(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0073537
(43) 공개일자 2022년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2022.01)
H01L 51/5016 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0161697
(22) 출원일자 2020년11월26일
심사청구일자 2020년11월26일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
권장혁
경기도 성남시 수정구 위례순환로 100, 3306동 203호(창곡동, 위례자이)
이주영
경기도 수원시 팔달구 일월로18번길 4-26, 172동 1604호(화서동, 꽃뫼버들마을 코오롱아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 하나

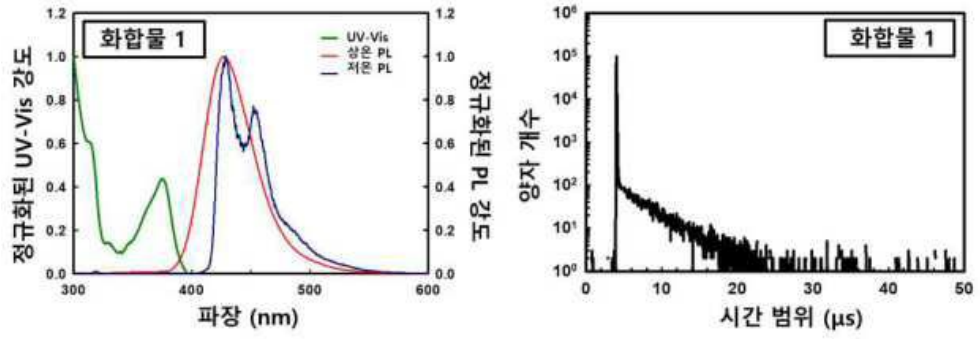
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **지연 형광 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자**

(57) 요 약

본 명세서는 화학식 1로 표시되는 지연 형광 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것으로, 종래의 지연 형광 물질 대비 진청색 특성을 보이며, 반치폭이 좁아 색순도가 우수한 형광 화합물과 진청색 특성을 보이며 단일항과 삼중항 간의 에너지 차이가 작은 화합물을 이용하여 지연 형광 감광형 초형광 특성을 구현할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09K 2211/1022 (2013.01)
(72) 발명자
라마나스칸다 브라벤트
서울특별시 동대문구 천장산로9길 48-3, 601호(이문동, 이문동다세대주택)
양기준
서울특별시 동대문구 전농로38길 37, 405호(전농동)
이현아
서울특별시 동대문구 회기로25가길 1, 204호(이문동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116330
과제번호	2019M3D1A2104019
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	신규 분자 구조 기반의 고효율 장수명 청색 발광 소재 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2019.09.27 ~ 2022.12.31

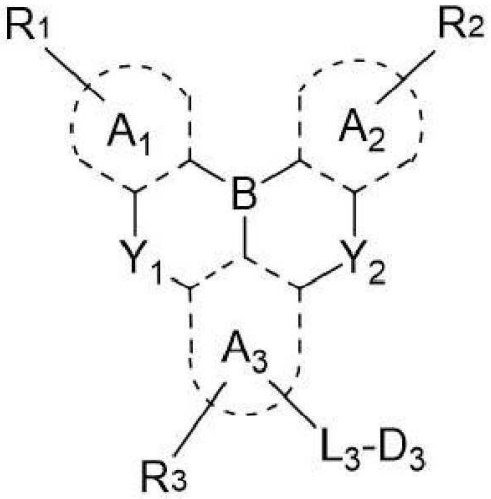
명 세 서

청구범위

청구항 1

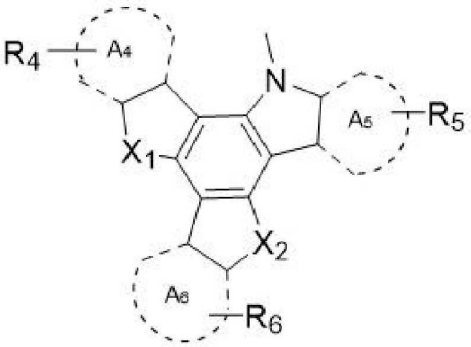
하기 화학식 1로 표시되는, 지연 형광 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 상기 D_3는 하기 화학식 2로 표시되고,

[화학식 2]



상기 식에서,

A_1 내지 A_6은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_5~C_{60}의 카보사이클릭 그룹, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{60}의 헤테로사이클릭 그룹, C_6~C_{60}의 아릴 그룹 및 C_5~C_{60}의 헤테로아릴 그룹 중에서 선택되는 고리 구조이고,

X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 O, N-R_7, C(R_8)$_2$ 또는 S이고 X_1 및 X_2 중 적어도 하나는 N-R_7이 아니며,

Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 O 또는 S에서 선택되고,

L_3은 단일결합 또는 C_6~C_{60}의 아릴렌이고,

R_1 내지 R_6은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{60} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{60} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{10} 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{10} 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{10} 시클로알케닐기, 치환

또는 비치환된 C_2~C_{10} 헤테로시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 치환 또는 비치환된 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹 중에서 선택되고,

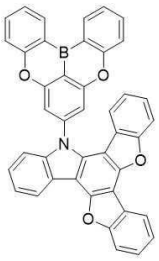
R_7 및 R_8은 각각 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{10} 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 헤테로아릴기 중에서 선택된다.

청구항 2

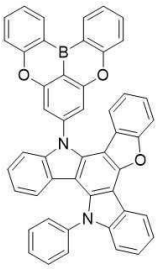
제1항에 있어서,

하기 화학식 T-1~T-144 중 어느 하나로 표시되는, 지연 형광 화합물:

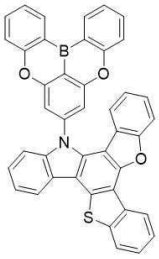
[화합물 T-1]



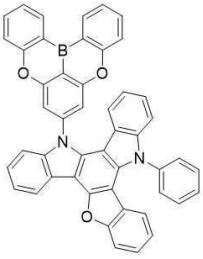
[화합물 T-2]



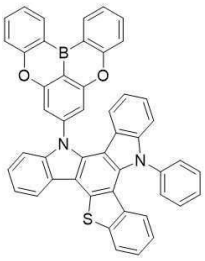
[화합물 T-3]



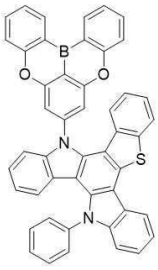
[화합물 T-4]



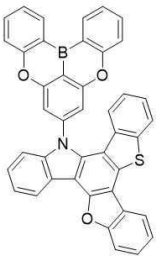
[화합물 T-5]



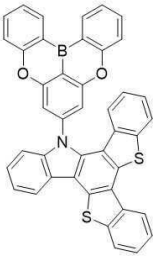
[화합물 T-6]



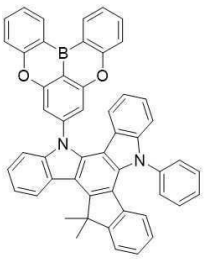
[화합물 T-7]



[화합물 T-8]



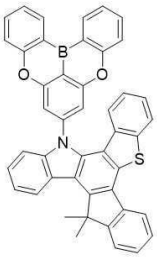
[화합물 T-9]



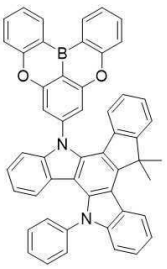
[화합물 T-10]



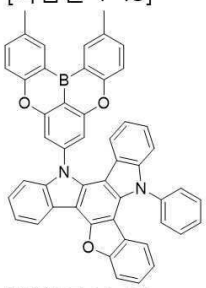
[화합물 T-11]



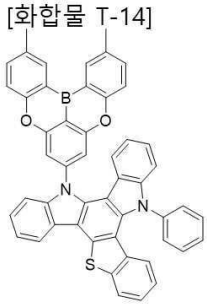
[화합물 T-12]



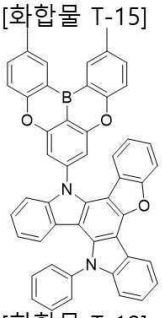
[화합물 T-13]



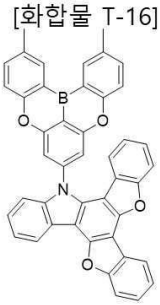
[화합물 T-14]



[화합물 T-15]



[화합물 T-16]



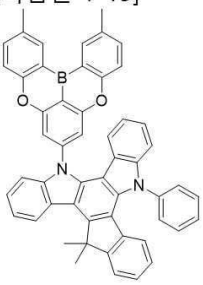
[화합물 T-17]



[화합물 T-18]



[화합물 T-19]



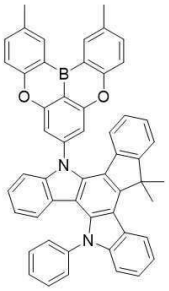
[화합물 T-20]



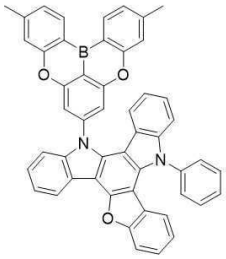
[화합물 T-21]



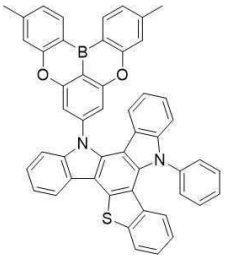
[화합물 T-22]



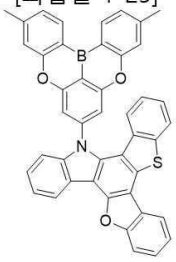
[화합물 T-23]



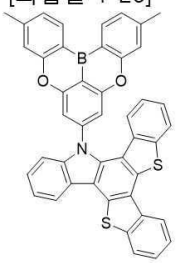
[화합물 T-24]



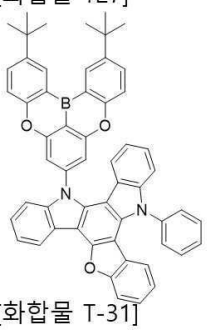
[화합물 T-25]



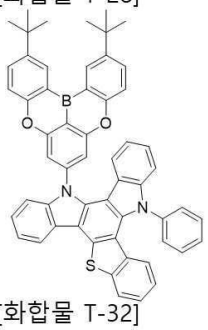
[화합물 T-26]



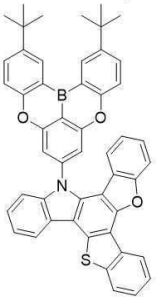
[화합물 T27]



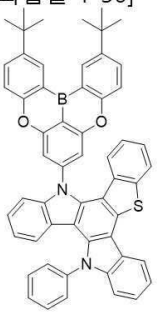
[화합물 T-28]



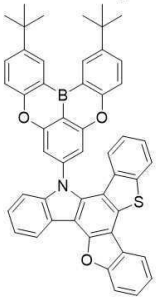
[화합물 T-29]



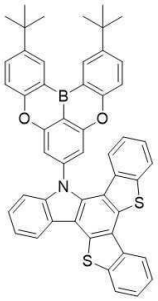
[화합물 T-30]



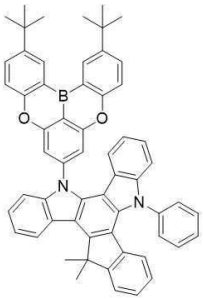
[화합물 T-31]



[화합물 T-32]



[화합물 T-33]



[화합물 T-34]



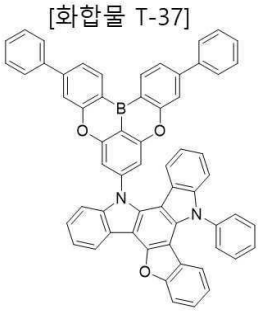
[화합물 T-35]



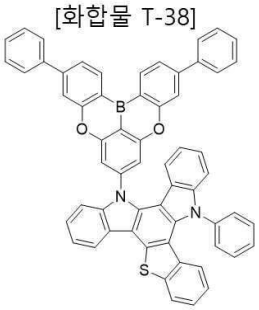
[화합물 T-36]



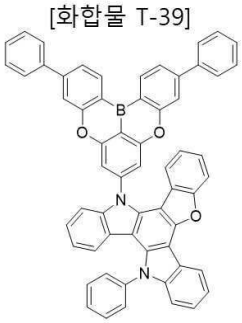
[화합물 T-37]



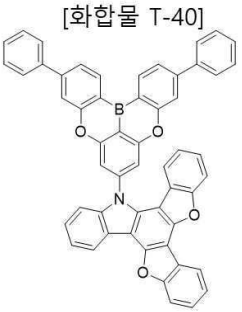
[화합물 T-38]



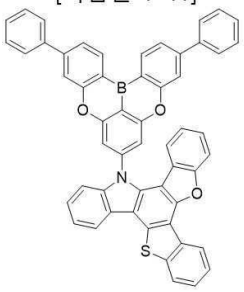
[화합물 T-39]



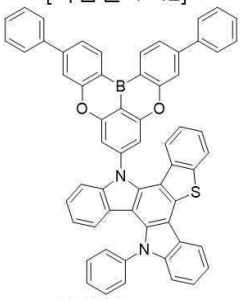
[화합물 T-40]



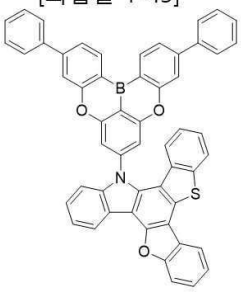
[화합물 T-41]



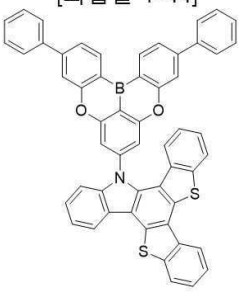
[화합물 T-42]



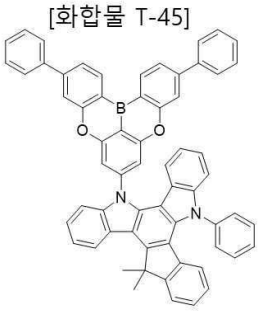
[화합물 T-43]



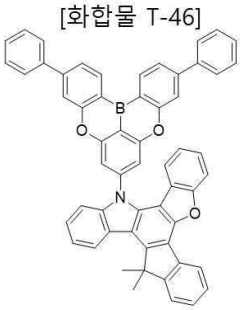
[화합물 T-44]



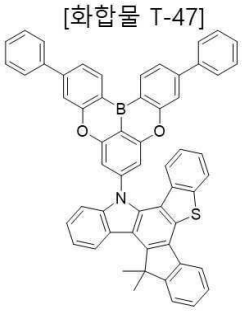
[화합물 T-45]



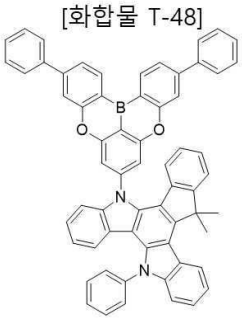
[화합물 T-46]



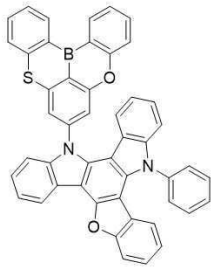
[화합물 T-47]



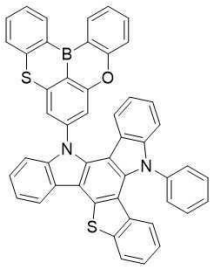
[화합물 T-48]



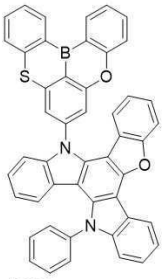
[화합물 T-49]



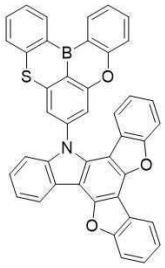
[화합물 T-50]



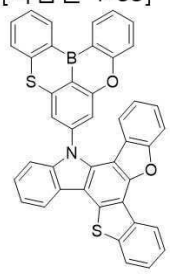
[화합물 T-51]



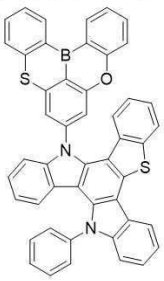
[화합물 T-52]



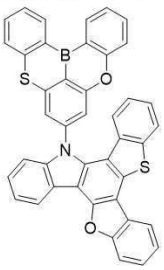
[화합물 T-53]



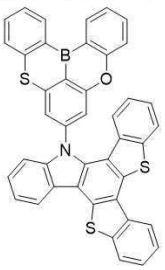
[화합물 T-54]



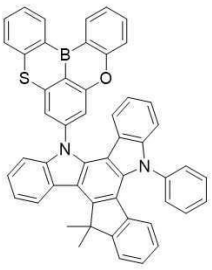
[화합물 T-55]



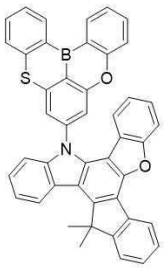
[화합물 T-56]



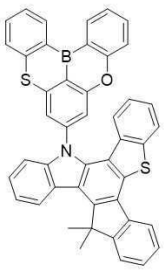
[화합물 T-57]



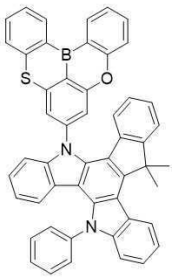
[화합물 T-58]



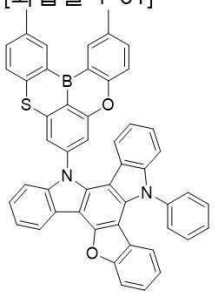
[화합물 T-59]



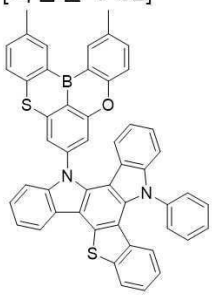
[화합물 T-60]



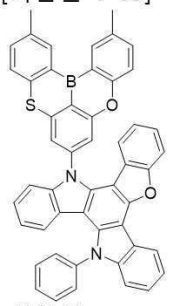
[화합물 T-61]



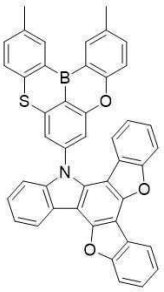
[화합물 T-62]



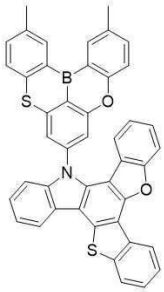
[화합물 T-63]



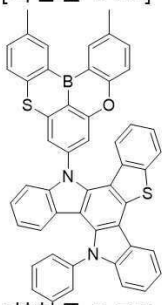
[화합물 T-64]



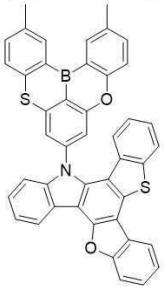
[화합물 T-65]



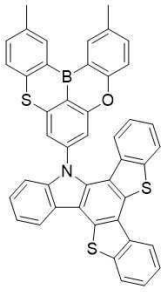
[화합물 T-66]



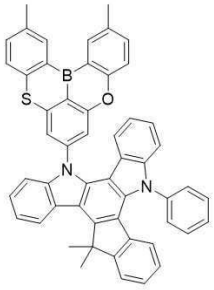
[화합물 T-67]



[화합물 T-68]



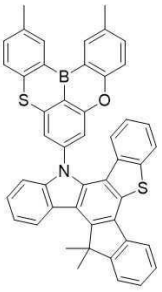
[화합물 T-69]



[화합물 T-70]



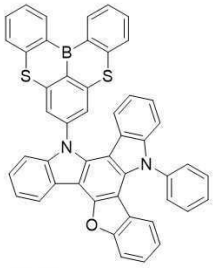
[화합물 T-71]



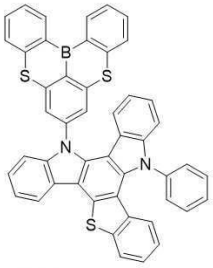
[화합물 T-72]



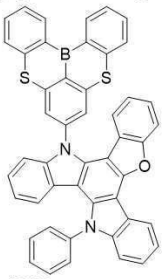
[화합물 T-73]



[화합물 T-74]



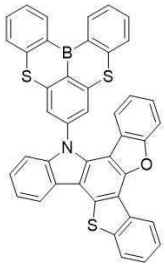
[화합물 T-75]



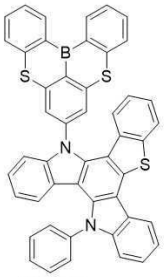
[화합물 T-76]



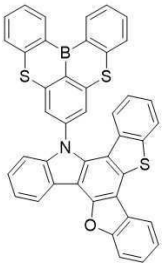
[화합물 T-77]



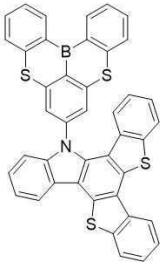
[화합물 T-78]



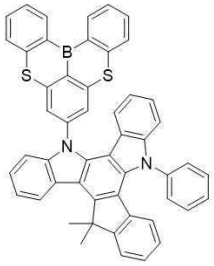
[화합물 T-79]



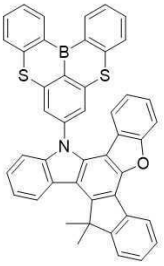
[화합물 T-80]



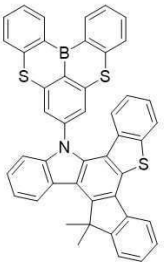
[화합물 T-81]



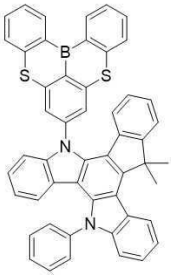
[화합물 T-82]



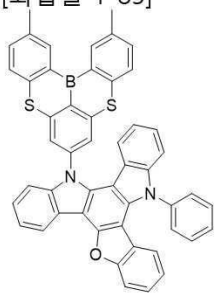
[화합물 T-83]



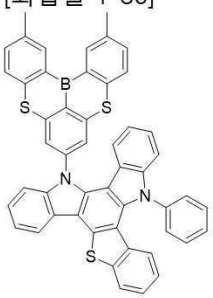
[화합물 T-84]



[화합물 T-85]



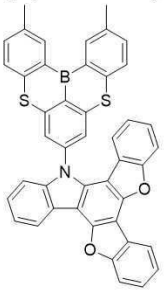
[화합물 T-86]



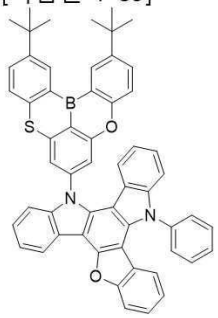
[화합물 T-87]



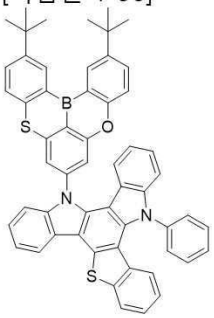
[화합물 T-88]



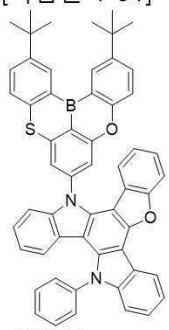
[화합물 T-89]



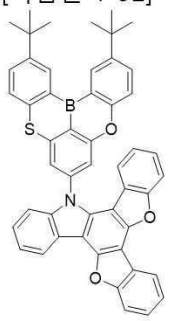
[화합물 T-90]



