(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0116134
(43) 공개일자 2014년10월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C09K 11/06* (2006.01) *H01L 51/52* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7020433
(22) 출원일자(국제) 2012년12월11일
심사청구일자 2014년09월25일
(85) 번역문제출일자 2014년07월21일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/075112
(87) 국제공개번호 WO 2013/092313
국제공개일자 2013년06월27일
(30) 우선권주장
10 2011 089 687.2 2011년12월22일 독일(DE)

(71) 출원인
**시노라 게엠베하**
독일 76646 브루흐잘 베르너-폰-지멘스-슈트라쎄 2 - 6
(72) 발명자
**후퍼 알렉산더**
독일 93326 아벤스베르크 시타디온스트라쎄 58
**예신 하트윗**
독일 93161 신징 베이어월드스트라쎄 3
(74) 대리인
**유미특허법인**

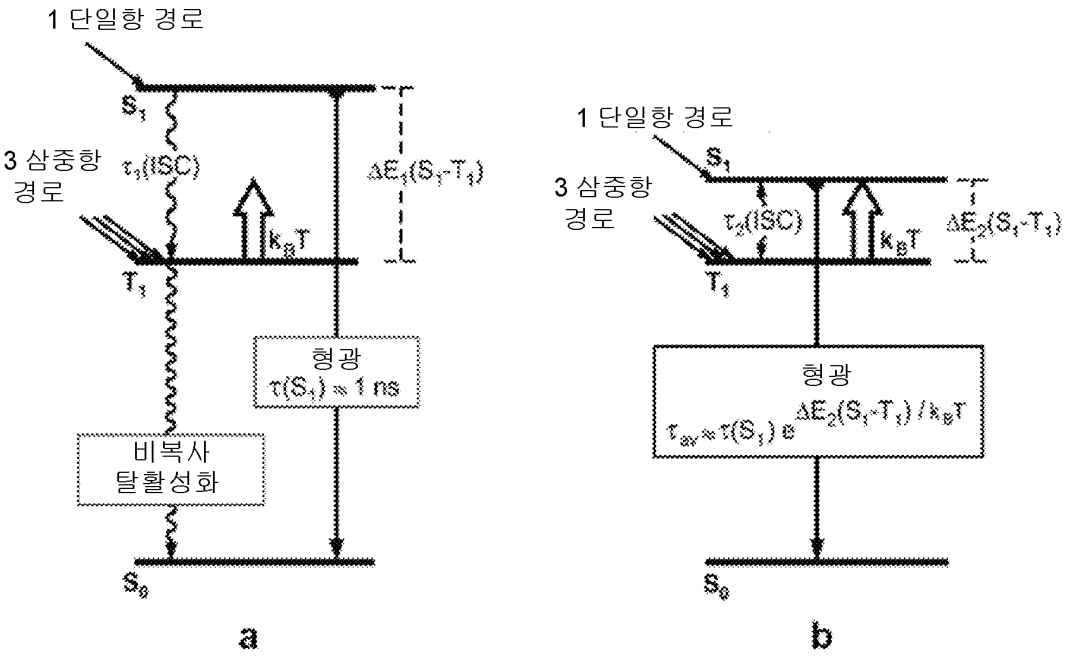
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 **ＯＬＥＤＳ 및 그외의 광전자 소자용 유기 분자**

## (57) 요 약

본 발명은, 최저 여기 단일항 상태 ($S_1$)와, 이보다 하위의 삼중항 상태 간의 $\triangle E(S_1-T_1)$ 값을 3000 $cm^{-1}$ 미만으로 가지는 유기 이미터 분자, 및 상기 유기 분자의 계간 교차 시간 상수를 감소시키기 위한 원자 또는 분자를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

*대 표 도* - 도2



## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

조성물로서,

- 최저 여기 단일항 상태 ($S_1$)와, 이보다 하위의 삼중항 상태 ($T_1$) 간의 $\triangle E(S_1-T_1)$ 값이 3000 $cm^{-1}$ 미만인 광을 방출하는 유기 분자, 및

- 상기 유기 분자의 계간 교차 시간 상수 (intersystem crossing time constatnt)를 300 ms 미만으로 감소시키기 위한 원자 또는 분자를 포함하는, 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

이미터 분자의 계간 교차 시간 상수를 감소시키기 위해 사용되는 추가적인 상기 원자 또는 분자, 또는 상기 추가적인 원자 또는 분자의 일부분 (part)은 스핀-궤도 결합 상수가 1000 $cm^{-1}$보다 높으며, 바람직하게는 3000 $cm^{-1}$보다 높으며, 특히 바람직하게는 4000 $cm^{-1}$보다 높은 것을 특징으로 하는, 조성물.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 조성물에서 상기 유기 분자는 최저 여기 단일항 상태와 이보다 하위의 삼중항 상태 간의 $\triangle E(S_1-T_1)$ 값이 2500 $cm^{-1}$ 미만, 바람직하게는 1500 $cm^{-1}$ 미만, 특히 바람직하게는 1000 $cm^{-1}$ 미만인 것을 특징으로 하는, 조성물.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 분자가,

- 방향족, 헤테로방향족 및 공액된 이중 결합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하나 이상의 공액된 유기 기, 및

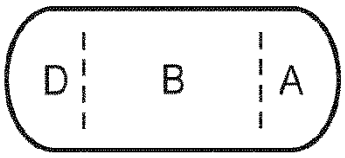
- 전자-공여 작용을 가지는, 하나 이상의 화학적으로 결합된 공여 기, 및/또는

- 전자-제거 작용을 가지는, 하나 이상의 화학적으로 결합된 수용 기를 포함하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

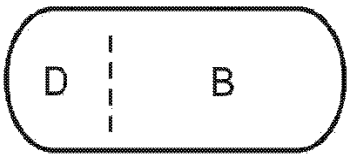
**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

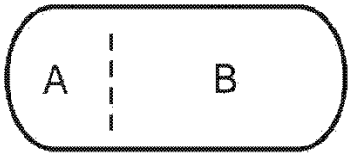
상기 유기 분자가 화학식 I 또는 화학식 II 또는 III의 분자인 것을 특징으로 하는, 조성물:




화학식 I




화학식 II




화학식 III

상기 식에서:

D: 1번, 2번, 또는 여러번 존재할 수 있으며 동일하거나 또는 상이할 수 있는, 전자-공여 특성을 가지는 화학기 또는 치환기;

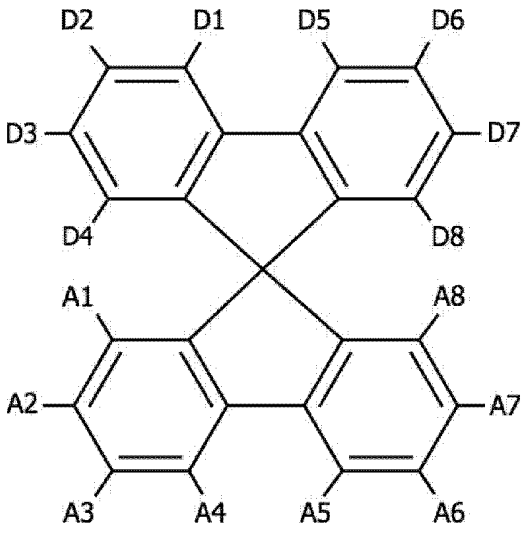
A: 1번, 2번, 또는 여러번 존재할 수 있으며 동일하거나 또는 상이할 수 있는, 전자-제거 특성을 가지는 화학기 또는 치환기;

B: 비-공액된 기를 포함하거나, 또는 방향족, 헤테로방향족 및/또는 공액된 이중 결합으로 구성되는 공액된 유기 기로부터 형성되는, 기본 구조 (base structure)임.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 분자가 화학식 V에 따른 분자인 것을 특징으로 하는, 조성물:




화학식 V

상기 식에서:

D1 내지 D8은 서로 독립적으로, H, Br, I 및/또는 공여체 D를 나타내는 기이며;

공여체 기는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며;

하나 이상의 공여체 기가 존재하며;

D1 내지 D8로부터 인접한 Di, Dj 및 Dk는 선택적으로 공액된 방향족 또는 헤테로방향족 고리로서, 공여체 기능을 선택적으로 포함하며;

A1 내지 A8은 서로 독립적으로 H, Br, I 및/또는 수용체 A를 나타내는 기이며;

A1 내지 A8로부터 인접한 Ai, Aj 및 Ak는 선택적으로 공액된 방향족 또는 헤테로방향족 고리로서, 수용체 기능을 선택적으로 포함하며;

수용체 기는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며; 및

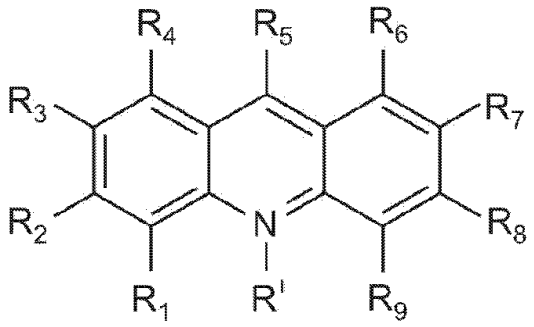
하나 이상의 수용체 기가 존재하며; 및

Br 및/또는 I는 선택적으로, 알킬기 (C = 1 또는 2)를 통해 화학식 V의 유기 분자에 결합됨.

**청구항 7**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 분자가 화학식 IV에 따른 분자인 것을 특징으로 하는, 조성물:




화학식 IV

상기 식에서:

$R_1$ 내지 $R_9$은 H, Br, I 및/또는 공여체 D 및/또는 수용체 A를 나타내는 기이며;

$R_1$ 내지 $R_9$으로부터 인접한 $R_i$, $R_j$ 및 $R_k$는 선택적으로 공액된 방향족 또는 헤테로방향족 고리이며, 이들은 선택적으로 공여체 및/또는 수용체 기능을 포함하며;

Br 및/또는 I는 알킬기 (C = 1 또는 2)를 통해 방향족 기본 구조에 선택적으로 결합되어 있으며; 및

R'는 H, 알킬, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되거나 존재하지 않음.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이미터 분자의 계간 교차 시간 상수를 감소시키기 위해 사용되는 추가적인 상기 원자 또는 분자는, 상기 유기 분자의 방출 영역 또는 HOMO/LUMO 영역에서의 방출을 흡수하지 않는 것을 특징으로 하는, 조성물.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이미터 분자의 계간 교차 시간 상수를 감소시키기 위해 사용되는 추가적인 상기 원자 또는 분자가, 크립톤 및 제논 비활성 기체, 브롬-함유 성분, 요오드-함유 성분, 금속 원자, 금속 나노입자, 금속 이온 Gd-복합체 및 납 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 조성물.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이미터 분자의 계간 교차 시간 상수를 감소시키기 위해 사용되는 상기 원자 또는 분자와 상기 이미터 분자 간의 수치 비율이 1:0.1 내지 1:50인 것을 특징으로 하는, 조성물.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 이미터 분자는, T = 300 K에서의 방출 붕괴 시간이 500 ms 미만, 바람직하게는 1 ms 미만, 보다 바람직하게는 10 μs 미만, 가장 바람직하게는 1 μs 미만인 것을 특징으로 하는, 조성물.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 분자의 계간 교차 시간 상수의 감소를 위한 원자 또는 분자는 상기 유기 분자와 공유 결합하며,

상기 유기 분자에 공유 결합된 상기 유기 분자의 계간 교차 시간 상수의 감소를 위한 원자 또는 분자가 스핀-궤도 결합의 증가를 유도하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

상기 유기 분자의 계간 교차 시간 상수의 감소를 위해 상기 유기 분자에 공유 결합된 상기 원자 또는 분자가 요오드 및/또는 브롬인 것을 특징으로 하는, 조성물.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

T = 300 K에서 측정되는 방출 양자 수율이 30% 이상, 바람직하게는 50% 이상, 특히 바람직하게는 80%를 넘는 것을 특징으로 하는, 조성물.

**청구항 15**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 분자가 중수소 원자를 하나 이상으로 포함하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

**청구항 16**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 분자는 매트릭스에 포매 (embedded)되거나, 또는 매트릭스와 가교되며,

상기 매트릭스는 선택적으로 중수소 원자를 하나 이상으로 포함하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

**청구항 17**

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 매트릭스는 폴리머 매트릭스 또는 폴리머-가교된 매트릭스이며,

상기 매트릭스는 상기 유기 분자와 공유 결합되는 것을 특징으로 하는, 조성물.

**청구항 18**

제16항 또는 제17항에 있어서,

상기 매트릭스는, 스핀 궤도 결합을 증가시켜 계간 교차 시간 상수를 감소시키는, 하나 이상의 공유 결합된 첨가제, 특히 Br 원자 또는 I 원자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

**청구항 19**

조성물로서,

- 포도당 및/또는 트레할로스를 포함하거나 또는 이들로 구성되는 매트릭스, 및

- 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하며,

특히 광전자 소자에 사용하기 위한, 조성물.

**청구항 20**

조성물의 광전자 소자로서의 용도로서,

상기 조성물이

- 포도당 및/또는 트레할로스를 포함하거나 또는 이들로 구성되는 매트릭스, 및

- 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 것인, 용도.

**청구항 21**

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 따른 조성물의, 광전자 소자의 이미터 층으로서의 용도.

