



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0025503
(43) 공개일자 2019년03월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 51/5016 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0101449
(22) 출원일자 2018년08월28일
심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장
1020170111935 2017년09월01일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
- (72) 발명자
인수강
경기도 화성시 동탄반석로 264, 102동 1202호 (석우동, 동탄 예당마을대우푸르지오아파트)
- 유영민
서울특별시 서대문구 이화여대길 52(대현동)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
리앤목특허법인

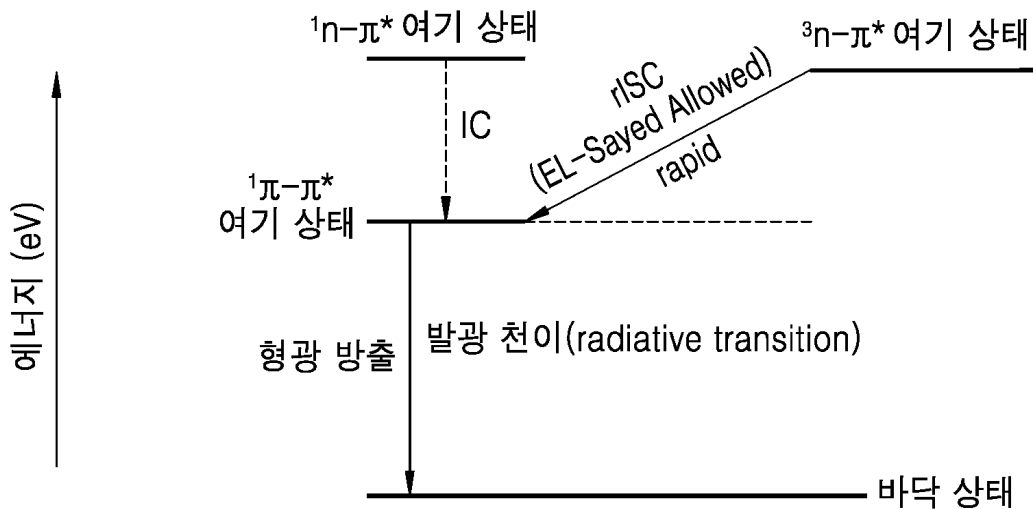
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 형광 화합물을 포함한 유기 발광 소자 및 형광 화합물

(57) 요약

소정 조건을 만족한 형광 화합물을 채용한 유기 발광 소자 및 상기 형광 화합물이 제시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0052 (2013.01)
H01L 51/0065 (2013.01)
H01L 51/5004 (2013.01)
H01L 51/5024 (2013.01)
H01L 51/5048 (2013.01)
C09K 2211/1011 (2013.01)
C09K 2211/1088 (2013.01)

(72) 발명자

김소남

경상남도 창원시 성산구 동산로 115, 109동 502호
 (상남동, 대동아파트)

김신희

서울특별시 서대문구 이화여대1안길 17, 1002호(대
 현동)

이승연

부산광역시 해운대구 해운대해변로 99, 105동 408
 호(우동, 경남마리나아파트)

김성한

경기도 성남시 분당구 산운로 55, 304동 302호 (운
 중동, 산운마을판교윌튼힐스3단지아파트)

노창호

경기도 수원시 영통구 봉영로 1526, 702동 1904호
 (영통동, 살구마을아파트)

설수환

경기도 수원시 영통구 매영로 346, 667동 504호(영
 통동, 신나무실 건영아파트)

심명선

경기도 수원시 영통구 봉영로 1432-36, 202동 204
 호 (망포동)

이하섭

서울특별시 송파구 중대로 24, 232동 403호 (문정
 동, 올림픽훼밀리타운)

명세서

청구범위

청구항 1

제1전극;

상기 제1전극에 대향된 제2전극; 및

상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 배치되고, 발광층을 포함한, 유기층;

을 포함하고,

상기 유기층은 형광 화합물을 포함하고,

상기 형광 화합물은 ${}^3n-\pi^*$ 여기 상태에서 ${}^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로의 전이(${}^3n-\pi^* \rightarrow {}^1\pi-\pi^*$ transition)를 갖고,

상기 형광 화합물의 ${}^1n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨(an energy level in a ${}^1n-\pi^*$ excited state)(eV)은 상기 형광 화합물의 ${}^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨(an energy level in a ${}^1\pi-\pi^*$ excited state)(eV)보다 크고,

상기 형광 화합물은 ${}^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 엑시톤이 바닥 상태(ground state)로 발광 천이(radiative transition)됨으로써 형광을 방출하고,

상기 " ${}^3n-\pi^*$ " 중 " 3 "은 삼중항 상태를 표시한 것이고, 상기 " ${}^1n-\pi^*$ " 및 " ${}^1\pi-\pi^*$ " 중 " 1 "은 일중항 상태를 표시한 것이고,

상기 ${}^1n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨, ${}^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨 및 ${}^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨은 각각, CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) 수준에서 구조 최적화한 TD-DFT(time dependent-density functional theory)를 이용하여 평가된, 유기 발광 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 형광 화합물의 ${}^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨이 상기 형광 화합물의 ${}^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨보다 큰, 유기 발광 소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 형광 화합물의 ${}^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨이 상기 형광 화합물의 ${}^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨보다 작은, 유기 발광 소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 형광 화합물의 ${}^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨과 상기 형광 화합물의 ${}^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨 중 가장 낮은 에너지 레벨 간의 차이는 1.00eV 이하인, 유기 발광 소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 형광 화합물의 ${}^3n-\pi^*$ 여기 상태에서의 엑시톤이 리버스 인터시스템 크로싱(reverse intersystem crossing, rISC)을 통하여 상기 형광 화합물의 ${}^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로 이동하는, 유기 발광 소자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 형광 화합물의 ${}^3n-\pi^*$ 여기 상태에서 리버스 인터시스템 크로싱을 통하여 상기 ${}^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로 이동한 엑시톤이 상기 ${}^1\pi-\pi^*$ 여기 상태에서 바닥 상태로 발광 천이됨으로써 형광이 방출되는, 유기 발광 소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 리버스 인터시스템 크로싱의 속도가 10^6 s^{-1} 내지 10^8 s^{-1} 인, 유기 발광 소자.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 형광 화합물이 0.1ns 내지 1 μ s 범위의 엑시톤 수명(exciton lifetime)을 갖는, 유기 발광 소자.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 형광 화합물의 ${}^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨이 상기 형광 화합물의 ${}^3\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨보다 작고,

상기 " ${}^3\pi-\pi^*$ " 중 " 3 "은 삼중항 상태를 표시한 것이고,

상기 ${}^3\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨은 CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) 수준에서 구조 최적화한 TD-DFT(time dependent-density functional theory)를 이용하여 평가된, 유기 발광 소자.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 형광 화합물이 ${}^3n-\pi^*$ 여기 상태에서부터 ${}^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로의 전이(${}^3n-\pi^* \rightarrow {}^1\pi-\pi^*$ transition)를 유도할 수 있는 비-결합성 오비탈(non-bonding orbital)을 갖는, 유기 발광 소자.

청구항 11

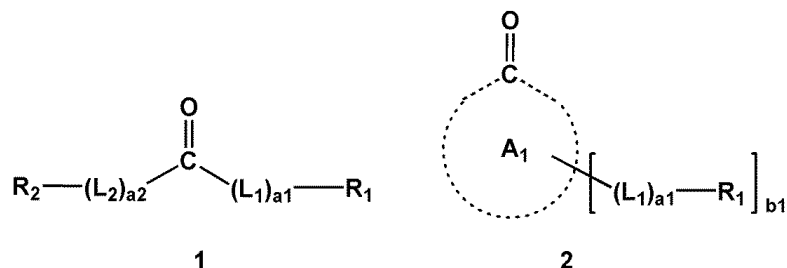
제1항에 있어서,

상기 형광 화합물이 적어도 하나의 카보닐 그룹을 갖는, 유기 발광 소자.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 형광 화합물이 하기 화학식 1 또는 2로 표시된, 유기 발광 소자:



상기 화학식 1 및 2 중

고리 A₁은 카보닐-함유 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹 또는 카보닐-함유 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹이고,

L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 2가 비-방향족 축합다환 그룹 또는 치환 또는 비치환된 2가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹이고,

a₁ 및 a₂는 서로 독립적으로, 0 내지 20의 정수 중에서 선택되고,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -SF₅, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 1가 비-방향족 축합다환 그룹, 치환 또는 비치환된 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, -N(Q₁)(Q₂), -Si(Q₃)(Q₄)(Q₅), -B(Q₆)(Q₇) 및 -P(=O)(Q₈)(Q₉) 중에서 선택되고,

b₁는 1 내지 20의 정수 중에서 선택되고,

상기 치환된 C₁-C₆₀알킬렌기, 치환된 C₂-C₆₀알케닐렌기, 치환된 C₂-C₆₀알키닐렌기, 치환된 C₃-C₁₀시클로알킬렌기, 치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알킬렌기, 치환된 C₃-C₁₀시클로알케닐렌기, 치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐렌기, 치환된 C₆-C₆₀아릴렌기, 치환된 C₁-C₆₀헤테로아릴렌기, 치환된 2가 비-방향족 축합다환 그룹, 치환된 2가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, 치환된 C₁-C₆₀알킬기, 치환된 C₂-C₆₀알케닐기, 치환된 C₂-C₆₀알키닐기, 치환된 C₁-C₆₀알콕시기, 치환된 C₃-C₁₀시클로알킬기, 치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, 치환된 C₃-C₁₀시클로알케닐기, 치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, 치환된 C₆-C₆₀아릴기, 치환된 C₆-C₆₀아릴옥시기, 치환된 C₆-C₆₀아릴티오기, 치환된 C₁-C₆₀헤테로아릴기, 치환된 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 치환된 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹의 치환기 중 적어도 하나는,

중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CD₃, -CD₂H, -CDH₂, -CF₃, -CF₂H, -CFH₂, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C₁-C₆₀알킬기, C₂-C₆₀알케닐기, C₂-C₆₀알키닐기 및 C₁-C₆₀알콕시기;

중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CD₃, -CD₂H, -CDH₂, -CF₃, -CF₂H, -CFH₂, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C₃-C₁₀시클로알킬기, C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, C₃-C₁₀시클로알케닐기, C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, C₆-C₆₀아릴기,

C₆-C₆₀아릴옥시기, C₆-C₆₀아릴티오기, C₁-C₆₀헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹, 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, -N(Q₁₁)(Q₁₂), -Si(Q₁₃)(Q₁₄)(Q₁₅), -B(Q₁₆)(Q₁₇) 및 -P(=O)(Q₁₈)(Q₁₉) 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, C₁-C₆₀알킬기, C₂-C₆₀알케닐기, C₂-C₆₀알키닐기 및 C₁-C₆₀알콕시기;

C₃-C₁₀시클로알킬기, C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, C₃-C₁₀시클로알케닐기, C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, C₆-C₆₀아릴기, C₆-C₆₀아릴옥시기, C₆-C₆₀아릴티오기, C₁-C₆₀헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹;

중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CD₃, -CD₂H, -CDH₂, -CF₃, -CF₂H, -CFH₂, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C₁-C₆₀알킬기, C₂-C₆₀알케닐기, C₂-C₆₀알키닐기, C₁-C₆₀알콕시기, C₃-C₁₀시클로알킬기, C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, C₃-C₁₀시클로알케닐기, C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, C₆-C₆₀아릴기, C₆-C₆₀아릴옥시기, C₆-C₆₀아릴티오기, C₁-C₆₀헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹, 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, -N(Q₂₁)(Q₂₂), -Si(Q₂₃)(Q₂₄)(Q₂₅), -B(Q₂₆)(Q₂₇) 및 -P(=O)(Q₂₈)(Q₂₉) 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, C₃-C₁₀시클로알킬기, C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, C₃-C₁₀시클로알케닐기, C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, C₆-C₆₀아릴기, C₆-C₆₀아릴옥시기, C₆-C₆₀아릴티오기, C₁-C₆₀헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹; 및

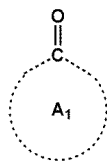
-N(Q₃₁)(Q₃₂), -Si(Q₃₃)(Q₃₄)(Q₃₅), -B(Q₃₆)(Q₃₇) 및 -P(=O)(Q₃₈)(Q₃₉);

중에서 선택되고,

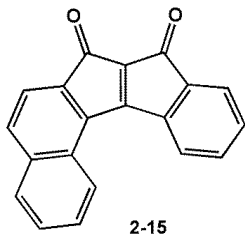
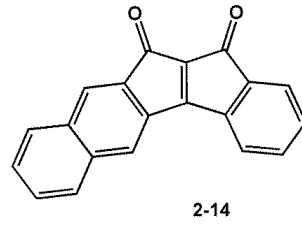
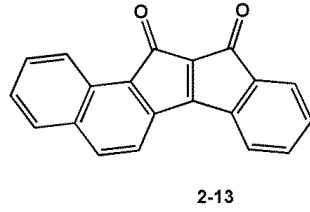
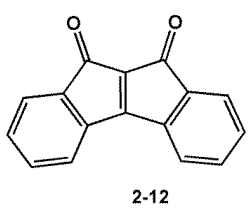
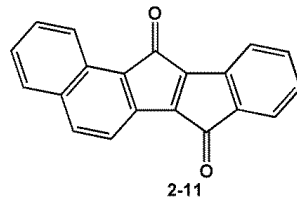
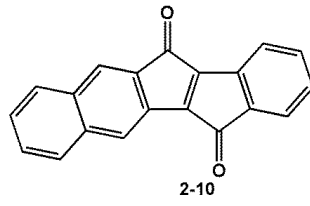
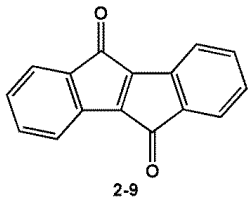
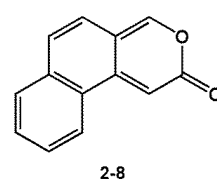
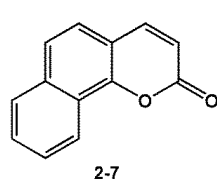
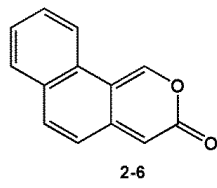
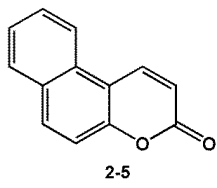
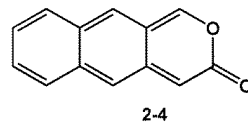
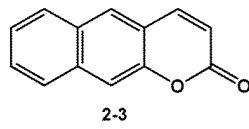
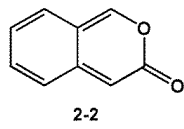
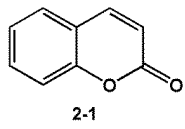
상기 Q₁ 내지 Q₉, Q₁₁ 내지 Q₁₉, Q₂₁ 내지 Q₂₉ 및 Q₃₁ 내지 Q₃₉는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C₁-C₆₀알킬기, 중수소, C₁-C₆₀알킬기 및 C₆-C₆₀아릴기 중 적어도 하나로 치환된 C₁-C₆₀알킬기, C₂-C₆₀알케닐기, C₂-C₆₀알키닐기, C₁-C₆₀알콕시기, C₃-C₁₀시클로알킬기, C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, C₃-C₁₀시클로알케닐기, C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, C₆-C₆₀아릴기, 중수소, C₁-C₆₀알킬기 및 C₆-C₆₀아릴기 중 적어도 하나로 치환된 C₆-C₆₀아릴기, C₆-C₆₀아릴옥시기, C₆-C₆₀아릴티오기, C₁-C₆₀헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹 중에서 선택될 수 있다.

청구항 13

제12항에 있어서,



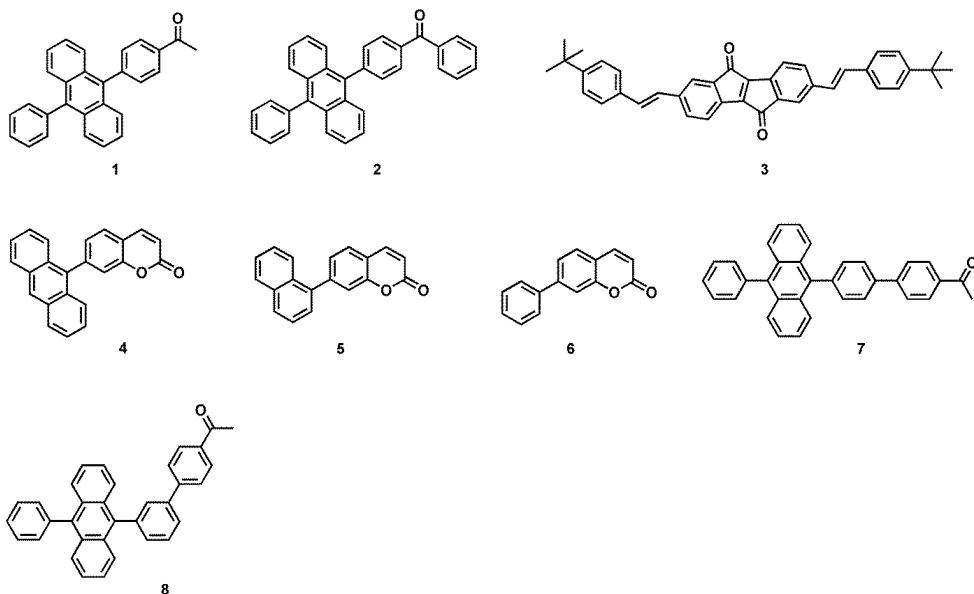
상기 화학식 2 중 로 표시된 코어가 하기 화학식 2-1 내지 2-15로 표시된 그룹 중 하나인, 유기 발광 소자:



청구항 14

제1항에 있어서,

상기 형광 화합물이 하기 화합물 1 내지 8 중 하나인, 유기 발광 소자:



청구항 15

제1항에 있어서,

상기 발광층에 상기 형광 화합물이 포함되어 있는, 유기 발광 소자.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 발광층으로부터 방출되는 광의 전체 발광 성분 중, 상기 형광 화합물의 $^3n-\pi^*$ 여기 상태에서 리버스 인터 시스템 크로싱을 통하여 상기 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로 이동한 엑시톤이 상기 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태에서 바닥 상태로 발광 천이됨으로써 방출한 형광 발광 성분(fluorescent emission portion)의 비율이 90% 이상인, 유기 발광 소자.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 발광층이 호스트를 더 포함하는, 유기 발광 소자.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 제1전극과 상기 발광층 사이에 배치된 정공 수송 영역 및 상기 발광층과 상기 제2전극 사이에 배치된 전자 수송 영역을 포함하고,

상기 정공 수송 영역은 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 저지층, 버퍼층 또는 이의 임의의 조합을 포함하고,

상기 전자 수송 영역은 정공 저지층, 전자 수송층, 전자 주입층, 또는 이의 임의의 조합을 포함하는, 유기 발광 소자.

청구항 19

$^3n-\pi^*$ 여기 상태에서부터 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로의 전이($^3n-\pi^* \rightarrow ^1\pi-\pi^*$ transition)를 갖고,

$^1n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨(an energy level in a $^1n-\pi^*$ excited state)(eV)이 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지

지 레벨(an energy level in a $^1\pi-\pi^*$ excited state)(eV)보다 크고,

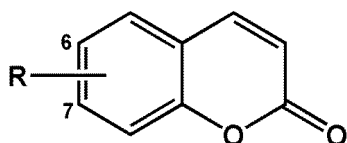
$^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 엑시톤이 바닥 상태(ground state)로 발광 천이(radiative transition)됨으로써 형광을 방출하고,

상기 " $n-\pi^*$ " 중 " 3 "은 삼중항 상태를 표시한 것이고, 상기 " $n-\pi^*$ " 및 " $\pi-\pi^*$ " 중 " 1 "은 일중항 상태를 표시한 것이고,

상기 $^1n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨, $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨 및 $^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨은 각각, CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) 수준에서 구조 최적화한 TD-DFT(time dependent-density functional theory)를 이용하여 평가된 것이고,

하기 화학식 1'으로 표시된 쿠마린계 유도체 화합물은 제외된, 형광 화합물:

<화학식 1'>



상기 화학식 1' 중 R은 상기 화학식 1'의 쿠마린 고리의 6-위치 또는 7-위치에 위치하는 치환기로서 C_6-C_{50} 아릴기임

청구항 20

제19항에 있어서,

적어도 하나의 카보닐 그룹을 갖는, 형광 화합물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 소정 조건을 만족한 형광 화합물을 포함한 유기 발광 소자 및 상기 형광 화합물이 제시된다.

배경 기술

[0002] 유기 발광 소자(organic light emitting device)는 자발광형 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라, 응답시간이 빠르며, 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다.

[0003] 일예에 따르면, 유기 발광 소자는, 애노드, 캐소드 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 개재되고 발광층을 포함한 유기층을 포함할 수 있다. 상기 애노드와 발광층 사이에는 정공 수송 영역이 구비될 수 있고, 상기 발광층과 캐소드 사이에는 전자 수송 영역이 구비될 수 있다. 상기 애노드로부터 주입된 정공은 정공 수송 영역을 경유하여 발광층으로 이동하고, 캐소드로부터 주입된 전자는 전자 수송 영역을 경유하여 발광층으로 이동한다. 상기 정공 및 전자와 같은 캐리어들은 발광층 영역에서 재결합하여 엑시톤(exciton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저상태로 변하면서 광이 생성된다.

