

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2023-0147480
(43) 공개일자 2023년10월23일

- | | |
|--|--|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H10K 50/00 (2023.01)
H10K 99/00 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2022.01)
H10K 50/11 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2022-0046570
(22) 출원일자 2022년04월14일
심사청구일자 2022년04월14일 | (71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이민형
울산광역시 남구 대학로55번길 29, 106호(무거동,
영남행복맨션)
(74) 대리인
남건필, 박중수, 차상윤 |
|--|--|

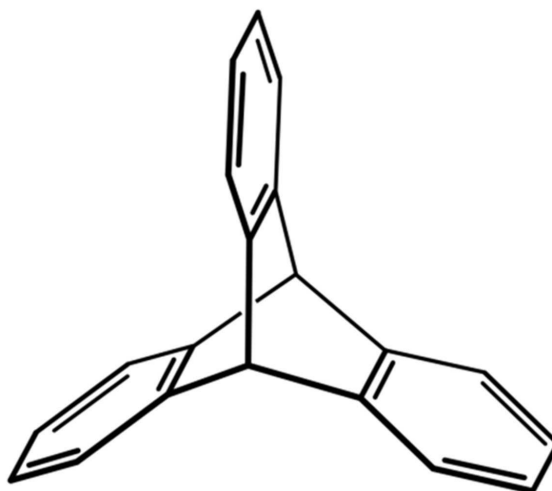
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 트립티센 구조를 포함하는 열 활성화 지연 형광 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자

(57) 요약

붕소와 질소를 포함하는 다중 공명 형광 모이어티; 및 상기 다중 공명 형광 모이어티에 접합된 트립티센기;를 포함하고, 지연 형광 특성을 갖는, 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자가 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H10K 85/631 (2023.02)

H10K 85/656 (2023.02)

C09K 2211/1011 (2013.01)

C09K 2211/1018 (2013.01)

C09K 2211/1022 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415172591

과제번호 20010484

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전자부품산업기술개발(R&D)

연구과제명 인광체 감광형 형광기술을 적용한 EQE 18% 이상의 청색유기발광소재 및 소자기술개발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 엘티소재

연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711137695

과제번호 2021R1A4A1027480

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 집단연구지원(R&D)

연구과제명 보론 기반 광화학소재 연구실

기 여 율 1/2

과제수행기관명 울산대학교

연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

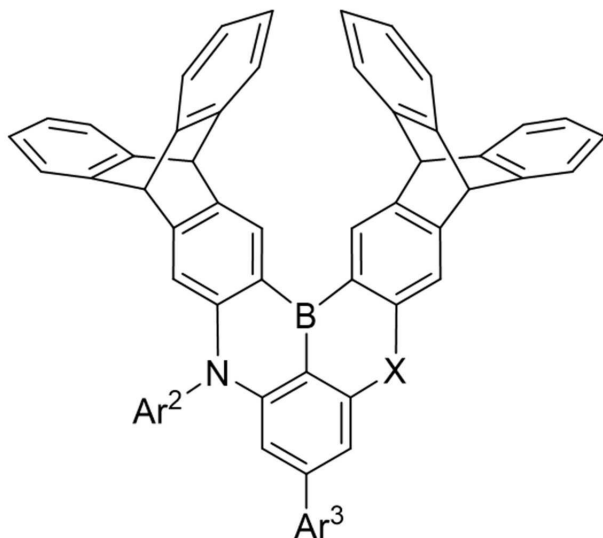
청구항 1

붕소와 질소를 포함하는 다중 공명 형광 모이어티; 및
상기 다중 공명 형광 모이어티에 접합된 트립티센기;를 포함하고,
자연 형광 특성을 갖는,
유기 발광 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 유기 발광 화합물은 하기 화학식 1의 분자 구조를 갖는,
유기 발광 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

X는, 산소, 황, 및 질소-Ar¹ 중에서 선택된 어느 하나이고,

Ar¹ 및 Ar²는, 각각 서로 독립적으로, 트립티센, 탄소수 6 내지 18인 아릴, 및 알킬아릴 중에서 선택된 어느 하나이고,

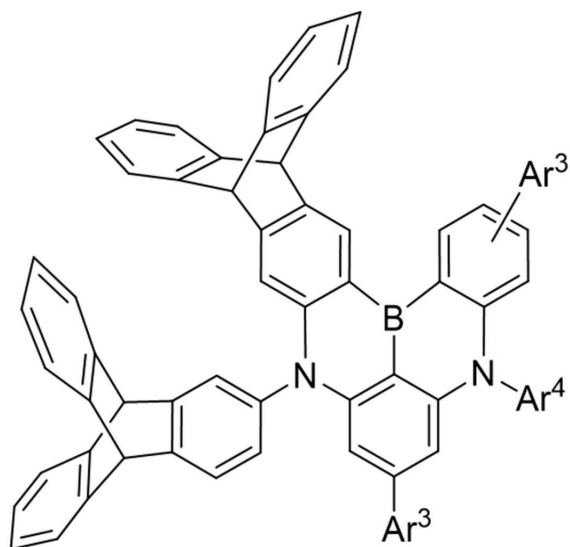
Ar³은, 탄소수 6 내지 24인 아릴, 알킬아릴, 디아릴아민, 및 알킬카르바졸 중에서 선택된 어느 하나이다.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 유기 발광 화합물은 하기 화학식 2의 분자 구조를 갖는,

유기 발광 화합물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에 있어서,

Ar³은, 탄소수 6 내지 24인 아릴, 알킬아릴, 디아릴아민, 및 알킬카르바졸 중에서 선택된 어느 하나이고,

Ar⁴는, 탄소수 6 내지 18인 아릴, 및 알킬아릴 중에서 선택된 어느 하나이다.

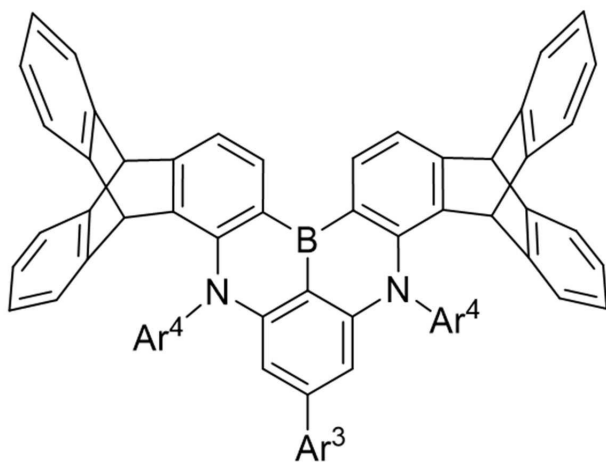
청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기 발광 화합물은 하기 화학식 3의 분자 구조를 갖는,

유기 발광 화합물:

[화학식 3]



상기 화학식 3에 있어서,

Ar³은, 탄소수 6 내지 24인 아릴, 알킬아릴, 디아릴아민, 및 알킬카르바졸 중에서 선택된 어느 하나이고,

Ar^4 는, 탄소수 6 내지 18인 아릴, 및 알킬아릴 중에서 선택된 어느 하나이다.

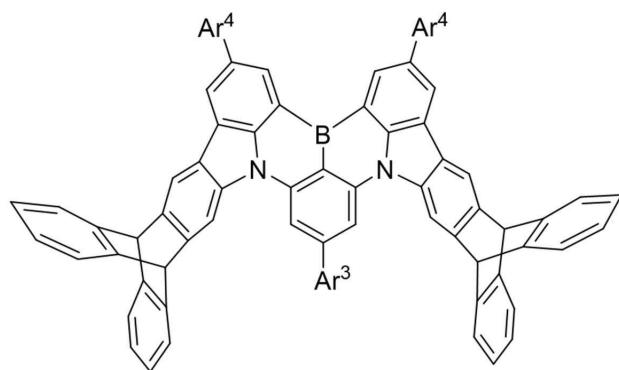
청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기 발광 화합물은 하기 화학식 4의 분자 구조를 갖는,

유기 발광 화합물:

[화학식 4]



상기 화학식 4에 있어서,

Ar^3 은, 탄소수 6 내지 24인 아릴, 알킬아릴, 디아릴아민, 및 알킬카르바졸 중에서 선택된 어느 하나이고,

Ar^4 는, 탄소수 6 내지 18인 아릴, 및 알킬아릴 중에서 선택된 어느 하나이다.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 유기 발광 화합물은, 청색광을 발생시키는,

유기 발광 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 유기 발광 화합물은, 중심파장이 420nm 내지 480nm의 파장 범위 내에 존재하는 광을 발광하는,

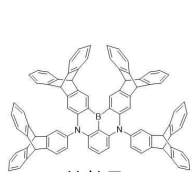
유기 발광 화합물.

