



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0014852
(43) 공개일자 2019년02월13일

(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 51/006 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0098891
(22) 출원일자 2017년08월04일
심사청구일자 2017년08월04일

(71) 출원인
부산대학교 산학협력단
부산광역시 금정구 부산대학로63번길 2 (장전동,
부산대학교)

(72) 발명자
진성호
부산광역시 금정구 금샘로 262, 209동 1102호 (구
서동, 쌍용예가2단지)

(74) 대리인
특허법인 플러스

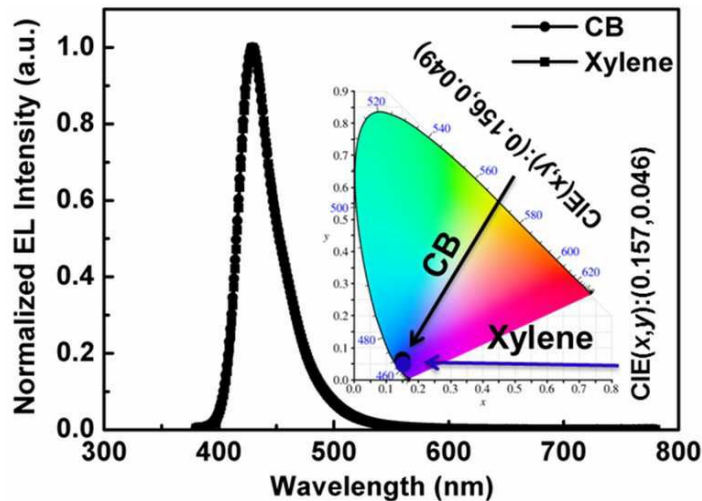
전체 청구항 수 : 총 11 항

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

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 트리페닐 아민 코어, 아크리딘 유도체 말단 및 상기 코어와 말단 사이에 강성 및 비평면성을 부여하는 플루오렌계 연결기를 포함하여, 용액공정이 가능한 신규 구조의 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자에 관한 것이다.

대표도 - 도19



(52) CPC특허분류

- H01L 51/0072* (2013.01)
- H01L 51/5012* (2013.01)
- H01L 51/5048* (2013.01)
- H01L 51/5088* (2013.01)
- C09K 2211/1029* (2013.01)
- C09K 2211/1096* (2013.01)
- C09K 2211/18* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017013686
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	미래유망 융합기술 파이오니어사업
연구과제명	Fiber OLED용 고효율 소재개발 및 특성평가(대학대응자금)
기 여 율	1/1
주관기관	부산대학교 산학협력단
연구기간	2017.03.01 ~ 2018.02.28

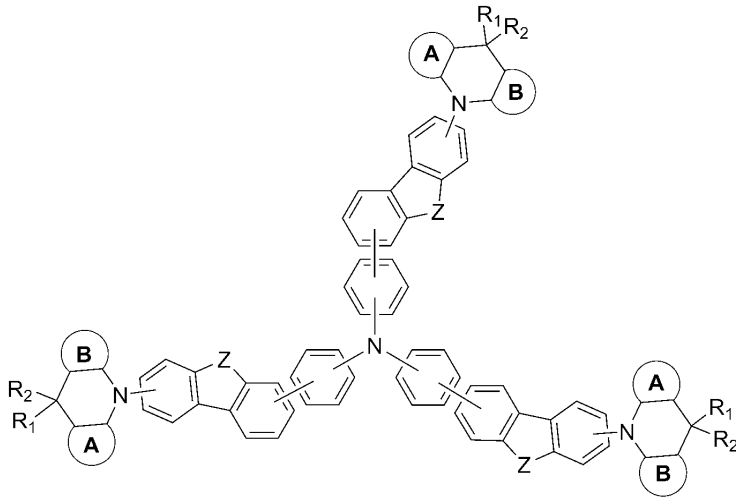
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Z는 CR_3R_4 , SiR_3R_4 또는 GeR_3R_4 이고;

R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 할로겐, C1-C10알킬, 할로C1-C10알킬 또는 C3-C10사이클로알킬이고;

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, C1-C20알킬, 할로C1-C20알킬, C3-C20사이클로알킬, C6-C20아릴 또는 C6-C20아릴C1-C20알킬이고;

A고리 및 B고리는 각각 독립적으로 C6-C20의 방향족 탄화수소 고리이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

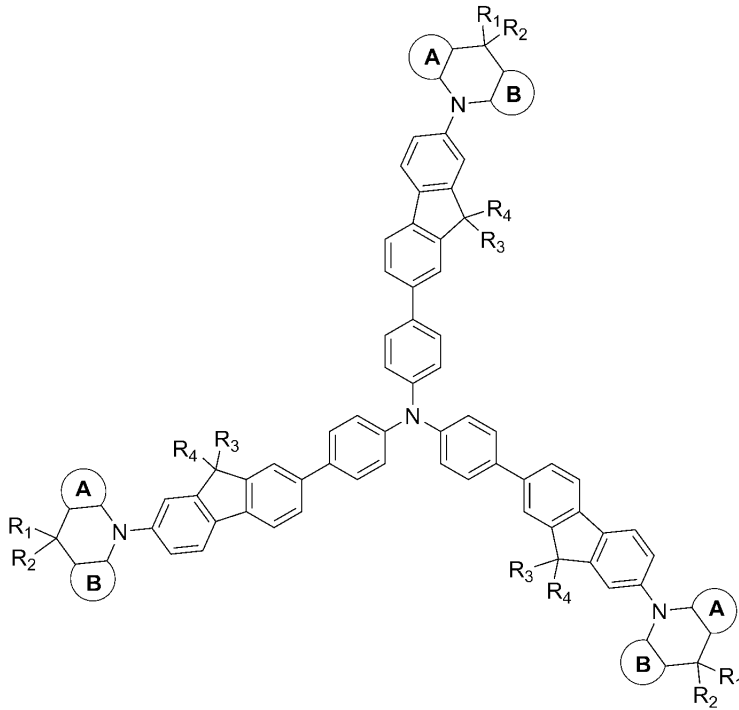
상기 Z는 CR_3R_4 이고, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 할로겐, C1-C10알킬, 할로C1-C10알킬 또는 C3-C10사이클로알킬인 유기 발광 화합물.

청구항 3

제 2항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 유기 발광 화합물.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, C1-C10알킬, C3-C10사이클로알킬 또는 C6-C12아릴C1-C10알킬이고;

A고리 및 B고리는 각각 독립적으로 C6-C12의 방향족 탄화수소 고리이고;

R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 C1-C10알킬이다.

청구항 4

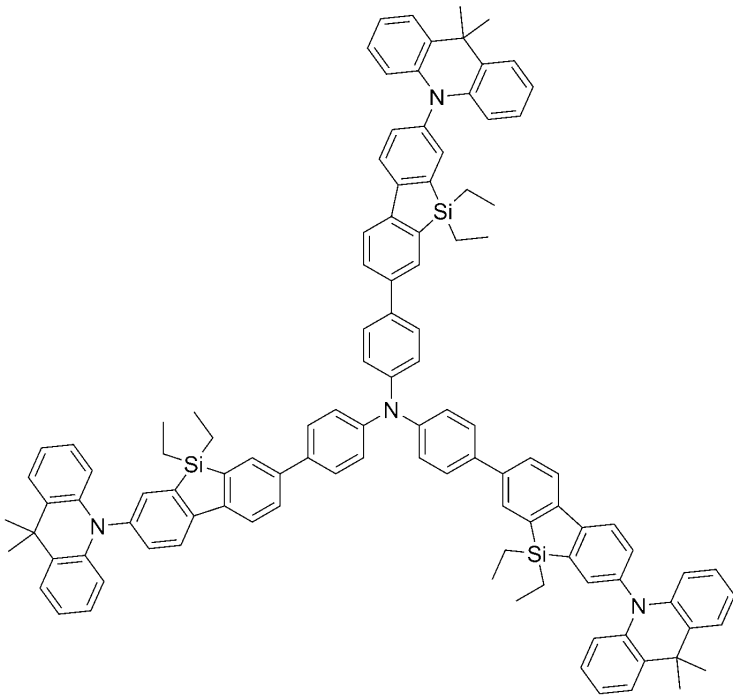
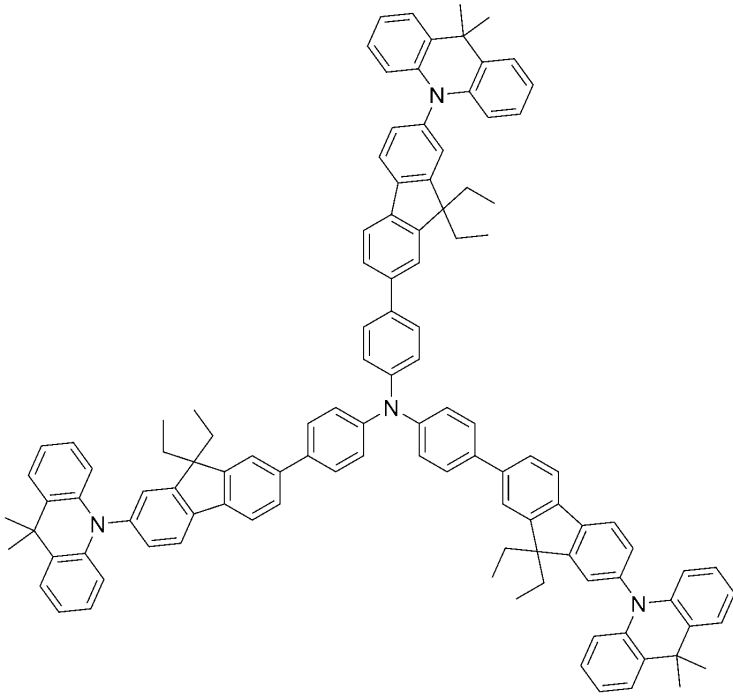
제 3항에 있어서,

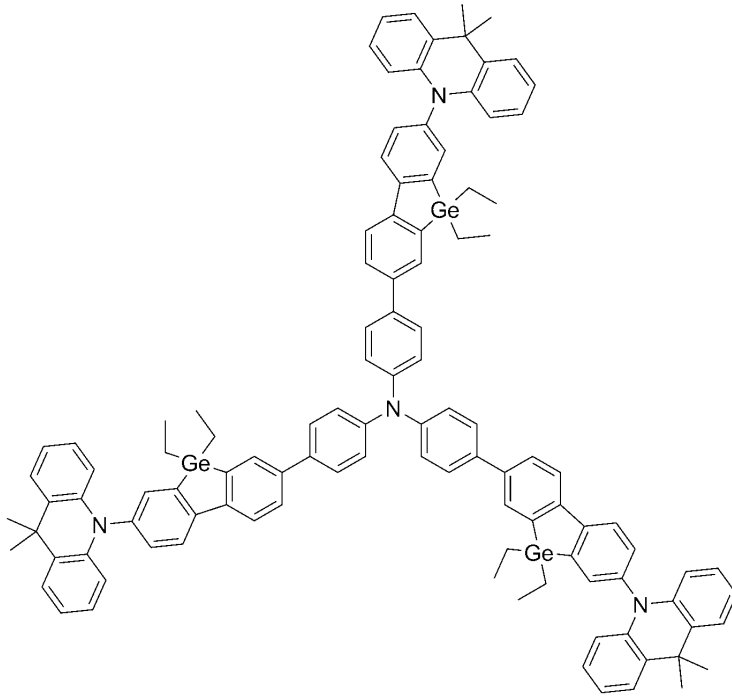
상기 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 C1-C5알킬이고; A고리 및 B고리는 각각 독립적으로 벤젠 고리이고; R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 C1-C5알킬인 유기 발광 화합물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 유기 발광 화합물은 하기 구조로 표시되는 것인 유기 발광 화합물.





청구항 6

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 유기 발광 화합물을 발광층에 포함하는 유기발광소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 유기발광소자는 제 1 전극과, 상기 제 1 전극과 대향적으로 형성된 제 2 전극을 포함하며, 상기 발광층은 상기 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 제 1 전극과 발광층 사이로 정공주입층 및 정공전달층을, 상기 발광층과 제 2 전극 사이로 전자전달층 및 전자전달층을 더 포함하는 유기발광소자.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 정공전달층과 발광층 사이에 전자차단층을, 상기 발광층과 전자전달층 사이에 정공차단층을 더 포함하는 유기발광소자.

청구항 10

제 6항에 있어서,

상기 유기 발광 화합물을 발광층의 에미터 또는 도판트로 포함되는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 유기 발광 화합물이 도판트로 포함되는 경우 발광층 총량을 기준으로 5 내지 20 중량%의 농도로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 트리페닐아민 코어, 아크리딘 유도체 말단 및 상기 코어와 말단 사이에 강성 및 비평면성을 부여하는 플루오렌계 연결기를 포함하여, 용액공정이 가능한 신규 구조의 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 작은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 대표적인 평면표시소자인 액정 디스플레이는 기존의 CRT에 비해 경량화가 가능하다는 장점은 있으나, 시야각(viewing angle)이 제한되고 배면 광(back light)이 반드시 필요하다는 등의 단점을 갖고 있다. 이에 반하여, 새로운 평면표시소자인 유기 발광 소자 (organic light-emitting diode:OLED)는 스스로 발광하는 유기물질을 이용한 디스플레이로서, 유기물질에 전기장을 걸어주면 전자(electron) 및 정공(hole)이 각각 음극 및 양극에서 전달되어 유기물질 내에서 결합하고, 이때 생성되는 에너지가 빛으로 방출되는 유기물 전기발광을 이용한다.

[0003] 유기 발광 소자는 LCD 등과 비교할 때 시야각이 양호하고 소비전력이 낮을 뿐만 아니라 응답속도가 크게 개선되어 고화질의 영상을 처리할 수 있기 때문에 최근에는 풀-컬러(full-color) 디스플레이 또는 조명으로의 응용이 기대되고 있다. 이를 위하여 고휘도, 고효율 및 고색순도의 청색발광물질에 대한 필요성이 증가하고 있다.

[0004] 이와 같은 유기발광소자에서 빛이 방출되는 현상은 크게 형광(fluorescence)과 인광(phosphorescence)으로 구분될 수 있는데, 형광이 유기 분자가 단일항(singlet) 여기상태로부터 바닥상태로 떨어질 때 빛을 방출하는 현상이라면, 인광은 유기분자가 삼중항(triplet) 여기상태로부터 바닥상태로 떨어질 때 빛을 방출하는 현상이다.

[0005] 유기발광소자는 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 전계발광(EL) 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색순도가 뛰어나다는 장점이 있다. 또한 유기발광소자는 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 사람들의 관심의 대상이 되고 있다.

[0006] 효율 향상을 위해, 유기발광소자는 양극과 음극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층이 적층되는 구조를 갖는다. 또한, 엑시톤의 소멸(quenching)을 방지하기 위하여 전자저지층(EBL: electron blocking layer)과 정공저지층(HBL: hole blocking layer)을 추가적으로 포함하기도 하는데, 이와 같은 복잡한 구조는 원가 상승과 생산성 감소를 초래한다.

[0007] 특히, 풀-컬러(full-color)를 구현하기 위해서는, 녹색, 적색, 청색의 3원색의 발광을 나타내는 화소를 패널 위에 배열할 필요가 있는데, 이를 위하여 청색, 녹색, 적색의 발광을 나타내는 3종류의 유기발광소자를 배열하거나, 백색 발광을 나타내는 소자로부터의 발광을 컬러 필터를 통해 3원색으로 분리하는 방법 또는 청색발광을 나타내는 유기발광소자로부터의 발광을 발광원으로 이용하여 녹색 및 적색의 발광으로 변환시키는 방법 등이 제안되고 있는데, 어느 경우라도 청색 발광은 필수적이며 고휘도, 고효율 및 고색순도의 청색 발광물질에 대한 필요성이 절실해지고 있다.

[0008] 청색 발광의 경우 녹색, 적색에 비해 넓은 에너지 밴드 갭을 갖는 재료들을 필요로 하므로 물질 개발에 어려움이 있다. 그러나, 청색 발광 물질은 큰 에너지 갭을 갖기 때문에, 녹색, 적색 발광을 위해서도 공통적으로 적용 가능한 장점이 있다.

