



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0040011
(43) 공개일자 2017년04월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2013.01)

H01L 51/0067 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0139333

(22) 출원일자 2015년10월02일

심사청구일자 2015년10월02일

(71) 출원인

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)

서정아

경기도 안산시 단원구 광덕2로 241, 809동 702호(고잔동, 주공그린빌아파트)

(74) 대리인

남건필, 박종수, 차상윤

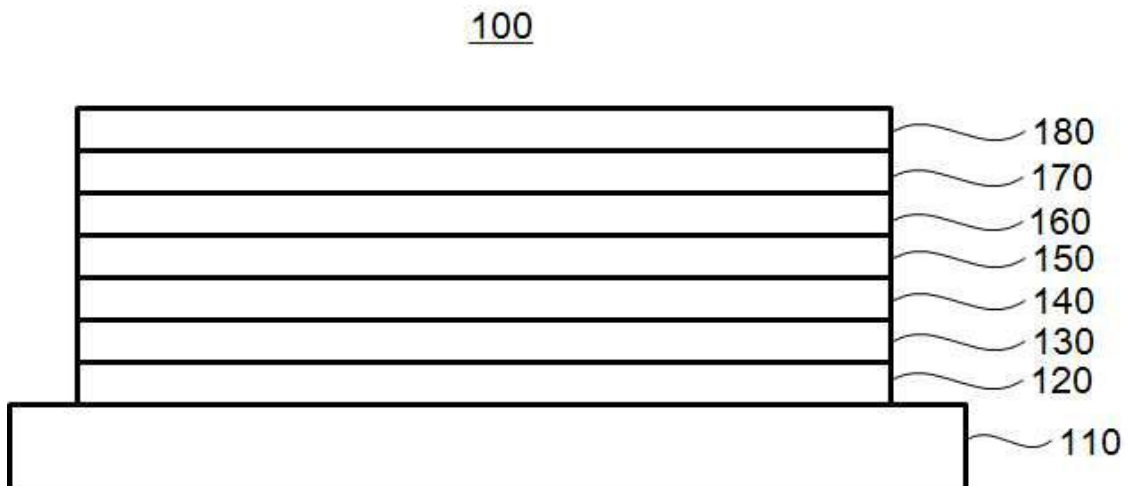
전체 청구항 수 : 총 6 항

(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 인데노아크리딘(indenoacridine)을 포함한다. 이와 같은 지연형광 재료는 높은 양자효율을 나타낼 뿐만 아니라 높은 구조적 및 열적 안정성을 나타낸다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 2211/1022 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711026049

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전자정보디바이스산업원천기술개발

연구과제명 지연형광 방식을 이용한 양자효율 20% 이상의 적색 및 청색 형광 소재 및 소자 개발

기 여 율 1/1

주관기관 서울대학교산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

전자를 공여하는 전자 도너(donor) 단위 및 상기 전자 도너 단위에 결합되고 전자를 수용하는 전자 억셉터(acceptor) 단위를 포함하는 분자 구조를 갖는 제1 화합물을 포함하고,

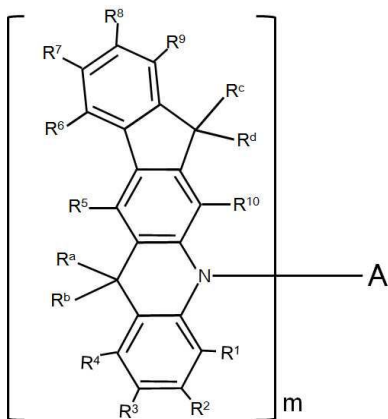
상기 전자 도너 단위는 인데노아크리딘(Indenoacridine)을 포함하는 지연형광 재료.

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 R¹⁰ 및 R^a 내지 R^d는 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 하나이며, m은 1 또는 2이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 R¹ 내지 R¹⁰은 모두 수소이고,

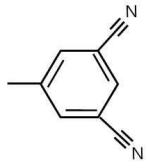
상기 R^a 내지 R^d는 모두 메틸기인 것을 특징으로 하는 지연형광 재료.

