

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일

2018 년 12 월 20 일 (20.12.2018) **WIPO | PCT**

(10) 국제공개번호

WO 2018/230854 A1

(51) 국제특허분류:

C07D 219/08 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

C07D 403/10 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2018/005963

공개:

(22) 국제출원일:

2018 년 5 월 25 일 (25.05.2018)

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0076644 2017 년 6 월 16 일 (16.06.2017) KR

(71) 출원인: 경상대학교산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY) [KR/KR]; 52828 경상남도 진주시 진주대로 501, Gyeongsangnam-do (KR).

(72) 발명자: 김윤희 (KIM, Yun-Hi); 52700 경상남도 진주시 석갑로 45, 110동 1301호, Gyeongsangnam-do (KR). 권순기 (KWON, Soon-Ki); 52829 경상남도 진주시 내동로 320번길 15, 101동 1103호, Gyeongsangnam-do (KR). 김명중 (KIM, Myeong-Jong); 52523 경상남도 사천시 정동면 여옥길 36, 102동 805호, Gyeongsangnam-do (KR). 김유현 (KIM, You Heon); 51204 경상남도 창원시 마산회원구 구암북9길 27, Gyeongsangnam-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809, 10층, Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

(54) Title: NOVEL ACRIDINE DERIVATIVE, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 신규한 아크리딘 유도체 및 이를 포함하는 유기전계발광소자

(57) Abstract: The present invention relates to a novel acridine derivative, and an organic electroluminescent device comprising same. The acridine derivative of the present invention has an intramolecular electron donor and electron receptor, and has excellent thermal stability, and thus an organic electroluminescent device employing the acridine derivative has excellent luminous efficiency and color purity.

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 아크리딘 유도체 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것으로, 본 발명의 아크리딘 유도체는 분자 내 전자공여체 및 전자수용체를 가지며, 열안정성이 우수하여 이를 채용한 유기전계발광소자는 우수한 발광효율 및 색순도를 가진다.



WO 2018/230854 A1

명세서

발명의 명칭: 신규한 아크리딘 유도체 및 이를 포함하는 유기전계발광소자

기술분야

- [1] 본 발명은 신규한 아크리딘 유도체 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 열활성화지연형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)을 나타내는 아크리딘 유도체 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 최근 정보 통신 산업의 발달이 가속화됨에 따라서 가장 중요한 분야의 하나인 디스플레이 소자 분야에 있어서 보다 고도의 성능이 요구되고 있다.
- [4] 이러한 디스플레이 소자는 발광형과 비발광형으로 나눌 수 있으며, 발광형에 속하는 디스플레이 소자는 음극 선관(Cathode Ray Tube: CRT), 전계 발광 소자(Electroluminescence Display: ELD), 전기발광 다이오드(Light Emitting Diode: LED), 플라즈마 소자 패널 (Plasma Display Panel: PDP) 등이 있고, 비발광형 디스플레이 소자로는 액정디스플레이(Liquid Crystal Display: LCD) 등이 있다.
- [5] 일반적으로 유기 전계 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기 에너지를 빛 에너지로 전환시켜 주는 현상을 말한다. 유기전계발광 현상을 이용하는 유기전계발광소자는 통상 양극(anode)과 음극(cathode) 및 이들 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 등을 포함 할 수 있다.
- [6] 앞서 언급한 바와 같이 고도의 성능에 부합하기 위해 상기와 같은 유기전계발광소자의 다양한 구성에 대한 연구가 진행되고 있으며, 그 핵심은 발광층에 포함되는 발광물질이다.
- [7] 최근 발광물질로 형광물질과 인광물질에 이어, 3 세대 OLED용 물질로 평가받는 열활성화지연형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)물질에 대한 관심이 증가되고 있다. 상기 열활성화지연형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)물질은 일중항 여기자를 삼중항으로 바꾸어 빛으로 전환하는 인광물질과 달리 삼중항 여기자를 일중항으로 바꾸어 빛으로 전환하는 물질로, 이러한 과정 때문에 지연형광특색을 나타내며, 이론적으로 일중항과 삼중항 여기자를 모두 빛으로 바꿀 수 있기 때문에 100% 내부양자효율이 가능하여 청색 및 적색 인광소재가 가지고 있는 수명과 효율의 한계를 극복할 수 있는 물질로 주목 받으면서 이에 대한 연구가 활성화되고 있는

실정이다(*Adv. Mater.* 2009, 21, 4802-4806).

- [8] 상술한 열활성화지연형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)을 나타내는 대표적인 기작은 삼중항-삼중항 소멸 (Triplet-triplet annihilation: TTA)에 의한 것과 역항간교차(Reverse intersystem crossing: RISC)를 통하여 삼중항을 일중항으로 변환에 의한 것이 있다. 이때, 상기 TTA는 현재 효율 높은 형광청색 및 초록색 소자에 활용되고 있으나, 삼중항 2 개가 소멸되어 일중항 1 개가 형성되기 때문에 내부양자효율이 낮아 한계가 있다. 반면 RISC는 이론적으로 모든 삼중항을 일중항으로 바꿀 수 있어 모든 여기자를 빛으로 전환할 수 있어, 높은 내부양자효율을 구현할 수 있다는 장점을 가진다.
- [9] 따라서 열활성화지연형광을 나타내는 신규한 화합물에 대한 연구가 요구된다.
- [10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

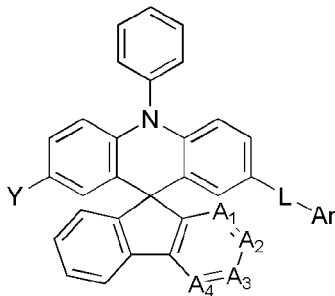
- [11] 본 발명의 목적은 물리적 화학적 특성이 우수하여 향상된 광학적 특성을 가지는 아크리딘 유도체 및 이의 제조방법을 제공한다.
- [12] 또한 본 발명은 본 발명의 아크리딘 유도체를 채용함으로써 열안정성이 높고, 우수한 효율 및 광학적 특성을 가지는 유기전계발광소자를 제공한다.
- [13]

과제 해결 수단

- [14] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명자들은 역항간교차(Reverse intersystem crossing: RISC)를 통한 열활성화지연형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)을 나타내는 신규한 화합물을 개발하던 중 아크리딘 유도체, 특히 페닐 스피로고리를 치환기로 가지는 아크리딘 유도체를 발견하여 본 발명의 완성하였다.
- [15] 즉, 본 발명은 유기전계발광소자에 이용되어 우수한 광학적 특성을 가지는 하기 화학식 1로 표시되는 아크리딘 유도체를 제공한다.

[16] [화학식 1]

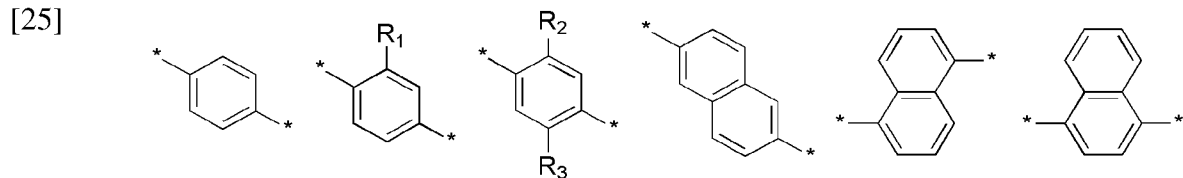
[17]



- [18] (상기 화학식 1에서,
- [19] A_1 내지 A_4 는 서로 독립적으로 CH 또는 N이며;
- [20] Y는 수소, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시 또는 -L-Ar이며;

- [21] L은 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이며;
 [22] Ar은 (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;
 [23] L의 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 및 Ar의 아릴 또는 헤테로아릴은 서로 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴(C3-C30)헤테로아릴 및 (C6-C30)아릴에서 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.)

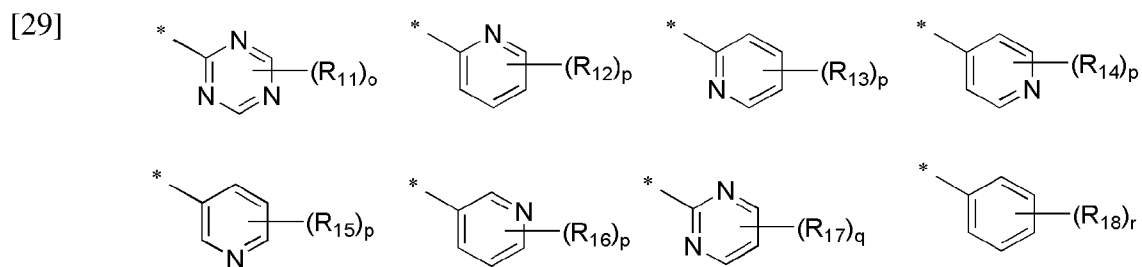
[24] 바람직하게 상기 화학식 1에서 L은 하기 구조에서 선택될 수 있다.



[26] (상기 구조에서,

[27] R_1 내지 R_3 은 서로 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이다.)

[28] 바람직하게 상기 화학식 1에서 Ar은 하기 구조식에서 선택될 수 있다.



[30] (상기 구조식에서

[31] R_{11} 내지 R_{18} 은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노, 니트로, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴(C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며;

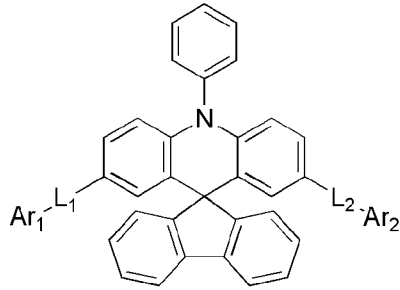
[32] o는 1 내지 2의 정수이며; p는 1 내지 4의 정수이며; q는 1 내지 3의 정수이며; r은 1 내지 5의 정수이며;

[33] o, p, q 및 r이 2이상인 경우 R_{11} 내지 R_{18} 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.)

[34] 우수한 열안정성 및 광학적 특성을 가지기 위한 측면에서 상기 화학식 1은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시될 수 있다.

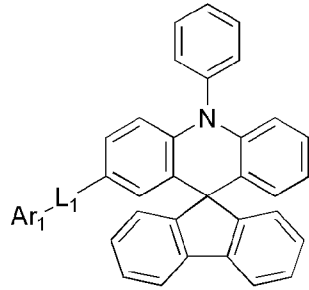
[35] [화학식 2]

[36]



[37] [화학식 3]

[38]



[39] (상기 화학식 2 및 3에서,

[40] L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로 (C6-C30)아릴렌이며;

[41] Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

[42] L_1 및 L_2 의 아릴렌 및 Ar_1 및 Ar_2 의 아릴 또는 헤테로아릴은 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴(C3-C30)헤테로아릴 및 (C6-C30)아릴에서 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.)

