



공개특허 10-2023-0035528

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2023-0035528
(43) 공개일자 2023년03월14일

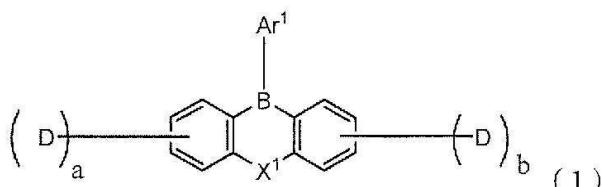
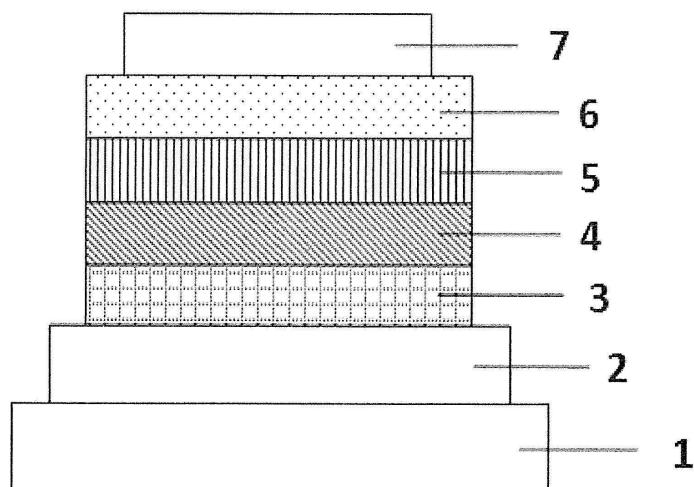
- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) **H10K 50/115** (2023.01)
H10K 85/60 (2023.01)
- (52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2022.01)
H10K 50/115 (2023.02)
- (21) 출원번호 10-2022-7044920
- (22) 출원일자(국제) 2021년07월06일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년12월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/025469
- (87) 국제공개번호 WO 2022/009883
 국제공개일자 2022년01월13일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2020-118001 2020년07월08일 일본(JP)
- (71) 출원인
 낫테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤
 일본 도쿄도 죠오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1고
 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠
 일본국 후쿠오카현 후쿠오카시 니시쿠 모토오카
 744
- (72) 발명자
 타다 마사시
 일본 도쿄도 죠오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1고 낫
 테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤 나이
 사가라 유타
 일본 도쿄도 죠오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1고 낫
 테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤 나이
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 하영옥

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 열활성화 지연 형광재료, 및 유기 전계 발광소자

(57) 요 약

고발광효율, 장수명의 열활성화 지연 형광형의 유기 EL 소자를 제공한다. 대향하는 양극과 음극 사이에 발광층을 포함하는 유기 EL 소자에 있어서, 적어도 1개의 발광층에 열활성화 지연 형광재료로서 특정의 축환구조를 갖는 전자 도너 골격과 봉소 함유 전자 억셉터 골격을 연결한 화합물을 함유하는 것이며, 상기 화합물은 하기 일반식 (1)으로 나타내어지고, 식(1) 중의 X^1 은 0 또는 S이다.

**대 표 도 - 도1**

(52) CPC특허분류

H10K 85/657 (2023.02)

H10K 85/658 (2023.02)

C09K 2211/1033 (2013.01)

C09K 2211/1037 (2013.01)

C09K 2211/104 (2013.01)

C09K 2211/1096 (2013.01)

(72) 발명자

카와다 아츠시

일본 도쿄도 죠오쿠 니혼바시 1쵸메 13방 1고 닛데
츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤 나이

야스다 타쿠마

일본국 후쿠오카Ken 후쿠오카시 니시쿠 모토오카
744 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠 나이

박인섭

일본국 후쿠오카Ken 후쿠오카시 니시쿠 모토오카
744 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠 나이

김종옥

일본국 후쿠오카Ken 후쿠오카시 니시쿠 모토오카
744 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠 나이

시키타 소

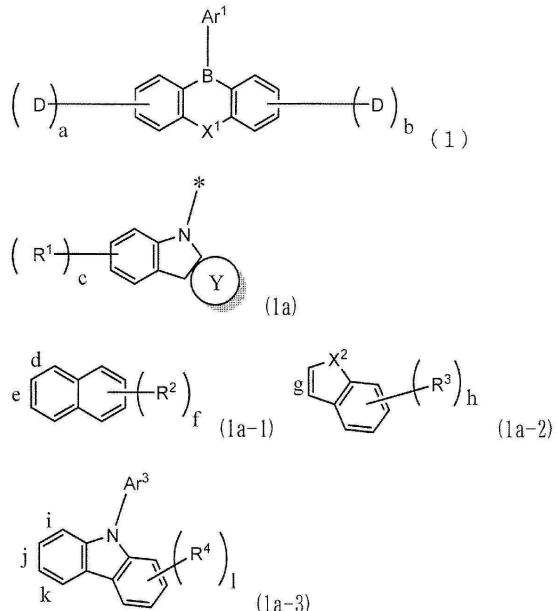
일본국 후쿠오카Ken 후쿠오카시 니시쿠 모토오카
744 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠 나이

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식(1)으로 나타내어지는 열활성화 지연 형광재료.



(여기에서, X^1 은 0 또는 S를 나타낸다.

D는 독립적으로, 식(1a)으로 나타내어지는 질소 함유 복소환이며,

식(1a) 중의 *은 일반식(1)의 환과 결합하는 위치를 나타내고, 또한, 환 Y는 식(1a-1), (1a-2), 또는 (1a-3) 중 어느 하나이다.

환 Y가 상기 식(1a-1)인 경우, 환 Y는 d 또는 e 중 어느 하나의 위치에서 축합된다.

환 Y가 상기 식(1a-2)인 경우, 환 Y는 g의 위치에서 축합되고, X^2 는 0, S, 또는 N-Ar²를 나타낸다.

환 Y가 상기 식(1a-3)인 경우, 환 Y는 i, j, 또는 k 중 어느 하나의 위치에서 축합된다.

Ar¹~Ar³은 치환 혹은 미치환의 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 미치환의 탄소수 3~17의 방향족 복소환기, 또는 이들의 방향환이 2~5개 연결되어 구성되는 치환 혹은 미치환의 연결 방향족기를 나타낸다.

R¹~R⁴는 중수소, 탄소수 1~10의 지방족 탄화수소기, 치환 혹은 미치환의 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 혹은 미치환의 탄소수 3~17의 방향족 복소환기를 나타낸다.

a, 및 b는 치환수를 나타내고, 0 또는 1의 정수를 나타내지만, a 및 b가 동시에 0인 일은 없다.

c, f, h, 및 l은 치환수를 나타내고, 0~4의 정수를 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 환 Y가 상기 식(1a-2) 또는 (1a-3)으로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 열활성화 지연 형광재료.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 환 Y가 상기 식(1a-3)으로 나타내어지는 것을 특징으로 하는 열활성화 지연 형광재료.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 X^1 이 S인 것을 특징으로 하는 열활성화 지연 형광재료.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

1중항 여기 에너지(S1)와 3중항 여기 에너지(T1)의 차가 0.20eV보다 작은 것을 특징으로 하는 열활성화 지연 형광재료.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 1중항 여기 에너지(S1)와, 상기 3중항 여기 에너지(T1)의 차가 0.10eV보다 작은 것을 특징으로 하는 열활성화 지연 형광재료.

청구항 7

대향하는 양극과 음극 사이에 1개 이상의 발광층을 포함하는 유기 전계 발광소자에 있어서, 적어도 1개의 발광층이 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 열활성화 지연 형광재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광소자.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 열활성화 지연 형광재료를 함유하는 발광층이 호스트 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광소자.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 열활성화 지연 형광재료를 함유하는 발광층이 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 열활성화 지연 형광재료 이외의 발광성 도편트를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열활성화 지연 형광재료와, 그것을 발광층에 사용한 유기 전계 발광소자(유기 EL 소자라고 한다)에 관한 것이다.

배경 기술

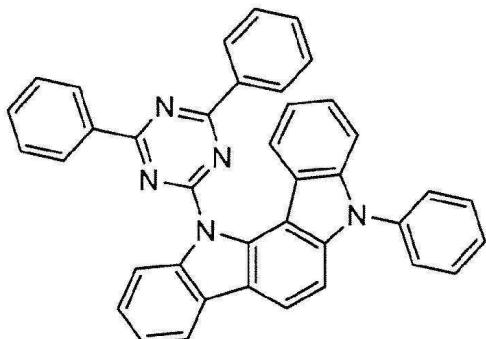
[0002] 유기 EL 소자에 전압을 인가함으로써, 양극으로부터 정공이, 음극으로부터는 전자가 각각 발광층에 주입된다. 그리고 발광층에 있어서, 주입된 정공과 전자가 재결합하여 여기자가 생성된다. 이 때, 전자 스핀의 통계칙에 의해, 1중항 여기자 및 3중항 여기자가 1:3의 비율로 생성된다. 1중항 여기자에 의한 발광을 사용하는 형광 발광형의 유기 EL 소자는 내부 양자효율은 25%가 한계이다라고 되어 있다. 한편 3중항 여기자에 의한 발광을 사용하는 인광 발광형의 유기 EL 소자는 1중항 여기자로부터 항간 교차가 효율적으로 행해진 경우에는 내부 양자효율이 100%까지 높아진다는 것이 알려져 있다.

[0003] 최근에서는 인광형 유기 EL 소자의 장수명화 기술이 진전되어 휴대전화 등의 디스플레이에 응용되고 있다. 그러

나, 청색의 유기 EL 소자에 관해서는 실용적인 인광 발광형의 유기 EL 소자는 개발되어 있지 않고, 고효율이며, 또한 장수명의 청색 유기 EL 소자의 개발이 요구되고 있다.

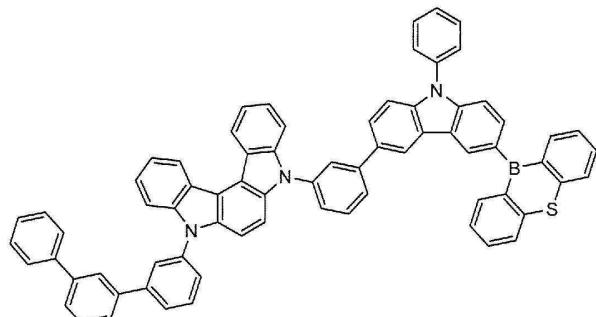
[0004] 또한 최근에서는 자연 형광을 이용한 고효율의 자연 형광형의 유기 EL 소자의 개발이 이루어지고 있다. 예를 들면 특허문현 1에는 자연 형광의 메커니즘의 하나인 TTF(Triplet-Triplet Fusion) 기구를 이용한 유기 EL 소자가 개시되어 있다. TTF 기구는 2개의 3중항 여기자의 충돌에 의해 1중항 여기자가 생성되는 현상을 이용하는 것이며, 이론상 내부 양자효율을 40%까지 높일 수 있다고 여겨지고 있다. 그러나, 인광 발광형의 유기 EL 소자와 비교하면 효율이 낮기 때문에 추가적인 효율의 개량이 요구되고 있다.

[0005] 한편 특허문현 2에서는 열활성화 자연 형광(TADF; Thermally Activated Delayed Fluorescence) 기구를 이용한 유기 EL 소자가 개시되어 있다. TADF 기구는 1중항 준위와 3중항 준위의 에너지차가 작은 재료에 있어서 3중항 여기자로부터 1중항 여기자로의 역항간 교차가 생기는 현상을 이용하는 것이며, 이론상 내부 양자효율을 100%까지 높일 수 있다고 여겨지고 있다. 구체적으로, 특허문현 2에서는 하기에 나타내는 바와 같은 인돌로카르바졸 화합물로 이루어지는 열활성화 자연 형광재료를 개시하고 있다.



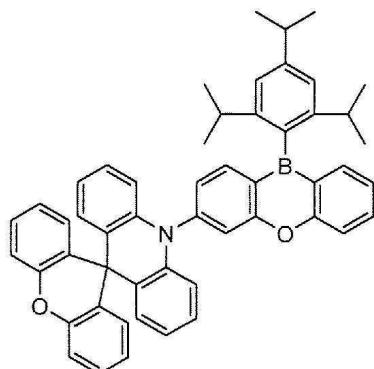
[0006]

[0007] 또한, 특허문현 3에서는 하기에 나타내는 바와 같은 인돌로카르바졸 화합물을 자연 형광 발광층에 사용한 유기 전계 발광소자를 개시하고 있다.



[0008]

[0009] 또한, 특허문현 4에서는 하기에 나타내는 바와 같은 열활성화 자연 형광재료를 개시하고 있다.



[0010]

[0011] 그러나, 열활성화 자연 형광의 유기 EL 소자에 대해서도 인광 발광형의 소자의 경우와 마찬가지로 수명특성의

추가적인 개선이 요구되고 있다. 즉, 이러한 열활성화 지연 형광 발광재료를 이용한 지연 형광형의 유기 EL 소자는 발광효율이 높다고 하는 특징이 있지만, 추가적인 개량이 요구되고 있다.

