



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0052237
(43) 공개일자 2020년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0140618
(22) 출원일자 2019년11월06일
심사청구일자 2019년11월06일
(30) 우선권주장
1020180134972 2018년11월06일 대한민국(KR)

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이민형
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 504동 602호(전
민동, 엑스포아파트)
(74) 대리인
남건필, 박중수, 차상윤

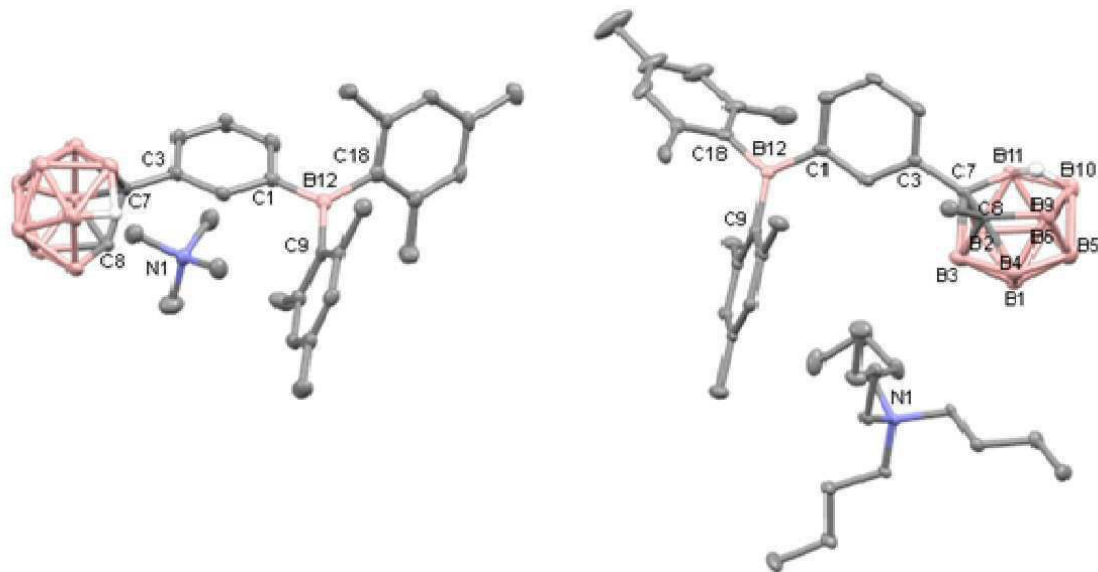
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 지연형광 재료 및 이를 포함하는 유기 발광장치

(57) 요약

니도-카보레인(Nido-carborane) 그룹을 전자 도너 단위로 구비하는 지연형광 재료가 개시된다. 지연형광 재료는 음이온성 분자 및 상기 음이온성 분자와 결합하여 상기 음이온성 분자의 극성을 중화시키는 양이온성 물질을 포함하고, 상기 음이온성 분자는 니도-카보레인(Nido-carborane) 그룹을 포함하는 전자 도너 단위, 니도-카보레인(Nido-carborane) 그룹으로부터 공여된 전자를 수용하는 전자 억셉터 단위 및 전자 도너 단위와 전자 억셉터 단위를 연결하는 페닐렌 그룹을 구비한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 2211/1096 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711067041
부처명	과학기술정보통신부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구 (과기정통부)(R&D)
연구과제명	신규 장수명 발광체 개발 및 응용 연구
기 여 율	1/1
주관기관	울산대학교
연구기간	2018.03.01 ~ 2019.02.28

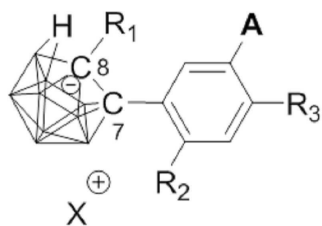
명세서

청구범위

청구항 1

니도-카보레인(Nido-carborane) 그룹을 포함하는 전자 도너 단위, 상기 니도-카보레인(Nido-carborane) 그룹으로부터 공여된 전자를 수용하는 전자 억셉터 단위 및 상기 전자 도너 단위와 상기 전자 억셉터 단위를 연결하는 페닐렌 그룹을 포함하는 음이온성 분자 및 상기 음이온성 분자와 결합하여 상기 음이온성 분자의 극성을 중화시키는 양이온성 물질을 포함하고, 하기 화학식 1의 분자 구조를 가지는 지연형광 재료:

[화학식 1]

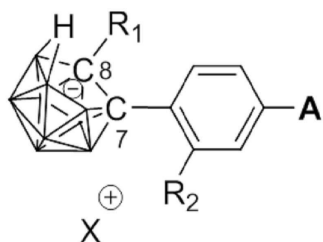


상기 화학식 1에서, 'A' 및 'X' 는 상기 전자 억셉터 단위 및 상기 양이온성 물질을 각각 나타내고, R1은 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 그룹에서 선택된 하나이며, R2 및 R3 각각은 서로 독립적으로 수소 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 이루어진 그룹에서 선택된 하나이다.

청구항 2

니도-카보레인(Nido-carborane) 그룹을 포함하는 전자 도너 단위, 상기 니도-카보레인(Nido-carborane) 그룹으로부터 공여된 전자를 수용하는 전자 억셉터 단위 및 상기 전자 도너 단위와 상기 전자 억셉터 단위를 연결하는 페닐렌 그룹을 포함하는 음이온성 분자 및 상기 음이온성 분자와 결합하여 상기 음이온성 분자의 극성을 중화시키는 양이온성 물질을 포함하고, 하기 화학식 2의 분자 구조를 가지는 지연형광 재료:

[화학식 2]



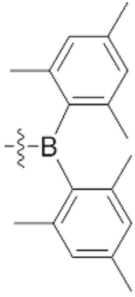
상기 화학식 2에서, 'A' 및 'X' 는 상기 전자 억셉터 단위 및 상기 양이온성 물질을 각각 나타내고, R1은 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 그룹에서 선택된 하나이며, R2는 수소 및 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 그룹에서 선택된 하나이다.

청구항 3

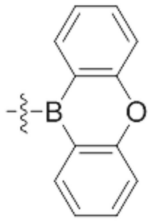
제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전자 억셉터 단위는 하기 화학식 3-1 내지 3-4 등으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는, 지연형광 재료:

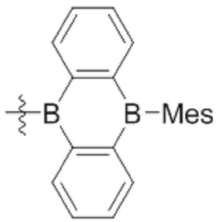
[화학식 3-1]



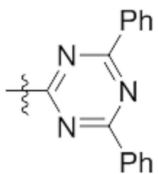
[화학식 3-2]



[화학식 3-3]



[화학식 3-4]



청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 양이온성 물질은 테트라부틸암모늄(NBu_4), 테트라에틸암모늄(NEt_4), 테트라메틸암모늄(NMe_4) 및 칼륨(K)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 지연형광 재료.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 R1는 수소, 메틸기(methyl group), 프로필기(isopropyl group), 부틸기(isobutyl group) 및 페닐기(phenyl group)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는, 지연형광 재료.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 R2는 수소, 메틸기 및 프로필기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는, 지

연형광 재료.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 R2는 수소이고,

상기 R1은 탄소수 2 내지 8의 알킬기를 포함하는 것을 특징으로 하는, 지연형광 재료.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 R2는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

상기 R1은 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는, 연형광 재료.

청구항 9

청구항 1 내지 4 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 금속착화물을 포함하지 않아도 된다는 점에서 인광의 가격 문제를 해결할 수 있다.

[0004] 다만, 지연 형광 재료의 개발에 있어서, 전자 도너 단위의 종류가 제한되어 다양한 분자 구조의 지연 형광 재료를 설계하는 것이 제약되고 있는 문제점이 있으므로, 신규 전자 도너 단위의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 목적은 니도-카보레인을 전자 도너 단위로 포함하는 지연형광 재료를 제공하는 것이다.

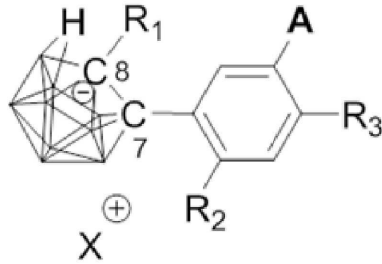
[0006] 본 발명의 다른 목적은 상기 지연형광 재료를 발광층의 발광재료로 포함하는 유기 발광장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

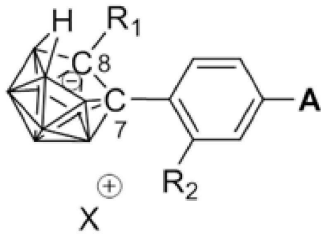
[0007] 본 발명의 일 실시예에 따른 지연형광 재료는 니도-카보레인(Nido-carborane) 그룹을 포함하는 전자 도너 단위, 상기 니도-카보레인(Nido-carborane) 그룹으로부터 공여된 전자를 수용하는 전자 억셉터 단위 및 상기 전자 도

너 단위와 상기 전자 역셉터 단위를 연결하는 페닐렌 그룹을 포함하는 음이온성 분자 및 상기 음이온성 분자와 결합하여 상기 음이온성 분자의 극성을 중화시키는 양이온성 물질을 포함하고, 하기 화학식 1 또는 화학식 2의 분자 구조를 가질 수 있다.

[화학식 1]



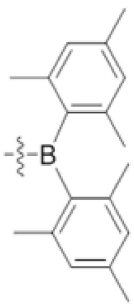
[화학식 2]



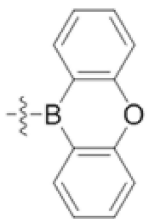
상기 화학식 1 및 2에서, 'A' 및 'X' 는 상기 전자 역셉터 단위 및 상기 양이온성 물질을 각각 나타내고, R1 은 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 그룹에서 선택된 하나이며, R2는 수소 및 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 그룹에서 선택된 하나이다.

일 실시예에 있어서, 상기 전자 역셉터 단위는 하기 화학식 3-1 내지 3-4 등으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나의 구조를 가질 수 있다.

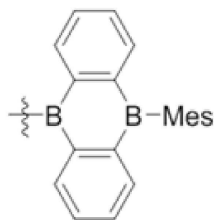
[화학식 3-1]



[화학식 3-2]

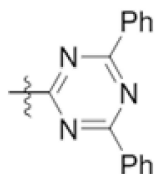


[0018] [화학식 3-3]



[0019]

[0020] [화학식 3-4]



[0021]

[0022] 일 실시예에 있어서, 상기 양이온성 물질은 테트라부틸암모늄(NBu_4), 테트라에틸암모늄(NEt_4), 테트라메틸암모늄(NMe_4) 및 칼륨(K)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0023] 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 1의 지연형광 재료에 있어서, 상기 R1는 수소, 메틸기(methyl group), 프로필기(isopropyl group), 부틸기(isobutyl group) 및 페닐기(phenyl group)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나를 포함하고, 상기 R2는 수소, 메틸기 및 프로필기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나를 포함할 수 있다.

[0024] 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 2의 지연형광 재료에 있어서, 상기 R2가 수소인 경우, 상기 R1은 탄소수 2 내지 8의 알킬기를 포함할 수 있고, 상기 R2는 탄소수 1 내지 3의 알킬기인 경우, 상기 R1은 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 지연형광 재료는 니도-카보레인(nido-carborane)을 전도 도너로 적용한 최초의 지연형광 재료로서, 니도-카보레인(nido-carborane)의 치환기 및/또는 페닐렌 링커의 치환기를 통해 전자 도너 단위와 전자 억셉터 단위가 고도로 트위스트된 분자 구조를 가질 수 있도록 할 수 있고, 그 결과 여기 일중항(singlet)과 여기 삼중항(triplet) 에너지 차이를 매우 낮게 설계하는 것을 가능하게 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 X-회절을 통해 결정된 nido-m1 화합물 및 nido-m2 화합물의 분자 구조를 나타낸다.

