(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0021845
(43) 공개일자 2019년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 5/02 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 5/027 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0107163
(22) 출원일자 2017년08월24일
심사청구일자 2017년08월24일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
이민형
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 504동 602호(전민동, 엑스포아파트)
이영훈
울산 남구 대학로 93, 울산대학교 화학과 19-516호(무거동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다나

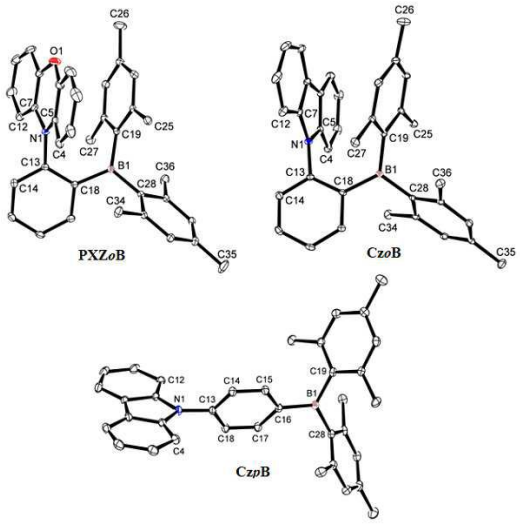
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **오르토 주개가 도입된 트리아릴보론 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자**

(57) 요 약

본 발명은 오르토 주개가 도입된 트리아릴보론 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 트리아릴보론 화합물은 보론에 결합된 아릴기 중 하나의 인접한 탄소 위치(오르토 위치)에 주개 단위를 도입시킨 구조를 가짐으로써, 열활성 지연형광을 나타내며, 상기 트리아릴보론 화합물을 포함하는 유기 발광 소자는 고색순도, 고효율, 장수명 특성을 구현할 수 있다.

대 표 도 - 도7



(52) CPC특허분류
H01L 51/0071 (2013.01)
H01L 51/008 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)
H01L 51/5056 (2013.01)
H01L 51/5088 (2013.01)
H01L 51/5096 (2013.01)
C09K 2211/1022 (2013.01)
(72) 발명자
유승협
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 109동 902호(전민동, 엑스포아파트)
박성희
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345247399
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 이공학개인기초연구지원
연구과제명 카보레인 함유 전이금속 인광체 개발 및 광물리적 특성 연구
기 여 율 1/2
주관기관 울산대학교 산학협력단
연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2017014708
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 이공분야기초연구사업
연구과제명 (EZBARO)인체부착형 빛 치료 헬스케어 공학 센터(2017)
기 여 율 1/2
주관기관 한국과학기술원
연구기간 2017.06.01 ~ 2018.02.28

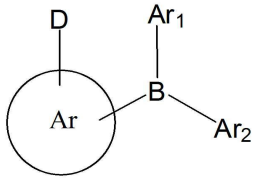
명 세 서

청구범위

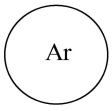
청구항 1

하기 화학식 1로 나타내는 주개가 도입된 트리아릴보론 화합물:

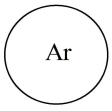
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,



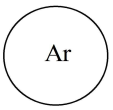
은 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기를 나타내고, D와 B는



의 탄소 중에서 서로 인접하는 탄소에 각각 결합된 구조이며,

Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아민기를 나타내고,

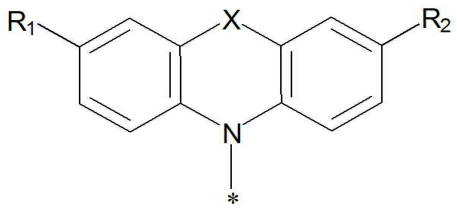
상기



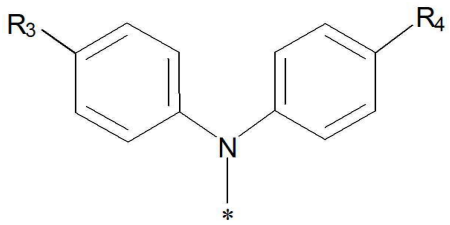
, Ar_1 및 Ar_2의 수소들 중 하나 이상은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환 또는 비치환되며,

D는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 나타내며,

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 내지 3에서,

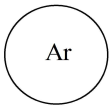
X는 단일결합, O, $C(R_5)(R_6)$ 또는 $N(R_7)$을 나타내고,

R_1 내지 R_7은 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 6 내

지 20의 아릴아민기를 나타낸다.

