



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0041615
(43) 공개일자 2019년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0133046
(22) 출원일자 2017년10월13일
심사청구일자 2017년10월13일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이석중
서울특별시 성북구 성북로4길 52, 209동 1616호
김효정
서울특별시 동대문구 무학로45길 7, 205호
(74) 대리인
정은열

전체 청구항 수 : 총 5 항

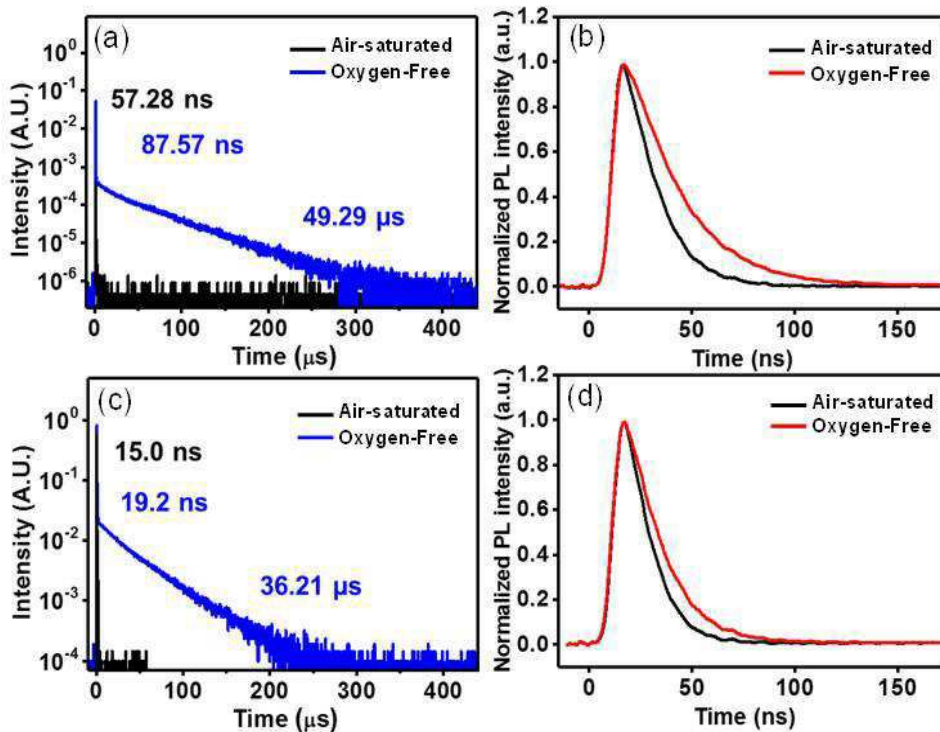
(54) 발명의 명칭 디시아노페닐기를 치환기로 포함하는 구조적 변형에 기인한 지연형광 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자

(57) 요약

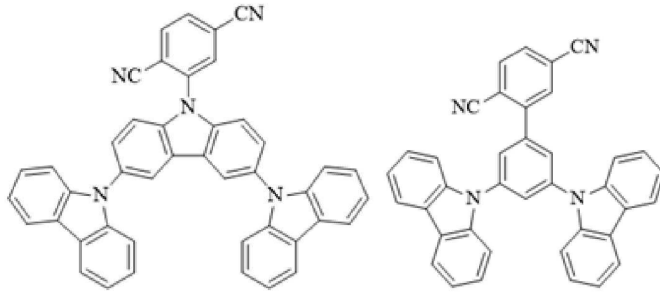
본 발명은 디시아노페닐기를 치환기로 갖는 구조를 전자 억셉터(acceptor)로 포함하여 하기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표시되고, 분자 내부의 구조적 변형에 기인한 지연형광 성질을 갖는 청색 도판트 화합물 및 이를 포함하여 양자 효율 및 수명 특성이 현저히 향상된 유기발광소자에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도4



[화학식 1] [화학식 2]



(52) CPC특허분류

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1D1A1A09918637

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학개인지초 연구지원사업

연구과제명 능성 포피린의 배위고분자 불균일 촉매 및 차세대 분자전자소재 응용

기여율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2016.11.01 ~ 2018.10.31

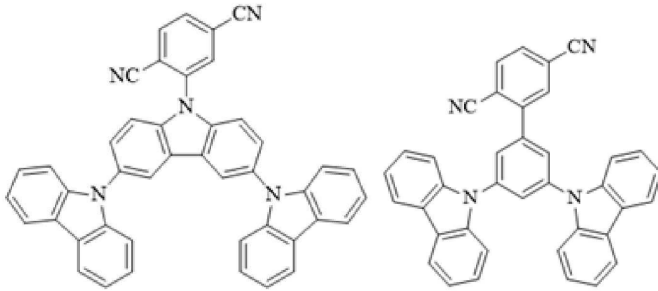
명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표시되는 지연형광 청색 도판트 화합물:

[화학식 1] [화학식 2]



청구항 2

제1항에 있어서,

상기 지연형광 청색 도판트 화합물은 단일항 에너지와 삼중항 에너지의 차이는 0.15 eV 이하인 것을 특징으로 하는 지연형광 청색 도판트 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 지연형광 청색 도판트 화합물의 최고준위 점유 분자궤도 레벨(HOMO)와 최저준위 비점유 분자궤도 레벨(LUMO) 차이(LUMO-LUM)는 4.0 eV 이하인 것을 특징으로 하는 지연형광 청색 도판트 화합물.

