



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월20일

(11) 등록번호 10-2068415

(24) 등록일자 2020년01월14일

(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 51/0067 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0087817

(22) 출원일자 2018년07월27일

심사청구일자 2018년07월27일

(65) 공개번호 10-2019-0013603

(43) 공개일자 2019년02월11일

(30) 우선권주장

1020170095434 2017년07월27일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150085772 A

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

성균관대학교산학협력단

경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)

(72) 발명자

김진주

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이준엽

경기도 성남시 분당구 정자일로 55 분당두산위브 아파트, 105동 304호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정순성

전체 청구항 수 : 총 8 항

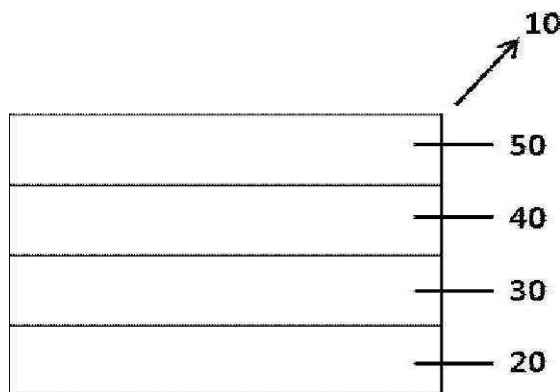
심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 지연 형광 재료 및 이를 포함하는 유기 발광 소자

(57) 요약

본 명세서는 화학식 1로 이루어진 지연 형광 재료 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0072 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1059 (2013.01)

(72) 발명자

이호중

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

홍완표

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

송옥근

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

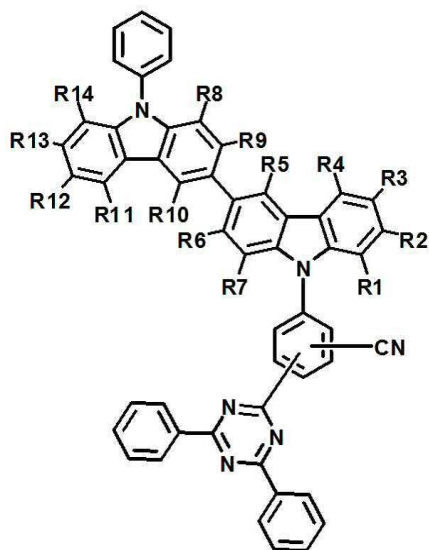
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진 지연 형광 재료:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

R1 내지 R14는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 카르보닐기; 에스테르기; 이미르기; 아미르기; 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 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 아민기; 치환 또는 비치환된 아릴포스핀기; 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 삼중항(triplet) 에너지 준위는 2.0 eV 이상인 지연 형광 재료.

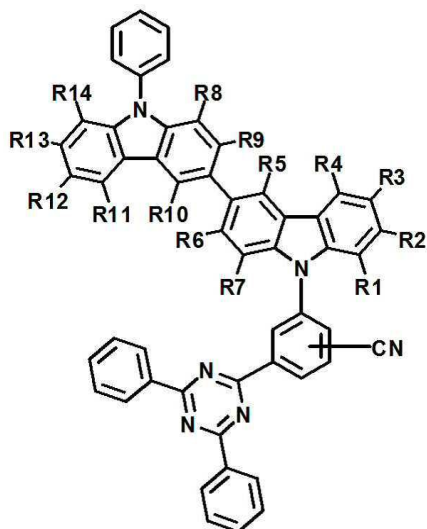
청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 일중항(singlet) 에너지 준위와 삼중항(triplet) 에너지 준위의 차는 0.3 eV 이하인 지연 형광 재료.

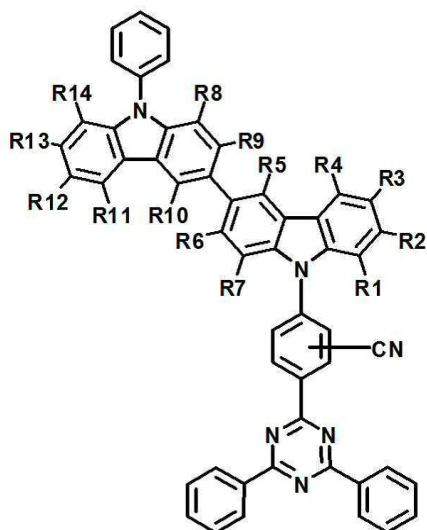
청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1 내지 1-3 중 어느 하나로 표시되는 것인 지연 형광 재료:

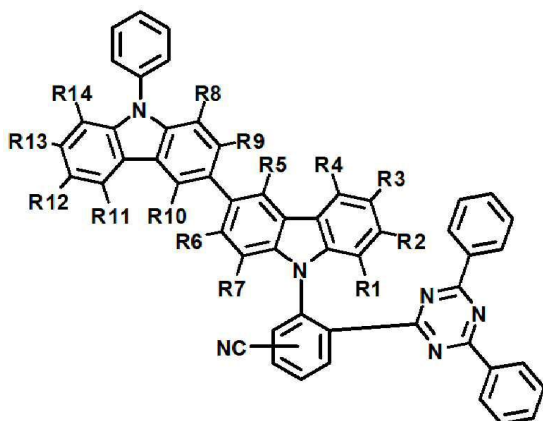
[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



[화학식 1-3]

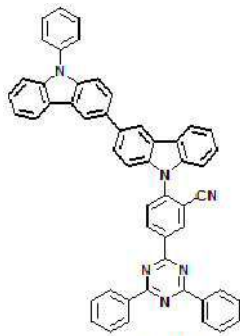


상기 화학식 1-1 내지 1-3에 있어서,

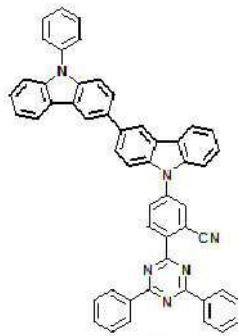
R1 내지 R14는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 5

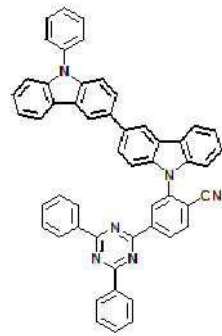
청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화합물 중에서 선택되는 것인 지연 형광 재료:



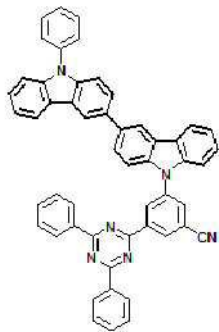
화합물 1



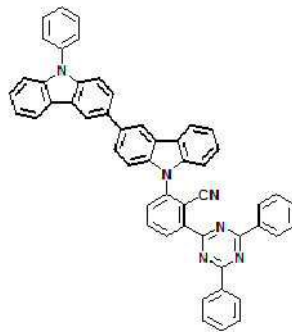
화합물 2



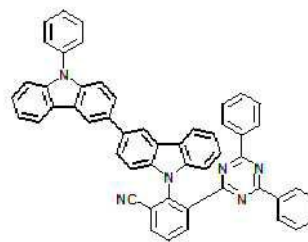
화합물 3



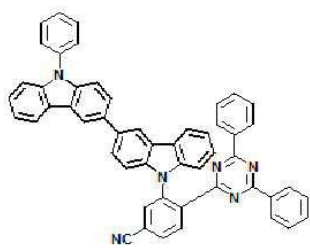
화합물 4



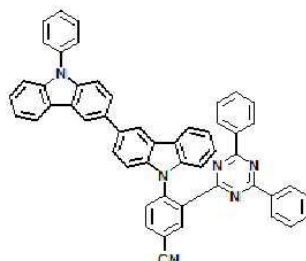
화합물 5



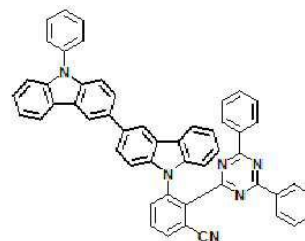
화합물 6



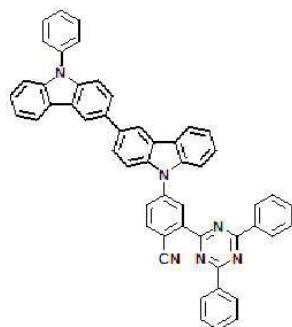
화합물 7



화합물 8



화합물 9



화합물 10

청구항 6

제1 전극; 상기 제1 전극에 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1 층 이상은 청구항 1 내지 5 중 어느 한 항의 지연 형광 재료를 포함하는 것인 유기 발광 소자.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 상기 지연 형광 재료를 포함하는 것인 유기 발광 소자.

청구항 8

청구항 6에 있어서, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 상기 지연 형광 재료를 발광층의 도편트로서 포함하는 것인 유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2017년 7월 27일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2017-0095434호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

[0002] 본 명세서는 지연 형광 재료 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 유기 발광 소자가 상용화되기 위해서는 발광재료의 효율 향상이 필요하고, 이를 위해 인광 및 지연 형광 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만, 상기 인광 재료의 경우, 높은 효율을 달성할 수 있음에도 불구하고 인광을 구현하기 위해 필요한 금속착화물의 가격이 높고 수명이 짧은 문제가 있다.

[0004] 지연 형광 재료의 경우, 최근 열활성화지연형광(TADF:Thermally Activated Delayed Fluorescence)의 개념을 도입하여 형광재료이면서도 외부양자효율이 높은 고효율 녹색 형광 재료를 발표하였다. 열활성화지연형광(TADF) 개념은 여기 삼중항 상태에서부터 여기 단일항 상태로의 역 에너지 이동을 열 활성화에 의해서 생기게 하여 형광 발광에 이르는 현상을 나타내고, 삼중항 경유로 발광이 생기기 때문에 일반적으로 수명이 긴 발광이 생기는 점에서 지연 형광으로 부른다. 지연 형광 재료는 형광발광과 인광발광을 모두 사용할 수 있으므로, 기존의 형광재료가 가지는 외부양자효율의 문제점을 해결할 수 있고 금속 착화물을 포함하지 않아도 된다는 점에서 인광 재료의 가격 문제를 해결할 수 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) Nature, 492, pp 234-238

(비특허문헌 0002) J. Am. Chem. Soc., 2012, 134 (36), pp 14706-14709

발명의 내용

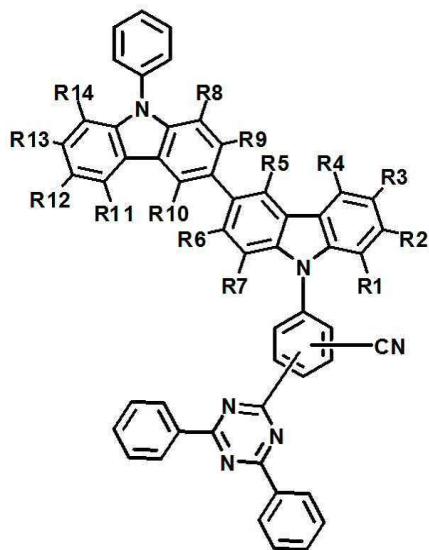
해결하려는 과제

[0006] 본 명세서는 지연 형광 재료 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진 지연 형광 재료를 제공한다.

