10-2020-0080883





(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

CO9K 11/06 (2006.01) **H01L** 51/00 (2006.01) **H01L** 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류 *C09K* 11/06 (2013.01) *H01L* 51/0071 (2013.01)

(21) 출원번호10-2018-0170831(22) 출원일자2018년12월27일

심사청구일자 **없음**

(71) 출원인

(11) 공개번호

엘지디스플레이 주식회사

(43) 공개일자 2020년07월07일

서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)

솔브레인 주식회사

경기도 성남시 분당구 판교로255번길 34 (삼평 동)

(72) 발명자

배숙영

경기도 파주시 월롱면 엘지로 245

홍태량

경기도 파주시 월롱면 엘지로 245 (뒷면에 계속)

(74) 대리인

네이트특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

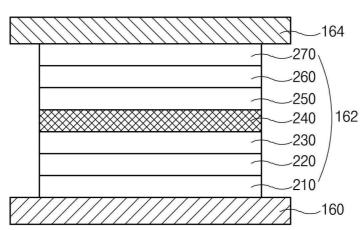
(54) 발명의 명칭 지연형광 화합물, 이를 포함하는 유기발광다이오드 및 유기발광표시장치

(57) 요 약

본 발명은, 트리아진인 전자받개 모이어티와 스파이로인데노(티오)잔센인 전자주개 모이어티를 포함하는 지연형 광 화합물, 이를 포함하는 유기발광다이오드 및 유기발광표시장치를 제공한다.

대 표 도 - 도2

<u>D</u>



(52) CPC특허분류

H01L 51/0072 (2013.01)

H01L 51/0073 (2013.01)

H01L 51/0074 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

H01L 51/5024 (2013.01)

CO9K 2211/1062 (2013.01)

CO9K 2211/1066 (2013.01)

(72) 발명자

김준연

경기도 파주시 월롱면 엘지로 245

김진희

경기도 파주시 월롱면 엘지로 245

이아랑

경기도 파주시 월롱면 엘지로 245

명세서

청구범위

청구항 1

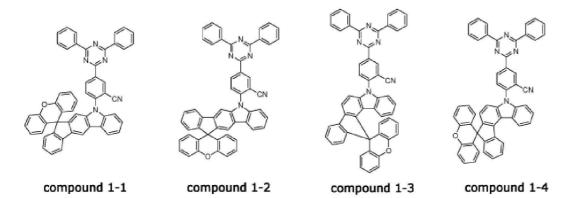
하기 화학식1로 표시되며, X는 산소(0) 또는 황(S)이며, R_1 내지 R_6 각각은 독립적으로 수소, C1 내지 C20의 알 킬기, C1 내지 C20의 알콕시기, C6~C30의 아릴기, C5 내지 C30의 헤테로아릴기, C1 내지 C20의 아민기로부터 선 택되고, C1 내지 C20의 정수인 지연형광 화합물.

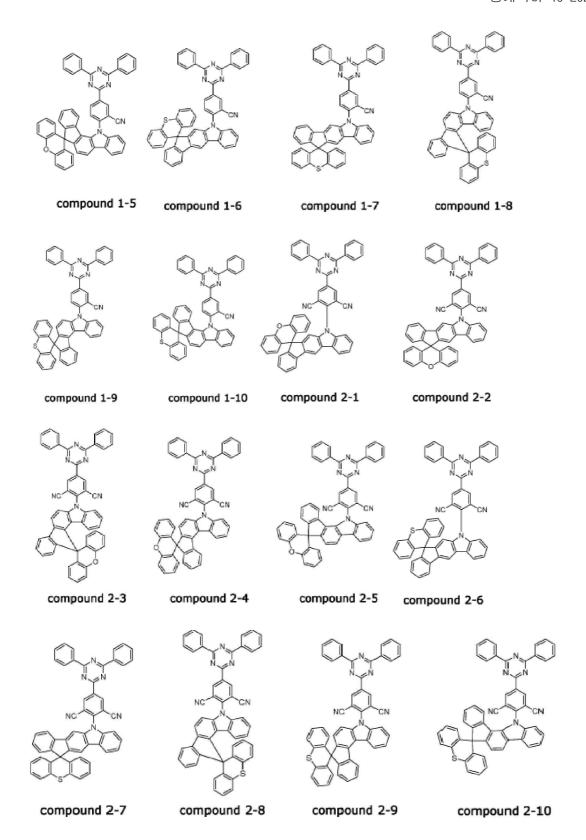
[화학식1]

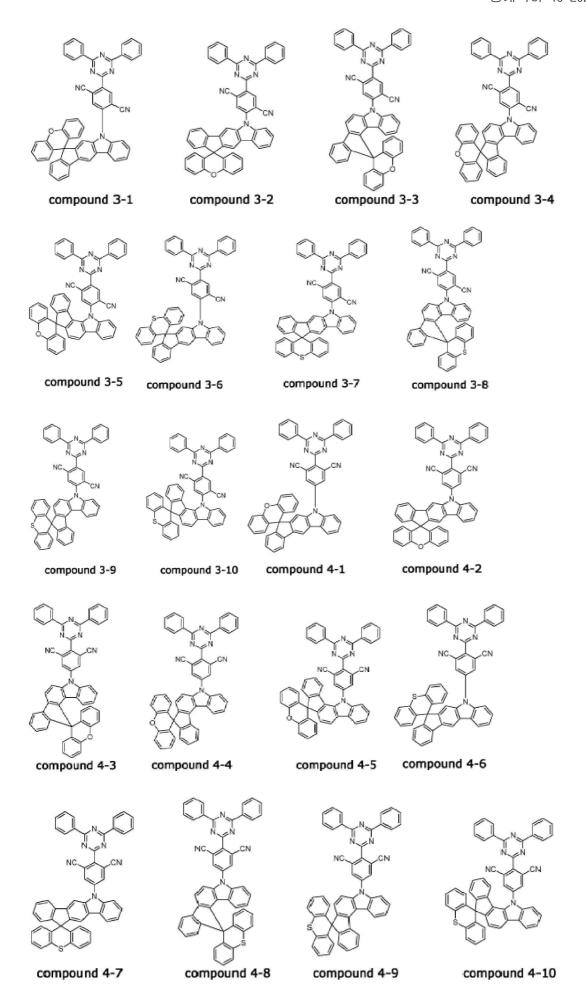
청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 지연형광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 지연형광 화합물.







청구항 3

제 1 전극과;

상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과;

상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 제 1 발광물질층을 포함하고,

상기 제 1 발광물질층은 제 1 항의 지연형광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 지연형광 화합물은 제 1 도펀트로 이용되고, 상기 제 1 발광물질층은 제 1 호스트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 제 1 호스트의 최고준위 점유 분자궤도 레벨(HOMO_{Host})과 상기 도펀트의 최고준위 점유 분자궤도 레벨(HOMO_{Dopant}) 차이(|HOMO_{Host}-HOMO_{Dopant}|) 또는 상기 호스트의 최저준위 비점유 분자궤도 레벨(LUMO_{Host})과 상기 도펀트의 최저준위 비점유 분자궤도 레벨(LUMO_{Dopant}) 차이(|LUMO_{Host}- LUMO_{Dopant}|)는 0.5eV 이하인 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 제 1 호스트는 하기 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 제 1 발광물질층은 제 2 도펀트를 더 포함하며,

상기 제 1 도펀트의 단일항 에너지는 제 2 도펀트의 단일항 에너지보다 큰 것을 특징으로 하는 유기발광다이오

드.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 제 1 도펀트의 삼중항 에너지는 상기 제 1 호스트의 삼중항 에너지보다 작고 상기 제 2 도펀트의 삼중항 에너지보다 큰 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드.

청구항 9

제 4 항에 있어서,

제 2 호스트와 제 1 형광 도펀트를 포함하며 상기 제 1 전극과 상기 제 1 발광물질층 사이에 위치하는 제 2 발광물질층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드.

청구항 10

제 9 항에 있어서.

상기 제 1 전극과 상기 제 2 발광물질층 사이에 위치하는 전자차단층을 더 포함하고, 상기 제 2 호스트는 상기 전자차단층의 물질과 동일한 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드.

청구항 11

제 9 항에 있어서.

제 3 호스트와 제 2 형광 도펀트를 포함하며 상기 제 1 발광물질층과 상기 제 2 전국 사이에 위치하는 제 3 발광물질층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드.

청구항 12

제 11 항에 있어서.

상기 제 2 전극과 상기 제 3 발광물질층 사이에 위치하는 정공차단층을 더 포함하고, 상기 제 3 호스트는 상기 정공차단층의 물질과 동일한 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 제 1 도펀트의 단일항 에너지는 상기 제 1 및 제 2 형광 도펀트의 단일항 에너지보다 큰 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 제 1 호스트의 단일항 에너지와 삼중항 에너지 각각은 상기 제 1 도펀트의 단일항 에너지와 삼중항 에너지 보다 크고, 상기 제 2 호스트의 단일항 에너지는 상기 제 1 형광 도펀트의 단일항 에너지보다 크며,

상기 제 3 호스트의 단일항 에너지는 상기 제 2 형광 도펀트의 단일항 에너지보다 큰 것을 특징으로 하는 유기 발광다이오드.

청구항 15

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 도펀트의 단일항 에너지는 상기 제 1 형광 도펀트의 단일항 에너지보다 큰 것을 특징으로 하는 유기 발광다이오드.

청구항 16

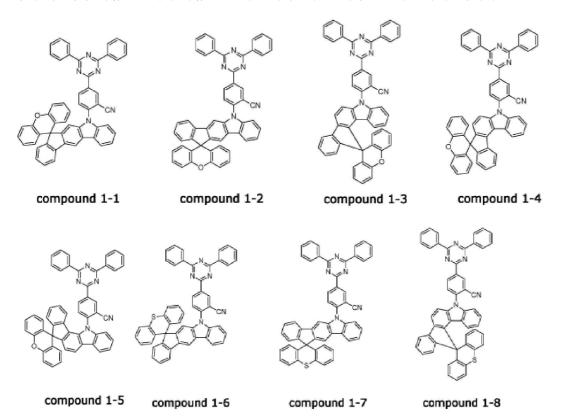
제 9 항에 있어서,

상기 제 1 호스트의 단일항 에너지와 삼중항 에너지 각각은 상기 제 1 도펀트의 단일항 에너지와 삼중항 에너지 보다 크고, 상기 제 2 호스트의 단일항 에너지는 상기 제 1 형광 도펀트의 단일항 에너지보다 큰 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드.

