(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0004564
(43) 공개일자 2015년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0077662
(22) 출원일자 2013년07월03일
심사청구일자 2014년09월15일

(71) 출원인
단국대학교 산학협력단
경기 용인시 수지구 죽전로 152, 내 (죽전동, 단국대학교)
(72) 발명자
이준엽
경기 용인시 기흥구 구성로 90, 203동 1903호 (언남동, 삼성래미안2차아파트)
오찬석
서울 강남구 양재대로41길 30, (일원동)
(74) 대리인
특허법인이상

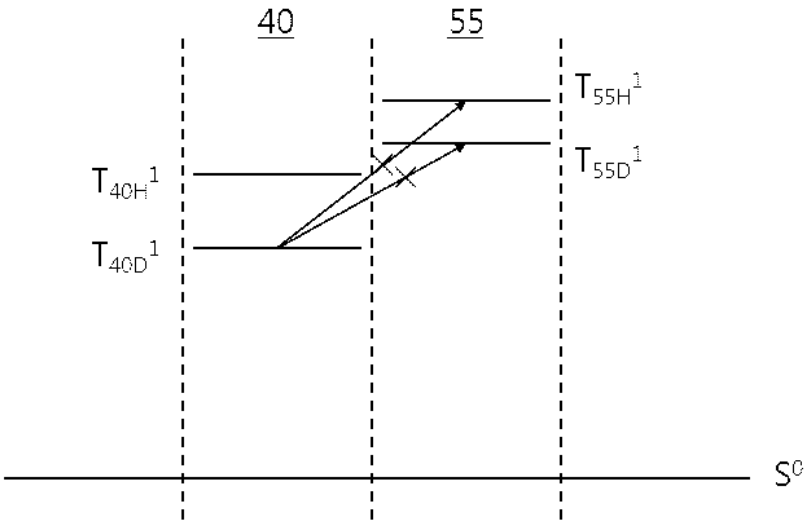
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **유기금속화합물을 전자수송 도펀트로 함유하는 유기발광다이오드**

(57) 요 약

유기발광다이오드를 제공한다. 유기발광다이오드는 차례로 적층된 애노드, 정공전도층, 발광층, 전자전도층, 캐소드를 구비한다. 상기 발광층은 발광 호스트와 발광 도펀트를 포함한다. 상기 전자전도층은 전자수송 호스트와 전자수송 도펀트를 갖는 전자수송층을 포함하고, 상기 전자수송 도펀트는 상기 발광 도펀트의 삼중항 에너지보다 높은 삼중항 에너지를 갖는다.

대 표 도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

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

상기 발광층은 발광 호스트와 발광 도펀트를 포함하고,

상기 전자전도층은 전자수송 호스트와 전자수송 도펀트를 갖는 전자수송층을 포함하고, 상기 전자수송 도펀트는 상기 발광 도펀트의 삼중항 에너지보다 높은 삼중항 에너지를 갖는 유기발광다이오드.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 발광 도펀트는 녹색 인광 도펀트 또는 청색 인광 도펀트인 유기발광다이오드.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전자수송 도펀트는 2.4 내지 3.3 eV의 삼중항 에너지를 갖는 유기발광다이오드.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전자수송 호스트는 상기 발광 도펀트의 삼중항 에너지보다 높은 삼중항 에너지를 갖는 유기발광다이오드.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전자수송층은 층 전체 내에 상기 전자수송 도펀트가 도핑된 유기발광다이오드.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 전자수송층은 상기 전자수송 도펀트가 도핑되지 않은 제1 전자수송층과 상기 전자수송 도펀트가 도핑된 제2 전자수송층을 구비하는 유기발광다이오드.

청구항 7

제1항에 있어서,

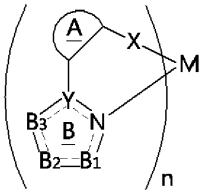
상기 전자수송층은 상기 발광층에 접촉하는 유기발광다이오드.

청구항 8

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

상기 전자전도층은 전자수송층을 포함하고, 상기 전자수송층은 하기 화학식 1로 표시되는 전자수송 도펀트를 포함하는 유기발광다이오드:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 1족 또는 2족 금속이고,

n은 1 또는 2이고,

X는 O 또는 S 이고,

A는 육각고리 방향족이고,

Y는 C 또는 N이고,

B_1, B_2, 및 B_3는 서로 독립적으로 NR_1, O, 또는 CR_2이고,

상기 R_1은 서로에 상관없이 수소 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기이고,

상기 R_2은 서로에 상관없이 수소, 할로겐기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 불포화알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴기, 아미노기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)아미노기, (치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴)아미노기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴)아미노기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)(치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴)아미노기, 및 (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)(치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴)아미노기로 이루어진 군에서 선택되는 하나이고,

상기 R_1과 상기 R_2중 서로 인접한 두 개는 임의적으로(optionally) 결합하여 B 고리에 융합된다.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 M은 Li, Cs, Ca, 또는 Mg인 유기발광다이오드.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 Y, 상기 B_1, 상기 B_2, 및 상기 B_3중 적어도 하나는 N, NR_1, 또는 O인 유기발광다이오드.

청구항 11

제10항에 있어서,

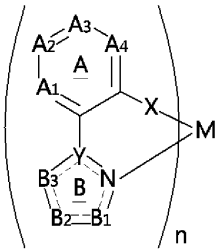
상기 Y는 C이고, 상기 B_2와 상기 B_3 중 하나는 NR_1 또는 O이고, 상기 B_1, 상기 B_2, 및 상기 B_3 중 나머지는 R_2이 동일하거나 서로 다른 상기 CR_2들인 유기발광다이오드.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 전자수송 도펀트는 하기 화학식 2로 표시되는 유기발광다이오드:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, M, X, A, B_1, B_2, B_3, Y 및 n은 상기 화학식 1의 M, X, A, B_1, B_2, B_3, Y 및 n과 각각 동일하고,

A_1, A_2, A_3, 및 A_4는 서로 독립적으로 N 또는 CR_3이고,

상기 R_3는 서로에 상관없이 수소, 할로겐기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴기, 실릴기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)실릴기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)(치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴)실릴기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)(치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴)실릴기, (치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴)실릴기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴)실릴기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)아미노기, (치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴)아미노기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴)아미노기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)(치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴)아미노기, 및 (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)(치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴)아미노기로 이루어진 군에서 선택되는 하나이다.

청구항 13

제12항에 있어서,

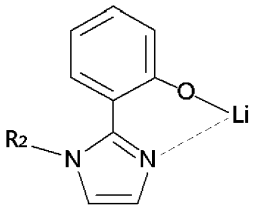
상기 화학식 2에서 고리 A는 벤젠 또는 피리딘인 유기발광다이오드.

청구항 14

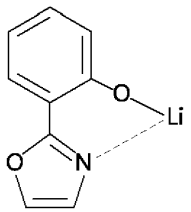
제8항에 있어서,

상기 전자수송 도펀트는 하기 화학식 3, 하기 화학식 4, 또는 하기 화학식 5로 표시되는 유기발광다이오드.