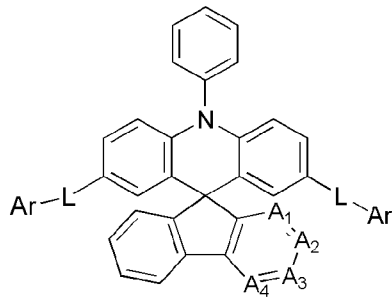
[43] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 2 및 화학식 3에서 바람직하게 L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알콕시로 치환되거나 치환되지 않은 페닐렌이며;

[44] Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴(C3-C30)헤테로아릴 및 (C6-C30)아릴에서 선택되는 하나 이상으로 치환되거나 치환되지 않은 트리아지닐, 피리디닐 피리미디닐 또는 페닐일 수 있다.

[45] 또한 본 발명은 본 발명의 하기 화학식 11로 표시되는 아크리딘 유도체의 제조방법을 제공하는 것으로, 아크리딘 유도체의 제조방법은, 하기 화학식 12와 하기 화학식 13을 반응시켜 하기 화학식 11의 아크리딘 유도체를 제조하는 단계를 포함한다.

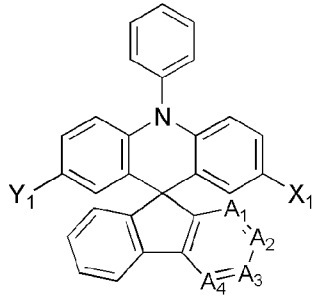
[46] [화학식 11]

[47]



[48] [화학식 12]

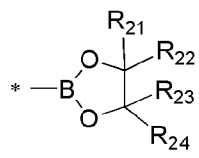
[49]



[50] [화학식 13]

[51] T—L—Ar

[52] (상기 화학식 11 내지 화학식 13에서,

[53] A₁ 내지 A₄는 서로 독립적으로 CH 또는 N이며;[54] Y₁ 및 X₁는 서로 독립적으로 할로겐이며;[55] T는  로, R₂₁ 내지 R₂₄는 서로 독립적으로 수소 또는

(C1-C5)알킬이며;

[56] L은 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이며;

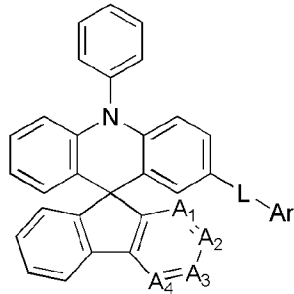
[57] Ar은 (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

[58] L의 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 및 Ar의 아릴 또는 헤테로아릴은 서로 독립적으로 할로겐, 시아노, 니트로, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴(C3-C30)헤테로아릴 및 (C6-C30)아릴에서 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.)

[59] 또한 본 발명은 하기 화학식 15와 하기 화학식 16을 반응시켜 하기 화학식 14의 아크리딘 유도체를 제조하는 단계를 포함하는 아크리딘 유도체의 제조방법을 제공한다.

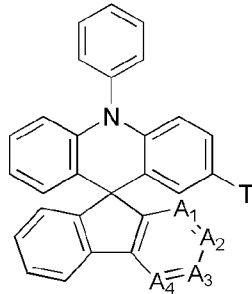
[60] [화학식 14]

[61]



[62] [화학식 15]

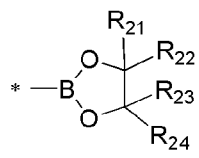
[63]



[64] [화학식 16]

[65] $X_2 - L - Ar$

[66] (상기 화학식 14 내지 화학식 16에서,

[67] A_1 내지 A_4 는 서로 독립적으로 CH 또는 N이며;[68] X_2 는 서로 독립적으로 할로젠이며;[69] T는  로, R_{21} 내지 R_{24} 는 서로 독립적으로 수소 또는

(C1-C5)알킬이며;

[70] L은 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이며;

[71] Ar은 (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

[72] L의 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 및 Ar의 아릴 또는 헤테로아릴은 서로 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴(C3-C30)헤테로아릴 및 (C6-C30)아릴에서 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.)

[73] 또한 본 발명은 본 발명의 아크리딘 유도체를 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다.

[74] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자에 포함되는 아크리딘 유도체는 유기전계발광소자의 발광층에 포함될 수 있다.

[75]

발명의 효과

[76] 본 발명의 아크리딘 유도체는 분자 내에 전자공여체 및 전자수용체를 동시에

가짐으로써 이를 포함하는 유기전계발광소자의 효율 및 수명특성을 향상시킨다.

[77] 또한 본 발명의 아크리딘 유도체는 열안정성이 높아 이를 포함하는 유기전계발광소자의 색순도를 저하시키지 않으면서도 높은 효율 및 수명특성을 가진다.

[78] 또한 본 발명의 유기전계발광소자는 아크리딘 유도체를 정공수송 재료, 발광 재료(인광 호스트), 특히 열활성화지연형광 도펀트 재료로 포함함으로써 고효율 및 장수명 특성을 가진다.

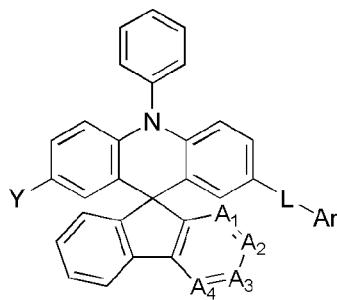
[79]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[80] 본 발명은 열안정성이 우수하고, 특히 삼중항-일중항 에너지 차이가 작아 이를 이용하는 유기전계발광소자의 발광효율 및 색순도를 높일 수 있는 신규한 아크리딘 유도체를 제공하는 것으로, 본 발명의 아크리딘 유도체는 하기 화학식 1로 표시된다.

[81] [화학식 1]

[82]



[83] (상기 화학식 1에서,

[84] A_1 내지 A_4 는 서로 독립적으로 CH 또는 N이며;

[85] Y는 수소, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시 또는 -L-Ar이며;

[86] L은 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이며;

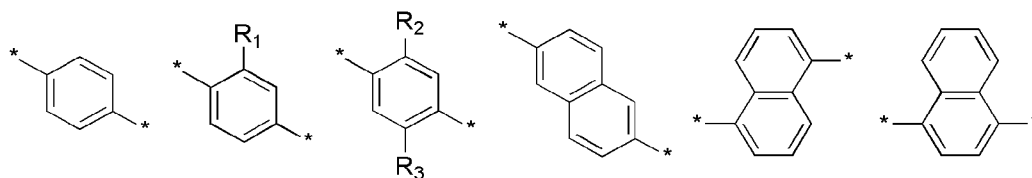
[87] Ar은 (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

[88] L의 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 및 Ar의 아릴 또는 헤테로아릴은 서로 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴(C3-C30)헤테로아릴 및 (C6-C30)아릴에서 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.)

[89] 본 발명의 아크리딘 유도체는 아크리딘 골격의 N에 페닐이 치환되고, 아릴 또는 헤테로아릴이 스피로 고리로 연결된 치환기를 가짐으로써 열안정성이 높으며, 아크리딘 유도체 내에 전자 전자공여체 및 전자수용체를 동시에 포함함으로써 향상된 발광효율을 나타낸다.

[90] 발광효율 측면에서 바람직하게 상기 화학식 1에서 L은 하기 구조에서 선택될 수 있다.

[91]



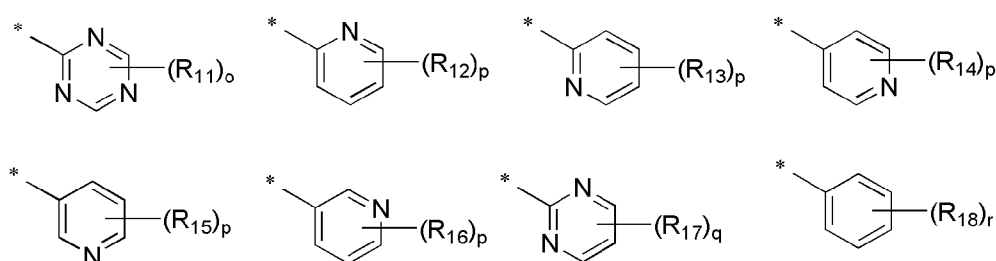
[92] (상기 구조에서,

[93] R_1 내지 R_3 은 서로 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴(C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이다.)

[94] 바람직하게 상기 R_1 내지 R_3 은 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C30)알킬일 수 있다.

[95] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 아크리딘 유도체에서 Ar은 하기 구조식에서 선택될 수 있다.

[96]



[97] (상기 구조식에서

[98] R_{11} 내지 R_{18} 은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노, 니트로, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴(C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며;

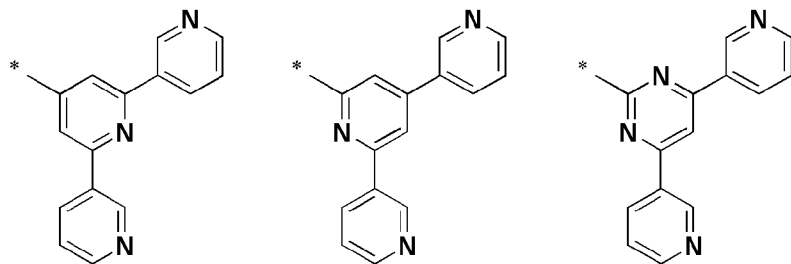
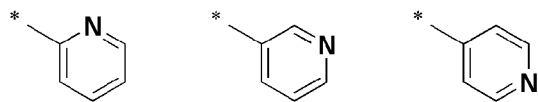
[99] o는 1 내지 2의 정수이며; p는 1 내지 4의 정수이며; q는 1 내지 3의 정수이며; r은 1 내지 5의 정수이며;

[100] o, p, q 및 r이 2이상인 경우 R_{11} 내지 R_{18} 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.)

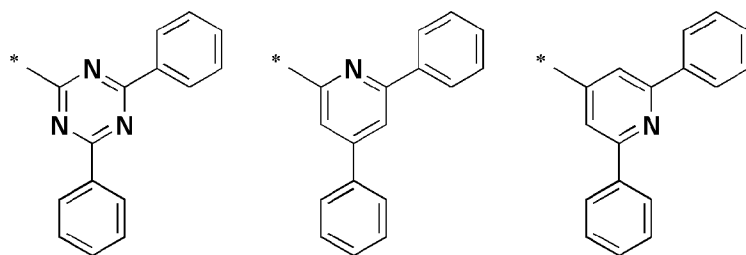
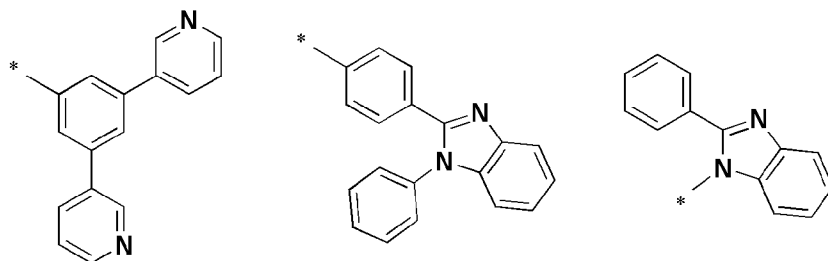
[101] 우수한 반응효율 및 수명특성을 가지기 위한 측면에서 바람직하게 상기 구조식에서 R_{11} 내지 R_{18} 은 서로 독립적으로 수소, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며; o는 1 내지 2의 정수이며; p는 1 내지 4의 정수이며; q는 1 내지 3의 정수이며; r은 1 내지 5의 정수이며; o, p, q 및 r이 2이상인 경우 R_{11} 내지 R_{18} 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다

[102] 보다 구체적으로 상기 화학식 1로 표시되는 아크리딘 유도체에서 Ar은 하기 구조식에서 선택될 수 있다.

