

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0045569 (43) 공개일자 2016년04월27일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>C07D 209/82</i> (2006.01) <i>C07D 251/12</i> (2006.01) <i>C07D 403/14</i> (2006.01) <i>C07D 487/04</i> (2006.01) (52) CPC특허분류 <i>C09K 11/06</i> (2013.01) <i>C07D 209/82</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2015-0130518 (22) 출원일자 2015년09월15일 심사청구일자 없음 (30) 우선권주장 1020140140969 2014년10월17일 대한민국(KR)		(71) 출원인 엘지디스플레이 주식회사 서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동) (72) 발명자 윤경진 경기도 고양시 일산서구 일현로 97-11, 101동 505호(탄현동, 두산위브더제니스) 노효진 경기도 파주시 월롱면 엘지로 245, A동 1902호(LGD정다운마을) (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인네이트

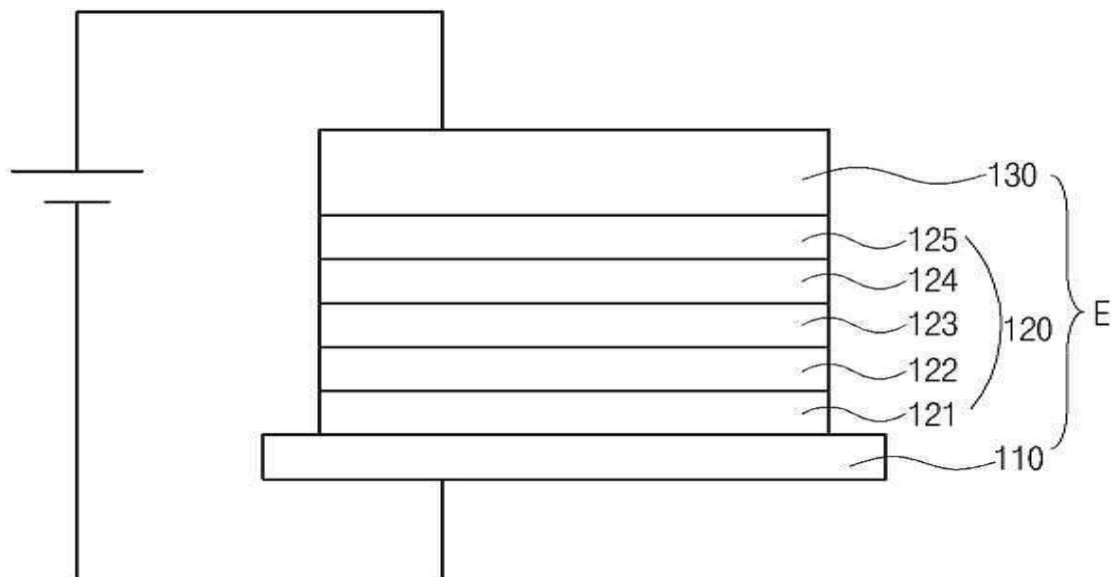
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **지연 형광 화합물, 이를 포함하는 유기발광다이오드소자 및 표시장치**

(57) 요약

본 발명은, 인돌로-[3,2,1-j,k]카바졸의 제 1 전자주개 모이어티와 인돌로-[3,2,1-j,k]카바졸, 카바졸(carbazole) 및 트리페닐아민(triphenylamine)으로부터 선택되는 제 2 전자주개 모이어티 각각이 벤젠인 링커에 의해 피리딘(pyridine), 페닐피리미딘(phenyl pyrimidine), 페닐트리아진(phenyl triazine) 및 디벤조티오펜 설펜(dibenzothiophene sulfone)으로부터 선택되는 전자받개 모이어티와 결합하는 분자식을 갖는 지연 형광 화합물을 제공한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C07D 251/12 (2013.01)

C07D 403/14 (2013.01)

C07D 487/04 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1011 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

(72) 발명자

윤대위

경기도 파주시 문산읍 당동1로 12, 506동 1903호(
자연앎꿈에그린5단지아파트)

신인애

경기도 파주시 책향기로 403, 704동 101호(동패동,
숲속길월드메르디앙센트럴파크아파트)

김준연

경기도 고양시 일산동구 무궁화로 8-38, 912호(장
항동, 호수그린오피스텔)

명세서

청구범위

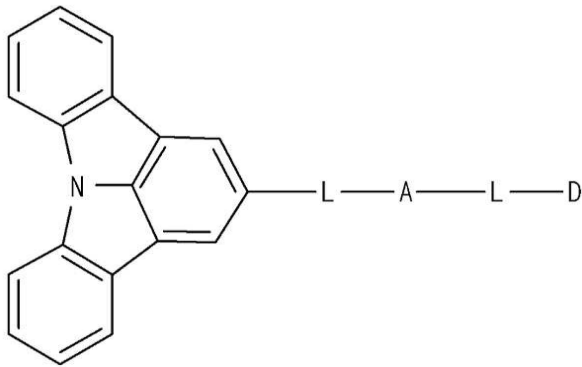
청구항 1

인돌로-[3,2,1-j,k]카바졸의 제 1 전자주개 모이어티와 인돌로-[3,2,1-j,k]카바졸, 카바졸(carbazole) 및 트리페닐아민(triphenylamine)으로부터 선택되는 제 2 전자주개 모이어티 각각이 벤젠인 링커에 의해 피리딘(pyridine), 페닐피리미딘(phenyl pyrimidine), 페닐트리아진(phenyl triazine) 및 디벤조티오펜 설펜(dibenzothiophene sulfone)으로부터 선택되는 전자받개 모이어티와 결합하는 분자식을 갖는 지연 형광 화합물.

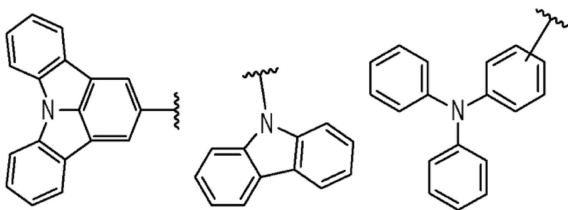
청구항 2

하기 화학식1로 표시되며, D는 하기 화학식2에서 선택되고, A는 하기 화학식3에서 선택되며, L은 벤젠인 지연 형광 화합물.

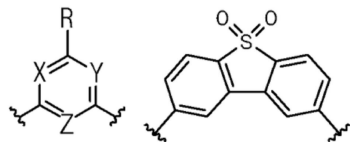
[화학식1]



[화학식2]



[화학식3]

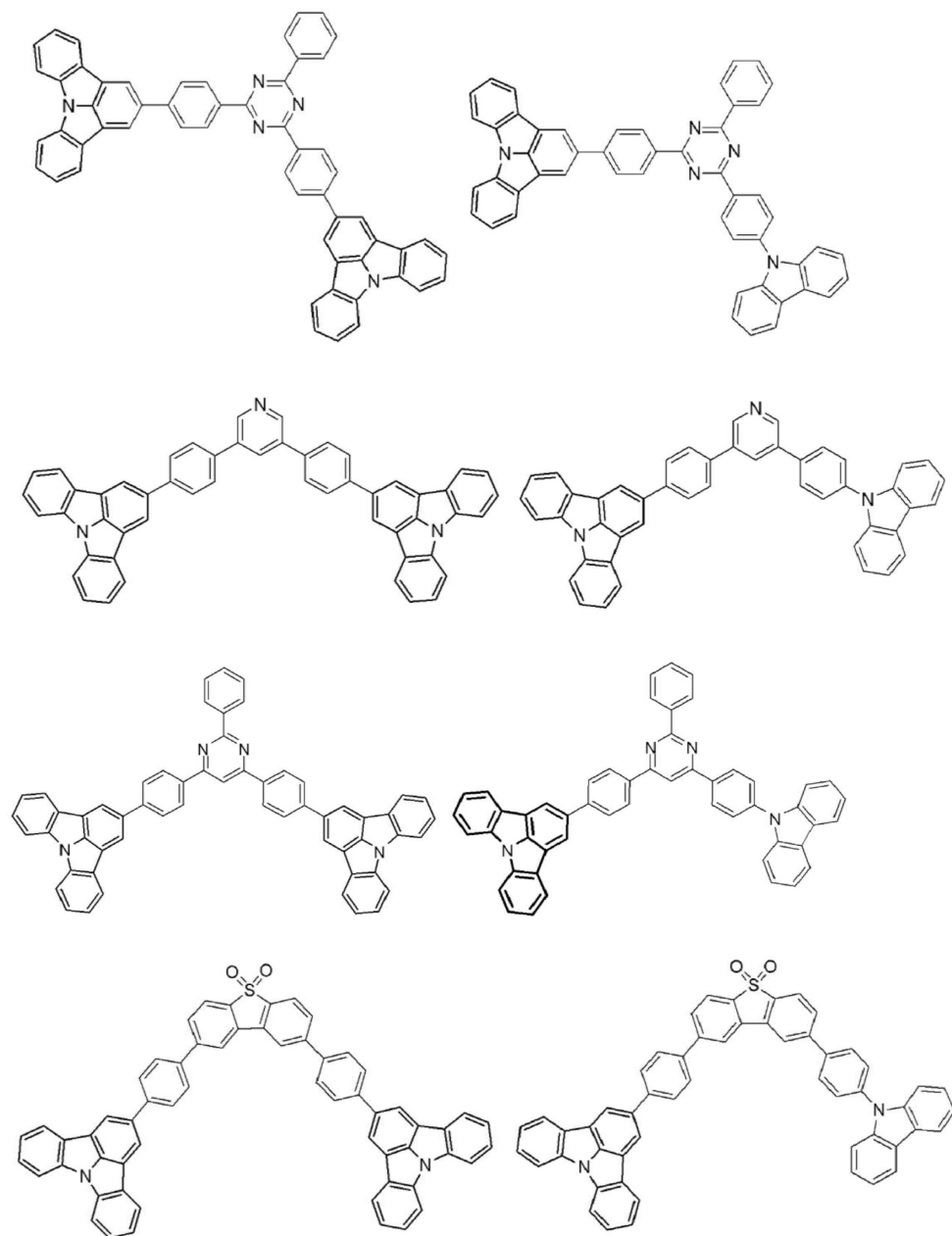


(여기서, R은 수소 또는 페닐이고, X, Y, Z 각각은 탄소 또는 질소이며, X, Y, Z는 서로 같거나 다르고, X, Y, Z 중 적어도 하나는 질소이다.)

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 지연 형광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나인 지연 형광 화합물.



청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 지연 형광 화합물의 단일항 에너지와 삼중항 에너지의 차이는 0.3eV 이하인 지연 형광 화합물.

청구항 5

제 1 전극과;

상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과;

상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 유기 발광층을 포함하고,

상기 유기 발광층은,

인돌로-[3,2,1-j,k]카바졸의 제 1 전자받개 모이어티와 인돌로-[3,2,1-j,k]카바졸, 카바졸(carbazole) 및 트리페닐아민(triphenylamine)으로부터 선택되는 제 2 전자받개 모이어티 각각이 벤젠인 링커에 의해 피리딘(pyridine), 페닐피리미딘(phenyl pyrimidine), 페닐트리아진(phenyl triazine) 및 디벤조티오펜 설펜(dibenzothiophene sulfone)으로부터 선택되는 전자받개 모이어티와 결합하는 분자식을 갖는 지연 형광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드소자.

청구항 6

제 1 전극과;

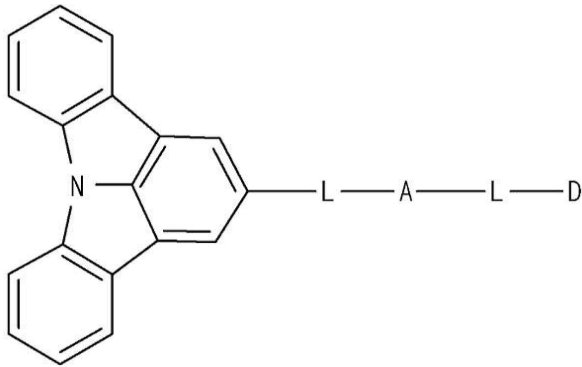
상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과;

상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 유기 발광층을 포함하고,

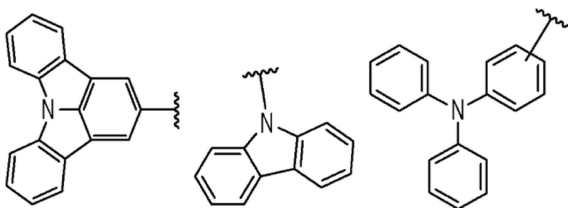
상기 유기 발광층은,

하기 화학식1로 표시되며, D는 하기 화학식2에서 선택되고, A는 하기 화학식3에서 선택되며, L은 벤젠인 지연 형광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드소자.

