(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0068952
(43) 공개일자 2025년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 5/02 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
H10K 50/11 (2023.01) *H10K 85/60* (2023.01)
(52) CPC특허분류
C07F 5/027 (2013.01)
C09K 11/06 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2023-0155090
(22) 출원일자 2023년11월10일
심사청구일자 2023년11월10일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
손영아
대전광역시 유성구 지족로 343 반석마을아파트2단지 211동 2201호
(74) 대리인
원대규

전체 청구항 수 : 총 9 항

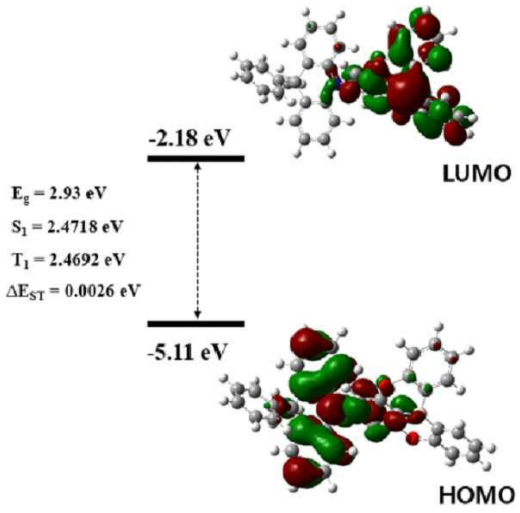
(54) 발명의 명칭 **유기 화합물, 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자용 소재 및 이를 이용하는 유기 전계 발광 소자**

(57) 요 약

본 발명은 유기 화합물, 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자용 소재 및 이를 이용하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 간단하고 상업적으로 저렴한 출발 물질에서 합성할 수 있는 신규한 유기 화합물로, 유기 전계 발광 소자용 열 활성화 지연 형광(TADF) 소재이다.

또한, 상기 유기 전계 발광 소자용 소재는 청색 지연 형광 소재로, 작은 싱글-트리플렛 에너지 갭을 나타내며, 우수한 광발광 양자 수율을 나타낼 수 있으며, 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H10K 50/11 (2023.02)
H10K 85/657 (2023.02)
H10K 85/6572 (2023.02)
H10K 85/658 (2023.02)

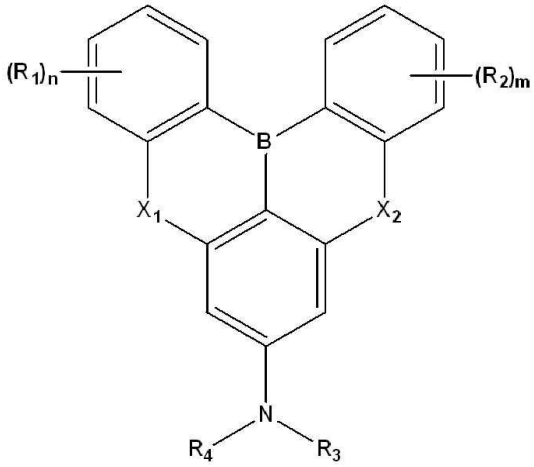
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



여기서,

n 및 m은 0 내지 4의 정수이며,

X_1 및 X_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 $C(R_5)(R_6)$, $N(R_7)$, O 및 S로 이루어진 군에서 선택되며,

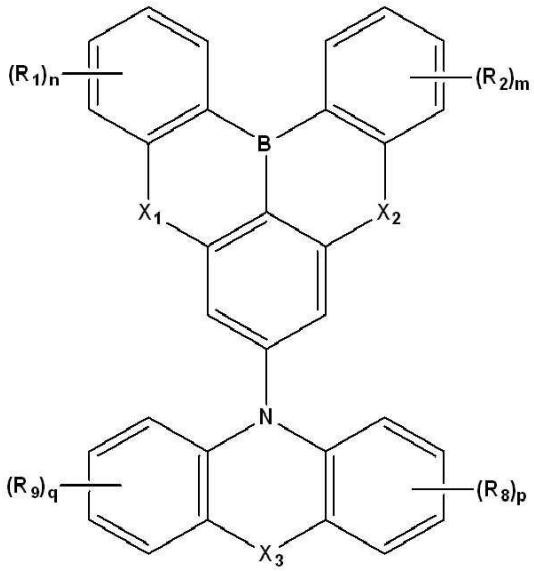
R_1 내지 R_7은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 비치환의 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 30의 헤테로아르알킬기 및 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20개의 헤테로알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택되며, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물:

[화학식 2]



여기서,

n, m, X_1, X_2, R_1 및 R_2는 제1항에서 정의한 바와 같고,

p 및 q는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

X_3는 $C(R_{10})(R_{11})$, $N(R_{12})$, O 및 S로 이루어진 군에서 선택되며,

R_9 내지 R_{12}는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 비치환의 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 30의 헤테로아르알킬기 및 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20개의 헤테로알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 X_1 및 X_2는 O인 화합물.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 X_3는 $C(R_{10})(R_{11})$인 화합물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는

OLED용 발광층 소재.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 발광층 소재는 청색 지연형광(TADF) 소재인

OLED용 발광층 소재.

청구항 7

제1 전극; 상기 제1 전극에 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기전계발광소자로서,

상기 1층 이상의 유기물층 중에서 적어도 하나는 제1항에 따른 화합물을 포함하는 것인 유기전계발광소자.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 정공수송보조층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층인 유기 전계 발광 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기 화합물, 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자용 소재 및 이를 이용하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기 EL 소자에 전압을 인가함으로써, 양극으로부터 정공이, 음극으로부터는 전자가 각각 발광층에 주입된다. 그리고 발광층에 있어서, 주입된 정공과 전자가 재결합하여 여기자가 생성된다.

[0003] 이 때, 전자 스핀의 통계칙에 의해, 1중항 여기자 및 3중항 여기자가 1:3의 비율로 생성된다. 1중항 여기자에 의한 발광을 사용하는 형광 발광형의 유기 EL 소자는 내부 양자효율은 25%가 한계라고 되어 있다.

[0004] 한편 3중항 여기자에 의한 발광을 사용하는 인광 발광형의 유기 EL 소자는 1중항 여기자로부터 항간 교차가 효율적으로 행해진 경우에는 내부 양자효율이 100%까지 높아진다는 것이 알려져 있다.

[0005] 최근에서는 인광형 유기 EL 소자의 장수명화 기술이 진전되어 휴대전화 등의 디스플레이에 응용되고 있다. 그러나, 청색의 유기 EL 소자에 관해서는 실용적인 인광 발광형의 유기 EL 소자는 개발되어 있지 않고, 고효율이며, 또한 장수명의 청색 유기 EL 소자의 개발이 요구되고 있다.

[0006] 또한 최근에서는 지연 형광을 이용한 고효율의 지연 형광형의 유기 EL 소자의 개발이 이루어지고 있다. 예를 들면 지연 형광의 메커니즘의 하나인 TTF(Triplet-Triplet Fusion) 기구를 이용한 유기 EL 소자이다. 상기 TTF 기구는 2개의 3중항 여기자의 충돌에 의해 1중항 여기자가 생성되는 현상을 이용하는 것이 며, 이론상 내부 양자효율을 40%까지 높일 수 있다고 여겨지고 있다. 그러나, 인광 발광형의 유기 EL 소자와 비교하면 효율이 낮기 때문에 추가적인 효율의 개량이 요구되고 있다.

