



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0127904
(43) 공개일자 2018년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0067 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0031454
(22) 출원일자 2018년03월19일
심사청구일자 2018년03월19일
(30) 우선권주장
1020170063108 2017년05월22일 대한민국(KR)

(71) 출원인
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

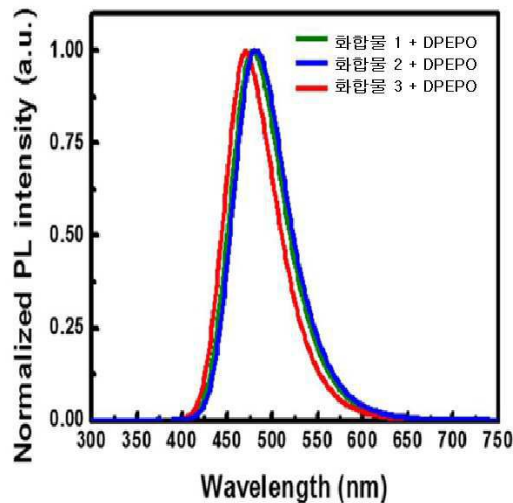
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 신규 열활성 지연형광 재료 및 이를 포함하는 유기발광 다이오드 소자

(57) 요약

본 발명은 유기발광 다이오드 소자에 적용되는 열활성 지연형광 재료에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 카바졸 유도체를 전자 주개 그룹으로 포함하는 열활성 지연형광 재료에 관한 것이다. 개시한 화합물은 입체 구조의 카바졸 전자 주개 그룹을 통해 높은 삼중항 에너지와 열 안정성을 확보하였고, 전자 받개 그룹에 치환기를 도입함으로써 다양한 색 좌표의 구현 및 효율의 개선을 제공할 수 있어, 유기 발광 다이오드 소자의 발광층에 도펀트로 도입시 열활성 지연형광 특성을 나타낼 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01L 51/0072 (2013.01)

(72) 발명자

황민형

경기도 수원시 장안구 정자천로188번길 71-21 현대
아파트 101동 603호

조성민

경기도 안산시 상록구 화랑로 495 예술인아파트 9
동 1307호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GRRC단국2016-B01

부처명 경기도

연구관리전문기관 경기도

연구사업명 GRRC

연구과제명 적층구조 유기전자소재 및 감성형 색상가변 소재 개발

기 여 율 1/3

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(9/9)

기 여 율 1/3

주관기관 단국대학교

연구기간 2016.07.01 ~ 2017.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10051350

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업핵심기술개발사업

연구과제명 저소비전력을 위한 OLED 디스플레이용 효율 20% 이상, 수명 3만 시간 이상의 진청색 발광

층 소재의 원천 및 상용화 기술개발

기 여 율 1/3

주관기관 단국대학교 산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2020.05.31

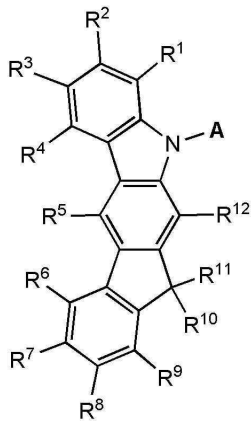
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 열활성 지연형광 재료.

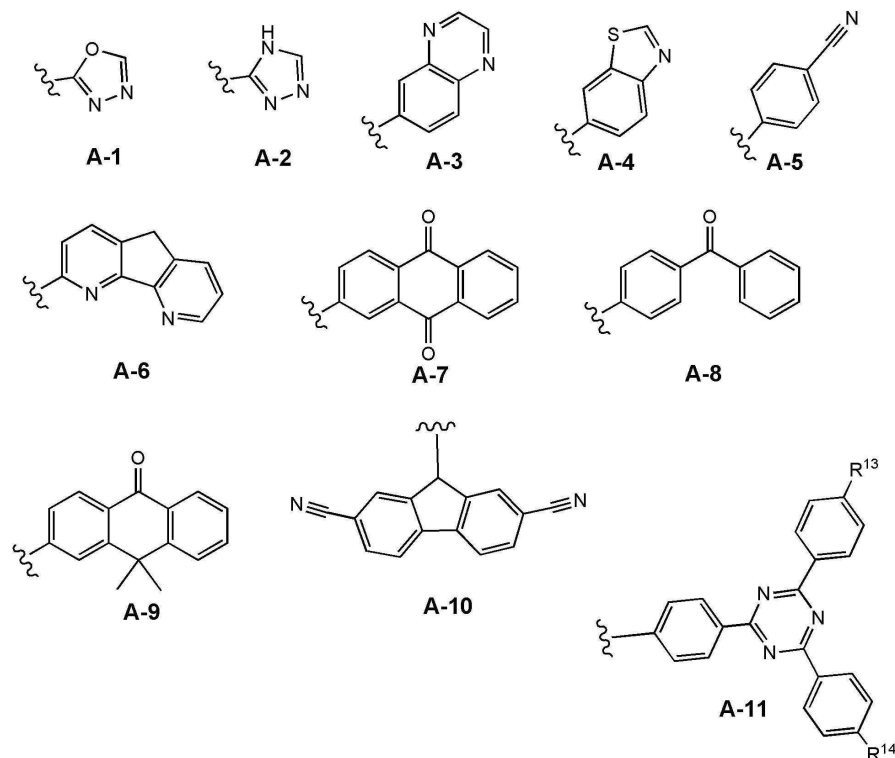
[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R^1 내지 R^{12} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 비치환 또는 치환된 $C_1\sim C_{30}$ 알킬기, 비치환 또는 치환된 $C_6\sim C_{30}$ 아릴기, 비치환 또는 치환된 $C_6\sim C_{30}$ 아릴 $C_1\sim C_{30}$ 알킬기, 비치환 또는 치환된 $C_6\sim C_{30}$ 헤테로아릴기, 및 비치환 또는 치환된 $C_6\sim C_{30}$ 헤테로아릴 $C_1\sim C_{30}$ 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

A는 하기 화학식 A-1 내지 A-11 중 어느 하나이고,



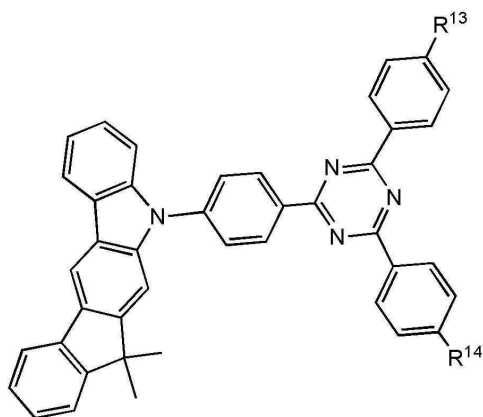
R^{13} 및 R^{14} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 비치환 또는 치환된 $C_1\sim C_{30}$ 알킬기, 비치환 또는 치환된 $C_6\sim C_{30}$ 아릴기, 시아노기 및 할로젠기로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있음.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는, 인데노카바졸플러렌 유도체를 전자 주개 단위로 포함하고, 트리아진 유도체를 전자 받개 단위로 포함하는 화합물인 것을 특징으로 하는 열활성 지연형광 재료.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서,

R^{13} 및 R^{14} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 비치환 또는 치환된 $C_1\sim C_{30}$ 알킬기, 비치환 또는 치환된 $C_6\sim C_{30}$ 아릴기, 시아노기 및 할로젠기로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있음.)

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 화학식 2에서, R^{13} 및 R^{14} 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠기 또는 $C_1\sim C_4$ 알킬기인 것을 특징으로 하는 열활성 지연형광 재료.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 열활성 지연형광 재료는

- (1) 3-(4-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-1,1-다이메틸-1,3-다이하이드로인덴노[2,1-b]카바졸;
- (2) 3-(4-(4,6-비스(4-플루오로페닐)-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-1,1-다이메틸-1,3-다이하이드로인덴노[2,1-b]카바졸; 및
- (3) 3-(4-(4,6-비스(4-tert-부틸페닐)-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-1,1-다이메틸-1,3-다이하이드로인덴노[2,1-b]카바졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 열활성 지연형광 재료.

청구항 5

기관 상에 차례로 적층된 애노드, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 및 캐소드를 포함하는 유기발광 다이오드 소자에 있어서,

상기 발광층은 제1항의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광 다이오드 소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 발광층은 호스트 물질과 도펀트 물질을 포함하고,

상기 도펀트 물질은 제1항의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광 다이오드 소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 도펀트 물질은 호스트 물질에 대하여 0.01~50 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 유기발광 다이오드 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기발광 다이오드 소자에 적용되는 열활성 지연형광 재료에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 카바졸 유도체를 전자 주개 그룹으로 포함하는 열활성 지연형광 재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 유기발광 다이오드(Organic Light Emitting Diode) 소자는 자발광형 소자로 기존의 디스플레이와 비교하였을 때 시야각이 넓고 빠른 응답속도와 휘도 및 색 재현율이 높다는 장점을 가지고 있다.

[0004] 일반적인 유기 발광 다이오드 소자는 애노드와 캐소드 사이에 여러 유기층이 적층되어 있는 구조를 가지고 있다. 애노드와 캐소드에서 주입되는 전자와 정공은 주입층과 수송층을 통하여 발광층에서 재결합하여 엑시톤을 형성하고 엑시톤이 기저상태로 떨어지면서 광이 방출된다. 발광층으로 전자가 주입이 될 때 일중항 상태로 25%, 삼중항 상태로 75% 확률로 형성된다. 일반적인 형광 재료의 경우, 일중항 상태 25%만 사용할 수 있기 때문에 외부양자 효율이 낮다는 단점을 가지고 있다.

[0005] 삼중항 상태 75%를 사용하기 위하여 이리듐(Ir), 백금(Pt)과 같은 희소 금속을 도입한 물질은 매우 효율적인 유기발광 다이오드 소자를 제공할 수 있지만, 희소 금속의 값이 비싸고 재료의 공급이 제한적이라는 문제점을 가지고 있다.