도 2a 내지 도 2c는 nido-m1 내지 nido-m4 및 nido-p1 내지 nido-p4 화합물들에 대한 UV vis 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 나타낸다.

도 3a 내지 도 3d는 nido-m1 내지 nido-m4 화합물들에 대한 산소 없는 THF, 산소 함유 THF 및 PMMA 필름 내에서 측정된 순간적인 PL 쇠퇴(transient PL decay) 그래프들이다.

도 4a 내지 도 4d는 nido-p1 내지 nido-p4 화합물들에 대한 산소 없는 THF, 산소 함유 THF 및 PMMA 필름 내에서 측정된 순간적인 PL 쇠퇴(transient PL decay) 그래프들이다.

도 5는 nido-m3 및 nido-m2 화합물에 대한 산소 없는 THF 및 PMMA 필름 내에서 측정된 순간적인 PL 쇠퇴(transient PL decay) 그래프들이다.

도 6은 X선 회절을 통해 결정된 nido-m5 화합물의 결정구조를 나타낸다.

도 7은 nido-m5 내지 nido-m8 화합물들에 대한 UV vis 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 나타낸다.

도 8은 PMMA 필름 내의 nido-m6 화합물의 PL 스펙트럼 및 농도별 양자효율(PLQY)을 나타낸다.

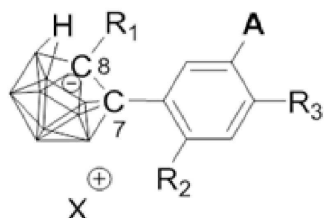
도 9는 nido-m6 화합물에 대한 PMMA 필름 내에서 측정된 순간적인 PL 쇠퇴(transient PL decay) 그래프이다.

도 10은 nido-m5 화합물에 대한 THF 용매 내에서 측정된 순간적인 PL 쇠퇴(transient PL decay) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 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.
- [0028] 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.
- [0029] 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.
- [0030] 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.
- [0032] 본 발명의 실시예에 따른 지연형광 재료는 전자 도너 단위, 전자 억셉터 단위 및 상기 전자 도너 단위와 상기 억셉터 단위를 연결하는 링커 작용기를 포함하는 음이온성 분자 및 상기 음이온성 분자와 결합하여 상기 음이온성 분자의 극성을 중화시키는 양이온성 물질을 포함할 수 있고, 상기 전자 도너 단위는 니도-카보레인(nido-carborane, nido-7,8-C₂B₉H₁₂) 그룹을 포함할 수 있고, 상기 링커 작용기는 치환 또는 비치환된 페닐렌 그룹(phenylene group)을 포함할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 지연형광 재료는 하기 화학식 1의 분자 구조를 가질 수 있고, 하기 화학식 1에서 'A'는 상기 전자 억셉터 단위를 나타내고, 'X'는 상기 양이온성 물질을 나타낸다. 상기 전자 억셉터 단위는 상기 전자 도너 단위인 니도-카보레인(Nido-carborane) 그룹으로부터 공여된 전자를 수용할 수 있고, 상기 양이온성 물질은 상기 니도-카보레인 그룹의 음전하를 중화시킬 수 있다.

[0034] [화학식 1]



[0035]

[0036] 상기 화학식 1에 있어서, 제1 치환기인 R1은 수소, 탄소수 약 1 내지 8의 알킬기, 탄소수 약 6 내지 20의 아릴기 등으로부터 선택된 하나일 수 있고, 제2 치환기인 R2 및 제3 치환기인 R3는 각각 서로 독립적으로 수소, 탄소수 약 1 내지 4의 알킬기 등으로부터 선택된 하나일 수 있다.

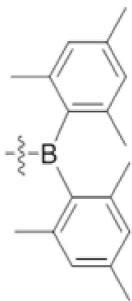
[0037] 상기 화학식 1에 나타난 바와 같이, 상기 전자 억셉터 단위와 상기 니도-카보레인 그룹은 페닐렌 그룹에 대해서 메타(meta) 위치에 결합될 수 있다. 이와 같이 상기 전자 억셉터 단위와 상기 니도-카보레인 그룹이 페닐

렌 그룹에 대해 서로 메타(meta) 위치에 결합된 경우, 분자 구조 자체에 의한 낮은 전자기적 컨쥬게이션(electronic conjugation)에 의해 상기 니도-카보레인 그룹의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 상기 전자 억셉터 단위의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 사이의 공간적 분리를 향상시킬 수 있고, 그 결과 상기 전자 억셉터 단위와 상기 니도-카보레인 그룹이 다른 위치에 결합된 경우보다 우수한 지연형광 특성을 달성할 수 있다.

[0038] 일 실시예에 있어서, 상기 니도-카보레인 그룹의 탄소에 결합된 제1 치환기(R1)는 입체 효과(steric effect)를 통해 상기 지연형광 재료의 입체 구조, 예를 들면, 비틀림 각도(torsion angle)에 영향을 미칠 수 있고, 그 결과 상기 지연형광 재료의 지연형광 특성에 영향을 미칠 수 있다. 일 실시예로, 상기 제1 치환기(R1)는 수소, 메틸기(methyl group), 프로필기(isopropyl group), 부틸기(isobutyl group), 페닐기(phenyl group) 등으로부터 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는 입체장애가 큰 메틸기(methyl group), 프로필기(isopropyl group), 부틸기(isobutyl group) 등으로부터 선택된 하나일 수 있다.

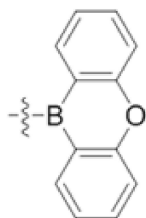
[0039] 일 실시예에 있어서, 상기 전자 억셉터 단위로는 상기 니도-카보레인(nido-carborane)으로부터 공여된 전자를 수용할 수 있는 작용기라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 상기 전자 억셉터 단위는 하기 화학식 2-1 내지 2-4 등으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나의 구조를 갖는 화합물을 포함할 수 있다.

[0040] [화학식 2-1]



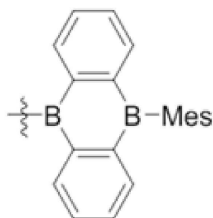
[0041]

[0042] [화학식 2-2]



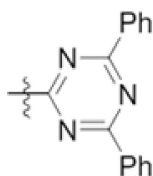
[0043]

[0044] [화학식 2-3]



[0045]

[0046] [화학식 2-4]



[0047]

[0048] 한편, 상기 전자 억셉터 단위가 보론(B)을 함유하는 작용기를 포함하는 경우 지연형광 성능이 우수하므로, 상기

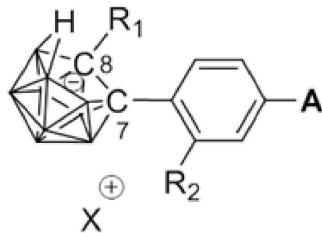
전자 억셉터 단위는 상기 화학식 2-1 내지 2-3 등의 보론 함유 작용기를 포함할 수 있다.

[0049] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 치환기(R2)는 상기 전자 억셉터 단위의 결합 위치를 기준으로 상기 페닐렌 그룹의 파라(para) 위치에 결합될 수 있고, 상기 제2 치환기(R2) 역시 입체 효과(steric effect)를 통해 상기 지연형광 재료의 지연형광 특성에 영향을 미칠 수 있다. 일 실시예로, 상기 제2 치환기(R2)는 수소, 메틸기, 프로필기 등으로부터 선택된 하나일 수 있다.

[0050] 상기 양이온성 물질은 상기 니도-카보레인(Nido-carborane) 그룹의 음전하를 중성화시킬 수 있다면 특별히 제한되지 않고, 양이온성 염화합물, 양이온 원소 등을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 양이온성 물질은 테트라부틸암모늄(NBu_4), 테트라에틸암모늄(NEt_4), 테트라메틸암모늄(NMe_4), 칼륨(K) 등으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0052] 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 상기 지연형광 재료는 하기 화학식 3의 분자 구조를 가질 수 있고, 하기 화학식 3에서 'A'는 상기 전자 억셉터 단위를 나타내고, 'X'는 상기 양이온성 물질을 나타낸다. 상기 전자 억셉터 단위는 상기 전자 도너 단위인 니도-카보레인(Nido-carborane) 그룹으로부터 공여된 전자를 수용할 수 있고, 상기 양이온성 물질은 상기 니도-카보레인 그룹의 음전하를 중화시킬 수 있다.

[0053] [화학식 3]



[0054]

[0055] 상기 화학식 3에 있어서, 제1 치환기인 R1은 수소, 탄소수 약 1 내지 8의 알킬기, 탄소수 약 6 내지 20의 아릴기 등으로부터 선택된 하나일 수 있고, 제2 치환기인 R2는 수소, 탄소수 약 1 내지 3의 알킬기 등으로부터 선택된 하나일 수 있다.

[0056] 상기 화학식 3에 나타난 바와 같이, 상기 전자 억셉터 단위와 상기 니도-카보레인 그룹은 페닐렌 그룹에 대해 서로 파라(para) 위치에 결합될 수 있다. 이와 같이 상기 전자 억셉터 단위와 상기 니도-카보레인 그룹이 페닐렌 그룹에 대해 서로 파라(para) 위치에 결합된 경우, 위에서 설명한 화학식 1의 지연형광 재료에 비해 상대적으로 높은 분자 구조 자체에 의한 전자기적 컨쥬게이션(electronic conjugation)에 의해 상기 니도-카보레인 그룹의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 상기 전자 억셉터 단위의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 사이의 공간적 분리 정도는 낮으나, 상기 니도-카보레인 그룹의 탄소에 결합된 제1 치환기(R1) 및 상기 전자 억셉터 단위의 결합 위치를 기준으로 상기 페닐렌 그룹의 메타(meta) 위치에 결합된 제2 치환기(R2)에 의한 입체 효과(steric effect)를 통해 양호한 지연형광 특성을 나타낼 수 있다.

[0057] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 치환기(R2)가 수소인 경우, 상기 제1 치환기(R1)는 탄소수 약 2 내지 8의 알킬기를 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 제1 치환기(R1)에 의한 높은 입체 장애 효과로 인하여 상기 화학식 2의 지연형광 재료는 우수한 지연형광 특성을 나타낼 수 있다.

[0058] 다른 실시예에 있어서, 상기 제2 치환기(R2)가 탄소수 약 1 내지 3의 알킬기인 경우, 상기 제1 치환기(R1)는 수소, 탄소수 약 1 내지 8의 알킬기, 탄소수 약 6 내지 20의 아릴기 등으로부터 선택된 하나를 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 제1 치환기(R1)와 상기 제2 치환기(R2)에 의한 높은 입체 장애 효과로 인하여 상기 화학식 2의 지연형광 재료는 우수한 지연형광 특성을 나타낼 수 있다.

[0059] 본 발명의 지연형광 재료는 니도-카보레인(nido-carborane)을 전도 도너로 적용한 최초의 지연형광 재료로서, 니도-카보레인(nido-carborane)의 치환기 및/또는 페닐렌 링커의 치환기를 통해 전자 도너 단위와 전자 억셉터 단위가 고도로 트위스트된 분자 구조를 가질 수 있도록 할 수 있고, 그 결과 여기 일중항(singlet)과 여기 삼중항(triplet) 에너지 차이를 매우 낮게 설계하는 것을 가능하게 할 수 있다.