[0004] 한편, 삼중항 엑시톤(Triplet exciton)을 활용한 발광으로서, 인광 발광과 열활성화 지연 형광 발광(thermally activated delayed fluorescence, TADF)을 들 수 있는데, 상기 인광 발광 및 TADF 발광은 엑시톤 수명(exciton lifetime)이 상대적으로 길어 화합물 열화가 상대적으로 빠를 수 있다. 나아가, 인광 화합물은 이리듐, 백금 등을 채용한 금속 착체인 바, 인광 화합물의 사용은 소자 가격 상승의 원인이 될 수 있다.

[0005] 따라서, 인광 화합물 및 TADF 화합물과 달리, 화합물 열화가 실질적으로 방지되므로 고휘도 및 고발광 효율을 갖고, 이리듐, 백금 등과 같은 고가의 전이 금속-함유 화합물이 아닌, 새로운 발광 메커니즘을 갖는 화합물 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 소정 조건을 만족한 형광 화합물을 채용한 유기 발광 소자 및 상기 형광 화합물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 구현예에 따르면,

[0008] 제1전극;

[0009] 상기 제1전극에 대향된 제2전극; 및

[0010] 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 배치되고, 발광층을 포함한, 유기층;

[0011] 을 포함하고,

[0012] 상기 유기층은 형광 화합물을 포함하고,

[0013] 상기 형광 화합물은 ${}^3n-\pi^*$ 여기 상태에서부터 ${}^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로의 전이(${}^3n-\pi^* \rightarrow {}^1\pi-\pi^*$ transition)를 갖고,

[0014] 상기 형광 화합물의 ${}^1n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨(an energy level in a ${}^1n-\pi^*$ excited state)(eV)은 상기 형광 화합물의 ${}^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨(an energy level in a ${}^1\pi-\pi^*$ excited state)(eV)보다 크고,

[0015] 상기 형광 화합물은 ${}^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 엑시톤이 바닥 상태(ground state)로 발광 전이(radiative transition)됨으로써 형광을 방출하고,

[0016] 상기 " ${}^3n-\pi^*$ " 중 " 3 "은 삼중항 상태를 표시한 것이고, 상기 " ${}^1n-\pi^*$ " 및 " ${}^1\pi-\pi^*$ " 중 " 1 "은 일중항 상태를 표시한 것이고,

[0017] 상기 ${}^1n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨, ${}^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨 및 ${}^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨은 각각, CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) 수준에서 구조 최적화한 TD-DFT(time dependent-density functional theory)를 이용(예를 들면, Gaussian 09 프로그램을 이용함)하여 평가된, 유기 발광 소자가 제공된다.

[0018] 다른 측면에 따르면,

[0019] ${}^3n-\pi^*$ 여기 상태에서부터 ${}^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로의 전이(${}^3n-\pi^* \rightarrow {}^1\pi-\pi^*$ transition)를 갖고,

[0020] ${}^1n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨(an energy level in a ${}^1n-\pi^*$ excited state)(eV)이 ${}^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨(an energy level in a ${}^1\pi-\pi^*$ excited state)(eV)보다 크고,

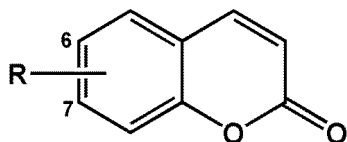
[0021] ${}^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 엑시톤이 바닥 상태(ground state)로 발광 전이(radiative transition)됨으로써 형광을 방출하고,

[0022] 상기 " ${}^3n-\pi^*$ " 중 " 3 "은 삼중항 상태를 표시한 것이고, 상기 " ${}^1n-\pi^*$ " 및 " ${}^1\pi-\pi^*$ " 중 " 1 "은 일중항 상태를 표시한 것이고,

[0023] 상기 ${}^1n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨, ${}^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨 및 ${}^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨은 각각, CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) 수준에서 구조 최적화한 TD-DFT(time dependent-density functional theory)를 이용(예를 들면, Gaussian 09 프로그램을 이용함)하여 평가된 것이고,

[0024] 하기 화학식 1'으로 표시된 쿠마린계 유도체 화합물은 제외된, 형광 화합물이 제공된다:

[0025] <화학식 1'>



[0026]

[0027] 상기 화학식 1' 중 R은 상기 화학식 1'의 쿠마린 고리의 6-위치 또는 7-위치에 위치한 C₆-C₅₀아릴기이다.

발명의 효과

[0028]

상기 형광 화합물에서는, $^3n-\pi^*$ 여기 상태의 삼중항 엑시톤이 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로 이동한 후, $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태에서 바닥 상태(ground state)로 발광 천이(radiative transition)됨으로써 형광을 방출하므로, 삼중항 엑시톤까지 형광 방출에 기여할 수 있다. 이로써, 상기 형광 화합물은 고휘도 및/또는 고발광 효율을 제공할 수 있다. 이와 동시에, 상기 형광 화합물은 El-Sayed rule에 따른 허용된 전이(allowed transition)를 통해 $^3n-\pi^*$ 여기 상태의 삼중항 엑시톤이 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로 이동하여 최종적으로 형광을 방출하므로 상대적으로 짧은 엑시톤 수명(즉, 감쇠 시간(decay time))을 가질 수 있다. 이로써, 상기 형광 화합물은 낮은 열화 확률을 갖는다. 이와 같은 형광 화합물을 채용한 전자 소자, 예를 들면, 유기 발광 소자는 장수명을 가질 수 있다. 또한, 상기 형광 화합물은 이리듐, 백금 등과 같은 고가의 전이 금속-함유 화합물이 아닌 바, 상기 형광 화합물을 채용한 전자 소자, 예를 들면, 유기 발광 소자의 제조 단가 상승을 초래하지 않을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029]

도 1은 상기 형광 화합물의 일 구현예의 발광 메커니즘을 설명한 도면이다.

도 2는 상기 형광 화합물의 다른 구현예의 발광 메커니즘을 설명한 도면이다.

도 3은 상기 유기 발광 소자의 일 구현예의 단면을 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 4 내지 7은 각각 화합물 4, BDpyInCz, Ir-C 및 ACR의 TRPL(time-resolved PL spectroscopy) 커브를 나타낸 도면이다.

도 8a는 화합물 4의 N₂-포화 (N₂-saturated) 아세트니트릴 용액의 파장(nm) 대비 흡광도 변화량(ΔmOD , a.u.)을, 광여기 후 0.001ns, 0.01ns, 0.1ns 및 1ns에서 각각 측정한 순간 흡광 스펙트럼(transient absorption spectrum)이다.

도 8b는 화합물 4의 N₂-포화 아세트니트릴 용액의 1030nm 파장의 광에 대한 시간(ps) 대비 흡광도 변화량(ΔmOD , a.u.)의 감쇠 트레이스 및 비선형 최소 제곱 피팅을 각각 나타낸 것이다.

도 9a는 화합물 4의 air-포화 (air-saturated) 아세트니트릴 용액의 파장(nm) 대비 흡광도 변화량(ΔmOD , a.u.)을, 광여기 후 0.001ns, 0.01ns, 0.1ns 및 1ns에서 각각 측정한 순간 흡광 스펙트럼이다.

도 9b는 화합물 4의 air-포화 아세트니트릴 용액의 1030nm 파장의 광에 대한 시간(ps) 대비 흡광도 변화량(ΔmOD , a.u.)의 감쇠 트레이스 및 비선형 최소 제곱 피팅을 각각 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030]

도 1은 상기 유기 발광 소자에 포함된 형광 화합물의 일 구현예의 발광 메커니즘을 설명한 도면이다. 이하, 도 1을 참조하여, 상기 형광 화합물에 대하여 설명한다.

[0031]

상기 형광 화합물은 $^3n-\pi^*$ 여기 상태로부터 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로의 전이($^3n-\pi^* \rightarrow ^1\pi-\pi^*$ transition)를 갖는다. 즉, 상기 형광 화합물은 $^3n-\pi^*$ 여기 상태($^3n-\pi^*$ excited state)를 갖고, 상기 $^3n-\pi^*$ 여기 상태에서부터 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로의 전이($^3n-\pi^* \rightarrow ^1\pi-\pi^*$ transition)의 확인이 가능하다.

[0032]

상기 형광 화합물 중 상기 $^3n-\pi^*$ 여기 상태에서부터 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로의 전이($^3n-\pi^* \rightarrow ^1\pi-\pi^*$ transition)는 적외선 순간 흡광 분광기(IR transient absorption spectrometer)를 이용하여 확인될 수 있으며, 상세한 확

인 방법은 하기 평가에 3을 참조한다.

- [0033] 상기 형광 화합물의 $^1n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨(an energy level in a $^1n-\pi^*$ excited state)(eV)은, 도 1로부터 확인할 수 있는 바와 같이, $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨(an energy level in a $^1\pi-\pi^*$ excited state)(eV)보다 크다.
- [0034] 이로써, $^1n-\pi^*$ 여기 상태의 엑시톤은, 내부 변환(internal conversion, IC)을 통하여, $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로 이동하며, 바닥 상태로 직접 천이되어 발광에 기여하지는 않는다. 대신, 상기 형광 화합물의 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 엑시톤이 바닥 상태(ground state)로 발광 천이(radiative transition)됨으로써 형광이 방출될 수 있다.
- [0035] 상기 형광 화합물의 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨은 2 이상의 서로 상이한 값을 가질 수 있다 (예를 들면, 표 1 참조).
- [0036] 일 구현예에 따르면, 상기 형광 화합물의 $^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨은 상기 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨보다 클 수 있다 (도 1 참조).
- [0037] 다른 구현예에 따르면, 상기 $^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨은 상기 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨보다 작을 수 있다.
- [0038] 즉, 상기 형광 화합물은 $^1n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨 $> ^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨 $> ^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨의 에너지 관계 또는 $^1n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨 $> ^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨 $> ^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨의 에너지 관계를 만족할 수 있다.
- [0039] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 형광 화합물의 $^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨과 상기 형광 화합물의 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨들 중 가장 낮은 에너지 레벨 간의 차이는 1.00eV 이하, 예를 들면, 0.69eV 이하, 또 다른 예로서, 0.3eV 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 형광 화합물의 $^3n-\pi^*$ 여기 상태에서의 엑시톤은 리버스 인터시스템 크로싱(reverse intersystem crossing, rISC)을 통하여 상기 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로 이동할 수 있다. 상기 $^3n-\pi^*$ 여기 상태에서 리버스 인터시스템 크로싱을 통하여 상기 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로 이동한 엑시톤은 바닥 상태(ground state)로 발광 천이(radiative transition)됨으로써 형광을 방출할 수 있다. 이로써, 상기 형광 화합물은, 이리듐, 백금 등과 같은 고가의 전이 금속-함유 화합물이 아니지만, 삼중항 엑시톤 수확(harvesting)에 의한 이론상 100%의 발광 효율을 달성할 수 있다. 상기 형광 화합물은 이리듐, 백금 등과 같은 전이 금속을 비포함한다는 점에서 종래의 인광 화합물과 명백히 구분된다.
- [0041] 여기서, 상기 리버스 인터시스템 크로싱은 EL-Sayed rule에 따른 허여된(Allowed) 크로싱이므로, 매우 빠른 속도를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 리버스 인터시스템 크로싱의 속도는 10^6 s^{-1} 내지 10^8 s^{-1} 의 범위 중에서 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 리버스 인터시스템 크로싱의 속도는 10^6 s^{-1} 내지 10^7 s^{-1} , 또 다른 예로서, 10^7 s^{-1} 내지 10^8 s^{-1} 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 rISC의 속도는 TRPL(time-resolved PL spectroscopy)을 이용하여 측정될 수 있다.
- [0042] 특정 이론에 의하여 한정되려는 것은 아니나, 상기 형광 화합물의 $^3n-\pi^*$ 여기 상태에서의 엑시톤은, EL-Sayed rule에 따라 "허용된(Allowed) 빠른" 리버스 인터시스템 크로싱(reverse intersystem crossing, rISC)을 통하여 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로 이동하므로, 상대적으로 짧은 엑시톤 수명(exciton lifetime), 즉, 감쇠 시간(decay time)을 갖는다. 예를 들어, 상기 형광 화합물은 0.1ns 내지 $1\mu\text{s}$ 범위의 엑시톤 수명, 또 다른 예로서, 1ns 내지 $0.1\mu\text{s}$ 범위의 엑시톤 수명, 또 다른 예로서, 1ns 내지 $0.01\mu\text{s}$ 범위의 엑시톤 수명을 가질 수 있다. 이는, "금지된(forbidden) 상대적으로 느린" rISC인 분자내 전하 이동(intramolecular charge transfer, ICT)에 의한 TADF 화합물의 상대적으로 긴 엑시톤 수명과는 명백히 구분되는 것이다.
- [0043] 상술한 바와 같이 짧은 엑시톤 수명(또는 감쇠 시간)을 갖는 상기 형광 화합물은, 상대적으로 긴 엑시톤 수명을

갖는 TADF 화합물에 비하여, 열화 확률이 낮으므로, 상기 형광 화합물을 채용한 전자 소자, 예를 들면, 유기 발광 소자는 장수명을 가질 수 있다.

[0044] 상술한 바를 정리하면, 도 1에 도시된 바와 같은 발광 메커니즘을 갖는 형광 화합물은 하기와 같은 장점을 갖는다:

[0045] i) 상기 형광 화합물은, 오실레이터 세기가 큰 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 엑시톤이 바닥 상태(ground state)로 발광 천이(radiative transition)됨으로써 방출되는 고휘도 및/또는 고발광 효율의 형광을 방출할 수 있다.

[0046] ii) EL-Sayed rule에 따라 "허용된(Allowed) 빠른" 리버스 인터시스템 크로싱(reverse intersystem crossing, rISC)을 통하여 $^3n-\pi^*$ 여기 상태에서 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로 "빠르게" 이동한 엑시톤도 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태에서 바닥 상태(ground state)로 발광 천이(radiative transition)할 수 있으므로, 상기 형광 화합물은 상대적으로 짧은 엑시톤 수명(또는 감쇠 시간)을 가질 수 있다. 이로써, 상기 형광 화합물의 열화 확률이 최소화될 수 있다.

[0047] 한편, 상기 형광 화합물의 $^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨은 상기 형광 화합물의 $^3\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨보다 작거나 (예를 들면, 하기 표 1의 화합물 4 참조), 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 형광 화합물의 $^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨은 상기 형광 화합물의 $^3\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨보다 클 수 있다.

[0048] 도 2는 또 다른 구현예에 따른 형광 화합물의 발광 메커니즘을 개략적으로 설명한 도면이다.

[0049] 도 2의 형광 화합물은, $^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨이 $^3\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨보다 크다는 점을 제외하고는, 도 1의 형광 화합물과 동일한 발광 메커니즘을 갖는다. 여기서, 상기 형광 화합물의 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 엑시톤은 $^3\pi-\pi^*$ 여기 상태로의 인터시스템 크로싱(intersystem crossing, ISC)을 통한 이동이 금지(forbidden)되므로, $^3n-\pi^*$ 여기 상태의 엑시톤 및 $^3\pi-\pi^*$ 여기 상태 엑시톤은, 실질적으로, 바닥 상태로 직접(directly) 발광 천이하지 않는다.

[0050] 상기 형광 화합물의 $^3\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨은 2 이상의 서로 상이한 값을 가질 수 있다.

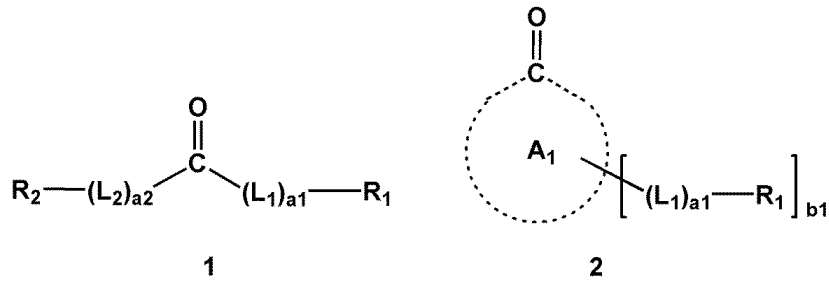
[0051] 본 명세서 중 " $^3n-\pi^*$ " 및 " $^3\pi-\pi^*$ "의 " 3 "은 삼중항 상태를 표시한 것이고, " $^1n-\pi^*$ " 및 " $^1\pi-\pi^*$ " 중 " 1 "은 일중항 상태를 표시한 것으로서, " $^3n-\pi^*$ " 및 " $^3\pi-\pi^*$ "은 각각 "삼중항(triplet) $n-\pi^*$ " 및 "삼중항 $\pi-\pi^*$ "으로도 표기할 수 있고, " $^1n-\pi^*$ " 및 " $^1\pi-\pi^*$ "은 각각 "일중항(singlet) $n-\pi^*$ " 및 "일중항 $\pi-\pi^*$ "으로도 표기할 수도 있다.

[0052] 본 명세서 중, $^1n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨, $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨, $^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨, $^3\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨은 각각, CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) 수준에서 구조 최적화한 TD-DFT(time dependent-density functional theory)를 이용(예를 들면, Gaussian 09 프로그램을 이용함)하여 평가된 것으로서, 상세한 평가 방법은 하기 평가예를 참조한다.

[0053] 상기 형광 화합물은, 상술한 바와 같은 $^3n-\pi^*$ 여기 상태에서부터 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로의 전이($^3n-\pi^* \rightarrow ^1\pi-\pi^*$ transition)를 유도할 수 있는 비-결합성 오비탈(non-bonding orbital) (예를 들면, 비-결합성 π 오비탈)을 가질 수 있다.

[0054] 예를 들어, 상기 형광 화합물은, 적어도 하나의 카보닐 그룹을 가질 수 있다.

[0055] 일 구현예에 따르면, 상기 형광 화합물은 하기 화학식 1 또는 2로 표시될 수 있다:



[0056]

[0057] 상기 화학식 1 및 2 중

[0058] 고리 A₁은 카보닐-함유 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹 또는 카보닐-함유 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹이고,

[0059] L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 2가 비-방향족 축합다환 그룹 또는 치환 또는 비치환된 2가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹이고,

[0060] a₁ 및 a₂는 서로 독립적으로, 0 내지 20의 정수 중에서 선택되고,

[0061] R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -SF₅, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 1가 비-방향족 축합다환 그룹, 치환 또는 비치환된 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, -N(Q₁)(Q₂), -Si(Q₃)(Q₄)(Q₅), -B(Q₆)(Q₇) 및 -P(=O)(Q₈)(Q₉) 중에서 선택되고,

[0062] b₁는 1 내지 20의 정수 중에서 선택되고,

[0063] 상기 치환된 C₁-C₆₀알킬렌기, 치환된 C₂-C₆₀알케닐렌기, 치환된 C₂-C₆₀알키닐렌기, 치환된 C₃-C₁₀시클로알킬렌기, 치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알킬렌기, 치환된 C₃-C₁₀시클로알케닐렌기, 치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐렌기, 치환된 C₆-C₆₀아릴렌기, 치환된 C₁-C₆₀헤테로아릴렌기, 치환된 2가 비-방향족 축합다환 그룹, 치환된 2가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, 치환된 C₁-C₆₀알킬기, 치환된 C₂-C₆₀알케닐기, 치환된 C₂-C₆₀알키닐기, 치환된 C₁-C₆₀알콕시기, 치환된 C₃-C₁₀시클로알킬기, 치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, 치환된 C₃-C₁₀시클로알케닐기, 치환된 C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, 치환된 C₆-C₆₀아릴기, 치환된 C₆-C₆₀아릴옥시기, 치환된 C₆-C₆₀아릴티오기, 치환된 C₁-C₆₀헤테로아릴기, 치환된 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 치환된 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹의 치환기 중 적어도 하나는,

[0064] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CD₃, -CD₂H, -CDH₂, -CF₃, -CF₂H, -CFH₂, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C₁-C₆₀알킬기, C₂-C₆₀알케닐기, C₂-C₆₀알키닐기 및 C₁-C₆₀알콕시기;

[0065] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CD₃, -CD₂H, -CDH₂, -CF₃, -CF₂H, -CFH₂, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C₃-C₁₀시클로알킬기, C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, C₃-C₁₀시클로알케닐기, C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, C₆-C₆₀아릴기,

C₆-C₆₀아릴옥시기, C₆-C₆₀아릴티오기, C₁-C₆₀헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹, 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, -N(Q₁₁)(Q₁₂), -Si(Q₁₃)(Q₁₄)(Q₁₅), -B(Q₁₆)(Q₁₇) 및 -P(=O)(Q₁₈)(Q₁₉) 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, C₁-C₆₀알킬기, C₂-C₆₀알케닐기, C₂-C₆₀알키닐기 및 C₁-C₆₀알콕시기;

[0066] C₃-C₁₀시클로알킬기, C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, C₃-C₁₀시클로알케닐기, C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, C₆-C₆₀아릴기, C₆-C₆₀아릴옥시기, C₆-C₆₀아릴티오기, C₁-C₆₀헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹;

[0067] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CD₃, -CD₂H, -CDH₂, -CF₃, -CF₂H, -CFH₂, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C₁-C₆₀알킬기, C₂-C₆₀알케닐기, C₂-C₆₀알키닐기, C₁-C₆₀알콕시기, C₃-C₁₀시클로알킬기, C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, C₃-C₁₀시클로알케닐기, C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, C₆-C₆₀아릴기, C₆-C₆₀아릴옥시기, C₆-C₆₀아릴티오기, C₁-C₆₀헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹, 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, -N(Q₂₁)(Q₂₂), -Si(Q₂₃)(Q₂₄)(Q₂₅), -B(Q₂₆)(Q₂₇) 및 -P(=O)(Q₂₈)(Q₂₉) 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, C₃-C₁₀시클로알킬기, C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, C₃-C₁₀시클로알케닐기, C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, C₆-C₆₀아릴기, C₆-C₆₀아릴옥시기, C₆-C₆₀아릴티오기, C₁-C₆₀헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹; 및

[0068] -N(Q₃₁)(Q₃₂), -Si(Q₃₃)(Q₃₄)(Q₃₅), -B(Q₃₆)(Q₃₇) 및 -P(=O)(Q₃₈)(Q₃₉);

[0069] 중에서 선택되고,

[0070] 상기 Q₁ 내지 Q₉, Q₁₁ 내지 Q₁₉, Q₂₁ 내지 Q₂₉ 및 Q₃₁ 내지 Q₃₉는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C₁-C₆₀알킬기, 중수소, C₁-C₆₀알킬기 및 C₆-C₆₀아릴기 중 적어도 하나로 치환된 C₁-C₆₀알킬기, C₂-C₆₀알케닐기, C₂-C₆₀알키닐기, C₁-C₆₀알콕시기, C₃-C₁₀시클로알킬기, C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, C₃-C₁₀시클로알케닐기, C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, C₆-C₆₀아릴기, 중수소, C₁-C₆₀알킬기 및 C₆-C₆₀아릴기 중 적어도 하나로 치환된 C₆-C₆₀아릴기, C₆-C₆₀아릴옥시기, C₆-C₆₀아릴티오기, C₁-C₆₀헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹 중에서 선택될 수 있다.

