



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0065749  
(43) 공개일자 2020년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)  
H01L 51/50 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C09K 11/06 (2013.01)  
H01L 51/0072 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0152511  
(22) 출원일자 2018년11월30일  
심사청구일자 2018년11월30일

(71) 출원인  
원광대학교산학협력단  
전라북도 익산시 익산대로 460 (신동)  
(72) 발명자  
채규윤  
전라북도 익산시 선화로69길 42, 101동 1204호 (부송동, 오페라하우스)  
김소현  
전라북도 익산시 선화로 683-12, 205호(부송동)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김순웅

전체 청구항 수 : 총 7 항

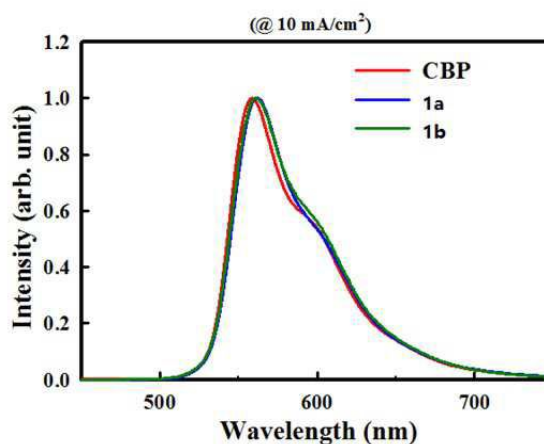
(54) 발명의 명칭 신규한 유기전기발광 화합물, 이를 포함하는 유기전기발광소자 및 전자 기기

(57) 요약

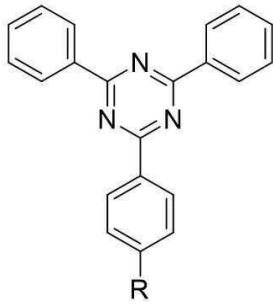
하기 화학식 1로 표시되는 유기전기발광 화합물, 이를 포함하는 유기전기발광소자 및 전자 기기를 제공한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3b



[화학식 1]



상기 식에서 R은 명세서에서 정의한 바와 같다.

상기 유기전기발광 화합물은 인광 녹색 및 황색 호스트 물질 등의 인광재료, 정공주입층 물질, 정공수송층 물질, 전자주입층 물질 또는 전자수송층 물질로서 유기전기발광소자에 적용할 수 있으며, 유기전기발광소자에 적용할 경우 구동전압을 낮추며, 발광효율, 휘도, 열적 안정성 및 소자 수명을 향상시킨다.

(52) CPC특허분류

*H01L 51/50* (2013.01)

*C09K 2211/1059* (2013.01)

(72) 발명자

**브라벳**

전라북도 익산시 익산대로76길 37, 102호(신용동)

**김보미**

전라북도 익산시 동서로63길 25, 109동 1401호(어양동, e편한세상 어양)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1D1A3B01015531

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역대학우수과학자지원사업

연구과제명 유기반도체를 이용한 OLED Dopant 합성연구

기 여 율 1/1

주관기관 원광대학교산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2022.05.31

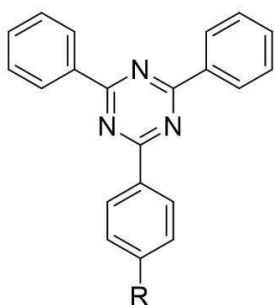
## 명세서

### 청구범위

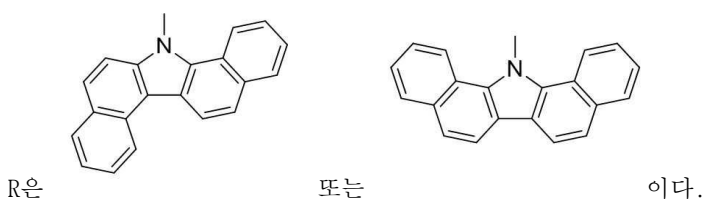
#### 청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기전기발광 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서



#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기전기발광 화합물은 유기전기발광소자용 재료 중 인광 녹색 호스트 물질, 인광 황색 호스트 물질, 정공 주입층 물질, 정공수송층 물질, 전자주입층 물질 및 전자수송층 물질로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것으로 사용되는 것인 유기전기발광 화합물.

#### 청구항 3

음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수 층으로 이루어지는 유기 박막층이 헹지되어 있는 유기전기발광소자이고, 상기 유기 박막층 중 적어도 1층 이상이 제1항에 따른 유기전기발광 화합물을 1종 단독으로 또는 2종의 조합으로 함유하는 것인 유기전기발광소자.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 유기전기발광 화합물은 유기전기발광소자용 재료 중 인광 녹색 호스트 물질, 인광 황색 호스트 물질, 정공 주입층 물질, 정공수송층 물질, 전자주입층 물질 및 전자수송층 물질로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 함유하는 것인 유기전기발광소자.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,

상기 유기전기발광소자가 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 음극이 이 순서대

로 적층된 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 것인 유기전기발광소자.

## 청구항 6

제3항에 따른 유기전기발광소자를 포함하는 전자 기기.

## 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 전자 기기가 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기전기발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 또는 유기전기발광소자 (OLED)인 전자 기기.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기전기발광 화합물, 이를 포함하는 유기전기발광소자 및 전자 기기에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 2000년까지 디스플레이 분야에서 주류를 형성하고 있던 것은 브라운관 디스플레이(CRT)였으나, 경량화, 저소비 전력화, 휴대화 및 평면화의 요구에 따라 평판 디스플레이에 대한 관심이 높아지면서 LCD(Liquid Crystal display)로의 대체가 급속히 이루어지는 한편, 현재는 차세대 평판 디스플레이로서 유기발광소자(organic light emitting diode: OLED)가 주목을 받고 있다. OLED는 유기물(고분자 또는 저분자) 박막에 전압을 가하면 유기물질이 스스로 발광을 하여, 다양한 색상의 문자나 영상을 구현할 수 있는 디스플레이로서, LCD에 비하여 자체발광형, 초박형(LCD의 1/3), 빠른 응답속도(LCD의 1000배), 낮은 소비전력(LCD의 1/2), 고선명도 및 유연성의 특징을 나타내므로 휴대폰, PDA등의 소형 모바일 디스플레이로서 각광을 받고 있다. 또한 향후에는 노트북 PC, 벽걸이 TV를 비롯하여 2010년 이후에는 종이처럼 간편하고 더 선명한 두루마리 TV의 디스플레이로 발전할 것으로 예상하고 있다.

[0003] OLED는 정공과 전자의 재결합에 의해 가시광을 방출하는 원리로서 음극과 양극 사이에 다수의 유기층이 적층된 형태를 취하고 있다. 일반적으로 OLED 소자제작을 위한 기판은 유리를 사용하지만 경우에 따라서는 구부러질 수 있는 플라스틱이나 필름 종류를 적용하기도 한다. 기판상의 양극전극은 진공 증착이나 스퍼터링에 의해 형성된 산화인듐주석(Indium-Tin-Oxide: ITO)를 주로 사용하고 유기층은 저분자 화합물의 경우는 진공 증착, 고분자 화합물의 경우는 스핀 코팅, 또는 잉크젯 프린팅 방식 등을 이용하여 박막을 형성한다. 음극은 일함수(work function)가 작은 마그네슘 또는 리튬 등이 요구되나 대기 중 수분 및 산소와의 안정성을 고려하여 알루미늄을 주로 이용하고 있다.

