



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월13일  
(11) 등록번호 10-2133241  
(24) 등록일자 2020년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) C07F 5/02 (2006.01)  
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C09K 11/06 (2013.01)  
C07F 5/027 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-7032181  
(22) 출원일자(국제) 2014년04월08일  
심사청구일자 2019년01월08일  
(85) 번역문제출일자 2015년11월10일  
(65) 공개번호 10-2015-0139969  
(43) 공개일자 2015년12월14일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/060174  
(87) 국제공개번호 WO 2014/168138  
국제공개일자 2014년10월16일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2013-082813 2013년04월11일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2011093825 A  
(뒷면에 계속)  
전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자  
닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키키가이샤  
일본 도쿄도 주오구 니혼바시 1쵸메 13방 1고  
(72) 발명자  
타다 마사시  
일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자  
나카바루 사키노하마 46-80, 신닛테츠 수미킨 가  
가쿠 가부시키키가이샤 내  
(74) 대리인  
윤동열

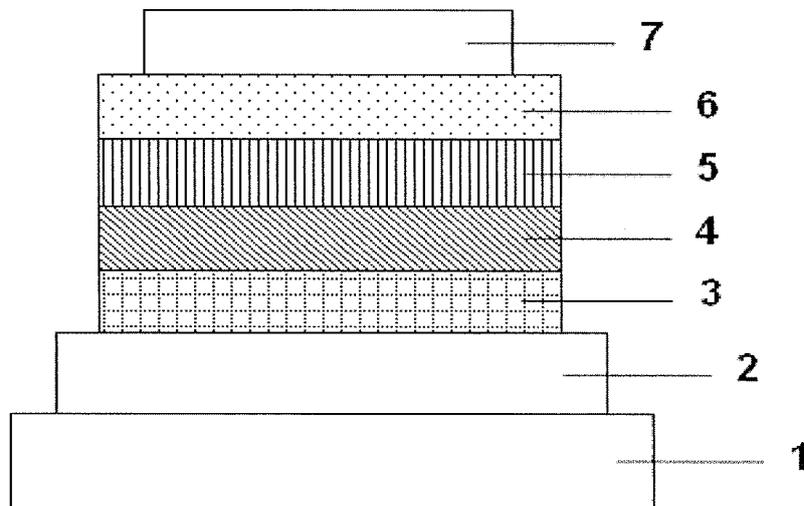
심사관 : 김효석

(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 소자용 아다만탄 화합물 및 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

발광 특성, 구동 전압 및 내구성에 있어서, 실용상 만족할 수 있는 유기 EL 소자와 그것에 사용되는 유기 EL 소자용 화합물을 제공한다. 기관 상에 양극, 발광층을 포함하는 복수의 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 EL 소자로서, 발광층, 정공 수송층, 전자 수송층, 정공 저지층, 및 전자 저지층으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기층 중에, 유기 EL 소자용 화합물로서 분자 중에 적어도 하나의 트리아릴보레인 구조를 갖는 아다만탄 화합물을 함유한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01L 51/0059* (2013.01)  
*H01L 51/0072* (2013.01)  
*H01L 51/008* (2013.01)  
*H01L 51/5016* (2013.01)  
*C09K 2211/1014* (2013.01)  
*C09K 2211/1029* (2013.01)  
*C09K 2211/1088* (2013.01)  
*C09K 2211/1092* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2007077064 A  
JP2005317314 A  
KR1020110049012 A  
Journal of Physical Chemistry A, 1999, 103,  
38, 7612-7620

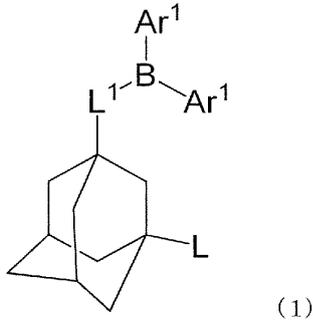
---

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식(1)로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 화합물.

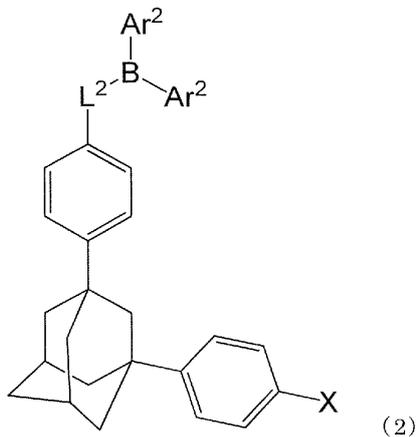


여기서, L 및 L<sup>1</sup>은 각각 독립적으로 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 미치환된 방향족 복소환기, 또는 상기 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기의 방향족환이 2~4개 연결되어 구성되는 연결 방향족기로부터 선택되는 1가 또는 2가의 기를 표시하고, 연결 방향족기는 직쇄 형상이어도 되고 분기 형상이어도 되며, 연결되는 방향족환은 동일해도 되고 달라도 된다. Ar<sup>1</sup>은 각각 독립적으로 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기, 또는 치환 혹은 미치환된 방향족 복소환기를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서,

하기 일반식(2)로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 화합물.

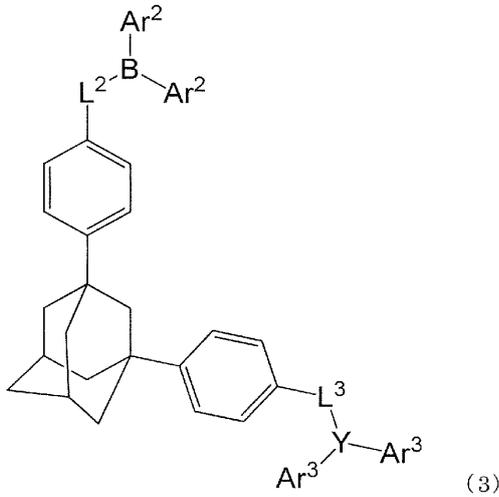


여기서, L<sup>2</sup>는 단결합, 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 미치환된 방향족 복소환기, 또는 상기 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기의 방향족환이 2~3개 연결되어 구성되는 연결 방향족기로부터 선택되는 2가의 기를 표시하고, 연결 방향족기는 직쇄 형상이어도 되고 분기 형상이어도 되며, 연결되는 방향족환은 동일해도 되고 달라도 된다. Ar<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기, 또는 치환 혹은 미치환된 방향족 복소환기를 나타내며, X는 수소, 시아노기, 알킬기, 디알킬아미노기, 트리아릴실릴기, 디아릴포스피닐기, 디아릴포스핀옥사이드기, 디아릴보라닐기, 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기, 또는 치환 혹은 미치환된 방향족 복소환기를 나타낸다.

**청구항 3**

제2항에 있어서,

하기 일반식(3)으로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 화합물.



여기서,  $L^2$ ,  $Ar^2$ 는 일반식(2)의  $L^2$ ,  $Ar^2$ 와 동일하다.  $L^3$ 은 단결합, 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 미치환된 방향족 복소환기, 또는 상기 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기의 방향족환이 2~3개 연결되어 구성되는 연결 방향족기로부터 선택되는 2개의 기를 표시하고, 연결 방향족기는 직쇄 형상이어도 되고 분기 형상이어도 되며, 연결되는 방향족환은 동일해도 되고 달라도 된다. Y는 B, N, P 또는 P=O를 표시한다.  $Ar^3$ 은 각각 독립적으로 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기, 또는 치환 혹은 미치환된 방향족 복소환기를 나타낸다. 2개의  $Ar^3$ 은 서로 결합하여 축합 복소환을 형성할 수 있다.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기층을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 5**

제4항에 있어서,

유기 전계 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기층이 발광층인 유기 전계 발광 소자.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

발광층이 유기 전계 발광 소자용 화합물을 도펀트 재료로서 함유하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 7**

제5항에 있어서,

발광층이 인광 발광성 도펀트와 유기 전계 발광 소자용 화합물을 호스트 재료로서 함유하는 유기 전계 발광 소자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 신규의 유기 전계 발광 소자용 아다만탄 화합물 및 이를 사용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이며, 상세하게는 유기 화합물로 이루어지는 발광층에 전계를 인가하여 광을 방출하는 박막형 디바이스에 관한

[0001]

것이다.

**배경 기술**

- [0002] 일반적으로 유기 전계 발광 소자(이하, 유기 EL 소자)는, 그 중 가장 간단한 구조로서는 발광층 및 상기 층을 끼운 한 쌍의 대향전극으로 구성되어 있다. 즉 유기 EL 소자에서는 양 전극 간에 전계가 인가되면 음극으로부터 전자가, 양극으로부터 정공이 각각 주입되며, 이들이 발광층에서 재결합하여 광을 방출하는 현상을 이용한다.
- [0003] 최근, 유기 박막을 사용한 유기 EL 소자의 개발이 진행되었다. 특히 발광 효율을 높이기 위한 개발이 진행되었다. 그 중에서 전극 종류의 최적화에 의해, 전극으로부터 캐리어의 주입 효율이 개선되었다. 또한 방향족 디아민으로 이루어지는 정공 수송층과 8-하이드록시퀴놀린알루미늄 착체(이하, Alq3)로 이루어지는 발광층 겸 전자 수송층을 사용한 소자의 개발에 의해, 종래의 소자로부터의 대폭적인 발광 효율의 개선이 이루어졌다. 이로써 유기 EL 소자는 자발광·고속 응답성과 같은 특성을 갖는 고성능 플랫 패널에 대한 실용화를 목표로 한 개발이 진행되어 왔다.
- [0004] 소자의 발광 효율을 향상시키는 시도로서, 형광 발광 재료가 아니라 인광 발광 재료를 이용하는 것이 검토되고 있다. 방향족 디아민으로 이루어지는 정공 수송층과 Alq3으로 이루어지는 발광층을 마련한 소자를 비롯한 많은 소자가 형광 발광을 이용했는데, 인광 발광, 즉 삼중항 여기(勵起) 상태로부터의 발광을 이용함으로써, 종래의 형광 발광(일중항 여기 상태로부터의 발광)을 이용한 소자와 비교하여 3~4배 정도의 효율 향상이 기대된다. 이 목적을 위해서 쿠마린 유도체나 벤조페논 유도체를 발광층에 사용하는 것이 검토되어 왔지만, 매우 낮은 휘도밖에 얻을 수 없었다. 그 후, 삼중항 여기 상태를 사용하는 시도로서, 유로퓸 착체를 사용하는 것이 검토되어 왔지만, 이것도 고효율 발광에는 이르지 못했다. 이 인광 발광을 사용한 연구는, 인광 발광 도펀트로서 특허문헌 1에 기재되어 있는 바와 같은 이리듐 착체 등을 사용한 연구가 다수 실시되고 있으며, 고효율 발광하는 것도 발견되고 있다.

**선행기술문헌**

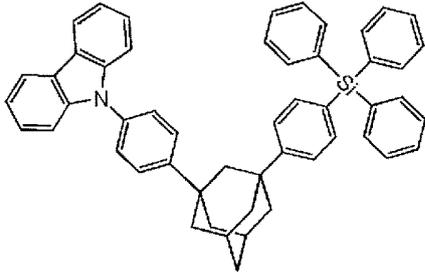
**특허문헌**

- [0005] (특허문헌 0001) W001/041512A
- (특허문헌 0002) 일본국 공개특허공보 2001-313178호
- (특허문헌 0003) 일본국 공개특허공보 2002-352957호
- (특허문헌 0004) W02010/052932A
- (특허문헌 0005) 일본국 공개특허공보 2007-77064호
- (특허문헌 0006) W003/080761A
- (특허문헌 0007) 일본국 공개특허공보 2000-290645호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

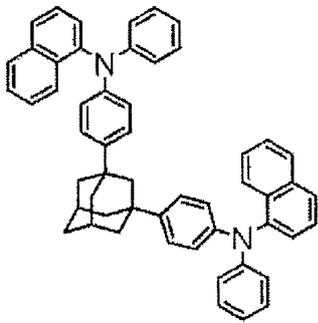
- [0006] 유기 EL 소자의 발광층에 사용하는 호스트 재료로는, 특허문헌 1 및 2에 기재되어 있는 카르바졸계 화합물이나 특허문헌 3에 기재되어 있는 옥사졸계 화합물, 트리아졸계 화합물 등을 들 수 있지만, 효율, 수명 모두 실용화할 만한 것이 아니었다.
- [0007] 또한 특허문헌 4에는 이하에 나타내는 바와 같은 트리페닐실릴기와 트리아릴아민 구조를 갖는 아다만탄 화합물이 개시되어 있다.
- [0008] 삭제



[0009]

[0010] 특허문헌 5에는 이하에 나타내는 바와 같은 아다만탄을 치환한 아릴아민 화합물이 개시되어 있다.

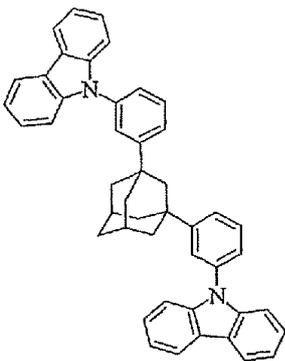
[0011] 삭제



[0012]

[0013] 특허문헌 6에는 이하에 나타내는 바와 같은 아다만탄을 치환한 카르바졸 화합물이 개시되어 있다.

