

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0068641 (43) 공개일자 2016년06월15일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>C07D 209/82</i> (2006.01) <i>C07D 403/04</i> (2006.01) <i>C07D 403/14</i> (2006.01) <i>C07D 495/04</i> (2006.01) <i>H01L 51/50</i> (2006.01) (52) CPC특허분류 <i>C09K 11/06</i> (2013.01) <i>C07D 209/82</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2015-0130953 (22) 출원일자 2015년09월16일 심사청구일자 없음 (30) 우선권주장 1020140174199 2014년12월05일 대한민국(KR)		(71) 출원인 엘지디스플레이 주식회사 서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동) (72) 발명자 노효진 경기도 파주시 월롱면 엘지로 245, A동 1902호(LGD정다운마을) 윤경진 경기도 고양시 일산서구 일현로 97-11,101동 505호(탄현동,두산위브더제니스) (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인네이트

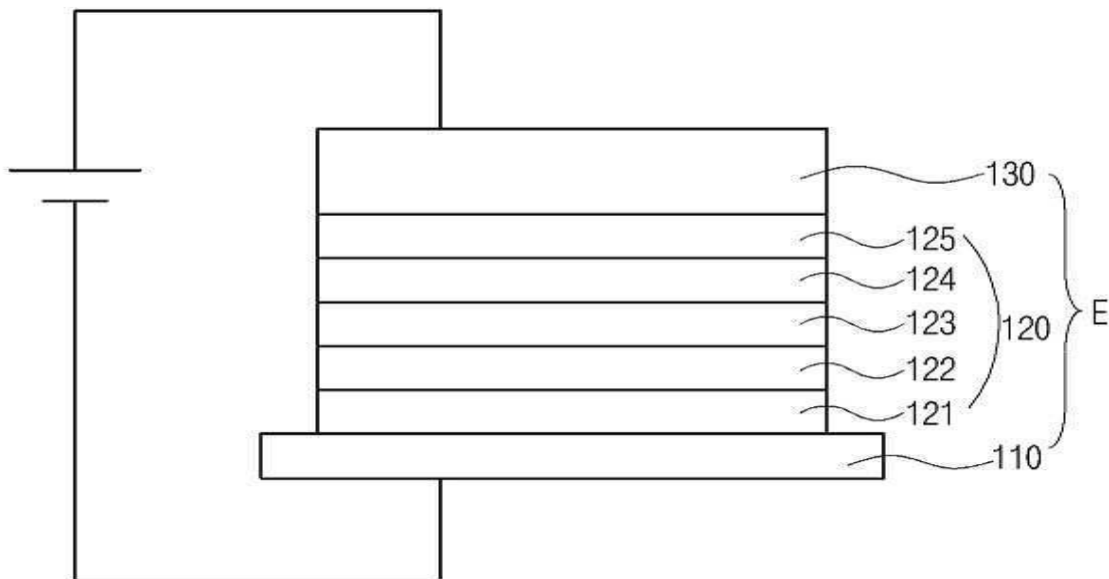
전체 청구항 수 : 총 13 항

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

(57) 요약

본 발명은, 벤조[4,5]티에노[2,3-b]퀴녹살린 전자받개 모이어티의 벤젠링에 카바졸, 페닐카바졸, 아크리딘 또는 페닐아크리딘에서 선택되는 전자주개 모이어티가 결합되는 구조의 분자식을 갖는 지연 형광 화합물을 제공한다.

대표도 - 도19



(52) CPC특허분류

C07D 403/04 (2013.01)

C07D 403/14 (2013.01)

C07D 495/04 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1011 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

C09K 2211/1037 (2013.01)

(72) 발명자

윤대위

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

신인애

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

김준연

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

명세서

청구범위

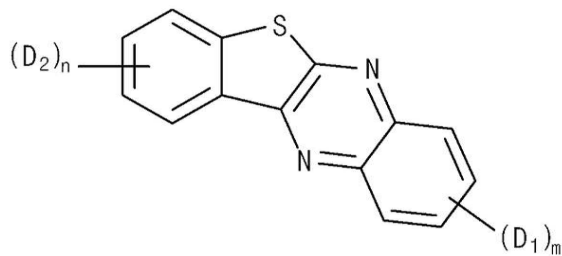
청구항 1

벤조[4,5]티에노[2,3-b]퀴놀살린 전자받개 모이어티의 벤젠링에 카바졸, 페닐카바졸, 아크리딘 또는 페닐아크리딘에서 선택되는 전자주개 모이어티가 결합되는 구조의 분자식을 갖는 지연 형광 화합물.

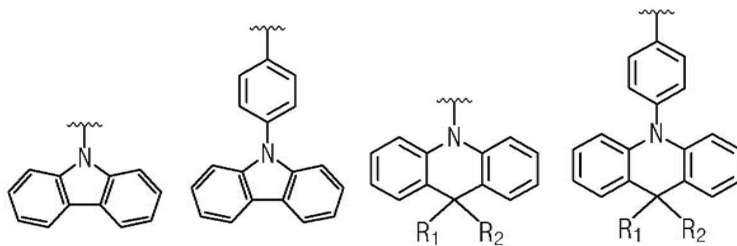
청구항 2

하기 화학식1로 표시되며, D1, D2 각각은 하기 화학식2에서 선택되고, m 및 n은 0 내지 2의 정수이며, m 또는 n 중 어느 하나는 0인 지연 형광 화합물.

[화학식1]



[화학식2]

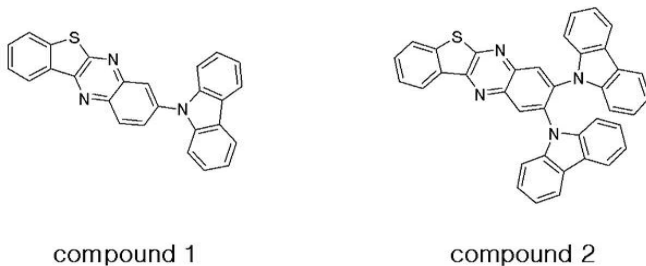


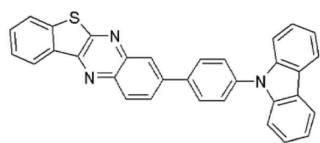
(상기 화학식2에서, R1, R2 각각은 독립적으로 C1~C10의 알킬에서 선택된다.)

청구항 3

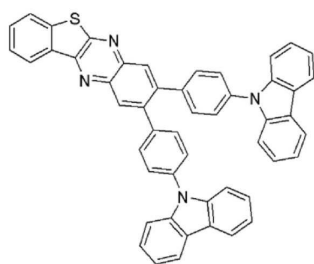
제 2 항에 있어서,

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

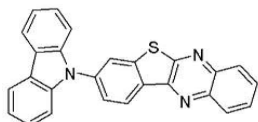




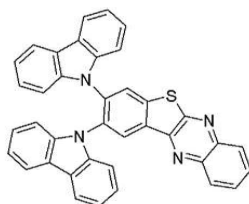
compound 3



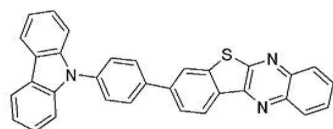
compound 4



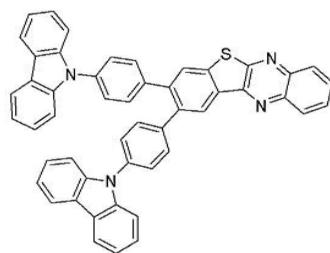
compound 5



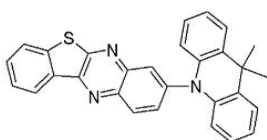
compound 6



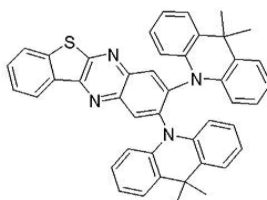
compound 7



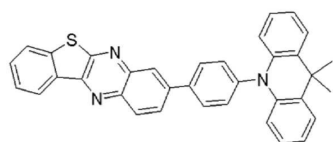
compound 8



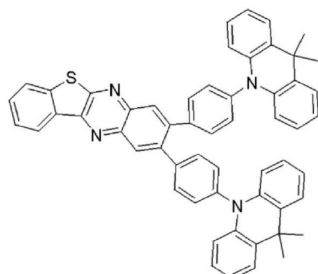
compound 9



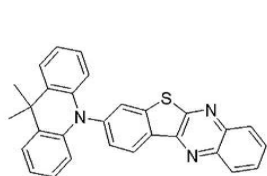
compound 10



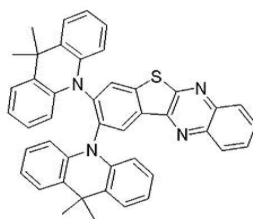
compound 11



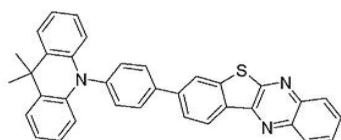
compound 12



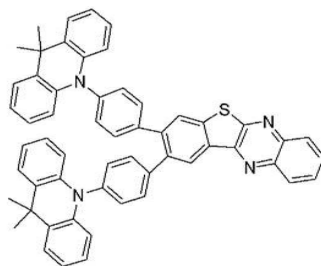
compound 13



compound 14



compound 15



compound 16

청구항 4

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,

벤조[4,5]티에노[2,3-b]퀴놀살린 전자받개 모이어티의 벤젠링에 카바졸, 페닐카바졸, 아크리딘 또는 페닐아크리딘에서 선택되는 전자주개 모이어티가 결합되는 구조의 분자식을 갖는 지연 형광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드소자.

청구항 6

제 1 전극과;

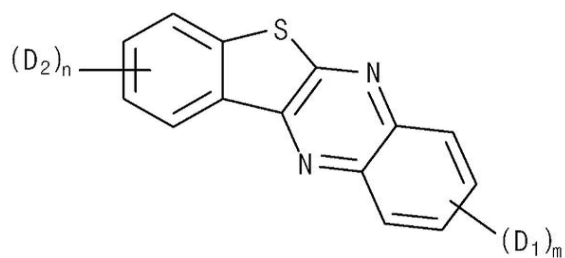
상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과;

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

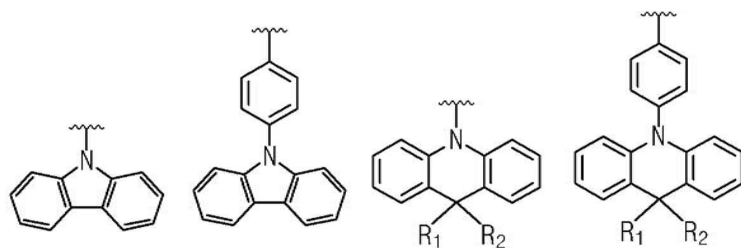
상기 유기 발광층은,

하기 화학식1로 표시되며, D1, D2 각각은 하기 화학식2에서 선택되고, m 및 n은 0 내지 2의 정수이며, m 또는 n 중 어느 하나는 0인 지연 형광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드소자.

[화학식1]



[화학식2]

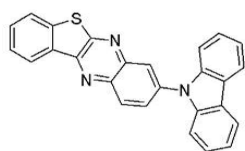


(상기 화학식2에서, R1, R2 각각은 독립적으로 C1~C10의 알킬에서 선택된다.)

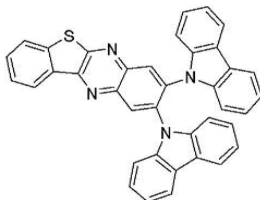
청구항 7

제 6 항에 있어서,

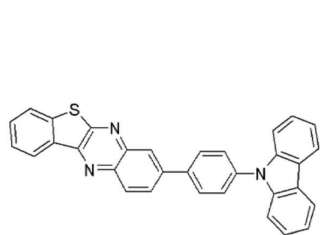
상기 지연 형광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나인 유기발광다이오드소자.