선행기술문현

특허문헌

(특허문헌 0001) W02010/134350호 공보

(특허문현 0002) WO2011/070963호 공보

(특허문현 0003) WO2014/050904호 공보

(특허문현 0004) WO2015/072537호 공보

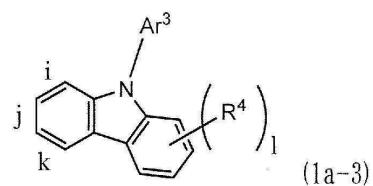
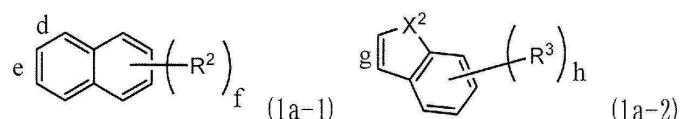
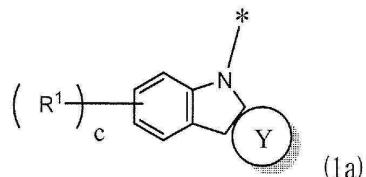
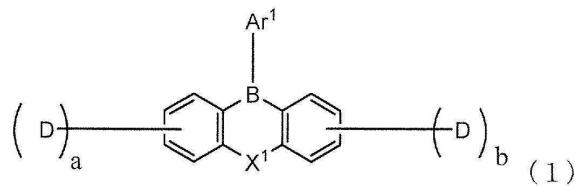
발명의 내용

해결하려는 과제

유기 EL 소자를 플랫 패널 디스플레이 등의 표시소자나 광원으로서 응용하기 위해서는 소자의 발광효율을 개선함과 동시에 구동시의 안정성을 충분히 확보할 필요가 있다. 본 발명은 이러한 현상황을 감안하여 이루어진 것이며, 고효율로 발광하고, 또한 높은 구동 안정성을 갖고 실용상 유용한 유기 EL 소자를 얻을 수 있는 열활성화지연 형광재료, 및 이것을 사용한 유기 EL 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

즉, 본 발명은 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 열활성화 지연 재료이며, 또한, 본 발명은 대향하는 양극과 음극 사이에 1개 이상의 발광층을 포함하는 유기 EL 소자에 있어서, 적어도 1개의 발광층이 상기의 열활성화 지연 형광재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자이다.



여기에서 X^1 은 0 또는 S를 나타낸다.

D는 독립적으로 식(1a)으로 나타내어지는 질소 함유 복소화이며

- [0018] 식(1a) 중의 *은 상기 일반식(1)의 환과 결합하는 위치를 나타내고, 또한, 환 Y는 상기 식(1a-1), (1a-2), 또는 (1a-3) 중 어느 하나이다.
- [0019] 환 Y가 상기 식(1a-1)인 경우, 환 Y는 d 또는 e 중 어느 하나의 위치에서 축합된다. 환 Y가 상기 식(1a-2)인 경우, 환 Y는 g의 위치에서 축합되고, X^2 는 0, S, 또는 $N-Ar^2$ 를 나타낸다. 환 Y가 상기 식(1a-3)인 경우, 환 Y는 i, j, 또는 k 중 어느 하나의 위치에서 축합된다. $Ar^1 \sim Ar^3$ 은 치환 또는 미치환의 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족 복소환기, 또는 이들의 방향환이 2~5개 연결되어 구성되는 치환 또는 미치환의 연결 방향족기를 나타낸다. $R^1 \sim R^4$ 는 중수소, 탄소수 1~10의 지방족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족 복소환기를 나타낸다. a, 및 b는 치환수를 나타내고, 0 또는 1의 정수를 나타내지만, a 및 b가 동시에 0인 일은 없다. c, f, h, 및 l은 치환수를 나타내고, 0~4의 정수를 나타낸다.
- [0020] 상기 식(1a)에 있어서, 환 Y가 상기 식(1a-2), 또는 (1a-3)으로 나타내어지는 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 일반식(1) 중의 X^1 이 S인 것이 바람직하다.
- [0022] 또한, 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 열활성화 지연 형광 발광재료의 1중향 여기 에너지(S1)와 3중향 여기 에너지(T1)의 차가 0.20eV보다 작은 것이 좋고, 바람직하게는 0.10eV보다 작은 것이 좋다.
- 발명의 효과**
- [0023] 본 발명의 열활성화 지연 형광재료에 의하면, 이것을 발광층에 함유시킴으로써, 고발광효율, 또한 장수명의 유기 EL 소자를 제공할 수 있게 된다.
- 도면의 간단한 설명**
- [0024] 도 1은 본 발명에서 사용되는 유기 EL 소자의 구조예를 나타내는 단면 모식도이다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0025] 본 발명의 유기 EL 소자는 대향하는 양극과 음극 사이에 1개 이상의 발광층을 갖고, 발광층 중 적어도 1층이 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 열활성화 지연 형광재료(TADF 재료라고 한다.)를 함유한다. 이 유기 EL 소자는 대향하는 양극과 음극 사이에 복수의 층을 갖지만, 복수의 층 중 적어도 1층은 발광층이며, 발광층에는 필요에 따라 호스트 재료를 함유할 수 있다.
- [0026] 또한, 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 열활성화 지연 형광재료 이외의 발광성 도편트를 함유할 수 있다.
- [0027] 상기 일반식(1)에 대해서, 이하에서 설명한다.
- [0028] 우선, X^1 은 0 또는 S를 나타낸다. 바람직하게는 S를 나타낸다.
- [0029] D는 독립적으로, 상기 식(1a)으로 나타내어지는 질소 함유 복소환이며, 상기 식(1a) 중의 환 Y는 상기 식(1a-1), (1a-2), 또는 (1a-3) 중 어느 하나이며, 바람직하게는 식(1a-2) 또는 (1a-3)이며, 보다 바람직하게는 식(1a-3)이다. 환 Y가 상기 식(1a-1)인 경우, 환 Y는 d, 또는 e 중 어느 하나의 위치에서 축합된다. 환 Y가 상기 식(1a-2)인 경우, 환 Y는 g의 위치에서 축합된다. X^2 는 0, S, 또는 $N-Ar^2$ 를 나타내고, 바람직하게는 $N-Ar^2$ 를 나타낸다. 환 Y가 상기 식(1a-3)인 경우, 환 Y는 i, j, 또는 k 중 어느 하나의 위치에서 축합되고, 바람직하게는 i의 위치에서 축합된다. a, 및 b는 치환수를 나타내고, 0 또는 1의 정수를 나타내지만, a 및 b가 동시에 0인 일은 없다.
- [0030] $Ar^1 \sim Ar^3$ 은 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족 복소환기, 또는 이들의 방향환이 2~5개 연결되어 구성되는 치환 또는 미치환의 연결 방향족기를 나타낸다. 바람직하게는 미치환의 탄소수 6~15의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 미치환의 탄소수 3~15의 방향족 복소환기, 또는 이들의 방향환이 2~4개 연결되어 구성되는 치환 또는 미치환의 연결 방향족기를 나타낸다. 보다 바람직하게는 미치환의 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 미치환의 탄소수 3~12의 방향족 복소환기, 또는 이들의 방향환이 2~3개 연결되어 구성되는 치환 또는 미치환의 연결 방향족

기를 나타낸다.

[0031] 미치환의 $Ar^1 \sim Ar^3$ 의 구체예로서는 벤젠, 나프탈렌, 아세나프텐, 아세나프틸렌, 아줄렌, 안트라센, 크리센, 피렌, 폐난트렌, 트리페닐렌, 플루오렌, 벤조[a]안트라센, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 티오펜, 이소티아졸, 티아졸, 피리다진, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 티아디아졸, 피라진, 푸란, 이소옥사졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 티아디아졸, 프탈라진, 테트라졸, 인돌, 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조옥사졸, 벤조티아졸, 인다졸, 벤즈이미다졸, 벤조트리아졸, 벤조이소티아졸, 벤조티아디아졸, 푸린, 피라논, 쿠마린, 이소쿠마린, 크로몬, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 디벤조세레노펜, 카르바졸, 또는 이들이 2~5개 연결되어 구성되는 화합물로부터 1개의 수소를 취해서 생기는 기를 들 수 있다. 바람직하게는 벤젠, 나프탈렌, 아세나프텐, 아세나프틸렌, 아줄렌, 안트라센, 폐난트렌, 플루오렌, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 티오펜, 이소티아졸, 티아졸, 피리다진, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 티아디아졸, 피라진, 푸란, 이소옥사졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 티아디아졸, 프탈라진, 테트라졸, 인돌, 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조옥사졸, 벤조티아졸, 인다졸, 벤즈이미다졸, 벤조트리아졸, 벤조이소티아졸, 벤조티아디아졸, 푸린, 피라논, 쿠마린, 이소쿠마린, 크로몬, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 디벤조세레노펜, 카르바졸, 또는 이들이 2~4개 연결되어 구성되는 화합물로부터 1개의 수소를 취해서 생기는 기를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 벤젠, 나프탈렌, 아세나프텐, 아세나프틸렌, 아줄렌, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 티오펜, 이소티아졸, 티아졸, 피리다진, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 티아디아졸, 피라진, 푸란, 이소옥사졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 티아디아졸, 프탈라진, 테트라졸, 인돌, 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조옥사졸, 벤조티아졸, 인다졸, 벤즈이미다졸, 벤조트리아졸, 벤조이소티아졸, 벤조티아디아졸, 푸린, 피라논, 쿠마린, 이소쿠마린, 크로몬, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 디벤조세레노펜, 카르바졸, 또는 이들이 2~3 연결되어 구성되는 화합물로부터 1개의 수소를 취해서 생기는 기를 들 수 있다.

[0032] 이들 방향족 탄화수소기, 방향족 복소환기 또는 연결 방향족기는 각각 치환기를 가져도 좋다. 치환기를 갖는 경우의 치환기는 시아노기, 탄소수 1~10의 지방족 탄화수소기, 탄소수 12~44의 디아릴아미노기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~18의 아릴옥시기, 탄소수 1~10의 알킬티오기, 탄소수 6~18의 아릴티오기이다. 또한, 치환기의 수는 0~5, 바람직하게는 0~2가 좋다. 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기가 치환기를 갖는 경우의 탄소수의 계산에는 치환기의 탄소수를 포함하지 않는다. 그러나, 치환기의 탄소수를 포함한 합계의 탄소수가 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.

[0033] 상기 치환기의 구체예로서는 시아노, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 테실, 디페닐아미노, 나프틸페닐아미노, 디나프틸아미노, 디안트라닐아미노, 디페난스레닐아미노, 디페닐아미노, 메톡시, 에톡시, 폐놀, 디페닐옥시, 메틸티오, 에틸티오, 티오페놀, 또는 디페닐티오를 들 수 있다. 바람직하게는 시아노, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 디페닐아미노, 나프틸페닐아미노, 디나프틸아미노, 폐놀, 또는 티오페놀을 들 수 있다.

[0034] $R^1 \sim R^4$ 는 각각 독립적으로, 중수소, 탄소수 1~10의 지방족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 또는 탄소수 3~17의 방향족 복소환기를 나타낸다. 이 중 바람직하게는 중수소, 탄소수 1~8의 지방족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 6~15의 방향족 탄화수소기, 또는 탄소수 3~15의 방향족 복소환기를 나타낸다. 보다 바람직하게는 탄소수 1~6의 지방족 탄화수소기, 치환 또는 미치환의 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소기, 또는 탄소수 3~12의 방향족 복소환기를 나타낸다. c, f, h, 및 1은 0~4의 정수를 나타낸다.

[0035] $R^1 \sim R^4$ 가 탄소수 1~10의 지방족 탄화수소기인 경우의 구체예로서는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐을 들 수 있다. 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸을 들 수 있다.

[0036] $R^1 \sim R^4$ 가 미치환의 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 또는 미치환의 탄소수 3~17의 방향족 복소환기인 경우의 구체예로서는 벤젠, 나프탈렌, 아세나프텐, 아세나프틸렌, 아줄렌, 안트라센, 크리센, 피렌, 폐난트렌, 트리페닐렌, 플루오렌, 벤조[a]안트라센, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 티오펜, 이소티아졸, 티아졸, 피리다진, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 티아디아졸, 피라진, 푸란, 이소옥사졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 티아디아졸, 프탈라진, 테트라졸, 인돌, 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조옥사졸, 벤조티아졸, 인다졸, 벤즈이미다졸, 벤조트리아졸, 벤조이소티아졸, 벤조티아디아졸, 푸린, 피라논, 쿠마린, 이소쿠마린, 크로몬, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 디벤조세레노펜, 카르바졸로부터 1개의 수소를 취해서 생기는 기를 들 수 있다. 바람직하게는 벤젠, 나프탈렌, 아세나프텐, 아세나프틸렌, 아줄렌, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 티오펜, 이소티아졸,

티아졸, 피리다진, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 티아디아졸, 피라진, 푸란, 이소옥사졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 티아디아졸, 프탈라진, 테트라졸, 인돌, 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조옥사졸, 벤조티아졸, 인다졸, 벤즈이미다졸, 벤조트리아졸, 벤조이소티아졸, 벤조티아디아졸, 푸린, 피라논, 쿠마린, 이소쿠마린, 크로몬, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 디벤조세레노펜, 카르바졸로부터 1개의 수소를 취해서 생기는 기를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 벤젠, 나프탈렌, 아줄렌, 피리미딘, 트리아진, 티오펜, 이소티아졸, 티아졸, 피리다진, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 티아디아졸, 피라진, 푸란, 이소옥사졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 티아디아졸, 프탈라진, 테트라졸, 인돌, 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조옥사졸, 벤조티아졸, 인다졸, 벤즈이미다졸, 벤조트리아졸, 벤조이소티아졸, 벤조티아디아졸, 푸린, 피라논, 쿠마린, 이소쿠마린, 크로몬, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 디벤조세레노펜, 카르바졸로부터 1개의 수소를 취해서 생기는 기를 들 수 있다.

