



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월20일

(11) 등록번호 10-1546141

(24) 등록일자 2015년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C07D 403/10 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0108384

(22) 출원일자 2013년09월10일

심사청구일자 2013년09월10일

(65) 공개번호 10-2015-0029332

(43) 공개일자 2015년03월18일

(56) 선행기술조사문헌

US20130277653 A1

US8592056 B2

KR1020110043667 A*

JP2007049055 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국생산기술연구원

충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89

벽산페인트 주식회사

서울특별시 금천구 가산디지털1로 219, 904호(가산동, 벽산디지털밸리6차)

(72) 발명자

이성구

경기 성남시 분당구 정자일로 1, C동 3210호 (금곡동, 코오롱트리폴리스)

이경균

서울 용산구 이촌로 248, 22동 506호 (이촌동, 한강맨션)

김규성

인천 서구 청마로34번길 39, (당하동)

(74) 대리인

조영현, 나승택

전체 청구항 수 : 총 2 항

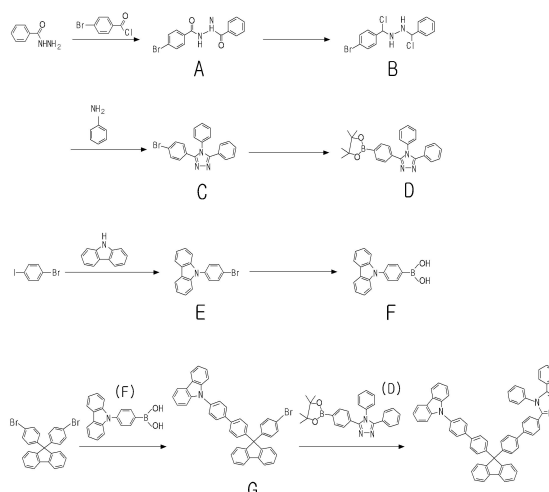
심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 플루오렌기가 포함된 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기발광다이오드

(57) 요약

본 발명은 하기 [화학식 1]의 구조를 가지는 플루오렌기가 포함된 유기발광 화합물에 관한 발명으로, R¹은 카바졸 또는 카바졸 유도체이고, R²는 트리아졸 또는 트리아졸 유도체이고, R³ 또는 R⁴는 H, CN, 임의치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 또는 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 플루오렌기가 포함된 유기발광 화합물에 관한 것으로, 고효율, 고품위의 청색 또는 녹색의 발광을 하며, 열적 안정성이 우수한 플루오렌기가 포함된 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 다이오드를 제공한다.

대표도 - 도1



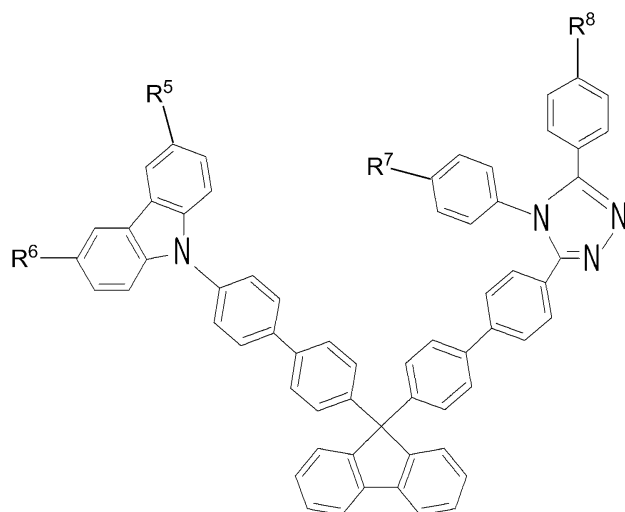
명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1]의 구조를 가지는 플루오렌기가 포함된 유기발광 화합물.

[화학식 1]



상기 [화학식 1]에서 R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 은 H이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

음극;

양극; 및

제1항에 따른 플루오렌기가 포함된 유기발광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드.

발명의 설명

기술분야

[0001]

본 발명은 플루오렌기가 포함된 발광 유기 화합물 및 이를 포함하는 유기발광다이오드에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 전주게이션이 단절된 플루오렌 물질에 정공수송능력을 가진 카바졸 또는 카바졸 유도체 및 전자수송능력을 가진 트리아졸 또는 트리아졸 유도체를 치환함으로써, 밴드갭 (Band Gap) 에너지를 상승시켜 청색 또는 녹색 발광재료로 사용할 수 있으며, 이를 포함하는 발광효율 및 색순도가 우수한 유기발광다이오드에 관한 것이

다.

