(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0157239
(43) 공개일자 2023년11월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 5/02 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
H10K 50/12 (2023.01) *H10K 85/60* (2023.01)
(52) CPC특허분류
C07F 5/027 (2013.01)
C09K 11/06 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2023-0030044
(22) 출원일자 2023년03월07일
심사청구일자 2023년03월07일
(30) 우선권주장
1020220056825 2022년05월09일 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

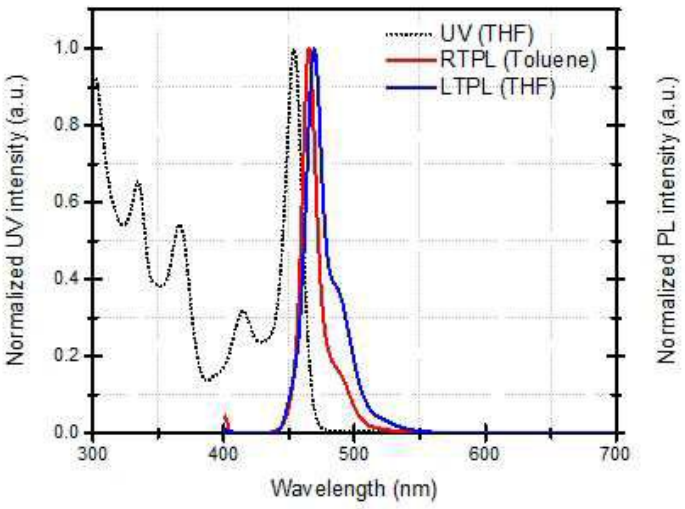
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **신규한 다환 방향족 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자**

(57) 요 약

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

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H10K 50/12 (2023.02)
H10K 50/805 (2023.02)
H10K 85/633 (2023.02)
H10K 85/658 (2023.02)
H10K 2101/20 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415179861
과제번호 20006464
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전자부품산업기술개발(R&D)
연구과제명 [RCMS]지연형광 감광형 BT 2020향 고색순도 및 고효율의 RGB 발광층 소재 개발(2단계, 1차년도)
기 여 율 50/100
과제수행기관명 경희대학교산학협력단
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711166808
과제번호 2021R1A2B5B03086367
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 [통합EZ]새로운 설계 개념을 통한 친환경 공정 가능한 고성능 유기 전자 소재 개발(2차년도)
기 여 율 25/100
과제수행기관명 경상국립대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415179239
과제번호 20011059
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전자부품산업기술개발(R&D)
연구과제명 인쇄 공정용 고성능 장수명 발광층 잉크소재 및 소자 기술 개발
기 여 율 25/100
과제수행기관명 에스에프씨(주)
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

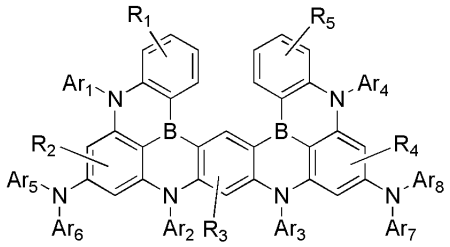
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 다환 방향족 화합물.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

Ar_1 내지 Ar_8은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C20아릴이고;

R_1 내지 R_5는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노, C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C3-C20시클로알킬, C3-C20헤테로시클로알킬, C6-C20아릴 또는 C5-C20헤테로아릴이며;

Ar_1 내지 Ar_8 중 적어도 하나는 할로겐, 시아노, 아미노, 히드록시, C1-C20알킬, 할로C1-C20알킬 및 C1-C20알콕시에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기로 치환된 아릴이다.]

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 Ar_1 내지 Ar_8은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C20아릴이고;

R_1 내지 R_5는 서로 독립적으로 수소, C1-C20알킬, C3-C20시클로알킬, C3-C20헤테로시클로알킬, C6-C20아릴 또는 C5-C20헤테로아릴이며;

Ar_1 내지 Ar_8 중 적어도 하나는 C1-C20알킬 및 C1-C20알콕시에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기로 치환된 아릴인, 다환 방향족 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 Ar_1 내지 Ar_8은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C10아릴이고;

R_1 내지 R_5는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이며;

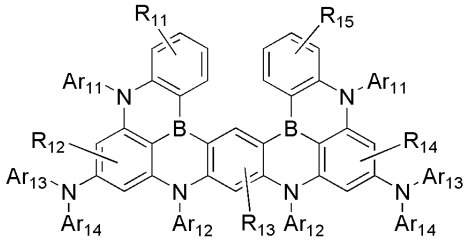
Ar_1 내지 Ar_8 중 적어도 하나는 C1-C10알킬 및 C1-C10알콕시에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기로 치환된 아릴인, 다환 방향족 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다환 방향족 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것인, 다환 방향족 화합물.

[화학식 2]



[상기 화학식 2에서,

Ar_{11} 내지 Ar_{14}는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C20아릴이고;

R_{11} 내지 R_{15}는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노, C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C3-C20시클로알킬, C3-C20헤테로시클로알킬, C6-C20아릴 또는 C5-C20헤테로아릴이며;

Ar_{11} 내지 Ar_{14} 중 적어도 하나는 할로겐, 시아노, 아미노, 히드록시, C1-C20알킬, 할로C1-C20알킬 및 C1-C20알콕시에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기로 치환된 아릴이다.]

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 화학식 2의 Ar_{11} 내지 Ar_{14}는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C10아릴이고;

R_{11} 내지 R_{15}는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이며;

Ar_{11} 내지 Ar_{14} 중 적어도 하나는 C1-C10알킬 및 C1-C10알콕시에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기로 치환된 아릴인, 다환 방향족 화합물.

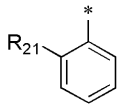
청구항 6

제4항에 있어서,

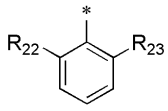
상기 화학식 2의 Ar_{11} 내지 Ar_{14}는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C10아릴이고;

Ar_{11} 내지 Ar_{14} 중 적어도 하나는 하기 화학식 3 및 4로 표시되는 것인, 다환 방향족 화합물.

[화학식 3]



[화학식 4]



