(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0083152
(43) 공개일자 2018년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) *H05B 33/14* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0005316
(22) 출원일자 2017년01월12일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
덕산네오룩스 주식회사
충청남도 천안시 서북구 입장면 쑥골길 21-32
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
권장혁
경기도 용인시 기흥구 용구대로2394번길 27 113동 103호
이주영
경기도 수원시 팔달구 일월로 18번길 4-26 꽃뫼버들마을 코오롱아파트 172-1604
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한)유일하이스트

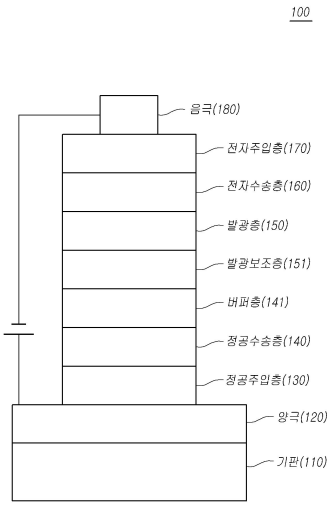
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **지연형광 화합물 및 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자 장치**

(57) 요 약

본 발명은 소자의 높은 발광효율, 낮은 구동전압 및 수명을 향상시킬 수 있는 지연 형광 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자장치를 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 51/50 (2013.01)
H05B 33/14 (2013.01)
C09K 2211/1059 (2013.01)
(72) 발명자
김경헌
경기도 용인시 기흥구 동백2로 11길 어은목마을 벽산블루밍 아파트 4205동 303호
김광종
서울시 중랑구 중랑천로8길 25-1
문성윤
충청남도 천안시 서북구 성거읍 천흥3길 19-1, 신비텔 11동 204호
이범성
경기도 화성시 탄요 1길 98 내뜰애 타운하우스29동 2호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10048317
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전자정보디바이스 산업원천기술개발
연구과제명 지연형광 방식을 이용한 양자효율 20% 이상의 적색 및 청색 형광 소재 및 소자 개발
기 여 율 1/1
주관기관 서울대학교산학협력단
연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

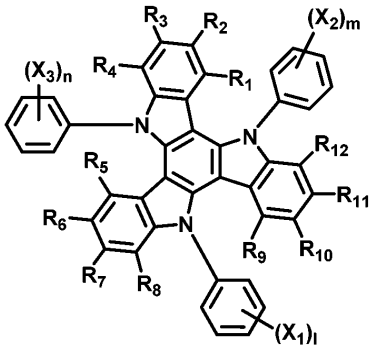
명 세 서

청구범위

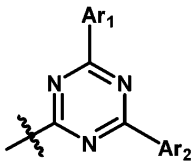
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 지연형광 화합물.

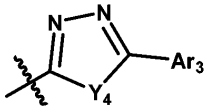
화학식 1



화학식 2



화학식 3



1) R_1~R_{12}는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐기, 시아노기, C1-C60의 알킬기, C6-60의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되고,

2) R_1과 R_2, R_2와 R_3, R_3과 R_4, R_5와 R_6, R_6과 R_7, R_7과 R_8, R_9와 R_{10}, R_{10}과 R_{11}, R_{11}과 R_{12}는 서로 결합하여 각각 방향족 또는 지방족 고리를 형성할 수 있고,

2) X_1, X_2, X_3은 서로 독립적으로 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 치환기이며, Y_4는 O, S, N-Ar_4 중 하나이며.

3) Ar_1~Ar_4는 서로 독립적으로 수소, 중수소, C1-C60의 알킬기, C6-60의 아릴기, C2-60의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되고,

4) l, m, n 은 0~5의 정수이고, 단 l + m + n 은 1이상의 정수이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 l 이 1 이상의 정수이고, m, n 이 0 인 것을 특징으로 하는 지연형광 화합물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 l 과 m이 각각 1 이상의 정수이고, n 이 0 인 것을 특징으로 하는 지연형광 화합물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 X_1~X_3 중 적어도 하나가 화학식 2인 것을 특징으로 하는 지연형광 화합물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 X1~X3 중 적어도 하나가 화학식 3인 것을 특징으로 하는 지연형광 화합물.

청구항 6

제 1항에 있어서,

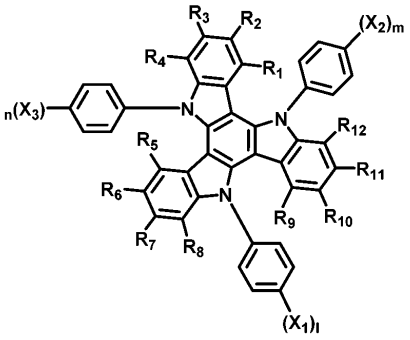
상기 화학식 2 및 상기 화학식 3의 Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_4가 모두 C6-30의 아릴기인 것을 특징으로 하는 지연형광 화합물.

청구항 7

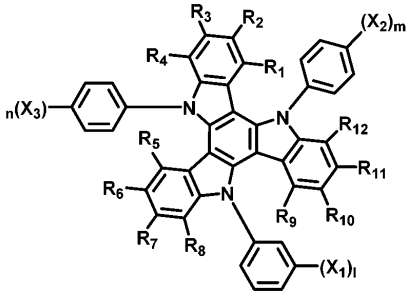
제 1항에 있어서,

상기 화학식1이 하기 화학식 4~화학식 7 중 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 지연 형광 화합물.

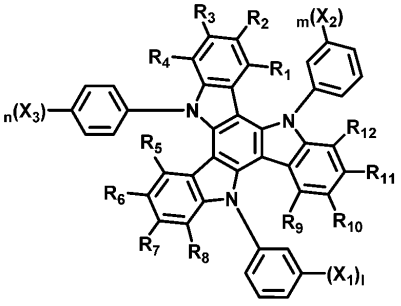
화학식 4



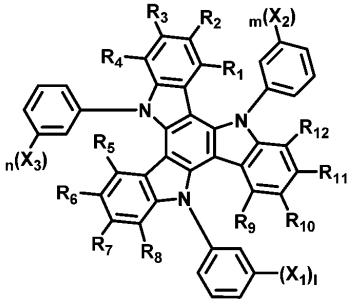
화학식 5



화학식 6



화학식 7



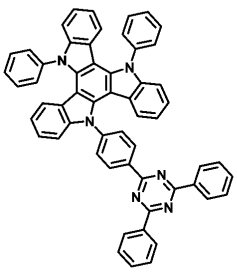
상기 화학식 4~상기 화학식 7에서 R_1~R_{12}, X_1, X_2, X_3, Y_4, Ar_1~Ar_4, l, m, n 의 치환기 정의는 청구항 1의 치환기의 정의와 동일하다.

청구항 8

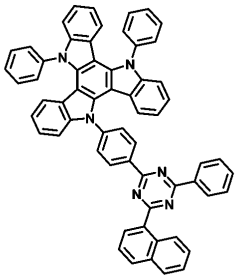
제 1항에 있어서,

상기 화학식1이 하기 화학식들 중 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 지연 형광 화합물.