[0008] [화학식 1]



[0009]

[0010]

상기 화학식 1에 있어서,

[0011]

R1 내지 R14는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 카르보닐기; 에스테르기; 이미드기; 아미드기; 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 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 아민기; 치환 또는 비치환된 아릴포스핀기; 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이다.

[0012]

또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 제1 전극; 상기 제1 전극에 대하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기 지연 형광 재료를 포함하는 것인 유기 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0013]

본 명세서의 일 실시상태에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진 지연 형광 재료를 사용하는 유기 발광 소자는 효율의 향상, 낮은 구동전압 및/또는 수명 특성의 향상이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0014]

도 1은 본 명세서의 일 실시상태에 따르는 유기 발광 소자(10)를 도시한 것이다.

도 2는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화합물 1의 NMR 데이터를 나타낸 도이다.

도 3은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화합물 1의 UV-vis 흡수 스펙트럼, 고체 상태에서의 광발광 스펙트럼 및 저온(Low-Temperature)상태에서의 광발광 스펙트럼이다.

도 4는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화합물 1의 순환 전류전압법 (cyclic voltammetry) 그래프이다.

도 5는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화합물 2의 NMR 데이터를 나타낸 도이다.

도 6은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화합물 2의 UV-vis 흡수 스펙트럼, 고체 상태에서의 광발광 스펙트럼 및 저온(Low-Temperature)상태에서의 광발광 스펙트럼이다.

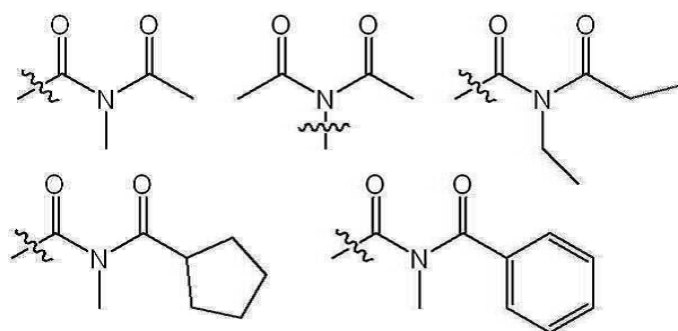
도 7은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화합물 2의 순환 전류전압법 (cyclic voltammetry) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

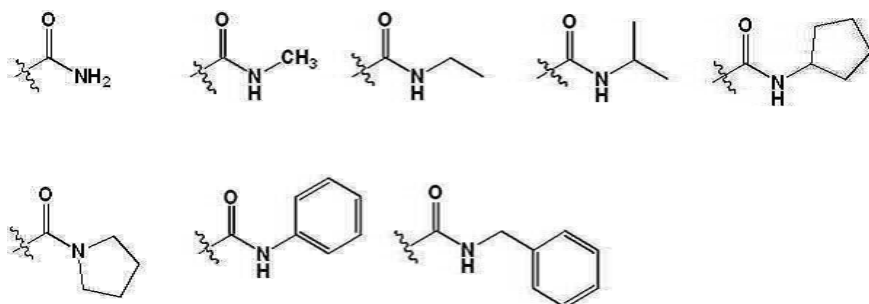
[0015]

본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진 지연 형광 재료를 제공한다.

- [0016] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물은 전자 받개로 작용하는 시아노기 및 트리아진기가 도입되어 전자 주입이 용이하며, 이를 지연 형광 재료로 포함하는 유기 발광 소자는 고효율 및 장수명의 특성을 갖는다.
- [0017] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 트리아진기와 카바졸기 사이에 시아노기가 치환된 페닐렌기를 링커로 도입하여, 전지주입 특성이 강화되어 이를 발광층으로 사용하는 유기 발광 소자는 소자의 효율이 향상될 수 있다.
- [0018] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1의 시아노기가 전자받개(Acceptor)로 작용하는 트리아진기 보다 전자주개(Donor)로 작용하는 비스카바졸 쪽에 가까이 위치하는 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진 지연 형광 재료를 유기 발광 소자에 적용하였을 때, 소자의 수명이 향상되는 효과가 있다.
- [0019] 본 명세서에서 지연 형광은 엑시톤이 삼중항 여기 상태(T_1)로부터 일중항 여기 상태(S_1)로 변환(converting)하여 일중항 여기 상태(S_1)에서 형광을 발광하는 것을 의미한다. 지연형광은 발광스펙트럼의 피크 위치가 형광과 같지만 감쇠시간(decay time)이 길다는 점에서 형광과 구분되며, 감쇠시간은 길지만 발광스펙트럼의 피크 위치가 인광 스펙트럼과 S_1-T_1 에너지의 차이만큼 다르다는 점에서 인광과 구별된다.
- [0020] 본 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0021] 본 명세서에 있어서 치환기의 예시들은 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0022] 상기 "치환"이라는 용어는 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0023] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 니트로기; 이미드기; 아미드기; 카르보닐기; 에스테르기; 히드록시기; 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 실릴기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 아민기; 치환 또는 비치환된 아릴포스핀기; 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 및 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되었거나 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 바이페닐기일 수 있다. 즉, 바이페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수 있다.
- [0024] 본 명세서에 있어서, 할로젠기는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 될 수 있다.
- [0025] 본 명세서에 있어서, 이미드기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 30인 것이 바람직하다. 구체적으로 하기와 같은 구조의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



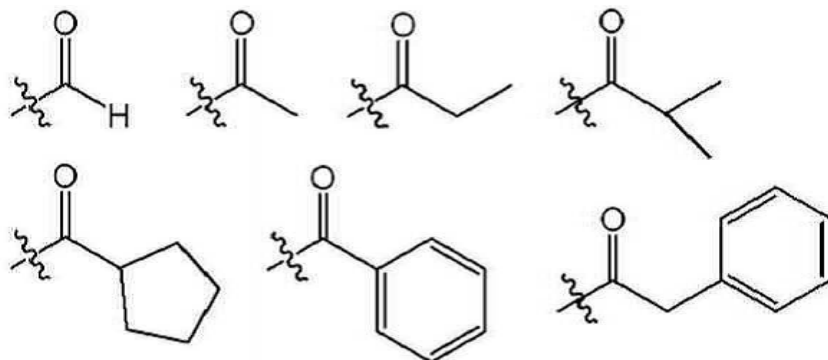
- [0026]
- [0027] 본 명세서에 있어서, 아미드기는 아미드기의 질소가 수소, 탄소수 1 내지 30의 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환될 수 있다. 구체적으로, 하기 구조식의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0028]

[0029]

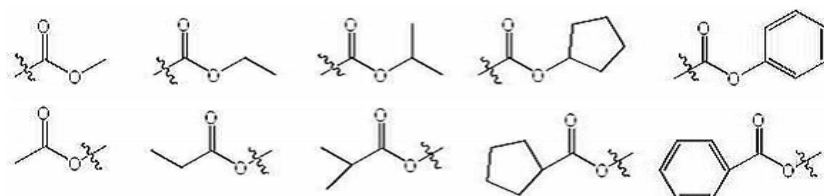
본 명세서에서 카르보닐기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 30인 것이 바람직하다. 구체적으로 하기와 같은 구조의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0030]

[0031]

본 명세서에 있어서, 에스테르기는 에스테르기의 산소가 탄소수 1 내지 25의 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환될 수 있다. 구체적으로, 하기 구조식의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0032]

[0033]

본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 30인 것이 바람직하다. 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, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 시클로헵틸메틸, 시클로헥실메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필헵틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0034]

본 명세서에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 30인 것이 바람직하며, 구체적으로 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 한정되는 것은 아니다.

[0035]

본 명세서에 있어서, 상기 알콕시기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알콕시기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 30인 것이 바람직하다. 구체적으로, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036]

본 명세서에 있어서, 아민기는 -NH₂; 알킬아민기; N-알킬아릴아민기; 아릴아민기; N-아릴헤테로아릴아민기; N-

알킬헥테로아릴아민기 및 헥테로아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 1 내지 30인 것이 바람직하다. 아민기의 구체적인 예로는 메틸아민기, 디메틸아민기, 에틸아민기, 디에틸아민기, 페닐아민기, 나프틸아민기, 바이페닐아민기, 안트라세닐아민기, 9-메틸-안트라세닐아민기, 디페닐아민기, N-페닐나프틸아민기, 디톨릴아민기, N-페닐톨릴아민기, 트리페닐아민기, N-페닐바이페닐아민기; N-페닐나프틸아민기; N-바이페닐나프틸아민기; N-나프틸플루오레닐아민기; N-페닐페난트레닐아민기; N-바이페닐페난트레닐아민기; N-페닐플루오레닐아민기; N-페닐터페닐아민기; N-페난트레닐플루오레닐아민기; N-바이페닐플루오레닐아민기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 본 명세서에 있어서, N-알킬아릴아민기는 아민기의 N에 알킬기 및 아릴기가 치환된 아민기를 의미한다.

[0038] 본 명세서에 있어서, N-아릴헥테로아릴아민기는 아민기의 N에 아릴기 및 헥테로아릴기가 치환된 아민기를 의미한다.

[0039] 본 명세서에 있어서, N-알킬헥테로아릴아민기는 아민기의 N에 알킬기 및 헥테로아릴기가 치환된 아민기를 의미한다.

