



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0137700  
(43) 공개일자 2017년12월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 51/50 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)  
H01L 51/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 51/5032 (2013.01)  
C09K 11/06 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-7021520  
(22) 출원일자(국제) 2015년12월29일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2017년07월31일  
(86) 국제출원번호 PCT/GB2015/054172  
(87) 국제공개번호 WO 2016/108046  
국제공개일자 2016년07월07일  
(30) 우선권주장  
1423289.6 2014년12월29일 영국(GB)  
1507337.2 2015년04월29일 영국(GB)

(71) 출원인  
더 유니버시티 코트 오브 더 유니버시티 오브 세인트 앤드류스  
영국 케이와이16 9에이제이 스코틀랜드 파이프 세인트 앤드류스 노쓰 스트리트 컬리지 게이트  
(72) 발명자  
자이스먼-콜맨, 엘리  
영국 파이프 케이와이16 9에스티 세인트. 앤드류스 노쓰 호우 유니버시티 오스 세인트. 앤드류스, 스쿨 오브 케미스트리  
왕, 미셸 인  
영국 파이프 케이와이16 9에스티 세인트. 앤드류스 노쓰 호우 유니버시티 오스 세인트. 앤드류스, 스쿨 오브 케미스트리  
(74) 대리인  
황의만, 황성필

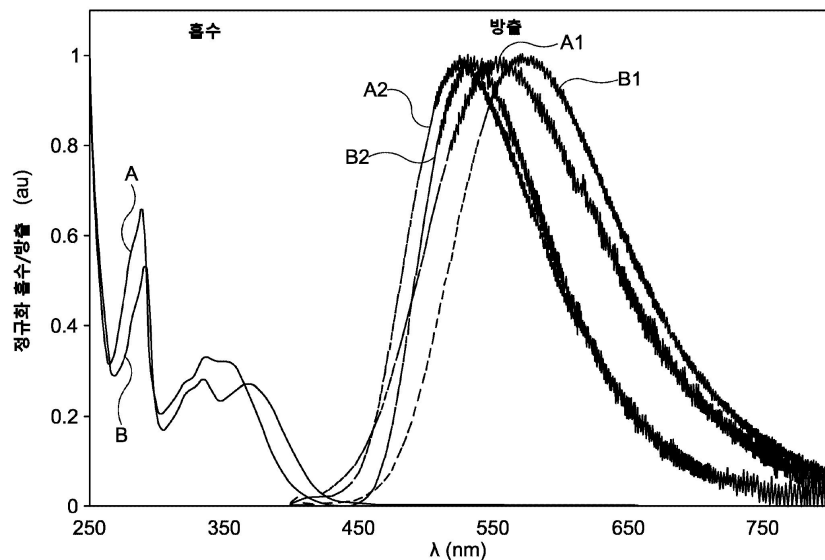
전체 청구항 수 : 총 35 항

(54) 발명의 명칭 발광 전기화학 셀들과 화합물들

(57) 요약

대전된 유기 열활성화지연형광(TADF) 종들이 설명된다. 발광 전기화학 셀(LEEC)은 대전된 유기 TADF 종들과, 이미터 재료로서 대전된 유기 TADF 종들에서의 전하의 균형을 맞추기 위한 충분한 반대이온들을 포함한다. TADF 종들을 담고 있는 OLEDs들도 개시된다.

대표도



(52) CPC특허분류

*H01L 51/0059* (2013.01)

*H01L 51/0067* (2013.01)

*C09K 2211/1007* (2013.01)

*C09K 2211/1014* (2013.01)

*C09K 2211/1029* (2013.01)

*C09K 2211/1044* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

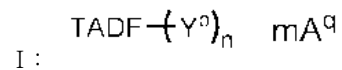
발광 전기화학 셀(LEEC: light emitting electrochemical cell)로서,

대전된 유기 열활성화지연형광(TADF: thermally activated delayed fluorescence) 종들과, 이미터 재료로서 상기 대전된 유기 열활성화지연형광에서의 전하의 균형을 맞추기 위한 충분한 반대이온들을 포함하는, 발광 전기화학 셀.

#### 청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 발광 전기화학 셀의 이미터 재료는 식(I), 즉



에 따른 화합물을 포함하거나, 구성되거나 본질적으로 구성될 수 있고,

여기서, TADF는 유기 열활성화지연형광체 단위체이며,

Y는 TADF 단위체에 결합된 금속이 없는 대전된 종들이고,

n은 적어도 1이며,

A는 반대이온이고,

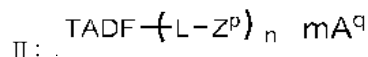
p와 q는 Y와 A 각각에서의 전하들이며,

m은 반대이온(A)들의 개수이며,  $p \times n = m \times q$ 인, 발광 전기화학 셀.

#### 청구항 3

제2 항에 있어서,

상기 식(I)의 화합물은 식(II)의 형태를 취하고,



여기서, 금속이 없는 대전된 종들(Y)은 각각의 발생에 대해 독립적으로, 비금속 대전된 그룹(Z)과 임의의 연결 그룹(L)이고,

TADF, A, n, m, p, 및 q는 식(I)에서와 동일한 의미를 가지는, 발광 전기화학 셀.

#### 청구항 4

제3 항에 있어서,

상기 식(II)의 화합물은 적어도 하나의 연결 그룹(L)을 포함하고, 연결 그룹(L) 각각은 치환 또는 비치환될 수 있는 하이드로카르빌렌 사슬, 하이드로카르빌렌 또는 불포화된 하이드로카르빌렌을 포함하는, 발광 전기화학 셀.

#### 청구항 5

제4 항에 있어서,

상기 식(II)의 화합물은 그룹(Z) 각각에 관해, 하이드로카르빌렌 사슬을 포함하는 하나의 연결 그룹(L)을 포함

하는, 발광 전기화학 셀.

#### 청구항 6

제4 항 또는 제5 항에 있어서,

연결 그룹(L)들은  $\text{---CH}_2\text{---}(\text{CH}_2\text{---})_n$  형태를 가지는 비치환 하이드로카르빌렌 사슬들이고,

이 경우 n은 0부터 10 또는 심지어 0부터 5까지이고, 상기 하이드로카르빌렌 사슬은 임의로 하나 이상의 불포화물을 함유하는, 발광 전기화학 셀.

#### 청구항 7

제4 항 또는 제5 항에 있어서,

연결 그룹(L)들은 시클로펜탄-1,3-디일; 시클로헥산-1,4-디일; 1,4-페닐렌; 및 4,4'-비페닐렌으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 발광 전기화학 셀.

#### 청구항 8

제3 항 내지 제7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식(II)의 화합물은 식(III) 또는 식(IV)의 형태를 취하고,



n은 적어도 1이고 n=m인, 발광 전기화학 셀.

#### 청구항 9

제8 항에 있어서,

상기 식(III)의 화합물이 이용되고, 그룹(Z)들은 각각의 발생에 대해 독립적으로 4차 질소 양이온들과 4차 인 양이온들로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 발광 전기화학 셀.

#### 청구항 10

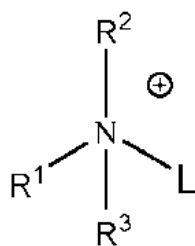
제8 항에 있어서,

상기 식(IV)의 화합물이 이용되고, 그룹(Z)들은 각각의 발생에 대해 독립적으로 카르복시산염, 술폰산염, 설퍼네이트(sulfinate), 포스포네이트, 시안화물, 및 티오시아네이트로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 발광 전기화학 셀.

#### 청구항 11

제9 항에 있어서,

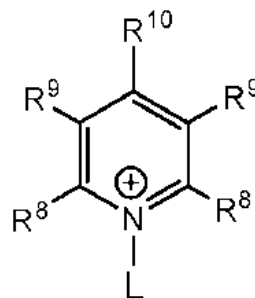
상기 그룹(Z)들은



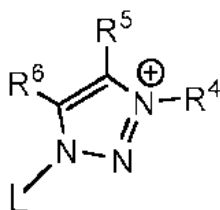
1



2



3



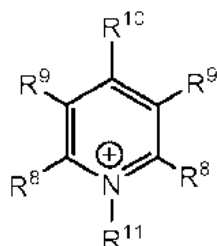
4

로 구성되는 그룹으로부터 선택되고, 여기서 -L은 연결 그룹(L)에, 또는 TADF 단위체에 직접 결합하는 위치를 가리키며,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ , 및  $R^{10}$ 은 각각의 발생에 대해 독립적으로 -H, 고리형이거나 불포화될 수 있는 치환 또는 비치환 1차, 2차 또는 3차 알킬, 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴,  $-CF_3$ ,  $-OMe$ ,  $-SF_5$ ,  $-NO_2$ , 할로, 아릴, 아릴 히드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아미도, 술폰아미도, 카르바메이트로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 발광 전기화학 셀.

#### 청구항 12

제9 항에 있어서,

적어도 하나의 그룹(Z)은 구조(5)의 형태를 취하고,



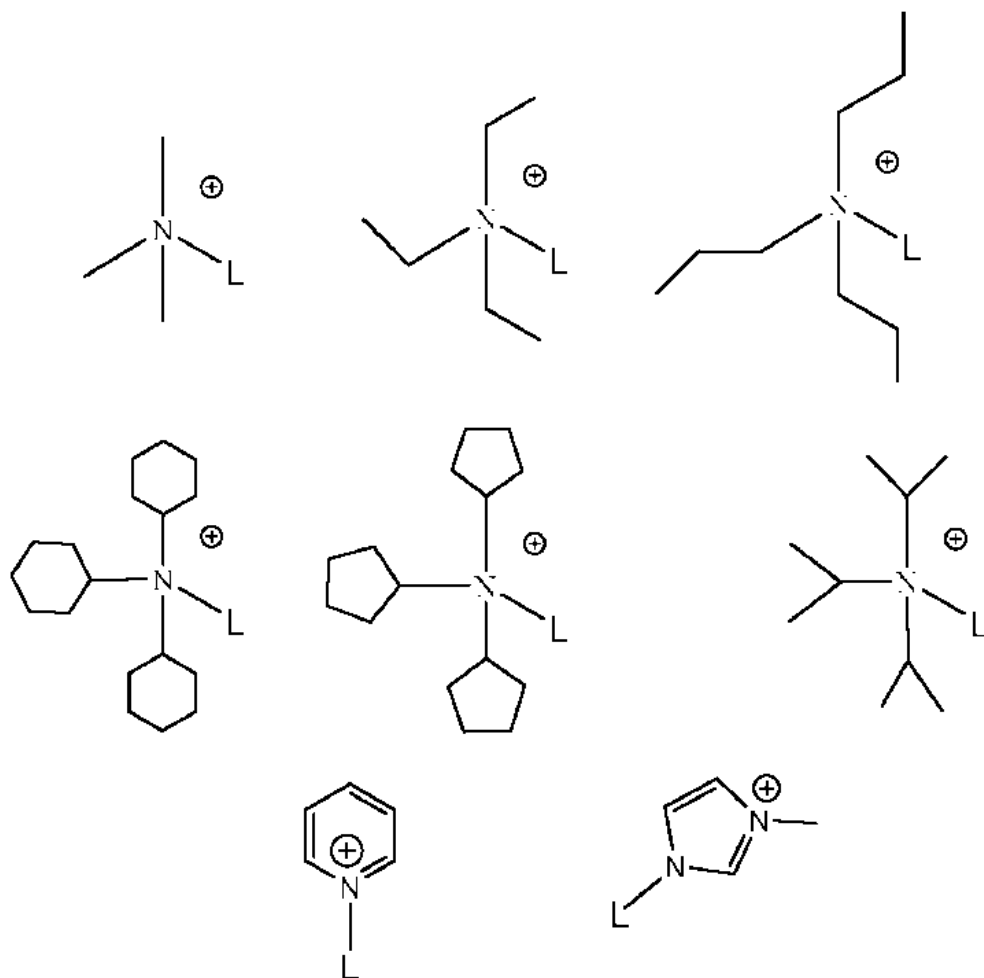
5

여기서,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ , 및  $R^{11}$ 은 연결 그룹(L)으로 또는 TADF 단위체로 직접 결합하고,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ , 및  $R^{11}$  중 나머지는 각각의 발생에 대해 독립적으로 -H, 고리형이고 불포화될 수 있는 치환 또는 비치환 1차, 2차 또는 3차 알킬, 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴,  $-CF_3$ ,  $-OMe$ ,  $-SF_5$ ,  $-NO_2$ , 할로, 아릴, 아릴 히드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아미도, 술폰아미도, 카르바메이트 등으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 발광 전기화학 셀.

### 청구항 13

제11 항에 있어서,

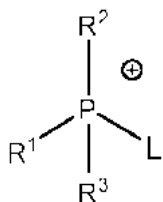
그룹(Z)들은



로 구성되는 그룹으로부터 선택되고, 여기서 -L은 연결 그룹(L)에 또는 TADF 단위체에 직접 결합하는 위치를 가리키는, 발광 전기화학 셀.

### 청구항 14

제9 항에 있어서,



그룹(Z)들은  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , 및  $\text{R}^3$  형태를 갖는 4차 인 그룹(Z)이고,

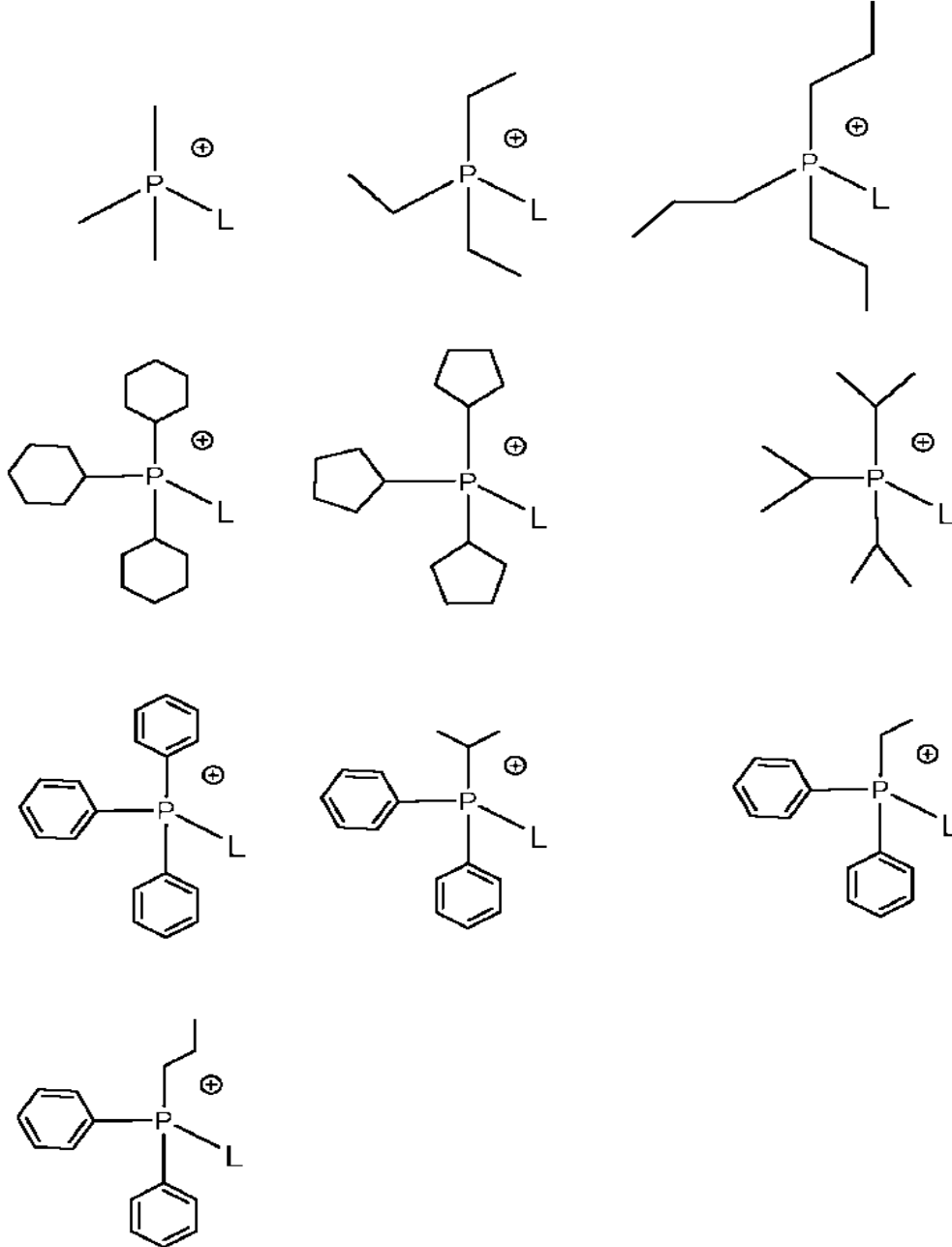
여기서  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , 및  $\text{R}^3$ 는 각각의 발생에 대해 독립적으로 -H, 고리형이고 불포화될 수 있는 치환 또는 비치환 1차, 2차 또는 3차 알킬, 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{OMe}$ ,  $-\text{SF}_5$ ,  $-\text{NO}_2$ , 할로, 아릴, 아릴 히드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아마이드, 술폰아마이드, 카르바메이트 등으로 구성되는 그룹으로부터 선택되고,

-L은 연결 그룹(L)에 또는 TADF 단위체에 직접 결합하는 위치를 가리키는, 발광 전기화학 셀.

#### 청구항 15

제14 항에 있어서,

그룹(Z)들은



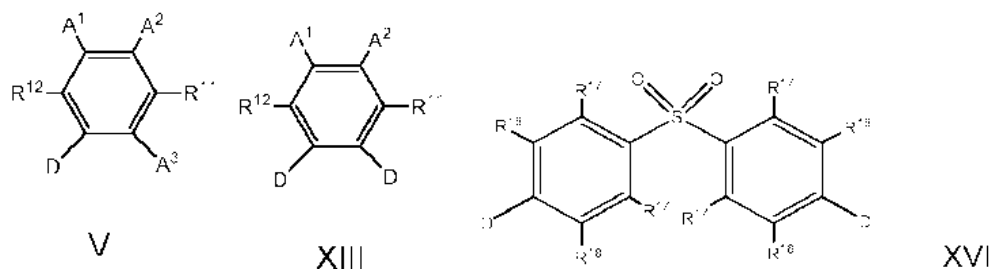
로 구성되는 그룹으로부터 선택되고,

-L은 연결 그룹(L)에 또는 TADF 단위체에 직접 결합하는 위치를 가리키는, 발광 전기화학 셀.

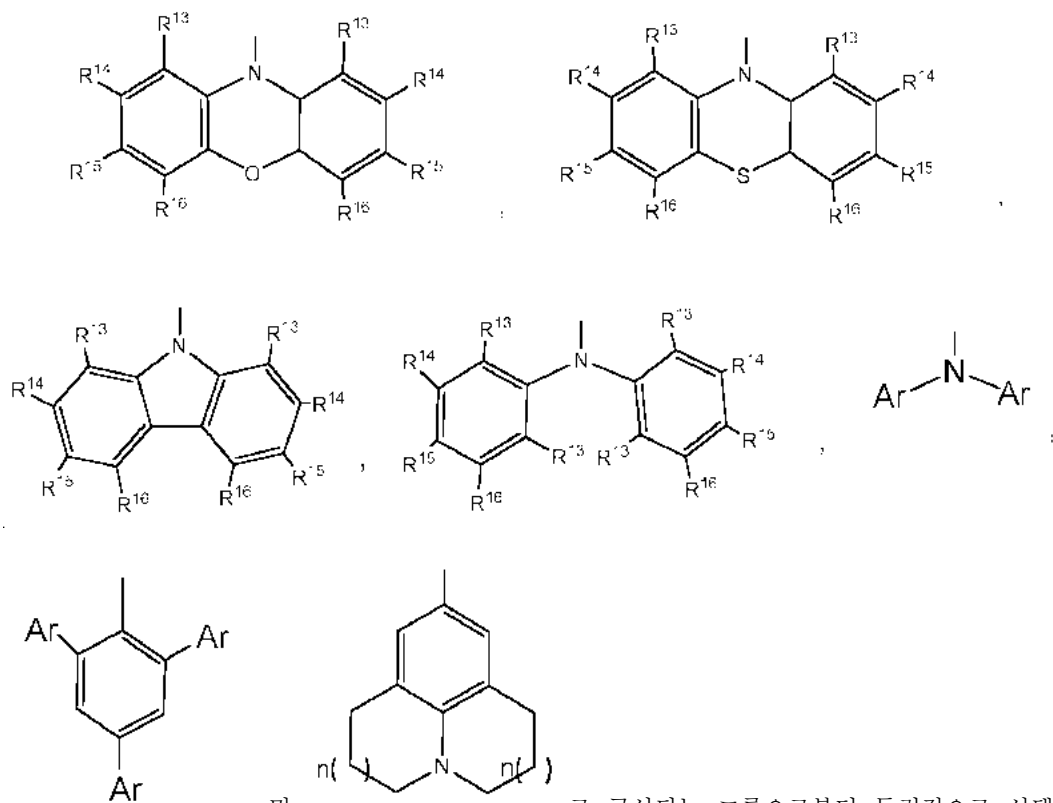
#### 청구항 16

제1 항에 있어서,

대전된 유기 TADF 중들은 식(V), 식(XIII) 또는 식(XVI)에 따른 것이고,



여기서 각각의 D는



로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택된 도너 단위체이며,

$A^1$ ,  $A^2$ , 및  $A^3$ 는 동일하거나 다를 수 있는 억셉터 그룹들이고,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CO}_2^-$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}^*$ ,  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{PO}_4^-$ ,  $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{PR}_3^+$ , 할로겐으로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되며, 이 경우  $\text{R}^*$ 와  $-\text{NR}_3^+$ 와  $-\text{PR}_3^+$  중의 치환기 R은 각각의 발생에 관해 독립적으로 H, 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택되고,

$A^1$ ,  $A^2$ , 및  $A^3$  중 어느 것도 대전되지 않을 때에는,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$ , 및  $\text{R}^{16}$ 의 발생 중 적어도 하나가 대전된 그룹(Z)으로의 직접적으로 또는 연결 그룹(L)을 통한 결합 위치를 나타내며,

$A^1$ ,  $A^2$ , 및  $A^3$  중 어느 것도 존재하지 않을 때에는,  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$ ,  $\text{R}^{16}$ ,  $\text{R}^{17}$ , 및  $\text{R}^{18}$ 의 발생 중 적어도 하나가 대전된 그룹(Z)으로의 직접적으로 또는 연결 그룹(L)을 통한 결합 위치를 나타내고,

유기 대전된 그룹(Z)에 결합시 수반되지 않은  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$ ,  $\text{R}^{16}$ ,  $\text{R}^{17}$ , 및  $\text{R}^{18}$  각각은 각각의 발생에 관해 독립적으로  $-\text{H}$ , 고리형이고 불포화될 수 있는 치환 또는 비치환 1차, 2차 또는 3차 알킬, 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{OMe}$ ,  $-\text{SF}_5$ ,  $-\text{NO}_2$ , 할로, 아릴, 아릴 히드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아마이드, 술폰아마이드, 카르바메이트, 산화 포스핀, 및 황

화 포스핀으로 구성되는 그룹으로부터 선택되며,

Ar들은 각각의 발생에 대해 독립적으로 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴이고, n()은 벤젠 고리에 어닐레이트된 고리들에서의 포화된  $-CH_2-$  기들의 임의의 존재를 가리키고, 이 경우 n은 각각의 발생에 대해 독립적으로, 0, 1 또는 2인, 발광 전기화학 셀.

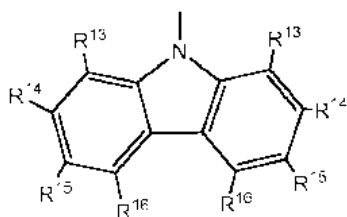
#### 청구항 17

제16 항에 있어서,

$A^1$ 과  $A^2$ 는 동일하고,  $A^3$ 는 상이한, 발광 전기화학 셀.

#### 청구항 18

제16 항에 있어서,

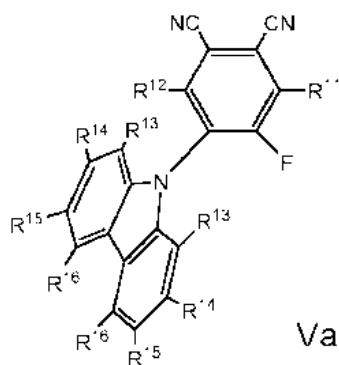


도너(D)는 인, 발광 전기화학 셀.

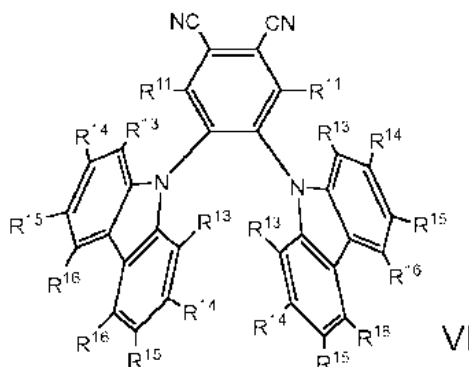
#### 청구항 19

제16 항에 있어서,

대전된 유기 TADF 종들은 식(Va) 또는 식(VI)을 따르는 것이고,



Va



VI

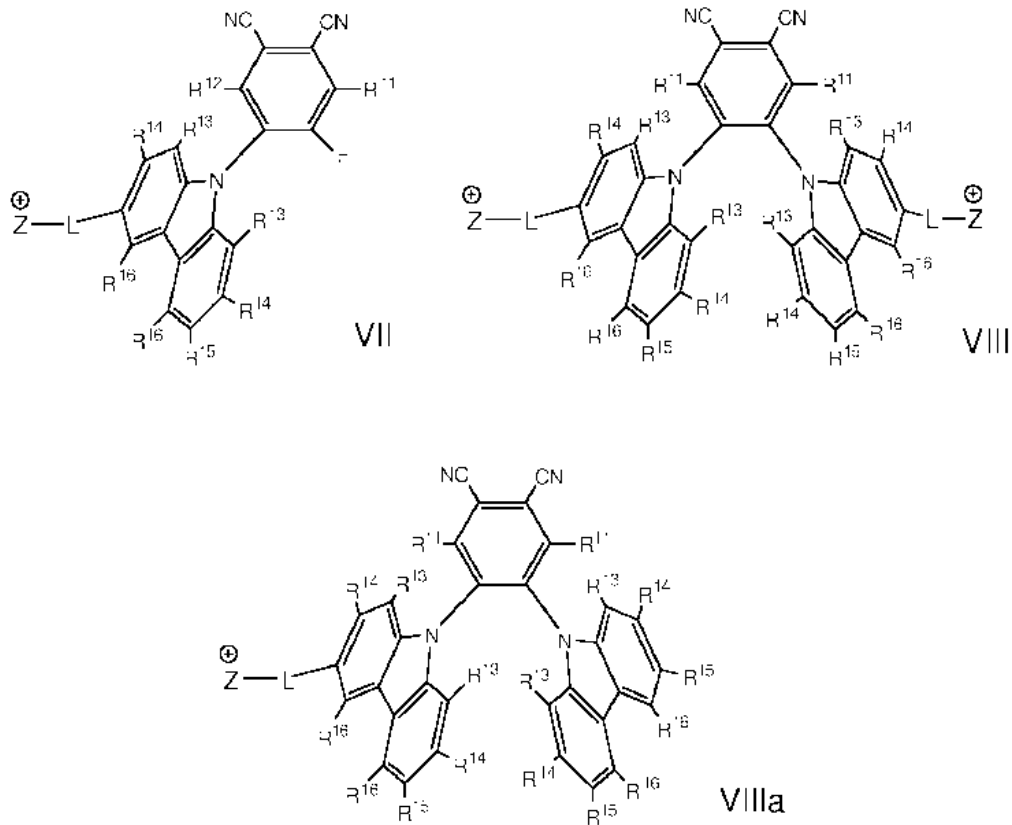
여기서  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ , 및  $R^{16}$ 의 발생 중 적어도 하나는 대전된 그룹(Z)으로의 직접적으로 또는 연결 그룹(L)을 통한 결합 위치를 나타내고,

$R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ , 및  $R^{16}$  중 유기 대전된 그룹(Z)에 결합시 수반되지 않은 기는 각각의 발생에 관해 독립적으로  $-H$ , 고리형이고 불포화될 수 있는 치환 또는 비치환 1차, 2차 또는 3차 알킬, 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴,  $-CF_3$ ,  $-OMe$ ,  $-SF_5$ ,  $-NO_2$ , 할로, 아릴, 아릴 히드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아미도, 술폰아미도, 산화 포스핀, 황화 포스핀, 및 카르바메이트로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 발광 전기화학 셀.

