



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월12일  
(11) 등록번호 10-2076855  
(24) 등록일자 2020년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 51/0059 (2013.01)  
H01L 51/0003 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0046563  
(22) 출원일자 2018년04월23일  
심사청구일자 2018년04월23일  
(65) 공개번호 10-2018-0127907  
(43) 공개일자 2018년11월30일  
(30) 우선권주장  
1020170063039 2017년05월22일 대한민국(KR)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020110128668 A\*  
KR1020140097408 A\*  
KR1020140144997 A\*  
KR1020160054870 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
단국대학교 산학협력단  
경기 용인시 수지구 죽전로 152, 내 (죽전동, 단국대학교)  
(72) 발명자  
진병두  
경기도 성남시 분당구 불정로 219 한솔마을청구아파트 115동 1901호  
이철원  
경기도 용인시 수지구 죽전로 143 성현마을우미2차아파트 205동 1203호  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 16 항

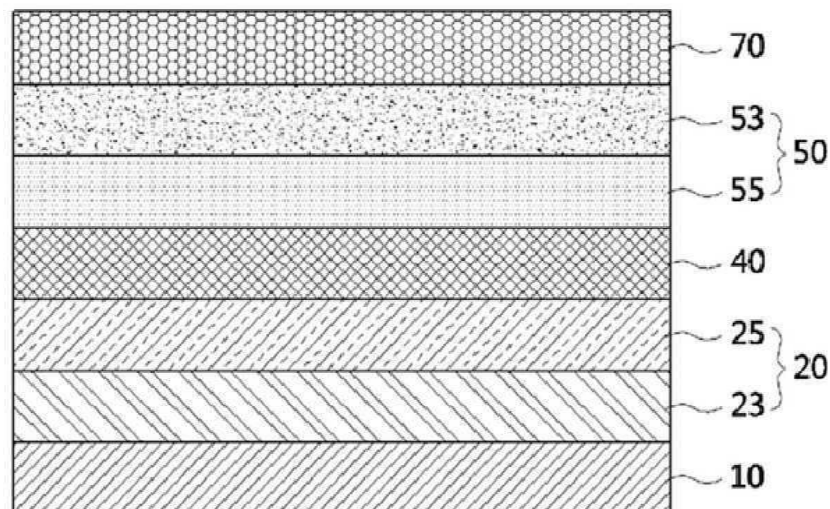
심사관 : 박광목

(54) 발명의 명칭 고분자형 열가교성 정공 전달 물질 및 이를 이용한 유기발광다이오드

(57) 요약

본 발명은 고분자형 열가교성 정공 전달 물질 및 이를 통해 제조된 용액 공정용 고효율 유기발광다이오드에 관한 것으로, 본 발명에 따른 고분자형 열가교성 정공 전달 물질로 정공수송층을 구성하게 되면, 상기 정공수송층은 열가교 후, 용매에 실질적으로 불용성이므로 계면이 녹지 않아, 상부에 용액공정을 이용하여 발광층을 적층하게 되더라도 층간 섞임이 없어, 효과적으로 다층구조의 유기발광다이오드(OLED)를 제조할 수 있고, 열가교를 50~150℃의 비교적 저온에서 수행하므로, 유리 기판 이외에 유리전이온도가 낮은 플라스틱 기판을 적용하는 공정에서도 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**H01L 51/0072** (2013.01)

**H01L 51/5056** (2013.01)

(72) 발명자

**김범석**

경기도 군포시 산본로432번길 25 한양목련아파트  
1205동 601호

**홍지윤**

서울특별시 송파구 오금로35길 17 오금현대아파트  
26동 903호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GRRC단국2016-B01

부처명 경기도

연구관리전문기관 경기도

연구사업명 GRRC

연구과제명 적층구조 유기전자소재 및 감성형 색상가변 소재 개발

기 여 율 1/2

주관기관 단국대학교

연구기간 2016.12.01 ~ 2017.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GRRC단국2014-B01

부처명 경기도

연구관리전문기관 경기도

연구사업명 GRRC

연구과제명 고효율 차세대 형광 OLED 소자 및 태양전지 소자 개발

기 여 율 1/2

주관기관 단국대학교

연구기간 2015.07.01 ~ 2016.06.30

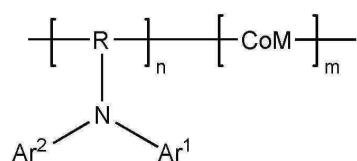
## 명세서

### 청구범위

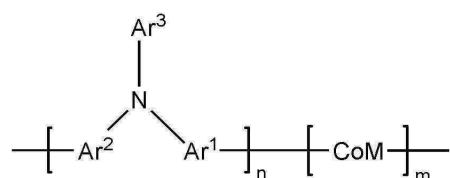
#### 청구항 1

하기 화학식 1, 화학식 2, 및 화학식 3으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 아민을 포함하는 적어도 하나의 고분자 또는 저분자 단위체와, 화학식 4, 화학식 5 및 화학식 6으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 3차 알코올을 포함하는 적어도 하나의 고분자 또는 저분자 단위체가 산 촉매 하에서 축합 중합 및 가교 결합된 고분자형 열가교성 정공 전달 물질이되, 아민을 포함하는 화합물 또는 3차 알코올을 포함하는 화합물 중 적어도 하나는 고분자인 것을 특징으로 하는 고분자형 열가교성 정공 전달 물질.

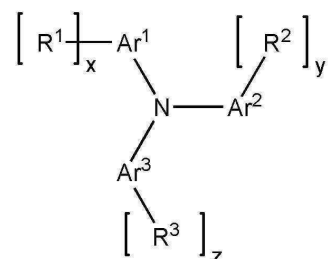
[화학식 1]



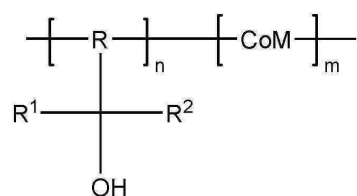
[화학식 2]



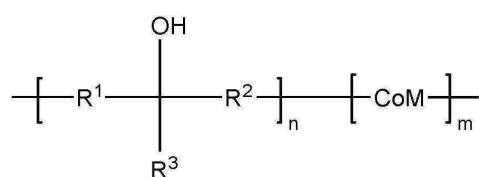
[화학식 3]



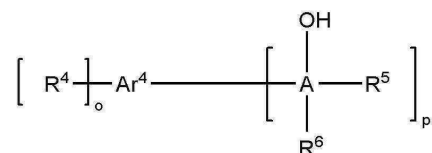
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



(상기 화학식 1 내지 화학식 6에서,

$Ar^1$  내지  $Ar^4$ 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된  $C_3$ - $C_{30}$ 의 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴알킬기 또는 알킬아릴기이고,

$R$  및  $R^1$  내지  $R^6$ 은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_9$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_5$ - $C_{30}$ 의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_6$ - $C_{30}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_6$ - $C_{30}$ 의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_6$ - $C_{30}$ 의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_3$ - $C_{30}$ 의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 아릴아민, 치환 또는 비치환된 융합된 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 포스핀 또는 포스핀 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 싸이올기, 치환 또는 비치환된 설폭사이드 및 설폰기로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

CoM은 하기 화학식 CoM-1 내지 화학식 CoM-39로 이루어진 군으로부터 선택되고,

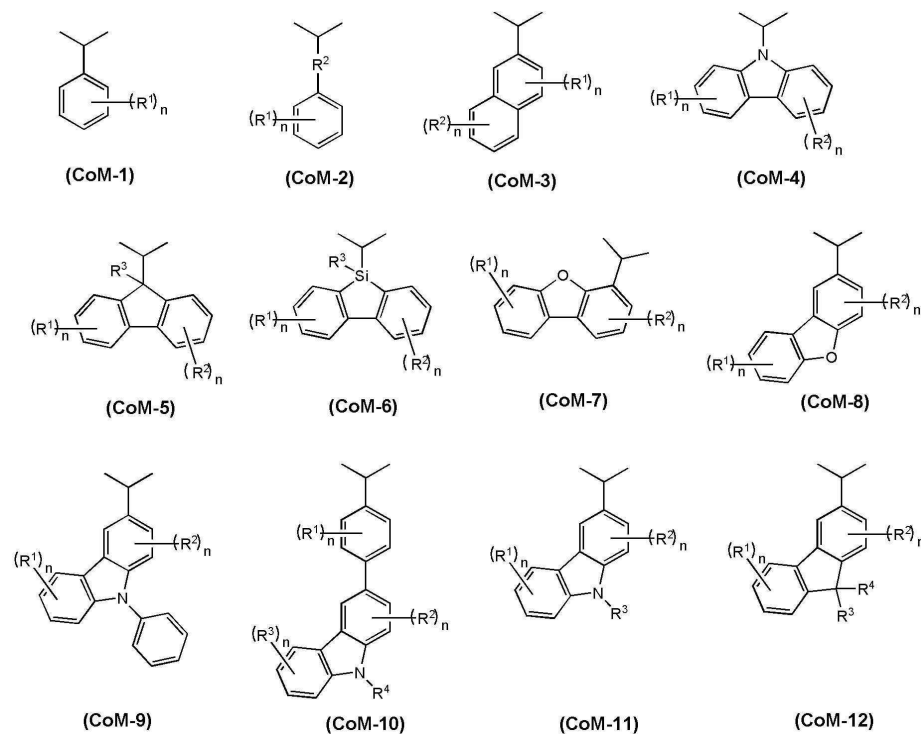
A는  $sp^3$  혼성을 하는 탄소 또는 실리콘이고,

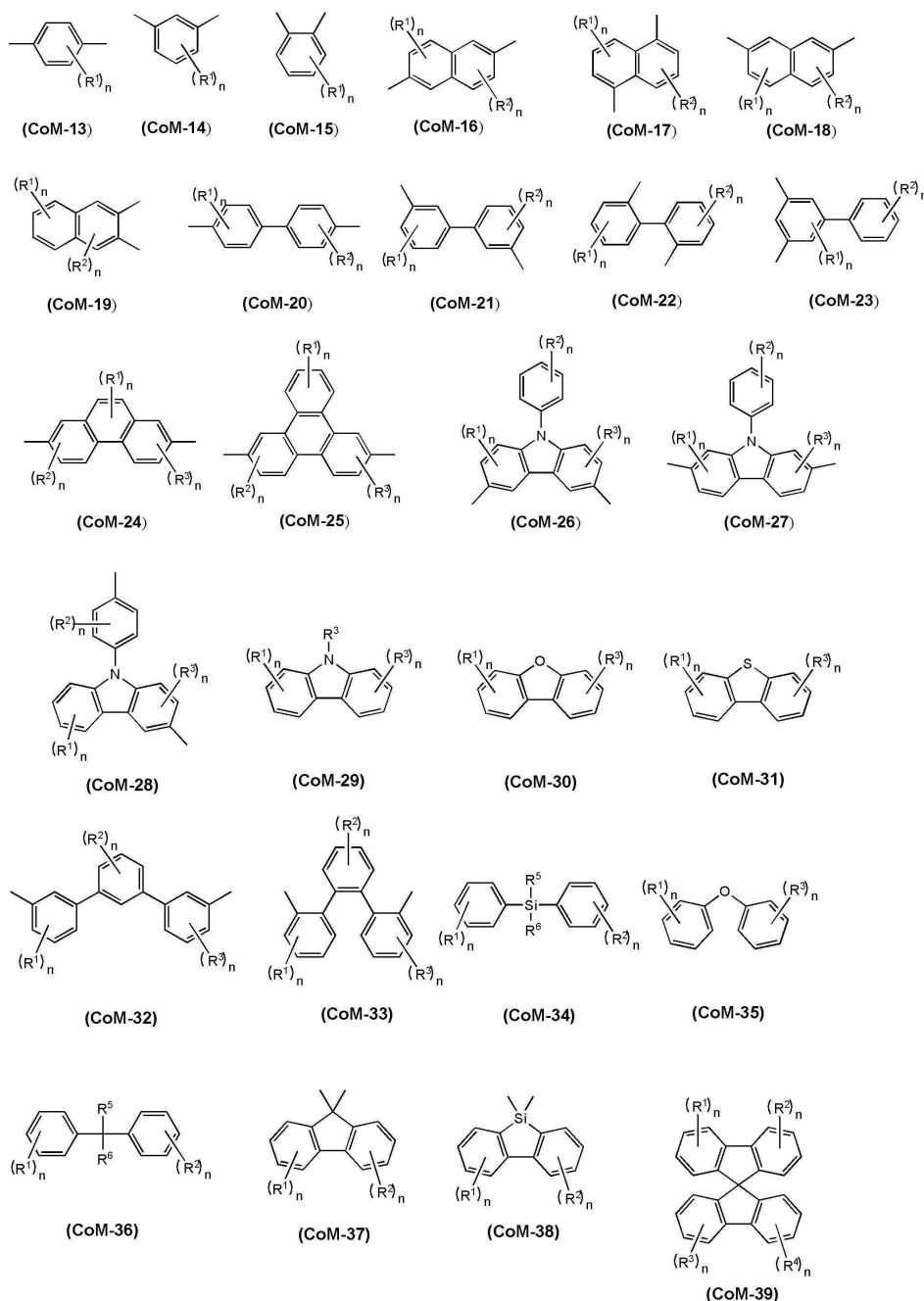
m 및 n은 각각 5~200의 정수이고,

o는 0~10의 정수이고,

p는 2~10의 정수이고,

x, y 및 z는 각각 0~10의 정수이다)





