



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0022811
(43) 공개일자 2020년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0071 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0098911
(22) 출원일자 2018년08월24일
심사청구일자 2018년08월24일

(71) 출원인
대구대학교 산학협력단
경상북도 경산시 진량읍 대구대로 201 (대구대학교)
(72) 발명자
위경량
대구광역시 수성구 달구벌대로661길 7 시지푸르지오 101동 1301호
배건오
울산광역시 남구 월평로 253 삼산현대아파트 104동 402호
안민아
대구광역시 달서구 한들로70 장기파랑새아파트 502동 603호
(74) 대리인
특허법인(유)화우

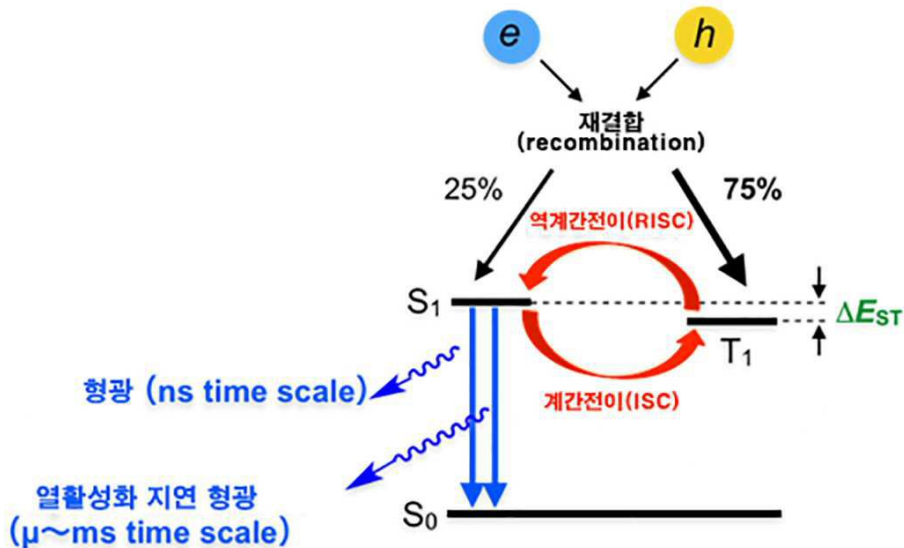
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 열활성화 지연 형광 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자

(57) 요약

본 발명은 공간 전하 이동(Trough Space Charge Transfer; TSCT) 조절이 가능한 신규한 열활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence; TADF) 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자(Organic Light Emitting Device; OLED)에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 상기 TADF 화합물은 공간 전하 이동 조절이 가능한 백본(backbone)을 포함하며, 도너(donor)와 억셉터(acceptor) 간의 거리 및 종류를 조절하여, 밴드갭(bandgap)을 조절함으로써 선택적으로 컬러 튜닝을 가능하게 하는 신규한 TADF 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1C1B1010736

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인연구지원사업 (신진연구)

연구과제명 태양에너지의 화학적 자원화를 위한 자기조립형 분자 반도체 및 염료-촉매 조립체 개발

기 여 율 1/1

주관기관 대구대학교

연구기간 2018.03.01 ~ 2020.02.28

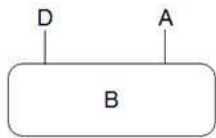
명세서

청구범위

청구항 1

하기의 화학식 1로 나타내는 TADF 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

D는 도너를 나타내고, 전자 주는 기이며; A는 억셉터를 나타내고, 전자 받는 기이며; B는 백본을 나타낸다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 TADF 화합물은 공간 전하 이동(Trough Space Charge Transfer; TSCT) 조절이 가능한 것을 특징으로 하는 TADF 화합물.

청구항 3

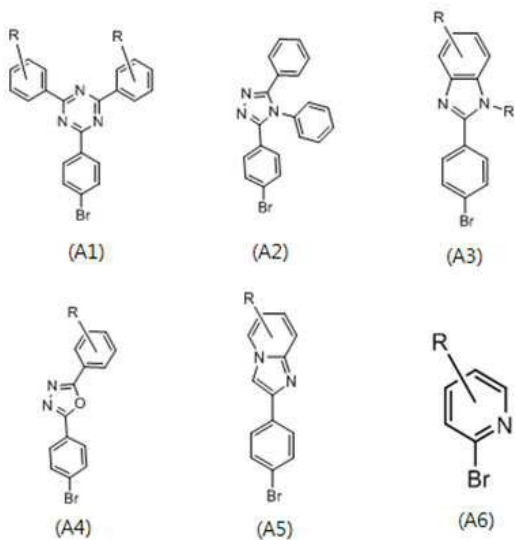
제 1항에 있어서,

상기 억셉터에 전자 받는 기를 도입하여 컬러 튜닝하는 것을 특징으로 하는 TADF 화합물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 억셉터는 하기 구조식 A1 내지 A6 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 TADF 화합물:



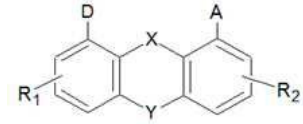
상기 구조식 A1 내지 A6에서, R은 수소, 할로젠, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 직쇄 또는 분지쇄 C1 내지 C4의 알킬기, C1 내지 C4의 알콕시기, 디메틸아민기, 또는 디페닐아민기 등에서 선택된다.

청구항 5

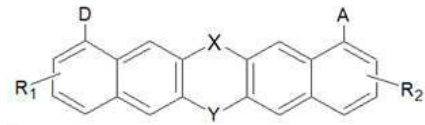
제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 2 내지 7 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 TADF 화합물:

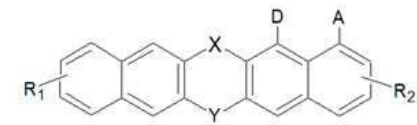
[화학식 2]



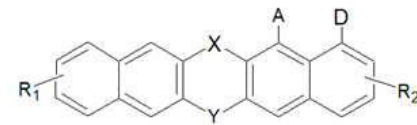
[화학식 3]



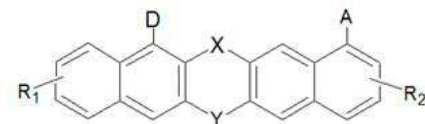
[화학식 4]



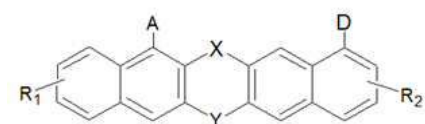
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



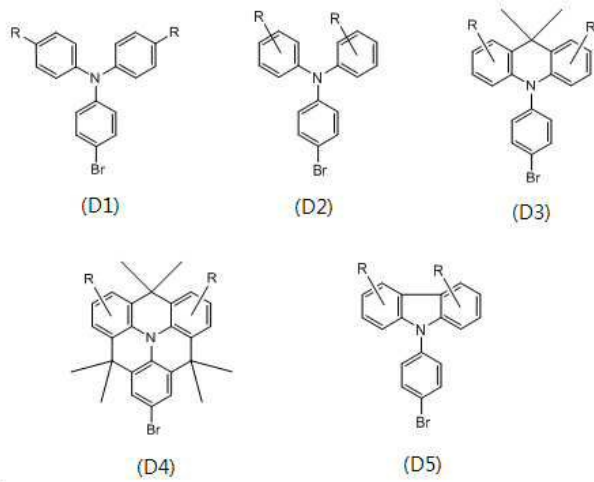
상기 화학식 2 내지 7에 있어서,

X 및 Y는 각각 독립적으로 알킬기, 카보닐기, N, O, S, Si 또는 Se이고,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 카보닐기; 에스테르기; 이미드기; 아미노기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬티옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴티옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬술폰시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 아르알킬기; 치환 또는 비치환된 아르알케닐기; 치환 또는 비치환된 알킬아릴기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는

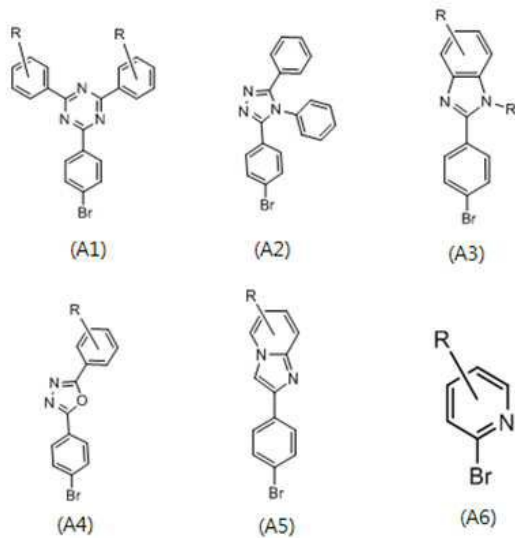
비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴포스핀기; 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이거나, 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있고,

D는 도너를 나타내며, 하기 구조식 D1 내지 D5 중 어느 하나일 수 있고,



상기 구조식 D1 내지 D5에서, R은 수소, 할로젠, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 직쇄 또는 분지쇄 C1 내지 C4의 알킬기, C1 내지 C4의 알콕시기, 디메틸아민기, 또는 디페닐아민기 등에서 선택될 수 있고,

A는 억셉터를 나타내며, 하기 구조식 A1 내지 A6 중 어느 하나일 수 있고,



상기 구조식 A1 내지 A6에서, R은 수소, 할로젠, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 직쇄 또는 분지쇄 C1 내지 C4의 알킬기, C1 내지 C4의 알콕시기, 디메틸아민기, 또는 디페닐아민기 등에서 선택될 수 있다.

청구항 6

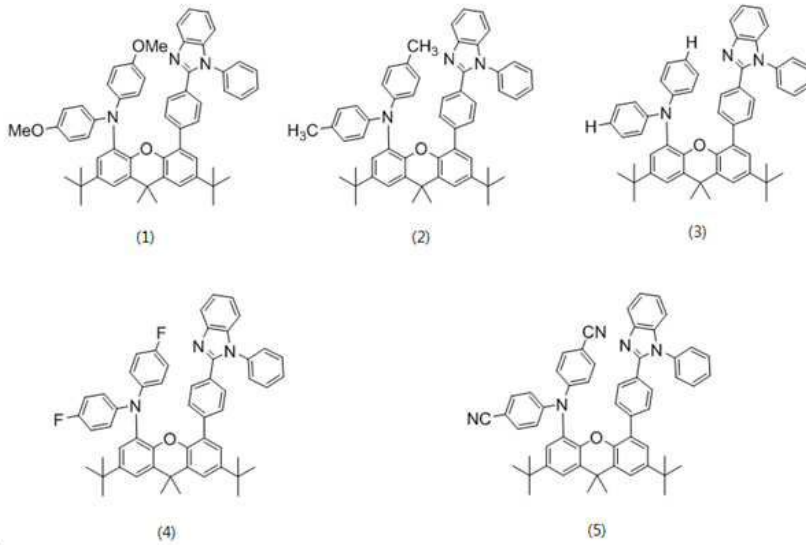
제 1항에 있어서,

상기 억셉터의 전자 받는 기가 강한 전자받개에서 약한 전자받개로 갈수록 적색에서 청색으로 컬러 튜닝이 되는 것을 특징으로 하는 TADF 화합물.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 TADF 화합물을 하기 화합물 (1) 내지 (5) 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 TADF 화합물:



청구항 8

유기발광소자로서, 유기물층을 포함하고, 상기 유기물층은 제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 따른 TADF 화합물로 형성된 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층(EML)인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 10

디스플레이 장치로서, 제 9항의 유기발광소자를 포함하는 것을 특징으로 하는 디스플레이 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공간 전하 이동(Trough Space Charge Transfer; TSCT) 조절이 가능한 신규한 열활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence; TADF) 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자(Organic Light Emitting Device; OLED)에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 상기 TADF 화합물은 공간 전하 이동 조절이 가능한 백본(backbone)을 포함하며, 도너(donor)와 억셉터(acceptor) 간의 거리 및 종류를 조절하여 밴드갭(bandgap)을 조절함으로써 선택적으로 컬러 튜닝을 가능하게 하는 신규한 TADF 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기발광소자는 자체 발광형 표시 소자로서, 기존의 LCD(Liquid Crystal Display)에 비해, 고속응답, 에너지 효율성, 광 시야각, 경량, 초박형, 고화질, 넓은 구동온도 범위 등의 장점을 가지고 있어, LCD를 대체할 수 있는 기술로 인정받고 있다.