#### 청구항 20

제19 항에 있어서,

대전된 유기 TADF 중들은 식(VII), 식(VIII) 또는 식(VIIIa) 중 하나를 따르는 것이고,

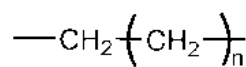
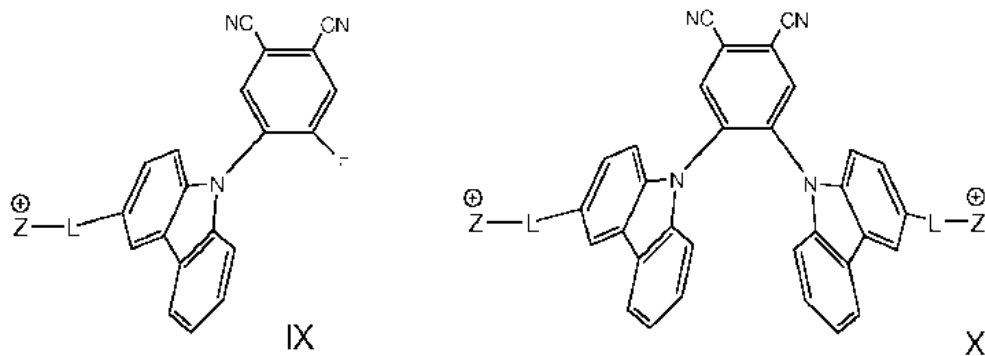


여기서  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ , 및  $R^{16}$ 은,  $R^{15}$ 가 유기 그룹(Z)에 결합시 수반되지 않는 경우를 제외하고는 제19 항에서와 동일한 의미를 취하고, 연결 그룹(L)은 존재하거나 존재하지 않을 수 있으며, Z가 단량양이온성(monocationic)인 금속이 없는 대전된 그룹인, 발광 전기화학 셀.

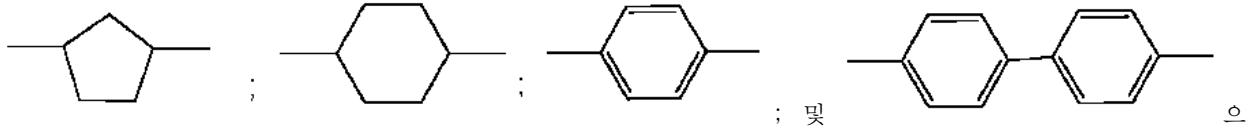
## 청구항 21

제20 항에 있어서,

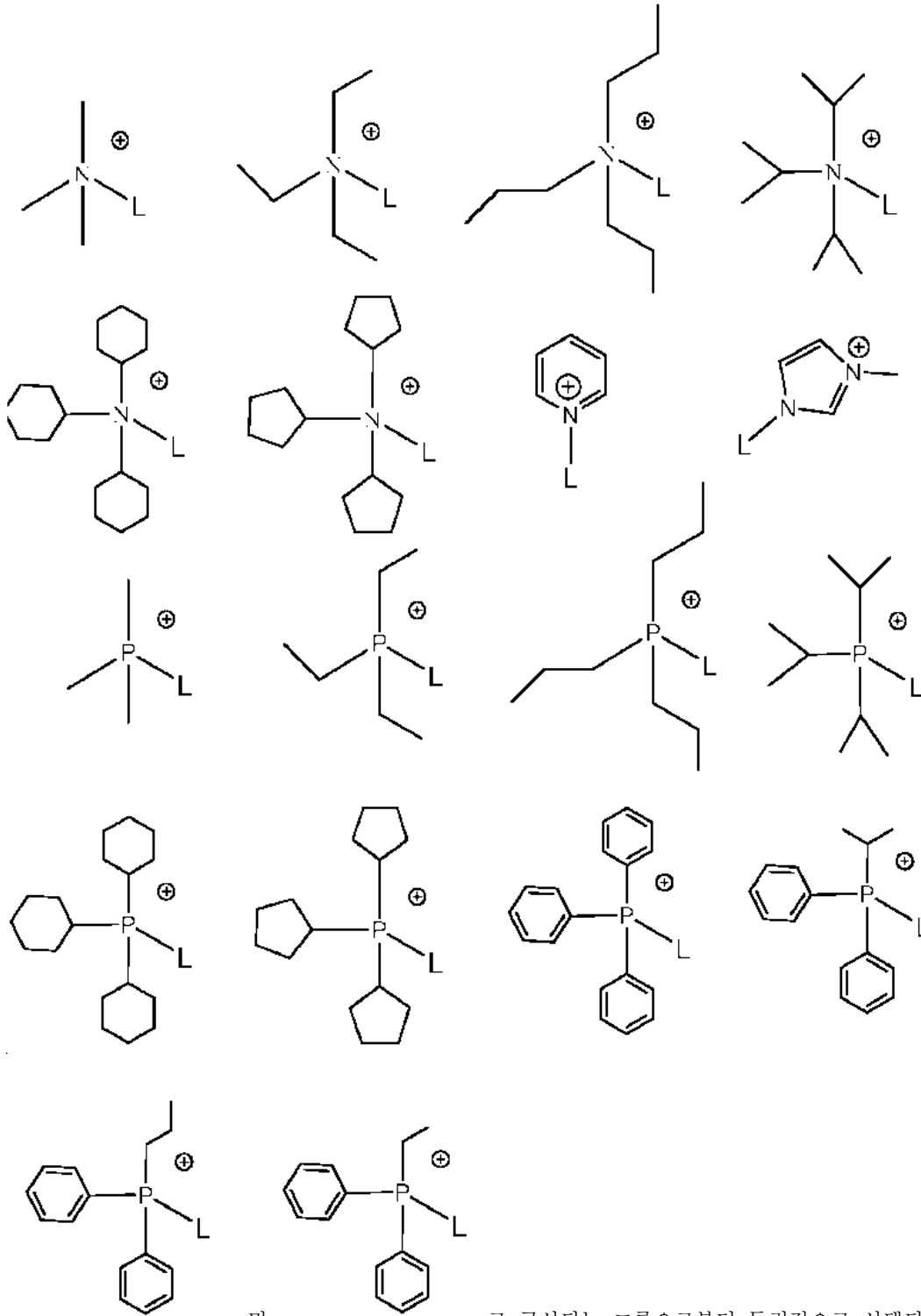
대전된 유기 TADF 중들은 식(IX)과 식(X) 중 하나에 따른 것이고,



여기서 각각의 발생에 대해 L은 존재하지 않거나, (n은 1 내지 10);



로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되며,  
각각의 발생에 대해 Z는



로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되며,  
-L은 연결 그룹(L)에, 또는 L이 존재하지 않는다면 카르바졸 고리에 직접 결합하는 위치를 가리키는, 발광 전기

화학 셀.

## 청구항 22

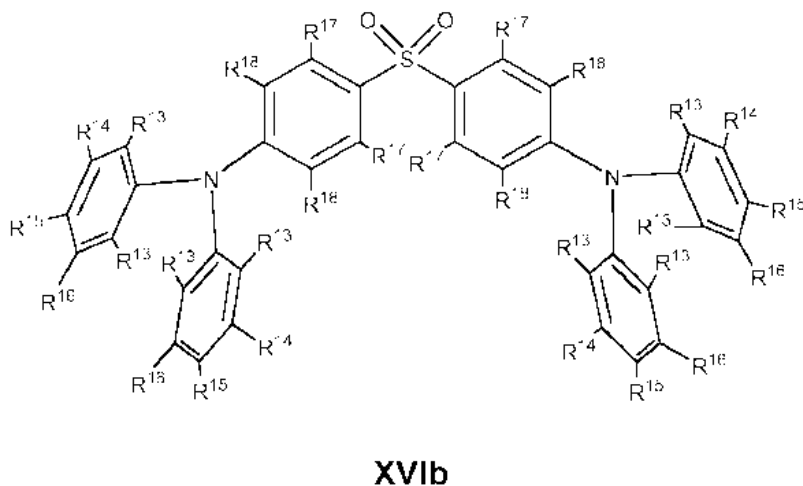
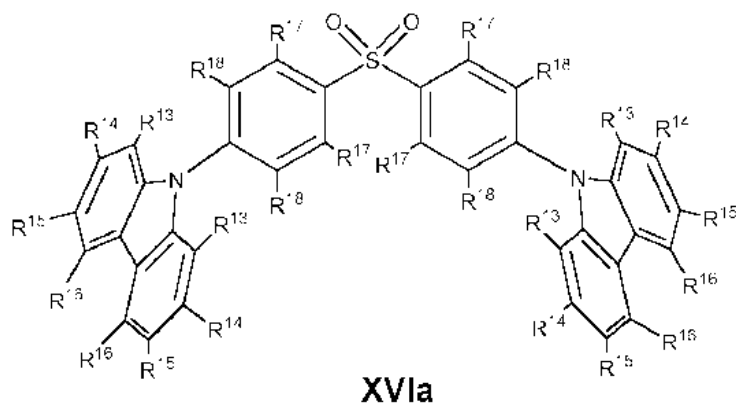
제21 항에 있어서,

대전된 유기 TADF 중들에 이용된 반대이온들은  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , 및  $\text{F}^-$ 로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 발광 전기 화학 셀.

## 청구항 23

제16 항에 있어서,

대전된 유기 TADF 중들은 식(XVIa) 또는 식(XVIb)에 따르는 것이고,



여기서  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  및  $R^{18}$ 의 발생 중 적어도 하나는 직접적으로 또는 연결 그룹(L)을 통한 대전된 그룹(Z)으로의 결합 위치를 나타내고, 만약 존재한다면 각각의 L과 각각의 Z는 각각의 발생에 대해 독립적으로, 식(III) 또는 식(IV)의 화합물들에 관해 위에서 논의된 것과 같은 의미를 가지며,

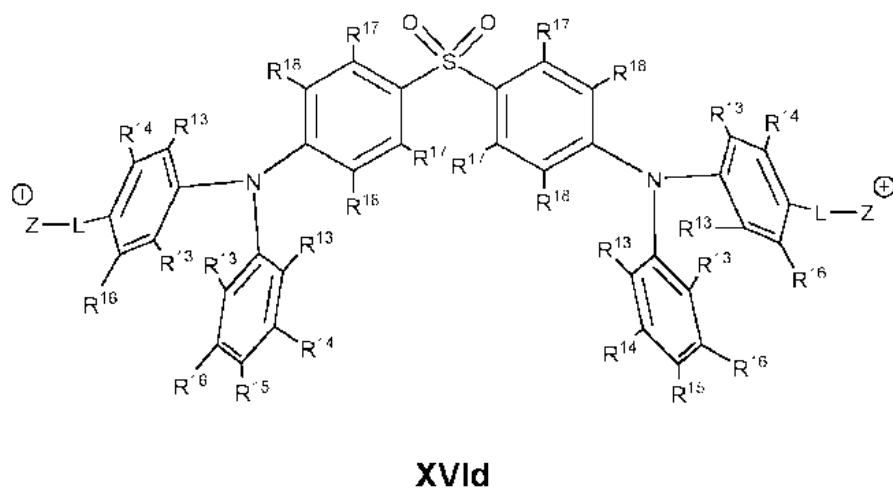
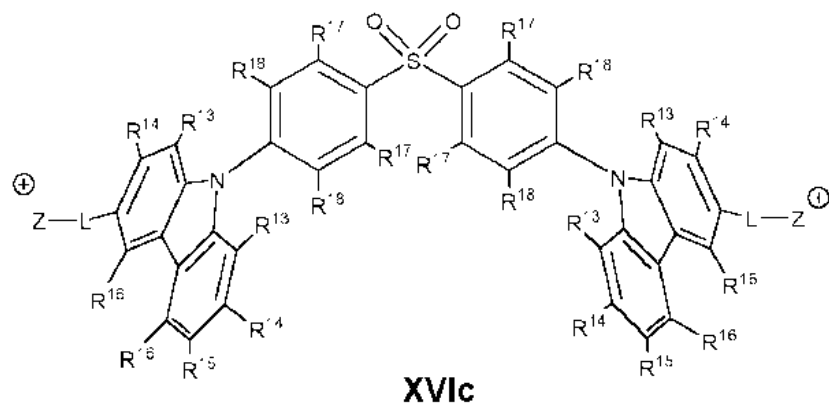
유기 대전된 그룹(Z)에의 결합시 수반되지 않은  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  및  $R^{18}$ 의 각 그룹은 각각의 발생에 대해 독립적으로, -H, 고리형이고 불포화될 수 있는 치환 또는 비치환 1차, 2차 또는 3차 알킬, 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{OMe}$ ,  $-\text{SF}_5$ ,  $-\text{NO}_2$ , 할로, 아릴, 아릴 히드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아미도, 술폰아미도, 산화 포스핀, 황화 포스핀,

및 카르바메이트로 구성되는 그룹으로부터 선택되는, 발광 전기화학 셀.

## 청구항 24

제23 항에 있어서,

대전된 유기 TADF 중들은 식(XVIc) 또는 식(XVIId)에 따르는 것이고,

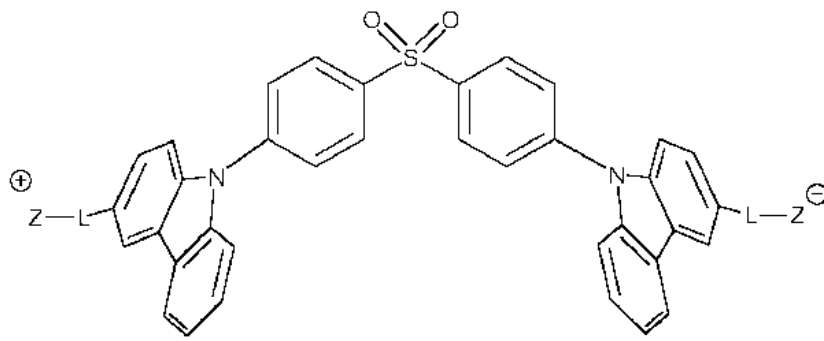


여기서  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  및  $R^{18}$ 은  $R^{15}$ 가 유기 그룹(Z)에 결합시 수반되지 않는 경우를 제외하고는 제23 항에 서와 동일한 의미를 취하고, 연결 그룹(L)은 존재하거나 존재하지 않을 수 있으며, Z가 단량양이온성인 금속이 없는 대전된 그룹인, 발광 전기화학 셀.

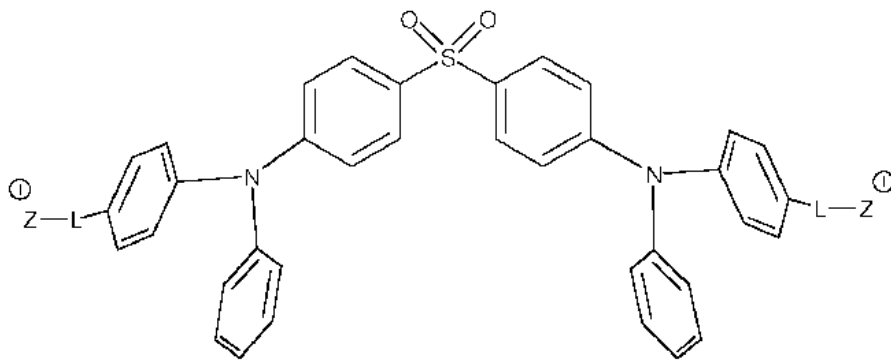
## 청구항 25

제24 항에 있어서,

대전된 유기 TADF 중들은 식(XVIe) 및 식(XVI f)에 따르는 것이고,

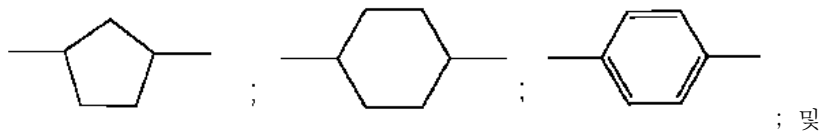


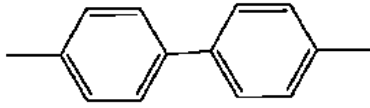
**XVIe**



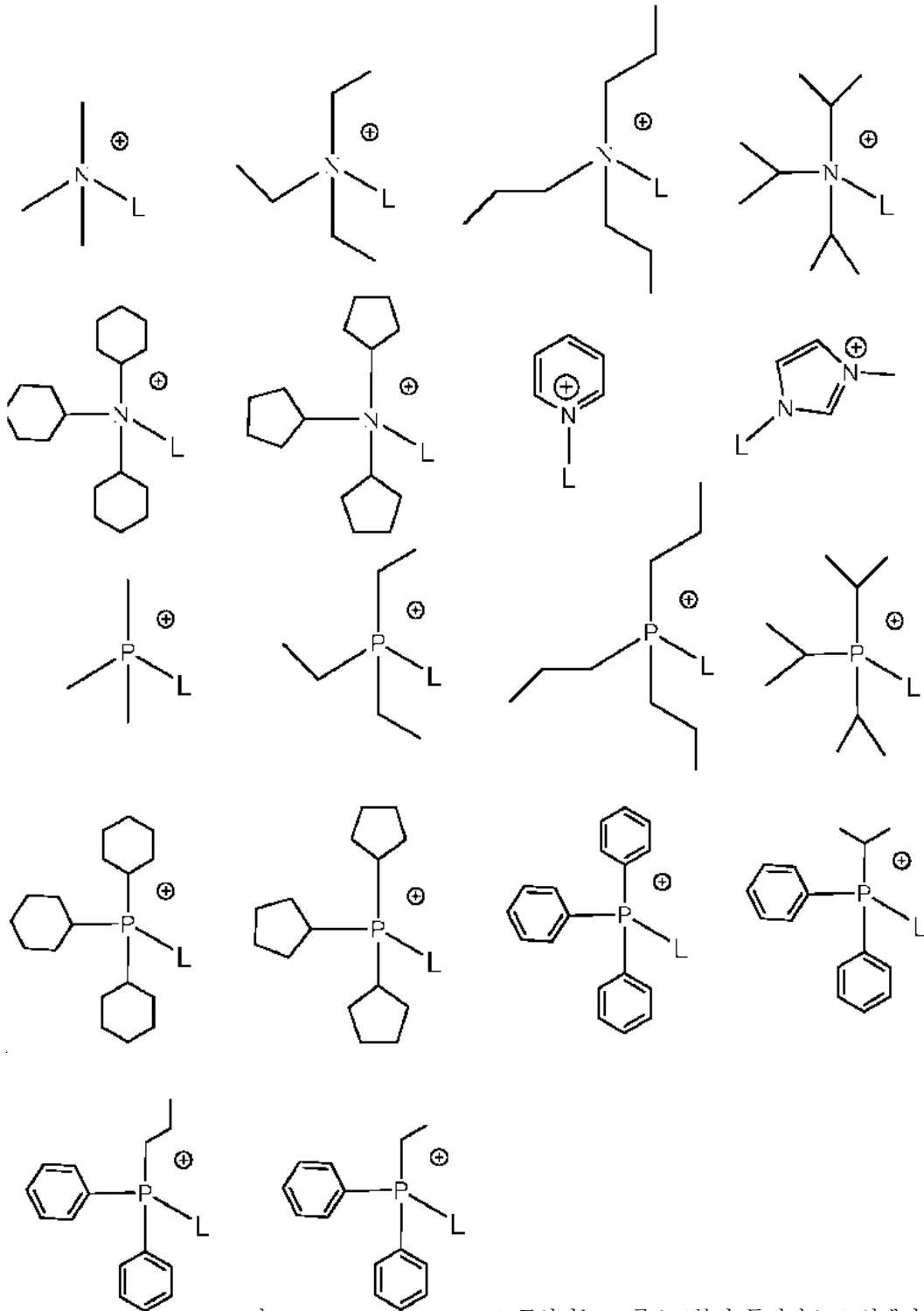
**XVI f**

여기서 각각의 발생에 대해 L은 존재하지 않거나,  $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n-$  (n은 1 내지 10);





으로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되며, 각각의 발생에 대해 Z는



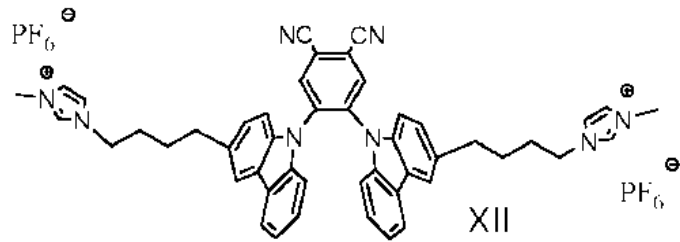
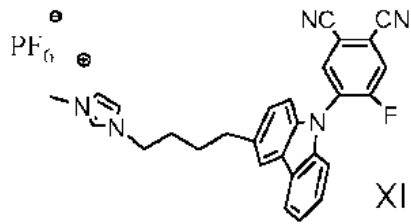
, 및 로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되며,

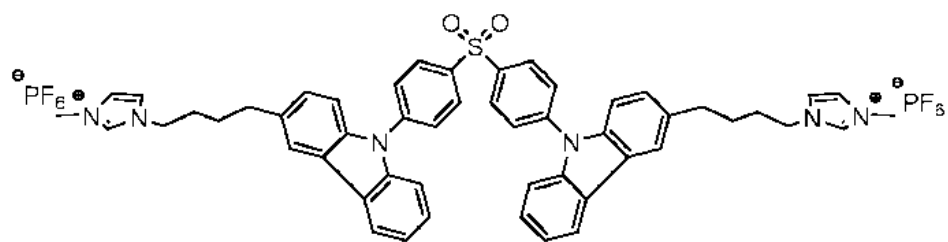
-L은 연결 그룹(L)에, 또는 L이 존재하지 않는다면 카르바졸 고리에 직접 결합하는 위치를 가리키는, 발광 전기 화학 셀.

청구항 26

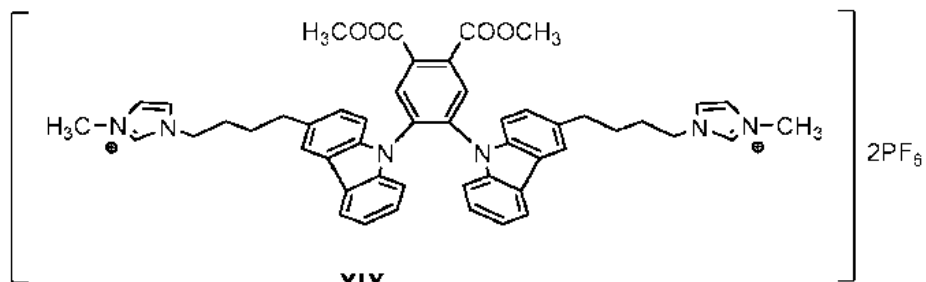
제1 항에 있어서,

이미터 재료는 식들(XI, XII, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, XXIII, 및 XXIV), 즉

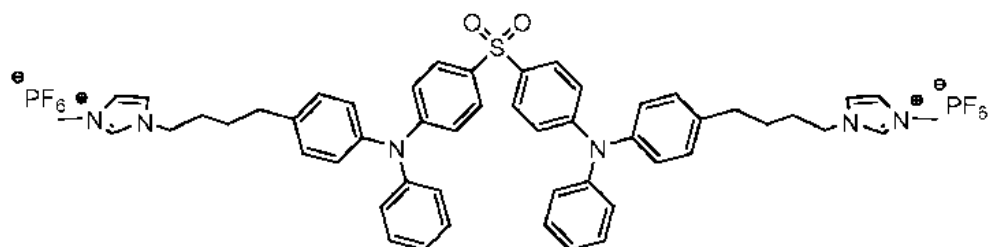




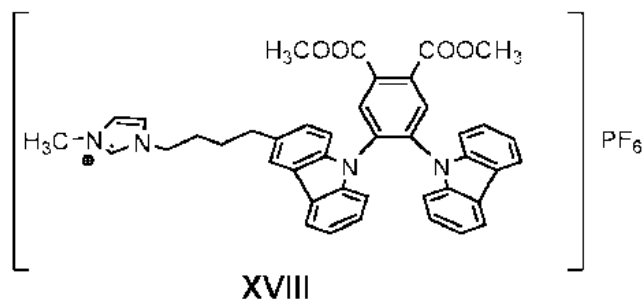
XVII



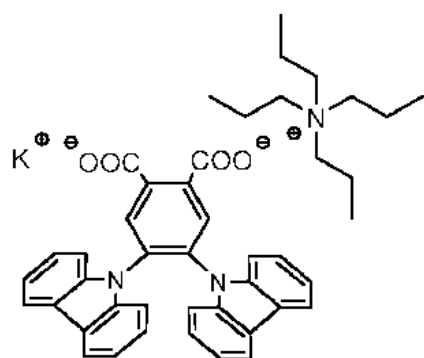
XIX



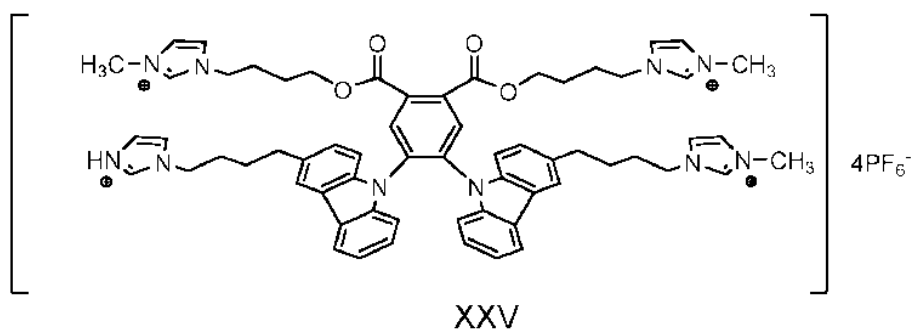
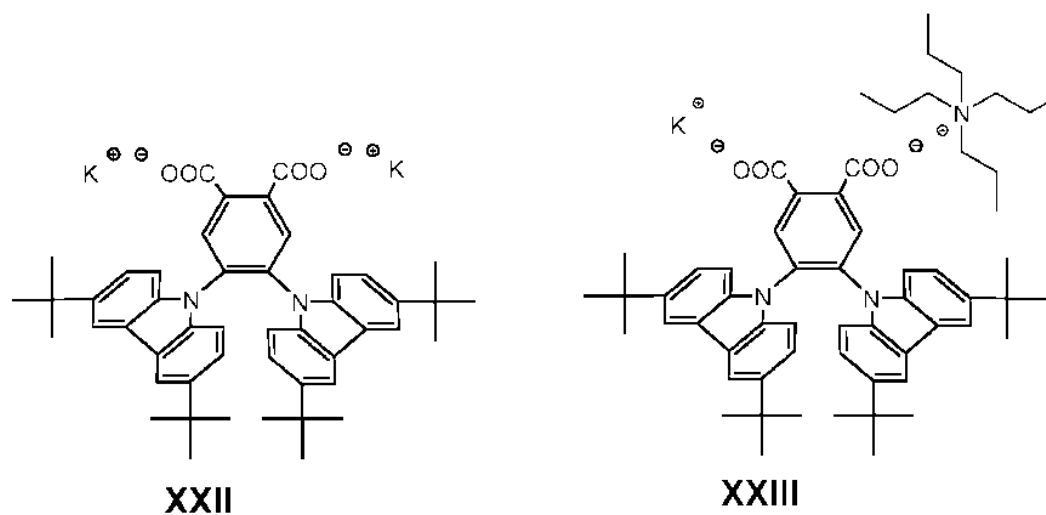
XX



XVIII



XXI



중 어느 하나에 따른 화합물을 포함하는, 발광 전기화학 셀.

