(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023 년 3 월 9 일 (09.03.2023)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2023/033380 A1

(51) 국제특허분류:
H01L 51/50 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/011431

(22) 국제출원일: 2022 년 8 월 2 일 (02.08.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0116436 2021 년 9 월 1 일 (01.09.2021) KR

(71) 출원인: 경희대학교 산학협력단 (**UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY**) [KR/KR]; 17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 권장혁 (**KWON, Jang Hyuk**); 13639 경기도 성남시 수정구 위례순환로 100 3306호 203, Gyeonggi-do (KR). 켄케라라야파 나빈 (**KENKERA, Rayappa Naveen**); 02451 서울특별시 동대문구 이문로19길 10-6, B104호., Seoul (KR). 이현아 (**LEE, Hyun A**); 02453 서울특별시 동대문구 회기로23가길 24 402호., Seoul (KR). 황순재 (**HWANG, Soon Jae**); 02451 서울특별시 동대문구 이문로19길 4-7 105호., Seoul (KR). 양기준 (**YANG, Ki Joon**); 61084 광주광역시 북구 첨단연신로 184, 107동 1704호., Gwangju (KR).

(74) 대리인: 특허법인 천지 (**IPCJ PATENT & LAW FIRM**); 06224 서울특별시 강남구 논현로76길 24, 2층(역삼동, 신한빌딩), Seoul (KR).

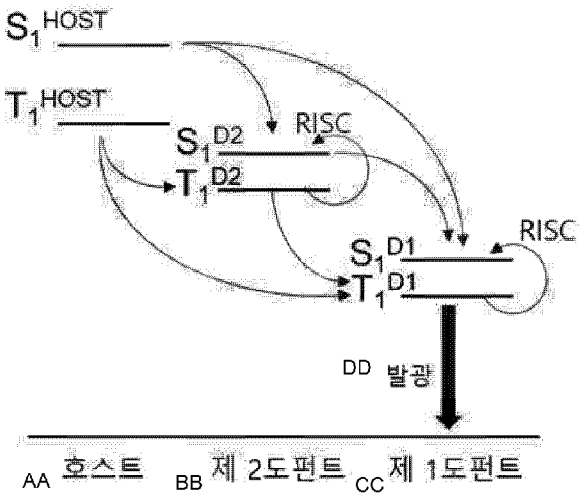
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) **Title:** HIGH-EFFICIENCY LIGHT-EMITTING LAYER FOR ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICE AND ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICE COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭:** 고효율 유기발광소자용 발광층 및 이를 포함하는 유기발광소자



AA ... Host
BB ... Second dopant
CC ... First dopant
DD ... Luminescence

(57) **Abstract:** The present invention relates to a light-emitting layer for an organic light-emitting device, having high efficiency and an organic light-emitting device comprising same and, more specifically, to: a light-emitting layer for an organic light-emitting device, which uses, as a final light emitter, a delayed fluorescent material having a high horizontal orientation ratio and including boron, and thus has improved efficiency and color purity; and an organic light-emitting device comprising same.

(57) **요약서:** 본 발명은 효율이 우수한 유기발광소자용 발광층 및 이를 포함하는 유기발광소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 수평 배향률이 높고, 붕소를 포함하는 지연형광 물질을 최종 발광체로 사용하여 효율과 색순도가 개선된 유기발광소자용 발광층 및 이를 포함하는 유기발광소자에 관한 것이다.

WO 2023/033380 A1

명세서

발명의 명칭: 고효율 유기발광소자용 발광층 및 이를 포함하는 유기발광소자

기술분야

[1] 본 발명은 붕소 및 다환구조를 포함하는 화합물을 최종 발광체로 사용하여 효율과 색순도를 향상시킨 유기발광소자용 발광층 및 이를 포함하는 유기발광소자에 관한 것이다.

배경기술

[2] 유기발광이란 유기 물질을 이용하여 전기 에너지를 빛 에너지로 변환시키는 현상을 말한다. 이때 유기발광소자란 애노드와 캐소드 사이에 유기물질을 다층으로 구성하여 전기 에너지를 가하면 빛을 발광하는 소자이다. 유기발광소자는 효율과 안정성을 위해 다층의 유기층으로 구성되며, 기본적으로 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 및 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다.

[3] 유기층으로 사용되는 물질은 기능에 따라 발광물질 및 전하 수송물질로 나누어질 수 있으며, 상기 발광물질은 발광 메커니즘에 따라 전자의 단일항 여기상태로 유래되는 형광만 이용하는 형광물질과, 삼중항 여기상태로부터 유래되는 인광물질로 분류될 수 있다. 또한, 발광물질은 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광물질로 나누어질 수 있으며, 청색을 제외한 나머지 색은 인광물질이 산업계에 적용되어 사용 중이다.

[4] 청색 발광물질의 경우 수명 및 색 특성의 한계로 인해 단일항만 사용하여 효율이 떨어지는 형광물질만 사용된다. 따라서 청색 발광물질로서, 이리듐 혹은 백금과 같은 중금속을 이용해 삼중항을 이용하는 인광물질 및 단일항과 삼중항 에너지 차이를 작게 만들어 순수 유기재료로만 삼중항을 이용하는 지연 형광물질이 개발 중이다.

[5] 단일항의 에너지만을 사용하여 75%에 해당하는 삼중항의 에너지가 손실되는 종래의 형광과 달리, 인광은 중금속을 이용해 전자들의 스핀 상태 변화를 유도하여 계간전이 (intersystem crossing, ISC)를 통해 단일항과 삼중항의 에너지를 모두 활용한 100%의 내부 양자 효율을 달성할 수 있다.

[6] 지연 형광은 단일항과 삼중항 간의 에너지 차이가 작아지도록 분자를 설계하여 상온의 열 에너지만으로도 삼중항에서 단일항으로 역계간전이(Reverse intersystem crossing, RISC) 현상이 발생하도록 유도함으로써 삼중항과 단일항 전부의 에너지를 활용할 수 있다. 따라서 인광물질과 같이 삼중항을 이용할 수 있어 발광물질의 효율이 형광물질에 비해 높고, 삼중항을 경유하여 형광 발광이 구현되기 때문에 지연 형광이라 명명된다.

[7] 유기 발광 소자의 특성은 발광층의 도펀트(dopant) 재료에 좌우될 수 있으며,

지연 형광 도펀트는 단일항과 삼중항 간의 에너지 차이를 최소화하기 위해 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)와 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)의 겹침(overlap)이 적어야 한다. 이를 위해 주개-받개(Donor-acceptor) 구조를 주로 사용하며, 상기 구조의 경우 분자 내의 전하 이동(Intra charge transfer)이 가능한 특징을 가진다. 그러나, 종래의 주개-받개 구조의 화합물을 지연 형광 물질에 적용하면 발광 파장이 장파장 영역으로 이동하며, 발광 스펙트럼이 넓어 색순도가 열등하다는 단점이 있다. 인광 물질의 경우도 리간드와 중심 금속 간의 전하 이동 특징으로 인해 발광 스펙트럼이 넓어지는 한계가 있다.

[8] 이를 극복하기 위해 기존의 지연 형광물질이나 인광물질을 발광체가 아닌 호스트로 사용하고, 색순도가 좋은 일반 형광 소재를 최종 발광체로 사용하는 지연 형광 혹은 인광체 감광성 형광 소자가 제시되었다. 지연형광물질은 역계간전이 과정을 이용하여 삼중항 엑시톤을 거의 모두 단일항 엑시톤으로 변환시킨 뒤, 포스터 에너지 전이(Forster energy transfer, FRET)를 통해 형광물질로 전달하며, 인광물질 또한 인광의 삼중항 엑시톤이 단일항 엑시톤과 비슷한 특성을 갖고 있어 동일한 기작을 통하여 에너지 전달이 가능하기 때문에 인광체 감광성 형광 소자를 제작할 수 있다. 이에, 형광물질은 기존에 소실되어 사용하지 못했던 삼중항 엑시톤 에너지를 추가적으로 사용할 수 있게 되고, 기존 형광물질에 비해 고효율 특성을 구현할 수 있다. 동시에, 형광물질은 색특성이 좋기 때문에 기존 지연 형광 혹은 인광 물질의 나쁜 색순도를 개선시킬 수 있다.

[9] 하지만, 종래의 형광물질을 최종 발광체로 사용하는 경우 인광 혹은 지연 형광 단일 물질에 비해 효율이 낮다는 한계가 있는데, 이는 호스트 물질의 삼중항 에너지가 지연형광물질의 삼중항 에너지 값보다 낮거나 비슷하여, 혹은 지연 형광의 역계간전이 과정 속도가 빠르지 않아 변환되지 못한 삼중항 엑시톤 에너지가 근접한 형광 물질로 덱스터 에너지 전이(Dexter energy transfer, DET)를 통해 비발광 전이 되기 때문이다. 또한 포스터 에너지 전이 효율이 낮으면 형광물질의 단일항 엑시톤 사용률 감소를 초래할 수 있어 형광물질이 엑시톤을 효과적으로 사용하지 못하게 된다. 더불어, 형광물질의 수평배향률은 지연 형광 또는 인광 물질에 비해 높지 않아 오히려 소자의 광추출 효율이 낮아져 감광성 형광 소자의 효율은 대체로 지연 형광 소재의 효율을 넘지 못한다는 한계가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명은 종래 지연 형광 또는 인광체 감광성 형광 소자의 낮은 효율을 개선하며, 높은 색순도 특성을 가진 유기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[11] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따른 유기발광소자용 발광층은 붕소를 포함하며 다중 공명 구조(Multi-Resonance structure)를 갖는 지연형광물질인 제1 도펀트 화합물, 지연형광물질 또는 인광물질인 제2 도펀트 화합물 및 호스트 화합물을 포함한다. 또한, 제1 도펀트 화합물의 단일항 에너지가 S_1^{D1}, 삼중항 에너지가 T_1^{D1}이고, 제2 도펀트 화합물의 단일항 에너지가 S_1^{D2}, 삼중항 에너지가 T_1^{D2}이며, 호스트 화합물의 단일항 에너지가 S_1^{HOST}, 삼중항 에너지가 T_1^{HOST}일 때, 상기 단일항 에너지 관계는 $S_1^{HOST} > S_1^{D2} > S_1^{D1}$이고, 상기 삼중항 에너지 관계는 $T_1^{D2} > T_1^{D1}$ 및 $T_1^{HOST} > T_1^{D1}$를 만족하며, 상기 제1 도펀트 화합물은 붕소를 포함하며 다중 공명 구조(Multi-Resonance structure)를 갖는 지연형광물질이고, 상기 제2 도펀트 화합물은 지연형광물질 또는 인광물질인 것을 특징으로 한다.

[12] 제2 도펀트 화합물이 인광물질인 경우, 상기 제2 도펀트 화합물에서 제1 도펀트 화합물로의 포스터 에너지 전이 속도가 제2 도펀트 화합물의 발광 전이 속도보다 빠른 도펀트를 사용할 수 있으며, 상기 제2 도펀트 화합물이 지연형광물질인 경우, 상기 제2 도펀트 화합물에서 제1 도펀트 화합물로의 포스터 에너지 전이 속도가 제2 도펀트 화합물의 발광 전이 속도 내지 계간 전이 속도보다 빠른 도펀트를 사용할 수 있다.

[13] 상기 제2 도펀트 화합물에서 제1 도펀트 화합물로의 포스터 에너지 전이 속도는 $5 \times 10^7\ s^{-1}$ 이상일 수 있다.

[14] 상기 제1 도펀트 화합물의 수평배향률은 상기 제2 도펀트 화합물의 수평배향률보다 높을 수 있다.

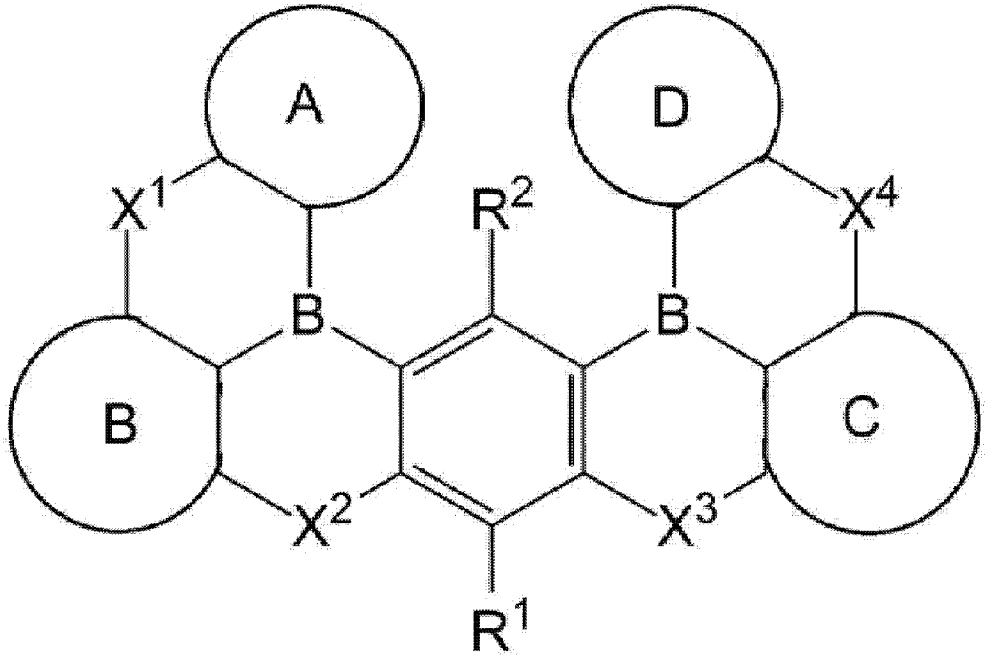
[15] 상기 유기발광소자용 발광층은 제1 도펀트 화합물을 0.1 내지 3 중량%로 포함할 수 있다.