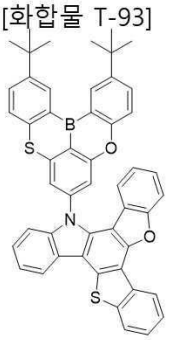
[화합물 T-91]



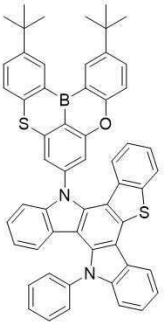
[화합물 T-92]



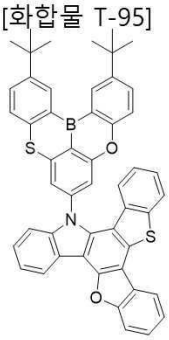
[화합물 T-93]



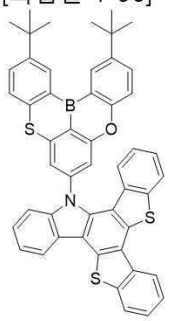
[화합물 T-94]



[화합물 T-95]



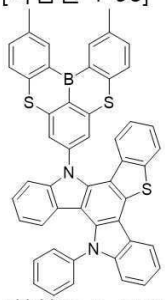
[화합물 T-96]



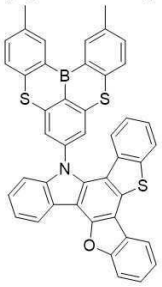
[화합물 T-97]



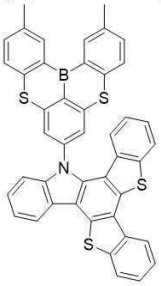
[화합물 T-98]



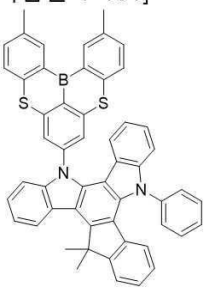
[화합물 T-99]



[화합물 T-100]



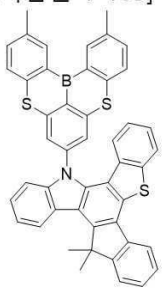
[화합물 T-101]



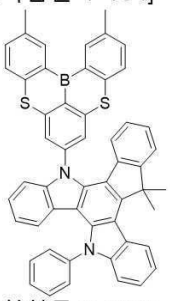
[화합물 T-102]



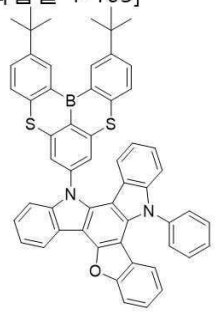
[화합물 T-103]



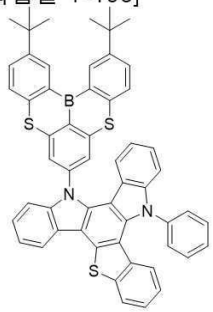
[화합물 T-104]



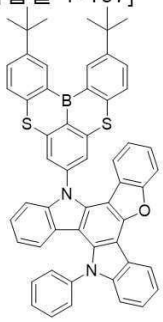
[화합물 T-105]



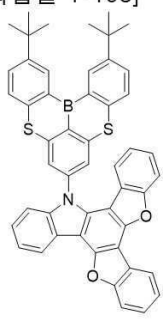
[화합물 T-106]



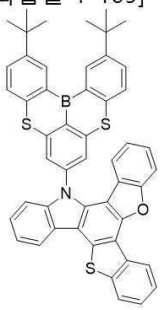
[화합물 T-107]



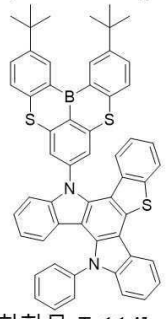
[화합물 T-108]



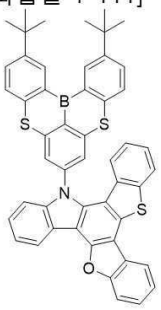
[화합물 T-109]



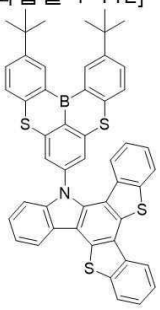
[화합물 T-110]



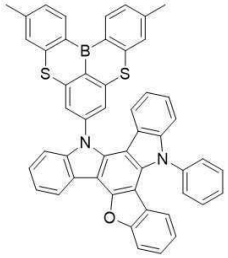
[화합물 T-111]



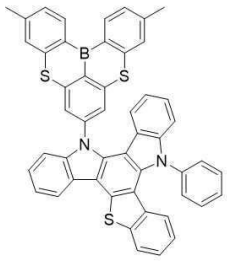
[화합물 T-112]



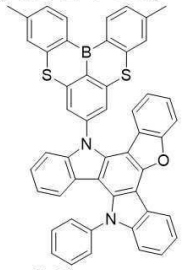
[화합물 T-113]



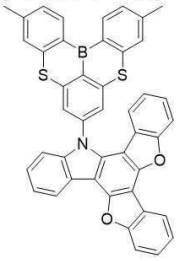
[화합물 T-114]



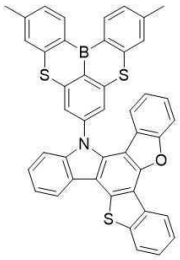
[화합물 T-115]



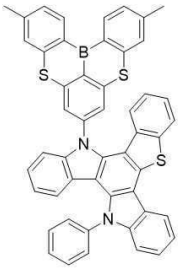
[화합물 T-116]



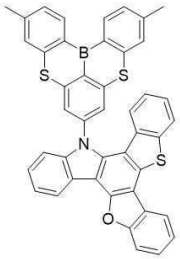
[화합물 T-117]



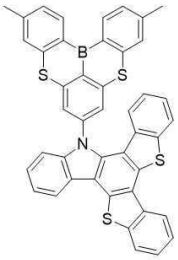
[화합물 T-118]



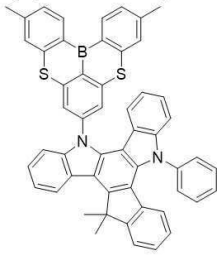
[화합물 T-119]



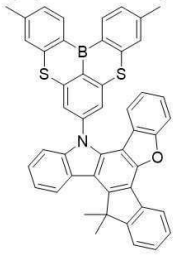
[화합물 T-120]



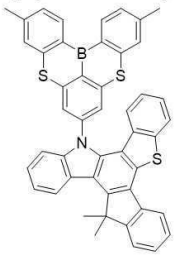
[화합물 T-121]



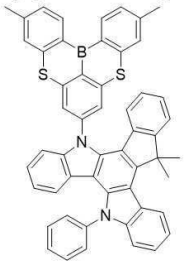
[화합물 T-122]



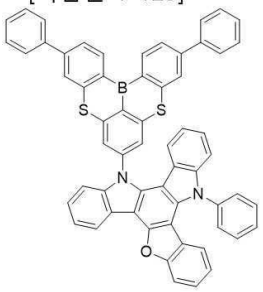
[화합물 T-123]



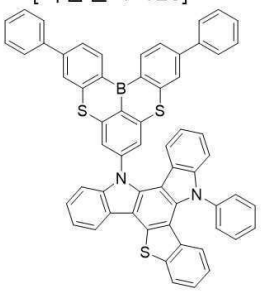
[화합물 T-124]



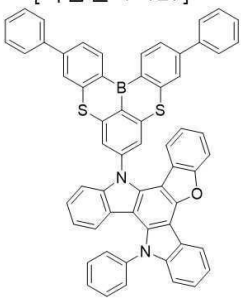
[화합물 T-125]



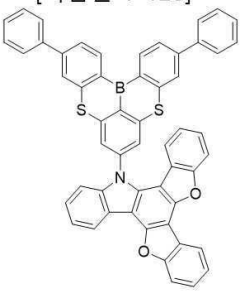
[화합물 T-126]



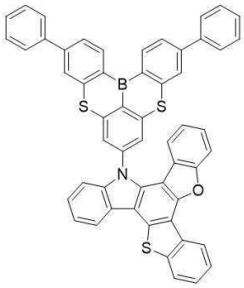
[화합물 T-127]



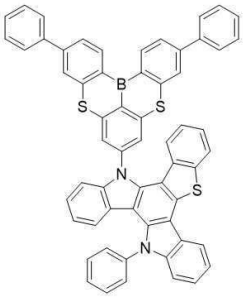
[화합물 T-128]



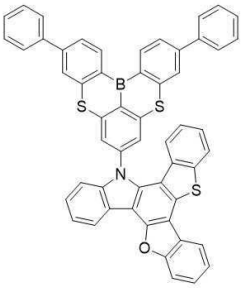
[화합물 T-129]



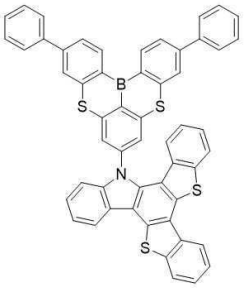
[화합물 T-130]



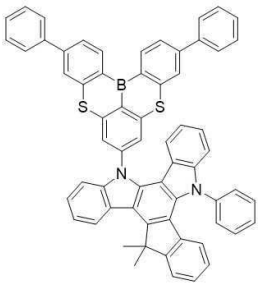
[화합물 T-131]



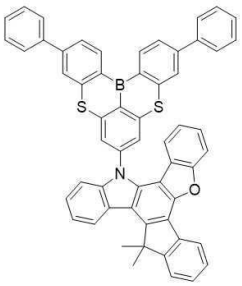
[화합물 T-132]



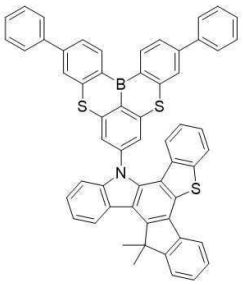
[화합물 T-133]



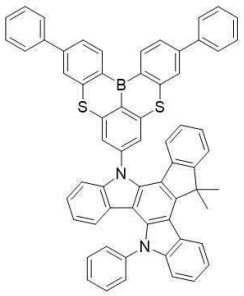
[화합물 T-134]



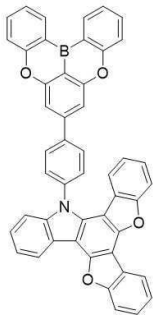
[화합물 T-135]



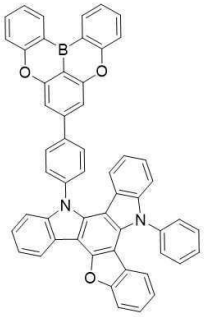
[화합물 T-136]



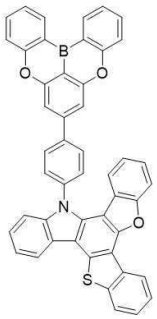
[화합물 T-137]



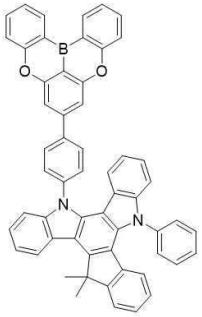
[화합물 T-138]



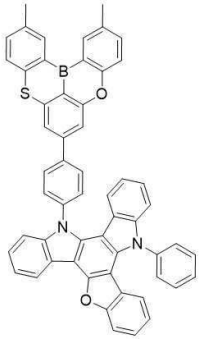
[화합물 T-139]



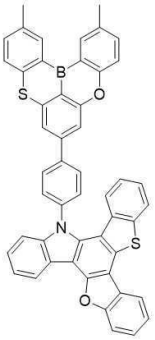
[화합물 T-140]



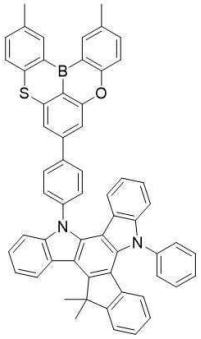
[화합물 T-141]



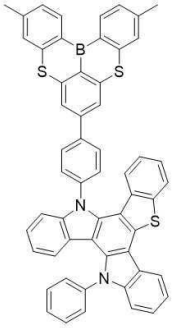
[화합물 T-142]



[화합물 T-143]



[화합물 T-144]



청구항 3

제1 전극;

상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 1층 이상의 유기물층;을 포함하고,

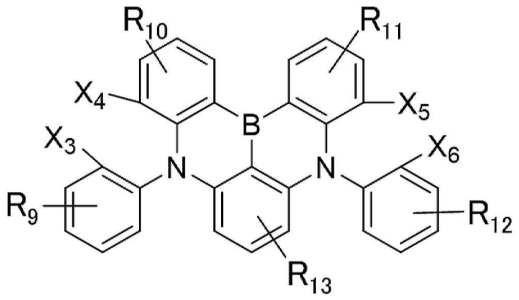
상기 유기물층 중 1층 이상은 제1항 내지 제2항 중 어느 한 항에 따른 지연 형광 화합물을 1종 이상 포함하는, 유기 발광 소자.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 유기물층 중 1층 이상은 하기 화학식 3으로 표시되는 형광 화합물을 포함하는, 유기 발광 소자:

[화학식 3]



상기 식에서,

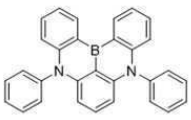
R_9 내지 R_{13}은 각각 독립적으로 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{60} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{60} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{10} 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{10} 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{10} 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{10} 헤테로시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 치환 또는 비치환된 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹 중에서 선택되고, X_3 내지 X_6은 각각 독립적으로 수소이거나 상호 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

청구항 5

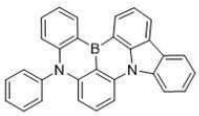
제4항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 형광 화합물이 하기 화학식 F-1~F-35 중 어느 하나로 표시되는, 유기 발광 소자:

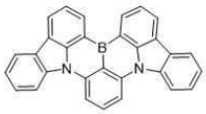
[화합물 F-1]



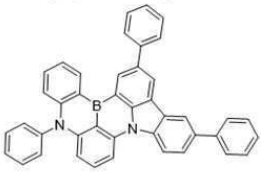
[화합물 F-2]



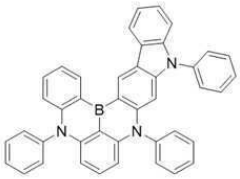
[화합물 F-3]



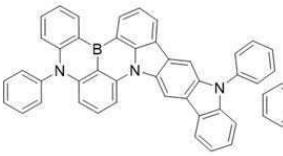
[화합물 F-4]



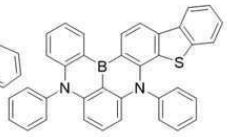
[화합물 F-5]



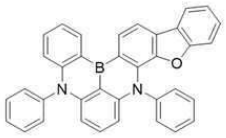
[화합물 F-6]



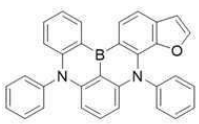
[화합물 F-7]



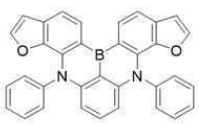
[화합물 F-8]



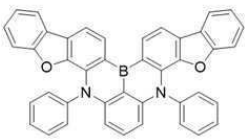
[화합물 F-9]



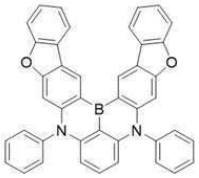
[화합물 F-10]



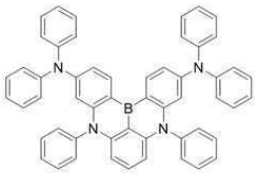
[화합물 F-11]



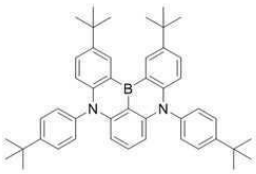
[화합물 F-12]



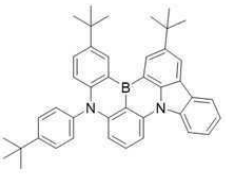
[화합물 F-13]



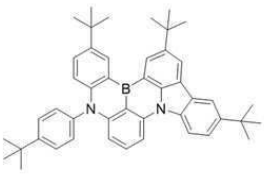
[화합물 F-14]



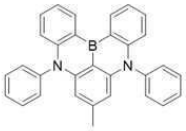
[화합물 F-15]



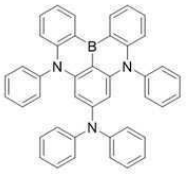
[화합물 F-16]



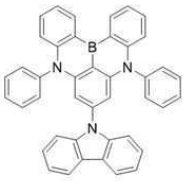
[화합물 F-17]



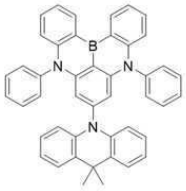
[화합물 F-18]



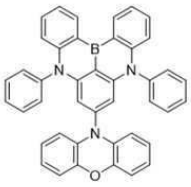
[화합물 F-19]



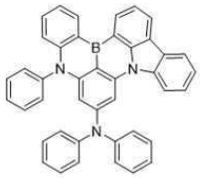
[화합물 F-20]



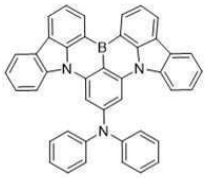
[화합물 F-21]



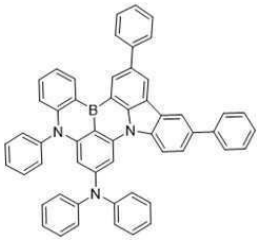
[화합물 F-22]



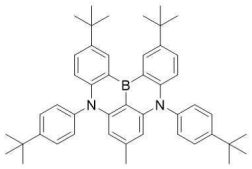
[화합물 F-23]



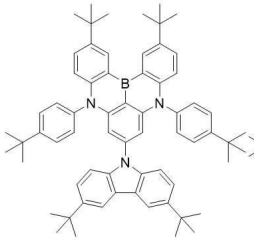
[화합물 F-24]



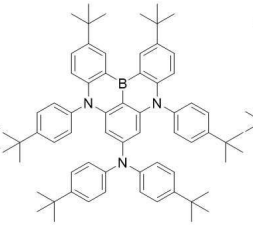
[화합물 F-25]



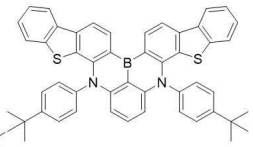
[화합물 F-26]



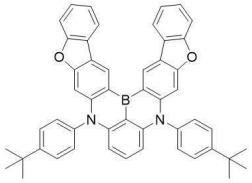
[화합물 F-27]



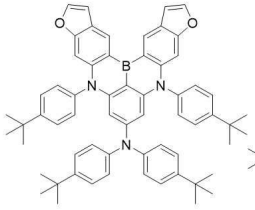
[화합물 F-28]



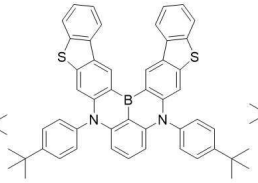
[화합물 F-29]



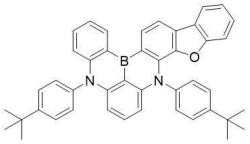
[화합물 F-30]



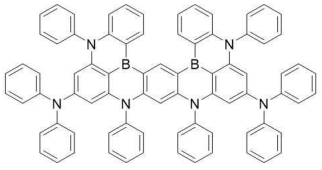
[화합물 F-31]



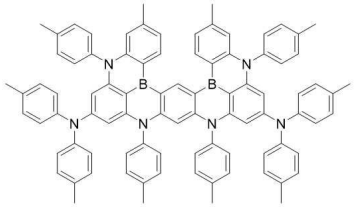
[화합물 F-32]



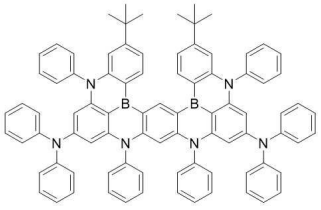
[화합물 F-33]



[화합물 F-34]



[화합물 F-35]



청구항 6

제3항에 있어서,

상기 제1 전극은 애노드이고, 상기 제2 전극은 캐소드이고,

상기 유기물층은,

제1항 내지 제2항 중 어느 한 항에 따른 지연 형광 화합물을 1종 이상 포함하는 발광층;

상기 제1전극과 상기 발광층 사이에 개재되고, 정공주입층, 정공수송층 및 전자저지층 중 적어도 하나를 포함한 정공수송영역; 및

상기 발광층과 상기 제2전극 사이에 개재되고, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층 중 적어도 하나를 포함하는 전자수송영역;을 포함하는, 유기 발광 소자.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 제1 전극은 애노드이고, 상기 제2 전극은 캐소드이고,

상기 유기물층은,

제1항 내지 제2항 중 어느 한 항에 따른 1종 이상의 지연 형광 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 형광 화합물을 포함하는 발광층;

상기 제1전극과 상기 발광층 사이에 개재되고, 정공주입층, 정공수송층 및 전자저지층 중 적어도 하나를 포함한 정공수송영역; 및

상기 발광층과 상기 제2전극 사이에 개재되고, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층 중 적어도 하나를 포함하는 전자수송영역;을 포함하는, 유기 발광 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 열 활성 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence; TADF) 특성을 나타내는 화합물 및 이를 포함하는 지연 형광 유기 발광 소자와 상기 화합물 및 형광 물질을 포함하는 초형광(Hyperfluorescence) 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기 발광이란 유기 물질을 이용하여 전기 에너지를 빛 에너지로 변환시키는 현상을 말한다. 유기 발광 소자(Organic Light Emitting Device; OLED)는 이러한 유기 발광을 이용하여 애노드(Anode)와 캐소드(Cathode)의 중간에 유기 물질을 개재하여 제조한 것으로, 전기 에너지를 가하면 빛을 발하는 특성이 있다. 유기 발광 소자는 효율과 안정성 향상을 위해 다층의 유기층을 포함하며, 일반적으로 정공주입층(Hole Injection Layer; HIL), 정공수송층(Hole Transfer Layer; HTL), 발광층, 전자수송층(Electron Transfer Layer; ETL), 및 전자주입층(Electron Injection Layer; EIL) 등으로 이루어질 수 있다.

[0003] 유기층으로 사용되는 재료는 기능에 따라 발광 재료 및 전하 수송재료로 분류할 수 있으며, 상기 발광 재료는 발광 메커니즘에 따라 전자의 단일항 여기상태(Singlet exited state)로부터 유래되는 형광(Fluorescence) 현상을 이용하는 형광 재료와, 삼중항 여기상태(Triplet exited state)로부터 유래되는 인광(Phosphorescence) 현상을 이용하는 인광 재료로 분류될 수 있다. 또한, 발광 재료는 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료로 나누어질 수 있으며, 청색을 제외한 나머지 색상은 인광 재료가 개발되어 산업계에서 사용하고 있다. 그러나, 청색 재료의 경우 수명 및 색특성의 한계로 인해 형광 재료만을 사용 중으로, 이리듐 혹은 백금과 같은 중금속을 이용해 삼중항을 이용하는 청색 인광 재료 및 단일항과 삼중항 에너지 차이를 작게 만들어 순수 유기재료로만 삼중항을 이용하는 지연 형광 재료 등이 개발 중이다. 다만, 중금속을 이용하는 인광 물질을 사용하는 경우 높은 효율을 달성할 수 있으나, 인광을 구현하기 위한 중금속으로 인해 경제성이 부족하고, 사회적 문제로 인한 채굴 상의 어려움이 있다.

