



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0121628
(43) 공개일자 2016년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 251/12 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07D 251/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0050034
(22) 출원일자 2015년04월09일
심사청구일자 2016년04월08일

(71) 출원인
단국대학교 산학협력단
경기 용인시 수지구 죽전로 152, 내 (죽전동, 단국대학교)
(72) 발명자
이준엽
경기도 용인시 기흥구 구성로 90, 203동 1903호(연남동, 삼성래미안2차아파트)
이철원
경기도 용인시 수지구 죽전로 143, 205동 1203호(죽전동, 성현마을우미2차아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 14 항

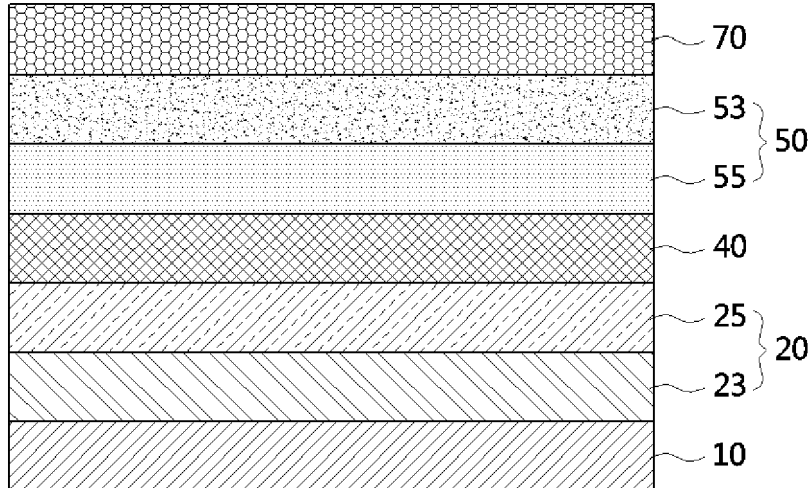
(54) 발명의 명칭 유기재료 및 이를 함유하는 유기발광다이오드

(57) 요약

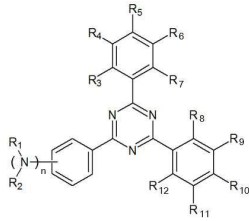
유기재료 및 이를 함유하는 유기발광다이오드를 제공한다. 유기재료는 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C5 내지 C30의 아릴기, 또는 C5 내지 C30의 알킬아릴기일 수 있고, R₁과 R₂는 서로 융합하지 않거나 또는 융합하여 이들이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있고; n은 2 또는 3의 정수일 수 있고; R₃ 내지 R₁₂은 각각 독립적으로 수소, 중수소, C1 내지 C30의 알킬기, 또는 NR₁₃R₁₄일 수 있다. R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로 C5 내지 C30의 아릴기, 또는 C5 내지 C30의 알킬아릴기일 수 있고, R₁₃과 R₁₄는 서로 융합하지 않거나 또는 융합하여 이들이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1018 (2013.01)

(72) 발명자

김명곤

경기도 남양주시 화도읍 수레로1120번길 8 101동
1103호 (차산리, 신창현풍림아이원1차아파트)

이동륜

경기도 성남시 수정구 공원로 340, 청구아파트 10
3동 1108호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GRRC단국2014-B01

부처명 경기도

연구관리전문기관 경기도

연구사업명 GRRC

연구과제명 고효율 차세대 형광 OLED 소자 및 태양전지 소자 개발(7/9)

기 여 율 1/3

주관기관 단국대학교

연구기간 2014.07.01 ~ 2015.06.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013R1A2A01067447

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 핵심연구

연구과제명 분자 배향 제어를 통한 초고효율 형광 유기 발광 소자 개발(2/3)

기 여 율 1/3

주관기관 단국대학교

연구기간 2014.12.01 ~ 2015.11.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013R1A1A2011560

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구

연구과제명 청색 지연 형광 발광 재료의 설계 및 응용 연구(2/3)

기 여 율 1/3

주관기관 단국대학교

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

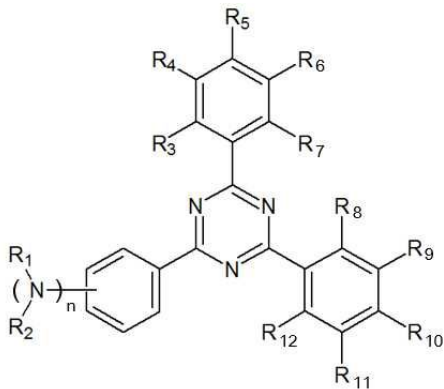
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기발광다이오드용 유기재료:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 C5 내지 C30의 아틸기, 또는 C5 내지 C30의 알킬아틸기이고, R_1 과 R_2 는 서로 융합하지 않거나, 또는 융합하여 이들이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성하고,

n 은 2 또는 3의 정수이고,

R_3 내지 R_{12} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, C1 내지 C30의 알킬기, 또는 $NR_{13}R_{14}$ 이고,

R_{13} 및 R_{14} 는 각각 독립적으로 C5 내지 C30의 아틸기, 또는 C5 내지 C30의 알킬아틸기이고, R_{13} 과 R_{14} 는 서로 융합하지 않거나, 또는 융합하여 이들이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성한다.

청구항 2

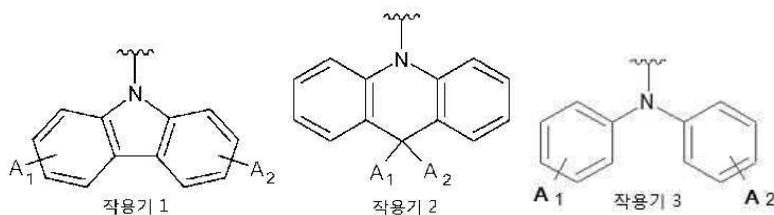
청구항 1에 있어서,

상기 유기재료는 지연형광 발광재료인 유기재료.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 NR_1R_2 와 상기 $NR_{13}R_{14}$ 는 서로에 관계없이 하기의 작용기들인 유기재료.



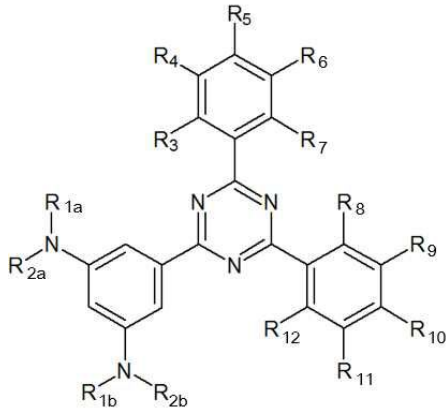
상기 작용기 1, 작용기 2, 또는 작용기 3에서, A_1 과 A_2 는 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 또는 C1 내지 C4의 알킬기이다.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 나타낸 유기재료는 하기 화학식 2로 나타낸 유기재료인 유기재료:

[화학식 2]



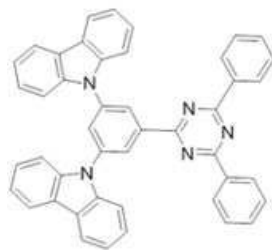
상기 화학식 2에서, R_{1a}, R_{2a}, R_{1b}, 및 R_{2b}는 각각 독립적으로 C5 내지 C30의 아릴기, 또는 C5 내지 C30의 알킬아릴기이고; R_{1a}과 R_{2a}는 서로 융합하지 않거나, 또는 융합하여 이들이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성하고; R_{1b}과 R_{2b}는 서로 융합하지 않거나, 또는 융합하여 이들이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성하고,

R₃ 내지 R₁₂은 화학식 1에 정의된 바와 동일하다.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 화학식 2로 나타낸 유기재료는 하기 화합물 4인 유기재료:

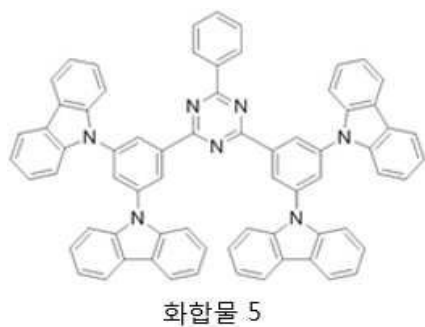


화합물 4

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 화학식 2로 나타낸 유기재료는 하기 화합물 5인 유기재료:

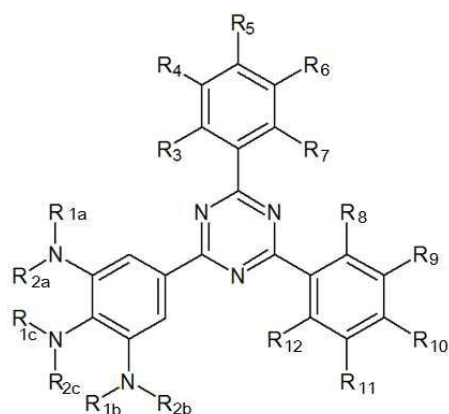


청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 나타낸 유기재료는 하기 화학식 3로 나타낸 유기재료인 유기재료:

[화학식 3]