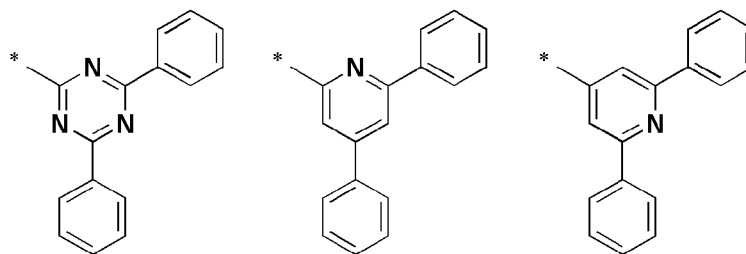
[103]



[104]



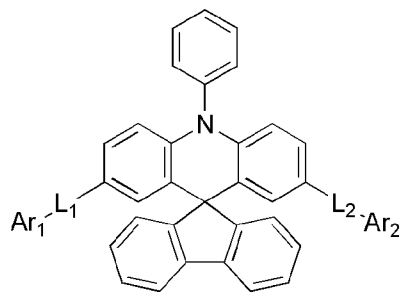
[105]



[106] 바람직하게 본 발명의 상기 화학식 1은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시될 수 있다.

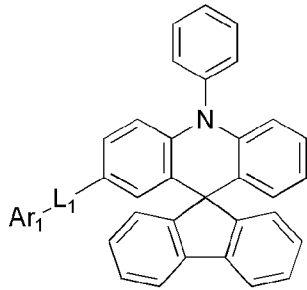
[107] [화학식 2]

[108]



[109] [화학식 3]

[110]



[111] (상기 화학식 2 및 3에서,

[112] L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로 (C6-C30)아릴렌이며;

[113] Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

[114] L_1 및 L_2 의 아릴렌 및 Ar_1 및 Ar_2 의 아릴 또는 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴 및 (C6-C30)아릴에서 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.)

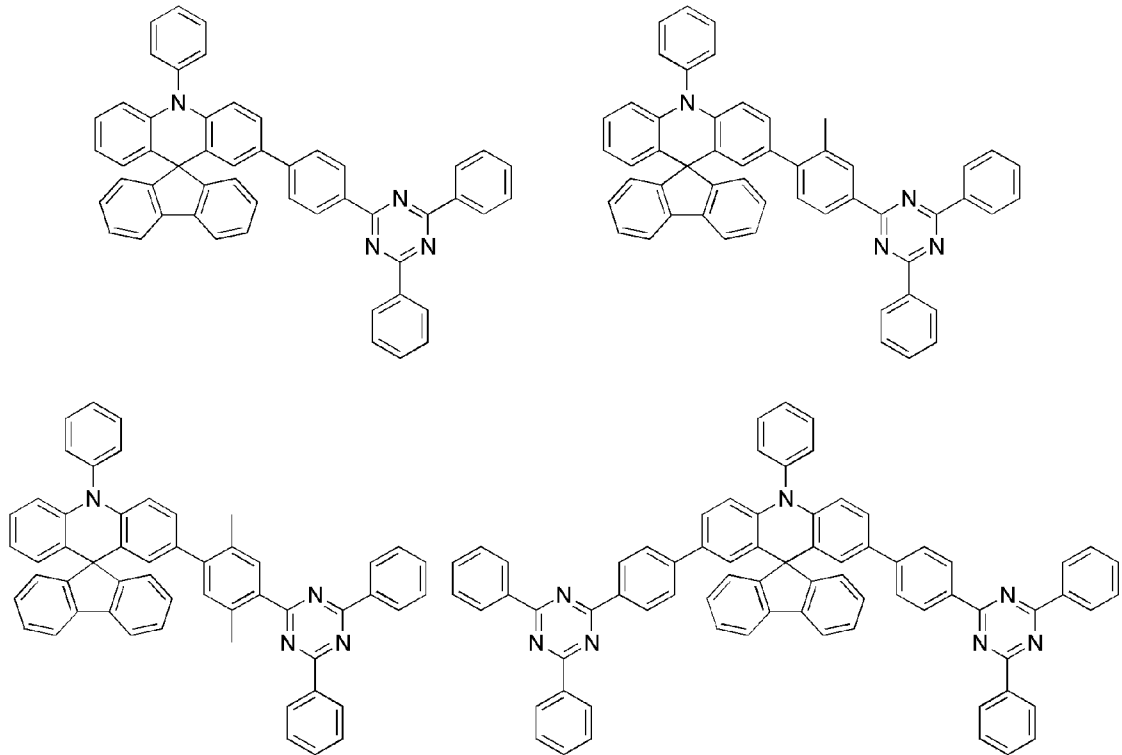
[115] 본 발명의 상기 화학식 2 또는 화학식 3은 특정한 위치에 전자수용체인 $-L-Ar$ 를 가지는 동시에 전자공여체인 페닐 및 플루오레닐기를 가져 이를 포함하는 유기전계발광소자의 발광효율이 우수하고 색순도가 높다.

[116] 발광효율 및 색순도를 높이기 위한 측면에서 바람직하게 상기 화학식 2 및 화학식 3에서, L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알콕시로 치환되거나 치환되지 않은 페닐렌이며;

[117] Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 (C3-C30)헤테로아릴 및 (C6-C30)아릴에서 선택되는 하나 이상으로 치환되거나 치환되지 않은 트리아지닐, 피리디닐, 피리미디닐 또는 페닐일 수 있다.

[118] 구체적으로 본 발명의 아크리딘 유도체는 하기 화합물에서 선택될 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[119]



- [120] 본 발명에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」 부분을 포함하는 치환기는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하며, 1 내지 30개의 탄소원자 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 10의 탄소원자를 갖는다.
- [121] 또한 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- [122] 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다.
- [123] 본 발명에 아릴헤테로아릴은 헤테로아릴에 존재하는 하나 이상의 수소가 아릴로 치환된 것을 의미하다.
- [124] 본 발명에 기재된 「시클로알킬」은 3 내지 30개 탄소원자를 갖는 비방향족 일환식(monocyclic) 또는 다환식(multicyclic)고리 계를 의미하는 것으로, 일환식 고리는, 비제한적으로, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸 및 시클로헥실을 포함한다. 다환식 시클로알킬기의 일례는 퍼히드로나프틸, 퍼히드로인덴일

등을 포함하고; 브리지화된 다환식 시클로알킬기는 아다만틸 및 노르보르닐 등을 포함한다.

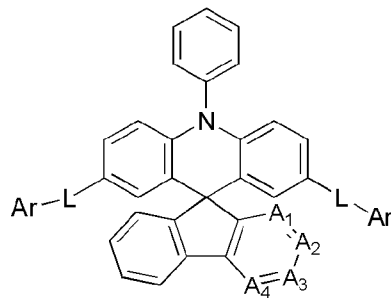
[125] 본 발명에 기재된 「헤테로시클로알킬」은 탄소 원자와 질소, 인, 산소 및 황으로부터 선택된 1 내지 5개 헤테로원자로 이루어진 치환된 또는 비치환된 비방향족 3 내지 15원 고리 라디칼을 의미하며, 헤테로시클로알킬 라디칼은 융합되거나, 브릿지화되거나 또는 스피로 고리 계를 포함할 수 있는 일환식, 이환식 또는 삼환식 고리계일 수 있고, 또 헤테로시클릭 고리 라디칼 중의 질소, 인, 탄소, 산소 또는 황 원자는 다양한 산화 상태로 경우에 따라 산화될 수 있다. 또한, 질소 원자는 경우에 따라 4급화 될 수 있다.

[126] 또한 본 발명은 본 발명의 아크리딘 유도체의 제조방법을 제공한다.

[127] 본 발명의 아크리딘 유도체의 제조방법은 두가지 양태로 제공될 수 있으며, 첫번째 양태로 하기 화학식 12와 하기 화학식 13을 반응시켜 하기 화학식 11의 아크리딘 유도체를 제조하는 단계를 포함하는 아크리딘 유도체의 제조방법을 제공한다.

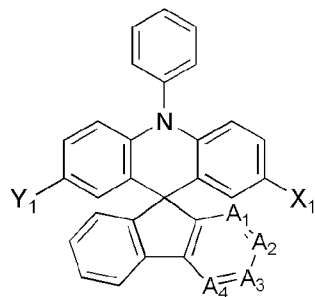
[128] [화학식 11]

[129]



[130] [화학식 12]

[131]



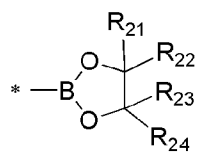
[132] [화학식 13]

[133] $T-L-Ar$

[134] (상기 화학식 11 내지 화학식 13에서,

[135] A_1 내지 A_4 는 서로 독립적으로 CH 또는 N이며;

[136] Y_1 및 X_1 는 서로 독립적으로 할로젠이며;

[137] T는 로, R_{21} 내지 R_{24} 는 서로 독립적으로 수소 또는

(C1-C5)알킬이며;

[138] L은 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이며;

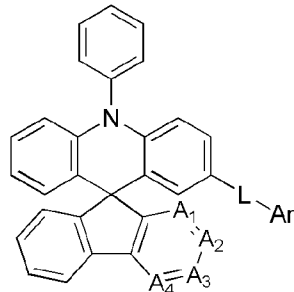
[139] Ar은 (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

[140] L의 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 및 Ar의 아릴 또는 헤테로아릴은 서로 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴(C3-C30)헤테로아릴 및 (C6-C30)아릴에서 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.)

[141] 두번째 양태로 하기 화학식 15와 하기 화학식 16을 반응시켜 하기 화학식 14의 아크리딘 유도체를 제조하는 단계를 포함하는 아크리딘 유도체의 제조방법을 제공한다.

