(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0069352
(43) 공개일자 2022년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C07F 5/02* (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
*H01L 51/00* (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C07F 5/027* (2013.01)
*C09K 11/06* (2022.01)
(21) 출원번호 10-2020-0156384
(22) 출원일자 2020년11월20일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
**경상국립대학교산학협력단**
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
**김윤희**
경상남도 진주시 가좌안골길21번길 5 가좌제일풍경채 101-1103
**권순기**
경상남도 진주시 가좌안골길21번길 5 가좌제일풍경채 101-1103
**하연희**
경상남도 진주시 말티고개로 113 초전대림아파트 103동 803호
(74) 대리인
**특허법인 플러스**

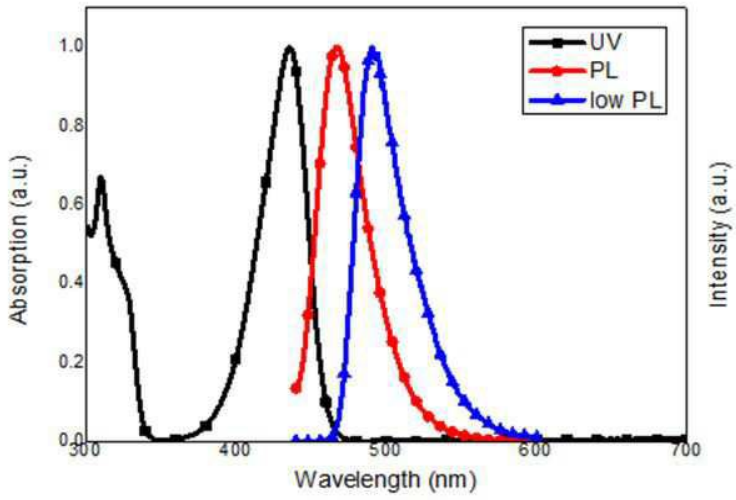
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **스피로 아크리딘 기반의 헤테로고리 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자**

## (57) 요 약

본 발명은 스피로 아크리딘 기반의 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.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
*H01L 51/008* (2013.01)
*H01L 51/5012* (2013.01)
*C09K 2211/188* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2019115900
과제번호 2019M3D1A210396921
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 소재융합혁신기술개발
연구과제명 고효율 장수명 청색 인광 소재 연구 (1차년도)
기 여 율 35/100
과제수행기관명 경상대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2020.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20200299
과제번호 2018R1A2A1A0507873413
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원사업(도약연구)
연구과제명 새로운 설계 개념을 통한 친환경 공정 가능한 고성능 유기 전자 소재 개발(3차년도)
기 여 율 35/100
과제수행기관명 경상대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20200080
과제번호 20200080
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업기술혁신사업
연구과제명 지연형광 감광형 BT 2020향 고색순도 및 고효율의 RGB 발광층 소재 개발(2차년도)
기 여 율 30/100
과제수행기관명 경상대학교
연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.31

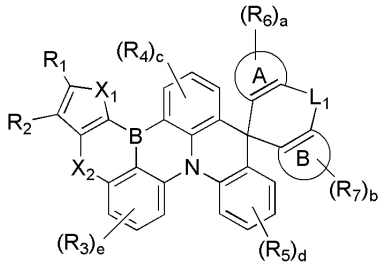
# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

하기 화학식1로 표시되는 헤테로고리 화합물:

[화학식1]




상기 화학식 1에서,

A고리 및 B고리는 각각 독립적으로 C6-C30방향족고리 또는 C2-C30헤테로방향족고리이고;

$L_1$은 단일결합, O, S, $NR^a$ 또는 $-(CR^aR^b)_n-$이고, 여기서 $R^a$ 및 $R^b$는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C30알킬이며, n은 1 내지 2의 정수이고;

$X_1$은 O, S, Se 또는 $-(CR^c=CR^d)-$이고, 여기서 $R^c$ 및 $R^d$는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C30알킬이고;

$X_2$는 O, S, Se 또는 $NR^e$이고, 여기서 $R^e$는 수소, C1-C30알킬, C3-C30시클로알킬, C2-C30헤테로시클로알킬, C6-C30아릴 또는 C2-C30헤테로아릴이고;

$R_1$ 및 $R_2$는 각각 독립적으로 수소, 중수소, C1-C30알킬 또는 할로C1-C30알킬이거나, 상기 $R_1$와 $R_2$는 C3-C30알킬렌 또는 C3-C30알케닐렌으로 연결되어 융합고리 또는 다중 융합고리를 형성할 수 있고;

$R_3$ 내지 $R_7$은 각각 독립적으로 C1-C30알킬, 할로C1-C30알킬 또는 $NR^fR^g$이고, 여기서 $R^f$ 및 $R^g$는 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C3-C30시클로알킬, C2-C30헤테로시클로알킬, C6-C30아릴 또는 C2-C30헤테로아릴이거나, 상기 $R^f$와 $R^g$는 서로 결합하여 융합고리 또는 다중 융합고리를 형성할 수 있고;

상기 $R_1$ 내지 $R_7$의 알킬 및 할로알킬, 상기 $R^e$ 내지 $R^g$의 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴, 상기 융합고리 및 다중 융합고리는 할로겐, 시아노, 하이드록시, C1-C30알킬, 할로C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C3-C30시클로알킬, C2-C30헤테로시클로알킬, C6-C30아릴 또는 C2-C30헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고;

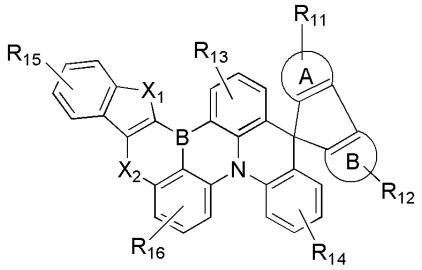
a 내지 e는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이다.

### 청구항 2

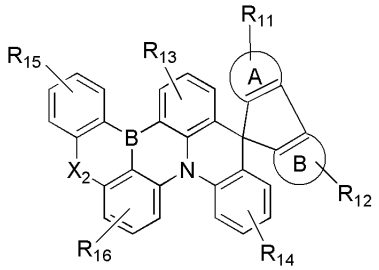
제 1항에 있어서,

상기 헤테로고리 화합물은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 것인, 헤테로고리 화합물:

[화학식 2]




[화학식 3]




상기 화학식 2 및 3에서,

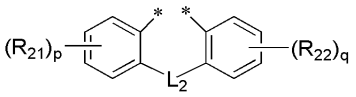
A고리 및 B고리는 각각 독립적으로 C6-C20방향족고리이고;

$X_1$은 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

$X_2$는 각각 독립적으로 O, S 또는 $NR^e$이며, 여기서 $R^e$는 수소, C1-C20알킬, C6-C20아릴 또는 C1-C20알킬C6-C20아릴이고;

$R_{11}$ 내지 $R_{14}$는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

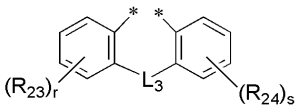
$R_{15}$는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

$R_{16}$은 각각 독립적으로 수소, C1-C20알킬 또는 $-NR^fR^g$이고, 여기서 $R^f$ 및 $R^g$는 각각 독립적으로 수소, C1-C20알킬, C6-C20아릴 또는 C1-C20알킬C6-C20아릴이거나, 상기 $R^f$와 $R^g$는  로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

상기 구조에서,

$R_{21}$ 및 $R_{22}$는 각각 독립적으로 C1-C20알킬이고;

p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고;

$L_2$는 단일결합, O, S 또는 $-(CR^hR^i)-$이고, 여기서 $R^h$ 및 $R^i$는 각각 독립적으로 수소, C1-C20알킬 또는 C6-C20아릴이거나, 상기 $R^h$ 와 $R^i$는  로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;

상기 구조에서,

$R_{23}$ 및 $R_{24}$는 각각 독립적으로 C1-C20알킬이고;

r 및 s는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고;

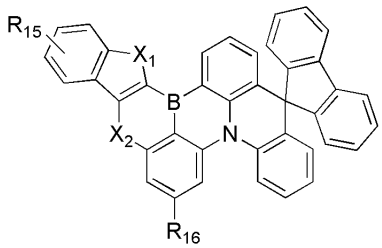
$L_3$는 단일결합, O 또는 $-(CR^jR^k)-$이고, 여기서 $R^j$ 및 $R^k$는 각각 독립적으로 수소, C1-C20알킬 또는 C6-C20아릴이다.

**청구항 3**

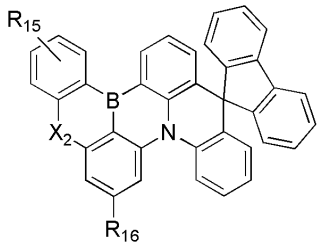
제 1항에 있어서,

상기 헤테로고리 화합물은 하기 화학식 4 또는 5로 표시되는 것인, 헤테로고리 화합물:

[화학식 4]



[화학식 5]



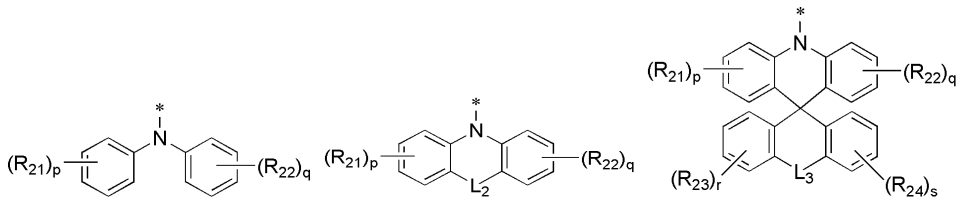
상기 화학식 4 및 5에서,

$X_1$은 각각 독립적으로 O 또는 S이고;

$X_2$는 각각 독립적으로 O, S 또는 $NR^e$이며, 여기서 $R^e$는 수소, C1-C10알킬, C6-C12아릴 또는 C1-C10알킬C6-C12아릴이고;

$R_{15}$는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이고;

$R_{16}$은 각각 독립적으로 수소, C1-C10알킬, C6-C12아릴 또는 하기 구조에서 선택될 수 있으며;



상기 구조에서,

$R_{21}$ 내지 $R_{24}$는 각각 독립적으로 C1-C10알킬이고;

p 내지 s는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고;

$L_2$ 및 $L_3$는 각각 독립적으로 단일결합, O 또는 $-(CR^lR^m)-$이고, 여기서 $R^l$ 및 $R^m$은 각각 독립적으로 수소, C1-C10알킬 또는 C6-C12아릴이다.