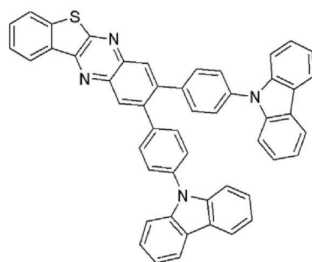
compound 1



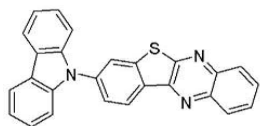
compound 2



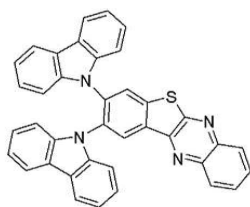
compound 3



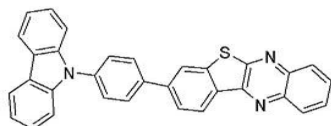
compound 4



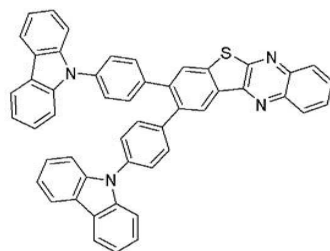
compound 5



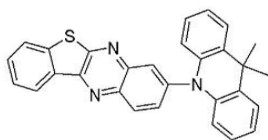
compound 6



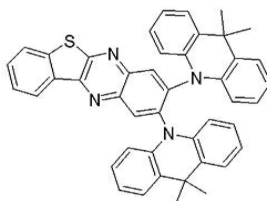
compound 7



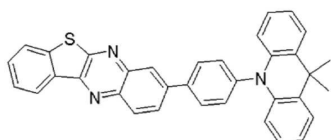
compound 8



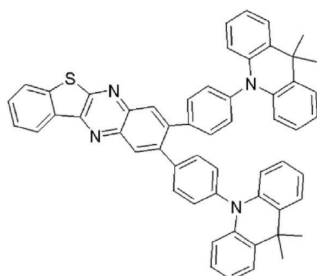
compound 9



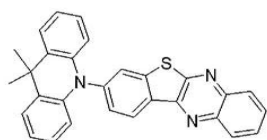
compound 10



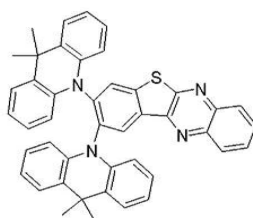
compound 11



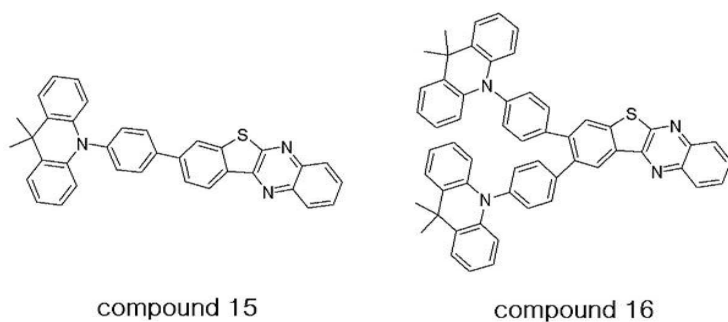
compound 12



compound 13



compound 14



청구항 8

제 5항 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($HOMO_{Host}$)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 0.5eV이하인 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), 전자수송층(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 빛의 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 전환

시키는 발광 메커니즘을 갖는 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] 따라서, 신뢰성을 만족하는 형광 물질에서, 양자 효율을 증가시킴으로써 발광효율을 증가시킬 수 있는 물질의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

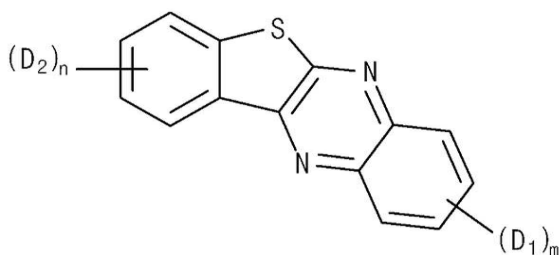
[0018] 본 발명은 형광 물질의 낮은 양자 효율 문제를 해결하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0019] 위와 같은 과제의 해결을 위해, 본 발명은, 벤조[4,5]티에노[2,3-b]퀴놀살린 전자받개 모이어티의 벤젠링에 전자주개 모이어티가 결합되는 구조의 분자식을 갖는 지연 형광 화합물을 제공한다.

[0020] 상기 전자주개 모이어티는 카바졸, 페닐카바졸, 아크리딘 또는 페닐아크리딘에서 선택될 수 있다.

[0021] 즉, 본 발명의 지연 형광 화합물은 하기 화학식을 표시되고, m 및 n은 0 내지 2의 정수이며 m 또는 n은 0이고, D1, D2 각각은 카바졸, 페닐카바졸, 아크리딘 또는 페닐아크리딘에서 선택될 수 있다.



[0022]

[0023] 또한, 본 발명은, 유기 발광층이 전술한 지연 형광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드소자 및 표시장치를 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 지연형광 화합물은, 벤조[4,5]티에노[2,3-b]퀴놀살린 전자받개(electron acceptor) 모이어티와 전자주개(electron donor) 모이어티가 결합되는 구조를 가지며, 분자 내에서 전하의 이동이 쉽게 일어나고 발광효율이 향상된다. 따라서, 본 발명의 지연 형광 화합물에서 삼중항 상태의 엑시톤이 발광에 이용되기 때문에, 지연형광 화합물의 발광 효율이 향상된다.

[0025] 특히, 강한 전자 수용 특성을 갖는 벤조[4,5]티에노[2,3-B]퀴놀살린이 전자받개 모이어티로 이용되고 분자 내에 전자받개 모이어티와 전자주개 모이어티가 포함되어, 삼중항 상태 엑시톤의 이용 효율이 증가한다.

[0026] 또한, 카바졸 또는 아크리딘이 전자주개 모이어티로 이용되어 벤조[4,5]티에노[2,3-B]퀴놀살린과 큰 이면각을 형성하기 때문에, 발광층으로부터 발광되는 빛의 레드 쉬프트(red shift) 문제를 최소화할 수 있다.

[0027] 또한, 전자주개 모이어티와 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 지연 형광(field activated delayed fluorescence) 착물이 형성되어 지연형광 화합물의 발광효율이 더욱 향상된다.

[0028] 따라서, 본 발명의 지연 형광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드소자 및 표시장치는 발광 효율이 향상되고 고품질의 영상을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 지연 형광 화합물의 발광 메커니즘을 설명하기 위한 도면이다.

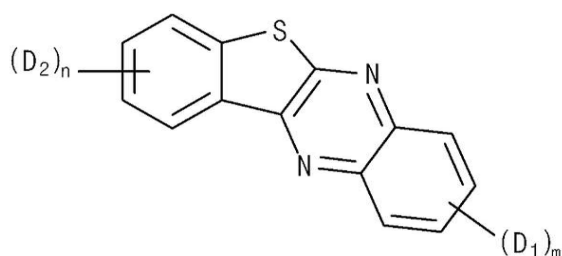
도 2a 및 도 2b 각각은 본 발명에 따른 화합물1의 HOMO와 LUMO 분포를 보여주는 도면이다.
 도 3a 및 도 3b 각각은 본 발명에 따른 화합물2의 HOMO와 LUMO 분포를 보여주는 도면이다.
 도 4a 및 도 4b 각각은 본 발명에 따른 화합물3의 HOMO와 LUMO 분포를 보여주는 도면이다.
 도 5a 및 도 5b 각각은 본 발명에 따른 화합물4의 HOMO와 LUMO 분포를 보여주는 도면이다.
 도 6a 및 도 6b 각각은 본 발명에 따른 화합물5의 HOMO와 LUMO 분포를 보여주는 도면이다.
 도 7a 및 도 7b 각각은 본 발명에 따른 화합물6의 HOMO와 LUMO 분포를 보여주는 도면이다.
 도 8a 및 도 8b 각각은 본 발명에 따른 화합물7의 HOMO와 LUMO 분포를 보여주는 도면이다.
 도 9a 및 도 9b 각각은 본 발명에 따른 화합물8의 HOMO와 LUMO 분포를 보여주는 도면이다.
 도 10a 및 도 10b 각각은 본 발명에 따른 화합물9의 HOMO와 LUMO 분포를 보여주는 도면이다.
 도 11a 및 도 11b 각각은 본 발명에 따른 화합물10의 HOMO와 LUMO 분포를 보여주는 도면이다.
 도 12a 및 도 12b 각각은 비교 화합물1의 HOMO와 LUMO 분포를 보여주는 도면이다.
 도 13a 및 도 13b 각각은 비교 화합물2의 HOMO와 LUMO 분포를 보여주는 도면이다.
 도 14a 및 도 14b 각각은 비교 화합물3의 HOMO와 LUMO 분포를 보여주는 도면이다.
 도 15a 및 도 15b 각각은 비교 화합물4의 HOMO와 LUMO 분포를 보여주는 도면이다.
 도 16a 및 도 16b 각각은 비교 화합물4의 HOMO와 LUMO 분포를 보여주는 도면이다.
 도 17a 및 도 17b 각각은 비교 화합물4의 HOMO와 LUMO 분포를 보여주는 도면이다.
 도 18a 내지 도 18c는 본 발명의 실시예에 따른 지연 형광 화합물의 지연 형광 특성을 보여주는 그래프이다.
 도 19는 본 발명의 실시예에 따른 유기발광다이오드소자의 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명은, 벤조[4,5]티에노[2,3-b]퀴놀살린 전자받개 모이어티의 벤젠링에 카바졸, 페닐카바졸, 아크리딘 또는 페닐아크리딘에서 선택되는 전자주개 모이어티가 결합되는 구조의 분자식을 갖는 지연 형광 화합물을 제공한다.

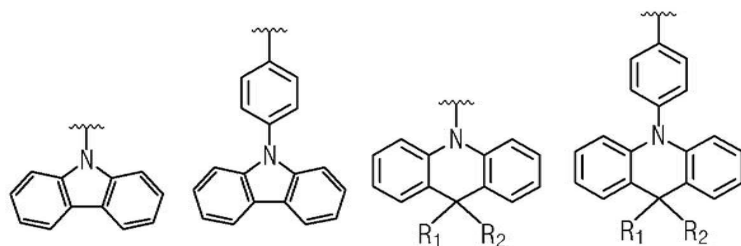
[0031] 다른 관점에서, 본 발명은, 하기 화학식1로 표시되며, D1, D2 각각은 하기 화학식2에서 선택되고, m 및 n은 0 내지 2의 정수이며, m 또는 n 중 하나는 0이고, R1, R2 각각은 독립적으로 C1~C10의 알킬에서 선택되는 지연 형광 화합물을 제공한다.

[0032] [화학식1]

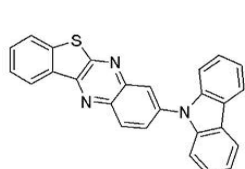


[0033]

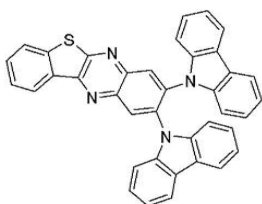
[0034] [화학식2]



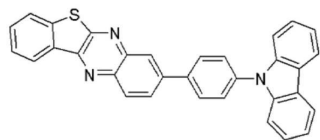
[0035]
[0036] 본 발명의 지연 형광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나일 수 있다.



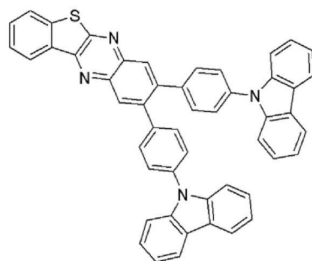
compound 1



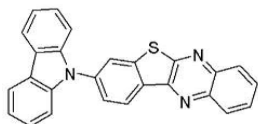
compound 2



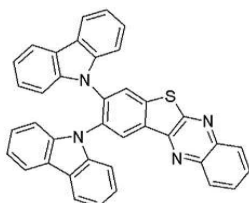
compound 3



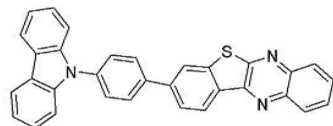
compound 4



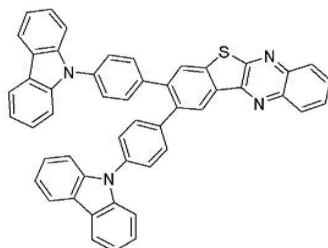
compound 5



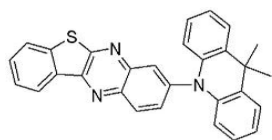
compound 6



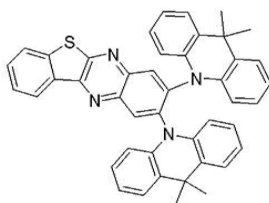
compound 7



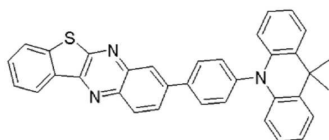
compound 8



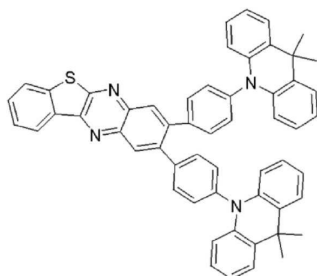
compound 9



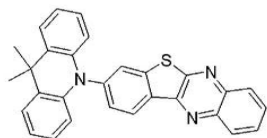
compound 10



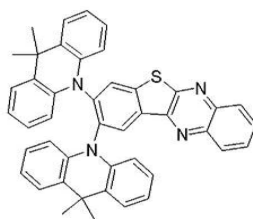
compound 11



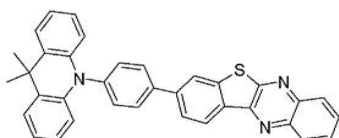
compound 12



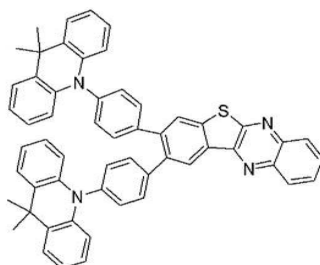
compound 13



compound 14



compound 15



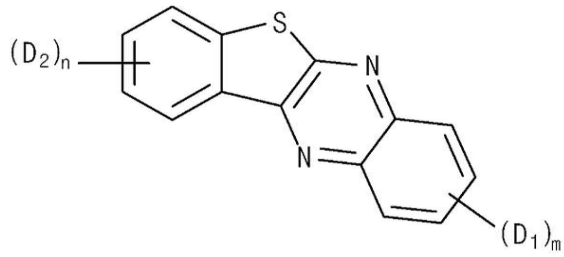
compound 16

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

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, 벤조[4,5]티에노[2,3-b]퀴놀살린 전자받개 모이어티의 벤젠링에 카바졸, 페닐카바졸, 아크리딘 또는 페닐아크리딘에서 선택되는 전자주개 모이어티가 결합되는 구조의 분자식을 갖는 지연 형광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드소자를 제공한다.