청구항 4

애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 게재되는 유기층;을 포함하고 지연형광을 방사하는 유기발광 소자로서,

상기 유기층 내에 제1항에 따른 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표시되는 지연형광 청색 도판트 화합물을 포함하는 유기발광소자.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 유기층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 중에서 선택되는 1종 이상의 층을 포함하고,

상기 발광층 내에 상기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표시되는 지연형광 청색 도판트 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 지연형광 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 디시아노페닐기를 치환기로 갖는 구조를 전자 억셉터(acceptor)로 포함하고, 이로 인한 분자 내부의 구조적 변형에 기인한 지연형광 성질을 갖는 청색 도판트 화합물 및 이를 포함하여 양자 효율 및 수명 특성이 현저히 향상된 유

기발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 유기발광소자는 자발광형 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라, 응답시간이 빠르며, 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.
- [0003] 일반적인 유기발광소자는 애노드 및 캐소드와 상기 애노드 및 캐소드 사이에 개재된 유기층을 포함하고, 상기 유기층은 전자주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등을 포함한다. 상기 애노드 및 캐소드 간에 전압을 인가하면, 애노드로부터 주입된 정공은 정공수송층을 경유하여 발광층으로 이동하고, 캐소드로부터 주입된 전자는 전자수송층을 경유하여 발광층으로 이동한다. 상기 정공 및 전자와 같은 캐리어들은 발광층 영역에서 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성하는데, 이 엑시톤이 기저상태로 전이하면서 광이 방출된다. 이러한 유기발광소자에서 보다 낮은 저전압 구동, 발광효율, 장수명 등의 우수한 발광 특성을 구현하기 위해서는 각각의 유기층에 적합한 유기발광 재료의 개발이 우선이다.
- [0004] 발광층은 발광 메커니즘을 기초로 형광 발광층과 인광 발광층으로 구분될 수 있다. 형광 발광에 비해 효율이 높다고 알려진 인광 발광의 경우, 이리듐과 같은 무거운 금속을 사용하여 삼중항 상태의 엑시톤을 발광에 참여하게 한다. 형광을 이용한 물질들은 수명이 너무 짧아 도펀트로 활용함에 제한점이 있고, 인광을 이용한 물질들은 높은 효율 달성이 가능하나 가격이 상대적으로 비싸서 경쟁력이 떨어지는 문제점이 있다.
- [0005] 한편, 최근 지연 형광 (Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 메커니즘을 이용하여 형광 발광에서도 매우 높은 효율을 얻을 수 있음이 보고되고 있다 (미국 공개특허 2012/0241732).
- [0006] TADF 개념은 하기 도 1에서 보는 바와 같이 여기 삼중항 상태 (T_1)로부터 여기 단일항 상태 (S_1)로의 역 시스템 교차 (reverse intersystem crossing, RISC) 즉, 역 에너지 이동을 열 활성화에 의해서 생기기 하여 형광 발광에 이르는 현상을 나타내고, 삼중항 경유로 발광이 생기기 때문에 일반적으로 수명이 긴 발광이 생기는 점에서 지연 형광으로 부른다.
- [0007] 전자를 공여하기 쉬운 성질(donor)과 전자를 받기 쉬운 성질(acceptor)을 가지고 있는 분자 구조를 조합하여 단일항과 삼중항의 여기상태의 에너지 차이 ($\Delta E_{ST}, (S_1)-(T_1)$)를 작게 하는 분자 설계를 통해 고효율인 지연형광 재료의 개발이 가능하다. 지연형광 물질은 형광발광과 인광발광을 모두 사용할 수 있으므로, 기존의 형광재료가 가지는 외부양자효율의 문제점을 해결할 수 있고 금속착화물을 포함하지 않아도 된다는 점에서 인광의 가격 문제를 해결할 수 있다. 그러나, 아직 더 높은 효율을 갖는 유기발광소자를 구현할 수 있는 재료의 개발이 절실히 요구되는 실정이다.

발명의 내용

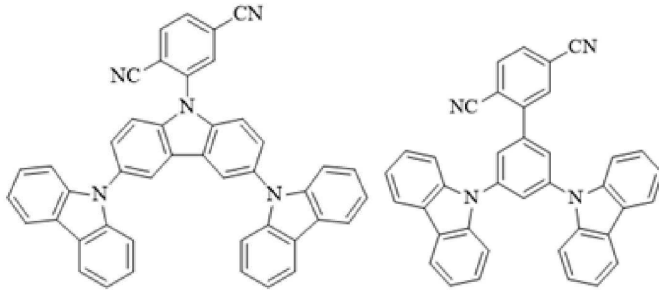
해결하려는 과제

- [0008] 따라서, 본 발명은 종래의 형광 및 인광 도판트 화합물이 갖는 문제점을 해결하고, 효율 및 수명 특성이 우수한 유기발광소자를 구현할 수 있는 지연형광 도판트 화합물 및 이를 포함한 유기발광소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 소자의 발광효율 및 수명 특성을 개선할 수 있는 하기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표시되는 지연형광 청색 도판트 화합물을 제공한다.

[0010] [화학식 1] [화학식 2]



[0011]

[0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 지연형광 청색 도판트 화합물은 단일항 에너지와 삼중항 에너지의 차이는 0.15 eV 이하인 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 상기 지연형광 청색 도판트 화합물의 최고준위 점유 분자궤도 레벨(HOMO)와 최저준위 비점유 분자궤도 레벨(LUMO) 차이(LUMO-LUM)는 4.0 eV 이하인 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 본 발명은 애노드, 캐소드 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 게재되는 유기층을 포함하고 지연형광을 방사하는 유기발광소자로서, 상기 유기층 내에 상기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표시되는 지연형광 청색 도판트 화합물을 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 지연형광 도판트 화합물은 디시아노페닐기를 전자 억셉터로 하여 전자 도너 구조와 함께 내부적으로 구조적 변경을 유도하고, 이로 인하여 HOMO와 LUMO 간 중첩이 감소하여 삼중항 에너지와 단일항 에너지의 차이(ΔE_{ST})를 줄여 지연형광을 유도하여 발광효율이 향상되고 향상된 수명 특성을 갖는 유기발광소자를 제공할 수 있다.