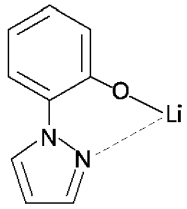
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



청구항 15

제8항에 있어서,

상기 발광층은 발광 호스트와 발광 도펀트를 포함하는 인광 발광층인 유기발광다이오드.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 발광 도펀트는 녹색 인광 도펀트 또는 청색 인광 도펀트인 유기발광다이오드.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 전자수송 도펀트는 상기 발광 도펀트의 삼중항 에너지보다 높은 삼중항 에너지를 갖는 유기발광다이오드.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 전자수송 도펀트는 2.4 내지 3.3 eV의 삼중항 에너지를 갖는 유기발광다이오드.

청구항 19

제15항에 있어서,

상기 전자수송층은 상기 발광 도펀트의 삼중항 에너지보다 높은 삼중항 에너지를 갖는 전자수송 호스트를 더 포함하는 유기발광다이오드.

청구항 20

제8항에 있어서,

상기 전자수송층은 상기 발광층에 접촉하는 유기발광다이오드.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기전자소자에 관한 것으로 더욱 상세하게는 유기발광다이오드에 관한 것이다.

배 경 기 술

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

[0003] 일반적인 유기발광다이오드는 애노드 및 캐소드와 상기 애노드 및 캐소드 사이에 개재된 유기층을 포함할 수 있다. 상기 유기층은, 전자주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 캐소드 등을 포함할 수 있다. 상기 애노드 및 캐소드 간에 전압을 인가하면, 애노드로부터 주입된 정공은 정공수송층을 경유하여 발광층으로 이동하고, 캐소드로부터 주입된 전자는 전자수송층을 경유하여 발광층으로 이동한다. 상기 정공 및 전자와 같은 캐리어들

은 발광층 영역에서 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성하는데, 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저상태로 변하면서 광이 생성된다.

[0004] 이러한 유기발광다이오드에서 정공수송층과 전자수송층 내의 전하이동도 향상은 유기발광다이오드의 구동전압감소를 가져올 수 있다. 이를 위해, 대한민국 등록특허 제0560778호는 전자수송층 내에 Liq(8-quinolinolato lithium)을 도핑한 유기발광다이오드를 개시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, Liq는 삼중항 여기자의 에너지 레벨이 충분히 높지 않아 삼중항 여기자를 발광층 내에 속박하기 어려우며, 이에 따라 대한민국 등록특허 제0560778호는 발광층과 전자수송층 사이에 여기자 블로킹층인 정공 저지층을 추가적으로 형성하고 있다.

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 삼중항 여기자를 발광층 내에 효과적으로 속박하여 효율을 향상시킨 유기발광다이오드를 제공함에 있다.

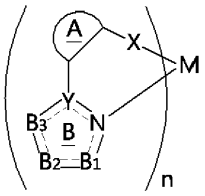
과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 유기발광다이오드를 제공한다. 유기발광다이오드는 차례로 적층된 애노드, 정공전도층, 발광층, 전자전도층, 캐소드를 구비한다. 상기 발광층은 발광 호스트와 발광 도펀트를 포함한다. 상기 전자전도층은 전자수송 호스트와 전자수송 도펀트를 갖는 전자수송층을 포함하고, 상기 전자수송 도펀트는 상기 발광 도펀트의 삼중항 에너지보다 높은 삼중항 에너지를 갖는다.

[0008] 상기 발광 도펀트는 녹색 인광 도펀트 또는 청색 인광 도펀트일 수 있다. 상기 전자수송 도펀트는 2.4 내지 3.3 eV의 삼중항 에너지를 가질 수 있다. 상기 전자수송 호스트는 상기 발광 도펀트의 삼중항 에너지보다 높은 삼중항 에너지를 가질 수 있다. 상기 전자수송층은 층 전체 내에 상기 전자수송 도펀트가 도핑된 것일 수 있다. 이와는 달리, 상기 전자수송층은 상기 전자수송 도펀트가 도핑되지 않은 제1 전자수송층과 상기 전자수송 도펀트가 도핑된 제2 전자수송층을 구비할 수 있다. 상기 전자수송층은 상기 발광층에 접촉할 수 있다.

[0009] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 유기발광다이오드의 다른 실시예를 제공한다. 유기발광다이오드는 차례로 적층된 애노드, 정공전도층, 발광층, 전자전도층, 캐소드를 구비한다. 상기 전자전도층은 전자수송층을 포함하고, 상기 전자수송층은 하기 화학식 1로 표시되는 전자수송 도펀트를 포함한다.

[0010] [화학식 1]

[0011] 

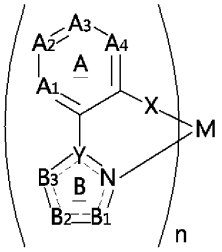
[0012] 상기 화학식 1에서, M은 1족 또는 2족 금속이고, n은 1 또는 2이고, X는 O 또는 S 이고, A는 육각고리 방향족이고, Y는 C 또는 N이고, B_1, B_2, 및 B_3는 서로 독립적으로 NR_1, O, 또는 CR_2이다. 상기 R_1은 서로에 상관없이 수소 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기이다. 상기 R_2는 서로에 상관없이 수소, 할로겐기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 불포화알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴기, 아미노기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)아미노기, (치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴)아미노기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴)아미노기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)(치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴)아미노기, 및 (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)(치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴)아미노기로 이루어진 군에서 선택되는 하나이다. 상기 R_1과 상기 R_2중 서로 인접한 두 개는 임의적으로(optionally) 결합하여 B 고리에 융합될 수 있다.

[0013] 상기 M은 Li, Cs, Ca, 또는 Mg일 수 있다. 상기 Y, 상기 B_1, 상기 B_2, 및 상기 B_3중 적어도 하나는 N, NR_1, 또

는 O일 수 있다. 상기 B_2와 상기 B_3 중 하나는 NR_1 또는 O이고, 상기 B_1, 상기 B_2, 및 상기 B_3 중 나머지는 R_2이 동일하거나 서로 다른 상기 CR_2들일 수 있다.

[0014] 상기 전자수송 도펀트는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0015] [화학식 2]

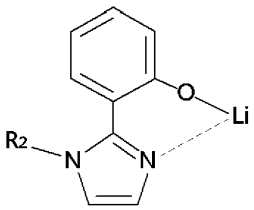
[0016] 

[0017] 상기 화학식 2에서, M, X, A, B_1, B_2, B_3, Y 및 n은 상기 화학식 1의 M, X, A, B_1, B_2, B_3, Y 및 n과 각각 동일하다. A_1, A_2, A_3, 및 A_4는 서로 독립적으로 N 또는 CR_3이다. 상기 R_3는 서로에 상관없이 수소, 할로겐기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴기, 실릴기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)실릴기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)(치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴)실릴기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)(치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴)실릴기, (치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴)실릴기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴)실릴기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)아미노기, (치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴)아미노기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴)아미노기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)(치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴)아미노기, 및 (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)(치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴)아미노기로 이루어진 군에서 선택되는 하나이다.

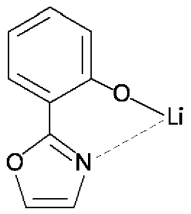
[0018] 상기 화학식 2에서 고리 A는 벤젠 또는 피리딘일 수 있다.

