



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0063264
(43) 공개일자 2018년06월11일

(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 10-2018-7012736
(22) 출원일자(국제) 2016년11월30일
심사청구일자 2018년05월03일
(85) 번역문제출일자 2018년05월03일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2016/107913
(87) 국제공개번호 WO 2017/101675
국제공개일자 2017년06월22일
(30) 우선권주장
201510957493.2 2015년12월18일 중국(CN)

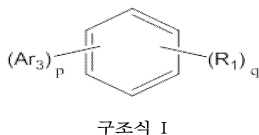
(71) 출원인
쿤산 고-비전텍스 옵토-일렉트로닉스 씨오., 엘티디.
중국 지양수 215300 쿤산, 디벨롭먼트 존, 롱톈
로드, 넘버 1, 빌딩 4
청화대학교
중국 베이징 100084 하이디안 디스트릭트 칭화 위
안
(72) 발명자
완 헨
중국 100085 베이징 하이디엔 디스트릭트 상디 이
스트 로드1번가 환양 플라자 1층
장 등등
중국 100085 베이징 하이디엔 디스트릭트 상디 이
스트 로드1번가 환양 플라자 1층
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 열활성화 지연 형광 재료 및 그 유기 전계 발광 소자 중에서의 응용

(57) 요약

본 발명은 열활성화 지연 형광 재료 및 그 유기 전계 발광 소자 중에서의 응용을 공개하였다. 해당 열활성화 지연 형광 재료는 구조식 I 또는 구조식 II의 구조식을 구비한 화합물이다.

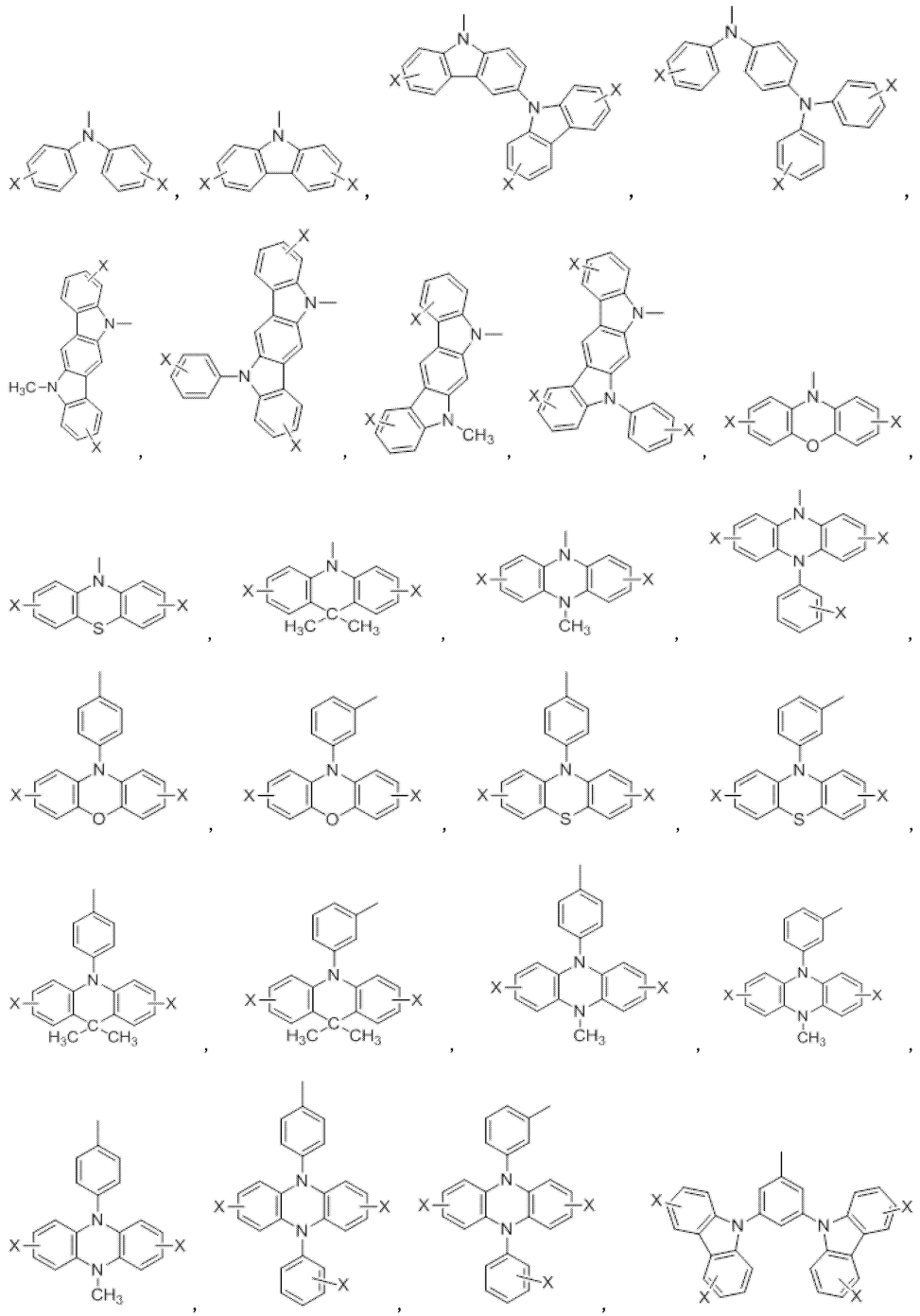


구조식 I 과 구조식 II에서, R₁는 시아노기이고 p는 1,2 또는 3이며 q는 1,2 또는 3이며, m는 1 또는 2이고 n는 1 또는 2이며; Ar₁는 C₁₋₆의 알킬기, 메톡실기, 에톡실기 또는 페닐기 가운데서 한 가지 이상 라디칼 그룹으로 치환된 페닐기로부터 선택되며; Ar₂과 Ar₃는 아래 라디칼 그룹으로부터 선택되며;

(뒷면에 계속)

대표도

03
07
06
05
04
02
01



X는 브롬 또는 요오드이다. 본 발명은 또한 상기 열활성화 지연 형광 재료를 유기 전계 발광 소자의 발광층의 본체 재료 또는 발광 염료로 응용한다.

(52) CPC특허분류

C09K 2211/1014 (2013.01)

C09K 2211/1018 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

C09K 2211/1044 (2013.01)

C09K 2211/1059 (2013.01)

(72) 발명자

류 승

중국 100085 베이징 하이디엔 디스트릭트 상디 이스트 로드1번가 환양 플라자 1층

자오 페이

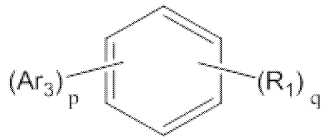
중국 100085 베이징 하이디엔 디스트릭트 상디 이스트 로드1번가 환양 플라자 1층

명세서

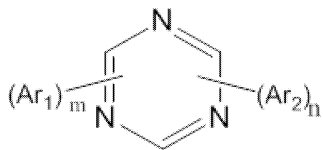
청구범위

청구항 1

구조식 I 또는 구조식 II의 구조식을 구비한 화합물이며;



구조식 I

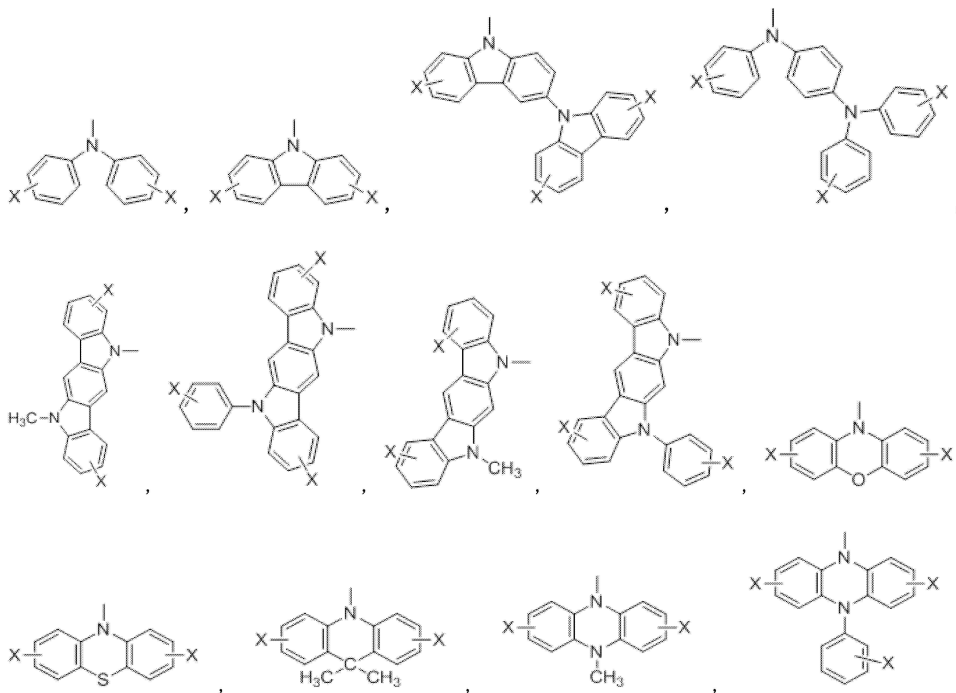


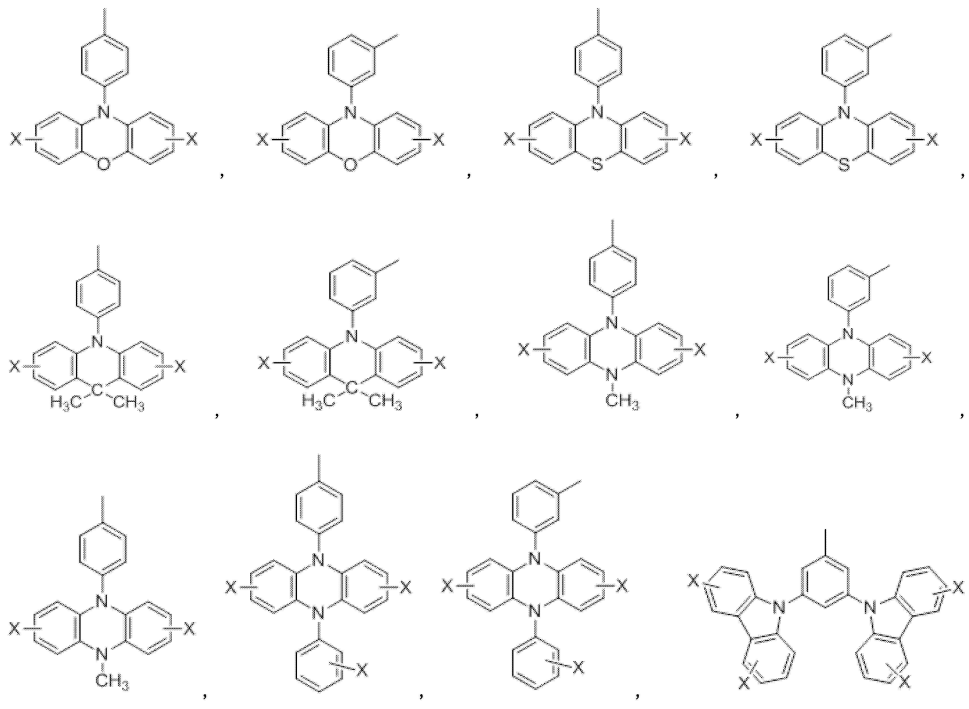
구조식 II

구조식 I 과 구조식 II에서, R₁는 시아노기이고 p는 1,2 또는 3이며 q는 1,2 또는 3이고, m는 1 또는 2이고 n는 1 또는 2이며;

Ar₁는 C₁₋₆의 알킬기, 메톡실기, 에톡실기 또는 페닐기 가운데서 한 가지 이상 라디칼 그룹으로 치환된 페닐기로부터 선택되며;

Ar₂과 Ar₃는 아래 라디칼 그룹으로부터 선택되며;



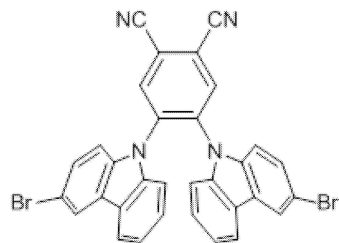


X는 브롬 또는 요오드인, 열활성화 지연 형광 재료.

