



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0040010
(43) 공개일자 2017년04월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 413/10 (2006.01)
C07D 491/048 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07D 413/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0139332
(22) 출원일자 2015년10월02일
심사청구일자 2015년10월02일

(71) 출원인
성균관대학교산학협력단
경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)
(72) 발명자
이준엽
경기도 용인시 기흥구 구성로 90 삼성래미안2차아파트 203동 1903호
강유진
경기도 수원시 영통구 인계로 254 효원빌라 가동 102호
(74) 대리인
남건필, 박중수, 차상윤

전체 청구항 수 : 총 6 항

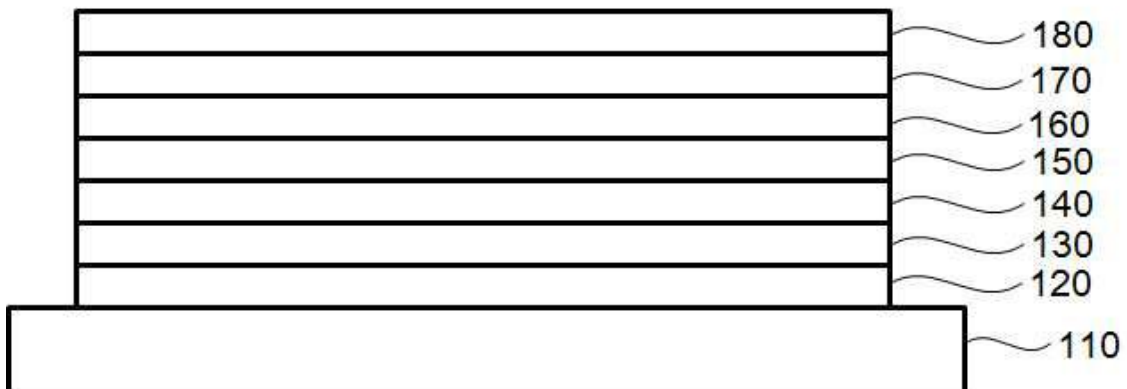
(54) 발명의 명칭 지연형광 재료 및 이를 포함하는 유기 발광장치

(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 아크리딘(Acridine)이 다이벤조퓨란(dibenzofuran)에 연결된 아크리딘 퓨란 유도체를 포함한다. 이와 같은 지연형광 재료는 높은 양자효율을 나타낼 뿐만 아니라 높은 구조적 및 열적 안정성을 나타낸다.

대표도 - 도1

100



(52) CPC특허분류

C07D 491/048 (2013.01)
H01L 51/0071 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)
H01L 51/0073 (2013.01)
C09K 2211/1033 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711017002
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	분자 배향 제어를 통한 초고효율 형광 유기 발광 소자 개발
기 여 율	1/1
주관기관	성균관대학교 산학협력단
연구기간	2014.12.01 ~ 2015.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

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,

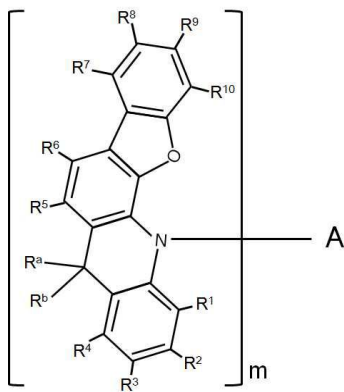
상기 전자 도너 단위는 아크리딘(Acridine)이 다이벤조퓨란(dibenzofuran)에 연결된 아크리딘 퓨란 유도체를 포함하는 지연형광 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 화합물은 하기 화학식 1의 분자 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 지연형광 재료:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, A는 상기 전자 억셉터 단위를 나타내고, R¹ 내지 R¹⁰과 R^a 및 R^b는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 60의 알킬기, 탄소수 2 내지 60의 알케닐기, 탄소수 2 내지 60의 알킬닐기, 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 2이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 R¹ 내지 R¹⁰은 모두 수소 또는 중수소이고,

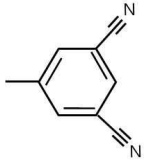
상기 R^a 및 R^b는 모두 메틸기인 것을 특징으로 하는 지연형광 재료.

