



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0116297
(43) 공개일자 2016년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 209/82 (2006.01)
C07D 251/24 (2006.01) C07D 403/10 (2006.01)
C07D 403/14 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07D 209/82 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0036301
(22) 출원일자 2016년03월25일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020150043263 2015년03월27일 대한민국(KR)
PCT/KR2015/012740 2015년11월25일
대한민국(KR)

(71) 출원인
단국대학교 산학협력단
경기 용인시 수지구 죽전로 152, 내 (죽전동, 단국대학교)
(72) 발명자
이철원
경기도 용인시 수지구 죽전로 143, 205동 1203호 (죽전동, 성현마을우미2차아파트)
공명선
서울특별시 강남구 개포로110길 21, 904호 (일원동, 현대4차아파트)
차재령
충청남도 천안시 서북구 업성동 329-4
(74) 대리인
특허법인이상

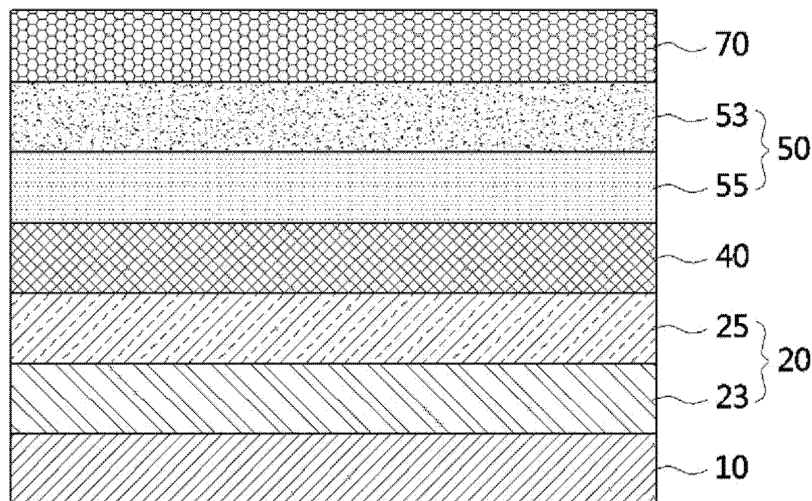
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 오르소 치환 열활성 지연 형광 재료 및 이를 포함하는 유기발광소자

(57) 요약

열활성 지연 형광 재료를 제공한다. 열활성 지연 형광 재료는 전자 주는기(Electron Donating Group)와 전자 끄는기(Electron Withdrawing Group)가 벤젠에 연결되어 있고, 전자 끄는기가 전자 주는기에 대해 인접(ortho 위치)하여 연결되는 형태를 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07D 251/24 (2013.01)
C07D 403/10 (2013.01)
C07D 403/14 (2013.01)
H01L 51/0067 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)
C09K 2211/1011 (2013.01)
C09K 2211/1029 (2013.01)
C09K 2211/1059 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2013R1A1A2011560
부처명	교육부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	기본연구
연구과제명	청색 지연 형광 발광 재료의 설계 및 응용 연구(2/3)
기 여 율	1/1
주관기관	단국대학교
연구기간	2014.06.01 ~ 2015.05.31

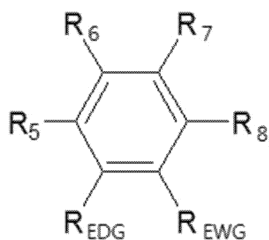
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타낸 발광재료:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_{EDG}는 전자 주는기(Electron Donating Group)이고,

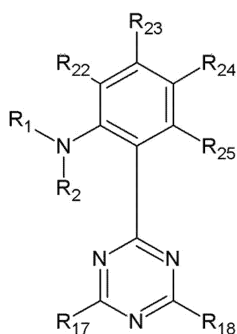
R_{EWG}는 전자 끄는기(Electron Withdrawing Group)이고,

R₅ 내지 R₈은 서로에 관계없이 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C₄-C₆ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₅의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₃ 알킬기이다.

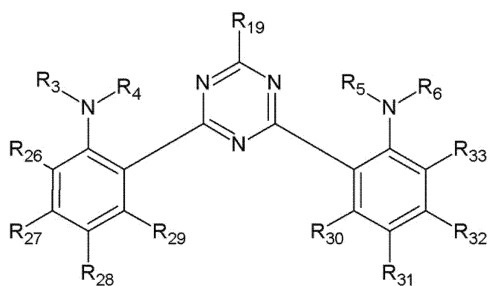
청구항 2

상기 화학식 1로 나타낸 발광재료는 하기 화학식 2과 3 중 어느 하나로 나타낸 것인 발광 재료:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 또는 3에서,

R₁ 내지 R₆는, 서로에 관계없이, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기이고; R₁ 및 R₂, R₃ 및 R₄, 또는 R₅ 및 R₆는 선택적으로(optionally) 이들이 부착된 질소와 함께 합쳐져 치환 또는 비치환된 헤테로사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴을 형성하고;

R₁₇ 내지 R₁₉는 서로에 관계없이 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 아릴옥시기, C1-C9의 알킬실릴기, 또는 치환 또는 비치환된 -NR_aR_b이고;

상기 R_a 및 R_b는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기이고, R_a 및 R_b는 선택적으로(optionally) 이들이 부착된 질소와 함께 합쳐져 치환 또는 비치환된 헤테로사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴을 형성하고;

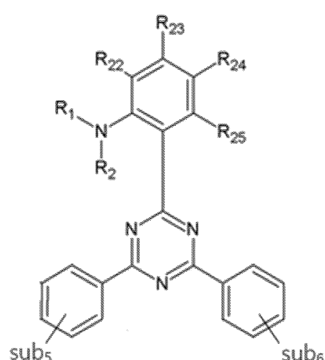
R₂₂ 내지 R₃₃는 서로에 관계없이 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C4-C6 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C15의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1-C3 알킬기이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 화학식 2로 나타낸 화합물은 하기 화학식 4로 나타낸 것인 발광 재료:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서, R₁, R₂, 및 R₂₂ 내지 R₂₅는 상기 화학식 2에서 정의된 바와 같고,

Sub₅ 및 Sub₆는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 할로젠기, 사이노기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 -NR_aR_b, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 포스핀기, 치환 또는 비치환된 포스핀 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 싸이올기, 치환 또는 비치환된 설폭사이드, 치환 또는 비치환된 설폰기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴아민기, 또는 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아르알킬기이고; Sub₅ 및 Sub₆는 선택적으로(optionally) 서로에 관계없이 이들이 결합된 본체에 융합되어(fused) 치환 또는 비치환된 사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 아릴을 형성하고;

상기 R_c 및 R_f는, 서로에 관계없이, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기이고; 상기 R_c 및 R_f는 선택적으로(optionally) 이들이 부착된 질소와 함께 합쳐져 치환 또는 비치환된 헤테로사이클릴 또는 치환 또는 비치환된

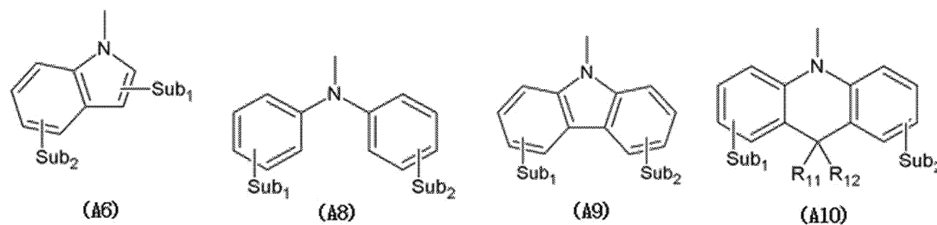
헤테로아릴을 형성한다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 화학식 4에서,

상기 $-NR_1R_2$ 는 구조식 A6, A8, A9 또는 A10 중 어느 하나인 발광재료:



상기 구조식 A6, A8, A9 또는 A10에서,

Sub₁ 및 Sub₂는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 할로겐기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 $-NR_cR_d$, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 포스핀기, 치환 또는 비치환된 포스핀 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 싸이올기, 치환 또는 비치환된 설폭사이드, 치환 또는 비치환된 설폰기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴아민기, 또는 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아르알킬기이고; Sub₁ 내지 Sub₂는 서로에 관계없이 선택적으로(optionally) 이들이 결합된 본체에 융합되어(fused) 치환 또는 비치환된 사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 아릴을 형성하고,

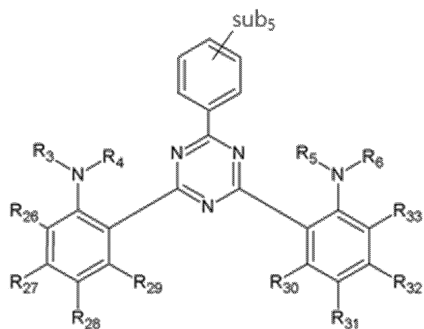
상기 R_c 및 R_d는, 서로에 관계없이, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기이고; R_c 및 R_d는 선택적으로(optionally) 이들이 부착된 질소와 함께 함쳐져 치환 또는 비치환된 헤테로사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴을 형성한다.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 화학식 3으로 나타낸 화합물은 하기 화학식 5로 나타낸 것인 발광 재료:

[화학식 5]



상기 화학식 5에서, R₃, R₄, R₅, R₆, R₂₆ 내지 R₂₉, 및 R₃₀ 내지 R₃₃는 상기 화학식 3에서 정의된 바와 같고,

Sub₅는 수소, 중수소, 할로겐기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된

환된 $-NR_eR_f$, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 포스핀기, 치환 또는 비치환된 포스핀 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 싸이올기, 치환 또는 비치환된 설폭사이드, 치환 또는 비치환된 설편기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴아민기, 또는 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아르알킬기이고; Sub₅는 선택적으로(optionally) 이들이 결합된 본체에 융합되어(fused) 치환 또는 비치환된 사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 아릴을 형성하고;

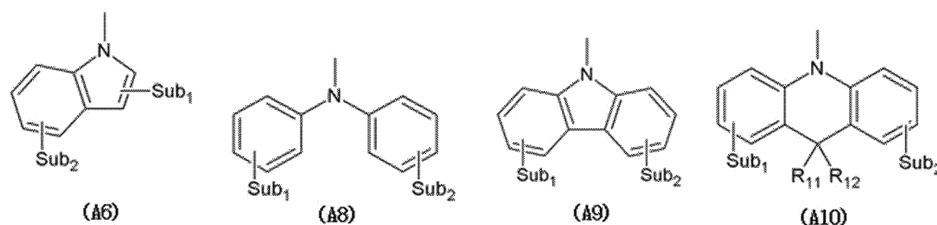
상기 R_e 및 R_f는, 서로에 관계없이, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기이고; 상기 R_e 및 R_f는 선택적으로(optionally) 이들이 부착된 질소와 함께 합쳐져 치환 또는 비치환된 헤테로사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴을 형성한다.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 화학식 5에서,

상기 NR₃R₄ 및 NR₅R₆는 서로에 관계없이 하기 구조식 A6, A8, A9 또는 A10인 발광재료:



상기 구조식 A6, A8, A9 또는 A10에서,

Sub₁ 및 Sub₂는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 $-NR_eR_f$, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 포스핀기, 치환 또는 비치환된 포스핀 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 싸이올기, 치환 또는 비치환된 설폭사이드, 치환 또는 비치환된 설편기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴아민기, 또는 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아르알킬기이고; Sub₁ 내지 Sub₂는 서로에 관계없이 선택적으로(optionally) 이들이 결합된 본체에 융합되어(fused) 치환 또는 비치환된 사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 아릴을 형성하고,

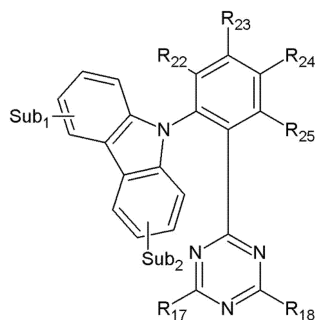
상기 R_c 및 R_d는, 서로에 관계없이, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기이고; R_c 및 R_d는 선택적으로(optionally) 이들이 부착된 질소와 함께 합쳐져 치환 또는 비치환된 헤테로사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴을 형성한다.

청구항 7

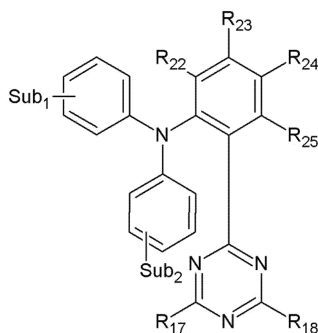
제2항에 있어서,

상기 화학식 2로 나타낸 화합물은 하기 화학식 6 내지 9 중 어느 하나인 발광 재료:

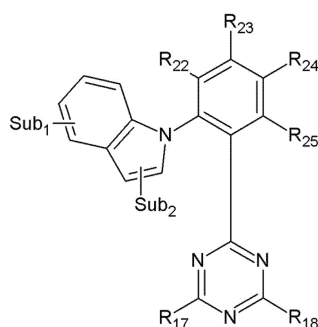
[화학식 6]



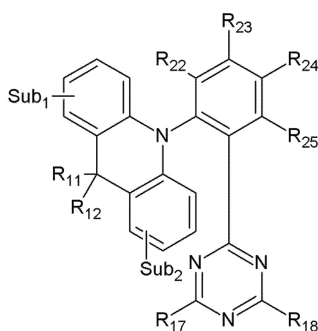
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



상기 화학식 6 내지 9에서,

R₁₇, R₁₈, 및 R₂₂ 내지 R₄₅는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,

Sub₁ 및 Sub₂는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬옥시기, 치환

또는 비치환된 $-NR_cR_d$, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 포스핀기, 치환 또는 비치환된 포스핀 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 싸이올기, 치환 또는 비치환된 설폭사이드, 치환 또는 비치환된 설편기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴아민기, 또는 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아르알킬기이고; Sub₁ 내지 Sub₂는 서로에 관계없이 선택적으로(optionally) 이들이 결합된 본체에 융합되어(fused) 치환 또는 비치환된 사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 아릴을 형성하고,

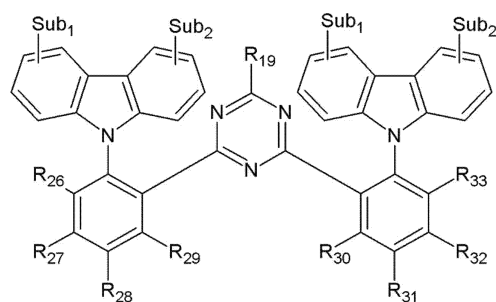
상기 R_c 및 R_d는, 서로에 관계없이, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기이고; R_c 및 R_d는 선택적으로(optionally) 이들이 부착된 질소와 함께 합쳐져 치환 또는 비치환된 헤테로사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴을 형성한다.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 화학식 3으로 나타낸 화합물은 하기 화학식 10인 발광 재료:

[화학식 10]



상기 화학식 10에서,

R₁₉, 및 R₂₆ 내지 R₃₃는 상기 화학식 3에서 정의한 바와 같고,

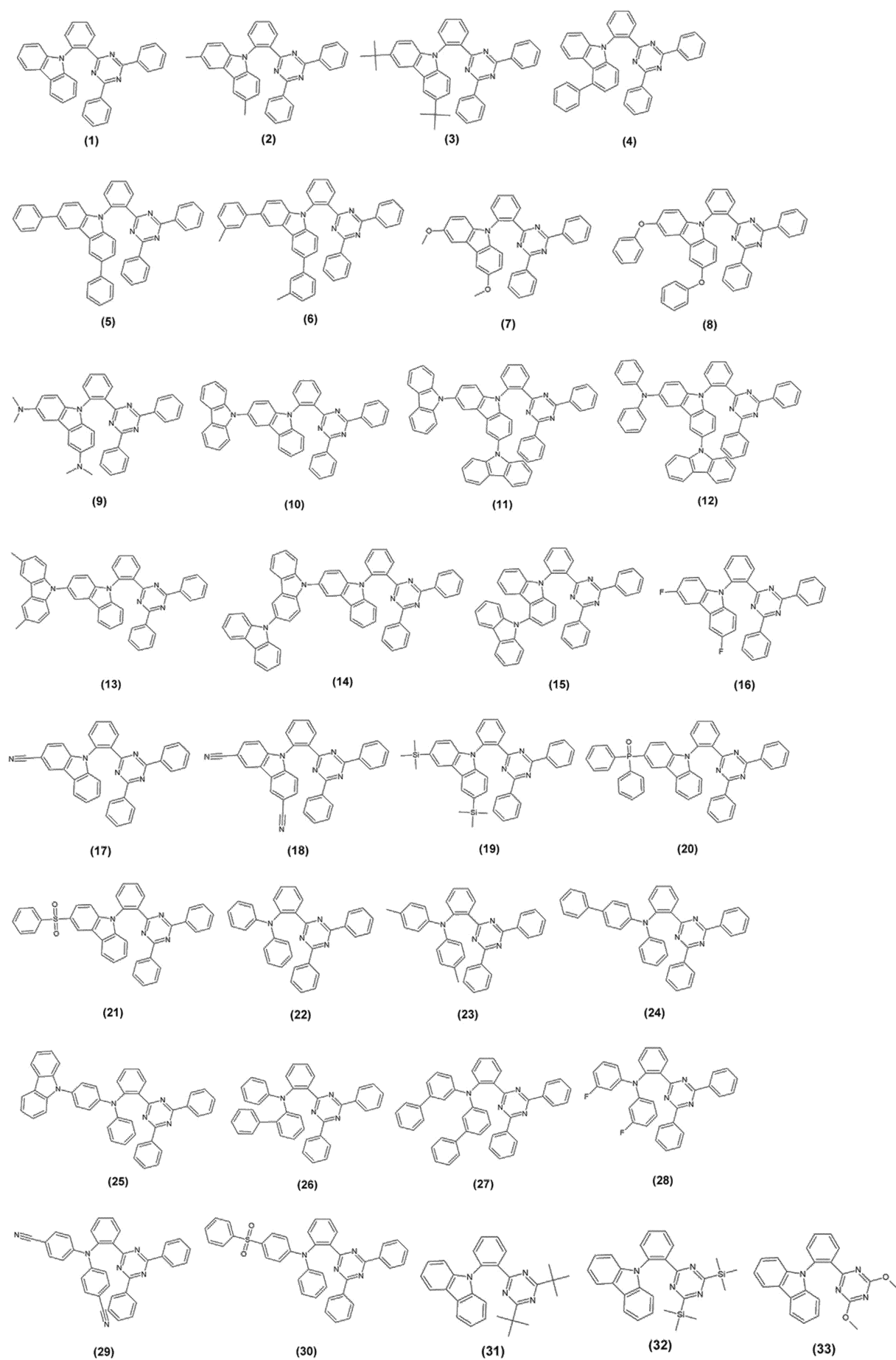
Sub₁ 및 Sub₂는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 $-NR_cR_d$, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 포스핀기, 치환 또는 비치환된 포스핀 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 싸이올기, 치환 또는 비치환된 설폭사이드, 치환 또는 비치환된 설편기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴아민기, 또는 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아르알킬기이고; Sub₁ 내지 Sub₂는 서로에 관계없이 선택적으로(optionally) 이들이 결합된 본체에 융합되어(fused) 치환 또는 비치환된 사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 아릴을 형성하고,