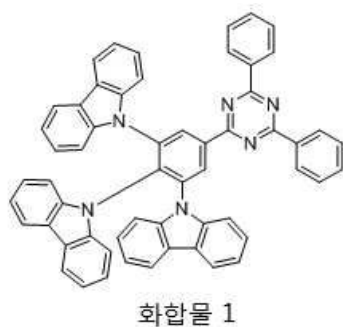
상기 화학식 3에서, R_{1a} , R_{2a} , R_{1b} , R_{2b} , R_{1c} , 및 R_{2c} 는 각각 독립적으로 C5 내지 C30의 아릴기, 또는 C5 내지 C30의 알킬아릴기이고; R_{1a} 과 R_{2a} 는 서로 융합하지 않거나, 또는 융합하여 이들이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성하고; R_{1b} 과 R_{2b} 는 서로 융합하지 않거나, 또는 융합하여 이들이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성하고; R_{1c} 과 R_{2c} 는 서로 융합하지 않거나, 또는 융합하여 이들이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성하고,

R_3 내지 R_{12} 은 화학식 1에 정의된 바와 동일하다.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

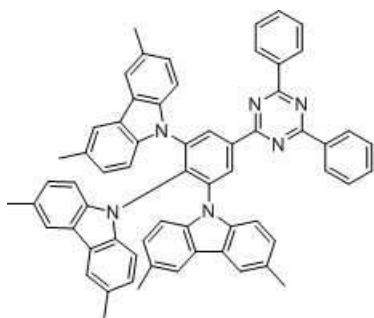
상기 화학식 3으로 나타낸 유기재료는 하기 화합물 1인 유기재료:



청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 화학식 3으로 나타낸 유기재료는 하기 화합물 2인 유기재료:

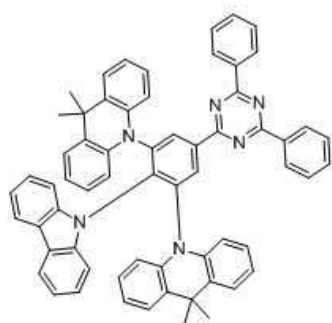


화합물 2

청구항 10

청구항 7에 있어서,

상기 화학식 3으로 나타낸 유기재료는 하기 화합물 3인 유기재료:

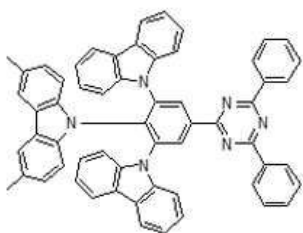


화합물 3

청구항 11

청구항 7에 있어서,

상기 화학식 3으로 나타낸 유기재료는 하기 화합물 6인 유기재료:

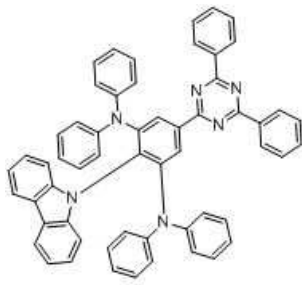


화합물 6

청구항 12

청구항 7에 있어서,

상기 화학식 3으로 나타낸 유기재료는 하기 화합물 7인 유기재료:



화합물 7

청구항 13

차례로 적층된 애노드, 정공전도층, 발광층, 전자전도층, 캐소드를 포함하는 유기발광다이오드에 있어서,

상기 정공전도층, 상기 발광층 및 상기 전자전도층 중 어느 하나는 청구항 1의 유기재료를 포함하는 유기발광다이오드.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 발광층은 호스트 물질과 도펀트 물질을 포함하고,

상기 도펀트 물질은 청구항 1의 유기재료를 포함하는 유기발광다이오드.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기발광다이오드용 화합물에 관한 것으로 더욱 상세하게는 지연형광 발광재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기발광다이오드(organic light emitting device)는 자발광형 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라, 응답시간이 빠르며, 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

[0003] 일반적인 유기발광다이오드는 애노드 및 캐소드와 상기 애노드 및 캐소드 사이에 개재된 유기층을 포함할 수 있다. 상기 유기층은, 전자주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등을 포함할 수 있다. 상기 애노드 및 캐소드 간에 전압을 인가하면, 애노드로부터 주입된 정공은 정공수송층을 경유하여 발광층으로 이동하고, 캐소드로부터 주입된 전자는 전자수송층을 경유하여 발광층으로 이동한다. 상기 정공 및 전자와 같은 캐리어들은 발광층 영역에서 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성하는데, 이 엑시톤이 기저상태로 변하면서 광이 생성된다.

[0004] 이러한 점을 해결하기 위해, 최근 지연형광 발광재료가 개발되고 있다. 이러한 지연형광 발광재료는 여기자의 단일항 상태와 삼중항 상태의 차이가 0.3eV 이하이고, 이 경우 상온 또는 소자구동온도에 해당하는 열에 의해 삼중항 상태를 단일항 상태로 전이시켜 이론적으로는 100%의 양자효율을 나타낼 수 있는 것으로 보고되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

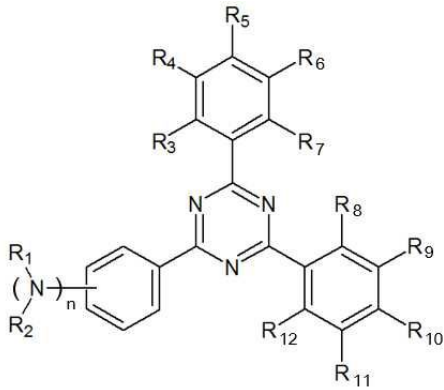
[0005] 그러나, 현재 개발된 지연형광 발광재료는 그의 실제 효율이 추가 개선될 필요가 있으며, 수명을 향상시킬 필요가 있다.

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 효율이 향상되고 수명이 개선된 유기재료 및 이를 함유하는 유기발광다이오드를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 유기발광다이오드용 유기재료를 제공한다. 상기 유기재료는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0008] [화학식 1]



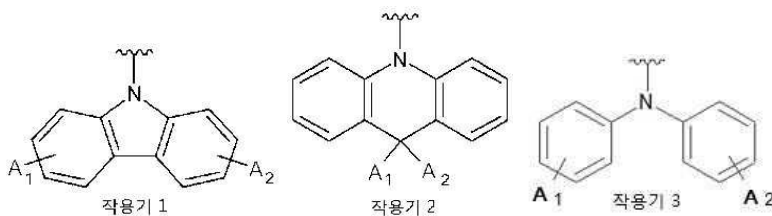
[0009] 상기 화학식 1에서,

[0010] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C5 내지 C30의 아릴기, 또는 C5 내지 C30의 알킬아릴기일 수 있다. R₁과 R₂는 서로 융합하지 않거나, 또는 융합하여 이들이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있다.

[0011] n은 2 또는 3의 정수일 수 있다. R₃ 내지 R₁₂은 각각 독립적으로 수소, 중수소, C1 내지 C30의 알킬기, 또는 NR₁₃R₁₄일 수 있다. R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로 C5 내지 C30의 아릴기, 또는 C5 내지 C30의 알킬아릴기일 수 있고, R₁₃과 R₁₄는 서로 융합하지 않거나, 또는 융합하여 이들이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있다.

[0012] 상기 유기재료는 지연형광 발광재료일 수 있다.

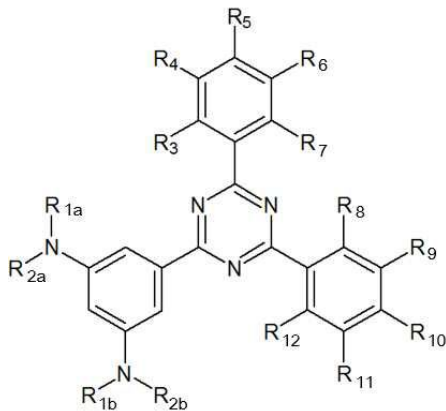
[0013] 상기 NR₁R₂와 상기 NR₁₃R₁₄는 서로에 관계없이 하기의 작용기들일 수 있다.



[0014] 상기 작용기 1, 작용기 2, 또는 작용기 3에서, A₁과 A₂는 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 또는 C1 내지 C4의 알킬기일 수 있다.

[0015] 상기 화학식 1로 나타낸 유기재료는 하기 화학식 2로 나타낸 유기재료일 수 있다.

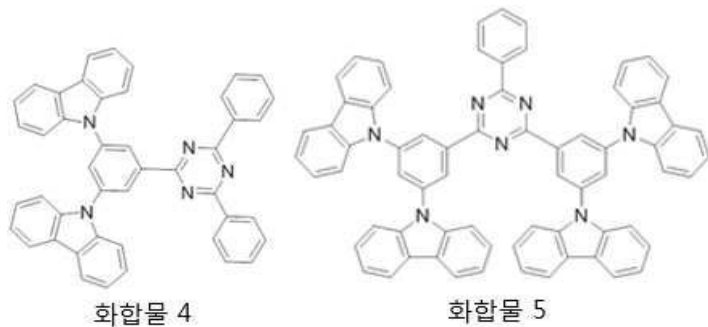
[0018] [화학식 2]



[0019]

[0020] 상기 화학식 2에서, R_{1a}, R_{2a}, R_{1b}, 및 R_{2b}는 각각 독립적으로 C5 내지 C30의 아릴기, 또는 C5 내지 C30의 알킬아릴기일 수 있다. R_{1a}과 R_{2a}는 서로 융합하지 않거나, 또는 융합하여 이들이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있다. R_{1b}과 R_{2b}는 서로 융합하지 않거나, 또는 융합하여 이들이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있다. R₃ 내지 R₁₂은 화학식 1에 정의된 바와 동일할 수 있다.