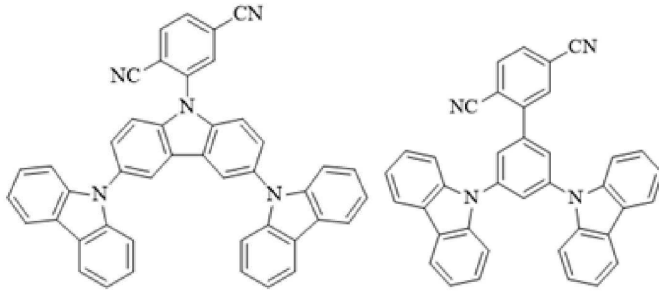
도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명에 따른 화합물이 갖는 지연형광(delayed fluorescence)의 메커니즘을 나타내는 모식도이다.
 도 2는 본 발명에 따른 [화학식 1]과 [화학식 2]의 흡광 및 발광 스펙트럼으로서, 다양한 용매 (농도 1.0×10^{-6} M, 상온)에서의 결과이다.
 도 3은 본 발명에 따른 [화학식 1]과 [화학식 2]의 전자오비탈의 배치를 DFT 계산으로 나타낸 그래프로서, HOMO와 LUMO가 잘 분리되어 있음을 확인할 수 있다.
 도 4는 본 발명에 따른 [화학식 1]과 [화학식 2]의 Transient PL 및 prompt PL dynamic을 톨루엔 용매에서 실험한 결과를 보여주는 그래프이다
 도 5는 본 발명에 따른 [화학식 1]과 [화학식 2]의 Cyclic Voltammograms(각각 (b), (c))으로서, Fc (a)를 표준물질로 사용하였고 톨루엔에서 실험하였다.
 도 6은 본 발명에 따른 화학식 1 (a, c)과 화학식 2 (b, d)의 열적안정성을 나타내는 TGA (a, b) 및 DSC (c, d) 실험 결과를 나타낸 그래프로서, 열적 안정성이 상당히 뛰어난을 확인할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
 [0019] 본 발명은 기존의 인광 및 형광 기반의 도판트가 가지는 문제점을 해소할 수 있는 지연형광 메커니즘을 갖는 지연형광 청색 도판트 화합물에 관한 것으로서, 하기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0020] [화학식 1] [화학식 2]



[0021]

[0023] 본 발명에 따른 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표시되는 화합물은 디시아노 치환기를 페닐기의 2번, 5번 위치에 도입한 구조를 전자 억셉터로 하여 분자 내부의 전자 억셉터 및 도너 사이의 구조적인 변형(distortion)을 더욱 유발시켜서 지연형광을 유발하여 장수명 및 향상된 발광 효율을 거둘 수 있다.

[0025] 상기 [화학식 1]은, 2 개의 CN이 페닐의 2번 및 5번에 위치하고 있고 트리카바졸 그룹이 주게(donor)로 설계된 것을 특징으로 한다. 페닐의 2번 위치에 결합된 CN으로 말미암아 전체 분자 구조의 변형을 더욱 증가하여 지연형광의 수명이 증대되어 장수명의 형광효율을 갖는다.

[0026] 또한, 후술하는 실시예에서 확인할 수 있는 바와 같이, 높은 열적 안정성을 가지고 있고 청색대의 발광 과장을 갖는다.

[0027] 상기 [화학식 2]는, 2 개의 CN이 페닐의 2번 및 5번에 위치하고 있고 디카바졸 그룹이 주게(donor)로 설계된 것을 특징으로 한다. 이 역시 페닐의 2번 위치에 존재하는 CN으로 말미암아 전체 분자 구조의 변형을 더욱 증가하여 지연형광의 수명이 증대되어 장수명의 형광효율을 가지며, 높은 열적 안정성을 가지고 있고 청색대의 발광 과장을 갖는다.

[0029] 본 발명에 따른 지연형광 청색 도판트 화합물은 오르쏘 위치에 시아노기를 갖는 테레프탈로니트릴기로 인하여, 분자 구조의 일그러짐 및 회전 강성이 향상되어, 겹침이 없이 잘 분리된 HOMO-LUMO 에너지 레벨을 가지고, 단일 항 및 삼중항 상태 사이의 작은 ΔE_{st} 를 갖는 탁월한 지연형광(TADF) 특성을 갖는다.

[0031] 또한, 본 발명은 애노드와 캐소드 사이에 게재되는 발광층 내에 상기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 포함하여 지연형광을 방사하여 장수명 및 우수한 발광효율을 구현할 수 있는 유기발광소자에 관한 것이다.

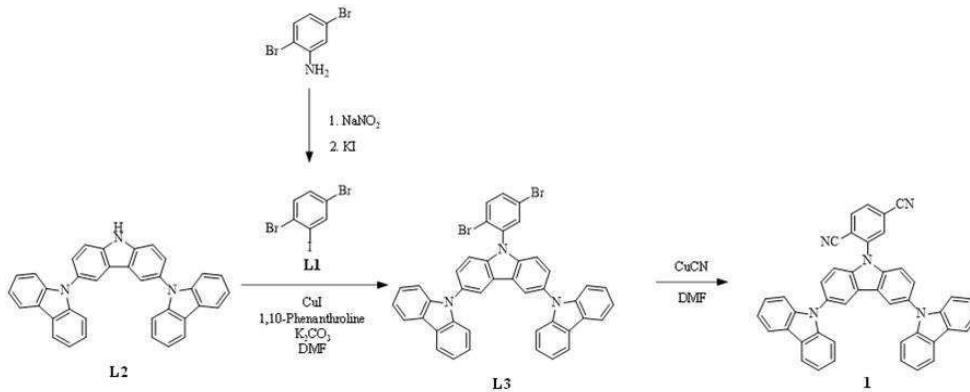
[0033] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 이러한 실시예 및 실험예는 본 발명을 구체적으로 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이러한 실시예 및 실험예에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0035] **합성예 1 : 본 발명에 따른 화학식 1 (DCPTC)의 합성**

[0036] 2-(3,6-디(9H-카바졸-9-일)-9H-카바졸-9-일)테레프탈로니트릴(2-(3,6-Di (9H-carbazole-9-yl)-9H-carbazol-9-yl)terephthalonitrile)

[0037] 본 발명에 따른 [화학식 1]은 하기 [반응식 1]에 의한 방법을 이용하여 합성하였다.