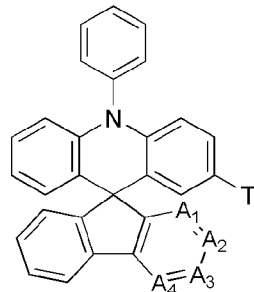
[142] [화학식 14]

[143]



[144] [화학식 15]

[145]



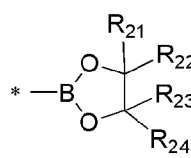
[146] [화학식 16]

[147] $X_2 - L - Ar$

[148] (상기 화학식 14 내지 화학식 16에서,

[149] A_1 내지 A_4 는 서로 독립적으로 CH 또는 N이며;

[150] X_2 는 서로 독립적으로 할로젠이며;

[151] T는  로, R_{21} 내지 R_{24} 는 서로 독립적으로 수소 또는

(C1-C5)알킬이며;

[152] L은 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이며;

[153] Ar은 (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

- [154] L의 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 및 Ar의 아릴 또는 헤테로아릴은 서로 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴(C3-C30)헤테로아릴 및 (C6-C30)아릴에서 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.)
- [155] 본 발명의 아크리딘 유도체는 스즈키 커플링 반응 또는 스틸레 커플링 반응 등을 통하여 최종 화합물을 제조할 수 있으며, 상기의 제조방법으로 한정하는 것은 아니며, 상기의 제조방법 이외에도 통상의 유기화학 반응에 의하여 제조될 수 있음은 물론이다.
- [156] 본 발명의 아크리딘 유도체의 제조방법은 유기용매 하에서 수행되는 것이 바람직하나, 용매를 사용하지 않고 용해된 상태에서 또한 반응이 수행될 수 있음은 물론이다. 상기 유기용매는 반응물을 완벽하게 용해시킬 수 있다면 한정되는 것은 아니나, 이의 구체적인 일례로는 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 벤젠, n-헵탄, 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름 또는 이들의 혼합용매일 수 있다.
- [157] 또한 본 발명은 본 발명의 아크리딘 유도체를 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다. 이때, 상기 유기전계발광소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 유기물층은 본 발명의 아크리딘 유도체를 포함할 수 있다.
- [158] 바람직하게 본 발명의 아크리딘 유도체는 유기전계발광소자의 발광층에 포함될 수 있다.
- [159] 본 발명의 유기전계발광소자는 당기술분야의 당업자가 인식할 수 있는 범위내에서 가능한 방법으로 제조할 수 있음을 물론이다.
- [160] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 아크리딘 유도체는 다양한 유기전계발광소자에 응용가능하며, 이러한 유기전계발광소자는 평판 디스플레이 장치, 플렉시블 디스플레이 장치, 단색 또는 백색의 평판 조명용 장치 및 단색 또는 백색의 플렉시블 조명용 장치에서 선택되는 장치에 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [161]
- [162] 일반적으로 본 발명에 따른 유기전계발광소자에 대해 이하 상세하게 설명하나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.
- [163] 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 유기전계발광소자(OLED)는 양극, 음극 및 이들 사이에 배치된 유기물층을 포함할 수 있다.
- [164] 또한 상술한 유기전계발광소자(OLED)의 유기물층은 보조층(버퍼층), 정공주입층, 정공전달층, 발광층, 정공저지층, 전자전달층 및 전자주입층 중 하나 이상을 포함하는 것 일 수 있으며, 상기 화학식 1의 화합물을 상기 유기물층에 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 통상의 제조방법 및 재료를 이용하여 당 기술 분야에 알려져 있는 구조로 제조될 수 있음을 물론이다.

- [165] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 아크리딘 유도체는 상기 유기물층 중 하나 이상에 포함될 수 있으며, 보다 구체적으로는 상기 유기물층에 있어 보조층(버퍼층), 정공주입층, 정공전달층, 발광층, 정공저지층, 전자전달층 및 전자주입층 중 하나 이상을 대신하여 사용되거나 이들과 함께 층을 형성하여 사용될 수 있다.
- [166] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기전계발광소자(OLED)는 스퍼터링(sputtering)이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 중 하나 이상을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다. 또한 상기 보조층(버퍼층)은 정공수송층과 발광층 사이 또는 전자수송층과 발광층 상이에 형성될 수 있으며,
- [167] 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 제조될 수 있음은 물론이며, 상기 유기물층은 보조층(버퍼층), 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다.
- [168] 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 솔벤트 프로세스(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조될 수 있다.
- [169] 이때, 상기 유기전계발광소자(OLED)에 있어 본 발명의 아크리딘 유도체를 유기물층 중 바람직하게는 발광층에 포함할 수 있으며, 화학식 1로 표시되는 아크리딘 유도체는 청색 발광 재료로써, 열활성화지연형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, **TADF**) 도펀트 물질로 사용될 수 있다.
- [170] 상기 유기전계발광소자(OLED)에 있어, 상기 기판은 유리 및 석영판 이외에도 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthelate), PP(polypropylene), PI(polyimide), PC(polycarbonate), PS(polystyrene), POM(polyoxyethylene), AS 수지(acrylonitrile styrene copolymer), ABS 수지(acrylonitrile butadiene styrene copolymer) 및 TAC(Triacetyl cellulose) 등을 포함하는 플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질로도 제조될 수 있다.
- [171] 상기 기판 위에는 양극이 위치된다. 이러한 양극은 그 위에 위치되는 정공주입층으로 정공을 주입한다. 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜),

폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

- [172] 상기 양극 위에는 정공주입층이 위치된다. 이러한 정공주입층의 물질로 요구되는 조건은 양극으로부터의 정공주입 효율이 높으며, 주입된 정공을 효율적으로 수송할 수 있어야 한다. 이를 위해서는 이온화 포텐셜이 작고 가시광선에 대한 투명성이 높으며, 정공에 대한 안정성이 우수해야 한다. 정공주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입받을 수 있는 물질로서, 정공주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 또는 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [173] 상기 정공주입층 위에는 정공수송층이 위치된다. 이러한 정공수송층은 정공주입층으로부터 정공을 전달받아 그 위에 위치되는 발광층으로 수송하는 역할을 하며, 높은 정공 이동도와 정공에 대한 안정성 및 전자를 막아주는 역할을 한다. 이러한 일반적 요구 이외에 차체 표시용으로 응용할 경우 소자에 대한 내열성이 요구되며, 유리 전이 온도(Tg)가 70 °C 이상의 값을 갖는 재료가 바람직하며, 이와 같은 조건을 만족하는 물질들로는 NPD(혹은 NPB라 함), 스피로-아릴아민계화합물, 페릴렌-아릴아민계화합물, 아자시클로헥타트리엔화합물, 비스(디페닐비닐페닐)안트라센, 실리콘게르마늄옥사이드화합물 또는 실리콘계아릴아민화합물 등이 될 수 있다.
- [174] 상기 정공수송층 위에는 발광층이 위치된다. 이러한 유기발광층은 양극과 음극으로부터 각각 주입된 정공과 전자가 재결합하여 발광을 하는 층이며, 양자효율이 높은 물질로 이루어져 있다. 발광 물질로는 정공수송층과 전자수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자효율이 좋은 물질이 바람직하며, 보다 바람직하게 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 아크리딘 유도체를 포함할 수 있다. 이때, 상술한 발광층은 본 발명의 아크리딘 유도체를 발광층에 포함함으로써, 보다 우수한 발광 효율 및 고색순도를 구현할 수 있다.
- [175] 상기 발광층 위에는 전자수송층이 위치된다. 이러한 전자수송층은 그 위에 위치되는 음극으로부터 전자주입 효율이 높고 주입된 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 물질이 필요하다. 이를 위해서는 전자 친화력과 전자 이동속도가 크고 전자에 대한 안정성이 우수한 물질로 이루어져야 한다. 이와 같은 조건을 충족시키는 전자수송 물질로는 구체적인 예로 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq₃를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

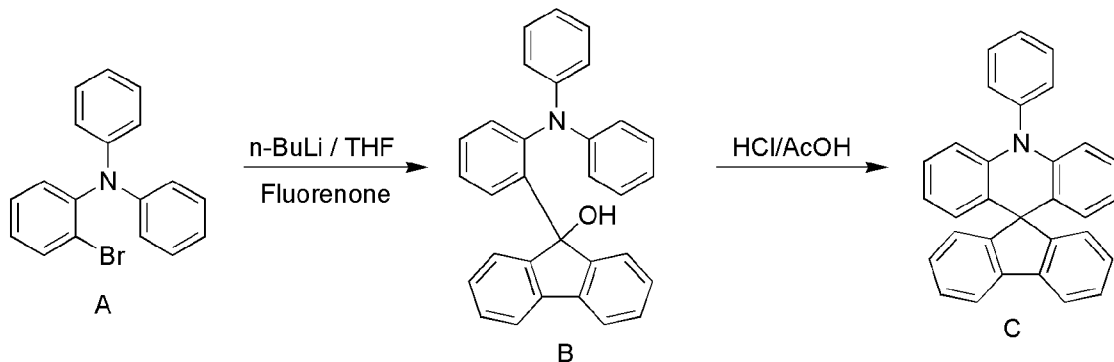
- [176] 또한 상기 전자수송층 위에는 전자주입층이 적층될 수 있다. 전자주입층은 Balq, Alq3, Be(bq)2, Zn(BTZ)2, Zn(phq)2, PBD, spiro-PBD, TPBI, Tf-6P 등과 같은 금속착제 화합물; imidazole ring 을 갖는 aromatic 화합물; boron 화합물; 등을 포함하는 저분자 물질을 이용하여 제작할 수 있으며, 상기 전자주입층은 100Å ~ 300Å의 두께 범위에서 형성되는 것이 바람직하다.
- [177] 마지막으로 상기 전자주입층 위에는 음극이 위치된다. 이러한 음극은 전자를 주입하는 역할을 하는 것으로, 상기 음극으로 사용하는 재료는 당업계에서 음극에 사용된 재료를 이용하는 것이라면 제한되지 않으며, 효율적인 전자주입을 위해서는 일 함수가 낮은 금속이 보다 바람직하다. 이의 구체적인 일례로는 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 나트륨, 리튬, 알루미늄, 은 등의 적당한 금속; 또는 그들의 적절한 합금; 이 사용될 수 있다. 또한 100 μm 이하 두께의 리튬플루오라이드와 알루미늄, 산화리튬과 알루미늄, 스트론튬산화물과 알루미늄 등의 2 층 구조의 전극도 사용될 수 있다.
- [178] 앞서 설명한 바와 같이 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 아크리딘 유도체는 보조층(버퍼층) 재료, 정공주입 재료, 정공수송 재료, 발광 재료, 전자수송 재료 또는 전자주입 재료로 사용될 수 있으며, 바람직하게는 정공수송 재료, 발광 재료(인광 호스트) 또는 열활성화지연형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, **TADF**)용 도펀트 재료로 사용될 수 있으며, 보다 바람직하게는 **TADF**용 도펀트 재료로 사용되는 것이 좋다.
- [179] 또한 본 발명의 아크리딘 유도체를 포함하는 유기전계발광소자는 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.
- [180]
- [181] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [182] [실시예 1]
2-(4-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2-methylphenyl)-10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene](화합물 1, DTTSAF)의 제조
- [183] [단계 1] 2-bromo-N,N-diphenylaniline (화합물 A)의 제조
- [184]
- A
- [185] 잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 Diphenylamine (15g, 88.638mmol), Pd(OAc)₂ 1g 및 t-BuONa 21.3g을 넣고 Toluene(300 mL)에 녹였다. Iodobromobenzene 25g 첨가한 후 P(t-Bu)₃ 1.8g을 첨가하고 110°C에서 12시간

가열환류 시켰다. 반응 종료 후 상온(25°C)으로 냉각시킨 후 여과하였다. 여과된 용액을 회전식 증발기로 용매를 제거한 다음 MC(메틸렌클로라이드)로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후 다시 여과하였다. 잔류물을 *N*-Hexane:EA (10:1)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리해서 흰색 고체 화합물 A 12.93g(45%)을 수득하였다.