[0040] 본 명세서에 있어서, 알킬아민기, N-아릴알킬아민기, 알킬티옥시기, 알킬술폭시기, N-알킬헥테로아릴아민기 중의 알킬기는 전술한 알킬기의 예시와 같다. 구체적으로 알킬티옥시기로는 메틸티옥시기, 에틸티옥시기, tert-부틸티옥시기, 헥실티옥시기, 옥틸티옥시기 등이 있고, 알킬술폭시기로는 메실, 에틸술폭시기, 프로필술폭시기, 부틸술폭시기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 본 명세서에 있어서, 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 30인 것이 바람직하다. 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, 스티레닐기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 본 명세서에 있어서, 실릴기는 구체적으로 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 본 명세서에 있어서, 붕소기는 -BR₁₀₀R₁₀₁일 수 있으며, 상기 R₁₀₀ 및 R₁₀₁은 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 니트릴기; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 단환 또는 다환의 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 단환 또는 다환의 아릴기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 단환 또는 다환의 헥테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

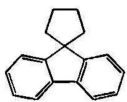
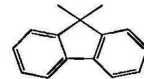
[0044] 본 명세서에 있어서, 포스핀옥사이드기는 구체적으로 디페닐포스핀옥사이드기, 디나프틸포스핀옥사이드 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

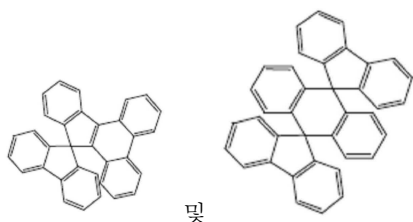
[0045] 본 명세서에 있어서, 아릴기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 6 내지 30인 것이 바람직하며, 상기 아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있다.

[0046] 상기 아릴기가 단환식 아릴기인 경우 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 6 내지 30인 것이 바람직하다. 구체적으로 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0047] 상기 아릴기가 다환식 아릴기인 경우 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 10 내지 30인 것이 바람직하다. 구체적으로 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 트리페닐기, 파이레닐기, 페날레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기, 플루오란테닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0048] 본 명세서에 있어서, 상기 플루오레닐기는 치환될 수 있으며, 인접한 기들이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0049] 상기 플루오레닐기가 치환되는 경우, , , , ,



및

등이 될 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 본 명세서에 있어서, "인접한" 기는 해당 치환기가 치환된 원자와 직접 연결된 원자에 치환된 치환기, 해당 치환기와 입체구조적으로 가장 가깝게 위치한 치환기, 또는 해당 치환기가 치환된 원자에 치환된 다른 치환기를 의미할 수 있다. 예컨대, 벤젠고리에서 오르토(ortho)위치로 치환된 2개의 치환기 및 지방족 고리에서 동일 탄소에 치환된 2개의 치환기는 서로 "인접한" 기로 해석될 수 있다.

[0051] 본 명세서에 있어서, 아릴옥시기, 아릴티옥시기, 아릴술포시기, N-아릴알킬아민기, N-아릴헤테로아릴아민기 및 아릴포스핀기 중의 아릴기는 전술한 아릴기의 예시와 같다. 구체적으로 아릴옥시기로는 페녹시기, p-토릴옥시기, m-토릴옥시기, 3,5-디메틸-페녹시기, 2,4,6-트리메틸페녹시기, p-tert-부틸페녹시기, 3-바이페닐옥시기, 4-바이페닐옥시기, 1-나프틸옥시기, 2-나프틸옥시기, 4-메틸-1-나프틸옥시기, 5-메틸-2-나프틸옥시기, 1-안트릴옥시기, 2-안트릴옥시기, 9-안트릴옥시기, 1-페난트릴옥시기, 3-페난트릴옥시기, 9-페난트릴옥시기 등이 있고, 아릴티옥시기로는 페닐티옥시기, 2-메틸페닐티옥시기, 4-tert-부틸페닐티옥시기 등이 있으며, 아릴술포시기로는 벤젠술포시기, p-톨루엔술포시기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 본 명세서에 있어서, 아릴아민기의 예로는 치환 또는 비치환된 모노아릴아민기, 또는 치환 또는 비치환된 디아릴아민기가 있다. 상기 아릴아민기 중의 아릴기는 단환식 아릴기일 수 있고, 다환식 아릴기일 수 있다. 상기 아릴기가 2 이상을 포함하는 아릴아민기는 단환식 아릴기, 다환식 아릴기, 또는 단환식 아릴기와 다환식 아릴기를 동시에 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 아릴아민기 중의 아릴기는 전술한 아릴기의 예시 중에서 선택될 수 있다.

[0053] 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴기는 탄소가 아닌 원자, 이종원자를 1 이상 포함하는 것으로서, 구체적으로 상기 이종 원자는 O, N, Se 및 S 등으로 이루어진 군에서 선택되는 원자를 1 이상 포함할 수 있다. 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 2 내지 30인 것이 바람직하며, 상기 헤테로아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있다. 헤테로고리기의 예로는 티오펜기, 플라닐기, 피롤기, 이미다졸릴기, 티아졸릴기, 옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 피리딜기, 바이피리딜기, 피리미딜기, 트리아지닐기, 트리아졸릴기, 아크리딜기, 피리다지닐기, 피라지닐기, 퀴놀릴기, 퀴나졸릴기, 퀴놀살릴기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미딜기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀릴기, 인돌릴기, 카바졸릴기, 벤즈옥사졸릴기, 벤즈이미다졸릴기, 벤조티아졸릴기, 벤조카바졸릴기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조플라닐기, 페난쓰롤리닐기(phenanthroline), 이소옥사졸릴기, 티아디아졸릴기, 페노티아지닐기 및 디벤조플라닐기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴아민기의 예로는 치환 또는 비치환된 모노헤테로아릴아민기, 또는 치환 또는 비치환된 디헤테로아릴아민기가 있다. 상기 헤테로아릴기가 2 이상을 포함하는 헤테로아릴아민기는 단환식 헤테로아릴기, 다환식 헤테로아릴기, 또는 단환식 헤테로아릴기와 다환식 헤테로아릴기를 동시에 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 헤테로아릴아민기 중의 헤테로아릴기는 전술한 헤테로아릴기의 예시 중에서 선택될 수 있다.

[0055] 본 명세서에 있어서, N-아릴헤테로아릴아민기 및 N-알킬헤테로아릴아민기 중의 헤테로아릴기의 예시는 전술한 헤테로아릴기의 예시와 같다.

[0056] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 화합물 내에 각각 트리아진기와 같은 전자받개(Acceptor)와 전자주개(Donor)로 작용하는 비스카바졸을 동시에 가지며, 이러한 치환기들을 적절한 위치에 도입함으로써, 전체적인 화합물의 일중항 상태와 삼중항 상태의 에너지 차이를 적절히 조절할 수 있다. 이를 통해, 열활성화 지연형광(TADF)를 나타낼 수 있다.

[0057] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 삼중항(triplet) 에너지 준위는 2.0 eV 이상이고, 구체적으로 2.0 eV 이상 3 eV 이하이며, 더욱더 구체적으로, 2.4 eV 이상 2.9 eV 이하이다. 상기 삼중항 에너지 준위가 상기 범위를 만족하는 경우, 구동전압이 낮고, 장수명을 가지며, 발광 효율이 우수한 유기 발광 소자를 구현할 수 있다.

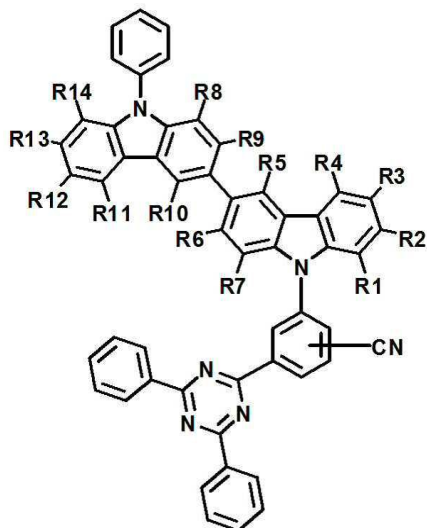
[0058] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 일중항(singlet) 에너지 준위와 삼중항(triplet) 에너지 준위의 차는 0.3 eV 이하이고, 구체적으로 0.25 eV 이하 0.01 eV 이상이고, 더욱더 구체적으로 0.2 eV 이하 0.05 eV 이상이다. 상기 일중항(singlet) 에너지 준위와 삼중항(triplet) 에너지 준위의 차는 일

중항(singlet) 에너지 준위-삼중항(triplet) 에너지 준위의 절대값을 의미한다. 상기 일중항(singlet) 에너지 준위와 삼중항(triplet) 에너지 준위의 차가 상기 범위를 만족하는 경우, 분자 내 궤도 겹침(orbital overlap)을 효과적으로 차단하여, 일중항과 삼중항이 겹쳐지지 않도록 하여, 매우 낮은 상기 차이값을 가질 수 있다. 이를 통해, 상온에서도 삼중항 여기(excited) 상태에서부터 열활성을 통한 일중항 여기 상태로의 역계간전이(Reverse Intersystem Crossing)가 가능하게 되어, 지연 형광을 나타낼 수 있다.

[0059] 상기 삼중항 에너지 준위 및 일중항 에너지 준위는 당기술분야에 알려진 방법을 사용하여 측정할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

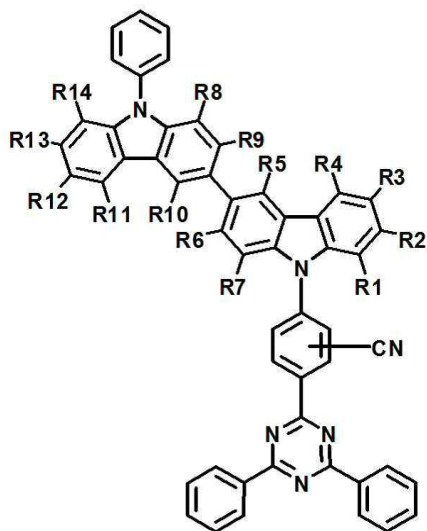
[0060] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1 내지 1-3 중 어느 하나로 표시된다.

[0061] [화학식 1-1]



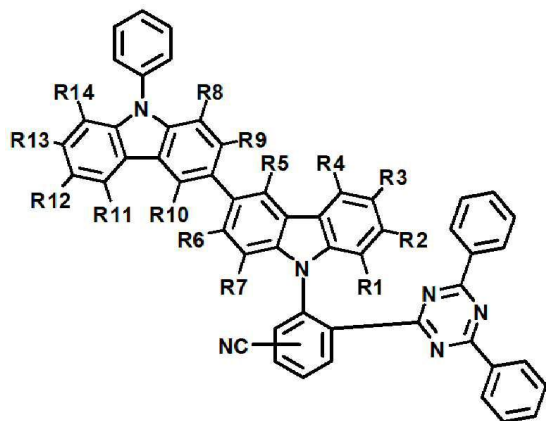
[0062]

[0063] [화학식 1-2]



[0064]

[0065] [화학식 1-3]



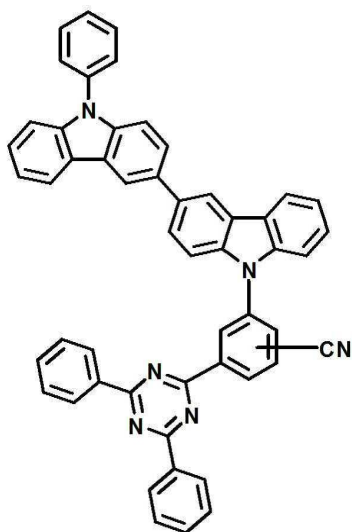
[0066]

[0067] 상기 화학식 1-1 내지 1-3에 있어서, R1 내지 R14는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 동일하다.