[0009] 발광물질의 삼원색 중 청색물질과 관련해서는 4,4'-bis(2,2'-diphenyl vinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi), TBSA 계열의 물질이 개발된 바 있으며, 특히 idemitsu-kosan의 디스틸릴(distyryl) 화합물이 좋은 성능을 보이는 것으로 알려져 있다.

[0010] 또한 다른 종래 기술로서, 미국공개특허 제2007-0292714호에 중심부는 파이렌(pyrene) 구조를 가지며, 디페닐아민기(diphenylamino)가 말단에 치환된 청색 발광 화합물이 개시되어 있으며, 대한민국공개특허 제 2002-0070333호에 중심부는 디페닐 안트라센 구조를 가지며, 아릴기가 말단에 치환된 청색 발광 화합물 및 이를 이용한 유기 전기발광소자가 개시되어 있으며, 대한민국공개특허 제2007-0023335호에 디파이렌스피로(dipyrene-spiro)계 청색 발광 화합물이 개시되어 있으나, 상기 청색 발광 재료는 수명, 발광효율 및 휘도가 충분하지 않았으며, 색순도가 낮아서 진청색(deep blue) 구현이 어려워서, 천연색의 풀-컬러 디스플레이를 구현하는데 문제가 있다.

[0011] 한편, 고품위의 진청색을 구현하기 위하여 발광 재료의 호스트 재료로서 페닐안트라센 유도체, 안트라센의 9,10

위치에 나프틸기를 갖는 재료, 안트라센의 9,10위치에 플루오란텐기를 갖는 소자 재료를 이용하는 등의 방법이 보고되었으나, 이들 재료들은 소자 수명의 문제와 함께 균일한 박막 형성이 용이하지 않기 때문에 등 성막가공성이 우수하지 않고, 내열성이 우수하지 못하며, 판상구조로 인하여 증착시 분자상호간 응집(aggregation)이 발생하여, 특히 고효율 및 고품위의 청색 발광과 더불어 장수명을 실현하기에는 문제점이 있다.

[0012] 이상적인 진청색 발광 물질은 다음과 같은 요소들을 필요로 한다: (1) 높은 Φ_F 를 얻기 위한 높은 복사 속도 상수, (2) 소자의 성능과 구동안정성을 개선하는데 도움이 되는 열적 및 형태학적 안정성, (3) 형광 쉼을 피하고 양호한 색순도 뿐만 아니라, 좁은 FWHM(full width at half maximum)을 가진 진청색 방출을 유지하기 위한 필름상태에서 감소된 응집, (4) 적절한 에너지 장벽 및 전하 수송을 유지하기 위한 적절한 이온화 포텐셜 및 높은 이동도, 및 (5) 용액공정가능한 유기발광소자의 제작을 위한 우수한 용해도. 이상의 요소들을 모두 만족한다면 소자성능 및 구동안정성은 현저히 개선될 수 있다.

[0013] 청색 발광 재료의 경우 색순도 및 효율, 장기적 열적안정성 등의 문제로 충분한 수명을 확보하지 못하여 실제 상용 제품에 사용되는 재료들은 극히 제한적이어서 많은 연구 개발을 필요로 하는 분야로, 청색 발광 물질에 대한 연구개발의 필요성이 매우 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 미국공개특허 제2007-0292714호
- (특허문헌 0002) 대한민국공개특허 제2002-0070333호
- (특허문헌 0003) 대한민국공개특허 제2007-0023335호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 트리페닐아민 코어, 아크리딘 유도체 말단 및 상기 코어와 말단 사이에 강성 및 비평면성을 부여하는 플루오렌계 연결기가 도입된, 진청색 형광을 생성하는 유기 발광 화합물을 제공하는데 목적이 있다.

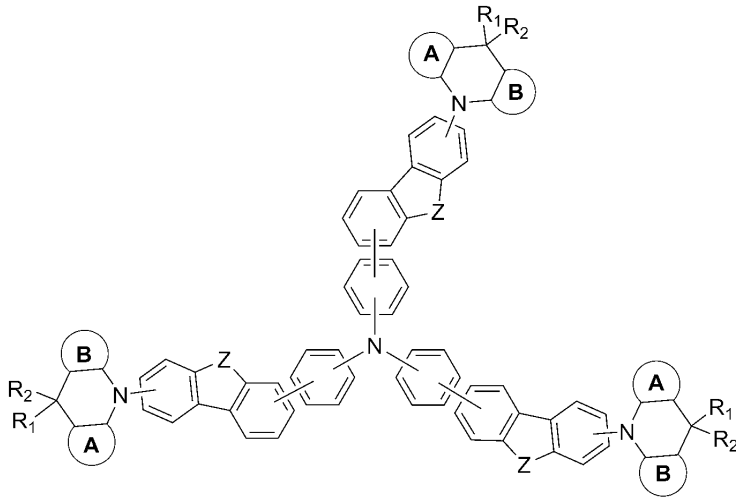
[0016] 또한 본 발명은 상기 유기 발광 화합물을 포함하는 유기발광소자를 제공하는데 다른 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 트리페닐아민 코어, 아크리딘 유도체 말단 및 상기 코어와 말단 사이에 강성 및 비평면성을 부여하는 플루오렌계 연결기가 도입된, 용액공정이 가능한 신규 구조의 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

[0018] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물을 제공한다:

[0019] [화학식 1]



[0020]

[0021] 상기 화학식 1에서,

[0022] Z는 CR_3R_4 , SiR_3R_4 또는 GeR_3R_4 이고;

[0023] R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 할로겐, C1-C10알킬, 할로C1-C10알킬 또는 C3-C10사이클로알킬이고;

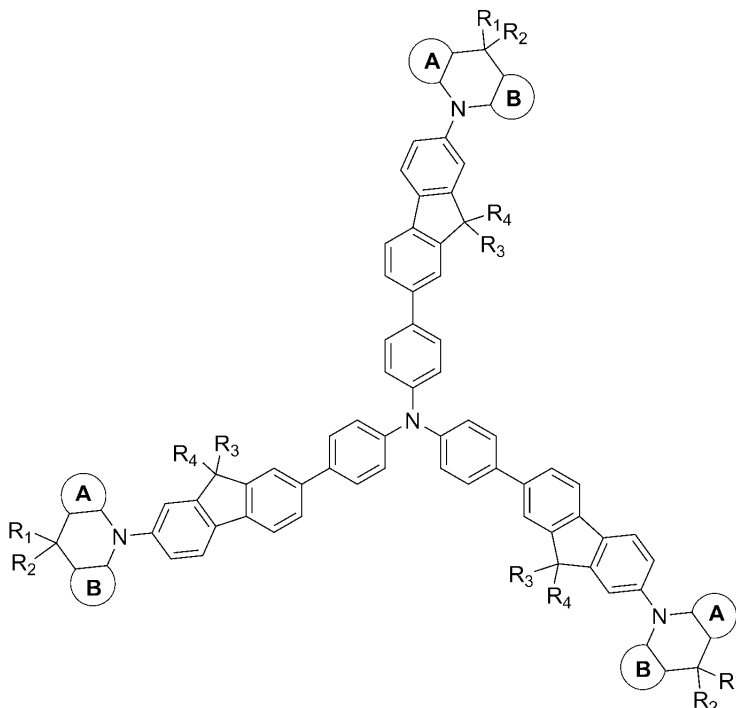
[0024] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, C1-C20알킬, 할로C1-C20알킬, C3-C20사이클로알킬, C6-C20아릴 또는 C6-C20아릴C1-C20알킬이고;

[0025] A고리 및 B고리는 각각 독립적으로 C6-C20의 방향족 탄화수소 고리이다.

[0026] 본 발명의 일실시예에 따른 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물에 있어서, 상기 Z는 CR_3R_4 이고, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 할로겐, C1-C10알킬, 할로C1-C10알킬 또는 C3-C10사이클로알킬일 수 있다.

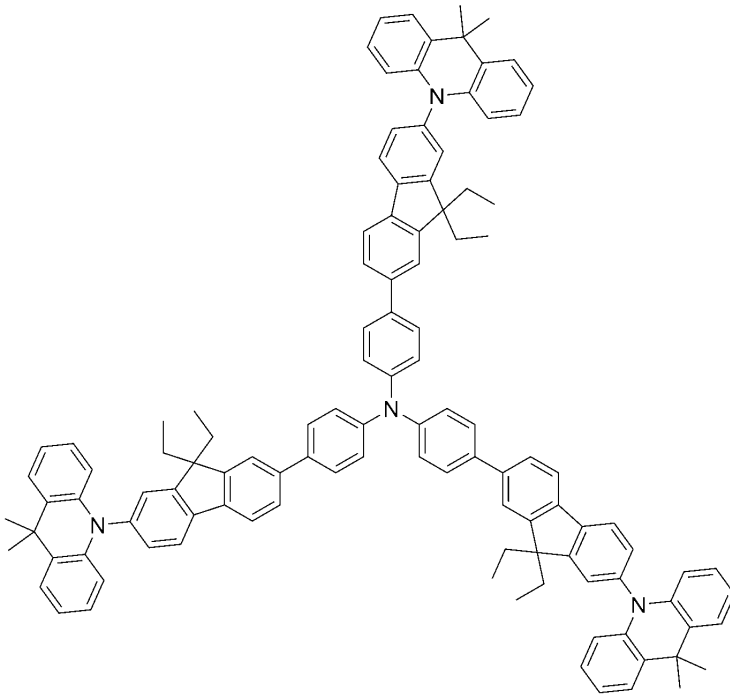
[0027] 본 발명의 일실시예에 따른 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물에 있어서, 상기 유기 발광 화합물은 보다 바람직하게 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0028] [화학식 2]

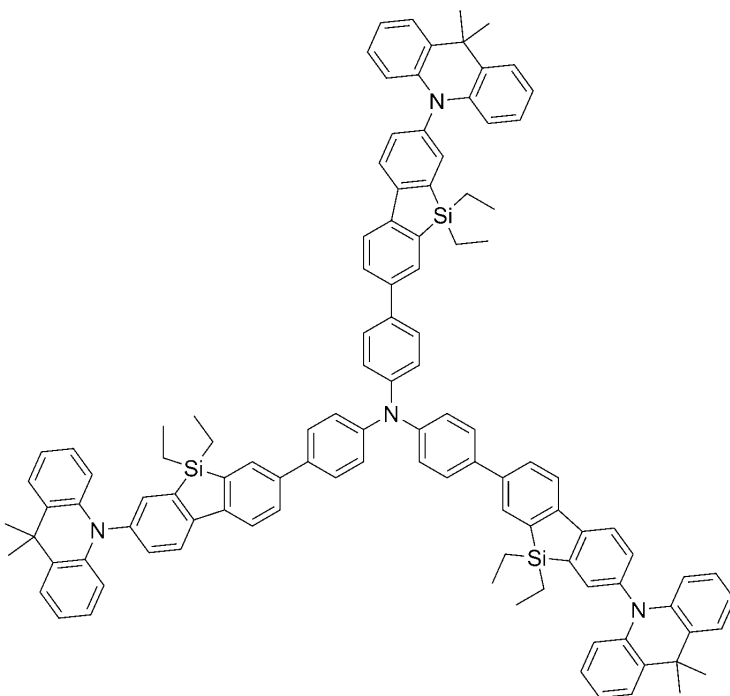


[0029]

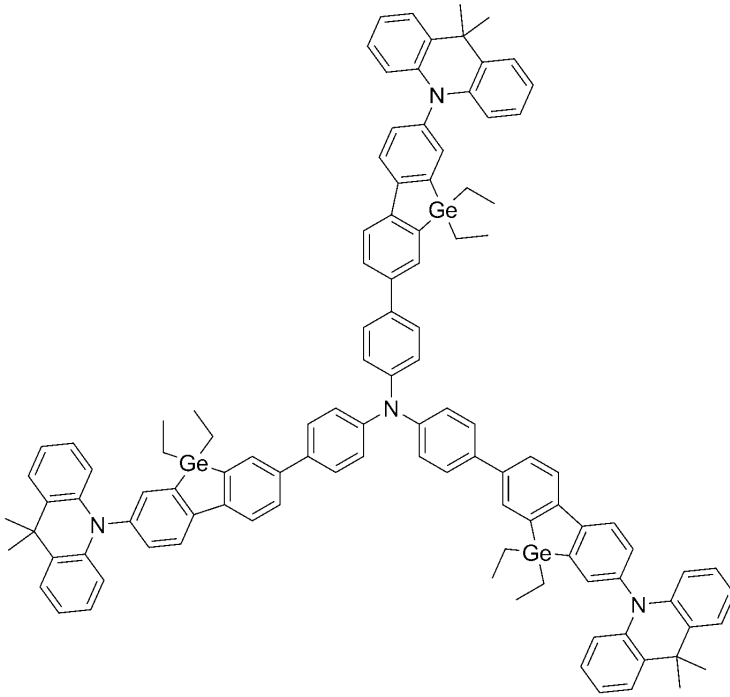
- [0030] 상기 화학식 2에서,
- [0031] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, C1-C10알킬, C3-C10사이클로알킬 또는 C6-C12아릴C1-C10알킬이고;
- [0032] A고리 및 B고리는 각각 독립적으로 C6-C12의 방향족 탄화수소 고리이고;
- [0033] R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 C1-C10알킬이다.
- [0034] 본 발명의 일실시예에 따른 상기 화학식 2의 유기 발광 화합물에 있어서, 상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C1-C5알킬이고; A고리 및 B고리는 각각 독립적으로 벤젠 고리이고; R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 C1-C5알킬일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일실시예에 따른 상기 유기 발광 화합물에 있어서, 하기 구조로부터 선택되는 유기 발광 화합물일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.



[0036]



[0037]



[0038]

[0039] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물을 발광층에 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

[0040] 본 발명의 일실시예에 따른 유기발광소자에서, 제 1 전극과, 상기 제 1 전극과 대향적으로 형성된 제 2 전극을 포함하며, 상기 발광층은 상기 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 적층되어 있을 수 있다.

[0041] 본 발명의 일실시예에 따른 유기발광소자에서, 상기 제 1 전극과 발광층 사이로 정공주입층 및 정공전달층을, 상기 발광층과 제 2 전극 사이로 전자전달층 및 전자전달층을 더 포함할 수 있다.

[0042] 본 발명의 일실시예에 따른 유기발광소자에서, 상기 정공전달층과 발광층 사이에 전자차단층을, 상기 발광층과 전자전달층 사이에 정공차단층을 더 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일실시예에 따른 유기발광소자에서, 상기 유기 발광 화합물을 발광층의 에미터(emitter) 또는 도판트로 포함될 수 있다.

[0044] 본 발명의 일실시예에 따른 유기발광소자에서, 상기 유기 발광 화합물이 도판트로 포함되는 경우 발광층 총량을 기준으로 5 내지 20 중량%의 농도로 포함될 수 있다.

발명의 효과

[0045] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 전자-주게 단편인 트리페닐아민 코어, 아크리딘 유도체 말단 및 상기 코어와 말단 사이에 플루오렌계 연결기, 특히 플루오렌 유도체를 도입한 진청색 유기 발광 화합물로, 트리페닐아민 코어에 우수한 정공 수송 능력, 높은 열적 안정성 및 광물리적 특성의 미세조정가능성과 같은 특징을 가지는 플루오렌 유도체/아크리딘 유도체가 도입되어 있으며, 이로 인하여 우수한 열적, 화학적 및 전기적 안정성, 우수한 발광특성, 휘도 특성 및 정공전달 특성을 갖을 뿐만 아니라 높은 색순도 및 외부양자효율을 구현할 수 있으며 0.05 미만의 작은 CIE y 값을 가지고 있으므로, 유기발광소자의 진청색 에미터 또는 도판트로써 유용하다.

[0046] 특히, 트리페닐아민 코어와 아크리딘 유도체 사이에 디알킬플루오렌 연결기를 도입하는 경우 높은 강성과 비평면성을 부여하여 분자간 상호작용을 완전히 억제하여 높은 양자 수율로 강한 좁은 진청색 형광을 생성된다.