#### 청구항 27

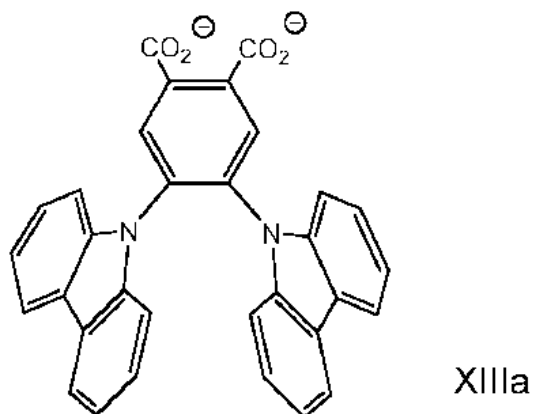
제1 항에 있어서,

대전된 유기 TADF 종들은 TADF 종들의 일체형 부분인 치환기 또는 치환기들에 의해 대전되는, 발광 전기화학 셀.

#### 청구항 28

제27 항에 있어서,

대전된 유기 TADF 종들은 식(XIIIa), 즉



을 따르는 것인, 발광 전기화학 셀.

## 청구항 29

제1 항 내지 제28 항 중 어느 한 항에 있어서,

반대이온 또는 반대이온들은 할로겐화물,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{BR}_4^-$ ,  $\text{OTf}^-$ ,  $\text{OTs}^-$ ,  $\text{SbX}_6^-$ ,  $\text{NTf}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , 주기율표에서 1족 원소와 2족 원소의 양이온, 및 4차 암모늄 양이온으로 구성되는 그룹으로부터 선택되고, 여기서 R은 페닐과 같은 아릴기이고, X는 할로겐화물인, 발광 전기화학 셀.

## 청구항 30

제1 항 내지 제29 항 중 어느 한 항에 있어서,

발광층은 이온성 액체를 포함하는, 발광 전기화학 셀.

## 청구항 31

대전된 유기 TADF 종들과, 제2 항 내지 제30 항 중 어느 한 항에 따른 대전된 유기 TADF 종들에서 전하의 균형을 맞추기 위한 충분한 반대이온들.

## 청구항 32

유기 발광 다이오드(OLED)로서,

대전된 유기 TADF 종들과, 이미터 재료로서 대전된 유기 TADF 종들에서 전하의 균형을 맞추기 위한 충분한 반대이온들을 포함하는 유기 발광 다이오드.

## 청구항 33

제32 항에 있어서,

대전된 유기 TADF 종들과 반대이온들은 제2 항 내지 제30 항 중 어느 한 항에 따른 것인, 유기 발광 다이오드.

## 청구항 34

광을 생성하는 방법으로서,

대전된 유기 TADF 종들과, 대전된 유기 TADF 종들에서의 전하의 균형을 맞추기 위한 충분한 반대이온들, 또는 이들의 혼합물을 제공하는 단계,

대전된 유기 TADF 종들과, 대전된 유기 TADF 종들에서의 전하의 균형을 맞추기 위한 충분한 반대이온들, 또는 이들의 혼합물을 이미터 재료로서 포함하는 전자 발광 디바이스를 제조하는 단계, 및

상기 전자 발광 디바이스를 작동시키는 단계를 포함하는, 광을 생성하는 방법.

## 청구항 35

제34 항에 있어서,

상기 대전된 유기 TADF 종들과 반대이온들은 제2 항 내지 제30 항 중 어느 한 항에 따른 것인, 광을 생성하는 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 발광 전기화학 셀들(LEECs)과, 발광 전기화학 셀들에서 사용하기 위한 형광 이미터(emitter) 화합물들, 특히 발광 전기화학 셀들이나 다른 발광 장치들에서 사용하기 위한 열활성화지연형광체(TADF: thermally activated delayed fluorescence)를 제공하는 것에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 유기 발광 다이오드(OLED)는 시각적인 표시 및 조명(lightning)을 위한 최신 기술로서 주목을 받게 되었다. OLED

는 경량이고, 휘어질 수 있어, 더 양호한 콘트라스트(contrast)를 제공하고 큰 시야각을 가지고 있기 때문에 바람직하다. OLED는 종래의 광원들보다 훨씬 전력면에서 효율적이고, 따라서 그것들을 널리 채택함으로써, 현재 에너지 수요에 대한 부담을 상당히 완화시킬 수 있는데, 이는 조명만으로도 전세계적으로 에너지 소비를 약 20%를 구성하고 있기 때문이다.

[0003] "1세대" OLED들은 일중항 여기(singlet excitons)만을 이용할 수 있기 때문에, 본질적으로 효율이 최대 25%로 제한되는 유기 형광 이미터에 기초하였다. "2세대" OLED는 이리듐(III)과 백금(II)과 같은 중금속의 큰 스핀 궤도 결합에 의해 조정된 증대된 항간 교차(enhanced intersystem crossing)으로 인해 방출을 위해 일중항 여기와 삼중항 여기 모두를 수확하는, 유기금속 인광성 이미터들을 이용하였다. 그것들의 매우 바람직한 성능 특징에도 불구하고, 이들 금속의 희소성, 높은 비용, 및 유독성은 OLED 기술의 대규모의 세계적인 이용을 저해하는 중요한 가치를 떨어뜨리는 특징들이다.

[0004] "3세대" OLED는 Adachi와 동료에 의해 처음으로 근래에 보고되었다. 그의 그룹은 TADF 메커니즘을 통해 방출하는 작은 유기 분자들이 어떻게 OLED들 내로 통합될 수 있고, 인광성 이미터들처럼, 매우 높은 효율을 보여주는지를 예로서 증명하였고, 그러한 경우 일중항 여기와 삼중항 여기가 방출을 위해 이용된다(참조문헌 1). 그러므로 TADF 기관의 OLDE들은 그것들의 장점을 유지하면서, "2세대" OLDE들에 고유한 중요한 가치를 떨어뜨리는 특징들을 다룬다(참조문헌 2).

[0005] TADF의 원리는 가장 낮은 일중항 여기된 상태와 삼중항 여기된 상태 사이의 작은 에너지 갭( $\Delta E_{ST}$ )에 의존한다. 이들 상태에서는, 삼중항 상태에서의 전자들이 방사성 형광 방광이 이어지는, 열적 에너지를 사용하는 역계간 전이(RISC: reverse intersystem crossing)에 의해 일중항 상태로 되돌아갈 수 있다(참조문헌 1a). 작은  $\Delta E_{ST}$ 는 HOMO와 LUMO 사이의 공간분화에 의해 실현되어 이들 오비탈(orbital) 사이의 전자 반발력을 최소화한다. 지금까지 많은 수의 유기 TADF 이미터가 보고되었다. 그것들은 가장 낮은 일중항 여기된 상태와 삼중항 여기된 상태 사이의 바람직한 작은 에너지 갭( $\Delta E_{ST}$ )을 달성하기 위해, 분자 내의 다양한 타입의 도너(donor) 단위체와 억셉터(acceptor) 단위체를 사용할 수 있다. 이들 분자의 대부분은 도너 단위체와 억셉터 단위체가 서로에 대해 거의 직교하도록 설계되는 비틀린 분자간 전하 전송(TICT: twisted intramolecular charge transfer) 설계에 기초한다(참조문헌 1a, 1c, 및 3).

[0006] 하지만, 여전히 캡슐화를 요구하는 공기에 민감한 전극들을 이용하는 TADF-OLED들을 포함하는 현재의 OLED는, 디바이스의 사이즈를 제한하는 진공 증착되고, 제조 비용을 증가시키는 복잡한 다층 아키텍처를 가진다.

[0007] 단층 고체형 발광 전기화학 셀(LEEC)들은 OLED에서 발견된 이러한 부정적인 설계 특징들을 다루는 그것들의 능력 때문에 근래에 많은 관심을 받았다(참조문헌 4). LEEC들에서의 이미터는 종종 이온 전이 금속 착물이고, 그것의 가장 인기 있고 성능이 가장 우수한 종류는 양이온 이리듐(III) 착물이다.

[0008] OLED에서의 그것들의 사용으로서, LEEC들에서의 희귀한 중금속 착물의 사용은 도전을 제공한다. LEEC들에 관한 작은 분자 이미터들의 일 대안예로서, LiOTf와 같은 무기염 및 이온 수송 재료와 함께 공액(conjugated) 폴리머들을 포함할 수 있다. 최근에는, 이리듐 기반 착물들에 대한 대안예로서 소분자 유기 시아닌 염료 기반의 발형 광단이 있는 조작상의(operational) LEEC의 일 예가 개시되었다(참조문헌 5).

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 이루어진 개선된 사항에도 불구하고, 발광 전기화학 셀(LEEC)들에서와 같이, 디스플레이와 조명 사용시 사용하기 위한 개선되고 대안적인 화합물을 제공할 필요성이 존재한다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 일 양태에 따르면, 본 발명은 발광 전기화학 셀(LEEC)을 제공하고, 이러한 LEEC는 대전된 유기 TADF 종들과, 이미터 재료로서 상기 대전된 유기 (TADF에서의 전하의 균형을 맞추기 위한 충분한 반대이온들 또는 그것의 혼합물)를 포함한다.

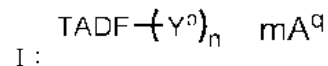
[0011] LEEC의 전자발광 재료는, 대전된 유기 TADF 종들과, TADF 종들에서 전하의 균형을 맞추기에 충분한 반대이온들을 포함하고, 이들로 구성되거나 또는 본질적으로 이들로 구성될 수 있다.

- [0012] 이들 유기 염들(유기 대전된 TADF 종들과 반대이온들)은 LEEC들에서 사용될 수 있지만 OLED들과 같은 다른 전자 발광 디바이스에서도 사용될 수 있다. 그것들은 또한 그것들의 광 발광 성질들을 사용하는 적용예들에서 이용될 수 있다. 염들과 그것들의 다른 사용은 또한 본 발명의 추가 양태들을 구성한다.
- [0013] 대전된 TADF 종들 및/또는 반대이온들의 혼합물이 이용될 수 있다. 다른 이미터 재료들이 추가로 이용될 수 있다.
- [0014] 대전된 TADF 종들에서는 2개 이상의 TADF 발색단이 이용될 수 있는데, 예를 들면 알려진 타입의 1개, 2개, 또는 3개의 TADF 발색단이 하나의 분자에서 함께 결합될 수 있고, 전하와 대응하는 반대이온들이 제공된다.
- [0015] 제2 양태에 따르면, 본 발명은 광을 만드는 방법을 또한 제공하고, 이러한 방법은
- [0016] 대전된 유기 TADF 종들과, 대전된 유기 TADF 종들에서의 전하의 균형을 맞추기에 충분한 반대이온들, 또는 이들의 혼합물을 제공하는 단계,
- [0017] 대전된 유기 TADF 종들과, 대전된 유기 TADF 종들에서의 전하의 균형을 맞추기 위한 충분한 반대이온들, 또는 이들의 혼합물을 이미터 재료로서 포함하는 전자 발광 디바이스를 제조하는 단계, 및
- [0018] 상기 전자 발광 디바이스를 작동시키는 단계를 포함한다.
- [0019] 이러한 전자 발광 디바이스는, 예를 들면 OLED 또는 LEEC일 수 있다.
- [0020] TADF 종들은 TADF 발색단에 관한 옵션들을 설명하는 문서들, 즉 예를 들면 CN103694992, CN1038194423, EPO2733761, US2014/01224762, US2013/0306945, US2014/0103329, US2014/0138669, WO2012133188, WO2013180261, WO2014013947, WO2014024446, WO201424447, WO2014034092, WO2014038417, WO2014042006, WO2014083785, WO2014092083, WO2014104346, WO2014122895, WO2013092313, EP2511360, EP2733762, US8847218, US20120241732, US2014138870, WO2011070963, WO2013081088, WO2013154064, WO2013172255, WO2014024856, 및 WO2014104315에서 설명된 것들처럼, 관련 분야에 공지되어 있는 별개의 변경되지 않은 TADF 분자들로부터 유래될 수 있다. 이들 특허 문서들의 내용은 본 명세서에 참조로 통합되어 있다. 대안적으로, 변경된 TADF 종들은 예를 들면 폴리머일 수 있다.
- [0021] 변경된 유기 TADF 종들은, 만약 TADF 종들이 음으로 대전된다면 반대이온들이 금속 양이온일지라도, 금속을 함유하지 않는다. 예를 들면, 알칼리 금속 양이온들. 유기 TADF 종들에서의 금속의 이러한 부재는 비용 측면에서 이점을 제공하고, 중금속들의 존재에 의해 야기된 유독성을 회피할 수 있다. TADF 종들은 전하와 대응하는 반대이온들에 의해, OLED 디바이스들을 가지고, 하지만 LEEC에서 사용 중에서 발견된 높은 효율 측면에서 잇점을 제공할 수 있다. 대전된 유기 TADF 종들과 그것의 수반하는 반대이온들은, 예를 들면 디스플레이 디바이스를 제작시, 특히 대형 디스플레이를 제작시에 잉크젯 타입 인쇄와 같이, 솔루션 프로세싱을 허용하는 양호한 가용성(solubility)이라는 장점을 제공할 수 있다. 솔루션 프로세싱의 이점은 OLED들이나 LEEC들을 제작할 때 이용될 수 있다. 공기(air) 중에서 디바이스를 제작하는 능력과, 공기 안정적인 전극들을 사용하는 능력과 같은 LEEC들의 다른 이점들이 실현될 수 있다.
- [0022] LEEC의 이미터 재료는, 대전된 치환기 또는 대전된 치환기들을 포함하는 TADF 종들을 포함하고, 이들로 구성되거나 본질적으로 이들로 구성될 수 있다. 대전된 치환기들은 TADF 종들의 일체로 된 부분(integral part)일 수 있는데, 즉 변경된 치환기는 TADF 효과를 제공하는 엑셉터 또는 도너 거동을 보여주거나 이러한 거동에 기여할 수 있다.
- [0023] 시아노벤젠 단위체가 TADF에 관한 도너 단위체(예컨대, 참조 번호 1a)로서 카르바졸 단위체를 보충하기 위해 엑셉터 단위체로서 사용되는 예에서는, 엑셉터 거동을 달성하기 위해 시아노 치환기에 대한 대체물에는 이후 더 상세하게 그리고 특별한 구현예를 참조하여 논의된 것과 같은 카르복시산염( $-\text{CO}_2^-$ ), 술폰산염( $-\text{SO}_3^-$ ), 인산염( $-\text{PO}_4^-$ ), 4차 암모늄( $-\text{NR}_3^+$ ) 또는 포스포늄( $-\text{PR}_3^+$ )이 포함될 수 있다. 질소 또는 인의 치환기(R)는 각각의 발생(occurrence)에 관해 독립적으로 H, 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택될 수 있다(예를 들면 치환 또는 비치환 C1-C20 또는 심지어 C1-C10).
- [0024] 분자의 엑셉터 부분의 전자 끄는 기(electron withdrawing group)가 대전되어, LEEC에서 이미터 재료를 사용하는 옵션을 허용한다.
- [0025] 비슷하게, 대전된 치환기(전반적인 TADF 효과에 대한 도너 거동에 기여할 수 있는 것과 같은)가 TADF 분자의 도

너 부분의 일부로서 제공될 수 있다. 예를 들면, 알콕시드( $-RO^-$  또는  $(-RS)^-$ ). TADF 종들의 나머지에 연결하는 기(R)는, 예를 들면 치환 또는 비치환 하이드로카르빌렌 또는 불포화 하이드로카르빌렌일 수 있는 C1 내지 C30 또는 심지어 C1 내지 C10과 같은 하이드로카르빌렌 사슬로부터 선택될 수 있다. 하이드로카르빌렌 사슬은 치환 또는 비치환되고, 포화된, 불포화된 또는 방향족 고리를 포함할 수 있다.

[0026] 대안적으로, 대전된 종들은 TADF 효과와는 별개의 것이지만 발색단의 TADF 효과에 실질적으로 기여하거나 기여하지 않는 TADF 종들에 대한 대전된 치환기 결합(bonding)으로서 공급될 수 있다.

[0027] 그러므로 예를 들면 LEEC의 이미터 재료는 식(I)



[0028] I :

[0029] 에 따른 화합물을 포함하거나, 구성되거나 본질적으로 구성될 수 있고,

[0030] 여기서 TADF는 유기 열활성화지연형광제 단위체이며,

[0031] Y는 TADF 단위체에 결합된 금속이 없는 대전된 종들이고,

[0032] n은 적어도 1이며,

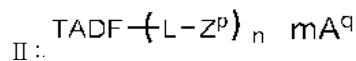
[0033] A는 반대이온이고,

[0034] p와 q는 Y와 A 각각에서의 전하들이며,

[0035] m은 반대이온(A)들의 개수이며,  $p \times n = m \times q$ 이다.

[0036] 반대이온 A는 전하의 균형을 맞추기 위해 금속이 없는 대전된 종들(Y)에 대해 반대로 대전된다. 대전된 종들(Y)은 TADF 단위체에 직접 결합될 수 있다. 편리하게 대전된 종들(Y)은 대전된 그룹을 포함하고, TADF 단위체에 대전된 그룹을 결합하는 연결(linking) 그룹을 포함한다. 연결 그룹의 사용은 LEEC들에서 적용을 위한 TADF 발색단의 기능화(functionalization)에 대한 모듈식 루트(modular route)를 제공한다. 그러므로 연결 그룹 또는 부착된 대전된 그룹이 있는 연결 그룹들을 사용하는 것은, 예를 들면 위에서 논의된 특허문헌들에서 이미 알려져 있는 TADF 단위체들의 넓은 범위를 임의로 사용할 가능성을 허용한다.

[0037] 그러므로 식(I)의 화합물은 식(II)의 형태를 취할 수 있고,



[0038] II :

[0039] 여기서, 금속이 없는 대전된 종들(Y)은 비금속 대전된 그룹(Z)과 임의의(optional) 연결 그룹(L)이고,

[0040] TADF, A, n, m, p, 및 q는 식(I)에서와 동일한 의미를 가진다.

[0041] 연결 그룹(L)은 그룹(Z)들 각각의 발생에 관해 임의적이다. 편리하게, 연결 그룹(L)이 이용되는 경우, 그룹(Z) 각각에 대해 하나가 사용된다.

[0042] 연결 그룹(L)이, 각각의 발생에 대해 독립적으로 존재할 수 있는 경우, 예를 들면 치환 또는 비치환의 하이드로카르빌렌 또는 불포화 하이드로카르빌렌일 수 있는 C1 내지 C30 또는 심지어 C1 내지 C10과 같은 하이드로카르빌렌 사슬을 포함하거나 이들로 구성될 수 있다. 하이드로카르빌렌 사슬은 치환 또는 비치환 포화된, 불포화된 또는 방향족 고리를 포함할 수 있다. 예를 들면, 하이드로카르빌렌 사슬은 치환 또는 비치환 시클로펜탄-1,3-디일(diy1), 시클로헥산-1,4-디일, 1,4-페닐렌 또는 4,4'-비페닐렌 단위체들을 포함하거나 이들로 구성될 수 있다. 방향족 고리가 존재하는 경우 이들은 아릴 또는 헤테로아릴일 수 있다.

[0043] 연결 그룹(L)이 치환되는 경우 그것은 발생 각각에 대해 독립적으로 치환될 수 있다. 예를 들면, 1회와 같이, 1회, 2회, 또는 3회에 걸쳐 하이드로카르빌렌 사슬의 하나 이상의 수소 원자를 공식적으로 대체한다. 그러한 치환기의 예에는 할로(halo)(예컨대, 플루오르화, 클로로, 브로모, 및 요오드),  $-SF_5$ ,  $-CF_3$ ,  $-OMe$ ,  $-NO_2$ , 고리형일 수 있고 포화되지 않을 수 있는(예를 들면 C1 내지 C10 또는 심지어 C1 내지 C4) 치환 또는 비치환의 1차, 2차 또는 3차 알킬; 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴, 아릴 히드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오(thio), 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아미도, 술폰아미도, 카르바메이트, 산화 포스핀, 황화 포스핀 등이 있다. 치환기가 아미노인 경우, 그것은 질소의 치환기(R)들이 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴일

수 있는 NH<sub>2</sub>, NHR 또는 NR<sub>2</sub>일 수 있다(예를 들면 치환 또는 비치환 C1-C20 또는 심지어 C1-C10).

[0044] 위에서 논의된 바와 같은 연결 그룹(L)에 관한 치환 옵션들 외에, 본 명세서에서 설명된 것과 같은 치환 또는 비치환될 수 있는 치환기들 또는 다른 그룹들에 관한 치환에 관한 비슷한 옵션들이 이용될 수 있다. 그러므로 치환될 수 있는 그룹들은, 예를 들면 1회, 즉 그룹의 하나 이상의 수소 원자를 공식적으로 대체하는 것과 같이 1회, 2회, 또는 3회 치환될 수 있다. 그러한 치환의 예에는, 할로(예컨대, 플루오로, 클로로, 브로모, 및 요오드), -SF<sub>3</sub>, -CF<sub>3</sub>, -OMe, -NO<sub>2</sub>, 고리형이고 불포화될 수 있는 치환 또는 비치환된 1차, 2차 또는 3차 알킬(예를 들면, C1-C10 또는 심지어 C1-C4); 치환 또는 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 아릴 히드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아미도, 술폰아미도, 카르바메이트, 산화 포스핀, 황화 포스핀 등이 있다. 치환기가 아미노인 경우, 그것은 질소의 치환기(R)들이 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴일 수 있는 NH<sub>2</sub>, NHR 또는 NR<sub>2</sub>일 수 있다(예를 들면 치환 또는 비치환 C1-C20 또는 심지어 C1-C10).

[0045] 아릴(aryl)은 공식적으로는 방향족 화합물로부터 수소 원자를 추출하는 것에 형성된 라디칼을 의미한다. 당업자에게 알려진 것처럼, 헤테로아릴 단위체는 하나 이상의 탄소 원자와 그것에 부착된 임의의 수소 원자들 대신, 보통 O, N 또는 S인 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 아릴 단위체들의 서브세트이다. 전형적인 아릴 치환기에는, 예를 들면 치환될 수 있는 페닐 또는 나프틸을 포함한다. 전형적인 헤테로아릴 치환기는, 예를 들면 피리디닐, 퓨라닐, 피롤릴, 및 피리미디닐을 포함한다.

[0046] 헤테로 방향족 고리들의 추가 예들에는 피리다지닐(2개의 질소 원자가 방향족 6개의 멤버로 된(6-membered) 고리에서 인접하는); 피라지닐(2개의 질소 원자가 6개의 멤버로 된 고리에서 1,4-배치되는); 피리미디닐(2개의 질소 원자가 6개의 멤버로 된 고리에서 1,3-배치되는); 또는 1,3,5-트리아지닐(3개의 질소 원자가 6개의 멤버로 된 고리에서 1,3,5-배치되는)이 포함된다.

[0047] 연결 그룹이 하나 이상의 고리를 포함하는 경우, 그것들은 예를 들면 시클로헥실 또는 시클로펜틸 고리들일 수 있는 시클로알킬일 수 있다. 시클로헥실 또는 시클로펜틸 기는 만약 존재한다면 포화 또는 불포화될 수 있고, 전술한 바와 같이 치환될 수 있다.

[0048] 연결 그룹(L)은 또한, 예를 들면 하이드로카르빌렌 사슬에서 예컨대 O, N, 또는 S 중 어느 하나로 1개, 2개 또는 3개의 탄소 원자를 치환하는 것처럼 사슬에서 하나 이상의 탄소 원자를 치환함으로써 헤테로 원자들을 포함할 수 있다.

[0049] 그룹(L)에 대한 비치환 하이드로카르빌렌 사슬들의 예는  $-\text{CH}_2-\left(\text{CH}_2\right)_n-$  를 포함하고, 이 경우 n은 0부터 10 또는 심지어 0부터 5까지이고, 불포화물(unsaturation) 즉 시클로펜탄-1,3-디일; 시클로헥산-1,4-디일; 1,4-페닐렌; 4,4'-비페닐렌 중 하나 이상을 임의로 담고 있다.