[0004] OLED의 구조를 간단히 살펴보면 반도체 특성을 갖는 유기물이 박막의 형태로 음극(cathode)과 양극(anode) 사이에 존재하는 샌드위치 구조를 취하고 있으며, 두 전극에 직류 전계를 인가하면 전자와 정공이 유기물로 형성된 발광층에 주입되어 가시광 영역의 빛을 내게 된다. 일반적으로 OLED의 발광효율을 향상시키기 위하여, 음극과 양극 사이에 여러 종류의 유기물질이 다층으로 형성되어 있다. 예를 들어 양극 상부에 정공주입층(hole injection layer: HIL)이 형성되며, 이어서 정공수송층(hole transporting layer: HTL), 발광층(emissive layer: EML), 전자수송층(electron transporting layer: ETL), 전자주입층(electron injection layer: EIL) 및 음극 전극이 순차적으로 형성된다. 또한 발광층의 경우는 호스트(host) 물질과 도펀트(dopant) 물질로 구성되어 있는 것이 일반적이며, 0.5~20%의 미량 도펀트를 도핑(doping)함으로써 발광효율을 크게 향상시킬 수 있다.

[0005] 일반적으로 유기전기발광소자는 패터닝 기술로서 미세금속 마스크(Fine Metal Mask)를 사용하는 진공증착법을 널리 이용하고 있다. 그러나 이러한 진공증착법은 높은 공정가격 및 기술적 한계로 인하여 대형 디스플레이에는 적용이 어려운 한계가 있었다. 이로써, 진공증착법을 대체할 수 있는 다양한 패터닝 기술들이 연구 개발되고 있는 실정이다. 특히, 스핀코팅, 잉크젯 프린팅, 캐스팅 방법 등과 같은 습식공정은 진공기술이 필요 없어, 설비 비용을 줄일 수 있고, 재료의 손실없이 소자 제작이 용이하여, 대형 디스플레이 산업에서 각광 받고 있는 기술

이다.

- [0006] 그러나 습식공정용 재료는 진공증착용 재료에 비하여 아직은 우수한 소자성능을 구현할 수 없는 실정이다. 또한, 습식공정으로 유기 박막층을 형성하는 경우에는 이미 형성된 하부막의 재료가 유기용매에 의하여 녹아 나오는 문제점이 발생할 수 있고, 이러한 문제점으로 인하여 유기 박막층을 다층으로 적층시키기 어려워 우수한 소자성능을 구현할 수 없는 실정이다.
- [0007] 이에 습식공정용 재료로서 주로 고분자 재료가 사용되고 있다. 이러한 고분자 재료들은 아릴기, 아릴아민기 등의 방향족 치환기가 공유결합으로 길게 이어져 있는 공액형태로 이루어진다. 일반적으로 분자길이가 늘어나면, 공액길이도 늘어나게 되는데, 이 경우, 결과적으로 분자의 에너지 밴드갭이 줄어들게 된다. 고분자 재료는 동일한 모노머를 사용하더라도 중합도에 따라서 에너지 밴드갭이 서로 다른 다양한 고분자 재료들이 합성되고, 한 반응기 내에서도 다양한 분자량 분포를 가지는 고분자 재료들이 합성되므로, 고분자 재료를 이용하여 특정에너지 밴드갭을 갖는 유기박막층을 얻는 것은 매우 어려운 실정이다.
- [0008] 따라서, 소자의 제작이 용이하고, 가격 및 대형화 측면에서 더 많은 장점을 가지고 있는 습식공정을 이용하여 수명 및 효율 특성이 우수한 유기광전소자를 제공하기 위해서는 유기 박막층 사이의 계면안정성이 우수하고 에너지 밴드갭을 용이하게 조절할 수 있는 새로운 고분자 중합체의 개발이 요구되고 있는 실정이다.
- [0009] 한편, 중금속 복합체 기반의 인광 유기 광방출 다이오드(PhOLED)는 단일항(singlet) 및 삼중항(triplet) 여기를 모두 이용함으로써 이론적으로 100%의 내부 양자 효율을 성취할 수 있기 때문에 지대한 관심을 끌고 있다(J.A. G. Williams, Top. Curr. Chem., 2007, 281, 205-268.; L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura and F. Barigelletti, Top. Curr. Chem., 2007, 281, 143-20). 삼중항-삼중항 소멸 및 농축 종료를 방지하기 위하여 PhOLED는 일반적으로 활성층을 채용하며, 여기서 인광 발광체는 적합한 호스트 물질 내부에 도핑된다. 일반적으로, PhOLED의 호스트 물질은 호스트로부터 게스트 내부로 효율적인 에너지 이동 및 게스트 물질의 삼중항 여기의 감금(confinement)을 위하여 인광 발광체보다 더 높은 삼중항 에너지 준위(ET)를 가져야 한다.
- [0010] 비록 카바졸 유도체 기반 저분자 호스트 물질에 대한 연구가 잘 형성되어왔으나(V. Cleave, G. Yahioğlu, P. LeBarney, R. H. Friend and N. Tessler, Adv. Mater., 1999, 11, 285-288.; K. Brunner, A. van Dijken, H. Börner, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen and B. M. W. Langeveld, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 6035-6042), 중합체 호스트 물질 또한 이들의 높은 용액 제조가능성 때문에 관심의 대상으로 고려되고 있고, 이는 전기적 신호, 발광, 및 디스플레이에 적용시 프린팅 기술을 사용하여 OLED의 부피 제조에 유용할 수 있다. 이러한 관점에서, 인광 물질용 컨쥬게이트된(conjugated) 중합체 호스트의 개발에 많은 연구들이 진행되고 있다. 특히, 진공 증착된 소자와 유사한 높은 소자 효율을 갖는 적색 PhOLED 소자가 몇몇 그룹에 의해 입증되었다(H. Zhen, C. Luo, W. Yang, W. Song, B. Du, J. Jiang, C. Jiang, Y. Zhang and Y. Cao, Macromolecules, 2006, 39, 1693-1700.; F.-I. Wu, P.-I. Shih, Y.-H. Tseng, G.-Y. Chen, C.-H. Chien, C.-F. Shu, Y.-L. Tung, Y. Chi and A. K.-Y. Jen, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 14000-14005.). 그러나, 녹색 발광체로서 성공적인 중합체 호스트 물질은 거의 보고되어 있지 않는 실정이며, 비록 최근에 상기 ET의 증가에 기인하는 주요 사슬 중합체 구조의 변형을 통해 높은 효율이 성취됨이 보고되고 있으나(T. Fei, G. Cheng, D. Hu, P. Lu and Y. Ma, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2009, 47, 4784-4792.; H.-C. Yeh, C.-H. Chien, P.-I. Shih, M.-C. Yuan and C.-F. Shu, Macromolecules, 2008, 41, 3801-3807.), 이는 가장 컨쥬게이트가 잘 된 중합체(Z. Wu, Y. Xiong, J. Zou, L. Wang, J. Liu, Q. Chen, W. Yang, J. Peng and Y. Cao, Adv. Mater., 2008, 20, 2359-2364.)의 삼중항 에너지는 일반적인 적색 발광체 fac-tris(2-phenylpyridine)iridium(III)(fac-Ir(ppy)<sub>3</sub>, ET = 2.41 eV)(A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau and M. E. Thompson, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 7377-7387.)보다 낮다. 대안적으로, poly(9-vinylcarbazole)(PVK)와 같은 비결합된 결사슬 중합체가 이들의 상대적으로 높은 삼중항 에너지 (ET = 2.5 eV) 때문에 종종 중합체 호스트로서 적용되고 있으나(K. M. Vaeth and C. W. Tang, J. Appl. Phys., 2002, 92, 3447-3453.), 낮은 전하 수송 이동 특성으로 효율이 저하되는 문제가 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 고안된 것으로서, 인광 녹색 호스트 물질 등의 인광 재료, 정공주입층 물질, 정공수송층 물질, 전자주입층 물질 또는 전자수송층 물질로서 유기전기발광소자에 적용할 수 있고, 유기전기발광소자에 적용할 경우 구동전압을 낮출 수 있으며, 발광효율, 휘도, 열적 안정성 및