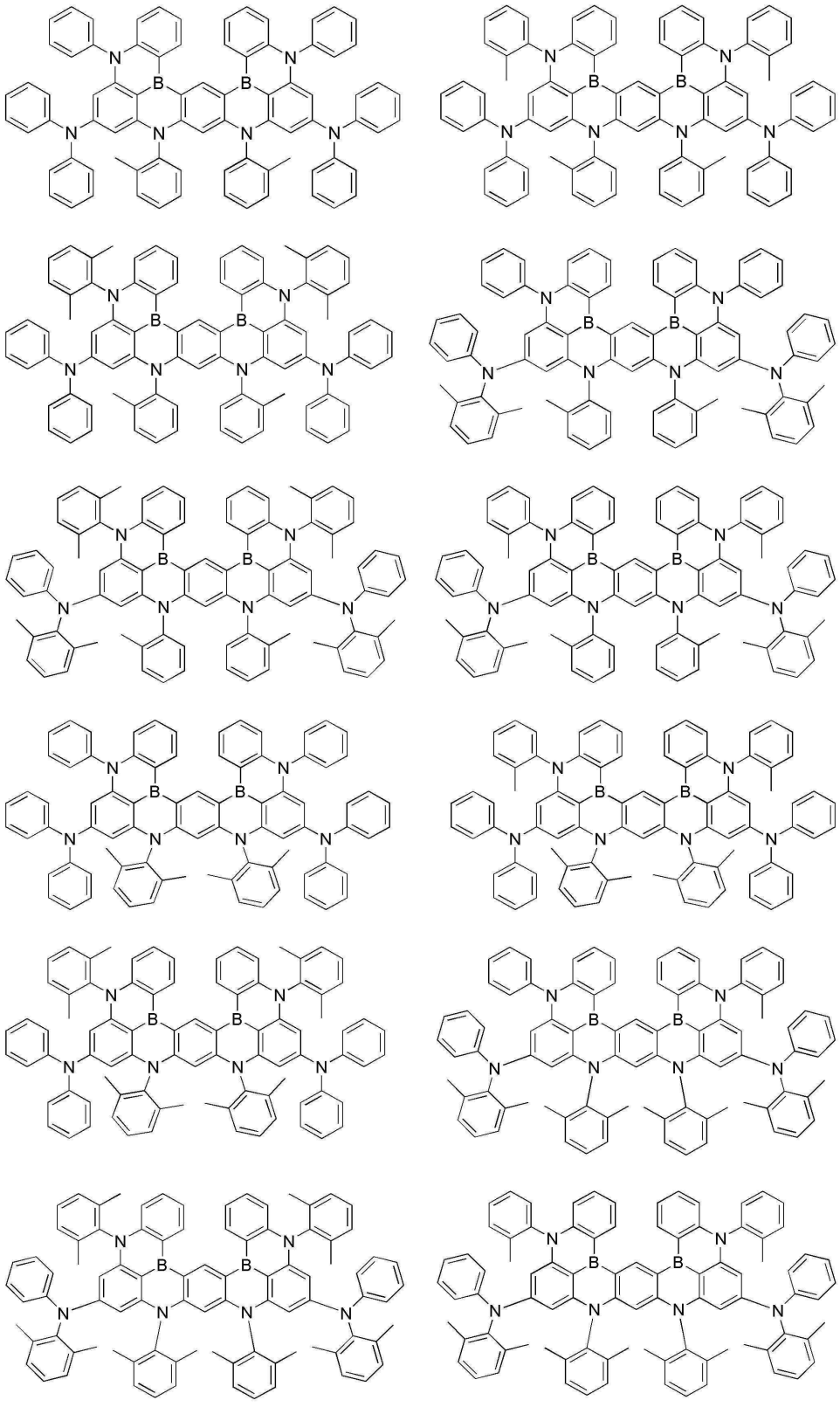
[상기 화학식 3 및 4에서,

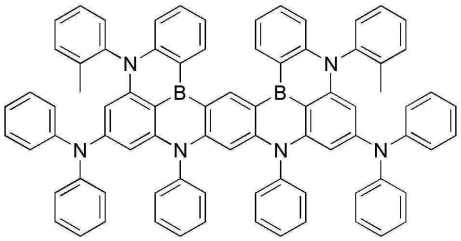
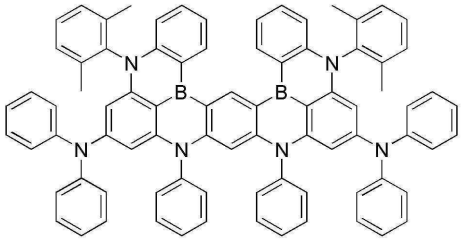
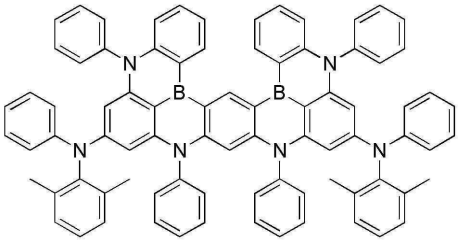
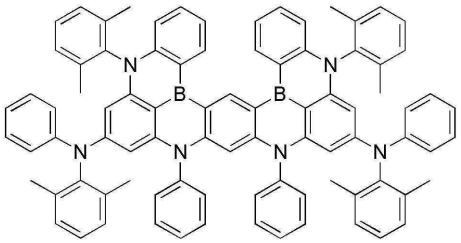
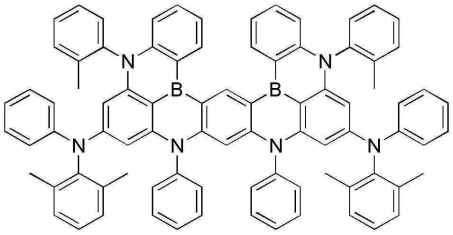
R_{21} 내지 R_{23}은 서로 독립적으로 C1-C5알킬이다.]

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 다환 방향족 화합물은 하기 화합물에서 선택되는 것인, 다환 방향족 화합물.



청구항 8

제1항 내지 제7항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 다환 방향족 화합물을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 9

제8항에 있어서,

제1 전극;

상기 제1 전극 상에 배치된 제2 전극; 및

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치되며, 제1항 내지 제6항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 다환 방향족 화합물을 포함하는 유기물층;

을 포함하는, 유기 발광 소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 유기물층은 제1항 내지 제6항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 다환 방향족 화합물을 도펀트로 포함하고, 추가의 호스트를 포함하는 지연 형광 발광층인, 유기 발광 소자.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 제1 전극 및 상기 제2 전극은 서로 독립적으로 Ag, Mg, Cu, Al, Pt, V, Pd, Au, Ni, Nd, Ir, Cr, Li, Na, Ca, LiF/Ca, LiF/Al, Mo,Ti, W, In, Sn 및 Zn에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 금속; 이들에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 합금; 또는 이들의 산화물을 포함하는 것인, 유기 발광 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

[0002] 영상 표시 장치의 급속한 발전에 따라 고성능의 디스플레이 소자가 필요로 되고 있다. 이러한 디스플레이 소자는 발광형과 비발광형으로 나눌 수 있다. 발광형에 속하는 디스플레이 소자는 음극 선관(Cathode Ray Tube: CRT), 전계 발광 소자(Electroluminescence Display: ELD), 전기 발광 다이오드(Light Emitting Diode: LED), 플라즈마 소자 패널(Plasma Display Panel: PDP) 등을 들 수 있고, 비발광형 디스플레이 소자는 액정 디스플레이(Liquid Crystal Display: LCD) 등을 들 수 있다.

[0003] 상기 발광형 디스플레이 소자 중 유기 발광 소자(Organic Light Emitting Device)는 종래의 소자에 비하여 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라, 응답시간이 빠르며, 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하다.

[0004] 유기 발광 소자는 기판 상부에 제1 전극이 배치되어 있고, 상기 제1 전극 상부에 정공 수송 영역, 발광층, 전자 수송 영역 및 제2 전극이 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가질 수 있다. 상기 제1 전극으로부터 주입된 정공은 정공 수송 영역을 경유하여 발광층으로 이동하고, 제2 전극으로부터 주입된 전자는 전자 수송 영역을 경유하여 발광층으로 이동한다. 상기 정공 및 전자와 같은 캐리어들은 발광층 영역에서 재결합하여 엑시톤(Exciton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기상태에서 기저상태로 변하면서 광이 생성된다.

[0005] 고성능의 디스플레이 소자를 위하여 상기와 같은 유기 발광 소자의 구조 및 각 층에 포함되는 물질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 그 핵심은 발광층에 포함되는 발광 물질일 수 있다.

[0006] 이러한 발광 물질의 기술로 삼중항(Triplet) 상태의 에너지를 이용하는 인광 발광이나, 삼중항 여기자의 충돌에 의해 단일항(Singlet) 여기자가 생성되는 현상(Triplet-Triplet Annihilation, TTA)을 이용한 지연 형광 발광에 대한 기술이 개발되고 있다. 상기 인광 발광 물질은 높은 효율을 달성할 수 있으나, 이에 이용되는 금속착화물의 가격이 높고 수명이 짧은 문제가 있어, 지연 형광 현상을 이용한 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 물질에 대한 관심이 높으며, 이에 대한 개발이 진행되고 있다.

[0007] 상세하게 상기 열 활성화 지연 형광 물질은 단일항 여기자를 삼중항으로 바꾸어 빛으로 전환하는 인광 물질과 달리 삼중항 여기자를 단일항으로 바꾸어 빛으로 전환하는 물질로, 이는 이론적으로 단일항과 삼중항 여기자를 모두 빛으로 바꿀 수 있기 때문에 100 % 내부양자효율이 가능하여 청색 및 적색 인광 물질이 가지고 있는 짧은 수명과 낮은 효율의 한계를 극복할 수 있다. 또한 열 활성화 지연 형광 물질은 형광 발광 및 인광 발광에 모두 이용될 수 있으므로 기존의 형광 물질이 가지는 외부양자효율의 문제점을 해결할 수 있고, 가격이 높은 인광 물질을 대체하여 가격적인 문제도 해결할 수 있다.

[0008] 열 활성화 지연 형광의 기술은 앞서 설명한 삼중항 여기자의 충돌에 의해 단일항 여기자가 생성되는 현상(Triplet-Triplet Annihilation, TTA)과 역항간교차에 의해 삼중항을 단일항으로 변환하는 현상(Reverse Intersystem Crossing, RISC)을 이용한 것이 대표적이다. 상기 TTA는 현재 효율이 높은 형광 청색 및 초록색 소자로 이용되고 있으나, 삼중항 2개가 소멸되어 단일항 1개가 형성되기 때문에 내부양자효율이 낮은 한계를 가지고 있다. 반면 RISC는 이론적으로 모든 삼중항을 단일항으로 바꿀 수 있어 내부양자효율이 높은 장점을 나타낸다.

[0009] 그러나 여전히 발광 물질에 대하여 연구가 필요하며, 앞으로 보다 더 향상된 내부양자효율을 나타내는 발광 물질의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) KR 10-2021-0088445 A

(특허문헌 0002) KR 10-2022-0041028 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 신규한 다환 방향족 화합물을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 다환 방향족 화합물을 이용한 높은 발광 효율 및 장수명의 열 활성화 지연 형광 재료를 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명은 상기 다환 방향족 화합물을 유기 발광 소자의 유기물층의 재료로 포함함으로써 열안정성이 높고, 높은 효율과 장수명 특성을 가지는 유기 발광 소자를 제공한다.

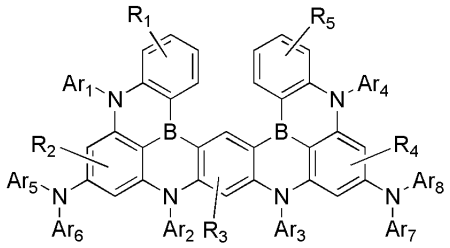
[0014] 또한 본 발명은 삼중항과 단일항의 에너지 차이가 작도록 분자를 설계하여 호스트로부터 에너지를 안정적으로 도펀트에 전달할 수 있고, 도펀트의 삼중항의 여기자를 활용하여 이론적 양자효율이 향상될 수 있는 고효율 및 장수명의 유기 발광 소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0015] 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 및 4개의 질소 원자로 연결된 5개의 벤젠 고리를 중심골격으로 하여 상기 중심 골격에 특정 치환체가 도입됨으로써 역항간교차를 통한 열 활성화 지연 형광을 나타냄과 동시에 열안정성, 색순도 및 발광효율이 놀랍도록 향상됨을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

[0016] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 신규한 다환 방향족 화합물을 제공한다.

[0017] [화학식 1]

[0018] 

[0019] [상기 화학식 1에서,

[0020] Ar_1 내지 Ar_8은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C20아릴이고;

[0021] R_1 내지 R_5는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노, C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C3-C20시클로알킬, C3-C20헤테로시클로알킬, C6-C20아릴 또는 C5-C20헤테로아릴이며;

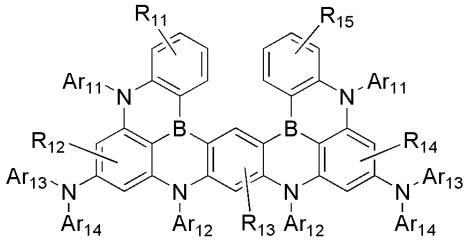
[0022] Ar_1 내지 Ar_8 중 적어도 하나는 할로겐, 시아노, 아미노, 히드록시, C1-C20알킬, 할로C1-C20알킬 및 C1-C20알콕시에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기로 치환된 아릴이다.]