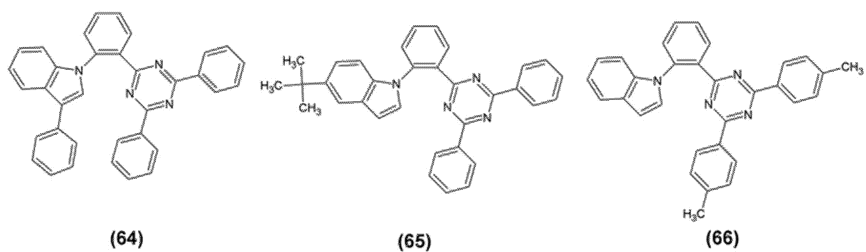
상기 R_c 및 R_d는, 서로에 관계없이, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기이고; R_c 및 R_d는 선택적으로(optionally) 이들이 부착된 질소와 함께 합쳐져 치환 또는 비치환된 헤테로사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴을 형성한다.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 화학식 2로 나타낸 발광재료는 하기 화합물 1 내지 66 중 어느 하나인 발광재료:

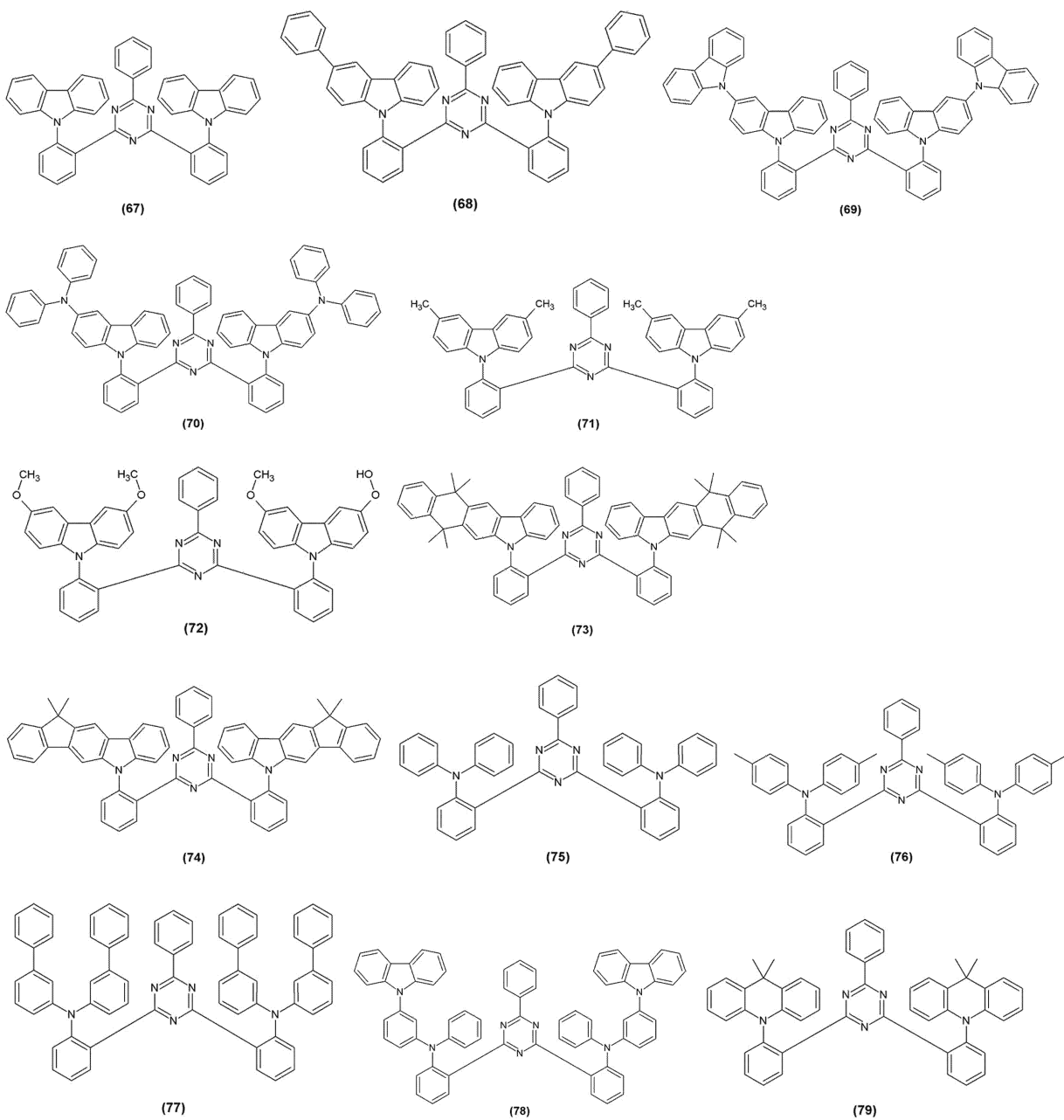


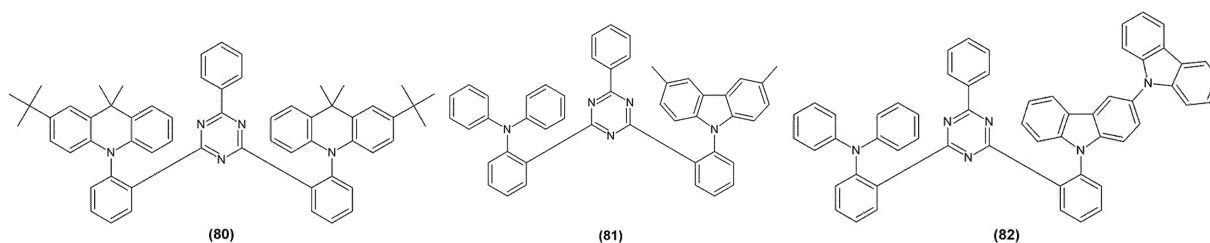


청구항 10

제2항에 있어서,

상기 화학식 3으로 나타낸 발광재료는 하기 화합물 67 내지 82 중 어느 하나인 발광재료:

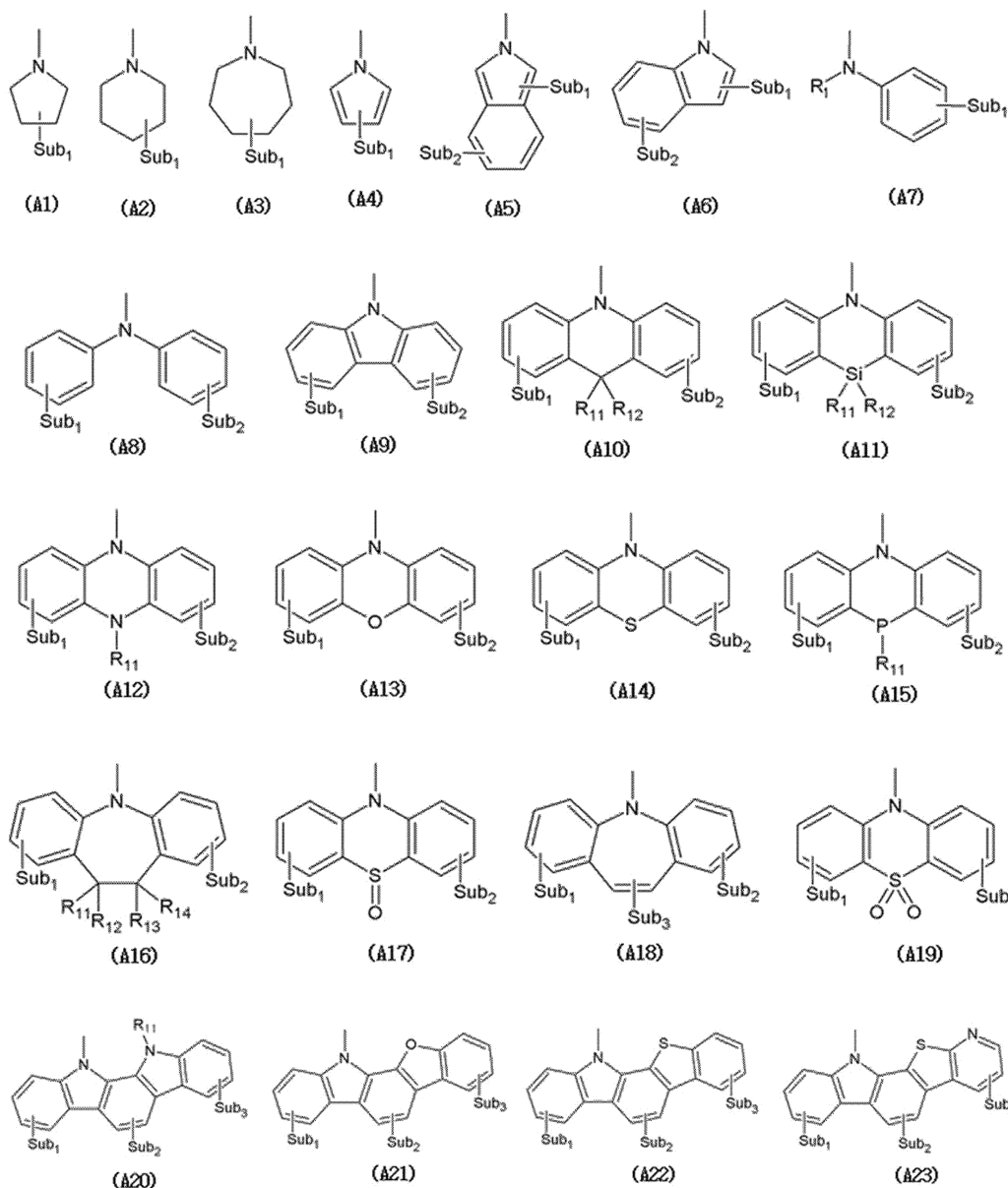


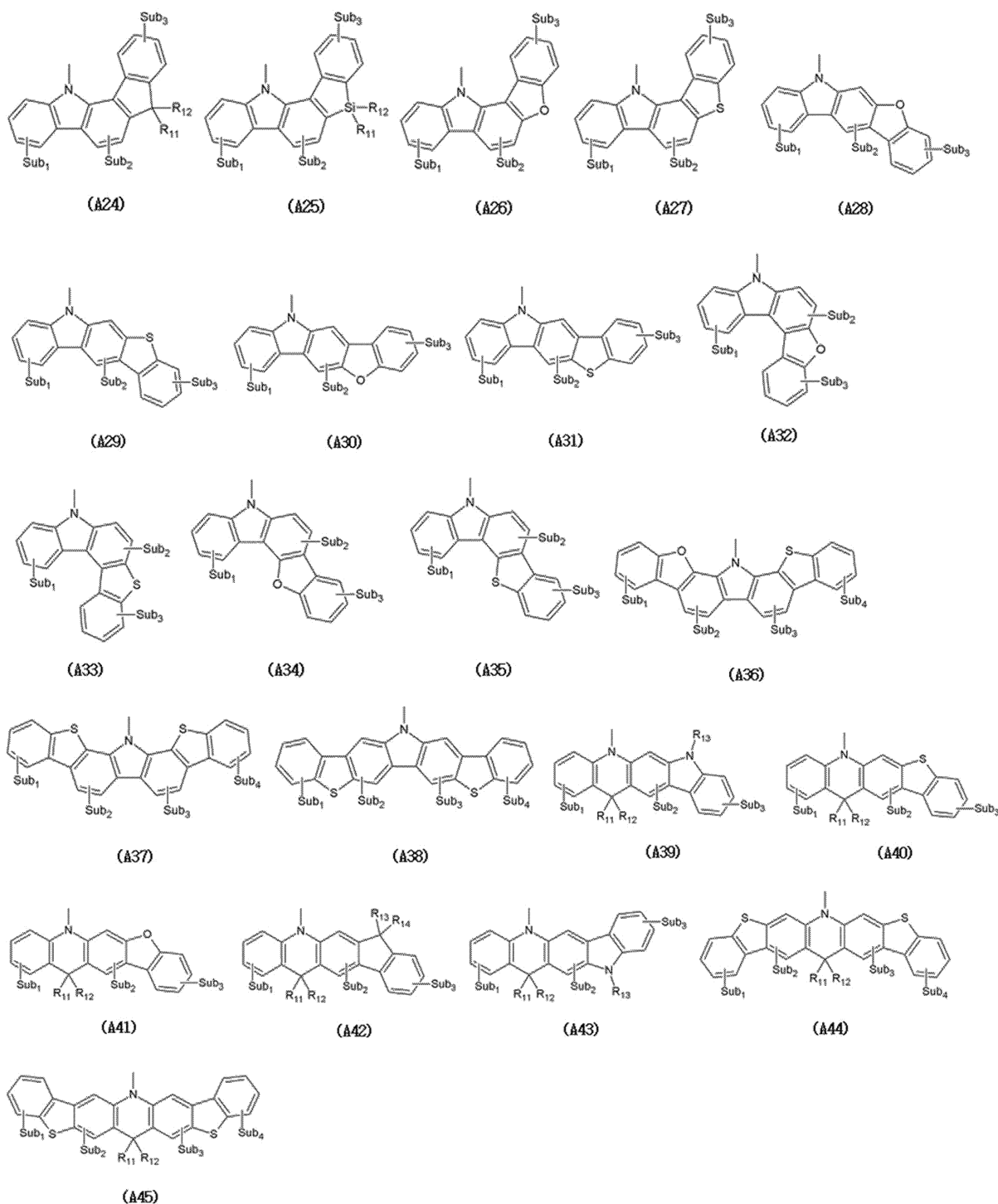


청구항 11

제2항에 있어서,

상기 화학식 2 및 화학식 3에서 $-NR_1R_2$, $-NR_3R_4$, 및 $-NR_5R_6$ 는 서로에 관계없이 하기 구조식 A1 내지 A45 중 어느 하나인 발광재료:





상기 구조식 A1 내지 A45에서,

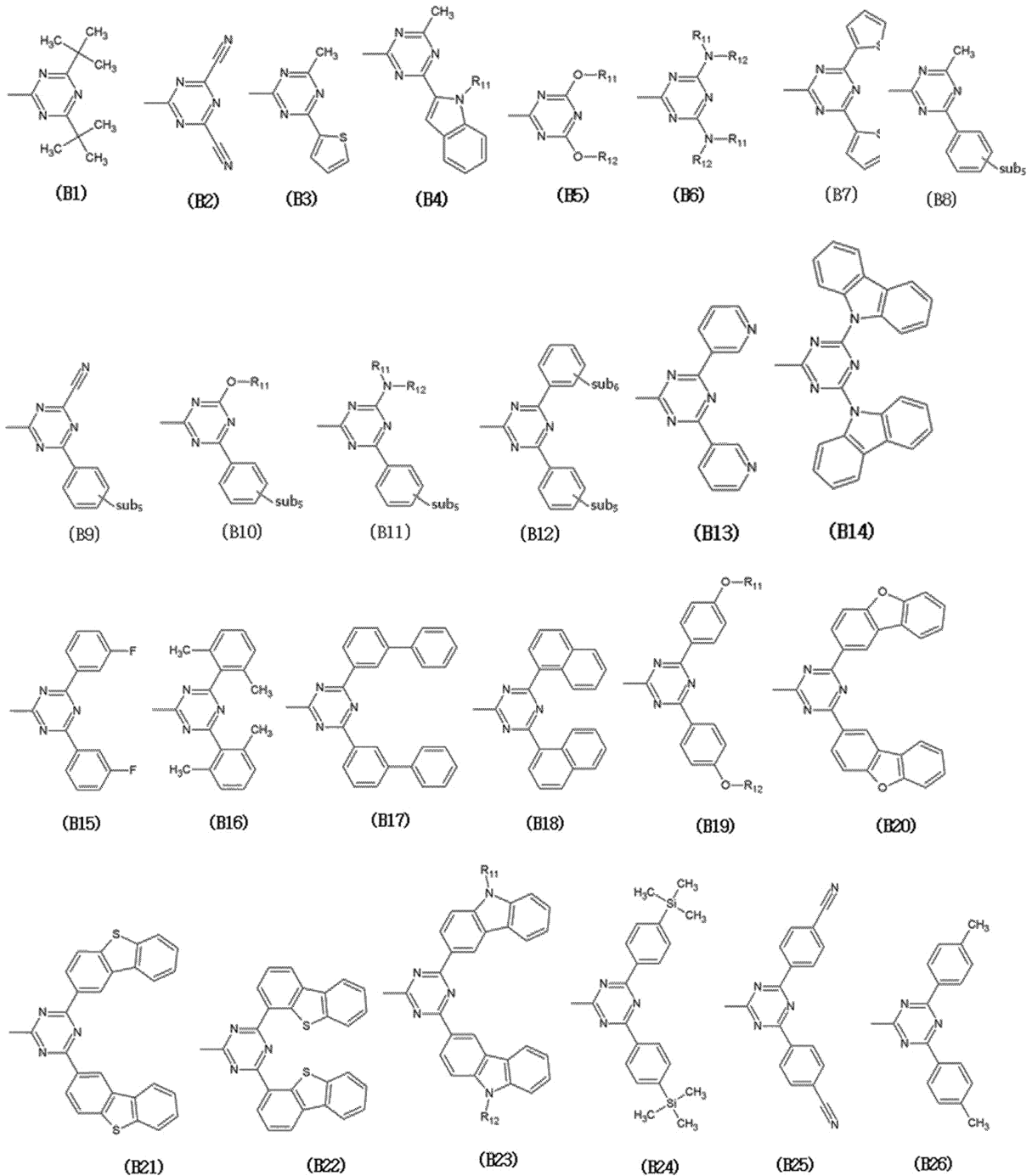
R₁₁ 내지 R₁₄는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1-C2 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기이고,

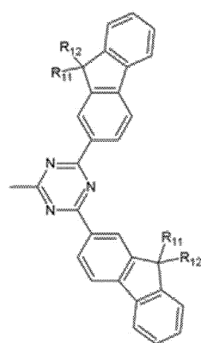
Sub₁ 내지 Sub₄는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 포스핀기, 치환 또는 비치환된 포스핀 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 싸이올기, 치환 또는 비치환된 설폭사이드, 또는 치환 또는 비치환된 설폰기이다.