**청구항 4**

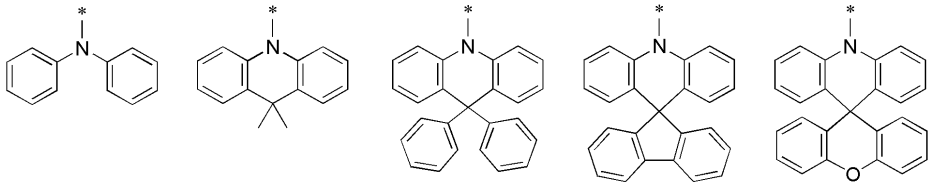
제 3항에 있어서,

상기 구조의 $L_2$ 및 $L_3$는 각각 독립적으로 단일결합, O 또는 $-(CR^{l}R^{m})-$이고, 여기서 $R^{l}$ 및 $R^{m}$은 각각 독립적으로 C1-C7알킬 또는 C6-C12아릴인 것인, 헤테로고리 화합물.

**청구항 5**

제 3항에 있어서,

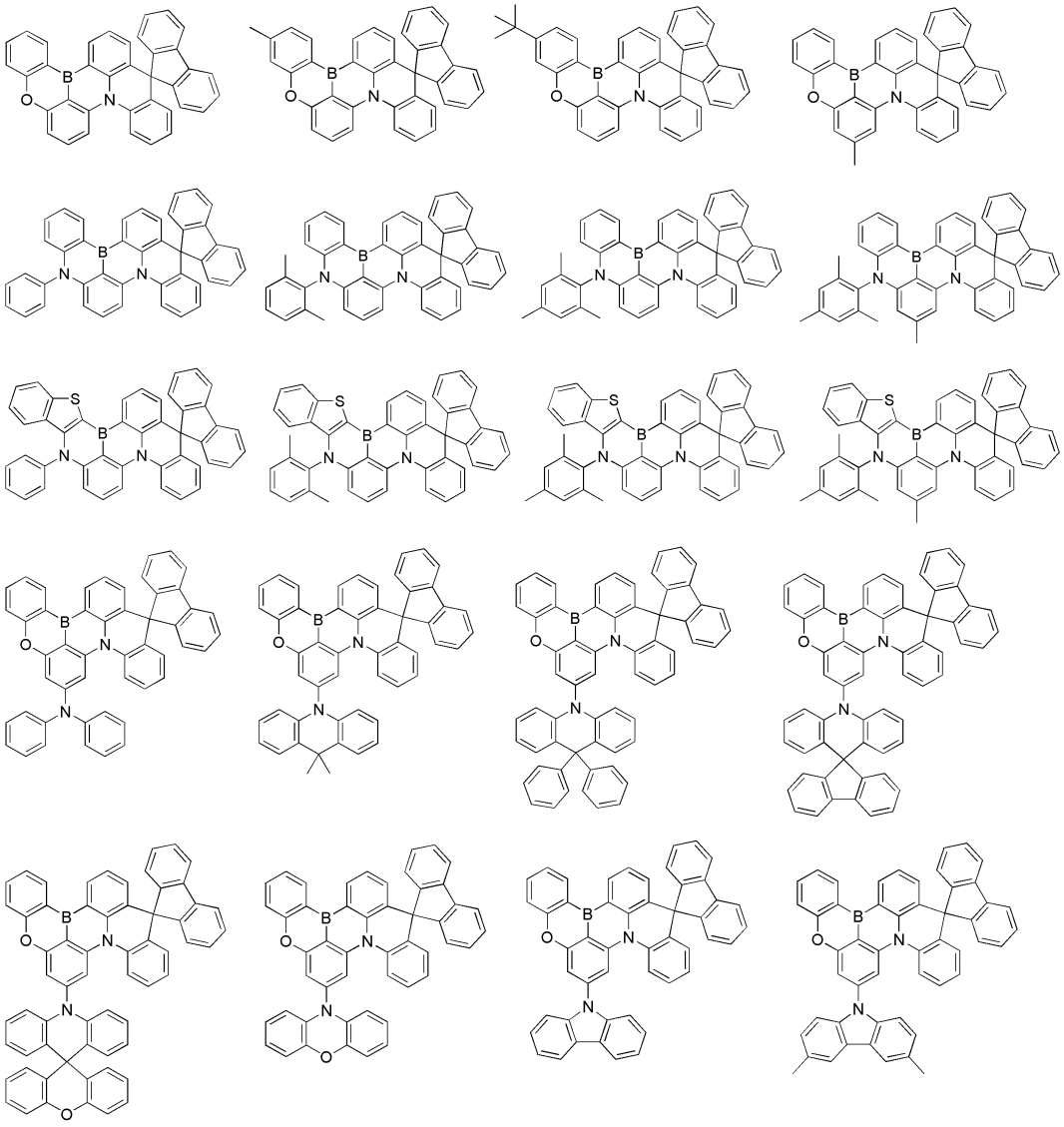
화학식 4 및 5의 $R_{16}$은 각각 독립적으로 수소, C1-C10알킬 또는 하기 구조에서 선택되는 것인, 헤테로고리 화합물:

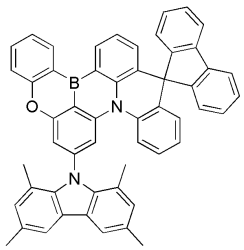
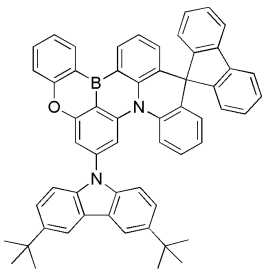
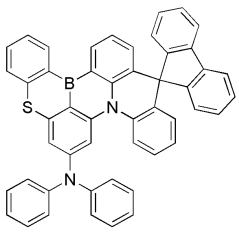
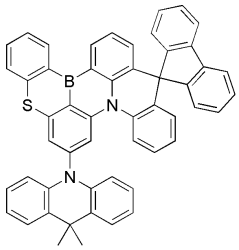
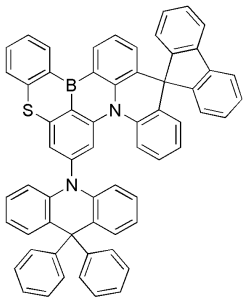
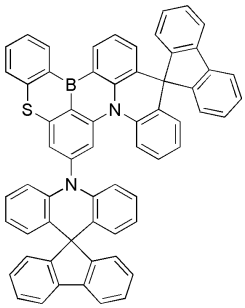
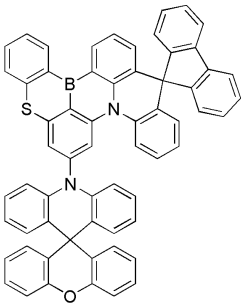
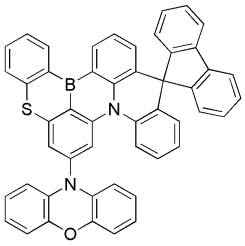
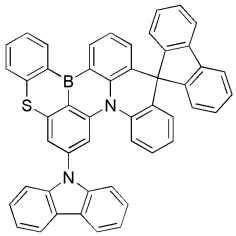
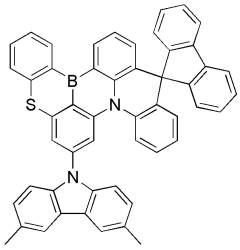
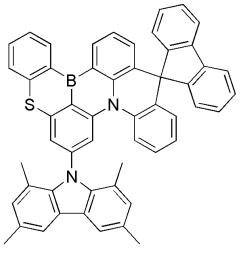
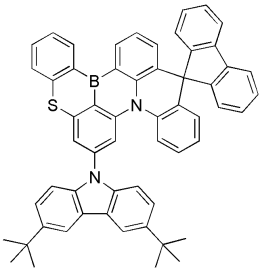
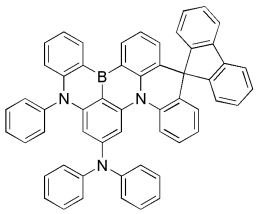
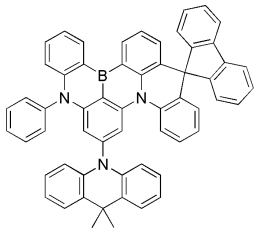
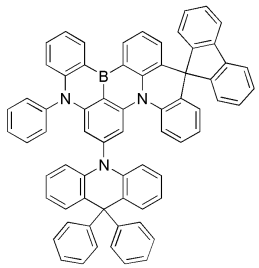
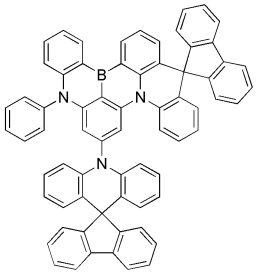
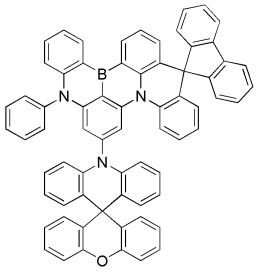
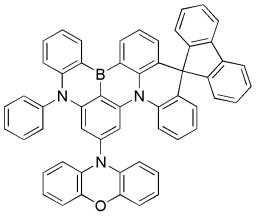


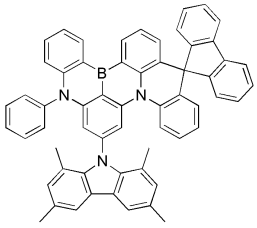
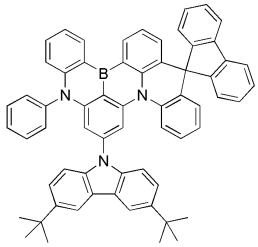
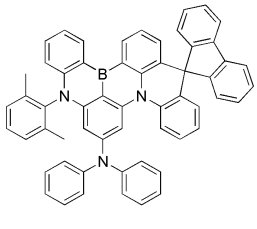
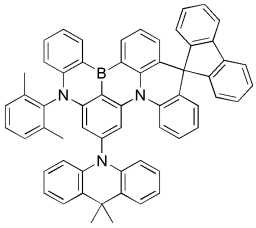
**청구항 6**