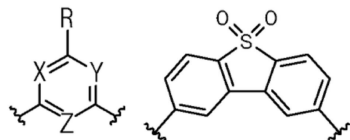
[화학식1]



[화학식2]



[화학식3]

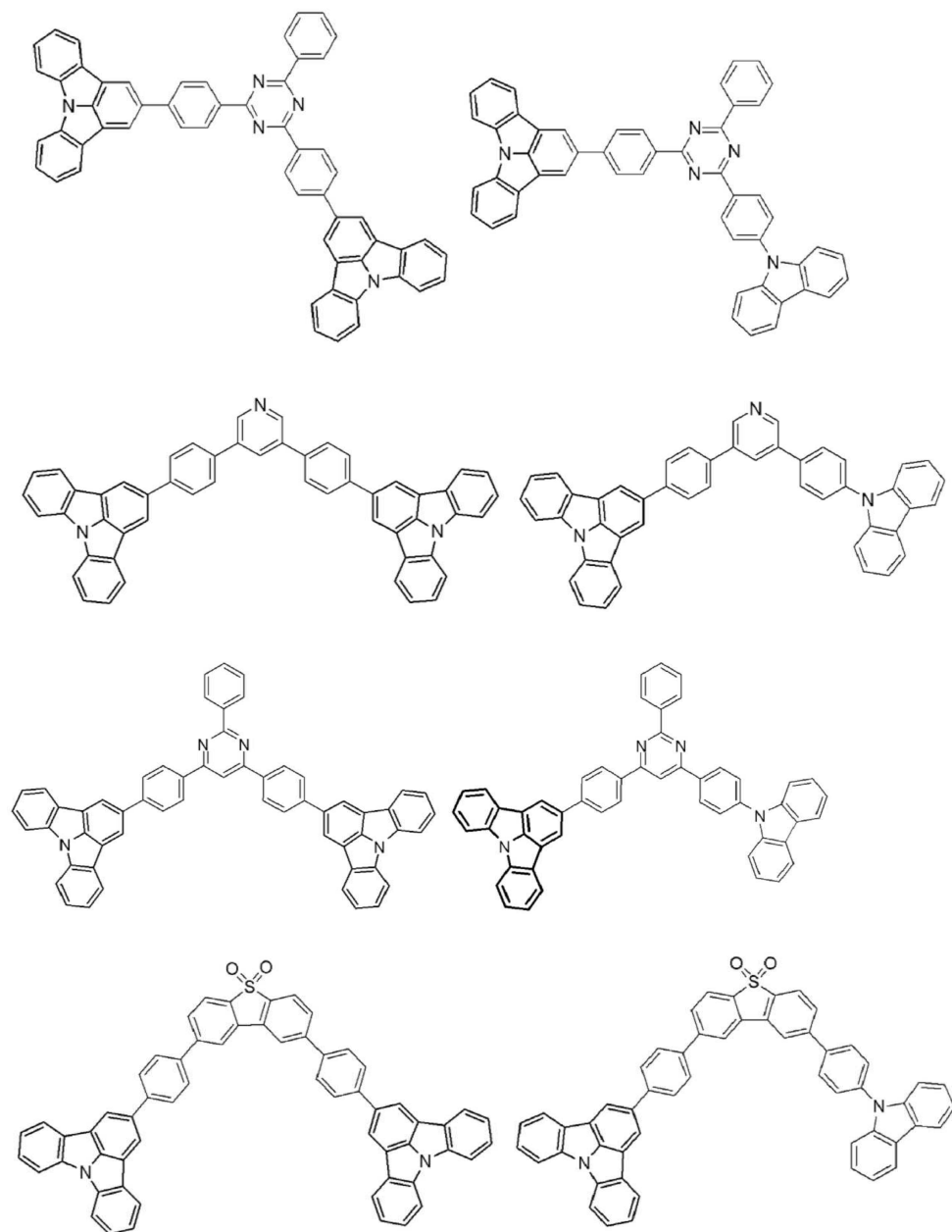


(여기서, R은 수소 또는 페닐이고, X, Y, Z 각각은 탄소 또는 질소이며, X, Y, Z는 서로 같거나 다르고, X, Y, Z 중 적어도 하나는 질소이다.)

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 지연 형광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나인 유기발광다이오드소자.



청구항 8

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 지연 형광 화합물의 단일항 에너지와 삼중항 에너지의 차이는 0.3eV 이하인 유기발광다이오드소자.

청구항 9

제 5항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 지연 형광 화합물은 도펀트로 이용되고, 상기 유기 발광층은 호스트를 더 포함하는 유기발광다이오드소자.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 호스트의 최고준위 점유 분자궤도 레벨($HOMO_{host}$)와 상기 도펀트의 최고준위 점유 분자궤도 레벨($HOMO_{dopant}$) 차이($|HOMO_{host}-HOMO_{dopant}|$) 또는 상기 호스트의 최저준위 비점유 분자궤도 레벨($LUMO_{host}$)와 상기 도펀트의 최저준위 비점유 분자궤도 레벨($LUMO_{dopant}$) 차이($|LUMO_{host}-LUMO_{dopant}|$)는 0.5eV이하인 유기발광다이오드소자.

청구항 11

제 5항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 지연 형광 화합물은 호스트로 이용되고, 상기 유기 발광층은 도펀트를 더 포함하는 유기발광다이오드소자.

청구항 12

제 5항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 지연 형광 화합물은 제 1 도펀트로 이용되고, 상기 유기 발광층은 호스트 및 제 2 도펀트를 더 포함하며,

상기 제 1 도펀트의 제 1 삼중항 에너지는 상기 호스트의 제 2 삼중항 에너지보다 작고 상기 제 2 도펀트의 제 3 삼중항 에너지보다 큰 유기발광다이오드소자.

청구항 13

기판과;

상기 기판 상에 위치하는 제 5 항 또는 제 6 항의 유기발광다이오드소자와;

상기 유기발광다이오드소자를 덮는 인캡슐레이션 필름과;

상기 인캡슐레이션 필름 상의 커버 윈도우를 포함하는 표시장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발광물질에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 분자내 전하 이동(intramolecular charge transfer)에 의해 발광효율이 향상되는 지연 형광 화합물, 이를 포함하는 유기발광다이오드소자 및 표시장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 적은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 이러한 평면표시소자 중 하나로서 유기발광다이오드(organic light emitting diode: OLED)라고도 불리는 유기발광다이오드소자의 기술이 빠른 속도로 발전하고 있다.

[0003] 유기발광다이오드소자는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 발광물질층에 음극과 양극으로부터 전자와 정공이 주입되면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다.

[0004] 유기발광다이오드소자는, 기판 상부에 형성되며 양극인 제 1 전극, 상기 제 1 전극과 이격하며 마주하는 제 2 전극, 상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 유기발광층을 포함한다.

[0005] 발광효율을 향상시키기 위하여, 상기 유기발광층은 상기 제 1 전극에 순차 적층되는 정공주입층(hole injection layer, HIL), 정공수송층(hole transporting layer, HTL), 발광물질층(emitting material layer, EML), 전자수

송층(electron transporting layer, ETL), 전자주입층(electron injection layer, EIL)을 포함할 수 있다.

[0006] 양극인 제 1 전극으로부터 정공이 정공주입층, 정공수송층을 통해 발광물질층으로 이동되고, 음극인 제 2 전극으로부터 전자가 전자주입층, 전자수송층을 통해 발광물질층으로 이동된다.

[0007] 상기 발광물질층으로 이동된 정공과 전자는 결합하여 엑시톤(exciton)을 형성하며 불안정한 에너지 상태로 여기되었다가 안정한 에너지 상태로 돌아오며 빛을 방출하게 된다.

[0008] 발광물질층에 이용되는 발광물질의 외부양자효율(η_{ext})은 아래 식으로 얻어질 수 있다.

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \times r \times \Phi \times \eta_{out-coupling}$$

[0010] (여기서, η_{int} : 내부양자효율, r : charge balance factor, Φ : radiative quantum efficiency, $\eta_{out-coupling}$: out coupling efficiency)

[0011] Charge balance factor(r)는 exciton 을 형성하는 hole 과 electron 의 balance를 의미하며 일반적으로 100%의 1:1 matching을 가정하여 '1'의 값을 가진다. Radiative quantum efficiency(Φ)는 실질적인 발광물질의 발광효율에 관여하는 값으로, host-dopant 시스템에서는 dopant의 형광 양자효율에 의존한다.

[0012] 내부양자효율(η_{int})은 생성된 여기자(exciton)가 빛의 형태로 전환되는 비율로, 형광 물질의 경우 최대 0.25의 제한적인 값을 갖는다. 정공과 전자가 결합하여 여기자가 형성될 때, spin의 배열에 따라 단일항 여기자(singlet exciton)와 삼중항 여기자(triplet exciton)가 1:3의 비율로 생성된다. 그러나, 형광 물질에서는 단일항 여기자만이 발광에 참여하고 나머지 75%의 삼중항 여기자는 발광에 참여하지 못하기 때문이다.

[0013] Out coupling efficiency($\eta_{out-coupling}$)는 발광된 빛 중 외부로 추출되는 비율이다. 일반적으로 isotropic한 형태의 분자를 열증착하여 박막을 형성할 경우 개개의 발광분자는 일정한 방향성을 가지지 않고 무질서한 상태로 존재하게 된다. 이러한 무질서한 배열(random orientation) 상태에서의 out coupling efficiency는 일반적으로 0.2로 가정한다.

[0014] 따라서, 형광 물질을 이용한 유기발광다이오드소자의 최대 발광 효율은 약 5%이하가 된다.

[0015] 이와 같이 형광 물질의 낮은 효율 문제를 극복하기 위해, 단일항 여기자와 삼중항 여기자 모두를 빛으로 전환시키는 발광 메커니즘을 가는 인광 물질이 개발되었다.

[0016] 적색 및 녹색의 경우 높은 발광효율을 갖는 인광 물질이 개발되어 있으나, 청색의 경우 요구되는 발광효율 및 신뢰성을 만족하는 인광 물질이 개발되지 않고 있다.

[0017] 신뢰성을 만족하는 형광 물질에서, 양자 효율을 증가시킴으로써 발광효율을 증가시킬 수 있는 물질의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

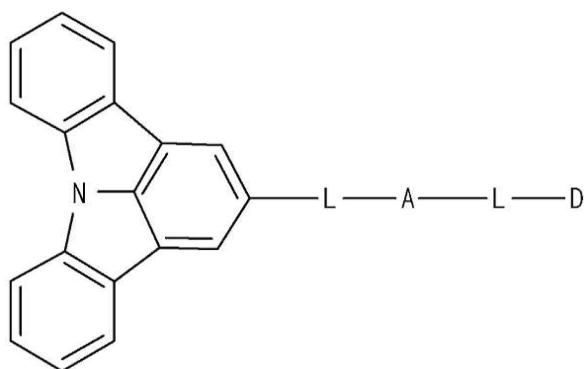
[0018] 본 발명은 형광 물질의 낮은 양자 효율 문제를 해결하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0019] 위와 같은 과제의 해결을 위해, 본 발명의 지연 형광 화합물은, 인돌로-[3,2,1-j,k]카바졸의 제 1 전자주개 모이어티와, 제 2 모이어티 각각이 링커에 의해 전자받개 모이어티에 연결되는 분자식을 갖는다.

[0020] 제 2 전자주개 모이어티는 인돌로-[3,2,1-j,k]카바졸, 카바졸 및 트리페닐아민 중 하나일 수 있고, 링커는 벤젠일 수 있으며, 전자받개 모이어티는 피리딘, 페닐피리미딘, 페닐트리아진 및 디벤조티오펜 설펜 중 하나일 수 있다.

[0021] 즉, 본 발명의 지연 형광 화합물은, 하기 화학식으로 표시되고, D는 인돌로-[3,2,1-j,k]카바졸, 카바졸 및 트리페닐아민 중 하나일 수 있고, L은 벤젠일 수 있으며, A는 피리딘, 페닐피리미딘, 페닐트리아진 및 디벤조티오펜 설펜 중 하나일 수 있다.



[0022]

[0023]

[0024]

또한, 본 발명의 지연 형광 화합물의 단일항 에너지와 삼중항 에너지의 차이는 0.3eV이하일 수 있다.

또한, 본 발명은, 유기 발광층이 전술한 지연 형광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드소자 및 표시장치를 제공한다.

발명의 효과

[0025]

본 발명의 지연 형광 화합물은, 제 1 및 제 2 전자주개(electron donor) 모이어티 사이에 결합된 전자받개(electron acceptor) 모이어티를 모두 포함함으로써, 분자 내에서 전하의 이동이 쉽게 일어나고 발광효율이 향상된다. 특히, 본 발명의 지연 형광 화합물에서 삼중항 상태의 엑시톤이 발광에 이용되기 때문에, 지연 형광 화합물의 발광 효율이 향상된다.

[0026]

또한, 삼중항 에너지가 높고 정공 특성이 우수한 인돌로카바졸이 제 1 전자주개 모이어티로 이용됨으로써, 발광 효율 향상이 더욱 커진다.

[0027]

또한, 하나 이상의 전자주개 모이어티에서 전자받개 모이어티로 쌍극자(dipole)가 형성되어 분자 내부의 쌍극자 모멘트(dipole moment)가 증가됨으로써, 발광효율이 더욱 상승된다.

[0028]

또한, 제 1 및 제 2 전자주개 모이어티 각각과 전자받개 모이어티의 최고준위 점유 분자궤도(highest occupied molecular orbital, HOMO)와 최저준위 비점유 분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)의 중첩이 감소됨으로써 전계 활성화 지연 형광(field activated delayed fluorescence) 작물이 형성되어 지연 형광 화합물의 발광효율이 더욱 향상된다.

[0029]

또한, 링커의 입체장애에 의해 지연 형광 화합물을 포함하는 발광층으로부터 발광되는 빛의 레드 쉬프트(red shift) 문제를 최소화할 수 있다. 링커의 도입에 의해 분자의 HOMO와 LUMO의 중첩이 증가될 수 있으나, 링커에 의해 분자가 꺾인 구조를 갖기 때문에 HOMO와 LUMO의 중첩 증가는 억제되어 전계 활성화 지연 형광 작물의 형성이 가능해진다.

[0030]

따라서, 본 발명의 지연 형광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드소자 및 표시장치의 발광 효율 역시 향상된다.

도면의 간단한 설명

[0031]

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 지연 형광 화합물의 발광 메커니즘을 설명하기 위한 도면이다.