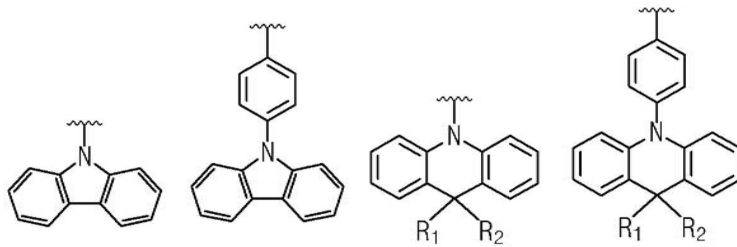
다른 관점에서, 본 발명은, 제 1 전극과, 상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과, 상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 유기 발광층을 포함하고, 상기 유기 발광층은, 하기 화학식1로 표시되며, D1, D2 각각은 하기 화학식2에서 선택되고, m 및 n은 0 내지 2의 정수이며, m 또는 n 중 어느 하나는 0이고, R1, R2 각각은 독립적으로 C1~C10의 알킬에서 선택되는 지연 형광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드소자를 제공한다.

[0048] [화학식1]



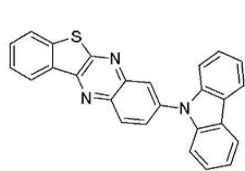
[0049]

[0050] [화학식2]

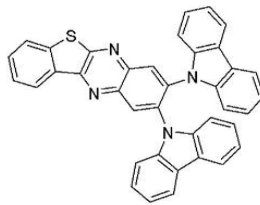


[0051]

[0052] 본 발명의 유기발광다이오드소자에 있어서, 상기 지연 형광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

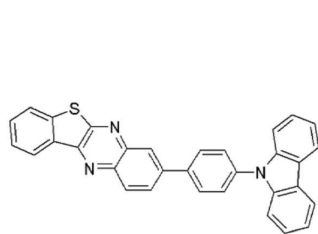


compound 1

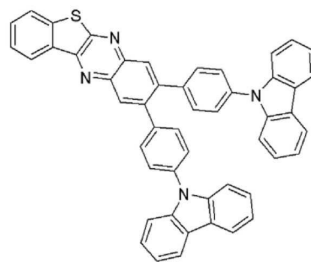


compound 2

[0053]

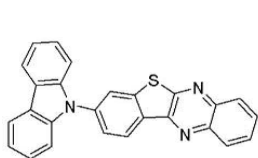


compound 3

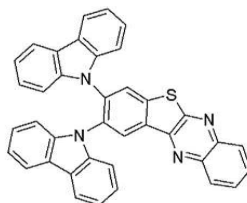


compound 4

[0054]

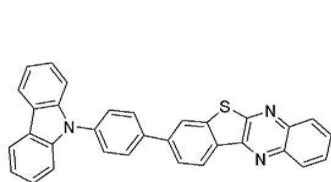


compound 5

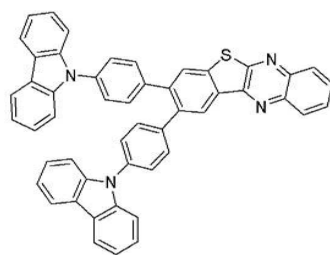


compound 6

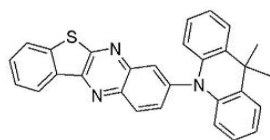
[0055]



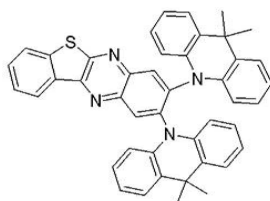
compound 7



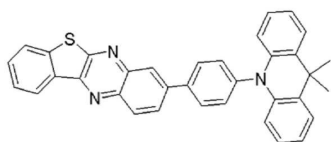
compound 8



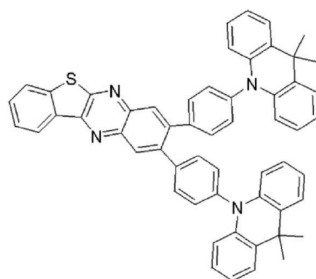
compound 9



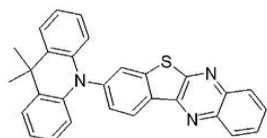
compound 10



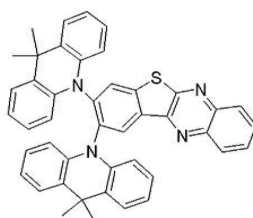
compound 11



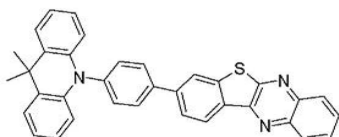
compound 12



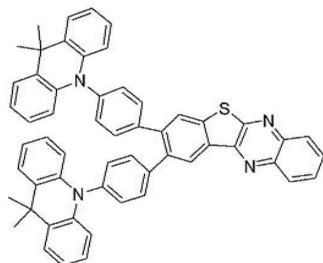
compound 13



compound 14



compound 15



compound 16

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

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

[0063] 본 발명의 유기발광다이오드소자에 있어서, 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 0.5eV이하일 수 있다.

[0064] 본 발명의 유기발광다이오드소자에 있어서, 상기 지연 형광 화합물은 호스트로 이용되고, 상기 유기 발광층은 도펀트를 더 포함할 수 있다.

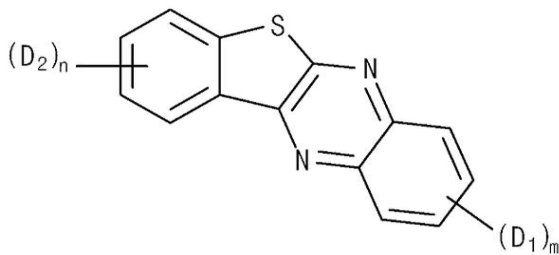
[0065] 본 발명의 유기발광다이오드소자에 있어서, 상기 지연 형광 화합물은 제 1 도펀트로 이용되고, 상기 유기 발광층은 호스트 및 제 2 도펀트를 더 포함하며, 상기 제 1 도펀트의 제 1 삼중항 에너지는 상기 호스트의 제 2 삼중항 에너지보다 작고 상기 제 2 도펀트의 제 3 삼중항 에너지보다 클 수 있다.

[0066] 또 다른 관점에서, 본 발명은, 기관과, 상기 기관 상에 위치하는 전술한 유기발광다이오드소자와, 상기 유기발광다이오드소자를 덮는 인캡슐레이션 필름과, 상기 인캡슐레이션 필름 상의 커버 윈도우를 포함하는 표시장치를 제공한다.

[0067] 이하, 본 발명의 실시예에 따른 지연 형광 화합물의 구조 및 그 합성예와, 이를 이용한 유기발광다이오드소자에 대해 설명한다.

[0068] 본 발명의 실시예에 따른 지연 형광 화합물은, 벤조[4,5]티에노[2,3-b]퀴녹살린(benzo[4,5]thieno[2,3-b]quinoxaline) 전자받개(electron acceptor) 모이어티와 전자주개(electron donor) 모이어티가 결합되는 구조의 분자식을 가지며, 아래 화학식1로 표시된다.

[0069] [화학식1]

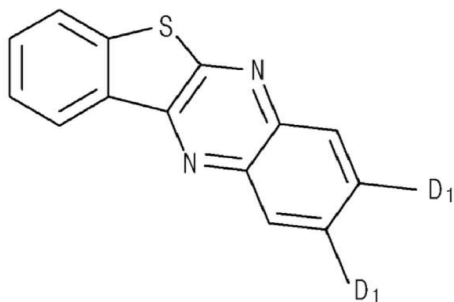


[0070]

[0071] 즉, 전자주개 모이어티인 D1, D2가 벤조[4,5]티에노[2,3-b]퀴녹살린의 벤젠 링에 결합되는 구조를 갖는다.

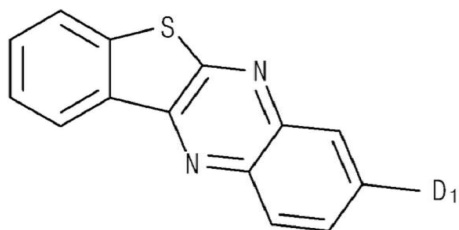
[0072] 이때, m 및 n은 0 내지 2의 정수이며, m 또는 n 중 어느 하나는 0이다. 즉, 아래 화학식2-1에서와 같이 벤조[4,5]티에노[2,3-b]퀴녹살린의 퀴녹살린 부분의 벤젠링 2,3번 위치에 전자주개 모이어티 D1이 결합된 구조를 갖거나, 아래 화학식2-2에서와 같이 벤조[4,5]티에노[2,3-b]퀴녹살린의 퀴녹살린 부분의 벤젠링 2번 위치에 전자주개 모이어티 D1이 결합된 구조를 가질 수 있다. 또한, 아래 화학식2-3에서와 같이 벤조[4,5]티에노[2,3-b]퀴녹살린의 벤조티오펜(benzothiophene) 부분의 벤젠링 2,3번 위치에 전자주개 모이어티 D2가 결합된 구조를 갖거나, 아래 화학식2-4에서와 같이 벤조[4,5]티에노[2,3-b]퀴녹살린의 벤조티오펜 부분의 벤젠링 2번 위치에 전자주개 모이어티 D2가 결합된 구조를 가질 수 있다.

[0073] [화학식2-1]



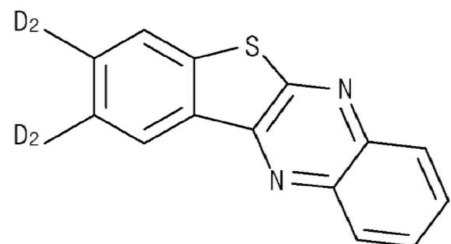
[0074]

[0075] [화학식2-2]



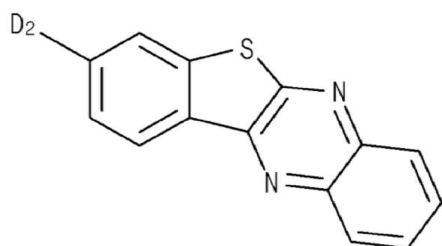
[0076]

[0077] [화학식2-3]



[0078]

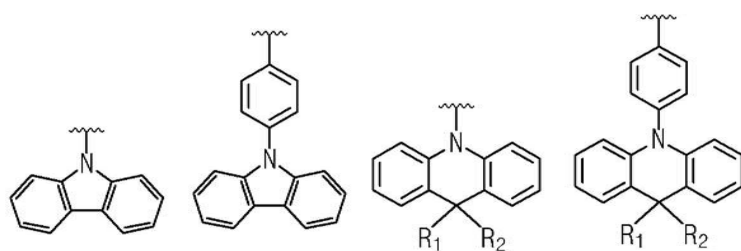
[0079] [화학식2-4]



[0080]

[0081] 상기 화학식1에서, 전자주개 모이어티인 D1, D2 각각은 카바졸(carbazole), 페닐카바졸(phenylcarbazole), 아크리딘(acridine) 또는 페닐아크리딘(phenylacridine)에서 선택된다. 예를 들어, 전자주개 모이어티인 D1, D2 각각은 하기 화학식3에 표시된 물질로부터 선택될 수 있다.

[0082] [화학식3]



[0083]

[0084] 상기 화학식3에서, R1, R2 각각은 독립적으로 C1~C10의 알킬일 수 있다.

[0086] 이와 같은 지연 형광 화합물은, 벤조[4,5]티에노[2,3-b]퀴놀살린 전자받개 모이어티와 전자주개 모이어티가 결합되는 구조를 가지며, 분자 내에서 전하의 이동이 쉽게 일어나고 발광효율이 향상된다.