[0003] 일반적인 유기발광소자는 애노드(Anode) 및 캐소드(Cathode)와 상기 애노드 및 캐소드 사이에 개재된 유기물층을 포함할 수 있다. 상기 유기물층은, 정공수송층(Hole Transporting Layer, HTL), 발광층(Emission Layer, EML) 및 전자수송층(Electron Transporting Layer, ETL) 등을 포함할 수 있다. 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 여기자(exciton)를 생성하는데, 이러한 여기자가 기저상태로 변하면서 광이 생성된다.

[0004] 발광 재료는 그 발광 메커니즘에 따라 일중항(singlet) 상태의 여기자를 이용하는 형광 재료와 삼중항(triplet) 상태를 이용하는 인광 재료로 나뉜다. 상기 형광 재료는 성능이나 수명이 월등하지만 이론상 흐르는 전기의 25% 정도만이 광으로 변환될 수밖에 없고, 상기 인광 재료는 이론상 100% 광으로 변환될 수 있으나, 희소금속(Rare Metal)을 사용하기 때문에 고가인 단점이 있다.

[0005] 최근에는, 유기금속 화합물과 같은 인광 재료를 이용하지 않고도 인광재료와 동일한 효율을 얻을 수 있는 TADF 재료가 주목받고 있는데, 열활성화 지연형광은 삼중항 여기자를 일중항 여기자로 전환시키고, 일중항 여기자의 형광 발광만을 사용하여 발광 효율을 증대시킬 수 있다(nature 492, 234-238, Adachi et al.). TADF 재료는 일중항 상태와 삼중항 상태의 에너지 차이를 줄여 역계간전이(reversed intersystem crossing; RISC)를 통해 이론적으로 삼중항 여기자를 모두 일중항 여기자로 전환하여 100%의 일중항 생성이 가능하다. 이 역계간전이가 일어나기 위해서는, 최저 여기 일중항 에너지 준위(S1)와 최저 삼중항 여기 에너지 준위(T1)와의 차의 절대값(ΔEST)이 작을 것이 요구된다.

[0006] 종래 기술의 예시로서, 유기 화합물의 ΔEST 를 작게 하기 위해, 강한 도너와 억셉터를 사용하는 방법이 알려져 있다. 대부분의 이들 분자는 뒤틀린 분자내 전하 이동(Twisted Internal Charge Transfer; TICT) 설계에 기반을 두고 있다. 그러나 이와 같은 분자의 구조는 작은 ΔEST 를 만들기 위해 HOMO와 LUMO를 분리시키는 방법을 택해야 하지만, 이 때문에 다양한 발광과장들이 생겨 색순도가 저하되고, 들뜬상태와 바닥상태를 반복할 경우 상당한 부담을 가지게 됨으로써 수명이 비교적 짧은 문제점이 존재한다.

[0007] 따라서, 색순도 문제와 수명문제 등을 포함한 종래 기술을 개선한 새로운 TADF 재료의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 공간 전하 이동 조절이 가능한 신규한 TADF 화합물 및 이를 이용한 유기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

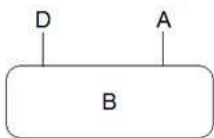
[0009] 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 목적들은 이상에서 언급한 사항들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 이하 설명할 본 발명의 실시예들로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 고려될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 공간 전하 이동(Trough Space Charge Transfer; TSCT) 조절이 가능한 TADF 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

[0011] 본 발명의 일 양태로서, 본 발명은 하기의 화학식 1로 나타내는 TADF 화합물을 제공한다:

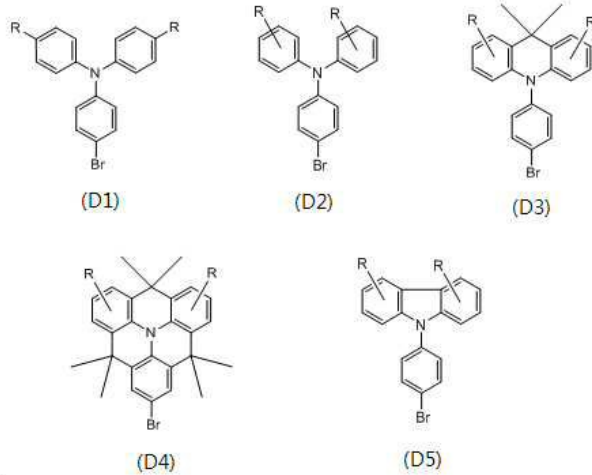
[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] 상기 화학식 1에서, D는 도너를 나타내고, 전자 주는 기이며; A는 억셉터를 나타내고, 전자 받는 기이다.

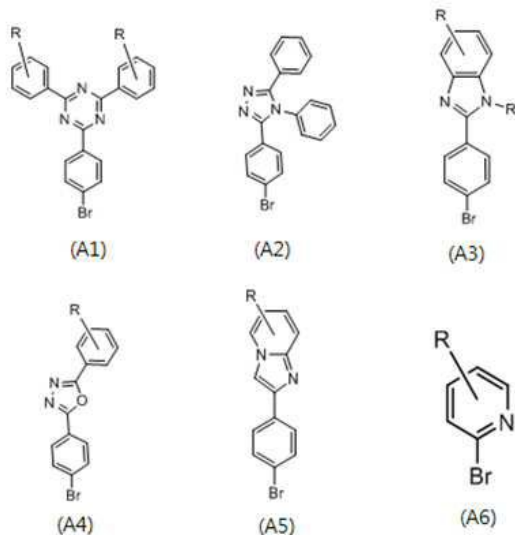
[0015] 상기 화학식 1에서, 상기 도너 D는 하기 구조식 D1 내지 D5 중 어느 하나일 수 있다:



[0016]

[0017] 상기 구조식 D1 내지 D5에서, R은 수소, 할로젠, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 직쇄 또는 분지쇄 C1 내지 C4의 알킬기, C1 내지 C4의 알콕시기, 디메틸아민기, 또는 디페닐아민기 등에서 선택될 수 있다.

[0018] 상기 화학식 1에서, 상기 역셉터 A는 하기 구조식 A1 내지 A6 중 어느 하나일 수 있다:



[0019]

[0020] 상기 구조식 A1 내지 A6에서, R은 수소, 할로젠, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 직쇄 또는 분지쇄 C1 내지 C4의 알킬기, C1 내지 C4의 알콕시기, 디메틸아민기, 또는 디페닐아민기 등에서 선택될 수 있다.

[0021] 상기 화학식 1에서, B는 백본을 나타내며, 적어도 하나의 비공액(non-conjugated) 고리를 포함하며, 상기 비공액 고리는 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 양태로서, 본 발명은 상기 TADF 화합물 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

[0023] 본 발명의 또 다른 양태로서, 본 발명은 상기 유기발광소자를 포함하는 것을 특징으로 하는 디스플레이 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 신규한 TADF 화합물은 공간 전하 이동 조절을 통해 밴드갭을 조절하여 선택적으로 컬러 튜닝이 가능하므로, 기존의 화합물에 비해 높은 색순도 및 향상된 수명 특성 등을 구현할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명에 따른 신규한 TADF 화합물은 발광 재료로서 유기발광소자에 사용할 수 있으며, 고효도, 고효율, 장수명 특성 등을 구현할 수 있다.

[0026] 한편, 앞서 기재된 효과는 예시적인 것에 불과하며 당업자의 관점에서 본 발명의 세부 구성으로부터 예측되거나

기대되는 효과들 또한 본원발명 고유의 효과에 추가될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 열활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence; TADF)을 나타낸 도식이다.
- 도 2는 본 발명의 유기 발광소자의 구조 예시도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 (1)에 대한 NMR 데이터(¹H Proton NMR 및 ¹³C Carbon NMR)를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 (2)에 대한 NMR 데이터(¹H Proton NMR 및 ¹³C Carbon NMR)를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 (3)에 대한 NMR 데이터(¹H Proton NMR 및 ¹³C Carbon NMR)를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 (4)에 대한 NMR 데이터(¹H Proton NMR 및 ¹³C Carbon NMR)를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 (5)에 대한 NMR 데이터(¹H Proton NMR 및 ¹³C Carbon NMR)를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 화합물 (1) 내지 (5)의 발광 감쇠 곡선을 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 화합물 (1) 내지 (5)의 UV 및 PL 스펙트럼에 관한 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 화합물 (1) 내지 (5)의 극성이 다른 용매에서의 PL 스펙트럼에 관한 그래프이다.
- 도 11은 본 발명의 실험예 1 및 2의 전류밀도(mA/cm²)에 따른 전류 효율(cd/A)을 나타낸 그래프이다.
- 도 12는 본 발명의 실험예 1 및 2의 전압(V)에 따른 휘도(cd/m²)를 나타낸 그래프이다.
- 도 13은 본 발명의 실시예에 따른 화합물 (1) 내지 (5)의 CV Data에 관한 그래프이다.
- 도 14는 본 발명의 실시예에 따른 화합물 (1) 내지 (5)의 DFT/TD-DFT Calculation에 관한 그래프이다.
- 도 15는 본 발명의 실시예에 따른 화합물 (1) 내지 (5)의 TD-DFT Calculation에 관한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하 본 발명의 적합한 실시 형태에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0029] 본 발명은 전자를 공여하는 전자 도너(donor) 및 전자를 수용하는 전자 억셉터(acceptor)를 포함하는 분자 구조를 갖는 화합물을 제공한다. 본 발명과 같이, 도너 및 억셉터를 포함하는 분자 구조를 갖는 화합물은 일중항 상태와 삼중항 상태의 에너지의 차이가 작기 때문에, 열에너지에 의해 역계간전이(RISC)가 일어날 수 있어 지연형광(TADF) 특성을 나타낼 수 있다.
- [0030] 본 발명에 따른 TADF 화합물은 상기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0031] 상기 치환기들의 예시들은 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 본 발명에 있어서, "전자 주는 기"는 "전자 도너"와 동의어로 사용될 수 있음을 이해해야 한다. 특히 "전자 주는 기" 또는 "전자 도너"는 분자 내 동일한 위치를 차지했을 때 수소 원자보다 이웃 원자에 전자를 더 많이 주는 작용기를 지칭한다. 전자 주기 기의 예는 -OH, -OR, -NH₂, -NHR, -N(R)₂ 및 5-14원의 전자 풍부 헤테로아릴기를 포함하며, 여기서 R은 C1-20 알킬기, C2-20 알케닐기, C2-20 알키닐기, C6-14 아릴기 또는 C3-14 시클로알킬기이다.
- [0033] 본 발명에 있어서, "전자 받는 기"는 "전자 억셉터" 및 "전자 끄는 기"와 동의어로 사용될 수 있음을 이해해야 한다. 특히, "전자 끄는 기"("EWG") 또는 "전자 받는 기" 또는 "전자 억셉터"는 분자 내에서 동일한 위치를 차

지했을 때 수소 원자보다 그 자신에게 전자를 더 많이 끌어당기는 작용기를 지칭한다. 전자 끄는 기의 예는 할로젠 또는 할로(예컨대 F, Cl, Br, I), -NO₂, -CN, -NC, -S(R₀)₂, -N(R₀)₃, -SO₃H, -SO₂R₀, -SO₃R₀, -SO₂NHR₀, -SO₂N(R₀)₂, -COOH, -COR₀, -COOR₀, -CONHR₀, -CON(R₀)₂, C₁-40 할로알킬기, C₆-14 아릴기 및 5-14 원 전자 부족 헤테로아릴기를 포함하나 이에 한정되지 않으며; 여기서 R₀은 C₁-20 알킬기, C₂-20 알케닐기, C₂-20 알키닐기, C₁-20 할로알킬기, C₁-20 알콕시기, C₆-14 아릴기, C₃-14 시클로알킬기, 3-14원 시클로헤테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기이고, 이들 각각은 본 명세서에 기재된 바와 같이 임의로 치환될 수 있다. 예컨대 C₁-20 알킬기, C₂-20 알케닐기, C₂-20 알키닐기, C₁-20 할로알킬기, C₁-20 알콕시기, C₆-14 아릴기, C₃-14 시클로알킬기, 3-14원 시클로헤테로알킬기 및 5-14원 헤테로아릴기 각각은 1 내지 5 개의, F, Cl, Br, -NO₂, -CN, -NC, -S(R₀)₂, -N(R₀)₃, -SO₃H, -SO₂R₀, -SO₃R₀, -SO₂NHR₀, -SO₂N(R₀)₂, -COOH, -COR₀, -COOR₀, -CONHR₀ 및 -CON(R₀)₂와 같은 작은 전자 끄는 기로 임의로 치환될 수 있다.