[0007] 특히 청색 TADF 소재에 대한 장수명 특성의 확보의 필요성이 대두되고 있어 이에 대한 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) KR 10-2023-0035528 A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 유기 화합물, 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자용 소재 및 이를 이용하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

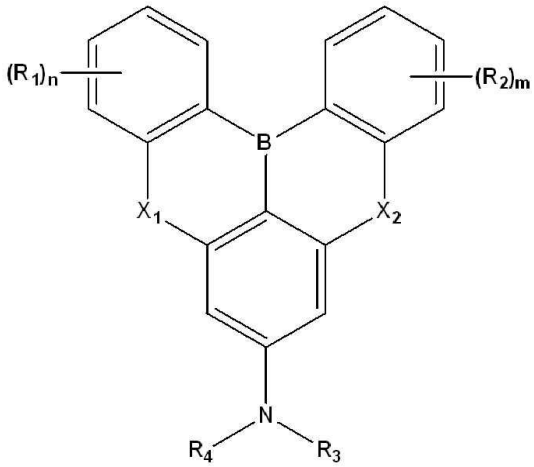
[0010] 본 발명의 다른 목적은 간단하고 상업적으로 저렴한 출발 물질에서 합성할 수 있는 신규한 유기 화합물로, 유기 전계 발광 소자용 열 활성화 지연 형광(TADF) 소재로 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 상기 유기 전계 발광 소자용 소재는 청색 지연 형광 소재로, 작은 싱글-트리플렛 에너지 갭을 나타내며, 우수한 광발광 양자 수율을 나타낼 수 있으며, 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0013] [화학식 1]

[0014] 

[0015] 여기서,

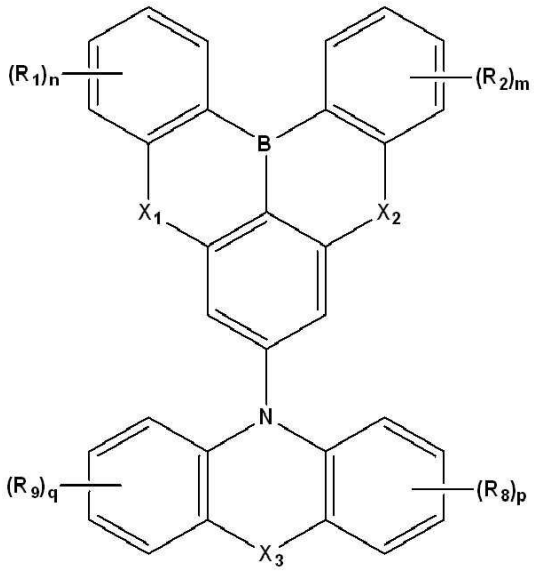
[0016] n 및 m은 0 내지 4의 정수이며,

[0017] X_1 및 X_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 $C(R_5)(R_6)$, $N(R_7)$, O 및 S로 이루어진 군에서 선택되며,

[0018] R_1 내지 R_7은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 비치환의 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 30의 헤테로아르알킬기 및 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20개의 헤테로알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택되며, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0019] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0020] [화학식 2]



[0021]

[0022] 여기서,

[0023] n, m, X_1, X_2, R_1 및 R_2는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

[0024] p 및 q는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

[0025] X_3는 $C(R_{10})(R_{11})$, $N(R_{12})$, O 및 S로 이루어진 군에서 선택되며,

[0026] R_9 내지 R_{12}는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 비치환의 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 30의 헤테로아르알킬기 및 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20개의 헤테로알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0027] 또한, 상기 X_1 및 X_2는 O일 수 있다.

[0028] 또한, 상기 X_3는 $C(R_{10})(R_{11})$일 수 있다.

[0029] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자용 소재는 상기 화합물을 포함할 수 있다.

[0030] 또한, 상기 소재는 청색 지연형광(TADF) 소재일 수 있다.

[0031] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1 전극; 상기 제1 전극에 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물층 중에서 적어도 하나는 상기 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0032] 또한, 상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 정공수송보조층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0033] 또한, 상기 유기물층은 발광층일 수 있다.

[0034] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.

[0035] 본 발명에서 “할로겐기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

[0036] 본 발명에서 “알킬”은 탄소수 1 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이

에 한정되지는 않는다.

[0037] 본 발명에서 “알케닐(alkenyl)”은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0038] 본 발명에서 “알키닐(alkynyl)”은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0039] 본 발명에서 “아릴”은 단독 고리 또는 2이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 60개의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴, 플루오닐, 다이메틸플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0040] 본 발명에서 “헤테로아릴”은 탄소수 6 내지 30개의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리, 페녹사티에닐(phenoxathienyl), 인돌리지닐(indolizinyl), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(purinyl), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-퓨라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0041] 본 발명에서 "아르알킬"은, 아릴 및 알킬이 상기한 바와 같은 아릴-알킬 그룹을 의미한다. 바람직한 아르알킬은 저급 알킬 그룹을 포함한다. 적합한 아르알킬 그룹의 비제한적인 예는 벤질, 2-펜에틸 및 나프탈레닐메틸을 포함한다. 모 잔기에 대한 결합은 알킬을 통해 이루어진다.

[0042] 본 발명에서 “헤테로아릴알킬기”는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.

[0043] 본 발명에서 “축합고리”는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.

[0044] 본 발명에서 "인접하는 기와 서로 결합하여 고리를 형성한다"는 것은 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 지방족 헤테로고리; 치환 또는 비치환된 방향족 헤테로고리; 또는 이들의 축합고리를 형성하는 것을 의미한다.

[0045] 본 발명에서 "치환"은 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0046] 본 발명에서 치환기는 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

발명의 효과

[0047] 본 발명은 간단하고 상업적으로 저렴한 출발 물질에서 합성할 수 있는 신규한 유기 화합물로, 유기 전계 발광 소자용 열 활성화 지연 형광(TADF) 소재이다.

[0048] 또한, 상기 유기 전계 발광 소자용 소재는 청색 지연 형광 소재로, 작은 싱글-트리플렛 에너지 갭을 나타내며, 우수한 광발광 양자 수율을 나타낼 수 있으며, 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도 1은 1세대, 2세대, 3세대 OLED 재료의 간략한 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 계산된 HOMO, LUMO, S1, T1, 에너지 갭 및 ΔEST 값이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 결합각 및 DFT 최적화 CNU-TD 분자의 2면체 각도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 TGA 및 DSC 곡선이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 용매 내 HOMO 및 LUMO의 전자 분포 및 에너지 수준이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 흡수 및 방출 스펙트럼이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 톨루엔에 용해한 이후 측정된 광발광 스펙트럼에 관한 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 298K에서 탈기체화 톨루엔에서 형광 붕괴를 측정한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0051] 유기 발광 다이오드(OLED)는 디스플레이 및 조명 기술에서 매우 중요한 화합물 종류이다. 상기 화합물은 다른 광원에 비해 밝기가 우수하고 전력 소비가 적으며 색 순도가 높기 때문이다. OLED 장치에서 유기 화합물은 전류에 반응하여 빛을 방출하는 발광 전계 발광층 필름에 존재하였다. 초기 단계의 OLED(1세대)는 소자에서 전체 엑시톤의 25%만 사용하기 때문에 효율이 떨어졌다. 이후 2세대 OLED(인광)가 발견되었으며, 이들은 일반적으로 단일 및 삼중 엑시톤 모두에 사용된다. 싱글렛 트래핑과 삼중자 트래핑 방법으로 거의 100%에 가까운 내부 양자 효율(IQE)을 얻을 수 있다. 싱글트 트래핑 방법에서 싱글트 엑시톤은 효율적인 시스템 간 교차(희귀 전이 금속 유기 착물에서)를 통해 삼중 엑시톤으로 변환되었다. 반면, 삼중자 트래핑 방법에서는 열적으로 여기된 진동 레벨에 의해 유도된 역 시스템 간 교차(RISC)를 통해 가장 낮은 삼중자 엑시톤이 가장 낮은 단일 엑시톤으로 상호 변환된다. 따라서 지연 형광(S1-T1 갭이 매우 적은 유기 화합물)을 활용하였다(도 1).