[0023] 구체적으로 상기 화학식 1의 Ar_1 내지 Ar_8은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C20아릴이고; R_1 내지 R_5는 서로 독립적으로 수소, C1-C20알킬, C3-C20시클로알킬, C3-C20헤테로시클로알킬, C6-C20아릴 또는 C5-C20헤테로아릴이며; Ar_1 내지 Ar_8 중 적어도 하나는 C1-C20알킬 및 C1-C20알콕시에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기로 치환된 아릴일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1의 Ar_1 내지 Ar_8은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C10아릴이고; R_1 내지 R_5는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이며; Ar_1 내지 Ar_8 중 적어도 하나는 C1-C10알킬 및 C1-C10알콕시에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기로 치환된 아릴일 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 방향족 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0026] [화학식 2]

[0027] 

[0028] [상기 화학식 2에서,

[0029] Ar_{11} 내지 Ar_{14}는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C20아릴이고;

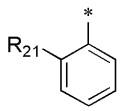
[0030] R_{11} 내지 R_{15}는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노, C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C3-C20시클로알킬, C3-C20헤테로시클로알킬, C6-C20아릴 또는 C5-C20헤테로아릴이며;

[0031] Ar_{11} 내지 Ar_{14} 중 적어도 하나는 할로겐, 시아노, 아미노, 히드록시, C1-C20알킬, 할로C1-C20알킬 및 C1-C20알콕시에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기로 치환된 아릴이다.]

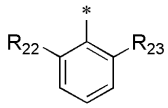
[0032] 구체적으로 상기 화학식 2의 Ar_{11} 내지 Ar_{14}는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C10아릴이고; R_{11} 내지 R_{15}는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이며; Ar_{11} 내지 Ar_{14} 중 적어도 하나는 C1-C10알킬 및 C1-C10알콕시에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기로 치환된 아릴일 수 있다.

[0033] 또한 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 2의 Ar_{11} 내지 Ar_{14}는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C10아릴이고; Ar_{11} 내지 Ar_{14} 중 적어도 하나는 하기 화학식 3 및 4로 표시되는 것일 수 있다.

[0034] [화학식 3]

[0035] 

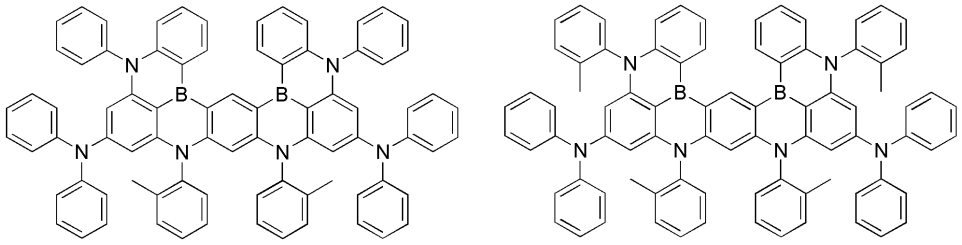
[0036] [화학식 4]

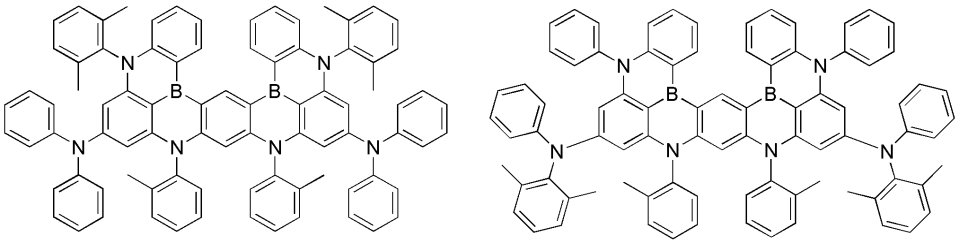
[0037] 

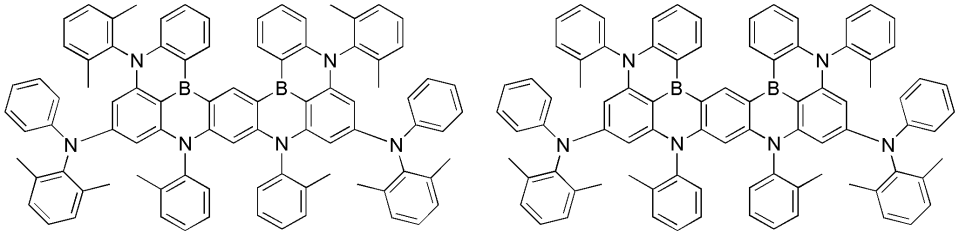
[0038] [상기 화학식 3 및 4에서,

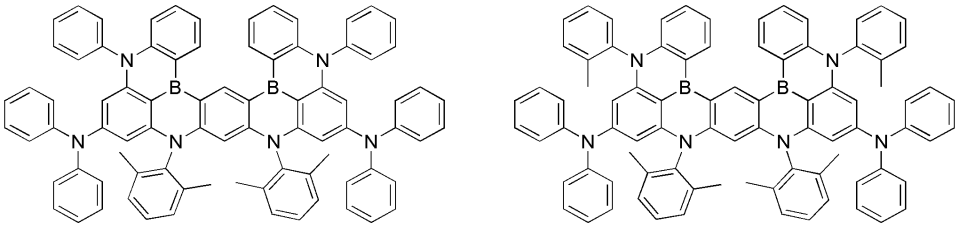
[0039] R_{21} 내지 R_{23}은 서로 독립적으로 C1-C5알킬이다.]

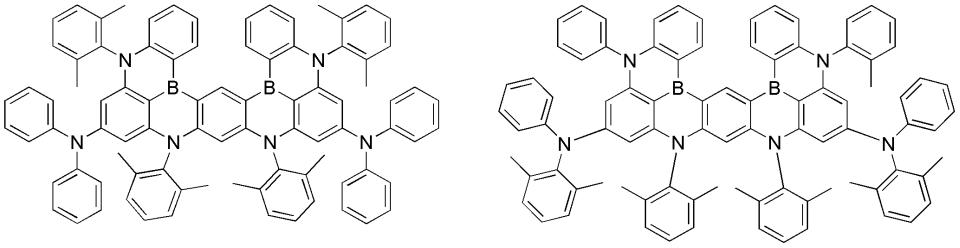
[0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 방향족 화합물은 하기 화합물에서 선택되는 것일 수 있다.

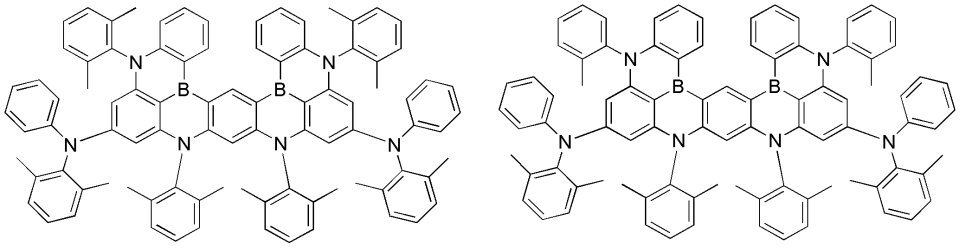
[0041] 

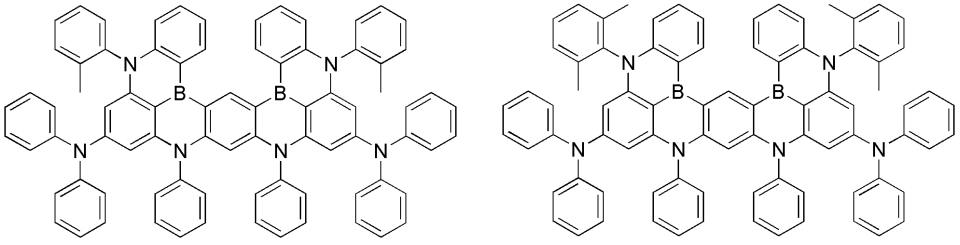
[0042] 

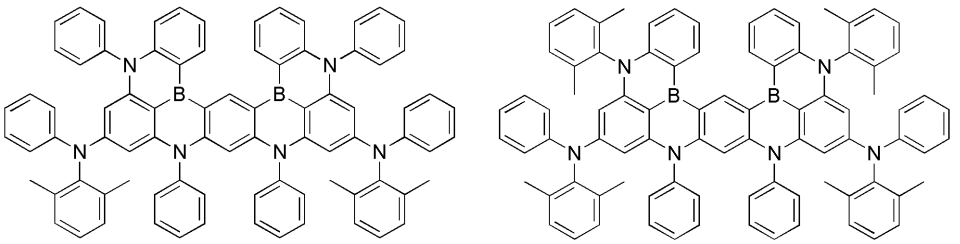
[0043] 

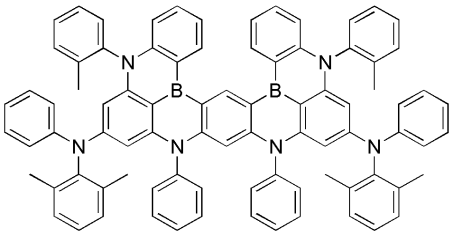
[0044] 

[0045] 

[0046] 

[0047] 

[0048] 

[0049] 

[0050] 본 발명은 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 방향족 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

[0051] 상기 유기 발광 소자는 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 배치된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치되며, 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 방향족 화합물을 포함하는 유기물층;을 포함할 수 있다.

[0052] 또한 상기 유기물층은 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 방향족 화합물을 도펀트로 포함하고, 추가의 호스트를 포함하는 지연 형광 발광층일 수 있다.