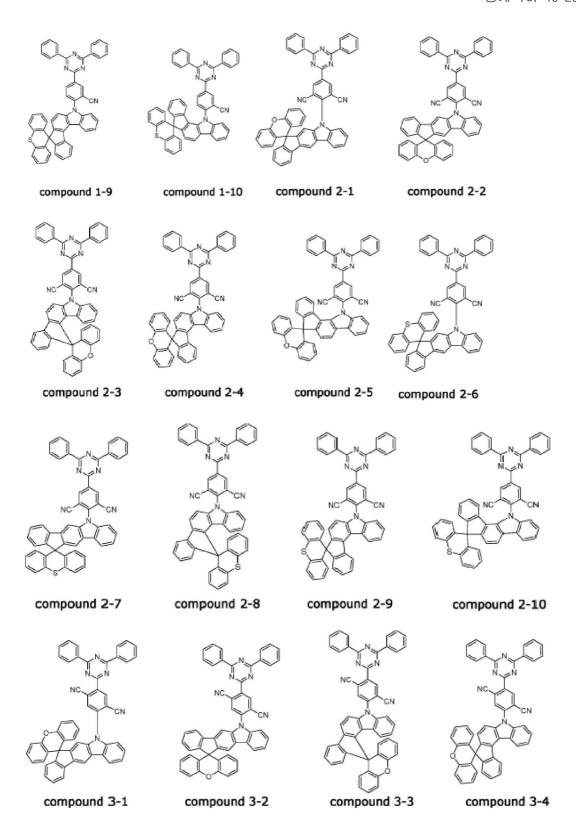
청구항 17

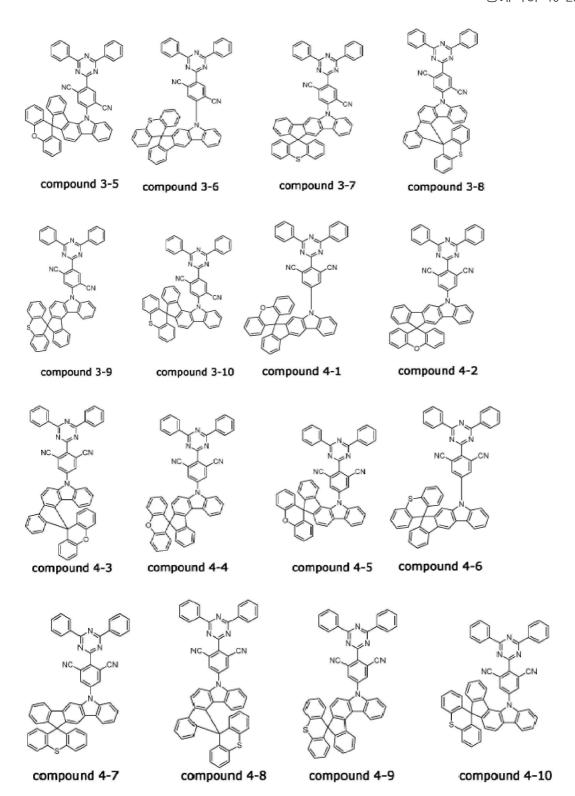
제 3 항에 있어서,

상기 지연형광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드.



-8-





청구항 18

기판과;

상기 기판 상에 위치하는 제 3 항 내지 제 17항 중 하나의 유기발광다이오드 를 포함하는 유기발광표시장치.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 발광물질에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 높은 발광 효율을 갖는 지연형광 화합물과, 이를 포함하는 유기발광다이오드 및 유기발광표시장치에 관한 것이다.

배경기술

- [0003] 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 적은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 이러한 평면표시소 자 중 하나로서 유기발광다이오드(organic light emitting diode: OLED)의 기술이 빠른 속도로 발전하고 있다.
- [0004] 유기발광다이오드는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 발광물질층에 음극과 양극으로부터 전자와 정공이 주입되면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휠수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다.
- [0005] 양극과 음극으로부터 발광물질층으로 이동된 정공과 전자는 결합하여 엑시톤(exciton)을 형성하며 불안정한 에너지 상태로 여기 되었다가 안정한 에너지 상태로 돌아오며 빛을 방출하게 된다.
- [0006] 형광 물질이 발광물질층의 발광물질로서 주로 이용된다. 그러나, 형광 물질은 단일항 여기자(singlet exciton) 만이 발광에 참여하기 때문에 낮은 발광 효율(양자 효율)을 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 형광 물질의 낮은 양자 효율 문제를 해결하고자 한다.

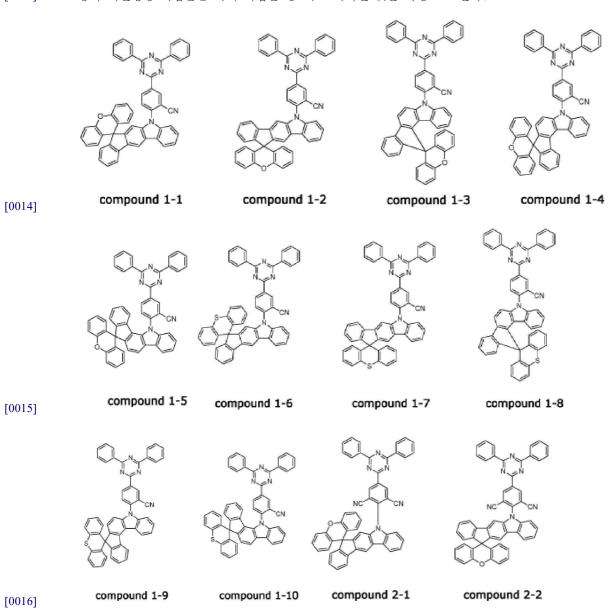
과제의 해결 수단

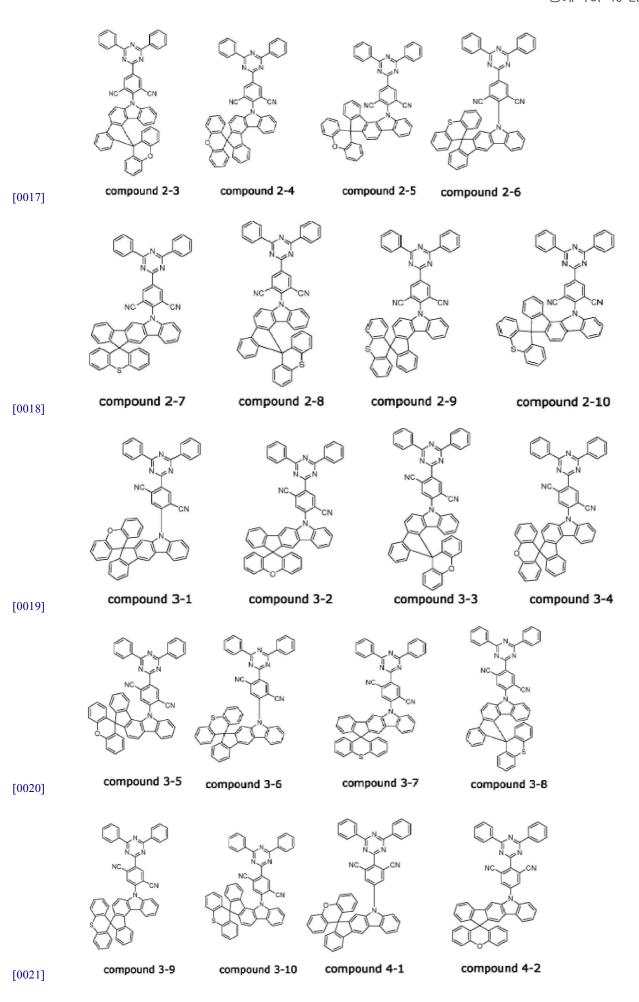
[0010] 위와 같은 과제의 해결을 위해, 본 발명은, 하기 화학식1로 표시되며, X는 산소(0) 또는 황(S)이며, R₁ 내지 R₆ 각각은 독립적으로 수소, C1 내지 C20의 알킬기, C1 내지 C20의 알콕시기, C6~C30의 아릴기, C5 내지 C30의 헤테로아릴기, C1 내지 C20의 아민기로부터 선택되고, n은 1 내지 4의 정수인 지연형광 화합물을 제공한다.

[0011] [화학식1]

[0012]

[0013] 상기 지연형광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.





[0022]

[0023]

[0025]

[0028]

[0029]

[0024] 다른 관점에서, 본 발명은, 제 1 전극과; 상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과; 상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 제 1 발광물질층을 포함하고, 상기 제 1 발광물질층은 전술한 지연형광 화합물을 포함하는 유기 발광다이오드를 제공한다.

본 발명의 유기발광다이오드에 있어서, 상기 지연형광 화합물은 제 1 도펀트로 이용되고, 상기 제 1 발광물질층 은 제 1 호스트를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0026] 본 발명의 유기발광다이오드에 있어서, 상기 제 1 호스트의 최고준위 점유 분자궤도 레벨(HOMO_{Host})과 상기 도펀트의 최고준위 점유 분자궤도 레벨(HOMO_{Dopant}) 차이(|HOMO_{Host}-HOMO_{Dopant}|) 또는 상기 호스트의 최저준위 비점유 분자궤도 레벨(LUMO_{Host})과 상기 도펀트의 최저준위 비점유 분자궤도 레벨(LUMO_{Dopant}) 차이(|LUMO_{Host}- LUMO_{Dopant}|)는 0.5eV 이하인 것을 특징으로 한다.

[0027] 본 발명의 유기발광다이오드에 있어서, 상기 제 1 호스트는 하기 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0030] 본 발명의 유기발광다이오드는, 상기 제 1 발광물질층은 제 2 도펀트를 더 포함하며, 상기 제 1 도펀트의 단일 항 에너지는 제 2 도펀트의 단일항 에너지보다 큰 것을 특징으로 한다.

[0031] 본 발명의 유기발광다이오드에 있어서, 상기 제 1 도펀트의 삼중항 에너지는 상기 제 1 호스트의 삼중항 에너지보다 작고 상기 제 2 도펀트의 삼중항 에너지보다 큰 것을 특징으로 한다.

