



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0162548
(43) 공개일자 2023년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 5/02 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
H10K 101/20 (2023.01) H10K 50/11 (2023.01)
H10K 85/60 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C07F 5/027 (2013.01)
C09K 11/06 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2023-0063879
(22) 출원일자 2023년05월17일
심사청구일자 2023년05월17일
(30) 우선권주장
1020220062072 2022년05월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김윤희
경상남도 진주시 가좌안골길21번길 5, 제일풍경채 101-1103(가좌동, 풍경채아파트)
권순기
경상남도 진주시 가좌안골길21번길 5, 제일풍경채 101-1103(가좌동, 풍경채아파트)
천형진
부산광역시 북구 금곡대로 268 화명동대림타운 206-1601
(74) 대리인
특허법인 플러스

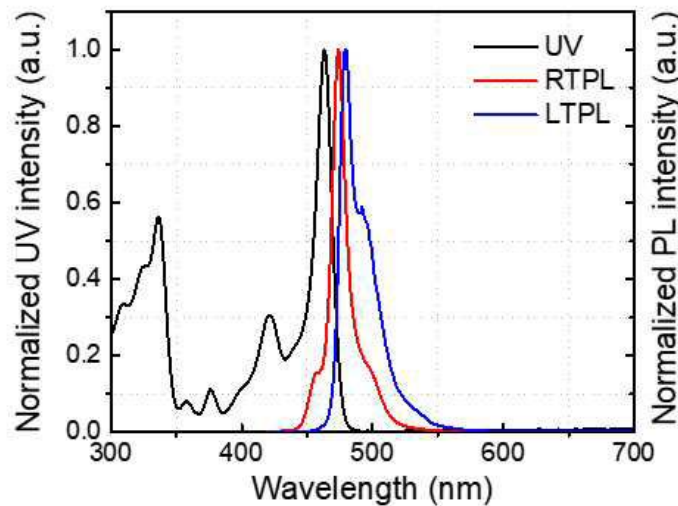
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 신규한 헤테로고리 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 헤테로고리 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)을 나타내는 헤테로고리 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H10K 50/11 (2023.02)

H10K 85/658 (2023.02)

H10K 2101/20 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711166808
과제번호	2021R1A2B5B03086367
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	새로운 설계 개념을 통한 친환경 공정 가능한 고성능 유기 전자 소재 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415184230
과제번호	20010484
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술기획평가원
연구사업명	전자부품산업기술개발(R&D)
연구과제명	(RCMS) 인광체 감광형 형광기술을 적용한 EQE 18% 이상의 청색유기발광소재 및 소자
기술개발	
기 여 율	25/100
과제수행기관명	엘티소재
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415186056
과제번호	20011059
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술기획평가원
연구사업명	전자부품산업기술개발(R&D)
연구과제명	[RCMS] 인쇄 공정용 고성능 장수명 발광층 잉크소재 및 소자 기술 개발(3차년도)
기 여 율	25/100
과제수행기관명	에스에프씨(주)
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

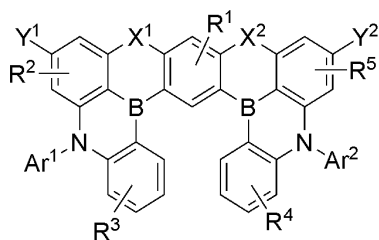
명세서

청구범위

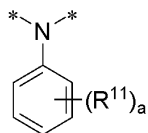
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물:

[화학식 1]



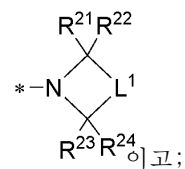
상기 화학식 1에서,



X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 O, S 또는 이고;

R^{11} 은 C1-C20알킬이고;

Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C20아릴이고;



Y^1 및 Y^2 는 각각 독립적으로 수소, C1-C20알킬, $-NR'R''$, $-OR^a$, $-SR^b$, $-SeR^c$ 또는

R' 및 R'' 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

R^a , R^b 및 R^c 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C20아릴이고;

R^{21} 내지 R^{24} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

L^1 은 C1-C20알킬렌이고;

R^1 내지 R^5 는 각각 독립적으로 수소, C1-C20알킬 또는 C6-C20아릴이고;

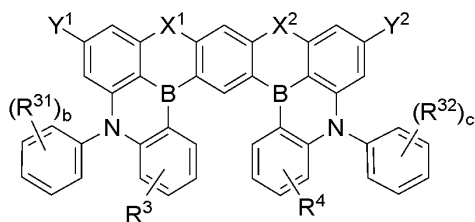
a는 0 내지 5의 정수이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 헤테로고리 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것인, 헤테로고리 화합물.

[화학식 2]



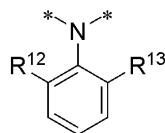
상기 화학식 2에서, X^1 , X^2 , Y^1 , Y^2 , R^3 및 R^4 는 청구항 제1항의 화학식 1에서의 정의와 동일하며;

R^{31} 및 R^{32} 은 각각 독립적으로 C1-C10알킬이고;

b 및 c는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이다

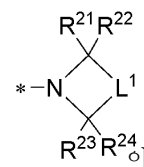
청구항 3

제 2항에 있어서,



상기 X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 O, S 또는

이고; R^{12} 및 R^{13} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-



C10알킬이고; Y^1 및 Y^2 는 각각 독립적으로 수소, C1-C10알킬, $-NR'R''$, $-OR^a$, $-SR^b$, $-SeR^c$ 또는

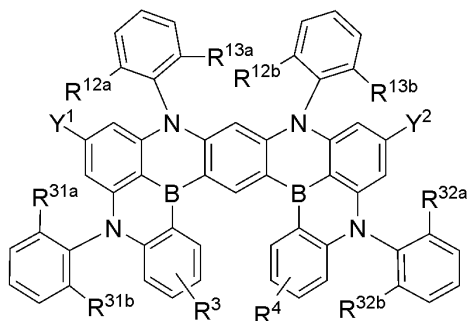
고; R' 및 R'' 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이고; R^a , R^b 및 R^c 는 각각 독립적으로 C1-C10알킬이 치환되거나 치환되지 않은 C6-C20아릴이고; R^{21} 내지 R^{24} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이고; L^1 은 C2-C10알킬렌이고; R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬인, 헤테로고리 화합물.

청구항 4

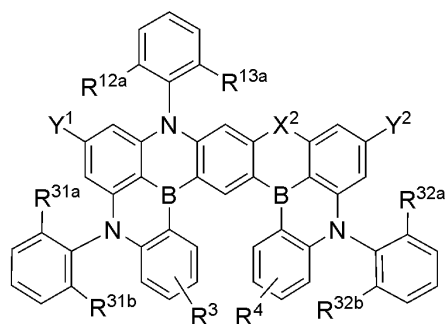
제 2항에 있어서,

상기 헤테로고리 화합물은 하기 화학식 3 내지 화학식 5 중 어느 하나로 표시되는 것인, 헤테로고리 화합물.

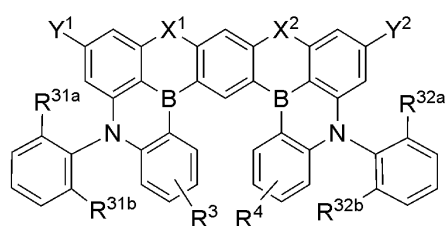
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]

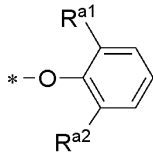
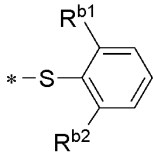
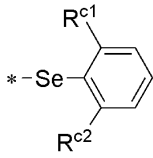


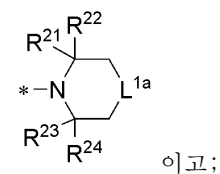
상기 화학식 3 내지 5에서,

X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 O 또는 S이고;

R^{31a} , R^{31b} , R^{32a} 및 R^{32b} 은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이고;

R^{12a} , R^{12b} , R^{13a} 및 R^{13b} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이고;

Y^1 및 Y^2 는 각각 독립적으로 수소, C1-C10알킬, $-NR'R''$, , ,  또는



R' 는 수소 또는 C1-C10알킬이고;

R'' 는 C1-C10알킬이고;

R^{a1} , R^{a2} , R^{b1} , R^{b2} , R^{c1} 및 R^{c2} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이고;

R^{21} 내지 R^{24} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이고;

L^{1a} 은 단일결합 또는 C1-C5알킬렌이고;

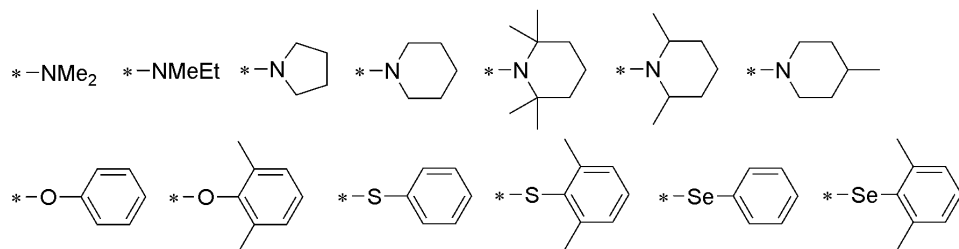
R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이다.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 Y^1 및 Y^2 는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, s-부틸, t-부틸, i-부틸이거

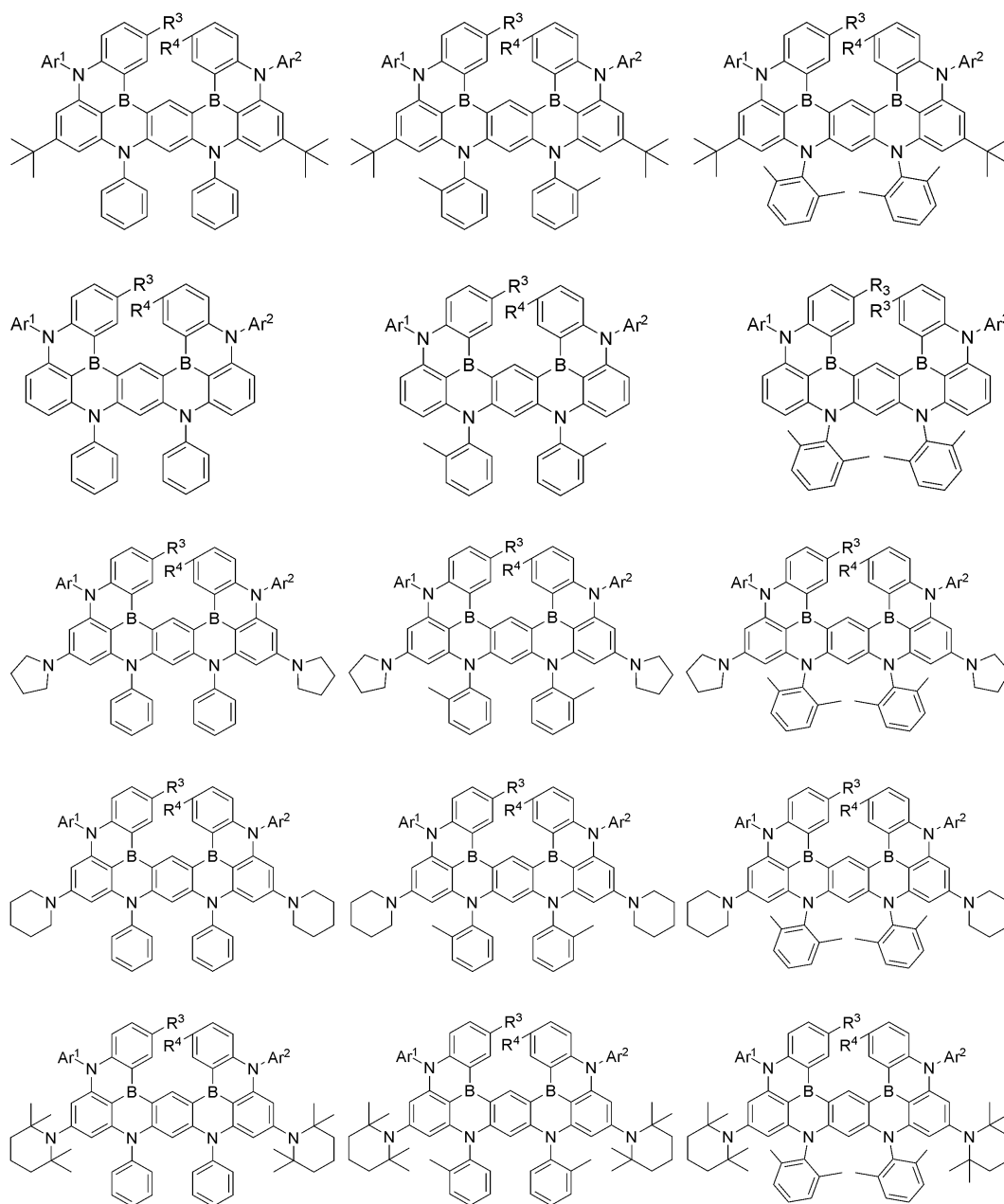
나, 하기 구조에서 선택되는 어느 하나인, 헤테로고리 화합물.