- [0034] 본 발명에 있어서, 인접하는 기와 서로 결합하여 고리를 형성한다는 의미는 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 지방족 헤테로고리; 치환 또는 비치환된 방향족 헤테로고리; 또는 이들의 축합고리를 형성하는 것을 의미한다.
- [0035] 본 발명에 있어서, "치환 또는 비치환된"이란 할로젠기; 중수소; C₁-20 알킬기; C₂-20 알케닐기; C₂-20 알키닐기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; C₁-20 카보닐기; C₃-60 시클로알킬기; C₁-20 알콕시기; C₆-60 아릴콕시기; C₁-20 알킬티옥시기; C₆-60 아릴티옥시기; C₁-20 알킬술폭시기; C₆-60 아릴술폭시기; 실릴기; 붕소기; C₁-20 알킬아민기; C₇-60 아릴아민기; C₆-60 아릴아민기; C₆-60 아릴기; 아세틸렌기; 및 헤테로고리기 중 적어도 하나의 치환기로 치환 또는 비치환된 것을 의미한다.
- [0036] 본 발명에 있어서, 실릴기는 구체적으로 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0037] 본 발명에 있어서, 붕소기는 구체적으로 트리메틸붕소기, 트리에틸붕소기, t-부틸디메틸붕소기, 트리페닐붕소기, 페닐붕소기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0038] 본 발명에 있어서, 할로젠기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.
- [0039] 본 발명에 있어서, 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펀틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 시클로헵틸메틸, 시클로헵틸메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [0040] 본 발명에 있어서, 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 알케닐기의 구체적인 예로는 비닐, 1-프로페닐, 이소프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 3-메틸-1-부테닐, 1,3-부타디에닐, 알릴, 1-페닐비닐-1-일, 2-페닐비닐-1-일, 2,2-디페닐비닐-1-일, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일, 스틸베닐기, 스테레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.
- [0041] 본 발명에 있어서, 시클로알킬기의 구체적인 예로는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 3-메틸시클로펜틸, 2,3-디메틸시클로펜틸, 시클로헥실, 3-메틸시클로헥실, 4-메틸시클로헥실, 2,3-디메틸시클로헥실, 3,4,5-트리메틸시클로헥실, 4-tert-부틸시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0042] 본 발명에 있어서, 아릴 아민기의 예로는 치환 또는 비치환된 단환식의 디아릴아민기, 치환 또는 비치환된 다환식의 디아릴아민기 또는 치환 또는 비치환된 단환식 및 다환식의 디아릴아민기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 본 발명에 있어서, 아릴기는 특별히 한정되지 않으나, 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 상기 단환식 아릴기의 구체적인 예로는 페닐기, 바이페닐기, 테페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 본 발명에 있어서, 플루오레닐기는 치환될 수 있고, 치환기 2개가 서로 결합하여 스피로 구조를 형성할 수 있다.
- [0045] 본 발명에 있어서, 헤테로 고리기는 이종원자로 N, O, S, Si 및 Se 중 1개 이상을 포함하는 헤테로 고리기로서,

탄소수는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 2 내지 60인 것이 바람직하다. 헤테로 고리기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딜기, 비피리딜기, 피리미딜기, 트리아진기, 아크리딜기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤즈옥사졸기, 벤즈이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 페난쓰롤린기(phenanthroline), 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기 및 디벤조퓨라닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0046] 본 발명에 있어서, 지방족 탄화수소고리란 방향족이 아닌 고리로서 탄소와 수소 원자로만 이루어진 고리를 의미한다.

[0047] 본 발명에 있어서, 방향족 탄화수소고리의 예로는 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 등이 있으나 이들에만 한정되는 것은 아니다.

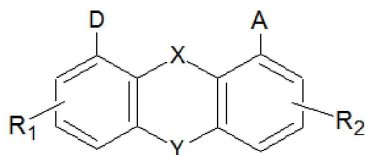
[0048] 본 발명에 있어서, 지방족 헤테로고리란 헤테로원자 중 1개 이상을 포함하는 지방족고리를 의미한다.

[0049] 본 발명에 있어서, 방향족 헤테로고리란 헤테로원자 중 1개 이상을 포함하는 방향족고리를 의미한다.

[0050] 본 발명에 있어서, 상기 지방족 탄화수소고리, 방향족 탄화수소고리, 지방족 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리는 단환 또는 다환일 수 있다.

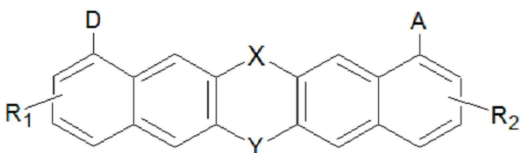
[0051] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 화학식 1은 하기 화학식 2 내지 7 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0052] [화학식 2]



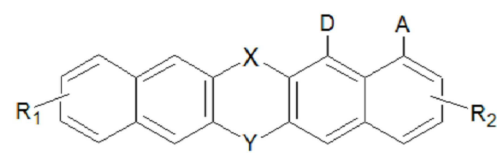
[0053]

[0054] [화학식 3]



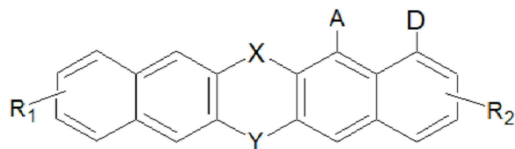
[0055]

[0056] [화학식 4]



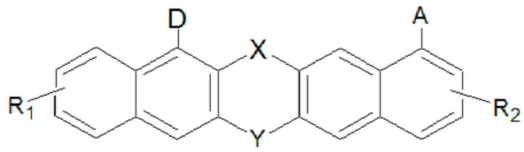
[0057]

[0058] [화학식 5]



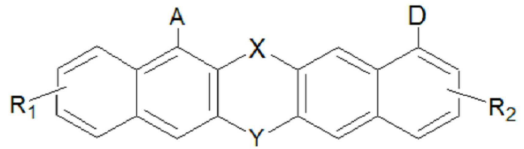
[0059]

[0060] [화학식 6]



[0061]

[0062] [화학식 7]



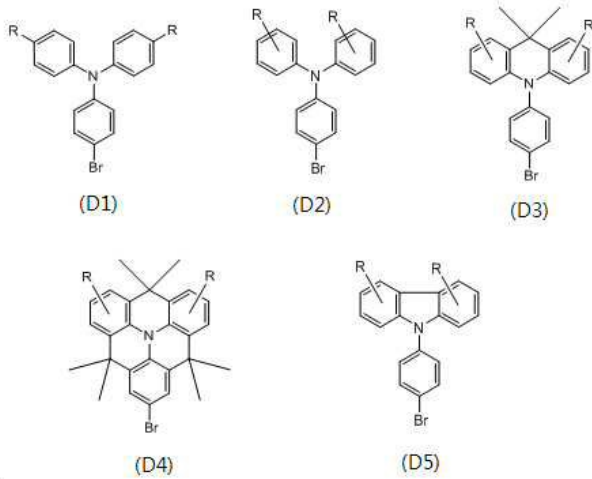
[0063]

[0064] 상기 화학식 2 내지 7에 있어서,

[0065] X 및 Y는 각각 독립적으로 알킬기, 카보닐기, N, O, S, Si 또는 Se이고,

[0066] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 카보닐기; 에스테르기; 이미드기; 아미노기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬티옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴티옥시기; 치환 또는 비치환된 알킬술폰시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폰시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 아르알킬기; 치환 또는 비치환된 아르알케닐기; 치환 또는 비치환된 알킬아릴기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아달킬아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴포스핀기; 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이거나, 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있고,

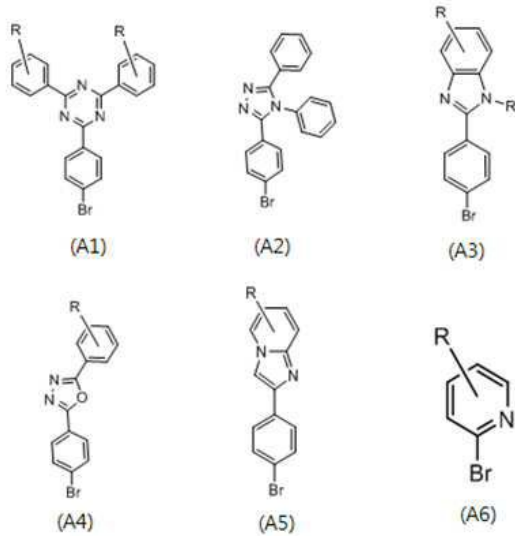
[0067] D는 도너를 나타내며, 하기 구조식 D1 내지 D5 중 어느 하나일 수 있고,



[0068]

[0069] 상기 구조식 D1 내지 D5에서, R은 수소, 할로젠, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 직쇄 또는 분지쇄 C1 내지 C4의 알킬기, C1 내지 C4의 알콕시기, 디메틸아민기, 또는 디페닐아민기 등에서 선택될 수 있고,

[0070] A는 억셉터를 나타내며, 하기 구조식 A1 내지 A6 중 어느 하나일 수 있고,

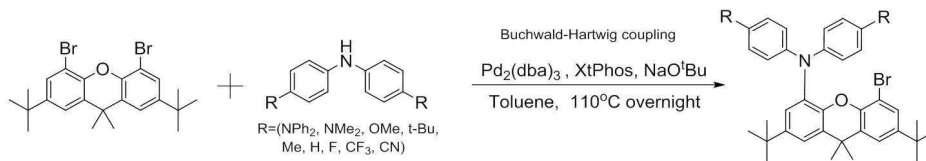


[0071]

[0072] 상기 구조식 A1 내지 A6에서, R은 수소, 할로젠, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 직쇄 또는 분지쇄 C1 내지 C4의 알킬기, C1 내지 C4의 알콕시기, 디메틸아민기, 또는 디페닐아민기 등에서 선택될 수 있다.

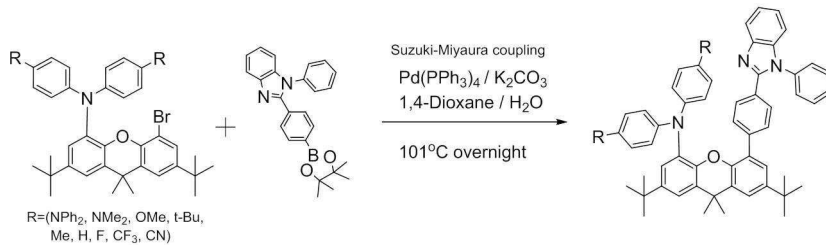
[0073] 본 발명에 따른 상기 TADF 화합물은 하기 반응식의 대표적으로 도시된 방법에 의해 제조될 수 있다:

[0074] [반응식 1]



[0075]

[0076] [반응식 2]



[0077]

[0078] [상기 반응식 1 및 2에서, R은 상기 구조식 D1 내지 D5에서의 정의와 동일하다.]

[0079] 본 발명에 있어서, TADF 화합물은 적어도 하나의 비공액 고리를 포함하고, 도너와 억셉터가 같은 방향으로 치환되어 있어, 전하 이동이 결합을 통해서(trough bond)가 아니라, 공간을 통해서(trough space) 일어나며, 선택적으로 컬러 튜닝이 가능해진다.

