

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0133123

(43) 공개일자 2022년10월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 5/02 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07F 5/02 (2013.01)
H01L 51/008 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-0035516
- (22) 출원일자 2022년03월22일
심사청구일자 2022년03월22일
- (30) 우선권주장
1020210037855 2021년03월24일 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

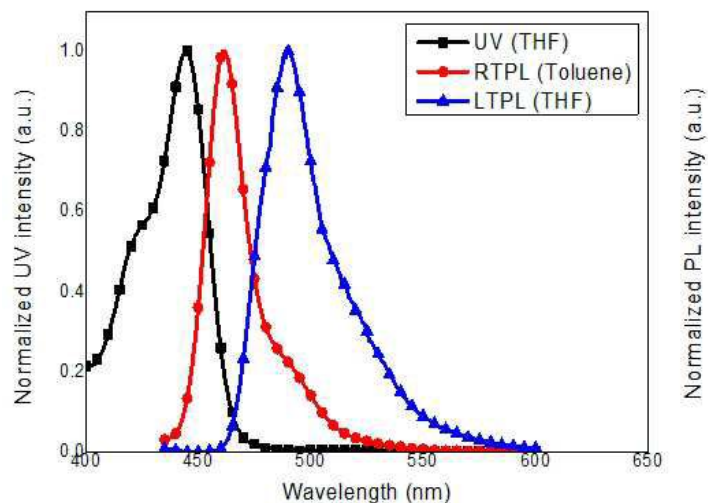
전체 청구항 수 : 총 12 항

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

(57) 요약

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

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/5012 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2019115900
과제번호 2019M3D1A210396922
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 소재융합혁신기술개발
연구과제명 고효율 장수명 청색 인광 소재 연구 (3차년도)
기 여 율 25/100
과제수행기관명 경상대학교
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2020029900
과제번호 2018R1A2A1A0507873414
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원사업(도약연구)
연구과제명 새로운 설계 개념을 통한 친환경 공정 가능한 고성능 유기 전자 소재 개발(4차년도)
기 여 율 25/100
과제수행기관명 경상대학교
연구기간 2021.03.01 ~ 2021.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2020008000
과제번호 2020-00800001
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업기술혁신사업
연구과제명 지연형광 감광형 BT 2020향 고색순도 및 고효율의 RGB 발광층 소재 개발(2차년도)
기 여 율 25/100
과제수행기관명 경상대학교
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415168892
과제번호 20010484
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품산업미래성장동력(R&D)
연구과제명 인광제 감광형 형광기술을 적용한 EQE 18% 이상의 청색유기발광소재 및 소자기술개발
기 여 율 25/100
과제수행기관명 경상대학교
연구기간 2020.04.01 ~ 2023.12.31

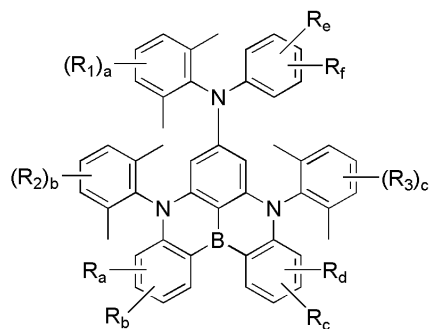
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬 또는 치환 또는 비치환된(C2-C30)헤테로시클로알킬이고;

R_a 내지 R_f 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬 또는 치환 또는 비치환된(C2-C30)헤테로시클로알킬이거나, 상기 R_a 내지 R_f 는 서로 인접하는 치환기와 $^*-X_1-L_1-^*$ 또는 $^*-L_2-X_2-^*$ 로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고;

X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 O, S 또는 NR^{aa} 이고;

L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고;

R^{aa} 는 수소 또는 (C1-C30)알킬이고;

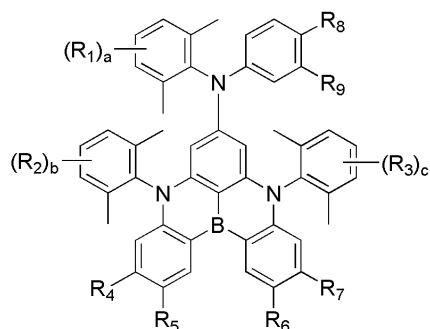
a 내지 c는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 헤테로고리 화합물 하기 화학식 1-1로 표시되는 것인, 헤테로고리 화합물:

[화학식 1-1]



상기 화학식 1-1에서,

R_4 내지 R_8 은 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬 또는 치환 또는 비치환된(C2-C30)헤테로시클로알킬이거나, 상기 R_4 내지 R_9 는 서로 인접하는 치환기와 $^*-X_1-L_1-^*$ 또는 $^*-L_2-X_2-^*$ 로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고;

a 내지 c는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이고;

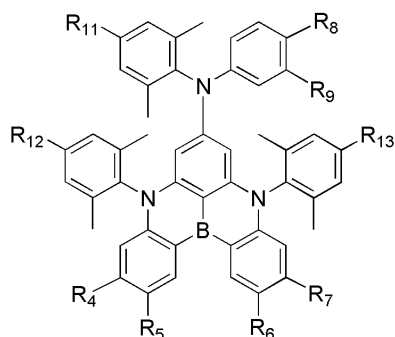
R_1 내지 R_3 는 상기 제 1항의 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

청구항 3

제 1항에 있어서,

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

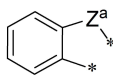
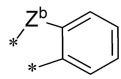
[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R_{11} 내지 R_{13} 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬 또는 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴이고;

R_4 내지 R_9 는 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴이거나, 상기 R_4 와 R_5 , R_6 과 R_7 및 R_8 과

R_9 는  또는 로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고;

Z^a 및 Z^b 는 각각 독립적으로 O, S 또는 NR^{aa} 이고;

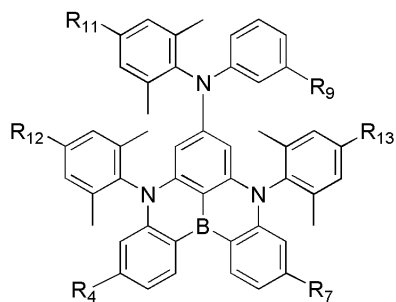
R^{aa} 는 수소 또는 (C1-C30)알킬이다.

청구항 4

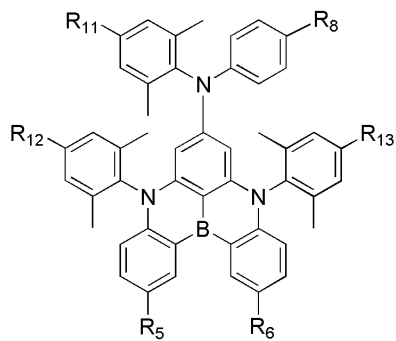
제 1항에 있어서,

상기 헤테로고리 화합물은 하기 화학식 3, 화학식 4, 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되는 것인, 헤테로고리 화합물:

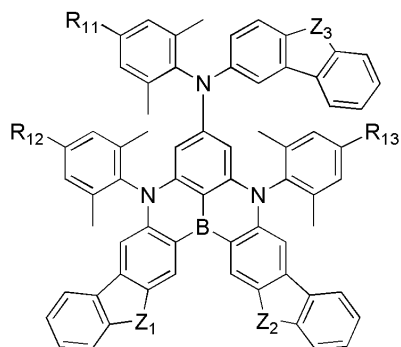
[화학식 3]



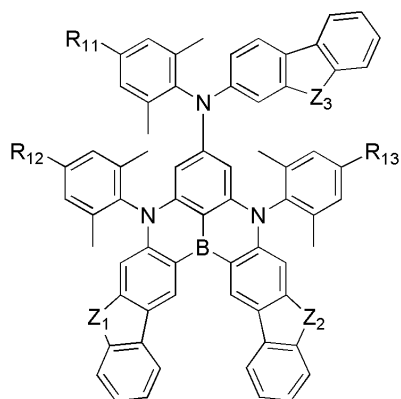
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



상기 화학식 3 내지 화학식 6에서,

R₄ 내지 R₉는 각각 독립적으로 수소 또는 (C₆-C₂₀)아릴이고;

R₁₁ 내지 R₁₃은 각각 독립적으로 수소, (C₁-C₂₀)알킬 또는 (C₆-C₂₀)아릴이고;

Z₁ 내지 Z₃는 각각 독립적으로 0 또는 S이다.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 Z₁ 내지 Z₃는 서로 동일하며 0 또는 S인, 헤테로고리 화합물.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 R₄, R₇ 및 R₉는 서로 동일하며 수소 또는 (C6-C12)아릴인, 헤테로고리 화합물.

청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 R₅, R₆ 및 R₈는 서로 동일하며 수소 또는 (C6-C12)아릴인, 헤테로고리 화합물.