[0071] 예를 들어, 상기 화학식 2의 고리 A₁은, i) 카보닐-함유 C₂-C₅ 5원환, ii) 카보닐-함유 C₂-C₆ 6원환 및 iii) 카보닐-함유 C₂-C₅ 5원환 및 카보닐-함유 C₂-C₆ 6원환 중에서 선택된 적어도 하나의 제1고리와 카보닐-함유 C₂-C₅ 5원환, 카보닐-함유 C₂-C₆ 6원환, 카보닐-비함유 C₂-C₅ 5원환 및 카보닐-비함유 C₂-C₆ 6원환 중에서 선택된 적어도 하나의 제2고리가 서로 축합된 축합환일 수 있다.

[0072] 본 명세서 중 "카보닐-함유 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹", "카보닐-함유 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹", "카보닐-함유 C₂-C₅ 5원환" 및 "카보닐-함유 C₂-C₆ 6원환"은 고리-형성 모이어티로서 적어도 하나의 카보닐 그룹을 포함한 시클릭 그룹들이고, "카보닐-비함유 C₂-C₅ 5원환" 및 "카보닐-비함유 C₂-C₆ 6원환"은 고리-형성 모이어티로서 카보닐 그룹을 비포함한 시클릭 그룹이다. 예를 들어, "카보닐-함유 C₂-C₅ 5원환"은 고리-형성 원자로서, 카보닐 그룹의 1개의 탄소 원자와 1개 내지 4개의 다른 탄소 원자를 갖는 시클릭 그룹이다.

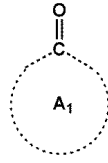
[0073] 본 명세서 중 "카보닐-함유 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹", "카보닐-함유 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹", "카보닐-함유 C₂-C₅ 5원환" 및 "카보닐-함유 C₂-C₆ 6원환" 중 고리-형성 모이어티로서 포함된 카보닐 그룹의 탄소도 고리-형성 원자로 카운트된다.

[0074] 일 구현예에 따르면, 상기 고리 A₁은, 고리 형성 원자로서, 적어도 하나의 탄소를 포함하거나, 적어도 하나의 탄소 및 적어도 하나의 산소를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

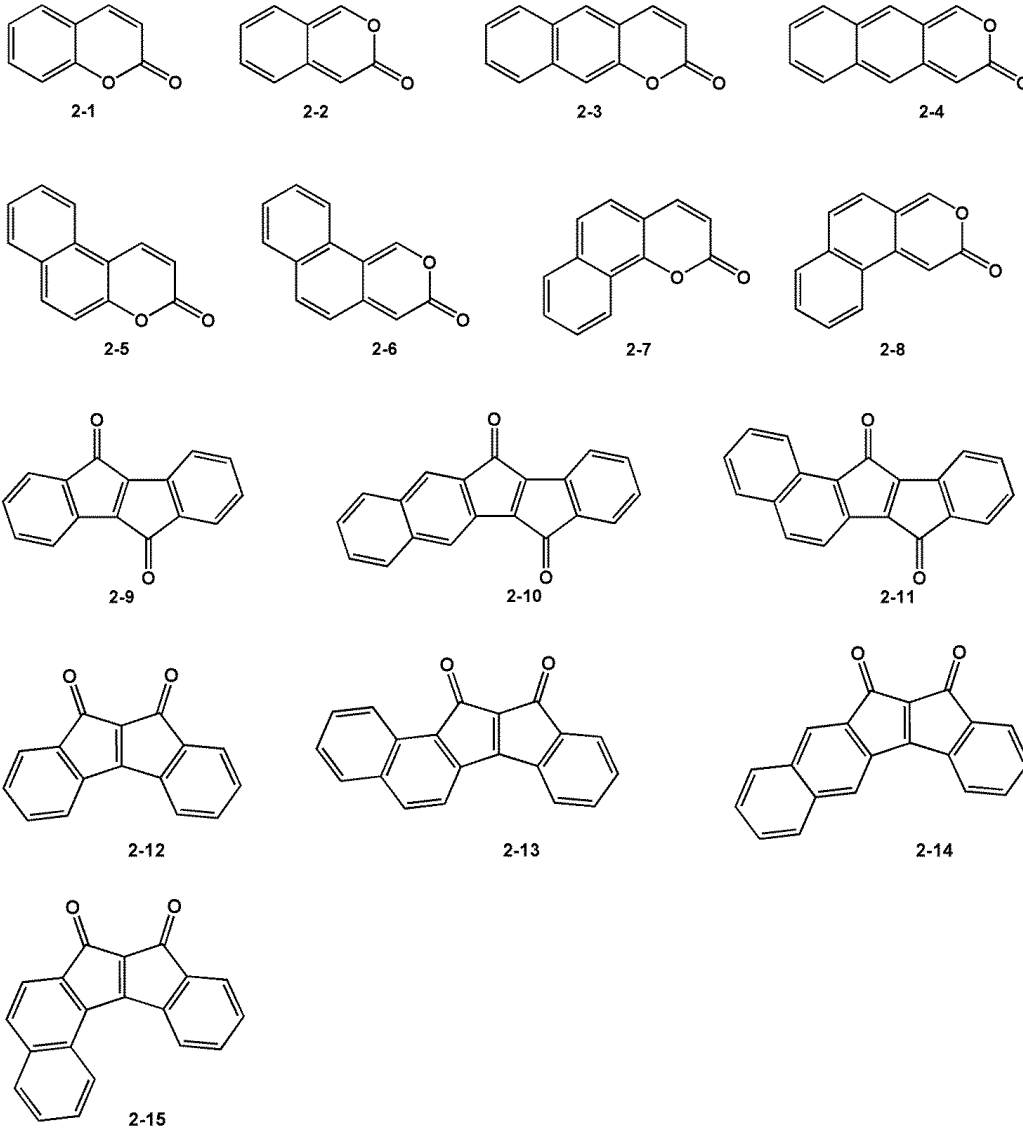
[0075] 다른 구현예에 따르면, 상기 고리 A₁의 고리 형성 원자는 탄소를 이루어지거나(consist of) 또는 탄소 및 산소

로 이루어질 수 있으나(consist of), 이에 한정되는 것은 아니다.

[0076] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 고리 A₁은 고리-형성 모이어티로서 1개 또는 2개의 카보닐 그룹을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0077] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 화학식 2 중 로 표시된 코어가 하기 화학식 2-1 내지 2-15로 표시된 그룹 중 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



[0079]

[0080] 예를 들어, 상기 화학식 2-1은 제1고리인 1개의 카보닐-함유 C₅ 6원환과 제2고리인 1개의 카보닐-비함유 C₆ 6원환(벤젠)이 서로 축합된 축합환으로 해석될 수 있다.

[0081] 또 다른 예로서, 상기 화학식 2-9는, 제1고리인 2개의 카보닐-함유 C₅ 5원환과 제2고리인 2개의 카보닐-비함유 C₆ 6원환(벤젠)이 서로 축합된 축합환으로 해석될 수 있다.

[0082] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 및 2 중 L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CD₃, -CD₂H, -CDH₂, -CF₃, -CF₂H, -CFH₂, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C₁-C₂₀알킬기, C₁-C₂₀알

콕시기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 아다만타닐기(adamantan-1-yl), 노르보나닐기(norbornan-1-yl), 노르보네닐기(norbornen-1-yl), 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기, 페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 페난트레닐기, 안트라세닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기, 파이레닐기, 크라이세닐기, 피롤일기, 티오펜일기, 퓨라닐기, 이미다졸일기, 피라졸일기, 티아졸일기, 이소티아졸일기, 옥사졸일기, 이속사졸일기, 피리디닐기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 피리다지닐기, 이소인돌일기, 인돌일기, 인다졸일기, 푸리닐기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 벤조퀴놀리닐기, 퀴녹살리닐기, 퀴나졸리닐기, 시놀리닐기, 카바졸일기, 페난트롤리닐기, 벤조이미다졸일기, 벤조퓨라닐기, 벤조티오펜일기, 이소벤조티아졸일기, 벤조옥사졸일기, 이소벤조옥사졸일기, 트리아졸일기, 테트라졸일기, 옥사디아졸일기, 트리아지닐기, 디벤조퓨라닐기, 디벤조티오펜일기, 디벤조실롤일기, 벤조카바졸일기, 디벤조카바졸일기, 이미다조피리디닐기, 이미다조피리미디닐기 및 $-\text{Si}(\text{Q}_{33})(\text{Q}_{34})(\text{Q}_{35})$ 중에서 선택된 적어도 하나로 치환되거나 비치환된, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬렌기, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 알케닐렌기, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 알키닐렌기, 페닐렌기, 펜탈레닐렌기, 인데닐렌기, 나프틸렌기, 아줄레닐렌기, 헵탈레닐렌기, 인다세닐렌기, 아세나프틸렌기, 플루오레닐렌기, 스파이로-비플루오레닐렌기, 벤조플루오레닐렌기, 디벤조플루오레닐렌기, 페날레닐렌기, 페난트레닐렌기, 안트라세닐렌기, 플루오란테닐렌기, 트리페닐레닐렌기, 파이레닐렌기, 크라이세닐렌기, 나프타세닐렌기, 피세닐렌기, 페틸레닐렌기, 펜타페닐렌기, 헥사세닐렌기, 펜타세닐렌기, 루비세닐렌기, 코로네닐렌기, 오발레닐렌기, 피롤일렌기, 티오펜일렌기, 퓨라닐렌기, 이미다졸일렌기, 피라졸일렌기, 티아졸일렌기, 이소티아졸일렌기, 옥사졸일렌기, 이속사졸일렌기, 피리디닐렌기, 피라지닐렌기, 피리미디닐렌기, 피리다지닐렌기, 이소인돌일렌기, 인돌일렌기, 인다졸일렌기, 푸리닐렌기, 퀴놀리닐렌기, 이소퀴놀리닐렌기, 벤조퀴놀리닐렌기, 프탈라지닐렌기, 나프티리디닐렌기, 퀴녹살리닐렌기, 퀴나졸리닐렌기, 시놀리닐렌기, 카바졸일렌기, 페난트리디닐렌기, 아크리디닐렌기, 페난트롤리닐렌기, 페나지닐렌기, 벤조이미다졸일렌기, 벤조퓨라닐렌기, 벤조티오펜일렌기, 이소벤조티아졸일렌기, 벤조옥사졸일렌기, 이소벤조옥사졸일렌기, 트리아졸일렌기, 테트라졸일렌기, 옥사디아졸일렌기, 트리아지닐렌기, 디벤조퓨라닐렌기, 디벤조티오펜일렌기, 벤조카바졸일렌, 디벤조카바졸일렌 및 이미다조피리디닐렌 중에서 선택될 수 있다. 상기 Q_{33} 내지 Q_{35} 에 대한 설명은 각각 본 명세서에 기재된 바를 참조한다.

[0083] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 및 2 중 a_1 및 a_2 는 각각 L_1 및 L_2 의 개수를 나타낸 것으로서, a_1 이 0일 경우 $-(L_1)_{a_1}-$ 는 단일 결합이 되고, a_2 가 0일 경우 $-(L_2)_{a_2}-$ 는 단일 결합이 된다. 상기 a_1 이 2 이상일 경우 2 이상의 L_1 은 서로 동일하거나 상이하고, 상기 a_2 가 2 이상일 경우 2 이상의 L_2 는 서로 동일하거나 상이한다.

[0084] 예를 들어, 상기 화학식 1 및 2 중 a_1 및 a_2 는 서로 독립적으로, 0, 1, 2 또는 3일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0085] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로,

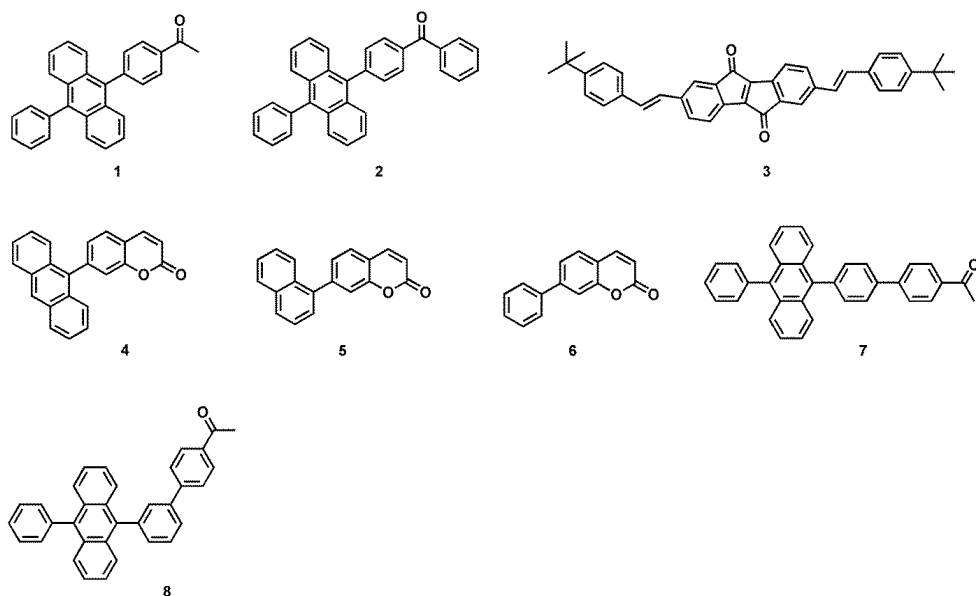
[0086] 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, $-\text{SF}_5$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬기 및 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알콕시기;

[0087] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, $-\text{CD}_3$, $-\text{CD}_2\text{H}$, $-\text{CDH}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2\text{H}$, $-\text{CFH}_2$, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 알킬기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 아다만타닐기(adamantan-1-yl), 노르보나닐기(norbornan-1-yl), 노르보네닐기(norbornen-1-yl), 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기, 페닐기, 나프틸기, 피리디닐기 및 피리미디닐기 중 적어도 하나로 치환된, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬기 및 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알콕시기;

[0088] 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 아다만타닐기(adamantan-1-yl), 노르보나닐기(norbornan-1-yl), 노르보네닐기(norbornen-1-yl), 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기, 페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 페난트레닐기, 안트라세닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기, 파이레닐기, 크라이세닐기, 피롤일기, 티오펜일기, 퓨라닐기, 이미다졸일기, 피라졸일기, 티아졸일기, 이소티아졸일기, 옥사졸일기, 이속사졸일기, 피리디닐기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 피리다지닐기, 이소인돌일기, 인돌일기, 인다졸일기, 푸리닐기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 벤조퀴놀리닐기, 퀴녹살리닐기, 퀴나졸리닐기, 시놀리닐기, 카바졸일기, 페난트롤리닐기, 벤조이미다졸일기, 벤조퓨라닐기, 벤조티오펜일기, 이소벤조티아졸일기, 벤조옥사

졸일기, 이소벤조옥사졸일기, 트리아졸일기, 테트라졸일기, 옥사디아졸일기, 트리아지닐기, 디벤조퓨라닐기, 디벤조티오펜일기, 디벤조실롤일기, 벤조카바졸일기, 디벤조카바졸일기, 이미다조피리디닐기 및 이미다조피리미디닐기;

- [0089] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CD₃, -CD₂H, -CDH₂, -CF₃, -CF₂H, -CFH₂, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C₁-C₂₀알킬기, C₁-C₂₀알콕시기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 아다만타닐기(adamantanyl), 노르보나닐기(norbornanyl), 노르보네닐기(norbornenyl), 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기, 페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 페난트레닐기, 안트라세닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기, 파이레닐기, 크라이세닐기, 피롤일기, 티오펜일기, 퓨라닐기, 이미다졸일기, 피라졸일기, 티아졸일기, 이소티아졸일기, 옥사졸일기, 이속사졸일기, 피리디닐기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 피리다지닐기, 이소인돌일기, 인돌일기, 인다졸일기, 푸리닐기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 벤조퀴놀리닐기, 퀴녹살리닐기, 퀴나졸리닐기, 시놀리닐기, 카바졸일기, 페난트롤리닐기, 벤조이미다졸일기, 벤조퓨라닐기, 벤조티오펜일기, 이소벤조티아졸일기, 벤조옥사졸일기, 이소벤조옥사졸일기, 트리아졸일기, 테트라졸일기, 옥사디아졸일기, 트리아지닐기, 디벤조퓨라닐기, 디벤조티오펜일기, 디벤조실롤일기, 벤조카바졸일기, 디벤조카바졸일기, 이미다조피리디닐기, 이미다조피리미디닐기 및 -Si(Q₃₃)(Q₃₄)(Q₃₅) 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 아다만타닐기(adamantanyl), 노르보나닐기(norbornanyl), 노르보네닐기(norbornenyl), 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기, 페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 페난트레닐기, 안트라세닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기, 파이레닐기, 크라이세닐기, 피롤일기, 티오펜일기, 퓨라닐기, 이미다졸일기, 피라졸일기, 티아졸일기, 이소티아졸일기, 옥사졸일기, 이속사졸일기, 피리디닐기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 피리다지닐기, 이소인돌일기, 인돌일기, 인다졸일기, 푸리닐기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 벤조퀴놀리닐기, 퀴녹살리닐기, 퀴나졸리닐기, 시놀리닐기, 카바졸일기, 페난트롤리닐기, 벤조이미다졸일기, 벤조퓨라닐기, 벤조티오펜일기, 이소벤조티아졸일기, 벤조옥사졸일기, 이소벤조옥사졸일기, 트리아졸일기, 테트라졸일기, 옥사디아졸일기, 트리아지닐기, 디벤조퓨라닐기, 디벤조티오펜일기, 디벤조실롤일기, 벤조카바졸일기, 디벤조카바졸일기, 이미다조피리디닐기 및 이미다조피리미디닐기; 및
- [0090] -N(Q₁)(Q₂), -Si(Q₃)(Q₄)(Q₅), -B(Q₆)(Q₇) 및 -P(=O)(Q₈)(Q₉);
- [0091] 중에서 선택되고,
- [0092] Q₁ 내지 Q₉ 및 Q₃₃ 내지 Q₃₅는 서로 독립적으로,
- [0093] -CH₃, -CD₃, -CD₂H, -CDH₂, -CH₂CH₃, -CH₂CD₃, -CH₂CD₂H, -CH₂CDH₂, -CHDCH₃, -CHDCD₂H, -CHDCDH₂, -CHDCD₃, -CD₂CD₃, -CD₂CD₂H 및 -CD₂CDH₂;
- [0094] n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, sec-펜틸기, tert-펜틸기, 페닐기 및 나프틸기; 및
- [0095] 중수소, C₁-C₁₀알킬기 및 페닐기 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, sec-펜틸기, tert-펜틸기, 페닐기 및 나프틸기;
- [0096] 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0097] 상기 화학식 2 중 b1은 *(L₁)_{a1}-R₁의 개수를 나타낸 것으로서, b1이 2 이상일 경우 2 이상의 *(L₁)_{a1}-R₁는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0098] 예를 들어, 상기 b1은 1, 2, 3 또는 4일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0099] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 형광 화합물은 하기 화합물 1 내지 8 중 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



[0100]

[0101]

[0102]

[0103]

상술한 바와 같은 형광 화합물은 상기 유기 발광 소자의 발광층에 포함될 수 있다.

상기 발광층에 포함된 형광 화합물은, 예를 들면, 도 1 또는 2의 발광 메커니즘에 따라 형광을 방출할 수 있다.