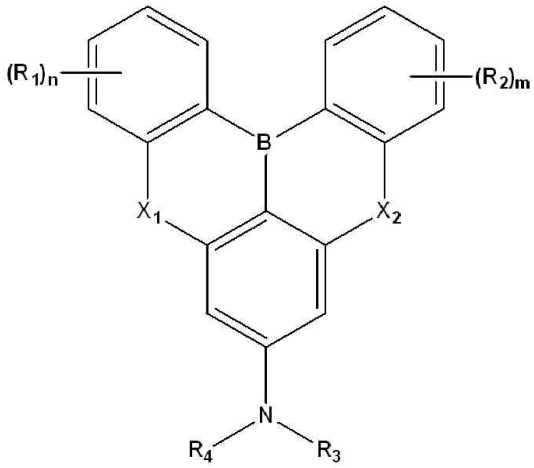
[0052] 일반적으로 효율이 높은 OLED는 적색, 녹색, 청색의 세 가지 색을 발산할 수 있다. 녹색과 적색 OLED는 색 순도 및 소자 수명에서 만족할 만한 결과를 보여 상용화에 성공하였다. 그러나 청색 OLED는 높은 삼중 에너지로 인해 순도와 효율이 낮고 소자 수명이 짧다는 단점이 있다. 따라서 청색 OLED를 개발하기 위해 더 많은 노력이 요구되어 왔다. 전이 금속 유기 착물과 유기 다환 방향족 화합물은 중요한 청색 TADF 발광 물질로 확인되었다. 전이 금속 유기 착물은 금속이 고가이며, 희소성 때문에 경제적인 관점에서 볼 때 매력적이지 않다.

[0053] 따라서 대부분의 종래 기술은 주로 유기 방향족 다환 화합물을 개발하는 데 집중해 왔다. 이전에는 아릴 케톤, 벤조니트릴, 피리미딘, 트리아진, 디벤조술폰 및 아릴 붕소 유도체 등 다양한 종류의 순수 유기 TADF 물질이 개발되었다.

[0054] 그 중 붕소 유도체는 우수한 고성능 청색 TADF 특성을 보였으며 η_{ext}는 20% 이상에 달했다. 그러나 이러한 청색 TADF 물질은 여전히 제한적이다. 따라서 본 발명에서는 새로운 붕소 기반 TADF 소재에 관한 것이다.

[0055] 구체적으로 상기 새로운 붕소 기반 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0056] [화학식 1]



[0057]

[0058] 여기서,

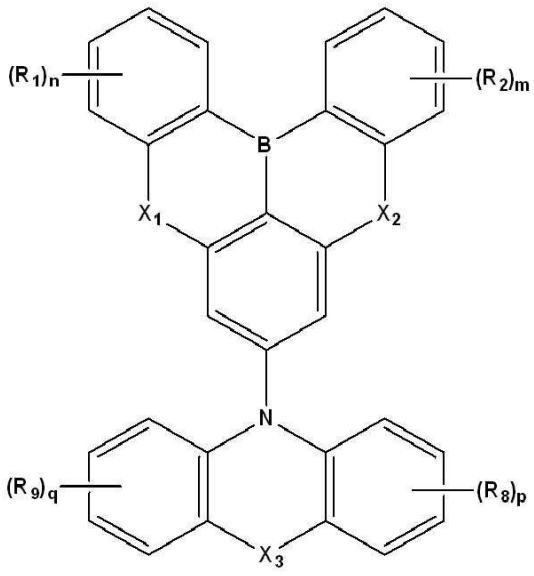
[0059] n 및 m은 0 내지 4의 정수이며,

[0060] X_1 및 X_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 $C(R_5)(R_6)$, $N(R_7)$, O 및 S로 이루어진 군에서 선택되며,

[0061] R_1 내지 R_7은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 비치환의 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 30의 헤테로아르알킬기 및 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20개의 헤테로알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택되며, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0062] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0063] [화학식 2]



[0064]

[0065] 여기서,

[0066] n, m, X_1, X_2, R_1 및 R_2는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

[0067] p 및 q는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

[0068] X_3는 $C(R_{10})(R_{11})$, $N(R_{12})$, O 및 S로 이루어진 군에서 선택되며,

[0069] R_9 내지 R_{12}는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 비치환의 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 30의 헤테로아르알킬기 및 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20개의 헤테로알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0070] 상기 X_1 및 X_2는 O일 수 있다.

[0071] 상기 X_3는 $C(R_{10})(R_{11})$일 수 있다.

[0072] 상기 R_{10}은 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아릴기이며, R_{11}은 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 30의 알킬기일 수 있고, 상기 R_{10}은 페닐기이며, R_{11}은 메틸기일 수 있다.

[0073] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자용 소재는 상기 화합물을 포함할 수 있다.

[0074] 또한, 상기 소재는 청색 지연형광(TADF) 소재일 수 있다.

[0075] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1 전극; 상기 제1 전극에 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물층 중에서 적어도 하나는 상기 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0076] 또한, 상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 정공수송보조층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0077] 또한, 상기 유기물층은 발광층일 수 있다. 상기 정공주입층, 정공수송층, 정공수송보조층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층은 유기 전계 발광 소자의 제조에 이용되는 일반적인 소재를 모두 사용할 수 있으며, 유기 전계 발광 소자의 제조 방법 또한, 통상적인 유기 전계 발광 소자의 제조 방법에 근거하여 제조할 수 있다.

[0078] 실험예

[0079] 5-브로모-1,3-디플루오로-2-요오도 벤젠(5-Bromo-1,3-difluoro-2-iodobenzene), 페놀, 3- 메틸 인돌, 요오도벤젠 및 인돌은 TCI 화학에서 구입하였다. 요오드화 구리(I), 디메틸포름아미드, 트리에틸실란, 부톡사이드 칼륨, 아세테이트 팔라듐(II), 1,10-페난트롤린, 트리플루오로아세트산, 클로로벤젠, 톨루엔, 트리테르-부틸포스포늄 테트라플루오로보레이트, n-부틸리튬 용액, 붕소 트리브로마이드, N,N-다이이소프로필에틸아민 및 크실렌은 Sigma Aldrich에서 주문하였다. 탄산세슘, 페닐히드라진, 부톡사이드 나트륨, N-메틸-2-피롤리돈 및 탄산칼륨은 알파 애사르(Alfa Aesar)에서 주문하였다. HPLC용 용매 EtOH, DCM, MeOH, HEX 및 EA는 삼천정밀화학(주)에서 공급받았으며, NMR 스펙트럼 기록에는 AVANCE III 분광기와 CDCl3 및 DMSO-d6 용매를 사용하였다. HRMS는 브루커 마이크로토프-Q 분광기에서, 자외선 가시광선 스펙트럼은 애질런트 8453 분광광도계에서 얻었다.

[0080] ((5-브로모-2-요오도-1,3- 페닐렌) 비스(옥시))디벤젠 (((5-bromo-2-iodo-1,3-phenylene)bis(oxy))dibenzene, 2)의 합성

[0081] 5-브로모-1,3-디플루오로-2-요오도 벤젠 (5-bromo-1,3-difluoro-2-iodobenzene, 1) (2g, 6.27 mmol) 및 페놀 (12.54 mmol)이 용해된 무수 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP, 5mL)에 탄산 칼륨 (25.08 mmol)을 첨가하였다. 180℃에서 6시간 동안 교반하여 반응을 진행하고, 이후 가열을 중단하고 상온으로 냉각한 다음 셀라이트 패드를 통해 반응을 여과하여 탄산칼륨을 제거하고 에틸 아세테이트(3 x 20 mL)로 세척하였다. 여과액에 물을 첨가(20mL)하고 에틸 아세테이트 층을 분리하였다. 결합된 에틸 아세테이트 용액을 진공 상태에서 농축시켰다. 순수한 화합물 (2)은 플래시 컬럼 크로마토 그래피 (헥산에서 5 % DCM)를 수행하여 얻었다.

[0082] 수율: 0.92 g, (31%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ 7.33 (t, J = 7.3 Hz, 4H), 7.13 (t, J = 7.3 Hz, 2H),

6.99 (d, J = 7.7 Hz, 4H), 6.68 (s, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): δ 159.1, 155.8, 129.9, 124.5, 122.8, 119.3, 115.9. ESI (m/z): 466.90 $[M+H]^+$.

