



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월09일

(11) 등록번호 10-1846620

(24) 등록일자 2018년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0067 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0139334

(22) 출원일자 2015년10월02일

심사청구일자 2015년10월02일

(65) 공개번호 10-2017-0040012

(43) 공개일자 2017년04월12일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110102055 A*

KR1020120103551 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

성균관대학교산학협력단

경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)

단국대학교 산학협력단

경기 용인시 수지구 죽전로 152, 내 (죽전동, 단국대학교)

(72) 발명자

이준엽

경기도 용인시 기흥구 구성로 90, 203동 1903호(연남동, 삼성래미안2차아파트)

유승건

경기도 수원시 권선구 매송고색로673번길 11, 103동 1205호(고색동, 태산아파트)

(74) 대리인

남건필, 박종수, 차상윤

전체 청구항 수 : 총 5 항

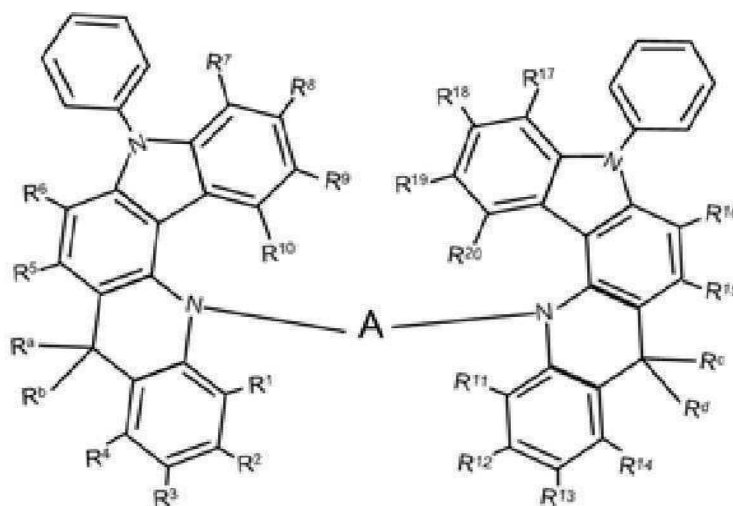
심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 지연형광 재료 및 이를 포함하는 유기 발광장치

(57) 요약

지연형광 재료가 개시된다. 지연형광 재료는 전자를 공여하는 전자 도너(donor) 단위 및 상기 전자 도너 단위에 결합되고 전자를 수용하는 전자 억셉터(acceptor) 단위를 포함하는 분자 구조를 갖는 화합물을 포함하고, 이 경우 전자 도너 단위는 인돌로아크리딘을 포함한다. 이와 같은 지연형광 재료는 높은 양자효율을 나타낼 뿐만 아니라 높은 열정 안정성을 나타낸다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C09K 2211/1022 (2013.01)

C09K 2211/1044 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345227453

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자지원

연구과제명 고효율 유기전자소자를 위한 일중항 및 삼중항 에너지 제어 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 성균관대학교 산학협력단

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

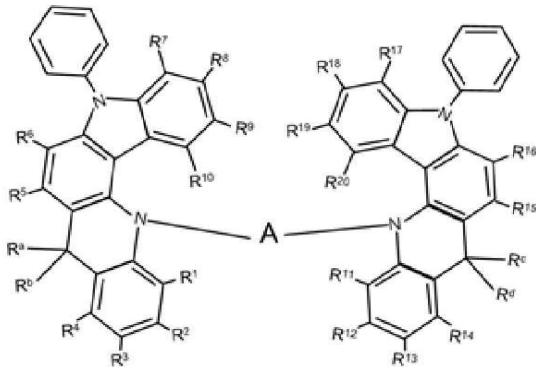
명세서

청구범위

청구항 1

전자를 공여하는 전자 도너(donor) 단위 및 상기 전자 도너 단위에 결합되고 전자를 수용하는 전자 억셉터(acceptor) 단위를 포함하는 하기 화학식 1의 분자 구조를 갖는 제1 화합물을 포함하는 지연형광 재료:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, A는 상기 전자 억셉터 단위를 나타내고, R1 내지 R20 그리고 Ra 내지 Rd는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 60의 알킬기, 탄소수 2 내지 60의 알케닐기, 탄소수 2 내지 60의 알키닐기, 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 60의 알콕시기, 탄소수 6 내지 60의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 60의 아릴알킬기, 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 3 내지 60의 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 60의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 3 내지 60의 알킬실릴기, 탄소수 3 내지 60의 아릴실릴기 및 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴실릴기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 R¹ 내지 R²⁰은 모두 수소이고,

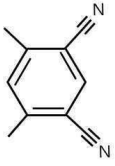
상기 R^a 내지 R^d는 모두 메틸기인 것을 특징으로 하는 지연형광 재료.