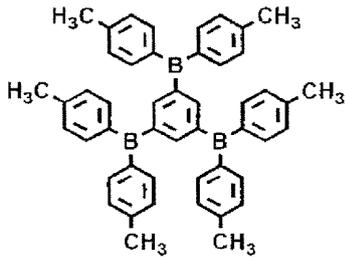
[0014] 삭제



[0015]

[0016] 또한 트리아릴보레인 구조를 갖는 화합물에 대해서는, 특허문헌 7에는 이하에 나타내는 바와 같은 화합물이 개시되어 있는 것 외에, W02008/152939호 공보나 일본국 공표특허공보 2012-525378호에도 개시되어 있다. 그러나 이들은 아다만탄 구조를 갖는 것이 아니다.

[0017] 삭제



[0018]

[0019]

유기 EL 소자를 플랫 패널 디스플레이 등의 표시 소자에 응용하기 위해서는, 소자의 발광 효율을 개선함과 동시에 구동 시의 안정성을 충분히 확보할 필요가 있다. 본 발명은 상기 현상을 감안하여, 저구동 전압이면서 고발광 효율과 높은 구동 안정성을 갖는 실용상 유용한 유기 EL 소자, 및 그것에 적합한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0020]

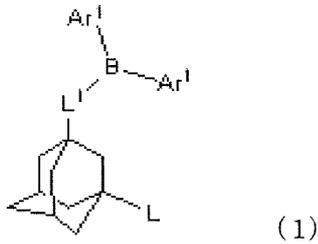
본 발명자들은 예의 검토한 결과, 트리아릴보레인 구조를 갖는 아다만탄 화합물을 유기 EL 소자로서 사용함으로써 뛰어난 특성을 나타내는 것을 발견하여, 본 발명을 완성함에 이르렀다.

[0021]

본 발명은 하기 일반식(1)로 표시되는 유기 EL 소자용 화합물에 관한 것이다.

[0022]

삭제



[0023]

[0024]

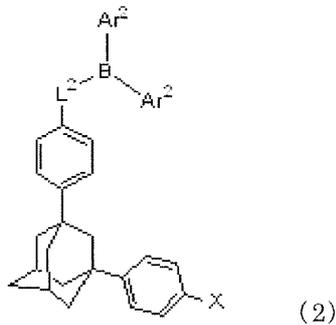
여기서, L 및 L<sup>1</sup>은 독립적으로 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 미치환된 방향족 복소환기, 또는 상기 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기의 방향족환이 2~4개 연결되어 구성되는 연결 방향족기로부터 선택되는 1가 또는 2가의 기를 표시하며, 연결 방향족기는 직쇄 형상이어도 되고 분기 형상이어도 되며, 연결되는 방향족환은 동일해도 되고 달라도 된다. Ar<sup>1</sup>은 각각 독립적으로 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기, 또는 치환 혹은 미치환된 방향족 복소환기를 나타낸다.

[0025]

상기 유기 EL 소자용 화합물로는 하기 일반식(2), 또는 일반식(3)으로 표시되는 화합물을 바람직하게 들 수 있다.

[0026]

삭제



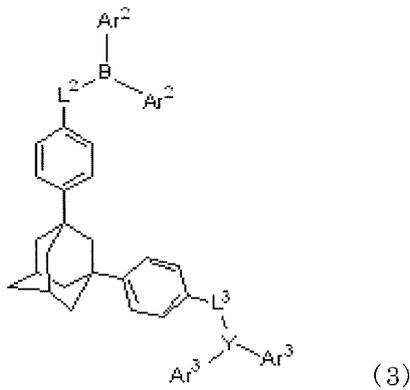
[0027]

[0028]

여기서,  $L^2$ 는 단결합, 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 미치환된 방향족 복소환기, 또는 상기 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기의 방향족환이 2~3개 연결되어 구성되는 연결 방향족기로부터 선택되는 2가의 기를 표시하고, 연결 방향족기는 직쇄 형상이어도 되고 분기 형상이어도 되며, 연결되는 방향족환은 동일해도 되고 달라도 된다.  $Ar^2$ 는 각각 독립적으로 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기, 또는 치환 혹은 미치환된 방향족 복소환기를 나타내며, X는 수소, 시아노기, 알킬기, 디알킬아미노기, 트리아릴실릴기, 디아릴포스피닐기, 디아릴포스핀옥사이드기, 디아릴보라닐기, 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기, 또는 치환 혹은 미치환된 방향족 복소환기를 나타낸다.

[0029]

삭제



[0030]

[0031]

여기서,  $L^2$ ,  $Ar^2$ 는 일반식(2)의  $L^2$ ,  $Ar^2$ 와 동일하다.  $L^3$ 는 단결합, 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 미치환된 방향족 복소환기, 또는 상기 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기의 방향족환이 2~3개 연결되어 구성되는 연결 방향족기로부터 선택되는 2가의 기를 표시하고, 연결 방향족기는 직쇄 형상이어도 되고 분기 형상이어도 되며, 연결되는 방향족환은 동일해도 되고 달라도 된다. Y는 B, N, P 또는 P=O를 표시한다.  $Ar^3$ 는 각각 독립적으로 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기, 또는 치환 혹은 미치환된 방향족 복소환기를 나타낸다. 2개의  $Ar^3$ 는 서로 결합하여 축합 복소환을 형성할 수 있다.

[0032]

또한 본 발명은, 상기 유기 EL 소자용 화합물을 포함하는 유기층을 갖는 유기 EL 소자에 관한 것이다. 상기 유기층은 발광층인 것이 바람직하다. 또한 바람직하게는, 상기 발광층에 상기 유기 EL 소자용 화합물을 도펀트로서 함유하는 유기 EL 소자, 또는 인광 발광성 도펀트와 상기 유기 EL 소자용 화합물을 호스트 재료로서 함유하는 유기 EL 소자이다.

### 발명의 효과

[0033]

본 발명의 유기 EL 소자용 화합물은, 뛰어난 전기적 특성 및 전하 수송 특성을 가지고 있고, 유기 EL 소자의 정공 수송 재료, 전자 저지 재료, 발광 재료, 정공 저지 재료 및 전자 수송 재료로서 유용하다. 이것은, 트리아릴보레인 골격은 봉소의 빈 p궤도를 통한 공역의 확산에 의해 최저 공궤도(LUMO)의 에너지 준위가 낮고, 또한 전

기화학적인 환원에 대한 안정성이 높다는 특징을 가지기 때문이라고 생각된다. 더욱이 상기 화합물은 아다만탄을 통해 다양한 치환을 도입함으로써, LUMO의 에너지 준위를 낮게 유지하면서, 최고 피점(被占)궤도(HOMO)의 에너지 준위를 용도에 맞춰 조정하는 것이 가능하다.

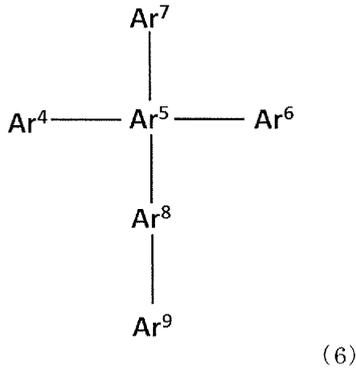
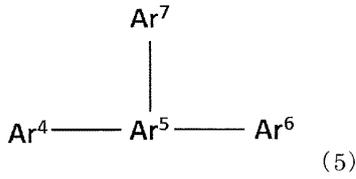
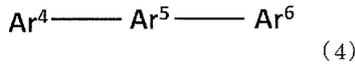
이상의 이유로부터, 상기 화합물을 사용한 유기 EL 소자는, 발광 효율을 높이기 위한 최적의 캐리어 밸런스를 실현할 수 있으며, 그 결과, 고발광 효율, 저구동 전압이면서, 내구성이 높은 유기 EL 소자를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0034] 도 1은 유기 EL 소자의 한 구조예를 나타내는 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물 10의 1H-NMR 차트를 나타낸다.
- 도 3은 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물 15의 1H-NMR 차트를 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0035] 본 발명의 유기 EL 소자용 화합물은 일반식(1)로 표시된다.
- [0036] 일반식(1) 중 L 및 L<sup>1</sup>은 독립적으로 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기, 치환 혹은 미치환된 방향족 복소환기, 또는 상기 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기의 방향족환이 2~4개 연결되어 구성되는 연결 방향족기로부터 선택되는 기를 표시하는데, L은 1가의 기이며 L<sup>1</sup>은 2가의 기이다.
- [0037] 이하, 특별한 언급 없이 단순히, 방향족 탄화수소기, 또는 방향족 복소환기라고 하는 경우는, 각각 치환 혹은 미치환된 방향족 탄화수소기, 또는 치환 혹은 미치환된 방향족 복소환기를 의미한다. 또한 특별한 언급 없이 단순히, 연결 방향족기라고 하는 경우는, 치환 혹은 미치환된 연결 방향족기를 의미한다.
- [0038] 또한 방향족 탄화수소기, 또는 방향족 복소환기에 한정되지 않고, 알킬기나 아릴아미노기 등의 다른 기여도 치환 가능한 수소 원자를 갖는 경우는, 통상 치환할 수 있는 치환기를 가질 수 있다.
- [0039] 상기 방향족 탄화수소기는 탄소수 6~30인 것이 바람직하고, 방향족 복소환기는 탄소수 3~30인 것이 바람직하다. 상기 탄소수는, 치환기를 갖는 경우는 치환기의 탄소수를 포함하여 계산한다.
- [0040] 상기 연결 방향족기는, 상기 방향족 탄화수소기, 상기 방향족 복소환기, 또는 양자의 방향족환이 2~4개 연결되어 생기는 연결 방향족기이며, 바람직하게는, 이들의 방향족환이 2~4개 연결되어 생기는 연결 방향족기이다. 연결 방향족기인 경우는 직쇄 형상이어도 되고 분기 형상이어도 되며, 연결되는 방향족환은 동일해도 되고 달라도 된다. 연결 방향족기의 탄소수는 6~80인 것이 바람직하고, 상기 탄소수는, 치환기를 갖는 경우는 치환기의 탄소수를 포함하여 계산한다. 또한 방향족환은 방향족 탄화수소환, 방향족 복소환 또는 양자를 포함하는 의미로 해석된다.
- [0041] L, L<sup>1</sup>이 미치환된 방향족 탄화수소기, 방향족 복소환기, 또는 연결 방향족기인 경우의 구체예로는, 벤젠, 펜탈렌, 인덴, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피롤, 이미다졸, 피라졸, 티아졸, 티오펜, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진, 이소인돌, 인다졸, 푸린, 벤조이미다졸, 인돌리진, 크로멘, 벤조옥사졸, 이소벤조푸란, 퀴놀리진, 이소퀴놀린, 이미다졸, 나프티리딘, 프탈라진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 신놀린, 퀴놀린, 프테리딘, 페리미딘, 페난트롤린, 페난트리딘, 아크리딘, 페나진, 페노티아진, 페녹사진, 페나자실란, 디벤조디옥신, 카르볼린, 인돌, 인돌로인돌, 카르바졸, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 벤조티아졸, 옥산트렌, 디벤조푸란, 티오펜, 티오크산텐, 티안트렌, 페녹사틴, 티오나프텐, 이소티아나프텐, 티오프텐, 티오판트렌, 디벤조티오펜 등의 방향족 화합물로부터 1개 또는 2개의 수소를 제거하여 생기는 기, 또는 이들이 2~4개 연결된 방향족 화합물로부터 1개 또는 2개의 수소를 제거하여 생기는 연결 방향족기를 들 수 있다.
- [0042] L이 미치환된 1가의 연결 방향족기인 경우에 있어서, 연결 방향족기로는, 하기 식(4)~(6)으로 나타내는 바와 같은 구조를 들 수 있다. 또한 L<sup>1</sup>이 2가의 연결 방향족기인 경우는, 이것으로부터 하나의 수소를 제거하여 생기는 구조로 된다.
- [0043] 삭제



[0044]

[0045] 식(4)~(6) 중 Ar<sup>4</sup>~Ar<sup>9</sup>는 미치환된 단환 또는 축합환의 방향족환을 표시하며, 동일해도 되고 달라도 된다.