소자 수명을 향상시킬 수 있는 유기전기발광 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

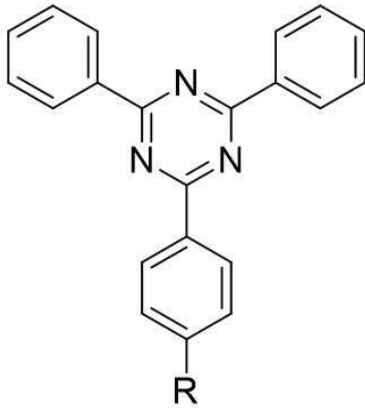
[0012] 또한, 본 발명은 상기 유기전기발광 화합물을 이용한 유기전기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 유기전기발광소자를 적용한 전자 기기를 제공한다.

### 과제의 해결 수단

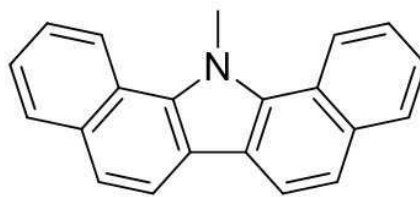
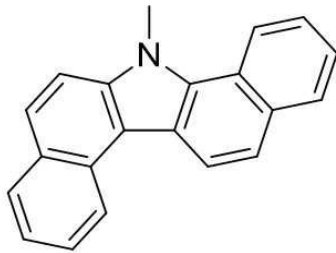
[0014] 본 발명의 하나의 구현 예는 하기 화학식 1로 표시되는 유기전기발광 화합물을 제공한다.

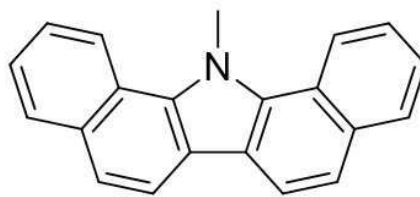
[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] 상기 화학식 1에서



[0018] R은  또는  이다.

[0019] 본 발명의 다른 구현예는, 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수 층으로 이루어지는 유기 박막층이 형성되어 있는 유기전기발광소자이고, 상기 유기 박막층 중 적어도 1층 이상이 상기 유기전기발광 화합물을 1종 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 함유하는 유기전기발광소자를 제공한다.

[0020] 본 발명의 또 다른 구현예는, 상기 유기전기발광소자를 포함하는 전자 기기를 제공한다.

### 발명의 효과

[0021] 상기 유기전기발광 화합물은 인광 녹색 및 황색 호스트 물질 등의 인광재료, 정공주입층 물질, 정공수송층 물질, 전자주입층 물질 또는 전자수송층 물질로서 유기전기발광소자에 적용할 수 있으며, 유기전기발광소자에 적용할 경우 구동전압을 낮추며, 발광효율, 휘도, 열적 안정성 및 소자 수명을 향상시킨다.

[0022] 또한, 상기 유기전기발광 화합물을 사용하여 제조되는 유기전기발광소자는 발광효율이 뛰어나다는 특징을 갖는다.

### 도면의 간단한 설명

[0023] 도 1a 및 도 1b는 각각 7-(4-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-7H-디벤조[a,g]카바졸 또는 7-(4-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-7H-디벤조[a,i]카바졸의 UV-vis 스펙트럼 및 광발광 스펙트럼(PL spectroscopies)을 나타낸 것이다. 도 1c 및 도 1d는 각각 7-(4-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-7H-

디벤조[a,g]카바졸 또는 7-(4-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-7H-디벤조[a,i]카바졸의 순환전압전류(cyclic voltammograms)를 측정된 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 7-(4-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-7H-디벤조[a,g]카바졸 (1a) 및 7-(4-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-7H-디벤조[a,i]카바졸 (1b)의 HOMO/LUMO 에너지 준위 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 3a, 도 3b, 도 3c 및 도 3d는 각각 7-(4-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-7H-디벤조[a,g]카바졸 (1a), 7-(4-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-7H-디벤조[a,i]카바졸 (1b) 및 일반적인 호스트 물질인 CBP가 적용된 황색 인광 유기전기발광소자의 전류밀도-전압-휘도, 강도-파장, 효율성(E.Q.E)-L 또는 효율성(E.Q.E)-전류밀도 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.

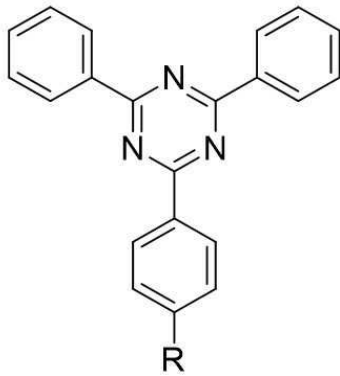
도 4a 및 도 4b는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조한 화학식 1b와 일반적인 호스트 물질인 CBP가 적용된 녹색 인광 OLED의 휘도-전압(L-V) 또는 전류밀도-전압(J-V) 특성 측정 결과를 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

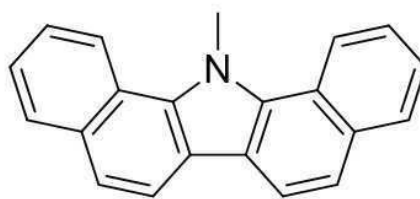
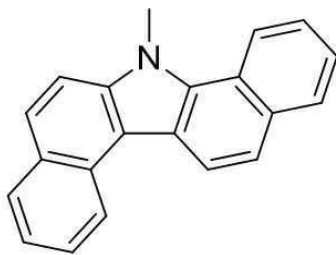
이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

본 발명의 일 구현예에서, 하기 화학식 1로 표시되는 유기전기발광 화합물을 제공한다.

[화학식 1]



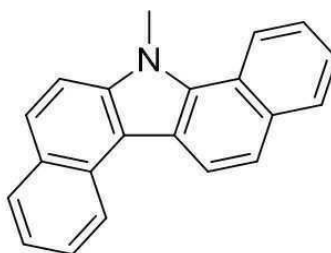
상기 화학식 1에서



R은

또는

이다.

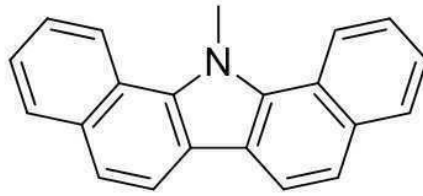


본 발명에 있어서, 상기 화합물에서 R이

인 경우 7-(4-(4,6-다이페닐-



1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-7H-디벤조[a,g]카바졸로 명명되며 ‘화학식 1a’로 칭한다.