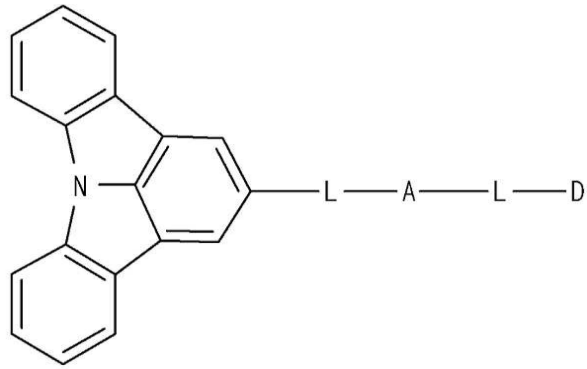
도 2a 및 도 2b는 본 발명의 실시예에 따른 지연 형광 화합물의 지연 형광 특성을 보여주는 그래프이다.

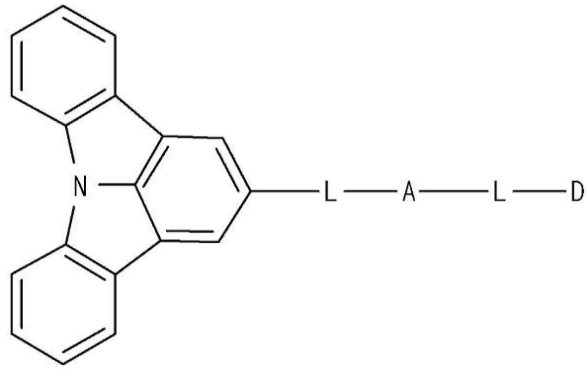
도 3은 본 발명의 실시예에 따른 유기발광다이오드소자의 개략적인 단면도이다.

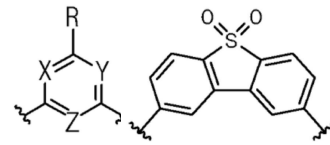
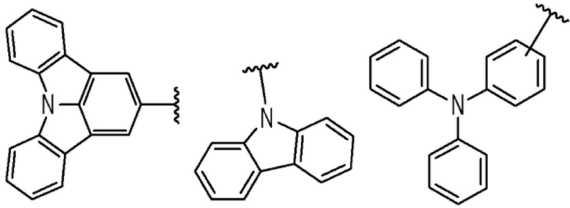
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

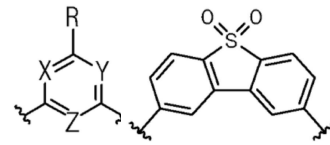
[0032]

본 발명은, 인돌로-[3,2,1-j,k]카바졸의 제 1 전자주개 모이어티와 인돌로-[3,2,1-j,k]카바졸, 카바졸(carbazole) 및 트리페닐아민(triphenylamine)으로부터 선택되는 제 2 전자주개 모이어티 각각이 벤젠인 링커에 의해 피리딘(pyridine), 페닐피리미딘(phenyl pyrimidine), 페닐트리아진(phenyl triazine) 및 디벤조티오펜설폰(dibenzothiophene sulfone)으로부터 선택되는 전자받개 모이어티와 결합하는 분자식을 갖는 지연 형광 화합물을 제공한다.

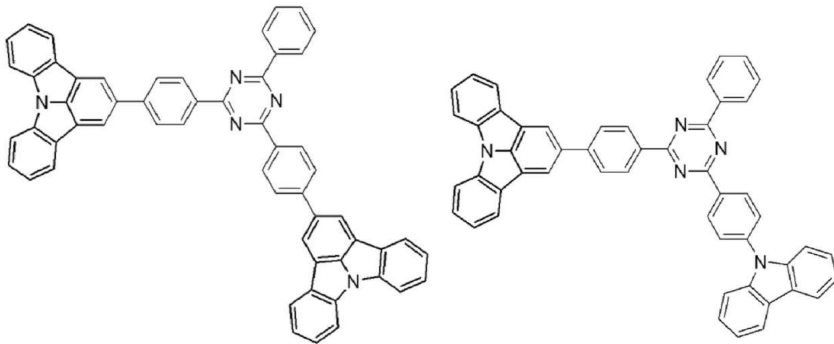


[0033] 다른 관점에서, 본 발명은  로 표시되며, D는

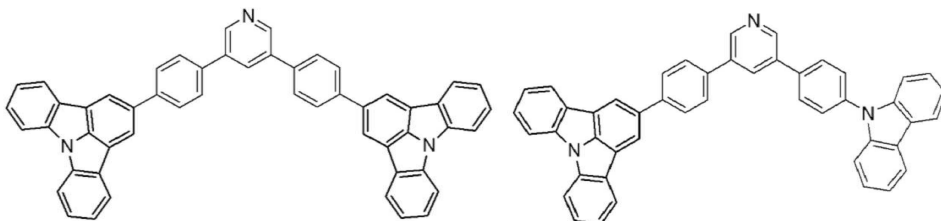


에서 선택되고, A는  에서 선택되며, L은 벤젠인 것을 특징으로 하는 지연 형광 화합물을 제공한다. (여기서, R은 수소 또는 페닐이고, X, Y, Z 각각은 탄소 또는 질소이며, X, Y, Z는 서로 같거나 다르고, X, Y, Z 중 적어도 하나는 질소이다.)

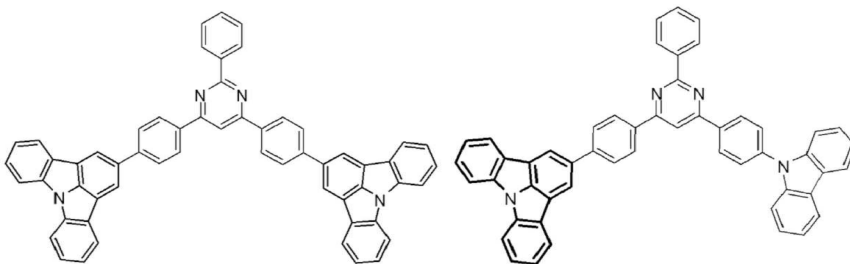
[0034] 상기 지연 형광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나일 수 있다.



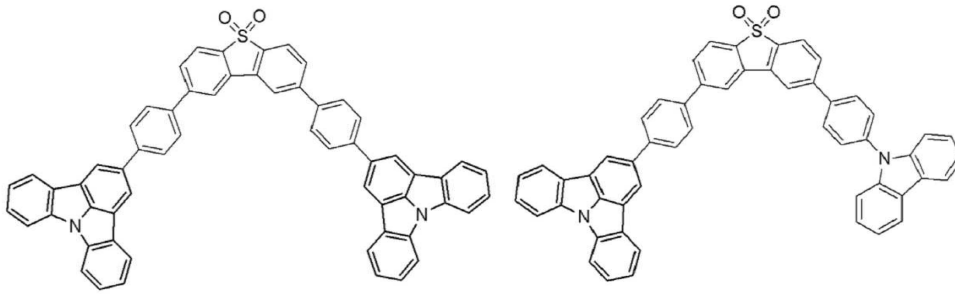
[0035]



[0036]



[0037]



[0038]

[0039]

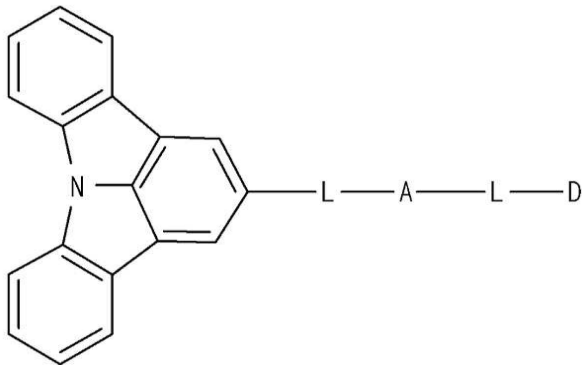
본 발명의 지연 형광 화합물에 있어서, 상기 지연 형광 화합물의 단일항 에너지와 삼중항 에너지의 차이는 0.3eV 이하일 수 있다.

[0040]

또 다른 관점에서, 본 발명은, 제 1 전극과, 상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과, 상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 유기 발광층을 포함하고, 상기 유기 발광층은, 인돌로-[3,2,1-j,k]카바졸의 제 1 전자받개 모이어티와 인돌로-[3,2,1-j,k]카바졸, 카바졸(carbazole) 및 트리페닐아민(triphenylamine)으로부터 선택되는 제 2 전자받개 모이어티 각각이 벤젠인 링커에 의해 피리딘(pyridine), 페닐피리미딘(phenyl pyrimidine), 페닐 트리아진(phenyl triazine) 및 디벤조티오펜 설펜(dibenzothiophene sulfone)으로부터 선택되는 전자받개 모이어티와 결합하는 분자식을 갖는 지연 형광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드소자를 제공한다.

[0041]

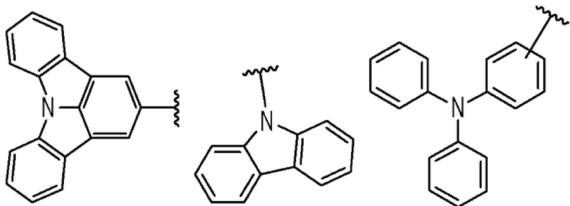
또 다른 관점에서, 본 발명은, 제 1 전극과, 상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과, 상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 유기 발광층을 포함하고, 상기 유기 발광층은,



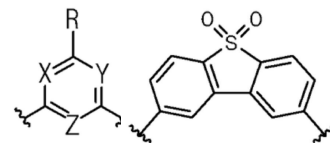
로

표시되며,

D는



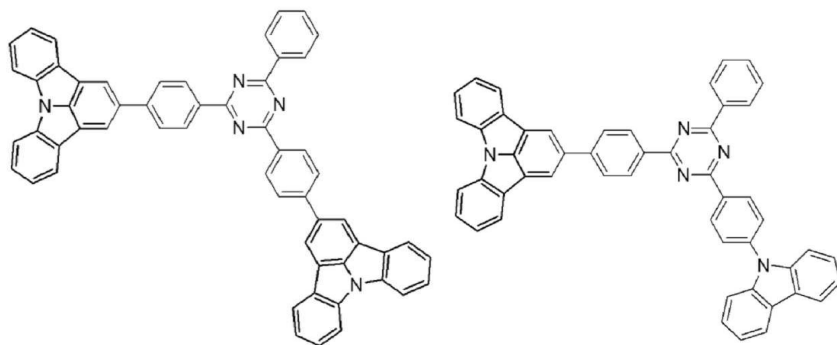
에서 선택되고, A는



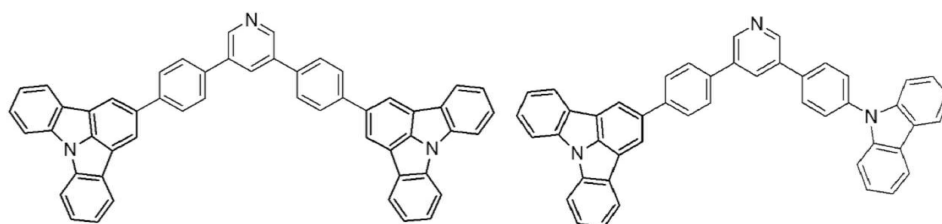
에서

선택되며, L은 벤젠인 지연 형광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드소자를 제공한다. (여기서, R은 수소 또는 페닐이고, X, Y, Z 각각은 탄소 또는 질소이며, X, Y, Z는 서로 같거나 다르고, X, Y, Z 중 적어도 하나는 질소이다.)

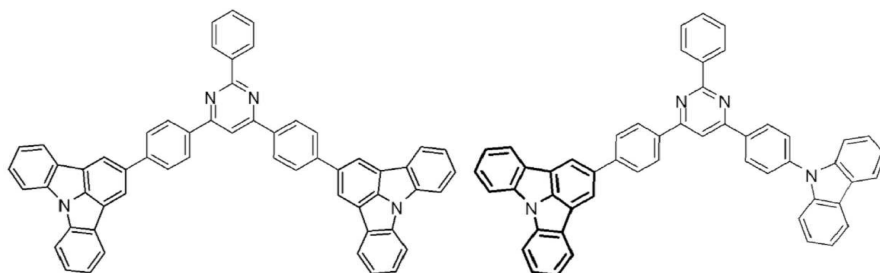
[0042] 본 발명의 유기발광다이오드소자에 있어서, 상기 지연 형광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나일 수 있다.



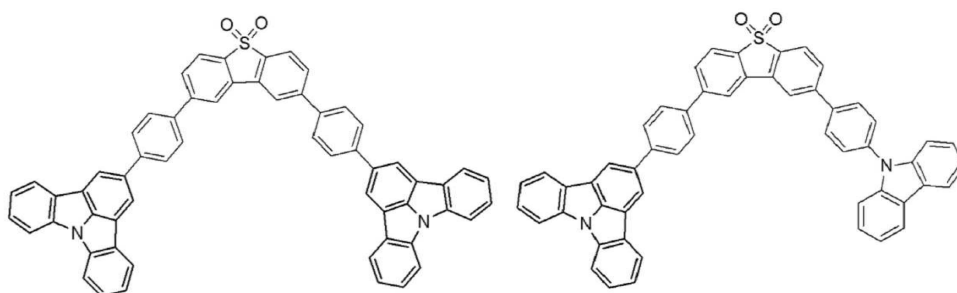
[0043]



[0044]



[0045]



[0046]

[0047] 본 발명의 유기발광다이오드소자에 있어서, 상기 지연 형광 화합물의 단일항 에너지와 삼중항 에너지의 차이는 0.3eV 이하일 수 있다.

[0048] 본 발명의 유기발광다이오드소자에 있어서, 상기 지연 형광 화합물은 도펀트로 이용되고, 상기 유기 발광층은 호스트를 더 포함할 수 있다.

[0049] 본 발명의 유기발광다이오드소자에 있어서, 상기 호스트의 최고준위 점유 분자궤도 레벨($HOMO_{host}$)와 상기 도펀트의 최고준위 점유 분자궤도 레벨($HOMO_{dopant}$) 차이($|HOMO_{host}-HOMO_{dopant}|$) 또는 상기 호스트의 최저준위 비점유 분자궤도 레벨($LUMO_{host}$)와 상기 도펀트의 최저준위 비점유 분자궤도 레벨($LUMO_{dopant}$) 차이($|LUMO_{host}-LUMO_{dopant}|$)는 0.5eV이하일 수 있다.