청구항 4

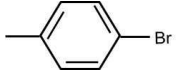
제2항에 있어서,

상기 전자 억셉터 단위는 하기 화학식 2 내지 7의 작용기 화합물들로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 지연형광 재료:

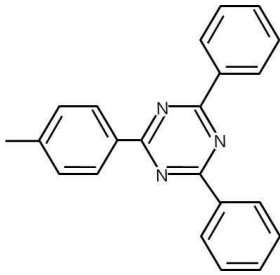
[화학식 2]



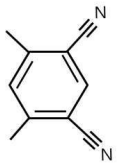
[화학식 3]



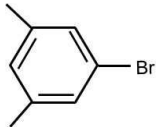
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]

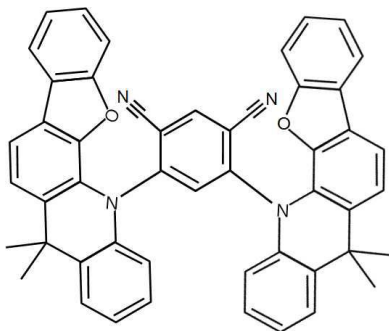


청구항 5

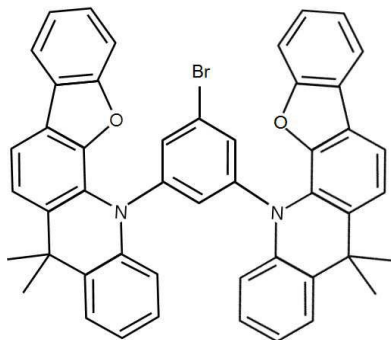
제1항에 있어서,

상기 제1 화합물은 하기 화학식 7 내지 9의 화합물들로 이루어진 그룹에서 선택된 하나의 분자 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 지연형광 재료:

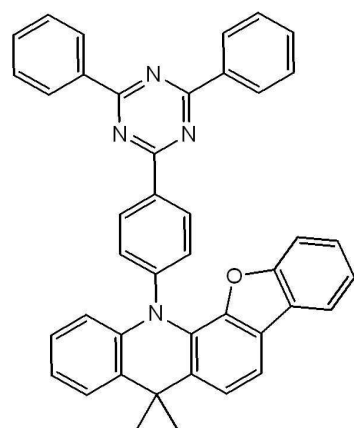
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



청구항 6

청구항 1 내지 5 중 선택된 어느 하나의 지연형광 재료를 함유하는 발광층을 포함하는 유기발광장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 장치간에 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 아크리딘 퓨란 유도체를 전자 도너 단위로 포함하는 분자 구조를 가져서 구조적 및 열적으로 안정하고 높은 여기 삼중항 에너지를 가지는 지연형광 재료를 제공하는 것이다.

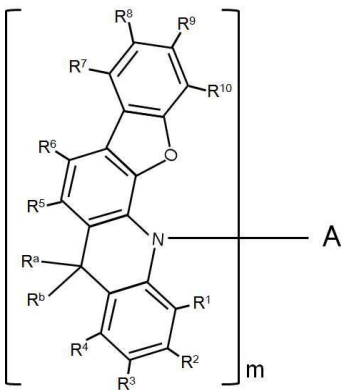
[0005] 본 발명의 다른 목적은 상기 지연형광 재료를 포함하는 유기 발광장치를 제공하는 것이다.

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 아크리딘(Acridine)이 다이벤조퓨란(dibenzofuran)에 연결된 아크리딘 퓨란 유도체를 포함한다.

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

[0008] [화학식 1]

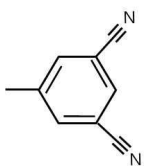


[0009]

[0010] 상기 화학식 1에서, A는 상기 전자 억셉터 단위를 나타내고, R¹ 내지 R¹⁰과 Rᵃ 및 Rᵇ는 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 2이다.

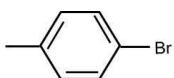
[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 전자 억셉터 단위는 하기 화학식 2 내지 7의 작용기 화합물들로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함할 수 있다.