따라서, 일 구현예에 따르면, 상기 발광층으로부터 방출되는 광의 전체 발광 성분 중, 상기 형광 화합물의 $^3n-\pi$ * 여기 상태에서 리버스 인터시스템 크로싱을 통하여 상기 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로 이동한 엑시톤이 상기 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태에서 바닥 상태로 발광 천이됨으로써 방출한 형광 발광 성분(fluorescent emission portion)의 비율은 90% 이상, 예를 들면, 92% 이상, 또 다른 예로서, 95% 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 즉, 상기 발광층으로부터 방출된 전체 발광 성분 중 90% 이상은 rISC를 통하여 상기 형광 화합물로부터 방출된 형광 발광 성분일 수 있다.

[0104]

상기 발광층은 상기 형광 화합물로 이루어질 수 있다(consist of).

[0105]

또는, 상기 발광층은 상술한 바와 같은 형광 화합물 외에, 임의의 호스트를 더 포함할 수 있다. 상기 호스트는 1종의 화합물이거나, 서로 상이한 2종 이상의 화합물의 혼합물일 수 있다. 상기 발광층이 호스트를 더 포함할 경우, 상기 발광층 중 상기 형광 화합물은 형광 에미터의 역할을 하고, 상기 형광 화합물의 함량은 상기 호스트의 함량보다 작을 수 있다.

[0106]

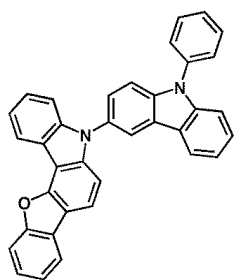
예를 들어, 상기 호스트는, 플루오렌-함유 화합물, 카바졸-함유 화합물, 디벤조퓨란-함유 화합물, 디벤조티오펜-함유 화합물, 인데노카바졸-함유 화합물, 인돌로카바졸-함유 화합물, 벤조퓨로카바졸-함유 화합물, 벤조티에노카바졸-함유 화합물, 아크리딘-함유 화합물, 디하이드로아크리딘-함유 화합물, 트라이인돌로벤젠-함유 화합물, 피리딘-함유 화합물, 피리미딘-함유 화합물, 트리아진-함유 화합물, 실리콘-함유 화합물, 시아노기-함유 화합물, 포스핀 옥사이드-함유 화합물, 설폭사이드-함유 화합물 및 설포닐-함유 화합물 중에서 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함할 수 있다.

[0107]

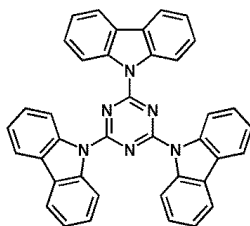
예를 들어, 상기 호스트는, 적어도 하나의 카바졸 고리 및 적어도 하나의 시아노기를 포함한 화합물 또는 포스핀 옥사이드-함유 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0108]

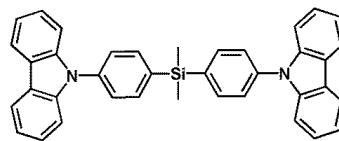
상기 호스트는, 예를 들어, CBP, mCBP(하기 화합물 H7) 및 하기 화합물 H1 내지 H24 중에서 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



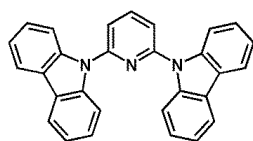
H1



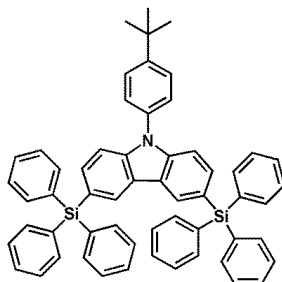
H2



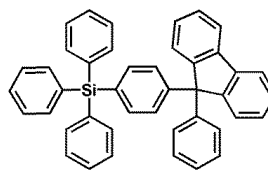
H3



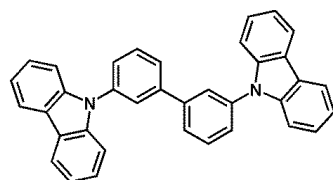
H4



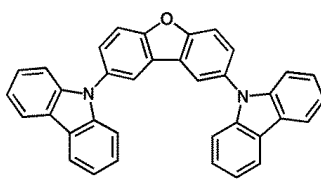
H5



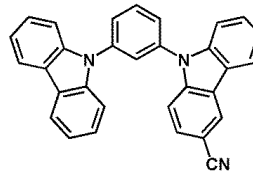
H6



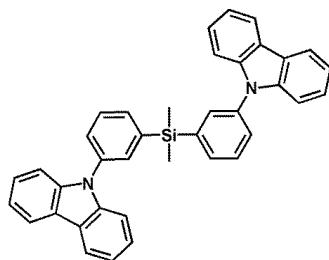
H7



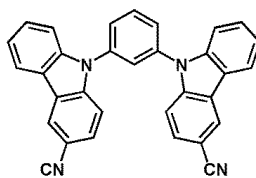
H8



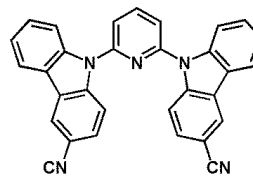
H9



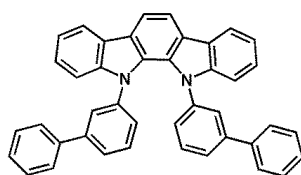
H10



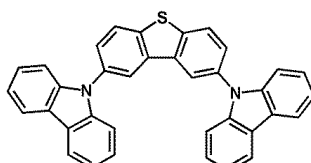
H11



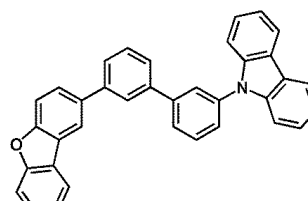
H12



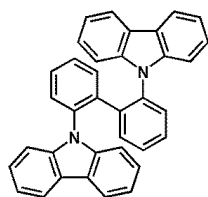
H13



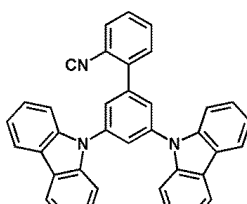
H14



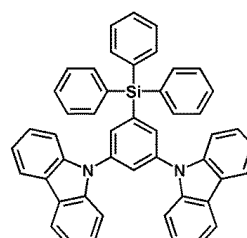
H15



H16



H17

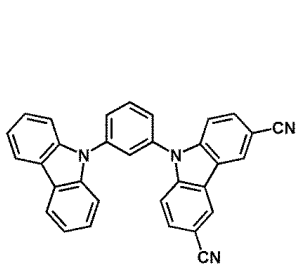


H18

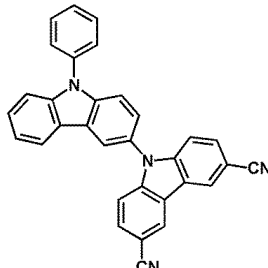
[0109]

[0110]

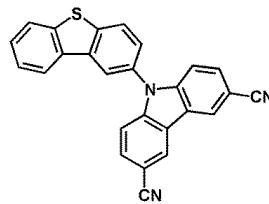
[0111]



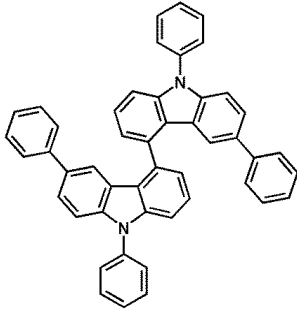
H19



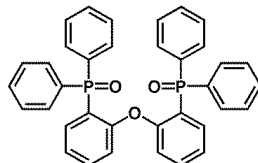
H20



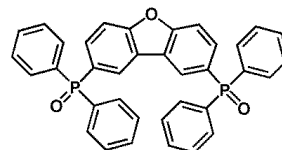
H21



H22



H23



H24

[0112]

[0113]

상기 유기 발광 소자는, 상기 제1전극과 상기 발광층 사이에 배치된 정공 수송 영역 및 상기 발광층과 상기 제2전극 사이에 배치된 전자 수송 영역을 포함하고, 상기 정공 수송 영역은 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 저지층, 버퍼층 또는 이의 임의의 조합을 포함하고, 상기 전자 수송 영역은 정공 저지층, 전자 수송층, 전자 주입층, 또는 이의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0114]

도 3은 본 발명의 일 구현예를 따르는 유기 발광 소자(10)의 단면도를 개략적으로 도시한 것이다. 이하, 도 3을 참조하여 본 발명의 일 구현예를 따르는 유기 발광 소자의 구조 및 제조 방법을 보다 상세히 설명하면 다음과 같다. 유기 발광 소자(10)는 제1전극(11), 유기층(15) 및 제2전극(19)이 차례로 적층된 구조를 갖는다.

[0115]

상기 제1전극(11) 하부 또는 제2전극(19) 상부에는 기판이 추가로 배치될 수 있다. 상기 기판으로는, 통상적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용할 수 있는데, 기계적 강도, 열안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판을 사용할 수 있다.

[0116]

상기 제1전극(11)은 예를 들면, 기판 상부에, 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등을 이용하여 제공함으로써 형성될 수 있다. 상기 제1전극(11)은 애노드일 수 있다. 상기 제1전극용 물질은 정공 주입이 용이하도록 높은 일함수를 갖는 물질 중에서 선택될 수 있다. 상기 제1전극(11)은 반사형 전극, 반투과형 전극 또는 투과형 전극일 수 있다. 제1전극용 물질로는 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 이용할 수 있다. 또는, 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등과 같은 금속을 이용할 수 있다.

[0117]

상기 제1전극(11)은 단일층 또는 2 이상의 층을 포함한 다층 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 제1전극(11)은 ITO/Ag/ITO의 3층 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0118]

상기 제1전극(11) 상부로는 유기층(15)이 배치되어 있다.

[0119]

상기 유기층(15)은 정공 수송 영역(hole transport region), 발광층(emission layer) 및 전자 수송 영역(electron transport region)을 포함할 수 있다.

[0120]

상기 정공 수송 영역은 제1전극(11)과 발광층 사이에 배치될 수 있다.

[0121]

상기 정공 수송 영역은 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 저지층, 버퍼층 또는 이의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0122]

상기 정공 수송 영역은 정공 주입층만을 포함하거나, 정공 수송층만을 포함할 수 있다. 또는, 상기 정공 수송 영역은, 제1전극(11)로부터 차례로 적층된, 정공 주입층/정공 수송층 또는 정공 주입층/정공 수송층/전자 저지층의 구조를 가질 수 있다.

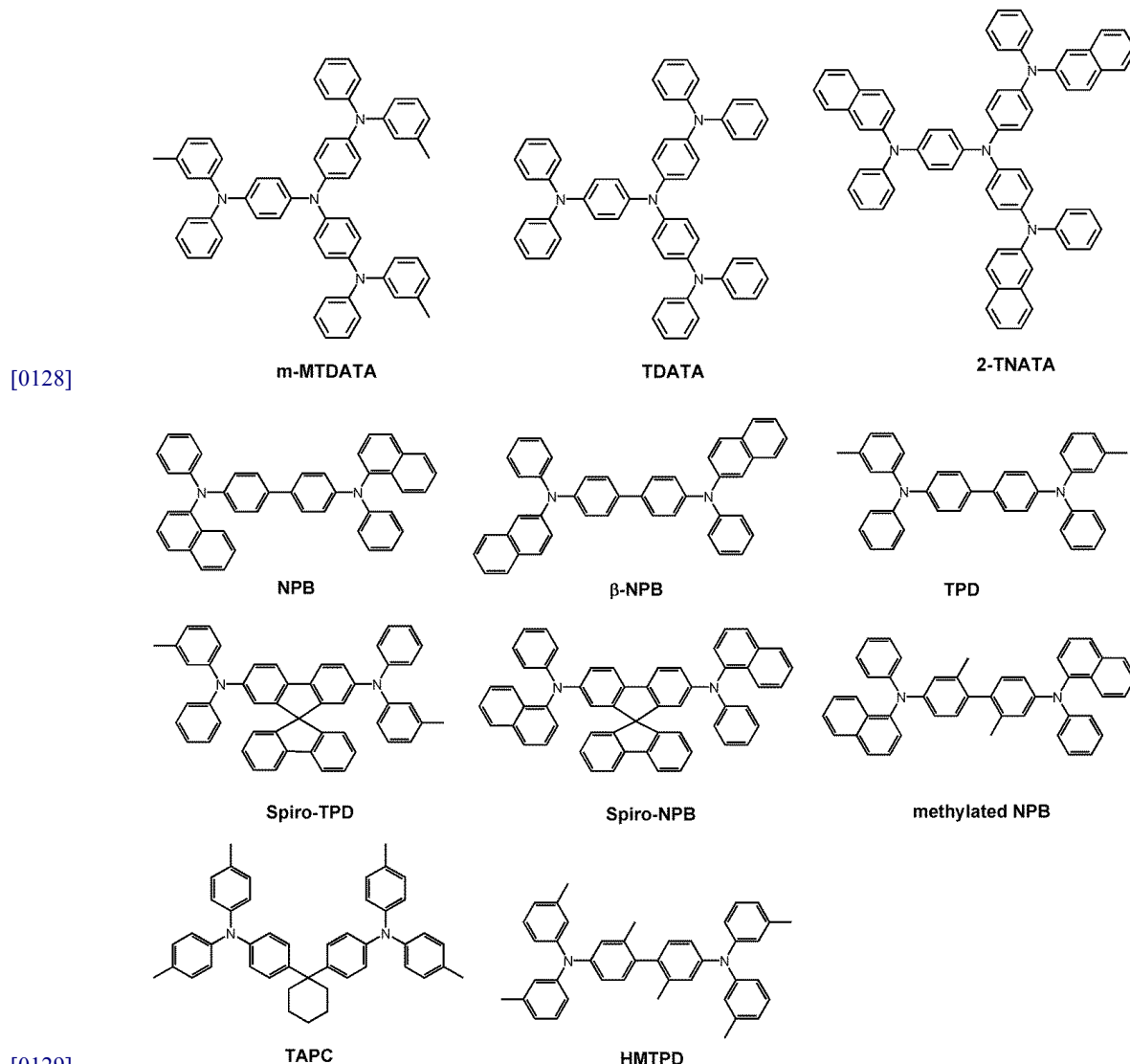
[0123] 정공 수송 영역이 정공 주입층을 포함할 경우, 정공 주입층(HIL)은 상기 제1전극(11) 상부에 진공증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다.

[0124] 진공 증착법에 의하여 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공 주입층 재료로 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공 주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 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 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0125] 스핀 코팅법에 의하여 정공 주입층을 형성하는 경우, 코팅 조건은 정공 주입층 재료로 사용하는 화합물, 목적하는 정공 주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 약 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80℃ 내지 200℃의 온도 범위에서 선택될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

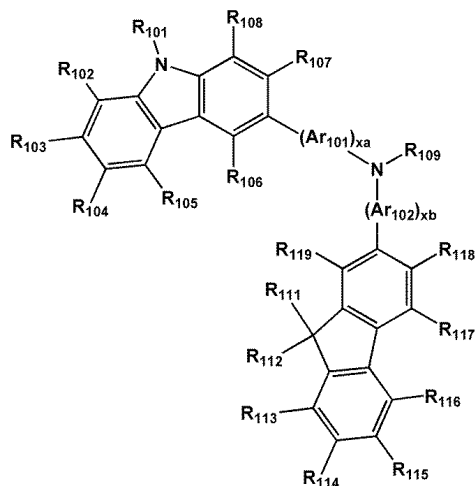
[0126] 상기 정공 수송층 및 전자 저지층 형성 조건은 정공 주입층 형성 조건을 참조한다.

[0127] 상기 정공 수송 영역은, 예를 들면, m-MTDATA, TDATA, 2-TNATA, NPB, β-NPB, TPD, Spiro-TPD, Spiro-NPB, methylated-NPB, TAPC, HMTDP, TCTA(4,4',4"-트리스(N-카바졸일)트리페닐아민(4,4',4"-tris(N-carbazolyl)triphenylamine)), PANI/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠술포산), PEDOT/PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), PANI/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid:폴리아닐린/캄페르술포산), PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트)), 하기 화학식 201로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 202로 표시되는 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다:



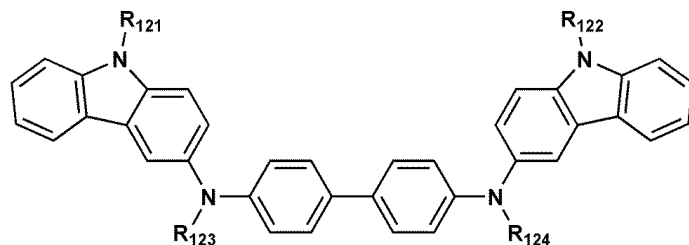
[0129]

[0130] <화학식 201>



[0131]

[0132] <화학식 202>



[0133]

[0134] 상기 화학식 201 중, Ar₁₀₁ 및 Ar₁₀₂는 서로 독립적으로,

[0135] 페닐렌기, 펜타레닐렌기, 인데닐렌기, 나프틸렌기, 아줄레닐렌기, 헵탈레닐렌기, 아세나프틸렌기, 플루오레닐렌기, 페나레닐렌기, 페난트레닐렌기, 안트라세닐렌기, 플루오란테닐렌기, 트리페닐레닐렌기, 파이레닐렌기, 크라이세닐레닐렌기, 나프타세닐렌기, 피세닐렌기, 페틸레닐렌기 및 펜타세닐렌기; 및

[0136] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C₁-C₆₀알킬기, C₂-C₆₀알케닐기, C₂-C₆₀알키닐기, C₁-C₆₀알콕시기, C₃-C₁₀시클로알킬기, C₃-C₁₀시클로알케닐기, C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기, C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기, C₆-C₆₀아릴기, C₆-C₆₀아릴옥시기, C₆-C₆₀아릴티오기, C₁-C₆₀헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, 페닐렌기, 펜타레닐렌기, 인데닐렌기, 나프틸렌기, 아줄레닐렌기, 헵탈레닐렌기, 아세나프틸렌기, 플루오레닐렌기, 페나레닐렌기, 페난트레닐렌기, 안트라세닐렌기, 플루오란테닐렌기, 트리페닐레닐렌기, 파이레닐렌기, 크라이세닐레닐렌기, 나프타세닐렌기, 피세닐렌기, 페틸레닐렌기 및 펜타세닐렌기;

[0137] 중에서 선택될 수 있다.

[0138] 상기 화학식 201 중, 상기 xa 및 xb는 서로 독립적으로 0 내지 5의 정수, 또는 0, 1 또는 2일 수 있다. 예를 들어, 상기 xa는 1이고, xb는 0일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0139] 상기 화학식 201 및 202 중, 상기 R₁₀₁ 내지 R₁₀₈, R₁₁₁ 내지 R₁₁₉ 및 R₁₂₁ 내지 R₁₂₄는 서로 독립적으로,

[0140] 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C₁-C₁₀알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 등) 및 C₁-C₁₀알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기, 부톡시기, 펜톡시기 등);

[0141] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염 및 인산기 또는 이의 염, 중 하나 이상으로 치환된, C₁-

C₁₀알킬기 및 C₁-C₁₀알콕시기;

[0142] 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 플루오레닐기 및 파이레닐기; 및

[0143] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C₁-C₁₀알킬기 및 C₁-C₁₀알콕시기 중 하나 이상으로 치환된, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 플루오레닐기 및 파이레닐기;

[0144] 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0145] 상기 화학식 201 중, R₁₀₉는,

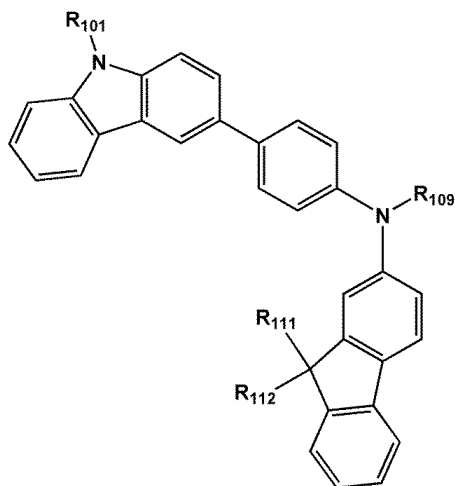
[0146] 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 및 피리디닐기; 및

[0147] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C₁-C₂₀알킬기, C₁-C₂₀알콕시기, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 및 피리디닐기 중 하나 이상으로 치환된, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 및 피리디닐기;

[0148] 중에서 선택될 수 있다.