[0006] 상기 문제를 해결하기 위해, 순수한 유기물질로만 이루어지고 삼중항 상태를 사용할 수 있는 방법으로 열활성 지연형광이 있다. 열활성 지연형광은 열에너지를 사용하여 삼중항 상태를 역계간 전이를 통해 이론적으로 100%의 외부 양자효율까지 올릴 수 있다. 하지만, 열활성 지연형광의 메커니즘에 의해 수명, 색 순도, 소자 구동시 롤오프(Roll-off)가 심하다는 단점이 있다.

[0007] 열활성 지연형광 방법을 사용하기 위해서는 여러 가지의 필요조건들이 있다. 상온 또는 소자구동 시 발생하는 열에 의하여 역계간 전이가 일어날 수 있도록 일중항 상태와 삼중항 상태의 에너지 차이가 0.3 eV 이하로 충분히 작아야 한다. 또한, 최고 점유 분자 궤도함수(Highest occupied molecular orbital, HOMO)와 최저 비점유 분자 궤도함수(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)의 분리가 일어나야 한다. 하지만, 열활성 지연형광의 발광 메커니즘인 전하 이동(Charge transfer)이 잘 일어나기 위해서는 최고 점유 분자 궤도함수와 최저 비점유 분자 궤도함수의 겹침이 있어야 한다.

[0008] 따라서, 유기 발광 다이오드 소자에 청색 도펀트 재료로 사용하기 위하여는 높은 일중항 에너지(Singlet energy)를 가지면서 일중항 에너지와 비슷한 삼중항 에너지(Triplet energy)를 가져야 한다.

[0009] 이에, 본 발명자들은 기존 인광 재료에 쓰이는 희소 금속을 사용하지 않는 새로운 디자인의 열 활성화 지연형광 청색 도펀트(Dopant) 재료를 제공하기 위하여 연구한 결과, 인데노카바졸(Indenocarbazole)에 다이메틸플러렌(dimethylfluorene)이 연결된 인데노카바졸플러렌 유도체를 전자 주개 그룹으로 사용시 평면구조가 아닌 입체구조를 가지므로 열적으로 안정하고, 카바졸에 의해서 높은 삼중항 에너지를 가지므로, 열 활성화 지연형광 청색 도펀트 재료로서 유용하게 사용될 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 공개특허 제2017-0113808호

(특허문헌 0002) 2. 대한민국 공개특허 제2014-0067914호

발명의 내용

해결하려는 과제

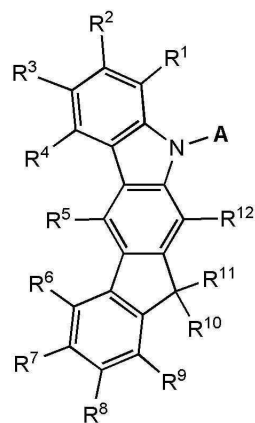
[0012] 본 발명이 해결하고자 하는 제1 과제는 높은 삼중항 에너지를 가지고 있는 카바졸 유도체를 전자 주개 그룹으로 포함하는 새로운 분자 구조의 열활성 지연형광 재료를 제공하는 것이다.

[0013] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 제2 과제는 상기 열활성 지연형광 재료를 포함하는 유기발광 다이오드 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 제1 과제를 이루기 위하여 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 열활성 지연형광 재료를 제공한다.

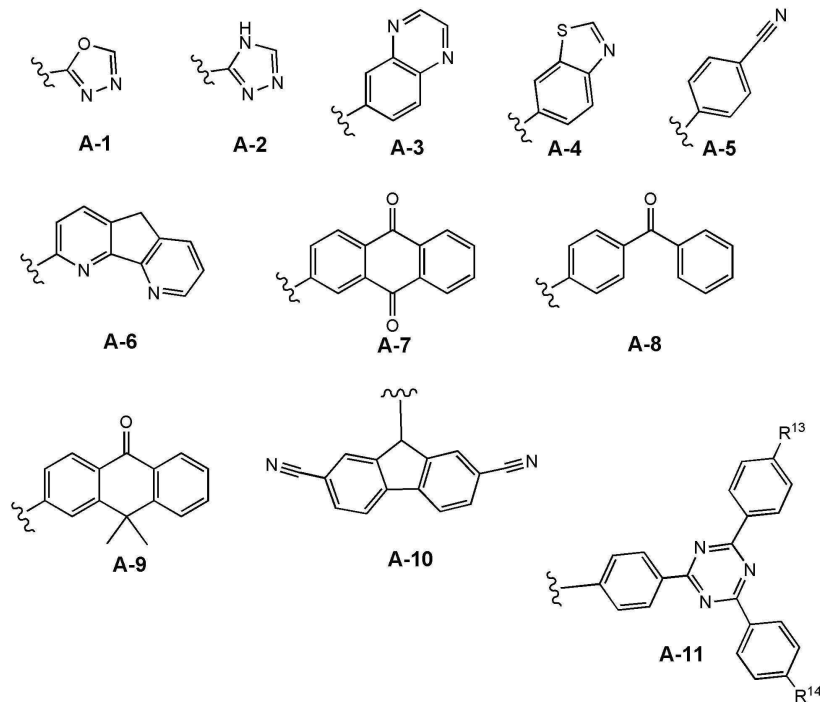
[0015] [화학식 1]



[0016] (상기 화학식 1에서,

[0018] R^1 내지 R^{12} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 비치환 또는 치환된 $C_1\sim C_{30}$ 알킬기, 비치환 또는 치환된 $C_6\sim C_{30}$ 아릴기, 비치환 또는 치환된 $C_6\sim C_{30}$ 아릴 $C_1\sim C_{30}$ 알킬기, 비치환 또는 치환된 $C_6\sim C_{30}$ 헤테로아릴기, 및 비치환 또는 치환된 $C_6\sim C_{30}$ 헤테로아릴 $C_1\sim C_{30}$ 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

[0019] A는 하기 구조식 A-1 내지 A-11 중 어느 하나이고,

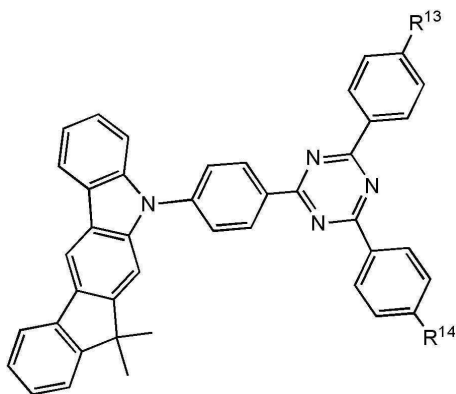


[0020]

[0021] R^{13} 및 R^{14} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 비치환 또는 치환된 $C_1\sim C_{30}$ 알킬기, 비치환 또는 치환된 $C_6\sim C_{30}$ 아릴기, 시아노기 및 할로젠기로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.)

[0023] 또한, 바람직하게는 상기 열활성 지연형광 재료는 하기 화학식 2로 표시되는, 인데노 카바졸 플러렌 유도체를 전자 주개 단위로 포함하고, 트리아진 유도체를 전자 받개 단위로 포함하는 화합물일 수 있다.

[0024] [화학식 2]



[0025]

[0026] (상기 화학식 2에서,

[0027] R^{13} 및 R^{14} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 비치환 또는 치환된 $C_1\sim C_{30}$ 알킬기, 비치환 또는 치환된 $C_6\sim C_{30}$ 아릴기, 시아노기 및 할로젠기로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.)

[0028] 또한, 바람직하게는 상기 열활성 지연형광 재료는 상기 화학식 2에서, R^{13} 및 R^{14} 가 수소, 할로젠기 또는 $C_1\sim C_4$ 알킬기인 화합물일 수 있다.

[0029] 또한, 바람직하게는 상기 열활성 지연형광 재료는 하기 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0030] (1) 3-(4-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-1,1-다이메틸-1,3-다이하이드로인덴노[2,1-b]카바졸;

- [0031] (2) 3-(4-(4,6-비스(4-플루오로페닐)-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-1,1-다이메틸-1,3-다이하이드로인테노[2,1-b]카바졸; 및
- [0032] (3) 3-(4-(4,6-비스(4-tert-부틸페닐)-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-1,1-다이메틸-1,3-다이하이드로인테노[2,1-b]카바졸.
- [0034] 또한, 상기 제2 과제를 이루기 위하여 본 발명은 상기 화학식 1의 열활성 지연형광 재료를 포함하는 유기발광다이오드 소자를 제공한다.
- [0035] 또한, 바람직하게는 상기 화학식 1의 열활성 지연형광 재료는 상기 유기발광다이오드 중 발광층에 포함될 수 있다.
- [0036] 또한, 바람직하게는 상기 발광층은 호스트 물질과 도펀트 물질을 포함하고, 상기 화학식 1의 열활성 지연형광 재료는 상기 도펀트 물질에 포함될 수 있다.
- [0037] 또한, 바람직하게는 상기 도펀트 물질은 호스트 물질에 대하여 0.01~50 중량%로 포함될 수 있다.

발명의 효과

- [0039] 본 발명에 따르면, 개시한 화합물은 평면상이 아닌 입체 구조의 카바졸 전자 주개 그룹을 통해 높은 삼중항 에너지와 열 안정성을 확보하였고, 전자 받개 그룹에 치환기를 도입함으로써 다양한 색 좌표의 구현 및 효율의 개선을 제공할 수 있어, 유기 발광 다이오드 소자의 발광층에 도펀트로 도입시 열활성 지연형광 특성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 도 1은 본 발명의 바람직한 열활성 지연형광 재료를 적용한 유기발광 다이오드 소자의 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 열활성 지연형광 재료를 포함하는 발광층의 PL 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 화합물 1을 포함하는 발광층의 온도에 따른 스펙트럼 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 화합물 2를 포함하는 발광층의 온도에 따른 스펙트럼 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 화합물 3을 포함하는 발광층의 온도에 따른 스펙트럼 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 열활성 지연형광 재료를 포함하는 유기발광 다이오드의 전류밀도-전압 곡선이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 열활성 지연형광 재료를 포함하는 유기발광 다이오드의 외부양자효율(EQE)-전류밀도 곡선이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 열활성 지연형광 재료를 포함하는 유기발광 다이오드의 전계 발광 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 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.
- [0043] 본 명세서에서 "알킬기"란 별도의 정의가 없는 한, 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 $C_1\sim C_{30}$ 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로 알킬기는 $C_1\sim C_{10}$ 알킬기 또는 $C_1\sim C_6$ 알킬기일 수도 있다. 예를 들어, $C_1\sim C_4$ 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0044] 본 명세서에서 "아릴기"란 별도의 정의가 없는 한, 모노사이클릭 방향족 화합물 또는 융합된 방향족 고리들로 이루어진 폴리사이클릭 방향족 화합물을 의미하며, 헤테로아릴기를 포함하는 개념이다.