[0068] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R1 내지 R14는 수소이다.

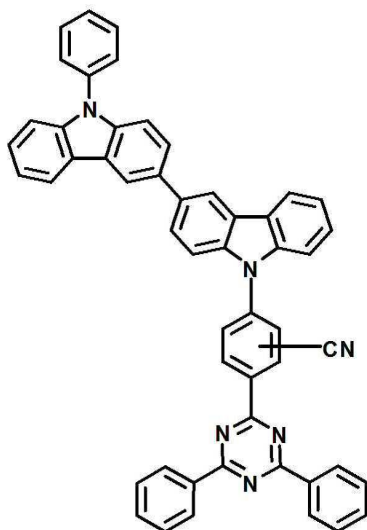
[0069] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-4 내지 1-6 중 어느 하나로 표시된다.

[0070] [화학식 1-4]



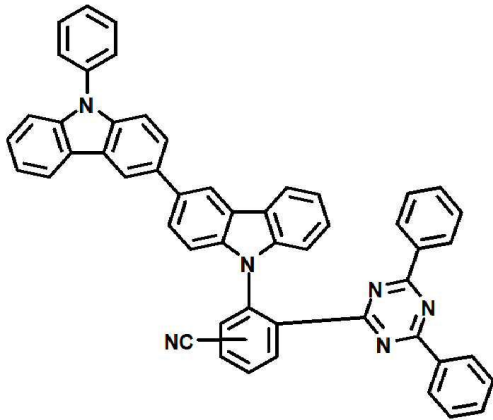
[0071]

[0072] [화학식 1-5]



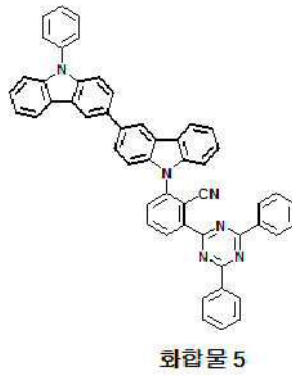
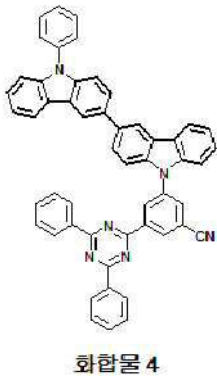
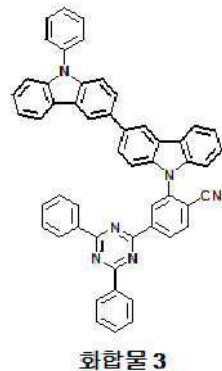
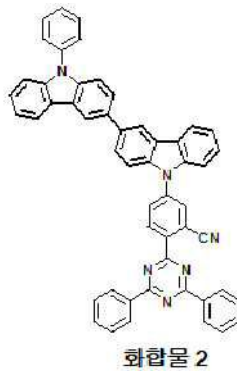
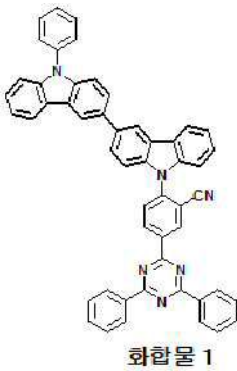
[0073]

[0074] [화학식 1-6]

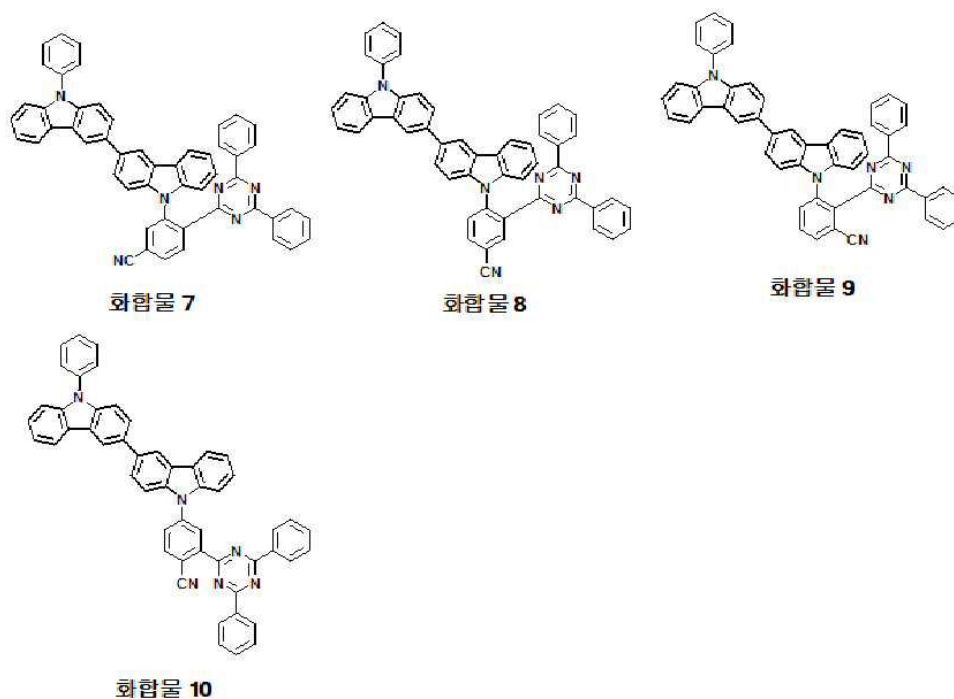


[0075]

[0076] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1은 하기 화합물 중에서 선택된다.



[0077]



[0078]

[0079]

본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진 지연 형광 재료를 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

[0080]

본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 제1 전극; 상기 제1 전극에 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1 층 이상은 전술한 지연 형광 재료를 포함하는 것인 유기 발광 소자를 제공한다.

[0081]

본 명세서에 있어서, 어떤 부재가 다른 부재 "상"에 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0082]

본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 본 명세서의 유기 발광 소자의 유기물층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다. 예컨대, 본 발명의 유기 발광 소자는 유기물층으로서 정공주입층, 정공수송층, 전자차단층, 발광층, 정공차단층, 전자수송층, 전자주입층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나 유기 발광 소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적거나 많은 수의 유기층을 포함할 수 있다.

[0083]

예컨대, 본 명세서의 유기 발광 소자의 구조는 도 1에 나타난 것과 같은 구조를 가질 수 있으나 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0084]

도 1에는 기관(20) 위에 제1 전극(30), 발광층(40) 및 제2 전극(50)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자(10)의 구조가 예시 되어 있다. 상기 도 1은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자의 예시적인 구조이며, 다른 유기물층을 더 포함할 수 있다.

[0085]

본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 전술한 지연 형광 재료를 포함한다.

[0086]

본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 전술한 지연 형광 재료를 발광층의 도펀트로서 포함한다.

[0087]

본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 발광층의 발광 물질은 정공 수송층과 전자수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 상기 발광층은 전술한 지연 형광 재료를 발광층의 도펀트로서 포함하고, 여기 홀결합에너지 및 여기 삼중항 에너지의 적어도 어느 하나가 전술한 지연 형광 재료의 발광 재료보다 높은 값을 가지고, 정공 수송능, 전자 수송능을 가지며, 또한 발광의 장파장화를 방지하고, 높은 유리전이 온도를 가지는 유기 화합물을 호스트로서 포함할 수 있다.

[0088]

본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 도펀트 및 호스트를

1:99 내지 40:60의 중량비로 포함한다.

- [0089] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 전술한 지연 형광 재료를 포함하는 도펀트, 및 호스트를 1:99 내지 40:60의 중량비로 포함한다.
- [0090] 본 명세서의 유기 발광 소자는 발광층이 본 명세서의 지연 형광 재료, 즉, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진 지연 형광 재료를 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려져 있는 재료와 방법으로 제조될 수 있다.
- [0091] 상기 유기 발광 소자가 복수개의 유기물층을 포함하는 경우, 상기 유기물층은 동일한 물질 또는 다른 물질로 형성될 수 있다.
- [0092] 예컨대, 본 명세서의 유기 발광 소자는 기판 상에 제1 전극, 유기물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층시킴으로써 제조할 수 있다. 이 때 스퍼터링법(sputtering)이나 전자빔 증발법(e-beam evaporation)과 같은 물리 증착 방법(PVD: physical Vapor Deposition)을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 제1 전극을 형성하고, 그 위에 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 제2 전극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다. 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 제2 전극 물질부터 유기물층, 제1 전극 물질을 차례로 증착시켜 유기 발광 소자를 만들 수 있다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물은 유기 발광 소자의 제조시 진공 증착법 뿐만 아니라 용액 도포법에 의하여 유기물층으로 형성될 수 있다. 여기서, 용액 도포법이라 함은 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯프린팅, 스크린 프린팅, 스프레이법, 롤 코팅 등을 의미하지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0093] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 전극은 양극이고, 상기 제2 전극은 음극이다.
- [0094] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 제1 전극은 음극이고, 상기 제2 전극은 양극이다.
- [0095] 상기 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공 주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 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; ZnO:Al 또는 SnO₂ : Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDOT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0096] 상기 음극 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/Al, Mg/Ag과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0097] 상기 정공주입층은 전극으로부터 정공을 주입하는 층으로, 정공 주입 물질로는 정공을 수송하는 능력을 가져 양극에서의 정공 주입효과, 발광층 또는 발광재료에 대하여 우수한 정공 주입 효과를 갖고, 발광층에서 생성된 여기자의 전자주입층 또는 전자주입재료에의 이동을 방지하며, 또한, 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공 주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrin), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 퀴나크리돈(quinacridone)계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0098] 상기 정공수송층은 정공주입층으로부터 정공을 수취하여 발광층까지 정공을 수송하는 층으로, 정공 수송 물질로는 양극이나 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 전자수송층은 전자주입층으로부터 전자를 수취하여 발광층까지 전자를 수송하는 층으로 전자 수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq₃를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라톤-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다. 전자 수송층은 종래기술에 따라 사용된 바와 같

이 임의의 원하는 캐소드 물질과 함께 사용할 수 있다. 특히, 적절한 캐소드 물질의 예는 낮은 일함수를 가지고 알루미늄층 또는 실버층이 뒤따르는 통상적인 물질이다. 구체적으로 세슘, 바륨, 칼슘, 이테르븀 및 사마륨이고, 각 경우 알루미늄 층 또는 실버층이 뒤따른다.