[0019] 상기 전자수송 도펀트는 하기 화학식 3, 하기 화학식 4, 또는 하기 화학식 5로 표시될 수 있다.

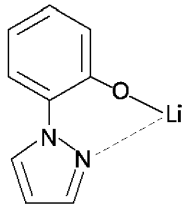
[0020] [화학식 3]

[0021] 

[0022] [화학식 4]

[0023] 

[0024] [화학식 5]

[0025] 

발명의 효과

[0026] 본 발명의 실시예들에 따르면, 전자수송층 내에 발광 도펀트의 삼중항 에너지보다 높은 삼중항 에너지를 갖는 전자수송 도펀트를 도핑함으로써 유기발광다이오드의 효율을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광다이오드를 나타낸 단면도이다.

도 2는 도 1에 도시한 유기발광다이오드의 삼중항 에너지 준위를 나타낸 모식도로서, 발광층과 전자주입층에 한정하여 나타낸다.

도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기발광다이오드를 나타낸 단면도이다.

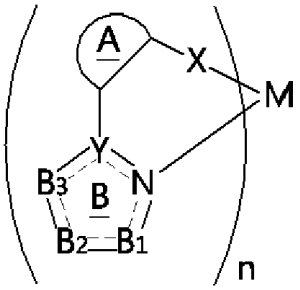
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 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.

[0029] <u>유기금속화합물</u>

[0030] 하기 화학식 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기금속화합물을 나타낸다.

화학식 1

[0031] 

[0032] 상기 화학식 1에서, M은 1족 또는 2족 금속일 수 있다. 구체적으로, M은 이온화 에너지가 비교적 높은 Li, Cs, Ca, 또는 Mg일 수 있다. 이 경우, 화학식 1에 따른 유기금속화합물로 인한 도핑 효율이 향상될 수 있다. n은 1 또는 2일 수 있다. X는 O 또는 S 일 수 있다. A는 육각고리 방향족일 수 있다.

[0033] Y는 C 또는 N이고, B_1, B_2, 및 B_3는 서로 독립적으로 NR_1, O, 또는 CR_2이고, R_1은 서로에 상관없이 수소 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기이고, R_2는 서로에 상관없이 수소, 할로겐기 구체적으로 F, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 불포화알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴기, 아미노기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)아미노기, (치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴)아미노기, (치환 또는 비치환된 C1 내지

C30의 헤테로아릴)아미노기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)(치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴)아미노기, 또는 (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)(치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴)아미노기일 수 있고, R_1과 R_2중 서로 인접한 두 개는 결합하여 B 고리에 융합될 수 있다. 이 때, B 고리에 융합되는 고리는 피리딘, 피리미딘, 트라이아졸, 또는 벤젠일 수 있다.

[0034] 이러한 유기금속화합물은 유기발광다이오드용 화합물일 수 있다. 구체적으로, 상기 유기금속화합물은 유기발광다이오드에서 정공주입물질, 정공수송물질, 발광 호스트 물질, 전자주입물질, 및 전자수송물질 중 어느 하나로 사용될 수 있다. 보다 구체적으로, 이러한 유기금속화합물은 전자주입층 내의 전자주입 도펀트일 수 있다.

[0035] 화학식 1에서 Y, B_1, B_2, 및 B_3중 적어도 하나는 N, NR_1, 또는 O일 수 있다. 이 경우, N 또는 O의 높은 전기음성도로 인해 상기 유기금속화합물은 높은 삼중항 에너지의 레벨을 가질 수 있다. 또한, 상기 유기금속화합물의 삼중항 에너지 레벨은 발광층 내의 발광 도펀트의 삼중항 에너지 레벨에 비해 높을 수 있다. 이러한 유기금속화합물은 전자주입층 내의 전자주입 도펀트로 사용할 수 있고, 이 경우 삼중항 여기자를 발광층 내로 구속하여 유기발광다이오드의 효율을 향상시킬 수 있다.

[0036] 일 실시예에서, Y는 C이고, B_1, B_2, 및 B_3 중 적어도 하나는 NR_1 또는 O일 수 있고, 나머지는 R_2가 동일하거나 서로 다른 CR_2들일 수 있다. 더 구체적으로, Y는 C이고, B_2와 B_3 중 하나는 NR_1 또는 O이고, B_1, B_2, 및 B_3 중 나머지는 R_2이 동일하거나 서로 다른 CR_2들일 수 있다.

[0037] 다른 실시예에서, Y는 N이고, B_1, B_2, 및 B_3는 R_2가 동일하거나 서로 다른 CR_2들일 수 있다.

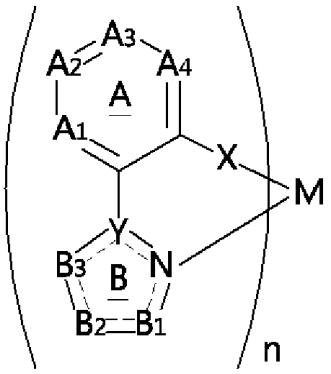
[0038] 본 발명의 실시예들에서, C1 내지 C30의 (불포화)알킬기는 C1 내지 C4의 (불포화)알킬기일 수 있다. 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기일 수 있다. 또한, 알킬기의 수소는 할로겐기 구체적으로 F, 및/또는 시아노기로 치환될 수 있다.

[0039] 본 발명의 실시예들에서, C6 또는 C60의 아릴기는 C6의 아릴기일 수 있다. 아릴기의 수소는 할로겐기 구체적으로 F, 및/또는 시아노기로 치환될 수 있다.

[0040] 본 발명의 실시예들에서, 헤테로아릴기는 하나 이상의 O, N, 또는 S 원자를 함유하는 5원 또는 6원의 방향족고리일 수 있다. 예를 들면, 피롤, 피라졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 싸이아졸, 이소싸이아졸, 이미다졸, 옥사디아졸, 싸이아디아졸, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 또는 피리다진일 수 있다. 헤테로아릴기의 수소는 할로겐기 구체적으로 F, 및/또는 시아노기로 치환될 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 구체예에 따른 유기금속화합물은 하기 화학식 2로 나타낼 수 있다.

화학식 2

[0042] 

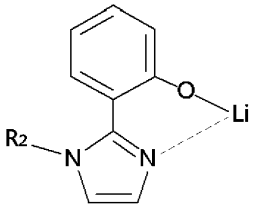
[0043] 상기 화학식 2에서, M, X, B_1, B_2, B_3, Y 및 n은 상기 화학식 1의 M, X, B_1, B_2, B_3, Y 및 n과 각각 동일할 수 있다. A_1, A_2, A_3, 및 A_4는 서로 독립적으로 N 또는 나머지는 R_3가 동일하거나 서로 다른 CR_3(들)일 수 있다.

R_3는 수소, 할로겐기 구체적으로 F, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴기, 실릴기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)실릴기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)(치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴)실릴기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)(치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴)실릴기, (치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴)실릴기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴)실릴기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)아미노기, (치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴)아미노기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴)아미노기, (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)(치환 또는 비치환된 C6 또는 C60의 아릴)아미노기, 또는 (치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬)(치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴)아미노기일 수 있다.