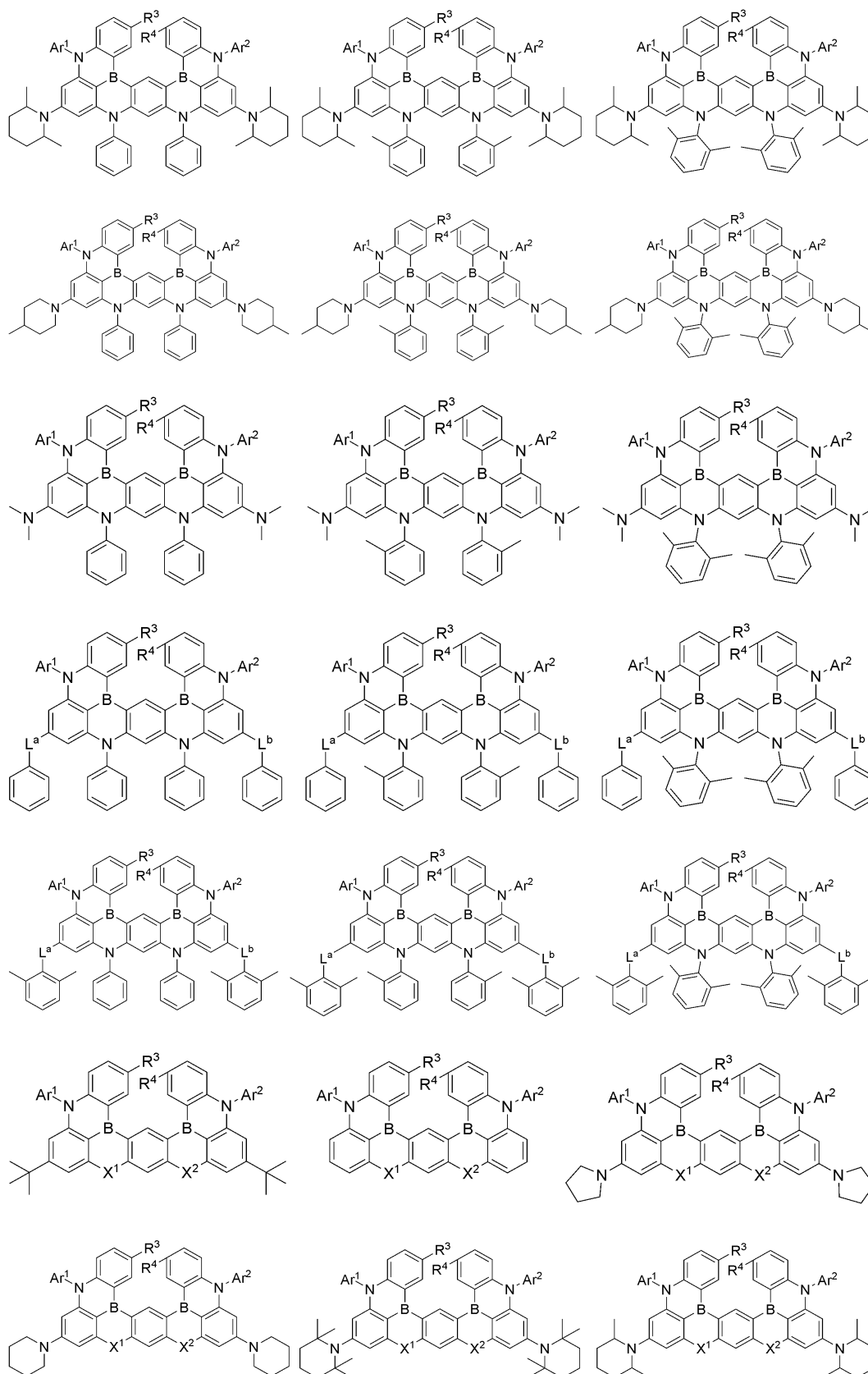


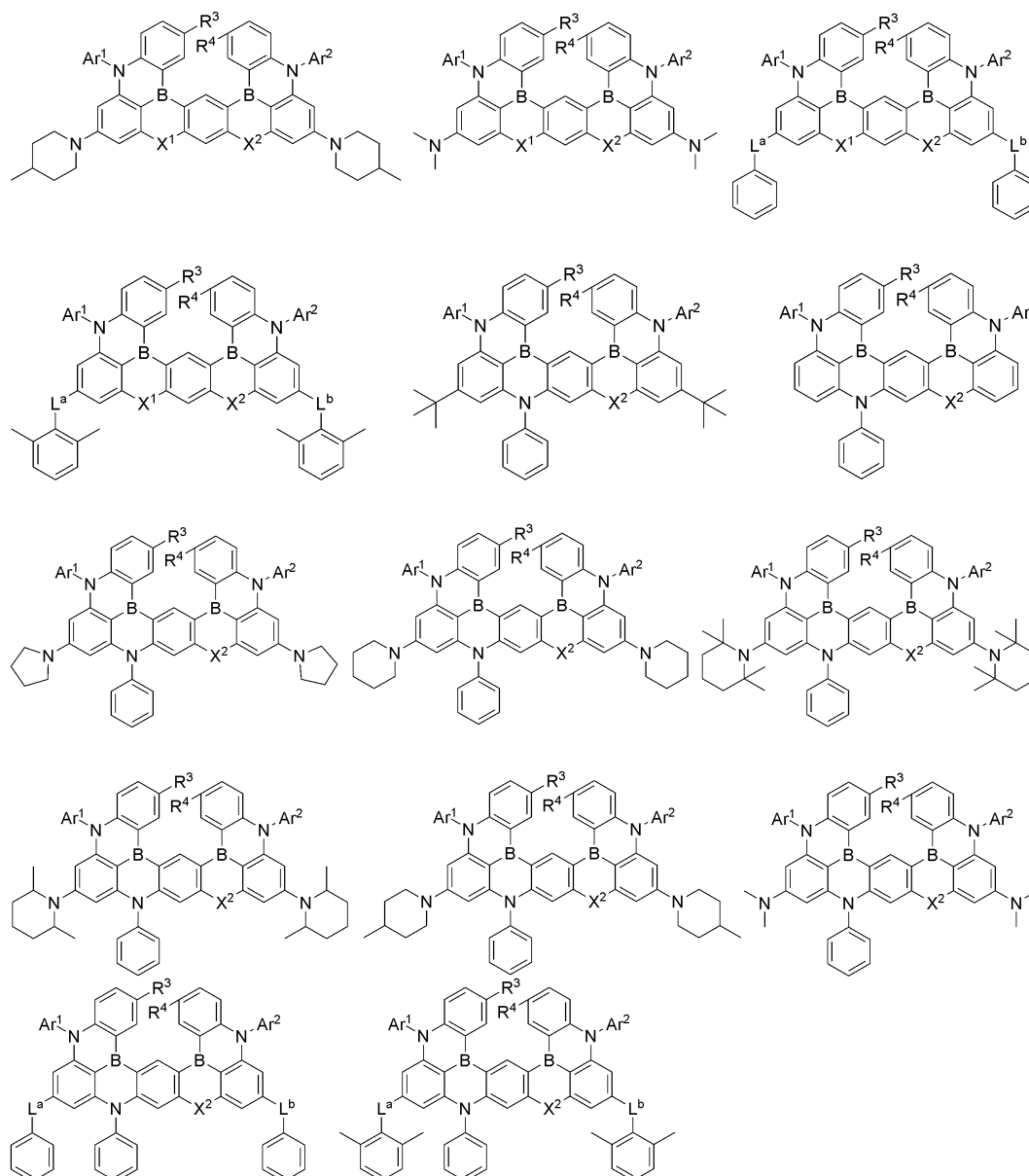
청구항 6

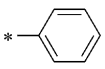
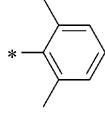
제 1항에 있어서,

상기 헤테로고리 화합물은 하기 구조들 중에서 선택되는 어느 하나인, 헤테로고리 화합물:







상기에서, Ar¹ 및 Ar²는 각각 독립적으로  또는  이고;

R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C4알킬이고;

X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 O 또는 S이고;

L^a 및 L^b는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이다.

청구항 7

제1전극, 제2전극, 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층은 제 1항 내지 제 6항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 헤테로고리 화합물을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 헤테로고리 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층인, 유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 헤테로고리 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)을 나타내는 헤테로고리 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 정보 통신 산업의 발달이 가속화됨에 따라서 가장 중요한 분야의 하나인 유기 발광 소자 분야에 있어서 보다 고도의 성능이 요구되고 있다. 통상의 유기 발광 소자는 양극과 음극 및 이들 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가지며, 유기 물질을 이용하여 전기 에너지를 빛 에너지로 전환시켜 주는 유기 전계 발광 현상을 이용한다. 여기서 유기물층은 유기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등을 포함하는 다층의 구조일 수 있다. 고도의 성능에 부합하기 위해 상기와 같은 유기 발광 소자에 대한 연구가 진행되고 있으며, 그 핵심은 발광층에 포함되는 발광재료일 수 있다.

[0003] 발광재료의 효율 향상이 필요하고, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만, 인광 물질의 경우, 높은 효율을 달성할 수 있음에도 불구하고 인광을 구현하기 위해 필요한 금속착화물의 가격이 높고 수명이 짧은 문제가 있다.

[0004] 이에, 차세대 유기 발광 물질로, 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 물질이 각광받고 있다. TADF 개념은 여기 삼중항 상태에서 여기 단일항 상태로의 역 에너지 이동을 열 활성화에 의해서 생기게 하여 형광 발광에 이르는 현상을 나타내고, 삼중항 경유로 발광이 생기기 때문에 일반적으로 수명이 긴 발광이 생기는 점에서 '지연 형광'으로 부른다.

[0005] 즉, 열 활성화 지연 형광 물질은, 단일항 여기자를 삼중항으로 바꾸어 빛으로 전환하는 인광물질과 달리, 삼중항 여기자를 단일항으로 바꾸어 빛으로 전환하는 물질로, 이론적으로 단일항과 삼중항 여기자를 모두 빛으로 바꿀 수 있기 때문에 100% 내부양자효율이 가능하다. 따라서, 열 활성화 지연 형광 물질은, 청색 및 적색 인광소재가 가지고 있는 수명과 효율의 한계를 극복할 수 있는 물질로 주목 받으면서, 이에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이러한 열 활성화 지연 형광 물질은, 형광발광과 인광발광을 모두 사용할 수 있으므로, 기존의 형광재료가 가지는 외부양자효율의 문제점을 해결할 수 있고 금속 착화물을 포함하지 않아도 된다는 점에서 인광의 가격 문제를 해결할 수 있다.