[0038] [반응식 1]



[0039]

[0041] (1) 합성예 1-(1) : 화학식 L1의 합성

[0042] 1,4-디브로모-2-이오도벤젠, (1,4-Dibromo-2-iodobenzene)

[0043] 2,5-디브로모아닐린 (5.0 g, 19.9 mmol)을 glacial acetic acid (9.6 mL)과 96% H₂SO₄ (3.8 mL)에 첨가하고, 혼합액을 0 °C로 유지하고, NaNO₂ (4.1 g, 59.8 mmol)을 물 (9.6 mL)에 녹인 수용액을 천천히 가하였다. 첨가가 끝나고 0 °C에서 1시간 동안 더 교반하였다. urea 수용액을 천천히 가하여 반응 하지 않은 NaNO₂를 제거하였다. KI (9.9 g, 59.8 mmol)를 물 (9.6 mL)에 녹인 수용액을 상온에서 가하고, 혼합액을 상온에서 1시간동안 강렬하게 교반하였다. 갈색의 녹지 않는 고체 물질을 필터하고 물로 세척하였다. 진공으로 잘 말린 후, dichloromethane (DCM)에 녹이고, 혼합용액을 sodiumthiosulfate 수용액으로 세척하고 유기층을 MgSO₄로 건조시켰다. 진공으로 용매를 제거한 후 실리카 컬럼 크로마토그래피법 (hexane)을 이용하여 흰색의 순수한 화학식 L1 5.2 g을 얻었다 (수득률 : 72.8% yield).

[0045] (2) 합성예 1-(2) : 화학식 L3의 합성

[0046] 9-(2,5-디브로모페닐)-3,6-디(9H-카바졸-9-일)-9H-카바졸 (9-(2,5-Dibromophenyl)-3,6-di(9H-carbazol-9-yl)-9H-carbazole)

[0047] 화학식 L2 (500 mg, 1.01 mmol), copper iodide (57.4 mg, 0.302 mmol), 1,10-phenanthroline (108 mg, 0.603 mmol)와 potassium carbonate (416 mg, 3.02 mmol)를 정제된 DMF (3.35 mL)에 녹인 후, 화학식 L1 (545 mg, 1.51 mmol)을 150 °C에서 가하였다. 혼합물을 1시간 동안 질소 분위기에서 환류하였다. 상온으로 식힌 후, 필터하여 녹지 않는 물질을 제거하였다. dichloromethane (DCM)을 용액에 가한 후, sodium thiosulfate 수용액으로 세척하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시키고, 용매를 진공 하에서 제거하였다. 잔여물을 실리카 컬럼 크로마토그래피법 (DCM / hexane = 2 : 1 v/v)을 이용하여 정제한 후 흰색의 고체 화학식 L3 540 mg을 얻었다 (수득률 : 73.5% yield).

[0049] (3) 합성예 1-(3) : 화학식 1 (DCPTC)의 합성

[0050] 2-(3,6-디(9H-카바졸-9-일)-9H-카바졸-9-일)테레프탈로나이트릴(2-(3,6-Di(9H-carbazole-9-yl)-9H-carbazol-9-yl)terephthalonitrile)

[0051] 화학식 L3 (950 mg, 1.3 mmol)와 copper (I) cyanide (300 mg, 3.6 mmol)를 정제된 DMF (4.75 mL)에 녹인 후 17 시간 동안 질소 분위기에서 환류하였다. 상온으로 식힌 후, 혼합용액을 수산화나트륨 수용액 (10%)를 가하였다. 혼합용액을 필터하여 고체 불순물을 제거하고 dichloromethane (DCM)으로 추출하고 유기용액을 sodium thiosulfate 수용액으로 세척하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시키고, 용매를 증발시켰다. 잔여물을 실리카 컬럼 크로마토그래피법 (DCM / hexane = 1 : 1 v/v)을 이용하여 분리하고 초록색을 띠는 순수한 화학식 1 (DCPTC)

540 mg을 얻었다 (수득률 : 73.5% yield).

[0052] ^1H NMR (CDCl_3): δ (ppm) 8.31 (s, 2H), 8.27 (s, 1H), 8.228.19 (m, 3H), 8.17 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 4H), 7.437.28 (m, 12H), 7.12 (s, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ (ppm) 142.1, 141.4, 139.0, 135.6, 132.2, 130.9, 130.8, 126.9, 126.0, 125.2, 123.3, 120.4, 120.1, 120.0, 118.3, 114.8, 114.5, 114.1, 110.7, 109.4.