[186] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6)[ppm]: δ = 7.77-7.75 (d, 1H), 7.50-7.45 (t, 1H), 7.29-7.24(m, 6H), 7.00-6.95 (t, 2H), 6.89-6.86 (d, 4H).

[187] [단계 2] 10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene(화합물 C)의 제조

[188]

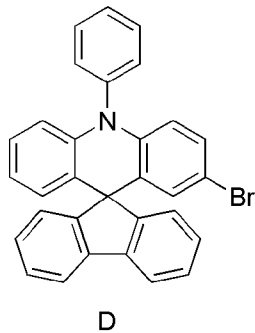


[189] 잘 건조시킨 Dropping funnel 장착된 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-bromo-N,N-diphenylaniline (10g, 30.843 mmol)을 넣고 THF 300 ml에 녹였다. 도를 -78°C로 낮추고 *n*-BuLi (2.5M in hexane, 13.57 mL, 33.927 mmol)을 천천히 적가하였다. -78°C에서 2시간동안 교반시킨 다음 THF 200 ml에 녹인 Fluorenone 5.6 g을 Dropping funnel에 넣고 천천히 적가하였다. -78°C에서 2시간동안 교반한 후 서서히 상온으로 올리고 20시간동안 교반시켰다. 회전식 증발기로 용매를 제거한 다음 MC로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후 여과하였다. 회전식 증발기로 용매를 제거한 다음 HCl 5 ml과 AcOH 150 ml를 넣고 130°C에서 4시간동안 가열환류시켰다. 생성된 고체를 여과하여 건조 후 *N*-Hexane:Ethylacetate (10:1)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 고체 화합물 C를 6.41 g (51%)의 수득율로 얻었다.

[190] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)[ppm]: δ = 7.84 (d, 2H), 7.74 (t, 2H), 7.60(t, 1H), 7.54 (d, 2H), 7.47 (d, 2H), 7.38 (t, 2H), 7.28 (t, 2H), 6.94 (t, 2H), 6.59 (t, 2H), 6.44 (d, 2H), 6.39 (d, 2H).

[191] [3단계] 2-bromo-10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene(화합물 D)의 제조

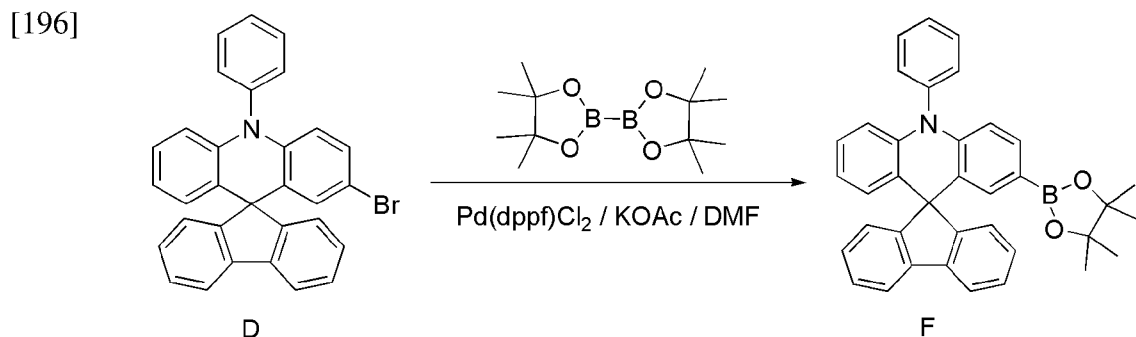
[192]



[193] 잘 건조시킨 100mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene] (10g, 24.539mmol)을 넣고 Chloroform 250 ml에 녹였다. 온도를 0°C로 낮추고 NBS(N-브로모석신이미드) 3.93g를 5분 간격으로 첨가하였다. 8 ~ 10시간동안 교반한 다음 물로 충분히 씻어준 후 MgSO_4 로 수분을 제거하고 Silica 도포 후 *N*-Hexane:Ethylacetate (30:1)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리해서 흰색 고체 화합물 D를 8.32 g (60%)의 수득율로 얻었다.

[194] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) [ppm]: δ = 7.90-7.87 (d, 2H), 7.80-7.75 (t, 2H), 7.69-7.62 (t, 1H), 7.55-7.44 (m, 6H), 7.37-7.31 (t, 2H), 7.07-7.03 (d, 1H), 6.99-6.94 (t, 1H), 6.63-6.58 (t, 1H), 6.49 (s, 1H), 6.41-6.36 (t, 2H), 6.32-6.29 (d, 1H).

[195] [4단계]
10-phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene](화합물 F)의 제조

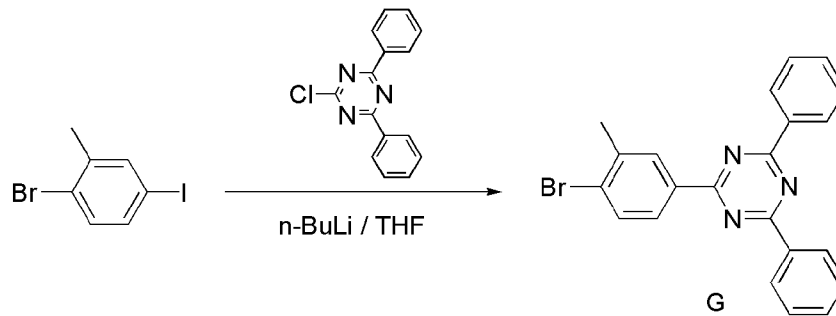


[197] 잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-bromo-10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene] (1.0g, 2.06mmol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane) (1.57g, 6.17mmol), Pd(dppf)Cl_2 (0.10g, 0.082mmol), KOAc (0.61g, 6.17mmol)을 넣고 DMF(15 mL)에 녹였다. 온도를 110°C로 맞추고 12시간 가열환류시켰다. 소량의 물을 넣어 여과한 다음 생성된 고체를 MC로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. *n*-Hexane:MC (1:1)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리해서 흰색 고체 화합물 F를 0.8 g (72.93 %)의 수득율로 얻었다.

[198] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.93-7.90 (d, 2H), 7.80-7.75 (t, 2H), 7.67-7.62 (t,

1H), 7.55-7.31 (m, 9H), 6.96-6.91 (t, 1H), 6.75 (s, 1H), 6.61-6.55 (t, 1H), 6.42-6.30 (m, 3H), 1.20 (s, 12H).

- [199] [5단계] 2-(4-bromo-3-methylphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine(화합물 G)의 제조
[200]

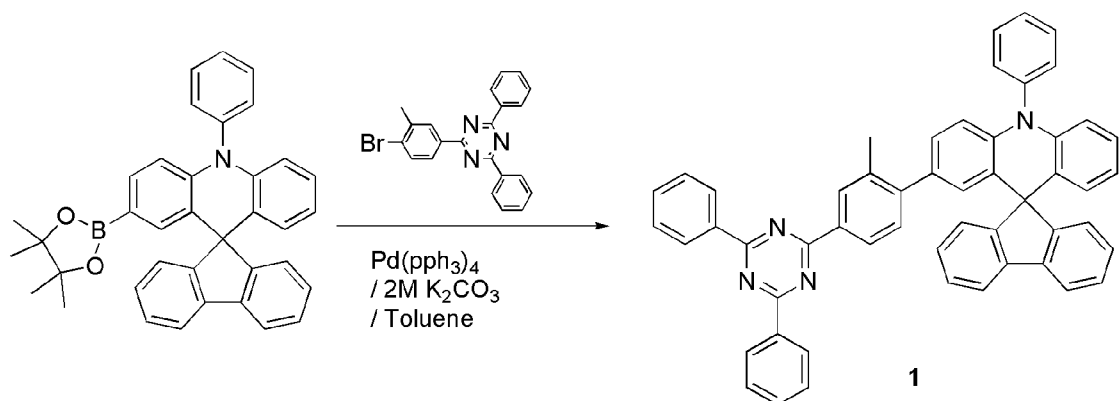


- [201] 잘 건조시킨 1L 삼구 둥근 바닥 플라스크에 1-bromo-4-iodo-2-methylbenzene (15.0g, 50.52mmol)를 넣고 THF(300mL)에 녹였다. 온도를 -90°C 로 낮추고 *n*-BuLi(2.5M in hexane, 22.78mL, 40.41mmol)을 천천히 적가하였다. 질소 기류 하에서 40 분 동안 교반시킨 다음 온도를 -78°C 로 올리고 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine(13.5g, 50.51mmol)을 THF(150mL)에 녹여서 천천히 적가하고, 30 분 동안 교반한 후 서서히 상온으로 올려서 10 시간 동안 교반시켰다. 소량의 물을 넣어 quenching 하고 회전식 증발기를 이용하여 THF를 제거하고, MC로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. *n*-Hexane:Toluene (9:1)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리해서 흰색 고체 화합물 G를 4.6 g (22.63%)의 수득율로 얻었다.

- [202] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.80-8.77 (m, 4H), 8.64 (s, 1H), 8.48-8.44 (d, 1H), 7.76-7.73 (d, 1H), 7.65-7.57 (m, 6H), 2.60 (s, 3H).

- [203] [6단계]
2-(4-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2-methylphenyl)-10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene]의 제조

- [204]



- [205] 잘 건조시킨 100mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 10-phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene] (1.0g, 1.875mmol), 2-(4-bromo-3-methylphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine

(0.75g, 1.875mmol), Pd(pph₃)₄ (0.108g, 0.094 mmol)을 넣고 Toluene(20 mL)에 녹였다. 2M K₂CO₃ (5mL) 넣는다. 온도를 95°C로 가열환류시켰다. 소량의 물과 Methanol을 넣어 교반하고 여과한 후 생성된 고체를 MC에 녹여서 Silica로 도포하고 *n*-Hexane/MC (5/1)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리해서 고체 화합물 1을 1.1 g (80.88 %)의 수득율로 얻었다.

[206] ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.79-8.76 (m, 4H), 8.53-8.47 (m, 2H), 7.87-7.79(m, 4H), 7.70-7.58 (m, 9H), 7.55-7.52 (d, 2H), 7.47-7.41 (m, 2H), 7.38-7.33(m, 2H), 7.22-7.19 (d, 1H), 7.09-6.97 (m, 2H), 6.66-6.61 (m, 1H), 6.53-6.44 (m, 4H), 2.12 (s, 3H).