청구항 4

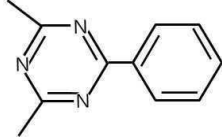
제1항에 있어서,

상기 전자 억셉터 단위는 하기 화학식 5 내지 7의 작용기 화합물들로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 지연형광 재료:

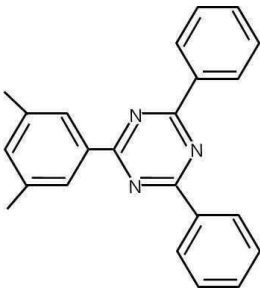
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]

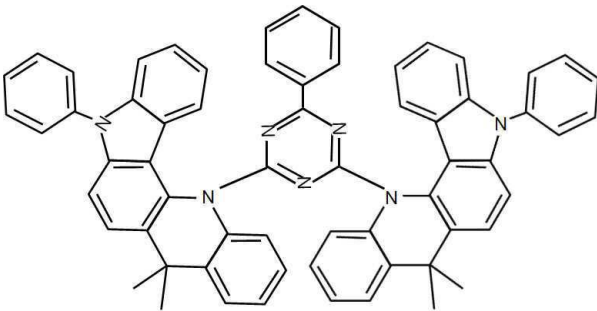


청구항 5

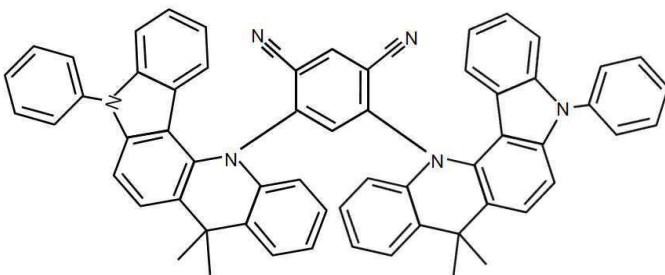
제1항에 있어서,

상기 제1 화합물은 하기 화학식 10 및 11의 화합물들로 이루어진 그룹에서 선택된 하나의 분자 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 지연형광 재료:

[화학식 10]



[화학식 11]



청구항 6

청구항 1 및 청구항 3 내지 5 중 선택된 어느 한 항의 지연형광 재료를 함유하는 발광층을 포함하는 유기발광장

치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 장시간에 걸쳐 발광하는 지연형광 재료 및 이를 포함하는 유기전계 발광장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 발광장치가 상용화되기 위해서는 발광재료의 효율 향상이 필요하고, 이를 위해 인광 및 지연형광 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만, 상기 인광 물질의 경우, 높은 효율을 달성할 수 있음에도 불구하고 인광을 구현하기 위해 필요한 금속착화물의 가격이 높고 수명이 짧은 문제가 있다.

[0003] 지연형광 물질의 경우, 최근 『Nature』 (2012, 492, 234) 및 『JACS』 (2012, 134, 14706)에 발표된 논문에서 TADF(Thermally Activated Delayed Fluorescence)의 개념을 도입하여 형광재료이면서도 외부양자효율이 높은 고효율 녹색 형광 재료를 발표하였다. 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. 전자를 공여하기 쉬운 성질(donor)과 전자를 받기 쉬운 성질(acceptor)을 가지고 있는 분자 구조를 조합하여 단일항과 삼중항의 여기상태의 에너지 차이를 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.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 일 목적은 인돌로아크리딘을 전자 도너 단위로 포함하는 분자 구조를 가져서 구조적 및 열적으로 안정하고 높은 여기 삼중항 에너지 준위를 가지는 지연형광 재료를 제공하는 것이다.

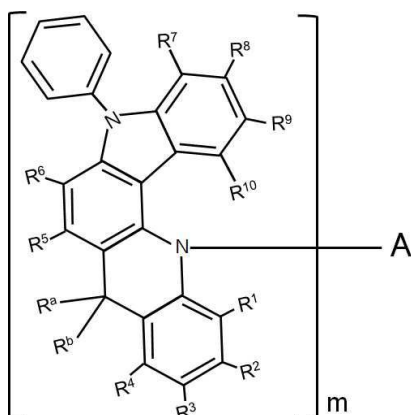
[0005] 본 발명의 다른 목적은 상기 지연형광 재료를 포함하는 유기 발광장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 실시예에 따른 지연형광 재료는 전자를 공여하는 전자 도너(donor) 단위 및 상기 전자 도너 단위에 결합되고 전자를 수용하는 전자 억셉터(acceptor) 단위를 포함하는 분자 구조를 갖는 제1 화합물을 포함하고, 이 경우, 상기 전자 도너 단위는 인돌로아크리딘을 포함한다.

[0007] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 화합물은 하기 화학식 1의 분자 구조를 가질 수 있다.

[0008] [화학식 1]



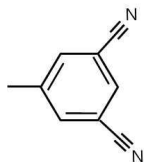
[0009]

[0010] 상기 화학식 1에서, A는 상기 전자 억셉터 단위를 나타내고, R¹ 내지 R¹⁰과 R^a 및 R^b는 서로 독립적으로 수소, 중 수소, 탄소수 1 내지 60의 알킬기, 탄소수 2 내지 60의 알케닐기, 탄소수 2 내지 60의 알키닐기, 탄소수 6 내지

60의 아릴기, 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 60의 알콕시기, 탄소수 6 내지 60의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 60의 아릴알킬기, 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 3 내지 60의 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 60의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 3 내지 60의 알킬실릴기, 탄소수 3 내지 60의 아릴실릴기, 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴실릴기 등으로부터 선택된 하나이며, m은 1 또는 2일 수 있다.

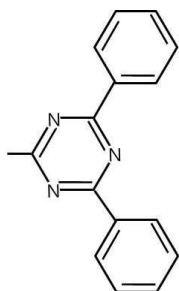
[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 전자 억셉터 단위는 하기 화학식 2 내지 7의 작용기 화합물들로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함할 수 있다.