[0044] 화학식 2에서 고리 A는 벤젠 또는 피리딘일 수 있다.

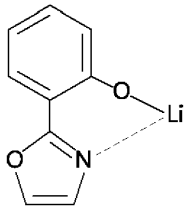
[0045] 본 발명의 또 다른 구체예에 따른 유기금속화합물은 하기 화학식들 3 내지 5 중 어느 하나로 나타낼 수 있다.

화학식 3

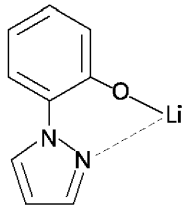
[0046] 

[0047] 상기 화학식 3에서, R_2는 상기 화학식 1의 R_2와 동일할 수 있다.

화학식 4

[0048] 

화학식 5

[0049] 

[0050] <u>유기발광다이오드</u>

[0051] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광다이오드를 나타낸 단면도이다.

[0052] 도 1을 참조하면, 유기발광다이오드는 애노드(10)와 캐소드(70), 이들 두 전극 사이에 배치된 발광층(40), 애노드(10)와 발광층(40) 사이에 배치된 정공전도층(20), 및 발광층(40)과 캐소드(70) 사이에 배치된 전자전도층

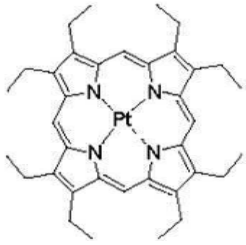
(50)을 구비한다. 정공전도층(20)은 정공의 주입을 용이하게 하기 위한 정공주입층(23)과 정공의 수송을 위한 정공수송층(25)을 구비할 수 있다. 또한, 전자전도층(50)은 전자의 주입을 용이하게 하기 위한 전자주입층(53)과 전자의 수송을 위한 전자수송층(55)을 구비할 수 있다.

[0053] 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 여기자(exciton)를 형성하고, 여기자가 기저상태로 전이하면서 광이 방출된다.

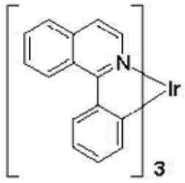
[0054] 발광층(40)은 인광발광층일 수 있고, 발광 호스트 및 발광 도펀트를 포함할 수 있다. 이 경우, 발광층(40)으로 유입된 전자와 정공은 발광 호스트에서 결합하여 여기자를 형성하고, 여기자는 에너지 전달과정을 통해 발광 도펀트로 전이된 후, 기저상태로 전이되면서 발광할 수 있다. 이론적으로, 발광 도펀트로 전이된 여기자의 75%는 삼중항 여기자(triplet exciton)이다. 이러한 삼중항 여기자는 단일항 여기자에 비해 긴 수명을 가지므로, 삼중항 여기자를 발광층(40) 내에 속박하는 것이 발광효율을 향상시킴에 있어 중요하다.

[0055] 발광 도펀트는 Ir, Pt, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb, Tm 또는 이들의 조합을 포함하는 유기금속화합물일 수 있다. 구체적으로, 발광 도펀트는 PtOEP (하기 화학식 참조), $Ir(piq)_3$ (하기 화학식 참조), Btp2Ir(acac) (하기 화학식 참조) 등의 적색 도펀트; $Ir(ppy)_3$ (ppy = 페닐피리딘) (하기 화학식 참조), $Ir(ppy)_2(acac)$ (하기 화학식 참조), $Ir(mpyp)_3$(하기 화학식 참조) 등의 녹색 도펀트; 또는 F_2Irpic(하기 화학식 참조), $(F_2ppy)_2Ir(tmd)$(하기 화학식 참조), $Ir(dfppz)_3$(하기 화학식 참조) 등의 청색 도펀트일 수 있다.

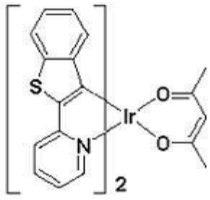
[0056]



PtOEP

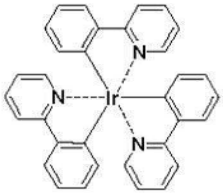


$Ir(piq)_3$

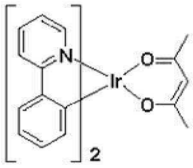


$Btp_2Ir(acac)$

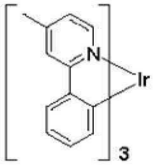
[0057]



$Ir(ppy)_3$

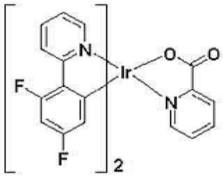


$Ir(ppy)_2(acac)$

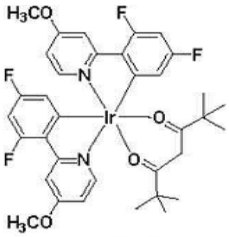


$Ir(mpyp)_3$

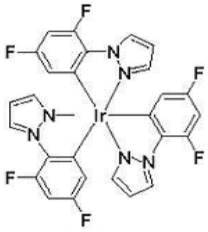
[0058]



F_2Irpic



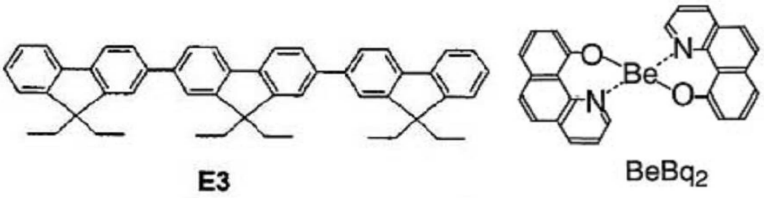
$(F_2ppy)_2Ir(tmd)$



$Ir(dfppz)_3$

[0059] 한편, 발광 호스트는 Alq3, CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센, TPBI(1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene)), TBADN(3-tert-부틸-9,10-디(나프트-2-일) 안트라센), E3(하기 화학식 참조), 또는 BeBq2(하기 화학식 참조)일 수 있다.

[0060]



[0061] 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.

[0062] 전자수송층(55)은 전자수송 호스트와 전자수송 도펀트를 포함할 수 있다. 전자수송 호스트는 일 예로서, BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), BAlq(aluminum(III) bis(2-methyl-8-quinolinato)-4-phenylphenolate), TBPI(2,2',2'-(1,3,5-phenylene)-tris(1-phenyl-1H-benzimidazole)), TAZ(3-(4-biphenyl-yl)-4-phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-triazole), 3TPYMB(tris-[3-(3-pyridyl)mesityl]borane), TSPO1(4-(triphenylsilyl)phenyldiphenylphosphine oxide), SiTAZ(Bis(4-(4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)phenyl)-dimethylsilane), TPPB(1,3,5-tris[3,5-bis(3-pyridinyl)phenyl]benzene), TpPyPB(1,3,5-tri(p-pyrid-3-yl-phenyl)benzene), TmPyPB(1,3,5-tri(m-pyrid-3-yl-phenyl)benzene), BmPyPB(1,3-bis(3,5-dipyrid-3-yl-phenyl)benzene), DPPS(diphenyl-bis[4-(pyridin-3-yl)phenyl]silane), 2-(4-(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸 (2-(4-(9,10-di(naphthalen-2-yl)anthracen-2-yl)phenyl)-1-phenyl-1H-benzo[d]imidazole), 및 4,6-디(페난트렌-9-일)-2-(4-(피리딘-2-일)페닐)피리미딘 (4,6-di(phenanthren-9-yl)-2-(4-(pyridin-2-yl)phenyl)pyrimidine)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 물질일 수 있다.