[0050] 비금속 대전된 그룹(Z)들은, 각각의 발생에 대해 독립적으로, 양으로 또는 음으로 대전될 수 있다. 반대이온(A)들은 반대 전하를 가질 수 있다. 대전된 그룹(Z)들이 하나씩 대전되고 반대이온(A)들이 또한 하나씩 대전되는 예의 경우, 식(II)을 가지는 화합물이 식(III) 또는 식(IV)의 형태를 취할 수 있고,



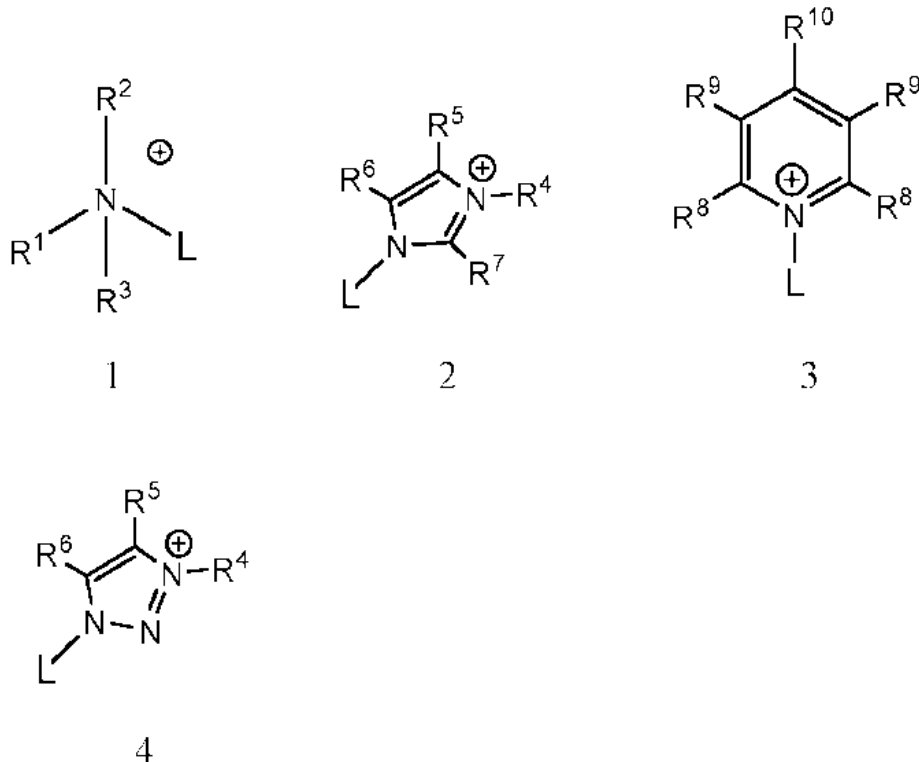
[0051]

[0052] 여기서 n=m이다.

[0053] 그룹(Z)이 양으로 대전되는 경우, 그것들은 각각의 발생에 대해 독립적으로 4차 질소 양이온들과 4차 인(phosphorus) 양이온들로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 편리하게, 모든 그룹(Z)이 동일하게 된다.

[0054] 그룹(Z)이 음으로 대전되면, 그것들에는 카르복시산염, 술폰산염, 설퍼네이트(sulfinate), 포스포네이트, 시안화물, 및 티오시아네이트와 같은 음이온성 치환기가 제공될 수 있다.

[0055] 4차 질소 그룹(Z)의 예는

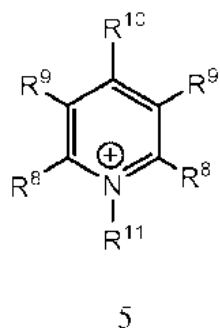


[0056]

[0057] 를 포함하고, 여기서 -L은 연결 그룹(L)에, 또는 TADF 단위체에 직접 결합하는 위치를 가리키고,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ , 및  $R^{10}$ 은 각각의 발생에 대해 독립적으로 -H, 고리형이고 불포화될 수 있는(예를 들면, C1-C10 또는 C1-C4) 치환 또는 비치환 1차, 2차 또는 3차 알킬, 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴,  $-CF_3$ ,  $-OMe$ ,  $-SF_5$ ,  $-NO_2$ , 할로(예컨대, 플루오로, 클로로, 브로모, 및 요오드), 아릴, 아릴 히드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아마이드, 술폰아마이드, 카르바메이트 등으로 구성되는 그룹으로부터 선택된다. 치환기가 아미노인 경우, 그것은 질소에 대한 치환기(R)가 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴(예를 들면 치환 또는 비치환 C1-C20 또는 심지어 C1-C10)일 수 있는  $NH_2$ ,  $NHR$  또는  $NR_2$ 일 수 있다.

[0058]

4차 질소가 구조(3)에서처럼 피리디닐인 경우, 연결 그룹(L)으로 또는 TADF 단위체로의 직접적인 부착은 질소보다는 탄소에 대해 이루어질 수 있고, 따라서 4차 질소 그룹(Z)은 구조(5)의 형태를 취할 수 있다.



[0059]

[0060] 여기서,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ , 및  $R^{11}$ 은 연결 그룹(L)으로 또는 TADF 단위체로 직접 결합하고,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ , 및  $R^{11}$ 중 나머지 것들은 각각의 발생에 대해 독립적으로 -H, 고리형이고 불포화될 수 있는(예를 들면, C1-C10 또는 C1-C4) 치환 또는 비치환 1차, 2차 또는 3차 알킬, 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴,  $-CF_3$ ,  $-OMe$ ,  $-SF_5$ ,  $-NO_2$ , 할로(예컨대, 플루오로, 클로로, 브로모, 및 요오드), 아릴, 아릴 히드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아마이드, 술폰아마이드, 카르바메이트 등으로 구성되

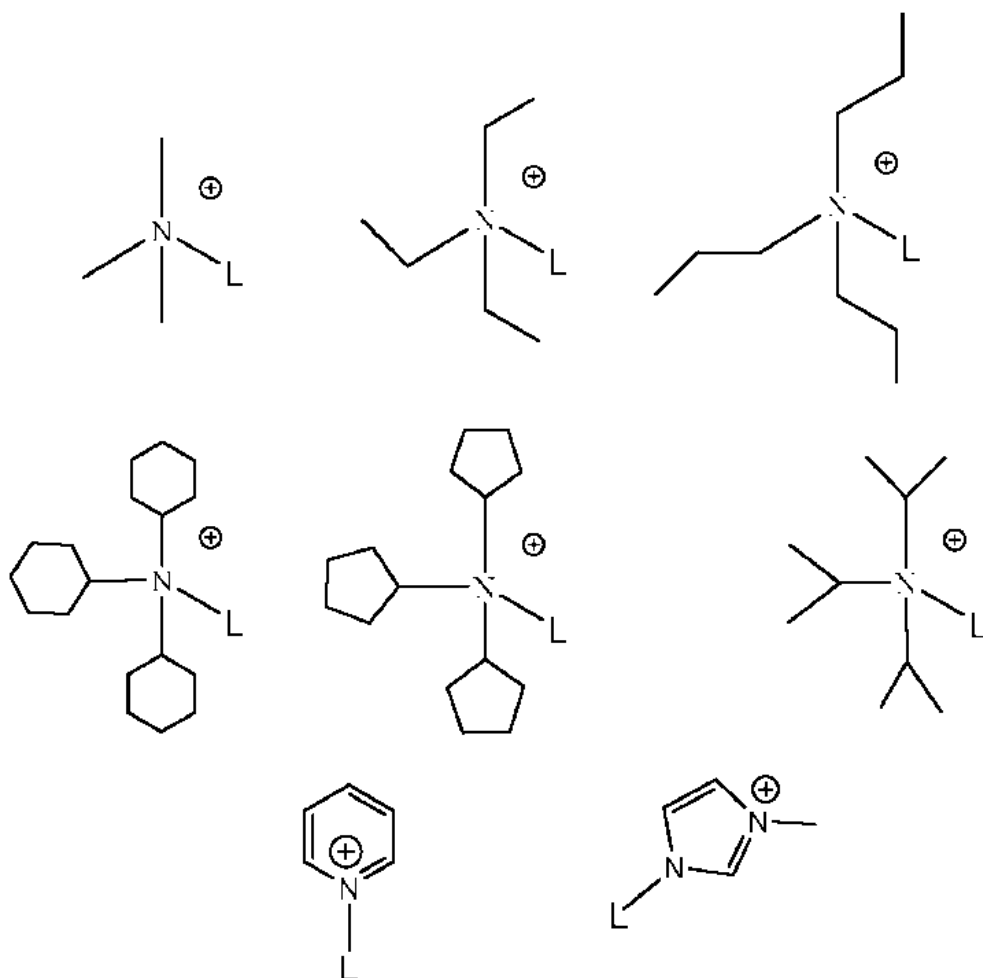
는 그룹으로부터 선택된다. 치환기가 아미노인 경우, 그것은 질소에 대한 치환기(R)가 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴(예를 들면, 치환 또는 비치환 C1-C20 또는 심지어 C1-C10)일 수 있는  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$  또는  $\text{NR}_2$ 일 수 있다.

[0061]

그룹들( $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ , 및  $\text{R}^{10}$ )이 아릴, 헤테로아릴 또는 시클로알킬이고, 치환되는 경우, 그것들은 고리형이고 불포화될 수 있는(예를 들면, C1-C10 또는 C1-C4) 치환 또는 비치환 1차, 2차 또는 3차 알킬, 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{OMe}$ ,  $-\text{SF}_5$ ,  $-\text{NO}_2$ , 할로(예컨대, 플루오로, 클로로, 브로모, 및 요오드), 아릴, 아릴 히드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아미도, 술폰아미도, 카르바메이트 등으로 구성되는 그룹으로 치환될 수 있다. 치환기가 아미노인 경우, 그것은 질소에 대한 치환기(R)가 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴(예를 들면 치환 또는 비치환 C1-C20 또는 심지어 C1-C10)일 수 있는  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$  또는  $\text{NR}_2$ 일 수 있다.

[0062]

그러므로 4차 질소 그룹(Z)의 예들은,



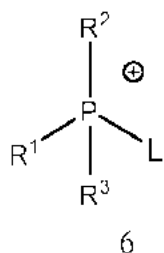
[0063]

[0064]

를 포함하고, 여기서 -L은 연결 그룹(L)에 또는 TADF 단위체에 직접 결합하는 위치를 가리킨다.

[0065]

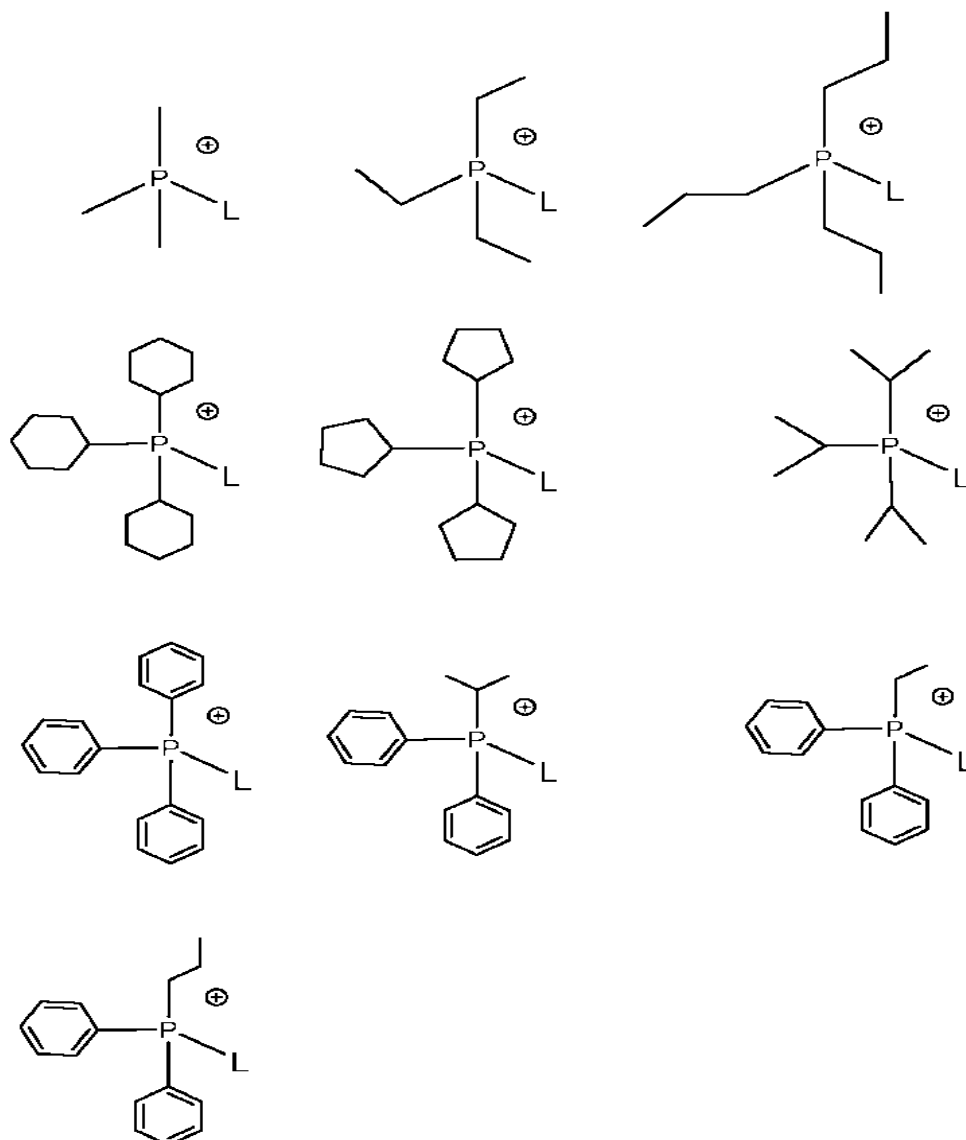
4차 인 그룹(Z)의 예들은,



[0066]

[0067] 를 포함하고, 여기서  $R^1$ ,  $R^2$ , 및  $R^3$ 는 위에서 논의된 대응하는 4차 질소 그룹 1에 관한 것과 동일한 의미를 가지며, -L은 연결 그룹(L)에 또는 TADF 단위체에 직접 결합하는 위치를 가리킨다.

[0068] 그러므로 4차 인 그룹(Z)의 예들은,



[0069]

[0070] 를 포함하고, 여기서 -L은 연결 그룹(L)에, 또는 TADF 단위체에 직접 결합하는 위치를 가리킨다.

[0071] 많은 적합한 TADF 분자가 OLED 디바이스들에서 이미터 재료로서의 제안된 사용을 위해 알려져 있다. 참조문헌 6은 TADF 재료들을 설명하고, 금속이 없는 TADF 분자들의 넓은 범위의 논의를 포함한다. 그러한 TADF 분자들은 본 발명의 LEECs에서 이용된 화합물들의 TADF 종들에서 TADF 코어(core) 구조물(발색단)로서 용도를 찾을 수 있다.

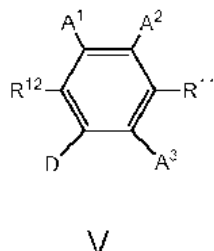
[0072] 보통 TADF 종들은 일중항 여기된 상태와 삼중항 여기된 상태 사이의 에너지 갭에 있어서의 100meV 미만인 작은 차이를 가지게 된다( $\Delta E_{ST} < 100\text{meV}$ ).

[0073] 적합한 TADF 코어 구조물의 예들은 카르바조일 디시아노벤젠(CDCB) TADF 이미터 분자들이 설명되는 참조문헌들에서 설명된다. 이들 분자에서는 카르바줄(또는 유도체)가 전자 도너로서 작용하고, 디시아노벤젠(또는 유도체)가 전자 억셉터로서 작용한다. 도너에서의 HOMO와 억셉터에서의 LUMO는 입체 장애에 의해 야기된 디시아노벤젠의 평면으로부터의 카르바줄의 비틀어짐으로 인한 최소의 겹치기를 가지게 국한된다. 이는 바람직한 작은  $\Delta E_{ST}$ 를 제공한다. 더 일반적으로 TADF 구조물은 보통 활용된 링커(conjugative linker)를 거쳐 전자 억셉터에 연결된 전자 도너를 가진다.

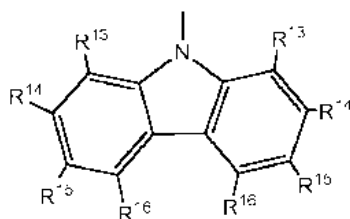
[0074] 본 발명의 이미터 재료로서 사용된 화합물에서의 TADF 단위체는, 예를 들면 함께 결합된 카르바조일 디시아노벤젠(CDCB)과 같은, 1개 내지 3개의 TADF 발색단과 같이, 2개 이상의 TADF 발색단을 포함할 수 있다.

[0075] 하지만, 하나의 TADF 발색단만이 TADF 효과를 제공하기 위해 이용될 수 있다.

[0076] 예를 들면, TADF 중들의 대전된 유도체는 식(V)을 따르고,



[0077] 여기서, D는 형태가



[0078] 인 도너 단위체이며,

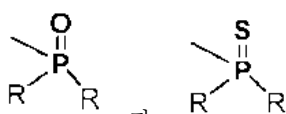
[0079]  $A^1$ ,  $A^2$ , 및  $A^3$ 는 동일하거나 다를 수 있는 억제터 그룹들이고,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CO}_2^-$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}^+$ ,  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{PO}_4^-$ ,  $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{PR}_3^+$ , 할로젠(F, Cl, Br, I)으로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되며, 이 경우  $\text{R}^+$ 와,  $-\text{NR}_3^+$ 와  $-\text{PR}_3^+$ 에 대한 치환기 R은 각각의 발생에 관해 독립적으로 H, 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴(예를 들면 치환 또는 비치환 C1-C20 또는 심지어 C1-C10), 및  $\text{CO}_2\text{-L-Z}$ 로부터 선택될 수 있고, 여기서 L은 임의의 연결 그룹이고, Z는 대전된 그룹이며, 만약 존재한다면 각각의 L과 각각의 Z는 각각의 발생에 관해 독립적으로 식 II, III 또는 IV의 화합물에 관해 위에서 논의된 것과 동일한 의미를 가지고,

[0080]  $A^1$ ,  $A^2$ , 및  $A^3$  중 어느 것도 대전되지 않을 때에는,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$ , 및  $\text{R}^{16}$ 이 대전된 그룹(Z)으로의 직접적으로 또는 연결 그룹(L)을 거친 결합 위치를 나타내고, 만약 존재한다면 각각의 L과 각각의 Z는 각각의 발생에 관해 독립적으로 식 II, III 또는 IV의 화합물에 관해 위에서 논의된 것과 동일한 의미를 가지며,

[0081] 유기 대전된 그룹(Z)에 결합시 수반되지 않은 그룹( $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$ , 및  $\text{R}^{16}$ ) 각각은 각각의 발생에 관해 독립적으로, 고리형이고 불포화될 수 있는  $-\text{H}$ , 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{OMe}$ ,  $-\text{SF}_5$ ,  $-\text{NO}_2$ , 할로(예컨대, 플루오로, 클로로, 브루모, 및 요오드), 아릴, 아릴 히드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아미도, 술폰아미도, 카르바메이트, 산화 포스핀, 황화 포스핀 등으로 구성되는 그룹으로부터 선택된다.

[0082] 이러한 그룹이 아미노인 경우, 그것은 질소의 치환기(R)들이 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴일 수 있는  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$  또는  $-\text{NR}_2$ 일 수 있다(예를 들면 치환 또는 비치환 C1-C20 또는 심지어 C1-C10).

[0083] 그러한 그룹이 산화 포스핀 또는 황화 포스핀인 경우에는, 그것이

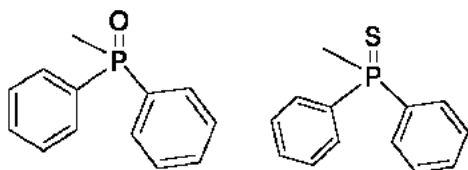


[0084] 과 로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있고, 이 경우 인의 치환기 R은 치환 또는 비치환 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴일 수 있다(예를 들면, 치환 또는 비치환 C1-C20 또는 심지어 C1-C10).

[0085] 산화 포스핀 또는 황화 포스핀 치환기는 카르바졸 구조물의 질소에 대해 파라(para)일 수 있는데, 즉  $\text{R}^{15}$  중 하

나 또는 둘 다 산화 포스핀 또는 황화 포스핀 치환기일 수 있다. 편리하게,  $R^{15}$  둘 다 산화 포스핀 또는 황화 포스핀 치환기인 경우에 그것들을 동일할 수 있다. 산화 포스핀 또는 황화 포스핀 치환기는 인에 대해 페닐 또는 치환된 페닐기(R)들을 가질 수 있다.

[0086] 그러므로 치환기들, 즉

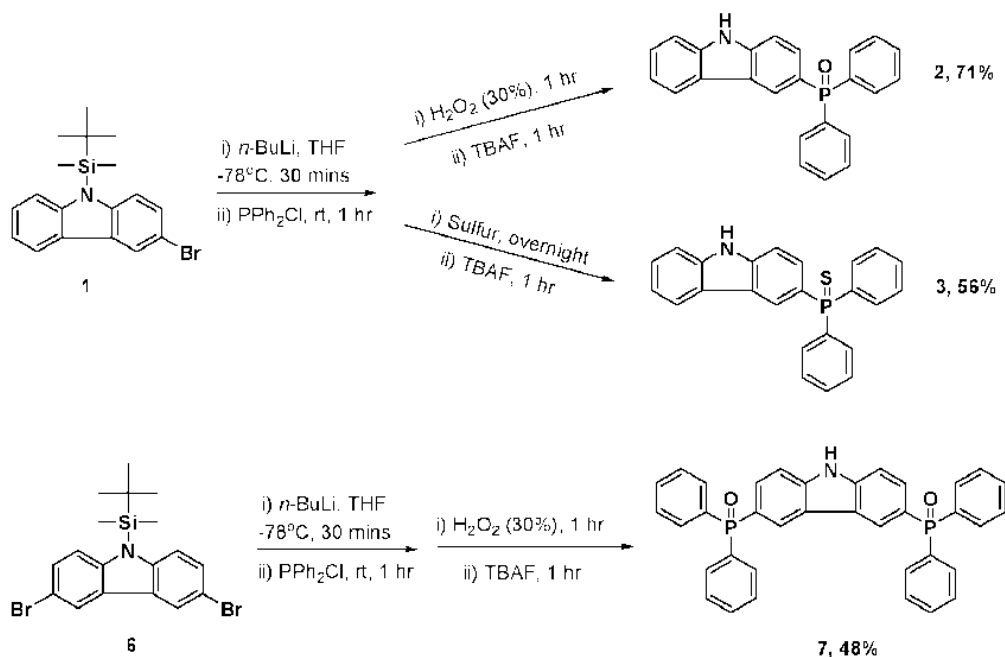


[0087] , 또는 페닐기들 중 하나 또는 둘 다가 치환되는 치환기들이 도너 단위체(D)용으로 예측된다.

[0088] 산화 포스핀 또는 황화 포스핀은 본 명세서에서 설명된 TADF 화합물들과 같은 TADF 분자의 구조에서 엑셉터 단위체들, 또는 엑셉터 단위체들(엑셉터 단위체들에 대한 치환기들)의 일부로서 사용될 수 있다.

[0089] 본 명세서에서 설명된 것과 같이 도너 단위체(D)에 대한 치환기로서 사용되는 경우에는, 산화 포스핀 또는 황화 포스핀인 도너의 특성을 조절하는 행위를 하고, 따라서 예를 들면 색깔 및 방출 강도의 변화를 가져오는, TADF 화합물의 광 물리적(photo physical) 거동을 변경할 수 있다.

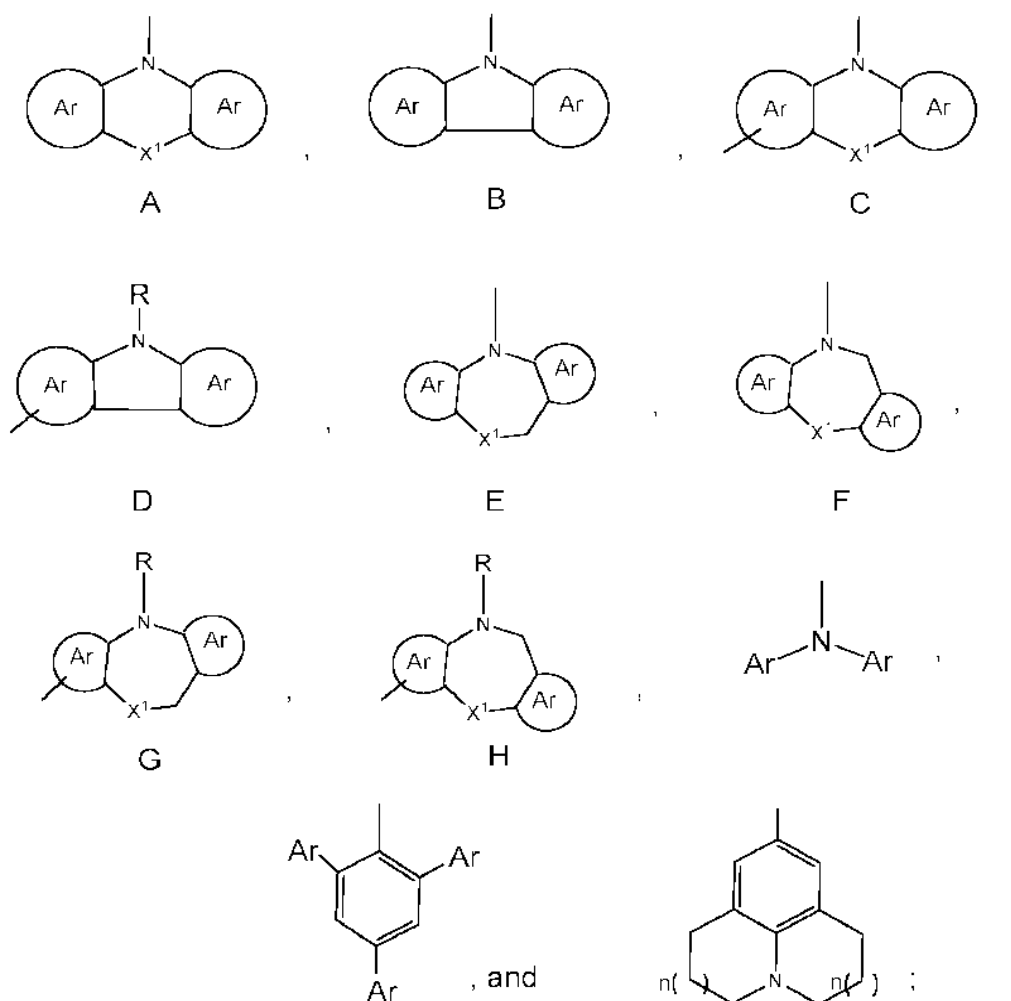
[0090] 산화 포스핀 치환기와 황화 포스핀 치환기는, 예를 들면 카르바졸에 대한 치환, 전형적인 도너 단위체를 예시하는 아래 스킴(Scheme)에 따라 도입될 수 있다.



[0091]

[0092] 유리하게, 그룹( $A^1$ )과 그룹( $A^2$ )은 동일하고  $A^3$ 는 다를 수 있는데, 이는 합성 루트(synthetic route)가 일반적으로 덜 복잡하기 때문이다. 예를 들면,  $A^1$ 과  $A^2$ 는 둘 다 -CN일 수 있고,  $A^3$ 는 -F일 수 있다.