[0047] 또한, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 할로젠화 용매 및 환경친화적인 무할로젠 용매와 같은 유기용매에 대한 향상된 용해도와 내열성으로 전극과의 계면 특성이 우수하기 때문에 유기 발광 소자 제작시 환경친화적인 용액공정이 가능하다.

[0048] 또한 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 진청색 유기발광소자를 위한 에미터 또는 도판트로써 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0049]

- 도 1 - 단일층 형태의 유기발광소자를 도시한 단면도
- 도 2 - 다층 형태의 유기발광소자를 개략적으로 도시한 단면도
- 도 3 - TPA-3FA의 TGA 결과
- 도 4 - TPA-3FA의 DSC 결과
- 도 5 - TPA-3FA (CHCl₃ 용액 상태)의 UV-visible 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼
- 도 6 - TPA-3FA (필름 상태)의 UV-visible 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼
- 도 7 - TPA-3FA (2-MeTHF 용액 상태)의 저온(77K) 형광 스펙트럼
- 도 8 - TPA-3FA (2-MeTHF 용액 상태)의 저온(77K) 인광 스펙트럼
- 도 9 - 상온에서 TPA-3FA(THF 용액 및 필름 상태)의 일시적인 PL 감쇄 그래프
- 도 10 - TPA-3FA의 CV 측정결과
- 도 11 - TPA-3FA의 전류밀도-전압 곡선($J-V$)
- 도 12 - 실시예 2에서 제작된 소자의 구조
- 도 13 - 실시예 2에서 제작된 소자의 (a) 전류 밀도-전압-휘도($J-V-L$) 곡선, (b) 휘도 효율-전류 밀도-전력 효율(CE-J-PE) 곡선
- 도 14 - 실시예 2에서 제작된 소자의 EQE 대 휘도 특성
- 도 15 - 실시예 2에서 제작된 소자의 EL 스펙트럼 및 CIE 다이어그램
- 도 16 - 실시예 3에서 제작된 소자의 구조
- 도 17 - 실시예 3 및 4에서 제작된 소자의 (a) 전류 밀도-전압-휘도 곡선, (b) 휘도 효율-전류 밀도-전력 효율 곡선
- 도 18 - 실시예 3 및 4에서 제작된 소자의 EQE 대 휘도 특성 (실시예 3 : CB, 실시예 4 : 자일렌)
- 도 19 - 실시예 3 및 4에서 제작된 소자의 EL 스펙트럼 및 CIE 다이어그램 (실시예 3 : CB, 실시예 4 : 자일렌)
- 도 20 - 실시예 2에서 제작된 소자의 AFM 이미지
- 도 21 - 실시예 3 및 4에서 제작된 소자의 AFM 이미지

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

- 1000, 2000 : 유기 발광 소자 1100, 2100 : 기관
- 1110, 2110 : 제 1 전극 2120 : 정공주입층
- 2130 : 정공전달층 1140, 2140 : 발광층
- 2150 : 전자전달층 2160 : 전자주입층
- 1170, 2170 : 제 2 전극

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050]

이하 본 발명을 상세히 설명한다. 이때 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 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0051]

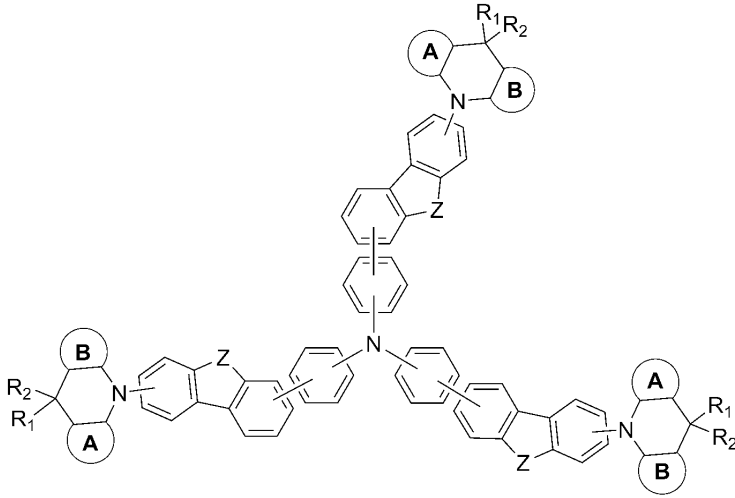
본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 트리페닐아민 코어, 아크리딘 유도체 말단 및 상기 코어와 말단 사이에 강성 및 비평면성을 부여하는 플루오렌계 연결기가 도입된, 용액공정이 가능한 신규 구조의 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자에 관한 것이다.

[0052]

이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0053] 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물을 제공한다:

[0054] [화학식 1]



[0055]

[0056] 상기 화학식 1에서,

[0057] Z는 CR_3R_4 , SiR_3R_4 또는 GeR_3R_4 이고;

[0058] R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 할로젠, C1-C10알킬, 할로C1-C10알킬 또는 C3-C10사이클로알킬이고;

[0059] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, C1-C20알킬, 할로C1-C20알킬, C3-C20사이클로알킬, C6-C20아릴 또는 C6-C20아릴C1-C20알킬이고;

[0060] A고리 및 B고리는 각각 독립적으로 C6-C20의 방향족 탄화수소 고리이다.

[0061] 본 발명의 용어 “알킬”은 탄소 및 수소 원자만으로 구성된 1가의 직쇄 또는 분쇄 포화 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로, 이러한 알킬 라디칼의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 노닐 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.

[0062] 본 발명의 용어 “할로” 또는 “할로젠”은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드 원자를 의미한다.

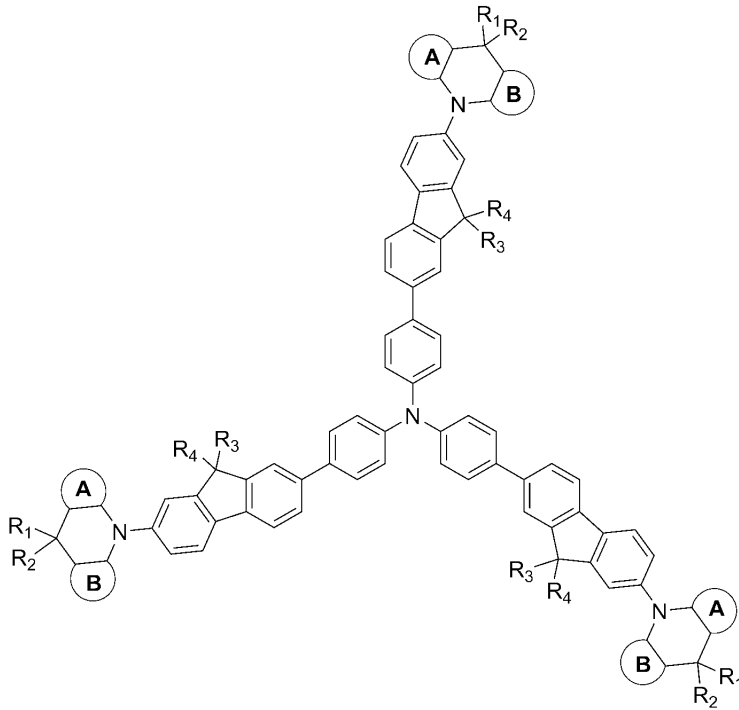
[0063] 본 발명의 용어 “할로알킬”은 하나 이상의 할로젠으로 치환된 알킬을 의미하며, 일례로 트리플루오로메틸 등을 들 수 있다.

[0064] 본 발명의 용어 “아릴”은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 방향족 고리 1가의 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인덴일(indenyl), 플루오레닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0065] 바람직하게는 상기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물에서, 상기 Z는 CR_3R_4 이고, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 할로젠, C1-C10알킬, 할로C1-C10알킬 또는 C3-C10사이클로알킬이다.

[0066] 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물은 보다 바람직하게 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0067] [화학식 2]



[0068]

[0069] 상기 화학식 2에서,

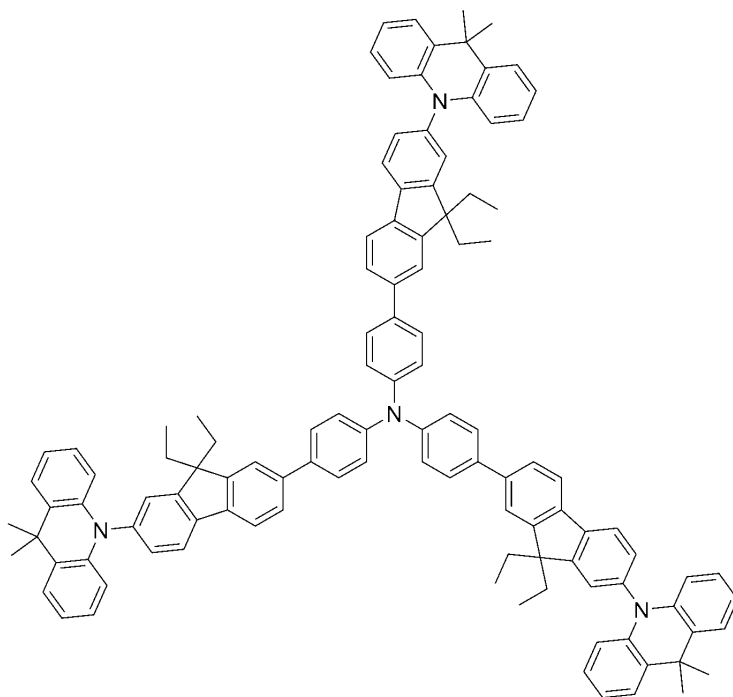
[0070] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, C1-C10알킬, C3-C10사이클로알킬 또는 C6-C12아릴C1-C10알킬이고;

[0071] A고리 및 B고리는 각각 독립적으로 C6-C12의 방향족 탄화수소 고리이고;

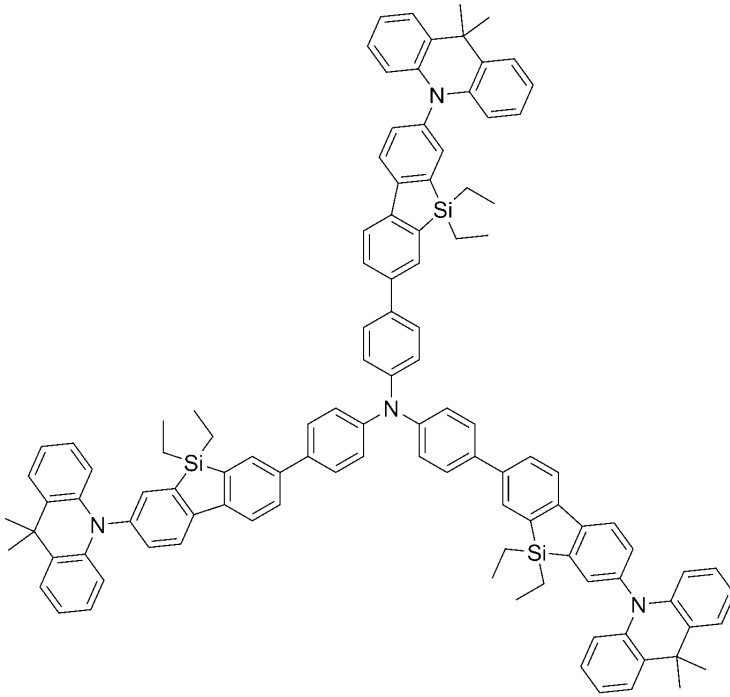
[0072] R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 C1-C10알킬이다.

[0073] 보다 더 바람직하게는 상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C1-C5알킬이고; A고리 및 B고리는 각각 독립적으로 벤젠 고리이고; R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 C1-C5알킬이다.

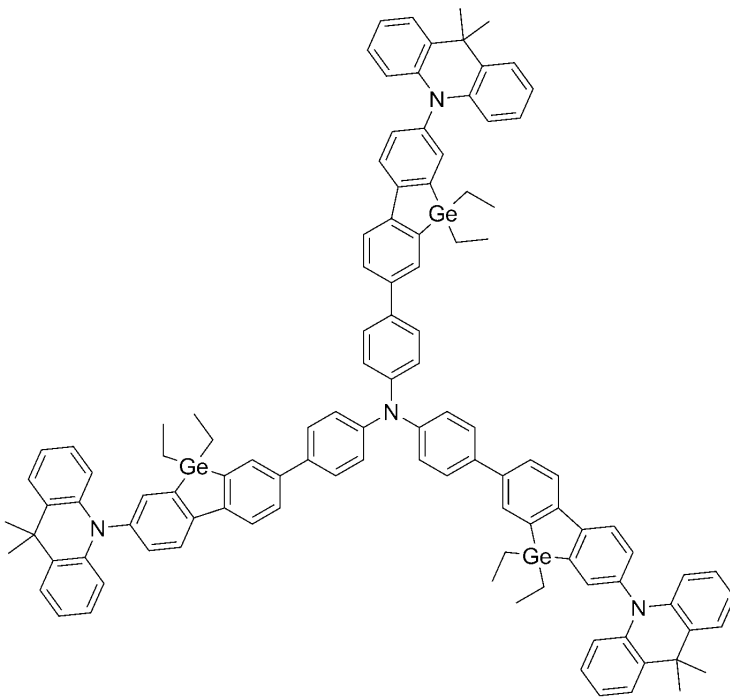
[0074] 구체적으로 본 발명에 따른 상기 유기 발광 화합물은 하기 화합물로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.



[0075]



[0076]



[0077]

[0078]

본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 전자-주게 단편인 트리페닐아민 코어, 아크리딘 유도체 말단을 포함하고, 상기 코어와 말단 사이에 플루오렌계 연결기, 특히 Z가 CR₃R₄인 플루오렌 유도체가 도입되어 있다. 또한 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 트리페닐아민 코어에 도입된, 우수한 정공 수송 능력, 높은 열적 안정성 및 광물리적 특성의 미세조정 가능성과 같은 특징을 나타내는 플루오렌 유도체/아크리딘 유도체로 인하여 우수한 열적, 화학적 및 전기적 안정성, 우수한 발광특성, 휘도 특성 및 정공전달 특성을 갖을 뿐만 아니라 높은 색순도 및 외부양자효율을 구현할 수 있으며 0.05 미만의 작은 CIE y 값을 가지고 있으므로, 유기발광소자의 진청색 에미터 또는 도판트로서 유용하다.

[0079]

또한, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 할로겐화 용매 및 환경친화적인 무할로겐 용매와 같은 유기용매에 쉽게 용해될 수 있으므로 대면적의 발광 면적을 유지할 수 있을 뿐만 아니라 향상된 내열 특성과 더불어 전극과의 계면 특성이 매우 우수하며 박막 특성이 크게 우수한 발광 재료로 사용될 수 있다.

[0080]

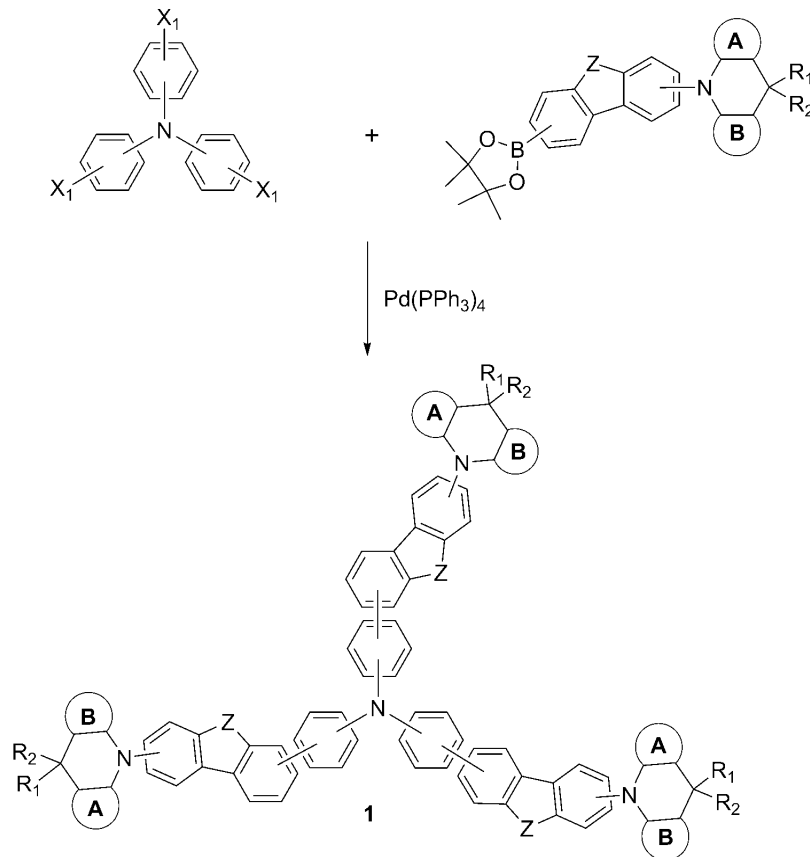
또한, 본 발명의 유기 발광 화합물은 진청색 발광을 구현할 수 있는 물질로, 이를 발광층의 에미터 또는 도판트

로 사용함으로써 용액공정이 가능한 진청색 유기발광소자를 제작할 수 있다.