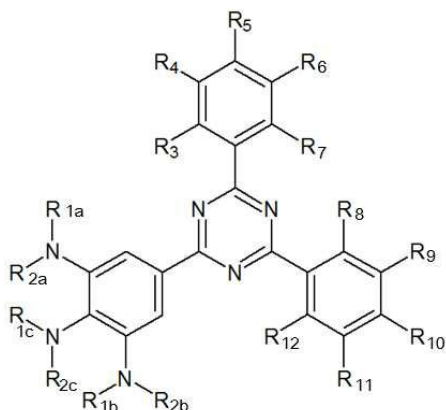
[0021] 상기 화학식 2로 나타낸 유기재료는 하기 화합물 4 또는 화합물 5 일 수 있다.



[0022]

[0023] 상기 화학식 1로 나타낸 유기재료는 하기 화학식 3로 나타낸 유기재료일 수 있다.

[0024] [화학식 3]

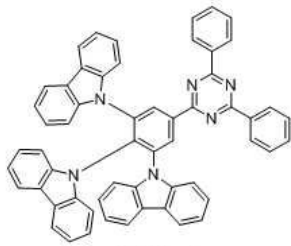


[0025]

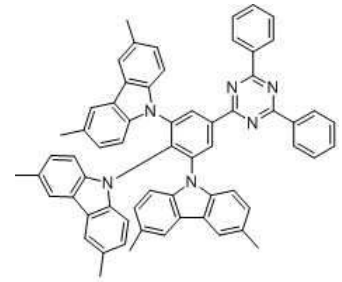
[0026] 상기 화학식 3에서, R_{1a}, R_{2a}, R_{1b}, R_{2b}, R_{1c}, 및 R_{2c}는 각각 독립적으로 C5 내지 C30의 아릴기, 또는 C5 내지 C30의 알킬아릴기일 수 있다. R_{1a}과 R_{2a}는 서로 융합하지 않거나, 또는 융합하여 이들이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있다. R_{1b}과 R_{2b}는 서로 융합하지 않거나, 또는 융합하여 이들이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있다. R_{1c}과 R_{2c}는 서로 융합하지 않거나, 또는 융합하여 이들이 부착

된 질소와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있다. R_3 내지 R_{12} 은 화학식 1에 정의된 바와 동일할 수 있다.

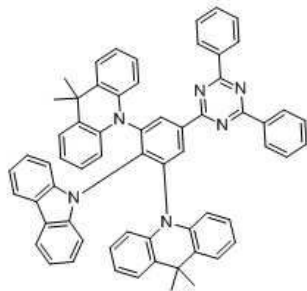
[0027] 상기 화학식 3으로 나타낸 유기재료는 하기 화합물 1, 화합물 2, 화합물 3, 화합물 6 또는 화합물 7일 수 있다.



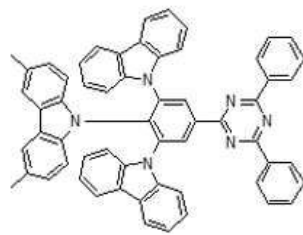
화합물 1



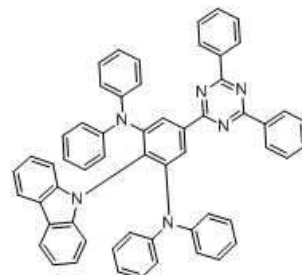
화합물 2



화합물 3



화합물 6



화합물 7

[0029] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 유기발광다이오드를 제공한다. 상기 유기발광다이오드는 차례로 적층된 애노드, 정공전도층, 발광층, 전자전도층, 캐소드를 포함하며, 상기 정공전도층, 상기 발광층 및 상기 전자전도층 중 어느 하나는 청구항 1의 유기재료를 포함한다.

[0030] 상기 발광층은 호스트 물질과 도펀트 물질을 포함하고, 상기 도펀트 물질은 청구항 1의 유기재료를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 실시예들에 따르면, 화학식 1로 표시되는 벤젠고리에 NR_1R_2 와 같은 도너단위가 2개 이상 연결되고, 또한 상기 벤젠고리에 구조적 안정성이 우수한 액셉터 단위인 트리아진이 연결됨에 따라, 분자 구조 내에 전자 주개-전자 받개 구조가 형성되며, 분자 구조 내에 전하 이동 착물 형태가 형성되어 일중항 에너지와 삼중항 에너지 차이 즉, 좁은 ΔE_{ST} 를 나타내게 될 수 있다. 따라서, 상기 유기재료는 지연형광의 구현이 가능하고 또한 유기발광다이오드의 양자효율 및 수명을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광다이오드를 나타낸 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0034] 본 명세서에서 "알킬기"란 별도의 정의가 없는 한, 지방족 탄화수소기를 의미한다. 알킬기는 어떠한 이중결합이나 삼중결합을 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기"일 수 있다. 알킬기는 적어도 하나의 이중결합 또는 삼중결합을 포함하고 있는 "불포화 알킬(unsaturated alkyl)기"일 수도 있다. 포화이든 불포화이든 간에 알킬기는 분지형, 직쇄형 또는 환형일 수 있다. 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0035] 본 명세서에서 "아릴기"란 별도의 정의가 없는 한, 모노사이클릭 방향족 화합물 또는 융합된 방향족 고리들로 이루어진 폴리사이클릭 방향족 화합물을 의미하며, 헤테로아릴기를 포함하는 개념이다.

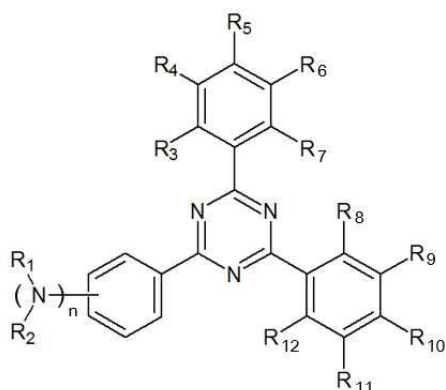
[0036] 본 명세서에서 "헤테로아릴기"란 별도의 정의가 없는 한, 적어도 하나의 고리 내에 N, O, S, Se, 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1개 이상 함유하고, 나머지 멤버는 탄소인, 모노사이클릭 방향족 화합물 또는 융합된 방향족 고리들로 이루어진 폴리사이클릭 방향족 화합물을 의미한다.

[0037] 또한, 본 명세서에서 "Cx 내지 Cy"라고 기재한 경우에는, 탄소수 x와 탄소수 y 사이의 모든 정수에 해당하는 수의 탄소수를 갖는 경우도 함께 기재된 것으로 해석되어야 한다.

[0038] 유기재료

[0039] 하기 화학식 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기재료를 나타낸다.

화학식 1



[0040]

[0041] 상기 화학식 1에서,

[0042] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C₅ 내지 C₃₀의 아릴기, 또는 C₅ 내지 C₃₀의 알킬아릴기일 수 있고, R₁과 R₂는 서로 융합하지 않거나 또는 융합하여 이들이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화고리를 형성할 수 있고,

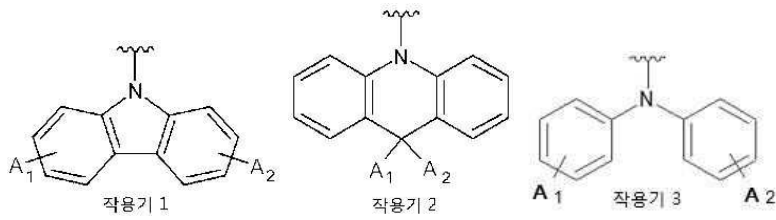
[0043] n은 2 또는 3의 정수일 수 있고,

[0044] R₃ 내지 R₁₂은 각각 독립적으로 수소, 중수소, C₁ 내지 C₃₀의 알킬기, 또는 NR₁₃R₁₄일 수 있다. R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로 C₅ 내지 C₃₀의 아릴기, 또는 C₅ 내지 C₃₀의 알킬아릴기일 수 있고, R₁₃과 R₁₄는 서로 융합하지 않거나 또는 융합하여 이들이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화고리를 형성할 수 있다.

[0045] 이러한 유기재료는 유기발광다이오드용 유기재료일 수 있고, 유기발광다이오드의 유기층들 중 어느 하나에 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 유기재료는 정공전도층, 발광층, 및 전자전도층 중 어느 하나, 더 구체적으로는 정공주입물질, 정공수송물질, 엑시톤블로킹물질, 발광호스트 물질, 발광도펀트 물질, 전자주입물질, 및 전자수송물질 중 어느 하나로 사용될 수 있다. 상세하게는 상기 유기재료는 발광도펀트 물질로 사용될 수 있다.

[0046] 또한, 상기 유기재료는 벤젠고리에 NR₁R₂와 같은 도너단위가 2개 이상 연결되고, 또한 상기 벤젠고리에 구조적 안정성이 우수한 엑셉터 단위인 트리아진이 연결됨에 따라, 분자 구조 내에 전자 주게-전자 받게 구조가 형성되며, 분자 구조 내에 전하 이동 착물 형태가 형성되어 일중항 에너지와 삼중항 에너지 차이 즉, 좁은 ΔE_{st}를 나타내게 될 수 있다. 따라서, 상기 유기재료는 지연형광의 구현이 가능하고 또한 유기발광다이오드의 양자효율 및 수명을 향상시킬 수 있다.

[0047] 상기 화학식 1에서, NR_1R_2 또는 $NR_{13}R_{14}$ 는 서로에 관계없이 하기의 작용기들일 수 있다.