[0100] 상기 전자주입층은 전극으로부터 전자를 주입하는 층으로, 전자를 수송하는 능력을 갖고, 음극으로부터의 전자 주입 효과, 발광층 또는 발광 재료에 대하여 우수한 전자주입 효과를 가지며, 발광층에서 생성된 여기자의 정공 주입층에의 이동을 방지하고, 또한, 박막형성능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는 플루오레논, 안트라퀴노다이메탄, 다이페노퀴논, 티오피란 다이옥사이드, 옥사졸, 옥사다리아졸, 트리아졸, 이미다졸, 페틸렌 테트라카복실산, 프레오넬리텐 메탄, 안트론 등과 그들의 유도체, 금속 착체 화합물 및 합질소 5원환 유도체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

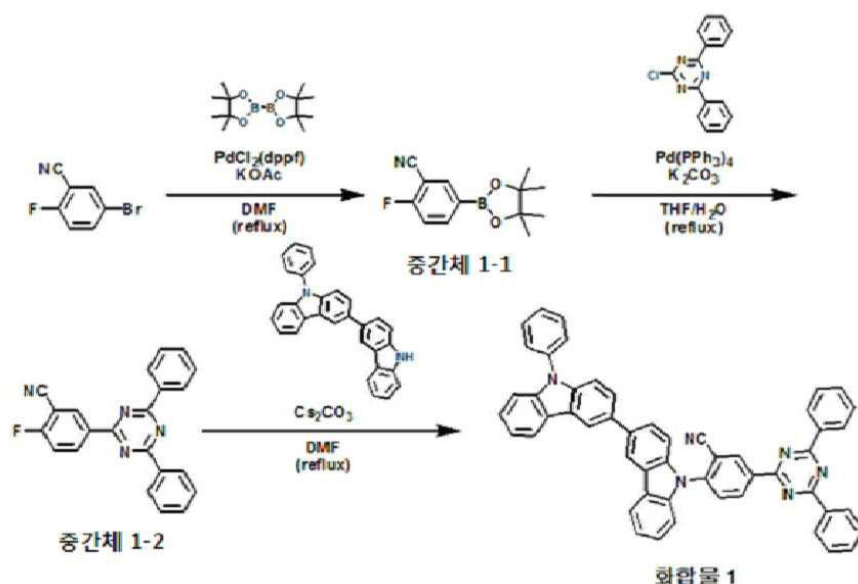
[0101] 상기 금속 착체 화합물로서는 8-하이드록시퀴놀리나토 리튬, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)아연, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)구리, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)망간, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)갈륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)클로로갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(o-크레졸라토)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(1-나프톨라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(2-나프톨라토)갈륨 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0102] 본 명세서에 따른 유기 발광 소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0103] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 지연 형광 재료는 유기 발광 소자 외에도 유기 태양 전지 또는 유기 트랜지스터에 포함될 수 있다.

[0104] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0105] <제조예 1> 화합물 1의 제조



[0106]

[0107] 1) 중간체 1-1의 제조

[0108] 5-bromo-2-fluorobenzonitrile(10g, 50.27mmol)과 Bis (pinacolato) diboron(15.32g, 60.32mmol), [1,1'-Bis(diphenylphosphino) ferrocene]dichloropalladium(II) (1.46g, 2.01mmol) 그리고 potassium acetate(9.87g, 100.54mmol)를 Dimethylformamide 100ml에 완전히 녹인 후 환류될 때까지 온도를 높이면서 교반하였다. 환류되기 시작하고 12시간 후 반응 종료하여 온도를 상온으로 낮추고 감압 하에서 농축한 후 컬럼 정제하여 9.81g 의 중간체 1-1을 제조하였다.

- [0109] $MS[M+H]^+ = 248$
- [0110] 2) 중간체 1-2의 제조
- [0111] 상기 중간체 1-1 (9.81g, 39.70mmol)과 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine(10.6g, 39.70mmol) 그리고 Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.46g, 0.40mmol)을 Tetrahydrofuran 60ml에 넣고 potassium carbonate(16.46g, 119.1mmol) 수용액과 섞어 교반하며 환류될 때까지 온도를 높였다. 환류되기 시작하고 6시간 후 반응 종료하여 온도를 상온으로 낮추고 감압 하에서 농축한 후 컬럼 정제하여 17.26g의 중간체 1-2를 제조하였다.
- [0112] $MS[M+H]^+ = 353$
- [0113] 3) 화합물 1의 제조
- [0114] 상기 중간체 1-2(17.26g, 49.02mmol)와 9-phenyl-9H,9'H-3,3'-bicarbazole(20.0g, 49.02mmol) 그리고 cesium carbonate(47.91g, 147.06mmol)을 Dimethylformamide 120ml에 넣고 온도를 높여 환류 조건에서 교반하였다. 5 시간 후 반응 종료하여 온도를 상온으로 낮추고 감압 하에서 농축한 후 컬럼 정제하여 27.94g (yield 77%)의 화합물 1을 제조하였다.
- [0115] $MS[M+H]^+ = 741$
- [0116] 상기 제조예 1에 의하여 제조된 화합물 1의 물성은 하기와 같다.
- [0117] 도 2는 상기 화합물 1의 NMR 데이터를 나타낸 도이며, NMR 데이터는 Varian Technology의 Unity Inova을 사용하여 측정하였다.
- [0118] 도 3은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화합물 1의 UV-vis 흡수 스펙트럼, 고체 상태에서의 광발광 스펙트럼 및 저온(Low-Temperature)상태에서의 광발광 스펙트럼이며, UV-vis 흡수 스펙트럼은 JASCO사의 V-730을 이용하여 측정하였으며, 흡수 스펙트럼은 200nm에서 800nm이며, 용매로는 HPLC grade THF를 사용하였고, 상기 화합물 1의 함량은 $1 \times 10^{-5} M$ 이었다. 고체 상태에서의 광발광 스펙트럼은 Perkin Elmer사의 LS-55를 이용하여 측정하였으며, excitation 파장이 370nm에서의 발광 스펙트럼은 400nm에서 660nm이며, 용매로는 HPLC grade THF를 사용하였고, 상기 화합물 1의 함량은 $1 \times 10^{-5} M$ 이었다. 저온(Low-Temperature)상태에서의 광발광 스펙트럼은 Perkin Elmer사의 LS-55를 이용하여 측정하였으며, excitation 파장이 360nm에서의 발광 스펙트럼은 400nm에서 700nm이며, 용매로는 HPLC grade THF를 사용하였고, 상기 화합물 1의 함량은 $1 \times 10^{-5} M$ 이며, 액체 질소하에 측정하였다.
- [0119] 도 2에서 고체 상태의 발광 피크 파장은 488nm이고, 저온(Low-Temperature)상태에서의 발광 피크 파장은 499nm이다.
- [0120] 도 2로 측정된 상기 화합물 1의 물성은 하기 표 1과 같다.

표 1

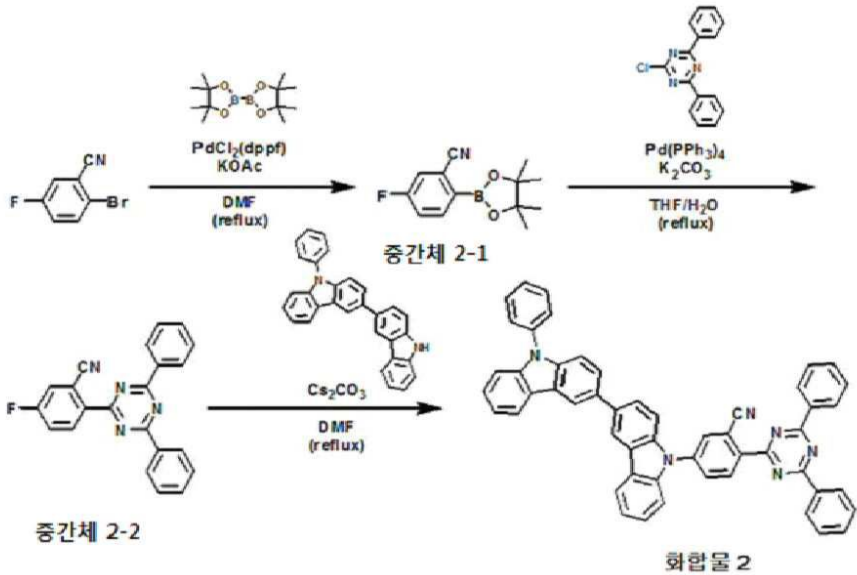
화합물 1	UV edge(nm)	UV gap (eV)	Fluorescent PL(nm)		Phosphorescent PL(nm)	
			Onset	Max	Onset	Max
	438	2.83	430	488	446	499
	Singlet energy (eV)		Triplet energy (eV)		S1-T1 (onset)	
	Onset	Max	Onset	Max	0.10	
	2.88	2.54	2.78	2.48		

- [0122] 도 4는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화합물 1의 순환 전류전압법 (cyclic voltammetry)그래프이다. 상기 데이터는 Ivium Tech사의 Iviumstat을 이용하여 측정하였으며, 용매로는 HPLC grade MC를 사용하였다. 상기 순환 전류전압법 (cyclic voltammetry)으로 얻은 화합물 1의 이온화 포텐셜, 전자 친화도 및 밴드갭은 하기 표 2와 같다.

표 2

	Ionization potential(eV)	Electron affinity(eV)	Bandgap (CV)
화합물 1	-5.81	-3.44	2.37

<제조예 2> 화합물 2의 제조



1) 중간체 2-1의 제조

상기 제조예 1의 1) 중간체 1-1의 제조에서 5-bromo-2-fluorobenzonitrile 대신 2-bromo-5-fluorobenzonitrile(10g, 50.27mmol)을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 제조하여 9.07g 의 중간체 2-1을 제조하였다.

MS[M+H]⁺ = 248

2) 중간체 2-2의 제조

상기 제조예 1의 2) 중간체 1-2의 제조에서 상기 중간체 1-1 대신 상기 중간체 2-1(9.07, 36.70mmol)을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 제조하여 10.21g 의 중간체 2-2를 제조하였다.