[0083] 7-브로모-5,9-디옥사-13b-보라나프토[3,2,1-de]안트라센(7-bromo-5,9-dioxa-13b-boranaphtho [3,2,1-de]anthracene, 3)의 합성

[0084] 40 ℃에서 교반한 자일렌 (20 mL)의 ((5-브로모-2-요오도-1,3-페닐렌)비스(옥시))디 벤젠 (2) (2.0 g, 4.28 mmol) 용액에 n-BuLi (3.2 mL, 5.13 mmol)를 N2 분위기에서 한 방울씩 첨가하고 30 분 동안 교반하였다. 또한, 반응 온도를 2시간 동안 천천히 상온으로 올린 다음, -40℃에서 상기 반응에 BBr3(6.42 mmol) 용액을 첨가하고 20분 동안 교반하였다. 그런 다음 반응 온도를 50 ℃로 올리고 4 시간 동안 반응시켰다. N,N-디이소프로필 에틸 아민(8.56 mmol) 용액을 0 ℃에서 첨가하고 125 ℃에서 12 시간 동안 반응시키며 교반하였다. 상온에서 물을 첨가하고(30 mL), DCM (2 x 30 mL)으로 추출하였다. DCM 층을 분리, 농축하고 실리카겔(헥산에 10% DCM)에 컬럼 크로마토그래피를 수행하여 화합물(3)을 얻었다.

[0085] 수율: 0.21 g, (14%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ 8.61 (dd, J = 7.7, 1.5 Hz, 2H), 7.65 (td, J = 8.4, 1.6 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.36 - 7.32 (m, 4H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ 159.2, 156.5, 133.5,132.8, 127.3, 122.1, 117.5, 111.1. ESI (m/z): 349.0 $[M+H]^+$.

[0086] 3- 페닐 -1H- 인돌 (3-Phenyl-1H-indole, 5)의 합성

[0087] 클로로벤젠(5mL) 용매에 1H-인돌(4)(1g, 8.53mmol)과 페닐히드라진(17.06mmol)의 혼합물에 팔라듐(II) 아세테이트(0.853mmol), 1,10-페난트롤린(2.559mmol) 및 트리플루오로 아세트산(1mL, 12.79mmol)을 상온에서 첨가하였다. 결과 혼합물을 100° C에서 12시간 동안 교반하고 혼합물을 에틸 아세테이트로 희석한 후 여과하였다. 여과액을 농축하고 크로마토그래피로 정제하여 순수한 화합물(5)을 얻었다.

[0088] 수율: 0.4 g, (24%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ 8.16 (brs, 1H), 7.90 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.61 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.40 - 7.35 (m, 3H), 7.31 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.24 - 7.17 (m, 2H), 7.12 (t, J = 7.3 Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ 136.6, 135.5, 128.6, 127.4, 126.0, 122.4, 121.6, 120.3, 119.8, 111.3. HRMS: calculated (m/z) for $C_{14}H_{12}N$: 194.0891, observed (m/z): 194.0151 $[M+H]^+$.

[0089] 1,3- 디 페닐 -1H- 인돌 (1,3-Diphenyl-1H-indole, 6)의 합성

[0090] 두 개의 목 RB 플라스크에 3-페닐-1H-인돌(5) (0.4g, 2.058 mmol) 및 요오도 벤젠 (1.470 mmol)의 용액을 건조 N-N- 디메틸 포름 아미드 (10 mL)에 넣고 이 혼합물에 CuI (0.294 mmol) 및 탄산 세슘 (2.94 mmol)을 N2 분위기 하에서 첨가하였다. 다음으로 반응 온도를 120 ℃로 높이고 12 시간 동안 교반 한 후 실온으로 냉각시킨 후 에틸 아세테이트와 물로 작업을 수행하였다. 순수한 화합물 (6)은 컬럼 크로마토 그래피로부터 얻었다.

[0091] 수율: 0.1 g, (25%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ 7.92 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.65 (dd, J = 8.2, 1.1 Hz, 2H), 7.54 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.51 - 7.46 (m, 4 H), 7.44 (s, 1H), 7.40 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.31 (ttt, J = 6.9, 1.6 Hz, 1H), 7.27 - 7.16 (m, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ 139.5, 136.6, 135.0, 129.6, 128.8, 127.5, 127.1, 126.6, 125.5, 124.4, 122.7, 120.8, 120.1, 119.1, 110.8. HRMS: calculated (m/z) for $C_{20}H_{16}N$: 270.1204, observed (m/z): 270.1288 $[M+H]^+$.

[0092] 9-메틸-9-페닐-9,10-디하이드로아크리딘(9-methyl-9-phenyl-9,10-dihydroacridine, 7)의 합성

[0093] 1,3-디페닐-1H-인돌(6) (0.1g, 0.37 mmol), 트리에틸실란 (1.29 mmol) 및 포타슘 tert-부톡 사이드(potassium tert-butoxide 1.11 mmol)를 압력 튜브에 넣고 밀봉한 후 130 ℃에서 24 시간 더 교반하였다. 그 후 반응 온도를 RT로 낮춘 다음 DCM과 물로 워크업을 수행하였다. DCM 층을 분리하고 농축하였다. 순수한 화합물 (7)은 컬럼 크로마토 그래피 (헥산에서 5 % DCM)에 의해 얻었다.

[0094] 수율: 0.08 g, (79%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ 7.30 - 7.25 (m, 2H), 7.22 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 7.14

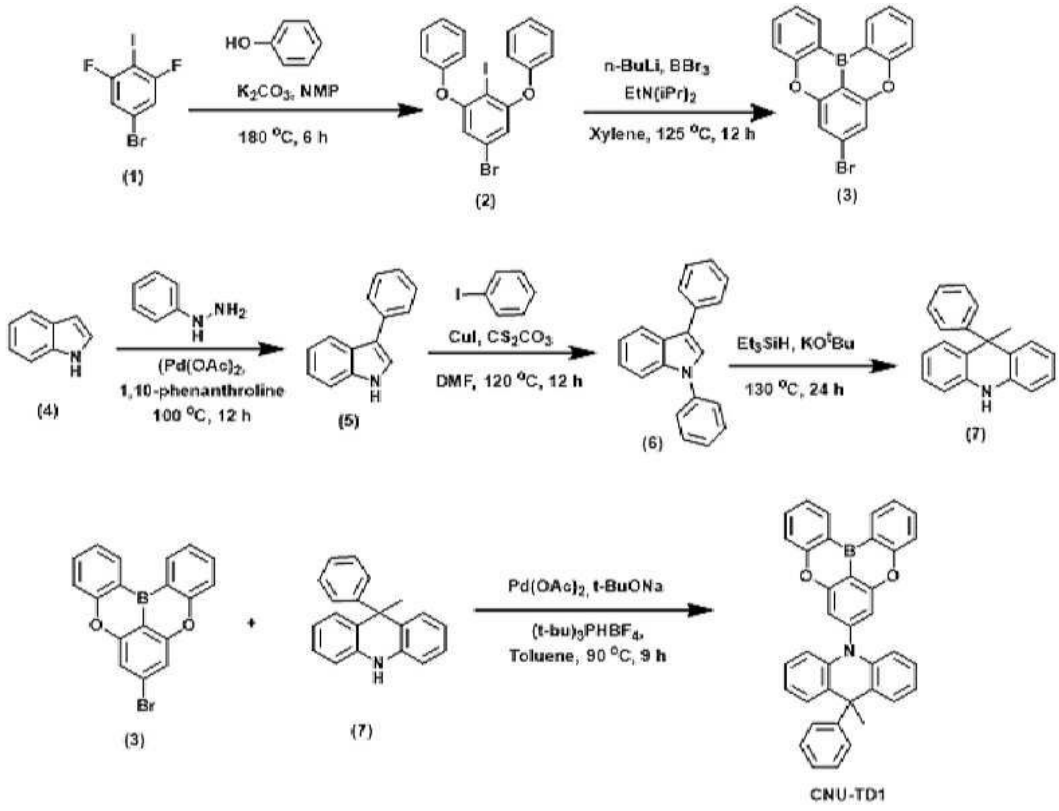
(t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.00 (td, J = 7.8, 2.0 Hz, 2H), 6.72 - 6.67 (m, 4H), 6.65 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 6.14 (brs, 1H), 1.76 (s, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ 149.5, 137.9, 129.0, 128.7, 127.7, 126.8, 125.9, 120.4, 113.2,45.6, 30.6. HRMS: calculated (m/z) for $C_{20}H_{18}N$: 272.1361, observed (m/z): 272.1431 $[M+H]^+$.