- [0032] 본 발명의 유기발광다이오드는, 제 2 호스트와 제 1 형광 도펀트를 포함하며 상기 제 1 전극과 상기 제 1 발광물질층 사이에 위치하는 제 2 발광물질층을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 본 발명의 유기발광다이오드는, 상기 제 1 전극과 상기 제 2 발광물질층 사이에 위치하는 전자차단층을 더 포함하고, 상기 제 2 호스트는 상기 전자차단층의 물질과 동일한 것을 특징으로 한다.
- [0034] 본 발명의 유기발광다이오드는, 제 3 호스트와 제 2 형광 도펀트를 포함하며 상기 제 1 발광물질층과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 제 3 발광물질층을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 본 발명의 유기발광다이오드는, 상기 제 2 전극과 상기 제 3 발광물질층 사이에 위치하는 정공차단층을 더 포함하고, 상기 제 3 호스트는 상기 정공차단층의 물질과 동일한 것을 특징으로 한다.
- [0036] 본 발명의 유기발광다이오드에 있어서, 상기 제 1 도펀트의 단일항 에너지는 상기 제 1 및 제 2 형광 도펀트의 단일항 에너지보다 큰 것을 특징으로 한다.
- [0037] 본 발명의 유기발광다이오드에 있어서, 상기 제 1 호스트의 단일항 에너지와 삼중항 에너지 각각은 상기 제 1 도펀트의 단일항 에너지와 삼중항 에너지보다 크고, 상기 제 2 호스트의 단일항 에너지는 상기 제 1 형광 도펀트의 단일항 에너지보다 크며, 상기 제 3 호스트의 단일항 에너지는 상기 제 2 형광 도펀트의 단일항 에너지보다 근 것을 특징으로 한다.
- [0038] 본 발명의 유기발광다이오드에 있어서, 상기 제 1 도펀트의 단일항 에너지는 상기 제 1 형광 도펀트의 단일항에너지보다 큰 것을 특징으로 한다.
- [0039] 본 발명의 유기발광다이오드에 있어서, 상기 제 1 호스트의 단일항 에너지와 삼중항 에너지 각각은 상기 제 1 도펀트의 단일항 에너지와 삼중항 에너지보다 크고, 상기 제 2 호스트의 단일항 에너지는 상기 제 1 형광 도펀트의 단일항 에너지보다 큰 것을 특징으로 한다.
- [0040] 또 다른 관점에서, 본 발명은, 기판과; 상기 기판 상에 위치하는 전술한 유기발광다이오드를 포함하는 유기발광 표시장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0042] 본 발명의 지연형광 화합물은 트리아진(triazine)인 전자받개(electron acceptor) 모이어티와 스파이로인데노 (티오)잔센(spiroindeno(thio)xanthene)인 전자주개(electron donor) 모이어티를 포함하며 지연형광 특성에 의해 높은 발광 효율을 갖는다. 즉, 본 발명의 지연형광 화합물에서는, 삼중항 상태의 엑시톤이 발광에 이용되기 때문에, 발광 효율이 향상된다.
- [0043] 따라서, 본 발명의 지연형광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드 및 유기발광표시장치의 발광 효율이 향상되며 고품질의 영상을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1은 본 발명의 유기발광 표시장치의 개략적인 단면도이다.

도 2는 본 발명의 제 1 실시예에 따른 유기발광다이오드의 개략적인 단면도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 지연형광 화합물의 발광 메커니즘을 설명하기 위한 도면이다.

도 4는 본 발명의 제 2 실시예에 따른 유기발광다이오드의 개략적인 단면도이다.

도 5는 본 발명의 제 3 실시예에 따른 유기발광다이오드의 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0046] 이하, 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 도면을 참조하여 설명한다.
- [0047] 도 1은 본 발명의 유기발광 표시장치의 개략적인 단면도이다.
- [0048] 도 1에 도시된 바와 같이, 유기발광 표시장치(100)는 기판(110) 상에 위치하는 박막트랜지스터(Tr)와 박막트랜

- 지스터(Tr)에 연결되는 유기발광다이오드(D)를 포함한다.
- [0049] 기판(110)은 유리기판 또는 플라스틱 기판일 수 있다. 예를 들어, 기판(110)은 폴리이미드로 이루어질 수 있다.
- [0050] 기판(110) 상에는 버퍼충(120)이 형성되고, 버퍼충(120) 상에 박막트랜지스터(Tr)가 형성된다. 버퍼충(120)은 생략될 수 있다.
- [0051] 버퍼층(120) 상에는 반도체층(122)이 형성된다. 반도체층(122)은 산화물 반도체 물질로 이루어지거나 다결정 실리콘으로 이루어질 수 있다.
- [0052] 반도체층(122)이 산화물 반도체 물질로 이루어질 경우, 반도체층(122) 하부에는 차광패턴(도시하지 않음)이 형성될 수 있으며, 차광패턴은 반도체층(122)으로 빛이 입사되는 것을 방지하여 반도체층(122)이 빛에 의해 열화되는 것을 방지한다. 이와 달리, 반도체층(122)은 다결정 실리콘으로 이루어질 수도 있으며, 이 경우 반도체층(122)의 양 가장자리에 불순물이 도핑되어 있을 수 있다.
- [0053] 반도체층(122) 상부에는 절연물질로 이루어진 게이트 절연막(124)이 형성된다. 게이트 절연막(124)은 산화 실리 콘 또는 질화 실리콘과 같은 무기절연물질로 이루어질 수 있다.
- [0054] 게이트 절연막(124) 상부에는 금속과 같은 도전성 물질로 이루어진 게이트 전극(130)이 반도체층(122)의 중앙에 대응하여 형성된다.
- [0055] 도 1에서는, 게이트 절연막(124)이 기판(110) 전면에 형성되어 있으나, 게이트 절연막(124)은 게이트 전극(13 0)과 동일한 모양으로 패터닝될 수도 있다.
- [0056] 게이트 전극(130) 상부에는 절연물질로 이루어진 층간 절연막(132)이 형성된다. 층간 절연막(132)은 산화 실리 콘이나 질화 실리콘과 같은 무기 절연물질로 형성되거나, 벤조사이클로부텐(benzocyclobutene)이나 포토 아크릴 (photo-acryl)과 같은 유기 절연물질로 형성될 수 있다.
- [0057] 충간 절연막(132)은 반도체충(122)의 양측을 노출하는 제 1 및 제 2 콘택홀(134, 136)을 갖는다. 제 1 및 제 2 콘택홀(134, 136)은 게이트 전극(130)의 양측에 게이트 전극(130)과 이격되어 위치한다.
- [0058] 여기서, 제 1 및 제 2 콘택홀(134, 136)은 게이트 절연막(124) 내에도 형성된다. 이와 달리, 게이트 절연막(124)이 게이트 전극(130)과 동일한 모양으로 패터닝될 경우, 제 1 및 제 2 콘택홀(134, 136)은 충간 절연막(132) 내에만 형성될 수도 있다.
- [0059] 충간 절연막(132) 상에는 금속과 같은 도전성 물질로 이루어지는 소스 전극(140)과 드레인 전극(142)이 형성된다.
- [0060] 소스 전극(140)과 드레인 전극(142)은 게이트 전극(130)을 중심으로 이격되어 위치하며, 각각 제 1 및 제 2 콘 택홀(134, 136)을 통해 반도체층(122)의 양측과 접촉한다.
- [0061] 반도체층(122)과, 게이트전극(130), 소스 전극(140), 드레인전극(142)은 박막트랜지스터(Tr)를 이루며, 박막트 랜지스터(Tr)는 구동 소자(driving element)로 기능한다.
- [0062] 박막트랜지스터(Tr)는 반도체층(120)의 상부에 게이트 전극(130), 소스 전극(142) 및 드레인 전극(144)이 위치하는 코플라나(coplanar) 구조를 가진다.
- [0063] 이와 달리, 박막트랜지스터(Tr)는 반도체층의 하부에 게이트 전극이 위치하고 반도체층의 상부에 소스 전극과 드레인 전극이 위치하는 역 스태거드(inverted staggered) 구조를 가질 수 있다. 이 경우, 반도체층은 비정질 실리콘으로 이루어질 수 있다.
- [0064] 도시하지 않았으나, 게이트 배선과 데이터 배선이 서로 교차하여 화소영역을 정의하며, 게이트 배선과 데이터 배선에 연결되는 스위칭 소자가 더 형성된다. 스위칭 소자는 구동 소자인 박막트랜지스터(Tr)에 연결된다.
- [0065] 또한, 파워 배선이 데이터 배선 또는 데이터 배선과 평행하게 이격되어 형성되며, 일 프레임(frame) 동안 구동 소자인 박막트랜지스터(Tr)의 게이트전극의 전압을 일정하게 유지되도록 하기 위한 스토리지 캐패시터가 더 구성될 수 있다.
- [0066] 박막트랜지스터(Tr)의 드레인 전극(142)을 노출하는 드레인 콘택홀(152)을 갖는 보호층(150)이 박막트랜지스터 (Tr)를 덮으며 형성된다.
- [0067] 보호층(150) 상에는 드레인 콘택홀(152)을 통해 박막트랜지스터(Tr)의 드레인 전극(142)에 연결되는 제 1 전극

(160)이 각 화소 영역 별로 분리되어 형성된다. 제 1 전극(160)은 애노드(anode)일 수 있으며, 일함수 값이 비교적 큰 도전성 물질로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 제 1 전극(160)은 인듐-틴-옥사이드(indium-tin-oxide, ITO) 또는 인듐-징크-옥사이드(indium-zinc-oxide, IZO)와 같은 투명 도전성 물질로 이루어질 수 있다.