[207] ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 171.52, 171.49, 156.62, 145.49, 141.25, 140.99, 140.56, 139.24, 136.35, 135.74, 134.35, 132.97, 132.39, 131.18, 130.85, 129.82, 128.93, 128.59, 128.37, 127.92, 127.88, 127.67, 127.29, 126.36, 125.77, 124.80, 124.57, 120.77, 120.00, 114.75, 114.53, 56.85, 20.69.

[208] MS ES+(m/e): 728.29 (M+, 100%).

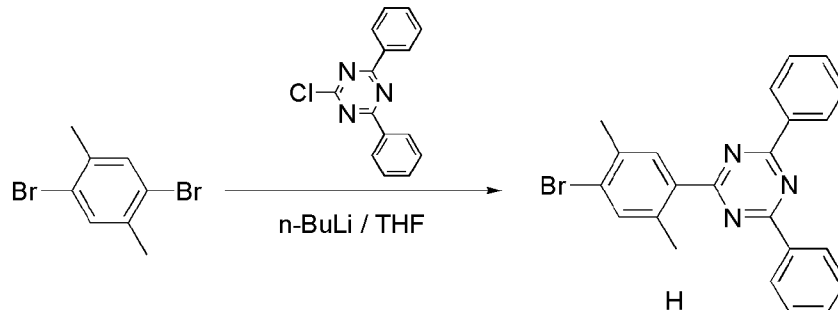
[209]

[210] [실시예 2]

2-(4-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2,5-dimethylphenyl)-10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene(화합물 2, DTXSAF)의 제조

[211] [1단계] 2-(4-bromo-2,5-dimethylphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine의 제조

[212]



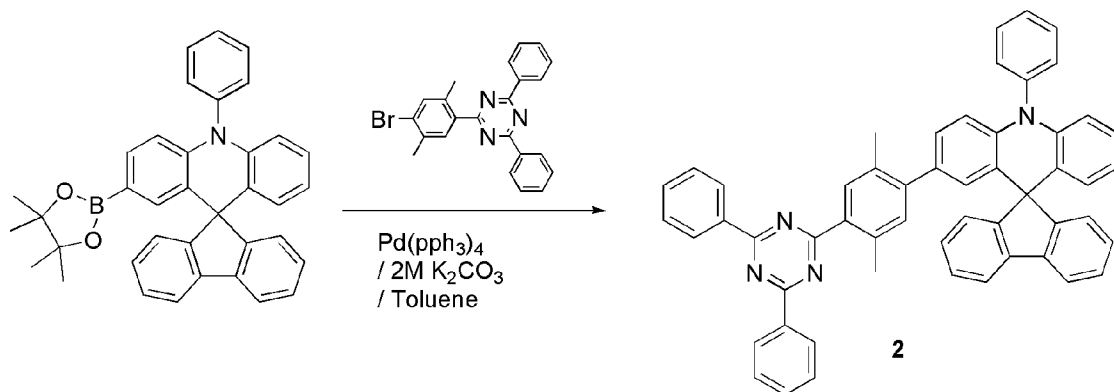
[213] 실시예 1의 5단계에서 1-bromo-4-iodo-2-methylbenzene (15.0g, 50.52mmol)대신 1,4-dibromo-2,5-dimethylbenzene (20.0g, 75.77 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 5단계와 동일하게 실시하여 흰색 고체 화합물 H를 14.4 g (45.65%)의 수득율로 얻었다.

[214] ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.76-8.73 (m, 4H), 8.22 (s, 1H), 7.64-7.57 (m, 7H), 2.81(s, 3H), 2.52 (s, 3H).

[215] [2단계]

2-(4-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2,5-dimethylphenyl)-10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene(화합물 2)의 제조

[216]



[217] 실시예 1의 6단계에서 화합물 G 대신 화합물 H를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 6단계와 동일하게 실시하여 화합물 2를 64.75 %의 수득율로 얻었다.

[218] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.75-8.71 (m, 4H), 8.10 (s, 1H), 7.87-7.79 (m, 4H), 7.69-7.52 (m, 11H), 7.46-7.32 (m, 4H), 7.07-6.96 (m, 3H), 6.66-6.60 (t, 1H), 6.52-6.44 (m, 4H), 2.73 (s, 3H), 2.03 (s, 3H).

[219] $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 174.31, 171.15, 156.64, 144.02, 141.30, 141.04, 140.46, 139.25, 136.36, 136.18, 134.15, 133.11, 133.05, 132.97, 132.41, 131.20, 131.15, 128.95, 128.63, 128.58, 128.35, 127.94, 127.76, 127.28, 125.76, 124.80, 124.51, 120.73, 119.99, 114.73, 114.55, 56.86, 21.85, 19.95.

[220] MS ES+(m/e): 742.30 (M+, 100%).

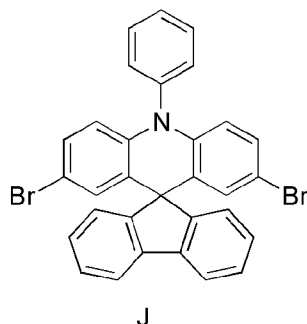
[221]

[222] [실시예 3]

2,7-bis(4-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)phenyl-10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene](화합물 3, BDTPSAF)의 제조

[223] [1단계] 2,7-dibromo-10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene]의 제조

[224]



[225] 잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에

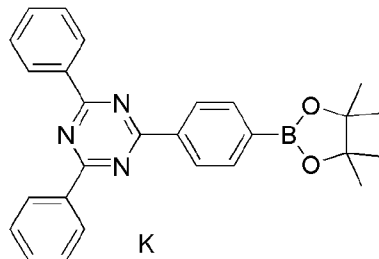
10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene] (2.3g, 5.644mmol)을 넣고 Chloroform 100 ml로 녹였다. 0°C에서 NBS 4.01g을 수차례 나누어 첨가하였다. 0°C에서 2시간동안 교반시키고 상온에서 12시간동안 교반시켰다. 물로 충분히 씻어준 다음 MgSO_4 로 수분제거하고 Silica 도포 후 *N*-Hexane/Ethylacetate (10/1)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리해서 흰색 고체 화합물 J를 1.5 g (47%)의 수득율로 얻었다.

[226] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) [ppm]: δ = 7.85 (d, 2H), 7.75 (t, 2H), 7.62 (t, 1H), 7.49-7.40 (m, 6H), 7.34-7.32 (d, 2H), 7.04 (d, 2H), 6.48 (s, 2H), 6.26 (d, 2H).

[227] [2단계]

2,4-diphenyl-6-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1,3,5-triazine
의 제조

[228]



[229] 잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에

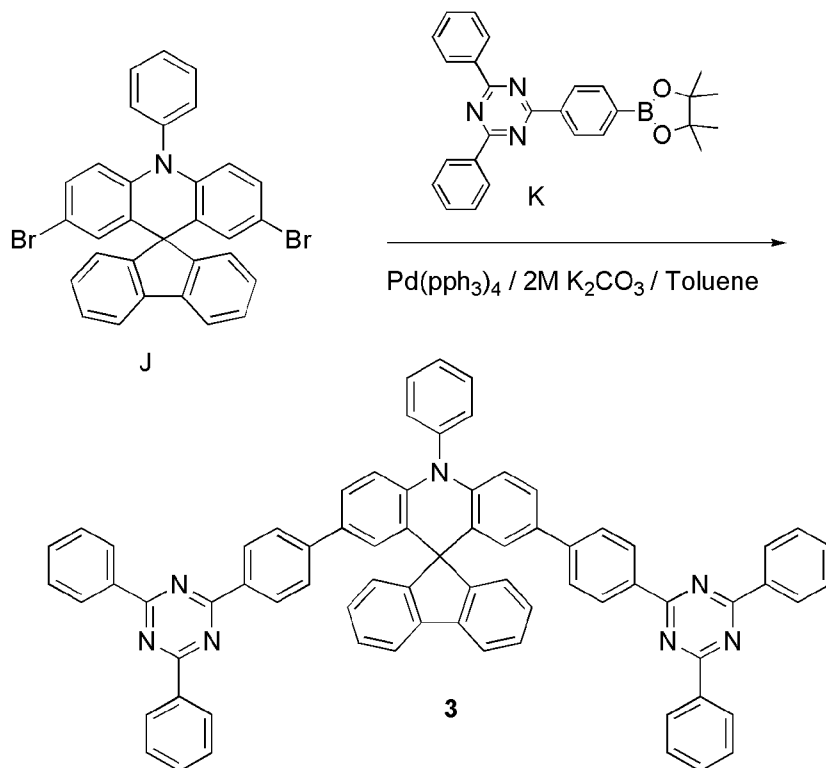
2-(4-bromophenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine(20g, 51.511mmol) 및
4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane)(39.24g, 154.532mmol)을
KOAc(15g, 154.532 mmol)와 Pd(dppf)Cl_2 1.68g 넣고 DMF 280ml에 녹인 다음
130°C에서 가열환류시켰다. 상온으로 냉각한 후 찬물에 붓고 교반시킨 후
생성되는 파우더를 여과하고 충분히 물로 씻어주었다. 고체를 MC에 녹이고
물로 충분히 씻어주며 잔여 DMF를 최대한 제거한 후 MgSO_4 로 수분제거하고
Silica로 도포한 후 *N*-Hexane/MC (10/1)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로
분리해서 흰색 고체 화합물 K를 16.8 g (75 %)의 수득율로 얻었다.

[230] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.83-8.77 (m, 6H), 8.04-8.02 (d, 2H), 7.65-7.58 (m, 6H), 1.42 (s, 12H).