[0037]

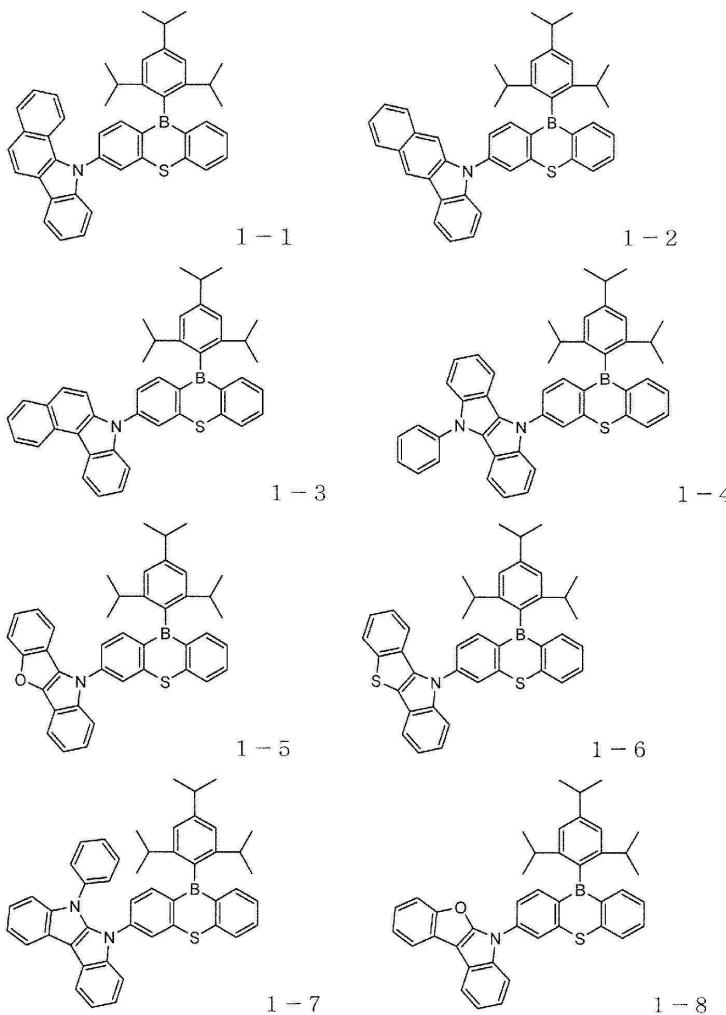
이들 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기는 각각 치환기를 가져도 좋다. 치환기를 갖는 경우의 치환기는 시아노기, 탄소수 1~10의 지방족 탄화수소기, 탄소수 12~44의 디아릴아미노기이다. 또한, 치환기의 수는 0~5, 바람직하게는 0~2가 좋다. 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기가 치환기를 갖는 경우의 탄소수의 계산에는 치환기의 탄소수를 포함하지 않는다. 그러나, 치환기의 탄소수를 포함한 합계의 탄소수가 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.

[0038]

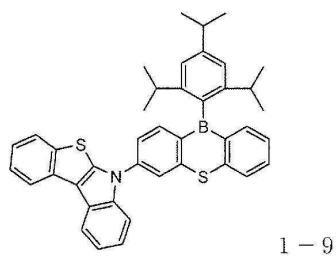
상기 치환기의 구체예로서는 시아노, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 디페닐아미노, 나프틸페닐아미노, 디나프틸아미노, 디안트라닐아미노, 디페난스레닐아미노, 디페닐아미노를 들 수 있다. 바람직하게는 시아노, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 디페닐아미노, 나프틸페닐아미노, 또는 디나프틸아미노를 들 수 있다.

[0039]

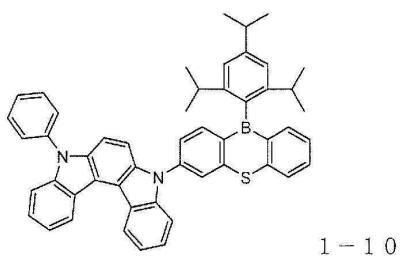
일반식(1)으로 나타내어지는 열활성화 지연 형광재료의 구체적인 예를 이하에 나타내지만, 이들 예시 화합물에 한정되는 것은 아니다.



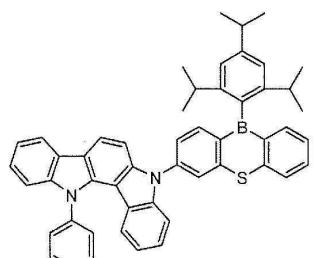
[0040]



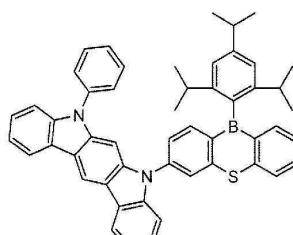
1 - 9



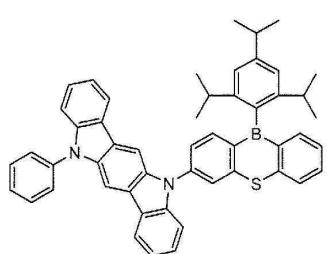
1 - 1 0



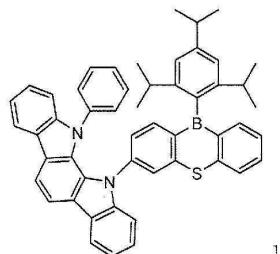
1 - 1 1



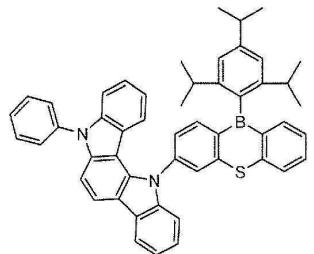
1 - 1 2



1 - 1 3

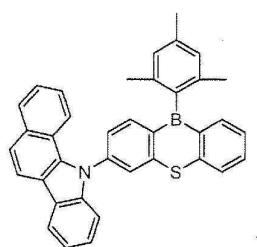


1 - 1 4

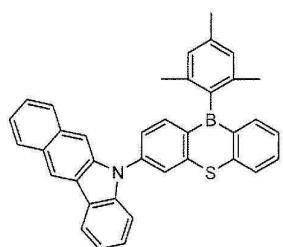


1 - 1 5

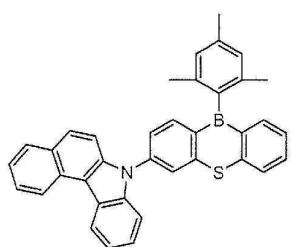
[0041]



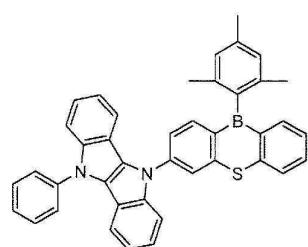
1 - 1 6



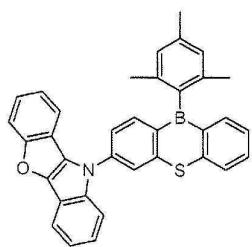
1 - 1 7



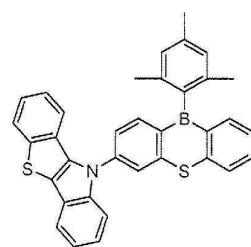
1 - 1 8



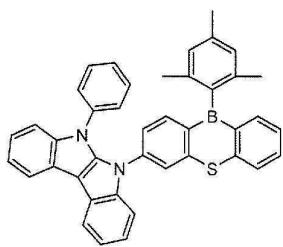
1 - 1 9



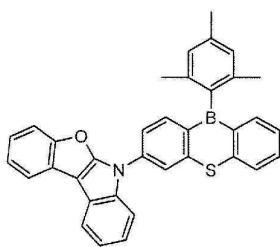
1 - 2 0



1 - 2 1

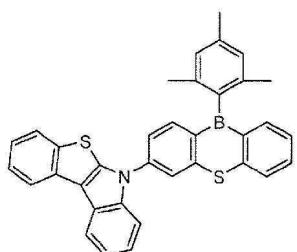


1 - 2 2

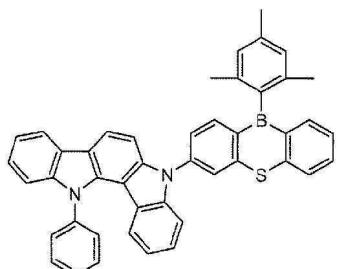


1 - 2 3

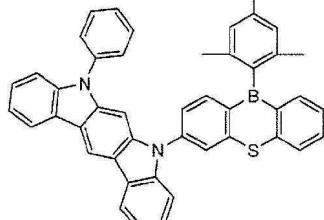
[0042]