[0050] 본 발명의 유기발광다이오드소자에 있어서, 상기 지연 형광 화합물은 호스트로 이용되고, 상기 유기 발광층은 도펀트를 더 포함할 수 있다.

[0051] 본 발명의 유기발광다이오드소자에 있어서, 상기 지연 형광 화합물은 제 1 도펀트로 이용되고, 상기 유기 발광층은 호스트 및 제 2 도펀트를 더 포함하며, 상기 제 1 도펀트의 제 1 삼중항 에너지는 상기 호스트의 제 2 삼

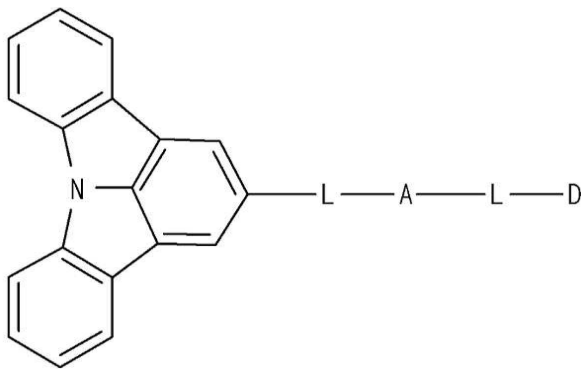
중항 에너지보다 작고 상기 제 2 도펀트의 제 3 삼중항 에너지보다 클 수 있다.

[0052] 또한, 본 발명은, 기판 상에 위치하는 전술한 유기발광다이오드와, 상기 유기발광다이오드를 덮는 인캡슐레이션 필름과, 상기 인캡슐레이션 필름 상의 커버 윈도우를 포함하는 표시장치를 제공한다.

[0053] 이하, 본 발명에 실시예에 따른 지연 형광 화합물의 구조 및 그 합성예와, 이를 이용한 유기발광다이오드소자에 대해 설명한다.

[0054] 본 발명의 실시예에 따른 지연 형광 화합물은 인돌로-[3,2,1-j,k]카바졸(Indolo-[3,2,1-j,k]carbazole)인 제 1 전자주개(electron donor) 모이어티와 상기 제 1 전자주개 모이어티와 같거나 다른 제 2 전자주개 모이어티가 링커(linker)를 사이에 두고 전자받개(electron acceptor) 모이어티와 결합된 구조를 가지며, 아래 화학식1로 표시된다.

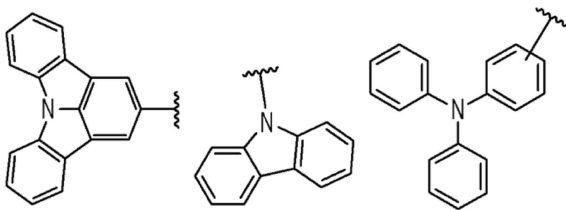
[0055] [화학식1]



[0056]

[0057] 상기 화학식1에서, 제 2 전자주개 모이어티인 D는 인돌로-[3,2,1-j,k]카바졸, 카바졸(carbazole) 및 트리페닐아민(triphenylamine)으로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 제 2 전자주개 모이어티 D는 하기 화학식2에 표시된 물질로부터 선택될 수 있다.

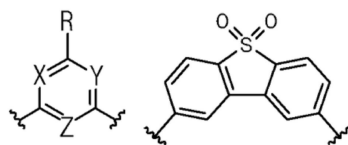
[0058] [화학식2]



[0059]

[0060] 또한, 상기 화학식1에서, 전자받개 모이어티인 A는 피리딘(pyridine), 디아진페닐피리미딘(phenyl pyrimidine), 페닐트리아진(phenyl triazine) 및 디벤조티오펜 설펜(dibenzothiophene sulfone)으로부터 선택될 수 있다. 전자받개 모이어티 A는 하기 화학식3-1에 표시된 물질로부터 선택될 수 있다.

[0061] [화학식3-1]

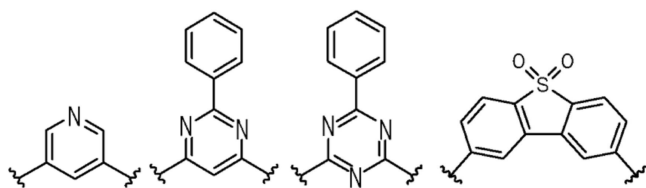


[0062]

[0063] 여기서, R은 수소 또는 페닐이고, X, Y, Z 각각은 탄소 또는 질소이며, X, Y, Z는 서로 같거나 다르고 이들 중 적어도 하나는 질소일 수 있다.

[0064] 예를 들어, 전자받개 모이어티 A는 하기 화학식3-2에 표시된 물질로부터 선택될 수 있다. 즉, 전자받개 모이어티 A는 피리딘(pyridine), 디아진페닐피리미딘(phenyl pyrimidine), 페닐트리아진(phenyl triazine) 및 디벤조티오펜 설펜(dibenzothiophene sulfone) 중 어느 하나일 수 있다.

[0065] [화학식3-2]



[0066]

[0067] 또한, 상기 화학식1에서, 링커 L은 벤젠(benzene)이다.

[0068] 이와 같은 지연 형광 화합물은 제 1 및 제 2 전자주개(electron donor) 모이어티 사이에 결합된 전자받개(electron acceptor) 모이어티를 모두 포함함으로써, 분자 내에서 전하의 이동이 쉽게 일어나고 발광 효율이 향상된다. 또한, 제 1 및 제 2 전자주개 모이어티에서 전자받개 모이어티로 쌍극자(dipole)가 형성되어 분자 내부의 쌍극자 모멘트(dipole moment)가 증가됨으로써, 발광효율이 더욱 상승된다.

[0069] 특히, 본 발명의 지연 형광 화합물에서 삼중항 상태의 엑시톤이 발광에 이용되기 때문에, 지연 형광 화합물의 발광 효율이 향상된다.

[0070] 또한, 삼중항 에너지가 높고 정공 특성이 우수한 인돌로-[3,2,1-j,k]카바졸이 제 1 전자주개 모이어티로 이용됨으로써, 발광효율 향상이 더욱 커진다. (HOMO : - 5.56eV, LUMO : - 1.25eV, $E_T = 3.04$ eV)

[0071] 또한, 인돌로-[3,2,1-j,k]카바졸에 의한 단단한(rigid) 구조 형성으로 분자 내 진동(vibration)이 감소하기 때문에, 레드 쉬프트 문제가 감소된다 즉, 색순도가 향상된다. 또한, 분자량이 크기 때문에, 화합물의 열적 안정성이 증가된다.

[0072] 더욱이, 제 1 및 제 2 전자주개 모이어티 각각과 전자받개 모이어티가 분자 내에서 결합되고 최고준위 점유 분자궤도(highest occupied molecular orbital, HOMO)와 최저준위 비점유 분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)의 중첩이 감소됨으로써 전계 활성화 착물이 형성되어 지연형광 화합물의 발광효율이 더욱 향상된다.

[0073] 또한, 링커의 입체장애에 의해 지연형광 화합물을 포함하는 발광층으로부터 발광되는 빛의 레드 쉬프트(red shift) 문제가 더욱 감소한다. 즉, 본 발명의 지연 형광 화합물을 이용하면 딥 블루(deep blue) 발광을 얻을 수 있다.

[0074] 한편, 링커의 도입에 의해 분자의 HOMO와 LUMO의 중첩이 증가될 수 있으나, 링커에 의해 분자가 꺾인 구조를 갖기 때문에 HOMO와 LUMO의 중첩 증가는 억제되어 전계 활성화 착물의 형성이 가능해 진다.

[0075] 본 발명의 실시예에 따른 지연 형광 화합물의 발광 메커니즘을 설명하기 위한 도면인 도 1을 참조하면, 본 발명의 지연 형광 화합물에서는, 단일항 여기자와삼중항 여기자 모두가 발광에 참여하여 양자 효율이 향상된다.

[0076] 즉, 본 발명의 지연 형광 화합물은 전계(field)에 의해 삼중항 여기자가 활성화되어, 삼중항 여기자와 단일항 여기자가 중간 상태(intermediate state, I_1)로 이동하고 바닥상태(ground state, S_0)로 떨어지면서 발광하게 된다. 다시 말해, 단일항 상태(S_1)와 삼중항 상태(T_1)에서 중간 상태(I_1)로 전이가 일어나고 ($S_1 \rightarrow I_1 \leftarrow T_1$), 단일항 여기자와 삼중항 여기자 모두가 발광에 참여함으로써, 발광 효율이 향상된다. 이를 FADF (field activated delayed fluorescence) 화합물로 지칭한다.

[0077] 종래 형광 물질은 HOMO와 LUMO가 분자 전체에 퍼져 있기 때문에 단일항상태와 삼중항 상태 사이의 상호 전환이 불가능하다. (selection rule, 선택 규칙)

[0078] 그러나, 본 발명에서와 같은 FADF 화합물에서는, 분자 내 HOMO와 LUMO 겹침이 적기 때문에, HOMO와 LUMO 사이의 상호작용이 작다. 따라서, 전자의 스핀 상태 변화가 다른 전자에 영향을 미치지 않게 되고, 선택 규칙을 따르지 않는 새로운 전하 이동 밴드(charge transfer band)가 형성된다.

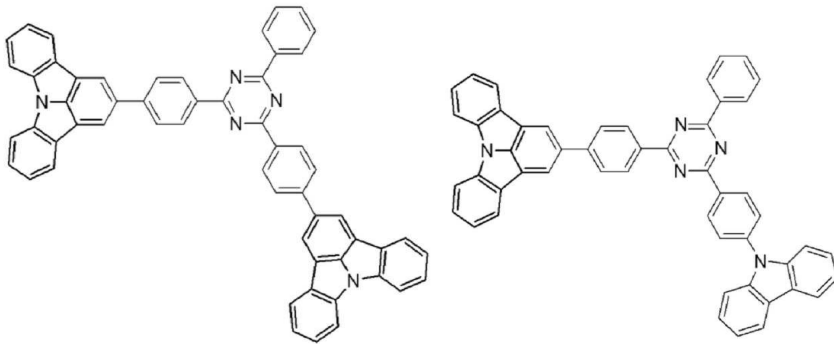
[0079] 또한, 전자받개 모이어티와 전자주개 모이어티가 분자 내에서 이격되어 있기 때문에, 분자 내 쌍극자 모멘트(dipole moment)가 분극된 형태로 존재하게 된다. 쌍극자 모멘트가 분극된 상태에서는 HOMO와 LUMO 간의 상호작용이 작아지게 되어 선택 규칙을 따르지 않을 수 있다. 따라서, FADF 화합물에서는, 삼중항 상태(T_1)와 단일

항 상태(S_1)에서 중간 상태(I_1)으로 전이가 가능해지고, 삼중항 여기자가 발광에 참여하게 된다.

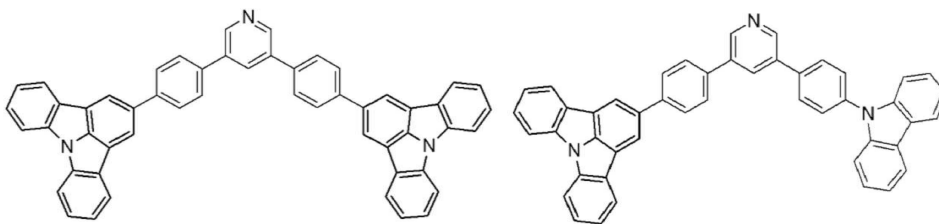
[0080] 유기발광다이오드소자가 구동되면, 전계에 의해 25%의 단일항 상태(S_1) 여기자와 75%의 삼중항 상태(T_1) 여기자가 중간 상태(I_1)으로 계간 전이를 일으키고 바닥 상태(S_0)로 떨어지면서 발광이 일어나기 때문에 내부 양자 효율은 이론적으로 100%가 된다.

[0081] 예를 들어, 화학식1의 지연 형광 화합물은 하기 화학식4의 화합물 중 어느 하나일 수 있다. (순서대로 화합물1 내지 화합물8)

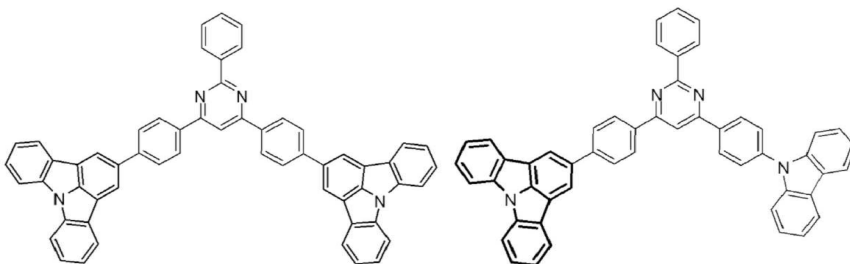
[0082] [화학식4]



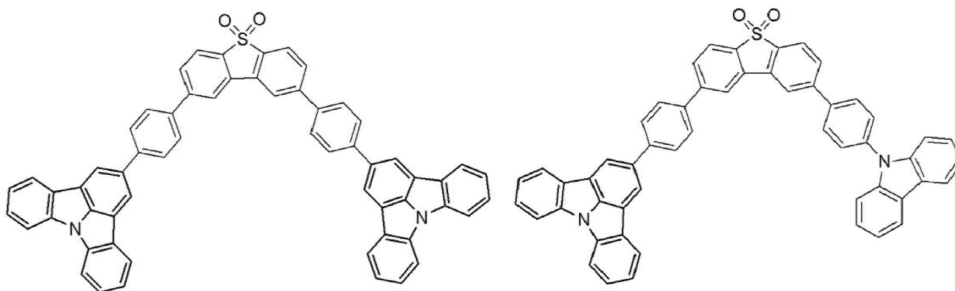
[0083]



[0084]



[0085]



[0086] 또한, 본 발명의 지연 형광 화합물은 넓은 에너지 밴드갭을 가져, 이를 포함하는 유기발광다이오드소자의 발광 효율이 더욱 향상된다.