[0063] 또한, 전자수송 도펀트는 화학식 1 내지 화학식 5에 기재된 화합물 중 어느 하나일 수 있다. 이러한 전자수송 도펀트는 1족 또는 2족인 금속 특히, Li, Cs, Ca, 또는 Mg를 함유함에 따라 강한 전자 주게 특성을 가져 전자수송층(55)의 전자이동도를 향상시킬 수 있다. 이에 따라 유기발광다이오드의 구동전압을 감소시킬 수 있다. 또한, 전자수송층(55) 내에서 전자수송 도펀트는 5 내지 30 wt%로 도핑될 수 있다. 일 예로서, 전자수송층(55) 내에서 전자수송 도펀트는 8 내지 15 wt%로 도핑될 수 있다. 일 예에서, 전자수송층(55) 전체에 전자수송 도펀트가 도핑될 수 있다.

[0064] 도 2는 도 1에 도시한 유기발광다이오드의 삼중항 에너지 준위를 나타낸 모식도로서, 발광층과 전자주입층에 한정하여 나타낸다.

[0065] 도 1 및 도 2를 참조하면, 전자주입층(55) 내의 전자수송 도펀트 즉, 화학식 1에 기재된 화합물은 높은 삼중항 에너지 레벨(T_{55D}^1)을 가질 수 있다. 구체적으로, 화학식 1에 기재된 화합물은 발광층(40) 내의 발광 도펀트의 삼중항 에너지 레벨(T_{40D}^1)에 비해 높은 삼중항 에너지 레벨을 가질 수 있다. 이 경우, 발광 도펀트에 존재하는 삼중항 여기자를 발광층(40) 내로 속박시킬 수 있어, 발광효율이 향상될 수 있다. 나아가, 화학식 1에 기재된 화합물은 발광 호스트의 삼중항 에너지 레벨(T_{40H}^1)에 비해서도 높은 삼중항 에너지 레벨(T_{55D}^1)을 가질 수 있다. 일 예로서, 단일항 기저상태(S_0)를 기준으로 할 때 전자수송 도펀트의 삼중항 에너지 레벨(T_{55D}^1)은 2.4eV 이상일 수 있다. 일 예로서, 전자수송 도펀트의 삼중항 에너지 레벨(T_{55D}^1)은 2.4eV 내지 3.3ev, 2.4eV 내지 3.0ev, 2.7eV 내지 3.3ev, 또는 2.7eV 내지 3.0ev일 수 있다.

[0066] 한편, 전자수송 호스트의 삼중항 에너지 레벨(T_{55H}^1) 또한, 발광 도펀트의 삼중항 에너지 레벨(T_{40D}^1), 나아가 발광 호스트의 삼중항 에너지 레벨(T_{40H}^1)에 비해 높을 수 있다. 이 경우, 여기자를 발광층(40)에 구속시키기 위한 여기자 블로킹층(exciton blocking layer)을 형성하는 것을 생략할 수 있어, 유기발광다이오드의 구조를 단순화시킬 수 있다. 여기자 블로킹층이 생략되는 경우, 전자수송층(55)은 발광층(40) 상에 접촉하도록 형성할 수 있다.

[0067] 도 1을 다시 참조하면, 전자주입층(53)은 예를 들면, LiF, NaCl, CsF, Li2O, BaO, BaF2, 또는 Liq(리튬 퀴놀레이트)일 수 있다.

[0068] 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.

[0069] 정공주입층(23) 또는 정공수송층(25)은 정공 수송 물질로서 통상적으로 사용되는 재료를 하나 또는 그 이상 포함할 수 있다. 정공 수송 물질은 예를 들면, mCP (N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene); PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate); NPD (N,N′-di(1-naphthyl)-N,N′-diphenylbenzidine); N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐(TPD); N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐; N,N,N'N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐; N,N,N'N'-테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐; 코퍼(II)1,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포피린 등과 같은 포피린(porphyrin) 화합물 유도체; TAPC(1,1-Bis[4-[N,N'-Di(p-tolyl)Amino]Phenyl]Cyclohexane); N,N,N-트리(p-톨릴)아민, 4, 4', 4'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민과 같은 트리아릴아민 유도체; N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸과 같은 카르바졸 유도체; 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌과 같은 프탈로시아닌 유도체; 스타버스트 아민 유도체; 엔아민스틸벤계 유도체; 방향족 삼급아민과 스티릴 아민 화합물의 유도체; 및 폴리실란 등일 수 있다.

[0070] 애노드(10)는 전도성 금속 산화물, 금속, 금속 합금, 또는 탄소재료일 수 있다. 전도성 금속 산화물은 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxide: ITO), 플루오린 틴 옥사이드(fluorine tin oxide: FTO), 안티몬 틴 옥사이드(antimony tin oxide, ATO), 플루오르 도프 산화주석(FTO), SnO_2, ZnO, 또는 이들의 조합일 수 있다. 애노드(10)로서 적합한 금속 또는 금속합금은 Au와 CuI일 수 있다. 탄소재료는 흑연, 그라핀, 또는 탄소나노튜브일 수 있다.

[0071] 캐소드(70)는 애노드(10)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.

[0072] 애노드(10)와 캐소드(70)는 스퍼터링(sputtering)법, 기상증착법 또는 이온빔증착법을 사용하여 형성될 수 있다. 정공주입층(23), 정공수송층(25), 발광층(40), 전자수송층(55), 및 전자주입층(53)은 서로에 관계없이 증착법 또는 코팅법, 예를 들어 스프레잉, 스핀 코팅, 딥핑, 프린팅, 닥터 블레이딩법을 이용하거나, 또는 전기영동법을 이용하여 형성될 수 있다.

[0073] 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.

[0074] 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.

[0075] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기발광다이오드를 나타낸 단면도이다. 본 실시예에 따른 유기발광다이오드는 후술하는 것을 제외하고는 도 1을 참조하여 설명한 유기발광다이오드와 유사하다.

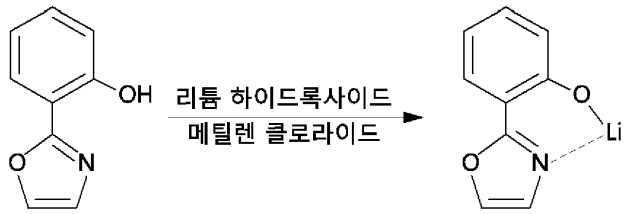
[0076] 도 3을 참조하면, 전자수송층(55)은 전자수송 도펀트가 도핑되지 않은 제1 전자수송층(55a)과 전자수송 도펀트가 도핑된 제2 전자수송층(55b)로 구분될 수 있다. 이 때, 제1 전자수송층(55a)은 제2 전자수송층(55b)에 비해 발광층(40)에 인접하여 배치될 수 있으며, 약 1 내지 10nm의 두께를 가질 수 있다.