배경 기술

- [0002] 최근 유기발광다이오드(OLED)를 기반으로 한 디스플레이의 경우 형광성 유기화합물을 기반으로 한 발광소자 방식의 일종으로 LCD와 달리 자체적으로 빛을 발산할 수 있어 백라이트가 없고, 박막화 및 경량화가 가능한 장점과 더불어 색 재현성이 우수하여 최근 차세대 평판 디스플레이용 소자로서 가장 각광받고 있다.
- [0003] 여기에 사용되는 발광층 물질은 크게 형광발광재료와 인광발광재료로 구분되고 다시 색깔별로 구분되며, 종래 정공이동층(HTL)에서 주입된 정공과 전하이동층(ETL)에서 주입된 전자가 발광층에서 엑시톤을 형성하여 빛을 방출하는 발광 물질만을 사용하는 경우 분자 간 상호작용에 색순도와 발광효율이 떨어지게 되는 문제가 발생하였다.
- [0004] 이를 해결하기 위해 최근 호스트(Host)/도판트(dopant) 시스템을 사용하고 있으며, 호스트 내에 분포되어 있는 발광물질인 도판트의 상호작용을 최소화하고 에너지 전이를 통하여 발광효율을 증가시키기 위한 것으로 정공과 전자가 호스트를 여기시키고, 여기에서 발광되는 에너지를 도판트가 흡수한 뒤 다시 발광하여 빛을 방출하게 되는 것이다.
- [0005] 이때, 청색 또는 녹색 발광재료로 디스트릴(distryl) 화합물이 과거에는 좋은 성능을 보이는 것으로 알려져 있었다. 그러나, 청색 또는 녹색 발광재료의 경우 색순도, 효율 및 장기적 열안정성 등의 문제로 충분한 수명을 확보하지 못하여 실제 상용제품에 사용되는 재료들이 극히 제한적인 문제가 있으며, 더욱이 중대형 디스플레이 장치에서 요구하는 청색 또는 녹색의 발광파장대가 현재보다 더욱 짧은 파장대이므로 연구 개발의 필요성이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제 10-2007-0009318 호
(특허문헌 0002) 한국공개특허 제 10-2011-0131201 호

발명의 내용

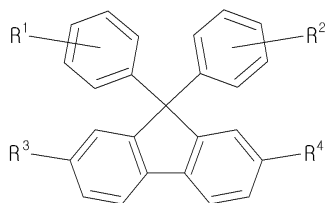
해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 종래와 달리 컨주게이션이 단절된 플루오렌기를 사용하여 최고준위 점유 분자궤도(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO, 이하 HOMO라 한다)의 에너지 준위를 낮추고, 최저준위 비점유 분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO, 이하 LUMO라 한다)의 에너지 준위를 높임으로써, 밴드갭 에너지를 상승시켜 청색 또는 녹색 발광을 하는 플루오렌기가 포함된 유기 발광 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0008] 또한, 발광효율 및 색순도가 우수한 플루오렌기가 포함된 발광 유기 화합물을 포함하는 유기발광다이오드를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적은, 본 발명의 일 구현예에 따라, 하기 [화학식 1]의 구조를 가지는 플루오렌기가 포함된 발광 유기 화합물을 제공한다.

[0010] [화학식 1]

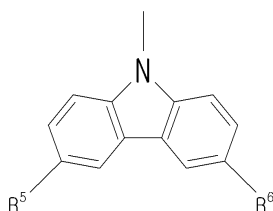


[0011]

[0012] 상기 [화학식 1]에서 R¹은 카바졸 또는 카바졸 유도체이고, R²는 트리아졸 또는 트리아졸 유도체이고, R³ 또는 R⁴는 H, CN, 임의치환된 C₁ 내지 C₄ 알킬 또는 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0013] 또한, 상기 R¹은 [화학식 2]인 것을 특징으로 하는 플루오렌기가 포함된 유기 발광화합물일 수 있다.

[0014] [화학식 2]

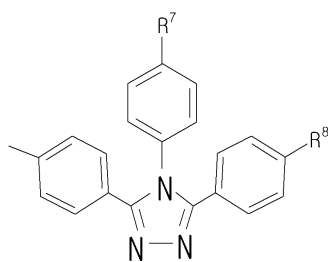


[0015]

[0016] 상기 [화학식 2]에서 R⁵ 또는 R⁶은 H, CN, 임의치환된 C₁ 내지 C₄알킬 또는 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0017] 또한, 상기 R²는 [화학식 3]인 것을 특징으로 하는 플루오렌기가 포함된 유기발광 화합물일 수 있다.

[0018] [화학식 3]



[0019]

[0020] 상기 [화학식 3]에서 R⁷ 또는 R⁸은 H, CN, 임의치환된 C₁ 내지 C₄알킬 또는 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0021] 또한, 음극, 양극 및 상기 화합물 중 어느 한 화합물에 따른 플루오렌기가 포함된 유기발광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드일 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 플루오렌기가 포함된 유기발광 화합물에 따르면, 종래와 달리 콘주게이션이 단절되어 콘주게이션 길이가 짧아짐으로써, 밴드갭 에너지가 상승하고, 이로 인해 종래보다 안정성이 뛰어난 청색 또는 녹색 발광이 가

능하다.