## 청구항 2

제1항에 있어서,

$Ar^1$  내지  $Ar^4$ 는 서로 독립적으로 벤젠, 피리딘, 피롤, 퓨란 및 싸이오펜으로 이루어지는 비융합고리형 방향족 치환기; 헤테로 비융합고리형 방향족 치환기; 나프탈렌, 안트라센, 트라이페닐렌, 파이렌 및 페릴렌으로 이루어지는 융합고리 방향족 치환기; 및 카바졸, 플루오렌, 다이벤조퓨란, 다이벤조싸이오펜 및 스파이로플루오렌으로 이루어지는 다이벤조형 융합고리 치환기 중에서 선택되고,

R 및  $R^1$  내지  $R^6$ 은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_4$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_5$ - $C_{12}$ 의 사이클로 알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_6$ - $C_{12}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_6$ - $C_{12}$ 의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_6$ - $C_{12}$ 의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_3$ - $C_{12}$ 의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 아릴아민, 치환 또는 비치환된 융합된 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 포스핀 또는 포스핀 옥사이드기,

치환 또는 비치환된 사이올기, 치환 또는 비치환된 설폭사이드 및 설포기로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

CoM은 하기 화학식 CoM-1 내지 화학식 CoM-39로 이루어진 군으로부터 선택되고,

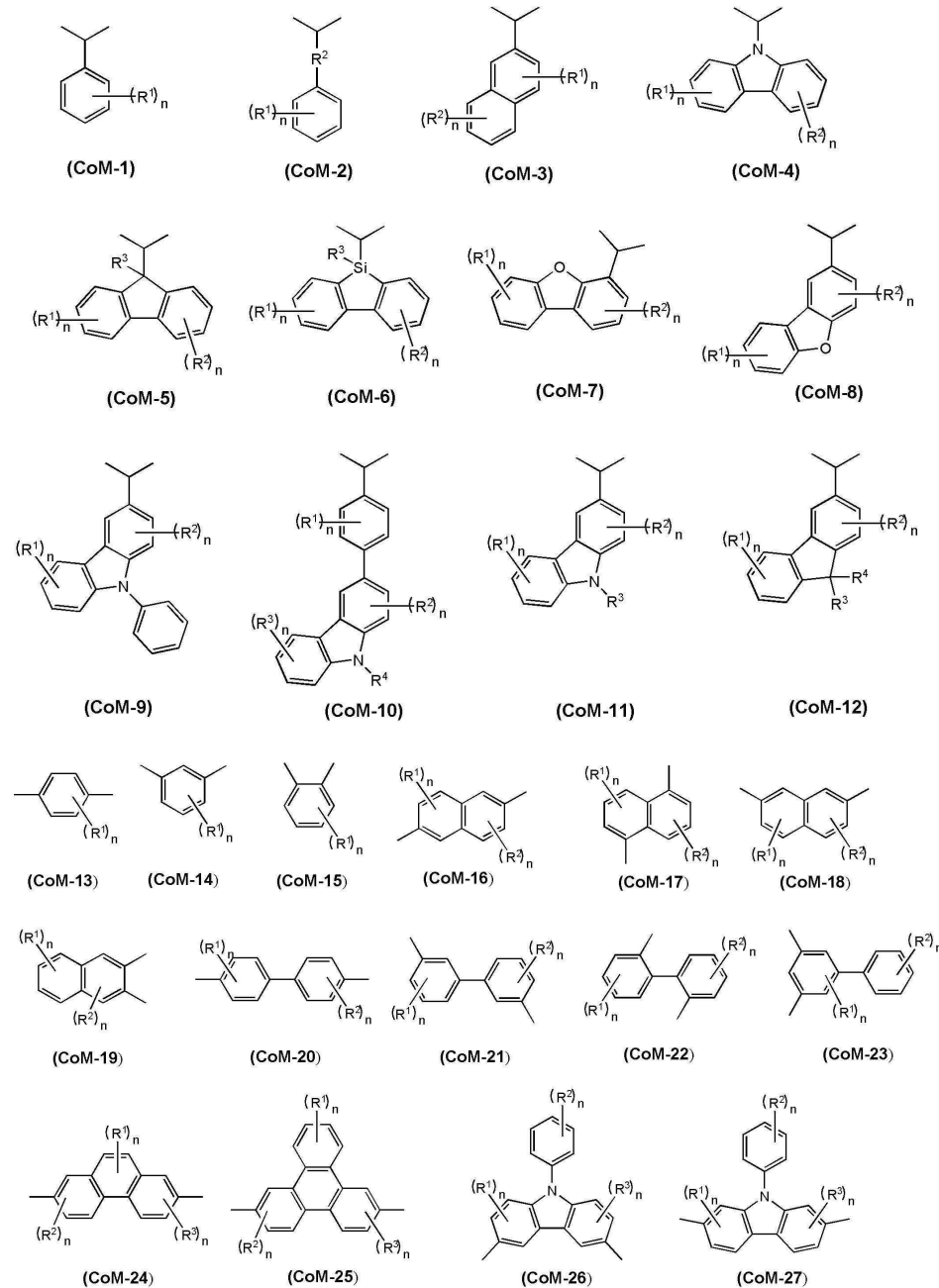
A는  $sp^3$  혼성을 하는 탄소 또는 실리콘이고,

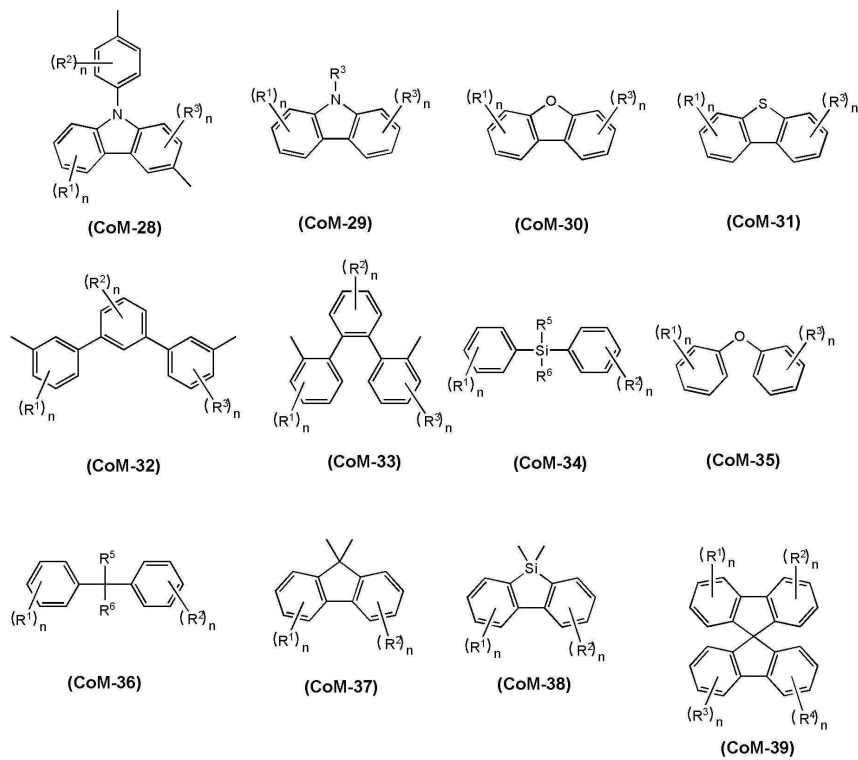
m 및 n은 각각 5~100의 정수이고,

o는 0~5의 정수이고,

p는 2~5의 정수이며,

x, y 및 z는 각각 0~5의 정수인 것을 특징으로 하는 고분자형 열가교성 정공 전달 물질.

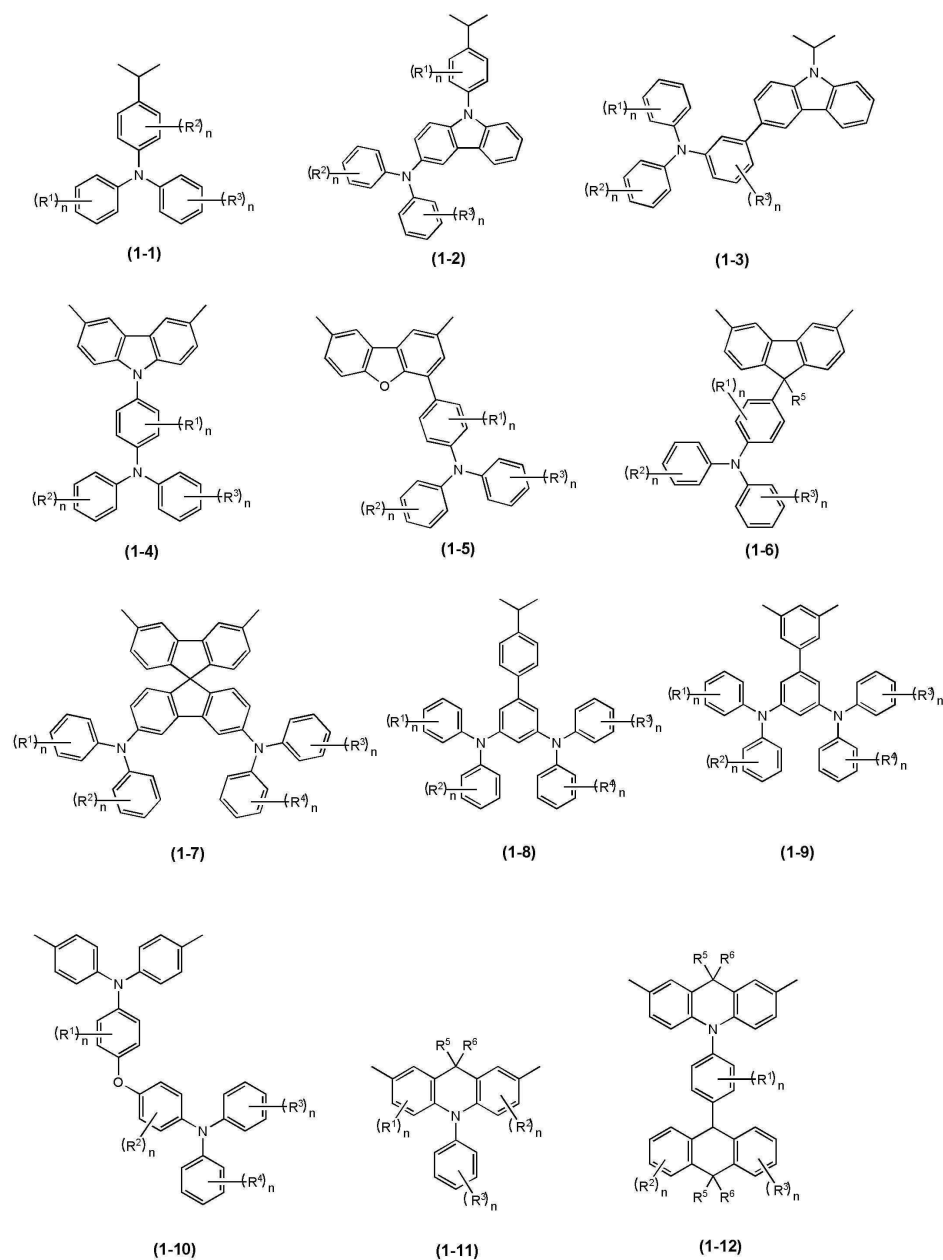




### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 고분자 내의 아민 단량체의 구조는 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-12로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 고분자형 열가교성 정공 전달 물질.

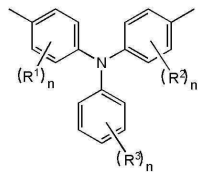


#### 청구항 4

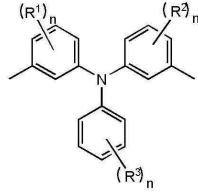
제1항에 있어서,

상기 화학식 2의 고분자 내의 아민 단량체의 구조는 하기 화학식 2-1 내지 화학식 2-9로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 고분자형 열가교성 정공 전달 물질.

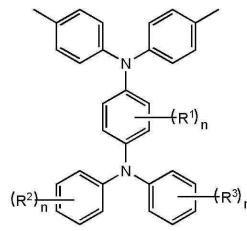




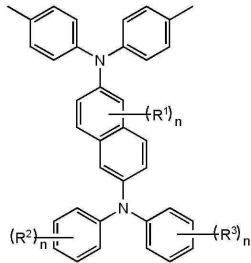
(2-1)



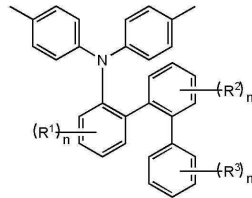
(2-2)



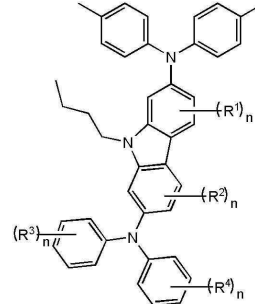
(2-3)



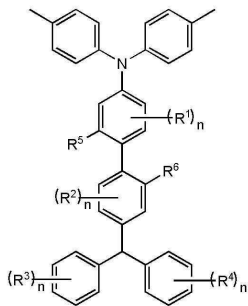
(2-4)



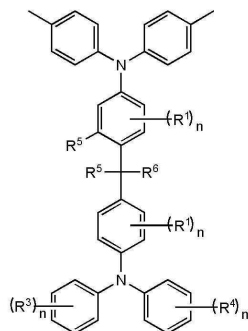
(2-5)



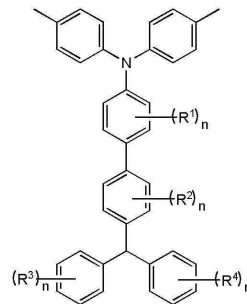
(2-6)



(2-7)



(2-8)



(2-9)

## 청구항 5

삭제

## 청구항 6

제1항에 있어서,

화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3의 아민을 포함하는 화합물은 벤젠기의 오르쏘 또는 파라 위치에 반응성 수소를 가지고, 상기 반응성 수소는 3차 알코올을 포함하는 화합물의 OH기의 개수보다 같거나 많은 것을 특징으로 하는 고분자형 열가교성 정공 전달 물질.