[0077] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0078] [실험예들; Examples]

[0079] <u>합성예 1: 화합물 Ⅰ의 합성</u>

[0080] <반응식 1>

[0081] 

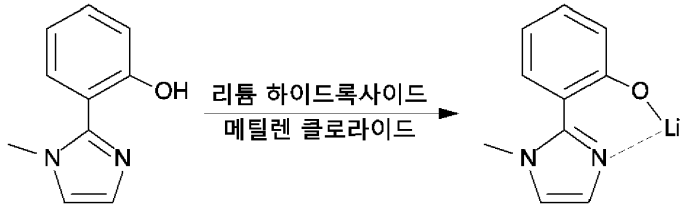
[0082] 2-(옥사졸-2-일) 페놀(2-(oxazol-2-yl)phenol) 1g(6.21mmol), 리튬 하이드록사이드(lithium hydroxide) 0.16g(6.83mmol), 및 메틸렌 클로라이드(methylene chloride) 50㎖를 반응기에 넣고, 12시간 동안 질소분위기 하에서 실온의 온도에서 교반시켰다. 그 후, 여과 필터에서 메틸렌 클로라이드로 씻어 내린 뒤 건조시켰다. 건조된 화합물Ⅰ(리튬 2-(옥사졸-2-일) 페놀레이트(lithium (2-(oxazol-2-yl)phenolate))을 다시 승화 정제하여 0.61g (59% 수율)을 하얀 고체로 얻었다. 화합물Ⅰ은 2.59 eV의 삼중항 에너지를 나타내었다.

[0083] ^{1}H NMR (200 MHz, DMSO): δ 7.16 (s, 1H), 6.75 (d, J=8.00 Hz, 1H), 6.34(s, 1H), 6.22 (t, 1H), 5.74 (d, J=8.4, 1H), 5.56 (t, J=7, 1H)

[0084] GC-Mass (이론치: 167.09g/mol, 측정치: 167g/mol)

[0085] <u>합성예 2: 화합물 Ⅱ의 합성</u>

[0086] <반응식 1>

[0087] 

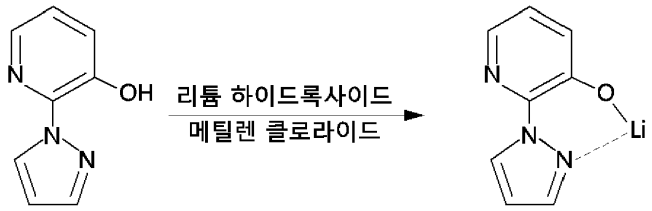
[0088] 2-(1-메틸-이미다졸-2-일)페놀(2-(1-methyl-imidazol-2-yl)phenol) 1.10g (6.31mmol), 리튬 하이드록사이드 0.17g (6.95mmol), 및 메틸렌 클로라이드50㎖를 반응기에 넣고, 12시간 동안 질소분위기 하에서 실온의 온도에서 교반시켰다. 그 후, 여과 필터에서 메틸렌 클로라이드로 씻어 내린 뒤 건조시켰다. 건조된 화합물 Ⅱ(리튬 2-(1-메틸-이미다졸-2-일)페놀레이트 (lithium 2-(1-methyl-imidazol-2-yl)phenolate))는 다시 승화 정제하여 0.32g (28% 수율)을 하얀 고체로 얻었다. 화합물 Ⅱ는 2.76 eV의 삼중항 에너지를 나타내었다.

[0089] ^{1}H NMR(200MHz, DMSO) : 6.12 (m, 2H), 5.93 (t, J=7, 1H), 5.84 (s, 1H), 5.50 (d, J=4, 1H), 5.24 (t, J=7, 1H), 2.64 (s, 3H)

[0090] GC-Mass (이론치: 180.13g/mol, 측정치: 180g/mol)

[0091] <u>합성예 3: 화합물 Ⅲ의 합성</u>

[0092] <반응식 3>



[0093]

[0094] 2-(피라졸-1-일)피리딘-3-올(2-(pyrazol-1-yl)pyridin-3-ol) 0.90g (5.58mmol), 리튬 하이드록사이드 0.15g (6.14mmol), 메틸렌 클로라이드 50㎖를 반응기에 넣고, 12시간 동안 질소분위기 하에서 실온의 온도에서 교반시켰다. 그 후, 여과 필터에 메틸렌 클로라이드로 씻어 내린뒤 건조시켰다. 건조된 화합물 Ⅲ리튬 2-(피라졸-1-일)피리딘-3-올레이트(lithium 2-(pyrazol-1-yl)pyridin-3-olate)은 다시 승화 정제하여 0.46g (49% 수율)을 하얀 고체로 얻었다. 화합물 Ⅲ은 2.75 eV의 삼중항 에너지를 나타내었다.

[0095] ^{1}H NMR(200MHz, DMSO) : 6.85 (s, 1H), 6.36 (m, 2H), 5.82 (s, 1H), 5.34 (s, 2H)

[0096] GC-Mass (이론치: 167.09g/mol, 측정치: 167g/mol)

[0097] <u>제조예 1: 녹색 인광 유기발광다이오드 제조</u>

[0098] <u>(ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/CBP:Ir(ppy)$_3$/BmPyPb:화합물Ⅰ/LiF/Al)</u>

[0099] 애노드인 ITO 기판은 순수와 이소프로필 알코올을 이용하여 초음파에서 30분간 세정하였다. 세정한 ITO 기판을 단파장의 자외선을 이용하여 표면처리한 후 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), CH8000, Baytron)를 스핀코팅하여 60nm의 정공주입층을 형성하였다. 이 후, 정공주입 또는 수송물질인 TAPC(1,1-Bis[4-[N,N'-Di(p-tolyl)Amino]Phenyl]Cyclohexane) 20 nm와 mCP(N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene) 10nm를 1x10^{-6} torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 증착하여 정공수송층을 형성하였다. 이 후, 녹색 인광 호스트로서 CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐)와 녹색 인광 도펀트인 Ir(ppy)$_3$를 1x10^{-6} torr의 압력 하에서 0.015 nm/s의 속도로 공증착하여 도펀트가 5wt% 도핑된 25nm의 발광층을 형성하였다. 전자수송 호스트로서 BmPyPB((1,3-bis(3,5-dipyrid-3-yl-phenyl)benzene))와 전자수송 도펀트로서 합성예 1에서 합성된 화합물 Ⅰ을 1x10^{-6} torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 공증착하여 전자수송 도펀트가 10wt%로 도핑된 35nm의 전자수송층을 형성하였다. 이 후, 전자주입재료로서 LiF를 1x10^{-6} torr의 압력 하에서 0.01 nm/s의 속도로 증착하여 1nm의 전자주입층을 형성하였다. 그 후, Al을 1x10^{-6} torr의 압력 하에서 0.5nm/sec의 속도로 증착하여 200nm의 캐소드를 형성함으로써 녹색 인광 유기발광다이오드를 형성하였다. 소자 형성후 CaO 흡습제와 유리 커버 글라스를 이용하여 소자를 밀봉하였다.