**청구항 22**

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 이용하는, 광전자 소자의 제조 방법.

**청구항 23**

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 광전자 소자.

**청구항 24**

제23항에 있어서,

이미터 층 내 상기 조성물의 비율이 상기 이미터 층의 총 중량을 기준으로, 0.5 중량% 내지 100 중량%, 바람직하게는 6 중량% 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는, 광전자 소자.

**청구항 25**

제23항 또는 제24항에 있어서,

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 이미터 층을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드 (OLED) 형태이며,

상기 이미터 층 내 상기 조성물의 비율이 상기 이미터 층의 총 중량을 기준으로, 0.5 중량% 내지 100 중량%, 바람직하게는 6 중량% 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는, 광전자 소자.

**청구항 26**

제20항 또는 제21항, 제22항, 또는 제23항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광전자 소자가 유기 발광 다이오드 (OLED), 발광 전기화학 전지 (LEEC 또는 LEC), OLED 센서, 특히 외부로부터 밀봉 (hermetically sealed)되지 않은 가스 및 증기 센서, 광학 온도 센서, 유기 태양 전지 (OSC), 유기 전계 트랜지스터, 유기 다이오드, 유기 광다이오드 및 "다운 컨버젼 (down convesion)" 시스템으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 용도, 방법, 또는 광전자 소자.

# 명 세 서

## 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 OLED (유기 발광 다이오드) 및 기타 광전자 소자에서, 금속 중심을 포함하지 않는 특정 유기 염료의 이미터 (emitter)로서의 용도에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0002] 현재, OLED 어셈블리는 머지않아 대량 생산이 예상되기 때문에, 경제적인 면에서 이미 중요성을 띄고 있다. 이러한 OLED는 주로 유기층으로 이루어져 있으며, 이는 또한 가요성이 있으면서 저비용으로 제조될 수 있다. OLED 컴포넌트가 발광체로서 넓은 면적에 배치될 수 있을 뿐만 아니라, 디스플레이용 픽셀로서 작은 형태로도 배치될 수 있다는 것은 주목할 만하다.

[0003] 액정 디스플레이(LCD), 플라즈마 디스플레이 또는 음극선관 (CRT)과 같은 종래 기술들과 비교해, OLED는 몇 볼트로 낮은 작동 전압, 단지 수백 nm로 얇은 구조, 고효율, 자가-발광성 픽셀, 높은 명암비 (contrast), 및 양호한 해상도 (resolution), 및 모든 색상을 나타내는 가능성과 같은 많은 장점들을 가진다. 또한, OLED에서, 빛은 전압이 적용될 때, 단순히 조정되기 보다는 직접 생성된다.

[0004] OLED의 기능에 관한 리뷰는, 예를 들어, H. Yersin, Top. Curr. Chem. 2004, 241, 1 및 H. Yersin, "Highly Efficient OLED with Phosphorescent Materials", Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008에서 찾아볼 수 있다.

[0005] 처음의 기록들은 OLED에 관한 것이어서 (예를 들어, Tang et al., Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913 참조), 이들 소자는 특히, 사용되는 이미터 물질의 면에서 더 개발되어 왔으며, 지난 몇 년 동안에는 소위 삼중항 이미터 또는 다른 인광 이미터가 특히 흥미를 끌고 있다.

[0006] OLED는 일반적으로 층 구조로 시행된다. 보다 나은 이해를 위해, 도 1에 OLED의 기본적인 구조를 도시한다. 투명한 인듐 주석 옥사이드 (ITO) 애노드 및 얇은 금속 캐소드에 외부 전압을 적용함으로 인해, 애노드로부터 정공 (positive hole)이 주입되고, 캐소드로부터 음전자 (negative electron)가 주입된다. 서로 다르게 하전된 이들 전하 캐리어는, 본원에서는 제시되지 않는 정공 또는 전자 블로킹 (blocking) 층들로 이루어질 수도 있는 중간층을 통과하여 방출층으로 유입된다. 반대로 하전된 전하 캐리어는 도핑된 이미터 분자에서 또는 이에 근접한 곳에서 만나 재조합된다. 이미터 분자는 일반적으로, 소분자로 구성된 매트릭스 또는 중합체 매트릭스에 병합되며 (예를 들어, 2 중량% 내지 10 중량%), 상기 매트릭스 물질은 정공 수송 및 전자 수송이 가능할 수 있도록 선택된다. 재조합은 여기자 (= 여기된 상태)를 발생시키고, 이는 이들의 과량의 에너지를 각각의 전계발광 화합물로 이동시킨다. 그런 다음, 이러한 화합물은 특정한 전자적으로 여기된 상태로 변환될 수 있으며, 그 후 매우 실질적으로 변환되어, 실질적으로 비복사 탈활성화 과정을 거치지 않은 채, 빛의 방출에 의해 상응하는 바닥 상태로 되돌아간다.

[0007] 어느 정도 예외가 있지만, 적절한 전구체 여기자로부터의 에너지 수송에 의해 형성될 수도 있는 전자적인 여기 상태는 단일항 또는 삼중항 상태이다. 당해 기술분야에 따르면, 2개의 상태는 일반적으로 스핀 확률을 토대로 1:3의 비율을 차지하기 때문에, 그 결과가, 단일항 상태로부터의 방출이며, 이를 형광이라 하며, 이의 최대 방출은 생성되는 여기자의 25%에 불과하다. 대조적으로, 인광으로도 지칭되는 삼중항 방출은 모든 여기자들을 활용하고 변환시키며, 이 경우 내부 양자 수율이 100%에 이를 수 있도록 빛 (삼중항 수집 (triplet harvesting))으로서 방출하되, 부가적으로 여기된 단일항 상태는 에너지 면에서 삼중항 상태보다 우월하며 삼중항 상태로 완전히 이완되므로 (계간 교차 (intersystem crossing, ISC)), 비복사 경쟁 과정은 중요하지 않다. 따라서, 당해 기술분야에 따르면, 삼중항 이미터가 보다 효율적인 전자발광단 (electro-luminophore)이며, 유기 발광 다이오드에서 높은 광 수율을 보장하는 데 있어서, 순수한 유기 단일항 이미터보다 더 양호한 적합성을 가진다.

[0008] 전이 금속 착물을 삼중항 수집하는 데 적절한 삼중항 이미터에서, 금속이 3주기 전이 금속으로부터 선택되는 것들이 일반적으로 사용되고 있다. 이는 주로, 이리듐, 백금 또는 심지어 금과 같은 매우 비싼 귀금속을 포함한다 (또한, H. Yersin, Top. Curr. Chem. 2004, 241, 1 및 M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Phys. Rev. B 1999, *60*, 14422 참조).

[0009] 그러나, 현재까지 OLED로 알려져 있는 인광 유기금속 삼중항 이미터는, 이들 복합체가 바닥 상태보다 전자적으로 여기된 상태에서 화학적으로 더 활성이라는 단점을 가진다. 이에 관여하는 것은 일반적으로 금속-리간

드 결합 절단이다. 따라서, 이들 이미터 물질의 장기적인 안정성은 많은 경우에 부적합하다 (T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. B. Tamayo, J. Oxgaard, W. A. Goddard III, M. E. Thompson; J. Am. Chem. Soc. 2009, *131*, 9813). 그 결과, 금속 중심은 포함하지 않고 고 방출 양자 수율을 가진 이미터 분자를 개발하기 위한 노력이 이루어지고 있으며, 이미터 분자는 더욱이 단일항 여기자 (exciton) 및 삼중항 여기자 모두를 광으로 전환해야 한다. 이러한 이미터를 사용하는 OLED는 고 효율을 나타내야 하며, 부가적으로는 광전자 소자의 수명을 더 연장할 수 있어야 한다.

[0010] 요약하자면, 선행 기술은, 삼중항 이미터가 그 자체가 효율적이며 지금까지 하기의 단점을 가진 것으로 알려져 있는 것으로 기술될 수 있다:

[0011] - 고비용의 귀금속 분자가 사용되어야 함,

[0012] - 유기금속 착물을 토대로 형성되는 이들 이미터가 많은 경우 단지 부적절한 장기간 안정성을 가짐.

## *발명의 내용*

[0013] 놀랍게도, 전술한 문제점들은, 특정 전자 구조 또는 단일항-삼중항 에너지 분리를 가지며 이미터의 직접적인 영향의 변화에 의해 본 발명에 따라 개질되는 유기 분자 (염료, 이미터 분자)를 사용해, 본 발명에 의해 상당히 개선되거나 또는 해결될 수 있다. 처음에 본원에서 제안된 이러한 "유기 이미터를 위한 단일항 수집" 방법은, 도 2를 사용하여 하기에 간략하게 기술된다:

[0014] 도 2a는 최저 여기 단일항 상태 ($S_1$)와, 이보다 하위에 있는 삼중항 상태 ($T_1$) 간의 $\triangle E(S_1-T_1)$ 값이 3000 $cm^{-1}$보다 분명하게 더 큰, 전형적인, 순수한 유기 분자에 대한 (간략화된) 에너지 레벨 식을 도시한 것이다.

[0015] 이 도식을 이용해, 이들 분자의 광물리학적 전계발광 특성이 예시될 수 있다. 예를 들어, 광전자 컴포넌트에서 정공-전자 재조합이 발생하는 경우, 통계학적 평균적으로는, 단일항 상태가 25%를 차지하고, 삼중항 상태의 3가지 하위-상태가 75%를 차지한다. 삼중항 상태 $T_1$에서 단일항 상태 $S_0$로 방출 여기된 것은 낮은 스핀-궤도 커플링 수준으로 인해 유기 분자에서 강하게 스핀-금지되기 때문에, 삼중항 상태에 도달하는 여기 에너지는 일반적으로 열로 비복사 전환되며, 따라서 광 생성의 경우 전계발광에 의해 소실된다. 그러나, 점유된 (occupied) 단일항 상태는 스핀-허용된 (spin-allowed) 단일항-단일항 전이이기 때문에, 효과적인 방출 (형광)을 나타낸다. 이러한 맥락에서, 계간 교차 (ISC) 과정이라고 하는, $S_1$ 상태에서 $T_1$ 상태로의 비복사 이완 과정 또한 마찬가지로, 낮은 스핀-궤도 커플링 수준으로 인해 강하게 금지된다는 것을 언급하는 것이 중요하다. 그렇지 않다면, 형광이 관찰될 것이다. 시간 상수 (시간 상수)에서, 이는, $t_1$(ISC)이 형광 수명보다 더 긴 몇자리 자릿수를 가지며, 이는 t($S_1$)의 경우 1 ns (나노세컨드) 내지 수 ns의 범위임을 의미한다.

[0016] 본 발명에 따르면, 선행 기술의 전술한 단점들을 피할 수 있다. 이는, 2개 단계들의 조합에 의해 가능하다:

[0017] I. 고 방출 양자 수율 (50% 초과)의 유기 분자가 제공되며, 단일항 $S_1$과 삼중항 $T_1$ 간의 에너지 차이가, 실온에서 가능한 삼중항 $T_1$에서 단일항 $S_1$으로의 열적 재증식보다 충분히 작아서, 그 결과, 삼중항 여기는 단일항 $S_1$ 상태를 통해 광으로 전환될 수 있다. 이는 순수한 유기 분자, 예를 들어, 화학식 I, II, III, IV 및/또는 V의 유기 분자를 사용하여 본 발명에 따라 달성된다.

[0018] II. 순수한 유기 분자의 매우 긴 계간 교차 시간 상수 (t(ISC))는 몇 자리수만큼 단축되어, 충분히 신속한 열적 재증식이 가능하며, 소위 업-계간-교차 (up-intersystem-crossing)라고 한다. 이는, 스핀-궤도 결합의 증대, 특히 스핀-궤도 결합을 고 수준으로 가지는 원자 또는 분자의 추가적인 도입에 의해 가능하다. 스핀-궤도 결합의 증가는 또한, 이미터 분자에 첨가제를 공유 결합시킴으로써 발생될 수 있다. 이들 효과는 화학자에게 "외부 중원자 효과 (external heavy atom effect)" 또는 "내부 중원자 효과"로 공지되어 있다. 이러한 과정은 추가로 후술된다.

[0019] 도 2b에 예시되는 바와 같이 함께 사용되는 이들 2가지 전략을 이용해, 전계발광 여기에 모여있는 삼중항 여기 및 단일항 여기는 수집되어 단일항 상태 $S_1$을 통해 광으로 전환될 수 있다. 본원에서 처음 기술되는 유기 분자에 대해 단일항 수집 효과를 이용하는 이러한 과정은 이후 상세히 설명된다.