청구항 8

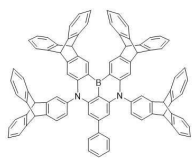
제1항에 있어서,

상기 유기 발광 화합물은, 하기 화합물 1 내지 24 중에서 선택되는 어느 하나를 포함하는,

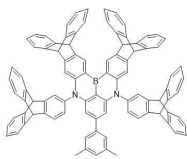
유기 발광 화합물:



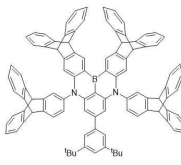
[화합물 1]



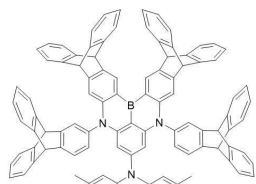
[화합물 2]



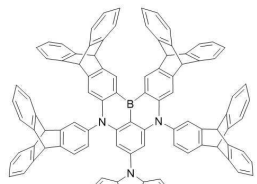
[화합물 3]



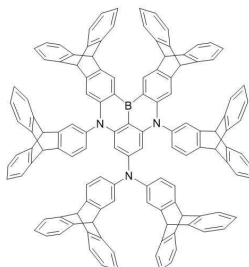
[화합물 4]



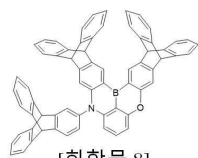
[화합물 5]



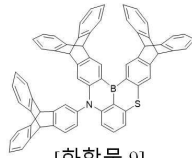
[화합물 6]



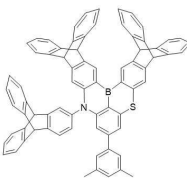
[화합물 7]



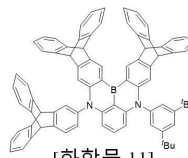
[화합물 8]



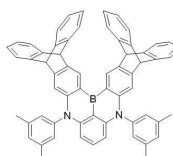
[화합물 9]



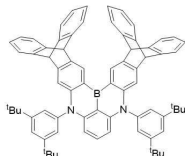
[화합물 10]



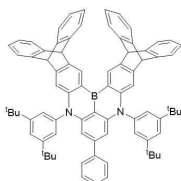
[화합물 11]



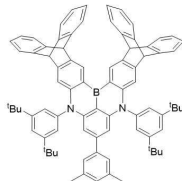
[화합물 12]



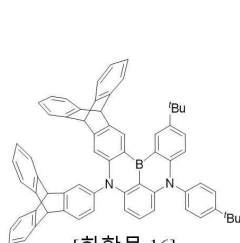
[화합물 13]



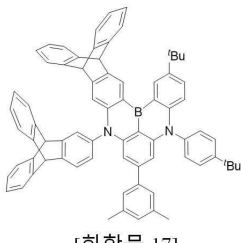
[화합물 14]



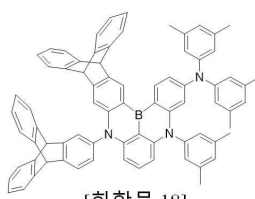
[화합물 15]



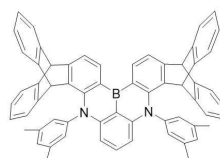
[화합물 16]



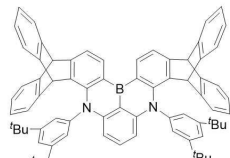
[화합물 17]



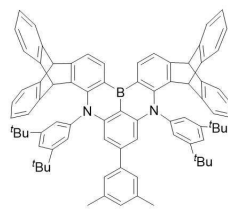
[화합물 18]



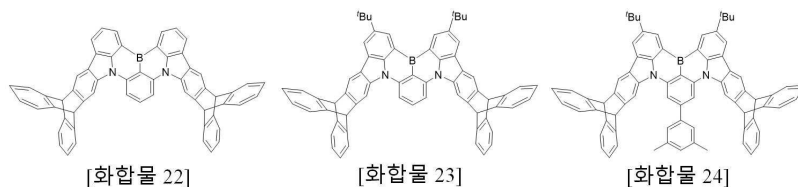
[화합물 19]



[화합물 20]



[화합물 21]

**청구항 9**

제1전극;

제2전극; 및

상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 배치되는 발광층(EML, emission material layer);을 포함하고,

상기 발광층은, 제1항 내지 제8항 중 선택된 어느 한 항의 유기 발광 화합물을 포함하여 지연 형광을 발생시키는,

유기 발광 소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 발광층은 호스트(host) 물질 및 도펀트(dopant) 물질을 포함하고,

상기 도펀트 물질은 제1항 내지 제8항 중 선택된 어느 한 항의 유기 발광 화합물을 포함하는,

유기 발광 소자.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 발광층은 호스트(host) 물질, 센서타이저(sensitizer) 물질 및 도펀트(dopant) 물질을 포함하여 초형광(hyperfluorescence) 발광 특성을 갖고,

상기 도펀트 물질은 제1항 내지 제8항 중 선택된 어느 한 항의 유기 발광 화합물을 포함하는,

유기 발광 소자.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 센서타이저 물질은 열 활성화 지연 형광(TADF) 물질 및 백금(Pt) 함유 인광 물질 중 어느 하나를 포함하고,

유기 발광 소자.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 센서타이저 물질은 열 활성화 지연 형광(TADF, Thermally Activated Delayed Fluorescence) 물질 및 백금

(Pt) 함유 인광 물질을 포함하는,
유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 트립티센 구조를 포함하는 열 활성화 지연 형광 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 열 활성화 지연 형광(TADF, Thermally Activated Delayed Fluorescence)을 나타내는 유기 발광 화합물은, 역계간 교차(RISC, Reverse Intersystem Crossing)를 통해 삼중항(T1)에서 단일항(S1)으로 여기자(exciton)의 역계간 교차가 용이하게 일어날 수 있도록 하는 물질이며, 이와 같은 성질 때문에 차세대 유기발광다이오드(OLED)의 효율적인 발광체로서 많은 관심을 받고 있다.

[0004] 이러한 TADF 유기 발광 화합물을 포함하는 OLED 소자를 안정적으로 구축하기 위해서는, 고리 구조의 붕소 수용체를 포함하는 유기 발광 화합물이 보편적으로 사용된다. 붕소 및 질소 원자에 기반한 다중 공명 지연 형광 소재는 효과적인 전자적 공명을 위하여, 상기 형광 소재 내 형광 모이어티의 구조가 필연적으로 평면 형태를 갖게 된다. 상기와 같은 형광 모이어티는 유기전계 발광 소자의 효율을 향상시키지만, 평면 형태에 의해 형광 모이어티와 형광 모이어티 간, 또는 호스트와 형광 모이어티 간의 전자적 상호작용이 크게 발생하게 된다. 상기와 같은 문제점에 의해, 종래의 다중 공명 지연 형광 소재는 저농도의 도핑으로만 사용될 수 있었으며, 분자 간의 인접한 거리로 인해, 근거리 에너지 전달 과정인 텍스터 에너지 전이(Dexter energy transfer)가 현저하게 발생하게 된다. 상기 텍스터 에너지 전이는 삼중항 여기상태 간의 발광 소멸 과정이므로, 고휘도의 청색 소자에서 급격한 효율 저하 및 소자 안정성 저하의 원인이 된다.

[0005] 따라서, 이와 같은 문제를 해결하기 위한, 신규한 구조의 열 활성화 지연 형광 유기 발광 화합물의 개발에 대한 필요성이 여전히 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은, 트립티센 구조를 포함하여 입체적으로 차폐된 열 활성화 지연 형광 유기 발광 화합물을 제공하는 것이다.

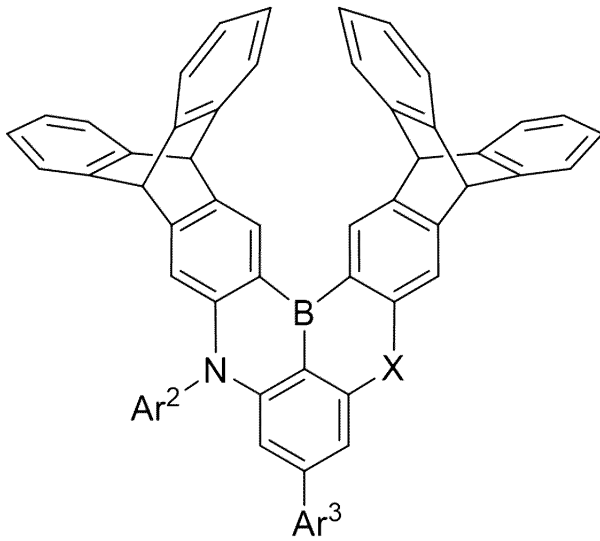
[0007] 본 발명의 다른 목적은, 상기 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 일 측면으로서, 본 발명은, 붕소와 질소를 포함하는 다중 공명 형광 모이어티; 및 상기 다중 공명 형광 모이어티에 접합된 트립티센기;를 포함하고, 지연 형광 특성을 갖는, 유기 발광 화합물을 제공한다.