[0095] 10-(5,9-디옥사-13b-보라나프토[3,2,1-de]안트라센-7-일)-9-메틸-9-페닐-9,10-디하이드로아크리딘(10-(5,9-Dioxa-13b-boranaphtho[3,2,1-de]anthracen-7-yl)-9-methyl-9-phenyl-9,10-dihydroacridine, CNU-TD)의 합성

[0096] 화합물 (3) (1 g, 2.86 mmol), 화합물 (7) (4.29 mmol) 및 tert-부톡사이드 나트륨 (8.58 mmol)을 Rb에서 취하고 톨루엔 (30 mL) 용매를 추가로 첨가하고 이 혼합물에 팔라듐 아세테이트 (0.286 mmol) 및 트리-tert-부틸포스포늄 테트라플루오로붕산염 (tri-tert-butylphosphonium tetrafluoroborate, 0.286 mmol)도 N2 분위기하에 첨가하였다. 그런 다음 반응 온도를 90° C로 올리고 9시간 동안 교반한 후 상온에서 물을 추가(30mL)하고 DCM(2 x 30mL)으로 추출하였다. DCM 층을 분리하고 농축하였다. 컬럼 크로마토그래피(헥산에 5% DCM)를 통해 순수한 CNU-TD 화합물을 얻었다.

[0097] 수율: 0.34 g, (22%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ 8.68 (d, J = 6.9 Hz, 2H), 7.67 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 7.50 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.41 - 7.35 (m, 4H), 7.28 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.21 - 7.15 (m, 3H), 6.89 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 6.82 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 6.73 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 6.40 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 1.92 (s, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ 159.5, 158.2, 148.9, 146.3, 139.1, 133.6, 132.9, 129.7, 127.9, 127.6, 126.8, 125.5, 125.0, 122.1, 119.7, 117.5, 113.4, 109.9, 30.7. HRMS: calculated (m/z) for $C_{39}H_{28}BNO_4$: 585.2111, observed (m/z): 585.1844 $[HCOOH]^+$.

[0098] 상기 CNU-TD에 대한 반응식은 하기와 같다:



[0099]

[0100] 실험 결과

[0101] 분자 설계

[0102] 붕소 원자는 삼각형 평면 기하학적 구조를 가지며 빈 p-궤도를 가지기 때문에 루이스 산으로 작용한다. 따라서 강한 전자 받개로 작용하며, 공액 유기 공여 분자의 π* 궤도 및 비어있는 pz 궤도와 함께 pz-π* 공액에 참여

하여 직교 물질을 만든다. 이러한 직교 형상은 강한 붕소 수용체와 강한 공여체 사이의 강한 전하 이동 구성으로 인해 고체 상태의 물질에 대해 높은 광휘도 양자 수율(PLQY)을 제공한다. 현재 붕소 원자와 두 개의 가교 대칭 산소 원자가 단일 구조로 구성되어 있어 좋은 수용체이자 청색 열 활성화 지연 방출을 담당한다. 전자 주개 분자의 경우 일반적으로 아크리딘과 카르바졸이 더 권장된다. 그러나 카르바졸에 비해 아크리딘은 강한 전자 주개 특성으로 인해 매우 강한 전자 주개이며 꼬인 구조를 만든다.

[0103] 본 발명에서는 메틸페닐아크리딘을 공여체로 선택했는데, 이는 메틸페닐 치환이 아크리딘 모이어티에 강력한 전자 주개 능력을 제공하고 페닐 및 메틸 치환의 부피가 큰 특성으로 인해 붕소 전자 받개와 큰 비틀림 각을 생성하기 때문이다. 또한, 이 그룹들의 입체 장애로 인해 단일 상태와 삼중 상태 사이의 에너지 차이(ΔEST)가 매우 작고, 높은 광발광 양자 수율(PLQY)을 제공하여 우수한 TADF 소재일 수 있다. 또한, 아크리딘 공여체의 질소 원자와 전자 받개의 붕소 원자에 연결된 페닐렌 고리도 큰 비틀림 각도, 작은 ΔEST 및 PLQY의 원인이 될 수 있다. 표적 화합물 CNU-TD의 설계된 구조와 합성 방식은 상기 반응식과 같다.

[0104] 이론적 계산

[0105] 설계된 CNU-TD의 기하학적 및 전자 구조를 이해하기 위해 밀도 기능 이론(DFT) 및 시간 의존적 DFT(TD-DFT) 시뮬레이션을 B3LYP/6-31G (d) 에너지 준위에서 계산하였다. 도 2에서 CNU-TD 분자에서 전자 주개와 전자 받개 모이어티의 부피로 인해 주개와 받개 사이에 57° 의 큰 비틀림 각도가 관찰되었다. 이러한 모이어티는 입체 반발력을 생성한다. 또한, HOMO 전자는 주로 전자 주개인 아크리딘 모이어티에 국한되는 반면, LUMO 전자는 주로 전자 받개인 붕소 모이어티에 국한되어 결과적으로 HOMO와 LUMO 에너지 준위 사이에 좋은 분리가 관찰되었다. 이러한 분리는 HOMO와 LUMO 레벨의 작은 중첩을 제공하여 우수한 전하 전달(CT)과 작은 ΔEST 값을 유도한다. 도 2에서 분자에 대한 예측된 HOMO 및 LUMO 레벨 에너지 차이는 2.93 ev이다. 분자의 계산된 HOMO 준위 에너지는 2.4718 ev이고 LUMO 준위는 2.2109 ev이다. 마지막으로, 분자에 대해 계산된 작은 ΔEST 값은 0.0026이며, 이는 CNU-TD 분자가 청색 TADF 물질에 사용하기에 적합하다는 것을 나타낸다.

[0106] 합성

[0107] 화합물 CNU-TD의 합성은 6단계로 이루어진다. 전자 받개 분자(3)는 2 단계 내에서 합성되었다. 먼저 5-브로모-1,3-디플루오로-2-디오도벤젠(1)을 출발 물질로 선택하고 염기성 조건에서 페놀로 처리하여 화합물(2)을 얻었다. 또한, 화합물 (2)를 -40℃에서 n-부틸리튬으로 정석화 반응을 수행한 후 붕소 트리브로마이드로 처리한 후 125℃에서 12시간 동안 휴닉 염기로 처리하여 분자 내 친유전성 보리화를 수행하여 수용체 분자 (3)를 얻었다. 전자 주개 분자도 3단계로 합성하였다. 1,10-페난트롤린 리간드를 가진 팔라듐(II) 아세테이트 촉매를 사용하여 페닐 히드라진과 함께 1H-인돌(4)에 탈질소화 C-3-아릴화(arylation) 반응을 수행하여 3-페닐 1H-인돌(5)을 얻었다. 그 후 CuI의 존재하에 화합물 (5)에 대해 요오도 벤젠과 울만 커플링 반응을 수행하여 화합물 (6)을 얻었다. 화합물 (6)에 Grubbs-Stoltz 시약 (트리에틸실란 및 칼륨 tert-부톡사이드)을 사용하여 재배열 반응을 수행하여 가열 조건에서 메틸 페닐 디하이드로 아크리딘 (7)을 얻었다. 마지막으로, 아세트산 팔라듐(II)의 존재 하에 전자 주개(3)와 전자 받개(7) 사이에서 Buchwald-Hartwig amination 반응을 수행하여 회백색 고체로서 CNU-TD를 얻었다.

[0108] 열 안정성 특성

[0109] 화합물 CNU-TD의 열 안정성은 Mettler-Toledo 모델(도 4)을 사용하여 열 중량 측정(TGA) 기법과 차등 주사 열량 측정(DSC) 기법으로 분석하였다. 분해 온도(Td)는 261 ℃이다. 이 온도에서는 5%의 무게 감소만 관찰되었다. DSC 측정에서도 Tm 온도가 306 ℃에서 나타나는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 붕소 화합물에 결합된 경질 아크리딘 유도체로 인해 화합물이 우수한 열 안정성을 가지고 있음을 확인하였다. 이러한 특성을 통해 이 분자가 OLED 소자에 더 적합하다는 것을 확인하였다.