## 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열가교성 정공 전달 물질은 분자량이 2000 이상인 고분자인 것을 특징으로 하는 고분자형 열가교성 정공 전달 물질.

## 청구항 8

기관;

상기 기관 상의 제1전극;

상기 제1전극 상의 제2전극; 및

상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재되고 제1항의 열가교성 정공 전달 물질을 포함한 제1층;을 포함한 유기발광다이오드.

## 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제1층은 정공수송층인 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드.

## 청구항 10

제8항에 있어서,

상기 유기발광다이오드는 상기 제1층 상부에 형성된 발광층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드.

## 청구항 11

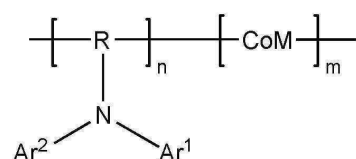
기관 상에 제1전극을 형성하는 단계;

상기 제1전극 상에 화학식 1, 화학식 2, 및 화학식 3으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 아민을 포함하는 적어도 하나의 고분자 또는 저분자 단위체 화합물과, 화학식 4, 화학식 5 및 화학식 6으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 3차 알코올을 포함하는 적어도 하나의 고분자 또는 저분자 단위체 화합물을 용매에 넣고, 산 촉매를 첨가한 제1층 형성용 조성물을 용액 공정을 통해 성막한 후, 가교 결합시킬 수 있는 조건 하에서 열가교시켜 열가교성 정공 전달 물질을 포함한 제1층을 형성하는 단계; 및

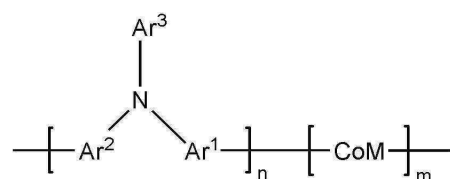
상기 제1층 상에 제2전극을 형성하는 단계;를 포함하되,

아민을 포함하는 화합물 또는 3차 알코올을 포함하는 화합물 중 적어도 하나는 고분자인 것을 특징으로 하는 제8항의 유기발광다이오드의 제조방법.

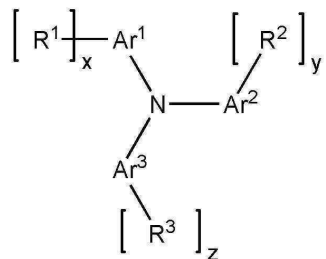
[화학식 1]



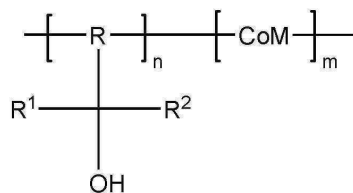
[화학식 2]



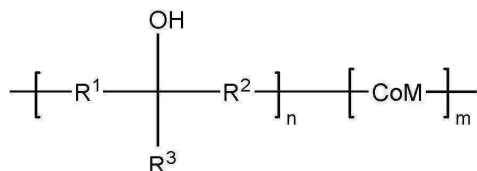
[화학식 3]



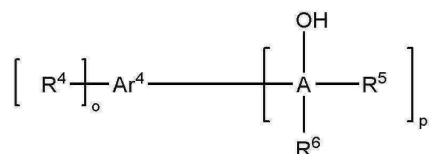
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



(상기 화학식 1 내지 화학식 6에서,

$Ar^1$  내지  $Ar^4$ 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된  $C_3$ - $C_{30}$ 의 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴알킬기 또는 알킬아릴기이고,

$R$  및  $R^1$  내지  $R^6$ 은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_9$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_5$ - $C_{30}$ 의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_6$ - $C_{30}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_6$ - $C_{30}$ 의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_6$ - $C_{30}$ 의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_3$ - $C_{30}$ 의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 아릴아민, 치환 또는 비치환된 융합된 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 포스핀 또는 포스핀 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 싸이올기, 치환 또는 비치환된 설폭사이드 및 설폰기로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

$CoM$ 은 하기 화학식  $CoM-1$  내지 화학식  $CoM-39$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고,

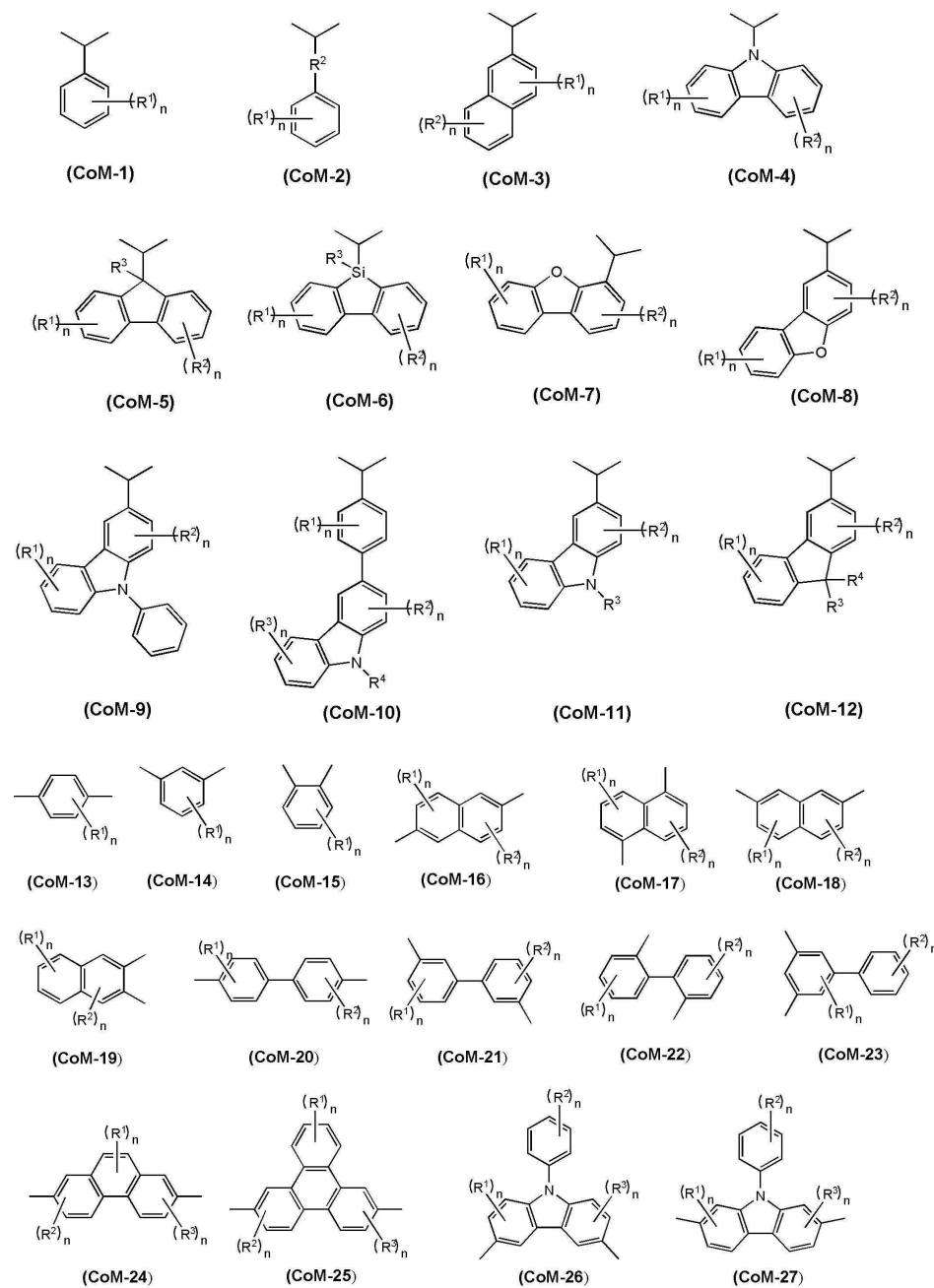
$A$ 는  $sp^3$  혼성을 하는 탄소 또는 실리콘이고,

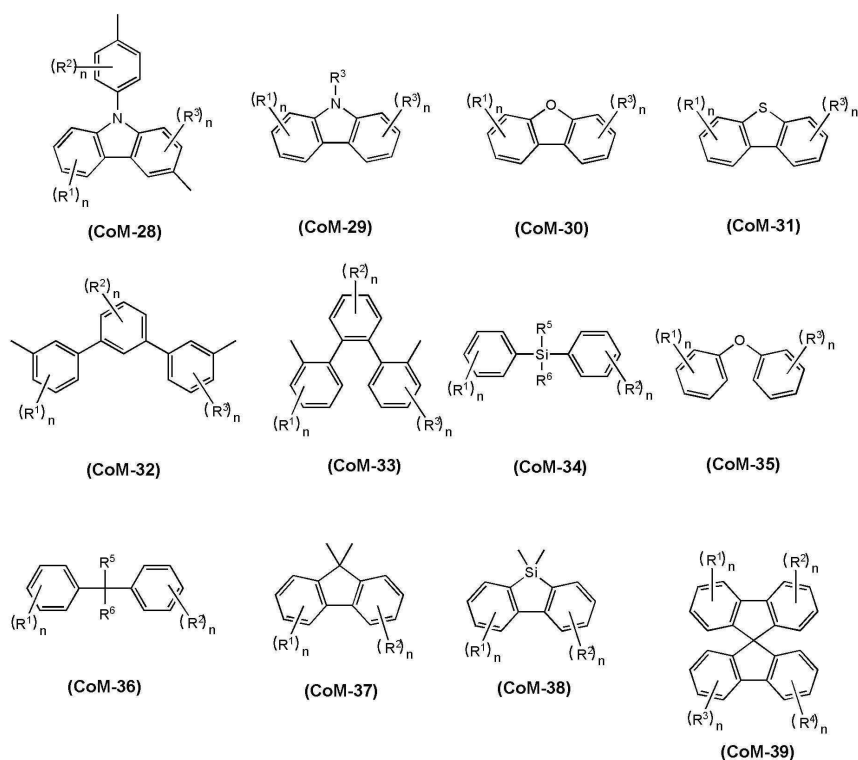
$m$  및  $n$ 은 각각 5~200의 정수이고,

$o$ 는 0~10의 정수이고,

$p$ 는 2~10의 정수이고,

x, y 및 z는 각각 0~10의 정수이다)





## 청구항 12

제11항에 있어서,

상기 용매는 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌, 클로로포름 및 테트라히드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드의 제조방법.

## 청구항 13

제11항에 있어서,

상기 산 촉매는 폼산, 아세트산, 프로피온산(Propionic acid), 부티르산(Butyric acid), 발레르산(Valeric acid), 옥살산(Oxalic acid), 벤조산(Benzoic acid), 카본산(Carbonic acid), 플루오로아세트산(Fluoroacetic acid), 다이플루오로아세트산(Difluoroacetic acid), 트리플루오로아세트산(Trifluoroacetic acid), 클로로아세트산(Chloroacetic acid), 디클로로아세트산(Dichloroacetic acid), 트리클로로아세트산(Trichloroacetic acid), 이소부티르산(Isobutyric acid), HF, HCl, HBr, HI, 황산 및 루이스 산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드의 제조방법.

## 청구항 14

제11항에 있어서,

상기 용액 공정은 스핀 코팅, 잉크젯 코팅 및 노즐젯 코팅으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드의 제조방법.

## 청구항 15

제11항에 있어서,

상기 열가교는 50~150℃의 저온에서 수행되는 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드의 제조방법.

## 청구항 16

제11항에 있어서,

상기 제1층은 정공수송층인 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드의 제조방법.

## 청구항 17

제11항에 있어서,

상기 제1층은 열가교 후, 용매에 불용성인 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드의 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 열가교성 정공 전달 물질로 이루어진 정공수송 박막 및 이를 이용한 유기발광다이오드에 관한 것으로서, 구체적으로 고분자형 열가교성 정공 전달 물질 및 이를 통해 제조된 용액 공정용 고효율 유기발광다이오드에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 유기발광다이오드(Organic light emitting diode, OLED)는 기존의 LCD, PDP등의 디스플레이와 비교하여 제작 공정이 간단한 구조를 갖고 있으며, 고화질에 광시야각을 확보하고 있고, 고색순도 및 저소비전력, 저전압 구동 등의 장점을 가지고 있어 차세대 디스플레이로서 주목받고 있다.

[0003] 일반적인 OLED는 기판 상부에 애노드가 형성되어 있고, 이 애노드 상부에 유기층인 정공수송층, 전자 전달층 등이 있으며, 그 상부에 캐소드가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가질 수 있다. 하지만, OLED를 제작하기 위한 기존의 공정은 모든 층을 진공 증착 방식을 이용한다. 진공 증착의 경우, 시간적, 비용적, 수량적 측면에서 대량생산에 적합하지 못하다는 단점을 가지고 있으며, 대면적화에도 큰 제약을 가지고 있다.

[0004] 따라서 이러한 관점에서 볼 때, 진공 증착 방식은 개선이 필요하며, 이의 대안으로 주목받고 있는 것이 용액 공정이다. 하지만, 용액 공정을 이용하여 OLED를 제조할 경우, 유기층을 적층하는 과정에서 층간 섞임 현상이 일어나게 되거나, 재료의 순도 문제, 그리고 고온의 열처리(가교반응 등) 공정에 의한 타층 소재의 열화로 인해 현재 증착 방식의 소자보다 특성이 떨어지며, 특히 수명이 낮은 단점이 있다. 따라서 다양한 용액공정 재료와 공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 위와 같은 문제점을 아직까지 완벽히 해결하지 못하고 있다.