[0006] TADF를 나타내는 대표적인 기작은 삼중항-삼중항 소멸(Triplet-triplet annihilation: TTA)에 의한 것과 역항간교차(Reverse intersystem crossing: RISC)를 통하여 삼중항을 단일항으로 변환에 의한 것이 있다. 이때, 상기 TTA는 현재 효율 높은 형광청색 및 초록색 소자에 활용되고 있으나, 삼중항 2개가 소멸되어 단일항 1개가 형성되기 때문에 내부양자효율이 낮아 한계가 있다. 반면 RISC는 이론적으로 모든 삼중항을 단일항으로 바꿀 수 있어 모든 여기자를 빛으로 전환할 수 있어, 높은 내부양자효율을 구현할 수 있다는 장점을 가진다.

[0007] 상기와 같은 유기 발광 소자를 위한 새로운 TADF 재료의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) KR 10-2022-0046465 A

발명의 내용

해결하려는 과제

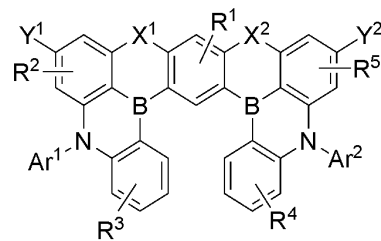
[0009] 본 발명은 신규한 헤테로고리 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

- [0010] 본 발명은 높은 발광 효율을 가지고 향상된 수명 특성을 보여주는 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 본 발명은 상기 헤테로고리 화합물을 유기 발광 소자의 유기물층의 재료로 포함함으로써 열안정성이 높고, 높은 효율과 장수명 특성을 가지는 유기 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 본 발명은 삼중항(triplet)과 단일항(singlet)의 에너지 차이가 작도록 분자를 설계하여 호스트로부터 에너지를 안정적으로 도펀트에 전달할 수 있는 고효율 장수명의 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명은 도펀트의 삼중항(triplet)의 여기자를 활용하여 이론적 양자효율이 향상될 수 있는 고효율의 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

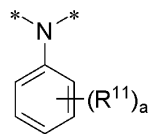
과제의 해결 수단

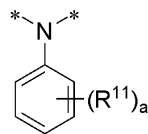
- [0014] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명자들은 역항간교차(RISC)를 통한 열 활성화 지연 형광(TADF)을 나타내는 신규 구조의 화합물을 개발하던 중, 2개의 붕소 원자, 2개의 질소 원자 및 2개의 헤테로 원자로 연결된 5개의 벤젠 고리를 중심으로 하여 상기 벤젠 고리 중 적어도 2개의 벤젠 고리에 특정 치환체가 도입됨으로써 역항간교차를 통한 열 활성화 지연 형광을 나타냄과 동시에 열안정성, 색순도 및 발광효율이 놀랍도록 향상됨을 발견하고 본 발명을 완성하였다.
- [0015] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 제공한다.

[0016] [화학식 1]



- [0017]
- [0018] 상기 화학식 1에서,

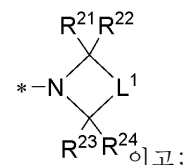


- [0019] X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 O, S 또는  이고;

- [0020] R^{11} 은 C1-C20알킬이고;

- [0021] Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C20아릴이고;

- [0022] Y^1 및 Y^2 는 각각 독립적으로 수소, C1-C20알킬, $-NR'R''$, $-OR^a$, $-SR^b$, $-SeR^c$ 또는



- [0023] R' 및 R'' 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

- [0024] R^a , R^b 및 R^c 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C20아릴이고;

- [0025] R^{21} 내지 R^{24} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

- [0026] L^1 은 C1-C20알킬렌이고;

- [0027] R^1 내지 R^5 는 각각 독립적으로 수소, C1-C20알킬 또는 C6-C20아릴이고;

- [0028] a는 0 내지 5의 정수이다.
- [0029] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명의 화합물은 보론 중심의 다환고리 구조, 구체적으로 2개의 붕소 원자, 2개의 질소 원자 및 2개의 헤테로 원자로 연결된 5개의 벤젠 고리를 중심으로 하여 상기 벤젠 고리 중 적어도 2개의 벤젠 고리에 특정 치환체가 도입된 구조를 가지며, 높은 삼중항 에너지와 열안정성을 갖는 신규 헤테로고리 화합물로, 역항간교차를 통한 열 활성화 지연 형광을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 양태에 따른 헤테로고리 화합물은 단일항 에너지 준위와 삼중항 에너지 준위 차이가 작아 역항간교차를 통한 열 활성화 지연 형광을 나타낼 수 있으며, 고효율 및 고색순도를 구현할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 양태에 따른 헤테로고리 화합물은 스톡 시프트(stokes shift) 값이 크게 감소하며, 놀랍도록 작은 반치전폭 값을 나타내고 탁월한 색순도 구현이 가능하다.
- [0032] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 헤테로고리 화합물을 채용한 유기 발광 소자는 개선된 발광효율의 구현은 물론, 소자의 안정성이 향상되어 장수명특성을 가질 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 양태에 따른 유기 발광 소자는 우수한 배향성을 가져 우수한 색좌표를 가질 수 있다. 즉, 본 발명의 화합물을 채용한 유기 발광 소자는 보다 우수한 색순도를 가지는 청색을 장시간에 걸쳐 방출할 수 있다.
- [0034] 따라서, 본 발명에 따른 화합물을 발광 재료, 특히 열 활성화 지연 형광 도펀트 재료로 발광 소자에 포함함으로써 향상된 색순도, 고효율, 저소비전력 및 장수명 특성을 가지는 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1 - 헤테로고리 화합물 1(실시예 1)의 UV 흡수스펙트럼 및 PL 스펙트럼[UV(THF), RTPL(Toluene), LTPL(THF)]
- 도 2 - 헤테로고리 화합물 2(실시예 2)의 UV 흡수스펙트럼 및 PL 스펙트럼[UV(THF), RTPL(Toluene), LTPL(THF)]
- 도 3 - 헤테로고리 화합물 1(실시예 1)의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하 본 발명에 대하여 구체적으로 상술하나, 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0037] 본 명세서의 용어, "포함한다"는 "구비한다", "함유한다", "가진다" 또는 "특징으로 한다" 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.
- [0038] 본 명세서의 용어 "치환체(substituent)", "라디칼(radical)", "기(group)", "모이어티(moiety)", 및 "절편(fragment)"은 서로 바꾸어 사용할 수 있다.
- [0039] 본 명세서의 용어 "C_A-C_B"는 "탄소수가 A 이상이고 B 이하"인 것을 의미한다.
- [0040] 본 명세서에 기재된 "치환된"은 기 또는 부분의 구조적 골격에 부착된 하나 이상의 치환기를 갖는 기 또는 부위를 지칭한다. 비제한적으로 언급된 기 또는 구조적 골격에 중수소, 히드록시, 할로젠, 포밀(-CHO), 카르복실, 시아노, 니트로, 알킬, 할로알킬, 알콕시, 할로알콕시, 알케닐, 알키닐, 아릴, 아릴옥시, 알킬카보닐, 알콕시카보닐, 알킬카보닐옥시, 알케닐카보닐옥시, 아키닐카보닐옥시, 아미노카보닐, 알킬카보닐아미노, 알케닐카보닐아미노, 알킬티오, 알킬실릴, 아케닐실릴, 알키닐실릴, 아릴실릴, 아릴알킬, 아릴알케닐, 아릴알키닐, 시클로알킬, 시클로알킬알킬, 시클로알케닐, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 헤테로아릴, 헤테로시클릴알킬 고리, 헤테로아릴알킬 및 헤테로시클로알킬 등에서 선택되는 어느 하나 이상으로 치환되는 것을 의미한다.
- [0041] 상기 "치환된"은 구체적으로 중수소, 히드록시, 할로젠, 포밀(-CHO), 카르복실(-COOH), 시아노, 니트로, C1-C20 알킬, 할로C1-C20알킬, C1-C20알콕시, 할로C1-C20알콕시, C6-C20아릴, C6-C20아릴옥시, C1-C20알킬카보닐,

C1-C20알콕시카보닐, C1-C20알킬카보닐옥시, 아미노카보닐, C1-C20알킬카보닐아미노, C1-C20알킬티오, C1-C20알킬실릴, C2-C20알케닐실릴, C2-C20알킬닐실릴, C6-C20아릴실릴, C6-C20아릴C1-C20알킬, C3-C20시클로알킬, C3-C20시클로알킬C1-C20알킬, C2-C20시클로알케닐, 아미노, C1-C20알킬아미노, 디C1-C20알킬아미노, C6-C20헤테로아릴, C3-C20헤테로시클로알킬 고리, C3-C20헤테로아릴C1-C20알킬 및 C3-C20헤테로시클로알킬에서 선택되는 어느 하나 이상으로 치환되는 것을 의미한다.

[0042] 본 명세서에 기재된 용어, "알킬"은 직쇄 또는 분쇄 형태일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 1 내지 20개의 탄소원자, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소원자를 가질 수 있다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸부틸, 1-에틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸프로필, 1,1-디메틸프로필, 이소헥실, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0043] 본 명세서에 기재된 용어, "아릴"은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 기능기를 의미하며, 각 고리에 적절하게는 4 내지 9개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 이때, 본 발명에 기재된 용어 "융합" 및 "축합"은 동일하게 해석될 수 있다. 일 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐, 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

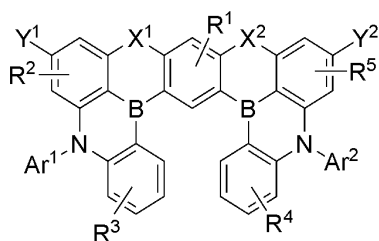
[0044] 본 명세서에 기재된 용어 "알킬렌"은 탄소 및 수소 원자만으로 구성된 2개의 직쇄 또는 분쇄 포화 탄화수소 라디칼을 의미한다. 이러한 알킬렌의 예는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, t-부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.

[0045] 본 발명의 일 양태에 따른 헤테로고리 화합물은 보론 중심의 축합고리 구조를 가지는 신규 화합물로, 유기 발광 소자의 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 등의 유기물층에 포함되어 유효한 효과를 발휘하는 유기 재료이다.

[0046] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 양태에 따른 헤테로고리 화합물은 2개의 붕소 원자, 2개의 질소 원자 및 2개의 헤테로 원자로 연결된 5개의 벤젠 고리를 중심으로 하여 상기 벤젠 고리 중 적어도 2개의 벤젠 고리에 특정 치환체가 도입된 구조로, MR(Multi-Resonance) 형태의 열 활성화 지연 형광을 나타내는 재료이다.

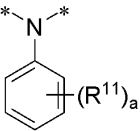
[0047] 본 발명의 일 양태에 따른 헤테로고리 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0048] [화학식 1]



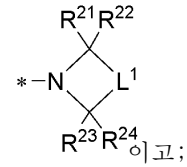
[0049]

[0050] 상기 화학식 1에서,

[0051] X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 O, S 또는  이고;

[0052] R^{11} 은 C1-C20알킬이고;

[0053] Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C20아릴이고;



[0054] Y^1 및 Y^2 는 각각 독립적으로 수소, C1-C20알킬, $-NR^1R^2$, $-OR^a$, $-SR^b$, $-SeR^c$ 또는

[0055] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

[0056] R^a , R^b 및 R^c 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C20아릴이고;

[0057] R^{21} 내지 R^{24} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

[0058] L^1 은 C1-C20알킬렌이고;

[0059] R^1 내지 R^5 는 각각 독립적으로 수소, C1-C20알킬 또는 C6-C20아릴이고;

[0060] a는 0 내지 5의 정수이다.