- [0023] 또한, 플루오렌기가 포함된 유기발광 화합물을 유기발광다이오드의 호스트 (Host) 물질을 사용하여 발광효율, 색순도 및 장기적 열안정성이 우수한 유기발광다이오드를 제조할 수 있음을 물론, 중대형 디스플레이 장치에 적용이 가능한 짧은 파장대의 청색 또는 녹색 발광이 가능하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

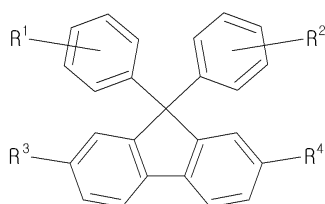
- [0024] 도 1은 [화학식 4] 화합물의 합성 메커니즘을 순차적으로 나타낸 모식도이고,
 도 2는 [화학식 4] 화합물의 용액상태와 필름상태의 자외선 흡수도 (UV-absorption)와 광루미네선스(PL, Photoluminescence)를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 발명에 의한 플루오렌기가 포함된 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 다이오드에 대하여 본 발명의 바람직한 하나의 실시형태를 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이고, 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

- [0026] 본 발명에 따른 플루오렌기가 포함된 청색 발광 유기 화합물은, 전기-정공의 재결합에 의하여 발생하는 에너지를 받아 청색 또는 녹색 발광하는 화합물로서, 하기 [화학식 1]의 구조를 가진다.

- [0027] [화학식 1]



- [0028]
 [0029] 여기서, 플루오렌기에 두 개의 벤젠이 치환된 형태으로써, 벤젠의 콘쥬게이션 구조가 단절되면서 콘쥬게이션 길이가 감소된다. 이에 따라 상기 화합물의 HOMO의 에너지 준위가 낮아지고 LUMO의 에너지 준위가 증가하면서 밴드 갭이 상승되어 청색 또는 녹색 파장의 빛을 낼 수 있다.

- [0030] 이때, 상기 R¹은 정공수송능력을 가진 치환기이거나, 바람직하게는 카바졸 또는 카바졸 유도체이거나, 더 바람직하게는 카바졸일 수 있다.

- [0031] 카바졸 또는 카바졸 유도체는 물리적 성질로 높은 열 안정성을 가지며, 양극과의 접촉 성질 및 평탄도가 우수할 뿐만 아니라, 가시광 영역에서 박막을 형성하였을 때 투명한 성질을 가지므로 유기발광다이오드의 발광소자로 사용되는 경우 높은 열 안정성 및 발광효율을 나타낼 수 있다.

- [0032] 또한, 상기 카바졸 유도체는 상기 성질을 가진 것이면 치환될 수 있으며, 특정 카바졸 유도체에 한정되는 것은 아니다.

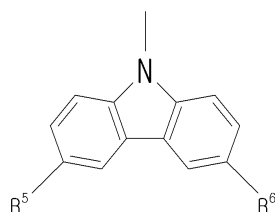
- [0033] 상기 R²는 전자수송능력을 가진 치환기이거나, 바람직하게는 트리아졸 또는 트리아졸 유도체이거나, 더 바람직하게는 트리아졸일 수 있다.

- [0034] 트리아졸 또는 트리아졸 유도체는 높은 전자 이동도를 가지며, 음극으로 전자를 주입할 수 있는 에너지 레벨을 가지고 있고, 음극 환원이 안정한 음이온 라디칼을 형성하는 과정이 가역적이기 때문에 우수한 전자수송능력을 가진다. 또한, 무정형의 박막을 형성할 수 있어 열적으로 안정한 소재이며, 이를 이용하여 유기발광다이오드를 제작하였을 경우 높은 발광효율을 확보할 수 있다.

- [0035] 또한, 상기 트리아졸 유도체는 상기 성질을 가진 것이면 치환될 수 있으며, 특정 카바졸 유도체에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 본 발명에 따라 카바졸 유도체는 하기 [화학식 2]일 수 있다.

[0037] [화학식 2]

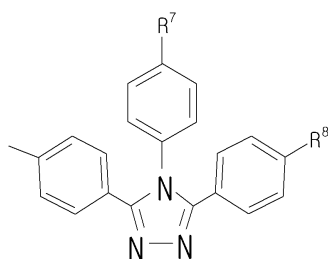


[0038]

[0039] 여기서, R^5 또는 R^6 은 H, CN, 임의치환된 C_1 내지 C_{12} 의 알킬, 아릴기 또는 헤테로 아릴기일 수 있으며, 바람직하게는 H, CN, CH_3 일 수 있으며, 더 바람직하게는 H 일 수 있다. 이는 상기 카바졸 유도체의 치환기와 동일하게 부피를 최소화하기 위함이다.