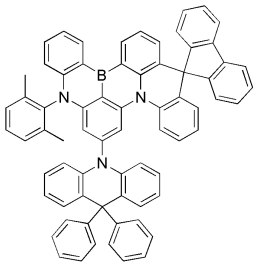
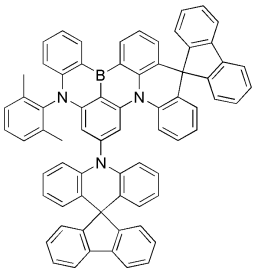
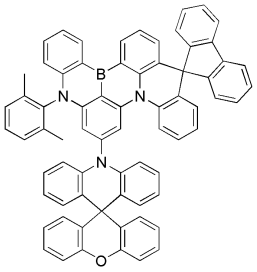
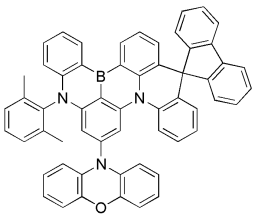
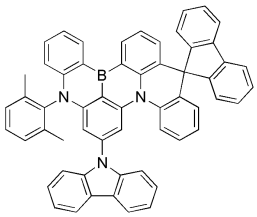
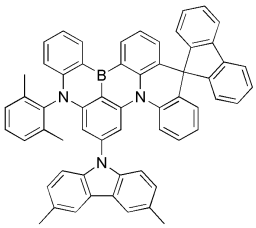
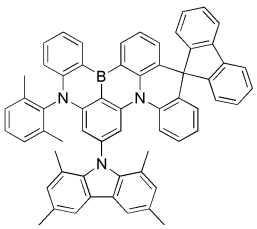
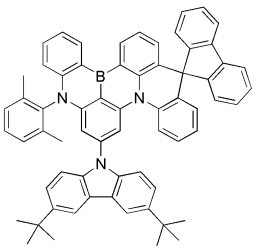
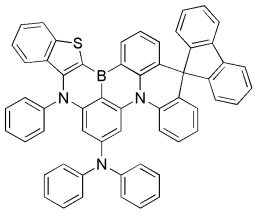
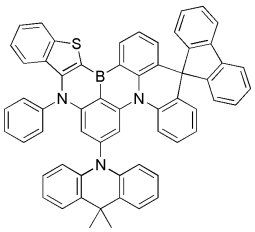
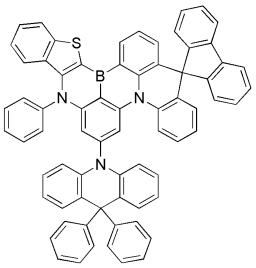
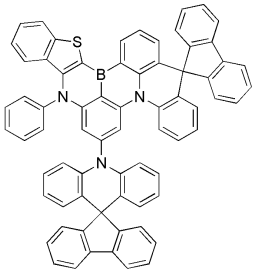
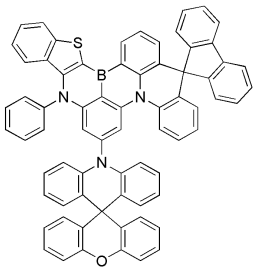
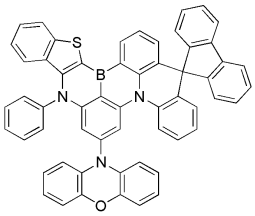
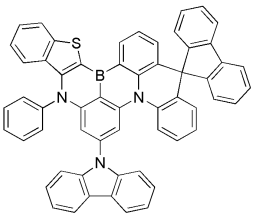
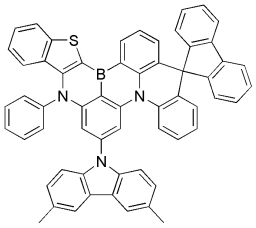
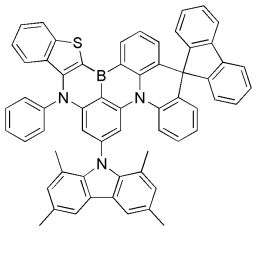
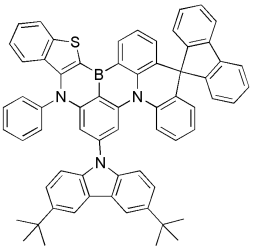
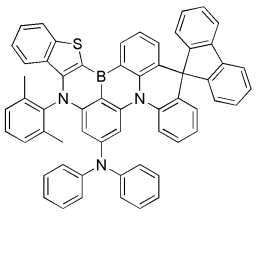
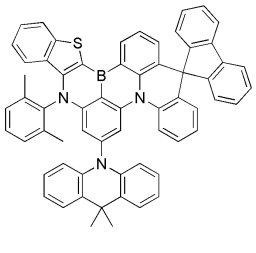
제 1항에 있어서,

상기 헤테로고리 화합물은 하기에서 선택되는 것인, 헤테로고리 화합물:

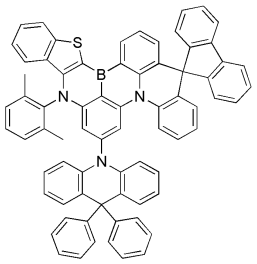
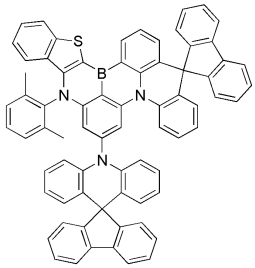
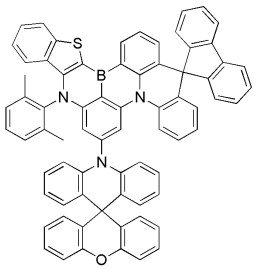
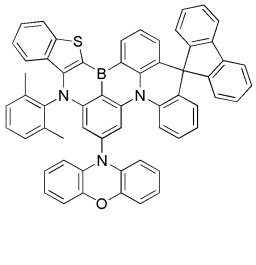


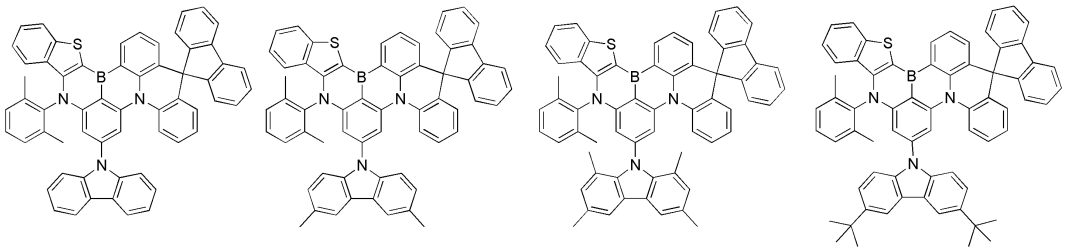























**청구항 7**

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 유기물층 중 1층 이상은 제 1항 내지 제 6항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 헤테로고리 화합물을 포함하는 것인, 유기 발광 소자.

**청구항 8**

제 7항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 상기 헤테로고리 화합물을 포함하는 것인, 유기 발광 소자.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 스피로 아크리딘 기반의 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.

### *배 경 기 술*

[0002] 최근 정보 통신 산업의 발달이 가속화됨에 따라, 가장 중요한 분야 중 하나인 유기 발광 소자 분야에 있어서 고도의 성능이 요구되고 있다.

[0003] 유기 발광 소자(유기 EL 소자)는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기막에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 능동 발광형 표시 소자이다. 플라스틱 같은 휠 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 EL 디스플레이에 비해 낮은 전압에서(10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점을 가진다.

[0004] 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 포함 할 수 있다. 고도의 성능에 대한 요구에 부합하기 위하여 상기와 같은 유기 발광 소자의 다양한 구성에 대한 연구가 진행되고 있으며, 그 핵심은 발광층에 포함되는 발광물질이다.

[0005] 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.

[0006] 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 일중항 여기자를 삼중항으로 바꾸어 빛으로 전환하는 인광물질과 달리, 삼중항 여기자를 일중항으로 바꾸어 빛으로 전환하는 물질로, 이론적으로 일중항과 삼중항 여기자를 모두 빛으로 바꿀 수 있기 때문에 100% 내부양자효율이 가능하다. 이에, 청색 및 적색 인광소재가 가지고 있는 수명 및 효율의 한계를 극복할 수 있는 물질로 주목 받으면서, 이에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[0007] 일반적으로 TADF 물질은, 도너로 불리는 전자제공성 치환기와 억셉터로 불리는 전자수용성 치환기를 사용하여 분자 내의 HOMO와 LUMO를 국재화시켜, $S_1$과 $T_1$ 사이의 에너지 차이인 $\triangle E_{st}$값을 낮추어 효율적인 역항간 교차(RISC)가 일어나도록 한다. 하지만, 도너-억셉터 구조를 사용하면, 여기 상태에서의 구조 완화가 커지게 되면서, 색 순도가 낮은, 넓은 폭의 발광 스펙트럼 및 큰 스토크 시프트(stokes shift) 특성을 나타내게 된다.

[0008] 이에, 우수한 색순도, 열안정성 및 수명 특성을 나타내는 TADF 물질에 대한 개발이 절실히 요구되고 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 등록특허 KR 10-2165718

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 스피로아크리딘 기반의 신규한 헤테로고리 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

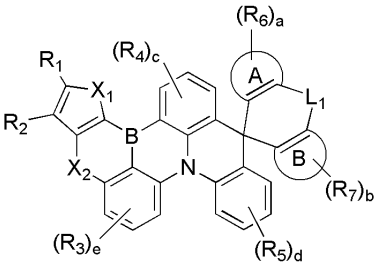
[0011] 본 발명은 높은 발광 효율을 가지고 향상된 수명 특성을 보여주는 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 본 발명은 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

[0013] 상술된 목적을 위해, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 제공한다.

[0014] [화학식 1]

[0015] 


[0016] [상기 화학식 1에서,

[0017] A고리 및 B고리는 각각 독립적으로 C6-C30방향족고리 또는 C2-C30헤테로방향족고리이고;

[0018] $L_1$은 단일결합, O, S, $NR^a$ 또는 $-(CR^aR^b)_n-$이고, 여기서 $R^a$ 및 $R^b$는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C30알킬이며, n은 1 내지 2의 정수이고;

[0019] $X_1$은 O, S, Se 또는 $-(CR^c=CR^d)-$이고, 여기서 $R^c$ 및 $R^d$는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C30알킬이고;

[0020] $X_2$는 O, S, Se 또는 $NR^e$이고, 여기서 $R^e$는 수소, C1-C30알킬, C3-C30시클로알킬, C2-C30헤테로시클로알킬, C6-C30아릴 또는 C2-C30헤테로아릴이고;

[0021] $R_1$ 및 $R_2$는 각각 독립적으로 수소, 중수소, C1-C30알킬 또는 할로C1-C30알킬이거나, 상기 $R_1$와 $R_2$는 C3-C30알킬렌 또는 C3-C30알케닐렌으로 연결되어 융합고리 또는 다중 융합고리를 형성할 수 있고;

[0022] $R_3$ 내지 $R_7$은 각각 독립적으로 C1-C30알킬, 할로C1-C30알킬 또는 $NR^fR^g$이고, 여기서 $R^f$ 및 $R^g$는 각각 독립적으로

수소, C1-C30알킬, C3-C30시클로알킬, C2-C30헤테로시클로알킬, C6-C30아릴 또는 C2-C30헤테로아릴이거나, 상기 $R^f$와 $R^g$는 서로 결합하여 융합고리 또는 다중 융합고리를 형성할 수 있고;

[0023] 상기 $R_1$ 내지 $R_7$의 알킬 및 할로알킬, 상기 $R^e$ 내지 $R^g$의 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴, 상기 융합고리 및 다중 융합고리는 할로겐, 시아노, 하이드록시, C1-C30알킬, 할로C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C3-C30시클로알킬, C2-C30헤테로시클로알킬, C6-C30아릴 또는 C2-C30헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고;

[0024] a 내지 e는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이다.]