청구항 12

제2항에 있어서,

상기 화학식 2에서 R_{17} 및 R_{18} 로 치환된트리아진기는 하기 구조식 B1 내지 B27 중 어느 하나인 발광재료:





(B27)

상기 구조식 B1 내지 B27에서,

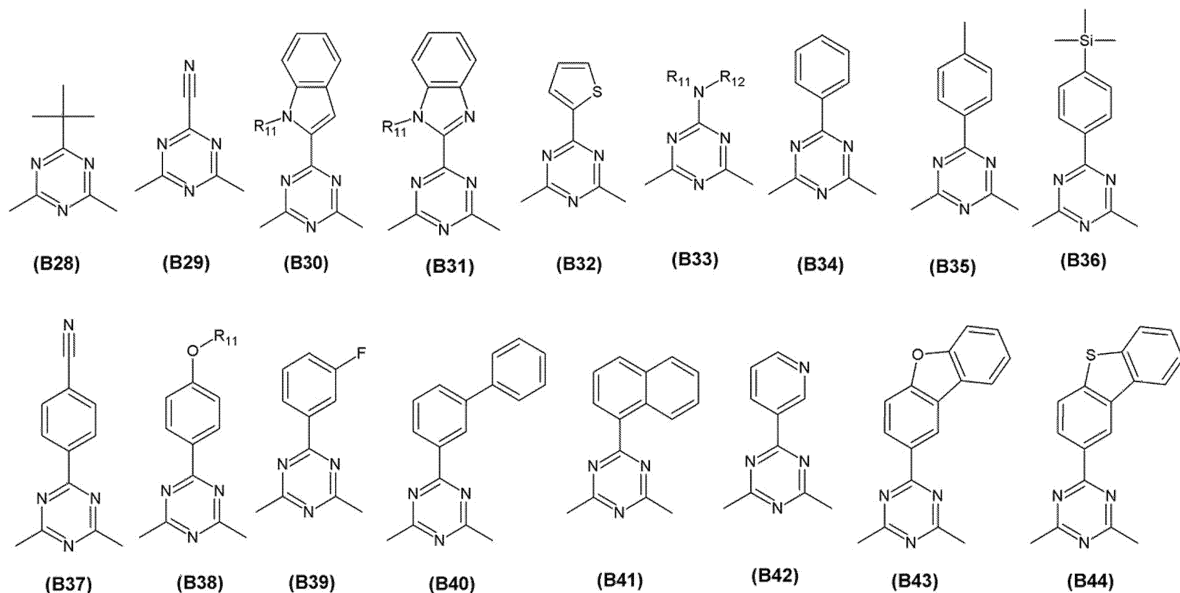
R₁₁ 및 R₁₂는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 또는 치환 또는 비치환된 C1-C2 알킬기이고,

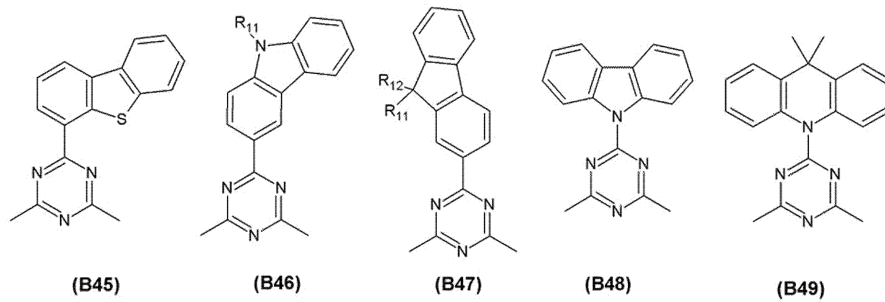
Sub₅ 및 Sub₆는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 할로겐기, 사이노기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 포스핀기, 치환 또는 비치환된 포스핀 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 싸이올기, 치환 또는 비치환된 설폭사이드, 치환 또는 비치환된 설폰기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴아민기, 또는 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아르알킬기이고; Sub₅ 및 Sub₆는 선택적으로(optionally) 서로에 관계없이 이들이 결합된 본체에 융합되어(fused) 치환 또는 비치환된 사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 아릴을 형성한다.

청구항 13

제2항에 있어서,

상기 화학식 3에서 R₁₉로 치환된 트리아진기는 하기 구조식 B28 내지 B49 중 어느 하나인 발광재료:





상기 구조식 B28 내지 B49에서,

R₁₁ 및 R₁₂는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 또는 치환 또는 비치환된 C1-C2 알킬기이다.

청구항 14

차례로 적층된 애노드, 정공전도층, 발광층, 전자전도층, 캐소드를 포함하는 유기발광다이오드에 있어서,

상기 정공전도층, 상기 발광층 및 상기 전자전도층 중 어느 하나는 청구항 1의 화합물을 포함하는 유기발광다이오드.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 발광층은 청구항 1의 화합물을 포함하는 유기발광다이오드.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 발광층은 호스트 물질과 도펀트 물질을 포함하고,

상기 도펀트 물질은 청구항 1의 화합물을 포함하는 유기발광다이오드.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기발광다이오드용 화합물에 관한 것으로 더욱 상세하게는 유기발광다이오드용 화합물인 열활성 지연형광 재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기발광다이오드(organic light emitting device)는 자발광형 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라, 응답시간이 빠르며, 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

[0003] 일반적인 유기발광다이오드는 애노드 및 캐소드와 상기 애노드 및 캐소드 사이에 개재된 유기층을 포함할 수 있다. 상기 유기층은, 전자주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등을 포함할 수 있다. 상기 애노드 및 캐소드 간에 전압을 인가하면, 애노드로부터 주입된 정공은 정공수송층을 경유하여 발광층으로 이동하고, 캐소드로부터 주입된 전자는 전자수송층을 경유하여 발광층으로 이동한다. 상기 정공 및 전자와 같은 캐리어들은 발광층 영역에서 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성하는데, 이 엑시톤이 기저상태로 변하면서 광이 생성된다.

[0004] 일반적으로 유기발광다이오드 구동시 생성되는 여기자(exiton)는 확률적으로 단일항 상태가 25%, 삼중항 상태가 75%로 생성되며, 형광 발광 재료의 경우 단일항 상태의 25%의 여기자에 의한 발광만 생성되어 내부양자효율이 최대 25% 수준에 머무르게 된다. 이러한 특성을 개선하기 위해 삼중항 에너지를 이용할 수 있는 이리듐 또는 백금 착물을 이용하고 있으며, 우수한 양자효율 특성을 보유하고 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 재료들은 고가이며, 특히 청색 발광 재료의 불안정성에 기인하여 그 응용에 한계가 있다.

[0005] 이러한 점을 해결하기 위해, 최근 열활성 지연형광 유기재료가 개발되고 있다. 이러한 열활성 지연형광 유기재료는 여기자의 단일항 상태와 삼중항 상태의 차이가 0.3eV 이하이고, 이 경우 상온 또는 소자구동온도에 해당하는 열에 의해 삼중항 상태를 단일항 상태로 전이시켜 이론적으로는 100%의 양자효율을 나타낼 수 있는 것으로 보고되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 현재 개발된 열활성 지연형광 유기재료의 실제 양자효율은 이론 양자효율과의 차이가 매우 커서 여전히 개선되어야 하는 것으로 알려져 있다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 삼중항 상태에서 단일항 상태로 더욱 효율적으로 전이가 가능함에 따라 실제 양자효율을 개선할 수 있는 열활성 지연 형광 재료 및 이를 포함하는 유기발광소자를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 열활성 지연 형광 재료를 제공한다. 열활성 지연 형광 재료는 전자 주는기(Electron Donating Group)와 전자 끄는기(Electron Withdrawing Group)가 벤젠에 연결되어 있고, 전자 끄는기가 전자 주는기에 대해 인접(ortho 위치)하여 연결되는 형태를 갖는다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 실시예들에 따르면, 벤젠고리의 오르소 위치에 전자주는기와 전자끄는기를 도입된 화합물은 단일항에너지와 삼중항에너지의 차이를 감소시킴에 따라, 상온 또는 소자 동작온도에서의 열에 의해 삼중항 여기 상태가 단일항 여기 상태로 역계간전이를 통해 쉽게 전이될 수 있으며, 이로 인해 지연 형광이 나타날 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광다이오드를 나타낸 단면도이다.

도 2는 합성에 1에 따라 제조된 화합물 1, 비교 화합물 2와 비교 화합물 3에 대한 분자궤도 함수 분포를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0012] 본 명세서에서 "알킬기"란 별도의 정의가 없는 한, 지방족 탄화수소기를 의미한다. 알킬기는 어떠한 이중결합이나 삼중결합을 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기"일 수 있다. 또는 알킬기는 적어도 하나의 이중결합 또는 삼중결합을 포함하고 있는 "불포화 알킬(unsaturated alkyl)기"일 수도 있다. 포화하이드로카본 불포화하이드로카본 간에 알킬기는 분지형, 직쇄형 또는 환형일 수 있다. 알킬기는 C1 내지 C30 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로 알킬기는 C1 내지 C10 알킬기 또는 C1 내지 C6 알킬기일 수도 있다. 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0013] 본 명세서에서 "아릴기"란 별도의 정의가 없는 한, 모노사이클릭 방향족 화합물 또는 융합된 방향족 고리들로 이루어진 폴리사이클릭 방향족 화합물을 의미하며, 헤테로아릴기를 포함하는 개념이다.

[0014] 본 명세서에서 "헤테로아릴기"란 별도의 정의가 없는 한, 적어도 하나의 고리 내에 N, O, S, Se, 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1개 이상 함유하고, 나머지 멤버는 탄소인, 모노사이클릭 방향족 화합물 또는 융합된 방향족 고리들로 이루어진 폴리사이클릭 방향족 화합물을 의미한다.

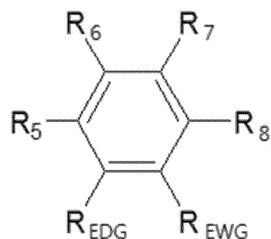
[0015] 본 명세서에서 "할로젠기"란 별도의 정의가 없는 한, 7족 원소들 예를 들어, F, Cl, Br, 또는 I를 나타내는 개념이다. 일 예로서, 할로젠기는 F일 수 있다.

[0016] 또한, 본 명세서에서 "Cx-Cy"라고 기재한 경우에는, 탄소수 x와 탄소수 y 사이의 모든 정수에 해당하는 수의 탄소수를 갖는 경우도 함께 기재된 것으로 해석되어야 한다.

[0018] 열활성 지연 형광 재료

[0019] 하기 화학식 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 나타낸다.

화학식 1



[0020]

[0021] 상기 화학식 1에서,

[0022] R_{EDG}는 전자 주는기(Electron Donating Group)이고,

[0023] R_{EWG}는 전자 끄는기(Electron Withdrawing Group)이고,

[0024] R₅ 내지 R₈은 서로에 관계없이 수소원자, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 아릴아민, 치환 또는 비치환된 융합된 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 포스핀 또는 포스핀 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 싸이올기, 치환 또는 비치환된 설포사이드 또는 설폰기일 수 있다.

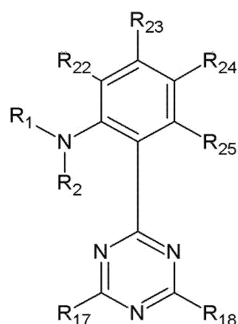
[0025] 상기 전자 주는기는 치환 또는 비치환된 아민기일 수 있고, 전자 끄는기는 치환 또는 비치환된 트라이아진기일 수 있다.

[0026] 상기 화학식 1로 나타낸 화합물은 발광재료일 수 있다. 구체적으로, 열활성 지연 형광을 나타내는 열활성 지연 형광 재료일 수 있다. 더욱 구체적으로, 유기발광소자의 발광 도펀트로 사용될 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 유기발광소자 내 어느 층에라도 사용될 수도 있고, 또한 발광층 내의 호스트 물질로도 사용될 수도 있다.

[0027] 이와 같이, 화학식 1로 나타낸 화합물은 벤젠에 전자 주는기와 전자 끄는기가 결합되되, 전자 끄는기가 전자 주는기에 대해 인접(ortho 위치)하여 연결되는 형태이다. 이와 같이, 벤젠의 오르소 위치에 전자 주는기와 전자 끄는기를 도입하여, 입체 장애 효과를 통해 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)와 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)의 중첩을 조절할 수 있고, 단일항 에너지(singlet energy, S1)와 삼중항 에너지(triplet energy, T1)의 차이를 줄일 수 있다. 구체적으로, 벤젠 고리의 오르소 위치에 전자 주는기와 전자 끄는기를 도입된 화합물은 단일항 에너지와 삼중항 에너지의 차이를 최소화됨으로써(0.3 eV 이하), 열(상온 또는 소자 동작온도)에 의해 삼중항 여기 상태가 단일항 여기 상태로 역계간전이를 통해 쉽게 전이될 수 있으며, 이로 인해 지연 형광이 나타날 수 있다.

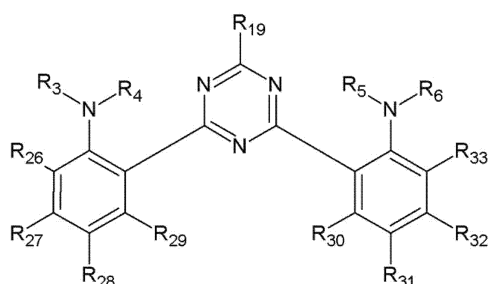
[0028] 상기 화학식 1로 나타낸 화합물의 구체적 예는 하기 화학식 2 내지 3 중 어느 하나로 나타내어질 수 있다.

화학식 2



[0029]

화학식 3



[0030]

[0031]

상기 화학식 2 내지 3에서, R₁ 내지 R₆는, 서로에 관계없이, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기이고; R₁과 R₂, R₃과 R₄, 또는 R₅와 R₆는 선택적으로(optionally) 이들이 부착된 질소와 함께 합쳐져 치환 또는 비치환된 헤테로사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴을 형성할 수 있다.

[0032]

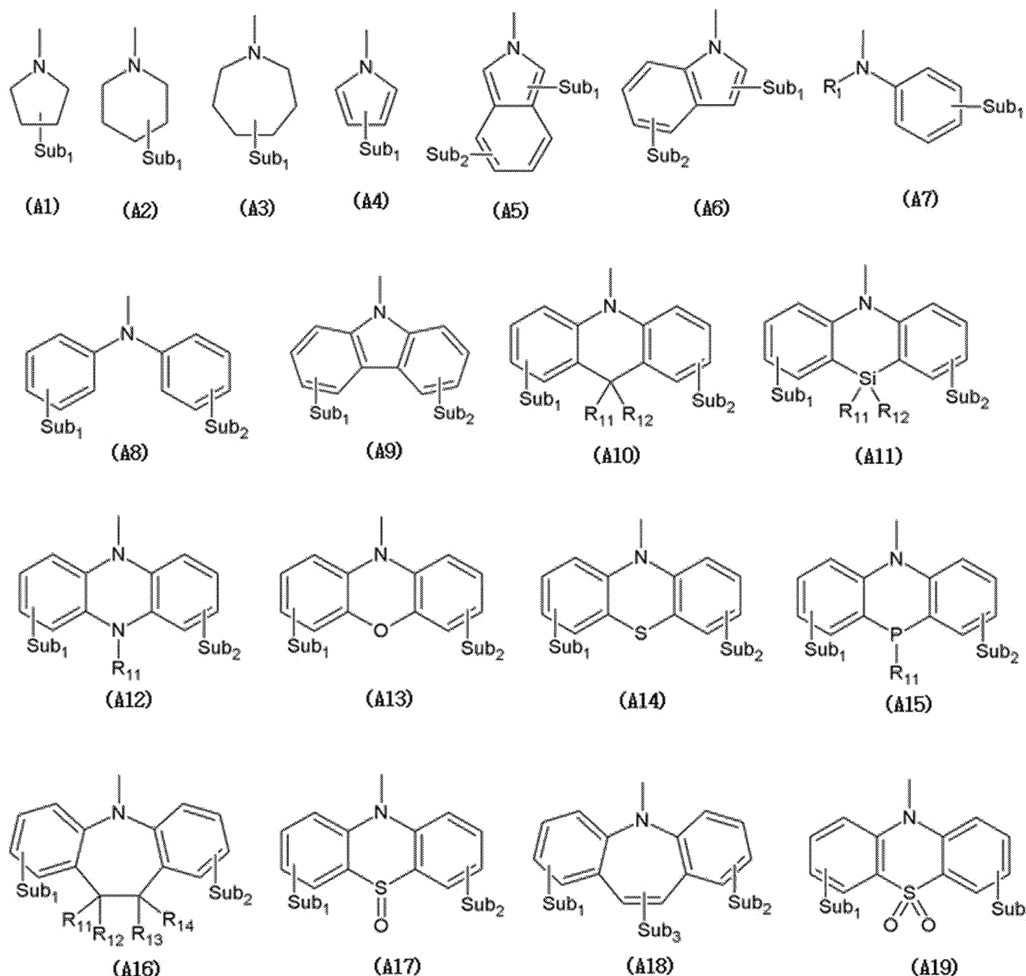
상기 화학식 2 내지 3에서, R₁₇ 내지 R₁₉는 탄소, 질소, 산소, 규소, 황, 또는 인을 통해 트라이아진기에 연결된 작용기로서, 서로에 관계없이 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 아릴옥시기, C1-C9의 알킬실릴기, 또는 치환 또는 비치환된 -NR_aR_b일 수 있다. 상기 R_a 및 R_b는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기일 수 있다. R_a 및 R_b는 선택적으로(optionally) 이들이 부착된 질소와 함께 합쳐져 치환 또는 비치환된 헤테로사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴을 형성할 수 있다.

[0033]

R₂₂ 내지 R₃₃의 각각은 상기 화학식 1에서 정의된 R₅ 내지 R₈중 어느 하나와 같을 수 있으나, 구체적으로 R₂₂ 내지 R₃₃는 서로에 관계없이 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C4-C6 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C15의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1-C3 알킬기일 수 있다. 이 때, 치환된 C1-C3 알킬기는 할로젠 치환된 C1-C3 알킬기일 수 있고, 상기 할로젠기는 F일 수 있다.

[0034]

상기 화학식 1에서 전자 주는기 또는 상기 화학식 2 내지 화학식 3에서 -NR₁R₂, -NR₃R₄, 및 -NR₅R₆는 서로에 관계없이 아래 구조식 A1 내지 A19 중 어느 하나, 일 예로서, A6, A8, A9 또는 A10일 수 있다.