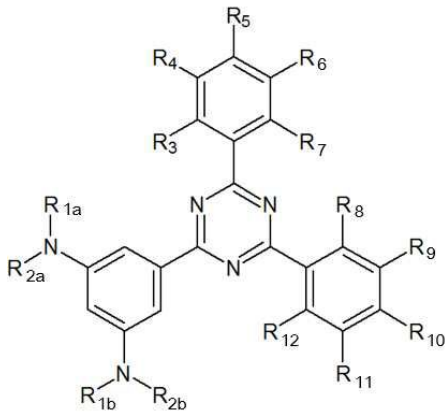


[0048]

[0049] 상기 작용기 1, 작용기 2, 또는 작용기 3에서, A_1 과 A_2 는 서로에 관계없이, 수소, 중수소, 또는 C1 내지 C4의 알킬기 일 수 있다.

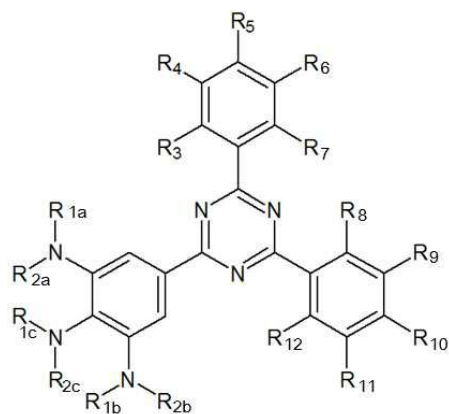
[0050] 하기 화학식 2 및 화학식 3은 본 발명의 일 구체예들에 따른 유기재료들을 나타낸다.

화학식 2



[0051]

화학식 3



[0052]

[0053] 상기 화학식 2 또는 화학식 3에서, R_{1a} , R_{2a} , R_{1b} , R_{2b} , R_{1c} , 및 R_{2c} 는 각각 독립적으로 C5 내지 C30의 아릴기, 또는 C5 내지 C30의 알킬아릴기일 수 있고, R_{1a} 과 R_{2a} 는 서로 융합하지 않거나 또는 융합하여 이들이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있고, R_{1b} 과 R_{2b} 는 서로 융합하지 않거나 또는 융합하여 이들이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있고, R_{1c} 과 R_{2c} 는 서로 융합하지 않거나 또는 융합하여 이들

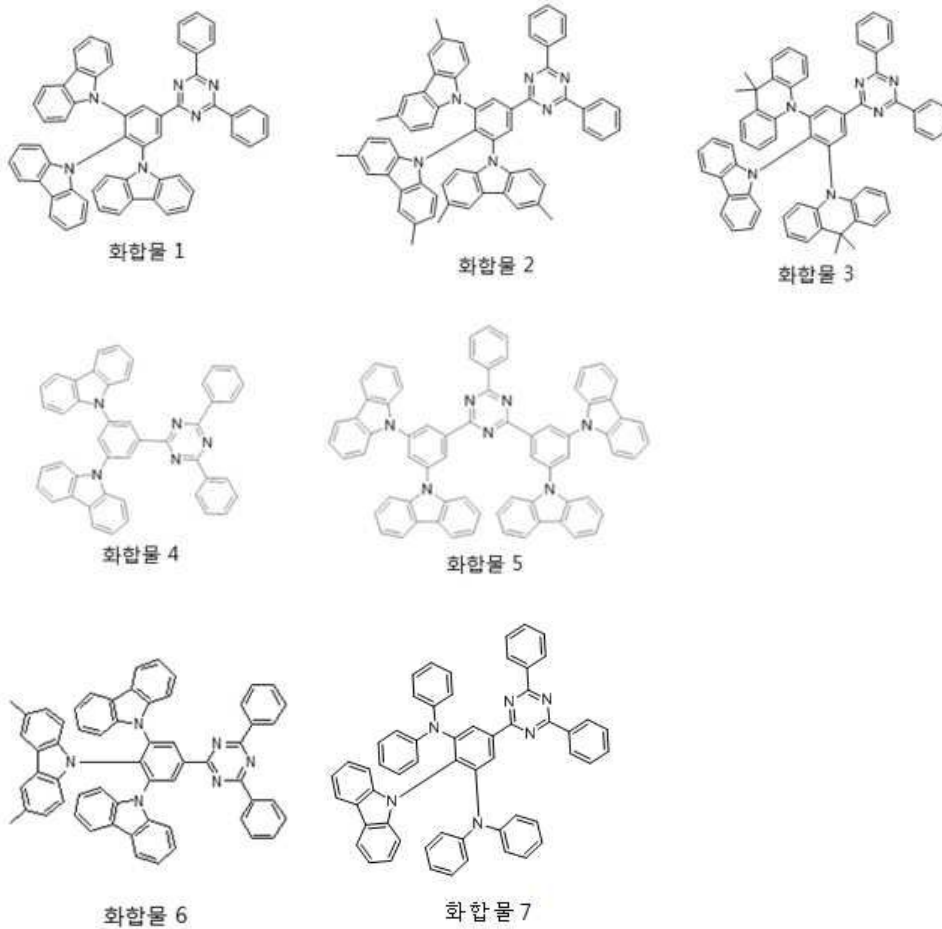
이 부착된 질소와 함께 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있고,

[0054] R_3 내지 R_{12} 은 화학식 1에 정의된 바와 동일할 수 있다.

[0055] 상기 화학식 2 또는 화학식 3에서, $NR_{1a}R_{2a}$, $NR_{1b}R_{2b}$, 및 $NR_{1c}R_{2c}$ 는 각각 독립적으로, 상기 작용기1 또는 작용기 2 일 수 있다.

[0056] 상기 화학식들 1 내지 3에서, R_9 및 R_{11} 은 각각 독립적으로 상기 작용기 1 또는 작용기 2일 수 있다. 이 경우, R_3 내지 R_8 , R_{10} , 및 R_{12} 는 수소일 수 있다.

[0057] 하기 화합물 1 내지 화합물 7는 본 발명의 일 구체예들에 따른 유기재료들을 나타낸다.



[0059]

[0060] 유기발광다이오드

[0061] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광다이오드를 나타낸 단면도이다.

[0062] 도 1을 참조하면, 유기발광다이오드는 애노드(10)와 캐소드(70), 이들 두 전극 사이에 배치된 발광층(40), 애노드(10)와 발광층(40) 사이에 배치된 정공전도층(20), 및 발광층(40)과 캐소드(70) 사이에 배치된 전자전도층(50)을 구비한다. 정공전도층(20)은 정공의 수송을 위한 정공수송층(25)과 정공의 주입을 용이하게 하기 위한 정공주입층(23)을 구비할 수 있다. 또한, 전자전도층(50)은 전자의 수송을 위한 전자수송층(55)과 전자의 주입을 용이하게 하기 위한 전자주입층(53)을 구비할 수 있다. 이에 더하여, 발광층(40)과 정공수송층(25) 사이에 제1 엑시톤 블로킹층(미도시)이 배치될 수 있다. 또한 발광층(40)과 전자수송층(55) 사이에 제2 엑시톤 블로킹층(미도시)이 배치될 수 있다. 또한, 그러나, 이에 한정되지 않고 전자수송층(55)이 제2 엑시톤 블로킹층의 역할을 수행할 수 있고, 또는 정공수송층(25)이 제1 전자블로킹층의 역할을 수행할 수도 있다.

[0063] 이러한 유기발광다이오드에 순방향 바이어스를 인가하면 애노드(10)에서 정공이 발광층(40)으로 유입되고, 캐소

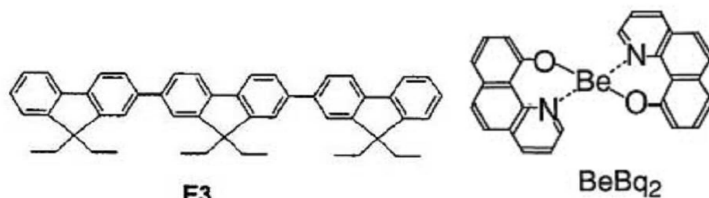
드(70)에서 전자가 발광층(40)으로 유입된다. 발광층(40)으로 유입된 전자와 정공은 결합하여 엑시톤을 형성하고, 엑시톤이 기저상태로 전이하면서 광이 방출된다.

[0064] 발광층(40)은 단일 발광 재료로 이루어질 수 있으며, 발광 호스트 물질 및 발광 도펀트 물질을 포함할 수도 있다. 발광층(40)이 발광 호스트 물질과 발광 도펀트 물질을 포함하는 경우, 발광층(40)으로 유입된 전자와 정공은 발광 호스트 물질에서 결합하여 엑시톤을 형성하고, 그 후 엑시톤은 발광 도펀트 물질로 전이되어 기저상태로 전이될 수 있다. 발광 호스트 물질과 발광 도펀트 물질을 포함하는 발광층(40)은 인광 발광층 또는 형광 발광층 일 예로서, 지연형광 발광층일 수 있다.

[0065] 상기 유기발광다이오드의 유기층들(20, 40, 50) 중 어느 하나에 상기 화학식들 1 내지 3, 화합물들 1 내지 7의 유기재료 중 어느 하나가 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 상기 화학식들 1 내지 3, 화합물들 1 내지 7의 유기재료는 정공주입물질, 정공수송물질, 엑시톤블로킹물질, 발광호스트 물질, 발광도펀트 물질, 전자주입물질, 및 전자수송물질 중 어느 하나로 사용될 수 있다. 상세하게는 상기 유기재료는 발광도펀트 물질로 사용될 수 있고, 이 경우 상기 발광층(40)은 지연형광 발광층일 수 있다.