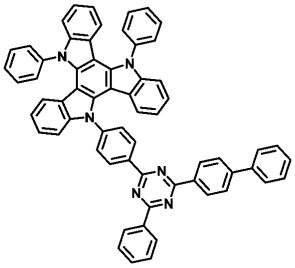
cpd 1



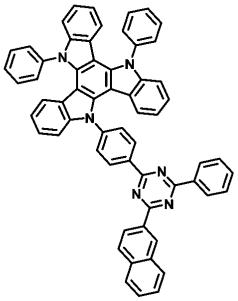
cpd 2



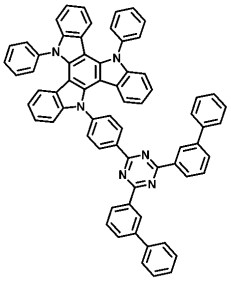
cpd 3



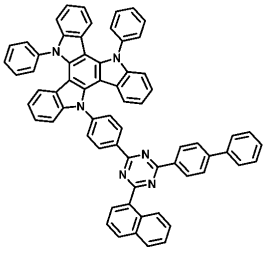
cpd 4



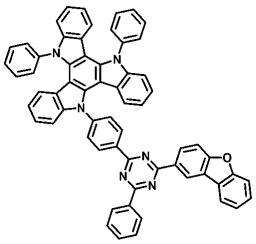
cpd 5



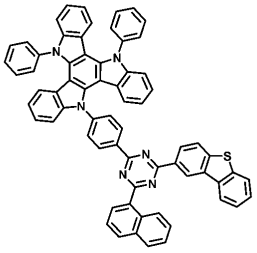
cpd 6



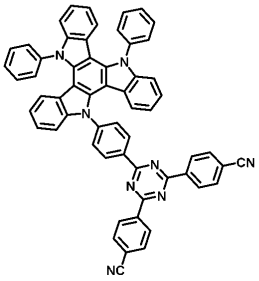
cpd 7



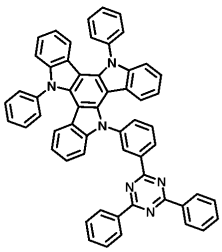
cpd 8



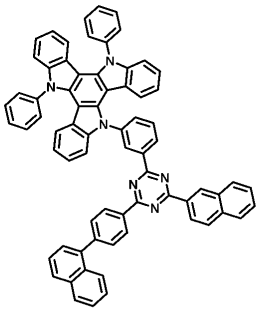
cpd 9



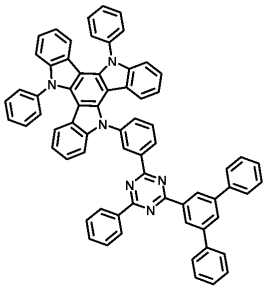
cpd 10



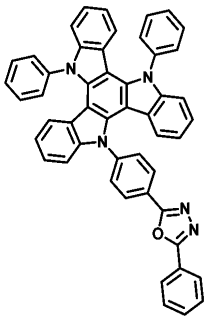
cpd 11



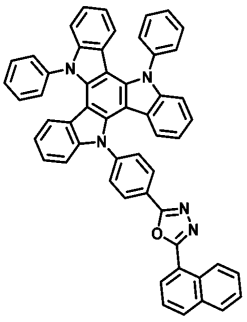
cpd 12



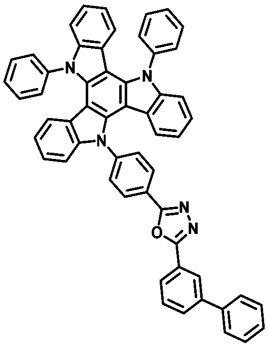
cpd 13



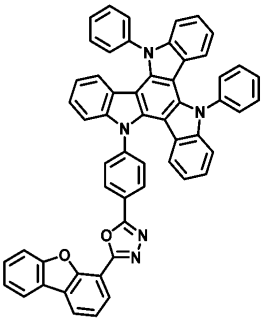
cpd 14



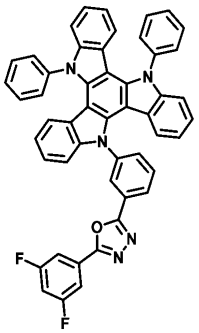
cpd 15



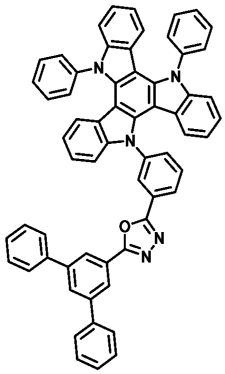
cpd 16



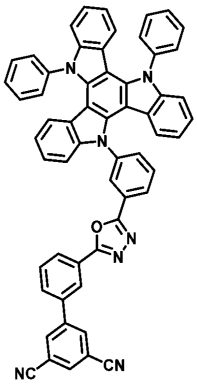
cpd 17



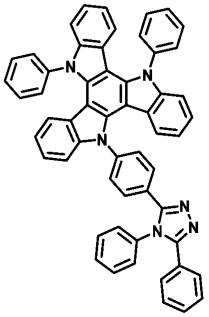
cpd 18



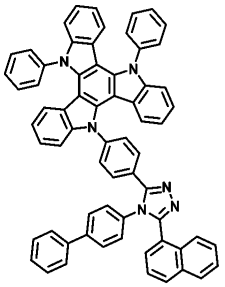
cpd 19



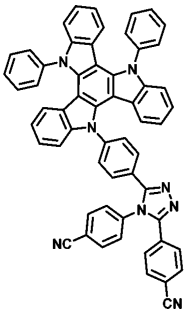
cpd 20



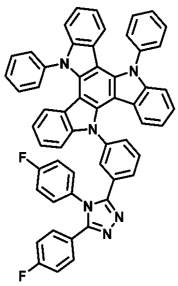
cpd 21



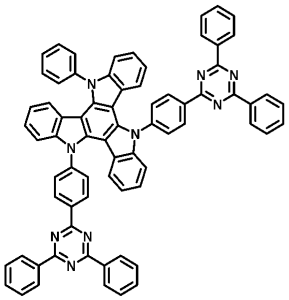
cpd 22



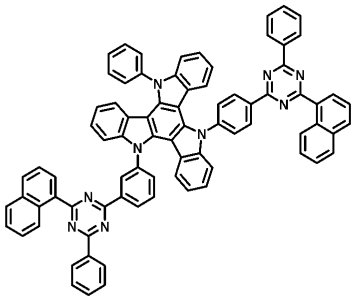
cpd 23



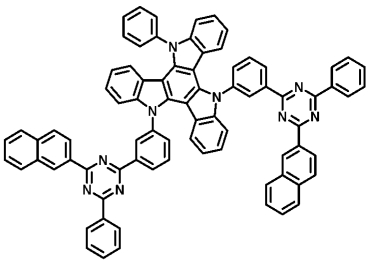
cpd 24



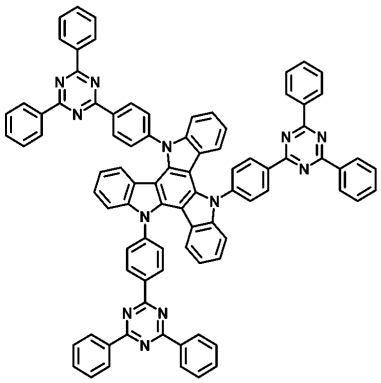
cpd 25



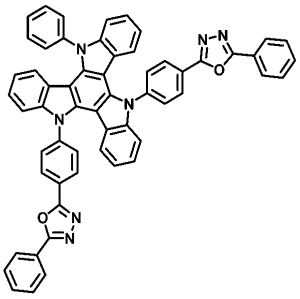
cpd 26



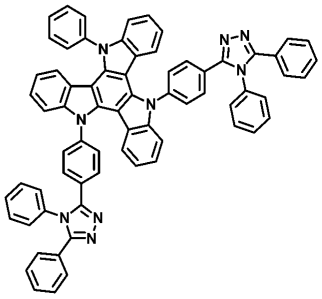
cpd 27



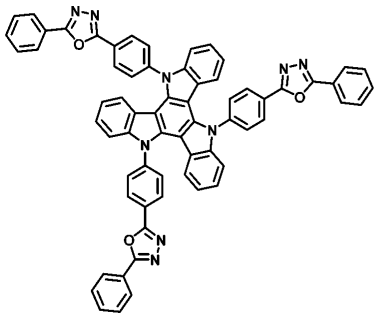
cpd 28



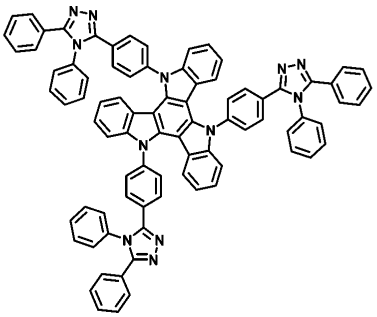
cpd 29



cpd 30



cpd 31



청구항 9

양극과 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 발광층을 포함하는 적어도 1층의 유기층을 갖는 유기전기소자로서,

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 기재된 지연형광 화합물을 상기 발광층에 함유하는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 양극과 상기 음극의 일면 중 유기물층과 반대되는 적어도 일면에 형성되는 광효율 개선층을 더 포함하는 유기전기소자.

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 유기물층은 스핀코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 슬롯코팅 공정, 딥코팅 공정 또는 롤

투롤 공정에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 12

제 9항의 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치; 및

상기 디스플레이장치를 구동하는 제어부를 포함하는 전자장치.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 유기전기소자는 유기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체, 유기트랜지스터, 및 단색 또는 백색 조명용 소자 중 하나인 것을 특징으로 하는 전자장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 지연형광 화합물 및 그 지연형광 화합물를 이용한 유기전기소자 및 그 전자 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기전기소자(유기 EL소자)의 발광 효율을 높이는 연구가 최근까지 활발히 진행되고 있으며, 이는 유기전기발광소자 개발에 있어 큰 이슈화가 되어지고 있다.

[0003] 특히 최근에는 형광과 인광물질에 이어 3세대 유기전기소자용 물질로 평가 받고 있는 지연형광 물질을 이용한 유기전기발광소자가 관심을 끌고 있다.

[0004] 이 물질은 일중항 여기자를 삼중항으로 바꾸어 빛으로 전환하는 인광물질과 달리 삼중항 여기자를 일중항으로 바꾸어 빛으로 전환하는 물질이며, 이 과정 때문에 지연형광특색을 보인다. 이 지연형광물질도 이론적으로 일중항과 삼중항 여기자를 모두 빛으로 바꿀 수 있기 때문에 100% 내부양자효율이 가능하여 청색 인광 물질이 가지고 있는 수명과 효율의 한계를 극복 할 수 있는 물질로 기대되고 있다.

[0005] 지금까지 Cu, Pt, In, Pd, Sn, Zn 등의 금속을 포함한 지연 형광 화합물을 이용한 유기전기발광소자는 하기 특허문헌 1~특허문헌 4에 보고되었으며, 또한 억셉터 화합물과 도너 화합물을 조합한 내부 전하 이동(internal charge transfer)를 이용한 지연형광 화합물에 대해서는 연구 보고가 최근 들어 증가되는 추세이다.

[0006] 내부 전하 이동을 이용한 지연형광 화합물는 전자 억셉터로서 강한 전자 끌기(withdrawing) 특성을 가지고 있는 트리아진 유도체, 시아노 유도체, 설폰 유도체, 헵타진 유도체, 옥시다졸 유도체, 트리아졸 유도체, 케톤 유도체, 1,4-디아자트리페닐렌 유도체 등이 비특허문헌 9~비특허문헌 15에 보고되어 있다. 또한 전자 도너로서는 강한 전자 주기(donating) 특성을 가지고 있는 카바졸 유도체, 아크리딘 유도체, 페녹사진 유도체 등이 비특허문헌 10, 16~비특허문헌 17에 보고되어 있다.

[0007] [관련기술문헌]

[0008] [특허문헌1] 일본 공개특허 2011-213643

[0009] [특허문헌2] 일본 공개특허 2013-095688

[0010] [특허문헌3] 일본 공개특허 2013-112608

[0011] [특허문헌4] 일본 공개특허 2013-120770

[0012] [특허문헌5] 일본 공개특허 2014-009352

[0013] [특허문헌6] 일본 등록특허 5565743

[0014] [특허문헌7] 일본 공개특허 2013-265214

[0015] [특허문헌8] 일본 공개특허 2014-141571

[0016] [비특허문헌9] Appl. Phys. Lett. 2011, 98, 083302.

[0017] [비특허문헌10] Nature 2012, 492, 234-238.

[0018] [비특허문헌11] J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14706-14709.

[0019] [비특허문헌12] Adv. Mater. 2013, 25, 3319-3323.

[0020] [비특허문헌13] J. Mater. Chem. C 2013, 1, 4599-4604.

[0021] [비특허문헌14] Angew. Chem., Int. Ed. 2014, 53, 6402-6406.

[0022] [비특허문헌15] Adv. Mater. 2014, 15, 34202-34211.

[0023] [비특허문헌16] Adv. Mater. 2016, 28, 6976-6983

[0024] [비특허문헌17] Chem. Commun., 2012, 48, 11392-11394

[0025] 위와 같은 지연형광(TADF, Thermal Activated Delayed Fluorescent)에 대한 발광층 내 에너지 전달 규명은 여러가지 방법들이 있지만, PL lifetime 또는TRTP(Time Resolved Transient PL) 측정법으로 손쉽게 확인할 수 있다.

[0026] TRTP(Time Resolved Transient PL) 측정법은 펄스 광원을 지연형광 도펀트가 있는 호스트 박막에 조사한 후, 시간에 따른 스펙트럼의 감소(decay time)를 관찰하는 방식으로서 지연형광 발광과 일반 형광을 구분할 수 있는 방법이다. 상기 TRTP 측정은 형광과 지연형광, 인광의 구분 및 mixed 호스트 물질 내에서의 에너지 전달방식, 지연형광 엑시톤의 특성변화관측, 지연형광 에너지 전달 방식 등을 구분해 줄 수 있는 측정법이다.

[0027] 목표 물질이 지연형광 특성을 나타내려면 일중항 에너지와 삼중항 에너지 준위의 차이 (ΔE_{ST})가 0.3 eV 이하여야 하며 각 에너지 준위는 실험적으로 측정이 가능하다. 일중항 에너지는 상온에서의 형광 스펙트럼을 통해 확인이 가능하고 삼중항 에너지는 77 K 이하의 저온에서 인광 스펙트럼을 통해 측정할 수 있다. 밀리초(millisecond) 단위의 엑시톤 수명을 지닌 인광의 특성상 이를 측정하기 위해서는 시간에 따른 스펙트럼 변화(Time resolved spectrum)를 관찰할 필요가 있다.

[0028] 위와 같은 지연형광에 대한 발광층 내 에너지 전달 규명은 TRTP 측정법으로 손쉽게 확인할 수 있다. TRTP(Time Resolved Transient PL) 측정법은 펄스 광원을 지연형광 도펀트가 있는 호스트 박막에 조사한 후, 시간에 따른 스펙트럼의 감소 (decay time)를 관찰하는 방식으로서 지연형광 발광과 일반 형광을 구분할 수 있는 방법이다. 상기 TRTP 측정은 형광과 지연형광, 인광의 구분 및 mixed 호스트 물질 내에서의 에너지 전달방식, 지연형광 엑시톤의 특성변화관측, 지연형광 에너지 전달 방식 등을 구분해 줄 수 있는 측정법이다.

[0029] 지연형광 물질은 엑시톤 수명 측정 시 일중항 에너지 준위에서의 발광특성을 갖는 형광물질 또는 MLCT (Metal-Ligand Charge Transfer state) 에너지 준위에서의 발광특성을 갖는 인광물질과 달리 두 가지 성분의 PL decay를 나타낸다. 이것은 일중항 에너지 준위에서의 발광과 삼중항 에너지 준위에서의 역전이 (Reverse Intersystem crossing)을 통한 일중항 에너지 준위에서의 발광에 따른 시간의 차이가 있기 때문이다. 즉 형광의 수명 감소(촉진)(lifetime decay (prompt))와 지연형광의 수명 감소(지연)(lifetime decay (delayed))가 혼재되어 나타나며 각각의 기울기를 통해 엑시톤 수명의 계산이 가능하다. 이때 지연형광은 양자효율이 좋으면서도 엑시톤 수명이 짧은 것이 유기발광 디바이스 발광 층의 도펀트로서 유리한데, 이는 엑시톤이 자가소멸 (self-quenching)하는 것을 방지하여 디바이스 구동 효율을 높이고 고 전류에서 효율저하를 방지하는 효과가 있다.

[0030] 지연형광 엑시톤 수명을 줄이기 위해서는 ΔE_{ST}를 최대한 작게 만들어 삼중항으로부터 일중항으로의 에너지 역전이 속도를 빠르게 해야 한다. ΔE_{ST}를 줄이기 위해서는 HOMO와 LUMO를 분리하는 것이 효과적이며 이를 위해서 먼저 강력한 전자 도너와 전자 억셉터를 사용하여 HOMO는 전자 도너에 형성되고 LUMO는 전자 억셉터에 형성되도록 하는 방법이 있다. 또 다른 방법으로서 이들 전자 도너와 전자 억셉터 치환기 사이에 구조적인 장해를 두어 각 치환기가 같은 평면 상에 놓이지 않도록 유도하면 효과적으로 HOMO와 LUMO를 분리하여 작은 ΔE_{ST}를 얻을 수 있다.

발명의 내용

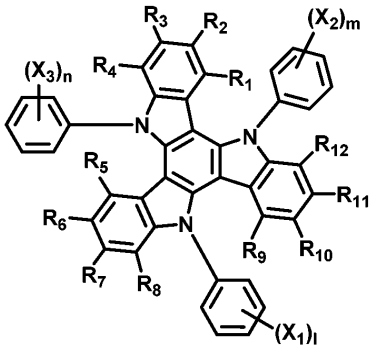
해결하려는 과제

[0031] 본 발명은 내부 전하 이동(internal charge transfer)를 이용한 새로운 지연 형광을 재료를 개발하고, 이를 유기전기소자 및 전자장치에 적용함으로써 발광효율을 개선하는 것을 과제로 한다.

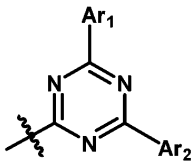
과제의 해결 수단

[0032] 일 측면에서, 본 발명은 아래 화학식의 지연형광 화합물을 제공한다.