청구항 4

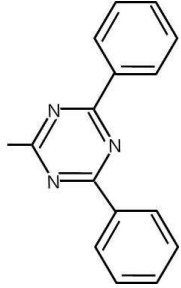
제2항에 있어서,

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

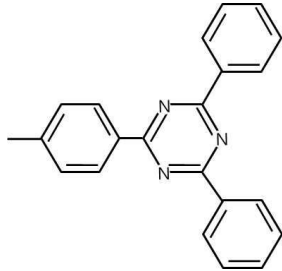
[화학식 2]



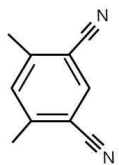
[화학식 3]



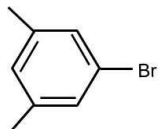
[화학식 4]



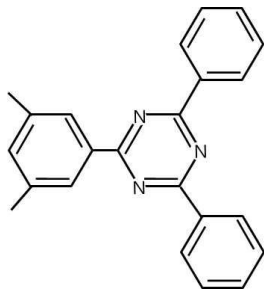
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]

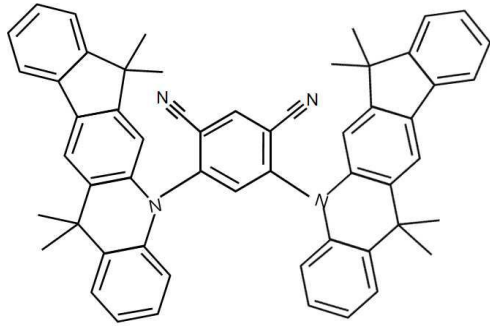


청구항 5

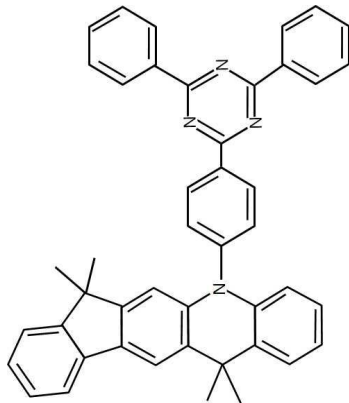
제1항에 있어서,

상기 제1 화합물은 하기 화학식 8 또는 화학식 9의 화합물의 분자 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 지연형광 재료:

[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 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 금속 착화물을 포함하지 않아도 된다는 점에서 인광의 가격 문제를 해결할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

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

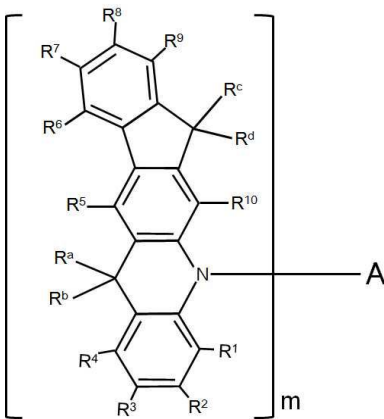
[0005] 본 발명의 다른 목적은 상기 지연형광 재료를 포함하는 유기 발광장치를 제공하는 것이다.

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 인데노아크리딘(Indenoacridine)을 포함한다.

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

[0008] [화학식 1]

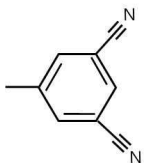


[0009]

[0010] 상기 화학식 1에서, A는 상기 전자 억셉터 단위를 나타내고, R¹ 내지 R¹⁰ 및 R^a 내지 R^d는 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 하나이며, m은 1 또는 2일 수 있다.

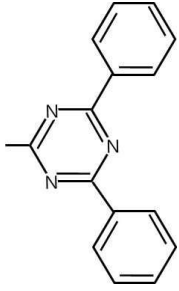
[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 전자 억셉터 단위는 하기 화학식 2 내지 9의 작용기 화합물들로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함할 수 있다.