[0149] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 201로 표시되는 화합물은 하기 화학식 201A로 표시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

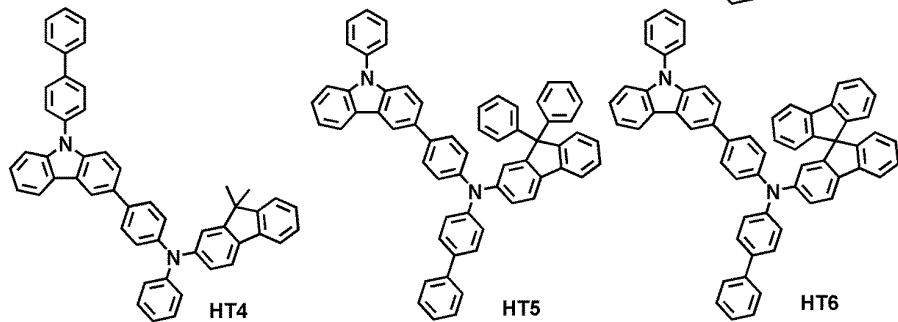
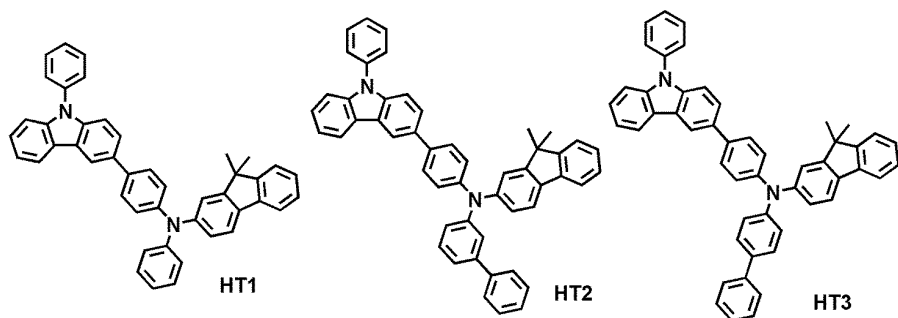
[0150] <화학식 201A>



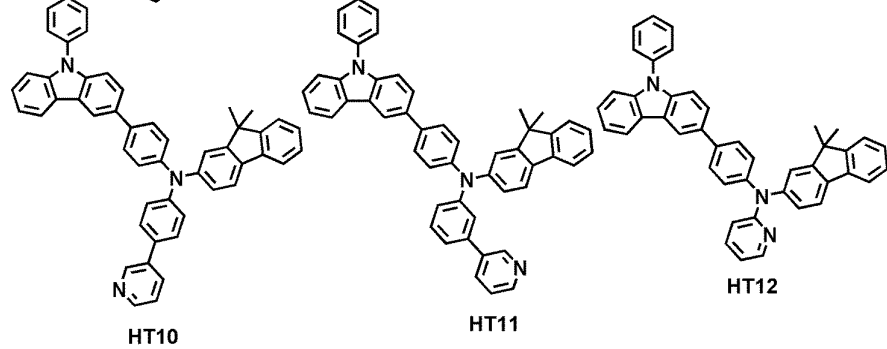
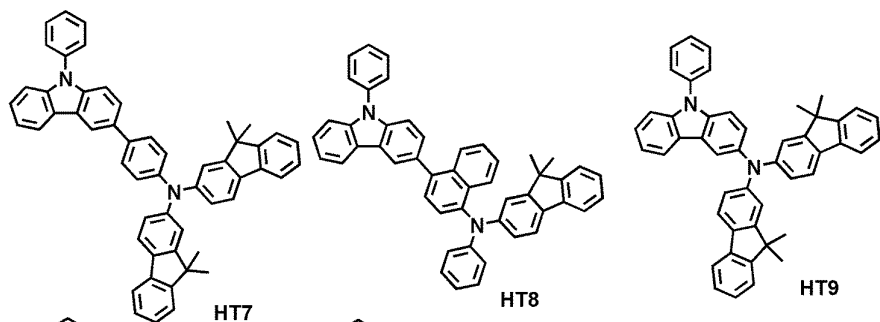
[0151]

[0152] 상기 화학식 201A 중, R₁₀₁, R₁₁₁, R₁₁₂ 및 R₁₀₉에 대한 상세한 설명은 상술한 바를 참조한다.

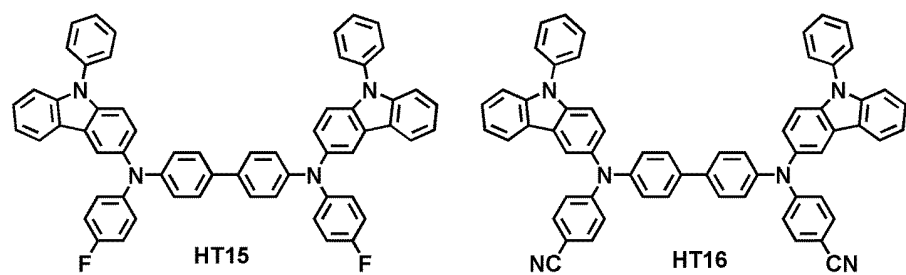
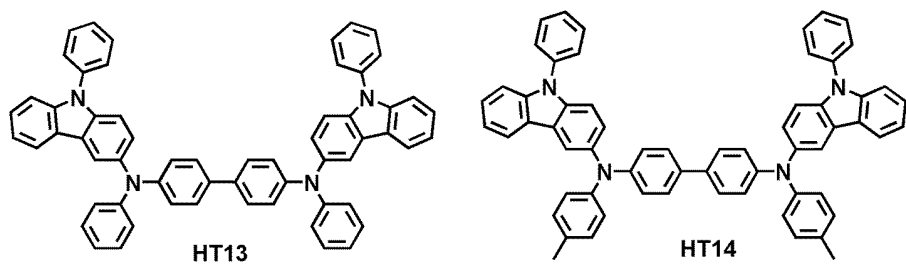
[0153] 예를 들어, 상기 화학식 201로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 202로 표시되는 화합물은 하기 화합물 HT1 내지 HT20을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



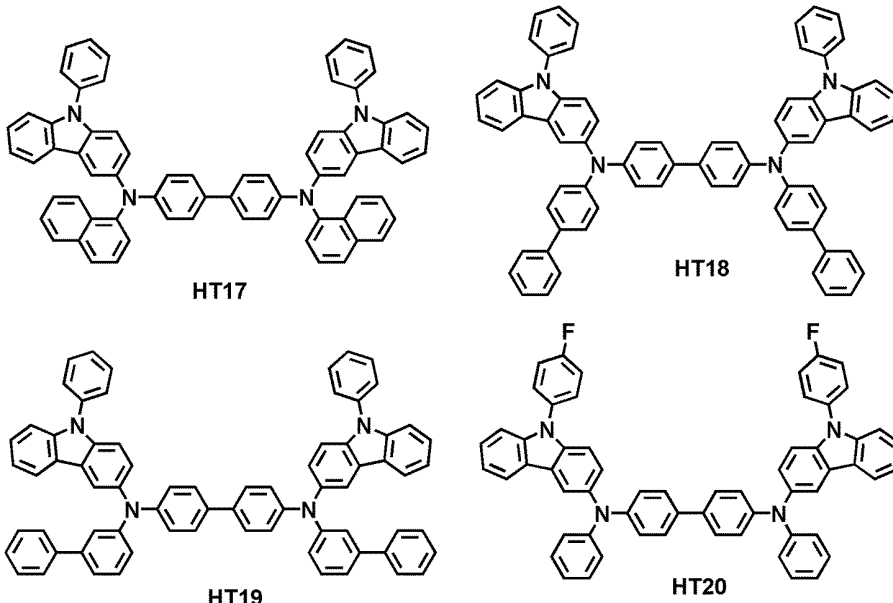
[0154]



[0155]



[0156]



[0157]

[0158]

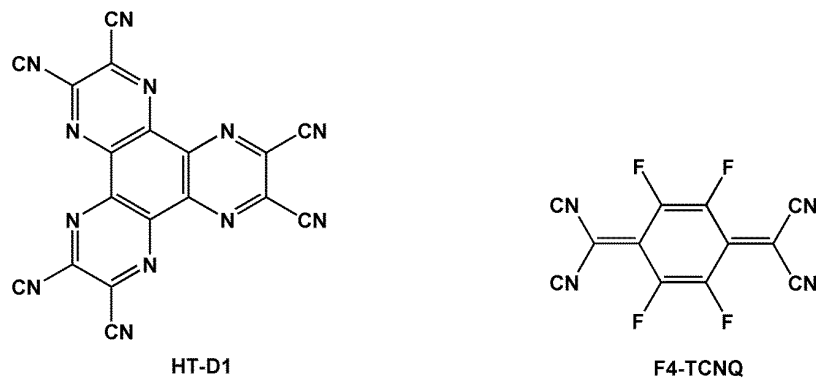
상기 정공 수송 영역의 두께는 약 100Å 내지 약 10000Å, 예를 들면, 약 100Å 내지 약 3000Å일 수 있다. 상기 정공 수송 영역이 정공 주입층 및 정공 수송층 중 적어도 하나를 포함한다면, 상기 정공 주입층의 두께는 약 100Å 내지 약 10000Å, 예를 들면, 약 100Å 내지 약 2000Å이고, 상기 정공 수송층의 두께는 약 50Å 내지 약 2000Å, 예를 들면 약 100Å 내지 약 1500Å일 수 있다. 상기 정공 수송 영역, 정공 주입층 및 정공 수송층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 만족스러운 정도의 정공 수송 특성을 얻을 수 있다.

[0159]

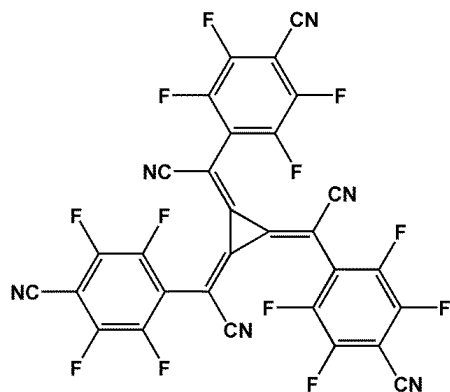
상기 정공 수송 영역은 상술한 바와 같은 물질 외에, 도전성 향상을 위하여 전하-생성 물질을 더 포함할 수 있다. 상기 전하-생성 물질은 상기 정공 수송 영역 내에 균일하게 또는 불균일하게 분산되어 있을 수 있다.

[0160]

상기 전하-생성 물질은 예를 들면, p-도펀트일 수 있다. 상기 p-도펀트는 퀴논 유도체, 금속 산화물 및 시아노기-함유 화합물 중 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 p-도펀트의 비제한적인 예로는, 테트라시아노퀴논다이메테인(TCNQ) 및 2,3,5,6-테트라플루오로-테트라시아노-1,4-벤조퀴논다이메테인(F4-TCNQ) 등과 같은 퀴논 유도체; 텅스텐 산화물 및 몰리브덴 산화물 등과 같은 금속 산화물; 및 하기 화합물 HT-D1, HT-D2 등과 같은 시아노기-함유 화합물 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0161]



HT-D2

[0162]

[0163]

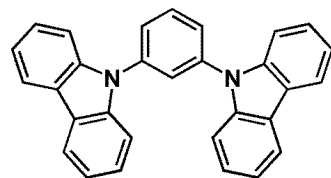
[0164]

[0165]

상기 정공 수송 영역은, 버퍼층을 더 포함할 수 있다.

상기 버퍼층은 발광층에서 방출되는 광의 파장에 따른 광학적 공진 거리를 보상하여 효율을 증가시키는 역할을 할 수 있다.

상기 정공 수송 영역은, 전자 저지층을 더 포함할 수 있다. 상기 전자 저지층은 공지의 물질, 예를 들면, mCP를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



mCP

[0166]

[0167]

[0168]

[0169]

[0170]

[0171]

[0172]

[0173]

[0174]

[0175]

또는, 상기 전자 저지층 재료로서, 상기 발광층에 포함된 호스트 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 정공 수송 영역 상부에 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공 증착법 및 스핀 코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착 조건 및 코팅 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택될 수 있다.

상기 유기 발광 소자가 풀 컬러 유기 발광 소자일 경우, 발광층은 적색 발광층, 녹색 발광층 및 청색 발광층으로 패턴링될 수 있다. 또는, 상기 발광층은 적색 발광층, 녹색 발광층 및/또는 청색 발광층이 적층된 구조를 가짐으로써, 백색광을 방출할 수 있는 등 다양한 변형예가 가능하다.

상기 발광층은 본 명세서에 기재된 바와 같은 조건을 만족하는 형광 화합물을 포함할 수 있다. 상기 발광층은 상기 형광 화합물로 이루어지거나(consist of), 또는 상기 형광 화합물 외에, 임의의 호스트를 더 포함할 수 있다. 상기 호스트에 대한 설명은 본 명세서에 기재된 바를 참조한다.

상기 발광층의 두께는 약 100Å 내지 약 1000Å, 예를 들면 약 200Å 내지 약 600Å일 수 있다. 상기 발광층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 우수한 발광 특성을 나타낼 수 있다.

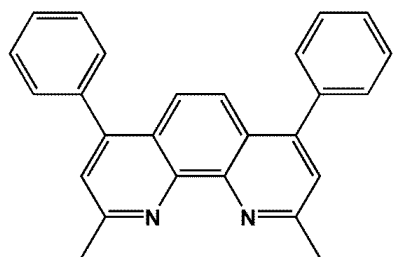
다음으로 발광층 상부에 전자 수송 영역이 배치된다.

전자 수송 영역은 정공 저지층, 전자 수송층, 전자 주입층 또는 이의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

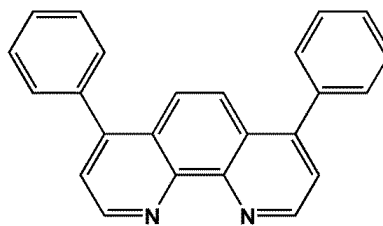
예를 들어, 전자 수송 영역은 정공 저지층/전자 수송층/전자 주입층 또는 전자 수송층/전자 주입층의 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 전자 수송층은 단일층 또는 2 이상의 서로 다른 물질을 포함한 다층 구조를 가질 수 있다.

상기 전자 수송 영역의 정공 저지층, 전자 수송층 및 전자 주입층의 형성 조건은 정공 주입층의 형성 조건을 참조한다.

[0176] 상기 전자 수송 영역이 정공 저지층을 포함할 경우, 상기 정공 저지층은 예를 들면, 하기 BCP 및 Bphen 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



BCP



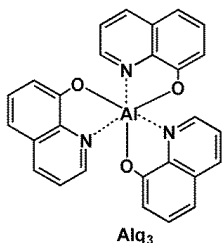
Bphen

[0177]

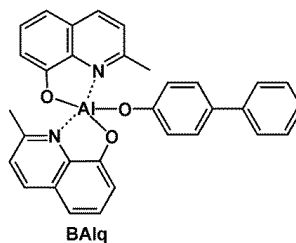
[0178] 또는, 상기 정공 저지층 재료로서, 상기 발광층에서 사용된 호스트와 동일한 화합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0179] 상기 정공 저지층의 두께는 약 20Å 내지 약 1000Å, 예를 들면 약 30Å 내지 약 300Å일 수 있다. 상기 정공 저지층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 우수한 정공 저지 특성을 얻을 수 있다.

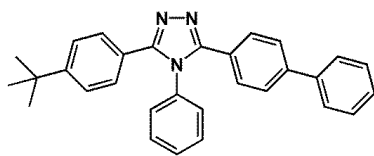
[0180] 상기 전자 수송층은 상기 BCP, Bphen 및 하기 Alq₃, BAlq, TAZ 및 NTAZ 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.



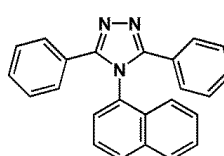
Alq₃



BAlq



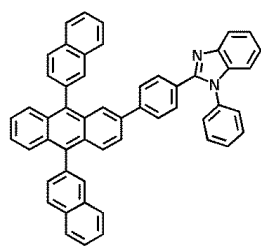
TAZ



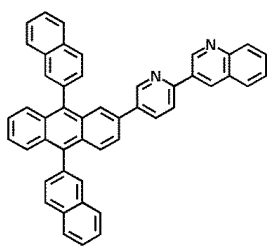
NTAZ

[0181]

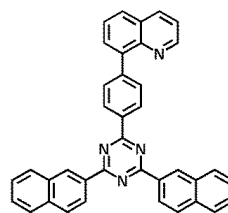
[0182] 또는, 상기 전자 수송층은 하기 화합물 ET1 내지 ET25 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



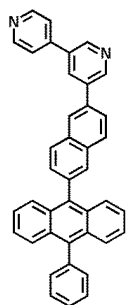
ET1



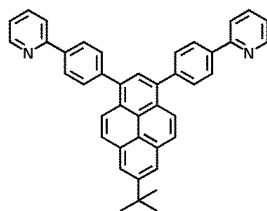
ET2



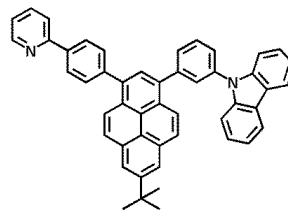
ET3



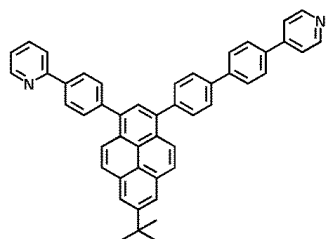
ET4



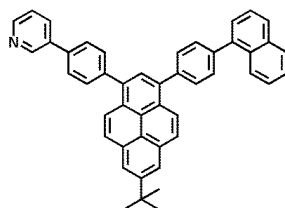
ET5



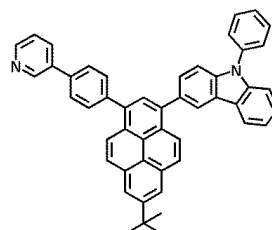
ET6



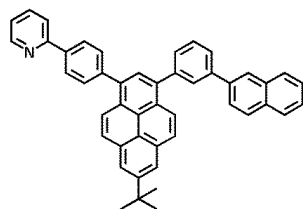
ET7



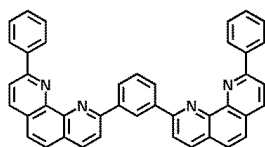
ET8



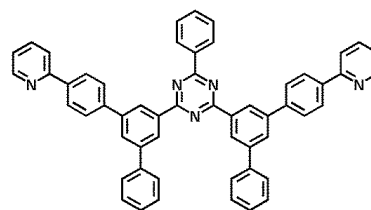
ET9



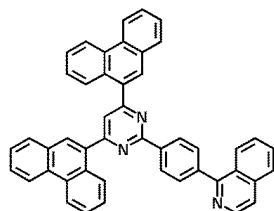
ET10



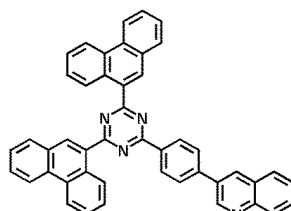
ET11



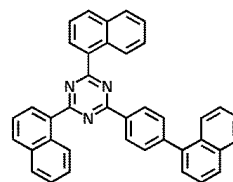
ET12



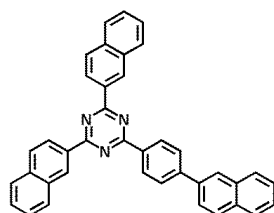
ET13



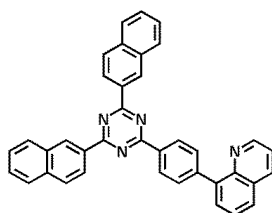
ET14



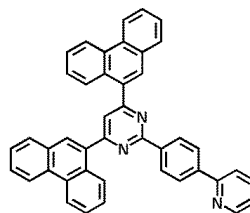
ET15



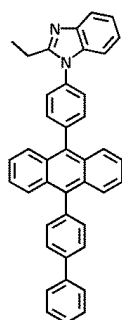
ET16



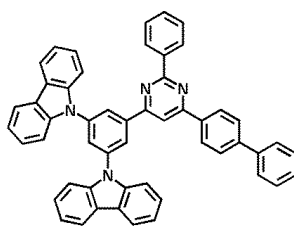
ET17



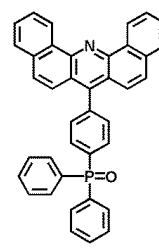
ET18



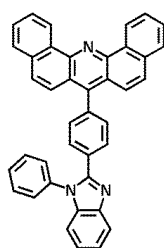
ET19



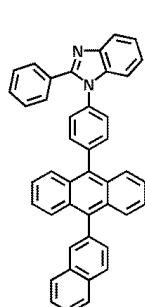
ET20



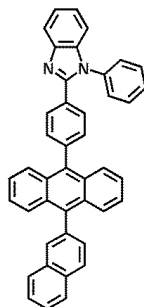
ET21



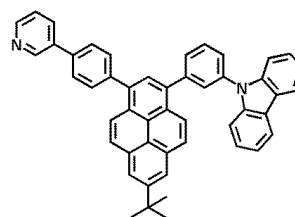
ET22



ET23



ET24



ET25

[0186]

[0187]

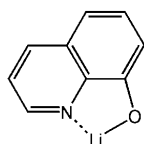
상기 전자 수송층의 두께는 약 100Å 내지 약 1000Å, 예를 들면 약 150Å 내지 약 500Å일 수 있다. 상기 전자 수송층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 만족스러운 정도의 전자 수송 특성을 얻을 수 있다.

[0188]

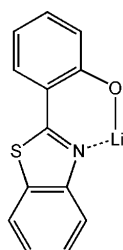
상기 전자 수송층은 상술한 바와 같은 물질 외에, 금속-함유 물질을 더 포함할 수 있다.

[0189]

상기 금속-함유 물질은 Li 착체를 포함할 수 있다. 상기 Li 착체는, 예를 들면, 하기 화합물 ET-D1(LiQ) 또는 ET-D2를 포함할 수 있다.



ET-D1



ET-D2

[0190]

[0191]

또한 전자 수송 영역은, 제2전극(19)으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 전자 주입층(EIL)을 포함할 수 있다.

[0192]

상기 전자 주입층은, LiF, NaCl, CsF, Li₂O 및 BaO 중에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0193]

상기 전자 주입층의 두께는 약 1Å 내지 약 100Å, 예를 들면, 약 3Å 내지 약 90Å일 수 있다. 상기 전자 주입층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 만족스러운 정도의 전자 주입 특성을 얻을 수 있다.