MS[M+H]⁺ = 353

3) 화합물 2의 제조

상기 제조예 1의 3) 화합물 1의 제조에서 상기 중간체 1-2 대신 상기 중간체 2-2(10.21g, 28.99mmol) 을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 제조하여 16.62g (yield 76%) 의 화합물 2를 제조하였다.

MS[M+H]⁺ = 741

상기 제조예 2에 의하여 제조된 화합물 2의 물성은 하기와 같다.

도 5는 상기 화합물 2의 NMR 데이터를 나타낸 도이며, NMR 데이터는 Varian Technology의 Unity Inova를 사용하여 측정하였다.

도 6은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화합물 2의 UV-vis 흡수 스펙트럼, 고체 상태에서의 광발광 스펙트럼 및 저온(Low-Temperature)상태에서의 광발광 스펙트럼이며, UV-vis 흡수 스펙트럼은 JASCO사의 V-730을 이용하여 측정하였으며, 흡수 스펙트럼은 200nm에서 800nm이며, 용매로는 HPLC grade THF를 사용하였고, 상기 화합물 2의 함량은 1X10⁻⁵M이었다. 고체 상태에서의 광발광 스펙트럼은 Perkin Elmer사의 LS-55를 이용하여 측정하였으며, excitation 파장이 390nm에서의 발광 스펙트럼은 420nm에서 750nm이며, 용매로는 HPLC grade THF를 사용하

였고, 상기 화합물 2의 함량은 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 이었다. 저온(Low-Temperature)상태에서의 광발광 스펙트럼은 Perkin Elmer사의 LS-55를 이용하여 측정하였으며, excitation 파장이 350nm에서의 발광 스펙트럼은 400nm에서 670nm이며, 용매로는 HPLC grade THF를 사용하였고, 상기 화합물 2의 함량은 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 이며, 액체 질소하에 측정하였다.

[0138] 도 6에서 고체 상태의 발광 피크 파장은 465nm이고, 저온(Low-Temperature)상태에서의 발광 피크 파장은 483nm이다.

[0139] 도 6으로 측정된 상기 화합물 2의 물성은 하기 표 3과 같다.

표 3

[0140]

	UV edge(nm)	UV gap (eV)	Fluorescent PL(nm)		Phosphorescent PL(nm)	
			Onset	Max	Onset	Max
화합물 2	417	2.97	413	465	435	483
	Singlet energy (eV)		Triplet energy (eV)		S1-T1 (onset)	
	Onset	Max	Onset	Max		
	3.00	2.66	2.85	2.56	0.15	

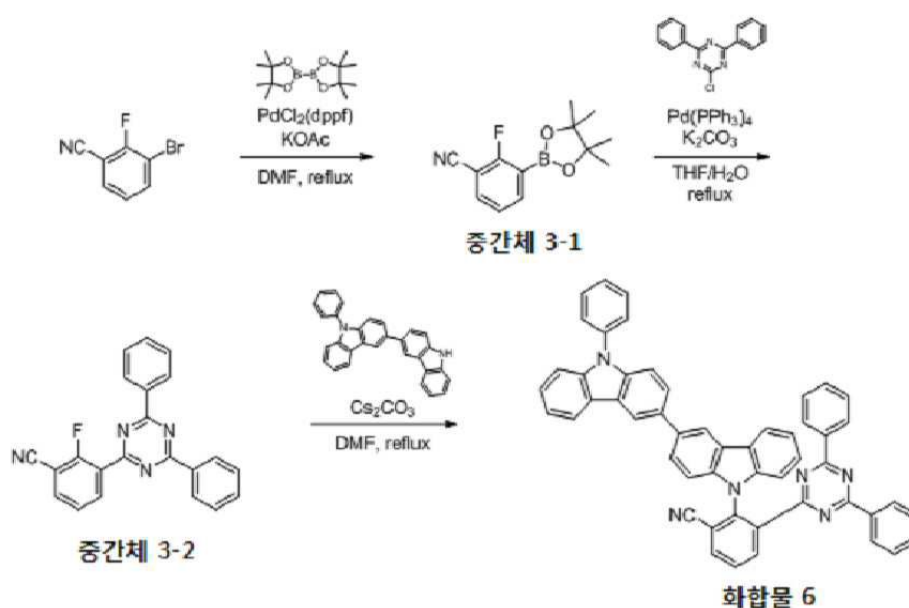
[0141] 상기 도 5는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화합물 2의 순환 전류전압법 (cyclic voltammetry)그래프이다. 상기 데이터는 Ivium Tech사의 Iviumstat을 이용하여 측정하였으며, 용매로는 HPLC grade MC를 사용하였다. 상기 순환 전류전압법 (cyclic voltammetry)으로 얻은 화합물 2의 이온화 포텐셜, 전자 친화도 및 밴드갭은 하기 표 4와 같다.

표 4

[0142]

	Ionization potential(eV)	Electron affinity(eV)	Bandgap (CV)
화합물 2	-5.76	-3.47	2.29

[0143] <제조예 3> 화합물 6의 제조

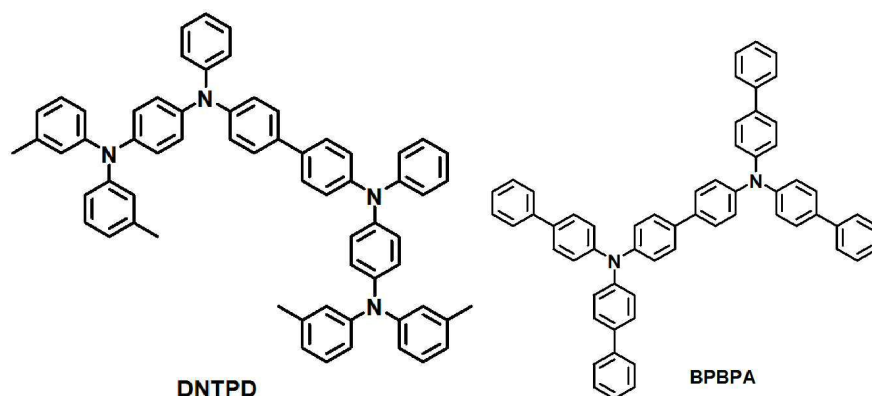


[0144]

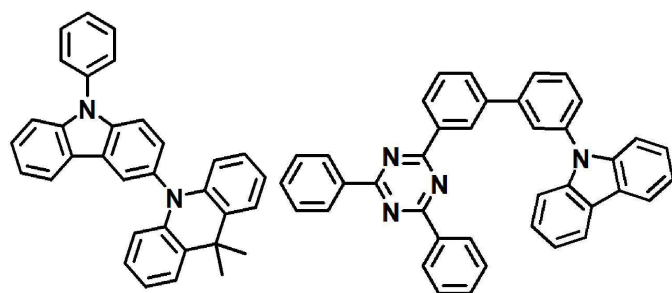
[0145] 1) 중간체 3-1의 제조

[0146] 상기 제조예 1의 1) 중간체 1-1의 제조에서 5-bromo-2-fluorobenzonitrile 대신 3-bromo-2-fluorobenzonitrile(10g, 50.27mmol)을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 제조하여 9.31g의 중간체 3-1을 제조하였다.

- [0147] $MS[M+H]^+ = 248$
- [0148] 2) 중간체 3-2의 제조
- [0149] 상기 제조예 1의 2) 중간체 1-2의 제조에서 상기 중간체 1-1 대신 상기 중간체 3-1(9.31, 37.67mmol)을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 제조하여 10.53g 의 중간체 3-2를 제조하였다.
- [0150] $MS[M+H]^+ = 353$
- [0151] 3) 화합물 6의 제조
- [0152] 상기 제조예 1의 3) 화합물 1의 제조에서 상기 중간체 1-2 대신 상기 중간체 3-2(10.53g, 29.91mmol)를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 제조하여 17.05g (yield 77%) 의 화합물 6을 제조하였다.
- [0153] $MS[M+H]^+ = 741$
- [0154] [실시예 1-1]
- [0155] ITO(indium tin oxide)가 1,000Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 이 때, 세제로는 피셔사(Fischer Co.) 제품을 사용하였으며, 증류수로는 밀러포어사(Millipore Co.) 제품의 필터(Filter)로 2차로 걸러진 증류수를 사용하였다. ITO를 30분간 세척한 후 증류수로 2회 반복하여 초음파 세척을 10분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후, 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 수송시켰다. 또한, 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 수송시켰다.
- [0156] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 하기 N1,N1'-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(N1-phenyl-N4,N4-dimethylbenzene-1,4-diamine)[DNTPD]을 600Å의 두께로 열진공증착하여 정공 주입층을 형성하였다. 상기 정공 주입층 위에 하기 N4,N4,N4',N4'-tetra([1,1'-biphenyl]-4-yl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine[BPBPA]을 50Å 및 하기 9,9-dimethyl-10-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-9,10-dihydroacridine[PCZAC] 600Å을 순차적으로 진공 증착 하여 정공 수송층을 형성하였다. 이어서, 상기 정공 수송층 위에 막 두께 200Å으로 하기 9-(3'-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-9H-carbazole[DCz]과 상기 화합물 1을 100:3의 중량비로 진공증착하여 발광층을 형성하였다.
- [0157] 상기 발광층 위에 하기 2,8-bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)dibenzo[b,d]furan[DBFTrz]과 하기 2-(4-(9,10-di(naphthalen-2-yl)anthracen-2-yl)phenyl)-1-phenyl-1H-benzo[d]imidazole[ZADN]을 순차적으로 350Å의 두께로 전자 수송층을 형성하였다. 상기 전자 수송층 위에 순차적으로 10Å 두께로 리튬 플루라이드(LiF)와 1,000Å 두께로 알루미늄을 증착하여 전자 주입층 및 음극을 형성하였다.
- [0158] 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 0.4 내지 0.9 Å/sec를 유지하였고, 음극의 리튬플루오라이드는 0.3 Å/sec, 알루미늄은 2 Å/sec의 증착 속도를 유지하였으며, 증착시 진공도는 1×10^{-7} 내지 5×10^{-8} torr를 유지하여, 유기 발광 소자를 제작하였다.