[0081] 또한, 본 발명의 유기 발광 화합물은 트리페닐아민 코어와 아크리딘 유도체 사이에 디알킬플루오렌 연결기의 도입으로 인해 높은 강성과 비평면성을 부여하여 분자간 상호작용을 완전히 억제하여 높은 양자 수율로 강한 좁은 진청색 형광을 생성하므로, 미래 디스플레이 및 조명기술을 위한 환경친화적인 용액 공정 가능한 진청색 유기발광소자를 제작하는데 에미터 또는 도판트로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0082] 본 발명의 유기 발광 화합물은 예를 들어 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 트리페닐아민 코어를 3개의 디에틸플루오렌/아크리딘 유사체가 둘러싼 모양으로 스즈키 커플링 반응을 통해 제조될 수 있다. 더 자세한 내용은 하기 실시예 1에서 설명된다. 그러나, 본 발명의 유기 발광 화합물의 제조방법은 하기 반응식 1에 한정하는 것은 아니고, 공지 유기 반응을 이용하여 다양한 방법으로 합성할 수 있다.

[0083] [반응식 1]



[0084]

[0085] [상기 반응식 1에서, X₁은 할로젠이고, Z, A고리, B고리, R₁ 및 R₂는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

[0086] 본 발명의 유기 발광 화합물은 진청색 발광색을 구현할 수 있는 물질로서 이를 발광층의 에미터, 즉 발광층 형성 재료로 사용하거나, 또는 발광층의 도판트로 사용함으로써 진청색의 용액공정이 가능한 유기발광소자를 제작할 수 있다.

[0087] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물을 발광층에 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

[0088] 보다 더 구체적으로, 상기 유기발광소자는 제 1 전극과, 상기 제 1 전극과 대향적으로 형성된 제 2 전극을 포함하며, 상기 발광층은 상기 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 적층되어 있는 유기발광소자일 수 있다.

[0089] 또한, 본 발명의 유기발광소자는 상기 제 1 전극과 발광층 사이로 정공주입층 및 정공전달층을, 상기 발광층과 제 2 전극 사이로 전자전달층 및 전자전달층을 더 포함할 수 있다.

[0090] 또한, 본 발명의 유기발광소자는 상기 정공전달층과 발광층 사이에 전자차단층을, 상기 발광층과 전자전달층 사이에 정공차단층을 더 포함할 수 있다.

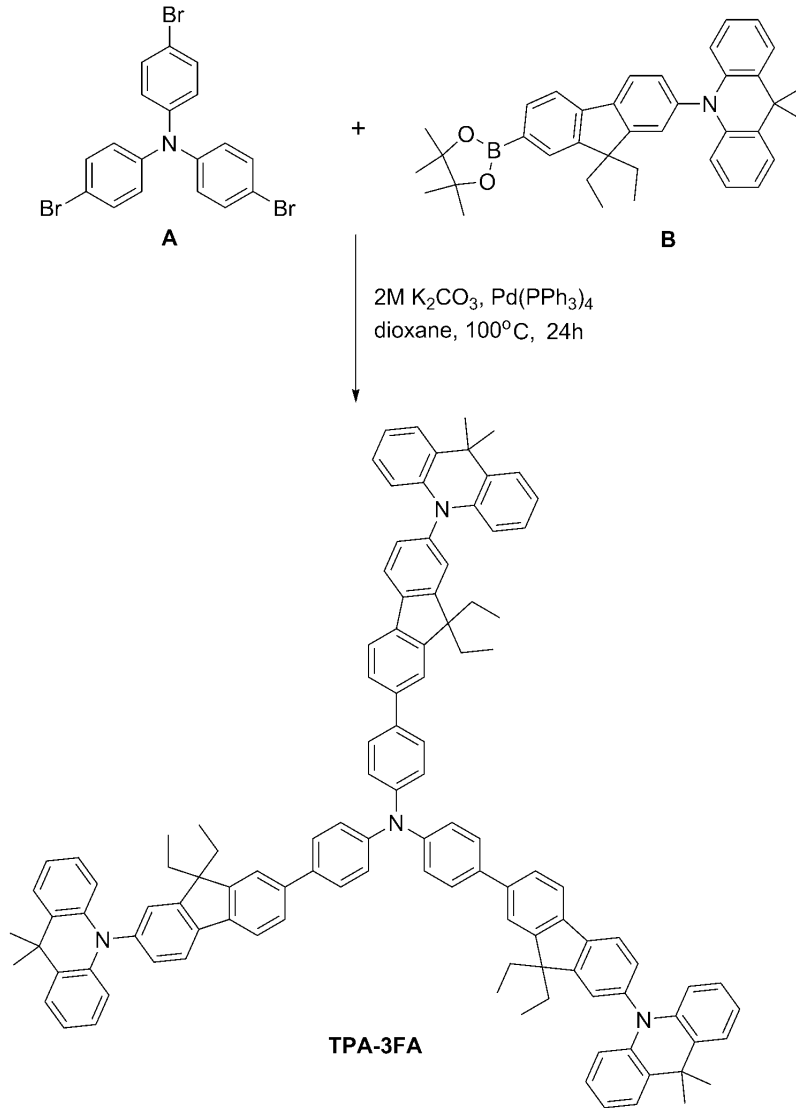
[0091] 또한, 본 발명의 상기 유기 발광 화합물은 할로겐화 용매 및 무할로겐 용매와 같은 유기 용매에 대한 용해도가

우수하여 진공 증착 방식이 아닌 환경친화적인 용액 공정에서도 이용할 수 있다.

- [0092] 또한, 본 발명의 상기 유기 발광 화합물은 발광층을 형성하는 에미터로 포함되거나, 발광층의 도판트로 포함될 수 있다. 상기 유기 발광 화합물이 도판트로 포함되는 경우 발광층 총량을 기준으로 5 내지 20 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 만약 5 중량% 미만이거나 20 중량% 초과하는 경우 발광층의 도판트의 응집(aggregation) 또는 희석(dilution) 효과에 의해서 효율이 매우 낮아지거나 발광층의 상분리에 의해서 박막의 특성이 매우 나쁘게 되며, 그 결과 발광효율 등의 특성이 매우 떨어지게 될 수 있다.
- [0093] 이하, 본 발명에 따른 유기발광소자의 제조방법을 살펴보기로 한다.
- [0094] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 상술한 유기 발광 화합물이 적용될 수 있는 단층 형태의 유기발광소자(1000)를 개략적으로 도시한 것이다. 이와 같은 단층 형태의 유기 발광 소자(1000)는 기판(1100), 제 1 전극(1110), 발광층(1140) 및 제 2 전극(1170)이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다. 상기 기판(1100)은 예를 들어 유리(glass) 또는 플라스틱과 같은 물질로 제조될 수 있다.
- [0095] 구체적으로, 상기 제 1 전극(1110)으로는 ITO(indium-tin oxide), FTO(Fluorine doped tin oxide), ZnO-Ga₂O₃, 또는 ZnO-Al₂O₃, SnO₂-Sb₂O₃ 등과 같은 혼합 금속산화물, 폴리아닐린(polyaniline), 폴리티오펜(polythiophene) 등의 전도성 고분자 등의 물질이 사용될 수 있으며, 바람직한 실시예에 따르면 ITO이다.
- [0096] 그리고, 제 2 전극(1170)은 음전하 캐리어(negative-charged carrier)인 전자(electron)를 주입하는데 효과적인 물질로서 금, 알루미늄, 구리, 은, 또는 이들의 합금; 칼슘/알루미늄 합금, 마그네슘/은 합금, 알루미늄/리튬 합금 등과 같이 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 마그네슘 및 이들이 조합된 합금; 또는 경우에 따라서는 희토류, 란타늄족(lanthanide), 악티늄족(actinide)에 속하는 금속에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄, 또는 알루미늄/칼슘 합금이다.
- [0097] 본 발명의 유기 발광 화합물은 그자체가 발광층을 형성하는 재료인 에미터로서 발광층을 형성할 수 있거나, 도판트로서 공지의 호스트와 함께 발광층을 형성할 수 있다.
- [0098] 본 발명과 관련하여 사용될 수 있는 호스트로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 PAmTPI (9,9-dimethyl-10-phenyl-2-(3-(1,4,5-triphenyl-1H-imidazol-2-yl)phenyl)-9,10-dihydroacridine), 디페닐-4-트리페닐실릴페닐포스핀 옥사이드(diphenyl-4-triphenylsilylphenylphosphine oxide, TSP01), 4,4'-N,N-디카바졸-비페닐(4,4'-N,N-dicarbazole-biphenyl, CBP), N,N-디카바조일-3,5-벤젠(N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene, mCP), 폴리비닐카바졸(poly(vinylcarbazole), PVK), 폴리플루오렌, 4,4'-비스[9-(3,6-비페닐카바졸일)]-1,1,1'-비페닐, 9,10-비스[(2',7'-t-부틸)-9',9''-스파이로비플루오레닐(spirobifluorenyl)안트라센, 테트라플루오렌(tetrafluorene), pBCb2Cz (9-(4-(9H-pyrido[2,3-b]indol-9-yl)phenyl)-9H-3,9'-bicarbazole), mCPP01(9-(3-(9H-carbazole-9-yl)phenyl)-3-(dibromophenylphosphoryl)-9H-carbazole) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0099] 효율 및 수명이 우수한 유기발광소자를 구현하기 위한 측면에서 바람직하게는 전기적, 열적 안정성이 우수하고, 정공과 전자를 모두 잘 전달할 수 있는 바이폴라(bipolar) 특성을 가지는 호스트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0100] 보다 바람직하게는 정공 특성이 상대적으로 강한 바이폴라(bipolar) 특성을 가지는 호스트 물질을 사용하여 본 발명의 유기 발광 화합물과 함께 발광층에 사용되어 전하의 이동성을 높이고 안정성을 높임으로써 발광 효율 및 수명 특성을 현저히 개선시킬 수 있으므로, PAmTPI를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0101] 본 발명의 발광층(1140)은 대략 5~200nm, 바람직하게는 30~100nm의 두께로 제 1 전극(1110)의 상부로 적층되는데, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 에미터로서 발광층을 구성할 수 있거나, 도판트로서 발광층(1140)에 대하여 3 내지 20 중량%, 보다 더 구체적으로 5 내지 20중량% 로 포함 될 수 있다.
- [0102] 한편, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 상술한 단층 형태의 유기발광소자(1000)는 물론이고, 발광층과 전극 사이에 전자/정공 수송을 위한 별도의 층이 구비되어 있는 다층 형태의 유기발광소자에도 적용될 수 있는데, 도 2는 본 발명에 따라 합성된 유기 발광 화합물이 적용될 수 있는 다층 형태의 유기발광소자(2000)의 단면을 개략적으로 도시한 것이다. 도시된 것과 같이, 유기발광소자(2000)는 기판(2100), 제 1 전극(2110), 정공주입층(hole injection layer, HIL, 2120), 정공전달층(hole transporting layer, HTL, 2130), 발광층(2140), 전자전달층(electron transporting layer, ETL, 2150), 전자주입층(electron injection layer, EIL, 2160), 제 2 전극(2170)이 순차적으로 적층된 형태를 갖는다.

- [0103] 이와 같이 구성되는 다층 형태의 유기발광소자(2000)에 있어서 제 1 전극(2110)과 발광층(2140) 사이에 적층되는 정공주입층(2120)은 제 1 전극(2100)으로 사용되는 ITO와 정공전달층(2130)으로 사용되는 유기물질 사이의 계면 특성을 개선할 뿐만 아니라 그 표면이 평탄하지 않은 ITO의 상부에 도포되어 ITO의 표면을 부드럽게 만들어주는 기능을 한다. 특히 정공주입층(2120)은 제 1 전극(2110)으로 사용될 수 있는 ITO의 일함수 수준과 정공전달층(2130)의 HOMO 수준의 차이를 조절하기 위하여 ITO의 일함수 수준과 정공전달층(2130)의 HOMO 수준의 중간값을 가지는 물질로서, 특히 적절한 전도성을 갖는 물질을 선택한다. 본 발명에 따라 사용될 수 있는 정공주입층(2120)의 재료로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 copper phthalocyanine(CuPc), N,N'-dinaphthyl-N,N'-phenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine, NPD), 4,4',4''-tris[methylphenyl(phenyl)amino] triphenyl amine(m-MTDATA), 4,4',4''-tris[1-naphthyl(phenyl)amino] triphenyl amine(1-TNATA), 4,4',4''-tris[2-naphthyl(phenyl)amino] triphenyl amine(2-TNATA), 1,3,5-tris[N-(4-diphenylaminophenyl)phenylamino] benzene(p-DPA-TDAB) 등과 같은 방향족 아민류, 전도성 고분자로서의 폴리티오펜 유도체인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 실시예에서는 PEDOT:PSS를 사용하였다. 정공주입층(2120)은 20-200nm의 두께로 제 1 전극(2110)의 상부에 코팅될 수 있다.
- [0104] 한편, 정공주입층(2120)의 상부에는 정공주입층(2120)을 통하여 들어온 정공을 안정적으로 발광층(2140)으로 공급할 수 있도록 정공전달층(2130)이 형성되는데, 정공이 원활하게 수송, 전달될 수 있도록 정공전달층(2130)의 HOMO 수준이 발광층(2140)의 HOMO 수준보다 높은 물질이 선택된다. 본 발명에 따라 사용될 수 있는 정공전달층(2130)의 재료로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 TCTA(Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine), TAPC (4,4'-Cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzamine]), TPD (N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1'-diphenyl-4,4'-diamine), TPB (N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-biphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine), NPB (N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine), 트리페닐아민 (TPA), MPMP (bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl](4-methylphenyl) methane), TTB (N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine), ETPD (N,N'-bis(4-methylphenyl)-N,N'-bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-diamine) 등과 같은 저분자 정공 전달 물질과; 폴리비닐카바졸, 폴리아닐린, (페닐메닐)폴리실란 등의 고분자 정공 전달 물질을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0105] 본 발명에 따르면 발광층(2140)과 제 2 전극(2170) 사이로 정공주입층(2120) 및 정공전달층(2130)에 대응될 수 있는 전자주입층(2160) 및 전자전달층(2150)이 형성된다. 전자주입층(2160)은 원활한 전자 주입을 유도하기 위한 것으로, 다른 전하 이동층과 달리 LiF, BaF₂, CsF 등과 같이 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속 이온 형태가 사용되는데, 이들 금속 양이온에 의하여 전자전달층(2150)에 대한 도핑을 유도할 수 있도록 구성될 수 있다.
- [0106] 전자전달층(2150)은 주로 전자를 끌어당기는 화학 성분이 포함된 재료로 구성되는데, 이를 위해서는 높은 전자 이동도가 요구되며 원활한 전자 수송을 통하여 발광층(2140)으로 전자를 안정적으로 공급한다. 본 발명에 따라 사용될 수 있는 전자전달층의 재료로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 TSPO1 (diphenyl-4-triphenylsilylphenylphosphine oxide), TPBI (1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl) benzene); Alq₃ (Tris(8-hydroxyquinolato)aluminum); DDPA (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline); PBD (2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butyl)-1,3,4-oxadizole), TAZ (3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butyl)-1,2,4-triazole)과 같은 아졸 화합물; phenylquinoxaline; TmPyPB (3,3'-[5'-[3-(3-Pyridinyl)phenyl][1,1':3',1''-terphenyl]-3,3''-diyl]bispyridine) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 실시예에서는 TPBI를 전자전달층(2150)으로 사용하였으며, 전자전달층(2150)은 5-150 nm의 두께로 발광층(2140)의 상부에 적층될 수 있다.
- [0107] 또한, 필요에 따라 상기 정공전달층과 발광층 사이에 전자차단층을, 상기 발광층과 전자전달층 사이에 정공차단층을 더 포함할 수 있으며, 공지의 전자차단 물질, 정공차단 물질을 사용할 수 있다.
- [0108] 본 발명에 따른 유기발광소자는 표시소자, 디스플레이 소자 및 고체 조명 등에 사용될 수 있다.
- [0109] 이하, 본 발명을 제조에 및 실시예에 의거하여 본 발명에 따른 신규한 유기 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 예시하나, 하기의 실시예들은 본 발명에 대한 이해를 돕기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0110] [실시예 1] 유기 발광 화합물 TPA-3FA의 제조