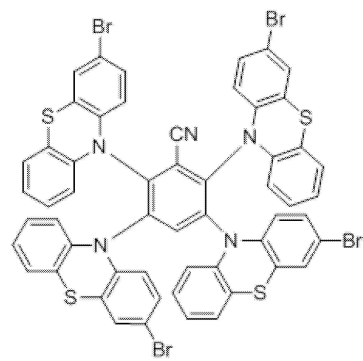
청구항 2

제1항에 있어서,

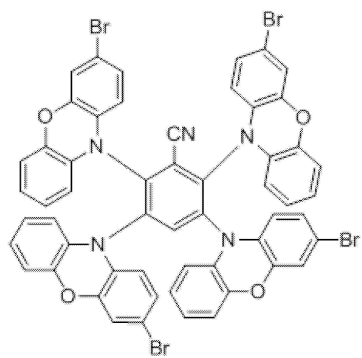
상기 열활성화 지연 형광 재료는 아래 구조를 구비한 화합물인, 열활성화 지연 형광 재료:



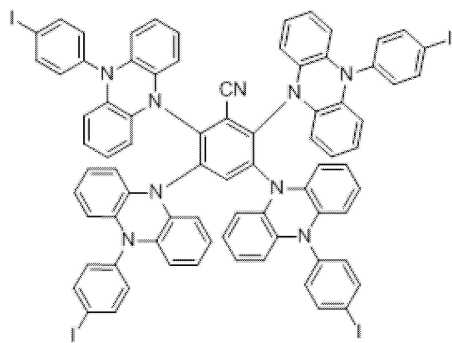
1-1



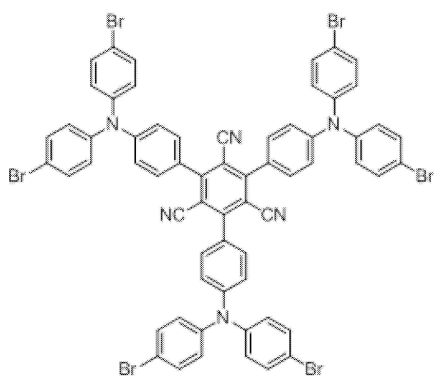
1-2



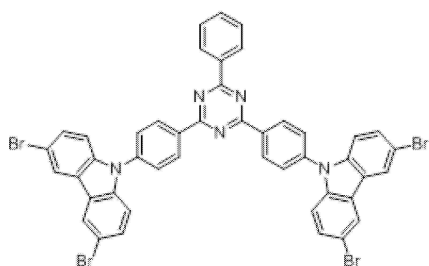
1-3



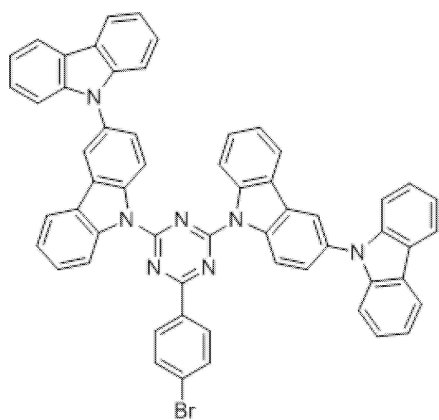
1-4



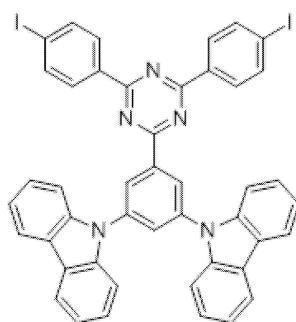
1-5



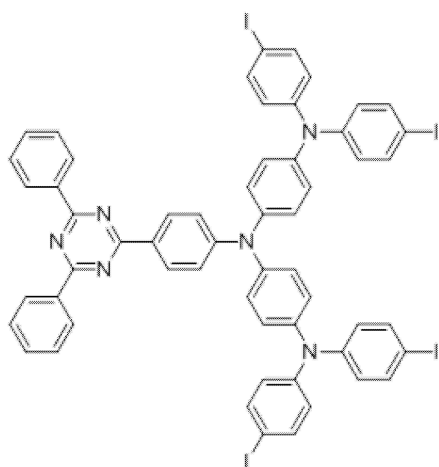
2-1



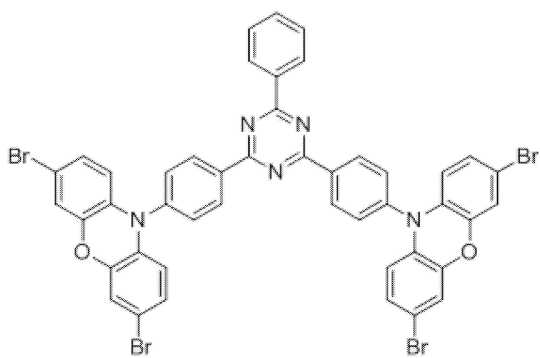
2-2



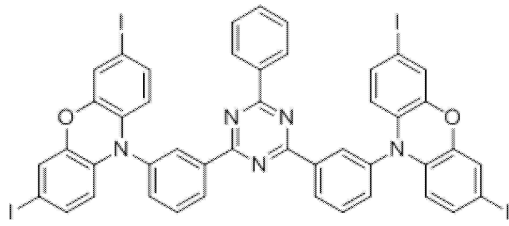
2-3



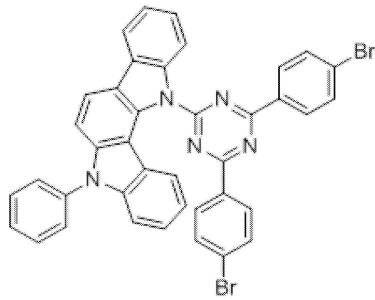
2-4



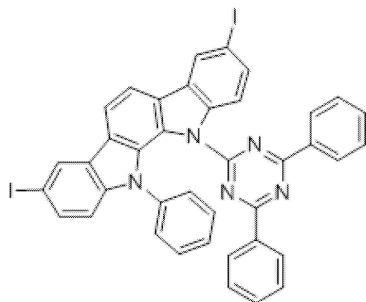
2-5



2-6

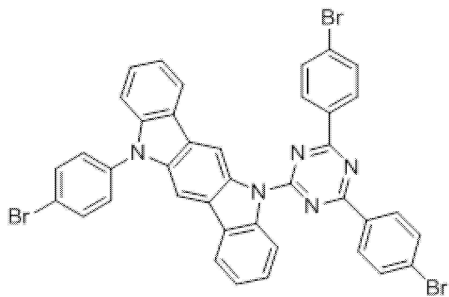


2-7



2-8

또는



2-9

청구항 3

제1항 또는 제2항에 따른 상기 열활성화 지연 형광 재료가 유기 전계 발광 소자의 발광층의 본체 재료 또는 발광 염료로 응용되는, 열활성화 지연 형광 재료의 응용.

청구항 4

발광층을 포함하며; 상기 발광층은 본체 재료와 본체 재료에 혼합된 발광 염료를 포함하며 상기 발광 염료는 제1항 또는 제2항에 따른 열활성화 지연 형광 재료인, 발광층을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 발광 염료가 발광층에서 차지하는 비율은 0.5wt%~10wt%인, 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 발광 염료가 발광층에서 차지하는 비율은 5wt%인, 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제4항에 있어서,

기관 위에 차례대로 침적되어 서로 적층되는 양극, 홀전송층, 발광층, 전자전송층 및 음극이 포함되는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 양극과 홀전송층 사이에 홀주입층도 설치되는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

발광층을 포함하며; 상기 발광층은 본체 재료와 본체 재료에 포함된 발광 염료를 포함하며, 상기 본체 재료는 제1항 또는 제2항에 따른 열활성화 지연 형광 재료인, 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 발광 염료가 발광층에서 차지하는 비율은 1wt%~10wt%인, 유기 전계 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 재료 분야에 관한 것으로서, 보다 구체적으로, 열활성화 지연 형광 재료 및 그 유기 전계 발광 소자 중에서의 응용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 전계 발광 소자의 전계 발광 과정에서 주로 유기 발광 재료가 여기 상태에서 기저 상태로 이르는 전자 천이에 의하여 발광한다. 실온하에 삼중항 여기 상태에서 기저 상태로 이르는 전자 천이로 생성된 발광은 아주 미약하여 그 에너지의 대부분이 열 방식으로 손실된다. 발광은 주로 단일항 여기 상태에서 기저 상태로 이르는 전자 천이로 생성되어 전계 형광이라 불리운다. 삼중항 여기 상태에서 생성되는 비율이 단일항 여기 상태의 3배이기 때문에 75%에 해당되는 에너지가 발광에 이용되지 않는다. 이 에너지를 충분히 이용하면 유기 전계 발광 소자의 발광 효율을 효과적으로 향상시킬 수 있다.