청구항 8

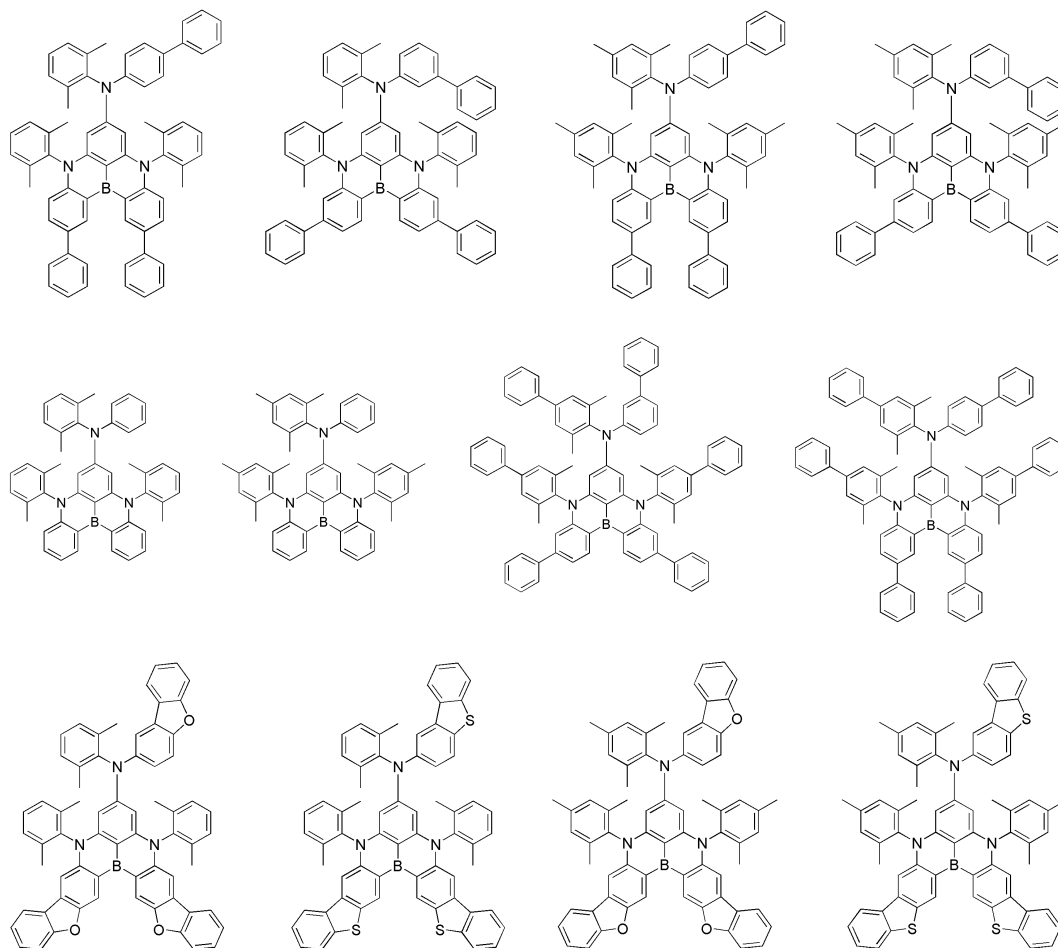
제 4항에 있어서,

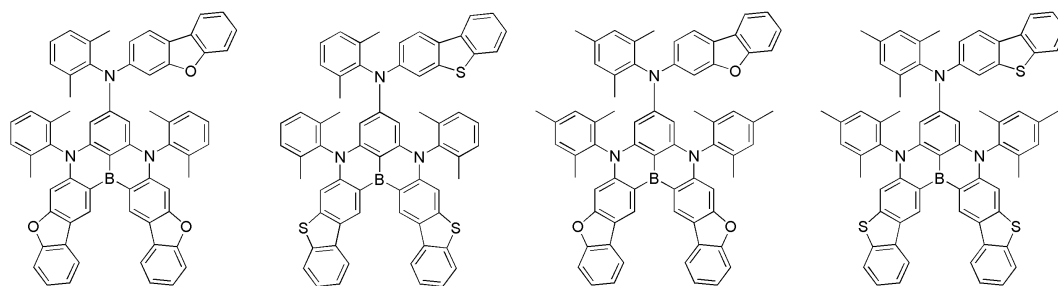
상기 R₁₁ 내지 R₁₃은 서로 동일하며 수소, (C1-C10)알킬 또는 (C6-C12)아릴인, 헤테로고리 화합물.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 헤테로고리 화합물은 하기에서 선택되는 것인, 헤테로고리 화합물.





청구항 10

제 1항 내지 제 9항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 헤테로고리 화합물을 포함하는, 유기 발광 소자.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 유기 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 유기물층은 상기 헤테로고리 화합물을 포함하는, 유기 발광 소자.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 헤테로고리 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층인, 유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 최근 정보 통신 산업의 발달이 가속화됨에 따라, 가장 중요한 분야 중 하나인 유기 발광 소자 분야에 있어서 고도의 성능이 요구되고 있다. 통상의 유기 발광 소자는 양극과 음극 및 이들 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 등을 포함할 수 있다. 고도의 성능에 대한 요구에 부합하기 위하여, 상기와 같은 유기 발광 소자의 다양한 구성 물질에 대한 연구가 진행되고 있으며, 그 핵심은 발광층에 포함되는 발광 물질이다.

[0003] 일반적으로 유기 발광 소자 구동시 생성되는 여기자(exiton)는 확률적으로 단일항 상태가 25%, 삼중항 상태가 75%로 생성되며, 형광 발광 재료의 경우 단일항 상태의 25%의 여기자에 의한 발광만 생성되어 내부양자효율이 최대 25% 수준에 머무르게 된다. 이러한 특성을 개선하기 위해 삼중항 에너지를 이용할 수 있는 이리듐 또는 백금 착물을 이용한 인광 발광 재료를 사용하고 있으며, 우수한 양자효율 특성을 보유하고 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 재료들은 고가이며, 특히 청색 발광 재료의 불안정성에 기인하여 그 응용에 한계가 있다.

[0004] 이에, 형광물질과 인광물질에 이은 차세대 유기 발광 물질로, 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 물질이 각광받고 있다. 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. 이에, 인광소재가 가지고 있는 수명 및 효율의 한계를 극복할 수 있는 물질로 주목 받으면서, 이에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[0005] 일반적으로 TADF 물질은, 도너로 불리는 전자제공성 치환기와 억셉터로 불리는 전자수용성 치환기를 사용하여

분자 내의 HOMO와 LUMO를 국제화시킴으로써, S_1 과 T_1 사이의 에너지 차이인 ΔE_{ST} 값을 낮추어 효율적인 역항간 교차(RISC)가 일어나도록 한다. 하지만, 도너-억셉터 구조를 사용하면, 여기 상태에서의 구조 완화가 커지게 되면서, 넓은 폭의 발광 스펙트럼 및 큰 스토크 시프트(stokes shift) 특성을 나타내며, 색 순도가 낮아지는 한계가 있다.

[0006] 이에, 우수한 색순도, 열안정성 및 수명 특성을 나타내는 TADF 물질에 대한 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) KR 10-2019-0119701

발명의 내용

해결하려는 과제

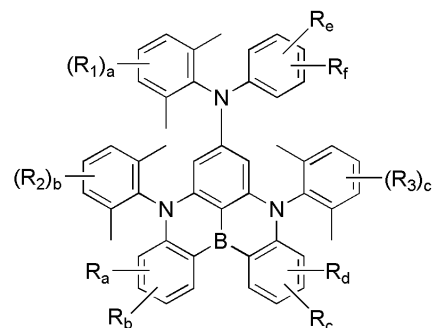
[0008] 본 발명의 일 양태는 신규한 헤테로고리 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 구체적으로, 일 양태는 우수한 발광 효율 및 향상된 수명 특성을 가지는 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 재료를 제공하는 것이다.

[0009] 또한, 본 발명의 일 양태는 상기 신규한 헤테로고리 화합물을 유기 발광 소자의 유기물층의 재료로 이용하여, 색순도, 양자효율, 열안정성 및 수명 특성이 향상된 유기 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상술된 목적을 위해, 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 제공한다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] [상기 화학식 1에서,

[0014] R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬 또는 치환 또는 비치환된(C2-C30)헤테로시클로알킬이고;

[0015] R_e 내지 R_f 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬 또는 치환 또는 비치환된(C2-C30)헤테로시클로알킬이거나, 상기 R_e 내지 R_f 는 서로 인접하는 치환기와 $^*-X_1-L_1-^*$ 또는 $^*-L_2-X_2-^*$ 로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고;

[0016] X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 O, S 또는 NR^{aa} 이고;

[0017] L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고;

[0018] R^{aa} 는 수소 또는 (C1-C30)알킬이고;

[0019] a 내지 c는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이다.]

[0020] 또한, 본 발명의 일 양태는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 일 양태에 따른 헤테로고리 화합물은 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)을 나타내는 유기 발광 물질이다. 구체적으로, 본 발명의 일 양태에 따른 헤테로고리 화합물은 높은 삼중항 에너지와 열안정성을 가져 역항간교차를 통한 열 활성화 지연 형광을 나타낼 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 헤테로고리 화합물은 스톡스 시프트(stokes shift) 값이 크게 감소하며, 놀랍도록 작은 반치전폭 값을 나타내고 탁월한 색순도 구현이 가능하다.

[0023] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 헤테로고리 화합물을 채용한 유기 발광 소자는 개선된 발광효율의 구현은 물론, 소자의 안정성이 향상되어 장수명 특성을 가질 수 있다.

[0024] 즉, 본 발명의 일 양태에 따른 헤테로고리 화합물을 발광 재료, 특히 열 활성화 지연 형광 도펀트 재료로 발광 소자에 포함함으로써 향상된 색순도, 고양자효율, 저소비전력 및 장수명 특성을 가지는 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 헤테로고리 화합물 1(실시예 1)의 UV 흡수스펙트럼 및 PL 스펙트럼이다.

도 2는 헤테로고리 화합물 2(실시예 2)의 UV 흡수스펙트럼 및 PL 스펙트럼이다.

도 3은 헤테로고리 화합물 3(실시예 3)의 UV 흡수스펙트럼 및 PL 스펙트럼이다.

도 4는 헤테로고리 화합물 4(실시예 4)의 UV 흡수스펙트럼 및 PL 스펙트럼이다.

도 5는 헤테로고리 화합물 5(실시예 5)의 UV 흡수스펙트럼 및 PL 스펙트럼이다.

도 6은 헤테로고리 화합물 1(실시예 1)의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선이다.

도 7은 헤테로고리 화합물 1(실시예 1)의 열중량분석(TGA) 곡선이다.

도 8은 헤테로고리 화합물 1(실시예 1)의 시차열량분석(DSC) 곡선이다.

도 9는 실시예 6에서 제조된 유기 발광 소자의 전류 밀도에 따른 EQE를 나타내는 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명한다. 이 때 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.

[0027] 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.