[0061] 본 발명의 헤테로고리 화합물은 보론 중심의 다환고리 구조, 구체적으로 2개의 붕소 원자, 2개의 질소 원자 및 2개의 헤테로 원자로 연결된 5개의 벤젠 고리를 중심으로 하여 상기 벤젠 고리 중 적어도 2개의 벤젠 고리에 특정 치환체가 도입된 구조로, 이를 포함하는 유기 발광 소자는 현저하게 향상된 전기적 특성을 가진다.

[0062] 구체적으로 본 발명의 헤테로고리 화합물은 상술된 구조적 특징으로 인하여 단일항에너지 준위와 삼중항 에너지 준위 차이가 작아 역항간교차를 통한 열 활성화 지연 형광을 나타낼 수 있으며, 이를 채용한 유기 발광 소자는 놀랍도록 향상된 색순도, 열안정성 및 발광효율과 더불어 장수명 특성을 가질 수 있고, 또한 우수한 배향성을 가져 우수한 색좌표를 가질 수 있다.

[0063] 본 발명의 헤테로고리 화합물은 청색광을 발광할 수 있고, 440nm 이상 480nm 이하의 파장 영역에서 발광 중심 파장을 가질 수 있다.

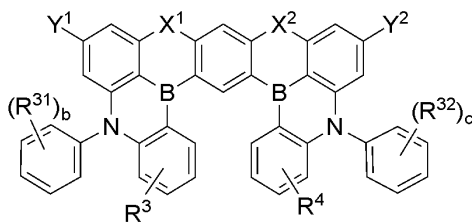
[0064] 또한, 본 발명의 헤테로고리 화합물은 여기 전후의 구조변화가 작기 때문에, 스톡스 시프트(stokes shift) 값이 크게 감소하며, 놀랍도록 작은 반치폭(full width of half maximum, FWHM) 값을 나타내고, 고색순도의 청색 발광의 구현이 가능하다.

[0065] 본 발명의 헤테로고리 화합물은 MR(Multi-Resonance) 형태의 지연 형광 재료로, 반치폭이 20 nm 이하, 또는 15 nm이하일 수 있다.

[0066] 즉, 본 발명의 헤테로고리 화합물을 채용한 유기 발광 소자는 보다 우수한 색순도를 가지는 청색을 장시간에 걸쳐 방출할 수 있다.

[0067] 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0068] [화학식 2]

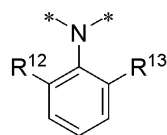


[0069]

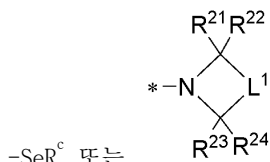
[0070] 상기 화학식 2에서, X^1 , X^2 , Y^1 , Y^2 , R^3 및 R^4 는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하며;

[0071] R^{31} 및 R^{32} 은 각각 독립적으로 C1-C10알킬이고;

[0072] b 및 c는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이다.



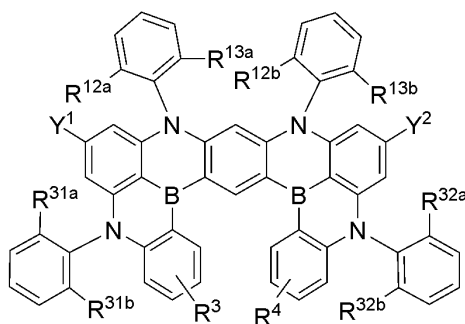
[0073] 상기 화학식 2에 있어서, 상기 X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 O, S 또는 이고; R^{12} 및 R^{13} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이고; Y^1 및 Y^2 는 각각 독립적으로 수소, C1-C10알킬, $-NR'R''$, $-OR^a$, $-SR^b$,



$-SeR^c$ 또는 이고; R' 및 R'' 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이고; R^a , R^b 및 R^c 는 각각 독립적으로 C1-C10알킬이 치환되거나 치환되지 않은 C6-C20아릴이고; R^{21} 내지 R^{24} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이고; L^1 은 C2-C10알킬렌이고; R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬일 수 있다.

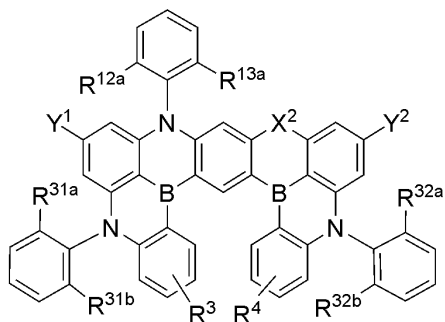
[0074] 발광 효율의 향상과 더불어 향상된 내구성 및 우수한 색순도를 가지기 위한 측면에서, 일 실시예에 따른 헤테로 고리 화합물은 하기 화학식 3 내지 화학식5 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0075] [화학식 3]



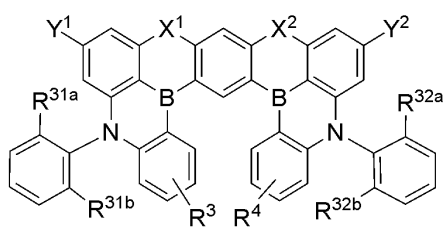
[0076]

[0077] [화학식 4]



[0078]

[0079] [화학식 5]



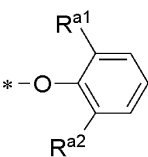
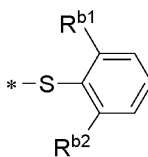
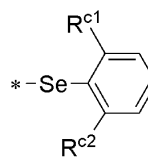
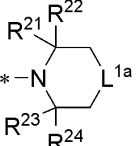
[0080]

[0081] 상기 화학식 3 내지 5에서,

[0082] X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 O 또는 S이고;

[0083] R^{31a} , R^{31b} , R^{32a} 및 R^{32b} 은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이고;

[0084] R^{12a} , R^{12b} , R^{13a} 및 R^{13b} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이고;

[0085] Y^1 및 Y^2 는 각각 독립적으로 수소, C1-C10알킬, $-NR'R''$, , ,  또는  이고;

[0086] R' 는 수소 또는 C1-C10알킬이고;

[0087] R'' 는 C1-C10알킬이고;

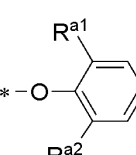
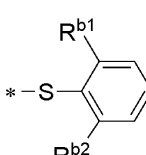
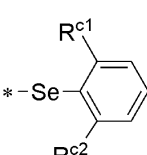
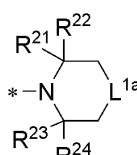
[0088] R^{a1} , R^{a2} , R^{b1} , R^{b2} , R^{c1} 및 R^{c2} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이고;

[0089] R^{21} 내지 R^{24} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이고;

[0090] L^{1a} 는 단일결합 또는 C1-C5알킬렌이고;

[0091] R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이다.

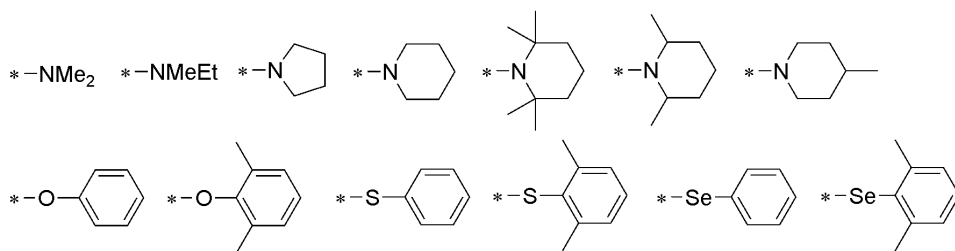
[0092] 일 실시예에 있어서, 상기 R^{31a} , R^{31b} , R^{32a} 및 R^{32b} 은 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C4알킬이고; R^{12a} , R^{12b} , R^{13a} 및 R^{13b} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C4알킬이고; Y^1 및 Y^2 는 각각 독립적으로 수소, C1-C4알킬, $-NR'R''$,

, ,  또는  이고; R' 는 수소 또는 C1-C4알킬이고; R'' 는 C1-C4알킬이고; R^{a1} , R^{a2} , R^{b1} , R^{b2} , R^{c1} 및 R^{c2} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C4알킬이고; R^{21} 내지 R^{24} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C4알킬이고; L^{1a} 는 단일결합 또는 C1-C3알킬렌이고; R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C4알킬일 수 있다.

[0093] 일 구체예에 따르면, 상기 화학식 3 내지 5에서 상기 R^{31a} , R^{31b} , R^{32a} 및 R^{32b} 은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이고; R^{12a} , R^{12b} , R^{13a} 및 R^{13b} 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸일 수 있다.

[0094] 일 구체예에 따르면, 상기 R^{31a} 및 R^{32a} 은 서로 동일하며, 수소 또는 메틸이고; R^{31b} 및 R^{32b} 은 서로 동일하며, 수소 또는 메틸이고; R^{12a} 및 R^{13a} 는 서로 동일하며, 수소 또는 메틸일 수 있고; R^{12b} 및 R^{13b} 는 서로 동일하며, 수소 또는 메틸일 수 있다.

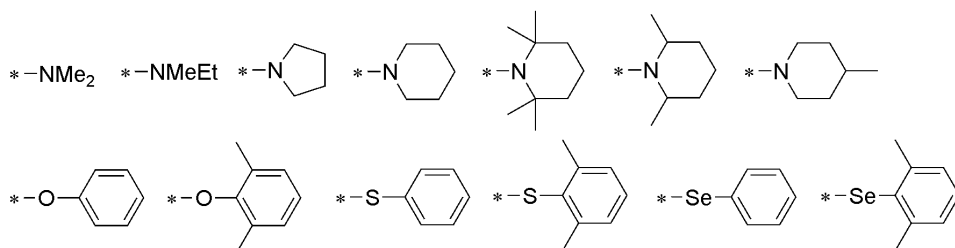
[0095] 일 구체예에 따르면, 상기 화학식 3 내지 5에서 상기 Y^1 및 Y^2 는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, s-부틸, t-부틸, i-부틸이거나, 하기 구조에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.



[0096]

[0097]

일 구체예에 따르면, 상기 Y^1 및 Y^2 는 서로 동일하며, 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, s-부틸, t-부틸, i-부틸이거나, 하기 구조에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.



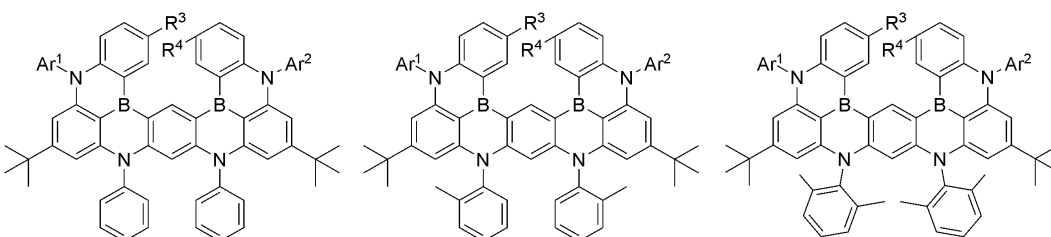
[0098]

[0099]

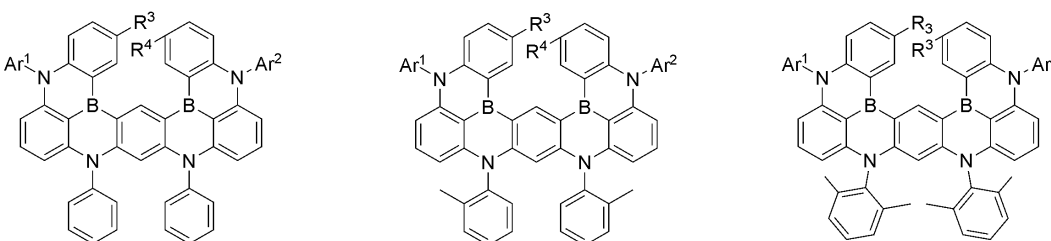
일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물은 그 구조적 특이성으로 인하여 유기 발광 소자의 유기물층에 포함될 수 있고, 보다 구체적으로 상기 유기물층 내의 발광층에 포함될 수 있다.