[0003] 발광층 본체 재료 삼중항 여기 상태의 에너지를 충분히 이용하기 위하여 사람들은 여러 가지 방안을 모색하였다. 예를 들면, 고효율 인광 혼합 염료를 연구, 개발한 후 본체 재료에 혼합하여 본체 재료의 삼중항 에너지가 인광 혼합 염료에 효과적으로 전달되도록 한 다음 인광 혼합 염료가 인광을 발사하여 발광층 본체 재료 삼중항 여기 상태의 에너지가 효과적으로 이용되도록 한다. 해당 방법으로 얻은 유기 전계 발광 소자는 효율이 높지만 재료 합성에 이리듐, 백금 등 귀금속이 필요하므로 가격이 아주 비싸다. 또 다른 방법은 란타늄 화합물의 항간 교차 특성을 이용하여, 즉, 분자 내의 에너지 이전을 이용하여 발광층 본체 재료의 삼중항 에너지를 란타늄 금속 이온의 4f 에너지준위로 이전한 후 인광을 발사하는 등이다. 하지만 현재 얻은 소자는 효율이 낮다.

[0004] 열활성화 지연 형광(TADF, Thermal active delay fluorescent)은 현재 많은 각광을 받고 있는 삼중항 여기자 에너지를 이용하는 방안이다. 예를 들면, Adachi는 그의 저서에서 열활성화 지연 형광 재료를 보도하였는 바, 해당 재료의 삼중항 에너지준위(T_1)와 단일항 에너지준위(S_1)는 차(ΔE_{ST})가 비교적 작으며 삼중항 에너지는 단일항 에너지준위에 전송되어 형광 복사로 발사할 수 있다. 특허 CN 102709485 A는 열활성화 지연 형광 본체에 형

광 염료를 혼합하여 소자 효율을 향상시키는 기술적 방안을 공개하였다. 에너지 전송 재결합 효율을 진일보 향상시키기 위하여 Adachi 등은 저서 [Nature communications 2014 “High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters”]에서 라지에너지갭 본체 혼합 TADF 재료를 보조 염료로 사용하는 방안을 제출하였다. 하지만 전하 재결합 과정에서 일부 에너지는 직접 본체 위에서 재결합하여 본체가 단일항 에너지를 염료에 전달하도록 하고 다른 일부 에너지는 보조 염료 위에서 재결합한다. 저서가 보도한 구조는 본체에서 직접 재결합하는 에너지를 충분히 효과적으로 이용할 수 없다. 또한, 일반 본체 재료를 사용하므로 라지에너지갭이 넓어 구동에 필요한 전압이 높다.

[0005] 하지만 현재 TADF 재료는 수명이 비교적 짧은 문제점이 존재하는 바, 그 원인 중의 하나는 바로 삼중항 수명이 너무 길어 TPA 등 과정에서 쉽게 여기자가 소멸된다. 때문에 삼중항 여기자의 수명을 줄이면 TADF 소자의 수명을 효과적으로 늘릴 수 있다.

발명의 내용

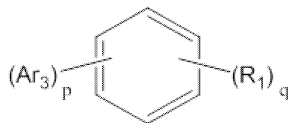
해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 이러한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 종래기술에서 TADF 재료가 수명이 비교적 짧은 문제점을 해결한다.

과제의 해결 수단

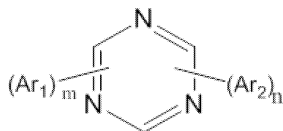
[0007] 종래기술의 상술한 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 신형 TADF 재료를 제공하는 바, 즉, 원래 TADF분자에 브롬 또는 요오드 등과 같은 중원자를 도입하고 중원자 효과를 통하여 TADF 재료의 역방향 향간 교차와 향간 교차 등 과정을 증강함으로써 삼중항 여기자의 수명을 줄이고 종국적으로 소자의 수명을 늘린다.

[0008] 본 발명이 제공하는 열활성화 지연 형광 재료는 구조식 I 또는 구조식 II 구조식의 화합물이다.



구조식 I

[0009] ,



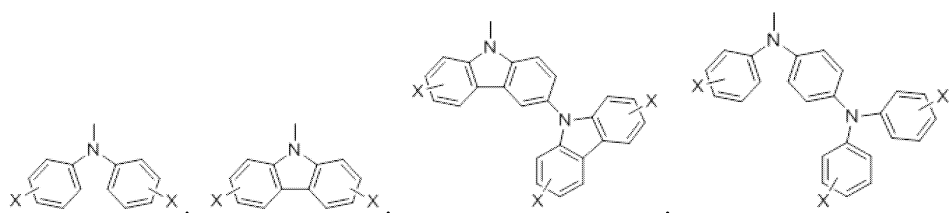
구조식 II

[0010] .

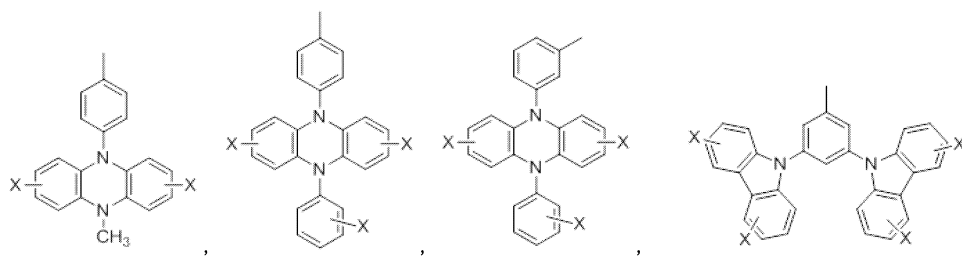
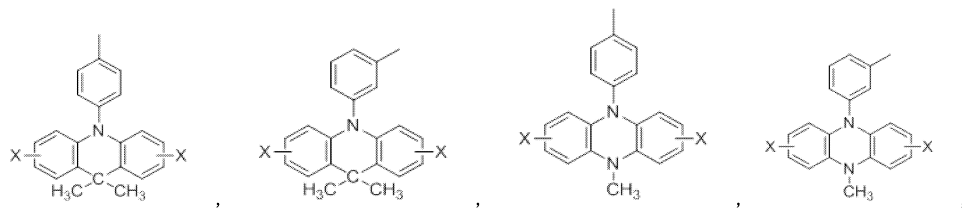
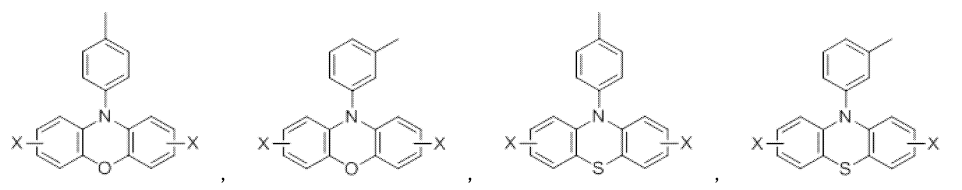
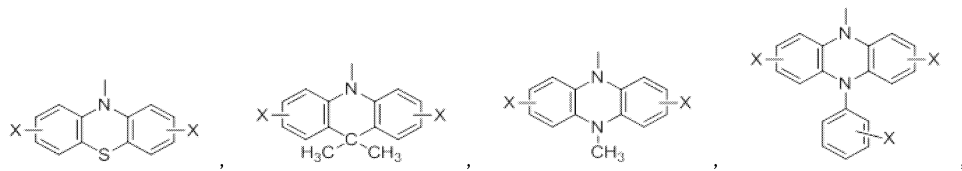
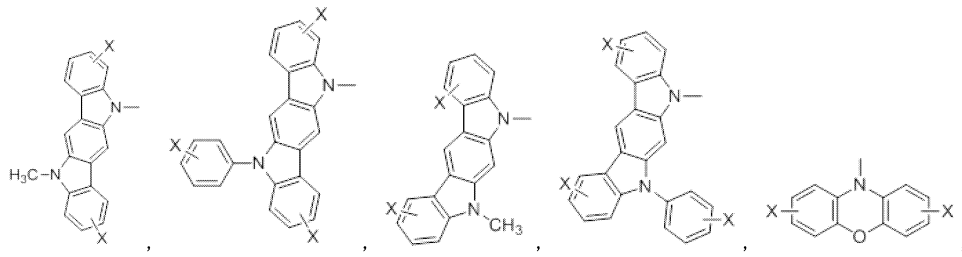
[0011] 구조식 I 과 구조식 II에서, R₁는 시아노기이고 p는 1, 2 또는 3이며, q는 1, 2 또는 3이고 m는 1 또는 2이며 n는 1 또는 2이다.

[0012] Ar₁는 C₁₋₆의 알킬기, 메톡실기, 에톡실기 또는 페닐기 가운데서 한 가지 이상 라디칼 그룹으로 치환된 페닐기로부터 선택한다.

[0013] Ar₂과 Ar₃는 아래 라디칼 그룹으로부터 선택한다.

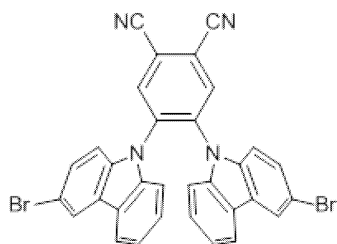


[0014] , , , ,

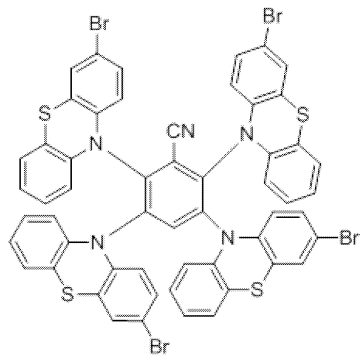


[0020] X는 브롬 또는 요오드다.

[0021] 바람직하게, 상기 열활성화 지연 형광 재료는 아래 구조를 구비한 화합물이다.

