁹와 R¹⁰, R¹⁰과 R¹¹, R¹¹과 R¹², R¹²와 R¹³, R¹³과 R¹⁴, R¹⁴와 R¹⁵, R¹⁵와 R¹⁶, R¹⁷과 R¹⁸, R¹⁸과 R¹⁹, R¹⁹와 R²⁰, R²⁰과 R²¹, R²¹과 R²², R²²와 R²³, R²³과 R²⁴는, 서로 결합하여 환상 구조를 형성하고 있어도 된다. R⁹~R¹⁶ 중 적어도 하나는 *-Ar-D 또는 D이다. D는 도너성기를 나타내고, Ar은 아릴렌기를 나타내며, *는 결합 위치를 나타낸다.

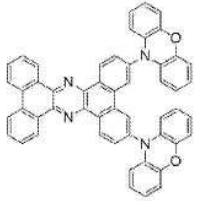
[0158] R⁹~R¹⁶의 설명에 대해서는, 상기의 일반식 (2)의 R⁹~R¹⁶에 대한 기재를 참조할 수 있고, R¹⁷~R²⁴의 설명에 대해서는, 상기의 일반식 (3)의 R¹⁷~R²⁴에 대한 기재를 참조할 수 있다.

[0159] 이하에 있어서, 일반식 (1)로 나타나는 화합물의 구체예를 예시한다. 단, 본 발명에 있어서 이용할 수 있는 일반식 (1)로 나타나는 화합물은 이들 구체예에 의하여 한정적으로 해석되어야 하는 것은 아니다. 하기 식에 있어서, Me는 메틸기를 나타낸다.

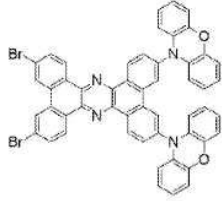
[0160] [화학식 12-1]



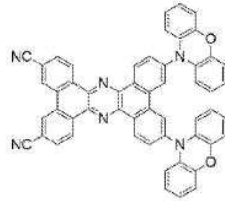
화합물 1



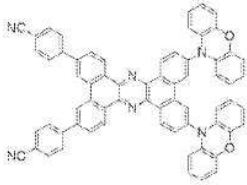
화합물 2



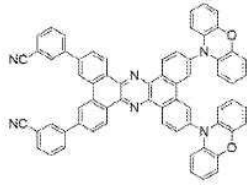
화합물 3



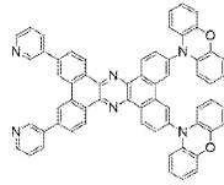
화합물 4



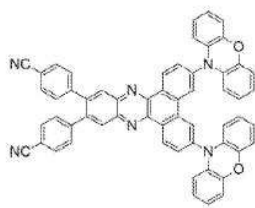
화합물 5



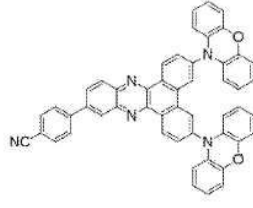
화합물 6



화합물 7



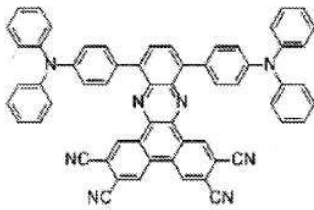
화합물 8



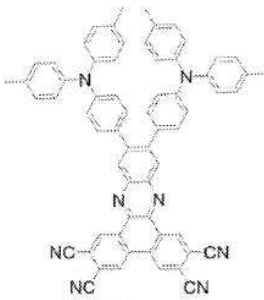
화합물 9

[0161]

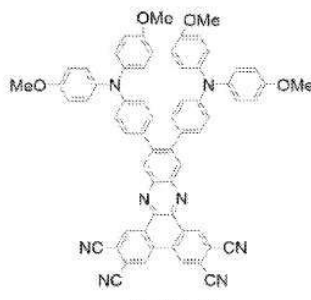
[0162] [화학식 12-2]



화합물 10



화합물 11



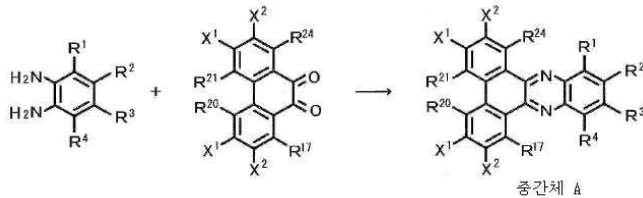
화합물 12

[0163]

[0164] [일반식 (1)로 나타나는 화합물의 합성 방법]

[0165] 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, 이미 알려진 반응을 조합함으로써 합성할 수 있다. 예를 들면, 일반식 (1)로 나타나는 화합물 중, 일반식 (3)의 R¹-R⁴ 중 적어도 하나가 *-Ar-D이며, R¹⁸, R¹⁹, R²², R²³이 *-Ar-A 또는 A인 화합물은, 이하의 2개의 화합물을 반응시켜 중간체 A를 얻은 후, X¹ 및 X²를 -Ar-A 또는 A로 치환함으로써 합성하는 것이 가능하다. 예를 들면, R¹⁸, R¹⁹, R²², R²³이 사이아노기인 화합물은, 중간체 A와 사이안화 구리(I)의 반응에 의하여 합성할 수 있다.

[0166] [화학식 13]



[0167]

[0168] 상기의 반응식에 있어서의 R¹-R⁴, R¹⁷, R²⁰, R²¹, R²⁴의 설명에 대해서는, 일반식 (3)에 있어서의 대응하는 기재를 참조할 수 있다. X¹, X²는 할로젠 원자를 나타내고, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자를 들 수 있으며, X¹은 브로민 원자인 것이 바람직하고, X²는 아이오딘 원자인 것이 바람직하다.

[0169] 상기의 반응은, 공지의 축합 반응을 응용한 것이며, 공지의 반응 조건을 적절히 선택하여 이용할 수 있다. 상기의 반응의 상세, 및, 그 외의 일반식 (1)로 나타나는 화합물의 합성 방법에 대해서는, 후술하는 합성예를 참고로 할 수 있다. 또, 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, 그 외의 공지의 합성 반응을 조합하는 것에 의해서도 합성할 수 있다.

[0170] [발광 재료 및 지연 형광 재료]

[0171] 본 발명의 발광 재료 및 지연 형광 재료는, 본 발명의 화합물로 이루어지는 것이다.

[0172] 본 발명의 화합물은 일반식 (1)로 나타나는 화합물이며, 그 설명에 대해서는 [일반식 (1)로 나타나는 화합물]란의 기재를 참조할 수 있다.

[0173] 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, 근적외광을 높은 효율로 방사할 수 있기 때문에, 발광 재료로서 유용하다.

[0174] 일반식 (1)로 나타나는 화합물이 높은 발광 효율을 나타내는 것은, 여기 일중항 에너지 준위 E_{S1}과 여기 삼중항 에너지 준위 E_{T1}의 에너지차 ΔE_{ST}가 작기 때문에, 여기 삼중항 상태에서부터 여기 일중항 상태로의 역공간 교차가 일어나기 쉽고, 여기 삼중항 에너지가 일중항 여기자의 생성 및 발광에 유효하게 이용되기 때문이라고 추측된다. 이하에 있어서, 그 메커니즘에 대하여 설명한다.

[0175] 본 발명의 화합물은, 일반식 (1)로 나타나는 것이며, 역셉터성을 갖는 페나진 골격에 아릴렌기를 통하여 도너성기가 결합된 구조(조건 (A))를 갖거나, 페나진 골격에 축합된 방향환에 도너성기가 직접 결합된 구조, 또는, 이 방향환에 아릴렌기를 통하여 도너성기가 결합된 구조(조건 (B)-(D))를 갖고 있다. 바꾸어 말하면 도너성기와 역셉터성기(페나진 골격)가, 확장된 π 전자계(아릴렌기, 방향환)를 통하여 연결된 구조로 되어 있다. 이로써, 도너성기에 국재하는 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)와 역셉터성기에 국재하는 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)가 공간적으로 분리되기 때문에, HOMO-LUMO 간의 교환 상호 작용이 작아져, 여기 일중항 에너지 준위 E_{S1}과 여기 삼중항 에너지 준위 S_{T1}의 에너지차 ΔE_{ST}가 작아진다. 또한, 페나진 골격의 소정 개소에 역셉터성기 (A)를 도입한 경우(조건 (E)-(H))에는, 페나진 골격의 역셉터성이 한층 높아져, 이러한 에너지 상태의 경향이 현저해진다.

[0176] 여기에서, 예를 들면 유기 화합물을 전류 여기하면, 일중항 여기자와 삼중항 여기자가 25:75의 비율로 생성되지만, 통상의 유기 화합물에서는, 삼중항 여기자는 실온하에서 무복사 실멸하여, 발광에 유효 이용되지 않는다. 그 때문에, 여기자의 75%를 차지하는 삼중항 여기자의 에너지가 불필요해져, 발광 효율의 향상에 한계가 있다. 이에 대하여, ΔE_{ST}가 작은 화합물에서는, 삼중항 여기자가 무복사 실멸하기 전에, 용이하게 여기 일중항 상태로 역공간 교차하고, 그 여기 일중항 상태에서부터의 복사 실멸에 의하여 발광할 수 있다. 일반식 (1)로 나타나는 화

합물은, 상기와 같이 분자 구조에 기인하여 ΔE_{ST} 가 작은 값이 되기 때문에, 이러한 메커니즘이 효과적으로 작용하여 삼중항 여기자의 에너지가 효율적으로 발광에 이용되고, 높은 발광 효율을 나타낸 것이라고 추측된다. 또한, ΔE_{ST} 가 작음으로써, 역항간 교차의 속도 상수가 큰 값을 나타내기 때문에, 고전류 영역에 있어서의 삼중항 여기자의 축적이 억제되고, 삼중항-삼중항 소멸에 기인한 롤 오프 현상이 억제된다. 그 결과, 최대 외부 양자 효율을 높게 할 수 있다는 효과도 얻어진다.

[0177] 이상의 발광 메커니즘에 있어서, 역항간 교차에 의하여 생성된 여기 일중항 상태로부터의 발광은, 전류 여기에 의하여 직접 생성한 여기 일중항 상태로부터의 형광 방사(즉시 형광)에 비하여 늦게 관측되기 때문에, "지연 형광"이라고 칭해지고 있다. 통상의 지연 형광의 발광 수명은 $0.05 \mu s$ 이상이다.

[0178] 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, ΔE_{ST} 가 작음으로써, 이러한 지연 형광을 효율적으로 방사할 수 있기 때문에, 지연 형광 재료로서도 유용성이 높다.

[0179] 또한, 일반식 (1)로 나타나는 화합물 중에는, 그 화합물과 호스트 화합물의 혼합막으로 그 화합물의 농도를 바꿈으로써, 혼합막으로부터의 발광 파장이 변화하는 것이 포함되어 있다. 이러한 화합물은, 그 농도를 바꾼다는 간단한 수법으로 박막의 발광 파장을 제어할 수 있기 때문에, 발광 재료 및 지연 형광 재료로서 보다 유용성이 높다.

[0180] 또, 일반식 (1)로 나타나는 화합물 중에는, 분자끼리의 응집이 발생하기 어려운 화합물이 포함되어 있다. 이것은, 분자 구조가 비평면적으로 비틀린 구조를 취하기 쉽기 때문이라고 추측된다. 이러한 화합물은, 분자의 응집에 의하여 유발되는 농도 소광이 억제되기 때문에, 발광 재료 및 지연 형광 재료로서 보다 유용성이 높다.

[0181] [일반식 (1)로 나타나는 화합물을 이용한 구성물]

[0182] 일 실시형태에서는, 일반식 (1)로 나타나는 화합물과 조합하고, 동일 화합물을 분산시켜, 동일 화합물과 공유 결합하여, 동일 화합물을 코팅하며, 동일 화합물을 담지하거나, 혹은 동일 화합물과 회합하는 1개 이상의 재료(예를 들면 소분자, 폴리머, 금속, 금속 착체 등)와 함께 이용하여, 고체상의 필름 또는 층을 형성시킨다. 예를 들면, 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 전기 활성 재료와 조합하여 필름을 형성할 수 있다. 몇 개의 경우, 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 정공 수송 폴리머와 조합해도 된다. 몇 개의 경우, 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 전자 수송 폴리머와 조합해도 된다. 몇 개의 경우, 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 정공 수송 폴리머 및 전자 수송 폴리머와 조합해도 된다. 몇 개의 경우, 일반식 (1)로 나타나는 화합물을, 정공 수송부와 전자 수송부의 양방을 갖는 코폴리머와 조합해도 된다. 이상과 같은 실시형태에 의하여, 고체상의 필름 또는 층 내에 형성되는 전자 및/또는 정공을, 일반식 (1)로 나타나는 화합물과 상호 작용시킬 수 있다.

[0183] [필름의 형성]

[0184] 일 실시형태에서는, 일반식 (1)로 나타나는 본 발명의 화합물을 포함하는 필름은, 습식 공정에서 형성할 수 있다. 습식 공정에서는, 본 발명의 화합물을 포함하는 조성물을 용해한 용액을 면에 도포하여, 용매의 제거 후에 필름을 형성한다. 습식 공정으로서, 스핀 코트법, 슬릿 코트법, 잉크젯법(스프레이법), 그라비아 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 플렉소 인쇄법을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 습식 공정에서는, 본 발명의 화합물을 포함하는 조성물을 용해할 수 있는 적절한 유기 용매를 선택하여 이용한다. 일 실시형태에서는, 조성물에 포함되는 화합물에, 유기 용매에 대한 용해성을 높이는 치환기(예를 들면 알킬기)를 도입할 수 있다.

[0185] 일 실시형태에서는, 본 발명의 화합물을 포함하는 필름은, 건식 공정에서 형성할 수 있다. 일 실시형태에서는, 건식 공정으로서 진공 증착법을 채용할 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 진공 증착법을 채용하는 경우는, 필름을 구성하는 화합물을 개별의 증착원으로부터 공증착시켜도 되고, 화합물을 혼합한 단일의 증착원으로부터 공증착시켜도 된다. 단일의 증착원을 이용하는 경우는, 화합물의 분말을 혼합한 혼합 분말을 이용해도 되고, 그 혼합 분말을 압축한 압축 성형체를 이용해도 되며, 각 화합물을 가열 용융하여 냉각한 혼합물을 이용해도 된다. 일 실시형태에서는, 단일의 증착원에 포함되는 복수의 화합물의 증착 속도(증량 감소 속도)가 일치 내지 대략 일치하는 조건에서 공증착을 행함으로써, 증착원에 포함되는 복수의 화합물의 조성비에 대응하는 조성비의 필름을 형성할 수 있다. 형성되는 필름의 조성비와 동일한 조성비로 복수의 화합물을 혼합하여 증착원으로 하면, 원하는 조성비를 갖는 필름을 간편하게 형성할 수 있다. 일 실시형태에서는, 공증착되는 각 화합물이 동일한 증량 감소율이 되는 온도를 특정하여, 그 온도를 공증착 시의 온도로서 채용할 수 있다.

[0186] [일반식 (1)로 나타나는 화합물의 사용의 예]

- [0187] 유기 발광 다이오드:
- [0188] 본 발명의 유기 발광 소자는, 본 발명의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0189] 본 발명의 화합물은 일반식 (1)로 나타나는 화합물이며, 그 설명에 대해서는 [일반식 (1)로 나타나는 화합물]란의 기재를 참조할 수 있다.
- [0190] 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 발광층에 포함하는 유기 발광 소자는, 고효율의 근적외 발광을 실현할 수 있다. 또, 발광층에 포함되는 일반식 (1)로 나타나는 화합물의 농도를 변화시킴으로써 발광 파장을 제어할 수도 있다. 예를 들면, 그 농도를 변화시킴으로써 590~990nm의 넓은 파장 범위에서 발광 피크 파장을 제어할 수 있다.
- [0191] 본 발명의 일 양태는, 유기 발광 소자의 발광 재료로서의, 본 발명의 일반식 (1)로 나타나는 화합물의 사용에 관한 것이다. 일 실시형태에서는, 본 발명의 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, 유기 발광 소자의 발광층에 있어서의 발광 재료로서 효과적으로 사용할 수 있다.
- [0192] 일 실시형태에서는, 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, 지연 형광을 발하는 지연 형광(지연 형광체)을 포함한다. 일 실시형태에서는, 본 발명은 일반식 (1)로 나타나는 구조를 갖는 지연 형광체를 제공한다. 일 실시형태에서는, 본 발명은 지연 형광체로서의 일반식 (1)로 나타나는 화합물의 사용에 관한 것이다. 일 실시형태에서는, 본 발명은 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, 호스트 재료로서 사용할 수 있고, 또한, 1개 이상의 발광 재료와 함께 사용할 수 있으며, 발광 재료는 형광 재료, 인광 재료 또는 TADF(열활성화형 지연 형광 재료)여도 된다. 일 실시형태에서는, 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, 정공 수송 재료로서 사용할 수도 있다. 일 실시형태에서는, 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, 전자 수송 재료로서 사용할 수 있다. 일 실시형태에서는, 본 발명은 일반식 (1)로 나타나는 화합물로부터 지연 형광을 발생시키는 방법에 관한 것이다. 일 실시형태에서는, 화합물을 발광 재료로서 포함하는 유기 발광 소자는, 지연 형광을 발하여, 높은 광 방사 효율을 나타낸다.
- [0193] 일 실시형태에서는, 발광층은 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 포함하며, 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, 기재와 평행하게 배향된다. 일 실시형태에서는, 기재는 필름 형성 표면이다. 일 실시형태에서는, 필름 형성 표면에 대한 일반식 (1)로 나타나는 화합물의 배향은, 정렬시키는 화합물에 의하여 발해지는 광의 전파 방향에 영향을 주거나, 혹은, 당해 방향을 결정짓는다. 일 실시형태에서는, 일반식 (1)로 나타나는 화합물에 의하여 발해지는 광의 전파 방향을 정렬시킴으로써, 발광층으로부터의 광 추출 효율이 개선된다.
- [0194] 본 발명의 일 양태는, 유기 발광 소자에 관한 것이다. 일 실시형태에서는, 유기 발광 소자는 발광층을 포함한다. 일 실시형태에서는, 발광층은 발광 재료로서 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 포함한다. 일 실시형태에서는, 유기 발광 소자는 유기 광 루미네선스 소자(유기 PL 소자)이다. 일 실시형태에서는, 유기 발광 소자는, 유기 일렉트로 루미네선스 소자(유기 EL 소자)이다. 일 실시형태에서는, 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, 발광층에 포함되는 다른 발광 재료의 광방사를(이른바 어시스트 도펀트로서) 보조한다. 일 실시형태에서는, 발광층에 포함되는 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, 그 최저 여기 일중항 에너지 준위가, 발광층에 포함되는 호스트 재료의 최저 여기 일중항 에너지 준위와 발광층에 포함되는 다른 발광 재료의 최저 여기 일중항 에너지 준위의 사이에 포함된다.
- [0195] 일 실시형태에서는, 유기 광 루미네선스 소자는, 적어도 하나의 발광층을 포함한다. 일 실시형태에서는, 유기 일렉트로 루미네선스 소자는, 적어도 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극의 사이의 유기층을 포함한다. 일 실시형태에서는, 유기층은, 적어도 발광층을 포함한다. 일 실시형태에서는, 유기층은, 발광층만을 포함한다. 일 실시형태에서는, 유기층은, 발광층에 더하여 1개 이상의 유기층을 포함한다. 유기층의 예로서는, 정공 수송층, 정공 주입층, 전자 장벽층, 정공 장벽층, 전자 주입층, 전자 수송층 및 여기자 장벽층을 들 수 있다. 일 실시형태에서는, 정공 수송층은, 정공 주입 기능을 갖는 정공 주입 수송층이어도 되고, 전자 수송층은, 전자 주입 기능을 갖는 전자 주입 수송층이어도 된다. 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 예를 도 1에 나타낸다.
- [0196] 발광층:
- [0197] 일 실시형태에서는, 발광층은, 양극 및 음극으로부터 각각 주입된 정공 및 전자가 재결합하여 여기자를 형성하는 층이다. 일 실시형태에서는, 층은 광을 발한다.
- [0198] 일 실시형태에서는, 발광 재료만이 발광층으로서 이용된다. 일 실시형태에서는, 발광층은 발광 재료와 호스트 재료를 포함한다. 일 실시형태에서는, 발광 재료는, 일반식 (1)의 하나 이상의 화합물이다. 일 실시형태에서는, 유기 일렉트로 루미네선스 소자 및 유기 광 루미네선스 소자의 광 방사 효율을 향상시키기 위하여, 발광 재료에