[0012] [화학식 2]



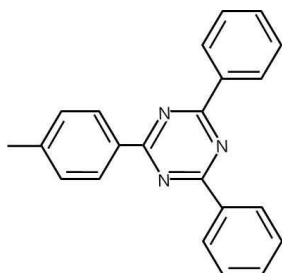
[0013]

[0014] [화학식 3]



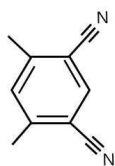
[0015]

[0016] [화학식 4]



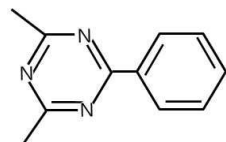
[0017]

[0018] [화학식 5]



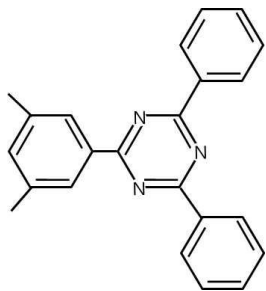
[0019]

[0020] [화학식 6]



[0021]

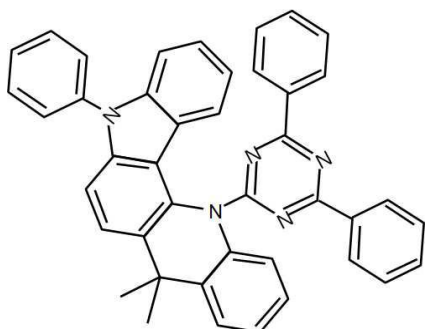
[0022] [화학식 7]



[0023]

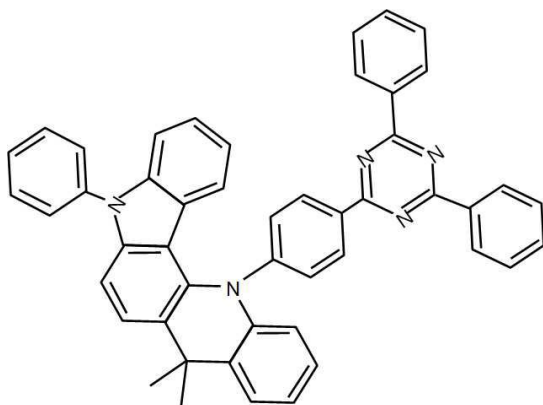
[0024] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 화합물은 하기 화학식 8 내지 11의 화합물들로 이루어진 그룹에서 선택된 하나의 분자 구조를 가질 수 있다.

[0025] [화학식 8]



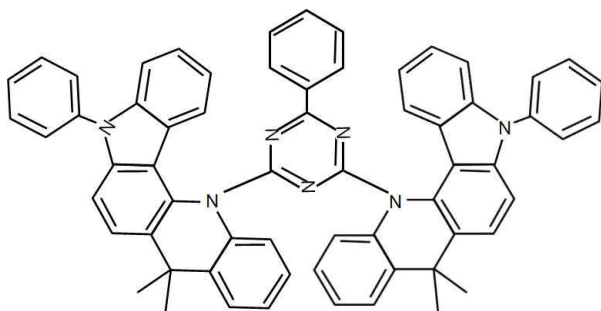
[0026]

[0027] [화학식 9]



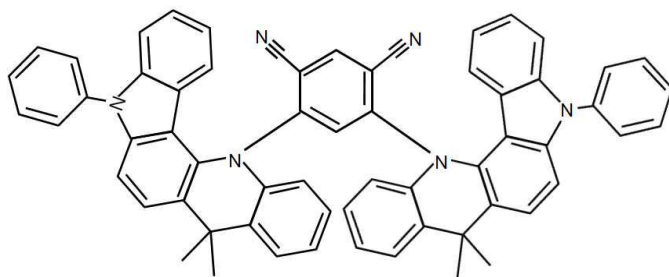
[0028]

[0029] [화학식 10]



[0030]

[0031] [화학식 11]



[0032]

발명의 효과

[0033] 본 발명의 실시예에 따른 지연 형광 재료는 인돌로아크리딘(Indoloacridine)을 전자 도너 단위로 포함하므로, 높은 여기 삼중항 에너지 준위를 가져서 높은 양자효율을 나타낼 뿐만 아니라 열적으로 안정하다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광장치를 도시한 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0036] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

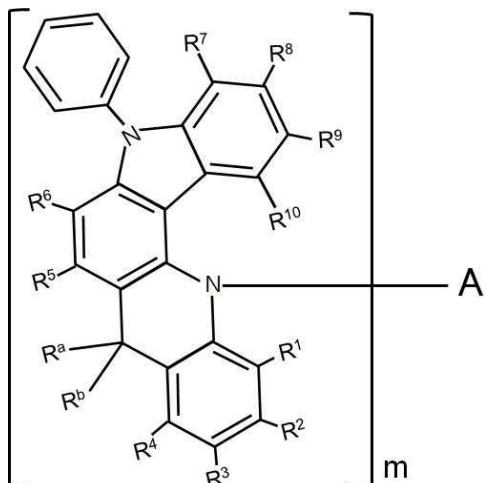
[0037] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0038] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0039] 본 발명의 실시예에 따른 지연 형광(delayed fluorescence) 재료는 전자를 공여하는 전자 도너(donor) 단위 및 상기 전자 도너 단위에 결합되고 전자를 수용하는 전자 억셉터(acceptor) 단위를 구비하는 분자 구조를 갖는 화합물을 포함한다. 이와 같이, 전자 도너 단위와 전자 억셉터 단위를 포함하는 분자 구조를 갖는 화합물은 여기 단일항(singlet) 에너지 준위와 여기 삼중항(triplet) 에너지 준위의 차이가 작아서 열에너지에 의해 여기 삼중항 상태의 엑시톤이 여기 일중항 상태로 계간 전이될 수 있어서, 지연 형광 특성을 나타낼 수 있다.