[0100]

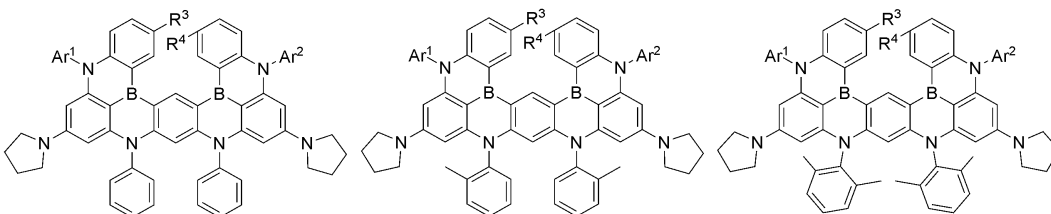
일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물은 보다 구체적으로 하기 구조의 화합물들에서 선택될 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.



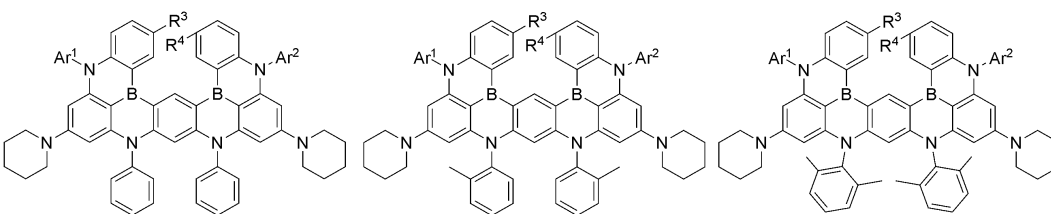
[0101]



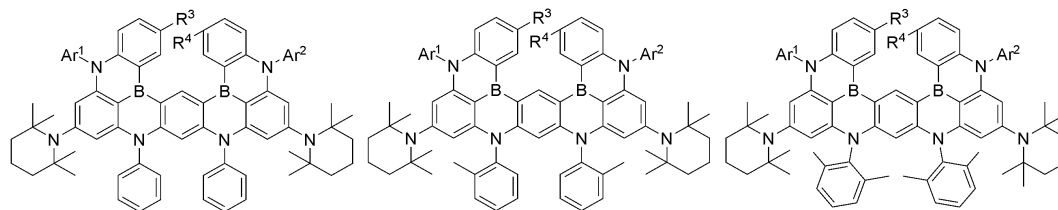
[0102]



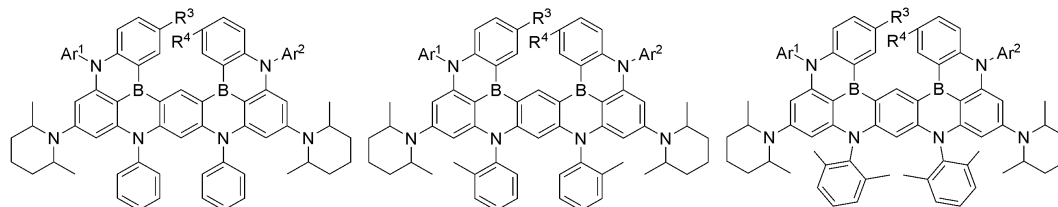
[0103]



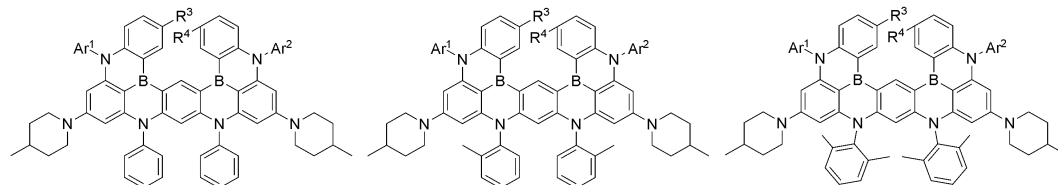
[0104]



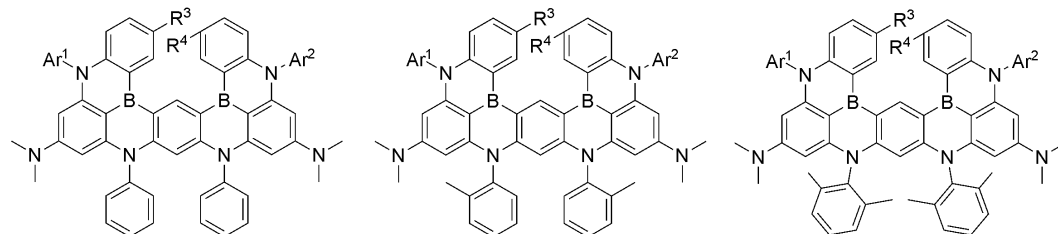
[0105]



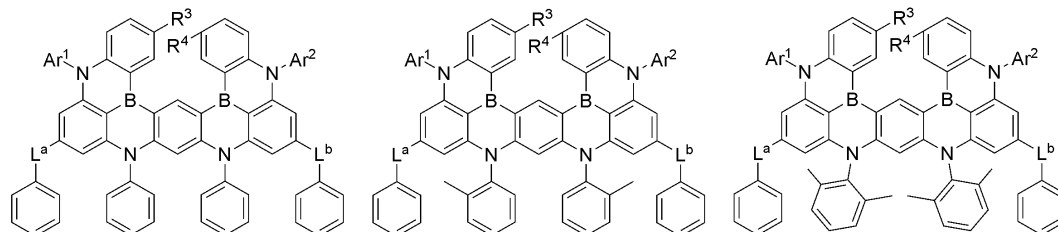
[0106]



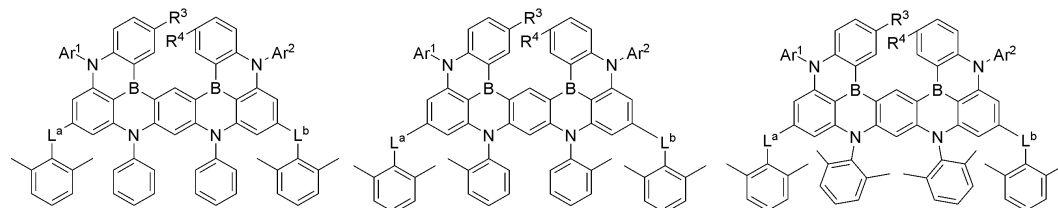
[0107]



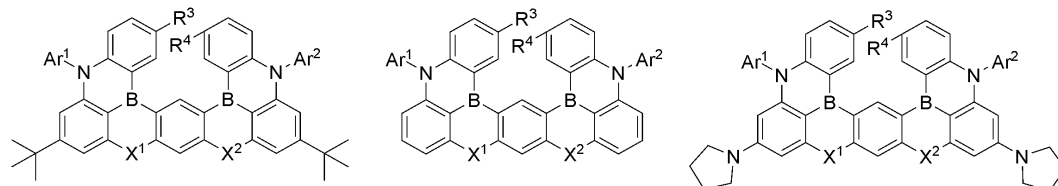
[0108]



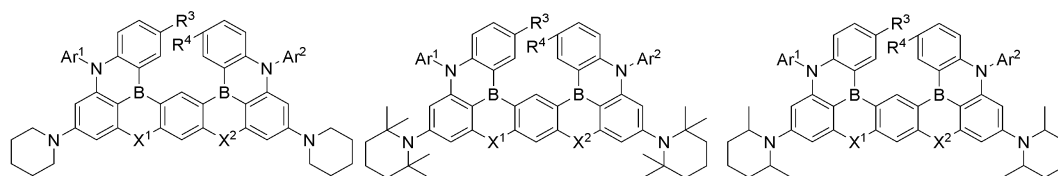
[0109]



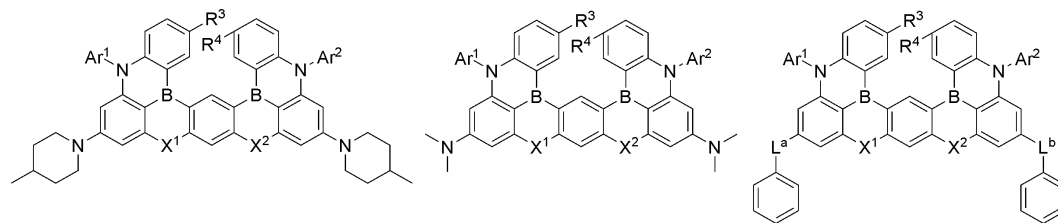
[0110]



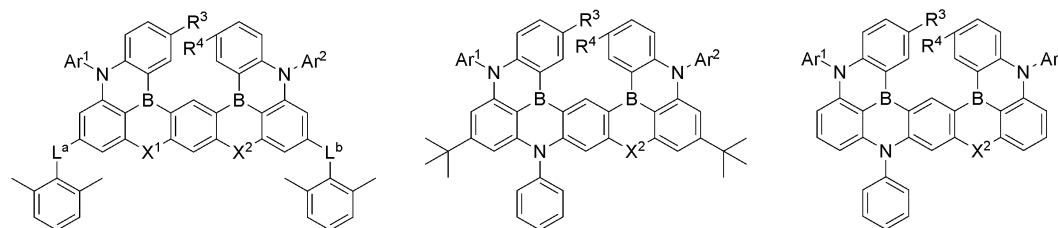
[0111]



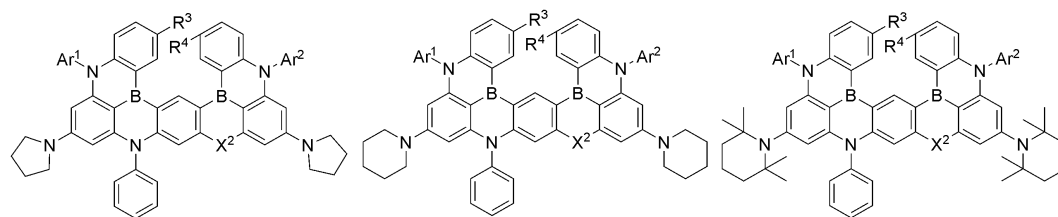
[0112]



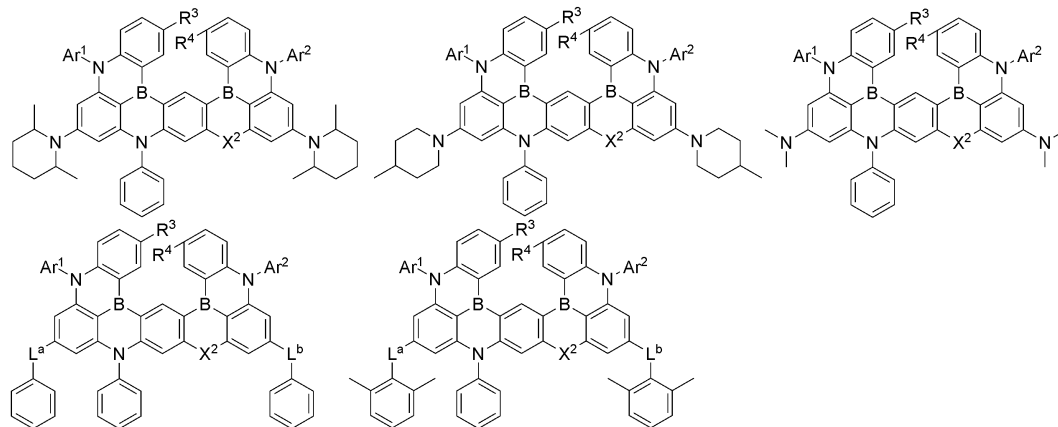
[0113]



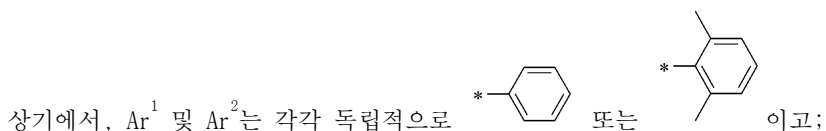
[0114]



[0115]



[0116]

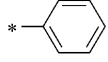
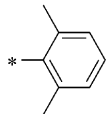


[0118] R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C4알킬이고;

[0119] X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 O 또는 S이고;

[0120] L^a 및 L^b는 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이다.