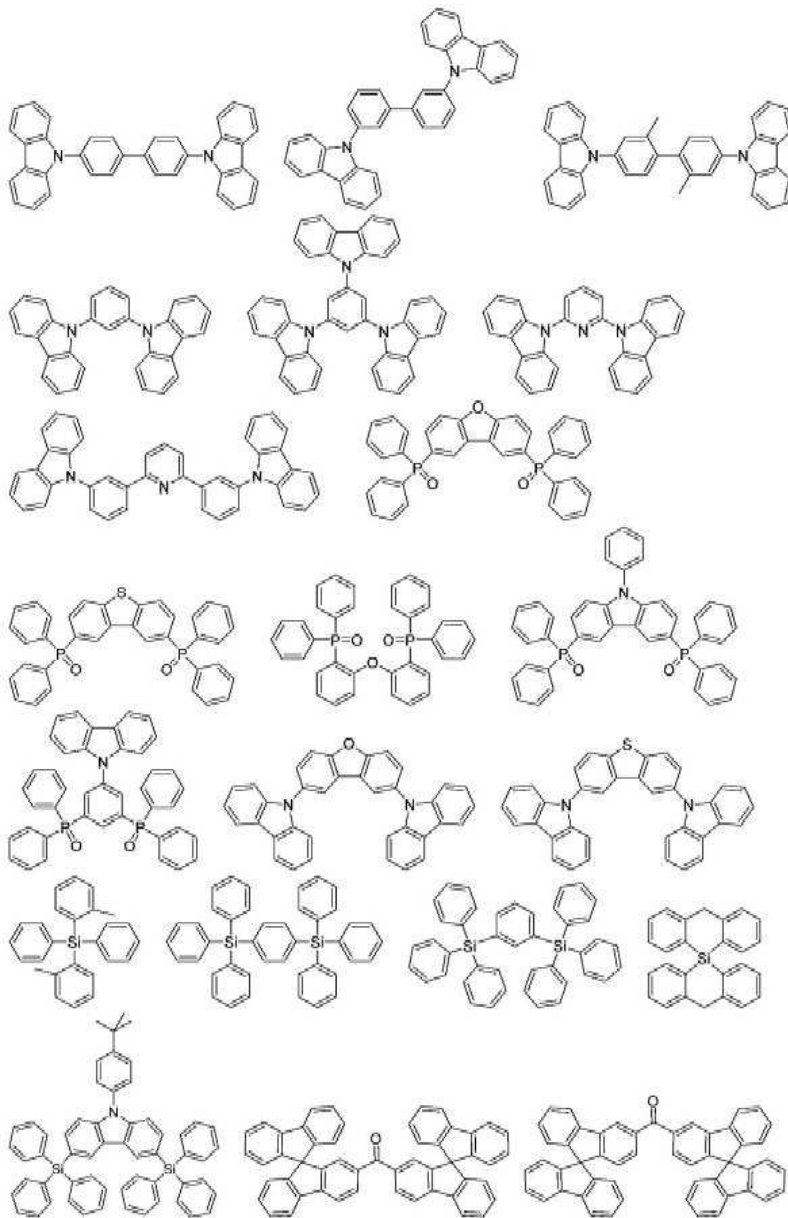
있어서 발생하는 일중항 여기자 및 삼중항 여기자를, 발광 재료 내에 구속시킨다. 일 실시형태에서는, 발광층 중에 발광 재료에 더하여 호스트 재료를 이용한다. 일 실시형태에서는, 호스트 재료는 유기 화합물이다. 일 실시형태에서는, 유기 화합물은 여기 일중항 에너지 및 여기 삼중항 에너지를 갖고, 그 적어도 하나는, 본 발명의 발광 재료의 그들보다 높다. 일 실시형태에서는, 본 발명의 발광 재료 중에서 발생하는 일중항 여기자 및 삼중항 여기자는, 본 발명의 발광 재료의 분자 중에 구속된다. 일 실시형태에서는, 일중항 및 삼중항의 여기자는, 광 방사 효율을 향상시키기 위하여 충분히 구속된다. 일 실시형태에서는, 높은 광 방사 효율이 아직 얻어짐에도 불구하고, 일중항 여기자 및 삼중항 여기자는 충분히 구속되지 않아, 즉, 높은 광 방사 효율을 달성할 수 있는 호스트 재료는, 특별히 한정되지 않고 본 발명에서 사용될 수 있다. 일 실시형태에서는, 본 발명의 소자의 발광층 중의 발광 재료에 있어서, 광 방사가 발생한다. 일 실시형태에서는, 방사광은 형광 및 지연 형광의 양방을 포함한다. 일 실시형태에서는, 방사광은, 호스트 재료로부터의 방사광을 포함한다. 일 실시형태에서는, 방사광은, 호스트 재료로부터의 방사광으로 이루어진다. 일 실시형태에서는, 방사광은, 일반식 (1)로 나타나는 화합물로부터의 방사광과, 호스트 재료로부터의 방사광을 포함한다. 일 실시형태에서는, TADF 분자와 호스트 재료가 이용된다. 일 실시형태에서는, TADF는 어시스트 도펀트이다.

[0199] 일 실시형태에서는, 호스트 재료를 이용할 때, 발광층에 포함되는 발광 재료로서의 본 발명의 화합물의 양은, 0.1중량% 이상이다. 일 실시형태에서는, 호스트 재료를 이용할 때, 발광층에 포함되는 발광 재료로서의 본 발명의 화합물의 양은, 1중량% 이상이다. 일 실시형태에서는, 호스트 재료를 이용할 때, 발광층에 포함되는 발광 재료로서의 본 발명의 화합물의 양은, 50중량% 이하이다. 일 실시형태에서는, 호스트 재료를 이용할 때, 발광층에 포함되는 발광 재료로서의 본 발명의 화합물의 양은, 20중량% 이하이다. 일 실시형태에서는, 호스트 재료를 이용할 때, 발광층에 포함되는 발광 재료로서의 본 발명의 화합물의 양은, 10중량% 이하이다.

[0200] 일 실시형태에서는, 발광층의 호스트 재료는, 정공 수송 기능 및 전자 수송 기능을 갖는 유기 화합물이다. 일 실시형태에서는, 발광층의 호스트 재료는, 방사광의 파장이 증가하는 것을 방지하는 유기 화합물이다. 일 실시형태에서는, 발광층의 호스트 재료는, 높은 유리 전이 온도를 갖는 유기 화합물이다.

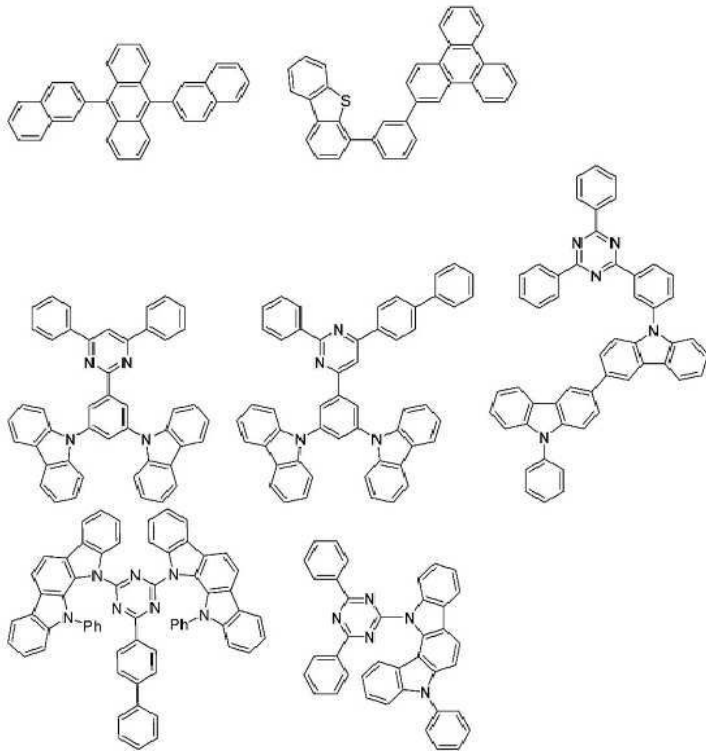
[0201] 몇 개의 실시형태에서는, 호스트 재료는 이하로 이루어지는 군으로부터 선택된다:

[0202] [화학식 14-1]



[0203]

[0204] [화학식 14-2]



[0205]

[0206]

일 실시형태에서는, 발광층은 2종류 이상의 구조가 상이한 TADF 분자를 포함한다. 예를 들면, 여기 일중항 에너지 준위가 호스트 재료, 제1 TADF 분자, 제2 TADF 분자의 순서로 높은, 이들 3종의 재료를 포함하는 발광층으로 할 수 있다. 이때, 제1 TADF 분자와 제2 TADF 분자는, 모두 최저 여기 일중항 에너지 준위와 77K의 최저 여기 삼중항 에너지 준위의 차 ΔE_{ST} 가 0.3eV 이하인 것이 바람직하고, 0.25eV 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.2eV 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.15eV 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.1eV 이하인 것이 더 바람직하고, 0.07eV 이하인 것이 보다 더 바람직하며, 0.05eV 이하인 것이 더 바람직하고, 0.03eV 이하인 것이 더욱 더 바람직하며, 0.01eV 이하인 것이 특히 바람직하다. 발광층에 있어서의 제1 TADF 분자의 함유량은, 제2 TADF 분자의 함유량보다 많은 것이 바람직하다. 또, 발광층에 있어서의 호스트 재료의 함유량은, 제2 TADF 분자의 함유량보다 많은 것이 바람직하다. 발광층에 있어서의 제1 TADF 분자의 함유량은, 호스트 재료의 함유량보다 많아도 되고, 적어도 되며, 동일해도 된다. 일 실시형태에서는, 발광층 내의 구성을, 호스트 재료를 10~70중량%, 제1 TADF 분자를 10~80중량%, 제2 TADF 분자를 0.1~30중량%로 해도 된다. 일 실시형태에서는, 발광층 내의 구성을, 호스트 재료를 20~45중량%, 제1 TADF 분자를 50~75중량%, 제2 TADF 분자를 5~20중량%로 해도 된다. 일 실시형태에서는, 제1 TADF 분자와 호스트 재료의 공중착막(이 공중착막에 있어서의 제1 TADF 분자의 함유율=A중량%)의 광 여기에 의한 발광 양자 수율 $\phi_{PL1}(A)$ 와, 제2 TADF 분자와 호스트 재료의 공중착막(이 공중착막에 있어서의 제2 TADF 분자의 함유율=A중량%)의 광 여기에 의한 발광 양자 수율 $\phi_{PL2}(A)$ 가, $\phi_{PL1}(A) > \phi_{PL2}(A)$ 의 관계식을 충족시킨다. 일 실시형태에서는, 제2 TADF 분자와 호스트 재료의 공중착막(이 공중착막에 있어서의 제2 TADF 분자의 함유율=B중량%)의 광 여기에 의한 발광 양자 수율 $\phi_{PL2}(B)$ 와, 제2 TADF 분자의 단독막의 광 여기에 의한 발광 양자 수율 $\phi_{PL2}(100)$ 이, $\phi_{PL2}(B) > \phi_{PL2}(100)$ 의 관계식을 충족시킨다. 일 실시형태에서는, 발광층은 3종류의 구조가 상이한 TADF 분자를 포함할 수 있다. 본 발명의 화합물은, 발광층에 포함되는 복수의 TADF 화합물 중 어느 것이어도 된다.

[0207]

일 실시형태에서는, 발광층은 금속 원소를 포함하지 않는다. 일 실시형태에서는, 발광층은 탄소 원자, 수소 원자, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 균으로부터 선택되는 원자만으로 구성되는 재료로 구성할 수 있다. 혹은, 발광층은, 탄소 원자, 수소 원자, 질소 원자 및 산소 원자로 이루어지는 균으로부터 선택되는 원자만으로 구성되는 재료로 구성할 수도 있다.

[0208]

발광층이 본 발명의 화합물 이외의 TADF 재료를 포함할 때, 그 TADF 재료는 공지 지연 형광 재료여도 된다. 바람직한 지연 형광 재료로서, W02013/154064호의 단락 0008-0048 및 0095-0133, W02013/011954호의 단락 0007-0047 및 0073-0085, W02013/011955호의 단락 0007-0033 및 0059-0066, W02013/081088호의 단락

0008~0071 및 0118~0133, 일본 공개특허공보 2013-256490호의 단락 0009~0046 및 0093~0134, 일본 공개특허공보 2013-116975호의 단락 0008~0020 및 0038~0040, W02013/133359호의 단락 0007~0032 및 0079~0084, W02013/161437호의 단락 0008~0054 및 0101~0121, 일본 공개특허공보 2014-9352호의 단락 0007~0041 및 0060~0069, 일본 공개특허공보 2014-9224호의 단락 0008~0048 및 0067~0076, 일본 공개특허공보 2017-119663호의 단락 0013~0025, 일본 공개특허공보 2017-119664호의 단락 0013~0026, 일본 공개특허공보 2017-222623호의 단락 0012~0025, 일본 공개특허공보 2017-226838호의 단락 0010~0050, 일본 공개특허공보 2018-100411호의 단락 0012~0043, W02018/047853호의 단락 0016~0044에 기재되는 일반식에 포함되는 화합물, 특히 예시 화합물이며, 지연 형광을 방사할 수 있는 것이 포함된다. 또, 여기에서는, 일본 공개특허공보 2013-253121호, W02013/133359호, W02014/034535호, W02014/115743호, W02014/122895호, W02014/126200호, W02014/136758호, W02014/133121호, W02014/136860호, W02014/196585호, W02014/189122호, W02014/168101호, W02015/008580호, W02014/203840호, W02015/002213호, W02015/016200호, W02015/019725호, W02015/072470호, W02015/108049호, W02015/080182호, W02015/072537호, W02015/080183호, 일본 공개특허공보 2015-129240호, W02015/129714호, W02015/129715호, W02015/133501호, W02015/136880호, W02015/137244호, W02015/137202호, W02015/137136호, W02015/146541호, W02015/159541호에 기재되는 발광 재료이며, 지연 형광을 방사할 수 있는 것을 바람직하게 채용할 수 있다. 또한, 이 단락에 기재되는 상기의 공보는, 본 명세서의 일부로서 여기에 인용한다.

[0209] 일 실시형태에서는, 발광층은, 일반식 (1)로 나타나는 화합물과, 일반식 (1) 이외의 구조를 갖는 발광 재료를 포함하고, 또한 호스트 재료를 포함하는 것이 바람직하다. 이 실시형태의 유기 발광 소자로부터의 발광은, 일반식 (1)로 나타나는 화합물 이외의 발광 재료에서 유래하는 발광을 적어도 포함한다. 유기 발광 소자로부터의 발광은, 이 발광 재료로부터의 발광 외에, 일반식 (1)로 나타나는 화합물이나 호스트 재료로부터의 발광을 포함하고 있어도 되지만, 유기 발광 소자로부터의 발광 중, 발광 재료로부터의 발광량이 최대인 것이 바람직하다. 또, 이 실시형태의 발광층은, 일반식 (1)로 나타나는 화합물이 어시스트 도펀트로서 기능하도록 구성하는 것이 바람직하다.

[0210] 여기에서, "어시스트 도펀트"란, 자신의 여기 에너지를 발광 재료에 이동시켜 그 발광 재료의 발광을 보조하는 기능을 나타내는 것이다. 어시스트 도펀트로부터 발광 재료로 이동하는 여기 에너지는, 적어도 여기 일중항 에너지를 포함하는 것이 바람직하다. 여기 일중항 에너지는, 광 여기나 전류 여기에 의하여 어시스트 도펀트에서 직접 생성한 여기 일중항 에너지, 여기 삼중항 상태에서부터 여기 일중항 상태로의 역항간 교차에 의하여 발생한 여기 일중항 에너지, 호스트 재료로부터 어시스트 도펀트로 전달된 호스트 유래의 여기 일중항 에너지 중 적어도 어느 하나를 포함한다. 어시스트 도펀트로 역항간 교차를 나타내는 여기 삼중항 상태의 에너지는, 광 여기나 전류 여기에 의하여 어시스트 도펀트에서 직접 생성한 여기 삼중항 에너지여도 되고, 호스트 재료로부터 어시스트 도펀트로 전달된 호스트 유래의 여기 삼중항 에너지여도 된다. 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, 여기 삼중항 상태에서부터 여기 일중항 상태로의 역항간 교차를 용이하게 일으킴으로써, 여기 일중항 에너지를 효율적으로 발생시킬 수 있기 때문에, 발광 재료의 발광을 효과적으로 어시스트할 수 있다.