[0040] 또한, 본 발명에 따라 트리아졸 유도체는 하기 [화학식 3]일 수 있다.

[0041] [화학식 3]



[0042]

[0043] 여기서, R^7 또는 R^8 은 H, CN, 임의치환된 C_1 내지 C_{12} 의 알킬, 아릴기 또는 헤테로 아릴기일 수 있으며, 바람직하게는 H, CN, CH_3 일 수 있으며, 더 바람직하게는 H 일 수 있다. 상기 카바졸 유도체와 같이 부피가 큰 치환기의 경우 본 발명의 화합물을 이용하여 유기발광다이오드 소자를 제작하는 경우 단분자들이 필름을 형성하기 용이하지 않으므로 부피가 작은 치환기로 치환되는 것이 바람직하다.

[0044] 또한, 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 기본 골격에 치환되는 R^1 및 R^2 에 따라, 발광 파장 및 전하/정공 주입/수송 특성이 변화하므로, R^1 및 R^2 를 적절한 선정함으로써 원하는 발광 파장, 전하 전달 특성 등의 물성을 가지는 유기화합물을 얻을 수 있다. 특히 상기 유기발광 화합물은 내열성이 우수하여 발광 다이오드의 수명과 생산성을 향상시킬 뿐만 아니라, 고효율, 고품위의 청색 또는 녹색 발광이 가능하며, 정공 주입 및 수송 물질로도 사용될 수 있다.

[0045] 본 발명은 음극, 양극 및 음극과 양극 사이에 배치된 유기 성분을 포함하여, 상기 유기 성분이 본 발명에 의한 플루오렌기가 포함된 유기발광 화합물을 포함하는 유기 발광 다이오드를 제공한다.

[0046] 상기 유기발광다이오드에서 음극은 금속일 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄일 수 있다. 또한 양극은 금속산화물일 수 있으며, 바람직하게는 ITO일 수 있다.

[0047] 이때, 음극과 유기성분 사이에 전자주입층이 추가로 포함될 수 있으며, 전자 주입층과 유기성분 사이에 전자수송층이 추가로 포함될 수 있다.

[0048] 또한, 양극과 유기성분 사이에 정공주입층이 추가로 포함될 수 있으며, 정공주입층과 유기성분 사이에 정공수송층이 추가로 포함될 수 있다.

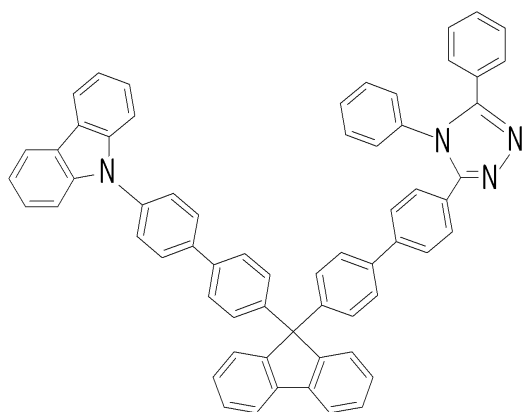
[0049] 이에, 음극과 양극에 전기를 걸어주면 전자와 정공이 음극과 양극을 통하여 주입되고, 주입된 전자는 전자주입층과 전자수송층을 지나고 정공은 정공주입층과 정공수송층을 각각 통하여 발광층에서 서로 만나 재결합을 통하여 여기자(exciton)를 형성하고 이 여기자(exciton)의 전자에너지를 빛 에너지로 바뀌게 된다.

[0050] 또한, 상기 유기발광다이오드에 통상적으로 사용되는 장치에 본 발명의 플루오렌기가 포함된 유기발광 화합물을 발광 호스트로 사용하여 적용가능하다.

[0051] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0052] 또한, 도 1에 나타난 플루오렌기가 포함된 유기발광 화합물의 제조 메카니즘에 따라 중간체 A 내지 G를 순차적으로 제조하여 본 발명의 일 실시예인 하기의 [화학식 4]를 제조하였다.

[0053] [화학식 4]



[0054]

[0055] [실시예 1][화학식 4]의 화합물의 합성

[0056] 가. 중간체 A (도 1-A)의 합성

[0057] 500mL 둥근바닥플라스크에 4-브로모벤조일 클로라이드 10g (0.046mol)을 넣고 벤조일 하이드라진 6.2g (0.046mol), 트리에틸아민 4.6g (0.046mol), 클로로포름 230mL (0.2M)을 첨가한 후 상온에서 1시간 교반하였다. 반응이 종결되면 생성된 침전물을 여과한 후, 물과 에탄올로 세척하고 중간체 A를 1.3g (77%)을 얻었다.