[0121] 일 구체예에 있어, 상기 Ar¹ 및 Ar²는 서로 동일할 수 있다.

- [0122] 일 구체예에 있어, 상기 Ar^1 및 Ar^2 는  이고; R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 t-부틸이고; X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 0 또는 S이고; L^a 및 L^b 는 각각 독립적으로 0, S 또는 Se일 수 있다.
- [0123] 일 구체예에 있어, 상기 Ar^1 및 Ar^2 는  이고; R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 t-부틸이고; X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 0 또는 S이고; L^a 및 L^b 는 각각 독립적으로 0, S 또는 Se일 수 있다.
- [0124] 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물은 당 기술분야에 알려져 있는 재료와 반응 조건을 이용하여 제조될 수 있다.
- [0125] 또한, 본 발명의 일 양태는 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다. 이때, 상기 유기 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 1층으로 이루어진 단층 구조일 수도 있으나, 발광층을 포함하는 2층 이상의 다층 구조일 수도 있다. 상기 유기 발광 소자의 유기물층이 다층 구조인 경우, 이는 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 등이 적층된 구조일 수 있다. 그러나, 유기 발광 소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기물층을 포함할 수 있다.
- [0126] 상기 유기물층은 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물을 포함할 수 있다.
- [0127] 상기 유기물층은 발광층을 포함할 수 있으며, 상기 발광층은 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물을 포함할 수 있고, 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물은 상기 발광층 내 도판트 재료로 포함될 수 있다. 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물이 발광층 내 도판트 물질로서 포함되는 경우에, 상기 발광층은 1종 이상의 호스트를 포함할 수 있다.
- [0128] 일 실시예에 따른 유기 발광 소자는 본 기술분야의 당업자가 인식할 수 있는 범위 내에서 가능한 방법으로 제조할 수 있음을 물론이다.
- [0129] 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물은 다양한 유기 발광 소자에 응용가능하며, 이러한 유기 발광 소자는 평판 디스플레이 장치, 플렉시블 디스플레이 장치, 단색 또는 백색의 평판 조명용 장치 및 단색 또는 백색의 플렉시블 조명용 장치에서 선택되는 장치에 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0130] 이하, 일 실시예에 따른 유기 발광 소자에 대해 보다 상세하게 설명하나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.
- [0131] 일 실시예에 따른 유기 발광 소자는 양극, 음극 및 이들 사이에 배치된 유기물층을 포함할 수 있다. 또한 상술한 유기 발광 소자의 유기물층은 보조층(버퍼층), 정공주입층, 정공전달층, 발광층, 정공저지층, 전자전달층 및 전자주입층 중 하나 이상을 포함하는 것 일 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물을 상기 유기물층에 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 통상의 제조방법 및 재료를 이용하여 당 기술 분야에 알려져 있는 구조로 제조될 수 있음을 물론이다.
- [0132] 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물은 상기 유기물층 중 하나 이상의 층에 포함될 수 있으며, 보다 구체적으로는 상기 유기물층에 있어 보조층(버퍼층), 정공주입층, 정공전달층, 발광층, 정공저지층, 전자전달층 및 전자주입층 중 하나 이상을 대신하여 사용되거나 이들과 함께 층을 형성하여 사용될 수 있다.
- [0133] 일 실시예에 따른 상기 유기 발광 소자는 스퍼터링(sputtering)이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 중 하나 이상을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다. 또한 상기 보조층(버퍼층)은 정공수송층과 발광층 사이 또는 전자수송층과 발광층 사이에 형성될 수 있으며, 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 제조될 수 있음은 물론이며, 상기 유기물층은 보조층(버퍼층), 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다.
- [0134] 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 용액 공정(solvent process), 예컨대 스프인 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은

수의 층으로 제조될 수 있다.

- [0135] 이때, 유기 발광 소자에 있어 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물을 유기물층 중 바람직하게는 발광층에 포함할 수 있으며, 일 실시예에 따른 화합물은 청색 발광 재료로써, 발광 재료 또는 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 도펀트 재료로 사용될 수 있다.
- [0136] 상기 유기 발광 소자에 있어, 상기 기판은 유리 및 석영판 이외에도 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylenenaphthelate), PP(polypropylene), PI(polyimide), PC(polycarbonate), PS(polystyrene), POM(polyoxymethylene), AS 수지(acrylonitrile styrene copolymer), ABS 수지(acrylonitrile butadiene styrene copolymer) 및 TAC(Triacetyl cellulose) 등을 포함하는 플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질로도 제조될 수 있다.
- [0137] 상기 기판 위에는 양극이 위치된다. 이러한 양극은 그 위에 위치되는 정공주입층으로 정공을 주입하는 전극이다. 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0138] 상기 양극 위에는 정공주입층(HIL)이 위치된다. 이러한 정공주입층의 물질로 요구되는 조건은 양극으로부터의 정공주입 효율이 높으며, 주입된 정공을 효율적으로 수송할 수 있어야 한다. 이를 위해서는 이온화 포텐셜이 작고 가시광선에 대한 투명성이 높으며, 정공에 대한 안정성이 우수해야 한다. 정공주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입 받을 수 있는 물질로서, 정공주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공주입 물질의 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 또는 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니며, 구체적으로는 CuPc (copper phthalocyanine), NPD (N,N'-dinaphthyl-N,N'-phenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine), m-MTDATA (4,4',4'-tris(3-Methylphenylphenylamino)triphenylamine), 1-TNATA (4,4',4'-tris[1-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine), 2-TNATA (4,4',4'-tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine), p-DPA-TDAB (1,3,5-tris[N-(4-diphenylaminophenyl)phenylamino]benzene) 등과 같은 방향족 아민류, 전도성 고분자로서의 폴리티오펜 유도체인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS), MoO₃, ReO₃, NiO_x와 같은 금속 산화물 등이 사용될 수 있다.
- [0139] 상기 정공주입층 위에는 정공수송층(HTL)이 위치된다. 이러한 정공수송층은 정공주입층으로부터 정공을 전달받아 그 위에 위치되는 발광층으로 수송하는 역할을 하며, 높은 정공 이동도와 정공에 대한 안정성 및 전자를 막아주는 역할을 한다. 이러한 일반적 요구 이외에 차체 표시용으로 응용할 경우 소자에 대한 내열성이 요구되며, 유리 전이 온도(Tg)가 70 °C 이상의 값을 갖는 재료가 바람직하며, 이와 같은 조건을 만족하는 물질들로는 NPB, NPD, 스피로-아릴아민계 화합물, 페릴렌-아릴아민계 화합물, 아자시클로헥타트리엔 화합물, 비스(디페닐비닐페닐)안트라센, 실리콘게르마늄옥사이드 화합물 또는 실리콘계 아릴아민 화합물 등이 될 수 있다. 바람직하게는 NPB (N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine), NPD (N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-2,2'-dimethylbenzidine), TPD (N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine), ITB (N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine), TTP (N1,N4-diphenyl-N1,N4-dimethylbenzene-1,4-diamine), ETPD (N,N'-bis(4-methylphenyl)-N,N'-bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-diamine), VNPB (N4,N4'-di(naphthalen-1-yl)-N4,N4'-bis(4-vinylphenyl)biphenyl-4,4'-diamine), ONPB (N4,N4'-bis(4-(6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyl)phenyl)-N4,N4'-diphenylbiphenyl-4,4'-diamine), OTPD (N4,N4'-bis(4-(6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyl)phenyl)-N4,N4'-diphenylbiphenyl-4,4'-diamine), TAPC (1,1-bis((di-4-tolylamino)phenyl)cyclohexane), TCTA (tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine), mCP (N,N'-dicarbazoyl-3,5-benzene) 등의 저분자 정공 전달 물질과; PVK (poly-N-vinylcarbazole), 폴리아닐린, (페닐메닐)폴리실란 등의 고분자 정공 전달 물질이 사용될 수 있다.
- [0140] 상기 정공수송층 위에는 발광층이 위치된다. 이러한 발광층은 양극과 음극으로부터 각각 주입된 정공과 전자가 재결합하여 발광을 하는 층이며, 양자효율이 높은 물질로 이루어져 있으며, 단일 물질로 이루어진 단일층, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층 또는 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 복수의 층을 갖는 다층 구조를

가질 수 있다. 발광 물질로는 정공수송층과 전자수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자효율이 좋은 물질이 바람직하며, 보다 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물을 포함할 수 있다. 이때, 상술한 발광층은 본 발명의 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물을 발광층에 포함함으로써, 보다 우수한 발광 효율 및 고색순도를 구현할 수 있다.

[0141] 상기 발광층은 지연 형광을 방출하는 것일 수 있으며, 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)을 발광하는 것일 수 있다.

[0142] 상기 발광층은 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물을 도판트로 포함할 수 있으며, 또한추가로 호스트를 더 포함할 수 있다. 호스트는 통상적으로 사용하는 물질이라면 특별히 한정하지 않으나, 일 예로, Alq₃(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), CBP(4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl), PVK(poly(n-vinylcarbazole), ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene), TCTA(4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine), TPBi(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene), TBADN(3-tert-butyl-9,10-di(naphth-2-yl)anthracene), DSA(distyrylarylene), CDBP(4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethyl-biphenyl), MADN(2-Methyl-9,10-bis(naphthalen-2-yl)anthracene), DPEPO(bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether oxide), CP1(Hexaphenyl cyclotriphosphazene), UGH2 (1,4-Bis(triphenylsilyl)benzene), DPSiO₃ (Hexaphenylcyclotrisiloxane), DPSiO₄(Octaphenylcyclotetra siloxane), PPF(2,8-Bis(diphenylphosphoryl)dibenzofuran) 등을 사용될 수 있다.

[0143] 예를 들어, 상기 발광층은 지연 형광 발광용 호스트 및 지연 형광 발광용 도판트를 포함할 수 있고, 상술한 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물을 지연 형광 발광용 도판트로 포함할 수 있다.

[0144] 상기 발광층은 둘 이상의 호스트를 포함하여 엑시플렉스(exciplex)를 형성할 수 있다. 예를 들어, 정공 수송성 호스트와 전자 수송성 호스트에 의하여 엑시플렉스가 형성될 수 있다.

