

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0143774

(43) 공개일자 2024년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) H10K 50/11 (2023.01)

H10K 85/60 (2023.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2022.01)

H10K 50/11 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2023-0149916

(22) 출원일자 2023년11월02일

심사청구일자 2023년11월02일

(30) 우선권주장

1020230038563 2023년03월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

이민형

울산광역시 남구 대학로55번길 29, 106호 (무거동, 영남행복맨션)

(74) 대리인

특허법인태백

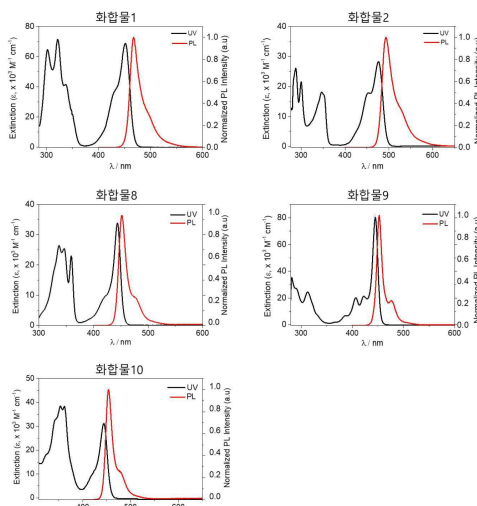
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 지연형광 소재 및 이를 포함하는 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 지연형광 소재 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 우수한 발광 효율 및 좁은 발광 반치폭을 유지하면서, 높은 소자 효율과 안정성을 확보할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H10K 85/657 (2023.02)

H10K 85/658 (2023.02)

C09K 2211/1048 (2013.01)

C09K 2211/1055 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711190525
과제번호	2021R1A4A1027480
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	보론 기반 광화학소재 연구실
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415172591
과제번호	20010484
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술기획평가원
연구사업명	전자부품산업기술개발(R&D)
연구과제명	인광체 감광형 형광기술을 적용한 EQE 18% 이상의 청색유기발광소재 및 소자기술개

발

기 여 율	1/2
과제수행기관명	엘티소재
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

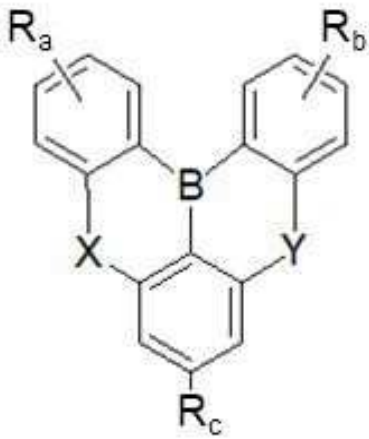
보라나프토 안트라센(boranaphtho-anthracene) 구조를 포함하는 다중 공명 형광체 골격; 및
상기 다중 공명 형광체 골격에 결합된 하나 이상의 카보레인 그룹;을 포함하는, 지연형광 소재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 지연형광 소재는 하기 화학식 1로 표시되는, 지연형광 소재:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_a 내지 R_c 각각은 수소, 메틸 그룹, C₂-C₆의 알킬 그룹, C₆-C₁₈의 아릴 그룹 및 C₆-C₁₈의 아릴알킬 그룹으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함하고,

R_a 내지 R_c 중 하나 이상은 카보레인(carborane) 그룹을 더 포함하고,

X 및 Y는 각각 산소, 황, 셀레늄 및 NAr¹으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함하고,

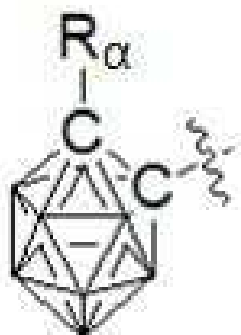
상기 Ar¹은 C₆-C₁₈ 아릴 그룹 또는 알킬아릴 그룹을 포함한다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 화학식 1에서의 R_a 내지 R_c 중 상기 카보레인 그룹을 포함하는 것은 하기 화학식 2의 작용기를 포함하는, 지연형광 소재:

[화학식 2]



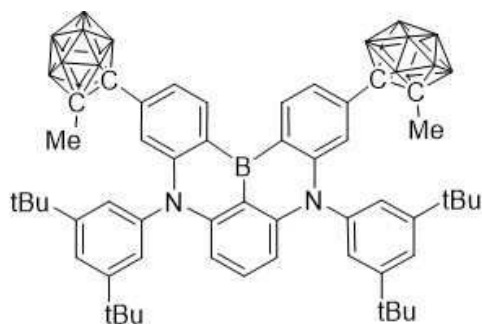
상기 화학식 2에서, R_α은 수소, 메틸 그룹, C₂-C₆의 알킬 그룹, 트리알킬실릴(SiR₃) 그룹, C₆-C₁₈의 아릴 그룹 및 C₆-C₁₈의 아릴알킬 그룹으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함한다.

청구항 4

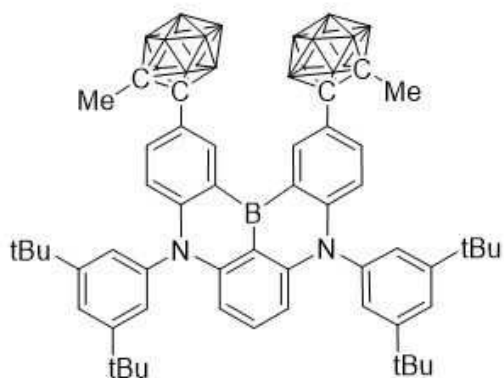
제2항에 있어서,

하기 화학식 1-1 내지 1-5로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나의 화합물을 포함하는, 지연형광 소재:

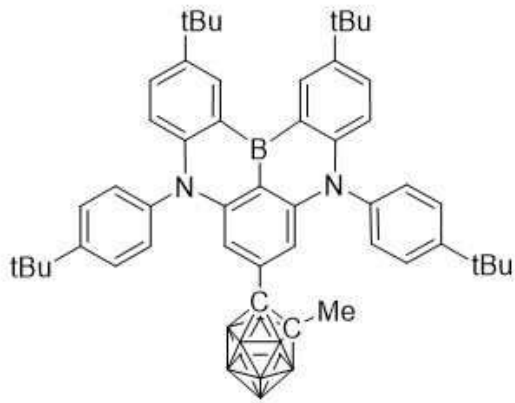
[화학식 1-1]



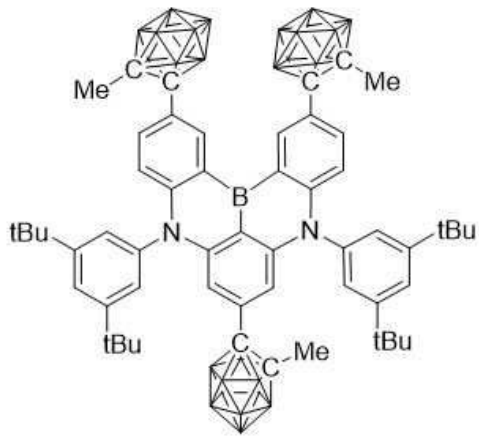
[화학식 1-2]



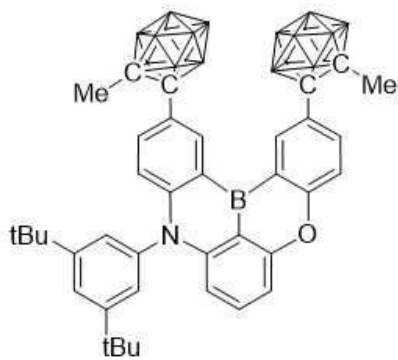
[화학식 1-3]



[화학식 1-4]



[화학식 1-5]

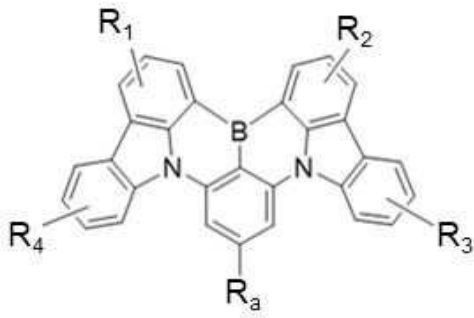


청구항 5

제1항에 있어서,

상기 지연형광 소재는 하기 화학식 3으로 표시되는, 지연형광 소재:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R_a 은 카보레인 그룹을 포함하는 작용기이고,

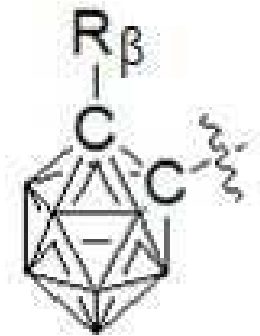
R_1 내지 R_4 각각은 서로 독립적으로 수소, 메틸기, C2-C6 알킬기, C6-C18 아릴기 및 알킬아릴기로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함한다.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 화학식 3에서의 R_a 는 하기 화학식 4의 작용기를 포함하는, 지연형광 소재:

[화학식 4]



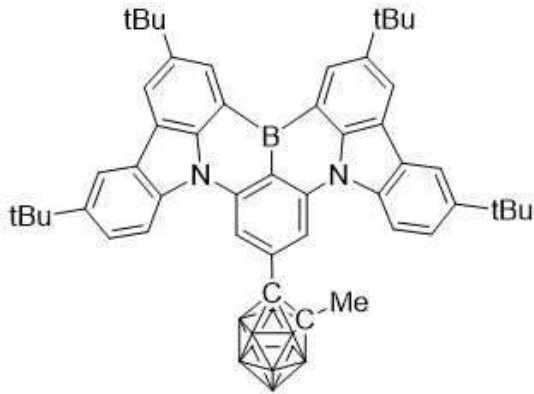
상기 화학식 4에서, R_β 은 수소, 메틸 그룹, C2-C6의 알킬 그룹, 트리알킬실릴(SiR_3) 그룹, C6-C18의 아릴 그룹 및 C6-C18의 아릴알킬 그룹으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함한다.