[0045] 본 명세서에서 "헤테로아릴기"란 별도의 정의가 없는 한, 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.

[0046] 본 명세서에서 "할로젠기"란 별도의 정의가 없는 한, 7족 원소들 예를 들어 F, Cl, Br 또는 I를 나타내는 개념이다. 일례로서, 할로젠기는 F일 수 있다.

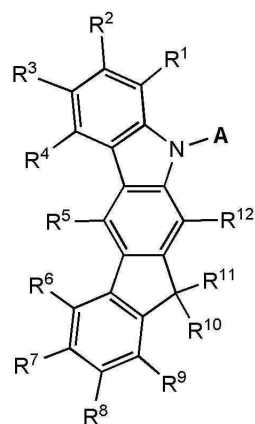
[0047] 또한, 본 명세서에서 " $C_x\sim C_y$ "라고 기재한 경우에는, 탄소수 x와 탄소수 y사이의 모든 정수에 해당하는 수의 탄소수를 갖는 경우도 함께 기재된 것으로 해석되어야 한다.

[0049] 열활성 지연형광 재료

[0050] 본 발명에서는 기존 인광 재료에 쓰이는 희소 금속을 사용하지 않는 새로운 디자인의 열활성 지연형광 청색 도펀트 재료를 제시한다.

[0051] 하기 화학식 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 나타낸다.

화학식 1

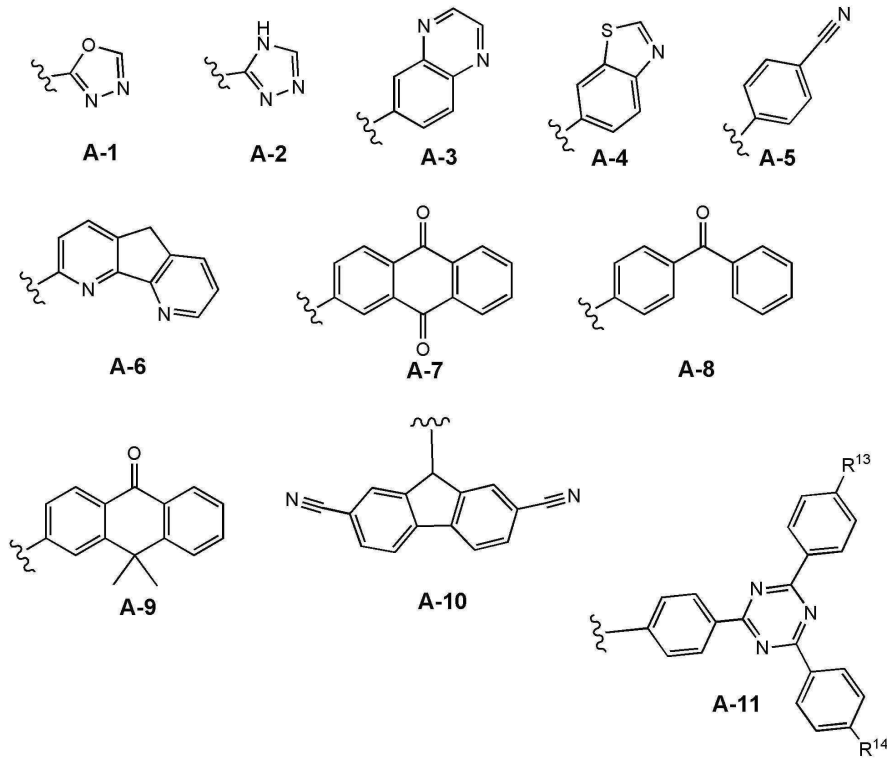


[0052]

[0053] 상기 화학식 1에서,

[0054] R^1 내지 R^{12} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 비치환 또는 치환된 $C_1\sim C_{30}$ 알킬기, 비치환 또는 치환된 $C_6\sim C_{30}$ 아릴기, 비치환 또는 치환된 $C_6\sim C_{30}$ 아릴 $C_1\sim C_{30}$ 알킬기, 비치환 또는 치환된 $C_6\sim C_{30}$ 헤테로아릴기, 및 비치환 또는 치환된 $C_6\sim C_{30}$ 헤테로아릴 $C_1\sim C_{30}$ 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

[0055] A는 하기 화학식 A-1 내지 A-11 중 어느 하나이고,



[0056]

[0057] R^{13} 및 R^{14} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 비치환 또는 치환된 $C_1\sim C_{30}$ 알킬기, 비치환 또는 치환된 $C_6\sim C_{30}$ 아릴기, 시아노기 및 할로젠기로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0059] 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 발광재료일 수 있다. 구체적으로, 열활성 지연 형광을 나타내는 열활성 지연 형광 재료일 수 있다. 더욱 구체적으로, 유기발광 다이오드 소자의 발광 도펀트로 사용될 수 있다.

[0060] 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 인데노카바졸(Indenocarbazole)에 다이메틸플러렌(dimethylfluorene)이 연결된 인데노카바졸플러렌 유도체를 전자 주개 그룹으로 포함한다. 상기 전자 주개 그룹으로서의 인데노카바졸플러렌 유도체 치환기는 평면구조가 아닌 입체구조를 가지므로 열적으로 안정하고, 카바졸에 의해서 높은 삼중항 에너지를 가진다.

[0061] 본 발명의 일 실시예에서는 R^{11} 및 R^{12} 는 메틸기이고, 나머지는 수소 또는 중수소인 것을 특징으로 하는 지연형광 재료를 제조하였다.

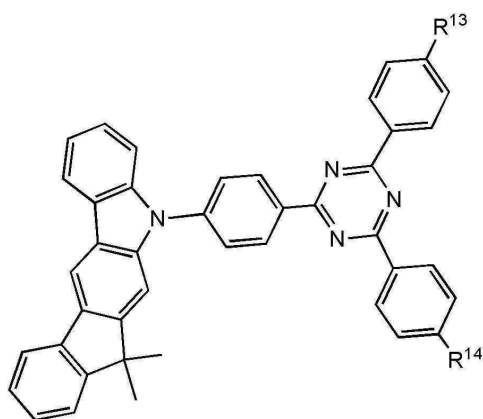
[0062] 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물에서, 전자 받개 그룹은 상기 전자 주개 그룹으로부터 전자를 받아서 분자 내에서 전자의 이동이 일어날 수 있는 화합물이라면 특별히 제한되지 않으며, 바람직하게는 인데노카바졸플러렌 유도체와 연결되어 지연형광 특징을 나타낼 수 있는, 상기 화학식 A-1 내지 A-11의 구조를 갖는 치환기를 사용할 수 있다.

[0063] 이중, 트리아진 유도체는 헤테로사이클 구조를 가지고 있기 때문에, 전자 받개 능력이 강하고, 붙어있는 페닐기의 파라(para), 오르쏘(ortho), 메타(meta) 위치에 여러 가지의 치환기를 도입하여 물질의 특성을 쉽게 변화시킬 수 있다는 장점이 있다.

[0064] 본 발명의 일 실시예에서는 트리아진 유도체인 2,4,6-트리페닐-1,3,5-트리아진을 전자 받개 그룹으로 사용하고, 페닐기의 파라 위치에 치환기를 도입하여 전기적, 광학적 특성을 변화시켰다.

[0065] 따라서, 본 발명의 열활성 지연형광 재료는 바람직하게는 하기 화학식 2로 표시되는, 인데노카바졸플러렌 유도체를 전자 주개 단위로 포함하고, 트리아진 유도체를 전자 받개 단위로 포함하는 화합물일 수 있다.

화학식 2



[0066]

[0067]

상기 화학식 2에서,

[0068]

R^{13} 및 R^{14} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 비치환 또는 치환된 $C_1\sim C_{30}$ 알킬기, 비치환 또는 치환된 $C_6\sim C_{30}$ 아릴기, 시아노기 및 할로젠기로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0069]

또한, 바람직하게는 상기 열활성 지연형광 재료는 상기 화학식 2에서, R^{13} 및 R^{14} 가 수소, 할로젠기 또는 $C_1\sim C_4$ 알킬기인 화합물일 수 있다.

[0070]

파라 위치로 치환되는 물질의 전자 주개/받개 능력에 의해서 트리아진 유도체의 전자 밀도의 변화를 가져온다. 변화된 전자 밀도에 의해서 최저 비점유 분자 궤도함수의 에너지 상태의 변화가 일어나고, 이로 인해 분자의 삼중항의 에너지 상태가 변화한다. 트리아진 내부의 전자 밀도가 증가로 인해 최저 비점유 분자 궤도함수의 에너지가 올라가게 되고 삼중항 에너지도 올라간다. 증가된 삼중항 에너지로 더 낮은 색 좌표를 가진 청색을 얻을 수 있다. 하지만, 트리아진 내부의 전자밀도가 감소하면 최저 비점유 분자 궤도함수의 에너지가 감소하게 되어 삼중항 에너지는 내려간다. 감소된 삼중항 에너지로 인해 더 높은 색 좌표를 가지게 되지만, 좀 더 높은 효율을 얻을 수 있다.

[0072]

더욱 바람직하게는, 상기 화학식 2의 열활성 지연형광 재료는 하기 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0073]

(1) 3-(4-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-1,1-다이메틸-1,3-다이하이드로인덴노[2,1-b]카바졸;

[0074]

(2) 3-(4-(4,6-비스(4-플루오로페닐)-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-1,1-다이메틸-1,3-다이하이드로인덴노[2,1-b]카바졸; 및

[0075]

(3) 3-(4-(4,6-비스(4-tert-부틸페닐)-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-1,1-다이메틸-1,3-다이하이드로인덴노[2,1-b]카바졸.