[0046] L, L<sup>1</sup>이 치환기를 갖는 방향족 탄화수소기, 치환기를 갖는 방향족 복소환기, 또는 치환기를 갖는 연결 방향족기인 경우의 치환기로는, 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 7~19의 아랄킬기, 탄소수 2~12의 알케닐기, 탄소수 2~12의 알키닐기, 시아노기, 탄소수 2~24의 디알킬아미노기, 탄소수 6~36의 디아릴아미노기, 탄소수 14~38의 디아랄킬아미노기, 아미노기, 니트로기, 아실기, 탄소수 2~12의 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 탄소수 1~12의 알콕실기, 탄소수 1~12의 알킬술폰닐기, 탄소수 1~12의 할로알킬기, 수산기, 아미드기, 페녹시기, 탄소수 1~12의 알킬티오기, 탄소수 2~20의 알콕시카르보닐옥시기, 탄소수 3~40의 트리알킬실릴기, 탄소수 18~36의 트리아릴실릴기, 탄소수 2~40의 디알킬포스피노기, 탄소수 12~44의 디아릴포스피노기, 탄소수 2~40의 디알킬포스핀옥사이드기, 탄소수 12~44의 디아릴포스핀옥사이드기, 탄소수 2~40의 디알킬보릴기, 또는 탄소수 12~44의 디아릴보릴기를 바람직하게 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 7~19의 아랄킬기, 탄소수 2~12의 알케닐기, 탄소수 2~12의 알키닐기, 탄소수 2~24의 디알킬아미노기, 탄소수 6~36의 디아릴아미노기, 탄소수 14~38의 디아랄킬아미노기, 탄소수 2~12의 아실기, 탄소수 2~12의 알콕시카르보닐기, 탄소수 1~12의 알콕실기, 탄소수 1~12의 알킬술폰닐기, 탄소수 1~12의 할로알킬기, 페녹시기, 탄소수 1~12의 알킬티오기, 탄소수 3~40의 트리알킬실릴기, 탄소수 18~36의 트리아릴실릴기, 탄소수 2~40의 디알킬포스피노기, 탄소수 12~44의 디아릴포스피노기, 탄소수 2~40의 디알킬포스핀옥사이드기, 탄소수 12~44의 디아릴포스핀옥사이드기, 탄소수 2~40의 디알킬보릴기, 또는 탄소수 12~44의 디아릴보릴기이다.

[0047] 바람직한 L<sup>1</sup>은 페닐렌이며, L은 페닐 또는 치환 페닐이다.

[0048] 일반식(1) 중 Ar<sup>1</sup>은 각각 독립적으로 방향족 탄화수소기, 또는 방향족 복소환기를 나타내고, 바람직하게는 탄소수 6~30의 방향족 탄화수소기, 또는 탄소수 3~30의 방향족 복소환기이며, 보다 바람직하게는, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 또는 탄소수 3~17의 방향족 복소환기이다. 상기 탄소수는, 치환기를 갖는 경우는 치환기의 탄소수를 포함하여 계산한다.

[0049] 미치환된 방향족 탄화수소기 및 미치환된 방향족 복소환기는, 상기 L로 설명한 것과 동일하다.

[0050] 치환기를 갖는 방향족 탄화수소기, 치환기를 갖는 방향족 복소환기인 경우의 치환기로는, 시아노기, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 7~38의 아랄킬기, 탄소수 2~20의 알케닐기, 탄소수 2~20의 알키닐기, 탄소수 2~40의 디알킬아미노기, 탄소수 12~44의 디아릴아미노기, 탄소수 2~20의 아실기, 탄소수 2~20의 아실옥시기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 2~20의 알콕시카르보닐기, 탄소수 2~20의 알콕시카르보닐옥시기, 탄소수 1~20의 알킬술폰

닐기, 폐녹시기, 탄소수 1~20의 알킬티오기, 탄소수 6~30의 방향족 탄화수소기, 또는 탄소수 3~30의 방향족 복소환기가 바람직하다. 보다 바람직하게는 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 폐녹시기, 탄소수 6~30의 방향족 탄화수소기, 또는 탄소수 3~30의 방향족 복소환기이다.

[0051] 일반식(1)의 화합물 중 바람직한 화합물로는, 상기 일반식(2)의 화합물이 있다.

[0052] 일반식(2) 중  $L^2$ 는 일반식(1)의  $L^1$ 이  $-Ph-L^2-$ (여기서, Ph는 페닐렌)로 된 것으로 이해된다. 즉,  $L^2$ 는 상기  $L^2$ 의 말단이 페닐렌인 경우로서, 그 페닐렌을 제거하여 생기는 기라고 이해된다. 이것 및  $L^1$ 의 설명으로부터  $L^2$ 의 범위는 정해지지만, 바람직한  $L^2$ 는 다음과 같다.

[0053]  $L^2$ 는 단결합, 방향족 탄화수소기, 방향족 복소환기, 또는 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기의 방향족 환이 2~3개 연결되어 구성되는 연결 방향족기로부터 선택되는 2가의 기를 표시한다. 바람직하게는, 단결합, 탄소수 6~24의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~30의 방향족 복소환기, 또는 상기 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기의 방향족 환이 2~3개 연결되어 생기는 연결 방향족기이며, 보다 바람직하게는, 단결합, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~17의 방향족 복소환기, 또는 이들의 방향족 환이 2~3개 연결되어 생기는 연결 방향족기이다. 연결 방향족기는 직쇄 형상이어도 되고 분기 형상이어도 되며, 연결되는 방향족 환은 동일해도 되고 달라도 된다. 상기 탄소수는, 치환기를 갖는 경우는 치환기의 탄소수를 포함하여 계산한다.

[0054] 여기서, 방향족 탄화수소기, 방향족 복소환기, 또는 연결 방향족기는, 상기 일반식(1) 중의  $L^1$ 로 설명한 방향족 탄화수소기, 방향족 복소환기, 또는 연결 방향족기와 바람직한 탄소수가 일부 상이한 것 외에는 동일하다. 그들이, 치환기를 갖는 경우의 치환기에 대해서도 동일하다.

[0055] 일반식(2) 중  $Ar^2$ 는 상기 일반식(1) 중의  $Ar^1$ 로 설명한 것과 동일하다.

[0056] 일반식(2) 중 X는 일반식(1) 중의 L이,  $-Ph-X$ 로 된 것으로 이해된다. 즉, X는 상기 L의 말단이 Ph인 경우로서, 그 Ph를 제거하여 생기는 기라고 이해된다. 이것 및 L의 설명으로부터 X의 범위는 정해지지만, 바람직한 X는 다음과 같다.

[0057] X는 수소, 시아노기, 알킬기, 디아릴아미노기, 트리아릴실릴기, 디아릴포스포닐기, 디아릴포스포옥사이드기, 디아릴보라닐기, 방향족 탄화수소기, 또는 방향족 복소환기를 나타내고, 바람직하게는, 수소, 시아노기, 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 6~36의 디아릴아미노기, 탄소수 18~36의 트리아릴실릴기, 탄소수 12~44의 디아릴포스포닐기, 탄소수 12~44의 디아릴포스포옥사이드기, 탄소수 12~44의 디아릴보라닐기, 탄소수 6~30의 방향족 탄화수소기, 또는 탄소수 3~30의 방향족 복소환기이며, 보다 바람직하게는, 탄소수 6~36의 디아릴아미노기, 탄소수 18~36의 트리아릴실릴기, 탄소수 12~44의 디아릴포스포닐기, 탄소수 12~44의 디아릴포스포옥사이드기, 탄소수 12~44의 디아릴보라닐기이다.

[0058] 여기서, 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기는, 상기 일반식(1) 중의  $Ar_1$ 로 설명한 것과 동일하다. 그들이 치환기를 갖는 경우의 치환기에 대해서도 동일하다.

[0059] 일반식(2)의 화합물 중 바람직한 것으로는, 상기 일반식(3)으로 표시되는 화합물이 있다.

[0060] 일반식(3) 중의  $L^2$ ,  $Ar^2$ 는 일반식(2)의  $L^2$ ,  $Ar^2$ 와 동일하다. 일반식(2)의 X가, 일반식(3)에서는  $L^3Y(Ar^3)_2$ 에 한정된 것으로 이해된다.

[0061] 일반식(3) 중의  $L^3$ 은 단결합, 방향족 탄화수소기, 방향족 복소환기, 또는 상기 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기의 방향족 환이 2~3개 연결되어 구성되는 연결 방향족기로부터 선택되는 2가의 기를 표시하고, 바람직하게는, 단결합, 탄소수 6~30의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~30의 방향족 복소환기, 또는 이들의 방향족 환이 2~3개 연결되어 생기는 연결 방향족기이며, 보다 바람직하게는, 단결합, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3~17의 방향족 복소환기, 또는 이들의 방향족 환이 2~3개 연결되어 생기는 연결 방향족기이다.

여기서, 방향족 탄화수소기, 방향족 복소환기, 또는 연결 방향족기는, 일반식(1) 중의  $L^1$ 로 설명한 것과 동일하다. 치환기를 갖는 경우의 치환기에 대해서도 동일하다.

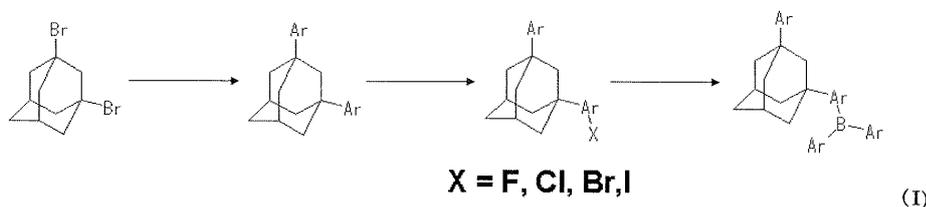
[0062] 일반식(3) 중의 Y는 B, N, P 또는 P=O를 표시한다.

[0063] 일반식(3) 중의 Ar<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 방향족 탄화수소기, 또는 방향족 복소환기를 나타내고, 바람직하게는, 탄소수 6~30의 방향족 탄화수소기, 또는 탄소수 3~30의 방향족 복소환기이며, 보다 바람직하게는, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소기, 또는 탄소수 3~17의 방향족 복소환기이다. 여기서, 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기는, 상기 일반식(1) 중의 Ar<sup>1</sup>로 설명한 것과 동일하다. 치환기를 갖는 경우의 치환기에 대해서도 동일하다. 또한 2개의 Ar<sup>3</sup>은 서로 결합하여 Y를 포함하는 축합 복소환을 형성할 수 있다.

[0064] 일반식(1)~(3)에서, 수소의 일부 또는 전부는 중수소로 치환되어도 된다.

[0065] 본 발명의 트리아릴보레인 골격을 갖는 아다만탄 화합물은 신규의 화합물이며, 이들의 화합물은 예를 들면, 하기 반응식 I에 나타내는 바와 같이 1,3-디브로모아다만탄과 방향족 화합물의 반응에 의해, 상당하는 디아릴아다만탄을 합성할 수 있고, 또한 할로젠화, 부틸리튬을 사용한 리튬 치환 반응(lithiation) 후, 디아릴플루오로보레인과 반응에 의해 트리아릴보레인 골격을 갖는 아다만탄 화합물을 합성할 수 있다.

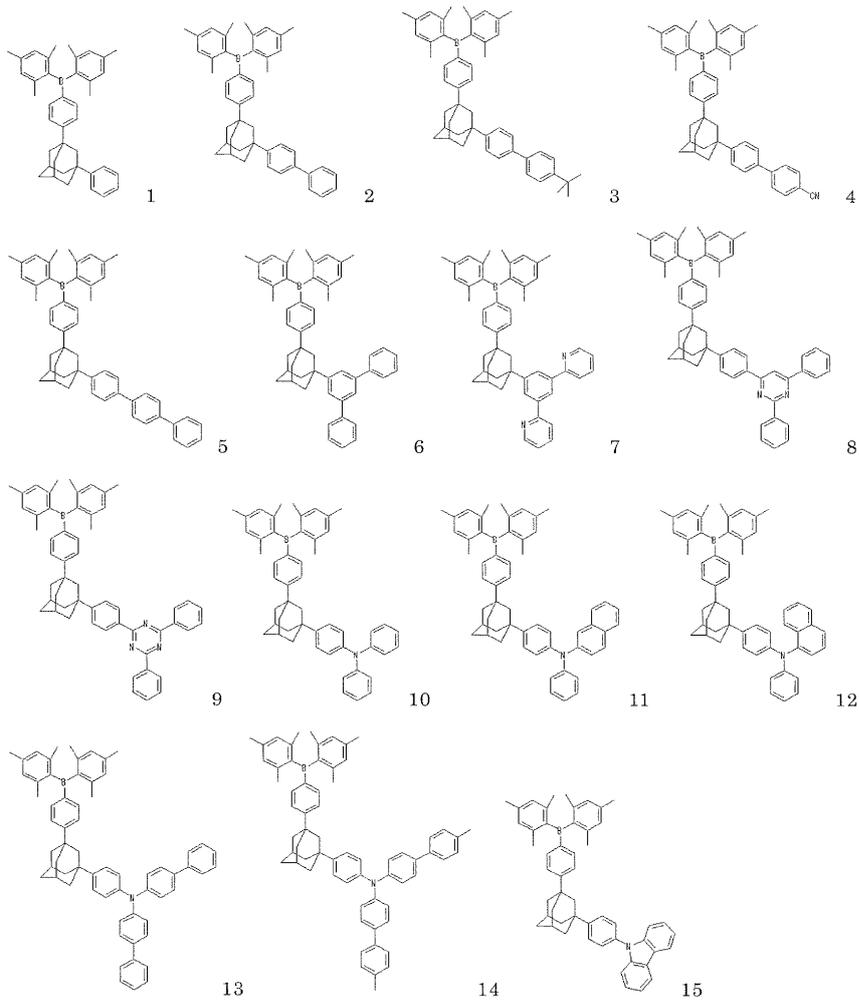
[0066] 삭제



[0067] .

[0068] 일반식(1)~(3)으로 표시되는 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 화합물은 이들에 한정되지 않는다.