[0100] 본 제조예에 따른 유기발광다이오드는 5V의 전압에서 양자효율 20%을 나타내었으며, 10 mA/㎠의 전류 밀도를 기준으로 6.7V의 구동전압을 나타내었다.

[0101] <u>제조예 2: 청색 인광 유기발광다이오드 제조</u>

[0102] <u>(ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:F2Irpic/BmPyPb:화합물Ⅱ/LiF/Al)</u>

[0103] 애노드인 ITO 기판은 순수와 이소프로필 알코올을 이용하여 초음파에서 30분간 세정하였다. 세정한 ITO 기판을 단파장의 자외선을 이용하여 표면처리한 후 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), CH8000, Baytron)를 스핀코팅하여 60nm의 정공주입층을 형성하였다. 이 후, 정공주입 또는 수송물질인 TAPC(1,1-Bis[4-[N,N'-Di(p-tolyl)Amino]Phenyl]Cyclohexane) 20 nm와 mCP(N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene) 10nm를 1x10^{-6} torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 차례로 증착하여 정공수송층을 형성하였다. 이 후, 청색 인광 호스트로서 mCP와 청색 인광 도펀트로서 F_2Irpic(Bis(4,6-

difluorophenylpyridinato-N,C2)picolinatoiridium)을 $1x10^{-6}$ torr의 압력 하에서 0.015 nm/s의 속도로 공증착하여 도펀트가 5wt% 도핑된 25nm의 발광층을 형성하였다. 전자수송 호스트로서 BmPyPB(1,3-bis(3,5-dipyrid-3-yl-phenyl)benzene)와 전자수송 도펀트로서 합성예 2에서 합성된 화합물 Ⅱ를 $1x10^{-6}$ torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 공증착하여 전자수송 도펀트가 10wt% 도핑된 35nm의 전자수송층을 형성하였다. 이 후, 전자주입 재료로서 LiF를 $1x10^{-6}$ torr의 압력 하에서 0.01 nm/s의 속도로 증착하여 1nm의 전자주입층을 형성하였다. 그 후, Al을 $1x10^{-6}$ torr의 압력 하에서 0.5nm/sec의 속도로 증착하여 200nm의 캐소드를 형성함으로써 청색 인광 유기발광다이오드를 형성하였다. 소자 형성후 CaO 흡습제와 유리 커버 글라스를 이용하여 소자를 밀봉하였다.

[0104] 본 제조예에 따른 유기발광다이오드는 5V의 전압에서 양자효율 19%를 나타내었으며, 10 mA/㎠의 전류 밀도를 기준으로 8.2V의 구동전압을 나타내었다.

[0105] 제조예 3: 청색 인광 유기발광다이오드 제조

[0106] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:F2Irpic/BmPyPb:화합물Ⅲ/LiF/Al)

[0107] 전자수송 도펀트로서 합성예 2에서 합성된 화합물 Ⅲ을 사용하여 전자수송 도펀트가 10wt% 도핑된 35nm의 전자수송층을 형성한 것을 제외하고는, 제조예 2와 동일한 방법으로 청색 인광 유기발광다이오드를 제조한 후 밀봉하였다.

[0108] 본 제조예에 따른 유기발광다이오드는 10 mA/㎠의 전류 밀도를 기준으로 8.2V의 구동전압을 나타내었다.

[0109] 제조예 4: 청색 인광 유기발광다이오드 제조

[0110] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:F2Irpic/BmPyPb/BmPyPb:화합물Ⅱ/LiF/Al)

[0111] 전자수송층을 형성함에 있어서, 전자수송 호스트인 BmPyPB(1,3-bis(3,5-dipyrid-3-yl-phenyl)benzene)를 $1x10^{-6}$ torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 증착하여 전자수송 도펀트가 도핑되지 않은 5nm의 제1 전자수송층을 형성한 후, 상기 제1 전자수송층 상에 전자수송 호스트인 BmPyPB와 전자수송 도펀트로서 합성예 2에서 합성된 화합물 Ⅱ를 $1x10^{-6}$ torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 공증착하여 전자수송 도펀트가 10wt% 도핑된 30nm의 제2 전자수송층을 형성하는 것을 제외하고는, 제조예 2와 동일한 방법으로 청색 인광 유기발광다이오드를 제조한 후 밀봉하였다.

[0112] 본 제조예에 따른 유기발광다이오드는 10 mA/㎠의 전류 밀도를 기준으로 8.3V의 구동전압을 나타내었다.

[0113] 비교예1: 녹색 인광 유기발광다이오드 제조

[0114] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/CBP:$Ir(ppy)_3$/BmPyPb:Liq/LiF/Al)

[0115] 전자수송층의 전자수송 도펀트로서 Liq(lithium quinolate)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 녹색 인광 유기발광다이오드를 제조한 후 밀봉하였다.

[0116] 본 제조예에 따른 유기발광다이오드는 5V의 전압에서 양자효율 15%를 나타내었다.

[0117] 비교예2: 녹색 인광 유기발광다이오드 제조

[0118] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/CBP:$Ir(ppy)_3$/BmPyPb/LiF/Al)

[0119] 전자수송층에 전자수송 도펀트를 사용하지 않은 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 녹색 인광 유기발광다이오드를 제조한 후 밀봉하였다.

[0120] 본 제조예에 따른 유기발광다이오드는 10 mA/㎠의 전류 밀도를 기준으로 7.3V의 구동전압을 나타내었다.

[0121] 비교예3: 청색 인광 유기발광다이오드 제조

[0122] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:F2Irpic/BmPyPb:Liq/LiF/Al)

[0123] 전자수송층의 전자수송 도펀트로서 Liq(lithium quinolate)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 2과 동일한 방법으로 청색 인광 유기발광다이오드를 제조한 후 밀봉하였다.

[0124] 본 제조예에 따른 유기발광다이오드는 5V의 전압에서 양자효율 13%를 나타내었다.

[0125] 비교예4: 청색 인광 유기발광다이오드 제조

[0126] (ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/mCP:F2Irpic/BmPyPb/LiF/Al)

[0127] 전자수송층의 전자수송 도펀트를 사용하지 않은 것을 제외하고는 제조예 2과 동일한 방법으로 청색 인광 유기발광다이오드를 제조한 후 밀봉하였다.

[0128] 본 제조예에 따른 유기발광다이오드는 10 mA/㎠의 전류 밀도를 기준으로 8.6V의 구동전압을 나타내었다.