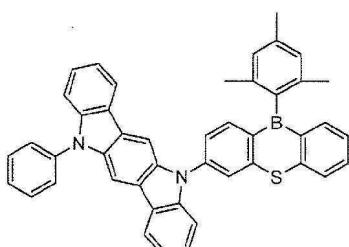
1 - 2 4



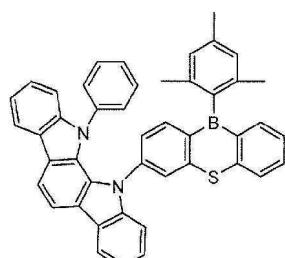
1 - 2 5



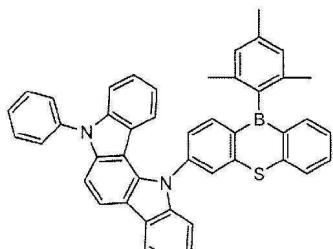
1 - 2 6



1 - 2 7

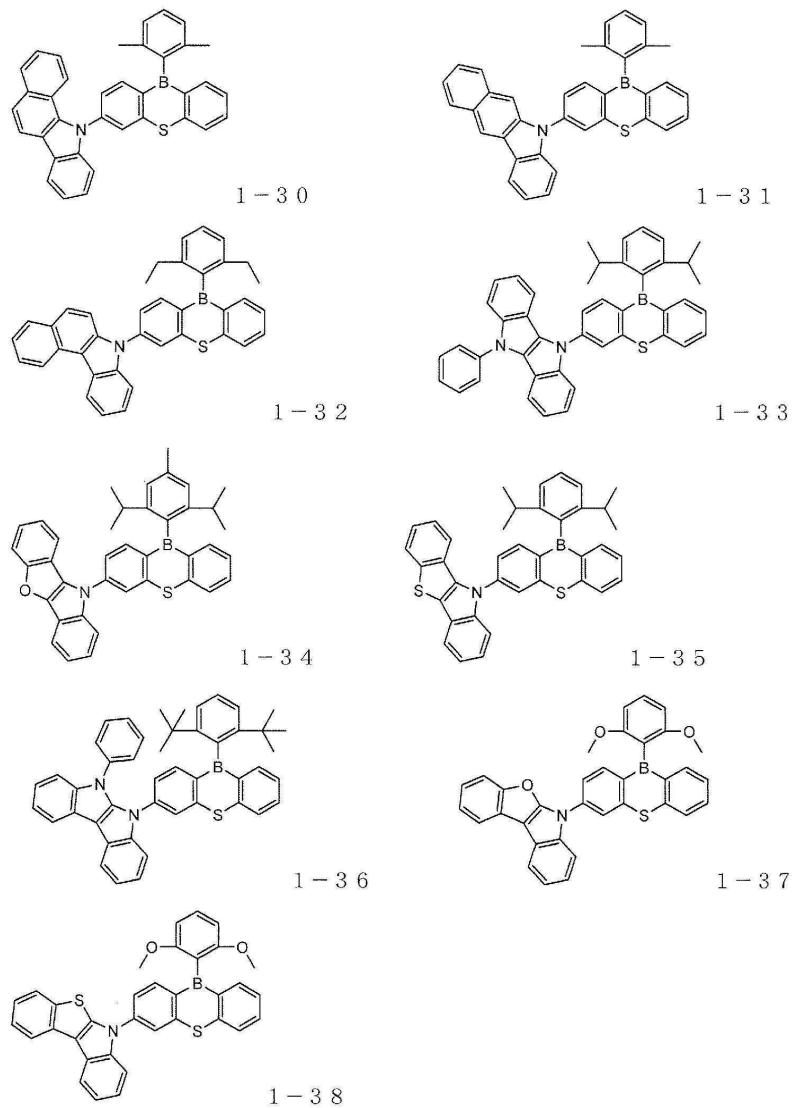


1 - 2 8

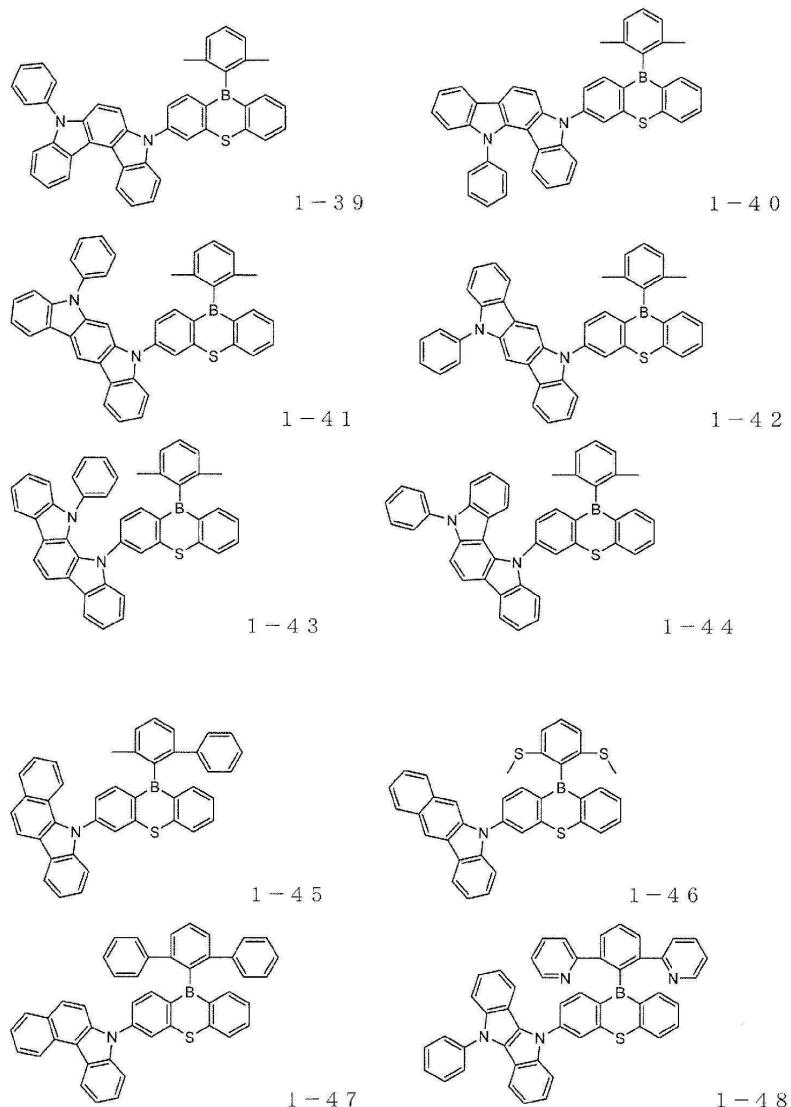


1 - 2 9

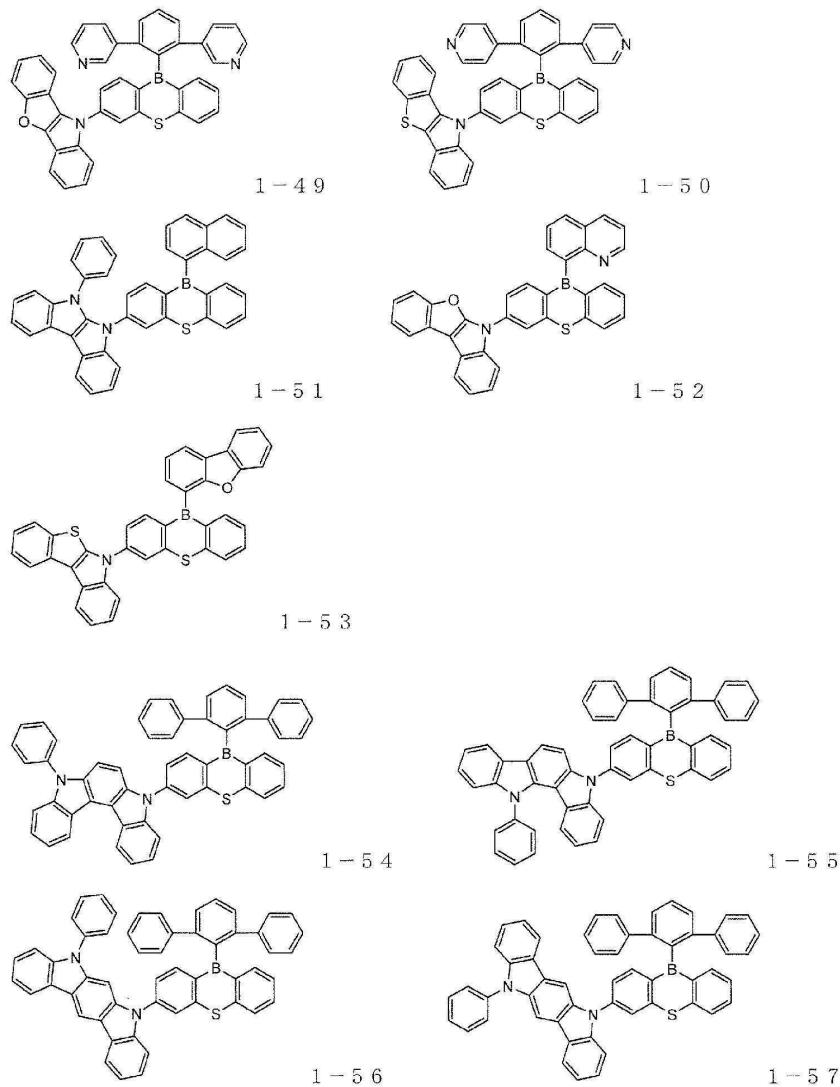
[0043]



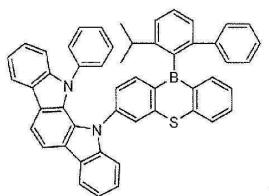
[0044]



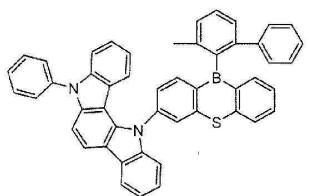
[0045]



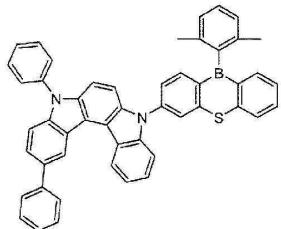
[0046]



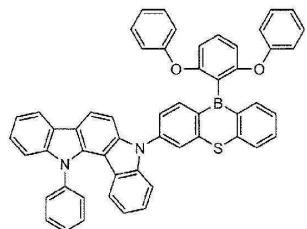
1 - 5 8



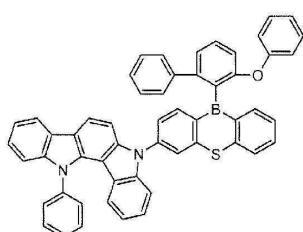
1 - 5 9



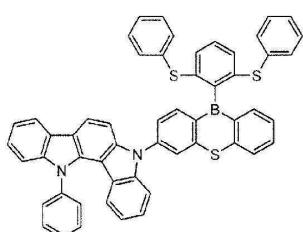
1 - 6 0



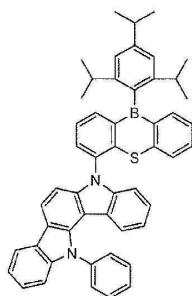
1 - 6 1



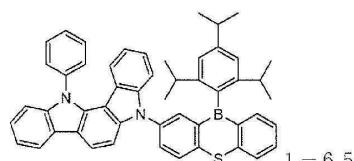
1 - 6 2



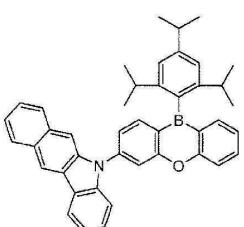
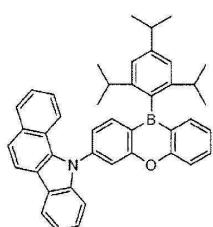
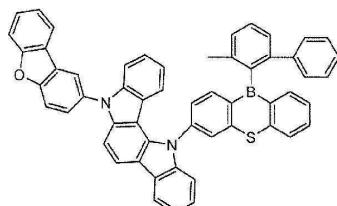
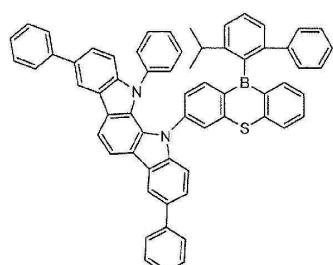
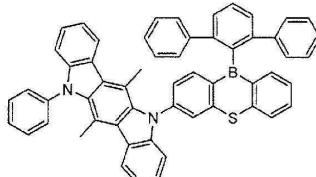
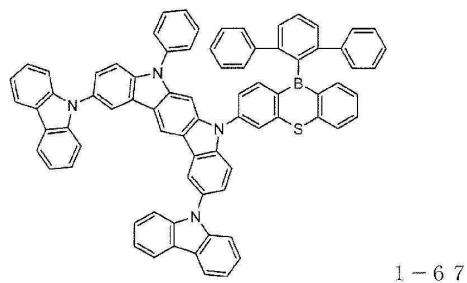
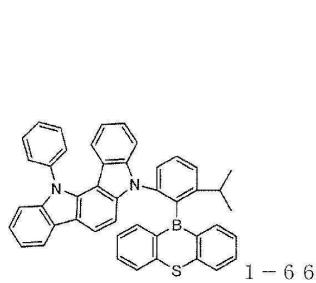
1 - 6 3



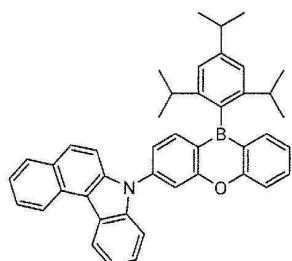
1 - 6 4



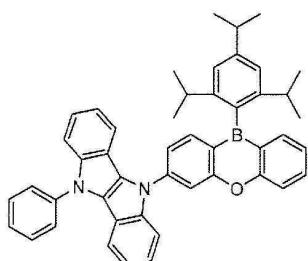
1 - 6 5



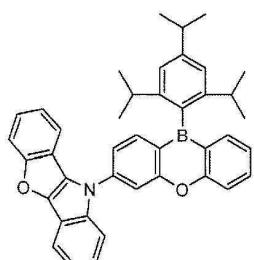
[0048]