[0211] 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 어시스트 도펀트로서 이용하는 경우, 그 어시스트 도펀트와 조합하는 발광 재료는, 어시스트 도펀트로서 이용하는 화합물보다, 최저 여기 일중항 에너지 준위가 낮은 형광 발광 재료인 것이 바람직하고, 어시스트 도펀트로서 이용하는 화합물보다, 최저 여기 일중항 에너지 준위와 최저 여기 삼중항 에너지 준위가 모두 낮은 형광 발광 재료인 것이 보다 바람직하다. 이로써, 본 발명의 화합물로부터 발광 재료로의 여기 일중항 에너지의 공급을 효율적으로 행할 수 있다. 또, 발광 재료의 파장은, 사용 목적에 따라 선택할 수 있다. 예를 들면, 생체를 대상으로 한 이미징이나 센싱을 목적으로 하는 경우, 발광 재료는 생체 투과성이 높은 파장대(680~1800nm, 바람직하게는 680~1350nm, 보다 바람직하게는 680~930nm)에 발광 피크를 갖는 형광 발광 재료인 것이 바람직하다. 이 형광 발광 재료의 구체예로서, 후술하는 실시예에서 사용하고 있는 BBTDTPA를 들 수 있다. 또, 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 어시스트 도펀트로서 이용하는 경우, 그 어시스트 도펀트와 조합하는 호스트 재료는, 어시스트 도펀트로서 이용하는 화합물보다, 최저 여기 일중항 에너지 준위가 높은 화합물로 이루어지는 것이 바람직하고, 어시스트 도펀트로서 이용하는 화합물보다, 최저 여기 일중항 에너지 준위와 최저 여기 삼중항 에너지 준위가 모두 높은 화합물로 이루어지는 것이 보다 바람직하다.

[0212] 발광층에 있어서의 어시스트 도펀트의 함유량은, 호스트 재료의 함유량보다 적고, 발광 재료의 함유량보다 많은 것, 즉, "발광 재료의 함유량 < 어시스트 도펀트의 함유량 < 호스트 재료의 함유량"의 관계를 충족시키는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 이 양태에서의 발광층에 있어서의 어시스트 도펀트의 함유량은, 50중량% 미만으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 어시스트 도펀트의 함유량의 상한값은 40중량% 미만으로 하는 것이 바람직하고, 또, 함유량의 상한값은 예를 들면 30중량% 미만, 20중량% 미만, 10중량% 미만으로 할 수도 있다. 하한값은 0.1중량%

이상으로 하는 것이 바람직하고, 예를 들면 1중량% 초과, 3중량% 초과로 할 수도 있다.

[0213] 이하에 있어서, 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 각 부재 및 발광층 이외의 각층(各層)에 대하여 설명한다.

[0214] 기재:

[0215] 몇 개의 실시형태에서는, 본 발명의 유기 일렉트로 루미네선스 소자는 기재에 의하여 지지되며, 당해 기재는 특별히 한정되지 않고, 유기 일렉트로 루미네선스 소자에서 일반적으로 이용되는, 예를 들면 유리, 투명 플라스틱, 퀴즈 및 실리콘에 의하여 형성된 어느 하나의 재료를 이용하면 된다.

[0216] 양극:

[0217] 몇 개의 실시형태에서는, 유기 일렉트로 루미네선스 장치의 양극은, 금속, 합금, 도전성 화합물 또는 그들의 조합으로 제조된다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기의 금속, 합금 또는 도전성 화합물은 높은 일 함수(4eV 이상)를 갖는다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 금속은 Au이다. 몇 개의 실시형태에서는, 도전성의 투명 재료는, CuI, 산화 인듐 주석(ITO), SnO₂ 및 ZnO로부터 선택된다. 몇 개의 실시형태에서는, IDIXO(In₂O₃-ZnO) 등의, 투명한 도전성 필름을 형성할 수 있는 어모퍼스 재료를 사용한다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 양극은 박막이다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 박막은 증착 또는 스퍼터링에 의하여 제작된다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 필름은 포토리소그래피 방법에 의하여 패터닝된다. 몇 개의 실시형태에서는, 패턴이 고정밀도일 필요가 없는(예를 들면 약 100 μm 이상) 경우, 당해 패턴은, 전극 재료에 대한 증착 또는 스퍼터링에 적합한 형상의 마스크를 이용하여 형성해도 된다. 몇 개의 실시형태에서는, 유기 도전성 화합물 등의 코팅 재료를 도포할 수 있을 때, 프린트법이나 코팅법 등의 습식 필름 형성 방법이 이용된다. 몇 개의 실시형태에서는, 방사광이 양극을 통과할 때, 양극은 10% 초과와 투과도를 갖고, 당해 양극은, 단위 면적당 수백 옴 이하의 시트 저항을 갖는다. 몇 개의 실시형태에서는, 양극의 두께는 10~1,000nm이다. 몇 개의 실시형태에서는, 양극의 두께는 10~200nm이다. 몇 개의 실시형태에서는, 양극의 두께는 이용하는 재료에 따라 변동된다.

[0218] 음극:

[0219] 몇 개의 실시형태에서는, 상기 음극은, 낮은 일 함수를 갖는 금속(4eV 이하)(전자 주입 금속이라고 칭해진다), 합금, 도전성 화합물 또는 그 조합 등의 전극 재료로 제작된다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 전극 재료는, 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘-구리 혼합물, 마그네슘-은 혼합물, 마그네슘-알루미늄 혼합물, 마그네슘-인듐 혼합물, 알루미늄-산화 알루미늄(Al₂O₃) 혼합물, 인듐, 리튬-알루미늄 혼합물 및 희토류 원소로부터 선택된다. 몇 개의 실시형태에서는, 전자 주입 금속과, 전자 주입 금속보다 높은 일 함수를 갖는 안정적인 금속인 제2 금속의 혼합물이 이용된다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 혼합물은, 마그네슘-은 혼합물, 마그네슘-알루미늄 혼합물, 마그네슘-인듐 혼합물, 알루미늄-산화 알루미늄(Al₂O₃) 혼합물, 리튬-알루미늄 혼합물 및 알루미늄으로부터 선택된다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 혼합물은 전자 주입 특성 및 산화에 대한 내성을 향상시킨다. 몇 개의 실시형태에서는, 음극은, 증착 또는 스퍼터링에 의하여 전극 재료를 박막으로 하여 형성시킴으로써 제조된다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 음극은 단위 면적당 수백 옴 이하의 시트 저항을 갖는다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 음극의 두께는 10nm~5 μm이다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 음극의 두께는 50~200nm이다. 몇 개의 실시형태에서는, 방사광을 투과시키기 위하여, 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 양극 및 음극 중 어느 하나는 투명 또는 반투명이다. 몇 개의 실시형태에서는, 투명 또는 반투명의 일렉트로 루미네선스 소자는 광 방사 휘도를 향상시킨다.

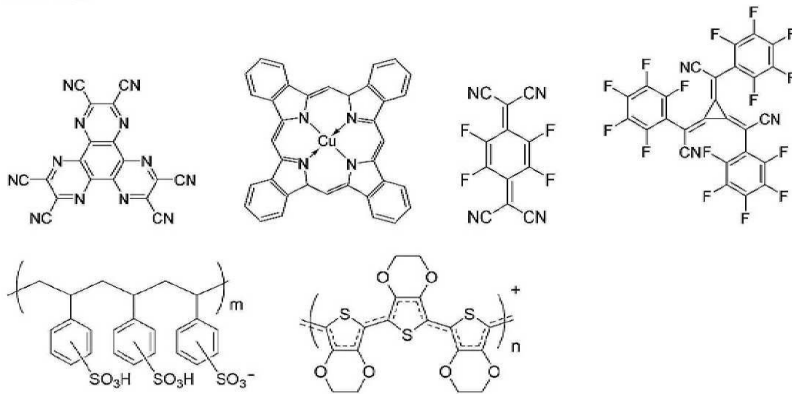
[0220] 몇 개의 실시형태에서는, 상기 음극을, 상기 양극에 관하여 상술한 도전성의 투명한 재료로 형성됨으로써, 투명 또는 반투명의 음극이 형성된다. 몇 개의 실시형태에서는, 소자는 양극과 음극을 포함하지만, 모두 투명 또는 반투명이다.

[0221] 주입층:

[0222] 주입층은, 전극과 유기층의 사이의 층이다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 주입층은 구동 전압을 감소시켜, 광 방사 휘도를 증강시킨다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 주입층은, 정공 주입층과 전자 주입층을 포함한다. 상기 주입층은, 양극과 발광층 또는 정공 수송층의 사이, 및 음극과 발광층 또는 전자 수송층의 사이에 배치할 수 있다. 몇 개의 실시형태에서는, 주입층이 존재한다. 몇 개의 실시형태에서는, 주입층이 존재하지 않는다.

[0223] 이하에, 정공 주입 재료로서 이용할 수 있는 바람직한 화합물예를 든다.

[0224] [화학식 15]



[0225]

[0226] 다음으로, 전자 주입 재료로서 이용할 수 있는 바람직한 화합물예를 든다.

[0227] [화학식 16]



[0228]

[0229] 장벽층:

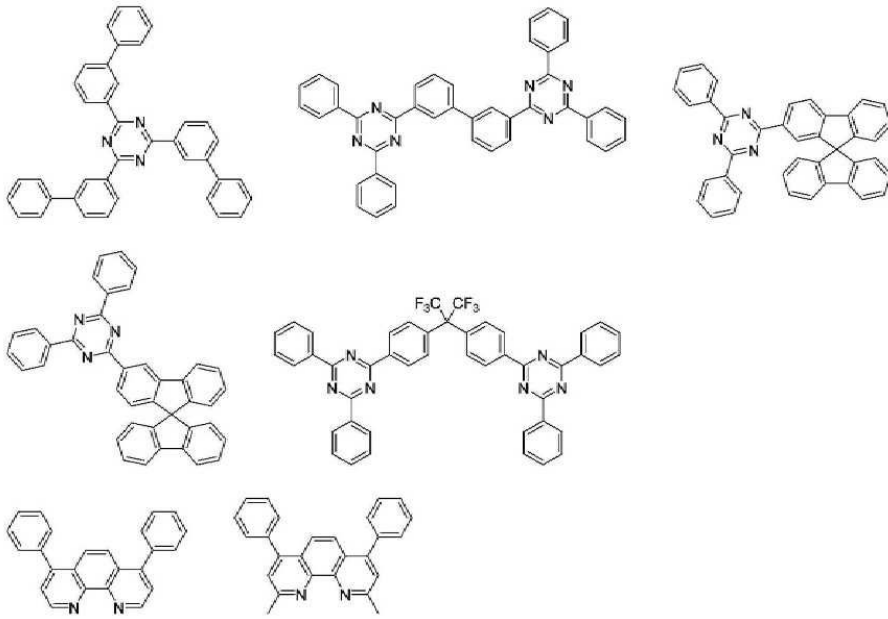
[0230] 장벽층은, 발광층에 존재하는 전하(전자 또는 정공) 및/또는 여기자가, 발광층의 외측으로 확산되는 것을 저지할 수 있는 층이다. 몇 개의 실시형태에서는, 전자 장벽층은, 발광층과 정공 수송층의 사이에 존재하고, 전자가 발광층을 통과하여 정공 수송층에 도달하는 것을 저지한다. 몇 개의 실시형태에서는, 정공 장벽층은, 발광층과 전자 수송층의 사이에 존재하고, 정공이 발광층을 통과하여 전자 수송층에 도달하는 것을 저지한다. 몇 개의 실시형태에서는, 장벽층은, 여기자가 발광층의 외측으로 확산되는 것을 저지한다. 몇 개의 실시형태에서는, 전자 장벽층 및 정공 장벽층은 여기자 장벽층을 구성한다. 본 명세서에서 이용하는 용어 "전자 장벽층" 또는 "여기자 장벽층"에는, 전자 장벽층의, 및 여기자 장벽층의 기능의 양방을 갖는 층이 포함된다.

[0231] 정공 장벽층:

[0232] 정공 장벽층은, 전자 수송층으로서 기능한다. 몇 개의 실시형태에서는, 전자의 수송 동안, 정공 장벽층은 정공이 전자 수송층에 도달하는 것을 저지한다. 몇 개의 실시형태에서는, 정공 장벽층은, 발광층에 있어서의 전자와 정공의 재결합의 확률을 높인다. 정공 장벽층에 이용하는 재료는, 전자 수송층에 대하여 상술한 것과 동일한 재료여도 된다.

[0233] 이하에, 정공 장벽층에 이용할 수 있는 바람직한 화합물예를 든다.

[0234] [화학식 17]



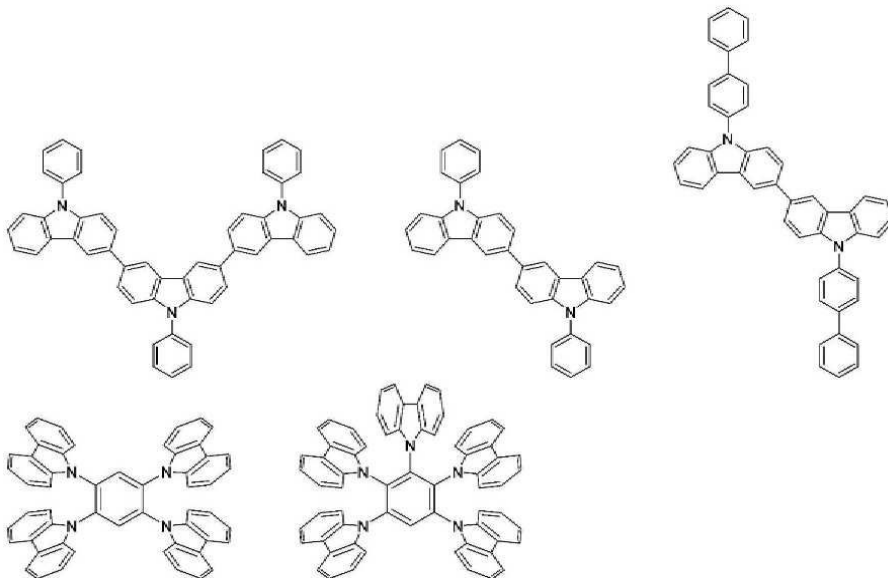
[0235]

[0236] 전자 장벽층:

[0237] 전자 장벽층은, 정공을 수송한다. 몇 개의 실시형태에서는, 정공의 수송 동안, 전자 장벽층은 전자가 정공 수송층에 도달하는 것을 저지한다. 몇 개의 실시형태에서는, 전자 장벽층은, 발광층에 있어서의 전자와 정공의 재결합의 확률을 높인다. 전자 장벽층에 이용하는 재료는, 정공 수송층에 대하여 상술한 것과 동일한 재료여도 된다.

[0238] 이하에 전자 장벽 재료로서 이용할 수 있는 바람직한 화합물의 구체예를 든다.

[0239] [화학식 18]



[0240]

[0241] 여기자 장벽층:

[0242] 여기자 장벽층은, 발광층에 있어서의 정공과 전자의 재결합을 통하여 발생한 여기자가 전자 수송층까지 확산되는 것을 저지한다. 몇 개의 실시형태에서는, 여기자 장벽층은, 발광층에 있어서의 여기자의 유효한 구속 (confinement)을 가능하게 한다. 몇 개의 실시형태에서는, 장치의 광 방사 효율이 향상된다. 몇 개의 실시형태에서는, 여기자 장벽층은, 양극 측과 음극 측 중 어느 하나에서, 및 그 양측의 발광층에 인접한다. 몇 개의 실시형태에서는, 여기자 장벽층이 양극 측에 존재할 때, 당해 층은, 정공 수송층과 발광층의 사이에 존재하고, 당

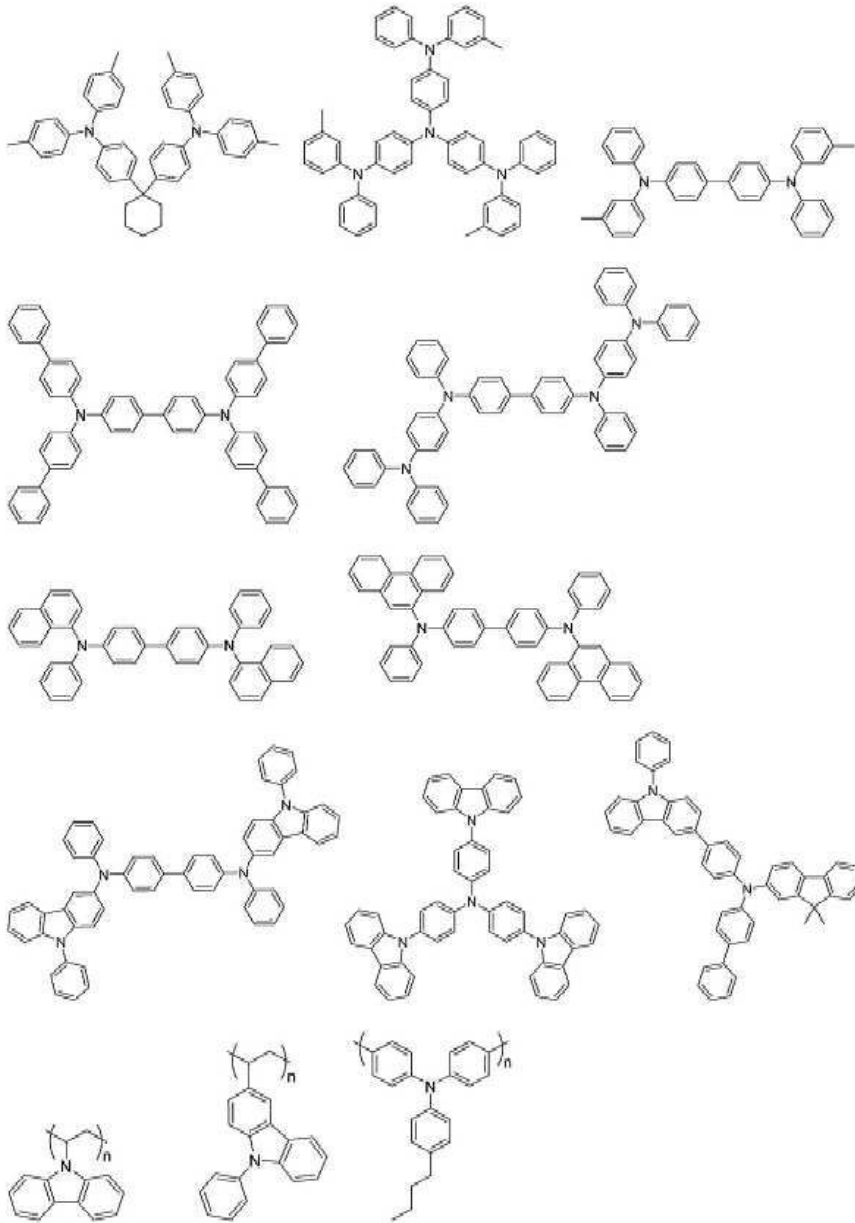
해 발광층에 인접해도 된다. 몇 개의 실시형태에서는, 여기자 장벽층이 음극 측에 존재할 때, 당해 층은, 발광층과 음극의 사이에 존재하고, 당해 발광층에 인접해도 된다. 몇 개의 실시형태에서는, 정공 주입층, 전자 장벽층 또는 동일한 층은, 양극과, 양극 측의 발광층에 인접하는 여기자 장벽층의 사이에 존재한다. 몇 개의 실시형태에서는, 정공 주입층, 전자 장벽층, 정공 장벽층 또는 동일한 층은, 음극과, 음극 측의 발광층에 인접하는 여기자 장벽층의 사이에 존재한다. 몇 개의 실시형태에서는, 여기자 장벽층은, 여기 일중항 에너지와 여기 삼중항 에너지를 포함하고, 그 적어도 하나가, 각각, 발광 재료의 여기 일중항 에너지와 여기 삼중항 에너지보다 높다.