[0093] 더 일반적으로 단위체(D)들은 또한,



[0094]

[0095]로부터 선택될 수 있고, 여기서  $X^1$ 은 O, S, NR,  $SiR_2$ , PR, 및  $CR_2$ 로 구성되는 그룹으로부터 선택되며, R은 각각 -H, 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴(예를 들면, 치환 또는 비치환 C1-C20 또는 심지어 C1-C10)로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

[0096] Ar 각각은 각각의 발생에 관해 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되며,

[0097]  은, 예를 들면 5개 또는 6개 멤버로 된 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴 고리와 같이, 구조물들(A, B, C, D, E 또는 F)의 중앙 고리에 융합된 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴 고리를, 각각의 발생에 관해 독립적으로 나타내고, 분자의 나머지에 결합하는 구조물들(C, D, G, 및 H)에서는 질소에 대한 과라가 존재한다;

[0098]  $n()$ 은 벤젠 고리에 어닐레이트된(annulated) 고리들에서의 포화된  $-CH_2-$  기들의 임의의(optional) 존재를 가리키고, 이 경우 n은 각각의 발생에 대해 독립적으로, 0, 1 또는 2이며, 임의로 연결 그룹(L)을 거친 적어도 하나

의 대전된 그룹(Z)이  에 대한 치환기로서 제공된다.

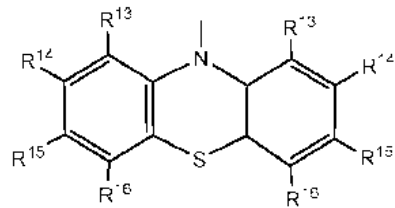
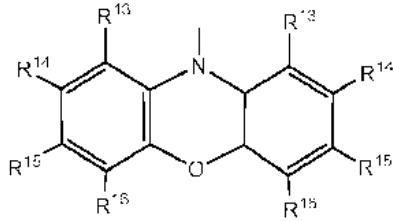


[0099] 적어도 하나의 대전된 그룹(Z)이 -Ar 또는  상에 제공된다. 대전된 유기 TADF 상의 다른 곳에서는 제공되지 않는다.

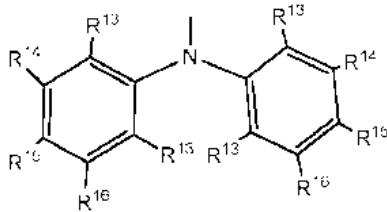


[0100] -Ar 또는  에 대한 치환기는 존재하는 경우 도너 성질들을 조절하기 위해, 산화 포스핀과 황화 포스핀을 포함할 수 있다.

[0101] 그러므로 식(V)의 화합물에서의 도너 단위체(D)들은 또한,

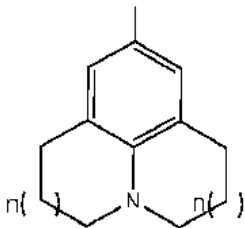


[0102] , 및

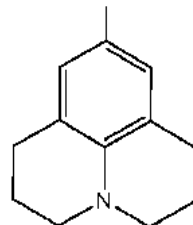


로부터 선택될 수 있고, 이 경우  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ , 및  $R^{16}$ 은 앞의 그룹들에서와 같은 의미를 취할 수 있다.

[0103] 구조물에서 벤젠 고리에 어닐레이트된 포화된 고리들, 즉

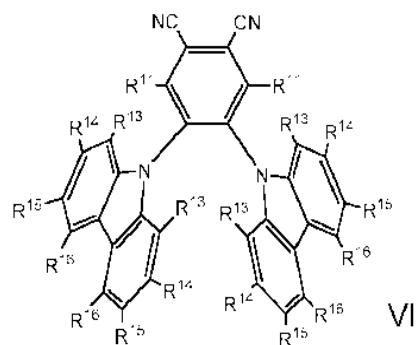
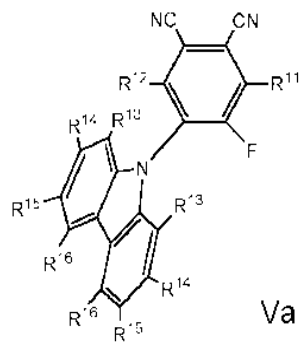


[0104] 은 5개, 6개, 또는 7개의 멤버로 된 고리들일 수 있다. 보통, 그것들은 6개의 멤버로



되어 있을 수 있는데, 즉 줄리올리딘(julolidine) 구조물, 즉 일 수 있다:

[0105] 식(Va) 또는 식(VI)에 따른 카르바조일 TADF 단위체들이 있는 디시아노벤젠의 대전된 유도체들의 추가 예가 존재하고:



[0106]

[0107]

여기서,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ , 및  $R^{16}$ 의 발생들 중 적어도 하나는 직접적으로 또는 연결 그룹(L)을 거쳐서 대전된 그룹(Z)으로의 결합 위치를 나타내며, 존재한다면 각각의 L과 각각의 Z는 각각의 발생과는 독립적으로 식(III) 또는 식(IV)의 화합물에 관해 위에서 논의된 것과 같은 의미를 가지고,

[0108]

유기 대전된 그룹(Z)에 결합시 수반되지 않는 그룹( $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ , 및  $R^{16}$ ) 각각은, 각각의 발생과는 독립적으로 -H, 고리형이고 불포화될 수 있는 치환 또는 비치환 1차, 2차, 또는 3차 알킬(예를 들면, C1-C10 또는 심지어 C1-C4), 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴,  $-CF_3$ ,  $-OMe$ ,  $-SF_5$ ,  $-NO_2$ , 할로(예컨대, 플루오로, 클로로, 브루모, 및 요오드), 아릴, 아릴 히드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아미도, 술폰아미도, 카르바메이트, 산화 포스핀, 황화 포스핀 등으로 구성되는 그룹으로부터 선택된다. 이러한 그룹이 아미노인 경우, 그것은 질소의 치환기(R)들이 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴 일 수 있는  $NH_2$ ,  $NHR$  또는  $-NR_2$ 일 수 있다(예를 들면 치환 또는 비치환 C1-C20 또는 심지어 C1-C10).

[0109]

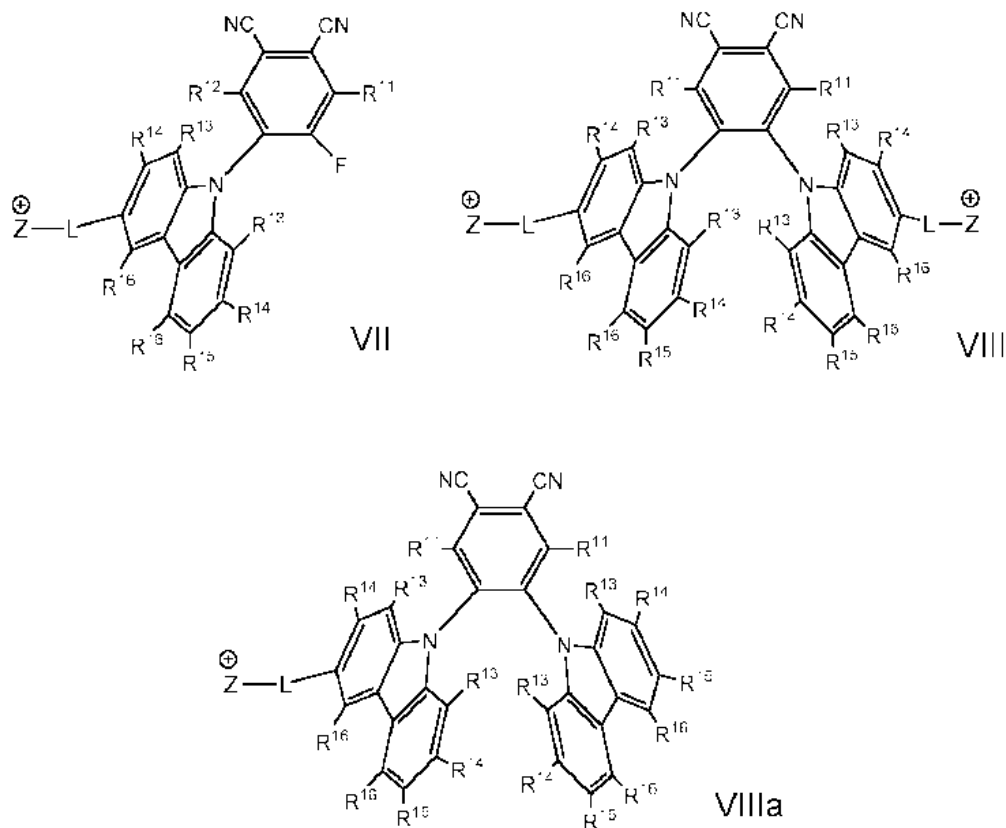
편리하게, 식(Va) 또는 식(VI)에 따른 TADF 단위체들은, 위치들( $R^{15}$ )(카르바졸 질소에 대한 파라) 중 적어도 하나를 거쳐 대전된 그룹(Z)에 결합한다.

[0110]

편리하게, 식(VI)의 TADF 단위체들에서의 카르바졸 구조물 모두는 동일한 구성 패널을 가진다.

[0111]

그러므로 LEEC들은, 예를 들면 식(VII), 식(VIII) 또는 식(VIIIa)의 형태를 취할 수 있는 식(III) 또는 식(IV)의 TADF 중들을 사용하는 화합물들을 포함할 수 있고:



[0112]

[0113]

여기서, 그룹들( $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ , 및  $R^{16}$ )은 위에서 논의된 것과 같은 의미를 취하고, 유기 그룹(Z)에 결합 시 수반되지 않을 때에는 연결 그룹(L)이 존재하거나 없을 수 있으며, 만약 존재한다면 식(II)에 관해 위에서 논의된 형태를 취할 수 있고, Z는 본 명세서에서 설명된 것과 같은, 단량양이온성(monocationic) 금속이 없는 대전된 그룹이다. 본 명세서에서 설명된 것과 같은 반대이온(A)들은, 예를 들면 본 명세서에서 설명된 것과 같은 단량음이온성 종들( $A^-$ )과 같은 반대 전하(counter charge)들에 제공된다.

[0114]

더 일반적으로, 식(VII) 및 식(VIII)과 같은 구조물들은 또한 그룹(Z)들이 2개 이상의 전하를 포함하고/포함하거나 음이온인 경우 예측된다. 반대이온(A)들은 그룹(Z)들 상의 것들에 반대 전하들을 운반하기 위해 제공되고 일반식(I)에 관한 전하 균형을 맞추기 위해 제공될 수 있다. 그러므로 반대이온(A)들은,  $2^+$  또는  $3^+$ 와 같이 2개 이상의 전하를 운반할 수 있다.

[0115]

본 발명의 화합물들에서의 음이온성 반대이온(A)들이 각각의 발생에 대해 독립적으로 할라이드(클로라이드, 플루오라이드, 브로마이드 또는 요오드),  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $BR_4^-$ ,  $OTf^-$ ,  $OTs^-$ ,  $SbX_6^-$ ,  $NTf_2^-$ ,  $NO_3^-$ , 및  $CO_3^{2-}$ 로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있을 때에는, X가 할라이드(플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 또는 요오드)이고, R은 페닐과 같은 아릴기이다. A가 할라이드인 경우 그것은 편리하게  $F^-$ 일 수 있다. 이용된 음이온성 반대이온(A)들은 혼합될 수 있는데, 예를 들면 플루오라이드와 클로라이드의 혼합물이 이용될 수 있다.

[0116]

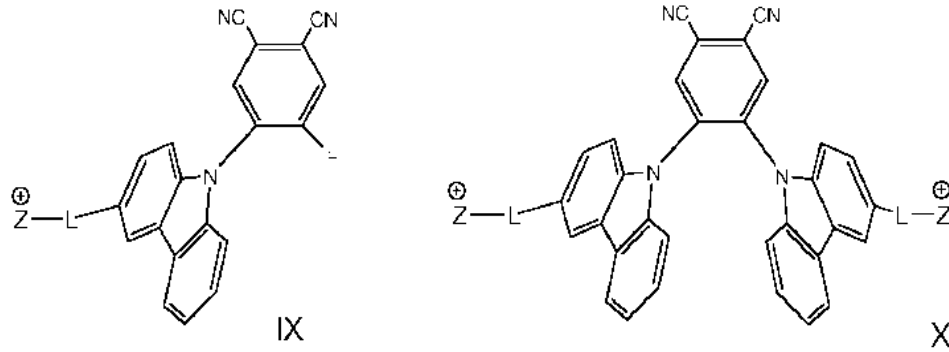
그러므로 본 발명의 화합물들에서 양이온성 반대이온(A)들이 주기표에서의 1족 원소들과 2족 원소들의 양이온들과 4차 암모늄 양이온들로 구성되는 그룹으로부터 각각의 발생에 대해 독립적으로 선택될 수 있을 때에는, 양이온성 반대이온(A)들이 혼합될 수 있는데, 예를 들면 리튬 이온과 나트륨 이온의 혼합물이 이용될 수 있다.

[0117]

그러므로 예를 들면 양이온성 반대이온(A)들은  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , 및  $NR_4^+$ 로부터 선택될 수 있다.  $NR_4^+$ 일 때에는 4차 암모늄염의 그룹(R)들이 각각의 발생에 대해 독립적으로 -H, 알킬(1차, 2차 또는 3차), 아릴, 및 헤테로아릴로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴 치환기는 포화되거나 불포화될 수 있고, 치환 또는 비치환될 수 있다. 1차, 2차, 또는 3차 알킬은 고리형이고 불포화될 수 있다(예를 들면, C1-C10 또는 심지어 C1-C4).

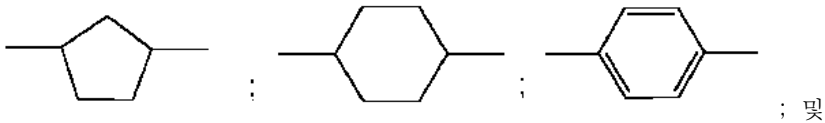
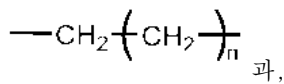
[0118] 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 본 명세서에서 설명된 것과 같이 대전된 유기 TADF 종들과, 그러한 대전된 유기 TADF 종들에서의 전하의 균형을 맞추기 위한 충분한 반대이온들을 제공한다. 이들 유기 염들은 LEEC들에서 이미터 재료로서 용도를 찾을 수 있다. 이들 유기 염들은 식(I)과, 본 명세서에서 설명된 다양한 다른 옵션들에 따를 수 있다. 이들 유기 염들은, 예를 들면 OLED들과 같은 다른 디바이스에서 발광 재료로서 또는 발광 재료의 일부로서 이용될 수 있다. 대전된 유기 TADF 종들은 금속이 없지만 본 명세서에서 설명된 바와 같은 금속 반대이온들을 가질 수 있다.

[0119] 식(VII)과 식(VIII)의 화합물들의 예들에는 식(IX)과 식(X)의 화합물들을 포함하고:

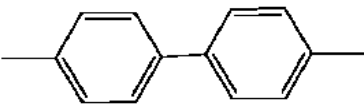


[0120]

[0121] 각각의 발생에 대해, L이 존재하지 않거나, n이 0부터 10 또는 심지어 0부터 7까지인



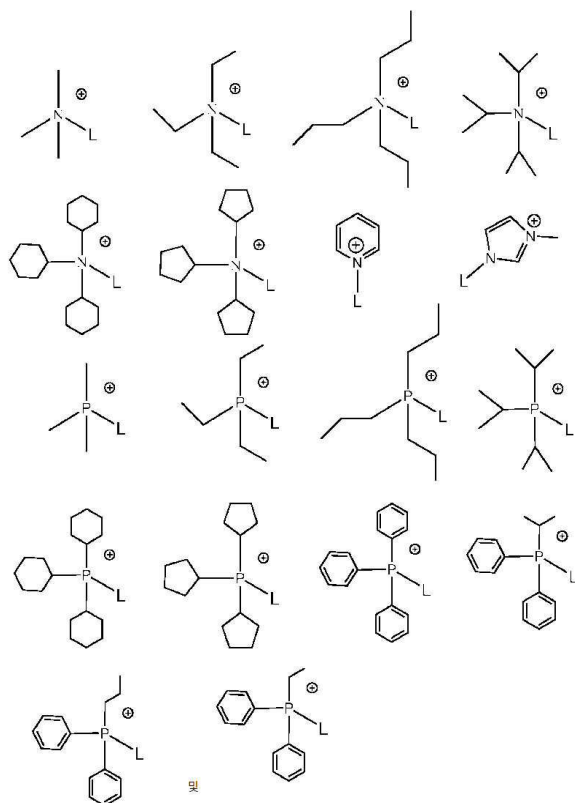
[0122]



[0123]

로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되며,

[0124] 각각의 발생(Z)에 대해,



[0125]

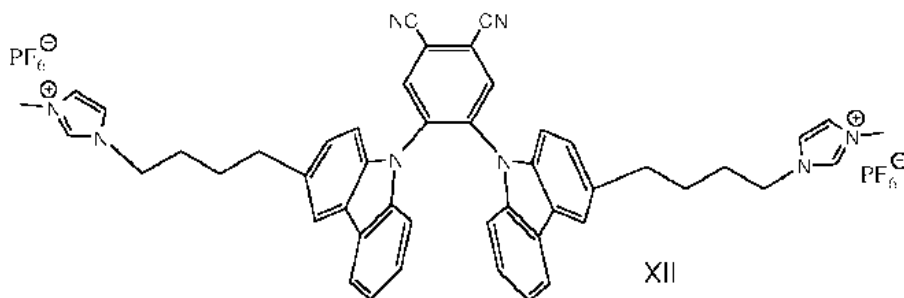
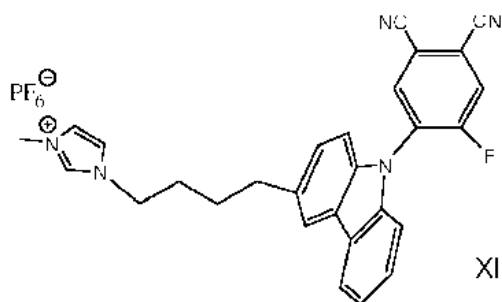
[0126] 로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

[0127] 여기서 -L은 연결 그룹(L)에 또는 L이 없다면 카르바줄 고리에 직접 결합하는 위치를 가리킨다.

[0128] 반대이온(A)들은 각각의 발생에 대해 독립적으로,  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ , 및  $F^-$ 로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 다른 반대이온들 a는 본 명세서에서 설명된 것과 같이 사용될 수 있다.

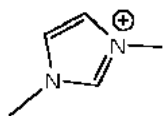
[0129] 편리하게, L, Z, 및 A의 2가지 발생이 존재하는 식(X)의 화합물들에서, 양 그룹(L)은 없거나 동일한데, 즉 양 그룹(Z)은 동일하고, 양 음이온(A)은 동일하다.

[0130] 그러한 화합물의 예들은 식(XI)의 화합물과 식(XII)의 화합물을 포함한다:



[0131]

[0132] 이들 착물에서, 연결 그룹(L)들은  $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3-$  (1,4-부틸렌)이고, 대전된 그룹(Z)들은



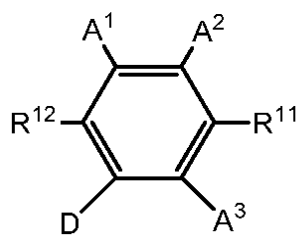
이며, 반대이온(A)들은  $\text{PF}_6^-$ 이다.

[0133] 식(XI)의 화합물과 식(XII)의 화합물은 TADF 거동을 나타내는 것으로 보여졌고, 이후 더 상세히 설명되는 것처럼 LEEC의 제작시 사용될 수 있다.

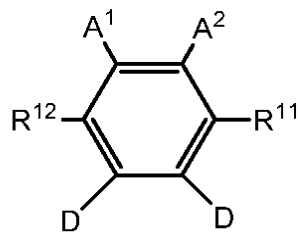
[0134] 전술한 바와 같이, 시아노기들은 보통 도너들로서 종들을 담고 있는 관련된 질소 또는 카르바줄이 있는 TADF 종들에서 시아노벤젠 엑셉터 단위체들에 대한 치환기들로서 사용된다. 시아노 치환기들에 대한 대안예로서, 카르복실염( $-\text{CO}_2^-$ ), 술폰산염( $-\text{SO}_3^-$ ), 인산염( $-\text{PO}_4^-$ ), 4차 암모늄( $-\text{NR}_3^+$ ) 또는 포스포늄( $-\text{PR}_3^+$ )과 같은 대전된 그룹들이 이용될 수 있다. 이는 LEEC에서의 사용을 촉진하는 대전된 치환기들이 TADF 종들의 일체형 부분(integral part)이 되는 것을 허용한다. 또한, TADF 종들의 엑셉터 단위체와 도너 단위체 모두에 대해 대전된 그룹들을 가지는 것이 가능하다. 적합한 반대이온들이 적절하게 사용된다.

[0135] 또 다른 대안예로서, 대전된 그룹들은 엑셉터 단위체들에서 카르복실 에스테르 관능기(carboxylic ester function)  $-\text{CO}_2\text{-L-Z}$ 를 사용함으로써 제공될 수 있다. 카르복실 에스테르 관능기는 엑셉터 단위체들에 엑셉터 거동을 제공하고, L은 임의의 연결 그룹을 나타내며, Z는 대전된 그룹을 나타낸다. L과 Z는 모두 식(II, III, 및 IV)에 관해 본 명세서에서 논의된 것과 같은 의미를 가진다.

[0136] 그러므로 예를 들면 식(V 또는 VIII)을 가지는 화합물들의 대전된 유도체들이:



V

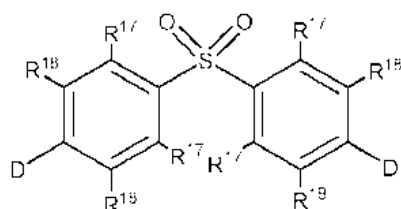


XIII

[0137]

[0138] 전하의 균형을 맞추기 위해 충분한 적합한 반대이온(A)들과 함께 이용될 수 있고, 이 경우 각각의 발생에 대해 독립적으로, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, R<sup>11</sup>, 및 D는 각각 식(V)의 화합물들에 관해 위에서 논의된 것과 같은 의미를 가진다.

[0139] 본 발명에 따른 대전된 화합물들의 추가 예는 화합물(XVI)의 대전된 유도체들에 의해 제공되고, 이 경우 술포(-SO<sub>2</sub>-)은 억셉터 거동을 제공하고,

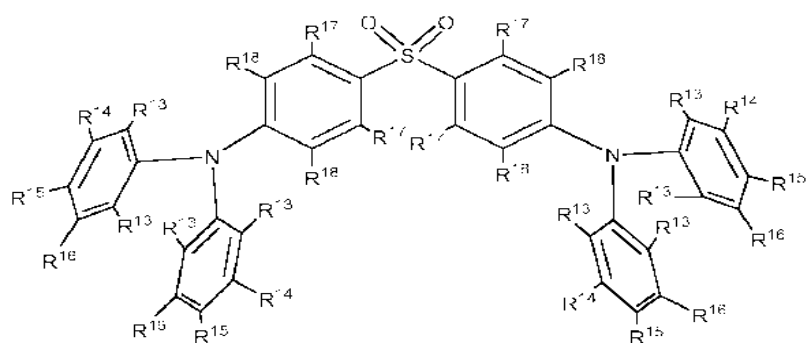
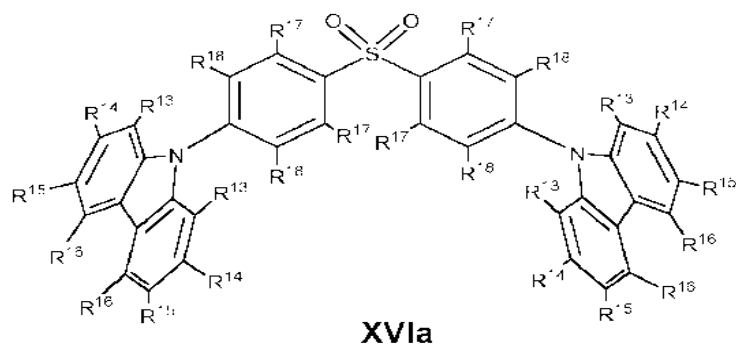


XVI

[0140]

[0141] 여기서, 도너 단위체(D)는 각각의 발생에 대해 독립적으로, 식(V)의 화합물들에 관해 위에서 논의된 것과 같은 의미를 취하고, R<sup>17</sup>과 R<sup>18</sup>은 각각의 발생에 대해 독립적으로, 식(V)의 화합물들에서의 치환기(R<sup>11</sup>과 R<sup>12</sup>)처럼 위에서 논의된 것과 같은 의미를 취하며, 적어도 하나의 대전된 그룹(Z)이 제공되고, 각각의 그룹(Z)은 직접적으로 또는 R<sup>17</sup>과 R<sup>18</sup>의 발생 중 하나에서 연결 그룹(L)을 통해 제공되거나 도너 단위체(D)에 부착되며, 만약 존재한다면 각각의 L과 각각의 Z는 각 발생에 대해 독립적으로, 식(II, III, 또는 IV)의 화합물들에 대해 위에서 논의된 것과 같은 의미를 가진다.

[0142] 식(XVI)의 대전된 유도체들의 예는 식(XVIa) 또는 식(XVIb)의 대전된 유도체들을 포함하고,



[0143]

[0144] 이 경우  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  및  $R^{18}$ 의 발생 중 적어도 하나는 직접적으로 또는 연결 그룹(L)을 통한, 대전된 그룹(Z)으로의 결합 위치를 나타내고, 만약 존재한다면 각각의 L과 각각의 Z는 각각의 발생에 대해 독립적으로, 식(III) 또는 식(IV)의 화합물들에 관해 위에서 논의된 것과 같은 의미를 가지며,

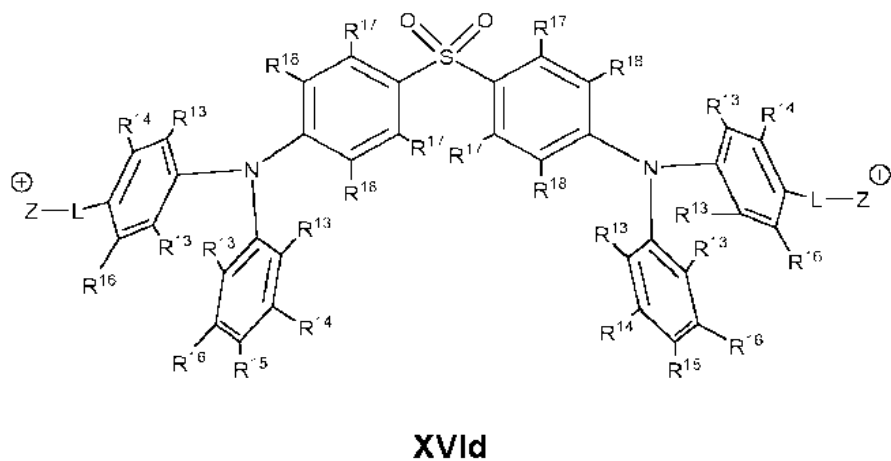
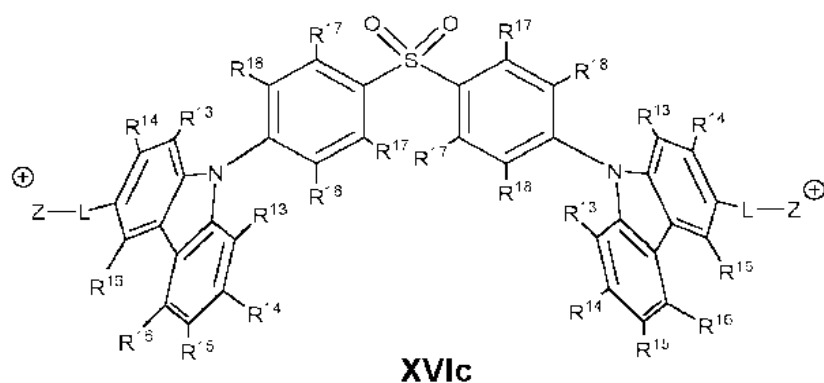
[0145]

유기 대전된 그룹(Z)에의 결합시 수반되지 않은  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  및  $R^{18}$ 의 각 그룹은 각각의 발생에 대해 독립적으로, -H, 고리형이고 불포화될 수 있는 치환 또는 비치환 1차, 2차 또는 3차 알킬(예를 들면 C1-C10 또는 심지어 C1-C4), 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴, -CF<sub>3</sub>, -OMe, -SF<sub>5</sub>, -NO<sub>2</sub>, 할로(예를 들면, 플루오로, 클로로, 브로모, 및 요오드), 아릴, 아릴 히드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아마이드, 술폰아마이드, 카르바메이트, 산화 포스핀, 황화 포스핀 등으로 구성되는 그룹으로부터 선택된다. 치환기가 아미노인 경우, 그것은 질소의 치환기(R)들이 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴일 수 있는 NH<sub>2</sub>, NHR 또는 NR<sub>2</sub>일 수 있다(예를 들면 치환 또는 비치환 C1-C20 또는 심지어 C1-C10).