- [0068] 한편, 본 발명의 표시패널(110)이 상부 발광 방식(top-emission type)인 경우, 제 1 전극(160) 하부에는 반사전 극 또는 반사층이 더욱 형성될 수 있다. 예를 들어, 반사전극 또는 반사층은 알루미늄-팔라듐-구리(aluminum-palladium-copper: APC) 합금으로 이루어질 수 있다.
- [0069] 또한, 보호층(150) 상에는 제 1 전극(160)의 가장자리를 덮는 뱅크층(166)이 형성된다. 뱅크층(166)은 화소영역 에 대응하여 제 1 전극(160)의 중앙을 노출한다.
- [0070] 제 1 전극(160) 상에는 유기 발광층(162)이 형성된다. 유기 발광층(162)은 본 발명의 지연형광 화합물을 포함한다. 후술하는 바와 같이, 본 발명의 지연형광 화합물은 트라이진(triazine) 모이어티와 스파이로인데노(티오)잔센(spiroindeno(thio)xanthene) 모디어티를 포함하며 높은 발광효율을 갖는다.
- [0071] 유기 발광충(162)은 발광물질로 이루어지는 발광물질충(emitting material layer)의 단일층 구조일 수 있다. 또한, 발광 효율을 높이기 위해, 유기 발광충(162)은 다중 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 유기 발광충(162)은, 제 1 전극에 순차 적충되는 정공 주입충(hole injection layer), 정공 수송충(hole transporting layer), 발광물질층, 전자 수송충(electron transporting layer), 전자 주입충(electron injection layer)을 포함할 수 있다. 또한, 유기 발광충(162)은, 정공 수송층과 발광물질층 사이에 위치하는 전자 차단충(electron blocking layer)과 발광물질층과 전자 수송층 사이에 위치하는 정공 차단충(hole blocking layer)을 더 포함할 수도 있다
- [0072] 유기 발광층(162)이 형성된 기판(110) 상부로 제 2 전극(164)이 형성된다. 제 2 전극(164)은 표시영역의 전면에 위치하며 일함수 값이 비교적 작은 도전성 물질로 이루어져 캐소드(cathode)로 이용될 수 있다. 예를 들어, 제 2 전극(164)은 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 알루미늄-마그네슘 합금(AlMg) 중 어느 하나로 이루어질 수 있다.
- [0073] 제 1 전극(160), 유기발광층(162) 및 제 2 전극(164)는 유기발광다이오드(D)를 이룬다.
- [0074] 제 2 전극(164) 상에는, 외부 수분이 유기발광다이오드(D)로 침투하는 것을 방지하기 위해, 인캡슐레이션 필름 (encapsulation film, 170)이 형성된다. 인캡슐레이션 필름(170)은 제 1 무기 절연층(172)과, 유기 절연층 (174)과 제 2 무기 절연층(174)의 적층 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 또한, 인캡슐레이션 기판(170)은 생략될 수 있다.
- [0075] 또한, 인캡슐레이션 필름(170) 상에는 외부광 반사를 줄이기 위한 편광판(미도시)이 부착될 수 있다. 예를 들어, 편광판은 원형 편광판일 수 있으며 생략될 수 있다.
- [0076] 또한, 인캡슐레이션 필름(170) 또는 편광판 상에 커버 윈도우(미도시)가 부착될 수 있다. 이때, 기판과 커버 윈도우가 플렉서블 특성을 가져, 플렉서블 표시장치를 이룰 수 있다.
- [0078] 도 2는 본 발명의 제 1 실시예에 따른 유기발광다이오드의 개략적인 단면도이다.
- [0079] 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 제 1 실시예에 따른 유기발광다이오드(D)는 서로 마주하는 제 1 및 제 2 전극(160, 164)와 이들 사이에 위치하는 유기발광층(162)을 포함하며, 유기발광층(162)은 제 1 및 제 2 전극(160, 164) 사이에 위치하는 발광물질층(240)과, 제 1 전극(160)과 발광 물질층(240) 사이에 위치하는 정공 수 송층(hole transporting layer, 220)과, 제 2 전극(164)과 발광 물질층(240) 사이에 위치하는 전자 수송층 (electron transporting layer, 260)을 포함할 수 있다.
- [0080] 또한, 유기 발광층(162)은 제 1 전극(160)과 정공 수송층(220) 사이에 위치하는 정공 주입층(hole injection layer, 210)과, 제 2 전극(164)과 전자 수송층(260) 사이에 위치하는 전자 주입층(electron injection layer, 270)을 더 포함할 수도 있다.
- [0081] 또한, 유기 발광층(162)은 정공 수송층(220)과 발광물질층(240) 사이에 위치하는 전자 차단층(electron blocking layer, 230)과 발광 물질층(240)과 전자 수송층(260) 사이에 위치하는 정공 차단층(hole blocking layer, 250)을 더 포함할 수도 있다.
- [0082] 이때, 유기 발광층(162), 예를 들어 발광물질층(240)은 본 발명의 지연형광 화합물을 도편트로 포함한다.

[0083] 본 발명의 지연형광 화합물은 트라이진 모이어티와 스파이로인데노(티오)잔센 모디어티를 포함한다. 본 발명의 지연형광 화합물은 하기 화학식1로 표시된다.

[0084] [화학식1]

[0085]

[0086] 화학식1에서, X는 산소(0) 또는 황(S)이며, R₁ 내지 R6 각각은 독립적으로 수소, C1 내지 C20의 알킬기, C1 내지 C20의 알콕시기, C6~C30의 아릴기, C5 내지 C30의 헤테로아릴기, C1 내지 C20의 아민기로부터 선택될 수 있고, n은 1 내지 4의 정수일 수 있다. 이때, 아민기는 C6~C30의 아릴기 또는 C5 내지 C30의 헤테로아릴기로 치환될 수 있다. 예를 들어, R₁ 및 R₂ 각각은 독립적으로 C6~C30의 아릴기일 수 있고, R₃ 내지 R6는 수소일 수 있으며, n은 1 또는 2일 수 있다.

[0087] 이와 같은 지연형광 화합물에 있어서, 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티가 분자 내에서 결합되고 최고준 위 점유 분자궤도(highest occupied molecular orbital, HOMO)와 최저준위 비점유 분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)의 중첩이 감소됨으로써, 전하 이동 착물(charge transfer complex)이 형성되어 발광 효율이 향상된다. 즉, 본 발명의 지연형광 화합물에서는, 삼중항 상태의 여기자(엑시톤)이 발광에 이용되기 때 문에, 발광 효율이 향상된다.

[0088] 다시 말해, 본 발명의 지연형광 화합물은 트리아진인 전자받개 모이어티와 스파이로인데노(티오)잔센인 전자주 개 모이어티를 포함함으로써, 분자 내에서 전하의 이동이 쉽게 일어나고 발광 효율이 향상된다.

[0089] 특히, 본 발명에서는, 트리아진인 전자받개 모이어티와 스파이로인데노(티오)잔센인 전자주개 모이어티가 페닐 렌 링커의 파라 위치에 결합되고 페닐렌 링커에 적어도 하나의 시아노기가 치환됨으로써, 고효율의 녹색 지연형 광 화합물이 제공된다.

[0091] 본 발명의 실시예에 따른 지연형광 화합물의 발광 메커니즘을 설명하기 위한 도면인 도 3을 참조하면, 본 발명의 지연형광 화합물에서는, 단일항 여기자와 삼중항 여기자 모두가 발광에 참여하여 양자 효율이 향상된다.

[0092] 즉, 본 발명의 지연형광 화합물은 열에 의해 삼중항 여기자가 활성화되어, 삼중항 여기자와 단일항 여기자가 중 간 상태(intermediate state, I₁)로 이동하고 바닥상태(ground state, S₀)로 떨어지면서 발광하게 된다. 다시 말해, 단일항 상태(S₁)와 삼중항 상태(T₁)에서 중간 상태(I₁)로 전이가 일어나고 (S₁→> I₁ <-T₁), 단일항 여기자 와 삼중항 여기자 모두가 발광에 참여함으로써, 발광 효율이 향상된다.

[0093] 종래 형광 물질은 HOMO와 LUMO가 분자 전체에 퍼져 있기 때문에 단일항상태와 삼중항 상태 사이의 상호 전환이 불가능하다. (selection rule, 선택 규칙)

[0094] 그러나, 본 발명에서와 같은 지연형광 화합물에서는, 분자 내 HOMO와 LUMO 겹침이 적기 때문에, HOMO와 LUMO 사이의 상호작용이 작다. 따라서, 전자의 스핀 상태 변화가 다른 전자에 영향을 미치지 않게 되고, 선택 규칙을

따르지 않는 새로운 전하 이동 밴드(charge transfer band)가 형성된다.

[0095] 또한, 전자받개 모이어티와 전자주개 모이어티가 분자 내에서 분리되어 있기 때문에, 분자 내 쌍극자 모멘트 (dipole moment)가 분극된 형태로 존재하게 된다. 쌍극자 모멘트가 분극된 상태에서는 HOMO와 LUMO 간의 상호 작용이 작아지게 되어 선택 규칙을 따르지 않을 수 있다. 따라서, 본 발명의 지연형광 화합물에서는, 삼중항 상태(T₁)와 단일항 상태(S₁)에서 중간 상태(I₁)으로 전이가 가능해지고, 삼중항 여기자가 발광에 참여하게 된다.

[0096] 유기발광다이오드가 구동되면, 열에 의해 25%의 단일항 상태(S₁) 여기자와 75%의 삼중항 상태(T₁) 여기자가 중간 상태(I₁)로 계간 전이를 일으키고 바닥 상태(S₀)로 떨어지면서 발광이 일어나기 때문에 내부 양자 효율은 이론적으로 100%가 된다.