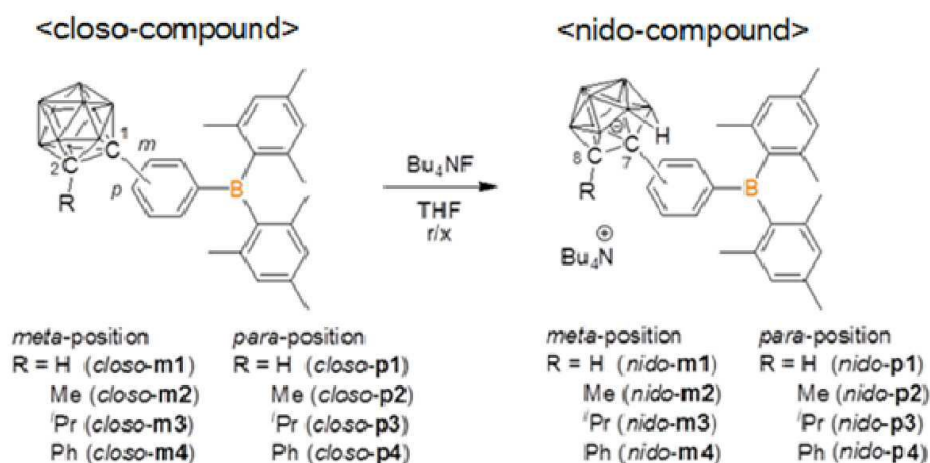
[0060] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 지연형광 재료는 유기발광 장치의 발광층 물질로 사용될 수 있다. 예를 들면,

본 발명의 실시예에 따른 지연형광 재료는 호스트 물질과 도펀트 물질을 포함하는 발광층에서, 상기 도펀트 물질로 사용될 수 있다.

[0062] 이하 본 발명의 다양한 실시예 및 이들에 대한 실험예를 상술한다. 다만, 하기 실시예들은 본 발명의 일부 실시 형태에 불과한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0064] <nido-m1 내지 nido-m4 및 nido-p1 내지 nido-p4 화합물들의 합성>

[0066] [반응식 1]



[0067]

[0069] <closo-화합물들의 합성>

[0070] 공지의 closo-m1 화합물에서 카보레인 중 탄소에 결합된 수소를 Me, i-Pr, Ph로 치환함으로써 closo-m2, closo-m3, closo-m4 화합물을 각각 합성하였다.

[0071] 그리고 공지의 closo-p1 화합물에서 카보레인 중 탄소에 결합된 수소를 Me, i-Pr, Ph로 치환함으로써 closo-p2, closo-p3, closo-p4 화합물을 각각 합성하였다.

[0072] <nido-화합물들의 합성>

[0073] 대응되는 closo 화합물(0.15 mmol)과 n-테트라부틸암모늄플로오라이드(Bu₄NF)(0.75 mmol)을 THF(20 mL)에 용해시키고, 혼합물을 24시간동안 환류시켰다. 상온까지 냉각 후 용매를 증발시키고, 잔류물을 컬럼크로마토그래피를 통해 정화하여 반응식 1에 기재된 nido-화합물들을 합성하였다.

[0075] [Bu₄N][1-(Mes₂B)-3-(8-H-7,8-nido-C₂B₉H₁₀)C₆H₄](nido-m1)

[0076] Yield = 85%. ¹HNMR((CD₃)₂CO): δ 7.50 (s, 1H), 7.42 (dt, J = 7.2, 2.0 Hz, 1H), 7.17-7.09 (m, 2H), 6.81 (s, 4H), 3.5-1.5 (br, 9H, B-H), 3.43 (t, J = 8.4 Hz, 8H), 2.26 (s, 6H, Mes-CH₃), 2.17 (s, 1H, CCB-H), 1.97 (s, 12H, Mes-CH₃), 1.82 (quin, J = 7.4 Hz, 8H), 1.43 (sext, J = 7.4 Hz, 8H), 0.97 (t, J = 7.3 Hz, 12H), -2.43 (br s, 1H, B-H-B). ¹³C NMR ((CD₃)₂CO): δ 146.8, 145.3, 142.6, 141.3, 139.1, 135.4, 133.2, 131.7, 128.9, 127.8 (Ar-C), 59.4 (Bu₄N), 24.4 (Bu₄N), 23.7 (Mes-CH₃), 21.2 (Mes-CH₃), 20.3 (Bu₄N), 13.8 (Bu₄N) (CB-C signals were not observed). ¹¹B NMR((CD₃)₂CO): δ 79.6 (br, 1B), -7.8 (1B), -9.2 (1B), -12.8 (1B), -16.6 (br, 4B), -32.9 (1B), -35.4 (1B). mp = 201 ° Anal. Calcd for C₄₂H₇₃B₁₀N: C, 72.05; H, 10.51; N, 2.00. Found: C, 71.70; H, 10.76; N, 2.05%.

[0078] [Bu4N][1-(Mes2B)-3-(8-Me-7,8-nido-C2B9H10)C6H4](nido-m2)

[0079] Yield = 83%. Single crystals suitable for X-ray structural determination were obtained by slow evaporation of a CH2Cl2/MeOH solution. ¹H NMR ((CD3)2CO): δ 7.51 (s, 1H), 7.43 (dt, J = 7.0, 2.0 Hz, 1H), 7.20-7.13 (m, 2H), 6.81 (s, 4H), 3.5-1.5 (br, 9H, B-H), 3.44 (t, J = 8.3 Hz, 8H), 2.27 (s, 6H, Mes-CH3), 1.97 (s, 12H, Mes-CH3), 1.83 (quin, J = 7.6 Hz, 8H), 1.43 (sext, J = 7.4 Hz, 8H), 1.02 (s, 3H, CCB-CH3), 0.97 (t, J = 7.3 Hz, 12H), -2.18 (br s, 1H, B-H-B). ¹³C NMR ((CD3)2CO): δ 145.6, 144.2, 142.7, 141.3, 140.2, 139.2, 135.8, 134.0, 129.0, 127.6 (Ar-C), 59.3 (Bu4N), 24.4 (Bu4N), 24.0 (CCB-CH3), 23.6 (Mes-CH3), 21.2 (Mes-CH3), 20.3 (Bu4N), 13.9 (Bu4N) (CB-C signals were not observed). ¹¹B NMR ((CD3)2CO): δ 78.1 (br, 1B), -7.9 (2B), -11.0 (1B), -15.7 (1B), -17.8 (br, 3B), -33.1 (1B), -35.6 (1B). mp = 190 ° Anal. Calcd for C43H75B10N: C, 72.32; H, 10.59; N, 1.96. Found: C, 72.16; H, 10.83, N, 2.01%.

[0081] [Bu4N][1-(Mes2B)-3-(8-iPr-7,8-nido-C2B9H10)C6H4](nido-m3)

[0082] The reaction mixture was refluxed for 72 h. Yield = 60%. ¹H NMR ((CD3)2CO, 400.13 MHz): δ 7.71 (s, 1H), 7.55-7.53 (m, 1H), 7.15 (d, J = 4.6 Hz, 2H), 6.80 (s, 4H), 3.5-1.5 (br, 9H, B-H), 3.44 (t, J = 8.5 Hz, 8H), 2.26 (s, 6H, Mes-CH3), 1.97 (s, 12H, Mes-CH3), 1.82 (quin, J = 7.5 Hz, 8H), 1.43 (sext, J = 7.5 Hz, 8H), 1.17 (sept, J = 6.7 Hz, 1H), 0.98 (t, J = 7.3 Hz, 12H), 0.76 (d, J = 6.5 Hz, 3H), 0.71 (d, J = 6.9 Hz, 3H), -2.31 (br s, 1H, B-H-B). ¹³C NMR ((CD3)2CO): δ 145.4, 143.2, 142.7, 142.0, 141.2, 139.1, 136.8, 134.0, 128.9, 127.3 (Ar-C), 59.3 (NBu4), 31.1 (isopropyl-C), 24.8 (isopropyl-C), 24.3 (NBu4), 23.6 (Mes-CH3), 21.2 (Mes-CH3), 20.3 (NBu4), 13.8 (NBu4) (CB-C signals were not observed). ¹¹B NMR ((CD3)2CO): δ 78.9 (br, 1B), -8.7 (1B), -12.0 (1B), -16.1 (2B), -18.3 (3B), -33.5 (1B), -36.2 (1B). mp = 170 ° Anal. Calcd for C45H79B10N: C, 72.82; H, 10.73; N, 1.89. Found: C, 72.86; H, 10.71; N, 1.86%.

[0084] [Bu4N][1-(Mes2B)-3-(8-Ph-7,8-nido-C2B9H10)C6H4](nido-m4)

[0085] The reaction mixture was refluxed for 48 h. Yield = 81%. ¹H NMR ((CD3)2CO): δ 7.38 (s, 1H), 7.31-7.27 (m, 1H), 7.04 (dd, J = 7.9, 1.7 Hz, 2H), 6.92-6.87 (m, 2H), 6.83-6.79 (m, 3H), 6.78 (s, 4H), 3.5-1.5 (br, 9H, B-H), 3.44 (t, J = 8.3 Hz, 8H), 2.26 (s, 6H, Mes-CH3), 1.87-1.77 (m, 20H, Mes-CH3 and NBu4), 1.43 (sext, J = 7.4 Hz, 8H), 0.97 (t, J = 7.3 Hz, 12H), -1.72 (br s, 1H, B-H-B). ¹³C NMR ((CD3)2CO): δ 144.8, 143.0, 142.8, 142.6, 141.5, 141.2, 138.8, 135.8, 133.5, 132.6, 128.7, 127.1, 127.0, 125.6 (Ar-C), 59.3 (NBu4), 24.3 (NBu4), 23.7 (Mes-CH3), 21.2 (Mes-CH3), 20.3 (NBu4), 13.8 (NBu4) (CB-C signals were not observed). ¹¹B NMR ((CD3)2CO): δ 78.7 (br, 1B), -8.2 (2B), -14.5 (1B), -16.6 (2B), -19.0 (2B), -33.2 (1B), -35.6 (1B). mp = 184 ° Anal. Calcd for C48H77B10N: C, 74.27; H, 10.00; N, 1.80. Found: C, 73.88; H, 10.10; N, 1.82%.

[0087] [Bu4N][1-(Mes2B)-4-(8-H-7,8-nido-C2B9H10)C6H4](nido-p1)

[0088] Yield = 84%. ¹H NMR ((CD3)2CO): δ 7.28-7.22 (m, 4H), 6.80 (s, 4H), 3.5-1.5 (br, 9H, B-H), 3.45 (t, J = 8.4 Hz, 8H), 2.34 (s, 1H, CCB-H), 2.26 (s, 6H, Mes-CH3), 1.96 (s, 12H, Mes-CH3), 1.83 (quin, J = 7.4 Hz, 8H), 1.43 (sext, J = 7.4 Hz, 8H), 0.98 (t, J = 7.3 Hz, 12H), -2.39 (br s, 1H, B-H-B). ¹³C NMR ((CD3)2CO): δ 152.6, 142.6, 141.8, 141.1, 138.8, 136.7, 128.8, 126.5 (Ar-C), 59.3 (Bu4N), 24.3 (Bu4N), 23.6 (Mes-CH3), 21.2 (Mes-CH3), 20.3 (Bu4N), 13.8 (Bu4N) (CB-C signals were not observed). ¹¹B NMR ((CD3)2CO): δ 77.9 (br, 1B), -8.3 (1B), -9.7 (1B), -13.0 (1B), -15.5 (1B), -18.1 (br, 2B), -22.9 (1B), -32.4 (1B), -35.2 (1B). mp = 164 ° Anal. Calcd for C42H73B10N: C, 72.05; H, 10.51; N, 2.00. Found: C, 72.02; H, 10.47; N, 1.98%.