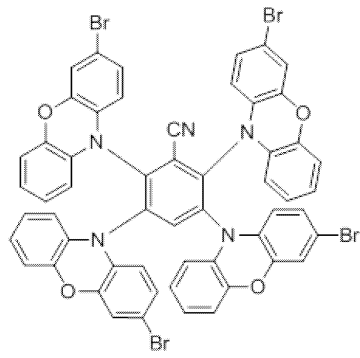


1-1



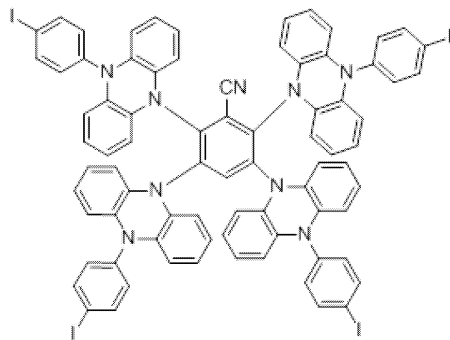
1-2

[0023]



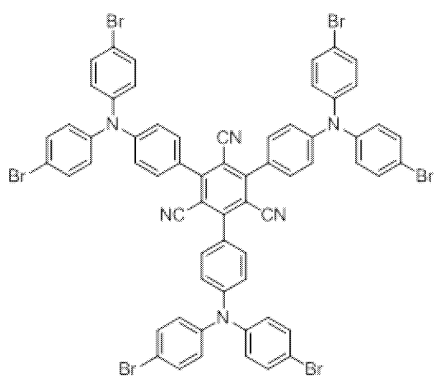
1-3

[0024]



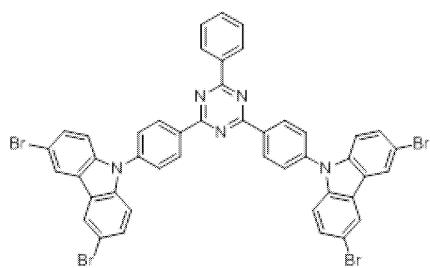
1-4

[0025]

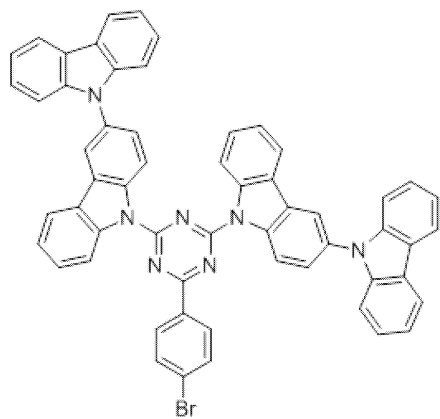


1-5

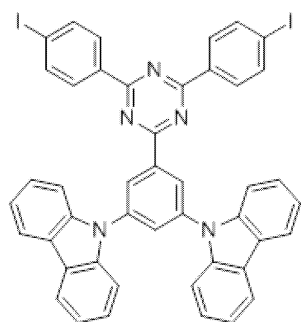
[0026]



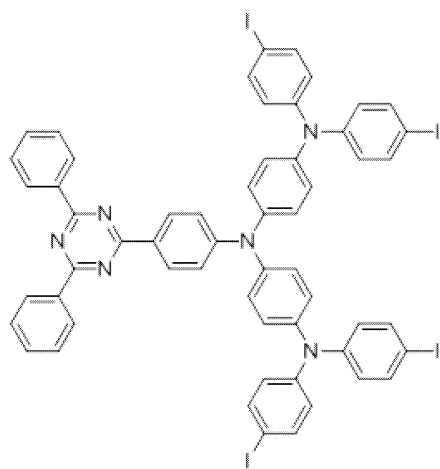
[0027] 2-1 ,



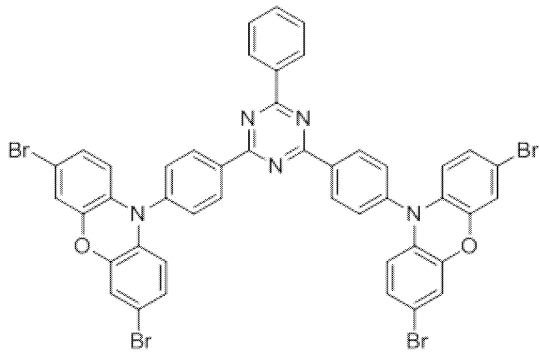
[0028] 2-2 ,



[0029] 2-3 ,

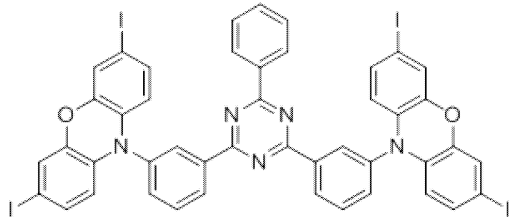


[0030] 2-4 ,



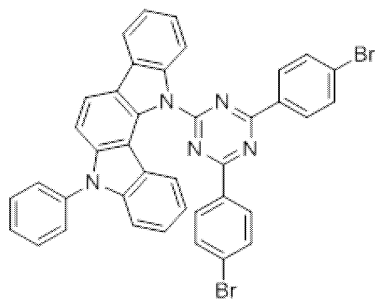
[0031]

2-5



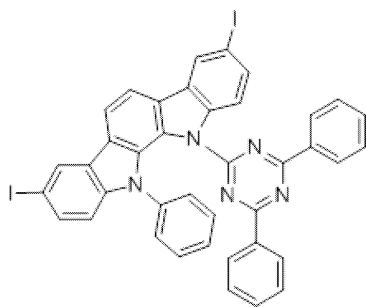
[0032]

2-6



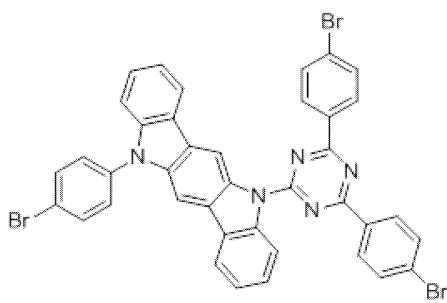
[0033]

2-7



[0034]

2-8



[0035]

2-9

[0036]

본 발명은 또한 상기 열활성화 지연 형광 재료를 유기 전계 발광 소자의 발광층의 본체 재료 또는 발광 염료로

응용한다.

[0037] 본 발명은 또한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 발광층을 포함한다. 상기 발광층은 본체 재료와 본체 재료 중에 혼합된 발광 염료를 포함하며 상기 발광 염료는 상기 열활성화 지연 형광 재료다. 바람직하게, 상기 발광 염료가 발광층에서 차지하는 비율은 0.5wt%~10wt%이며, 보다 바람직하게, 5wt%이다.

[0038] 바람직한 기술적 방안으로서, 상기 유기 전계 발광 소자는 기판 위에 차례대로 침적되어 서로 적층되는 양극, 홀전송층, 발광층, 전자전송층 및 음극이 포함된다.

[0039] 바람직하게, 상기 양극과 홀전송층 사이에 홀주입층도 설치한다.

[0040] 본 발명은 또한 유기 전계 발광 소자를 제공하며 발광층이 포함된다. 상기 발광층은 본체 재료와 본체 재료에 혼합된 발광 염료를 포함하며 상기 주체 재료는 상기 열활성화 지연 형광 재료다.

[0041] 바람직하게, 상기 발광 염료가 발광층에서 차지하는 비율은 1wt%~10wt%다.

발명의 효과

[0042] 본 발명이 제공하는 TADF 재료는 그 분자에 브롬 또는 요오드 등과 같은 중원자를 도입하여 TADF 삼중항 수명을 단축시키고 효율 감소를 줄임으로써 유기 전계 발광 소자의 수명을 늘린다.

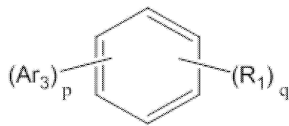
도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 구조 예시도다.

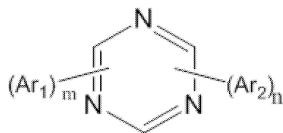
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하는 본 기술분야의 통상적인 지식인들이 본 발명을 보다 잘 이해하고 실시할 수 있도록 도면 및 구체 실시예와 결합하여 본 발명을 진일보 설명한다. 하지만 제시한 실시예는 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0045] 본 발명이 제공하는 열활성화 지연 형광 재료는 구조식 I 또는 구조식 II 구조식을 구비한 화합물이다.



구조식 I

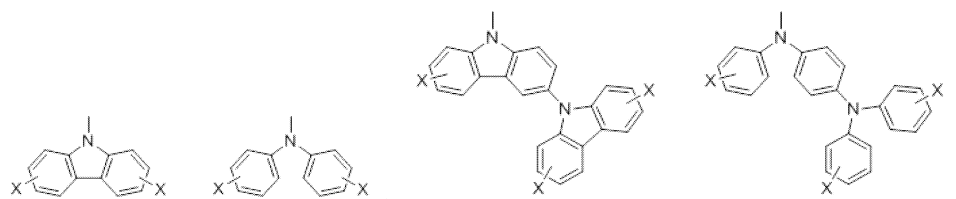


구조식 II

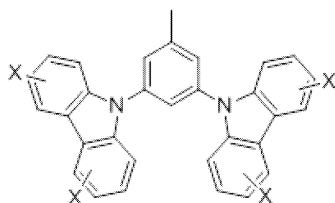
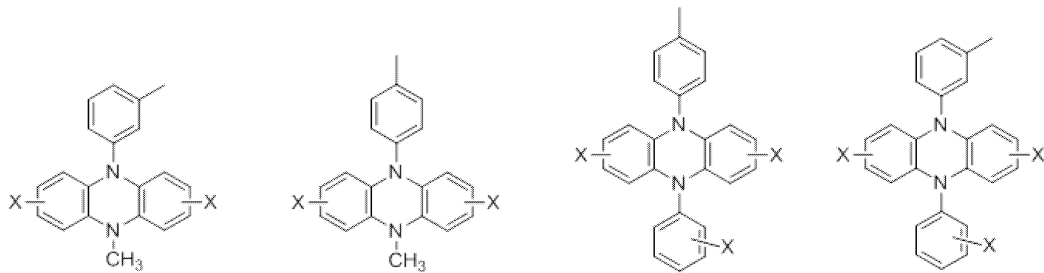
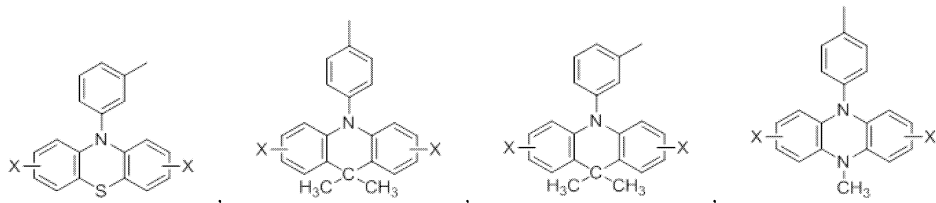
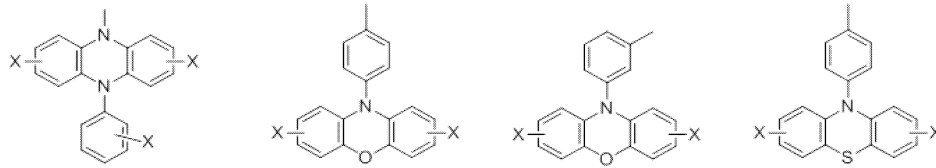
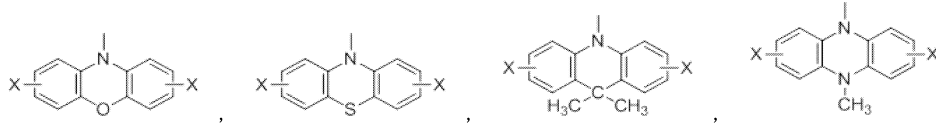
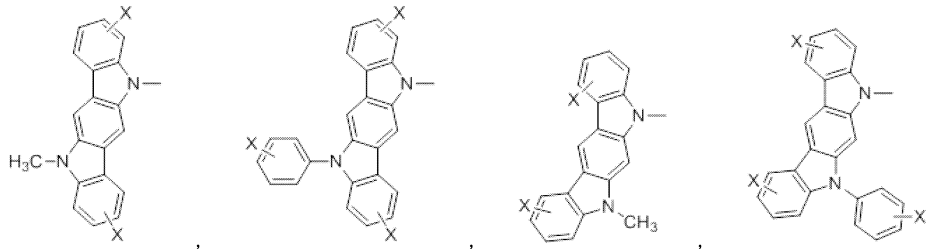
[0048] 구조식 I 과 구조식 II에서, R₁는 시아노기이고 p는 1,2 또는 3이며, q는 1,2 또는 3이고 m는 1 또는 2이며 n는 1 또는 2이다.