[0111]

[0112] 삼구 둥근 바닥 플라스크에 다이옥산 (50 mL), 트리스(4-브로모페닐)아민 (화합물 A, 100 mg, 0.207 mmol), 10-(9,9-다이에틸-7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-일)-9H-플루오렌-2-일)-9,9-다이메틸-9,10-다이하이드로아크리딘 (화합물 B, 460 mg, 0.829 mmol) 및 2M K₂CO₃ 수용액 (15.0 mL)을 투입하고 질소 가스를 30분간 퍼지한 다음, Pd(PPh₃)₄ (48 mg, 0.04 mmol)를 가하였다. 반응혼합물을 불활성 대기 하 105 °C에서 24시간동안 격렬하게 교반시켰다. 반응이 완료되면, 반응혼합물을 에틸아세테이트(EtOAc)로 희석한 후 유기층을 분리하고 수층을 EtOAc로 다시 추출하였다. 얻어진 유기층을 합한 후 브린(brine) 용액(2×50 mL)으로 씻어주고 무수 Na₂SO₄로 건조시켰다. 유기 용매를 감압 하에서 농축시키고 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 (EtOAc/hexanes (1:9 내지 2:8))로 정제하였다. 생성물을 에탄올로 재결정하여 추가로 정제하고, CH₂Cl₂/헥산으로 침전시켜 트리스(4-(7-(9,9-다이메틸아크리딘-10(9H)-일)-9,9-다이에틸-9H-플루오렌-2-일)페닐)아민 (이하, 'TPA-3FA'라 함)을 담녹색 고체 (200mg, 63 %)로 수득하였다.

[0113]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 7.97 (d, J = 7.5 Hz, 3H), 7.84 (d, J = 8.4 Hz, 3H), 7.68-7.61 (m, 12H), 7.48 (d, J = 7.5 Hz, 6H), 7.34-7.25 (m, 12H), 7.0-6.90 (m, 12H), 6.35 (d, J = 7.2 Hz, 6H), 2.09 (q, J = 6.9 Hz, 12H), 1.73 (s, 18H), 0.44 (t, J = 6.6 Hz, 18H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 153.044, 151.083, 146.794, 141.295, 141.080, 139.870, 139.809, 139.763, 135.887, 129.957, 129.852, 128.029, 126.467, 125.854, 125.808, 125.410, 124.521, 121.825, 121.059, 120.447, 120.309, 113.967, 56.585, 36.012, 32.949, 31.616, 8.731. HRMS (FAB⁺) calcd for C₁₁₄H₁₀₂N₄ [M+H]⁺ 1527.81, found 1527.82. Anal. calcd for

C₁₁₄H₁₀₂N₄: C 89.61, H 6.73, N 3.67; found C 89.63, H 6.71, N 3.65.

- [0114] 열적 특성
- [0115] 상기 제조된 TPA-3FA의 열적 특성을 알아보기 위하여 Mettler Toledo TGA/SDTA 851e, DSC 822e 분석기를 이용하여 질소 대기 하에서 10 °C/분의 가열속도로 가온하면서 TGA(Thermogravimetric analysis) 및 DSC(Differential scanning calorimetry) 실험을 수행하였으며, 그 결과를 도 3 및 도 4에 도시하였다.
- [0116] TPA-3FA의 무게비율로 5 %의 분해가 시작되는 분해온도(T_d)는 445 °C로 높게 나타났으며, 유리전이온도(T_g) 역시 158 °C로 높게 나타나 열적으로 안정함을 알 수 있다.
- [0117] 이러한 TPA-3FA의 높은 열적 안정성은 TPA-3FA의 강성(rigidity) 특성에 기인되는 것으로, TPA-3FA의 T_g는 다른 상업적으로 이용가능한 정공수송물질의 T_g 보다 매우 높았으며, 형태학적으로 안정한 필름을 형성하기에 충분할 수 있어 소자의 효율과 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0118] 광물리적 특성
- [0119] 상기 제조된 TPA-3FA를 클로로포름(CHCl₃)에 1×10⁻⁵ M로 용해시킨 용액 및 필름 상태에서 UV-visible 흡수 스펙트럼 및 PL(photoluminescent) 스펙트럼을 측정하여 도 5 및 도 6에 각각 도시하였다.
- [0120] TPA-3FA의 개시(onset) 흡수 스펙트럼으로부터, 광학 에너지 갭(E_g^{opt})은 3.0 eV로 계산되었다. 도 5으로부터, 292nm(몰흡광계수, $\epsilon = 1.87 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)에서 높은 에너지 흡수 피크는 아크리딘의 n- π^* 전이에 기인되는 반면, 366nm 근처의 더 낮은 에너지 밴드는 $1.40 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 의 ϵ 를 갖는 다이에틸플루오렌 모이티어를 갖는 TPA 코어의 π - π^* 전이에 할당되었음을 알 수 있었다.
- [0121] 필름 상태에서의 흡수 스펙트럼(도 6) 역시 용액 상태에서의 흡수 스펙트럼과 유사하였다. TPA-3FA의 방출 최대는 용액 및 필름 상태에서 약 431nm이었다. 게다가, TPA-3FA의 FWHM(full width at half maximum)은 용액 및 필름 상태에서 각각 47nm 및 51nm이었다. 이러한 결과는 TPA-3FA의 강성과 비평면성 때문에 필름에서 분자간 상호작용이 완전히 제한된다는 것을 강하게 암시하였으며, 이러한 제한된 상호작용은 엑시머 형성과 형광 퀸칭을 억제하는데 유용함을 알 수 있었다.
- [0122] 또한, TPA-3FA의 Φ_F 값은 0.89 (표준: 9,10-다이페닐안트라센 ($\Phi_F=0.90$))로 계산되었다. TPA-3FA의 단일항 및 삼중항 에너지(E_s 및 E_T)를 계산하기 위하여, 낮은 온도(77K)에서의 형광 및 인광 스펙트럼을 2-메틸테트라하이드로퓨란 용액(2-MeTHF)에서 측정하여 도 7 및 8에 도시하였다.
- [0123] 추출된 E_s 및 E_T는 각각 2.90 및 2.4 eV이었다. 또한, 도 9에 도시된 바와 같이, TPA-3FA의 엑시톤 수명(τ)은 일시적인 PL 감쇄(Transient PL decay) 실험으로부터 결정된 단일 지수함수 감쇄로, THF 용액에서 1.13ns이었고, 필름상태에서 0.72ns이었다.
- [0124] 전기화학적 특성
- [0125] 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV)을 이용하여 TPA-3FA의 전기화학적 특성을 측정하였다. CV 측정은 세 개의 전극 시스템(작동 전극으로서 백금 디스크, 상대 전극으로서 백금 와이어 및 기준 전극으로서 Ag/AgCl)이 구비된 CHI 600C potentiostat (CH Instruments)로 상온 공기 분위기 중에서 수행되었다. 이는 용액에서 지지 전해질로서 0.1M TBAP(tetrabutylammonium perchlorate)의 CH₂Cl₂ 용액에서 100 mV·s⁻¹의 스캔 속도로 수행되었다. 내부 표준 물질로 페로센이 사용되었고 CH₂Cl₂ 용액에서 그의 산화 값은 0.4 eV인 것으로 나타났다. CV 측정 결과를 도 10 및 표 1에 기재하였으며, 이로부터 1.1 V에서 CH₂Cl₂ 용액에서 비가역적 산화가 일어났음을 알 수 있었다.
- [0126] 제1산화피크는 TPA로부터 유래되었고, 또한 산화된 질소는 인접한 9,9-다이에틸플루오렌 모이티어로 안정화되었다. TPA-3FA의 측정된 HOMO(highest occupied molecular orbital) 및 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지는 각각 -5.25 및 -2.25 eV로, PEDOT:PSS의 HOMO 에너지와 잘 일치하였다.
- [0127] 전자분포(Electronic Distribution) 및 전하 수송 특성

- [0128] TPA-3FA의 전자적 구조를 알아보기 위해 DFT(Density functional theory) 모델링을 사용하였으며, 그 결과, HOMO의 전자밀도는 TPA 상에 국한되어 있고, 또한 다이에틸플루오렌에 걸쳐 분포되어 있는 반면, LUMO에서 전자 밀도는 주로 다이에틸플루오렌 상에 위치되었다. TPA-3FA의 계산된 HOMO 및 LUMO 에너지는 각각 -4.76 및 -1.07eV로, 실험적으로 얻어진 값과 거의 동일하였다.
- [0129] DFT 시뮬레이션의 TPA-3FA의 상단 및 측면 보기 각도로부터 3개의 다이에틸플루오렌/아크리딘 모이어티가 TPA 모이어티에 대해 상이한 평면으로 배향된 것으로 나타났다. TPA-3FA는 DFT 시뮬레이션으로부터 상단 및 측면 각도에 의해 입증된 것처럼 비-평면으로 보이며, TPA/다이에틸플루오렌 및 다이에틸플루오렌/아크리딘 사이의 이면각은 각각 35.14° 및 6.86° 임을 확인하였다.
- [0130] 즉, TPA-3FA는 TPA와 아크리딘 모이어티 사이에 다이에틸플루오렌 모이어티의 존재로 인해 분자간 상호작용을 억제하는 비평면 분자 구조를 가지며, TPA 및 다이에틸플루오렌 모두에 HOMO 전자밀도가 분포되어 있기 때문에 우수한 정공 수송 능력을 가짐을 알 수 있었다.
- [0131] TPA-3FA의 정공 수송 능력을 측정하기 위하여 ITO/MoO₃/TPA-3FA/MoO₃/Al 의 소자구조를 정공 전용 소자용으로 제작하였으며, 측정하기 위하여 SCLC(single carrier space charge limited current)를 사용하여 TPA-3FA의 정공이동도를 측정하였다. 도 11에 도시된 전류밀도-전압 곡선(J-V)으로부터 TPA-3FA의 정공이동도는 $3.55 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 으로 결정되었다. 즉, TPA-3FA는 정공 주입 및 수송을 모두 향상시킬 수 있는 특성을 가지고 있음을 알 수 있었다.
- [0132] 상기 제조된 유기 발광 화합물 TPA-3FA의 열적, 광물리적, 전기화학적 및 이동도 데이터를 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

[0133]

		TPA-3FA (실시예 1)
T _d /T _g ^{a)} [°C]		445/158
λ _{abs} ^{b)} [nm]	CHCl ₃ 용액	292,366
	필름	292,373
λ _{em} ^{c)} [nm]	CHCl ₃ 용액	431
	필름	431
FWHM [nm]	CHCl ₃ 용액	47
	필름	51
E _g ^{d)} [eV]		3.0
Φ _F ^{e)}	용액	0.89
	필름	0.81
τ ^{f)} [μs]	THF 용액	1.13
	필름	0.72
HOMO ^{g)} [eV]		-5.25
LUMO [eV]		-2.25
μ _h ^{h)} [cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹]		3.55×10 ⁻⁵
a) TGA 및 DSC 측정으로부터 얻어짐. b) UV-vis 흡수 스펙트라는 상온에서 CHCl ₃ 용액/필름 상태로 측정되었다. c) 형광 스펙트라는 상온에서 CHCl ₃ 용액/필름 상태로 측정되었다. d) 광학 에너지 갭(E _g ^{opt})은 UV-vis 흡수 스펙트라의 시작(onset), E _g ^{opt} = 1240/λ 으로부터 계산되었다. e) 형광 양자 수율(Φ _F)은 용액/필름 상태에서 측정되었다. f) 수명은 상온에서 THF 용액/필름 상태로 측정되었다. g) HOMO 값은 CV 측정의 개시 산화(onset oxidation)으로부터 결정되었고(E _{HOMO} = -(E _{ox} ^{onset} + 4.8 - E _{Fc/Fc+})); LUMO 값은 HOMO 값 및 E _g ^{opt} 으로부터 계산되었다(E _{LUMO} = E _g ^{opt} + E _{HOMO}). h) 정공 이동도는 SCLC 방법으로부터 추출되었다.		

[0135] 전기발광(Electroluminescence) 특성

[0137] [실시예 2] 본 발명의 유기 발광 화합물 TPA-3FA를 에미터로서 이용한 청색 유기발광소자의 제작 및 특성 평가

[0138] ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/TPA-3FA (30 nm)/TPBI (15 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 구조의 소자를 제작하였다[도 12]. PEDOT:PSS 및 LiF는 각각 정공 및 전자 주입층으로서, 합성된 TPA-3FA는 에미터로, TPBI는 전자수송층으로서 사용되었다.

[0139] 상기 실시예 1에서 제조된 TPA-3FA를 발광층의 에미터로 이용하여 유기발광소자를 제작하였다. 유기발광소자는 유리 기판 상에 ITO (indium-tin oxide)로 코팅한 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, 상기 ITO로 코팅된 투명 전극 기판을 감광성 수지 (photoresist resin)와 에천트를 이용하여 미세가공 공정을 이용하여 에노드를 형성한 후 다시 깨끗이 세정하였다. 정공주입층으로는 전도성고분자인 폴리티오펜 유도체인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)를 30 nm의 두께로 코팅한 후 110 °C에서 약 30 분 동안 baking하였다. TPA-3FA를 클로로벤젠에 용해시켜 제조된 용액을 정공주입층 위에 스핀코팅하고 baking 처리 후에 진공 오븐 내에서 용매를 완전히 제거하여 30 nm 두께의 발광층을 형성시켰다. 그리고 전자의 전달을 용이하게 할 수 있는 TPBI를 15 nm 두께로 전자전달층로, 그리고 전자주입층인 LiF를 1 nm 두께로 진공증착으로 박막을 순차적으로 형성한 후 캐소드인 Al 전극을 120 nm 두께로 형성시킨 다층형 유기발광소자를 제작하였다. 진공증착을 위한 진공도는 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 증착시켜 박막을 형성하였다. 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 crystal sensor를 이용하여 조절하였고 발광면적은 4 mm²이고 구동전압은 직류전압으로 forward bias voltage를 사용하였다.

[0140] 상기 제작된 소자의 전류 밀도-전압-휘도(*J-V-L*)특성 및 휘도 효율-전류 밀도-전력 효율(CE-J-PE)곡선을 도 13에 도시하였으며, EQE 대 휘도 및 EL 스펙트럼을 도 14 및 도 15에 각각 도시하였다. 또한, 상기 제작된 소자의 성능을 하기 표 2에 기재하였다.

[0141] 실시예 2의 소자의 턴온 전압(V_m)은 3.74V이었다. PEDOT:PSS/TPA-3FA의 거의 무시할 수 있는 에너지 장벽은 TPA-3FA의 높은 HOMO 에너지 준위를 유도했으며, 이는 정공 주입을 향상시켜 V_m 을 낮추었다.