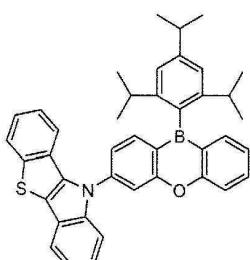
1 - 7 3



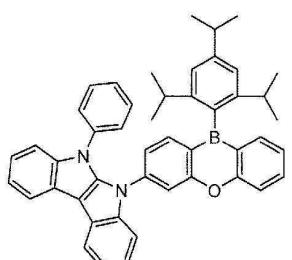
1 - 7 4



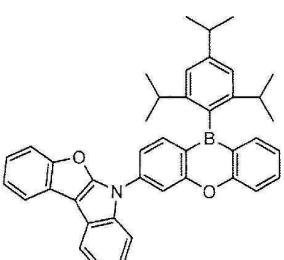
1 - 7 5



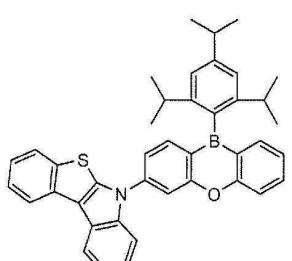
1 - 7 6



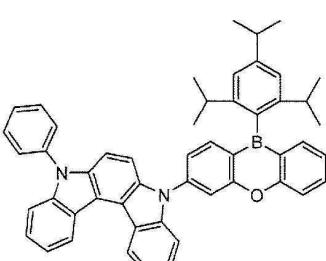
1 - 7 7



1 - 7 8

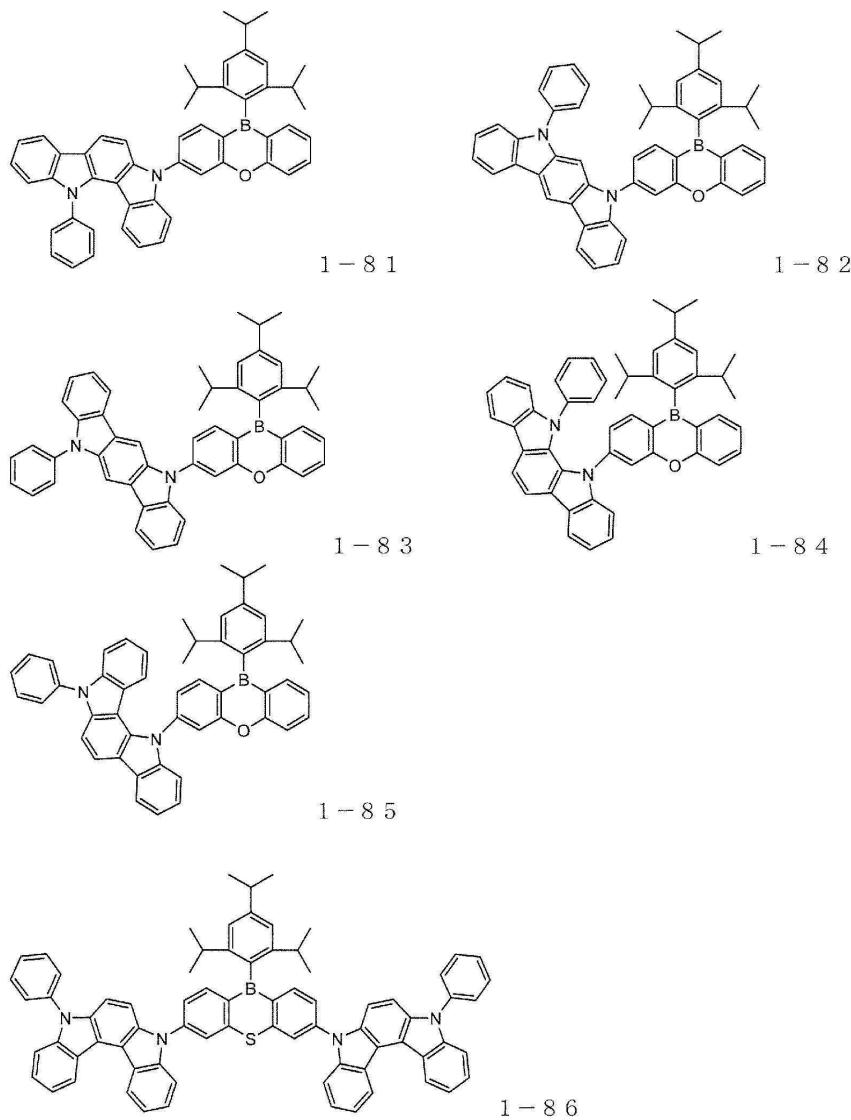


1 - 7 9

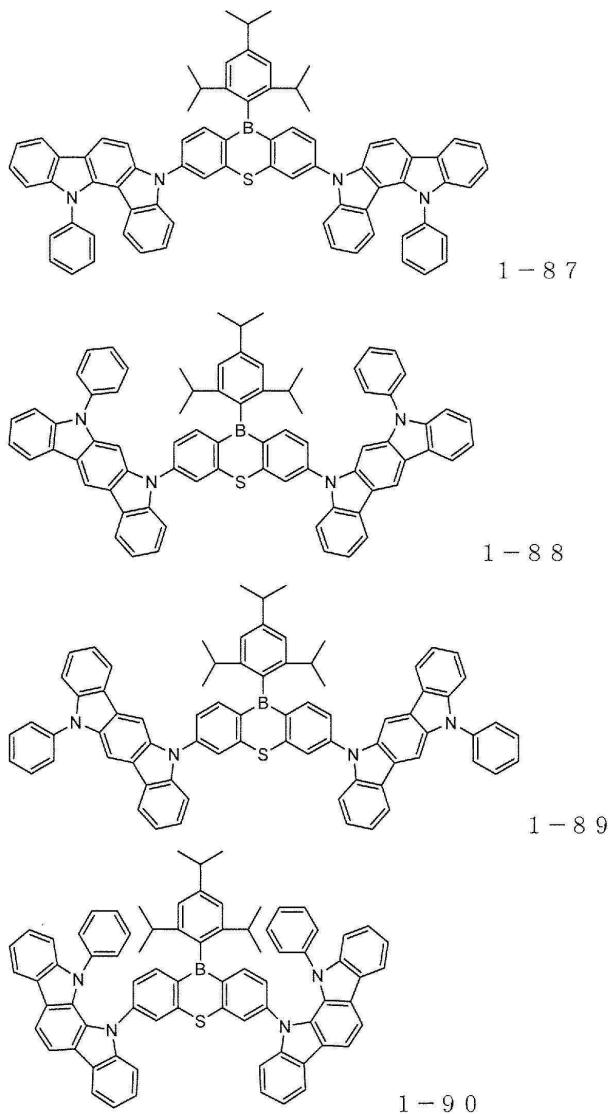


1 - 8 0

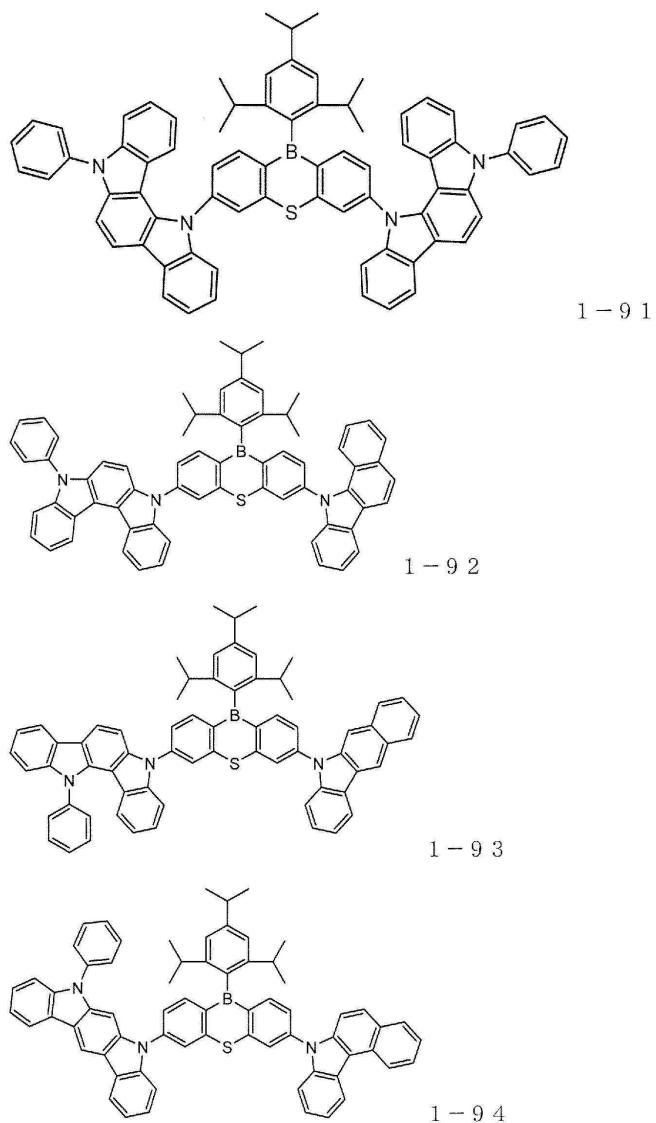
[0049]



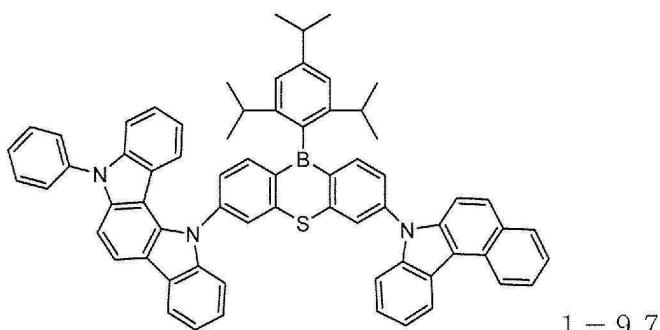
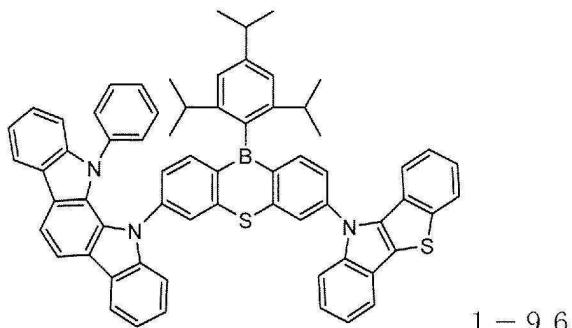
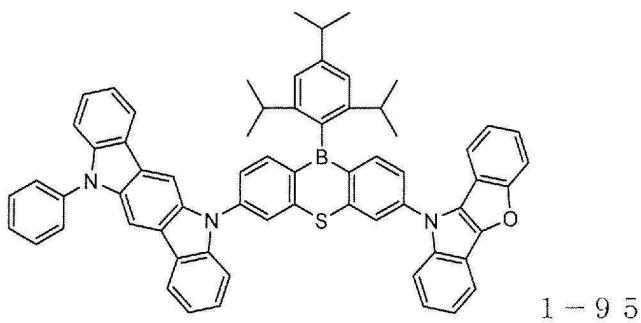
[0050]



[0051]



[0052]



[0053]

[0054] 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 열활성화 지연 형광재료는 1중향 여기 에너지(S1)와 3중향 여기 에너지(T1)의 차($\Delta E_{ST}=S1-T1$)가 0.20eV보다 작은 것이 바람직하고, 0.10eV 보다 작은 것이 보다 바람직하다.

[0055]

여기에서, S1, T1은 다음과 같이 해서 측정된다.

[0056] 석영기판 상에 진공증착법으로 진공도 10^{-4} Pa 이하의 조건으로 시료 화합물(열활성화 지연 형광재료)을 증착하고, 증착막을 100nm의 두께로 형성한다. S1은 이 증착막의 발광 스펙트럼을 측정하고, 발광 스펙트럼의 단파장측의 상승에 대해서 접선을 그리고, 그 접선과 횡축의 교점의 좌표값 $\lambda_{edge}[nm]$ 를 다음에 나타내는 식(i)에 대입해서 S1을 산출한다.

[0057]

$S1[eV]=1239.85/\lambda_{edge}(i)$

[0058]

한쪽의 T1은 상기 증착막의 인광 스펙트럼을 측정하고, 이 인광 스펙트럼의 단파장측의 상승에 대해서 접선을 그리고, 그 접선과 횡축의 교점의 좌표값 $\lambda_{edge}[nm]$ 를 식(ii)에 대입해서 T1을 산출한다.

[0059]

$T1[eV]=1239.85/\lambda_{edge}(ii)$

[0060]

상기 일반식(1)으로 나타내어지는 열활성화 지연 형광재료를 발광성 도펀트, 또는 TADF 재료로서, 발광층에 함유시킴으로써 우수한 지연 형광형의 유기 EL 소자로 할 수 있다.

[0061]

또한, 발광층에는 필요에 따라, 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 열활성화 지연 형광재료와 함께 호스트 재료를 함유시킬 수 있다. 호스트 재료를 함유시킴으로써, 우수한 유기 EL 소자가 된다.

[0062]

또한, 발광층에는 필요에 따라, 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 열활성화 지연 형광재료와 함께 상기 일반식

(1)으로 나타내어지는 것 이외의 형광 발광재료를 발광성 도편트로서 함유시킬 수 있다. 형광 발광재료를 함유시킴으로써, 우수한 유기 EL 소자가 된다. 이 경우, 발광층에는 호스트 재료를 더 함유시킬 수 있다.

[0063] 다음에 본 발명의 유기 EL 소자의 구조에 대해서, 도면을 참조하면서 설명하지만, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조는 이것에 한정되지 않는다.

[0064] 도 1은 본 발명에 사용되는 일반적인 유기 EL 소자의 구조예를 나타내는 단면도이며, 1은 기판, 2는 양극, 3은 정공 주입층, 4는 정공 수송층, 5는 발광층, 6은 전자 수송층, 7은 음극을 나타낸다. 본 발명의 유기 EL 소자는 발광층과 인접해서 여기자 저지층을 가져도 좋고, 또 발광층과 정공 주입층 사이에 전자 저지층을 가져도 좋다. 여기자 저지층은 발광층의 음극측, 양극측의 어느 것에나 삽입할 수 있고, 양쪽 동시에 삽입하는 것도 가능하다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는 양극, 발광층, 그리고 음극을 필수적인 층으로서 갖지만, 필수적인 층 이외에 정공 주입 수송층, 전자 주입 수송층을 갖는 것이 좋고, 또한 발광층과 전자 주입 수송층 사이에 정공 저지층을 갖는 것이 좋다. 또한, 정공 주입 수송층은 정공 주입층과 정공 수송층 중 어느 하나, 또는 양자를 의미하고, 전자 주입 수송층은 전자 주입층과 전자 수송층 중 어느 하나 또는 양자를 의미한다.

[0065] 도 1과는 반대의 구조, 즉 기판(1) 상에 음극(7), 전자 수송층(6), 발광층(5), 정공 수송층(4), 정공 주입층(3), 양극(2)의 순으로 적층하는 것도 가능하며, 이 경우도 필요에 따라 층을 추가, 생략하는 것이 가능하다. 또한, 상술한 바와 같은 유기 EL 소자에 있어서, 양극이나 음극과 같은 전극 이외에 기판 상에서 적층구조를 구성하는 층을 합쳐서 유기층이라고 하는 경우가 있다.

[0066] -기판-

[0067] 본 발명의 유기 EL 소자는 기판에 지지되어 있는 것이 바람직하다. 이 기판에 대해서는 특별히 제한은 없고, 종래부터 유기 EL 소자가 사용되고 있는 것이면 좋고, 예를 들면 유리, 투명 플라스틱, 석영 등으로 이루어지는 것을 사용할 수 있다.

[0068] -양극-

[0069] 유기 EL 소자에 있어서의 양극재료로서는 일함수가 큰(4eV 이상) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 재료가 바람직하게 사용된다. 이러한 전극재료의 구체예로서는 Au 등의 금속, CuI, 인듐틴 옥사이드(ITO), SnO₂, ZnO 등의 도전성 투명재료를 들 수 있다. 또한, IDIXO(In_2O_3-ZnO) 등의 비정질이며, 투명 도전막을 제작 가능한 재료를 사용해도 좋다. 양극은 이들의 전극재료를 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시키고, 포토리소그래피법으로 소망의 형상의 패턴을 형성해도 좋고, 혹은 패턴 정밀도를 그다지 필요로 하지 않는 경우($100\mu m$ 이상 정도)는 상기 전극재료의 증착이나 스퍼터링시에 소망의 형상의 마스크를 통해 패턴을 형성해도 좋다. 혹은 유기 도전성 화합물과 같은 도포 가능한 물질을 사용하는 경우에는 인쇄 방식, 코팅 방식 등 습식 성막법을 사용할 수도 있다. 이 양극으로부터 발광을 취출하는 경우에는 투과율을 10%보다 크게 하는 것이 바람직하고, 또한, 양극으로서의 시트 저항은 수백Ω/□ 이하가 바람직하다. 막두께는 재료에도 의하지만, 통상 10~1000nm, 바람직하게는 10~200nm의 범위에서 선택된다.