[0087] 즉, 본 발명의 지연 형광 화합물은 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티를 모두 포함함으로써, 분자 내에서 전하의 이동이 쉽게 일어나고 발광 효율이 향상된다. 또한, 삼중항 상태의 엑시톤이 발광에 이용되기 때문에, 지연 형광 화합물의 발광 효율이 향상된다.

[0088] 특히, 강한 전자 수용 특성을 갖는 벤조[4,5]티에노[2,3-B]퀴놀살린이 전자받개 모이어티로 이용되고 분자 내에 전자받개 모이어티와 전자주개 모이어티가 포함되어, 삼중항 상태 엑시톤의 이용 효율이 증가한다. 또한, 카바

줄 또는 아크리딘이 전자주개 모이어티로 이용되어 벤조[4,5]티에노[2,3-B]퀴놀살린과 큰 이면각을 형성하기 때문에, 발광층으로부터 발광되는 빛의 레드 쉬프트(red shift) 문제를 최소화할 수 있다.

[0089] 또한, 전자주개 모이어티와 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.

[0090] 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.

[0091] 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.

[0092] 종래 형광 물질은 HOMO와 LUMO가 분자 전체에 퍼져 있기 때문에 단일항상태와 삼중항 상태 사이의 상호 전환이 불가능하다. (selection rule, 선택 규칙)

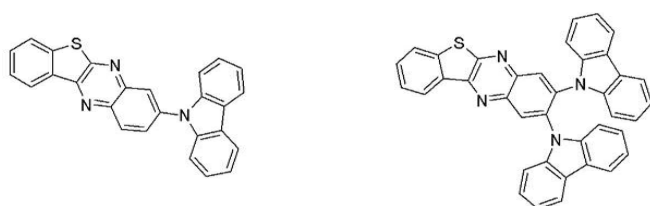
[0093] 그러나, 본 발명에서와 같은 FADF 화합물에서는, 분자 내 HOMO와 LUMO 겹침이 적기 때문에, HOMO와 LUMO 사이의 상호작용이 작다. 따라서, 전자의 스핀 상태 변화가 다른 전자에 영향을 미치지 않게 되고, 선택 규칙을 따르지 않는 새로운 전하 이동 밴드(charge transfer band)가 형성된다.

[0094] 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 단일항 상태(S_1)에서 중간 상태(I_1)으로 전이가 가능해지고, 삼중항 여기자가 발광에 참여하게 된다.

[0095] 유기발광다이오드소자가 구동되면, 전계에 의해 25%의 단일항 상태(S_1) 여기자와 75%의 삼중항 상태(T_1) 여기자가 중간 상태(I_1)로 계간 전이를 일으키고 바닥 상태(S_0)로 떨어지면서 발광이 일어나기 때문에 내부 양자 효율은 이론적으로 100%가 된다.

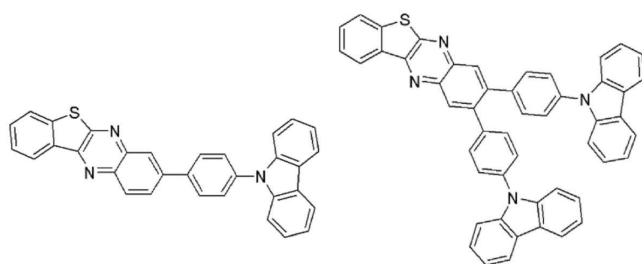
[0096] 예를 들어, 화학식1의 지연 형광 화합물은 하기 화학식4의 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

[0097] [화학식4]



compound 1

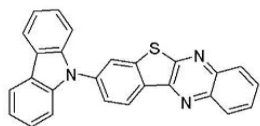
compound 2



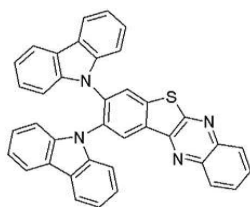
compound 3

compound 4

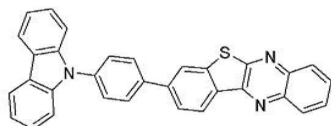
[0099]



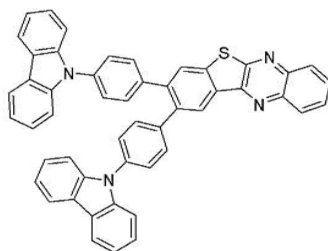
compound 5



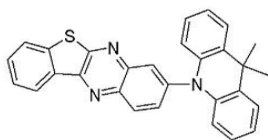
compound 6



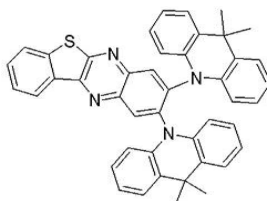
compound 7



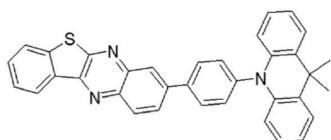
compound 8



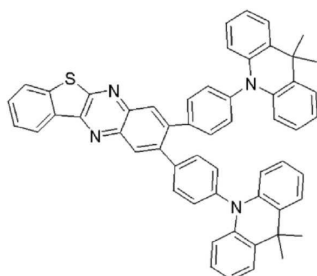
compound 9



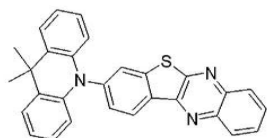
compound 10



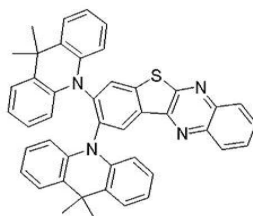
compound 11



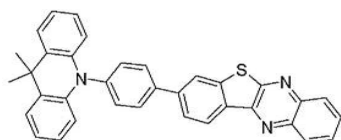
compound 12



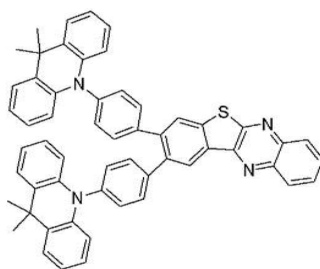
compound 13



compound 14



compound 15



compound 16

본 발명의 지연 형광 화합물은, 전자받개 모이어티로서 벤조[4,5]티에노[2,3-b]퀴놀살린을 포함하며 카바졸(carbazole), 페닐카바졸(phenylcarbazole), 아크리딘(acridine) 또는 페닐아크리딘(phenylacridine)인 전자주개 모이어티를 포함하기 때문에, 삼중항 상태 엑시톤의 발광 효율이 증가하고 색감이 향상된다.

도 2a 내지 도 17b는 상기 화학식4의 화합물1 내지 16의 HOMO, LUMO 분포를 보여주는 도면이며, 이들 화합물의 HOMO, LUMO, 밴드갭 에너지를 표1에 기재하였다.

표 1

	HOMO	LUMO	Band gap
Com1	-5.45	-1.62	3.83
Com2	-5.45	-1.65	3.80
Com3	-5.37	-1.55	3.82
Com4	-5.36	-1.53	3.83
Com5	-5.49	-1.42	4.07
Com6	-5.43	-1.52	3.91
Com7	-5.40	-1.35	4.05
Com8	-5.36	-1.54	3.82
Com9	-5.35	-1.63	3.72
Com10	-5.38	-1.67	3.71
Com11	-5.29	-1.52	3.77
Com12	-5.27	-1.50	3.77
Com13	-5.41	-1.44	3.97
Com14	-5.39	-1.54	3.85
Com15	-5.35	-1.30	4.05
Com16	-5.39	-1.51	3.88

도 2a 내지 도 17b와 표1에서 보여지는 바와 같이, 본 발명의 지연 형광 화합물에서는, HOMO와 LUMO의 분리가 잘 일어나고 3.5eV 이상의 에너지 밴드갭을 갖는다. 따라서, 삼중항 상태 엑시톤이 발광에 참여하는 FADF 화합물이 되고, 딥 블루 빛을 발광하게 된다.

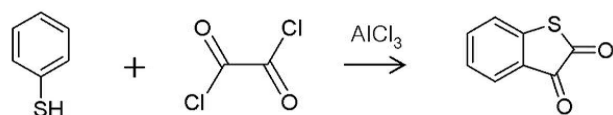
이하에서는, 본 발명에 실시예에 따른 지연 형광 화합물의 합성예를 설명한다.

-합성예-

1. 화합물1의 합성

(1) 화합물C의 합성

[0114] [반응식1-1]



A

B

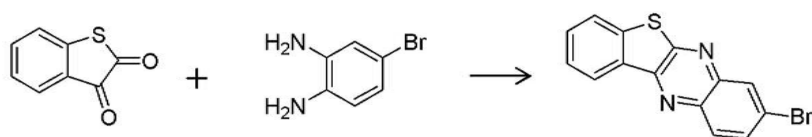
C

[0115]

[0116] 질소 환경 하(N₂ purging)에서, 화합물A를 diethyl ether에 넣고 녹인 후, 0℃에서 1.2 당량의 화합물 B(dissolved in MC)를 천천히 떨어뜨렸다. 상온에서 3시간 교반 후, 3당량의 aluminum chloride를 0℃에서 천천히 떨어뜨렸다. 12시간 동안 교반 후, HCl 1M 용액을 천천히 넣어 반응을 종료시키고 추출하였다. Hexane 을 이용한 숏-컬럼(short-column)을 통해 하얀 고체 상태의 화합물C를 얻었다.

[0117] (2) 화합물E의 합성

[0118] [반응식1-2]



C

D

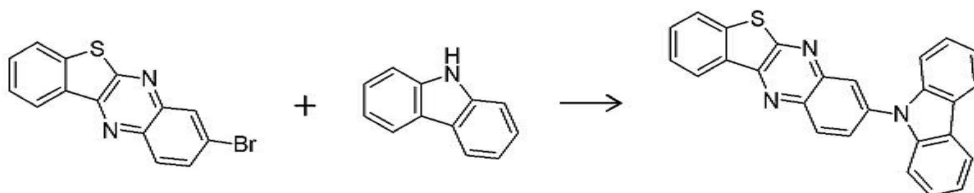
E

[0119]

[0120] 질소 환경 하(N₂ purging)에서, 화합물C, 1.5 당량의 화합물D를 acetic acid에 넣고 90℃에서 교반시켰다. 16 시간 후 물을 넣어 반응을 종료시키고 추출하였다. MC와 hexane을 이용하여 침전시킴으로써, 하얀 고체 상태의 화합물E를 얻었다.

[0121] (3) 화합물1의 합성

[0122] [반응식1-3]



E

F

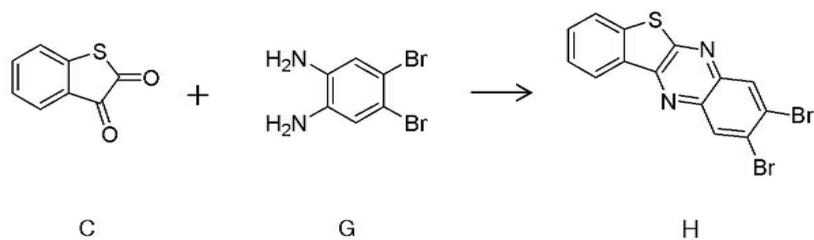
[0123]

[0124] 질소 환경 하(N₂ purging)에서, 화합물E, 1.2 당량의 화합물F, 1.0 당량의 CuI, 3.5 당량의 diaminocyclohexane, 4.0 당량의 potassium phosphate를 1,4-dioxane에 넣고 90℃ oil bath에서 교반시켰다. 14 시간 후 반응물에 물을 넣고 추출하였다. Hexane:MC(9:1)의 전개 용매를 이용한 컬럼을 통해 하얀 고체 상태의 화합물1을 얻었다.

[0125] 2. 화합물2의 합성

[0126] (1) 화합물H의 합성

[0127] [반응식2-1]

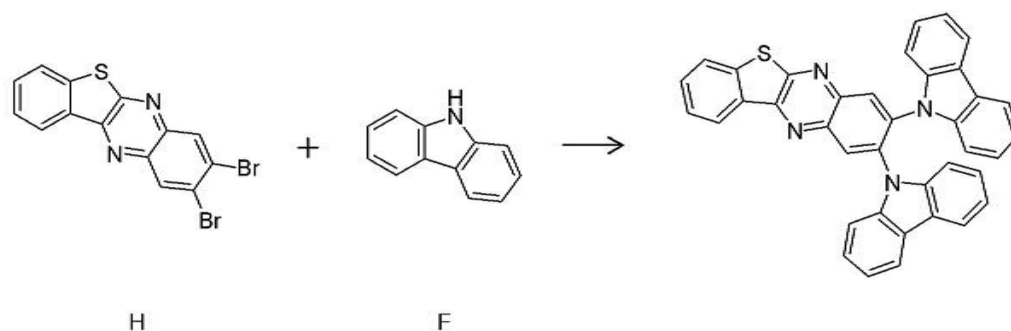


[0128]

[0129] 질소 환경 하(N_2 purging)에서, 화합물C, 1.5 당량의 화합물G를 acetic acid에 넣고 90°C 에서 교반시켰다. 16 시간 후 물을 넣어 반응을 종료시키고 추출하였다. MC와 hexane을 이용해 침전시킴으로써, 하얀 고체 상태의 화합물H를 얻었다.