- [0031] 본 발명에 있어서, 상기 화합물에서 R이 인 경우 7-(4-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-7H-디벤조[a,i]카바졸로 명명되며 ‘화학식 1b’로 칭한다.
- [0032] 상기 유기전기발광 화합물은 유기전기발광소자용 재료 중 인광 녹색 호스트 물질 또는 인광 황색 호스트 물질 등의 인광재료, 정공주입층 물질, 정공수송층 물질, 전자주입층 물질 또는 전자수송층 물질로서 유용하게 사용될 수 있으며, 바람직하게는 인광 녹색 호스트 물질 및 인광 황색 호스트 물질로서 사용될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 유기전기발광 화합물은 인광 녹색 호스트 물질 또는 정공수송층 물질로 사용될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 다른 구현예에서, 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수 층으로 이루어지는 유기 박막층이 협지되어 있는 유기전기발광소자이고, 상기 유기 박막층 중 적어도 1층 이상이 상기 유기전기발광 화합물을 1종 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 함유하는 유기전기발광소자를 제공한다.
- [0035] 상기 유기 박막층은 상기 유기전기발광 화합물을 이용하여 용액 공정(soluble process)에 의해 형성될 수 있다.
- [0036] 상기 유기전기발광 화합물은 인광 녹색 호스트 물질, 인광 황색 호스트 물질, 정공주입층 물질, 정공수송층 물질, 전자주입층 물질 또는 전자수송층 물질로서 유기전기발광소자에 포함될 수 있으며, 특히, 인광 녹색 호스트 물질 및 인광 황색 호스트 물질로서 유용하게 사용될 수 있다.
- [0037] 또한, 상기 유기전기발광소자는: 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 음극이 이 순서대로 적층된 구조를 가질 수 있다.
- [0038] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 유기전기발광소자를 포함하는 전자 기기를 제공한다.
- [0039] 상기 유기전기발광소자를 포함하는 전자 기기는, 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기전기발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 또는 유기 발광 소자 (OLED)일 수 있다.
- [0040] 이하에서, 상기 유기전기발광소자에 대하여 예를 들어 설명한다. 그러나, 하기에 예시된 내용이 본 발명의 유기 전기발광소자를 한정하는 것은 아니다.
- [0041] 상기 유기전기발광소자는 양극(정공주입전극), 정공주입층(HIL) 및/또는 정공수송층(HTL), 발광층(EML) 및 음극(전자주입전극)이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있으며, 바람직하게는, 양극과 발광층 사이에 전자차단층(EBL)을, 그리고 음극과 발광층 사이에 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL) 또는 정공차단층(HBL)을 추가로 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 유기전기발광소자의 제조방법으로는, 먼저 기판 표면에 양극용 물질을 통상적인 방법으로 코팅하여 양극을 형성한다. 이때, 사용되는 기판은 투명성, 표면 평활성, 취급 용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 또한, 양극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO<sub>2</sub>), 산화아연(ZnO) 등이 사용될 수 있다.
- [0043] 다음으로, 상기 양극 표면에 정공주입층(HIL) 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 정공주입층을 형성한다. 이러한 정공주입층 물질로는 상기 유기전기발광 화합물이 사용될 수 있으며, 이 밖에 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)페녹시벤젠(m-MTDAPB), 스타버스트(starburst)형 아민류인 4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민(TCTA),



4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐아미노)-트리페닐아민(2-TNATA) 또는 이데미츠사(Idemitsu)에서 구입가능한 IDE406을 예로 들 수 있다.

[0044] 상기 정공주입층 표면에 정공수송층(HTL) 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 정공수송층을 형성한다. 이때, 정공수송층 물질로는 상기 유기전기발광 화합물이 사용될 수 있으며, 이 밖에 비스(N-(1-나프틸-n-페닐))벤지딘( $\alpha$ -NPD), N,N'-다이(나프탈렌-1-일)-N,N'-바이페닐-벤지딘(NPB) 또는 N,N'-바이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민(TPD)을 예로 들 수 있다.

[0045] 상기 정공수송층 표면에 발광층(EML) 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 발광층을 형성한다. 이때, 사용되는 발광층 물질 중 단독 발광물질 또는 발광 호스트 물질은 녹색의 경우 상기 유기전기발광 화합물이 인광 녹색 호스트 물질로 사용될 수 있으며, 황색의 경우 상기 유기전기발광 화합물이 인광 황색 호스트 물질로 사용될 수 있다.

[0046] 발광층 물질 중 발광 호스트와 함께 사용될 수 있는 도펀트(dopant)의 경우 형광 도펀트로서 이데미츠사(Idemitsu)에서 구입 가능한 IDE102, IDE105, 인광 도펀트로는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(Ir(ppy)<sub>3</sub>), 이리듐(III)비스[(4,6-다이플루오로페닐)피리디나토-N,C-2']피콜린산염(FIrpic) (참조문헌[Chihaya Adachi et al., Appl. Phys. Lett., 2001, 79, 3082-3084]), 플라티늄(II)옥타에틸포르피린(PtOEP), TBE002(코비온사) 등을 사용할 수 있다.

[0047] 상기 발광층 표면에 전자수송층(ETL) 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 전자수송층을 형성한다. 이때, 사용되는 전자수송층 물질로는 상기 유기전기발광 화합물을 사용할 수 있으며, 이 밖에 트리스(8-하이드록시퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq<sub>3</sub>) 등을 사용할 수 있다.

[0048] 선택적으로는, 발광층과 전자수송층 사이에 정공차단층(HBL)을 추가로 형성하고 발광층에 인광 도펀트를 함께 사용함으로써, 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지할 수 있다.

[0049] 정공차단층의 형성은 정공차단층 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착 및 스핀 코팅하여 실시할 수 있으며, 정공차단층 물질의 경우 특별히 제한되지는 않으나, 바람직하게는 (8-하이드록시퀴놀리놀라토)리튬(Liq), 비스(8-하이드록시-2-메틸퀴놀리놀라토)-알루미늄비페녹사이드(BAlq), 바소쿠프로인(bathocuproine, BCP) 및 LiF 등을 사용할 수 있다.

[0050] 상기 전자수송층 표면에 전자주입층(EIL) 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 전자주입층을 형성한다. 이때, 사용되는 전자주입층 물질로는 상기 유기전기발광 화합물을 사용할 수 있으며, 이 밖에 LiF, Liq, Li<sub>2</sub>O, BaO, NaCl 또는 CsF 등의 물질을 사용할 수 있다.

[0051] 마지막으로, 상기 전자주입층 표면에 음극용 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착하여 음극을 형성한다.

[0052] 이때, 사용되는 음극용 물질로는 리튬(Li), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 사용될 수 있다. 또한, 전면발광 유기전기발광소자의 경우 산화인듐주석(ITO) 또는 산화인듐아연(IZO)를 사용하여 빛이 투과할 수 있는 투명한 음극을 형성할 수도 있다.

[0053] 상기 유기전기발광소자는 상술한 바와 같은 순서, 즉 양극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공차단층/전자수송층/전자주입층/음극 순으로 제조하여도 되고, 그 반대로 음극/전자주입층/전자수송층/정공차단층/발광층/정공수송층/정공주입층/양극의 순서로 제조하여도 무방하다.