[0194]

상기 유기층(15) 상부로는 제2전극(19)이 구비되어 있다. 상기 제2전극(19)은 캐소드일 수 있다. 상기 제2전극(19)용 물질로는 상대적으로 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 조합을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 제2전극(19) 형성용 물질로 사용할 수 있다. 또는, 전면 발광 소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 이용하여 투과형 제2전극(19)을 형성할 수 있는 등, 다양한 변형이 가능하다.

[0195]

이상, 상기 유기 발광 소자를 도 3을 참조하여 설명하였으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0196] 한편, 다른 측면에 따르면,
- [0197] $^3n-\pi^*$ 여기 상태에서부터 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로의 전이($^3n-\pi^* \rightarrow ^1\pi-\pi^*$ transition)를 갖고,
- [0198] $^1n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨(an energy level in a $^1n-\pi^*$ excited state)(eV)이 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨(an energy level in a $^1\pi-\pi^*$ excited state)(eV)보다 크고,
- [0199] $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 엑시톤이 바닥 상태(ground state)로 발광 천이(radiative transition)됨으로써 형광을 방출하고,
- [0200] 상기 " $^3n-\pi^*$ " 중 " 3 "은 삼중항 상태를 표시한 것이고, 상기 " $^1n-\pi^*$ " 및 " $^1\pi-\pi^*$ " 중 " 1 "은 일중항 상태를 표시한 것이고,
- [0201] 상기 $^1n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨, $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨 및 $^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨은 각각, CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) 수준에서 구조 최적화한 TD-DFT(time dependent-density functional theory)를 이용(예를 들면, Gaussian 09 프로그램을 이용함)하여 평가된 것이고,
- [0202] 하기 화학식 1'으로 표시된 쿠마린계 유도체 화합물은 제외된, 형광 화합물이 제공된다:
- [0203] <화학식 1'>
-
- [0204]
- [0205] 상기 화학식 1' 중 R은 상기 화학식 1'의 쿠마린 고리의 6-위치 또는 7-위치에 위치한 C_6-C_{50} 아틸기이다. 상기 "6-위치" 및 "7-위치"는 상기 화학식 1' 중 " 6 " 및 " 7 "로 각각 구분되어 있다.
- [0206] 상기 형광 화합물에서 상술한 바와 같은 화학식 1'으로 표시된 쿠마린계 유도체 화합물이 제외된다(exclude)는 점을 제외하고는, 상기 형광 화합물에 대한 설명은 본 명세서 중 상기 유기 발광 소자에 포함된 형광 화합물에 대한 설명을 참조한다. 즉, 상기 형광 화합물은 상기 화학식 1'으로 표시된 쿠마린계 유도체 화합물이 아니다.
- [0207] 본 명세서 중 C_1-C_{60} 알킬기는 탄소수 1 내지 60의 선형 또는 분지형 포화 지방족 탄화수소 1가(monovalent) 그룹을 의미하며, 구체적인 예에는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, iso-아틸기, 헥실기 등이 포함된다. 본 명세서 중 C_1-C_{60} 알킬렌기는 상기 C_1-C_{60} 알킬기와 동일한 구조를 갖는 2가(divalent) 그룹을 의미한다.
- [0208] 본 명세서 중 C_1-C_{60} 알콕시기는 $-OA_{101}$ (여기서, A_{101} 은 상기 C_1-C_{60} 알킬기임)의 화학식을 갖는 1가 그룹을 의미하며, 이의 구체적인 예에는, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로필옥시기 등이 포함된다.
- [0209] 본 명세서 중 C_2-C_{60} 알케닐기는 상기 C_2-C_{60} 알킬기의 중간 또는 말단에 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함한 구조를 가지며, 이의 구체적인 예에는, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기 등이 포함된다. 본 명세서 중 C_2-C_{60} 알케닐렌기는 상기 C_2-C_{60} 알케닐기와 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.
- [0210] 본 명세서 중 C_2-C_{60} 알키닐기는 상기 C_2-C_{60} 알킬기의 중간 또는 말단에 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 포함한 구조를 가지며, 이의 구체적인 예에는, 에티닐기(ethynyl), 프로피닐기(propynyl), 등이 포함된다. 본 명세서 중 C_2-C_{60} 알키닐렌기는 상기 C_2-C_{60} 알키닐기와 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.
- [0211] 본 명세서 중 C_3-C_{10} 시클로알킬기는 탄소수 3 내지 10의 1가 포화 탄화수소 모노시클릭 그룹을 의미하며, 이의 구체적인 예에는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 등을 포함한다. 본 명세서 중 C_3-C_{10} 시클로알킬렌기는 상기 C_3-C_{10} 시클로알킬기와 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.
- [0212] 본 명세서 중 C_1-C_{10} 헤테로시클로알킬기는 N, O, P, Si 및 S 중에서 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 고리-

형성 원자로서 포함한 탄소수 1 내지 10의 1가 모노시클릭 그룹을 의미하며, 이의 구체예는 테트라히드로퓨라닐기(tetrahydrofuranlyl), 테트라히드로티오펜일기 등을 포함한다. 본 명세서 중 C₁-C₁₀헤테로시클로알킬렌기는 상기 C₁-C₁₀헤테로시클로알킬기와 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.

[0213] 본 명세서 중 C₃-C₁₀시클로알케닐기는 탄소수 3 내지 10의 1가 모노시클릭 그룹으로서, 고리 내에 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 가지나, 방향족성(aromaticity)을 갖지 않는 그룹을 의미하며, 이의 구체예는 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기 등을 포함한다. 본 명세서 중 C₃-C₁₀시클로알케닐렌기는 상기 C₃-C₁₀시클로알케닐기와 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.

[0214] 본 명세서 중 C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기는 N, O, P, Si 및 S 중에서 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 고리-형성 원자로서 포함한 탄소수 1 내지 10의 1가 모노시클릭 그룹으로서, 고리 내에 적어도 하나의 이중 결합을 갖는다. 상기 C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기의 구체예는, 2,3-디히드로퓨라닐기, 2,3-디히드로티오펜일기 등을 포함한다. 본 명세서 중 C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐렌기는 상기 C₁-C₁₀헤테로시클로알케닐기와 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.

[0215] 본 명세서 중 C₆-C₆₀아릴기는 탄소 원자수 6 내지 60개의 카보사이클릭 방향족 시스템을 갖는 1가(monovalent) 그룹을 의미하며, C₆-C₆₀아릴렌기는 탄소 원자수 6 내지 60개의 카보사이클릭 방향족 시스템을 갖는 2가(divalent) 그룹을 의미한다. 상기 C₆-C₆₀아릴기의 구체예는, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 파이레닐기, 크라이세닐기 등을 포함한다. 상기 C₆-C₆₀아릴기 및 C₆-C₆₀아릴렌기가 2 이상의 고리를 포함할 경우, 2 이상의 고리들은 서로 융합될 수 있다.

[0216] 본 명세서 중 C₁-C₆₀헤테로아릴기는 N, O, P, Si 및 S 중에서 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 고리-형성 원자로서 포함하고 탄소수 1 내지 60개의 방향족 시스템을 갖는 1가 그룹을 의미하고, C₁-C₆₀헤테로아릴렌기는 N, O, P, Si 및 S 중에서 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 고리-형성 원자로서 포함하고 탄소수 1 내지 60개의 카보사이클릭 방향족 시스템을 갖는 2가 그룹을 의미한다. 상기 C₁-C₆₀헤테로아릴기의 구체예는, 피리디닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 피리다지닐기, 트리아지닐기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기 등을 포함한다. 상기 C₁-C₆₀헤테로아릴기 및 C₁-C₆₀헤테로아릴렌기가 2 이상의 고리를 포함할 경우, 2 이상의 고리들은 서로 융합될 수 있다.

[0217] 본 명세서 중 "카보닐 그룹"은 *-C(=O)-* (여기서, * 및 *'은 각각 이웃한 원자와의 결합 사이트임)로 표시된 2가 그룹을 의미한다.

[0218] 본 명세서 중 C₆-C₆₀아릴옥시기는 -OA₁₀₂(여기서, A₁₀₂는 상기 C₆-C₆₀아릴기임)를 가리키고, 상기 C₆-C₆₀아릴티오기(arylthio)는 -SA₁₀₃(여기서, A₁₀₃은 상기 C₆-C₆₀아릴기임)를 가리킨다.

[0219] 본 명세서 중 1가 비-방향족 축합다환 그룹(non-aromatic condensed polycyclic group)은 2 이상의 고리가 서로 축합되어 있고, 고리 형성 원자로서 탄소만을 포함하고, 분자 전체가 비-방향족성(non-aromaticity)을 갖는 1가 그룹(예를 들면, 8 내지 60의 탄소수를 가짐)을 의미한다. 상기 1가 비-방향족 축합다환 그룹의 구체예는 플루오레닐기 등을 포함한다. 본 명세서 중 2가 비-방향족 축합다환 그룹은 상기 1가 비-방향족 축합다환 그룹과 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.

[0220] 본 명세서 중 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹(non-aromatic condensed heteropolycyclic group)은 2 이상의 고리가 서로 축합되어 있고, 고리 형성 원자로서 탄소 외에 N, O, P, Si 및 S 중에서 선택된 헤테로 원자를 포함하고, 분자 전체가 비-방향족성(non-aromaticity)을 갖는 1가 그룹(예를 들면, 1 내지 60의 탄소수를 가짐)을 의미한다. 상기 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹은, 카바졸일기 등을 포함한다. 본 명세서 중 2가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹은 상기 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹과 동일한 구조를 갖는 2가 그룹을 의미한다.

[0221] 본 명세서 중 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹은 고리 형성 원자로서 5 내지 60개의 탄소만을 갖는 포화 또는 불포화 시클릭 그룹을 가리킨다. 상기 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹은 모노시클릭 그룹 또는 폴리시클릭 그룹일 수 있다.

- [0222] 본 명세서 중 C_1 - C_{60} 헤테로시클릭 그룹은 고리 형성 원자로서 1 내지 60개의 탄소 외에, N, O, P, Si 및 S 중에서 선택된 헤테로 원자를 적어도 하나 갖는 포화 또는 불포화 시클릭 그룹을 가리킨다. 상기 C_1 - C_{60} 헤테로시클릭 그룹은 모노시클릭 그룹 또는 폴리시클릭 그룹일 수 있다.
- [0223] 본 명세서 중, 상기 치환된 C_1 - C_{60} 알킬렌기, 치환된 C_2 - C_{60} 알케닐렌기, 치환된 C_2 - C_{60} 알키닐렌기, 치환된 C_3 - C_{10} 시클로알킬렌기, 치환된 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알킬렌기, 치환된 C_3 - C_{10} 시클로알케닐렌기, 치환된 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐렌기, 치환된 C_6 - C_{60} 아릴렌기, 치환된 C_1 - C_{60} 헤테로아릴렌기, 치환된 2가 비-방향족 축합다환 그룹, 치환된 2가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, 치환된 C_1 - C_{60} 알킬기, 치환된 C_2 - C_{60} 알케닐기, 치환된 C_2 - C_{60} 알키닐기, 치환된 C_1 - C_{60} 알콕시기, 치환된 C_3 - C_{10} 시클로알킬기, 치환된 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알킬기, 치환된 C_3 - C_{10} 시클로알케닐기, 치환된 C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐기, 치환된 C_6 - C_{60} 아릴기, 치환된 C_6 - C_{60} 아릴옥시기, 치환된 C_6 - C_{60} 아릴티오기, 치환된 C_1 - C_{60} 헤테로아릴기, 치환된 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 치환된 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹의 치환기 중 적어도 하나는,
- [0224] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CD₃, -CD₂H, -CDH₂, -CF₃, -CF₂H, -CFH₂, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C_1 - C_{60} 알킬기, C_2 - C_{60} 알케닐기, C_2 - C_{60} 알키닐기 및 C_1 - C_{60} 알콕시기;
- [0225] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CD₃, -CD₂H, -CDH₂, -CF₃, -CF₂H, -CFH₂, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C_3 - C_{10} 시클로알킬기, C_1 - C_{10} 헤테로시클로알킬기, C_3 - C_{10} 시클로알케닐기, C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐기, C_6 - C_{60} 아릴기, C_6 - C_{60} 아릴옥시기, C_6 - C_{60} 아릴티오기, C_1 - C_{60} 헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹, 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, -N(Q₁₁)(Q₁₂), -Si(Q₁₃)(Q₁₄)(Q₁₅), -B(Q₁₆)(Q₁₇) 및 -P(=O)(Q₁₈)(Q₁₉) 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, C_1 - C_{60} 알킬기, C_2 - C_{60} 알케닐기, C_2 - C_{60} 알키닐기 및 C_1 - C_{60} 알콕시기;
- [0226] C_3 - C_{10} 시클로알킬기, C_1 - C_{10} 헤테로시클로알킬기, C_3 - C_{10} 시클로알케닐기, C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐기, C_6 - C_{60} 아릴기, C_6 - C_{60} 아릴옥시기, C_6 - C_{60} 아릴티오기, C_1 - C_{60} 헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹;
- [0227] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CD₃, -CD₂H, -CDH₂, -CF₃, -CF₂H, -CFH₂, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C_1 - C_{60} 알킬기, C_2 - C_{60} 알케닐기, C_2 - C_{60} 알키닐기, C_1 - C_{60} 알콕시기, C_3 - C_{10} 시클로알킬기, C_1 - C_{10} 헤테로시클로알킬기, C_3 - C_{10} 시클로알케닐기, C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐기, C_6 - C_{60} 아릴기, C_6 - C_{60} 아릴옥시기, C_6 - C_{60} 아릴티오기, C_1 - C_{60} 헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹, 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹, -N(Q₂₁)(Q₂₂), -Si(Q₂₃)(Q₂₄)(Q₂₅), -B(Q₂₆)(Q₂₇) 및 -P(=O)(Q₂₈)(Q₂₉) 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, C_3 - C_{10} 시클로알킬기, C_1 - C_{10} 헤테로시클로알킬기, C_3 - C_{10} 시클로알케닐기, C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐기, C_6 - C_{60} 아릴기, C_6 - C_{60} 아릴옥시기, C_6 - C_{60} 아릴티오기, C_1 - C_{60} 헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹; 및
- [0228] -N(Q₃₁)(Q₃₂), -Si(Q₃₃)(Q₃₄)(Q₃₅), -B(Q₃₆)(Q₃₇) 및 -P(=O)(Q₃₈)(Q₃₉);
- [0229] 중에서 선택되고,
- [0230] 상기 Q₁ 내지 Q₉, Q₁₁ 내지 Q₁₉, Q₂₁ 내지 Q₂₉ 및 Q₃₁ 내지 Q₃₉는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실산기 또는 이의 염, 술폰산기 또는 이의 염, 인산기 또는 이의 염, C_1 - C_{60} 알킬기, 중수소, C_1 - C_{60} 알킬기 및 C_6 - C_{60} 아릴기 중 적어도 하나로 치환된 C_1 - C_{60} 알킬기, C_2 - C_{60} 알케닐기, C_2 - C_{60} 알키닐기, C_1 - C_{60} 알콕시기, C_3 - C_{10} 시클로알킬기, C_1 - C_{10} 헤테로시클로알킬기, C_3 - C_{10} 시클로알케닐기, C_1 - C_{10} 헤테로시클로알케닐기, C_6 - C_{60} 아릴기, 중수소, C_1 - C_{60} 알킬기 및 C_6 - C_{60} 아릴기 중

적어도 하나로 치환된 C₆-C₆₀아릴기, C₆-C₆₀아릴옥시기, C₆-C₆₀아릴티오기, C₁-C₆₀헤테로아릴기, 1가 비-방향족 축합다환 그룹 및 1가 비-방향족 헤테로축합다환 그룹 중에서 선택될 수 있다.

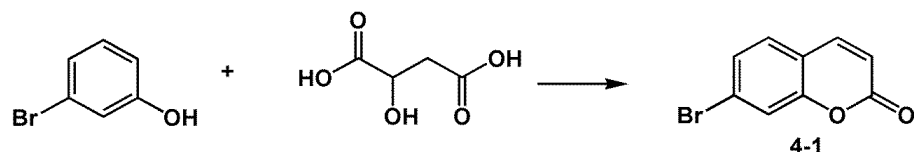
[0231] 본 명세서 중 "상온"이란 약 25℃의 온도를 가리킨다.

[0232] 이하, 합성에 및 실시예를 들어, 본 발명의 일 구현예를 따르는 화합물 및 유기 발광 소자에 대하여 보다 구체적으로 설명하나, 본 발명이 하기의 합성에 및 실시예로 한정되는 것은 아니다. 하기 합성에 중 "'A' 대신 'B'를 사용하였다"란 표현 중 'B'의 사용량과 'A'의 사용량은 몰당량 기준으로 동일하다.

[0233] [실시예]

[0234] **합성예 1 (화합물 4)**

[0235] 중간체 4-1(7-브로모쿠마린(7-bromocoumarin))의 합성



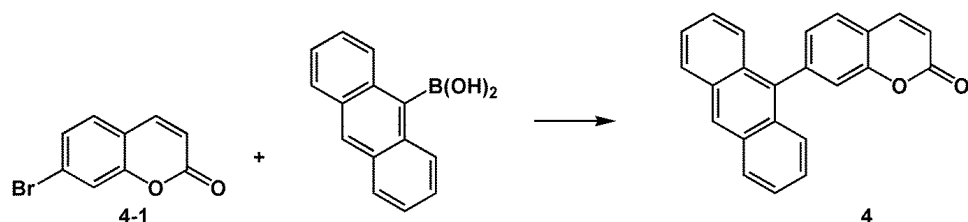
[0236]

[0237] 0℃에서 3-브로모페놀(3-bromophenol, 5.00 g, 28.9 mmol) 및 DL-말릭산(DL-malic acid, 2.60 g, 19.4 mmol)의 혼합물에 98% H₂SO₄ (6.5mL)를 적가하고, 120℃에서 6시간 동안 가열하였다. 이로부터 수득한 반응 혼합물에 분쇄된 얼음을 부어 침전된 고체를 여과하여 수집한 필터 케이크(filter cake)를 물로 세척하여 잔여 H₂SO₄를 제거한 다음, CH₂Cl₂에 용해시킨 후, 무수 MgSO₄로 건조시키고 진공 하에서 농축시켰다. 이로부터 수득한 결과물을 CH₂Cl₂ : n-헥센 (1:1 (v/v))의 실리카겔컬럼크로마토그래피로 정제하여 중간체 4-1 (백색 분말, 34%의 수율)를 수득하였다.

[0238] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.44 (d, J = 9.6 Hz, ¹H), 7.33-7.43 (m, ²H), 7.52 (d, J = 2.0 Hz, ¹H), 7.66 (d, J = 9.6 Hz, ¹H).

[0239] ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 117.01, 117.90, 120.29, 125.93, 128.02, 128.97, 142.92, 154.40, 160.01.

[0240] 화합물 4의 합성



[0241]

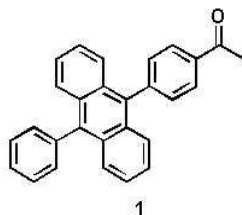
[0242] 중간체 4-1 (0.300 g, 1.33 mmol), 안트라센-10-일-10보론산(anthracen-10-yl-10-boronic acid) (1.60 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)) (0.077 g, 0.07 mmol)을 100mL 둥근 바닥 플라스크에 넣은 후, THF : 2N K₂CO₃ 수용액, (2:1 (v/v))의 혼합물을 첨가하고 2일 동안 환류하였다. 반응 종료 후 반응 혼합물에 물을 부어 냉각시키고, CH₂Cl₂(100mL x 4회)로 추출하여 수득한 유기층을 MgSO₄로 건조시키고 농축한 다음, CH₂Cl₂ : n-헥센 (1:2 (v/v))에서 CH₂Cl₂ : n-헥센 (1:1 (v/v))로 용리제의 극성을 증가시키면서 실리카겔컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 4 (황색 분말, 28%의 수율)를 수득하였다.

[0243] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 6.55 (d, J = 9.6 Hz, ¹H), 7.35-7.41 (m, ³H), 7.46-7.51 (m, ³H), 7.59-7.62 (m, ²H), 7.70 (d, J = 7.5 Hz, ¹H), 7.88 (d, J = 9.6 Hz, ¹H), 8.08 (d, J = 8.4 Hz, ²H), 8.56 (s, ¹H).

[0244] ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ : 117.00, 118.31, 119.79, 125.43, 126.12, 126.17, 127.68, 127.93, 128.69,

129.96, 131.40, 134.62, 143.40, 143.44, 154.29, 160.87.

[0245] **합성예 2 (화합물 1)**



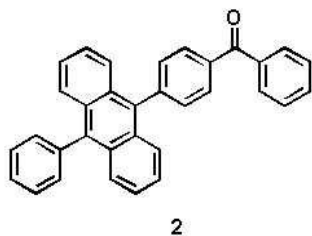
[0246]

[0247] 상온에서 9-bromo-10-phenylanthracene (0.20 g, 0.60 mmol), 4-acetylphenylboronic acid (0.17 g, 1.02 mmol) 과 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.14 g, 0.12 mmol)를 tetrahydrofuran (THF) 50 mL와 혼합한 다음, 2N K₂CO₃ (aq) 25 mL을 추가한 후, 70℃에서 90시간 동안 가열하였다. 이로부터 수득한 혼합물에 물과 CH₂Cl₂를 넣고 격렬하게 흔들어서 CH₂Cl₂층에 녹아있는 반응물을 추출하였다. CH₂Cl₂층에 녹아 있는 물을 제거하기 위해 MgSO₄를 넣은 뒤, 유리 필터(glass filter)로 여과하고, 이로부터 수득한 결과물을 EtOAc : *n*-hexane (1:3 (v/v))의 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1(노란 분말, 45% 수율)을 수득하였다.