[0070] -음극-

[0071] 한편, 음극재료로서는 일함수가 작은(4eV 이하) 금속(전자 주입성 금속이라고 칭한다), 합금, 전기 전도성 화합물 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 재료가 사용된다. 이러한 전극재료의 구체예로서는 나트륨, 나트륨-칼륨 혼합, 마그네슘, 리튬, 마그네슘/구리 혼합물, 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화알루미늄(Al_2O_3) 혼합물, 인듐, 리튬/알루미늄 혼합물, 희토류 금속 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 전자 주입성 및 산화 등에 대한 내구성의 점에서 전자 주입성 금속과 이것보다 일함수의 값이 크고 안정된 금속인 제 2 금속의 혼합물, 예를 들면 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화알루미늄(Al_2O_3) 혼합물, 리튬/알루미늄 혼합물, 알루미늄 등이 적합하다. 음극은 이들의 음극재료를 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다. 또한, 음극으로서 시트 저항은 수백Ω/□ 이하가 바람직하고, 막두께는 통상 10nm~5μm, 바람직하게는 50~200nm의 범위에서 선택된다. 또한, 발광한 광을 투과시키기 위해서, 유기 EL 소자의 양극 또는 음극 중 어느 한쪽이 투명 또는 반투명이면 발광휘도는 향상되어 적합하다.

[0072] 또한, 음극에 상기 금속을 1~20nm의 막두께로 형성한 후에 양극의 설명에서 열거한 도전성 투명재료를 그 위에 형성함으로써, 투명 또는 반투명의 음극을 제작할 수 있고, 이것을 응용함으로써 양극과 음극의 양쪽이 투과성을 갖는 소자를 제작할 수 있다.

[0073] -발광층-

[0074] 발광층은 양극 및 음극의 각각으로부터 주입된 정공 및 전자가 재결합함으로써 여기자가 생성된 후, 발광하는 층이다. 발광층에는 일반식(1)으로 나타내어지는 TADF 재료를 단독으로 사용해도 좋고, 이 TADF 재료를 호스트 재료와 함께 사용해도 좋다. TADF 재료를 호스트 재료와 함께 사용하는 경우, TADF 재료는 발광성 도편트가 된다.

[0075] 또한, 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 TADF 재료를 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 것 이외의 형광 발광재료와 함께 사용해도 좋다. 형광 발광재료와 함께 사용하는 경우는 또한 호스트 재료와 함께 사용해도 좋다. 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 TADF 재료를 형광 발광재료와 함께 사용하는 경우는 형광 발광재료가 발광성 도편트가 된다.

[0076] 발광성 도편트의 함유량은 호스트 재료에 대해서 0.1~50wt%인 것이 바람직하고, 0.1~40wt %인 것이 보다 바람직하다.

[0077] 발광층에 있어서의 호스트 재료로서는 인광 발광소자나 형광 발광소자에서 사용되는 공지의 호스트 재료를 할 수 있다. 사용할 수 있는 공지의 호스트 재료로서는 정공 수송능, 전자 수송능을 갖고, 또한 높은 유리전이온도를 갖는 화합물이며, 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 TADF 재료의 T1보다 큰 T1을 갖고 있는 것이 바람직하다. 또한, 호스트 재료에 TADF 활성인 화합물을 사용해도 좋고, 그 경우 ΔE_{ST} 가 0.20eV 이하인 화합물이 바람직하다.

[0078] 공지의 호스트는 다수의 특허문헌 등에 의해 알려져 있으므로, 이들로부터 선택할 수 있다. 호스트의 구체예로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 인돌 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 트리아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 스티릴 안트라센 유도체, 플루올레논 유도체, 스틸벤 유도체, 트리페닐렌 유도체, 카르보란 유도체, 포르파린 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 8-퀴놀리놀 유도체의 금속착체나 메탈프탈로시아닌, 벤조옥사졸이나 벤조티아졸 유도체의 금속착체로 대표되는 각종 금속착체, 폴리(N-비닐카르바졸) 유도체, 아닐린계 공중합체, 티오펜 올리고머, 폴리티오펜 유도체, 폴리페닐렌 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체 등의 고분자 화합물 등을 들 수 있다.

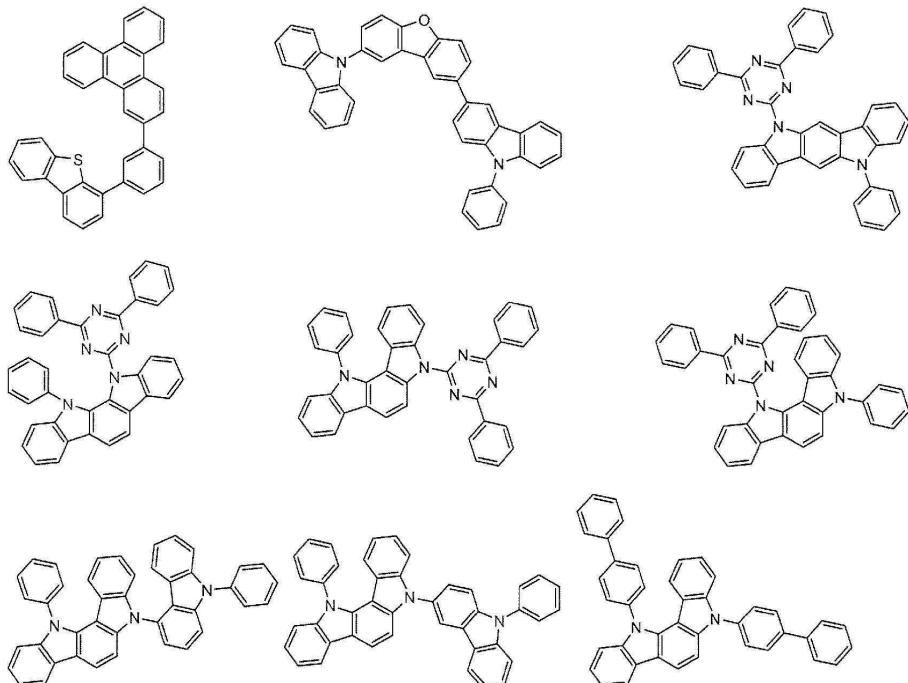
[0079] 호스트를 복수종 사용하는 경우는 각각의 호스트를 상이한 중착원으로부터 중착하거나, 중착전에 예비혼합해서 예비혼합물로 함으로써 1개의 중착원으로부터 복수종의 호스트를 동시에 중착할 수도 있다.

[0080] 예비혼합의 방법으로서는 가급적 균일하게 혼합할 수 있는 방법이 바람직하고, 분쇄 혼합이나, 감압하 또는 질소와 같은 불활성 가스 분위기하에서 가열 용융시키는 방법이나, 승화 등을 들 수 있지만, 이들의 방법에 한정되는 것은 아니다.

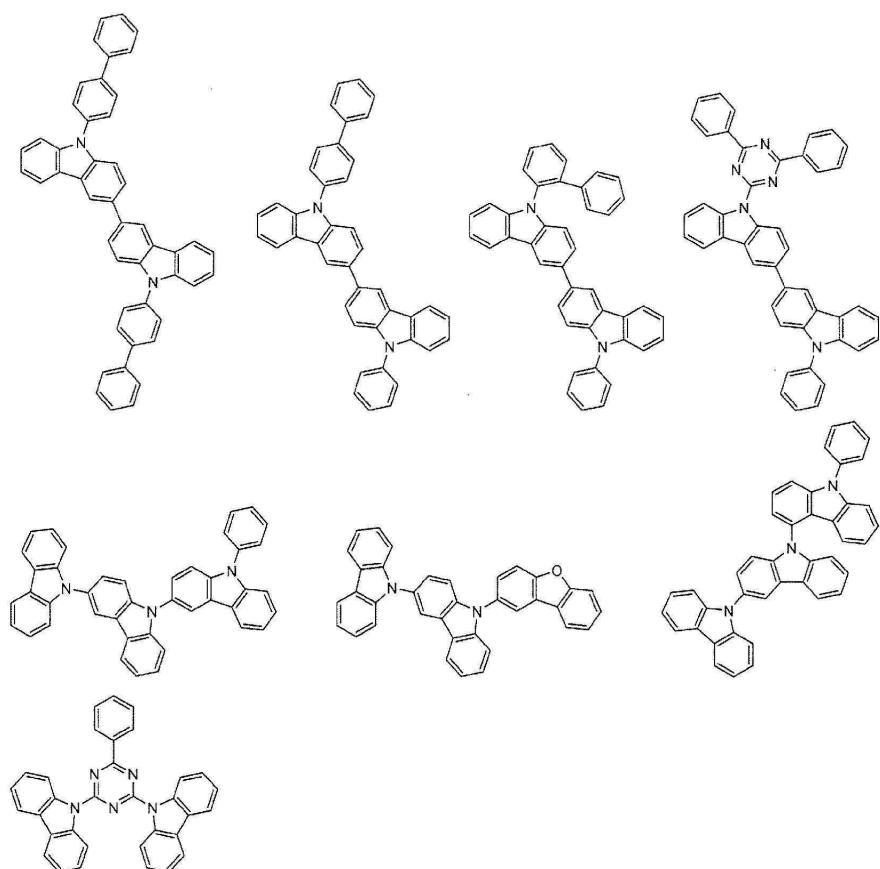
[0081] 호스트, 및 그 예비혼합물의 형태는 분말체, 스틱상, 또는 과립상이어도 좋다.

[0082]

바람직한 호스트로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로는 이하와 같은 예를 들 수 있다.



[0083]



[0084]

발광층에 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 것 이외의 형광 발광재료를 사용하는 경우의 형광 발광재료로서는 예를 들면, 축합 다환 방향족 유도체, 스티릴아민 유도체, 축합환 아민 유도체, 봉소 함유 화합물, 피롤 유도체, 인돌 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 축합환 아민 유도체, 봉소 함유 화합물, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체가 바람직하다.

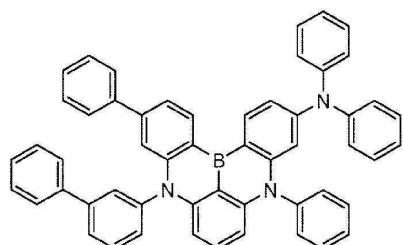
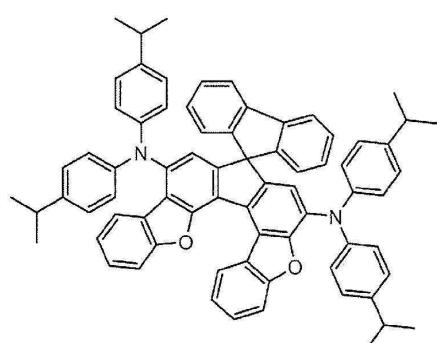
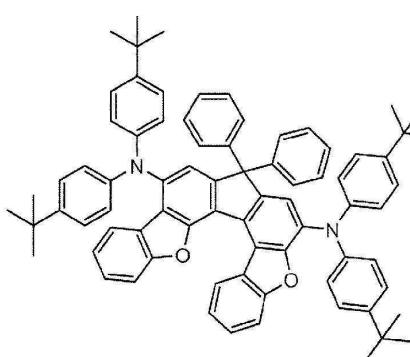
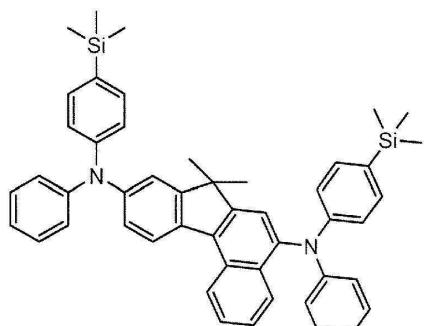
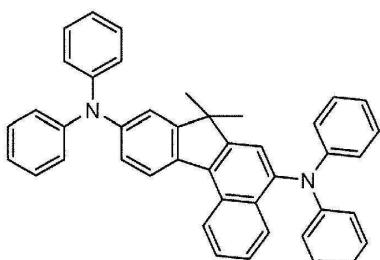
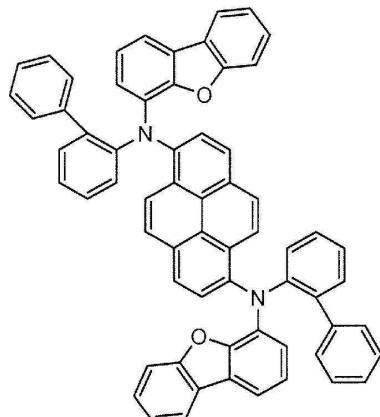
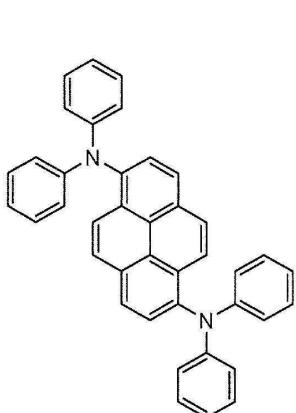
[0085]

축합환 아민 유도체로서는 예를 들면, 디아민페렌 유도체, 디아미노크리센 유도체, 디아미노안트라센 유도체,

디아미노플루올레논 유도체, 벤조프로 골격이 1개 이상 축환된 디아미노플루오렌 유도체 등을 들 수 있다.