[0087] 화합물1 내지 8의 HOMO, LUMO, 에너지 밴드갭을 표1에 기재하였다.

표 1

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band gap
compound 1	-5.52	-1.80	3.72
compound 2	-5.39	-1.92	3.47
compound 3	-5.47	-1.37	4.10
compound 4	-5.37	-1.41	3.96
compound 5	-5.51	-1.68	3.83
compound 6	-5.40	-1.81	3.59
compound 7	-5.58	-1.85	3.73
compound 8	-5.48	-1.96	3.52

[0088]

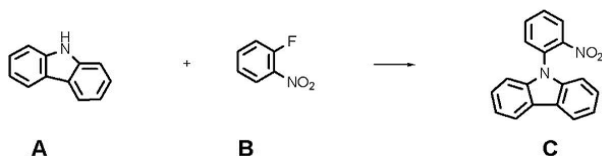
[0089] 이하에서는, 본 발명에 실시예에 따른 지연 형광 화합물의 합성예를 설명한다.

[0090] 합성예

[0091] 1. 화합물1의 합성

[0092] (1) 화합물C의 합성

[0093] 반응식1

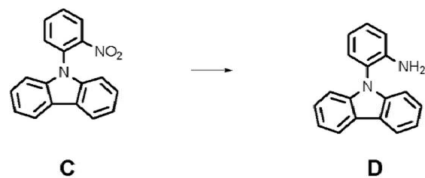


[0094]

[0095] 질소 환경 하(N_2 purging)에서 화합물A, 1.1 당량의 화합물B, 1.5 당량의 cesium carbonate를 dimethylsulfoxide에 넣고 교반시켰다. 실온에서 약 2시간 교반 후, 60도 oil bath에 넣고 교반시켰다. 8시간 후 반응물을 Ice DI water에 적하해서 노란 고체를 얻었다. 필터 한 고체를 dichloromethane과 DI water를 이용해 추출한 후, $MgSO_4$ 로 수분을 제거하였다. 유기용매를 제거한 후, dichloromethane/methanol을 이용하여 재결정함으로써, 화합물 C를 얻었다.

[0096] (2) 화합물D의 합성

[0097] 반응식2

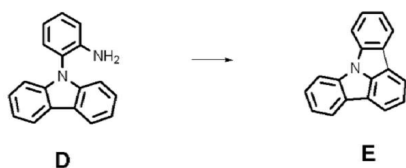


[0098]

[0099] 질소 환경 하에서 화합물C, 3당량의 $SnCl_2 \cdot H_2O$ 를 ethanol에 넣고 70도에서 8시간 교반시켰다. 반응 종결 후, 실온으로 식힌 다음 1N Sodium hydroxide 수용액에 적하하여 고체를 얻었다. 고체를 필터하고 Dichloromethane에 다시 녹인 후, 1N Sodium hydroxide 수용액을 넣고 추출하였다. 수용액 층을 제거하여 얻은 유기층을 DI water로 다시 추출한 후, $MgSO_4$ 로 수분을 제거하였다. 유기 용매를 제거함으로써, 침전물인 화합물D를 얻었다.

[0100] (3) 화합물E의 합성

[0101] 반응식3



[0102]

[0103] Ice bath 환경에서 화합물D를 acetic acid에 넣고, sulfuric acid를 적하한 후 교반시켰다. 1.1당량의 Sodium nitrite를 DI water에 녹인 후, 화합물D가 있는 flask에 15분 동안 천천히 적하하고 10분간 더 교반시켰다. Flask를 oil bath에 넣고 130도에서 20분간 반응 시킨 후, 반응을 종결시켰다. 실온으로 식힌 후, 반응물에 DI water를 넣어서 침전물을 얻었다. 침전물을 필터 후, methanol로 씻어내고, 필터한 물질을 컬럼(column) 및 Dichloromethane/Methanol을 이용하여 재결정함으로써 화합물E를 얻었다.

[0104] (4) 화합물F의 합성

[0105] 반응식4

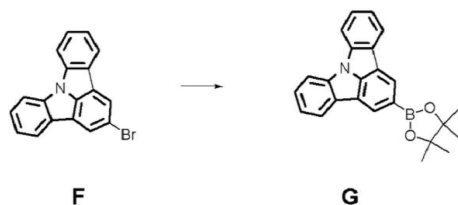


[0106]

[0107] 질소 환경 하에서, 화합물E 및 1.1당량의 N-Bromosuccinimide를 빛을 차단시킨 flask 내의 Dichloromethane에 넣고 실온에서 12시간 교반시켰다. 반응 종결 후, Dichloromethane과 DI water를 이용해 추출하고 MgSO₄로 수분을 제거하였다. 얻어진 화합물을 정제하여 화합물F를 얻었다.

[0108] (5) 화합물G의 합성

[0109] 반응식5

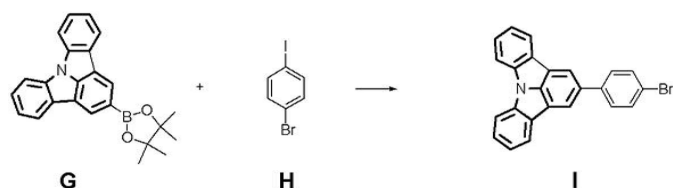


[0110]

[0111] 질소 환경 하에서, 화합물F, 1.2 당량의 bis(pinacolate)diboron, [1,1-bis(diphenylphosphine)ferrocene]palladium(II), dichloride dichloromethane, 1,1-bis(diphenylphosphino)ferrocene, potassium actate를 빛을 차단시킨 flask 내의 1,4-dioxane / toluene (1:1) solvent에 넣고 교반시킨 후, 기포가 없어지면 120도 oil bath에서 17시간 교반시켰다. 반응 종결 후, 실온으로 식힌 다음 용매를 제거하고, dichloromethane으로 세척하였다. 얻어진 물질을 정제하여 화합물G를 얻었다.

[0112] (6) 화합물I의 합성

[0113] 반응식6



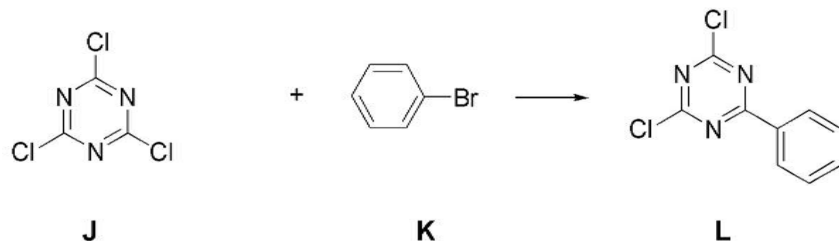
[0114]

[0115] 질소 환경 하에서, 화합물G를 tetrahydrofuran/toluene (5:1)에 녹인 다음 0.9 당량의 화합물H를 첨가하였다.

4.4 당량의 Potassium carbonate을 Di water에 녹인 후, 0.05 당량의 Pd을 첨가하였다. 이후 반응 혼합물을 80 °C에서 환류시키며 24시간 동안 교반하고 반응을 종결하였다. 유기 용매로 추출 후, 유기 용매를 제거하였다. 컬럼(column) 후 침전물인 화합물I를 얻었다.

[0116] (7) 화합물L의 합성

[0117] 반응식7

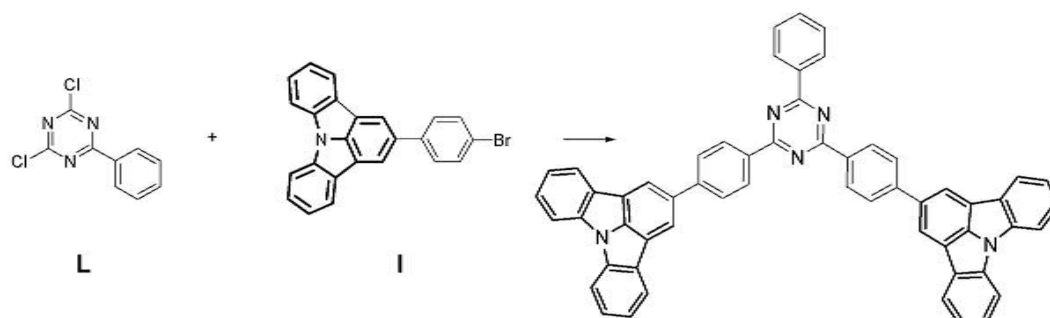


[0118]

[0119] 질소 환경 하에서, -78도 온도 조건에서 1당량의 화합물K를 빛을 차단시킨 flask 내의 tetrahydrofuran에 녹인 후, n-butyl lithium 을 천천히 적하하였다. 질소 환경 하에서 화합물J를 다른 flask 내의 tetrahydrofuran에 녹였다. 화합물J를 질소 환경이 유지되게 카놀라(cannula)를 이용해 화합물K가 들어있는 flask에 적하하고 8시간 교반하였다. 반응 종결 후, 정제를 통해 화합물L을 얻었다.

[0120] (8) 화합물1의 합성

[0121] 반응식8



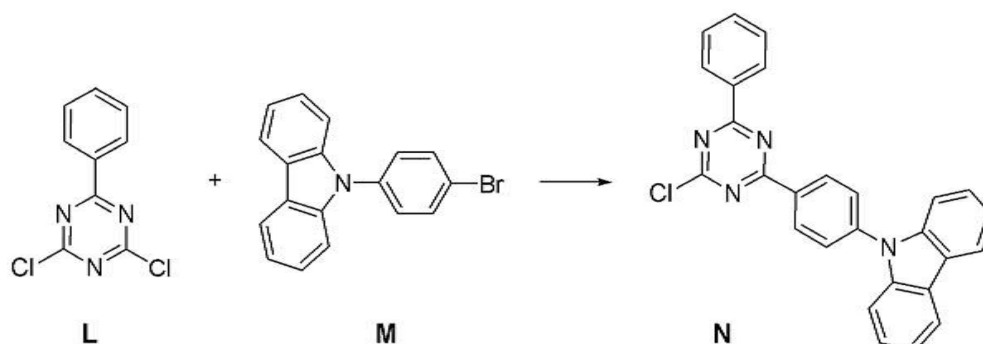
[0122]

[0123] 질소 환경 하에서, -78도 온도 조건에서 2.2당량의 화합물I를 빛을 차단시킨 flask 내의 tetrahydrofuran에 녹인 후, n-butyl lithium 을 천천히 적하하였다. 질소 환경 하에서 1당량의 화합물L을 다른 flask 내의 tetrahydrofuran에 녹였다. 화합물I를 질소 환경이 유지되게 카놀라(cannula)를 이용해 화합물L이 들어있는 flask에 적하하고 8시간 교반하였다. 실온으로 냉각하고, ethyl acetate를 이용 하여 추출함으로써 유기용매를 제거하였다. dichloromethane/hexane을 이용하여 컬럼(column)함으로써 화합물1을 얻었다.

[0124] 2. 화합물2의 합성

[0125] (1) 화합물N의 합성

[0126] 반응식9

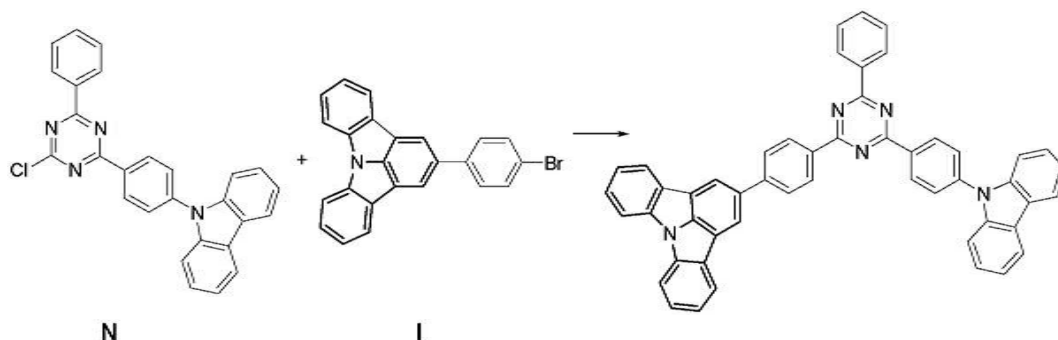


[0127]

[0128] 질소 환경 하에서, -78도 에서 1.2당량의 화합물M을 빛을 차단시킨 flask 내의 tetrahydrofuran에 녹인 후, n-butyl lithium 을 천천히 적하하였다. 질소 환경 하에서 1당량의 화합물L을 다른 flask 내의 tetrahydrofuran에 녹였다. 화합물M을 질소 환경이 유지되게 카놀라를 이용해 화합물L이 들어있는 flask에 적하하고 8시간 교반하였다. 실온으로 냉각하고, ethyl acetate를 이용하여 추출함으로써 유기용매를 제거하였다. dichloromethane/hexane을 이용하여 컬럼함으로써 화합물N을 얻었다.