[0090] [Bu4N][1-(Mes2B)-4-(8-Me-7,8-nido-C2B9H10)C6H4](nido-p2)

[0091] Yield = 82%. ¹H NMR ((CD3)2CO): δ 7.31-7.25 (m, 4H), 6.81 (s, 4H), 3.5-1.5 (br, 9H, B-H), 3.44 (t, J = 8.6 Hz, 8H), 2.26 (s, 6H, Mes-CH3), 1.97 (s, 12H, Mes-CH3), 1.83 (quin, J = 7.5 Hz, 8H), 1.43 (sext, J = 7.4

Hz, 8H), 1.03 (s, 3H, CCB-CH₃), 0.98 (t, J = 7.3 Hz, 12H), -2.12 (br, s, 1H, B-H-B). ¹³C NMR ((CD₃)₂CO): δ 149.4, 143.6, 142.7, 141.2, 139.1, 136.0, 131.8, 128.9 (Ar-C), 59.3 (Bu₄N), 24.4 (Bu₄N), 23.8 (CCB-CH₃), 23.6 (Mes-CH₃), 21.2 (Mes-CH₃), 20.3 (Bu₄N), 13.9 (Bu₄N) (CB-C signals were not observed). ¹¹B NMR ((CD₃)₂CO): δ 77.7 (br, 1B), -7.7 (1B), -8.6 (1B), -11.3 (1B), -17.2 (br, 3B), -19.0 (1B), -33.4 (1B), -35.9 (1B). mp = 181 ° Anal. Calcd for C₄₃H₇₅B₁₀N: C, 72.32; H, 10.59; N, 1.96. Found: C, 71.94; H, 10.70; N, 1.94%.

[0093] [Bu₄N][1-(Mes₂B)-4-(8-iPr-7,8-nido-C₂B₉H₁₀)C₆H₄](nido-p3)

[0094] The reaction mixture was refluxed for 36 h. Yield = 75%. ¹H NMR ((CD₃)₂CO, 400.13 MHz): δ 7.46 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.25 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 6.81 (s, 4H), 3.5-1.5 (br, 9H, B-H), 3.44 (t, J = 8.5 Hz, 8H), 2.26 (s, 6H, Mes-CH₃), 1.97 (s, 12H, Mes-CH₃), 1.83 (quin, J = 7.5 Hz, 8H), 1.44 (sext, J = 7.5 Hz, 8H), 1.15 (m, 1H), 0.98 (t, J = 7.3 Hz, 12H), 0.78 (d, J = 6.5 Hz, 3H), 0.73 (d, J = 6.9 Hz, 3H), -2.22 (br s, 1H, B-H-B). ¹³C NMR ((CD₃)₂CO): δ 148.1, 143.9, 142.6, 141.1, 139.0, 135.5, 133.4, 128.9 (Ar-C), 59.3 (NBu₄), 31.1 (isopropyl-C), 24.7 (isopropyl-C), 24.3 (NBu₄), 23.5 (Mes-CH₃), 21.2 (Mes-CH₃), 20.3 (NBu₄), 13.8 (NBu₄) (CB-C signals were not observed). ¹¹B NMR ((CD₃)₂CO): δ 78.1 (br, 1B), -8.5 (br, 1B), -12.1 (1B), -15.4 (br, 2B), -18.9 (br, 3B), -33.4 (1B), -36.1 (1B). mp = 195 ° Anal. Calcd for C₄₅H₇₉B₁₀N: C, 72.82; H, 10.73; N, 1.89. Found: C, 72.69; H, 10.80; N, 1.92%.

[0096] [Bu₄N][1-(Mes₂B)-4-(8-Ph-7,8-nido-C₂B₉H₁₀)C₆H₄](nido-p4)

[0097] The reaction mixture was refluxed for 48 h. Yield = 80%. ¹H NMR ((CD₃)₂CO): δ 7.15-7.08 (m, 4H), 6.96 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 6.85-6.77 (m, 3H), 6.75 (s, 4H), 3.5-1.5 (br, 9H, B-H), 3.44 (t, J = 8.4 Hz, 8H), 2.24 (s, 6H, Mes-CH₃), 1.88-1.77 (m, 20H, Mes-CH₃ and NBu₄), 1.43 (sext, J = 7.4 Hz, 8H), 0.98 (t, J = 7.3 Hz, 12H), -1.69 (br, s, 1H, B-H-B). ¹³C NMR ((CD₃)₂CO): δ 148.0, 143.2, 142.9, 142.5, 141.2, 138.9, 135.4, 132.5, 132.4, 128.8, 127.1, 125.6 (Ar-C), 59.3 (NBu₄), 24.3 (NBu₄), 23.6 (Mes-CH₃), 21.2 (Mes-CH₃), 20.3 (NBu₄), 13.8 (NBu₄) (CB-C signals were not observed). ¹¹B NMR ((CD₃)₂CO): δ 78.3 (br, 1B), -7.9 (br, 2B), -14.2 (1B), -15.9 (br, 2B), -18.6 (br, 2B), -32.8 (1B), -35.1 (1B). mp = 191 ° Anal. Calcd for C₄₈H₇₇B₁₀N: C, 74.27; H, 10.00; N, 1.80. Found: C, 74.13; H, 10.10; N, 1.82%.

[0099] [Me₄N][1-(Mes₂B)-3-(8-H-7,8-nido-C₂B₉H₁₀)C₆H₄](Me₄N salt of nido-m1)

[0100] This compound was prepared in a manner analogous to the synthesis of tetramethylammonium salt of nido-pl[2] using closo-m1 (0.15 mmol) to give a white powder of a tetramethylammonium salt of nido-m1 (0.06 g, 80%). Single crystals suitable for X-ray structural determination were obtained by slow evaporation of a MeCN solution. ¹H NMR ((CD₃)₂CO): δ 7.50 (s, 1H), 7.42 (dt, J = 7.44, 1.9 Hz, 1H), 7.17-7.08 (m, 2H), 6.81 (s, 4H), 3.43 (s, 12H), 3.5-1.5 (br, 9H, B-H), 2.26 (s, 6H, Mes-CH₃), 2.15 (s, 1H, CCB-H), 1.97 (s, 12H, Mes-CH₃), -2.46 (br s, 1H, B-H-B). ¹³C NMR ((CD₃)₂CO): δ 146.8, 141.3, 139.1, 135.5, 133.3, 131.7, 129.0, 127.8 (Ar-C), 56.0 (NMe₄), 23.7 (Mes-CH₃), 21.2 (Mes-CH₃). (CB-C signals were not observed). ¹¹B NMR ((CD₃)₂CO): δ 75.6 (br, 1B), -8.9 (1B), -10.1 (1B), -13.6 (1B), -16.1 (1B), -18.3 (1B), -19.3 (1B), -22.9 (1B), -32.7 (1B), -35.7 (1B). HRMS (FAB) m/z: Calcd for [M-NMe₄]⁺ (C₂₆H₃₇B₁₀), 459.3826; Found, 459.3823.

[0102] [실험예 1]

[0103] 도 1은 X-회절을 통해 결정된 nido-m1 화합물 및 nido-m2 화합물의 분자 구조를 나타내고, 표 1은 nido-m1 화합물 및 nido-m2 화합물에 대해 계산된 결합 길이(Å) 및 각도(°)를 나타낸다.

표 1

		nido-m1	nido-m2
Lengths	B(12)-C(1)	1.571(3)	1.556(3)
	B(12)-C(9)	1.583(3)	1.580(3)
	B(12)-C(18)	1.585(3)	1.580(3)
	C(7)-C(8)	1.533(3)	1.585(2)
Angles	C(1)-B(12)-C(9)	118.61(16)	119.95(15)
	C(1)-B(12)-C(18)	118.37(15)	117.80(15)
	C(9)-B(12)-C(18)	123.00(16)	122.22(16)

도 1 및 표 1을 참조하면, nido-m2 화합물의 C(7)-C(8) 결합길이는 1.585Å 이고 비틀림 각도(torsion angle, $\Psi = C_{cb}-C_{cb}-C_{Ph}-C_{Ph}$)는 84.5° 인 것으로 나타났고, nido-m1 화합물의 C(7)-C(8) 결합길이 1.533Å 이고 비틀림 각도(torsion angle, $\Psi = C_{cb}-C_{cb}-C_{Ph}-C_{Ph}$)는 62.2° 인 것으로 나타났다. 이로부터 니도-카보레인에 결합된 제1 치환기에 의한 입체 장애 효과가 클수록, 비틀림 각도를 증가시켜 니도-카보레인과 페닐렌 링 사이에 보다 트위스트된 연결을 형성함을 알 수 있다. 이와 같이, 니도-카보레인과 페닐렌 링 사이의 비틀림 각도가 증가할수록 니도-카보레인의 HOMO와 전자 억셉터 단위의 LUMO 사이의 공간적 분리를 향상시킬 수 있다.

도 2a 내지 도 2c는 nido-m1 내지 nido-m4 및 nido-p1 내지 nido-p4 화합물들에 대한 UV vis 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 나타내고, 도 3a 내지 도 3d, 도 4a 내지 도 4d 및 도 5는 nido-m1 내지 nido-m4 및 nido-p1 내지 nido-p4 화합물들에 대한 산소 없는 THF, 산소 함유 THF 및 PMMA 필름 내에서 측정된 순간적인 PL 쇠퇴(transient PL decay) 그래프들이며, 표 2는 nido-m1 내지 nido-m4 및 nido-p1 내지 nido-p4 화합물들의 THF 및 PMMA 필름 내에서의 PL 양자 수율(PLQY), 발광의 순간 감소 성분과 지연 감소 성분의 발광 수명, HOMO/LUMO를 나타낸다.

표 2

	PLQY[%]		순간 감소 성분의 발광 수명[ns(%)]		지연 감소 성분의 발광 수명[μs(%)]		HOMO/LUMO [eV]
	THF	Film	THF	Film	THF	Film	
nido-m1	16	56	44.9 (15.6)	68.5 (47)	0.33 (0.4)	0.14 (9)	-5.19/-2.31
nido-m2	3	35	17.8(2.9)	58.4 (16)	0.28 (0.1)	6.4 (19)	-5.12/-2.30
nido-m3	4	33	26.9(3.5)	35.8 (14)	0.81 (0.5)	4.2 (19)	-5.13/-2.30
nido-m4	13	27	81.9(12)	31.8 (11)	1.46 (1)	0.14 (16)	-5.19/-2.26
nido-p1	85	83	15.2(85)	7.3 (83)	-	-	-
nido-p2	29	56	20.5(29)	28.1 (56)	-	-	-
nido-p3	16	41	25.8(15)	41.1 (34)	0.41 (1)	0.97 (7)	-
nido-p4	49	38	44.4(49)	24.4 (38)	-	-	-

도 2a, 도 2b 및 표 2를 참조하면, nido-m1 내지 nido-m4 화합물들은 310nm에서 강한 흡수 피크가 나타나고, 350nm 이상에서는 약한 흡수가 일어나는 것으로 나타났다. nido-p1 내지 nido-p4 화합물들에서도 유사한 결과가 나타났으나, 다만 350nm 이상에서의 흡수 강도가 nido-m1 내지 nido-m4 화합물들에 비해 더 큰 것으로 나타났다. 350nm 이상에서의 흡수 강도가 높다는 것은 HOMO-LUMO 사이의 중첩이 증가함을 의미한다. 한편, nido-m1 및 nido-m4의 발광 밴드는 nido-m2 및 nido-m3에 비해 단파장 쉬프트된 것으로 나타났고, nido-p1 및

nido-p4의 발광 밴드는 nido-p2 및 nido-p3에 비해 단파장 쉬프트된 것으로 나타났다. 이는 니도-카보레인의 수소 원자 및 페닐기가 메틸기 및 프로판기보다 약한 전자 공여 능력을 가져서 상기 수소 원자 및 페닐기를 갖는 화합물들이 더 깊은 HOMO 레벨을 갖기 때문이다.

[0110] 한편, nido-m2 및 nido-m3 화합물의 경우, 산소가 없는 THF 용액 내에서 측정된 PL 양자 수율(PLQY)은 3 내지 4%로 매우 낮았으나, PMMA 필름 내에서 측정된 PL 양자 수율(PLQY)은 33 내지 35%로 높은 것으로 나타났다. 이는 nido-m2 및 nido-m3 화합물이 응집 유도 발광(aggregation-induced emission, AIE) 특성을 가짐을 의미한다.