[0004] 따라서 지연 형광 재료에 대한 관심이 증가하고 있으며, 청색에 국한되지 않고 녹색, 황색, 주황색, 적색 등 다양한 색영역에 대해서도 연구가 진행 중이다. 단일항의 에너지만을 사용하여 75%에 해당하는 삼중항의 에너지가 손실되는 종래의 형광과 달리, 지연 형광은 단일항과 삼중항 간의 에너지 차이가 작아지도록 분자를 설계하여 상온의 열 에너지만으로도 삼중항에서 단일항으로 역계간전이(Reverse Inter-system Crossing) 현상이 발생하도록 유도함으로써 삼중항과 단일항 전부의 에너지를 활용할 수 있다. 따라서 인광 재료와 같이 중금속 물질 없이도 삼중항을 이용할 수 있어 재료의 효율이 형광 재료에 비해 높고, 삼중항을 경유하여 형광 발광이 구현되기 때문에 지연 형광이라 명명된다.

[0005] 유기 발광 소자의 특성은 발광층의 도펀트(dopant) 재료에 좌우될 수 있 으며, 지연 형광 도펀트는 단일항과 삼중항 간의 에너지 차이를 최소화하기 위해 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)와 LUMO(Lowest

Unoccupied Molecular Orbital)의 겹침(overlap)이 적어야 한다. 이를 위해 주개-받개(Donor-acceptor) 구조를 주로 사용하며, 상기 구조의 경우 분자 내의 전하 이동(Intra charge transfer)을 통한 발광 방식을 가져 전계발광(electroluminescence) 스펙트럼이 넓어지는 문제점이 있다. 따라서, 종래의 주개-받개 구조의 화합물을 지연 형광 재료로 적용하면 발광 스펙트럼이 넓어 색순도가 열등하다는 단점이 있다.

[0006] 또한, 지연 형광 소자의 발광층에 미량의 형광 화합물을 첨가한 지연 형광 감광형 초형광 소자가 연구되고 있다. 지연 형광 감광형 초형광 소자는 지연 형광 화합물의 역계간전이를 통해 얻은 여기자를 형광 화합물에 전달하여 높은 효율을 구현하고, 좁은 반치폭을 갖는 형광 화합물을 발광시켜 고색순도의 특성을 동시에 구현할 수 있다.

[0007] 이때, 지연 형광 화합물의 발광 파장과 형광 화합물의 흡수 파장이 중첩될 수록 지연 형광 화합물에서 형광 화합물로의 에너지 전이에 유리하기 때문에 진청색의 발광 특성을 갖는 지연 형광 화합물과 좁은 스토크스 이동(stoke's shift) 특성을 갖는 형광 화합물의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 목적은 지연 형광 화합물을 제공하는 것이다.

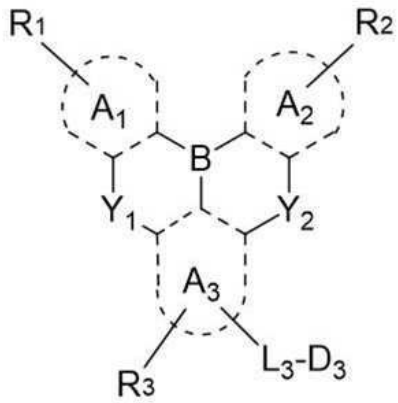
[0009] 본 발명의 다른 일 목적은 색특성이 개선된 지연 형광 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명의 다른 일 목적은 개선된 색특성을 통한 지연 형광 화합물과 형광 물질 간의 스펙트럼 중첩을 증가시켜 효과적인 에너지 이동이 가능한 초형광 특성을 나타내는 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 표시되는, 지연 형광 화합물을 제공한다:

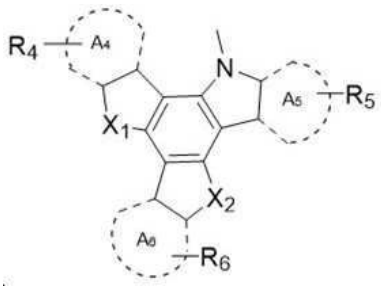
[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] 상기 화학식 1에서 상기 D_3는 하기 화학식 2로 표시되고,

[0015] [화학식 2]

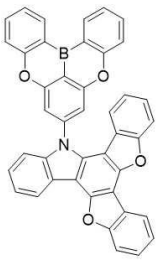


[0016]

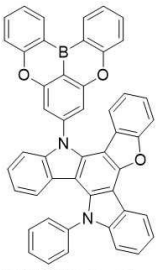
[0017] 상기 식에서, A_1 내지 A_6은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_5~C_{60}의 카보사이클릭 그룹, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{60}의 헤테로사이클릭 그룹, C_6~C_{60}의 아릴 그룹 및 C_5~C_{60}의 헤테로아릴 그룹 중에서 선택되는 고리 구조이고, X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 O, N-R_7, C(R_8)$_2$, 또는 S이고 X_1 및 X_2 중 적어도 하나는 N-R_7이 아니며, Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 O 또는 S에서 선택되고, L_3은 단일결합 또는 C_6~C_{60}의 아릴렌이고, R_1 내지 R_6은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{60} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{60} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{10} 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{10} 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{10} 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{10} 헤테로시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 치환 또는 비치환된 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹 중에서 선택되고, R_7 및 R_8은 각각 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{10} 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 헤테로아릴기 중에서 선택된다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 지연 형광 화합물은 하기 화학식 T-1~T-144 중 어느 하나로 표시될 수 있다:

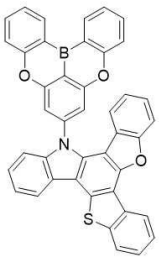
[화합물 T-1]



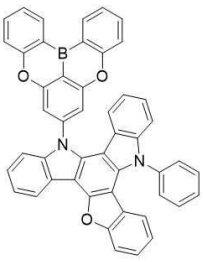
[화합물 T-2]



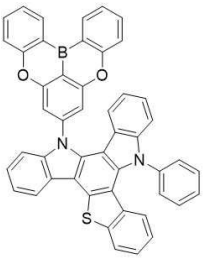
[화합물 T-3]



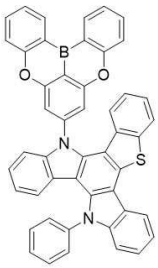
[화합물 T-4]



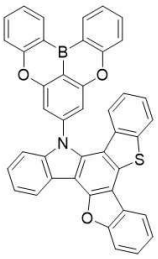
[화합물 T-5]



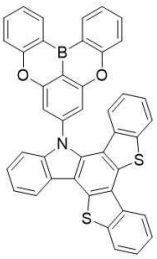
[화합물 T-6]



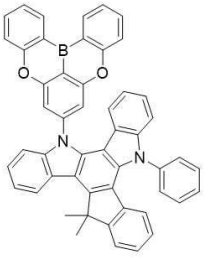
[화합물 T-7]



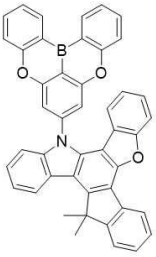
[화합물 T-8]



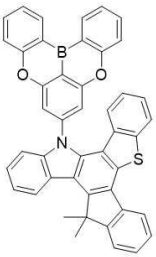
[화합물 T-9]



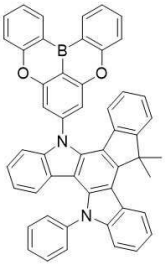
[화합물 T-10]



[화합물 T-11]

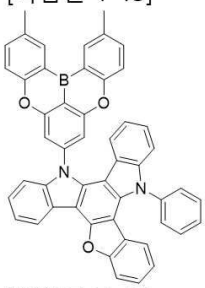


[화합물 T-12]

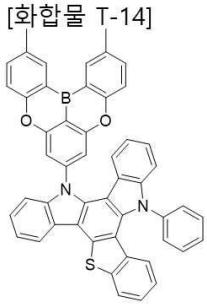


[0019]

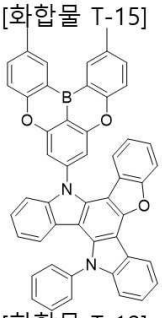
[화합물 T-13]



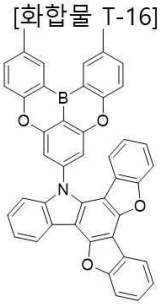
[화합물 T-14]



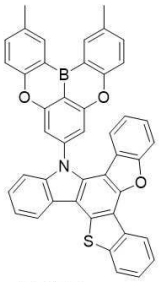
[화합물 T-15]



[화합물 T-16]



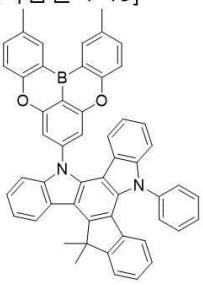
[화합물 T-17]



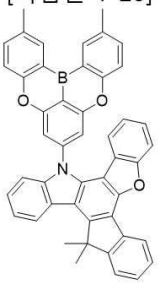
[화합물 T-18]



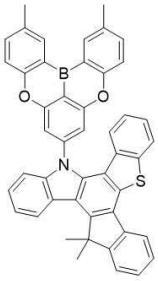
[화합물 T-19]



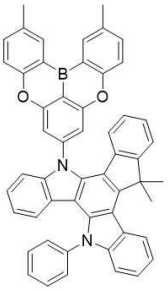
[화합물 T-20]



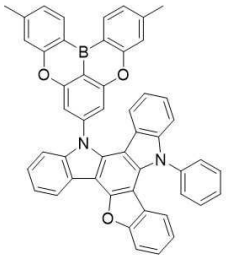
[화합물 T-21]



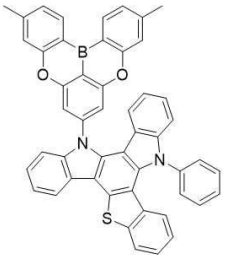
[화합물 T-22]



[화합물 T-23]

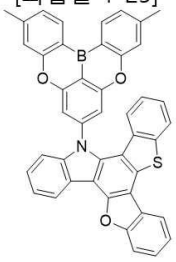


[화합물 T-24]

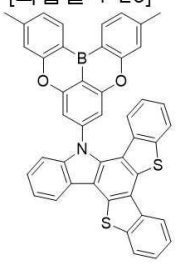


[0020]

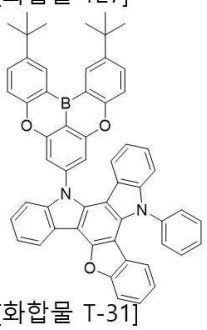
[화합물 T-25]



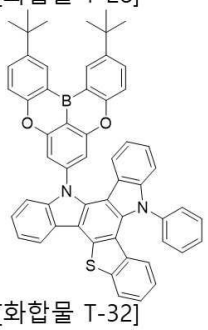
[화합물 T-26]



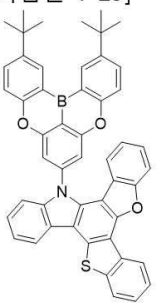
[화합물 T27]



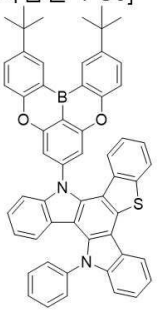
[화합물 T-28]



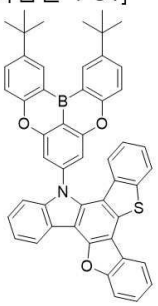
[화합물 T-29]



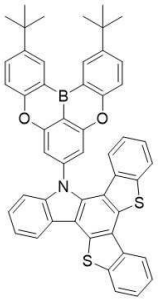
[화합물 T-30]



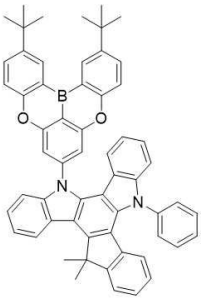
[화합물 T-31]



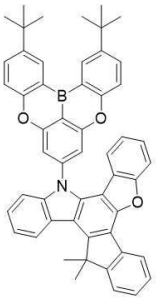
[화합물 T-32]



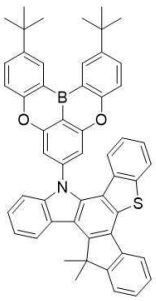
[화합물 T-33]



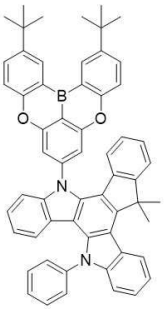
[화합물 T-34]



[화합물 T-35]

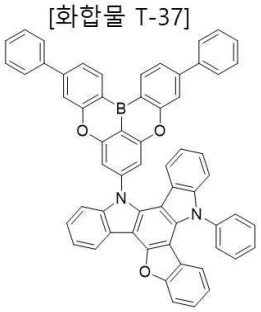


[화합물 T-36]

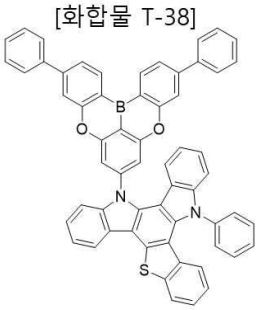


[0021]

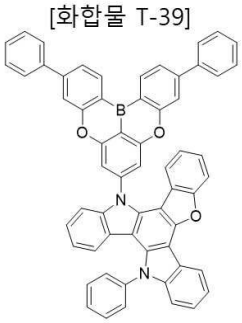
[화합물 T-37]



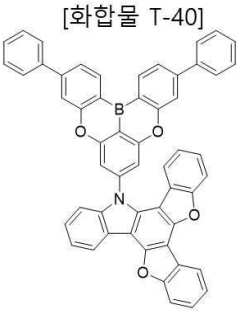
[화합물 T-38]



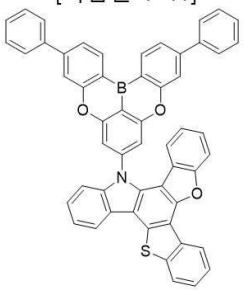
[화합물 T-39]



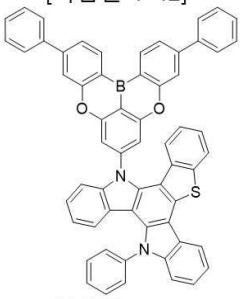
[화합물 T-40]



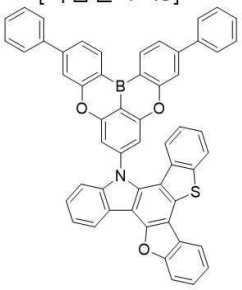
[화합물 T-41]



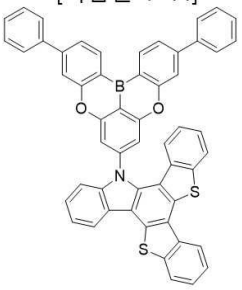
[화합물 T-42]



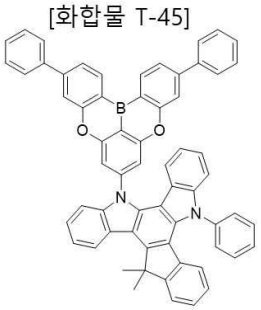
[화합물 T-43]



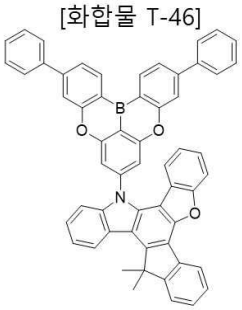
[화합물 T-44]



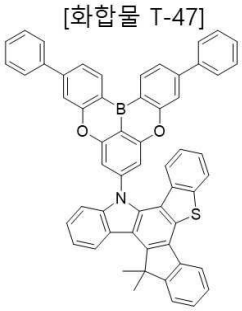
[화합물 T-45]



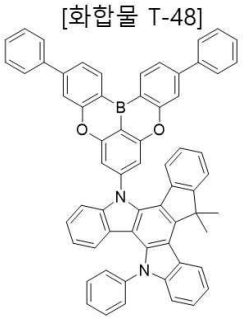
[화합물 T-46]



[화합물 T-47]

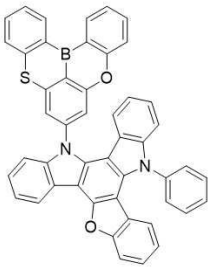


[화합물 T-48]

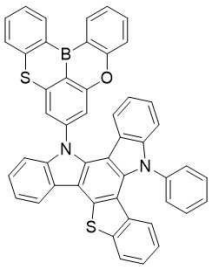


[0022]

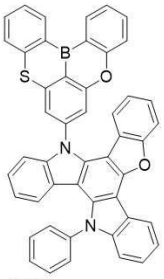
[화합물 T-49]



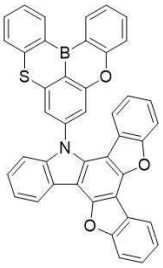
[화합물 T-50]



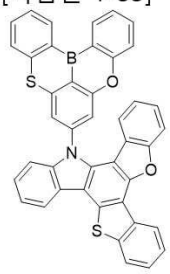
[화합물 T-51]



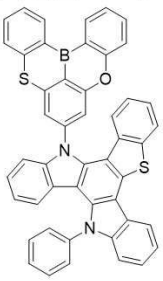
[화합물 T-52]



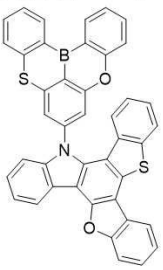
[화합물 T-53]



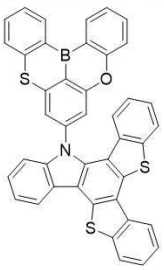
[화합물 T-54]



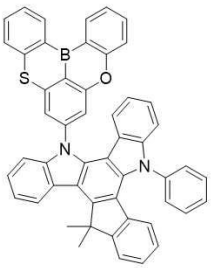
[화합물 T-55]



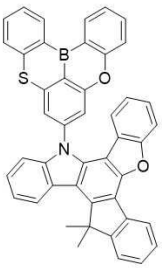
[화합물 T-56]



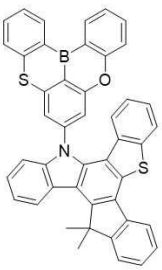
[화합물 T-57]



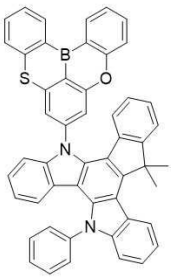
[화합물 T-58]



[화합물 T-59]

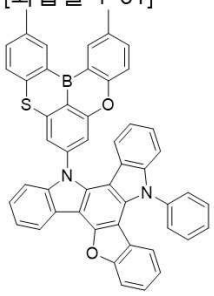


[화합물 T-60]

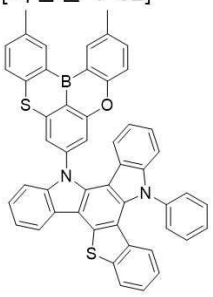


[0023]

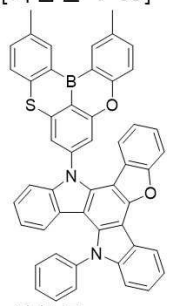
[화합물 T-61]



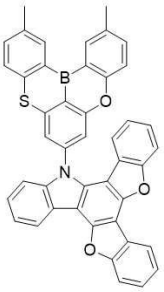
[화합물 T-62]



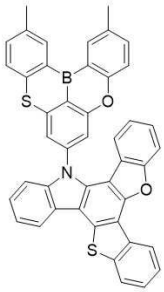
[화합물 T-63]



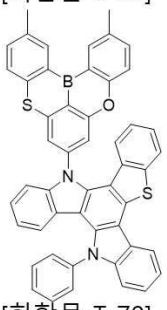
[화합물 T-64]



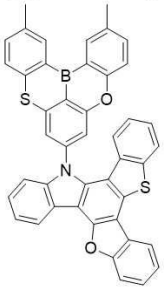
[화합물 T-65]



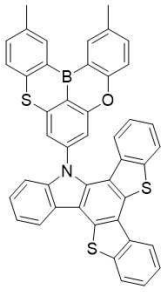
[화합물 T-66]



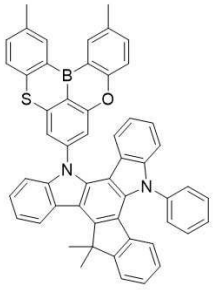
[화합물 T-67]



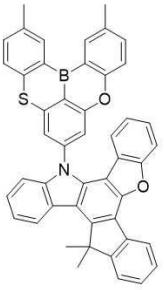
[화합물 T-68]



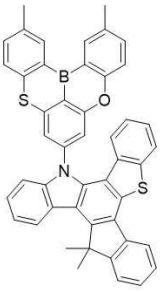
[화합물 T-69]



[화합물 T-70]



[화합물 T-71]

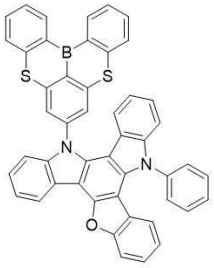


[화합물 T-72]

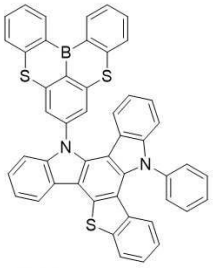


[0024]

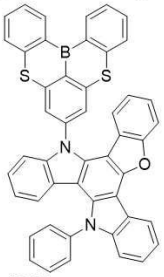
[화합물 T-73]



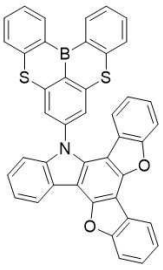
[화합물 T-74]



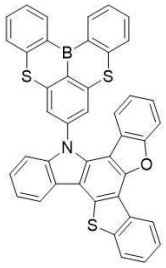
[화합물 T-75]



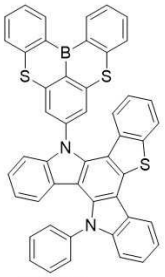
[화합물 T-76]



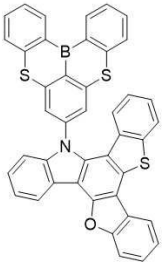
[화합물 T-77]



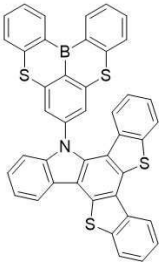
[화합물 T-78]



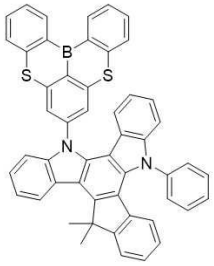
[화합물 T-79]



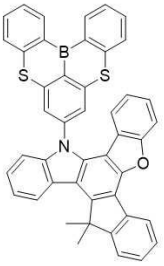
[화합물 T-80]



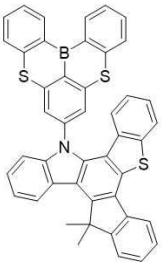
[화합물 T-81]



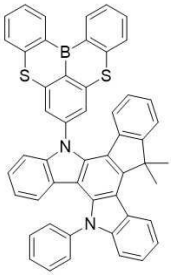
[화합물 T-82]



[화합물 T-83]

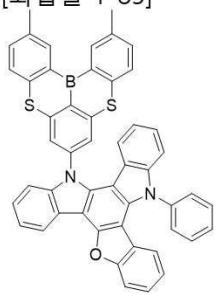


[화합물 T-84]