[16] 상기 에너지 관계에서 S_1^{D1} 과 T_1^{D1}의 전위차는 0.21 eV이하이고, 상기 제2 도펀트 화합물은 지연형광물질이며, 상기 S_1^{D2} 와 T_1^{D2}의 전위차는 0.21 eV일 수 있다.

[17] 상기 제1 도펀트 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 포함할 수 있다.

[18] [화학식 1]

[19]



[20] 상기 화학식 1에서, A환, B환, C환 및 D환은 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 아릴환 또는 헤테로아릴환이며, X^1, X^2, X^3 및 X^4는 각각 독립적으로 O, N-R 또는 S이고, 상기 R은 A환, B환, C환 및 D환 중 하나 이상의 환과 단일 결합에 의해 결합되거나 비결합된, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{10} 시클로알킬기 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬기이고, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, C_1-C_6 알킬기, C_3-C_{12} 시클로알킬기, C_6-C_{12} 아릴기, C_2-C_{15} 헤테로아릴기, 디아릴아미노기(단 아릴은 C_6-C_{12} 아릴), 시아노기, 또는 할로겐이다.

[21] 상기 제1 도펀트 화합물의 반치폭은 상기 제2 도펀트 화합물의 반치폭보다 좁은 것일 수 있다.

[22] 상기 유기발광소자용 발광층은 상기 제2 도펀트 화합물을 상기 제1 도펀트 화합물보다 더 높은 중량%로 포함할 수 있다.

[23] 본 발명의 다른 일 측면에 따른 유기발광소자는 제1 전극, 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 위치한 유기물층을 포함하며, 상기 유기물층은 상기 본 발명에 따른 유기발광소자용 발광층을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[24] 본 발명의 또 다른 일 측면에 따른 표시 장치는 상기 유기발광소자를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[25] 본 발명의 또 다른 일 측면에 따른 조명 장치는 상기 유기발광소자를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[26] 본 발명의 유기발광소자는 높은 광추출 효율과, 빠른 포스터 에너지 전이로 인한 효과적인 에너지 전이, DET로 인한 효율 저하를 막을 수 있어 기존의 지연

형광 또는 인광 소자 및 감광성 형광 소자보다 높은 효율을 지니며, 좁은 반치폭 특성으로 인해 고색순도 특징을 지닌다.

도면의 간단한 설명

[27] 도 1은 본 발명의 단일항 에너지 관계 및 삼중항 에너지 관계를 만족하는 도펀트 화합물과 호스트 화합물의 에너지 관계의 일 예를 도식화 한 것이다.

[28] 도 2a는 비교예 1 소자의 휘도별 효율이고, 도 2b는 비교예 1 소자의 전계 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[29] 도 3a는 비교예 3 소자의 휘도별 효율이고, 도3b는 비교예 3 소자의 전계 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[30] 도 4a는 본 발명의 실시예 2 소자의 휘도별 효율이고, 도4b는 본 발명의 실시예 2 소자의 전계 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[31] 도 5a는 본 발명의 실시예 3 소자의 휘도별 효율이고, 도5b는 본 발명의 실시예 3 소자의 전계 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[32] 도 6a는 본 발명의 실시예 4 소자의 휘도별 효율이고, 도6b는 본 발명의 실시예 4 소자의 전계 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[33] 이하, 도면을 참고하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[34] 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[35] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들은 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[36] 본 발명의 일 측면에 따른 유기발광소자용 발광층은 단일항 에너지가 S_1^{D1}, 삼중항 에너지가 T_1^{D1}인 제1 도펀트 화합물; 단일항 에너지가 S_1^{D2}, 삼중항 에너지가 T_1^{D2}인 제2 도펀트 화합물 및 단일항 에너지가 S_1^{HOST}, 삼중항 에너지가 T_1^{HOST}인 호스트 화합물을 포함하며, 상기 단일항 에너지는 $S_1^{HOST} > S_1^{D2} > S_1^{D1}$ 이고, 상기 삼중항 에너지는 $T_1^{D2} > T_1^{D1}$ 및 $T_1^{HOST} > T_1^{D1}$이며, 상기 제1 도펀트 화합물은 붕소를 포함하며 다중 공명 구조 (Multi-Resonance structure)를 갖는 지연형광물질로서, 고색순도 특성이 있을 수 있고, 상기 제2 도펀트 화합물은 지연형광물질 또는 인광물질인 것을 특징으로 한다. 도 1은 상기 단일항 에너지 관계 및 삼중항 에너지 관계를 만족하는 도펀트 화합물과 호스트 화합물의 에너지 관계의 일 예를 도식화한 것이며, 도 1에서 화살표는 엑시톤이 전달되는 경로를 나타낸 것이다. 상기 호스트 화합물과 도펀트 화합물의 단일항 및 삼중항

에너지 관계를 만족하는 경우, 소자 구동 시 생성된 대부분의 단일항 및 삼중항 엑시톤이 덱스터 혹은 포스터 에너지 전이 과정을 통해 상기 호스트 화합물에서 제2 도펀트 화합물을 거쳐 제1 도펀트 화합물로 온전하게 전달되어 고효율의 소자를 제작할 수 있다. 더불어, 상기 제1 도펀트의 화합물이 붕소를 포함하는 다중 공명 형태를 띠어 고색순도의 발광 스펙트럼 특성을 얻을 수 있다.

[37] 제2 도펀트 화합물의 발광 전이 속도 내지 계간 전이 속도보다 제2 도펀트 화합물에서 제1 도펀트 화합물로의 포스터 에너지 전이 속도가 빠른 것이 효율적인 포스터 에너지 전이를 위해서 바람직하다. 다음 수학식 1 및 수학식 2에 따라 포스터 에너지 전이 속도(k_{FRET})를 구할 수 있다.

[38] [수식1]

$$k_{FRET} = \frac{1}{\tau}\left(\frac{R_F}{R}\right)^6$$

[39]

[40] [수식2]

$$R_F^6 = \frac{9000(\ln 10)\Phi_D \kappa^2}{N_A 128\pi^5 n^4}\int_0^\infty F_D(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda$$

[41] 상기 수학식 1 내지 수학식 2의

R_F

는 포스터 에너지 전이가 50% 발생할 수 있는 거리를 의미하며, 빠른 포스터 에너지 전이 속도를 위해서는 지연 형광 또는 인광 물질의 발광 스펙트럼과 최종 발광체의 흡수 스펙트럼 사이의 겹침(

$$\int_0^\infty F_D(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda$$

)이 클수록 빠른 에너지 전이가 가능하다.

[42] 제2 도펀트가 인광물질이고 상기 포스터 에너지 전이 속도가 제2 도펀트 화합물의 발광 전이 속도보다 빠른 경우, 제2 도펀트 화합물에서 생성된 대부분의 단일항 엑시톤이 직접 발광하지 않고 곧바로 제1 도펀트 화합물로 온전히 전달될 수 있어 발광층의 고색순도 및 고효율의 특성이 구현될 수 있다.

[43] 또한, 제2 도펀트 화합물이 지연형광물질이고 상기 포스터 에너지 전이 속도가 제2 도펀트 화합물의 발광 전이 속도 내지 계간 전이 속도보다 빠른 경우, 제2 도펀트 화합물에서 생성된 대부분의 단일항 엑시톤이 직접 발광하거나 제2 도펀트 화합물에서 추가적으로 계간전이/역계간전이 반복 과정을 거치지 않고 곧바로 제1 도펀트 화합물로 온전하게 전달될 수 있어 발광층의 고색순도 및 고효율 특성이 구현될 수 있다.

[44] 제2 도펀트 화합물에서 제1 도펀트 화합물로의 포스터 에너지 전이 속도는 10^6 s^{-1} 내지 10^9 s^{-1} 일 수 있으며, 바람직하게는 $5x\ 10^7$ s^{-1} 이상일 수 있다. 제2 도펀트 화합물에서 제1 도펀트 화합물로의 포스터 에너지 전이 속도가 제2 도펀트 화합물의 발광 속도 또는 지연 형광인 경우 계간 전이 속도와 비슷하거나

느리면, 단일항 엑시톤이 제1 도펀트 화합물로 온전히 이동하기 보다는 제2 도펀트 화합물이 함께 발광하여 색순도가 나빠질 수 있으며 제2 도펀트 화합물이 지연 형광인 경우 계간 전이/역계간전이 반복 과정이 계속되어 소자 특성이 나빠질 수 있다. 따라서 제2 도펀트 화합물에서 제1 도펀트 화합물로의 포스터 에너지 전이 속도가 $10^6\ s^{-1}$ 내지 $10^9\ s^{-1}$ 일 때, 일반적인 제2 도펀트 화합물의 발광 속도 또는 계간 전이 속도 보다 빠를 수 있으며, 제2 도펀트 화합물에서 제1 도펀트 화합물로의 포스터 에너지 전이 속도가 $5 \times 10^7\ s^{-1}$ 이상일 때 발광층의 안정적인 고색순도 및 고효율 특성 구현이 용이할 수 있다.

[45] 최종 발광체로서의 제1 도펀트 화합물은 수평배향율이 높은 것이 바람직하며, 특히 제2 도펀트 화합물보다 제1 도펀트 화합물의 수평배향률이 더 높은 것이 바람직하다. 제1 도펀트 화합물에 비하여 제2 도펀트 화합물의 단일항 에너지와 삼중항 에너지가 더 높기 때문에 제2 도펀트 화합물의 전자(엑시톤)가 제1 도펀트 화합물로 포스터 에너지 전이를 통해 전달되며, 엑시톤을 받는 도펀트(제1 도펀트 화합물)가 엑시톤을 주는 도펀트(제2 도펀트 화합물)에 비하여 수평배향률이 높은 경우 광추출 효과가 증가하여 내부 양자 효율이 비슷하더라도 더 높은 외부 양자 효율을 달성할 수 있다는 효과가 있다. 예를 들어 제1 도펀트 화합물의 수평배향률은 0.85 내지 0.99이고, 제2 도펀트 화합물의 수평배향률은 0.50 내지 0.90일 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.

[46] 제1 도펀트 화합물은 소량으로 도핑되더라도 포스터 에너지 전이 거리가 충분히 멀기 때문에 제1 도펀트로의 에너지 이동이 충분히 발생할 수 있으며, 나아가 최종 발광체인 제1 도펀트 화합물이 소량으로 포함되는 경우, 제1 도펀트 화합물의 광양자 효율이 더욱 증가하여 발광층의 효율이 상승할 수 있다. 구체적으로 제1 도펀트 화합물은 발광층 전제 중량에 대하여 0.1 내지 3 중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 상기 중량범위에서 제1 도펀트 화합물의 광양자 효율은 0.90 이상의 높은 효율이 나타날 수 있다. 또한 제1 도펀트 화합물은 호스트 화합물에 도핑되는 형태로 포함되는 것이 바람직하다. 제1 도펀트 화합물이 0.1 중량%보다 적게 포함되는 경우, 제1 도펀트 화합물로의 에너지 이동이 원활히 되지 못하는 문제가 있을 수 있으며, 제1 도펀트 화합물이 3 중량%보다 많이 포함되는 경우, 호스트 화합물에서 상대적으로 지연 형광 특성이 좋지 않은 제1 도펀트 화합물로 에너지가 직접 전달되는 비율이 증가하여 지연 형광 특성이 좋은 제2 도펀트 화합물을 통해 획득한 에너지의 양보다 적은 양의 에너지를 생성하게 되며, 제1 도펀트 화합물의 광양자 효율이 감소하여, 발광층의 효율이 떨어지는 문제가 있을 수 있다.

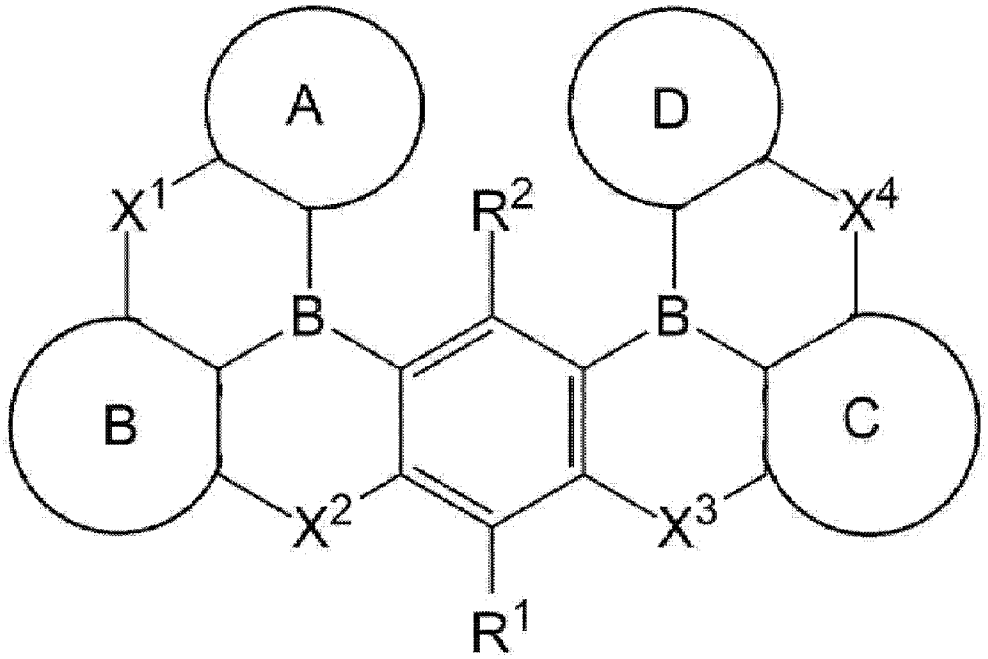
[47] 도펀트 화합물의 단일항 에너지(S_1)와 삼중항 에너지(T_1)의 전위차가 작을수록 삼중항 에너지에서 단일항 에너지로의 역계간전이가 용이하게 일어날 수 있어 지연 형광 특성이 향상될 수 있다. 구체적으로 제1 도펀트 화합물의 단일항 에너지(S_1^{D1})와 삼중항 에너지(T_1^{D1})의 전위차가 0.21 eV 이하이고, 제2 도펀트

화합물이 지연형광물질인 경우 단일항 에너지(S_1^{D2})와 삼중항 에너지(T_1^{D2})의 전위차도 0.21 eV 이하일 때 상온의 열 에너지만으로도 활발하게 역계간전이가 발생할 수 있어, 종래 인광물질로 일반적으로 사용되는 중금속 물질을 사용하지 않아도 인광물질과 같이 내부 양자 효율을 100% 사용할 수 있다. 따라서 발광층의 효율이 더욱 향상될 수 있다. 더욱 바람직하게는 제1 도펀트 화합물의 단일항 에너지(S_1^{D1})와 삼중항 에너지(T_1^{D1})의 전위차가 0.1 eV 이하이고, 제2 도펀트 화합물의 단일항 에너지(S_1^{D2})와 삼중항 에너지(T_1^{D2})의 전위차가 0.1 eV 이하인 것이 발광층의 효율을 더욱더 향상시킬 수 있다.