[0010] 일 구현예에 있어서, 상기 유기 발광 화합물은 하기 화학식 1의 분자 구조를 갖는 것을 특징으로 한다:

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] 상기 화학식 1에 있어서,

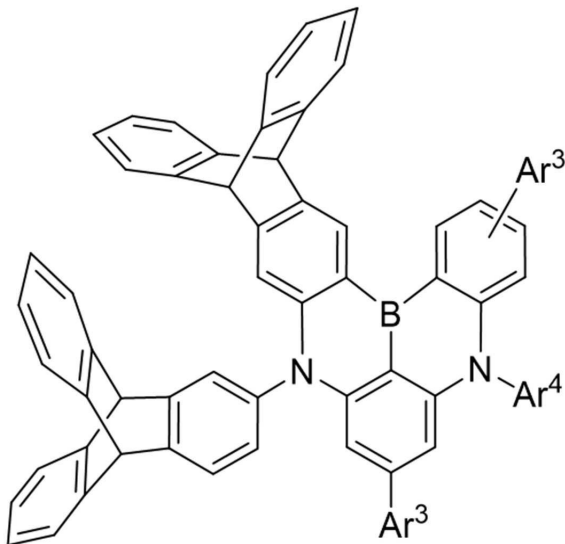
[0014] X는, 산소, 황, 및 질소-Ar¹ 중에서 선택된 어느 하나이고,

[0015] Ar¹ 및 Ar²는, 각각 서로 독립적으로, 트립티센, 탄소수 6 내지 18인 아릴, 및 알킬아릴 중에서 선택된 어느 하나이고,

[0016] Ar³은, 탄소수 6 내지 24인 아릴, 알킬아릴, 디아릴아민, 및 알킬카르바졸 중에서 선택된 어느 하나이다.

[0017] 일 구현예에 있어서, 상기 유기 발광 화합물은 하기 화학식 2의 분자 구조를 갖는 것을 특징으로 한다:

[0018] [화학식 2]



[0019]

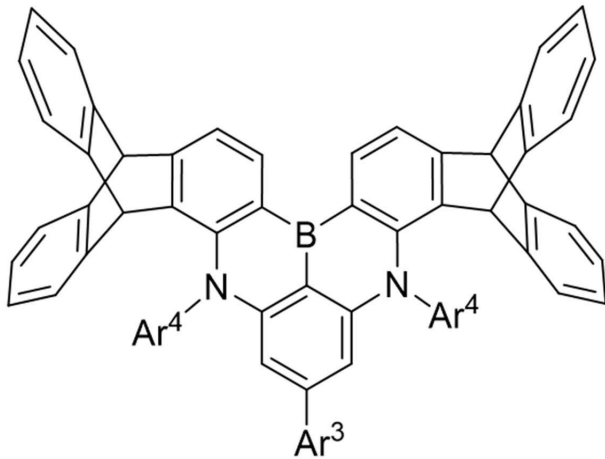
[0020] 상기 화학식 2에 있어서,

[0021] Ar³은, 탄소수 6 내지 24인 아릴, 알킬아릴, 디아릴아민, 및 알킬카르바졸 중에서 선택된 어느 하나이고,

[0022] Ar⁴는, 탄소수 6 내지 18인 아릴, 및 알킬아릴 중에서 선택된 어느 하나이다.

[0023] 일 구현예에 있어서, 상기 유기 발광 화합물은 하기 화학식 3의 분자 구조를 갖는 것을 특징으로 한다:

[0024] [화학식 3]



[0025]

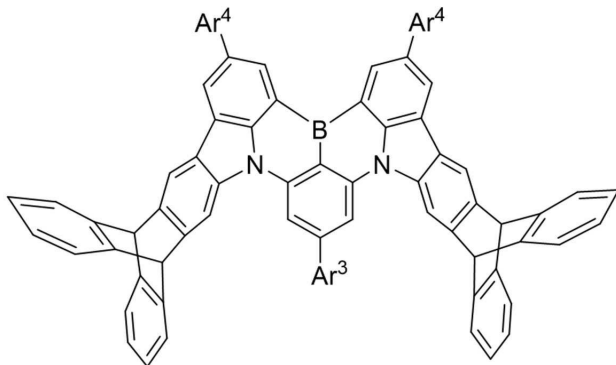
[0026] 상기 화학식 3에 있어서,

[0027] Ar^3 은, 탄소수 6 내지 24인 아릴, 알킬아릴, 디아릴아민, 및 알킬카르바졸 중에서 선택된 어느 하나이고,

[0028] Ar^4 는, 탄소수 6 내지 18인 아릴, 및 알킬아릴 중에서 선택된 어느 하나이다.

[0029] 일 구현예에 있어서, 상기 유기 발광 화합물은 하기 화학식 4의 분자 구조를 갖는 것을 특징으로 한다:

[0030] [화학식 4]



[0031]

[0032] 상기 화학식 4에 있어서,

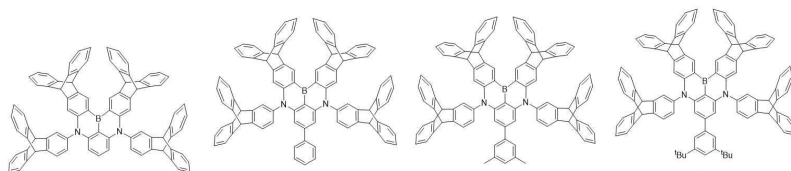
[0033] Ar^3 은, 탄소수 6 내지 24인 아릴, 알킬아릴, 디아릴아민, 및 알킬카르바졸 중에서 선택된 어느 하나이고,

[0034] Ar^4 는, 탄소수 6 내지 18인 아릴, 및 알킬아릴 중에서 선택된 어느 하나이다.

[0035] 일 구현예에 있어서, 상기 유기 발광 화합물은, 청색광을 발생시키는 지연 형광 특성을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0036] 일 구현예에 있어서, 상기 유기 발광 화합물은, 중심파장이 420nm 내지 480nm의 파장 범위 내에 존재하는 광을 발광하는 것을 특징으로 한다.

[0037] 일 구현예에 있어서, 상기 유기 발광 화합물은, 하기 화합물 1 내지 24 중에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 한다:

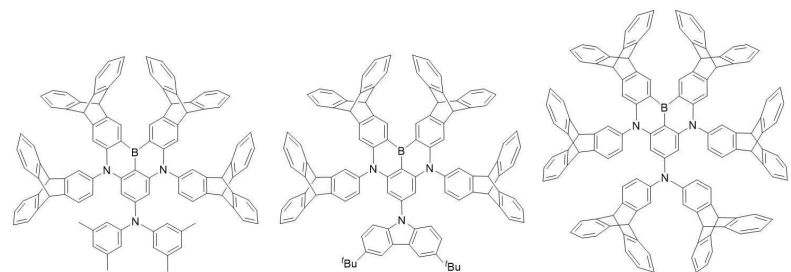


[화합물 1]

[화합물 2]

[화합물 3]

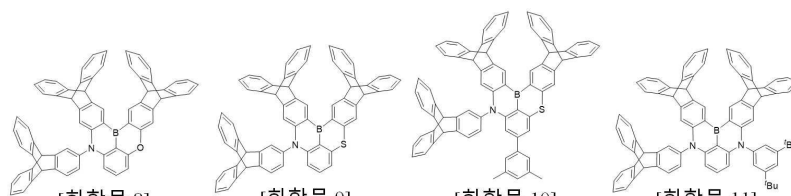
[화합물 4]



[화합물 5]

[화합물 6]

[화합물 7]

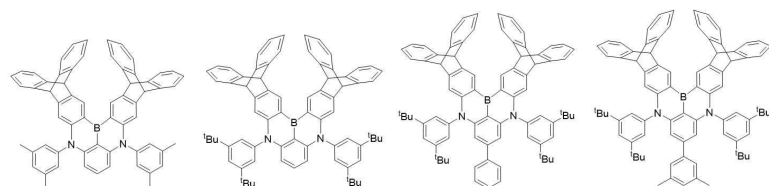


[화합물 8]

[화합물 9]

[화합물 10]

[화합물 11]