상기 구조식 A1 내지 A19에서,

R₁은 상기 화학식 2의 R₁과 같고,

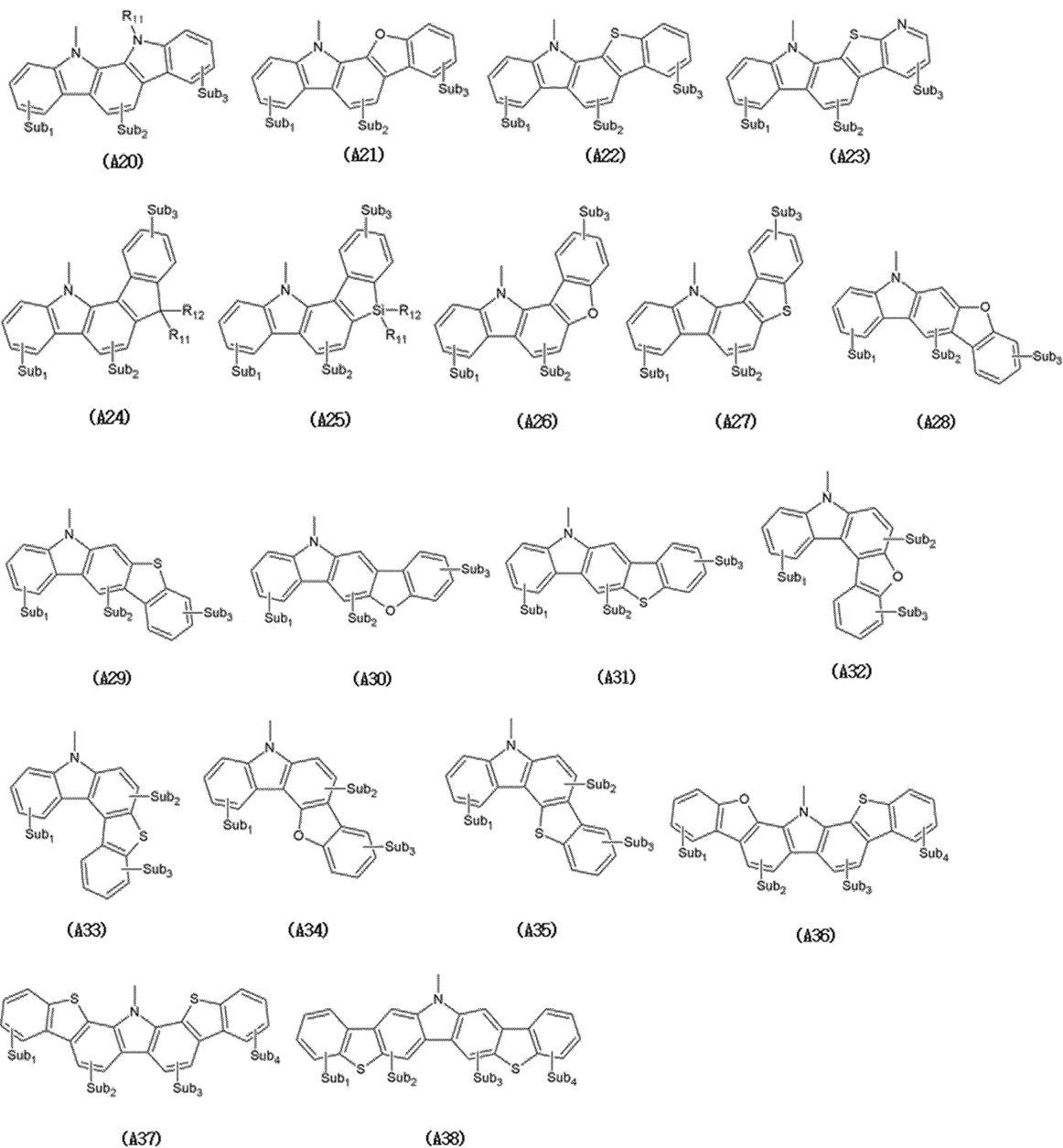
R₁₁ 내지 R₁₄는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1-C2 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기이고,

Sub₁ 내지 Sub₂는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 -NR_cR_d, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 포스핀기, 치환 또는 비치환된 포스핀 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 싸이올기, 치환 또는 비치환된 설포사이드, 치환 또는 비치환된 설포기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴아민기, 또는 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아르알킬기일 수 있다. 상기 R_c 및 R_d는, 서로에 관계없이, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기일 수 있다. R_c 및 R_d는 선택적으로(optionally) 이들이 부착된 질소와 함께 합쳐져 치환 또는 비치환된 헤테로사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴을 형성할 수 있다. 또한, Sub₁ 내지 Sub₂는 서로에 관계없이 선택적으로(optionally) 이들이 결합된 본체에 융합되어(fused) 치환 또는 비치환된 사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 아릴을 형성할 수 있다. 특히, Sub₁ 내지 Sub₂ 중 적어도 어느 하나가 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴아민기, 또는 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아르알킬기인 경우, 이에 포함된 아릴기는 본체에 융합되어(fused) 치환 또는 비치환된 헤테로사이클릴 또는 치환 또는

는 비치환된 헤테로아릴을 형성할 수 있다.

[0040]

상기 화학식 1에서 전자 주는기 또는 상기 화학식 2 내지 화학식 3에서 $-NR_1R_2$, $-NR_3R_4$, 및 $-NR_5R_6$ 는 서로에 관계없이 아래 구조식 A20 내지 A38 중 어느 하나일 수 있다. 특히, 상기 구조식 A9는 하기 구조식 A20 내지 A38 중 어느 하나일 수도 있다.



[0042]

상기 구조식 A20 내지 A38에서,

[0043]

R₁₁ 및 R₁₂는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1-C2 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기이고,

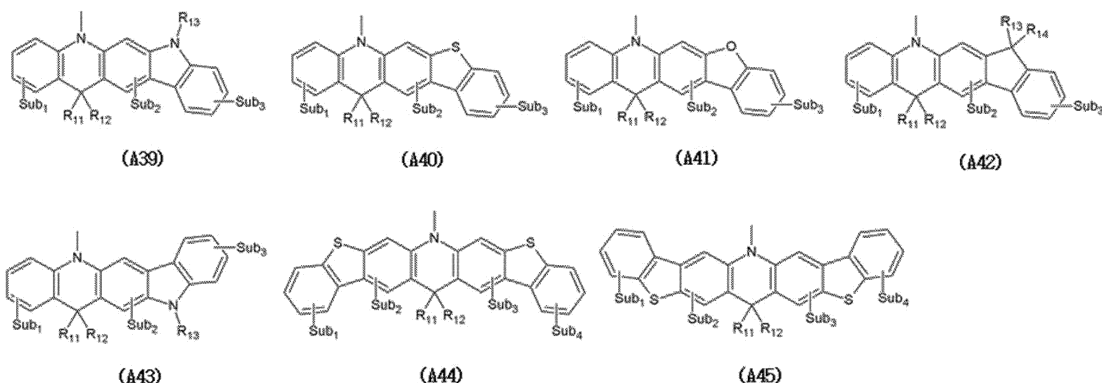
[0044]

Sub₁ 내지 Sub₄는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 포스핀기, 치환 또는 비치환된 포스핀 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 싸이올기, 치환 또는 비치환된 설폭사이드, 또는 치환 또는 비치환된 설폰기일 수 있다.

[0045]

상기 화학식 1에서 전자 주는기 또는 상기 화학식 2 내지 화학식 3에서 $-NR_1R_2$, $-NR_3R_4$, 및 $-NR_5R_6$ 는 서로에 관계

없이 아래 구조식 A39 내지 A45 중 어느 하나일 수 있다. 특히, 상기 구조식 A10는 하기 구조식 A39 내지 A45 중 어느 하나일 수도 있다.

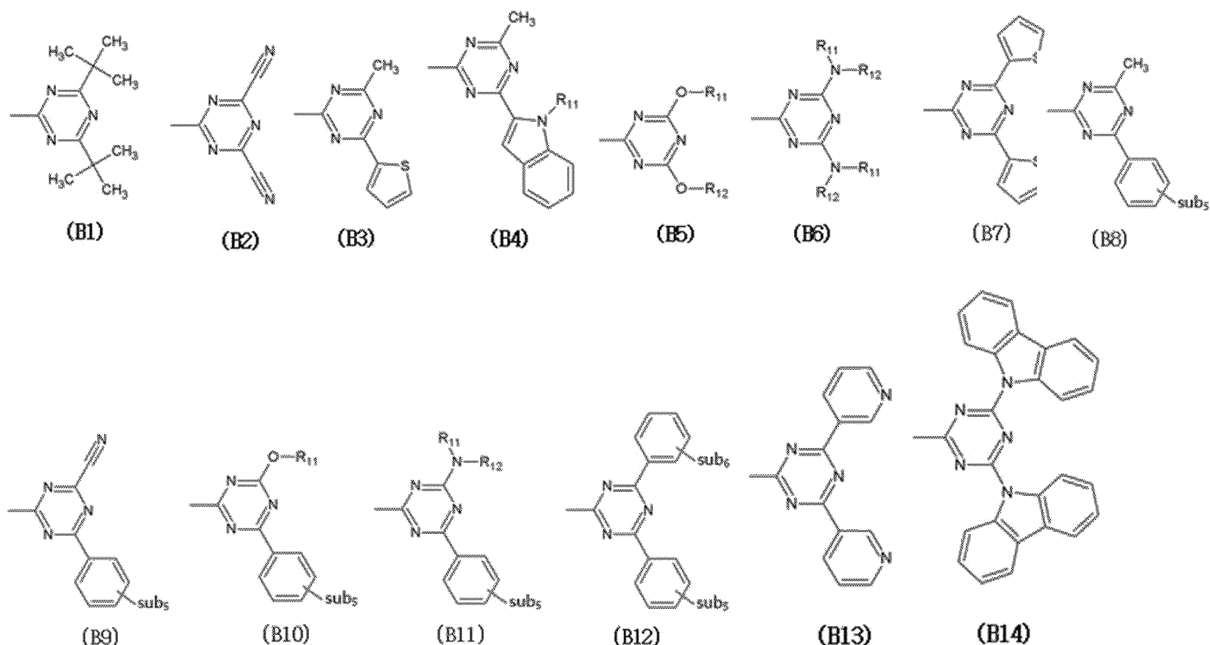


상기 구조식 A39 내지 A45에서,

R₁₁ 내지 R₁₄는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1-C2 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기이고,

Sub₁ 내지 Sub₄는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 포스핀기, 치환 또는 비치환된 포스핀 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 싸이올기, 치환 또는 비치환된 설폭사이드, 또는 치환 또는 비치환된 설폰기일 수 있다.

상기 화학식 1에서 전자 끄는기 또는 상기 화학식 2에서 R₁₇과 R₁₈로 치환된 트리아진기의 예시들은 다음 구조식 B1 내지 B14과 같을 수 있다.



상기 구조식 B1 내지 B14에서,

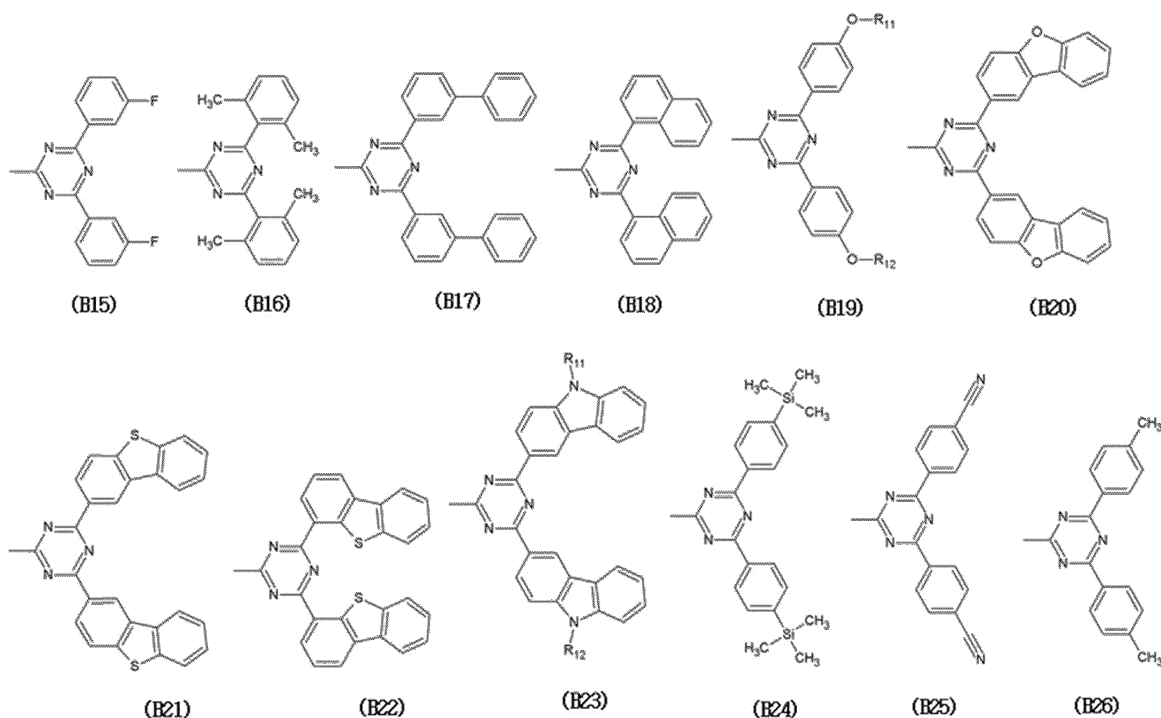
R₁₁ 및 R₁₂는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 또는 치환 또는 비치환된 C1-C2 알킬기일 수 있고,

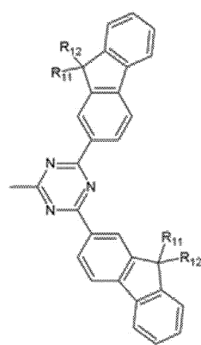
Sub₅ 및 Sub₆는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 할로젠기, 사이노기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치

환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 $-NR_eR_f$, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 포스핀기, 치환 또는 비치환된 포스핀 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 싸이올기, 치환 또는 비치환된 설폭사이드, 치환 또는 비치환된 설폰기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴아민기, 또는 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아르알킬기일 수 있다. 또한, Sub₅ 및 Sub₆는 선택적으로(optionally) 서로에 관계없이 이들이 결합된 본체에 융합되어(fused) 치환 또는 비치환된 사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 아릴을 형성할 수 있다. 특히, Sub₅ 또는 Sub₆가 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴아민기, 또는 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아르알킬기인 경우, 이에 포함된 아릴기는 본체에 융합되어(fused) 치환 또는 비치환된 헤테로 사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴을 형성할 수 있다.

[0055] 상기 R_e 및 R_f는, 서로에 관계없이, 치환 또는 비치환된 C1-C9의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 사이클로 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C3-C30의 헤테로아릴기이고; 상기 R_e 및 R_f는 선택적으로(optionally) 이들이 부착된 질소와 함께 합쳐져 치환 또는 비치환된 헤테로사이클릴 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴을 형성할 수 있다.

[0056] 상기 화학식 1에서 전자 끄는기 또는 상기 화학식 2에서 R₁₇ 및 R₁₈로 치환된 트라이아진기의 예시들은 다음 구조식 B15 내지 B27과 같을 수 있다. 특히, 상기 구조식 B12는 하기 구조식 B15 내지 B27 중 어느 하나일 수도 있다.



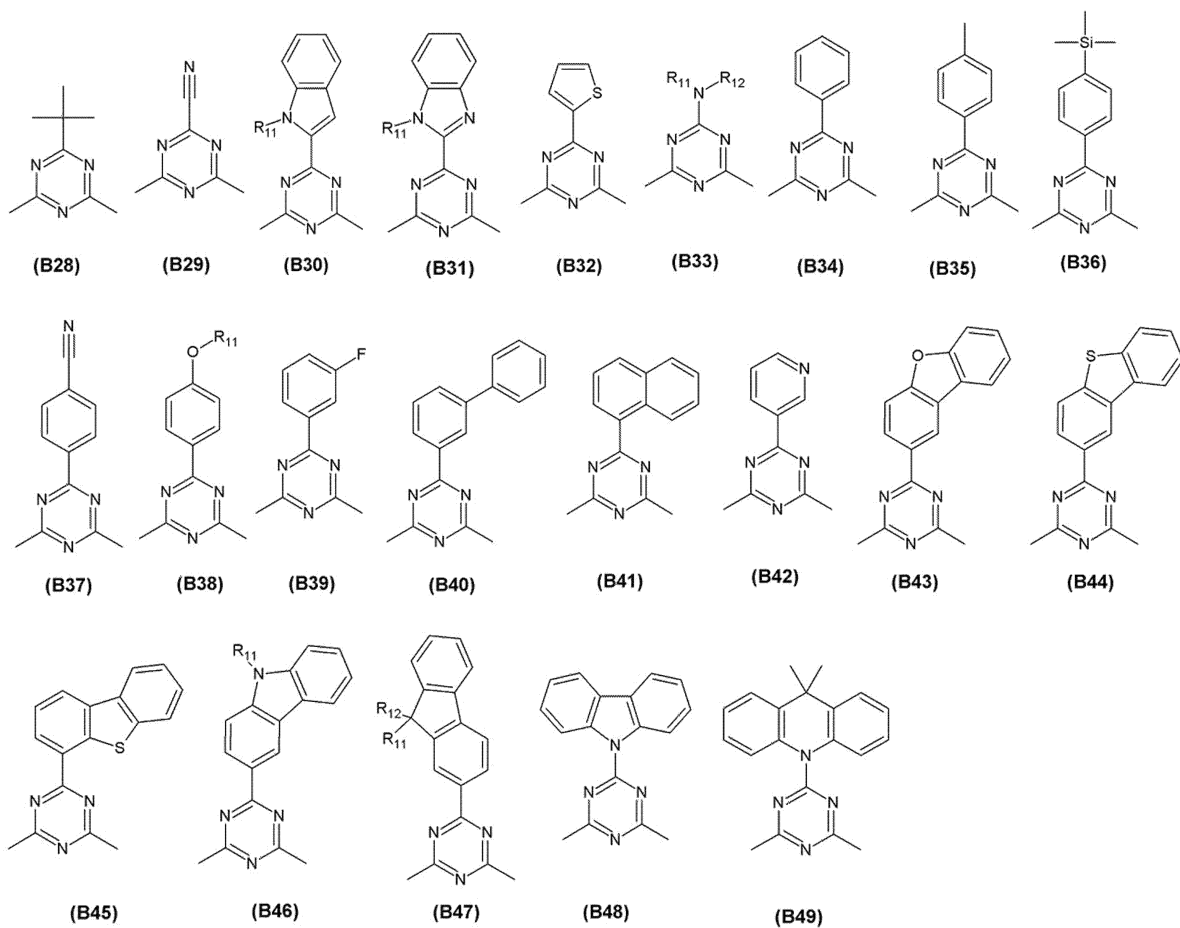


(B27)

[0058] 상기 구조식 B15 내지 B27에서,

[0059] R_{11} 및 R_{12} 는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 또는 치환 또는 비치환된 C1-C2 알킬기일 수 있다.