[0142] 실시예 2의 소자의 최대 CE 및 PE는 각각 3.62 cd/A 및 1.90 lm/W이었다. 실시예 2의 소자는 (0.153, 0.045)의 CIE 좌표, 433nm의 EL_{max} 및 4.43%의 최대 EQE를 나타냈다(도 15). 실시예 2의 소자의 EL_{max}는 PL 프로파일과 동일하였으며, 이는 다른 전압에서 측정되는 경우 엑시머 또는 엑시플렉스(exciplex) 형성이 소자에서 발생하지 않음을 보여주었다. 이러한 응집의 완벽한 억제는 강성과 비평면성에 기인되는 것으로, 실시예 2의 소자 성능은 CIE *y* 좌표 0.045를 가지고 있어 비도핑 용액공정을 이용한 이전 보고된 것들에 비해 우수함을 알 수 있었다.

[0144] [실시예 3] 본 발명의 유기 발광 화합물 TPA-3FA를 발광층의 도판트로서 이용한 청색 유기발광소자의 제작 및 특성 평가

[0145] 상기 실시예 1에서 제조된 TPA-3FA를 발광층의 도판트로, 넓은 밴드 갭을 갖는 PAmTPI를 호스트로 사용한 청색 유기발광소자를 제작하였다.

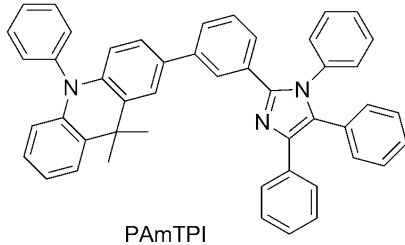
[0146] ITO/ PEDOT:PSS (30 nm)/PAmTPI:10%TPA-3FA (55 nm)/TPBI (20 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm) 구조의 소자를 제작하였다[도 16]. PEDOT:PSS 및 LiF는 각각 정공 및 전자 주입층으로서, TPBI는 전자수송층으로서 사용되었다.

[0147] 상기 실시예 1에서 제조된 TPA-3FA를 발광층의 도판트로, PAmTPI를 호스트로 이용하여 유기발광소자를 제작하였다. 유기발광소자는 유리 기판 상에 ITO (indium-tin oxide)로 코팅한 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, 상기 ITO로 코팅된 투명 전극 기판을 감광성 수지 (photoresist resin)와 에천트를 이용하여 미세가공 공정을 이용하여 에노드를 형성한 후 다시 깨끗이 세정하였다. 정공주입층으로는 전도성고분자인 폴리티오펜 유도체인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)를 30 nm의 두께로 코팅한 후 110 °C에서 약 30분 동안 baking하였다. TPA-3FA와 PAmTPI를 여러가지 무게중량비로 클로로벤젠에 용해시켜 제조된 용액을 정공주입층 위에 스핀코팅하고 baking 처리 후에 진공 오븐 내에서 용매를 완전히 제거하여 55 nm 두께의 발광층을 형성시켰다. 그리고 전자의 전달을 용이하게 할 수 있는 TPBI를 20 nm 두께로 전자전달층으로, 그리고 전자주입층인 LiF를 1 nm 두께로 진공증착으로 박막을 순차적으로 형성한 후 캐소드인 Al 전극을 120 nm 두께로

형성시킨 다층형 유기발광소자를 제작하였다. 진공증착을 위한 진공도는 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 증착시켜 박막을 형성하였다. 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 crystal sensor를 이용하여 조절하였고 발광면적은 4 mm²이고 구동전압은 직류전압으로 forward bias voltage를 사용하였다.

[0148] 발광층(EML)은 본 발명의 TPA-3FA가 10 중량%로 도핑된 호스트 PAmTPI로 구성되었고, 발광층의 블렌드 제조를 위해 클로로벤젠(CB)을 용매로 사용하였다.

[0149] 상기 호스트 PAmTPI는 *Dyes Pigm.* **2016**, *134*, 315.에 기재된 방법에 따라 제조하였다.



[0150]

[실시예 4] 본 발명의 유기 발광 화합물 TPA-3FA을 발광층의 도판트로서 이용한 청색 유기발광소자의 제작 및 특성 평가

[0153] 발광층의 블렌드 제조를 위해 클로로벤젠 대신에 자일렌을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/PAmTPI:10%TPA-3FA (55 nm)/TPBI (20 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm) 구조의 소자를 제작하고 소자 성능을 측정하였다.

[0155] 상기 실시예 3 및 4에서 제작된 소자의 전류 밀도-전압-휘도(*J-V-L*)특성 및 휘도 효율-전류 밀도-전력 효율(*CE-J-PE*)곡선을 도 17에 도시하였으며, EQE 대 휘도 및 EL 스펙트럼을 도 18 및 도 19에 각각 도시하였다. 또한, 상기 실시예 3 및 4에서 제작된 소자의 성능을 하기 표 2에 기재하였다.

[0156] 실시예 3 및 4의 소자에서 사용된 호스트:도판트 시스템은 PEDOT:PSS의 에너지 준위와 잘 일치하였으며, 이러한 접합부의 거의 무시할 수 있는 장벽은 정공 주입을 더욱 향상시켰다.

[0157] 실시예 3의 소자의 최대 CE 및 PE는 각각 3.00 cd/A 및 1.35 lm/W이었다. 실시예 3의 소자는 (0.156, 0.049)의 우수한 CIE 좌표 및 6.11%의 최대 EQE를 나타냈다(도 18 및 도 19).

[0158] 환경친화적인 무할로젠 용매인 자일렌을 사용한 실시예 4의 소자의 경우에도 할로젠화 용매인 클로로벤젠을 사용한 실시예 3의 소자 성능과 동일한 수준의 소자 성능을 나타냈다. 도 15에 도시된 바와 같이, 실시예 4의 소자의 최대 CE 및 PE는 각각 2.34 cd/A 및 1.24 lm/W이었다. 실시예 4의 소자는 (0.157, 0.046)의 우수한 CIE 좌표 및 5.72%의 최대 EQE를 나타냈다(도 18 및 도 19).

[0159] 즉, EML 블렌드 제조시 할로젠화 용매 및 무할로젠 용매를 사용하여 제작된 소자는 모두 0.05 미만(< 0.05)의 우수한 CIE y 값을 나타냈다.

[0161] 상기 실시예 2 내지 4에서 제작된 청색 유기발광소자의 소자 성능, 즉 구동 전압(V_{on}), 최대 외부 양자 효율(EQE_{max}), 최대 전류효율(CE_{max}) 및 색좌표(CIE)를 측정하여 하기 표 2에 기재하였다.

표 2

실시예	발광층(EML)	$V_{on}^{a)}$ [V]	$EQE_{max}^{b)}$ [%]	$CE_{max}^{c)}$ [cd/A]	CIE (x, y)
2	TPA-3FA (non-doped)	3.78	4.43	3.62	(0.153, 0.045)
3	PAmTPI:TPA-3FA	5.3	6.11	3.00	(0.156, 0.049)
4		5.2*	5.72	2.34	(0.157, 0.046)

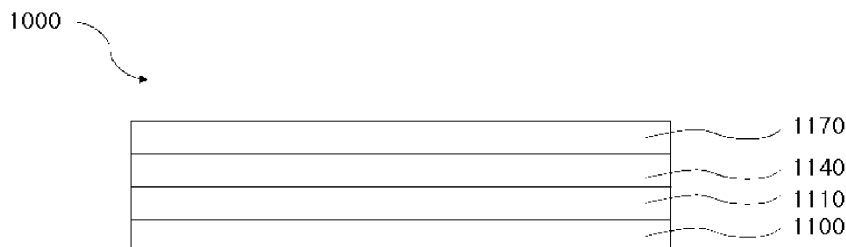
[0162]

^{a)} 1 cd/m²에서 턴-온(Turn-on) 전압; ^{b)} 외부 양자 효율은 300 cd/m²에서 측정되었고; ^{c)} 전류 효율은 J (mA/cm²)에서 측정됨; * 할로겐 용매 처리된 소자 성능.

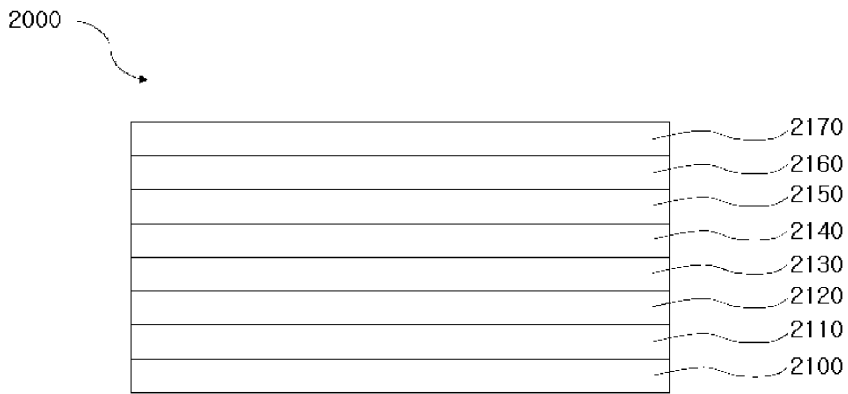
- [0163] 또한, 실시예 2 내지 4에서 제작된 진청색 유기발광소자 소자의 표면 형태를 알아보기 위하여 AFM(Atomic force microscopy)을 이용하여 발광층을 구성하는 TPA-3FA 단독 필름 및 PAmTPI:10 wt% TPA-3FA 필름의 표면을 관찰하였으며, 그 결과를 도 20(실시예 2) 및 도 21(실시예 3(a) 및 실시예 4(b))에 도시하였다.
- [0164] 실시예 2에서 제작된 소자 내 TPA-3FA로 이루어진 발광층의 표면 거칠기 RMS (surface roughness root mean square) 값은 0.320nm이었고(도 20), 발광층 블렌드를 제조하기 위해 클로로벤젠을 사용한 실시예 3에서 제작된 소자 내 발광층, 즉 PAmTPI:10 wt% TPA-3FA 필름의 표면 거칠기 RMS 값은 0.300nm이었고, 발광층 블렌드를 제조하기 위해 자일렌을 사용한 실시예 4에서 제작된 소자 내 발광층, 즉 PAmTPI:10 wt% TPA-3FA 필름의 표면 거칠기 RMS 값은 0.334nm이었다.
- [0165] 따라서, 본 발명에 따른 TPA-3FA는 AFM 및 열 분석 결과에서 각각 보인 바와 같이 형태학적으로 및 열적으로 훨씬 더 안정함을 알 수 있었다.
- [0167] 이상의 실시예 및 실험예의 결과들로부터, 에미터로서 TPA-3FA를 포함하는 유기발광소자는 최대 외부양자효율(EQE) 4.43%, CIE (x,y) (0.153, 0.045) 및 140시간 이상의 양호한 구동안정성의 매우 우수한 소자 성능을 나타냈다. 또한, 도판트로서 TPA-3FA를 포함하는 유기발광소자는 발광층 블렌드 제조시 사용되는 용매의 종류에 관계 없이 모두 뛰어난 EL 성능을 보였다(할로겐화 용매인 경우 6.11%의 EQE 및 CIE (x,y) (0.156, 0.049), 무 할로겐 용매인 경우 EQE: 5.72%; CIE (0.157, 0.046)).
- [0168] 즉, 본 발명의 유기 발광 화합물은 코어로서 트리페닐아민(TPA)이 존재하며 각 말단에 존재하는 아크리딘 유도체와 상기 TPA 코어 사이에 아틸렌, 특히 플루오렌 유도체를 도입함으로써 강성과 비평면성을 부여하여 분자간 상호작용, 즉 응집을 완전히 억제하여 높은 양자 수율로 강한 좁은 진청색 형광을 생성할 수 있다. 또한, 본 발명의 유기 발광 화합물은 높은 정공전달특성 및 할로겐 용매 및 환경친화적인 무할로겐 용매에서의 우수한 용해도를 가진다.
- [0169] 또한, 에미터 또는 도판트로서 본 발명의 유기 발광 화합물을 사용함으로써 주변 대기에서 양호한 구동안정성을 유지하면서 할로겐 용매 및 환경친화적인 무할로겐 용매로 처리된 유기발광소자에서 6% 이상의 실질적인 EQE 및 < 0.05 의 작은 CIE y 값이 얻을 수 있다.
- [0170] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 이제까지 보고된 그 어떠한 진청색 에미터 또는 도판트보다 우수한 성능을 가지므로, 표시소자, 디스플레이 소자 및 조명 등에 유용하게 사용될 수 있다.