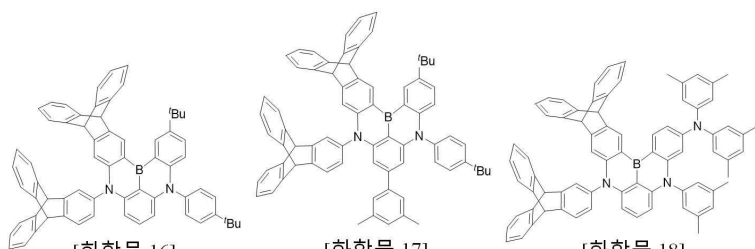


[화합물 12]

[화합물 13]

[화합물 14]

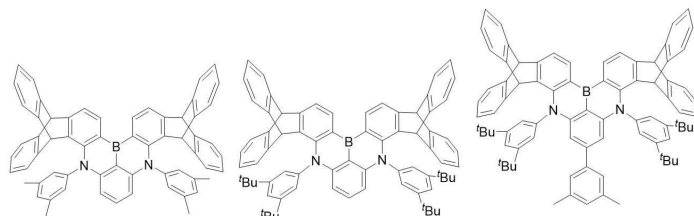
[화합물 15]



[화합물 16]

[화합물 17]

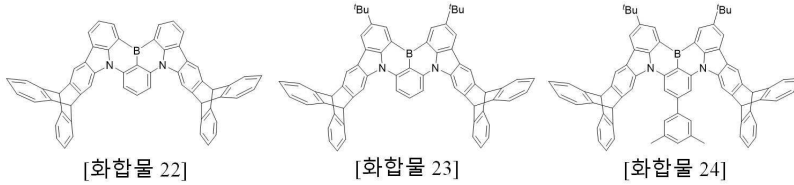
[화합물 18]



[화합물 19]

[화합물 20]

[화합물 21]



[0044]

[0045]

일 측면으로서, 본 발명은, 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 배치되는 발광층(EML, emission material layer);을 포함하고, 상기 발광층은, 상기의 유기 발광 화합물 중 선택된 어느 한 화합물을 포함하여 지연 형광을 발생시키는, 유기 발광 소자를 제공한다.

[0046]

일 구현예에 있어서, 상기 발광층은 호스트(host) 물질 및 도펀트(dopant) 물질을 포함하고, 상기 도펀트 물질은 상기의 유기 발광 화합물을 포함하고, 지연 형광 특성을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0047]

일 구현예에 있어서, 상기 발광층은 호스트(host) 물질, 센서타이저(sensitizer) 물질 및 도펀트(dopant) 물질을 포함하여 초형광(hyperfluorescence) 발광 특성을 갖고, 상기 도펀트 물질은 상기의 유기 발광 화합물 중 어느 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0048]

일 구현예에 있어서, 상기 센서타이저 물질은 열 활성화 지연 형광(TADF, Thermally Activated Delayed Fluorescence) 물질 및 백금(Pt) 함유 인광 물질 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0049]

상기 센서타이저 물질은 열 활성화 지연 형광(TADF, Thermally Activated Delayed Fluorescence) 물질 및 백금(Pt) 함유 인광 물질을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0051]

본 발명의 유기 발광 화합물은, 평면 구조의 다중 공명 형광 모이어티를 트립티센 구조를 통해 입체적으로 차폐하여, 유기 발광 소자의 효율 및 안정성을 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0053]

도 1은 트립티센기의 구조를 도시하는 도면이다.

도 2는 톨루엔 내 본 발명의 화합물 1, 2, 7, 8, 13, 15, 18 및 20의 UV/vis 흡수 및 PL 스펙트럼 그래프를 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0054]

이하, 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0055]

제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

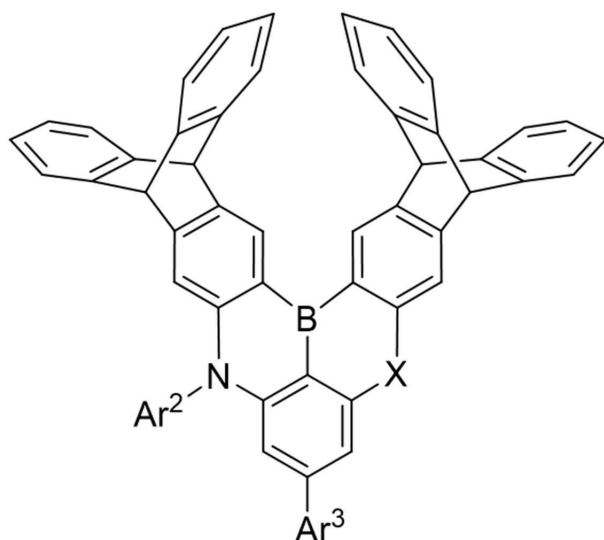
[0056]

명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 또는 "함유"한다고 할 때, 이는 특별히 달리 정의되지 않는 한, 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0057]

다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있으며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

- [0058] 이하, 본 발명이 개시하는 유기 발광 화합물을, 본 발명의 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다.
- [0060] 본 발명은, 붕소와 질소를 포함하는 다중 공명 형광 모이어티; 및 상기 다중 공명 형광 모이어티에 접합된 트립티센기;를 포함하고, 지연 형광 특성을 갖는, 유기 발광 화합물을 제공한다. 상기 트립티센기는 2 이상의 결합을 통해 상기 다중 공명 형광 모이어티에 직접 결합되어, 견고한 3차원 분자 구조를 형성할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 다중 공명 형광 모이어티는, 붕소 및 질소를 포함할 수 있고, 바람직하게는 붕소 중심을 가질 수 있고, 평면 구조를 가질 수 있다.
- [0062] 상기 다중 공명 구조는, 매우 좁은 발광 반치폭을 갖는 특성을 나타내며, 따라서, 상기과 같은 특성에 의해 우수한 색 순도를 나타낼 수 있다.
- [0063] 상기 유기 발광 화합물은, 청색광을 발생시키는 지연 형광 특성을 가질 수 있고, 바람직하게는, 중심파장이 420nm 내지 480nm의 파장 범위 내에 존재하는 광을 발광할 수 있고, 더욱 바람직하게는, 중심파장이 435nm 내지 475nm의 파장 범위 내에 존재하는 광을 발광할 수 있다.
- [0064] 본 발명의 다중 공명 형광 모이어티에는 트립티센(triptycene)기가 접합(fused)될 수 있고, 바람직하게는, 본 발명의 모이어티와 트립티센기가 직접 접합(fused)될 수 있다.
- [0065] 도 1은 트립티센기의 구조를 도시하는 도면이다.
- [0066] 일반적으로, 유기 발광 화합물에 있어서, 발광 물질의 들뜬 상태가 비발산성 감쇠 과정에 참여하는 것이 최소화되어야 한다. 종래의 다중 공명 형광 발광체는 평면 구조에서 야기되는 현저한 전자적 상호작용으로 인해 텍스터 에너지 전이(Dexter energy transfer)나 삼중항-삼중항 소멸과 같은 비발산성 반응이 현저하게 유도되어, 안정적인 청색 소자 구현이 어려운 문제점이 있다.
- [0067] 상기 트립티센기는 입체적이며 견고한 구조를 갖고 있으며, 평면 구조를 갖는 본 발명의 모이어티와 직접 접합되어, 본 발명의 유기 발광 화합물을 입체적으로 차폐시켜, 본 발명의 유기 발광 화합물에 입체적인 특성을 부여할 수 있다. 본 발명의 유기 발광 화합물이 입체적으로 차폐된 구조를 갖게 되어 입체적 보호 효과가 증대될 수 있다. 따라서, 상기 유기 발광 화합물의 형광 모이어티와 형광 모이어티 사이의, 또는 주변 호스트와 형광 모이어티 사이의 전자적 상호작용을 줄일 수 있다. 상기 전자적 상호작용의 감소로 인하여, 장거리 에너지 전달 과정인 포스터 에너지 전이(Forster energy transfer)는 유지하면서, 텍스터 에너지 전이(Dexter energy transfer)는 최소화시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 유기 화합물의 높은 효율 안정성을 유도할 수 있다.
- [0068] 상기 유기 발광 화합물은 화학식 1 내지 4의 주요한 형태로 형성될 수 있는데, 이는 하기에 화학식과 함께 기술되어 있다.
- [0069] 상기 유기 발광 화합물은 하기 화학식 1의 분자 구조를 가질 수 있다:
- [0070] [화학식 1]



[0071]