[0049] Ar₁는 C₁₋₆의 알킬기, 메톡실기, 에톡실기 또는 페닐기 가운데서 한 가지 이상 라디칼 그룹으로 치환된 페닐기로부터 선택한다.

[0050] Ar₂와 Ar₃는 아래 라디칼 그룹으로부터 선택한다.



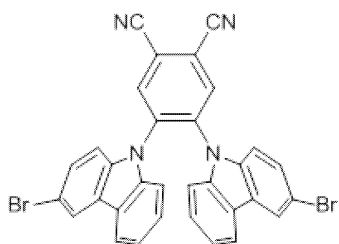
[0051]



[0058] X는 브롬 또는 요오드다.

[0059] 본 발명의 열활성화 지연 형광 재료는 TADF 분자에 브롬 또는 요오드 등 중원자를 도입하고 중원자 효과를 통하여 TADF 재료의 역방향 향간 교차와 향간 교차 등 과정을 증강함으로써 삼중항 여기자의 수명을 줄이고 궁극적으로 소자의 수명을 늘린다.

[0060] 구체적으로, 본 발명의 열활성화 지연 형광 재료는 아래 구조 화합물이며 각 화합물의 특성과 제조방법은 아래와 같다:



[0061]

[0062]

구조식 (1-1), $\Delta E_{ST} = 0.16$ eV.

[0063]

그 제조방법은 아래와 같다.

[0064]

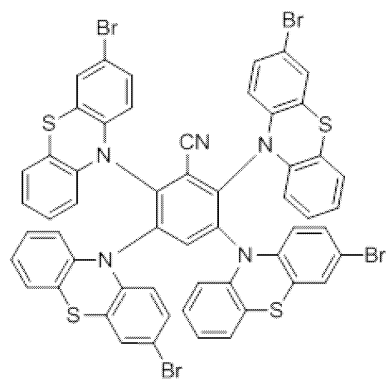
구조식 (1-1)이 가리키는 구조 화합물 합성방법: 질소 범위하에서 3-브로모카르바졸(5 mmol)를 무수 2 mL THF에 용해시킨 다음 수소화 나트륨(5 mmol)을 첨가한다. 혼합물을 실온에서 30분 쉰다. 그 다음, 1,2-디시아노-4,5-디플루오르벤젠(1 mmol)을 반응병 안에 첨가하고 1시간 동안 계속 쉰다. 마지막으로, 2 mL 냉수를 혼합물에 첨가하여 반응을 소멸한다. 혼합물이 실온으로 냉각된 후 진공여과를 거치며, 계속하여 칼럼크로마토그래피를 통하여 구조식 (1-1) 산출물을 정제함으로써 산출물을 진공 상태에서 건조시킨다. 산출율은 75% 이다.

[0065]

질량 스펙트럼 분석으로부터 얻은 분자량은 615.97이다.

[0066]

원소 분석으로부터 얻은 각 원소의 상대적 분자질량 백분율은 C: 62.36, H: 2.62, N: 9.09, Br:25.93다.



[0067]

[0068]

구조식(1-2), $\Delta E_{ST} = 0.14$ eV

[0069]

그 제조방법은 아래와 같다.

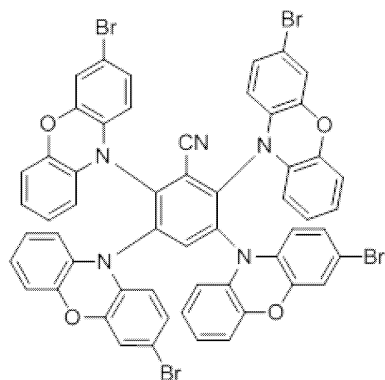
[0070]

구조식(1-2)이 가리키는 구조 화합물 합성방법: 질소 범위하에서 3-브로모페노티아진(10 mmol)을 무수 4 mL THF에 용해시킨 다음 수소화 나트륨(10 mmol)을 첨가한다. 혼합물을 실온에서 30분 쉰다. 그 다음, 2,3,5,6-테트라 플루오르 시아노 페닐(1 mmol)을 반응병 안에 첨가하고 1시간 동안 계속 쉰다. 마지막으로, 2 mL 냉수를 혼합물에 첨가하여 반응을 소멸한다. 혼합물이 실온으로 냉각된 후 진공여과를 거치며, 계속하여 칼럼크로마토그래피를 통하여 구조식(1-2) 산출물을 정제함으로써 산출물을 진공 상태에서 건조시킨다. 산출율은 62%다.

[0071]

질량 스펙트럼 분석으로부터 얻은 분자량은 1206.80다.

[0072] 원소 분석으로부터 얻은 각 원소의 상대적 분자질량 백분율은 C:54.70, H:2.42, N:5.80, S:10.62, Br:26.46다.



[0073]

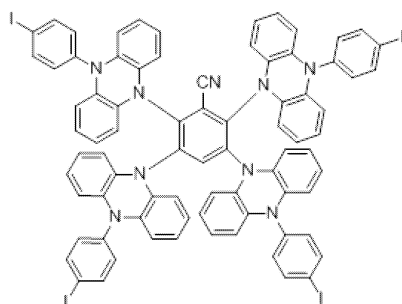
[0074] 구조식(1-3), $\Delta E_{ST} = 0.13 \text{ eV}$

[0075] 그 제조방법은 아래와 같다.

[0076] 구조식(1-3)이 가리키는 구조 화합물의 합성방법: 반응물 3-브로모페노티아진을 3-브로모페녹사진으로 대체하여 구조식(1-2)과 같은 합성방법으로 구조식(1-3)이 가리키는 구조 화합물을 얻는다. 산출율은 59%다.

[0077] 질량 스펙트럼 분석으로부터 얻은 분자량은 1142.89다.

[0078] 원소 분석으로부터 얻은 각 원소의 상대적 분자질량 백분율은 C:57.77, H:2.56, N:6.12, O:5.60, Br:27.95다.



[0079]

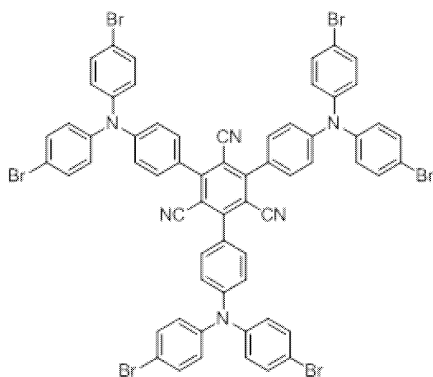
[0080] 구조식(1-4), $\Delta E_{ST} = 0.13 \text{ eV}$

[0081] 그 제조방법은 아래와 같다.

[0082] 구조식(1-4)이 가리키는 구조 화합물의 합성방법: 반응물 3-브로모페노티아진을 9-디-4-요오드벤젠페나진으로 대체하여 구조식(1-2)과 같은 합성방법으로 구조식(1-4)이 가리키는 구조 화합물을 얻는다. 산출율은 55%다.

[0083] 질량 스펙트럼 분석으로부터 얻은 분자량은 1631.03이다.

[0084] 원소 분석으로부터 얻은 각 원소의 상대적 분자질량 백분율은 C:58.14, H:3.03, N:7.72, I:31.11이다.



[0085]

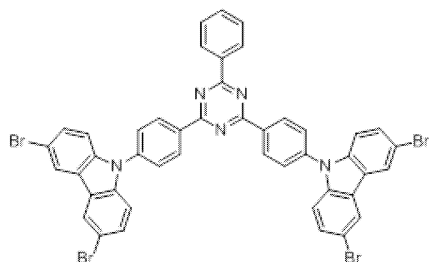
[0086] 구조식(1-5), $\Delta E_{ST} = 0.09 \text{ eV}$

[0087] 그 제조방법은 아래와 같다

[0088] 구조식(1-5)이 가리키는 구조 화합물의 합성방법: 질소 범위하에서 (1,1'-디-4-브로모페닐)4-아미노벤젠(15 mmol)을 무수 6 mL THF에 용해시킨 다음 수소화 나트륨(15 mmol)을 첨가한다. 혼합물을 실온에서 30분 쉰다. 그 다음, 2,4,6-테트라 플루오르-1,3,5-3-시아노 페닐(1 mmol)을 반응병 안에 첨가하고 1시간 동안 계속 쉰다. 마지막으로, 2 mL 냉수를 혼합물에 첨가하여 반응을 소멸한다. 혼합물이 실온으로 냉각된 후 진공여과를 거치며, 계속하여 칼럼크로마토그래피를 통하여 구조식(1-5) 산출물을 정제함으로써 산출물을 진공 상태에서 건조시킨다. 산출율은 31%이다.

[0089] 질량 스펙트럼 분석으로부터 얻은 분자량은 1355.80이다.

[0090] 원소 분석으로부터 얻은 각 원소의 상대적 분자질량 백분율은 C:55.78, H:2.68, N:6.20, Br:35.34이다.



[0091]

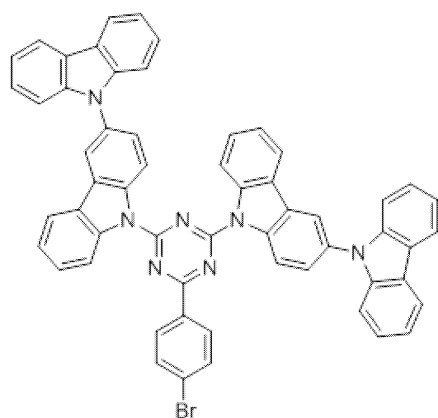
[0092] 구조식(2-1), $\Delta E_{ST} = 0.10\text{eV}$

[0093] 그 제조방법은 아래와 같다.