[0146]

편리하게, 식(XVIa) 또는 식(XVIb)에 따른 TADF 단위체들은, 위치( $R^{15}$ )들 중 적어도 하나를 거쳐 대전된 그룹(Z)에 결합한다(카르바졸 또는 디페닐아민 질소에 대한 파라). 편리하게, 식(XVIa) 또는 식(XVIb)의 TADF 단위체들에서의 카르바졸 또는 디페닐아민 구조물 모두는 동일한 치환 패턴을 가진다.

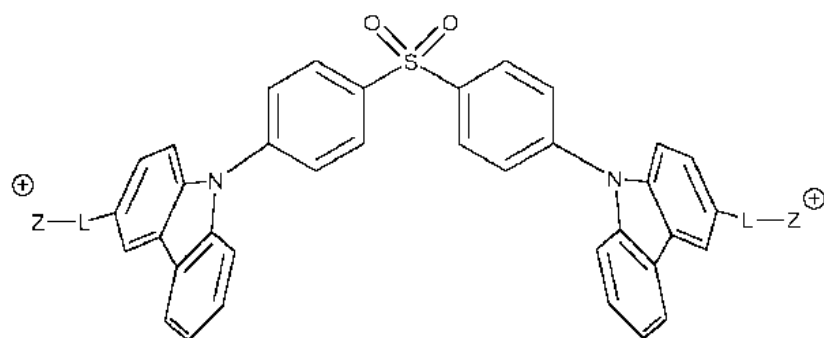
[0147] 그러므로 식(XVIa) 또는 식(XVIb)의 대전된 TADF 단위체들은 식(XVIc) 또는 식(XVIId)에 의한 것일 수 있고:



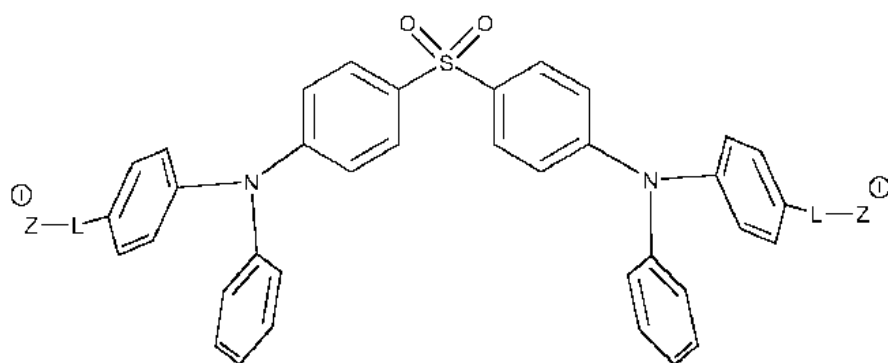
[0148]

[0149] 이 경우 그룹(Z)들은 본 명세서에서 설명된 것과 같은 임의의 연결(L)에 의해 분자의 나머지에 결합된 대전된 그룹들이고, 묘사된 R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> 및 R<sup>18</sup>은 유기 대전된 그룹(Z)으로의 결합에 관련되지 않는다.

[0150] 묘사된 그룹(R) 모두는 H일 수 있다. 그러므로 식(XVIc) 또는 식(XVIId)을 갖는 대전된 TADF 단위체들은 식(XVIe) 또는 식(XVIIf)을 갖는 것일 수 있다.



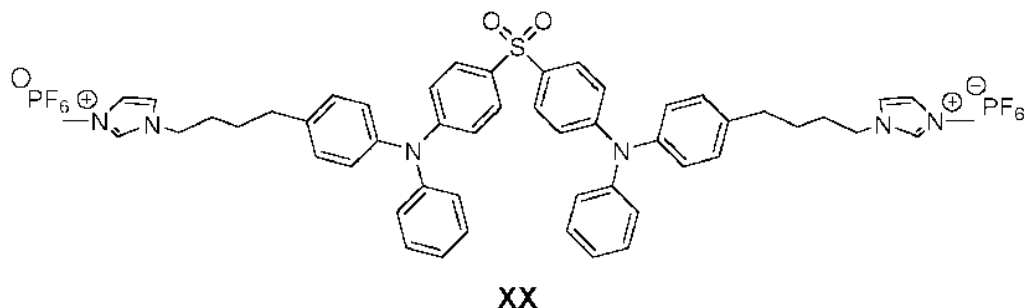
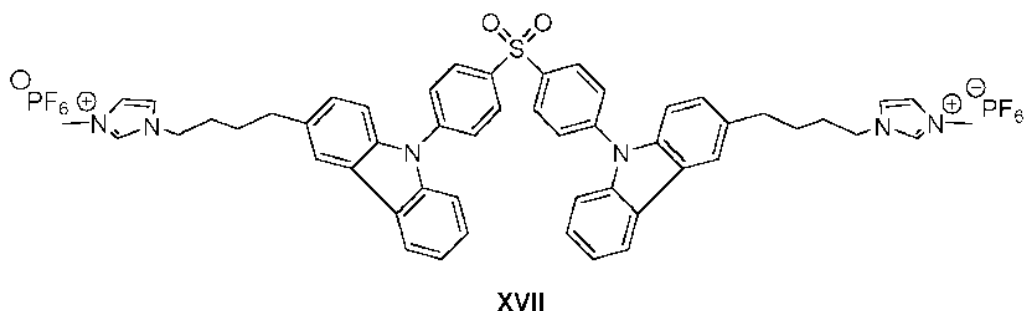
**XVIe**



**XVIIf**

[0151]

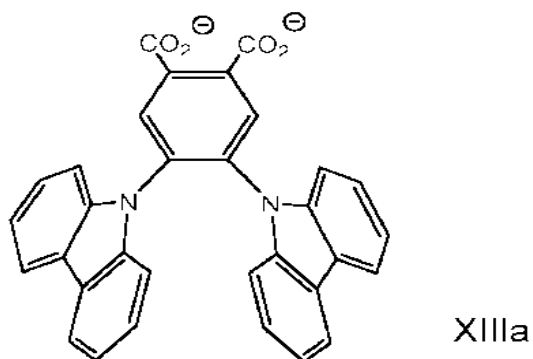
[0152] 식(XVI)을 갖는 화합물들의 예에는 식(XVII)과 식(XX)을 갖는 화합물이 포함된다:



[0153]

[0154] 화합물(XVII)은 카르바졸 도너 단위체들을 가지고, 화합물(XX)은 디페닐아민 도너 단위체들을 가진다.

[O155] 전하가 TADF 종들의 부분인 예는,  $A^1$ 과  $A^2$ 가  $-\text{CO}_2^-$ 이고, 그룹(D)들이 XIIIa에서와 같은 카르바졸일 때가 해당되



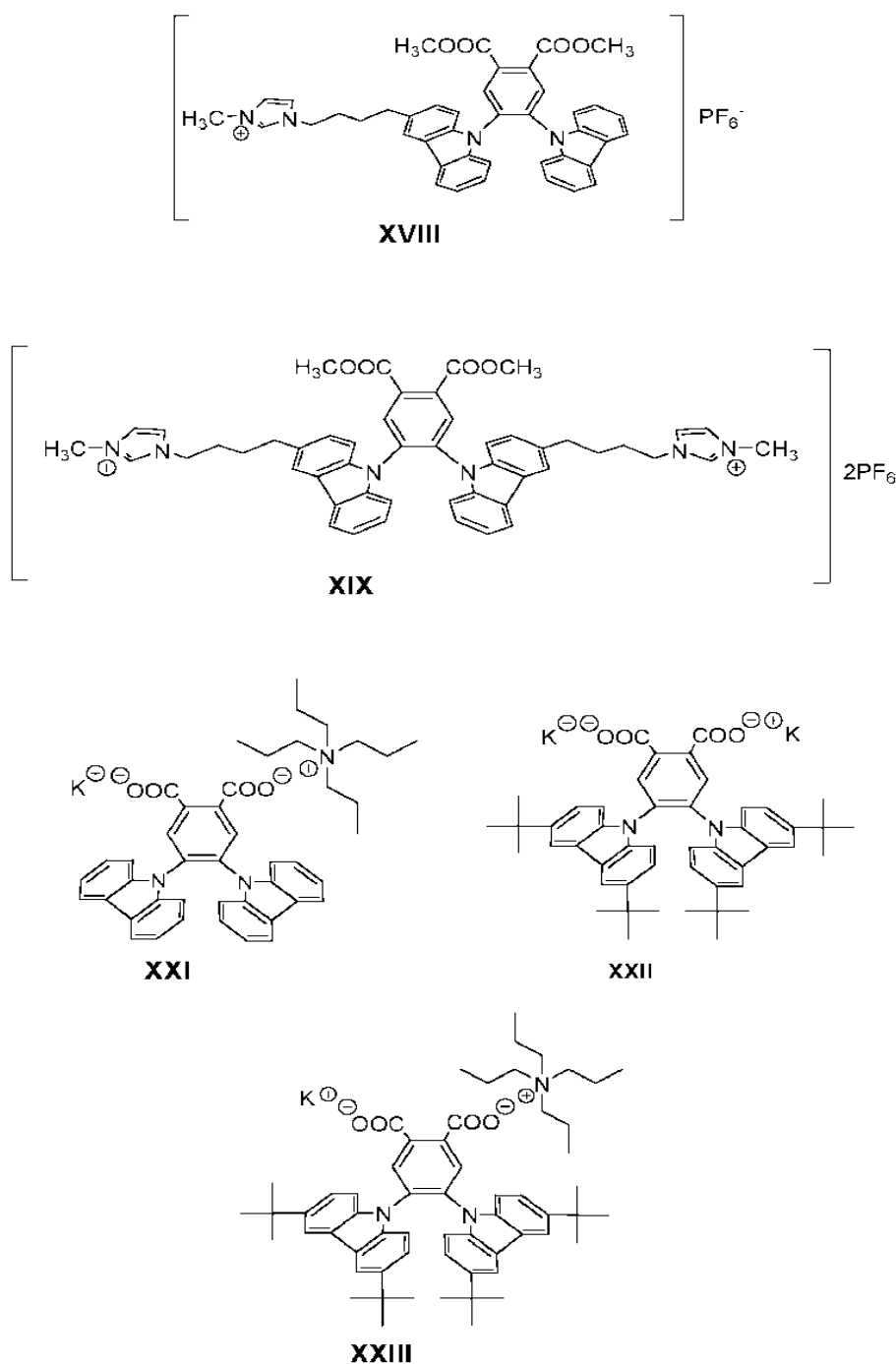
고, .

[0156] 이 경우 예를 들면 칼륨 이온들과 같은 양이온 반대이온 또는 반대이온(A)들이 전하들의 균형을 맞추기 위해 사용된다.

[0157] 대전된 유기 TADF 종들과, 대전된 유기 TADF 종들에서의 전하의 균형을 맞추기 위한 충분한 반대이온들의 통합은 당업자에 의해 행해질 수 있다. 이들 염은 적합한 이온 교환 절차들에 의해 도입되거나 대전된 종들로 합성 루트에서 사용된 바라는 반대이온 또는 반대이온들과 대전된 종들을 제공하기 위해, TADF 종들의 변경에 의해 만들어질 수 있다.

[0158] 예를 들면, TADF 분자들의 디시아노벤젠 역셉터 단위체들에서의 시아노 그룹들은 카르복시산염, 카르복시산, 또는 카르복실 에스테르 그룹들을 제공하기 위해 변경될 수 있다. 추가 예를 들면, 대전된 그룹 또는 그룹들을 제공하기 위해, TADF 분자의 합성 전 및/또는 후에 카르바졸 또는 TADF 분자들의 비슷한 도너 단위체들이 변경될 수 있다.

[0159] 그러므로 본 발명의 화합물들의 예에는 식(XVIII, XIX, XXI, XXII, 및 XXIII)을 갖는 화합물들이 포함된다:

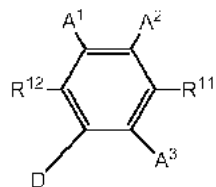


[0160]

[0161] 본 발명의 LEEC는 대전된 유기 TADF 종들과, 이미터 재료로서 대전된 유기 TADF 종들에서의 전하의 균형을 맞추기 위한 충분한 반대이온을 사용한다.

[0162] 본 발명의 전형적인 LEEC는 대전된 유기 TADF 종들을 포함하는 층과, 전계 발광을 나타내는 유기 반도체 층으로서 전하의 균형을 맞추기 위한 충분한 반대이온들이 있는 2개의 전극을 포함할 수 있다. 발광층은 대전된 유기 TADF 종들과 반대이온들로 구성되거나 본질적으로 구성될 수 있다. 하지만, 관련 분야에 알려져 있듯이, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트[bmim][PF<sub>6</sub>]과 같은 이온성 액체가 추가 이온들을 제공하기 위해 이용될 수 있다. 다른 옵션들은 전계발광 재료가 대전된 유기 재료의 매트릭스와 같은 매트릭스 형태로 흩어져 있는 호스트 게스트(host guest) 시스템을 포함한다.

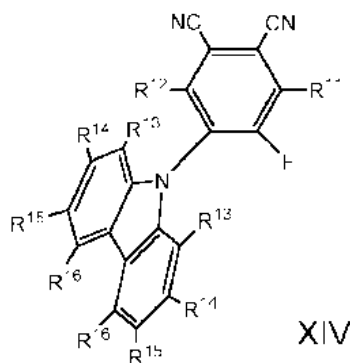
[0163] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면 식(V)을 따르는 화합물이 제공되고:



V

[0164] , 여기서  $D$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $A^1$ ,  $A^2$ , 및  $A^3$ 는 위에서 논의된 것과 같은 의미를 가지며, 그룹(들)(Z) 및/또는 만약 전하들을 운반한다면 그룹들( $A^1$ ,  $A^2$ , 및  $A^3$ )의 균형을 맞추기 위한 적합한 반대이온들이 존재한다. LEEC에서 이미터 재료로서 사용되지 않을 때에는, 심지어  $A^1$ ,  $A^2$ , 및  $A^3$  중 그 어느 것도 대전되지 않는 경우에도 식(V)을 따르는 화합물이 대전된 그룹(Z)들과 대응하는 반대이온들(그리고 임의의 연결 그룹(L)들) 없이 제공될 수 있다. 식(V)을 갖는 화합물들이 TADF 분자들이기 때문에, 그것들은 대전되거나 대전되지 않을 때, OLED들과 같은 발광 디바이스에서 사용될 수 있다. 그러므로 본 발명은 예를 들면 식(V)을 갖는 화합물을 포함하는 유기 발광 다이오드와 같은 발광 디바이스를 포함한다.

[0165] 그러므로 본 발명은 식(XIV)에 따른 화합물을 제공하고,



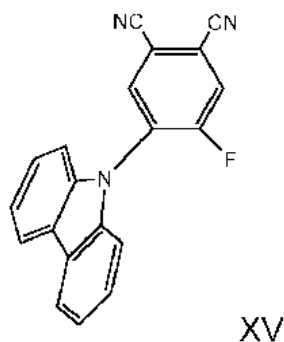
XIV

[0166]

[0167] 이 경우, 각 그룹( $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ , 및  $R^{16}$ )은 각각의 발생에 대해 독립적으로, -H, 고리형이고 불포화될 수 있는 치환 또는 비치환 1차, 2차 또는 3차 알킬(예를 들면 C1-C10 또는 심지어 C1-C4), 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴,  $-CF_3$ ,  $-OMe$ ,  $-SF_5$ ,  $-NO_2$ , 할로(예를 들면, 플루오로, 클로로, 브로모, 및 요오드), 아릴, 아릴 히드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아미도, 술폰아미도, 카르바메이트, 산화 포스핀, 황화 포스핀 등으로 구성되는 그룹으로부터 선택된다. 치환기가 아미노인 경우, 그것은 질소의 치환기(R)들이 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴일 수 있는  $NH_2$ ,  $NHR$  또는  $NR_2$ 일 수 있다(예를 들면 치환 또는 비치환 C1-C20 또는 심지어 C1-C10).

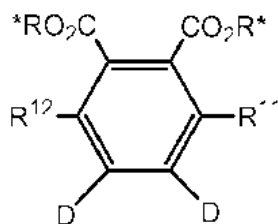
[0168] 식(XIV)을 갖는 화합물들은 양호한 TADF 거동을 보여주고, OLED들과 같은 디바이스들에 관해 사용될 수 있다. 그러므로 본 발명은, 예를 들면 식(XIV)을 갖는 화합물을 포함하는 유기 발광 다이오드와 같은 발광 디바이스를 포함한다.

[0169] 예를 들면, 식(XIV)을 갖는 화합물은 식(XV)을 따르는 것일 수 있다:



[0170]

[0171] 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 식(XIIIc)을 갖는 화합물을 제공하고,



XIIIc

[0172]

[0173] 이 경우 억제터 그룹들( $-\text{CO}_2\text{R}^*$ )의  $\text{R}^*$ 은 각각의 발생에 대해 독립적으로, H, 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴(예를 들면 치환 또는 비치환 C1-C20 또는 심지어 C1-C10), 및  $-\text{CO}_2-\text{L}-\text{Z}$ 로부터 선택되고, 여기서 L은 임의의 연결 그룹이고, Z는 대전된 그룹이며, 만약 존재한다면 L과 Z 각각은 각각의 발생에 대해 독립적으로, 식(II, III 또는 IV)을 갖는 화합물들에 관해 위에서 논의된 것과 같은 의미를 가지며,

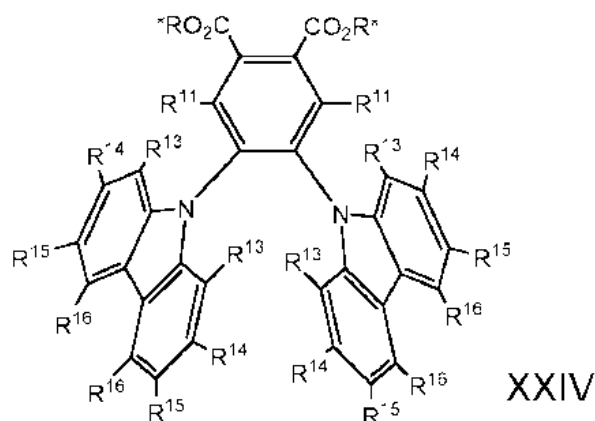
[0174]  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$ , 및 D는 각각의 발생에 대해 독립적으로, 대전되거나 대전되지 않은, 식(V)을 갖는 화합물들에 관해 위에서 논의된 것과 같은 의미를 가진다.

[0175] 예를 들면,  $\text{R}^*$ 은 알킬 또는 H일 수 있다.

[0176] 적어도 하나의 대전된 그룹(Z)이 존재할 때에는, 식(XIIIc)을 따르는 화합물이 전하들의 균형을 맞추기 위해 적합한 반대이온들을 가진다. 대안적으로, 식(XIIIc)을 따르는 화합물은 변경되지 않을 수 있다.

[0177] 식(XIIIc)을 따르는 화합물들이 TADF 분자들이기 때문에, 대전되거나 대전되지 않을 때 OLED들과 같은 발광 디바이스에서 사용될 수 있다. 그러므로 본 발명은 식(XIIIc)을 따르는 화합물을 포함하는 유기 발광 다이오드와 같은 발광 디바이스를 포함한다.

[0178] 그러므로 예를 들면 식(XIIIc)을 따르는 화합물은 식(XXIV)의 형태를 취할 수 있고,



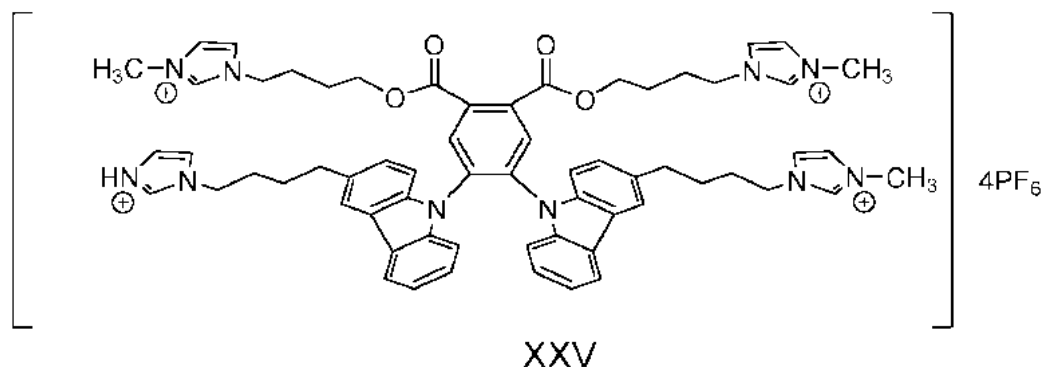
[0179]

[0180] 이 경우 엑셉터 그룹들(-CO<sub>2</sub>R<sup>\*</sup>)의 R<sup>\*</sup>은 각각의 발생에 대해 독립적으로, -H, 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴(예를 들면 치환 또는 비치환 C1-C20 또는 심지어 C1-C10), 및 -CO<sub>2</sub>-L-Z로부터 선택되고, 여기서 L은 임의의 연결 그룹이고, Z는 대전된 그룹이며, 만약 존재한다면 L과 Z 각각은 각각의 발생에 대해 독립적으로, 식(II, III 또는 IV)을 갖는 화합물들에 관해 위에서 논의된 것과 같은 의미를 가지며, 도너 단위체들은 식(VI)에 관해 위에서 설명된 것과 같은 카르바졸 유도체들이다.

[0181] 대안적으로, R<sup>\*</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, 및 R<sup>16</sup>은 대전된 그룹(Z)을 운반할 수 있다. 화합물은 중성이고, 따라서 R<sup>\*</sup>은 -H, 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴로 구성되는 그룹으로부터 선택되고(예를 들면 C1-C20 또는 심지어 C1-C10), R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, 및 R<sup>16</sup> 각각은 -H, 고리형이고 불포화될 수 있는 치환 또는 비치환 1차, 2차 또는 3차 알킬(예를 들면 C1-C10 또는 심지어 C1-C4), 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴, -CF<sub>3</sub>, -OMe, -SF<sub>5</sub>, -NO<sub>2</sub>, 할로(예를 들면, 플루오로, 클로로, 브로모, 및 요오드), 아릴, 아릴 히드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아마이드, 술폰아마이드, 카르바메이트, 산화 포스핀, 황화 포스핀 등으로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0182] 치환기가 아미노인 경우, 그것은 질소의 치환기(R)들이 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴일 수 있는 NH<sub>2</sub>, NHR 또는 NR<sub>2</sub>일 수 있다(예를 들면 치환 또는 비치환 C1-C20 또는 심지어 C1-C10).

[0183] 카르복실 엑셉터 그룹들과 도너 단위체들 모두에서 전하를 운반하는 식(XXIV)의 화합물의 일 예는 식(XXV)을 따르고,



[0184]

[0185] 이것의 합성은 이후 설명된다.

### 도면의 간단한 설명

[0186] 도 1은 TADF 화합물들의 흡수 스펙트럼과 방출 스펙트럼을 도시하는 도면.

도 2a 및 도 2b는 발광 전기화학 셀들의 전자발광 거동을 도시하는 도면.

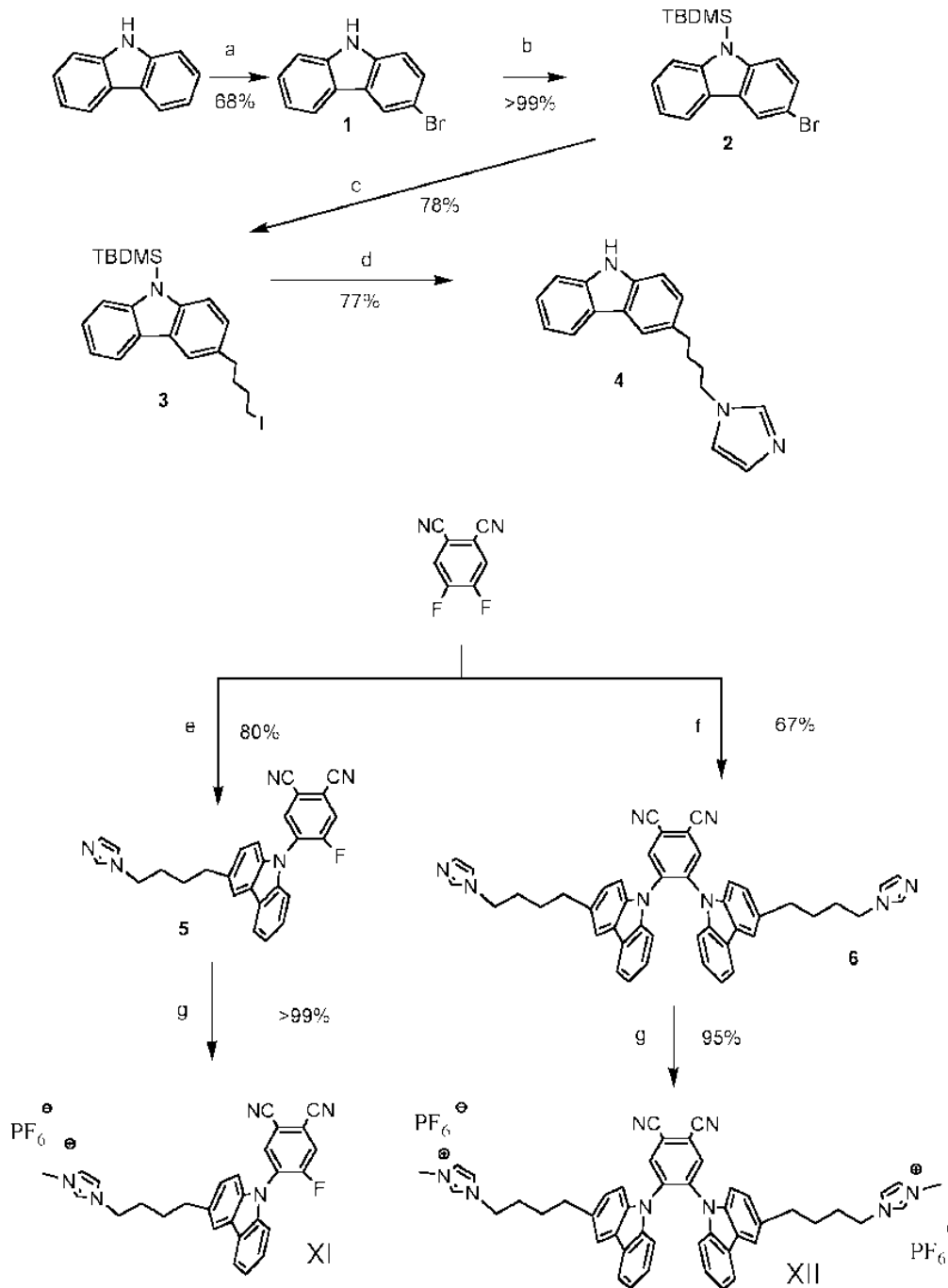
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

몇몇 실시예와 실험 결과의 상세한 설명

화합물들의 합성

식(XI)을 갖는 화합물과 식(XII)을 갖는 화합물의 합성이 아래 스킴 1에서 예시된다.