[0110] 기하학적 구조에 대한 용매 효과

[0111] CNU-TD 분자의 이론적 흡수 및 방출 파장은 4가지 종류의 극성 용매에서 LRPCM/TD-DFT 모델을 사용하여 PBE0-1/3 함수를 사용하여 결정하였다. 상기 화합물의 흡수 및 방출 파장은 비극성 용매에서 극성 용매로 배색 이동이 관찰되었으며 특히 용매 극성을 증가시킴으로써 방출 파장이 크게 증가하였다. 이와 유사한 경향은 실험 결과에서도 확인할 수 있다. CNU-TD 분자의 형상 파라미터는 위에서 선택한 4가지 용매에서 S0 및 S1 상태에서 최적화되었다. 상기 실험 결과에서 알 수 있듯이 용매 극성은 결합 길이 파라미터에 매우 작은 영향을 미쳤다. 반면, 용매 극성은 약 1도 미만으로 변화하는 이면체 각도에 어느 정도 영향을 미쳤다. 이는 흡수 파장이 용매 극성에 따라 달라진다는 것을 시사한다. 값을 관찰한 S1 상태에서는 용매 극성이 기하학적 파라미터에 미치는 영

향이 제한적이다(표 1). 이러한 결과를 통해 방출 파장은 주로 기하학적 변화가 아닌 에너지에 의해 영향을 받는다는 결론을 내릴 수 있다.

표 1

[0112]

용매	CNU-TD (S0)		CNU-TD (S1)	
	Number C_{20}-N_{22} (BL)	Number C_{20}-N_{22} (DA)	Number C_{20}-N_{22} (BL)	Number C_{20}-N_{22} (DA)
헥산	1.268	57.23	1.276	53.35
톨루엔	1.266	57.51	1.276	53.52
DCM	1.264	57.68	1.278	53.75
THF	1.264	57.68	1.278	53.97

[0113] 전자 구조에 대한 용매 효과

[0114] 또한 HOMO와 LUMO의 전자 분포와 에너지 준위에 대한 용매 효과를 확인하였으며, 결과는 도 5와 같다. 상기 실험 결과에서 용매 극성을 증가시킴으로써 HOMO-LUMO 에너지 갭이 약간 감소하는 것을 확인할 수 있다. 무극성 용매에서 극성 용매로 갈수록 HOMO와 LUMO의 에너지 준위는 약간 낮아진다. HOMO 준위의 전자는 주로 아크리딘 전자 주개기에 위치하며, LUMO 준위의 전자는 붕소 전자 받개기에 위치한다. 결과로부터 설계된 화합물 CNU-TD 에너지 준위와 분자 궤도의 전자 분포는 용매 극성에 따라 달라진다(도 5).

[0115] 다음에서는 1.0 x 10^{-5} $M^{-1}cm^{-1}$ 농도를 사용하여 상온에서 위에서 언급한 네 가지 용매에서 실제 샘플 CNU-TD 광학 특성을 측정하였다. 도 6에서 325nm 이하에서 낮은 에너지 흡수 밴드가 관찰되었데, 이는 대부분 메틸페닐아크릴산으로부터의 비편위화된 π-π* 전이에 기인한 것이다. 상기 밴드와 함께 약 376nm에서 또 하나의 밴드가 관찰되었는데, 이는 아크리딘 모이어티(7)에서 붕소 모이어티(3)로의 분자 내 전하 이동(ICT) 전이로 인한 것이다. 피크 흡수 파장 및 피크 강도의 스펙트럼 특징은 용매 극성에 독립적이다. 또한 상기 화합물은 가시광선 범위에서 강한 청색 발광을 보였으며 용매 극성에 따라 피크 파장도 달라졌다. 예를 들어 용매 극성이 증가함에 따라 방출 최대값이 헥산(415nm), 톨루엔(461nm), 디클로로메탄(524nm), 테트라하이드로푸란(545nm)으로 이동하는 적색편이가 관찰되었다. 상기 특성은 광에 의해 유도된 리간드 간 전하 이동에 기인하며, 그 결과 기저 상태에 비해 여기 상태의 쌍극자 모멘트가 크게 변화하여 극성 용매에서 적색 편이가 관찰되었다. 상기 특성을 용매 변색이라고 한다. 톨루엔 용매에서도 광발광 스펙트럼을 측정한 결과, 461nm에서 광발광 최대치(λPL)가 약 50nm이고 전폭 반 최대치가 약 461nm인 진한 청색 발광을 나타냈다(도 6).

[0116] 또한 지연 형광 특성을 확인하기 위해 탈가스화 톨루엔 용액에서 CNU-TD 분자의 형광 감쇠 수명을 측정하였다(도 8). 그 결과 ns-스케일 프롬프트와 μs-스케일 성분으로 구성된 이중 지수 붕괴 프로파일이 나타났다. 화합물의 경우, 화합물의 즉각적인 엑시톤 형광 수명(Tp)과 지연된 엑시톤 수명(Td)은 각각 7.67ns와 64.2μs이다. 측정된 광발광 양자 수율(PLQY)은 37.6%이다. 이러한 결과를 바탕으로 삼중 엑시톤은 빠른 역계간 교차를 통해 작은 ΔEST로 인해 효율적으로 단일 엑시톤으로 변환된다. 따라서 합성된 분자는 소자 성능과 동작 수명을 향상시킬 수 있을 것이다.

표 2

[0117]

Compound	T_c/T_d [^{0}C] (a)	λ_{abs} (b) (nm)	λ_{em} (b) (nm)	ϕ_P(%) (b)	τ_p/τ_d (b)	HOMO (c)	LUMO (c)	S_1 (d)	T_1 (d)	E_{ST} (d)
CNU-TD	306/261	367	461	37.65	7.67/64.2	-5.1124	-2.188	2.4718	2.4692	0.0026

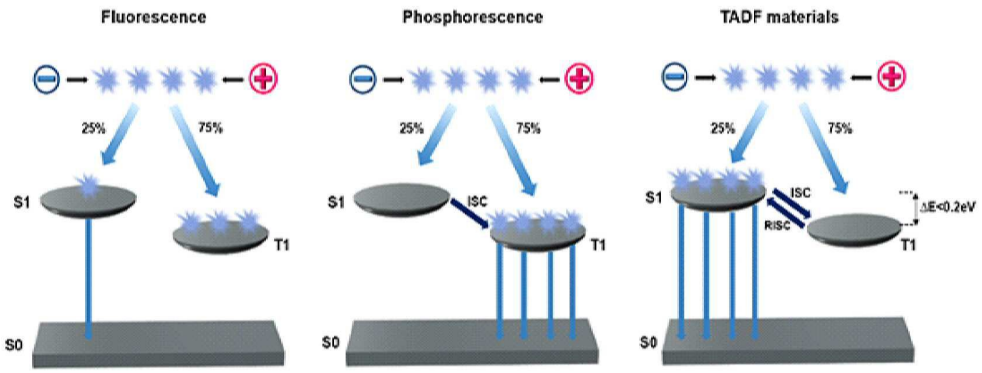
[0118] (a) TGA에 의해 측정됨; (b) RT에서의 톨루엔 (1.0 X 10^{-5} M); (c) 산화/환원 반파 전위로부터 계산됨; (d) HOMO 및 LUMO에서 계산됨. 결론적으로, 본 발명에서는 간단하고 상업적으로 저렴한 출발 물질로부터 전자를 공여하는 아크리딘 전자 주개 기반의 열 활성화 지연 형광 CNU-TD 화합물을 대칭 강성 붕소 수용체로 설계하고 합

성하였다. CNU-TD 화합물과 모든 중간체들의 특성을 NMR 및 질량분석법을 통해 확인하였다. 다양한 용매에서 이 분자의 물리적 특성을 연구한 결과, 분자의 형상이 용매 극성에 의해 약간 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 또한, 작은 싱글-트리플렛 에너지 갭 EST 0.0026을 나타내며 37.6%의 광발광 양자 수율을 보였다. CNU-TD 분자는 약 50nm의 전폭 하프 맥시마와 함께 진한 청색 발광을 나타냈다.