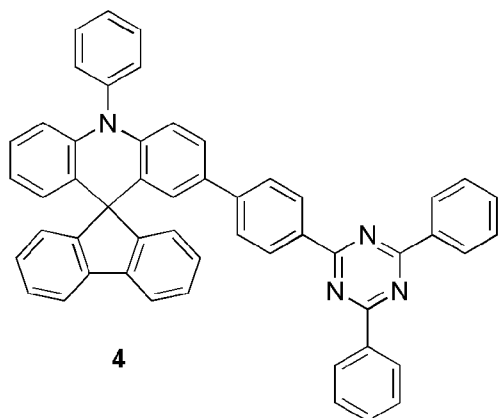
[231] [3단계]

2,7-bis(4-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)-10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene(화합물 3)의 제조

[232]



- [233] 잘 건조시킨 100mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2,7-dibromo-10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene] (2.0g, 3.538mmol) 및 2,4-diphenyl-6-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1,3,5-triazine (3.39g, 7.783mmol)을 넣고 Toluene로 녹인 후 Pd(PPh₃)₄ 0.2g을 넣었다. 2M K₂CO₃ 수용액 5.3ml을 넣고 온도를 100°C로 맞추어 24시간동안 교반시켰다. 상온으로 냉각하고 Methanol를 첨가하였다. 생성된 고체를 여과한 다음 MC에 녹이고 물로 충분히 씻어준 후 MgSO₄로 수분을 제거하고 Silica로 도포 후 N-Hexane:Ethylacetate (10:1)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리해서 흰색 고체 화합물 3을 0.8 g (72.93 %)의 수득율로 얻었다.
- [234] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)[ppm]: δ = 8.78-8.75 (d, 8H), 8.69-8.67 (d, 4H) 7.91-7.89(d, 2H), 7.82 (t, 2H), 7.64-7.55 (m, 17H), 7.50-7.34 (m, 10H), 6.86 (d, 2H), 6.58 (d, 2H).
- [235] ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃) [ppm]: δ = 171.51, 156.09, 144.37, 141.20, 140.73, 139.34, 136.33, 134.21, 132.41, 131.29, 130.94, 128.93, 128.59, 126.48, 126.27, 125.71, 120.26, 115.39, 57.05
- [236]
- [237] [실시예 4]
- 2-(4-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2-methylphenyl)-10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene](화합물 4, DTPSAF)의 제조
- [238]



- [239] 잘 건조시킨 100mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-bromo-10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene(화합물 D) (2.0g, 4.11 mmol) 및 2,4-diphenyl-6-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1,3,5-triazine(화합물 K) (1.61g, 3.70 mmol)을 넣고 Toluene 100 ml로 녹인 후 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.24g을 넣었다. 2M K_2CO_3 수용액 5 ml을 넣고 온도를 100°C로 맞추어 24시간동안 교반시켰다. 상온으로 냉각하고 Methanol을 첨가하였다. 생성된 고체를 여과한 다음 MC에 녹이고 물로 충분히 씻어준 후 MgSO_4 로 수분을 제거하고 Silica로 도포 후 *N*-Hexane:dichloromethane (5:1)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리해서 흰색 고체 화합물 을 2.1 g (72.23 %)의 수득율로 얻었다.
- [240] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.79-8.76 (m, 4H), 8.68-8.65 (d, 2H), 7.93-7.90 (d, 2H), 7.84-7.79 (t, 2H), 7.70-7.58 (m, 9H), 7.55-7.34 (m, 9H), 7.03-6.97 (t, 1H), 6.81-6.80 (d, 1H), 6.67-6.62 (t, 1H), 6.57-6.54 (d, 1H), 6.48-6.44 (d, 2H).
- [241] $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 171.48, 171.33, 156.35, 144.44, 141.48, 141.09, 140.92, 139.30, 136.34, 132.40, 132.16, 131.19, 131.08, 129.26, 128.92, 128.67, 128.58, 128.48, 127.80, 127.32, 126.47, 126.21, 126.02, 125.77, 125.57, 124.99, 120.97, 120.08, 115.21, 114.82, 56.96.
- [242] MS ES+(m/e): 714.27 (M+, 100%).
- [243]
- [244] [실시에 5] 유기전계발광소자의 제작
- [245] OLED용 글래스로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막 cell을 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다.
- [246] 소자의 구성은 Glass / indiumtin oxide (ITO) / 4 % ReO_3 : mCP (45 nm) / mCP(15 nm)/ mCP : TSPO1 : 16 wt% 실시예의 아크리딘 유도체(본 발명의 화합물 1)(15 nm)/ TSPO₁ (15 nm) / 4 wt% Rb_2CO_3 :TSPO1 (50 nm) / Al 이다.
- [247] ITO 박막 4% ReO_3 : mCP 을 증착하여 45 nm의 정공주입층을 형성 후 1,3-Bis(N-carbazolyl)benzene (mCP)을 증착하여 15 nm의 정공 전달층을 형성하였으며, 발광층의 호스트 물질로

9-(3-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-3-(diphenylphosphoryl)-9H-carbazole (mCP): diphenyl(4-(triphenylsilyl)phenyl)phosphine oxide(TSPO1)을 사용하였고, 실시예 1 내지 4의 화합물(청색 발광 재료, 본 발명의 화합물)을 발광층의 도판트로 사용하였으며, co-host와 도판트의 농도는 16 wt%로 하여 (mCP: TSPO1: 본 발명의 아크리딘 유도체(본 발명의 화합물 1 내지 화합물 4) 각각을 15 nm 진공증착하여 발광층을 형성하였다. 전자전달층으로 TSPO1를 15 nm 증착하고, 전자주입층으로 4 wt% Rb₂CO₃:TSPO1를 50 nm 증착하고, 상기 전자주입 및 전자전달층 위에 Al을 증착하여 음극을 형성함으로써 유기전계발광소자를 제조하였다. 제조된 유기전계발광소자의 특성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[248] [표1]

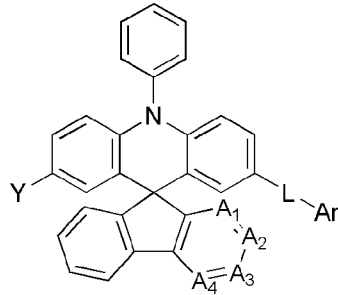
	(nm)	(nm)		(V)	(lm/W)	(%)	(%)
화합물 4DTPSA F	460	67	(0.143, 0.131)	4.10	6.88/1.43/ -	5.65/2.80/ -	6.43
화합물 1DTTSA F	448	68	(0.147, 0.096)	4.10	4.75/1.33/ -	6.20/3.43/ -	7.37
화합물 2DTXSA F	444	68	(0.149, 0.082)	4.10	5.20/0.818/ -	7.70/2.72/ -	7.78
화합물 3BDTPS AF	468	58	(0.139, 0.189)	3.80	10.7/4.00/3.2 8	8.54/5.33/4.80	9.51
by optical simulation.							

[249] 표 1에서 보이는 바와 같이 본 발명의 유기전계발광소자는 본 발명의 아크리딘 유도체를 전자 주게로, 트리아진 유도체를 전자 받게로 도입하여 bipolar한 특성을 갖는 화합물로, 비대칭 스피로아크리딘 유도체의 경우 donor unit과 acceptor unit 사이에 위치하는 linker group의 torsion angle이 증가함에 따라 비틀린 구조일수록 HOMO, LUMO의 분리가 원활하여 TADF 소자의 효율향상과 높은 색순도를 나타내었다. 또한, 양쪽에 트리아진 유도체를 도입한 대칭형 스피로아크리딘 유도체의 경우, 전자 받게-전자 주게-전자 받게 타입의 형태로 비대칭 스피로아크리딘 유도체에 비해 planar한 구조를 가지며 전하의 이동이 원활하여 비대칭 유도체에 비해 보다 낮은 구동전압을 가지며 외부양자효율이 현저히 향상되었음을 알 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 아크리딘 유도체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A₁ 내지 A₄는 서로 독립적으로 CH 또는 N이며;

Y는 수소, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시 또는 -L-Ar이며;

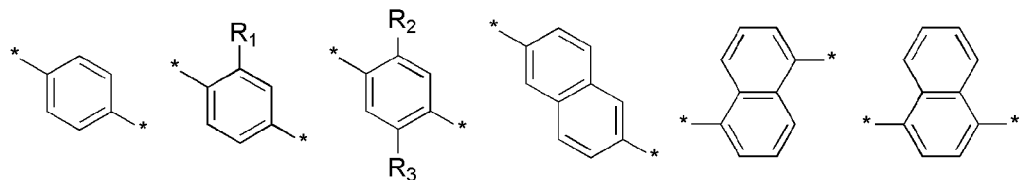
L은 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이며;

Ar은 (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

L의 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 및 Ar의 아릴 또는 헤테로아릴은 서로 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴(C3-C30)헤테로아릴 및 (C6-C30)아릴에서 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.

[청구항 2] 제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 L은 하기 구조에서 선택되는 것인 아크리딘 유도체:

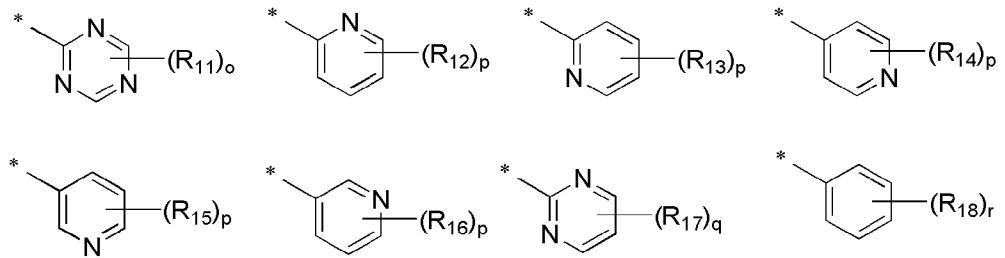


상기 구조에서,

R₁ 내지 R₃은 서로 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이다.

[청구항 3] 제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 Ar은 하기 구조식에서 선택되는 것인 아크리딘 유도체:



상기 구조식에서

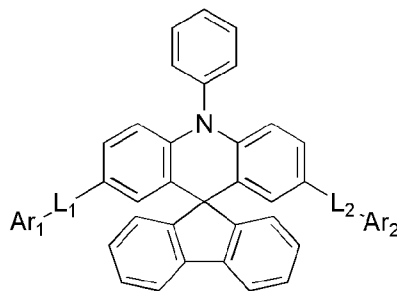
R_{11} 내지 R_{18} 은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노, 니트로, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴(C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며; o 는 1 내지 2의 정수이며; p 는 1 내지 4의 정수이며; q 는 1 내지 3의 정수이며; r 은 1 내지 5의 정수이며; o , p , q 및 r 이 2이상인 경우 R_{11} 내지 R_{18} 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[청구항 4]

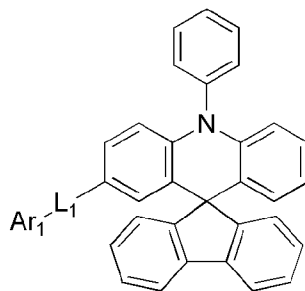
제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 아크리딘 유도체:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서,

L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로 (C6-C30)아릴렌이며;

Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

L_1 및 L_2 의 아릴렌 및 Ar_1 및 Ar_2 의 아릴 또는 헤테로아릴은

(C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)헤테로아릴,
(C6-C30)아릴(C3-C30)헤테로아릴 및 (C6-C30)아릴에서 선택되는 하나
이상으로 더 치환될 수 있다.

[청구항 5]

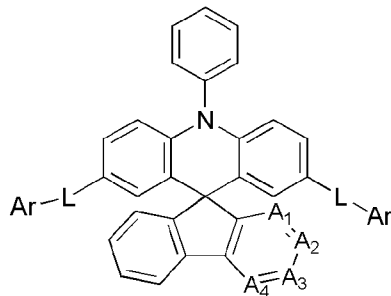
제 4항에 있어서,
하기 화학식 2 및 화학식 3에서, L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로
(C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알콕시로 치환되거나 치환되지 않은
페닐렌이며;

Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 (C3-C30)헤테로아릴,
(C6-C30)아릴(C3-C30)헤테로아릴 및 (C6-C30)아릴에서 선택되는 하나
이상으로 치환되거나 치환되지 않은 트리아지닐, 피리디닐 피리미디닐
또는 페닐인 아크리딘 유도체.