도면

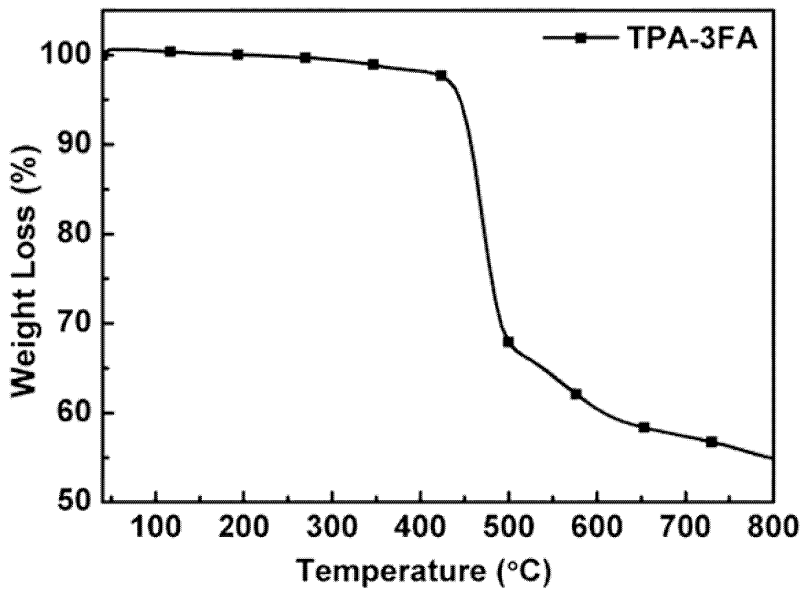
도면1



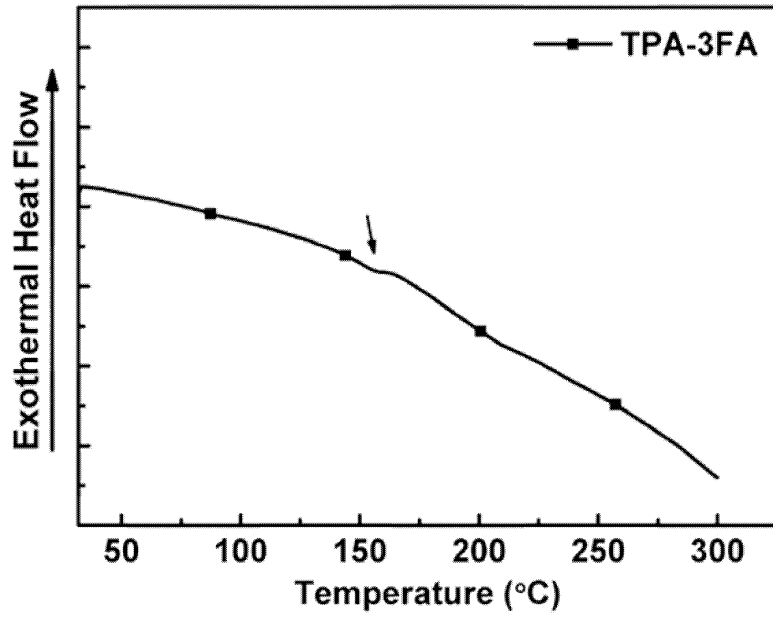
도면2



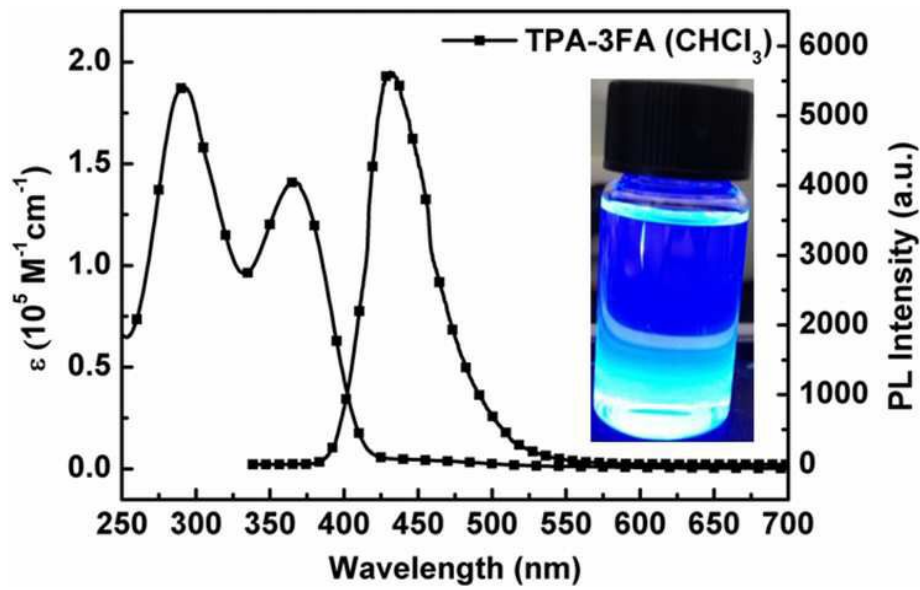
도면3



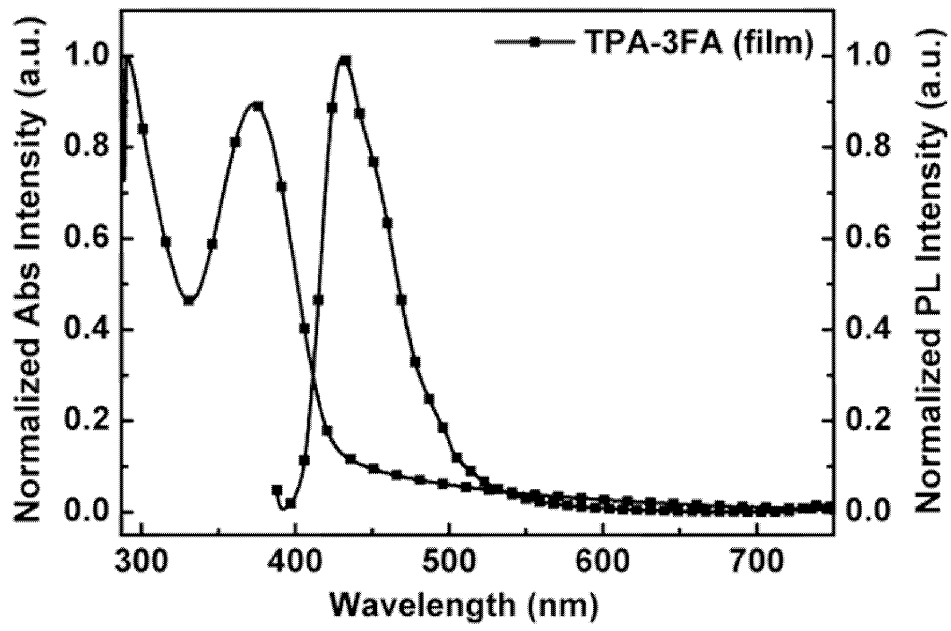
도면4



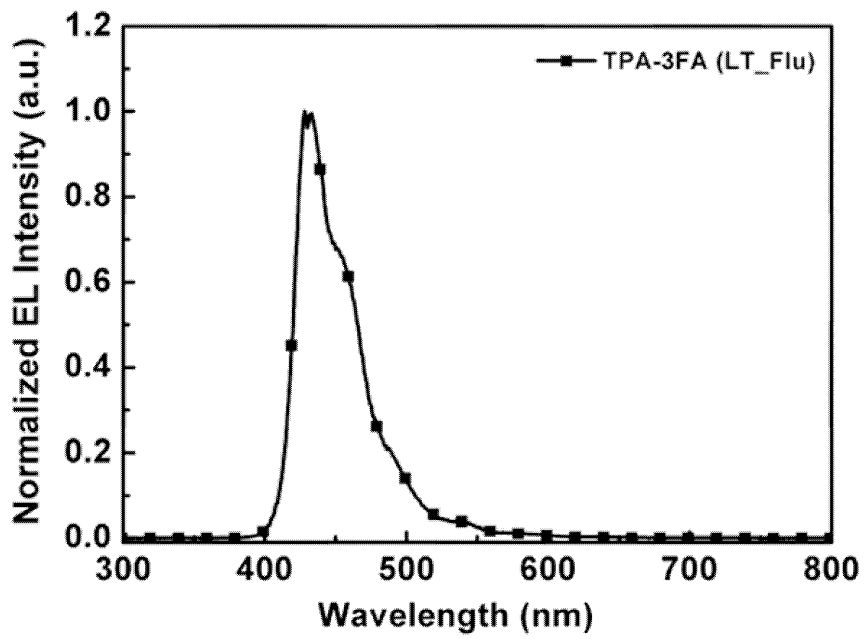
도면5



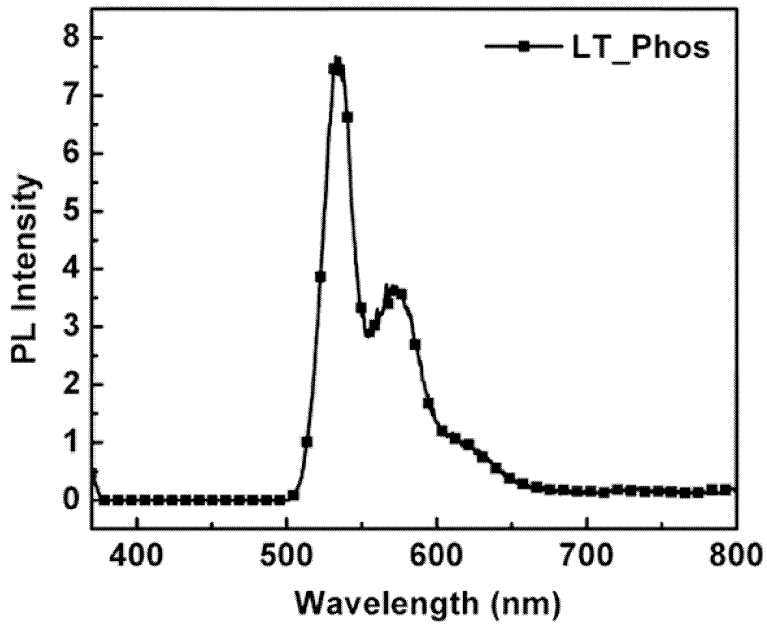
도면6



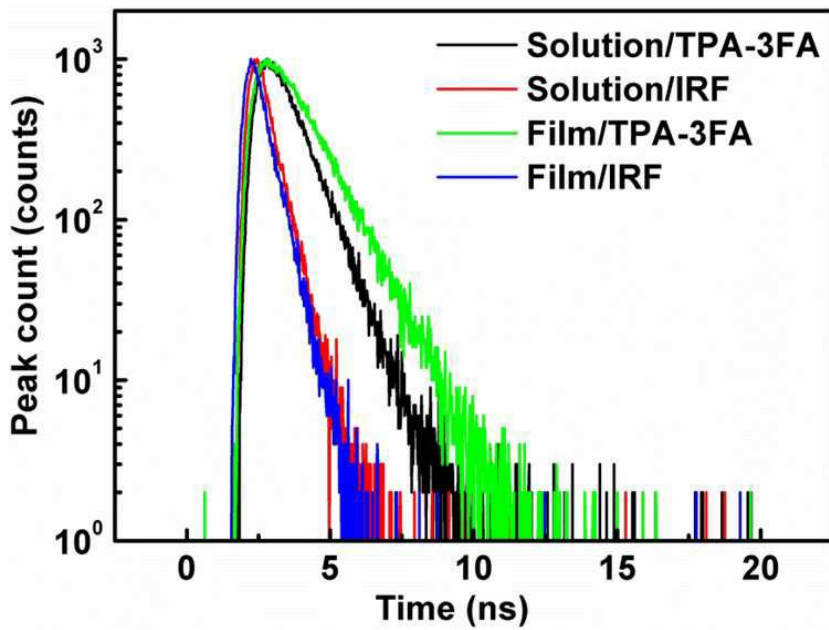
도면7



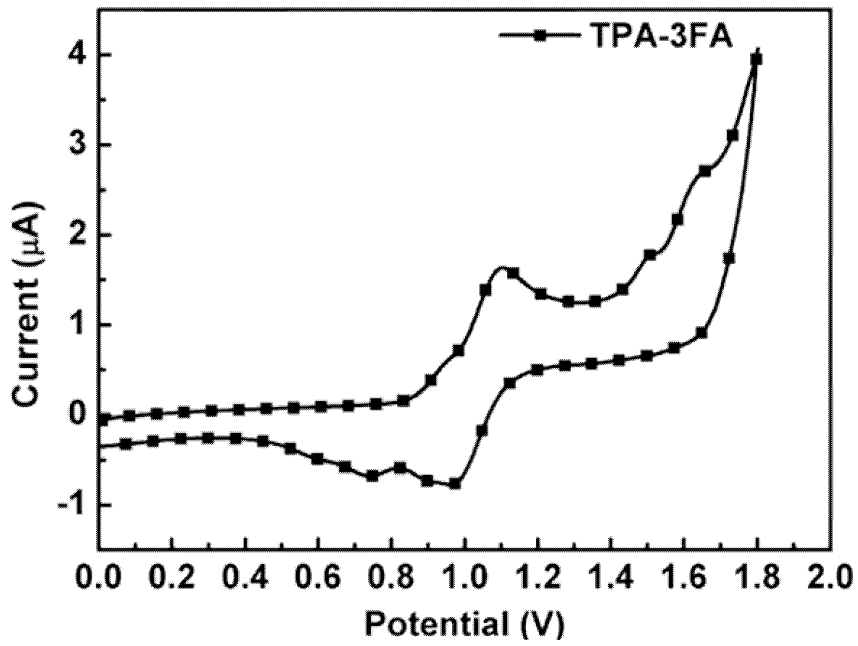
도면8



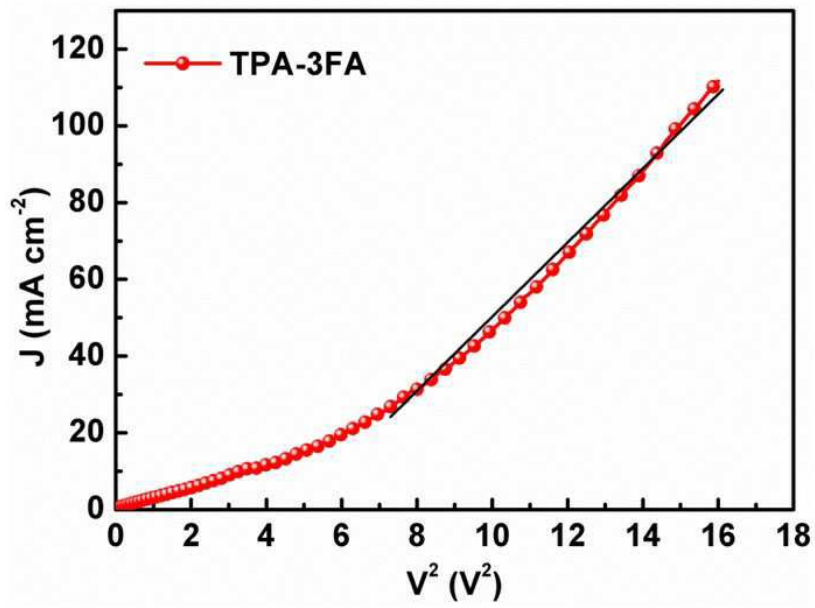
도면9



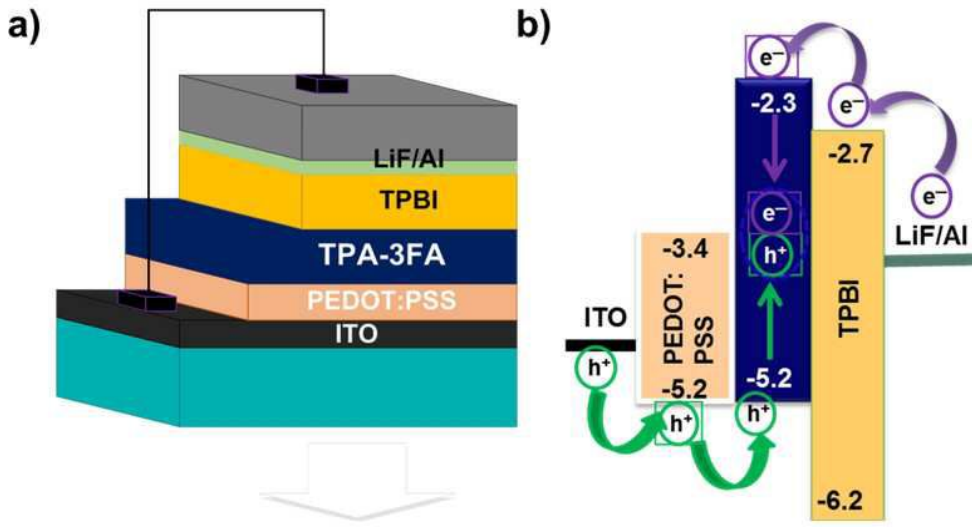
도면10



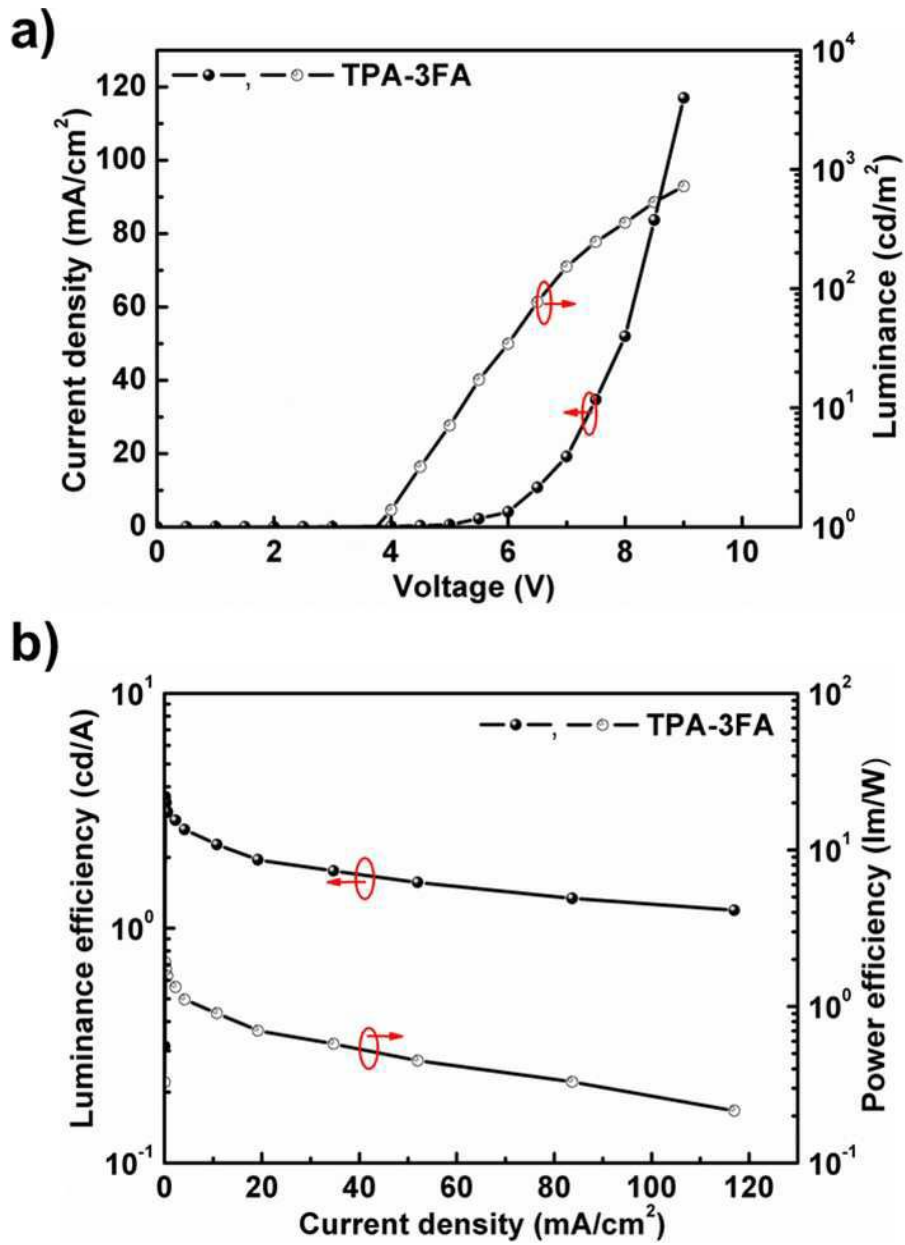
도면11



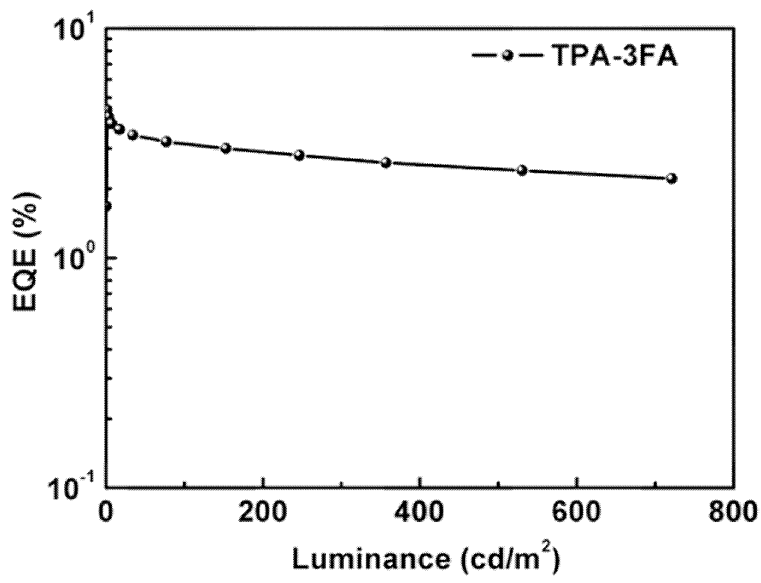
도면12



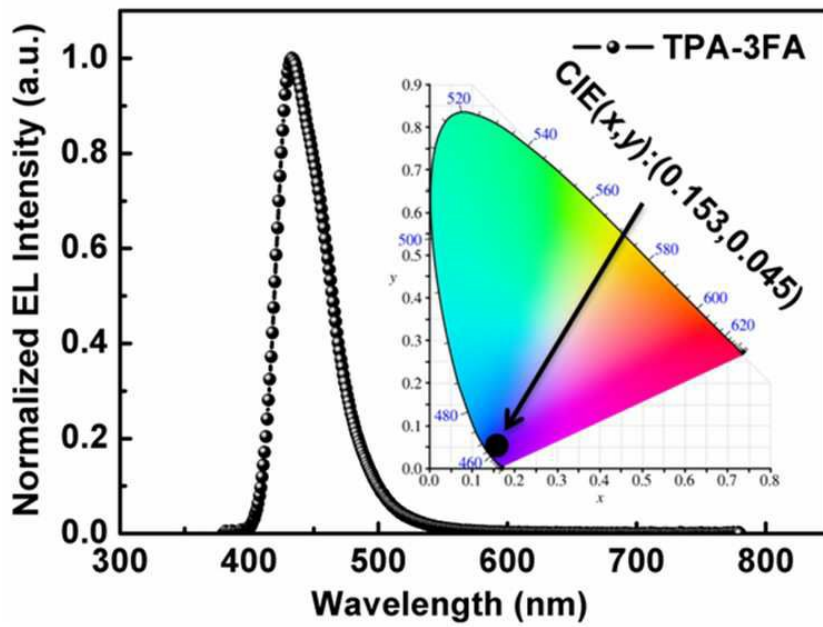
도면13



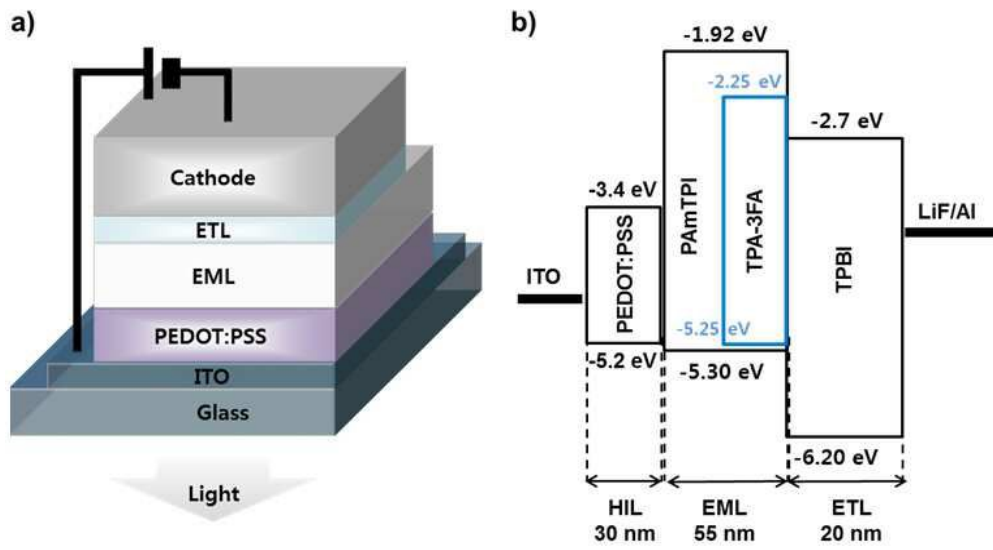
도면14



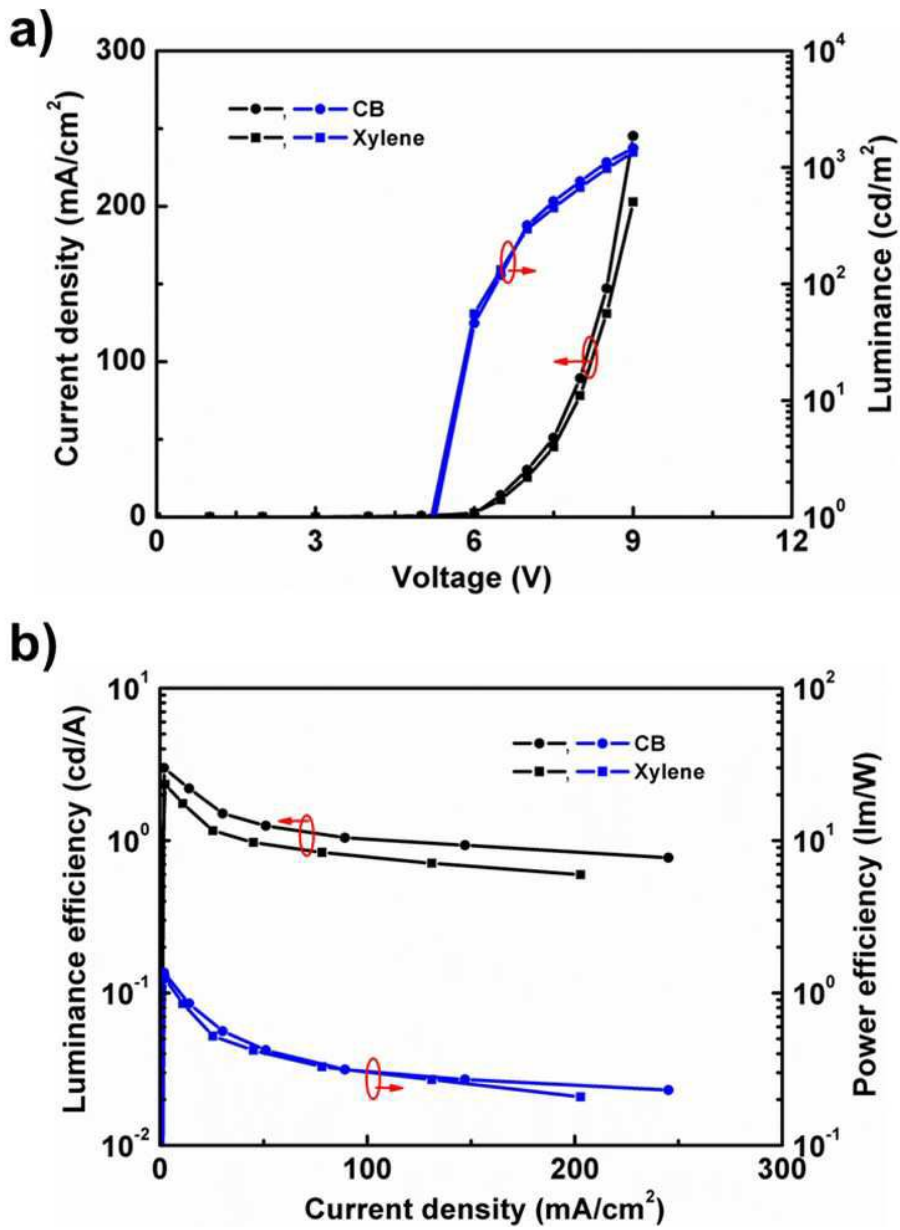
도면15



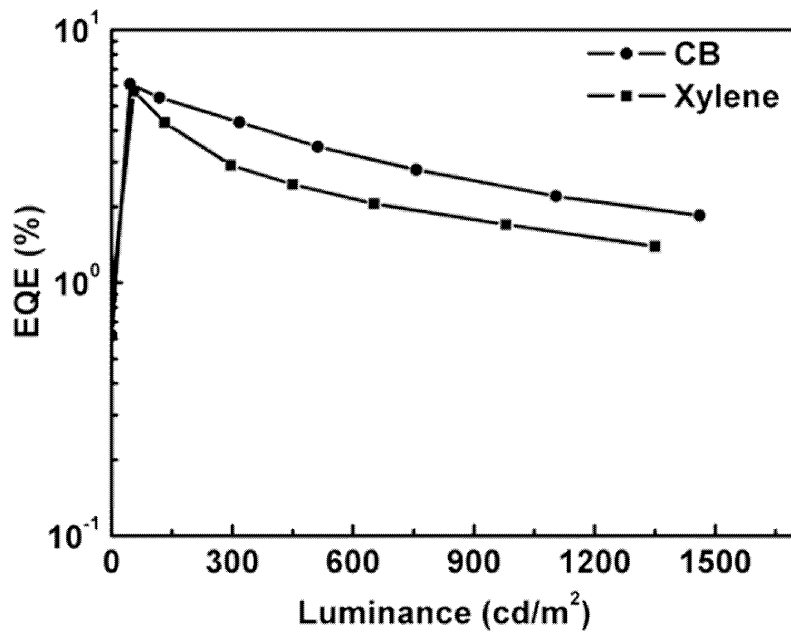
도면16