[0243] 정공 수송층:

[0244] 정공 수송층은, 정공 수송 재료를 포함한다. 몇 개의 실시형태에서는, 정공 수송층은 단층이다. 몇 개의 실시형태에서는, 정공 수송층은 복수의 층을 갖는다.

[0245] 몇 개의 실시형태에서는, 정공 수송 재료는, 정공의 주입 또는 수송 특성 및 전자의 장벽 특성 중 하나의 특성을 갖는다. 몇 개의 실시형태에서는, 정공 수송 재료는 유기 재료이다. 몇 개의 실시형태에서는, 정공 수송 재료는 무기 재료이다. 본 발명에서 사용할 수 있는 공지의 정공 수송 재료의 예로서는, 한정되지 않지만, 트리아졸 유도체, 옥사디아아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 카바졸 유도체, 인돌로카바졸 유도체, 폴리아릴알케인 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 알릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스타이릴안트라센 유도체, 플루오렌온 유도체, 하이드라존 유도체, 스틸벤 유도체, 실라제인 유도체, 아닐린 코폴리머 및 도전성 폴리머 올리고머(특히 싸이오펜 올리고머), 또는 그 조합을 들 수 있다. 몇 개의 실시형태에서는, 정공 수송 재료는 포피린 화합물, 방향족 3급 아민 화합물 및 스타이릴아민 화합물로부터 선택된다. 몇 개의 실시형태에서는, 정공 수송 재료는 방향족 3급 아민 화합물이다. 이하에 정공 수송 재료로서 이용할 수 있는 바람직한 화합물의 구체예를 든다.

[0246] [화학식 19]



[0247]

[0248]

전자 수송층:

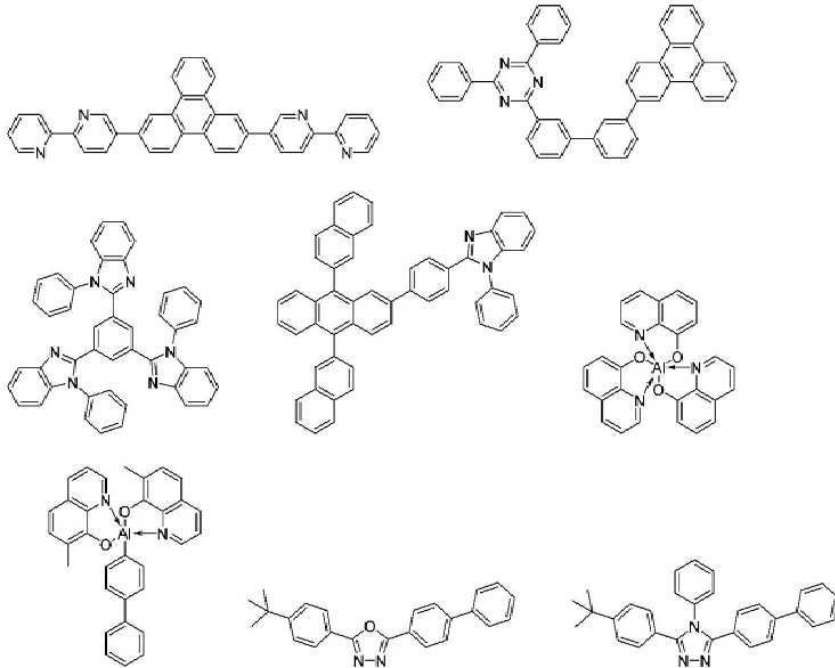
[0249]

전자 수송층은, 전자 수송 재료를 포함한다. 몇 개의 실시형태에서는, 전자 수송층은 단층이다. 몇 개의 실시형태에서는, 전자 수송층은 복수의 층을 갖는다.

[0250]

몇 개의 실시형태에서는, 전자 수송 재료는, 음극으로부터 주입된 전자를 발광층에 수송하는 기능만 있으면 된다. 몇 개의 실시형태에서는, 전자 수송 재료는 또, 정공 장벽 재료로서도 기능한다. 본 발명에서 사용할 수 있는 전자 수송층의 예로서는, 한정되지 않지만, 나이트로 치환 플루오렌 유도체, 다이페닐퀴논 유도체, 싸이오피란다이옥사이드 유도체, 카보다이미드, 플루오렌일리텐메테인 유도체, 안트라퀴노다이메테인, 안트론 유도체, 옥사다이아졸 유도체, 아졸 유도체, 아진 유도체 또는 그 조합, 또는 그 폴리머를 들 수 있다. 몇 개의 실시형태에서는, 전자 수송 재료는 싸이아다이아졸 유도체 또는 퀴녹살린 유도체이다. 몇 개의 실시형태에서는, 전자 수송 재료는 폴리머 재료이다. 이하에 전자 수송 재료로서 이용할 수 있는 바람직한 화합물의 구체예를 든다.

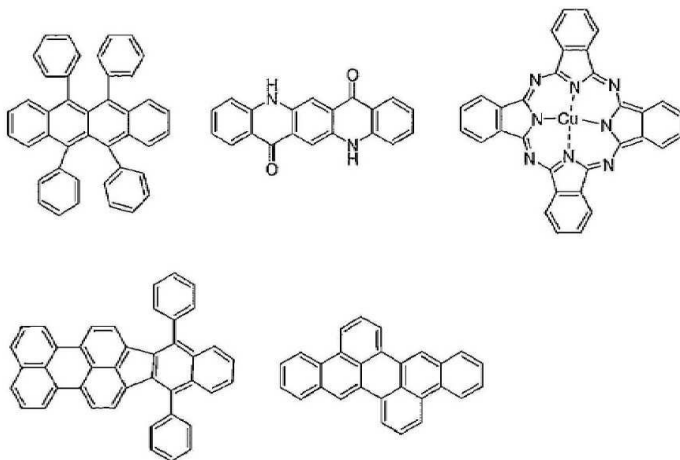
[0251] [화학식 20]



[0252]

[0253] 또한, 각 유기층에 첨가 가능한 재료로서 바람직한 화합물예를 든다. 예를 들면, 안정화 재료로서 첨가하는 것이 생각된다.

[0254] [화학식 21]



[0255]

[0256] 유기 일렉트로 루미네이션 소자에 이용할 수 있는 바람직한 재료를 구체적으로 예시했지만, 본 발명에 있어서 이용할 수 있는 재료는, 이하의 예시 화합물에 의하여 한정적으로 해석되는 경우는 없다. 또, 특정 기능을 갖는 재료로서 예시한 화합물이더라도, 그 외의 기능을 갖는 재료로서 전용(轉用)하는 것도 가능하다.

[0257] 디바이스:

[0258] 몇 개의 실시형태에서는, 발광층은 디바이스 중에 포함된다. 예를 들면, 디바이스에는, OLED 밸브, OLED 램프, 텔레비전용 디스플레이, 컴퓨터용 모니터, 휴대 전화 및 태블릿이 포함되지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0259] 몇 개의 실시형태에서는, 전자 디바이스는, 양극, 음극, 및 당해 양극과 당해 음극의 사이의 발광층을 포함하는 적어도 하나의 유기층을 갖는 OLED를 포함한다.

[0260] 몇 개의 실시형태에서는, 본원 명세서에 기재된 구성물은, OLED 또는 광전자 디바이스 등의, 다양한 감광성 또는 광활성화 디바이스에 포함될 수 있다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 구성물은 디바이스 내의 전하 이동 또는 에너지 이동의 촉진에, 및/또는 정공 수송 재료로서 유용할 수 있다. 상기 디바이스로서는, 예를 들면 유기

발광 다이오드(OLED), 유기 집적 회선(OIC), 유기 전계 효과 트랜지스터(O-FET), 유기 박막 트랜지스터(O-TFT), 유기 발광 트랜지스터(O-LET), 유기 태양 전지(O-SC), 유기 광학 검출 장치, 유기 광 수용체, 유기 자장 퀘칭(field-quench) 장치(O-FQD), 발광 연료 전지(LEC) 또는 유기 레이저 다이오드(O-레이저)를 들 수 있다.

- [0261] 벨브 또는 램프:
- [0262] 몇 개의 실시형태에서는, 전자 디바이스는, 양극, 음극, 당해 양극과 당해 음극의 사이의 발광층을 포함하는 적어도 하나의 유기층을 포함하는 OLED를 포함한다.
- [0263] 몇 개의 실시형태에서는, 디바이스는 색채가 상이한 OLED를 포함한다. 몇 개의 실시형태에서는, 디바이스는 OLED의 조합을 포함하는 어레이를 포함한다. 몇 개의 실시형태에서는, OLED의 상기 조합은, 3색의 조합(예를 들면 RGB)이다. 몇 개의 실시형태에서는, OLED의 상기 조합은, 적색도 녹색도 청색도 아닌 색(예를 들면 오렌지색 및 황녹색)의 조합이다. 몇 개의 실시형태에서는, OLED의 상기 조합은, 2색, 4색 또는 그 이상의 색의 조합이다.
- [0264] 몇 개의 실시형태에서는, 디바이스는,
- [0265] 장착면을 갖는 제1 면과 그와 반대의 제2 면을 갖고, 적어도 하나의 개구부를 획정(劃定)하는 회로 기판과,
- [0266] 상기 장착면 상 중 적어도 하나의 OLED이며, 당해 적어도 하나의 OLED가, 양극, 음극, 및 당해 양극과 당해 음극의 사이의 발광층을 포함하는 적어도 하나의 유기층을 포함하는, 발광하는 구성을 갖는 적어도 하나의 OLED와,
- [0267] 회로 기판용의 하우징과,
- [0268] 상기 하우징의 단부(端部)에 배치된 적어도 하나의 커넥터이며, 상기 하우징 및 상기 커넥터가 조명 설비에 대한 장착에 적합한 패키지를 획정하는, 적어도 하나의 커넥터를 구비하는 OLED 라이트이다.
- [0269] 몇 개의 실시형태에서는, 상기 OLED 라이트는, 복수의 방향으로 광이 방사되도록 회로 기판에 장착된 복수의 OLED를 갖는다. 몇 개의 실시형태에서는, 제1 방향으로 발해진 일부의 광은 편광되어 제2 방향으로 방사된다. 몇 개의 실시형태에서는, 반사기를 이용하여 제1 방향으로 발생된 광을 편광한다.
- [0270] 디스플레이 또는 스크린:
- [0271] 몇 개의 실시형태에서는, 본 발명의 발광층은 스크린 또는 디스플레이에 있어서 사용할 수 있다. 몇 개의 실시형태에서는, 본 발명에 관한 화합물은, 한정되지 않지만 진공 증발, 퇴적, 증착 또는 화학 증착(CVD) 등의 공정을 이용하여 기재 상으로 퇴적시킨다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 기재는, 독특한 애스펙트비의 픽셀을 제공하는 2면 에칭에 있어서 유용한 포토 플레이트 구조이다. 상기 스크린(또한 마스크라고도 불린다)은, OLED 디스플레이의 제조 공정에서 이용된다. 대응하는 아트 워크 패턴의 설계에 의하여, 수직 방향에서는 픽셀의 사이의 매우 가파르고 좁은 타이 바의, 및 수평 방향에서는 큰 광범위의 사각(斜角) 개구부의 배치를 가능하게 한다. 이로써, TFT 백 플레인 상으로의 화학 증착을 최적화하면서, 고해상도 디스플레이에 필요해지는 픽셀의 미세한 패턴 구성이 가능해진다.
- [0272] 픽셀의 내부 패터닝에 의하여, 수평 및 수직 방향에서의 다양한 애스펙트비의 3차원 픽셀 개구부를 구성하는 것이 가능해진다. 또한, 픽셀 영역 중 화상화된 "스트라이프" 또는 하프톤 원(圓)의 사용은, 이들 특정 패턴을 언더 컷하여 기재로부터 제거될 때까지, 특정 영역에 있어서의 에칭이 보호된다. 그때, 모든 픽셀 영역은 동일한 에칭 속도로 처리되지만, 그 깊이는 하프톤 패턴에 의하여 변화한다. 하프톤 패턴의 사이즈 및 간격을 변경함으로써, 픽셀 내에서의 보호율이 다양한 상이한 에칭이 가능해져, 가파른 수직 사각을 형성하는 데 필요한 국재화(局在化)된 깊은 에칭이 가능해진다.
- [0273] 증착 마스크용의 바람직한 재료는 인바(invar)이다. 인바는, 제철소에서 긴 박형 시트상으로 냉연(冷延)된 금속 합금이다. 인바는, 니켈 마스크로서 스핀 맨드릴 상으로 전착할 수 없다. 증착용 마스크 내에 개구 영역을 형성하기 위한 적절하고 또한 저비용의 방법은, 습식 화학 에칭에 의한 방법이다.
- [0274] 몇 개의 실시형태에서는, 스크린 또는 디스플레이 패턴은, 기재 상의 픽셀 매트릭스이다. 몇 개의 실시형태에서는, 스크린 또는 디스플레이 패턴은, 리소그래피(예를 들면 포토리소그래피 및 e빔 리소그래피)를 사용하여 가공된다. 몇 개의 실시형태에서는, 스크린 또는 디스플레이 패턴은, 습식 화학 에칭을 사용하여 가공된다. 가일층의 실시형태에서는, 스크린 또는 디스플레이 패턴은, 플라즈마 에칭을 사용하여 가공된다.

- [0275] 디바이스의 제조 방법:
- [0276] OLED 디스플레이는, 일반적으로는, 대형의 마더 패널을 형성하고, 다음으로 당해 마더 패널을 셀 패널 단위로 절단함으로써 제조된다. 통상은, 마더 패널 상의 각 셀 패널은, 베이스 기재 상에, 활성층과 소스/드레인 전극을 갖는 박막 트랜지스터(TFT)를 형성하고, 상기 TFT에 평탄화 필름을 도포하여, 픽셀 전극, 발광층, 상대 전극 및 캡슐화층을 순서대로 경시적으로 형성하며, 상기 마더 패널로부터 절단함으로써 형성된다.
- [0277] OLED 디스플레이는, 일반적으로는, 대형의 마더 패널을 형성하고, 다음으로 당해 마더 패널을 셀 패널 단위로 절단함으로써 제조된다. 통상은, 마더 패널 상의 각 셀 패널은, 베이스 기재 상에, 활성층과 소스/드레인 전극을 갖는 박막 트랜지스터(TFT)를 형성하고, 상기 TFT에 평탄화 필름을 도포하여, 픽셀 전극, 발광층, 상대 전극 및 캡슐화층을 순서대로 경시적으로 형성하며, 상기 마더 패널로부터 절단함으로써 형성된다.
- [0278] 본 발명의 다른 양태에서는, 유기 발광 다이오드(OLED) 디스플레이의 제조 방법을 제공하며, 당해 방법은,
- [0279] 마더 패널의 베이스 기재 상에 장벽층을 형성하는 공정과,
- [0280] 상기 장벽층 상에, 셀 패널 단위로 복수의 디스플레이 유닛을 형성하는 공정과,
- [0281] 상기 셀 패널의 디스플레이 유닛의 각각의 위에 캡슐화층을 형성하는 공정과,
- [0282] 상기 셀 패널 간의 인터페이스부에 유기 필름을 도포하는 공정을 포함한다.
- [0283] 몇 개의 실시형태에서는, 장벽층은, 예를 들면 SiNx로 형성된 무기 필름이며, 장벽층의 단부는 폴리이미드 또는 아크릴로 형성된 유기 필름으로 피복된다. 몇 개의 실시형태에서는, 유기 필름은, 마더 패널이 셀 패널 단위로 부드럽게 절단되도록 보조한다.
- [0284] 몇 개의 실시형태에서는, 박막 트랜지스터(TFT)층은, 발광층과, 게이트 전극과, 소스/드레인 전극을 갖는다. 복수의 디스플레이 유닛의 각각은, 박막 트랜지스터(TFT)층과, TFT층 상에 형성된 평탄화 필름과, 평탄화 필름 상에 형성된 발광 유닛을 가져도 되고, 상기 인터페이스부에 도포된 유기 필름은, 상기 평탄화 필름의 재료와 동일한 재료로 형성되어, 상기 평탄화 필름의 형성과 동시에 형성된다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 발광 유닛은, 부동태화층과, 그 사이의 평탄화 필름과, 발광 유닛을 피복하여 보호하는 캡슐화층에 의하여 TFT층과 연결된다. 상기 제조 방법 중 몇 개의 실시형태에서는, 상기 유기 필름은, 디스플레이 유닛에도 캡슐화층에도 연결되지 않는다.
- [0285] 상기 유기 필름과 평탄화 필름의 각각은, 폴리이미드 및 아크릴 중 어느 하나를 포함해도 된다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 장벽층은 무기 필름이어도 된다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 베이스 기재는 폴리이미드로 형성되어도 된다. 상기 방법은 또한, 폴리이미드로 형성된 베이스 기재의 하나의 표면에 장벽층을 형성하기 전에, 당해 베이스 기재의 또 하나의 표면에 유리 재료로 형성된 캐리어 기재를 장착하는 공정과, 인터페이스부를 따른 절단 전에, 상기 캐리어 기재를 베이스 기재로부터 분리하는 공정을 포함해도 된다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 OLED 디스플레이는 플렉시블한 디스플레이이다.
- [0286] 몇 개의 실시형태에서는, 상기 부동태화층은, TFT층의 피복을 위하여 TFT층 상에 배치된 유기 필름이다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 평탄화 필름은, 부동태화층 상에 형성된 유기 필름이다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 평탄화 필름은, 장벽층의 단부에 형성된 유기 필름과 동일하게, 폴리이미드 또는 아크릴로 형성된다. 몇 개의 실시형태에서는, OLED 디스플레이의 제조 시, 상기 평탄화 필름 및 유기 필름은 동시에 형성된다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 유기 필름은, 장벽층의 단부에 형성되어도 되고, 그로써, 당해 유기 필름의 일부가 직접 베이스 기재와 접촉하며, 당해 유기 필름의 나머지 부분이, 장벽층의 단부를 둘러싸면서, 장벽층과 접촉한다.
- [0287] 몇 개의 실시형태에서는, 상기 발광층은, 픽셀 전극과, 상대 전극과, 당해 픽셀 전극과 당해 상대 전극의 사이에 배치된 유기 발광층을 갖는다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 픽셀 전극은, TFT층의 소스/드레인 전극에 연결되어 있다.
- [0288] 몇 개의 실시형태에서는, TFT층을 통하여 픽셀 전극에 전압이 인가될 때, 픽셀 전극과 상대 전극의 사이에 적절한 전압이 형성되며, 그로써 유기 발광층이 광을 방사하여, 그로써 화상이 형성된다. 이하, TFT층과 발광 유닛을 갖는 화상 형성 유닛을, 디스플레이 유닛이라고 칭한다.
- [0289] 몇 개의 실시형태에서는, 디스플레이 유닛을 피복하여, 외부의 수분의 침투를 방지하는 캡슐화층은, 유기 필름과 무기 필름이 교대로 적층되는 박막상의 캡슐화 구조에 형성되어도 된다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 캡슐화층은, 복수의 박막이 적층된 박막상 캡슐화 구조를 갖는다. 몇 개의 실시형태에서는, 인터페이스부에 도포되

는 유기 필름은, 복수의 디스플레이 유닛의 각각과 간격을 두고 배치된다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 유기 필름은, 일부의 유기 필름이 직접 베이스 기재와 접촉하며, 유기 필름의 나머지 부분이 장벽층의 단부를 둘러싸는 한편 장벽층과 접촉하는 양태로 형성된다.