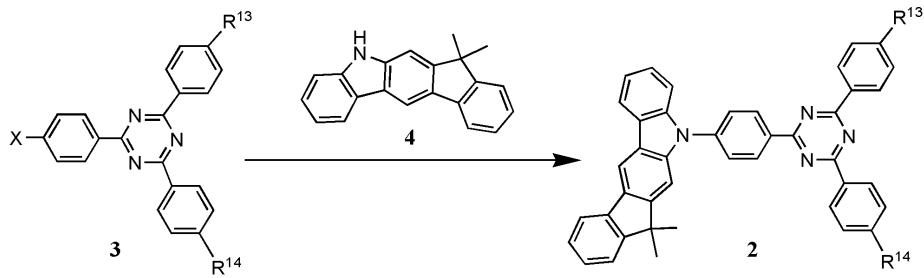
[0077]

화합물 제조방법

[0078]

상기 화학식 2로 나타낸 열활성 지연형광 재료는 하기 반응식 1에 나타낸 반응에 의해 얻어질 수 있다.

[0079] [반응식 1]



[0080]

[0081] 상기 반응식 1에서,

[0082] X는 할로겐 원소, 예를 들어 F, Cl, Br, 또는 I일 수 있고, 일 예로서 Cl 또는 Br일 수 있다..

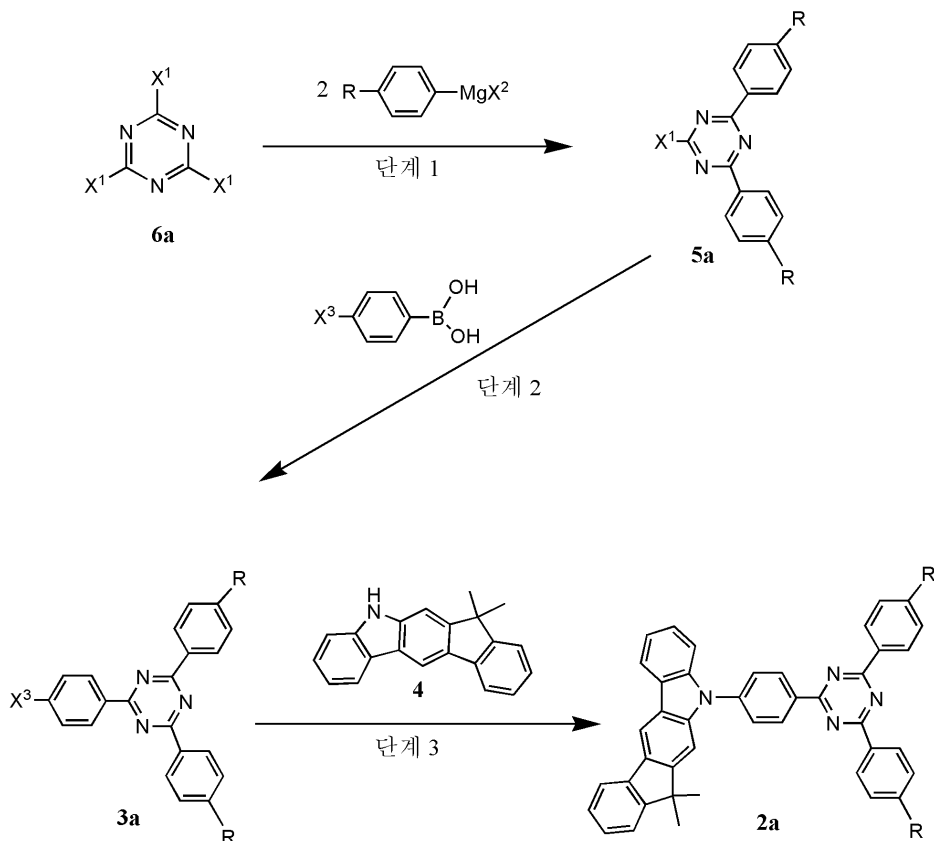
[0083] R¹³ 및 R¹⁴는 상기 화학식 2에서 정의된 바와 같다.

[0085] 구체적으로, 상기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 유기용매 및 염기의 존재 하에서 화학식 3의 트리아진 유도체를 화학식 4의 인데노카바졸플러렌 유도체와 반응시킴으로써 화학식 2의 화합물을 제조할 수 있다.

[0086] 본 발명의 일 실시예에서는 상기 유기용매로서 무수톨루엔, 염기로서 포타슘터트부톡사이드, 팔라듐 아세테이트, 트리스터트부틸포스핀을 사용하였으니, 이에 제한되는 것은 아니다.

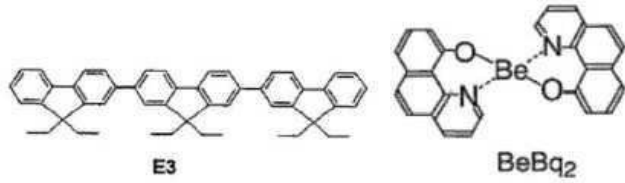
[0088] 다른 예에서, 상기 화학식 2로 나타난 열활성 지연 형광재료는, 하기 반응식 2와 같이 트리아진으로부터 중간체를 제조하는 단계를 거쳐 트리아진 유도체를 제조한 후에 인데노카바졸플러렌 유도체와 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0089] [반응식 2]



[0090]

- [0091] 상기 반응식 2에서,
- [0092] X^1 , X^2 및 X^3 은 서로 독립적으로 할로젠 원소, 예를 들어 F, Cl, Br, 또는 I일 수 있고, 일 예로서 Cl 또는 Br일 수 있다.
- [0093] R은 수소, 중수소, 비치환 또는 치환된 $C_1\sim C_{30}$ 알킬기, 비치환 또는 치환된 $C_6\sim C_{30}$ 아릴기, 시아노기 및 할로젠기로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 수소, 할로젠기 또는 $C_1\sim C_4$ 알킬기일 수 있다.
- [0094] 화학식 3a의 화합물은 상기 화학식 3의 화합물에 포함된다.
- [0095] 화학식 2a의 화합물은 상기 화학식 2의 화합물에 포함된다.
- [0097] 구체적으로, 상기 반응식 2에 나타난 바와 같이, 트리아진(5a)에 순차적으로 전자 끄는 치환기를 포함하는 페닐기를 도입하여 트리아진 유도체(3a)를 제조할 수 있다. 상기 트리아진 유도체의 제조 방법은 당업계에 공지된 방법을 사용할 수 있다.
- [0098] 제조된 화학식 3a의 화학식 3의 트리아진 유도체는 유기용매 및 염기의 존재 하에서 화학식 4a의 인데노카바졸 플러렌 유도체와 반응시킴으로써 화학식 2a의 화합물을 제조할 수 있다.
- [0100] **유기발광다이오드**
- [0101] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광다이오드를 나타낸 단면도이다.
- [0102] 도 1을 참조하면, 유기발광다이오드는 기판(10) 상에 애노드(20), 상기 애노드(20) 상에 정공의 주입을 용이하게 하기 위한 정공주입층(30), 상기 정공주입층(30) 상에 정공의 수송을 위한 정공수송층(40), 상기 정공수송층(40) 상에 발광층(50), 상기 발광층(50) 상에 전자의 수송을 위한 전자수송층(60), 상기 전자수송층(60) 상에 전자의 주입을 용이하게 하기 위한 전자주입층(70), 상기 전자주입층(70) 상에 캐소드(80)를 구비한다.
- [0103] 이에 더하여, 발광층(50)과 전자수송층(60) 사이에 정공블로킹층(미도시)이 배치될 수 있다. 또한, 발광층(50)과 정공수송층(40) 사이에 전자블로킹층(미도시)이 배치될 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 전자수송층(60)이 정공블로킹층의 역할을 수행할 수 있고, 또는 정공수송층(40)이 전자블로킹층의 역할을 수행할 수도 있다.
- [0104] 이러한 유기발광다이오드에 순방향 바이어스를 인가하면 애노드(20)에서 정공이 발광층(50)으로 유입되고, 캐소드(80)에서 전자가 발광층(50)으로 유입된다. 발광층(50)으로 유입된 전자와 정공은 결합하여 엑시톤을 형성하고, 엑시톤이 기저상태로 전이하면서 광이 방출된다.
- [0105] 발광층(50)은 단일 발광 재료로 이루어질 수 있으며, 또는 발광 호스트 물질 및 발광 도펀트 물질을 포함할 수도 있다. 이때, 상기 단일 발광 재료 또는 상기 발광 도펀트 물질은 앞서 설명한 화학식 1의 화합물인 열활성 지연형광 재료일 수 있다. 이 경우, 유기발광다이오드의 효율이 크게 향상될 수 있다.
- [0106] 이러한 열활성 지연형광 재료는 전자 주는 그룹(Electron Donating Group)과 전자 끄는 그룹(Electron Withdrawing Group)이 연결되어 있고, 전자 끄는 그룹이 전자 주는 그룹에 대해 인접하여 연결되는 형태를 가짐에 따라, 단일항 에너지와 삼중항 에너지의 차이가 0.3 eV 이하로 감소될 수 있다. 이러한 열활성 지연형광 재료는 열(상온 또는 소자 동작온도)에 의해 삼중항 여기 상태에서 단일항 여기 상태로 더욱 효율적으로 전이가 가능함에 따라, 양자효율을 향상시킬 수 있다. 이와 더불어서, 전자 끄는기가 전자 주는기의 도입을 적절하게 조합하면 적색, 녹색, 및 청색의 다양한 발광색을 구현할 수 있다.
- [0107] 상기 열활성 지연형광 재료를 발광 도펀트 물질로 사용할 경우, 상기 발광 호스트 물질은 mCP(N,N-다이카바졸일-3,5-벤젠), DPEPO([비스 2-(다이페닐포스피노)페닐] 에터 옥사이드), Alq3, CBP(4,4'-N,N'-다이카바졸-바이페닐), 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센, TPBI(1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠), TBADN(3-tert-부틸-9,10-다이(나프탈렌-2-일)안트라센), E3(하기 화학식 참조), 또는 BeBq2(하기 화학식 참조)일 수 있다. 이때, 발광 호스트 물질은 상기 열활성 지연형광 재료의 삼중항 에너지에 비해 높은 삼중항 에너지를 갖는 물질일 수 있다. 일 예로서, 상기 발광 호스트 물질의 삼중항 에너지는 상기 열활성 지연형광 재료의 삼중항 에너지에 비해 약 0.2eV 높을 수 있다.