[0130] (2) 화합물2의 합성

[0131] [반응식2-2]

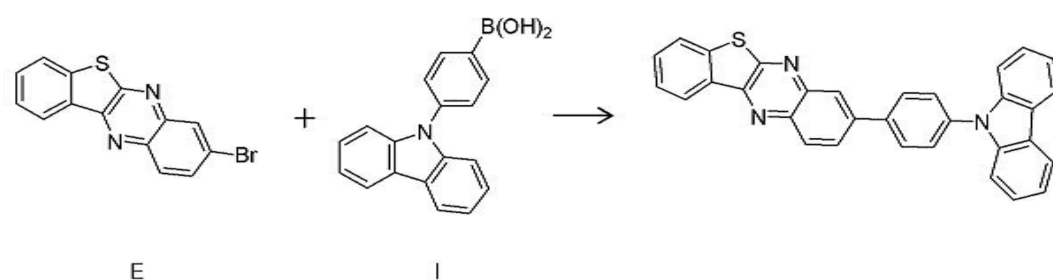


[0132]

[0133] 질소 환경 하(N_2 purging)에서, 화합물H, 2.3 당량의 화합물F, 1.0 당량의 CuI, 3.5 당량의 diaminocyclohexane, 4.0 당량의 potassium phosphate를 1,4-dioxane에 넣고 90°C oil bath에서 교반시켰다. 18 시간 후 반응물에 물을 넣고 추출하였다. Hexane:MC(3:1)의 전개 용매를 이용한 컬럼을 통해 하얀 고체 상태의 화합물2를 얻었다.

[0134] 3. 화합물3의 합성

[0135] [반응식3]

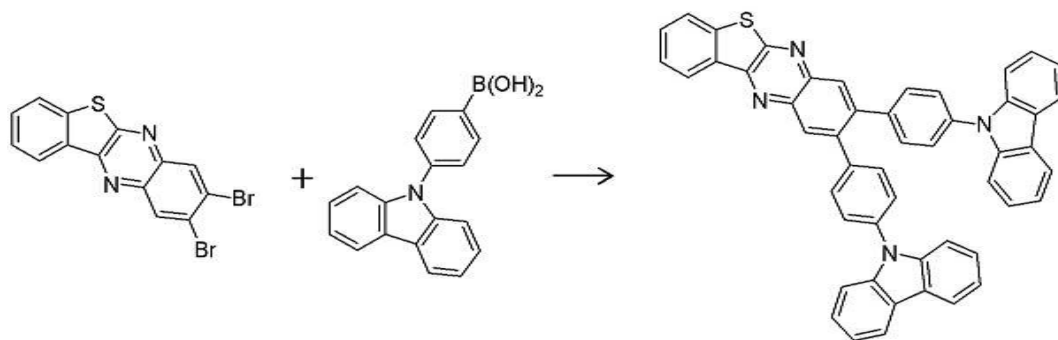


[0136]

[0137] 질소 환경 하(N_2 purging)에서, 화합물E, 1.3 당량의 화합물I, 0.05 당량의 Pd(0), 4.0 당량의 potassium carbonate를 toluene에 넣고 80°C oil bath에서 교반시켰다. 12 시간 후 반응물에 물을 넣고 추출하였다. Hexane:MC (4:1)의 전개 용매를 이용한 컬럼을 통해 하얀 고체 상태의 화합물3을 얻었다.

[0138] 4. 화합물4의 합성

[0139] [반응식4]



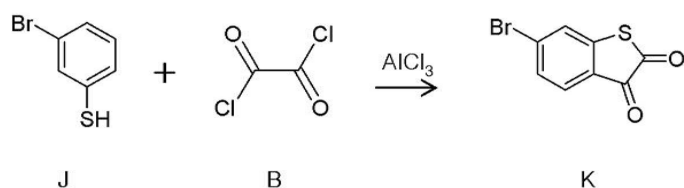
[0140]

[0141] 질소 환경 하(N₂ purging)에서, 화합물h, 2.3 당량의 화합물I, 0.05 당량의 Pd(0), 4.0 당량의 potassium carbonate를 toluene에 넣고 80℃ oil bath에서 교반시켰다. 16 시간 후 반응물에 물을 넣고 추출하였다. Hexane:EA(4:1)의 전개 용매를 이용한 컬럼을 통해 하얀 고체 상태의 화합물4를 얻었다.

[0142] 5. 화합물5의 합성

[0143] (1) 화합물K의 합성

[0144] [반응식5-1]

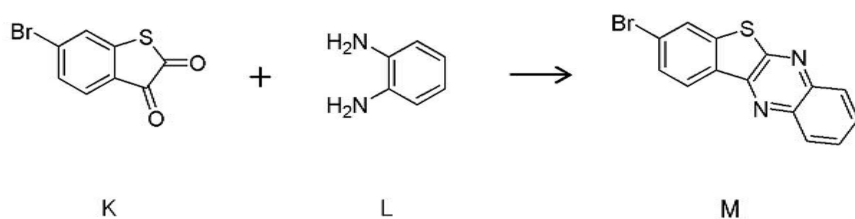


[0145]

[0146] 질소 환경 하(N₂ purging)에서, 화합물J를 diethyl ether에 넣고 녹인 후, 0℃에서 1.2 당량의 화합물 B(dissolved in MC)를 천천히 떨어뜨렸다. 상온에서 3시간 교반 후, 3당량의 aluminum chloride를 0℃에서 천천히 떨어뜨렸다. 12시간 동안 교반 후, HCl 1M 용액을 천천히 넣어 반응을 종료 시키고 추출하였다. Hexane을 이용한 숏-컬럼을 통해 하얀 고체 상태의 화합물K를 얻었다.

[0147] (2) 화합물M의 합성

[0148] [반응식5-2]

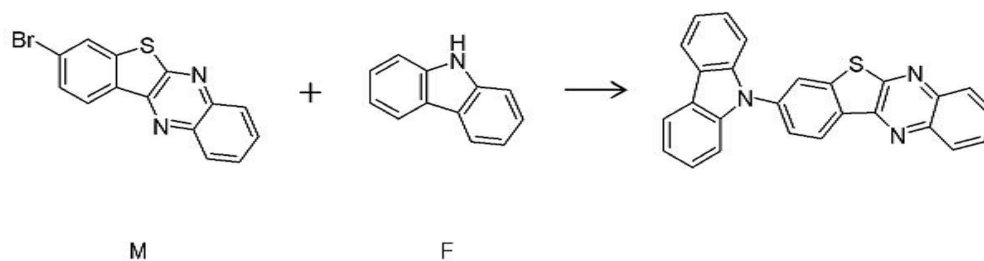


[0149]

[0150] 질소 환경 하(N₂ purging)에서, 화합물K, 1.5 당량의 화합물L을 acetic acid에 넣고 90℃에서 교반시켰다. 16 시간 후 물을 넣어 반응을 종료시키고 추출하였다. MC와 hexane을 이용하여 침전시킴으로써, 하얀 고체 상태의 화합물M을 얻었다.

[0151] (3) 화합물5의 합성

[0152] [반응식5-3]



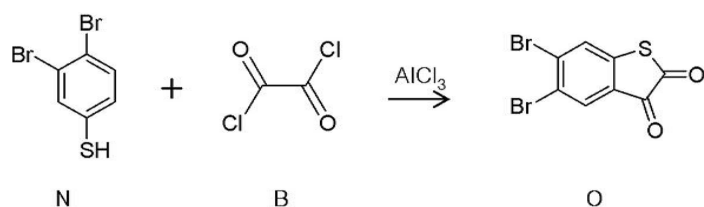
[0153]

[0154] 질소 환경 하(N₂ purging)에서, 화합물M, 1.2 당량의 화합물F, 1.0 당량의 CuI, 3.5 당량의 diaminocyclohexane, 4.0 당량의 potassium phosphate를 1,4-dioxane에 넣고 90℃ oil bath에서 교반시켰다. 12 시간 후 반응물에 물을 넣고 추출하였다. Hexane:MC(5:1)의 전계 용매를 이용한 컬럼을 통해 하얀 고체 상태의 화합물5를 얻었다.

[0155] 6. 화합물6의 합성

[0156] (1) 화합물0의 합성

[0157] [반응식6-1]

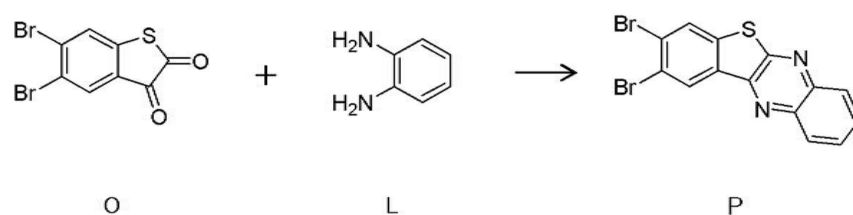


[0158]

[0159] 질소 환경 하(N_2 purging)에서, 화합물N을 diethyl ether에 넣고 녹인 후, 0℃에서 1.2 당량의 화합물 B(dissolved in MC)를 천천히 떨어뜨렸다. 상온에서 3시간 교반 후, 3당량의 aluminum chloride를 0℃에서 천천히 떨어뜨렸다. 12시간 동안 교반 후, HCl 1M 용액을 천천히 넣어 반응을 종료시키고 추출하였다. Hexane 을 이용한 솟-컬럼을 통해 하얀 고체 상태의 화합물O를 얻었다.

[0160] (2) 화합물P의 합성

[0161] [반응식6-2]

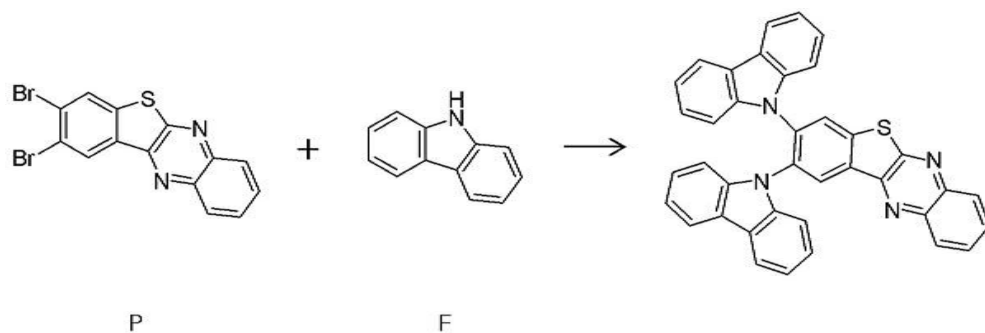


[0162]

[0163] 질소 환경 하(N₂ purging)에서, 화합물0, 1.5 당량의 화합물L을 acetic acid에 넣고 90℃에서 교반시켰다. 16 시간 후 물을 넣어 반응을 종료시키고 추출하였다. MC와 hexane을 이용하여 침전시킴으로써, 하얀 고체 상태의 화합물P를 얻었다.

[0164] (3) 화합물6의 합성

[0165] [반응식6-3]

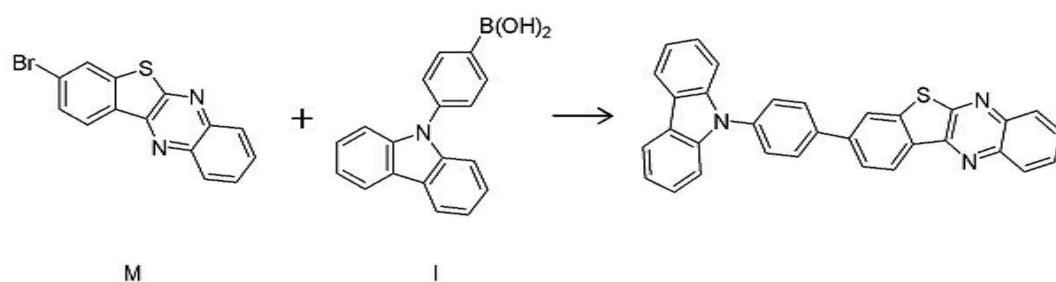


[0166]

[0167] 질소 환경 하(N_2 purging)에서, 화합물P, 2.3 당량의 화합물F, 1.0 당량의 CuI, 3.5 당량의 diaminocyclohexane, 4.0 당량의 potassium phosphate를 1,4-dioxane에 넣고 90°C oil bath에서 교반시켰다. 18 시간 후 반응물에 물을 넣고 추출하였다. Hexane:MC(3:2)의 전개 용매를 이용한 컬럼을 통해 하얀 고체 상태의 화합물6을 얻었다.