[0025] 또한, 본 발명은 제 1전극; 제 2전극; 및 상기 제 1전극과 제 2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상이 상기 화학식 1의 헤테로고리 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

## *발명의 효과*

[0026] 본 발명의 스피로아크리딘 기반의 헤테로고리 화합물은 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)을 나타내는 유기 발광 물질이다. 구체적으로는, 본 발명의 헤테로고리 화합물은 스피로 아크리딘 기반의 보론계 축합고리 구조로, 이를 포함하는 유기 발광 소자는 놀랍도록 향상된 색순도, 양자효율, 열안정성 및 수명 특성을 나타낸다.

[0027] 보론계 축합고리의 B원자와 N원자 간의 다중공명효과(multiple resonance)로 인해, 효율적인 HOMO와 LUMO의 분리가 가능하여, 일중항에너지 준위와 삼중항 에너지 준위 차이가 작아, TADF특성을 나타낼 수 있다. 또한, 축합고리로 고정된 분자구조를 가짐으로써, 여기 전후의 구조변화가 작아, 최대 흡수 파장(UV λmax)과 최대 PL(photoluminescence) 발광 파장(PL λmax)의 차이인 스토크 시프트(stokes shift)가 크게 감소하며, 고색순도의 청색 발광 구현이 가능하다.

[0028] 또한, 본 발명의 헤테로고리 화합물은 열안정성이 높아, 이를 포함하는 유기 발광 소자의 색순도를 저하시키지 않으면서도 고양자효율 및 장수명특성을 제공할 수 있다.

[0029] 따라서, 본 발명에 따른 헤테로고리 화합물을 발광 재료(인광 호스트), 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*

[0030] 도 1은 실시예 1의 화합물 1의 UV 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼이다.

도 2는 실시예 1의 화합물 1의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선이다.

도 3은 실시예 1의 화합물 1의 열중량분석(TGA) 곡선이다.

도 4는 실시예 1의 화합물 1의 시차열량분석(DSC) 곡선이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] 본 명세서의 용어 "알킬"은 탄소 및 수소 원자만으로 구성된 1가의 직쇄 또는 분쇄 포화 탄화수소 기를 의미한다. 이러한 알킬의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.

[0034] 본 명세서의 용어 "알콕시"는 *-O-알킬을 의미하는 것으로, 여기서 '알킬'은 상기 정의한 바와 같다. 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, t-부톡시 등을 포함되지만 이에 한정되지는

않는다.

[0035] 본 명세어의 용어 "알킬렌"은 직쇄 또는 분쇄형태의 지방족 탄화수소로부터 유도된 2가의 유기 라디칼을 의미한다.

[0036] 본 명세어의 용어 "알케닐렌"은 이중결합을 하나이상 포함하는 직쇄 또는 분쇄형태의 탄화수소 알케닐로부터 수소원자가 하나 제거된 탄화수소를 의미한다.

[0037] 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, 퍼히드로인데닐, 데칼린, 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.

[0038] 본 명세서의 용어, "헤테로시클로알킬"은 지환족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S. P(=O), 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.

[0039] 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, 인데닐, 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 본 명세서의 용어, "헤테로아릴"은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 기능기를 의미하며, B, N, O, S, Se, -P(=O)-, -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.

[0041] 본 명세서의 용어, "할로겐"은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I) 원자를 의미한다.

[0042] 본 명세서의 용어 "할로알킬"은 각각 하나 이상의 수소 원자가 할로겐 원자로 치환된 알킬 라디칼을 의미하는 것으로, 여기서 '알킬' 및 '할로겐'은 위에서 정의된 것과 같다. 예를 들어, 할로알킬은 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 플루오로에틸, 디플루오로에틸, 퍼플루오로에틸, 브로모메틸, 브로모에틸, 브로모프로필 등을 들 수 있다.

[0043] 본 명세서에서 화학식 1에 기재된 치환체 정의에 따른 탄소수는 더 치환될 수 있는 치환체의 탄소수를 포함하지 않는다.

[0044] 본 발명에 따른 헤테로고리 화합물은, 스피로아크리딘 기반의 보론계 축합고리 구조로, 신규한 화합물이다. 또한, 상기 헤테로고리 화합물은 유기 발광 소자 용도를 가지며, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 등의 유기물층에 포함되어 유효한 효과를 발휘하는 유기 재료이다.

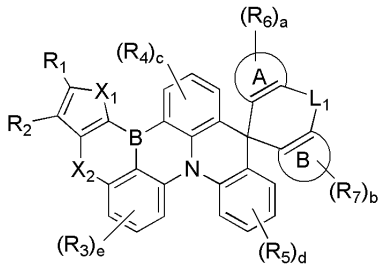
[0045] 구체적으로, 상기 헤테로고리 화합물은 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)을 나타내는 유기 발광 물질로, 놀랍도록 향상된 양자효율 및 작은 스토크 시프트(stokes shift)값을 나타내며, 고색순도의 청색 발광 구현이 가능하다. 게다가, 유기 발광 소자에 구동 안정성을 제공하는 중요한 요인

일 수 있는 우수한 열적 안정성을 갖는다. 이에, 본 발명에 따른 헤테로고리 화합물은 유기 발광 소자의 유기 재료로서 다양한 양태로서 적용될 수 있다는 이점을 갖는다.

[0046] 이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0047] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 제공한다.

[0048] [화학식 1]

[0049] 


[0050] [상기 화학식 1에서,

[0051] A고리 및 B고리는 각각 독립적으로 C6-C30방향족고리 또는 C2-C30헤테로방향족고리이고;

[0052] $L_1$은 단일결합, O, S, $NR^a$ 또는 $-(CR^aR^b)_n-$이고, 여기서 $R^a$ 및 $R^b$는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C30알킬이며, n은 1 내지 2의 정수이고;

[0053] $X_1$은 O, S, Se 또는 $-(CR^c=CR^d)-$이고, 여기서 $R^c$ 및 $R^d$는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C30알킬이고;

[0054] $X_2$는 O, S, Se 또는 $NR^e$이고, 여기서 $R^e$는 수소, C1-C30알킬, C3-C30시클로알킬, C2-C30헤테로시클로알킬, C6-C30아릴 또는 C2-C30헤테로아릴이고;

[0055] $R_1$ 및 $R_2$는 각각 독립적으로 수소, 중수소, C1-C30알킬 또는 할로C1-C30알킬이거나, 상기 $R_1$와 $R_2$는 C3-C30알킬렌 또는 C3-C30알케닐렌으로 연결되어 융합고리 또는 다중 융합고리를 형성할 수 있고;

[0056] $R_3$ 내지 $R_7$은 각각 독립적으로 C1-C30알킬, 할로C1-C30알킬 또는 $NR^fR^g$이고, 여기서 $R^f$ 및 $R^g$는 각각 독립적으로 수소, C1-C30알킬, C3-C30시클로알킬, C2-C30헤테로시클로알킬, C6-C30아릴 또는 C2-C30헤테로아릴이거나, 상기 $R^f$와 $R^g$는 서로 결합하여 융합고리 또는 다중 융합고리를 형성할 수 있고;

[0057] 상기 $R_1$ 내지 $R_7$의 알킬 및 할로알킬, 상기 $R^e$ 내지 $R^g$의 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴, 상기 융합고리 및 다중 융합고리는 할로겐, 시아노, 하이드록시, C1-C30알킬, 할로C1-C30알킬, C1-C30알콕시, C3-C30시클로알킬, C2-C30헤테로시클로알킬, C6-C30아릴 또는 C2-C30헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고;

[0058] a 내지 e는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이다.]

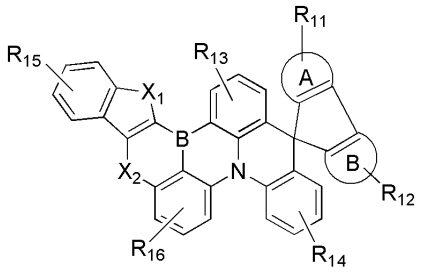
[0059] 상술한 바와 같은 구조적 특징으로, 상기 헤테로고리 화합물은 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)을 나타내는 유기 발광 물질로, 높은 발광효율 및 고색순도를 구현할 수 있어, 이는 유기 발광 소자의 발광층 재료로 사용될 수 있으며, 열안정성이 우수하여 이를 포함하는 유기 발광 소자의 색순도를 저하시키지 않으면서도 고양자효율 및 장수명특성을 제공할 수 있다.

[0060] 또한, 축합고리로 고정된 분자구조를 가짐으로써, 여기 전후의 구조변화가 작아, 최대 흡수 파장(UV $\lambda_{max}$)과 최대 PL(photoluminescence) 발광 파장(PL $\lambda_{max}$)의 차이인 스토크 시프트(stokes shift)가 크게 감소하며, 고색순도의 청색 발광 구현이 가능하다.

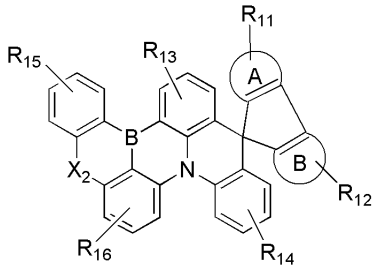
[0061] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1의 $L_1$은 단일결합, O 또는 S이고, 보다 바람직하게는, 상기 $L_1$은 단일결합 또는 O이다.

[0062] 본 발명의 일실시예에 따른 상기 헤테로고리 화합물은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 것일 수 있다.

[0063] [화학식 2]

[0064] 


[0065] [화학식 3]

[0066] 


[0067] [상기 화학식 2 및 3에서,

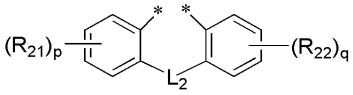
[0068] A 고리 및 B 고리는 각각 독립적으로 C6-C20방향족고리이고;

[0069] $X_1$은 각각 독립적으로 O, S 또는 Se이고;

[0070] $X_2$는 각각 독립적으로 O, S 또는 $NR^e$이며, 여기서 $R^e$는 수소, C1-C20알킬, C6-C20아릴 또는 C1-C20알킬C6-C20아릴이고;

[0071] $R_{11}$ 내지 $R_{14}$는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

[0072] $R_{15}$는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C20알킬이고;

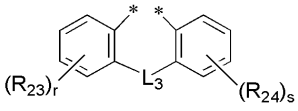
[0073] $R_{16}$은 각각 독립적으로 수소, C1-C20알킬 또는 $-NR^fR^g$이고, 여기서 $R^f$ 및 $R^g$는 각각 독립적으로 수소, C1-C20알킬, C6-C20아릴 또는 C1-C20알킬C6-C20아릴이거나, 상기 $R^f$와 $R^g$는  로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;



[0074] 상기 구조에서,

[0075] $R_{21}$ 및 $R_{22}$는 각각 독립적으로 C1-C20알킬이고;

[0076] p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고;

[0077] $L_2$는 단일결합, O, S 또는 $-(CR^hR^i)-$이고, 여기서 $R^h$ 및 $R^i$는 각각 독립적으로 수소, C1-C20알킬 또는 C6-C20아릴이거나, 상기 $R^h$ 와 $R^i$는  로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며;



[0078] 상기 구조에서,

[0079] $R_{23}$ 및 $R_{24}$는 각각 독립적으로 C1-C20알킬이고;

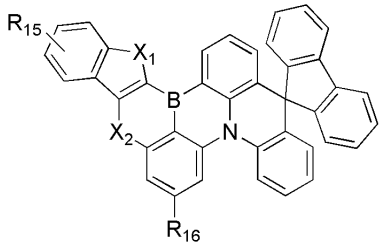
[0080] r 및 s는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고;

[0081] $L_3$는 단일결합, O 또는 $-(CR^jR^k)-$이고, 여기서 $R^j$ 및 $R^k$는 각각 독립적으로 수소, C1-C20알킬 또는 C6-C20아릴이다.]