[0108]

[0109] 이때, 상기 도펀트 물질은 호스트 물질에 대하여 0.01-50 중량%로 포함될 수 있다. 만일 상기 도펀트 물질이 50 중량%를 초과하는 경우에는 도펀트 재료의 상호 작용으로 발광 효율이 떨어지는 문제가 있다.

[0110] 정공주입층(30) 및/또는 정공수송층(40)은 애노드(20)의 일함수 준위와 발광층(50)의 HOMO 준위 사이의 HOMO 준위를 갖는 층들로, 애노드(20)에서 발광층(50)으로의 정공의 주입 또는 수송 효율을 높이는 기능을 한다.

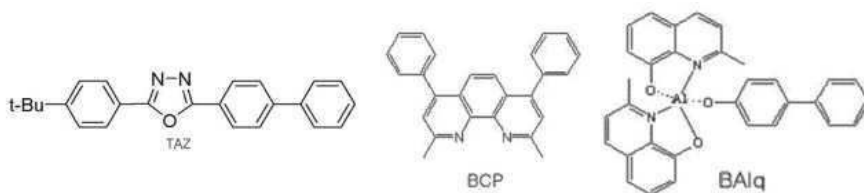
[0111] 또한, 전자주입층(70) 및/또는 전자수송층(60)은 캐소드(80)의 일함수 준위와 발광층(50)의 LUMO 준위 사이의 LUMO 준위를 갖는 층들로, 캐소드(80)에서 발광층(50)으로의 전자의 주입 또는 수송 효율을 높이는 기능을 한다.

[0112] 애노드(20)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(20)로서 적합한 금속 또는 금속합금은 Au와 Cu일 수 있다. 탄소재료는 흑연, 그래핀, 또는 탄소나노튜브일 수 있다.

[0113] 정공주입층(30) 또는 정공수송층(40)은 정공 수송 물질로서 통상적으로 사용되는 재료를 포함할 수 있으며, 하나의 층이 서로 다른 정공 수송 물질층을 구비할 수 있다. 정공 수송물질은 예를 들면, mCP(N,N-다이카바졸일-3,5-벤젠); PEDOT:PSS (폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜):폴리스티렌설포네이트); NPD(N,N'-다이(1-나프틸)-N,N'-다이페닐벤지딘); TPD(N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐); DNTPD ($\text{N}^4, \text{N}^{4'}$ -비스[4-(비스(3-메틸페닐)아미노)페닐]- $\text{N}^4, \text{N}^{4'}$ -다이페닐-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민); N,N'-다이페닐-N,N'-다이나프틸-4,4'-다이아미노바이페닐; N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-다이아미노바이페닐; N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-다이아미노바이페닐; 코퍼(II)1,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포피린 등과 같은 포피린(porphyrin) 화합물 유도체; TAPC(1,1-비스[4-[N,N'-다이(p-톨릴)아미노]페닐]시클로헥산); N,N,N'-트라이(p-톨릴)아민, 4,4',4'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트라이페닐아민과 같은 트리아릴아민 유도체; N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸과 같은 카르바졸 유도체; 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌과 같은 프탈로시아닌 유도체; 스타버스트아민 유도체; 엔아민스틸벤젠 유도체; 방향족 삼급아민과 스티릴 아민 화합물의 유도체; 및 폴리실란 등일 수 있다. 이러한 정공수송물질은 전자블로킹층의 역할을 수행할 수도 있다.

[0114] 정공 블로킹층은 삼중항 엑시톤 또는 정공이 캐소드(80) 방향으로 확산되는 것을 방지하는 역할을 하는 것으로서, 금지된 정공 저지 재료 중에서 임의로 선택될 수 있다. 예를 들면, 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, TSP01(다이페닐포스핀 옥사이드-4-(트리페닐실릴)페닐) 등을 사용할 수 있다.

[0115] 전자수송층(60)은 TSP01(다이페닐포스핀 옥사이드-4-(트리페닐실릴)페닐), TPBi(1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠), 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(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), BCP(하기 화학식 참조), 또는 BAlq(하기 화학식 참조)일 수 있다.



[0116]

[0117] 전자주입층(70)은 예를 들면, LiF, NaCl, CsF, Li_2O , BaO, BaF_2 , 또는 Liq(리튬 퀴놀레이트)일 수 있다.

[0118] 캐소드(80)는 애노드(20)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 형성될 수 있다.

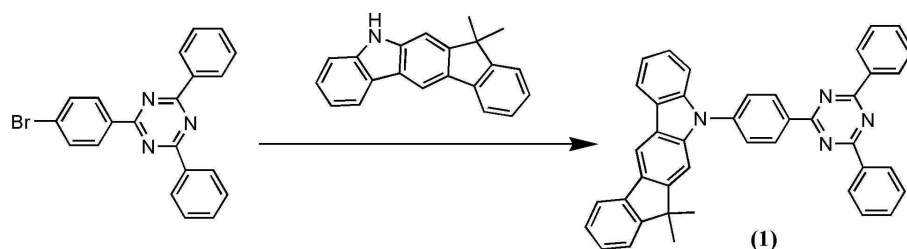
[0119] 애노드(20)와 캐소드(80)는 스퍼터링(sputtering)법, 기상증착법 또는 이온빔증착법을 사용하여 형성될 수 있다. 정공주입층(30), 정공수송층(40), 발광층(50), 정공 블로킹층, 전자수송층(60), 및 전자주입층(70)은 서로 독립적으로 증착법 또는 코팅법, 예를 들어 스프레이, 스핀 코팅, 딥핑, 프린팅, 닥터 블레이딩법을 이용하거나, 또는 전기영동법을 이용하여 형성될 수 있다.

[0120] 유기 발광 다이오드는 기판(10) 상에 배치될 수 있는데, 기판은 애노드(20) 하부에 배치될 수도 있고 또는 캐소드(80) 상부에 배치될 수도 있다. 다시 말해서, 기판(10) 상에 애노드(20)가 캐소드(80) 보다 먼저 형성될 수도 있고, 또는 캐소드(80)가 애노드(20) 보다 먼저 형성될 수도 있다.

[0121] 기판(10)은 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.

[0123] 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.

[0125] <합성예 1> 화합물 1의 합성



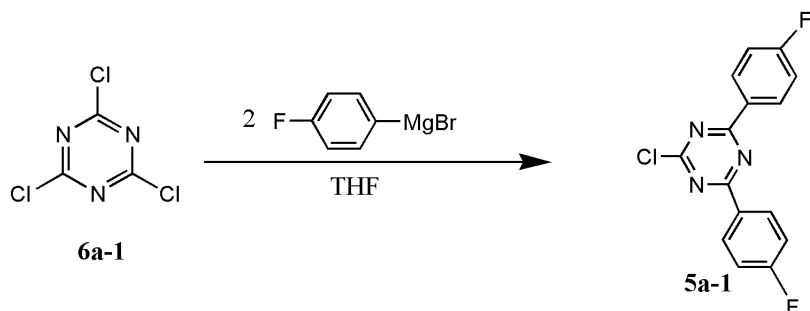
[0126]

[0127] 7,7-다이메틸-5,7-다이하이드로인덴노[2,1-b]카바졸 (1.1g, 0.004mol), 2-(4-브로모페닐)-4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진 (1.3g, 0.003mol), 포타슘터트부톡사이드(0.4g, 0.005mol), 팔라듐아세테이트(0.07g, 0.0003mol)를 무수톨루엔에 녹인 후 트리스터트부틸포스핀(0.3g, 0.001mol)을 첨가하였다. 이후, 질소 하에 환류시키면서 24 시간 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응용액을 메틸렌 클로라이드와 증류수를 통해 추출한 후, 유기상은 마그네슘 설페이트를 이용하여 남은 수분을 제거하였다. 메틸렌 클로라이드/헥산을 이용하여 컬럼 크로마토그래피 정제를 수행하여 노란색 분말의 화합물 1을 0.5g(수율 25%) 얻었다.

[0128] **화합물 1** : 질량분석 (FD) m/z 590 $[(M+H)^+]$, 1H NMR (400 MHz, DMSO), δ 9.08 (d, 2H, $J=8.52Hz$), 8.83 (d, 4H, $J=6.88Hz$), 8.34 (d, 1H, $J=7.50Hz$), 8.01 (d, 2H, $J=8.76Hz$), 7.95 (d, 1H, $J=7.63Hz$), 7.78-7.69 (m, 7H), 7.58-7.53 (m, 2H), 7.47 (t, 1H, $J=7.56Hz$), 7.41-7.35 (m, 2H), 7.29 (t, 1H, $J=7.57Hz$)

[0130] <합성예 2> 화합물 2의 합성

[0131] 단계 1: 중간체 5a-1의 합성



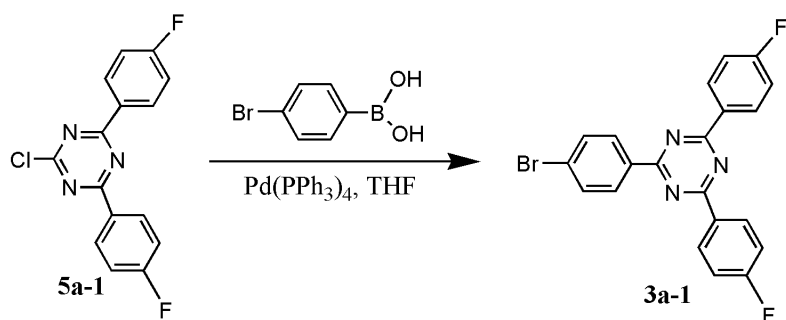
[0132]

[0133] 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진(6a-1)(8g, 0.43mol)을 증류된 테트라하이드로퓨란 250ml에 녹인 후 질소 분위기에서 얼음을 이용하여 0℃로 낮추면서 교반하였다. 이후, 1M 4-플루오르페닐-마그네슘브로마이드 (17.292g, 0.87mol)을 천천히 적가하면서 24시간동안 교반시켜 반응을 수행하였다.