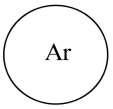
청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1에서,



은 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기를 나타내고,

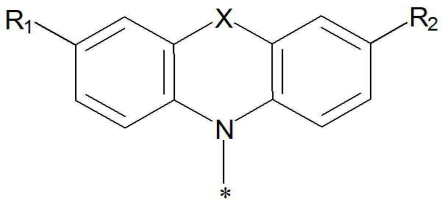
Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고,

상기 

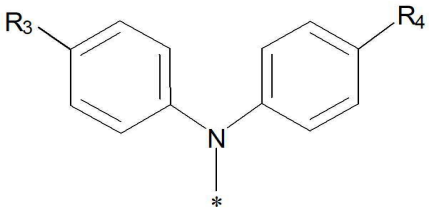
, Ar_1 및 Ar_2의 수소들 중 하나 이상은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환 또는 비치환되며,

D는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 나타내며,

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 내지 3에서,

X는 단일결합, O, $C(R_5)(R_6)$ 또는 $N(R_7)$을 나타내고,

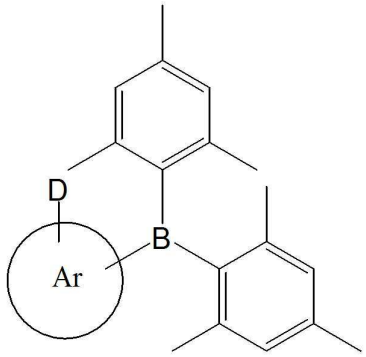
R_1 내지 R_7은 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴아민기를 나타내는 것을 특징으로 하는 트리아릴보론 화합물.

청구항 3

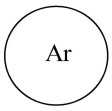
제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 나타내는 트리아릴보론 화합물은 하기 화학식 4로 나타내는 것을 특징으로 하는 트리아릴보론 화합물:

[화학식 4]



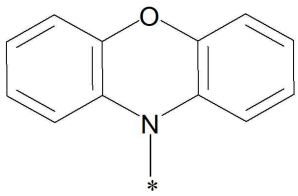
상기 화학식 4에서,



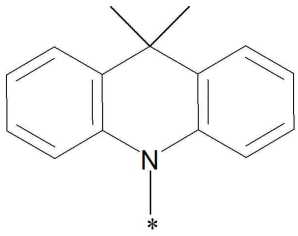
는 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기를 나타내고,

D는 하기 화학식 5 내지 화학식 11 중 어느 하나로 나타낸다.

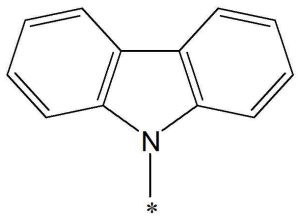
[화학식 5]



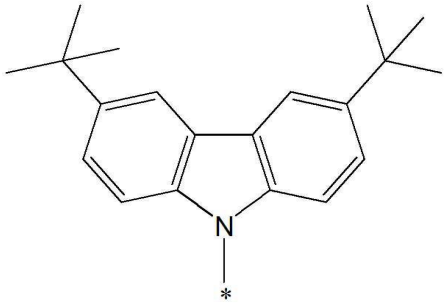
[화학식 6]



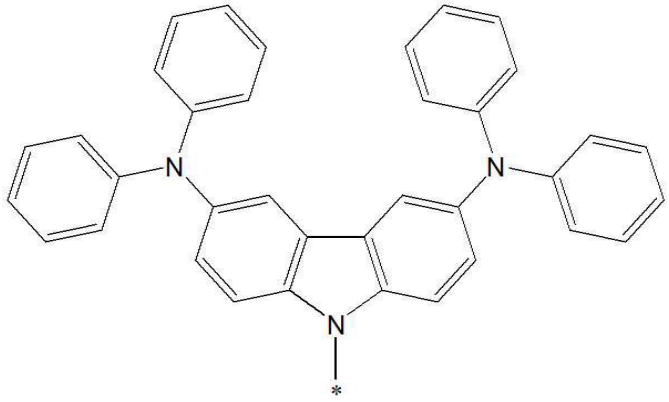
[화학식 7]



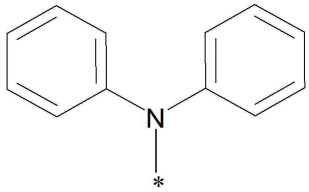
[화학식 8]