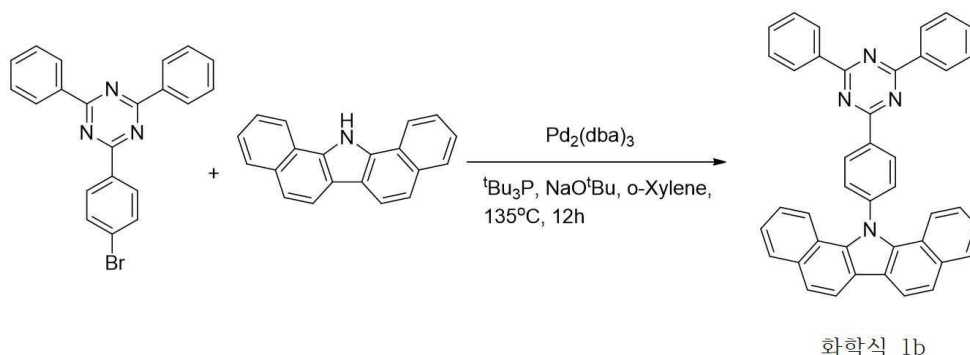
[0054] 이하에서, 상기 화합물들의 합성방법을 대표적인 예로서 하기에 설명한다. 그러나, 상기 화합물들의 합성방법이 하기 예시된 방법으로 한정되는 것은 아니며, 상기 화합물들은 하기에 예시된 방법과 이 분야의 공지의 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0055] 기기

[0056] <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼은 JEON JNM-ECP FT-NMR 분광기 (Peabody, MA, USA)를 사용하여 500 MHz에서 측정하였다. TGA 및 DSC는 PerkinElmer DSC 4000 및 TGA 8000 시스템 (Melville, NY, USA)을 사용하여 10°C/분의 가열 속도의 질소 대기하에 측정하였다. 흡광도 스펙트럼은 SINCO S-4100 UV-Vis 분광 광도계 (SINCO, 서울, 대한민국)를 사용하여 기록하였다. PL 스펙트럼은 JASCO FP-8500 분광 형광 측정기 (JASCO, Tokyo, Japan)를 사용하여 측정되었고, HOMO 에너지 수준을 측정하기 위해 CV는 BioLogic SP-50 (Biologic, Paris, France)을 사용하였다. EL 스펙트럼 및 CIE 1931 색좌표는 Konica Minolta CS-2000 분광 방사 계를 사용하여 얻어졌다.

분자 시뮬레이션은 Gaussian 16 소프트웨어를 사용하여 B3LYP로 DFT 계산되었다.

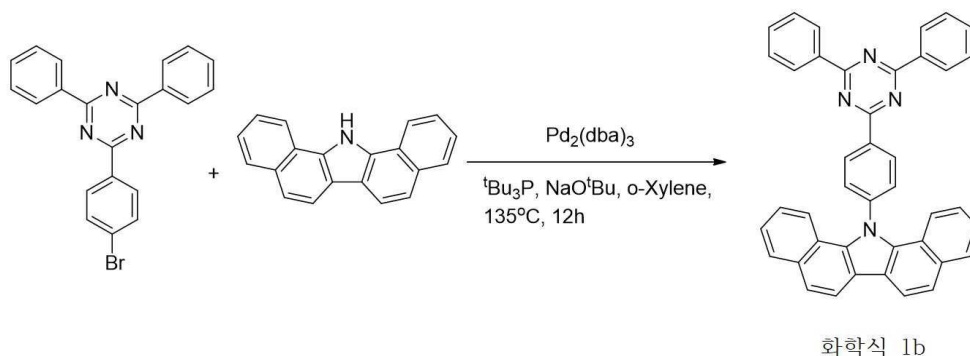
**실시예 1. 7-(4-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-7H-다이벤조[a,g]카바졸(화학식 1a)의 제조**



2-(4-브로모페닐)-4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진(1g, 2.57 mmol, 1당량), 7H-다이벤조[a,g]카바졸(0.79 g, 2.95 mmol, 1.15당량), 트리스(다이벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(0.07 g, 0.08 mmol, 0.03당량), 소듐 텀트-뷰톡사이드(0.49 g, 5.15 mmol, 2당량), 톨루엔 내 10 % 트리-텀트-뷰틸포스핀(0.37 ml, 1.86 mmol, 0.7당량) 및 50mL의 무수 o-자일렌을 넣어 진공 및 질소 분위기 하에서 135°C에서 12시간 동안 교반하여 Buchwald-Hartwig 커플링 반응시켰다. 반응종료 후 혼합물을 증발시키고 디클로로메탄(200 ml) 및 증류수(175 ml)를 사용하여 3회 추출하여 유기층은 분리하고, 황산나트륨으로 건조하고, 여과, 농축하였다. 잔류물은 n-헥산:디클로로메탄(8:1)을 용리제로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하고, 7-(4-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-7H-다이벤조[a,g]카바졸 (7-(4-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-7H-다이벤조[a,g]카바졸)을 수득하였다.

수율: 81.25 %; 연초록 고체;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.11-9.13 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 8.98-9.00 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H), 8.79-8.85 (m, 5H), 8.02-8.05 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.87-7.89 (d,  $J$  = 9 Hz, 1H), 7.76-7.82 (m, 4H), 7.58-7.65 (m, 7H), 7.54-7.58 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 7.41-7.46 (m, 2H), 7.24-7.27 (t,  $J$  = 9.5 Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  172.0, 143.8, 140.0, 139.2, 137.0, 136.1, 132.8, 130.9, 129.6, 129.5, 129.3, 129.1, 128.8, 126.9, 126.6, 125.4, 124.7, 123.6, 122.3, 122.1, 121.1, 111.9; MS (APCI)  $m/z$ : 575.99 for  $\text{C}_{41}\text{H}_{26}\text{N}_4$  [(M+H) $^+$ ].

**실시예 2. 7-(4-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-7H-다이벤조[a,i]카바졸(화학식 1b)의 제조**



2-(4-브로모페닐)-4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진(1g, 2.57 mmol, 1당량), 13H-다이벤조[a,i]카바졸(0.79 g, 2.95 mmol, 1.15당량), 트리스(다이벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(0.07 g, 0.08 mmol, 0.03당량), 소듐 텀트-뷰톡사이드(0.49 g, 5.15 mmol, 2당량), 톨루엔 내 10 % 트리-텀트-뷰틸포스핀(0.37 ml, 1.86 mmol, 0.7당량) 및 50mL의 무수 o-자일렌을 넣어 진공 및 질소 분위기 하에서 135°C에서 12시간 동안 교반하여 Buchwald-Hartwig 커플링 반응시켰다. 반응종료 후 혼합물을 증발시키고 디클로로메탄(200 ml) 및 증류수(175 ml)를 사용하여 3회 추출하여 유기층은 분리하고, 황산나트륨으로 건조하고, 여과, 농축하였다. 잔류물은 n-헥산:디클로로메탄(8:

1)을 용리제로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하고, 7-(4-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-7H-다이벤조[a,i]카바졸(7-(4-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-7H-다이벤조[a,i]카바졸)을 수득하였다.

[0064] 수율: 77.32 %; 노란 고체;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.20-9.22 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 8.85-8.86 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 4H), 8.29-8.31 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 7.99-8.01 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 7.94-7.96 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.77-7.79 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 7.60- 7.65 (m, 6H), 7.36-7.41 (m, 4H), 7.17-7.20 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  172.1, 170.8, 146.7, 137.8, 136.0, 134.7, 133.2, 132.3, 130.8, 129.4, 129.1, 128.8, 125.5, 124.5, 122.6, 122.1, 121.4, 120.0, 118.6; MS (APCI)  $m/z$ : 575.86 for  $\text{C}_{41}\text{H}_{26}\text{N}_4$  [(M+H) $^+$ ].

## [0065] 실험예 1. 열적 및 광물리적 특성 분석

[0066] 상기 실시예 1 또는 2에서 제조한 화학식 1a 및 화학식 1b로 표시되는 화합물을 이용하여 UV-vis, 광발광 스펙트럼(PL spectroscopies), 순환전압전류(VC) 및 HOMO-LUMO 에너지 수준을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1 및 도 1a 내지 도 1d에 나타내었다.