[0012] [화학식 2]



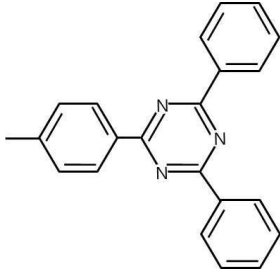
[0013]

[0014] [화학식 3]



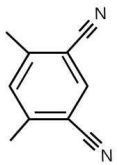
[0015]

[0016] [화학식 4]



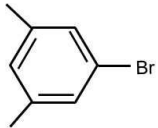
[0017]

[0018] [화학식 5]



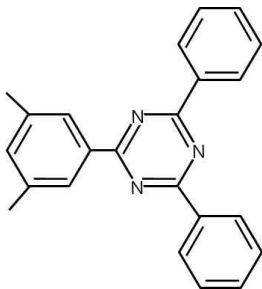
[0019]

[0020] [화학식 6]



[0021]

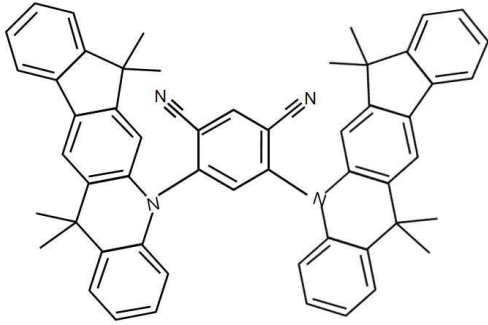
[0022] [화학식 7]



[0023]

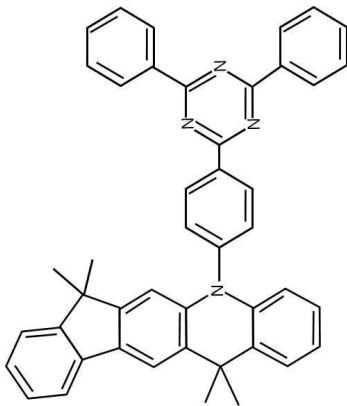
[0024] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 화합물은 하기 화학식 8 또는 화학식 9의 화합물의 분자 구조를 가질 수 있다.

[0025] [화학식 8]



[0026]

[0027] [화학식 9]



[0028]

발명의 효과

[0029] 본 발명의 실시예에 따른 지연 형광 재료는 인데노아크리딘(Indenoacridine)을 전자 도너 단위로 포함하므로, 높은 여기 삼중항 에너지 준위를 가져서 높은 양자효율을 나타낼 뿐만 아니라 열적으로 안정하다.

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.

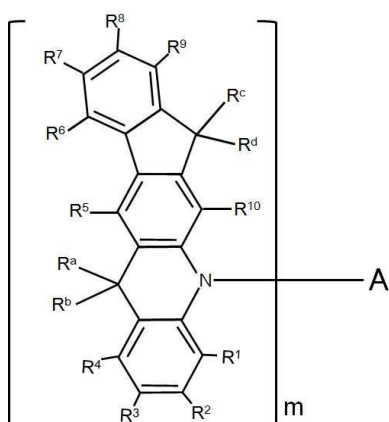
[0034] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이

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 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.

[0036] 일 실시예에 있어서, 상기 지연 형광(delayed fluorescence) 재료는 전자 도너 단위로 인데노아크리딘(indenoacridine)을 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.

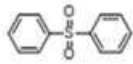
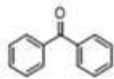
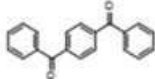
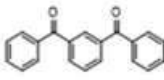
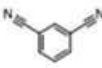
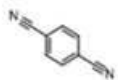
[0037] [화학식 1]



[0038] 상기 화학식 1에서, R^1 내지 R^{10} 과 R^a 내지 R^d 는 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 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.

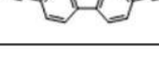
[0040] 상기 전자 억셉터 단위로는 상기 전자 도너 단위로부터 공여된 전자를 수용하여 상기 화학식 1의 분자 구조 내에서 전하의 이동을 유도할 수 있다면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 상기 전자 억셉터 단위로는 하기 표 1에 기재된 화합물로부터 유도된 작용기 화합물을 포함할 수 있다.