[0129] (2) 화합물2의 합성

[0130] 반응식10



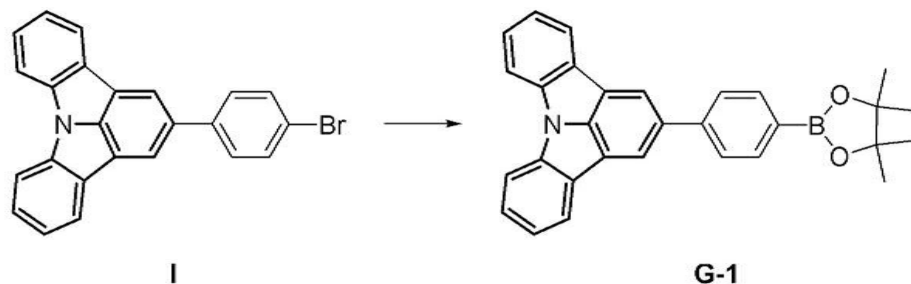
[0131]

[0132] 질소 환경 하에서, -78도 에서 1.2당량의 화합물I를 빛을 차단시킨 flask 내의 tetrahydrofuran에 녹인 후, n-butyl lithium 을 천천히 적하하였다. 질소 환경 하에서 1당량의 화합물N을 다른 flask 내의 tetrahydrofuran에 녹였다. 화합물I를 질소 환경이 유지되게 카놀라를 이용해 화합물N이 들어있는 flask에 적하하고 8시간 교반하였다. 실온으로 냉각하고, ethyl acetate를 이용하여 추출함으로써 유기용매를 제거하였다. dichloromethane/hexane을 이용하여 컬럼함으로써 화합물2를 얻었다.

[0133] 3. 화합물3의 합성

[0134] (1) 화합물G-1의 합성

[0135] 반응식11

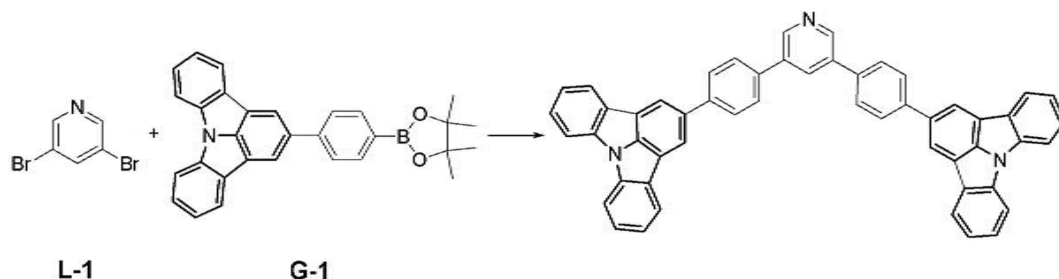


[0136]

[0137] 질소 환경 하에서, 화합물I, 1.2 당량의 bis(pinacolate)diboron, [1,1-bis(diphenylphosphineo)ferrocene]palladium(II), dichloride dichloromethane, 1,1-bis(diphenylphosphino)ferrocene, potassium acetate를 빛을 차단시킨 flask 내의 1,4-dioxane / toluene (1/1) solvent에 넣고 교반시킨 후, 기포가 없어지면 120도 oil bath에서 20시간 교반시켰다. 반응 종결 후, 실온으로 식힌 다음 용매를 제거하였다. toluene으로 세척하고 정제하여 화합물G-1을 얻었다.

[0138] (2) 화합물3의 합성

[0139] 반응식12



[0140]

[0141] 질소 환경 하에서, 화합물L-1를 톨루엔(toluene)에 녹인 다음, 2.4 당량의 화합물G-1을 첨가하였다. 8.8 당량의 탄산칼륨(K_2CO_3)을 DI water에 녹인 후, 반응 혼합물에 첨가하였다. tetrahydrofuran을 첨가한 후, 0.1 당량의 팔라듐(Pd)을 첨가하였다. 이후, 반응 혼합물을 80℃에서 환류시키며 교반하였다. 추출 후, 화합물G-1, L-1 및 부가 생성물과의 분리를 위해 재결정하고, dichloromethane/hexane으로 컬럼하여 화합물3을 얻었다.

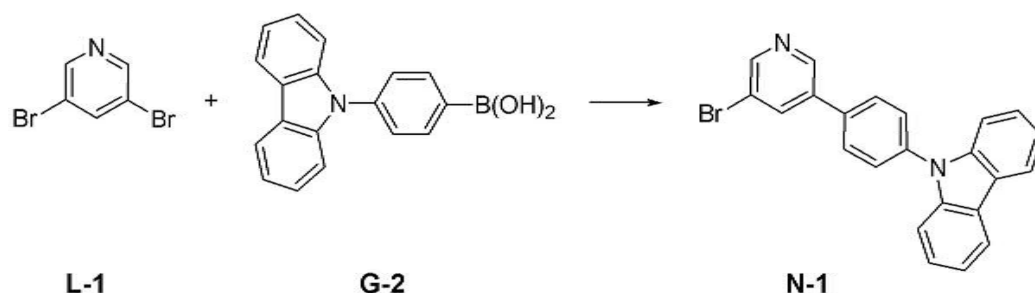
[0142]

4. 화합물4의 합성

[0143]

(1) 화합물N-1의 합성

[0144] 반응식13



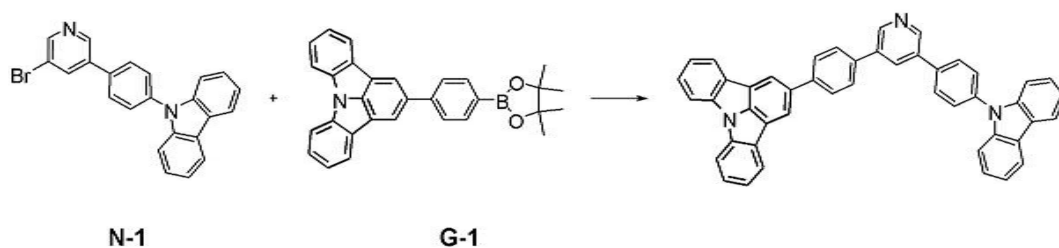
[0145]

[0146] 질소 환경 하에서, 화합물L-1를 톨루엔(toluene)에 녹인 다음, 1.1 당량의 G-2 화합물을 첨가하였다. 4.4 당량의 탄산칼륨(K_2CO_3)을 DI water에 녹인 후, 반응 혼합물에 첨가하였다. tetrahydrofuran을 첨가한 후, 0.05 당량의 팔라듐(Pd)을 첨가하였다. 이후, 반응 혼합물을 80℃에서 환류시키며 교반하였다. 추출 후, 화합물G-2, L-1 및 부가 생성물과의 분리를 위해 재결정하고, dichloromethane/hexane으로 컬럼하여 화합물N-1을 얻었다.

[0147]

(2) 화합물4의 합성

[0148] 반응식14



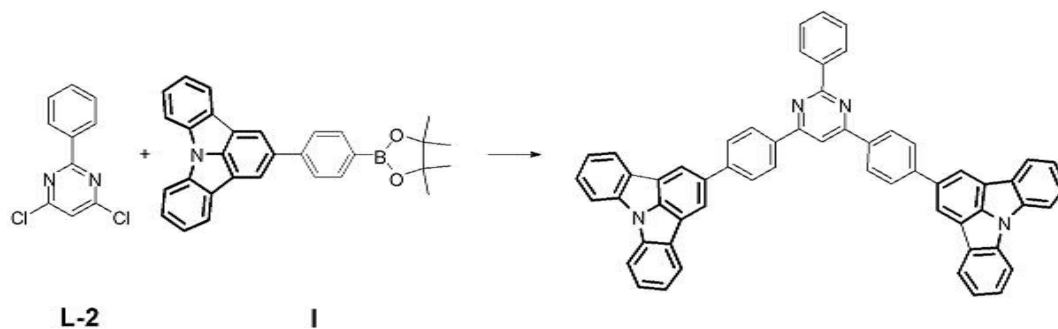
[0149]

[0150] 질소 환경 하에서, 화합물N-1을 톨루엔(toluene)에 녹인 다음, 1.2 당량의 G-1 화합물을 첨가하였다. 4.4 당량의 탄산칼륨(K_2CO_3)을 DI water에 녹인 후, 반응 혼합물에 첨가하였다. tetrahydrofuran을 첨가한 후, 0.05 당량의 팔라듐(Pd)을 첨가하였다. 이후, 반응 혼합물을 80℃에서 환류시키며 교반하였다. 추출 후, 화합물G-1, N-1 및 부가 생성물과의 분리를 위해 재결정하고, dichloromethane/hexane으로 컬럼하여 화합물4를 얻었다.

[0151]

5. 화합물5의 합성

[0152] 반응식15



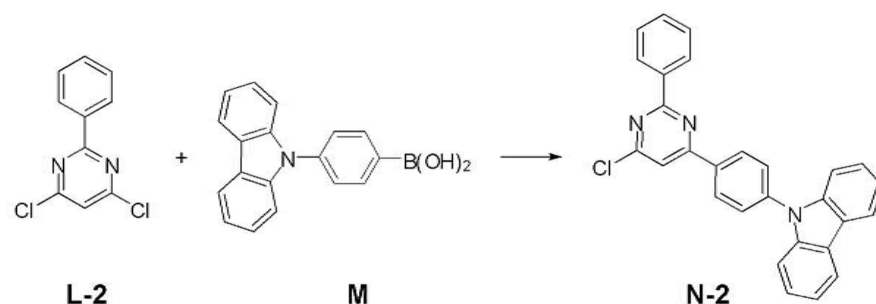
[0153]

[0154] 질소 환경 하에서, 화합물L-2을 톨루엔(toluene)에 녹인 다음, 1.2 당량의 화합물I를 첨가하였다. 4.4 당량의 탄산칼륨(K_2CO_3)을 DI water에 녹인 후, 반응 혼합물에 첨가하였다. tetrahydrofuran을 첨가한 후, 0.05 당량의 팔라듐(Pd)을 첨가하였다. 이후, 반응 혼합물을 80℃에서 환류시키며 교반하였다. ethyl acetate와 DI water를 이용 하여 추출한 후 유기용매를 제거하였다, 화합물I, 화합물L-2 및 부가 생성물과의 분리를 위해 재결정 후, dichloromethane/hexane으로 column하여 화합물5를 얻었다.

[0155] 6. 화합물6의 합성

[0156] (1) 화합물N-2의 합성

[0157] 반응식16

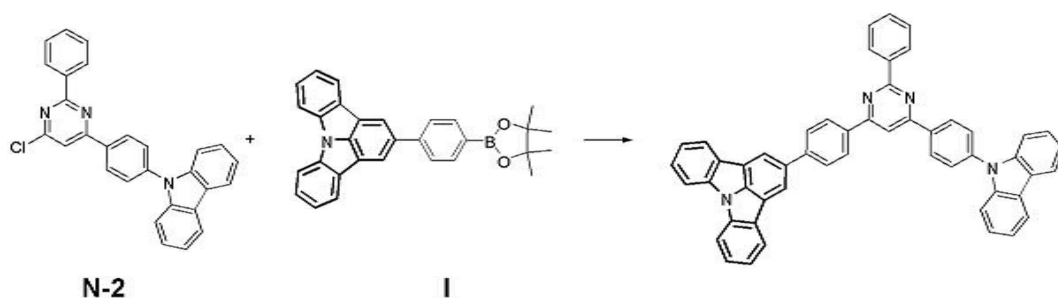


[0158]

[0159] 질소 환경 하에서, 화합물L-2를 톨루엔(toluene)에 녹인 다음, 1.2 당량의 화합물M을 첨가하였다. 4.4 당량의 탄산칼륨(K_2CO_3)을 DI water에 녹인 후, 반응 혼합물에 첨가하였다. tetrahydrofuran을 첨가한 후, 0.05 당량의 팔라듐(Pd)을 첨가하였다. 이후, 반응 혼합물을 80℃에서 환류시키며 교반하였다. ethyl acetate와 DI water를 이용 하여 추출 한 후 유기용매를 제거하였다, 화합물M, 화합물L-2 및 부가 생성물과의 분리를 위해 재결정 후, dichloromethane/hexane으로 column하여 화합물 N-2를 얻었다.

[0160] (2) 화합물6의 합성

[0161] 반응식17



[0162]

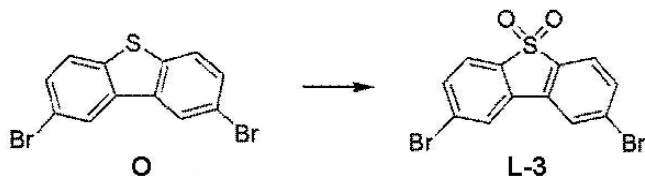
[0163] 질소 환경 하에서, 화합물 N-2를 톨루엔(toluene)에 녹인 다음, 1.2 당량의 화합물I를 첨가하였다. 4.4 당량의 탄산칼륨(K_2CO_3)을 DI water에 녹인 후, 반응 혼합물에 첨가하였다. tetrahydrofuran을 첨가한 후, 0.05 당량의 팔라듐(Pd)을 첨가하였다. 이후, 반응 혼합물을 80℃에서 환류시키며 교반하였다. ethyl acetate와 DI water를

이용 하여 추출한 후 유기용매를 제거하였다, 화합물I, 화합물N-2 및 부가 생성물과의 분리를 위해 재결정 후, dichloromethane/hexane으로 column하여 화합물6을 얻었다.

[0164] 7. 화합물7의 합성

[0165] (1) 화합물L-3의 합성

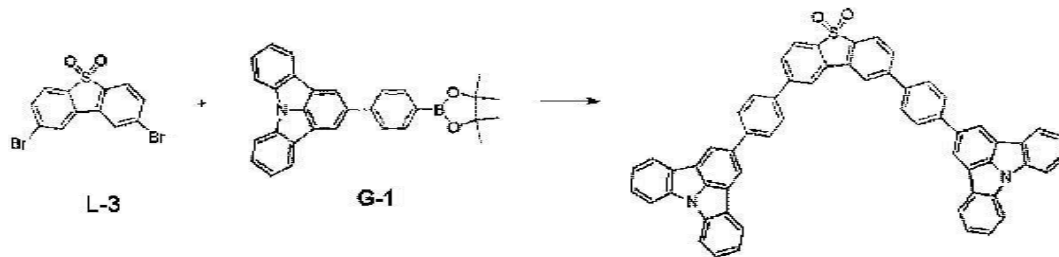
[0166] 반응식18



질소 환경 하에서, 화합물0를 아세트산을 용매로 교반하면서, 30% 과산화수소를 과량 첨가하였다. 110도씨 온도 조건에서 8시간 동안 환류 후에 반응을 종결시켰다. 실온으로 냉각한 혼합물을 물에 천천히 적하하여 침전을 형성시켰다. 30분 정도 추가 교반 후에 침전물을 필터해서 물로 더 세척하여 화합물L-3를 얻었다.