[0005] 일반적으로 용액 공정을 이용해 유기물을 적층하는 방식은 크게 두 가지로 나누어진다. 첫 번째는 두 층을 적층하고자 하는 재료를 녹일 때 사용하는 용매를 서로 녹지 않는 유형으로 선택하는 방법이다. 예를 들면, 아래층은 물/알코올 류에 녹여 성막하고, 위층은 일반적인 유기용매에 녹여 적층하게 되면, 층간 섞임 현상을 줄일 수 있다. 두 번째는 아래층을 가교시키는 방법이다. 가교가 되면 용해, 용융 특성이 현저히 줄어들기 때문에, 위층의 용매와 상호작용을 줄일 수 있다.

[0006] 현재 개발되어 있는 가교를 이용한 유기발광다이오드 재료는 가교제의 종류에 따라 분류하면, 실록산 류(siloxanes), 스타이렌 류(styrenes), 아크릴레이트 류(acrylates), 트리플루오로바이닐 에테르 류(trifluorovinyl ethers), 벤조사이클로부텐 류(benzocyclo-butenes), 신나메이트/찰콘 류(cinnamates/chalcones), 옥세탄 류(oxetanes)로 나눌 수 있다. 하지만 이 가교제들을 포함한 재료로 유기발광다이오드를 제작할 경우, 공정온도가 200℃ 이상이거나 오랜 시간이 필요하고, 미반응 및 부반응을 통해 트랩으로 작용할 수 있는 화학 구조를 만들거나, 개시제 등의 사용으로 소자 특성에 악영향을 주는 물질이 남게 되는 단점을 가진다. 유기발광다이오드에서 불필요한 구조 혹은 물질이 포함될 경우, 수명과 효율 특성이 현저히 떨어지게 된다. 또한 공정온도가 너무 높을 경우, 기판 재료의 선정하는데 제한적인 영향을 줄 수 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하는 가교를 이용한 유기발광다이오드 재료가 요구된다 할 것이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 공개특허 제10-2014-0069568호  
(특허문헌 0002) 2. 대한민국 공개특허 제10-2013-0074815호

## 발명의 내용

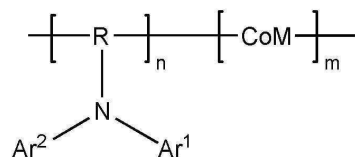
### 해결하려는 과제

- [0008] 본 발명이 해결하고자 하는 제1 과제는 상기한 바와 같이 종래 기술의 단점 및 문제점을 개선하기 위한 것으로서, 새로운 분자 구조의 열가교성 정공 전달 물질을 제공하는 것이다.
- [0009] 나아가, 본 발명이 해결하고자 하는 제2 과제는 상기 열가교성 정공 전달 물질을 포함하는 유기발광 다이오드를 제공하는 것이다.
- [0010] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 제3 과제는 상기 유기발광 다이오드의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

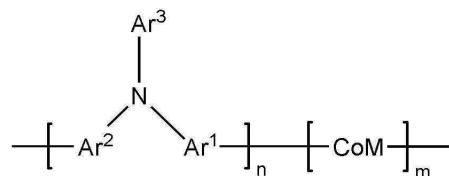
- [0012] 상기 제1 과제를 이루기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1, 화학식 2, 및 화학식 3으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 아민을 포함하는 적어도 하나의 고분자 또는 저분자 단위체와, 화학식 4, 화학식 5 및 화학식 6으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 3차 알코올을 포함하는 적어도 하나의 고분자 또는 저분자 단위체가 축합 중합 및 가교 결합된 고분자형 열가교성 정공 전달 물질이되, 아민을 포함하는 화합물 또는 3차 알코올을 포함하는 화합물 중 적어도 하나는 고분자인 것을 특징으로 하는 고분자형 열가교성 정공 전달 물질을 제공한다.

- [0013] [화학식 1]



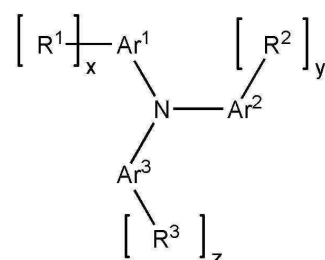
- [0014]

- [0015] [화학식 2]



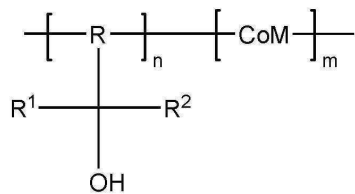
- [0016]

- [0017] [화학식 3]



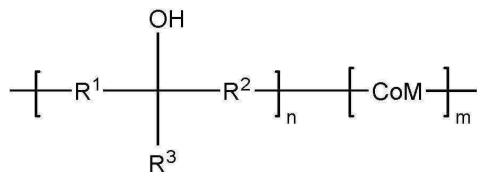
- [0018]

[0019] [화학식 4]



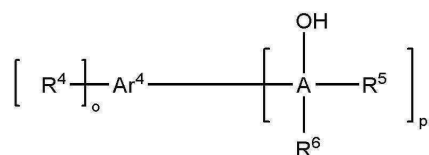
[0020]

[0021] [화학식 5]



[0022]

[0023] [화학식 6]



[0024]

[0025] (상기 화학식 1 내지 화학식 6에서,

[0026]  $\text{Ar}^1$  내지  $\text{Ar}^4$ 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{30}$ 의 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴알킬기 또는 알킬아릴기이고,

[0027] R 및  $\text{R}^1$  내지  $\text{R}^6$ 은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된  $\text{C}_1$ - $\text{C}_9$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{30}$ 의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ 의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ 의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{30}$ 의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 아릴아민, 치환 또는 비치환된 융합된 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 포스핀 또는 포스핀 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 싸이올기, 치환 또는 비치환된 설폭사이드 및 설폰기로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

[0028] CoM은 공단량체이고,

[0029] A는  $\text{sp}^3$  혼성을 하는 탄소 또는 실리콘이고,

[0030] m 및 n은 각각 5~200의 정수이고,

[0031] o는 0~10의 정수이고,

[0032] p는 2~10의 정수이며,

[0033] x, y 및 z는 각각 0~10의 정수이다)

[0034] 더욱 바람직하게는,  $\text{Ar}^1$  내지  $\text{Ar}^4$ 는 서로 독립적으로 벤젠, 피리딘, 피롤, 퓨란 및 싸이오펜으로 이루어지는 비융합고리형 방향족 치환기; 헤테로 비융합고리형 방향족 치환기; 나프탈렌, 안트라센, 트라이페닐렌, 파이렌 및 페틸렌으로 이루어지는 융합고리 방향족 치환기; 및 카바졸, 플루오렌, 다이벤조퓨란, 다이벤조싸이오펜 및 스파이로플루오렌으로 이루어지는 다이벤조형 융합고리 치환기 중에서 선택되고,

[0035] R 및  $\text{R}^1$  내지  $\text{R}^6$ 은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ 의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ 의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ 의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ 의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 아릴아민, 치환 또는 비치환된 융합된 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 포스핀 또는 포스핀 옥사이드기,



치환 또는 비치환된 사이올기, 치환 또는 비치환된 설폭사이드 및 설폰기로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

[0036] CoM은 공단량체이고,

[0037] A는  $sp^3$  혼성을 하는 탄소 또는 실리콘이고,

[0038] m 및 n은 각각 5~100의 정수이고,

[0039] o는 0~5의 정수이고,

[0040] p는 2~5의 정수이며,

[0041] x, y 및 z는 각각 0~5의 정수일 수 있다.

[0042] 더욱 바람직하게는, 화학식 1 또는 화학식 2의 아민을 포함하는 화합물은 벤젠기의 오르쏘 또는 파라 위치에 반응성 수소를 가지고, 상기 반응성 수소는 3차 알코올을 포함하는 화합물의 OH기의 개수보다 같거나 많을 수 있다.

[0043] 더욱 바람직하게는, 상기 열가교성 정공 전달 물질은 분자량이 2000 이상인 고분자일 수 있다.

[0044] 상기 제2 과제를 이루기 위하여, 본 발명은

[0045] 기관;

[0046] 상기 기관 상의 제1전극;

[0047] 상기 제1전극 상의 제2전극; 및

[0048] 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재되고 상기 열가교성 정공 전달 물질을 포함한 제1층;을 포함한 유기발광다이오드를 제공한다.

[0049] 더욱 바람직하게는, 상기 제1층은 정공수송층일 수 있다.

[0050] 더욱 바람직하게는, 상기 유기발광다이오드는 상기 제1층 상부에 형성된 발광층을 더 포함할 수 있다.

[0051] 상기 제3 과제를 이루기 위하여, 본 발명은

[0052] 기관 상에 제1전극을 형성하는 단계;

[0053] 상기 제1전극 상에 화학식 1, 화학식 2, 및 화학식 3으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 아민을 포함하는 적어도 하나의 고분자 또는 저분자 단위체 화합물과, 화학식 4, 화학식 5 및 화학식 6으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 3차 알코올을 포함하는 적어도 하나의 고분자 또는 저분자 단위체 화합물을 용매에 넣고, 산 촉매를 첨가한 제1층 형성용 조성물을 용액 공정을 통해 성막한 후, 가교 결합시킬 수 있는 조건 하에서 열가교시켜 열가교성 정공 전달 물질을 포함한 제1층을 형성하는 단계; 및

[0054] 상기 제1층 상에 제2전극을 형성하는 단계;를 포함하되,

[0055] 아민을 포함하는 화합물 또는 3차 알코올을 포함하는 화합물 중 적어도 하나는 고분자인 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드의 제조방법을 제공한다.

[0056] 더욱 바람직하게는, 상기 용매는 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌, 클로로포름 및 테트라히드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0057] 더욱 바람직하게는, 상기 산 촉매는 폼산, 아세트산, 프로피온산(Propionic acid), 부티르산(Butyric acid), 발레르산(Valeric acid), 옥살산(Oxalic acid), 벤조산(Benzoic acid), 카본산(Carbonic acid), 플루오로아세트산(Fluoroacetic acid), 디플루오로아세트산(Difluoroacetic acid), 트리플루오로아세트산(Trifluoroacetic acid), 클로로아세트산(Chloroacetic acid), 디클로로아세트산(Dichloroacetic acid), 트리클로로아세트산(Trichloroacetic acid), 이소부티르산(Isobutyric acid), HF, HCl, HBr, HI, 황산 및 루이스 산으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0058] 더욱 바람직하게는, 상기 용액 공정은 스핀 코팅, 잉크젯 코팅 및 노즐젯 코팅으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0059] 더욱 바람직하게는, 상기 열가교는 50~150℃의 저온에서 수행될 수 있다.

- [0060] 더욱 바람직하게는, 상기 제1층은 정공수송층일 수 있다.
- [0061] 더욱 바람직하게는, 상기 제1층은 열가교 후, 용매에 실질적으로 불용성일 수 있다.

### 발명의 효과

- [0063] 본 발명에 따른 열가교성 정공 전달 물질로 정공수송층을 구성하게 되면, 상기 정공수송층은 열가교 후, 용매에 실질적으로 불용성이므로 계면이 녹지 않아, 상부에 용액공정을 이용하여 발광층을 적층하게 되더라도 층간 섞임이 없어, 효과적으로 다층구조의 유기발광다이오드(OLED)를 제조할 수 있다. 따라서 현재 진공 증착 방식에 국한되어 있던 OLED 디스플레이 공정 방법 대신, 시간적, 비용적 측면에서 효과적인 용액공정을 사용하여 보다 안정성이 우수한 다층구조의 OLED를 구현할 수 있다.
- [0064] 본 발명에 따른 열가교성 정공 전달 물질은 열가교를 100℃ 내외의 비교적 저온에서 수행하므로, 유리 기판 이외에 유리전이온도가 낮은 플라스틱 기판을 적용하는 공정에서도 사용될 수 있다. 또한, 막 형성 후, 잔존하는 부산물 및 첨가제가 적기 때문에 수명 및 효율이 우수한 장점을 가지고 있다.
- [0065] 본 발명은 정공수송층에 초점을 두었지만, 본 발명에 따른 화학식 구조에서 단위체의 변화를 통해 가교된 발광층, 전자수송층을 구현해낼 수 있는 가능성이 충분히 있다. 따라서 현재로서는 부분적으로 용액공정을 이용하여 OLED를 제조하는 방법이지만, 향후 개선을 통해 전 공정을 용액공정으로 이용하여 OLED를 구현해 낼 수 있을 것이다.
- [0066] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0067] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 유기발광다이오드를 나타낸 단면도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0068] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0069] 층, 영역 또는 기판과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0070] 비록 제1, 제2 등의 용어가 여러 가지 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들을 설명하기 위해 사용될 수 있지만, 이러한 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들은 이러한 용어에 의해 한정되어서는 안 된다는 것을 이해할 것이다.
- [0071] 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, "알킬기"는 지방족 탄화수소기를 의미한다. 알킬기는 어떠한 이중결합이나 삼중결합을 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기"일 수 있다. 또는 알킬기는 적어도 하나의 이중결합 또는 삼중결합을 포함하고 있는 "불포화 알킬(unsaturated alkyl)기"일 수도 있다. 포화이든 불포화이든 간에 알킬기는 분지형, 직쇄형 또는 환형일 수 있다. 알킬기는 C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub> 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로 알킬기는 C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub> 알킬기 또는 C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub> 알킬기일 수도 있다. 예를 들어, C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0072] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, "사이클로알킬기"는 탄소수 3 내지 20의 환형 포화 탄화수소기를 의미한다. 구체적으로 상기 사이클로알킬기는 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기를 포함한다. 상기 사이클로알킬기의 구체적인 예로는, 사이클로프로필기, 사이클로부틸기 또는 사이클로헥실기 등을 들 수 있다.
- [0073] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, "아릴기(Ar)"는 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소수 6 내지 20의 카르보사이클 방향족 리디칼을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다. 구체적으로 상기 아릴기는 탄소수 6 내지 20, 보다 구체적으로는 탄소수 6 내지 12의 아릴기를 포함한다. 상기 아릴기의 구체적인 예로는 페닐기, 나프틸기 또는 비페닐기 등을 들 수 있다.
- [0074] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, "아릴알킬기"는 방향족 탄화수소기인 아릴기(Ar)로 직쇄 또

는 분지형 알킬기(Ra)가 치환된 작용기(Ar-Ra-)를 의미한다. 구체적으로 상기 아릴알킬기는 탄소수 7 내지 20, 보다 구체적으로는 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기를 포함한다. 상기 아릴알킬기의 구체적인 예로는 벤질기, 페네틸기 등을 들 수 있다.