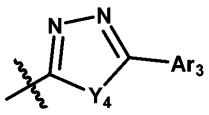
화학식 1



화학식 2



화학식 3



[0033]

[0034] 또한, 본 발명은 상기 화학식을 가지는 지연형광 화합물을 이용한 유기전기소자 및 이 유기전기소자를 포함하는 전자장치를 제공한다.

발명의 효과

[0035] 본 발명에 따른 화합물은 유기전기소자 및 전자장치에서 다양한 역할을 할 수 있으며, 유기전기소자 및 전자장치에 적용시 소자의 구동전압을 낮추고, 광 효율 및 수명, 소자의 안정성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 유기발광소자의 단면도이다.

도 2는 비교 화합물 1과 본 발명에 따른 화합물(cpd 1, cpd 24, cpd 27) 구동전압 비교 결과를 도시하고 있다.

도 3은 비교 화합물 1과 본 발명에 따른 화합물(cpd 1, cpd 24, cpd 27) 발광효율 비교 결과를 도시하고 있다.

도 4는 비교 화합물 2와 본 발명에 따른 화합물 cpd 27의 ΔE_{ST} & T_1 비교 결과를 도시하고 있다.

도 5는 실시예 32로 비교 화합물 2와 본 발명에 따른 화합물 cpd 27의 PLQY 비교 결과를 도시하고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

[0038] 각 도면의 구성요소들에 참조부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가지도록 하고 있음에 유의해야 한다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.

[0039] 또한, 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0040] 본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에서 사용된 바와 같이, 달리 언급하지 않는 한, 하기 용어의 의미는 하기와 같다.

[0041] 본 명세서에서 사용된 용어 "할로" 또는 "할로겐"은 다른 설명이 없는 한 불소(F), 브롬(Br), 염소(Cl) 또는 요

오드(I)이다.

[0042] 본 발명에 사용된 용어 "알킬" 또는 "알킬기"는 다른 설명이 없는 한 1 내지 60의 탄소수의 단일결합을 가지며, 직쇄 알킬기, 분지쇄 알킬기, 사이클로알킬(지환족)기, 알킬-치환된 사이클로알킬기, 시클로알킬-치환된 알킬기를 비롯한 포화 지방족 작용기의 라디칼을 의미한다.

[0043] 본 발명에 사용된 용어 "할로알킬기" 또는 "할로겐알킬기"는 다른 설명이 없는 한 할로겐으로 치환된 알킬기를 의미한다.

[0044] 본 발명에 사용된 용어 "헤테로알킬기"는 알킬기를 구성하는 탄소 원자 중 하나 이상이 헤테로원자로 대체된 것을 의미한다.

[0045] 본 발명에 사용된 용어 "알켄일기" 또는 "알킨일기"는 다른 설명이 없는 한 각각 2 내지 60의 탄소수의 이중결합 또는 삼중결합을 가지며, 직쇄형 또는 측쇄형 사슬기를 포함하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 본 발명에 사용된 용어 "시클로알킬"은 다른 설명이 없는 한 3 내지 60의 탄소수를 갖는 고리를 형성하는 알킬을 의미하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 본 발명에 사용된 용어 "알콕실기", "알콕시기", 또는 "알킬옥시기"는 산소 라디칼이 부착된 알킬기를 의미하며, 다른 설명이 없는 한 1 내지 60의 탄소수를 가지며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본 발명에 사용된 용어 "알켄옥실기", "알켄옥시기", "알켄일옥실기", 또는 "알켄일옥시기"는 산소 라디칼이 부착된 알켄일기를 의미하며, 다른 설명이 없는 한 2 내지 60의 탄소수를 가지며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 본 발명에 사용된 용어 "아릴옥실기" 또는 "아릴옥시기"는 산소 라디칼이 부착된 아릴기를 의미하며, 다른 설명이 없는 한 6 내지 60의 탄소수를 가지며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 본 발명에 사용된 용어 "아릴기" 및 "아릴렌기"는 다른 설명이 없는 한 각각 6 내지 60의 탄소수를 가지며, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명에서 아릴기 또는 아릴렌기는 단일 고리 또는 다중 고리의 방향족을 의미하며, 이웃한 치환기가 결합 또는 반응에 참여하여 형성된 방향족 고리를 포함한다. 예컨대, 아릴기는 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 안트라센일기, 플루오렌기, 스파이로플루오렌기, 스파이로바이플루오렌기일 수 있다.

[0051] 접두사 "아릴" 또는 "아르"는 아릴기로 치환된 라디칼을 의미한다. 예를 들어 아릴알킬기는 아릴기로 치환된 알킬기이며, 아릴알켄일기는 아릴기로 치환된 알켄일기이며, 아릴기로 치환된 라디칼은 본 명세서에서 설명한 탄소수를 가진다.

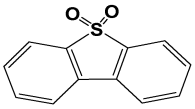
[0052] 또한 접두사가 연속으로 명명되는 경우 먼저 기재된 순서대로 치환기가 나열되는 것을 의미한다. 예를 들어, 아릴알콕시기의 경우 아릴기로 치환된 알콕시기를 의미하며, 알콕실카르보닐기의 경우 알콕실기로 치환된 카르보닐기를 의미하며, 또한 아릴카르보닐알켄일기의 경우 아릴카르보닐기로 치환된 알켄일기를 의미하며 여기서 아릴카르보닐기는 아릴기로 치환된 카르보닐기이다.

[0053] 본 명세서에서 사용된 용어 "헤테로알킬"은 다른 설명이 없는 한 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 알킬을 의미한다. 본 발명에 사용된 용어 "헤테로아릴기" 또는 "헤테로아릴렌기"는 다른 설명이 없는 한 각각 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 아릴기 또는 아릴렌기를 의미하며, 여기에 제한되는 것은 아니며, 단일 고리 및 다중 고리 중 적어도 하나를 포함하며, 이웃한 작용기기가 결합하여 형성될 수도 있다.

[0054] 본 발명에 사용된 용어 "헤테로고리기"는 다른 설명이 없는 한 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고, 2 내지 60의 탄소수를 가지며, 단일 고리 및 다중 고리 중 적어도 하나를 포함하며, 헤테로지방족 고리 및 헤테로방향족 고리를 포함한다. 이웃한 작용기가 결합하여 형성될 수도 있다.

[0055] 본 명세서에서 사용된 용어 "헤테로원자"는 다른 설명이 없는 한 N, O, S, P 또는 Si를 나타낸다.

[0056] 또한 "헤테로고리기"는, 고리를 형성하는 탄소 대신 SO_2를 포함하는 고리도 포함할 수 있다. 예컨대, "헤테로고리기"는 다음 화합물을 포함한다.

[0057] 

[0058] 다른 설명이 없는 한, 본 발명에 사용된 용어 "지방족"은 탄소수 1 내지 60의 지방족 탄화수소를 의미하며, "지방족고리"는 탄소수 3 내지 60의 지방족 탄화수소 고리를 의미한다.

[0059] 다른 설명이 없는 한, 본 발명에 사용된 용어 "고리"는 탄소수 3 내지 60의 지방족고리 또는 탄소수 6 내지 60의 방향족고리 또는 탄소수 2 내지 60의 헤테로고리 또는 이들의 조합으로 이루어진 융합 고리를 말하며, 포화 또는 불포화 고리를 포함한다.

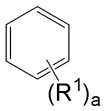
[0060] 전술한 헤테로화합물 이외의 그 밖의 다른 헤테로화합물 또는 헤테로라디칼은 하나 이상의 헤테로원자를 포함하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0061] 다른 설명이 없는 한, 본 발명에 사용된 용어 "카르보닐"이란 -COR'로 표시되는 것이며, 여기서 R'은 수소, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기, 탄소수 6 내지 30 의 아릴기, 탄소수 3 내지 30의 사이클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알켄일기, 탄소수 2 내지 20의 알킨일기, 또는 이들의 조합인 것이다.

[0062] 다른 설명이 없는 한, 본 발명에 사용된 용어 "에테르"란 -R-O-R'로 표시되는 것이며, 여기서 R 또는 R'은 각각 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 3 내지 30의 사이클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알켄일기, 탄소수 2 내지 20의 알킨일기, 또는 이들의 조합인 것이다.

[0063] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 발명에서 사용된 용어 "치환 또는 비치환된"에서 "치환"은 중수소, 할로겐, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C_1~C_{20}의 알킬기, C_1~C_{20}의 알콕실기, C_1~C_{20}의 알킬아민기, C_1~C_{20}의 알킬티오펜기, C_6~C_{20}의 아릴티오펜기, C_2~C_{20}의 알켄일기, C_2~C_{20}의 알킨일기, C_3~C_{20}의 시클로알킬기, C_6~C_{20}의 아릴기, 중수소로 치환된 C_6~C_{20}의 아릴기, C_8~C_{20}의 아릴알켄일기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기, 및 C_2~C_{20}의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환됨을 의미하며, 이들 치환기에 제한되는 것은 아니다.

[0064] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 발명에서 사용되는 화학식은 하기 화학식의 지수 정의에 의한 치환기 정의와 동일하게 적용된다.

[0065] 

[0066] 여기서, a가 0의 정수인 경우 치환기 R^1은 부존재하며, a가 1의 정수인 경우 하나의 치환기 R^1은 벤젠 고리를 형성하는 탄소 중 어느 하나의 탄소에 결합하며, a가 2 또는 3의 정수인 경우 각각 다음과 같이 결합하며 이때 R^1은 서로 동일하거나 다를 수 있으며, a가 4 내지 6의 정수인 경우 이와 유사한 방식으로 벤젠 고리의 탄소에 결합하며, 한편 벤젠 고리를 형성하는 탄소에 결합된 수소의 표시는 생략한다.

[0067] 도 1은 본 발명에 일 실시예에 따른 유기전기소자에 대한 예시도이다.

[0068] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 유기전기소자(100)는 기판(110) 상에 형성된 제 1전극(120), 제 2전극(180) 및 제 1전극(110)과 제 2전극(180) 사이에 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기물층을 구비한다. 이때, 제 1전극(120)은 애노드(양극)이고, 제 2전극(180)은 캐소드(음극)일 수 있으며, 인버트형의 경우에는 제 1전극이 캐소드이고 제 2전극이 애노드일 수 있다.

[0069] 유기물층은 제 1전극(120) 상에 순차적으로 정공주입층(130), 정공수송층(140), 발광층(150), 전자수송층(160) 및 전자주입층(170)을 포함할 수 있다. 이때, 발광층(150)을 제외한 나머지 층들이 형성되지 않을 수 있다. 정공저지층, 전자저지층, 발광보조층(151), 버퍼층(141) 등을 더 포함할 수도 있고, 전자수송층(160) 등이 정공저지층의 역할을 할 수도 있을 것이다.

[0070] 또한, 미도시하였지만, 본 발명에 따른 유기전기소자는 제 1전극과 제 2전극 중 적어도 일면 중 상기 유기물층과 반대되는 일면에 형성된 보호층 또는 광효율 개선층(Capping layer)을 더 포함할 수 있다.

[0071] 상기 유기물층에 적용되는 본 발명에 따른 화합물은 정공주입층(130), 정공수송층(140), 전자수송층(160), 전자주입층(170), 발광층(150)의 호스트 또는 도펀트 또는 광효율 개선층의 재료로 사용될 수 있을 것이다. 바람직하게는, 본 발명의 화합물은 정공수송층(140) 또는 발광층(150)의 호스트물질로 사용될 수 있을 것이다.

[0072] 한편, 동일한 코어일지라도 어느 위치에 어느 치환기를 결합시키냐에 따라 밴드갭(band gap), 전기적 특성, 계면 특성 등이 달라질 수 있으므로, 코어의 선택 및 이에 결합된 서브(sub)-치환체의 조합도 아주 중요하며, 특히 각 유기물층 간의 에너지 준위 및 T1 값, 물질의 고유특성(이동도, 계면특성 등) 등이 최적의 조합을 이루었을 때 장수명과 높은 효율을 동시에 달성할 수 있다.

[0073] 따라서, 본 발명에서는 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하여 발광층을 형성함으로써 각 유기물층 간의 에너지 레벨(level) 및 T1 값, 물질의 고유특성(mobility, 계면특성 등) 등을 최적화하여 유기전기소자의 수명 및 효율을 동시에 향상시킬 수 있다.

[0074] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자는 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여 제조될 수 있다. 예컨대, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극(120)을 형성하고, 그 위에 정공주입층(130), 정공수송층(140), 발광층(150), 전자수송층(160) 및 전자주입층(170)을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극(180)으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다.