[0134] 반응 종료 후, 상온으로 온도를 올리고, 메틸렌 클로라이드와 증류수를 이용하여 추출하였다. 유기상은 마그네슘 셀레이트를 이용하여 남아 있는 수분을 제거 후에, 메틸렌 클로라이드/헥산을 이용하여 컬럼 크로마토그래피 정제를 수행하여 하얀색 분말 형태의 중간체 5a-1을 9.2 g(수율 69.8%) 얻었다.

[0135] **중간체 5a-1** : 질량분석 (FD) m/z 303 [(M+H)⁺]

[0137] 단계 2: 중간체 3a-1의 합성



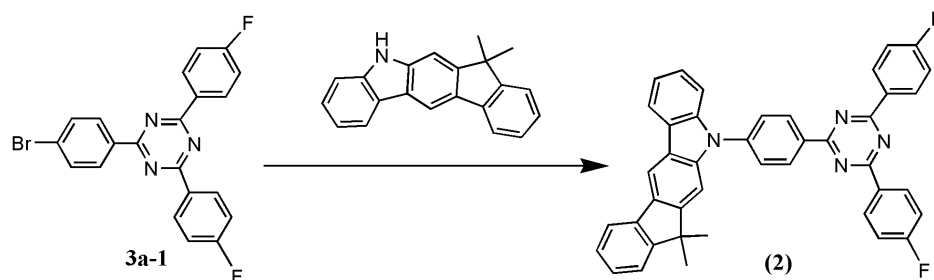
[0138]

[0139] 상기 단계 1에서 제조한 중간체 5a-1(8.7g, 0.02mol)과 4-브로모페닐-보로닉에시드(5.7g, 0.02mol)를 증류된 테트라하이드로퓨란에 용해시켰다. 혼합용액에 포타슘카보네이트(11.8g, 0.08mol)을 증류수에 녹인 용액을 적하한 후, 교반풍선을 이용하여 질소 버블링을 1시간 실시하였다. 이후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (1.6g, 0.001mol)을 넣고 환류하면서 24시간동안 교반하여 반응시켰다.

[0140] 반응 종료 후, 상온으로 냉각시키고, 메틸렌 클로라이드와 증류수를 통해 추출하였다. 유기상은 마그네슘 셀레이트를 이용하여 남아있는 수분을 제거한 후에 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하여 하얀색 분말 형태의 중간체 3a-1을 7.2 g(수율 59.2%) 얻었다.

[0141] **중간체 3a-1** : 질량분석 (FD) m/z 423,425 [(M+H)⁺]

[0143] 단계 3: 화합물 2의 합성



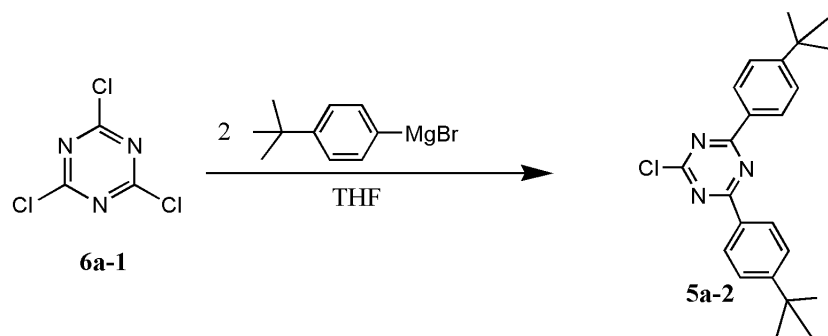
[0144]

[0145] 7,7-다이메틸-5,7-다이하이드로인덴노[2,1-b]카바줄 (0.4g, 0.001mol)과 단계 2에서 제조한 중간체 3a-1의 2-(4-브로모페닐)-4,6-비스(4-플루오르페닐)-1,3,5-트리아진 (0.7g, 0.001mol), 포타슘터트부톡사이드(0.4g, 0.005mol), 팔라듐아세트이트(0.02g, 0.0008mol), 트리스터트부틸포스핀(0.1g, 0.0008mol)을 이용하여 상기 합성에 1과 동일한 방식으로 합성 및 정제를 실시하여 노란색 분말 형태의 화합물 2를 0.3g(수율 29%) 얻었다.

[0146] **화합물 2** : 질량분석 (FD) m/z 626 $[(M+H)^+]$, 1H NMR (400 MHz, DMSO), δ 9.06 (d, 2H, $J=8.66Hz$), 8.88-8.84 (m, 4H), 8.33 (d, 1H, $J=7.79Hz$), 7.98 (d, 2H, $J=8.70Hz$), 7.94 (d, 1H, $J=7.39Hz$), 7.58-7.46 (m, 7H), 7.41-7.34(m, 2H), 7.29 (t, 1H, $J=7.39Hz$)

[0148] <합성예 3> 화합물 3의 합성

[0149] 단계 1: 중간체 5a-2의 합성

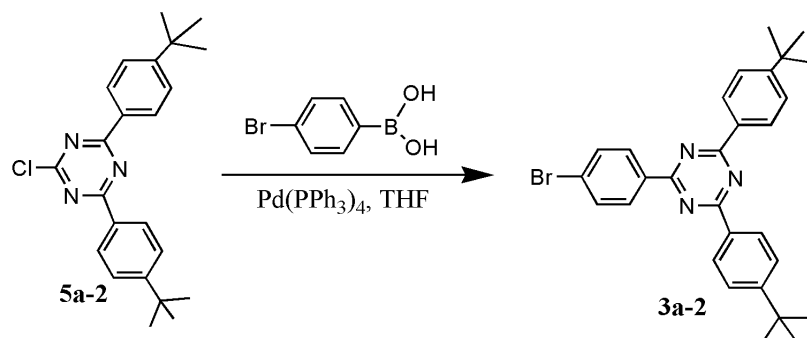


[0150]

[0151] 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진(6a-1)(4.4g, 0.02mol)과 0.5M 4-터트부틸페닐-마그네슘브로마이드(11.3g, 0.04mol)을 이용하여 합성에 2의 단계 1과 동일한 방식으로 합성 및 정제를 실시하였다. 그 결과, 하얀색 분말 형태의 중간체 5a-2를 5.4g(수율 59.5%) 얻었다.

[0152] **중간체 5a-2** : 질량분석 (FD) m/z 379 $[(M+H)^+]$

[0154] 단계 2: 중간체 3a-2의 합성



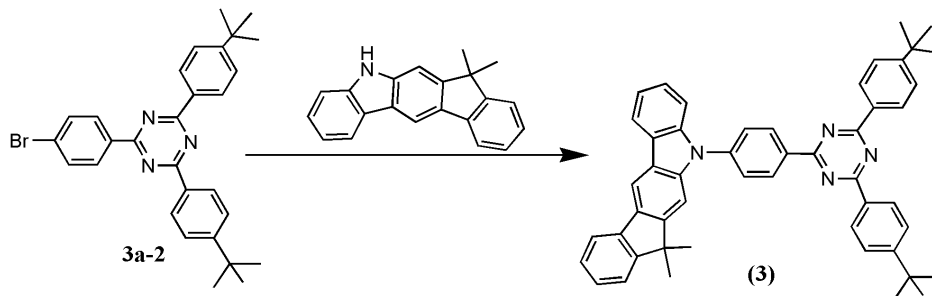
[0155]

[0156] 상기 단계 1에서 제조한 중간체 5a-2(5.2g, 0.01mol)와 4-브로포페닐-보로닉에시드 (3.02g, 0.01mol), 포타슘

카보네이트 (5.6g, 0.04mol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (0.7g, 0.0006mol)을 이용하여, 상기 합성에 2의 단계 2와 동일한 방식으로 합성 및 정제를 실시하였다. 그 결과, 하얀색 분말 형태의 중간체 3a-2를 0.8g(수율 11%) 얻었다.

[0157] **중간체 3a-2** : 질량분석 (FD) m/z 499,501 [(M+H)⁺]

[0159] 단계 3: 화합물 3의 합성



[0160]

[0161] 7,7-다이메틸-5,7-다이하이드로인덴노[2,1-b]카바졸 (0.4g, 0.001mol)과 2-(4-브로모페닐)-4,6-비스(4-플루오르페닐)-1,3,5-트리아진(3a-2)(0.8g, 0.001mol), 포타슘터트부톡사이드(0.4g, 0.005mol), 팔라듐아세테이트 (0.02g, 0.0008mol), 트리스터트부틸포스핀(0.1g, 0.0008mol)을 이용하여 상기 합성에 1과 동일한 방식으로 합성 및 정제를 실시하여 노란색 분말 형태의 화합물 3을 0.4g(수율 36%) 얻었다.

[0162] **화합물 3** : 질량분석 (FD) m/z 702 [(M+H)⁺], ¹H NMR (400 MHz, DMSO), δ 9.04 (d, 2H, J=8.53Hz), 8.71 (d, 6H, J=8.76Hz), 8.33 (d, 1H, J=7.74Hz), 8.00 (d, 2H, J=8.83Hz), 7.95 (d, 1H, J=7.70Hz), 7.73-7.69 (m, 6H), 7.58-7.54 (m, 2H), 7.48 (t, 1H, J=7.35Hz), 7.41-7.35 (m, 2H), 7.30 (t, 1H, J= 7.75Hz)

[0164] <제조예 1> 지연형광 유기 발광 다이오드의 제조

[0165] (ITO/DNTPD/TAPC/DPEPO:화합물 1/TSP01/TPBi/LiF/Al)

[0166] 애노드인 ITO(150nm)가 증착된 유리기관은 순수와 이소프로필 알코올을 이용하여 초음파에서 30분간 세정하였다. 세정한 ITO 기관을 단파장의 자외선을 이용하여 표면처리한 후, DNTPD(N⁴,N^{4'}-Bis[4-[bis(3-methylphenyl)amino]phenyl]-N⁴,N^{4'}-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine)를 1×10⁻⁶ torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 증착하여 50nm의 정공주입층을 형성하였다. 그 후, TAPC(1,1-Bis[4-[N,N'-Di(ptolyl)Amino]Phenyl]Cyclohexane)를 1×10⁻⁶ torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 증착하여 20nm의 정공 수송층을 형성하였다. 발광층은 DPEPO(Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether oxide)를 발광 호스트 재료로 사용하고, 지연형광 도펀트 물질로서 합성에 1을 통해 합성된 화합물 1과 혼합하여 구성하였다. 혼합물은 호스트에 대하여 도펀트가 10%의 농도로 혼합하여 1×10⁻⁶ torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 증착하여 25nm의 발광층을 형성하였다.