[0012] [화학식 2]



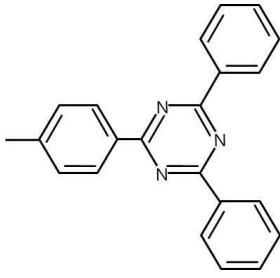
[0013]

[0014] [화학식 3]



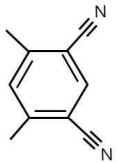
[0015]

[0016] [화학식 4]



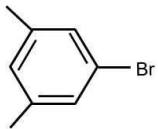
[0017]

[0018] [화학식 5]



[0019]

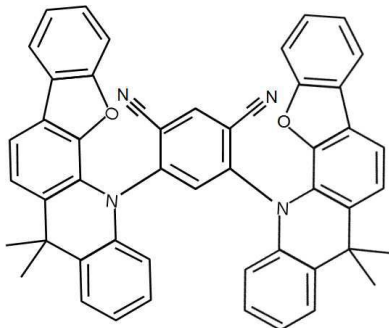
[0020] [화학식 6]



[0021]

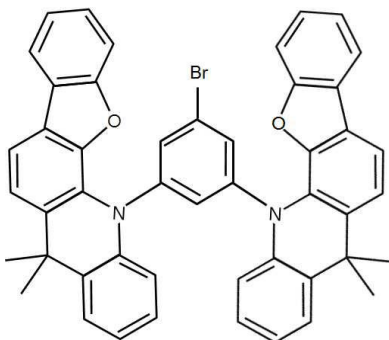
[0022] 일 실시예에 있어서, 상기 지연형광 재료는 하기 화학식 7 내지 9의 분자 구조를 갖는 화합물들 중 하나를 포함할 수 있다.

[0023] [화학식 7]



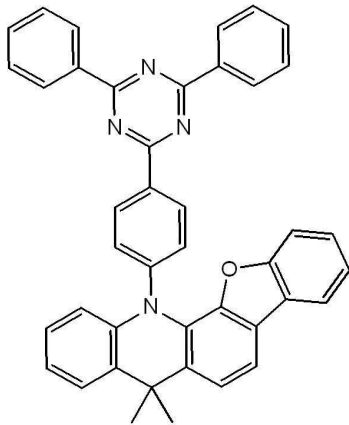
[0024]

[0025] [화학식 8]



[0026]

[0027] [화학식 9]



[0028]

발명의 효과

[0029] 본 발명의 실시예에 따른 지연 형광 재료는 아크리딘(Acridine)이 다이벤조퓨란(dibenzofuran)의 메타 위치에 연결된 아크리딘 퓨란 유도체를 전자 도너 단위로 포함한다. 이와 같은 아크리딘 퓨란 유도체 도너 단위는 평면 구조가 아닌 입체 구조를 가지므로 구조적 및 열적으로 평면 구조에 비해 안정할 뿐만 아니라 높은 여기 삼중항 에너지를 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광장치를 도시한 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] 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.

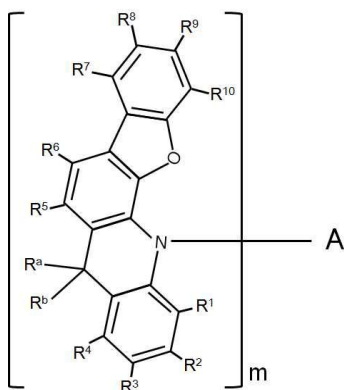
[0034] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0035] 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 포함하는 분자 구조를 갖는 화합물을 포함한다. 이와 같이, 전자 도너 단위와 전자 억셉터 단위를 포함하는 분자 구조를 갖는 화합물은 여기 단일항(singlet) 에너지와 여기 삼중항(triplet) 에너지의 차이가 작아서 열에너지에 의해 여기 삼중항 상태의 엑시톤이 여기 일중항 상태로 계간 전이될 수 있어서, 지연 형광 특성을 나타낼 수 있다.

[0036] 일 실시예에 있어서, 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.

[0037] [화학식 1]

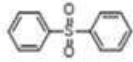
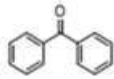
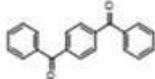
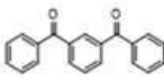
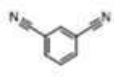
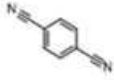


[0038]

[0039] 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, m은 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.