[0040] 일 실시예에 있어서, 상기 지연 형광(delayed fluorescence) 재료는 전자 도너 단위로 인돌로아크리딘을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 지연 형광(delayed fluorescence) 재료는 하기 화학식 1의 분자 구조를 갖는 화합물을 포함할 수 있고, 화학식 1에 있어서 'A'는 상기 전자 억셉터 단위를 나타낸다.

[0041] [화학식 1]



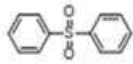
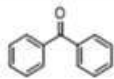
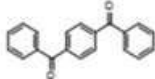
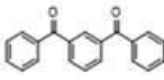
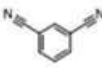
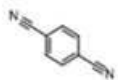
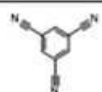
[0042]

[0043] 상기 화학식 1에서, R^1 내지 R^{10} 과 R^a 및 R^b 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 60의 알킬기, 탄소수 2 내지 60의 알케닐기, 탄소수 2 내지 60의 알키닐기, 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 60의 알콕시기, 탄소수 6 내지 60의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 60의 아릴알킬기, 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 3 내지 60의 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 60의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 3 내지 60의 알킬실릴기, 탄소수 3 내지 60의 아릴실릴기, 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴실릴기 등으로부터 선택된 하나일 수 있고, m 은 1 또는 2일 수 있다. 예를 들면, R^1 내지 R^{10} 은 모두 수소일 수 있고, R^a 및 R^b 는 모두 메틸기일 수 있다.

[0044] 상기 전자 억셉터 단위로는 상기 전자 도너 단위로부터 공여된 전자를 수용하여 상기 화학식 1의 분자 구조 내에서 전하의 이동을 유도할 수 있다면 특별히 제한되지 않는다.

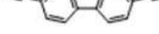
[0045] 예를 들면, 상기 전자 억셉터 단위로는 하기 표 1에 기재된 화합물로부터 유도된 작용기 화합물을 포함할 수 있다.

표 1

Acceptor	Chemical structure	HOMO [eV]	LUMO [eV]	E _g /E _r [eV]
sulfonyldibenzene		-7.11	-1.37	4.47 / 3.61
benzophenone		-6.61	-1.70	3.57 / 2.94
1,4-phenylenebis(phenylmethanone)		-6.74	-2.23	3.41 / 2.77
1,3-phenylenebis(phenylmethanone)		-6.69	-1.94	3.41 / 2.90
2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine		-6.65	-1.80	3.96 / 3.02
benzonitrile		-7.26	-1.41	5.05 / 3.44
isonicotinonitrile		-7.61	-2.07	4.33 / 3.56
phthalonitrile		-7.77	-2.36	4.71 / 3.17
isophthalonitrile		-7.83	-2.23	4.63 / 3.24
terephthalonitrile		-7.73	-2.54	4.89 / 3.08
benzene-1,3,5-tricarbonitrile		-8.43	-2.83	4.39 / 3.09

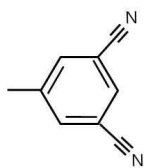
[0046]

4H-1,2,4-triazole		-6.96	0.43	5.71 / 4.85
1,3,4-oxadiazole		-7.91	-0.55	5.79 / 4.61
1,3,4-thiadiazole		-7.48	-1.27	4.86 / 4.03
benzo[d]thiazole		-6.46	-1.00	4.75 / 3.35
benzo[1,2-d:4,5-d']bis(thiazole)		-6.26	-1.56	4.17 / 2.94
benzo[d]oxazole		-6.57	-0.77	5.10 / 3.53
benzo[1,2-d:4,5-d']bis(oxazole)		-6.46	-1.32	4.81 / 3.17
benzo[1,2-d:5,4-d']bis(oxazole)		-6.60	-1.20	4.79 / 3.31
6,8-benzo[f,h]quinoxaline		-6.14	-1.73	3.51 / 2.88
quinoxaline		-6.70	-1.93	3.56 / 2.80
1H-benzo[d]imidazole		-6.07	-0.34	5.10 / 3.50
1,3,3a',4,6,7,9-heptaazaphenylene		-7.07	-3.16	2.85 / 2.64

9H-thioxanthen-9-one 10,10-dioxide		-7.45	-2.69	3.40 / 2.90
10,10-dimethylantracen-9(10H)-one		-6.62	-1.75	3.46 / 3.00
anthracene-9,10-dione		-7.00	-2.79	2.95 / 2.51
5H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dipyridine		-6.29	-1.33	3.99 / 3.18
9H-fluorene-2,7-dicarbonitrile		-6.72	-2.35	4.03 / 2.70

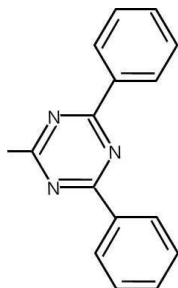
[0049] 일 실시예에 있어서, 상기 전자 억셉터 단위로는 하기 화학식 2 내지 7의 작용기 화합물 중 선택된 하나일 수 있다.