[0080] 본 발명에 있어서, TADF 화합물의 도너와 억셉터 사이의 각도는 제한되지 않으나, 공간 전하 이동 조절을 용이하게 하기 위하여, 바람직하게 180° 각도를 이룰 수 있다.

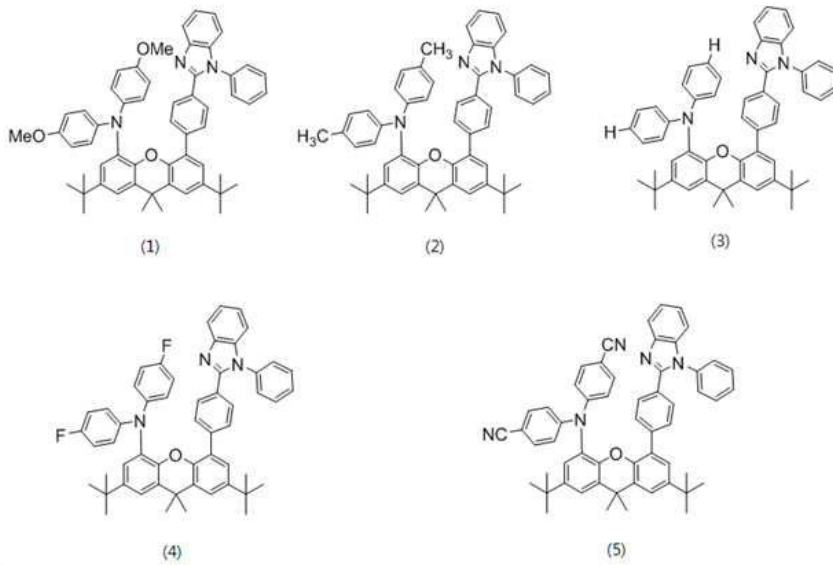
[0081] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 도너에 있어서, 전자 주는 기가 강한 전자주개에서 약한 전자주개로 갈수록 적색에서 청색으로 컬러 튜닝이 가능해진다.

[0082] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 억셉터에 있어서, 억셉터의 전자 받는 기가 강한 전자받개에서 약한 전자받개로 갈수록 적색에서 청색으로 컬러 튜닝이 가능해진다.

[0083] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 백본에 있어서, 상기 도너와 상기 억셉터 간의 거리가 짧은 거리에서 먼 거리로 갈수록 적색에서 청색으로 컬러 튜닝이 가능해진다.

[0084] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 백본에 있어서, 상기 도너와 상기 억셉터 간의 거리는 최소 0.3 nm ~ 최대 3 nm까지 조절 가능하다.

[0085] 본 발명의 일 실시양태에 따른 구체적인 TADF 화합물을 하기 화합물 (1) 내지 (5)로 나타내었으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0086] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 본 발명에 따른 TADF 화합물을 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

[0088] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기발광소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기 TADF 화합물을 포함하는 것인 유기발광소자를 제공한다.

[0089] 본 발명에 있어서, 유기발광소자의 유기물층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다. 예컨대, 본 발명의 유기발광소자는 유기물층으로서 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나 유기발광소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기층을 포함할 수 있다.

[0090] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 상기 TADF 화합물을 포함한다.

[0091] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 유기물층은 전자수송층 또는 전자주입층을 포함할 수 있고, 상기 전자수송층 또는 전자주입층은 상기 TADF 화합물을 포함한다.

[0092] 본 발명에 따른 유기발광소자는 유기물층 중 1층 이상이 본 발명에 따른 화합물, 즉 상기 TADF 화합물을 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려져 있는 재료와 방법으로 제조될 수 있다.

[0093] 예컨대, 본 발명에 따른 유기발광소자는 기판 상에 애노드, 유기물층 및 캐소드를 순차적으로 적층시켜 제조할 수 있다. 이때, 스퍼터링법(sputtering)이나 전자빔 증발법(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical Vapor Deposition)방법을 이용하여, 기판 상에 애노드 전극용 물질을 증착시켜 애노드를 형성하고, 그 위에 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및/또는 전자 수송층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 캐소드 형성용 물질을 증착시켜 제조할 수 있다.

[0094] 상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다. 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 용매 공정(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.

[0095] 상기 애노드 전극용 물질로는 통상 유기물층으로 정공 주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물 등이

있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0096] 상기 캐소드 형성용 물질로는 통상 유기물층으로 전자 주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0097] 상기 정공 주입 물질로는 낮은 전압에서 애노드로부터 정공을 잘 주입 받을 수 있는 물질로서, 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 애노드 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공 주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리화합물의 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

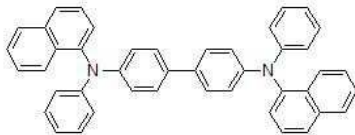
[0098] 상기 정공 수송 물질로는 애노드나 정공 주입층으로부터 정공을 수송받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0099] 상기 발광 물질로는 정공 수송층과 전자 수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자 효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로는 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물(Alq₃); 카르바졸 계열 화합물; 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물; BAlq; 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물; 벤족사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물; 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 계열의 고분자; 스피로(spiro) 화합물; 폴리플루오렌, 루브렌등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0100] 본 발명의 일 실시양태에 따른 유기발광소자의 구체적인 예는 하기와 같으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

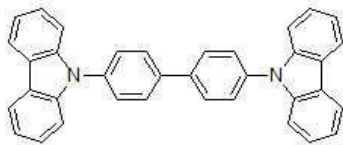
[0101] 본 발명에 있어서, ITO(산화인듐주석)를 애노드로 사용하고 NPB를 정공 주입층으로 사용한다. 발광층은 CBP를 본체 재료로 사용하고 본 발명에 따른 TADF 화합물을 발광 염료로 사용하며 발광층에 혼합된 질량 백분율은 10wt %임과 더불어, TPBi를 전자 수송층으로 사용하고 LiF/Al를 음극으로 사용한다. 구조는 아래와 같다.

[0102] ITO/NPB(50nm)/CBP: 10wt% TADF(50nm)/ TPBi(60nm)/LiF(1nm)/Al



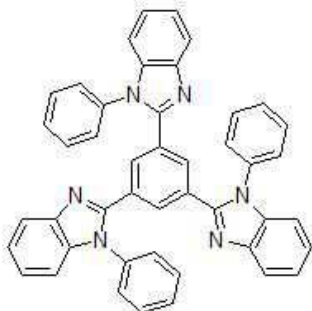
[0103]

[0104] NPB



[0105]

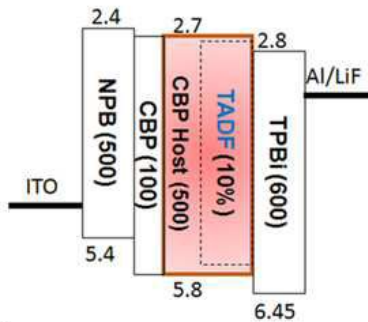
[0106] CBP



[0107]

[0108] TPBi

[0109] (구현예 1)



[0110]

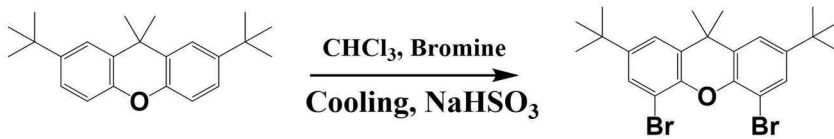
[0111] 본 발명에 있어서, 상기 발광층에 사용되는 상기 TADF 화합물은 상기 화합물 (1) 내지 (5)일 수 있다.

[0112] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 본 발명에 따른 유기발광소자를 이용하여 디스플레이 장치, 예를 들면, 스마트폰, 태블릿, 노트북, PC, TV 또는 차량용의 디스플레이 장치, 또는 조명 장치, 예를 들면, 옥외 또는 옥내용 조명 장치를 제조하는 것이 가능하다.

[0113] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 본원의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 화합물의 제조방법 및 이의 물성을 나타내었다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0114] [실시예]

[0115] (1) 4,5-Dibromo-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-9H-xanthene의 합성



[0116]

[0117] 2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-9H-xanthene과 Bromine을 하기 표 1의 비율로 혼합하고 클로로포름 하에 0℃에서 12시간 동안 냉각 교반시켰다. 반응 종결 후 실온에서 냉각시키고, 물-다이클로로메테인을 이용하여 추출 후 유기층을 분리했다. 얻어진 유기층을 무수 황산수소나트륨으로 건조하여 감압 하 용매를 증류 제거하여 표제의 화합물(96%)을 얻었다.

[0118] ¹H NMR (CDCl₃-D₁, 500MHz): σ 7.93-7.91 (*d*, *J* = 10.0Hz, 1H), 7.42 (*d*, 2H), 7.35 (*m*, 6H), 7.12-7.10 (*d*, *J* = 10.0Hz, 2H), 7.06-7.04 (*d*, *J* = 10.0Hz, 2H), 1.69 (*s*, 6H), 1.41 (*s*, 9H), 1.32 (*s*, 27H);

[0119] ¹³C NMR (CDCl₃-D₁, 125.7MHz): σ 146.1, 145.2, 145.1, 144.8, 143.5, 132.9, 130.4, 129.9, 129.8, 129.1, 127.1, 126.6, 126.1, 125.4, 122.3, 120.6, 120.3, 110.4, 34.9, 34.4, 34.0, 32.7, 31.5, 31.4. [Bruker AVANCE III 500Mhz]

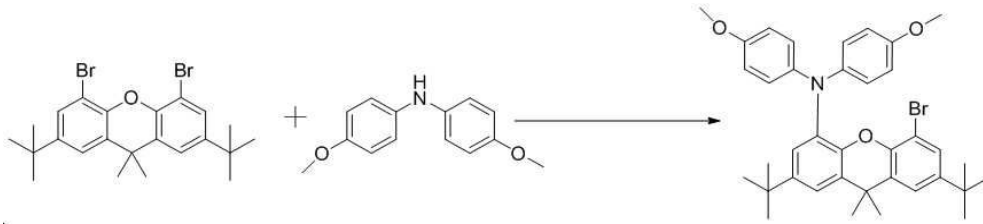
[0120] 표 1

	2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-9H-xanthene	Bromine
MW(g/mol)	322.48	159.908
mmol	6.2	#1 14.012 #2 11.632
g	2.0	#1 0.6023ml #2 0.5ml
Eq.	1	#1 2.26 #2 1.876

[0121]

[0122] (2) 화합물 (1)[2,7-di-tert-butyl-N,N-bis(4-methoxyphenyl)-9,9-dimethyl-5-(4-(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl)-9H-xanthen-4-amine]의 합성

[0123] (2-1)



[0124]

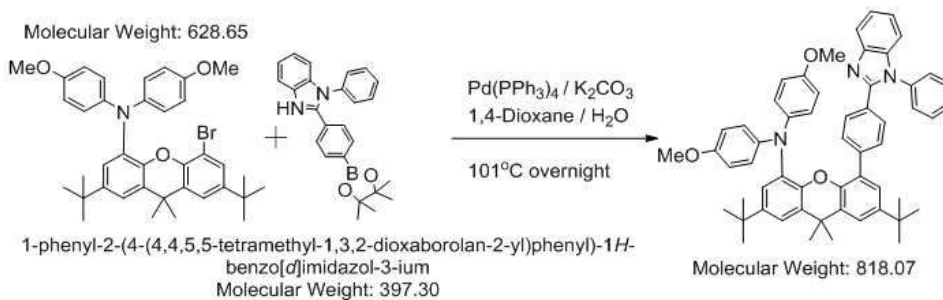
[0125] 4,5-dibromo-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-9H-xanthene과 diphenylamine을 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(Pd(dba)₃), 잔포스(Xantphos), 소듐 터셔리-부톡사이드(NaOtBu) 하에, 하기 표 2-1의 비율로 혼합하고, 톨루엔을 용매로 하여 110°C에서 12시간 동안 교반시켰다. 반응 종결 후 실온에서 냉각시키고, 물-다이클로로메테인을 사용하여 유기층을 분리했다. 얻어진 유기층을 무수 황산수소나트륨으로 건조하여 감압 하 용매를 증류 제거하여 2,7-di-tert-butyl-N,N-bis(4-methoxyphenyl)-9,9-dimethyl-5-bromo-9H-xanthen-4-amine (61%)을 얻었다.