[0060] 상기 화학식 3에서 R_{19} 로 치환된 트리아진기의 예시들은 다음 구조식 B28 내지 B49와 같을 수 있다.

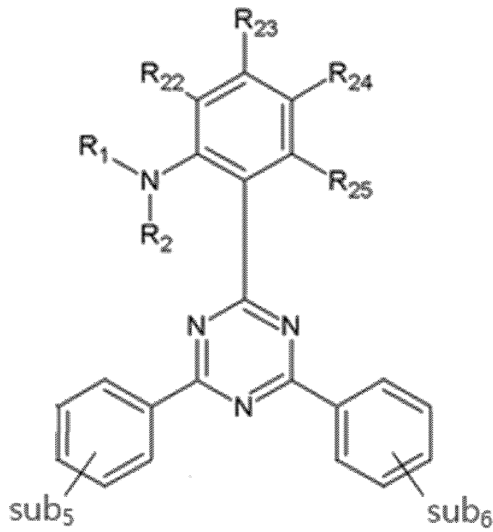


[0062] 상기 구조식 B28 내지 B49에서,

[0063] R_{11} 및 R_{12} 는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 또는 치환 또는 비치환된 C1-C2 알킬기일 수 있다.

[0064] 상기 화학식 2로 나타낸 화합물의 구체적 예는 하기 화학식 4일 수 있고, 상기 화학식 3으로 나타낸 화합물의 구체적 예는 하기 화학식 5일 수 있다.

화학식 4



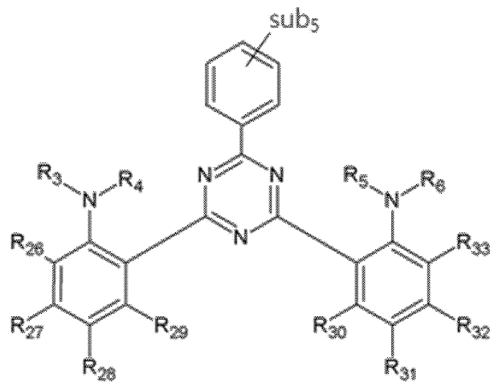
[0065]

[0066] 상기 화학식 4에서, R_1 , R_2 , 및 R_{22} 내지 R_{25} 는 상기 화학식 2에서 정의된 바와 같고, 구체적으로 상기 $-NR_1R_2$ 는 상기 구조식 A1 내지 A45 중 어느 하나, 일 예로서, A6, A8, A9 또는 A10일 수 있다.

[0067] 상기 화학식 4에서, Sub_5 및 Sub_6 는 상기 구조식 B12에서 정의된 바와 같을 수 있다.

[0068] 일 예로서, 상기 화학식 4에서 다이페닐기로 치환된 트리아진기의 예시들은 상기 구조식 B12, 또는 B15 내지 B27 중 어느 하나와 같을 수 있다.

화학식 5



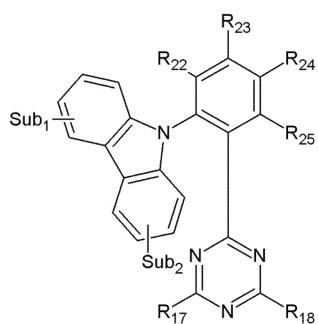
[0069]

[0070] 상기 화학식 5에서, R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_{26} 내지 R_{29} , 및 R_{30} 내지 R_{33} 는 상기 화학식 3에서 정의된 바와 같다. 구체적으로, 상기 NR_3R_4 및 NR_5R_6 는 서로에 관계없이 상기 구조식 A1 내지 A45 중 어느 하나, 일 예로서, A6, A8, A9 또는 A10일 수 있다.

[0071] 상기 화학식 5에서, Sub_5 는 상기 구조식 B11에서 정의된 바와 같다. 일 예로서, 상기 화학식 5에서 페닐기로 치환된 트리아진기의 예시들은 상기 구조식 B34 내지 B47 중 어느 하나와 같을 수 있다.

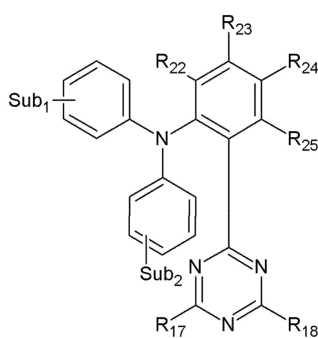
[0073] 상기 화학식 2로 나타낸 화합물의 구체적 예는 하기 화학식들 6 내지 9 중 어느 하나로 나타내어질 수 있다.

화학식 6



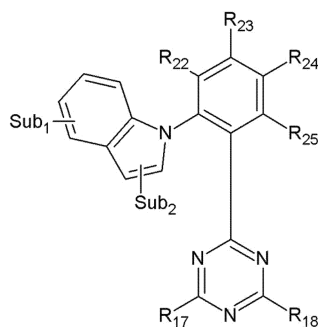
[0074]

화학식 7



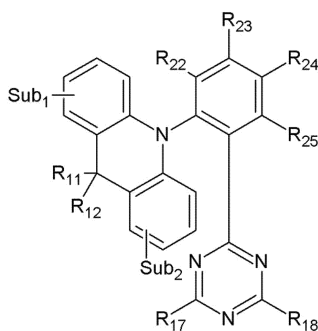
[0075]

화학식 8



[0076]

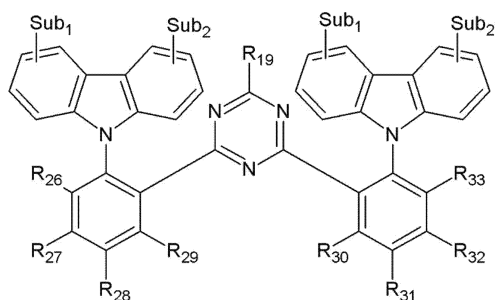
화학식 9



[0077]

[0078] 상기 화학식 3으로 나타낸 화합물의 구체적 예는 하기 화학식 10으로 나타내어질 수 있다.

화학식 10



[0079]

[0080] 상기 화학식들 6 및 10의 Sub₁ 및 Sub₂는 상기 구조식 A9에서 정의한 바와 같을 수 있다. 일 예로서, 상기 화학식 6 및 10의 Sub₁ 및 Sub₂를 포함하는 카바졸기는 상기 구조식 A20 내지 A38 중 어느 하나일 수도 있다. 상기 화학식 7의 Sub₁ 및 Sub₂는 상기 구조식 A8에서 정의한 바와 같을 수 있다. 상기 화학식 8의 Sub₁ 및 Sub₂는 상기 구조식 A6에서 정의한 바와 같을 수 있다. 상기 화학식 9의 Sub₁ 및 Sub₂는 상기 구조식 A10에서 정의한 바와 같을 수 있다. 일 예로서, 상기 화학식 9의 Sub₁ 및 Sub₂를 포함하는 아크리단(acridane)기는 상기 구조식 A39 내지 A45 중 어느 하나일 수도 있다.

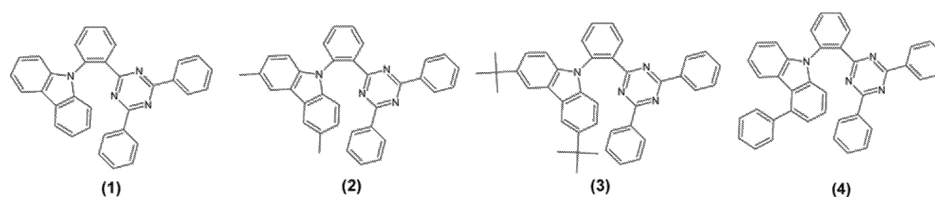
[0081] 상기 화학식 6 내지 9에서, R₁₇ 및 R₁₈는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같을 수 있다. 일 예로서, R₁₇ 내지 R₁₈를 포함하는 트리아진기는 상기 구조식들 B1 내지 B27 중 어느 하나일 수 있다. 특히, R₁₇ 내지 R₁₈를 포함하는 트리아진기는 상기 구조식 B12일 수 있고, 구체적으로는 상기 구조식 B15 내지 B27 중 어느 하나일 수도 있다. 상기 화학식 10에서, R₁₉는 상기 화학식 3에서 정의한 바와 같을 수 있다. 다른 예로서, R₁₉를 포함하는 트리아진기는 상기 구조식들 B28 내지 B49 중 어느 하나일 수 있다.

[0082] 상기 화학식 6 내지 10에서, R₂₂ 내지 R₃₃의 각각은 상기 화학식 1에서 정의된 R₅ 내지 R₈ 중 어느 하나와 같을 수 있으나, 구체적으로 R₂₂ 내지 R₃₃는 서로에 관계없이 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C4-C6 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C15의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1-C3 알킬기일 수 있다. 이 때, 치환된 C1-C3 알킬기는 할로젠 치환된 C1-C3 알킬기일 수 있고, 상기 할로젠기는 F일 수 있다.

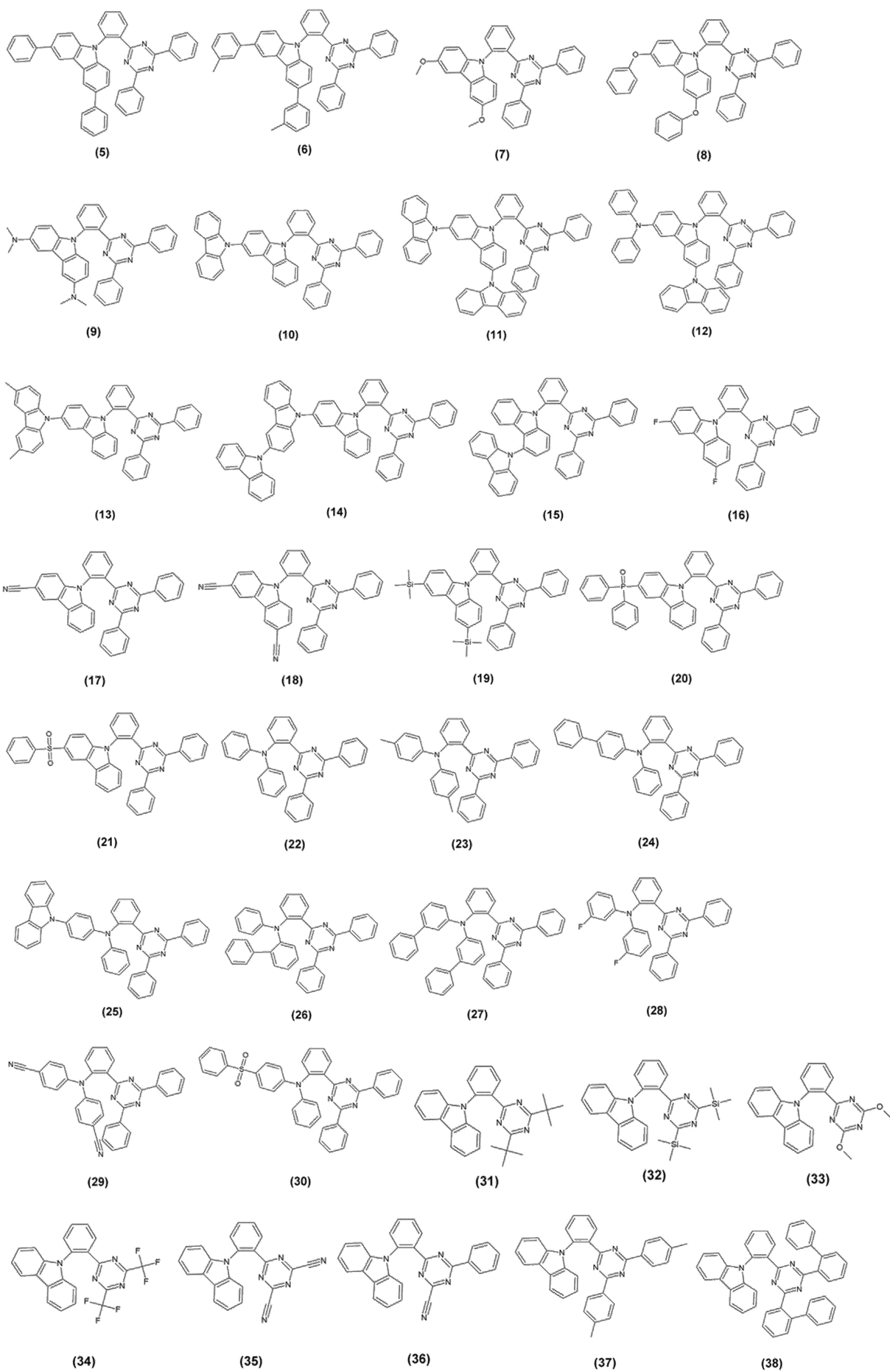
[0083] 상기 화학식 9에서, R₁₁ 및 R₁₂는, 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 또는 치환 또는 비치환된 C1-C2 알킬기일 수 있다.

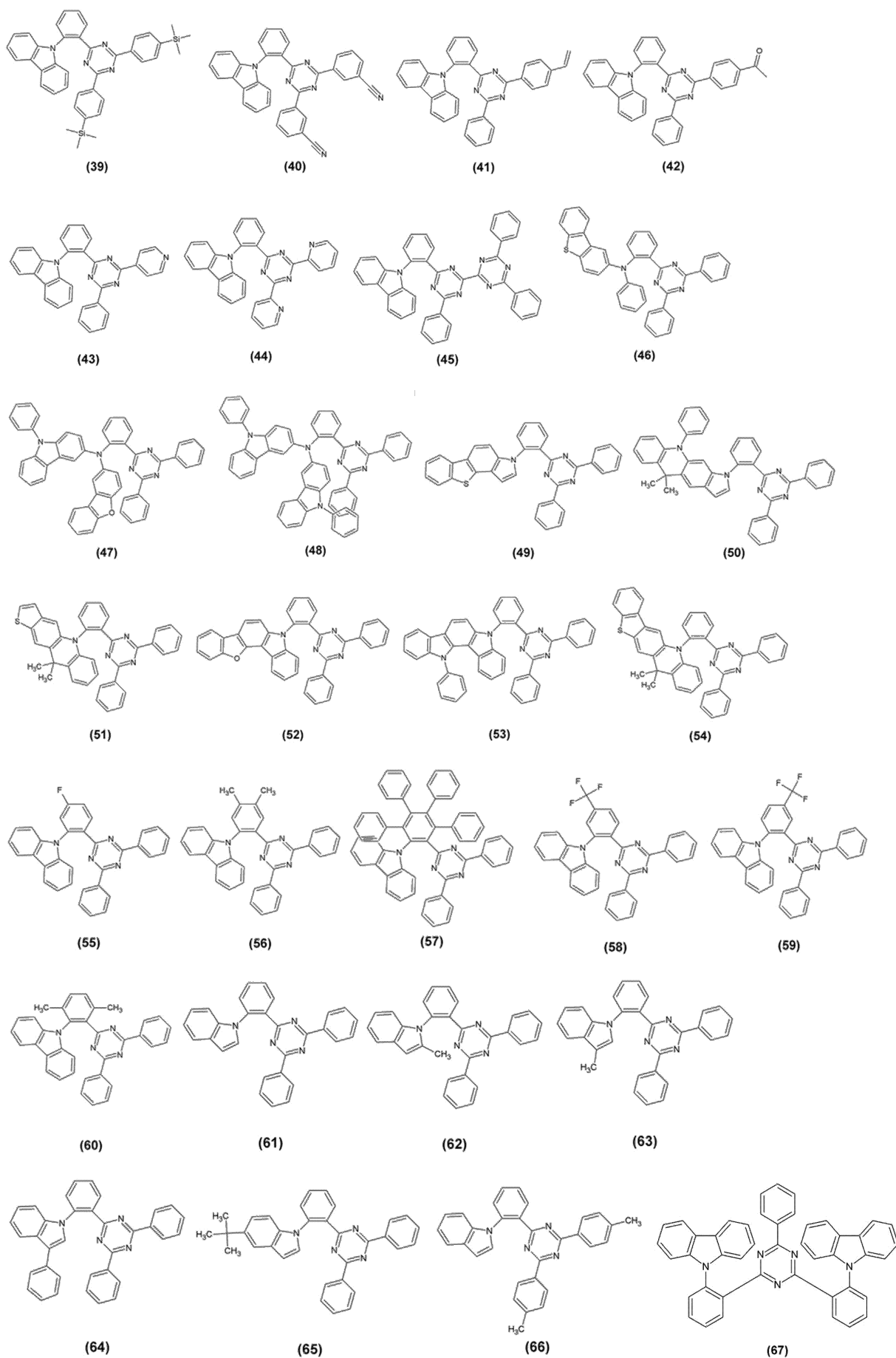
[0084] 이러한 열활성 지연형광 재료는 전자주는기와 전자끄는기의 도입을 적절하게 조합하여 적, 녹, 청색의 발광색을 구현할 수 있으며, 단일항에너지와 삼중항에너지를 0.3 eV이하로 낮출 수 있음을 확인하였다.