[0020] 따라서, 본 발명은 일 측면에서, 조성물, 특히, 광전자 소자에서 이용하기 위한 조성물을 제공하며, 상기 조

성물은,

[0021] - 최저 여기 단일항 상태 ($S_1$)와, 이보다 하위의 삼중항 상태 ($T_1$)를 가지는 유기 이미터 분자로서, 유기 분자의 $\triangle E(S_1-T_1)$ 값은 3000 $cm^{-1}$ 미만 (바람직하게는 2500 $cm^{-1}$ 미만), 특히 10 $cm^{-1}$ 내지 3000 $cm^{-1}$ 미만임, 및

[0022] - 유기 분자의 열적 재증식의 계간 교차 시간 상수, 즉, 업-계간 교차 시간 상수가 300 ms 미만, 바람직하게는 1 ms 미만, 보다 바람직하게는 1 μs 미만으로 감소되도록, 유기 분자와 상호작용하는 광학 불활성 원자 또는 분자를 포함한다. 바람직한 구현예에서, 이는 고 수준의 스핀-궤도 결합을 가지는 광학 불활성 원자 또는 분자, 또는 고 수준의 스핀-궤도 결합을 가지는 분자 성분에 의해 달성된다. 이는, 약 200 $cm^{-1}$보다 높으며, 바람직하게는 1000 $cm^{-1}$보다 높으며, 보다 바람직하게는 2000 $cm^{-1}$보다 높으며, 가장 바람직하게는 4000 $cm^{-1}$보다 높은 스핀-궤도 결합 상수에 의해 기술될 수 있다.

[0023] 용어 "스핀-궤도 결합 상수" 및 "계간 교차 시간 상수" 및 "업-계간 교차 시간 상수"라는 용어는 광물리학적 문헌에서 보편적으로 사용되는 전문 용어이며, 따라서 당해 기술분야의 당업자에게 공지되어 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0024] 도 1: OLED의 기본 구조를 도시한 것이다. 도면은 실제 크기로대로 도시되어 있지 않다.

도 2: **a** 선행 기술분야에 따른 전형적인 유기 분자, 및 **b** 본 발명에 따라 선택되는 분자에 대한 전계발광 특징의 예시로서, "유기 분자에 대한 단일항 수집 과정"을 가능하게 하는 첨가제에 의해 이들이 당면한 환경에서 개질된 것이다.

도 3: 이미터 분자와 첨가제의 조합을 이용하여 단일항 수집 과정의 이용화에 적절한, 순수 유기 이미터 분자에 대한 일례로서 아크리딘 옐로우의 화학적 구조를 도시한 것이다.

도 4: 포도당-트레할로스의 혼합물 1 g 당 1.67 μmol의 농도로 포도당-트레할로스 매트릭스에 용해된 유기 분자 (첨가제 무첨가)인 아크리딘 옐로우의, 300 K에서 측정되며 378 nm에서 여기된, 시간 적분의 방출 스펙트럼을 도시한 것이다. 508 nm에서의 최대 방출은 $S_1$ 상태로부터의 자발적 형광과 지연된 형광의 오버랩을 상당히 나타낸다. 1 : 1 포도당/트레할로스 혼합물을 사용하였다. 트레할로스는 원소식이 $C_{12}H_{22}O_{11}$인 이당류이다. 자발적 방출과 지연된 방출 뿐만 아니라 인광으로 구성된 전체 방출의 방출 양자 수율은 (95±5)%이다. 방출 양자 수율은 시중의 측정 장비로 측정하였다.

도 5: 포도당-트레할로스의 혼합물 1 g 당 1.67 μmol의 농도로 포도당-트레할로스 매트릭스에 용해된 유기 분자 (첨가제 무첨가)인 아크리딘 옐로우의, 300 K에서 측정되며 378 nm에서 여기된, 시간-지연된 방출 스펙트럼을 도시한 것이다. 스펙트럼은 시간대가 $\triangle t$ = 1000 ms이며 t = 100 ms의 시간 지연 후에 기록되었다. 본원에서, 수명이 긴 인광 밴드는 $T_1$ 상태로부터 발생되어 570 nm에 놓이며, 명확하게 강조된다. 508 nm에서의 (시간-지연된) 주요 방출 밴드는 $S_1$ 상태로부터의 지연된 형광을 나타낸다.

도 6: 포도당-트레할로스의 혼합물 1 g 당 1.67 μmol의 농도로 포도당-트레할로스 매트릭스에 용해된 유기 분자 (첨가제 무첨가)인 아크리딘 옐로우의, 77 K에서 측정되며 378 nm에서 여기된, 시간-지연된 방출 스펙트럼을 도시한 것이다. 스펙트럼은 시간대가 $\triangle t$ = 1000 ms이며 t = 100 ms의 시간 지연 후에 기록되었다. 이러한 저온에서, 단일항 상태 $S_1$의 열적 재점유 (thermal reoccupation)는 존재하지 않는다. 더욱이, 수명이 짧은 (수 ns) 자발적 형광의 기록은 선택된 시간 지연에 의해 방지된다. 따라서, 이는 570 nm에서의 최대 인광의 문제로서 $T_1$ 상태로부터 생성된다. 결과적으로, 도 5에 도시된 스펙트럼에서 570 nm의 파장에서 관찰되는 숄더 (shoulder)는 인광을 나타내기도 한다.

첨가제 $Pb(CH_3COO)_2$와 함께 아크리딘 옐로우의 시간-지연된 방출 스펙트럼의 기록은 300 K에서, $T_1$ 상태로부터 어떠한 검출가능한 인광 밴드를 나타내지 않으며, $S_1$ 상태로부터 지연된 형광 밴드를 나타낸다. 성분은 378 nm에서 여기되었으며, 스펙트럼은 시간대가 $\triangle t$ = 1000 ms이며 t = 100 ms의 시간 지연 후에 기록되었다. 포도당-트레할로스 혼합물이 매트릭스로서 사용되었다. 이러한 매트릭스는 2.50 μmol (아크리딘 옐로우) 및 첨가제 25.3 μmol ($Pb(CH_3COO)_2$)을 혼합물 포도당-트레할로스 1 g 당 포함하였다. 이는 약 1 : 10의 (아크리

딘 옐로우)/($Pb(CH_3COO)_2$) 몰비에 상응한다. 이러한 결과는, 업-계간 교차 효과가 효과적이며 따라서 $T_1$ 상태로부터의 인광의 출현을 방지함을 명백히 보여준다. 따라서, $T_1$ 상태에 도달하는 여기 에너지는 $S_1$ 상태를 통한 열적 활성화에 의해 T = 300 K에서, 즉 형광으로서 방출되는 것으로 보인다. 따라서, 단일항 수집 과정의 이용에 대한 이러한 조합 (이미터 분자 (유기 분자) 및 첨가제)의 적합성이 제공된다.

도 7: 이미터 분자와 첨가제의 조합을 사용하여 단일항 수집 과정의 이용에 적합한 순수 유기 이미터 분자에 대한 추가적인 예로서 아크리딘 오렌지의 화학 구조를 도시한 것이다.

도 8: 포도당-트레할로스의 혼합물 1 g 당 1.86 μmol의 농도로 포도당-트레할로스 매트릭스에 용해된 아크리딘 오렌지 (첨가제 무첨가)의, 300 K에서 측정되며 378 nm에서 여기된, 시간-지연된 방출 스펙트럼을 도시한 것이다. 스펙트럼은 시간대가 △t = 500 ms이며 t = 20 ms의 시간 지연 후에 기록되었다. 530 nm에서 최대의 방출은 $S_1$ 상태로부터의 지연된 형광만을 나타내는데, 왜냐하면, 수명이 짧은 (수 ns) 자발적 형광은 시간 붕괴 후에 이미 붕괴되었다. 1 :1 포도당-트레할로스 혼합물이 사용되었다.

도 9: 포도당-트레할로스의 혼합물 1 g 당 1.86 μmol의 농도로 포도당-트레할로스 매트릭스에 용해된 아크리딘 오렌지 (첨가제 무첨가)의, 77 K에서 측정되며 378 nm에서 여기된, 시간-지연된 방출 스펙트럼을 도시한 것이다. 스펙트럼은 시간대가 △t = 1000 ms이며 t = 20 ms의 시간 지연 후에 기록되었다. 이러한 저온에서, 단일항 상태 $S_1$의 열적 재점유는 존재하지 않는데, 즉, 603 nm에서 최대의 관찰된 방출은 지연된 형광을 나타내지 않는다. 더욱이, 수명이 짧은 (수 ns) 자발적 형광의 기록은 선택된 시간 지연에 의해 방지된다. 결과적으로, 관찰된 스펙트럼에서 인광 $T_1$ 상태를 나타낸다.

아크리딘 오렌지를 이용한 연구는, 지연된 형광이 발생함을 명백하게 보여준다. T = 300 K에서, $T_1$ 상태에 도달하는 여기 에너지는, $S_1$ 상태를 통한 열적 활성화에 의해 즉,형광으로서 방출되는 것으로 나타난다. 따라서, 단일항 수집 과정의 이용화를 위한 이러한 이미터 분자와 첨가제의 이러한 조합의 적합성이 제공된다.

도 10: 이미터 분자와 첨가제의 조합을 사용하면, 단일항 수집 과정의 이용화에 적합한, 순수 유기 이미터 분자에 대한 예로서 추가적인 아크리딘 유도체의 화학 구조를 도시하고 있다.

본 발명에 따른 조성물의 하나의 가능한 구현예에서, 유기 분자는, 3열의 첫번째 화합물로 예시되는 바와 같이, 스핀-궤도 결합을 증가시키는 원자, 또는 스핀-궤도 결합을 증가시키는 분자에 공유 결합된다. 마지막 열에 도시된 바와 같이 예시 분자와 유사하게, 추가의 유기 분자는 바람직하게는 적합하며, 즉 유기 이미터 분자로서, 화학식 IV에 따라 $R_2$, $R_3$, $R_7$ 및/또는 $R_8$의 위치에 알데하이드기를 포함한다.

유기 이미터 분자는 또한, 하전된 유기 분자일 수 있으며, 반대 이온이 존재할 수 있다. 이들 이미터 분자는 바람직하게는 발광 전기화학 전지 (LEEC 또는 LEC)에 적용될 수 있으며, 이의 기본 구조는 당해 기술분야의 당업자에게 알려져 있다. 이들 하전된 유기 분자를 OLED에 사용하는 경우, 이용가능하다면, 소 (small) 반대 이온을 비교적으로 하전된 반대 이온, 예컨대 $(PF_6)^-$, $(BF_4)^-$, $[CF_3SO_2]^-$, 단일의 음으로 하전된 헥사페닐포스페이트, 단일의 음으로 하전된 테트라페닐보레이트 등으로 대체하는 것이 바람직하다.

양으로 하전된 유기 이미터 분자에 대한 반대 이온은 - 바람직한 구현예에서 - 첨가제의 기능을 수행할 수 있다. 예로는, $Br^-$, $J^-$, $(AsF_6)^-$, $(SbF_6)^-$, 단일의 음으로 하전된 헥사-페닐아르세네이트, 단일의 음으로 하전된 헥사-페닐안티모네이트이다. 음으로 하전된 유기 이미터 분자에 대한 반대 이온은 예를 들어, $Rb^+$, $Cs^+$ 및/또는 $Ba^+$일 수 있다.

도 11: 화학식 V 뿐만 아니라 HOMO 및 LUMO 윤곽 묘사 (DFT 계산으로 측정됨)에 대한 일례로서 스피로 (spiro) 화합물의 화학 구조를 도시한 것이다. 후자는, 명백한 전하 이전이 전자성 HOMO-LUMO 전이에서 발생하며, 작은 $\triangle E(S_1-T_1)$ 값이 그 결과로서 예상된다고 보여준다.

도 12: 도 11에 도시된 스피로 화합물에 대한 T = 300 K에서의 방출 붕괴 곡선을 도시한 것이다. 방출의 여기는 378 nm에서 70 ps의 펄스폭에서 레이저 펄스로 수행하였다. 샘플에서 가스르 제거하여, 대기중 산소를 제거하였다.

(a) (유체) 톨루엔 ($c \approx 10^{-5}$ mol/l)에서 용해된 이미터 분자. 측정은, 2가지 붕괴 컴포넌트가 발생함을 명

백히 보여준다. ≈ 40 ns로 수명이 짧은 컴포넌트는 자발적 형광에 상응하며, 반면, ≈5 μs로 수명이 긴 컴포넌트는 열적으로 활성화된 붕괴 형광에 할당된다. 후자는, 사실에 의해 확인될 수 있으며, 2가지 방출 컴포넌트 모두 스펙트럼상 분리되지 않는 것으로 보이지만, 약 500 nm에서 최대의 자발적 형광의 위치에 놓인다. 실온에서, 인광은 관찰되지 않았다. 이와 달리, 저온에서 (예를 들어, T = 10 K에서) 인광은 잘 입증될 수 있다. 상응하는 붕괴 시간은 초 (second)에 존재한다. 인광의 최대 방출과 형광 스펙트럼 (예를 들어, T = 10 K에서) 간에 에너지 차이로부터, $\triangle E(S_1-T_1)$ 값은 약 800 $cm^{-1}$로 추정될 수 있다. (b) c ≈ 1 중량%의 농도로 폴리스티렌 매트릭스 (= 폴리(1-페닐에탄-1,2-다이일)) 또는 폴리(4-요오도스티렌)-매트릭스 (보다 정확하게는: 폴리(1-(4-요오도페닐)에탄-1,2-다이일)에 용해된 스피로 화합물의 방출 붕괴 거동. 열적으로 활성화된 형광의 붕괴 시간은, 이미터가 고정된 매트릭스 환경에 존재하기 때문에 (a)에서보다 이들 매트릭스에서 더 길다. 방출의 붕괴는 본원에서 상대적으로 긴 밀리세컨드 (ms) 기간으로만 표현되는데, 즉, 열적으로 활성화된 형광은 발생하지만, 자발적 형광은 발생하지 않는다. 매트릭스의 요오드화 (외부 스핀-궤도 결합의 증가)는 계간 교차율의 명백한 증가를 초래하며, 이로써 열적으로 활성화된 컴포넌트의 방출 수명이 유의하게 감소하게 된다. 따라서, 첨가제 (요오드화된 매트릭스)를 사용하는 경우, 이러한 유기 이미터 성분 (스피로 화합물)은 단일항 수집 과정에 적절한 조합을 나타낸다.