[0167] TSP01(diphenylphosphine oxide-4-(triphenylsilyl)phenyl)와 TPBi(1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠)를 1×10⁻⁶ torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 차례로 증착하여 각각 5nm와 30nm의 정공블로킹층과 전자 수송층을 형성하였다. 이 후, 전자주입재료로서 LiF를 1×10⁻⁶ torr의 압력 하에서 0.01 nm/s의 속도로 증착하여 1nm의 전자주입층을 형성하였다. 그 후, Al을 1×10⁻⁶ torr의 압력 하에서 0.5nm/sec의 속도로 증착하여 120nm의 캐소드를 형성함으로써 유기발광다이오드를 형성하였다. 소자 형성후 CaO 흡습제와 유리 커버 글라스를 이용하여 소자를 밀봉하였다.

[0168] 제조예 1에 따른 유기발광다이오드는 호스트 물질로 DPEPO를 이용하고 상기 화합물 1을 유기 발광 소자의 형광 도펀트 물질로 적용하여, 4.5V의 전압에서 양자효율 14.37%, 전류효율 31.91cd/A, 그리고 CIE 1931 색좌표를 기준으로 x=0.16, y=0.26로 나타나 우수한 청색 발광 특성을 보였다.

- [0170] <제조예 2> 지연형광 유기 발광 다이오드의 제조
- [0171] (ITO/DNTPD/TAPC/DPEPO:화합물 2/TSP01/TPBi/LiF/A1)
- [0172] 지연형광 도펀트 물질로서 합성예 2를 통해 합성된 화합물 2를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 유기발광다이오드를 제작하였다.
- [0173] 제조예 2에 따른 유기발광다이오드는 호스트 물질로 DPEPO를 이용하고 상기 화합물 2를 유기 발광 소자의 형광 도펀트 물질로 적용하여, 5V의 전압에서 양자효율 13.43%, 전류효율 27.37cd/A, 그리고 CIE 1931 색좌표를 기준으로 $x=0.17$, $y=0.28$ 로 나타나 우수한 청색 발광 특성을 보였다.
- [0175] <제조예 3> 지연형광 유기발광 다이오드의 제조
- [0176] (ITO/DNTPD/TAPC/DPEPO:화합물 3/TSP01/TPBi/LiF/A1)
- [0177] 지연형광 도펀트 물질로서 합성예 3을 통해 합성된 화합물 3을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 유기발광다이오드를 제작하였다.
- [0178] 제조예 3에 따른 유기발광다이오드는 호스트 물질로 DPEPO를 이용하고 상기 화합물 2를 유기 발광 소자의 형광 도펀트 물질로 적용하여, 5V의 전압에서 양자효율 13.43%, 전류효율 31.56cd/A, 그리고 CIE 1931 색좌표를 기준으로 $x=0.15$, $y=0.19$ 로 나타나 우수한 청색 발광 특성을 보였다.
- [0180] <제조예 4> 지연형광 유기발광 다이오드의 제조
- [0181] (ITO/DNTPD/TAPC/mCP/DPEPO:화합물 1/TSP01/TPBi/LiF/A1)
- [0182] TAPC 정공수송층 상에 mCP(N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene)를 1×10^{-6} torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 증착하여 10nm의 엑시톤저지층을 형성한 다음, 발광층을 형성하는 방법 외에는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 유기발광다이오드를 제작하였다.
- [0184] <제조예 5> 지연형광 유기발광 다이오드의 제조
- [0185] (ITO/DNTPD/TAPC/mCP/DPEPO:화합물 2/TSP01/TPBi/LiF/A1)
- [0186] TAPC 정공수송층 상에 mCP(N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene)를 1×10^{-6} torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 증착하여 10nm의 엑시톤저지층을 형성한 다음, 발광층을 형성하는 방법 외에는 제조예 2와 동일한 방법을 사용하여 유기발광다이오드를 제작하였다.
- [0188] <제조예 6> 지연형광 유기발광 다이오드의 제조
- [0189] (ITO/DNTPD/TAPC/mCP/DPEPO:화합물 3/TSP01/TPBi/LiF/A1)
- [0190] TAPC 정공수송층 상에 mCP(N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene)를 1×10^{-6} torr의 압력 하에서 0.1 nm/s의 속도로 증착하여 10nm의 엑시톤저지층을 형성한 다음, 발광층을 형성하는 방법 외에는 제조예 3과 동일한 방법을 사용하여 유기발광다이오드를 제작하였다.
- [0192] <분석>
- [0193] 제조된 화합물 1,2,3의 일중항 에너지, 삼중항 에너지 및 색좌표를 광발광(photoluminescence, PL)과 CS 1000 스펙트로미터(Spectroradiometer)를 이용하여 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	일중항 에너지(eV)	삼중항 에너지(eV)	색좌표
화합물 1	3.08	3.07	(0.16, 0.26)
화합물 2	3.01	2.99	(0.17, 0.28)
화합물 3	3.12	3.10	(0.15, 0.19)

상기 표 1은 발광 도펀트 물질로서 사용된 화합물들의 일중항 에너지, 삼중항 에너지, 소자 구동 시 색 좌표를 설명한 것이다. 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물 1,2,3은 모두 일중항 에너지가 3eV 정도의 에너지 상태를 가지고 있으므로 청색 영역의 빛을 발광할 수 있고, 일중항 에너지와 삼중항 에너지의 차이가 0.3eV 이하이므로, 유기발광다이오드 소자에 청색 도펀트 재료로 사용하기 위한 조건을 만족시킨다. 따라서, 본 발명에 따른 화합물 1의 화합물은 유기 발광 다이오드 소자에 청색 도펀트 재료로 유용하게 사용될 수 있다.

<실험예 1> 에너지 트랜스퍼(Energy transfer) 확인 실험

발광층을 구성하는 발광 호스트와 발광 도펀트 사이의 에너지 트랜스퍼 확인을 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다.

구체적으로, DPEPO (9mg)와 합성예 1-3에서 제조된 화합물 1,2,3 (1mg)을 각각 10 중량%의 비율로 메틸렌 클로라이드 1ml에 녹여 쿼츠 기판 위에 적가하여 막(필름)을 형성하였다.

그 후, 발광층을 구성하는 발광 호스트와 발광 도펀트 사이의 에너지 트랜스퍼 확인을 위해, 필름 형태의 샘플을 Photoluminance (PL) 장비를 이용하여 측정하고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

도 2는 실험예 1에서 제조된 혼합물에 대한 PL 그래프이다.

도 2에 나타난 바와 같이, 단일 호스트의 발광피크는 310nm에서 나타나고, 본 발명에 따른 화합물 1,2,3의 발광 피크는 각각 476nm, 480nm, 468nm이다. 섞은 후 혼합물의 발광피크에서 단일 호스트의 발광 피크가 나오지 않았기 때문에, 본 발명에 따른 화합물 1,2,3는 DPEPO 호스트에 적용이 가능하다는 것을 확인하였다.

<실험예 2> 지연형광 특성 확인

본 발명에 따른 화합물의 지연형광 특성을 확인하기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다.

구체적으로, DPEPO (9mg)를 호스트로 사용하고, 합성예 1-3에서 제조된 화합물 1,2,3 (1mg)을 각각 10 중량%의 비율로 메틸렌 클로라이드 1ml에 녹여 석영 기판 위에서 막(필름)을 형성하였다.

상기 막막을 transient PL 장치를 이용하여, 10 mtorr의 압력과, 10 K, 100 K, 200 K, 300 K의 온도 조건에서 광발광 특성을 측정하여, 온도에 따른 스펙트럼 변화를 도 3 내지 도 5에 나타내었다.

도 3은 본 발명의 일 실험예에 따른 화합물 1의 온도에 따른 스펙트럼 변화를 나타내는 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실험예에 따른 화합물 2의 온도에 따른 스펙트럼 변화를 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실험예에 따른 화합물 3의 온도에 따른 스펙트럼 변화를 나타내는 그래프이다.

도 3 내지 도 5에 나타난 바와 같이, 온도가 200 K까지 증가할수록 그래프의 큰 변화는 나타나지 않았지만, 온도 조건이 300 K에서는 다른 온도 조건보다 확연하게 지연형광 특성이 발현되는 것을 확인하였다. 이를 통해, 본 발명에 따른 화합물은 온도가 증가함에 따라 지연형광 특성이 강하게 나타나는 것을 확인하였다.

본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 1,2,3의 수명(lifetime)은 도 3 내지 도 5의 그래프 중 300 K에서 측정한 그래프를 피팅(fitting)하여 계산한 결과, 각각 0.54 μ s, 0.51 μ s, 0.42 μ s이었다.

<실험예 3> 유기발광 다이오드(OLED) 소자 평가 실험

제조예 4 내지 6에서 제조된, 본 발명에 따른 화합물이 발광층에 포함된 유기발광 다이오드 소자의 특성을 평가

하여 도 6 내지 도 8에 나타내었다.