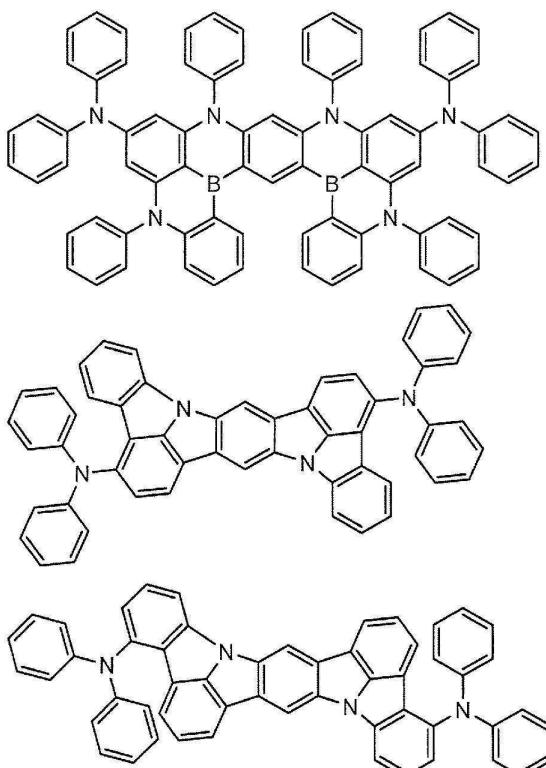
[0087] 봉소 함유 화합물로서는 예를 들면, 피로메텐 유도체, 트리페닐보란 유도체 등을 들 수 있다.

[0088] 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 것 이외의 바람직한 형광 발광재료로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로는 이하와 같은 예를 들 수 있다.



[0089]

[0090]



[0091]

-주입층-

[0092]

주입층이란 구동 전압 저하나 발광 휘도 향상을 위해서 전극과 유기층간에 형성되는 층이며, 정공 주입층과 전자 주입층이 있고, 양극과 발광층 또는 정공 수송층 사이, 및 음극과 발광층 또는 전자 수송층 사이에 존재시켜도 좋다. 주입층은 필요에 따라 형성할 수 있다.

[0094]

-정공 저지층-

[0095]

정공 저지층이란 넓은 의미에서는 전자 수송층의 기능을 갖고, 전자를 수송하는 기능을 가지면서 정공을 수송하는 능력이 현저하게 작은 정공 저지 재료로 이루어지고, 전자를 수송하면서 정공을 저지함으로써 발광층 중에서의 전자와 정공의 재결합 확률을 향상시킬 수 있다. 정공 저지층에는 공지의 정공 저지 재료를 할 수 있다. 또 정공 저지 재료를 복수 종류 병용해서 사용해도 좋다.

[0096]

-전자 저지층-

[0097]

전자 저지층이란 넓은 의미에서는 정공 수송층의 기능을 갖고, 정공을 수송하면서 전자를 저지함으로써 발광층 중에서의 전자와 정공이 재결합할 확률을 향상시킬 수 있다. 전자 저지층의 재료로서는 공지의 전자 저지층 재료를 사용할 수 있다.

[0098]

-여기자 저지층-

[0099]

여기자 저지층이란 발광층내에서 정공과 전자가 재결합함으로써 생긴 여기자가 전하수송층으로 확산하는 것을 저지하기 위한 층이며, 본 층의 삽입에 의해 여기자를 효율적으로 발광층내에 가두는 것이 가능해지고, 소자의 발광효율을 향상시킬 수 있다. 여기자 저지층은 2개 이상의 발광층이 인접하는 소자에 있어서, 인접하는 2개의 발광층 사이에 삽입할 수 있다. 이러한 여기자 저지층의 재료로서는 공지의 여기자 저지층 재료를 사용할 수 있다.

[0100]

발광층에 인접하는 층으로서는 정공 저지층, 전자 저지층, 여기자 저지층 등이 있지만, 이들의 층이 형성되지 않는 경우는 정공 수송층, 전자 수송층 등이 인접층이 된다.

[0101]

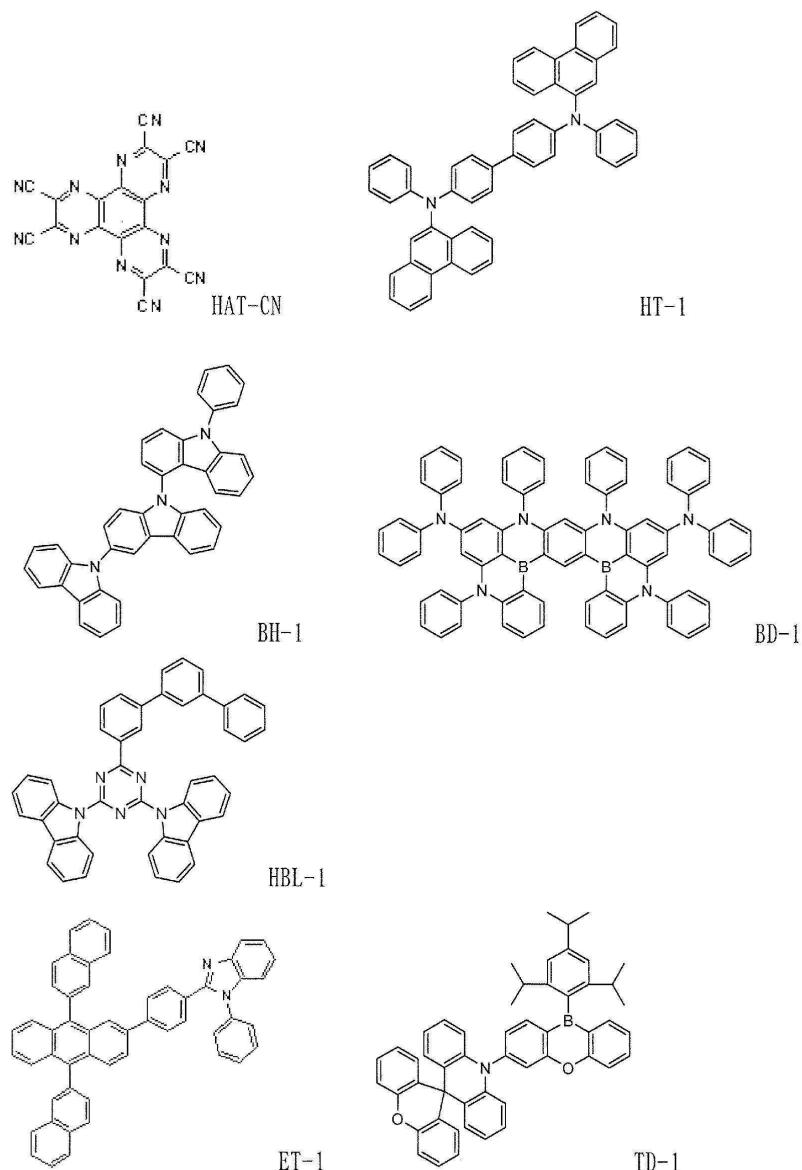
-정공 수송층-

[0102]

정공 수송층이란 정공을 수송하는 기능을 갖는 정공 수송 재료로 이루어지고, 정공 수송층은 단층 또는 복수층 형성할 수 있다.

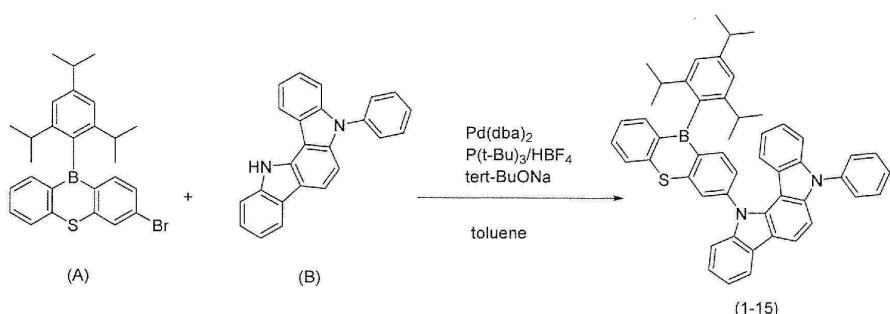
- [0103] 정공 수송 재료로서는 정공의 주입, 또는 수송, 전자의 장벽성 중 어느 하나를 갖는 것이며, 유기물, 무기물의 어느 것이어도 좋다. 정공 수송층에는 종래 공지의 화합물 중에서 임의의 것을 선택해서 사용할 수 있다. 이러한 정공 수송 재료로서는 예를 들면, 포르피린 유도체, 아릴아민 유도체, 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루올레논 유도체, 히드라존 유도체, 스틸벤 유도체, 실라잔 유도체, 아닐린계 공중합체, 또 도전성 고분자 올리고머, 특히 티오펜 올리고머 등을 들 수 있지만, 포르피린 유도체, 아릴아민 유도체 및 스티릴아민 유도체를 사용하는 것이 바람직하고, 아릴아민 화합물을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0104] -전자 수송층-
- [0105] 전자 수송층이란 전자를 수송하는 기능을 갖는 재료로 이루어지고, 전자 수송층은 단층 또는 복수층 형성할 수 있다.
- [0106] 전자 수송 재료(정공 저지 재료를 겸하는 경우도 있다)로서는 음극으로부터 주입된 전자를 발광층에 전달하는 기능을 갖고 있으면 좋다. 전자 수송층에는 종래 공지의 화합물 중에서 임의의 것을 선택해서 사용할 수 있고, 예를 들면, 나프탈렌, 안트라센, 페난트롤린 등의 다환 방향족 유도체, 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(III) 유도체, 포스핀옥사이드 유도체, 니트로 치환 플루오렌 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥사이드 유도체, 카르보디이미드, 프레올레닐리텐메탄 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 안트론 유도체, 비피리딘 유도체, 퀴놀린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 벤조이미다졸 유도체, 벤조티아졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체 등을 들 수 있다. 또한 이들의 재료를 고분자쇄에 도입한, 또는 이들의 재료를 고분자의 주쇄로 한 고분자 재료를 사용할 수도 있다.
- [0107] 본 발명의 유기 EL 소자를 제작할 때의, 각 층의 제막 방법은 특별히 한정되지 않고, 드라이 프로세스, 웨트 프로세스의 어느 것으로 제작해도 좋다.
- [0108] 실시예
- [0109] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0110] 실시예 및 비교예에서 사용한 화합물을 다음에 나타낸다.



[0111]

[0112] 합성예 1



[0113]

[0114]

상기의 반응식으로 나타낸 바와 같이 질소분위기하, 원료(A) 2.0g, 원료(B) 1.5g, 트리-tert-부틸포스포늄테트라플루오로볼레이트 [$P(t-Bu)_3/HBF_4$] 0.24g, 나트륨 $tert$ -부톡시드($tert$ -BuONa) 1.2g, 톨루엔 42m1를 3구 플라스크에 넣고, 80°C에서 15분간 교반후, 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0) [$Pd(dba)_2$] 0.12g을 첨가하고 110°C에서 30분 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후, 반응 용액을 수세하고, 유기층을 농축했다. 농축물을

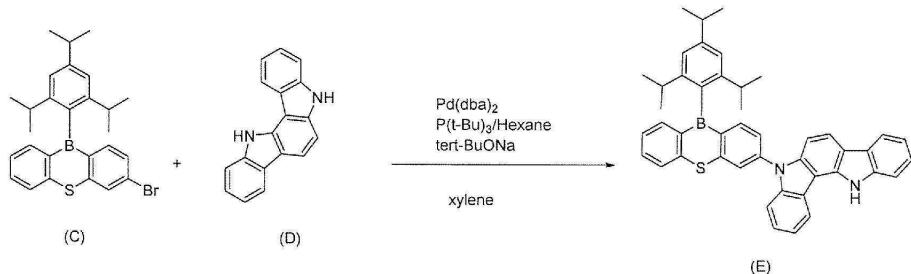
실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제후, 농축물을 톨루엔 21g을 첨가하고, 110°C에서 가열 용해후, 이소프로필알콜을 10g 첨가하고, 실온까지 냉각했다. 석출한 고체를 여과하고, 얻어진 고체를 감압 건조함으로써 화합물(1-15) 2.3g(수율:75%)을 얻었다.

[0115]

APCI-TOFMS m/z 729[M+1]

[0116]

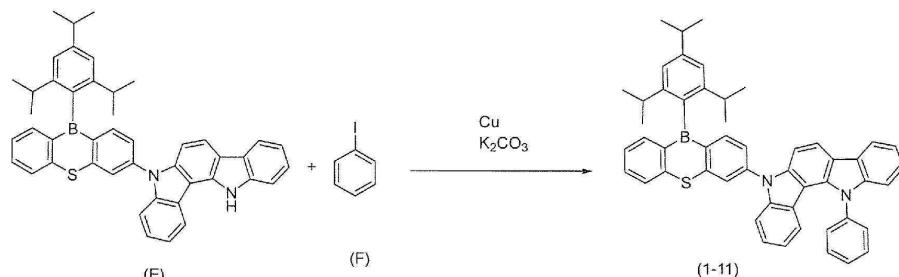
합성예 2



[0117]

[0118]

상기의 반응식으로 나타낸 바와 같이 질소분위기하, 원료(C) 2.60g, 원료(D) 2.79g, tert-BuONa 1.57g, 크실렌 55ml를 3구 플라스크에 넣고, 실온에서 20분간 교반후, 트리-tert-부틸포스핀 · 헥산 용액 [P(t-Bu)₃/Hexane(10wt% in hexane)] 2.22g, Pd(dba)₂ 0.16g을 첨가하고 90°C에서 30분 교반했다. 반응 용액을 실온 까지 냉각한 후, 반응 용액을 여과하고, 유기층을 농축했다. 농축물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제후, 얻어진 고체를 감압 건조함으로써 화합물(E) 2.70g(수율:76%)을 얻었다.