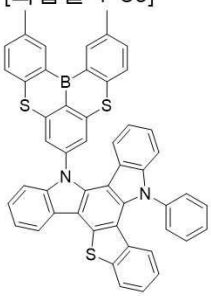


[0025]

[화합물 T-85]



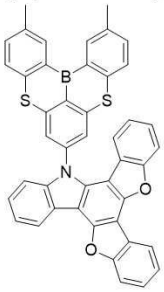
[화합물 T-86]



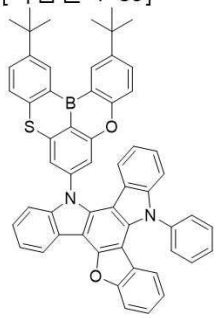
[화합물 T-87]



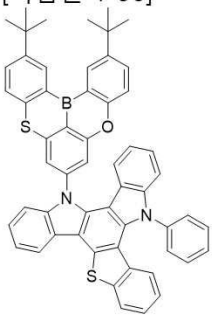
[화합물 T-88]



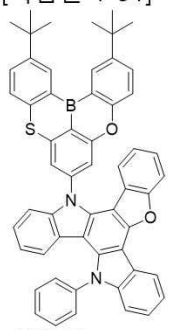
[화합물 T-89]



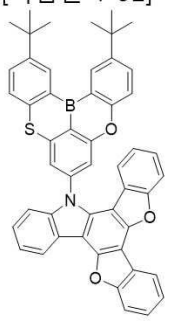
[화합물 T-90]



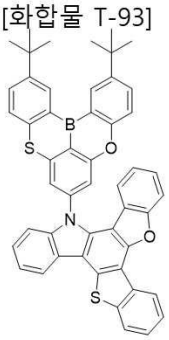
[화합물 T-91]



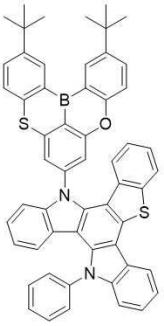
[화합물 T-92]



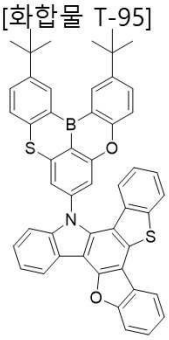
[화합물 T-93]



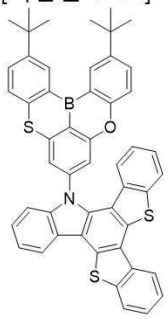
[화합물 T-94]



[화합물 T-95]



[화합물 T-96]

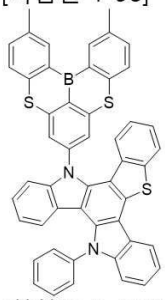


[0026]

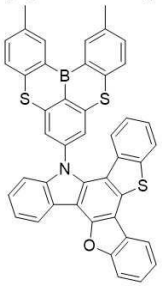
[화합물 T-97]



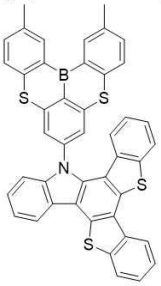
[화합물 T-98]



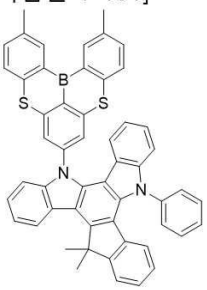
[화합물 T-99]



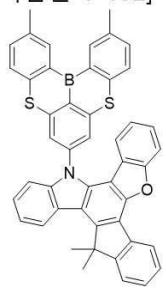
[화합물 T-100]



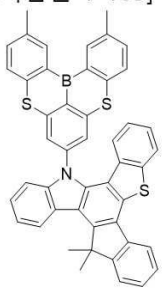
[화합물 T-101]



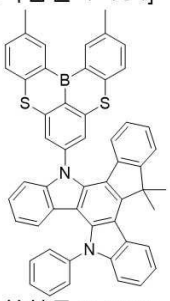
[화합물 T-102]



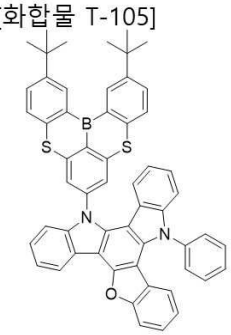
[화합물 T-103]



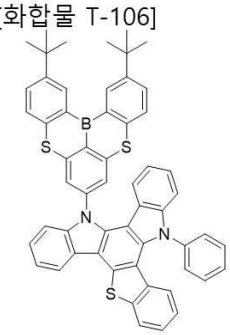
[화합물 T-104]



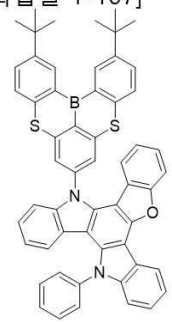
[화합물 T-105]



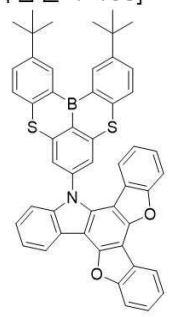
[화합물 T-106]



[화합물 T-107]

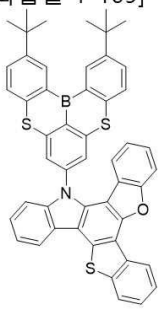


[화합물 T-108]

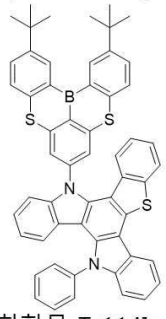


[0027]

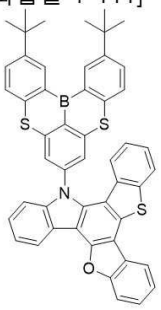
[화합물 T-109]



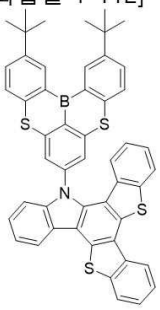
[화합물 T-110]



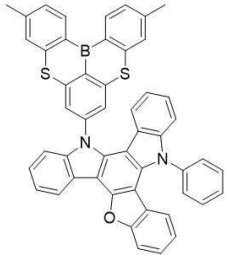
[화합물 T-111]



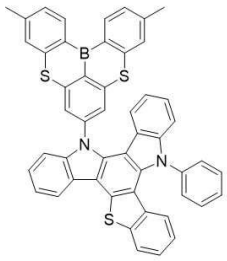
[화합물 T-112]



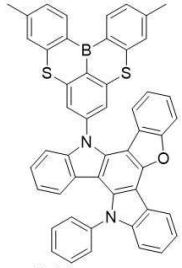
[화합물 T-113]



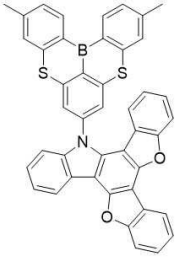
[화합물 T-114]



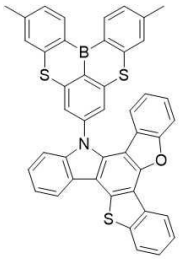
[화합물 T-115]



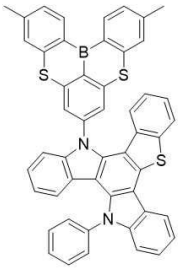
[화합물 T-116]



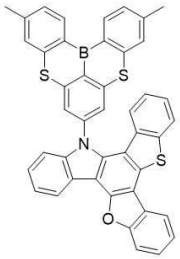
[화합물 T-117]



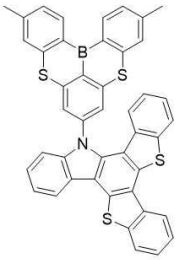
[화합물 T-118]



[화합물 T-119]

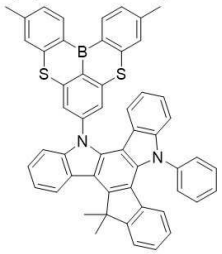


[화합물 T-120]

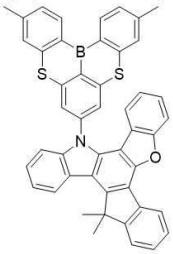


[0028]

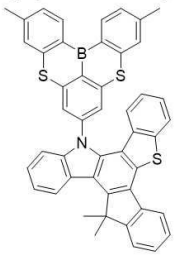
[화합물 T-121]



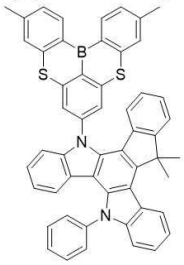
[화합물 T-122]



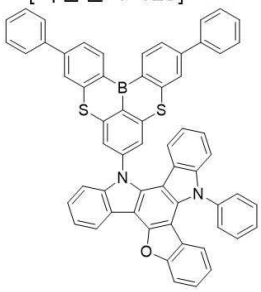
[화합물 T-123]



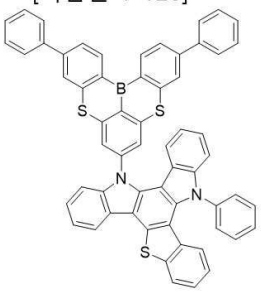
[화합물 T-124]



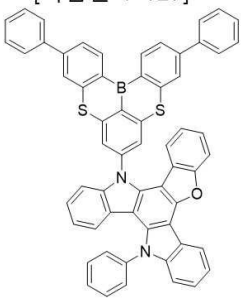
[화합물 T-125]



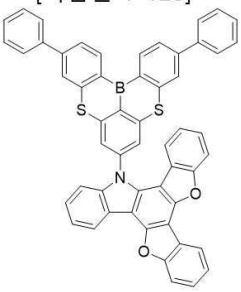
[화합물 T-126]



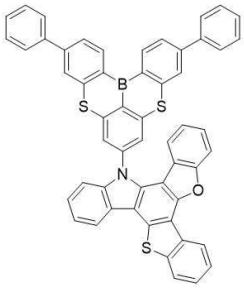
[화합물 T-127]



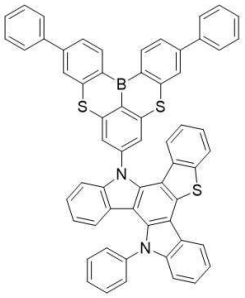
[화합물 T-128]



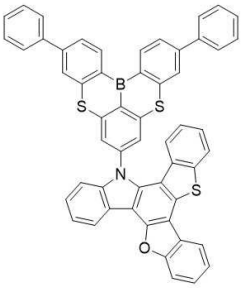
[화합물 T-129]



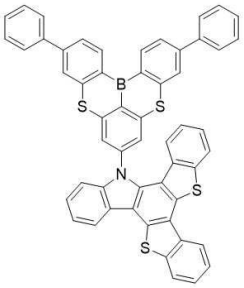
[화합물 T-130]



[화합물 T-131]

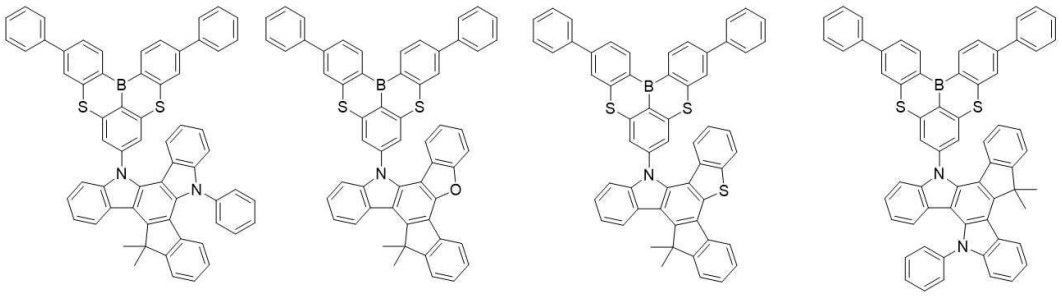


[화합물 T-132]

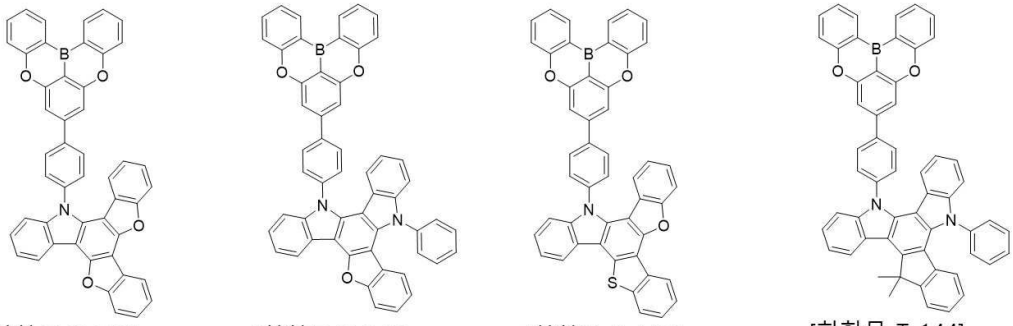


[0029]

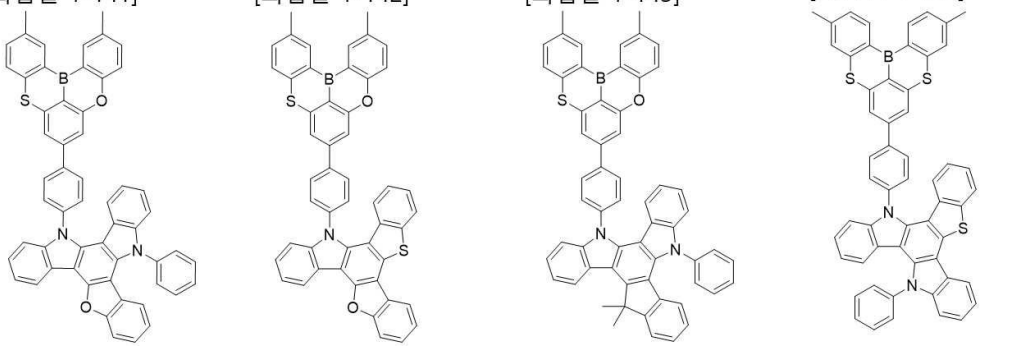
[화합물 T-133] [화합물 T-134] [화합물 T-135] [화합물 T-136]



[화합물 T-137] [화합물 T-138] [화합물 T-139] [화합물 T-140]



[화합물 T-141] [화합물 T-142] [화합물 T-143] [화합물 T-144]

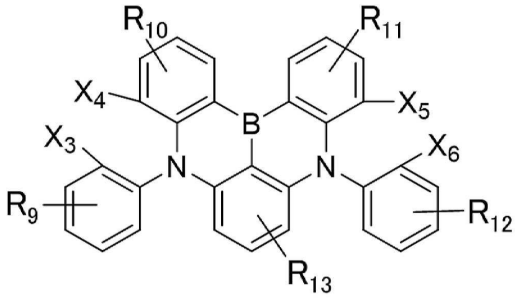


[0030] .

[0031] 본 발명의 다른 일 측면은, 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 1층 이상의 유기물층;을 포함하고, 상기 유기물층 중 1층 이상은 전술한 지연 형광 화합물을 1종 이상 포함하는, 유기 발광 소자를 제공한다.

[0032] 일 실시예에 있어서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 하기 화학식 3으로 표시되는 형광 화합물을 포함할 수 있다:

[0033] [화학식 3]



[0034]

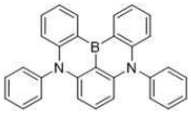
[0035] 상기 식에서, R_9 내지 R_{13}은 각각 독립적으로 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{60} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{60} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{10} 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{10} 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{10} 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{10} 헤테로시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴기, 치환 또는 비

치환된 C_6~C_{60} 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 치환 또는 비치환된 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹 중에서 선택되고, X_3 내지 X_6은 각각 독립적으로 수소이거나 상호 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

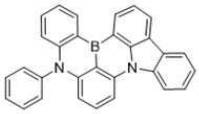
[0036] 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 3으로 표시되는 형광 화합물이 하기 화학식 F-1~F-35 중 어느 하나로 표시될 수 있다:

[0037]

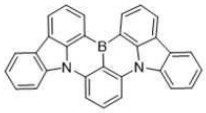
[화합물 F-1]



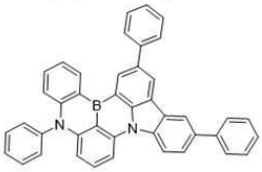
[화합물 F-2]



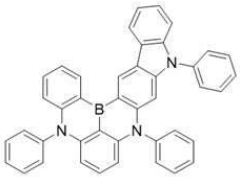
[화합물 F-3]



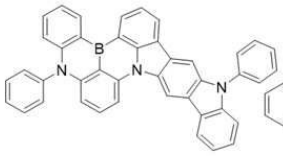
[화합물 F-4]



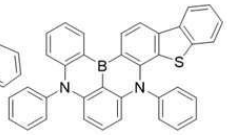
[화합물 F-5]



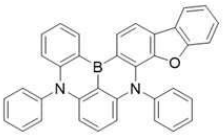
[화합물 F-6]



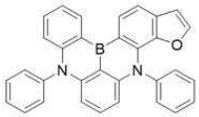
[화합물 F-7]



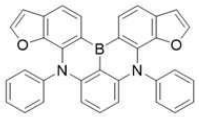
[화합물 F-8]



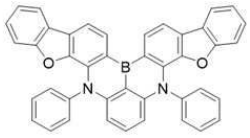
[화합물 F-9]



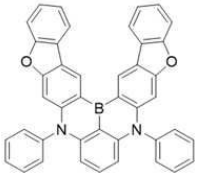
[화합물 F-10]



[화합물 F-11]

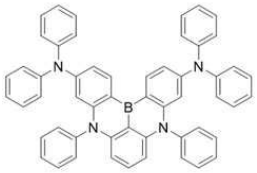


[화합물 F-12]

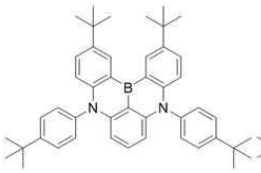


[0038]

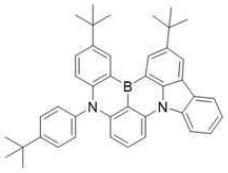
[화합물 F-13]



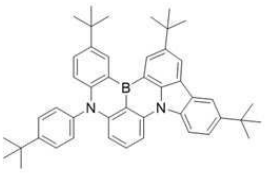
[화합물 F-14]



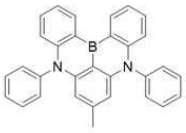
[화합물 F-15]



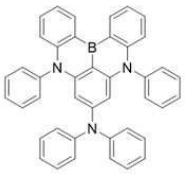
[화합물 F-16]



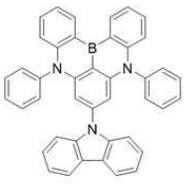
[화합물 F-17]



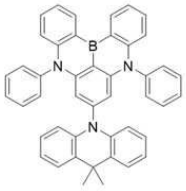
[화합물 F-18]



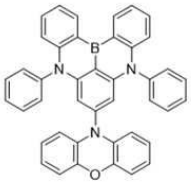
[화합물 F-19]



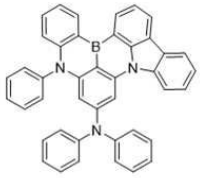
[화합물 F-20]



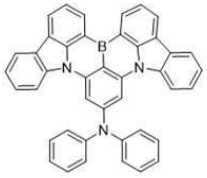
[화합물 F-21]



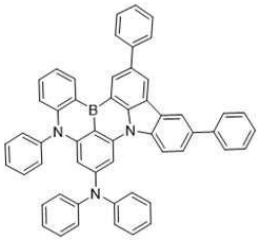
[화합물 F-22]



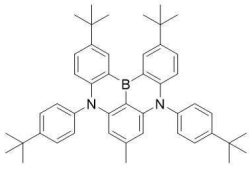
[화합물 F-23]



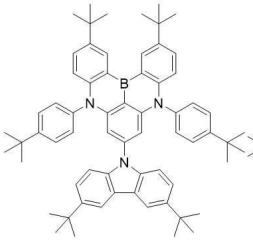
[화합물 F-24]



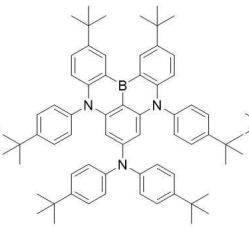
[화합물 F-25]



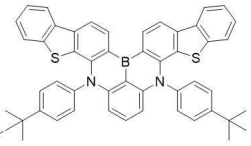
[화합물 F-26]



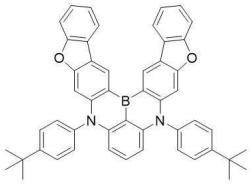
[화합물 F-27]



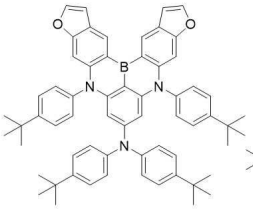
[화합물 F-28]



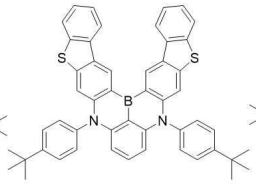
[화합물 F-29]



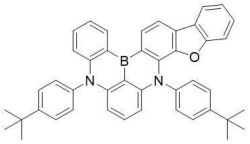
[화합물 F-30]



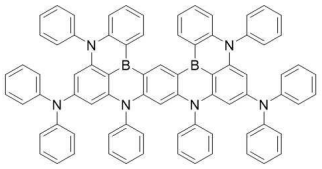
[화합물 F-31]



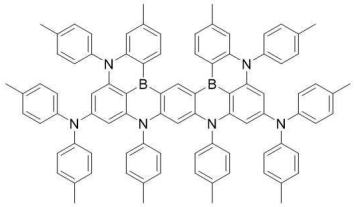
[화합물 F-32]



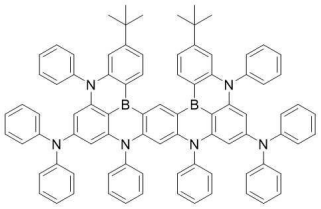
[화합물 F-33]



[화합물 F-34]



[화합물 F-35]



[0039] .

[0040] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 전극은 애노드이고, 상기 제2 전극은 캐소드이고, 상기 유기물층은, 전술한 지연 형광 화합물을 1종 이상 포함하는 발광층; 상기 제1전극과 상기 발광층 사이에 개재되고, 정공주입층, 정공수송층 및 전자저지층 중 적어도 하나를 포함한 정공수송영역; 및 상기 발광층과 상기 제2전극 사이에 개재되고, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층 중 적어도 하나를 포함하는 전자수송영역;을 포함할 수 있다.

[0041] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 전극은 애노드이고, 상기 제2 전극은 캐소드이고, 상기 유기물층은, 전술한 1종 이상의 지연 형광 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 형광 화합물을 포함하는 발광층; 상기 제1전극과 상기 발광층 사이에 개재되고, 정공주입층, 정공수송층 및 전자저지층 중 적어도 하나를 포함한 정공수송영역; 및 상기 발광층과 상기 제2전극 사이에 개재되고, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층 중 적어도 하나를 포함하는 전자수송영역;을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0042] 본 발명의 일 측면에 따르면, 진청색 발광 특성이 우수한 화합물을 제공할 수 있다.

[0043] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 전술한 화합물을 포함하는 유기발광 소자를 제공할 수 있다.