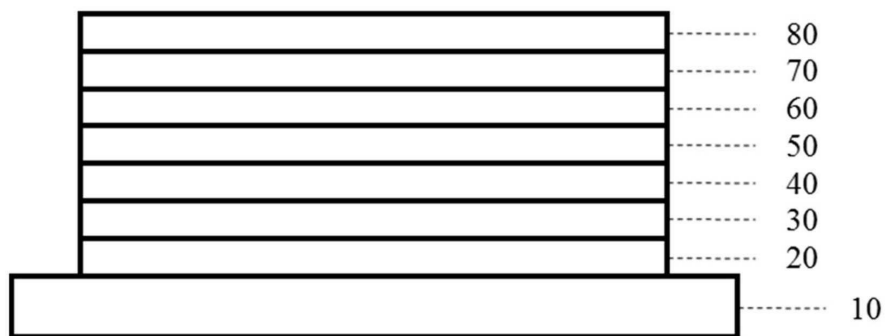
- [0216] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 열활성 지연형광 재료를 포함하는 유기발광 다이오드 소자의 전압의 변화에 따른 전류 밀도의 변화를 나타내는 그래프이다. 전압은 전류-전압 소스 미터를 이용하여 1.0V 단위로 인가하였으며, 이때 측정된 전류 밀도 (mA/cm²)를 측정하여 그래프를 완성하였다. 이러한 전압-전류 밀도 그래프는 유기 발광 다이오드 소자의 전자 및 정공의 이동도를 간접적으로 평가할 수 있다.
- [0217] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 열활성 지연형광 재료를 포함하는 유기발광 다이오드의 외부양자효율(EQE)-전류밀도 곡선이다. 외부양자효율(EQE)-전류밀도 곡선은 인가된 전압에서 발생하는 전류 밀도 및 발광을 측정하여 양자 효율을 구하고 이를 통해 전류 밀도에 따른 외부 양자 효율의 변화를 확인할 수 있다.
- [0218] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 열활성 지연형광 재료를 포함하는 유기발광 다이오드의 전계 발광 그래프이다. 유기 발광 다이오드의 발광 특성을 파장별로 분석한 그래프로 방출 스펙트럼의 색순도 등을 확인할 수 있다.
- [0219] 도 7에 나타낸 바와 같이, 최대 외부양자효율(Max external quantum efficiency; EQE)을 비교하면, 본 발명에 따른 화합물에 있어서, 화합물 1은 14.3%, 화합물 2는 14.6%, 화합물 3은 13.4%로 측정되었다.
- [0220] 이때, 플루오린(Fluorine)으로 치환된 화합물 2의 경우, 짧은 여기 수명(excited lifetime)과 높은 내부양자효율(IQE)로 인해 외부양자 효율(EQE)이 증가하였지만, tert-부틸기로 치환된 화합물 3의 경우 상대적으로 긴 여기 수명으로 인해 낮은 EQE를 보였다. 이를 통해, 본 발명에 따른 화합물은 높은 IQE와 짧은 여기 수명을 통한 엑시톤의 소멸 방지는 효율적인 상향전환(up-conversion)을 발생시켜 EQE가 증가하는 경향성을 보였고 롤오프(roll-off)가 감소하는 것을 확인하였다.
- [0221] 본 발명에 따른 지연형광 도펀트의 EL 스펙트럼을 비교해본 결과, 도 8에 나타낸 바와 같이, tert-부틸기의 영향으로 인해 화합물 3은 화합물 1보다 청색 이동(blue shift) 되었고, 플루오린 원자의 영향을 받은 화합물 2는 녹색 이동(green shift)이 일어난 것을 확인하였다.
- [0223] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다.
- [0224] 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

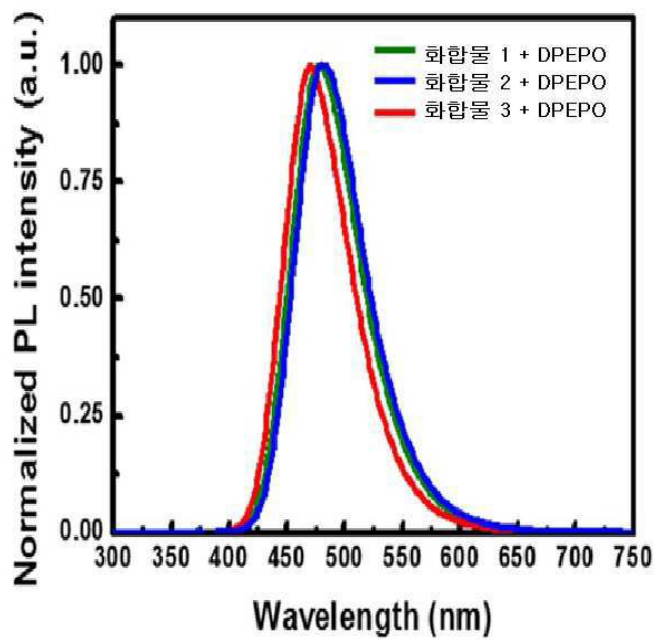
- [0226] 10: 기판
20: 애노드
30: 정공주입층
40: 정공수송층
50: 발광층
60: 전자수송층
70: 전자주입층
80: 캐소드

도면

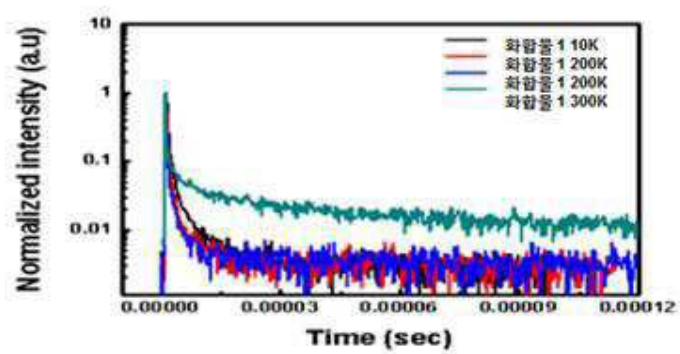
도면1



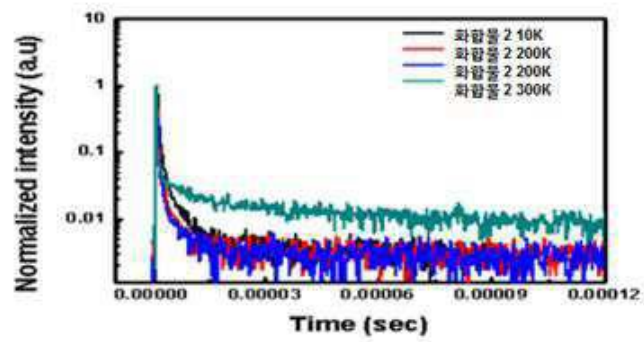
도면2



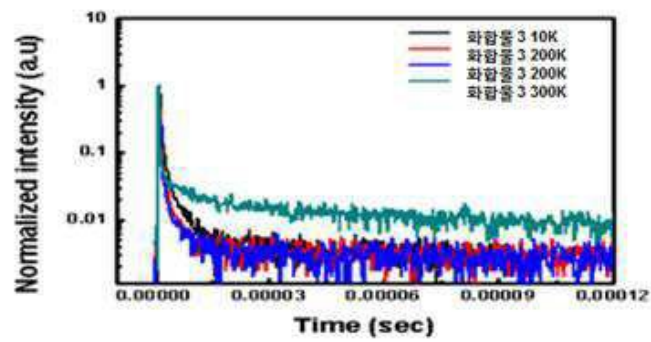
도면3



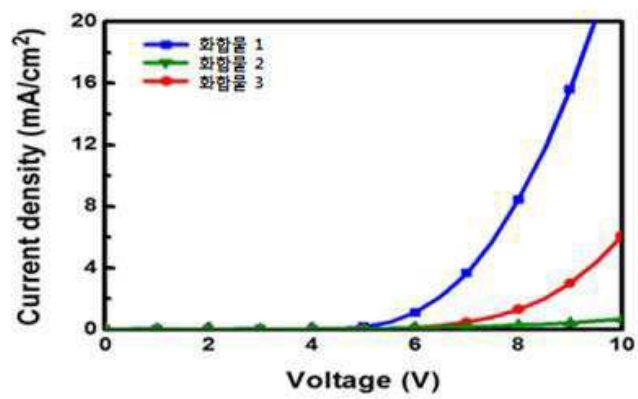
도면4



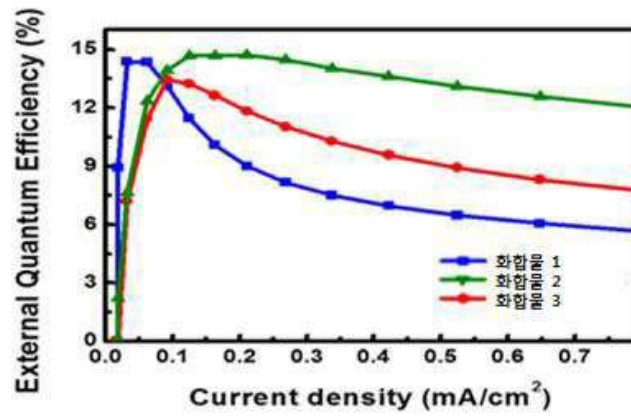
도면5



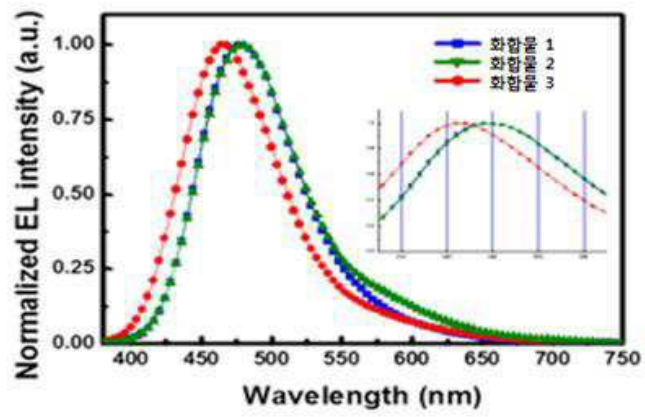
도면6



도면7



도면8



专利名称(译)	标题：新的热活化延迟荧光材料和含有它的有机发光二极管器件		
公开(公告)号	KR1020180127904A	公开(公告)日	2018-11-30
申请号	KR1020180031454	申请日	2018-03-19
[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		
[标]发明人	CHIN BYUNG DOO 진병두 LEE CHIL WON 이철원 HWANG MIN HYEONG 황민형 JO SUNG MIN 조성민		
发明人	진병두 이철원 황민형 조성민		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00		
优先权	1020170063108 2017-05-22 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

热活化延迟荧光材料技术领域本发明涉及应用于有机发光二极管的热活化延迟荧光材料，更具体地，涉及包含咪唑衍生物作为电子供体基团的热活化延迟荧光材料。所公开的化合物通过咪唑电子给体基团的立方结构具有高三重态能量和热稳定性，并且可以将各种取代基引入电子受体基团以提供各种色坐标并提高效率，可以表现出作为掺杂剂引入二极管元件的发光层中的时间延迟激活荧光特性。