표 1

[0129]

	발광층	전자수송층	구동전압 (@ 10 mA/㎠의 전류 밀도)	양자효율 (@ 5V)
제조예 1	CBP:Ir(ppy)$_3$	BmPyPb: 화합물 Ⅰ	6.7V	20%
비교예 1		BmPyPb: Liq	6.7V	15%
비교예 2		BmPyPb	7.3V	19%
제조예 2	mCP:F2Irpic	BmPyPb: 화합물 Ⅱ	8.2V	19%
제조예 4		BmPyPb/BmPyPb:화합물Ⅱ	8.3V	19%
비교예 3		BmPyPb: Liq	8.2V	13%
비교예 4		BmPyPb	8.6V	19%

[0130] 위 결과들을 참고할 때, 제조예 1에 따른 유기발광다이오드는 전자수송 도펀트로서 Liq를 사용한 경우(비교예 1)에 비해 양자효율이 향상됨을 알 수 있다. 이는 제조예 1에서는 발광층 내의 녹색 인광 도펀트의 삼중항 에너지가 2.4 eV일 때, 2.59 eV의 삼중항 에너지를 갖는 화합물 Ⅰ을 전자수송층 내의 전자수송 도펀트로 사용함에 따라, 삼중항 여기자를 발광층 내로 속박시킨 결과로 이해될 수 있다. 또한, 제조예 1에 따른 유기발광다이오드는 전자수송 도펀트를 사용하지 않은 경우(비교예 2)에 비해 구동전압이 감소한 것을 알 수 있다.

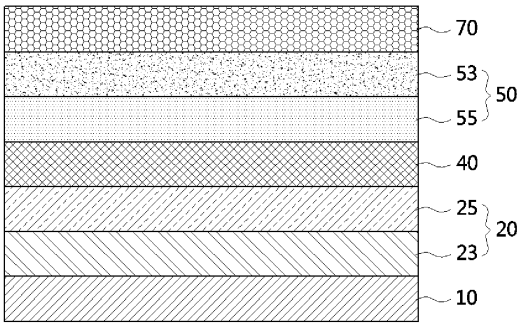
[0131] 이와 비슷하게, 제조예 2 및 제조예 4에 따른 유기발광다이오드는 전자수송 도펀트로서 Liq를 사용한 경우(비교예 3)에 비해 양자효율이 향상됨을 알 수 있다. 이는 제조예 2 및 제조예 4에서는 발광층 내의 청색 인광 도펀트의 삼중항 에너지가 2.7 eV일 때, 2.76 eV의 삼중항 에너지를 갖는 화합물 Ⅱ을 전자수송층 내의 전자수송 도펀트로 사용함에 따라, 삼중항 여기자를 발광층 내로 속박시킨 결과로 이해될 수 있다. 또한, 제조예 2 및 제조예 4에 따른 유기발광다이오드는 전자수송 도펀트를 사용하지 않은 경우(비교예 4)에 비해 구동전압이 감소한 것을 알 수 있다.

[0132] 이와 같이, 발광층 내의 발광 도펀트의 삼중항 에너지에 비해 높은 레벨의 삼중항 에너지를 갖는 전자수송 도펀트를 전자수송층 내에 도핑함에 따라, 유기발광다이오드의 구동전압 감소와 더불어서 양자효율 또한 향상됨을 알 수 있다.

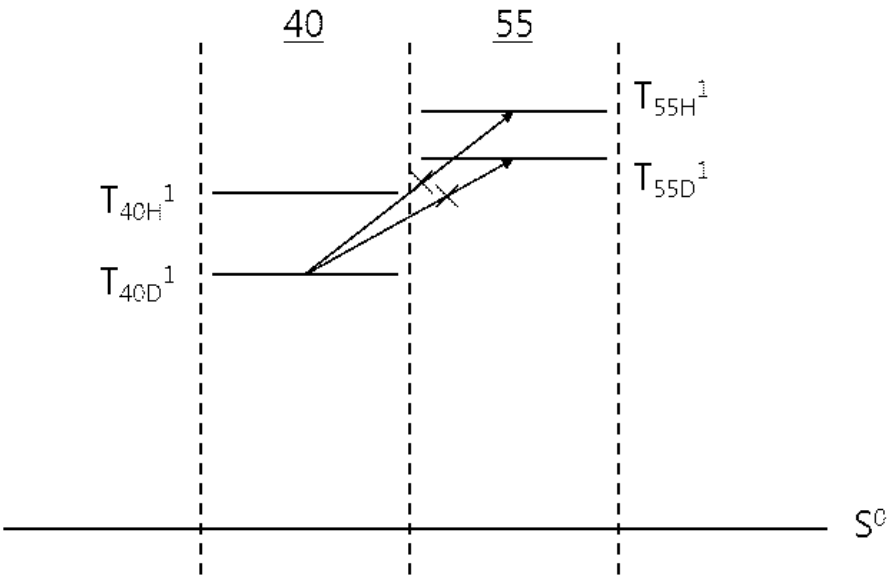
[0133] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

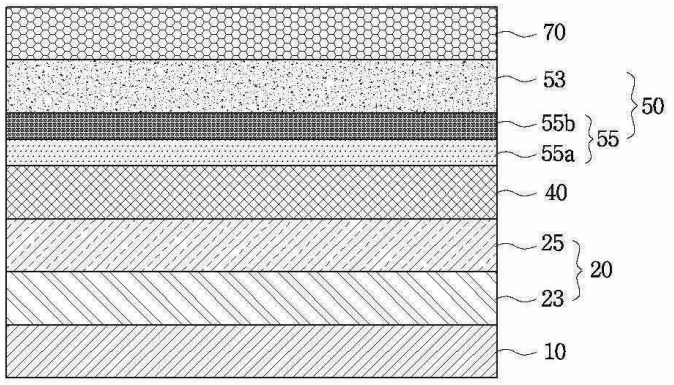
도면1



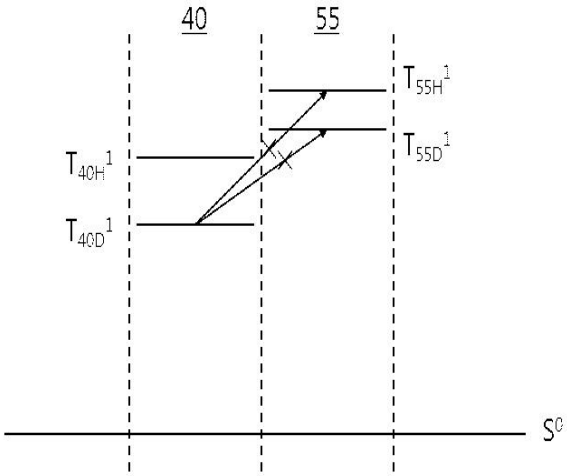
도면2



도면3



专利名称(译)	发明名称有机发光二极管含有有机金属化合物作为电子传输掺杂剂		
公开(公告)号	KR1020150004564A	公开(公告)日	2015-01-13
申请号	KR1020130077662	申请日	2013-07-03
[标]申请(专利权)人(译)	檀国大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	檀国大学学术合作		
当前申请(专利权)人(译)	檀国大学学术合作		
[标]发明人	LEE JUN YEOB 이준엽 OH CHAN SEOK 오찬석		
发明人	이준엽 오찬석		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/5016 H01L51/5072 H01L51/5024 H01L51/5052 H01L51/0071 H01L51/0062		
其他公开文献	KR101661797B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

从而提供有机发光二极管。有机发光二极管包括顺序堆叠的阳极，空穴导电层，发光层，电子传导层和阴极。发光层包括发光主体和发光掺杂剂。电子传输层包括具有电子传输基质和电子传输掺杂剂的电子传输层，该电子传输掺杂剂具有高于发光掺杂剂的三重态能量的三重态能量。