[0075] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, "알킬아릴기"는 직쇄 또는 분지형 알킬기(Ra)로 방향족 탄화수소기(Ar)가 치환된 작용기(Ra-Ar-)를 의미한다. 구체적으로 상기 알킬아릴기는 탄소수 7 내지 20, 보다 구체적으로는 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기를 포함한다.

[0076] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, "아릴옥시기"는 산소와 결합된 아릴기(-OAr)를 의미하며, 이때 상기 아릴기는 앞서 정의한 바와 같다. 구체적으로 상기 아릴옥시기는 탄소수 6 내지 20, 보다 구체적으로는 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기를 포함한다. 상기 아릴옥시기의 구체적인 예로는 페녹시 등을 들 수 있다.

[0077] 또, 본 명세서에 있어서 특별히 정의되지 않는 한, "헤테로아릴기"는 적어도 하나의 고리 내에 N, O, S, Se 및 P로 이루어진 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 1개 이상 함유하고, 나머지 멤버는 탄소인, 모노사이클릭 방향족 화합물 또는 융합된 방향족 고리들로 이루어진 폴리사이클릭 방향족 화합물을 의미한다.

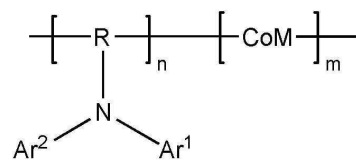
[0078] 또한, 본 명세서에서 "C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>"라고 기재한 경우에는, 탄소수 x와 탄소수 y사이의 모든 정수에 해당하는 수의 탄소수를 갖는 경우도 함께 기재된 것으로 해석되어야 한다.

#### [0080] 열가교성 정공 전달 물질

[0081] 본 발명은 정공층을 구성하는 재료로서, 하기 화학식 1, 화학식 2, 및 화학식 3으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 아민을 포함하는 적어도 하나의 고분자 또는 저분자 단위체와, 화학식 4, 화학식 5 및 화학식 6으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 3차 알코올을 포함하는 적어도 하나의 고분자 또는 저분자 단위체가 축합 중합 및 가교 결합된 고분자형 열가교성 정공 전달 물질을 제공한다.

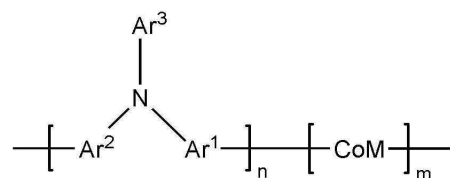
[0082] 이때, 아민을 포함하는 화합물 또는 3차 알코올을 포함하는 화합물 중 적어도 하나는 고분자인 것을 특징으로 한다.

#### 화학식 1



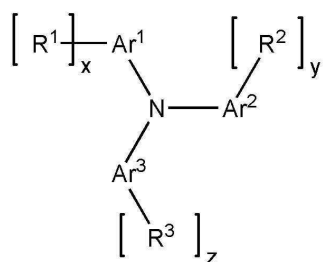
[0083]

#### 화학식 2



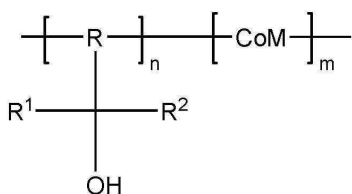
[0084]

화학식 3



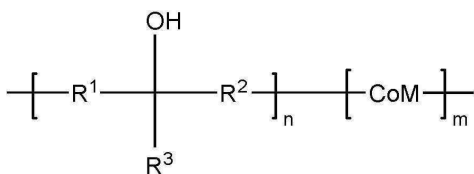
[0085]

화학식 4



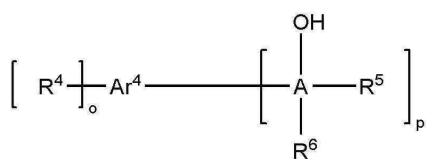
[0086]

화학식 5



[0087]

화학식 6



[0088]

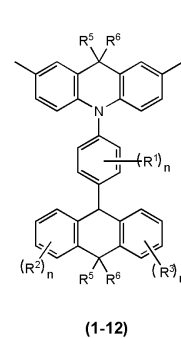
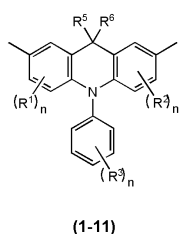
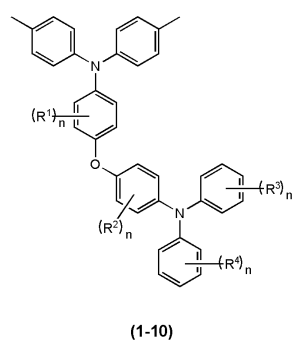
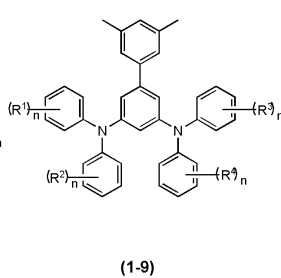
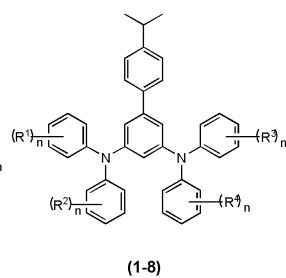
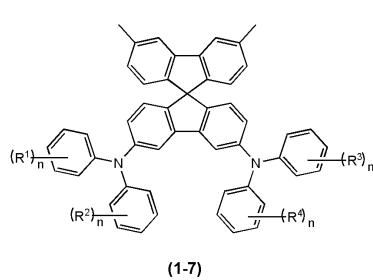
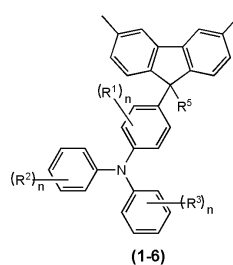
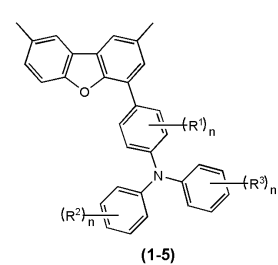
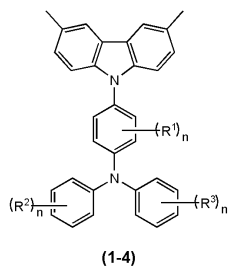
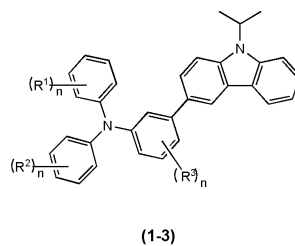
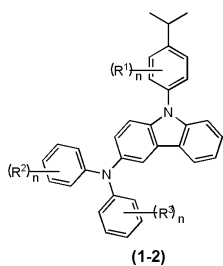
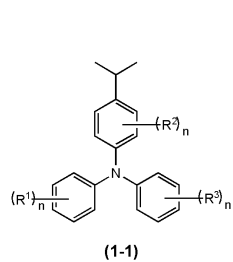
[0089] (상기 화학식 1 내지 화학식 6에서,

[0090]  $Ar^1$  내지  $Ar^4$ 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된  $C_3$ - $C_{30}$ 의 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴알킬기 또는 알킬아릴기이고,

[0091] R 및  $R^1$  내지  $R^6$ 은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된  $C_1$ - $C_9$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_5$ - $C_{30}$ 의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_6$ - $C_{30}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_6$ - $C_{30}$ 의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_6$ - $C_{30}$ 의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_3$ - $C_{30}$ 의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 아릴아민, 치환 또는 비치환된 융합된 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 포스핀 또는 포스핀 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 싸이올기, 치환 또는 비치환된 설폭사이드 및 설폰기로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

[0092] CoM은 공단량체이고,

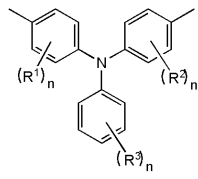
- [0093] A는  $sp^3$  혼성을 하는 탄소 또는 실리콘이고,
- [0094] m 및 n은 각각 5~200의 정수이고,
- [0095] o는 0~10의 정수이고,
- [0096] p는 2~10의 정수이고,
- [0097] x, y 및 z는 각각 0~10의 정수이다)
- [0099] 바람직하게는,
- [0100]  $Ar^1$  내지  $Ar^4$ 는 서로 독립적으로 벤젠, 피리딘, 피롤, 퓨란 및 싸이오펜으로 이루어지는 비융합고리형 방향족 치환기; 헥테로 비융합고리형 방향족 치환기; 나프탈렌, 안트라센, 트라이페닐렌, 파이렌 및 페틸렌으로 이루어지는 융합고리 방향족 치환기; 및 카바졸, 플루오렌, 다이벤조퓨란, 다이벤조싸이오펜 및 스파이로플루오렌으로 이루어지는 다이벤조형 융합고리 치환기 중에서 선택되고,
- [0101] R 및  $R^1$  내지  $R^6$ 은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된  $C_1-C_4$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_5-C_{12}$ 의 사이클로 알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_6-C_{12}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_6-C_{12}$ 의 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_6-C_{12}$ 의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_3-C_{12}$ 의 헥테로아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 아릴아민, 치환 또는 비치환된 융합된 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 포스핀 또는 포스핀 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 싸이올기, 치환 또는 비치환된 설폭사이드 및 설폰기로 이루어지는 군으로부터 선택되고,
- [0102] CoM은 공단량체이고,
- [0103] A는  $sp^3$  혼성을 하는 탄소 또는 실리콘이고,
- [0104] m 및 n은 각각 5~100의 정수이고,
- [0105] o는 0~5의 정수이고,
- [0106] p는 2~5의 정수이며,
- [0107] x, y 및 z는 각각 0~5의 정수일 수 있다.
- [0109] 이때, 화학식 1 내지 화학식 3 중 적어도 하나에서 아민을 포함하는 화합물은 벤젠기의 오르쏘 또는 파라 위치에 반응성 수소를 가지고, 상기 반응성 수소는 3차 알코올을 포함하는 화합물의 OH기의 개수보다 같거나 많을 수 있다.
- [0110] 더욱 바람직하게는, 상기 열가교성 정공 전달 물질은 분자량이 2000 이상인 고분자일 수 있다.
- [0112] 본 발명의 화학식 1의 고분자 내의 아민 단량체의 구조는 구체적인 예로서, 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-12의 구조를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명에 따른 화학식 1의 고분자는 벤젠 치환기의 오르쏘 또는 파라 위치에 친전자성 치환반응이 가능한 수소가 존재할 수 있다.



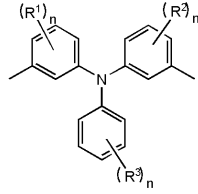
[0113]

[0115]

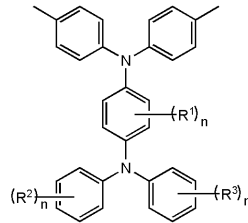
본 발명의 화학식 2의 고분자 내의 아민 단량체의 구조는 구체적인 예로서, 하기 화학식 2-1 내지 화학식 2-9의 구조를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.



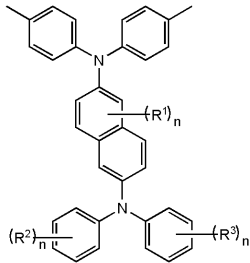
(2-1)



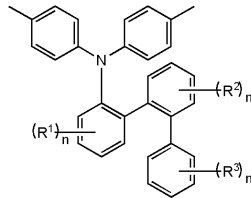
(2-2)



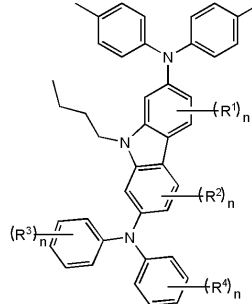
(2-3)



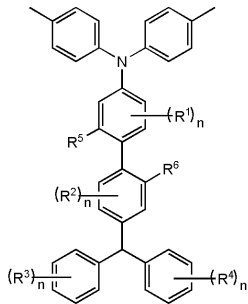
(2-4)



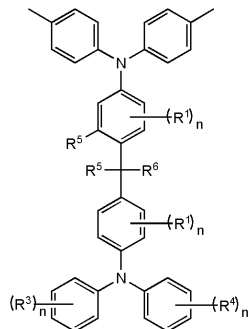
(2-5)



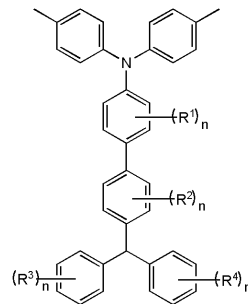
(2-6)



(2-7)



(2-8)

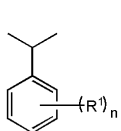


(2-9)

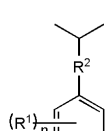
[0116]

[0118]

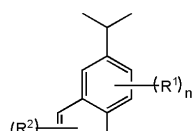
본 발명의 화학식 1, 화학식 2, 화학식 4 및 화학식 5의 공단량체(CoM)의 구조는 구체적인 예로서, 하기 화학식 CoM-1 내지 화학식 CoM-39의 구조를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.