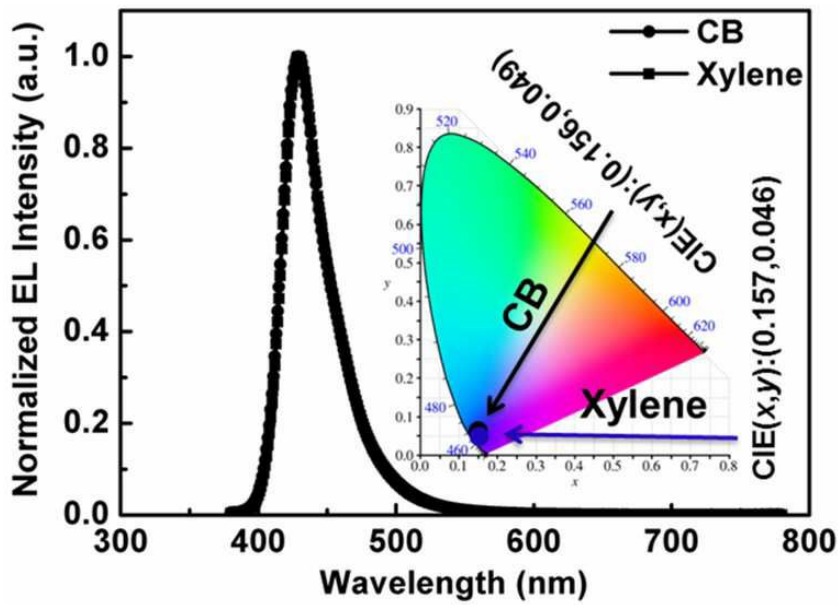
도면17



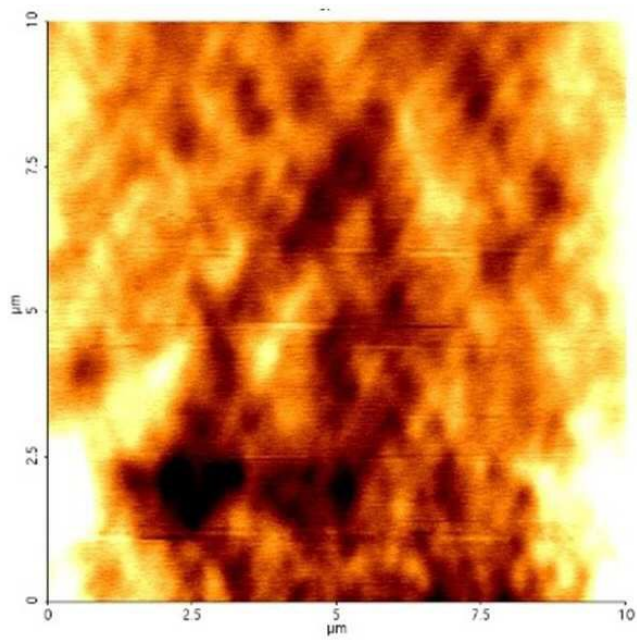
도면18



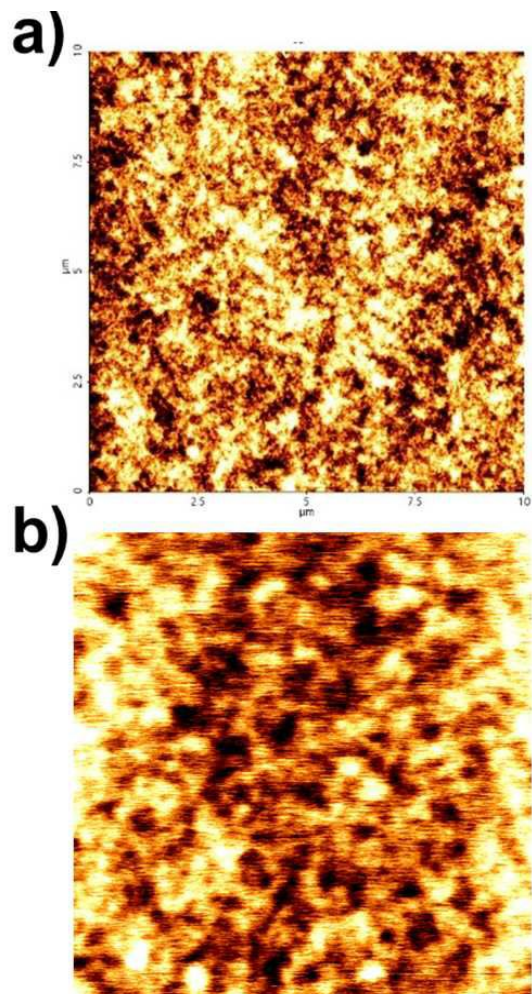
도면19



도면20



도면21



专利名称(译)	新型机电致发光化合物和含有它们的机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020190014852A	公开(公告)日	2019-02-13
申请号	KR1020170098891	申请日	2017-08-04
[标]申请(专利权)人(译)	釜山NAT UNIV UNIV IND合作FOUND		
申请(专利权)人(译)	부산대학교산학협력단		
[标]发明人	진성호		
发明人	진성호		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/006 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/5088 C09K2211/1029 C09K2211/1096 C09K2211/18		
其他公开文献	KR101948789B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及新颖的有机发光化合物和包括该化合物的有机发光器件，更具体地，涉及三苯胺核，an啞衍生物末端和芴，其在核和末端之间提供刚性和非平面性。有机发光化合物和有机发光化合物技术领域本发明涉及具有能够进行包含系统连接基团的溶液法的新型结构的有机发光化合物以及包括该有机发光化合物的有机发光元件。