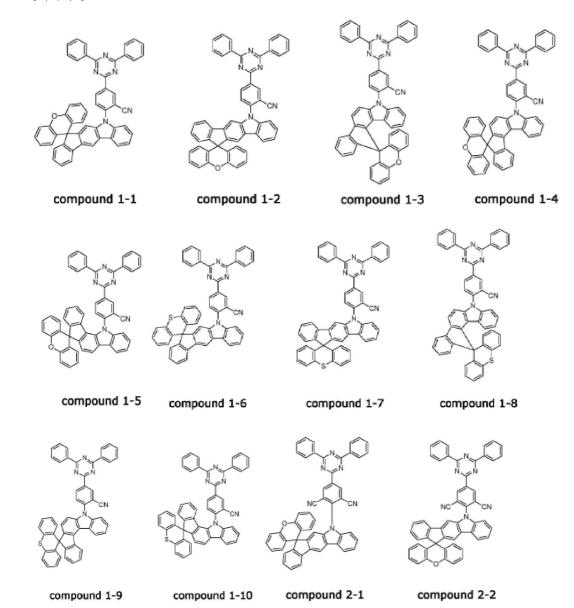
[0097] 예를 들어, 화학식1의 지연형광 화합물은 하기 화학식2의 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

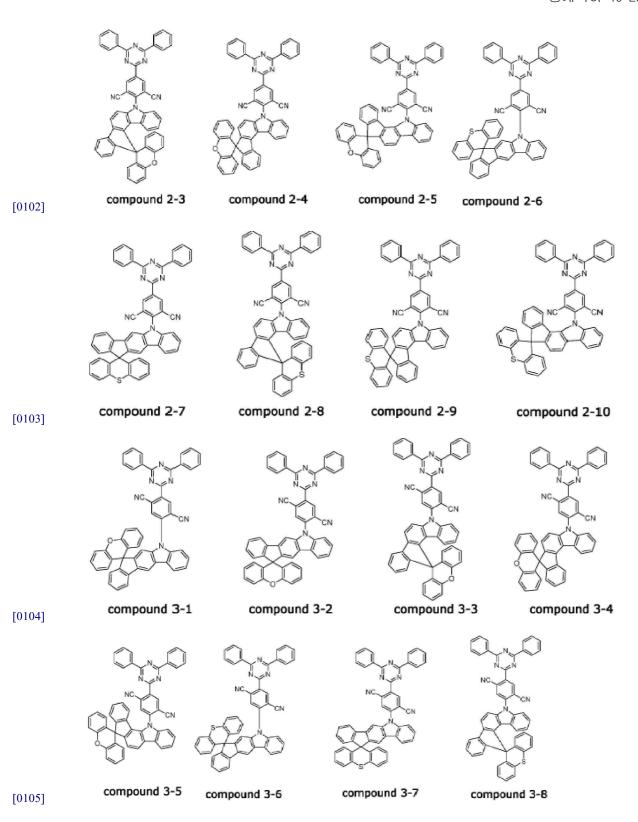
[0098] [화학식2]

[0099]

[0100]

[0101]





[0110] [합성예]

[0111] 1. 화합물1-1의 합성

[0112] (1) 화합물A-1

[0113] [반응식1-1]

[0114] [0115]

5-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2-fluorobenzonitrile

500 mL 이구 플라스크(2-neck flask)에 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (2.00 g, 7.47 mmol), 2-fluoro-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzonitrile (2.77 g, 11.21mmol), K₂CO₃ (5.16 g, 37.35 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.26 g, 0.22 mmol)를 넣고 THF와 water의 혼합 용매(부피비= 3:1, 200 mL)로 녹였다. 이후, 혼합물을 12시간 동안 환류 교반시켰다. 반응종료 후, methylene chloride(MC)와 hexane(부피비=3:7)을 이용한 컬럼(column) 공정을 진행하여 고체상태의 화합물A-1을 얻었다. (2.10 g, 수율: 79.78 %)

[0116] (2) 화합물B-1

[0117] [반응식1-2]

2-bromospiro[fluorene-9,9'-xanthene]

[0118] [0119]

1000mL 이구 플라스크에 2-bromo-9H-fluoren-9-one (50g, 193 mmol), phenol (170mL, 1930 mmol), 메탄술폰산 (50.1mL, 771.9 mmol)을 160℃에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후, 감압 증류 후 실리카젤 컬럼하여 화합물B-1을 얻었다. (43.6g, 수율: 55%)

- [0120] (3) 화합물B-2
- [0121] [반응식1-3]

[0122]

N-phenylspiro[fluorene-9,9'-xanthen]-2-amine

- [0123] 1000mL 이구 플라스크에 화합물B-1 (43.6g, 106.1 mmol), 아닐린 (10.6ml, 116.6 mmol), Pd₂(dba)₃ (1g, 1.1 mmol), 트리-터트-뷰틸포스핀 (50% in Toluene) (0.51ml, 1.1 mmol), 소듐-터트-뷰톡사이드 (15.3g, 159 mmol)을 넣고 톨루엔(530 ml)에 현탁시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 끝난 후, 디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 감압 증류하였다. 이후, 실리카겔 컬럼하여 화합물B-2를 얻었다. (35.9g, 수율: 80%)
- [0124] (4) 화합물B-3
- [0125] [반응식1-4]

[0126] 5*H*-spiro[indeno[2,1-*b*]carbazole-7,9'-xanthene]

[0127]

[0130]

- 1000mL 이구 플라스크에 화합물B-2 (35.9g, 84.9 mmol), Pd(OAc)₂ (1g, 4.2 mmol)을 아세틱에시드(280 ml)로 현탁시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 끝난 후, 디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 감압 증류하였다. 이후, 실리카겔 컬럼하여 화합물B-3을 얻었다. (26.8g, 수율: 75%)
- [0128] (5) 화합물1-1
- [0129] [반응식1-5]

5-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2-(5H-spiro[indeno(2,1-b]carbazole-7,9'-xanthen]-5-yl) benzonitrile-1-2-yl-2-(5H-spiro[indeno(2,1-b]carbazole-7,9'-xanthen]-5-yl-2-(5H-spiro[indeno(2,1-b)carbazole-7,9'-xan

[0131] 100mL 이구 플라스크에 화합물A-1 (3.5g, 9.9 mmol), 화합물B-3 (4.2g, 9.9 mmol), 세슘 카보네이트 (6.5g, 19.9 mmol)를 다이메틸포름아마이드(50 ml)에 현탁시킨 후 190℃에서 16시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후,

디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 감압 증류하였다. 실리카겔 컬럼하여 화합물1-1을 얻었다. (5.1g, 수율: 69%)

- [0133] 2. 화합물1-2의 합성
- [0134] (1) 화합물C-1
- [0135] [반응식2-1]

[0136] 2-(2-nitrophenyl)spiro[fluorene-9,9'-xanthene]

- [0137] 500 mL 이구 플라스크에 화합물B-1 (30g, 72.9 mmol), 2-니트로페닐 보로닉에시드 (13.4g, 80.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ (4.2g, 3.6 mmol), 포타슘카보네이트 (20.2g, 145.9 mmmol)을 톨루엔(365ml), 에틸알코올(70ml), 증류수(70ml)의 혼합 용매에 현탁시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 끝난 후, 디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 감압 증류하였다. 이후, 실리카겔 컬럼하여 화합물C-1을 얻었다. (19.5g, 수율: 59%)
- [0138] (2) 화합물C-2
- [0139] [반응식2-2]



[0140] 5H-spiro[indeno[1,2-b]carbazole-11,9'-xanthene]

- [0141] 1000mL 이구 플라스크에 화합물C-1 (19.5g, 43 mmol), 트리페닐포스핀 (33.8g, 129 mmol)을 1,2-다이클로로벤젠(220 ml)에 현탁시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 1,2-다이클로로벤젠을 이용하여 감압 증류한 후 실리 카겔 컬럼하여 화합물C-2를 얻었다. (14.5g, 수율: 80%)
- [0142] (3) 화합물1-2
- [0143] [반응식2-3]

[0144]

5-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2-(5/f-spiro(indeno[1,2-5)carbazole-11,9'-xanthen]-5-yl)benzonitrile

- [0145] 100mL 이구 플라스크에 화합물A-1 (3.5g, 9.9 mmol), 화합물C-2 (4.2g, 9.9 mmol), 세슘 카보네이트 (6.5g, 19.9 mmol)를 다이메틸포름아마이드(50 ml)에 현탁시킨 후 190℃에서 16시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후, 디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 감압 증류한 후 실리카겔 컬럼하여 화합물1-2를 얻었다. (4.5g, 수율: 60%)
- [0147] 3. 화합물1-3의 합성
- [0148] (1) 화합물D-1

[0149] [반응식3-1]

[0150] 1-bromospiro[fluorene-9,9'-xanthene]

[0151] 1000mL 이구 플라스크에 1-bromo-9H-fluoren-9-one (50g, 193 mmol), 페놀 (169.7ml, 1929.7 mmol), 메탄술폰 산 (50.1ml, 74.2 mmol)을 160℃에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후, 감압 증류 후 실리카젤 컬럼하여 화합물3-1을 얻었다. (35.7g, 수율: 45%)

[0152] (2) 화합물D-2

[0153] [반응식3-2]

[0154] 1-(2-nitrophenyl)spiro[fluorene-9,9'-xanthene]

[0155] 질소 분위기에서, 1000mL 이구 플라스크에 화합물D-1 (35.7g, 86.8 mmol), 2-니트로페닐 보로닉에시드 (15.9g, 95.5mmol), Pd(PPh₃)₄ (5g, 4.3 mmol), 포타슘카보네이트 (24g, 173.6 mmmol)을 톨루엔(430ml), 에틸알코올 (85ml), 증류수(85ml)의 혼합용매에 현탁시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 끝난 후, 디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 감압 증류 후 실리카겔 컬럼하여 화합물D-2를 얻었다. (13g, 수율: 33%)

[0156] (3) 화합물D-3

[0157] [반응식3-3]



5H-spiro[indeno[1,2-c]carbazole-12,9'-xanthene]

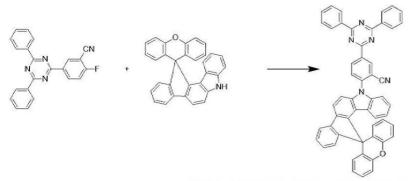
[0159] 질소 분위기에서, 500mL 이구 플라스크에 화합물D-2 (13g, 28.6 mmol), 트리페닐포스핀 (22.5g, 86 mmol)을 1,2-다이클로로벤젠(145 ml)에 현탁시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 1,2-다이클로로벤젠을 이용하여 감압 증류 후 실리카겔 컬럼하여 화합물D-3를 얻었다. (7.23g, 수율: 60%)

[0160] (4) 화합물1-3

[0161] [반응식3-4]

[0158]

[0162]



5-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2-(5H-spiro[indeno[1,2-c]carbazole-12,9'-xanthen]-5-yl)benzonitrile

[0163] 100mL 이구 플라스크에 화합물A-1 (3.5g, 9.9 mmol), 화합물D-3 (4.2g, 9.9 mmol), 세슘 카보네이트 (6.5g,

19.9 mmol)을 다이메틸포름아마이드(50 ml)에 현탁시킨 후 190℃에서 16시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후, 디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 감압 증류 후 실리카겔 컬럼하여 화합물1-3을 얻었다. (4.8g, 수율: 65%)