수정된 카르바졸 중들 외의 TADF 중들 혼성(incorporation) 도너 단위체들을 만들 때 비슷한 절차가 이용될 수 있다.



스킴 1. LEEC XI 및 XII에 관한 대전된 TADF 이미터들의 합성. a. NBS, ACN, rt, 1 h. b. i) Nah, THF, rt, 30 분, ii) TBDMSiCl c. i) *n*-BuLi, THF, -78°C, 30 분, ii) 익세스(excess) 4, 4-디요오도부탄, d. NaH, 이미다졸, THF, 리플렉스(reflux), 4 h.e.i) NaH, 4, THF, rt, 30분, ii) 2 equiv. 4,5-디플루오로프탈로니트

릴, rt, 4 h. f. i) NaH, 4, THF, rt, 30분, ii) 0.6 equiv. 4,5-디플루오로프탈로니트릴, rt, 4 h. f. i) MeI, ACN, 40°C, 2h ii) sat.  $\text{NH}_4\text{PF}_6(\text{aq})$ .

[0193] 스킴 1에 도시된 절차들에서는, N-브로모숙신이미드를 사용하는 3-브로모카르바졸 1의 조제용 물질 (preparation)은, 몇몇 시재료와 3,6-디브로모카르바졸에 의해 오염되었고, 이들 몇몇 시재료(starting material)와 3,6-디브로모카르바졸 모두는 톨루엔으로부터의 분별 재결정에 의해 제거될 수 있었다. 3의 조제용 물질은 리티에이티드(lithiated) TBDMS-보호된 3-브로모카르바졸 2 중간 생성물(intermediate)의 익세스 1,4-디요오도부탄의 적상(droopwise) 도입에 의해 양호한 수득률(yield)로 이루어졌다.

[0194] 화합물 4는 원 포트(one pot) 방식으로 수소화나트륨을 사용하는 시릴 디프로텍션(silyl deprotection)이 후속 하는 3과의 소듐 이미다졸레이트의  $\text{S}_{\text{N}}2$  반응에 의해 얻어졌다.

[0195] 화합물 5와 화합물 6은 친핵성 방향성 치환을 통한 기본 상태에서, 아화학량론 또는 화학량론 4,5-디플루오로프탈로이트릴과 4가 각각 반응함으로써 합성되었다. 타겟이 된 대전된 TADF 이미터들(XI, XII)은 6가지 단계에 걸쳐서 각각 33%와 27% 수득률로 포화된  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  용액과의 아이오도메테일과 음이온 복분해가 있는 메틸화 후 얻어졌다. DCM에서의 XI와 XII의 용해도는 음이온 복분해 후, 본래의 요오드염들의 용해도에 비해 크게 향상되었다.

[0196] XI와 XII는 모두 순환전압전류법에 의해 MeCN 용액에서 비가역적 산화와 가역적 산화 웨이브(wave)들을 나타낸다.

[0197] XI의 HOMO(-5.93eV)는 전자 끌기 불소 원자의 존재로 인해, XII의 HOMO(-5.87eV)보다 약간 더 낮다. XI의 LUMO(-2.92eV)는 XII의 LUMO(-2.99eV)보다 약간 더 높은데, 이는 XII에서의 LUMO를 낮추는 제2 카르바졸 단위 체에 의해 주어진 증가된 결합(conjugation)으로 인한 것이다. 이들 구조-특성 관계는 XII의 흡수 프로필이 XI에서의 것과 비교해서 약간 적색편이 되는 흡수 스펙트럼에서 반영된다(도 1 참조).

[0198] 도 1에서는, XI(라인 A)와 XII(라인 B)에 관해 공기와 섞어서 기체화된 아세토니트릴에서의 정규화 흡수 스펙트럼이 도시된다 - 298K에서. 공기가 제거된 아세토니트릴(라인 A1)과 얇은 막(라인 A2)에서의 XI에 관한 대응하는 방출 스펙트럼이 또한 도시되어 있다. 공기가 제거된 아세토니트릴(라인 B1)과 얇은 막(라인 B2)에서의 XII에 관한 대응하는 방출 스펙트럼이 또한 도시되어 있다.

[0199] XI와 XII에 관한 전기화학 및 방출 데이터가 아래 표 1에서 요약되어 있다.  $\lambda_{\text{em}}$ 은 최대 방출 파장이고,  $\phi$ 는 광 형광 양자수율이며,  $T_e$ 는 형광 수명이고,  $E_{\text{HOMO}}$  및  $E_{\text{LUMO}}$ 는 순환전압전류법으로부터 얻어진 에너지 레벨들이고, 이 경우  $\Delta E$ 가 그 차이이다.

표 1

| 염료  | 방출                                         |                            |                                        | 전기화학적                                |                                      |                    |
|-----|--------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
|     | $\lambda_{\text{em}}$<br>(nm) <sup>a</sup> | $\Phi$<br>(%) <sup>b</sup> | $\tau_{\text{e}}$<br>(ns) <sup>c</sup> | $E_{\text{HOMO}}^{\text{e}}$<br>(eV) | $E_{\text{LUMO}}^{\text{e}}$<br>(eV) | $\Delta E$<br>(eV) |
| XI  | 공기와 섞여서<br>기체화된                            | 556                        | 1.4                                    | 2.90                                 |                                      |                    |
|     | 가스가 제거된                                    | 558                        | 2.9                                    | 3.26                                 | -5.93                                | -2.92              |
|     |                                            |                            | 42.9<br>(83.4%),<br>4580<br>(16.6%)    |                                      |                                      |                    |
|     | 얇은 막                                       | 526                        | 9.1 <sup>d</sup>                       |                                      |                                      |                    |
| XII | 공기와 섞여서<br>기체화된                            | 574                        | 2.1                                    | 4.44                                 |                                      |                    |
|     | 가스가 제거된                                    | 572                        | 2.6                                    | 4.97                                 | -5.87                                | -2.99              |
|     |                                            |                            | 35.2<br>(80.6%),<br>11700<br>(19.4%)   |                                      |                                      |                    |
|     | 얇은 막                                       | 536                        | 35.5 <sup>d</sup>                      |                                      |                                      |                    |

[0200]

[0201] TADF-LEEC 염료들(XI와 XII)의 방출 데이터와 전기화학 데이터.

[0202] a: 298K에서 측정된 것;  $\lambda_{exc}$ : 360nm. b: 기준(reference)으로서 사용된 황산염(Quinene sulfate)( $\phi_{PL}$ =54.6% in in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 298K).  $\lambda_{exc}$ : 360nm. d: 외기 중에서 298K에서 통합하는 구를 사용하여 측정된 것. e: HOMO

에너지와 LUMO 에너지가 관계식  $E_{HOMO/LUMO} = -(E_{pa,1}^{ox}/E_{1,2}^{red} + 4.8) \text{ eV}$  를 사용하여 계산되었고, 이 경

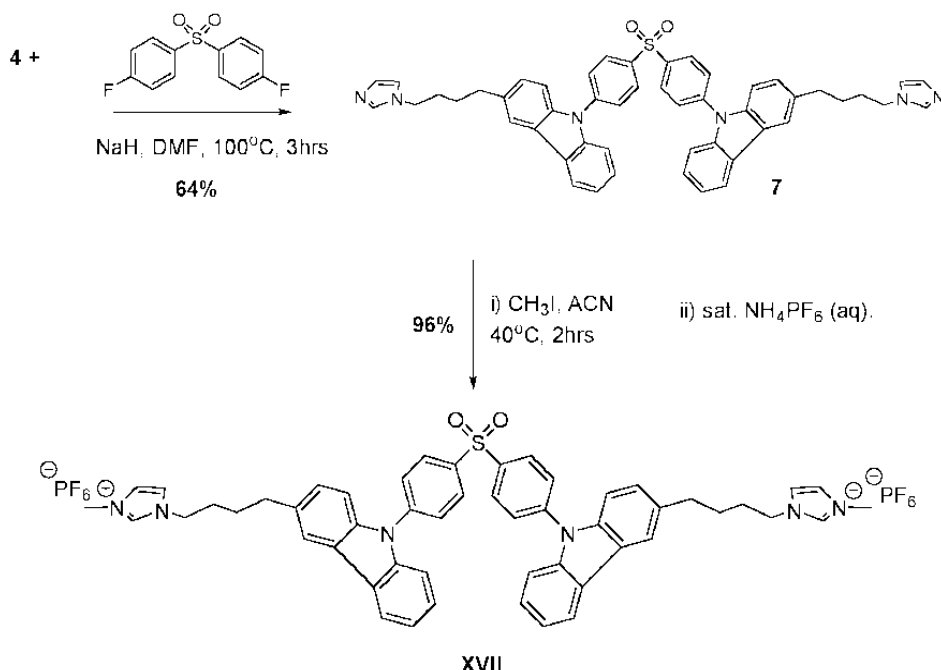
우  $E_{pa,1}^{ox}/E_{1,2}^{red}$  은 Fc/Fc<sup>+</sup>에 대해 각각 참조된 산화 피크(peak)와 감소 피크이다.

[0203] XI와 XII 모두에 관해 MeCN 용액과 얇은 고체막에서의 방출은 폭이 넓고 조직화되지 않은 CT(전하 전달) 방출의 특징인데, 즉 높은 수준의 순도를 가리키는 여기 및 흡수 스펙트럼 방법이다. MeCN에서의 방출 스펙트럼은, 얇은 막에서의 방출에 비해, 각각 약 30 내지 40nm 적색편이 된다. 얇은 막은 임의의 도펀트(dopant) 또는 다른 존재하는 첨가제 없이 막에서 아세토니트릴의 용액으로부터 침전되었다.

[0204] 용액에서, XI와 XII 모두에 관한 방출은 약하고, 관찰된 존재 기간은 나노초 단위의 기간이다. 시료(sample)에서 기체를 제거할 때 광물리적 특성의 변화는 거의 없고, 이는 MeCN에서 XI와 XII가 TADF가 관찰되지 않는 형광 물질로서 작용함을 암시한다. 이는  $\Delta E_{ST}$ 의 증가를 가져오는 용액에 의한 삼중항 상태의 더 강한 안정화에 기인할 가능성이 높다. 비교의 관점에서, 광 형광 양자수율( $\phi_{PL}$ )이 47%인 TADF를 통해 틀루엔 용액에서 473nm에서 방출하는 디카르바졸리디시아노벤젠이 Adachi에 의해 도시되었다(참조문헌 1a). 순수한(neat) 막에서, XI와 XII는 공기와 섞어서 기체화된 상태에서, 각각 9.1%와 35.5%인  $\phi_{PL}$  값들을 가지고 훨씬 더 밝다. 중요한 것은, 짧은 성분과 긴 마이크로초 성분 모두를 포함하는, 방출 지속기간에서의 이중 지수 감쇠가 현재 관찰된다는 것이고, 이는 TADF 방출에서의 전형적인 특징이다.

[0205] 식(XVII)을 갖는 화합물의 합성은 아래 스킴 2에서 예시되어 있고, 스킴 1의 것과 비슷한 루트를 따른다.

[0206] 비스(4-플루오로페닐) 술폰과 위 스킴 1로부터의 화합물(4)의 반응은, 포화된 NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> 용액과의 음이온 복분해와 요오드메탄과의 메틸화에 의해 생성물질(XVII)로 전환되는 중간 생성물(intermediate)(7)을 제공한다.



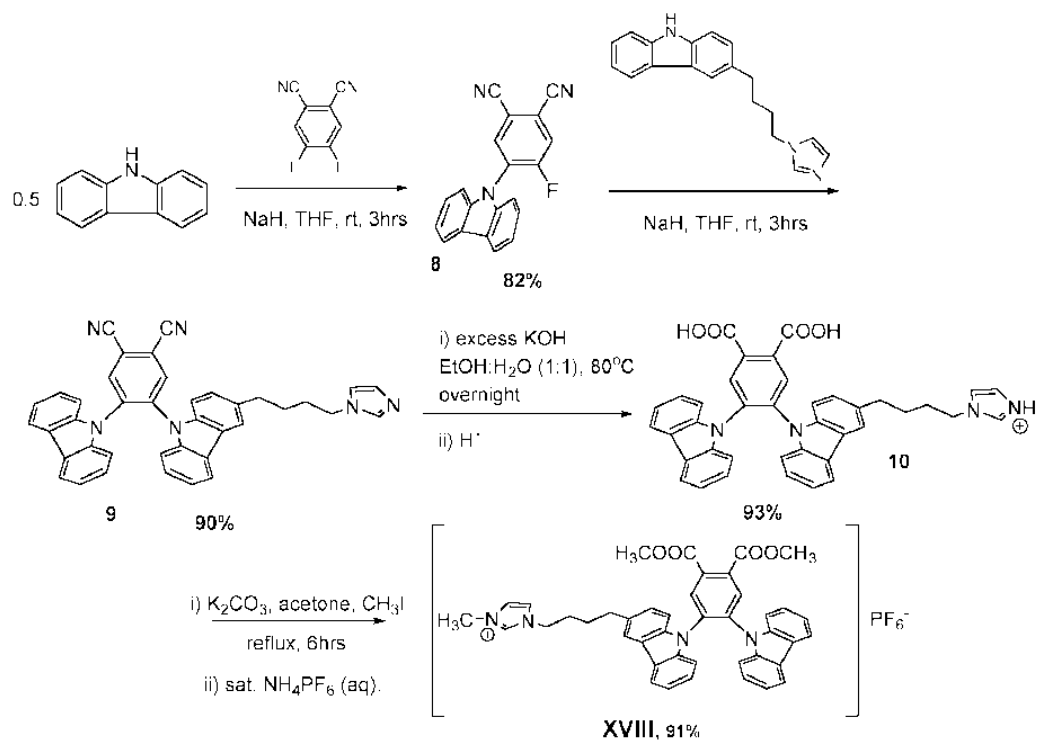
[0207]

[0208] 스킴 2

[0209] 식(XVIII)을 갖는 화합물의 합성은 아래 스킴 3에서 예시된다.

[0210] 4,5-디플루오로프탈로니트릴과 카르바졸의 0.5 몰당량의 반응은 4와 반응되는 화합물(8)을 제공함으로써 중간 생성물(9)을 제공한다. 니트릴 관능기들의 가수 분해는 산처리시(on acidification) 디카르복시산(10)을 제공한다

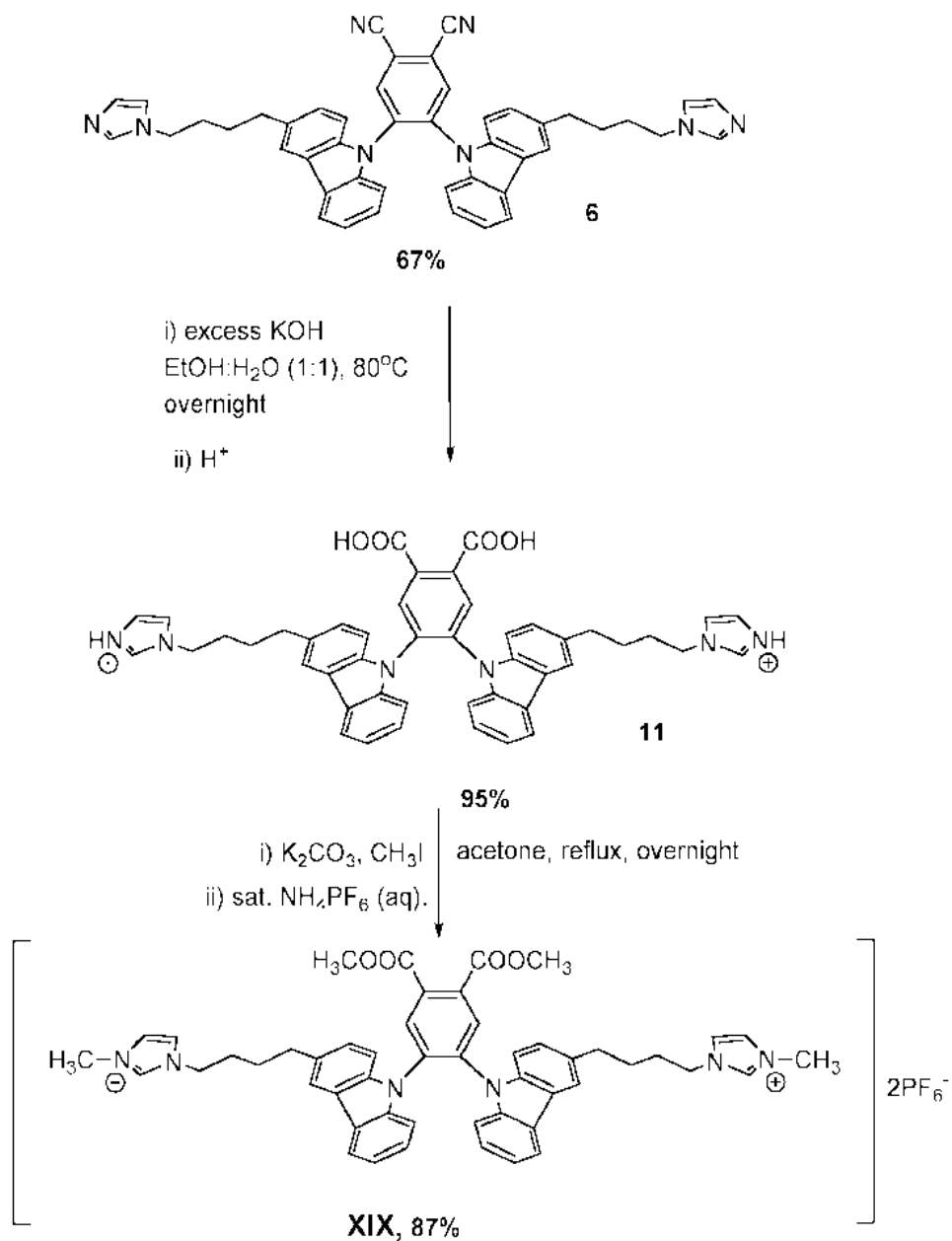
다. 요오드메탄과의 메틸화와, 포화된  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  용액과의 음이온 복분해에 의해 생성물질(XVIII)을 제공한다.



스킵 3

식(XIX)을 갖는 화합물을 합성은 아래 스킵 4에 예시되어 있다.

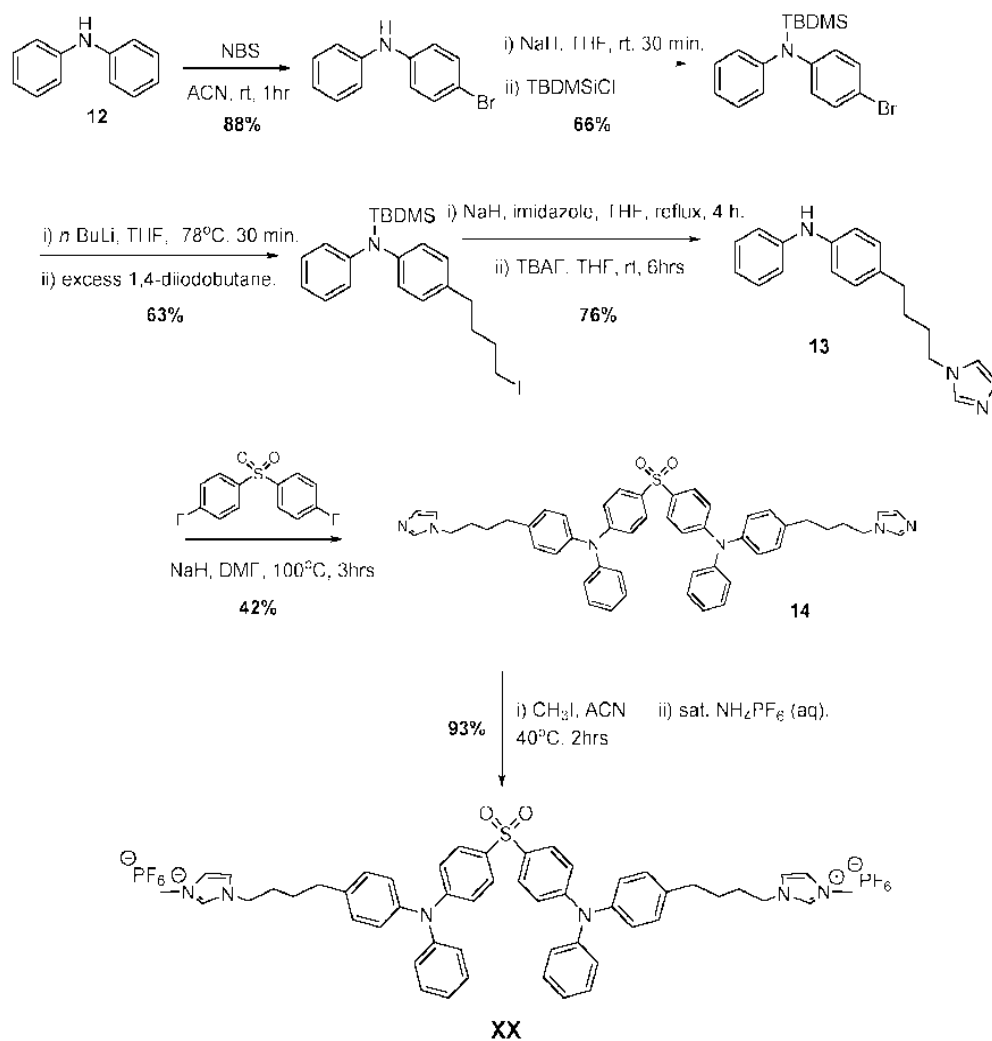
위 스킵 1의 화합물(6)의 가수 분해는 산처리시 디카르복시산(11)을 제공한다. 요오드메탄과의 메틸화와, 포화된  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  용액과의 음이온 복분해에 의해 생성물질(XIX)을 제공한다.



#### 스킴 4

식(XX)을 갖는 화합물의 합성은 아래 스킴 5에 예시된다.

디페닐아민(12)은 위 스킴 1에서 카르바졸에 관해 도시된 것과 비슷한 루트에 의해 이미다졸 유도체(13)로 전환된다. 비스(4-플루오로페닐) 술폰과의 13의 반응은 중간 생성물(14)을 제공한다. 요오드메탄과의 메틸화, 포화된 NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> 용액과의 음이온 복분해에 의해 생성물질(XX)을 제공한다.

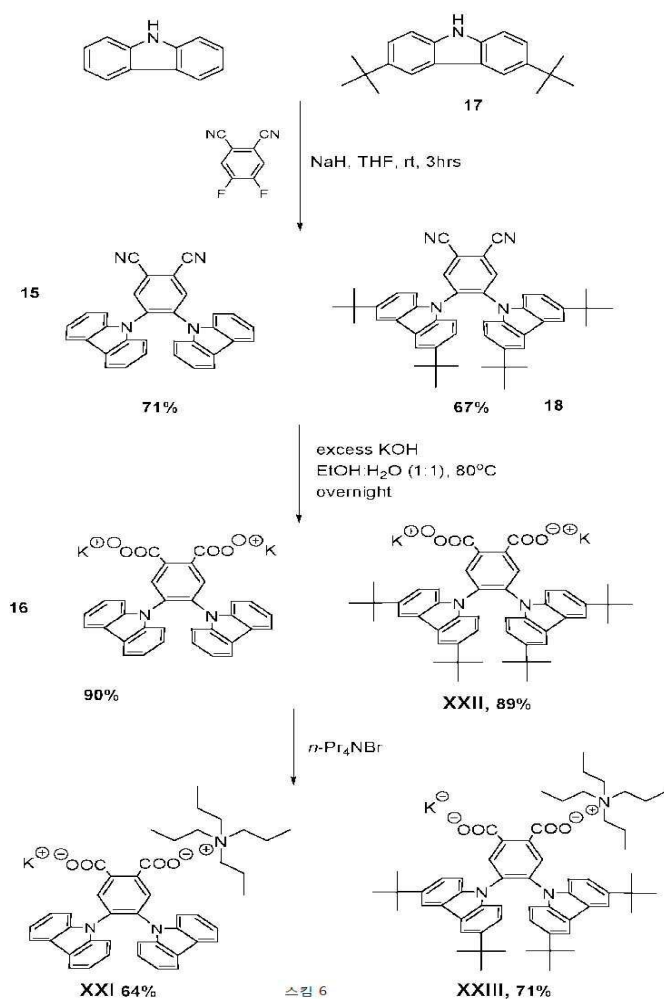


[0219]

[0220] 스킴 5

[0221] 식(XXI), 식(XXII), 식(XXIII)을 갖는 화합물EMF의 합성은 아래 스킴 6에 예시된다.

[0222] 4,5-디플루오로프탈로니트릴과 카르바졸의 반응은 중간 생성물(15)을 제공하고, 이러한 중간 생성물(15)은 가수 분해시 디카르복시산(16)의 포타슘 염을 제공한다.  $n\text{-Pr}_4\text{NBr}$ 과의 반응은 생성물(XXI)을 제공한다. 3,6-디-테르트-부틸-9H-카르바졸 17을 사용하는 비슷한 접근이 4,5-디플루오로프탈로니트릴과의 반응시 중간 생성물(18)을 제공한다. 가수 분해를 하게 되면 디카르복시산(XXII)의 포타슘 염을 제공한다. 생성물(XXIII)로의 전환은  $n\text{-Pr}_4\text{NBr}$ 과의 반응에 의해 이루어진다.