[0168] 7. 화합물7의 합성

[0169] [반응식7]

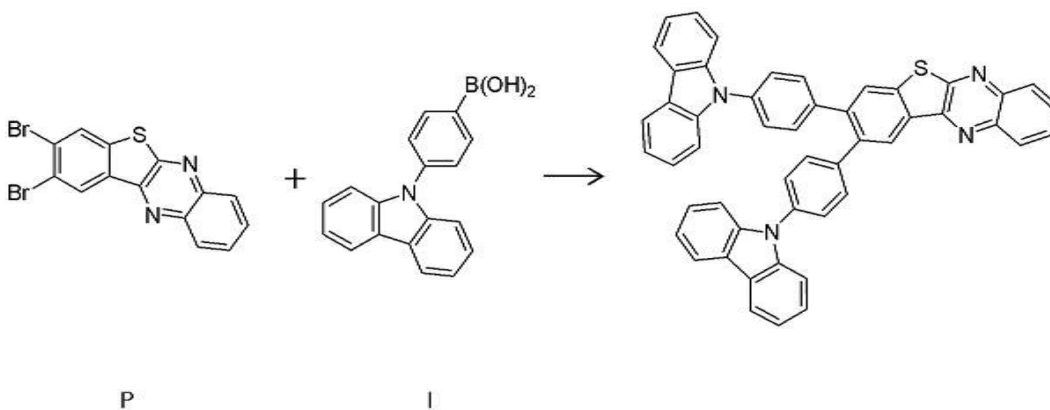


[0170]

[0171] 질소 환경 하(N_2 purging)에서, 화합물M, 1.3 당량의 화합물I, 0.05 당량의 Pd(0), 4.0 당량의 potassium carbonate를 toluene에 넣고 80°C oil bath에서 교반시켰다. 13 시간 후 반응물에 물을 넣고 추출하였다. Hexane:MC (4:1)의 전개 용매를 이용한 컬럼을 통해 하얀 고체 상태의 화합물7을 얻었다.

[0172] 8. 화합물8의 합성

[0173] [반응식8]



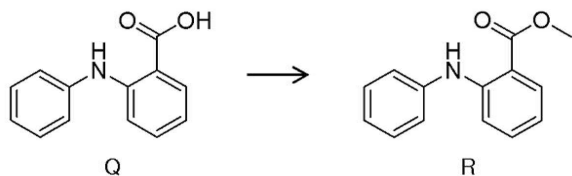
[0174]

[0175] 질소 환경 하(N_2 purging)에서, 화합물P, 2.3 당량의 화합물I, 0.05 당량의 Pd(0), 4.0 당량의 potassium carbonate를 toluene에 넣고 80°C oil bath에서 교반시켰다. 20 시간 후 반응물에 물을 넣고 추출하였다. Hexane:EA(3:1)의 전개 용매를 이용한 컬럼을 통해 하얀 고체 상태의 화합물8을 얻었다.

[0176] 9. 화합물9의 합성

[0177] (1) 화합물R의 합성

[0178] [반응식9-1]

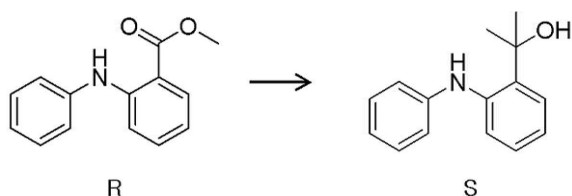


[0179]

[0180] 화합물Q(46.9 mmol)를 메탄올 용매에 혼합한 후 질소 분위기 하에 교반시켰다. 0℃에서 10 분간 추가로 교반한 뒤, thionyl chloride(21.2 mmol)를 천천히 떨어뜨렸다. 혼합 용액을 90℃에서 12 시간 이상 교반시켰다. 반응 종료 후 용매를 제거하고 증류수와 에틸아세테이트를 투입하여 추출하였다. 추출한 유기층에서 마그네슘설페이트를 이용하여 수분을 제거하였다. 남은 용매를 제거한 후, 헥산과 에틸아세테이트를 이용한 컬럼크로마토그래피를 통해 습식 정제함으로써, 짙은 노란색의 액체 상태 화합물R을 얻었다.

[0181] (2) 화합물S의 합성

[0182] [반응식9-2]

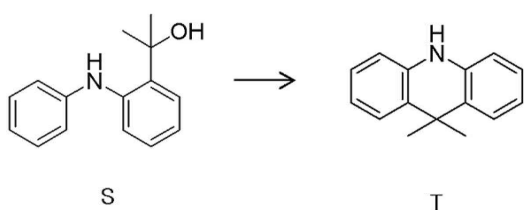


[0183]

[0184] 화합물R(38.1 mmol)를 질소 분위기에서 테트라하이드로푸란 용매에 교반시킨 후, 메틸 마그네슘 브로마이드(4.6 당량)를 천천히 떨어뜨렸다. 실온에서 12시간 이상 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, 증류수를 천천히 투입하고 에틸아세테이트를 이용하여 추출하였다. 유기층에서 마그네슘설페이트를 이용하여 수분을 제거하고, 남은 용매를 제거하였다. 헥산과 에틸아세테이트를 이용하여 컬럼크로마토그래피 습식정제함으로써, 노란색 액체 상태의 화합물S를 얻었다.

[0185] (3) 화합물T의 합성

[0186] [반응식9-3]

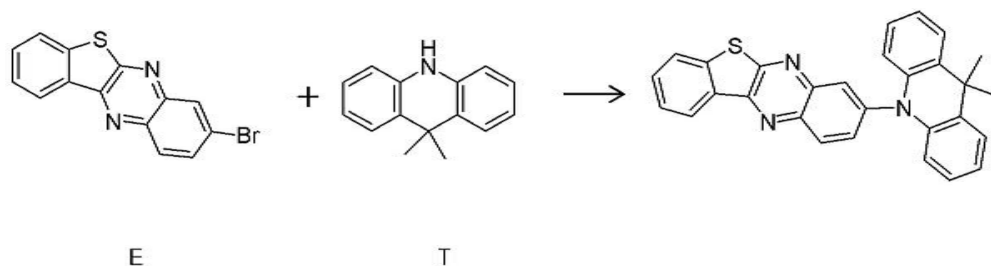


[0187]

[0188] 화합물S(33.1 mmol)를 과량의 인산(160 ml) 용매와 실온에서 교반시켰다. 16시간 이상 교반 후 200-250 ml의 증류수를 천천히 투입하였다. 이후, 0.5-1 시간 교반하고 석출된 고체를 여과하였다. 여과된 고체를 수산화나트륨 수용액과 다이클로로메탄 용매를 이용하여 추출하고, 유기층에서 마그네슘설페이트를 이용하여 수분제거하였다. 남은 유기 용매를 제거하여 흰색 고체 상태의 화합물T를 얻었다.

[0189] (4) 화합물9의 합성

[0190] [반응식9-4]

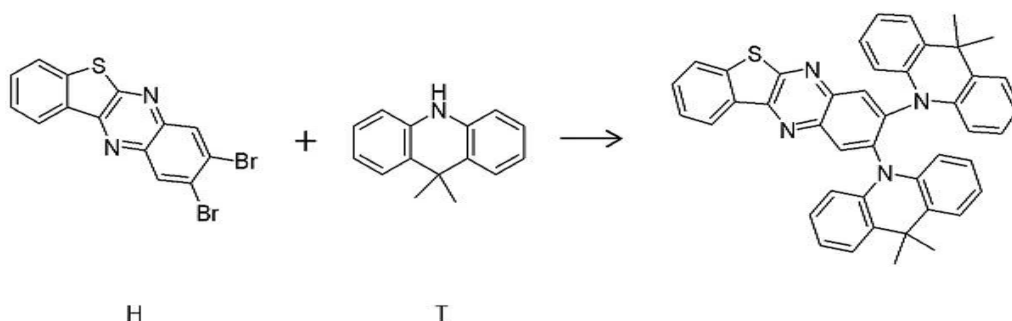


[0191]

[0192] 질소 환경 하(N_2 purging)에서, 화합물E, 1.2 당량의 화합물T, 1.0 당량의 CuI, 3.5 당량의 diaminocyclohexane, 4.0 당량의 potassium phosphate를 1,4-dioxane에 넣고 90℃ oil bath에서 교반시켰다. 16 시간 후, 반응물에 물을 넣고 추출하였다. Hexane:MC(3:1)의 전개 용매를 이용한 컬럼을 통해 하얀 고체 상태의 화합물9를 얻었다.

[0193] 10. 화합물10의 합성

[0194] [반응식10]



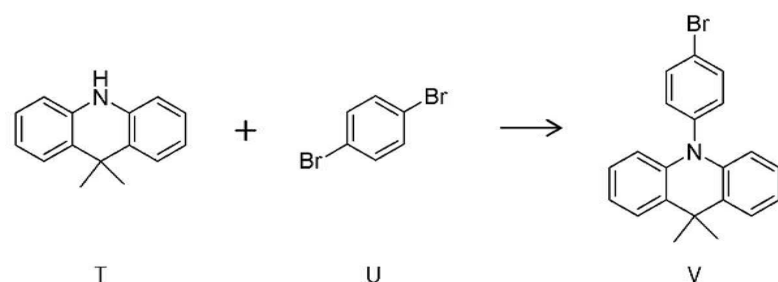
[0195]

[0196] 질소 환경 하(N_2 purging)에서, 화합물H, 2.2 당량의 화합물T, 1.0 당량의 CuI, 3.5 당량의 diaminocyclohexane, 4.0 당량의 potassium phosphate를 1,4-dioxane에 넣고 90℃ oil bath에서 교반시켰다. 18 시간 후 반응물에 물을 넣고 추출하였다. Hexane:MC(1:1)의 전개 용매를 이용한 컬럼을 통해 하얀 고체 상태의 화합물10을 얻었다.

[0197] 11. 화합물11의 합성

[0198] (1) 화합물V의 합성

[0199] [반응식11-1]

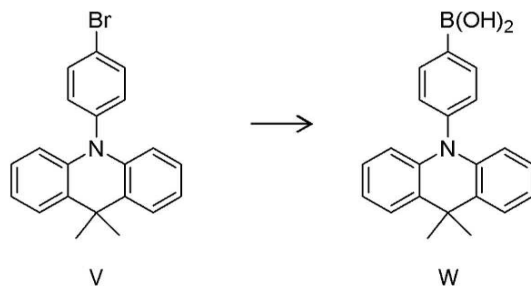


[0200]

[0201] 질소 환경 하(N_2 purging)에서, 화합물T, 0.8 당량의 화합물U, 1.0 당량의 CuI, 3.5 당량의 diaminocyclohexane, 4.0 당량의 potassium phosphate를 1,4-dioxane에 넣고 90℃ oil bath에서 교반시켰다. 11 시간 후 반응물에 물을 넣고 추출하였다. Hexane:MC(9:1)의 전개 용매를 이용한 컬럼을 통해 하얀 고체 상태의 화합물V를 얻었다.

[0202] (2) 화합물W의 합성

[0203] [반응식11-2]

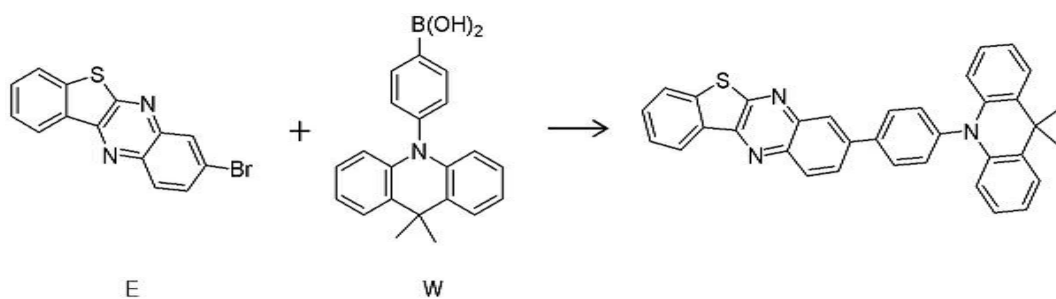


[0204]

[0205] 질소 환경 하(N₂ purging)에서, 화합물V, 1.5 당량의 Bu-Li을 ether에 넣고 -78℃에서 교반시켰다. 4시간 반응 후, 1.2 당량의 triethyl borate를 넣고 -78℃에서 30분간 교반시켰다. Dry ice bath를 제거하여 반응 온도를 상온으로 올려주었다. 14시간 반응 후, HCl(in DI water) 30ml를 넣고 유기 용매를 제거하였다. 유기용매가 모두 제거된 후, 물에 침전된 고체를 여과함으로써 하얀 고체 상태의 화합물W를 얻었다.