[0053] 일 실시예에 따른 유기 발광 소자의 제1 전극 및 제2 전극은 서로 독립적으로 Ag, Mg, Cu, Al, Pt, V, Pd, Au, Ni, Nd, Ir, Cr, Li, Na, Ca, LiF/Ca, LiF/Al, Mo,Ti, W, In, Sn 및 Zn에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 금속; 이들에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 합금; 또는 이들의 산화물을 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0054] 본 발명의 다환 방향족화합물은 2개의 붕소 원자 및 4개의 질소 원자로 연결된 5개의 벤젠 고리를 중심골격으로 하여 상기 중심골격에 특정 치환체가 도입된 구조를 가지며, 높은 삼중항 에너지와 열안정성을 갖는 신규 다환 방향족 화합물로, 역항간교차를 통한 열 활성화 지연 형광을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 양태에 따른 다환 방향족 화합물은 단일항 에너지 준위와 삼중항 에너지 준위 차이가 작아 역항간교차를 통한 열 활성화 지연 형광을 나타낼 수 있으며, 고효율 및 고색순도를 구현할 수 있다.

[0055] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 방향족 화합물은 스토크 시프트(Stokes Shift) 값이 놀랍도록 감소하여 작은 반치전폭 값을 나타내고 우수한 색순도를 나타낼 수 있으며, 이를 채용한 유기 발광 소자는 개선된 발광효율의 구현은 물론, 소자의 안정성이 향상되어 장수명특성을 가질 수 있다.

[0056] 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.

[0057] 따라서, 본 발명에 따른 다환 방향족 화합물을 발광 재료, 특히 열 활성화 지연 형광 도펀트 재료로 발광 소자에 포함시킴으로써 향상된 색순도, 고양자효율, 저소비전력 및 장수명 특성을 가지는 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0058] 도 1은 실시예 1의 UV 흡수스펙트럼 및 PL 스펙트럼[UV(THF), RTPL(Toluene), LTPL(THF)]의 결과를 나타내는 도이다.

도 2는 실시예 2의 UV 흡수스펙트럼 및 PL 스펙트럼[UV(THF), RTPL(Toluene), LTPL(THF)]의 결과를 나타내는 도이다.

도 3은 실시예 3의 UV 흡수스펙트럼 및 PL 스펙트럼[UV(THF), RTPL(Toluene), LTPL(THF)]의 결과를 나타내는 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 이하, 본 발명의 신규한 다환 방향족 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 대하여 상세히 설명한다.

[0060] 본 발명에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0061] 또한, 본 발명에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올

림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.

[0062] 본 발명에 기재된, "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.

[0063] 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, 할로겐, 포밀(-CHO), 카르복실, 시아노, 니트로, 아미노, 알킬, 할로알킬, 알콕시, 할로알콕시, 알케닐, 알키닐, 아릴, 아릴옥시, 알킬카보닐, 알콕시카보닐, 알킬카보닐옥시, 알케닐카보닐옥시, 알키닐카보닐옥시, 아미노카보닐, 알킬카보닐아미노, 알케닐카보닐아미노, 알키닐카보닐아미노, 알킬티오, 알킬실릴, 아케닐실릴, 알키닐실릴, 아릴실릴, 아릴알킬, 아릴알케닐, 아릴알키닐, 시클로알킬, 시클로알케닐, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 헤테로아릴, 헤테로시클릴, 헤테로아릴알킬 및 헤테로시클로알킬 등에서 선택되는 어느 하나 이상으로 치환되는 것을 의미한다.

[0064] 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. 일 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐, 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

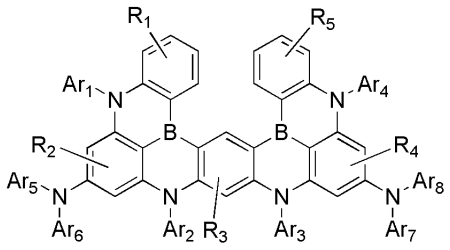
[0065] 이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0066] 본 발명의 일 양태에 따른 다환 방향족 화합물은 보론 중심의 축합고리 구조를 가지는 신규 화합물로, 유기 발광 소자의 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등의 유기물층에 포함되어 유효한 효과를 발휘하는 유기 재료이다.

[0067] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 양태에 따른 다환 방향족 화합물은 2개의 붕소 원자 및 4개의 질소 원자로 연결된 5개의 벤젠 고리를 중심골격으로 하여 상기 중심골격에 특정 치환체가 도입된 구조로, 역항간교차를 통한 열활성화 지연 형광을 나타낸다.

[0068] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 신규한 다환 방향족 화합물을 제공한다.

[0069] [화학식 1]

[0070] 

[0071] [상기 화학식 1에서,

[0072] Ar_1 내지 Ar_8은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C20아릴이고;

[0073] R_1 내지 R_5는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노, C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C3-C20시클로알킬, C3-C20헤테로시클로알킬, C6-C20아릴 또는 C5-C20헤테로아릴이며;

[0074] Ar_1 내지 Ar_8 중 적어도 하나는 할로겐, 시아노, 아미노, 히드록시, C1-C20알킬, 할로C1-C20알킬 및 C1-C20알콕시에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기로 치환된 아릴이다.]

[0075] 구체적으로 상기 화학식 1의 Ar_1 내지 Ar_8은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C20아릴이고; R_1 내지 R_5는 서로 독립적으로 수소, C1-C20알킬, C3-C20시클로알킬, C3-C20헤테로시클로알킬, C6-C20아릴 또는 C5-C20헤테로아릴이며; Ar_1 내지 Ar_8 중 적어도 하나는 C1-C20알킬 및 C1-C20알콕시에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기로 치환된 아릴일 수 있다.

[0076] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1의 Ar_1 내지 Ar_8은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C10아릴이고; R_1 내지 R_5는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이며; Ar_1 내지 Ar_8 중 적어도 하나는 C1-C10알킬 및 C1-C10알콕시에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기로 치환된 아릴일 수 있다.

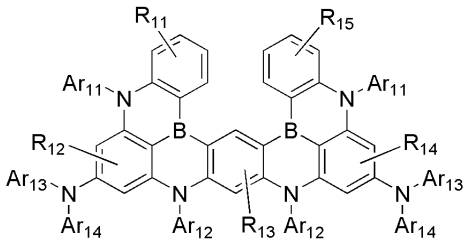
[0077] 구체적으로 상기 화학식 1의 Ar_1 내지 Ar_8은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐이고; R_1 내지 R_5는 수소이며; Ar_1 내지 Ar_8 중 적어도 하나는 C1-C5알킬에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기로 치환된 아릴일 수 있다.

[0078] 본 발명의 다환 방향족 화합물은 보론 중심의 다환고리 구조, 구체적으로 2개의 붕소 원자 및 4개의 질소 원자로 연결된 5개의 벤젠 고리를 중심골격으로 하여 상기 중심골격에 특정 치환체가 도입된 구조로, 이를 포함하는 유기 발광 소자는 현저하게 향상된 전기적 특성을 가진다.

[0079] 구체적으로 본 발명의 다환 방향족 화합물은 상술된 구조적 특징으로 인하여 단일항 에너지 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. 또한 상기 다환 방향족 화합물은 여기 전후의 구조변화가 작아 스토크 시프트(Stokes Shift) 값이 현저하게 감소하며 향상된 작은 반치전폭 값을 나타내고, 따라서 상기 화합물을 채용한 유기 발광 소자는 보다 우수한 색순도를 가지는 청색을 장시간에 걸쳐 방출할 수 있다.

[0080] 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 방향족 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0081] [화학식 2]

[0082] 

[0083] [상기 화학식 2에서,

[0084] Ar_{11} 내지 Ar_{14}는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C20아릴이고;

[0085] R_{11} 내지 R_{15}는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노, C1-C20알킬, C1-C20알콕시, C3-C20시클로알킬, C3-C20헤테로시클로알킬, C6-C20아릴 또는 C5-C20헤테로아릴이며;

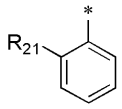
[0086] Ar_{11} 내지 Ar_{14} 중 적어도 하나는 할로겐, 시아노, 아미노, 히드록시, C1-C20알킬, 할로C1-C20알킬 및 C1-C20알콕시에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기로 치환된 아릴이다.]

[0087] 구체적으로 상기 화학식 2의 Ar_{11} 내지 Ar_{14}는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C20아릴이고; R_{11} 내지 R_{15}는 서로 독립적으로 수소, C1-C20알킬, C3-C20시클로알킬, C3-C20헤테로시클로알킬, C6-C20아릴 또는 C5-C20헤테로아릴이며; Ar_{11} 내지 Ar_{14} 중 적어도 하나는 C1-C20알킬 및 C1-C20알콕시에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기로 치환된 아릴일 수 있다.

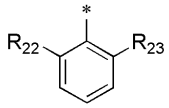
[0088] 보다 구체적으로 상기 화학식 2의 Ar_{11} 내지 Ar_{14}는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C10아릴이고; R_{11} 내지 R_{15}는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이며; Ar_{11} 내지 Ar_{14} 중 적어도 하나는 C1-C10알킬 및 C1-C10알콕시에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 작용기로 치환된 아릴일 수 있다.

[0089] 또한 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 2의 Ar_{11} 내지 Ar_{14}는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C10아릴이고; Ar_{11} 내지 Ar_{14} 중 적어도 하나는 하기 화학식 3 및 4로 표시되는 것일 수 있다.

[0090] [화학식 3]

[0091] 

[0092] [화학식 4]

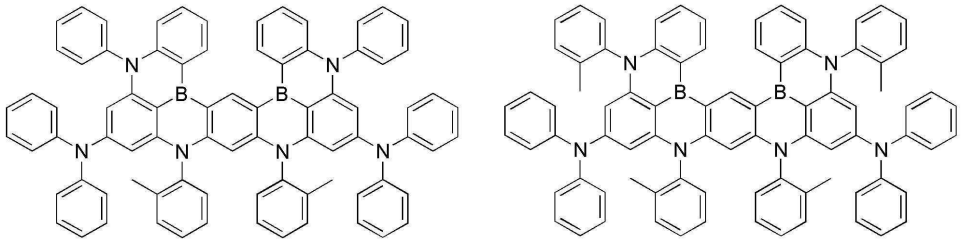
[0093] 

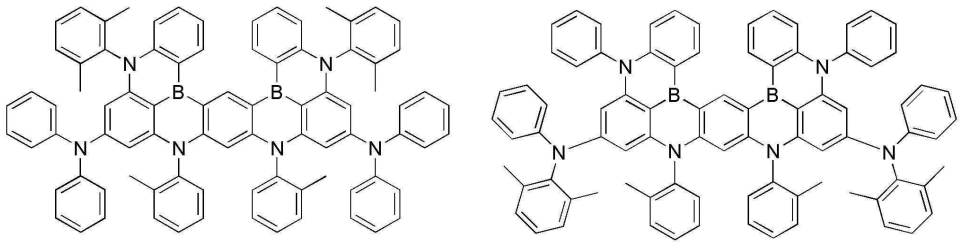
[0094] R_{21} 내지 R_{23}은 서로 독립적으로 C1-C5알킬이다.]