도 13: 추가의 스피로 화합물의 화학 구조를 도시한 것이다. 상부의 화합물은 실온에서 PMMA로 도핑되며, c ≈ 1 중량%에서 ≈ 530 nm에서 최대 방출을 가진 열적으로 활성화된 형광 및 자발적 형광이 존재한다. 2가지 컴포넌트 모두의 방출 양자 수율은 (50±10)%이다. 하기 도시한 구조식을 가진 화합물 또한, 열적으로 활성화된 형광을 나타낸다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0025] **작은 $\triangle E(S_1-T_1)$-분리가 존재하는 분자**

[0026] 도 2b는 에너지 차이 $\triangle E(S_1-T_1)$ < 3000 $cm^{-1}$로 작은 유기 분자에 대한 에너지 준위 도표를 도시한 것이다. 이러한 에너지 차이는 볼츠만 분포에 따라, 또는 열적 에너지 $k_BT$에 따라 $T_1$ 상태로부터 $S_1$ 상태의 열적 재증식이 가능할 수 있을 정도로 충분히 작으며, 따라서, 열적으로 활성화된 광은 $S_1$ 상태로부터 방출된다. 열적으로 활성화된 (지연된) 형광으로 지칭되는 이러한 과정은 방정식 (1)에 의해 간단히 조절된다.

[0027] $$Int(S_1 \rightarrow S_0) / Int(T_1 \rightarrow S_0) = k(S_1) / k(T_1) \exp(-\Delta E/k_BT) \qquad (1)$$

[0028] 이러한 방정식에서, $Int(S_1 \rightarrow S_0)/Int(T_1 \rightarrow S_0)$는 $S_1$ 상태 및 $T_1$ 상태로부터의 방출의 강도비 (intensity ratio)이다. $k_B$는 볼츠만 상수이며, T는 절대 온도이다. $k(S_1)/k(T_1)$은 단일항 $S_1$ 및 삼중항 $T_1$으로부터 전자적 바닥 상태 $S_0$로의 전환 과정의 속도비이다. 유기 분자의 경우, 이러한 비율은 일반적으로 $10^6$ 내지 $10^{10}$이다. 본 발명에 따라, 속도비가 약 $10^7$, 바람직하게는 약 $10^9$, 보다 바람직하게는 약 $10^{10}$인 분자가 바람직하다. $\triangle E$는 도 2b에 따른 에너지 차이 $\triangle E_2(S_1-T_1)$을 나타낸다.

[0029] 기술된 열적 재증식 과정을 통해, 방출 채널은 단일항 상태 $S_1$을 통해, 모집된 (populated) 삼중항으로부터 열린다. $S_1$으로부터 $S_0$ 상태로의 전이는 강하게 허용되며, 분실되지 않는다면 삼중항 여기 에너지는 단일항 상태를 통해 광 방출로서 사실상 완전히 수득된다. 해당 온도에서, 예를 들면 실온에서, 에너지 차이 $\triangle E$가 작을수록, 이러한 효과는 보다 분명해진다. 따라서, 최저 여기 단일항 상태와 이보다 하위의 삼중항 상태 간의 $\triangle E = \triangle E(S_1-T_1)$ 값이 3000 $cm^{-1}$ 미만, 바람직하게는 2500 $cm^{-1}$ 미만 또는 1500 $cm^{-1}$ 미만, 바람직하게는 1000 $cm^{-1}$ 미만인 유기 분자가 바람직하다.

[0030] 이러한 효과는 수치로 예시된다. $\triangle E$ = 1300 $cm^{-1}$의 에너지 차이에서, $k_BT$ = 210 $cm^{-1}$ 및 $10^8$의 속도비인 실온 (T = 300 K) 적용의 경우, 방정식 (1)에 따라 삼중항 방출에 대한 단일항 방출의 강도비가 약 $2 \cdot 10^5$으로 수득된다. 이는, 단일항 방출 과정이 이들 예시 값을 가진 분자에 대해 최대로 지배적임을 의미한다.

[0031] 방정식 (1)의 적용가능성은 본 발명에 따라, 스핀-궤도 결합을 증가시키는 첨가제의 용도를 필요로 한다 (상세한 설명을 위해서는, 예를 들어, 하기를 참조함). 이들 첨가제, 즉, 조성물의 광학 불활성 원자 또는 분자는, 유기 분자의 2가지 상태 $S_1$ 및 $T_1$의 평균 (열중성자화된) 방출 수명이 크게 감소되도록, 유기 이미터 분자와 상호작용한다. 방출 수명이 500 ms 미만, 바람직하게는 1 ms 미만, 특히 바람직하게는 20 ㎲ 미만, 보다 바람직하게는 10 ㎲ 미만, 가장 바람직하게는 1 ㎲ 미만으로 감소되는 유형의 조성물이 바람직하다. $T_1$ 상태로부터의 열적으로 활성화된 재점유의 시간은, 열적 재점유가 없는 경우의 인광 붕괴 시간 $\tau(T_1)$보다 짧은 (예를 들어, 5배) 것이 필수적이다. 이러한 붕괴 시간 $\tau(T_1)$은 저온, 예를 들어, 77K에서 시중의 측정 장비로 쉽게 검출될 수 있다.

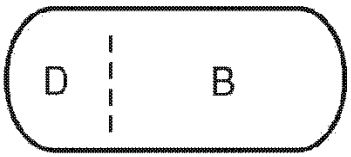
[0032] 요약하자면, 이러한 "유기 분자용 단일항 수집 과정"을 이용하면, 이상적인 경우, 여기자를 사실상 모두, 즉, 최대 100%로 포착하여, 이들을 단일항 방출을 통해 광으로 전환시킬 수 있다. 또한, 순수 유기 삼중항 이미터에 대한 값 미만, 수 초 (second)로 방출 붕괴 시간을 단축시키는 것이 가능하다. 따라서, 본 발명의 조성물은 광전자 컴포넌트에 특히 적합하다.

[0033] 전술한 특성, 즉, 단일항-삼중항 에너지 차이 $\triangle E$ ($S_1$-$T_1$)가 작은 유기 분자는 바람직하게는, 하기 화학식 I 내지 III을 가지는 유기 분자이다.



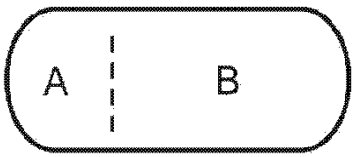

화학식 I

[0034]




화학식 II

[0035]




화학식 III

[0036]

[0037] 이들 화학식에서, D는 전자-공여 효과 (D, 공여체 효과)가 있는 화학 기 또는 치환기이다. 이러한 유형의 치환기는 1번, 2번, 또는 여러번 존재할 수 있다. 이들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

[0038] A는 전자-제거 특성 (A, 수용체 효과)을 가진 화학 기 또는 치환기일 수 있다. 이러한 유형의 치환기는 1번, 2번, 또는 여러번 존재할 수 있다. 이들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

[0039] 기본 구조 B는, 방향족, 헤테로방향족 및/또는 공액된 이중 결합으로 구성된 공액된 유기 기로 이루어진다.

일 구현예에서, 기본 구조는 또한, 비-공액된 기를 나타낼 수 있다. A 및 B 또는 D 및 B의 분자 오비탈은 동일한 영역을 커버하는 것이 필수적이다. 기본 구조 B 자체는 또한, 전자 끌기 효과를 가질 수 있으며, (예를 들어, 화학식 I에서) 치환기는 양면 모두에서 D 특징을 가질 수 있다. 다르게는, 기본 구조 B 자체는 또한, 전자 주기 효과를 가질 수 있으며, (예를 들어, 화학식 I에서) 치환기는 양면 모두에서 A 특징을 가질 수 있다.

[0040] 화학식 I 내지 III은 또한, 분자의 전자파 기능이 D/B 또는 B/A 영역에서 중복됨을 나타낸다. 이러한 특징은 추가로 후술되는 바와 같은 계산에 의해 측정될 수 있다. 용어 전자파 기능은 당해 기술분야의 당업자에게 공지되어 있다.

[0041] 공여체 D의 예:

[0042] -O(-), -NH-알킬기, -N-(알킬기)$_2$, -NH$_2$, -OH, -O-알킬기, -NH(CO)알킬기, -O(CO), -알킬기, -아릴기, -헤테로사이클릭기, -(CH)=C-(알킬기)$_2$, -페녹사지닐, -페노티아지닐, -카르바졸릴, -다이하이드로페나지닐, -N(R')(R") (R', R" = H, 알킬, 아릴, 할로겐화된 알킬, 할로겐화된 아릴), 모든 아릴 및 헤테로사이클릭기는 알킬 및/또는 아릴기로 치환될 수 있으며, 모든 알킬기는 또한, F, Cl, Br 및/또는 I로 치환될 수 있다.

[0043] 수용체 A의 예:

[0044] -할로겐, -(CO)H, -(CO)-알킬기, -(CO)O-알킬기, -(CO)OH, -(CO)Cl, -CF$_3$, -BF$_2$, -CN, -S(O)$_2$OH, -S(O)$_2$O-알킬, -NH$_3^+$, -N(알킬기)$_3^+$, -NO$_2$, 할로겐화된 알킬, -B(R')(R") 여기서, (R', R" = H, 알킬, 아릴, 할로겐화된 알킬, 할로겐화된 아릴).

[0045] 기본 구조 B의 조성물:

[0046] B는 방향족, 헤테로방향족 및/또는 공액된 이중 결합으로 구성된 공액된 유기 기로 이루어진다. 소정의 구현예에서, 분자적 기본 구조 B는 방향족 또는 헤테로방향족 고리를 15 미만, 보다 바람직하게는 10 미만, 가장 바람직하게는 7 미만으로 가진다. 방향족 또는 헤테로방향족 고리는 화학적으로 직접 결합되거나, 또는 공액된 이중 결합을 10 미만, 보다 바람직하게는 6 미만, 가장 바람직하게는 3 미만을 가지는 알케닐기를 통해 화학적으로 결합된다. 일 구현예에서, 기본 구조는 또한, 비-공액된 기를 나타낼 수 있다. A 및 B 또는 D 및 B의 분자 오비탈은 동일한 영역을 커버하는 것이 필수적이다.

[0047] 화학식 I 내지 III로 기술되는 유기 분자는 최저 여기 단일항 상태와 이보다 하위의 삼중항 상태 간의 △E($S_1$-$T_1$) 값이 3000 cm$^{-1}$ 미만, 바람직하게는 2500 cm$^{-1}$ 미만 또는 1500 cm$^{-1}$ 미만, 보다 바람직하게는 1000 cm$^{-1}$ 미만이다. △E($S_1$-$T_1$) 값의 측정 또는 계산 방법은 후술된다.

[0048] 첨가제를 사용하지 않고, $S_1$ 상태로부터의 높은 형광 양자 수율을 30% 초과, 바람직하게는 50% 초과, 보다 바람직하게는 80% 초과로 가지며 (방출 양자 수율에 대한 시중적인 측정 장비로 측정), 바닥 상태 $S_0$과 여기 상태 $S_1$ 간의 전이의 흡수 강도, 즉, 몰 데카딕 익스팅션 (molar decadic extinction) 계수가 10$^3$ l/mol cm 초과, 바람직하게는 10$^4$ l/mol cm 초과, 보다 바람직하게는 5x10$^4$ l/mol cm 초과인 유기 분자가 바람직하다 (시중의 흡수 분광계로 측정).

[0049] 본 발명은 추가의 측면에서, 최저 여기 단일항 상태 ($S_1$)와 이보다 하위의 삼중항 상태 ($T_1$) 간의 △E($S_1$-$T_1$) 값이 3000 cm$^{-1}$ 미만, 바람직하게는 2500 cm$^{-1}$ 미만 또는 1500 cm$^{-1}$ 미만, 특히 바람직하게는 1000 cm$^{-1}$ 미만인 유기 분자를 선택하는 방법에 관한 것이다.

[0050] △E($S_1$-$T_1$) 값의 측정은 공지된 컴퓨터 프로그램을 이용해 (예를 들어, TDDFT 계산을 시행하여, 예를 들어, 시판중인 Gaussian 09 또는 ADF-Amsterdam Density Functional Software Program을 사용하여) 양자-기계학적 계산에 의해 수행되거나, 또는 후술하는 바와 같이 실험적으로 측정될 수 있다. 첫번째 오리엔테이션에 대한 정보는 DFT 계산을 수행하기 위해 이미 비교적 쉽게 수득될 수 있다 (예를 들어, 시판중인 Gaussian 09 또는 ADF-Amsterdam Density Functional Software Program). 본원에서, 예를 들어, 경계 궤도 HOMO-2, HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 및 LUMO+2는, 분자의 최저 여기 에너지 상태에 관해 예상되는 전하 이전 특성의 경향을

보여준다. 하기의 단락에, 이들 특성이 기술되어 있다.