[0044] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 진청색 특성을 보이고, 단일항과 삼중항 간 에너지 차이가 작은 화합물의 스펙트럼을 색순도가 우수한 형광 화합물의 스펙트럼과 넓게 중첩시켜 효과적인 에너지 전이가 가능한 지연 형광 감광형 초형광 소자를 제공할 수 있다.

[0045] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명, 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0046] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 보론 화합물의 특성을 나타낸 그래프이고,

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 보론 화합물의 특성을 나타낸 그래프이고,

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 보론 화합물의 특성을 나타낸 그래프이고,

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 화합물의 물성 평가 결과이고,

도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 유기 발광 소자의 소자 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0048] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

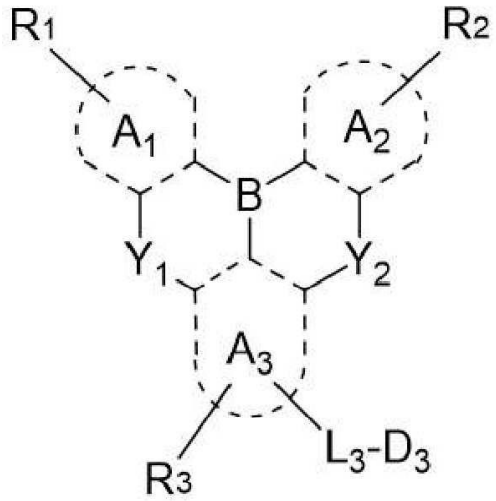
[0049] 본 명세서에서 수치적 값의 범위가 기재되었을 때, 이의 구체적인 범위가 달리 기술되지 않는 한 그 값은 유효숫자에 대한 화학에서의 표준규칙에 따라 제공된 유효 숫자의 정밀도를 갖는다. 예를 들어, 10은 5.0 내지 14.9의 범위를 포함하며, 숫자 10.0은 9.50 내지 10.49의 범위를 포함한다.

[0050] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0051] 지연 형광 화합물

[0052] 본 발명의 일 측면에 따른 지연 형광 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

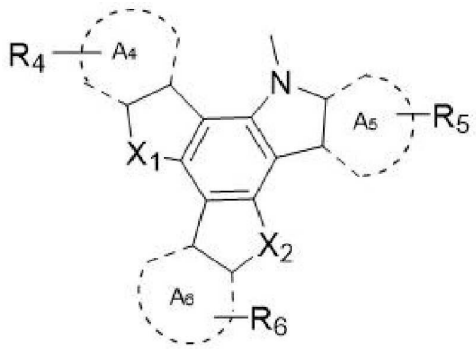
[0053] [화학식 1]



[0054]

[0055] 상기 화학식 1에서 상기 D_3는 하기 화학식 2로 표시되고,

[0056] [화학식 2]



[0057]

[0058] 상기 식에서, A_1 내지 A_6은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_5~C_{60}의 카보사이클릭 그룹, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{60}의 헤테로사이클릭 그룹, C_6~C_{60}의 아릴 그룹 및 C_5~C_{60}의 헤테로아릴 그룹 중에서 선택되는 고리 구조이

고,

[0059] X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 O, N-R_7, C(R_8)$_2$,, 또는 S이고 X_1 및 X_2 중 적어도 하나는 N-R_7이 아니며,

[0060] Y_1 및 Y_2는 각각 독립적으로 O 또는 S에서 선택되고,

[0061] L_3은 단일결합 또는 C_6~C_{60}의 아릴렌이고,

[0062] R_1 내지 R_6은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{60} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{60} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{10} 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{10} 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{10} 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{10} 헤테로시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 치환 또는 비치환된 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹 중에서 선택되고,

[0063] R_7 및 R_8은 각각 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{10} 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 헤테로아릴기 중에서 선택된다.

[0064] 상기 기재사항 중 비치환된 기능기는 특정 기능기가 필수로 하는 구조를 제외하면 탄소와 수소로 이루어진 것일 수 있고, 치환된 기능기는 비치환된 기능기에서 탄소 중 적어도 하나가 탄소가 아닌 원자로 치환된 것을 의미할 수 있다. 이러한 치환 원자로는 질소, 황, 산소, 규소, 할로겐 원소 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

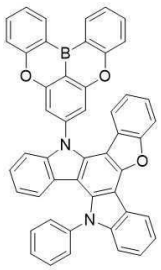
[0065] 상기 화학식 1 로 표시되는 화합물은 보론이 포함된 구조의 받개와 다양한 주개가 C-N 결합으로 이루어져 지연 형광 특성을 가질 수 있다.

[0066] 상기 지연 형광 화합물은 하기 화학식 T-1~T-144 중 어느 하나로 표시될 수 있다:

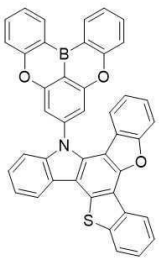
[화합물 T-1]



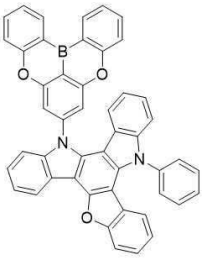
[화합물 T-2]



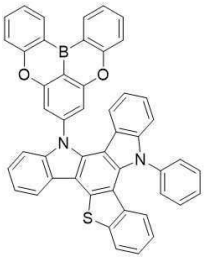
[화합물 T-3]



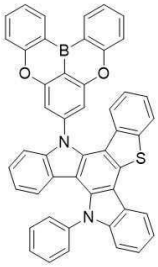
[화합물 T-4]



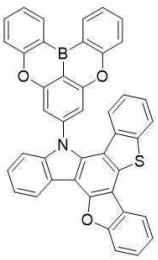
[화합물 T-5]



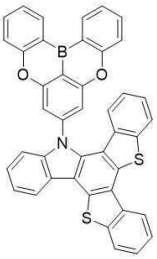
[화합물 T-6]



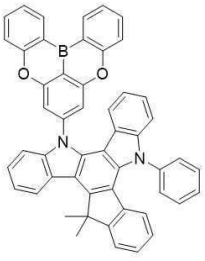
[화합물 T-7]



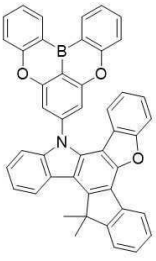
[화합물 T-8]



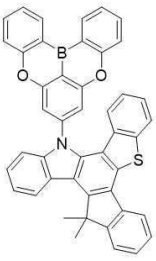
[화합물 T-9]



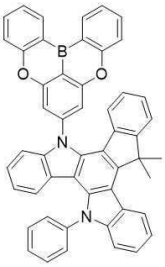
[화합물 T-10]



[화합물 T-11]

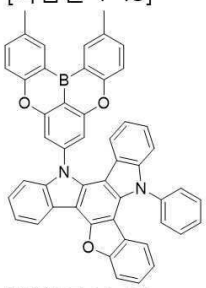


[화합물 T-12]

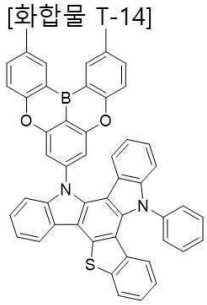


[0067]

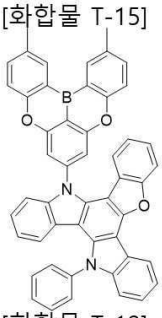
[화합물 T-13]



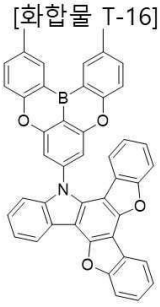
[화합물 T-14]



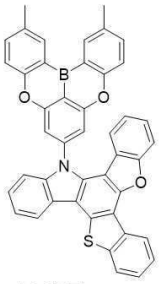
[화합물 T-15]



[화합물 T-16]



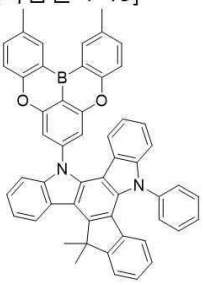
[화합물 T-17]



[화합물 T-18]



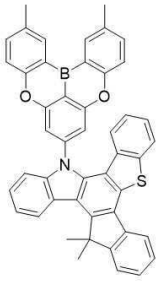
[화합물 T-19]



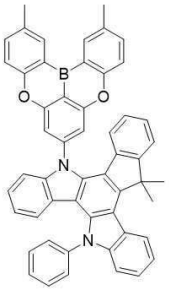
[화합물 T-20]



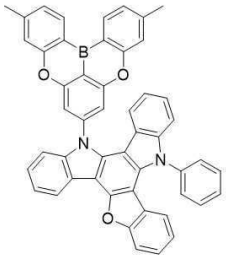
[화합물 T-21]



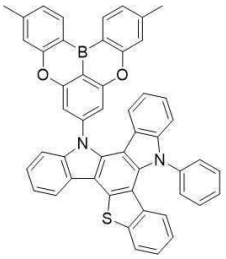
[화합물 T-22]



[화합물 T-23]

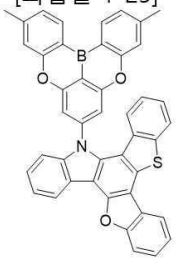


[화합물 T-24]

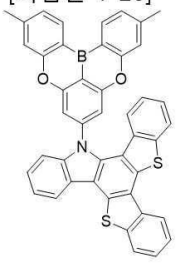


[0068]

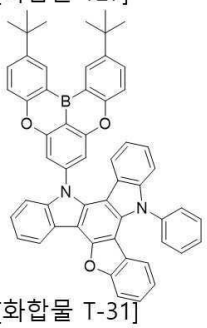
[화합물 T-25]



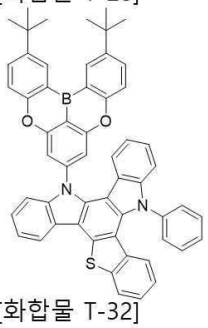
[화합물 T-26]



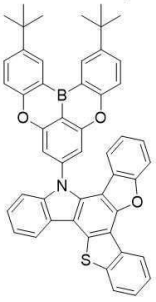
[화합물 T27]



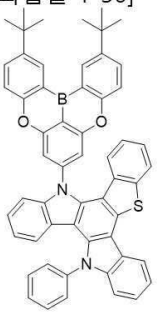
[화합물 T-28]



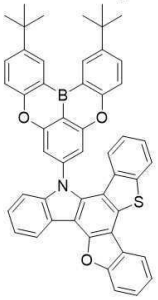
[화합물 T-29]



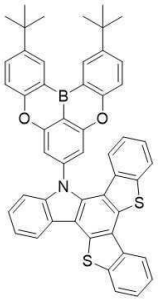
[화합물 T-30]



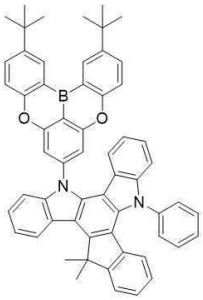
[화합물 T-31]



[화합물 T-32]



[화합물 T-33]



[화합물 T-34]



[화합물 T-35]

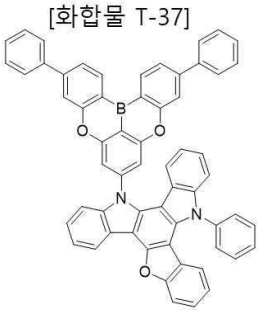


[화합물 T-36]

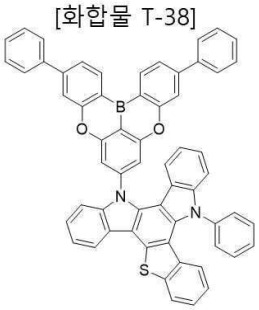


[0069]

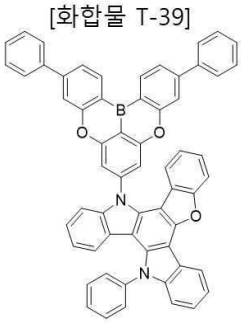
[화합물 T-37]



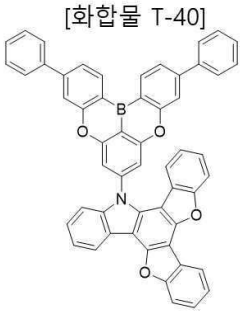
[화합물 T-38]



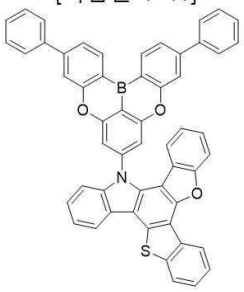
[화합물 T-39]



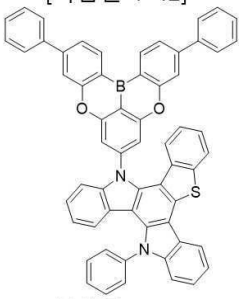
[화합물 T-40]



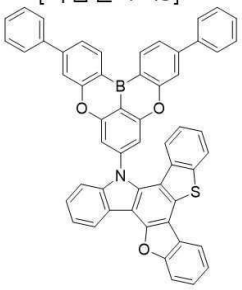
[화합물 T-41]



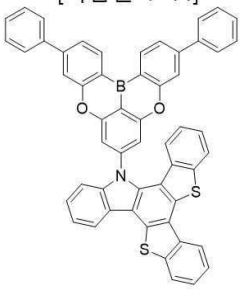
[화합물 T-42]



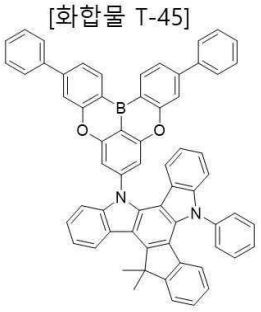
[화합물 T-43]



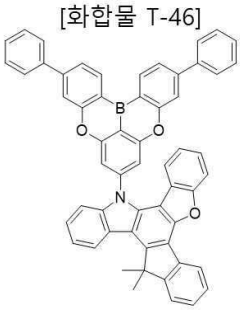
[화합물 T-44]



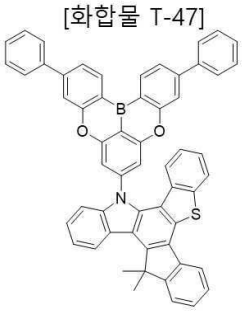
[화합물 T-45]



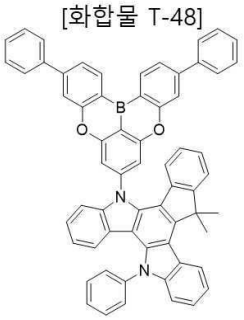
[화합물 T-46]



[화합물 T-47]

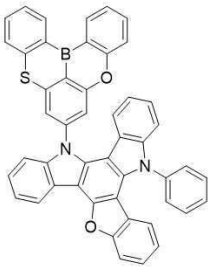


[화합물 T-48]

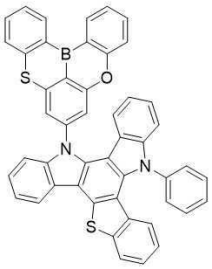


[0070]

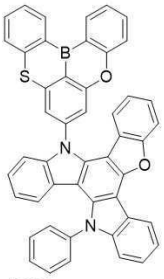
[화합물 T-49]



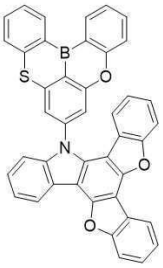
[화합물 T-50]



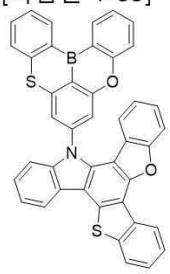
[화합물 T-51]



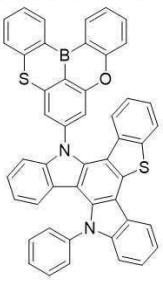
[화합물 T-52]



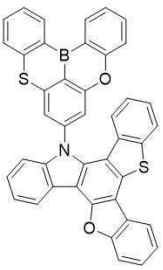
[화합물 T-53]



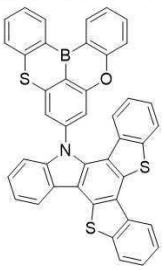
[화합물 T-54]



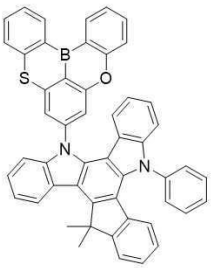
[화합물 T-55]



[화합물 T-56]



[화합물 T-57]



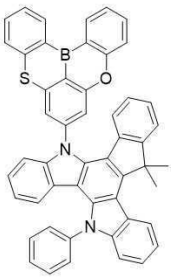
[화합물 T-58]



[화합물 T-59]

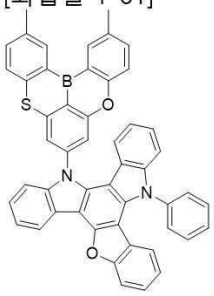


[화합물 T-60]

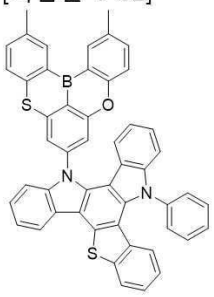


[0071]

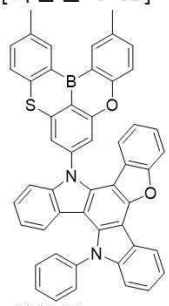
[화합물 T-61]



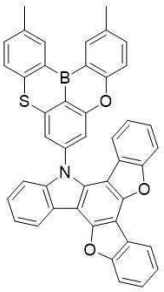
[화합물 T-62]



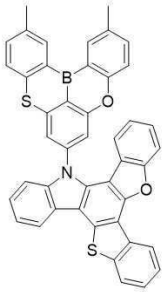
[화합물 T-63]



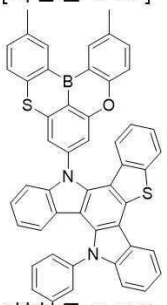
[화합물 T-64]



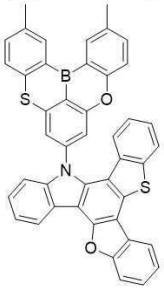
[화합물 T-65]



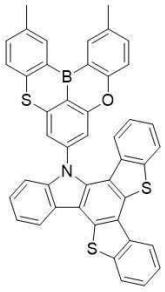
[화합물 T-66]



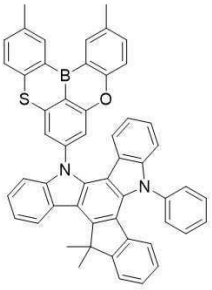
[화합물 T-67]



[화합물 T-68]



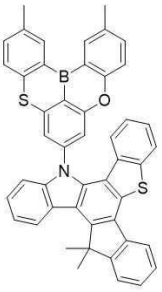
[화합물 T-69]



[화합물 T-70]



[화합물 T-71]

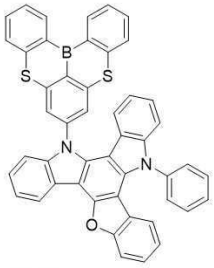


[화합물 T-72]

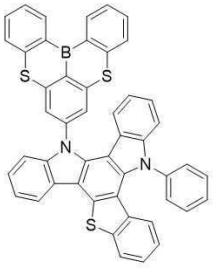


[0072]

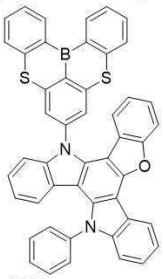
[화합물 T-73]



[화합물 T-74]



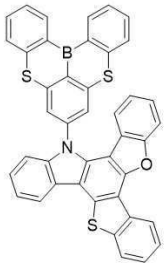
[화합물 T-75]



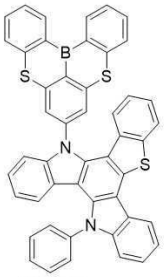
[화합물 T-76]



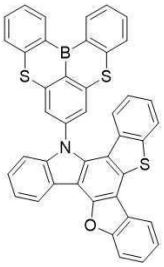
[화합물 T-77]



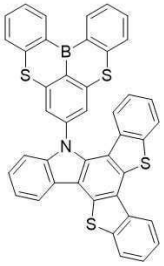
[화합물 T-78]



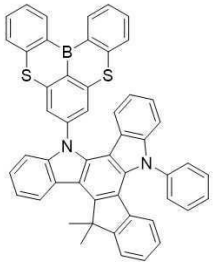
[화합물 T-79]



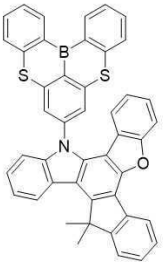
[화합물 T-80]



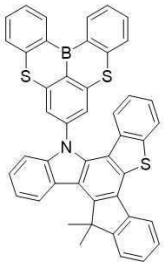
[화합물 T-81]



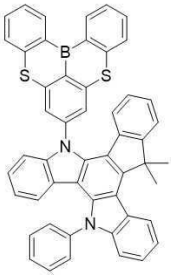
[화합물 T-82]



[화합물 T-83]

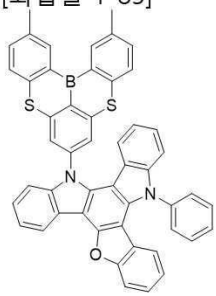


[화합물 T-84]

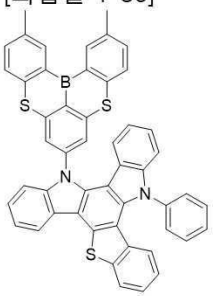


[0073]

[화합물 T-85]



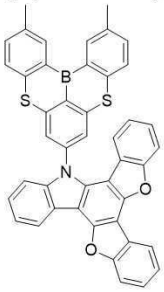
[화합물 T-86]



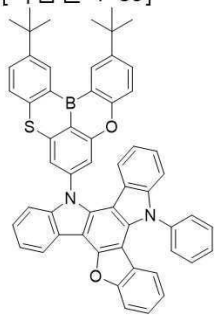
[화합물 T-87]



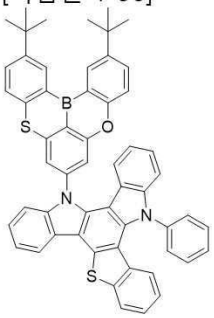
[화합물 T-88]



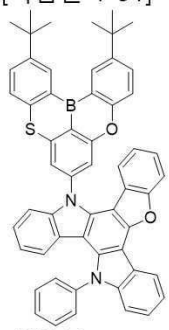
[화합물 T-89]



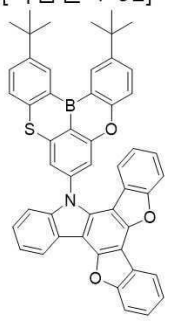
[화합물 T-90]



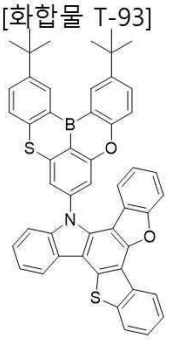
[화합물 T-91]



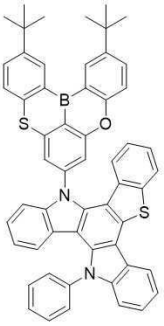
[화합물 T-92]