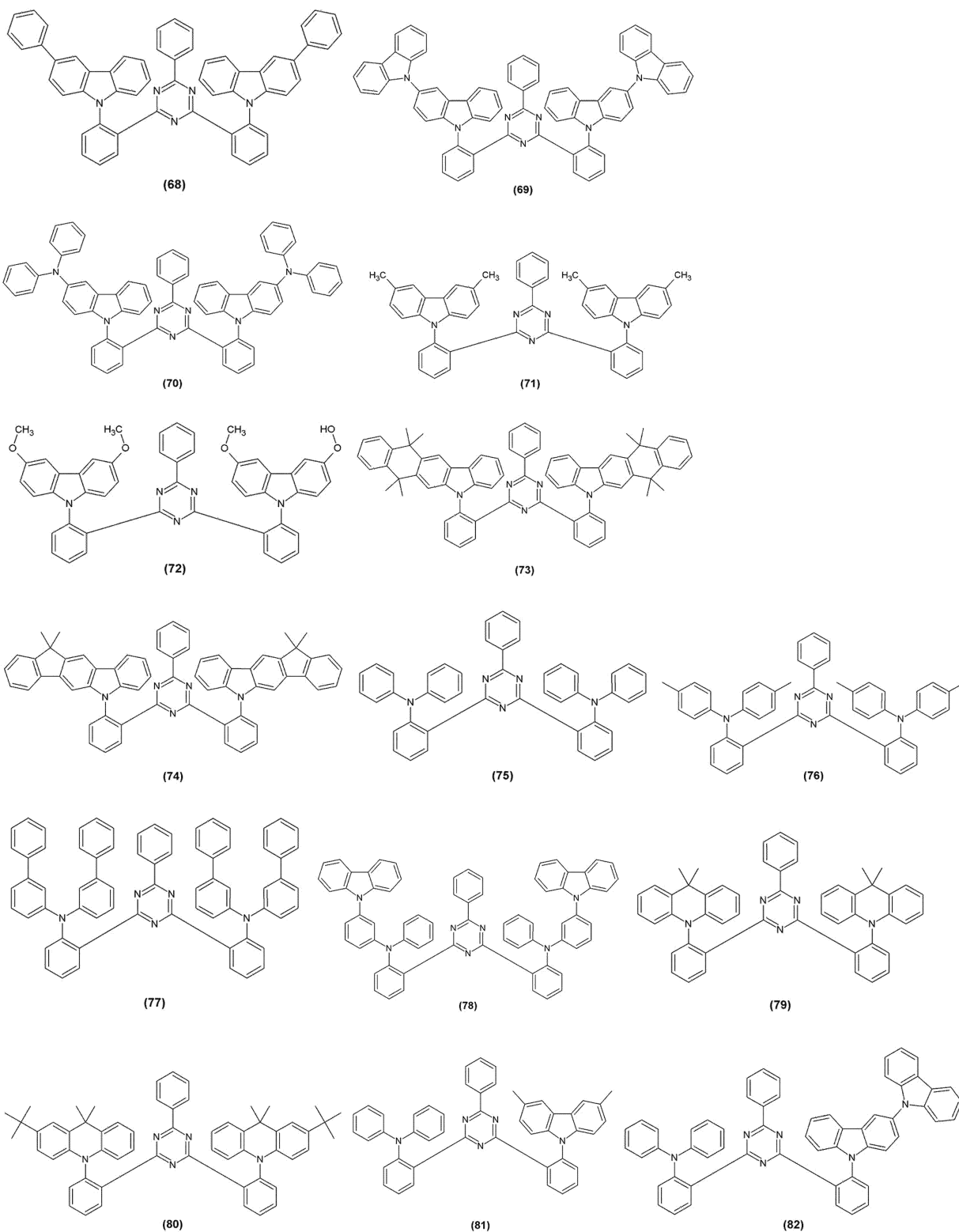
[0085] 이러한 열활성 지연형광 재료의 구체적인 화합물을 하기 화합물 1 내지 82로 나타내었으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0086]







[0087] 상기 화합물들 1-21, 31-45, 52, 53, 55-60, 67-74, 및 81-86은 상기 화학식 6에서 나타난 화합물들의 예시일 수 있고, 상기 화합물들 22-30, 46-48, 75-78, 및 89-92는 상기 화학식 7에서 나타난 화합물들의 예시일 수 있으며, 상기 화합물들 49, 50, 61-66, 87, 및 88은 상기 화학식 8에서 나타난 화합물들의 예시일 수 있고, 상기 화합물들 51, 54, 79, 및 80은 상기 화학식 9에서 나타난 화합물들의 예시일 수 있고, 상기 화합물들 67-74는 상기 화학식 10에서 나타난 화합물들의 예시일 수 있다.

[0089] 유기발광다이오드

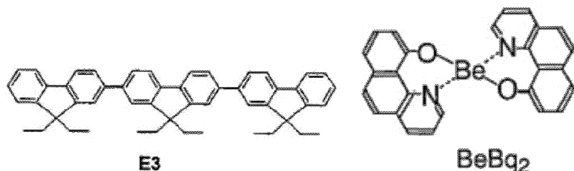
[0090] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광다이오드를 나타낸 단면도이다.

[0091] 도 1을 참조하면, 유기발광다이오드는 애노드(10)와 캐소드(70), 이들 두 전극 사이에 배치된 발광층(40), 애노드(10)와 발광층(40) 사이에 배치된 정공전도층(20), 및 발광층(40)과 캐소드(70) 사이에 배치된 전자전도층(50)을 구비한다. 정공전도층(20)은 정공의 수송을 위한 정공수송층(25)과 정공의 주입을 용이하게 하기 위한 정공주입층(23)을 구비할 수 있다. 또한, 전자전도층(50)은 전자의 수송을 위한 전자수송층(55)과 전자의 주입을 용이하게 하기 위한 전자주입층(53)을 구비할 수 있다. 이에 더하여, 발광층(40)과 전자수송층(55) 사이에 정공블로킹층(미도시)이 배치될 수 있다. 또한, 발광층(40)과 정공수송층(25) 사이에 전자블로킹층(미도시)이 배치될 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 전자수송층(55)이 정공블로킹층의 역할을 수행할 수 있고, 또는 정공수송층(25)이 전자블로킹층의 역할을 수행할 수도 있다.

[0092] 이러한 유기발광다이오드에 순방향 바이어스를 인가하면 애노드(10)에서 정공이 발광층(40)으로 유입되고, 캐소드(70)에서 전자가 발광층(40)으로 유입된다. 발광층(40)으로 유입된 전자와 정공은 결합하여 엑시톤을 형성하고, 엑시톤이 기저상태로 전이하면서 광이 방출된다.

[0093] 발광층(40)은 단일 발광 재료로 이루어질 수 있으며, 또는 발광 호스트 물질 및 발광 도펀트 물질을 포함할 수도 있다. 상기 단일 발광 재료 또는 상기 발광 도펀트 물질은 앞서 설명한 화학식 1 내지 12, 및 화합물 1 내지 92 중 어느 하나로 나타난 화합물, 구체적으로 열활성 지연형광 재료일 수 있다. 이 경우, 유기발광다이오드의 효율이 크게 향상될 수 있다. 이러한 열활성 지연형광 재료는 전자 주는기(Electron Donating Group)와 전자 끄는기(Electron Withdrawing Group)가 벤젠에 연결되어 있고, 전자 끄는기가 전자 주는기에 대해 인접(ortho 위치)하여 연결되는 형태를 가짐에 따라, 단일항에너지와 삼중항에너지의 차이가 0.3 eV 이하로 감소될 수 있다. 이러한 열활성 지연형광 재료는 열(상온 또는 소자 동작온도)에 의해 삼중항 여기 상태에서 단일항 여기 상태로 더욱 효율적으로 전이가 가능함에 따라, 양자효율을 향상시킬 수 있다. 이와 더불어서, 전자 끄는기가 전자 주는기의 도입을 적절하게 조합하면 적색, 녹색, 및 청색의 다양한 발광색을 구현할 수 있다.

[0094] 상기 발광 호스트 물질은 mCP(N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene), Alq3, CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센, TPBI(1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene)), TBADN(3-tert-부틸-9,10-디(나프트-2-일) 안트라센), E3(하기 화학식 참조), 또는 BeBq2(하기 화학식 참조)일 수 있다.



[0095]

[0096] 한편, 정공주입층(23) 및/또는 정공수송층(25)은 애노드(10)의 일함수 준위와 발광층(40)의 HOMO 준위 사이의 HOMO 준위를 갖는 층들로, 애노드(10)에서 발광층(40)으로의 정공의 주입 또는 수송 효율을 높이는 기능을 한다. 또한, 전자주입층(53) 및/또는 전자수송층(55)은 캐소드(70)의 일함수 준위와 발광층(40)의 LUMO 준위 사이의 LUMO 준위를 갖는 층들로, 캐소드(70)에서 발광층(40)으로의 전자의 주입 또는 수송 효율을 높이는 기능을 한다.

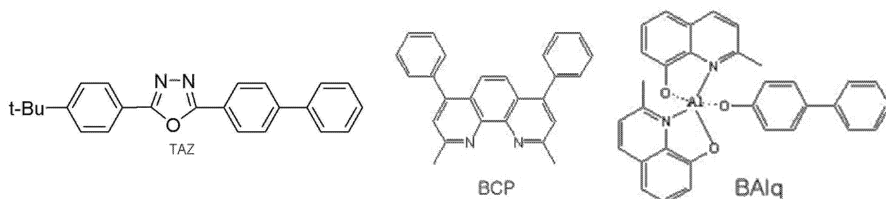
[0097] 애노드(10)는 전도성 금속 산화물, 금속, 금속 합금, 또는 탄소재료일 수 있다. 전도성 금속 산화물은 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxide: ITO), 플루오린 틴 옥사이드(fluorine tin oxide: FTO), 안티몬 틴 옥사이드(antimony tin oxide, ATO), 플루오르 도프 산화주석(FTO), SnO_2 , ZnO , 또는 이들의 조합일 수 있다. 애노드(10)로서 적합한 금속 또는 금속합금은 Au와 Cu일 수 있다. 탄소재료는 흑연, 그래핀, 또는 탄소나노튜브일 수 있다.

[0098] 정공주입층(23) 또는 정공수송층(25)은 정공 수송 물질로서 통상적으로 사용되는 재료를 포함할 수 있으며, 하나의 층이 서로 다른 정공 수송 물질층을 구비할 수 있다. 정공 수송물질은 예를 들면, mCP (N,N-dicarbazoly1-3,5-benzene); PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate); NPD (N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine); N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐(TPD); N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐; N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐; N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐; 코퍼(II)1,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포피린 등과 같은 포피린(porphyrin)

화합물 유도체; TAPC(1,1-Bis[4-[N,N'-(p-tolyl)Amino]Phenyl]Cyclohexane); N,N,N-트라이(p-톨릴)아민, 4, 4', 4'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트라이페닐아민과 같은 트라이아릴아민 유도체; N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸과 같은 카르바졸 유도체; 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌과 같은 프탈로시아닌 유도체; 스타버스트 아민 유도체; 엔아민스틸벤젠 유도체; 방향족 삼급아민과 스티릴 아민 화합물의 유도체; 및 폴리실란 동일 수 있다. 이러한 정공수송물질은 전자블로킹층의 역할을 수행할 수도 있다.

[0099] 정공 블로킹층은 삼중항 엑시톤 또는 정공이 캐소드(70) 방향으로 확산되는 것을 방지하는 역할을 하는 것으로서, 공지된 정공 저지 재료 중에서 임의로 선택될 수 있다. 예를 들면, 옥사디아졸 유도체나 트리아아졸 유도체, 페난트롤린 유도체 등을 사용할 수 있다.

[0100] 전자수송층(55)은 TSP01(diphenylphosphine oxide-4-(triphenylsilyl)phenyl), 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq3), 2,5-디아릴 실롤 유도체(PyPySPyPy), 퍼플루오리네이트드 화합물(PF-6P), COTs (Octasubstituted cyclooctatetraene), TAZ(하기 화학식 참조), Bphen(4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)), BCP(하기 화학식 참조), 또는 BAlq(하기 화학식 참조)일 수 있다.



[0101]

[0102] 전자주입층(53)은 예를 들면, LiF, NaCl, CsF, Li2O, BaO, BaF2, 또는 Liq(리튬 퀴놀레이트)일 수 있다.

[0103] 캐소드(70)는 애노드(70)에 비해 낮은 일함수를 갖는 도전막으로, 예를 들어, 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 인듐, 이트륨, 리튬, 은, 납, 세슘 등의 금속 또는 이들의 2종 이상의 조합을 사용하여 형성할 수 있다.

[0104] 애노드(10)와 캐소드(70)는 스퍼터링(sputtering)법, 기상증착법 또는 이온빔증착법을 사용하여 형성될 수 있다. 정공주입층(23), 정공수송층(25), 발광층(40), 정공 블로킹층, 전자수송층(55), 및 전자주입층(53)은 서로에 관계없이 증착법 또는 코팅법, 예를 들어 스프레이, 스핀 코팅, 딥핑, 프린팅, 닥터 블레이딩법을 이용하거나, 또는 전기영동법을 이용하여 형성될 수 있다.

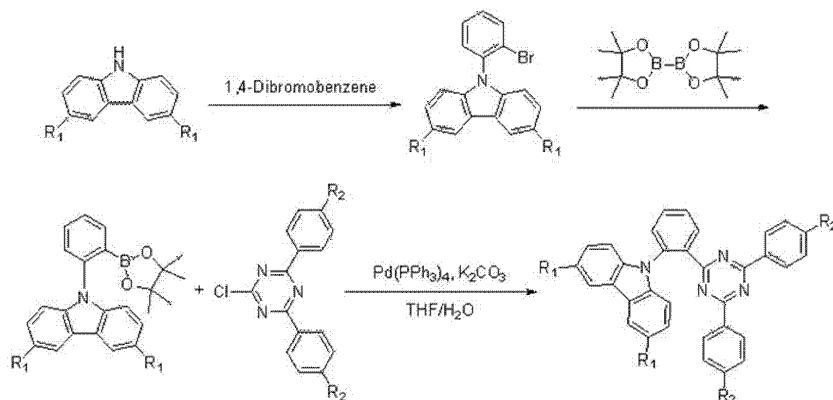
[0105] 유기발광다이오드는 기관(미도시) 상에 배치될 수 있는데, 기관은 애노드(10) 하부에 배치될 수도 있고 또는 캐소드(70) 상부에 배치될 수도 있다. 다시 말해서, 기관 상에 애노드(10)가 캐소드(70) 보다 먼저 형성될 수도 있고 또는 캐소드(70)가 애노드(10) 보다 먼저 형성될 수도 있다.

[0106] 기관은 평판상의 부재로서 광투과성 기관일 수 있고, 이 경우, 상기 기관은 유리; 세라믹스재료; 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리이미드(PI), 폴리프로필렌(PP) 등과 같은 고분자 재료로 이루어질 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 기관은 광반사가 가능한 금속기관일 수도 있다.

[0107] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0109] [실험예들; Examples]

[0110] [반응식 1]



화합물 1, 2, 3, 또는 37

[0111]

[0112] 상기 반응식 1에서, R_1 및 R_2 가 모두 수소인 경우에는 화합물 1이고, R_1 은 메틸기이고 R_2 가 수소인 경우에는 화합물 2이고, R_1 은 t-부틸기이고 R_2 가 수소인 경우에는 화합물 3이고, R_1 은 수소이고 R_2 가 메틸기인 경우에는 화합물 37이다.

[0113] **합성예 1 : 화합물 1의 합성**

[0114] 1 단계 : 카바졸(10.0 g, 59.8 mmol), 1,2-다이브로모벤젠(21.16 g, 89.71mmol), 포타슘카보네이트(16.53 g, 119.61 mmol)와 아이오딘화구리(CuI)(5.69 g, 29.90 mmol)을 N,N-다이메틸아세트아마이드(250 ml)에 녹인 후 질소 버블링을 통해 용액내의 산소를 제거하였다. 산소가 제거된 후, 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응용액을 메틸렌클로라이드로 추출한 후 메틸렌클로라이드/헥산 혼합용매를 전개용매로 컬럼크로마토그래피를 실시하여 15.99g의 9-(2-브로모페닐)카바졸을 얻었다. 9-(2-브로모페닐)카바졸: 질량분석 (EI) m/z 322 [(M+H)⁺]

[0115] 2 단계 : 9-(2-브로모페닐)카바졸(10 g, 31.03 mmol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-옥타메틸-2,2'-바이(1,3,2-다이옥사보롤렌)(11.82 g, 46.55 mmol), 포타슘 아세테이트(9.14 g, 93.11 mmol), 1,1'-비스(다이페닐포스피노)페로센-팔라듐(II)(0.76 g, 0.93 mmol)을 1,4-다이옥산(180 ml)에 녹인 후 질소 버블링을 통해 용액내의 산소를 제거하였다. 산소가 제거된 후, 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응용액을 메틸렌클로라이드로 추출한 후 메틸렌클로라이드/헥산 혼합용매를 전개용매로 컬럼크로마토그래피를 실시하여 4.01 g의 9-(2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤렌-2-일)페닐)카바졸을 얻었다. 9-(2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤렌-2-일)페닐)카바졸 : 질량 분석(EI) m/z 369 [(M+H)⁺]

[0116] 3 단계 : 9-(2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤렌-2-일)페닐)카바졸 (3 g, 8.12 mmol), 2-클로로-4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진 (2.61 g, 9.75 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(0.28 g, 0.24 mmol)을 테트라하이드로퓨란 (60 ml)과 포타슘 카보네이트 2M 솔루션 (20 ml) 혼합용매에 넣은 후 24시간 동안 환류시켰다. 반응용액을 메틸렌클로라이드로 추출한 후 메틸렌클로라이드/헥산 혼합용매를 전개용매로 컬럼 크로마토그래피 정제를 한 후 최종적으로 승화정제를 통해 순수한 흰색 고체 3.31g을 얻었다.

[0117] **화합물 1** : 수율 86%, 질량분석 (EI) m/z 474 [(M+H)⁺]. 원소분석 이론치C₃₃H₂₂N₄: C, 83.52%; H, 4.67%; N, 11.81%. 측정치: C, 83.52%; H, 4.74%; N, 11.69%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8.57 (d, 1H), 8.03 (t, 6H), 7.85 (t, 1H), 7.78 (t, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.48 (t, 2H), 7.34 (t, 6H), 7.24 ~ 7.19 (m, 4H).

[0118] **합성예 2 : 화합물 2의 합성**

[0119] 합성예 1의 1 단계에서 카바졸 대신 3,6-다이메틸카바졸을 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법을 사용하여 화합물 2를 83%의 수율로 얻었다.

[0120] **화합물 2** : 질량분석 (FAB) m/z 502 [(M+H)⁺]. 원소분석 이론치C₃₅H₂₆N₄: C(83.64%) H(5.21%) N(11.15%) 측정치:

C, 83.69%; H, 5.26%; N, 11.09%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 8.50(d, 1H), 8.00 (d, 4H), 7.78 (t, 3H), 7.73 (t, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.47 (t, 2H), 7.31 (t, 4H), 7.11 (d, 2H), 7.06 (d, 2H), 2.49 (s, 6H).

[0121] **합성예 3 : 화합물 3의 합성**

[0122] 합성예 1의 1 단계에서 카바졸 대신 3,6-다이-*t*-부틸카바졸을 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법을 사용하여 화합물 3을 81%의 수율로 얻었다.

[0123] 화합물 3 : 질량분석 (EI) m/z 586 $[(M+H)^+]$. 원소분석 이론치 $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{N}_4$: C(83.92%) H(6.53%) N(9.55%) 측정치: C, 83.85%; H, 6.61%; N, 9.53%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 8.56(d, 1H), 8.09 (d, 4H), 8.02 (d, 2H), 7.81 (t, 1H), 7.74 (t, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.49 (t, 2H), 7.34 (t, 6H), 7.11 (d, 2H), 1.42 (s, 18H).

[0125] ***합성예 4 : 화합물 37의 합성**

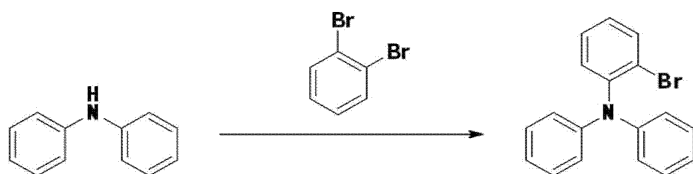
[0126] 합성예 1의 3 단계에서 2-클로로-4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진 대신 2-클로로-4,6-다이-*p*-톨릴-1,3,5-트리아진을 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법을 사용하여 화합물 37을 78%의 수율로 얻었다.