[0051] 에너지 차이 $\triangle E(S_1-T_1)$, 보다 특히 화학식 I 내지 III에 의해 기술되는 유기 분자의 에너지 차이는, 2배로 곱한 교환 적분을 통해 양자-기계학적 수단에 의해 어림값으로서 기술될 수 있다. 후자의 값은 B의 D 면의 영역의 분자 오비탈과 B의 A 면의 영역에 있는 분자 오비탈과의 중복에 직접 의존한다 (화학식 I). 따라서, 교환 적분 값은 D-B 영역 (화학식 II) 또는 A-D 영역 (화학식 III)의 파동 함수와 B 영역의 파동 함수의 중복에 의해 측정된다. 전술한 D 및 A의 특성으로 인해, 이들 분자 오비탈은 서로 다른 공간 영역에서 분포된다 ($\pi$ 또는 $\pi^*$ 분자 오비탈에서 부분적으로 비편재화됨). 이는, 서로 다른 분자 오비탈 간의 전자적 전이가 전하 전이 (CT) 과정 또는 분자 내에 CT가 수반되는 과정을 나타냄을 의미한다. 표적의 작은 교환 적분 및 따라서 작은 에너지 차이 $\triangle E(S_1-T_1)$는 최저 여기 분자 오비탈에 대해 상응하는 CT 특징을 가지는 유기 분자로 달성될 수 있으며, $S_0$에서 $S_1$으로의 전자적 전이에 대한 몰 데카달 익스팅션 계수 (decadal extinction coefficient)는 전술한 바람직한 범위에 포함된다. 즉, $\triangle E(S_1-T_1)$은 유기 분자의 전자-공여 치환기/기 및 전자-제거 치환기/기의 강도를 통해 다양할 수 있다. 이들 광물리학적 (양자-기계학적) 특성으로 인해, 본 발명의 에너지 차이인 $\triangle E(S_1-T_1)$을 3000 $cm^{-1}$ 미만 또는 2500 $cm^{-1}$ 미만 또는 1500 $cm^{-1}$ 미만 또는 1000 $cm^{-1}$ 미만으로 달성할 수 있다.

[0052] $\triangle E(S_1-T_1)$ 값은 하기와 같이 실험적으로 결정될 수 있다:

[0053] 해당 유기 분자의 경우, 에너지 분리 $\triangle E(S_1-T_1) = \triangle E$는 전술한 방정식 (1)을 이용해 단순하게 결정될 수 있다. 재배열은 하기와 같다.

$$\ln\{Int(S_1\rightarrow S_0)/Int(T_1\rightarrow S_0)\} = \ln\{k(S_1)/k(T_1)\} - (\Delta E/k_B)(1/T) \quad (2)$$

[0054]

[0055] 강도 $Int(S_1\rightarrow S_0)$ 및 $Int(T_1\rightarrow T_0)$의 측정을 위해, 임의의 시중의 분광계를 사용할 수 있다. 절대 온도 T의 역수 (reciprocal)에 대한 서로 다른 온도에서 측정되는 (로그) 강도비 $\ln\{Int(S_1\rightarrow S_0)/Int(T_1\rightarrow T_0)\}$의 그래프는 일반적으로 직선으로 수득된다. 측정은 실온 (300 K) 내지 77 K 또는 4.2 K의 온도 범위에서 수행되며, 온도는 저온 유지 장치로 구축된다. 강도는 (보정된) 스펙트럼으로부터 측정되며, $Int(S_1\rightarrow S_0)$ 및 $Int(T_1\rightarrow T_0)$는 각각 적분된 형광 및 인광 밴드 강도를 나타내며, 이는 분광계와 함께 제공되는 프로그램에 의해 측정될 수 있다. 각각의 전이 (밴드 강도)는, 삼중항 밴드가 단일항 밴드보다 낮은 에너지 상태에 있으며 온도 하락에 따라 강도를 수득하기 때문에, 쉽게 확인될 수 있다. 측정은 무-산소 희석액 (약 $10^{-2}$ mol $L^{-1}$) 또는 상응하는 분자 상의 박막 또는 상응하는 분자로 도핑된 필름 상에서 수행된다. 사용되는 샘플이 용액인 경우, 2-메틸-THF, THF (테트라하이드로푸란) 또는 지방족 탄화수소와 같이 저온에서 유리를 형성하는 용매 또는 용매 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 사용되는 샘플이 필름인 경우, PMMA (폴리메틸 메타크릴레이트)와 같이, 단일항과 삼중항 에너지를 유기 이미터 분자보다 훨씬 더 크게 가지는 매트릭스를 사용하는 것이 적절하다. 이러한 필름은 용액으로부터 적용될 수 있다. 특히, 후술하는 바와 같이, 분석되는 분자는 각각의 첨가제와 함께 사용되는 것이 중요하다.

[0056] 직선 기울기는 $-\triangle E/k_B$이다. $k_B = 1.380 \cdot 10^{-23}$ $JK^{-1}$ = 0.695 $cm^{-1}$ $K^{-1}$인 경우, 에너지 분리를 직접 측정할 수 있다.

[0057] 동일한 방법은, 방출 붕괴 시간의 온도 의존성에 의해 $\triangle E(S_1-T_1)$ 값을 측정할 수도 있음을 보여준다.

[0058] $\triangle E(S_1-T_1)$ 값의 간단한 대략적인 추정은 또한, 저온 (예를 들어, 저온 유지 장치를 이용하여 77 K 또는 4.2 K)에서 형광 및 인광 스펙트럼을 기록함으로써 이루어질 수도 있다. 그런 다음, $\triangle E(S_1-T_1)$ 값은, 각각 형광 밴드와 인광 밴드의 고-에너지 경사 플랭크 간의 에너지 차이에 대략적으로 상응한다.

[0059] 유기 분자의 CT 특징이 보다 명확할수록, 용매 극성의 함수로서 전자 전이 에너지의 변화는 더 크다 (예를 들어, J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley-Interscience, London 1970; E. Lippert, Z Naturforsch. 10a (1955) 541). 예를 들어, 단순한 측정으로 제공되는 방출 에너지의 명백한 극성 의존성에

대한 증거는 이미, CT-전이의 존재를 의미하며, 따라서 $\triangle E(S_1-T_1)$ 값이 작음을 의미한다.

[0060] 더욱이, 비복사 진행 (속도)을 저하시키는 것이 중요한데, 왜냐하면 이는 이미터 분자의 방출 양자 수율을 증가시키기 때문이다.

[0061] - 예를 들어, 본 발명의 일 구현예에서, 이미터 분자의 양성자는 중수소로 부분적으로 또는 완전히 대체된다.

[0062] - 선택적인 구현예에서, 광전자 소자의 매트릭스를 중수소화시키거나 또는 부분적으로 중수소화시키는 것은, 특별한 경우, 방출 양자 수율의 명백한 증가를 초래할 수도 있다.

[0063] - 비복사 과정의 감소, 즉 이미터 분자의 방출 양자 수율을 증가시키기 위한 또 다른 방법은, 직접적인 환경을 예를 들어, 폴리머 매트릭스 또는 폴리머 가교된 매트릭스 또는 준결정질 매트릭스를 선택함으로써 가능한 한 강성 (rigid)으로 성형하는 것으로 구성된다. 폴리머 가교 방법은 당해 기술분야의 당업자에게 공지되어 있다 (예를 들어, C. A. Zuniga, S. Barlow, S. R. Marder; Chem. Materials 2011, *23*, 658-681 참조). 실시예에서 사용되는 매트릭스인 포도당-트레할로스는 이러한 강성 요건을 충족시킨다.

[0064] **첨가제 / 계간 교차 시간 상수의 감소**

[0065] 바람직한 유기 분자는 C, H, N, O, F, S, K, Na와 같은 가벼운 원자로만 구성된다. 이러한 유기 분자의 경우, π와 π* 분자 오비탈 간의 전이로 인해 본질적으로 생성되는 전자적 단일항 상태 및 삼중항 상태, 효과적인 스핀-궤도 결합 (SOC)은 전술한 바와 같이 너무 작아서, $S_1$으로부터 에너지적으로 하위인 $T_1$ 상태로의 이완 (relaxation) 전이 (다운-계간 교차) 및 반대 방향인 $T_1$ 상태로부터 $S_1$ 상태로의 이완 전이 (업-계간 교차)는 강하게 금지되거나 또는 거의 발생하지 않는다.

[0066] 본 발명에 따르면, 이는 더이상 금지되지 않는다: 유기 분자 (이미터 분자), 특히 화학식 I, II 및 III, 뿐만 아니라 화학식 IV 및 V에 따른 유기 분자는 예를 들어, 광전자 소자로, 또는 예를 들어, OLED 방출 층에서, 매트릭스 물질로 도핑될 수 있다. 본 발명에 따르면, 광학 불활성 원자 또는 분자 (소위 "첨가제")는 이러한 매트릭스와 혼합되어, 유기 분자의 계간 교차 시간 상수를 감소시킨다. 이들 광학적 불활성 원자 또는 분자는 고 스핀-궤도 결합 (SOC)에 중요하다 (원자 또는 분자 유닛의 SOC 상수는 1000 $cm^{-1}$ 초과임; 하기 추가로 제공되는 설명을 참조함). 이들 첨가제는 예를 들어, 이미터 분자와 대략 동일하거나 또는 이보다 높은 상응하는 농도로 투입된다. 이들 첨가제는 예를 들어, 유기 이미터 분자의 농도보다 2배 내지 10배로 사용될 수도 있다. 일반적으로, 유기 이미터 분자와 광학 불활성 원자 또는 분자 간의 수치 비율은 1:0.1 내지 1:5 또는 1:10, 바람직하게는 1:0.2 내지 1:5, 보다 바람직하게는 1:1이다. 이는, 높은 SOC를 가지는 하나 이상의 첨가제 입자/첨가제 분자가 이미터 분자의 당면한 환경에 존재하는 분포 확률을 유도한다. 이는 외부 SOC를 유도하며, 이는 계간 교차 과정을 매우 가속화하며, 즉, 계간 교차의 시간 상수는 따라서 감소된다. 이는 방정식 (1)에 따른 매우 신속한 열적 재증식처럼 $S_1$에서 $T_1$ 상태로의 매웃 신속한 이완을 야기한다. 이는 유기 분자에 대해 단일항 수집 효과를 가능하게 한다.

[0067] 본 발명에 따르면, 매트릭스를 적합한 SOC 증가 치환기로 교환하는 것이 또한 가능하며; 예를 들어, 매트릭스 폴리머는 화학적으로 결합된 Br 또는 I 원자를 포함할 수 있으며, 따라서, 매트릭스는 첨가제의 기능을 채택한다. 마찬가지로, 이미터 분자는 예를 들어, 화학적으로 결합된 Br 또는 I 원자, 또는 SOC를 증가시키는 다른 치환기를 포함할 수 있다. 이들 특정한 경우, 첨가제의 양은 매우 감소될 수 있거나, 또는 첨가제의 첨가는 바람직한 조건 하에 완전히 생략 (dispensed)될 수 있다.

[0068] 따라서, 본 발명은 일 구현예에서, 최저 여기 단일항 ($S_1$)과 이보다 하위의 삼중항 상태 ($T_1$) 간의 $\triangle E(S_1-T_1)$ 값이 3000 $cm^{-1}$ 미만 (바람직하게는 2500 $cm^{-1}$ 미만)인 광 방출을 위한 유기 분자, 및 유기 분자의 업-계간 교차 시간 상수를 300 ms 미만으로 감소시키기 위한 광학 불활성 원자 또는 광학 불활성 분자를 포함하는 조성물에 관한 것이며, 상기 광학 불활성 원자 또는 광학 불활성 분자는 매트릭스, 특히 중합체성 매트릭스에 화학적으로 결합된다.

[0069] 첨가제의 예는 하기이다:

[0070] · 비활성 기체 (특히 바람직한):

[0071] · 크립톤 (Kr), 그러나 보다 바람직하게는 제논 (Xe).

[0072] 이들 기체는 광전자 컴포넌트를 매트릭스로 생성하는 과정 동안에 도입되며, 이는 이미터 분자로 도핑되며, 방출 층을 형성하는 데 사용된다. 이러한 맥락에서, 1 기압 (1013.25 hPa)의 기체 압력, 선택적으로 약 3 atm (약 300 kPa) 이하, 예를 들어 약 2 atm (약 200 kPa) 이하의 승온된 기체 압력 하에, 기체가 포화되게 하는 것이 필요하다. 방출 층은 이러한 기체압 하에, 예를 들어, 스핀-코팅 또는 기타 습식-화학적 공정으로 적용된다.

[0073] · 브롬-함유 성분 및 요오드-함유 성분, 특히 요오드-함유 성분이 바람직하다.

[0074] 알킬 브로마이드, 알킬 요오다이드 (예를 들어, 에틸 요오다이드, 프로필 요오다이드), 아릴 브로마이드, 아릴 요오다이드 (예를 들어, 나프틸 요오다이드)와 같은, Br-함유 성분, 특히 바람직하게는 I-함유 성분이, 사용되는 용액에 첨가되어, 광전자 컴포넌트의 방출 층을 생성한다.

[0075] 이들 첨가제를 사용하는 광전자 소자는 습식-화학적 수단으로 생성된다.