표 1

구분	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_d$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	UV-Vis (nm)	PL max (nm)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_g$ (eV)	$E_T$ (eV)	$E_s$ (eV)	$\Delta E_{ST}$ (eV)
화학식 1a	285	437	345	458	-5.73	-2.74	2.98	2.58	3.15	0.57
화학식 1b	354	448	328	453	-5.75	-2.71	3.03	2.71	3.12	0.41

[0068] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1 내지 2에서 제조한 화학식 1a 또는 1b로 표시되는 화합물은 각각 285, 354 $^{\circ}\text{C}$ 의 녹는점을 보였으며, 437, 448 $^{\circ}\text{C}$ 의 높은 분해온도를 보였다. 이러한 향상된  $T_d$ 를 가지는 본 발명의 화학식 1a 또는 1b의 화합물은 호스트 물질로 사용되어 고품질의 비정질 박막의 형성을 가능하게 하고, 또한 소자의 안정성과 수명을 향상시킬 것임을 알 수 있었다.

[0069] 도 1a 내지 도 1d에는 상기 실시예 1 내지 2에서 제조한 화학식 1a 내지 1b로 표시되는 화합물의 광물리적 특성의 조사를 위하여 UV-vis, 광 발광(PL) 스펙트럼 및 순환전압전류(CV)를 측정한 결과를 나타내었다. 도 1a 내지 도 1d에 도시한 바와 같이, 화학식 1a 내지 1b로 표시되는 화합물의 UV-vis 스펙트럼은 각각 345 및 328 nm에서 강한 흡수 피크를 나타냈다. 이는 전자 주개 디벤조카바졸과 전자 받개 트리아진의 사이의 분자 내 전하 이동에 기인한다. 또한, 흡수단으로부터 화학식 1a 내지 1b로 표시되는 화합물의 에너지 갭( $E_g$ )은 2.98 및 3.03eV으로 각각 추정되었다.

[0070] 또한 화학식 1a 내지 1b로 표시되는 화합물의 PL 스펙트럼은 458 및 453nm에서 주요 방출 피크를 보였다. 화학식 1a 내지 1b로 표시되는 화합물의 에너지 전달 효율의 평가를 위해 저온(77K)에서 톨루엔의 인광 방출을 측정하였다. 이 결과, 화학식 1a 내지 1b로 표시되는 화합물의 삼중항 에너지는 각각 2.58 및 2.71eV로 확인되었으며, 일반적인 호스트 물질인 CBP(2.56eV) 및 FIrpic(2.65eV) 보다 더 높게 나타났다. 이 같은 결과로부터, 본 발명의 화학식 1a 내지 1b로 표시되는 화합물이 황색 인광 유기전기발광소자의 호스트 물질로 사용하기에 적합할 것임을 알 수 있었다.

[0071] 또한 도 1c 및 도 1d에 도시한 바와 같이 순환전압전류(CV)는 화학식 1a 내지 1b로 표시되는 화합물의 전기화학적 거동을 조사하기 위해 측정하였다. 도 2에 도시한 바와 같이, 화학식 1a 내지 1b로 표시되는 화합물의 HOMO/LUMO 에너지 준위는 각각 -5.73/-2.74 및 -5.75/-2.71이었다. 이 같은 결과로부터, 본 발명의 화학식 1a 내지 1b로 표시되는 화합물은 전하 수집 효율 및 높은 EL 효율성 실현을 위한 황색 인광 유기전기발광소자의 호스트 물질로 사용하기에 적합할 것임을 알 수 있었다.

## [0072] 실험예 2. 황색 인광 유기전기발광소자의 장치 효율 분석

[0073] 황색 인광 유기전기발광소자에서 장치 효율에 있어 화학식 1a 내지 1b로 표시되는 화합물의 영향을 조사하기 위하여 ITO (50nm) / 헥사아자트리페닐렌-헥사니트릴(HATCN) (7nm) / N,N'-디(1-나트탈리)-N,N'-디페닐-(1,1' -

바이페닐)-4,4'-디아민(NPB) (75nm) / 4,4'-사이클로헥실리딘비스[N,N-비스(4-메틸페닐)벤젠아민](TAPC) (10nm) / 호스트 : 3 % / Ir(tppy)<sub>2</sub>(acac) (20nm) / 1,3,5-트리(m-피리드-3-일-페닐)벤젠(TmPyPB) (65 nm) / LiF (1.5 nm) / Al (100 nm)의 구조를 가지는 황색 인광 OLED 장치 I-IV를 제조하였다.

[0074] 유기전기발광소자의 전류밀도-전압-휘도, 강도-파장, 효율성(E.Q.E)-L 또는 효율성(E.Q.E)-전류밀도 스펙트럼을 측정하고, 그 결과를 도 3a 내지 도 3d에 각각 나타내었다.

[0075] 도 3a 내지 도 3d에 따르면, 화학식 1a 내지 1b는 각각 2.3V 및 2.5V의 낮은 턴온 전압을 나타냈으며, 화학식 1a는 1000 cd/m<sup>2</sup>에서 3.5V의 구동전압을 가졌다. 화학식 1a 내지 1b의 최대 전류 효율은 각각 71.4와 63.3 cd/A였다. 화학식 1a 내지 1b는 양극성 때문에 적절한 전하 이동, 주입 및 재결합이 가능했다. 화학식 1a(25.4%)와 화학식 1b(22.4%)의 외부 양자 효율성은 기준 CBP(19.1%)보다 훨씬 높았다.

### [0076] 실험예 3. 녹색 인광 유기전기발광소자의 장치 효율 분석

[0077] 녹색 인광 유기전기발광소자에서 장치 효율에 있어 화학식 1b로 표시되는 화합물의 영향을 조사하기 위하여 ITO (50 nm)/ 헥사아자트리페닐렌-헥사니트릴(HATCN) (7 nm)/ N,N'-디(1-나트탈리)-N,N'-디페닐-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디아민(NPB) (50 nm)/ 4,4'-사이클로헥실리딘비스[N,N-비스(4-메틸페닐)벤젠아민](TAPC) (20 nm)/ 호스트: 5% / Ir(ppy)<sub>3</sub> (20nm) / 1,3,5-트리(m-피리드-3-일-페닐)벤젠(TmPyPB) (35nm) / LiF (1.5nm) / Al (100nm)의 구조를 가지는 녹색 인광 OLED I-V장치를 제조하였다.