[0066] 또한, 상기 유기재료는 벤젠고리에 NR_2 와 같은 도너단위가 2개 이상 연결되고, 또한 상기 벤젠고리에 구조적 안정성이 우수한 액셉터 단위인 트리아진이 연결됨에 따라, 분자 구조 내에 전자 주게-전자 받게 구조가 형성되며, 분자 구조 내에 전하 이동 착물 형태가 형성되어 일중항 에너지와 삼중항 에너지 차이 즉, 좁은 ΔE_{ST} 를 나타나게 될 수 있다. 따라서, 상기 유기재료는 유기발광다이오드의 양자효율 및 수명을 향상시킬 수 있다.

[0067] 또한, 발광층(40)의 호스트는 mCP(N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene), TSP01(diphenylphosphine oxide-4-(triphenylsilyl)phenyl), DPEPO(bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether oxide), BSB (4,4'-bistriphenylsilyl-biphenyl), UGH3 (m-bis-(triphenylsilyl)benzene), SimCP (3,5-di(N-carbazolyl)tetraphenylsilane), SimCP2 (bis(3,5-di(9H-carbazol-9-yl) phenyl)diphenylsilane), CzSi (9-(4-tertbutylphenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)-9H-carbazole), SiCa (Diphenyldi(4-(9-carbazolyl)phenyl)silane), DCPPO ((3,5-di(9H-carbazole-9-yl)phenyl)diphenylphosphine oxide), DFCz (2,8-di(9H-carbazol-9-yl)dibenzo[b,d]furan), DBT1 (2,8-di(9H-carbazol-9-yl)dibenzo[b,d]thiophene), 26mCPy (2,6-bis(N-carbazolyl)pyridine), 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 또한, 상기 호스트는 Alq3, CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센, TPBI(1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene)), TBADN(3-tert-부틸-9,10-디(나프트-2-일)안트라센), E3(하기 화학식 참조), 또는 BeBq2(하기 화학식 참조) 일 수 있다.



[0068]

[0069] 애노드(10)는 전도성 금속 산화물, 금속, 금속 합금, 또는 탄소재료일 수 있다. 전도성 금속 산화물은 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxide: ITO), 플루오린 틴 옥사이드(fluorine tin oxide: FTO), 안티몬 틴 옥사이드(antimony tin oxide, ATO), 플루오르 도프 산화주석(FTO), SnO_2 , ZnO, 또는 이들의 조합일 수 있다. 애노드(10)로서 적합한 금속 또는 금속합금은 Au와 Cu일 수 있다. 탄소재료는 흑연, 그래핀, 또는 탄소나노튜브일 수 있다.

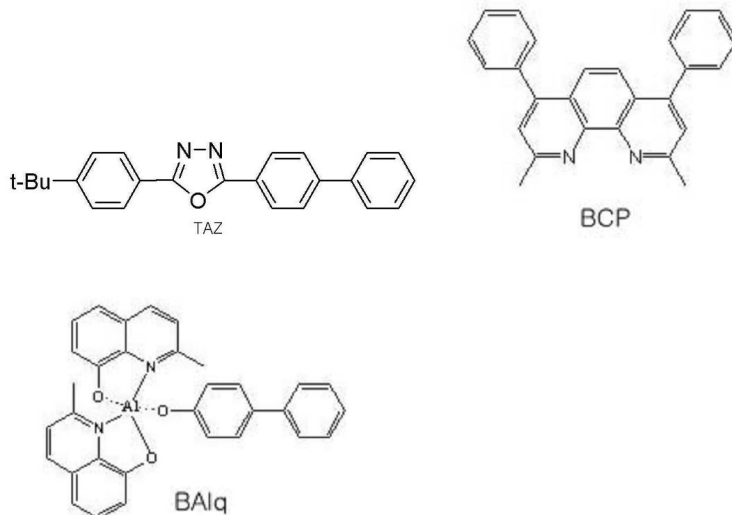
[0070] 정공주입층(23) 및/또는 정공수송층(25)은 애노드(10)의 일함수 준위와 발광층(40)의 HOMO 준위 사이의 HOMO 준위를 갖는 층들로, 애노드(10)에서 발광층(40)으로의 정공의 주입 또는 수송 효율을 높이는 기능을 한다. 또한, 전자주입층(53) 및/또는 전자수송층(55)은 캐소드(70)의 일함수 준위와 발광층(40)의 LUMO 준위 사이의 LUMO 준위를 갖는 층들로, 캐소드(70)에서 발광층(40)으로의 전자의 주입 또는 수송 효율을 높이는 기능을 한다.

[0071] 정공주입층(23) 또는 정공수송층(25)은 정공 수송 물질로서 통상적으로 사용되는 재료를 포함할 수 있으며, 하나의 층이 서로 다른 정공 수송 물질층을 구비할 수 있다. 정공 수송물질은 예를 들면, mCP (N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene); PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate); NPD (N,N-

'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine); N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐(TPD); N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐; N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐; N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐; 코퍼(II)1,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포피린 등과 같은 포피린(porphyrin) 화합물 유도체; TAPC(1,1-Bis[4-[N,N'-Di(p-tolyl)Amino]Phenyl]Cyclohexane); N,N,N'-트리(p-톨릴)아민, 4,4',4'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민과 같은 트리아릴아민 유도체; N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸과 같은 카르바졸 유도체; 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌과 같은 프탈로시아닌 유도체; 스타버스트 아민 유도체; 엔아민스틸벤계 유도체; 방향족 삼급아민과 스티릴 아민 화합물의 유도체; 및 폴리실란 동일 수 있다. 이러한 정공수송물질은 제1 엑시톤블로킹층의 역할을 수행할 수도 있다.

[0072] 제2 엑시톤 블로킹층은 삼중항 엑시톤 또는 정공이 캐소드(70) 방향으로 확산되는 것을 방지하는 역할을 하는 것으로서, 공지된 정공 저지 재료 중에서 임의로 선택될 수 있다. 예를 들면, 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체 등을 사용할 수 있다.

[0073] 전자수송층(55)은 TSP01(diphenylphosphine oxide-4-(triphenylsilyl)phenyl), TPBi(1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠), 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq3), 2,5-디아릴 실롤 유도체(PyPySPyPy), 퍼플루오리네이티드 화합물(PF-6P), COTs (Octasubstituted cyclooctatetraene), TAZ(하기 화학식 참조), Bphen(4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)), BCP(하기 화학식 참조), 또는 Balq(하기 화학식 참조)일 수 있다.



[0074]

[0075]

[0076] 전자주입층(53)은 예를 들면, LiF, NaCl, CsF, Li2O, BaO, BaF2, 또는 Liq(리튬 퀴놀레이트)일 수 있다.

[0077] 캐소드(70)는 애노드(70)에 비해 낮은 일함수를 갖는 도전막으로, 예를 들어, 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 인듐, 이트륨, 리튬, 은, 납, 세슘 등의 금속 또는 이들의 2종 이상의 조합을 사용하여 형성할 수 있다.

[0078] 애노드(10)와 캐소드(70)는 스퍼터링(sputtering)법, 기상증착법 또는 이온빔증착법을 사용하여 형성될 수 있다. 정공주입층(23), 정공수송층(25), 발광층(40), 정공 블로킹층, 전자수송층(55), 및 전자주입층(53)은 서로에 관계없이 증착법 또는 코팅법, 예를 들어 스프레이, 스핀 코팅, 딥핑, 프린팅, 닥터 블레이딩법을 이용하거나, 또는 전기영동법을 이용하여 형성될 수 있다.

[0079] 유기발광다이오드는 기관(미도시) 상에 배치될 수 있는데, 기관은 애노드(10) 하부에 배치될 수도 있고 또는 캐소드(70) 상부에 배치될 수도 있다. 다시 말해서, 기관 상에 애노드(10)가 캐소드(70) 보다 먼저 형성될 수도 있고 또는 캐소드(70)가 애노드(10) 보다 먼저 형성될 수도 있다.

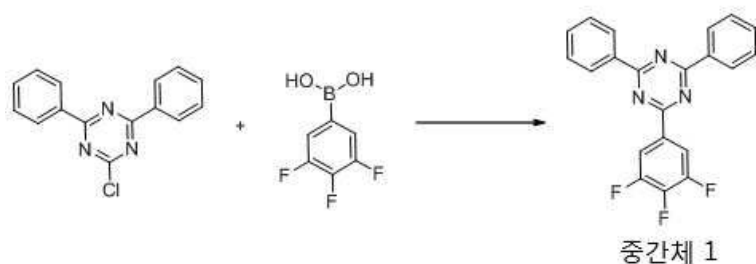
[0080] 기관은 평판상의 부재로서 광투과성 기관일 수 있고, 이 경우, 상기 기관은 유리; 세라믹스재료; 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리이미드(PI), 폴리프로필렌(PP) 등과 같은 고분자 재료로 이루어질 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 기관은 광반사가 가능한 금속기관일 수도 있다.