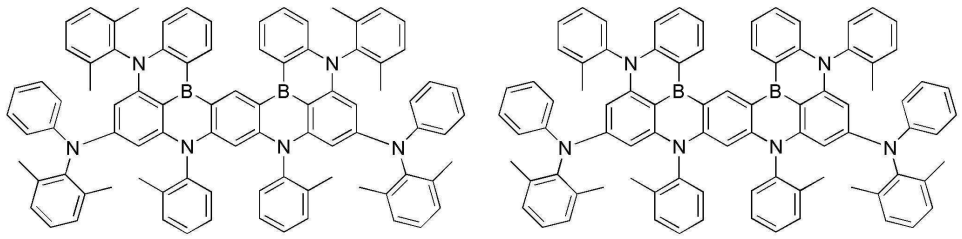
[0095] 구체적으로 상기 화학식 3 및 4에서 R_{21} 내지 R_{23}은 서로 독립적으로 C1-C3알킬일 수 있다.

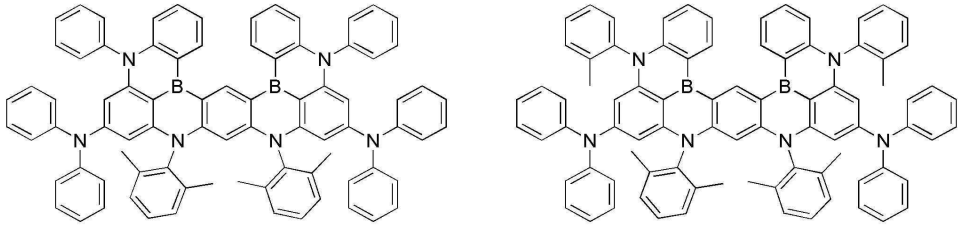
[0096] 일 실시예에 따른 다환 방향족 화합물은 그 구조적 특이성으로 인하여 유기 발광 소자의 유기물층에 포함될 수 있고, 보다 구체적으로 상기 유기물층 내의 발광층에 포함될 수 있다.

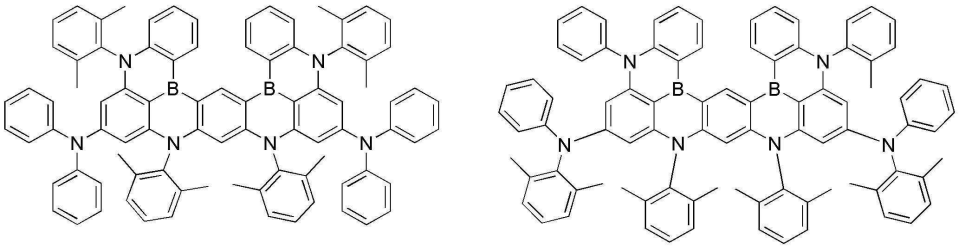
[0097] 일 실시예에 따른 다환 방향족 화합물은 보다 구체적으로 하기 구조의 화합물들에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

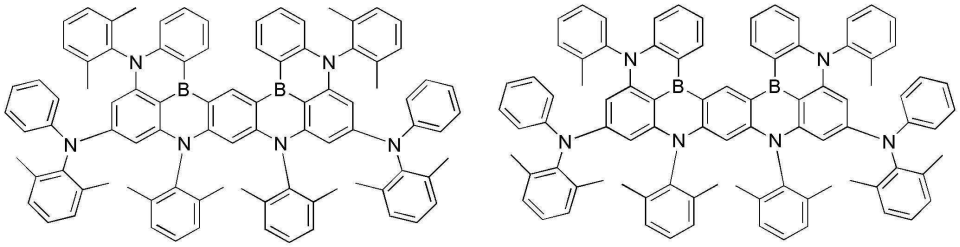
[0098] 

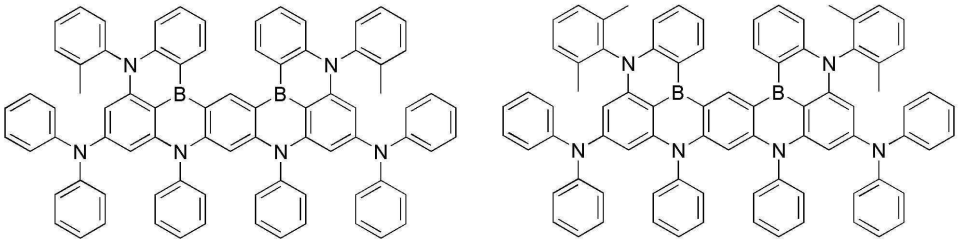
[0099] 

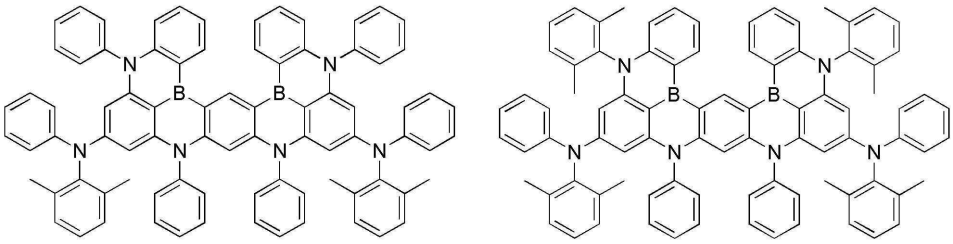
[0100] 

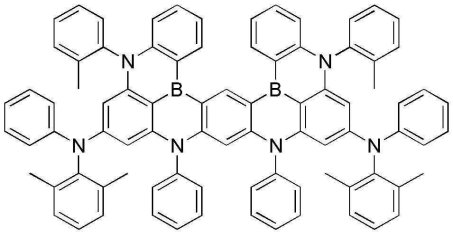
[0101] 

[0102] 

[0103] 

[0104] 

[0105] 

[0106] 

[0107] 또한, 본 발명의 일 양태는 일 실시예에 따른 다환 방향족 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다. 이때, 상기 유기 발광 소자는 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 배치된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치되며, 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 방향족 화합물을 포함하는 유기물층;을 포함할 수 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.

[0108] 일 실시예에 따른 유기 발광 소자는 본 기술분야의 당업자가 인식할 수 있는 범위 내에서 가능한 방법으로 제조할 수 있음을 물론이다.

[0109] 일 실시예에 따른 다환 방향족 화합물은 평판 디스플레이 장치, 플렉시블 디스플레이 장치, 단색 또는 백색의 평판 조명용 장치 및 단색 또는 백색의 플렉시블 조명용 장치에서 선택되는 장치와 같은 다양한 유기 발광 소자에 응용가능 하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0110] 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 있고, 반대로 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 제조될 수 있음은 물론이다.

[0111] 일 실시예에 따른 다환 방향족 화합물은 상기 유기물층 중 하나 이상의 층에 포함될 수 있으며, 보다 구체적으로는 상기 유기물층에 있어 보조층(버퍼층), 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층 중 하나 이상을 대신하여 사용되거나 이들과 함께 층을 형성하여 사용될 수 있다. 상기 보조층(버퍼층)은 정공수송층과 발광층 사이 또는 전자수송층과 발광층 사이에 형성될 수 있다.

[0112] 또한, 상기 유기물층은 증착법이 아닌 다양한 고분자 소재를 사용하는 용 액 공정(solvent process), 예를 들어, 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 보다 적은 수의 층으로 제조될 수 있다.

[0113] 일 실시예에 따른 유기 발광 소자의 유기물층은 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 방향족 화합물을 도펀트로 포함하고, 추가의 호스트를 포함하는 것일 수 있으며, 이때 본 발명의 다환 방향족 화합물은 청색 발광 재료로써 이용될 수 있다.

[0114] 이와 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 방향족 화합물을 도펀트로 포함하는 유기물층은 열 활성화 지연 형광 발광층으로써 이용되는 것일 수 있다.

[0115] 일 실시예에 따른 유기 발광 소자의 제1 전극 및 제2 전극은 서로 독립적으로 Ag, Mg, Cu, Al, Pt, V, Pd, Au, Ni, Nd, Ir, Cr, Li, Na, Ca, LiF/Ca, LiF/Al, Mo,Ti, W, In, Sn 및 Zn에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 금속; 이들에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 합금; 또는 이들의 산화물일 수 있다.

[0116] 상기 유기 발광 소자에 있어, 상기 기판은 유리 및 석영판일 수 있으며, 또한 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylenenaphthelate), PP(polyperopylene), PI(polyimide), PC(polycarbornate), PS(polystylene), POM(polyoxyethlene), AS 수지(acrylonitrile styrene copolymer), ABS 수지(acrylonitrile butadiene styrene copolymer) 및 TAC(Triacetyl cellulose)에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질로 제조되는 것일 수 있다.