- [0165] 4. 화합물1-6의 합성
- [0166] (1) 화합물E-1
- [0167] [반응식4-1]

[0168]

(2-bromophenyl)(phenyl)sulfane

[0169] 1000mL 이구 플라스크에 2-브로모-벤조싸이올 (50g, 264.4 mmol), 아이오도벤젠 (23.5ml, 290.9 mmol), Pd(dba)2 (7.6g, 13.2 mmol), 비스(다이페닐포스피노)페로센 (7.3g, 13.2 mmol), 소듐-터트-뷰톡사이드 (38.1g, 396.7 mmmol)을 톨루엔(1300ml)에 현탁시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종료 후, 혼합액을 셀라이트를 이용하여 여과하였다. 여액을 감압 증류 후 실리카젤 컬럼하여 화합물E-1을 얻었다. (35.1g, 수율: 70%)

- [0171] (2) 화합물E-2
- [0172] [반응식4-2]

[0173]

2-bromospiro[fluorene-9,9'-thioxanthene]

[0174] 질소 분위기에서, 1000mL 이구 플라스크에 화합물E-1 (35.1g, 132.3 mmol)을 테트라하이드로퓨란 (440 mL)에 첨가한 후, 드라이 아이스를 이용하여 혼합물을 -78℃로 냉각하였다. 여기에, 2.5M n-부틸리튬 (58.2ml, 145.53 mmol)을 천천히 적가한후, 1시간 동안 교반하였다. 테트라하이드로퓨란(330 mL)에 2-브로모-9H-플루오렌-9-온 (35.1g, 132.3 mmol)을 용해시킨 용액을 추가적으로 천천히 적가하였다. 용매를 제거한 다음 충분히 건조하였다. 여기에, 아세트산:염산(부피비=1:10, 400 mL)를 첨가하여, 화합물E-2를 얻었다. (40.5 g, 수율: 70%)

- [0175] (3) 화합물E-3
- [0176] [반응식4-3]

[0177]

N-phenylspiro[fluorene-9,9'-thioxanthen]-2-amine

[0178] 500mL 이구 플라스크에 화합물E-2 (40.5g, 94.8 mmol), 아닐린 (9.5ml, 104.2 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.9g, 0.9 mmol), 트리-터트-뷰틸포스핀 (50% in Toluene) (0.5ml, 0.9 mmmol), 소듐-터트-뷰톡사이드 (13.6g, 142.1 mmol)을 톨루엔(470 ml)에 현탁시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 끝난 후, 디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 감압 증류 후 실리카겔 컬럼하여 화합물E-3를 얻었다. (31.2g, 수율: 75%)

[0179] (4) 화합물E-4

[0180] [반응식4-4]

5H-spiro[indeno[2,1-b]carbazole-7,9'-thioxanthene]

[0181] [0182]

500mL 이구 플라스크에 화합물E-3 (31.2g, 71.1 mmol), Pd(OAc)₂ (0.8g, 3.5 mmol)을 아세틱에시드(230 ml)에 현탁시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 끝난 후, 디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 감압 증류 후 실리카겔 컬럼하여 화합물E-4를 얻었다. (22.7g, 73%)

[0183] (5) 화합물1-6

[0184] [반응식4-5]

5-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2-(5Hspiro[indeno[2,1-b]carbazole-7,9-thioxanthen]-5yl)benzonitrile

[0185]

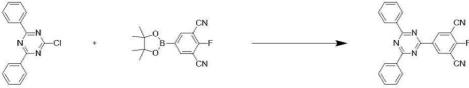
[0186] 500mL 이구 플라스크에 화합물A-1 (3.5g, 9.9 mmol), 화합물E-4 (4.3g, 9.9 mmol), 세슘 카보네이트 (6.5g, 19.9 mmol)을 다이메틸포름아마이드(50 ml)에 현탁시킨 후 190℃에서 16시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후, 디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 감압 증류 후 실리카겔 컬럼하여 화합물1-6을 얻었다. (4.3g, 수율: 56%)

[0188]

5. 화합물2-1의 합성

[0189] (1)

(1) 화합물F-1



[0191] 5-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2-fluoroisophthalonitrile

[0192]

500 mL 이구 플라스크에 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (10.0 g, 37.35 mmol), 2-fluoro-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)isophthalonitrile (15.24 g, 56.03mmol), K₂CO₃ (25.81 g, 186.77 mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.29 g, 1.12 mmol)를 넣고 THF와 water의 혼합 용매(부피비= 3:1, 200 mL)로 녹였다. 이후, 12시간 동안 환류 교반시켰다. 반응종료 후 MC:hexane (부피비=3:7)을 이용한 컬럼 공정을 통해 고체상태의 화합물F-1을 얻었다. (10.0 g, 수율: 75.98 %)

[0194] (2) 화합물2-1

[0195] [반응식5-2]

[0196]

 $5\cdot (4,6\cdot diphenyl-1,3,5\cdot triazin-2\cdot yl)\cdot 2\cdot (5+6\cdot spiro[indeno[2,1-b]carbazole-7,9'\cdot xanthen]\cdot 5\cdot yl) is ophthalonitrile$

- [0197] 500mL 이구 플라스크에 화합물F-1 (3.5g, 9.27 mmol), 화합물B-3 (4.3g, 10.20 mmol), 세슘 카보네이트 (6.04g, 18.55 mmol)을 다이메틸포름아마이드(50 ml)에 현탁시킨 후 190℃에서 16시간 교반하였다. 반응이 끝난 후, 디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 감압 증류 후 실리카젤 컬럼하여 화합물2-1을 얻었다. (4.0g, 수율: 55.37%)
- [0199] 다시 도 2를 참조하면, 발광물질층(240)은 호스트를 더 포함할 수 있다. 발광물질층(240)에서, 호스트는 약 50~99%의 중량비를 가지며, 본 발명의 지연형광 화합물인 도펀트는 약 1~50% 중량비를 가질 수 있다. 예를 들어, 호스트는 약 60~80%의 중량비를 갖고, 도펀트는 약 20~40%의 중량비를 가질 수 있다.
- [0200] 호스트의 최고준위 점유 분자궤도 레벨(HOMO_{Host})과 도펀트의 최고준위 점유 분자궤도 레벨(HOMO_{Dopant}) 차이 (|HOMO_{Host}-HOMO_{Dopant}|) 또는 호스트의 최저준위 비점유 분자궤도 레벨(LUMO_{Host})과 도펀트의 최저준위 비점유 분자 궤도 레벨(LUMO_{Dopant}) 차이(|LUMO_{Host}-LUMO_{Dopant}|)는 0.5eV이하가 되도록 한다. 이에 따라, 호스트에서 도펀트로의 전하이동(charge transfer) 효율이 향상된다.
- [0201] 이때, 도펀트의 삼중항 에너지가 호스트의 삼중항 에너지보다 작고, 도펀트의 단일항 에너지와 도펀트의 삼중항 에너지의 차이(ΔE_{ST})는 $0.3 \mathrm{eV}$ 이하인 것을 특징으로 한다. ΔE_{ST} 가 작을수록 발광효율이 증가하며, 본 발명의 지연형광 화합물에서는, 도펀트의 단일항 에너지와 삼중항 에너지의 차이(ΔE_{ST})가 비교적 큰 약 $0.3 \mathrm{eV}$ 가 되더라도 전계에 의해 단일항 상태(S_1) 여기자와 삼중항 상태(T_1) 여기자가 중간 상태(T_1)로 전이 될 수 있다. ($\Delta E_{ST} \leq 0.3$)
- [0202] 예를 들어, 이와 같은 조건을 만족시키는 호스트로서, 하기 화학식3 중 어느 하나가 이용될 수 있다.
- [0203] [화학식3]

[0204]

[0205]

[0207] 또한, 발광물질층(240)은 본 발명의 지연형광 화합물을 제 1 도펀트로 포함하고 호스트 및 제 2 도펀트를 더 포함할 수 있다. 발광물질층(240)에서, 제 1 및 제 2 도펀트의 합은 약 1~50%의 중량비를 가질 수 있다. 예를 들어, 제 2 도펀트는 형광 물질일 수 있다.

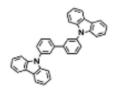
- [0208] 발광물질층(240)이 호스트와 제 1 및 제 2 도펀트를 포함함으로써, 제 1 도펀트에 의해 발광 효율이 향상되고 제 2 도펀트에 의해 색순도가 향상된다. 즉, 발광 효율이 높은 제 1 도펀트에서 삼중항 여기자가 단일항 여기자로 전환된 후 반치폭이 좁은 제 2 도펀트로 여기자가 전달되고 제 2 도펀트에서 발광이 일어남으로써, 발광 효율과 색순도가 향상된다.
- [0209] 이때, 제 1 도펀트의 단일항 에너지는 제 2 도펀트의 단일항 에너지보다 크다. 또한, 본 발명의 지연형광 화합물인 제 1 도펀트의 삼중항 에너지는 호스트의 삼중항 에너지보다 작고 제 2 도펀트의 삼중항 에너지보다 크다.
- [0210] 전술한 바와 같이, 본 발명의 지연형광 화합물에서는 단일항 상태 여기자와 삼중항 상태 여기자가 외부 환경, 예를 들어 유기발광다이오드 구동시 생성된 전기장에 의해 활성화되어 단일항 상태 여기자와 삼중항 상태 여기 자가 발광에 참여함으로써, 발광 효율이 향상된다.
- [0211] 따라서, 본 발명의 지연형광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드 및 유기발광표시장치의 발광 효율이 향상되며 고품질의 영상을 구현할 수 있다.
- [0213] [유기발광다이오드 제작]
- [0214] 양극(ITO) 위에, 정공 주입층(HATCN(화학식4, 7nm), 정공 수송층(NPB(화학식5), 55nm), 전자 차단층(m-CBP(화학식6), 10nm), 발광 물질층(35nm), 정공 차단층(B3PYMPM(화학식7), 10nm), 전자 수송층(TPBi(화학식8), 20nm), 전자 주입층(LiF), 음극(A1)을 순차 적층하였다.
- [0215] [화학식4]

[0216]

[0217] [화학식5]

[0218]