[0081] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0082] [실험예들; Examples]

[0083] **중간체 합성예 1 : 중간체 1**

[0084] [반응식 1]

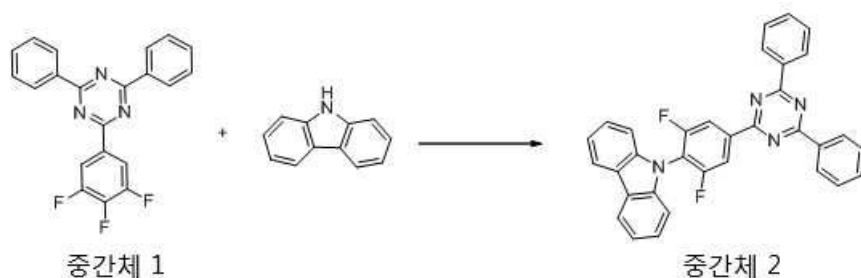


[0085]

[0086] 2-클로로-4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진 (10.65 g, 39.80 mmol), (3,4,5-트리플루오로페닐)보로닉 에시드 (7.00 g, 39.80 mmol)을 210 ml의 테트라하이드로퓨란에 녹인 후 질소 기류 하에서 교반하여 녹였다. 증류수 70 ml에 포타슘 카보네이트 (16.50 g, 119.39 mmol)를 녹여 위의 반응 용액에 투입하였다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (2.30 g, 2.00 mmol)을 투입한 후 승온하여 반응물을 환류 교반하였다. 12시간 후 반응물의 온도를 상온으로 낮춘 후 침전물을 여과하였다. 여과된 고체를 EA(ethylacetate)로 워싱하여 순수한 흰색 고상의 중간체 1 12.50 g을 86%의 수율로 얻었다.

[0087] **중간체 합성예 2 : 중간체 2**

[0088] [반응식 2]

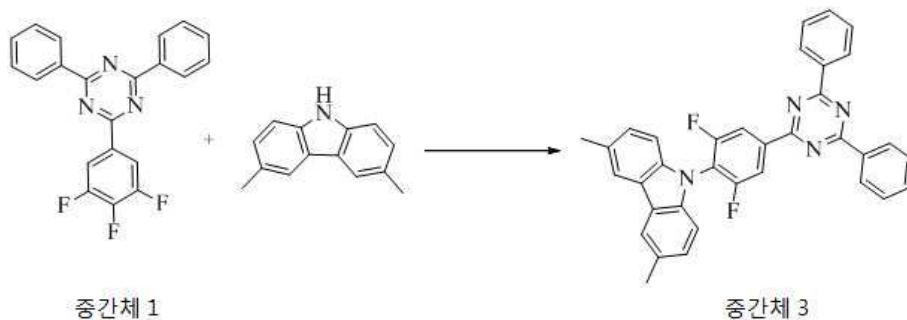


[0089]

[0090] 9H-카바졸 (0.22 g, 1.32 mmol)을 10 ml 테트라하이드로퓨란에 녹여 소듐 하이드라이드 (0.05 g, 2.20 mmol)가 담긴 질소 기류 하의 플라스크에 서서히 투입하였다. 30분간 교반한 후 위의 플라스크에 중간체 1 (0.40 g, 1.10 mmol)을 10 ml의 테트라하이드로퓨란에 녹여 투입하였다. 반응물의 온도를 올려 2시간 동안 환류 교반한 뒤 반응을 종료하고 감압 증류하여 용매를 제거하였다. 얻어진 고상의 물질을 증류수로 워싱한 후 다시 EA로 워싱하였다. 최종적으로 톨루엔 상에서 재결정하여 순수한 흰색 고상의 중간체 2 0.35 g을 62%의 수율로 얻었다.

[0091] **중간체 합성예 3 : 중간체 3**

[0092] [반응식 3]

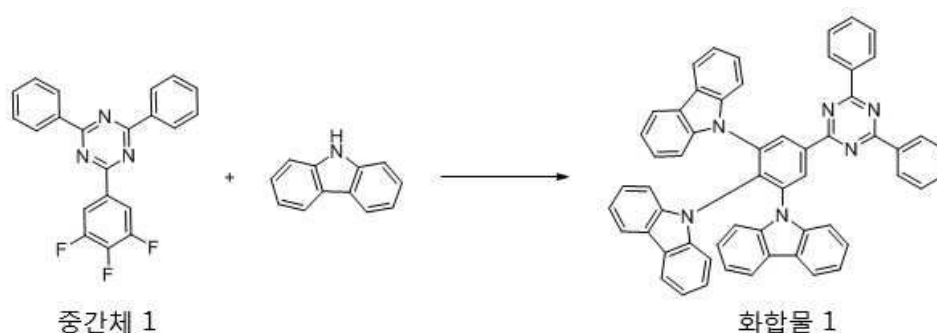


[0093]

[0094] 3,6-다이메틸-9H-카바졸 (1.61 g, 8.26 mmol)을 50 ml 테트라하이드로퓨란에 녹여 소듐 하이드라이드 (0.40 g, 16.51 mmol)가 담긴 질소 기류 하의 플라스크에 서서히 투입하였다. 30분간 교반한 후 위의 플라스크에 중간체 1 (3.00 g, 8.26 mmol)을 30 ml의 테트라하이드로퓨란에 녹여 투입하였다. 반응물의 온도를 올려 2시간 동안 환류 교반한 뒤 반응을 종료하고 감압 증류하여 용매를 제거하였다. 얻어진 고상의 물질을 증류수로 워싱한 후 다시 EA로 워싱하였다. 최종적으로 톨루엔 상에서 재결정하여 순수한 연두색 고상의 중간체 3 3.60 g을 81%의 수율로 얻었다.

[0095] 화합물 합성예 1 : 화합물 1

[0096] [반응식 4]



[0097]

[0098] 9H-카바졸 (0.55 g, 3.30 mmol)을 10 ml 디메틸포름아마이드에 녹여 소듐 하이드라이드 (0.09 g, 3.72 mmol)가 담긴 질소 기류 하의 플라스크에 서서히 투입하였다. 30분간 교반한 후 위의 플라스크에 중간체 1 (0.30 g, 0.83 mmol)을 10 ml의 디메틸포름아마이드에 녹여 투입하였다. 반응물의 온도를 올려 2시간 동안 환류 교반한 뒤 반응을 종료하고 감압 증류하여 용매를 제거하였다. 얻어진 고상의 물질을 증류수로 워싱한 후 다시 EA로 워싱하였다. 최종적으로 승화정제를 실시하여 순수한 연두색 고상의 화합물 1 0.48 g을 72%의 수율로 얻었다.

[0099] 화합물 1: 질량분석 (FAB) m/z 804 $[(M+H)^+]$. 1H NMR (400 MHz, DMSO) : δ 6.68 (t, 2H, $J=8.2$ Hz), 6.78 (t, 2H, $J=7.0$ Hz), 7.05~7.08 (m, 8H), 7.25 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 7.43~7.49 (m, 6H), 7.56 (t, 4H, $J=7.8$ Hz), 7.65 (t, 2H, $J=7.8$ Hz), 7.89~7.93 (m, 4H), 8.66 (d, 4H, $J=8.8$ Hz), 9.18 (s, 2H)

[0100] 화합물 합성예 2 : 화합물 2



[0105] 화합물 합성예 3 : 화합물 3

[0106] [반응식 6]



[0110] 중간체 합성예 4 : 중간체 4 (9,9'-(5-브로모-1,3-페닐렌)비스(9H-카바졸))

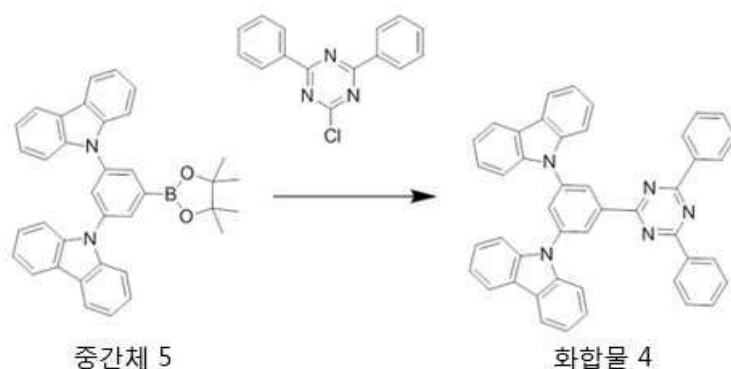
[0111] 1,3,5-트리브로모벤젠 10g, 9H-카바졸 11.95g, 포타슘카보네이트 9.87g, 1,10-페타트올린 1.29g을 진공 건조 후, 다이메틸포름아마이드 120ml에 녹인 후 쿠퍼아이오다이드 1.36g을 넣은후 질소 분위기를 30분간 유지후, 온도를 180℃이상으로 12시간동안 환류하였다. 온도를 상온으로 내린후 증류수를 부어 반응을 종결시키고 메틸렌 클로라이드로 추출하여 용매를 건조후 컬럼크로마토그래피(MC:HEX)를 이용하여 정제하였다. 그 결과, 중간체 4 (9,9'-(5-브로모-1,3-페닐렌)비스(9H-카바졸))을 얻었다(6g 수득).

[0112] 중간체 합성에 5 : 중간체 5 (9,9'-(5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)-1,3-페닐렌)비스(9H-카바졸))

[0113] 9,9'-(5-브로모-1,3-페닐렌)비스(9H-카바졸) 2.8g (중간체 3), 비스피나콜라토다이보론 1.89g, 포타슘아세테이트 1.69g, 1,1'-비스[(다이페닐포스피노)페로센]다이클로로팔라듐(II) 0.14g을 진공 건조 후, 1,4-다이옥산 60ml에 녹인 후 질소분위기를 30분간 유지후, 온도를 150℃이상으로 24시간동안 환류하였다. 온도를 상온으로 내린후 증류수를 부어 반응을 종결시키고 메틸렌클로라이드로 추출하여 용매를 건조후 컬럼크로마토그래피(MC:HEX)를 이용하여 정제하였다. 그 결과, 중간체 5 (9,9'-(5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-yl)-1,3-페닐렌)비스(9H-카바졸))을 얻었다 (2.3g 수득).