[0076] · 광전자 컴포넌트의 방출 층의 매트릭스 물질은, 브롬-함유 성분, 특히 바람직하게는 요오드-함유 성분 또는 폴리머-결합된 Br 또는 I로 구성되거나, 또는 이들 성분 (예를 들어, 폴리(4-요오도스티렌)을 포함한다. 할로겐은 또한, 폴리머 사이드 기 (side group)에서 화학적으로 결합된 형태로 존재할 수 있다.

[0077] 이들 첨가제를 사용하는 광전자 소자는 습식-화학적 수단으로 생성된다.

[0078] · 적합한 첨가제는 또한, 가돌리늄, 또는 2족 전이 금속, 또는 바람직하게는 3족 전이 금속의 금속 원자의 나노입자이다.

[0079] 이들 첨가제를 사용하는 광전자 소자는 습식-화학적 수단, 또는 진공 또는 증기상 침착 공정으로 생성된다.

[0080] · 바람직한 첨가제는 Gd 복합체이다. 이들은 습식-화학 처리 조작을 위한 제조에 사용되는 방출층의 용액에 첨가되거나, 또는 진공 승화 또는 진공상 증착에 의해 광전자 소자의 제조의 경우 공-증발될 수 있다. 적용에 요구되는 스펙트럼 범위에서 광학 불활성인 화학적으로 안정한 Gd 복합체가 특히 바람직하다. 예로는: Gd(사이클로펜타다이엔)$_3$, Gd(테트라메틸헵타다이엔)$_3$, Gd 아세테이트, Gd(acac)$_3$, Gd(TMHD)$_3$, Gd 2-에틸헥사노에이트 등이다. Gd 이온은 광학 불활성인 것으로 간주되며, 본 발명의 추가의 측면에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 이들 Gd 이온은 또한, 유기 이미터 분자와 화학적 결합할 수 있다. 예를 들어, Gd 복합체가 형성될 수 있다. 납 화합물은 추가의 첨가제, 예를 들어, Pb($CH_3COO$)$_2$로 지칭된다.

[0081] · 안정한 첨가제는 일반적으로, 이미터의 방출 영역 또는 관련 HOMO/LUMO 영역에서 임의의 흡수 또는 방출을 가지지 않는 원자 또는 분자 또는 나노입자이며, 따라서, 이들 영역에서 광학 불활성인 것으로 간주된다. 첨가제, 또는 이의 원자 구성요소는 또한, 바람직하게는 1000 $cm^{-1}$ 초과, 보다 바람직하게는 3000 $cm^{-1}$ 초과, 가장 바람직하게는 4000 $cm^{-1}$ 초과인 높은 SOC 함량을 가져야 한다.

[0082] **광전자 소자로서의 OLED 소자**

[0083] 본 발명의 추가의 측면에서, 본원에서 기술되는 조성물은 광전자 (유기 전자) 소자, 특히 OLED에서 이미터 층에서 사용된다.

[0084] OLED 소자는 당해 기술분야에 공지된 방법으로 제조될 수 있다 (cf. H. Yersin, "Highly Efficient OLED with Phosphorescent Materials", Wiley-VCH, Weinheim, Germany 2008).

[0085] 유기 발광 다이오드 (OLED)의 바람직한 구현예에서, 이미터 층에서 조성물 (유기 이미터 및 첨가제)의 비율은 2 중량% 내지 100 중량%, 바람직하게는 6 중량% 내지 30 중량%이다.

[0086] **추가의 광전자 소자**

[0087] 본 발명의 또 다른 측면은, 발광 전기화학 전지 (LEEC), OLED 센서 (예를 들어, OLED 산소 센서), 특히 외부로부터 밀봉 (hermetically sealed)되지 않은 가스 및 증기 센서, 광학 온도 센서, 유기 태양 전지 (OSC; 유기 광전 변환 소자, OPV), 유기 전계 트랜지스터, 유기 다이오드, 유기 광다이오드 및 "다운 컨버젼 (down conversion)" 시스템에서, 유기 분자 및 광학 불활성 원자 또는 광학 불활성 분자로 구성된 본 발명의 조성물의 용도에 관한 것이다.

[0088] 일반적으로, 광전자 소자의 이미터 층 내 조성물의 비율은 상기 이미터 층의 총 중량을 기준으로, 2 중량% 내지 100 중량%, 바람직하게는 6 중량% 내지 30 중량%일 수 있다.

[0089] 추가의 측면에서, 본 발명은 (방사성) 방출 수명을 줄이는 방법, 및 광전자 소자에서 이미터로서의 유기 분자의 전계발광 양자 수율을 증가시키는 방법에 관한 것이다. 이 경우, 최저 여기 단일항 상태 ($S_1$)와, 이보다 하위의 삼중항 상태 ($T_1$) 간의 $\triangle E(S_1-T_1)$ 값이 3000 $cm^{-1}$ 미만 (바람직하게는 2500 $cm^{-1}$ 미만)인 유기 분자는, 상기 유기 분자가 광학 불활성 원자 또는 분자와 상호작용할 수 있도록, 광학 불활성 원자 또는 분자의 주변에 (선택적으로 화학 결합을 통해) 도입된다. 광학 불활성 원자 또는 분자 또는 광학 불활성 분자의 일부분의 스핀-궤도 결합 상수가 1000 $cm^{-1}$보다 높기 때문에, 유기 분자의 (단일항 $S_1$ 및 삼중항 $T_1$ 상태로부터의) 짧은 평균 방출 수명 뿐만 아니라 방출 양자 수율의 증가가 달성된다.

[0090] 본 발명은 추가로, 전계발광 동안에 생성되는 유기 분자의 삼중항 여기 에너지를 형광 에너지로 전환하는 방법에 관한 것이다. 이러한 측면은, 최저 여기 단일항 상태 ($S_1$)와 이보다 하위의 삼중항 상태 ($T_1$) 간의 $\triangle E(S_1-T_1)$ 값이 3000 $cm^{-1}$ 미만 (바람직하게는 2500 $cm^{-1}$ 미만)인 유기 분자를, 상기 유기 분자의 삼중항 여기 에너지가, 예를 들어 OLED가 사용되는 온도보다 높은 온도, 즉, 예를 들어, -30℃ 초과에서 열적 활성화에 의해 유기 분자의 단일항 상태를 통해 형광 에너지로 전환되도록, 광학 불활성 원자 또는 분자와 상호작용시키는 것을 수반한다.

[0091] 본 발명은 또한, 최저 여기 단일항 상태 ($S_1$)와 이보다 하위의 삼중항 상태 ($T_1$) 간의 $\triangle E(S_1-T_1)$ 값이 3000 $cm^{-1}$ 미만 (바람직하게는 2500 $cm^{-1}$ 미만)인 유기 분자를 선별하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은, 적어도 2단계를 포함하는데, 즉: 첫째로, a) 양자-기계학적 분자 계산, b) 형광 강도 및 인광 강도의 온도 의존성의 측정, 또는 c) 방출 붕괴 시간의 온도 의존성의 측정에 의해, 유기 분자의 $\triangle E(S_1-T_1)$ 값의 측정,

[0092] 둘째로, $\triangle E(S1-T1)$ 값이 3000 $cm^{-1}$ 미만, 바람직하게는 2500 $cm^{-1}$ 미만 또는 1500 $cm^{-1}$ 미만, 특히 바람직하게는 1000 $cm^{-1}$ 미만인 유기 분자의 확인을 포함한다. 따라서, 확인되는 유기 분자는 최저 여기 단일항 상태 ($S_1$)와 이보다 하위의 삼중항 상태 ($T_1$) 간의 $\triangle E(S_1-T_1)$ 값이 3000 $cm^{-1}$ 미만, 바람직하게는 2500 $cm^{-1}$ 미만 또는 1500 $cm^{-1}$ 미만, 특히 바람직하게는 1000 $cm^{-1}$ 미만이다.

[0093] **실시예**

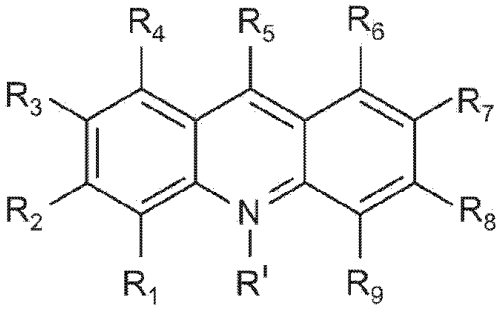
[0094] 단일항 $S_1$-삼중항 $T_1$ 에너지 차이가 작은 실현가능한 다수의 유기 분자로부터, 화학식 I 내지 III의 이미터의 예를 이용하여, 일부 예들이 제공되며, 이들은 하기의 특징을 가진다:

[0095] · 물질이 매우 양호한 이미터이다.

[0096] · $S_0$와 $S_1$ 상태 간의 흡수 및 형광 전이가 허용된다. 따라서, 방출 붕괴 시간 $t(S_1)$은 짧다.

[0097] · 예들은, 광범위 스펙트럼으로부터의 방출을 가지는 분자를 포함한다.

[0098] 유기 분자의 일례는 화학식 IV로 정의된다.



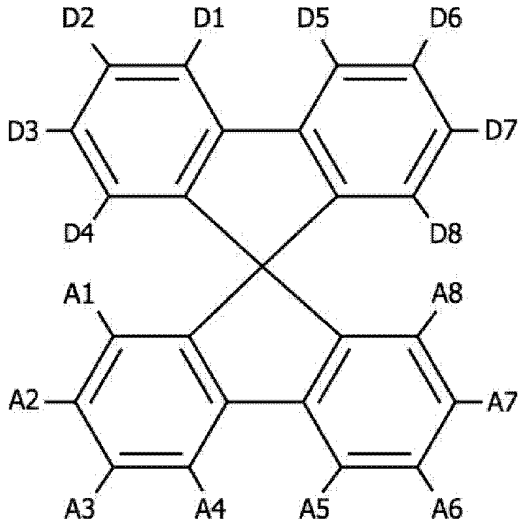

화학식 IV

[0099]

[0100] 본원에서, $R_1$ 내지 $R_9$은 H, Br, I 및/또는 전술한 바와 같이 공여체 D 및/또는 수용체 A에 대한 예로 요약되는 기이다. $R_1$ 내지 $R_9$로부터 인접한 $R_i$, $R_j$ 및 $R_k$는 공액된 방향족 또는 헤테로방향족 고리일 수 있다. 바람직하게는 Br 및/또는 I는 또한, 스핀 궤도 결합의 증가를 야기한다.

[0101] R'는 존재하지 않거나, 또는 H, 알킬, O, S이다.

[0102] 본 발명에 따른 유기 분자의 추가의 예는 화학식 V로 정의된다.




화학식 V

[0103]

[0104] 본원에서, D1 내지 D8은 서로 독립적으로 H, Br, I 및/또는 D에 의해 정의되는 바와 같은 공여체 기이다. 공여체 기는 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 따라서, 하나 이상의 공여체 기가 존재해야 한다. A1 내지 A8은 서로 독립적으로 H, Br, I 및/또는 에 의해 정의되는 바와 같은 수용체 기이다. 따라서, 하나 이상의 수용체 기가 존재해야 한다. 수용체 기는 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

[0105] 화학식 IV 및 V에 따른 분자에 있어서, 전하 전이 전이 컴포넌트가 생성 분자에서 발생하는 방식으로 선택되는 것이 특히 중요하다. 이는 DFT 또는 TDDFT 계산의 상태에 따라 결정될 수 있다. Br 또는 I는 또한, 짧은 알킬기 (C = 1 또는 2)를 통해 방향족 기본 구조에 결합될 수 있다. 분자내 스핀 궤도 결합은 또한, 화학적으로 결합된 Br 또는 I에 의해 원하는 대로 증가될 수 있다. 이 경우, 스핀 궤도 결합을 증가시키기 위한 불활성 첨가제의 양은 매우 감소되거나 또는 완전히 생략 (dispensed)될 수 있다.