[0290] 일 실시형태에서는, OLED 디스플레이는 플렉시블이며, 폴리이미드로 형성된 유연한 베이스 기재를 사용한다. 몇 개의 실시형태에서는, 상기 베이스 기재는 유리 재료로 형성된 캐리어 기재 상에 형성되고, 다음으로 당해 캐리어 기제가 분리된다.

[0291] 몇 개의 실시형태에서는, 장벽층은, 캐리어 기제의 반대 측의 베이스 기제의 표면에 형성된다. 일 실시형태에서는, 상기 장벽층은, 각 셀 패널의 사이즈에 따라 패턴화된다. 예를 들면, 베이스 기제가 마더 패널의 모든 표면 상에 형성되는 한편, 장벽층이 각 셀 패널의 사이즈에 따라 형성되고, 그로써, 셀 패널의 장벽층의 사이의 인터페이스부에 홈이 형성된다. 각 셀 패널은, 상기 홈을 따라 절단할 수 있다.

[0292] 몇 개의 실시형태에서는, 상기의 제조 방법은, 추가로 인터페이스부를 따라 절단하는 공정을 포함하고, 거기에는 홈이 장벽층에 형성되며, 적어도 일부의 유기 필름이 홈에서 형성되어, 당해 홈이 베이스 기재에 침투하지 않는다. 몇 개의 실시형태에서는, 각 셀 패널의 TFT층이 형성되며, 무기 필름인 부동태화층과 유기 필름인 평탄화 필름이, TFT층 상에 배치되어, TFT층을 피복한다. 예를 들면 폴리이미드 또는 아크릴제의 평탄화 필름이 형성됨과 동시에, 인터페이스부의 홈은, 예를 들면 폴리이미드 또는 아크릴제의 유기 필름으로 피복된다. 이것은, 각 셀 패널이 인터페이스부에서 홈을 따라 절단될 때, 발생한 충격을 유기 필름에 흡수시킴으로써 금이 발생하는 것을 방지한다. 즉, 모든 장벽층이 유기 필름 없이 완전히 노출되어 있는 경우, 각 셀 패널이 인터페이스부에서 홈을 따라 절단될 때, 발생한 충격이 장벽층에 전달되며, 그로써 금이 발생하는 리스크가 증가한다. 그러나, 일 실시형태에서는, 장벽층 간의 인터페이스부의 홈이 유기 필름으로 피복되어, 유기 필름이 없으면 장벽층에 전달될 수 있는 충격을 흡수하기 위하여, 각 셀 패널을 소프트하게 절단하여, 장벽층에서 금이 발생하는 것을 방지해도 된다. 일 실시형태에서는, 인터페이스부의 홈을 피복하는 유기 필름 및 평탄화 필름은, 서로 간격을 두고 배치된다. 예를 들면, 유기 필름 및 평탄화 필름이 하나의 층으로서 서로 접촉되어 있는 경우에는, 평탄화 필름과 유기 필름이 남아 있는 부분을 통하여 디스플레이 유닛에 외부의 수분이 침입할 우려가 있기 때문에, 유기 필름 및 평탄화 필름은, 유기 필름이 디스플레이 유닛으로부터 간격을 두고 배치되는 것과 같이, 서로 간격을 두고 배치된다.

[0293] 몇 개의 실시형태에서는, 디스플레이 유닛은, 발광 유닛의 형성에 의하여 형성되며, 캡슐화층은, 디스플레이 유닛을 피복하기 위하여 디스플레이 유닛 상에 배치된다. 이로써, 마더 패널이 완전히 제조된 후, 베이스 기재를 담지하는 캐리어 기제가 베이스 기재로부터 분리된다. 몇 개의 실시형태에서는, 레이저 광선이 캐리어 기재로 방사되면, 캐리어 기제는, 캐리어 기재와 베이스 기제의 사이의 열팽창률의 상위(相違)에 의하여, 베이스 기재로부터 분리된다.

[0294] 몇 개의 실시형태에서는, 마더 패널은, 셀 패널 단위로 절단된다. 몇 개의 실시형태에서는, 마더 패널은, 커터를 이용하여 셀 패널 간의 인터페이스부를 따라 절단된다. 몇 개의 실시형태에서는, 마더 패널이 따라 절단되는 인터페이스부의 홈이 유기 필름으로 피복되어 있기 때문에, 절단 동안, 당해 유기 필름이 충격을 흡수한다. 몇 개의 실시형태에서는, 절단 동안, 장벽층에서 금이 발생하는 것을 방지할 수 있다.

[0295] 몇 개의 실시형태에서는, 상기 방법은 제품의 불량률을 감소시켜, 그 품질을 안정시킨다.

[0296] 다른 양태는, 베이스 기재 상에 형성된 장벽층과, 장벽층 상에 형성된 디스플레이 유닛과, 디스플레이 유닛 상에 형성된 캡슐화층과, 장벽층의 단부에 도포된 유기 필름을 갖는 OLED 디스플레이이다.

[0297] 실시예

[0298] 이하에 실시예와 비교예를 들어 본 발명의 특징을 더 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 수순 등은, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 의하여 한정적으로 해석되어야 하는 것은 아니다. 또한, 광 흡수 스펙트럼의 측정은, 분광 광도계(피킨 엘머사제: LAMBDA950-PKA)를 이용하여 행하고, 발광 특성의 평가는, 멀티 채널 분광 형광 광도계(니혼 분코사제: FP-8600), 절대 PL 양자 수율 측정 시스템(하마마쓰 포토닉스사제: C13534-21), 형광 수명 측정 장치(하마마쓰 포토닉스사제: C11367)를 이용하여 행했다. EL 소자 특성의 평가는, 반도체 파라미터·애널라이저(애질런트·테크놀로지사제: E5273A), 멀티 채널 분광 광도계(하마마쓰 포토닉스사제: C10027-02, C10028-01), 발광 수명 측정 장치(시스템 엔지니어사제: EAS-26B), 소스 미터(키슬리사제: 2400 시리즈)를 이용하여 행했다.

[0299] 최저 여기 일중항 에너지 준위 E_{S1} 과 최저 여기 삼중항 에너지 준위 E_{T1} 의 차 ΔE_{ST} 는, 하기 방법으로 측정된 E_{S1} 및 E_{T1} 을 이용하여, $\Delta E_{ST}=E_{S1}-E_{T1}$ 을 계산함으로써 구했다.

[0300] (1) 최저 여기 일중항 에너지 준위 E_{S1}

[0301] 측정 대상 화합물과 호스트 재료를, 측정 대상 화합물이 농도 6중량%가 되도록 공중착함으로써 Si 기판 상에 두께 100nm의 시료를 제작한다. 상온(300K)에서 이 시료의 형광 스펙트럼을 측정한다. 구체적으로는, 여기광 입사 직후부터 입사 후 100나노초까지의 발광을 적산함으로써, 세로축이 발광 강도, 가로축이 파장인 형광 스펙트럼을 얻는다. 이 발광 스펙트럼의 단파 측의 상승에 대하여 접선을 긋고, 그 접선과 가로축의 교점의 파장값 λ edge[nm]를 구한다. 이 파장값을 다음에 나타내는 환산식으로 에너지값으로 환산한 값을 E_{S1} 로 한다.

[0302] 환산식: $E_{S1}[\text{eV}]=1239.85/\lambda$ edge

[0303] 발광 스펙트럼의 측정에는, 여기 광원에 질소 레이저(Lasertechnik Berlin사제, MNL200)를 이용하고, 검출기에는, 스트리크 카메라(하마마쓰 포토닉스사제, C4334)를 이용할 수 있다.

[0304] (2) 최저 여기 삼중항 에너지 준위 E_{T1}

[0305] 여기 일중항 에너지 준위 E_{S1} 의 측정에서 이용한 것과 동일한 시료를 5[K]로 냉각하고, 여기광(337nm)을 인광 측정용 시료에 조사하며, 스트리크 카메라를 이용하여, 인광 강도를 측정한다. 구체적으로는, 여기광 입사 후 1밀리초부터 입사 후 10밀리초의 발광을 적산함으로써, 세로축이 발광 강도, 가로축이 파장인 인광 스펙트럼을 얻는다. 이 인광 스펙트럼의 단파장 측의 상승에 대하여 접선을 긋고, 그 접선과 가로축의 교점의 파장값 λ edge[nm]를 구한다. 이 파장값을 다음에 나타내는 환산식으로 에너지값으로 환산한 값을 E_{T1} 로 한다.

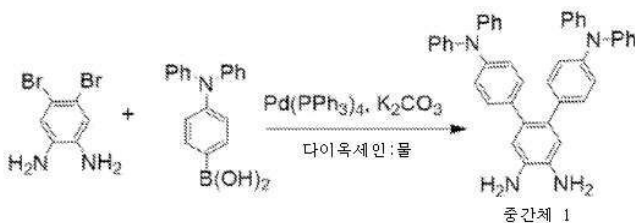
[0306] 환산식: $E_{T1}[\text{eV}]=1239.85/\lambda$ edge

[0307] 인광 스펙트럼의 단파장 측의 상승에 대한 접선은 이하와 같이 긋는다. 인광 스펙트럼의 단파장 측으로부터, 스펙트럼의 극댓값 중, 가장 단파장 측의 극댓값까지 스펙트럼 곡선 상을 이동할 때에, 장파장 측을 향하여 곡선 상의 각 점에 있어서의 접선을 생각한다. 이 접선은, 곡선이 상승함에 따라(즉 세로축이 증가함에 따라), 기울기가 증가한다. 이 기울기의 값이 극댓값을 취하는 점에 있어서 그은 접선을, 당해 인광 스펙트럼의 단파장 측의 상승에 대한 접선으로 한다.

[0308] 또한, 스펙트럼의 최대 피크 강도의 10% 이하의 피크 강도를 갖는 극대점은, 상술한 가장 단파장 측의 극댓값에는 포함시키지 않고, 가장 단파장 측의 극댓값에 가장 가까운, 기울기의 값이 극댓값을 취하는 점에 있어서 그은 접선을 당해 인광 스펙트럼의 단파장 측의 상승에 대한 접선으로 한다.

[0309] (합성예 1) 화합물 1의 합성

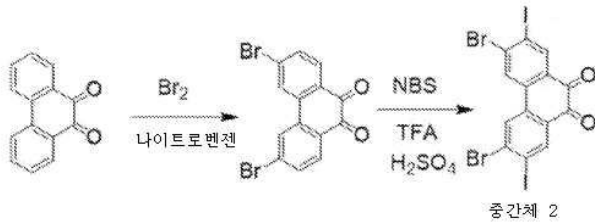
[0310] [화학식 22]



[0311] 4,5-다이브로모벤젠-1,2-디아민(1.33g, 5.0mmol), (4-(다이페닐아미노)페닐)보론산(3.47g, 12mmol), 탄산 칼륨(2.76g, 20mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(116mg, 0.1mmol)을, 질소 분위기하에서, 1,4-다이옥세인:물=10:1(용량비)의 혼합 용매(100mL)에 더하고, 90℃에서 24시간 교반했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각하여 물(100mL)에 주입하고, 다이클로로메테인으로 추출을 행했다. 얻어진 유기층에 감압 증류를 행하여 얻은 잔류물을, n-헥세인과 아세트산 에틸=2:1(용량비)의 혼합 용매를 용리액에 이용하여 칼럼 크로마토그래피에 의하여 정제했다. 이상의 공정에 의하여, 중간체 1(N4,N4,N4",N4"-테트라페닐-[1,1':2',1"-테페닐]-4,4',4",5'-테트라아민)의 백색 고체를 수량(收量) 2.32g, 수율 78%로 얻었다.

[0313] ^1H NMR(500MHz, DMSO- d_6) δ 4.61(s, 4H, $-\text{NH}_2$), 7.21(s, 2H, Ar H), 6.83(d, $J=10.0\text{Hz}$, 4H, Ar H), 6.95(m, 12H, Ar H), 6.99(t, $J=10.0\text{Hz}$, 4H, Ar H), 7.23(t, $J=10.0\text{Hz}$, 8H, Ar H). ^{13}C NMR(125MHz, CDCl_3 , δ): 115.35, 121.93, 122.65, 122.85, 127.98, 128.78, 129.95, 133.85, 136.77, 143.88, 146.69. ASAP-MS: m/z : calculated for $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_4$: 594.76; found: 594.56.

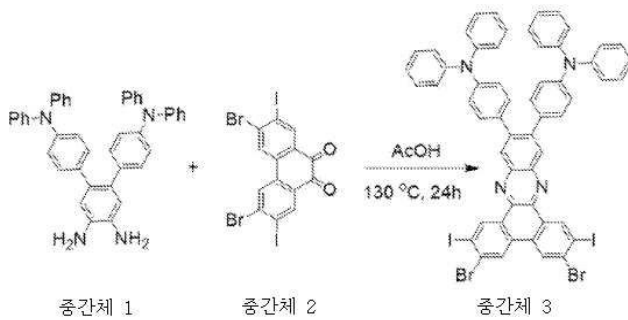
[0314] [화학식 23]



[0315]

[0316] 페난트렌퀴논, 브로민 및 나이트로벤젠을 혼합하여 반응을 행하고, 3,6-다이브로모페난트렌퀴논을 합성했다. 다음으로, 3,6-다이브로모페난트렌퀴논, N-아이오도석신이미드, 트라이플루오로아세트산 및 황산을 혼합하여 반응을 행하고, 중간체 2를 합성했다. 여기에서의 반응은 J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 4854에 기재된 방법에 준하여 행했다.

[0317] [화학식 24]

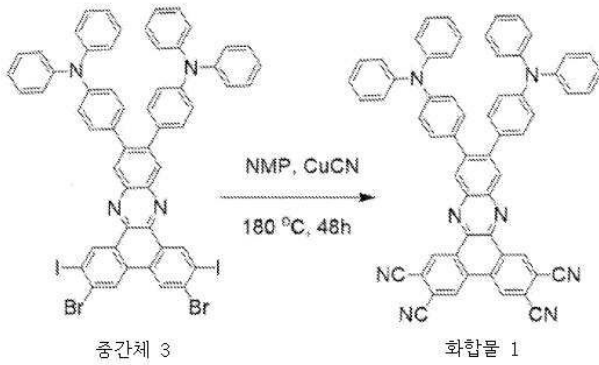


[0318]

[0319] 중간체 1(1.15g, 1.94mmol)과 중간체 2(1.0g, 1.62mmol)를 질소 분위기하에서 아세트산(250mL)에 더하고, 125 °C에서 24시간 교반했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 얼음물과 혼합했다. 석출한 고체를, 감압 여과에 의하여 회수하여 메탄올로 세정하고, 클로로폼으로 재결정을 행함으로써, 중간체 3(4,4'-(3,6-다이브로모-2,7-다이아이오다벤조[a,c]페나진-11,12-다이일)비스(N,N-다이페닐아닐린))의 심적색(深赤色) 고체를 수량 1.71g, 수율 90%로 얻었다.

[0320] ^1H NMR(400MHz, CD_2Cl_2) δ 7.02(t, $J=5.0\text{Hz}$, 4H, Ar H), 7.07(d, $J=5.0\text{Hz}$, 12H, Ar H), 7.23(t, $J=5.0\text{Hz}$, 8H, Ar H), 7.54(d, $J=10.0\text{Hz}$, 4H, Ar H), 7.60(d, $J=5.0\text{Hz}$, 4H, Ar H), 8.11(t, $J=5.0\text{Hz}$, 2H, Ar H), 8.21(s, 2H, Ar H). MALDI-TOF-MS: m/z : calculated for $\text{C}_{56}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{I}_2\text{N}_4$: 1176.53; found: 1177.05.

[0321] [화학식 25]



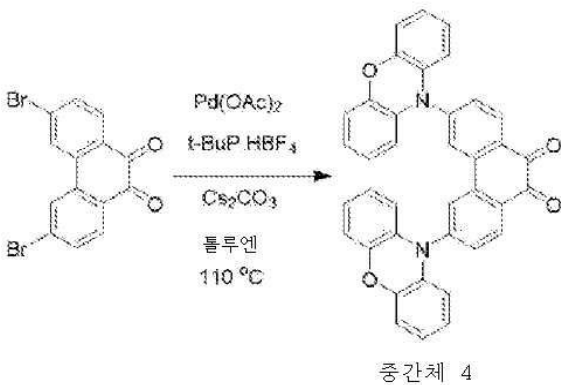
[0322]

[0323] 중간체 3(1.5g, 1.25mmol)과 사이안화 구리(I)(CuCN: 1.12g, 12.5mmol)를, 아르곤 분위기하에서 무수 N-메틸-2-피롤리돈(150mL)에 더하고, 180 °C에서 48시간 교반했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 2% 암모니아 수용액(500mL)을 더하고, 톨루엔(50mL)으로 3회 추출을 행했다. 얻어진 유기층을 물로 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 이 조(粗) 생성물을, 톨루엔:클로로폼=9:1(용량비)의 혼합 용매를 용리액에 이용하여 칼럼 크로마토그래피로 정제하고, 목적의 화합물 1(11,12-비스(4-(다이페닐아미노)페닐)다이벤조[a,c]페나진-2,3,6,7-테트라카보나이트릴)의 감색 고체를 수량 820mg, 수율 76%로 얻었다.

[0324] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ): 7.08(m, 8H, Ar H), 7.16(d, J=5.0Hz, 8H; Ar H), 7.21(d, J=5.0Hz, 4H; Ar H), 7.29(m, 8H, Ar H), 8.44(s, 2H, Ar H), 9.00(s, 2H, Ar H), 9.95(s, 2H, Ar H); $^{13}\text{C NMR}$ (125MHz, CDCl_3 , δ): 115.02, 115.90, 116.03, 122.12, 123.61, 125.01, 129.47, 129.67, 130.72, 131.29, 132.55, 132.75, 134.82, 139.23, 143.04, 147.17, 147.30, 148.01; MALDI-TOF-MS: m/z: calculated for $\text{C}_{60}\text{H}_{34}\text{N}_8$: 866.9880; found: 867.25. Anal. calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{34}\text{N}_8$: C 83.12, H 3.95, N 12.92; found: C 83.04, H 3.95, N 12.84.