[0094] 구조식(2-1)이 가리키는 구조 화합물의 합성방법: 질소 범위하에서 3,6-디브로모카바졸벤젠(10 mmol)을 무수 4 mL THF에 용해시킨 다음 수소화 나트륨(15 mmol)을 첨가한다. 혼합물을 실온에서 30분 쉰다. 그 다음, 1-페닐-1,3,5-트리아진(1 mmol)을 반응병 안에 첨가하고 1시간 동안 계속 쉰다. 마지막으로, 2 mL 냉수를 혼합물에 첨가하여 반응을 소멸한다. 혼합물이 실온으로 냉각된 후 진공여과를 거치며, 계속하여 칼럼크로마토그래피를 통하여 구조식(2-1) 산출물을 정제함으로써 산출물을 진공 상태에서 건조시킨다. 산출율은 49%다.

[0095] 질량 스펙트럼 분석으로부터 얻은 분자량은 955.33다.

[0096] 원소 분석으로부터 얻은 각 원소의 상대적 분자질량 백분율은 C:56.58, H:2.64, N:7.33, Br:33.46다.



[0097]

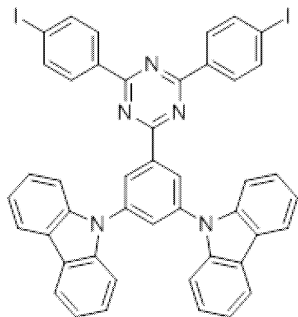
[0098] 구조식(2-2), $\Delta E_{ST} = 0.15\text{ eV}$

[0099] 그 제조방법은 아래와 같다.

[0100] 구조식(2-2)이 가리키는 구조 화합물의 합성방법: 질소 범위하에서 4-브로모페닐(5 mmol)을 무수 4 mL THF에 용해시킨 다음 수소화 나트륨(5 mmol)을 첨가한다. 혼합물을 실온에서 30분 쉰다. 그 다음, 2,4-디(3-비카르바졸)-6-플루오르-1,3,5-트리아진(1 mmol)을 반응병 안에 첨가하고 1시간 동안 계속 쉰다. 마지막으로, 2 mL 냉수를 혼합물에 첨가하여 반응을 소멸한다. 혼합물이 실온으로 냉각된 후 진공여과를 거치며, 계속하여 칼럼크로마토그래피를 통하여 구조식(2-2) 산출물을 정제함으로써 산출물을 진공 상태에서 건조시킨다. 산출율은 53%다.

[0101] 질량 스펙트럼 분석으로부터 얻은 분자량은 895.21다.

[0102] 원소 분석으로부터 얻은 각 원소의 상대적 분자질량 백분율은 C:76.34, H:3.82, N:10.93, Br:8.91다.



[0103]

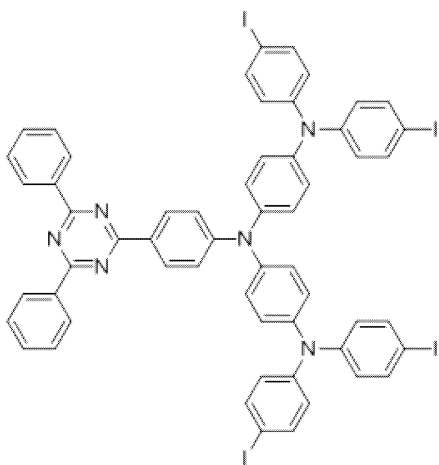
[0104] 구조식(2-3), $\Delta E_{ST} = 0.20$ eV

[0105] 그 제조방법은 아래와 같다.

[0106] 구조식(2-3)이 가리키는 구조 화합물의 합성방법: 질소 범위하에서 4-요오드벤젠(10 mmol)을 무수 4 mL THF에 용해시킨 다음 수소화 나트륨(10mmol)을 첨가한다. 혼합물을 실온에서 30분 쉰다. 그 다음, 2,4-디(3-비카르바졸)-1,3,5-트리아진(1 mmol)을 반응병 안에 첨가하고 1시간 동안 계속 쉰다. 마지막으로, 2 mL 냉수를 혼합물에 첨가하여 반응을 소멸한다. 혼합물이 실온으로 냉각된 후 진공여과를 거치며, 계속하여 칼럼크로마토그래피를 통하여 구조식(2-3) 산출물을 정제함으로써 산출물을 진공 상태에서 건조시킨다. 산출율은 53%다.

[0107] 질량 스펙트럼 분석으로부터 얻은 분자량은 891.04다.

[0108] 원소 분석으로부터 얻은 각 원소의 상대적 분자질량 백분율은 C:60.62, H:3.05, N:7.86, I:28.47다.



[0109]

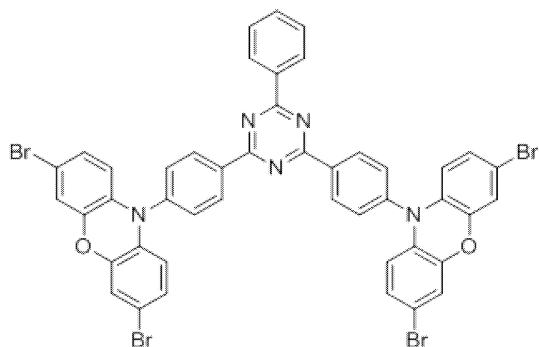
[0110] 구조식(2-4), $\Delta E_{ST} = 0.16$ eV

[0111] 그 제조방법은 아래와 같다.

[0112] 구조식(2-4)이 가리키는 구조 화합물의 합성방법: 질소 범위하에서 디-4-요오드벤젠-4,4'-디아미노벤젠(5 mmol)을 무수 4 mL THF에 용해시킨 다음 수소화 나트륨(5mmol)을 첨가한다. 혼합물을 실온에서 30분 쉰다. 그 다음, 4-플루오르-2, 6-페닐-1, 3, 5-트리아진(1 mmol)을 반응병 안에 첨가하고 1시간 동안 계속 쉰다. 마지막으로, 2 mL 냉수를 혼합물에 첨가하여 반응을 소멸한다. 혼합물이 실온으로 냉각된 후 진공여과를 거치며, 계속하여 칼럼크로마토그래피를 통하여 구조식(2-4) 산출물을 정제함으로써 산출물을 진공 상태에서 건조시킨다. 산출율은 40%다.

[0113] 질량 스펙트럼 분석으로부터 얻은 분자량은 1313.93이다.

[0114] 원소 분석으로부터 얻은 각 원소의 상대적 분자질량 백분율은 C:52.08, H:2.91, N:6.39, I:38.61다.



[0115]

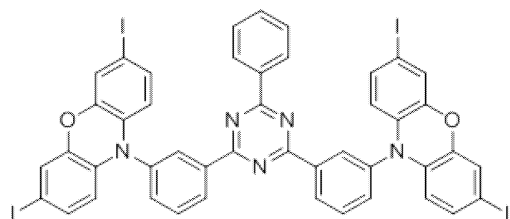
[0116] 구조식(2-5), $\Delta E_{ST} = 0.11$ eV

[0117] 그 제조방법은 아래와 같다.

[0118] 구조식(2-5)이 가리키는 구조 화합물 합성방법: 반응물 3,6-디브로모카르바졸벤젠을 3,7-디브로모페녹사진벤젠으로 대체하여 구조식(2-1)과 같은 합성방법으로 구조식(2-5)이 가리키는 구조 화합물을 얻으며 산출율은 61%이다.

[0119] 질량 스펙트럼 분석으로부터 얻은 분자량은 986.87다.

[0120] 원소 분석으로부터 얻은 각 원소의 상대적 분자질량 백분율은 C:54.74, H:2.55, N:7.09, O:3.24, Br:32.37다.



[0121]

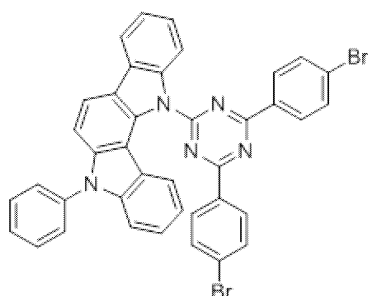
[0122] 구조식(2-6), $\Delta E_{ST} = 0.05$ eV

[0123] 그 제조방법은 아래와 같다.

[0124] 구조식(2-6)이 가리키는 구조 화합물 합성방법: 반응물 3,6-디브로모카르바졸벤젠을 3,7-디브로모페녹사진m-페닐렌으로 대체하여 구조식(2-1)과 같은 합성방법으로 구조식(2-6)이 가리키는 구조 화합물을 얻으며 산출율은 61%다.

[0125] 질량 스펙트럼 분석으로부터 얻은 분자량은 1174.82다.

[0126] 원소 분석으로부터 얻은 각 원소의 상대적 분자질량 백분율은 C:45.99, H:2.14, N:5.96, O:2.72, I:43.19다.



[0127]

[0128] 구조식(2-7), $\Delta E_{ST} = 0.16$ eV

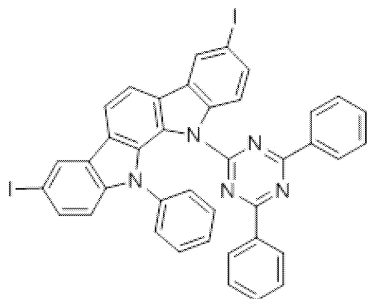
[0129] 그 제조방법은 아래와 같다.

[0130] 구조식(2-7)이 가리키는 구조 화합물의 합성방법: 질소 범위하에서 디브로모벤젠(10 mmol)을 무수 4 mL THF에 용해시킨 다음 수소화 나트륨(10mmol)을 첨가한다. 혼합물을 실온에서 30분 섞는다. 그 다음, 2, 4-디플루오르-

6-(11-페닐-11,12-디히드로인돌[3,2b]카르바졸)-2, 6-페닐-1, 3, 5-트리아진(1 mmol)을 반응병 안에 첨가하고 1 시간 동안 계속 섞는다. 마지막으로, 2 mL 냉수를 혼합물에 첨가하여 반응을 소멸한다. 혼합물이 실온으로 냉각된 후 진공여과를 거치며, 계속하여 칼럼크로마토그래피를 통하여 구조식(2-7) 산출물을 정제함으로써 산출물을 진공 상태에서 건조시킨다. 산출율은 34%다.

[0131] 질량 스펙트럼 분석으로부터 얻은 분자량은 721.03다.

[0132] 원소 분석으로부터 얻은 각 원소의 상대적 분자질량 백분율은 C:64.93, H:3.21, N:9.71, Br:22.15다.



[0133]

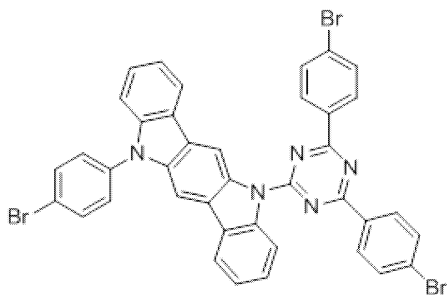
[0134] 구조식(2-8), $\Delta E_{ST} = 0.16\text{eV}$

[0135] 그 제조방법은 아래와 같다.