[0075] 또한, 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 용액 공정 또는 솔벤트 프로세스(solvent process), 예컨대 스핀코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 슬롯코팅 공정, 딥코팅 공정, 롤투롤 공정, 닥터 블레이딩 공정, 스크린 프린팅 공정, 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 유기물층은 다양한 방법으로 형성될 수 있으므로, 그 형성방법에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되는 것은 아니다.

[0076] 본 발명에 따른 유기전기소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

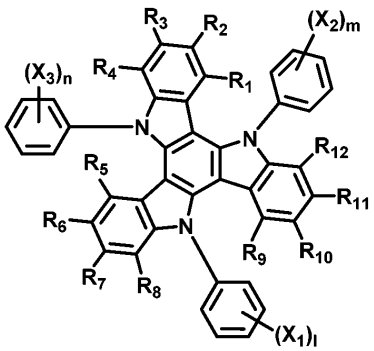
[0077] WOLED(White Organic Light Emitting Device)는 고해상도 실현이 용이하고 공정성이 우수한 한편, 기존의 LCD의 칼라필터 기술을 이용하여 제조될 수 있는 이점이 있다. 주로 백라이트 장치로 사용되는 백색 유기발광소자에 대한 다양한 구조들이 제안되고 특허화되고 있다. 대표적으로, R(Red), G(Green), B(Blue) 발광부들을 상호 평면적으로 병렬배치(side-by-side) 방식, R, G, B 발광층이 상하로 적층되는 적층(stacking) 방식이 있고, 청색(B) 유기발광층에 의한 전계발광과 이로부터의 광을 이용하여 무기형광체의 자발광(photo-luminescence)을 이용하는 색변환물질(color conversion material, CCM) 방식 등이 있는데, 본 발명은 이러한 WOLED에도 적용될 수 있을 것이다.

[0078] 또한, 본 발명에 따른 유기전기소자는 유기발광소자(OLED), 유기태양전지, 유기감광체(OPC), 유기트랜지스터(유기 TFT), 단색 또는 백색 조명용 소자 중 하나일 수 있다.

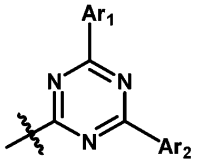
[0079] 본 발명의 다른 실시예는 상술한 본 발명의 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치와, 이 디스플레이장치를 제어하는 제어부를 포함하는 전자장치를 포함할 수 있다. 이때, 전자장치는 현재 또는 장래의 유무선 통신단말일 수 있으며, 휴대폰 등의 이동 통신 단말기, PDA, 전자사전, PMP, 리모콘, 네비게이션, 게임기, 각종 TV, 각종 컴퓨터 등 모든 전자장치를 포함한다.

[0080] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 화합물에 대하여 설명한다. 본 발명의 일 측면에 따른 지연형광 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

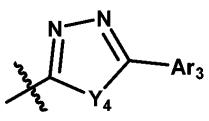
화학식 1



화학식 2



화학식 3



[0081]

[0082] 1) R_1~R_{12}는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐기, 시아노기, C_1-C_{60}의 알킬기, C_6-C_{60}의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되고,

[0083] 2) R_1과 R_2, R_2와 R_3, R_3과 R_4, R_5와 R_6, R_6과 R_7, R_7과 R_8, R_9와 R_{10}, R_{10}과 R_{11}, R_{11}과 R_{12}는 서로 결합하여 각각 방향족 또는 지방족 고리를 형성할 수 있고,

[0084] 2) X_1, X_2, X_3은 서로 독립적으로 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 치환기이며, Y_4는 O, S, N-Ar_4 중 하나이며.

[0085] 3) Ar_1~Ar_4는 서로 독립적으로 수소, 중수소, C_1-C_{60}의 알킬기, C_6-$_{60}$의 아릴기, C_2-$_{60}$의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되고,

[0086] 4) l, m, n 은 0~5의 정수이고, 단 l + m + n 은 1이상의 정수이다.

[0087] 한편, 상기 l 이 1 이상의 정수이고, m, n 이 0일 수 있다.

[0088] 또한, 상기 l 과 m이 각각 1 이상의 정수이고, n 이 0일 수 있다.

[0089] 한편, 상기 X_1~X_3 중 적어도 하나가 화학식 2일 수 있다. 다른 한편, 상기 X1~X3 중 적어도 하나가 화학식 3일 수 있다.

[0090] 또한, 상기 화학식 2 및 상기 화학식 3의 Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_4가 모두 C6-30의 아릴기일 수 있다.

[0091] 상기 R_1~R_{12}, X_1, X_2, X_3, Y_4, Ar_1~Ar_4가 알킬기, 아릴기, 헤테로고리기일 경우, 이들 각각은 중수소; 할로겐; C_1-C_{20}의 알킬기 또는 C_6-C_{20}의 아릴기로 치환 또는 비치환된 실란기; 실록산기; 붕소기; 게르마늄기; 시아노기; 니트로기; C_1-C_{20}의 알킬싸이오기; C_1-C_{20}의 알콕실기; C_1-C_{20}의 알킬기; C_2-C_{20}의 알켄일기; C_2-C_{20}의 알킨일기; C_6-C_{20}의 아릴기; 중수소로 치환된 C_6-C_{20}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{20}의 헤테로고리기; C_3-C_{20}의 시클로알킬기; C_7-C_{20}의 아릴알킬기; 및 C_8-C_{20}의 아릴알켄일기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있으며, 이들 각 치환기가 인접한 경우 이들은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

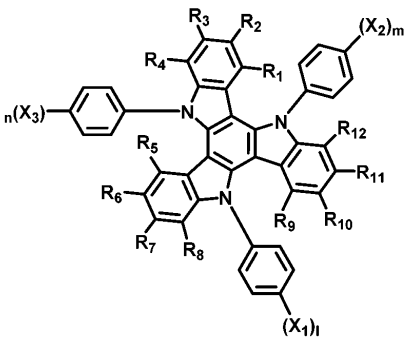
[0092] 여기서, 상기 아릴기인 경우 탄소수는 6~60, 바람직하게는 탄소수 6~40, 보다 바람직하게는 탄소수 6~30의 아릴기일 수 있으며, 상기 헤테로고리기인 경우 탄소수는 2~60, 바람직하게는 탄소수 2~30, 보다 바람직하게는 탄소수 2~20의 헤테로고리일 수 있으며, 상기 알킬기인 경우 탄소수는 1~50, 바람직하게는 탄소수 1~30, 보다 바람직하게는 탄소수 1~20, 특히 바람직하게는 탄소수 1~10의 알킬기일 수 있다.

[0093] 상기 전술한 아릴기 또는 아릴렌기일 경우, 구체적으로 아릴기 또는 아릴렌기는 서로 독립적으로 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 페난트릴기 또는 페닐렌기, 비페닐렌기, 터페닐렌기, 나프틸렌기 또는 페난트릴렌기 등일 수 있다.

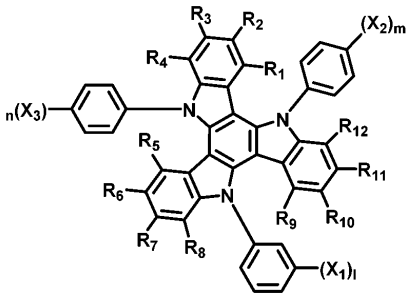
[0094] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 지연형광 화합물은 화학식 2-1 내지 화학식 2-10으로 표시되는 지연형광 화합물들 중 어느 하나일 수 있으나, 상기 화학식 1로 표시되는 지연형광 화합물이 하기 지연형광 화합물에만 한정하는 것은 아니다.

[0095] 상기 화학식1이 하기 화학식 4~화학식 7 중 하나로 표시될 수 있다.

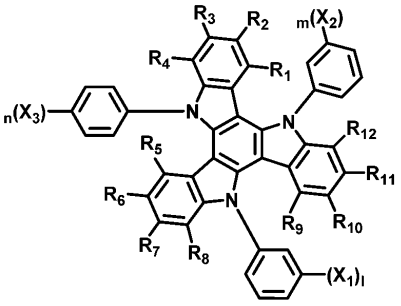
화학식 4



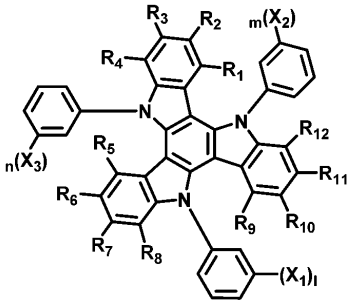
화학식 5



화학식 6



화학식 7

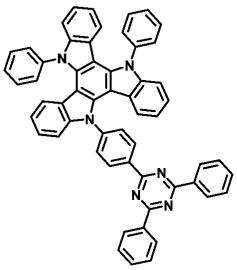


[0096]

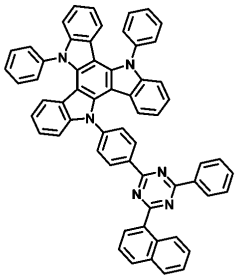
[0097] 상기 화학식 4~상기 화학식 7에서 R_1~R_{12}, X_1, X_2, X_3, Y_4, Ar_1~Ar_4, l, m, n 의 치환기 정의는 청구항 1의 치환기의 정의와 동일할 수 있다.

[0098] 상기 화학식1이 하기 화학식들 중 하나로 표시되는 지연 형광 화합물일 수 있다.

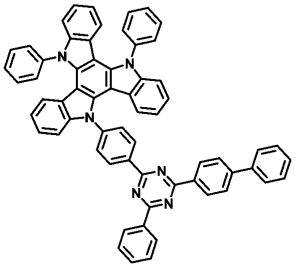
cpd 1



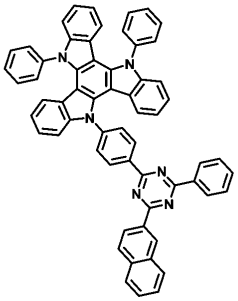
cpd 2



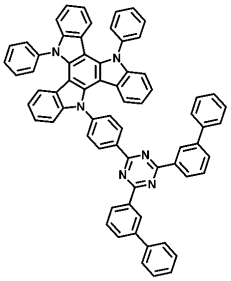
cpd 3



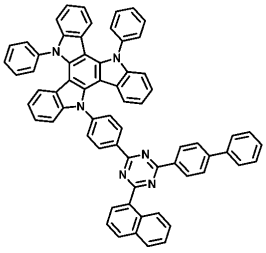
cpd 4



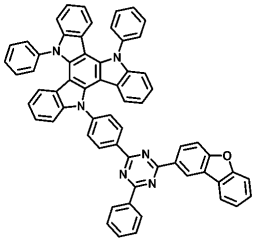
cpd 5



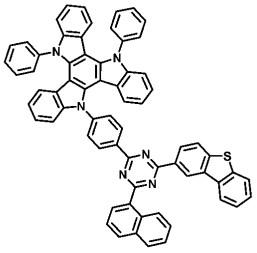
cpd 6



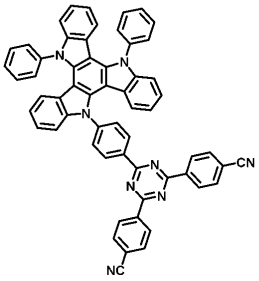
cpd 7



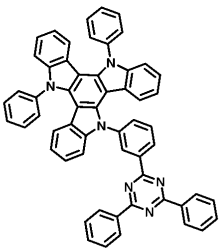
cpd 8



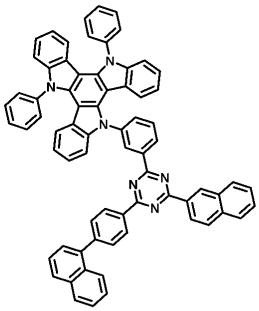
cpd 9



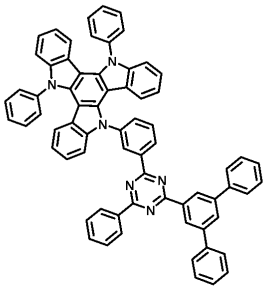
cpd 10



cpd 11



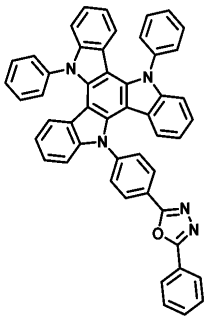
cpd 12



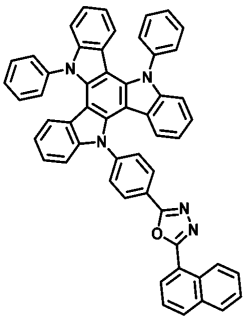
[0099]

[0100]