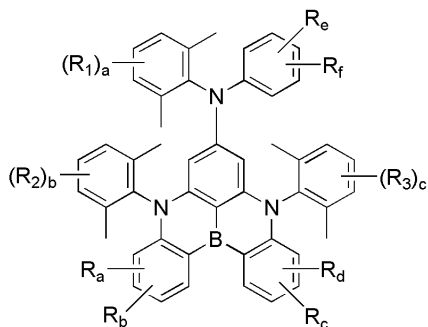
[0028] 본 명세서의 용어 "치환된"탄소 원소에 결합된 수소 원소가 할로젠, 니트로기, 히드록시기, 시아노기, 아민기, 포밀기(-CHO), 카르복시기(-COOH), (C1-C7)알킬, (C1-C7)알콕시, (C1-C7) 알킬카보닐, (C1-C7)알콕시카보닐, (C6-C12)아릴 및 (C2-C12)헤테로아릴 등으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0029] 본 명세서의 용어 "알킬"은 탄소 및 수소 원자만으로 구성된 1가의 직쇄 또는 분쇄 포화 탄화수소 기를 의미한다. 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-메틸헥실, 2-메틸헥실, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, n-헵틸, 1-메틸헵틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헵틸, 2-프로필헵틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸프로필, 1,1-디메틸프로필, 이소헥실, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0030] 본 명세서의 용어 "알킬렌"은 상기 알킬에서 하나의 수소 제거에 의해 유도된 2가 유기 라디칼을 의미하며, 상기 알킬의 정의를 따른다.

- [0031] 본 명세서의 용어, "시클로알킬"은 탄소 원자의 완전히 포화된 또는 부분적으로 불포화된 비방향족 일환식(monocyclic) 또는 다환식(multicyclic)고리계 탄화수소 고리를 의미하며, 아릴 또는 헤테로아릴이 융합되어 있는 경우도 포함한다. 다환식(multicyclic)고리 계는 융합된 시클릭, 브릿징된 시클릭 및 스피로시클릭을 포함한다. 시클로알킬의 예는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 퍼히드로나프틸, 퍼히드로인덴일, 테칼린, 바이시클[3.1.1]헵탄, 바이시클로[2.2.1]헵탄, 바이시클로[2.2.2]옥탄, 바이시클[3.2.2]노난, 스피로[2.5]옥탄, 스피로[3.5]노난, 아다만틸, 노르보르닐 등을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0032] 본 명세서의 용어, "헤테로시클로알킬"은 지환족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P($=0$), Si 및 P로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 지환족 고리 골격 원자가 탄소인 완전히 포화된 또는 부분적으로 불포화된 비방향족 일환식(monocyclic) 또는 다환식(multicyclic)고리계 헤테로 탄화수소 고리를 의미하며, 아릴 또는 헤테로아릴이 융합되어 있는 경우도 포함한다. 다환식(multicyclic)고리 계는 융합된 시클릭, 브릿징된 시클릭 및 스피로시클릭을 포함한다.
- [0033] 본 명세서의 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, 인덴일, 플루오렌일, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0034] 본 명세서의 용어, "아릴렌"은 상기 아릴에서 하나의 수소 제거에 의해 유도된 2가 유기 라디칼을 의미하며, 상기 아릴의 정의를 따른다.
- [0035] 본 명세서의 용어, "헤테로아릴"은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 기능기를 의미하며, B, N, O, S, Se, -P($=0$)-, -C($=O$)-, Si 및 P 등으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 4 내지 9개의 고리원자를 포함하는 일환상 또는 다환상 방향족 탄화수소로부터 유도된 기능기를 의미하며, 각 고리에 적절하게는 4 내지 9개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 일 예로 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 피란일, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴; 및 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴놀리진일, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 다환식 헤테로아릴; 등을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 본 명세서에서 화학식 1에 기재된 치환체 정의에 따른 탄소수는 더 치환될 수 있는 치환체의 탄소수를 포함하지 않는다.
- [0037] 본 발명의 일 양태에 따른 헤테로고리 화합물은, 보론 중심의 축합고리 구조를 가지는 신규한 화합물로, 유기 발광 소자의 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 등의 유기물층에 포함되어 유효한 효과를 발휘하는 유기 재료이다.
- [0038] 구체적으로, 상기 헤테로고리 화합물은 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)을 나타내는 유기 발광 물질로, 놀랍도록 향상된 양자효율 및 작은 스톡스 시프트(stokes shift)값을 나타내며, 고색순도의 발광 구현이 가능하다. 게다가, 유기 발광 소자에 구동 안정성을 제공하는 중요한 요인 중 하나인 우수한 열적 안정성을 갖는다. 이에, 일 양태에 따른 헤테로고리 화합물은 유기 발광 소자의 유기 재료로서 다양한 양태로서 적용될 수 있다는 이점을 갖는다.
- [0039] 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.
- [0040] 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 제공한다.

[0041] [화학식 1]



[0042]

[0043] [상기 화학식 1에서,

[0044] R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬 또는 치환 또는 비치환된(C2-C30)헤테로시클로알킬이고;

[0045] R_4 내지 R_7 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬 또는 치환 또는 비치환된(C2-C30)헤테로시클로알킬이거나, 상기 R_4 내지 R_7 는 서로 인접하는 치환기와 $^*-X_1-L_1-^*$ 또는 $^*-L_2-X_2-^*$ 로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고;

[0046] X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 O, S 또는 NR^{aa} 이고;

[0047] L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고;

[0048] R^{aa} 는 수소 또는 (C1-C30)알킬이고;

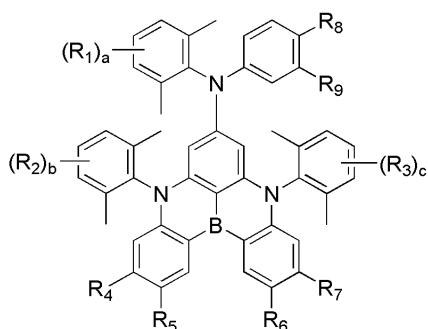
[0049] a 내지 c는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이다.]

[0050] 일 양태에 따른 헤테로고리 화합물은 상술한 바와 같은 구조적 특징, 예를 들어, 보론 및 질소 기반의 축합고리에 m-자일렌이 치환된 구조를 가짐에 따라, 고성능의 열 활성화 지연 형광 재료로 활용될 수 있다. 또한, 상기 헤테로고리 화합물은 여기 전후의 구조변화가 작기 때문에, 스톡스 시프트(stokes shift) 값이 크게 감소하며, 놀랍도록 작은 반치전폭 값을 나타내고, 고색순도의 청색 발광의 구현이 가능하다. 게다가, 유기 발광 소자에 구동 안정성을 제공하는 중요한 요인 중 하나인 우수한 열안정성을 가지며, 이를 포함하는 유기 발광 소자는 고효율 및 장수명특성을 구현할 수 있다.

[0051] 특정 이론에 구속되려는 것은 아니나, 일 예로, 보론 및 질소 기반의 축합고리에 m-자일렌 대신에 톨루엔, 벤젠 또는 p-자일렌이 도입된 경우에는 색순도가 저하되거나 추후 유기 발광 소자 제작 시 저농도의 도핑 농도를 갖도록 도핑되어 홀 이동도에 한계가 있으며, 이를 채용한 소자 특성이 저하될 수 있다.

[0052] 구체적으로, 일 실시예에 따른 상기 헤테로고리 화합물은 하기 화학식 1-1로 표시될 수 있다.

[0053] [화학식 1-1]



[0054]

[0055] [상기 화학식 1-1에서,

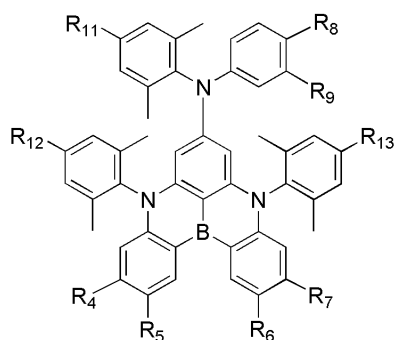
[0056] R_4 내지 R_9 은 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬 또는 치환 또는 비치환된(C2-C30)헤테로시클로알킬이거나, 상기 R_4 내지 R_9 는 서로 인접하는 치환기와 $^*-X_1-L_1-$ 또는 $^*-L_2-X_2-$ 로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고;

[0057] a 내지 c는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이고;

[0058] R_1 내지 R_3 는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

[0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 헤테로고리 화합물은, 보다 우수한 색순도를 가지기 위한 측면에서, 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

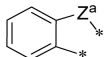
[0060] [화학식 2]



[0061]

[0062] [상기 화학식 2에서,

[0063] R_{11} 내지 R_{13} 은 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴이고;

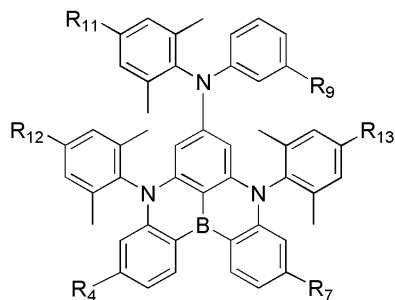
[0064] R_4 내지 R_9 는 각각 독립적으로 수소 또는 (C6-C30)아릴이거나, 상기 R_4 와 R_5 , R_6 과 R_7 및 R_8 과 R_9 는  또는 로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고;

[0065] Z^a 및 Z^b 는 각각 독립적으로 O, S 또는 NR^{aa} 이고;

[0066] R^{aa} 는 수소 또는 (C1-C30)알킬이다.]

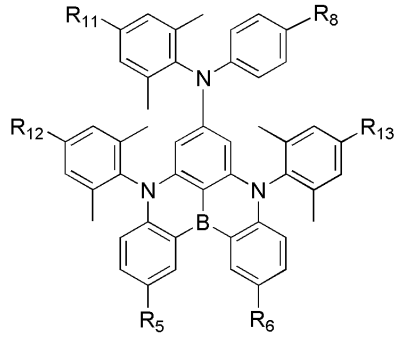
[0067] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 헤테로고리 화합물은, 발광 효율의 향상과 더불어 향상된 내구성 및 우수한 색순도를 가지기 위한 측면에서, 하기 화학식 3, 화학식 4, 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시될 수 있다.