[0078] 상기 I-V의 녹색 인광 OLED 장치의 휘도-전압(L-V) 및 전류밀도-전압(J-V) 특성을 측정하고, 그 결과를 도 4a 및 도 4b에 나타내고, 상기 실험예 2의 황색 인광 OLED 장치 I-IV와 상기 실험예 3의 녹색 인광 OLED I-V 장치의 특성 비교 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

특성	CBP (황색 레퍼런스)	화학식 1a (황색 디바이스)	화학식 1b (황색 디바이스)	화학식 1b (녹색 디바이스)
턴-온 전압	2.8 V	2.3 V	2.5 V	2.6 V
구동 전압 <sup>a</sup>	3.8 V	3.5 V	3.9 V	3.7 V
최대 휘도	17,890cd/m <sup>2</sup>	65,660cd/m <sup>2</sup>	98,680cd/m <sup>2</sup>	83510 cd/m <sup>2</sup>
전류 효율 <sup>a</sup> (최대)	58.0 cd/A	71.4 cd/A	63.3 cd/A	75.9 cd/A
EQE <sup>a</sup> (최대)	19.1 %	25.4 %	22.4 %	24.7 %
CIE 색 <sup>b</sup>	(0.48, 0.51)	(0.49, 0.51)	(0.49, 0.51)	(0.32, 0.63)
$\lambda_{\max}$ <sup>b</sup>	560 nm	561 nm	561 nm	517 nm

[0080] <sup>a</sup> At 1000 cd/m<sup>2</sup>

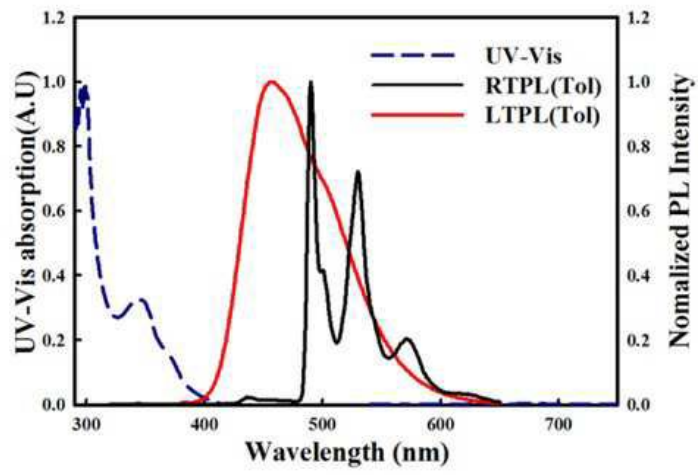
[0081] <sup>b</sup> At 10 mA/cm<sup>2</sup>

[0082] 도 4a 및 도 4b와 표 2에 도시한 바와 같이, I-V의 녹색 인광 OLED 장치는 2.6V의 낮은 턴온 전압과 뛰어난 발광 상태 83510cd/m<sup>2</sup>를 나타내었다. 전류 및 외부 양자 효율성은 각각 75.9 cd/A와 24.7 %였다. 이러한 결과는 화학식 1b의 높은 삼중항 에너지 때문에 녹색과 황색 인광 OLED 모두에서 높은 잠재성을 가지고 있다는 것을 보여주었다.

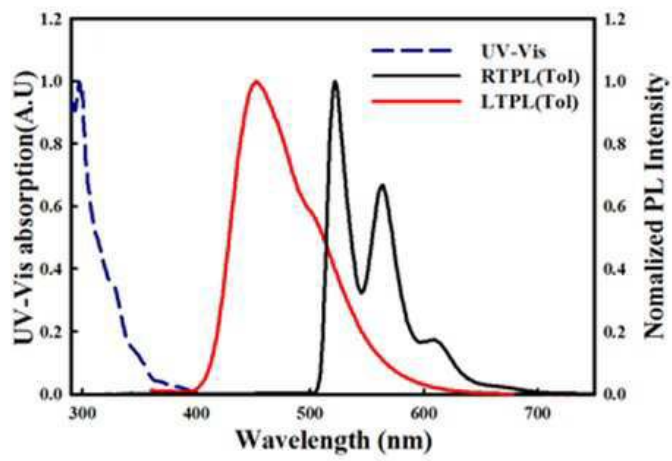
[0083] 비록 본 발명이 상기에 언급된 바람직한 실시예로서 설명되었으나, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 또한 첨부된 청구 범위는 본 발명의 요지에 속하는 이러한 수정이나 변형을 포함한다.