[0050] [화학식 2]



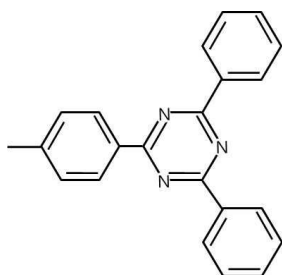
[0051]

[0052] [화학식 3]



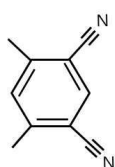
[0053]

[0054] [화학식 4]



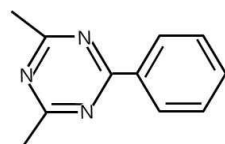
[0055]

[0056] [화학식 5]



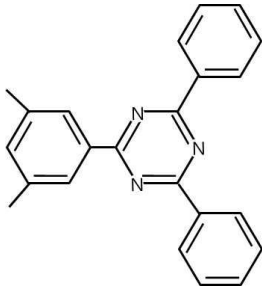
[0057]

[0058] [화학식 6]



[0059]

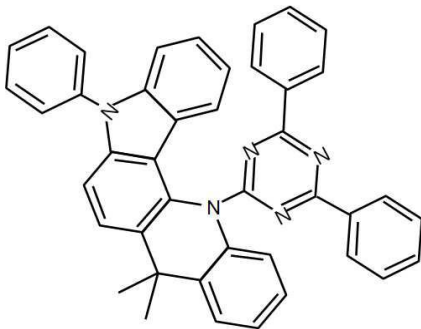
[0060] [화학식 7]



[0061]

[0062] 일 실시예에 있어서, 본 발명의 실시예에 따른 지연 형광 재료는 하기 화학식 8 내지 11의 분자 구조를 갖는 화합물들 중 하나를 포함할 수 있다.

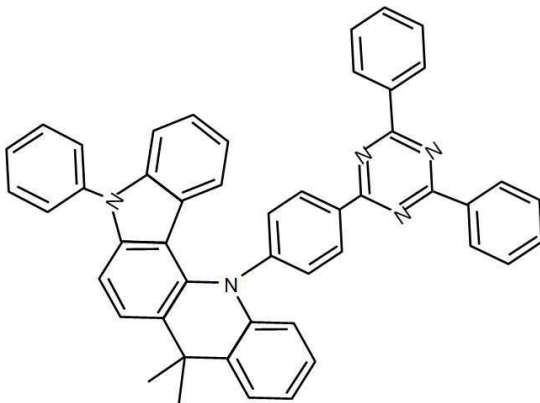
[0063] [화학식 8]



[0064]

[0065] 청색 지연형광 물질로 화학식 10의 화합물을 합성한 경우, 약 145℃의 높은 유리전이 온도를 나타내어 열적으로 안정하였으며, 이를 이용하여 유기발광 소자를 제작한 결과 약 7.8%의 양자 효율을 나타내었다.

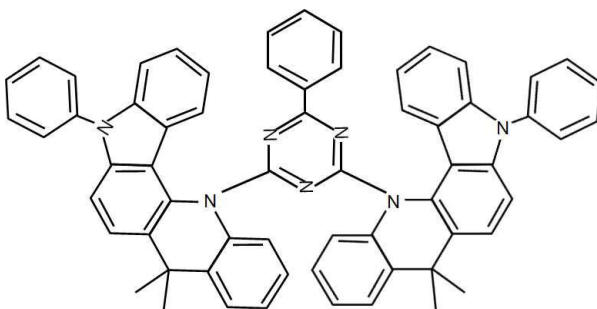
[0066] [화학식 9]



[0067]

[0068] 청색 지연형광 물질로 화학식 11의 화합물을 합성한 경우, 약 160℃의 높은 유리전이 온도를 나타내어 열적으로 안정하였으며, 이를 이용하여 유기발광 소자를 제작한 결과 약 6.9%의 양자 효율을 나타내었다.

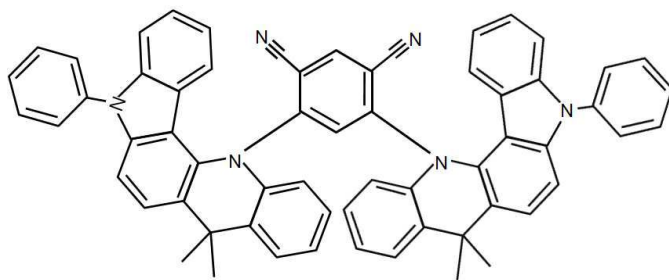
[0069] [화학식 10]



[0070]

[0071] 청색 지연형광 물질로 화학식 12의 화합물을 합성한 경우, 약 215℃의 높은 유리전이 온도를 나타내어 열적으로 안정하였으며, 이를 이용하여 유기발광 소자를 제작한 결과 약 13.3%의 양자 효율을 나타내었다.

[0072] [화학식 11]



[0073]

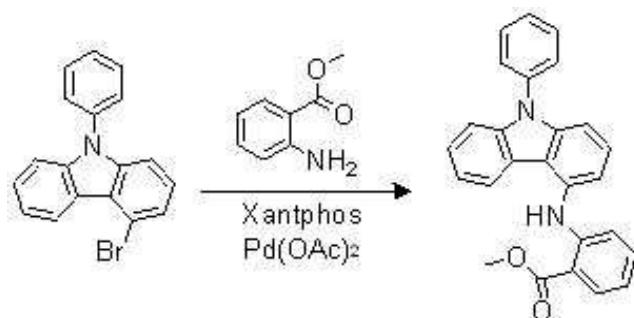
[0074] 녹색 지연형광 물질로 화학식 13의 화합물을 합성한 경우, 약 215℃의 높은 유리전이 온도를 나타내어 열적으로 안정하였으며, 이를 이용하여 유기발광 소자를 제작한 결과 약 8.1%의 양자 효율을 나타내었다.

[0075] 본 발명의 실시예에 따른 지연 형광 재료는 인돌로아크리딘(Indoloacridine)을 전자 도너 단위로 포함하므로, 높은 여기 삼중항 에너지 준위를 가져서 높은 양자효율을 나타낼 뿐만 아니라 열적으로 안정하다.