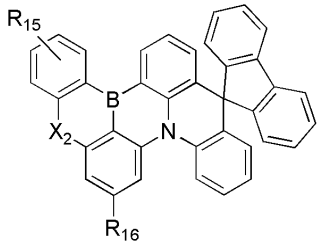
[0082] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 2 및 3의 A고리 및 B고리는 각각 독립적으로 C6-C10방향족고리일 수 있고, $R_{11}$ 내지 $R_{14}$는 수소 또는 C1-C10알킬일 수 있으며, 보다 바람직하게는 상기 $R_{11}$ 내지 $R_{14}$는 수소일 수 있다.

[0083] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 헤테로고리 화합물은 하기 화학식 4 또는 5로 표시되는 것일 수 있다.

[0084] [화학식 4]

[0085] 


[0086] [화학식 5]

[0087] 

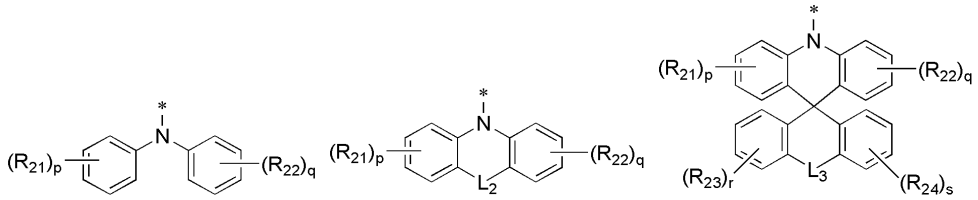

[0088] [상기 화학식 4 및 5에서,

[0089] $X_1$은 각각 독립적으로 O 또는 S이고;

[0090] $X_2$는 각각 독립적으로 O, S 또는 $NR^e$이며, 여기서 $R^e$는 수소, C1-C10알킬, C6-C12아릴 또는 C1-C10알킬C6-C12아릴이고;

[0091] $R_{15}$는 각각 독립적으로 수소 또는 C1-C10알킬이고;

[0092] $R_{16}$은 각각 독립적으로 수소, C1-C10알킬, C6-C12아릴 또는 하기 구조에서 선택될 수 있으며;

[0093] 


[0094] 상기 구조에서,

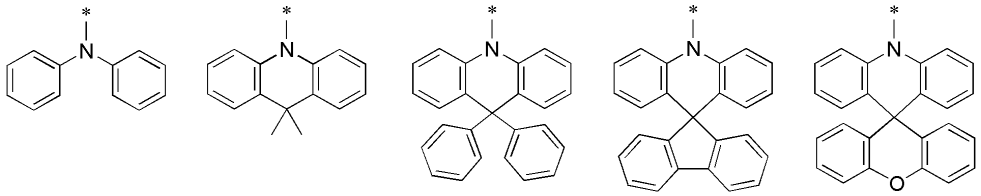
[0095] $R_{21}$ 내지 $R_{24}$는 각각 독립적으로 C1-C10알킬이고;

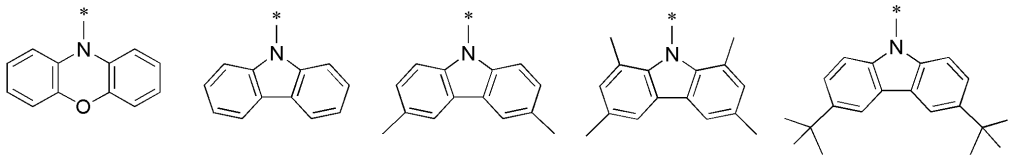
[0096] p 내지 s는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고;

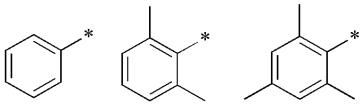
[0097] $L_2$ 및 $L_3$는 각각 독립적으로 단일결합, O 또는 $-(CR^lR^m)-$이고, 여기서 $R^l$ 및 $R^m$은 각각 독립적으로 수소, C1-C10알킬 또는 C6-C12아릴이다.]

[0098] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 구조의 $L_2$ 및 $L_3$는 각각 독립적으로 단일결합, O 또는 $-(CR^lR^m)-$이고, 여기서 $R^l$ 및 $R^m$은 각각 독립적으로 수소, C1-C7알킬 또는 C6-C12아릴일 수 있으며, 바람직하게는, 상기 구조의 $L_3$는 단일결합 또는 O이고, r 및 s는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이고, 보다 바람직하게는 0 또는 1일 수 있다.

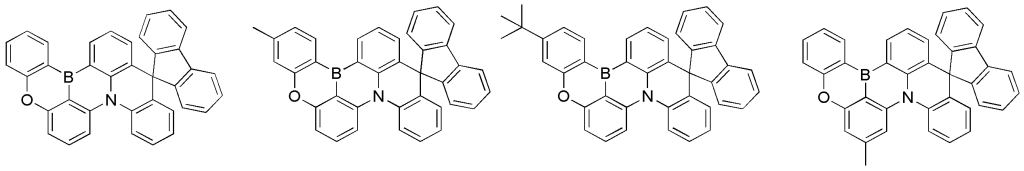
[0099] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 4 및 5의 $R_{16}$은 각각 독립적으로 수소, C1-C10알킬 또는 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있다.

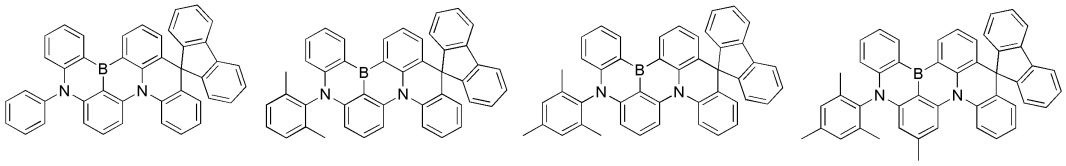
[0100] 

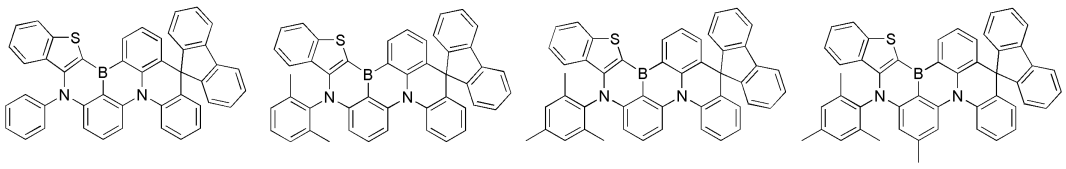
[0101] 

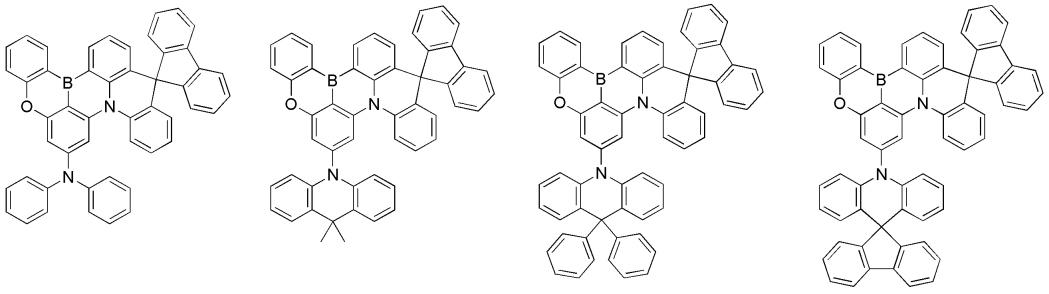
[0102] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 4 및 5의 $X_2$는 각각 독립적으로 O, S 또는 $NR^e$이고, 여기서 $R^e$는 C6-C12아릴 또는 C1-C10알킬C6-C12아릴이며, 보다 바람직하게는, 상기 $R^e$는  에서 선택되는 것일 수 있다.