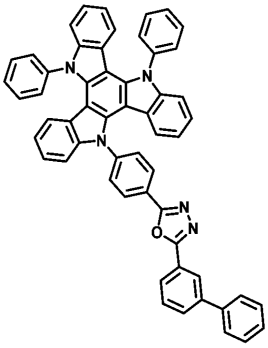
cpd 13



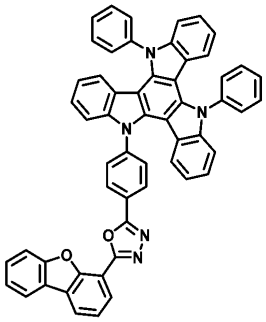
cpd 14



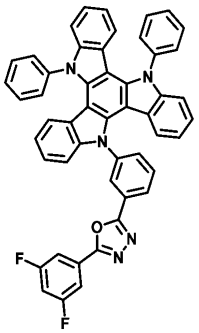
cpd 15



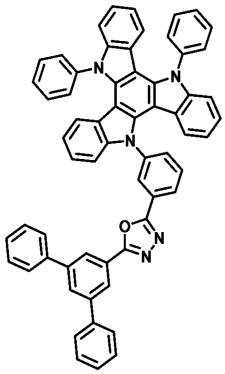
cpd 16



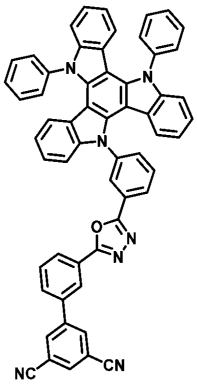
cpd 17



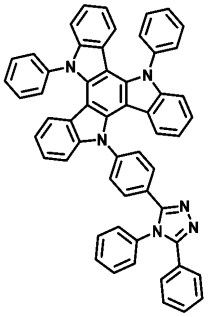
cpd 18



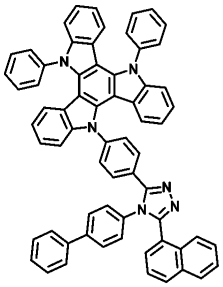
cpd 19



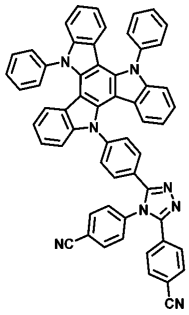
cpd 20



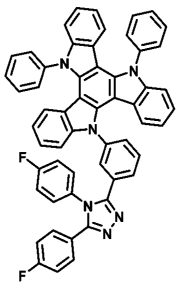
cpd 21



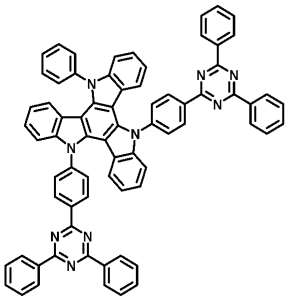
cpd 22



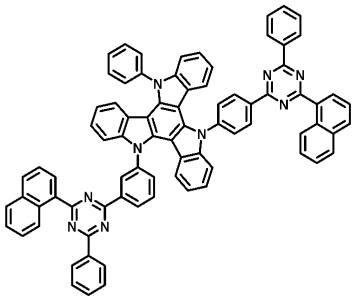
cpd 23



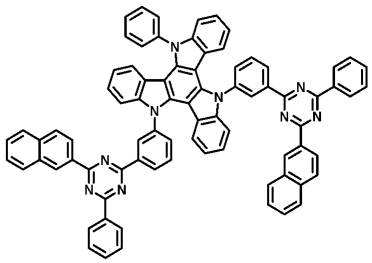
cpd 24



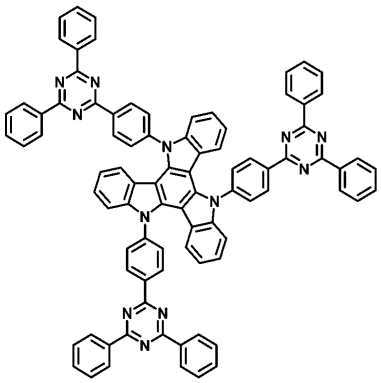
cpd 25



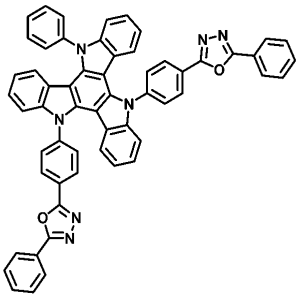
cpd 26



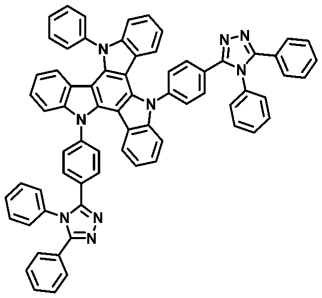
cpd 27



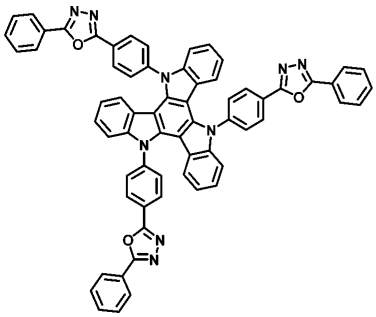
cpd 28



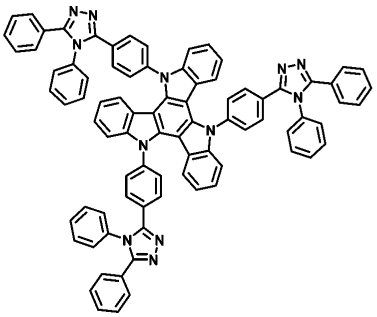
cpd 29



cpd 30



cpd 31



[0101]

[0102] 다른 실시예로서, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 유기전기소자용 화합물을 제공한다.

[0103] 또 다른 실시예에서, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유하는 유기전기소자를 제공한다.

[0104] 이때, 유기전기소자는 제 1전극; 제 2전극; 및 상기 제 1전극과 제2전극 사이에 위치하는 유기물층;을 포함할 수 있으며, 유기물층은 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있으며, 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기물층의 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층, 발광층, 전자수송보조층, 전자수송층 및 전자주입층 중 적어도 하나의 층에 함유될 수 있을 것이다. 특히 화학식 1로 표시되는 화합물은 발광층에 포함될 수 있다.

[0105] 즉, 화학식 1로 표시되는 화합물은 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층, 발광층, 전자수송층 또는 전자주입층의 재료로 사용될 수 있다. 특히 화학식 1로 표시되는 화합물은 정공수송층 또는 발광층의 호스트 재료로 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 유기물층에 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 중 하나를 포함하는 유기전기소자를 제공하고, 보다 구체적으로, 상기 유기물층에 상기 개별 화학식(cpd1 내지 cpd31)로 표시되는 화합물을 포함하는 유기전기소자를 제공한다.

[0106] 또 다른 실시예에서, 상기 유기물층의 상기 정공주입층, 상기 정공수송층, 상기 발광보조층, 상기 발광층, 상기 전자수송층 및 상기 전자주입층 중 적어도 하나의 층에, 상기 화합물이 단독으로 함유되거나, 상기 화합물이 서로 다른 2종 이상의 조합으로 함유되거나, 상기 화합물이 다른 화합물과 2종 이상의 조합으로 함유된 것을 특징으로 하는 유기전기소자를 제공한다. 다시 말해서, 각각의 층들에는 화학식 1에 해당하는 화합물이 단독으로 포

함될 수 있고, 2종 이상의 화학식 1의 화합물들의 혼합물이 포함될 수 있으며, 청구항 1항 내지 8항의 화합물과, 본 발명에 해당하지 않는 화합물과의 혼합물이 포함될 수 있다. 여기서 본 발명에 해당하지 않는 화합물은 단일의 화합물일 수 있고, 2종 이상의 화합물들일 수도 있다. 이때 상기 화합물이 다른 화합물과 2종 이상의 조합으로 함유될 경우 다른 화합물은 각 유기물층의 이미 알려진 화합물일 수도 있고, 앞으로 개발될 화합물 등일 수 있다. 이때 상기 유기물층에 함유된 화합물은 동종의 화합물로만 이루어질 수도 있지만, 화학식 1로 표시되는 이종의 화합물이 2종 이상 혼합된 혼합물일 수도 있다.

[0107] 또한, 본 발명의 또 다른 실시예에서, 본 발명은 상기 제 1전극의 일 측면 중 상기 유기물층과 반대되는 일측 또는 상기 제 2전극의 일측면 중 상기 유기물층과 반대되는 일측 중 적어도 하나에 형성되는 광효율 개선층을 더 포함하는 유기전기소자를 제공한다.

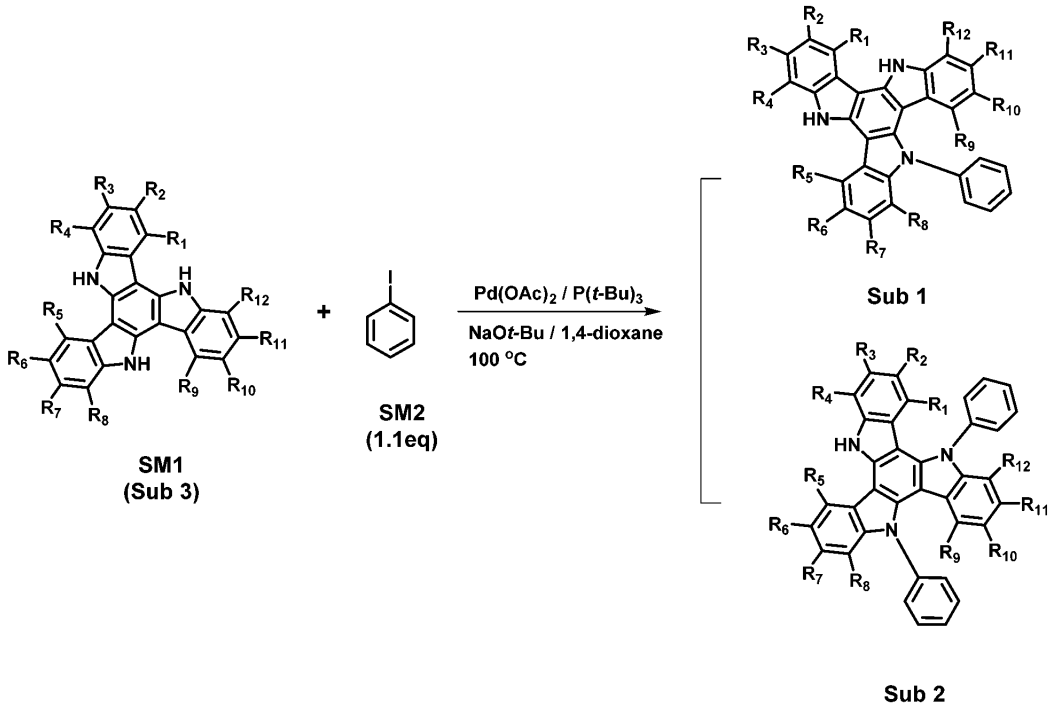
[0108] 이하에서, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물의 합성예 및 유기전기소자의 제조예에 관하여 실시예를 들어 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0109] **[합성예]**

[0110] 하기 반응식 1과 같이 SM1 1과 SM 2를 반응시켜 sub 1 및 sub 2를 제조하고 하기 반응식 3과 같이 sub 1 및 sub 2 중 하나와 SM3를 반응시켜서 화학식 1로 표시되는 화합물들 중 예시적으로 cpd1 내지 31를 제조할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이때 SM1은 필요에 따라 sub 3라고 표시하기도 한다. 특히 SM1은 중국 공개특허 102911178에 개시된 합성법을 이용하여 합성하였다.

[0111] <u>Sub 1~Sub 3의 합성예시</u>

[0112] [반응식 1]

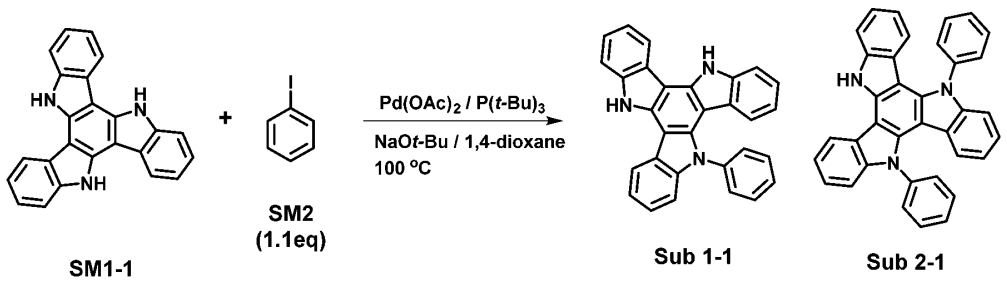


[0113]

[0114] <u>Sub 1과 Sub 2의 합성</u>

[0115] 둥근바닥플라스크에 SM1 (1eq), Iodobenzene (1.1 eq), NaO*t*-Bu (3eq), $Pd(OAc)_2$ (3mol%~5mol%), P(*t*-Bu)$_3$ (10 mol%), 1,4-dioxane (5.5mL/SM1 1mmol)을 넣은 후 질소대기상태에서 24시간동안 환류 시킨다. 이후 반응 혼합물을 상온으로 식혀 농축 시킨 후, 이를 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하면 생성물을 Sub 1(37%~42%)과 Sub 2(16%~19%)를 얻을 수 있다.