[0248] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.76 (s, 3H), 7.32-7.37 (m, 4H), 7.46-7.50 (m, 2H), 7.60-7.63 (m, 7H), 7.70-7.73 (m, 2H), 8.22 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H).

[0249] ¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 27.18, 125.65, 125.91, 126.95, 127.56, 128.15, 128.94, 129.00, 130.07, 130.37, 131.76, 132.23, 136.31, 137.05, 138.29, 139.37, 144.85, 198.22.

[0250] **합성예 3 (화합물 2)**



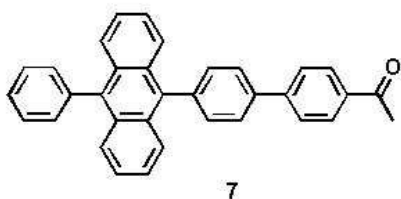
[0251]

[0252] 상온에서 9-bromo-10-phenylanthracene (0.20 g, 0.60 mmol), 4-benzoylphenylboronic acid (0.28 g, 1.26 mmol) 과 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.21 g, 0.18 mmol)를 tetrahydrofuran (THF) 50 mL와 혼합한 다음, 2N K₂CO₃ (aq) 25 mL을 추가한 후, 70℃에서 72시간 동안 가열하였다. 이로부터 수득한 반응 혼합물에 물과 CH₂Cl₂를 넣고 격렬하게 흔들어서 CH₂Cl₂층에 녹아있는 반응물을 추출하였다. CH₂Cl₂층에 녹아 있는 물을 제거하기 위해 MgSO₄를 넣은 뒤, 유리 필터(glass filter)로 여과하였다. 이로부터 수득한 결과물을 CH₂Cl₂ : *n*-hexane (1:2 (v/v))의 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2(노란 분말, 96% 수율)을 수득하였다.

[0253] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.33-7.40 (m, 4H), 7.47-7.50 (m, 2H), 7.55-7.66 (m, 8H), 7.67-7.74 (m, 4H), 7.97-8.00 (m, 2H), 8.08 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H).

[0254] ¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 30.36, 125.68, 125.92, 127.07, 127.57, 128.15, 128.94, 129.02, 130.14, 130.40, 130.61, 130.72, 131.78, 131.95, 133.05, 136.38, 137.41, 138.28, 139.39, 144.24, 196.75.

[0255] 합성예 4 (화합물 7)



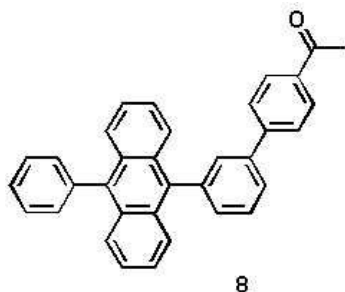
[0256]

[0257] 상온에서 9-(4-bromophenyl)-10-phenylanthracene (0.20 g, 0.49 mmol), 4-acetylphenylboronic acid (0.17 g, 1.02 mmol) 과 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.34 g, 0.29 mmol)를 tetrahydrofuran (THF) 50 mL과 혼합한 다음, 2N K₂CO₃ (aq) 25 mL을 추가한 후, 70℃에서 38시간 동안 가열하였다. 이로부터 수득한 반응 혼합물에 물과 CH₂Cl₂를 넣고 격렬하게 흔들어서 CH₂Cl₂층에 녹아있는 반응물을 추출하였다. 이 후, CH₂Cl₂층에 녹아 있는 물을 제거하기 위해 MgSO₄를 넣은 뒤, 유리 필터(glass filter)로 여과하고, 이로부터 수득한 결과물을 EtOAc : *n*-hexane (1:2 (v/v))의 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 7(노란 분말, 19% 수율)를 수득하였다.

[0258] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.70 (s, 3H), 7.33-7.40 (m, 4H), 7.48-7.51 (m, 2H), 7.56-7.64 (m, 5H), 7.69-7.78 (m, 4H), 7.87-7.90 (m, 4H), 8.13 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H).

[0259] ¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 27.11, 125.62, 125.72, 127.29, 127.52, 127.74, 127.83, 128.11, 129.00, 129.52, 130.39, 130.44, 131.81, 132.54, 136.70, 136.98, 137.94, 139.50, 139.55, 139.68, 145.78, 197.98.

[0260] 합성예 5 (화합물 8)



[0261]

[0262] 상온에서 9-(3-bromophenyl)-10-phenylanthracene (0.20 g, 0.49 mmol), 4-acetylphenylboronic acid (0.16 g, 0.98 mmol) 과 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.23 g, 0.20 mmol)를 tetrahydrofuran (THF) 50 mL에 녹인 다음, 2N K₂CO₃ (aq) 25 mL을 넣고, 70℃에서 96시간 동안 가열하였다. 이로부터 수득한 반응 혼합물에 물과 CH₂Cl₂를 넣고 격렬하게 흔들어서 CH₂Cl₂층에 녹아있는 반응물을 추출하였다. 이 후, CH₂Cl₂층에 녹아 있는 물을 제거하기 위해 MgSO₄를 넣은 뒤, glass filter로 filter했다. 이로부터 수득한 결과물을 EtOAc : *n*-hexane (1:7 (v/v))의 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 8 (노란 분말, 86%의 수율)을 수득하였다.

[0263] ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 2.61 (s, 3H), 7.33-7.39 (m, 4H), 7.47-7.50 (m, 2H), 7.52-7.55 (m, 1H), 7.58-7.64 (m, 3H), 7.68-7.72 (m, 3H), 7.73-7.79 (m, 2H), 7.77-7.83 (m, 3H), 7.87-7.90 (m, 1H), 8.01-8.05 (m, 2H).

[0264] ¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 27.05, 30.25, 125.63, 125.76, 126.91, 127.31, 127.50, 127.79, 128.11, 129.00, 129.41, 129.70, 130.43, 130.65, 131.78, 131.80, 136.67, 137.14, 137.96, 139.48, 140.36, 140.56, 145.73, 197.91.

[0265] **평가예 1**

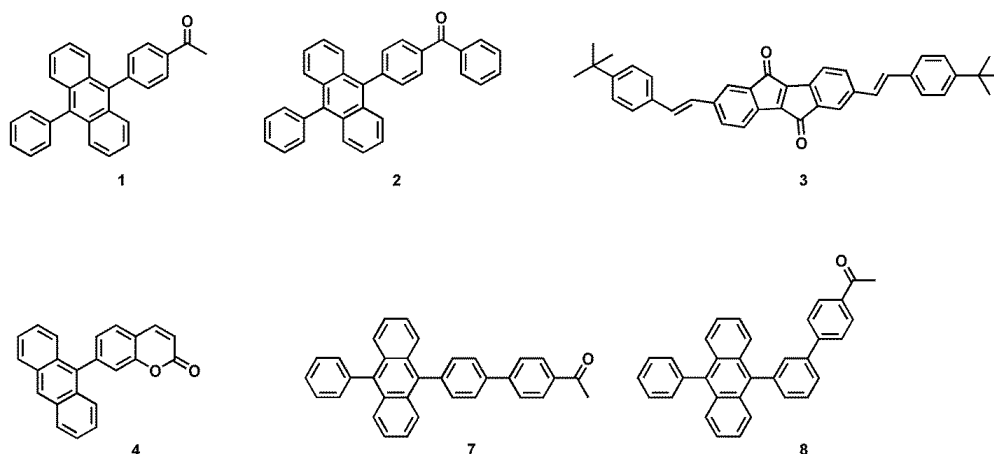
[0266] 먼저, 화합물 1, 2, 3, 4, 7 및 8 각각에 대하여, 각종 일중항 여기 상태의 에너지 레벨 및 각종 삼중항 여기 상태의 에너지 레벨을 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT)에 기반한 양자 화학 계산법에 기반하여 가우시안 09 프로그램(Gaussian 09 program)을 이용하여 계산한 후, 계산된 에너지 레벨들 중 $^1n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨, $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨, $^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨 및 $^3\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨을 결정하여, 표 1에 기재하였다.

[0267] 구체적으로, 모델 구조의 기하학 최적화(Geometry optimization) 및 단일점 계산(single point calculation)은 쿨롱-감쇠법(Coulomb-attenuating method, CAM-B3LYP) 및 6-311+G(d,p) 바탕 집합(basis set)을 이용한 B3LYP의 원거리 수정된 버전(the long range corrected version of B3LYP)을 이용하여 수행하였다. THF에 대해 파라미터화된(parameterized for THF) 분극성 연속 모델(polarizable continuum model, CPCM)을 기하학 최적화 단계에서 적용하였다. 이어서 수렴(convergence) 안정성을 평가하기 위하여 주파수 계산(frequency calculation)을 수행하였다. 상기 기하학 최적화에 사용하였던 동일한 함수(functional) 및 바탕 집합을 이용하여 TD-DFT 계산을 최적화된 기하학에 적용하였다. THF에 대하여 파라미터화된 분극성 연속 모델(CPCM)을 용매화 효과(solvation effects)를 설명하기 위하여 적용하였다. 하위 20개의 일중항 상태 및 삼중항 상태를 계산하고 분석하였다.

[0268] 한편, 비-결합성 π 오비탈(non-bonding and π orbital)은 이의 토폴로지(topologies)를 이용하여 결정되었고, 오실레이터 세기(oscillator strengths) 및 팽창 계수(expansion coefficients)는 로그 파일로부터 획득하였다.

표 1

	화합물 1	화합물 2	화합물 3	화합물 4	화합물 7	화합물 8
$^1n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨(eV)	3.78	3.82	2.05	4.06	3.78	3.78
$^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨(eV)	3.52	3.58	1.35	3.80, 3.11	3.51	3.52
$^3n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨(eV)	3.43	3.20	2.04	2.81	3.43	3.44
$^3\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨(eV)	3.21	2.21	1.68, 0.78	3.46, 3.29	2.21	2.21



[0270]

[0271] 표 1로부터, 상기 화합물 1, 2, 3, 4, 7, 및 8 각각의 $^1n-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨은 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨보다 큼을 확인할 수 있다.

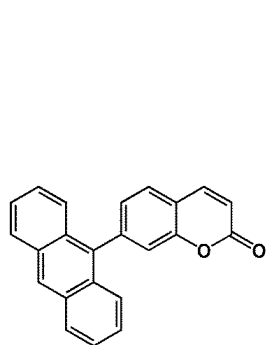
[0272] **평가예 2**

[0273] 아세톤 이소프로필 알콜과 순수물로 세정한 퀴즈(quartz) 기판을 준비한 다음, 하기 표 2에 기재된 소정의 물질

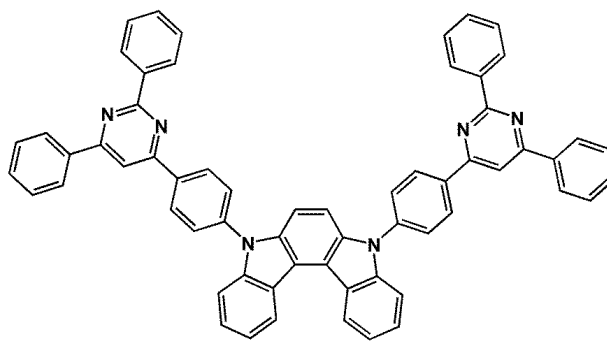
을 10^{-7} torr의 진공도에서 진공(공)증착하여 50nm 두께의 필름 1, A, B 및 C를 준비하였다.

표 2

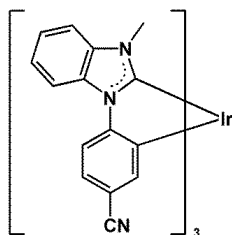
필름 No.	필름 제작에 사용된 화합물
필름 1	화합물 4 및 mCBP (15:85의 부피비)
필름 A	BDpyInCz 및 mCBP (15:85의 부피비)
필름 B	Ir-C 및 mCBP (15:85의 부피비)
필름 C	ACR 및 mCBP (15:85의 부피비)



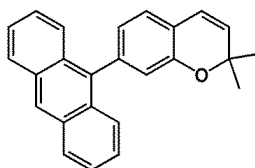
4



BDpyInCz



Ir-C



ACR

상기 필름 1, A, B 및 C 각각에 대하여 PicoQuant사의 TRPL 측정시스템인 FluoTime 300과 PicoQuant사의 pumping source인 PLS340 (여기 파장 = 340 나노미터, spectral width = 20나노미터)을 이용하여, PL 스펙트럼을 상온에서 평가한 후, 상기 스펙트럼의 main peak의 파장을 결정하고, PLS340이 상기 각각의 필름에 가하는 photon pulse (pulse width = 500 피코초)에 의해 상기 각각의 필름으로부터 main peak의 파장에서 방출되는 photon의 개수를 Time-Correlated Single Photon Counting (TSCPC)을 기반으로 시간에 따라 측정하는 것을 반복하여, fitting이 충분히 가능한 TRPL 커브를 구하여, 각각 도 4(필름 1(화합물 4)), 도 5(필름 A(BDpyInCz)), 도 6(필름 B(Ir-C)) 및 도 7(필름 C(ACR))에 나타내었다.

도 5의 필름 A(BDpyInCz)의 TRPL 커브로부터 BDpyInCz는 지연 형광을 방출함을 확인할 수 있고, 도 6(필름 B(Ir-C))의 TRPL 커브로부터 Ir-C는 인광을 방출함을 확인할 수 있고, 도 4의 필름 1(화합물 4)의 TRPL 커브 및 도 7(필름 C(ACR))의 TRPL 커브로부터 화합물 4 및 ACR은 일반 형광을 방출함을 확인할 수 있다.

이어서, 상기 TRPL 커브로부터 얻은 결과에 둘 혹은 그 이상의 exponential decay function을 fitting하여 필름 1, A, B 및 C의 감쇠 시간(decay time)을 구하여, 그 결과를 표 3에 나타내었다. Fitting에 사용되는 function은 하기 <수식 1>과 같고, 각 필름의 감쇠 시간은 fitting에 사용된 각 exponential decay function으로부터 얻은 값들 중 가장 큰 값을 감쇠 시간으로 취하였다. 이 때, TRPL 커브를 구하기 위한 측정 시간과 동일한 측정 시간동안 동일한 측정을 dark상태(상기 소정의 필름으로 입사되는 pumping signal을 차단한 상태임)에서 한 번 더 반복하여 baseline 혹은 background signal 커브를 얻어 fitting에 baseline으로 사용하였다. 필름 A의 경우 prompt 형광 성분의 커브와 지연형광 성분의 커브 중 지연형광 성분의 커브를 이용하여 감쇠 시간을 계산하였다.

[0279] <수식 1>

$$f(t) = \sum_{i=1}^n A_i \exp(-t/T_{decay,i})$$

[0280]

표 3

[0281]

필름 No.	감쇠 시간(엑시톤 수명)
필름 1(화합물 4)	6 ns
필름 A(BDpyInCz)	32 ns
필름 B(Ir-C)	14 ns
필름 C(ACR)	6 ns

[0282]

상기 표 3으로부터 상기 화합물 4의 엑시톤 수명은 BDpyInCz(TADF) 및 Ir-C(인광)의 엑시톤 수명에 비하여 현저히 짧으며, ACR(형광)의 엑시톤 수명과 유사 수준임을 확인할 수 있다.

[0283]

평가예 3

[0284]

화합물 4의 순간 흡광 스펙트럼(transient absorption spectrum)을 자체-제작 펌프-프로브 시스템(home-built pump-probe system)을 이용하여 측정(at 실온)한 결과 및 분석 데이터를 도 8a, 8b, 9a 및 9b와 표 4에 나타내었다.

[0285]

실험 샘플로서, 화합물 4의 아세트니트릴 용액(200 마이크로몰라 농도)을 준비하였고, 화합물 4의 N₂-포화 (N₂-saturated) 아세트니트릴 용액에 대한 순간 흡광 스펙트럼 측정은 N₂ purging 하 30 분간의 bubbling 후 수행되었고, 화합물 4의 air-포화 (air-saturated) 아세트니트릴 용액에 대한 순간 흡광 스펙트럼 측정은 N₂ purging 없이 수행되었다.

[0286]

순간 흡광 스펙트럼 측정 기기의 320nm의 펌프 빔은, 증폭 Ti:사파이어 레이저 시스템(regeneratively amplified Ti:Sapphire laser system, Coherent, Libra, 800nm wavelength, 50fs pulse duration, 1kHz repetition rate))에 의하여 펌핑되는 광학 매개 변수 증폭기(optical parametric amplifier) (Light conversion, TOPAS-C)로부터 수득하였다. 프로브 빔은 사파이어 윈도우(sapphire window)를 통한 증폭 출력의 일부를 포커싱함으로써 생성된 연속 백색광(a white light continuum generated by focusing a small portion of the amplifier output through a sapphire window)이다.

[0287]

도 8a는 화합물 4의 N₂-포화 아세트니트릴 용액의 파장(nm) 대비 흡광도 변화량(ΔmOD, a.u.)을, 320nm의 펌프 빔을 이용한 광여기 후 0.001ns, 0.01ns, 0.1ns 및 1ns에서 각각 측정한 순간 흡광 스펙트럼이고, 도 9a는 화합물 4의 air-포화 아세트니트릴 용액의 파장(nm) 대비 흡광도 변화량(ΔmOD, a.u.)을, 320nm의 펌프 빔을 이용한 광여기 후 0.001ns, 0.01ns, 0.1ns 및 1ns에서 각각 측정한 순간 흡광 스펙트럼이다.

[0288]

도 8a의 광여기 후 0.001ns에서 측정한 그래프 중 1030nm 파장대에서 흡광도 변화량이 증가(도 8a 중 화살표 참조)되었다는 점을 고려하여, 1) 화합물 4의 N₂-포화 아세트니트릴 용액 및 화합물 4의 air-포화 아세트니트릴 용액에 대한 1030nm 파장의 광에 대한 시간(ps) 대비 흡광도 변화량(ΔmOD, a.u.)을 평가하여 도 8b 및 9b에 각각 나타내고, 2) 도 8b 및 9b로부터 관찰될 수 있는 2개의 흡광도 감쇠 시간(absorption decay time), 즉, τ₂ 및 τ₃를 각각 평가하여 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

[0289]

	τ ₂ (ps)	τ ₃ (ns)
화합물 4의 N ₂ -포화 아세트니트릴 용액	41	4.1
화합물 4의 air-포화 아세트니트릴 용액	23	2.9

[0290]

표 4에 따르면, 화합물 4의 air-포화 아세트니트릴 용액의 1030nm 광에 대한 τ₂는 화합물 4의 N₂-포화 아세트니

트릴 용액의 1030nm 광에 대한 τ_2 보다 감소하였고, 화합물 4의 air-포화 아세트니트릴 용액의 1030nm 광에 대한 τ_3 는 화합물 4의 N_2 -포화 아세트니트릴 용액의 1030nm 광에 대한 τ_3 보다 감소하였는데, 표 4로부터 산소 유무에 따른 흡광도 감쇠 시간의 현저한 차이가 확인되었는 바, 도 8a에서 관찰된 화합물 4의 1030nm 파장대에서의 여기 상태는 일중항 상태가 아닌 삼중항 상태인 것으로 판단될 수 있다.

[0291] 한편, 광여기에 사용된 320nm의 펄스 빔의 펄스 에너지인 3.8eV은 화합물 4의 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 에너지 레벨과 동일(상기 표 1 참조)하므로 화합물 4의 초기 여기 상태는 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태인 것으로 판단될 수 있다. 여기서, 화합물 4의 1030nm 파장대에서의 여기 상태(상술한 바에 따라 삼중항 상태인 것으로 판단됨)는 도 8a의 순간 흡광 스펙트럼으로부터 관찰(즉, 1030nm 파장대에서 흡광도 변화량 증가)될 수 있는 것인데, 이와 같이 관찰된 도 8a의 순간 흡광 스펙트럼은 광여기에 의하여 생성된 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태의 일부 이상의 에너지가 1030nm 파장대에서의 여기 상태로 전이된 것의 증거가 될 수 있다. 이상을 종합적으로 고려하면, El-Sayed rule에 의하여, 화합물 4의 1030nm 파장대에서의 여기 상태는, 바닥 상태의 삼중항 상태가 아닌, $^3n-\pi^*$ 여기 상태인 것으로 판단될 수 있다. 따라서, 화합물 4는 $^3n-\pi^*$ 여기 상태를 가짐을 확인할 수 있다. 이에 따르면, 표 4 중 수십 ps order의 τ_2 는 화합물 4의 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태에서부터 $^3n-\pi^*$ 여기 상태로의 전이시 관찰된 흡광도 감쇠 시간이고, 그 보다 긴 수 ns order의 τ_3 는 화합물 4의 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태에서부터 가장 낮은 삼중항 상태로까지의 전이시 관찰된 흡광도 감쇠 시간으로 규정될 수 있다.