[0111] 도 3a 내지 도 3d, 도 4a 내지 도 4d, 도 5 및 표 2를 참조하면, 산소가 없는 THF 내에서 측정된 순간적인 PL 쇠퇴(transient PL decay) 그래프에서, nido-p1, nido-p2 및 nido-p4를 제외한 나머지 화합물들(nido-m1, nido-m2, nido-m3, nido-m4, nido-p3)은 단수명($\tau < 100\text{ns}$) 성분 및 장수명($\tau > 100\text{ns}$) 성분을 포함하는 것으로 나타났다.

[0112] nido-m1, nido-m2, nido-m3, nido-m4, nido-p3 화합물들에 대해, 산소 함유 용액 내에서 CT 밴드가 현저하게 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 삼중항(T1) 상태가 삼중항 산소(triplet oxygen)에 의해 소광된 것을 의미하고, 이로부터 장수명 발광은 의한 삼중항(T1)으로부터 일중항(S1)으로 역계간전이(RISC)에 의한 지연 형광임을 알 수 있다. 또한, 도 5의 삽도에 나타난 바와 같이, 지연 성분의 발광 강도가 온도가 150K로부터 300K로 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타난 것 역시 nido-m1, nido-m2, nido-m3, nido-m4, nido-p3 화합물들의 장수명 성분이 열적으로 활성화된 지연 형광임을 나타낸다. 한편, 위의 결과에 비추어, nido-p1, nido-p2 및 nido-p4 화합물들은 지연 형광을 발광하지 않는 것으로 판단된다.

[0114] 하기 표 3은 nido-m1 내지 nido-m4 및 nido-p1 내지 nido-p4 화합물들에 대해 계산된 HOMO-LUMO 갭(E_g), 일중항 에너지 준위(E_{S1}), 삼중항 에너지 준위(E_{T1}), 일중항과 삼중항 에너지 차이(ΔE_{ST}), 비틀림 각도($\Psi = C_{Cb}-C_{Cb}-C_{Ph}-C_{Ph}$)를 나타낸다.

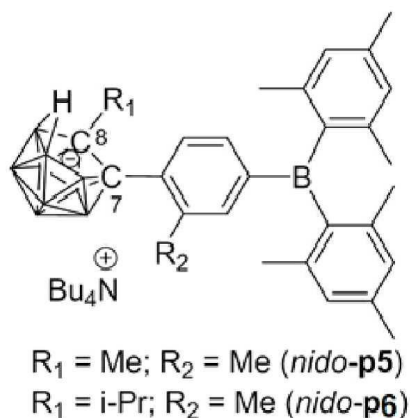
표 3

	E_g [eV]	E_{S1} [eV]	E_{T1} [eV]	ΔE_{ST} [eV]	Ψ [°]
nido-m1	4.65	3.25	3.11	0.14	49.5
nido-m2	4.58	3.20	3.15	0.05	73.7
nido-m3	4.63	3.25	3.23	0.02	87.5
nido-m4	4.83	3.53	3.50	0.03	76.4
nido-p1	4.74	3.39	2.91	0.48	20.7
nido-p2	4.51	3.19	3.01	0.18	69.8
nido-p3	4.54	3.20	3.06	0.14	72.9
nido-p4	4.75	3.42	3.15	0.27	66.4

[0116] 표 3을 참조하면, nido-m2, nido-m3, nido-m4, nido-p3 화합물들은 매우 작은 일중항과 삼중항 에너지 차이(ΔE_{ST}) 및 매우 큰 비틀림 각도(Ψ)를 가짐에 반해, nido-p1, nido-p2 및 nido-p4 화합물들은 상대적으로 큰 일중항과 삼중항 에너지 차이(ΔE_{ST}) 및 상대적으로 작은 비틀림 각도(Ψ)를 갖는 것으로 나타났다. 한편, 모든 화합물에서, 니도-카보레인의 치환기 크기가 증가할수록 일중항과 삼중항 에너지 차이(ΔE_{ST})가 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 니도-카보레인 치환기에 의한 입체 효과 때문인 것으로 판단된다. 그리고 meta 화합물들에 비해 대응되는 para 화합물들의 비틀림 각도가 작은 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터, 니도-카보레인의 치환기 및 니도-카보레인과 전자 역셉터 단위의 결합 위치는 화합물들의 지연형광 특성에 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

[0117] 한편, 하기 화학식 4의 분자 구조를 갖는 nido-p5 및 nido-p6 화합물들을 합성한 후 이들의 광물리적 특성을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[0118] [화학식 4]



[0119]

표 4

[0120]

	PLQY[%]		순간 감소 성분의 발광 수명[ns(%)]		지연 감소 성분의 발광 수명[μs(%)]	
	THF	Film	THF	Film	THF	Film
nido-p5	40	64	33.3	37.7	1.39	4.81
nido-p6	24	44	31.0	46.3	0.95	1.49

[0121]

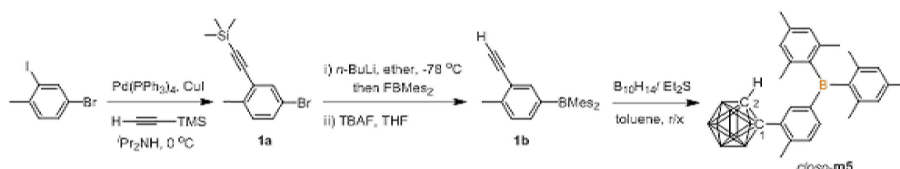
표 4를 참조하면, nido-p5 및 nido-p6 화합물들은 지연형광 특성을 가짐을 알 수 있다.

[0123]

<nido-m5 내지 nido-m8 화합물들의 합성>

[0125]

[반응식 2-1]



[0126]

[0127]

상기 반응식 2-1에 따라 closo-m5 화합물을 합성하였다.

[0128]

구체적으로, 4-Bromo-2-iodo-1-methylbenzene (3.0 g, 10.1 mmol), CuI (0.09 g, 0.5 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄(0.58g, 0.5mmol)을 무수 디이소프로필아민(i-Pr₂NH)(30mL)에 용해시킨 후 여기에 trimethylsilylacetylene (1.42 mL, 10.1 mmol)을 첨가하여 반응시킴으로써, 화합물 1a를 합성하였다.

[0129]

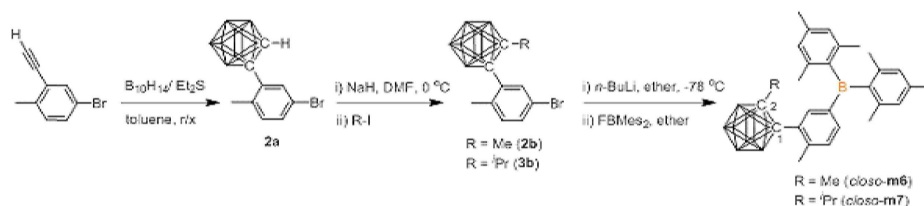
이어서, THF(10 mL)를 용매로 하는 화합물 1a의 용액에 -78℃에서 n-BuLi (2.5 M in hexane, 1.38 mL, 3.4 mmol)를 첨가한 후 동일한 온도에서 1시간 동안 교반하였고, 여기에 THF (4 mL)를 용매로 하는 dimesitylboron fluoride (FBMe₂, 0.852g, 3.17mmol) 용액을 첨가하였으며, 이 혼합물을 1시간 교반한 후 상온까지 서서히 냉각하고 다시 교반하여 ((5-(dimesitylboryl)-2-methylphenyl)ethynyl)trimethylsilane를 합성하였다. 이어서, ((5-(dimesitylboryl)-2-methylphenyl)ethynyl)trimethylsilane (0.71 g, 1.62 mmol)를 무수 THF (30 mL)에 용해시켰고, 여기에 tetra-n-butylammonium fluoride (n-Bu₄NF, TBAF)solution(1.0MinTHF, 1.9mL)를 질소 대기 조건 하에서 첨가한 후 상온에서 3시간 동안 교반하여 화합물 1b를 합성하였다.

[0130]

이어서, 톨루엔(20 mL) 용매에 decaborane (B₁₀H₁₄, 0.22g, 1.80mmol) 및 diethyl sulfide (Et₂S, 0.87mL, 8.9mmol)를 첨가한 후 상온에서 0.5시간 동안 교반하였고, 여기에 톨루엔(10 mL)을 용매로 하는 화합물 1b(0.54 g, 1.48 mmol)의 용액을 천천히 첨가한 후 질소 대기 조건 하에서 4일동안 리플럭스하여 closo-

m5 화합물을 합성하였다.

[0132] [반응식 2-2]



[0133]

[0134] 상기 반응식 2-2에 따라 closo-m6 및 closo-m7 화합물들을 합성하였다.

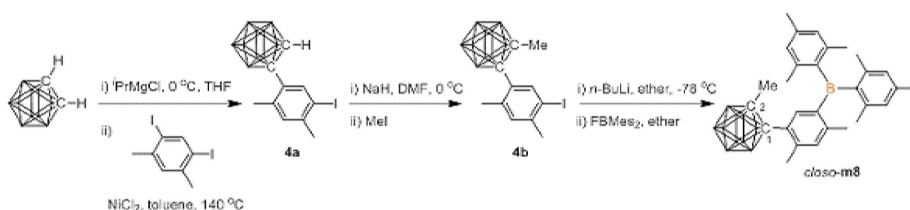
[0135] 구체적으로, 톨루엔(20 mL) 용매에 decaborane (B₁₀H₁₄, 0.22g, 1.80mmol) 및 diethyl sulfide (Et₂S, 0.87mL, 8.9mmol)를 첨가한 후 상온에서 0.5시간 동안 교반하였고, 여기에 톨루엔(10 mL)을 용매로 하는 4-bromo-2-ethynyl-1-methylbenzene (1.57 g, 8.06 mmol) 용액을 첨가하였으며, 이 혼합물을 질소 대기 조건 하에서 4일 동안 리플럭스하여 화합물 2a를 합성하였다.

[0136] 이어서, Sodium hydride (NaH, 60% dispersion in mineral oil, 0.06 g, 1.43 mmol)를 건조한 DMF (5 mL)에 현탁시킨 후 0°C까지 냉각시켰고, 여기에 DMF (5 mL)를 용매로 하는 화합물 2a (0.30 g, 0.96 mmol)의 용액을 천천히 첨가하였다. 이어서, 상온에서 하루밤 동안 교반한 후 급냉시켜 화합물 2b를 합성하였다.

[0137] 이어서, THF (10 mL)를 용매로 하는 화합물 2b(0.20 g, 0.61 mmol)의 용액에 -78°C에서 n-BuLi (2.5 M, 0.26 mL, 0.67 mmol)가 용해된 헥산 용액을 첨가한 후 동일한 온도에서 1시간 동안 교반하였고, 여기에 THF (4 mL)를 용매로 하는 dimesitylboron fluoride (0.18 g, 0.67 mmol)의 용액을 첨가한 후 반응시켜 closo-m6 화합물을 합성하였다.

[0138] 한편, DMF (5 mL)에 화합물 2a(0.30 g, 0.96 mmol) 및 i-PrI (0.26 g, 2.80 mmol)를 첨가한 후 화합물 2b를 합성하는 방법과 유사한 방법으로 화합물 3b를 합성하였고, 이를 이용하여 closo-m6 화합물을 합성하는 방법과 유사한 방법으로 closo-m7 화합물을 합성하였다.

[0140] [반응식 2-3]



[0141]

[0142] 상기 반응식 2-3에 따라 closo-m8 화합물을 합성하였다.