[0040] 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. 예를 들면, 상기 전자 억셉터 단위로는 하기 표 1에 기재된 화합물로부터 유도된 작용기 화합물을 포함할 수 있다.

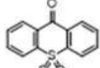
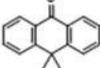
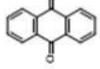
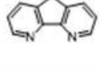
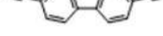
표 1

Acceptor	Chemical structure	HOMO [eV]	LUMO [eV]	E _s /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

[0041]

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

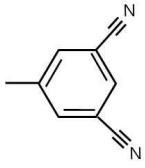
[0042]

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

[0043]

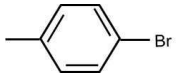
[0044] 일 실시예에 있어서, 상기 전자 억셉터 단위로는 하기 화학식 2 내지 6의 작용기 화합물 중 선택된 하나일 수 있다.

[0045] [화학식 2]



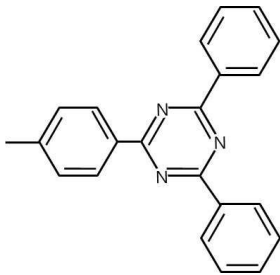
[0046]

[0047] [화학식 3]



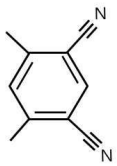
[0048]

[0049] [화학식 4]



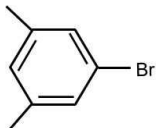
[0050]

[0051] [화학식 5]



[0052]

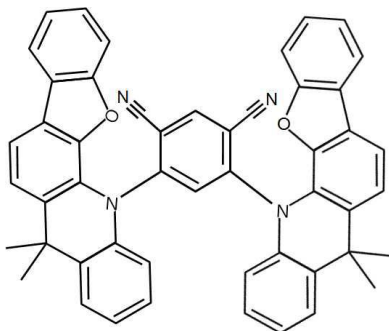
[0053] [화학식 6]



[0054]

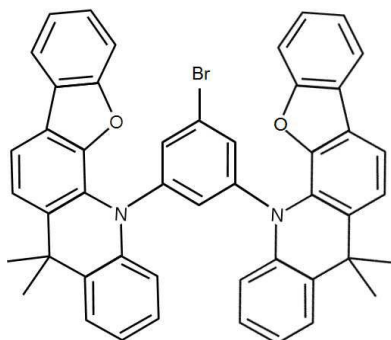
[0055] 일 실시예에 있어서, 본 발명의 실시예에 따른 지연 형광 재료는 하기 화학식 8 내지 10의 분자 구조를 갖는 화합물들 중 하나를 포함할 수 있다.

[0056] [화학식 7]



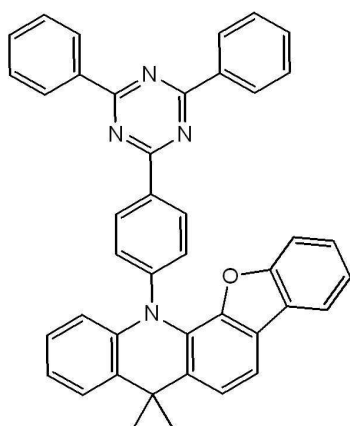
[0057]

[0058] [화학식 8]



[0059]

[0060] [화학식 9]



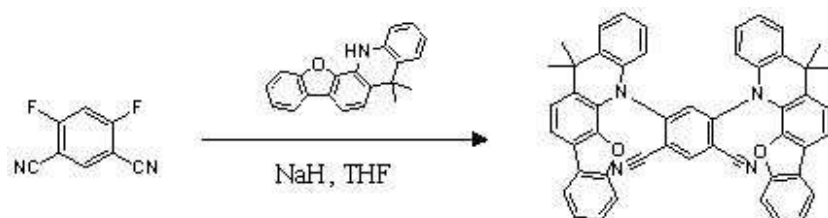
[0061]

[0062] 본 발명의 실시예에 따른 자연 형광 재료는 아크리딘(Acridine)이 다이벤조퓨란(dibenzofuran)의 메타 위치에 연결된 아크리딘 퓨란 유도체를 전자 도너 단위로 포함한다. 이와 같은 아크리딘 퓨란 유도체 도너 단위는 평면 구조가 아닌 입체 구조를 가지므로 구조적 및 열적으로 평면 구조에 비해 안정할 뿐만 아니라 높은 여기 삼중항 에너지를 가질 수 있다.