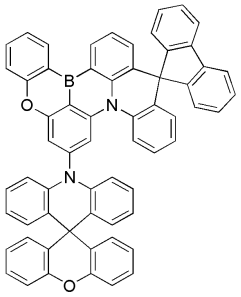
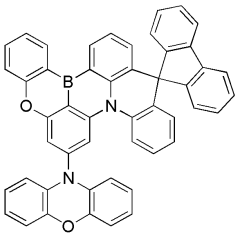
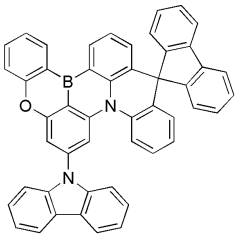
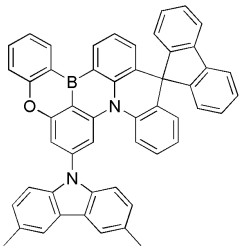
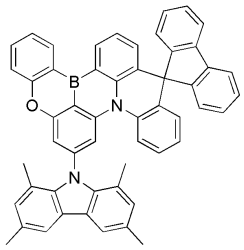
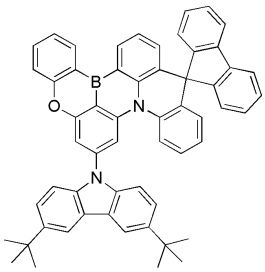
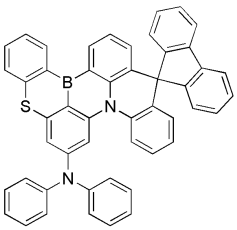
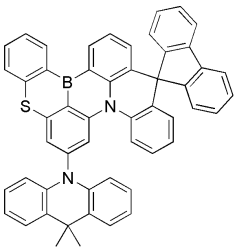
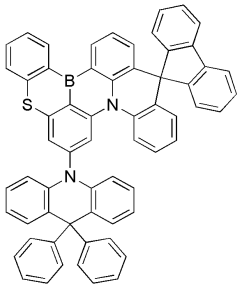
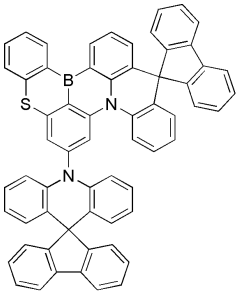
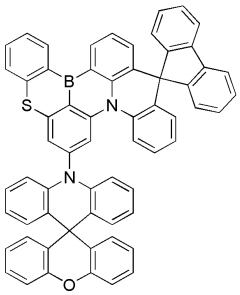
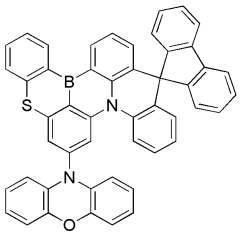
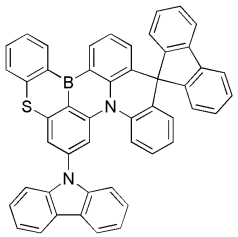
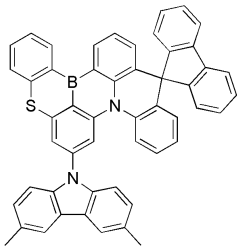
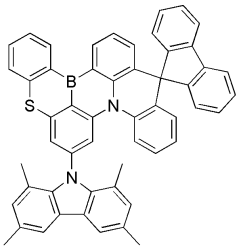
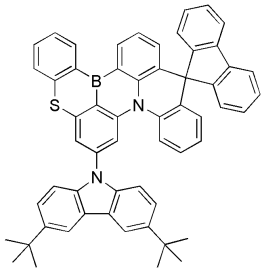
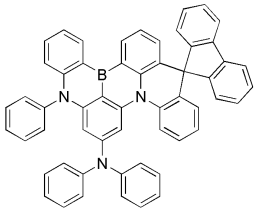
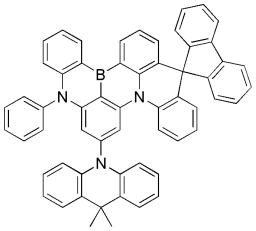
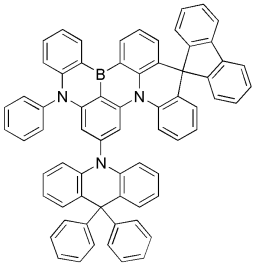
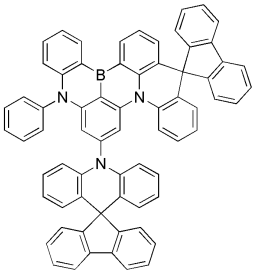
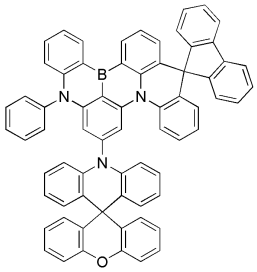
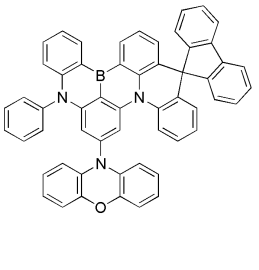
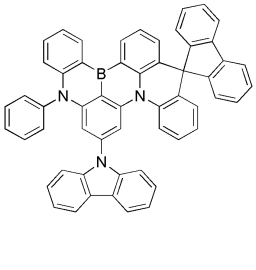
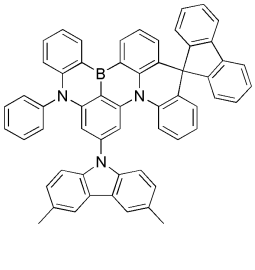
[0103] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 헤테로고리 화합물은 하기에서 선택되는 것일 수 있다.

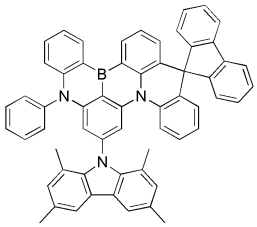
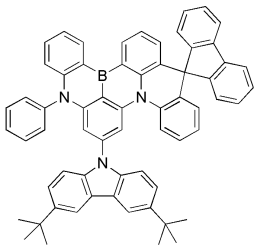
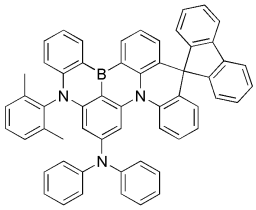
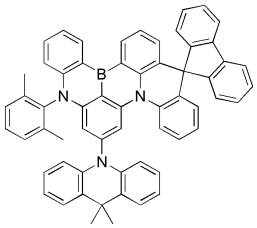
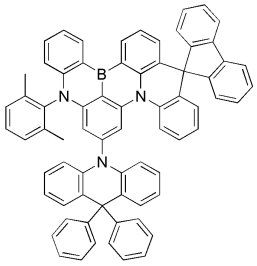
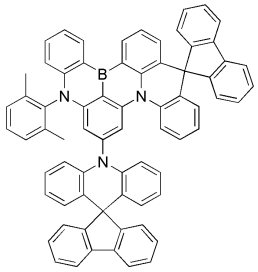
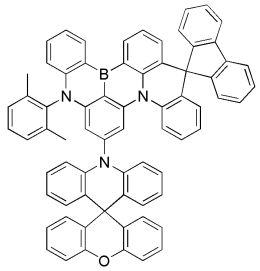
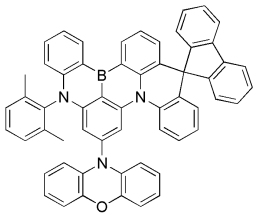
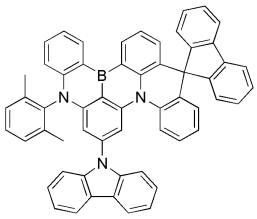
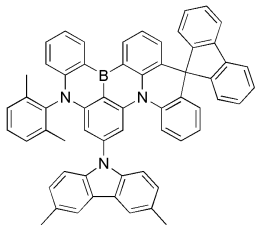
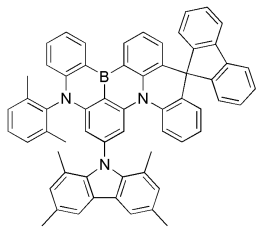
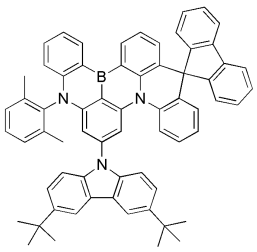
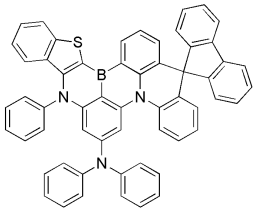
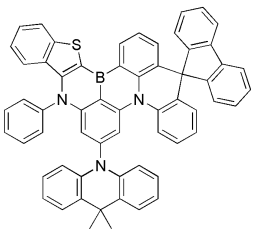
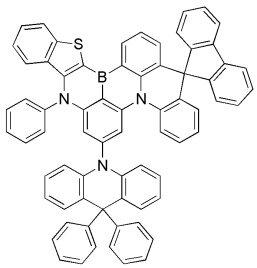
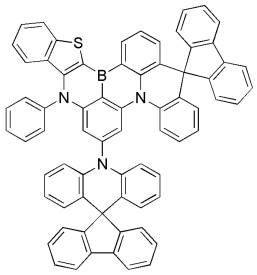
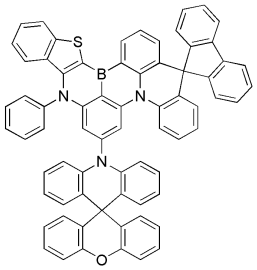
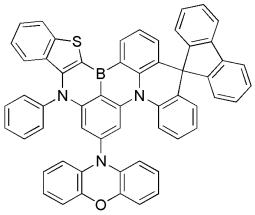
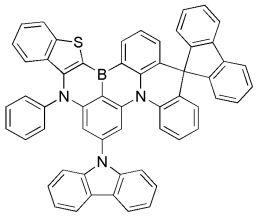
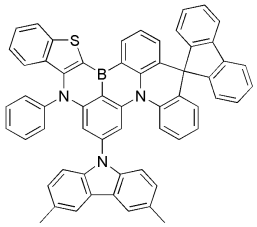
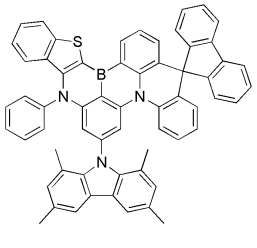
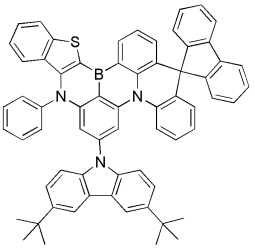
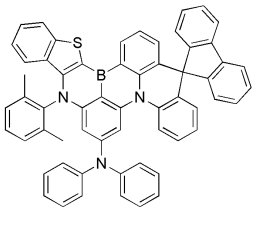
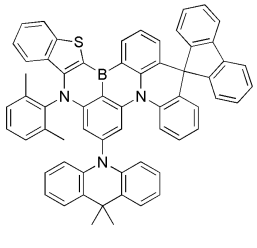
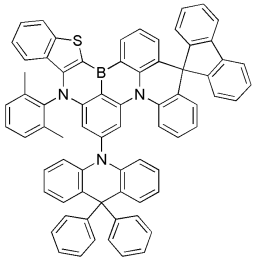
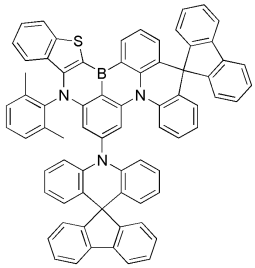
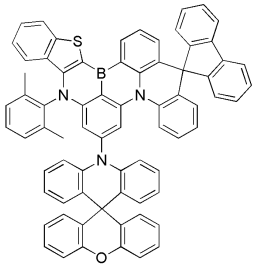
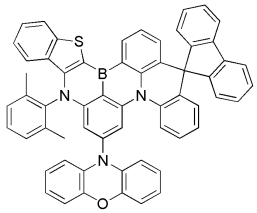
[0104] 

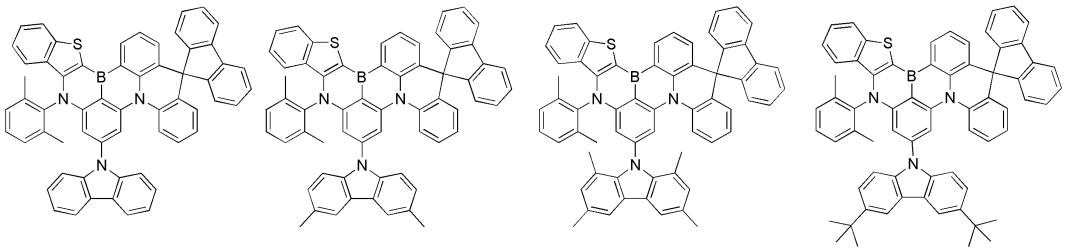
[0105] 

[0106] 





[0107] 전술한 화합물들은 후술하는 제조예를 기초로 제조될 수 있다. 후술하는 제조예들에서는 대표적인 예시들을 기재하지만, 필요에 따라, 치환기를 추가하거나 제외할 수 있으며, 치환기의 위치를 변경할 수 있다.