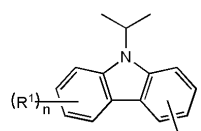
(CoM-1)



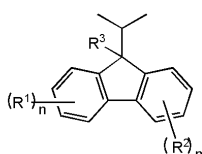
(CoM-2)



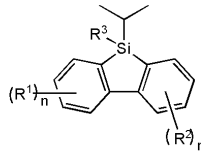
(CoM-3)



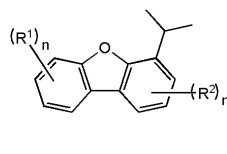
(CoM-4)



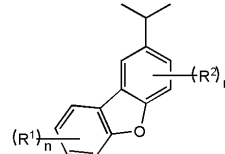
(CoM-5)



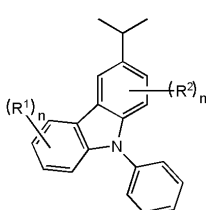
(CoM-6)



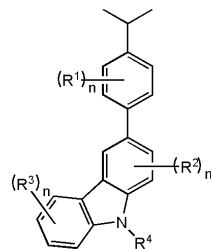
(CoM-7)



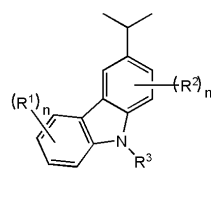
(CoM-8)



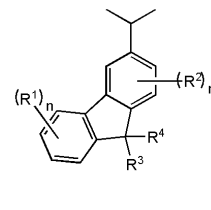
(CoM-9)



(CoM-10)

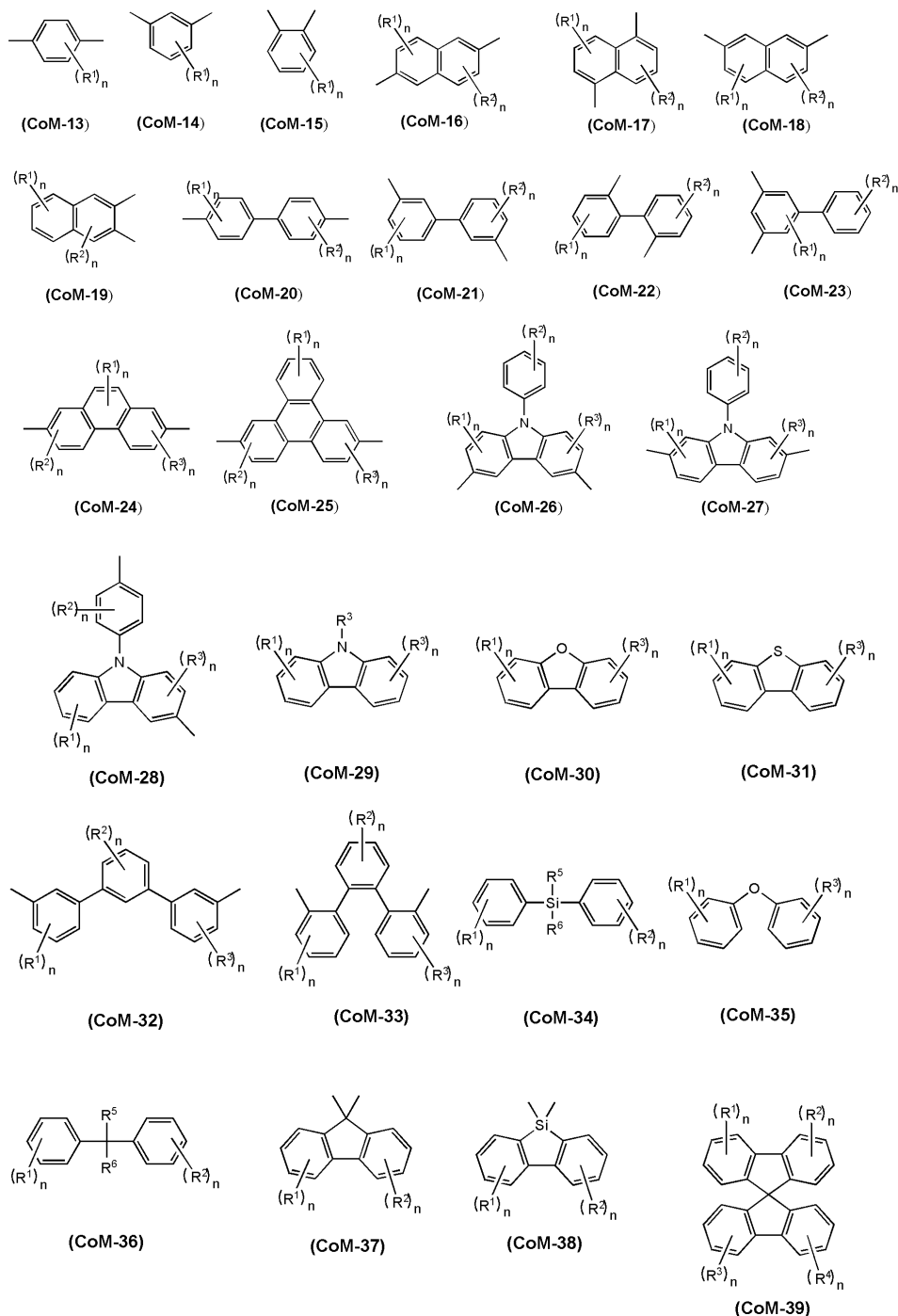


(CoM-11)



(CoM-12)

[0119]



본 발명의 열가교성 정공 전달 물질의 특징은 정공 주입 또는/ 및 정공 수송층 구성에 정공이동특성을 부여하기 위해 정공 전달 능력이 높은 아민에 벤젠 등의 치환체가 치환된 아릴아민(aryl amine) 단위체와 이 아릴아민 유도체와 화학적으로 축합 반응 및 가교 반응을 통해 결합될 수 있는 3차 알코올 단위체를 분자내에 동시에 포함된 구조를 가진다는 점이다.

이러한 아릴아민 및 3차 알코올을 모두 포함하는 화합물은 분자량 2000 이상의 고분자 형태이며, 박막 형성 후 가교 반응을 통해 고분자를 형성할 수 있다.

이러한 아릴아민과 3차 알코올을 포함하는 고분자는 적절한 비율로 혼합한 후 산 촉매를 첨가하여 아릴아민을 포함하는 고분자와 3차 알코올을 포함하는 고분자 사이에 탈수 축합 반응이 일어나 두 고분자를 연결하게 된다.

따라서 두 고분자의 가교화 반응은 고분자 내에 아릴아민 단위와 3차 알코올 단위가 각각 존재해야 하며, 아릴아민의 경우, 방향족 치환기의 반응성 자리(주로 질소의 파라 위치)에 반응할 수 있는 수소가 있어야 한다. 이러한 아릴아민과 3차 알코올의 함량이 높을수록 고도로 가교화된 고분자를 얻을 수 있다.



[0127] 또한, 반응후 전하의 트랩으로 작용하거나 소자의 안정성에 영향을 줄 수 있는 OH기를 완전히 제거해주기 위해서는 아릴아민을 포함하는 고분자의 반응성 수소의 수가 3차 알코올을 포함하는 고분자의 OH기의 개수보다 같거나 많은 것이 바람직하다.

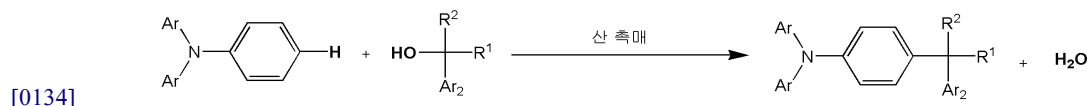
[0129] 본 발명에 따른 열가교성 정공 전달 물질은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같은 방향족 화합물의 친전자성 치환 반응을 이용하여 제조할 수 있다.

[0130] 구체적으로, 본 발명에 따른 열가교성 정공 전달 물질의 제조방법은 화학식 1, 화학식 2, 및 화학식 3으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 아민을 포함하는 적어도 하나의 고분자 또는 저분자 단위체 화합물과, 화학식 4, 화학식 5 및 화학식 6으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 3차 알코올을 포함하는 적어도 하나의 고분자 또는 저분자 단위체 화합물을 용매에 넣고, 산 촉매를 첨가한 조성물을 가교 결합시킬 수 있는 조건 하에서 열가교시켜 열가교성 정공 전달 물질을 제조하는 단계를 포함한다.

[0131] 이때, 아민을 포함하는 화합물 또는 3차 알코올을 포함하는 화합물 중 적어도 하나는 고분자인 것을 특징으로 한다.

[0132] 상기 방법에 따라 본 발명에 따른 열가교성 정공 전달 물질을 포함하는 박막으로 제조할 수 있다. 반응 종결 후, 부산물인 물(H<sub>2</sub>O)과 촉매로 사용된 산이 박막에 잔존할 수 있으나, 추가적인 가열 공정을 통해 제거가 가능하다.

[0133] [반응식 1]



[0135] 이때, 반응에 사용되는 산 촉매는 1가산 또는 2가산 이상의 다가산이며, 폼산, 아세트산, 프로피온산(Propionic acid), 부티르산(Butyric acid), 발레르산(Valeric acid), 옥살산(Oxalic acid), 벤조산(Benzoic acid), 카본산(Carbonic acid), 플루오로아세트산(Fluoroacetic acid), 다이플루오로아세트산(Difluoroacetic acid), 트리플루오로아세트산(Trifluoroacetic acid), 클로로아세트산(Chloroacetic acid), 디클로로아세트산(Dichloroacetic acid), 트리클로로아세트산(Trichloroacetic acid), 이소부티르산(Isobutyric acid) 등의 유기산과 HF, HCl, HBr, HI, 황산 등의 무기산이 사용될 수 있다. 또한, 트리플루오로보란:THF 등의 루이스 산도 사용될 수 있다. 이러한 유기산, 무기산 그리고 루이스산 등은 특별히 제한을 두지는 않지만, 바람직하게는 비점이 200℃ 이하인 산을 사용하는 것이 소자 특성에 양호할 수 있다.

### [0137] 유기발광다이오드

[0138] 또한, 본 발명은 기관; 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재되고 상기 열가교성 정공 전달 물질을 포함한 제1층;을 포함한 유기발광다이오드가 제공된다.

[0139] 상기 열가교성 정공 전달 물질에 대한 상세한 설명은 상술한 바를 참조한다.

[0140] 상기 제1층은 정공수송층의 역할을 할 수 있다.

[0141] 상기 유기발광다이오드 중 제1층 상부에는 발광층이 더 형성될 수 있다. 상기 발광층은 습식법에 기초하여 형성된 것일 수 있다.

[0142] 상기 유기 발광 소자는 제1전극과 제2전극 사이에 상술한 바와 같은 제1층(예를 들면, 정공 수송층의 역할을 할 수 있음) 및 발광층 외에, 정공 주입층, 전자 수송층 및 전자 주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.

[0144] 상기 유기발광다이오드의 제조방법은,

[0145] 기관 상에 제1전극을 형성하는 단계;

[0146] 상기 제1전극 상에 화학식 1, 화학식 2, 및 화학식 3으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 아민을 포함하는 적어도 하나의 고분자 또는 저분자 단위체 화합물과, 화학식 4, 화학식 5 및 화학식 6으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 3차 알코올을 포함하는 적어도 하나의 고분자 또는 저분자 단위체 화합물을 용매에 넣고 산 촉매를 첨가한 제1층 형성용 조성물을 용액 공정을 통해 성막한 후, 가교 결합시킬 수 있는 조건 하에서 열가교시켜 열가