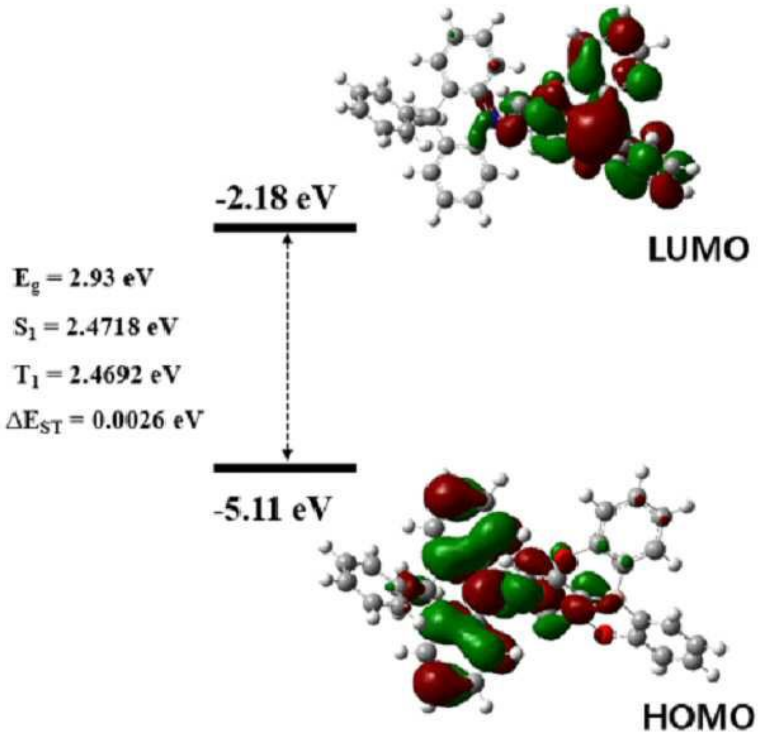
[0119] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