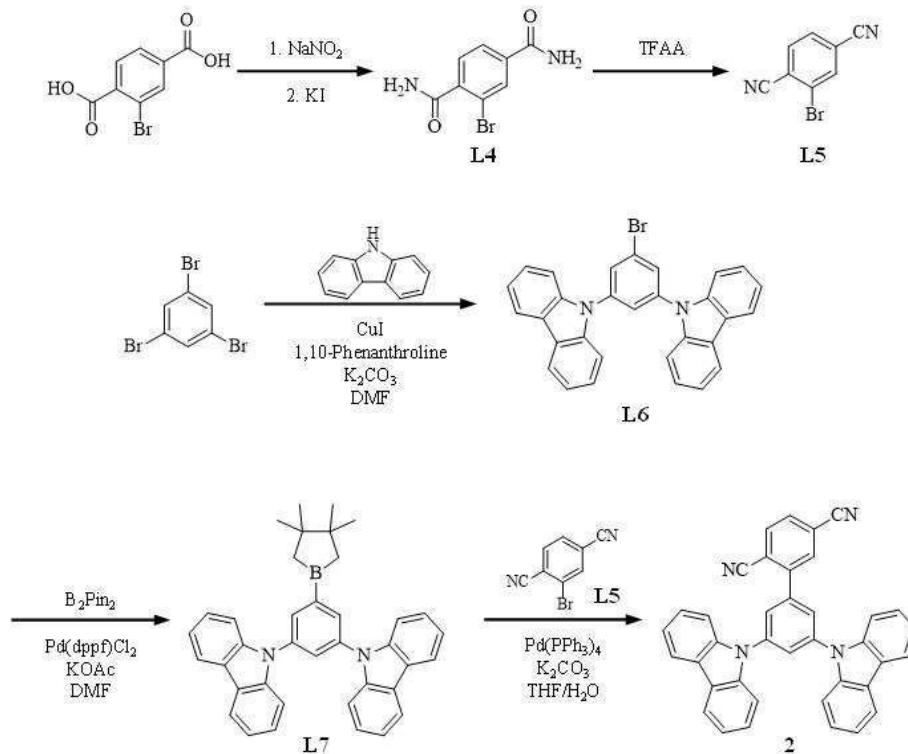
[0053] MS (MALDI-TOF) m/z : calcd $\text{C}_{44}\text{H}_{25}\text{N}_5$ [M^+]; 623.70 found 624.18. Anal. calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{25}\text{N}_5$: C, 84.73; H, 4.04; N, 11.23. Found: C, 85.87; H, 5.53; N: 12.94.

[0055] **합성예 2 : 본 발명에 따른 화학식 2 (DCPC)의 합성**

[0056] 3',5'-디(9H-카바졸-9-일)-[1,1'-바이페닐]-2,5-디카보나이트릴 (3',5'-Di(9H-carbazol-9-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitrile)

[0057] 본 발명에 따른 [화학식 2]는 하기 [반응식 2]에 의한 방법을 이용하여 합성하였다.

[0058] [반응식 2]



[0059]

[0061] **(1) 합성예 2-(1) : 화학식 L4의 합성**

[0062] 2-브로모테레프탈아미드 (2-Bromoterephthalamide)

[0063] 2-브로모테레프탈릭 산 (100 mg, 0.408 mmol)을 SOCl_2 (0.3 mL)와 함께 12시간 동안 환류하였다. 과량의 SOCl_2 를 제거한 후, 잔여물을 ice- NH_4OH 에 가하였다. 침전물을 필터하고 물로 3회 세척하고 진공 하에서 잘 건조한 후 노란색의 순수한 화학식 L4 2.0 g을 얻었다 (수득률 : 83.5%).

[0065] **(2) 합성예 2-(2) : 화학식 L5의 합성**

[0066] 2-브로모테레프탈로나이트릴 (2-Bromoterephthalonitrile)

[0067] 질소 분위기에서 화학식 L4 (6.9 g, 28.2 mmol)를 1,4-dioxane (130 mL)과 pyridine (28 mL), TFAA (16 mL, 113 mmol)에 가하였다. 이 혼합용액을 17 시간 동안 상온에서 교반한 후, 얼음물에 가하였다. 침전물을 필터를 통해 분리한 후, 물로 세척하고 진공 하에서 잘 건조시켰다. 잔여물을 실리카 컬럼 크로마토그래피법(DCM)을 이용하여 정제한 후 노란색의 고체 화학식 L5 4.4 g을 얻었다 (수득률 : 75.2%).

[0069] (3) 합성예 2-(3) : 화학식 L6의 합성

[0070] 9-(5-브로모-1,3-페닐렌)비스(9H-카바졸) (9-(5-bromo-1,3-phenylene) bis(9H-carbazole))

[0071] 카바졸 (carbazole, 2.4 g, 14.3 mmol), 1,3,5-tribromobenzene (2.0 g, 6.35 mmol), copper iodide (242 mg, 1.27 mmol), 1.10-phenanthroline (229 mg, 1.27 mmol) 및 potassium carbonate (2.0 g, 14.3 mmol)을 정제된 DMF (20 mL) 넣고 12 시간 동안 환류하였다. 상온으로 냉각한 후, 혼합용액을 필터하고 dichloromethane (DCM)에 녹였다. 물로 2회 세척한 후, sodium thiosulfate 수용액으로 2회 세척하였다. 유기층을 MgSO₄를 이용하여 건조시키고 진공 하에 용매를 날렸다. 잔여물을 실리카 컬럼 크로마토그래피법(DCM)을 이용하여 정제한 후 흰색의 고체 화학식 L6 1.2 g을 얻었다 (수득률 : 38.8% yield).

[0073] (4) 합성예 2-(4) : 화학식 L7의 합성

[0074] 9-(5-(3,3,4,4-테트라메틸보롤란-1-일)-1,3-페닐렌)비스(9H-카바졸) (9-(5-(3,3,4,4 tetramethylborolan-1-yl)-1,3-phenylene)bis(9H-carbazole))

[0075] 질소 분위기에서 화학식 L6 (250 mg, 0.513 mmol), bis(pinacolato)diboron (150 mg, 0.590 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (11.3 mg, 0.0154 mmol) 및 KOAc (151 mg, 1.54 mmol)를 정제된 DMF (3.0 mL)에 가한 후 5시간 동안 80 °C에서 교반하였다. 상온으로 냉각 시킨 후, 혼합용액을 물에 가하여 침전물을 생성 시켰다. 이 침전물을 분리하고 dichloromethane (DCM)에 녹였다. 이 혼합액을 sodium thiosulfate 수용액으로 세척하고 유기층을 MgSO₄로 건조시켰다. 진공 하에서 용매를 제거한 후, 잔여물을 실리카 컬럼 크로마토그래피법 (DCM / hexane / ethyl acetate = 1 : 1 : 0.1 v/v)을 이용하여 정제한 후 흰색의 고체 화학식 L7 252 mg을 얻었다 (수득률 : 70.2%).