[0058] 나. 중간체 B (도 1-B)의 합성

[0059] 500mL 둥근바닥플라스크에 중간체 A 11.3g (0.035mol)을 넣고 포스포러스 펜타클로라이드 16.2g (0.078mol), 톨루엔 177mL (0.2M)을 첨가한 후 120도에서 3시간 가열 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각시킨 다음, 감압농축하여 용매를 제거하였다. 생성된 침전물을 물로 세척하고 여과하여 중간체 B를 10.9g (86%)을 얻었다.

[0060] 다. 중간체 C (도 1-C)의 합성

[0061] 500mL 2구 둥근바닥플라스크에 중간체 B 10.9g (0.034mol)을 넣고 아닐린 3.2g (0.034mol), N,N-다이메틸아닐린 170mL (0.2M)을 첨가 한 후 135도에서 12시간 가열 교반하였다. 이후 상온으로 냉각하여 2N 염산을 첨가한 후 0.5시간 교반하였다. 생성된 침전물을 여과한 후 헥산으로 세척하여 중간체 C를 9g (78%)을 얻었다.

[0062] 라. 중간체 D (도 1-D)의 합성

[0063] 250mL 2구 둥근바닥플라스크에 중간체 C 9g (0.024mol)을 넣고 비스(피타콜라토)다이보론 6.4g (0.025mol), 포타슘아세테이트 4.7g (0.048mol), 1,4-다이옥세인 120mL (0.2M)을 넣고 교반하였다. 이 혼합액에 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 1.4g (0.001mol)을 넣고 80도에서 12시간 가열 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각시킨 다음, 증류장치를 이용하여 용매를 제거하였다. 반응액을 물로 씻어주고 다이클로로메탄으로 추출하였다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조한 후 감압농축하여 용매를 제거하고, 농축에 의해 생성된 물질은 헥산과 에틸아세테이트 혼합용매를 이용하여 컬럼분리하여 중간체 D를 5.4g (53%)을 얻었다.

[0064] 마. 중간체 E (도 1-E)의 합성

[0065] 250mL 2구 둥근바닥플라스크에 1-브로모-4-아이오도벤젠 10g (0.035mol)을 넣고 탄산칼슘 5.8g (0.042mol), 카파 1.1g (0.017mol), 카바졸 7.0g (0.042mol), 18-크라운-6 0.47g (0.002mol) 및 다이메틸포름아마이드 177mL

(0.2M)을 넣고 160도에서 18시간 가열 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각시킨 다음, 증류장치를 이용하여 용매를 제거하였다. 반응액을 물로 씻어주고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조한 후 감압농축하여 용매를 제거하고, 농축에 의해 생성된 물질은 헥산과 에틸아세테이트 혼합용매를 이용하여 컬럼분리하여 중간체 E를 8.9g (78%)을 얻었다.

[0066] 바. 중간체 F (도 1 F)의 합성

[0067] 질소 분위기 하에서 500mL 2구 둥근바닥플라스크에 중간체 E 화합물 9.8g (0.030mol) 및 테트라하이드로퓨란 152mL (0.2M)을 넣은 후 온도를 -78도로 낮추어 주었다. 여기에 n-부틸리튬 희석용액 (1.6M, 38.02mL)을 천천히 첨가한 후 온도를 -78도를 유지하면서 1시간 동안 교반하였다. 트리아이소프로필보레이트 17.2g (0.091mol)을 상기 혼합액에 천천히 투입하고 혼합액의 온도를 상온으로 천천히 올린 후 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 1N 염산을 첨가한 후, 10분 뒤 물로 씻어주고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조한 후 감압농축하여 용매를 제거하고, 농축에 의해 생성된 물질은 헥산과 에틸아세테이트 혼합용매를 이용하여 컬럼분리하여 중간체 F를 5.9g (67%)를 얻었다.

[0068] 사. 중간체 G (도 1 G)의 합성

[0069] 250mL 2구 둥근바닥플라스크에 9,9-비스(4-브로모페닐)플루오렌 5g (0.009mol)을 넣고 탄산칼슘 1.3g (0.010mol), 카파 0.3g (0.004mol), 중간체 F 6g (0.010mol), 18-크라운-6 0.1g (0.0004mol) 및 다이메틸포름아마이드 90mL (0.1M)을 넣고 160도에서 18시간 가열 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각시킨 다음, 증류장치를 이용하여 용매를 제거하였다. 반응액을 물로 씻어주고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조한 후 감압농축하여 용매를 제거하고, 농축에 의해 생성된 물질은 헥산과 에틸아세테이트 혼합용매를 이용하여 컬럼분리하여 중간체 G를 2g (37%)를 얻었다.