[0223]

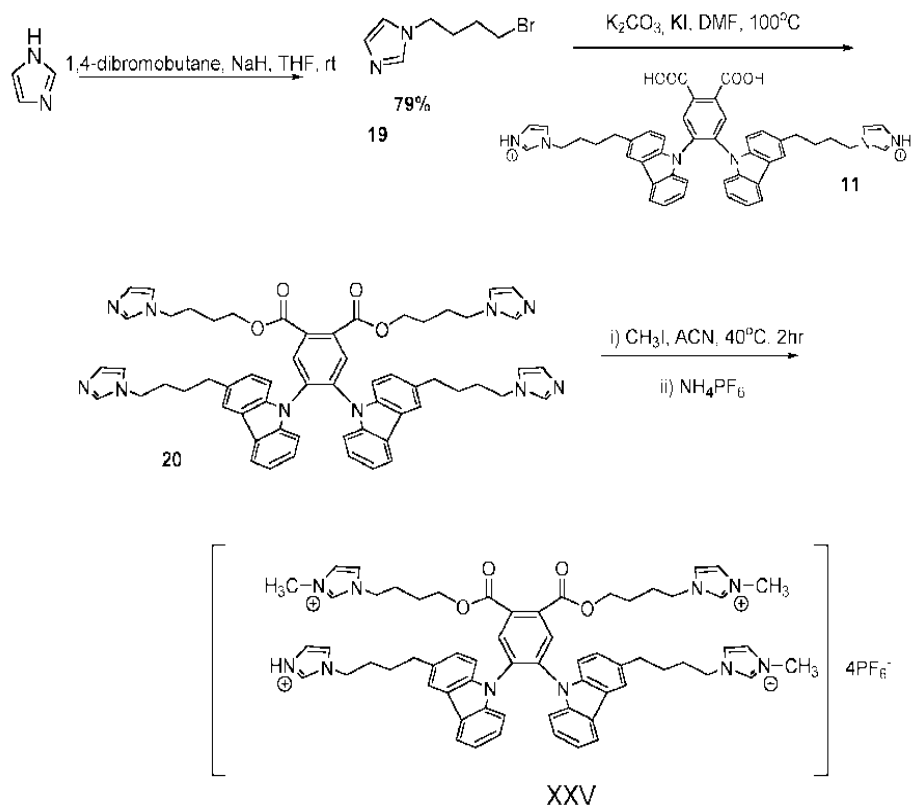
[0224]

식(XXV)을 갖는 화합물의 합성은 아래 스킴 7에 예시되어 있다.

[0225]

1,4-디브로모부탄과 이미다졸의 반응은 11(스킴 4 참조)과 반응시 디-에스테르(di-ester)(20)를 제공하는 19를 제공한다.

[0226] 요오드메탄과의 메틸화, 포화된  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  용액과의 음이온 복분해가 생성물(XXV)을 제공한다.



[0227]

[0228] 스킴 7

[0229] TADF-LEEC 염료들(X III 내지 X X IV)의 방출 및 전기화학적 데이터가 아래 표 2에 도시되어 있다.

표 2

| 화합물   | 용액 <sup>a</sup>                            |                                        |                           | 도핑된 막 <sup>b</sup>            |                           | 전기화학 <sup>e</sup> (eV)                          |
|-------|--------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------------|
|       | $\lambda_{\text{em}}$ <sup>c</sup><br>(nm) | $\Phi_{\text{PL}}$ <sup>d</sup><br>(%) | $\tau_{\text{e}}$<br>(ns) | $\lambda_{\text{em}}$<br>(nm) | $\Phi_{\text{PL}}$<br>(%) |                                                 |
| XXVII | 439<br>(81)                                | 45.5<br>(30.2)                         | 11.5,<br>821              | 440<br>(78)                   | 44.1 (46.1)               | HOMO: -5.65<br>LUMO: -2.08<br>$\Delta E$ : 3.57 |
| XX    | 447<br>(81)                                | 46.7<br>(45.0)                         | 6.7,<br>684               | 416<br>(70)                   | 49.3 (48.3)               | N/A                                             |
| XVIII | 509<br>(120)                               | 22.1<br>(18.2)                         | 21.0,<br>2490             | 462<br>(109)                  | 50.6 (37.4)               | HOMO: -5.88<br>LUMO: -2.66<br>$\Delta E$ : 3.22 |
| XIX   | 515<br>(126)                               | 19.5<br>(12.7)                         | 17.7,<br>1770             | 494<br>(122)                  | 35.8 (32.1)               | HOMO: -5.91<br>LUMO: -2.65<br>$\Delta E$ : 3.26 |
| XXIV  | N/A                                        |                                        |                           |                               |                           |                                                 |
| XXI   | 441<br>(86)                                | 51.4<br>(41.2)                         | 16.6,<br>600              | 424<br>(90)                   | 16.5 (19.5)               | HOMO: -5.74<br>LUMO: N/A<br>$\Delta E$ : N/A    |
| XXII  | 455<br>(125)                               | 33.6<br>(11.5)                         | 17.0,<br>4470             | 462<br>(111)                  | 40.4 (36.5)               | HOMO: -5.85<br>LUMO: N/A<br>$\Delta E$ : N/A    |
| XXIII | 465<br>(96)                                | 32.8<br>(27.8)                         | 19.0,<br>1420             | 430<br>(96)                   | 29.0 (23.7)               | HOMO: -5.93<br>LUMO: N/A<br>$\Delta E$ : N/A    |

[0230]

[0231] a: 298K에서의 DCM에서의 것. b: PMMA로 도핑되고 스핀 코팅된 것. c: 방출 최대치들과 FWHM(full-width at half maximum)이 가스가 제거된 용액으로부터 보고된다. 광호 안의 FWHM. d:  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 에서의 0.5M의 황산 키니 네가 기준으로 사용되었다(PLQY:54.6%). 인용된 값들은 가스가 제거된 용액들에서의 것이고, 이는 5개의 동결 펌프-해동(thaw) 사이클에 의해 마련되었다. 광호안의 값들은 5분 동안 공기로 거품이 일게 함으로써 마련된, 공기를 통하게 한 용액들에 관한 것이다. e: 지지 전해질로서 0.1M[ $n\text{Bu}_4\text{N}$ ]PF<sub>6</sub>를, 그리고 내부 기준으로서  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$

를 가지고 MeCN에서, HOMO 에너지와 LUMO 에너지가 관계식  $E_{\text{HOMO/LUMO}} = -(E_{\text{pa,1}}^{\text{ox}} / E_{\text{pc,1}}^{\text{red}} + 4.8)\text{eV}$ 를 사용하여 계산되었고, 이 경우  $E_{\text{pa}}^{\text{ox}}$ 와  $E_{\text{pc}}^{\text{red}}$ 는 각각 양극 피크 전위와 음극 피크 전위이다.  $\Delta E = -(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}) \cdot N/A =$  입수 가능하지 않다.

[0232] **LEEC의 제조**

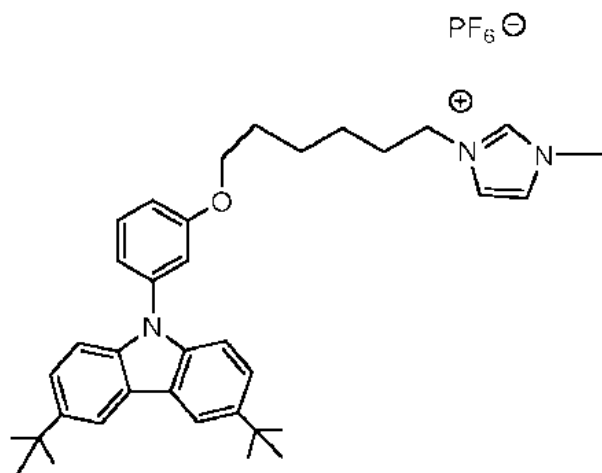
[0233] 본 발명의 화합물들은 LEEC의 제조시 이용될 수 있다.

[0234] 일반적으로, LEEC들은 패터화된 인듐 주석 산화물(ITO) 코팅된 유리 기판의 상부에 마련되었다. 방출 층의 적층(deposition) 전에, 셀들의 재생력을 증가시키기 위해, PEDOT:PSS의 80nm가 코팅되었다.

[0235] XII의 경우에는 방출 층(100nm)이 방출 화합물만으로 구성되거나, 4:1의 몰비(molar ratio)로 이온성 액체(IL)인 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트[Bmim][PF<sub>6</sub>]가 추가된 아세토니트릴 용액의 스핀-코팅에 의해 마련되었다. 발광층의 적층 후, 디바이스들은 불활성 분위기 글로브박스(glovebox)로 옮겨졌다. 디바이스들을 완성하기 위해, 상부 전극들로서의 역할을 하는 70nm의 알루미늄층이 불활성 분위기 글로브박스에서 통합된 고진공(high vacuum) 챔버에서 열적으로 증착되었다.

[0236] XI의 경우에는 호스트 게스트(host guest) 매트릭스가 이용되었는데, 이는 그 염이 원래의(부가물이 없는) 고체 막 층에 있을 때 광을 만들어내지 않았기 때문이다. 이온성 호스트가 있는 스핀 코팅이 기능성(functioning) LEEC를 만들어 내었다.

[0237] 화합물(XI)이 EP2733188(본 명세서에 참조로 통합되어 있는)에서 설명된, 알려진 이온성 호스트인 NS25의 매트릭스에서 마련된 화합물이 있는 LEEC로 성공적으로 제조되었다.



**NS25**

[0238]

[0239] LEEC들의 성능(performance)을 결정하기 위해, 디바이스들이 10, 25, 50Am<sup>-2</sup>인 상이한 평균 전류 밀도에서 블록-웨이브 펄스드(block-wave pulsed) 전류 구동 방법을 사용하여 작동되었다(1000Hz 및 50%인 듀티 사이클). 이러한 작동 모드는 일정한 전압 모드에 걸쳐 선택되었는데, 이는 그것이 턴-온(turn-on) 시간을 감소시키고, 시간에 대해 좀 더 일관된 거동을 행하기 때문이다.

[0240] 도 2에는 XII와, 발광층에 관한 성분(들)로서 XII:[Bmim][PF<sub>6</sub>] 4:1 혼합물을 사용하는 LEEC들에 관한 휘도와 평균 전압이 도시되어 있다.

[0241] 도 2a는 발광층으로서 XII:[Bmim][PF<sub>6</sub>] 4:1 혼합물을 사용하는 LEEC의 시간이 지남에 따른 휘도 변화를 보여준다. 시간에 따른 평균 전압은 인서트 그래프(insert graph) 상에 도시되어 있다. 도 2b는 오직 발광층으로 XII를 사용하는 LEEC에 관한 비슷한 그래프들을 보여준다.

[0242] 도 2a와 도 2b에 도시된 바와 같이 상이한 평균 전류 밀도가 이용되었고, 50Am<sup>-2</sup>이 라인(A)들로서, 25Am<sup>-2</sup>이 라

인(B)들로서,  $10\text{Am}^{-2}$ 이 라인(C)들로서 도시되어 있다.

[0243] 연구된 상이한 디바이스들에 관한 결과들이 아래 표 3에 요약되어 있다. 처음에는 LEEC들 모두에 관해, 인가된 평균 전압이 처음 몇 초에 걸쳐 빠르게 떨어졌다. 구동 전압의 감소와 일치되게, 휘도의 증가가 관찰되었다. 이는 최대값에 도달하였고, 그 다음 시간이 지남에 따라 천천히 감소하였다.

[0244] 이는 LEEC들에 관해 전형적인 경우인데, 이는 전극 인터페이스들로의 이온들의 이동과, 그로 인해 이어지는 도핑된 구역들의 형성으로 인해 전자들과 정공들에 관한 주입 장벽이 감소하기 때문이다. 주입 장벽의 감소는 설정된 전류 밀도를 유지하기 위해 구동 전압 감소를 가져온다. 작동 시간이 증가함에 따라 도핑된 구역들이 확장하여 여기자들의 소지(quenching)를 천천히 증가시키고, 그 결과 (연구적이지 않은) 휘도 감소를 가져온다.

표 3

| LEEC                         | 전계 발광                                      |                                                                             |                                                                             | 광 발광                                          |          |
|------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------|
|                              | 평균전류밀도<br>( $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ ) | $\text{Lum}_{\text{max}}$<br>( $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ ) <sup>a</sup> | $\text{PCE}_{\text{max}}$<br>( $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ ) <sup>b</sup> | $\text{EQE}_{\text{max}}$<br>(%) <sup>c</sup> | PLQY (%) |
| XII만                         | 10                                         | 13                                                                          | 0.7                                                                         | 0.39                                          |          |
|                              | 25                                         | 24                                                                          | 0.4                                                                         | 0.29                                          | 16.2     |
|                              | 50                                         | 26                                                                          | 0.2                                                                         | 0.16                                          |          |
| XII:[Bmim][PF <sub>6</sub> ] | 25                                         | 10                                                                          | 0.2                                                                         | 0.12                                          | 20.7     |
|                              | 50                                         | 17                                                                          | 0.1                                                                         | 0.1                                           |          |

[0245]

[0246] LEEC 디바이스들의 실행: 1000Hz의 주파수에서의 블록 웨이브 펄스된 전류와, 상이한 전류 밀도들에서의 50%의 듀티 사이클을 가지고 바이어스된 ITO/PEDOT:PSS/XII/A1 및 ITO/PEDOT:PSS/XII [Bmim] [PF<sub>6</sub>] 4:1/A1.

[0247] 표 3은 테스트한 2개의 LEEC에 관한 휘도( $\text{Lum}_{\text{max}}$ ), 전력 변환효율( $\text{PCE}_{\text{max}}$ ), 외부 양자효율( $\text{EQE}_{\text{max}}$ ), 및 광 휘도 광 루미네스ٹ 양자수율(PLQY)을 보여준다.

[0248] 도 2에는, 비록 이러한 관계가 전혀 선형이지는 않지만, 전류 밀도가 감소함에 따라 휘도가 감소하는 것이 명확히 보여진다. 비슷한 거동이 이온성 전이 금속 착물 기반의 LEC들에 관해서도 관찰되었다. 이러한 효과는 전하 캐리어들의 감소, 여기된 상태들 또는 둘 다로 인한 여기자들의 감소된 소지에 기인한 것이다. 디바이스들이 고정된 평균 전류 밀도로 작동하기 때문에, 디바이스들의 효율은 휘도에 직접 비례한다. 전류 밀도의 5배 감소로 인해, XII만 있는(이온성 액체가 없는) 디바이스의 휘도는 대략 26 내지  $13\text{cdm}^{-2}$ 만큼만 떨어진다. 따라서 디바이스 전력 효율은 램버시안 방출을 가정하여 0.39%의 외부 양자효율(EQE)을 가지고  $0.7\text{lm W}^{-1}$ 까지 크게 증가한다.

[0249] 이들 LEEC에 관한 EL(electroluminescent) 스펙트럼은 도 1의 광 루미네스ٹ 스펙트럼의 것들과 비슷하다. 모든 셀들은 액티브(active) 영역으로부터 균질하게 방출하였다. 그 스펙트럼은 583nm에 중심이 있는 조직화되지 않은 녹색 방출을 특징으로 한다(CIE 좌표들: 0.35, 0.57).

[0250] 참조 문헌 - 다음 참조 문헌들은 그 전문이 본 명세서에 참조로 통합되어 있다.

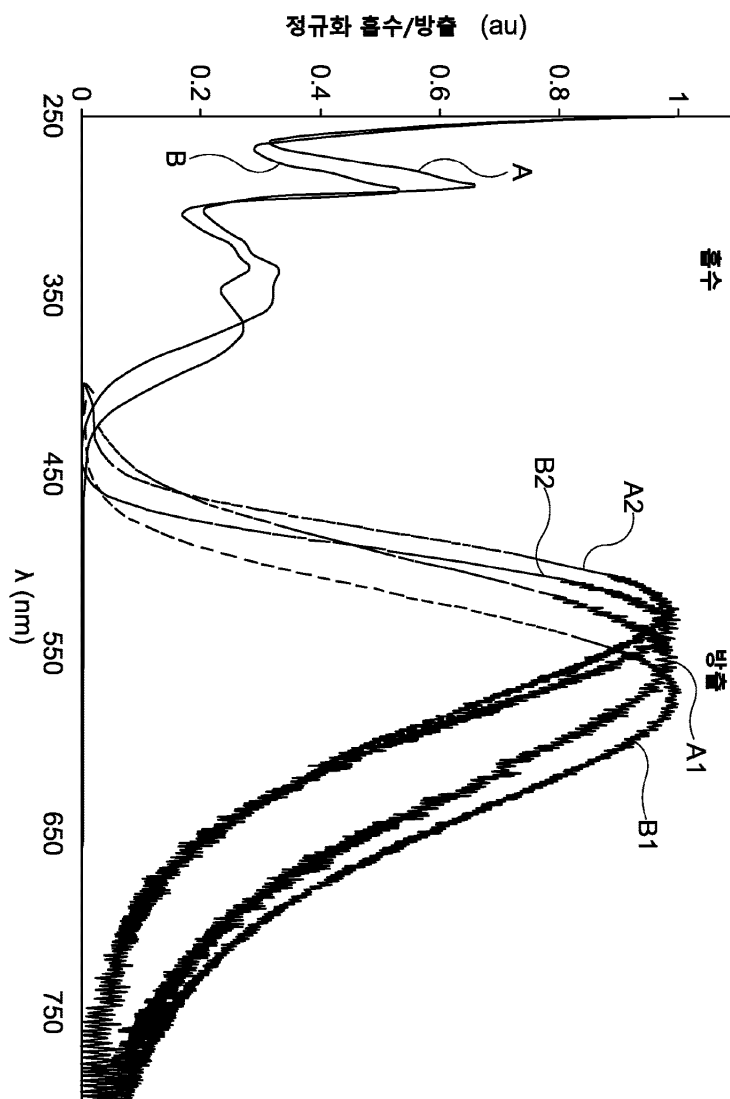
[0251] 1. (a) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. Nature 2012, 492, 234; (b) Nakanotani, H.; Higuchi, T.; Furukawa, T.; Masui, K.; Morimoto, K.; Numata, M.; Tanaka, H.; Sagara, Y.; Yasuda, T.; Adachi, C. Nat commun 2014, 5, 4016; (c) Zhang, Q.; Li, J.; Shizu, K.; Huang, S.; Hirata, S.; Miyazaki, H.; Adachi, C. J Am Chem Soc 2012, 134, 14706; (d) Zhang, Q.; Li, B.; Huang, S.; Nomura, H.; Tanaka, H.; Adachi, C. Nature Photonics 2014, 8, 326.

[0252] 2. Reineke, S. Nature Photonics 2014, 8, 269.

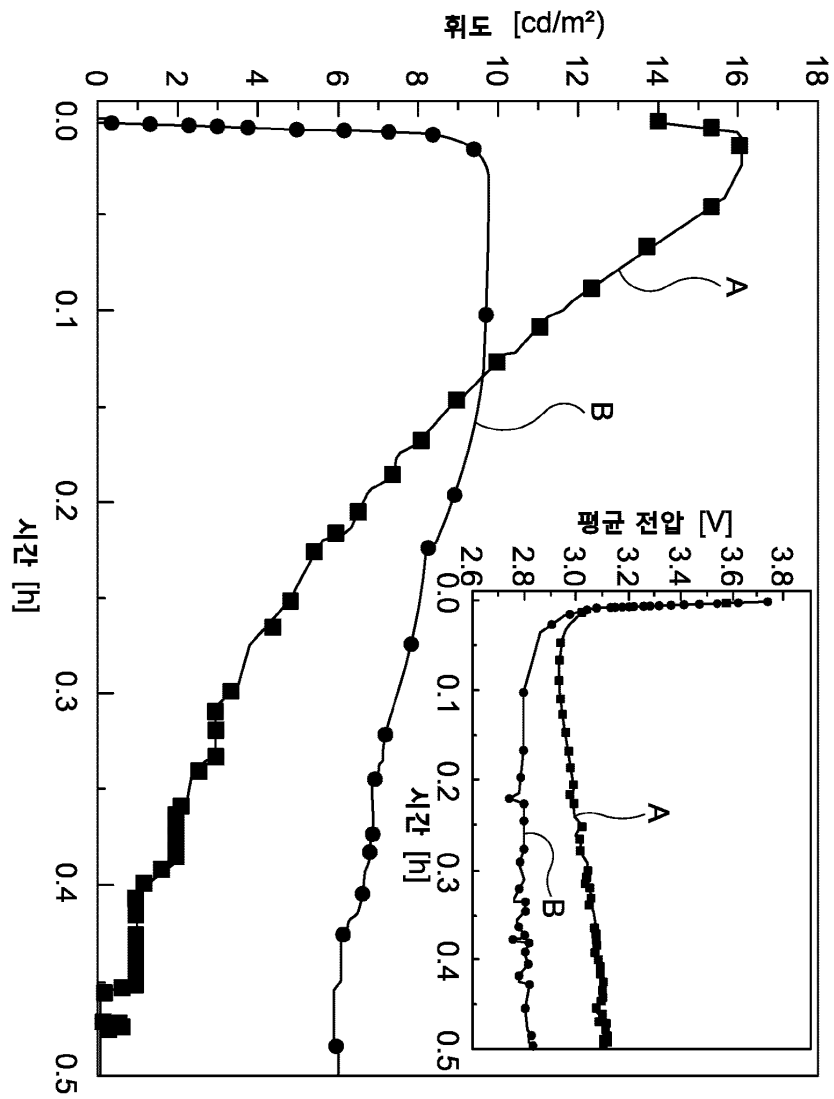
- [0253] 3. a) Lee, S. Y.; Yasuda, T.; Yang, Y.S.; Zhang, Q.; Adachi, C. Angew Chem Int Ed Engl 2014, 53, 6402; (b) Mehes, G.; Nomura, H.; Zhang, Q.; Nakagawa, T.; Adachi, C. Angew Chem Int Ed Engl 2012, 51, 11311.
- [0254] 4. (a) Costa, R. D.; Orti, E.; Bolink, H.J.; Monti, F.; Accorsi, G.; Armaroli, N. Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 8178; (b) Hu, T.; He, L.; Duan, L.; Qiu, Y. J. Mater. Chem. 2012, 22, 4206.
- [0255] 5. Pertegas, A.; Tordera, D.; Serrano-Perez, J. J.; Orti, E.; Bolink, H. J. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 18008.
- [0256] 6. Tao, Ye; et al; Advanced Materials; 2014, Thermally Activated delayed fluorescence materials towards the Breakthrough of Organoelectronics, 17 September 2014..

도면

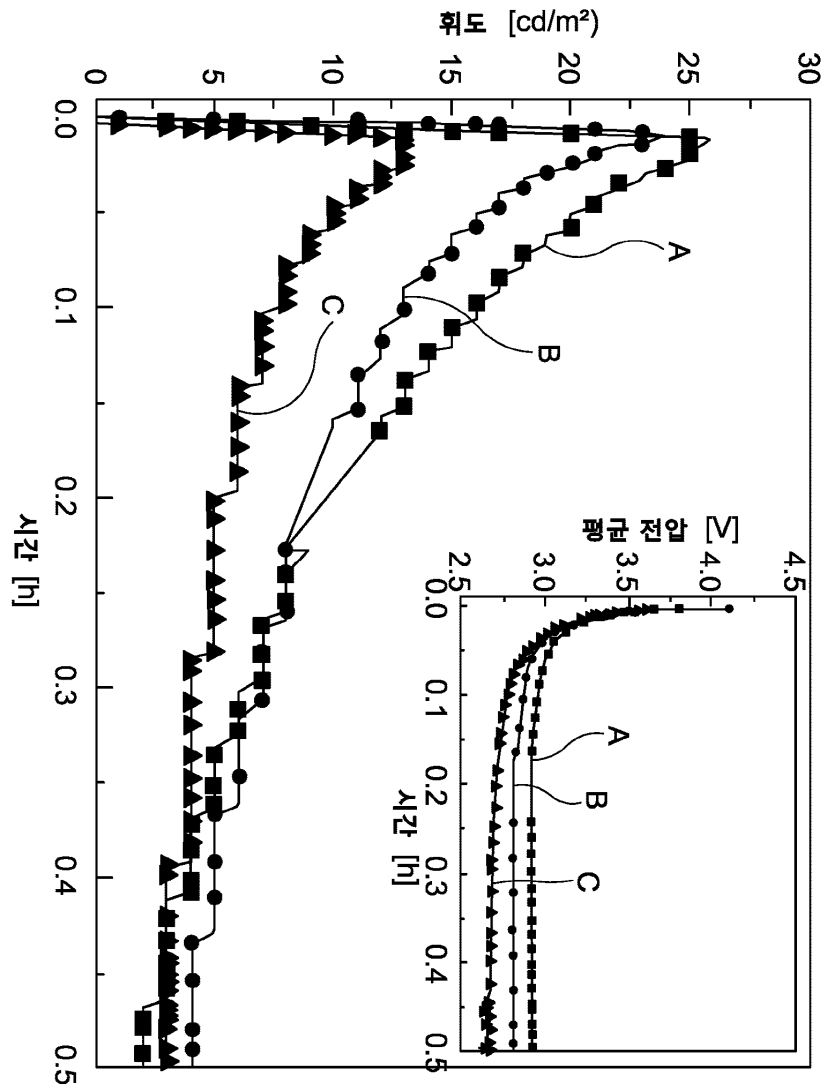
도면1



도면2a



도면2b



|                |                                                                                                                                                                                                                 |         |            |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 发光电化学电池和化合物                                                                                                                                                                                                     |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">KR1020170137700A</a>                                                                                                                                                                                | 公开(公告)日 | 2017-12-13 |
| 申请号            | KR1020177021520                                                                                                                                                                                                 | 申请日     | 2015-12-29 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 圣安德鲁斯大学<br>多大学的大衣来了大学《圣安德鲁斯                                                                                                                                                                                     |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 法院大学圣安德鲁斯大学                                                                                                                                                                                                     |         |            |
| [标]发明人         | ZYSMAN COLMAN ELI<br>자이스먼콜맨엘리<br>WONG MICHAEL YIN<br>웁미셸인                                                                                                                                                       |         |            |
| 发明人            | 자이스먼 콜맨,엘리<br>웁,미셸인                                                                                                                                                                                             |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/50 C09K11/06 H01L51/00                                                                                                                                                                                   |         |            |
| CPC分类号         | H01L51/5032 H01L51/0059 H01L51/0067 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C07D209/86 C07D233/61 C07D403/14 H01L51/0051 H01L51/0072 C07C211/06 C09K2211/1018 H01L51/0061 H01L51/5012 |         |            |
| 代理人(译)         | 黄的.<br>Hwangseongpil                                                                                                                                                                                            |         |            |
| 优先权            | 2014023289 2014-12-29 GB<br>2015007337 2015-04-29 GB                                                                                                                                                            |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                                                                       |         |            |

#### 摘要(译)

描述了带电的有机热活化延迟荧光 ( TADF ) 物质。发光电化学电池 ( LEEC ) 包括带电的有机TADF物质和足够的抗衡离子以平衡作为发射体材料的带电有机TADF物质中的电荷。还公开了含有TADF物质的 OLED。