[0063] 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.

[0064] [실시예 1]

[0065] [반응식 1]



[0066]

[0067] 상기 반응식 1에 따라 화학식 8의 분자 구조를 갖는 제1 화합물을 합성하였다. 구체적으로, 소듐 하이드라이드 (60% in paraffin, 0.24 g, 9.70 mmol)를 헥산에 위상하여 파라핀 오일을 제거하였다. 질소 기류 하에서, 정제된 소듐 하이드라이드에 테트라하이드로퓨란에 녹인 아크리딘 퓨란 유도체 (1.56 g, 5.24 mmol)를 천천히 적가한 후 상온에서 약 30분간 교반하였다.

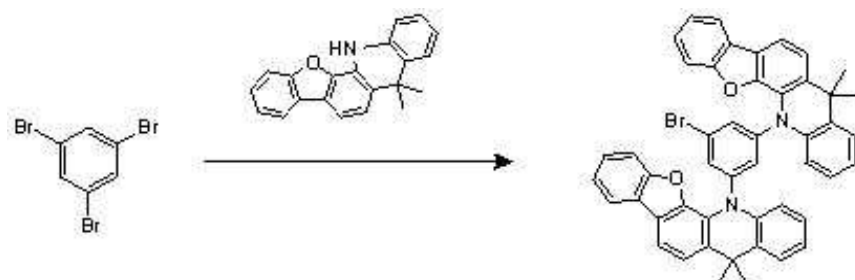
[0068] 이어서, 4,6-다이플루오로이소프타로니트릴(0.4 g, 2.43 mmol)을 테트라하이드로퓨란에 녹인 후 이를 상기의 반응물에 천천히 첨가하고, 상온에서 약 5시간 교반시켜주었다.

[0069] 이어서, 물과 알코올로 반응을 종료 시킨 뒤, 증류수와 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 마그네슘 설페이트로 남아있는 수분을 제거 한 뒤, 아세톤과 노르말 헥산의 혼합용매를 사용하여 극성 컬럼크로마토그래피로 상기 제 1 화합물을 1.1 g 수득하였다. 최종적으로 승화정제를 통하여 순수한 노란색 파우더를 약 0.9 g(수율 62 %)을 수득하였다.

[0070] 질량분석 (LC-Mass) m/z 722.85 [(M)+]. ^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ 9.15 (s, 1H), 8.52 (s, 1H), 8.10-8.08 (d, 2H, J = 4.00 Hz), 7.77-7.75 (d, 2H, J = 2.00 Hz), 7.64-7.62 (m, 2H), 7.57-7.51 (m, 4H), 7.42-7.37 (m, 4H), 6.93-6.89 (t, 2H, J = 5.33 Hz), 6.54-6.5 (t, 2H, J = 5.33 Hz), 6.47-6.45 (d, 2H, J = 4.00 Hz) ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 156.52, 150.37, 145.05, 137.71, 135.53, 134.87, 132.13, 124.85, 123.74, 121.80, 120.92, 118.78, 115.81, 11.52.

[0071] [실시예 2]

[0072] [반응식 2]



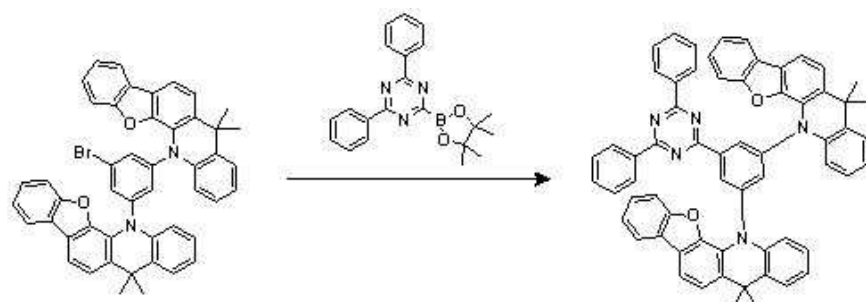
[0073]