[0077] (5) 합성예 2-(5) : 화학식 2 (DCPC)의 합성

[0078] 3',5'-디(9H-카바졸-9-일)-[1,1'-바이페닐]-2,5-디카보나이트릴 (3',5'-Di(9H carbazol-9-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonitrile)

[0079] 화학식 L7 (900 mg, 1.68 mmol)과 화학식 L6 (366 mg, 1.77 mmol), K₂CO₃ (697 mg, 5.04 mmol)을 정제된 톨루엔 (5.6 mL) 및 물 (1.7 mL)에 가하고 30분 동안 격렬하게 교반하였다. 그리고 혼합액을 18 시간 동안 90 °C에서 촉매와 함께 환류하였다. 상온으로 식힌 후, DCM을 가하여 혼합액을 녹였다. 이 혼합액을 sodium thiosulfate 수용액으로 세척한 후, 유기층을 MgSO₄를 이용하여 건조시켰다. 진공 하에서 용매를 날린 후, 잔여물을 실리카 컬럼 크로마토그래피법 (DCM / hexane = 1 : 1 v/v)을 이용하여 정제한 후 흰색의 고체 화학식 2 720 mg을 얻었다 (수득률 : 60.3%).

[0080] ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) 8.17 (d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 4H), 8.02 (s, 1H), 7.997.97 (m, 2H), 7.857.71(m, 3H) 7.67 (d, ³J_{H-H} = 8.2 Hz, 4H), 7.49 (t, ³J_{H-H} = 8.2 Hz, 4H), 7.35 (t, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 4H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm) 145.2, 142.0, 141.1, 139.6, 135.1, 130.9, 130.0, 127.4, 126.7, 126.1, 123.4, 121.0, 120.6, 120.2, 120.0, 111.3, 109.9.

[0081] MS (MALDI-TOF) m/z: calcd C₃₈H₂₂N₄ [M⁺]; 534.18 found 535.12. Anal. calcd for C₃₈H₂₂N₄: C, 85.37; H, 4.15; N, 10.48. Found: C, 85.07; H, 5.82; N: 11.94.

[0083] 실험예 1

[0084] 하기 도 2는 본 발명에 따른 [화학식 1]과 [화학식 2]의 흡광 및 발광 스펙트럼으로서, 다양한 용매 (농도 1.0×10^{-6} M, 상온)에서의 측정 결과이며, 하기 [표 1]은 그 결과를 표로 나타내었다.

[0085] [표 1]

Compound	$\lambda_{max, abs}$			$\lambda_{max, em}$		
	Toluene	CHCl ₃	DCM	Toluene	CHCl ₃	DCM
1	293 nm	293 nm	293 nm	478 nm	528 nm	545 nm
2	293 nm	293 nm	292 nm	454 nm	492 nm	506 nm

[0086]

[0088] 실험예 2

[0089] 하기 도 3은 본 발명에 따른 [화학식 1]과 [화학식 2]의 전자오비탈의 배치를 DFT 계산으로 나타낸 그래프이고, 하기 [표 2]는 전자오비탈의 배치를 DFT 계산으로 나타낸 것으로 HOMO와 LUMO의 값들의 실측값과 계산값을 나타낸 것이다.

[0090] [표 2]

Compound	S ₁ /T ₁ Energy		HOMO/LUMO Energy		Band gap	
	Calculated	ΔE_{ST}	Calculated	Measured	Calculated	Measured
1	2.19/2.07 eV	0.12 eV	-5.64/-3.19 eV	-5.60/-1.63 eV	2.45 eV	3.94 eV
2	2.56/2.42 eV	0.14 eV	-5.88/-2.96 eV	-5.72/-1.88 eV	2.89 eV	3.84 eV

[0091]

[0092] 삼중항 에너지와 단일항 에너지의 차이(ΔE_{ST})는 화학식의 1의 경우 0.12 eV이고, 화학식 2의 경우에는 0.14 eV이며, HOMO / LUMO 에너지는 CV (cyclic voltammetry)를 통하여 화학식 1, 2가 각각 5.60 eV / - 1.63 eV, - 5.72 eV / - 1.88 eV로 측정되었다.

[0093] 또한, 도 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, HOMO와 LUMO가 겹쳐지지 않고 잘 분리되어 있음을 확인할 수 있으며, 이와 같이 HOMO와 LUMO 간 겹침이 감소하여 삼중항 에너지와 단일항 에너지의 차이(ΔE_{ST})를 줄일 수 있게 된다.

[0094] 또한, 화학식 1과 화학식 2에 대한 HOMO에서의 전자 밀도는 카바졸 부분에 크게 분산되어 있고, 디시아노페닐은 LUMO에 대한 전자 밀도의 위치에 크게 관여하고, 특히 전자 도너 부분인 카바졸기는 HOMO와 LUMO 사이에 중첩되는 작은 전자 밀도를 생성한다. 이러한 작은 전자 밀도 겹침에 따라 삼중항과 단일항 사이의 역 시스템 교차 (RISC) 프로세스를 용이하게 할 수 있게 하고, 이에 따라 높은 방출 양자 수율을 나타내게 된다.

[0095] 분자구조 계산은 Gaussian 프로그램을 이용하여 수행하였으며, 밀도범함수이론 (DFT:Density Functional Theory, B3LYP/6-31G(d))을 도입하여 분자구조 최적화, 에너지 레벨(HOMO, LUMO) 값을 얻었습니다.

[0097] 실험예 3

[0098] 하기 도 4는 본 발명에 따른 [화학식 1]과 [화학식 2]의 Transient PL 및 prompt PL dynamic을 톨루엔 용매에서 실험한 결과를 보여주는 그래프이고, 하기 [표 3]은 결과를 표로 나타낸 것으로서, 본 발명에 따른 화합물의 지연형광 특성을 보여준다.