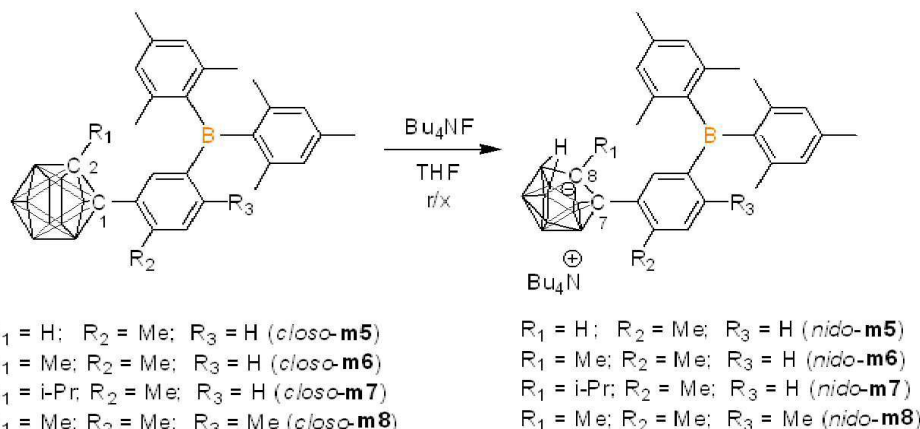
[0143] 구체적으로, o-carborane (0.29 g, 2.0 mmol)이 용해된 THF 용액(5 mL)에 0°C에서 i-PrMgCl (2.0 M in THF, 1.2 mL, 2.4 mmol)을 천천히 첨가한 후 1시간 동안 교반하였고, THF를 증발시킨 후 toluene (5 mL), 1,5-diiodo-2,4-dimethylbenzene (0.78 g, 2.2 mmol) 및 NiCl₂ (5.2mg, 0.04mmol)를 첨가하고 혼합물을 140°C에서 36시간 동안 가열한 후 급냉시켜 화합물 4a를 합성하였다.

[0144] 이어서, 화합물 2b를 합성하는 방법과 유사한 방법으로 통해 DMF (5 mL)에 용해된 화합물 4a를 이용하여 화합물 4b를 합성하였다.

[0145] 이어서, closo-m6를 합성하는 방법과 유사한 방법을 통해 화합물 4b를 사용하여 closo-m8 화합물을 합성하였다.

[0147] <nido-화합물들의 합성>

[0148] [반응식 3]



[0149]

[0150] 상기 반응식 3에 따라 nido-m5 내지 nido-m8 화합물들을 합성하였다.

[0151]

구체적으로, 대응되는 closo 화합물(0.15 mmol)과 n-테트라부틸암모늄플로오라이드(Bu_4NF)(0.75 mmol)을 THF(20 mL)에 용해시키고, 혼합물을 24시간동안 환류시켰다. 이어서, 상온까지 냉각 후 용매를 증발시키고, 잔류물을 컬럼크로마토그래피를 통해 정화하여 반응식 2에 기재된 nido-화합물들(nido-m5, nido-m6, nido-m7, nido-m8)을 합성하였다.

[0153]

[Bu_4N][1-(Mes2B)-3-(8-H-7,8-nido-C2B9H10)-4-MeC6H3](nido-m5)

[0154]

Yield = 64%. ^1H NMR(acetone- d_6): δ 7.53 (s, 1H), 7.42 (dt, J = 6.9, 1.9 Hz, 1H), 7.20-7.13 (m, 2H), 6.81 (s, 4H), 3.5-1.5 (br, 9H, B-H), 3.44 (t, J = 8.1 Hz, 8H), 2.27 (s, 6H), 2.12 (s, 1H, Ccb-H), 1.97 (s, 12H), 1.82 (quin, J = 8.1, 8H), 1.43 (sext, J = 7.5, Hz, 8H), 1.02 (s, 3H), 0.97 (t, J = 7.3 Hz, 12H), -2.18 (br s, 1H, B-H-B). ^{13}C NMR(acetone- d_6): δ 145.6, 144.2, 142.7, 141.3, 140.2, 139.2, 135.8, 134.0, 129.0, 127.6 (Ar-C), 59.3 (Bu_4N), 24.4(Bu_4N), 24.0, 23.6, 21.2, 20.3(Bu_4N), 13.9(Bu_4N)(Cb-C signals were not observed). ^{11}B NMR (acetone- d_6): δ 78.1 (br s), -7.9 (2B), -11.0 (1B), -15.7 (1B), -17.8 (3B), -33.1 (1B), -35.6 (1B). mp = 222 ° C.

[0156]

[Bu_4N][1-(Mes2B)-3-(8-Me-7,8-nido-C2B9H10)-4-MeC6H3](nido-m6)

[0157]

Yield = 83%. ^1H NMR(acetone- d_6): δ 7.23 (s, 1H), 7.21 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.10 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 3.5-1.5 (br, 9H, B-H), 3.45 (t, J = 9 Hz, 8H), 2.40 (s, 3H), 2.28 (s, 6H), 1.98 (s, 12H), 1.84 ((quin, J = 8.1, 8H)), 1.45 (sext, J = 7.5, Hz, 8H), 1.04 (s, 3H, Ccb-CH3), 0.99 (t, J = 7.3 Hz, 12H), -2.46 (br s, 1H, B-H-B). ^{13}C NMR(acetone- d_6): δ 145.4, 143.2, 142.7, 142.0, 141.2, 139.1, 136.8, 134.0, 128.9, 127.3 (Ar-C), 59.3 (Bu_4N), 24.8, 24.3(Bu_4N), 23.6, 23.2, 21.2, 20.3(Bu_4N), 13.8(Bu_4N)(Cb-C signals were not observed). ^{11}B NMR (acetone- d_6): δ 78.0 (br s), -8.7 (1B), -12.0 (1B), -16.1 (2B), -18.3 (br, 3B), -33.5 (1B), -36.2 (1B). mp = 221 ° C.

[0159]

[Bu_4N][1-(Mes2B)-3-(8-iPr-7,8-nido-C2B9H10)-4-MeC6H3](nido-m7)

[0160]

Yield = 59%. ^1H NMR(acetone- d_6): δ 7.55 (s, 1H), 7.12 (m, 2H), 6.80 (s, 4H), 3.5-1.5 (br, 9H, B-H), 3.44 (t, J = 8.7 Hz, 8H), 2.60 (s, 3H), 2.27 (s, 6H), 1.98 (s, 12H), 1.83 (quin, J = 8.1, 8H), 1.45 (sext, J = 7.5, Hz, 8H), 1.17 (sept, J = 6.6 Hz, 1H), 0.99 (t, J = 7.4 Hz, 12H), 0.89 (t, J = 6.7 Hz, 3H), 0.65 (d, J = 6.8 Hz, 3H), -2.31 (br s, 1H, B-H-B). ^{13}C NMR(acetone- d_6): δ 145.3, 141.9, 141.6, 140.3, 139.6, 137.9, 137.7, 133.9, 129.3, 128.0 (Ar-C), 58.5 (NBu4), 31.4, 29.2, 23.5(NBu4), 22.8, 22.4, 20.4, 19.5(NBu4), 13.0(NBu4)(Cb-C signals were not observed). ^{11}B NMR(acetone- d_6): δ 77.7 (br s), -7.7 (1B), -8.7 (1B), -11.6 (1B), -17.2 (3B), -19.3 (1B),

-33.4 (1B), -35.9 (1B). mp = 172 ° C.

[0162] [Bu4N][1-(Mes2B)-5-(8-Me-7,8-nido-C2B9H10)-2,4-Me2C6H2](nido-m8)

[0163] Yield = 61%. ¹HNMR(acetone-d₆): δ 7.23 (s, 1H), 6.87 (s, 1H), 6.76 (s, 4H), 3.5-1.5 (br, 9H, B-H), 3.44 (t, J = 8.4 Hz, 8H), 2.44 (s, 3H), 2.25 (s, 6H), 1.96 (s, 3H), 1.95 (s, 12H), 1.83 (quin, J = 8.4, 8H), 1.44 (sext, J = 7.5, Hz, 8H), 1.04 (s, 3H), 0.98 (t, J = 7.5 Hz, 12H), -2.43 (br s, 1H, B-H-B). ¹³CNMR(acetone-d₆): δ 143.9, 143.3, 143.2, 139.9, 139.6, 139.3, 138.1, 136.8, 131.0, 128.1 (Ar-C), 58.5 (Bu4N), 23.5(Bu4N), 22.7, 22.4, 21.1, 21.0, 20.4, 19.5(Bu4N), 13.0(Bu4N) (Cb-C signals were not observed). ¹¹BNMR(acetone-d₆): δ 78.0 (br s), -7.9 (2B), -14.2 (1B), -16.0 (3B), -18.6 (1B), -32.8 (1B), -35.1 (1B). mp = 227 ° C.

[0165] [실험예 2]

[0166] 도 6은 X선 회절을 통해 결정된 nido-m5 화합물의 결정구조를 나타내고, 도 7은 nido-m5 내지 nido-m8 화합물들에 대한 UV vis 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 나타내고, 도 8은 PMMA 필름 내의 nido-m6 화합물의 PL 스펙트럼 및 농도별 양자효율(PLQY)을 나타내고, 도 9는 nido-m6 화합물에 대한 PMMA 필름 내에서 측정된 순간적인 PL 쇠퇴(transient PL decay) 그래프이고, 도 10은 nido-m5 화합물에 대한 THF 용매 내에서 측정된 순간적인 PL 쇠퇴(transient PL decay) 그래프이며, 표 5는 nido-m5 내지 nido-m8 화합물들의 THF 및 PMMA 필름 내에서의 PL 양자 수율(PLQY), 발광의 순간 감소 성분과 지연 감소 성분의 발광 수명, HOMO/LUMO, βEst(일중항과 삼중항의 에너지 차이)를 나타낸다.

표 5

[0167]

	PLQY[%]		순간 감소 성분의 발광 수명[ns]		지연 감소 성분의 발광 수명[μs]		HOMO/LUMO [eV]	βEst[eV] (exp.)
	THF (N2/air)	Film	THF	Film	THF	Film		
nido-m5	24/4	29	99.4	20.2	10.2	8.7	-5.28/-2.27	0.023
nido-m6	10/3	34	72.0	20.6	3.7	9.4	-5.23/-2.25	0.008
nido-m7	9/3	29	70.6	51.7	4.9	7.9	-5.20/-2.23	0.005
nido-m8	19/7	30	93.8	44.3	6.9	13.6	-5.17/-2.15	0.016

[0168] 도 6 내지 도 10 그리고 표 5를 참조하면, nido-m5 내지 nido-m8 화합물들은 312 내지 315nm에서 강한 흡수 피크가 일어나고, 350nm 이상에서는 약한 흡수가 일어나는 것으로 나타났다. 350nm 이상에서의 흡수 강도가 낮은 것에 비추어, nido-m5 내지 nido-m8 화합물들의 HOMO와 LUMO는 공간적으로 분리되어 있음을 알 수 있다. nido-m5 내지 nido-m8 화합물의 경우, 산소가 없는 THF 용액 내에서 측정된 PL 양자 수율(PLQY)은 상대적으로 낮았으나, PMMA 필름 내에서 측정된 PL 양자 수율(PLQY)은 이보다 높은 것으로 나타났다. 이는 nido-m5 내지 nido-m8 화합물들이 응집 유도 발광(aggregation-induced emission, AIE) 특성을 가짐을 의미한다.

[0169] 특히, 도 9 내지 도 10의 순간적인 PL 쇠퇴 그래프와 표 5를 참조하면, nido-m5 내지 nido-m8 화합물들은 THF 용액과 PMMA 필름 상에서 모두 지연 감소성분의 발광수명이 수 μs 대로 길게 나타났다. 이는 nido-m5 내지 nido-m8 화합물들이 강한 지연형광을 가지는 것을 보여주는 것으로서, 상기 nido-m1 내지 nido-m4 실시예 구조에 R2 및 R3 치환체를 추가로 도입함으로써 지연형광 특성을 보다 향상시킬 수 있음을 나타낸다. 이러한 지연형광 특성 향상의 원인은 R2 내지 R3의 추가된 입체방해 효과로 인해 니도-카보레인과 보레인 받개 기 사이의 수직 구조가 강화되어 HOMO-LUMO 간 오비탈 중첩이 약화되고 따라서 일중항과 삼중항 에너지 차이(β_{EST})가 0.1 eV 이하로 매우 감소한 결과로 볼 수 있다.