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

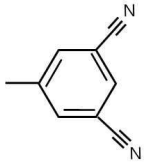
[0041]

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

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

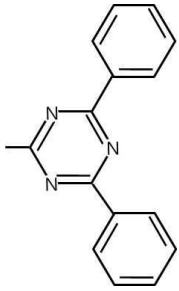
[0044] 일 실시예에 있어서, 상기 전자 억셉터 단위로는 하기 화학식 2 내지 5의 1가 작용기 화합물들 및 하기 화학식 6 내지 9의 2가 작용기 화합물들 중 선택된 하나일 수 있다.

[0045] [화학식 2]



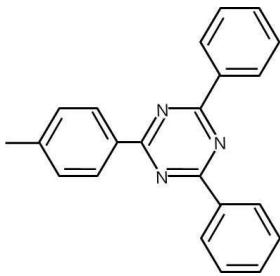
[0046]

[0047] [화학식 3]



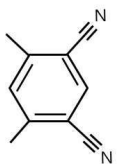
[0048]

[0049] [화학식 4]



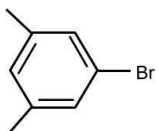
[0050]

[0051] [화학식 5]



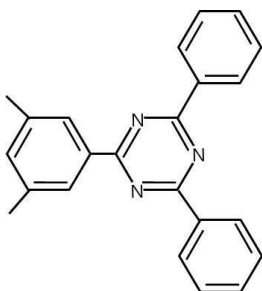
[0052]

[0053] [화학식 6]



[0054]

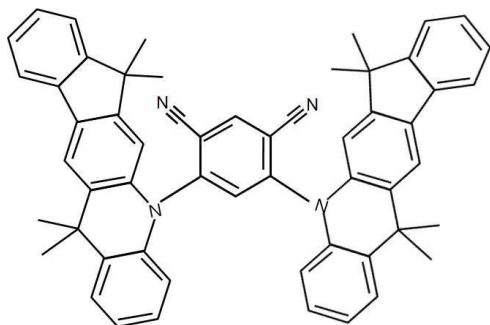
[0055] [화학식 7]



[0056]

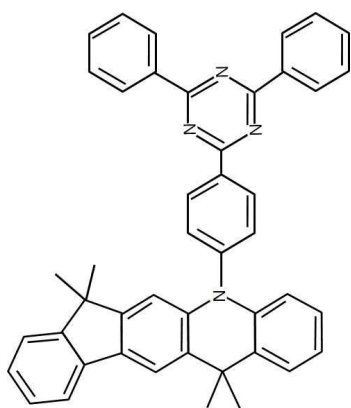
[0057] 일 실시예에 있어서, 본 발명의 실시예에 따른 지연 형광 재료는 하기 화학식 8 또는 화학식 9의 분자 구조를 갖는 화합물을 포함할 수 있다.

[0058] [화학식 8]



[0059]

[0060] [화학식 9]



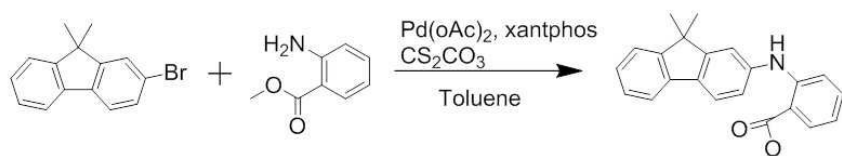
[0061]

[0062] 본 발명의 실시예에 따른 지연 형광 재료는 인데노아크리딘(Indenoacridine)을 전자 도너 단위로 포함하므로, 높은 여기 삼중항 에너지 준위를 가져서 높은 양자효율을 나타낼 뿐만 아니라 열적으로 안정하다.

[0063] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 일부 실시예를 제시한다. 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것 일 뿐, 본 발명의 범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0064] [중간체 1의 합성]

[0065] [반응식 1]



중간체 1

[0066]

[0067] 반응식 1에 따라 2브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 (5 g, 18.3 mmol), 팔라듐 아세테이트 (0.08 g, 0.3 mmol), 잔트포스(xantphos, 0.4 g, 0.7 mmol) 및 세슘 카보네이트(8.4 g, 25.6 mmol)를 무수 톨루엔에 용해시킨 후, 메틸-2-아미노벤조에이트(3.3 g, 21.9 mmol)을 천천히 적하하고, 이를 환류하면서 24시간 동안 교반시켰다.