청구항 7

제5항에 있어서,

하기 화학식 3-1의 화합물을 포함하는, 지연형광 소재:

[화학식 3-1]

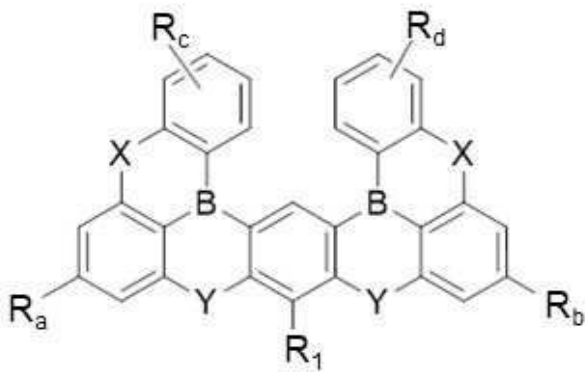


청구항 8

제1항에 있어서,

상기 지연형광 소재는 하기 화학식 5로 표시되는, 지연형광 소재:

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

R_a 내지 R_d 각각은 서로 독립적으로 수소, 메틸 그룹, C2-C6의 알킬 그룹, C6-C18의 아릴 그룹 및 C6-C18의 아릴알킬 그룹으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함하고,

R_a 내지 R_d 중 하나 이상은 카보레인 그룹을 더 포함하고,

X 및 Y는 각각 산소, 황, 셀레늄 및 NAr^1 으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함하고,

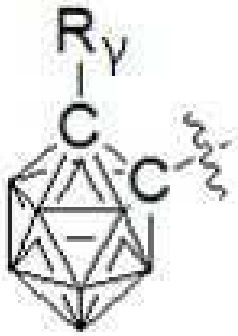
상기 Ar^1 은 C₆-C₁₈ 아릴 그룹 또는 알킬아릴 그룹을 포함한다.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 화학식 5에서의 R_a 내지 R_d 중 상기 카보레인을 포함하는 것은 하기 화학식 6의 작용기를 포함하는, 지연형광 소재:

[화학식 6]



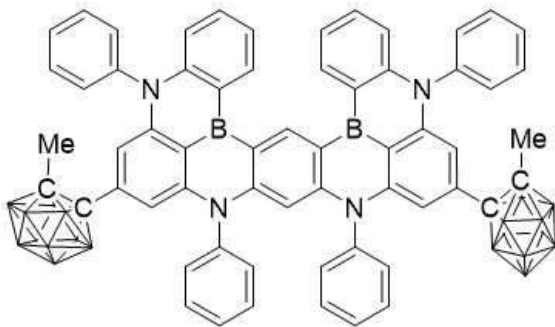
상기 화학식 6에서, R_y 은 수소, 메틸 그룹, C2-C6의 알킬 그룹, 트리알킬실릴(SiR₃) 그룹, C6-C18의 아릴 그룹 및 C6-C18의 아릴알킬 그룹으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함한다.

청구항 10

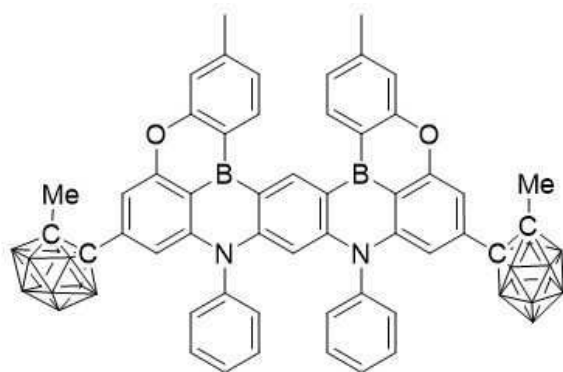
제8항에 있어서,

하기 화학식 5-1 내지 5-4로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는, 지연형광 소재:

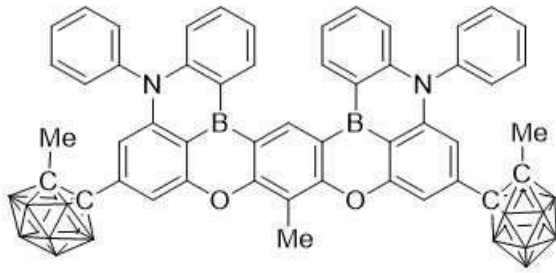
[화학식 5-1]



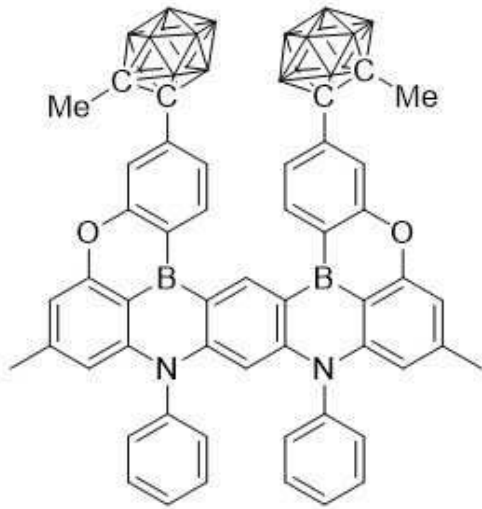
[화학식 5-2]



[화학식 5-3]



[화학식 5-4]

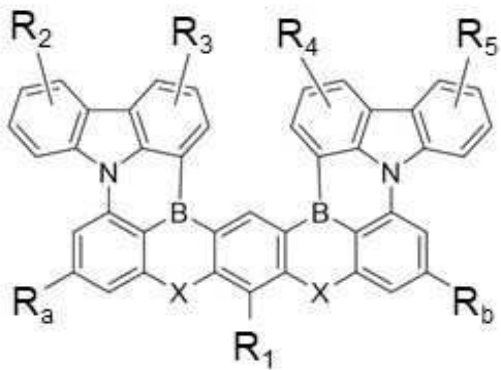


청구항 11

제1항에 있어서,

상기 지연형광 소재는 하기 화학식 7로 표시되는, 지연형광 소재:

[화학식 7]



상기 화학식 7에서,

R_a 및 R_b 각각은 서로 독립적으로 카보레인 그룹을 포함하고,

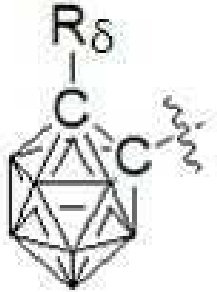
R₁ 내지 R₅ 각각은 서로 독립적으로 수소, 메틸 그룹, C₂-C₆ 알킬 그룹, C₆-C₁₈ 아릴 그룹 및 C₆-C₁₈ 알킬아릴 그룹으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함한다.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 화학식 7에서의 R_a 및 R_b 각각은 하기 화학식 8의 작용기를 포함하는, 지연형광 소재:

[화학식 8]



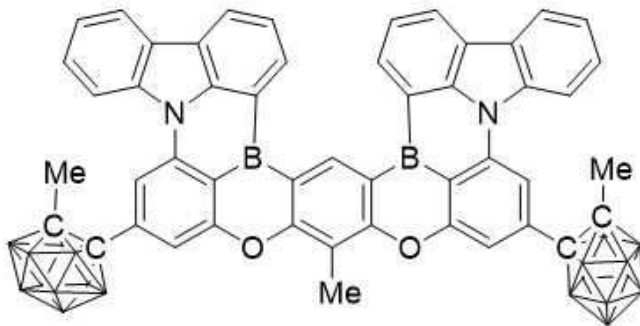
상기 화학식 8에서, $R_δ$ 은 수소, 메틸 그룹, C2-C6의 알킬 그룹, 트리알킬실릴(SiR_3) 그룹, C6-C18의 아릴 그룹 및 C6-C18의 아릴알킬 그룹으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함한다.