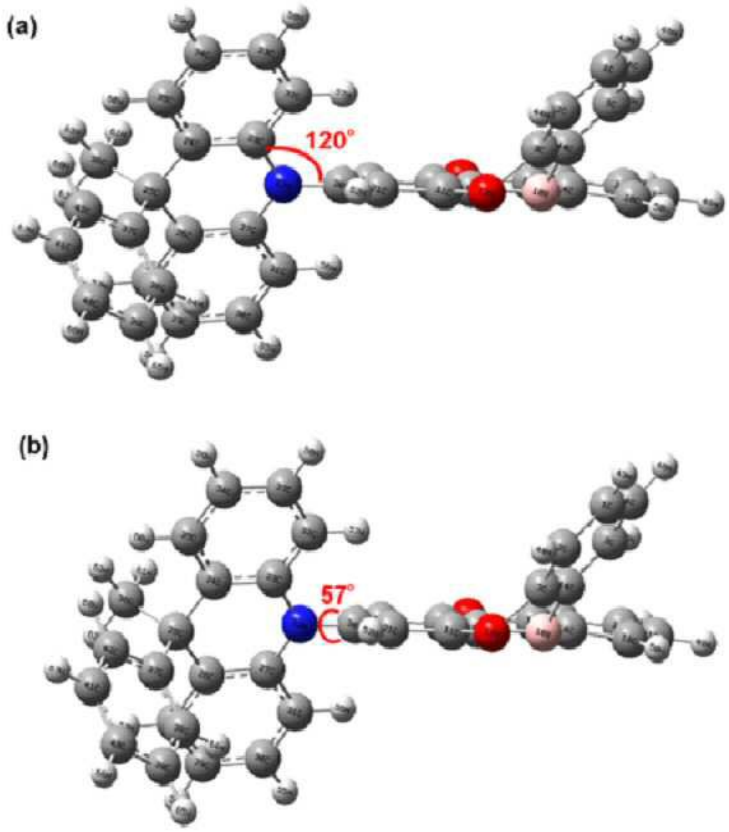
도면1



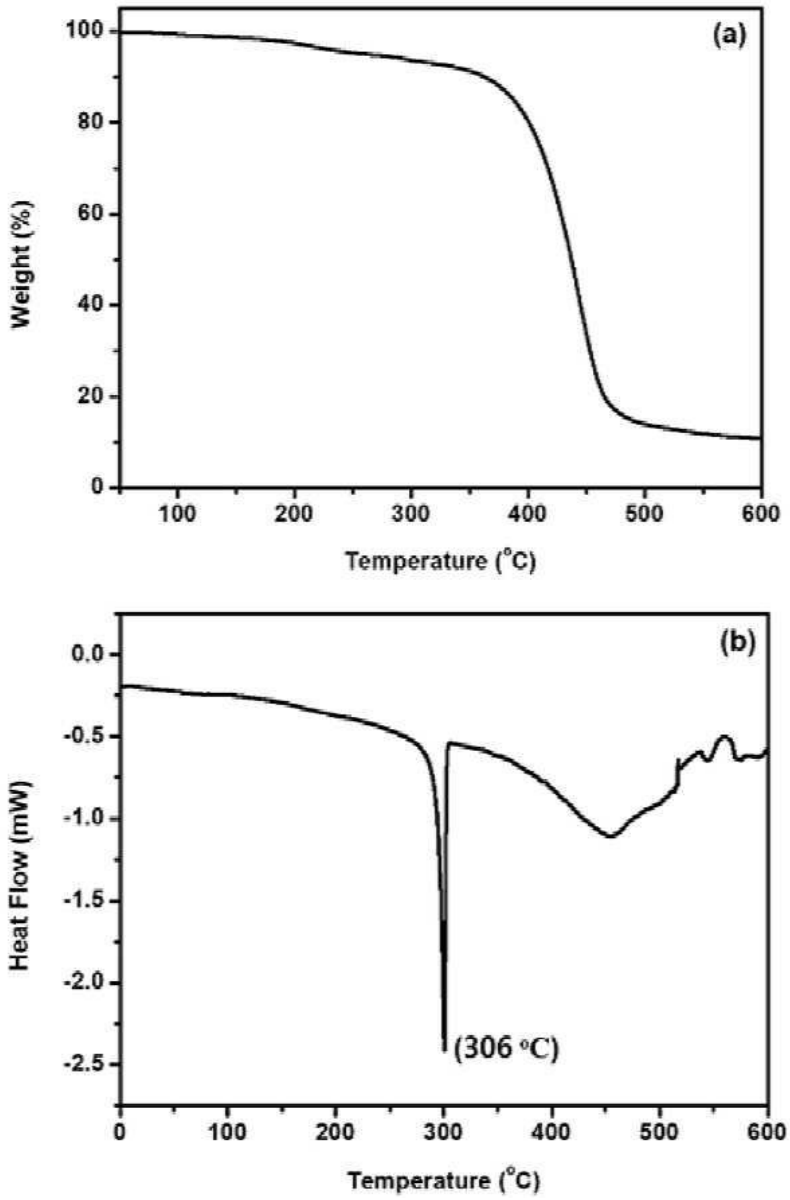
도면2



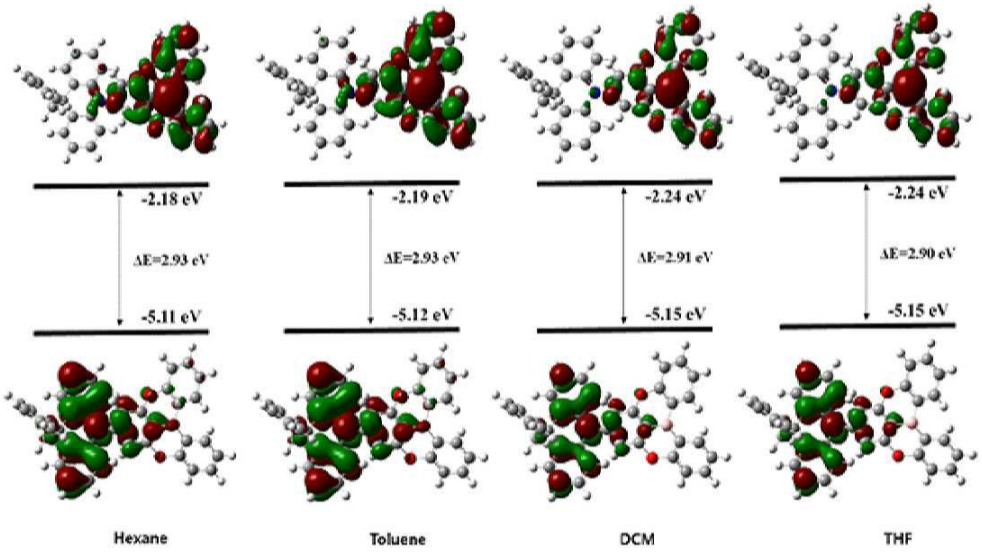
도면3



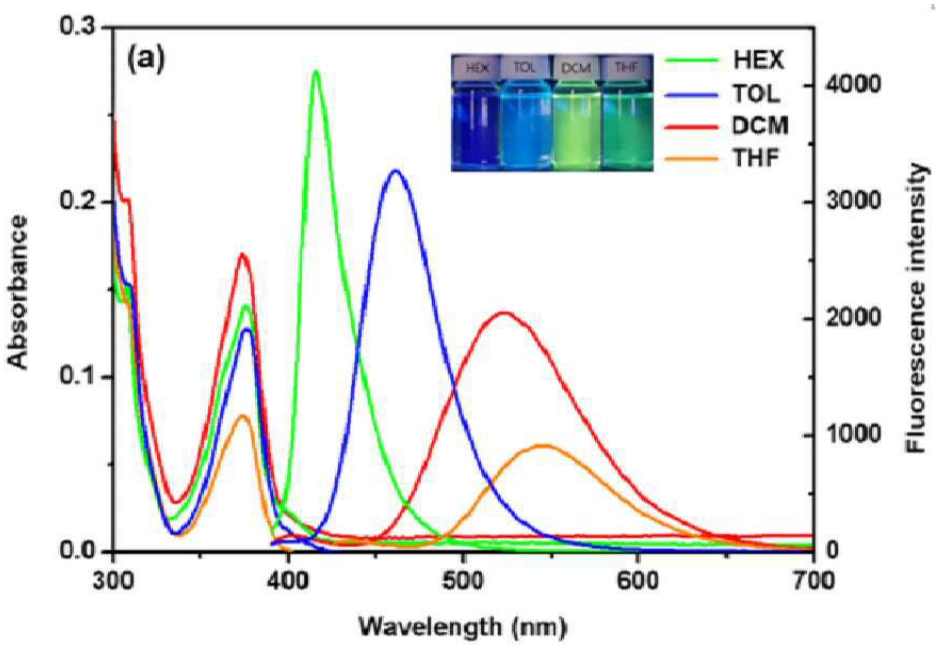
도면4


(a)
Weight (%)
100
80
60
40
20
0
100
200
300
400
500
600
Temperature (°C)
(b)
Heat Flow (mW)
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
-2.5
(306 °C)
0
100
200
300
400
500
600
Temperature (°C)

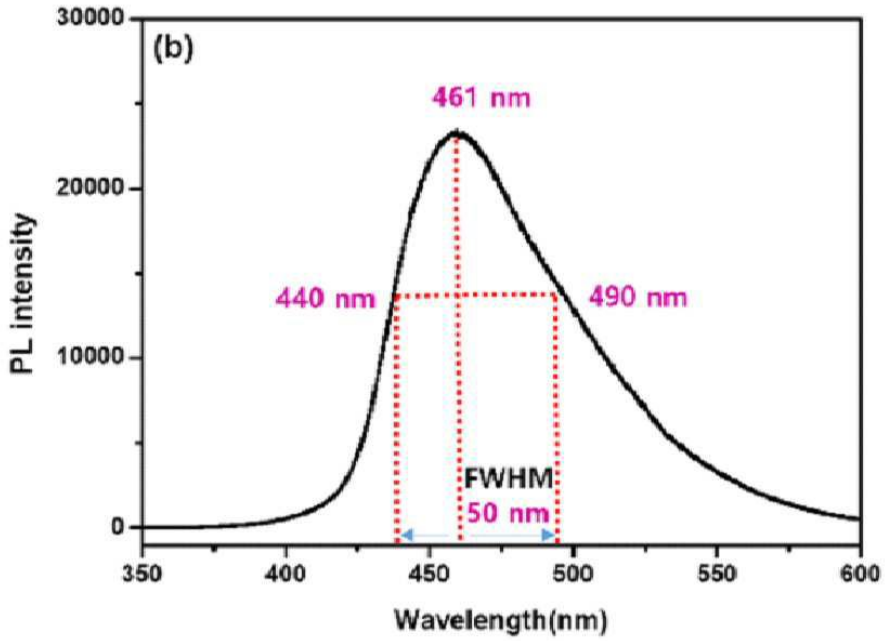
도면5


-2.18 eV
ΔE=2.93 eV
-5.11 eV
-2.19 eV
ΔE=2.93 eV
-5.12 eV
-2.24 eV
ΔE=2.91 eV
-5.15 eV
-2.24 eV
ΔE=2.90 eV
-5.15 eV
Hexane
Toluene
DCM
THF

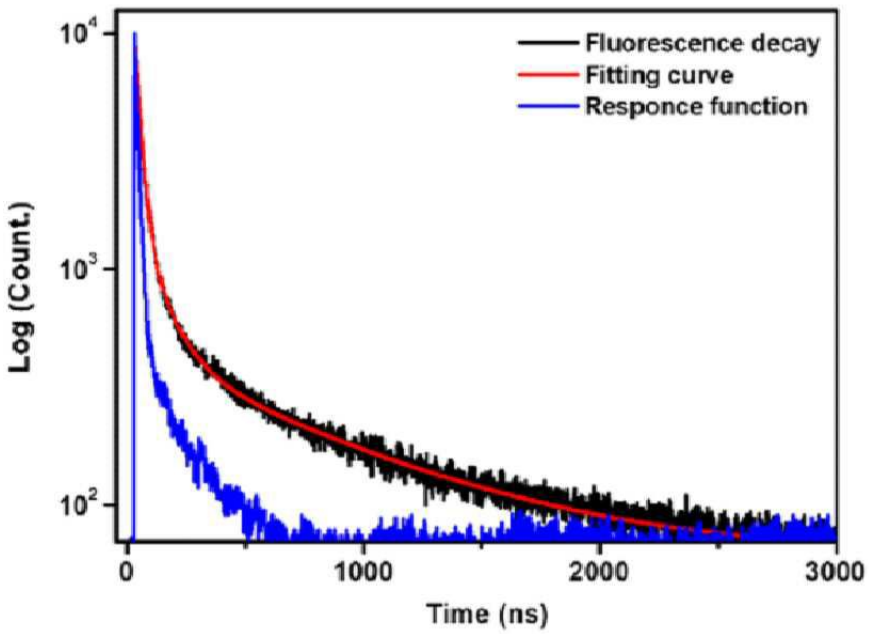
도면6


(a)
HEX
TOL
DCM
THF
Absorbance
Fluorescence intensity
Wavelength (nm)
0.0
0.1
0.2
0.3
0
1000
2000
3000
4000
300
400
500
600
700

도면7


(b)
461 nm
440 nm
490 nm
FWHM
50 nm
PL intensity
Wavelength(nm)
30000
20000
10000
0
350
400
450
500
550
600

도면8


Fluorescence decay
Fitting curve
Responce function
Log (Count.)
Time (ns)
10^4
10^3
10^2
0
1000
2000
3000