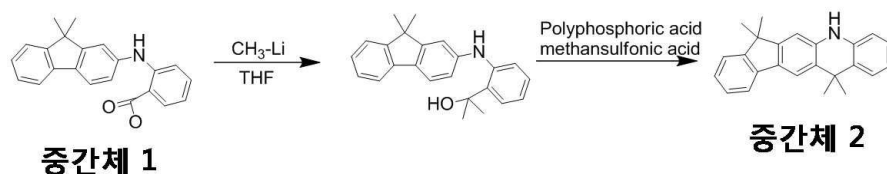
[0068] 반응 종료 후 상온으로 냉각한 후, 에틸아세테이트와 증류수로 추출하였다. 유기상을 마그네슘 설페이트를 이용하여 남아있는 수분을 제거 후, 컬럼 크로마토그래피를 헥산과 에틸 아세테이트 혼합용액을 통하여 정제하여 노란색 파우더 형태의 중간체 1(5.3 g, 수율: 84%)을 수득하였다.

[0069] ¹H-NMR (400 MHz, DMSO) : δ 1.43 (s, 6H), 3.86 (s, 3H), 6.80 (t, 1H, J=7.6 Hz), 7.22-7.51 (m, 7H),

7.76 (m, 2H), 7.91 (d, 1H, J=3.8 Hz), 9.45 (s, 1H).

[0070] [중간체 2의 합성]

[0071] [반응식 2]



[0072]

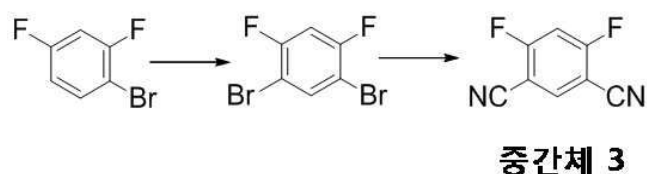
[0073] 상기 중간체 1(2.5 g, 7.3 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란에 용해시킨 후, 질소 분위기 하에서 78℃로 냉각시키고, 여기에 메틸리튬(0.8 g, 3.6 mmol)을 천천히 적하 시켜준 뒤, -40℃에서 5시간 동안 교반하였다. 이를 상온까지 서서히 승온시킨 후, 메탄올을 넣어 반응을 종료시킨 다음 에틸 아세테이트와 증류수로 추출하였다.

[0074] 추출된 유기상 중간 생성물에 대해 마그네슘 셀레이트를 이용하여 남아있는 수분을 제거 후, 용매를 제거한 뒤 별도의 정제과정 없이 다음 반응을 진행하였다. 상기 유기상 중간 생성물(3.9 g, 11.3 mmol)을 메틸렌 클로라이드에 녹이고, -20℃로 냉각시킨 후 30분 교반시킨 후 여기에 폴리인산(19.5 g, 102.2 mmol)과 메탄설폰산(10.9 g, 113.6 mmol)의 혼합물을 적하시켰다. 반응물에 20% 수산화나트륨 수용액을 넣어 반응을 종료시킨 후, 에틸 아세테이트로 추출하였다. 최종 유기상을 마그네슘 셀레이트를 이용하여 남아있는 수분을 제거한 후, 컬럼 크로마토그래피를 수행하고, 헥산과 에틸 아세테이트의 혼합물을 통하여 정제하여 흰색 파우더 형태의 중간체 2(1.3 g, 수율: 55%)을 얻었다.

[0075] ¹H-NMR (400 MHz, DMSO) : δ 1.41 (s, 6H), 1.58 (s, 6H), 6.82 (t, 2H, J=7.2 Hz), 6.89 (s, 1H), 7.06 (t, 1H, J=8.8 Hz), 7.18 (t, 1H, J=7.2 Hz), 7.27 (t, 1H, J=7.2 Hz), 7.37 (d, 1H, J=7.6 Hz), 7.44 (d, 1H, J=7.6 Hz), 7.73 (d, 1H, J=7.6 Hz), 7.80 (s, 1H), 8.91 (s, 1H).