고성 정공 전달 물질을 포함한 제1층을 형성하는 단계; 및

- [0147] 상기 제1층 상에 제2전극을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0148] 상기 제1층 형성 단계에서 용매는 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌, 클로로포름, 테트라히드로퓨란, 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0149] 상기 제1층 형성용 조성물은 아민을 포함하는 고분자 또는 저분자량 단위체 1종과 3차 알코올을 포함하는 고분자 또는 저분자량 단위체 1종이 반드시 포함되어야 하며, 상기 아민 화합물 또는 3차 알코올 화합물 중 적어도 하나는 반드시 고분자이어야 한다.
- [0150] 따라서 상기 제1층 형성용 조성물의 조성은 화학식 1/화학식 4, 화학식 1/화학식 4, 화학식 2/화학식 4, 화학식 2/화학식 5의 2종의 고분자를 이용하는 방법, 화학식 1/화학식 4/화학식 5, 화학식 2/화학식 4/화학식 5, 화학식 1/화학식 2/화학식 4, 화학식 1/화학식 2/화학식 5의 3종의 고분자를 이용하는 방법, 그리고 화학식 1/화학식 2/화학식 4/화학식 5의 4종의 고분자를 이용하는 방법이 사용될 수 있다.
- [0151] 또한, 상기 제1층 형성용 조성물의 조성은 고분자와 단분자(저분자 단량체)를 이용할 수 있으며, 상기 고분자와 저분자를 이용하는 방법으로는, 화학식 1/화학식 6, 화학식 2/화학식 6, 화학식 3/화학식 4, 화학식 3/화학식 5의 1종의 고분자와 1종의 단분자를 이용하는 방법, 화학식 1/화학식 2/화학식 6, 화학식 3/화학식 4/화학식 5, 화학식 1/화학식 3/화학식 4, 화학식 1/화학식 3/화학식 5, 화학식 2/화학식 3/화학식 4, 화학식 2/화학식 3/화학식 5, 화학식 1/화학식 4/화학식 6, 화학식 1/화학식 5/화학식 6, 화학식 2/화학식 4/화학식 6, 화학식 2/화학식 5/화학식 6 등의 고분자 2종과 단분자 1종을 이용하는 방법이 사용될 수 있다. 또한 이와 같은 방법으로 고분자 1종과 단분자 2종, 고분자 2종과 단분자 2종, 고분자 3종과 단분자 1종, 고분자 3종과 단분자 2종, 고분자 4종과 단분자 1종 그리고 고분자 4종과 단분자 2종으로 구성된 조성물이 사용될 수 있다. 고분자 1종과 단분자 2종의 일 예로 화학식 1/화학식 3/화학식 6의 조성물, 고분자 2종과 단분자 2종의 일 예는 화학식 1/화학식 3/화학식 5/화학식 6의 조성물, 고분자 3종과 단분자 1종의 일 예로 화학식 1/화학식 2/화학식 3/화학식 4의 조성물, 고분자 3종과 단분자 2종의 일 예로 화학식 1/화학식 2/화학식 3/화학식 4/화학식 5의 조성물, 고분자 4종과 단분자 1종의 일 예로 화학식 1/화학식 2/화학식 3/화학식 4/화학식 5의 조성물로 구성될 수 있으며 상기의 예로 한정되는 것은 아니다. 고분자 4종과 단분자 2종의 경우 화학식 1/화학식 2/화학식 3/화학식 4/화학식 5/화학식 6으로 구성된 조성물로 구성될 수 있다.
- [0152] 상기 제1층 형성용 조성물은 용액의 조성에서 단위체의 함량을 고려하여 3차 알코올의 잔존량을 최소화할 수 있는 조성이 바람직하다.
- [0153] 상기 제1층 형성 단계에서 산 촉매는 폼산, 아세트산, 프로피온산(Propionic acid), 부티르산(Butyric acid), 발레르산(Valeric acid), 옥살산(Oxalic acid), 벤조산(Benzoic acid), 카본산(Carbonic acid), 플루오로아세트산(Fluoroacetic acid), 다이플루오로아세트산(Difluoroacetic acid), 트리플루오로아세트산(Trifluoroacetic acid), 클로로아세트산(Chloroacetic acid), 디클로로아세트산(Dichloroacetic acid), 트리클로로아세트산(Trichloroacetic acid), 이소부티르산(Isobutyric acid) 등의 유기산과 HF, HCl, HBr, HI, 황산 등의 무기산이 사용될 수 있다. 또한, 트리플루오로보란:THF의 루이스 산이 사용될 수 있다.
- [0154] 상기 용액 공정은 스핀 코팅, 잉크젯 코팅 및 노즐젯 코팅으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0155] 열가교 조건은 아릴아민을 포함하는 고분자와 3차 알코올을 포함하는 고분자 사이에 가교 결합 반응이 진행될 수 있는 조건 중에서 선택될 수 있다. 상기 열가교 조건은 예를 들면 50~150℃의 저온에서 수행될 수 있다.
- [0156] 상기 아릴아민을 포함하는 고분자와 3차 알코올을 포함하는 고분자 사이에 가교결합에 의해 형성된 열가교성 정공 전달 물질은 열가교 후, 용매에 실질적으로 불용성일 수 있다.
- [0157] 본 명세서 중, "상기 열가교성 정공 전달 물질은 용매에 실질적으로 불용성이다"의 의미는, 상기 열가교성 정공 전달 물질이 표준 상태(1atm, 25℃)에서, 상기 용매에 10중량% 이하만이 용해되어, 상기 유기발광다이오드가 상기 제1층(정공수송층의 역할을 할 수 있음) 상에 발광층을 더 포함할 경우, 실질적으로, 상기 열가교성 정공 전달 물질을 포함하는 제1층과 발광층 사이에, 상기 열가교성 정공 전달 물질과 상기 발광층 형성용 물질이 혼합되어 있는 중간혼합층(intermixing layer)이 형성되지 않는 것을 의미한다.
- [0158] 상기 중간혼합층은 발광층을 습식법을 이용하여 형성할 경우, 발광층 형성용 조성물에 포함된 용매에 의하여 이미 형성된 제1층의 일부 이상이 용해됨으로써, 제1층과 발광층 사이의 계면에 형성될 수 있는 것으로서, 상기

중간혼합층에 의하여 이미 형성된 제1층의 두께가 유지될 수 없는 등 유기 발광 소자의 성능이 저하될 수 있다.

[0159] 그러나, 상기 제1층에 포함된 열가교성 정공 전달 물질은 통상의 유기 용매, 예를 들면, 발광층 형성용 조성물에 포함될 수 있는 용매에 대하여 실질적으로 불용성인 바, 제1층과 발광층 사이의 중간혼합층은 실질적으로 생성되지 않을 수 있어, 우수한 성능의 유기 발광 소자를 얻을 수 있다.

[0161] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광다이오드를 나타낸 단면도이다.

[0162] 도 1을 참조하면, 유기발광다이오드는 제1 전극인 애노드(10)와 제2 전극인 캐소드(70), 이들 두 전극 사이에 배치된 발광층(40), 애노드(10)와 발광층(40) 사이에 배치된 정공전도층(20), 및 발광층(40)과 캐소드(70) 사이에 배치된 전자전도층(50)을 구비할 수 있다. 정공전도층(20)은 정공의 수송을 위한 정공수송층(25)과 정공의 주입을 용이하게 하기 위한 정공주입층(23)을 구비할 수 있다. 또한, 전자전도층(50)은 전자의 수송을 위한 전자수송층(55)과 전자의 주입을 용이하게 하기 위한 전자주입층(53)을 구비할 수 있다. 이에 더하여, 발광층(40)과 전자수송층(55) 사이에 정공블로킹층(미도시)이 배치될 수 있다. 또한, 발광층(40)과 정공수송층(25) 사이에 전자블로킹층(미도시)이 배치될 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 전자수송층(55)이 정공블로킹층의 역할을 수행할 수 있고, 또는 정공수송층(25)이 전자블로킹층의 역할을 수행할 수도 있다.

[0163] 애노드(10)는 전도성 금속 산화물, 금속, 금속 합금, 또는 탄소재료일 수 있다. 전도성 금속 산화물은 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxide: ITO), 플루오린 틴 옥사이드(fluorine tin oxide: FTO), 안티몬 틴 옥사이드(antimony tin oxide, ATO), 플루오르 도프 산화주석(FTO),  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , 또는 이들의 조합일 수 있다. 애노드(10)로서 적합한 금속 또는 금속합금은 Au와 Cu일 수 있다. 탄소재료는 흑연, 그래핀, 또는 탄소나노튜브일 수 있다.

[0164] 이러한 유기발광다이오드에 순방향 바이어스를 인가하면 애노드(10)에서 정공이 발광층(40)으로 유입되고, 캐소드(70)에서 전자가 발광층(40)으로 유입된다. 발광층(40)으로 유입된 전자와 정공은 결합하여 엑시톤을 형성하고, 엑시톤이 기저상태로 전이하면서 광이 방출된다.

[0165] 발광층(40)은 단일 발광 재료로 이루어질 수 있으며, 또는 발광 호스트 물질 및 발광 도펀트 물질을 포함할 수도 있다.

[0166] 한편, 정공주입층(23) 및/또는 정공수송층(25)은 애노드(10)의 일함수 준위와 발광층(40)의 HOMO 준위 사이의 HOMO 준위를 갖는 층들로, 애노드(10)에서 발광층(40)으로의 정공의 주입 또는 수송 효율을 높이는 기능을 한다. 또한, 전자주입층(53) 및/또는 전자수송층(55)은 캐소드(70)의 일함수 준위와 발광층(40)의 LUMO 준위 사이의 LUMO 준위를 갖는 층들로, 캐소드(70)에서 발광층(40)으로의 전자의 주입 또는 수송 효율을 높이는 기능을 한다.

[0167] 이러한 정공주입층(23) 또는/및 정공수송층(25)은 앞서 설명한 본 발명에 따른 아민을 포함하는 고분자와 3차 알코올을 포함하는 고분자의 혼합물을 도포하고 열처리를 통해 중합 또는 가교 반응시켜 형성할 수 있다. 본 발명에 제시된 중합 또는 가교화된 정공 수송 물질은 전자블로킹층의 역할을 수행할 수도 있다. 또한, 본 발명에 제시된 아민을 포함하는 고분자와 3차 알코올을 포함하는 고분자의 중합 또는 가교로 이루어진 박막은 정공주입층(23) 또는 정공수송층(25) 중 하나의 층으로 사용될 수 있으며, 이 경우 본 발명의 물질이 적용된 층 이외의 정공주입층(23) 또는 정공수송층(25)은 일반적으로 사용되는 정공 수송 물질을 사용할 수 있다.

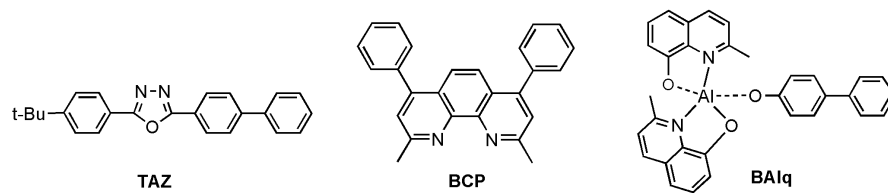
[0168] 일반적인 정공 수송물질은 예를 들면, mCP (N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene); PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate); NPD (N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine); N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐(TPD); N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐; N,N,N,N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐; N,N,N,N'-테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐; 코퍼(II)1,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포피린 등과 같은 포피린(porphyrin) 화합물 유도체; TAPC(1,1-Bis[4-[N,N'-Di(p-tolyl)Amino]Phenyl]Cyclohexane); N,N,N-트리(p-톨릴)아민, 4,4',4'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민과 같은 트리아릴아민 유도체; N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸과 같은 카르바졸 유도체; 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌과 같은 프탈로시아닌 유도체; 스타버스트 아민 유도체; 엔아민스틸벤젠 유도체; 방향족 삼급아민과 스티릴 아민 화합물의 유도체; 및 폴리실란 등일 수 있다.

[0169] 본 발명의 상기 아민을 포함하는 고분자와 3차 알코올을 포함하는 고분자를 이용하여 유기발광다이오드의 정공 수송층을 형성하는 방법은 진공 증착 후 중합 또는 가교시키는 방법, 또는 적절한 용매를 이용하여 용액을 제조

한 후, 용액 공정을 이용하여 박막을 형성하는 방법이 모두 사용될 수 있다. 바람직하게는 본 발명에 따른 정공 수송층은 용액 공정을 이용하여 박막을 형성시킬 수 있으며, 상기 용액 공정으로는 스핀 코팅, 잉크젯 코팅, 노즐젯 코팅 등을 사용할 수 있다.

[0170] 정공 블로킹층은 삼중항 엑시톤 또는 정공이 캐소드(70) 방향으로 확산되는 것을 방지하는 역할을 하는 것으로서, 공지된 정공 저지 재료 중에서 임의로 선택될 수 있다. 예를 들면, 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체 등을 사용할 수 있다.

[0171] 전자수송층(55)은 TSP01(diphenylphosphine oxide-4-(triphenylsilyl)phenyl), 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄( $\text{Alq}_3$ ), 2,5-디아릴 실롤 유도체(PyPySPyPy), 퍼플루오리네이티드 화합물(PF-6P), COTs (Octasubstituted cyclooctatetraene), TAZ(하기 화학식 참조), Bphen(4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)), BCP(하기 화학식 참조), 또는 BALq(하기 화학식 참조)일 수 있다.



[0172] 전자주입층(53)은 예를 들면, LiF, NaCl, CsF,  $\text{Li}_2\text{O}$ , BaO,  $\text{BaF}_2$ , 또는 Liq(리튬 퀴놀레이트)일 수 있다.

[0174] 캐소드(70)는 애노드(70)에 비해 낮은 일함수를 갖는 도전막으로, 예를 들어, 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 인듐, 이트륨, 리튬, 은, 납, 세슘 등의 금속 또는 이들의 2종 이상의 조합을 사용하여 형성할 수 있다.

[0175] 애노드(10)와 캐소드(70)는 스퍼터링(sputtering)법, 기상증착법 또는 이온빔증착법을 사용하여 형성될 수 있다. 정공주입층(23), 정공수송층(25), 발광층(40), 정공 블로킹층, 전자수송층(55), 및 전자주입층(53)은 서로에 관계없이 증착법 또는 코팅법, 예를 들어 스프레이, 스핀 코팅, 딥핑, 프린팅, 잉크젯 프린팅, 노즐젯 프린팅, 닥터 블레이딩법을 이용하거나, 또는 전기영동법을 이용하여 형성될 수 있다.

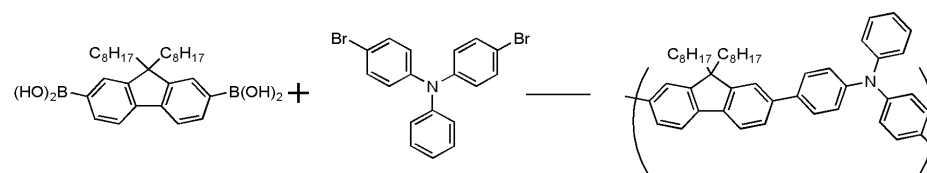
[0176] 유기발광다이오드는 기판(미도시) 상에 배치될 수 있는데, 기판은 애노드(10) 하부에 배치될 수도 있고 또는 캐소드(70) 상부에 배치될 수도 있다. 다시 말해서, 기판 상에 애노드(10)가 캐소드(70)보다 먼저 형성될 수도 있고 또는 캐소드(70)가 애노드(10)보다 먼저 형성될 수도 있다.