[0068] [화학식 3]



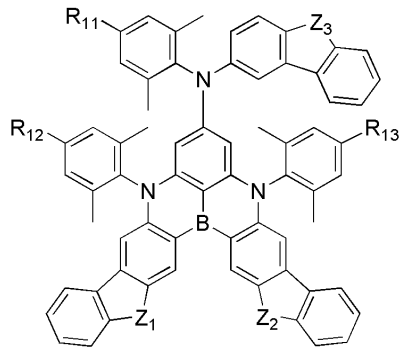
[0069]

[0070] [화학식 4]



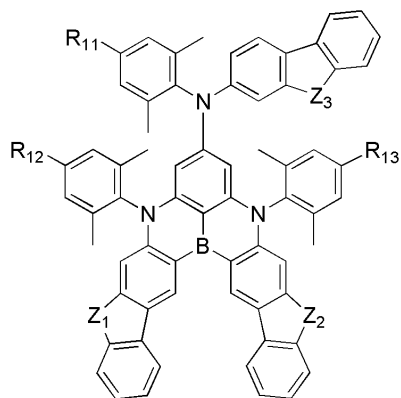
[0071]

[0072] [화학식 5]



[0073]

[0074] [화학식 6]



[0075]

[0076] [상기 화학식 3 내지 화학식 6에서,

[0077] R₄ 내지 R₉는 각각 독립적으로 수소 또는 (C6-C20)아릴이고;

[0078] R₁₁ 내지 R₁₃은 각각 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬 또는 (C6-C20)아릴이고;

[0079] Z₁ 내지 Z₃는 각각 독립적으로 0 또는 S이다.]

[0080] 구체 예로, 상기 화학식 5 또는 6에서 상기 Z₁ 내지 Z₃는 서로 동일하며, 0 또는 S일 수 있다.

[0081] 구체 예로, 상기 화학식 3에서 상기 R₄, R₇ 및 R₉는 서로 동일하며, 수소 또는 (C6-C12)아릴일 수 있으며, 바람직하게는 수소 또는 페닐일 수 있다.

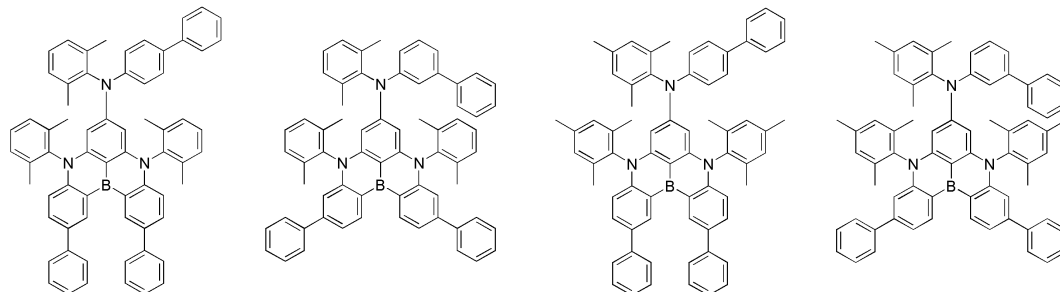
[0082] 구체 예로, 상기 화학식 4에서 상기 R₅, R₆ 및 R₈는 서로 동일하며, 수소 또는 (C6-C12)아릴일 수 있으며, 바람직하게는 수소 또는 페닐일 수 있다.

[0083] 구체 예로, 상기 화학식 3 내지 6에서 상기 R₁₁ 내지 R₁₃은 서로 동일하며 수소, (C1-C10)알킬 또는 (C6-C12)아

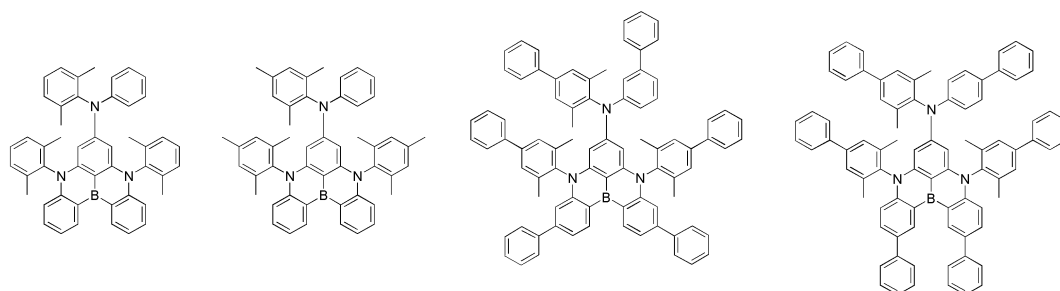
릴일 수 있으며, 바람직하게는 수소, (C1-C5)알킬 또는 페닐일 수 있다.

[0084] 본 발명의 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.

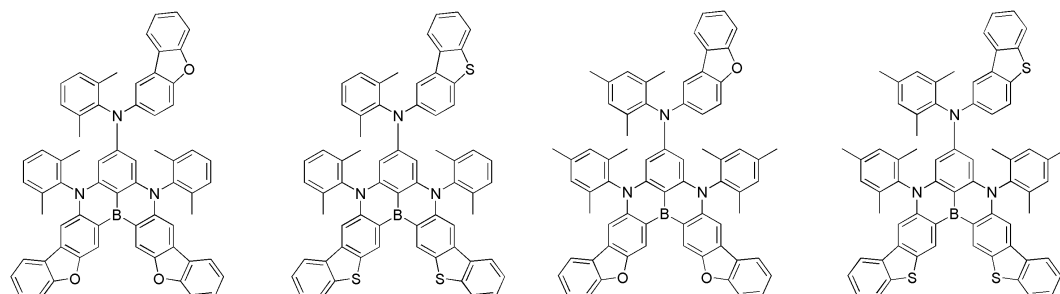
[0085] 본 발명의 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물은 보다 구체적으로 하기 구조의 화합물들에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



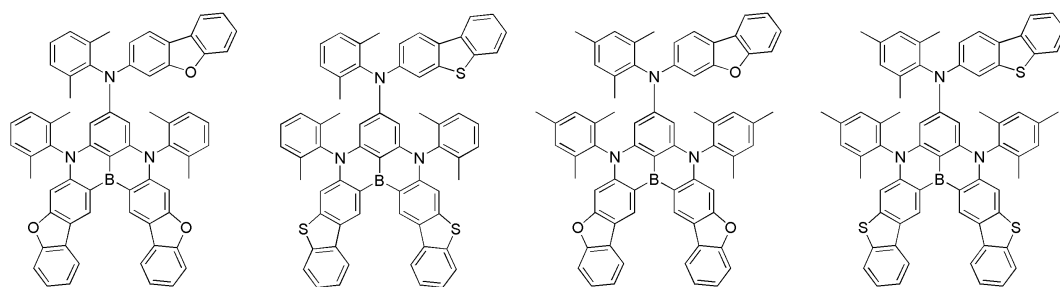
[0086]



[0087]



[0088]



[0089]

[0090] 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물은 당 기술분야에 알려져 있는 재료와 반응 조건을 이용하여 제조될 수 있다.

[0091] 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.

[0092] 상기 유기물층은 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 일 실시예에 따른

헤테로고리 화합물은 유기 발광 소자의 발광층에 포함될 수 있다.

- [0093] 일 실시예에 따른 유기 발광 소자는 본 기술분야의 당업자가 인식할 수 있는 범위 내에서 가능한 방법으로 제조할 수 있음을 물론이다.
- [0094] 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.
- [0095] 이하, 일 실시예에 따른 유기 발광 소자에 대해 보다 상세하게 설명하나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.
- [0096] 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.
- [0097] 본 발명의 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.
- [0098] 본 발명의 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 있음을 물론이며, 상기 유기물층은 보조층(버퍼층), 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다.
- [0099] 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 용액 공정(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조될 수 있다.
- [0100] 이때, 유기 발광 소자에 있어 본 발명의 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물을 유기물층 중 바람직하게는 발광층에 포함할 수 있으며, 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물은 청색 발광 재료로써, 발광 재료(인광 호스트) 또는 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 도펀트 재료로 사용될 수 있다.
- [0101] 상기 유기 발광 소자에 있어, 상기 기판은 유리 및 석영판 이외에도 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylenenaphthelate), PP(polyperopylene), PI(polyimide), PC(polycarbonate), PS(polystyrene), POM(polyoxyethylene), AS 수지(acrylonitrile styrene copolymer), ABS 수지(acrylonitrile butadiene styrene copolymer) 및 TAC(Triacetyl cellulose) 등을 포함하는 플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질로도 제조될 수 있다.
- [0102] 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.
- [0103] 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(hexanitriple)

hexaazatriphenylene; HATCN), 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] triphenyl amine), 2-TNATA (4,4',4''-tris[2-naphthyl(phenyl)amino] triphenyl amine), 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.

[0104] 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(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), TTB (N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine), TTP (N1,N4-diphenyl-N1,N4-dim-tolylbenzene-1,4-diamine), ETPD (N,N'-bis(4-methylphenyl)-N,N'-bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-diamine), VNPD (N4,N4'-di(naphthalen-1-yl)-N4,N4'-bis(4-vinylphenyl)biphenyl-4,4'-diamine), ONPD (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.

[0105] 상기 정공수송층 위에는 발광층이 위치된다. 이러한 발광층은 양극과 음극으로부터 각각 주입된 정공과 전자가 재결합하여 발광을 하는 층이며, 양자효율이 높은 물질로 이루어져 있다. 발광 물질로는 정공수송층과 전자수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자효율이 좋은 물질이 바람직하며, 보다 바람직하게 본 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.

[0106] 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-hydroxyquinolino)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] bispyridine) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0107] 또한, 상기 전자수송층 위에는 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있다. 전자주입층은 BaIq, 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.