[0136] 구조식(2-8)이 가리키는 구조 화합물의 합성방법: 질소 범위하에서 6-페닐-2,9-디요오드-인돌[2,3a]카르바졸(10 mmol)을 무수 4 mL THF에 용해시킨 다음 수소화 나트륨(10mmol)을 첨가한다. 혼합물을 실온에서 30분 섞는다. 그 다음, 6-플루오르-2, 4-디페닐-1, 3, 5-트리아진(1 mmol)을 반응병 안에 첨가하고 1시간 동안 계속 섞는다. 마지막으로, 2 mL 냉수를 혼합물에 첨가하여 반응을 소멸한다. 혼합물이 실온으로 냉각된 후 진공여과를 거치며, 계속하여 칼럼크로마토그래피를 통하여 구조식(2-8) 산출물을 정제함으로써 산출물을 진공 상태에서 건조시킨다. 산출율은 31%다.

[0137] 질량 스펙트럼 분석으로부터 얻은 분자량은 815.44다.

[0138] 원소 분석으로부터 얻은 각 원소의 상대적 분자질량 백분율은 C:57.44, H:2.84, N:8.59, I:31.13다.



[0139]

[0140] 구조식(2-9), $\Delta E_{ST} = 0.17\text{eV}$

[0141] 그 제조방법은 아래와 같다.

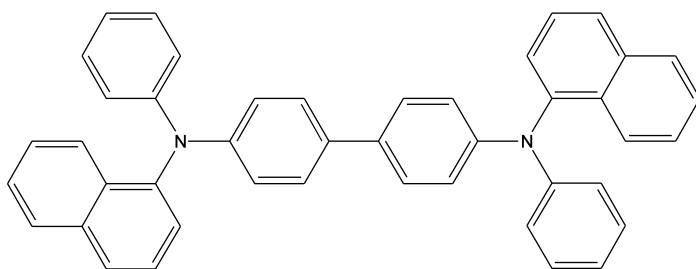
[0142] 구조식(2-9)이 가리키는 구조 화합물의 합성방법: 질소 범위하에서 11-4-브로모페닐-인돌[2,3a]카르바졸(7 mmol)을 무수 4 mL THF에 용해시킨 다음 수소화 나트륨(10mmol)을 첨가한다. 혼합물을 실온에서 30분 섞는다. 그 다음, 6-플루오르-2, 4-디-4-브로모페닐-1, 3, 5-트리아진(1 mmol)을 반응병 안에 첨가하고 1시간 동안 계속 섞는다. 마지막으로, 2 mL 냉수를 혼합물에 첨가하여 반응을 소멸한다. 혼합물이 실온으로 냉각된 후 진공여과를 거치며, 계속하여 칼럼크로마토그래피를 통하여 구조식(2-9) 산출물을 정제함으로써 산출물을 진공 상태에서 건조시킨다. 산출율은 36%다.

[0143] 질량 스펙트럼 분석으로부터 얻은 분자량은 800.34다.

[0144] 원소 분석으로부터 얻은 각 원소의 상대적 분자질량 백분율은 C:58.53, H:2.77, N:8.75, Br:29.95다.

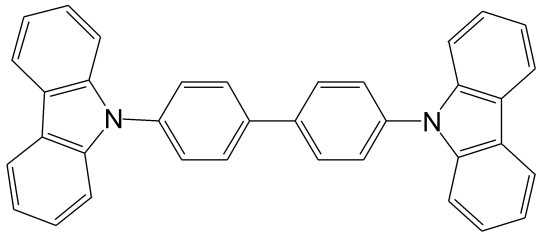
[0145] 본 발명의 열활성화 지연 형광 재료는 유기 전계 발광 소자 발광층의 발광 염료로 사용할 수 있다.

- [0146] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 기관(01) 위에 차례대로 침적되어 서로 적층되는 양극(02), 홀주입층(04), 홀전송층(05), 발광층(06), 전자전송층(07)과 음극(03)이 포함된다.
- [0147] 그 중, 발광층(06)의 재료에는 본체 재료와 본체 재료에 혼합된 발광 염료가 포함된다.
- [0148] 발광 재료는 구조식 I 구조 또는 구조식 II 구조를 구비한 화합물이다.
- [0149] 본 발명의 유기 발광 디스플레이 소자 실시예: 양극(02)은 무기 재료 또는 유기 전도성 중합체를 사용할 수 있다. 무기 재료는 통상적으로 산화인듐주석(ITO), 산화아연(ZnO), 산화인듐아연(IZO) 등 금속 산화물 또는 금, 동, 은 등과 같이 일함수가 비교적 큰 금속으로서, 바람직하게, ITO이다. 유기 전도성 중합체는 바람직하게 폴리티오펜/폴리페닐렌 셀파이드(아래 PEDOT/PSS라고 약칭함), 폴리아닐린(아래 PANI라고 약칭함) 중의 한 가지이다.
- [0150] 음극(03)은 통상적으로 리튬, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 알루미늄, 인듐 등과 같이 일함수가 비교적 작은 금속 또는 그들과 동, 금, 은의 합금 또는 금속과 금속 불화물이 교체되어 이루어진 전극층을 사용한다. 본 발명에서 음극은 바람직하게 적층된 LiF층과 Al층(LiF층이 밖에 위치)이다.
- [0151] 홀전송층(05)의 재료는 아릴아민류와 수지상 폴리머류 저분자 재료로부터 선택할 수 있으며, 바람직하게, NPB다.
- [0152] 전자전송층(07)의 재료는 유기금속 배합물(예를 들면, Alq₃, Gaq₃, BAlq 또는 Ga(Saph-q)) 또는 기타 늘 전자전송층에 사용하는 재료, 예를 들면, 다환 방향족 탄화수소류(예를 들면, pentacene, 페릴렌) 또는 O-페난트로인류(예를 들면 Bphen, BCP) 화합물을 사용할 수 있다.
- [0153] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 양극(02)과 홀전송층(05) 사이에 홀주입층(04)을 구비할 수 있으며 상기 홀주입층(04)의 재료는 예를 들면, 4,4',4' '-트리(3-메틸페닐아닐린) 트리페닐아민에 F4TCNQ를 혼합하여 사용하거나 또는 구리 프탈로시아닌(CuPc)을 사용하거나 또는 산화 몰리브덴, 산화 레늄과 같은 금속 산화물류일 수 있다.
- [0154] 상기 각 층의 두께는 본 기술분야에서 이와 같은 층이 늘 사용하는 두께일 수 있다.
- [0155] 본 발명은 또한 상기 유기 전계 발광 소자의 제조방법을 제공하는 바, 기관(01) 위에 차례대로 침적되어 서로 적층되는 양극(02), 홀주입층(04), 홀전송층(05), 발광층(06), 전자전송층(07)과 음극(03)을 포함한 다음 캡슐화한다.
- [0156] 기관은 유리 또는 가요성 기관 일 수 있다. 상기 가요성 기관은 폴리에스테르류, 폴리이미드류 화합물 재료 또는 얇은 금속시트를 사용할 수 있다. 상기 적층 및 캡슐화는 본 기술분야의 통상적인 지식인들에게 이미 공지된 임의의 적절한 방법을 사용할 수 있다.
- [0157] 비교예 1:
- [0158] 본 비교예는 ITO(산화인듐주석)를 양극으로 사용하고 NPB를 홀주입층으로 사용하며 TCTA를 홀전송층으로 사용한다. 발광층은 CBP를 본체 재료로 사용하고 DSA-Ph를 발광 염료로 사용하며 발광층에 혼합된 질량 백분율은 5wt % 임과 더불어, Bphen를 전자전송층으로 사용하고 LiF(5nm)/Al를 음극으로 사용한다. 구조는 아래와 같다.
- [0159] ITO/NPB(40nm)/TCTA(10nm)/CBP: 5wt% DSA-Ph (30nm)/Bphen(40nm)/LiF (5nm)/Al

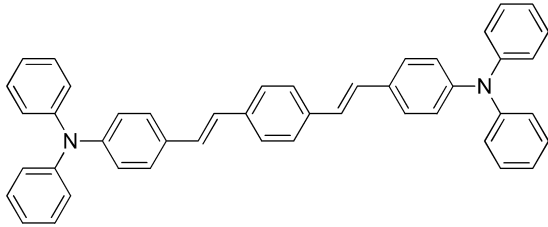


NPB,

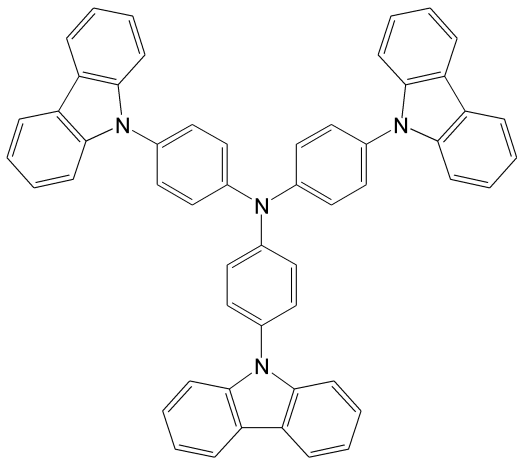
[0160]



CBP,



DSA-Ph,

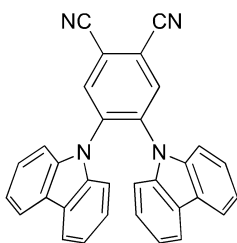


TCTA

비교예 2:

본 비교예의 구조와 비교예 1의 차이점이라면 발광층이 사용한 발광 염료가 2CzPN인 것 뿐이다.

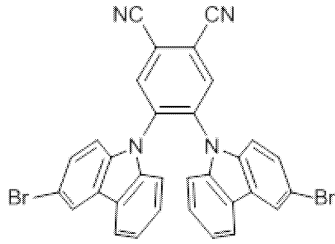
ITO/NPB(40nm)/TCTA(10nm)/CBP: 5wt% 2CzPN(30nm)/Bphen(40nm)/LiF(5nm)/Al



2CzPN

실시예 1

[0169] 본 실시예의 구조와 비교예 1의 차이점이라면 발광층이 사용한 발광 염료가 본 발명의 화합물 1-1인 것 뿐이다.