[0076] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 일부 실시예를 제시한다. 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0077] [중간체 1의 합성]

[0078] [반응식 1]



[0079]

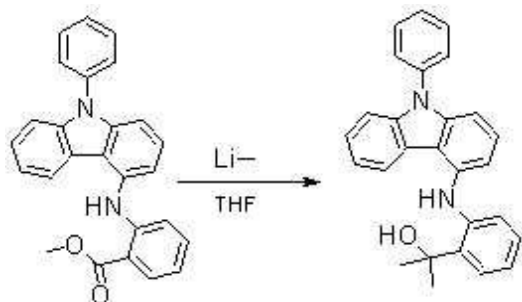
[0080] 반응식 1에 따라 4-브로모-9-페닐 카바졸(9.6 g, 29.3mmol), 팔라듐 아세테이트(0.14 g, 0.59mmol), 잔포스(0.7 g, 1.19mmol) 및 세슘 카보네이트(13.6 g, 41.2mmol)를 85ml의 톨루엔에 녹여 아르곤 기류 하에서 30분간 교반한 후, 여기에 메틸-2-아미노벤조에이트(4.7 ml, 35.6mmol)를 적가하고 36시간 동안 환류시켰다.

[0081] 반응 종료 후, 혼합물을 증류수와 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 유기층을 분리하고 마그네슘 설페이트로 건조시켰다. 혼합물을 필터링한 후 추가적으로 컬럼 크로마티그래피를 통해 중간체 1을 약 8.5g 수득하였다.

[0082] 수율 : 73%. ¹H NMR (400MHz, DMSO): δ = 9.96 (s, 1H), 8.11-7.98(m, 2H), 7.75-7.11(m, 13H), 6.84(t, 1H, J=7.4Hz), 3.94(s, 3H)

[0083] [중간체 2의 합성]

[0084] [반응식 2]



[0085]

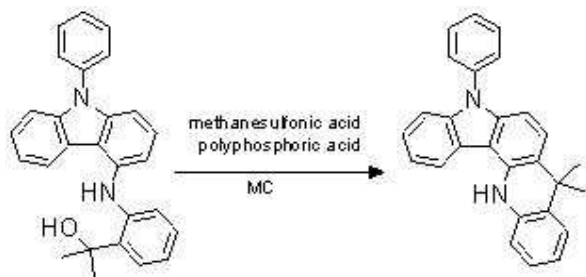
[0086] 반응식 2에 따라, 상기 중간체 1(8.5 g, 21.7mmol)을 100ml 테트라하이드로퓨란에 녹여 질소 기류 하에서 30분 간 교반하며 -75°C 로 냉각시켰다. 여기에 메틸리튬 용액(43ml, 108.2mmol)을 천천히 적가하고 -40°C 를 유지시키며 5시간 동안 교반시켰다.

[0087] 20ml의 메틸 알코올로 반응을 종료시키고, 메틸렌 클로라이드와 증류수로 추출하였다. 유기층을 분리하고 마그네슘 설페이트로 건조시켰다. 혼합물을 필터링하여 중간체 2를 약 8g 수득하였다.

[0088] 수율 : 94%. $^1\text{H NMR}$ (400MHz, DMSO): δ = 9.33(s, 1H), 8.21(d, 1H, $J=7.4\text{Hz}$), 7.69-7.59(m, 7H), 7.37-7.06(m, 10H), 6.94-6.82(m, 2H), 6.23(s, 1H), 1.59(s, 6H)

[0089] [중간체 3의 합성]

[0090] [반응식 3]



[0091]

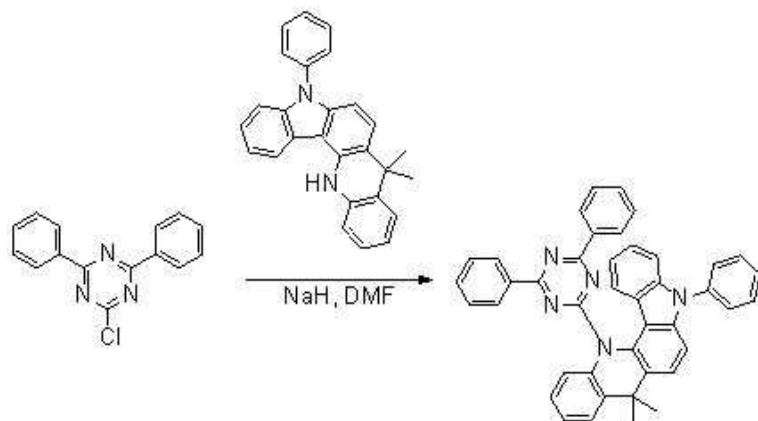
[0092] 상기 중간체 2(8 g, 20.3mmol)를 200ml의 메틸렌 클로라이드에 녹인 후 -20°C 에서 10분 동안 교반시켰다. 여기에 폴리포스포릭 엑시드(43.8 g, 229.1mmol)와 메탄설포닉 엑시드(24.5 g, 254.2mmol)의 혼합물을 적가시킨 후 2시간 동안 교반하였다.

[0093] 상기와 같이 형성된 혼합물을 2M 농도의 소듐 하이드록사이드 수용액으로 중화시킨 후 메틸렌 클로라이드와 증류수로 추출하였다. 유기층을 분리하고 마그네슘 설페이트로 건조시켰다. 혼합물을 필터링한 후 추가적으로 컬럼크로마토그래피를 통해 중간체 3을 약 7g 수득하였다.