청구항 13

제11항에 있어서,

하기 화학식 7-1의 화합물을 포함하는, 지연형광 소재:

[화학식 7-1]



청구항 14

제1항에 있어서,

상기 지연형광 소재의 발광 반치폭은 10 내지 25 nm인, 지연형광 소재.

청구항 15

음극;

상기 음극과 이격되게 배치된 양극; 및

상기 음극과 양극 사이에 배치된 발광층;을 포함하고,

상기 발광층은 제1항 내지 제9항 중 선택된 어느 한 항의 제1 지연형광 소재를 포함하는 것인, 유기 발광 소자.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 발광층은 호스트 재료 및 도펀트 재료를 포함하고,
상기 도펀트 재료는 상기 제1 지연형광 재료를 포함하는, 유기 발광 소자.

청구항 17

제15항에 있어서,
상기 발광층은 호스트 재료, 감광 재료 및 도펀트 재료를 포함하고,
상기 도펀트 재료는 상기 제1 지연형광 재료를 포함하며,
상기 감광 재료는 인광 재료 또는 상기 제1 지연형광 재료와 다른 제2 지연형광 재료를 포함하는, 유기 발광 소자.

청구항 18

제17항에 있어서,
상기 인광 재료는 백금(Pt), 이리듐(Ir), 유로피움(Eu) 및 터비움(Tb)으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 함유하는 금속 화합물을 포함하는, 유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 지연형광 소재 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 보론과 질소 원자에 기반한 다중공명(Multi-resonance) 지연형광소재는 효과적인 전자적 공명을 위해 형광체의 구조가 평면 형태이다. 형광체를 활용한 유기전계 발광소자는 우수한 효율과 높은 색순도를 보이지만 형광체의 평면구조로 인한 형광체-형광체 또는 호스트-형광체 간의 전자적 상호작용이 크게 발생한다. 이로 인해 기존 다중공명 지연형광소재는 저농도의 도핑으로 사용되었다. 형광체 분자간 응집뿐만 아니라 분자간의 인접한 거리로 인해 근거리 에너지 전달 과정인 텍스터(dexter) 에너지 전달이 심각하게 발생함으로써 삼중항-삼중항 또는 삼중항-폴라론 소멸 과정이 발생한다. 특히, 텍스터 에너지 전달에 의한 발광소멸 과정은 고휘도에서 청색 소자의 급격한 효율 저하와 소자 안정성 저하의 원인이 된다. 따라서, 소자 효율 안정성 증가를 위해서는 평면구조의 다중공명 발광 중심을 입체적으로 차폐시킬 필요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2141012호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 일 목적은 다중 공명 형광체 골격 및 상기 다중 공명 형광체 골격에 결합된 하나 이상의 카보레인 그룹을 포함하는 지연형광 소재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 보라나프토 안트라센(boranaphtho-anthracene) 구조를 포함하는 다중 공명 형광체 골격 및 상기 다중 공명 형광체 골격에 결합된 하나 이상의 카보레인 그룹을 포함하는 지연형광 소재를 제공한다.

[0006] 또한, 본 발명은 음극, 상기 음극과 이격되게 배치된 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 배치된 발광층을 포함하

고, 상기 발광층은 상기 지연형광 소재를 포함하는 것인 유기 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0007] 본 발명의 지연형광 재료 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 따르면, 평면 구조의 보라나프토 안트라센(boranaphtho-anthracene) 구조를 포함하는 다중 공명 형광체 골격에 카보레인 그룹을 결합시켜 상기 다중 공명 형광체 골격을 입체적으로 차폐시킴으로써, 형광체 분자 사이의 응집을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 근거리 형광체 분자 사이에 발생하는 텍스터(Dexter) 에너지 전달에 의해 야기되는 삼중항-삼중항 또는 삼중항-폴라론 소멸을 현저하게 감소시킬 수 있어서 소자의 발광 효율 및 안정성을 향상시킬 수 있다. 그리고 강한 전자 받게로 작용하는 카보레인 그룹에 의해 형광 파장을 조절할 수 있고, 이에 따라 높은 색순도를 갖는 광을 발광할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 본 발명에 따른 실시예의 톨루엔 용액에서의 흡수 및 발광 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0010] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

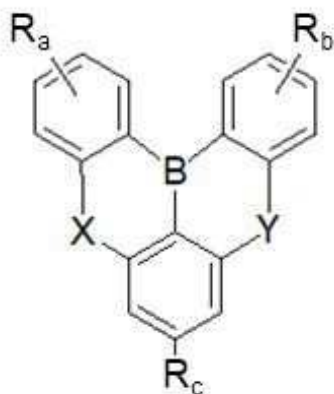
[0011] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0012] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0014] 본 발명의 실시예에 따른 지연형광 소재는, 보라나프토 안트라센(boranaphtho-anthracene) 구조를 포함하는 다중 공명 형광체 골격 및 상기 다중 공명 형광체 골격에 결합된 하나 이상의 카보레인 그룹을 포함할 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 지연형광 소재는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

[0016] [화학식 1]

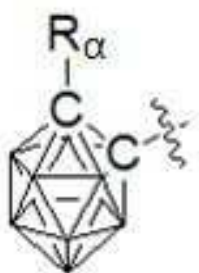


[0017]

[0018] 상기 화학식 1에서, R_a 내지 R_c 각각은 수소, 메틸 그룹, C2-C6의 알킬 그룹, C6-C18의 아릴 그룹 및 C6-C18의 아릴알킬 그룹으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함할 수 있고, R_a 내지 R_c 중 하나 이상은 카보레인(carborane) 그룹을 더 포함할 수 있고, X 및 Y는 각각 산소, 황, 셀레늄 및 NAr^1 으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함할 수 있고, 상기 Ar^1 은 C₆-C₁₈ 아릴 그룹 또는 알킬아릴 그룹을 포함할 수 있다.

[0019] 상기 화학식 1에서의 R_a 내지 R_c 중 상기 카보레인 그룹을 포함하는 것은 하기 화학식 2의 작용기를 포함할 수 있다.

[0020] [화학식 2]

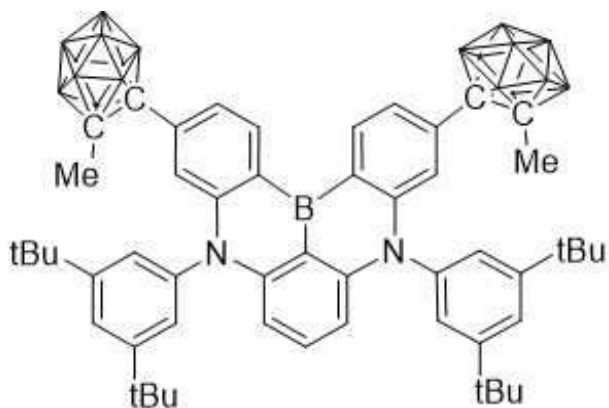


[0021]

[0022] 상기 화학식 2에서, R_a 은 수소, 메틸 그룹, C2-C6의 알킬 그룹, 트리알킬실릴(SiR_3) 그룹, C6-C18의 아릴 그룹 및 C6-C18의 아릴알킬 그룹으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함할 수 있다.

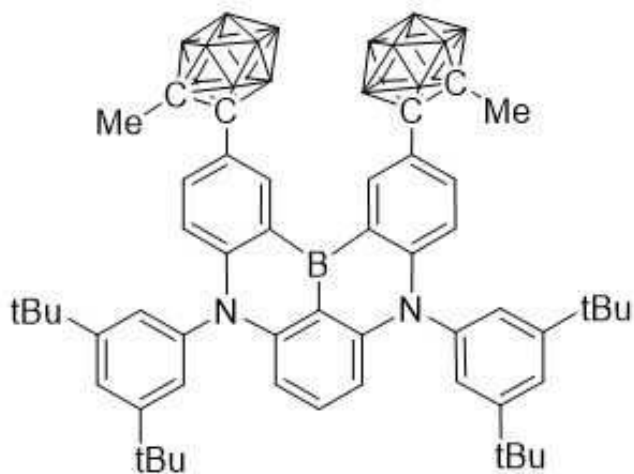
[0023] 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-5로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나의 화합물을 포함할 수 있다.