[0117] 상기 기판 위에는 양극이 위치되며, 이러한 양극은 그 위에 위치되는 정공주입층으로 정공을 주입하는 전극이다. 양극 물질로는 정공주입층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질은 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO_2: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, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0118] 상기 양극 위에는 정공주입층(HIL)이 위치되며, 이러한 정공주입층의 물질은 양극으로부터의 정공주입 효율이 높으며, 주입된 정공을 효율적으로 수송할 수 있어야 한다. 이러한 조건을 위해 정공주입층의 물질은 이온화 포텐셜이 작고 가시광선에 대한 투명성이 높으며, 정공에 대한 안정성이 우수해야 한다. 정공주입 물질로는 낮은 전압에서도 양극으로부터 정공을 잘 주입 받을 수 있는 물질로써, 정공주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 구체적으로 정공주입 물질은 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 또는 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 보다 구체적으로 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) 및 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(styrnesulfonate)(PEDOT:PSS); 및 MoO_3, ReO_3 및 NiO_X와 같은 금속 산화물; 등이 사용될 수 있다.

[0119] 상기 정공주입층 위에는 정공수송층(HTL)이 위치되며, 이러한 정공수송층은 정공주입층으로부터 정공을 전달받

아 그 위에 위치되는 발광층으로 수송하는 역할을 하며, 높은 정공 이동도와 정공에 대한 안정성 및 전자를 막아주는 물질이 적합하다. 이러한 조건 외에 차체 표시용으로 응용할 경우, 소자에 대한 내열성이 요구되며, 유리 전이 온도(Tg)가 70 ℃ 이상의 값을 갖는 재료가 바람직하다. 상기 조건을 만족하는 정공수송층 물질은, 예를 들어, 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), 스피로-아릴아민계 화합물, 페릴렌-아릴아민계 화합물, 아자시클로헵타트리엔 화합물, 비스(디페닐비닐페닐)안트라센, 실리콘게르마늄옥사이드 화합물 또는 실리콘계 아릴아민 화합물이 될 수 있다. 보다 상세하게 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), 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), 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) 및 mCP(N,N′ -dicarbazolyl-3,5-benzene) 등의 저분자 정공수송층 물질; 및 PVK(poly-N-vinylcarbazole), 폴리아닐린 및 (페닐메닐)폴리실란 등의 고분자 정공수송층 물질이 사용될 수 있다.

[0120] 상기 정공수송층 위에는 양극과 음극으로부터 각각 주입된 정공과 전자가 재결합하여 발광을 하는 발광층이 위치되며, 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 다환 방향족 화합물을 포함할 수 있다. 이때, 상술한 발광층은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 발광층에 포함함으로써, 보다 우수한 발광 효율 및 색순도를 구현할 수 있다.

[0121] 상기 발광층 위에는 전자수송층(ETL)이 위치되며, 이러한 전자수송층은 그 위에 위치되는 음극으로부터 전자주입 효율이 높고 주입된 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 물질이 바람직하다. 이러한 조건을 만족시키기 위하여 전자수송층 물질은 전자 친화력과 전자 이동속도가 크고 전자에 대한 안정성이 우수하여야 한다. 구체적으로 전자수송 물질은, 예를 들어, 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq_3(Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum)를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 및 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으며, 보다 구체적으로 TSPO1(diphenyl-4-triphenylsilylphenylphosphine oxide), TPBI(1,3,5-tris(N-phenylbenzimiazole-2-yl)benzene); Alq_3(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-oxadizole), TAZ(3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butyl)-1,2,4-triazole) 또는 OXD-7(1,3-bis[2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazo-5-yl]benzene)과 같은 아졸 화합물; phenylquinozaline; 및 TmPyPB(3,3'-[5'-[3-(3-Pyridinyl)phenyl][1,1':3',1''-terphenyl]-3,3''-diyl] bispyridine) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0122] 또한 상기 전자수송층 위에는 전자주입층(EIL)이 위치할 수 있으며, 전자주입층은, 예를 들어, Balq, Alq_3(Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum, $Be(bq)_2$, $Zn(BTZ)_2$, $Zn(phq)_2$, PBD, spiro-PBD, TPBI 및 Tf-6P 등과 같은 금속착제 화합물; imidazole ring 을 갖는 방향족 화합물; 및 붕소 화합물; 등을 포함하는 저분자 물질일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0123] 마지막으로 상기 전자주입층 위에는 음극이 위치되며, 이러한 음극은 전자를 주입하는 역할을 하는 것으로, 상기 음극으로 사용하는 재료는 당업계에서 음극에 사용된 재료를 이용하는 것이라면 제한되지 않으며, 효율적인 전자주입을 위해서는 일함수가 낮은 금속이 바람직하다. 이러한 음극 물질은, 예를 들어, Sn, Mg, In, Ca, Na, Li, Al 및 Ag 등의 금속; 또는 그들의 합금; 이 사용될 수 있다. 또한 100 ㎛ 이하 두께의 리튬플루오라이드와 알루미늄(LiF/Al), 산화리튬과 알루미늄(LiO_2/Al), 스트론튬산화물과 알루미늄 등의 2 층 구조로도 사용될 수 있다.

[0124] 앞서 설명한 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 방향족 화합물은 유기 발광소자의 유기물층의 재료인 보조층(버퍼층) 재료, 정공주입 재료, 정공수송 재료, 발광 재료, 전자수송 재료 또는 전자주입 재료로 사용될 수 있으며, 바람직하게 발광 재료(인광 호스트) 또는 열 활성화 지연 형광용 도펀트 재료로 사용될 수 있으며,

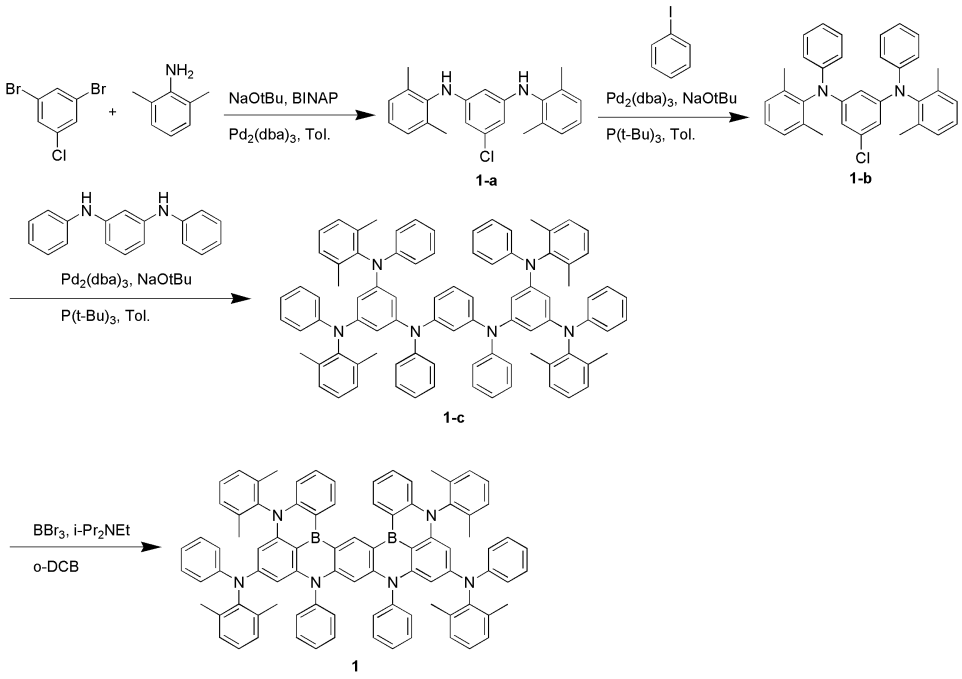
보다 바람직하게는 열 활성화 지연 형광용 도펀트 재료로 사용되는 것이 좋다.

[0125] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 방향족 화합물은 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형 유기 발광 소자에 이용될 수 있다.

[0126] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명에 따른 신규한 다환 방향족 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 대하여 더욱 상세히 설명한다.

[0127] 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다. 또한 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고, 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0128] [실시예 1] 다환 방향족 화합물 1의 제조



[0129]

[0130] 단계 1: 화합물 1-a의 제조

[0131] 3구 플라스크에 1,3-디브로모-5-클로로벤젠(10.0 g, 36.9 mmol), 2,6-디메틸아닐린(9.85 g, 81.3 mmol) 및 톨루엔 200.0 mL를 넣고 용해시킨 뒤, 소듐 티부톡사이드(10.6 g, 110.8 mmol), BINAP(1.38 g, 2.21 mmol) 및 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(1.01 g, 1.10 mmol)을 넣은 후, 질소 분위기 환류 조건하에서 12 시간 동안 교반시켰다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, 실리카 필터를 이용해 필터하였다. 용매를 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-a(9.6 g, 74 %)를 얻었다.

[0132] ^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.32 - 6.95 (m, 6H), 5.87 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 5.63 (t, J = 2.0 Hz, 1H), 5.21 (s, 2H), 2.24 (s, 12H).

[0133] 단계 2: 화합물 1-b의 제조

[0134] 3구 플라스크에 1-a(9.5 g, 27.1 mmol), 아이오도벤젠(16.6 g, 81.3 mmol) 및 톨루엔 80.0 mL를 넣고 용해시킨 뒤, 소듐 티부톡사이드(7.8 g, 81.3 mmol), 1.0 M 트리티부틸포스핀 in 톨루엔(Tri-tert buthylphosphin in toluene)(1.08 mL, 1.08 mmol) 및 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(0.49 g, 0.542 mmol)을 넣은 후, 질소 분위기 환류 조건하에서 12 시간 동안 교반시켰다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, 실리카 필터를 이용해 필터하였다. 용매를 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-b(11.1 g, 82 %)를 얻었다.

[0135] ^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.20 (ddd, J = 10.5, 8.6, 6.7 Hz, 6H), 7.14 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 6.99 - 6.89 (m, 6H), 6.67 (t, J = 2.1 Hz, 1H), 6.31 (d, J = 2.1 Hz, 2H), 2.05 (s, 12H).