[0116] [반응식 2]



[0117]

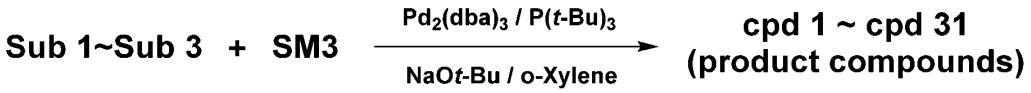
[0118] Sub 1-1 및 Sub 2-1 의 합성

[0119] SM1 (2.51 g, 72.67 mmol), iodobenzene (16.3 g, 79.93 mmol),), NaO*t*-Bu (23.04 g, 240 mmol), $Pd(OAc)_2$ (0.82 g, 3.63 mmol), $P(t\text{-Bu})_3$ (1.47 g, 7.27 mmol)을 1,4-dioxane (400 mL) 용매에 녹인 반응 혼합물을 질소 대기상태에서 24시간 동안 환류시킨다. 이후 반응 혼합물을 상온으로 식혀 농축시킨 후, 이를 칼럼 크로마토그래피 (dichloromethane : hexane = 1:5-1:1)로 정제하여 흰색 고체의 Sub 1-1 (12.9 g, 42%) 과 Sub 2-1 (6.87 g, 19%)을 얻었다.

[0120] 이하, 하기 반응식 3과 같이 sub 1 및 sub 2 중 하나와 SM3를 반응시켜서 화학식 1로 표시되는 화합물들 중 예시적으로 cpd1 내지 31를 제조하는 것을 설명한다.

[0121] 최종생성물(Final Products)의 합성

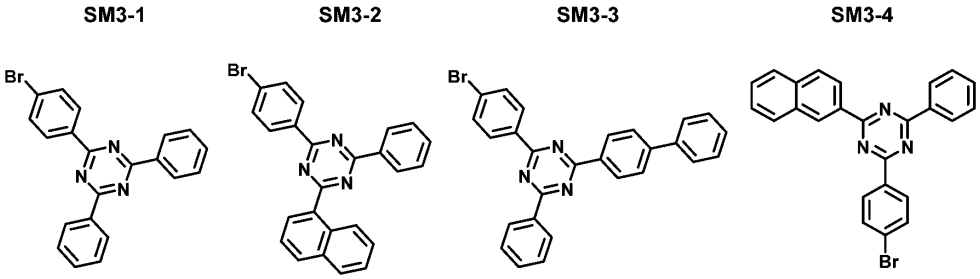
[0122] [반응식 3]



[0123]

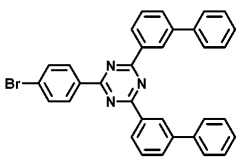
[0124] 한편, SM3 출발물질에 속하는 화합물은 아래와 같을 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

SM3의 예시

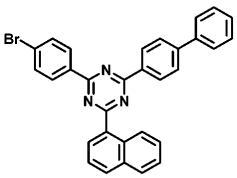


[0125]

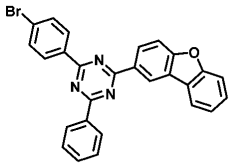
SM3-5



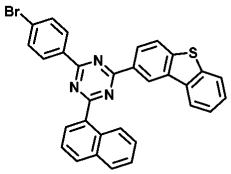
SM3-6



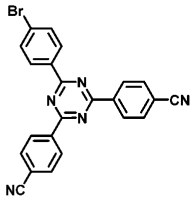
SM3-7



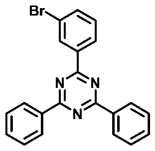
SM3-8



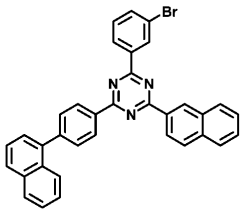
SM3-9



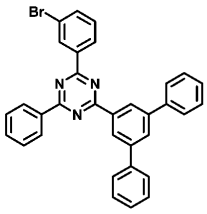
SM3-10



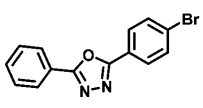
SM3-11



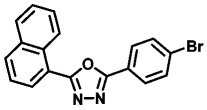
SM3-12



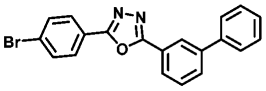
SM3-13



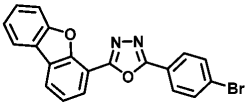
SM3-14



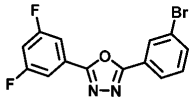
SM3-15



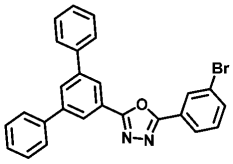
SM3-16



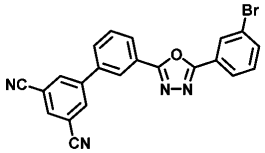
SM3-17



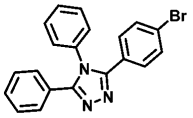
SM3-18



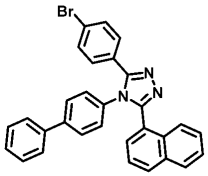
SM3-19



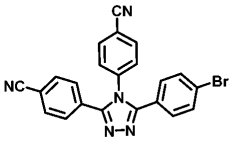
SM3-20



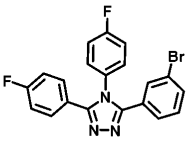
SM3-21



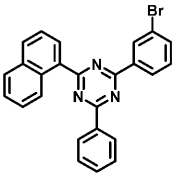
SM3-22



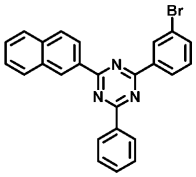
SM3-23



SM3-24



SM3-25

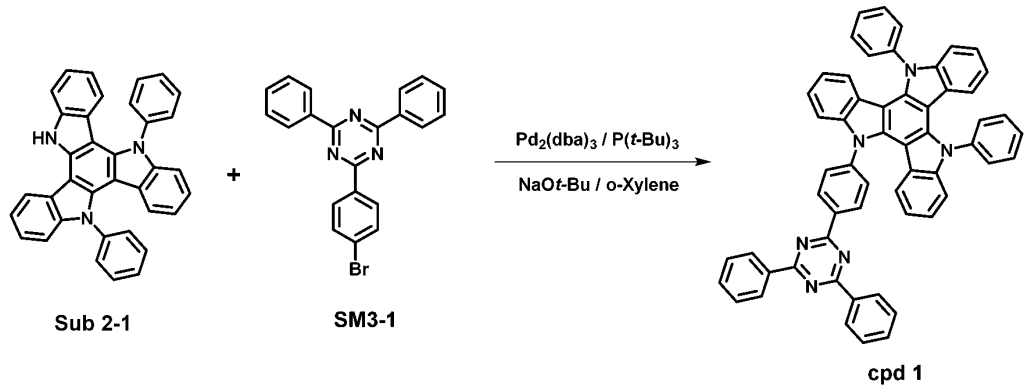


[0126]

[0127] 이하, 하기 반응식 3과 같이 sub 1 및 sub 2 중 하나와 SM3를 반응시켜서 화학식 1로 표시되는 화합물들 중 예시적으로 cpd1, 3, 7, 13, 21, 24, 27을 합성하는 예들을 설명하나, 다른 화합물들도 동일 또는 유사한 반응을 통해 합성할 수 있다.

[0128] <u>cpd1의 합성</u>

[0129] [반응식 4]

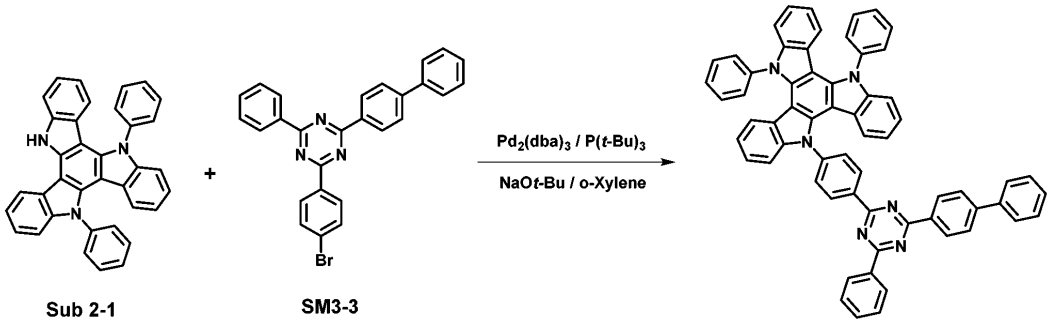


[0130]

[0131] 화합물 Sub 2-1 (3.40 g, 6.83 mmol), SM3-1 (2.92 g, 7.52 mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.31 g, 0.34 mmol), P(*t*-Bu)$_3$ (0.14 g, 0.68 mmol), NaO*t*-Bu (1.97 g, 20.5 mmol), o-xylene (50 mL) 을 반응플라스크에 넣은 후 질소대기상태에서 130 ºC로 36시간 동안 반응시킨다. 이후 반응 혼합물을 상온으로 식혀 농축한 후, 여액을 칼럼 크로마토그래피 (toluene : hexane = 1:4 to 1:1)로 정제하고, 이를 toluene과 hexane으로 재결정하면 연두색 고체의 생성물 cpd 1 (2.10 g, 38%)을 얻었다.

[0132] <u>cpd3의 합성</u>

[0133] [반응식 5]

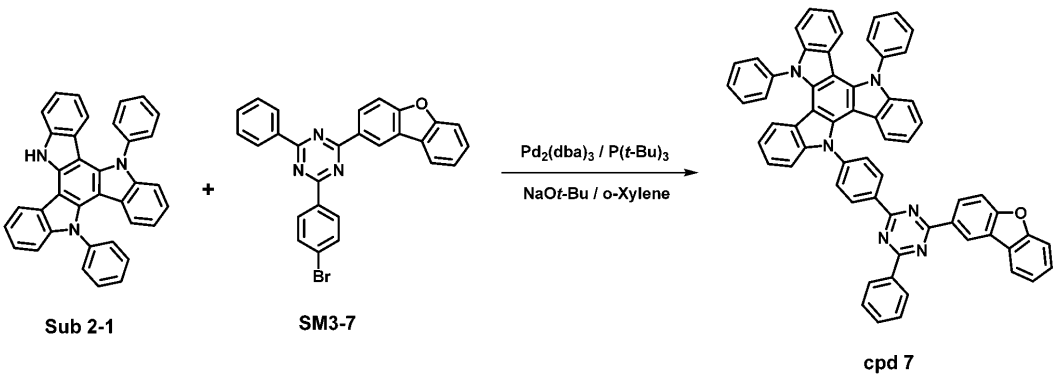


[0134]

[0135] 화합물 Sub 2-1 (3.50 g, 7.03 mmol), SM3-3 (3.6 g, 7.74 mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.32 g, 0.35 mmol), P(*t*-Bu)$_3$ (0.142 g, 0.70 mmol), NaO*t*-Bu (2.03 g, 21.1 mmol), o-xylene (52 mL) 상기 cpd 1과 동일한 합성방법으로 진행하여 생성물 cpd 3 (2.23g, 36%) 을 얻었다.

[0136] <u>cpd7의 합성</u>

[0137] [반응식 6]

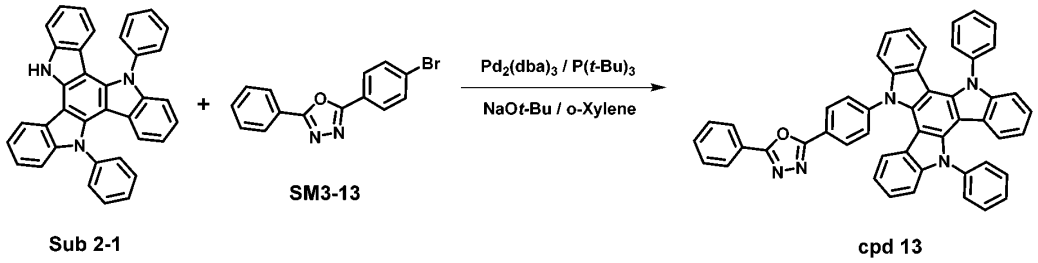


[0138]

[0139] 화합물 Sub 2-1 (3.50 g, 7.03 mmol), SM3-7 (3.7 g, 7.74 mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.32 g, 0.35 mmol), P(*t*-Bu)$_3$ (0.142 g, 0.70 mmol), NaO*t*-Bu (2.03 g, 21.1 mmol), o-xylene (52 mL) 상기 cpd 1과 동일한 합성방법으로 진행하여 생성물 cpd 7 (2.27g, 36%) 을 얻었다.