[0024] [화학식 1-1]



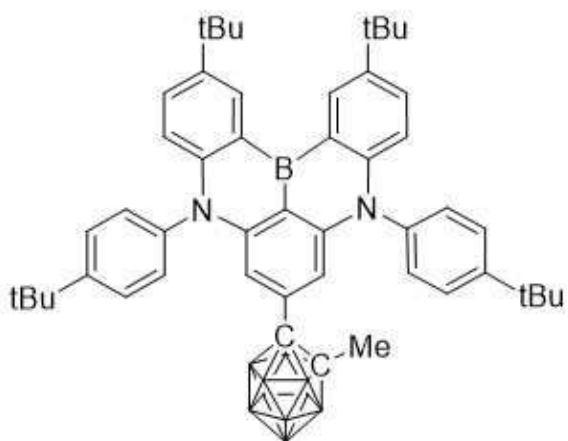
[0025]

[0026] [화학식 1-2]



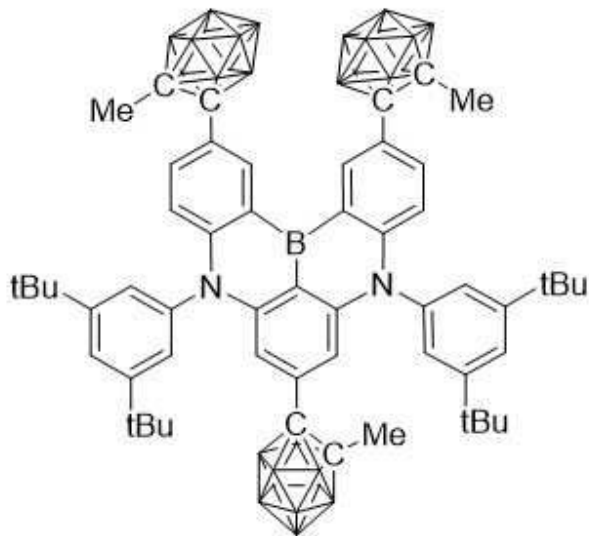
[0027]

[0028] [화학식 1-3]



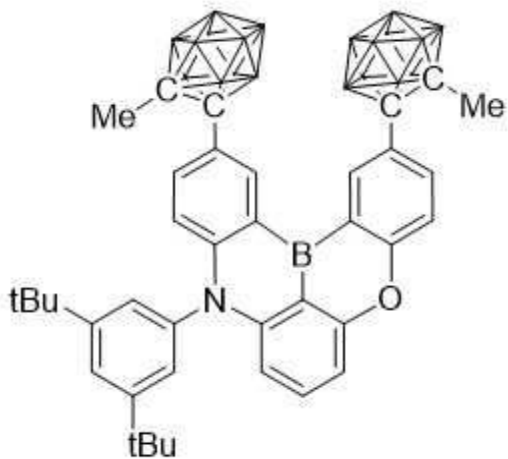
[0029]

[0030] [화학식 1-4]



[0031]

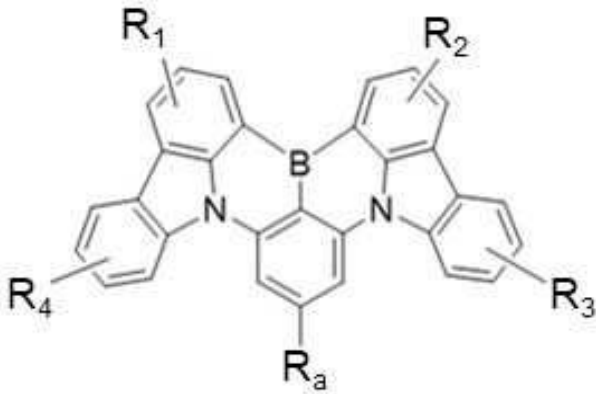
[0032] [화학식 1-5]



[0033]

[0034] 일 실시예에 있어서, 상기 지연형광 소재는 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0035] [화학식 3]



[0036]

[0037] 상기 화학식 3에서, R_a 는 카보레인을 포함하는 작용기이고, R_1 내지 R_4 각각은 서로 독립적으로 수소, 메틸기, C2-C6 알킬기, C6-C18 아릴기 및 알킬아릴기로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함한다.

[0038] 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 3에서의 R_a 는 하기 화학식 4의 작용기를 포함할 수 있다:

[0039] [화학식 4]

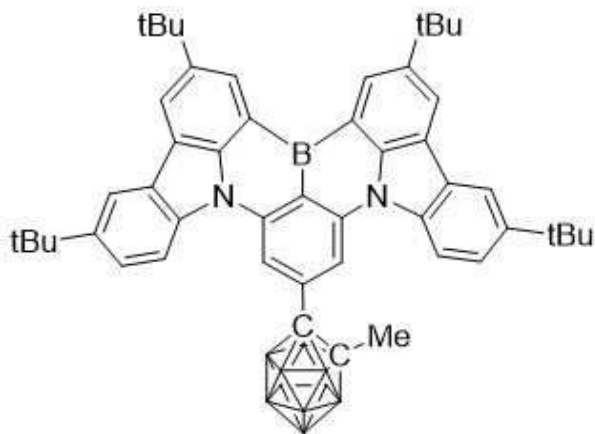


[0040]

[0041] 상기 화학식 4에서, R_β 은 수소, 메틸 그룹, C2-C6의 알킬 그룹, 트리알킬실릴(SiR_3) 그룹, C6-C18의 아릴 그룹 및 C6-C18의 아릴알킬 그룹으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함할 수 있다.

[0042] 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 3의 화합물은 하기 화학식 3-1의 화합물을 포함할 수 있다.

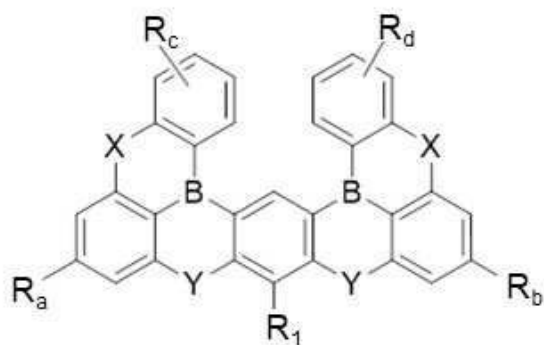
[0043] [화학식 3-1]



[0044]

[0045] 일 실시예에 있어서, 상기 지연형광 소재는 하기 화학식 5로 표시될 수 있다:

[0046] [화학식 5]

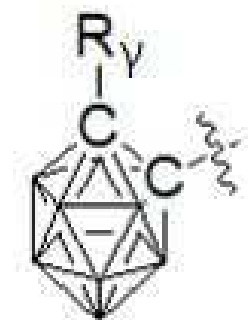


[0047]

[0048] 상기 화학식 5에서, R_a 내지 R_d 각각은 서로 독립적으로 수소, 메틸 그룹, C2-C6의 알킬 그룹, C6-C18의 아릴 그룹 및 C6-C18의 아릴알킬 그룹으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함할 수 있고, R_a 내지 R_d 중 하나 이상은 카보레인 그룹을 더 포함할 수 있고, X 및 Y는 각각 산소, 황, 셀레늄 및 NAr^1 으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함할 수 있고, 상기 Ar^1 은 C₆-C₁₈ 아릴 그룹 또는 알킬아릴 그룹을 포함할 수 있다.

[0049] 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 5에서의 R_a 내지 R_d 중 상기 카보레인 그룹을 포함하는 것은 하기 화학식 6의 작용기를 포함할 수 있다.

[0050] [화학식 6]

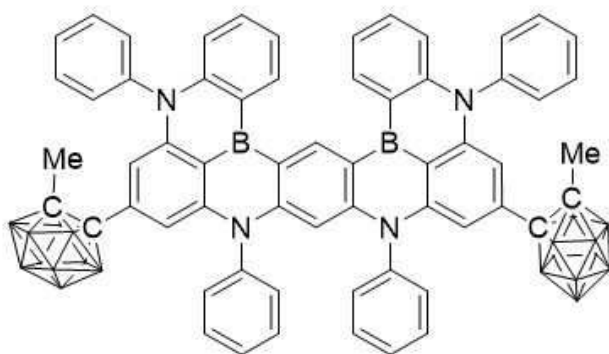


[0051]

[0052] 상기 화학식 6에서, R_y 은 수소, 메틸 그룹, C2-C6의 알킬 그룹, 트리알킬실릴(SiR_3) 그룹, C6-C18의 아릴 그룹 및 C6-C18의 아릴알킬 그룹으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함할 수 있다.