[0136] 단계 3: 화합물 1-c의 제조

[0137] 3구 플라스크에 1-b(5.75 g, 11.4 mmol), N^1,N^3-디페닐벤젠-1,3-디아민(1.35 g, 5.2 mmol) 및 톨루엔 80.0 mL를 넣고 용해시킨 뒤, 소듐 티부톡사이드(4.0 g, 41.6 mmol), 1.0 M 트리티부틸포스핀 in 톨루엔(Tri-tert buthylphosphin in toluene) (0.52 mL, 0.52 mmol) 및 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(0.19 g, 0.208 mmol)을 넣은 후, 질소 분위기 환류 조건하에서 12 시간 동안 교반시켰다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, 실리카 필터를 이용해 필터하였다. 용매를 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-c(4.82 g, 78%)를 얻었다.

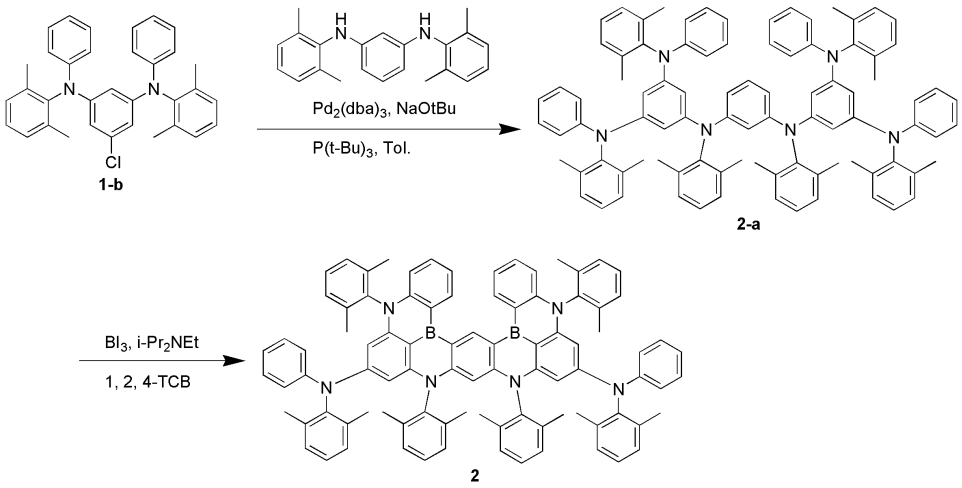
[0138] ^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.11 - 7.04 (m, 18H), 7.00 (d, J = 7.5 Hz, 8H), 6.86 - 6.84 (m, 2H), 6.84 - 6.74 (m, 16H), 6.23 (dd, J = 8.1, 2.2 Hz, 2H), 6.13 (t, J = 2.0 Hz, 2H), 6.08 (d, J = 2.0 Hz, 4H), 1.93 (s, 24H).

[0139] 단계 4: 다환 방향족 화합물 1의 제조

[0140] 3구 플라스크에 화합물 1-c(4.4 g, 3.68 mmol) 및 1,2-디클로로벤젠을 넣고 용해시킨 뒤, 삼브롬화붕소(2.09 mL, 22.1 mmol)를 넣은 후, 질소 분위기에서 180 ℃로 20 시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, N,N-디이소프로필에틸아민(9.6 mL, 55.2 mmol)을 넣은 후, 실리카 필터를 이용해 필터하였다. 용매를 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 다환 방향족 화합물 1(2.0 g, 45%)을 얻었다.

[0141] ^{1}H NMR (500 MHz, $(CDCl_2)_2$) δ 10.69 (s, 1H), 9.44 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.53 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.46 (q, J = 6.5 Hz, 2H), 7.31 - 7.00 (m, 24H), 6.98 (d, J = 6.7 Hz, 4H), 6.93 (s, 3H), 6.83 (dt, J = 25.7, 7.0 Hz, 4H), 5.77 - 5.73 (m, 2H), 5.56 (s, 2H), 2.00 - 1.85 (m, 24H).

[0142] [실시예 2] 다환 방향족 화합물 2의 제조



[0143]

[0144] 단계 1: 화합물 2-a의 제조

[0145] 3구 플라스크에 1-b(5.75 g, 11.4 mmol), N^1,N^3-비스(2,6-디메틸페닐)벤젠-1,3-디아민(1.64 g, 5.2 mmol) 및 톨루엔 80.0 mL를 넣고 용해시킨 뒤, 소듐 티부톡사이드(4.0 g, 41.6 mmol), 1.0 M 트리티부틸포스핀 in 톨루엔(Tri-tert buthylphosphin in toluene) (0.52 mL, 0.52 mmol) 및 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(0.19 g, 0.208 mmol)을 넣은 후, 질소 분위기 환류 조건하에서 12 시간 동안 교반시켰다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, 실리카 필터를 이용해 필터하였다. 용매를 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-a(4.93 g, 76%)를 얻었다.

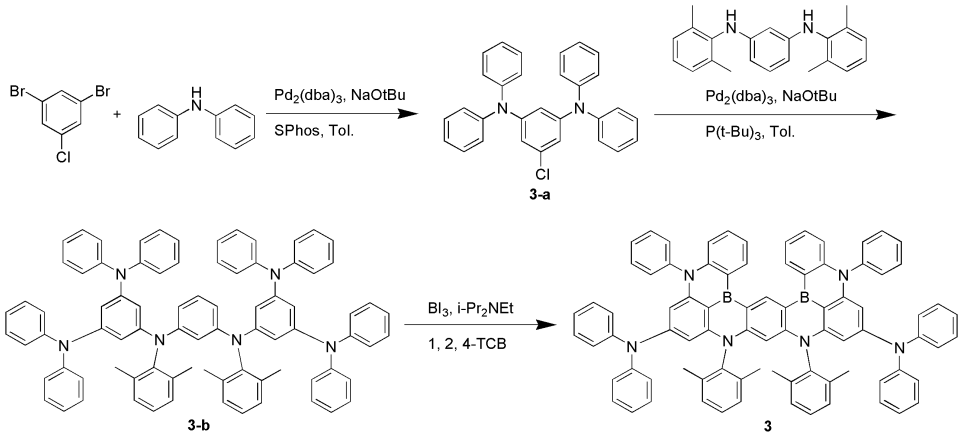
[0146] ^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.11 - 7.04 (m, 18H), 7.00 (d, J = 7.5 Hz, 8H), 6.86 - 6.84 (m, 2H), 6.84 - 6.74 (m, 12H), 6.23 (dd, J = 8.1, 2.2 Hz, 2H), 6.13 (t, J = 2.0 Hz, 2H), 6.08 (d, J = 2.0 Hz, 4H), 1.93 (s, 24H). 1.90 (s, 12H).

[0147] 단계 2: 다환 방향족 화합물 2의 제조

[0148] 3구 플라스크에 화합물 2-a(3.18 g, 2.55 mmol) 및 1,2,4-트리클로로벤젠을넣고 용해시킨 뒤, 삼요오드화붕소(5.0 g, 12.7 mmol)를 넣은 후, 질소 분위기에서 180 ℃로 20 시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, N,N-디이소프로필에틸아민 (6.6 mL, 38.2 mmol)를 넣은 후 실리카 필터를 이용해 필터하였다. 용매를 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 다환 방향족 화합물 2(1.35 g, 42%)를 얻었다.

[0149] ^{1}H NMR (500 MHz, $(CDCl_2)_2$) δ 10.69 (s, 1H), 9.44 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.53 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.46 (q, J = 6.5 Hz, 2H), 7.31 - 7.00 (m, 20H), 6.98 (d, J = 6.7 Hz, 4H), 6.93 (s, 3H), 6.83 (dt, J = 25.7, 7.0 Hz, 4H), 5.77 - 5.73 (m, 2H), 5.56 (s, 2H), 2.00 - 1.85 (m, 36H).

[0150] [실시예 3] 다환 방향족 화합물 3의 제조

[0151] 

[0152] 단계 1: 화합물 3-a의 제조

[0153] 3구 플라스크에 1,3-디브로모-5-클로로벤젠(10.0 g, 36.9 mmol), 디페닐아민(12.4 g, 73.8 mmol) 및 톨루엔 400.0 mL를 넣고 용해시킨 뒤, 소듐 티부톡사이드(8.8 g, 92.2 mmol), SPhos (0.6 g, 1.47 mmol) 및 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(0.33 g, 0.369 mmol)을 넣은 후, 질소 분위기 환류 조건하에서 12간 동안 교반시켰다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, 실리카 필터를 이용해 필터하였다. 용매를 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 3-a(8.9 g, 54%)를 얻었다.

[0154] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.22 (dd, J = 7.2, 7.6 Hz, 8H), 7.06 (d, J = 7.6 Hz, 8H), 7.01 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 6.66 (t, J = 2.0 Hz, 1H), 6.57 (d, J = 2.0 Hz, 2H)

[0155] 단계 2: 화합물 3-b의 제조

[0156] 3구 플라스크에 3-a(5.11 g, 11.4 mmol), N^1,N^3-비스(2,6-디메틸페닐)벤젠-1,3-디아민(1.64 g, 5.2 mmol) 및 톨루엔 80.0 mL를 넣고 용해시킨 뒤, 소듐 티부톡사이드(4.0 g, 41.6 mmol), 1.0 M 트리티부틸포스핀 in 톨루엔 (Tri-tert buthylphosphin in toluene) (0.52 mL, 0.52 mmol) 및 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(0.19 g, 0.208 mmol)을 넣은 후, 질소 분위기 환류 조건하에서 12 시간 동안 교반시켰다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, 실리카 필터를 이용해 필터하였다. 용매를 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 3-b(4.4 g, 75%)를 얻었다.

[0157] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.15 - 7.08 (m, 20H), 7.01 - 6.94 (m, 17H), 6.38 (d, J = 2.0 Hz, 4H), 6.90 - 6.83 (m, 10H), 6.70 (t, J = 2.0 Hz, 1H), 6.58 (dd, J = 2.0, 8.0 Hz, 2H), 6.42 (t, J = 2.0 Hz, 2H), 1.90 (s, 12H).