[0206] (3) 화합물11의 합성

[0207] [반응식11-3]

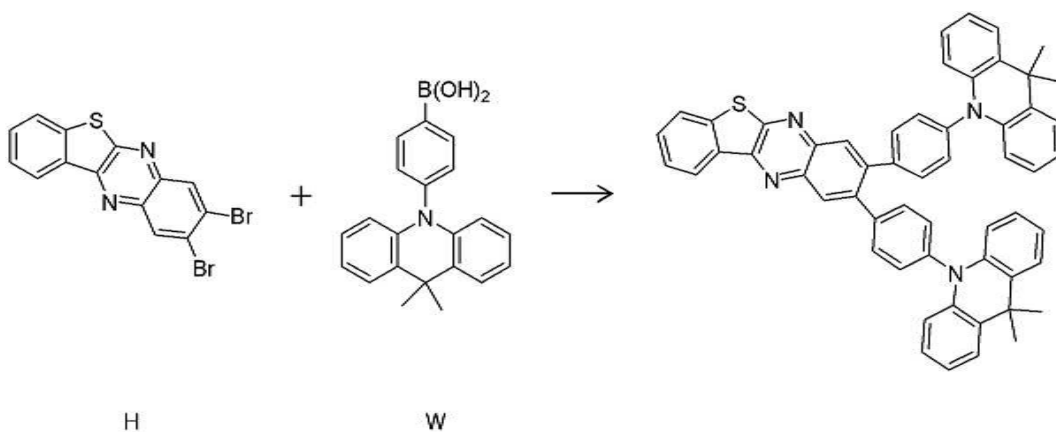


[0208]

[0209] 질소 환경 하(N₂ purging)에서, 화합물E, 1.3 당량의 화합물W, 0.05 당량의 Pd(0), 4.0 당량의 potassium carbonate를 toluene에 넣고 80℃ oil bath에서 교반시켰다. 11 시간 후 반응물에 물을 넣고 추출하였다. Hexane:MC (2:1)의 전개 용매를 이용한 컬럼을 통해 하얀 고체 상태의 화합물11을 얻었다.

[0210] 12. 화합물12의 합성

[0211] [반응식12]



[0212]

[0213] 질소 환경 하(N₂ purging)에서, 화합물H, 2.3 당량의 화합물W, 0.05 당량의 Pd(0), 4.0 당량의 potassium carbonate를 toluene에 넣고 80℃ oil bath에서 교반시켰다. 16 시간 후 반응물에 물을 넣고 추출하였다. Hexane:EA(3:1)의 전개 용매를 이용한 컬럼을 통해 하얀 고체 상태의 화합물12를 얻었다.

[0214] 13. 화합물13의 합성



[0216]

[0217] 질소 환경 하(N_2 purging)에서, 화합물M, 1.2 당량의 화합물T, 1.0 당량의 CuI, 3.5 당량의 diaminocyclohexane, 4.0 당량의 potassium phosphate를 1,4-dioxane에 넣고 90℃ oil bath에서 교반시켰다. 12 시간 후 반응물에 물을 넣고 추출하였다. Hexane:MC(4:1)의 전개 용매를 이용한 컬럼을 통해 하얀 고체 상태의 화합물13을 얻었다.

[0218] 14. 화합물14의 합성

[0219] [반응식14]



[0220]

[0221] 질소 환경 하(N_2 purging)에서, 화합물P, 2.3 당량의 화합물T, 1.0 당량의 CuI, 3.5 당량의 diaminocyclohexane, 4.0 당량의 potassium phosphate를 1,4-dioxane에 넣고 90℃ oil bath에서 교반시켰다. 18 시간 후 반응물에 물을 넣고 추출하였다. Hexane:MC(1:1)의 전계 용매를 이용한 컬럼을 통해 하얀 고체 상태의 화합물14를 얻었다.

[0222] 15. 화합물15의 합성

[0223] [반응식15]



[0224]

[0225] 질소 환경 하(N₂ purging)에서, 화합물M, 1.3 당량의 화합물W, 0.05 당량의 Pd(0), 4.0 당량의 potassium carbonate를 toluene에 넣고 80℃ oil bath에서 교반시켰다. 13 시간 후 반응물에 물을 넣고 추출하였다. Hexane:MC(3:1)의 전계 용매를 이용한 컬럼을 통해 하얀 고체 상태의 화합물15를 얻었다.

[0226] 16. 화합물16의 합성

[0233] [화학식5]

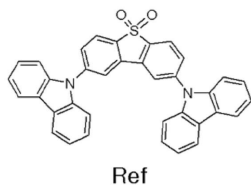


표 3

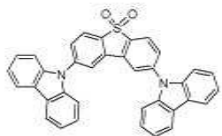
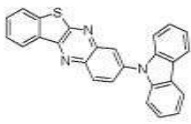
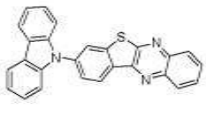
	Prompt (ns)	Delayed (ns)
 Ref	12.83	311.25
 Com1	21.38	6326.62
 Comp5	26.98	7686.76

표3과 도 18a에서 보여지는 바와 같이 상기 화학식5의 화합물(Ref)은 수백 nano-second (ns)의 지연형광 현상을 보이는 반면, 표3과 도 18b 및 도 18c에서 보여지는 바와 같이, 화합물1 및 화합물5(Com1, Com5)는 각각 수만 nano-second (ns)의 지연형광 현상을 보였다.

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.

이러한 전계 활성화 착물은, 한 분자 내에 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.

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.

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

위의 식에서 Δv 는 stock shift 값으로 v_{abs} 와 v_{fl} 은 각각 최대 흡수 파장과 최대 발광 파장의 파수(wavenumber)이다. 또한 h 는 플랑크 상수 (Plank's 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.

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.

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

[0243]

[0244]

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 결정되기 때문이다.

[0245]

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.

[0246]

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.

[0247]

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.

[0248]

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

[0249]

소자 제작

[0250]

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 40 Å (NPB(N,N'-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine)), ii) 정공수송층 10 Å (mCP(N,N'-Dicarbazolyl-3,5-benzene)), iii) 발광물질층 200 Å (호스트(bis{2-[di(phenyl)phosphino]phenyl}ether oxide/도펀트(12%)), iv) 전자수송층 300 Å (1,3,5-tri(phenyl-2-benzimidazole)-benzene), v) 전자주입층 10 Å (LiF), vi) 음극 (Al)을 순차 적층하였다.

[0251]

(1) 실험예1 (Ex1)

[0252]

전술한 소자에서, 발광물질층의 도펀트로 화합물1을 이용하였다.

[0253]

(2) 실험예2 (Ex2)

[0254]

전술한 소자에서, 발광물질층의 도펀트로 화합물2를 이용하였다.

[0255]

(3) 실험예3 (Ex3)

[0256]

전술한 소자에서, 발광물질층의 도펀트로 화합물5를 이용하였다.

[0257]

(4) 실험예4 (Ex4)

[0258]

전술한 소자에서, 발광물질층의 도펀트로 화합물6을 이용하였다.

[0259]

(5) 실험예5 (Ex5)

[0260]

전술한 소자에서, 발광물질층의 도펀트로 화합물9를 이용하였다.

[0261]

(6) 실험예6 (Ex6)

[0262]

전술한 소자에서, 발광물질층의 도펀트로 화합물10을 이용하였다.

[0263]

(7) 실험예7 (Ex7)

[0264]

전술한 소자에서, 발광물질층의 도펀트로 화합물13을 이용하였다.

[0265] (8) 실험예8 (Ex8)

[0266] 전술한 소자에서, 발광물질층의 도펀트로 화합물14를 이용하였다.

[0267] (9) 비교예 (Ref)

[0268] 전술한 소자에서, 발광물질층의 도펀트로 상기 화학식5의 화합물(Ref)을 이용하였다.

표 4

	Voltage (V)	Efficiency		EQE (%)	CIE(X)	CIE(Y)
		cd/A	lm/W			
Ex1	4.6	6.7	4.57	6.9	0.154	0.098
Ex2	4.7	7.4	4.94	8.0	0.147	0.083
Ex3	4.4	7.5	5.4	8.3	0.150	0.134
Ex4	4.4	8.4	6.0	9.2	0.151	0.099
Ex5	4.2	8.9	6.7	9.4	0.152	0.153
Ex6	4.0	9.3	7.3	10.2	0.161	0.158
Ex7	4.3	8.6	6.3	9.1	0.150	0.142
Ex8	4.2	9.8	7.3	10.4	0.158	0.160
Ref	6.72	1.61	0.75	2.64	0.158	0.141

[0269]

[0270] 표4에서 보여지는 바와 같이, 본 발명의 지연 형광 화합물을 이용하는 소자에서, 색감(또는 색순도)과 발광 효율이 향상되었다. 즉, 카바졸을 전자주개 모이어티로 포함하는 화합물에서도 전자받개 모이어티에 따라 그 특성이 크게 변화하고, 본 발명에서와 같이 강한 전자 수용 특성을 갖는 벤조[4,5]티에노[2,3-b]퀴녹살린(benzo[4,5]thieno[2,3-b]quinoxaline)를 포함하는 경우 색감이 향상되며 특히 삼중항 엑시톤이 발광에 참여함으로써 발광효율이 크게 향상된다.

[0271] 상기한 지연 형광 화합물을 포함하여 이루어지는 유기발광다이오드소자에 대한 일 실시예를 도 19에 도시하였다.

[0272] 도시한 바와 같이, 유기발광다이오드소자는 기판(미도시) 상에 위치하는 발광다이오드(E)를 포함한다.

[0273] 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.

[0274] 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.

[0275] 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)으로 이루어진다. 또한, 상기 유기발광층(120)은 적색, 녹색, 청색의 유기발광패턴으로 이루어진다.

[0276] 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; HIL)(121), 정공수송층(hole transporting layer; HTL)(122), 발광물질층(emitting material layer; EML)(123), 전자수송층(electron transporting layer, ETL)(124) 및 전자주입층(electron injection layer, EIL)(125)으로 이루어질 수 있다.

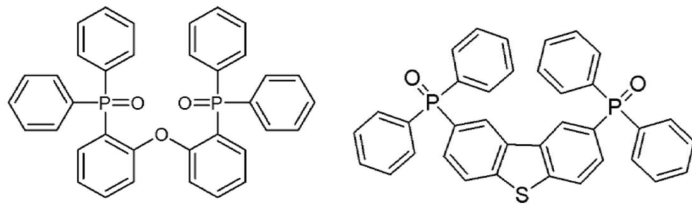
[0277] 여기서, 상기 정공주입층(121), 정공수송층(122), 발광물질층(123), 전자수송층(124) 및 전자주입층(125) 중 적어도 하나는 상기 화학식1로 표시되는 지연 형광 화합물을 포함하여 이루어질 수 있다.

[0278] 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.

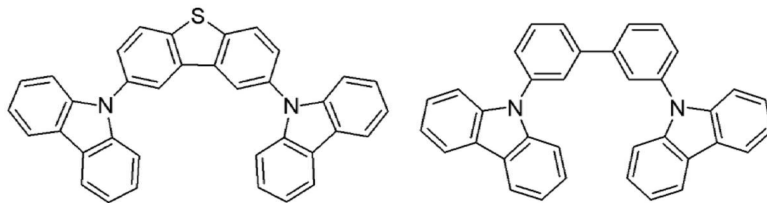
[0279] 상기 호스트의 최고준위 점유 분자궤도 레벨($HOMO_{Host}$)과 상기 도펀트의 최고준위 점유 분자궤도 레벨($HOMO_{Dopant}$) 차이($|HOMO_{Host}-HOMO_{Dopant}|$) 또는 상기 호스트의 최저준위 비점유 분자궤도 레벨($LUMO_{Host}$)과 상기 도펀트의 최저준위 비점유 분자궤도 레벨($LUMO_{Dopant}$) 차이($|LUMO_{Host}-LUMO_{Dopant}|$)는 0.5eV이하가 되도록 한다. 이에 따라, 호스트에서 도펀트로의 전하이동(charge transfer) 효율이 향상된다.

[0280] 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))

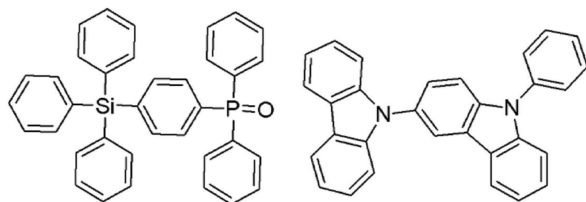
[0281] [화학식6]



[0282]



[0283]



[0284]

[0285] 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. ($\Delta E_{ST} \leq 0.3$)

[0286] 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.

[0287] 이때, 상기 도펀트의 삼중항 에너지가 본 발명의 지연 형광 화합물인 상기 호스트의 삼중항 에너지보다 작다.

[0288] 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.

[0289] 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. ($\Delta E_{ST} \leq 0.3$)

[0290] 전술한 바와 같이, 본 발명의 지연 형광 화합물은, 전자주개(electron donor) 모이어티와 전자받개(electron acceptor) 모이어티를 모두 포함하고 강한 전자 수용 특성을 갖는 벤조[4,5]티에노[2,3-b]퀴놀살린이 전자받개 모이어티로 이용됨으로써, 발광효율이 향상된다.