[0325] (합성에 2) 화합물 2의 합성

[0326] [화학식 26]



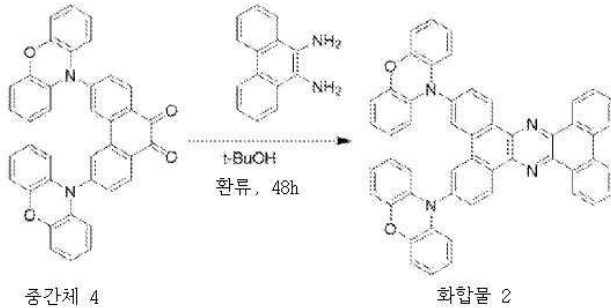
[0327]

[0328] 합성에 1과 동일하게 하여 얻은 3,6-다이브로모페난트렌퀴논(3.66g, 10.0mmol)과, 페녹사진(4.03g, 22mmol), 트라이-tert-부틸포스포늄테트라플루오로보레이트(435mg, 1.5mmol), 탄산 세슘(13.0g, 40mmol) 및 아세트산 팔라듐(II)(112mg, 0.5mmol)을, 질소 분위기하에서 톨루엔(200mL)에 더하고, 110 °C에서 24시간 교반했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 물(100mL)에 주입하고, 다이클로로메테인으로 추출을 행했다. 얻어진 유기층으로부터 용매를 감압 증류 제거하여 얻은 조 생성물을, n-헥세인:클로로폼=1:1(용량비)의 혼합 용매를 용리액에 이용하여 칼럼 크로마토그래피에 의하여 정제했다. 이상의 공정에 의하여, 중간체 4(3,6-다이(10H-페녹사진-10-일)페난트렌-9,10-다이온)의 흑색 고체를 수량 4.65g, 수율 81%로 얻었다.

[0329] $^1\text{H NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ 6.11(d, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 6.65(t, J=7.5Hz, 4H, Ar H), 6.75(m, 8H, Ar H),

7.54(d, J=5.0Hz, 2H, Ar H), 7.95(s, 2H, Ar H), 8.46(d, J=10.0Hz, 2H, Ar H). ¹³C NMR(125MHz, CDCl₃, δ): 178.88, 113.80, 116.19, 122.68, 123.46, 126.02, 130.19, 131.99, 132.92, 133.61, 138.06, 144.43, 147.22; MALDI-TOF-MS: m/z: calculated for C₃₈H₂₂N₂O₄: 570.6040, found: 572.45.

[0330] [화학식 27]



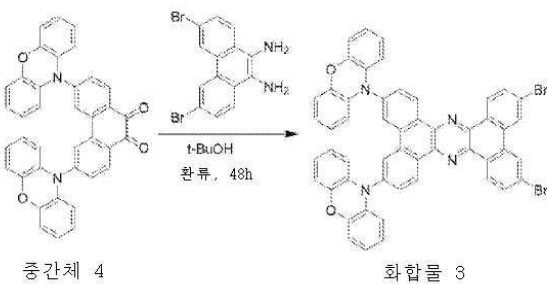
[0331]

[0332] 중간체 4(570mg, 1.0mmol)와 페난트렌-9,10-다이아민(250mg, 1.2mmol)을, 질소 분위기하에서 tert-부틸알코올(100mL)에 더하고, 105°C에서 48시간 교반했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각하여, 얼음물과 혼합했다. 석출한 고체를 감압 여과에 의하여 회수하여 메탄올로 세정하고, 칼럼 크로마토그래피로 정제했다. 이 정제 프랙션을 클로로폼으로 재결정시킴으로써, 목적의 화합물 2의 심황색(深黄色) 고체를 수량 550mg, 수율 74%로 얻었다.

[0333] ¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ 6.07(d, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 6.59(t, J=7.5Hz, 4H, Ar H), 6.67(t, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 6.74(d, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 7.87(m, 6H, Ar H), 8.58(s, 2H, Ar H), 7.71(d, J=10.0Hz, 2H, Ar H), 9.64(d, J=10.0Hz, 2H, Ar H), 9.88(d, J=10.0Hz, 2H, Ar H). ¹³C NMR(125MHz, CDCl₃, δ): 113.37, 115.68, 121.70, 123.09, 123.35, 125.80, 126.08, 128.01, 129.30, 130.22, 130.52, 130.84, 132.08, 133.63, 134.25, 140.63, 141.21, 144.04. MALDI-TOF-MS: m/z: calculated for C₅₂H₃₀N₄O₂: 742.8380, found: 743.10.

[0334] (합성예 3) 화합물 3의 합성

[0335] [화학식 28]



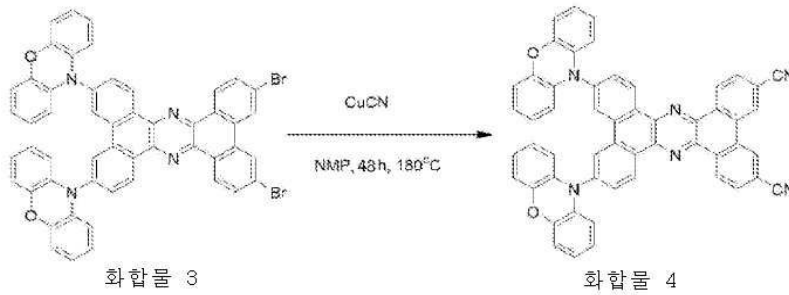
[0336]

[0337] 합성예 2와 동일하게 하여 얻은 중간체 4(1.14mg, 2.0mmol)와 3,6-다이브로모페난트렌-9,10-다이아민(1.10g, 3.0mmol)을, 질소 분위기하에서 tert-부틸알코올(200mL)에 더하고, 105°C에서 48시간 교반했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각하여, 얼음물과 혼합했다. 석출한 고체를 감압 여과에 의하여 회수하여 메탄올로 세정하고, 칼럼 크로마토그래피로 정제했다. 이 정제 프랙션을 클로로폼으로 재결정시킴으로써, 목적의 화합물 3의 적색 고체를 수량 1.60g, 수율 83%로 얻었다.

[0338] ¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ 6.08(d, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 6.61(t, J=7.5Hz, 4H, Ar H), 6.70(t, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 6.77(d, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 7.88(d, J=10.0Hz, 2H, Ar H), 8.02(d, J=10.0Hz, 2H, Ar H), 8.60(s, 2H, Ar H), 8.76(s, 2H, Ar H), 9.50(d, J=10.0Hz, 2H, Ar H), 9.84(d, J=10.0Hz, 2H, Ar H). MALDI-TOF-MS: m/z: calculated for C₅₂H₂₈Br₂N₄O₂: 900.6300, found: 901.48.

[0339] (합성예 4) 화합물 4의 합성

[0340] [화학식 29]



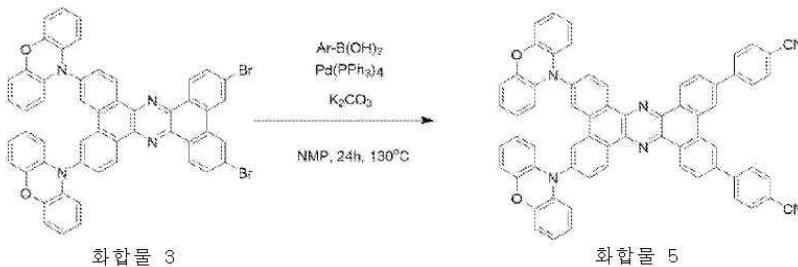
[0341]

[0342] 합성에 3과 동일하게 하여 얻은 화합물 3(900mg, 1.0mmol)과 사이안화 구리(I)(890mg, 10.0mmol)를, 아르곤 분위기하에서 무수 N-메틸-2-피롤리돈(150mL)에 더하고, 180°C에서 48시간 가열했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 2% 암모니아수(500mL)를 더하고, 톨루엔(50ml)으로 3회 추출을 행했다. 얻어진 유기층을 물로 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 이 조 생성물을, 톨루엔:클로로폼=9:1(용량비)의 혼합 용매를 용리액에 이용하여 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 목적의 화합물 4의 암갈색 고체를 수량 620mg, 수율 78%로 얻었다.

[0343] ^1H NMR(500MHz, CDCl_3) δ 6.01(d, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 6.51(t, J=7.5Hz, 4H, Ar H), 6.60(t, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 6.65(d, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 7.83(d, J=10.0Hz, 2H, Ar H), 8.08(d, J=10.0Hz, 2H, Ar H), 8.55(s, 2H, Ar H), 8.92(s, 2H, Ar H), 9.68(d, J=10.0Hz, 2H, Ar H), 9.77(d, J=10.0Hz, 2H, Ar H); ^{13}C NMR(125MHz, CDCl_3 , δ): 113.29, 115.84, 121.95, 123.34, 126.11, 129.62, 130.15, 130.57, 131.05, 131.37, 133.51, 134.02, 144.06; MALDI-TOF-MS: m/z: calculated for $\text{C}_{54}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_2$: 792.8580, found: 796.16.

[0344] (합성에 5) 화합물 5의 합성

[0345] [화학식 30]



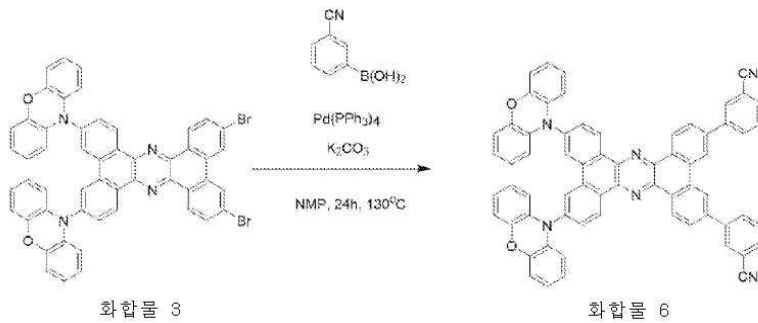
[0346]

[0347] 합성에 3과 동일하게 하여 얻은 화합물 3(900mg, 1.0mmol)과, 4-시아노페닐보론산(441mg, 3mmol), 탄산 칼륨(1.38g, 10mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(70mg, 0.1mmol)을, 질소 분위기하에서 N-메틸-2-피롤리돈(100mL)에 더하고, 130°C에서 24시간 교반했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 물(100mL)에 주입하고, 다이클로로메테인으로 추출을 행했다. 얻어진 유기층으로부터 용매를 감압 증류 제거하여 얻은 조 생성물을, n-헥세인:클로로폼=2:1(용량비)의 혼합 용매를 용리액에 이용하여 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 목적의 화합물 5의 적색 고체를 수량 670mg, 수율 71%로 얻었다.

[0348] ^1H NMR(500MHz, CDCl_3) δ 6.07(d, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 6.59(t, J=7.5Hz, 4H, Ar H), 6.68(t, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 6.75(d, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 7.89(t, J=10.0Hz, 6H, Ar H), 7.99(d, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 8.12(d, J=10.0Hz, 2H, Ar H), 8.60(s, 2H, Ar H), 8.92(s, 2H, Ar H), 9.77(d, J=10.0Hz, 2H, Ar H), 9.90(d, J=10.0Hz, 2H, Ar H); ^{13}C NMR(125MHz, CDCl_3 , δ): 111.86, 113.33, 115.76, 118.73, 121.80, 123.33, 125.94, 127.22, 127.36, 128.23, 128.35, 129.04, 129.37, 130.24, 130.52, 131.02, 132.11, 132.93, 133.82, 134.17, 140.54, 140.79, 141.04, 141.09, 144.05, 145.31; MALDI-TOF-MS: m/z: calculated for $\text{C}_{66}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_2$: 945.0540, found: 946.87.

[0349] (합성예 6) 화합물 6의 합성

[0350] [화학식 31]



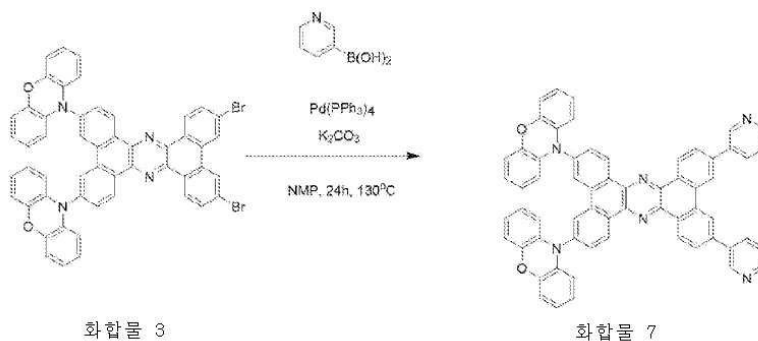
[0351]

[0352] 합성예 3과 동일하게 하여 얻은 화합물 3(900mg, 1.0mmol)과, 3-시아노페닐보론산(441mg, 3mmol), 탄산 칼륨(1.38g, 10mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(70mg, 0.1mmol)을, 질소 분위기하에서 N-메틸-2-피롤리돈(100mL)에 더하고, 130°C에서 24시간 교반했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 물(100mL)에 주입하고, 다이클로로메테인으로 추출을 행했다. 얻어진 유기층으로부터 용매를 감압 증류 제거하여 얻은 조 생성물을, 1,2-다이클로로벤젠을 용리액에 이용하여 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 목적의 화합물 6의 적색 고체를 수량 560mg, 수율 59%로 얻었다.

[0353] MALDI-TOF-MS: m/z: calculated for C₆₆H₃₆N₆O₂: 945.0540, found: 946.77.

[0354] (합성예 7) 화합물 7의 합성

[0355] [화학식 32]



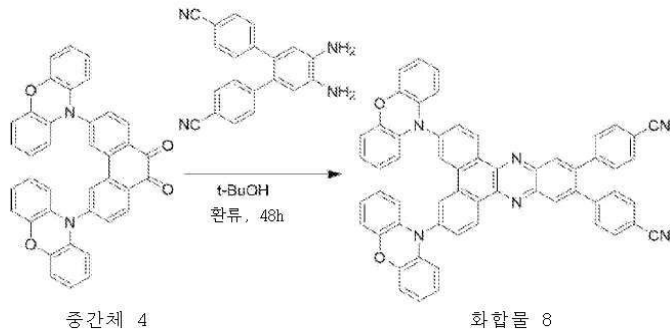
[0356]

[0357] 합성예 3과 동일하게 하여 얻은 화합물 3(900mg, 1.0mmol)과, 3-피리딘보론산(370mg, 3mmol), 탄산 칼륨(1.38g, 10mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(70mg, 0.1mmol)을, 질소 분위기하에서 N-메틸-2-피롤리돈(100mL)에 더하고, 130°C에서 24시간 교반했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 물(100mL)에 주입하고, 다이클로로메테인으로 추출을 행했다. 얻어진 유기층으로부터 용매를 감압 증류 제거하여 얻은 조 생성물을, n-헥세인:클로로폼=2:1(용량비)의 혼합 용매를 용리액에 이용하여 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 목적의 화합물 7의 적색 고체를 수량 667mg, 수율 74%로 얻었다.

[0358] ¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ 6.08(d, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 6.60(t, J=7.5Hz, 4H, Ar H), 6.68(t, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 6.75(d, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 7.54(t, J=10.0Hz, 2H, Ar H), 7.88(d, J=10.0Hz, 2H, Ar H), 8.12(d, J=10.0Hz, 2H, Ar H), 8.19(d, J=10.0Hz, 2H, Ar H), 8.60(s, 2H, Ar H), 8.75(d, J=5.0Hz, 2H, Ar H), 8.94(s, 2H, Ar H), 9.16(s, 2H, Ar H), 9.77(d, J=5.0Hz, 2H, Ar H), 9.91(d, J=10.0Hz, 2H, Ar H); ¹³C NMR cannot be measured due to poor solubility MALDI-TOF-MS: m/z: calculated for C₆₆H₃₆N₆O₂: 897.01. found: 898.17.

[0359] (합성예 8) 화합물 8의 합성

[0360] [화학식 33]



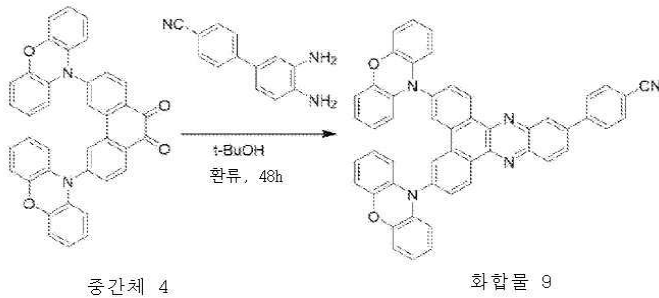
[0361]

[0362] 합성예 2와 동일하게 하여 얻은 중간체 4(570mg, 1.0mmol)와 4',5'-다이아미노-[1,1':2',1"-터페닐]-4,4"-다이카보나이트릴(375mg, 1.2mmol)을, 질소 분위기하에서 tert-부틸알코올(100mL)에 더하고, 105℃에서 48시간 교반했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 얼음물과 혼합했다. 석출한 고체를 감압 여과에 의하여 회수하여 메탄올로 세정하고, 칼럼 크로마토그래피로 정제했다. 이 정제 프랙션을 클로로폼으로 재결정시킴으로써, 목적의 화합물 8의 심황색 고체를 수량 750mg, 수율 89%로 얻었다.

[0363] $^1\text{H NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ 6.04(d, $J=10.0\text{Hz}$, 4H, Ar H), 6.57(t, $J=7.5\text{Hz}$, 4H, Ar H), 6.67(t, $J=10.0\text{Hz}$, 4H, Ar H), 6.74(d, $J=10.0\text{Hz}$, 4H, Ar H), 7.44(d, $J=10.0\text{Hz}$, 4H, Ar H), 7.67(d, $J=10.0\text{Hz}$, 4H, Ar H), 7.80(d, $J=10.0\text{Hz}$, 2H, Ar H), 8.48(s, 4H, Ar H), 9.67(d, $J=10.0\text{Hz}$, 2H, Ar H); $^{13}\text{C NMR}$ (125MHz, CDCl_3 , δ): 111.89, 113.30, 115.79, 118.37, 121.87, 123.32, 125.96, 129.79, 129.99, 130.59, 131.31, 131.43, 132.29, 133.99, 134.26, 141.14, 141.80, 141.91, 143.06, 144.03, 144.28; MALDI-TOF-MS: m/z : calculated for $\text{C}_{66}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_2$: 844.9340, found: 845.37.

[0364] (합성예 9) 화합물 9의 합성

[0365] [화학식 34]



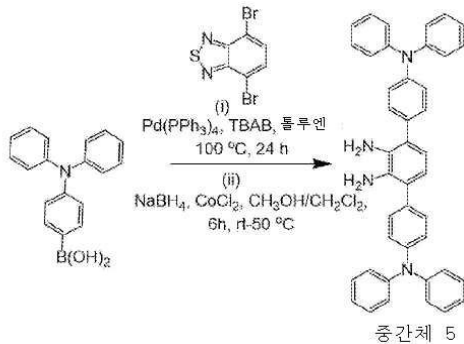
[0366]

[0367] 합성예 2와 동일하게 하여 얻은 중간체 4(570mg, 1.0mmol)와 3',4'-다이아미노-[1,1'-바이페닐]-4-카보나이트릴(250mg, 1.2mmol)을, 질소 분위기하에서 tert-부틸알코올(100mL)에 더하고, 105℃에서 48시간 교반했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 얼음물과 혼합했다. 석출한 고체를 감압 여과에 의하여 회수하여 메탄올로 세정하고, 칼럼 크로마토그래피로 정제했다. 이 정제 프랙션을 클로로폼으로 재결정시킴으로써, 목적의 화합물 9의 심황색 고체를 수량 605mg, 수율 81%로 얻었다.