[0070] 자. [화학식 4] 화합물의 합성

[0071] 250mL 2구 둥근바닥플라스크에 중간체 G 2g (0.003mol), 중간체 D 1.3g (0.003mol), 테트라하이드로퓨란 65mL (0.05M), 탄산칼슘 0.6g (0.004mol) 및 물 30mL을 넣고 교반하였다. 이 혼합액에 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.2g (0.0001mol)을 넣고 80도에서 24시간 가열 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각시킨 다음, 반응액을 층분리하여 물을 제거하고 유기층을 물로 2회 세척하였다. 분리된 유기층을 황산마그네슘으로 건조한 후 감압농축하여 용매를 제거하였다. 농축에 의해 생성된 물질을 헥산과 에틸아세테이트 혼합용매를 이용하여 컬럼분리하여 [화학식 4]의 화합물 2.1g (82%)을 얻었다.

[0072] [화학식 4] 화합물의 ^1H -NMR 스펙트럼

[0073] 8.06-8.03(m, 3H), 7.93-7.91(d, 1H), 7.85-7.83(d, 1H), 7.81-7.79(d, 1H), 7.59-7.57(d, 2H), 7.45-7.32(m, 13H), 7.29-7.26(d, 2H), 7.24-7.20(m, 2H), 7.18-7.16(m, 5H), 7.15-7.12(m, 2H), 7.03(d, 1H), 6.92(d, 1H), 6.85-6.82(t, 2H)

[0074] 상기 [화학식 4] 화합물의 핵자기 공명 스펙트럼 (NMR)은 듀테로클로로포름(CDCl_3) 중의 용액에 대해 측정되며, 피크 위치는 듀테로클로로포름으로부터 저자장 쪽으로 ppm 단위이다. 피크 형태는 다음의 약자로 나타낸다; s: 단일선, d: 이중선, t: 삼중선, g: 사중선, m: 다중선.

[0075] 도 2는 [화학식 4] 화합물의 용액상태와 필름상태의 자외선 흡수도(UV-absorption)와 광루미네선스(PL, Photoluminescence)를 나타는 그래프로써, [화학식 4] 화합물 가운데 플루오렌 구조를 가지고 있어, 콘จู게이션이 끊어져 있어 체인(Chain)의 회전이 자유롭게 움직일 수 있다. 따라서 용액상태와 필름상태의 광루미네선스의 최대치가 367 nm와 377 nm로 일반적인 구조에 비해 매우 청색 이동 (blue-shift)되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 필름상태에서도 용액 상태에 비해 적색 이동 (red-shift) 현상이 작게 나타나는 것을 볼 수 있다.

[0076] 게다가, [화학식 4] 화합물의 HOMO 상태의 에너지 준위는 2.98eV이고, LUMO 상태의 에너지 준위는 6.44eV로, 카바줄 유도체로 이루어진 호스트 물질의 경우 일반적인 LUMO 상태의 에너지 준위가 5.5eV 전후인 것과 비교하면, 트리아졸 유도체를 도입함으로써 LUMO의 에너지 준위가 종래에 비해 약 120% 증가하여 청색 인광도펀드를 사용하기에 충분히 큰 LUMO를 가질수 있는 장점이 있다.

[0077] 이하에서는 상기 [실시예 1]에 따라 제조된 [화학식 4] 화합물을 포함하는 유기발광다이오드를 제조하였으며,

이는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[실시예 2] [화학식 4] 화합물을 포함하는 녹색 유기발광다이오드 제조

[화학식 4] 화합물을 호스트 물질로 사용하여, 녹색 인광 도펀트로 Ir(ppy)₃를 사용하여 유기발광다이오드를 제조하였으며, 이 유기발광다이오드의 구조는 ITO/PH4083/NPB (30nm)/화합물 + Ir(ppy)₃ 7% (30nm)/BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) (10nm)/Alq₃ (30nm)/LiF (1nm)/Al 이다. 또한, 정공주입물질로 PEDOT/PSS를 스핀코팅하여 사용하고, 그 위에 정공수송층으로 NPB를 진공증착한 후, 합성된 물질과 Ir(ppy)₃를 동시에 증착하여 발광층을 형성하였다. BCP와 Alq₃를 정공저지층과 전자수송층으로 사용하였으며, LiF 와 Al을 cathode로 사용하였다.

[실시예 3] [화학식 4] 화합물을 포함하는 청색 유기발광다이오드 제조

[화학식 4] 화합물을 호스트 물질로 사용하여, 청색 인광 도펀트인 FIrpic를 도펀트로 사용하여 유기발광다이오드를 제조하였으며, 이 유기발광다이오드의 구조는 ITO/PH4083/NPB (30nm)/화합물 및 FIrpic 7% (30nm)/BCP (10nm)/Alq₃ (30nm)/LiF (1nm)/Al 이다. 또한, 정공주입물질로 PEDOT/PSS를 스핀코팅하여 사용하고, 그 위에 정공수송층으로 NPB를 진공증착한 후, 합성된 물질과 Ir(ppy)₃를 동시에 증착하여 발광층을 형성하였다. BCP와 Alq₃를 정공저지층과 전자수송층으로 사용하였으며, LiF 와 Al을 cathode로 사용하였다.