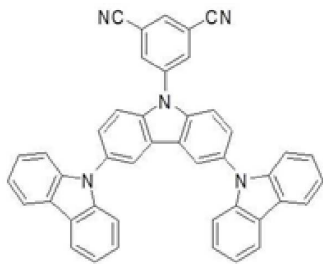
[0099] [표 3]

Compound	Air-saturated	Oxygen-Free	
		Prompt	Delayed
1	57.3 ns	87.6 ns	49.3 μ s
2	15.0 ns	19.2 ns	36.2 μ s

[0100]

[0101] 본 발명에 따른 화학식 1은 355 nm에서 49.3 μ s, 화학식 2는 36.2 μ s의 지연 현상을 나타내었다.

[0102] 본 발명의 발명자가 공개한 문헌 (“Effective thermally activated delayed fluorescence emitter and its performance in OLED device”, Synthetic Metals 209 (2015) 99104)에서 제시한 하기 화합물 (DCN3)의 경우 동일한 조건에서 약 3 μ s의 지연 현상을 나타내었다.



[0103]

[0104] 이와 같이, 디시아노페닐기에서 디시아노 치환기를 페닐기의 2번, 5번 위치에 도입 (terephthalonitrile)한 본 발명에 따른 화학식 1은 페닐기의 2번, 6번 위치에 도입 (isophthalonitrile)한 상기 화합물에 비하여 분자 내부의 도너 부분(카바졸기)과 억셉터 부분(디시아노페닐) 사이의 구조적인 변형(distortion)이 더 크게 일어나서 자유도를 더욱 감소시켜서 현저하게 향상된 지연현상을 나타낸다.

[0105] 따라서, 본 발명에 따른 지연형광 도판트 화합물을 발광층에 채용한 유기발광소자는 현저히 향상된 수명 특성을 구현할 수 있다.

[0107] 실험예 4.

[0108] 하기 도 6은 본 발명에 따른 화학식 1 (a, c)과 화학식 2 (b, d)의 열적안정성을 나타내는 TGA (a, b) 및 DSC (c, d) 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

[0109] TGA 분석 결과, 화학식 1은 분해 온도 415 $^{\circ}$ C에서 우수한 열적 안정성을 나타내었으며 해당 질량 손실은 약 85.8% 이고, 화학식 2는 306 $^{\circ}$ C에서 분해되고 해당 질량 손실은 80.7%이다.

[0110] DSC 분석의 경우, 화학식 1은 122 $^{\circ}$ C의 유리전이온도 (Tg)를 나타내었으며, 화학식 2는 114 $^{\circ}$ C의 Tg를 보였다.

[0111] 유기발광소자에서 발광 효율을 향상시키기 위해서는 유리전이온도를 높이고, 약 70-90 $^{\circ}$ C의 작동온도를 견디는 높은 분해 온도를 유지하는 것이 필수적인 바, 본 발명에 따른 화학식 1과 화학식 2는 이를 만족하여 발광효율 향상된 유기발광소자를 구현할 수 있다.

[0113] 실험예 5

[0114] 하기 [표 4]는 본 발명에 따른 [화학식 1]과 [화학식 2]의 양자효율을 나타낸 것이다.

[0115] [표 4]

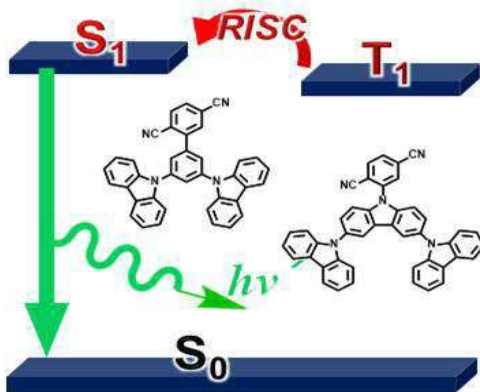
Quantum yield (in toluene solution)

Compound	1		2		3		average	
	Air-saturated	Oxygen-free	Air-saturated	Oxygen-free	Air-saturated	Oxygen-free	Air-saturated	Oxygen-free
1	19.8 %	97.7 %	20.2 %	95.2 %	19.9 %	94.3 %	20.0 %	95.7 %
2	36.4 %	91.7 %	35.8 %	90.9 %	36.2 %	92.2 %	36.1 %	91.6 %

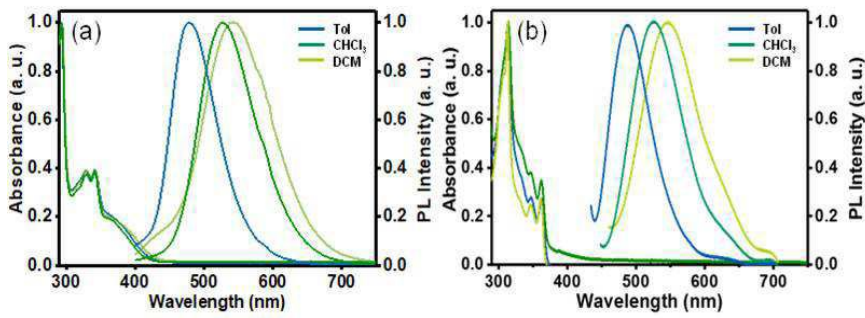
[0116]