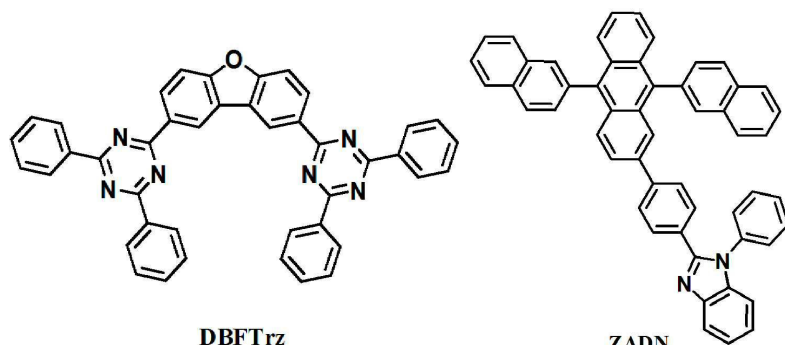


[0159]



PCZAC

DCz



DBFTrz

ZADN

[실시예 1-2]

상기 실험예 1-1에서 DCz와 상기 화합물 1을 20:1 중량비로 진공증착한 것을 제외하고는 실험예 1-1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

[실시예 1-3]

상기 실험예 1-1에서 DCz와 상기 화합물 1을 10:1 중량비로 진공증착한 것을 제외하고는 실험예 1-1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

[실시예 1-4]

상기 실험예 1-1에서 DCz와 상기 화합물 1을 5:1 중량비로 진공증착한 것을 제외하고는 실험예 1-1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

[실시예 1-5]

상기 실험예 1-1에서 상기 화합물 1 대신 상기 화합물 2를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1-1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

[실시예 1-6]

상기 실험예 1-5에서 DCz와 상기 화합물 2를 20:1 중량비로 진공증착한 것을 제외하고는 실험예 1-5와 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

[실시예 1-7]

상기 실험예 1-5에서 DCz와 상기 화합물 2를 10:1 중량비로 진공증착한 것을 제외하고는 실험예 1-5와 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

[실시예 1-8]

상기 실험예 1-5에서 DCz와 상기 화합물 2를 5:1 중량비로 진공증착한 것을 제외하고는 실험예 1-5와 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

[실시예 1-9]

상기 실험예 1-1에서 상기 화합물 1 대신 상기 화합물 6을 사용한 것을 제외하고는 실험예 1-1과 동일한 방법으

로 유기 발광 소자를 제작하였다.

[비교예 1-1]

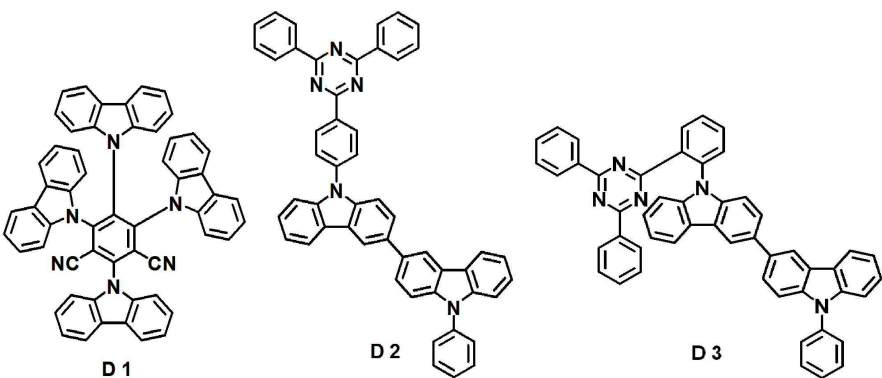
상기 실험예 1-4에서 화합물 1 대신 하기 D1을 사용한 것을 제외하고는 실험예 1-4와 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

[비교예 1-2]

상기 실험예 1-4에서 화합물 1 대신 하기 D2를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1-4와 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

[비교예 1-3]

상기 실험예 1-4에서 화합물 1 대신 하기 D3을 사용한 것을 제외하고는 실험예 1-4와 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.



상기 실시예 1-1 내지 1-9 및 비교예 1-1 내지 1-3에서 제작된 유기 발광 소자를 Photo Research사 PR-655 IVL 계측기를 활용하여 전류-전압-휘도(current-voltage-luminance: IVL), 색좌표(CIE), 양자효율(QE), 발광효율(LE), 전류효율(J) 특성을 측정을 하였으며, 하기 표 5 및 6에 결과를 나타내었다.

표 5

	전압 (V)	전류 밀도 (A/Cm ²)	휘도 (cd/m ²)	색좌표(CIE)	
				x	y
실시예 1-1	6.5	2.3	1000.4	0.24	0.5
실시예 1-2	6.2	2.1	998.7	0.25	0.51
실시예 1-3	6.2	1.9	994.9	0.26	0.53
실시예 1-4	5.8	2	1007.2	0.29	0.56
실시예 1-5	6.7	2.2	1000	0.23	0.51
실시예 1-6	6.6	2	999.7	0.23	0.52
실시예 1-7	6.4	2	995.8	0.25	0.52
실시예 1-8	6.3	2.1	1003.4	0.26	0.53
실시예 1-9	6.5	2.2	999.1	0.25	0.54
비교예 1-1	7.1	1.7	995.8	0.33	0.6
비교예 1-2	7.3	1.6	997.9	0.3	0.55
비교예 1-3	7.3	1.7	1000.4	0.29	0.59

표 6

	양자효율(%)		발광효율(lm/W)		전류효율(Cd/A)	
	1000cd	max.	1000cd	max.	1000cd	max.
실시예 1-1	17.2	21.4	21.4	28.1	44.4	48.8
실시예 1-2	18.6	25	25	32.5	49.1	53.3
실시예 1-3	19	26.5	26.5	33.7	51.9	55.4
실시예 1-4	17.4	28.3	28.3	35	51.7	53
실시예 1-5	16.8	21.1	22.8	27.4	45	48.7

실시예 1-6	17.7	23	25.7	30.8	48.7	50.4
실시예 1-7	18.3	22.7	26.6	32.9	51.1	52.4
실시예 1-8	18	23	27.7	34.1	50.7	54.1
실시예 1-9	17.6	22.8	23.7	29.1	45.7	55.9
비교예 1-1	17	17.1	21.2	23.3	40.1	43.7
비교예 1-2	16.1	16.9	20.4	25.4	43	47.8
비교예 1-3	15.8	16	19.1	22.6	41.4	44

[0188] 상기 표 5 및 6과 같이 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화학식 1을 지연 형광 재료로 포함하는 유기 발광 소자인 실시예 1-1 내지 1-9는 트리아진과 비스카바졸이 CN이 결합된 페닐렌기를 중심으로 연결되며, 이를 포함하는 유기 발광 소자는 D1 내지 D3의 화합물을 포함하는 유기 발광 소자인 비교예 1-1 내지 1-3 보다 구동전압이 낮고, 전류 밀도가 낮으며, 휘도가 높은 장점이 있으며, 양자효율, 발광 효율 및 전류효율이 우수하다.