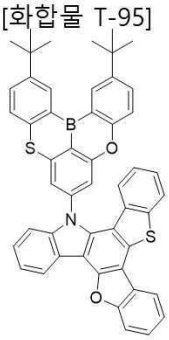
[화합물 T-93]



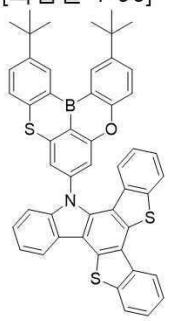
[화합물 T-94]



[화합물 T-95]



[화합물 T-96]

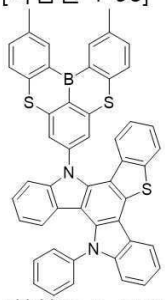


[0074]

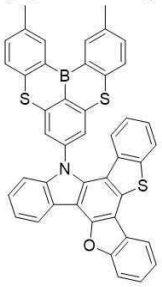
[화합물 T-97]



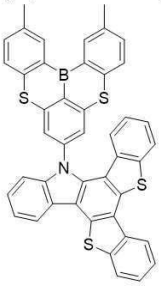
[화합물 T-98]



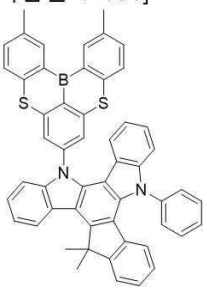
[화합물 T-99]



[화합물 T-100]



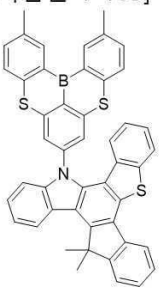
[화합물 T-101]



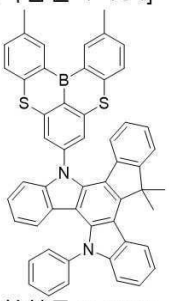
[화합물 T-102]



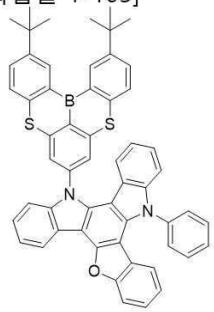
[화합물 T-103]



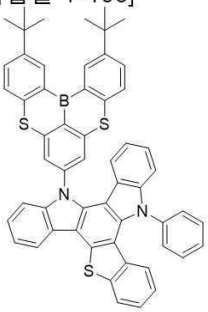
[화합물 T-104]



[화합물 T-105]



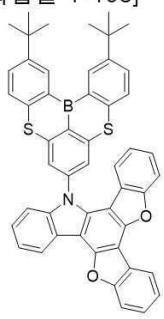
[화합물 T-106]



[화합물 T-107]

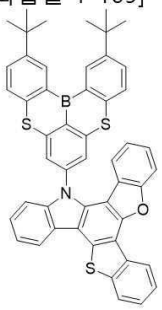


[화합물 T-108]

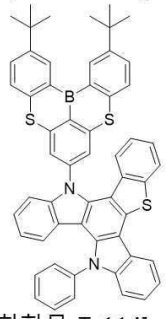


[0075]

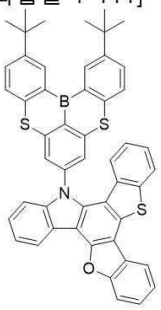
[화합물 T-109]



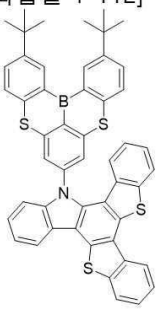
[화합물 T-110]



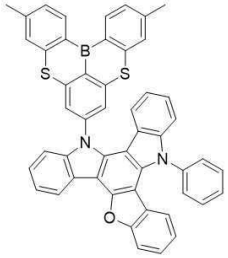
[화합물 T-111]



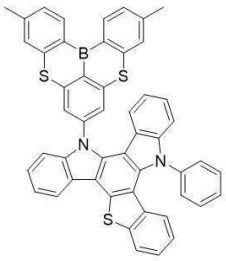
[화합물 T-112]



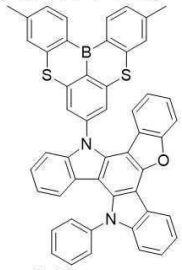
[화합물 T-113]



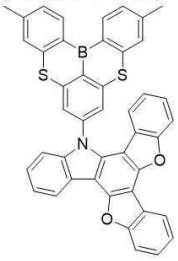
[화합물 T-114]



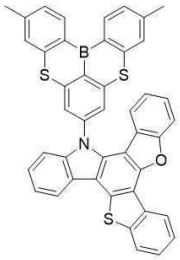
[화합물 T-115]



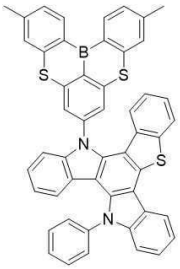
[화합물 T-116]



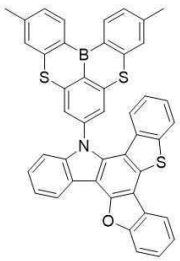
[화합물 T-117]



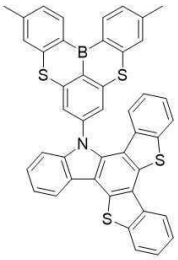
[화합물 T-118]



[화합물 T-119]

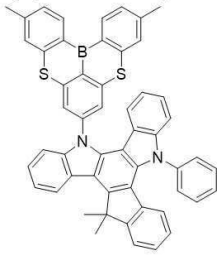


[화합물 T-120]

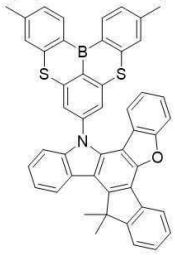


[0076]

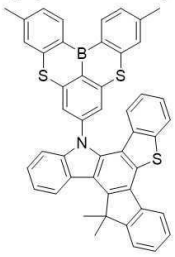
[화합물 T-121]



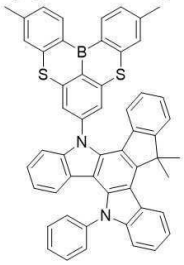
[화합물 T-122]



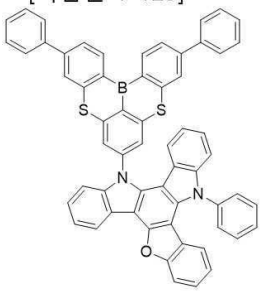
[화합물 T-123]



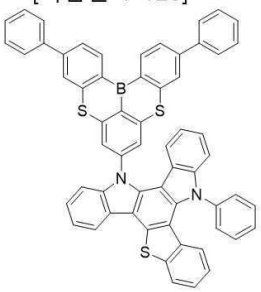
[화합물 T-124]



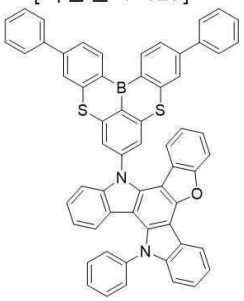
[화합물 T-125]



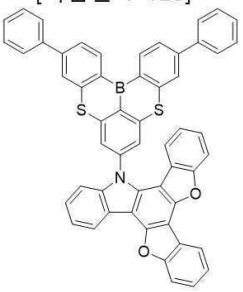
[화합물 T-126]



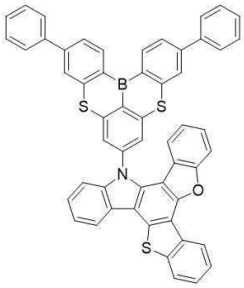
[화합물 T-127]



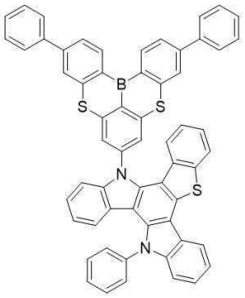
[화합물 T-128]



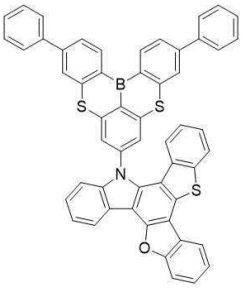
[화합물 T-129]



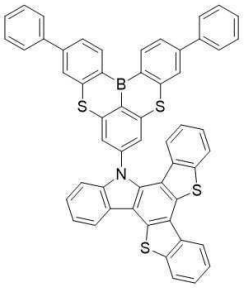
[화합물 T-130]



[화합물 T-131]

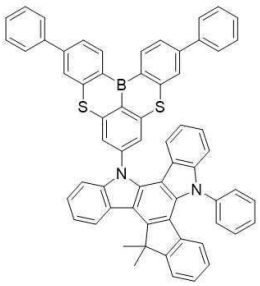


[화합물 T-132]

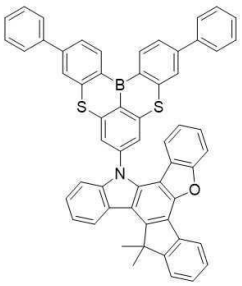


[0077]

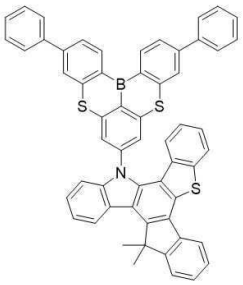
[화합물 T-133]



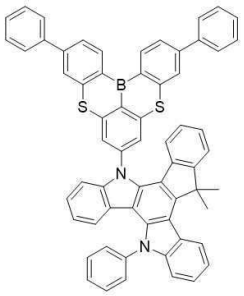
[화합물 T-134]



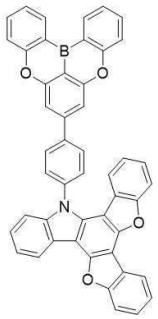
[화합물 T-135]



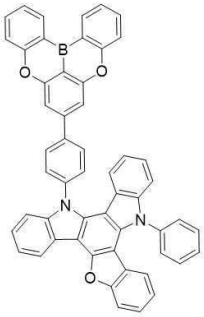
[화합물 T-136]



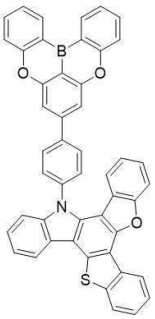
[화합물 T-137]



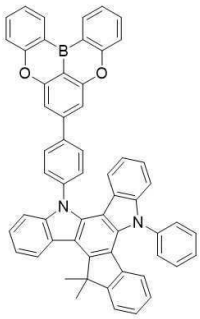
[화합물 T-138]



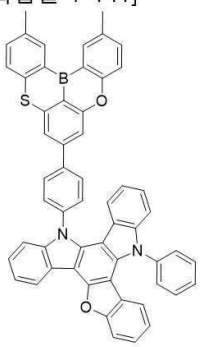
[화합물 T-139]



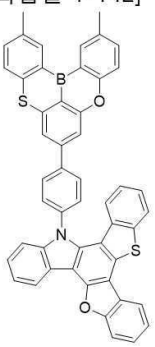
[화합물 T-140]



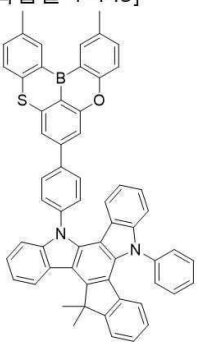
[화합물 T-141]



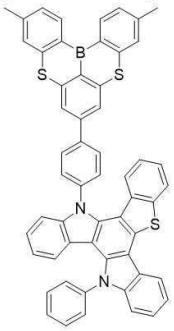
[화합물 T-142]



[화합물 T-143]



[화합물 T-144]



[0078] .

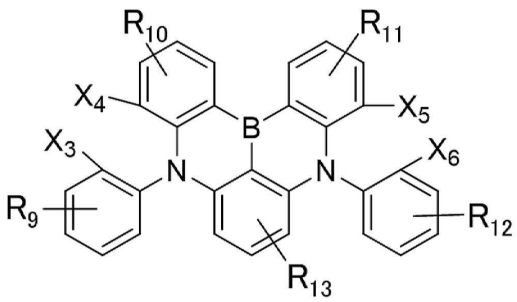
[0080] 유기 발광 소자

[0081] 본 발명의 다른 일 측면에 따른 유기 발광 소자는, 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 1층 이상의 유기물층;을 포함하고, 상기 유기물층 중 1층 이상은 전술한 지연 형광 화합물을 1종 이상 포함할 수 있다.

[0082] 상기 유기 발광 소자는 지연 형광 특성을 갖는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 발광층에 포함하여 종래의 형광 소자 대비 우수한 효율을 가질 수 있다.

[0083] 다른 일 예에서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 하기 화학식 3으로 표시되는 형광 화합물을 포함할 수 있다:

[0084] [화학식 3]



[0085]

[0086] 상기 식에서, R_9 내지 R_{13}은 각각 독립적으로 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기,

니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{60} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{60} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{10} 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{10} 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{10} 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{10} 헤테로시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60} 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{60} 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 치환 또는 비치환된 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹 중에서 선택되고, X_3 내지 X_6은 각각 독립적으로 수소이거나 상호 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0087] 초형광 유기 발광 소자는 지연 형광 발광층에 미량의 형광 물질을 섞어 제조할 수 있고, 이러한 소자는 지연 형광 화합물이 역계간전이를 통해 얻은 높은 효율의 에너지를 형광 물질에 전달할 수 있다. 최종적인 발광은 형광 도펀트 화합물에서 일어나기 때문에, 지연 형광으로부터 얻은 높은 효율과 동시에 고색순도를 구현할 수 있다.

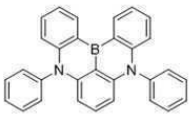
[0088] 이러한 초형광 소자의 에너지 이동의 효율성을 개선하려면 형광 도펀트의 흡수 스펙트럼과 지연 형광 도펀트의 발광 스펙트럼 사이의 중첩(overlap) 영역이 넓을수록 유리하다. 따라서 초형광 소자의 제조 시 형광 도펀트의 경우 좁은 스토크스 이동(stoke's shift) 값을 갖는 것이 중요하며, 지연 형광의 발광 파장이 형광 도펀트의 최대 흡수 스펙트럼 피크에 위치하도록 선택하는 것이 유리할 수 있다.

[0089] 상기 화학식 1로 표시되는 지연 형광 화합물은 종래의 지연 형광 화합물 대비 넓은 밴드갭 특성을 가지므로, 진청색 발광이 가능하여 상기 화학식 3으로 표시되는 형광 화합물과 상호 간에 넓은 스펙트럼 중첩 영역을 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 화학식 1의 지연 형광 화합물과 상기 화학식 3의 형광 화합물을 동시에 사용함으로써 효과적인 에너지 전이 과정을 통한 우수한 초형광 특성을 구현할 수 있다.

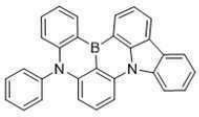
[0090] 일 예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 지연 형광 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 형광 화합물이 동일한 유기물층에 포함될 수 있고, 상기 유기물층이 호스트 화합물을 더 포함할 수 있다. 이와 같이 호스트 화합물, 지연 형광 화합물 및 형광 화합물을 모두 포함하는 발광층을 포함하는 유기 발광 소자는 초형광 유기 발광 소자일 수 있다. 상기 지연 형광 화합물은 일종의 호스트로 작용하여 여기자를 형성하고, 이러한 여기자가 상기 형광 화합물을 통해 발광하여 초형광 특성을 구현할 수 있다.

[0091] 상기 화학식 3으로 표시되는 형광 화합물이 하기 화학식 F-1~F-35 중 어느 하나로 표시될 수 있다:

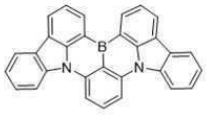
[화합물 F-1]



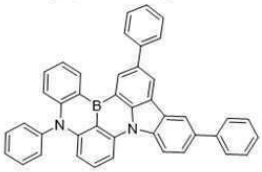
[화합물 F-2]



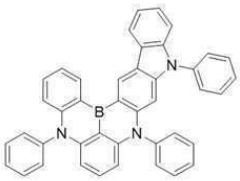
[화합물 F-3]



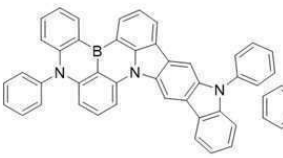
[화합물 F-4]



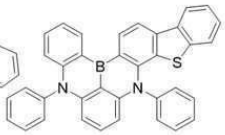
[화합물 F-5]



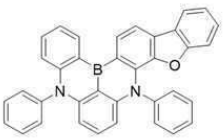
[화합물 F-6]



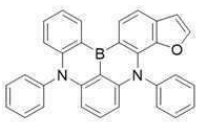
[화합물 F-7]



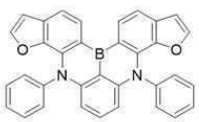
[화합물 F-8]



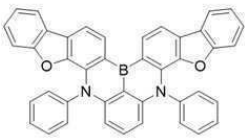
[화합물 F-9]



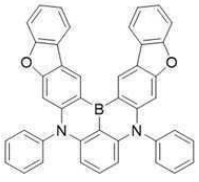
[화합물 F-10]



[화합물 F-11]



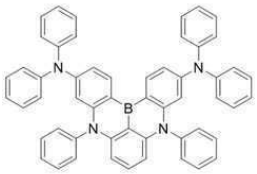
[화합물 F-12]



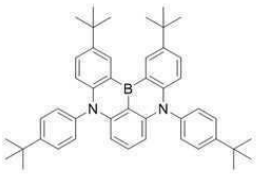
[0092]

[0093]

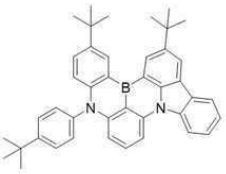
[화합물 F-13]



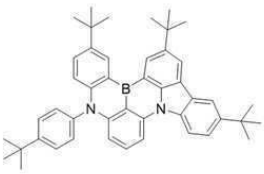
[화합물 F-14]



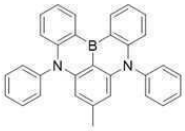
[화합물 F-15]



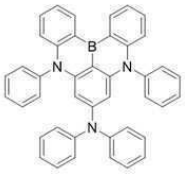
[화합물 F-16]



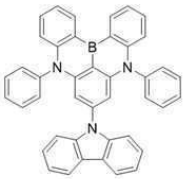
[화합물 F-17]



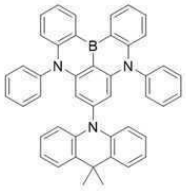
[화합물 F-18]



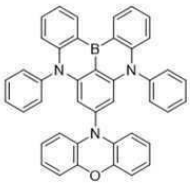
[화합물 F-19]



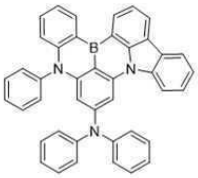
[화합물 F-20]



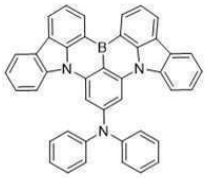
[화합물 F-21]



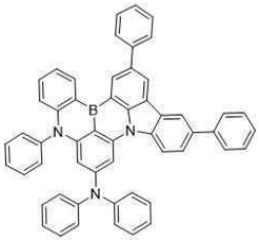
[화합물 F-22]



[화합물 F-23]

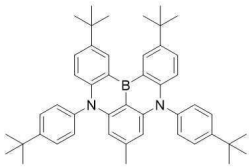


[화합물 F-24]

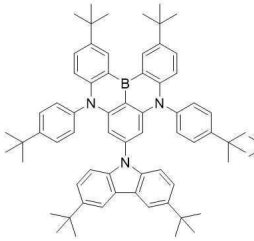


[0094]

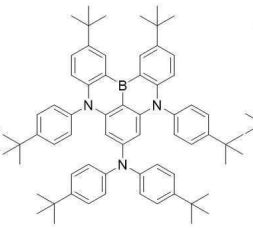
[화합물 F-25]



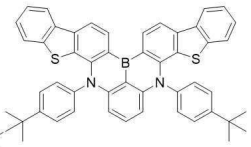
[화합물 F-26]



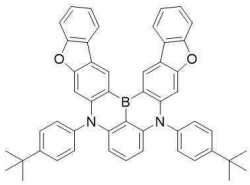
[화합물 F-27]



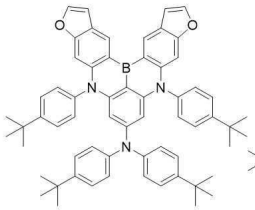
[화합물 F-28]



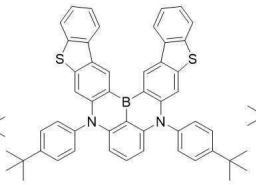
[화합물 F-29]



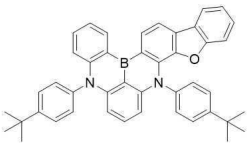
[화합물 F-30]



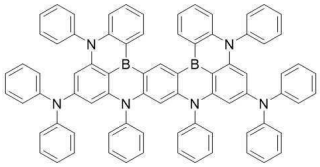
[화합물 F-31]



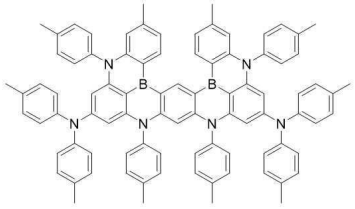
[화합물 F-32]



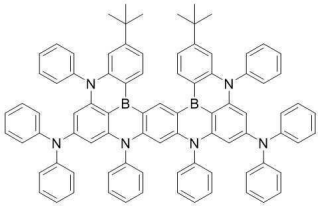
[화합물 F-33]



[화합물 F-34]



[화합물 F-35]



[0095] 일 예에서, 상기 제1 전극은 애노드이고, 상기 제2 전극은 캐소드이고, 상기 유기물층은, 전술한 지연 형광 화합물을 1종 이상 포함하는 발광층; 상기 제1전극과 상기 발광층 사이에 개재되고, 정공주입층, 정공수송층 및 전자저지층 중 적어도 하나를 포함한 정공수송영역; 및 상기 발광층과 상기 제2전극 사이에 개재되고, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층 중 적어도 하나를 포함하는 전자수송영역;을 포함하는 지연 형광 유기 발광 소자일 수 있다.

[0096] 다른 일 예에서, 상기 제1 전극은 애노드이고, 상기 제2 전극은 캐소드이고, 상기 유기물층은, 전술한 1종 이상의 지연 형광 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 형광 화합물을 포함하는 발광층; 상기 제1전극과 상기 발광층 사이에 개재되고, 정공주입층, 정공수송층 및 전자저지층 중 적어도 하나를 포함한 정공수송영역; 및 상기 발광층과 상기 제2전극 사이에 개재되고, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층 중 적어도 하나를 포함하는 전

자수송영역;을 포함하는 초형광 유기 발광 소자일 수 있다.

[0097] 상기 제1전극 하부 또는 제2전극 상부에는 기판이 추가로 배치될 수 있다. 상기 기판으로는, 일반적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용할 수 있고, 기계적 강도, 열안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판을 사용할 수 있다.

[0098] 상기 제1전극은 반사형 전극, 반투과형 전극 또는 투과형 전극일 수 있다. 상기 제1전극은 예를 들어, 기판 상부에, 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등으로 형성될 수 있다. 상기 제1전극용 물질은 정공 주입이 용이하도록 높은 일함수를 갖는 물질 중에서 선택될 수 있으며, 이러한 제1전극용 물질의 예시로는 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 이용할 수 있다.