[0072] 상기 화학식 1에 있어서,

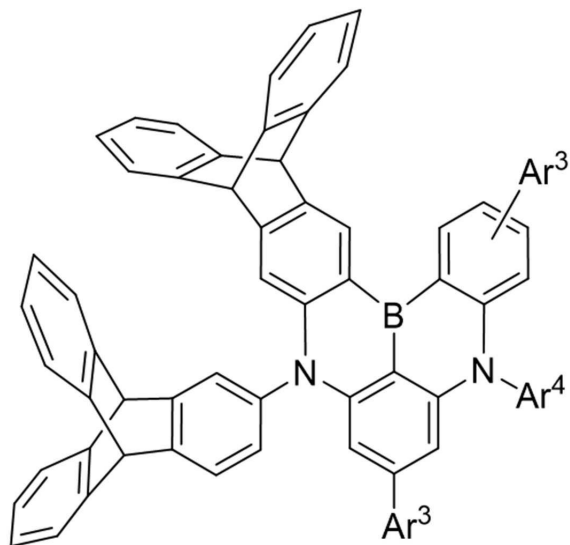
[0073] X는, 산소, 황, 및 질소-Ar¹ 중에서 선택된 어느 하나일 수 있고,

[0074] Ar¹ 및 Ar²는, 각각 서로 독립적으로, 트립티센, 탄소수 6 내지 18인 아릴, 및 알킬아릴 중에서 선택된 어느 하나일 수 있고,

[0075] Ar³은, 탄소수 6 내지 24인 아릴, 알킬아릴, 디아릴아민, 및 알킬카르바졸 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0076] 또한, 상기 유기 발광 화합물은 하기 화학식 2의 분자 구조를 가질 수 있다:

[0077] [화학식 2]



[0078]

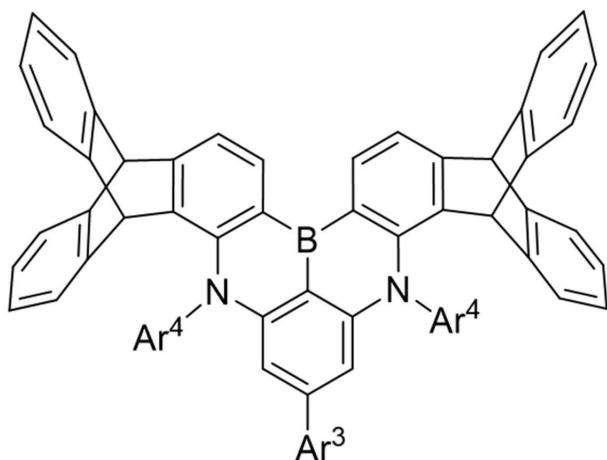
[0079] 상기 화학식 2에 있어서,

[0080] Ar³은, 탄소수 6 내지 24인 아릴, 알킬아릴, 디아릴아민, 및 알킬카르바졸 중에서 선택된 어느 하나일 수 있고,

[0081] Ar⁴는, 탄소수 6 내지 18인 아릴, 및 알킬아릴 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0082] 추가로, 상기 유기 발광 화합물은 하기 화학식 3의 분자 구조를 가질 수 있다:

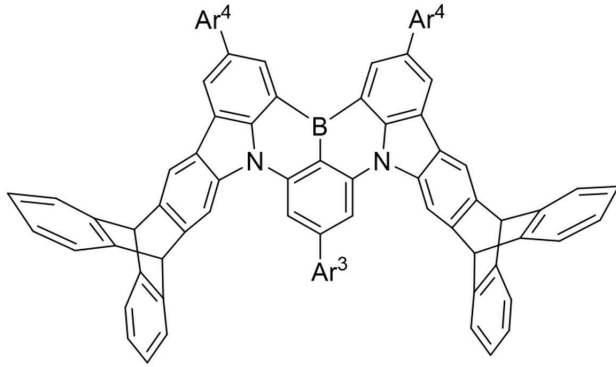
[0083] [화학식 3]



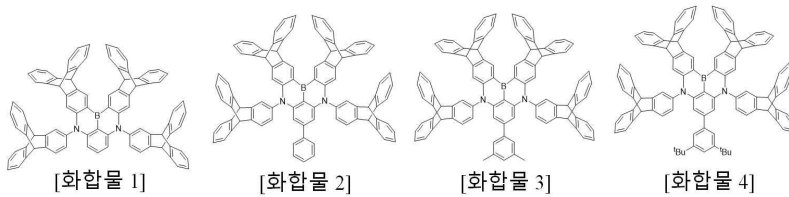
[0084]

[0085] 상기 화학식 3에 있어서,

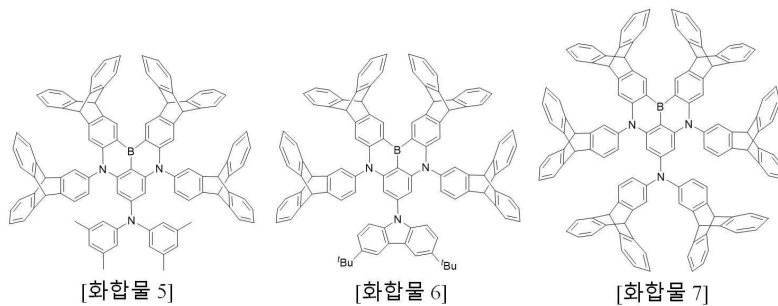
- [0086] Ar^3 은, 탄소수 6 내지 24인 아릴, 알킬아릴, 디아릴아민, 및 알킬카르바졸 중에서 선택된 어느 하나일 수 있고,
- [0087] Ar^4 는, 탄소수 6 내지 18인 아릴, 및 알킬아릴 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0088] 마지막으로, 상기 유기 발광 화합물은 하기 화학식 4의 분자 구조를 가질 수 있다:
- [0089] [화학식 4]



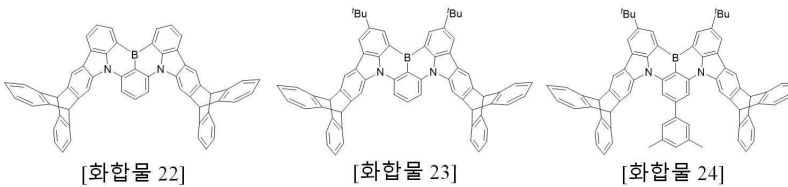
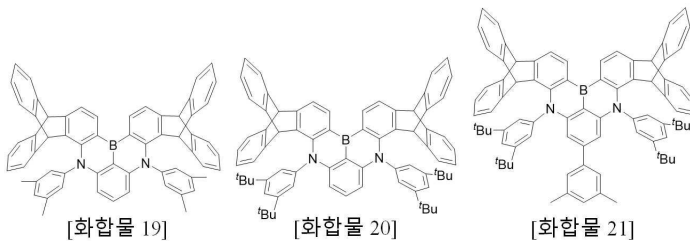
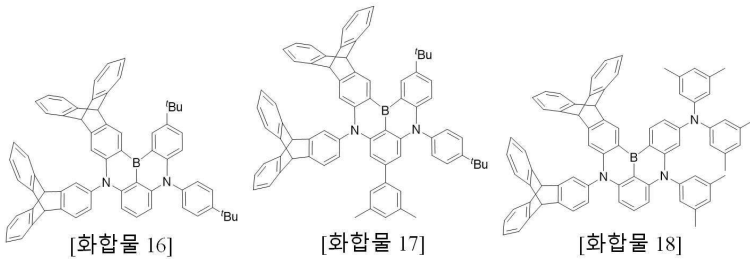
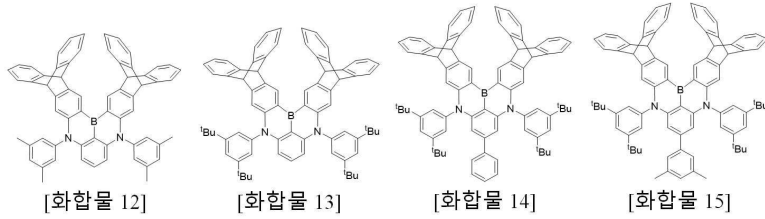
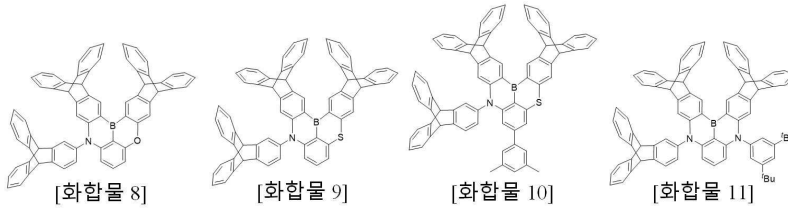
- [0090]
- [0091] 상기 화학식 4에 있어서,
- [0092] Ar^3 은, 탄소수 6 내지 24인 아릴, 알킬아릴, 디아릴아민, 및 알킬카르바졸 중에서 선택된 어느 하나일 수 있고,
- [0093] Ar^4 는, 탄소수 6 내지 18인 아릴, 및 알킬아릴 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0094] 본 발명의 유기 발광 화합물은 상기 화학식 1 내지 4를 기반으로 하여, 다음과 같은 형태의 실시예로 존재할 수 있다.
- [0095] 상기 유기 발광 화합물은, 하기 화합물 1 내지 24 중에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있고, 이때, 본 발명의 유기 발광 화합물은, 화합물 1 내지 15는 상기 화학식 1 계열의 유기 발광 화합물의 형태일 수 있고, 화합물 16 내지 18은 상기 화학식 2 계열의 유기 발광 화합물의 형태일 수 있고, 화합물 19 내지 21은 상기 화학식 3 계열의 유기 발광 화합물의 형태일 수 있고, 화합물 22 내지 24는 상기 화학식 4 계열의 유기 발광 화합물의 형태일 수 있다:



[0096]



[0097]



본 발명의 유기 발광 화합물을 이용하는 유기 발광 소자는, 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 배치되는 발광층(EML, emission material layer);을 포함하고, 상기 발광층은, 상기의 유기 발광 화합물을 포함할 수 있고, 지연 형광 특성을 가질 수 있다.