[0094] 수율 : 91%. $^1\text{H NMR}$ (400MHz, DMSO): δ = 8.70(d, 2H, $J=7.6\text{Hz}$), 8.21(s, 1H), 7.68-7.66(m, 2H), 7.60-7.31(m, 8H), 7.14(t, 1H, $J=7.8\text{Hz}$), 6.92(t, 1H, $J=8\text{Hz}$), 6.83(d, 1H, $J=8.4\text{Hz}$), 1.60(s, 6H)

[0095] [실시예 1: 화학식 10의 화합물 합성]

[0096] [반응식 4]



[0097]

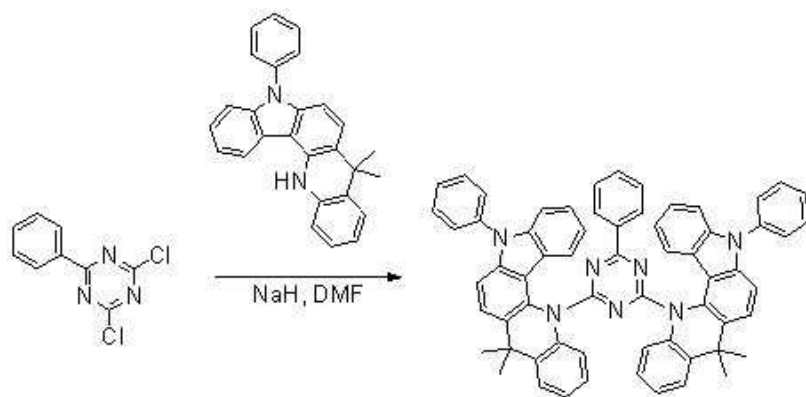
[0098] 반응식 4에 따라 소듐 하이드라이드(0.09 g, 2.24mmol)를 30ml 다이메틸 포름아마이드에 녹여 아르곤 기류 하에서 40분간 교반시켰다. 여기에 상기 중간체 3(0.5 g, 1.34mmol)을 10ml의 다이메틸 포름아마이드에 녹여 적가한 후 1시간 동안 교반시켰다. 이어서 2클로로-4,6다이페닐-1,3,5트리아진(0.3 g, 1.12mmol)을 10ml 다이메틸 포름아마이드에 녹여 적가한 후 3시간 동안 교반시켰다.

[0099] 반응 종료 후 혼합물을 메틸렌 클로라이드와 증류수로 추출하였다. 유기층을 분리하고 마그네슘 설페이트로 건조시켰다. 혼합물을 필터링한 후 추가적으로 컬럼크로마티그래피를 수행하고, 최종적으로 승화정제를 통해 흰색 파우더의 화학식 10의 화합물 0.25g 수득하였다.

[0100] 수율 : 37%. ^1H NMR (400MHz, DMSO): δ = 8.54 (d, 2H, J=6Hz), 8.298 (d, 1H, J=7.6Hz), 7.799~7.521 (m, 14H), 7.437~7.169 (m, 8H), 7.069~6.988 (m, 1H), 1.98 (s, 3H), 1.25 (s, 3H); ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO): δ = 164.85, 143.77, 141.47, 140.62, 140.01, 138.09, 135.05, 134.17, 132.27, 130.08, 129.07, 128.89, 128.59, 128.39, 128.02, 127.72, 127.59, 126.04, 125.77, 125.46, 123.75, 123.34, 122.85, 121.23, 120.17, 119.66, 109.31, 107.69, 38.48, 31.28, 24.24

[0101] [실시예 2: 화학식 12의 화합물 합성]

[0102] [반응식 5]



[0103]

[0104] 반응식 5에 따라 소듐 하이드라이드(0.16 g, 3.98mmol)를 30ml 다이메틸 포름아마이드에 녹여 아르곤 기류 하에서 40분간 교반시켰다. 여기에 중간체 3(1.1 g, 2.91mmol)을 10ml의 다이메틸 포름아마이드에 녹여 적가한 후 1시간 동안 교반시켰다. 여기에 2클로로-4,6다이페닐-1,3,5트리아진(0.3 g, 1.32mmol)을 10ml 다이메틸 포름아마이드에 녹여 적가한 후 3시간 동안 교반시켰다.

[0105] 반응 종료 후 혼합물을 메틸렌 클로라이드와 증류수로 추출하였다. 유기층을 분리하고 마그네슘 설페이트로 건조시켰다. 혼합물을 필터링한 후 추가적으로 컬럼크로마티그래피를 수행하고, 최종적으로 승화정제를 통해 노란색 파우더의 화학식 12의 화합물을 0.1g 수득하였다.

[0106] 수율 : 10%. ^1H NMR (400MHz, DMSO): δ = 7.89~7.60 (m, 22H), 7.43~7.14 (m, 13H), 1.92 (s, 6H), 1.29 (s, 6H); ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO): δ = 164.87, 159.91, 140.58, 138.03, 133.19, 130.22, 128.85, 128.57,

127.93, 127.62, 126.61, 126.27, 126.15, 123.17, 121.36, 120.55, 109.63, 108.02, 38.71, 30.95, 24.35

[0107] [실험예]

[0108] 실시예 1 및 실시예 2에 따라 각각 합성한 화학식 10의 화합물 및 화학식 12의 화합물을 각각 발광층의 발광물질로 이용하여 도 1에 도시된 구조의 지연형광 발광장치(100)를 제작한 후 이의 최대 양자 효율 및 발광 색좌표를 측정하였다.