[48] 제1 도펀트 화합물을 지연형광물질로서, 구체적으로 붕소를 포함하는 다환구조인 것이 바람직하며, 보다 구체적으로 하기 화학식 1과 같은 구조일 수 있다.

[49] [화학식 1]

[50]



[51] 상기 화학식 1에서, A환, B환, C환 및 D환은 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 아릴환 또는 헤테로아릴환이며, X^1, X^2, X^3 및 X^4는 각각 독립적으로 O, N-R 또는 S이고, 이때 N-R의 R은 A환, B환, C환 및 D환 중 하나 이상의 환과 단일결합에 의해 결합되거나 비결합된, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{10} 시클로알킬기 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬기일 수 있다. 또한 R^1 및 R^2는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, C_1-C_6 알킬기, C_3-C_{12} 시클로알킬기, C_6-C_{12} 아릴기, C_2-C_{15} 헤테로아릴기, 디아릴아미노기(단 아릴은 C_6-C_{12} 아릴), 시아노기, 또는 할로겐이다.

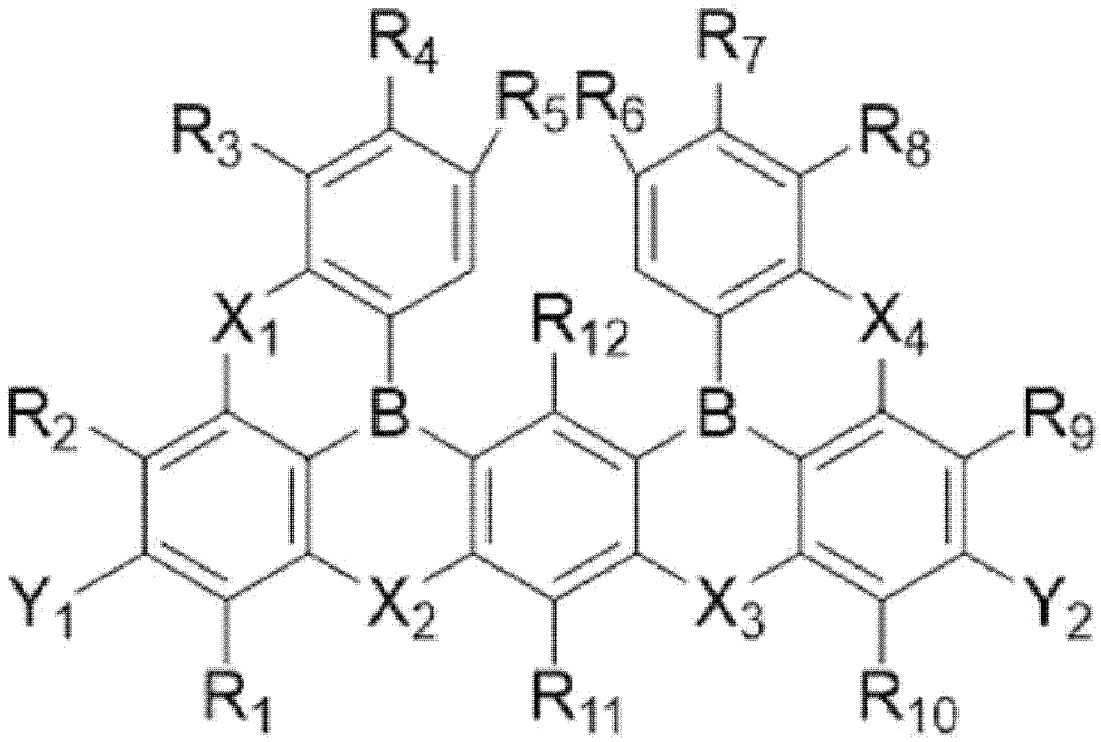
[52] 제1 도펀트 화합물은 상기 화학식 1과 같이 방향족 고리를 사이에 두고 붕소원자(B)가 위치하며, 각 붕소원자는 고리구조와 연결되며, 붕소원자가 포함된 지환족 탄소육각고리의 대칭되는 위치에 전자친화도가 높은 원자가

위치하는 구조를 가진 경우, 상기 단일항 및 삼중항 에너지 관계와 함께 수평배향률이 높게 관찰된다.

[53] 상기 화학식 1은 보다 구체적으로 하기 화학식 1-1로 표시될 수 있다.

[54] [화학식 1-1]

[55]



[56] 상기 화학식 1-1에서, R_1 내지 R_2, R_4 내지 R_7 및 R_9 내지 R_{10}은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 니트릴기, 할로겐, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_{12}-C_{20} 디아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C_4-C_{20} 디헤테로아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 아릴헤테로아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{10} 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알켄기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알카인기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴티오기 또는 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬 치환 실릴기이다.

[57] 또한 상기 화학식 1-1에서, R_3 및 R_8는 각각 X_1 및 X_4와 연결되어 고리구조를 형성하거나, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 니트릴기, 할로겐, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_{12}-C_{20} 디아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C_4-C_{20} 디헤테로아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 아릴헤테로아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{10} 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알켄기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알카인기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴옥시기, 치환

또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴티오기 또는 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬 치환 실릴기이다.

[58] 상기 R_1 내지 R_{10}의 치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴기, 치환된 C_{12}-C_{20} 디아릴아미노기, 치환된 C_4-C_{20} 디헤테로아릴아미노기, 치환된 C_2-C_{20} 아릴헤테로아릴아미노기, 치환된 C_1-C_{10} 알킬기, 치환된 C_3-C_{10} 시클로알킬기, 치환된 C_1-C_{10} 알켄기, 치환된 C_1-C_{10} 알카인기, 치환된 C_1-C_{10} 알콕시기, 치환된 C_6-C_{20} 아릴옥시기, 치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴옥시기, 치환된 C_6-C_{20} 아릴티오기, 치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴티오기 및 치환된 C_1-C_{10} 알킬 치환 실릴기의 치환기 중 적어도 하나는 C_6-C_{20} 아릴기, C_2-C_{20} 헤테로아릴기 또는 C_1-C_{10} 알킬기이다.

[59] 화학식 1-1의 R_{11} 내지 R_{12}는 각각 화학식 1의 R^1과 R^2에 대응되며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, C_1-C_6 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C_6-C_{12} 아릴기이다.

[60] 상기 R_{11} 내지 R_{12}의 치환된 C_6-C_{20} 아릴기의 치환기 중 적어도 하나는 C_6-C_{20} 아릴기, 중수소, 니트릴기, 할로겐, C_2-C_{20} 헤테로아릴기, C_{12}-C_{20} 디아릴아미노기, C_4-C_{20} 디헤테로아릴아미노기, C_2-C_{20} 아릴헤테로아릴아미노기, C_1-C_{10} 알킬기, C_3-C_{10} 시클로알킬기, C_1-C_{10} 알켄기, C_1-C_{10} 알카인기, C_1-C_{10} 알콕시기, C_6-C_{20} 아릴옥시기, C_2-C_{20} 헤테로아릴옥시기, C_6-C_{20} 아릴티오기, C_2-C_{20} 헤테로아릴티오기 또는 C_1-C_{10} 알킬 치환 실릴기이고,

[61] X_1 내지 X_4는 각각 독립적으로 O, N-R, 또는 S이며, 상기 N-R의 R은 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬기 또는 인접한 R_3 또는 R_8과 연결되어 고리구조를 형성하고, 상기 R의 치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴기, 및 치환된 C_1-C_{10} 알킬기의 치환기 중 적어도 하나는 중수소, F, -O-R', -C(-R")$_2$-로 치환될 수 있다. 그리고 상기 R'과 R"은 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_6 알킬이다.

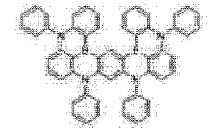
[62] Y_1 내지 Y_2는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_{12}-C_{20} 디아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C_4-C_{20} 디헤테로아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 아릴헤테로아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{10} 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알켄기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알카인기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴티오기 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴티오기이며, 상기 Y_1 내지 Y_2의 치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_{12}-C_{20} 디아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C_4-C_{20} 디헤테로아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 아릴헤테로아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{10} 시클로알킬기,

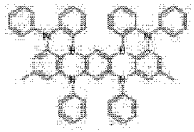
치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알켄기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알카인기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴티오기 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴티오기의 치환기 중 적어도 하나는 C_6-C_{20} 아릴기, C_2-C_{20} 헤테로아릴기, C_1-C_{10} 알킬기 또는 C_1-C_{10} 알킬 치환 실릴기이다.

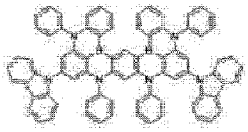
[63] 본 발명의 일 측면에 따른 유기발광소자용 발광층은 상기 단일항과 삼중항의 에너지 관계와 함께, 최종 발광체로서, 지연형광물질을 사용하여, 높은 효율과 색순도 구현이 가능하며, 특히 상기 화학식 1과 같은 제1 도펀트 화합물을 사용하면, 청색 발광을 안정적으로 발광할 수 있어, 종래 낮은 효율의 형광을 통하여만 발광할 수 있던 청색을 높은 효율로 발광할 수 있는 효과가 있다.

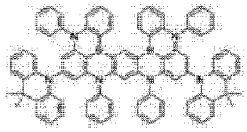
[64] 제1 도펀트 화합물은 예를 들어 하기 화학식 2 내지 71 중 하나로 표시되는 구조일 수 있다.

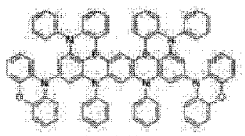
[65]

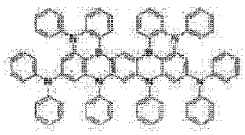

화학식 2

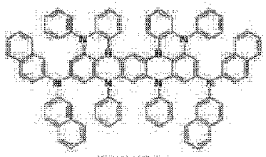

화학식 3

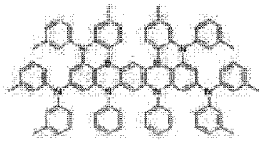

화학식 4

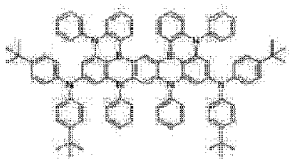

화학식 5

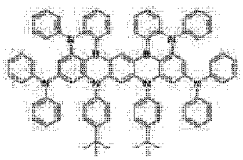

화학식 6

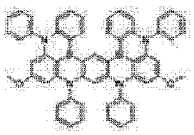

화학식 7

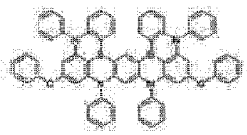

화학식 8

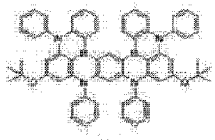

화학식 9

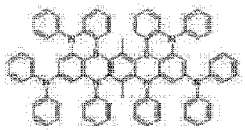

화학식 10

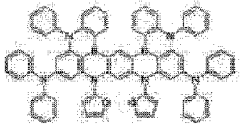

화학식 11

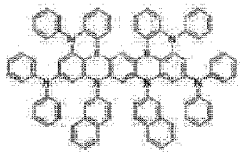

화학식 12


화학식 13

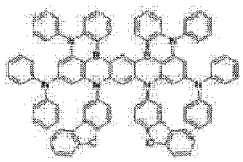

화학식 14


화학식 15

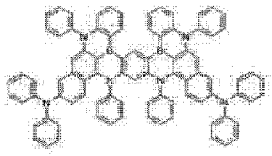

화학식 16


화학식 17

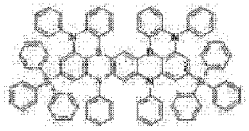
[66]