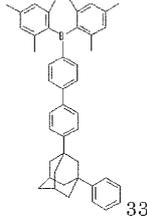
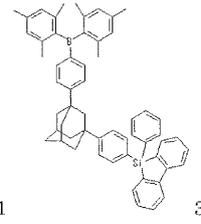
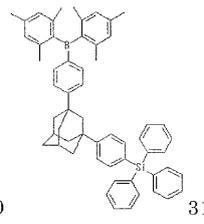
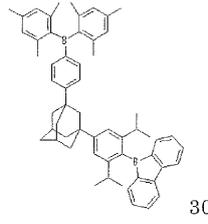
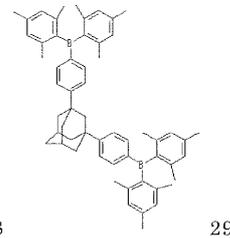
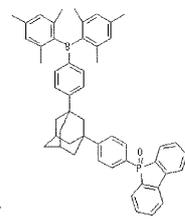
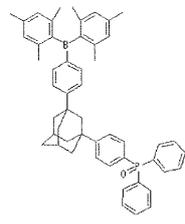
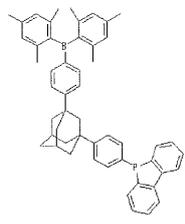
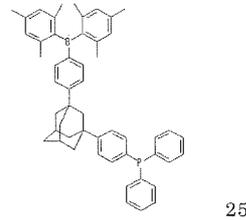
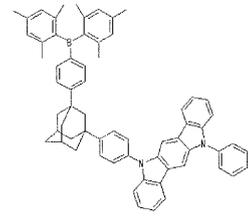
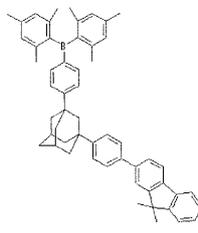
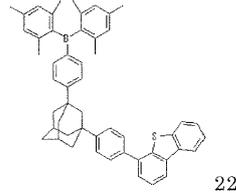
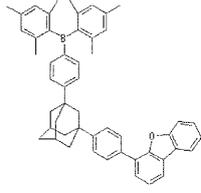
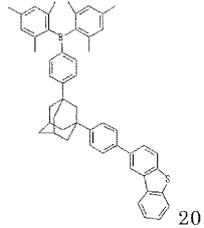
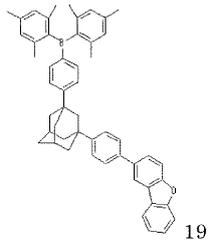
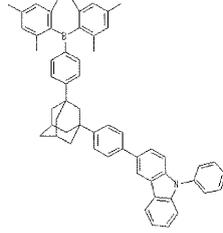
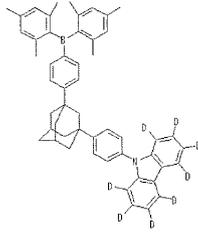
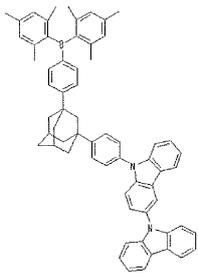
[0069] 삭제



[0070]

[0071]

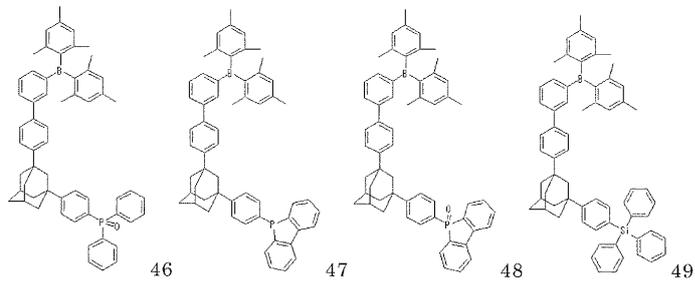
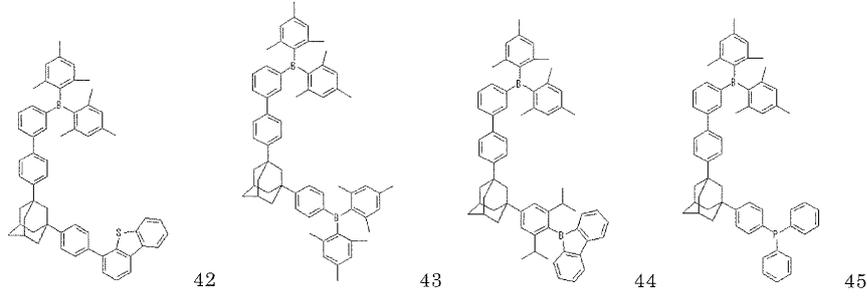
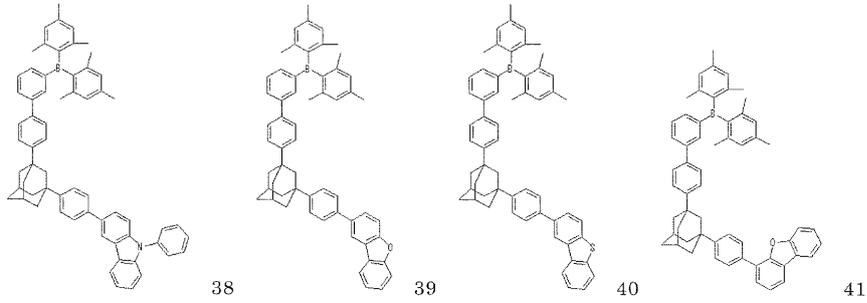
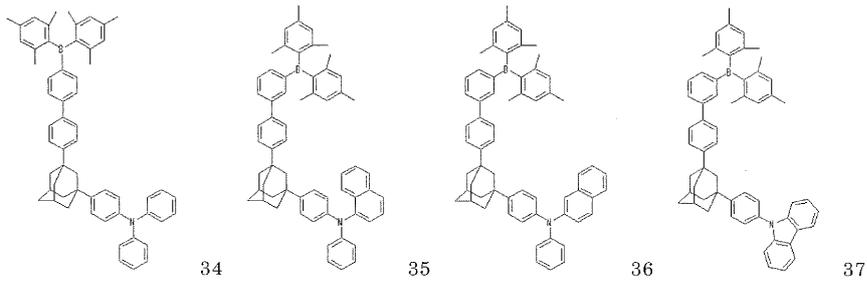
삭제



[0072]

[0073]

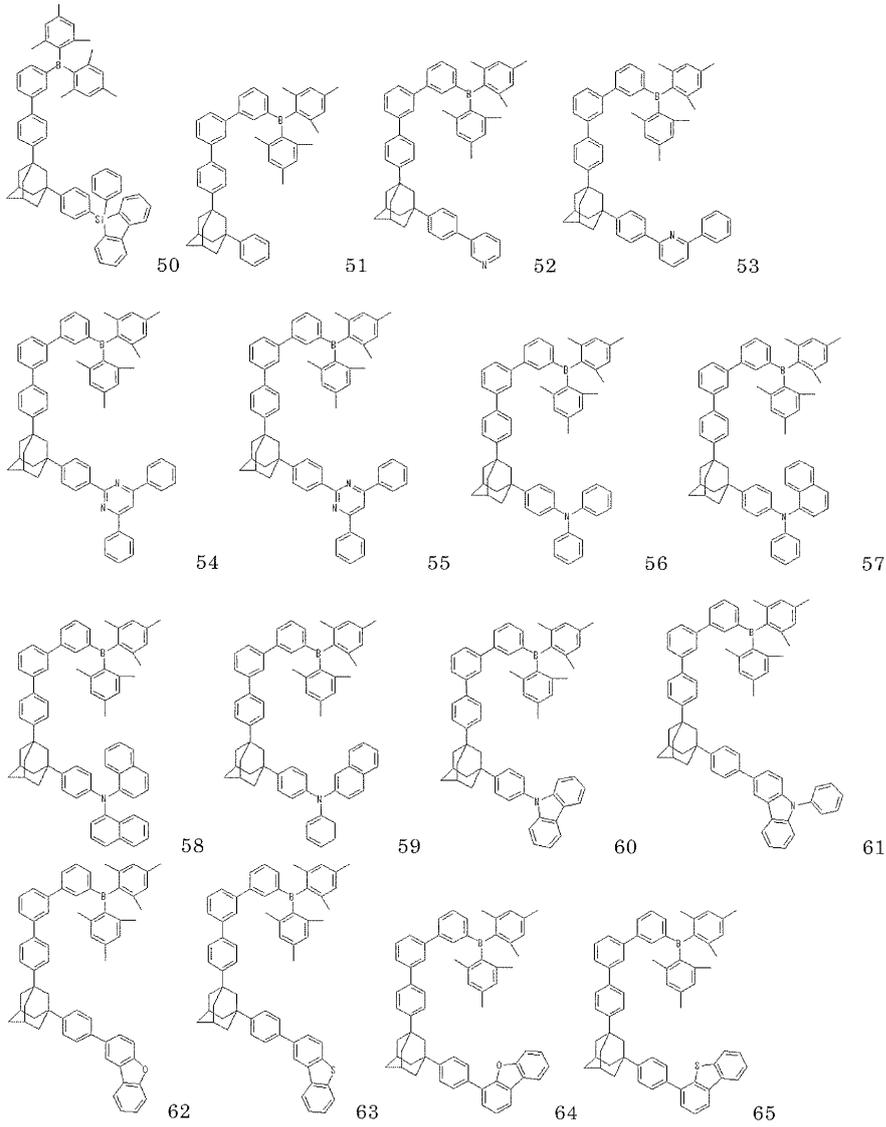
삭제



[0074]

[0075]

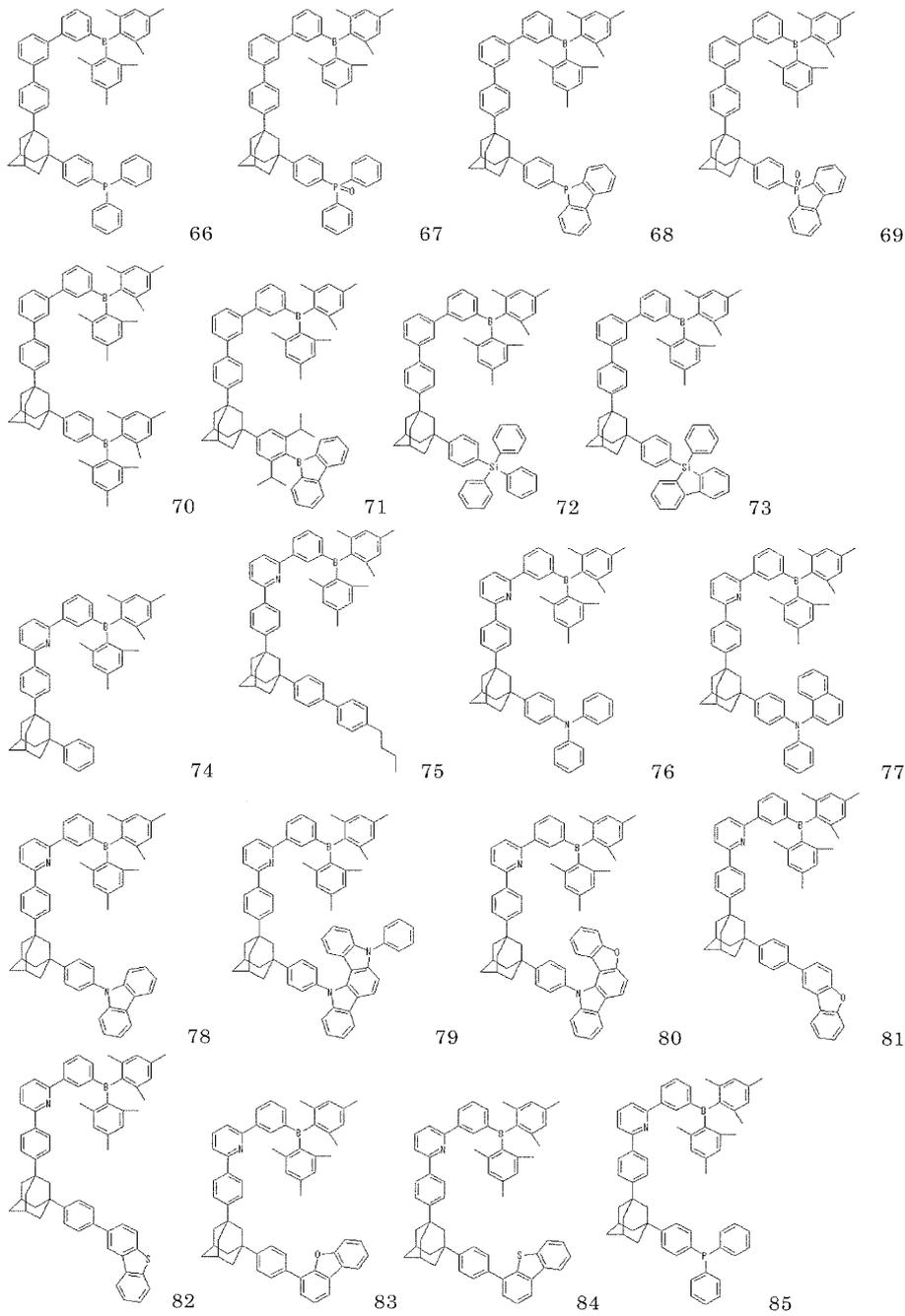
삭제



[0076]