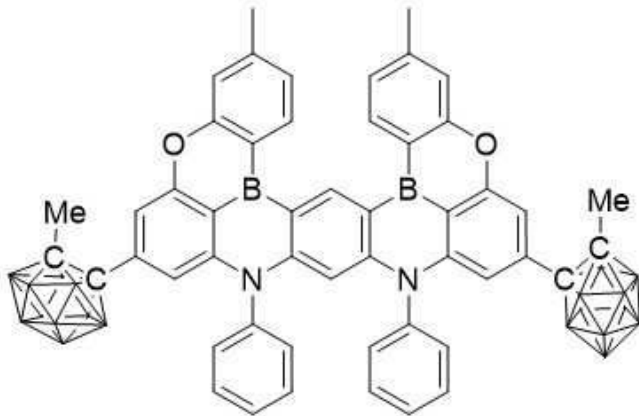
[0053] 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 5의 화합물은 하기 화학식 5-1 내지 5-4로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다:

[0054] [화학식 5-1]



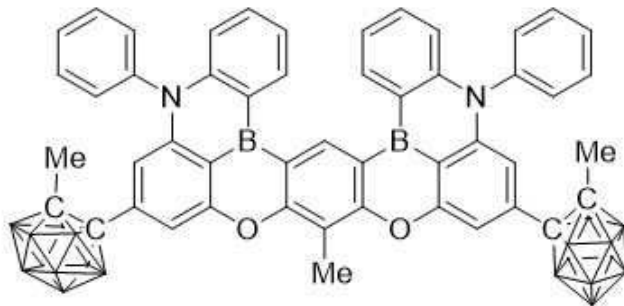
[0055]

[0056] [화학식 5-2]



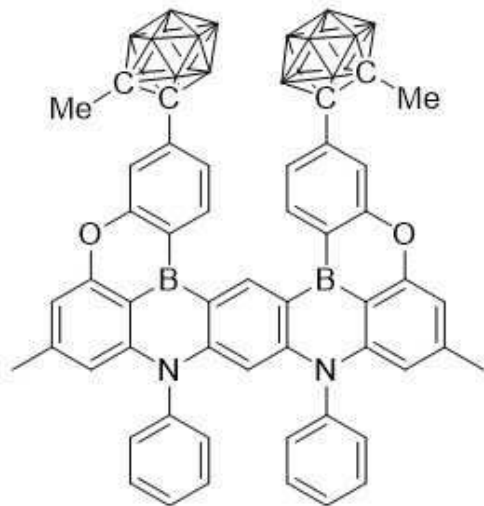
[0057]

[0058] [화학식 5-3]



[0059]

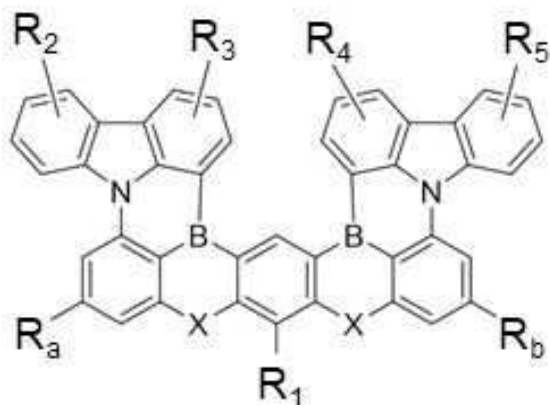
[0060] [화학식 5-4]



[0061]

[0062] 일 실시예에 있어서, 상기 지연형광 소재는 하기 화학식 7로 표시될 수 있다:

[0063] [화학식 7]

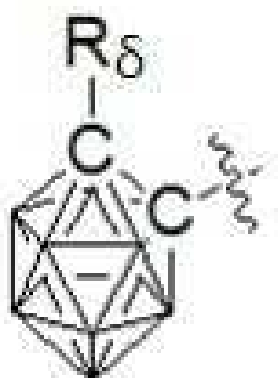


[0064]

[0065] 상기 화학식 7에서, R_a 및 R_b 각각은 서로 독립적으로 카보레인 그룹을 포함할 수 있고, R_1 내지 R_5 각각은 서로 독립적으로 수소, 메틸 그룹, C2-C6 알킬 그룹, C6-C18 아릴 그룹 및 C6-C18 알킬아릴 그룹으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함할 수 있다.

[0066] 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 7에서의 R_a 및 R_b 각각은 하기 화학식 8의 작용기를 포함할 수 있다:

[0067] [화학식 8]

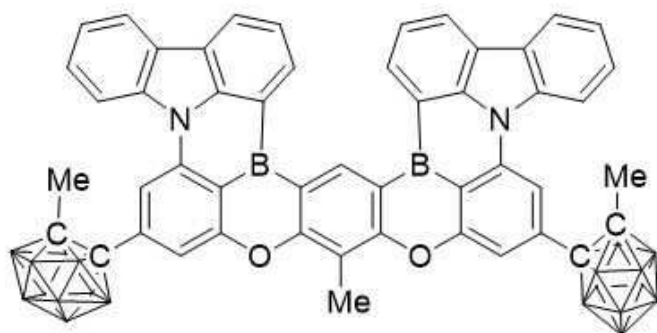


[0068]

[0069] 상기 화학식 8에서, R_8 은 수소, 메틸 그룹, C2-C6의 알킬 그룹, 트리알킬실릴(SiR_3) 그룹, C6-C18의 아릴 그룹 및 C6-C18의 아릴알킬 그룹으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 포함할 수 있다.

[0070] 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 7의 화합물은 하기 화학식 7-1의 화합물을 포함할 수 있다:

[0071] [화학식 7-1]

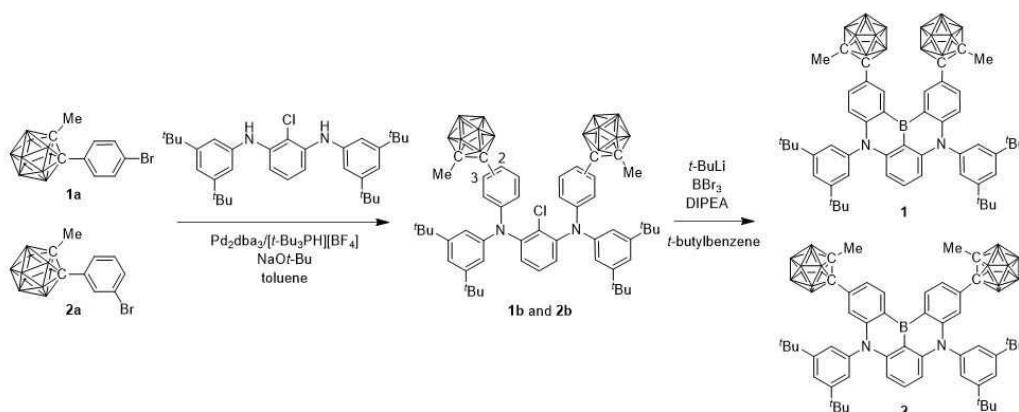


[0072]

- [0073] 일 실시예에 있어서, 상기 지연형광 소재의 발광 반치폭은 10 내지 25 nm일 수 있다.
- [0075] 상기 지연형광 소재는 유기 발광 소자의 발광재료로 사용될 수 있다.
- [0076] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자는 음극, 상기 음극과 이격되게 배치된 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 배치된 발광층;을 포함할 수 있고, 상기 발광층은 상기 지연형광 소재를 포함할 수 있다.
- [0077] 일 실시예에 있어서, 상기 발광층은 호스트 재료 및 도펀트 재료를 포함할 수 있고, 상기 도펀트 재료는 상기 지연형광 재료를 포함할 수 있다.
- [0078] 일 실시예에 있어서, 상기 발광층은 호스트 재료, 감광 재료 및 도펀트 재료를 포함하고, 상기 도펀트 재료는 상기 지연형광 재료를 포함할 수 있고, 상기 감광 재료는 인광 재료 또는 상기 지연형광 재료와 다른 지연형광 재료를 포함할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 인광 재료는 백금(Pt), 이리듐(Ir), 유로피움(Eu) 및 터비움(Tb)으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나를 함유하는 금속 화합물을 포함할 수 있다.
- [0080] 본 발명의 지연형광 재료 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 따르면, 평면 구조의 보라나프토 안트라센(boranaphtho-anthracene) 구조를 포함하는 다중 공명 형광체 골격에 카보레인 그룹을 결합시켜 상기 다중 공명 형광체 골격을 입체적으로 차폐시킴으로써, 형광체 분자 사이의 응집을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 근거리 형광체 분자 사이에 발생하는 텍스터(Dexter) 에너지 전달에 의해 야기되는 삼중항-삼중항 또는 삼중항-폴라론 소멸을 현저하게 감소시킬 수 있어서 소자의 발광 효율 및 안정성을 향상시킬 수 있다. 그리고 강한 전자 받개로 작용하는 카보레인 그룹에 의해 형광 파장을 조절할 수 있고, 이에 따라 높은 색순도를 갖는 광을 발광할 수 있다.
- [0082] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0084] <실시예 1> 화합물 1 내지 2 합성

[0085] [반응식 1]



- [0086]
- [0087] 상기 반응식 1에 따라 화합물 1 내지 2를 각각 합성하였다.