[0108] 마지막으로, 상기 전자주입층 위에는 음극이 위치된다. 이러한 음극은 전자를 주입하는 역할을 하는 것으로, 상기 음극으로 사용하는 재료는 당업계에서 음극에 사용된 재료를 이용하는 것이라면 제한되지 않으며, 효율적인 전자주입을 위해서는 일 함수가 낮은 금속이 보다 바람직하다. 이의 구체적인 일례로는 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 나트륨, 리튬, 알루미늄, 은 등의 적당한 금속; 또는 그들의 적절한 합금; 이 사용될 수 있다. 또한 100

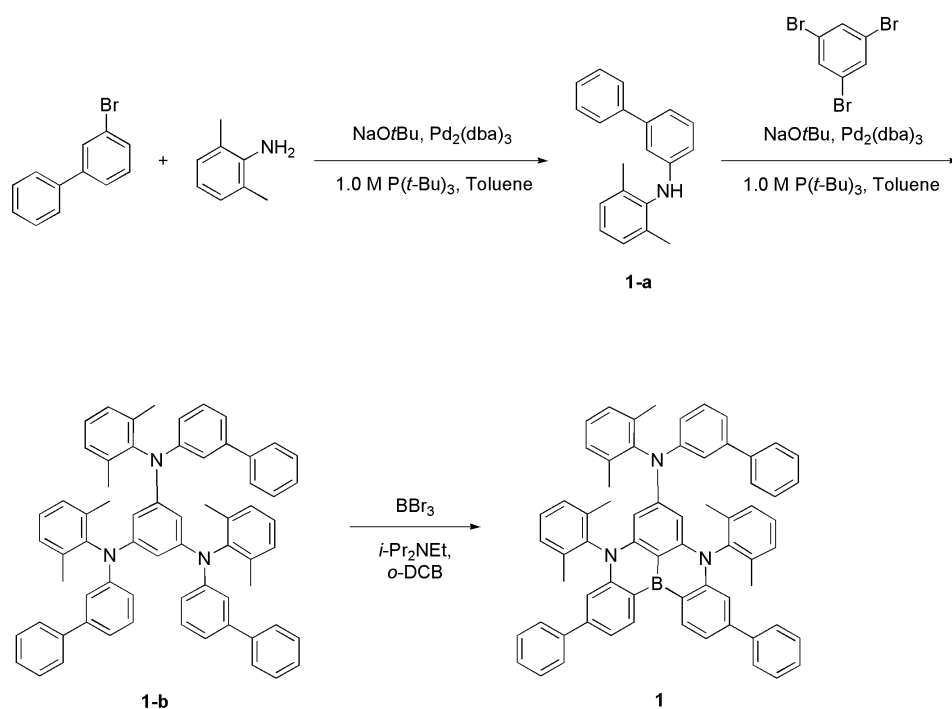
μm 이하 두께의 리튬플루오라이드와 알루미늄(LiF/Al), 산화리튬과 알루미늄(LiO_2/Al), 스트론튬산화물과 알루미늄 등의 2 층 구조의 전극도 사용될 수 있다.

[0109] 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.

[0110] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물을 포함하는 유기 발광 소자는 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0111] 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.

[0112] [실시예 1] 헤테로고리 화합물 1의 제조



[0113]

[0114] 단계 1: 화합물 1-a의 제조

[0115] 3구 플라스크에 3-브로모-1,1'-바이페닐 (10.0 g, 42.8 mmol), 2,6-다이메틸아닐린 (5.2 g, 42.8 mmol)을 톨루엔 120.0 mL에 녹이고 소듐 터부톡사이드 (8.2 g, 85.6 mmol), 1.0 M 트리틸트부틸포스핀 인 톨루엔 (Tri-tert buthylphosphin in toluene) (1.71 mL, 1.71 mmol) 그리고 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (0.39 g, 0.428 mmol)을 넣은 후, 질소 분위기 환류 조건하에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, 실리카 필터를 이용해 필터하였다. 용매를 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-a (8.0 g, 67%)를 얻었다.

[0116] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.6 (m, 2 H), 7.4 (m, 2 H), 7.3 (m, 1 H), 7.2 (d, 2 H), 7.1 (m, 1 H), 6.8 (t, 1 H), 6.5 (ddd, 1 H), 5.4 (s, 1 H). 2.3 (s, 1 H)

[0117] 단계 2: 화합물 1-b의 제조

[0118] 3구 플라스크에 화합물 1-a (7.8 g, 28.58 mmol), 1,3,5-트리브로모벤젠 (3.0 g, 9.5 mmol)을 톨루엔 100.0 mL에 녹이고 소듐 터부톡사이드 (8.2 g, 85.6 mmol), 1.0 M 트리틸트부틸포스핀 인 톨루엔 (Tri-tert buthylphosphin in toluene) (1.71 mL, 1.71 mmol) 그리고 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (0.39 g, 0.428 mmol)을 넣은 후, 질소 분위기 환류 조건하에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각

한 후, 실리카 필터를 이용해 필터하였다. 용매를 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-b (5.8 g, 68%)를 얻었다.

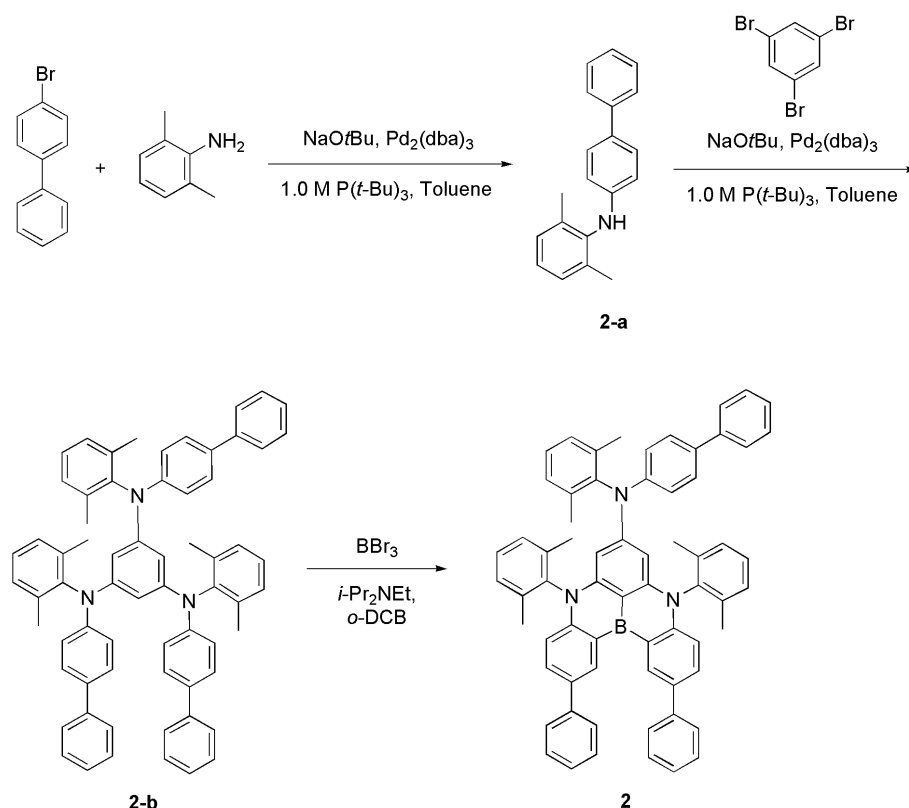
[0119] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.4 (m, 12 H), 7.3 (m, 3 H), 7.0 (m, 18 H), 6.8 (m, 3 H), 6.2 (s, 3 H), 2.0 (s, 18 H)

[0120] 단계 3: 헤테로고리 화합물 1의 제조

[0121] 3구 플라스크에 화합물 1-b (5.0 g, 5.60 mmol)을 1,2-다이클로로벤젠에 녹이고 삼브롬화붕소 (1.06 mL, 11.2 mmol)를 넣은 후 질소 분위기에서 180 °C로 20시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, N,N-디이소프로필에틸아민 (3.9 mL, 22.4 mmol)를 넣은 후 실리카 필터를 이용해 필터하였다. 용매를 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 헤테로고리 화합물 1 (2.0 g, 40%)을 얻었다.

[0122] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 9.1 (d, 2 H), 7.5 (m, 6 H), 7.5 (m, 4 H), 7.4 (m, 5 H), 7.3 (m, 3 H), 7.2 (t, 2 H), 7.1 (m, 7 H), 7.0 (m, 2 H), 6.9 (d, 2 H), 6.7 (ddd, 1 H), 1.9 (s, 18 H).

[0123] [실시예 2] 헤테로고리 화합물 2의 제조



[0124]

[0125] 단계 1: 화합물 2-a의 제조

[0126] 상기 실시예 1의 단계 1에서, 3-브로모-1,1'-바이페닐 대신에 4-브로모-1,1'-바이페닐을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법을 사용하여, 화합물 2-a (8.4 g, 72%)를 얻었다.

[0127] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.6 (m, 2 H), 7.4 (m, 4 H), 7.3 (m, 1 H), 7.2 (m, 2 H), 7.1 (m, 1 H), 6.6 (m, 2 H), 5.4 (s, 1 H), 2.3 (s, 6 H)

[0128] 단계 2: 화합물 2-b의 제조

[0129] 상기 실시예 1의 단계 2에서, 화합물 1-a 대신에 화합물 2-a를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법을 사용하여, 화합물 2-b (6.1 g, 70%)를 얻었다.

[0130] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.5 (m, 6 H), 7.4 (dd, 12 H), 7.3 (m, 3 H), 7.1 (m, 3 H), 7.05 (d,

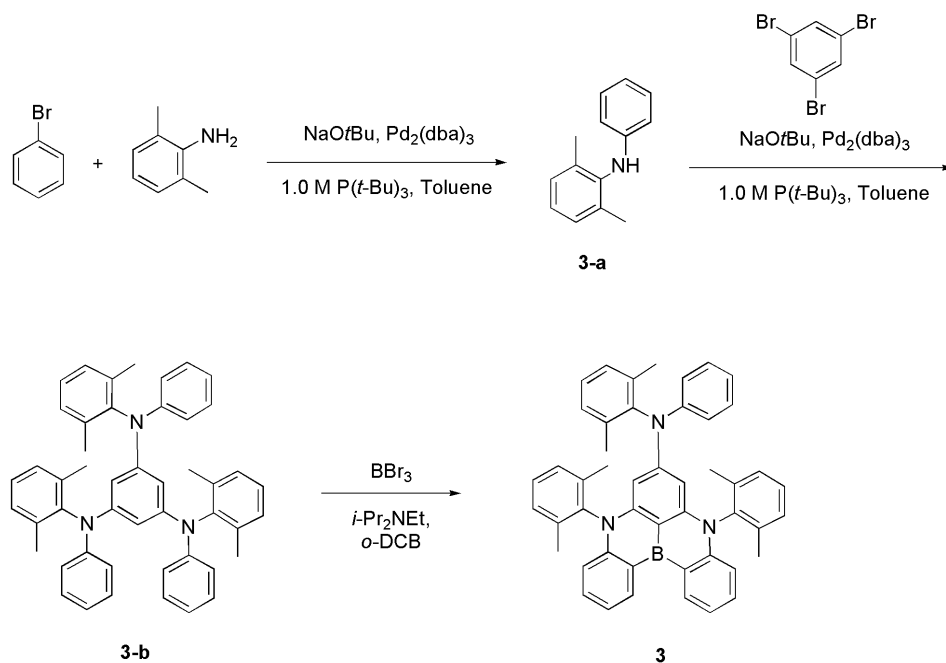
6 H), 7.0 (m, 6 H), 6.2 (s, 3 H). 2.0 (s, 18 H)

[0131] 단계 3: 헤테로고리 화합물 2의 제조

[0132] 상기 실시예 1의 단계 3에서, 화합물 1-b 대신에 화합물 2-b를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법을 사용하여, 헤테로고리 화합물 2 (2.0 g, 40%)를 얻었다.