[0126] 표 2-1

	xanthene(br)	diphenylamine (OMe)	Pd(dba) ₃	Xantphos	NaO ^t Bu
Mr	480.28	229.28	915.74	578.62	96.11
mmol	1.6mmol	1.6mmol	5%mol 0.08	5%mol 0.08	11.52
g	0.768g	0.365g	0.0732g	0.0462g	1.107g
Eq	1	1.05	0.05	0.05	7.2

[0127]

[0128] (2-2)



[0129]

[0130] 2,7-di-tert-butyl-N,N-bis(4-methoxyphenyl)-9,9-dimethyl-5-bromo-9H-xanthen-4-amine과 1-phenyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1H-benzo[d]imidazole을 테트라키스(트리페닐포스핀) 팔라듐(Pd(PPh₃)₄), 1,4-다이옥세인, 탄산칼륨(K₂CO₃) 수용액 하에, 하기 표 2-2의 비율로 혼합하고, 101°C에서 12시간 동안 교반시켰다. 반응 종결 후 실온에서 냉각시키고, 감압여과를 통한 금속 염 추출 후 물-다이클로로메테인을 사용하여 유기층을 분리했다. 얻어진 유기층을 무수 황산수소나트륨으로 건조하여 감압 하 용매를 증류 제거하여 표제의 화합물 (1)(46%)을 얻었다.

[0131] ¹H NMR (CDCl₃-D₁, 500MHz): σ 7.91-7.89 (d, J = 10.0Hz, 1H), 7.42-7.29 (m, 6H), 7.12-7.10 (d, J = 10.0Hz, 2H), 7.06-7.04 (d, J = 10.0Hz, 2H), 3.74 (s, 6H), 1.67 (s, 6H), 1.32 (s, 9H), 1.25 (s, 9H);

[0132] ¹³C NMR (CDCl₃-D₁, 125.7MHz): σ 154.0, 146.1, 145.3, 141.5, 133.7, 130.9, 130.3, 129.9, 129.8, 128.9, 127.4, 126.2, 125.1, 122.3, 122.0, 119.3, 114.1, 110.4, 55.5, 35.0, 34.5, 32.0, 31.5, 31.4. [Bruker

AVANCE III 500Mhz]

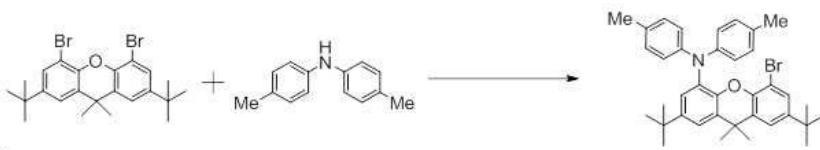
[0133] 표 2-2

	xanthene-DPA-1-(OMe)	1-phenyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1H-benzo[d]imidazole	Pd(PPh ₃) ₄	K ₂ CO ₃
Mw	628.65	396.30	1155.58	138.21
mmol	0.12mmol	0.168mmol	5%mol 0.006	0.48
g	0.075g	0.0665g	0.0069g	0.0663g
Eq	1	1.4	0.05	4

[0134]

[0135] (3) 화합물 (2)[2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-5-(4-(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl)-N,N-di-p-tolyl-9H-xanthen-4-amine]의 합성

[0136] (3-1)



[0137]

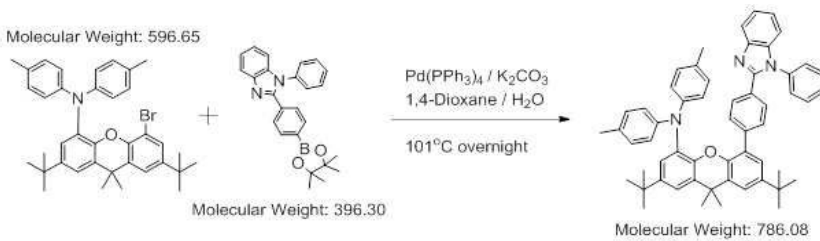
[0138] 4,5-dibromo-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-9H-xanthene과 diphenylamine을 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(Pd(dba)₃), 잔포스(Xantphos), 소듐 터셔리-부톡사이드(NaOtBu) 하에, 하기 표 3-1의 비율로 혼합하고, 톨루엔을 용매로 하여 110℃에서 12시간 동안 교반시켰다. 반응 종결 후 실온에서 냉각시키고, 물-다이클로로메테인을 사용하여 유기층을 분리했다. 얻어진 유기층을 무수 황산수소나트륨으로 건조하여 감압 하 용매를 증류 제거하여 2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-5-bromo-N,N-di-p-tolyl-9H-xanthen-4-amine(60%)을 얻었다.

[0139] 표 3-1

	xanthene(br)	diphenylamine (Me)	Pd(dba) ₃	Xantphos	Na ^o Bu
Mw	480.28	197.28	915.74	578.62	96.11
mmol	1.9mmol	1.995mmol	5%mol 0.095	5%mol 0.095	13.68
g	0.912g	0.393g	0.087g	0.055g	1.315g
Eq	1	1.05	0.05	0.05	7.2

[0140]

[0141] (3-2)



[0142]

[0143] 2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-5-bromo-N,N-di-p-tolyl-9H-xanthen-4-amine과 1-phenyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1H-benzo[d]imidazole을 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄), 1,4-다이옥세인, 탄산칼륨(K₂CO₃) 수용액 하에, 하기 표 3-2의 비율로 혼합하고, 101℃에서 12시간 동안 교반시켰다. 반응 종결 후 실온에서 냉각시키고, 감압과파를 통한 금속 염 추출 후 물-다이클로로메테인을 사용하여 유기층을 분리했다. 얻어진 유기층을 무수 황산수소나트륨으로 건조하여 감압 하 용매를 증류 제거하여 표제의 화합물 (2)(55%)을 얻었다.

[0144] ^1H NMR ($\text{CDCl}_3\text{-D}_1$, 500MHz): σ 7.93-7.91 (*d*, $J = 10.0\text{Hz}$, 1H), 7.42-7.34 (*m*, 2H), 7.12-7.10 (*d*, $J = 10.0\text{Hz}$, 2H), 7.06-7.04 (*d*, $J = 10.0\text{Hz}$, 2H), 2.23 (*s*, 6H), 1.68 (*s*, 6H), 1.37 (*s*, 9H), 1.33 (*s*, 9H);

[0145] ^{13}C NMR ($\text{CDCl}_3\text{-D}_1$, 125.7MHz): σ 152.6, 146.1, 145.3, 145.1, 143.1, 139.7, 137.4, 137.2, 133.3, 130.8, 130.2, 130.0, 129.8, 129.2, 129.0, 128.4, 128.3, 127.9, 127.4, 126.3, 125.7, 123.1, 122.9, 122.1, 121.1, 119.8, 110.4, 35.0, 34.5, 31.5. [Bruker AVANCE III 500Mhz]

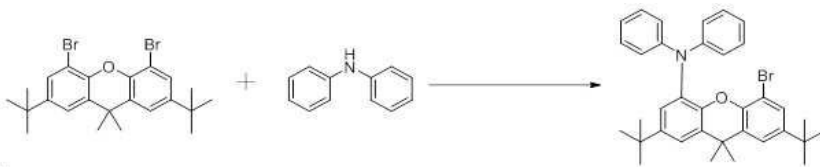
[0146] 표 3-2

	xanthene-DPA-1-(Me)	1-phenyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1H-benzo[d]imidazole	$\text{Pd(PPh}_3)_4$	K_2CO_3
Mw	596.65	396.30	1155.58	138.21
mmol	0.2mmol	0.24mmol	5%mmol 0.01	0.8
g	0.119g	0.095g	0.012g	0.1105g
Eq	1	1.2	0.05	4

[0147]

[0148] (4) 화합물 (3)[2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-N,N-diphenyl-5-(4-(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl)-9H-xanthen-4-amine]의 합성

[0149] (4-1)



[0150]

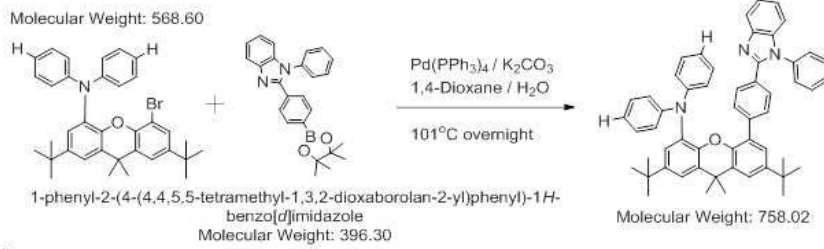
[0151] 4,5-dibromo-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-9H-xanthene과 diphenylamine을 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(Pd(dba)_3), 잔포스(Xantphos), 소듐 터셔리-부톡사이드(NaOtBu) 하에, 하기 표 4-1의 비율로 혼합하고, 톨루엔을 용매로 하여 110°C 에서 12시간 동안 교반시켰다. 반응 종결 후 실온에서 냉각시키고, 물-다이클로로메테인을 사용하여 유기층을 분리했다. 얻어진 유기층을 무수 황산수소나트륨으로 건조하여 감압 하 용매를 증류 제거하여 2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-N,N-diphenyl-5-bromo-9H-xanthen-4-amine(65%)을 얻었다.

[0152] 표 4-1

	xanthene(br)	diphenylamine	Pd(dba)_3	Xantphos	NaO^tBu
Mw	480.28	169.23	915.74	578.62	96.11
mmol	1.25mmol	1.313mmol	5%mmol 0.063	5%mmol 0.063	9
g	0.598g	0.222g	0.058g	0.037g	0.864g
Eq	1	1.05	0.05	0.05	7.2

[0153]

[0154] (4-2)



[0155]

[0156] 2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-N,N-diphenyl-5-bromo-9H-xanthen-4-amine과 1-phenyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1H-benzo[d]imidazole을 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (Pd(PPh₃)₄), 1,4-다이옥세인, 탄산칼륨(K₂CO₃) 수용액 하에, 하기 표 4-2의 비율로 혼합하고, 101°C에서 12시간 동안 교반시켰다. 반응 종결 후 실온에서 냉각시키고, 감압여과를 통한 금속 염 추출 후 물-다이클로로메테인을 사용하여 유기층을 분리했다. 얻어진 유기층을 무수 황산수소나트륨으로 건조하여 감압 하 용매를 증류 제거하여 표제의 화합물 (3)(65%)을 얻었다.