[0127] 화합물 37 : 질량분석 (FAB) m/z 502 $[(M+H)^+]$. 원소분석 이론치 $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_4$: C(83.64%) H(5.21%) N(11.15%) 측정치: C(83.53%) H(5.27%) N(11.18%)

[0128] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 8.55(d, 1H), 7.95 (d, 4H), 7.78~7.72 (m, 3H), 7.48 (t, 2H), 7.11 (d, 4H), 7.05 ~ 6.95 (m, 6H), 2.72 (s, 6H).

[0129] **합성예 5 : 화합물 22의 합성**

[0130] [반응식 2-1]



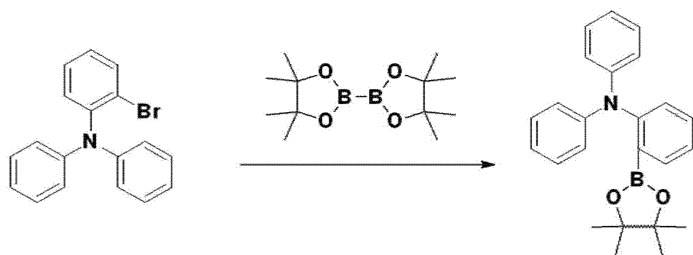
중간체 22-1

[0131]

[0132] 1 단계 : 다이페닐아민(10.0 g, 59.09 mmol), 1,2-다이브로모벤젠(27.88 g, 118.19mmol), 소듐 터트-뷰톡사이드(6.814 g, 70.908 mmol), 팔라듐 아세테이트(0.663g, 2.95mmol)와 트라이-*t*-부틸포스핀(1.19 g, 5.91 mmol)을 톨루엔(300 ml)에 녹인 후 질소 버블링을 통해 용액내의 산소를 제거하였다. 산소가 제거된 후, 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응용액을 메틸렌클로라이드로 추출한 후 메틸렌클로라이드/헥산 혼합용매를 전개 용매로 컬럼크로마토그래피를 실시하여 12.21 g의 중간체 22-1을 얻었다.

[0133] 중간체 22-1: 질량분석 (EI) m/z 324 $[(M+H)^+]$.

[0134] [반응식 2-2]



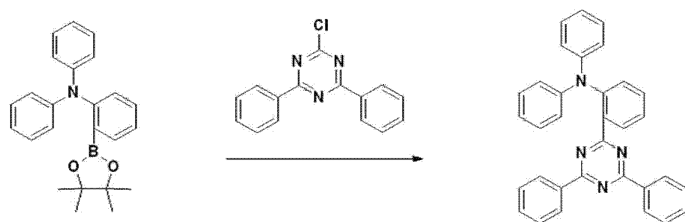
중간체 22-2

[0135]

[0136] 2 단계 : 중간체 22-1 (10 g, 30.84 mmol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-옥타메틸-2,2'-바이(1,3,2-다이옥사보레인)(11.74 g, 46.26 mmol), 포타슘 아세테이트(9.08 g, 92.52 mmol), 1,1'-비즈(다이페닐포스피노)페로센-팔라듐(2)다이클로라이드 다이클로로메탄 콤플렉스 (0.76 g, 0.93 mmol)을 1,4-다이옥산(180 ml)에 녹인 후 질소 버블링을 통해 용액 내의 산소를 제거하였다. 산소가 제거된 후, 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응용액을 메틸렌클로라이드로 추출한 후 메틸렌클로라이드/헥산 혼합용매를 전개용매로 컬럼크로마토그래피를 실시하여 4.58 g의 중간체 22-2를 얻었다.

[0137] 중간체 22-2: 질량 분석(EI) m/z 371 $[(M+H)^+]$.

[0138] [반응식 2-3]



화합물 22

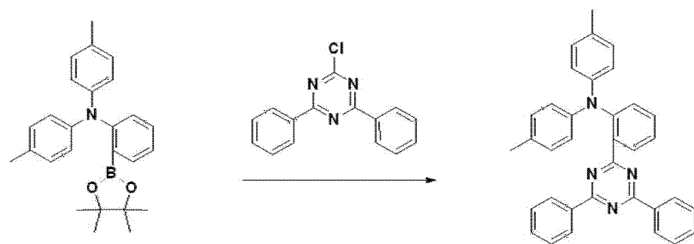
[0139]

[0140] 3 단계 : 중간체 22-2 (3 g, 8.08 mmol), 2-클로로-4,6-다이페닐-1,3,5-트라이아진 (2.59 g, 9.75 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(0.28 g, 0.24 mmol)을 테트라하이드로퓨란 (60 ml) 와 포타슘 카보네이트 2M 솔루션 (20 ml) 혼합용매에 넣은 후 24시간 동안 환류시켰다. 반응용액을 메틸렌클로라이드로 추출한 후 메틸렌클로라이드/헥산 혼합용매를 전개용매로 컬럼 크로마토그래피 정제를 한 후 최종적으로 승화정제를 통해 순수한 흰색 고체인 화합물 22 3.08g을 얻었다.

[0141] 화합물 22 : 수율 86% 질량분석 (EI) m/z 476 $[(M+H)^+]$. 원소분석 이론치 $C_{33}H_{24}N_4$: C, 83.17%; H, 5.08%; N, 11.76%. 측정치: C, 82.16%; H, 5.12%; N, 11.77%. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 8.83 (d, 1H), 8.51 (d, 4H), 8.05 (d, 1H), 7.64 ~ 7.61 (m, 2H), 7.57 ~ 7.53 (m, 3H), 7.46 (t, 4H), 7.41 (d, 2H), 7.09 ~ 7.04 (m, 5H), 6.83 ~ 6.79 (m, 2H).

[0142] 합성예 6 : 화합물 23의 합성

[0143] [반응식 3]



화합물 23

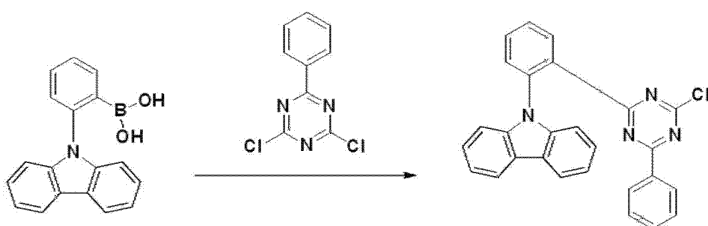
[0144]

[0145] 합성에 5의 1 단계에서 다이페닐아민 대신에 다이p-톨릴아민기를 사용하고, 2 단계에서 2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보란-2-일)-N,N-다이-p-톨릴아닐린을 얻고 이를 3 단계에서 사용한 것을 제외하고 합성에 5와 동일한 방법으로 화합물 23을 78%의 수율로 얻었다.

[0146] 화합물 23 : 질량분석 (EI) m/z 504 $[(M+H)^+]$. 원소분석 이론치 $C_{35}H_{28}N_4$: C(83.30%) H(5.59%) N(11.10%) 측정치: C, 83.32%; H, 5.66%; N, 11.05%. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 8.52(d, 4H), 7.95 (d, 1H), 7.56 (t, 2H), 7.53 ~ 7.45 (m, 5H), 7.38 ~ 7.32 (m, 2H), 6.92 (d, 4H), 6.85 (d, 4H).

[0147] 합성에 7 : 화합물 36의 합성

[0148] [반응식 4-1]



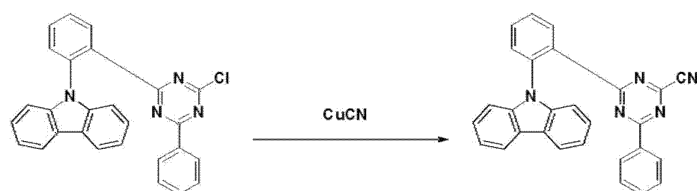
중간체 36-1

[0149]

[0150] (2-(카바졸-9-일)페닐)보로닉 엑시드(10 g, 34.83 mmol), 2,4-다이클로로-6-페닐-1,3,5-트리아진(7.87 g, 34.83 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(4.02g, 3.48mmol)과 포타슘카보네이트(14.44g, 104.49mmol)을 테트라하이드로퓨란(60ml), 증류수(20ml)에 넣은 후 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응용액을 메틸렌클로라이드로 추출한 후 메틸렌클로라이드/헥산 혼합용매를 전개용매로 컬럼크로마토그래피를 실시하여 7.99 g의 중간체 36-1을 얻었다.

[0151] 중간체 36-1 : 질량 분석(EI) m/z 432 $[(M+H)^+]$.

[0152] [반응식 4-2]



화합물 36

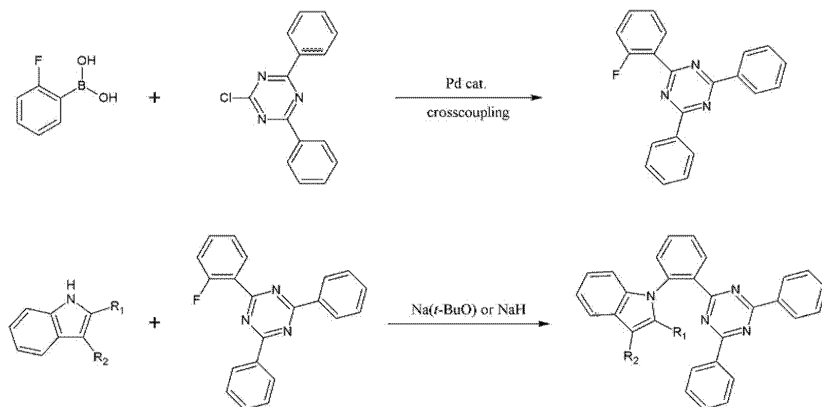
[0153]

[0154] 중간체 36-1 (3 g, 6.94 mmol)와 쿠퍼시아나이드(2.18 g, 24.31 mmol)를 N-메틸-2-피롤리돈(50ml)에 녹인 후 질소 버블링을 통해 용액내의 산소를 제거하였다. 산소가 제거된 후, 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응용액을 메틸렌클로라이드로 추출한 후 메틸렌클로라이드/헥산 혼합용매를 전개용매로 컬럼크로마토그래피를 실시하

여 2.49 g의 화합물 36을 얻었다.

[0155] 화합물 36 : 질량분석 (EI) m/z 423 $[(M+H)^+]$. 원소분석 이론치 $C_{28}H_{17}N_5$: C(79.42%) H(4.05%) N(16.54%)
측정치: C, 79.43%; H, 4.07%; N, 16.51%. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 8.41(d, 1H), 8.02 (d, 2H), 7.85 (t, 1H), 7.75 ~ 7.70 (m, 2H), 7.36 ~ 7.29 (m, 5H), 7.22 (t, 2H), 7.15 (d, 2H), 7.10 (t, 2H).

[0156] [반응식 5]



화합물 61 또는 63

[0157]

[0158] 상기 반응식 5에서, R_1 및 R_2 가 모두 수소인 경우에는 화합물 61이고, R_1 은 수소이고 R_2 가 메틸인 경우에는 화합물 63이다.

[0159] 합성예 8 : 화합물 61의 합성

[0160] 1 단계 : 2-클로로-4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진 (5.0 g, 18.67 mmol), (2-플루오르페닐)보로닉엑시드 (3.92 g, 28.01 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) (2.15 g, 1.86 mmol), 탄산칼륨 (7.74 g, 56.03 mmol)을 톨루엔 (120 ml), 에탄올 (60 ml), D.W (90 ml)에 녹인 후 질소 버블링을 통해 용액내의 산소를 제거하였다. 산소가 제거된 후, 상온에서 1시간 동안 교반시킨 후 $130^\circ C$ 에서 15시간 환류 교반하였다. 그 후 반응용액을 회전증발기를 통해 용매를 제거 하여 진공건조 하였다. 건조한 혼합물을 메틸렌클로라이드로 추출한 후 메틸렌클로라이드/헥산 혼합용매를 전개용매로 컬럼크로마토그래피를 실시하여 5.4g의 2-(2-플루오르페닐)-4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진을 얻었다.

[0161] 2-(2-플루오르페닐)-4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진 : 질량분석 (EI) m/z 327 $[(M+H)^+]$ 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) : 8.76(d, 4H), 8.48 (t, 1H), 7.62 (t, 3H), 7.56 (t, 4H), 7.35 (t, 1H), 7.27 (t, 1H).

[0162] 2 단계 : 2-(2-플루오르페닐)-4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진 (1.00 g, 3.05 mmol), 인돌 (0.89 g, 7.63 mmol), 소듐 터설리 뷰톡사이드 (0.73 g, 7.63 mmol)를 디메틸포름아미드 (100ml) 용매에 혼합시켜 24시간 동안 $160^\circ C$ 에서 환류시켰다. 반응용액을 메틸렌클로라이드로 추출 한 후 메틸렌클로라이드/헥산 혼합용매를 전개용매로 컬럼 크로마토그래피 정제를 한 후 최종적으로 승화정제를 통해 노란색 고체인 화합물 61을 0.63g 얻었다.

[0163] 화합물 61 : 수율 49.5% 질량분석 (EI) m/z 424 $[(M+H)^+]$. 원소분석 이론치 $C_{29}H_{20}N_4$: C(82.05%) H(4.75%) N(13.20%) 측정치: C, 81.98%; H, 4.77%; N, 13.11%. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) : 8.42(d, 1H), 8.16 (d, 4H), 7.73 (t, 1H), 7.66 (t, 2H), 7.61 (d, 1H), 7.50 (t, 2H), 7.38 (t, 4H), 7.31 (d, 1H), 7.19 ~ 7.13 (m, 2H), 7.07 (d, 1H), 6.53 (d, 1H).

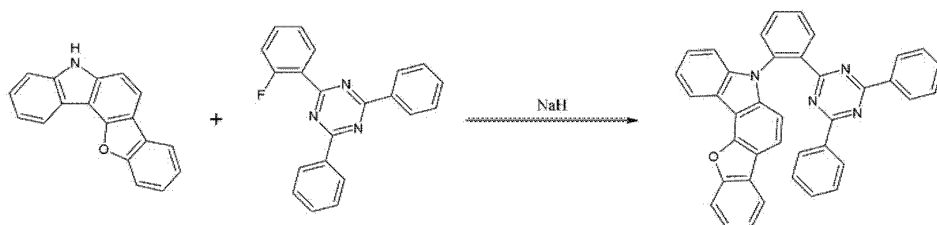
[0164] 합성예 9 : 화합물 63의 합성

[0165] 합성예 8의 1 단계에서 얻은 2-(2-플루오르페닐)-4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진 (1.50 g, 4.58 mmol), 3-메틸인돌 (1.50 g, 11.45 mmol), 소듐 터설리 뷰톡사이드 (1.10 g, 11.45 mmol)를 디메틸포름아미드 (100ml) 용매에 혼합시킨 것을 제외하고는 합성예 8의 2 단계와 유사한 방법으로 화합물 63을 1.17 g 얻었다.

[0166] 화합물 63 : 수율 58.07% 질량분석 (EI) m/z 438 $[(M+H)^+]$. 원소분석 이론치 $C_{30}H_{22}N_4$: C(82.17%) H(5.06%) N(12.78%), 측정치: C, 82.22%; H, 4.97%; N, 12.69%. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) : 8.43(d, 1H), 8.20 (d, 4H), 7.71 (t, 1H), 7.62 (t, 2H), 7.52 (t, 3H), 7.39 (t, 4H), 7.19 ~ 7.17 (m, 1H), 7.10 ~ 6.94 (m, 2H), 6.94 (s, 1H), 2.26 (s, 3H).

[0167] 합성예 10 : 화합물 52의 합성

[0168] [반응식 6]



화합물 52

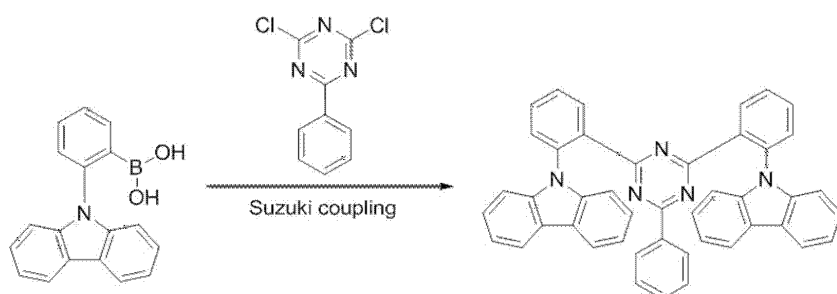
[0169]

[0170] 2-(2-플루오르페닐)-4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진 (1.00 g, 3.05 mmol), 5H-벤조퓨로[3,2-c]카바졸 (0.98 g, 3.82 mmol), 소듐 하이드라이드 (0.10 g, 3.90 mmol)를 디메틸포름아미드 (100ml) 용매에 혼합시켜 24시간 동안 160°C에서 환류시켰다. 반응용액을 메틸렌클로라이드로 추출 한 후 메틸렌클로라이드/헥산 혼합용매를 전개용매로 컬럼 크로마토그래피 정제를 한 후 최종적으로 승화정제를 통해 노란색 고체인 화합물 52을 1.35g 얻었다.

[0171] 화합물 52 : 수율 78.4%, 질량분석 (EI) m/z 565 $[(M+H)^+]$. 1H NMR (300 MHz, DMSO) : 7.16~7.26 (m, 6H), 7.34~7.51 (m, 6H), 7.82 (d, 1H), 7.88~7.99 (m, 6H), 8.03~8.31 (m, 3H), 8.30 (d, 1H), 8.60 (d, 1H).

[0172] 합성예 11 : 화합물 67의 합성

[0173] [반응식 7]



화합물 67

[0174]

[0175] 9-(2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)페닐)카바졸 (8.0 g, 27.9 mmol), 2,4-다이클로로-6-페닐-1,3,5-트리아진 (3.0 g, 13.3 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(1.53 g, 1.33 mmol)을 테트라하이드로퓨란 (100 ml)과 포타슘 카보네이트 2M 솔루션 (40 ml) 혼합용매에 넣은 후 24시간 동안 환류시켰다. 반응용액을 메틸렌클로라이드로 추출한 후 메틸렌클로라이드/헥산 혼합용매를 전개용매로 컬럼 크로마토그래피 정제를 한 후 최종적으로 승화정제를 통해 순수한 흰색 고체를 71%의 수율로 얻었다.