[0109] 상기 지연 형광 발광장치(100)는 기판(110) 상에 양극(120), 정공 주입층(130), 정공 이송층(140), 발광층(150), 전자 이송층(160), 전자 주입층(170) 및 음극(180)을 진공증착 공정으로 순차적으로 적층하여 제조되었다. 이 때, 상기 양극(120), 정공 주입층(130), 전자 주입층(170) 및 음극(180)은 각각 ITO, PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene);poly(styrenesulfonate)), TPBi(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene), 불화리튬(LiF) 및 알루미늄(Al)으로 형성하였고, 상기 정공 수송층(140)은 상기 정공 주입층(130) 상에 TAPC(4,4'-cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl)aniline])로 이루어진 제1층 및 mCP(1,3-bis(N-carbazolyl)benzene)로 이루어진 제2층을 순차적으로 적층하여 형성하였으며, 상기 전자 수송층(160)은 상기 발광층(150) 상에 TSP01(diphenyl(4-(triphenylsilyl)phenyl)phosphine oxide)으로 이루어진 제3층 및 TPBI(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene)으로 이루어진 제4층을 순차적으로 적층하여 형성하였다.

[0110] 한편, 상기 화학식 10의 화합물을 이용한 발광층(150)의 경우, 상기 화학식 10의 화합물을 DPEPO(bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether oxide)에 20% 도핑한 물질을 이용하여 형성하였다.

[0111] 그리고 상기 화학식 12의 화합물을 이용한 발광층(150)의 경우, 상기 화학식 12의 화합물을 DPEPO(bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether oxide)에 20% 도핑한 물질을 이용하여 형성하였다.

[0112] 하기 표 2는 상기 화학식 10의 화합물을 이용한 발광층을 포함하는 발광장치('발광장치 1') 및 상기 화학식 12의 화합물을 이용한 발광층을 포함하는 발광장치('발광장치 2')에 대해 측정된 색좌표 및 최대 양자효율을 나타낸다.

표 2

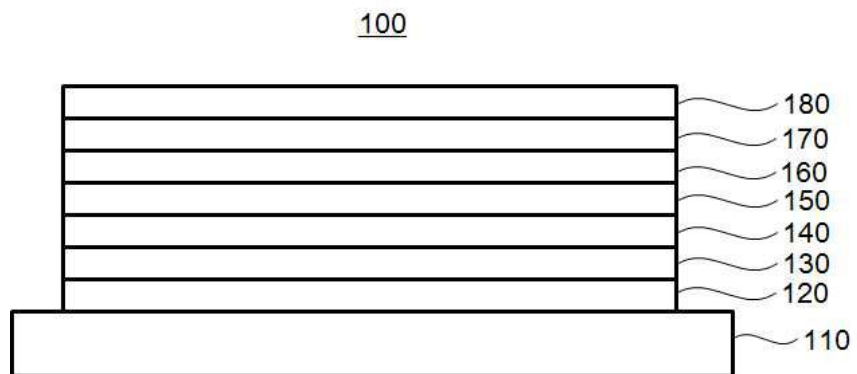
	색좌표 (x, y)	최대 양자 효율(%)
발광장치 1	0.21, 0.33	13.3
발광장치 2	0.20, 0.28	7.8

[0114] 표 2를 참조하면, 발광장치 1은 색좌표 (0.21, 0.33)의 광을 방출하였고 최대 양자효율은 13.3%인 것으로 측정되었다. 그리고 발광장치 2는 색좌표 (0.20, 0.28)의 광을 방출하였고 최대 양자효율은 7.8%인 것으로 측정되었다. 즉, 본 발명의 실시예에 따른 지연형광 재료를 발광물질로 이용하는 경우, 우수한 양자효율을 나타내는 것으로 확인할 수 있다.

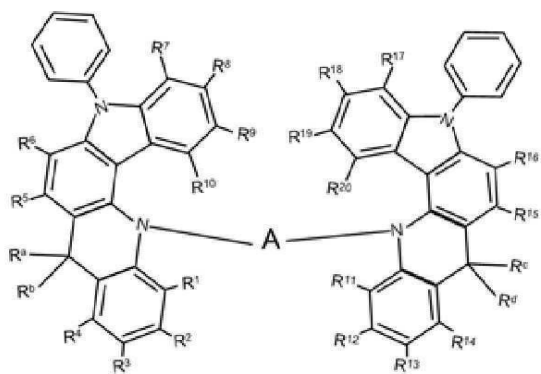
[0115] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	延迟荧光材料和含有它的有机发光器件		
公开(公告)号	KR101846620B1	公开(公告)日	2018-04-09
申请号	KR1020150139334	申请日	2015-10-02
[标]申请(专利权)人(译)	成均馆大学校产学协力团 檀国大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	韩国成均馆大学学术交流 檀国大学学术合作		
当前申请(专利权)人(译)	韩国成均馆大学学术交流 檀国大学学术合作		
[标]发明人	LEE JUN YEOB 이준엽 SEUNG GUN YOO 유승건		
发明人	이준엽 유승건		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1022 C09K2211/1044 H01L51/0067		
代理人(译)	Bakjongsu Chasangyun		
其他公开文献	KR1020170040012A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了一种延迟荧光材料。延迟荧光材料包含具有分子结构的化合物，该分子结构由用于提供电子的电子给体单元和键合到电子给体单元以接收电子的电子受体单元组成，并且电子给体单元包括吡啶。因此，延迟荧光材料表现出高量子效率以及高热稳定性。