[0145] 상기 발광층은 증감제(sensitizer)를 더 포함할 수 있으며, 증감제에서 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물로 에너지를 전이시킬 수 있다. 상기 증감제로는 호스트와 상기 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물 간의 에너지 관계를 고려하여 공지된 적절한 화합물을 사용할 수 있으며, 일 예로는 4mCzBN (2,3,5,6-tetrakis(3,6-dimethyl-9H-carbazol-9-yl)benzonitrile), 4CzIPN (1,2,3,5- λ -tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene) 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0146] 상기 발광층 위에는 전자수송층(ETL)이 위치된다. 이러한 전자수송층은 그 위에 위치되는 음극으로부터 전자주입 효율이 높고 주입된 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 물질이 필요하다. 이를 위해서는 전자 친화력과 전자 이동속도가 크고 전자에 대한 안정성이 우수한 물질로 이루어져야 한다. 이와 같은 조건을 충족시키는 전자수송 물질로는 구체적인 예로 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq₃를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으며, 바람직하게는 TSP01 (diphenyl-4-triphenylsilylphenylphosphine oxide), TPBI (1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene); Alq₃ (Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum); Bphen (Bathophenanthroline), BCP (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline); PBD (2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butyl)-1,3,4-oxadiazole), TAZ (3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butyl)-1,2,4-triazole), OXD-7 (1,3-bis[2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole-5-yl]benzene)과 같은 아졸 화합물; phenylquinoxaline; TmPyPB (3,3'-[5'-[3-(3-Pyridinyl)phenyl] [1,1':3',1''-terphenyl]-3,3''-diyl] bispypyridine), DPPyA (9,10-bis(6-phenylpyridin-3-yl)anthracene), DBF-Trz (2,8-bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)dibenzo-[b,d]furan) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0147] 또한 상기 전자수송층 위에는 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있다. 전자주입층은 Balq, Alq₃, Be(bq)₂, Zn(BTZ)₂, Zn(phq)₂, PBD, spiro-PBD, TPBI, Tf-6P 등과 같은 금속착제 화합물; imidazole ring 을 갖는 aromatic화합물; boron화합물; 등을 포함하는 저분자 물질을 이용하여 제작할 수 있다.

[0148] 마지막으로 상기 전자주입층 위에는 음극이 위치된다. 이러한 음극은 전자를 주입하는 역할을 하는 것으로, 상기 음극으로 사용하는 재료는 당업계에서 음극에 사용된 재료를 이용하는 것이라면 제한되지 않으며, 효율적인 전자주입을 위해서는 일 함수가 낮은 금속이 보다 바람직하다. 이의 구체적인 일예로는 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 나트륨, 리튬, 알루미늄, 은 등의 적당한 금속; 또는 그들의 적절한 합금; 이 사용될 수 있다. 또한 100 μ m 이하 두께의 리튬플루오라이드와 알루미늄(LiF/Al), 산화리튬과 알루미늄(LiO₂/Al), 스트론튬산화물과 알루미늄

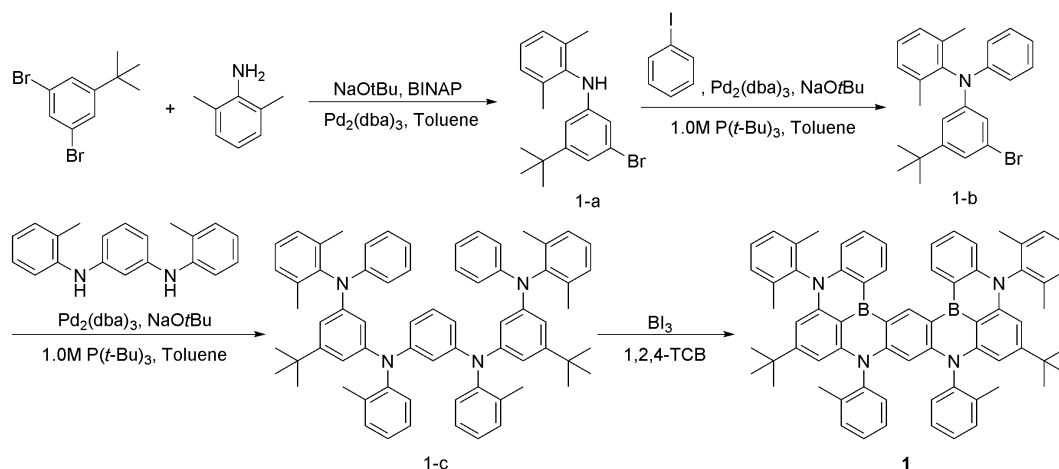
미늄 등의 2 층 구조의 전극도 사용될 수 있다.

[0149] 앞서 설명한 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물은 보조층(버퍼층) 재료, 정공주입 재료, 정공수송 재료, 발광 재료, 전자수송 재료 또는 전자주입 재료로 사용될 수 있으며, 바람직하게는 발광 재료(인광 호스트) 또는 열 활성화 지연 형광용 도펀트 재료로 사용될 수 있으며, 보다 바람직하게는 TADF용 도펀트 재료로 사용되는 것이 좋다.

[0150] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물을 포함하는 유기 발광 소자는 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0151] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다. 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0152] [실시예 1] 헤테로고리 화합물 1의 제조



[0153]

[0154] 단계 1: 화합물 1-a의 제조

[0155] 3구 플라스크에 1,3-디브로모-5-(tert-부틸)벤젠 (10.0 g, 34.2 mmol), 2,6-다이메틸아닐린 (4.1 g, 34.2 mmol)을 톨루엔 100.0 mL에 녹이고 소듐 tert-부톡사이드(sodium tert-butoxide, NaOt-Bu) (3.94 g, 41.04 mmol), BINAP(2,2'-bis (diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl) (0.85 g, 1.36 mmol) 및 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (Pd₂(dba)₃) (0.46 g, 0.513 mmol)을 넣은 후, 질소 분위기 조건 하 60 °C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, 실리카 필터를 이용해 여과하였다. 용매를 증발시킨 후, 조 생성물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-a (9.3 g, 82%)를 얻었다.

[0156] 단계 2: 화합물 1-b의 제조

[0157] 3구 플라스크에 화합물 1-a (9.0 g, 27.1 mmol), 아이오도벤젠 (8.3 g, 40.6 mmol)을 톨루엔 200.0 mL에 녹이고 소듐 tert-부톡사이드 (5.2 g, 54.2 mmol), 1.0 M 트리 tert-부틸포스핀 톨루엔(Tri-tert buthylphosphin in toluene) (1.08 mL, 1.08 mmol) 및 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (1.084 mL, 1.084 mmol)을 넣은 후, 질소 분위기 환류 조건 하에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, 실리카 필터를 이용해 여과하였다. 용매를 증발시킨 후, 조 생성물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-b (9.3 g, 84%)를 얻었다.

[0158] 단계 3: 화합물 1-c의 제조

[0159] 3구 플라스크에 화합물 1-b (4.65 g, 11.4 mmol), N¹,N³-디-o-톨릴벤젠-1,3-디아민 (1.65 g, 5.7 mmol)을 톨루엔 100.0 mL에 녹이고 소듐 tert-부톡사이드 (3.28 g, 34.2 mmol), 1.0 M 트리 tert-부틸포스핀 톨루엔 (Tri-tert buthylphosphin in toluene) (0.57 mL, 0.57 mmol) 및 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (0.21 g, 0.228 mmol)을 넣은 후, 질소 분위기 환류 조건 하에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, 실리카 필터를 이용해 여과하였다. 용매를 증발시킨 후, 조 생성물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피

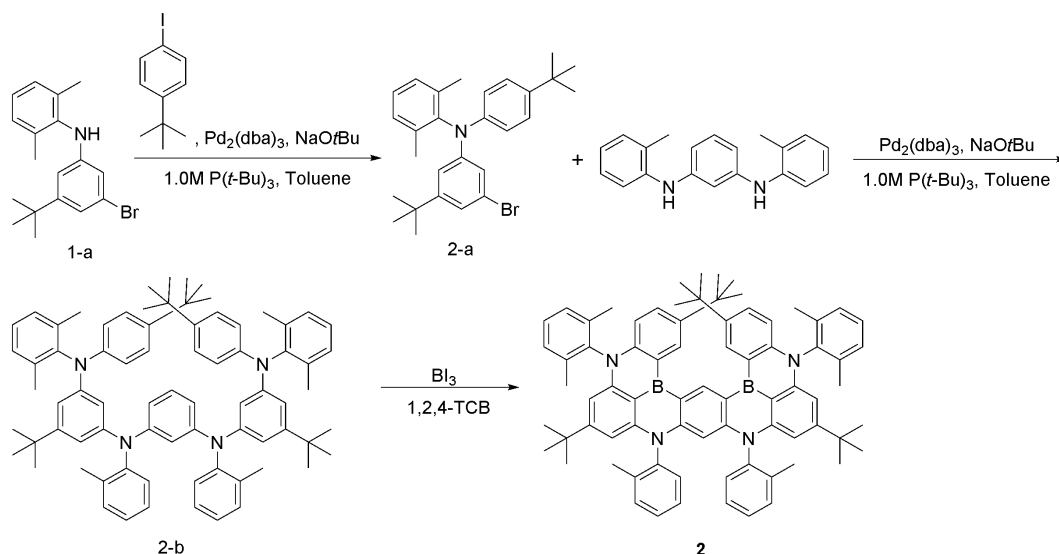
로 정제하여 화합물 1-c (3.97 g, 74%)를 얻었다.

[0160] 단계 4: 헤테로고리 화합물 1의 제조

[0161] 3구 플라스크에 화합물 1-c (2.4 g, 2.55 mmol)을 1,2,4-트리클로로벤젠(1,2,4-TCB)에 녹이고 삼요오드화붕소 (BI_3) (5.0 g, 12.77 mmol)를 넣은 후 질소 분위기에서 180 °C로 20시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, N,N-디이소프로필에틸아민 (6.6 mL, 38.25 mmol)를 넣은 후 실리카 필터를 이용해 여과하였다. 용매를 증발시킨 후, 조 생성물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 헤테로고리 화합물 1 (1.27 g, 52%)을 얻었다.

[0162] ^1H NMR ($(\text{CDCl}_3)_2$) δ 10.5 (s, 1H), 9.44 (d, 2H), 7.53 (t, 2H), 7.46 (q, 2H), 7.31 - 7.00 (m, 6H), 6.98 (d, 4H), 6.93 (s, 3H), 6.83 (dt, 4H), 5.77 - 5.73 (m, 2H), 5.56 (s, 2H), 2.00 - 1.85 (m, 18H). 1.22 (s, 18H)

[0163] [실시예 2] 헤테로고리 화합물 2의 제조



[0165] 단계 1: 화합물 2-a의 제조

[0166] 상기 실시예 1의 단계 2에서, 아이오도벤젠 대신에 4-tert-부틸요오도벤젠을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법을 사용하여, 화합물 2-a (8.8 g, 70%)를 얻었다.

[0167] 단계 2: 화합물 2-b의 제조

[0168] 상기 실시예 1의 단계 3에서, 화합물 1-b 대신에 화합물 2-a을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법을 사용하여, 화합물 2-b (4.1 g, 68%)를 얻었다.

[0169] 단계 3: 헤테로고리 화합물 2의 제조

[0170] 상기 실시예 1의 단계 4에서, 화합물 1-c 대신에 화합물 2-b을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법을 사용하여, 화합물 2 (1.2 g, 44%)를 얻었다.

[0171] ^1H NMR ($(\text{CDCl}_3)_2$) δ 10.5 (s, 1H), 9.44 (d, 2H), 7.53 (t, 2H), 7.46 (q, 2H), 7.31 - 7.00 (m, 4H), 6.98 (d, 4H), 6.93 (s, 3H), 6.83 (dt, 4H), 5.77 - 5.73 (m, 2H), 5.56 (s, 2H), 2.00 - 1.85 (m, 18H). 1.22 (s, 36H)

[0172] 광학적, 열적 및 전기화학적 특성

[0173] 상기 실시예 1 및 2에서 제조된 헤테로고리 화합물 1과 2 각각을 테트라하이드로퓨란(THF)에 0.2 mM의 농도로 희석하고, 시마즈 UV-350 스펙트로메터(Shimadzu UV-350 Spectrometer)를 이용하여, UV 흡수스펙트럼을 측정하였다.

[0174] 또한, 상기 실시예 1 및 2에서 제조된 헤테로고리 화합물 1과 2 각각을 톨루엔(Tol)에 10 mM 농도로 희석하고,

제논(Xenon) 램프가 장착되어있는 ISC PC1 스펙트로플로로메터(Spectrofluorometer)를 이용하여, 상온에서 포토루미네선스(RTPL, RT Photoluminescence)스펙트럼을 측정하였다.