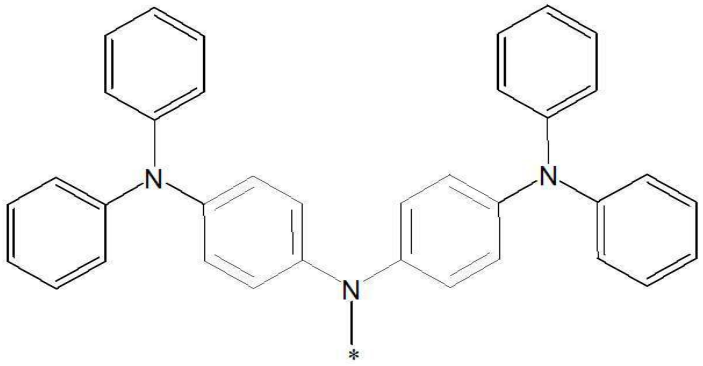
[화학식 9]



[화학식 10]

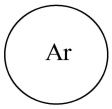


[화학식 11]



청구항 4

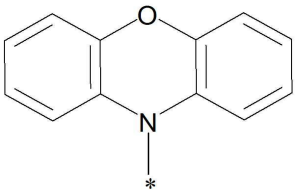
제 3 항에 있어서, 상기 화학식 4에서,



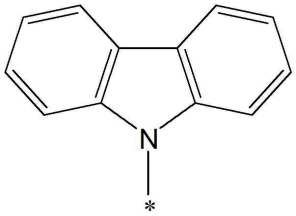
는 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기를 나타내고,

D는 하기 화학식 5, 화학식 7 또는 화학식 10으로 나타내는 트리아릴보론 화합물.

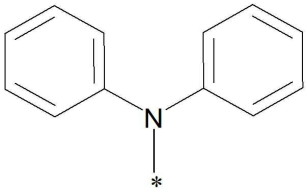
[화학식 5]



[화학식 7]



[화학식 10]



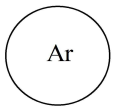
청구항 5

제 1 항에 있어서,

트리아릴보론 화합물의 일중항 상태와 삼중항 상태의 에너지 차이는 0.001 내지 0.3 eV 범위인 것을 특징으로 하는 트리아릴보론 화합물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 화학식 1에서,

D를 이루는 편면은 

를 이루는 편면과 이면각이 70 내지 90° 범위인 것을 특징으로 하는 트리아릴보론 화합물.

청구항 7

양극, 음극 및 양 전극 사이의 유기층을 포함하고,

상기 유기층은 제1항에 따른 트리아릴보론 화합물을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

유기층은 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

양극과 유기층 상에 제1 전하 수송층을 더 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

제1 전하 수송층은 정공 주입층 및 정공 수송층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 11

제 7 항에 있어서,

음극과 유기층 사이에 제2 전하 수송층을 더 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

제2 전하 수송층은 전자 수송층 및 전자 주입층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

유기층과 제1 전하 수송층 사이에 전자 차단층을 더 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

유기층과 제2 전하 수송층 사이에 정공 차단층을 더 포함하는 유기 발광 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 오르토 주개가 도입된 트리아릴보론 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기 발광 다이오드(organic light emitting diode, OLED)는 유기 물질로 이루어진 박막에 전압을 가하면 유기 물질 스스로 발광을 하여, 다양한 색상의 문자나 영상을 구현할 수 있는 디스플레이로서, LCD에 비해 자체 발광형, 초박형(LCD의 1/3), 빠른 응답속도(LCD의 1000배), 낮은 소비전력(LCD의 1/2), 고선명도 및 유연성의 특징을 나타내므로 스마트폰, 테블릿, 노트북, 벽걸이 TV용 디스플레이로 각광받고 있다.

[0003] 상기 OLED는 자발광형 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라, 응답시간이 빠르며, 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

[0004] 일반적인 OLED는 음극 및 양극과, 상기 음극 및 양극 사이에 개재된 유기층을 포함할 수 있다. 상기 유기층은, 전공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 등을 포함할 수 있다. 상기 음극 및 양극 간에 전압을 인가하면, 양극부터 주입된 정공은 정공 수송층을 경유하여 발광층으로 이동하고, 음극으로부터 주입된 전자는 전자 수송층을 경유하여 발광층으로 이동한다. 상기 정공 및 전자와 같은 캐리어들은 발광층 영역에서 재결합하여 여기자(exiton)를 생성하는데, 이 엑시톤이 기저상태로 변하면서 광이 생성된다.