[0077]

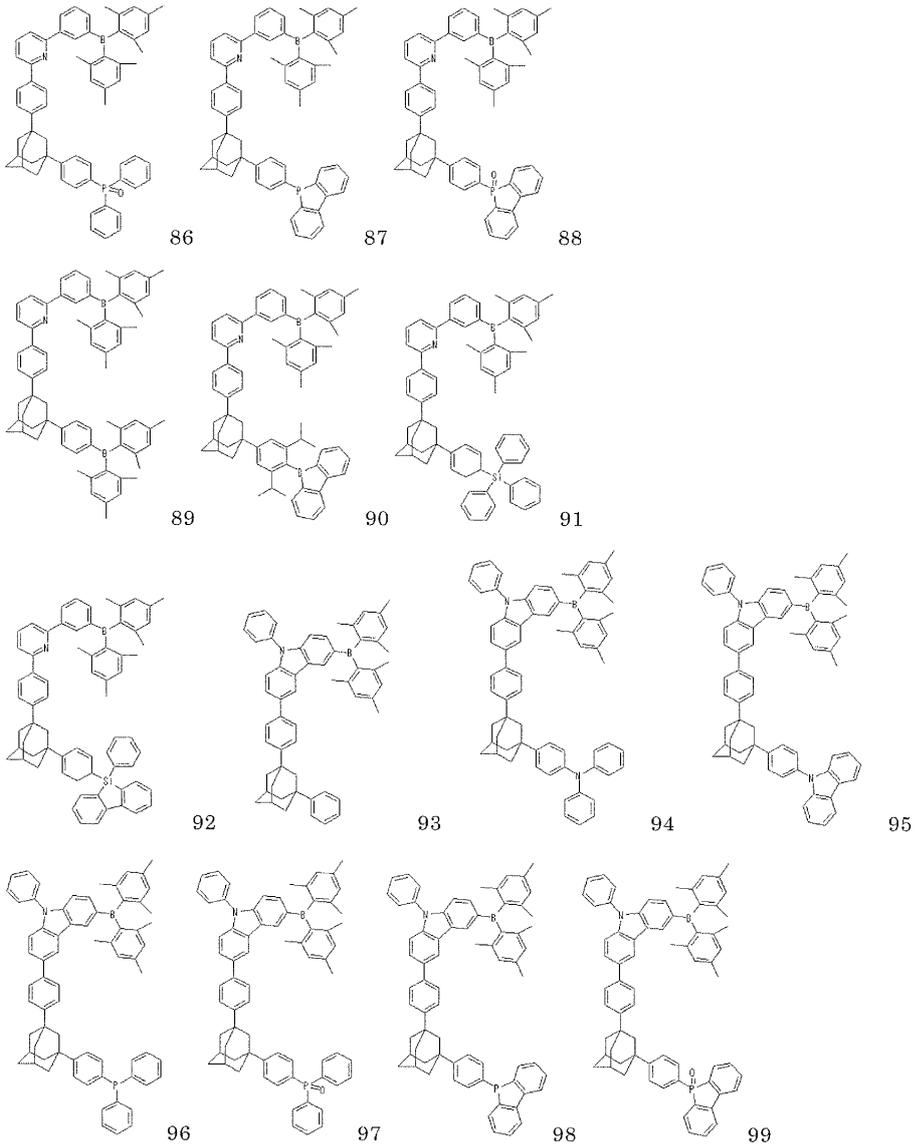
삭제



[0078]

[0079]

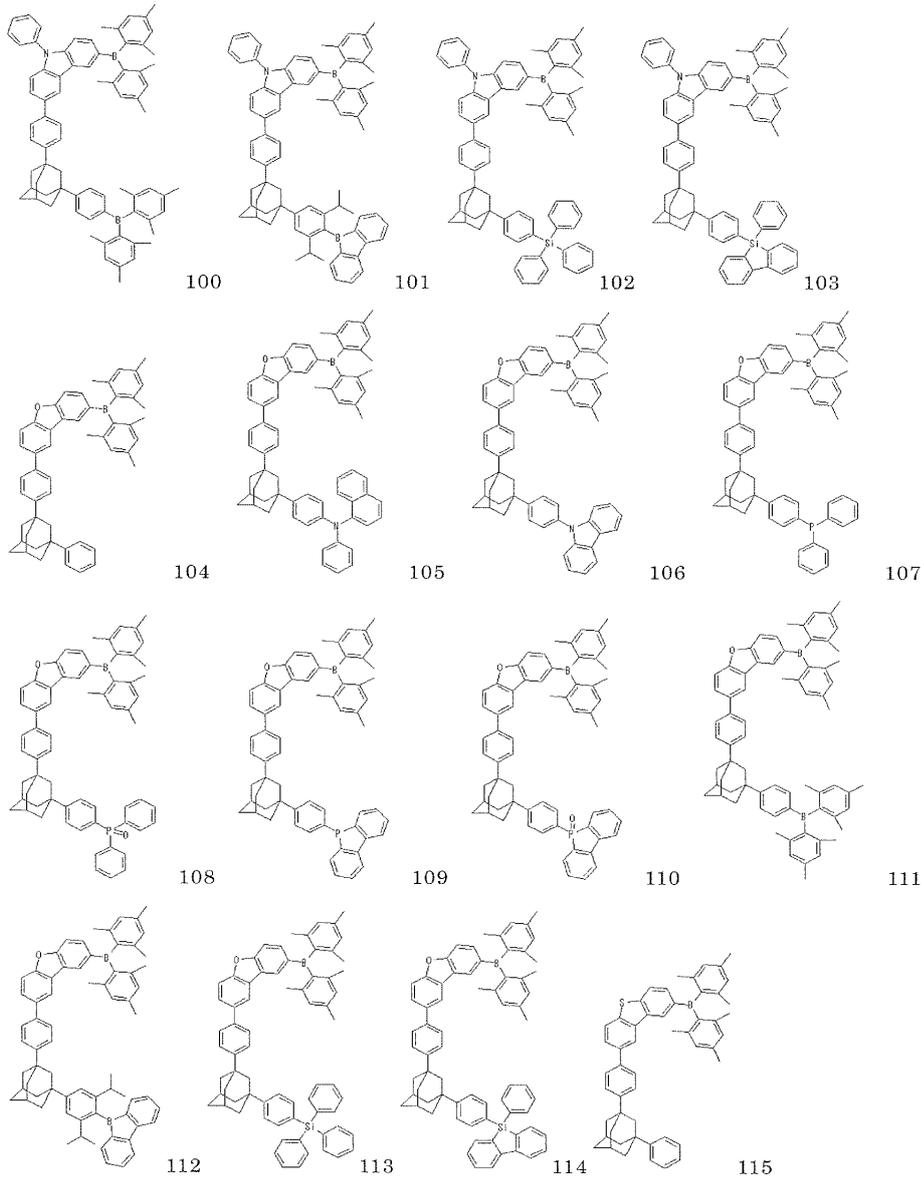
삭제



[0080]

[0081]

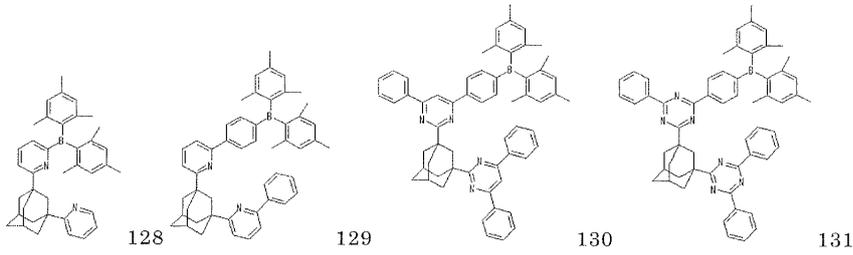
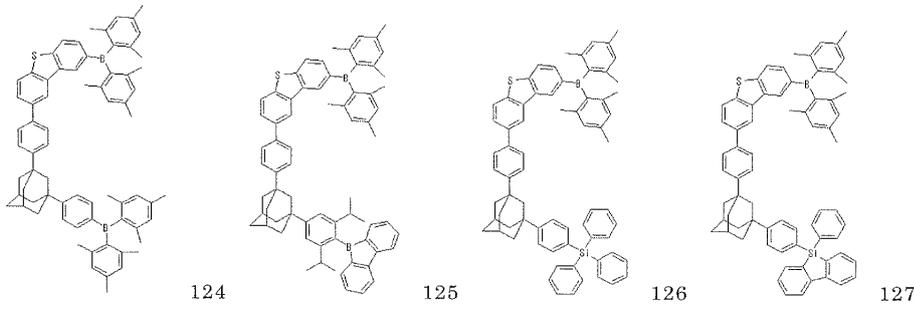
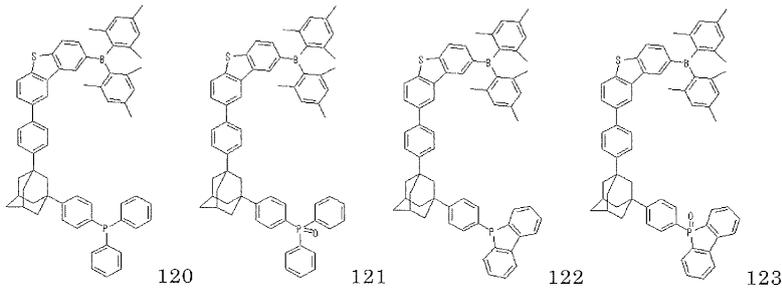
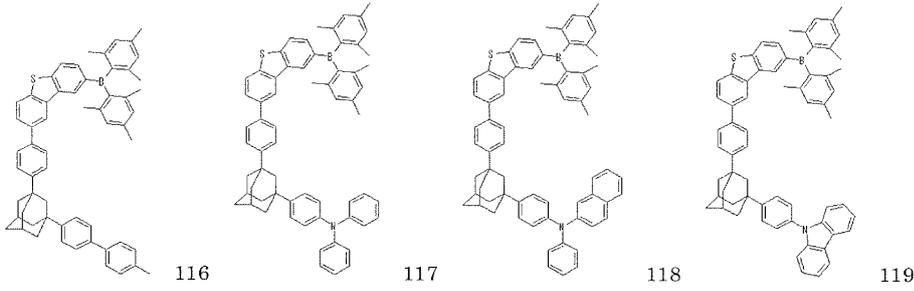
삭제



[0082]

[0083]

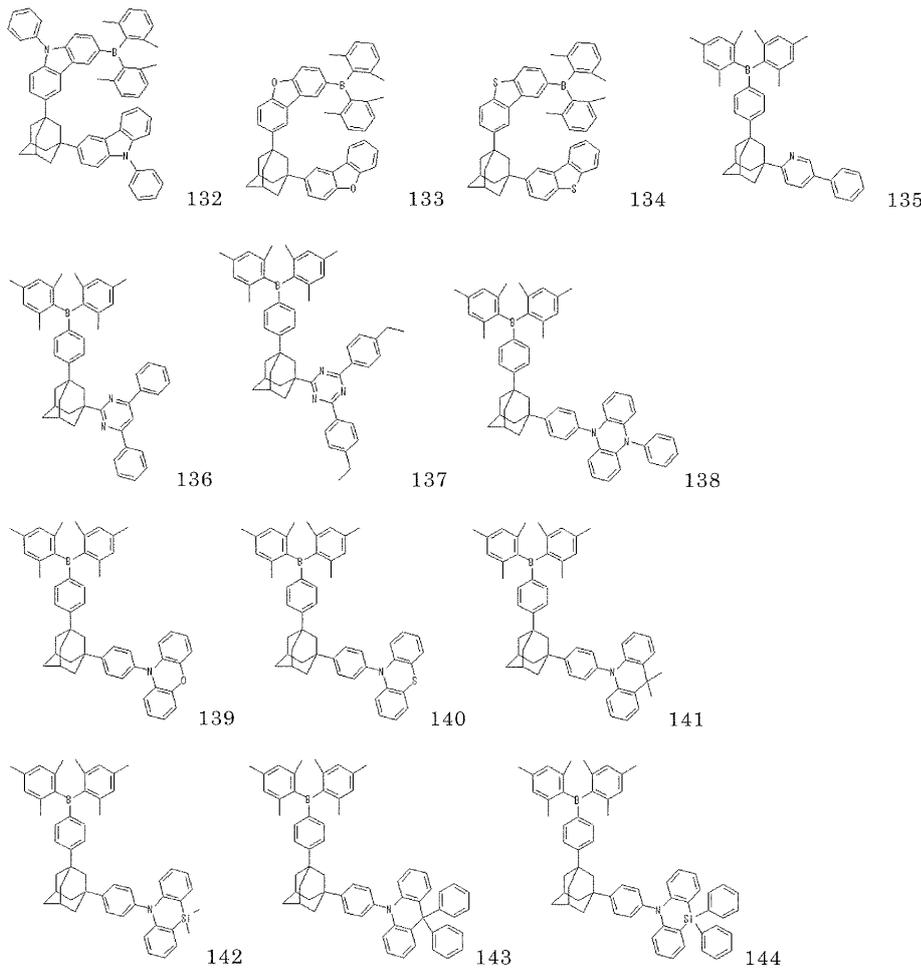
삭제



[0084]

[0085]

삭제



[0086]

[0087]

상기 일반식(1)~(3)으로 표시되는 유기 EL 소자용 화합물(이하, 본 발명의 화합물이라고도 함.)은 기판 상에 양극, 복수의 유기층 및 음극이 적층되어 이루어지는 유기 EL 소자의 적어도 하나의 유기층에 함유시킴으로써, 뛰어난 유기 EL 소자를 부여한다. 함유시키는 유기층으로는, 발광층, 정공 수송층, 전자 수송층, 정공 저지층, 그리고 전자 저지층이 적합하다. 여기서 발광층에 사용하는 경우는 도펀트를 함유하는 발광층의 호스트 재료로서 사용할 수 있는 것 외에, 본 발명의 화합물을 형광 및 지연 형광을 방사하는 유기 발광 재료로서 사용할 수 있다. 여기서 호스트 재료란, 인광 호스트 재료, 형광 호스트 재료, 그리고 지연 형광 호스트 재료이다. 본 발명의 화합물을 형광 및 지연 형광을 방사하는 유기 발광 재료로서 사용하는 경우, 일중항 여기(勵起) 에너지와 삼중항 여기 에너지의 적어도 어느 한쪽이 상기 유기 발광 재료보다 높은 값을 갖는 유기 화합물을 호스트 재료로서 사용하는 것이 바람직하다. 또한 본 발명의 화합물은, 인광 발광 도펀트를 함유하는 발광층의 호스트 재료로서 함유시키는 것이 특히 바람직하다.