[0114] 화합물 합성에 4 : 화합물 4 (9,9'-(5-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-yl)-1,3-페닐렌)비스(9H-카바졸))

[0115] [반응식 7]



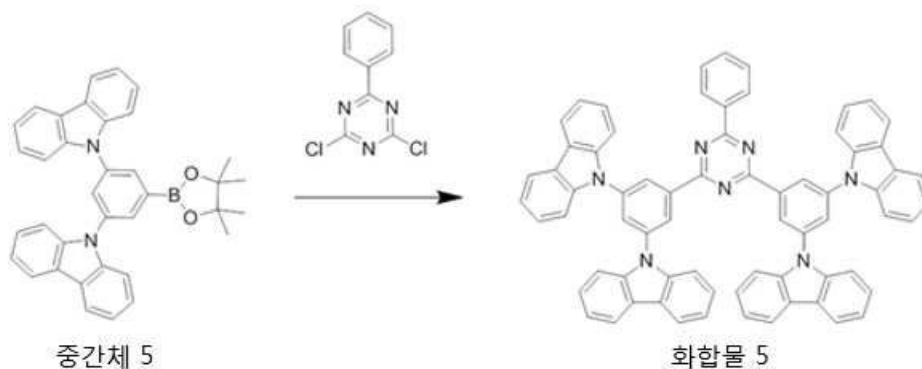
[0116]

[0117] 9,9'-(5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-yl)-1,3-페닐렌)비스(9H-카바졸) 1.55g (중간체 5), 2-클로로-4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진 0.6g, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.16g, 2몰 포타슘카보네이트 수용액 10ml, 테트라하이드로퓨란 20ml를 온도 100℃이상으로 2시간동안 환류하였다. 온도를 상온으로 내린후 반응을 종결시키고 추출된 파우더를 필터하여 물, 메틸렌 클로라이드, 헥산으로 워싱하여 정제 후 최종적으로 승화정제를 하여 녹색빛을 띄는 화합물 4를 91%의 수율로 1.3g 수득하였다.

[0118] 화합물 4: 질량분석 (FAB) m/z 639 [(M+H)⁺]. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 9.11(s,2H), 8.74(d,4H,J=8.4Hz), 8.21(d,4H,J=8.0Hz), 8.05 (s,1H), 7.64-7.47(m,14H), 7.36(t,4H,J=16.0Hz).

[0119] 화합물 합성에 5 : 화합물 5 (9,9'-(5-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-yl)-1,3-페닐렌)비스(9H-카바졸))

[0120] [반응식 8]



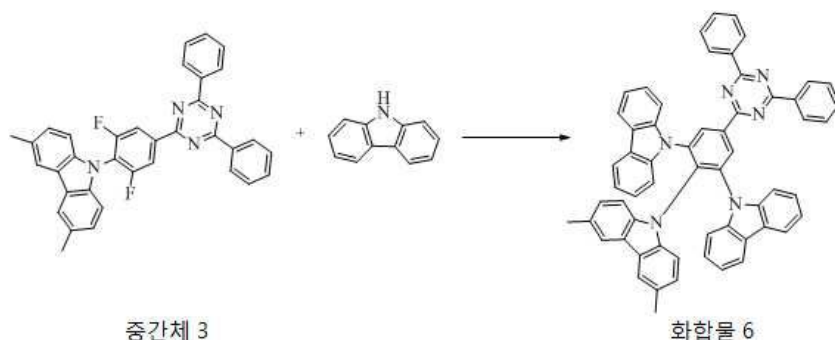
[0121]

[0122] 9,9'-(5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-yl)-1,3-페닐린)비스(9H-카바졸) 1.63g (중간체 5), 2,4-다이클로로-6-페닐-1,3,5-트리아진 0.3g, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.09g, 2몰 포타슘카보네이트 수용액 10ml, 테트라하이드로퓨란 30ml를 온도 100℃이상으로 2시간동안 환류하였다. 온도를 상온으로 내린 후 반응을 종결시키고 추출된 파우더를 필터하여 물, 메틸렌 클로라이드, 헥산으로 워싱하여 정제 후 최종적으로 승화정제를 하여 흰색 빛을 띄는 화합물 5를 85%의 수율로 1.1g 수득하였다.

[0123] 화합물 5: 질량분석 (FAB) m/z 971 $[(M+H)^+]$. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 9.04(s, 4H), 8.69(d, 2H, $J=7.6$ Hz), 8.16(d, 7H, $J=7.2$ Hz), 8.05(m, 2H), 7.59(d, 9H, $J=7.6$ Hz), 7.52~7.48(m, 2H), 7.37~7.28(m, 17H).

[0124] 화합물 합성예 6 : 화합물 6

[0125] [반응식 9]

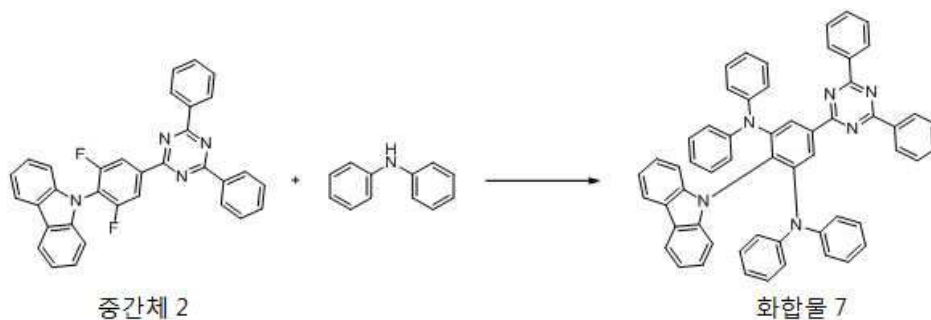


[0126]

[0127] 9H-카바졸 (0.58 g, 3.44 mmol)을 10 ml 디메틸포름아마이드에 녹여 소듐 하이드라이드 (0.10 g, 4.13 mmol)가 담긴 질소 기류 하의 플라스크에 서서히 투입하였다. 30분간 교반한 후 위의 플라스크에 중간체 3 (0.50 g, 1.38 mmol)을 10 ml의 디메틸포름아마이드에 녹여 투입하였다. 반응물의 온도를 올려 2시간 동안 환류 교반한 뒤 반응을 종료하고 감압 증류하여 용매를 제거하였다. 얻어진 고상의 물질을 증류수로 워싱한 후 다시 EA로 워싱하였다. 최종적으로 승화정제를 실시하여 순수한 연두색 고상의 화합물 6 0.67 g을 58%의 수율로 얻었다.

[0128] 화합물 6: 질량분석 (FAB) m/z 832 $[(M+H)^+]$. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 2.16 (s, 6H), 6.43 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 6.83 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 7.04~7.11 (m, 10H), 7.27~7.31 (m, 4H), 7.51 (t, 4H, $J=8.0$ Hz), 7.59 (t, 2H, $J=8.0$ Hz), 7.82~7.84 (m, 4H) 8.72 (d, 4H, $J=8.8$ Hz), 9.25 (s, 2H)

[0129] 화합물 합성예 7 : 화합물 7



[0131]

[0132] 다이페닐아민 (0.93 g, 5.50 mmol)을 15 ml 디메틸포름아마이드에 녹여 소듐 하이드라이드 (0.21 g, 8.61 mmol)가 담긴 질소 기류 하의 플라스크에 서서히 투입하였다. 30분간 교반한 후 위의 플라스크에 중간체 2 (0.50 g, 1.38 mmol)을 15 ml의 디메틸포름아마이드에 녹여 투입하였다. 반응물의 온도를 올려 8시간 동안 환류 교반한 뒤 반응을 종료하고 감압 증류하여 용매를 제거하였다. 얻어진 고상의 물질을 증류수로 워싱한 후 다시 EA로 워싱하였다. 최종적으로 승화정제를 실시하여 순수한 노란색 고상의 화합물 7 0.21g을 19%의 수율로 얻었다.

[0133] 화합물 7: 질량분석 (FAB) m/z 808 $[(M+H)^+]$. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 6.63~6.66 (m, 12H), 6.85 (t, 8H, J=8.00Hz), 6.95 (t, 2H, J=7.8Hz), 7.00~7.54 (m, 4H), 7.52 (t, 4H, J=7.4Hz), 7.57~7.61 (m, 4H), 8.56 (s, 2H), 8.61 (d, 4H, J=8.8Hz)

[0134] 제조예 1: 지연형광 유기발광다이오드 제조

[0135] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/DPEPO:화합물1/TSP01/TPBI/LiF/Al)

[0136] 애노드인 ITO가 증착된 유리기관은 순수하고 이소프로필 알코올을 이용하여 초음파에서 30분간 세정하였다. 세정한 ITO 기관을 단파장의 자외선을 이용하여 표면처리한 후 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate))를 60nm의 두께로 스핀코팅하여 정공주입층을 형성하였다. 그 후, TAPC(1,1-Bis[4-[N,N'-Di(p-tolyl)Amino]Phenyl]Cyclohexane)를 1×10^{-6} torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 증착하여 20nm의 정공수송층을 형성하였다. 이 후, mCP(N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene)를 1×10^{-6} torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 증착하여 10nm의 제1 엑시톤저지층을 형성하였다. 이 후, 1×10^{-6} torr의 압력 하에서 호스트 물질로서 DPEPO(bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether oxide)를 0.1 nm/s의 속도로, 그리고 지연형광 도펀트 물질로서 합성에 1을 통해 합성된 화합물 1를 0.03 nm/s의 속도로 공증착하여 호스트에 도펀트가 30% 도핑된 발광층을 형성하였다. TSP01(diphenylphosphine oxide-4-(triphenylsilyl)phenyl)와 TPBi(1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠)를 1×10^{-6} torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 차례로 증착하여 각각 5nm와 30nm의 제2 엑시톤저지층과 전자수송층을 형성하였다. 이 후, 전자주입재료로서 LiF를 1×10^{-6} torr의 압력 하에서 0.01 nm/s의 속도로 증착하여 1nm의 전자주입층을 형성하였다. 그 후, Al을 1×10^{-6} torr의 압력 하에서 0.5nm/sec의 속도로 증착하여 100nm의 캐소드를 형성함으로써 유기발광다이오드를 형성하였다. 소자 형성후 CaO 흡습제와 유리 커버 글라스를 이용하여 소자를 밀봉하였다.