1-1

[0170]

[0171] ITO/NPB(40nm)/TCTA(10nm)/CBP: 5wt% 화합물 1-1(30nm)/Bphen(40nm)/LiF

번호	광도 cd/m^2	전압 V	전류 효율 cd/A	루멘 효율 lm/W	x(V)	y(V)	T_{95} h
비교예1	1000	6.7	10.2	4.8	0.16	0.35	51
비교예2	1000	4.5	11.38	6.25	0.12	0.32	24
실시예1	1000	4.3	12.20	7.23	0.14	0.29	78

(5nm)/Al

[0172] 실시예 1의 TADF 재료는 중원자를 도입하였기 때문에 중원자 효과에 의하여 TADF 재료의 역방향 향간 교차와 향간 교차 등 과정을 증강하여 삼중항 여기자의 수명을 단축하고 최종적으로 소자의 수명을 늘린다.

[0173] 실시예2~5

[0174] 실시예2~5의 구조와 실시예1의 차이점이라면 발광층 중 발광 염료 화합물1-1의 혼합 농도가 다를 뿐이다.

[0175] ITO/NPB(40nm)/TCTA(10nm)/CBP: 0.5~10 wt%화합물1-1 (30nm)/Bphen(40nm)/LiF(5nm)/Al

[0176] 다른 혼합 농도 실시예를 설계한다.

번호	염료 혼합 농도 wt%	광도 cd/m^2	전압 V	전류 효율 cd/A	루멘 효율 lm/W	x(V)	y(V)	T_{95} h
실시예1	5	1000	4.3	12.20	7.23	0.14	0.29	78
실시예2	0.5	1000	3.2	10.35	6.02	0.14	0.29	55
실시예3	1	1000	4.0	10.56	5.98	0.14	0.29	61
실시예4	3	1000	4.2	11.32	6.99	0.14	0.29	69
실시예5	10	1000	4.4	10.79	6.89	0.14	0.29	79

[0177]

[0178] 상기 표로부터 알 수 있다시피, 발광 염료의 농도 증가는 소자의 전류 효율이 먼저 높아졌다 다시 낮아지도록 하였으며 혼합 농도가 5 wt%일 때 소자의 전류 효율이 가장 높고 소자의 전압이 기본적으로 뚜렷한 변화가 발생하지 않는다. 하지만 소자의 수명은 발광 염료 혼합 농도가 높아짐에 따라 길어 진다.

[0179] 실시예 6

[0180] 본 실시예 중의 OLED구조와 실시예 1의 차이점이라면 발광층에 구조식 I 또는 구조식 II 구조를 구비한 다른 화합물을 혼합하여 발광 염료로 사용하는 것 뿐이다.

[0181] ITO/NPB(40nm)/TCTA(10nm)/CBP:5wt%(구조식 I 또는 구조식 II 구조를 구비한 화합물)(30nm)/Bphen(40nm)/LiF(5nm)/Al

번호	발광층 사용 TADF 재료	광도 cd/m^2	전압 V	전류 효율 cd/A	루멘 효율 lm/W	x(V)	y(V)	$T_{95} \text{ h}$
OLED1	1-2	1000	5.4	13.26	8.98	0.13	0.22	59
OLED2	1-3	1000	4.9	11.38	6.57	0.15	0.22	62
OLED3	1-4	1000	5.0	29.32	19.25	0.56	0.50	132
OLED4	1-5	1000	4.8	30.21	20.36	0.50,	0.48	111
OLED5	2-1	1000	4.9	31.15	22.89	0.51,	0.49	110
OLED6	2-2	1000	4.5	38.56	24.25	0.49,	0.45	75
OLED7	2-3	1000	5.0	28.78	20.45	0.55,	0.50	121
OLED8	2-4	1000	5.5	6.00	5.21	0.20,	0.35	59
OLED9	2-5	1000	4.8	18.26	15.23	0.22	0.40	78
OLED10	2-6	1000	5.5	8.75	17.41	0.20	0.41	62
OLED11	2-7	1000	5.4	16.62	16.66	0.16	0.21	41
OLED12	2-8	1000	5.3	17.12	15.91	0.17	0.21	50
OLED13	2-9	1000	5.2	18.22	15.02	0.17,	0.22	52

[0182]

[0183]

상기 표로부터 알 수 있다시피, 본 발명이 보호하는, 브롬 또는 요오드 중원자를 함유하는 열활성화 지연 형광 재료 소자는 수명이 모두 늘어났다. 이는 중원자 효과를 통하여 TADF 재료의 역방향 향간 교차와 향간 교차 등 과정을 증강하여 삼중항 여기자의 수명을 단축하고 종국적으로 소자의 수명을 늘렸기 때문이다.

[0184]

실시예 7~9

[0185]

본 실시예 중의 OLED 구조와 실시예 1의 차이점이라면 발광층 중의 본체 재료는 화합물 2-2이고 발광 염료는 Ir(ppy)_3 다. Ir(ppy)_3 혼합 농도(발광층에서 차지하는 중량비)는 1 ~ 10wt%다.

[0186]

ITO/NPB(40nm)/TCTA(10nm)/화합물 2-2:1~10wt% Ir(ppy)_3 (30nm)/Bphen(40nm)/LiF (5nm)/Al.

[0187]

비교예 3

[0188]

본 비교예의 구조와 실시예 7~9의 차이점이라면 발광층이 사용하는 본체 재료가 CBP인 것 뿐이다.

[0189]

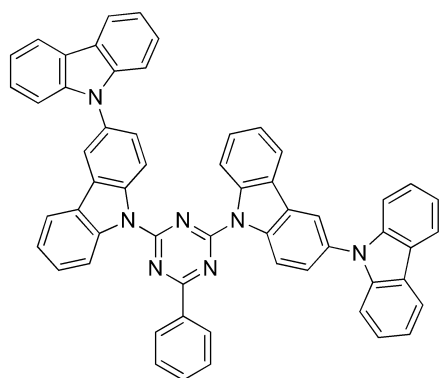
ITO/NPB(40nm)/TCTA(10nm)/ CBP: 5wt% Ir(ppy)_3 (30nm)/Bphen(40nm)/LiF(5nm)/Al.

[0190]

비교예 4

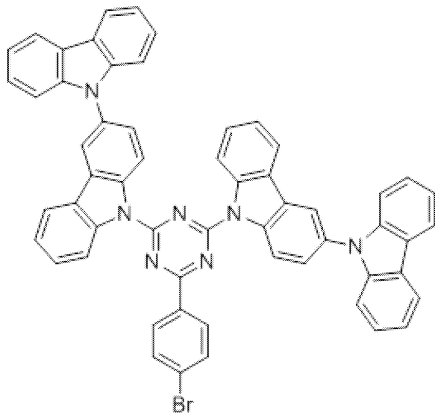
[0191]

본 비교예의 구조와 실시예 7~9의 차이점이라면 발광층이 사용하는 본체 재료가 CC2TA인 것 뿐이다.



CC2TA

[0192]



2-2

번호	염료 혼합 농도 wt%	광도 cd/m ²	전압 V	전류 효율 cd/A	루멘 효율 lm/W	x(V)	y(V)	T ₉₅ h (10000cd/m ² 위치)
실시예7	5 wt%	1000	3.4	67	91	0.27	0.63	274
실시예8	1 wt%	1000	3.0	60	86	0.26	0.63	260
실시예9	10 wt%	1000	4.2	59	82	0.27	0.64	280
비교예3	5 wt%	1000	5.4	45	62	0.26	0.63	242
비교예4	5 wt%	1000	3.9	62	90	0.26	0.62	266

상기 표로부터 알 수 있다시피, 혼합 농도가 다른 3가지 실시예인 실시예7, 실시예 8, 실시예 9를 대비할 경우, 소자의 전기학 성능은 발광 염료의 혼합 농도가 높아짐에 따라 먼저 증강되었다가 다시 감소되며 혼합 농도가 5wt%일 때 가장 우수하다. 하지만 소자의 수명은 염료의 혼합 농도가 올라감에 따라 길어진다. 또한, 본 발명이 보호하는, 브롬 중원자를 함유한 열활성화 지연 형광 재료를 본체로 사용하는 소자의 수명은 모두 종래기술에 따른 본체 CBP를 본체로 사용하는 소자(비교예 3)보다 수명이 길며, 구조가 같지만 중원자를 함유하지 않은 열활성화 지연 형광 재료를 본체로 사용하는 소자(비교예 4)와 대비할 경우 전기학 성능에 아주 큰 변화가 발생하지 않았지만 실시예 7의 소자 수명은 비교예 4의 소자 수명보다 길다. 이는 중원자 효과가 TADF 재료의 역방향 향간 교차 계수를 높여 삼중항 여기자의 수명을 단축시키고 종국적으로 소자의 수명을 늘렸기 때문이다.

상술한 바와 같이, 상기 실시예는 본 발명을 충분히 설명하기 위하여 제시한 가장 바람직한 실시예일 뿐이며 본 발명의 보호 범위를 한정하지 않는다. 통상의 기술자라면, 이러한 실시예를 본 발명에 기초하여 다양하게 교체하거나 수정할 수 있으며 그러한 교체나 수정은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석될 수 있다. 본 발명의 보호 범위는 특허청구범위를 기준으로 한다.

도면

도면1

03
07
06
05
04
02
01

专利名称(译)	热活化延迟荧光材料及其在有机电致发光器件中的应用		
公开(公告)号	KR1020180063264A	公开(公告)日	2018-06-11
申请号	KR1020187012736	申请日	2016-11-30
[标]申请(专利权)人(译)	昆山国显光电有限公司 清华大学		
申请(专利权)人(译)	诺克斯光电昆山高清晰ssion, 萨尔瓦多孵化园. 清华学堂		
[标]发明人	DUAN LIAN 단렌 ZHANG DONGDONG 장동동 LIU SONG 류송 ZHAO FEI 자오페이		
发明人	단렌 장동동 류송 자오페이		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/5012 C09K2211/1029 C09K2211/1018 C09K2211/1044 C09K2211/1014 C09K2211/1059 C07C255/58 C07D209/88 C07D241/38 C07D251/24 C07D265/38 C07D279/28 C07D403/14 C07D413/14 C07D487/04 C09K2211/1033 C09K2211/1037 H01L51/005 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/50 C07D241/48 C07D403/10 C07D417/14 H01L51/0059 H01L51/0067 H01L51/ /5056 H01L51/5072 H01L51/5088		
代理人(译)	专利法的优美		
优先权	201510957493.2 2015-12-18 CN		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明公开了热激活延迟荧光材料和有机电致发光器件之间的应用。对应线活化延迟荧光材料是配备有结构式I或结构式II的结构式的化合物。结构式I和结构式II中的, 和R 1是p 1,2或3, q 1,2或3, n 1或2: Ar 1是C 1-6的烷基, m是1或2是氰基, Ar 2和Ar 3是从甲氧基中选择的, 乙氧基或苯基取代在苯基中心西侧作为基团是:  @  @  @ , X是溴或碘, 它选自下部基团。本发明还将热激活延迟荧光材料应用于有机电致发光器件的发光层或发光染料的主题材料。

03
07
06
05
04
02
01