[0158] 단계 3: 다환 방향족 화합물 3의 제조

[0159] 3구 플라스크에 화합물 3-b(2.9 g, 2.55 mmol) 및 1,2,4-트리클로로벤젠을넣고 용해시킨 뒤, 삼요오드화붕소(5.0 g, 12.7 mmol)를 넣은 후, 질소 분위기에서 180 ℃로 20 시간 동안 교반시켰다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, N,N-디이소프로필에틸아민(6.6 mL, 38.2 mmol)를 넣은 후 실리카 필터를 이용해 필터하였다. 용매를 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 다환 방향족 화합물 3(1.58 g, 54%)을 얻었다.

[0160] ^{1}H NMR (500 MHz, $(CDCl_2)_2$) δ 10.6 (s, 1H), 9.30 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.47 (dd, J = 7.5, 8.0 Hz 4H), 7.45 - 7.41 (m, 4H), 7.38 (dd, J = 6.8, 8.0 Hz, 2H), 7.32 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.19 - 7.12 (m, 6H), 7.12 (dd, J = 7.0, 9.0 Hz, 8H), 7.05 (d, J = 7.5 Hz, 4H), 6.93 - 6.88 (m, 8H), 5.86 (s, 1H), 5.74 (s, 2H), 5.72 (s, 2H), 1.90 (s, 12H).

[0161] [실험예 1] 광학적 특성

[0162] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 다환 방향족 화합물 1 내지 3 각각을 테트라하이드로퓨란(THF)에 0.2 mM의 농도로 희석하고, 시마즈 UV-350 스펙트로메터(Shimadzu UV-350 Spectrometer)를 이용하여, UV 흡수스펙트럼을 분석하였다.

[0163] 또한, 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 다환 방향족 화합물 1 내지 3 각각을 톨루엔(Tol)에 10 mM 농도로 희석하고, 제논(Xenon) 램프가 장착되어있는 ISC PC1 스펙트로플로로메터(Spectrofluorometer)를 이용하여, 상온에서 포토루미네센스(RTPL, RT Photoluminescence)스펙트럼을 분석하였다.

[0164] 또한, 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 다환 방향족 화합물 1 내지 3 각각을 테트라하이드로퓨란(THF)에 10 mM 농도로 희석하고, 제논(Xenon) 램프가 장착되어있는 ISC PC1 스펙트로플로로메터(Spectrofluorometer)를 이용하여, 저온(100K)에서 포토루미네센스(LTPL, LT Photoluminescence)스펙트럼을 분석하였다.

[0165] 측정된 UV 흡수 스펙트럼, 상온PL(RTPL) 스펙트럼, 저온PL(LTPL) 스펙트럼을 도 1 내지 3에 도시하였다. 이로부터 본 발명의 실시예 1 내지 3에서 제조된 다환 방향족 화합물은 모두 청색 발광 물질임을 알 수 있다.

[0166] 하기 표 1에 실시예 1 내지 3에서 제조된 다환 방향족 화합물 1 내지 3의 광학적 특성을 나타내었다. 여기서 단일항(S_1) 및 삼중항(T_1)에너지 레벨은 용액상태의 UV 스펙트럼으로 분석하였다.

표 1

[0167]

	다환 방향족 화합물 1 (실시예 1)	다환 방향족 화합물 2 (실시예 2)	다환 방향족 화합물 3 (실시예 3)
Abs_{max} (nm)	454	455	457
PL_{max} (nm)	465	466	468
Stokes shift (nm)	11	11	11
FWHM (nm)	13	12	14
S_1 onset (eV)	2.74	2.74	2.73
T_1 onset (eV)	2.73	2.69	2.66
ΔE_{ST} (eV)	0.01	0.05	0.07

[0168] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 3에서 제조된 다환 방향족 화합물은 ΔE_{st}가 0.1eV 이하로 분석되어 발광효율이 우수한 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 물질임을 알 수 있다.

[0169] 또한, 본 발명의 다환 방향족 화합물은 축합고리로 고정된 분자구조로 여기 전후의 구조 변화가 작기 때문에 최대 흡수(UV) 파장과 최대 발광(PL) 파장의 차이인 스토크 시프트(Stokes shift)값이 매우 감소하여 현저하게 우수한 양자효율을 나타낼 뿐만 아니라, 매우 작은 반치전폭 값을 나타냄으로써, 우수한 색순도의 청색 발광의 구현이 가능하다. 즉, 본 발명에 따른 다환 방향족 화합물은 현저하게 향상된 색순도 및 장수명 특성을 나타내는 열 활성화 지연 형광 재료로 이용될 수 있다.

[0170] [실시예 4] 유기 발광 소자의 제작

[0171] 본 발명에 따른 다환 방향족 화합물을 이용하여 진공증착 공정을 통하여 ITO(70 nm)/MoO_3 (1 nm)/TAPC(40 nm)/TCTA(10 nm)/mCP(10 nm)/DPEPO : 20 wt% 본 발명의 다환 방향족 화합물(25 nm)/DPEPO(5 nm)/Bphen(30 nm)/LiF(0.7 nm)/Al(100 nm)의 구조를 가지는 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0172] OLED용 글래스로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막 cell을 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으

로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다.

[0173] ITO 박막에 MoO_3을 증착시켜 1 nm의 정공주입층을 형성한 후 상기 정공주입층 상에 TAPC(1,1-bis((di-4-tolylamino)phenyl)cyclohexane)(40 nm)/TCTA(tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine)(10 nm)/mCP(N,N′-dicarbazolyl-3,5-benzene)(10 nm)가 차례로 적층된 구조를 가지는 정공수송층을 형성시켰다.

[0174] 상기 정공수송층 상에 발광층을 형성하였다. 발광층의 호스트는 DPEPO (bis-(2-(diphenylphosphino)phenyl)ether oxide)를 이용하고, 도판트는 본 발명의 다환 방향족 화합물을 20 wt% 도핑하여 25 nm 두께로 형성시켰다.

[0175] 상기 발광층 상에 DPEPO를 증착하여 5 nm의 엑시톤 저지층(exciton blocking layer, EBL)을 형성시키고, 상기 엑시톤 저지층 상에 Bphen(Bathophenanthroline)를 증착시켜 30 nm의 전자수송층을 형성시켰다.

[0176] 상기 전자수송층 상에 LiF(0.7 nm)/Al(100 nm)을 증착시켜 음극을 형성시킴으로써 유기 발광 소자를 완성하였다. 각 구조는 차례로 적층된 구조를 가지며 일반적인 진공증착 공정 방식으로 제조되었다.

[0177] 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 평가하였다.

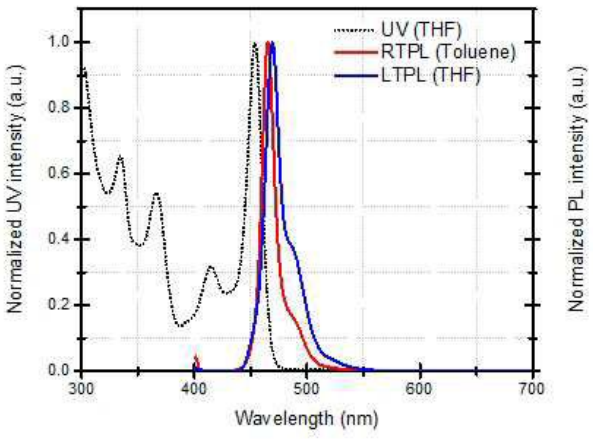
[0178] 그 결과, 본 발명의 다환 방향족 화합물을 채용한 유기 발광 소자는 우수한 EQE 및 색순도를 가져 고순도의 심청색을 나타내었다. 즉, 본 발명의 화합물은 발광 소자에 적용시 열 활성화 지연 형광이 발현되어 우수한 EQE값을 달성하는 고효율, 고색순도의 청색 유기 발광 소자를 제공하는 것을 알 수 있다.

[0179] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 비교예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

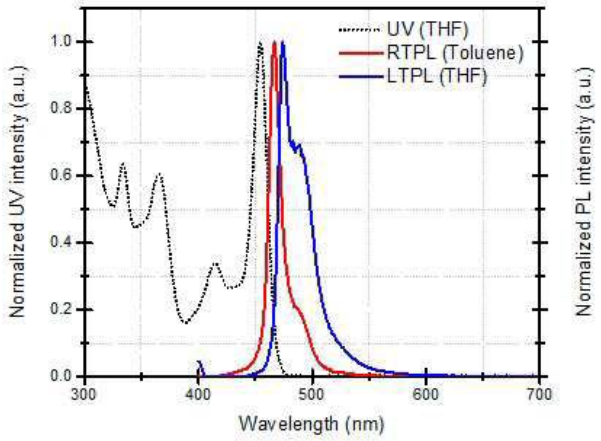
[0180] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

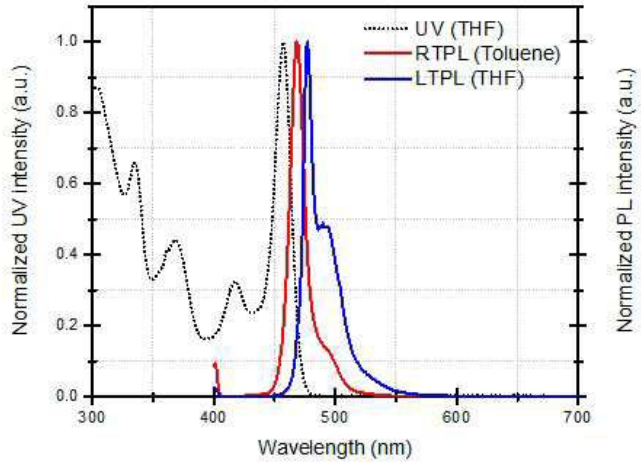
도면1



도면2


UV (THF)
RTPL (Toluene)
LTPL (THF)
Normalized UV intensity (a.u.)
Normalized PL intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
300
400
500
600
700

도면3


UV (THF)
RTPL (Toluene)
LTPL (THF)
Normalized UV intensity (a.u.)
Normalized PL intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
300
400
500
600
700