[0076] [중간체 3의 합성]

[0077] [반응식 3]

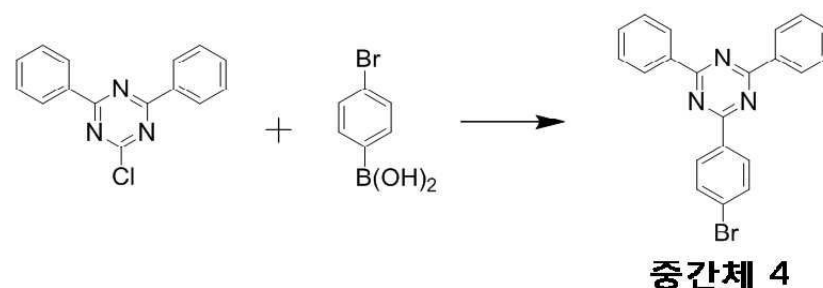


[0078]

[0079] 참고문헌(Y. J. Cho, K. S. Yook, J. Y. Lee, Sci. Rep. 2014, 5, 7859.)에 개시된 반응식 3에 따른 방법과 동일한 방법을 통해 중간체 3을 합성하였다.

[0080] [중간체 4의 합성]

[0081] [반응식 4]



[0082]

[0083] 반응식 4에 따라 2-클로로-4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진(3.0 g, 11.2 mmol), (4-브로모페닐)보론산(3.4 g, 16.8 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (0.6 g, 0.6 mmol)을 테트라하이드로퓨란에 용해시킨 뒤, 30분 동안 상온에서 교반시켰고, 여기에 포타슘 카보네이트 수용액을 적하한 후, 환류하면서 12시간 동안 교반

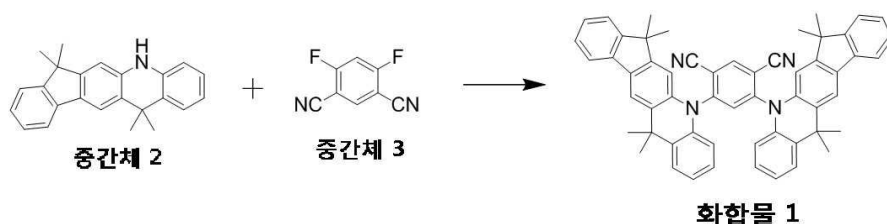
시켰다.

[0084] 반응 종료 후 상온으로 냉각 시켜준 뒤, 메틸렌 클로라이드와 증류수로 추출하였다. 마그네슘 설페이트를 이용하여 유기상의 남아있는 수분을 제거한 후, 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하여 흰색 파우더 형태의 중간체 4(3.0 g, 수율: 69%)을 얻었다.

[0085] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.55–7.62 (m, 6H), 7.71 (d, 2H, $J=8.8$ Hz), 8.65 (d, 2H, $J=10.8$ Hz), 8.75–8.77 (m, 4H).

[0086] [실시예 1: 화합물1의 합성]

[0087] [반응식 5]



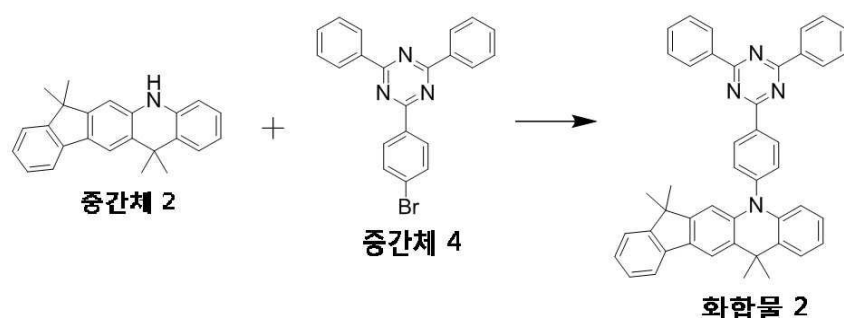
[0088]