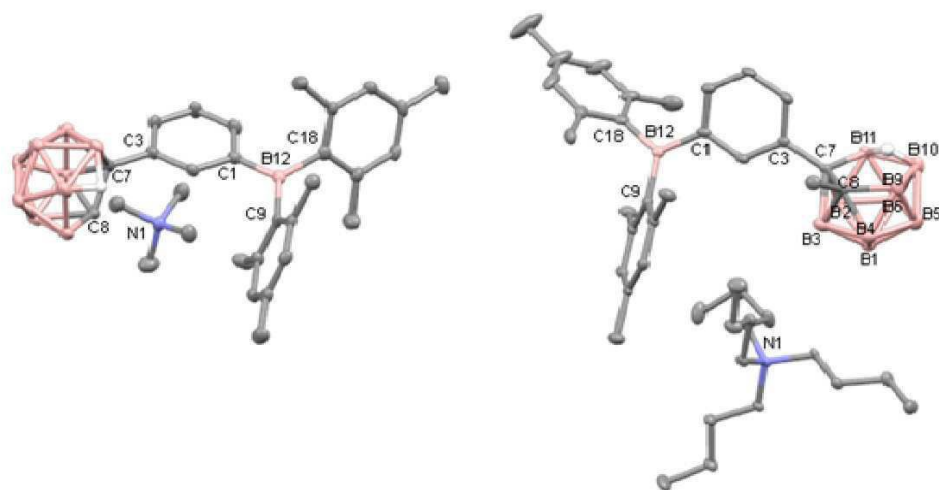
[0170] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