[0137] 제조에 1을 통해 제조된 유기발광다이오드는 4.0 V의 전압에서 최대 양자효율 24.13%로 나타나 우수한 효율 특성을 보였다.

[0138] 제조예 2: 지연형광 유기발광다이오드 제조

[0139] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/DPEPO: 화합물2/TSP01/TPBI/LiF/Al)

[0140] 발광층의 지연형광 도펀트 물질로서 합성예 2를 통해 합성된 화합물 2를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 유기발광다이오드를 제조한 후 밀봉하였다.

- [0141] 제조예 2을 통해 제조된 유기발광다이오드는 4.5 V의 전압에서 최대 양자효율 25.45%로 나타나 우수한 효율 특성을 보였다.
- [0142] **제조예 3: 지연형광 유기발광다이오드 제조**
- [0143] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:DPEPO:화합물3/TSP01/TPBI/LiF/Al)
- [0144] 발광층을 형성함에 있어서, 1×10^{-6} torr의 압력 하에서 호스트 물질로서 mCP와 DPEPO를 각각 0.1 nm/s의 속도로, 그리고 지연형광 도펀트 물질로서 합성예 3을 통해 합성된 화합물 3을 0.002 nm/s의 속도로 공증착하여 호스트에 도펀트가 1% 도핑된 발광층을 형성한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 유기발광다이오드를 제조한 후 밀봉하였다.
- [0145] 제조예 3을 통해 제조된 유기발광다이오드는 5.0 V의 전압에서 최대 양자효율 11.33%로 나타나 우수한 효율 특성을 보였다.
- [0146] **제조예 4: 지연형광 유기발광다이오드 제조**
- [0147] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/DPEPO:화합물4/TSP01/TPBI/LiF/Al)
- [0148] 발광층의 지연형광 도펀트 물질로서 합성예 4를 통해 합성된 화합물 4를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 유기발광다이오드를 제조한 후 밀봉하였다.
- [0149] 제조예 4를 통해 제조된 유기발광다이오드는 4.0 V의 전압에서 최대 양자효율 17.8%로 나타나 우수한 효율 특성을 보였다.
- [0150] **제조예 5: 지연형광 유기발광다이오드 제조**
- [0151] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/DPEPO:화합물5/TSP01/TPBI/LiF/Al)
- [0152] 발광층의 지연형광 도펀트 물질로서 합성예 5를 통해 합성된 화합물 5를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 유기발광다이오드를 제조한 후 밀봉하였다.
- [0153] 제조예 5를 통해 제조된 유기발광다이오드는 4.0 V의 전압에서 최대 양자효율 18.9%로 나타나 우수한 효율 특성을 보였다.
- [0154] **제조예 6: 지연형광 유기발광다이오드 제조**
- [0155] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/DPEPO:화합물6/TSP01/TPBI/LiF/Al)
- [0156] 발광층의 지연형광 도펀트 물질로서 합성예 6을 통해 합성된 화합물 6을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 유기발광다이오드를 제조한 후 밀봉하였다.
- [0157] 제조예 6을 통해 제조된 유기발광다이오드는 4.5 V의 전압에서 최대 양자효율 21.31%로 나타나 우수한 효율 특성을 보였다.
- [0158] **제조예 7: 지연형광 유기발광다이오드 제조**
- [0159] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:DPEPO:화합물7/TSP01/TPBI/LiF/Al)
- [0160] 발광층을 형성함에 있어서, 1×10^{-6} torr의 압력 하에서 호스트 물질로서 mCP와 DPEPO를 각각 0.1 nm/s의 속도로, 그리고 지연형광 도펀트 물질로서 합성예 7을 통해 합성된 화합물 7을 0.010 nm/s의 속도로 공증착하여 호스트에 도펀트가 5% 도핑된 발광층을 형성한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 유기발광다이오드를 제조한 후 밀봉하였다.

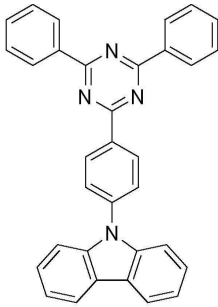
[0161] 제조예 7을 통해 제조된 유기발광다이오드는 4.0 V의 전압에서 최대 양자효율 12.66%로 나타나 우수한 효율 특성을 보였다.

[0162] **비교예 1: 유기발광다이오드 제조**

[0163] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/DPEPO:화합물 6/TSP01/TPBI/LiF/Al)

[0164] 발광층의 지연형광 도펀트 물질로서 하기 화합물 6을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 유기발광다이오드를 제조한 후 밀봉하였다.

[0165] 비교예를 통해 제조된 유기발광다이오드는 4.5 V의 전압에서 최대 양자효율 4.2%로 나타났다.



[0166] <화합물 8>

[0167] 상기 실시예들과 비교예에서 발광재료로서 사용된 화합물들의 ΔE_{st} 와, 상기 실시예들과 비교예에 따른 유기발광다이오드들의 효율 및 수명 특성을 다음 표에 정리하였다.

표 1

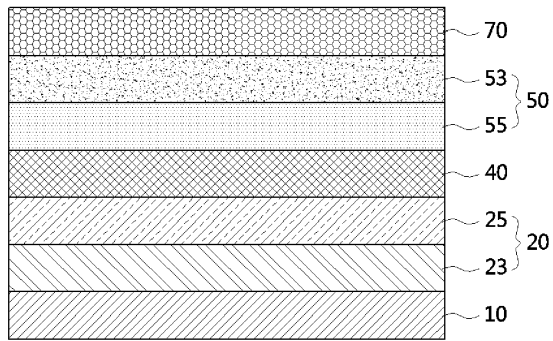
[0168]	ΔE_{st}	구동 전압 (100 cd/m ²)	양자 효율 (%)	수명 (500 cd/m ² 기준)비율
실시예 1	0.16	5.17	24.1	15
실시예 2	0.12	5.93	25.5	90
실시예 3	0.06	5.27	11.3	10
실시예 4	0.25	4.8	17.8	6
실시예 5	0.27	4.9	18.9	52
실시예 6	0.13	5.62	21.31	
실시예 7	0.24	5.91	12.66	
비교예	0.26	10.0	4.2	1

[0169] 상기 표 1을 참조하면, 본원 실시예들에 따른 유기발광다이오드는 비교예에 따른 유기발광다이오드에 비해 구동 전압이 매우 낮고, 양자효율 및 수명이 크게 향상되었음을 알 수 있다. 이는 본원 실험예들에서 사용된 화합물들 1 내지 7은 벤젠고리에 구조적 안정성이 우수한 액셉터 단위인 트리아진이 연결되고 또한 상기 벤젠고리에 카바졸 등과 같은 도너단위가 2개 이상 연결됨에 따라, 분자 구조 내에 전자 주개-전자 받개 구조가 형성되며, 분자 구조 내에 전하 이동 착물 형태가 형성됨에 따른 결과인 것으로 이해되었다. 이에 따라, 일중항 에너지와 삼중항 에너지 차이 즉, 좁은 ΔE_{st} 를 나타나게 되었으며, 본원 실험예들의 유기발광다이오드들은 비교예에 비해 양자효율 및 수명을 향상되었다.

[0170] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

도면1



专利名称(译)	有机材料和含有它们的有机发光二极管		
公开(公告)号	KR1020160121628A	公开(公告)日	2016-10-20
申请号	KR1020150050034	申请日	2015-04-09
[标]申请(专利权)人(译)	檀国大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	檀国大学学术合作		
当前申请(专利权)人(译)	檀国大学学术合作		
[标]发明人	LEE JUN YEOB 이준엽 LEE CHIL WON 이철원 KIM MYOUNG GON 김명곤 LEE DONG RYUN 이동륜		
发明人	이준엽 이철원 김명곤 이동륜		
IPC分类号	C09K11/06 C07D251/12 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D251/12 H01L51/50 C09K2211/1018		
其他公开文献	KR101832557B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供有机材料和包含有机材料的有机发光二极管。有机材料可由下式(1)表示。[公式1] 其中R1和R2各自独立地为C5至C30芳基或C5至C30烷基芳基，R1和R2彼此不稠合或与它们所连接的氮稠合在一起形成饱和或不饱和的可以形成戒指；n可以是2或3的整数；R3至R12各自独立地可以是氢，氘，C1至C30烷基或NR13R14。R13和R14可各自独立地为C5至C30芳基或C5至C30烷基芳基，R13和R14可彼此不稠合或可与它们所连接的氮融合在一起形成饱和或不饱和的环有。