[0368] $^1\text{H NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ 6.04(d, $J=10.0\text{Hz}$, 4H, Ar H), 6.58(t, $J=7.5\text{Hz}$, 4H, Ar H), 6.67(t, $J=10.0\text{Hz}$, 4H, Ar H), 6.74(d, $J=10.0\text{Hz}$, 4H, Ar H), 7.80(d, $J=10.0\text{Hz}$, 2H, Ar H), 7.88(d, $J=10.0\text{Hz}$, 2H, Ar H), 8.80(d, $J=10.0\text{Hz}$, 2H, Ar H), 8.18(d, $J=10.0\text{Hz}$, 1H, Ar H), 9.50(d, $J=10.0\text{Hz}$, 3H, Ar H), 8.63(s, 1H, Ar H), 9.69(d, $J=10.0\text{Hz}$, 2H, Ar H); $^{13}\text{C NMR}$ (125MHz, CDCl_3 , δ): 113.32, 115.75, 121.81, 123.33, 125.91, 127.77, 128.27, 129.59, 129.78, 130.52, 131.19, 132.98, 134.06, 134.17, 140.91, 144.03; MALDI-TOF-MS: m/z : calculated for $\text{C}_{51}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_2$: 743.8260, found: 744.08.

[0369] (합성예 10) 화합물 10의 합성

[0370] [화학식 35]



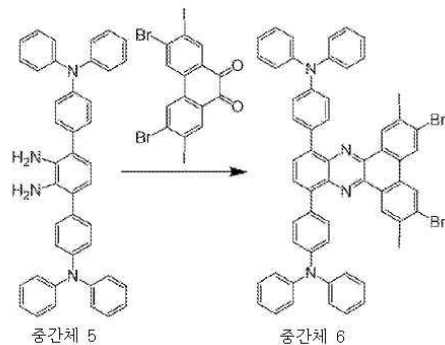
[0371]

[0372] 4,7-다이브로모벤조[c][1,2,5]싸이아다디아졸(0.59g, 2mmol), (4-(다이페닐아미노)페닐)보론산(1.30g, 4.5mmol), 테트라뷰틸암모늄 브로마이드(0.128g, 0.4mmol) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(0.0578g, 0.050mmol)을 톨루엔(40mL)에 용해한 용액에, 질소 분위기하에서, 2M의 수산화 나트륨 수용액(24mmol)을 더하고, 100 °C에서 24시간 교반했다. 이 반응액에 염화 암모늄 수용액을 더하여 반응을 정지시킨 후, 다이클로로메테인으로 추출을 행하고, 얻어진 유기층을 황산 나트륨으로 건조시켜, 용매를 감압 증류 제거했다.

[0373] 얻어진 조 생성물을 다이클로로메테인(220mL)에 용해시키고, 메탄올(100mL)을 더하여 30분간 교반했다. 이 혼합물에, 염화 코발트(II) 옥수화물(0.237g, 2mmol), 메탄올(150mL) 및 수소화 붕소 나트륨(0.37g, 10mmol)을 더하고, 50 °C에서 6시간 교반했다. 이 반응액에 물을 더하여 반응을 정지시킨 후, 다이클로로메테인으로 추출을 행하고, 얻어진 유기층을 무수 황산 나트륨으로 건조시켜, 용매를 감압 증류 제거했다. 이 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 중간체 5(N,N,N',N'-테트라페닐-[1,1':4',1"-터페닐]-2',3',4,4"-테트라아민)의 담흑색 고체를 수량 0.39g, 수율 31%로 얻었다.

[0374] MS ASAP: m/z: calculated for C₄₆H₄₂N₄O₄: 594.76, found: 595.70.

[0375] [화학식 36]

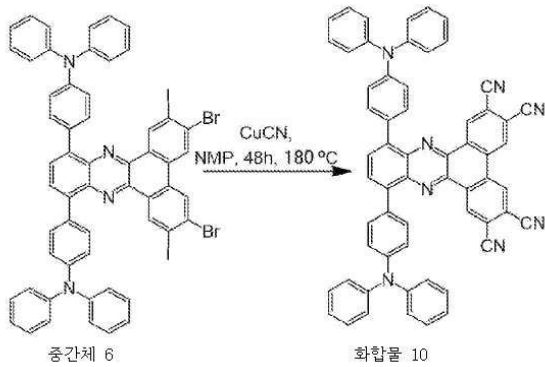


[0376]

[0377] 중간체 5(0.35g, 0.6mmol)와 3,6-다이브로모-2,7-다이아이오도페난트렌-9,10-다이온(0.37g, 0.6mmol)을, 질소 분위기하에서 아세트산(100mL)에 더하고, 125 °C에서 24시간 교반했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 얼음물과 혼합했다. 석출한 고체를 감압 여과에 의하여 회수하여, 메탄올로 세정한 후, 클로로폼으로 재결정시킴으로써, 중간체 6(4,4'-(3,6-다이브로모-2,7-다이아이오도다이벤조[a,c]페나진-10,13-다이일)비스(N,N-다이페닐아민린))의 심적색 고체를 수량 0.360g, 수율 51%로 얻었다.

[0378] MALDI-TOF-MS: m/z: calculated for C₅₆H₃₄Br₂I₂N₄: 1176.53, found: 1177.27.

[0379] [화학식 37]



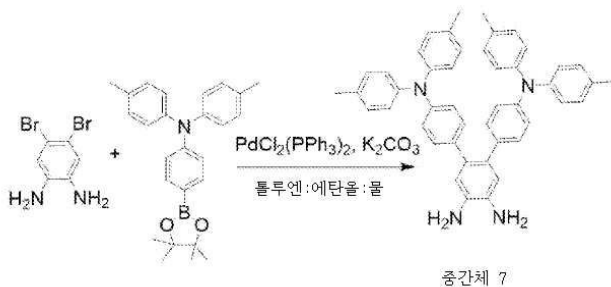
[0380]

[0381] 중간체 6(0.350g, 0.297mmol)과 사이안화 구리(I)(0.268g, 3.0mmol)를, 아르곤 분위기하에서 무수 N-메틸-2-피롤리돈(150mL)에 더하고, 180 °C에서 48시간 가열했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 2% 암모니아수(500mL)를 더하고, 톨루엔(50mL)으로 3회 추출을 행했다. 얻어진 유기층을 물로 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 이 조 생성물을, 톨루엔:클로로폼=9:1(용량비)의 혼합 용매를 용리액에 이용하여 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 목적의 화합물 10의 감색 고체를 수량 92mg, 수율 36%로 얻었다.

[0382] ^1H NMR(500MHz, CDCl_3 , δ): 7.06(m, 4H, Ar H), 7.30(m, 20H, Ar H), 7.80(d, J=5.0Hz, 4H; Ar H), 7.99(s, 2H, Ar H), 8.57(s, 2H, Ar H), 9.50(s, 2H, Ar H); ^{13}C NMR(125MHz, CDCl_3 , δ): 113.06, 114.14, 114.26, 119.80, 121.89, 123.37, 127.72, 128.28, 129.64, 130.19, 130.83, 133.00, 136.17, 137.73, 139.79, 145.40, 146.50; MALDI-TOF-MS: m/z: calculated for $\text{C}_{60}\text{H}_{34}\text{N}_8$: 866.9880, found: 867.46.

[0383] (합성에 11) 화합물 11의 합성

[0384] [화학식 38]

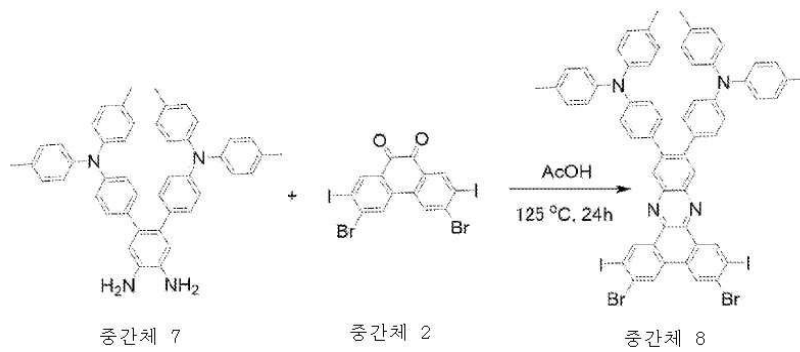


[0385]

[0386] 4,5-다이브로모벤젠-1,2-디아민(870mg, 3.3mmol), 4-메틸-N-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)페닐)-N-(p-톨릴)아닐린(3.3g, 8.26mmol), 탄산 칼륨(2.28g, 16.5mmol) 및 비스(트라이페닐포스핀)팔라듐(II) 다이클로라이드(92.6mg, 0.132mmol)를, 질소 분위기하에서, 톨루엔:에탄올:물=4:1:1(용량비)의 혼합 용매(150mL)에 더하고, 90 °C에서 24시간 교반했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각하여 물(100mL)에 주입하고, 다이클로로메테인으로 추출을 행했다. 얻어진 유기층으로부터 용매를 감압 증류 제거하여 얻은 조 생성물을, n-헥세인:아세트산 에틸=2:1(용량비)의 혼합 용매를 용리액에 이용하여 칼럼 크로마토그래피에 의하여 정제했다. 이상의 공정에 의하여, 중간체 7(N4,N4,N4",N4"-테트라-p-톨릴-[1,1':2',1"-터페닐]-4,4',4",5'-테트라아민)의 백색 고체를 수량 1.75g, 수율 81%로 얻었다.

[0387] ^1H NMR(500MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 2.24(s, 12H, methyl H), 4.58(s, 4H, $-\text{NH}_2$), 6.55(s, 2H, Ar H), 6.75(d, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 6.84(m, 12H, Ar H), 7.04(t, J=10.0Hz, 8H, Ar H).MS ASAP: m/z: calculated for $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_4$: 650.87, found: 650.85

[0388] [화학식 39]

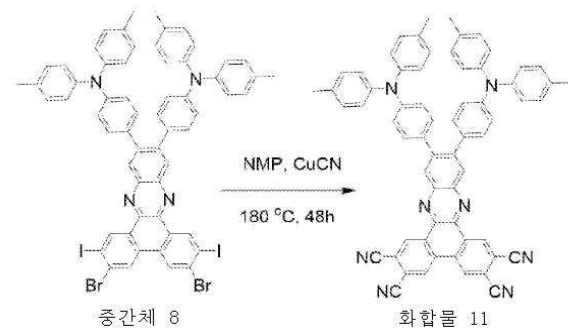


[0389]

[0390] 중간체 7(710mg, 1.1mmol)과, 합성에 1과 동일하게 하여 얻은 중간체 2(617mg, 1.0mmol)를, 질소 분위기하에서 아세트산(250mL)에 더하고, 125°C에서 24시간 교반했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 얼음물과 혼합했다. 석출한 고체를, 감압 여과에 의하여 회수하여 메탄올로 세정하고, 클로로폼으로 재결정시킴으로써, 중간체 8(4,4'-(3,6-다이브로모-2,7-다이아이오도다이벤조[a,c]페나진-11,12-다이일)비스(N,N-다이-p-톨릴아닐린))의 심적색 고체를 수량 1.05g, 수율 85%로 얻었다.

[0391] ¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ 2.34(s, 12H, methyl H), 6.97(d, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 7.09(m, 18H, Ar H), 7.16(d, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 8.15(s, 1H, ArH), 8.28(s, 2H, ArH), 8.59(d, J=10.0Hz, 3H, Ar H), 9.74(s, 2H, Ar H). MALDI-TOF-MS: m/z: calculated for C₆₀H₄₂Br₂I₂N₄: 1232.64, found: 1232.44.

[0392] [화학식 40]



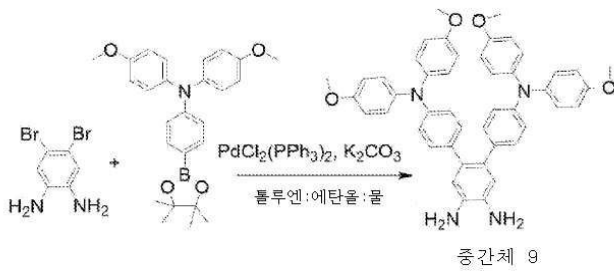
[0393]

[0394] 중간체 8(950mg, 0.77mmol)과 사이안화 구리(I)(690mg, 7.7mmol)를, 아르곤 분위기하에서 무수 N-메틸-2-피롤리돈(150mL)에 더하고, 180°C에서 48시간 가열했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 2% 암모니아수(500ml)를 더하고, 톨루엔(50mL)으로 3회 추출을 행했다. 얻어진 유기층을 물로 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 이 조 생성물을, 톨루엔:클로로폼=9:1(용량비)의 혼합 용매를 용리액에 이용하여 칼럼 크로마토그래피로 정제하고, 목적의 화합물 11의 감색 고체를 수량 575mg, 수율 80%로 얻었다.

[0395] ¹H NMR(500MHz, CD₂Cl₂, δ): 2.33(s, 12H, methyl H), 6.96(d, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 7.03(d, J=10.0Hz, 8H, Ar H), 7.12(d, J=10.0Hz, 8H, Ar H), 7.19(d, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 8.40(s, 2H, Ar H), 9.02(s, 2H, Ar H), 9.67(s, 2H, Ar H); ¹³C NMR(125MHz, CD₂Cl₂, δ): 20.55, 115.30, 115.66, 115.81, 120.88, 125.12, 129.38, 129.99, 130.63, 130.71, 131.41, 133.37, 134.86, 139.39, 143.00, 144.82, 148.22, 149.25, 150.27; MALDI-TOF-MS: m/z: calculated for C₆₄H₄₂N₈: 923.09, found: 923.81.

[0396] (합성에 12) 화합물 12의 합성

[0397] [화학식 41]

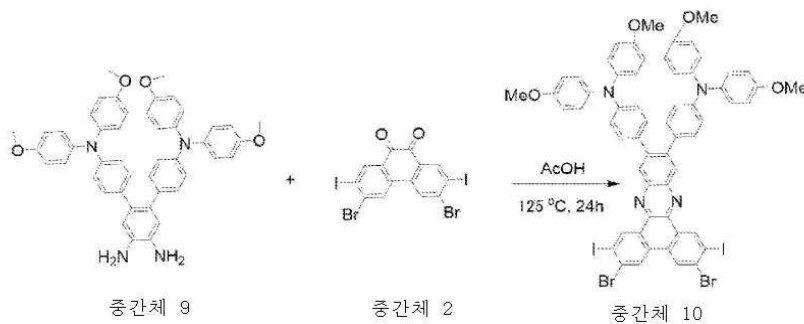


[0398]

[0399] 4,5-다이브로모벤젠-1,2-다이아민(870mg, 3.3mmol), 4-메톡시-N-(4-메톡시페닐)-N-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)페닐)아닐린(3.20g, 7.2mmol), 탄산 칼륨(2.28g, 16.5mmol) 및 비스(트라이페닐포스핀)팔라듐(II) 다이클로라이드(92.6mg, 0.132mmol)를, 질소 분위기하에서, 톨루엔:에탄올:물=4:1:1(용량비)의 혼합 용매(150mL)에 더하고, 90℃에서 24시간 교반했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각하여 물(100mL)에 주입하고, 다이클로로메테인으로 추출을 행했다. 얻어진 유기층으로부터 용매를 감압 증류 제거하여 얻은 조 생성물을, n-헥세인:아세트산 에틸=2:1(용량비)의 혼합 용매를 용리액에 이용하여 칼럼 크로마토그래피에 의하여 정제했다. 이상의 공정에 의하여, 중간체 9(N4,N4,N4",N4"-테트라키스(4-메톡시페닐)-[1,1':2',1"-터페닐]-4,4',4",5'-테트라아민)의 백색 고체를 수량 2.20g, 수율 93%로 얻었다.

[0400] ¹H NMR(500MHz, DMSO-d₆) δ 3.71(s, 12H, Methoxy H), 4.54(s, 4H, -NH₂), 6.52(s, 2H, Ar H), 6.64(d, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 6.85(m, 12H, Ar H), 6.95(d, J=10.0Hz, 8H, Ar H); MS ASAP: m/z: calculated for C₄₆H₄₂N₄O₄: 714.86, found: 714.56.

[0401] [화학식 42]

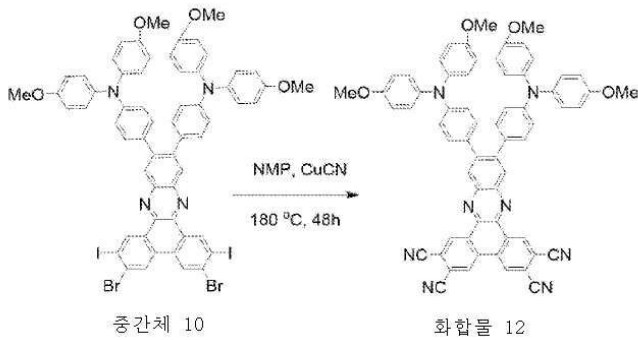


[0402]

[0403] 중간체 9(750mg, 1.1mmol)와, 합성에 1과 동일하게 하여 얻은 중간체 2(617mg, 1.0mmol)를, 질소 분위기하에서 아세트산(100mL)에 더하고, 125℃에서 24시간 교반했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 얼음물과 혼합했다. 석출한 고체를, 감압 여과에 의하여 회수하여 메탄올로 세정하고, 클로로폼으로 재결정시킴으로써, 중간체 10(4,4'-(3,6-다이브로모-2,7-다이아이오도다이벤조[a,c]페나진-11,12-다이일)비스(N,N-비스(4-메톡시페닐)아닐린)의 심적색 고체를 수량 1.21g, 수율 94%로 얻었다.

[0404] ¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ 3.81(s, 12H, methoxy H), 6.88(d, J=10.0Hz, 6H, Ar H), 6.89(d, J=10.0Hz, 6H, Ar H), 7.14(m, 12H, Ar H), 8.25(s, 2H, ArH), 8.57(s, 2H, ArH), 9.71(s, 2H, Ar H). MALDI-TOF-MS: m/z: calculated for C₆₀H₄₂Br₂I₂N₄O₄: 1296.63, found: 1298.72.

[0405] [화학식 43]



[0406]

[0407] 중간체 10(925mg, 0.71mmol)과 사이안화 구리(I)(640mg, 7.1mmol)를, 아르곤 분위기하에서 무수 N-메틸-2-피롤리돈(100mL)에 더하고, 180 °C에서 48시간 가열했다. 이 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 2% 암모니아수(500ml)를 더하고, 톨루엔(50mL)으로 3회 추출을 행했다. 얻어진 유기층을 물로 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 이 조 생성물을, 톨루엔:클로로폼=9:1(용량비)의 혼합 용매를 용리액에 이용하여 칼럼 크로마토그래피로 정제하고, 목적의 화합물 12의 감색 고체를 수량 550mg, 수율 78%로 얻었다.