[0219] [화학식6]

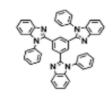


[0220]

[0221] [화학식7]

[0222]

[0223] [화학식8]



[0224] [0225]

- (1) 비교예1
- [0226] 호스트로 화학식3의 화합물H-1(70wt%)을 이용하고, 도펀트로 화학식9의 화합물(30wt%)을 이용하여 발광물질층을 형성하였다.
- [0227] (2) 비교예2
- [0228] 호스트로 화학식3의 화합물H-1(70wt%)을 이용하고, 도펀트로 화학식10의 화합물(30wt%)을 이용하여 발광물질층을 형성하였다.
- [0229] (3) 비교예3
- [0230] 호스트로 화학식3의 화합물H-1(70wt%)을 이용하고, 도펀트로 화학식11의 화합물(30wt%)을 이용하여 발광물질층을 형성하였다.
- [0231] (4) 비교예4
- [0232] 호스트로 화학식3의 화합물H-1(70wt%)을 이용하고, 도펀트로 화학식12의 화합물(30wt%)을 이용하여 발광물질층을 형성하였다.
- [0233] (5) 실험예1
- [0234] 호스트로 화학식3의 화합물H-1(70wt%)을 이용하고, 도펀트로 화학식2의 화합물1-1(30wt%)을 이용하여 발광물질 층을 형성하였다.
- [0235] (6) 실험예2
- [0236] 호스트로 화학식3의 화합물H-1(70wt%)을 이용하고, 도펀트로 화학식2의 화합물1-2(30wt%)을 이용하여 발광물질 층을 형성하였다.
- [0237] (7) 실험예3
- [0238] 호스트로 화학식3의 화합물H-1(70wt%)을 이용하고, 도펀트로 화학식2의 화합물1-3(30wt%)을 이용하여 발광물질 층을 형성하였다.
- [0239] (8) 실험예4
- [0240] 호스트로 화학식3의 화합물H-1(70wt%)을 이용하고, 도펀트로 화학식2의 화합물1-6(30wt%)을 이용하여 발광물질 층을 형성하였다.
- [0241] (9) 실험예5
- [0242] 호스트로 화학식3의 화합물H-1(70wt%)을 이용하고, 도펀트로 화학식2의 화합물2-1(30wt%)을 이용하여 발광물질 층을 형성하였다.

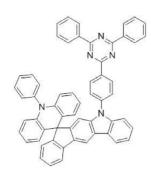
[0243] [화학식9]

[0244]

[0245] [화학식10]

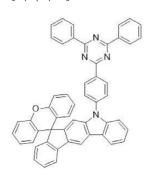
[0246]

[0247] [화학식11]



[0248]

[0249] [화학식12]



[0250]

[0251] 비교예1 내지 비교예4, 실험예1 내지 실험예5에서 제작된 유기발광다이오드의 특성(전압(V), 전류효율(cd/A), 전력효율(lm/W), 외부양자효율(EQE), 최대발광파장(EL_{λmax}), 색좌표)을 측정하여 표1에 기재하였다.

	V	cd/A	lm/W	EQE (%)	EL _{Xmax} (nm)	CIE
Ref1	4.51	20.98	14.61	7.88	504	(0.228, 0.446)
Ref2	4.16	41.31	31.20	13.59	516	(0.275, 0.539)
Ref3	4.13	7.27	5.53	2.14	528	(0.319, 0.594)
Ref4	3.90	9.84	7.92	3.59	510	(0.261,0.461)
Ex1	2.81	61.42	68.66	19.23	536	(0.360, 0.569)
Ex2	3.55	54.51	48.28	17.18	528	(0.333, 0.569)
Ex3	3.82	52.93	43.55	16.68	526	(0.327, 0.569)
Ex4	3.93	58.37	46.66	18.09	536	(0.341, 0.568)
Ex5	4.12	45.64	34.79	15.03	518	(0.291, 0.546)

[0253]

- [0254] 표1에서 보여지는 바와 같이, 비교예1 내지 비교예4의 유기발광다이오드에 비해, 본 발명의 지연형광 화합물을 이용한 실험예1 내지 실험예4의 유기발광다이오드가 높은 발광효율을 갖는다.
- [0255] 특히, 화학식12의 화합물을 이용한 비교예4와 화합물1-1 및 화합물1-2를 이용한 실험예1 및 실험예5를 비교하면, 페닐렌 링커에 시아노기가 치환됨으로써 발광효율이 크게 향상됨이 확인되었다.
- [0257] 도 4는 본 발명의 제 2 실시예에 따른 유기발광다이오드의 개략적인 단면도이다.
- [0258] 도 4에 도시된 바와 같이, 본 발명의 제 2 실시예에 따른 유기발광다이오드(D)는 서로 마주하는 제 1 및 제 2 전국(160, 164)와 이들 사이에 위치하는 유기발광층(162)을 포함하며, 유기발광층(162)은 제 1 및 제 2 전국(160, 164) 사이에 위치하며 제 1 및 제 2 층(342, 344)을 포함하는 발광물질층(340)과, 제 1 전국(160)과 발광 물질층(340) 사이에 위치하는 정공수송층(320)과, 제 2 전국(164)과 발광 물질층(340) 사이에 위치하는 전자수송층(360)을 포함할 수 있다.
- [0259] 또한, 유기 발광층(162)은 제 1 전극(160)과 정공 수송층(320) 사이에 위치하는 정공 주입층(310)과, 제 2 전극 (164)과 전자 수송층(360) 사이에 위치하는 전자 주입층(370)을 더 포함할 수도 있다.
- [0260] 또한, 유기 발광충(162)은 정공 수송충(320)과 발광물질충(340) 사이에 위치하는 전자 차단충(330)과 발광 물질 충(340)과 전자 수송충(360) 사이에 위치하는 정공 차단충(350)을 더 포함할 수도 있다.
- [0261] 발광물질층(340)에 있어서, 제 1 층(342)과 제 2 층(344) 중 어느 하나는 본 발명의 지연형광 화합물을 도펀트로 포함하고, 제 1 층(342)과 제 2 층(344) 중 다른 하나는 형광 화합물을 도펀트로 포함한다. 지연형광 화합물의 단일항 에너지는 형광 화합물의 단일항 에너지보다 큰 값을 갖는다.
- [0262] 이하, 제 1 층(342)이 지연형광 화합물을 포함하고 제 2 층(344)이 형광 화합물을 포함하는 경우에 대하여 설명한다.
- [0263] 이와 같은 유기발광다이오드(D)에서는, 지연형광 화합물의 단일항 에너지와 삼중항 에너지가 형광 화합물로 전 달되어 형광 화합물에서 발광이 일어나기 때문에, 유기발광다이오드(D)의 양자 효율이 증가하고 반치폭이 좁아 진다.
- [0264] 즉, 지연형광 특성을 갖는 지연형광 화합물은 높은 양자효율을 갖지만 반치폭이 넓기 때문에 색순도가 좋지 않

고, 형광 화합물은 반치폭이 좁기 때문에 색순도에서 장점을 갖지만 삼중항 여기자가 발광에 참여하지 못하기 때문에 낮은 양자효율을 갖는다.

- [0265] 그러나, 발광물질층(340)이 지연형광 발광물질인 본 발명의 지연형광 화합물을 포함하는 제 1 층(342)과 형광화합물을 포함하는 제 2 층(344)을 포함하는 경우, 발광효율과 색순도 모두에서 장점을 갖게 된다.
- [0266] 즉, 지연형광 화합물에서 역계간전이 효과에 의해 지연형광 화합물의 삼중항 에너지가 지연형광 화합물의 단일 항 에너지로 전환되고, 지연형광 화합물의 단일항 에너지가 형광 화합물의 단일항 에너지로 전달된다. 이때, 지연형광 화합물은 삼중항 에너지와 단일항 에너지의 차이가 0.3eV보다 작고, 이에 따라 지연형광 화합물의 삼중 항 에너지가 지연형광 화합물의 단일항 에너지로 전환되는 역계간전이(reverse intersystem crossing, RISC) 현상이 일어난다.
- [0267] 따라서, 지연형광 화합물은 에너지를 형광 화합물로 전달하는 역할을 할뿐 지연형광 화합물을 포함하는 제 1 층 (342)은 발광에 참여하지 않고, 형광 화합물을 포함하는 제 2 층(344)에서 발광이 일어난다.
- [0268] 즉, 역계간전이 현상에 의해 지연형광 화합물의 삼중항 에너지가 지연형광 화합물의 단일항 에너지로 전환되고 지연형광 화합물의 단일항 에너지는 형광 화합물의 단일항 에너지보다 큰 값을 가져 지연형광 화합물의 단일항 에너지가 형광 화합물의 단일항 에너지로 전달되기 때문에, 형광 화합물은 단일항 에너지와 삼중항 에너지 모두를 이용하여 발광하게 된다. 따라서, 유기발광다이오드(D)의 양자 효율(발광효율)이 향상된다.
- [0269] 다시 말해, 본 발명의 따른 유기발광다이오드(D) 및 이를 포함하는 유기발광 표시장치(도 2의 100)는 양자 효율과 반치폭 모두에서 장점을 갖는다.
- [0270] 또한, 제 1 및 제 2 층(342, 344) 각각은 제 1 및 제 2 호스트를 더 포함할 수 있다. 제 1 및 제 2 호스트는 같 거나 다를 수 있다. 예를 들어, 제 1 및 제 2 호스트 각각은 화학식3에서 선택될 수 있고, 제 2 호스트는 공지 의 호스트를 이용할 수도 있다.
- [0271] 이때, 제 1 및 제 2 층(342, 344) 각각에서, 제 1 및 제 2 호스트는 지연형광 화합물과 형광 화합물보다 큰 중 량비를 가질 수 있다. 또한, 제 1 층(342)에서 지연형광 화합물의 중량비는 제 2 층(344)에서 형광 화합물의 중량비보다 클 수 있다. 이에 따라, 지연형광 화합물에서 형광 화합물로의 에너지 전달이 충분히 일어날 수 있다.
- [0272] 이때, 제 1 호스트의 단일항 에너지는 지연형광 화합물(제 1 도펀트)의 단일항 에너지보다 큰 값을 갖고, 제 1 호스트의 삼중항 에너지는 지연형광 화합물의 삼중항 에너지보다 큰 값을 갖는다. 또한, 제 2 호스트의 단일항 에너지는 형광 화합물(제 2 도펀트)의 단일항 에너지보다 큰 값을 갖는다.
- [0273] 이와 같은 조건을 만족시키지 못하면, 제 1 및 제 2 도펀트에서 퀜칭(quenching)이 일어나거나 호스트에서 도펀트로의 에너지 전달이 일어나지 않아, 유기발광다이오드(D)의 양자 효율이 저하될 수 있다.
- [0274] 예를 들어, 형광 화합물과 함께 제 2 층(344)을 이루는 제 2 호스트는 정공차단층(350)의 물질과 동일한 물질일수 있다. 이때, 제 2 층(344)은 발광 기능과 함께 정공차단 기능을 갖는다. 즉, 제 2 층(344)은 정공차단을 위한 버퍼층의 기능을 갖는다. 한편, 정공차단층(350)은 생략될 수 있고, 이 경우 제 2 층(344)은 발광물질층과 정공차단층으로 이용된다.
- [0275] 또한, 제 1 층(342)이 형광 화합물을 포함하고, 제 2 층(344)이 지연형광 화합물을 포함하는 경우, 제 1 층 (342)의 제 1 호스트는 전자차단층(330)의 물질과 동일한 물질일 수 있다. 이때, 제 1 층(342)은 발광 기능과 함께 전자차단 기능을 갖는다. 즉, 제 1 층(342)은 전자차단을 위한 버퍼층의 기능을 갖는다. 한편, 전자차단층 (330)은 생략될 수 있고, 이 경우 제 1 층(342)은 발광물질층과 전자차단층으로 이용된다.
- [0277] 도 5는 본 발명의 제 3 실시예에 따른 유기발광다이오드의 개략적인 단면도이다.
- [0278] 도 5에 도시된 바와 같이, 본 발명의 제 3 실시예에 따른 유기발광다이오드(D)는 서로 마주하는 제 1 및 제 2 전극(160, 164)와 이들 사이에 위치하는 유기발광층(162)을 포함하며, 유기발광층(162)은 제 1 및 제 2 전극(160, 164) 사이에 위치하며 제 1 내지 제 3 층(442, 444, 446)을 포함하는 발광물질층(440)과, 제 1 전극(160)과 발광물질층(440) 사이에 위치하는 정공수송층(420)과, 제 2 전극(164)과 발광물질층(440) 사이에 위치하는 전자수송층(460)을 포함할 수 있다.
- [0279] 또한, 유기 발광층(162)은 제 1 전극(160)과 정공 수송층(420) 사이에 위치하는 정공 주입층(410)과, 제 2 전극