[0133] $^1\text{H-NMR}$ (300 M Hz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 9.4 (d, 2 H), 7.9 (m, 4 H), 7.7 (dd, 2 H), 7.6 (td, 6 H), 7.5 (dd, 2 H), 7.4 (m, 2 H), 7.3 (m, 3 H), 7.3 (m, 6 H), 7.1 (m, 1 H), 7.0 (m, 4 H), 6.8 (m, 2 H), 5.7 (s, 2 H), 2.0 (s, 12 H), 1.9 (s, 6 H).

[0134] [실시예 3] 헤테로고리 화합물 3의 제조



[0135]

[0136] 단계 1: 화합물 3-a의 제조

[0137] 상기 실시예 1의 단계 1에서, 3-브로모-1,1'-바이페닐 대신에 1-브로모벤젠을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법을 사용하여, 화합물 3-a (6.2 g, 74%)를 얻었다.

[0138] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.19-7.06 (m, 5 H), 6.75 (t, 1 H), 6.51 (d, 2 H), 5.19 (s, 1 H), 2.21 (s, 6 H)

[0139] 단계 2: 화합물 3-b의 제조

[0140] 상기 실시예 1의 단계 2에서, 화합물 1-a 대신에 화합물 3-a를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법을 사용하여, 화합물 3-b (3.92 g, 62%)를 얻었다.

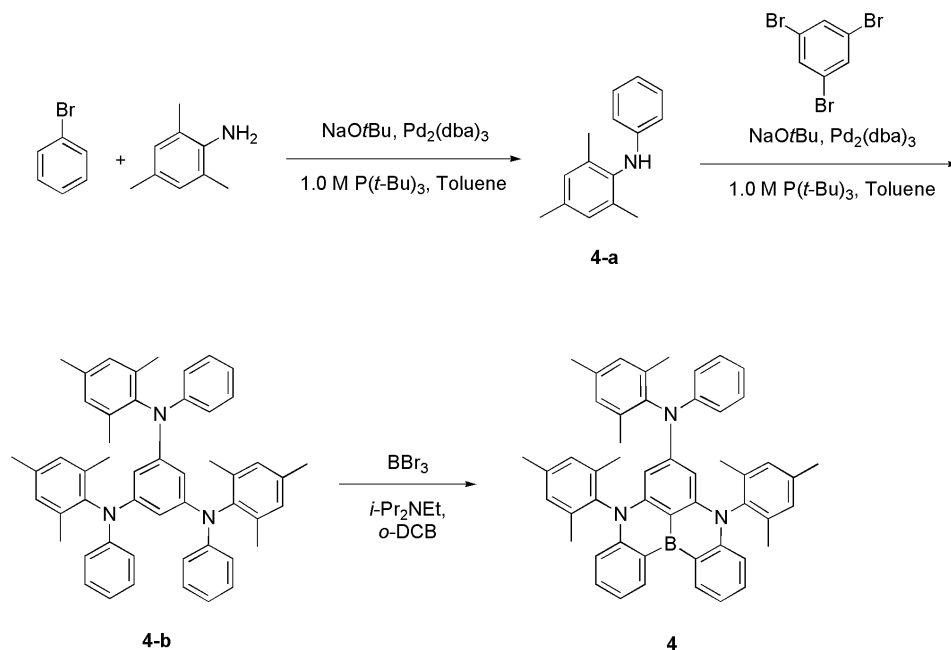
[0141] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.1 (m, 15 H), 6.9 (m, 9 H), 6.1 (s, 3 H), 1.9 (s, 18 H)

[0142] 단계 3: 헤테로고리 화합물 3의 제조

[0143] 상기 실시예 1의 단계 3에서, 화합물 1-b 대신에 화합물 3-b를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법을 사용하여 헤테로고리 화합물 3 (0.58 g, 58%)를 얻었다.

[0144] $^1\text{H-NMR}$ (300 M Hz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 9.0 (dd, 2 H), 7.4 (ddd, 2 H), 7.2 (m, 8 H), 7.1 (m, 3 H), 6.9 (m, 5 H), 6.7 (dd, 2 H), 5.6 (s, 2 H), 1.9 (s, 12 H), 1.8 (s, 6 H).

[0145] [실시예 4] 헤테로고리 화합물 4의 제조



[0146]

[0147] 단계 1: 화합물 4-a의 제조

[0148] 상기 실시예 1의 단계 1에서, 3-브로모-1,1'-바이페닐 대신에 1-브로모벤젠을 사용하고, 2,6-다이메틸아닐린 대신에 2,4,6-트리메틸아닐린을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법을 사용하여, 화합물 4-a (4.84 g, 72%)을 얻었다.

[0149] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.09 (td, 2 H), 6.90 (s, 2 H), 6.68 (td, 1 H), 6.42 (dd, 2 H), 4.98 (s, NH), 2.27 (s, 3H), 2.13 (s, 6H)

[0150] 단계 2: 화합물 4-b의 제조

[0151] 상기 실시예 1의 단계 2에서, 화합물 1-a 대신에 화합물 4-a를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법을 사용하여, 화합물 4-b (1.5 g, 66%)을 얻었다.

[0152] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.1 (m, 12 H), 6.9 (m, 9 H), 6.1 (s, 3 H), 1.9 (s, 18 H), 1.8 (s, 9 H)

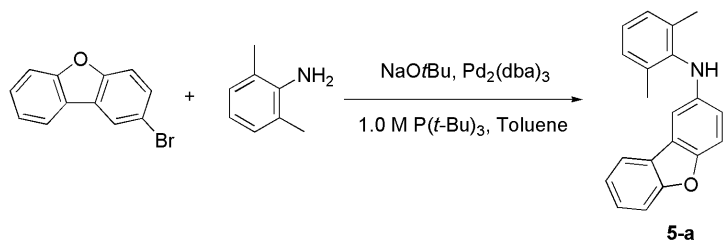
[0153] 단계 3: 헤테로고리 화합물 4의 제조

[0154] 상기 실시예 1의 단계 3에서, 화합물 1-b 대신에 화합물 4-b를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법을 사용하여 헤테로고리 화합물 4 (0.38 g, 38%)을 얻었다.

[0155] $^1\text{H-NMR}$ (300 M Hz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 9.0 (dd, 2 H), 7.4 (ddd, 2 H), 7.2 (m, 5 H), 7.1 (m, 3 H), 6.9 (m, 5 H), 6.7 (dd, 2 H), 5.6 (s, 2 H), 1.9 (s, 18 H), 1.8 (s, 9 H).

[0156] [실시예 5]

[0157] 단계 1: 화합물 5-a의 제조

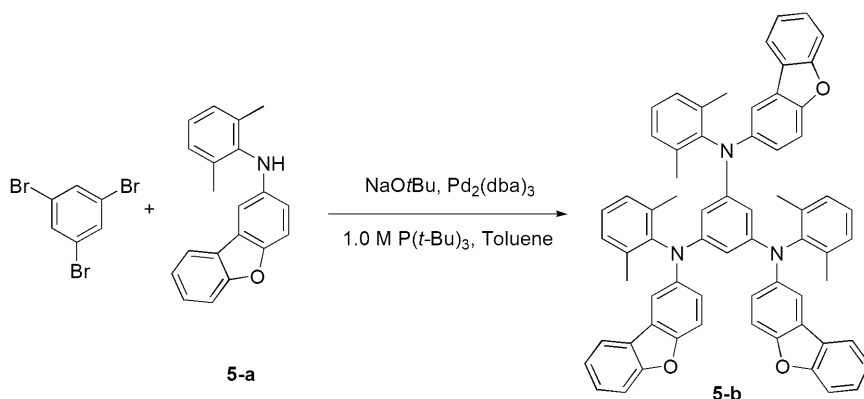


[0158]

[0159] 3구 플라스크에 2-브로모-다이벤조퓨란 (10.5 g, 42.8 mmol), 2,6-다이메틸아닐린 (5.2 g, 42.8 mmol)을 톨루엔 120.0 mL에 녹이고 소듐 터부톡사이드 (8.2 g, 85.6 mmol), 1.0 M 트리틸트부틸포스핀 인 톨루엔 (Tri-tert buthylphosphin in toluene) (1.71 mL, 1.71 mmol) 그리고 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) (0.39 g, 0.428 mmol)을 넣은 후, 질소 분위기 환류 조건하에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, 실리카 필터를 이용해 필터하였다. 용매를 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 5-a(8.3 g, 68%)를 얻었다.

[0160] $^1\text{H-NMR}$ (300 M Hz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 8.06 – 7.92 (m, 1H), 7.91 – 7.78 (m, 1H), 7.66 (dd, J = 8.6, 0.5 Hz, 1H), 7.52 – 7.30 (m, 2H), 7.27 – 7.11 (m, 4H), 6.88 – 6.77 (m, 1H), 5.50 (s, 1H), 2.29 (d, J = 0.8 Hz, 6H).