바람직하게는, 상기 제1 전극은 양극 또는 음극 중에서 선택될 수 있고, 상기 제2 전극은 양극 또는 음극 중에서, 상기 제1 전극과 상이한 것으로 선택될 수 있다. 바람직하게는, 상기 양극과 상기 발광층 사이에 제1 전하 수송층을 추가로 포함할 수 있고, 상기 제1 전하 수송층은, 정공 수송층 및 정공 주입층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 음극과 상기 발광층 사이에 제2 전하 수송층을 추가로 포함할 수 있고, 상기 제2 전하 수송층은, 전자 수송층 및 전자 주입층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상 포함할 수 있다. 본 발명의 유기 발광 화합물과 마찬가지로, 상기 유기 발광 소자는 청색광을 발생시키는 지연 형광 특성을 가질 수 있다.

여기서, 상기 발광층은 호스트(host) 물질 및 도펀트(dopant) 물질을 포함하고, 상기 도펀트 물질은 상기의 유기 발광 화합물을 포함할 수 있고, 지연 형광 특성을 가질 수 있다. 상기 유기 발광 소자는, 호스트(host) 및 도펀트(dopant)를 포함하는 통상적인 형태의 호스트(host):도펀트(dopant) OLED 구조일 수 있다.

한편, 본 발명의 유기 발광 소자의 또다른 형태로는, 상기 발광층은 호스트(host) 물질, 센서타이저

(sensitizer) 물질 및 도펀트(dopant) 물질을 포함하여 초형광(hyperfluorescence) 발광 특성을 가질 수 있고, 상기 도펀트 물질은 상기의 유기 발광 화합물 중 어느 하나의 화합물을 포함할 수 있다.

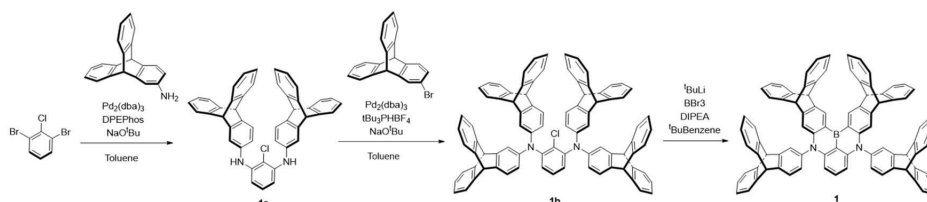
[0107] 상기 유기 발광 소자는, 통상적인 형태의 OLED 구조에 더하여, 센서타이저(sensitizer) 물질을 추가로 포함하는 호스트(host):센서타이저(sensitizer):도펀트(dopant)의 삼성분 발광층을 포함할 수 있고, 상기 센서타이저 물질은 열 활성화 지연 형광(TADF, Thermally Activated Delayed Fluorescence) 물질 및 백금(Pt) 함유 인광 물질 중 어느 하나를 포함하거나, 둘 모두를 포함할 수 있다.

[0109] 이하 본 발명의 다양한 실시예들 및 평가예들에 대해 상술한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명의 일부 실시예에 불과한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니된다.

[0111] <실시예>

[0112] 1. 유기 발광 화합물의 제조

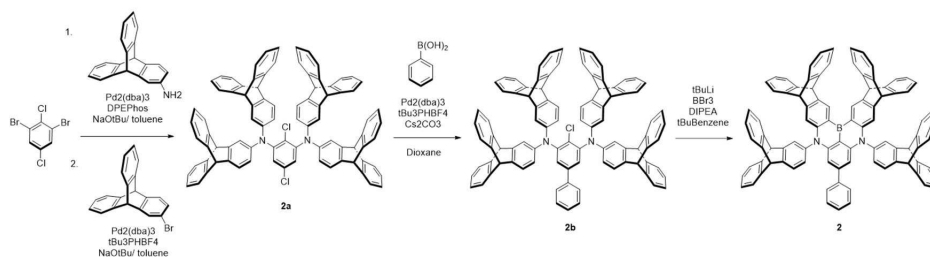
[0113] 본 발명의 유기 발광 화합물 제조 방법을, 각각의 실시예에 대하여, 하기에 구체적으로 기술하였다.



[0114]

[0115] 실시예 1: 화합물 1

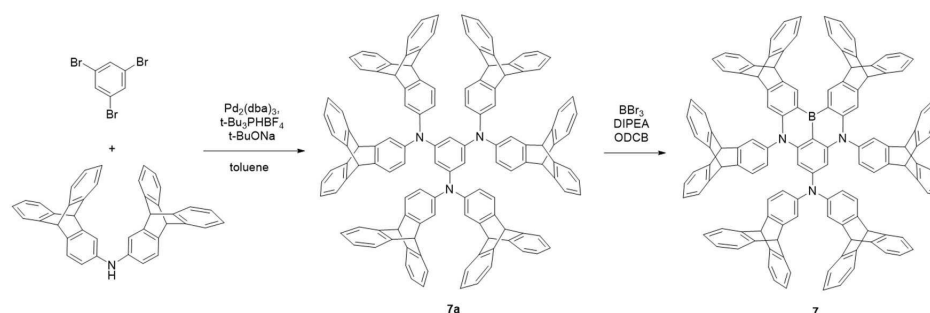
[0116] 1,3-디브로모-2-클로로벤젠(0.21g, 0.77 mmol), 2-아미노트리프티센(0.44g, 1.63 mmol), 트리스-(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(Pd₂(dba)₃, 6 mol%), DPEPhos(12 mol%) 및 *t*-BuONa(3.6 당량)의 무수 톨루엔(20mL) 혼합물을 110도씨에서 질소 분위기 하에서 밤새 교반하였다. 실온으로 냉각한 후, 반응 혼합물을 셀라이트 패드를 사용하여 여과하고 디클로로메탄으로 세척하였다. 여액을 감압 농축하고 디클로로메탄/*n*-헥산(1:2, v/v) 용리액을 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 분말의 **1a**를 얻었다(수율: 0.36g, 72%). 다음으로, **1a**(0.12g, 0.185 mmol), 2-브로모트리프티센(0.14 g, 0.41 mmol), Pd₂(dba)₃, 6 mol%), *t*-Bu₃PHBF₄(12 mol%) 및 *t*-BuONa(3 당량)의 무수 톨루엔(20mL) 혼합물을 질소 분위기 하에서 밤새 환류하였다. **1a**의 합성과 유사한 방식으로 분리하여 **1b**를 얻었다(수율: 0.15g, 70%). **1b**(1.3g, 1.13 mmol)의 터셔리부틸벤젠(10 mL) 용액을 -30도씨로 낮추고 *t*-BuLi (3 당량)을 첨가한다. 반응 혼합물을 80도씨로 서서히 승온한 후 4시간 동안 교반하였다. 다시 반응 혼합물을 -30도씨로 낮춘 후 3 당량의 BBr₃를 첨가했다. 60도씨로 반응물을 승온하여 1시간 가량 교반했고 0도씨로 낮춘 후 N,N-디이소프로필에틸아민(DIPEA, 3 당량)을 첨가한다. 120도씨로 승온한 후 2시간 동안 교반했다. 실온으로 낮춘 후 디클로메탄 용매로 희석했고 반응액을 셀라이트 패드로 여과한 후 용액을 농축시켰고 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 노란색 분말의 화합물 **1**을 얻었다(수율: 0.21g, 17%). ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 8.36 (s, 2H), 7.70 (d, 2H), 7.54-7.48 (br m, 10H), 7.37 (br s, 2H), 7.30-7.27 (m, 4H), 7.15 (br s, 4H), 7.11-6.89 (br m, 16H), 6.86 (s, 1H), 6.81 (s, 2H), 5.76 (s, 2H), 5.73 (s, 1H), 5.70 (s, 1H), 5.64 (s, 2H), 5.50 (br s, 2H), 5.28 (s, 2H).