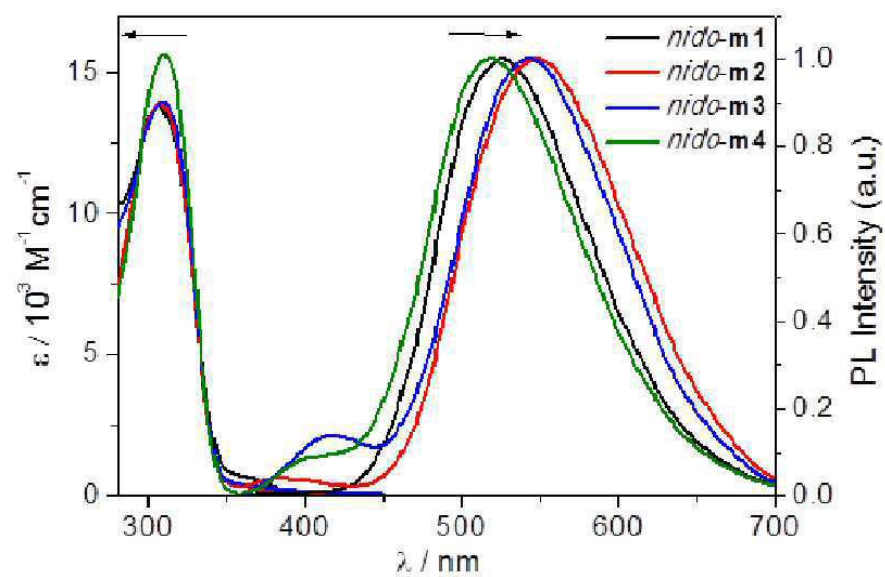
없음

도면

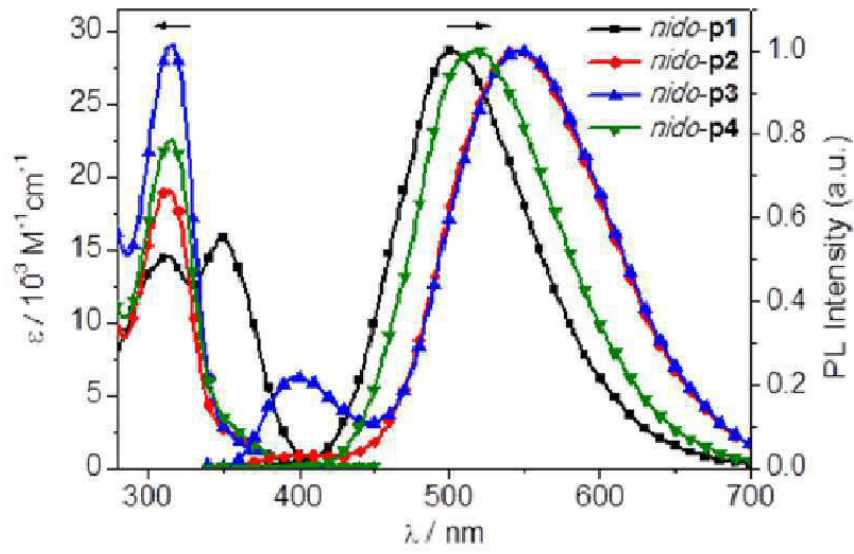
도면1



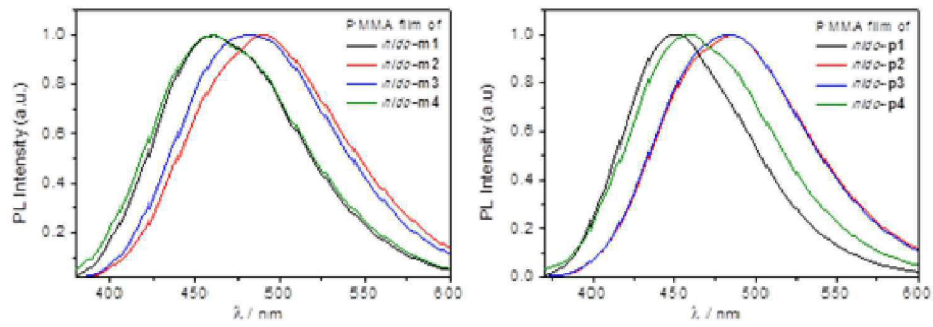
도면2a



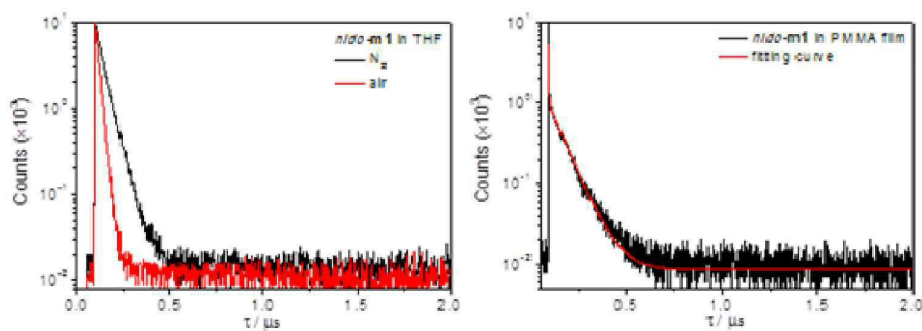
도면2b



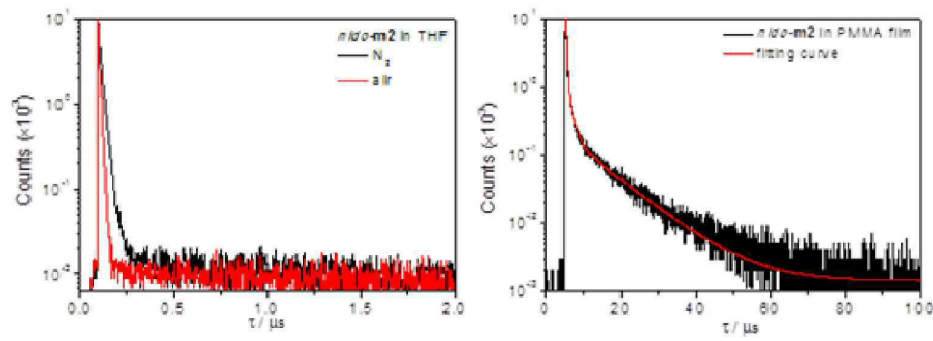
도면2c



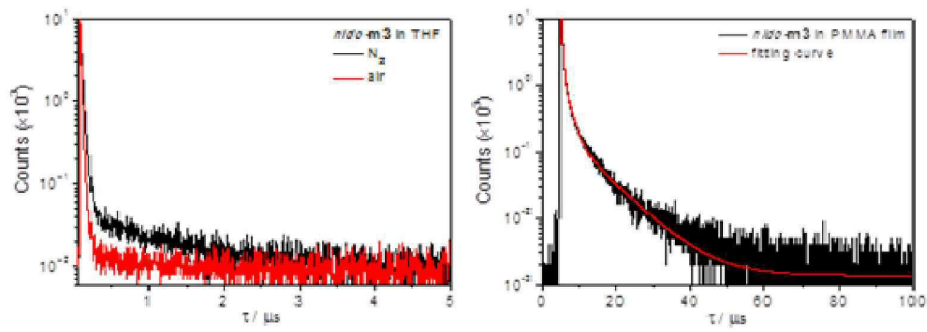
도면3a



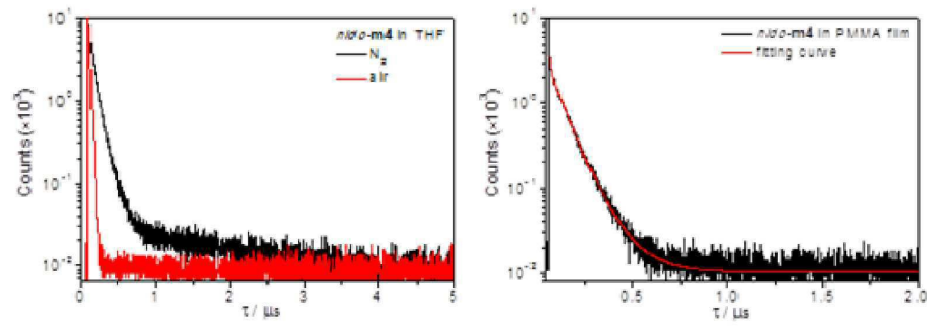
도면3b



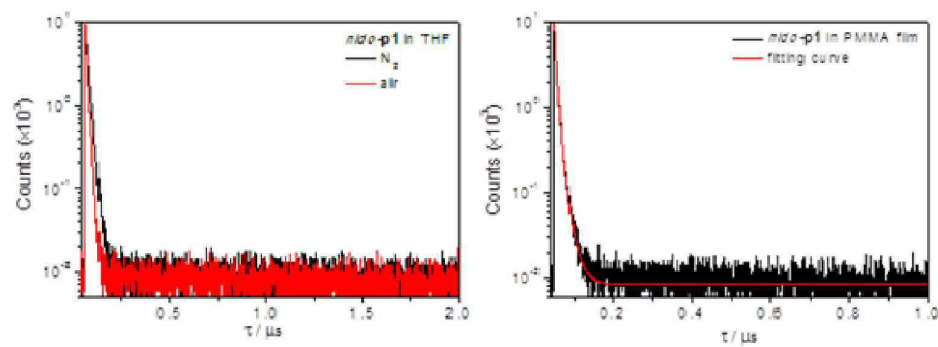
도면3c



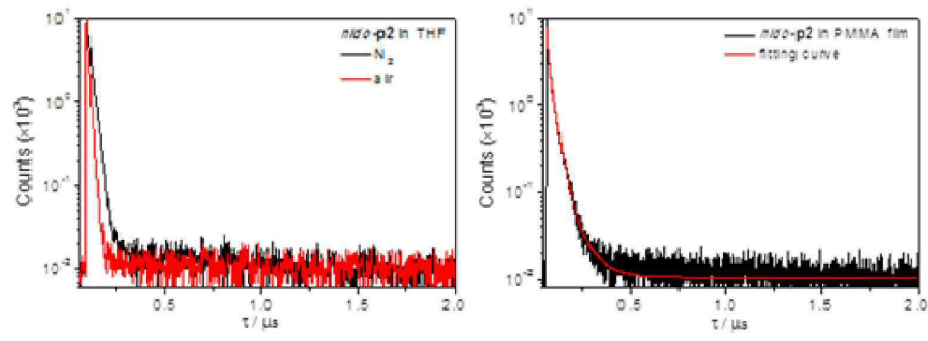
도면3d



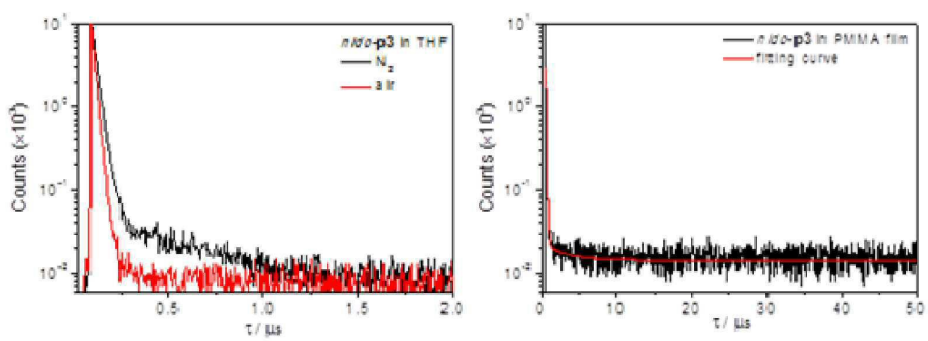
도면4a



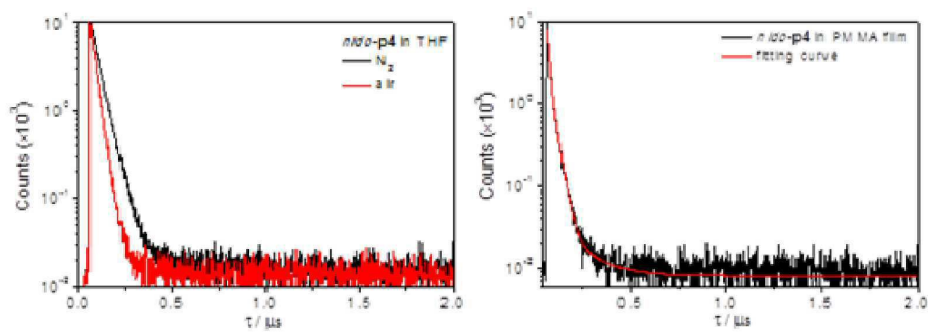
도면4b



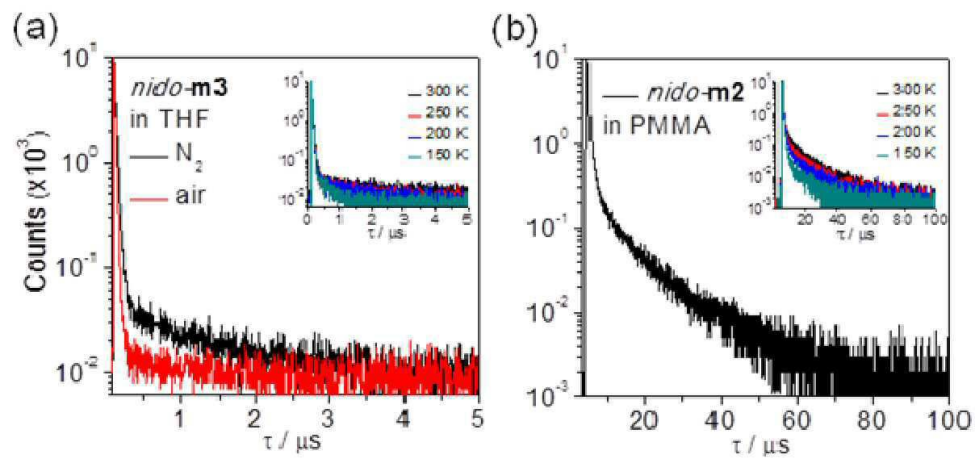
도면4c



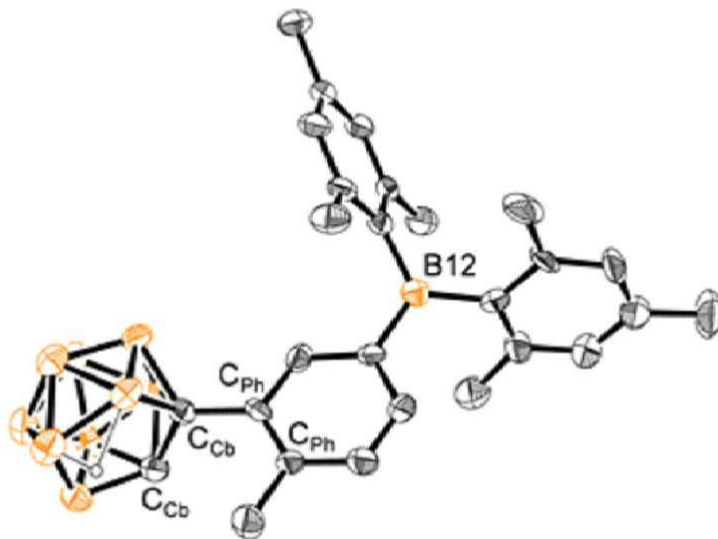
도면4d



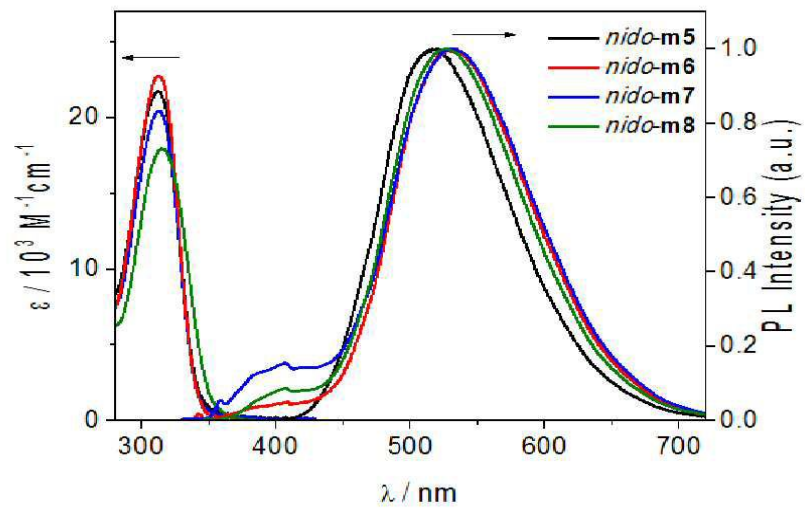
도면5



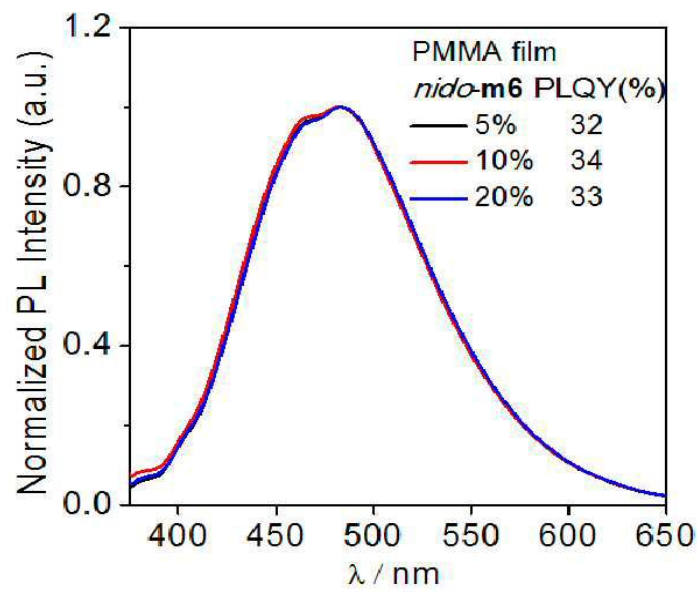
도면6



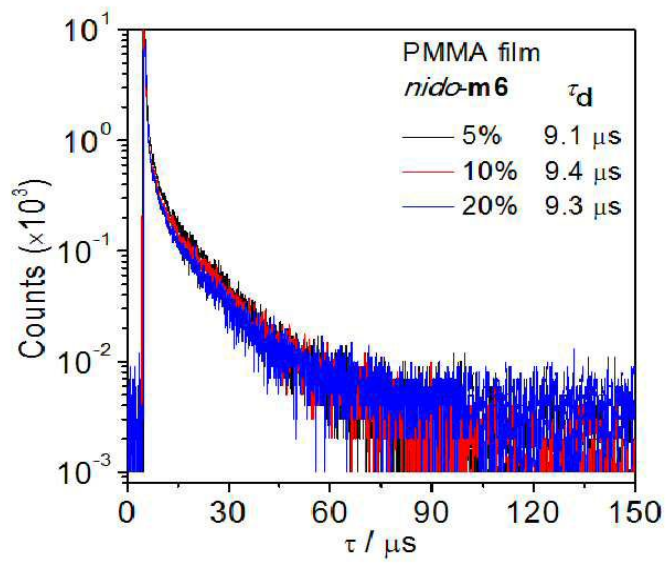
도면7



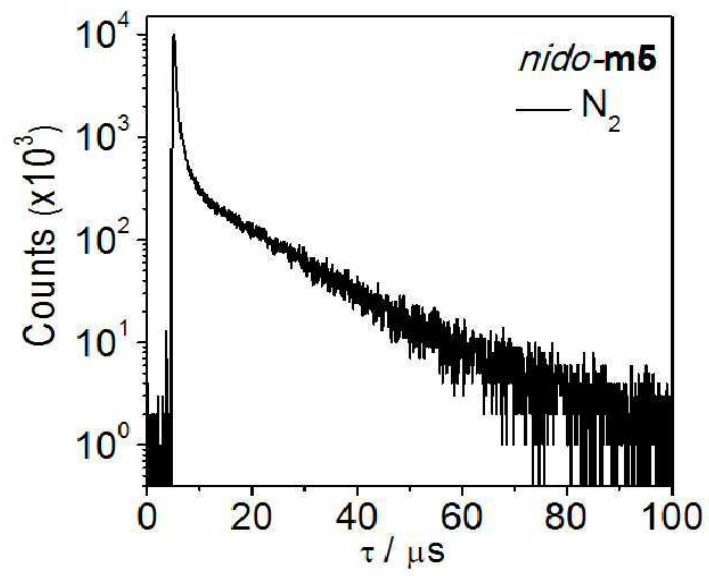
도면8



도면9



도면10



专利名称(译)	延迟荧光材料和具有该延迟荧光材料的有机发光装置		
公开(公告)号	KR1020200052237A	公开(公告)日	2020-05-14
申请号	KR1020190140618	申请日	2019-11-06
[标]申请(专利权)人(译)	蔚山UNIV发现IND合作		
申请(专利权)人(译)	蔚山大学学术合作		
[标]发明人	이민형		
发明人	이민형		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/5012 C09K2211/1096		
代理人(译)	Bakjongsu Chasangyun		
优先权	1020180134972 2018-11-06 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了一种具有Nido-碳环基团作为电子供体单元的延迟荧光材料。延迟的荧光材料包括阴离子分子和通过与阴离子分子结合而中和阴离子分子的极性的阳离子材料，并且阴离子分子是包含Nido-碳环的基团的电子。以及供体单元，接受从Nido-碳环基团给予的电子的电子受体单元，以及连接电子供体单元和电子受体单元的亚苯基。