도면

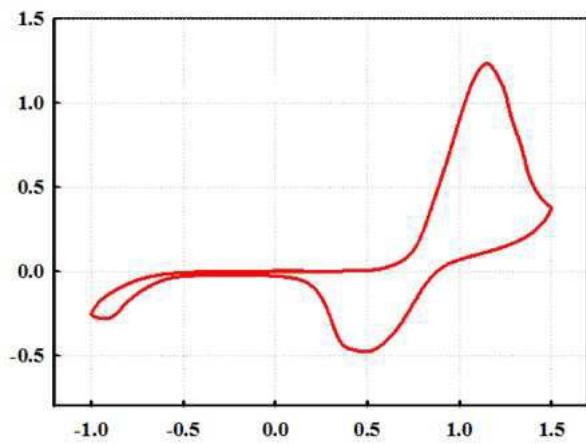
도면1a



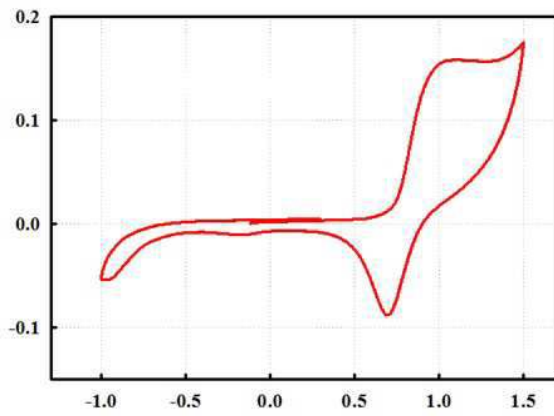
도면1b



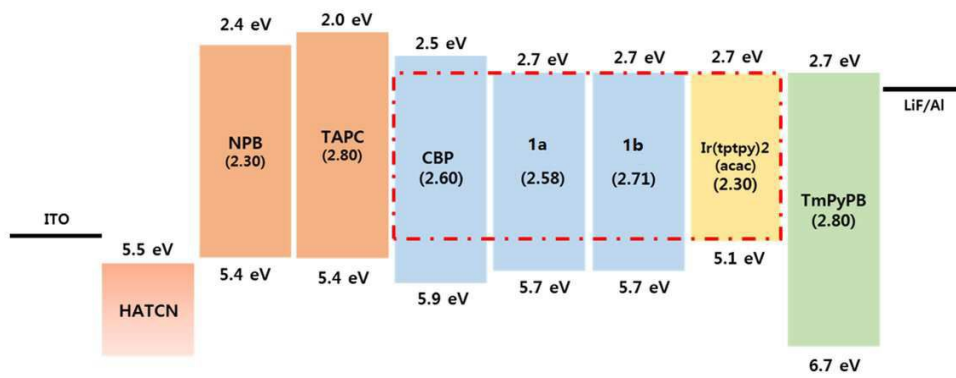
도면1c



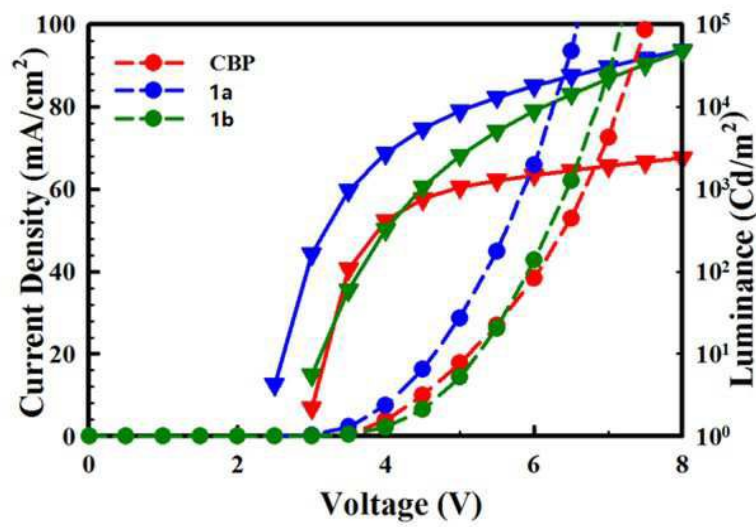
도면1d



도면2

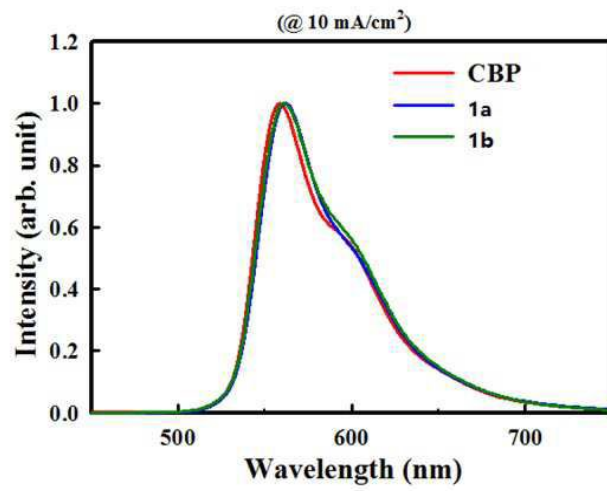


도면3a

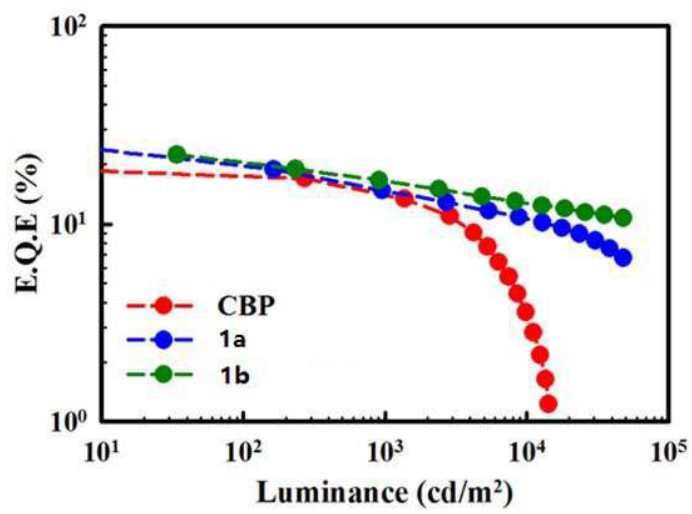




도면3b

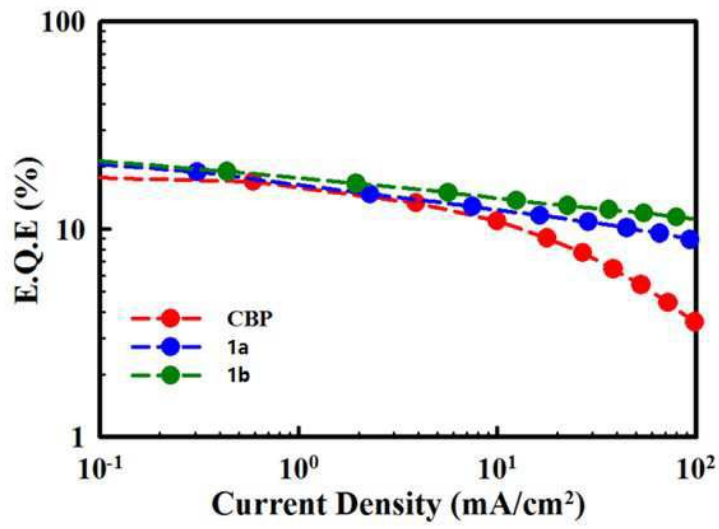


도면3c

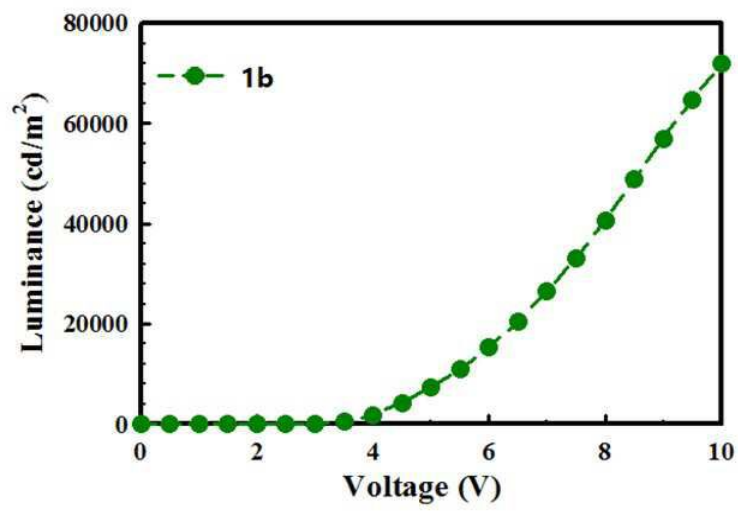




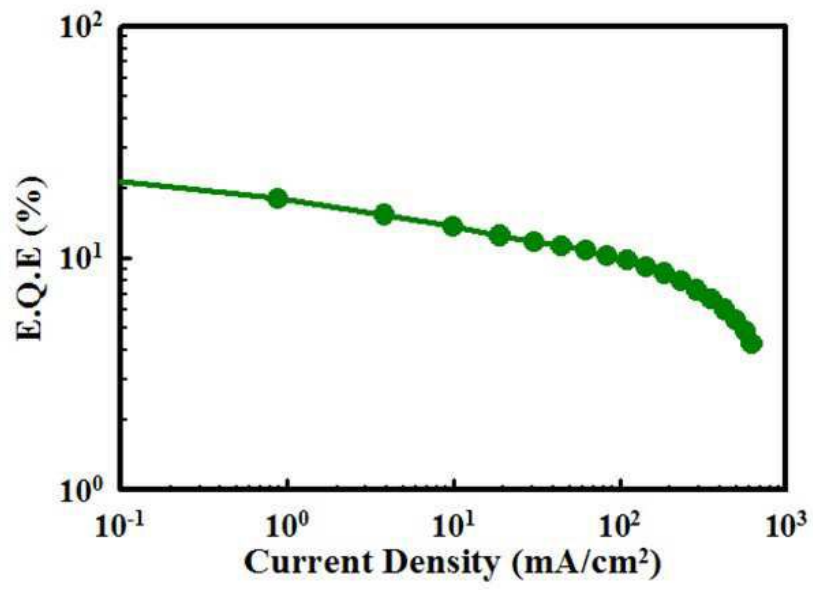
도면3d



도면4a



도면4b



专利名称(译)	新型有机电致发光化合物，有机电致发光器件和包括该化合物的电子器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020200065749A</a>	公开(公告)日	2020-06-09
申请号	KR1020180152511	申请日	2018-11-30
[标]申请(专利权)人(译)	圆光UNIV%用于IND ACAD合作		
申请(专利权)人(译)	圆光大学产学合作基金会		
[标]发明人	채규운 김소현 브라벤트 김보미		
发明人	채규운 김소현 브라벤트 김보미		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0072 H01L51/50 C09K2211/1059		
代理人(译)	Gimsunung		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

提供由以下化学式1表示的有机电致发光化合物，包括该化学式1的有机电致发光器件和电子器件。[公式1]在上式中，R如说明书中所定义。可以将有机电致发光化合物作为磷光材料例如磷光的绿色和黄色主体材料，空穴注入层材料，空穴传输层材料，电子注入层材料或电子传输层材料应用于有机电致发光器件，使用时，它可以降低驱动电压并提高发光效率，亮度，热稳定性和器件寿命。