[0108] 또한, 당 기술분야에 알려져 있는 기술을 기초로, 출발물질, 반응물질, 반응 조건 등을 변경할 수 있다. 필요에 따라 나머지 위치의 치환기의 종류 또는 위치를 변경하는 것은 당업자가 당 기술분야에 알려져 있는 기술을 이용하여 수행할 수 있다.

[0109] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 헤테로고리 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

[0110] 구체적으로, 상기 유기 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 유기물층은 본 발명의 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물을 포함할 수 있다. 보다 바람직하게, 본 발명의 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물은 유기 발광 소자의 발광층에 포함될 수 있다.

[0111] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자는 본 기술분야의 당업자가 인식할 수 있는 범위내에서 가능한 방법으로 제조할 수 있음을 물론이다.

[0112] 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물은 다양한 유기 발광 소자에 응용 가능하며, 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.

[0113] 일반적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자에 대해 이하 상세하게 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0114] 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 유기 발광 소자(OLED)는 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 화학식 1의 헤테로고리 화합물을 상기 유기물층에 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 통상의 제조방법 및 재료를 이용하여 당 기술 분야에 알려져 있는 구조로 제조될 수 있음을 물론이다.

[0115] 본 발명의 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물은 상기 유기물층 중 하나 이상에 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.

[0116] 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.

[0117] 또한, 상기 보조층(버퍼층)은 정공수송층과 발광층 사이 또는 전자수송층과 발광층 사이에 형성될 수 있으며, 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 제조될 수 있음은 물론이며, 상기 유기물층은 보조층(버퍼층), 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다.

[0118] 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 용액공정(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.

[0119] 이때, 유기 발광 소자에 있어 본 발명의 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물을 유기물층 중 바람직하게는 발광

층에 포함할 수 있으며, 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물은 청색 발광 재료로써, 열활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 도펀트 물질로 사용될 수 있다.

[0120] 상기 유기 발광 소자에 있어, 상기 기판은 유리 및 석영판 이외에도 PET(polyethyleneterephthalate), PEN(polyethylenenaphthelate), PP(polyperopylene), PI(polyimide), PC(polycarbornate), PS(polystylene), POM(polyoxyethlene), AS수지(acrylonitrile styrene copolymer), ABS수지(acrylonitrile butadiene styrene copolymer) 및 TAC(Triacetyl cellulose) 등을 포함하는 플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질로도 제조될 수 있다.

[0121] 상기 기판 위에는 양극이 위치된다. 이러한 양극은 그 위에 위치되는 정공주입층으로 정공을 주입한다. 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다.

[0122] 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 $SnO_2$: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, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0123] 상기 양극 위에는 정공주입층이 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.

[0124] 정공주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입받을 수 있는 물질로서, 정공주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 또는 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0125] 상기 정공주입층 위에는 정공수송층이 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, 유리전이 온도(Tg)가 70℃ 이상의 값을 갖는 재료가 바람직하며, 이와 같은 조건을 만족하는 물질들로는 NPD(혹은 NPB라 함), 스피로-아릴아민계 화합물, 페릴렌-아릴아민계 화합물, 아자시클로헵타트리엔 화합물, 비스(디페닐비닐페닐)안트라센, 실리콘게르마늄옥사이드 화합물 또는 실리콘계 아릴아민 화합물 등이 될 수 있다.

[0126] 상기 정공수송층 위에는 발광층이 위치된다. 이러한 유기발광층는 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 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함할 수 있다. 이때, 상술한 발광층은 본 발명의 헤테로고리 화합물을 발광층에 포함함으로써, 보다 우수한 발광 효율 및 고색순도를 구현할 수 있다.

[0127] 상기 발광층 위에는 전자수송층이 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; $Alq_3$를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본 금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0128] 또한, 상기 전자수송층 위에는 전자주입층이 적층될 수 있다. 전자주입층은 Balq, $Alq_3$, $Be(bq)_2$, $Zn(BTZ)_2$, $Zn(phq)_2$, PBD, spiro-PBD, TPBI, Tf-6P 등과 같은 금속착제 화합물; imidazole ring 을 갖는 aromatic화합물; boron화합물; 등을 포함하는 저분자 물질을 이용하여 제작할 수 있으며, 상기 전자주입층은 100Å ~ 300Å의 두께 범위에서 형성되는 것이 바람직하다.

[0129] 마지막으로 상기 전자주입층 위에는 음극이 위치된다. 이러한 음극은 전자를 주입하는 역할을 하는 것으로, 상기 음극으로 사용하는 재료는 당업계에서 음극에 사용된 재료를 이용하는 것이라면 제한되지 않으며, 효율적인 전자주입을 위해서는 일 함수가 낮은 금속이 보다 바람직하다. 이의 구체적인 일예로는 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 나트륨, 리튬, 알루미늄, 은 등의 적당한 금속; 또는 그들의 적절한 합금; 이 사용될 수 있다. 또한 100

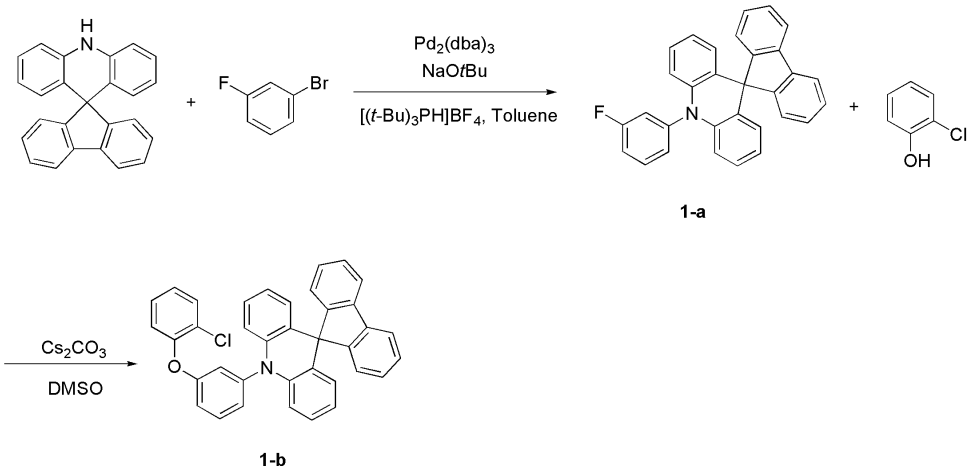
㎛ 이하 두께의 리튬플루오라이드와 알루미늄, 산화리튬과 알루미늄, 스트론튬산화물과 알루미늄 등의 2 층 구조의 전극도 사용될 수 있다.

[0130] 앞서 설명한 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물은 보조층(버퍼층) 재료, 정공주입 재료, 발광 재료, 전자수송 재료 또는 전자주입 재료로 사용될 수 있으며, 바람직하게는, 발광 재료 또는 열 활성화 지연 형광용 도펀트 재료로 사용될 수 있으며, 보다 바람직하게는 TADF용 도펀트 재료로 사용되는 것이 좋다.

[0131] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 헤테로고리 화합물을 포함하는 유기 발광 소자는 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0132] 이하, 제조예 및 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0133] [제조예 1]




[0134]

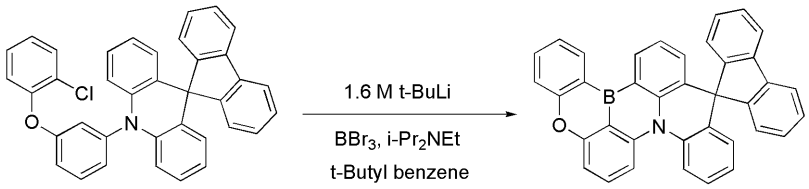
[0135] <u>화합물 1-a의 제조</u>

[0136] 3구 플라스크에 10H-스피로[아크리딘-9,9'-플루오렌](10.0g, 30.17mmol), 1-브로모-3-플루오로벤젠(6.86g, 39.22mmol)을 톨루엔 150mL에 녹이고 소듐 터부톡사이드(5.79g, 60.34mmol), 트리 터 부틸포스포늄 테트라플루오로보레이트(0.43g, 1.50mmol) 그리고 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(1.1g, 1.206mmol)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-a를 9.37g (73%) 얻었다. $^1$H-NMR (300MHz, $CD_2Cl_2$): δ(ppm) = 7.89(d, 2H, J=7.4Hz), 7.80-7.73(m, 1H), 7.47-7.29(m, 9H), 6.99(t, 2H, J=7.0Hz), 6.62(t, 2H, J=7.0Hz), 6.44-6.40(m, 4H).

[0137] <u>화합물 1-b의 제조</u>

[0138] 3구 플라스크에 화합물 1-a(9g, 21.15mmol)을 다이메틸 설폭사이드에 녹이고 세슘카보네이트(22.38g, 63.45mmol)을 넣은 후, 질소 분위기 조건하에서 2시간 동안 교반하였다. 이 후, 2-클로로페놀(5.43g, 42.3mmol)을 넣은 후 12시간 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, $H_2O$를 넣고 생성된 고체를 필터 후 추출하였다. 추출액을 $MgSO_4$ 로 건조, 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-b를 7.56g(67%) 얻었다. $^1$H-NMR (300MHz, $CD_2Cl_2$): δ (ppm) = 7.73(d, 2H, J = 7.6Hz), 7.59(t, 1H, J=8.1Hz), 7.41(dd, 1H, J=1.5Hz, J=7.9Hz), 7.31-7.20(m, 5H), 7.17-7.04(m, 6H), 6.97(t, 1H, J=2.1Hz), 6.86(t, 2H, J=7.0Hz), 6.46(t, 2H, J=7.0Hz), 6.35(d, 2H, J=8.3Hz), 6.26(dd, 2H, J=1.5Hz, J=7.8Hz).

[0139] [실시예 1] 화합물 1의 제조




1-b 1

[0140]

[0141] 3구 플라스크에 화합물 1-b(7.0g, 13.10mmol)을 터부틸벤젠 50 mL 에 녹인 후 -30℃까지 냉각하였다. 질소 분위기 하에서 1.6M의 터부틸리튬 인 펜테인(tert-butylithium in pentane)(11.46mL, 18.34mmol)을 첨가하고 60℃에서 2시간 교반하였다. 이 후, 다시 반응물을 -30℃까지 냉각하고 $BBr_3$(1.98mL, 20.96mmol)를 첨가한 후 상온에서 1시간 교반하였다. 다시 반응물을 0℃까지 냉각하고 N,N-디이소프로필에틸아민(4.8mL, 27.51mmol)를 첨가한 후 120℃에서 3시간 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각한 후, 반응물을 톨루엔에 녹인 후 실리카 필터를 이용해 필터하였다. 용매를 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1을 1.85g(28%) 얻었다. 1H-NMR (300MHz, CD2Cl2): δ (ppm) = 8.62(dd, 2H, J=7.6Hz, J=28.6Hz), 8.01(d, 1H, J=7.6Hz), 7.91-7.83(m, 3H), 7.80-7.74(m, 2H), 7.69-7.54(m, 3H), 7.50-7.42(m, 2H), 7.40-7.24(m, 4H), 7.19-7.14(m, 1H),7.02-6.93(m, 3 H), 6.82-6.79(dd, 1 H, J=1.4, 7.9Hz).