(164)과 전자 수송층(460) 사이에 위치하는 전자 주입층(470)을 더 포함할 수도 있다.

- [0280] 또한, 유기 발광충(162)은 정공 수송충(420)과 발광물질충(440) 사이에 위치하는 전자 차단충(430)과 발광 물질 충(440)과 전자 수송충(460) 사이에 위치하는 정공 차단충(450)을 더 포함할 수도 있다.
- [0282] 제 1 층(442)은 본 발명의 지연형광 화합물을 도펀트로 포함하고, 2 층(444)과 제 3 층(446) 각각은 형광 화합물을 도펀트로 포함한다. 2 층(444)과 제 3 층(446)의 형광 화합물은 같거나 다를 수 있다. 지연형광 화합물의 단일항 에너지는 형광 화합물의 단일항 에너지보다 큰 값을 갖는다.
- [0283] 이와 같은 유기발광다이오드(D)에서는, 제 1 층(442)의 지연형광 화합물의 단일항 에너지와 삼중항 에너지가 2 층(444)과 제 3 층(446)의 형광 화합물로 전달되어 형광 화합물에서 발광이 일어나기 때문에, 유기발광다이오드 (D)의 양자 효율이 증가하고 반치폭이 좁아진다.
- [0284] 또한, 제 1 내지 제 3 층(442, 444, 446) 각각은 제 1 내지 제 3 호스트를 더 포함할 수 있다. 제 1 내지 제 3 호스트는 같거나 다를 수 있다. 예를 들어, 제 1 내지 제 3 호스트 각각은 화학식3에서 선택될 수 있고, 제 2 및 제 3 호스트 각각은 공지의 호스트를 이용할 수도 있다.
- [0285] 이때, 제 1 내지 제 3 층(442, 444, 446) 각각에서, 제 1 내지 제 3 호스트는 지연형광 화합물과 형광 화합물보다 큰 중량비를 가질 수 있다. 또한, 제 1 층(442)에서 지연형광 화합물의 중량비는 제 2 층(444) 및 제 3 층 (446)에서 형광 화합물의 중량비보다 클 수 있다.
- [0286] 이때, 제 1 호스트의 단일항 에너지는 지연형광 화합물(제 1 도펀트)의 단일항 에너지보다 큰 값을 갖고, 제 2 및 제 3 호스트의 삼중항 에너지는 지연형광 화합물의 삼중항 에너지보다 큰 값을 갖는다. 또한, 제 2 호스트의 단일항 에너지는 제 2 층(444) 내 형광 화합물(제 2 도펀트)의 단일항 에너지보다 큰 값을 갖고, 제 3 호스트의 단일항 에너지는 제 3 층(446) 내 형광 화합물(제 3 도펀트)의 단일항 에너지보다 큰 값을 갖는다.
- [0287] 예를 들어, 제 2 충(444)을 이루는 제 2 호스트는 전자차단충(430)의 물질과 동일한 물질일 수 있다. 이때, 제 2 충(444)은 발광 기능과 함께 전자차단 기능을 갖는다. 즉, 제 2 충(444)은 전자차단을 위한 버퍼충의 기능을 갖는다. 한편, 전자차단충(430)은 생략될 수 있고, 이 경우 제 2 충(444)은 발광물질층과 전자차단충으로 이용된다.
- [0288] 또한, 제 3 층(446)의 제 3 호스트는 정공차단층(450)의 물질과 동일한 물질일 수 있다. 이때, 제 3 층(446)은 발광 기능과 함께 전자차단 기능을 갖는다. 즉, 제 3 층(446)은 정공차단을 위한 버퍼층의 기능을 갖는다. 한편, 정공차단층(450)은 생략될 수 있고, 이 경우 제 3 층(446)은 발광물질층과 정공차단층으로 이용된다.
- [0289] 또한, 제 2 층(444)을 이루는 제 2 호스트는 전자차단층(430)의 물질과 동일한 물질이고 제 3 층(446)의 제 3 호스트는 정공차단층(450)의 물질과 동일한 물질일 수 있다. 이때, 제 2 층(444)은 발광 기능과 함께 전자차단 기능을 갖고, 제 3 층(446)은 발광 기능과 함께 정공차단 기능을 갖는다. 즉, 제 2 층(444)과 제 3 층(446) 각 각은 전자차단을 위한 버퍼층과 정공차단을 위한 버퍼층의 기능을 갖는다. 한편, 전자차단층(430)과 정공차단층 (450)은 생략될 수 있고, 이 경우 제 2 층(444)은 발광물질층과 전자차단층으로 이용되며 제 3 층(446)은 발광물질층과 정공차단층으로 이용된다.
- [0291] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 통상의 기술자는 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

[0293] 100: 유기발광표시장치 160: 제 1 전극

162: 유기발광층 210, 310, 410: 정공주입층

220, 320, 420: 정공수송층 230, 330, 430: 전자차단층

240, 340, 440: 발광물질층 250, 350, 450: 정공차단층

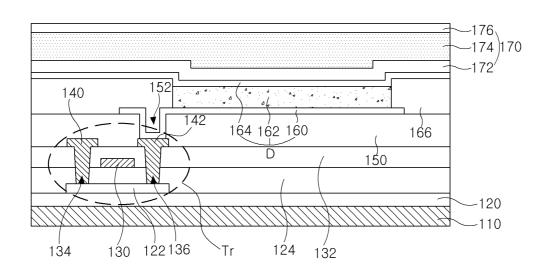
260, 360, 460: 전자수송층 270, 370, 470: 전자주입층

164: 제 2 전극 D: 유기발광다이오드

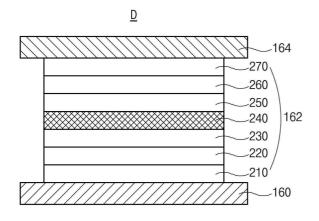
도면

도면1

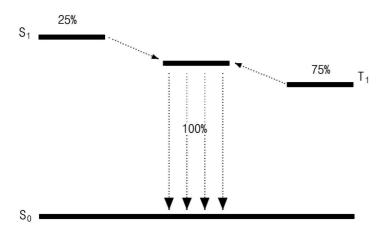
100



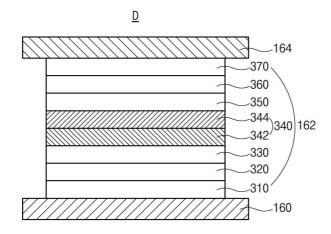
도면2



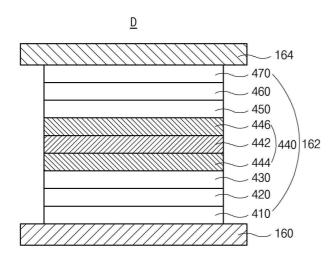
도면3



도면4



도면5





专利名称(译)	延迟荧光化合物,有机发光二极管和包括该化合物的有机发光显示装置					
公开(公告)号	KR1020200080883A	公开(公告)日	2020-07-07			
申请号	KR1020180170831	申请日	2018-12-27			
[标]申请(专利权)人(译)	乐金显示有限公司 秀博瑞殷股份有限公司					
申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司 Soulbrain有限公司					
[标]发明人	배숙영 흥태량 김준연 김진희 이아랑					
发明人	배숙영 흥태량 김준연 김진희 이아랑					
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/5	50				
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/50 H01L51/5024 C09K2211/1062 C09K2211/1066					

摘要(译)

本发明提供了一种延迟荧光化合物,一种有机发光二极管以及包括该延迟 荧光化合物的有机发光二极管和有机发光显示装置,所述延迟荧光化合物 包含作为三嗪的电子受体部分和作为螺啶(硫)氧杂蒽的电子供体部分。