[0089] 반응식 5에 따라 화학식 13의 분자 구조를 갖는 화합물 1을 합성하였다. 구체적으로, 소듐 하이드라이드(60% in oil, 0.04 g, 1.8 mmol)을 헥산으로 워싱하여 파라핀 오일을 제거하였다. 정제된 소듐 하이드라이드에 다이메틸포름아미드에 녹인 중간체 2(0.5 g, 1.5 mmol)을 천천히 적가하였다. 상온에서 약 30분간 교반 시켜주고, 중간체 3(0.1 g, 0.6 mmol)을 다이메틸포름아미드에 녹여 천천히 반응물에 첨가해 주었다. 상온에서 약 3시간 교반하였고, 메탄올을 넣어 반응을 종료시킨 후 메틸렌 클로라이드와 증류수로 추출하였다. 유기상을 마그네슘 설페이트를 이용하여 남아있는 수분을 제거 후, 컬럼 크로마토그래피를 수행하고 헥산 및 아세톤 혼합물을 통하여 정제하여 흰색 파우더 형태의 화합물 1(0.13 g, 수율: 28%)을 얻었다.

[0090] ^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ 1.34 (s, 12H), 1.73 (s, 12H), 6.46 (d, 2H, $J=9.2$ Hz), 6.52 (s, 2H), 7.00–7.06 (m, 4H), 7.22 (t, 2H, $J=7.2$ Hz), 7.29 (t, 4H, $J=6.8$ Hz), 7.45 (d, 2H, $J=7.2$ Hz), 7.58 (d, 2H, $J=9.2$ Hz), 7.83 (d, 2H, $J=7.6$ Hz), 8.02 (s, 2H), 8.26 (s, 1H), 9.36 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO): δ 26.8, 32.2, 36.0, 46.4, 108.0, 113.7, 115.1, 117.4, 118.0, 119.5, 121.7, 122.5, 126.2, 126.8, 126.9, 129.1, 130.1, 132.5, 138.0, 138.4, 138.6, 139.0, 144.2, 150.4, 152.3, 153.0.

[0091] [실시예 2: 화합물 2의 합성]

[0092] [반응식 6]



[0093]

[0094] 반응식 6에 따라 화학식 11의 분자 구조를 갖는 화합물 2를 합성하였다. 구체적으로, 중간체 2(0.4 g, 1.2 mmol), 중간체 4(0.48 g, 1.2 mmol), 포타슘-터트-부톡사이드(0.04 g, 0.1 mmol), 트리스-터트-부틸포스핀(0.17 g, 1.5 mmol) 및 팔라듐 아세테이트(0.01 g, 0.03 mmol)을 무수 톨루엔에 용해시키고, 환류하면서 12시간 동안 반응시켰다. 반응종료 후 필터링한 여액을 메틸렌 클로라이드와 증류수로 추출한다. 유기상을 마그네슘 설페이트를 이용하여 남아있는 수분을 제거 후, 컬럼 크로마토그래피를 (헥산:메틸렌 클로라이드) 통하여 정제하여 흰색 파우더 형태의 화합물 2(0.32 g, 수율: 41%)을 얻었다.

[0095] ^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ 1.23 (s, 6H), 1.75 (s, 6H), 6.32 (d, 1H, $J=8.4$ Hz), 6.46 (s, 1H), 6.96–7.05 (m, 2H), 7.19 (t, 1H, $J=7.2$ Hz), 7.30 (t, 1H, $J=7.2$ Hz), 7.42 (d, 1H, $J=8.0$ Hz), 7.57 (d, 1H, $J=7.2$ Hz), 7.67–7.77 (m, 8H), 7.84 (d, 1H, $J=8.0$ Hz), 8.01 (s, 1H), 8.81 (d, 4H, $J=7.6$ Hz), 9.08 (d, 2H,

$J=8.4$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO): δ 27.4, 31.3, 36.6, 46.8, 108.8, 114.7, 116.8, 119.1, 121.2, 122.5, 125.3, 126.0, 126.5, 127.0, 128.9, 129.2, 129.9, 130.8, 131.4, 131.7, 132.5, 132.9, 136.1, 136.3, 139.7, 140.8, 141.0, 145.9, 152.5, 153.4, 171.3, 172.1.