[0099] 상기 정공주입층은 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다. 진공증착법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공주입층 재료로 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공 주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르나, 예를 들면, 증착온도 약 100 내지 약 500℃, 진공도 약 10^{-8} 내지 약 10^{-3} torr, 증착 속도 약 0.01 내지 약 100 Å/sec의 범위에서 선택될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0100] 스핀코팅법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 코팅 조건은 정공주입층 재료로 사용하는 화합물, 목적하는 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2,000 rpm 내지 약 5,000 rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80℃ 내지 200℃의 온도 범위에서 선택될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0101] 상기 정공수송층 및 전자저지층 형성 조건은 정공주입층 형성 조건을 참조할 수 있다.

[0102] 상기 각 층의 두께는 약 100Å 내지 약 10,000 Å, 예를 들면, 약 100 Å 내지 약 1,000 Å일 수 있다.

[0103] 상기 발광층이 호스트 및 지연 형광 도펀트를 포함할 경우, 도펀트의 함량은 통상적으로 호스트 약 100중량부를 기준으로 약 0.01 내지 약 45 중량부의 범위에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0104] 또한, 상기 발광층이 초형광 발광 특성을 가지는 경우, 호스트 100중량부를 기준으로 지연 형광 호스트 및 형광 도펀트가 0.01 내지 45중량부 포함될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0105] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이하의 실험 결과는 상기 실시예 중 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

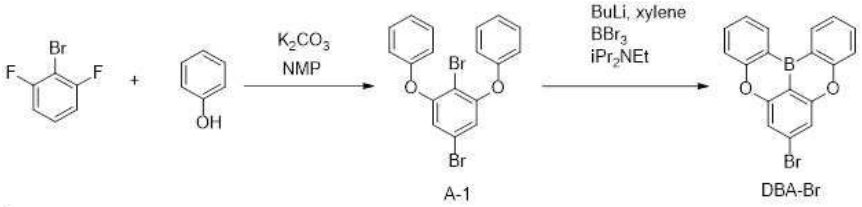
[0106] 실시예 1: 화합물 1의 합성

[0107] 2,5-디브로모-1,3디플루오로벤젠 (20.0 g, 36.8 mmol), 페놀 (33.2 g, 110.4 mmol) 및 K_2CO_3 (30.6 g, 110.4 mol)의 N-메틸피롤리돈 (90 ml) 혼합물을 170℃에서 20시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 톨루엔으로 희석하고 물을 이용하여 추출하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과, 농축하여 중간체 A-1 (31.4 g)을 얻었다.

[0108] 중간체 A-1 (4.0 g, 15.0 mmol)의 m-자일렌 용액에 0℃에서 n-BuLi (1.6 M, 5.2 ml, 16.5 mmol)을 천천히 첨가하였다. 20분 후 상온에서 1시간 동안 교반한 후 0℃에서 BBr_3 (0.9 ml, 18.0 mmol)을 천천히 첨가하였다. 20분 후 상온에서 30분 동안 교반하고, 40℃에서 30분 동안 교반하였다. 0℃에서 i-Pr2Net (2.6 ml, 30.0 mmol)을 천천히 첨가하고, 30분 후 상온에서 30분 동안 교반하였다. 120℃에서 17시간 동안 교반한 후 상온으로 냉각하고, 반응 혼합물을 Florisil로 여과, 농축하였다. 잔류물을 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 DBA-Br (0.5g)을 수득하였다.

[0109] DBA-Br의 합성 과정을 아래 반응식 1에 간략하게 정리하였다.

[0110] [반응식 1]



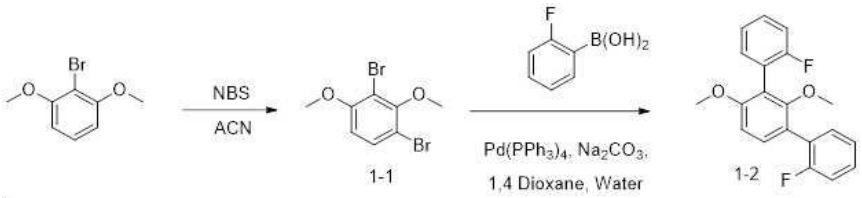
[0111]

[0112] 2-브로모-1,3-디메톡시벤젠 (6 g, 1 eq.)을 상온에서 아세토니트릴 (ACN; 50 ml)에 용해시킨 후, N-브로모숙신이미드 (NBS; 6.2 g)가 용해된 아세토니트릴 (10 ml)를 투입하여 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 디클로로메탄과 물을 이용하여 추출하고 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과, 농축하여 노란색 오일 형태의 중간체 1-1 (9.9 g)을 수득하였다.

[0113] 중간체 1-1 (9.9 g, 1 eq.)과 2-플루오로페닐보릭에시드 (13.99 g, 3 eq.) Na_2CO_3 (10.57 g, 3 eq.), 톨루엔 (40 ml), 1,4-디옥산 (40 ml)과 물 (20 ml) 혼합물을 아르곤 가스로 치환하고 $Pd(PPh_3)_4$ (1.94 g, 0.05 eq.)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 15시간 동안 95℃에서 환류시켰다. 톨루엔과 물을 이용하여 추출하고, 무수 황산마그네슘을 이용하여 건조, 여과, 농축하여 중간체 1-2 (5 g)를 수득하고, 추가적인 정제 없이 다음 반응에 사용하였다.

[0114] 중간체 1-2의 합성 과정을 아래 반응식 2에 간략하게 정리하였다.

[0115] [반응식 2]



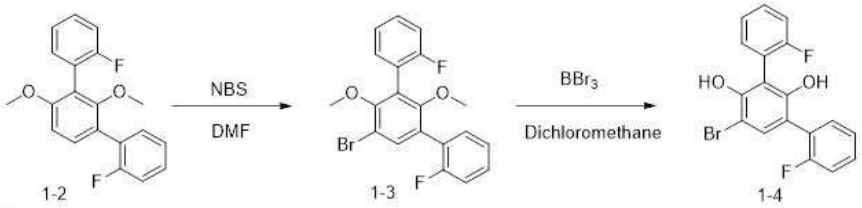
[0116]

[0117] 중간체 1-2 (8 g, 1 eq.)의 DMF (40 ml) 용액에 NBS (4.16g, 0.95 eq.)를 첨가하고 추가적으로 8시간 동안 50℃에서 교반하였다. 물과 톨루엔을 이용하여 추출하고 무수 황산마그네슘을 이용하여 건조, 여과, 농축하여 중간체 1-3 (10 g)을 수득하였으며, 추가적인 정제 없이 다음 반응에 사용하였다.

[0118] 중간체 1-3 (12 g, 1 eq.)을 디클로로메탄 (180 ml)에 용해시킨 후 -78℃에서 BBr_3 (7.5 ml, 2.5 eq.)를 10분에 걸쳐 적가하고, 상온으로 승온한 후 5시간 동안 교반하였다. 이후 0℃로 냉각하고, 증류수 (120 ml)를 천천히 첨가하였다. 30분 후 디클로로메탄과 물을 이용하여 추출하고 무수 황산마그네슘을 이용하여 건조, 여과, 농축하여 중간체 1-4 (10 g)를 수득하였으며 추가적인 정제 없이 다음 반응에 사용하였다.

[0119] 중간체 1-4의 합성 과정을 아래 반응식 3에 간략하게 정리하였다.

[0120] [반응식 3]



[0121]

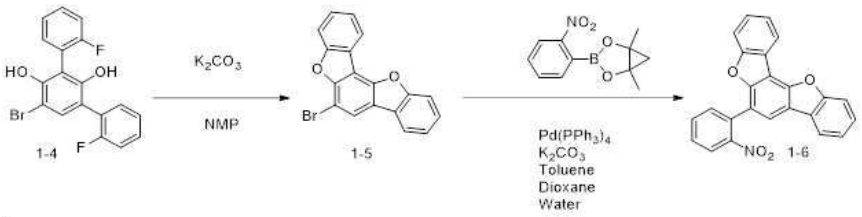
[0122] 중간체 1-4 (10 g, 1 eq.), K_2CO_3 (10.96 g, 3 eq.)의 N-메틸피롤리돈 (NMP; 120 ml) 혼합물을 17시간 동안 150℃에서 환류시켰다. 반응 혼합물을 상온으로 냉각시킨 후 암모늄클로라이드 용액에 투입하고 여과한 후, 물로 세척하였다. 수득한 고체를 디클로로메탄과 물을 이용해 추출하고 무수 황산마그네슘을 이용하여 건조, 여과, 농축하였다. 잔류물을 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체 1-5 (1.2 g)를 수득하였다.

[0123] 중간체 1-5 (1 g, 1 eq.), 1,5-디메틸-3-(2-니트로페닐)-2,4-디옥사-3-보라바이사이클로[3.1.0]헥세인 (1 g,

1.3 eq.), K_2CO_3 (0.82 g, 2 eq.), 톨루엔 (50 ml), 1,4-디옥산 (50ml)과 물 (20 ml) 혼합물을 아르곤 가스로 치환하고 $Pd(PPh_3)_4$ (0.16 g, 0.05 eq.)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 15시간 동안 95℃에서 환류시켰다. 디클로로메탄과 물을 이용하여 추출하고, 무수 황산마그네슘을 이용하여 건조, 여과, 농축하여 중간체 1-6 (0.4 g)을 수득하였다.

[0124] 중간체 1-6의 합성 과정을 아래 반응식 4에 간략하게 정리하였다.

[0125] [반응식 4]

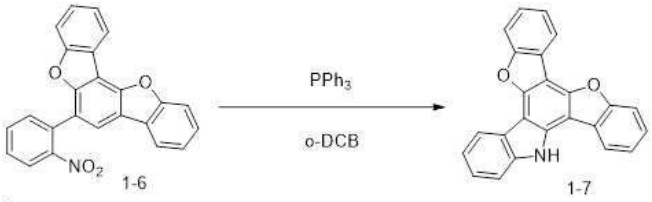


[0126]

[0127] 중간체 1-6 (0.4 g. 1.0 eq.)과 트리페닐포스핀 (0.56 g, 2.0 eq.)의 o-디클로로벤젠 (20 ml) 혼합물을 190℃에서 36시간 동안 교반하였다. 디클로로메탄과 물을 이용하여 추출하고 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과, 농축하였다. 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체 1-7 (0.21 g)을 수득하였다.

[0128] 중간체 1-7의 합성 과정을 아래 반응식 5에 간략하게 정리하였다.

[0129] [반응식 5]

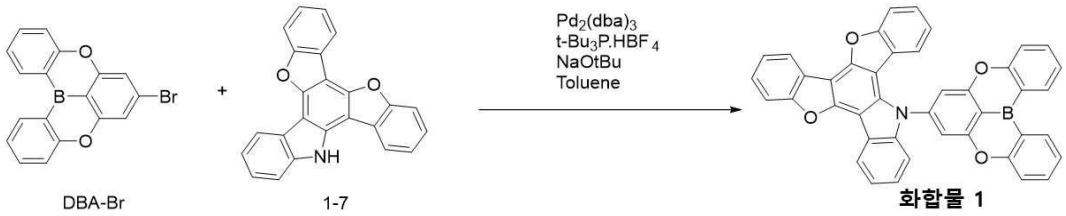


[0130]

[0131] 7-브로모-5,9-디옥사-13b-보라나프토[3,2,1-*de*]안트라센 (DBA-Br; 0.11 g, 1.1 eq.)과 중간체 1-7, 트리-삼차-부틸포스포늄테트라플루오로보레이트 (*t*-$Bu_3P.HBF_4$; 7 mg, 0.08 eq.) 및 소듐 삼차-부톡사이드 (NaO*t*Bu, 0.06 g, 2 eq.)의 톨루엔 혼합물을 아르곤 가스로 치환하고 $Pd_2(dba)_3$ (5 mg, 0.02 eq.)을 투입한 후 5시간 동안 120℃에서 환류시켰다. 디클로로메탄과 물을 이용하여 추출하고 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과, 농축하였다. 잔류물을 디클로로메탄과 노말헥산으로 재결정하여 화합물1 (0.1 g)을 수득하였다.

[0132] 화합물 1의 합성 과정을 아래 반응식 6에 간략하게 정리하였다.

[0133] [반응식 6]



[0134]

[0135] 실시예 2: 화합물 4의 합성

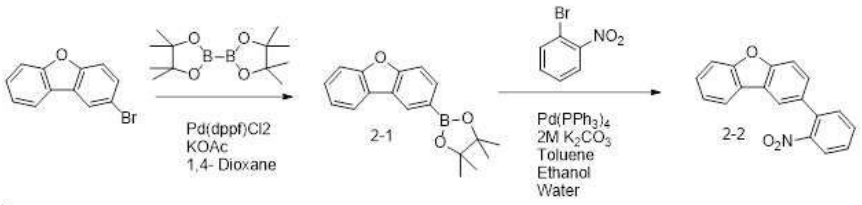
[0136] 2-브로모디벤조[b,d]퓨란 (5 g, 1 eq.), 4,4,4',4',5,5',5'-옥타메틸-2,2'-바이 (1,3,2,-디옥사보로레인) (8 g, 1.5 eq.), Pd (dppf)Cl_2 (0.45 g, 0.03 eq.), 그리고 KOAc (6 g, 3 eq.)의 무수 1,4-디옥산 (100 ml) 혼합물을 아르곤 가스로 치환한 후 16시간 동안 100℃에서 환류시켰다. 상온으로 냉각한 후 실리카겔로 여과하였다. 여과된 물질을 증류수와 디클로로메탄을 이용하여 추출하였다. 얻은 유기층은 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과, 농축하여 중간체 2-1 (6 g)을 수득하였다.

[0137] 중간체 2-1(5 g, 1eq.), 1-브로모-2니트로벤젠 (4.4 g, 1.29 eq),K_2CO_3 (13.82 g, 2 M), 톨루엔 (100 ml), 에탄

올 (30 ml), 및 물 (50 ml) 혼합물을 아르곤 가스로 치환하고 $Pd(PPh_3)_4$ (0.98 g, 0.05 eq.)를 투입한 후4시간 동안 100℃에서 환류시켰다. 물과 디클로로메탄으로 추출하고, 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과, 농축하였다. 잔류물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체 2-2 (4.7 g)를 수득하였다.

[0138] 중간체 2-2의 합성 과정을 아래 반응식 7에 간략하게 정리하였다.

[0139] [반응식 7]



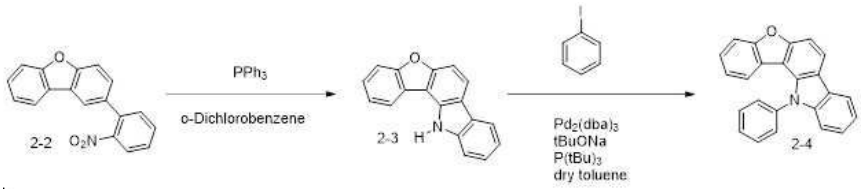
[0140]

[0141] 중간체 2-2 (4.7 g, 1 eq.) 트리페닐포스핀 (11 g, 2.5 eq.) 및 o-디클로로벤젠 (80 ml) 혼합물을 아르곤 가스로 치환하고 48시간 동안 188℃에서 환류시켰다. 물과 디클로로메탄으로 추출하고, 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과, 농축하였다. 디클로로메탄과 헥센으로 재결정하여 중간체 2-3 (5.8g)을 수득하였다.

[0142] 중간체 2-3 (1.5 g, 1 eq.), 아이오도벤젠(1.5 g, 0.26 ml, 1.2 eq.), NaO*t*Bu (1.11 g, 2 eq.)와 톨루엔에 용해된 50% $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.24 ml, 0.08 eq.)의 톨루엔 (40 ml) 혼합물을 아르곤 가스로 치환하고, $Pd_2(dba)_3$ (0.105 g, 0.02 eq.)를 투입한 후 115℃에서 12시간 동안 환류시켰다. 물과 디클로로메탄으로 추출하고, 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과, 농축하였다. 잔류물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체 2-4 (0.9g)를 수득하였다.

[0143] 중간체 2-4의 합성 과정을 아래 반응식 8에 간략하게 정리하였다.

[0144] [반응식 8]



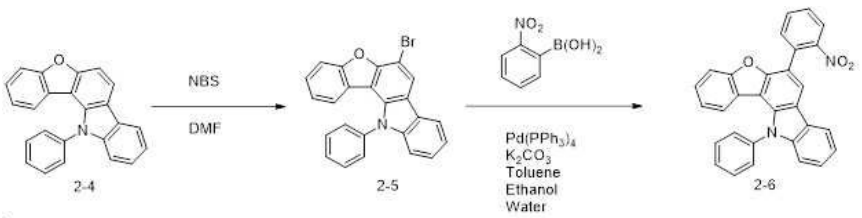
[0145]

[0146] 중간체 2-4 (0.95 g, 1 eq.)의 무수 DMF (30 ml) 용액을 아르곤 가스로 치환하고 0℃에서 무수 DMF (10ml)에 용해시킨 NBS (0.5g, 1eq.)를 천천히 적가하였다. 천천히 상온으로 승온한 후 12시간동안 교반하고 형성된 침전물을 여과하였다. 수득한 고체를 THF와 에탄올로 재결정하여 중간체 2-5 (0.6 g)를 수득하였다.

[0147] 중간체 2-5 (0.6 g, 1 eq.), (2-니트로페닐)보로닉에시드(0.31 g, 1.3 eq), K_2CO_3 (0.4 g, 2 eq.), 톨루엔 (15 ml), 에탄올 (5 ml), 및 물 (10 ml) 혼합물을 아르곤 가스로 치환하고 $Pd(PPh_3)_4$ (0.14 g, 0.05 eq.)을 투입한 후 24시간 동안 100℃에서 환류시켰다. 물과 디클로로메탄으로 추출하고, 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과, 농축하였다. 잔류물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체 2-6 (0.32 g)을 수득하였다.

[0148] 중간체 2-6의 합성 과정을 아래 반응식 9에 간략하게 정리하였다.

[0149] [반응식 9]



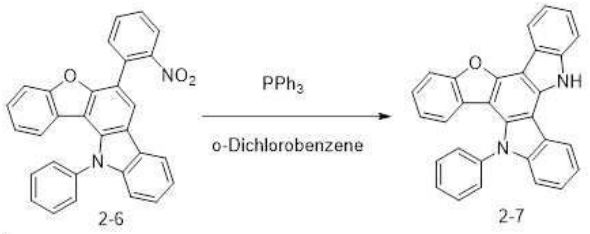
[0150]

[0151] 중간체 2-6 (0.25 g, 1 eq.), 트리페닐포스핀 (0.36 g, 2.5 eq.), o-디클로로벤젠 (10ml) 혼합물을 아르곤 가스로 치환하고 4일 동안 193℃에서 환류시켰다. 물과 디클로로메탄으로 추출하고, 무수 황산마그네슘으로

건조, 여과, 농축하였다. 잔류물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제한 후 헥산과 디클로로메탄으로 재결정하여 중간체 2-7 (0.14 g)을 수득하였다.

[0152] 중간체 2-7의 합성 과정을 아래 반응식 10에 간략하게 정리하였다.

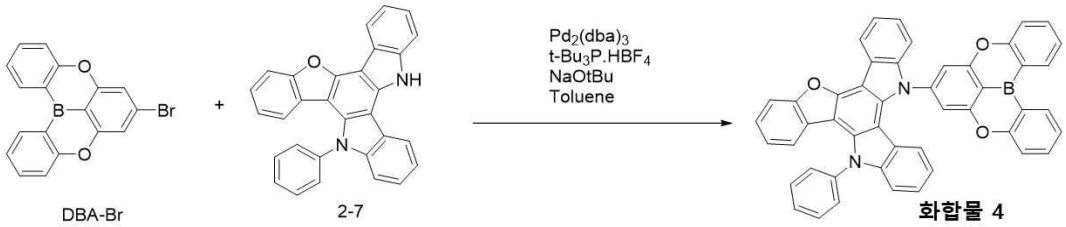
[0153] [반응식 10]

[0154] 

[0155] 7-브로모-5,9-디옥사-13b-보라나프토[3,2,1-*de*]안트라센 (DBA-Br, 0.1 g, 1.1 eq.)와 중간체 7 (0.12 g, 1 eq.), *t*-$Bu_3P.HBF_4$ (6 mg, 0.08 eq.), 및 NaO*t*BU (0.05 g, 2 eq.)의 톨루엔 혼합물을 아르곤 가스로 치환하고, $Pd_2(dba)_3$ (6 mg, 0.02 eq.)를 투입한 후 10시간 동안 115℃에서 환류시켰다. 물과 디클로로메탄으로 추출하고, 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과, 농축하였다. 잔류물을 헥산과 디클로로메탄으로 재결정하여 화합물 4 (0.1 g)를 수득하였다.

[0156] 화합물 4의 합성 과정을 아래 반응식 11에 간략하게 정리하였다.

[0157] [반응식 11]

[0158] 

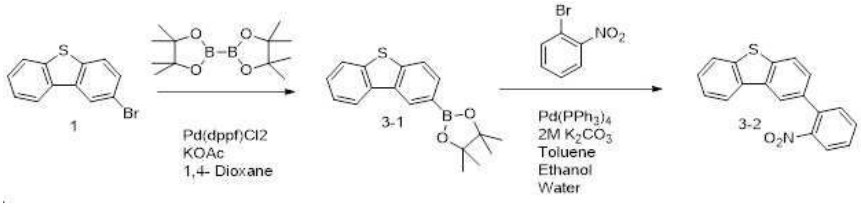
[0159] <u>실시예 3: 화합물 5의 합성</u>

[0160] 2-브로모디벤조[b,d]사이오핀 (5 g, 1 eq.), 4,4,4',4',5,5',5'-옥타메틸-2,2'-바이 (1,3,2,-디옥사보로래인) (7.2 g, 1.5 eq.), Pd (dppf)Cl_2 (0.42 g, 0.03 eq.), 그리고 KOAc (5.6 g, 3 eq.) 의 무수 1,4-디옥사인 (90 ml) 혼합물을 아르곤 가스로 치환을 한 후 12시간 동안 100℃에서 환류시켰다. 상온으로 냉각한 후 실리카겔로 여과하고, 여과된 물질을 증류수와 디클로로메탄을 이용하여 추출하였다. 얻은 유기층은 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과, 농축하여 중간체 3-1 (8.4 g)를 수득하였다.

[0161] 중간체 3-1 (8.4 g, 1eq.), 1-브로모-2-니트로벤젠 (7.1g, 1.29 eq), K_2CO_3 (13.82 g, 2 M), 톨루엔 (100 ml), 에탄올 (30 ml), 및 물(50 ml) 혼합물을 아르곤 가스로 치환하고 $Pd(PPh_3)_4$ (1.56 g, 0.05 eq.)를 투입한 후 12시간 동안 100℃에서 환류시켰다. 물과 디클로로메탄으로 추출하고, 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과, 농축하였다. 잔류물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체 3-2 (5.6 g)를 수득하였다.

[0162] 중간체 3-2의 합성 과정을 아래 반응식 12에 간략하게 정리하였다.