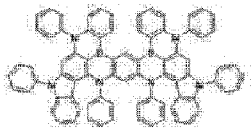
화학식 18



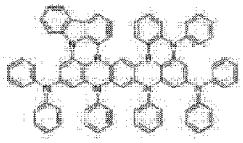
화학식 19



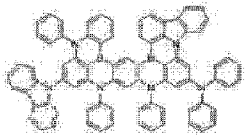
화학식 20



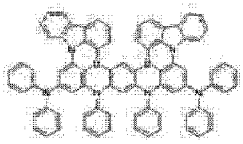
화학식 21



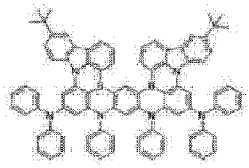
화학식 22



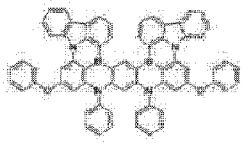
화학식 23



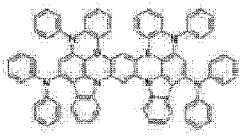
화학식 24



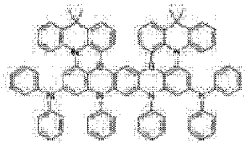
화학식 25



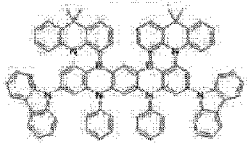
화학식 26



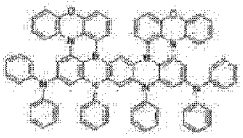
화학식 27



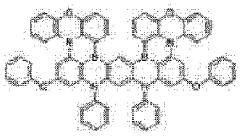
화학식 28



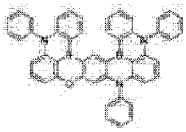
화학식 29



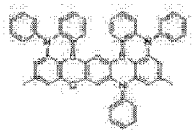
화학식 30



화학식 31

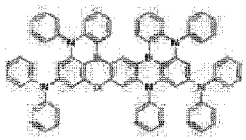


화학식 32

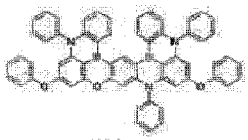


화학식 33

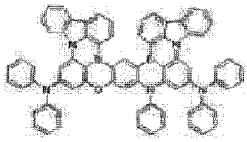
[67]



화학식 34



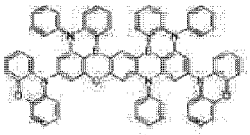
화학식 35



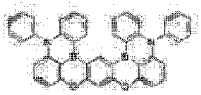
화학식 36



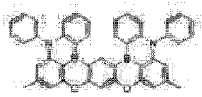
화학식 37



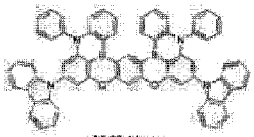
화학식 38



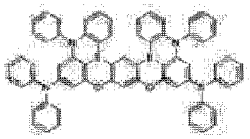
화학식 39



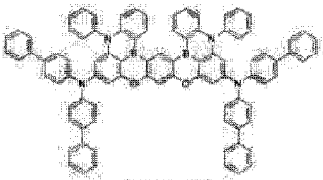
화학식 40



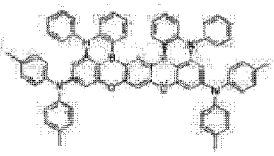
화학식 41



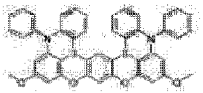
화학식 42



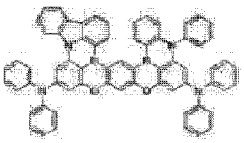
화학식 43



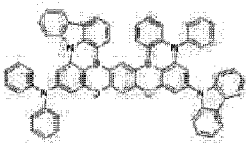
화학식 44



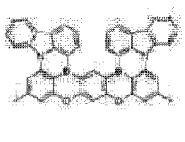
화학식 45



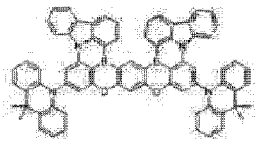
화학식 46



화학식 47

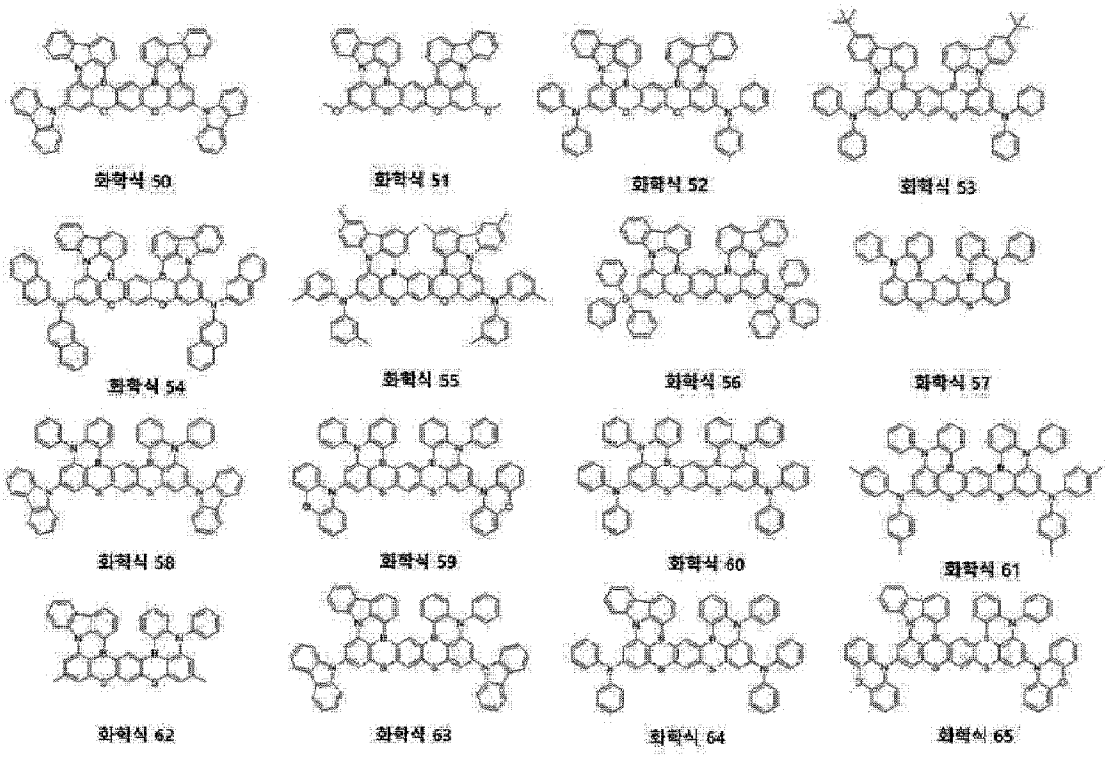


화학식 48

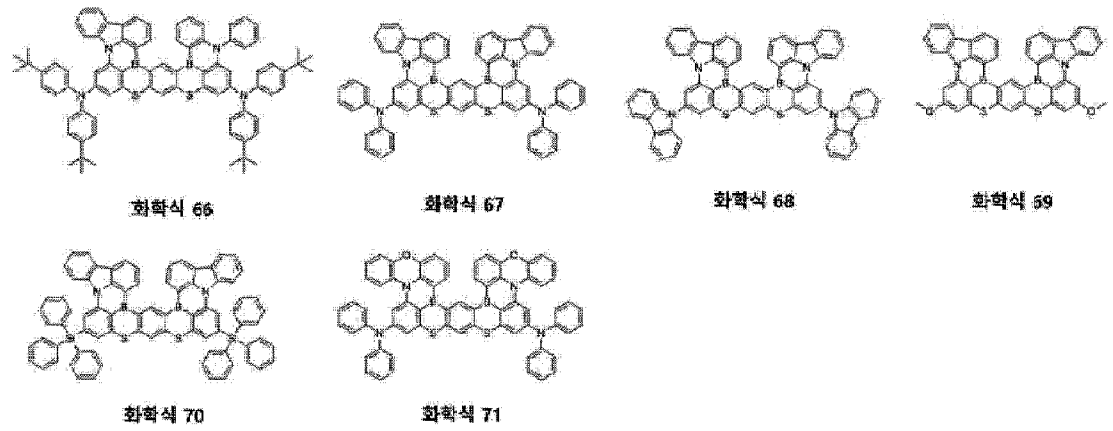


화학식 49

[68]



[69]



[70] 제1 도펀트 화합물의 반치폭은 상기 제2 도펀트 화합물의 반치폭보다 좁은 것이 바람직하다. 반치폭이 좁을수록 색순도가 높아지며, 최종 발광체인 제1 도펀트 화합물의 반치폭이 제2 도펀트 화합물의 반치폭보다 좁은 경우, 소자의 전계 발광 스펙트럼의 반치폭이 좁아 색순도가 개선되는 효과가 있다.

[71] 상기 삼중항과 단일항의 에너지 관계에 의해 호스트 화합물에서 제1 도펀트 화합물 또는 제2 도펀트 화합물로 에너지가 전달되고, 제2 도펀트 화합물의 에너지가 제1 도펀트 화합물로 전달된다. 이때 제1 도펀트 화합물은 호스트 화합물에서 에너지를 직접 전달받기보다는 제2 도펀트 화합물을 거쳐 생성된 에너지를 전달받을 경우 에너지 활용 효율이 높다. 따라서 제2 도펀트 화합물의 비율을 더 높은 중량%로 포함시켜 더 많은 양의 에너지를 생성하고 제1 도펀트 화합물로 에너지를 전달하는 과정이 주 에너지 전이 과정이 된다면, 최종 발광체인 제1 도펀트 화합물의 발광효율이 높아질 수 있다. 따라서

유기발광소자용 발광층에서 제2 도펀트 화합물은 제1 도펀트 화합물보다 더 높은 중량%로 포함되는 것이 에너지 활용 효율 측면에서 바람직하다.

[72] 제2 도펀트 화합물은 호스트 화합물로부터 에너지를 받아 제1 도펀트 화합물로 에너지를 전달하는 역할을 하며, 제2 도펀트 화합물은 전자 주개-전자 받개 구조의 지연형광물질 및 인광물질 중 1종이상을 포함할 수 있다. 제2 도펀트 화합물의 전자 주개-전자 받개 구조의 지연형광물질은 구체적인 예로서 보론 화합물, 트리아진, 사이아노기, 설폰 등을 전개 받개로 사용하고, 카바졸 유도체, 아크리단 유도체 등을 전자 주개로 사용하는 물질일 수 있다. 또한 제2 도펀트 화합물의 인광 물질은 구체적으로 중금속의 인광물질로서, 구체적인 예로서 Ir, Pt 및 Pd 중 1종 이상일 수 있으나, 상기 예시에 한정되는 것은 아니다.

[73] 제2 도펀트 화합물로 에너지를 전달하는 호스트 화합물은 유기발광소자의 발광층에서 일반적으로 사용되는 호스트 물질을 사용할 수 있으며, 구체적인 예로서, 2.9 eV 이상의 삼중항 에너지를 갖는 mCP, mCBP, mCBP-CN, 2CzPy 등의 카바졸을 포함하는 호스트 화합물, DBFPO, DPEPO 등의 포스핀 옥사이드를 포함하는 화합물, DDBFT, pSiTrz 등의 트리아진을 포함하는 호스트 물질 등을 사용할 수 있으나, 상기 예시에 한정되는 것은 아니다.

[74] 이때 호스트 화합물은 1종의 물질만을 사용하는 것보다 2종 이상의 상이한 호스트 화합물을 사용하는 경우 효율 및 수명 특성 등의 소자 특성 개선에 기여할 수 있다. 예를 들어 전자를 잘 움직여주는 전자 타입의 호스트와 정공을 잘 움직여주는 호스트를 함께 사용하는 경우 발광층 내부에서 정공과 전자가 균형 있게 만나 높은 효율과 수명 특성을 기대할 수 있다. 더불어, 엑시플렉스를 형성하는 호스트를 사용하면 발광층과 인접한 층의 에너지 차이가 적어 구동 전압이 낮아지고, 호스트 물질 사이의 역계간전이 과정을 통해 더 많은 에너지를 생성하는 동시에 발광층 내부에 넓게 엑시톤이 형성되어, 소자의 효율과 수명 특성이 개선될 수 있다.

[75] 본 발명의 일 측면에 따른 유기발광 소자는 본 발명의 발광층을 포함하는 것으로, 구체적으로 제1 전극, 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 위치한 유기물층을 포함하고, 유기물층은 상기 본 발명의 발광층을 포함한다. 이때 유기물층은 다층구조를 형성할 수 있으며, 구체적으로 전자주입층(EIL), 전자수송층(ETL), 발광층(EML), 정공 수송층(HTL), 정공주입층(HIL) 중 1층 이상을 포함할 수 있다. 유기물층이 다층구조를 형성하는 경우, 유기발광소자는 예를 들어 양극(Anode), 정공주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL), 음극(Cathode) 순으로 적층될 수 있다.

[76] 본 발명의 유기발광소자는 높은 색순도와 효율이 우수하여, 각종 표시 장치의 발광소자로 적용될 수 있으며, 예를 들어 TV, 스마트폰, 컴퓨터, 자동차 등의 표시 장치에 적용될 수 있다.

[77] 또한 본 발명의 유기발광소자는 높은 효율로 인하여 조명 장치에 적용될 수

있다.

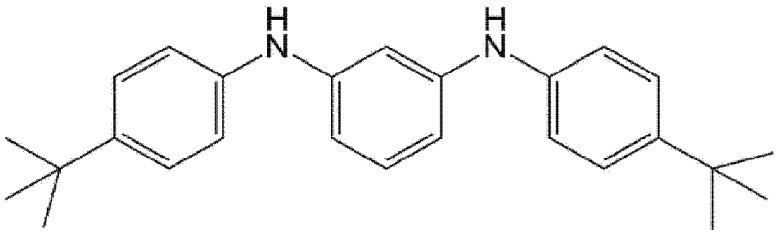
[78] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 제조예 및 실시예에 한정되지 않는다.