[0119]

[0120]

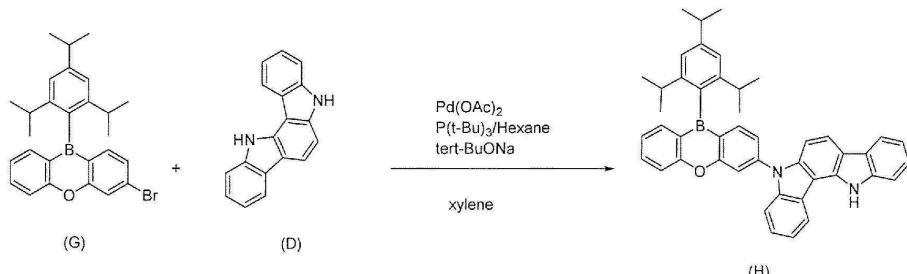
다음에 질소분위기하, 상기에서 얻어진 중간체(E) 2.50g, 원료(F) 23.44g, 구리 1.46g, 탄산 칼륨 5.82g을 3구 플라스크에 넣고, 190°C에서 2.5시간 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후, 반응 용액을 여과하고, 얻어진 용액을 농축하고, 농축물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제했다. 얻어진 고체에 이소프로필알콜 40g을 첨가하고, 1시간 가열 교반후, 실온까지 냉각했다. 고체를 여과하고, 감압 건조함으로써 화합물(1-11) 2.20g(수율:79%)을 얻었다.

[0121]

APCI-TOFMS m/z 729[M+1]

[0122]

합성예 3

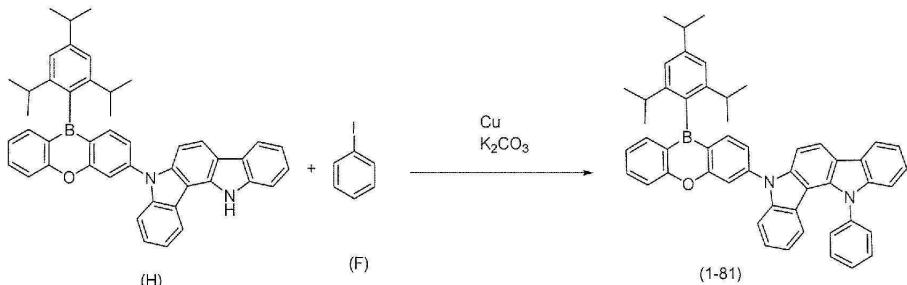


[0123]

[0124]

상기의 반응식으로 나타낸 바와 같이 질소분위기하, 원료(G) 4.00g, 원료(D) 2.22g, tert-BuONa 1.67g, 아세트산 팔라듐(II) [Pd(OAc)₂] 0.10g, 크실렌 300ml를 3구 플라스크에 넣고, 실온에서 20분간 교반후, P(t-Bu)₃/Hexane(10wt% in hexane) 0.88g을 첨가하고 140°C에서 3시간 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후, 반응 용액을 여과하고, 유기층을 농축했다. 농축물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제후, 얻어진 고체를

감압 건조함으로써 화합물(H) 1.49g(수율:27%)을 얻었다.



[0125]

다음에 질소분위기하, 상기에서 얻어진 중간체(H) 1.49g, 원료(F) 183g, 구리 0.97g, 탄산 칼륨 3.56g을 3구 플라스크에 넣고, 190°C에서 6시간 교반했다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후, 반응 용액을 여과하고, 얻어진 용액을 농축하고, 농축물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제했다. 얻어진 고체에 이소프로필알콜 100g을 첨가하고, 2시간 가열 교반후, 실온까지 냉각했다. 고체를 여과하고, 감압 건조함으로써 화합물(1-81) 1.28g(수율:77%)을 얻었다.

[0127]

APCI-TOFMS m/z 716[M+1]

[0128]

실험예 1

[0129]

합성예 1에서 얻어진 화합물 1-15의 형광수명을 다음과 같이 해서 측정했다.

[0130]

우선, 석영기판에 대해서, 진공증착법으로 진공도 10^{-4} Pa 이하의 조건으로 화합물 1-15와 앞서 나타낸 BH-1을 다른 증착원으로부터 증착하고, 화합물 1-15의 농도가 30질량%인 공증착막을 100nm의 두께로 형성했다. 이 박막의 발광 스펙트럼을 측정한 결과, 474nm를 피크로 하는 발광이 확인되었다. 또한, 질소분위기하에서 소형 형광수명 측정 장치(하마마츠 호토니쿠스(주)제 Quantaurus-tau)에 의해 발광수명을 측정했다. 발광수명이 1.6ns인 형광 발광과 1.9 μ s인 지연 형광 발광이 관측되고, 화합물 1-15가 지연 형광 발광을 나타내는 화합물인 것이 확인되었다.

[0131]

실험예 2

[0132]

합성예 2에서 얻어진 화합물 1-11의 형광수명을 다음과 같이 해서 측정했다.

[0133]

우선, 석영기판에 대해서, 진공증착법으로 진공도 10^{-4} Pa 이하의 조건으로 화합물 1-11과 앞서 나타낸 BH-1을 다른 증착원으로부터 증착하고, 화합물 1-11의 농도가 30질량%인 공증착막을 100nm의 두께로 형성했다. 이 박막의 발광 스펙트럼을 측정한 결과, 473nm를 피크로 하는 발광이 확인되었다. 또한, 질소분위기하에서 소형 형광수명 측정 장치(하마마츠 호토니쿠스(주)제 Quantaurus-tau)에 의해 발광수명을 측정했다. 발광수명이 2.0ns인 형광 발광과 $1.7\ \mu\text{s}$ 인 지연 형광 발광이 관측되고, 화합물 1-11이 지연 형광 발광을 나타내는 화합물인 것이 확인되었다.

[0134]

실험 예 3

[0135]

합성예 3에서 얻어진 화합물 1-81의 형광수명을 다음과 같이 해서 측정했다.

[0136]

우선, 석영기판에 대해서, 진공증착법으로 진공도 10^{-4} Pa 이하의 조건으로 화합물 1-81과 앞서 나타낸 BH-1을 다른 증착원으로부터 증착하고, 화합물 1-81의 농도가 30질량%인 공증착막을 100nm의 두께로 형성했다. 이 박막의 발광 스펙트럼을 측정한 결과, 455nm를 피크로 하는 발광이 확인되었다. 또한, 질소분위기하에서 소형 형광수명 측정 장치(하마마츠 호토니쿠스(주)제 Quantaurus-tau)에 의해 발광수명을 측정했다. 발광수명이 7.4ns인 형광 발광과 1.5 μ s인 지연 형광 발광이 관측되고, 화합물 1-81이 지연 형광 발광을 나타내는 화합물인 것이 확인되었다.

[0137]

실험예 4

[0138]

상술의 특허문헌 4에 기재되어 있는 TD-1의 형광수명을 다음과 같이 해석했다.

[0139]

우선, 석영기판에 대해서, 진공증착법으로 진공도 10^{-4} Pa 이하의 조건으로 TD-1과 앞서 나타낸 BH-1을 다른 증착

원으로부터 증착하고, TD-1의 농도가 30질량%인 공증착막을 100nm의 두께로 형성했다. 이 박막의 발광 스펙트럼을 측정한 결과, 454nm를 피크로 하는 발광이 확인되었다. 또한, 질소분위기하에서 소형 형광수명 측정 장치(하마마츠 호토니쿠스(주)제 Quantaurus-tau)에 의해 발광수명을 측정했다. 발광수명이 12.7ns인 형광 발광과 1.0 μ s인 지연 형광 발광이 관측되고, TD-1 이 지연 형광 발광을 나타내는 화합물인 것이 확인되었다.

[0140] 실험 예 1과 실험 예 2에서 얻어진 공증착막으로부터 상기 화합물 1-15, 화합물 1-11, 화합물 1-81, TD-1의 S1과 T1을 측정했다. 측정 방법 및 산출 방법은 상술한 방법과 같다.

표 1

화합물	S1 [eV]	T1 [eV]	S1-T1 [eV]
1 - 1 5	2.88	2.83	0.05
1 - 1 1	2.82	2.79	0.03
1 - 8 1	2.99	2.83	0.16
TD-1	2.91	2.85	0.10

[0141]

실시예 1

막두께 70nm의 ITO로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판 상에 이하에 나타내는 각 박막을 진공증착법으로 진공도 4.0×10^{-5} Pa로 적층했다. 우선, ITO 상에 정공 주입층으로서 앞서 나타낸 HAT-CN을 10nm의 두께로 형성하고, 그 다음에 정공 수송층으로서 HT-1을 25nm의 두께로 형성했다. 다음에 전자 저지층으로서 BH-1을 5nm의 두께로 형성했다. 그리고, 호스트로서 BH-1을, 도편트로서 화합물(1-15)을 각각 다른 증착원으로부터 공증착하고, 30nm의 두께를 갖는 발광층을 형성했다. 이 때, 화합물(1-15)의 농도 30질량%가 되는 증착 조건으로 공증착했다. 다음에 정공 저지층으로서 HBL-1을 5nm의 두께로 형성했다. 다음에 전자 수송층으로서 ET-1을 40nm의 두께로 형성했다. 또한, 전자 수송층 상에 전자 주입층으로서 불화리튬(LiF)을 1nm의 두께로 형성했다. 마지막으로 전자 주입층 상에 음극으로서 알루미늄(Al)을 70nm의 두께로 형성하고, 실시예 1에 따른 유기 EL 소자를 제작했다.

실시예 2

도편트를 화합물(1-11)로 한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 해서 유기 EL 소자를 제작했다.

실시예 3

도편트를 화합물(1-81)로 한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 해서 유기 EL 소자를 제작했다.

실시예 4

막두께 70nm의 ITO로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판 상에 이하에 나타내는 각 박막을 진공증착법으로 진공도 4.0×10^{-5} Pa로 적층했다. 우선, ITO 상에 정공 주입층으로서 앞서 나타낸 HAT-CN을 10nm의 두께로 형성하고, 그 다음에 정공 수송층으로서 HT-1을 25nm의 두께로 형성했다. 그 다음에 전자 저지층으로서 BH-1을 5nm의 두께로 형성했다. 그리고, 호스트로서 BH-1을, TADF 재료로서 화합물(1-11)을, 도편트로서 BD-1을 각각 다른 증착원으로부터 공증착하고, 30nm의 두께를 갖는 발광층을 형성했다. 이 때, BH-1의 농도를 69질량%, 화합물(1-11)의 농도를 29%, BD-1의 농도를 2질량%가 되는 증착 조건으로 공증착했다. 그 다음에 정공 저지층으로서 HBL-1을 5nm의 두께로 형성했다. 다음에 전자 수송층으로서 ET-1을 40nm의 두께로 형성했다. 또한, 전자 수송층 상에 전자 주입층으로서 불화리튬(LiF)을 1nm의 두께로 형성했다. 마지막으로 전자 주입층 상에 음극으로서 알루미늄(Al)을 70nm의 두께로 형성하고, 실시예 4에 따른 유기 EL 소자를 제작했다.

비교예 1

도편트를 TD-1로 한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 해서 유기 EL 소자를 제작했다.

제작한 유기 EL 소자의 발광 스펙트럼의 극대발광파장, 외부양자효율, 수명을 표 2에 나타낸다. 극대발광파장, 외부양자효율은 구동 전류밀도가 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 시의 값이며, 초기 특성이다. 수명은 초기 휘도가 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 시에 휘도가 초기 휘도의 50%까지 쇠퇴할 때까지의 시간을 측정했다.

표 2

	극대발광파장 (nm)	외부양자효율 (%)	수명 (h)
실시예 1	473	9. 0	26
실시예 2	465	16. 8	36
실시예 3	454	6. 3	21
실시예 4	471	23. 5	59
비교예 1	457	6. 5	4

[0153]

표 2에 나타낸 대로, 실시예 1과 실시예 2의 데이터와 비교예 1의 데이터의 비교로부터 일반식(1)으로 나타내어지는 특정 축환구조를 갖는 전자 도너 골격과 봉소 함유 전자 억셉터 골격을 연결한 TADF 재료를 발광 도편트로서 사용한 유기 EL 소자는 비교예 1과의 비교로부터 알 수 있는 바와 같이 효율 및 수명이 모두 우수한 결과를 나타냈다. 이것은 특정 축환구조를 갖는 전자 도너 골격을 사용한 것으로, ΔE_{ST} 가 감소하여 TADF 특성이 발현되기 쉬워진 것에 의해 효율이 향상되었다라고 생각된다. 또한 특정 축환구조를 갖는 전자 도너 골격을 사용한 것으로, 산화에 대한 안정성이 향상되고, 수명특성이 향상되었다고 생각된다.

[0155]

그 중에서도, 실시예 4의 데이터로부터 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물을 TADF 재료로서 사용하고, 또한 형광 발광재료를 발광성 도편트로서 사용한 것으로 효율, 수명 모두 우수한 결과를 나타냈다.

부호의 설명

1: 기판, 2: 양극, 3: 정공 주입층, 4: 정공 수송층, 5: 발광층, 6: 전자 수송층, 7: 음극.

도면

도면1