[0096] [실험예]

[0097] 실시예 1 및 실시예 1에 따라 합성한 화합물 1 및 화합물 2를 각각 발광층의 발광물질로 이용하여 도 1에 도시된 구조의 지연형광 발광장치(100)를 제작한 후 이의 최대 양자 효율 및 발광 색좌표를 측정하였다.

[0098] 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]), 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.

[0099] 한편, 상기 화합물 1을 이용한 발광층(150)의 경우, 상기 화합물 1을 mCP(1,3-bis(N-carbazolyl)benzene) 및 TPBI와 혼합한 물질을 이용하여 형성되었고, 이 때 상기 화합물 1은 상기 mCP(1,3-bis(N-carbazolyl)benzene) 및 TPBI의 혼합물에 3%의 농도로 도핑되었다.

[0100] 그리고 상기 화합물 2를 이용한 발광층(150)의 경우, 상기 화합물 2를 mCP 및 TPBI와 혼합한 물질을 이용하여 형성하였고, 이 때 상기 화합물 2는 상기 mCP 및 TPBI의 혼합물에 3%의 농도로 혼합되었다.

[0101] 하기 표 2는 상기 화합물 1을 이용한 발광층을 포함하는 발광장치('발광장치 1') 및 상기 화합물 2를 이용한 발광층을 포함하는 발광장치('발광장치 2')에 대해 측정된 색좌표 및 최대 양자효율을 나타낸다.

표 2

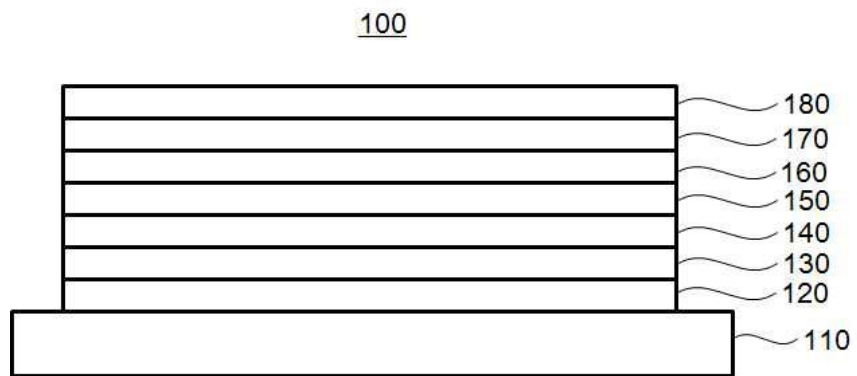
	색좌표 (x, y)	최대 양자 효율(%)
발광장치 1	0.45, 0.53	11.2
발광장치 2	0.33, 0.58	20.9

[0103] 표 2를 참조하면, 발광장치 1은 색좌표 (0.45, 0.53)의 녹색광을 방출하였고 최대 양자효율은 11.2 %인 것으로 측정되었다. 그리고 발광장치 2는 색좌표 (0.33, 0.58)의 녹색광을 방출하였고, 최대 양자효율은 20.9 %인 것으로 측정되었다. 즉, 본 발명의 실시예에 따른 지연형광 재료를 발광물질로 이용하는 경우, 현저하게 향상된 양자효율을 나타내는 것으로 확인할 수 있다.

[0104] 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)	标题：延迟荧光材料和含有它的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020170040011A	公开(公告)日	2017-04-12
申请号	KR1020150139333	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 JEONG A SEO 서정아		
发明人	이준엽 서정아		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1022 H01L51/0067		
代理人(译)	Bakjongsu Chasangyun		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了延迟荧光材料。延迟荧光材料包括在这种情况下，电子供体单元是茚并吡啶（茚并吡啶），该化合物包括具有包括电子受体单元的分子结构，该电子受体单元容纳与电子供体单元和电子供体结合的电子。提供电子的单位。此外，显示了这种延迟荧光材料高的量子效率，显示出高结构的稳定性。