[79] **[제조예 1: 최종 발광체 도펀트 물질의 합성]**

[80] 하기 화학식 a로 표시되는 중간체 1 (150 mg, 0.040 mmol)과 하기 화학식 b로 표시되는 중간체 2 (369 mg, 0.82 mmol), 소듐티부틸옥사이드 (174 mg, 1.81 mmol), Xphos (95 mg, 0.20 mmol), $Pd_2(dba)_3$ (18.4 mg, 0.02 mmol)를 톨루엔 10ml에 넣고 질소를 주입한다. 그 뒤 6시간 동안 120℃의 온도에서 교반하고 메틸렌클로라이드를 첨가하며 상온으로 냉각한다. 실리카겔을 이용하여 혼합물을 필터하고 농축한다. 그 뒤 헥산을 첨가하고 20분간 교반하여 필터하여 건조한다. 흰색의 고체 360 mg (75%)를 얻었다.

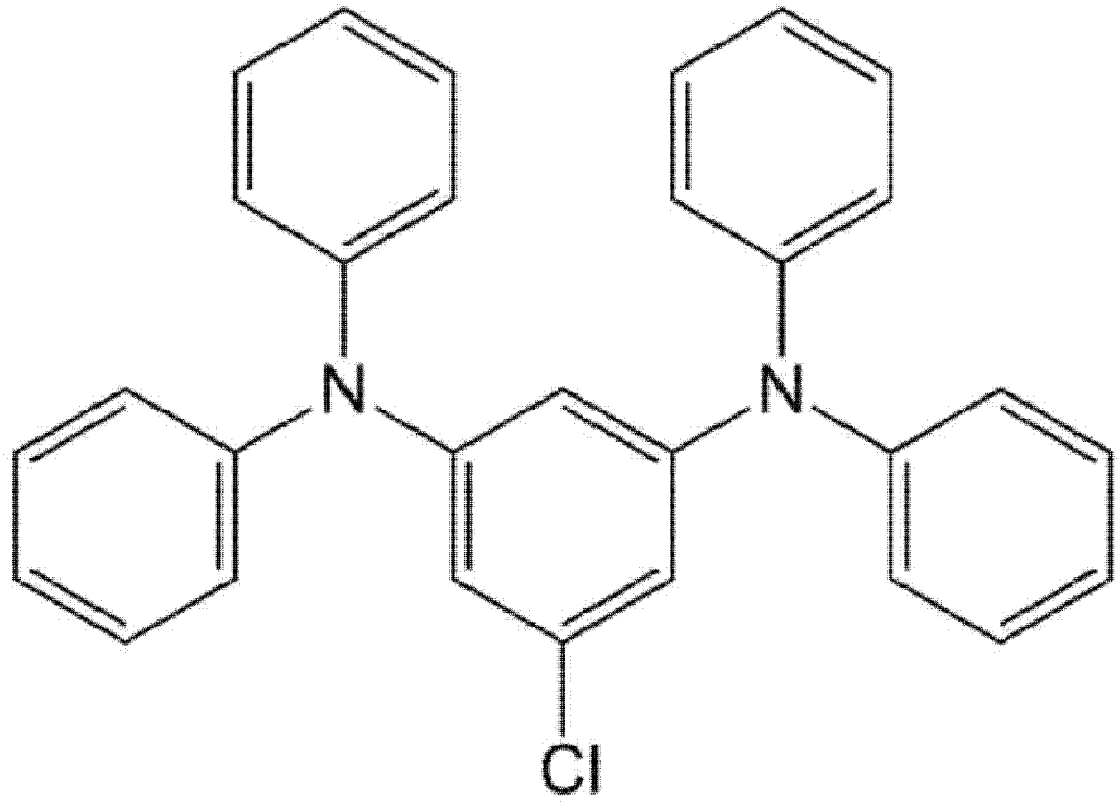
[81] [화학식 a]

[82]



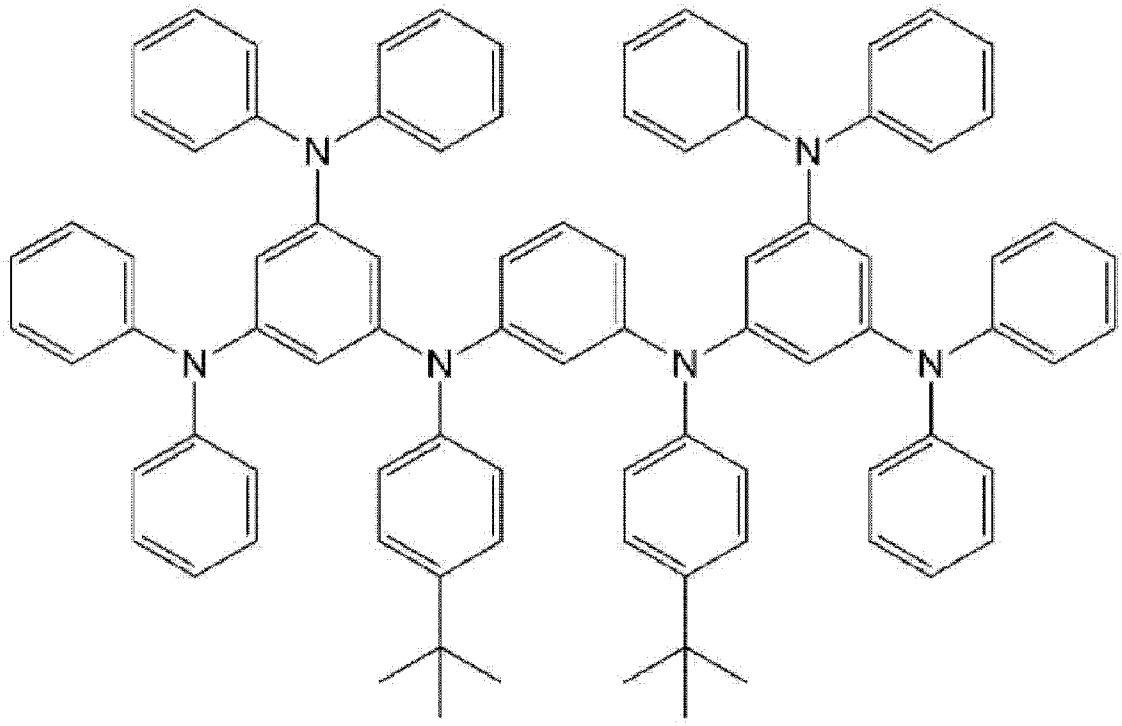
[83] [화학식 b]

[84]

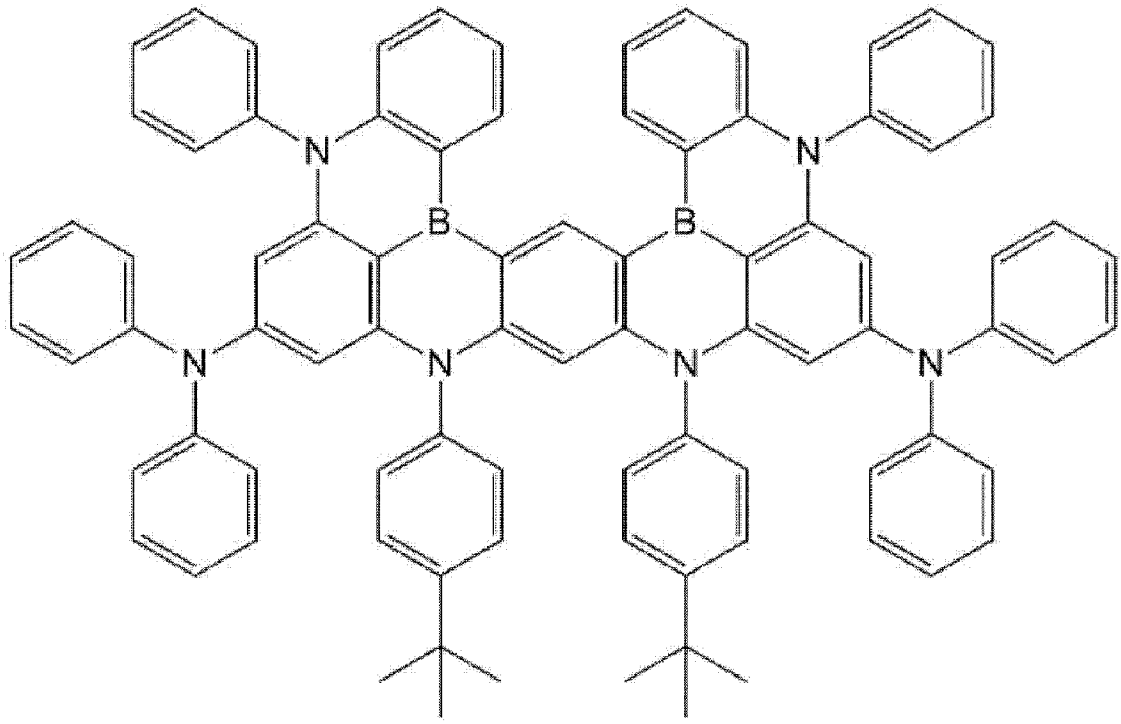


[85] 하기 화학식 c로 표시되는 중간체 3 (345 mg, 0.29 mmol), BBr_3 (0.11 ml, 1.15 mmol)을 디클로로벤젠 (8 ml)에 넣고 질소 환경에서 18시간 동안 180℃ 온도에서 교반한다. 그 뒤 상온으로 낮춘 뒤 혼합물을 톨루엔에 희석한다. 실리카겔을 통해 필터하고 농축한다. 그 뒤 헥산을 이용해 재결정하여 하기 화학식 8로 표시되는 화합물 8의 노란색의 고체 110 mg (31%)를 얻었다.

[86] [화학식 c]

[87] 

[88] [화학식 8]

[89] 

[90] **[실험예 1: 화합물의 물성 평가]**

[91] 상기 제조예 1에 따라 제조한 화합물 8에 대한 물성 평가를 진행하였다. 측정된 물성은 UV-Vis 흡수 스펙트럼과 상온 광발광 스펙트럼으로, UV-Vis 흡수 스펙트럼은 JASCO V-750을 이용하여 톨루엔 용매에 $10x^{-5}$M의 농도로 희석하여 측정하였다. 상온 광발광 스펙트럼의 경우 동일한 조건으로 JASCO-FP 8500 장비를 이용해 측정하였다. TRPL(Time-Resolved Photoluminescence)은 Hamamatsu C11367 장비를 이용하여 디클로로메탄 용매에 $10x^{-4}$M의 농도로 희석하여 측정하였다. 측정 결과를 표 1에 나타내었다.

[92] [표1]

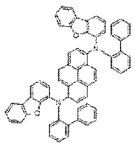
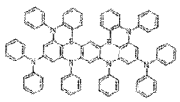
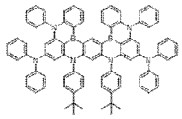
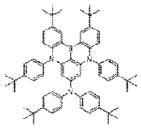
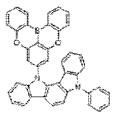
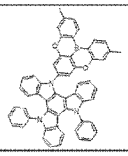
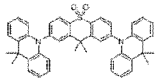
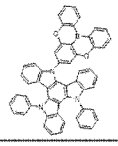
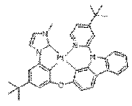
구분	최대 흡수 파장 (nm)	최대 발광 파장 / 반치폭 (nm)	단일항 -삼중항 에너지 (eV)	지연 형광 엑시톤 수명 (us)	수평 배향률
화합물 8	458	467 / 14	0.05	1.90	0.92

[93]

[94] [실험예 2: 유기발광소자 물성 평가]

[95] ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm 크기로 절단하고 아세톤, 이소프로필 알코올과 증류수를 이용하여 각 10분 동안 세정한 후, 10분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정한 후 진공증착장치에 상기 ITO 유리 기판을 장착하였다. 상기 ITO 유리 기판에 HATCN (7 nm) / TAPC (50 nm) / DCDPA (10 nm) / DBFPO 호스트 화합물 : 30 중량%의 제2 도펀트 화합물(D2) : 1 중량%의 제1 도펀트 화합물(D1) (25 nm) / DBFPO (5 nm) / TPBi (25 nm) / LiF (1.5 nm) / Al (100 nm) 순으로 적층하여 유기 발광 소자를 제조하였다. 비교예 1 내지 3 및 실시예 1 내지 4에서 사용된 제1 도펀트 화합물(화합물 1) 및 제2 도펀트 화합물(화합물 2)의 구조를 하기 표 2에 나타냈으며, 비교예 1 내지 3 및 실시예 1 내지 4에서 사용된 제1 도펀트 화합물의 물성을 하기 표 3에 나타냈으며, 도펀트 화합물의 에너지 전이 속도 비교를 표 4에 나타내었으며, 제1 도펀트 화합물과 제2 도펀트 화합물 변화에 따른 소자 측정 결과를 표 5 및 도 2a 내지 6b에 나타내었다.