[0157] ¹H NMR (CDCl₃-D₁, 500MHz): σ 7.93-7.91 (d, J = 10.0Hz, 1H), 7.42-7.34 (m, 2H), 7.12-7.10 (d, J = 10.0Hz, 2H), 7.07-7.05 (d, J = 10.0Hz, 2H), 7.00 (s, 1H), 6.98 (s, 1H), 6.83 (d, 2H), 1.76(s, 6H), 1.39 (s, 9H), 1.34 (s, 9H);

[0158] ¹³C NMR (CDCl₃-D₁, 125.7MHz): σ 147.1, 145.4, 132.7, 130.8, 129.8, 128.3, 126.3, 122.2, 121.0, 120.5, 110.4, 34.9, 34.5, 32.4, 31.5, 31.4. [Bruker AVANCE III 500Mhz]

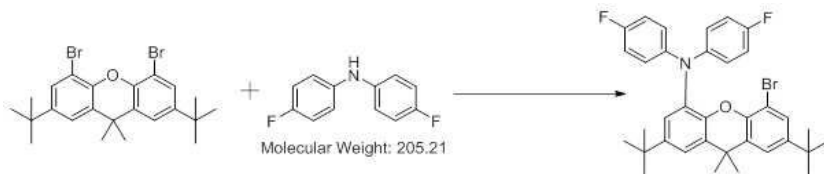
[0159] 표 4-2

	xanthene-DPA-1-(H)	1-phenyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1H-benzo[d]imidazole	Pd(PPh ₃) ₄	K ₂ CO ₃
Mr	568.60	396.30	1155.58	138.21
mmol	0.27mmol	0.324mmol	5%mol 0.014	1.08
g	0.145g	0.128g	0.0161g	0.149g
Eq	1	1.2	0.05	4

[0160]

[0161] (5) 화합물 (4)[2,7-di-tert-butyl-N,N-bis(4-fluorophenyl)-9,9-dimethyl-5-(4-(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl)-9H-xanthen-4-amine]의 합성

[0162] (5-1)



[0163]

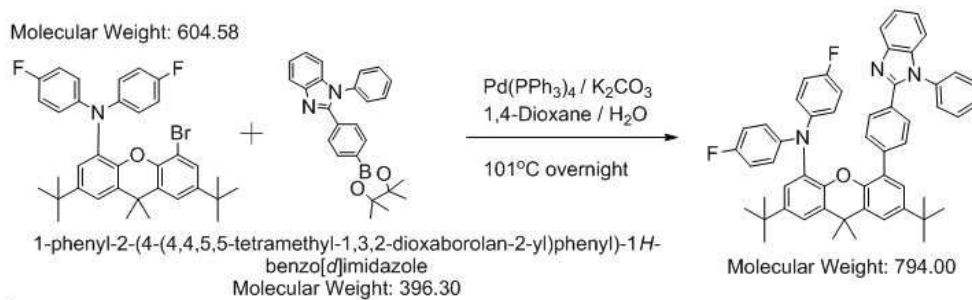
[0164] 4,5-dibromo-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-9H-xanthene과 diphenylamine을 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(Pd(dba)₃), 잔포스(Xantphos), 소듐 터셔리-부톡사이드(NaOtBu) 하에, 하기 표 5-1의 비율로 혼합하고, 톨루엔을 용매로 하여 110°C에서 12시간 동안 교반시켰다. 반응 종결 후 실온에서 냉각시키고, 물-다이클로로메테인을 사용하여 유기층을 분리했다. 얻어진 유기층을 무수 황산수소나트륨으로 건조하여 감압 하 용매를 증류 제거하여 2,7-di-tert-butyl-N,N-bis(4-fluorophenyl)-9,9-dimethyl-5-bromo-9H-xanthen-4-amine(44%)을 얻었다.

[0165] 표 5-1

	xanthene(br)	diphenylamine (F)	Pd(dba)3	Xantphos	Na ^o Bu
Mw	480.28	205.21	915.74	578.62	96.11
mmol	1.7mmol	2.049mmol	5%mol 0.085	5%mol 0.085	12.24
g	0.816g	0.42g	0.078g	0.05g	1.176g
Eq	1	1.2	0.05	0.05	7.2

[0166]

[0167] (5-2)



[0168]

[0169] 2,7-di-tert-butyl-N,N-bis(4-fluorophenyl)-9,9-dimethyl-5-bromo-9H-xanthen-4-amine과 1-phenyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1H-benzo[d]imidazole을 테트라키스(트리페닐포스핀) 팔라듐(Pd(PPh₃)₄), 1,4-다이옥세인, 탄산칼륨(K₂CO₃) 수용액 하에, 하기 표 5-2의 비율로 혼합하고, 101°C에서 12시간 동안 교반시켰다. 반응 종결 후 실온에서 냉각시키고, 감압 여과를 통한 금속 염 추출 후 물-다이클로로메테인을 사용하여 유기층을 분리했다. 얻어진 유기층을 무수 황산수소나트륨으로 건조하여 감압 하 용매를 증류 제거하여 표제의 화합물 (4)(52%)을 얻었다.

[0170] ¹H NMR (CDCl₃-D₁, 500MHz): σ 7.98-7.96 (d, J = 10.0Hz, 1H), 7.47 (m, 4H), 7.35 (m, 4H), 7.13-7.11 (d, J = 10.0Hz, 2H), 7.08-7.07 (d, J = 10.0Hz, 2H), 1.71 (s, 6H), 1.39 (s, 9H), 1.34 (s, 9H);

[0171] ¹³C NMR (CDCl₃-D₁, 125.7MHz): σ 158.6, 156.7, 146.4, 145.5, 143.5, 132.9, 126.2, 122.1, 115.4, 110.4, 53.4, 35.0, 34.5, 32.2, 31.5, 31.4. [Bruker AVANCE III 500Mhz]

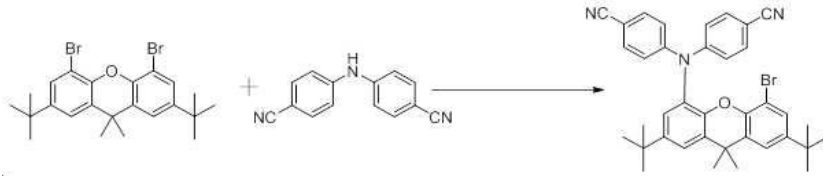
[0172] 표 5-2

	xanthene-DPA-1-(F)	1-phenyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1H-benzo[d]imidazole	Pd(PPh ₃) ₄	K ₂ CO ₃
Mw	604.58	396.30	1155.58	138.21
mmol	0.24mmol	0.288mmol	5%mol 0.012	0.96
g	0.145g	0.114g	0.0139g	0.133g
Eq	1	1.2	0.05	4

[0173]

[0174] (6) 화합물 (5)[4,4'-((2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-5-(4-(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl)-9H-xanthen-4-yl)azanediyl)dibenzonitrile]의 합성

[0175] (6-1)



[0176]

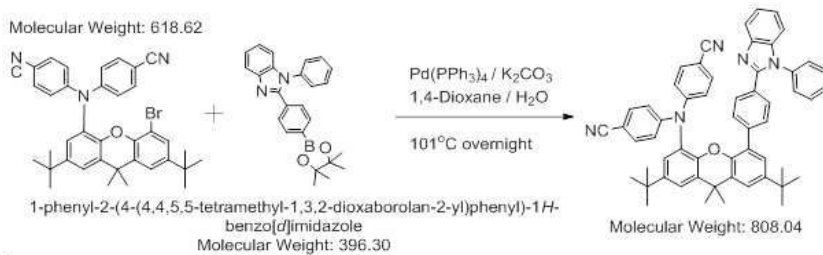
[0177] 4,5-dibromo-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-9H-xanthene과 diphenylamine을 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(Pd(dba)3), 잔포스(Xantphos), 소듐 터셔리-부톡사이드(NaOtBu) 하에, 하기 표 6-1의 비율로 혼합하고, 톨루엔을 용매로 하여 110℃에서 12시간 동안 교반시켰다. 반응 종결 후 실온에서 냉각시키고, 물-다이클로로메테인을 사용하여 유기층을 분리했다. 얻어진 유기층을 무수 황산수소나트륨으로 건조하여 감압 하 용매를 증류 제거하여 4,4'-((2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-5-bromo-9H-xanthen-4-yl)azanediyl)dibenzonitrile(49%)을 얻었다.

[0178] 표 6-1

	xanthene(br)	diphenylamine (CN)	Pd(dba)3	Xantphos	NaO ^t Bu
Mw	460.28	219.25	915.74	578.62	96.11
mmol	1.18mmol	1.239mmol	5%mol 0.06	5%mol 0.06	8.496
g	0.567g	0.272g	0.055g	0.035g	0.816g
Eq	1	1.05	0.05	0.05	7.2

[0179]

[0180] (6-2)



[0181]

[0182] 4,4'-((2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-5-bromo-9H-xanthen-4-yl)azanediyl)dibenzonitrile과 1-phenyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1H-benzod[imidazole]을 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh3)4), 탄산칼륨(K2CO3), 1,4-다이옥세인, 수용액 하에, 하기 표 6-2의 비율로 혼합하고, 101℃에서 12시간 동안 교반시켰다. 반응 종결 후 감압여과를 통한 금속 염 추출 후, 실온에서 냉각시키고, 물-다이클로로메테인을 사용하여 유기층을 분리했다. 얻어진 유기층을 무수 황산수소나트륨으로 건조하여 감압 하 용매를 증류 제거하여 표제의 화합물 (5)(41%)을 얻었다.

[0183] ¹H NMR (CDC1₃-D₁, 500MHz): σ 7.93-7.91 (*d*, *J* = 10.0Hz, 1H), 7.42-7.34(*m*, 2H), 7.12-7.09(*d*, *J* = 15.0Hz, 2H), 7.07-7.04(*d*, *J* = 15.00Hz, 2H), 6.83(*d*, 2H), 1.76 (*s*, 6H), 1.39 (*s*, 9H), 1.34 (*s*, 9H);

[0184] ¹³C NMR (CDC1₃-D₁, 125.7MHz): σ 151.8, 147.7, 145.1, 145.8, 145.1, 133.7, 130.5, 130.0, 129.5, 129.1, 128.7, 127.5, 127.4, 125.3, 123.6, 123.2, 122.3, 119.9, 118.3, 115.1, 114.9, 110.59, 101.3, 35.2, 34.7, 34.6, 31.5, 31.4. [Bruker AVANCE III 500Mhz]

[0185] 표 6-2

	xanthene-DPA-1-(CN)	1-phenyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1H-benzo[d]imidazole	Pd(PPh ₃) ₄	K ₂ CO ₃
Mw	618.62	396.30	1155.58	138.21
mmol	0.2mmol	0.24mmol	5%mol 0.01	0.8
g	0.1237g	0.095g	0.012g	0.1105g
Eq	1	1.2	0.05	4

[0186]

[0187] **발색 화합물의 구조 확인**

[0188] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 (1)에 대한 NMR 데이터(¹H Proton NMR 및 ¹³C Carbon NMR)는 도 3에 도시하였다. 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 (2)에 대한 NMR 데이터(¹H Proton NMR 및 ¹³C Carbon NMR)는 도 4에 도시하였다. 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 (3)에 대한 NMR 데이터(¹H Proton NMR 및 ¹³C Carbon NMR)는 도 5에 도시하였다. 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 (4)에 대한 NMR 데이터(¹H Proton NMR 및 ¹³C Carbon NMR)는 도 6에 도시하였다. 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 (5)에 대한 NMR 데이터(¹H Proton NMR 및 ¹³C Carbon NMR)는 도 7에 도시하였다.

[0189] **발색 화합물의 발광특성**

[0190] 본 발명의 실시예에 따른 화합물 (1) 내지 (5)의 발광 감쇠 곡선은 도 8에 도시하였다. 도 8에 도시된 화합물 (1) 내지 (5)의 감쇠 곡선에서는, 관측 초기에 이러한 직선적 성분(형광)이 관측되고 있지만, 수 μ초 이후에는 직선성으로부터 벗어나는 성분이 나타나고 있다. 이것은 지연 성분의 발광이고, 초기 성분과 가산되는 신호는, 장시간측으로 꼬리를 끄는 완전한 곡선이 된다. 이와 같이 발광 수명(발광 감쇠 시간)을 측정함으로써, 본 발명의 실시예에 따른 화합물 (1) 내지 (5)는 형광 성분의 이외에 지연 성분을 포함하는 발광체인 것이 확인되었다. 발광체의 수명은 298K(실온)에서 즉시 형광 성분의 발광 수명(τ1)은 10ns, 지연 형광의 수명(τ2)은 15μs였다. 이로써, 화합물 (1) 내지 (5)는 열활성화 지연형광 재료(TADF)인 것이 확인되었다.

[0191] 본 발명의 실시예에 따른 화합물 (1) 내지 (5)의 UV 및 PL 스펙트럼은 도 9에 도시하였다. 도 9에 도시된 바와 같이 UV 및 PL 스펙트럼에 의하면 도너의 전자주개물질이 강한 전자주개에서 약한 전자주개로 갈수록 적색 파장에서 청색 파장으로 Blue-shift 하였다. 이러한 밴드는 전하 이동의 전이에 의한 것으로 보인다. PL 스펙트럼에서의 기준물질 중 XID-H의 발광 최대 파장은 560nm이었다. 이것은 2.68eV에 양자 에너지에 해당되며 DFT와 CV를 사용하여 HOMO와 LUMO 값을 결정하였다. (HOMO = -4.68eV, LUMO = -2.00eV) 도 10은 화합물 (1) 내지 (5)의 극성이 다른 용매에서의 PL 스펙트럼을 나타내며, 강한 전자주개에서 약한 전자주개로 갈수록 청색 파장에서 최대 파장이 나타남을 알 수 있다. 이로써, 밴드갭을 조절함으로써 선택적으로 컬러 튜닝이 가능하다는 것이 확인되었다.