[0176] 화합물 67 : 질량분석 (EI) m/z 639 $[(M+H)^+]$. 원소분석 이론치 $C_{45}H_{29}N_5$ C (84.48 %) H (4.57 %) N (10.95 %) 측정치: C (84.48 %) H (4.57%) N (10.86 %). 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 6.79 (d, 2H, J = 8 Hz), 6.895 (t, 2H, J = 15 Hz), 6.965 (d, 4H, J = 8 Hz), 7.163 ~ 7.217 (m, 5H), 7.263 (t, 4H, J = 15 Hz), 7.478 (t, 2H, J = 15 Hz), 7.563 (d, 2H, J = 8 Hz), 7.659 ~ 7.708 (m, 4H), 7.986 (d, 4H, J = 8 Hz).

[0177] **제조예 1: 지연형광 유기발광다이오드 제조**

[0178] **(ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:화합물 1/TSP01/TPBi/LiF/Al)**

[0179] 애노드인 ITO가 증착된 유리기판은 순수와 이소프로필 알코올을 이용하여 초음파에서 30분간 세정하였다. 세정한 ITO 기판을 단과장의 자외선을 이용하여 표면처리한 후 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate))를 60nm의 두께로 스핀코팅하여 정공주입층을 형성하였다. 그 후, TAPC(1,1-Bis[4-[N,N'-Di(p-tolyl)Amino]Phenyl]Cyclohexane)를 1×10^{-6} torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 증착하여 20nm의 정공수송층을 형성하였다. 이 후, mCP(N,N-dicarbazoyl-3,5-benzene)를 1×10^{-6} torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 증착하여 10nm의 엑시톤저지층을 형성하였다. 이 후, 1×10^{-6} torr의 압력 하에서 호스트 물질로서 mCP를 0.1 nm/s의 속도로, 그리고 지연형광 도펀트 물질로서 합성에 1을 통해 합성된 화합물 1를 0.005 nm/s의 속도로 공증착하여 호스트에 도펀트가 5% 도핑된 발광층을 형성하였다. TSP01(diphenylphosphine oxide-4-(triphenylsilyl)phenyl)와 TPBi(1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠)를 1×10^{-6} torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 차례로 증착하여 각각 5nm와 30nm의 여기자 블록킹층(exciton blocking layer)과 전자수송층을 형성하였다. 이 후, 전자주입재료로서 LiF를 1×10^{-6} torr의 압력 하에서 0.01 nm/s의 속도로 증착하여 1nm의 전자주입층을 형성하였다. 그 후, Al을 1×10^{-6} torr의 압력 하에서 0.5nm/sec의 속도로 증착하여 100nm의 캐소드를 형성함으로써 유기발광다이오드를 형성하였다. 소자 형성후 CaO 흡습제와 유리 커버 글라스를 이용하여 소자를 밀봉하였다.

[0180] 상기 화합물 1을 유기 발광 소자의 형광 도펀트 물질로 적용하여 6 V의 전압에서 양자효율 9.3%, 전류효율 14.6 cd/A, 전력효율 7.6 lm/W 그리고 CIE 1931 색좌표를 기준으로 $x=0.15$, $y=0.22$ 로 나타나 우수한 청색 발광 특성을 보였다. 이러한 결과는 일반적인 형광 소자에서 나올 수 있는 최대 외부양자효율인 5% (광추출 효율이 20%) 형광재료의 한계를 크기 뛰어 넘는 것으로 열활성 지연형광 특성을 통해 삼중항 에너지가 단일항 에너지로 계간 전이가 되었다는 직접적 증거가 될 수 있다.

[0181] **제조예 2: 지연형광 유기발광다이오드 제조**

[0182] **(ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:화합물 2/TSP01/TPBi/LiF/Al)**

[0183] 지연형광 도펀트 물질로서 합성에 2를 통해 합성된 화합물 2를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 유기발광다이오드를 제작하였다.

[0184] 제조예 2에 따른 유기발광다이오드는 화합물 2를 형광소자의 발광 도펀트 물질로 적용하여 6.5V의 전압에서 양자효율 14.7%, 전류효율 30.9 cd/A, 전력효율 14.9 lm/W 그리고 CIE 1931 색좌표를 기준으로 $x=0.17$, $y=0.34$ 로 나타나 우수한 청색 발광 특성을 보였다.

[0185] **제조예 3: 지연형광 유기발광다이오드 제조**

[0186] **(ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:화합물 3/TSP01/TPBi/LiF/Al)**

[0187] 지연형광 도펀트 물질로서 합성에 3을 통해 합성된 화합물 3을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 유기발광다이오드를 제작하였다.

[0188] 제조예 3에 따른 유기발광다이오드는 화합물 3을 형광소자의 발광 도펀트 물질로 적용하여 6 V의 전압에서 양자효율 12.3%, 전류효율 24.0 cd/A, 전력효율 12.6 lm/W 그리고 CIE 1931 색좌표를 기준으로 $x=0.16$, $y=0.30$ 으로 나타나 우수한 청색 발광 특성을 보였다.

[0189] **제조예 4: 지연형광 유기발광다이오드 제조**

[0190] **(ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:화합물 37/TSP01/TPBi/LiF/Al)**

[0191] 지연형광 도펀트 물질로서 합성에 4를 통해 합성된 화합물 37을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 유기발광다이오드를 제작하였다.

[0192] 제조예 4에 따른 유기발광다이오드는 화합물 37을 형광소자의 발광 도펀트 물질로 적용하여 6 V의 전압에서 양자효율 11.5%, 전류효율 29.1 cd/A, 전력효율 13.8 lm/W 그리고 CIE 1931 색좌표를 기준으로 $x=0.16$, $y=0.20$ 으로 나타나 우수한 청색 발광 특성을 보였다.

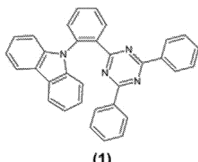
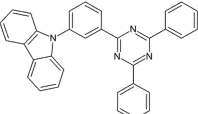
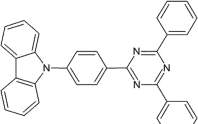
- [0193] 제조예 5: 지연형광 유기발광다이오드 제조
- [0194] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:화합물 22/TSP01/TPBi/LiF/Al)
- [0195] 지연형광 도펀트 물질로서 합성에 5를 통해 합성된 화합물 22를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 유기발광다이오드를 제작하였다.
- [0196] 제조예 5에 따른 유기발광다이오드는 화합물 22를 형광소자의 발광 도판트 물질로 적용하여 9 V의 전압에서 양자효율 17.2%, 전류효율 45.0 cd/A, 전력효율 31.4 lm/W 그리고 CIE 1931 색좌표를 기준으로 $x=0.21$, $y=0.45$ 로 나타나 우수한 청녹색 발광 특성을 보였다.
- [0197] 제조예 6: 지연형광 유기발광다이오드 제조
- [0198] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:화합물 52/TSP01/TPBi/LiF/Al)
- [0199] 지연형광 도펀트 물질로서 합성에 10를 통해 합성된 화합물 52를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 유기발광다이오드를 제작하였다.
- [0200] 제조예 6에 따른 유기발광다이오드는 화합물 52를 형광소자의 발광 도판트 물질로 적용하여 9 V의 전압에서 양자효율 12.5%, 전류효율 19.8 cd/A, 전력효율 17.8 lm/W 그리고 CIE 1931 색좌표를 기준으로 $x=0.15$, $y=0.20$ 로 나타나 우수한 청색 발광 특성을 보였다.
- [0201] 제조예 7: 지연형광 유기발광다이오드 제조
- [0202] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:화합물 23/TSP01/TPBi/LiF/Al)
- [0203] 지연형광 도펀트 물질로서 합성에 6을 통해 합성된 화합물 23을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 유기발광다이오드를 제작하였다.
- [0204] 제조예 7에 따른 유기발광다이오드는 화합물 23을 형광소자의 발광 도판트 물질로 적용하여 9 V의 전압에서 양자효율 16.3%, 전류효율 54.6 cd/A, 전력효율 38.2 lm/W 그리고 CIE 1931 색좌표를 기준으로 $x=0.35$, $y=0.58$ 로 나타나 우수한 녹색 발광 특성을 보였다.
- [0205] 제조예 8: 지연형광 유기발광다이오드 제조
- [0206] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:화합물 36/TSP01/TPBi/LiF/Al)
- [0207] 지연형광 도펀트 물질로서 합성에 7을 통해 합성된 화합물 36을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 유기발광다이오드를 제작하였다.
- [0208] 제조예 8에 따른 유기발광다이오드는 화합물 36을 형광소자의 발광 도판트 물질로 적용하여 6 V의 전압에서 양자효율 11.7%, 전류효율 26.9 cd/A, 전력효율 10.4 lm/W 그리고 CIE 1931 색좌표를 기준으로 $x=0.55$, $y=0.45$ 로 나타나 우수한 주황색 발광 특성을 보였다.
- [0209] 제조예 9: 지연형광 유기발광다이오드 제조
- [0210] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:화합물 67/TSP01/TPBi/LiF/Al)
- [0211] 지연형광 도펀트 물질로서 합성에 11을 통해 합성된 화합물 67을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 유기발광다이오드를 제작하였다.
- [0212] 제조예 9에 따른 유기발광다이오드는 화합물 67을 형광소자의 발광 도판트 물질로 적용하여 8 V의 전압에서 양자효율 12.2%, 전류효율 18.5 cd/A, 전력효율 6.47 lm/W 그리고 CIE 1931 색좌표를 기준으로 $x=0.17$, $y=0.21$ 로 나타나 우수한 청색 발광 특성을 보였다.
- [0213] 비교예 1: 지연형광 유기발광다이오드 제조
- [0214] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:CC2TA/TSP01/TPBi/LiF/Al)
- [0215] 문헌(APPLIED PHYSICS LETTERS 101, 093306 (2012))에 보고된 2,4-비스3-(9H-카바졸-9-일)-9H-카바졸-9-일-6-페닐-1,3,5-트리아진 (CC2TA)을 형광 도판트 재료로서 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 유기발광다이오드를 제작하였다.
- [0216] 비교예에 따른 유기발광다이오드는 CC2TA를 형광 소자의 발광 도판트 물질로 적용하여 6 V의 전압에서 양자효율

11.5%, 전류효율 29.1 cd/A, 전력효율 13.8 lm/W 그리고 CIE 1931 색좌표를 기준으로 $x=0.20$, $y=0.44$ 로 나타났다.

[0217] 상기 제조예 1 내지 9을 통해 열활성 지연 형광 화합물을 이용하여 발광층을 구성하여 청색(제조예 1-4, 6, 9), 녹색(제조예 5 및 7) 그리고 적색(제조예 8) 유기발광다이오드를 제작할 수 있었다. 이들 유기발광다이오드들은 모두 일반적인 형광 소자에서 나올 수 있는 최대 외부양자효율인 5% (광추출 효율이 20%)를 뛰어넘는 양자효율을 나타냄을 알 수 있는데, 이는 발광 도펀트로 사용된 본 실시예들에 따른 화합물들이 열활성 지연형광 특성을 통해 삼중항 에너지가 단일항 에너지로 효율적인 계간전이가 가능함을 나타낸다. 이와 더불어서, 기존 지연형광 발광재료로 알려진 CC2TA를 사용한 비교예 1에 따른 유기발광다이오드는 11.5% 양자효율을 나타낸 반면, 본 제조예들 2 내지 9에 따른 유기발광다이오드는 이와 같거나 월등히 높은 양자효율을 나타내었다. 특히 녹색 발광 소자 (제조예 5)에서 17%이상의 높은 양자효율을 보임으로써 기존의 형광 소자에 비해 매우 우수한 발광 특성을 보여주었다.

[0218] 하기 표 1은 합성에 1에 따라 제조된 화합물 1, 비교 화합물 A, 및 비교 화합물 B를 대상으로 분자계산기법을 통해 계산한 값들을 나타낸다. 분자 계산은 가우시안 09 프로그램을 이용하여 density functional 이론의 B3LYP 방법으로 6-31G* basis set으로 계산하였다.

표 1

명칭	구조식	¹⁾ B _g	²⁾ S ₁	³⁾ T ₁	⁴⁾ ΔE _{ST}	⁵⁾ HOMO	⁶⁾ LUMO
화합물 1 (ortho)		3.49 eV	2.86 eV	2.79 eV	0.06 eV	-5.31 eV	-1.81 eV
비교 화합물 A (meta)		3.39 eV	2.90 eV	2.75 eV	0.15 eV	-5.36 eV	-1.97 eV
비교 화합물 B (para)		3.47 eV	3.04 eV	2.70 eV	0.34 eV	-5.42 eV	-1.95 eV
1) 밴드갭, 2) 단일항 에너지, 3) 삼중항 에너지, 4) 단일항에너지와 삼중항에너지 차이, 5) 채워진 분자궤도함수의 최고 준위 (Highest occupied molecular orbital Energy level) 6) 채워지지 않은 분자궤도함수의 최저 준위 (Lowest unoccupied molecular orbital Energy level)							

[0220] 표 1을 참조하면, 비교화합물 A와 B는 화합물 1과 유사한 형태로 전자 주는기인 카바졸과 전자 끄는기인 다이페닐트리아진기가 메타와 파라위치에 연결된 형태이다. 계산 결과, 단일항 에너지는 오르소-메타-파라 형태로 진행될수록 점차 증가하였으며, 삼중항에너지는 오르소-메타-파라 형태로 진행될수록 감소하였다. 결과적으로 오르소 형태가 가장 작은 단일항에너지와 삼중항에너지 차이를 보였다. 단일항에너지와 삼중항에너지의 차이가 적어질수록 역계간전이(Reverse Intersystem Crossing; RISC)가 보다 용이하며, 또한 보다 우수한 열활성 지연형광 특성을 얻을 수 있다.

[0221] 도 2는 합성에 1에 따라 제조된 화합물 1, 비교 화합물 A와 비교 화합물 B에 대한 분자궤도 함수 분포를 나타낸다. 이러한 분자궤도 함수 분포는 가우시안 09 프로그램을 이용하여 density functional 이론의 B3LYP 방법으로 6-31G* basis set으로 계산하였다.

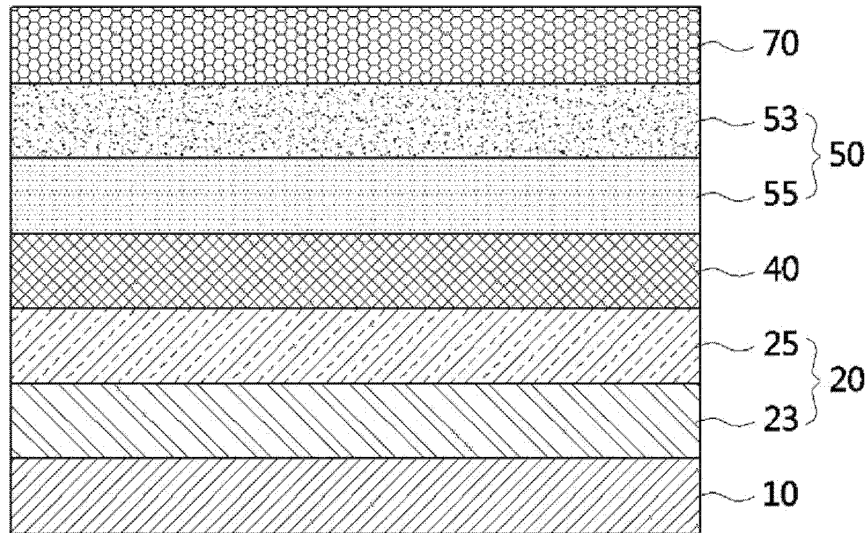
[0222] 형광 발광 특성을 효과적으로 보이기 위해서는 HOMO와 LUMO간의 중첩구간이 일정 수준 존재해야 하는데, 계산 결과 오르소, 메타 그리고 파라형태의 HOMO 및 LUMO가 중앙의 연결단위인 벤젠에 중첩이 되므로 오르소 형태가 형광 발광 특성이 타 재료에 비해 유사할 것으로 예상되었다. 이러한 결과는 오르소 형태가 메타나 파라형태보다 전기발광시 형성되는 삼중항 에너지를 효과적으로 단일항 상태로 역계간전이시킬 수 있으며, 역계간전이가된 단일항 여기자가 효과적인 형광 발광을 나타낼 수 있는 강력한 증거가 될 수 있다.

[0223]

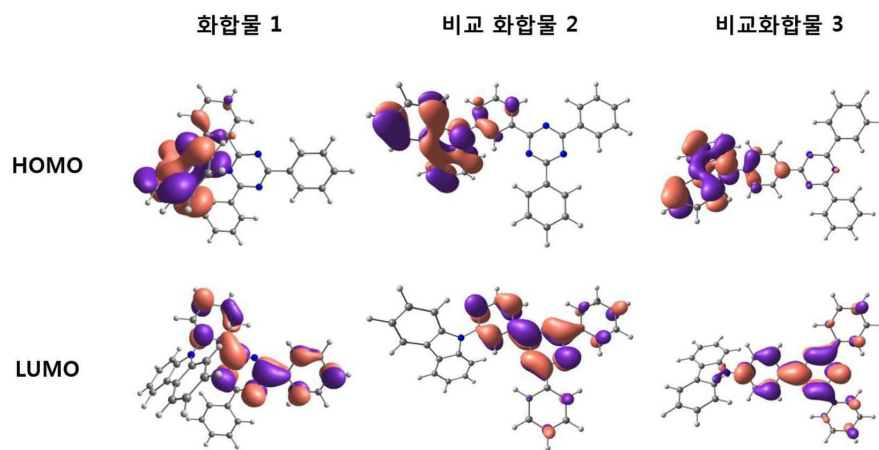
이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	标题：矫正热活化延迟荧光材料和含有该材料的有机发光装置		
公开(公告)号	KR1020160116297A	公开(公告)日	2016-10-07
申请号	KR1020160036301	申请日	2016-03-25
[标]申请(专利权)人(译)	辛诺拉有限公司		
申请(专利权)人(译)	诗之宝马干.		
当前申请(专利权)人(译)	檀国大学学术合作		
[标]发明人	LEE CHIL WON 이칠원 GONG MYOUNG SEON 공명선 CHA JAE RYUNG 차재령		
发明人	이칠원 공명선 차재령		
IPC分类号	C09K11/06 C07D251/24 C07D209/82 C07D403/10 C07D403/14 H01L51/50 H01L51/00		
CPC分类号	C09K11/06 C07D251/24 C07D209/82 C07D403/10 C07D403/14 H01L51/5012 H01L51/0067 H01L51/0072 C09K2211/1011 C09K2211/1059 C09K2211/1029		
优先权	1020150043263 2015-03-27 KR PCT/KR2015/012740 2015-11-25 WO		
其他公开文献	KR102027025B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由化学式1表示的邻位取代的热活化延迟荧光材料，以及包含该材料的有机发光装置。热活化延迟荧光材料具有供电子基团和吸电子基团与苯连接的形状，与供电子基团相邻（邻位）的吸电子基团与苯连接。COPYRIGHT KIPO 2016