[비교예 1] CBP(4,4'-N,N-dicarbazolbiphenyl)를 이용하여 녹색 유기발광다이오드 제조

CBP를 호스트 물질로 사용하여, 녹색 인광 도펀트로 Ir(ppy)₃를 사용하여 유기발광다이오드를 제조하였으며, 이 유기발광다이오드의 구조는 ITO/PH4083/NPB (30nm)/CBP + Ir(ppy)₃ 7% (30nm)/BCP (10nm)/Alq₃ (30nm)/LiF (1nm)/Al 이다. 또한, 정공주입물질로 PEDOT/PSS를 스핀코팅하여 사용하고, 그 위에 정공수송층으로 NPB를 진공증착한 후, 합성된 물질과 Ir(ppy)₃를 동시에 증착하여 발광층을 형성하였다. BCP와 Alq₃를 정공저지층과 전자수송층으로 사용하였으며, LiF 와 Al을 cathode로 사용하였다.

[비교예 2] CBP를 호스트로 사용하여 청색 인광 유기발광다이오드 제조

CBP를 호스트 물질로 사용하여, 청색 인광 도펀트인 FIrpic를 도펀트로 사용하여 유기발광다이오드를 제조하였으며, 이 유기발광다이오드의 구조는 ITO/PH4083/NPB (30nm)/CBP + FIrpic 7% (30nm)/CBP (10nm)/Alq₃ (30nm)/LiF (1nm)/Al 이다. 또한, 정공주입물질로 PEDOT/PSS를 스핀코팅하여 사용하고, 그 위에 정공수송층으로 NPB를 진공증착한 후, 합성된 물질과 Ir(ppy)₃를 동시에 증착하여 발광층을 형성하였다. CBP와 Alq₃를 정공저지층과 전자수송층으로 사용하였으며, LiF 와 Al을 cathode로 사용하였다.

상기 실시예 및 비교예의 발광효율 및 색좌표를 [표 1]에 나타내었다.

표 1

	발광효율	색좌표
실시예 2	31 cd/A	(0.32, 0.62)
실시예 3	32 cd/A	(0.17, 0.35)
비교예 1	7.6 cd/A	(0.29, 0.61)
비교예 2	6.1 cd/A	(0.18, 0.36)

본 발명의 일실시예에 따라 플루오렌기가 포함된 [화학식 4] 화합물을 호스트 물질로 사용하는 경우, 녹색 색좌표 (0.32, 0.62)가지는 실시예 2와 마찬가지로 청색 색좌표 (0.17, 0.35)를 가지는 실시예 3의 경우 역시, 발광효율이 32 cd/A로, 종래 녹색 발광다이오드 소자보다 낮은 발광효율을 가지던 청색 발광다이오드 소자가 녹색보

다 높은 발광효율을 가지는 것을 볼 수 있다.

[0089] 또한, 종래 평균적으로 10 cd/A 내지 20 cd/A 의 발광효율을 내던 청색 유기발광다이오드 소자보다는 약 1.5배 내지 3배 우수한 발광효율은 가진다.

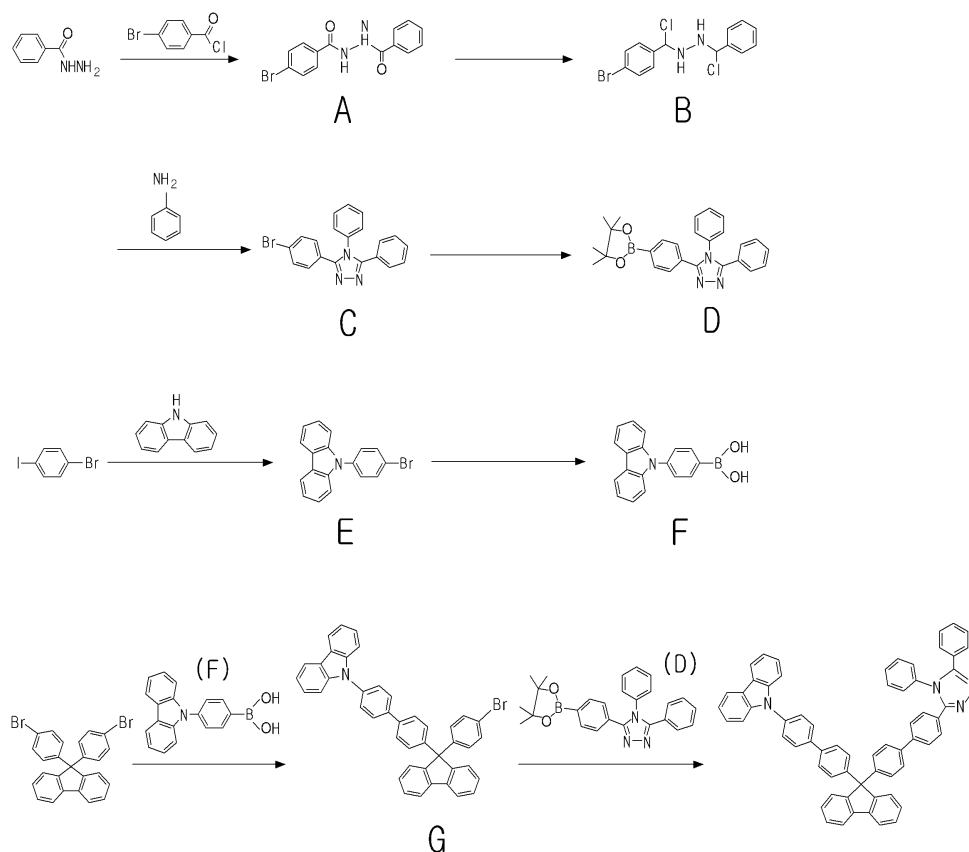
[0090] 반면, 녹색 색좌표를 가지는 비교예 1과 청색 색좌표를 가지는 비교예 2의 발광효율을 비교하면, 녹색의 비교예 1이 청색의 비교예 2보다 약 1.2배 높은 발광효율을 가지고 있어, 종래 청색 유기발광다이오드 소자가 가지는 낮은 발광효율의 문제점이 여전히 존재한다.