부호의 설명

[0189] 10: 유기 발광 소자

20: 기판

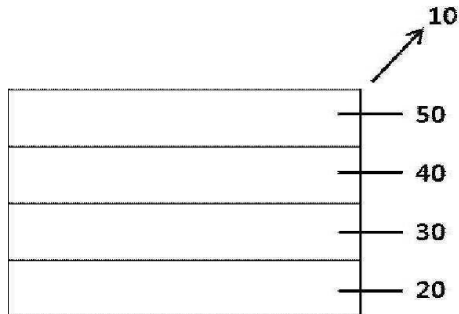
30: 제1 전극

40: 발광층

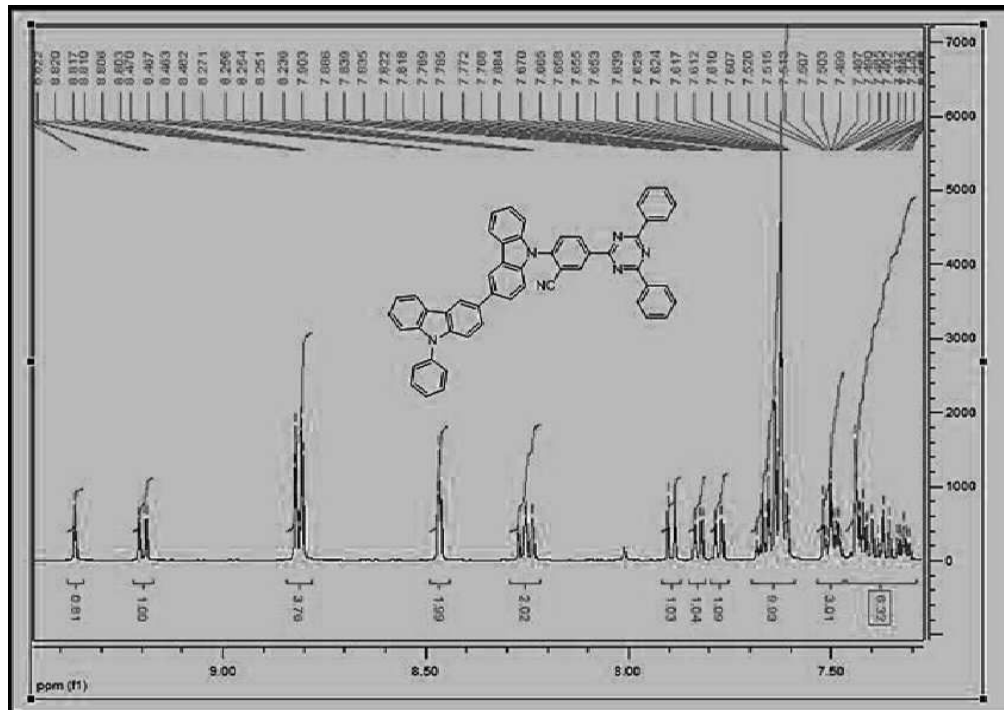
50: 제2 전극

도면

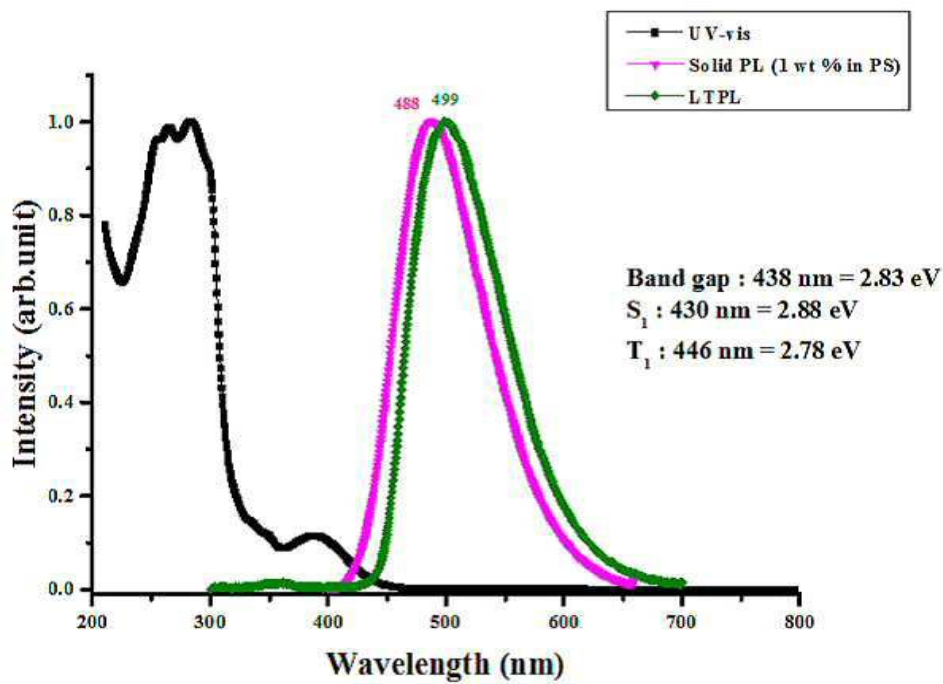
도면1



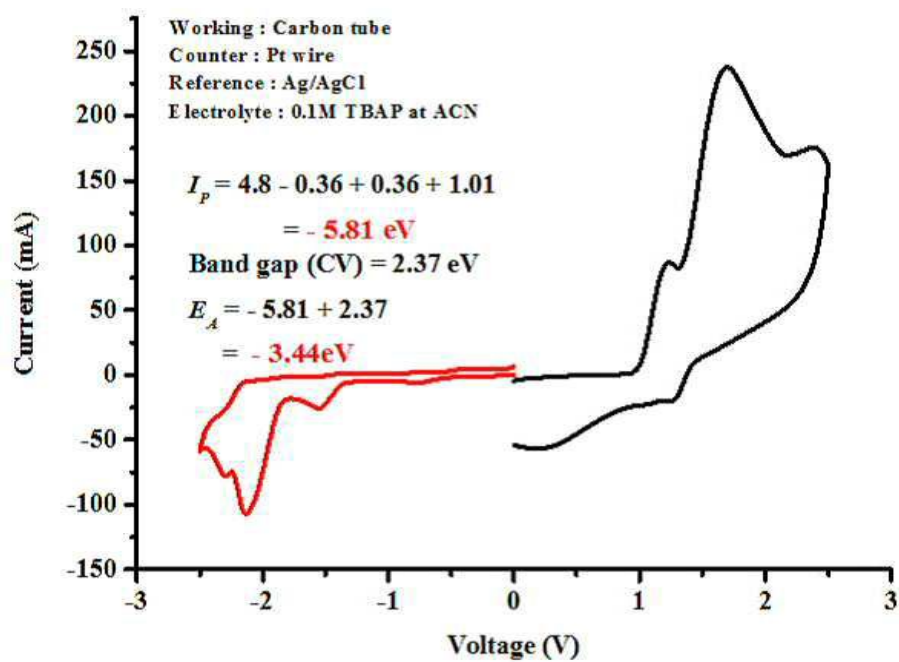
도면2



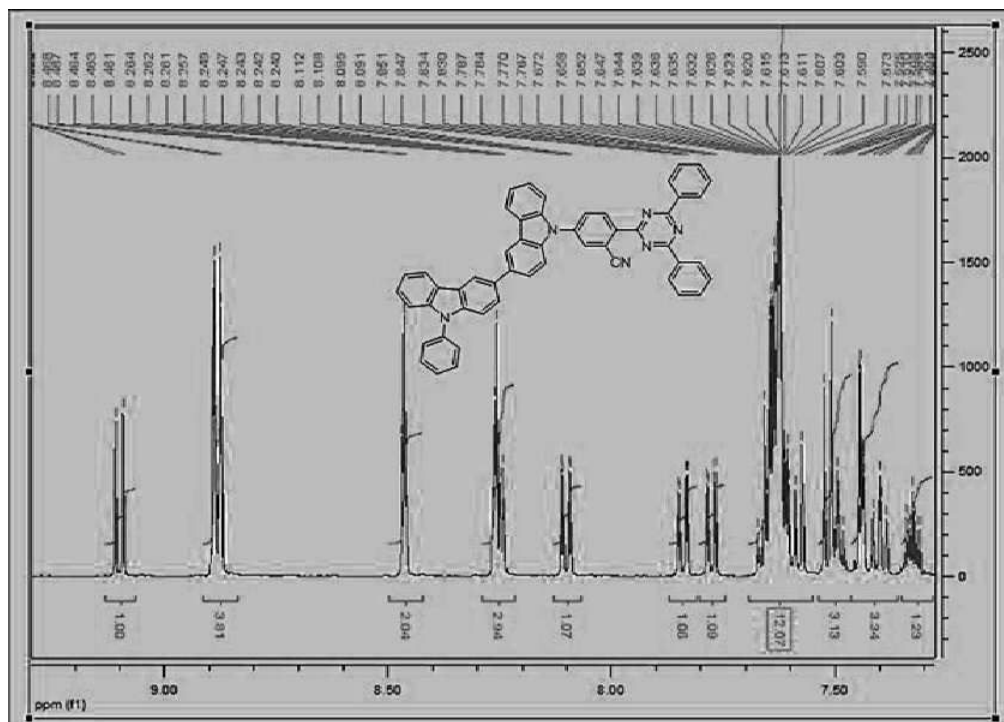
도면3



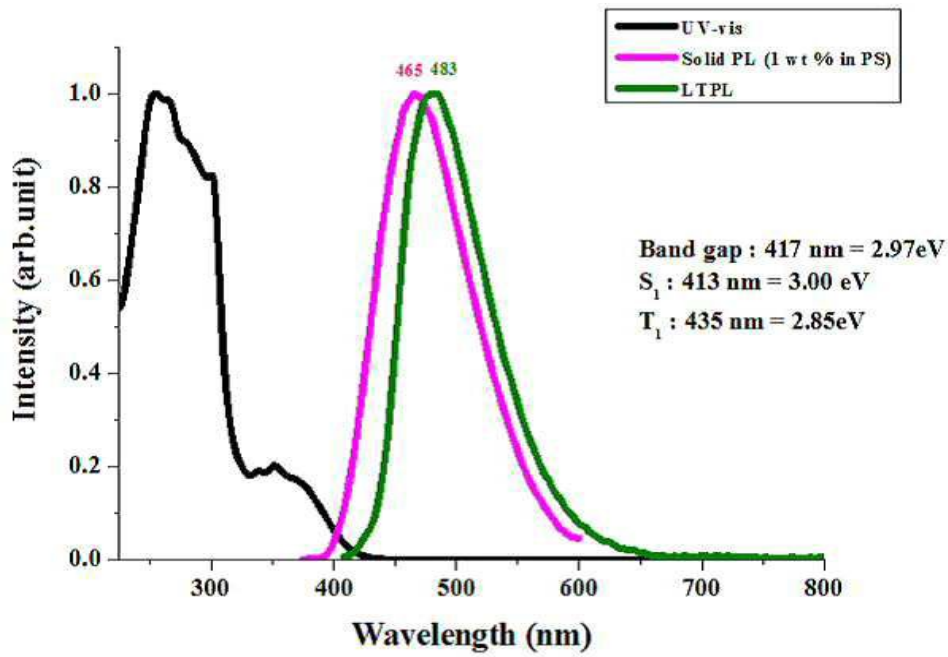
도면4



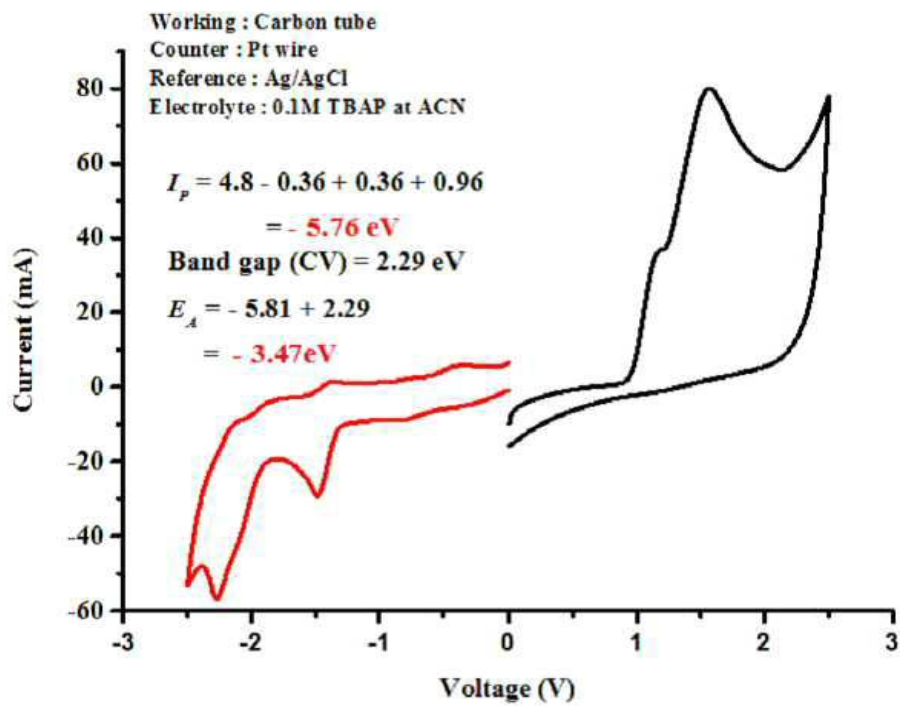
도면5



도면6



도면7



专利名称(译)	延迟荧光材料和包括该材料的有机发光装置		
公开(公告)号	KR102068415B1	公开(公告)日	2020-01-20
申请号	KR1020180087817	申请日	2018-07-27
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司 成均馆大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	LG化学有限公司 韩国成均馆大学学术交流		
当前申请(专利权)人(译)	LG化学有限公司 韩国成均馆大学学术交流		
[标]发明人	김진주 이준엽 이호중 홍완표 송옥근		
发明人	김진주 이준엽 이호중 홍완표 송옥근		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/50 C09K2211/1059 H01L51/00		
代理人(译)	Jeongsunseong		
审查员(译)	周二集群		
优先权	1020170095434 2017-07-27 KR		
其他公开文献	KR1020190013603A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本说明书涉及包括化学式1的延迟荧光材料和包括该化学式1的有机发光装置。