[0088]

다음으로, 본 발명의 유기 EL 소자에 대해서 설명한다.

[0089]

본 발명의 유기 EL 소자는, 기판 상에 적층된 양극과 음극 사이에, 적어도 하나의 발광층을 갖는 유기층을 갖고, 또한 적어도 하나의 유기층은 본 발명의 화합물을 포함한다. 유리하게는, 인광 발광 도펀트와 함께 본 발명의 화합물을 발광층 중에 포함한다.

[0090]

다음으로, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조에 대해, 도면을 참조하면서 설명하겠지만, 본 발명의 유기 EL 소자의 구조는 도시한 것에 한정되지 않는다.

[0091]

도 1은 본 발명에 사용되는 일반적인 유기 EL 소자의 구조 예를 나타내는 단면도로서, 1은 기판, 2는 양극, 3은 정공 주입층, 4는 정공 수송층, 5는 발광층, 6은 전자 수송층, 7은 음극을 표시한다. 본 발명의 유기 EL 소자는 발광층과 인접하여 여기자 저지층을 가져도 되고, 또한 발광층과 정공 주입층 사이에 전자 저지층을 가져도 된다. 여기자 저지층은 발광층의 음극측, 음극측의 어디에나 삽입할 수 있고, 양쪽 동시에 삽입하는 것도 가능하다.

다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는, 기관, 양극, 발광층, 그리고 음극을 필수적인 층으로서 갖지만, 필수적인 층 이외에 정공 주입 수송층, 전자 주입 수송층을 갖는 것이 좋으며, 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.

[0092] 도 1과는 반대의 구조, 즉, 기관(1) 상에 음극(7), 전자 수송층(6), 발광층(5), 정공 수송층(4), 양극(2) 순으로 적층하는 것도 가능하며, 이 경우도 필요에 따라 층을 추가, 생략하는 것이 가능하다.

[0093] -기관-

[0094] 본 발명의 유기 EL 소자는, 기관에 지지되어 있는 것이 바람직하다. 이 기관에 대해서는 특별히 제한은 없으며, 종래부터 유기 EL 소자에 사용되고 있는 것이면 되고, 예를 들면 유리, 투명 플라스틱, 석영 등으로 이루어지는 것을 사용할 수 있다.

[0095] -양극-

[0096] 유기 EL 소자에서의 양극으로는, 일함수가 큰(4eV 이상) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 바람직하게 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로는 Au 등의 금속, CuI, 인듐틴옥사이드(ITO), SnO<sub>2</sub>, ZnO 등의 도전성 투명 재료를 들 수 있다. 또한 IDIXO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO) 등 비결정질로 투명 도전막을 제작 가능한 재료를 사용해도 된다. 양극은 이들의 전극 물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시켜, 포토리소그래피법으로 원하는 형상의 패턴을 형성해도 되고, 혹은 패턴 정밀도를 그다지 필요로 하지 않는 경우(100 $\mu$ m 이상 정도)는, 상기 전극 물질의 증착이나 스퍼터링 시에 원하는 형상의 마스크를 통해 패턴을 형성해도 된다. 혹은 유기 도전성 화합물과 같이 도포 가능한 물질을 사용하는 경우에는, 인쇄 방식, 코팅 방식 등 습식 성막법을 사용할 수도 있다. 이 양극으로부터 발광을 추출하는 경우에는, 투과율을 10%보다 크게 하는 것이 바람직하며, 또한 양극으로서의 시트 저항은 수백 $\Omega/\square$  이하가 바람직하다. 또한 막두께는 재료에 따라 다르지만, 통상 10~1000nm, 바람직하게는 10~200nm의 범위에서 선택된다.

[0097] -음극-

[0098] 한편, 음극으로서는 일함수가 작은(4eV 이하) 금속(전자 주입성 금속으로 칭함), 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로는, 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘/구리 혼합물, 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 혼합물, 인듐, 리튬/알루미늄 혼합물, 희토류 금속 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 전자 주입성 및 산화 등에 대한 내구성 면에서, 전자 주입성 금속과 이것보다 일함수의 값이 커서 안정적인 금속인 제2 금속과의 혼합물, 예를 들면 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 혼합물, 리튬/알루미늄 혼합물, 알루미늄 등이 바람직하다. 음극은 이들의 전극 물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다. 또한 음극으로서 시트 저항은 수백 $\Omega/\square$  이하가 바람직하며, 막두께는 통상 10nm~5 $\mu$ m, 바람직하게는 50~200nm의 범위에서 선택된다. 또한 발광한 광을 투과시키기 위해서, 유기 EL 소자의 양극 또는 음극 중 어느 한쪽이 투명 또는 반투명하면 발광 휘도는 향상되어 유리하다.

[0099] 또한 음극에 상기 금속을 1~20nm의 막두께로 제작한 후에, 양극의 설명에서 예로 든 도전성 투명 재료를 그 위에 제작함으로써, 투명 또는 반투명의 음극을 제작할 수 있으며, 이를 응용함으로써 양극과 음극 양쪽이 투과성을 갖는 소자를 제작할 수 있다.

[0100] -발광층-

[0101] 발광층은 양극 및 음극의 각각으로부터 주입된 정공 및 전자가 재결합함으로써 여기자가 생성된 후, 발광하는 층으로서, 발광층에는 유기 발광 재료와 호스트 재료를 포함한다.

[0102] 발광층이 형광 발광층인 경우, 발광층에 형광 발광 재료를 단독으로 사용할 수도 있지만, 형광 발광 재료를 형광 발광 도펀트로서 사용하고, 호스트 재료를 혼합하는 것이 바람직하다.

[0103] 발광층에서의 형광 발광 재료로는 본 발명의 화합물을 사용할 수 있지만, 다수의 특허문헌 등에 의해 알려져 있으므로, 그들로부터 선택할 수도 있다. 예를 들면, 벤조옥사졸 유도체, 벤조티아졸 유도체, 벤조이미다졸 유도체, 스티릴벤젠 유도체, 폴리페닐 유도체, 디페닐부타디엔 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 나프탈이미드 유도체, 쿠마린 유도체, 축합 방향족 화합물, 페리논 유도체, 옥사디아졸 유도체, 옥사진 유도체, 알다진 유도체

체, 피롤리딘 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 비스스티릴안트라센 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 스티릴아민 유도체, 디케토피롤로피롤 유도체, 방향족 디메틸리딘 화합물, 8-퀴놀리놀 유도체의 금속 착체나 피로메텐 유도체의 금속 착체, 희토류 착체, 전이 금속 착체로 대표되는 각종 금속 착체 등, 폴리티오펜, 폴리페닐렌, 폴리페닐렌비닐렌 등의 폴리머 화합물, 유기 실란 유도체 등을 들 수 있다. 바람직하게는 축합 방향족 유도체, 스티릴 유도체, 디케토피롤로피롤 유도체, 옥사진 유도체, 피로메텐 금속 착체, 전이 금속 착체, 또는 란타노이드 착체를 들 수 있으며, 보다 바람직하게는 나프타센, 피렌, 크리센, 트리페닐렌, 벤조[c]페난트렌, 벤조[a]안트라센, 펜타센, 페릴렌, 플루오란텐, 아세나프토플루오란텐, 디벤조[a,j]안트라센, 디벤조[a,h]안트라센, 벤조[a]나프타센, 헥사센, 나프토토[2,1-f]이소퀴놀린,  $\alpha$ -나프타페난트리딘, 페난트로옥사졸, 퀴놀리노[6,5-f]퀴놀린, 벤조티오판트렌 등을 들 수 있다. 이들은 치환기로서 알킬기, 아릴기, 방향족 복소환기, 또는 디아릴아미노기를 가져도 된다.

[0104] 발광층에서의 형광 호스트 재료로는, 일반식(1)~(3)으로 표시되는 바와 같은 본 발명의 화합물을 사용할 수 있지만, 다수의 비특허문헌, 특허문헌 등에 의해 알려져 있어, 그들로부터 선택할 수도 있다. 예를 들면, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 나프타센, 트리페닐렌, 페릴렌, 플루오란텐, 플루오렌, 인텐 등의 축합 아릴환을 갖는 화합물이나 그 유도체, N,N'-디나프틸-N,N'-디페닐-4,4'-디페닐-1,1'-디아민 등의 방향족 아민 유도체, 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III) 등의 금속 킬레이트화 옥시노이드 유도체, 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 인텐 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리는 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 피롤로피롤 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 디벤조푸란 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 트리아진 유도체, 폴리머계에서는 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체, 폴리비닐카르바졸 유도체, 폴리티오펜 유도체 등을 사용할 수 있지만 특별히 한정되는 것이 아니다.

[0105] 상기 형광 발광 재료를 형광 발광 도펀트로서 사용하고, 호스트 재료를 포함하는 경우, 형광 발광 도펀트가 발광층 중에 함유되는 양은 0.01~20중량%, 바람직하게는 0.1~10중량%의 범위에 있는 것이 좋다.

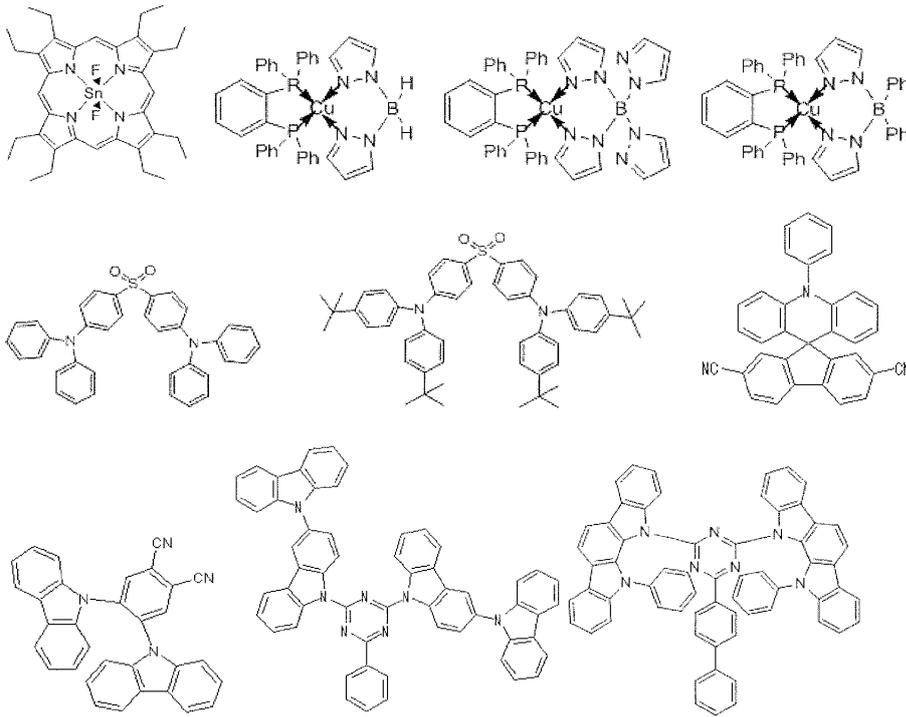
[0106] 통상, 유기 EL 소자는 양극, 음극의 양 전극으로부터 발광 물질에 전하를 주입하고, 여기 상태의 발광 물질을 생성하여 발광시킨다. 전하 주입형인 유기 EL 소자의 경우, 생성된 여기자 중 일중항 여기 상태로 여기 되는 것은 25%이며, 나머지의 75%는 삼중항 여기 상태로 여기된다고 한다. Advanced Materials 2009, 21, 4802.에 나타나 있는 바와 같이, 특정한 형광 발광 물질은 항간 교차 등에 의해 삼중항 여기 상태로 에너지가 전이된 후, 삼중항-삼중항 소멸 혹은 열 에너지의 흡수에 의해, 일중항 여기 상태로 역항 간 교차되어 형광을 방사하고, 열 활성화형 지연 형광을 발현하는 것이 알려져 있다. 본 발명의 화합물을 사용하는 유기 EL 소자에서도 지연 형광을 발현할 수 있다. 이 경우, 형광 발광 및 지연 형광 발광의 양쪽을 포함할 수도 있다.