[0140] cpd13의 합성

[0141] [반응식 7]

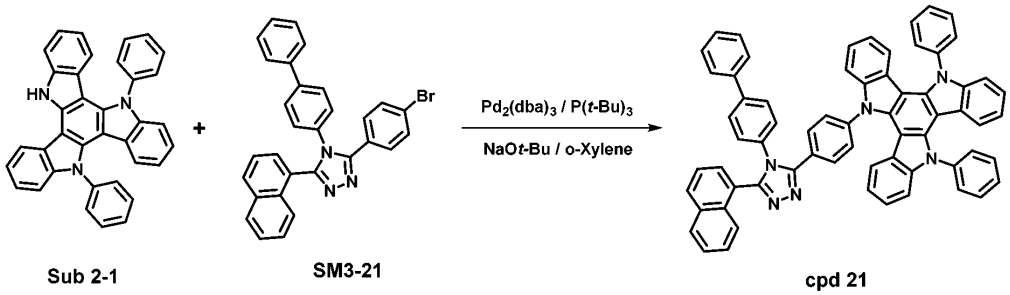


[0142]

[0143] 화합물 Sub 2-1 (3.50 g, 7.03 mmol), SM3-13 (2.33 g, 7.74 mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.32 g, 0.35 mmol), P(*t*-Bu)$_3$ (0.142 g, 0.70 mmol), NaO*t*-Bu (2.03 g, 21.1 mmol), o-xylene (52 mL) 상기 cpd 1과 동일한 합성방법으로 진행하여 생성물 cpd 13 (1.97g, 39%) 을 얻었다.

[0144] cpd21의 합성

[0145] [반응식 8]

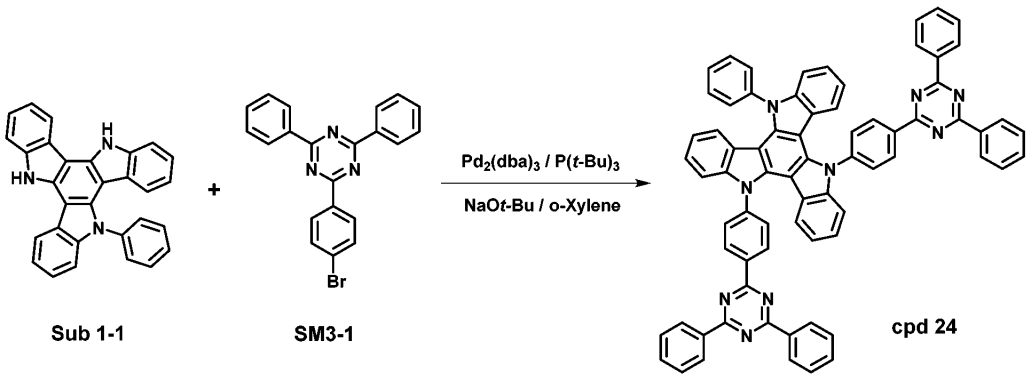


[0146]

[0147] 화합물 Sub 2-1 (3.50 g, 7.03 mmol), SM3-21 (3.89 g, 7.74 mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.32 g, 0.35 mmol), P(*t*-Bu)$_3$ (0.142 g, 0.70 mmol), NaO*t*-Bu (2.03 g, 21.1 mmol), o-xylene (52 mL) 상기 cpd 1과 동일한 합성방법으로 진행하여 생성물 cpd 21 (2.39g, 37%) 을 얻었다.

[0148] cpd24의 합성

[0149] [반응식 9]



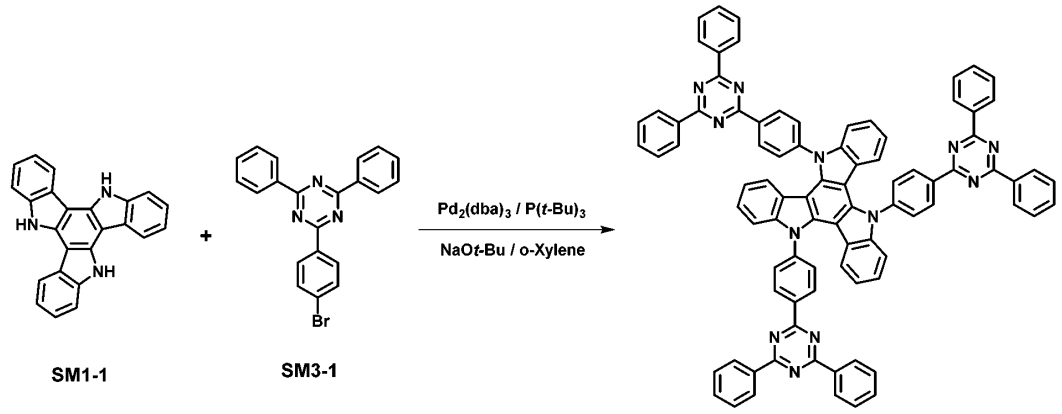
[0150]

[0151] 화합물 Sub 1-1 (1.5 g, 3.56 mmol), SM3-1 (3.04 g, 7.83 mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.33 g, 0.36 mmol), P(*t*-Bu)$_3$ (0.14 g, 0.71 mmol), NaO*t*-Bu (2.05 g, 21.4 mmol), o-xylene (35 mL)을 반응플라스크에 넣은 후 질소대기상태에서 130 ºC로 36시간 동안 반응시킨다. 이후 반응 혼합물을 상온으로 식혀 농축한 후, 여액을 칼럼 크로마

토그래피 (toluene : hexane = 1:4 to 1:1)로 정제하고, 이를 toluene과 hexane으로 재결정하면 노란색 고체의 생성물 cpd 24 (2.51 g, 68%)를 얻었다.

[0152] cpd27의 합성

[0153] [반응식 10]



[0154]

[0155] 화합물 SM1-1 DI (1.08 g, 3.13 mmol), SM3-1 (4.00 g, 10.3 mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.43 g, 0.47 mmol), P(*t*-Bu)$_3$ (0.19 g, 0.94 mmol), NaO*t*-Bu (2.7 g, 28.1 mmol), o-xylene (40 mL)을 반응플라스크에 넣은 후 질소대기상태에서 48시간 환류시킨다. 이후 반응 혼합물을 상온으로 식혀 농축한 후, toluene에 용해시켜 celite 와 silica gel에 여과한다. 이 여액을 농축 시킨 후 toluene과 hexane을 이용하여 재결정하면 연두색 고체의 생성물 cpd 27 (1.40 g, 35%)을 얻었다.

[0156] 유기전기소자의 제조평가

[0157] **[실시예1~실시예 31] 유기 발광 소자의 제작 및 시험 (지연형광)**

[0158] 합성을 통해 얻은 화합물을 발광층의 도펀트 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전기발광 소자를 제작하였다. 먼저, 유기 기판에 50nm 두께로 형성된 ITO 층, 이 층(양극) 위에 우선 정공 주입층으로서 HATCN (1,4,5,8,9,11-Hexaazatriphenylenehexacarbonitrile) 막을 7nm 두께로 진공 증착하여 형성하였다,

[0159] 이어서 이 막 상에 정공 수송 화합물로서 NPB {N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine} 를 53 nm 두께로 진공 증착하여 정공수송층을 형성하였다. 정공 수송층 상부에 전자 차단층으로서 TAPC (1,1-Bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane를 20 nm 진공 증착하여 전자 차단층을 형성하였다.

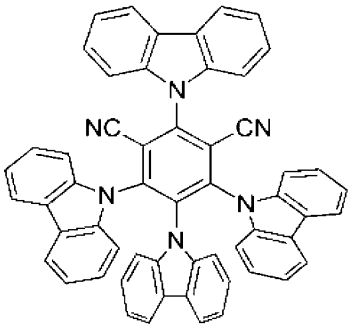
[0160] 상기 전자 차단층 상부에 TCTA {Tris(4-carbazolyl-9-ylphenyl)amine}와 $Bepp_2$ {Bis(2-(2-hydroxyphenyl)-pyridine)beryllium}를 호스트 물질로 사용하고 본 발명에 따른 화합물(cpd 1~cpd 31)을 도펀트로 (25% : 중량%) 사용하여 공증착함으로써, 20 nm 두께의 발광층을 형성하였다.

[0161] 전자수송물질로서 TmPyPB {1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene}을 45 nm 두께로 진공 증착하고, 이후 할로겐화 알칼리 금속이 LiF를 1.5 nm 두께로 증착하였고, 이어서 Al을 100nm 두께로 증착하여 이 Al/LiF를 음극으로 사용함으로써 유기전기발광소자를 제조하였다.

[0162] [비교예 1]

[0163] 본 발명에 따른 화합물 대신에 비교 화합물 1을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예들과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

비교 화합물 1



4CzIPN

[0164]

[0165] 이와 같이 제조된 실시예들 및 비교예에 따른 유기전기소자, 예를 들어 유기발광소자들에 순바이어스 직류전압을 인가하면서 코니카 미놀타 (Konika Minolta)사의 CS-2000으로 전기발광 (EL) 특성을 측정하였다.

[0166] 하기 표 1은 소자제작 및 평가한 결과를 나타낸다.

표 1

[0167]

	Compound	Driving Voltage	current Density (mA/cm2)	Brightness (cd/m2)	Efficiency (cd/A)	CIE	
						x	y
비교예 (1)	비교화합물 (1)	4.7	1.6	1000	62.2	0.27	0.58
실시예 (1)	cpd 1	3.6	1.2	1000	80.9	0.33	0.58
실시예 (2)	cpd 2	3.9	1.3	1000	78.5	0.35	0.58
실시예 (3)	cpd 3	3.8	1.3	1000	78.9	0.33	0.58
실시예 (4)	cpd 4	3.7	1.3	1000	76.5	0.34	0.57
실시예 (5)	cpd 5	3.6	1.3	1000	77.6	0.33	0.58
실시예 (6)	cpd 6	3.8	1.3	1000	75.7	0.33	0.58
실시예 (7)	cpd 7	3.7	1.4	1000	71.4	0.35	0.58
실시예 (8)	cpd 8	3.8	1.4	1000	72.8	0.33	0.57
실시예 (9)	cpd 9	3.6	1.3	1000	76.3	0.34	0.57
실시예 (10)	cpd 10	3.8	1.3	1000	78.1	0.34	0.57
실시예 (11)	cpd 11	3.7	1.3	1000	75.6	0.35	0.58
실시예 (12)	cpd 12	3.9	1.3	1000	75.7	0.33	0.58
실시예 (13)	cpd 13	3.7	1.4	1000	72.9	0.33	0.57
실시예 (14)	cpd 14	3.8	1.4	1000	72.9	0.33	0.58
실시예 (15)	cpd 15	3.9	1.3	1000	74.8	0.34	0.58
실시예 (16)	cpd 16	3.8	1.4	1000	72.0	0.34	0.57
실시예 (17)	cpd 17	3.7	1.3	1000	74.3	0.35	0.57
실시예 (18)	cpd 18	3.7	1.3	1000	74.3	0.33	0.57
실시예 (19)	cpd 19	3.6	1.4	1000	71.3	0.34	0.57
실시예 (20)	cpd 20	3.7	1.4	1000	72.3	0.35	0.58
실시예 (21)	cpd 21	3.8	1.4	1000	71.0	0.33	0.57
실시예 (22)	cpd 22	3.9	1.3	1000	74.8	0.33	0.57
실시예 (23)	cpd 23	3.9	1.4	1000	72.5	0.33	0.58
실시예 (24)	cpd 24	3.7	1.5	1000	65.3	0.35	0.58
실시예 (25)	cpd 25	3.7	1.6	1000	63.0	0.33	0.58
실시예 (26)	cpd 26	3.7	1.6	1000	64.0	0.34	0.57
실시예 (27)	cpd 27	4.0	2.6	1000	38.9	0.35	0.57
실시예 (28)	cpd 28	3.8	1.5	1000	64.9	0.34	0.57
실시예 (29)	cpd 29	3.7	1.5	1000	64.6	0.33	0.58
실시예 (30)	cpd 30	4.2	2.7	1000	36.7	0.34	0.58
실시예 (31)	cpd 31	4.1	2.9	1000	35.0	0.35	0.58

[0168] 도 2는 비교 화합물 1과 본 발명에 따른 화합물(cpd 1, cpd 24, cpd 27)의 구동전압 비교 결과를 도시하고 있다. 도 3은 비교 화합물 1과 본 발명에 따른 화합물(cpd 1, cpd 24, cpd 27)의 발광효율 비교 결과를 도시하고 있다.