[0088] 화합물 1 합성

- [0089] 중간체 화합물 1a(약 0.67 g, 2.12 mmol)와 N¹,N³-비스[3,5-비스(터셔리-부틸)-2-클로로-벤젠-1,3-디아민(약 0.50 g, 0.96 mmol), 트리스-(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(Pd₂(dba)₃, 약 3 mol%), ^tBu₃PHBF₄(약 6 mol%) 및 NaOtBu(약 3 당량)의 무수 톨루엔(약 20 mL)을 혼합한 제1 혼합물을 제조하였다. 상기 제1 혼합물을 약 90 °C,

질소 분위기에서 약 8 시간 교반하여 제2 혼합물을 제조하였다. 상기 제2 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 셀라이트 패드(celite pad)를 사용하여 여과하여 디클로로메탄으로 세척하였다. 상기 세척 후, 여액을 감압 농축하였다. 디클로로메탄과 n-헥산을 1 : 10의 부피비로 혼합한 용액을 제1 용리액으로 사용하였고, 실리카겔(silica gel) 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)로 정제하여 백색 분말의 중간체 화합물 1b(수율: 약 0.65 g, 69%)를 수득하였다.

[0090] 약 -30 °C에서 상기 중간체 화합물 1b(약 0.30 g, 0.30 mmol)의 터셔리부틸벤젠(20 mL) 용액에 t-BuLi(약 3 당량)를 첨가하여 제3 혼합물을 제조하였다. 상기 제3 혼합물을 약 60 °C로 서서히 승온한 후 약 2시간 동안 교반한 뒤, 다시 약 -30 °C로 온도를 하락시키고 약 3 당량의 BBr₃를 첨가하여 제4 혼합물을 제조하였다. 상기 제4 혼합물을 약 60 °C로 반응물을 승온하여 약 1 시간 가량 교반한 뒤, 약 0 °C로 온도를 감소시키고 N,N-디이소프로필에틸아민(DIPEA, 약 3 당량)을 첨가하여 제5 혼합물을 제조하였다. 상기 제5 혼합물을 약 120 °C로 승온한 후 약 12 시간 동안 교반하여 제6 혼합물을 제조하였다. 상기 제6 혼합물을 실온으로 낮춘 후 디클로메탄 용매로 희석하였고, 셀라이트 패드로 여과한 후 용액을 농축시켜 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 노란색 분말인 화합물 1(수율: 약 0.09 g, 30%)을 수득하였다.

[0091] ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 9.11 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 7.69 (dt, J = 5.0, 2.8 Hz, 4H), 7.35 (t, J = 8.3 Hz, 1H), 7.17 (d, J = 1.7 Hz, 4H), 6.81 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 6.26 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 1.80 (s, 6H), 1.37 (s, 46H).

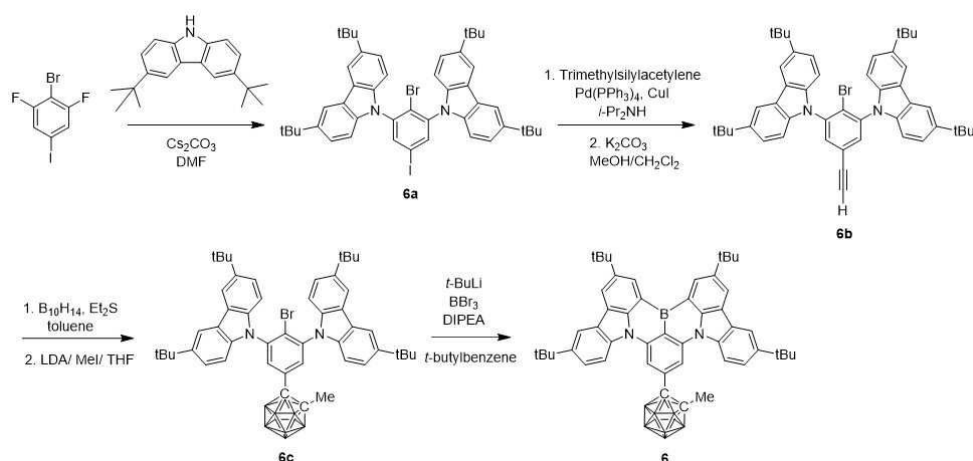
[0093] 화합물 2 합성

[0094] 중간체 화합물 2a(0.67 g, 2.12 mmol)를 이용한 것 이외에는 상기 화합물 1의 합성과 동일한 방법으로 합성하여 노란색 분말인 화합물 2(수율: 약 0.05 g, 15%)를 수득하였다.

[0095] ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 8.87 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.74 (t, J = 1.6 Hz, 2H), 7.48 (dd, J = 8.2, 1.7 Hz, 2H), 7.41 (t, J = 8.3 Hz, 1H), 7.18 (d, J = 1.7 Hz, 4H), 7.01 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 6.39 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 1.66 (s, 6H), 1.39 (s, 36H).

[0097] <실시예 2> 화합물 6 합성

[0098] [반응식 2]



[0099]

[0100] 상기 반응식 2에 따라 화합물 6을 합성하였다.

[0101] 1-브로모-2,5-디플루오로-4-아이오도벤젠(약 0.52g, 1.6 mmol), 3,6-디터셔리부틸카바졸(약 1.0g, 3.6 mmol) 및 Cs₂CO₃(약 2.5당량)의 다이메틸폼아마이드(DMF) 용매를 약 140 °C에서 12 시간 동안 교반하여 제7 혼합물을 제조하였다. 상기 제7 혼합물을 실온으로 냉각한 후, 물로 세척하여 에틸아세테이트로 추출하여 제1 유기층을 분리하였다. 상기 제1 유기층을 감압 농축하고 디클로로메탄과 n-헥산을 1:5의 부피비로 혼합한 용액을 제2 용리액을 사용하였고, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 분말의 중간체 화합물 6a를 수득하였다(수

율: 약 0.80 g, 62%).

[0102] 디이소프로필아민 용매에 상기 중간체 화합물 6a(약 2.0 g, 2.4 mmol), 약 1 당량의 트리메틸실릴아세틸렌, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (약 3 mol%) 및 CuI (약 5 mol%)를 첨가하여 실온에서 밤새 교반하여 제8 혼합물을 제조하였다. 상기 제8 혼합물에 물을 첨가하여 디에틸에테르 용매로 제2 유기층을 추출하였다. 상기 제2 유기층을 디클로로메탄 및 *n*-헥산을 1:8의 부피비로 혼합한 용액을 제3 용리액으로 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 백색 분말인 제1 고체를 1.7 g을 수득하였다.

[0103] 상기 제1 고체를 약 1.7 g(2.1 mmol)을 메탄올 및 디클로로메탄을 1:1의 부피비로 혼합한 용매에 녹인 후 약 1.2 당량의 K_2CO_3 를 첨가하고 실온에서 3시간 교반하여 제9 혼합물을 제조하였다. 상기 제9 혼합물에 물을 가한 뒤 디에틸에테르로 제3 유기층을 추출하였다. 상기 제3 유기층을 디클로로메탄 및 *n*-헥산을 1:7의 부피비로 혼합한 용액을 제4 용리액으로 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 백색 분말인 중간체 화합물 6b를 수득하였다 (수율: 약 1.3 g, 85%).

[0104] 톨루엔에 약 1.3 g(1.8 mmol)의 상기 중간체 화합물 6b 및 0.22 g(1.8 mmol)의 데카보레인($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$) 및 3 당량의 디에틸설파이드를 첨가하여 제10 혼합물을 제조하였다. 상기 제10 혼합물을 약 110 °C로 승온하여 2일 동안 환류 시킨 후 실온에서 냉각하여 제11 혼합물을 제조하였다. 상기 제11 혼합물을 디클로로메탄 및 *n*-헥산을 1:7의 부피비로 혼합한 용액을 제5 용리액으로 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 백색 분말인 제2 고체(수율: 약 850 mg, 55%)를 수득하였다.

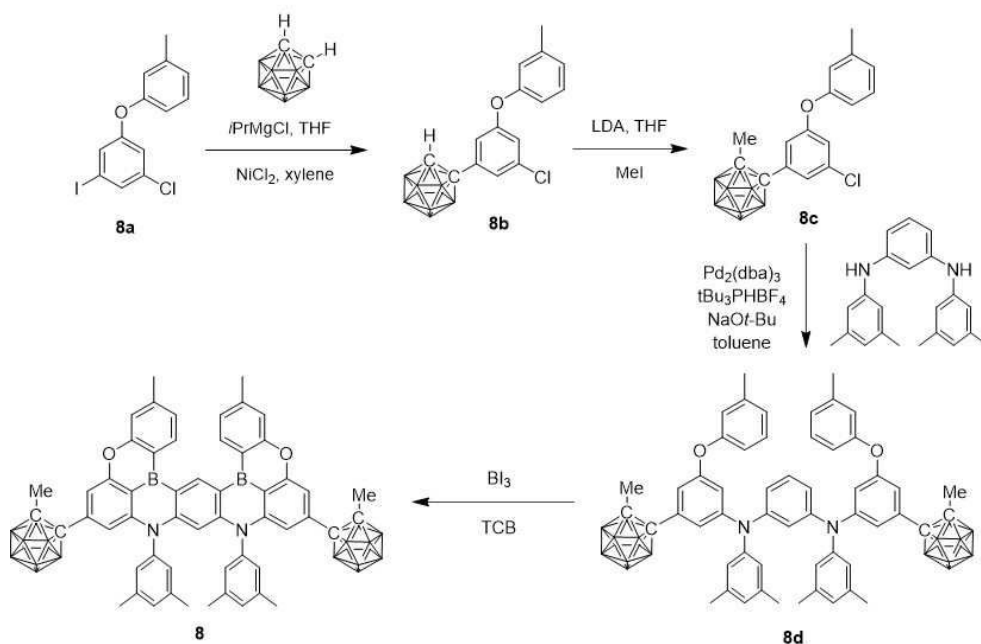
[0105] 약 0 °C에서 테트라히드로푸란(THF) 용매에 상기 제2 고체(약 850 mg, 1.0 mmol) 및 약 1.5 당량의 리튬디이소프로필아미드(LDA)를 첨가하여 약 1 시간 동안 교반하여 제12 혼합물을 제조하였다. 상기 제12 혼합물에 약 2 당량의 MeI를 첨가하여 실온에서 2시간동안 교반하여 제13 혼합물을 제조하였다. 상기 제13 혼합물은 에틸아세테이트로 제4 유기층을 분리하였다. 상기 제4 유기층을 디클로로메탄 및 *n*-헥산을 1:5의 부피비로 혼합한 용액을 제6 용리액으로 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 백색 분말인 중간체 화합물 6c(수율: 약 780 mg, 90%)를 수득하였다.