[0161] 단계 2: 화합물 5-b의 합성

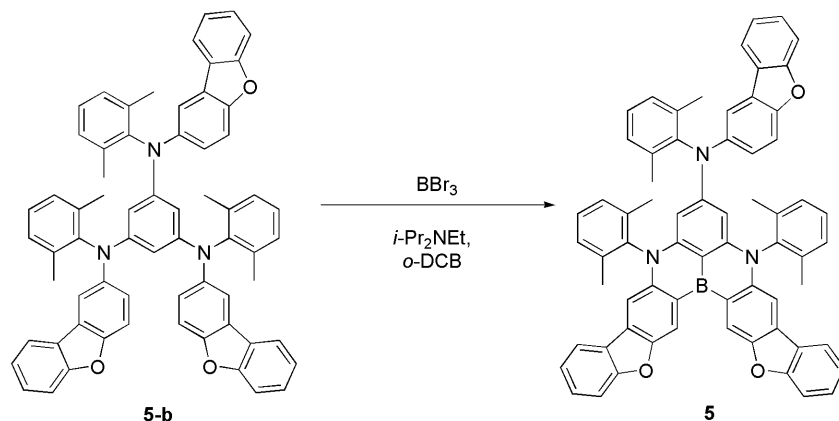


[0162]

[0163] 3구 플라스크에 5-a (8.2 g, 28.58 mmol), 1,3,5-트리브로모벤젠 (3.0 g, 9.5 mmol)을 톨루엔 100.0 mL에 녹이고 소듐 터부톡사이드 (8.2 g, 85.6 mmol), 1.0 M 트리틸트부틸포스핀 인 톨루엔 (Tri-tert buthylphosphin in toluene) (1.71 mL, 1.71 mmol) 그리고 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) (0.39 g, 0.428 mmol)을 넣은 후, 질소 분위기 환류 조건하에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, 실리카 필터를 이용해 필터하였다. 용매를 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 5-b(6.23 g, 70%)를 얻었다.

[0164] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.92-7.87 (m, 1 H), 7.73-7.69 (m, 1 H), 7.46-7.40 (m, 2 H), 7.32-7.26 (m, 2 H), 7.08-7.04 (m, 3 H), 6.95-6.90 (m, 1 H), 5.93 (s, 1 H).

[0165] 단계 3: 화합물 5의 합성



[0166]

[0168] 3구 플라스크에 5-b (5.2 g, 5.60 mmol)을 1,2-다이클로로벤젠에 녹이고 삼브롬화붕소 (1.06 mL, 11.2 mmol)를 넣은 후 질소 분위기에서 180 °C로 20시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, N,N-디이소프로필에틸아민 (3.9 mL, 22.4 mmol)를 넣은 후 실리카 필터를 이용해 필터하였다. 용매를 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 5 (2.1 g, 40%)를 얻었다.

[0169] $^1\text{H-NMR}$ (300 M Hz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.89–7.86 (m, 2 H), 7.80 (td, J = 7.62, 0.90, 0.90 Hz, 2 H), 7.51–7.48 (m, 2 H), 7.43–7.28 (m, 10 H), 7.24 (s, 2 H), 7.24–7.02 (m, 12 H), 6.90–6.84 (m, 2 H), 6.56–6.51 (m, 2 H), 6.38 (dd, J = 8.34, 0.95 Hz, 2 H), 6.29 (dd, J = 7.78, 1.46 Hz, 2 H).

[0170] 광학적, 열적 및 전기화학적 특성

[0171] 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 헤테로고리 화합물 1 내지 5 각각을 테트라하이드로퓨란(THF)에 0.2 mM의 농도로 희석하고, 시마즈 UV-350 스펙트로메터(Shimadzu UV-350 Spectrometer)를 이용하여, UV 흡수스펙트럼을 측정하였다. 그 결과를 도 1 내지 도 5에 도시하였다.

[0172] 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 헤테로고리 화합물 1 내지 5 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. 그 결과를 도 1 내지 도 5에 도시하였다.

[0173] 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 헤테로고리 화합물 1 내지 5 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. 그 결과를 도 1 내지 도 5에 도시하였다.

[0174] 상기 실시예 1에서 제조된 헤테로고리 화합물 1의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 1mM의 헤테로고리 화합물 1 및 0.1M NBu_4PF_6 (용매: CHCl_3) 용액 하에서 10 mV/s의 조건에서 CH instruments CHI 1000를 이용하여 싸이클로 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 측정한 결과를 도 5에 도시하였으며, 측정 시 카본 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다.

[0175] 상기 실시예 1에서 제조된 헤테로고리 화합물 1의 분해 온도를 알아보기 위하여 TA instrument TGA Q50를 이용하여 질소 대기 하에서 40 °C부터 800 °C까지 분(min)당 10 °C로 가열하여 열중량분석(TGA)을 실시하였으며, 그 결과를 도 6에 도시하였다. 또한, 실시예 1에서 제조된 헤테로고리 화합물 1의 열적 안정성을 측정하기 위해 TA instrument DSC Q20을 이용하여 질소 대기 하에서 40°C부터 300 °C까지 분(min)당 10 °C로 가열하여 그 결과를 도 7에 도시하였다. 헤테로고리 화합물 1의 5%의 중량 손실이 일어나는 온도 T_d 는 412 °C로, 우수한 열적 안정성을 나타냈다.

[0176] 즉, 도 7 및 도 8의 TGA 및 DSC 결과로부터 본 발명에 따른 헤테로고리 화합물은 열적으로 매우 안정함을 알 수 있다.

[0177] 하기 표 1에 실시예 1 내지 5에서 제조된 헤테로고리 화합물 1 내지 5의 광학적, 열적 및 전기화학적 특성을 나

타내었다. 여기서 밴드갭(E_g), 단일항(S_1) 및 삼중항(T_1)에너지 레벨은 용액상태의 UV 스펙트럼에서 구하였다.

표 1

[0178]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
UV-Sol. THF (nm)	444	444	429	430	481
PL-Sol. Tol (nm)	460	458	445	445	495
Stokes shift (nm)	16	14	16	15	14
FWHM (nm)	20	15	18	18	20
E_g (eV) (optical)	2.66	2.69	2.79	2.78	2.47
S_1 (eV)	2.79	2.78	2.88	2.89	2.58
T_1 (eV)	2.67	2.67	2.72	2.78	2.44
ΔE_{st} (eV)	0.12	0.11	0.16	0.11	0.14

[0179]

상기 표 1에 따르면, 본 발명의 헤테로고리 화합물 1 내지 5는 모두 ΔE_{st} 가 0.2eV이하로, 발광효율이 우수한 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 물질임을 알 수 있다.

[0180]

또한, 본 발명의 헤테로고리 화합물 1 내지 5는 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(화합물 1 내지 4) 또는 녹색(화합물 5) 발광의 구현이 가능하다. 게다가, 유기 발광 소자에 구동 안정성을 제공하는 중요한 요인 중 하나인 우수한 열안정성을 갖는 것을 알 수 있다.

[0181]

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

[0182]

[실시예 6] 유기 발광 소자의 제작

[0183]

본 발명에 따른 헤테로고리 화합물을 이용하여 진공증착 공정을 통하여 유기 발광 소자를 제작하였다. 제작한 유기 발광 소자의 구조는 ITO (70nm)/HATCN (1nm)/TAPC (25nm)/TCTA (10nm)/mCP (10nm)/ 본 발명의 헤테로고리 화합물 1(실시예 1) (25 nm)/DPEPO (5nm)/TmPyPB (40nm)/LiF (0.9nm)/Al (100nm)이었다.

[0184]

OLED용 글래스로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막 cell을 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. ITO 박막에 HATCN을 증착시켜 1nm의 정공주입층을 형성한 후 상기 정공주입층 상에 정공수송층을 형성하였다. 정공수송층은 TAPC (1,1-bis((di-4-tolylamino)phenyl)cyclohexane) (25nm)/TCTA (tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine) (10nm)/mCP (N,N'-dicarbazoyl-3,5-benzene) 10nm)가 차례로 적층된 구조로 형성되었다. 상기 정공수송층 상에 발광층을 형성하였다. 발광층은 호스트인 DPEPO (bis-(2-(diphenylphosphino)phenyl)ether oxide)에 도판트인 본 발명의 헤테로고리 화합물 1(실시예 1)을 20wt% 도핑하여 25nm 두께로 형성되었다. 상기 발광층 상에 DPEPO를 증착하여 5nm의 엑시톤 저지층(exciton blocking layer, EBL)을 형성하고, 상기 엑시톤 저지층 상에 TmPyPB를 증착시켜 30nm의 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자전달층 상에 LiF (0.9nm)/Al(100nm)을 증착시켜 음극을 형성함으로써 유기 발광 소자를 제작하였다. 각 구조는 차례로 적층된 구조를 가지며 일반적인 진공증착 공정 방식으로 제조되었다.

[0185]

상기와 같이 제작된 유기 발광 소자에 0~15V의 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였으며, 소자의 구동 전압(V_{on}), 외부양자효율(External Quantum Efficiency, EQE), 전류 효율(CE, Current efficiency), 전력 효율(PE, Power efficiency), EL 스펙트럼의 최대 파장 및 색순도를 평가하여 하기 표 2에 기재하였다.

표 2

[0186]

V_{on} (V)	EQE (%)	CE (cd/A)	PE (lm/W)	CIE 1931(x,y)	EL_{max} (nm)	FWHM(nm)
3.8	24.3	24.4	21.3	(0.124,0.140)	467	28

[0187]

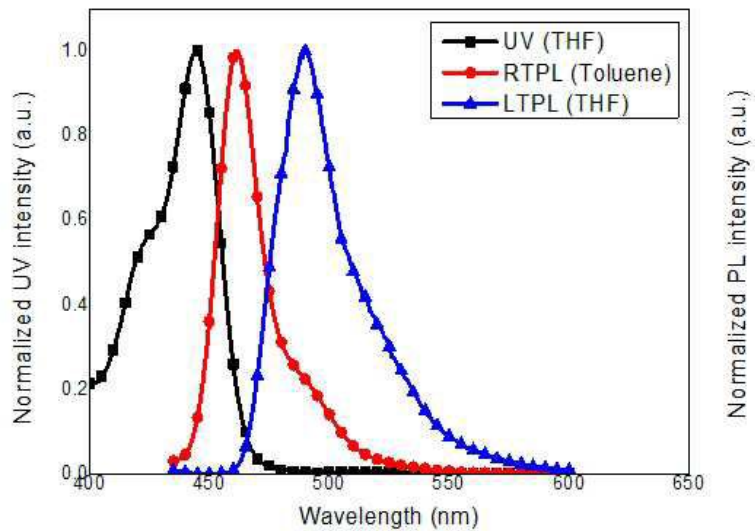
그 결과, 본 발명의 일 양태에 따른 헤테로고리 화합물을 발광층의 도판트 재료로 포함하는 유기 발광 소자는

우수한 EQE를 나타냄과 동시에 우수한 색순도를 가져 고순도의 심청색을 나타내었다. 즉, 본 발명의 헤테로고리 화합물은 발광 소자에 적용 시 열 활성화 지연 형광이 발생되어, 우수한 EQE값을 달성하는 고효율, 고색순도의 청색 유기 발광 소자를 제공하였다.