[0408] ¹H NMR(500MHz, CD₂Cl₂, δ): 3.84(s, 12H, methoxy H), 6.91(t, J=10.0Hz, 12H, Ar H), 7.15(d, J=10.0Hz, 8H, Ar H), 7.20(d, J=10.0Hz, 4H, Ar H), 8.39(s, 2H, Ar H), 9.03(s, 2H, Ar H), 9.97(s, 2H, Ar H); ¹³C NMR(125MHz, CD₂Cl₂, δ): 55.45, 114.76, 115.30, 115.33, 115.62, 115.73, 118.94, 127.06, 129.27, 129.90, 130.56, 131.05, 131.34, 132.36, 134.84, 139.27, 140.31, 142.98, 147.22, 148.77, 156.45; MALDI-TOF-MS: m/z: calculated for C₆₄H₄₂N₈O₄: 987.09, found: 988.01.

[0409] (물성값의 평가)

[0410] 합성한 화합물 1에 대하여, 열중량 시차열 분석을 행한 결과, 분해 온도가 562 °C로 높아, 높은 열안정성을 갖는 것이 확인되었다. 또, 사이클릭 볼타모그램의 측정 결과로부터, 화합물 1은 전기 화학적으로도 안정적인 것이 확인되었다.

[0411] (실시에 1) 화합물 1을 이용한 유기 포토 루미네선스 소자의 제작과 평가

[0412] 본 실시예에서는, 화합물 1을 이용하여 유기 포토 루미네선스 소자(PL 소자)를 제작하고, 이하의 각 항목의 평가를 행했다.

[0413] 화합물 1의 용액 및 박막의 발광 특성의 평가

[0414] Ar 분위기의 글로브 박스 중에서, 화합물 1의 톨루엔 용액(농도 10⁻⁵ M)을 조제했다.

[0415] 또, 석영 기판 상에 진공 증착법으로, 진공도 5×10⁻⁴ Pa 이하의 조건에서, 화합물 1과 mCBP를 상이한 증착원으로부터 증착함으로써, 화합물 1의 농도가 1중량%인 박막(혼합막 1)과, 화합물 1의 농도가 10중량%인 박막(혼합막 2)을, 각각 100nm의 두께로 형성하여 유기 포토 루미네선스 소자로 했다.

[0416] 화합물 1의 톨루엔 용액, 화합물 1과 mCBP의 혼합막 1, 2에 대하여, 발광 특성을 측정한 결과를 표 1에 나타낸다. 표 1 중, "k_{RISC}"는 역항간 교차 속도 상수를 나타낸다. 또, 표 1 및 하기 표 2~4 중, "-"은, 그 특성값을 측정하고 있지 않은 것을 나타낸다.

[0417] [표 1]

소자의 종류	발광 극대 파장 [nm]	PL 양자 수율		k _{RISC} [10 ⁵ s ⁻¹]
		즉시 형광 [%]	지연 형광 [%]	
화합물 1(10 ⁻⁵ M)의 톨루엔 용액	674	53.7	24.0	0.8
화합물 1(1 중량%)의 혼합막 1	672	32.5	45.6	1.1
화합물 1(10 중량%)의 혼합막 2	729	19.1	21.7	0.8

[0418]

[0419] 표 1에 나타내는 바와 같이, 화합물 1의 톨루엔 용액 및 혼합막 1, 2는 모두 포토 루미네선스 양자 수율(PL 양

자 수율)이 높고, 또, 매우 높은 K_{RISC} 를 나타냈다. 이 점에서, 화합물 1은, 삼중항으로부터 일중항으로의 역항간 교차를 용이하게 일으키는 화합물인 것이 확인되었다. 높은 PL 양자 수율이 얻어지고 있는 것은, 이러한 역항간 교차에 의하여 여기 삼중항 에너지가 여기 일중항 에너지로 변환되어 발광에 이용되었기 때문이라고 시사되었다. 또, 화합물 1의 농도를 10중량%로 한 혼합막 2에 있어서도 40.8%로 높은 PL 양자 수율이 얻어진 점에서, 화합물 1은 응집 유발 소광을 발생하기 어려운 발광 분자인 것이 나타났다. 또한, 혼합막 2의 발광 극대 파장이, 화합물 1의 농도를 1중량%로 한 혼합막 1의 발광 극대 파장보다 장파장 측으로 시프트하고 있는 점에서, 화합물 1의 농도를 바꿈으로써, 혼합막의 발광 파장을 제어할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0420] 발광 피크의 농도 의존성의 측정

[0421] 화합물 1의 농도를 0.5~100중량%(wt%)의 범위에서 변경하는 것 이외에는, 혼합막 1과 동일한 성막 방법으로 각 혼합막을 형성하고, 유기 포토 루미네선스 소자(PL 소자)로 했다.

[0422] 제작한 각 혼합막의 발광 스펙트럼을 도 2에 나타낸다. 도 2 중, "wt%"를 단위로 하는 수치는, 혼합막에 포함되는 화합물 1의 농도를 나타낸다.

[0423] 도 2에 나타내는 바와 같이, 혼합막으로부터 관측되는 발광 피크는, 화합물 1의 농도가 높아짐에 따라 장파장 측으로 시프트했다. 이 점에서, 화합물 1을 이용한 발광 소자는, 화합물 1의 농도를 바꾼다는 간단한 수법으로, 590~990nm의 넓은 파장 범위에서 발광 피크를 제어할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0424] BBTDTPA를 첨가한 박막의 특성의 평가

[0425] 석영 기판 상에 진공 증착법으로, 진공도 5×10^{-4} Pa 이하의 조건에서, BBTDTPA, 화합물 1 및 mCBP를 상이한 증착원으로부터 증착함으로써 박막(혼합막 3)을 형성하여 유기 포토 루미네선스 소자로 했다. 이때, BBTDTPA의 농도는 1중량%, 화합물 1의 농도는 10중량%로 했다.

[0426] 제작한 혼합막 3의 발광 스펙트럼을 측정한 결과, 발광 극대 파장이 874nm, PL 양자 수율이 12.9%였다. 발광 극대 파장이 BBTDTPA의 것과 대략 일치하는 점에서, 혼합막 3의 발광은 주로 BBTDTPA에서 유래하는 것인 것을 알 수 있었다. 또, BBTDTPA의 톨루엔 용액의 광 흡수 스펙트럼을 측정하여, 혼합막 2(BBTDTPA를 포함하지 않고, 화합물 1 농도가 10중량%인 박막)의 발광 스펙트럼과 대비한 결과, 혼합막 2의 발광 영역과, BBTDTPA 용액의 흡수 영역은 충분히 중첩되어 있었다. 이들의 결과는, 혼합막 3에서 발생한 발광이, 화합물 1의 여기 일중항 에너지가 BBTDTPA에 펄스 이동 기구로 이동하여, 그 여기 일중항 에너지로 여기된 BBTDTPA가 발광한다는 일련의 프로세스로 발생한 것을 시사하는 것이다. 이 점에서, 화합물 1이 BBTDTPA의 발광에 기여하는 어시스트 도펀트로서 기능할 수 있는 것이 확인되었다.

[0427] (실시예 2) 화합물 1과 mCBP의 혼합막을 발광층으로서 이용한 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 제작과 평가

[0428] 막두께 100nm의 인듐·주석 산화물(ITO)로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판 상에, 각 박막을 진공 증착법으로, 진공도 5.0×10^{-4} Pa로 적층했다. 먼저, ITO 상에 HATCN을 10nm의 두께로 형성하고, 그 위에, TAPC를 20nm의 두께로 형성했다. 다음으로, 화합물 1과 mCBP를 상이한 증착원으로부터 공증착하고, 60nm의 두께의 층을 형성하여 발광층으로 했다. 이때, 화합물 1의 농도는 10중량%로 했다. 다음으로, T2T를 10nm의 두께로 형성하고, 계속해서 BPyTP2를 50nm의 두께로 형성했다. 또한 Liq를 2nm의 두께로 형성하고, 그 위에, 알루미늄(Al)을 100nm의 두께로 증착함으로써 음극을 형성하여, 유기 일렉트로 루미네선스 소자(EL 소자 1)로 했다.

[0429] (실시예 3) BBTDTPA와 화합물 1과 mCBP의 혼합막을 발광층으로서 이용한 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 제작과 평가

[0430] 발광층을, BBTDTPA와 화합물 1과 mCBP의 3종의 증착원을 이용한 공증착에 의하여 형성한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여, 유기 일렉트로 루미네선스 소자(EL 소자 2)를 제작했다. 이때, BBTDTPA의 농도는 1중량%로 하고, 화합물 1의 농도는 10중량%로 했다.

[0431] 실시예 1, 2에서 제작한 각 EL 소자의 디바이스 특성을 표 2에 나타낸다. 표 2 중, "LT95"는, 휘도가 초기 휘도의 95%가 될 때까지의 시간을 나타낸다.

[0432] [표 2]

	발광층의 조성	발광 극대 파장 [nm]	최대 외부 양자 효율 EQE _{max} [%]	LT95 [시간]
EL 소자 1	화합물 1(10 중량%):mCBP(90 중량%)	734	13.4	168
EL 소자 2	BBTDTPA(1 중량%):화합물 1(10 중량%):mCBP(89 중량%)	901	1.1	>600

[0433]

[0434] 표 2에 나타내는 바와 같이, EL 소자 1, 2의 발광 극대 파장 λ_{max} 는, 734nm, 901nm이며, 각각 헤모글로빈의 흡수 파장, 산화 헤모글로빈의 흡수 파장에 대응하고 있었다. 이 점에서, EL 소자 1, 2는, 혈중 산소 농도 측정용 펄스 옥시 미터의 광원으로 효과적으로 이용할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0435] (실시예 4~11) 화합물 2~9를 이용한 유기 포토 루미네선스 소자의 제작과 평가

[0436] Ar 분위기의 글로브 박스 중에서, 화합물 2~9의 톨루엔 용액(농도 10^{-5} M)을 각각 조제했다.

[0437] 또, 석영 기관 상에 진공 증착법으로, 진공도 5×10^{-4} Pa 이하의 조건에서, 화합물 2~9 중 어느 하나의 화합물과 CBP를 상이한 증착원으로부터 증착함으로써 각 박막(혼합막 4~11)을 100nm의 두께로 형성하여 유기 포토 루미네선스 소자로 했다. 이때, 각 혼합막에 있어서의 화합물 2~9의 농도는 5중량%로 했다.

[0438] 또한, CBP 대신에 mCP를 이용하는 것 이외에는, 혼합막 4~11과 동일한 성막 방법으로, 화합물 2~9의 농도가 각각 5중량%인 각 박막(혼합막 12~19)을 100nm의 두께로 형성하여 유기 포토 루미네선스 소자로 했다.

[0439] 각 톨루엔 용액의 발광 특성을 측정한 결과를 표 3에 나타내고, 각 혼합막의 발광 특성을 측정한 결과를 표 4에 나타낸다. 톨루엔 용액의 PL 양자 수율에 대해서는, 톨루엔 용액을 대기하에 두고 측정한 값과 아르곤으로 퍼지한 상태에서 측정한 값의 양방을 나타냈다.

[0440] [표 3]

톨루엔 용액이 포함하는 화합물	발광 극대 파장 [nm]	PL 양자 수율[%]		지연 형광 수명 [μ s]
		대기중	Ar 퍼지	
화합물 2	596	22	88	3.1
화합물 3	607	17	60	1.8
화합물 4	691	10	13	-
화합물 5	640	24	48	1.6
화합물 6	630	23	63	1.7
화합물 7	619	23	63	2.2
화합물 8	701	6	8	-
화합물 9	635	18	41	1.6

[0441]

[0442] [표 4]

혼합막 No	혼합막의 성분		발광 극대 파장 [nm]	PL 양자 수율 [%]	ΔE_{ST} [eV]	지연 형광 수명 [ps]
	발광 재료	호스트 재료				
혼합막 4	화합물 2	CBP	563	94	0.04	1.7
혼합막 5	화합물 3	CBP	-	-	-	-
혼합막 6	화합물 4	CBP	637	38	0.04	1.2
혼합막 7	화합물 5	CBP	622	58	0.03	1.1
혼합막 8	화합물 6	CBP	-	-	-	-
혼합막 9	화합물 7	CBP	-	-	-	-
혼합막 10	화합물 8	CBP	-	-	0.06	-
혼합막 11	화합물 9	CBP	603	74	0.01	-
혼합막 12	화합물 2	mCP	560	100	0.04	2.3
혼합막 13	화합물 3	mCP	-	-	-	-
혼합막 14	화합물 4	mCP	626	57	0.04	-
혼합막 15	화합물 5	mCP	617	84	0.03	1.5
혼합막 16	화합물 6	mCP	-	-	-	-
혼합막 17	화합물 7	mCP	-	-	-	-
혼합막 18	화합물 8	mCP	635	48	0.06	2.0
혼합막 19	화합물 9	mCP	601	84	0.01	1.8

[0443]

(실시에 12) 화합물 2와 mCP의 혼합막을 발광층으로서 이용한 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 제작

[0444]

막두께 100nm의 인듐·주석 산화물(ITO)로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판 상에, 각 박막을 진공 증착법으로, 진공도 5.0×10^{-4} Pa로 적층했다. 먼저, ITO 상에 HATCN을 10nm의 두께로 형성하고, 그 위에, TAPC를 40nm의 두께로 형성했다. 계속해서, TCTA를 10nm의 두께로 형성했다. 다음으로, 화합물 2와 mCP를 상이한 증착원으로부터 공증착하고, 20nm의 두께의 층을 형성하여 발광층으로 했다. 이때, 화합물 2의 농도는 10중량%로 했다. 다음으로, TmPyPb를 55nm의 두께로 형성했다. 또한 Liq를 2nm의 두께로 형성하고, 그 위에, 알루미늄(Al)을 100nm의 두께로 증착함으로써 음극을 형성하여, 유기 일렉트로 루미네선스 소자(EL 소자 3)로 했다.

[0445]

[0446]

(실시에 13~15) 화합물 2와 각종 호스트 재료의 혼합막을 발광층으로서 이용한 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 제작

[0447]

mCP 대신에 mCBP, ID5 또는 CBP를 이용하는 것 이외에는, 실시에 12와 동일하게 하여 각 유기 일렉트로 루미네선스 소자(EL 소자 4~6)를 제작했다.

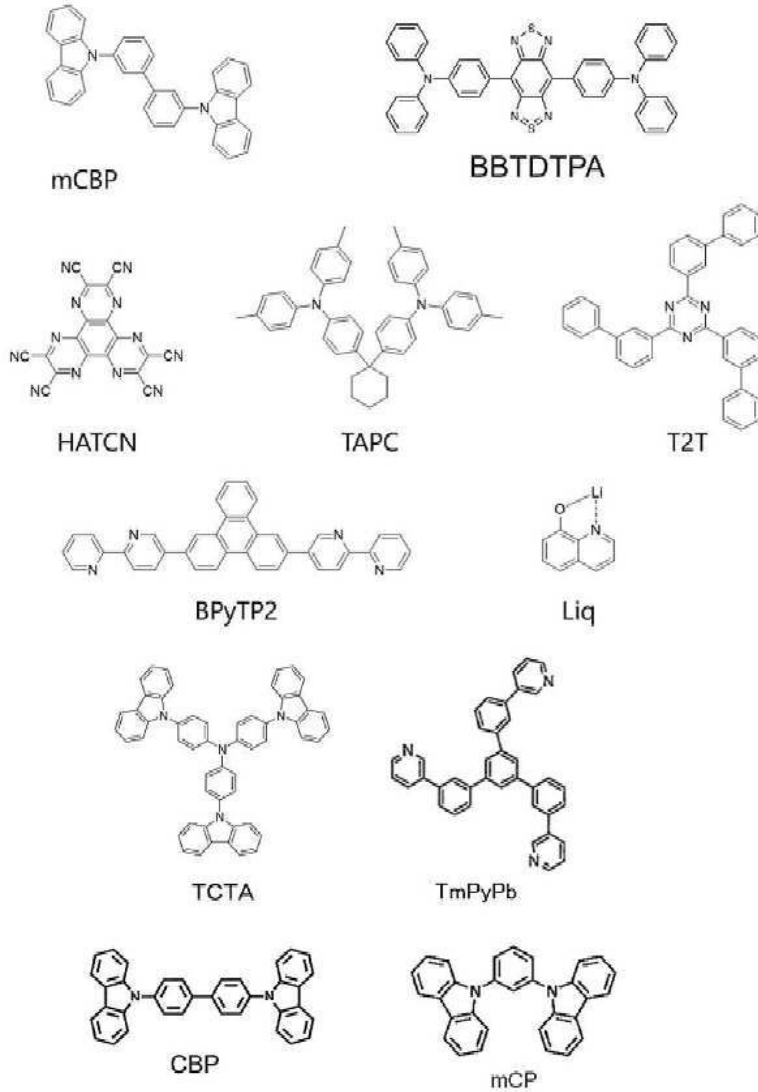
[0448]

(실시에 16~43) 화합물 3~9와 각종 호스트 재료의 혼합막을 발광층으로서 이용한 유기 일렉트로 루미네선스 소자의 제작

[0449]

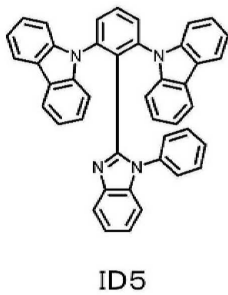
화합물 2 대신에 화합물 3~9 중 어느 하나의 화합물을 이용하는 것 이외에는, 실시에 12~15와 동일하게 하여 각 유기 일렉트로 루미네선스 소자(EL 소자 7~34)를 제작했다.

[0450] [화학식 44-1]



[0451]

[0452] [화학식 44-2]



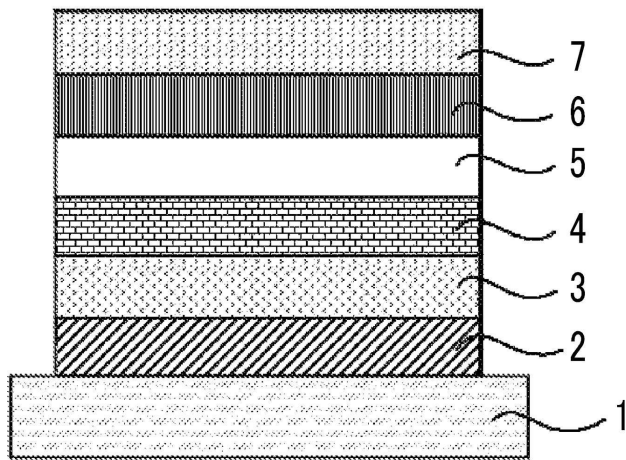
[0453]

산업상 이용가능성

[0455] 본 발명에 의하면, 고효율의 근적외 발광의 유기 EL 소자를 제공할 수 있다. 이러한 유기 EL 소자는, 암시 디스플레이, 광통신, 정보 보호 디바이스나, 헬스케어 디바이스 등 다양한 용도로 이용할 수 있다. 이 때문에, 본 발명은 산업상 이용가능성이 높다.

도면

도면1



도면2