[0169] (2) 화합물7의 합성

[0170] 반응식19

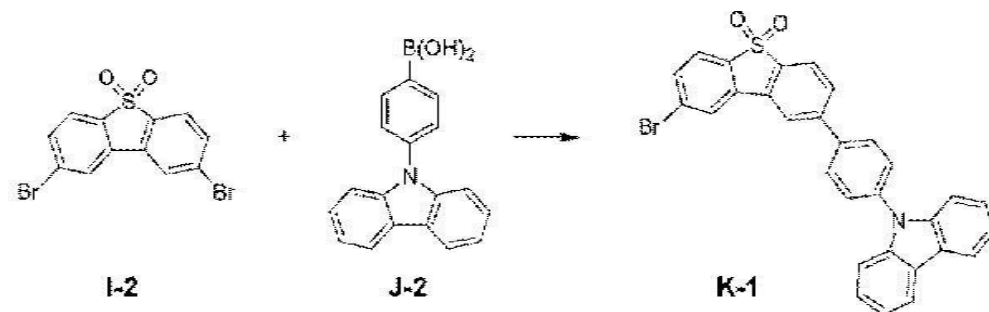


질소 환경 하에서, 화합물L-3를 톨루엔(toluene)에 녹인 다음, 2.4 당량의 화합물G-1을 첨가하였다. 8.8 당량의 탄산칼륨(K_2CO_3)을 DI water에 녹인 후, 반응 혼합물에 첨가하였다. tetrahydrofuran을 첨가한 후, 0.1 당량의 팔라듐(Pd)을 첨가하였다. 이후, 반응 혼합물을 80℃에서 환류시키며 8 시간 동안 교반하였다. 추출 후, 화합물 L-3, G-1 및 부가 생성물과의 분리를 위해 재결정하고, column하여 화합물7을 얻었다.

[0173] 8. 화합물8의 합성

[0174] (1) 화합물N-3의 합성

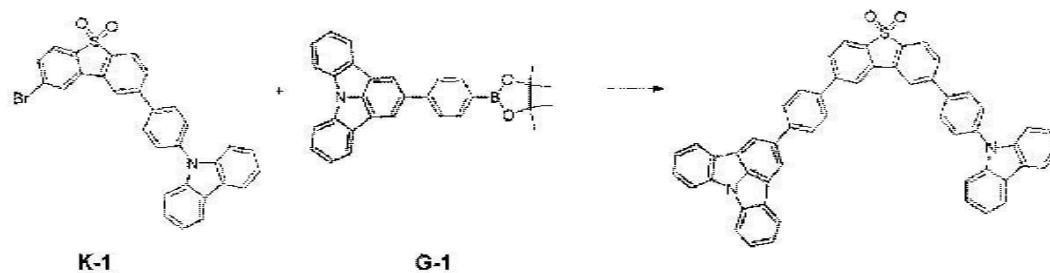
[0175] 반응식20



질소 환경 하에서, 화합물I-2를 톨루엔(toluene)에 녹인 다음, 0.9 당량의 J-2 화합물을 첨가하였다. 4.4 당량의 탄산칼륨(K_2CO_3)을 DI water에 녹인 후, 반응 혼합물에 첨가하였다. tetrahydrofuran을 첨가한 후, 0.05 당량의 팔라듐(Pd)을 첨가하였다. 이후, 반응 혼합물을 80℃에서 환류시키며 교반하였다. 추출 후, 화합물 I-2, J-2 및 부가 생성물과의 분리를 위해 재결정을 실시하였다. dichloromethane/hexane을 이용하여 column을 실시한 후, 화합물N-3을 얻었다.

(2) 화합물8의 합성

반응식21



질소 환경 하에서, 화합물K-1을 톨루엔(toluene)에 녹인 다음, 1.2 당량의 화합물G-1을 첨가하였다. 4.4 당량의 탄산칼륨(K_2CO_3)을 DI water에 녹인 후, 반응 혼합물에 첨가하였다. tetrahydrofuran을 첨가한 후, 0.05 당량의 팔라듐(Pd)을 첨가하였다. 이후, 반응 혼합물을 80℃에서 환류시키며 8 시간 동안 교반하였다. 추출 후, 화합물 K-1, G-1 및 부가 생성물과의 분리를 위해 재결정하였다. 이후, dichloromethane/hexane을 이용하여 컬럼함으로 써 화합물8을 얻었다.

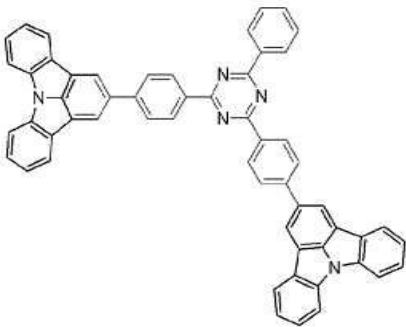
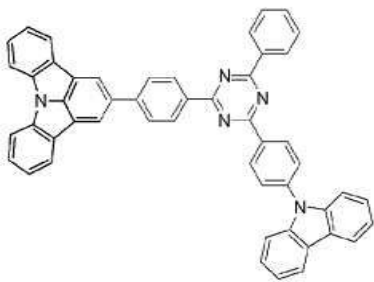
화합물1 내지 8의 질량분석 결과를 표2에 기재하였다.

표 2

		Calculation	Found (M(H ⁺))
Com1	$C_{57}H_{33}N_5$	787.27	787.94
Com2	$C_{51}H_{31}N_5$	713.26	714.03
Com3	$C_{53}H_{31}N_3$	709.25	710.32
Com4	$C_{47}H_{29}N_3$	635.24	636.04
Com5	$C_{58}H_{34}N_4$	786.28	787.16
Com6	$C_{52}H_{32}N_4$	712.26	713.04
Com7	$C_{60}H_{34}N_2O_2S$	846.23	846.94
Com8	$C_{54}H_{32}N_2O_2S$	772.22	773.16

Hamamatsu 사의 Quantarus tau 장비를 이용하여 O_2 free 조건에서 상기 화합물1, 2(Com1, Com2)의 발광 특성을 측정하였고, 측정 결과를 표3 및 도 2a 및 도 2b에 기재하였다.

표 3

	Prompt (ns)	Delayed (ns)
 Com1	1062	4427.47
 Com2	13.75	3829.81

[0185]

[0186]

전술한 바와 같이, 본 발명의 지연 형광 화합물은 전계 활성화(field activated)되어 단일항 상태(S_1) 여기자와 삼중항 상태(T_1) 여기자가 중간 상태(I_1)으로 전이되고 이들 모두가 발광에 참여한다.

[0187]

이러한 전계 활성화 착물은, 한 분자 내에 제 1 및 제 2 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티를 동시에 가지고 있는 단분자 화합물이며, 분자 내에서 전자의 이동이 쉽게 일어나게 된다. 전계 활성화 착물은 특정 조건에서 전자주개 모이어티에서 전자가 전자받개 모이어티로 이동하여 분자 내에서 전하(charge)의 분리가 일어날 수 있다.

[0188]

전계 활성화 착물은 외부 환경에 의해 형성 되는데, 이는 다양한 용매를 이용한 용액 상태의 흡수 파장과 발광 파장을 비교해 봄으로써 쉽게 확인 할 수 있다.

[0189]

$$\Delta\nu = \nu_{abs} - \nu_{fl} = \frac{2\Delta\mu^2}{hca^3}\Delta f + constant \quad (Lippert - Mataga equation)$$

[0190]

위의 식에서 $\Delta\nu$ 는 stock shift 값으로 ν_{abs} 와 ν_{fl} 은 각각 최대 흡수 파장과 최대 발광 파장의 파수(wavenumber)이다. 또한 h 는 플랑크 상수 (Planck constant)이고, c 는 빛의 속도(velocity of light)이며, a 는 onsager cavity radius이고, $\Delta\mu$ 는 excited state의 dipole moment와 ground state의 dipole moment의 차이 ($\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$)를 나타낸다.

[0191]

Δf 는 용매의 방향성 편극도(orientational polarizability)를 나타내는 값으로 아래의 식과 같이 용매의 유전 상수(dielectric constant, ϵ)와 굴절률(refractive index, n)로 표현된다.

[0192]

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

[0193]

전계 활성화 착물의 형성 여부는 다양한 용매를 이용한 용액 상태의 흡수 파장과 발광 파장을 비교해 봄으로써 확인할 수 있다. 이는 excitation되었을 때의 분극의 정도(dipole moment의 크기)가 주변의 극성에 의해 결정되

기 때문이다.

[0194] 혼합 용매의 방향성 편극도, Δf 는 각각 순수한 용매의 방향성 편극도 값들을 몰분율의 비율로 계산하여 사용할 수 있으며, 전계 활성화 착물의 형성 유무는 위의 식 (Lippert-Mataga equation)을 이용하여 Δf 와 $\Delta \mu$ 를 그렸을 때(ploting) 선형 관계가 나타나는지를 확인함으로써 판단할 수 있다.

[0195] 즉, 용매의 방향성 편극도에 따라 전계 활성화 착물이 안정화가 되며 이 안정화 정도에 따라 발광 파장이 장파장으로 이동한다. 따라서, 전계 활성화 착물이 형성되면 Δf 와 $\Delta \mu$ 가 선형 그래프를 이루게 되고, 역으로 Δf 와 $\Delta \mu$ 가 선형 그래프를 이루면, 그 발광 재료는 전계 활성화 착물임을 알 수 있다.

[0196] 본 발명의 지연 형광 화합물에서는, 25%의 단일항 상태 엑시톤과 75%의 삼중항 상태 엑시톤이 외부 환경, 예를 들어 유기발광다이오드소자 구동시 생성된 전자기장에 의해 단일항 상태와 삼중항 상태의 중간 상태로 계간 전이(intersystem crossing)를 일으키는 것으로 해석되고, 이러한 중간 상태에서 바닥 상태로 되면서 발광이 일어나기 때문에 양자 효율이 향상된다. 즉, 형광 물질에서 단일항 상태 엑시톤 뿐만 아니라 삼중항 상태 엑시톤도 발광에 참여함으로써, 발광 효율이 향상된다.

[0197] 이하, 상기한 본 발명의 지연 형광 화합물을 이용한 유기발광다이오드소자와 화학식5의 비교물질을 이용한 유기발광다이오드소자의 성능을 비교 설명한다.

[0198] 소자 제작

[0199] ITO 기판의 발광 면적이 3 mm X 3 mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 다음, 상기 기판을 진공 증착 챔버 내로 이송하였다. 베이스 압력이 약 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torr가 되도록 한 후 양극인 ITO 위에, i) 정공주입층 40Å (NPB(N,N'-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine)), ii) 정공수송층 10Å (mCP(N,N'-Dicarbazolyl-3,5-benzene)), iii) 발광물질층 200Å (호스트(bis{2-[di(phenyl)phosphino]phenyl}ether oxide/도펀트(15%)), iv) 전자수송층 300Å (1,3,5-tri(phenyl-2-benzimidazole)-benzene), v) 전자주입층 10Å (LiF), vi) 음극 (Al)을 순차 적층하였다.

[0200] (1) 비교예 (Ref)

[0201] 전술한 소자에서, 발광물질층의 도펀트로 화학식5의 화합물을 이용하였다.

[0202] (2) 실험예1 (Ex1)

[0203] 전술한 소자에서, 발광물질층의 도펀트로 화합물1을 이용하였다.

[0204] (3) 실험예2 (Ex2)

[0205] 전술한 소자에서, 발광물질층의 도펀트로 화합물2를 이용하였다.

[0206] (4) 실험예3 (Ex3)

[0207] 전술한 소자에서, 발광물질층의 도펀트로 화합물4를 이용하였다.

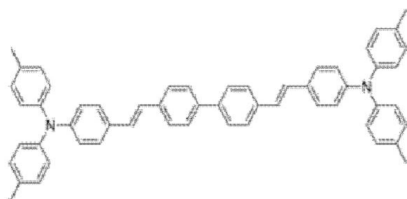
[0208] (5) 실험예4 (Ex4)

[0209] 전술한 소자에서, 발광물질층의 도펀트로 화합물5를 이용하였다.

[0210] (6) 실험예5 (Ex5)

[0211] 전술한 소자에서, 발광물질층의 도펀트로 화합물8을 이용하였다.

[0212] [화학식5]



[0213]

표 4

	Voltage (V)	Cd/A	lm/W	EQE (%)	CIE (X)	CIE (Y)
Ref	7.94	4.84	1.91	2.99	0.182	0.169
Ex1	5.21	12.14	7.32	6.78	0.174	0.094
Ex2	5.73	12.12	6.65	6.93	0.171	0.107
Ex3	5.09	11.54	7.12	6.87	0.170	0.121
Ex4	6.05	10.74	5.57	6.36	0.172	0.116
Ex5	4.67	8.48	5.71	5.45	0.163	0.128

[0214]

[0215] 표4에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 지연 형광 화합물을 이용한 유기발광다이오드소자는 구동전압, 발광 효율, 색순도 등에서 향상된 특성을 갖는다.

[0216] 상기한 지연 형광 화합물을 포함하여 이루어지는 유기발광다이오드소자에 대한 일 실시예를 도 3에 도시하였다.