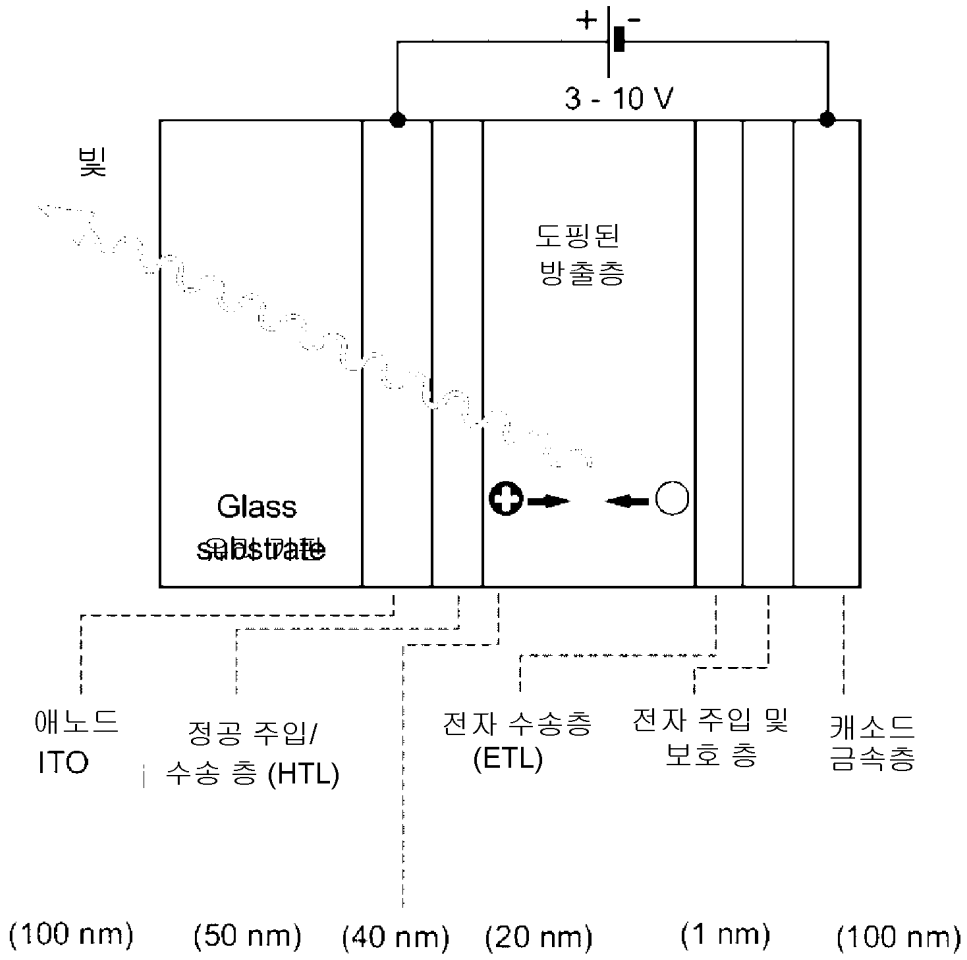
[0106] 첨가제가 유기 분자에 공유 결합된 경우, 본 발명에 따른 조성물은 단 하나의 분자에 관한 것이다. 따라서, 유기 분자에 공유 결합된 첨가제는 스핀-궤도 결합의 증가에 책임이 있다. 바람직하게는, 이러한 첨가제는 요오드 및/또는 브롬이다.

[0107] 추가의 측면에서, 본 발명은 포도당 및/또는 트레할로스를 포함하거나 또는 이로 구성되는 혼합물 (조성물)의, 광전자 소자에서 본원에서 기술되는 유형에 따라 조성물과 함께 매트릭스로서의 용도에 관한 것이다. 포도당 : 트레할로스의 비율은 5:1 내지 1:5일 수 있다. 1:1의 비율이 바람직하다.

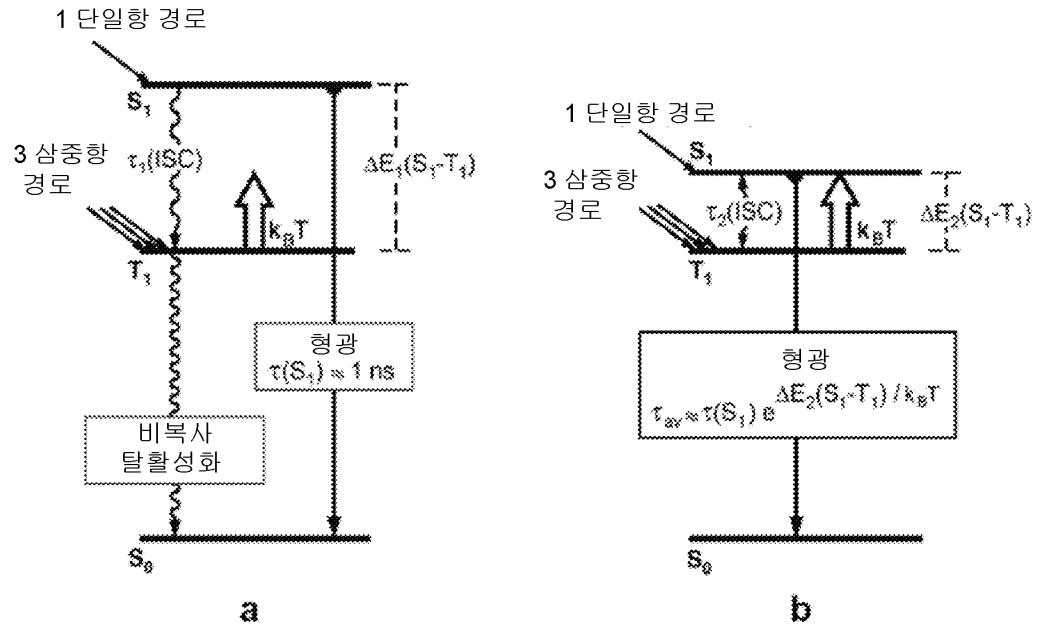
[0108] 도 3 내지 13에서, 구체적인 실시예 뿐만 아니라 시간-적분 및 시간-분해의 스펙트럼 및 붕괴 곡선이 하나의 예에 대한 계산된 HOMO 및 LUMO 윤곽 곡선과 함께 도시되어 있다.

## 도면

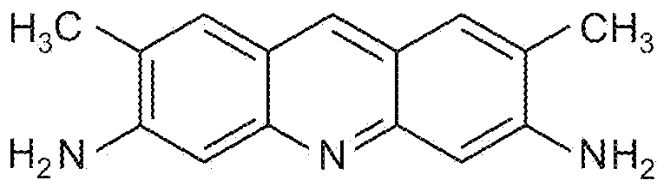
### 도면1


+
-
3 - 10 V
빛
도핑된
방출층
Glass
substrate
애노드
ITO
정공 주입/
수송 층 (HTL)
전자 수송층
(ETL)
전자 주입 및
보호 층
캐소드
금속층
(100 nm)
(50 nm)
(40 nm)
(20 nm)
(1 nm)
(100 nm)

### 도면2

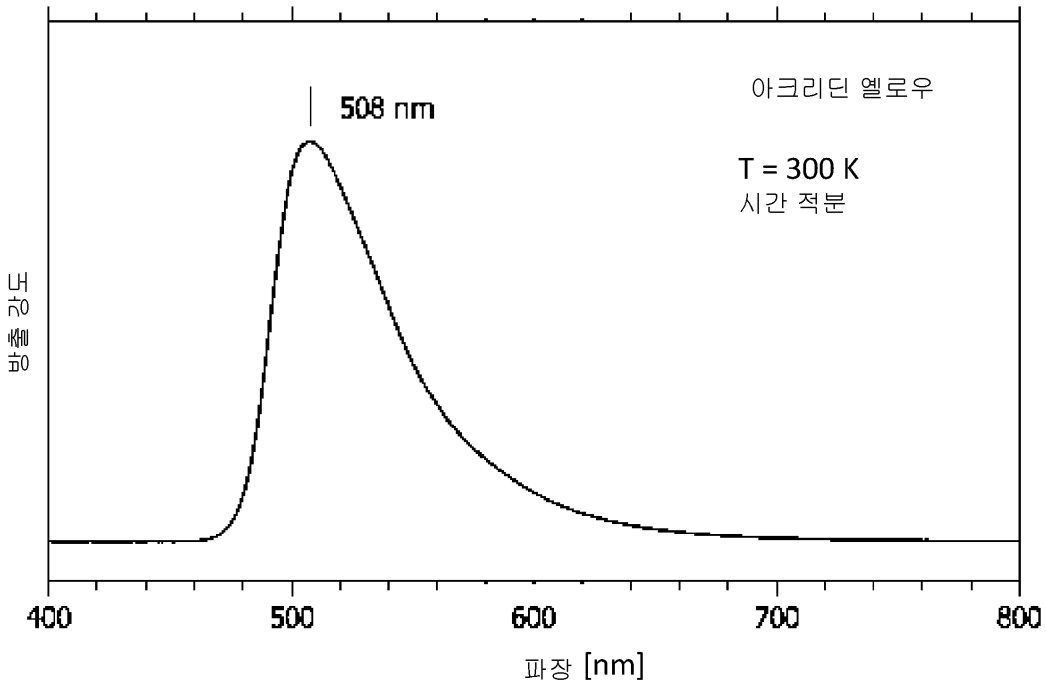

1 단일항 경로
3 삼중항
경로
형광
비복사
탈활성화
a
1 단일항 경로
3 삼중항
경로
형광
b

도면3

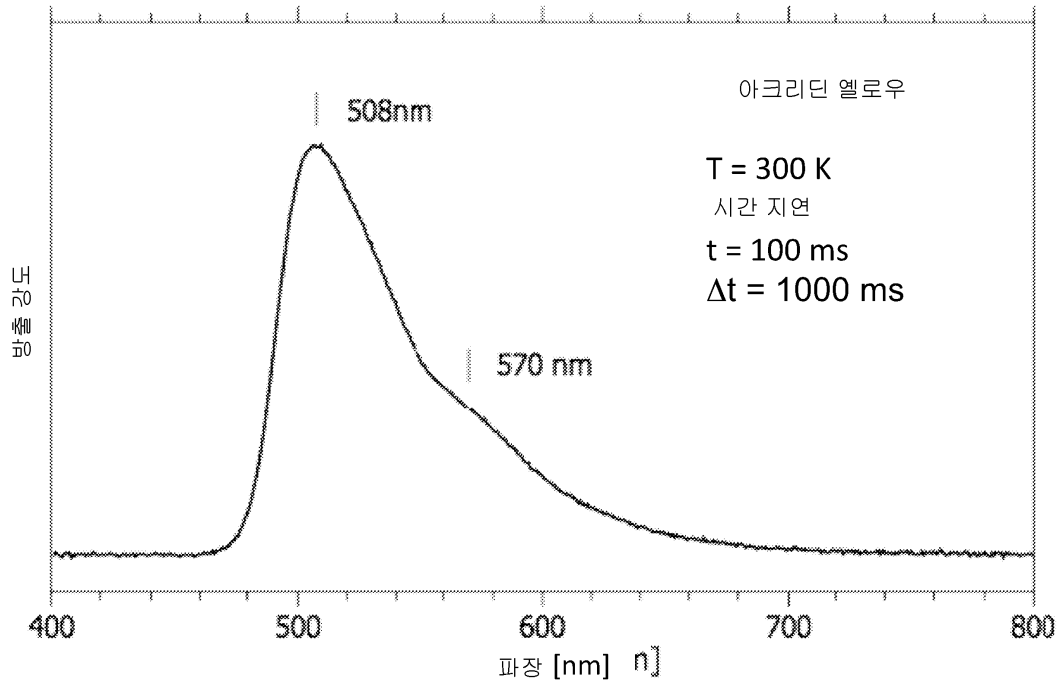



아크리딘 옐로우

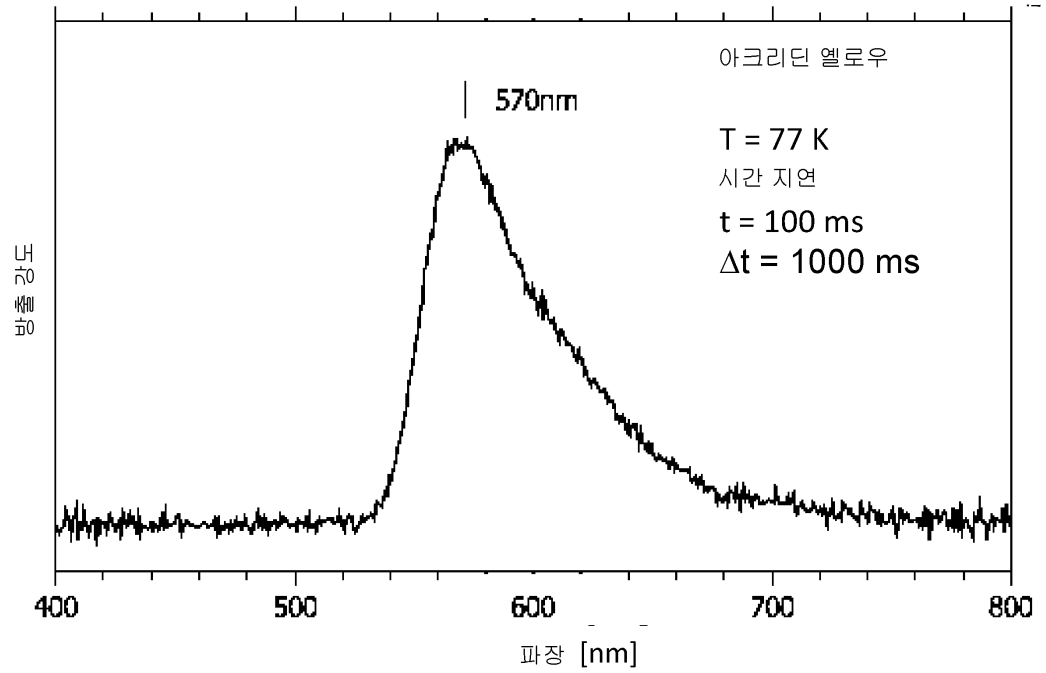
도면4



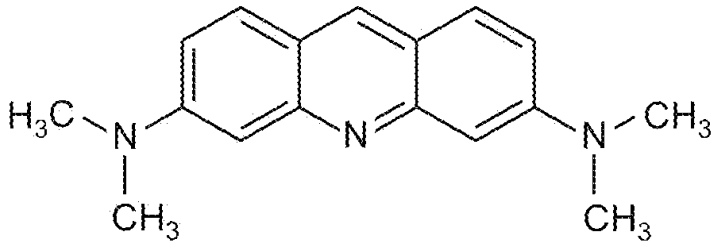
도면5


508nm
570 nm
아크리딘 옐로우
T = 300 K
시간 지연
t = 100 ms
Δt = 1000 ms
방출 강도
400
500
600
700
800
파장 [nm]