[0074] 상기 반응식 2에 따라 화학식 9의 분자 구조를 갖는 제2 화합물을 합성하였다. 구체적으로, 1,3,5-트리브로모벤젠 (0.60 g, 2.00 mmol)과 아크리딘 퓨란 유도체(1.20 g, 2.00 mmol)를 진공건조 한 뒤, 질소 기류 하에서 톨루엔 (60.00 ml)에 용해시켰고, 여기에 톨루엔에 녹인 칼륨 터트 부톡사이드(0.42 g, 4.00 mmol)를 적가하였다. 베이스를 첨가한 직후 반응물의 색이 노란색에서 갈색으로 변했다. 상온에서 20분간 교반 후 팔라듐 아세테이트 (0.08 g, 0.20 mmol)와 터트 부틸 포스핀 1몰 용액(1.16 ml, 5.00 mmol)을 차례로 주입한 후, 온도를 가해 리플럭스 시켰다. 물을 첨가하여 반응을 종료 시킨 뒤, 증류수와 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 에틸아세테이트와 노르말헥산 1 : 10 혼합용액을 사용하여 극성 컬럼크로마토그래피로 흰색 파우더 0.8 g (수율 35 %)을 수득하였다.

[0075] 질량분석 (LC-Mass) m/z 751.71 [(M)+]. ^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ : 7.89 (d, 2H, J = 2.00 Hz), 7.66-7.64 (d, 2H, J = 4.00 Hz), 7.38-7.36 (d, 2H, J = 2.00 Hz), 7.32-7.31 (m, 2H), 7.17-7.14 (d, 2H, J = 6.00 Hz), 7.05-7.04 (d, 2H, J = 2.00 Hz), 7.02-6.98 (m, 2H), 6.75-6.74 (d, 2H, J = 2.00 Hz), 6.73-6.70 (m, 2H), 6.05 (s, 2H), 5.71 (s, 1H), 6.55-6.53 (d, 2H, J = 4.00 Hz)

[0076] [실시예 3]

[0077] [반응식 3]



[0078]

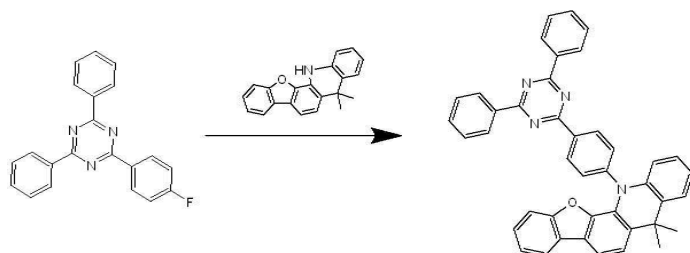
[0079] 상기 반응식 3에 따라 화학식 10의 분자 구조를 갖는 제3 화합물을 합성하였다. 구체적으로, 5-브로모-1,3-아크리딘 퓨란 유도체 (0.60 g, 0.79 mmol)와 2,4-다이페닐-6-보로닉에스터-1,3,5-트리아진(0.31 g, 0.87 mmol) 혼합물을 질소 기류 하에서 테트로하이드로퓨란에 녹였다. 상온에서 30분간 교반 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.01 g, 0.05 mmol)와 포타슘 카보네이트 2몰 수용액 (5.53 g)을 첨가하였다. 이후 온도를 올려 환

류시켰다. 물을 가하여 반응을 종료한 후, 증류수와 메틸렌클로라이드로 추출한다. 에틸아세테이트와 노르말헥산 혼합용매를 사용하여 극성 컬럼크로마토그래피로 흰색 파우더 0.4g을 수득하였다. 최종적으로 승화정제를 통해 화합물2를 0.30g (수율 55 %) 수득하였다.