[0175] 또한, 상기 실시예 1 및 2에서 제조된 헤테로고리 화합물 1과 2 각각을 테트라하이드로퓨란(THF)에 10 mM 농도로 희석하고, 제논(Xenon) 램프가 장착되어있는 ISC PC1 스펙트로플로로메터(Spectrofluorometer)를 이용하여, 저온(100K)에서 PL(LTPL)스펙트럼을 측정하였다.

[0176] 측정된 UV 흡수 스펙트럼, 상온PL(RTPL) 스펙트럼, 저온PL(LTPL) 스펙트럼을 도 1 및 도 2에 도시하였다. 이로 부터 본 발명의 실시예 1 및 2에서 제조된 헤테로고리 화합물은 모두 청색 발광 물질임을 알 수 있다.

[0177] 실시예 1에서 제조된 헤테로고리 화합물 1의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 1mM 헤테로고리 화합물 1(실시예 1), 0.1M NBu₄PF₆ (용매 : CH₂Cl₂) 용액 하에서 10 mV/s의 조건에서 CH instruments CHI 1000를 이용하여 싸이클로 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 측정한 결과를 도 3에 도시하였으며, 측정 시 카본 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다.

[0178] 하기 표 1에 실시예 1 및 2에서 제조된 헤테로고리 화합물 1과 2의 광학적 및 전기화학적 특성을 나타내었다. 여기서 밴드갭(E_g), 단일항(S₁) 및 삼중항(T₁)에너지 레벨은 용액상태의 UV 스펙트럼에서 구하였다.

표 1

	헤테로고리 화합물 1 (실시예 1)	헤테로고리 화합물 2 (실시예 2)
Abs _{max} (nm)	463	464
PL _{max} (nm)	474	472
Stokes shift (nm)	11	8
FWHM (nm)	11	12
S ₁ onset (eV)	2.69	2.70
T ₁ onset (eV)	2.64	2.67
ΔE _{ST} (eV)	0.05	0.03
E _g (eV) (optical)	2.59	-
HOMO (eV)	-5.14	-
LUMO (eV)	-2.55	-

[0180] 상기 표 1에 따르면, 본 발명의 실시예 1 및 2에서 제조된 헤테로고리 화합물은 ΔE_{st}가 0.1eV 이하로, 발광효율이 우수한 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 물질임을 알 수 있다.

[0181] 또한, 본 발명의 헤테로고리 화합물은 축합고리로 고정된 분자구조를 가짐으로써, 여기 전 후의 구조 변화가 작기 때문에 최대 흡수(UV) 파장과 최대 발광(PL) 파장의 차이인 스토크 시프트(Stokes shift)값이 크게 감소한다. 즉, 본 발명에 따른 헤테로고리 화합물은 향상된 양자 효율을 나타낼 뿐만 아니라, 놀랍도록 작은 반치전폭 값을 나타내어 고색순도의 청색 발광의 구현이 가능하다.

[0182] 즉, 본 발명에 따른 헤테로고리 화합물은 우수한 색순도 및 수명 특성을 나타내는 TADF 재료이다.

[0183] [실시예 3] 유기 발광 소자의 제작

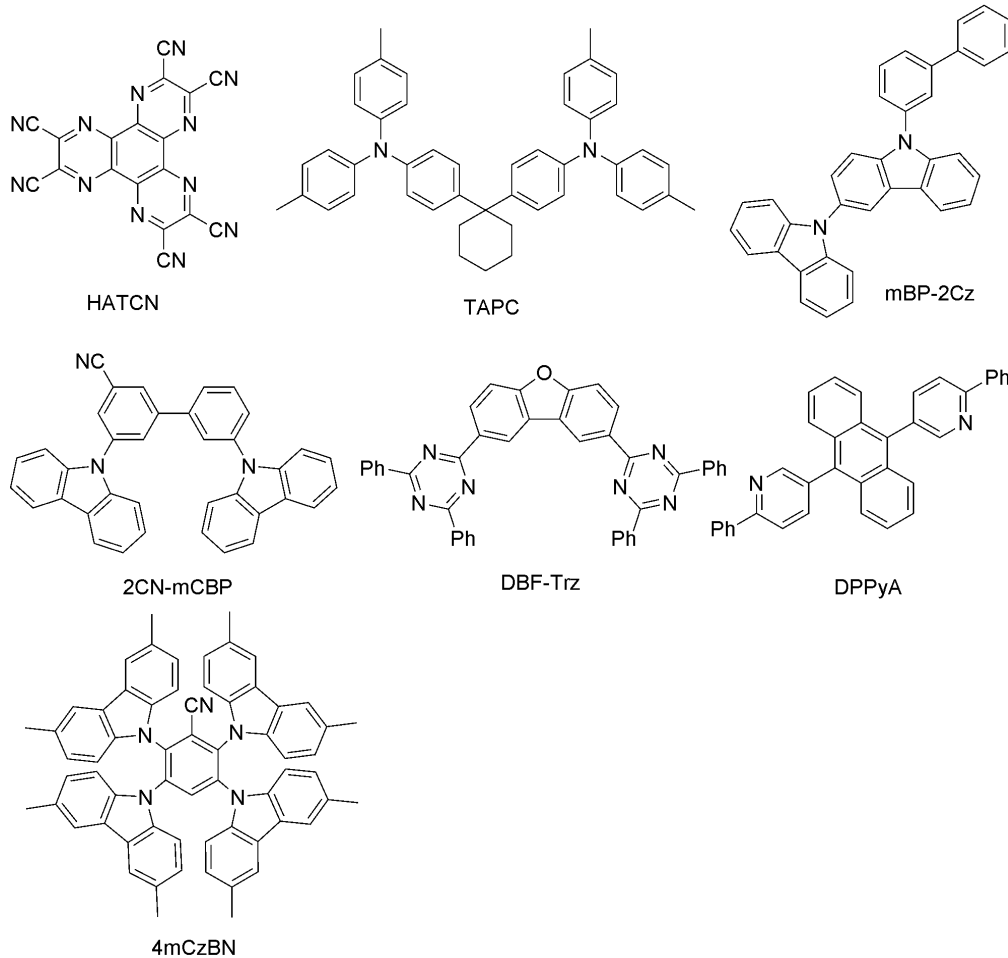
[0184] 본 발명에 따른 헤테로고리 화합물 1 (실시예 1)을 이용하여 진공증착 공정을 통하여 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0185] ITO 유리 기판을 50mm × 50mm × 0.7mm 크기로 절단하고 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공증착장치에 상기 ITO 유리 기판을 장착하였다.

[0186] ITO 유리 기판에 ITO (70 nm) / HATCN (5 nm) / TAPC (40 nm) / mBP-2Cz (10 nm) / mBP-2Cz:2CN-mCBP:0.5wt% 헤테로고리 화합물 1 (30 nm) / DBF-Trz (5 nm) / DPPyA (13 nm) / 30wt% LiF:DPPyA (12 nm) / Al (100 nm) 순으로 적층하여 유기 발광 소자를 제작하였으며, 이에 대해서 소자 특성을 확인하였다.

[0187] [실시예 4] 유기 발광 소자의 제작

[0188] 실시예 3과 동일한 방법으로 ITO 유리 기판에 ITO (70 nm) / HATCN (5 nm) / TAPC (40 nm) / mBP-2Cz (10 nm) / mBP-2Cz:2CN-mCBP:0.5wt% 헤테로고리 화합물 1:10wt% 4mCzBN (30 nm) / DBF-Trz (5 nm) / DPPyA (13 nm) / 30wt% LiF:DPPyA (12 nm) / Al (100 nm) 순으로 적층하여 유기 발광 소자를 제작하였으며, 이에 대해서 소자 특성을 확인하였다.



[0189]

[0190] 상기 제작된 유기 발광 소자의 특성을 평가하기 위하여 최대외부양자효율(%), 턴-온 전압(V), 및 휘도 1000nit에서의 외부양자효율(%)과 전압을 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	발광층	EQE_{max}	$EQE_{1000nit}$	Turn-On V	V @1000nit
실시예 3	mBP-2Cz:2CN-mCBP:0.5wt% 헤테로고리 화합물 1	22.3 %	14.4 %	2.7 V	4.2 V
실시예 4	mBP-2Cz:2CN-mCBP:0.5wt% 헤테로고리 화합물 1:10wt% 4mCzBN	35.9 %	28.5 %	2.6 V	3.8 V

[0192] 상기 표 2로부터, 본 발명의 헤테로고리 화합물을 채용한 유기 발광 소자는 작동개시전압인 턴-온 전압(turn-on voltage)이 낮고, 외부양자효율(EQE) 특성이 우수함을 알 수 있다.

[0193] 특히, 실시예 4의 소자는 발광층에 4mCzBN을 더 포함함으로써 실시예 3 대비하여 더욱 향상된 외부양자효율과 낮은 턴-온 전압을 나타내었다.

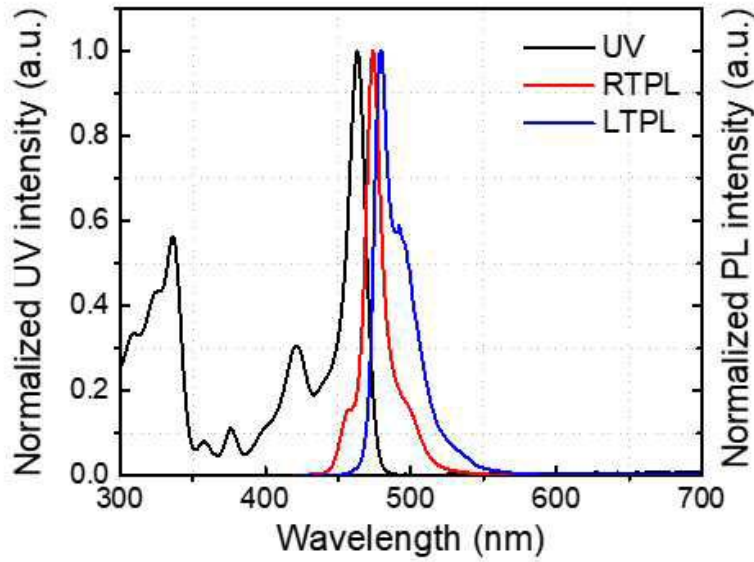
[0194] 즉, 본 발명의 헤테로고리 화합물은 발광 소자에 적용시 열 활성화 지연 현상이 발생되어 고효율화되어 우수한 EQE값을 달성하는 고효율, 고색순도의 청색 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

[0195] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 실시예에 대해 상세히 기술되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야에 있어

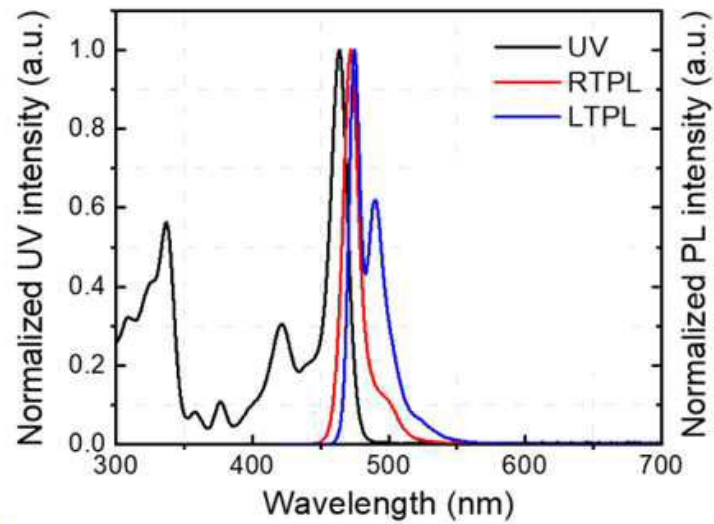
서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 첨부된 청구범위에 정의된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 앞으로의 실시예들의 변경은 본 발명의 기술을 벗어날 수 없을 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