[0107] 발광층이 지연 형광 발광층인 경우, 발광층에 지연 형광 재료를 단독으로 사용할 수도 있지만, 지연 형광 재료를 지연 형광 발광 도펀트로서 사용하여 호스트 재료를 혼합하는 것이 바람직하다.

[0108] 발광층에서의 지연 형광 발광 재료로는 일반식(1)~(3)으로 표시되는 본 발명의 화합물을 사용할 수 있지만, 공지의 지연 형광 발광 재료로부터 선택할 수도 있다. 예를 들면, Appl. Phys. Lett. 98, 083302(2011)에 기재되어 있는 인돌로카르바졸 유도체나 Nature 492, 234(2012)에 기재되어 있는 카르바졸 유도체 등을 들 수 있지만, 이들의 화합물에 한정되는 것이 아니다.

[0109] 지연 형광 재료의 구체예를 하기에 나타내지만, 하기의 화합물에 한정되는 것이 아니다.

[0110] 삭제



[0111]

[0112]

상기 지연 형광 발광 재료를 지연 형광 발광 도펀트로서 사용하여 호스트 재료를 포함하는 경우, 지연 형광 발광 도펀트가 발광층 중에 함유되는 양은 0.01~50중량%, 바람직하게는 0.1~20중량%, 보다 바람직하게는 0.01~10%의 범위에 있는 것이 좋다.

[0113]

발광층에서의 지연 형광 호스트 재료로는 일반식(1)~(3)으로 표시되는 본 발명의 화합물을 사용할 수 있지만, 아다만탄 화합물 이외의 화합물로부터 선택할 수도 있다. 예를 들면, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 나프타센, 트리페닐렌, 페릴렌, 플루오란텐, 플루오렌, 인덴 등의 축합 아릴환을 갖는 화합물이나 그 유도체, N,N'-디나프틸-N,N'-디페닐-4,4'-디페닐-1,1'-디아민 등의 방향족 아민 유도체, 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)을 비롯한 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 인덴 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리논 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 피롤로피롤 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 디벤조푸란 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 트리아진 유도체, 폴리머계에서는 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체, 폴리비닐카르바졸 유도체, 폴리티오펜 유도체, 아릴실란 유도체 등을 사용할 수 있지만 특별히 한정되는 것이 아니다.

[0114]

발광층이 인광 발광층인 경우, 발광층은 인광 발광 도펀트와 호스트 재료를 포함한다. 인광 발광 도펀트 재료는 다수의 문헌에 의해 알려져 있어, 그들로부터 선택할 수 있다. 예를 들면, J.Am.Chem.Soc.2001,123,4303.에 기재되어 있는 이리듐 착체나 Nature 395, 151(1997)에 기재되어 있는 백금 착체 등을 들 수 있지만, 이들의 화합물에 한정되지 않는다.

[0115]

바람직한 인광 발광 도펀트로는, Ir 등의 귀금속 원소를 중심 금속으로서 갖는 Ir(ppy)<sub>3</sub> 등의 착체류, Ir(bt)<sub>2</sub>·acac<sub>3</sub> 등의 착체류, PtOEt<sub>3</sub> 등의 착체류를 들 수 있다. 이들의 착체류의 구체예를 이하에 나타내지만, 하기의 화합물에 한정되지 않는다.

[0116]

삭제



린 유도체, 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 하이dra존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 방향족 제3아민 화합물, 스티릴아민 화합물, 방향족 디메틸리덴계 화합물, 포르피린계 화합물, 안트라퀴노디메탄 유도체, 안트론 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥사이드 유도체, 나프탈렌페릴렌 등의 복소환 테트라카르복실산 무수물, 프탈로시아닌 유도체, 8-퀴놀리놀 유도체의 금속 착체나 메탈프탈로시아닌, 벤조옥사졸이나 벤조티아졸 유도체의 금속 착체로 대표되는 각종 금속 착체, 폴리실란계 화합물, 폴리(N-비닐카르바졸) 유도체, 아닐린계 공중합체, 티오펜올리고머, 폴리티오펜 유도체, 폴리페닐렌 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체 등의 고분자 화합물 등을 들 수 있다.

[0122] 발광층은 형광 발광층, 지연 형광 발광층 혹은 인광 발광층 중 어느 쪽이어도 되지만, 인광 발광층인 것이 바람직하다.

[0123] -주입층-

[0124] 주입층이란, 구동 전압저하나 발광 휘도 향상을 위해서 전극과 유기층 간에 마련되는 층으로서 정공 주입층과 전자 주입층이 있으며, 양극과 발광층 또는 정공 수송층 사이, 및 음극과 발광층 또는 전자 수송층 사이에 존재시켜도 된다. 주입층은 필요에 따라서 마련할 수 있다.

[0125] -정공 저지층-

[0126] 정공 저지층이란, 넓은 의미에서는 전자 수송층의 기능을 갖고, 전자를 수송하는 기능을 가지면서 정공을 수송하는 능력이 현저하게 작은 정공 저지 재료로 이루어져, 전자를 수송하면서 정공을 저지함으로써 발광층 중에서의 전자와 정공의 재결합 확률을 향상시킬 수 있다.

[0127] 정공 저지층에는 일반식(1)~(3)으로 표시되는 본 발명의 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 본 발명의 화합물을 다른 어느 유기층에 사용하는 경우는, 공지의 정공 저지층 재료를 사용해도 된다. 또한 정공 저지층 재료로는, 후술하는 전자 수송층의 재료를 필요에 따라서 사용할 수 있다.

[0128] -전자 저지층-

[0129] 전자 저지층이란, 넓은 의미에서는 정공 수송층의 기능을 갖고, 정공을 수송하면서 전자를 저지함으로써 발광층 중에서의 전자와 정공이 재결합할 확률을 향상시킬 수 있다.

[0130] 전자 저지층의 재료로는, 본 발명에 따른 일반식(1)~(3)으로 표시되는 본 발명의 화합물을 사용할 수 있지만, 다른 재료로서, 후술하는 정공 수송층의 재료를 필요에 따라서 사용할 수도 있다. 전자 저지층의 막두께는 바람직하게는 3~100nm이며, 보다 바람직하게는 5~30nm이다.

[0131] -여기자 저지층-

[0132] 여기자 저지층이란, 발광층 내에서 정공과 전자가 재결합함으로써 생긴 여기자가 전하 수송층에 확산되는 것을 저지하기 위한 층으로서, 본 층의 삽입에 의해 여기자를 효율적으로 발광층 내에 가두는 것이 가능해져, 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 여기자 저지층은 발광층에 인접하여 양극측, 음극측의 어디에나 삽입할 수 있고, 양쪽 동시에 삽입하는 것도 가능하다.

[0133] 여기자 저지층의 재료로는, 일반식(1)~(3)으로 표시되는 본 발명의 화합물을 사용할 수 있지만, 다른 재료로서, 예를 들면, 1,3-디카르바졸릴벤젠(mCP)이나, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)-4-페닐페놀라토알루미늄(III)(BA1q)을 들 수 있다.

[0134] -정공 수송층-

[0135] 정공 수송층이란, 정공을 수송하는 기능을 갖는 정공 수송 재료로 이루어지며, 정공 수송층은 단층 또는 복수층 마련할 수 있다.

[0136] 정공 수송 재료로는, 정공의 주입 또는 수송, 전자의 장벽성 중 어느 하나를 갖는 것으로서, 유기물, 무기물 중 어느 쪽이어도 된다. 정공 수송층에는 일반식(1)~(3)으로 표시되는 아다만탄 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 종래 공지의 화합물 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 공지의 정공 수송 재료로는 예를 들면, 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 하이dra존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 아닐린계 공중

합체, 또한 도전성 고분자 올리고머, 특히 티오펜올리고머 등을 들 수 있는데, 포르피린 화합물, 방향족 제3급 아민 화합물 및 스티릴아민 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 방향족 제3급 아민 화합물을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0137] -전자 수송층-

[0138] 전자 수송층이란, 전자를 수송하는 기능을 갖는 재료로 이루어지며, 전자 수송층은 단층 또는 복수층 마련할 수 있다.

[0139] 전자 수송 재료(정공 저지 재료를 겸하는 경우도 있음)로는, 음극으로부터 주입된 전자를 발광층에 전달하는 기능을 갖고 있으면 된다. 전자 수송층에는 본 발명에 따른 일반식(1)~(3)으로 표시되는 본 발명의 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 종래 공지된 화합물 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있고, 예를 들면, 니트로 치환 플루오렌 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥사이드 유도체, 카르보다이미드, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 안트론 유도체, 옥사디아졸 유도체 등을 들 수 있다. 또한 상기 옥사디아졸 유도체에 있어서, 옥사디아졸환의 산소 원자를 황 원자로 치환한 티아디아졸 유도체, 전자 흡인기로서 알려져 있는 퀴녹살린환을 갖는 퀴녹살린 유도체도 전자 수송 재료로서 사용할 수 있다. 또한 이들 재료를 고분자쇄에 도입했거나, 또는 이들 재료를 고분자의 주쇄로 한 고분자 재료를 사용할 수도 있다.

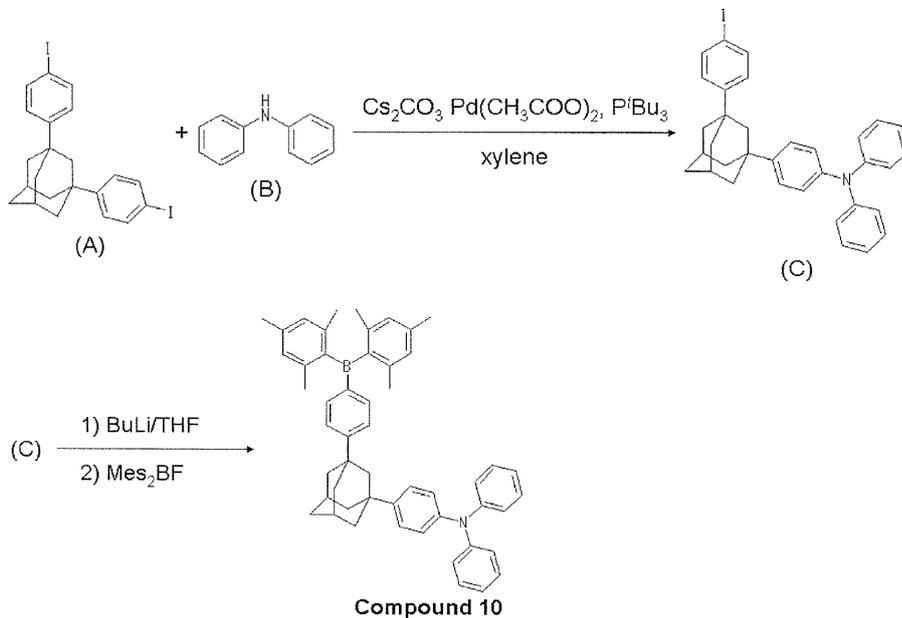
[0140] 실시예

[0141] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하겠지만, 본 발명은 물론, 이들의 실시예에 한정되는 것이 아니며, 그 요지를 넘지 않는 한에서 다양한 형태로 실시하는 것이 가능하다.

[0142] 이하에 나타내는 루트에 의해 인광 발광 소자용 재료가 되는 아다만탄 화합물을 합성했다. 또한 화합물 번호는, 상기 예시 화합물에 부가한 번호에 대응한다.

[0143] 실시예 1

[0144] 삭제



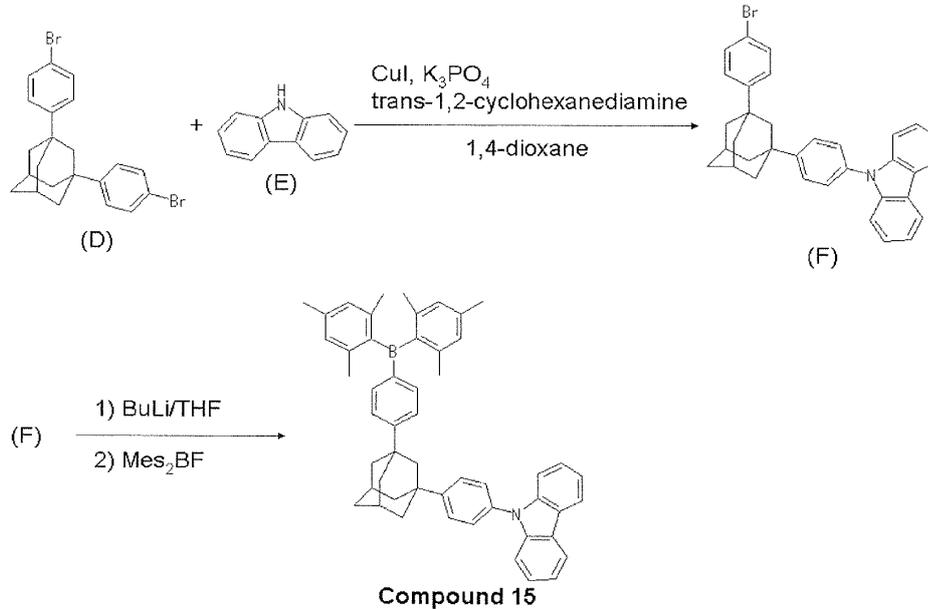
[0145] .