[0080] 질량분석 (LC-Mass) m/z 904.06 [(M)+]. ¹H NMR (400 MHz, DMSO): δ : 8.28-8.25 (d, 2H, J = 6.00 Hz), 7.89 (d, 2H, J = 2.00 Hz), 7.69-7.67 (d, 2H, J = 4.00 Hz), 7.51-7.47 (m, 4H), 7.41-7.39 (m, 4H), 7.36-7.35 (d, 2H, J = 2.00 Hz), 7.32-7.29 (m, 2H), 7.17-7.14 (d, 2H, J = 6.00 Hz), 7.05-7.04 (d, 2H, J = 2.00 Hz), 7.00-6.95 (m, 2H), 6.75-6.74 (d, 2H, J = 2.00 Hz), 6.05 (s, 2H), 5.71 (s, 1H), 6.55-6.54 (d, 2H, J = 4.00 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 172.25, 170.21, 156.56, 145.03, 142.37, 135.51, 134.71, 132.10, 131.19, 130.52, 129.22, 127.56, 125.43, 124.85, 120.92, 111.50, 106.42.

[0081] [실시예 4]

[0082] [반응식 4]



[0083]

[0084] 상기 반응식 4에 따라 화학식 10의 분자 구조를 갖는 제3 화합물을 합성하였다. 구체적으로, 소듐 하이드라이드 (0.30 g, 12.21 mmol)를 헥산에 세정한 후 진공 건조한 후, 이에 디메틸포름아마이드 소량을 주입한다. 디메틸포름아마이드 20 ml에 용해한 아크리딘 퓨란 유도체 용액 (1.00 g, 3.36 mmol)을 반응기에 천천히 적가한다. 30 분간 상온에서 유지한 후, 위와 마찬가지로 2-(4-플루오로페닐)4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진 용액 (1.00 g, 3.05 mmol)을 천천히 적가 한다. 이때 2-(4-플루오로페닐)4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진이 디메틸포름아마이드에 완전히 녹지 않으므로 고온을 가하여 환류 시킨다. 5시간 뒤 물을 가하여 반응을 종결시킨 후, 증류수와 메틸렌클로라이드로 추출한다. 노르말 헥산과 메틸렌클로라이드 혼합 용액을 사용하여 극성 크로마토그래피를 진행하여 노란색 파우더 0.4 g을 수득하였다. 최종적으로 건식정제인 승화정제를 통해 0.2 g의 화합물10을 수득하였다.

[0085] 질량분석 (ASAP) m/z 606.71 [(M)+] ¹H NMR (400 MHz, DMSO): δ : 8.27-8.25 (d, 2H, J = 3.80 Hz), 8.11-8.10 (d, 1H, J = 1.00 Hz), 7.95-7.93 (t, 1H, J = 4.00 Hz), 7.78-7.76 (m, 4H), 7.66-7.59 (m, 2H), 7.54-7.50 (m, 2H), 7.41-7.35 (m, 6H), 7.32-7.23 (m, 2H), 7.18-7.14 (t, 4H, J = 4.00 Hz), 6.93-6.89 (t, 3H, J = 5.33 Hz), 6.47-6.45 (d, 3H, J = 4.00 Hz) ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 172.21, 170.25, 156.86, 143.03, 140.27, 133.55, 134.11, 132.80, 131.14, 130.23, 128.18, 126.26, 124.73, 122.25, 120.12, 113.20, 104.72.

[0086] [실험예]

[0087] 실시예 1 및 실시예 3에 따라 합성한 제1 및 제3 화합물을 각각 발광층의 발광물질로 이용하여 도 1에 도시된 구조의 지연형광 발광장치(100)를 제작한 후 이의 최대 양자 효율 및 발광 색좌표를 측정하였다.

[0088] 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), 정공 수송층(140), 전자 주입층(170) 및 음극(180)은 각각 ITO, PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene);poly(styrenesulfonate)), TAPC(4,4'-cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl)aniline]), TPBi(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene), 불화리튬(LiF) 및 알루미늄(Al)으로 형성하였고, 상기 전자 수송층(160)은 상기 발광층(150) 상에 TSP01(diphenyl(4-(triphenylsilyl)phenyl)phosphine oxide)으로 이루어진 제1층 및 TPBi(1,3,5-tris(N-

phenylbenzimidazole-2-yl)benzene)으로 이루어진 제2층을 순차적으로 적층하여 형성하였다.