[0192] **유기발광소자의 효율**

[0193] 본 발명의 실시예에 따른 유기발광소자의 효율(20 mA/cm²)을 표 7에 나타내었다:

[0194] 실험예 1: ITO/NPB(50nm)/CBP: 10wt% 화합물 (1)(50nm)/ TPBi(60nm)/LiF(1nm) /Al

[0195] 실험예 2: ITO/NPB(50nm)/CBP: 10wt% 화합물 (5)(50nm)/ TPBi(60nm)/LiF(1nm) /Al

[0196] 표 7

10% TADF 도핑	전도 전압 (V)	외부 양자 효율 (%)	휘도 효율 (cd/A)	전력 효율 (lm/W)	최대 휘도 (cd/m ²)	CIE (x, y)
실험예 1	4.0	15.2	17.9	10.3	1468	0.65, 0.35
실험예 2	4.0	19.8	21.6	12.9	2211	0.31, 0.62

[0197]

[0198] 본 발명의 실험예 1 및 2의 전류밀도(mA/cm²)에 따른 전류 효율(cd/A)을 도 11에 도시하였고, 전압(V)에 따른 휘도(cd/m²)를 도 12에 도시하였다. 이에 의하면, 본 발명에 따른 TADF 화합물은 CIE 좌표를 보았을 때 컬러 튜닝이 가능하다는 것을 나타낸다. 기존의 TADF 화합물이 대부분 청색 발광 특성을 갖는 것과 달리, 본 발명에 따른 TADF 화합물은 선택적으로 컬러 튜닝이 가능하다는 것을 확인 할 수 있었다.

[0199] 또한, 논문 「Emission Color Tuning and Deep Blue Dopant Materials Based on 1,6-Bis(N-phenyl-p-(R)-phenylamino)pyrene, J. Org. Chem. 2009, 74, 8472-8475」에 개시된 바에 따라 제조한 소자의 휘도 효율은 4%가 최대인 반면, 본 발명에 따른 소자의 휘도 효율은 최소 17.9%를 나타내었다. 이로써, 본 발명에 따른 유기 발광소자는 고휘도, 고효율, 장수명 특성을 갖는다는 것을 알 수 있다. 이러한 유기발광소자의 특징은 일중항에서 삼중항으로 전이가 되었다가, 삼중항과 일중항의 작은 차이 때문에 역계간전이 일어나 내부 전자 효율이 100%에 이르게 되는 것이다. (도 1 참조)

[0200] **치환기의 전자적 특성**

[0201] (1) CV Data

[0202] 각 화합물의 CV Data를 도 13에 도시하였다. CV Data의 오른쪽 아래 산화 곡선이 치환기의 전자적 성질에 맞추어 변하는 것으로 보아, donor (HOMO 에너지 준위)만 선택적으로 조절됨을 확인하였다. 이 데이터를 토대로 각 화합물의 치환기별 전자적 특성을 확인 할 수 있었다.

[0203] (2) DFT/TD-DFT Calculation

[0204] 각 화합물에 대한 DFT/TD-DFT를 도 14에 도시하였다. 각 화합물의 UV data를 Time-Dependent Density Functional Theory(TD-DFT)로 합성된 화합물의 특징을 시뮬레이션 해 본 결과, 더 강한 전자주개 성질을 가진 Electron donor가 치환된 물질일수록 장파장으로 shift 됨을 확인 하였다. 또한 실제 실험 UV data와 비교해봤을 때 유사함을 확인 할 수 있었다. DFT / TD-DFT 사용 식: B3LYP* / 6-31G(d,p)

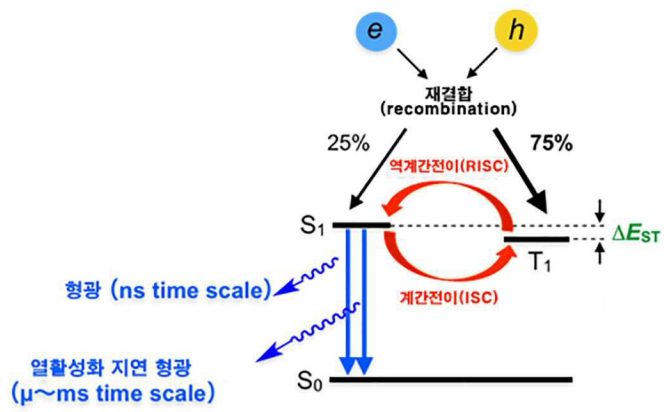
[0205] (3) TD-DFT Calculation

[0206] 각 화합물에 대한 TD-DFT를 도 15에 도시하였다. 각 화합물의 Electronic Transitions을 예측해 본 결과, 200-600nm 부근에서 n→π*, π→π* transition을 보이고, 이를 토대로 UV data 를 예측하여 실제 실험 UV data 와 비교해봤을 때 거의 유사함을 확인 하였다. DFT / TD-DFT 사용 식: B3LYP* / 6-31G(d,p)

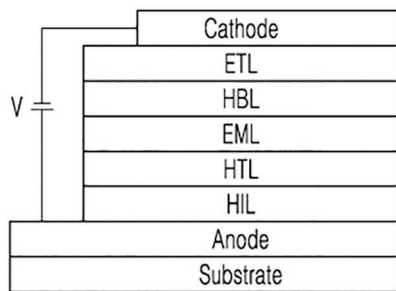
[0207] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 더욱 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 반드시 이러한 실시예로 국한되는 것은 아니고, 본 발명의 기술사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양하게 변형 실시될 수 있다. 따라서, 본 발명에 개시된 다양한 실시예는 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 그러므로, 이상에서 기술한 다양한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 보호 범위는 청구 범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

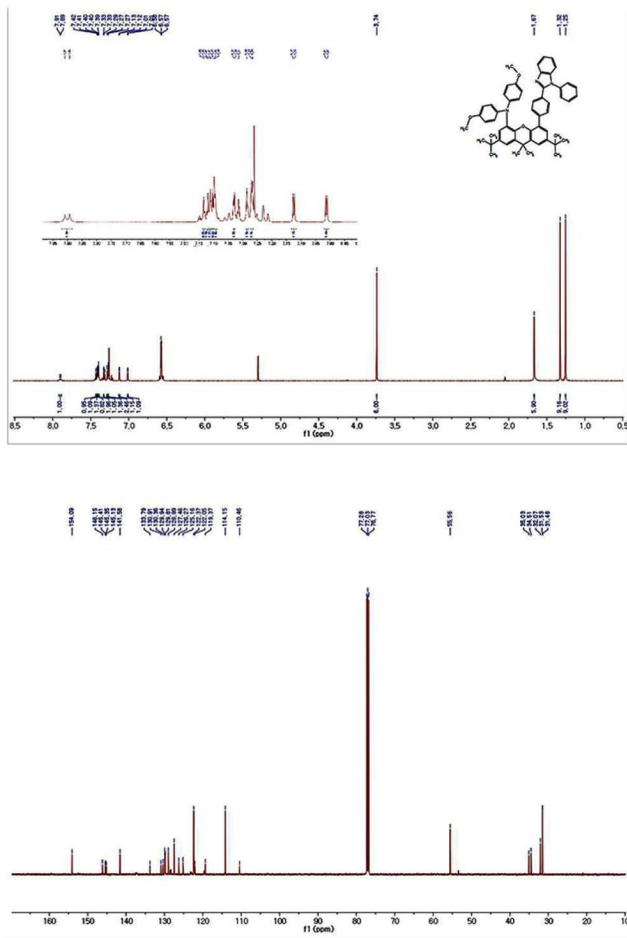
도면1



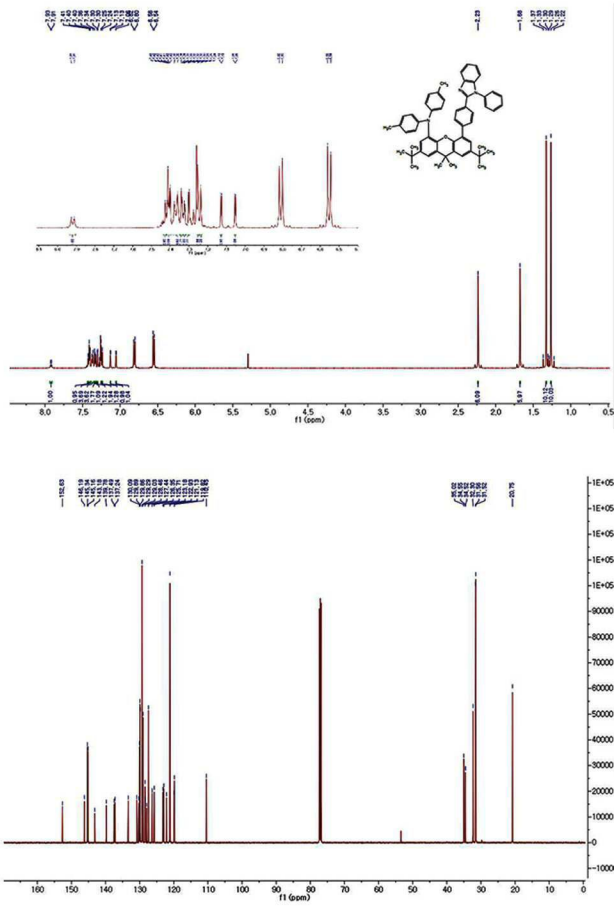
도면2



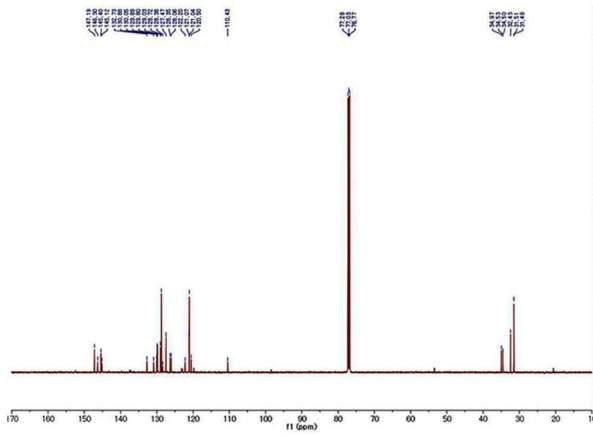
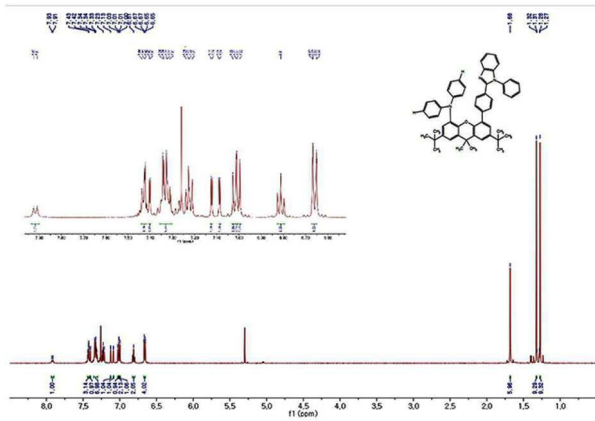
도면3