[96] [표2]

	BD-01	v-DABNA	화합물8	BD-02	
화합물 1					
	TD-01	TD-02	TD-03	TD-04	PD-01
화합물 2					

[97]

[98] [표3]

구분	최대 흡수 파장 (nm)	최대 발광 파장 / 반치폭 (nm)	단일항 -삼중항 에너지 (eV)	지연 형광 엑시톤 수명 (us)	수평 배향률
BD-01	429	452 / 30	1.40	-	0.70
v-DABNA	458	467 / 14	0.05	2.33	0.90
화합물 8	458	467 / 14	0.05	1.90	0.92
BD-02	438	452 / 21	0.17	13.8	0.86

[99] [표4]

구분		$k_r(10^7\ s^{-1})$	$k_{ISC}(10^7\ s^{-1})$	$k_{FRET}\ (10^7\ s^{-1})$
TD-01		3.34	3.24	
TD-01	BD-01	-	-	5.56
TD-02		1.13	1.01	
TD-02	v-DABNA	-	-	7.76
	화합물 8	-	-	7.77
TD-03		0.71	3.46	
TD-03	BD-01	-	-	5.36
	BD-02	-	-	6.76
TD-04		3.70	1.30	
TD-04	BD-02			0.65
PD-01		0.55		
PD-01	v-DABNA	-	-	6.89

[100] [표5]

구분	화합물	최대 EQE (%)	반치폭 (nm)	최대 전계 발광 파장 (nm)	수평배향률
비교예 1	TD-01	18.6	67	467	0.80
	TD-01: BD-01	11.3	43	458	0.70
비교예 2	TD-03	27.3	68	476	0.78
	TD-03: BD-01	19.0	44	458	0.70
비교예 3	TD-04	22.9	69	491	0.80
	TD-04: BD-02	17.1	77	491	0.82
실시예 1	PD-01	15.3	46	457	0.72
	PD-01: v-DABNA	24.9	20	473	0.90
실시예 2	TD-02	32.8	60	474	0.82
	TD-02: v-DABNA	39.8	19	474	0.90
실시예 3	TD-02	32.8	60	474	0.82
	TD-02: 화합물 8	40.7	19	474	0.92
실시예 4	TD-03	27.3	68	476	0.78
	TD-03: BD-02	36.8	29	458	0.85

[101] 상기 표 5는 비교예 1 내지 3 및 실시예 1 내지 4에서, 제2 도펀트 화합물만 사용한 물성에 대하여 윗줄에 나타냈으며, 아랫줄에는 제1 도펀트 화합물과 제2 도펀트 화합물을 상기 비율(제2 도펀트 화합물: 30 중량%, 제1 도펀트 화합물: 1 중량%)에 따라 제조한 소자를 나타낸 것이다.

[102] 비교예 1 및 비교예 2를 통하여, pyrene 기반의 형광 도펀트인 BD-01을 사용하여 초형광 소자를 제작하였을 때 색특성은 개선되었으나, 낮은 수평배향률과 큰 단일항-삼중항 에너지 차이로 인해 최대 효율은 TADF의 효율을 넘지 못하였다.

[103] 반면, 수평배향률이 PD-02보다 높고 지연 형광 특성이 있는 v-DABNA를 사용한 실시예 1의 경우 비교예 1과 달리 기존의 인광보다 높은 효율을 보이는 것을 알 수 있다.

[104] 수평배향률이 TD-02보다 높고 지연 형광 특성이 있는 v-DABNA를 사용한 실시예 2의 경우 비교예 1과 달리 기존의 TADF보다 높은 효율을 보이는 것을 알

수 있다.

[105] 수평배향률을 증가시킨 화합물 8을 사용한 실시예 3의 경우 실시예 2보다 높은 효율을 보이는 것을 알 수 있다.

[106] 도 3a 및 표 5를 참조하면, TD-04에서 BD-02로 포스터 에너지 전이 속도가 TD-04의 발광 속도 내지 계간 전이 속도보다 느린 비교예 3의 경우, 실시예 4와 달리 에너지 전이가 잘 되지 않는 것을 알 수 있다.

[107] 수평배향률이 TD-03보다 높고 지연 형광 특성이 있는 BD-02를 사용한 실시예 4의 경우 비교예 2와 달리 기존의 TADF보다 높은 효율을 보이는 것을 알 수 있다.

[108] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

청구범위

[청구항 1] 단일항 에너지가 S_1^{D1}, 삼중항 에너지가 T_1^{D1}인 제1 도펀트 화합물;
단일항 에너지가 S_1^{D2}, 삼중항 에너지가 T_1^{D2}인 제2 도펀트 화합물; 및
단일항 에너지가 S_1^{HOST}, 삼중항 에너지가 T_1^{HOST}인 호스트 화합물;을
포함하며,
상기 단일항 에너지는 $S_1^{HOST} > S_1^{D2} > S_1^{D1}$이고,
상기 삼중항 에너지는 $T_1^{D2} > T_1^{D1}$ 및 $T_1^{HOST} > T_1^{D1}$이며,
상기 제1 도펀트 화합물은 붕소를 포함하며 다중 공명
구조(Multi-Resonance structure)를 갖는 지연형광물질이고,
상기 제2 도펀트 화합물은 지연형광물질 또는 인광물질인,
유기발광소자용 발광층.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제2 도펀트 화합물은 인광물질이고,
상기 제2 도펀트 화합물에서 제1 도펀트 화합물로의 포스터 에너지 전이
속도가 제2 도펀트 화합물의 발광 전이 속도보다 빠른 것을 특징으로
하는, 유기발광소자용 발광층.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제2 도펀트 화합물은 지연형광물질이고,
상기 제2 도펀트 화합물에서 제1 도펀트 화합물로의 포스터 에너지 전이
속도가 제2 도펀트 화합물의 발광 전이 속도 내지 계간 전이 속도보다
빠른 것을 특징으로 하는, 유기발광소자용 발광층.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제2 도펀트 화합물에서 제1 도펀트 화합물로의 포스터 에너지 전이
속도는 $5 \times 10^7\ s^{-1}$ 이상인 것을 특징으로 하는, 유기발광소자용 발광층.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 제1 도펀트 화합물의 수평배향률이 상기 제2 도펀트 화합물의
수평배향률보다 높은 것을 특징으로 하는, 유기발광소자용 발광층.

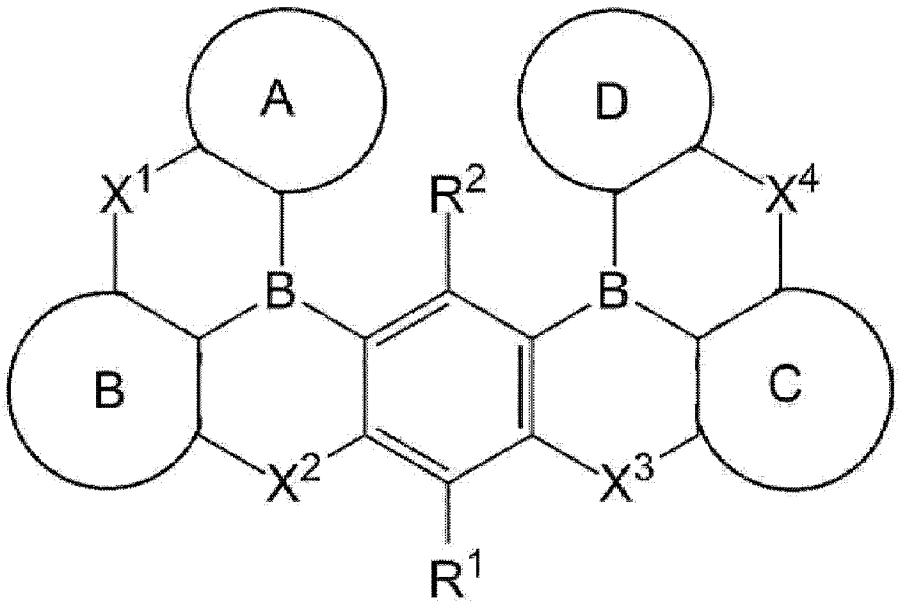
[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제1 도펀트 화합물을 0.1 내지 3 중량%로 포함하는 것을 특징으로
하는, 유기발광소자용 발광층.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 S_1^{D1} 과 T_1^{D1}의 전위차는 0.21 eV이하이고,
상기 제2 도펀트 화합물은 지연형광물질이며,
상기 S_1^{D2} 와 T_1^{D2}의 전위차는 0.21 eV인 것을 특징으로 하는,
유기발광소자용 발광층.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 제1 도펀트 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 포함하는

것을 특징으로 하는 유기발광소자용 발광층:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A환, B환, C환 및 D환은 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 아릴환 또는 헤테로아릴환이며,

X^1, X^2, X^3 및 X^4는 각각 독립적으로 O, N-R 또는 S이고,

상기 R은 A환, B환, C환 및 D환 중 하나 이상의 환과 단일 결합에 의해 결합되거나 비결합된, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{10} 시클로알킬기 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬기이고,

R^1 및 R^2는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, C_1-C_6 알킬기, C_3-C_{12} 시클로알킬기, C_6-C_{12} 아릴기, C_2-C_{15} 헤테로아릴기, 디아릴아미노기(단 아릴은 C_6-C_{12} 아릴), 시아노기, 또는 할로겐이다.

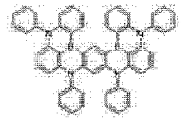
[청구항 9] 제8항에 있어서,

상기 제1 도펀트 화합물은 청색을 발광하는 것을 특징으로 하는,

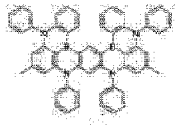
유기발광소자용 발광층.

[청구항 10] 제1항에 있어서,

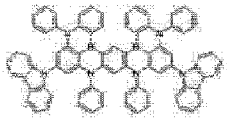
상기 제1 도펀트 화합물은 하기 화학식 2 내지 71 중 하나로 표시되는 구조인 것을 특징으로 하는, 유기발광소자용 발광층:



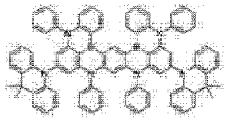
화학식 2



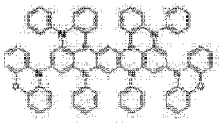
화학식 3



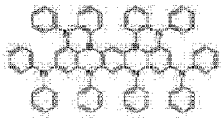
화학식 4



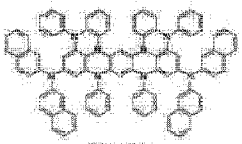
화학식 5



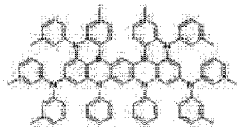
화학식 6



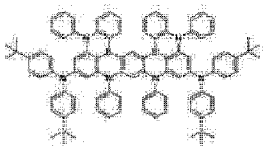
화학식 7



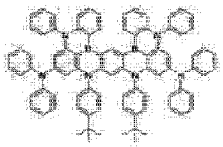
화학식 8



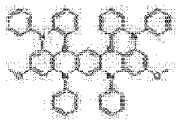
화학식 9



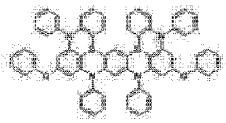
화학식 10



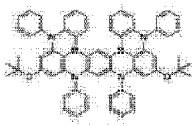
화학식 11



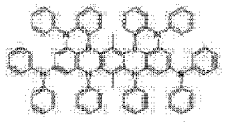
화학식 12



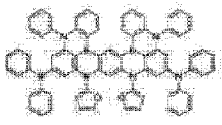
화학식 13



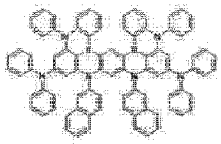
화학식 14



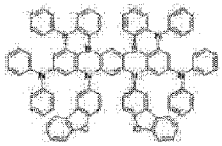
화학식 15



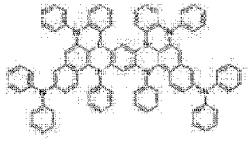
화학식 16



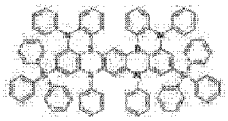
화학식 17



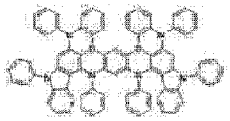
화학식 18



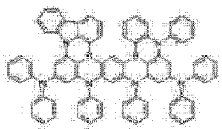
화학식 19



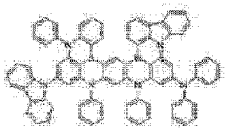
화학식 20



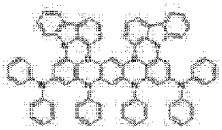
화학식 21



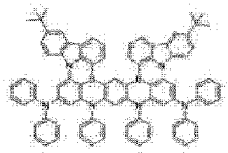
화학식 22



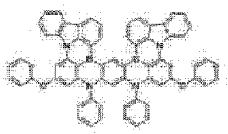
화학식 23



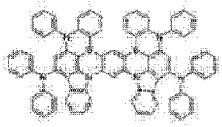
화학식 24



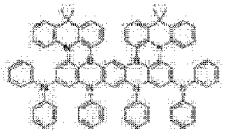
화학식 25



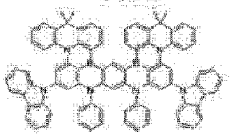
화학식 26



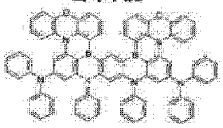
화학식 27



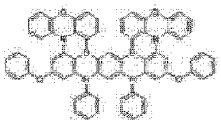
화학식 28



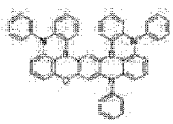
화학식 29



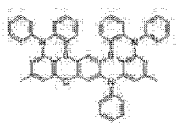
화학식 30



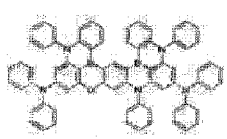
화학식 31



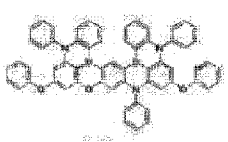
화학식 32



화학식 33



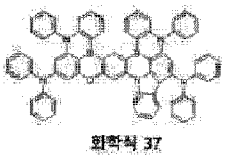
화학식 34



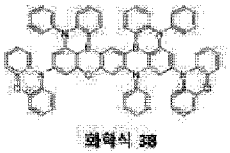
화학식 35



화학식 36



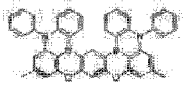
화학식 37



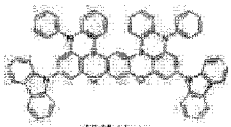
화학식 38



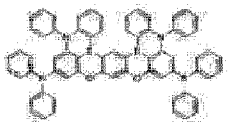
화학식 39



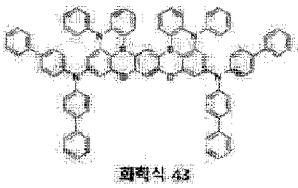
화학식 40



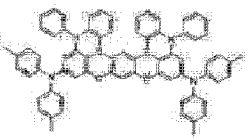
화학식 41



화학식 42



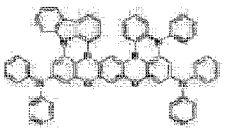
화학식 43



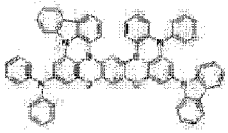
화학식 44



화학식 45



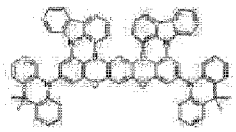
화학식 46



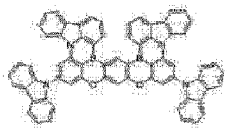
화학식 47



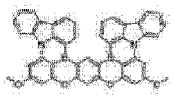
화학식 48



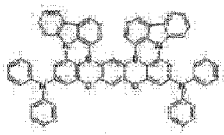
화학식 49



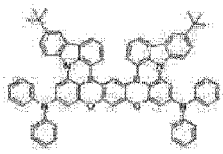
화학식 50



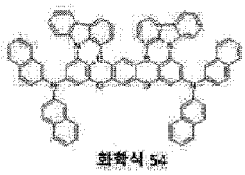
화학식 51



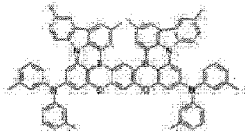
화학식 52



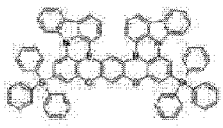
화학식 53



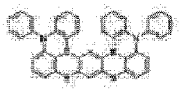
화학식 54



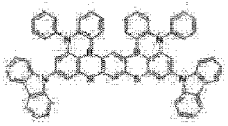
화학식 55



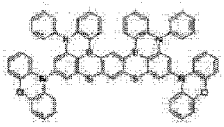
화학식 56



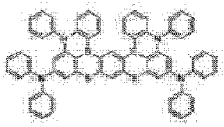
화학식 57



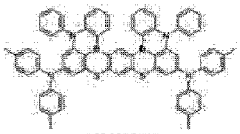
화학식 58



화학식 59



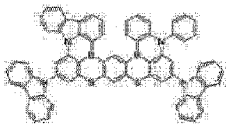
화학식 60



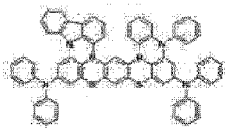
화학식 61



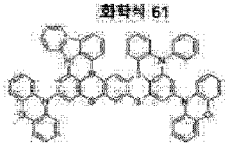
화학식 62



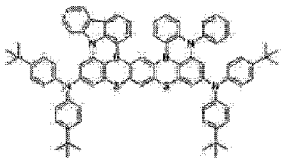
화학식 63



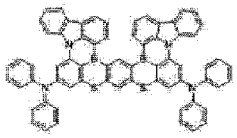
화학식 64



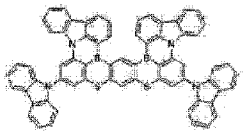
화학식 65



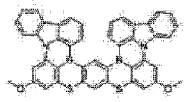
화학식 66



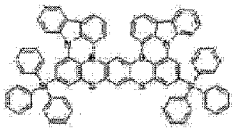
화학식 67



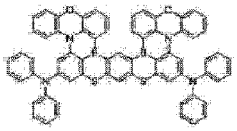
화학식 68



화학식 69



화학식 70



화학식 71

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 제1 도펀트 화합물의 반치폭은 상기 제2 도펀트 화합물의 반치폭보다 좁은 것을 특징으로 하는, 유기발광소자용 발광층.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 제2 도펀트 화합물이 상기 제1 도펀트 화합물보다 더 높은 중량%로 포함된 것을 특징으로 하는, 유기발광소자용 발광층.

[청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 제2 도펀트 화합물은 전자 주개-전자 받개 구조의 지연형광물질을 포함하는 것을 특징으로 하는, 유기발광소자용 발광층.

[청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 제2 도펀트 화합물은 Ir, Pt 및 Pd 중 1종 이상의 인광물질을 포함하는 것을 특징으로 하는, 유기발광소자용 발광층.

[청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 호스트 화합물은 mCP, mCBP, mCBP-CN, 2CzPy, DBFPO, DPEPO, DDBFT 및 pSiTrz 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 유기발광소자용 발광층.

[청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 호스트 화합물은 상기 물질 중 2종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 유기발광소자용 발광층.

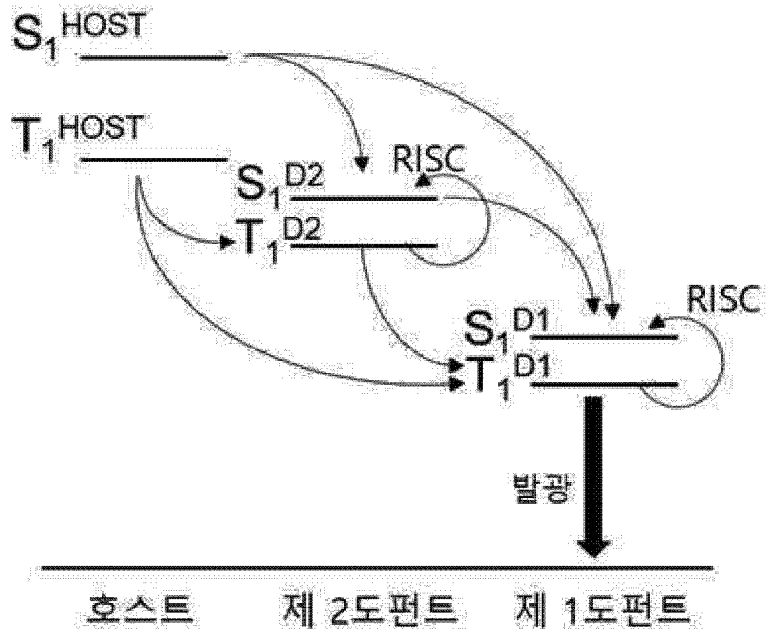
[청구항 17] 제1 전극;
상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및
상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 위치한 유기물층;을 포함하며,
상기 유기물층은 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항의 유기발광소자용 발광층을 포함하는, 유기발광소자.

[청구항 18] 제17항에 있어서,
상기 유기물층은 전자주입층(EIL), 전자수송층(ETL), 발광층(EML), 정공수송층(HTL), 정공주입층(HIL) 중 1층 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 유기발광소자.

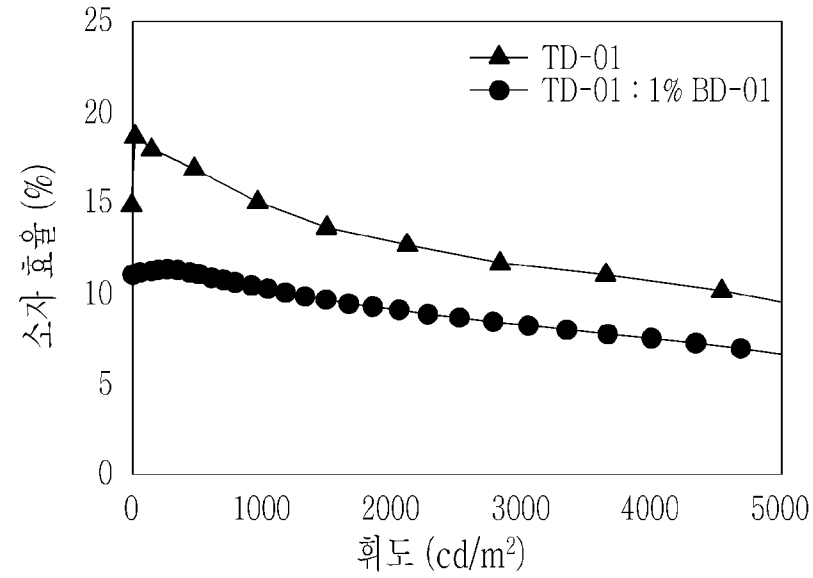
[청구항 19] 제17항의 유기발광소자를 포함하는 표시 장치.

[청구항 20] 제17항의 유기발광소자를 포함하는 조명 장치.

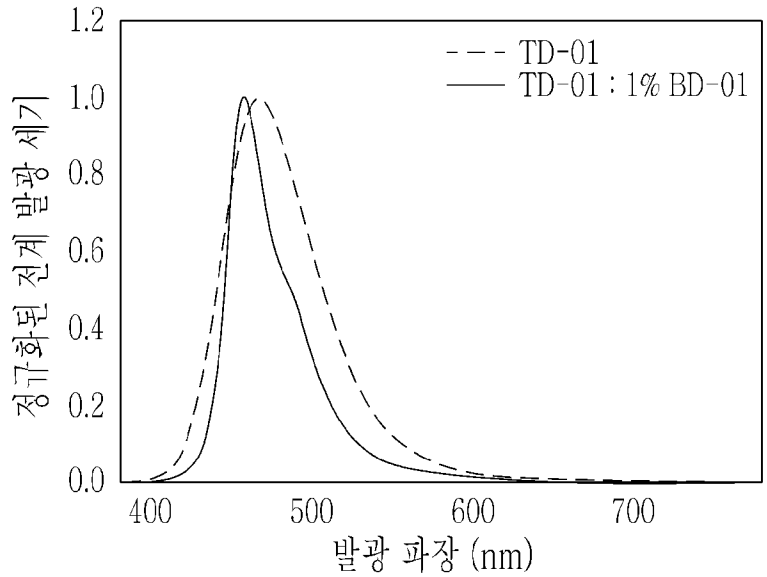
[도1]


S1 HOST
T1 HOST
RISC
S1 D2
T1 D2
RISC
S1 D1
T1 D1
발광
호스트
제 2도펀트
제 1도펀트

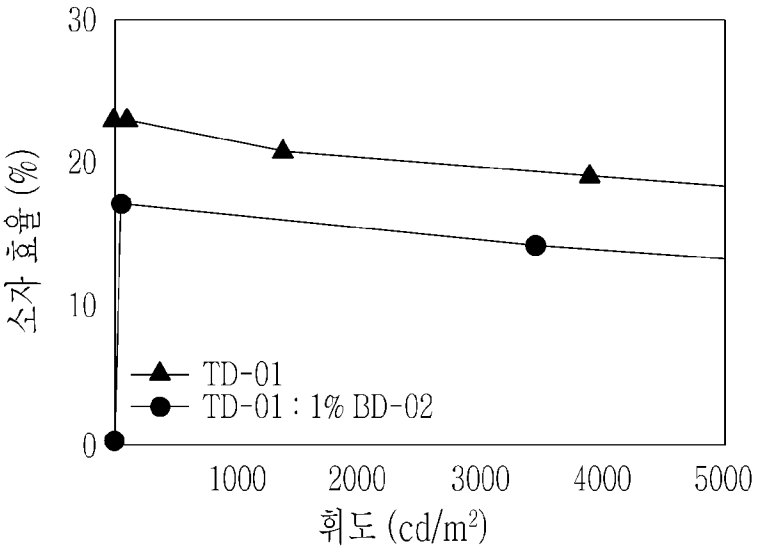
[도2a]


TD-01
TD-01 : 1% BD-01
소자 효율 (%)
휘도 (cd/m2)
0
5
10
15
20
25
0
1000
2000
3000
4000
5000

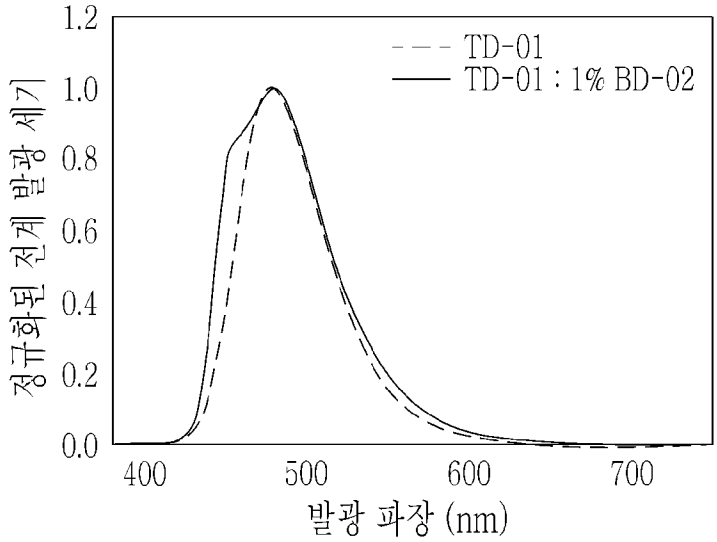
[도2b]


TD-01
TD-01 : 1% BD-01
정규화된 전계 발광 세기
발광 파장 (nm)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
400
500
600
700