[0089] 한편, 실시예 1의 제1 화합물을 이용한 발광층(150)의 경우, 상기 제1 화합물을 mCP(1,3-bis(N-carbazolyl)benzene) 및 TPBI와 혼합한 물질을 이용하여 형성되었고, 이 때 상기 제1 화합물은 상기 mCP(1,3-bis(N-carbazolyl)benzene) 및 TPBI의 혼합물에 10%의 농도로 도핑되었다.

[0090] 그리고 실시예 2의 제2 화합물을 이용한 발광층(150)의 경우, 상기 제2 화합물을 mCP 및 TPBI와 혼합한 물질을 이용하여 형성하였고, 이 때 상기 제2 화합물은 상기 mCP 및 TPBI의 혼합물에 10%의 농도로 혼합되었다.

[0091] 하기 표 2는 상기 제1 화합물을 이용한 발광층을 포함하는 발광장치('발광장치 1') 및 상기 제2 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	0.28, 0.57	17.0
발광장치 2	0.37, 0.50	15.9
발광장치 3	0.18 0.35	15.1

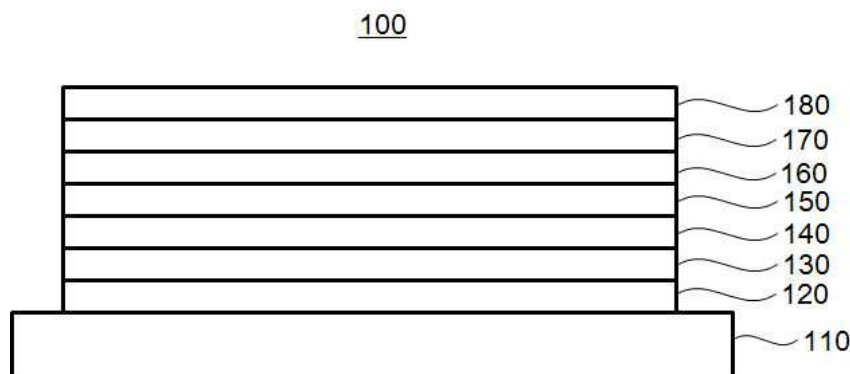
[0093] 표 2를 참조하면, 발광장치 1은 색좌표 (0.28, 0.57)의 녹색광을 방출하였고 최대 양자효율은 17.0 %인 것으로 측정되었다. 그리고 발광장치 2는 색좌표 (0.37, 0.50)의 녹색광을 방출하였고, 최대 양자효율은 15.9 %인 것으로 측정되었다. 발광장치 2는 색좌표 (0.18, 0.35)의 녹색광을 방출하였고, 최대 양자효율은 15.1 %인 것으로 측정되었다.

[0094] 이상의 사항을 종합하면, 본 발명의 실시예에 따른 지연형광 재료를 발광물질로 이용하는 경우, 현저하게 향상된 양자효율을 나타내는 것으로 확인할 수 있다.

[0095] 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



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	KR1020170040010A	公开(公告)日	2017-04-12
申请号	KR1020150139332	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		
申请(专利权)人(译)	韩国成均馆大学学术交流		
当前申请(专利权)人(译)	韩国成均馆大学学术交流		
[标]发明人	LEE JUN YEOB 이준엽 YU JIN KANG 강유진		
发明人	이준엽 강유진		
IPC分类号	C09K11/06 C07D491/048 C07D413/10		
CPC分类号	C09K11/06 C07D491/048 C07D413/10 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0073 C09K2211/1033 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1059 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L2251/5376		
代理人(译)	Bakjongsu Chasangyun		
其他公开文献	KR101846619B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了延迟荧光材料。延迟荧光材料包括具有分子结构的化合物，该分子结构包括提供电子的电子供体单元和连接到电子供体单元的电子受体单元，其中电子供体单元包括吡啶呋喃衍生物，其中吡啶与二苯并呋喃连接。这种延迟荧光材料表现出高量子效率以及高结构和无源稳定性。