[0169] 상기 표 1 및 도 2, 도 3의 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 화합물은 낮은 구동전압과 높은 발광효율을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0170] 특히 X_1~X_3 중 1개가 치환된 본 발명에 따른 화합물 cpd 1~cpd 13은 낮은 구동전압 및 높은 발광효율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

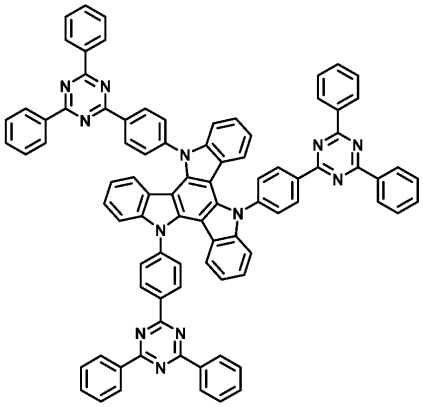
[0171] 또한 X_1~X_3 중 2개가 치환 치환된 본 발명에 따른 화합물 cpd 24~cpd 26, cpd 28, cpd 29 역시 낮은 구동전압과 비교 화합물 1보다 높은 발광효율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0172] 또한 X1~X3 중 3개가 모두 치환된 본 발명에 따른 화합물 cpd 27, cpd 30, cpd 31 은 비교화합물보다 발광 효율 면에서는 다소 떨어지나, 낮은 구동전압을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

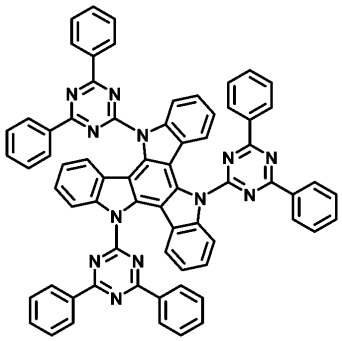
[0173] **[실시예 32] 코어와 치환기 사이의 연결기 유무에 따른 PLQY(Photoluminescence quantum yield) 비교**

[0174] 본 발명에 따른 화합물 cpd 27 과 연결기가 없는 비교 화합물 2의 상대적인 PLQY 를 비교하고자, UV 흡수 및 Photoluminescence 을 측정하였다.

[0175] 본 발명 화합물 cpd 27



비교 화합물 2



[0176] 재료 농도 : 2 X 10^{-5} mol/L in toluene

[0177] N_2 Purge : 10 min

[0178] Excitation wavelength : 340 nm

표 2

[0179]

	cpd 27	비교 화합물 2
(a) UV 흡수	0.356	0.327
(b) PL integral	$9.06x10^7$	$2.38x10^7$
PL integral [(b)/(a)]	254,494,382	72,782,874
상대적 PLQY	100 %	28.6 %

[0180] 도 4는 비교 화합물 2와 본 발명에 따른 화합물 cpd 27의 ΔE_{ST} & T_1 비교 결과를 도시하고 있다. 도 5는 실시예 32로 비교 화합물 2와 본 발명에 따른 화합물 cpd 27의 PLQY 비교 결과를 도시하고 있다.

[0181] 상기 표 2는 코어와 치환기 사이의 연결기인 페닐기의 유무에 따른 PLQY(Photoluminescence quantum yield)를 비교하였다.

[0182] 상기 표 2, 도 4 및 도 5를 통해 알 수 있는 바와 같이, 연결기인 페닐기가 있는 본 발명에 따른 화합물이 연결기가 없는 비교 화합물 2보다 대략 3.5배 더 높은 PLQY을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는 본 발명에 따른 화합물이 페닐기가 특징인 연결기가 존재함으로써, 발광효율 특성이 증가되는 것을 의미하고 있는 것이다.

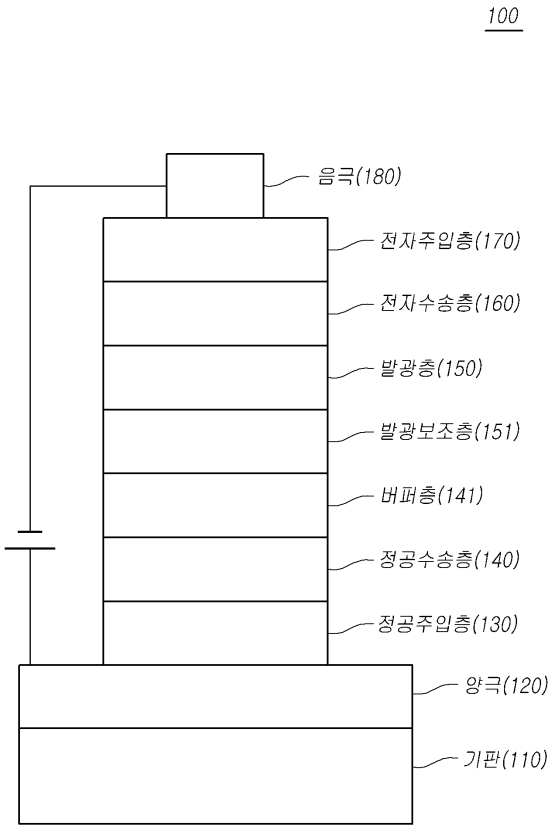
[0183] 전술한 바와 같이 본 발명의 실시예들에 따른 지연형광 화합물은 먼저 강력한 전자 도너와 전자 억셉터를 사용하여 내부 전하 이동 상태(internal charge transfer state)를 형성하였고 이어서 전자 도너와 전자 억셉터 사이에 중간 다리 역할을 하는 페닐기를 링커로 도입하여 적절한 CT특성이 나타나도록 유도하였다. 각각의 전자 도너와 전자 억셉터는 몰 흡광계수를 높일 수 있는 넓은 평면형 치환체로 선정하여 높은 발광 효율을 기대하였다.

[0184] 또한 분자내 각 치환기 사이에 구조적인 입체 장애를 두어 전자 도너와 전자 억셉터 사이에 각도를 이루면서 고정되도록 분자구조를 디자인하였다. 따라서 전자 도너와 전자 억셉터를 서로 다른 평면상에 두어 HOMO와 LUMO가 잘 분리되었고 형광 인광 스펙트럼 관찰을 통해 일중항 에너지와 삼중항 에너지 준위 사이의 차이가 작은 것을 확인하였다. 결과적으로 작은 ΔE_{ST}에 의해 삼중항으로부터 일중항으로의 역전이가 빠르게 일어나 짧은 지연형광 수명 및 높은 효율의 지연형광 특성을 얻을 수 있었다.

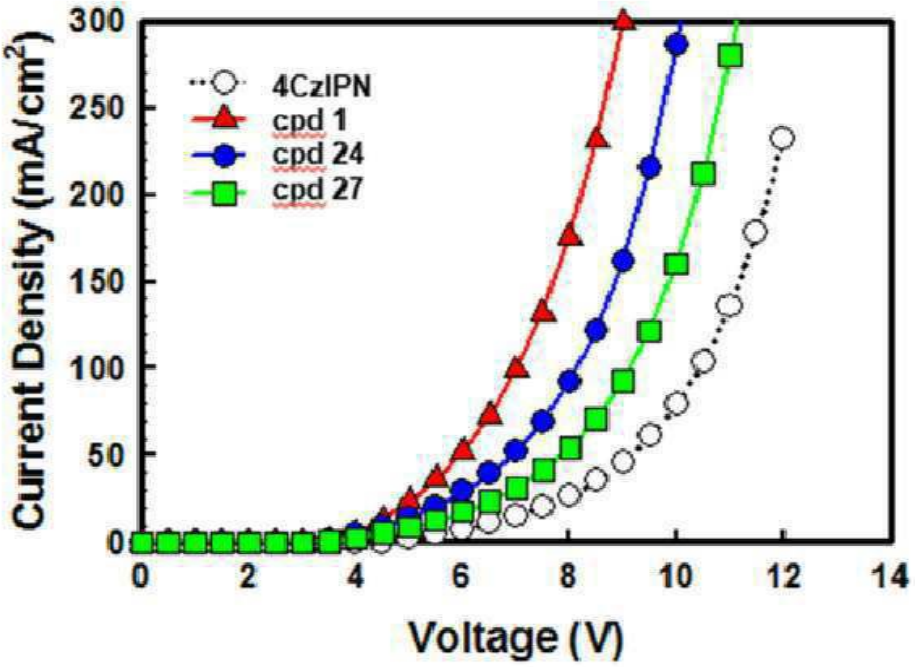
[0185] 이상의 설명은 본 발명을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능할 것이다. 따라서 본 명세서에 개시된 실시예 들은 본 발명을한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 사상과 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면

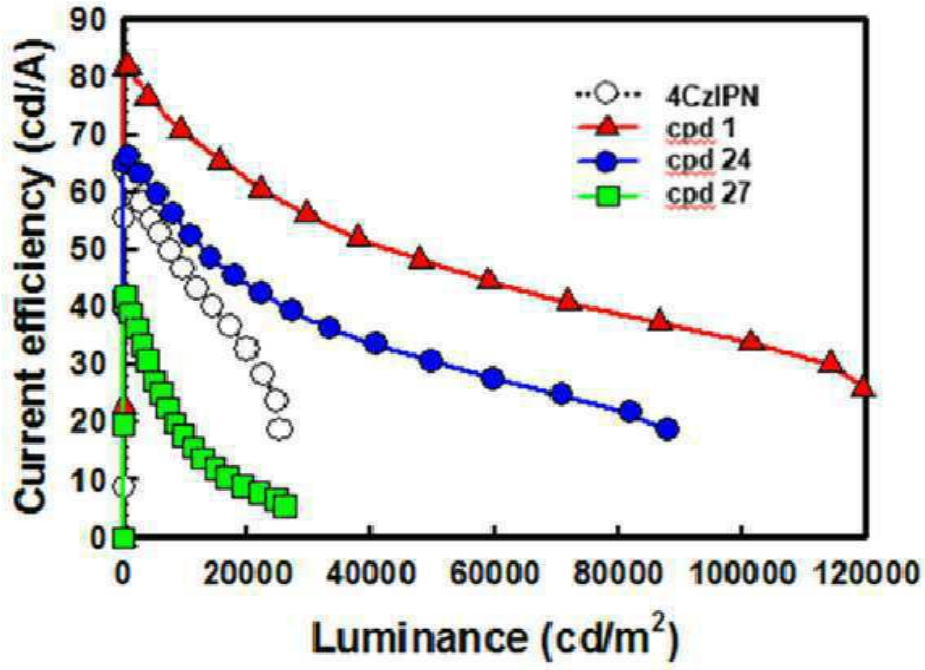
도면1



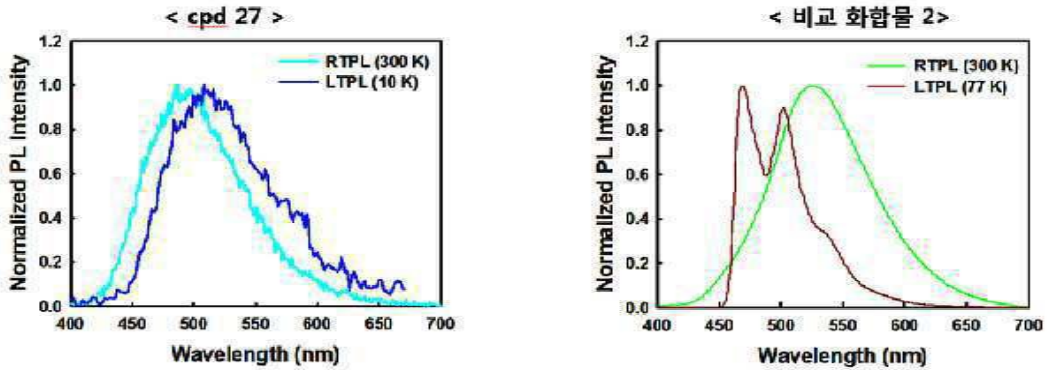
도면2


Current Density (mA/cm²)
Voltage (V)
4CzIPN
cpd 1
cpd 24
cpd 27
0
50
100
150
200
250
300
0
2
4
6
8
10
12
14

도면3


Current efficiency (cd/A)
Luminance (cd/m²)
4CzIPN
cpd 1
cpd 24
cpd 27
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
0
20000
40000
60000
80000
100000
120000

도면4



	cdp 27	비교 화합물 2
T_1 (λ_{max})	2.44 eV	2.34 eV
ΔE_{ST}	0.08 eV	0.28 eV

도면5