[0106] 약 -78 °C의 톨루엔(약 20 mL) 용액에 상기 중간체 화합물 6c(약 0.30 g, 0.34 mmol) 및 *n*-BuLi(약 1.5 당량)을 첨가하여 실온에서 약 2시간 동안 교반하여 제14 혼합물을 제조하였다. 상기 제14 혼합물을 약 -30 °C로 온도를 하강하고 약 2 당량의 BBr_3 를 첨가하여 제15 혼합물을 제조하였다. 상기 제15 혼합물을 약 50 °C에서 약 4 시간 동안 교반한 뒤, 온도를 0 °C으로 하강시켜 *N,N*-디이소프로필에틸아민(DIPEA, 3당량)을 첨가하여 제16 혼합물을 제조하였다. 상기 제16 혼합물을 약 120 °C로 승온한 후 약 2 시간 동안 교반하여 제17 혼합물을 제조하였다. 상기 제17 혼합물을 실온으로 온도를 낮춘 후 디클로로메탄 용매로 희석하고 셀라이트 패트로 여과한 후 용액을 농축시키고 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 노란색 분말인 화합물 6(수율: 약 0.11 g, 40%)을 수득하였다.

[0107] ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 9.18 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.65 (s, 2H), 8.60 (s, 2H), 8.38 (s, 2H), 8.37 (d, J = 4 Hz, 2H), 7.85 (dd, J = 8, 4Hz, 2H), 1.96 (s, 3H), 1.58 (s, 36H).

[0109] <실시예 3> 화합물 8 합성

[0110] [반응식 3]



[0111]

[0112] 상기 반응식 3에 따라 화합물 8을 합성하였다.

[0113] 약 0 °C의 THF(약 10 mL) 용매에 오르토-카보레인($\text{C}_{2}\text{B}_{10}\text{H}_{12}$, 약 0.27 g, 2.0 mmol) 및 $i\text{PrMgCl}$ (1.2 당량)을 첨가한 뒤, 상온에서 약 1 시간 동안 교반하여 제18 혼합물을 제조하였다. 상기 제18 혼합물을 진공하에서 건조시켜 수득한 제3 고체와 중간체 화합물 8a(약 0.76 g, 2.1 mmol) 및 NiCl_2 (약 4 mol%)가 함유된 자일렌 10 mL를 첨가하고 약 20 시간 동안 환류하여 제19 혼합물을 제조하였다. 상기 제19 혼합물을 디클로메탄 용매로 희석한 뒤, 셀라이트 패드로 여과하고 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 중간체 화합물 8b(수율: 약 0.58 g, 80%)를 수득하였다.

[0114] 약 0 °C에서 THF(10 mL) 용액에 0.5 g(1.38 mmol)의 상기 중간체 화합물 8b 및 리튬디이소프로필아미드(LDA, 약 2.4 당량)를 첨가하여 약 1 시간 교반하여 제20 혼합물을 제조하였다. 상기 제20 혼합물에 요오드화메탄(MeI , 약 2.5 당량)을 첨가하고 상온으로 온도를 상승시켜 밤새 교반하여 제21 혼합물을 제조하였다. 상기 제21 혼합물에 물을 가한 후 디클로메탄 용매로 희석하고 제5 유기층을 분리하였다. 상기 제5 유기층을 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 중간체 화합물 8c(수율: 약 0.39 g, 75%)를 수득하였다.

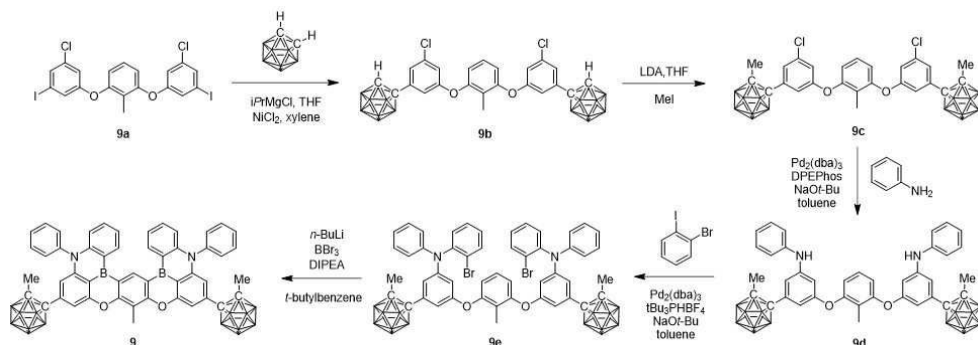
[0115] 상기 중간체 화합물 8c(약 0.37 g, 1.0 mmol), 1,3-디자일레닐벤젠아민(약 2.2 당량), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (약 3 mol%), DPEPhos(약 6 mol%) 및 NaOtBu (3 당량)의 무수 톨루엔(20mL)을 약 110 °C에서 질소 분위기 하에서 밤새 교반하여 제22 혼합물을 제조하였다. 상기 제22 혼합물을 실온으로 냉각한 후, 셀라이트 패드를 사용하여 여과하고 디클로로메탄으로 세척하였다. 여액을 감압 농축하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 분말의 중간체 화합물 8d(수율: 약 0.30 g, 60%)를 수득하였다.

[0116] 약 5 mL의 트리클로로벤젠에 약 0.2 g의 상기 중간체 화합물 8d(약 0.2 mmol) 및 BI_3 (약 2.2 당량)을 첨가하여 약 60 °C에서 밤새 교반하여 제23 혼합물을 제조하였다. 상기 제23 혼합물을 셀라이트 패드를 사용하여 여과하고 디클로로메탄으로 세척하였다. 여액을 감압 농축하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 노란색 분말의 화합물 8(수율: 약 0.09 g, 45%)을 수득하였다.

[0117] ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 10.46 (s, 1H), 8.98 (d, 2H), 7.46 (s, 4H), 7.39 (s, 2H), 7.23 (s, 2H), 6.78 (s, 4H), 6.69 (s, 2H), 6.08 (s, 1H), 2.64 (s, 2H), 2.40 (s, 12H), 1.71 (s, 6H).

[0119] <실시예 4> 화합물 9 합성

[0120] [반응식 4]



[0121]

[0122] 상기 반응식 4에 따라 화합물 9를 합성하였다.

[0123] 약 0 °C에서 THF(10 mL) 용매에 오르토-카보레인($C_{2}B_{10}H_{12}$, 약 0.45 g, 3.3 mmol) 및 $iPrMgCl$ (약 1.2 당량)을 첨가하여, 상온으로 승온시키고 약 1 시간 동안 교반하여 제24 혼합물을 제조하였다. 상기 제24 혼합물을 진공에서 건조시켜 제4 고체를 수득하였다. 상기 제4 고체에 중간체 화합물 9a(약 1 g, 1.65 mmol) 및 $NiCl_2$ (약 4 mol%)가 함유된 자일렌 10 mL을 첨가한 뒤, 약 20 시간 동안 환류하여 제25 혼합물을 제조하였다. 상기 제25 혼합물을 디클로메탄 용매로 희석하고 셀라이트 패트로 여과한 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 중간체 화합물 9b(수율: 약 0.09 g, 30%)를 수득하였다.