[0217] 도 3에 도시한 바와 같이, 유기발광다이오드소자는 기판(미도시) 상에 위치하는 발광다이오드(E)를 포함한다.

[0218] 상기 발광다이오드(E)는 양극 역할을 하는 제 1 전극(110), 음극 역할을 하는 제 2 전극(130) 및 상기 제 1 및 제 2 전극(110, 130) 사이에 형성되는 유기발광층(120)으로 이루어진다.

[0219] 한편, 도시하지 않았으나, 무기층과 유기층을 포함하고 상기 발광다이오드(E)를 덮는 인캡슐레이션 필름과, 상기 인캡슐레이션 필름 상의 커버 윈도우를 포함하여 표시장치를 이룰 수 있다. 이때, 상기 기판과 상기 커버 윈도우가 플렉서블 특성을 가져, 플렉서블 표시장치를 이룰 수 있다.

[0220] 상기 제 1 전극(110)은 일함수 값이 비교적 높은 물질, 예를 들어, 인듐-틴-옥사이드(ITO)로 이루어지며, 상기 제 2 전극(130)은 일함수 값이 비교적 낮은 물질, 예를 들어, 알루미늄(Al) 또는 알루미늄 합금(AlNd)로 이루어진다. 또한, 상기 유기발광층(120)은 적색, 녹색, 청색을 유기발광패턴으로 이루어진다.

[0221] 상기 유기발광층(120)은 단일층 구조를 갖거나, 발광효율의 향상을 위해, 상기 유기발광층(120)은 다중층 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 제 1 전극(110)으로부터 순차적으로 정공주입층(hole injection layer; HTL) (121), 정공수송층(hole transporting layer; HIL) (122), 발광물질층(emitting material layer; EML) (123), 전자수송층(electron transporting layer)(124) 및 전자주입층(electron injection layer)(125)으로 이루어질 수 있다.

[0222] 여기서, 상기 정공주입층(121), 정공수송층(122), 발광물질층(123), 전자수송층(124) 및 전자주입층(125) 중 적어도 하나는 상기 화학식1로 표시되는 지연 형광 화합물을 포함하여 이루어질 수 있다.

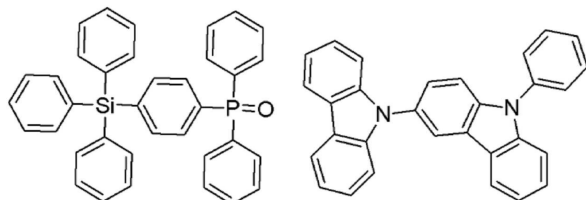
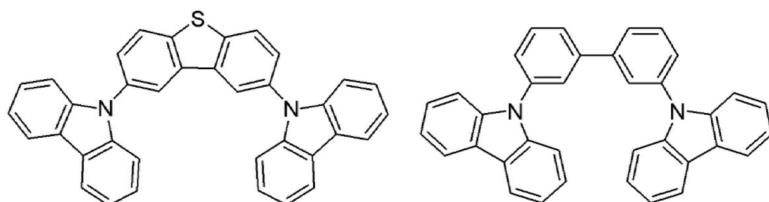
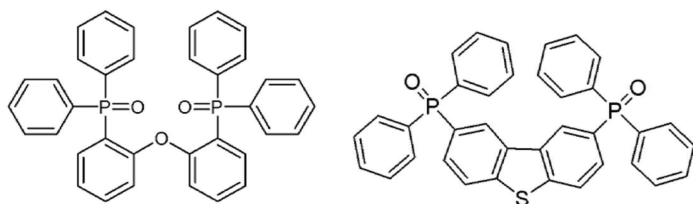
[0223] 예를 들어, 상기 발광물질층(123)이 상기 화학식1로 표시되는 지연 형광 화합물을 포함할 수 있다. 상기 발광물질층(123)은 본 발명의 지연 형광 화합물을 도펀트 물질로 포함하고, 호스트에 대하여 약 1~30wt%로 도핑될 수 있으며, 청색을 발광하게 된다.

[0224] 상기 호스트의 최고준위 점유 분자궤도 레벨(HOMO_{host})과 상기 도펀트의 최고준위 점유 분자궤도 레벨(HOMO_{dopant}) 차이(|HOMO_{host}-HOMO_{dopant}|) 또는 상기 호스트의 최저준위 비점유 분자궤도 레벨(LUMO_{host})과 상기 도펀트의 최저준위 비점유 분자궤도 레벨(LUMO_{dopant}) 차이(|LUMO_{host}-LUMO_{dopant}|)는 0.5eV이하가 되도록 한다. 이에 따라, 호스트에서 도펀트로의 전하이동(charge transfer) 효율이 향상된다.

[0225] 예를 들어, 이와 같은 조건을 만족시키는 호스트로서, 하기 화학식6 중 어느 하나가 이용될 수 있다. (각각 Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether oxide (DPEPO), 2,8-bis(diphenylphosphoryl)dibenzothiophene (PPT), 2,8-di(9H-carbazol-9-yl)dibenzothiophene (DCzDBT), m-bis(carbazol-9-yl)biphenyl (m-CBP), Diphenyl-4-triphenylsilylphenyl-phosphine oxide (TPSO1), 9-(9-phenyl-9H-carbazol-6-yl)-9H-carbazole

(CCP))

[화학식6]



이때, 상기 도펀트의 삼중항 에너지가 상기 호스트의 삼중항 에너지보다 작고, 도펀트의 단일항 에너지와 도펀트의 삼중항 에너지의 차이(ΔE_{ST})는 0.3eV이하인 것을 특징으로 한다. ΔE_{ST} 가 작을수록 발광효율이 증가하며, 본 발명의 지연 형광 화합물에서는, 도펀트의 단일항 에너지와 삼중항 에너지의 차이(ΔE_{ST})가 비교적 큰 약 0.3eV가 되더라도 전계에 의해 단일항 상태(S_1) 여기자와 삼중항 상태(T_1) 여기자가 중간 상태(I_1)로 전이 될 수 있다. ($\Delta E_{ST} \leq 0.3$)

한편, 상기 발광물질층(123)은 본 발명의 지연 형광 화합물을 호스트 물질로 포함하고, 호스트 물질에 대하여 약 1~30wt%로 도핑되는 도펀트를 포함할 수 있으며, 청색을 발광하게 된다. 우수한 특성의 청색 호스트의 개발이 충분하지 않기 때문에, 본 발명의 지연 형광 화합물을 호스트 물질로 이용함으로써 호스트 선택의 자유도를 높일 수 있다.

이때, 상기 도펀트의 삼중항 에너지가 본 발명의 지연 형광 화합물인 상기 호스트의 삼중항 에너지보다 작다.

또한, 상기 발광물질층(123)은 본 발명의 지연 형광 화합물을 제 1 도펀트 물질로 포함하고 호스트 물질 및 제 2 도펀트 물질을 더 포함하며, 도핑된 상기 제 1 및 제 2 도펀트 물질의 합은 상기 호스트 물질에 대하여 약 1~30wt%로 도핑되어, 청색을 발광하게 된다. 상기 발광물질층(123)이 호스트 물질과 제 1 및 제 2 도펀트 물질을 포함함으로써, 발광 효율 및 색감이 더욱 향상된다.

이때, 본 발명의 지연 형광 화합물인 제 1 도펀트의 삼중항 에너지는 상기 호스트의 삼중항 에너지보다 작고 제 2 도펀트의 삼중항 에너지보다 큰 것을 특징으로 한다. 또한, 이때, 제 1 도펀트의 단일항 에너지와 제 1 도펀트의 삼중항 에너지의 차이(ΔE_{ST})는 0.3eV이하인 것을 특징으로 한다. ΔE_{ST} 가 작을수록 발광효율이 증가하며, 본 발명의 지연 형광 화합물인 제 1 도펀트의 단일항 에너지와 삼중항 에너지의 차이(ΔE_{ST})가 비교적 큰 약 0.3eV가 되더라도 전계에 의해 단일항 상태(S_1) 여기자와 삼중항 상태(T_1) 여기자가 중간 상태(I_1)로 전이 될 수 있다. ($\Delta E_{ST} \leq 0.3$)

전술한 바와 같이, 본 발명의 지연 형광 화합물은, 전자주개(electron donor) 모이어티와 전자받개(electron acceptor) 모이어티를 모두 포함함으로써, 분자 내에서 전자의 이동이 쉽게 일어나고 발광효율이 향상된다. 또한, 전자주개 모이어티에서 전자받개 모이어티로 쌍극자(dipole)가 형성되어 분자 내부의 쌍극자 모멘트(dipole

moment)가 증가됨으로써, 발광효율이 더욱 상승된다. 또한, 본 발명의 지연 형광 화합물에서 삼중항 상태의 엑시톤이 발광에 이용되기 때문에, 발광 효율이 향상된다.

[0236] 따라서, 본 발명의 지연 형광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드소자의 발광 효율 역시 향상된다.

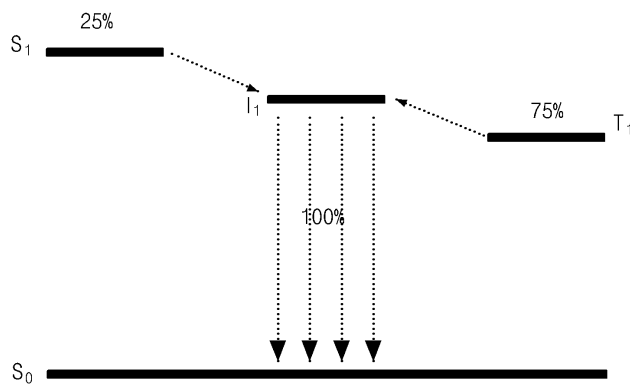
[0237] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 통상의 기술자는 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

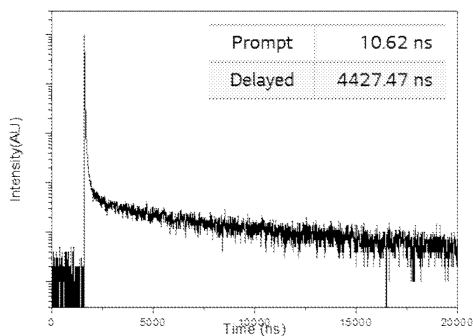
[0238] 110: 제 1 전극 120: 유기발광층
121: 정공주입층 122: 정공수송층
123: 발광물질층 124: 전자수송층
125: 전자주입층 130: 제 2 전극
E: 유기발광다이오드

도면

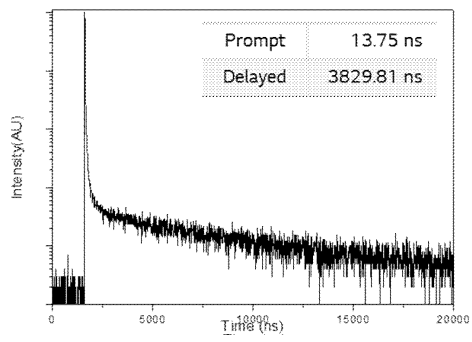
도면1



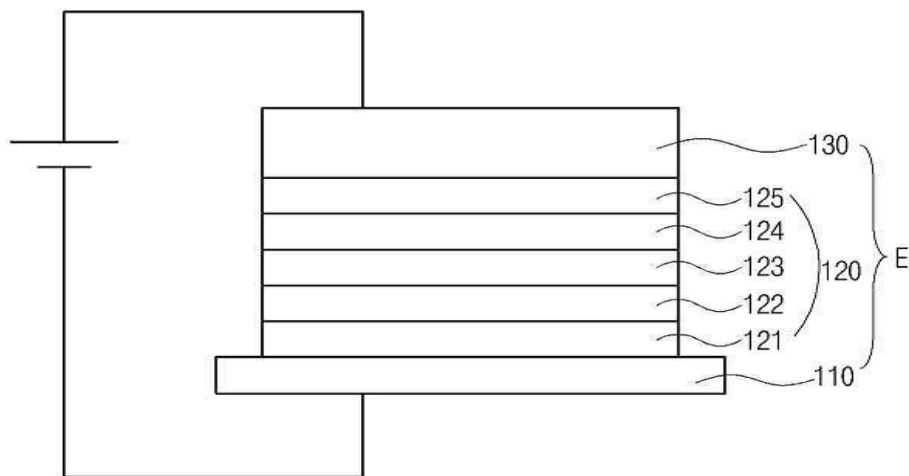
도면2a



도면2b



도면3



专利名称(译)	标题：延迟荧光化合物，OLED显示装置和包括该显示装置的显示装置		
公开(公告)号	KR1020160045569A	公开(公告)日	2016-04-27
申请号	KR1020150130518	申请日	2015-09-15
[标]申请(专利权)人(译)	乐金显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司		
[标]发明人	YOON KYUNG JIN 윤경진 NOH HYO JIN 노효진 YOON DAE WI 윤대위 SHIN IN AE 신인애 KIM JUN YUN 김준연		
发明人	윤경진 노효진 윤대위 신인애 김준연		
IPC分类号	C09K11/06 C07D487/04 C07D403/14 C07D251/12 C07D209/82		
CPC分类号	C09K11/06 C07D487/04 C07D403/14 C07D251/12 C07D209/82 H01L51/50 C09K2211/1011 C09K2211/1029		
优先权	1020140140969 2014-10-17 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供了一种延迟荧光化合物，其分子式为吡啶 - [3,2,1-j, k] 咔唑的第一给电子部分和选自吡啶 - [3] 的第二给电子部分。通过作为苯的连接基，使咔唑，咔唑和三苯胺与选自吡啶，苯基噻吩，苯基三嗪和二苯并噻吩的受电子部分键合。本发明中的延迟荧光化合物解决了荧光物质的低量子效率问题。COPYRIGHT KIPO 2016