도면6

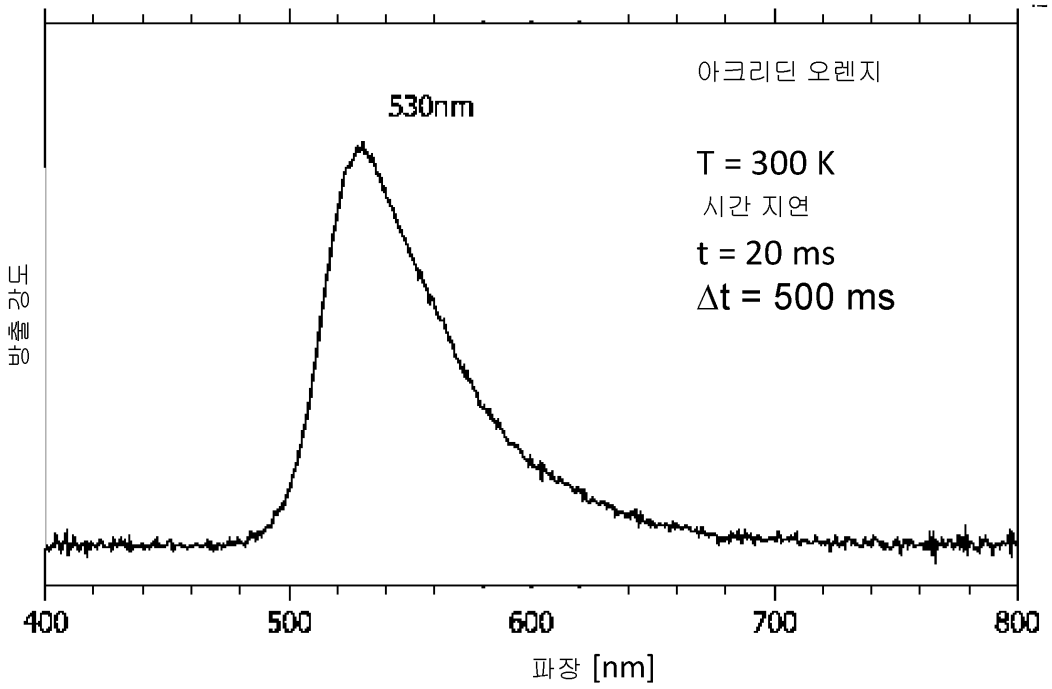

570nm
아크리딘 옐로우
T = 77 K
시간 지연
t = 100 ms
Δt = 1000 ms
방출 강도
400
500
600
700
800
파장 [nm]

도면7

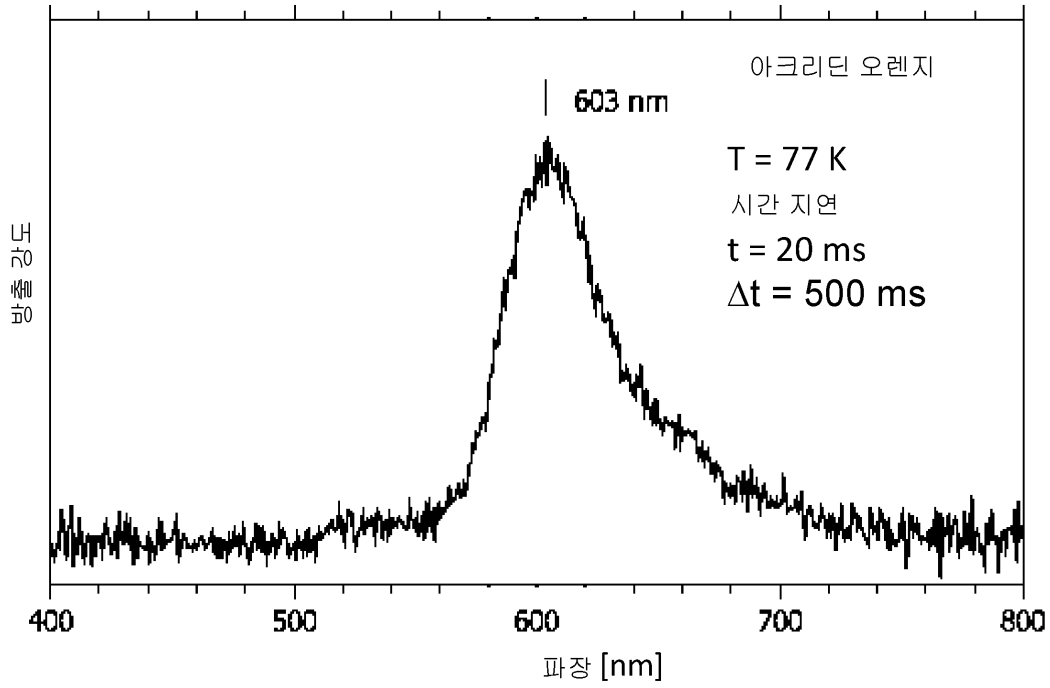



아크리딘 오렌지

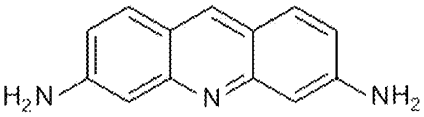
도면8



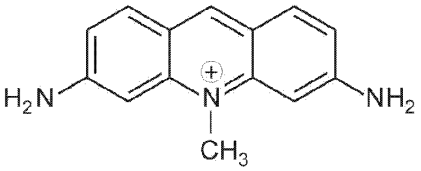
도면9

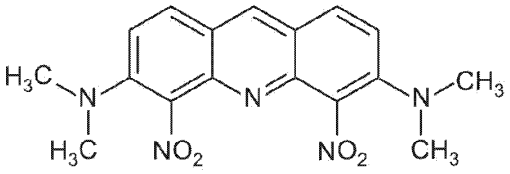

아크리딘 오렌지
603 nm
T = 77 K
시간 지연
t = 20 ms
Δt = 500 ms
발광 강도
400
500
600
700
800
파장 [nm]

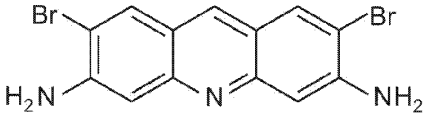
도면10

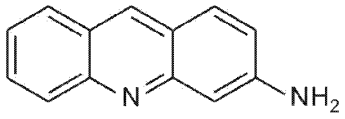


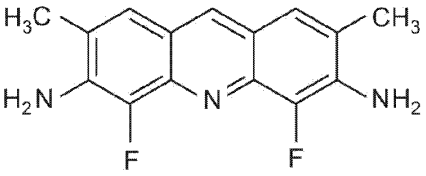
프로플라빈

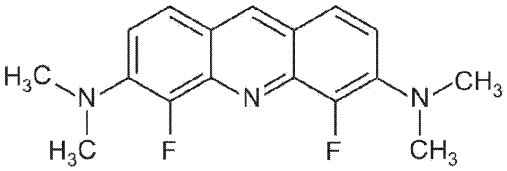


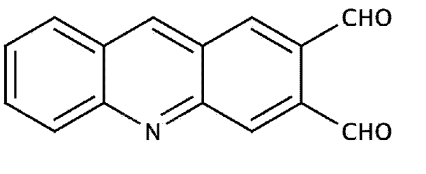


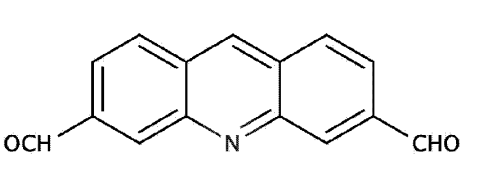




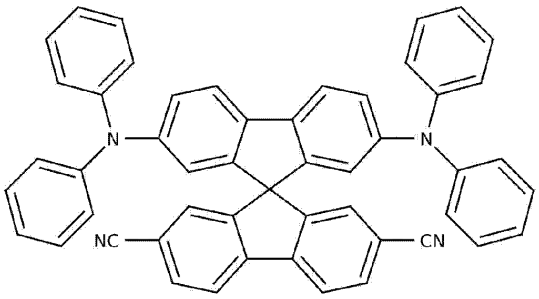


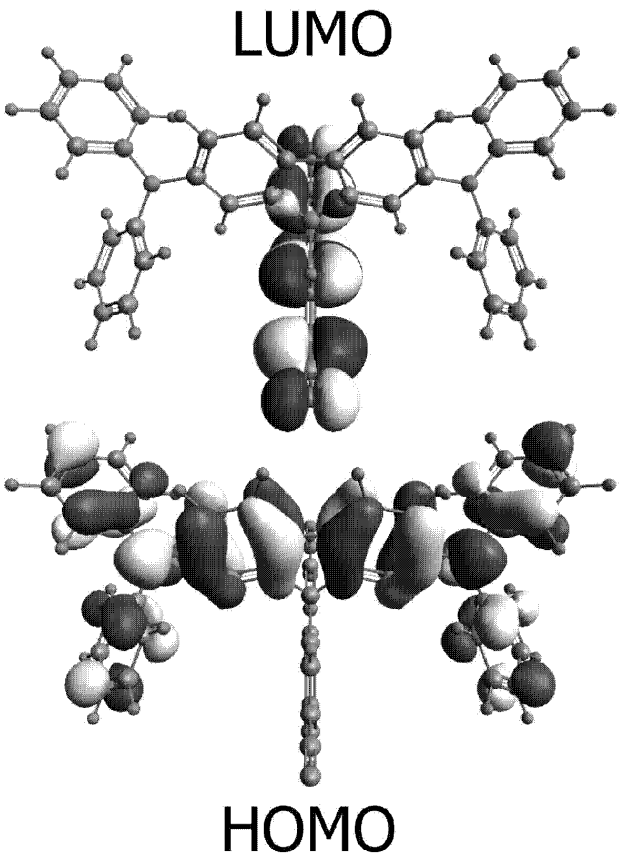




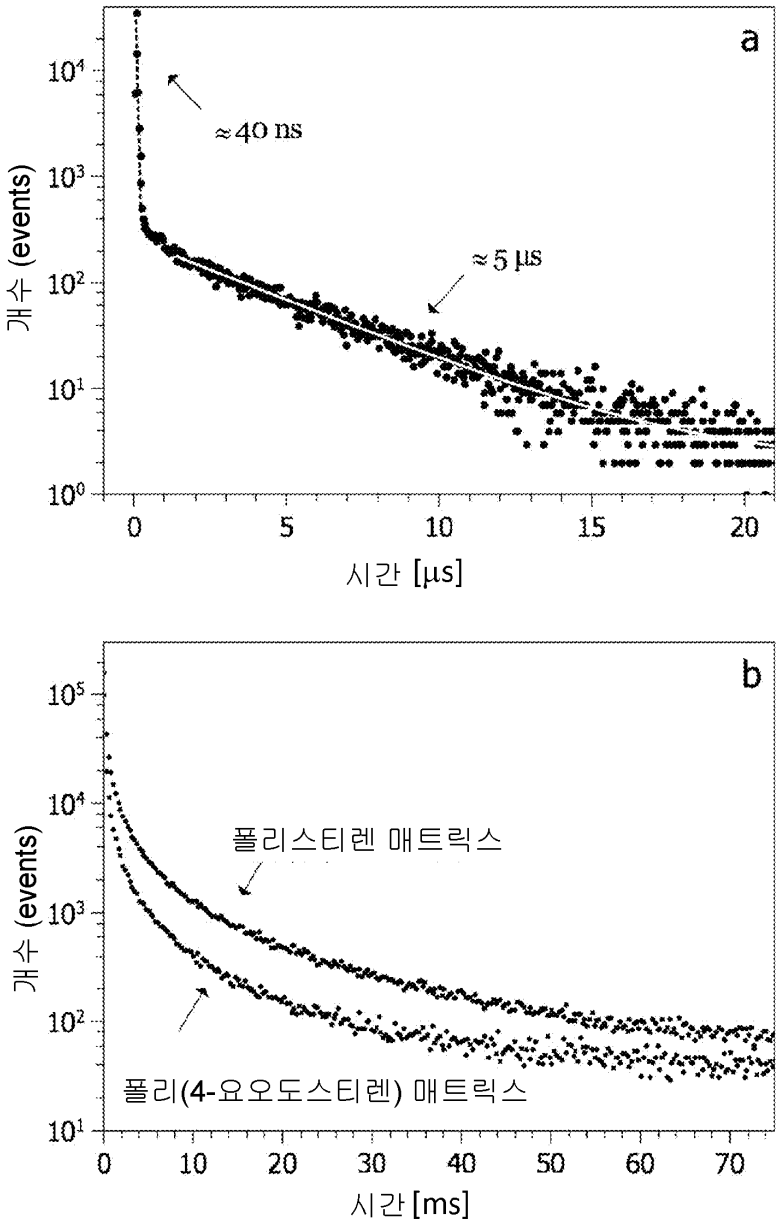


도면11



도면12


a
≈40 ns
≈5 μs
개수 (events)
시간 [μs]
b
폴리스티렌 매트릭스
폴리(4-요오도스티렌) 매트릭스
개수 (events)
시간 [ms]

도면13