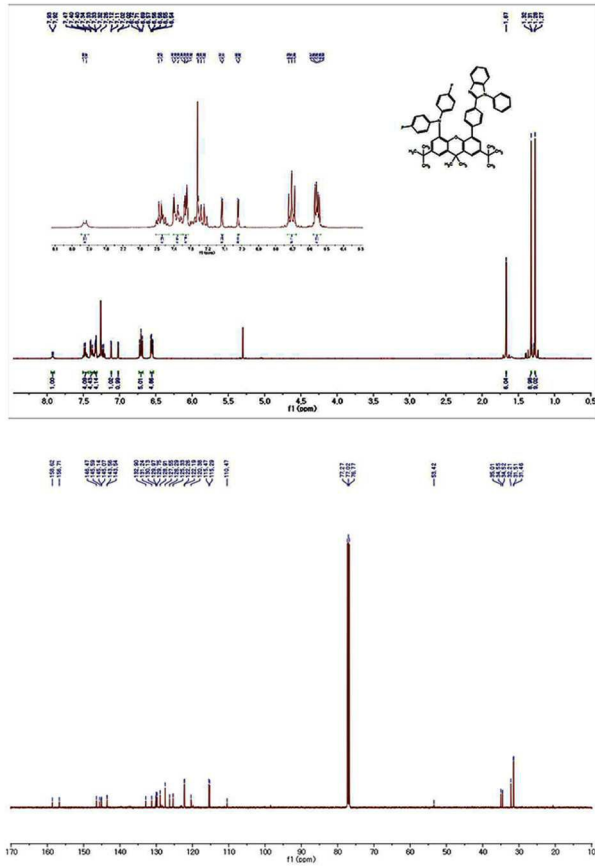
도면4



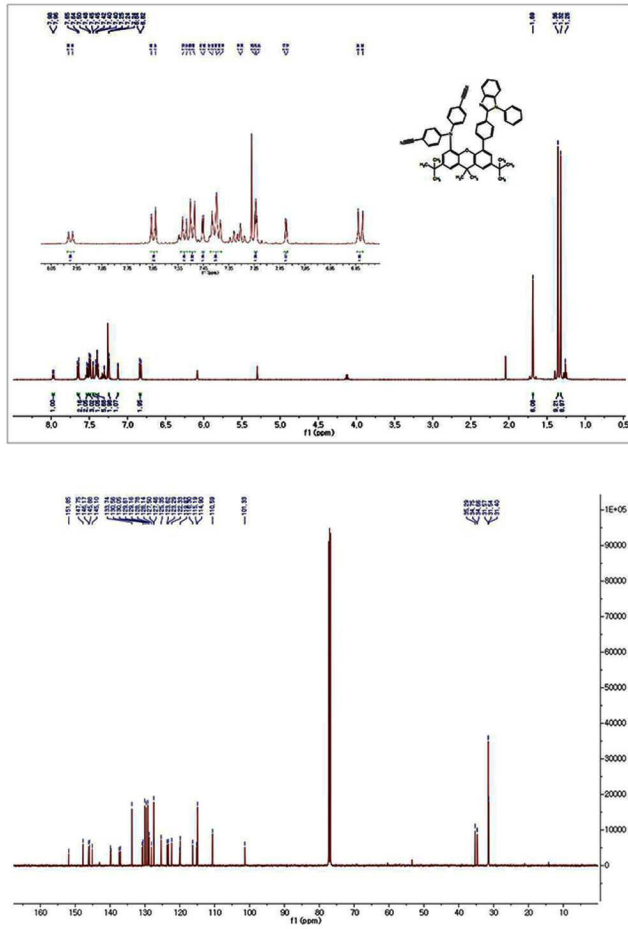
도면5



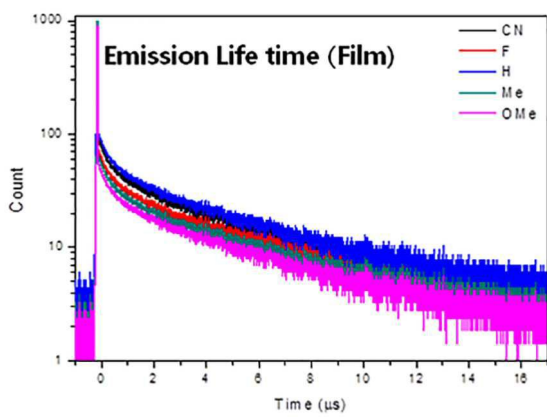
도면6



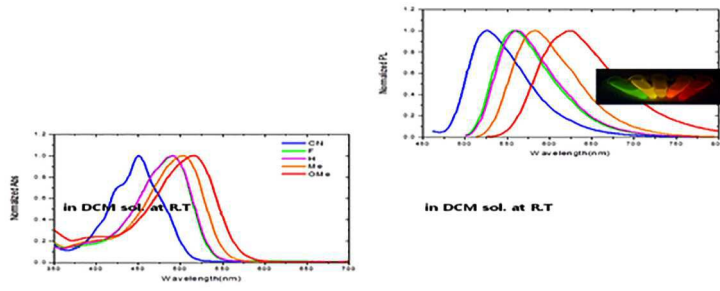
도면7



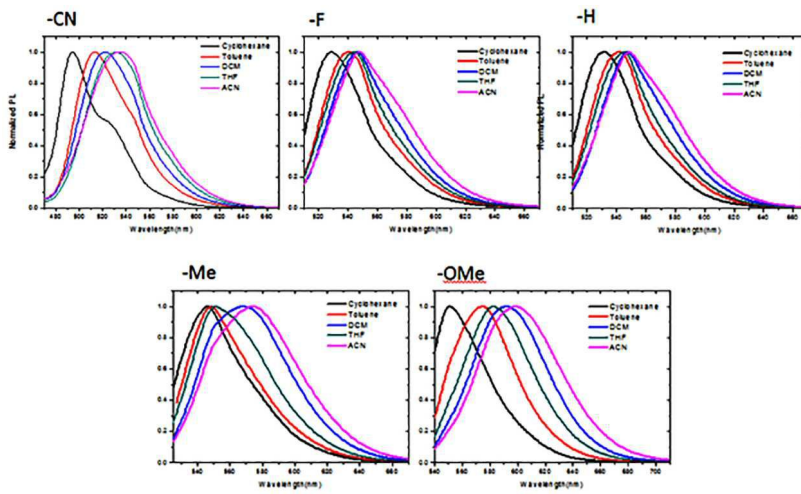
도면8



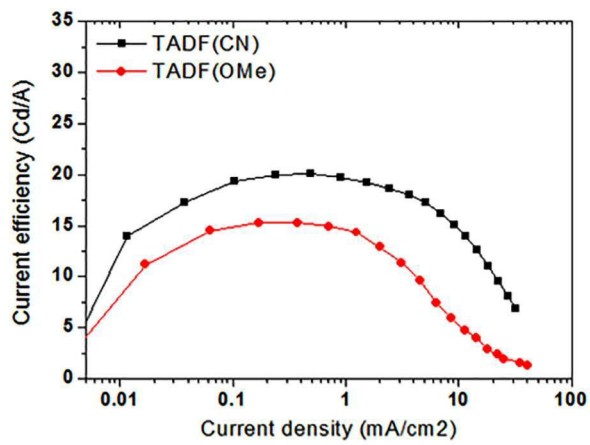
도면9



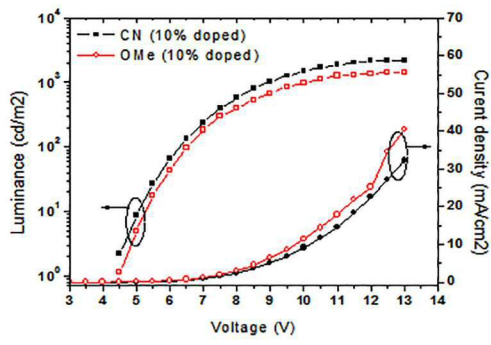
도면10



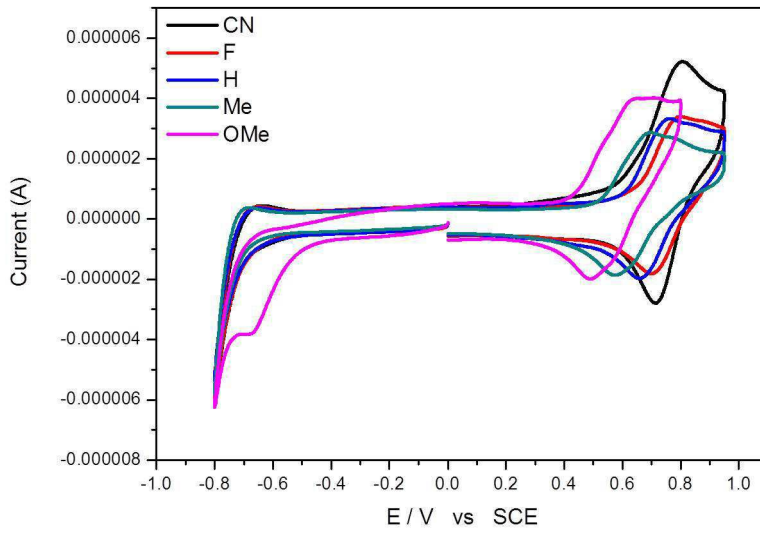
도면11



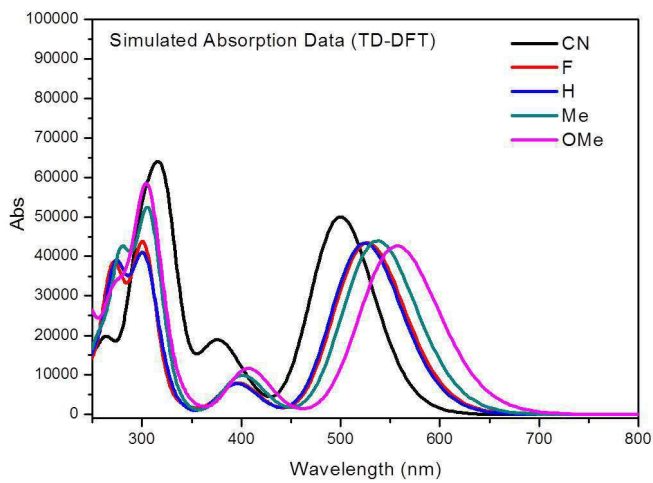
도면12



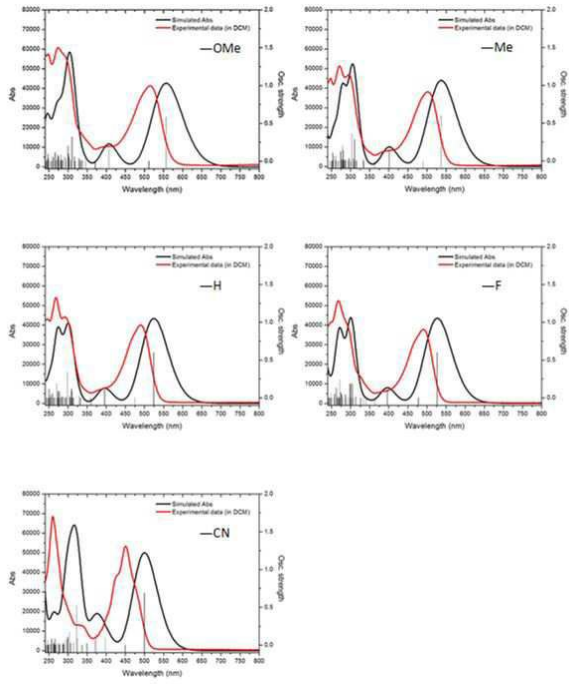
도면13



도면14



도면15



专利名称(译)	tadf COMPOUND和OLED相同		
公开(公告)号	KR1020200022811A	公开(公告)日	2020-03-04
申请号	KR1020180098911	申请日	2018-08-24
[标]申请(专利权)人(译)	IND学术合作FOUND大邱UNIV		
申请(专利权)人(译)	大邱大学学术合作		
[标]发明人	위경량 안민아		
发明人	위경량 배건오 안민아		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0071 H01L51/5012		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种能够通过空间电荷转移(TSCT)进行调节的新型热活化延迟荧光(TADF)化合物以及包括该化合物的有机发光器件(OLED),更具体地,涉及一种新型TADF化合物,其包括 本发明涉及一种有机发光器件,包括一种能够调节TSCT,调节供体和受体之间的距离和类型以调节带隙并选择性地颜色调节的骨架和有机发光器件。