실시예 2: 화합물 2

1,3-디브로모-2,5-디클로로벤젠(1g, 3.28 mmol), 2-아미노트리프티센 (1.94g, 7.22 mmol), 2-브로모트리프티센 (2.40g, 7.22 mmol)을 이용하여 상기 **1b**의 합성과 유사하게 반응시켜 **2a**를 얻었다(수율: 2.06g, 53%). **2a**(1g, 0.84 mmol), 페닐보론산(1.5 당량), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 5 mol%), $t\text{-Bu}_3\text{PHBF}_4$ (10 mol%) 및 Cs_2CO_3 (2 당량)의 무수 디옥세인(40mL) 혼합물을 질소 분위기 하에서 밤새 환류하였다. 실온으로 반응물의 온도를 낮추고 생성물을 추출한 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 **2b**를 얻었다(수율: 0.92g, 89%). **2b**(1.3 g, 1.06 mmol)를 이용하여 실시예 1의 제조와 유사한 방법으로 BBr_3 와 반응시켜 최종 보론 화합물 **2**를 노란색 분말로 수득했다(수율: 0.18g, 14%).

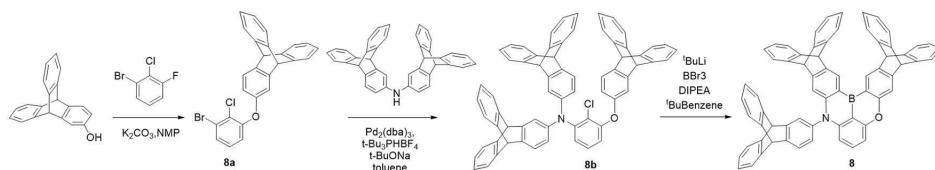
^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 8.92 (s, 2H), 7.68 (d, 2H), 7.60–7.53 (br m, 4H), 7.48 (br, 6H), 7.37 (br s, 2H), 7.32 (s, 2H), 7.29 (s, 2H), 7.17 (br, 4H), 7.09–6.93 (br m, 21H), 6.81–6.72 (br m, 2H), 6.54 (br, 1H), 6.38 (br, 1H), 5.78 (s, 2H), 5.65 (s, 2H), 5.54 (s, 2H), 5.35 (s, 2H).



실시예 3: 화합물 7

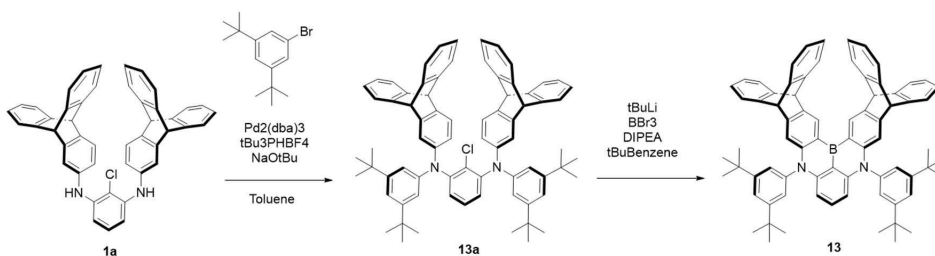
1,3,5-트브로모벤젠(0.55g, 1.75 mmol), 디트리프티세닐아민(2.92g, 5.60 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 4 mol%), $t\text{-Bu}_3\text{PHBF}_4$ (6 mol%) 및 $t\text{-BuONa}$ (4.5 당량)의 무수 톨루엔(30mL) 혼합물을 100도씨에서 질소 분위기 하에서 밤새 교반하였다. 상기 **1a**와 유사한 방법으로 혼합물을 분리하여 **7a** 화합물을 얻었다(수율: 91%). **7a**(0.45g, 0.27 mmol)를 녹인 오르토디클로로벤젠(5 mL) 용액을 0도씨로 냉각시킨 후 BBr_3 2당량을 적가했다. 이후, 반응 혼합물을 180도씨에서 24시간 교반했다. 0도씨로 냉각시킨 후, DIPEA(6.6 당량)을 반응 혼합물에 가하고 120도씨로 승온시켰다. 2시간 동안 교반 후 실온으로 냉각하고, 생성물을 분리하여 노란색 분말의 화합물 **7**을 얻었다(수율: 17%).

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 8.81 (s, 2H), 7.76 (br s, 1H), 7.52 (br s, 10H), 7.38 (br s, 6H), 7.26 (d, 9H), 7.16–6.88 (br m, 26H), 6.77–6.63 (m, 6H), 6.40–6.38 (m, 4H), 6.21 (br s, 1H), 5.99 (br s, 1H), 5.85 (br s, 1H), 5.74 (s, 2H), 5.71 (br s, 1H), 5.25 (s, 2H), 5.17 (br s, 1H), 5.14 (s, 2H), 5.02 (br s, 1H), 4.97 (br s, 1H), 4.79 (br s, 1H).



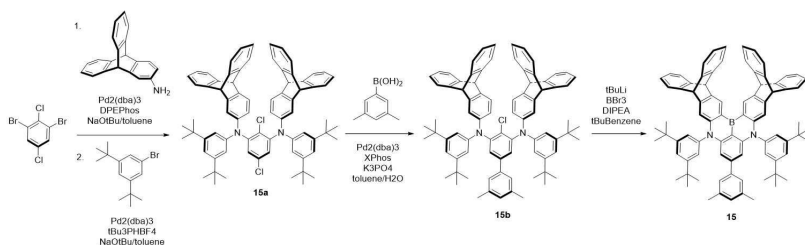
실시예 4: 화합물 8

1-브로모-2-클로로-3-플루오로벤젠(1g, 4.78 mmol), 2-트리프티센을 (1.29g, 4.78 mmol) 및 2당량의 K_2CO_3 를 NMP 용매 30mL에 넣고 150도씨에서 4시간 동안 반응하면 **8a**를 50% 수율로 얻었다. **8a** (0.5g, 1.09mmol)와 디트리프티 세닐아민(0.57g, 1.1 mmol), $Pd_2(dba)_3$, 4 mol%), $t-Bu_3PHBF_4$ (6 mol%) 및 $t-BuONa$ (4.5 당량)의 무수 톨루엔 (30mL) 혼합물을 100도씨에서 질소 분위기 하에서 밤새 교반하여 **8b**를 71% 수율로 얻었다. **8b**를 이용하여 실시 예 1의 제조와 유사한 방법으로 BBr_3 와 반응시켜 화합물 **8**을 노란색 분말로 수득했다(수율: 15%). 1H NMR (CD_2Cl_2): δ 8.86 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 7.73 (br s, 1H), 7.64-7.44 (br m, 10H), 7.40 (br s, 1H), 7.30 (br s, 4H), 7.17 (br s, 2H), 7.13-6.93 (br m, 12H), 6.88 (s, 1H), 6.00 (d, 1H), 5.78 (d, 2H), 5.69 (s, 1H), 5.56 (d, 2H).



실시예 5: 화합물 13

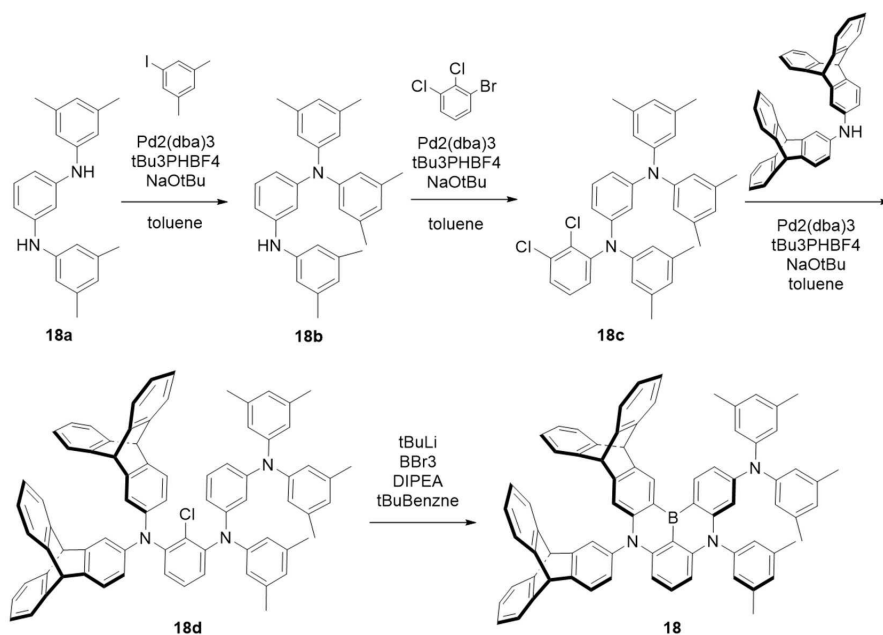
상기 **1a**(0.97g, 1.5 mmol)와 3,5-디터셔리부틸-1-브로모벤젠(0.89g, 3.3 mmol)을 **1b**의 제조와 유사한 방법으로 반응시켜 95%의 수율로 **13a**를 얻었다. **13a**(1.02 g, 1 mmol)를 이용하여 실시예 1의 제조와 유사한 방법으로 반응시킨 후 생성물을 분리하여 노란색 분말의 화합물 **13**을 얻었다(수율: 0.39g, 39%). 1H NMR ($CDCl_3$): δ 8.87 (s, 2H), 7.64 (t, 2H), 7.59 (s, 2H), 7.57 (s, 2H), 7.36 (s, 2H), 7.33 (s, 2H), 7.19-7.13 (m, 1H), 7.10 (d, 4H), 7.09-6.97 (m, 8H), 6.79 (s, 2H), 5.98 (d, 2H), 5.77 (s, 2H), 5.32 (s, 2H), 1.36 (s, 36H).