[0291] 즉, 전자주개 모이어티에서 전자받개 모이어티로 쌍극자(dipole)가 형성되어 분자 내부의 쌍극자 모멘트(dipole moment)가 증가됨으로써, 발광효율이 향상되며, 특히 삼중항 엑시톤이 발광에 이용되기 때문에 발광 효율이 크게 향상된다.

[0292] 또한, 전자받개 모이어티와 전자받개 모이어티 사이의 이면각이 증가하여 딥블루 빛이 발광된다.

[0293] 따라서, 본 발명의 지연 형광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드소자는 발광 효율이 향상되고 고품질의 영상을 구현할 수 있다.

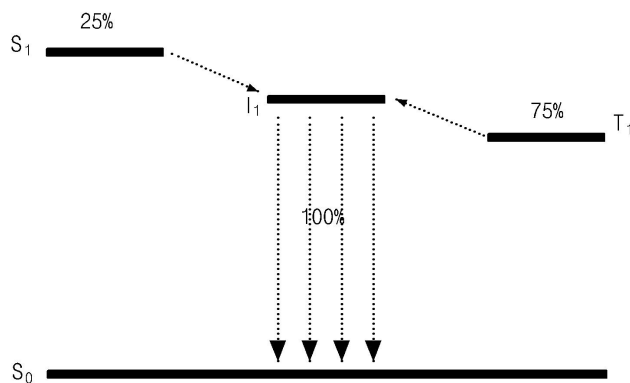
[0294] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 통상의 기술자는 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

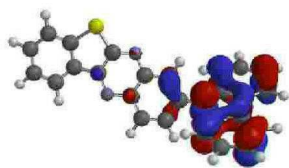
[0295] 110: 제 1 전극 120: 유기발광층
121: 정공주입층 122: 정공수송층
123: 발광물질층 124: 전자수송층
125: 전자주입층 130: 제 2 전극
E: 유기발광다이오드

도면

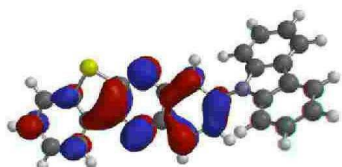
도면1



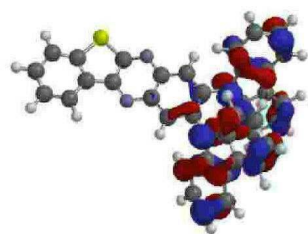
도면2a



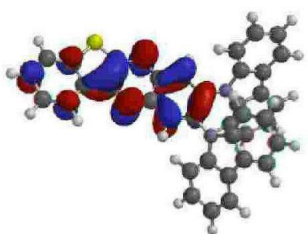
도면2b



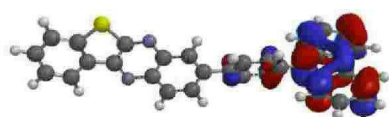
도면3a



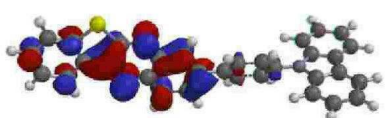
도면3b



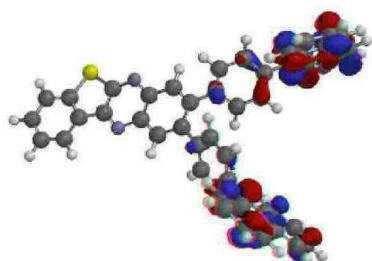
도면4a



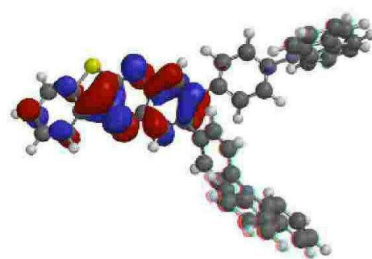
도면4b



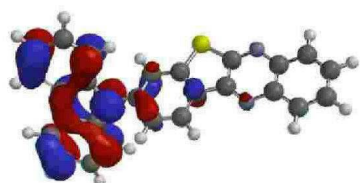
도면5a



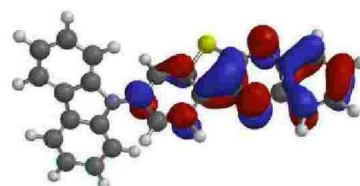
도면5b



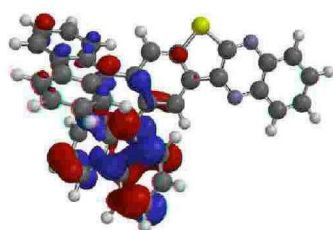
도면6a



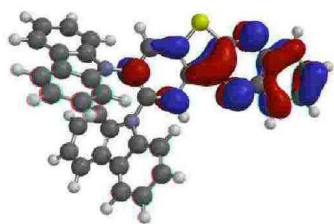
도면6b



도면7a



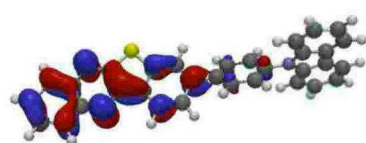
도면7b



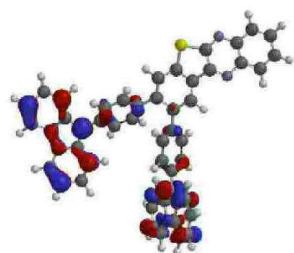
도면8a



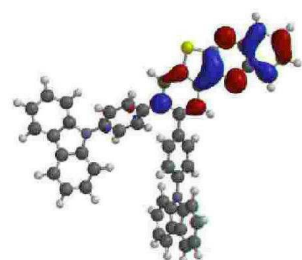
도면8b



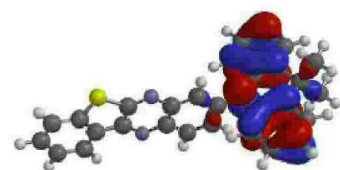
도면9a



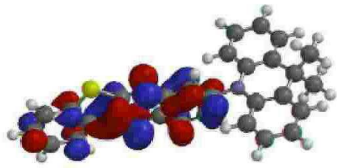
도면9b



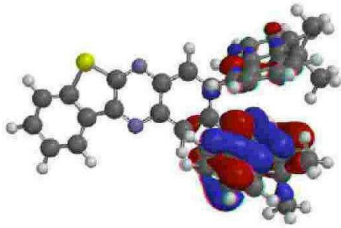
도면10a



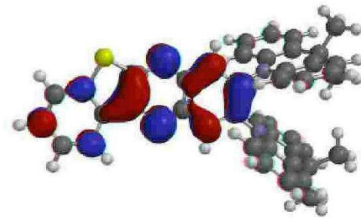
도면10b



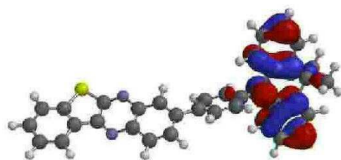
도면11a



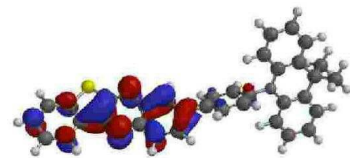
도면11b



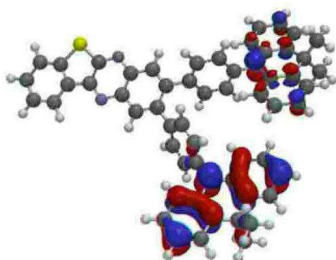
도면12a



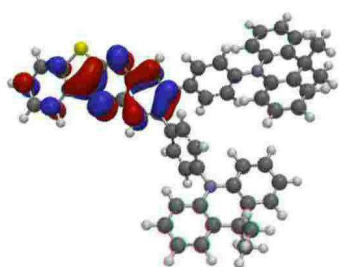
도면12b



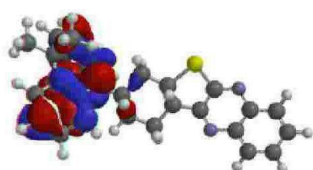
도면13a



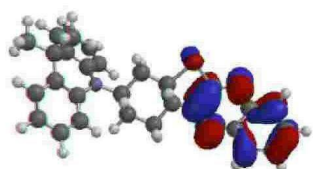
도면13b



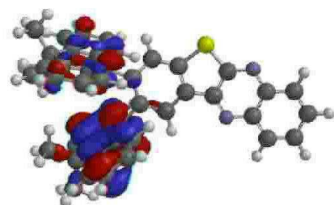
도면14a



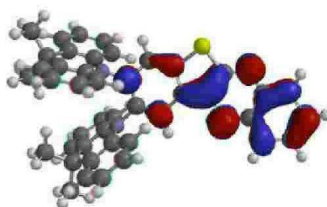
도면14b



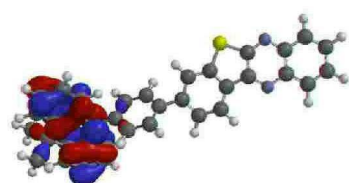
도면15a



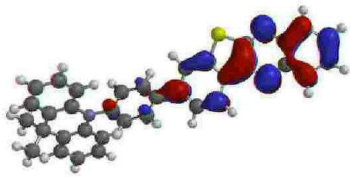
도면15b



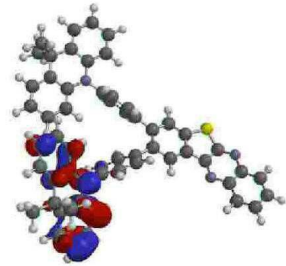
도면16a



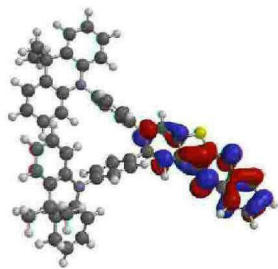
도면16b



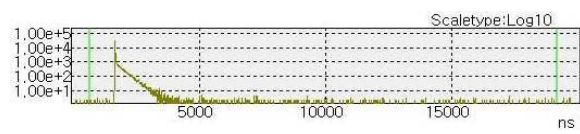
도면17a



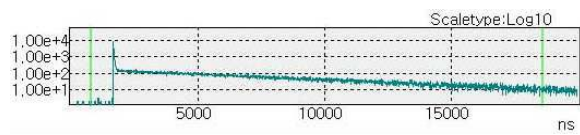
도면17b



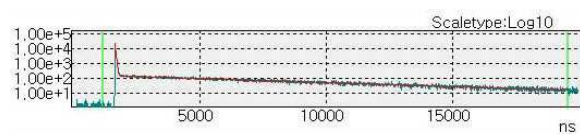
도면18a



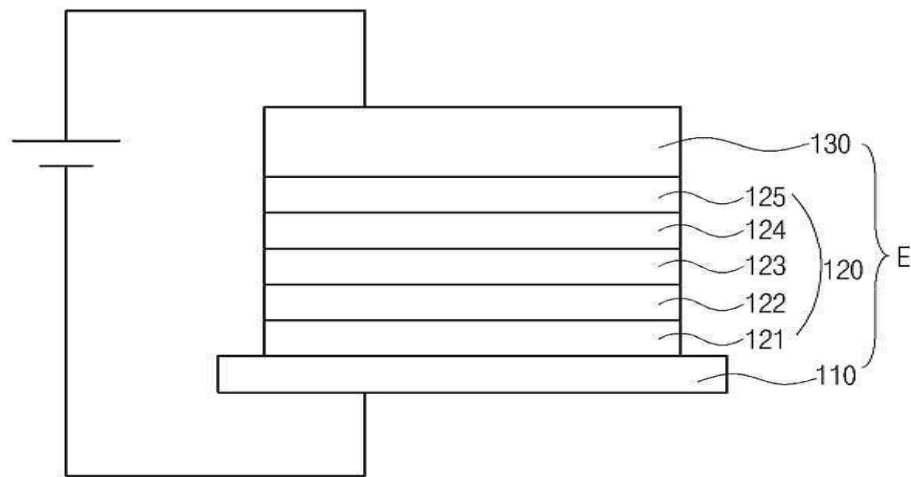
도면18b



도면18c



도면19



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	KR1020160068641A	公开(公告)日	2016-06-15
申请号	KR1020150130953	申请日	2015-09-16
[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	NOH HYO JIN 노효진 YOON KYUNG JIN 윤경진 YOON DAE WI 윤대위 SHIN IN AE 신인애 KIM JUN YUN 김준연		
发明人	노효진 윤경진 윤대위 신인애 김준연		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D403/14 C07D495/04 C07D209/82 C07D403/04		
CPC分类号	C09K11/06 C07D495/04 C07D403/04 C07D403/14 C07D209/82 H01L51/50 C09K2211/1011 C09K2211/1037 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1092 H01L51/0071 H01L51/0072		
优先权	1020140174199 2014-12-05 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供具有分子式的延迟荧光化合物，其中咔唑，苯基咔唑和选自苯基吡啶的吡啶或电子给体部分结合在苯并[4,5]噻吩的苯环中[结构的2,3-b]噻喔啉电子受体部分。