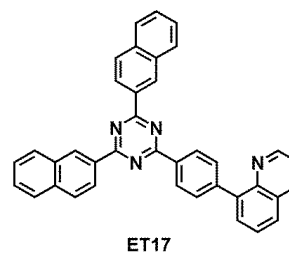
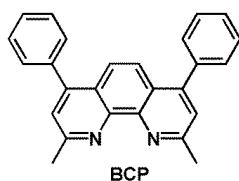
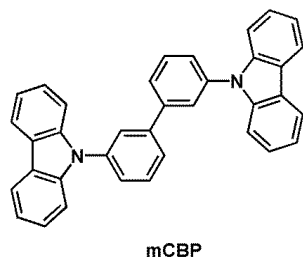
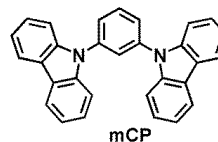
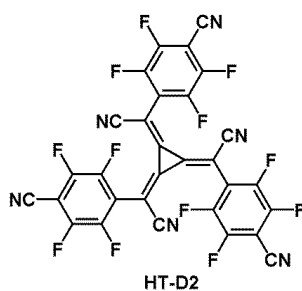
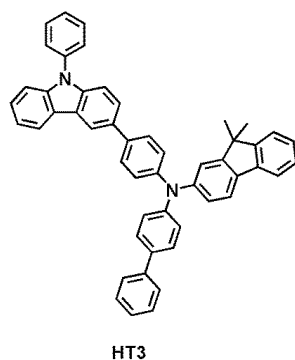
[0292] 실시예 1

[0293] 애노드로서 IT0전극이 형성된 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.5mm크기로 잘라서 아세톤 이소프로필 알콜과 순수물 속에서 각 15분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하였다.

[0294] 상기 애노드 상에 화합물 HT3 및 HT-D2 (HT-D2의 농도는 3wt%임)를 공증착하여 100Å 두께의 정공 주입층을 형성하고, 상기 정공 주입층 상에 화합물 HT3을 증착하여 1500Å 두께의 정공 수송층을 형성하고, 상기 정공 수송층 상에 mCP를 증착하여 100Å 두께의 전자 저지층을 형성하여, 1700Å 두께의 정공 수송 영역을 형성하였다.

[0295] 상기 정공 수송 영역 상에 화합물 mCBP(호스트) 및 화합물 4(도펀트)을 85 : 15의 부피비로 공증착하여, 400Å 두께의 발광층을 형성하였다.

[0296] 상기 발광층 상에 화합물 BCP를 진공 증착하여 100Å 두께의 정공 저지층을 형성하고, 상기 정공 저지층 상에 화합물 ET17 및 LiQ를 5:5의 중량비로 공증착하여 360Å 두께의 전자 수송층을 형성한 다음, 상기 전자 수송층 상에 LiQ를 증착하여 5Å 두께의 전자 주입층을 형성하고, 상기 전자 주입층 상에 120Å 두께의 Al을 형성함으로써, 유기 발광 소자를 제작하였다.



실시예 2 내지 5와 비교예 A 및 B

발광층 형성시 도펀트를 표 5 및 표 6에 기재된 바와 같이 변경하였다는 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 유기 발광 소자를 제작하였다.

평가예 4

실시예 1 내지 5와 비교예 A 및 B에서 각각 제작된 유기 발광 소자의 휘도, 발광 효율, 최대 외부 양자 효율(EQE_{max}), 양자 발광 효율(PLQY), 내부 발광 효율(IQE) 및 수명(T_{80})을 전류-전압계(Keithley 2400) 및 휘도계(Minolta Cs-1000A)를 이용하여 측정하고 그 결과를 표 5 및 6에 정리하였다. 수명(T_{80})(at $500cd/m^2$)은 초기 휘도 100% 대비 80%의 휘도가 되는데 걸리는 시간을 평가한 것이고, IQE/PLQY는 소자의 outcoupling efficiency를 0.2264로 가정한 전제 조건 하에서 계산한 수치이다.

표 5

	도펀트	휘도 (cd/m^2)	발광효율 (cd/A)	EQE_{max} (%)	PLQY (%)	IQE (%)	IQE/PLQY (%)	수명(T_{80}) (hr)
실시예 1	화합물 4	500	3.31	3.3	47.9	16.5	30.4	1.77
비교예 A	ACR	500	0.96	2.9	51.4	14.5	25	0.04

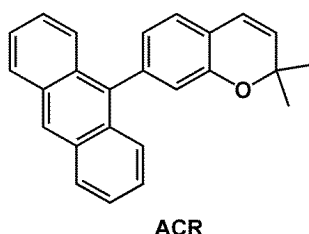
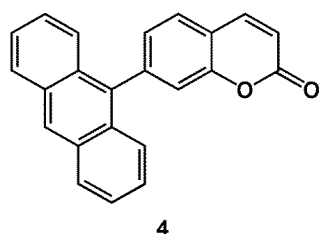
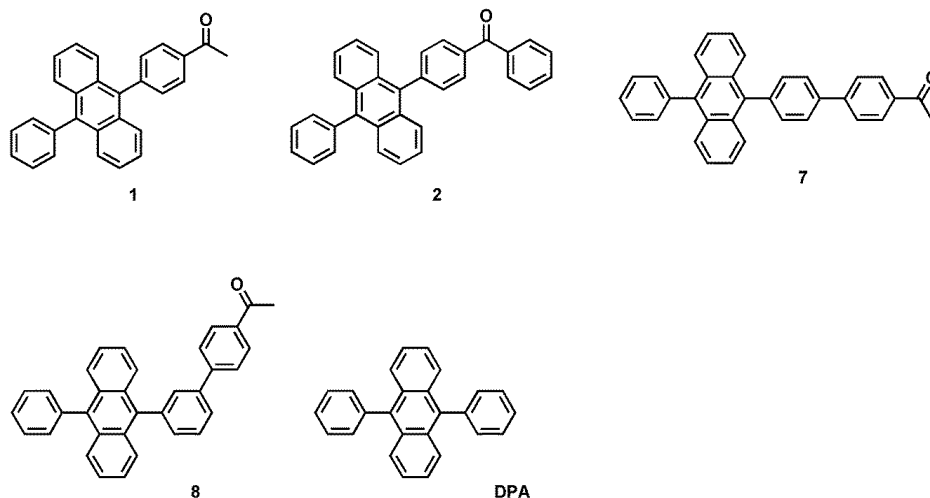


표 6

	도펀트	휘도 (cd/m^2)	발광효율 (cd/A)	EQE_{max} (%)	PLQY (%)	IQE (%)	IQE/PLQY (%)
실시예 2	화합물 1	500	1.5	3.7	48.9	18.7	38.3
실시예 3	화합물 2	500	1.4	2.6	28.4	12.9	45.5
실시예 4	화합물 7	500	2.3	4.8	54.2	24.1	44.4

실시예 5	화합물 8	500	1.2	3.8	59.4	19.2	32.4
비교예 B	DPA	500	1.2	3.9	72.4	19.3	26.6



[0305]

[0306]

상기 표 5 및 6으로부터, 실시예 1의 유기 발광 소자는 비교예 A의 유기 발광 소자에 비하여 우수한 발광 효율 및 수명을 동시에 갖고, 실시예 2 내지 5의 유기 발광 소자는 비교예 B의 유기 발광 소자에 비하여 우수한 발광 효율 및 수명을 동시에 확인할 수 있다. 특정 이론에 의하여 한정하려는 것은 아니나, 실시예 1 내지 5의 유기 발광 소자는 통상의 형광 방출 소자(즉, 비교예 A 및 B)가 보이는 spin statistics (즉, IQE/PLQY)인 약 25%를 현저히 상회하는 수치의 spin statistics (즉, IQE/PLQY)를 보이는 바, 실시예 1 내지 5의 유기 발광 소자는 통상의 형광 방출 소자와는 달리, $^3n-\pi^*$ 여기 상태의 triplet exciton을 활용한 형광 발광이 가능함을 확인할 수 있다. 나아가, 평가예 2로부터, 화합물 4는 형광 발광 수준의 감쇠 시간을 보이고 있음을 확인하였으므로, 통상의 인광 발광이나 TADF 발광과는 달리, El-Sayed rule에 의한 허용된 전이(allowed transition)인 $^3n-\pi^*$ 여기 상태에서부터 $^1\pi-\pi^*$ 여기 상태로의 빠른 전이 후 발광하는 메커니즘을 가짐을 알 수 있다.

부호의 설명

[0307]

10: 유기 발광 소자

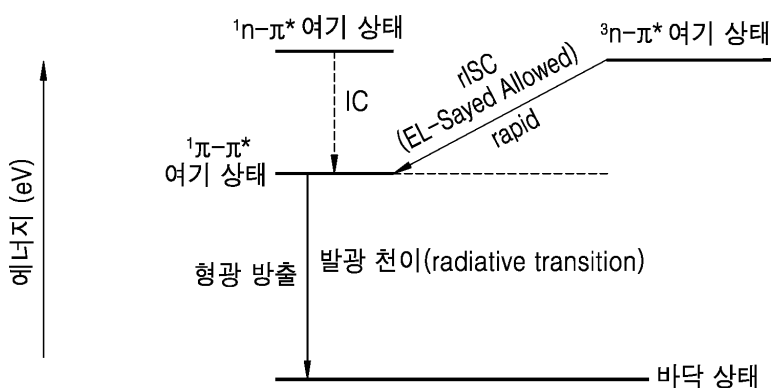
11: 제1전극

15: 유기층

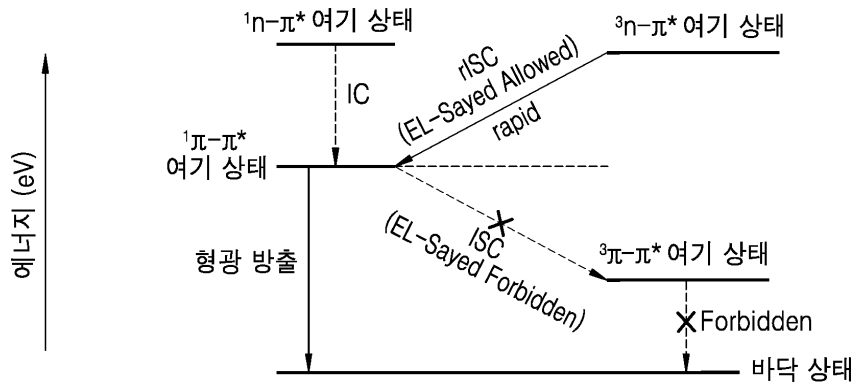
19: 제2전극

도면

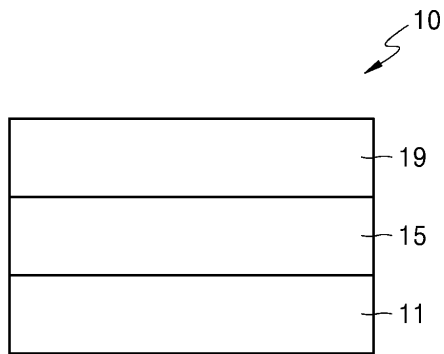
도면1



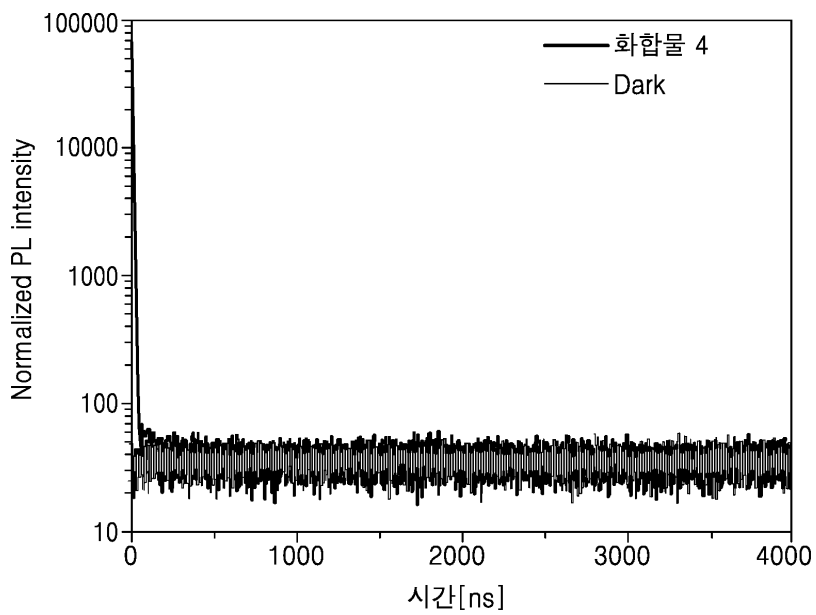
도면2



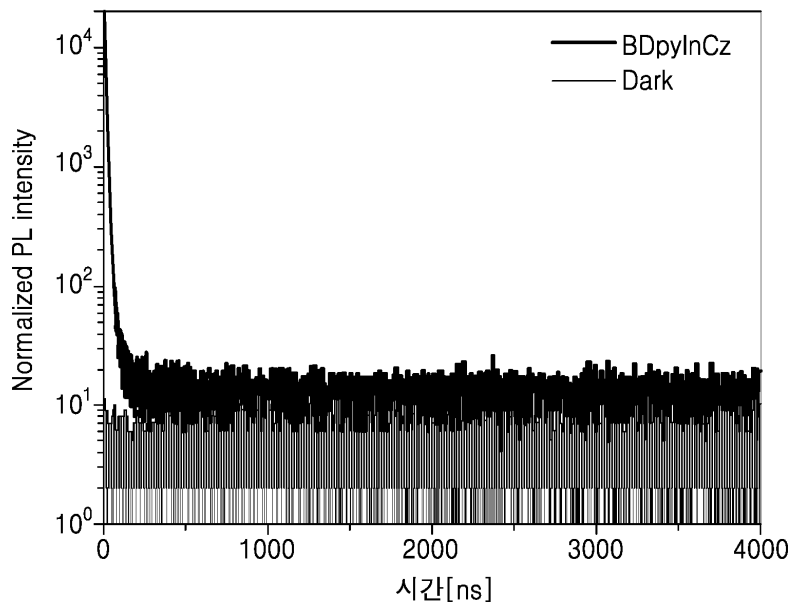
도면3



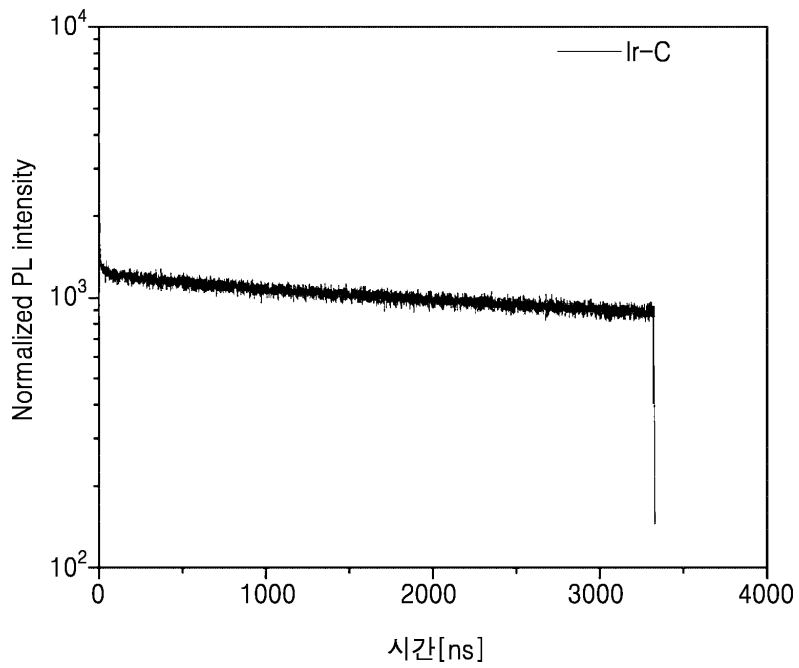
도면4



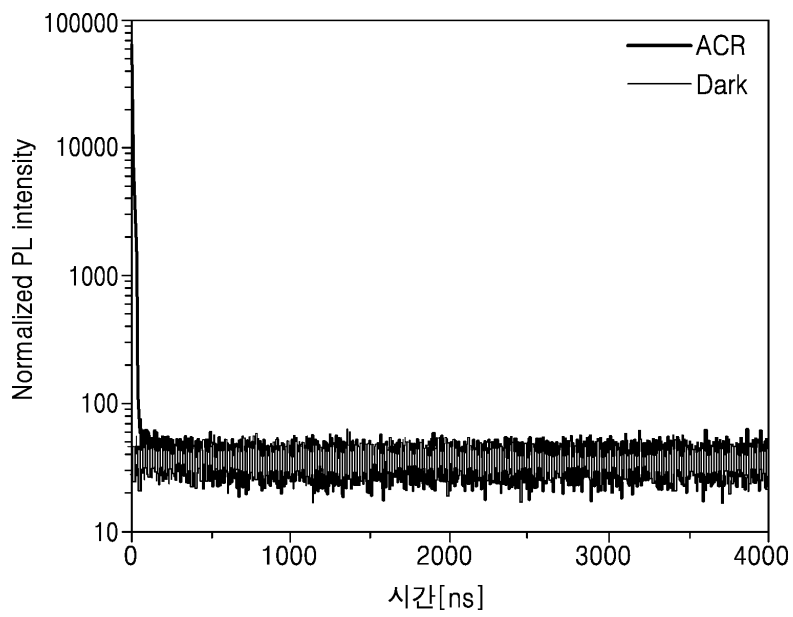
도면5



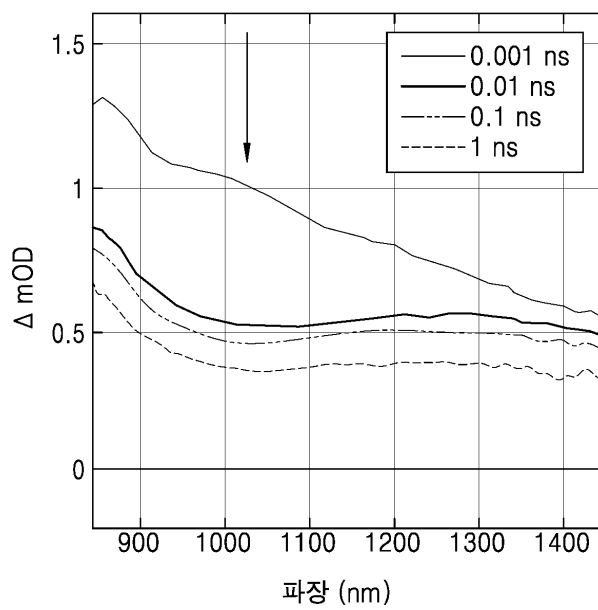
도면6



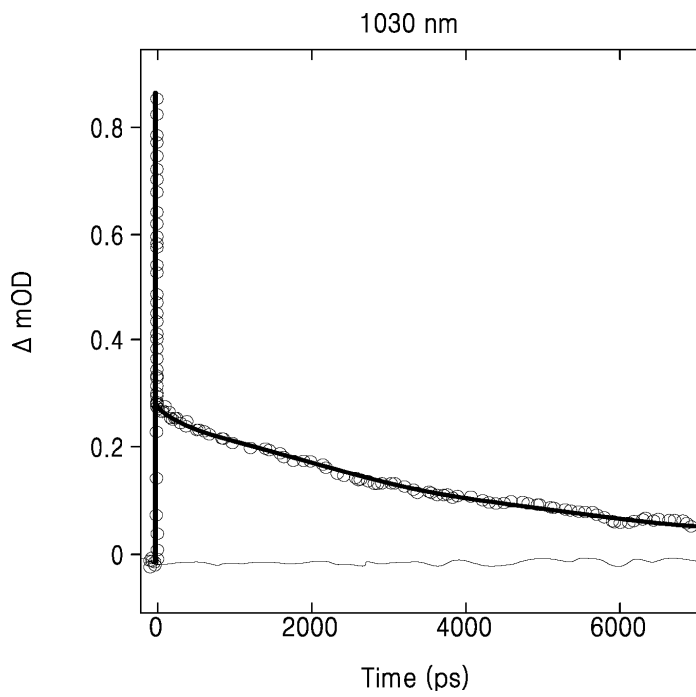
도면7



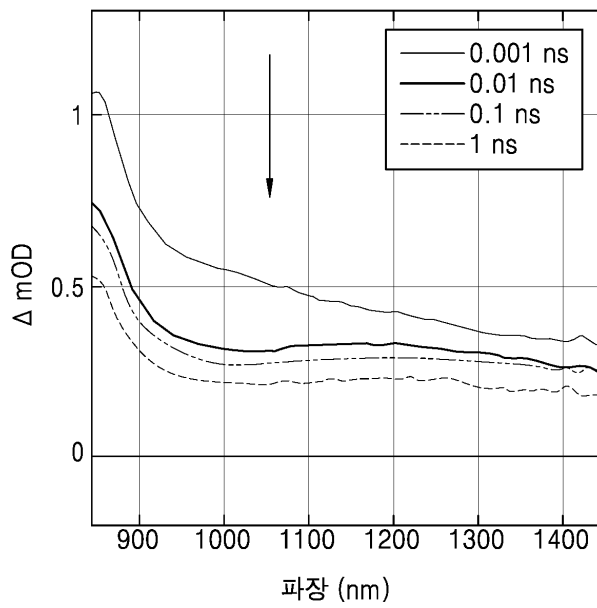
도면8a



도면8b



도면9a



도면9b