[0124] 약 0 °C에서 THF(10 mL) 용액에 0.5 g(0.75 mmol)의 상기 중간체 화합물 9b 및 리튬디이소프로필아미드(LDA, 약 2.4 당량) 첨가하고 약 1 시간 교반하여 제26 혼합물을 제조하였다. 상기 제26 혼합물에 요오드화메탄(MeI , 약 2.5 당량)을 첨가하여 상온에서 밤새 교반 하여 제27 혼합물을 제조하였다. 상기 제27 혼합물에 물을 가한 후 디클로메탄 용매로 희석하고 제6 유기층을 분리하였다. 상기 제6 유기층을 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 중간체 화합물 9c(수율: 약 0.31 g, 63%)를 수득하였다.

[0125] 상기 중간체 화합물 9c(약 0.30 g, 0.45 mmol), 아닐린(약 2.2 당량), $Pd_2(dba)_3$ (약 3 mol%), DPEPhos(약 6 mol%) 및 $NaOtBu$ (약 3 당량)의 무수 톨루엔(약 20 mL)을 혼합하여 약 110 °C에서 질소 분위기 하에서 밤새 교반하여 제28 혼합물을 제조하였다. 상기 제28 혼합물을 실온으로 냉각한 후, 셀라이트 패드를 사용하여 여과하고 디클로로메탄으로 세척하였다. 여액을 감압 농축하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 분말의 중간체 화합물 9d(수율: 약 0.28 g, 81%)를 수득하였다.

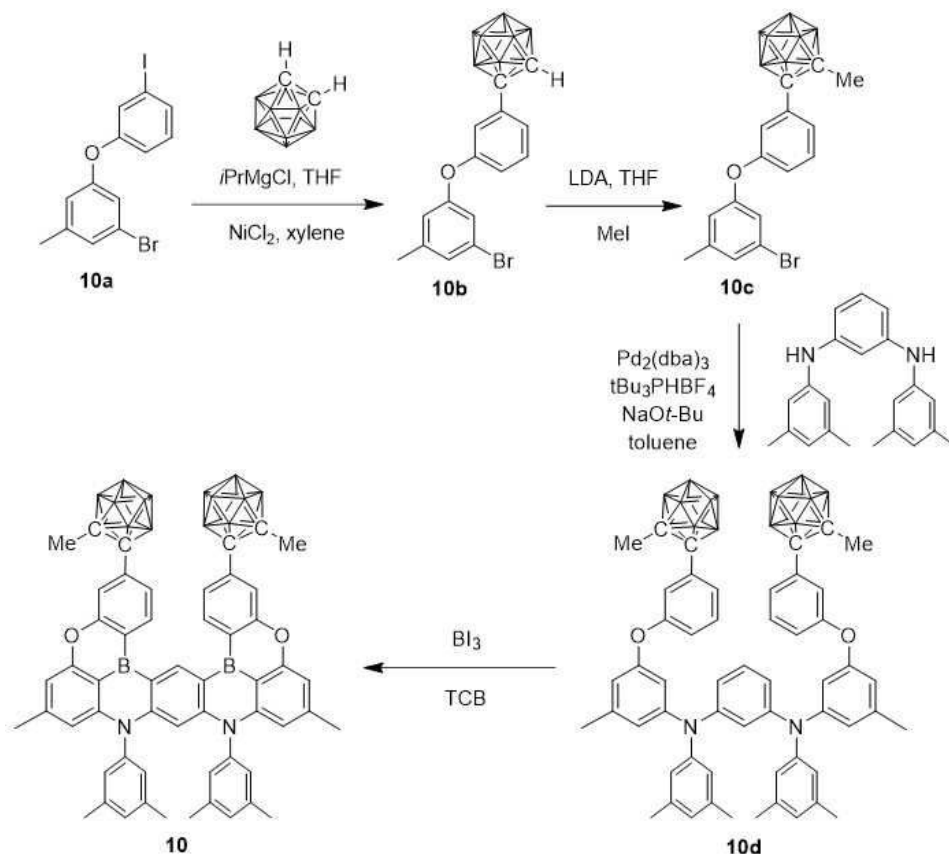
[0126] 약 0.28 g의 상기 중간체 화합물 9d(약 0.36 mmol), 2-브로모-1-요오드벤젠(약 3 당량), $Pd_2(dba)_3$ (약 3 mol%), tBu_3PHBF_4 (약 6 mol%) 및 $NaOtBu$ (약 3 당량)의 무수 톨루엔(약 20 mL)을 혼합하여 약 110 °C에서 질소 분위기 하에서 밤새 교반하여 제29 혼합물을 제조하였다. 상기 제29 혼합물을 실온으로 냉각한 후, 셀라이트 패드를 사용하여 여과하고 디클로로메탄으로 세척하였다. 여액을 감압 농축하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 분말의 중간체 화합물 9e(수율: 약 0.30 g, 76%)를 수득하였다.

[0127] 약 -30 °C에서 터셔리부틸벤젠(약 10 mL) 용액에 상기 중간체 화합물 9e(약 0.10 g, 0.092 mmol) 및 $n-BuLi$ (약 2.2 당량)을 첨가 후 약 60 °C도 서서히 승온한 후 2시간 동안 교반하여 제30 혼합물을 제조하였다. 상기 제30 혼합물을 -30 °C으로 낮추고 약 3 당량의 BBr_3 를 첨가하여 제31 혼합물을 제조하였다. 상기 제 31 혼합물을 약 60 °C로 승온하여 약 1 시간 동안 교반하였고, 온도를 0 °C로 하강시킨 뒤 N,N -디이소프로필에틸아민(DIPEA, 약 3 당량)을 첨가하여 제32 혼합물을 제조하였다. 상기 제32 혼합물을 약 120 °C로 승온하고 약 12 시간 동안 교반하여 제33 혼합물을 제조하였다. 상기 제33 혼합물을 실온으로 낮춘 후 디클로메탄 용매로 희석하고 셀라이트 패트로 여과한 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 노란색 분말인 화합물 9(수율: 약 0.022 g, 26%)를 수득하였다.

[0128] 1H NMR (CD_2Cl_2): δ 10.13 (s, 1H), 9.13 (d, 2H), 7.84-7.75 (m, 8H), 7.53-7.55 (m, 2H), 7.46-7.37 (m, 8H), 6.94 (d, 2H), 6.68 (s, 2H), 2.23 (s, 3H), 1.71 (s, 6H).

[0130] <실시예 5> 화합물 10 합성

[0131] [반응식 5]



[0132]

[0133] 상기 반응식 5에 따라 화합물 10을 합성하였다.

[0134] 상기 중간체 화합물 8a 대신에 중간체 화합물 10a(약 0.82 g, 2.1 mmol)를 사용한 것 이외에는 상기 중간체 화합물 8b의 합성과 동일한 방법으로 제조하여 중간체 화합물 10b(수율: 약 0.54 g, 75%)를 수득하였다. 상기 중간체 화합물 8b 대신에 약 0.5 g(1.38 mmol)의 상기 중간체 화합물 10b를 사용한 것 이외에는 상기 중간체 화합물 8c의 합성과 동일한 방법으로 제조하여 중간체 화합물 10c(수율: 약 0.38 g, 73%)를 수득하였다. 상기 중간체 화합물 8c 대신에 상기 중간체 화합물 10c(약 0.37 g, 1.0 mmol)를 사용한 것 이외에는 상기 중간체 화합물 8d의 합성과 동일한 방법으로 중간체 화합물 10d(수율: 약 0.32 g, 65%)를 수득하였다. 상기 중간체 화합물 8d 대신에 0.2 g의 상기 중간체 화합물 10d(약 0.2 mmol)를 사용한 것 이외에는 상기 화합물 8의 합성과 동일한 방법으로 제조하여 노란색 분말인 화합물 10(수율: 약 0.1 g, 48%)을 수득하였다.

[0135] $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 10.46 (s, 1H), 8.98 (d, 2H), 7.46 (s, 4H), 7.39 (s, 2H), 7.23 (s, 2H), 6.78 (s, 4H), 6.69 (s, 2H), 6.08 (s, 1H), 2.40 (s, 18H), 1.71 (s, 6H).

[0137] <실험예 1>

[0138] 도 1은 본 발명에 따른 실시예의 톨루엔 용액에서의 흡수 및 발광 스펙트럼이다. 상기 흡수 및 발광 스펙트럼은 흡수 분광광도계(Shimadzu UV-2600) 및 발광 분광 광도계(Edinburgh Instruments FLS1000)를 사용하여 확인하였다. 도 1에 따른 광물리적 특성을 표 1에 나타내었다.

[0139] 실시예 1 내지 5는 청색광을 방출하고, 발광 반치폭은 30 nm 이하로 확인하였다. 발광 반치폭은 발광색의 색 순도와 관련되어 있어, 폭이 좁을수록 높은 색 순도를 의미한다.

표 1

[0140]

실시예	흡수 파장(nm)	발광 파장(nm)	양자효율(%)	발광 반치폭(nm)
1	451	467	80	22
2	476	493	76	29
3	444	452	79	15

4	445	453	70	12
5	444	454	81	14

[0142] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

도면1