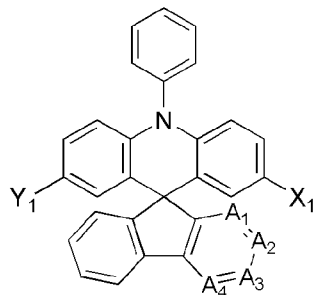
[청구항 6]

하기 화학식 12와 하기 화학식 13을 반응시켜 하기 화학식 11의 아크리딘
유도체를 제조하는 단계를 포함하는 아크리딘 유도체의 제조방법:

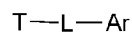
[화학식 11]



[화학식 12]



[화학식 13]

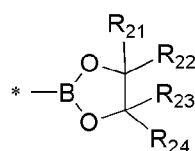


상기 화학식 11 내지 화학식 13에서,

A_1 내지 A_4 는 서로 독립적으로 CH 또는 N이며;

Y_1 및 X_1 는 서로 독립적으로 할로젠이며;

T는 로, R_{21} 내지 R_{24} 는 서로 독립적으로 수소 또는

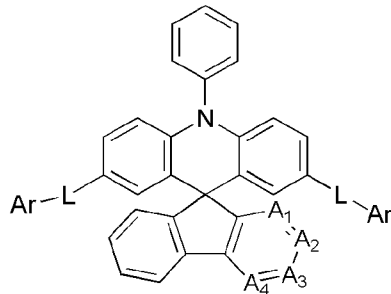


(C1-C5)알킬이며;

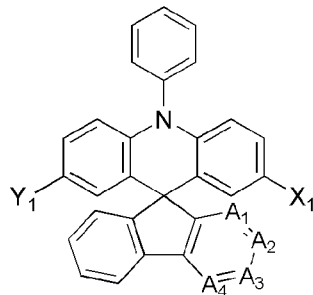
L은 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이며;
 Ar은 (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;
 L의 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 및 Ar의 아릴 또는 헤테로아릴은 서로 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴(C3-C30)헤테로아릴 및 (C6-C30)아릴에서 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.

[청구항 7] 하기 화학식 15와 하기 화학식 16을 반응시켜 하기 화학식 14의 아크리딘 유도체를 제조하는 단계를 포함하는 아크리딘 유도체의 제조방법:

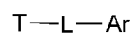
[화학식 11]



[화학식 12]



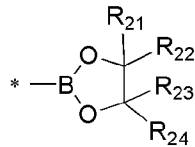
[화학식 13]



(상기 화학식 14 내지 화학식 16에서,

A₁ 내지 A₄는 서로 독립적으로 CH 또는 N이며;

X₂는 서로 독립적으로 할로젠이며;

T는  로, R₂₁ 내지 R₂₄는 서로 독립적으로 수소 또는

(C1-C5)알킬이며;

L은 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이며;

Ar은 (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

L의 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 및 Ar의 아릴 또는 헤테로아릴은 서로 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시,

(C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴(C3-C30)헤테로아릴 및 (C6-C30)아릴에서 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.

[청구항 8] 제 1항 내지 제5항의 아크리딘 유도체를 포함하는 유기전계발광소자.

[청구항 9] 제 8항에 있어서,
상기 아크리딘 유도체는 유기전계발광소자의 발광층에 포함되는 것인 유기전계발광소자.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/005963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 219/08(2006.01)i, C07D 403/10(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D 219/08; C07D 403/10; H05B 33/12; C07D 209/82; C07D 221/20; C07D 471/04; C09K 11/06; C07D 235/18; C07D 401/14; H01L 51/00; H01L 51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & Keywords: OLED, luminescent, organic light element

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2017-0032414 A (MERCK PATENT GMBH.) 22 March 2017 See abstract; paragraphs [0317], [0334], [0343]-[0346]; and claims 1-20.	1-5,7
Y		6
Y	YU, L. et al., "Tuning the Emission from Local Excited-state to Charge-transfer State Transition in Quinoxaline-based Butterfly-shaped Molecules: Efficient Orange OLEDs Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter", Dyes and Pigments, 2017(Electronic publishing on 20 February 2017), vol. 141, pages 325-332 See abstract; and formula 1.	6
X	KR 10-2015-0145131 A (SFC CO., LTD.) 29 December 2015 See abstract; chemical formula 130; paragraph [0538]; and claims 1-14.	1-5,7
X	US 2004-0219386 A1 (THOMS, T. P. S.) 04 November 2004 See claims 1, 5, 12-21.	1-5
X	CN 104892578 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 09 September 2015 See abstract; paragraphs [0008]-[0010]; and claims 1-8.	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 27 AUGUST 2018 (27.08.2018)	Date of mailing of the international search report 27 AUGUST 2018 (27.08.2018)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/005963

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 9
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claim 9 refers to a claim not meeting the requirement of PCT Rule 6.4(a).

3. ☒ Claims Nos.: 8
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/005963

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	WOO, S. et al., "Strategies for the Molecular Design of Donor-acceptor-type Fluorescent Emitters for Efficient Deep Blue Organic Light Emitting Diodes", Chemistry of Materials, 2018(Electronic publishing on 11 January 2018), vol. 30, pages 857-863, Supporting Information (inner pages 1-44) See abstract; figure 1 and Supporting Information, page 3.	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/005963

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0032414 A	22/03/2017	CN 106536485 A EP 3172775 A1 JP 2017-524699 A TW 201615635 A US 2017-0222157 A1 WO 2016-012075 A1	22/03/2017 31/05/2017 31/08/2017 01/05/2016 03/08/2017 28/01/2016
KR 10-2015-0145131 A	29/12/2015	NONE	
US 2004-0219386 A1	04/11/2004	US 7014925 B2	21/03/2006
CN 104892578 A	09/09/2015	CN 104892578 B	05/01/2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07D 219/08(2006.01)i, C07D 403/10(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i																							
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07D 219/08; C07D 403/10; H05B 33/12; C07D 209/82; C07D 221/20; C07D 471/04; C09K 11/06; C07D 235/18; C07D 401/14; H01L 51/00; H01L 51/50 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN (Registry, Caplus) & 키워드: OLED, luminescent, 유기광소자																							
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2017-0032414 A (메르크 파텐트 게엠베하) 2017.03.22 요약; 단락 [0317], [0334], [0343]-[0346]; 및 청구항 1-20 참조.</td> <td>1-5,7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>YU, L. 등, "Tuning the emission from local excited-state to charge-transfer state transition in quinoxaline-based butterfly-shaped molecules: Efficient orange OLEDs based on thermally activated delayed fluorescence emitter", Dyes and Pigments, 2017(2017.02.20 전자공개), 141권, 페이지 325-332 초록; 및 도식 1 참조.</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2015-0145131 A (에스에프씨 주식회사) 2015.12.29 요약; 화학식 130; 단락 [0538]; 및 청구항 1-14 참조.</td> <td>1-5,7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2004-0219386 A1 (THOMS, T. P. S.) 2004.11.04 청구항 1, 5, 12-21 참조.</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 104892578 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 2015.09.09 요약; 단락 [0008]-[0010]; 및 청구항 1-8 참조.</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	KR 10-2017-0032414 A (메르크 파텐트 게엠베하) 2017.03.22 요약; 단락 [0317], [0334], [0343]-[0346]; 및 청구항 1-20 참조.	1-5,7	Y		6	Y	YU, L. 등, "Tuning the emission from local excited-state to charge-transfer state transition in quinoxaline-based butterfly-shaped molecules: Efficient orange OLEDs based on thermally activated delayed fluorescence emitter", Dyes and Pigments, 2017(2017.02.20 전자공개), 141권, 페이지 325-332 초록; 및 도식 1 참조.	6	X	KR 10-2015-0145131 A (에스에프씨 주식회사) 2015.12.29 요약; 화학식 130; 단락 [0538]; 및 청구항 1-14 참조.	1-5,7	X	US 2004-0219386 A1 (THOMS, T. P. S.) 2004.11.04 청구항 1, 5, 12-21 참조.	1-5	X	CN 104892578 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 2015.09.09 요약; 단락 [0008]-[0010]; 및 청구항 1-8 참조.	1-5
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																					
X	KR 10-2017-0032414 A (메르크 파텐트 게엠베하) 2017.03.22 요약; 단락 [0317], [0334], [0343]-[0346]; 및 청구항 1-20 참조.	1-5,7																					
Y		6																					
Y	YU, L. 등, "Tuning the emission from local excited-state to charge-transfer state transition in quinoxaline-based butterfly-shaped molecules: Efficient orange OLEDs based on thermally activated delayed fluorescence emitter", Dyes and Pigments, 2017(2017.02.20 전자공개), 141권, 페이지 325-332 초록; 및 도식 1 참조.	6																					
X	KR 10-2015-0145131 A (에스에프씨 주식회사) 2015.12.29 요약; 화학식 130; 단락 [0538]; 및 청구항 1-14 참조.	1-5,7																					
X	US 2004-0219386 A1 (THOMS, T. P. S.) 2004.11.04 청구항 1, 5, 12-21 참조.	1-5																					
X	CN 104892578 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 2015.09.09 요약; 단락 [0008]-[0010]; 및 청구항 1-8 참조.	1-5																					
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																							
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																							
국제조사의 실제 완료일 2018년 08월 27일 (27.08.2018)		국제조사보고서 발송일 2018년 08월 27일 (27.08.2018)																					
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 이기철 전화번호 +82-42-481-3353 																					

C (계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
PX	WOO, S. 등, “Strategies for the molecular design of donor-acceptor-type fluorescent emitters for efficient deep blue organic light emitting diodes”, Chemistry of Materials, 2018(2018.01.11 전자공개), 30권, 페이지 857-863, 서포팅 인포메이션 (내부 페이지 1-44) 초록; 도면 1 및 서포팅 인포메이션, 페이지 3 참조.	1-7

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☒ 청구항: 9
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 9는 PCT 규칙 6.4(a)의 규정을 충족하지 않는 항을 인용합니다.
3. ☒ 청구항: 8
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2018/005963

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0032414 A	2017/03/22	CN 106536485 A EP 3172775 A1 JP 2017-524699 A TW 201615635 A US 2017-0222157 A1 WO 2016-012075 A1	2017/03/22 2017/05/31 2017/08/31 2016/05/01 2017/08/03 2016/01/28
KR 10-2015-0145131 A	2015/12/29	없음	
US 2004-0219386 A1	2004/11/04	US 7014925 B2	2006/03/21
CN 104892578 A	2015/09/09	CN 104892578 B	2018/01/05