[0163] [반응식 12]

[0164] 

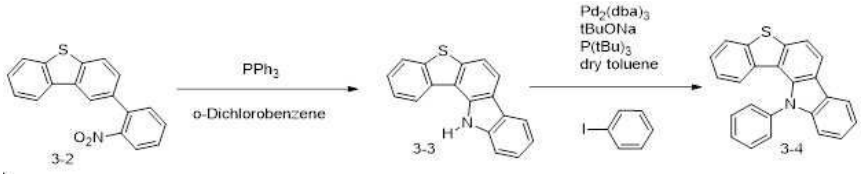
[0165] 중간체 3-2 (4g, 1 eq.)와 트리페닐포스핀 (8.6 g, 2.5 eq.)의 o-디클로로벤젠 (80 ml) 혼합물을 아르곤 가스

로 치환하고48시간 동안 188℃에서 환류시켰다. 물과 디클로로메탄으로 추출하고, 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과 농축하였다. 잔류물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 중간체 3-3 (3.2g)을 수득하였다.

[0166] 중간체 3-3 (3 g, 1 eq.), 아이오도벤젠(2.69 g, 01.47 ml, 1.2 eq.), NaO*t*Bu (2.1 g, 2 eq.) 및 톨루엔에 용해된 50% P(*t*-Bu)$_3$ (0.44 ml, 0.08 eq.)의 톨루엔 (100 ml) 혼합물을 아르곤 가스로 치환하고 $Pd_2(dba)_3$ (0.2 g, 0.02 eq.)를 투입한 후 115℃에서 6시간 동안 환류시켰다. 물과 디클로로메탄으로 추출하고, 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과 농축하였다. 잔류물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체 3-4 (2.83g)를 수득하였다.

[0167] 중간체 3-4의 합성 과정을 아래 반응식 13에 간략하게 정리하였다.

[0168] [반응식 13]

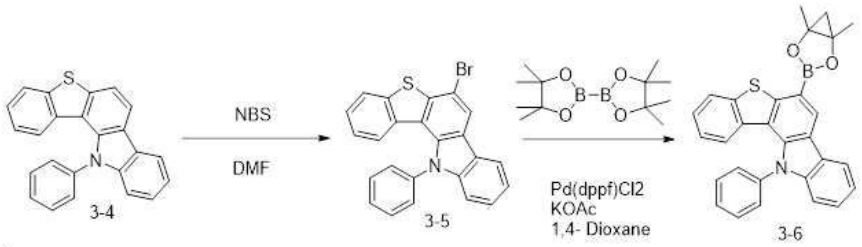
[0169] 

[0170] 중간체 3-4 (2.8 g, 1 eq.)의 무수 DMF (60 ml)을 0℃에서 무수 DMF (10ml)에 용해시킨 NBS (1.66g, 1.15eq.)를 천천히 적가하였다. 천천히 상온으로 승온한 후 6시간 동안 교반하고 형성된 침천물을 여과하여 중간체 3-5 (2.3 g)를 수득하였다.

[0171] 중간체 3-5 (1 g, 1 eq.), 4,4,4',4',5,5',5'-옥타메틸-2,2'-바이(1,3,2,-디옥사보로레인) (0.88 g, 1.5 eq.), Pd (dppf)Cl_2 (0.05 g, 0.03 eq.), 그리고 KOAc (0.68 g, 3 eq.) 의 무수 1,4-디옥사인 (25 ml) 혼합물을 아르곤 가스로 치환을 한 후 12시간 동안 100℃에서 환류시켰다. 상온으로 냉각한 후 실리카겔로 여과하였다. 여과된 물질들을 증류수와 디클로로메탄을 이용하여 추출하였다. 얻은 유기층은 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과, 농축하여 중간체 3-6 (0.68 g)를 수득하였다.

[0172] 중간체 3-6의 합성 과정을 아래 반응식 14에 간략하게 정리하였다.

[0173] [반응식 14]

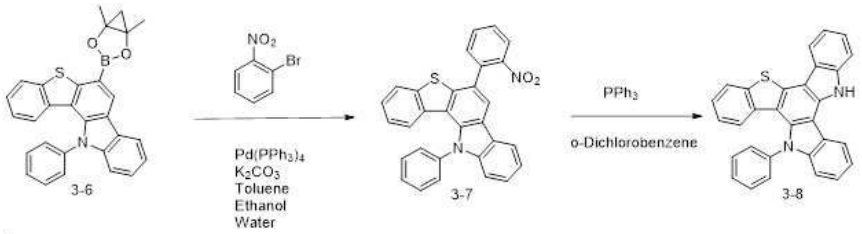
[0174] 

[0175] 중간체 3-6 (0.6 g, 1 eq.), 1-브로모-2-니트로벤젠 (0.31 g, 1.3 eq), K_2CO_3 (0.4 g, 2 eq.), 톨루엔 (15 ml), 에탄올(5 ml), 및 물(10 ml) 혼합물을 아르곤 가스로 치환하고$Pd(PPh_3)_4$ (0.14 g, 0.05 eq.)을 투입한 후 12시간 동안 100℃에서 환류시켰다. 물과 디클로로메탄으로 추출하고, 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과, 농축하였다. 잔류물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체 3-7 (0.55 g)을 수득하였다.

[0176] 중간체 3-7 (0.5g, 1 eq.)와 트리페닐포스핀 (0.72 g, 2.5 eq.)의 o-클로로벤젠 (10ml) 혼합물을 아르곤 가스로 치환을 한 후 24시간 동안 193℃에서 환류시켰다. 물과 디클로로메탄으로 추출하고, 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과, 농축하였다. 잔류물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체 3-8 (0.26 g)을 수득하였다.

[0177] 중간체 3-8의 합성 과정을 아래 반응식 15에 간략하게 정리하였다.

[0178] [반응식 15]

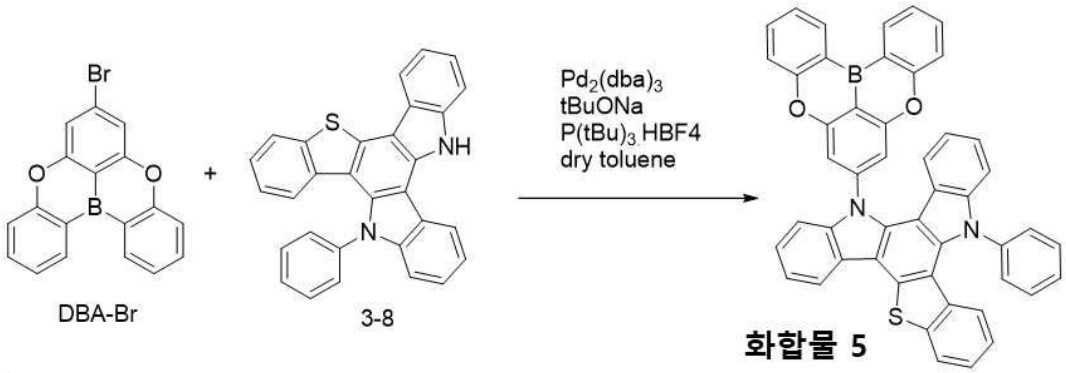


[0179]

[0180] 7-브로모-5,9-디옥사-13b-보라나프토[3,2,1-*de*]안트라센 (DBA-Br, 0.2 g, 1 eq.)와 중간체 3-8 (0.27 g, 1.1 eq.), *t*-$Bu_3P.HBF_4$ (10 mg, 0.08 eq.), 및 NaO*t*Bu (0.11 g, 2 eq.)의 무수 톨루엔 혼합물을 아르곤 가스로 치환하고 $Pd_2(dba)_3$ (10 mg, 0.02 eq.)를 투입한 후10시간 동안 112℃에서 환류시켰다. 물과 디클로로메탄으로 추출하고, 무수 황산마그네슘으로 건조, 여과, 농축하였다. 잔류물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 5 (0.1 g)를 수득하였다.

[0181] 화합물 5의 합성 과정을 아래 반응식 16에 간략하게 정리하였다.

[0182] [반응식 16]

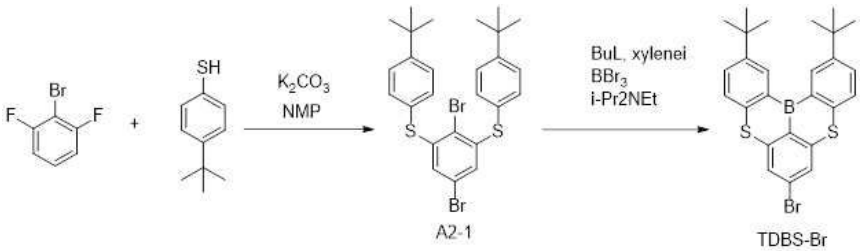


[0183]

[0184] 실시예 4: 화합물 105의 합성

[0185] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중간체 TDBS-Br을 수득하였다. 중간체 TDBS-Br의 합성 과정을 아래 반응식 17에 간략하게 정리하였다.

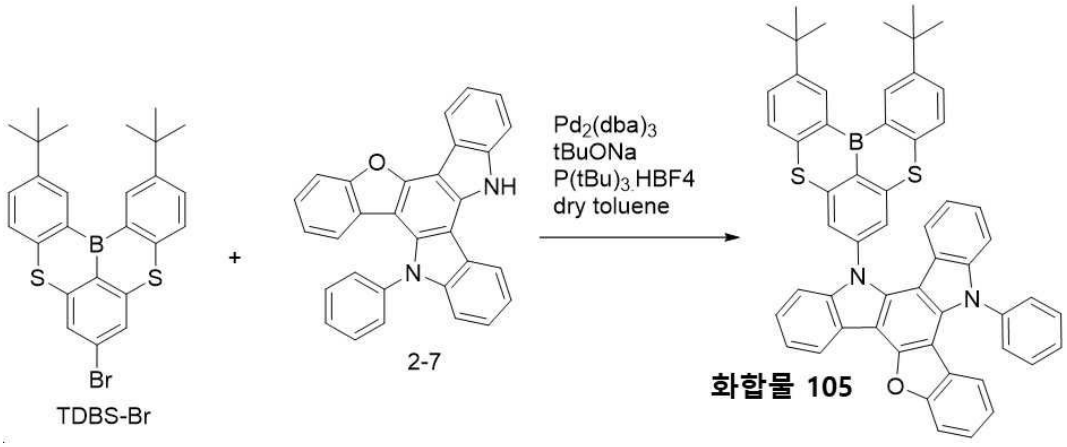
[0186] [반응식 17]



[0187]

[0188] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 화합물 105를 얻었다. 화합물 105의 합성 과정을 아래 반응식 18에 간략하게 정리하였다.

[0189] [반응식 18]



[0190]

[0191] 실험예

[0192] 상기 실시예 1 내지 3에 따라 제조한 화합물 1, 화합물 4, 화합물 5 및 화합물 105에 대한 물성 평가를 진행하였다. 측정된 물성은 UV-Vis 흡수 스펙트럼과 상온 광발광 스펙트럼으로, UV-Vis 흡수 스펙트럼은 JASCO V-750을 이용하여 톨루엔 용매에 $10x^{-4}$ M의 농도로 희석하여 측정하였다. 상온 광발광 스펙트럼의 경우 동일한 조건으로 JASCO-FP 8500 장비를 이용해 측정하였다. 절대 광발광양자수율(PLQY) 값은 DBFPO에 상기 화합물을 20중량% 도핑하여 박막을 제작한 후 JASCO-FP 8500 장비에 내장된 적분구를 활용하여 측정하였다. TRPL(Time-Resolved Photoluminescence)은 Hamamatsu C11367 장비를 이용하여 톨루엔 용매에 $10x^{-4}$ M의 농도로 희석하여 측정하였다. 측정 결과를 표 1과 도 1 내지 도 4에 나타내었다.

표 1

[0193]

구분	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
화합물	DBA-DI	화합물 1	화합물 4	화합물 5	화합물 105
최대 발광 스펙트럼	467 nm	427 nm	446 nm	445 nm	456 nm
삼중항 에너지	2.93 eV	2.97 eV	2.95 eV	2.84 eV	2.80 eV
단일항-삼중항 에너지	0.18 eV	0.22 eV	0.18 eV	0.29 eV	0.28 eV
PLQY	0.95	0.93	0.95	0.95	0.94
삼중항 엑시톤 수명	0.8 μs	3.4 μs	1.6 μs	1.2 μs	1.3 μs

[0194] 도 4는 상기 실시예 1의 화합물 1, 실시예 2의 화합물 14과 비교예 1의 DBA-DI의 UV-Vis 강도와 전계발광 강도를 정규화하여 나타낸 그래프로, 비교예 1 대비 실시예의 화합물은 중첩(overlap) 영역이 넓어 보다 효과적으로 에너지가 전달될 수 있어 초형광 유기 발광 소자에 적합함을 확인하였다.

[0195] ITO 유기 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm 크기로 절단하고 아세톤, 이소프로필 알코올과 증류수를 이용하여 각 10분 동안 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정한 후 진공증착장치에 상기 ITO 유리기판을 장착하였다.

[0196] 상기 ITO 유리 기판에 HATCN (7 nm) / TAPC (50 nm) / DCDPA (10 nm) / DBFPO (호스트)와 화합물 1, 화합물 4 또는 화합물 5 (도펀트) 20중량% (25 nm) / DBFPO (5 nm) / TPBi (20 nm) / LiF (1.5 nm) / Al (100 nm) 순으로 적층하여 유기 발광 소자를 제조하였다. 소자 측정 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0197]

구분	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3
화합물	DBA-DI	화합물 1	화합물 4	화합물 5
최대 EQE (%)	28.1	25.8	27.8	27.2
최대 전기 발광 파장 (nm)	489	447	468	465
CIE 좌표	(0.16, 0.39)	(0.15, 0.07)	(0.15, 0.13)	(0.15, 0.15)

[0198] 상기 ITO 유리 기판에 HATCN (7 nm) / TAPC (50 nm) / DCDPA (10 nm) / DBFPO (호스트)와 화합물 1, 화합물 4 또는 화합물 5 (도펀트) 30중량% 및 화합물 F-27 1 중량% (25 nm) / DBFPO (5 nm) / TPBi (20 nm) / LiF (1.5 nm) / Al (100 nm) 순으로 적층하여 지연 형광 감광형 유기 발광 소자를 제조하였다. 소자 측정 결과를 표 3및 도 5에 나타내었다.

표 3

[0199]

구분	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3
화합물	DBA-DI	화합물 1	화합물 4	화합물 5
최대 전기 발광 파장 (nm)	489	458	458	458
반치폭 (nm)	69	29	29	30
CIE 좌표	(0.16, 0.36)	(0.14, 0.08)	(0.14, 0.08)	(0.14, 0.09)

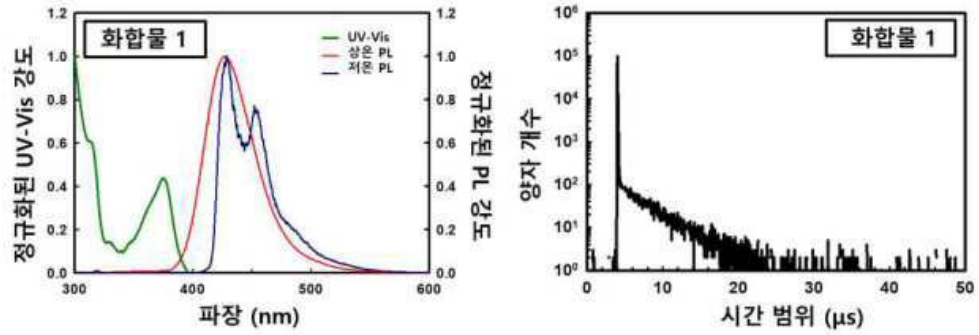
[0200] 화합물 1, 4, 및 5와 화합물 F-27 형광 도펀트를 이용해 제작한 지연 형광 화합물 유기 발광 소자의 전계 발광 스펙트럼을 보면 비교예의 경우 발광 파장이 장파장에 위치하여 형광 도펀트로 에너지가 잘 이동하지 않아 지연 형광의 스펙트럼이 다수 방출되는 것을 확인할 수 있다. 반면 실시예의 경우 형광 도펀트의 전계발광 스펙트럼 모양이 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 개선된 색특성으로 인해 대부분의 엑시톤 에너지가 형광 도펀트로 잘 전달되었기 때문이다.

[0201] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

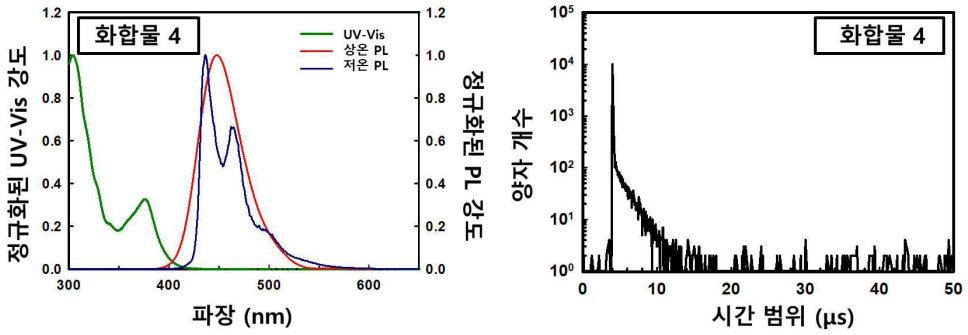
[0202] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경, 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

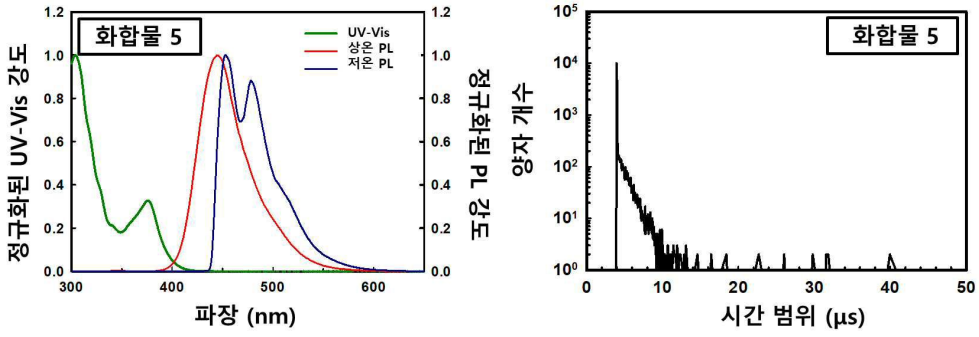
도면1



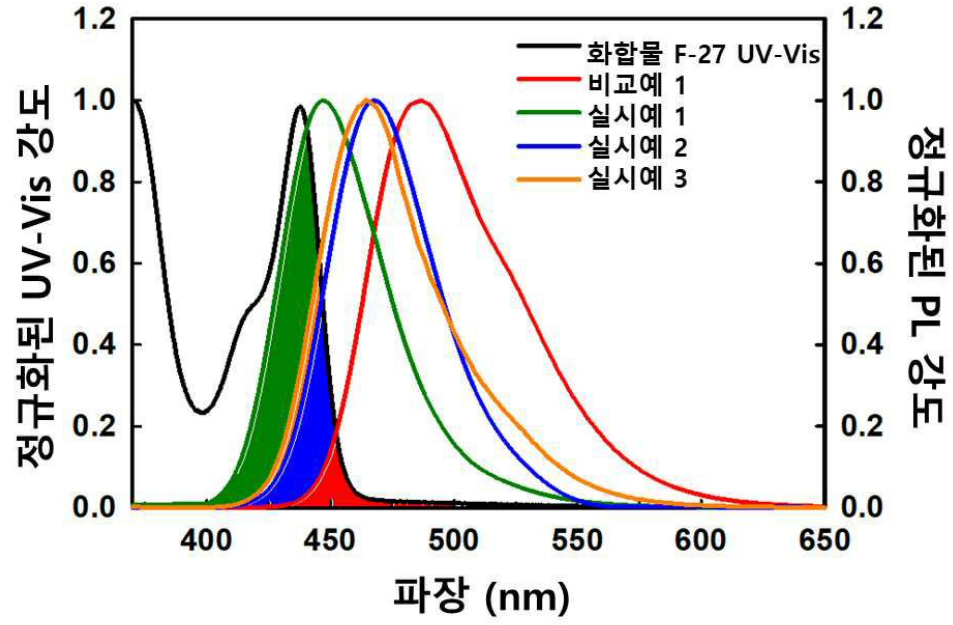
도면2


화합물 4
UV-Vis
상온 PL
저온 PL
정규화된 UV-Vis 강도
정규화된 PL 강도
파장 (nm)
화합물 4
양자 개수
시간 범위 (μs)

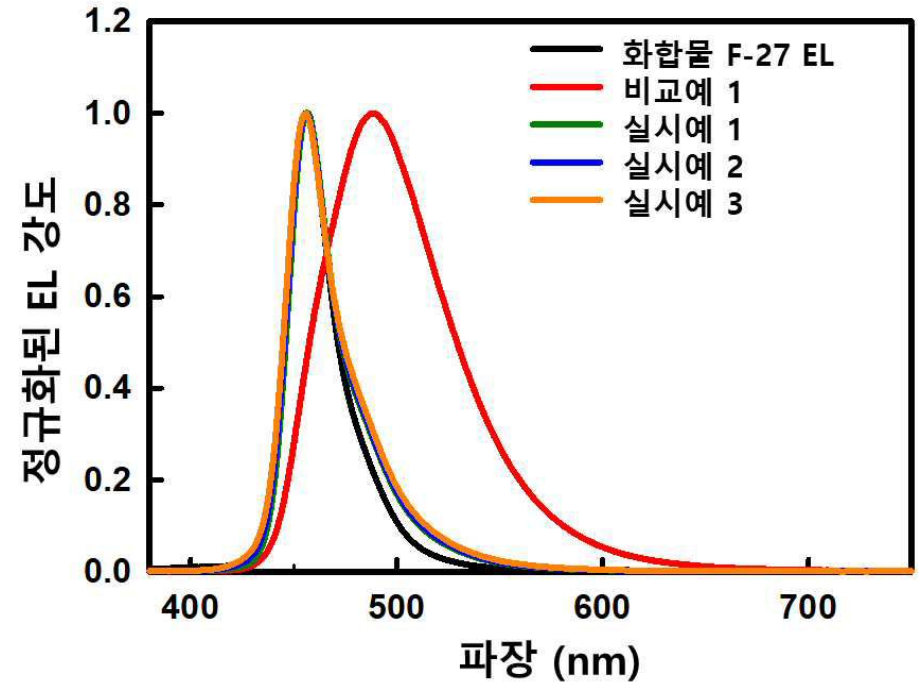
도면3


화합물 5
UV-Vis
상온 PL
저온 PL
정규화된 UV-Vis 강도
정규화된 PL 강도
파장 (nm)
화합물 5
양자 개수
시간 범위 (μs)

도면4


화합물 F-27 UV-Vis
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
정규화된 UV-Vis 강도
정규화된 PL 강도
파장 (nm)

도면5


화합물 F-27 EL
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
정규화된 EL 강도
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
500
600
700
파장 (nm)