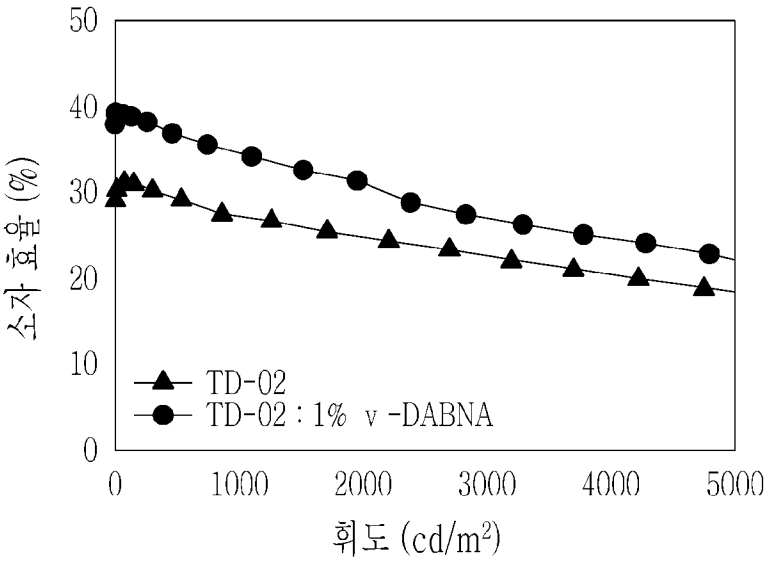
[도3a]


30
20
10
0
소자 효율 (%)
TD-01
TD-01 : 1% BD-02
1000
2000
3000
4000
5000
휘도 (cd/m²)

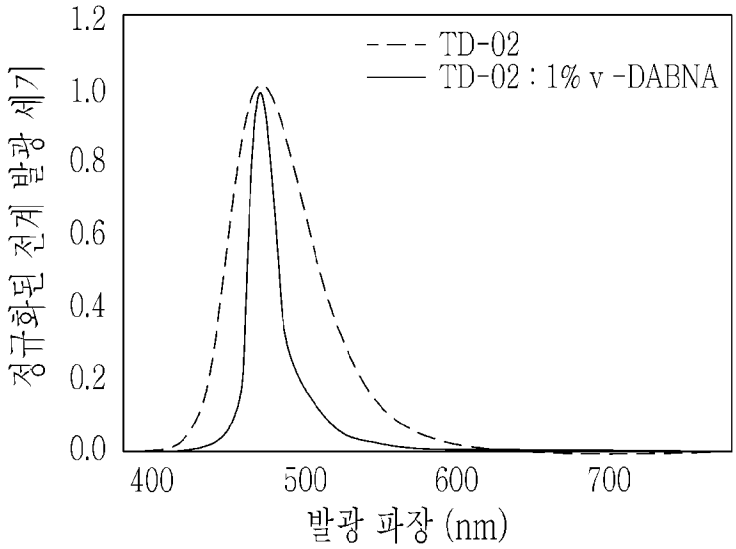
[도3b]


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
정규화된 전계 발광 세기
TD-01
TD-01 : 1% BD-02
400
500
600
700
발광 파장 (nm)

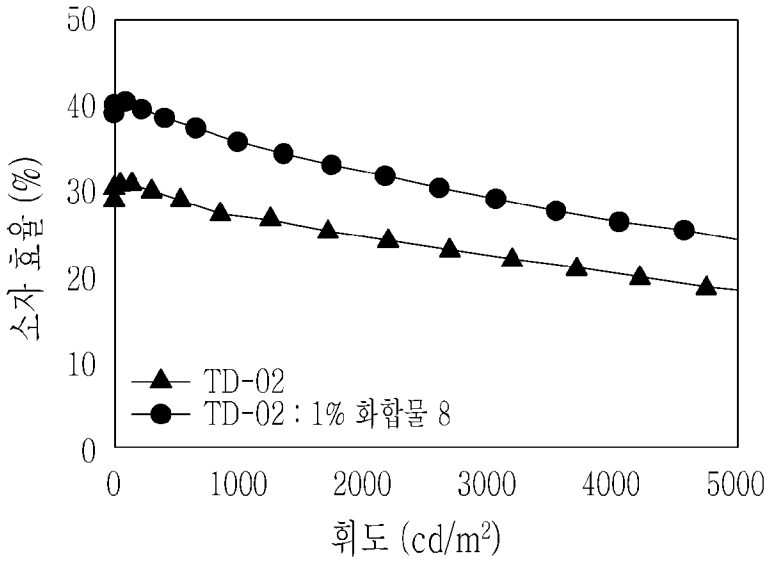
[도4a]


50
40
30
20
10
0
소자 효율 (%)
TD-02
TD-02 : 1% ν -DABNA
0
1000
2000
3000
4000
5000
휘도 (cd/m²)

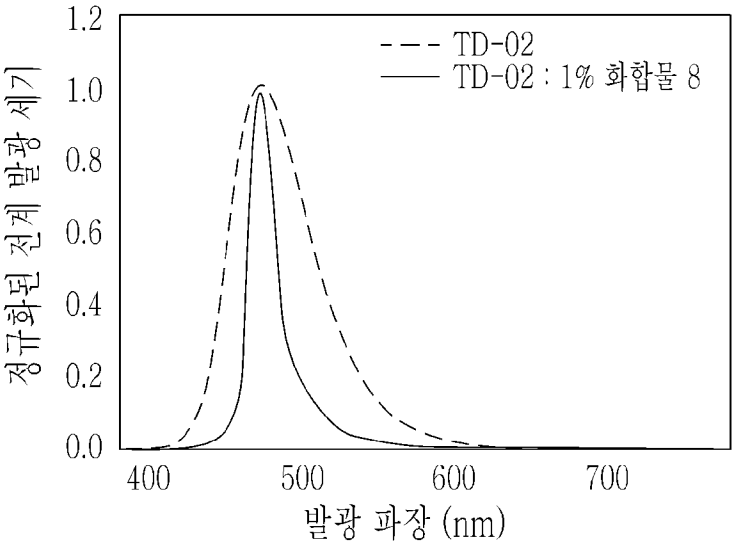
[도4b]


TD-02
TD-02 : 1% v -DABNA
정규화된 전계 발광 세기
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
500
600
700
발광 파장 (nm)

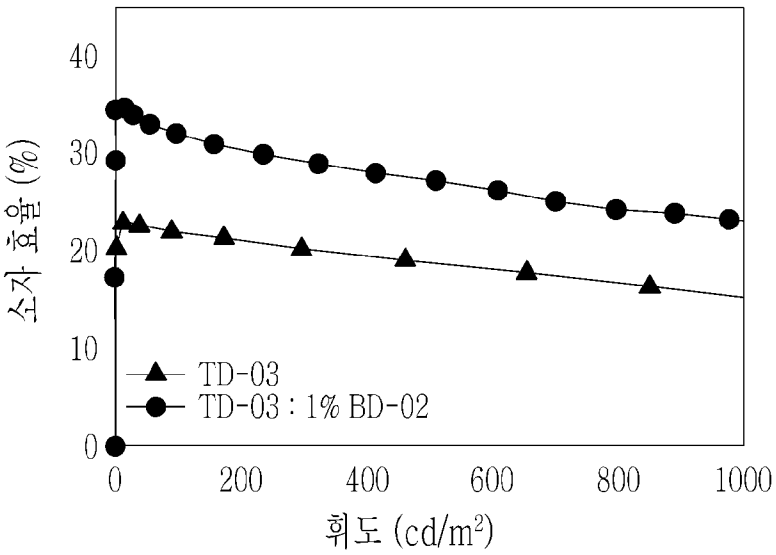
[도5a]


TD-02
TD-02 : 1% 화합물 8
소자 효율 (%)
50
40
30
20
10
0
0
1000
2000
3000
4000
5000
휘도 (cd/m²)

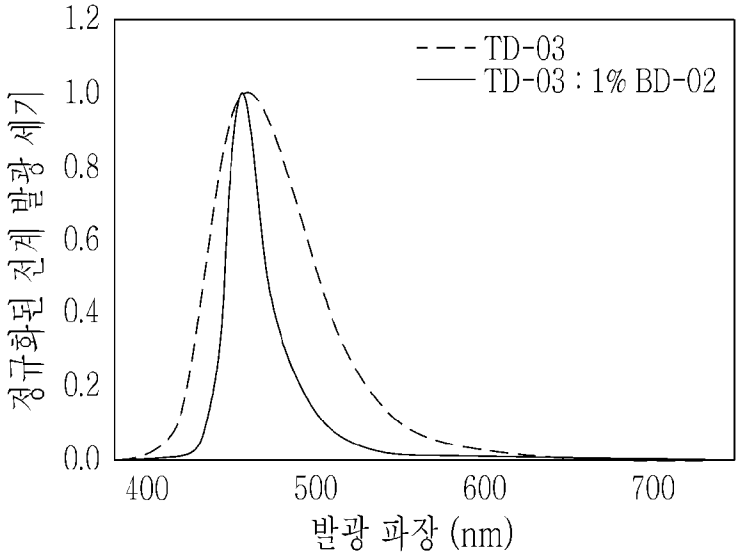
[도5b]


TD-02
TD-02 : 1% 화합물 8
정규화된 전계 발광 세기
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
500
600
700
발광 파장 (nm)

[도6a]


40
30
20
10
0
소자 효율 (%)
TD-03
TD-03 : 1% BD-02
0
200
400
600
800
1000
휘도 (cd/m²)

[도6b]


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
정규화된 전계 발광 세기
TD-03
TD-03 : 1% BD-02
400
500
600
700
발광 파장 (nm)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2022/011431

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/50(2006.01)i; **H01L 51/00**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 51/50(2006.01); H01L 27/32(2006.01); H01L 51/00(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & keywords: 발광층(light-emitting layer), 유기 발광 소자(organic light emitting element), 제1 호스트(first host), 제1 도펀트(first dopant), 제2 도펀트(second dopant), 지연형광물질(delayed fluorescent material), 인광물질(phosphorescent material), 삼중항 에너지(triplet energy), 일중항 에너지(singlet energy)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHAN, C. -Y. et al. Stable pure-blue hyperfluorescence organic light-emitting diodes with high-efficiency and narrow emission. Nature photonics. 2021 (electronic publication date: 04 January 2021), vol. 15, no. 3, pp. 203-207. See page 203, left column, lines 1-3; page 204, left column, line 15-page 204, right column, line 6 and page 204, right column, lines 39-42; figure 1a; and Device fabrication and measurements section.	1,3-13,15-20
Y		2,14
Y	KR 10-2063221 B1 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 07 January 2020 (2020-01-07) See claims 1 and 5; and paragraph [0029].	2,14
A	KONDO, Y. et al. Narrowband deep-blue organic light-emitting diode featuring an organoboron-based emitter. Nature photonics. 2019, vol. 13, no. 10, pp. 678-682. See entire document.	1-20

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 December 2022	**07 December 2022**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2020-0143566 A (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 24 December 2020 (2020-12-24) See entire document.	1-20
A	KR 10-2021-0059526 A (LG DISPLAY CO., LTD.) 25 May 2021 (2021-05-25) See entire document.	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2022/011431

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2063221 B1	07 January 2020	KR 10-2019-0130265 A	22 November 2019
KR 10-2020-0143566 A	24 December 2020	CN 112086582 A	15 December 2020
		US 11482680 B2	25 October 2022
		US 2020-0395547 A1	17 December 2020
KR 10-2021-0059526 A	25 May 2021	CN 112820834 A	18 May 2021
		US 2021-0151703 A1	20 May 2021

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2022/011431

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 51/50(2006.01)i; **H01L 51/00**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 51/50(2006.01); H01L 27/32(2006.01); H01L 51/00(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 발광층(light-emitting layer), 유기 발광 소자(organic light emitting element), 제1 호스트(first host), 제1 도펀트(first dopant), 제2 도펀트(second dopant), 지연형광물질(delayed fluorescent material), 인광물질(phosphorescent material), 삼중항 에너지(triplet energy), 일중항 에너지(singlet energy)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CHAN, C. -Y. 등, "Stable pure-blue hyperfluorescence organic light-emitting diodes with high-efficiency and narrow emission", Nature photonics, 2021(전자공개일자: 2021.01.04), 제15권, 제3호, 페이지 203-207 페이지 203, 좌컬럼, 라인 1-3; 페이지 204, 좌컬럼, 라인 15-페이지 204, 우컬럼, 라인 6; 페이지 204, 우컬럼, 라인 39-42 참조; 도면 1a; Device fabrication and measurements. 섹션	1,3-13,15-20
Y		2,14
Y	KR 10-2063221 B1 (성균관대학교산학협력단) 2020.01.07 청구항 1, 5; 단락 [0029]	2,14
A	KONDO, Y. 등, "Narrowband deep-blue organic light-emitting diode featuring an organoboron-based emitter", Nature photonics, 2019, 제13권, 제10호, 페이지 678-682 전문	1-20
A	KR 10-2020-0143566 A (삼성디스플레이 주식회사) 2020.12.24 전문	1-20

☑ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2022년12월07일(07.12.2022)	**2022년12월07일(07.12.2022)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**허주형**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2022/011431

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2021-0059526 A (엘지디스플레이 주식회사) 2021.05.25 전문	1-20

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2022/011431

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2063221 B1	2020/01/07	KR 10-2019-0130265 A	2019/11/22
KR 10-2020-0143566 A	2020/12/24	CN 112086582 A	2020/12/15
		US 11482680 B2	2022/10/25
		US 2020-0395547 A1	2020/12/17
KR 10-2021-0059526 A	2021/05/25	CN 112820834 A	2021/05/18
		US 2021-0151703 A1	2021/05/20