실시예 6: 화합물 15

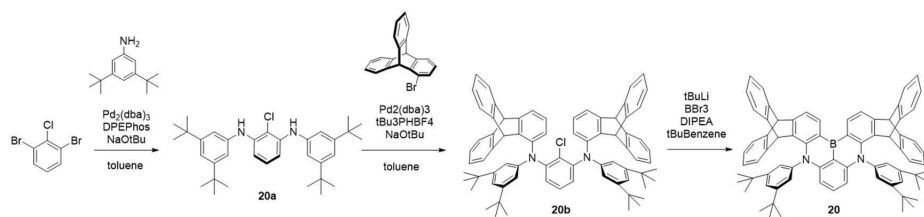
1,3-디브로모-2,5-디클로로벤젠(1g, 3.28 mmol), 2-아미노트리프티센(1.94g, 7.22 mmol), 3,5-디터셔리부틸-1-브로모벤젠(1.94g, 7.22 mmol)을 이용하여 **2a**의 합성과 유사하게 반응시켜 **15a**를 얻었다(수율: 2.25g, 65%). **15a**(2.0g, 1.89 mmol)와 3,5-디메틸페닐보론산(0.34g, 2.27 mmol)을 이용하여 **2b**의 제조와 유사하게 반응시켜 **15b**를 얻었다(수율: 1.92g, 90%). **15b**(1.13g, 1 mmol)를 이용하여 실시예 1의 제조와 유사한 방법으로 BBr_3 와 반응시켜 화합물 **15**를 노란색 분말로 수득했다(수율: 0.44g, 40%). 1H NMR ($CDCl_3$): δ 8.88 (s, 2H), 7.62 (t,

2H), 7.60 (s, 2H), 7.58 (s, 2H), 7.36 (s, 2H), 7.34 (s, 2H), 7.18 (d, 4H), 7.10–6.98 (m, 8H), 6.87 (s, 2H), 6.84 (s, 1H), 6.81 (s, 2H), 6.21 (s, 2H), 5.78 (s, 2H), 5.34 (s, 2H), 2.17 (s, 6H), 1.38 (s, 36H).



실시예 7: 화합물 18

1-요오드-3,5-디메틸벤젠(2g, 8.62 mmol)과 18a(2.73g, 8.62 mmol)를 1b의 제조와 유사한 방법으로 반응시켜 18b를 얻었다(수율: 3.26g, 90%). 유사한 방법으로 18b(3.0g, 7.13 mmol)를 1-브로모-2,3-디클로로벤젠(1.77g, 7.84 mmol)과 반응시켜 18c를 83%의 수율로 얻었다. 18c(2g, 3.54 mmol)와 디트리프티세닐아민(2.03g, 3.89 mmol)을 유사하게 반응시키면 최종 리간드 18d를 얻을 수 있다(수율: 3.05g, 82%). 18d(1g, 0.95 mmol)를 이용하여 실시예 1의 제조와 유사한 방법으로 BBr_3 와 반응시켜 화합물 18를 노란색 분말로 수득했다(수율: 0.23g, 24%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 8.78 (s, 1H), 8.72 (d, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.58 (br, 1H), 7.48 (br, 1H), 7.41 (br m, 3H), 7.31 (d, 2H), 7.29 (br s, 1H), 7.18 (br s, 2H), 7.06–6.94 (m, 10H), 6.77 (s, 1H), 6.74 (s, 6H), 6.70 (s, 2H), 6.11 (d, 1H), 6.01 (d, 1H), 5.76 (d, 1H), 5.63 (s, 1H), 5.57 (s, 1H), 5.47 (s, 1H).



실시예 8: 화합물 20

1,3-디브로모-2-클로로벤젠(2g, 7.4 mmol)을 3,5-디터셔리부틸아닐린(3.34g, 16.3 mmol)과 1a의 제조와 유사한 방법으로 반응시켜 20a를 얻었다(수율: 3.26g, 85%). 20a(3g, 5.78 mmol)를 1-브로모트리프티센(4.24g, 12.7 mmol)과 1b의 제조와 유사한 방법으로 반응시켜 20b를 82%의 수율로 얻었다. 20b(1g, 0.98 mmol)를 이용하여 실시예 1의 제조와 유사한 방법으로 BBr_3 와 반응시켜 화합물 20을 노란색 분말로 수득했다(수율: 0.22g, 23%). ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 8.36 (d, 2H), 7.82 (t, 2H), 7.49 (d, 2H), 7.42 (d, 4H), 7.39 (s, 2H), 7.37 (s, 2H), 7.34 (s, 1H), 6.99–6.86 (m, 8H), 6.76 (s, 2H), 6.74 (s, 2H), 6.66 (d, 2H), 5.74 (s, 2H), 5.52 (s, 2H),

1.45 (s, 36H).

[0146] 본 발명의 실시예에 개시된 화합물의 구체적인 광물리적 데이터를 하기의 표 1에 나타내었다.

표 1

화합물	흡수 파장 (nm)	발광 파장 (nm)	양자효율 (%)	발광 반치폭 (nm)	광수명 (ns)
1	445	456	96	19	7.0
2	453	466	97	19	7.0
7	439	450	85	18	6.9
8	423	435	88	22	6.4
13	445	458	93	19	6.9
15	452	468	100	17	7.5
18	441	458	78	21	6.1
20	434	455	76	30	6.9

[0147]

[0149] <평가예>

[0150] 평가예 1:

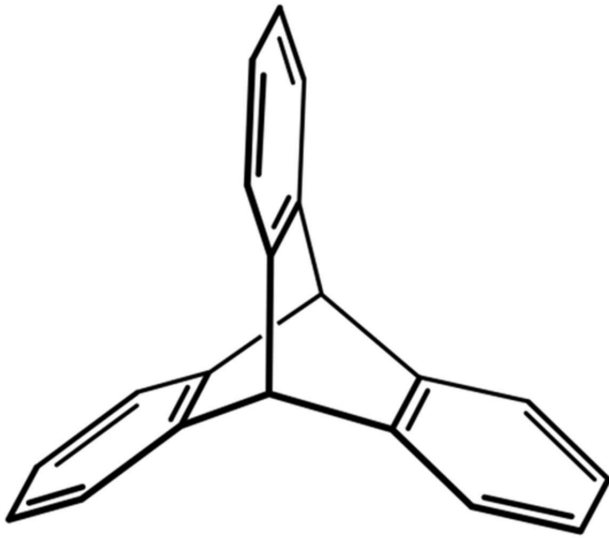
[0151] 도 2는 톨루엔 내 본 발명의 화합물 1, 2, 7, 8, 13, 15, 18 및 20의 UV/vis 흡수 및 PL 스펙트럼 그래프를 도시하는 도면이다.

[0152] 상기 도 2를 참조하면, 본 발명의 화합물은 방출 파장을 나타내는 PL 스펙트럼 그래프에서 전부 435nm 내지 468nm사이의 청색 발광을 보여주었다. 또한, 상기 화합물은 100%에 근접하는 높은 양자 효율을 갖고 있으며, 상기 도 2의 그래프에서 볼 수 있는 것과 같이, 17nm 내지 30nm의 매우 좁은 발광 반치폭을 갖는다. 본 발명의 화합물의 위와 같은 특징으로 인해, 청색 OLED 소자의 재료 물질로써 우수한 모습을 보여주고, 소자가 높은 색 순도를 구현할 수 있도록 한다.

[0154] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명했지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

도면1



도면2