[0091] 게다가, 호스트 물질을 달리한 실시예 2,3과 비교예 1,2를 비교할 때, 본 발명의 일실시예인 [화학식 4] 화합물을 포함하는 실시예 2,3의 유기발광다이오드 소자는 CBP를 호스트 물질로 사용한 비교예 1,2의 유기발광다이오드 소자보다 그 발광효율이 약 4배 내지 5배 더 우수한 것을 볼 수 있다.

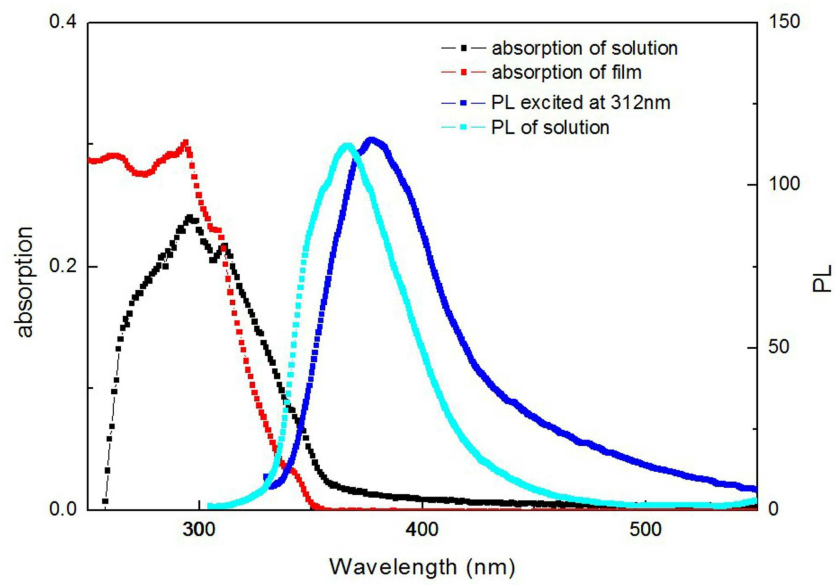
[0092] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였으나, 본 발명은 다양한 변화와 변경 및 균등물을 사용할 수 있다. 본 발명은 상기 실시예를 적절히 변형하여 동일하게 응용할 수 있음이 명확하다. 따라서 상기 기재 내용은 하기 특허청구범위의 한계에 의해 정해진 본 발명의 범위를 한정하는 것이 아니다.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	标题：含有茈基和有机发光二极管的有机发光化合物		
公开(公告)号	KR101546141B1	公开(公告)日	2015-08-20
申请号	KR1020130108384	申请日	2013-09-10
申请(专利权)人(译)	工业技术研究院韩国 Byeoksan涂料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	工业技术研究院韩国 Byeoksan涂料有限公司		
[标]发明人	LEE SUNG KOO 이성구 LEE KYEONG KYUN 이경균 KIM KYU SUNG 김규성		
发明人	이성구 이경균 김규성		
IPC分类号	C09K11/06 C07D403/10 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/0059 C07D403/10 C09K11/06 H01L51/5221 H01L51/5206		
代理人(译)	赵，杨 - 炫		
其他公开文献	KR1020150029332A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

1 本发明涉及包含具有由下式表示的结构的茈基的有机电致发光化合物
2 4 其中R是三唑或三唑衍生物，R或R是选自H，CN，任选取代的C1-C4烷基或芳基中的任何一种，本发明涉及具有高效率和高质量的蓝色或绿色发光并且具有热稳定性优异的茈基的有机发光化合物和包含该有机发光化合物的有机发光二极管。