[0177] 기판은 평판상의 부재로서 광투과성 기판일 수 있고, 이 경우, 상기 기판은 유리; 세라믹스재료; 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리이미드(PI), 폴리프로필렌(PP) 등과 같은 고분자 재료로 이루어질 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 기판은 광반사가 가능한 금속기판일 수도 있다.

[0179] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 합성에 및 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 합성에 및 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 합성에 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

#### [0181] <합성예 1 : 아민을 포함하는 고분자의 제조>

[0182] 하기의 방식으로 정공수송 재료 중 하나인 아민을 포함하는 고분자를 제조하였다.



[0184] 구체적으로, 반응 플라스크에 1 당량의 4-브로모-N-(4-브로모페닐)-N-페닐아닐린과 1 당량의 9,9-다이헥실플루오렌-2,7-보로닉에스드 그리고 0.02의  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 을 첨가한 후, 10 당량의  $\text{K}_2\text{CO}_3$  2M 수용액과 테트라하이드로퓨란을 용매로 첨가하고 질소분위기하에서  $80^\circ\text{C}$ 로 격렬하게 교반하면서 48시간 동안 반응시켰다. 이후, 0.005 당량의 페닐보로닉에스드를 첨가한 후 2시간 동안 반응시킨 후 다시 0.005 당량의 브로모벤젠 첨가한 후 2시간 동안

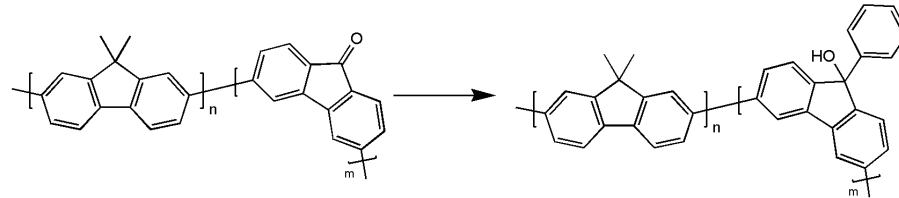


반응을 진행하였다. 반응이 종료된 후 반응물을 상온으로 내린 후 유기층을 분리하여 메탄올(유기 용매 부피의 10배~20배)에 부어 고형분을 침전시켰다. 고형분을 여과하고 여과된 고형분을 다시 다이클로로메탄에 녹인 후 메탄올에 재침전 시켰다. 여과를 통해 얻어진 노란색 고체를 진공건조하여 아민을 포함하는 화합물을 얻었다.

[0185] 합성에 1의 화합물 : 수율 60%, 수평균분자량 17,200, 다분산성 지수=2.0, 유리전이온도 70℃.

[0187] <합성에 2 : 3차 알코올을 포함하는 고분자의 제조>

[0188] 하기의 방식으로 정공수송 재료 중 하나인 3차 알코올을 포함하는 고분자를 제조하였다.



[0189]

[0190] 구체적으로, 1당량(플루오렌 잔기 기준)의 폴리(9,9-다이메틸플루오렌-코-플루오렌온)을 수분이 제거된 테트라하이드로퓨란 100ml에 녹인 후, 드라이아이스와 아세톤으로 -78℃로 낮추면서 질소 분위기에서 교반했다. 충분히 온도를 낮춘 후, 페닐마그네슘브로마이드 용액(1.2 당량)을 넣고 2시간 교반했다. 그 후 9-플루오렌온(2.83g, 15.71mmol)을 넣고 -78℃에서 2시간 동안 교반한 후 서서히 상온으로 올리면서 12시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료된 후 반응물에 탄산수소소듐용액을 1.2당량 넣은 후 혼합 용액을 메탄올(혼합 용액 부피의 10배~20배)에 부어 고형분을 침전시켰다. 고형분을 여과하고 여과된 고형분을 다시 다이클로로메탄에 녹인 후 메탄올에 재침전시켰다. 여과를 통해 얻어진 흰색 고체를 진공 건조하여 3차 알코올을 포함하는 표제 고분자 화합물을 얻었다.

[0191] 합성에 2의 화합물: 수율 43%, 수평균분자량 25,000, 다분산성 지수=1.8, 유리전이온도 82℃.

[0193] <제조예 1: 유기발광다이오드의 제조>

[0194] 애노드인 ITO(150 nm)가 증착된 유리 기판은 이소프로필 알코올을 용제로 초음파에서 30 분간 세정하였다. 세정한 ITO 기판을 단파장의 자외선을 이용하여 표면처리한 후, PEDOT:PSS 용액을 스핀코팅한 후 110 ℃에서 열처리하여 정공주입층을 형성하였다. 다음으로 상기 합성에 1에서 제조된 고분자와 합성에 2에서 제조된 고분자 (아민기와 알코올기의 몰비는 1:1 임)를 아세트산과 톨루엔 혼합용매(부피비로 1:3)에 0.5 wt%로 녹인 용액을 2000 rpm에서 30 초 동안 스핀 코팅하여 정공수송층을 형성하였다. 이후, 100 ℃에서 60 분간 열처리를 하여 열가교된 정공수송층을 제작하였다.

[0195] 이후, 발광층은 mCP(N,N-dicarbazoyl-3,5-benzene)와 4Cz-IPN [2,4,5,6-tetra(9H-carbazol-9-yl)isophthalonitrile] 각각 발광 호스트 재료와 도펀트 재료로 사용하였다. 발광층 형성은 mCP와 4Cz-IPN을 무게비로 100 : 10로 정량하여 톨루엔에 용해시킨 후 스핀코팅을 실시하여 25 nm의 발광층을 형성하였다.

[0196] 이후 공정은 증착 방법을 사용하였다. TPBi[1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠]를  $1 \times 10^{-6}$  torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 증착하여 30 nm의 전자수송층을 형성하였다. 이 후, 전자주입재료로서 LiF를  $1 \times 10^{-6}$  torr의 압력 하에서 0.01 nm/s의 속도로 증착하여 1 nm의 전자주입층을 형성하였다. 그 후, Al을  $1 \times 10^{-6}$  torr의 압력 하에서 0.5 nm/sec의 속도로 증착하여 120nm의 캐소드를 형성함으로써 유기발광다이오드를 형성하였다. 소자 형성후 CaO 흡습제와 유리 커버 글라스를 이용하여 소자를 밀봉하였다. 결과적으로 소자 구조는 ITO/PEDOT:PSS/합성에 1의 고분자:합성에 2의 고분자의 가교박막/mCP:4Cz-IPN/TPBi/LiF/Al 이었다.

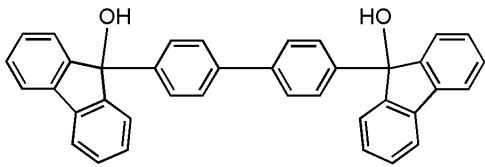
[0198] <제조예 2: 유기발광다이오드의 제조>

[0199] 제조예 2는 상기 제조예 1에서 정공수송층 가교 박막 형성에 합성에 2의 고분자와 트라이페닐아민을 사용한 것 이외에 모두 동일하게 소자를 제작하였다. 결과적으로 소자 구조는 ITO/PEDOT:PSS/합성에 2의 고분자:트라이페닐아민의 가교박막/mCP:4Cz-IPN/TPBi/LiF/Al 이었다.

[0201] <제조예 3: 유기발광다이오드의 제조>

[0202] 제조예 3은 제조예 1에서 정공수송층 가교 박막 형성에 합성에 1의 고분자와 아래의 다이올 단분자 1을 사용한 것 이외에 모두 동일하게 소자를 제작하였다. 결과적으로 소자 구조는 ITO/PEDOT:PSS/합성에 1의 고분자:다이올

단분자 1의 가교박막/mCP:4Cz-IPN/TPBi/LiF/Al 이었다.



다이올 단분자 1

<제조예 4: 유기발광다이오드의 제조>

제조예 4는 제조예 1에서 정공수송층 가교 박막 형성에 합성예 1의 고분자와 합성예 2의 고분자 그리고 트리페닐아민을 사용한 것 이외에 모두 동일하게 소자를 제작하였다. 결과적으로 소자 구조는 ITO/PEDOT:PSS/합성예 1의 고분자:합성예 2의 고분자:트리페닐아민의 가교박막/mCP:4Cz-IPN/TPBi/LiF/Al 이었다.

<비교예 1: 유기발광다이오드의 제조>

비교예 1은 제조예 1에서 정공수송층 재료로 사용된 합성예 1의 고분자:합성예 2의 고분자의 가교박막 대신 폴리비닐카바졸(분자량 100만)로 사용한 것 이외에 모두 동일하게 소자를 제작하였다. 결과적으로 소자 구조는 ITO/PEDOT:PSS/폴리비닐카바졸/mCP:4Cz-IPN/TPBi/LiF/Al 이었다.

제조예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 유기발광다이오드의 소자 성능 데이터를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	전압 (V)	전류밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	휘도 (cd/m <sup>2</sup> )	색좌표		양자효율 (%)		전력 효율 (lm/W)		전류효율 (Cd/A)	
				x	y	[1000cd]	[Max]	[1000cd]	[Max]	[1000cd]	[Max]
제조예 1	5.91	2.38	995.99	0.23	0.51	15.19	16.28	22.39	30.43	42.06	45.01
제조예 2	6.06	2.07	1003.32	0.24	0.54	16.53	17.50	25.25	37.71	48.65	51.41
제조예 3	6.02	1.91	997.95	0.25	0.56	17.27	18.17	27.31	37.11	52.31	54.95
제조예 4	6.56	1.79	1003.37	0.29	0.58	17.72	18.95	26.96	43.80	56.25	60.17
비교예 1	6.10	3.55	1001.46	0.21	0.47	10.86	12.33	14.62	22.08	28.34	32.13

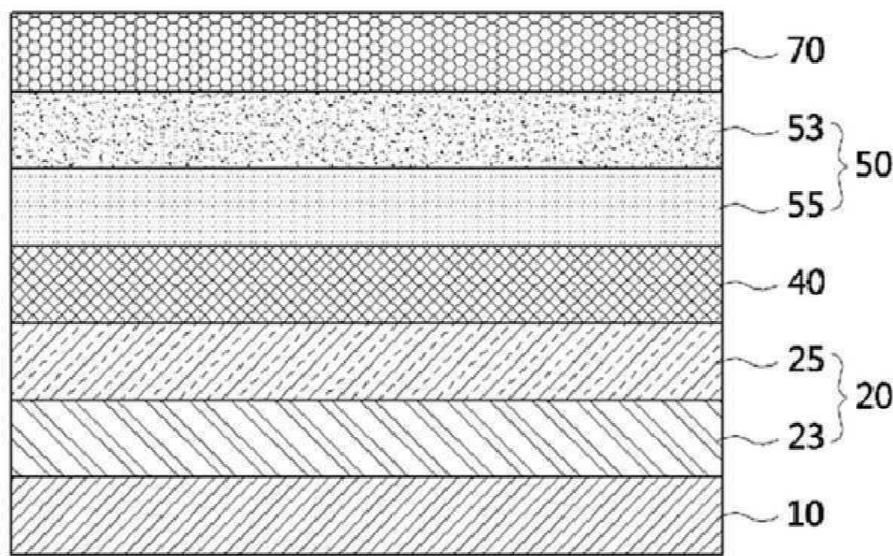
표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 고분자형 열중합형 정공 전달 물질로 제조된 정공수송층을 포함하는 유기 발광다이오드는 종래 정공 전달 물질로 제조된 유기발광다이오드에 비하여 양자효율, 전류효율 및 전력 효율이 향상된 효과를 나타내므로, 유기발광다이오드에 유용하게 사용될 수 있다.

부호의 설명

- 10 : 애노드
- 20 : 정공전도층
- 23 : 정공주입층
- 25 : 정공수송층
- 40 : 발광층
- 50 : 전자전도층
- 53 : 전자주입층
- 55 : 전자전달층
- 70 : 캐소드

도면

도면1



专利名称(译)	高分子量热聚合型空穴传输材料及使用该材料的有机发光二极管		
公开(公告)号	<a href="#">KR102076855B1</a>	公开(公告)日	2020-02-12
申请号	KR1020180046563	申请日	2018-04-23
[标]申请(专利权)人(译)	檀国大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	檀国大学学术合作		
当前申请(专利权)人(译)	檀国大学学术合作		
[标]发明人	진병두 이철원 김범석 홍지운		
发明人	진병두 이철원 김범석 홍지운		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/0003 H01L51/0072 H01L51/5056		
审查员(译)	Bakgwangmuk		
优先权	1020170063039 2017-05-22 KR		
其他公开文献	KR1020180127907A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及一种可热交联的空穴传输材料和一种用于通过该可热交联的空穴传输材料制造的溶液工艺的高效有机发光二极管 ( OLED )。当由根据本发明的可热交联的空穴传输材料形成空穴传输层时, 即使使用溶液工艺将发光层层压在上部上, 也可以有效地制造具有多层结构的OLED而不会在层之间相互混合。空穴传输基本上不溶于溶剂, 并且在热交联后界面不会熔化。由于热交联是在50~150℃的低温下进行的, 因此除了玻璃基板以外, 还可以在涂布玻璃化转变温度低的塑料基板的工序中使用热交联性的空穴传输材料。