[0146] 질소 분위기하, 화합물(A) 5.00g, 화합물(B) 1.57g, 탄산세슘 27.14g, 아세트산팔라듐 0.62g, 그리고 크실렌 150ml를 첨가하여 실온에서 교반했다. 또한 트리-tert-부틸포스핀 1.12g을 첨가하여 150℃에서 1시간 교반했다. 반응 용액을 실온에서 냉각하여 여과했다. 여과액을 농축함으로써 얻어진 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 백색 고체로서 중간체(C) 1.72g(수율 36%)을 얻었다.

[0147] 질소 분위기하, 중간체(C) 1.72g과 테트라하이드로푸란 50ml를 첨가하여, -78℃까지 냉각했다. 부틸리튬 2ml를 첨가하여, -78℃에서 30분간 교반한 후, 디메틸플루오로보레인 0.94g을 첨가하여 실온에서 2시간 교반했다. 반응 용액을 농축한 후, 얻어진 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피, 재결정으로 정제함으로써 백색 고체로서

화합물 10 0.56g(수율 30%)을 얻었다.

- [0148] APCI-TOFMS m/z 704[M+1], 1H-NMR 측정 결과(측정 용매: THF-d8)를 도 2에 나타낸다.
- [0149] 실시예 2
- [0150] 화합물 15의 합성
- [0151] 삭제



- [0152] .
- [0153] 질소 분위기하, 화합물(D) 8.73g, 화합물(E) 2.94g, 3인산칼륨 19.02g, 요오드화구리(I) 0.85g, 그리고 1,4-옥산 500ml를 첨가하여 실온에서 교반했다. 또한 트랜스-1,2-시클로헥산디아민 5.11g을 첨가하여 110℃에서 8시간 교반했다. 반응 용액을 실온에서 냉각하여 여과했다. 여과액을 농축함으로써 얻어진 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 백색 고체로서 중간체(F) 4.03g(수율 39%)을 얻었다.
- [0154] 질소 분위기하, 중간체(F) 4.03g과 테트라하이드로푸란 100ml를 첨가하여, -60℃까지 냉각했다. 부틸리튬 5.8ml를 첨가하여, -60℃에서 30분간 교반한 후, 디메틸플루오로보레인 5.00g을 첨가하여 실온에서 72시간 교반했다. 반응 용액을 농축한 후, 얻어진 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피, 재결정으로 정제함으로써, 백색 고체로서 화합물 15 2.53g(수율 47%)을 얻었다.
- [0155] APCI-TOFMS m/z 702[M+1], 1H-NMR 측정 결과(측정 용매: THF-d8)를 도 2에 나타낸다.
- [0156] 실시예 3
- [0157] 막두께 110nm의 ITO로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판 상에, 각 박막을 진공 증착법으로, 진공도  $4.0 \times 10^{-5}$  Pa로 적층시켰다. 먼저, ITO 상에 구리프탈로시아닌(CuPC)을 25nm의 두께로 형성했다. 다음으로, 정공 수송층으로서 4,4'-비스 [N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(NPB)을 40nm의 두께로 형성했다. 다음으로, 정공 수송층 상에, 호스트 재료로서의 화합물 10과, 인광 발광 도펀트로서의 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(Ir(ppy)<sub>3</sub>)을 다른 증착원으로부터 공증착하여, 40nm의 두께로 발광층을 형성했다. 발광층 중의 Ir(ppy)<sub>3</sub>의 농도는 10.0wt%였다. 다음으로, 전자 수송층으로서 Alq3을 20nm의 두께로 형성했다. 또한 전자 수송층 상에, 전자 주입층으로서 불화리튬을 1.0nm의 두께로 형성했다. 마지막으로, 전자 주입층 상에, 전극으로서 알루미늄을 70nm의 두께로 형성하여 유기 EL 소자를 제작했다.
- [0158] 얻어진 유기 EL 소자에 외부 전원을 접속하여 직류 전압을 인가한 바, 표 1과 같은 발광 특성을 갖는 것이 확인되었다. 표 1에서, 휘도, 전압 및 발광 효율은 20mA/cm<sup>2</sup>에서의 값을 나타낸다. 소자 발광 스펙트럼의 극대 파장은 520nm이며, Ir(ppy)<sub>3</sub>으로부터의 발광이 얻어지고 있는 것을 알 수 있었다.

[0159] 실시예 4~12  
 [0160] 실시예 1, 2와 동일하게 하여 화합물 2, 4, 16, 24, 37, 43, 72, 91을 준비했다.

[0161] 발광층의 호스트 재료로서, 화합물 10을 대신하여 화합물 2, 4, 15, 16, 24, 37, 43, 72, 또는 91을 사용한 것 외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다. 각각의 소자 발광 스펙트럼의 극대 파장은 520nm이며, Ir(ppy)<sub>3</sub>으로부터의 발광이 얻어지고 있는 것을 알 수 있었다. 각각의 발광 특성을 표 1에 나타낸다.

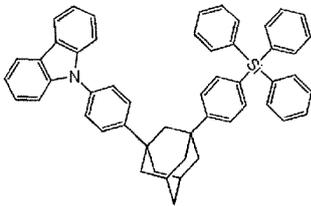
[0162] 비교예 1

[0163] 발광층의 호스트로서, CBP를 사용한 것 외에는 실시예 3과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

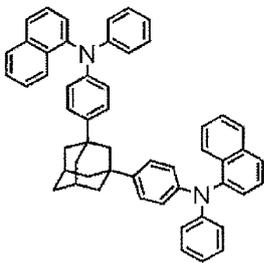
[0164] 비교예 2~3

[0165] 발광층의 호스트로서, 하기 화합물 H-1, 또는 H-2를 사용한 것 외에는 실시예 3과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0166] 삭제



H-1



H-2

[0167]  
 [0168] 비교예 1~3에서 제작한 유기 EL 소자의 발광 스펙트럼의 극대 스펙트럼은 모두 520nm이며, Ir(ppy)<sub>3</sub>으로부터의 발광이 얻어지고 있는 것을 알 수 있었다. 호스트 재료로서 사용한 화합물 및 각각의 발광 특성을 표 1에 나타낸다.

[0169] 표 1에서, 발광 특성은 20mA/cm<sup>2</sup>에서의 값이다.

표 1

실시예	화합물	휘도 (cd/m <sup>2</sup> )	전압 (V)	발광 효율 (lm/W)
3	10	5300	5.0	16.6
4	2	5050	5.5	14.4
5	4	4930	4.9	15.8
6	15	5470	5.5	15.6
7	16	5140	5.2	15.5
8	24	5080	5.0	16.0
9	37	5330	5.6	14.9
10	43	5010	4.9	16.1
11	72	4970	5.4	14.4
12	91	5630	5.5	16.1
비교예 1	CBP	4700	9.5	7.8
2	H-1	4500	9.8	7.2
3	H-2	4330	8.6	7.9

[0170]

[0171]

표 1로부터, 일반식(1)로 표시되는 아다만탄 화합물을 사용한 유기 EL 소자는, 인광 호스트로서 일반적으로 알려져 있는 CBP를 사용한 경우에 대해, 구동 전압이 낮아서 양호한 발광 효율을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 트리아릴보레인 구조를 갖지 않는 아다만탄 화합물인 H-1, H-2를 사용한 경우와 비교하여 양호한 발광 효율을 나타내는 것을 알 수 있다. 이상으로부터, 본 발명의 화합물을 사용한 유기 EL 소자의 우수성은 명백하다.

**산업상 이용가능성**

[0172]

본 발명에 의한 유기 EL 소자는 발광 특성, 구동 전압 및 내구성에 있어서 실용상 만족할 수 있는 레벨에 있으며, 플랫 패널 디스플레이(휴대전화 표시 소자, 차량용 표시 소자, OA 컴퓨터 표시 소자나 텔레비전 등), 면발광체로서의 특징을 살린 광원(조명, 복사기의 광원, 액정 디스플레이나 계기류의 백라이트 광원), 표시판이나 표시등 등에 대한 응용에 있어서, 그 기술적 가치는 큰 것이다.

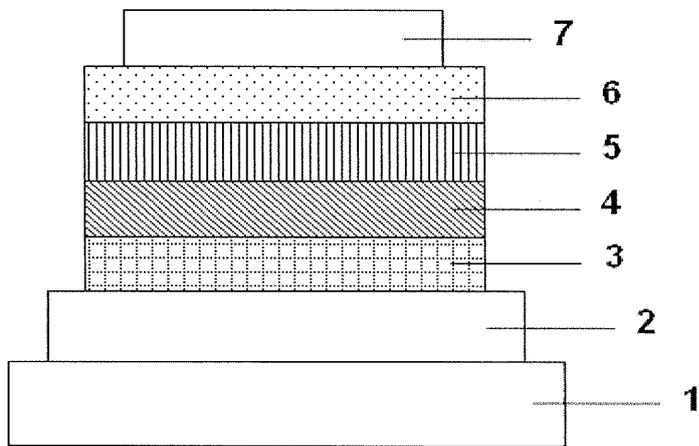
**부호의 설명**

[0173]

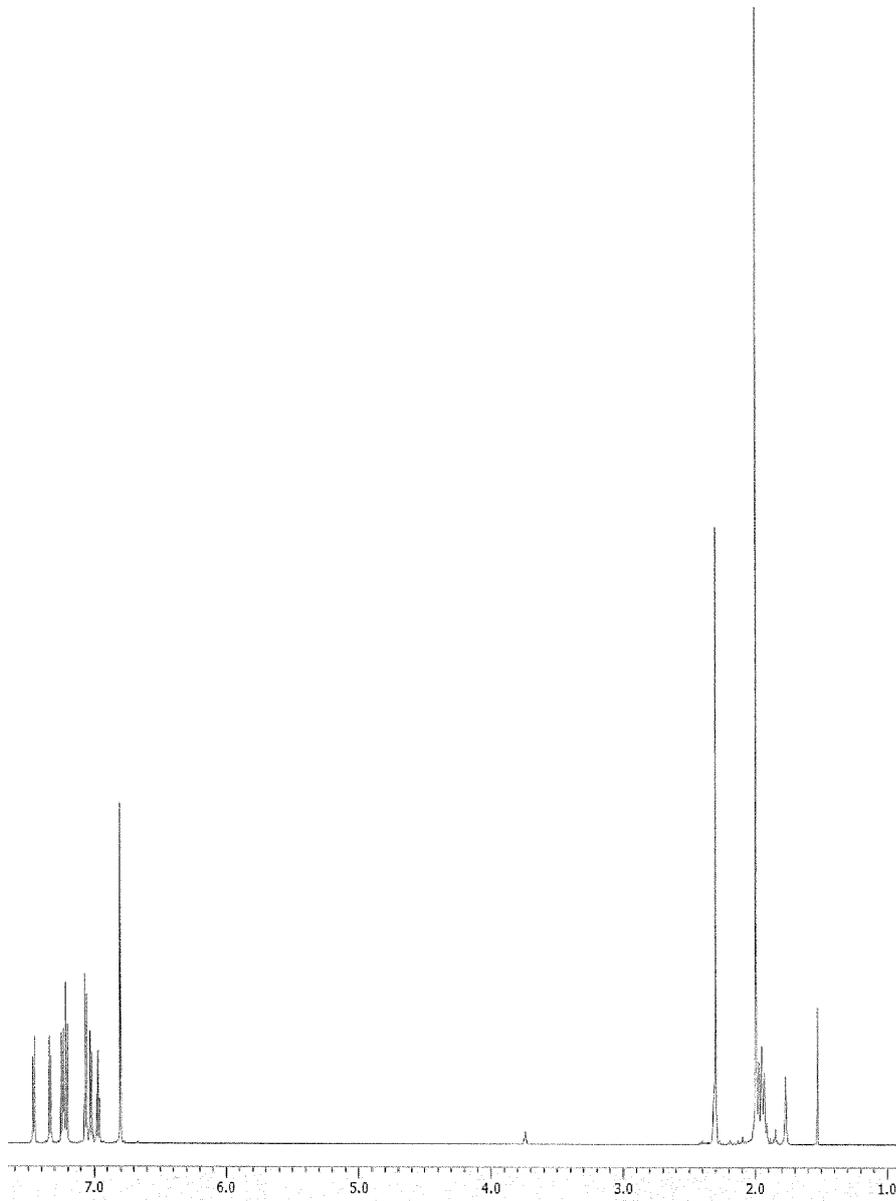
1: 기관, 2: 양극, 3: 정공 주입층, 4: 정공 수송층, 5: 발광층, 6: 전자 수송층, 7: 음극

도면

도면1



도면2



도면3