도면

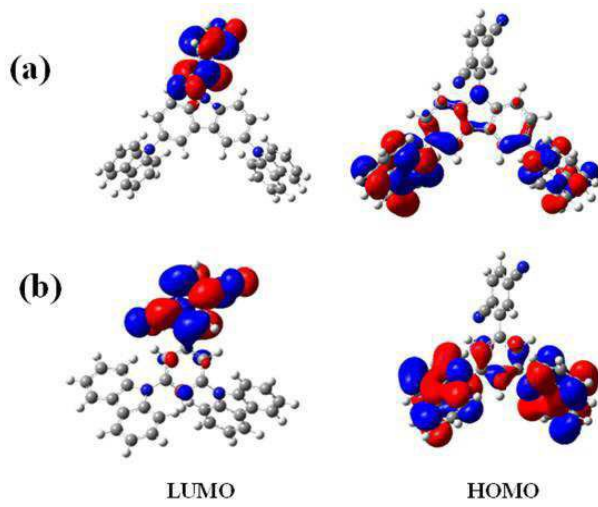
도면1



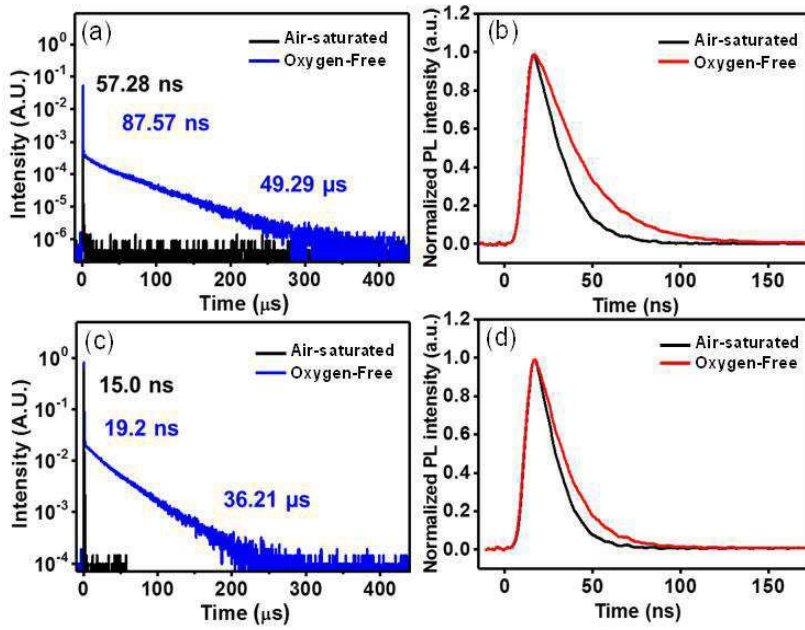
도면2



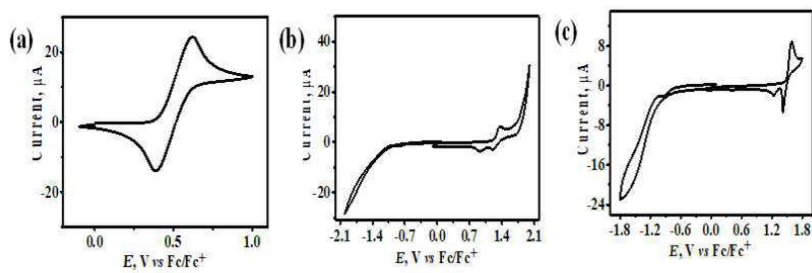
도면3



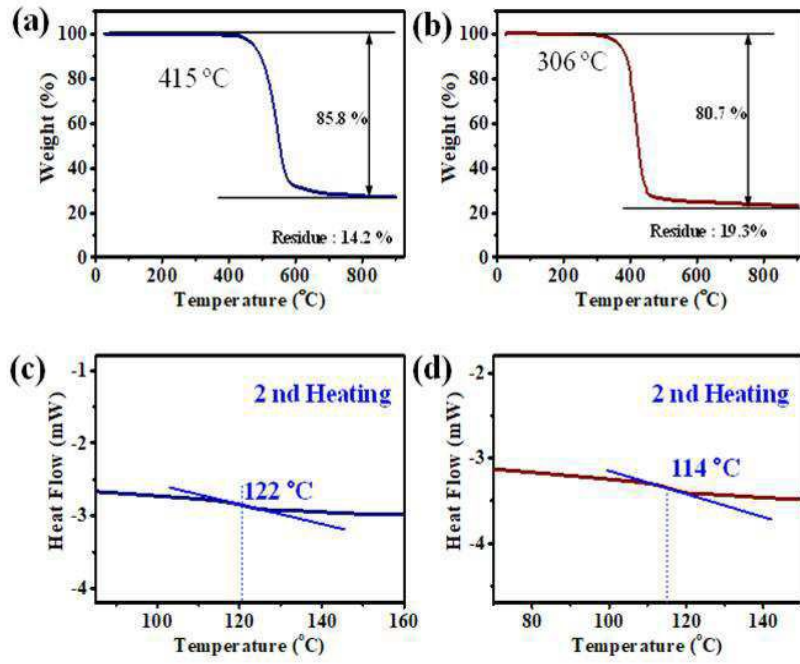
도면4



도면5



도면6

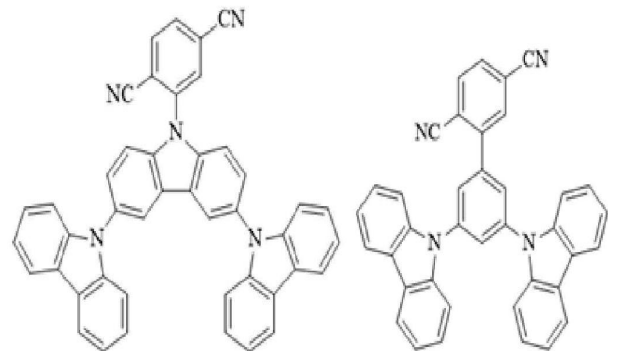


专利名称(译)	由于包括二氰基苯基作为取代基的结构修饰的延迟荧光化合物和包括其的有机发光装置		
公开(公告)号	KR1020190041615A	公开(公告)日	2019-04-23
申请号	KR1020170133046	申请日	2017-10-13
[标]申请(专利权)人(译)	高丽大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	高丽大学产学合作基金会		
[标]发明人	이석중 김효정		
发明人	이석중 김효정		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0072 H01L51/50 C09K2211/1029		
其他公开文献	KR102009566B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明包括由以下[式1]或[式2]表示的具有二氰基苯基作为取代基的结构作为电子受体，由于分子内部的结构修饰而具有延迟的荧光特性的蓝板。有机发光器件技术领域本发明涉及具有显著改善的量子效率和寿命等的有机发光器件。 [公式1] [公式2] JPEGpat00014.jpg4962 JPEGpat00015.jpg4348

[화학식 1] [화학식 2]



(52) CPC특허분류