[0142] [실험예 1]광학적, 열적 및 전기화학적 특성

[0143] 상기 실시예 1에서 제조된 화합물 1을 톨루엔(Tol)에 0.2mM의 농도로 희석하고, Perkin Elmer LAMBDA-900 UV-vis-IR spectrophotometer 를 이용하여 UV 흡수스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 도 1에 도시하였다.

[0144] 상기 실시예 1에서 제조된 화합물 1을 톨루엔(Tol)에 10mM 농도로 희석하고, LS-50B luminescence spectrophotometer 를 이용하여 PL(Photoluminecscence)스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 UV 흡수 스펙트럼과 함께 도 1에 도시하였다.

[0145] 상기 실시예 1에서 제조된 화합물 1의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 0.1M $NBu_4PF_6$(용매:DMF)용액 하 에서 10mV/s의 조건에서 epsilon E3 를 이용하여 싸이클로 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 측정하였으며, 그 결과를 도 2에 도시하였다.

[0146] 상기 실시예 1에서 제조된 화합물 1의 분해 온도를 알아보기 위하여 TGA 2050 TGA 를 이용하여 질소 대기 하에서 40℃부터 800℃까지 분(min)당 10℃로 가열하여 열중량분석(TGA)을 실시하였으며, 그 결과를 도 3에 도시하였다.

[0147] 또한, 실시예 1에서 제조된 화합물 1의 열적 안정성을 측정하기 위해 TA Instruments 2100 DSC 을 이용하여 질소 대기 하에서 40℃부터 300℃까지 분(min)당 10℃로 가열하여 그 결과를 도 4에 도시하였다.

[0148] 하기 표 1에, 실시예 1에서 제조된 화합물 1의 광학적, 열적 및 전기화학적 특성을 나타내었다. 여기서 HOMO값은 도 2에서 측정한 결과값을 이용하여 계산한 값이며, 밴드갭($E_g$)은 필름상태의 UV흡수파장에서 구하였다

[0149]

표 1

| | 화합물 1 (실시예 1) |
|---|---|
| $T_{d,5\%}$(℃)[a] | 319 |
| UV-Sol. THF(nm) | 309, 326, 435 |
| PL-Sol. Tol(nm) | 467 |
| FWHM(nm) | 37 |
| Stokes shift(nm) | 32 |
| CIE(x,y)[b] | (0.123, 0.121) |
| $E_{HOMO}$(eV) | -5.63 |
| $E_{LUMO}$(eV)(optical) | -2.95 |
| $E_g$(eV)(optical) | 2.68 |

| |
|---|
| [a] 5%의 중량 손실이 일어나는 온도 |
| [b] CIE 1931 coordinates at 500cd/$m^2$ |

[0150] 본 발명의 실시예 1의 화합물은 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)을 나타내는 유기 발광 물질로, 축합고리로 고정된 분자구조를 가짐으로써, 여기 전후의 구조변화가 작아 최대 흡수 파장(UV λmax)과 최대 PL(photoluminescence) 발광 파장(PL λmax)의 차이인 스토크 시프트(stokes shift)가 크게 감소한다. 즉, 향상된 양자효율을 나타냄을 알 수 있다. 또한, 놀랍도록 작은 반치전폭(FWHM, Full width at half maximum)값을 나타내어 고색순도의 청색 발광 구현이 가능하다. 게다가, 유기 발광 소자에 구동 안정성을 제공하는 중요한 요인일 수 있는 우수한 열안정성을 갖는 것을 알 수 있다.

[0151] [실시예 2] 화합물 1을 활용한 유기 발광 소자의 제작

[0152] OLED용 글래스로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막 cell을 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다.

[0153] 소자의 구성은 Glass / indiumtin oxide(ITO) (75nm) / 6wt% $ReO_3$ : mCP (45nm) / mCP (15nm) / mCPPO1 : 10wt% 실시예1(본 발명의 화합물)(15nm) / TSPO1 (15nm) / 6wt% $Rb_2CO_3$ : TSPO1 (35nm) / Al (100nm)이다.

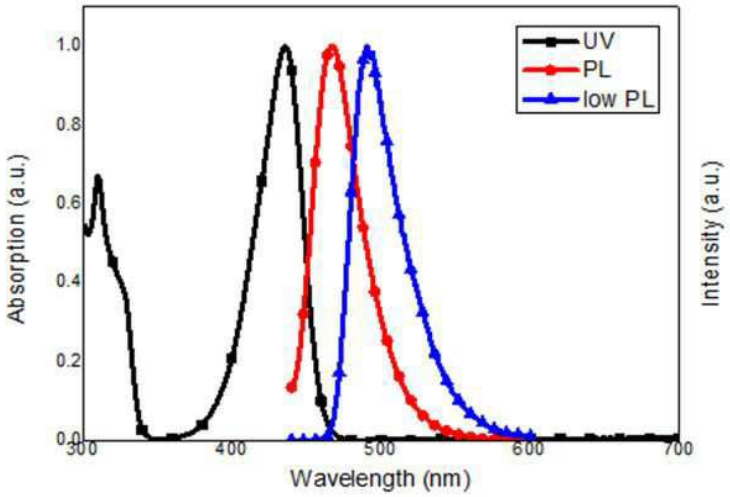
[0154] ITO 박막에 6wt% $ReO_3$ : mCP을 증착하여 45nm의 정공주입층을 형성한 후, 1,3-Bis(N-carbazolyl)benzene (mCP)을 증착하여 15nm의 정공전달층을 형성하였다. 발광층의 호스트물질로 9-(3-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-3-(diphenylphosphoryl)-9H-carbazole (mCPPO1)을 사용하였고, 실시예1(청색발광재료)을 발광층의 도판트로 사용하였으며, co-host와 도판트의 농도는 10wt%로 하여, mCPPO1:TSPO1:실시예1 을 15nm 진공증착하여 발광층을 형성하였다. 전자전달층으로 diphenyl(4-(triphenylsilyl)phenyl)phosphine oxide (TSPO1)를 15nm 증착하고, 전자주입층으로 6wt% $Rb_2CO_3$:TSPO1를 50nm 증착하고, 상기 전자주입층 위에 Al을 증착하여 음극을 형성함으로써 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0155] 상기와 같이 제작된 유기 발광 소자에 0~15V의 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였다. 본 발명에 따른 헤테로고리 화합물을 발광층의 도판트 재료로 포함하는 유기 발광 소자는 우수한 EQE를 나타냄과 동시에 우수한 색순도를 가져 심청색을 나타내었다. 즉, 본 발명의 화합물은 발광 소자에 적용 시 열 활성 지연 형광이 발현되어, 우수한 EQE값을 달성하는 고효율, 고색순도의 청색 유기 발광 소자를 제공하였다.

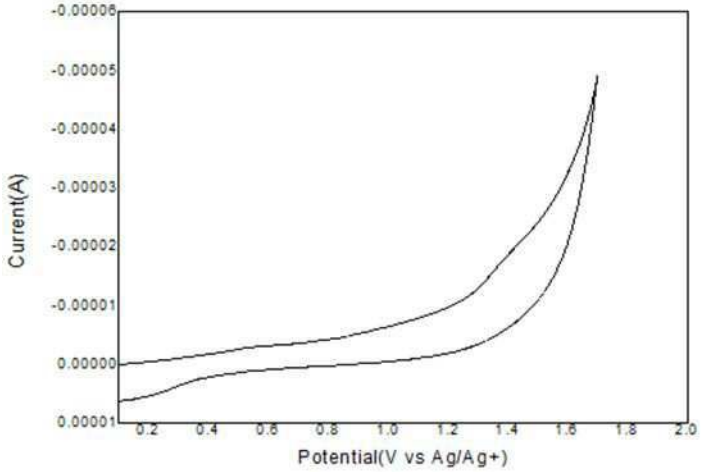
[0156] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 실시예에 대해 상세히 기술되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 첨부된 청구범위에 정의된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 앞으로의 실시예들의 변경은 본 발명의 기술을 벗어날 수 없을 것이다.

도면

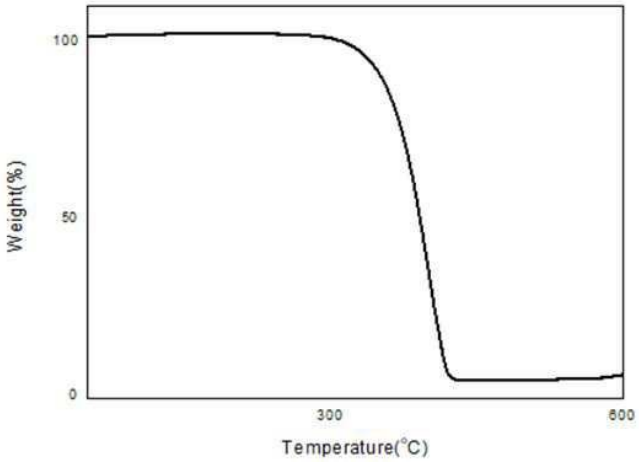
도면1


UV
PL
low PL
Absorption (a.u.)
Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
300
400
500
600
700

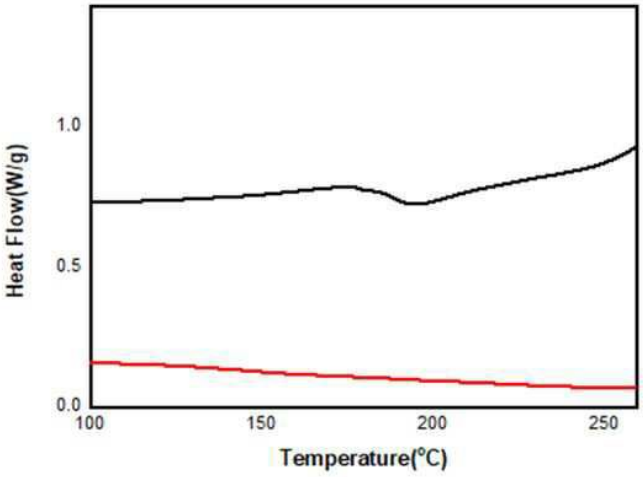
도면2


Current(A)
Potential(V vs Ag/Ag+)
-0.00006
-0.00005
-0.00004
-0.00003
-0.00002
-0.00001
0.00000
0.00001
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0

도면3


100
50
0
Weight(%)
300
600
Temperature(°C)

도면4


1.0
0.5
0.0
Heat Flow(W/g)
100
150
200
250
Temperature(°C)