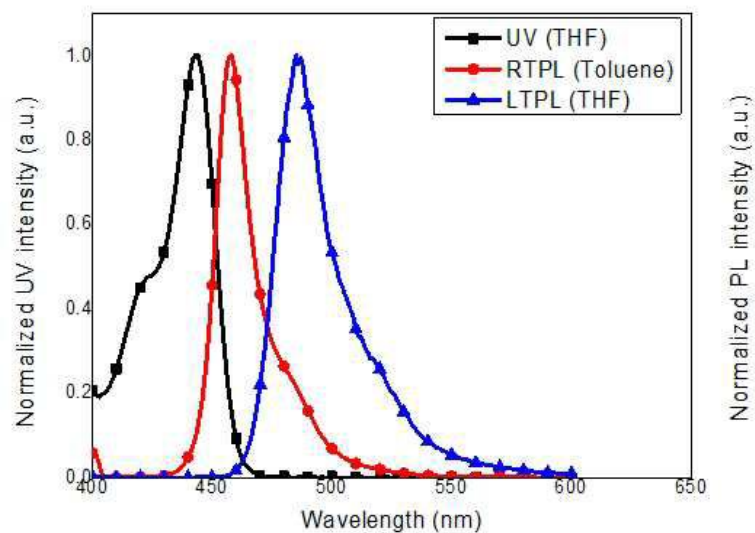
[0188] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 실시예에 대해 상세히 기술되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 첨부된 청구범위에 정의된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 앞으로의 실시예들의 변경은 본 발명의 기술을 벗어날 수 없을 것이다.

도면

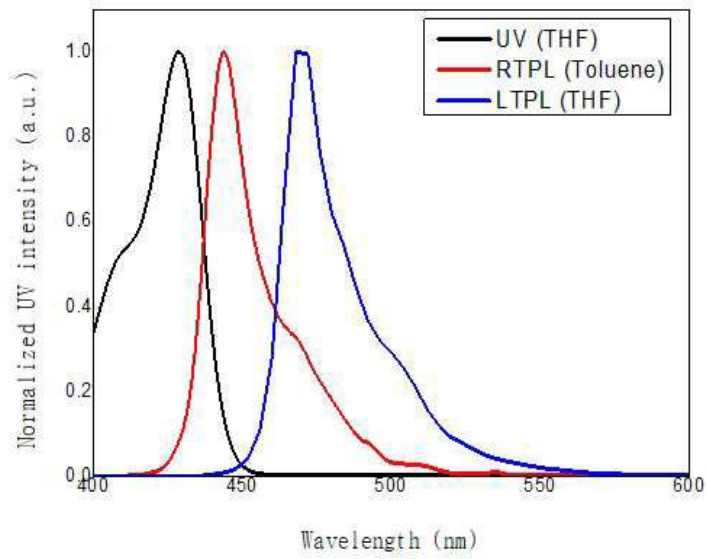
도면1



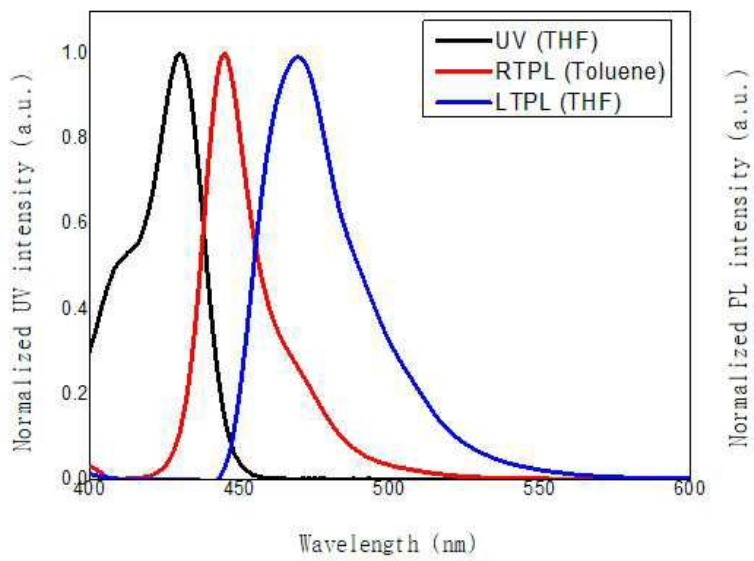
도면2



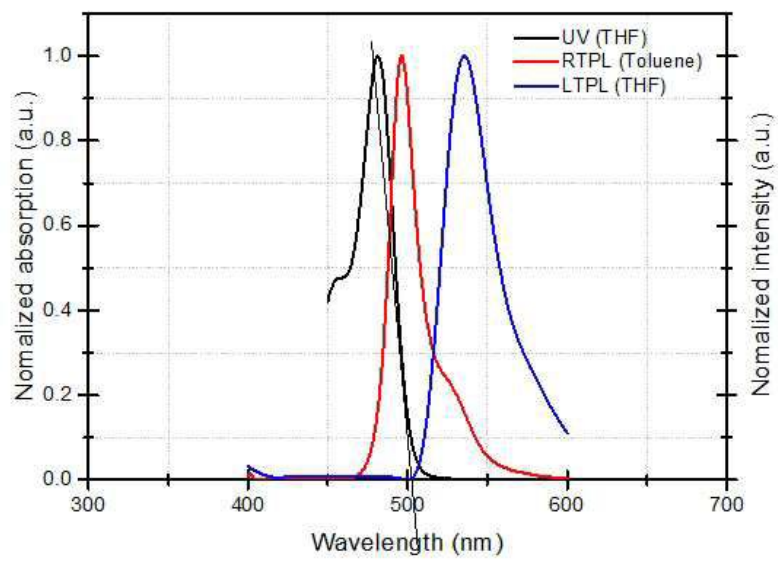
도면3



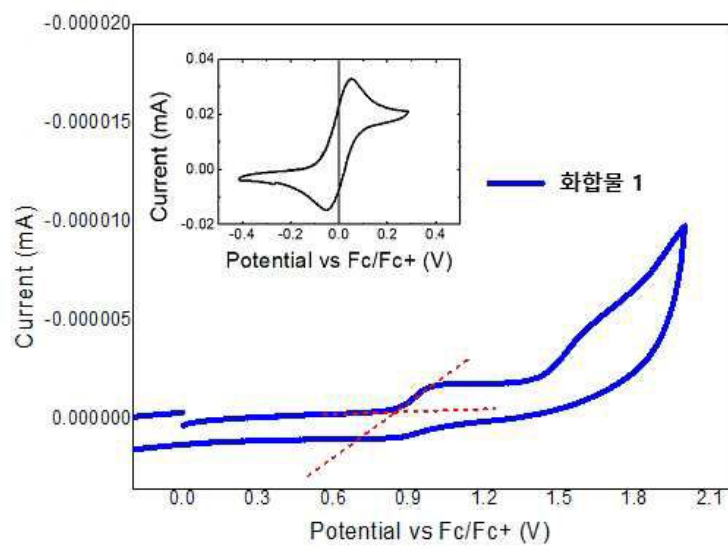
도면4



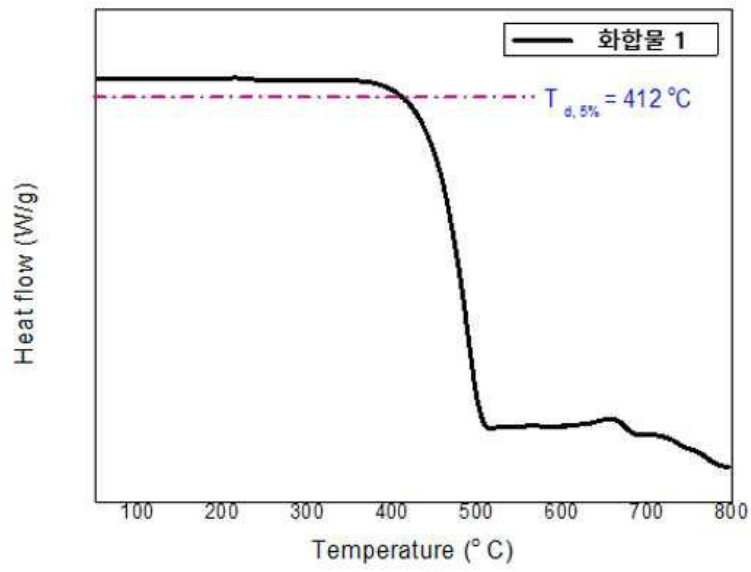
도면5



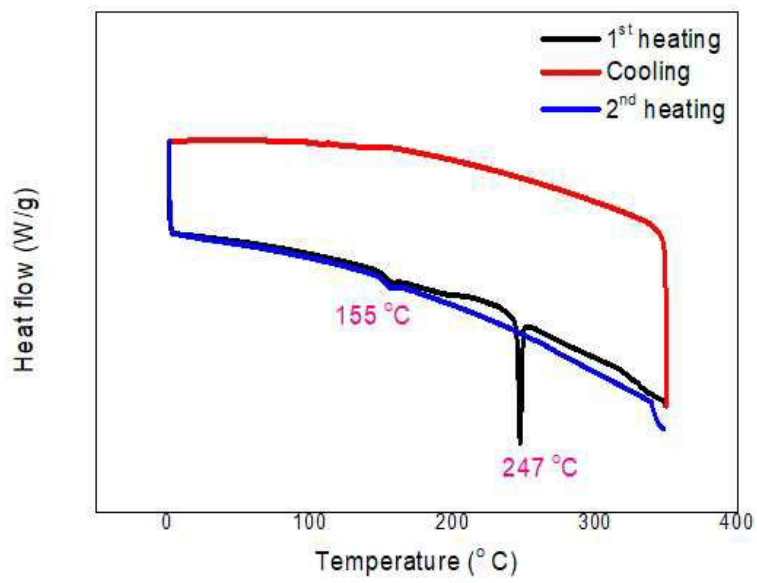
도면6



도면7



도면8



도면9