[0005] 일반적으로 OLED 구동 시 생성되는 여기자(exiton)는 확률적으로 단일항 상태(singlet state)가 25%, 삼중항 상태(triplet state)가 75%로 생성되며, 형광 발광 재료의 경우 단일항 상태의 25%의 여기자에 의한 발광만 생성되어 내부양자효율이 최대 25% 수준에 머무르게 된다. 이러한 특성을 개선하기 위해 삼중항 에너지를 이용할 수 있는 이리듐 또는 백금 착물을 이용하고 있으며, 우수한 양자효율 특성을 보유하고 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 재료들은 고가이며, 특히 청색 발광 재료의 불안정성에 기인하여 그 응용에 한계가 있다.

[0006] 이러한 점을 해결하기 위해, 최근 열활성 지연형광(Thermally activated delayed fluorescence, TADF) 유기 재료가 개발되고 있다. 이러한 열활성 지연형광 유기 재료는 상온 또는 소자 구동온도에 해당하는 열에 의해 삼중항 상태를 단일항 상태로 전이시켜 이론적으로는 100%의 양자효율을 나타낼 수 있는 것으로 보고되고 있다.

[0007] 삼중항 상태와 단일항 상태의 에너지 차이가 작을수록 역계간 전이(Reverse Intersystem Crossing, RISC)가 용이한데, 이는, 열활성 지연형광 물질의 주개(donor) 단위와 받개(acceptor) 단위의 뒤틀린 구조로 인한 입체 장애 효과를 통해 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)와 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)의 중첩을 조절하면서 구현할 수 있다.

[0008] 따라서, 기존에 대부분의 열활성 지연형광 물질은, 주개 단위와 받개 단위 사이의 직각 구조를 유도하고, 주개 단위의 자유 회전을 제한하기 위해서 입체 장애가 있는(sterically hindered) 주개 단위를 도입한다.

[0009] 그러나, 기존에 대부분의 열활성 지연형광 물질은, 받개(acceptor) 단위의 파라(para) 위치에 주개(donor) 단위가 도입된 결합구조를 가지고 있다. 이와 같은 구조의 물질은 실험적 및 이론적으로 주개 단위와 받개 단위 사이의 뒤틀린 구조로 보이나, 용액 상태에서 자유 회전을 하는 문제점이 있다. 이로 인해, 상기 받개(acceptor) 단위의 파라(para) 위치에 주개(donor) 단위가 도입된 물질은, 강한 분자내 전하 전이(intramolecular charge transfer, ICT)가 일어남에도 불구하고, 열활성 지연형광 효과가 약하거나 나타나지 않는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2017-0040010호

발명의 내용

해결하려는 과제

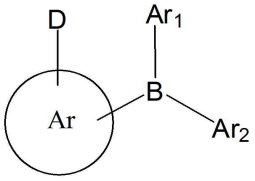
[0011] 본 발명의 목적은, 우수한 열활성 지연형광 효과를 가지며, 고색순도, 고효율, 장수명 특성을 구현할 수 있는

트리아릴보론 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공하는데 있다.

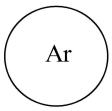
과제의 해결 수단

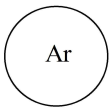
[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 나타내는 주개가 도입된 트리아릴보론 화합물을 제공한다.

[0013] [화학식 1]

[0014] 

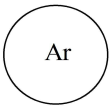
[0015] 상기 화학식 1에서,

[0016] 

은 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기를 나타내고, D와 B는 

의 탄소 중에서 서로 인접하는 탄소에 각각 결합된 구조이며,

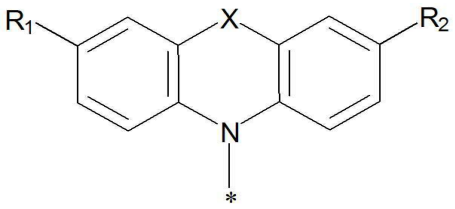
[0017] Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아민기를 나타내고,

[0018] 상기 

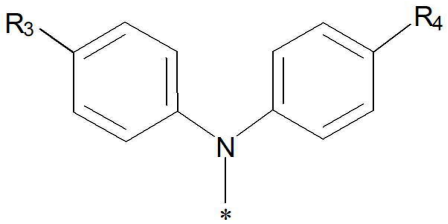
, Ar_1 및 Ar_2의 수소들 중 하나 이상은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환 또는 비치환되며,

[0019] D는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 나타내며,

[0020] [화학식 2]

[0021] 

[0022] [화학식 3]

[0023] 

[0024] 상기 화학식 2 내지 3에서,

[0025] X는 단일결합, O, $C(R_5)(R_6)$ 또는 $N(R_7)$을 나타내고,

[0026] R_1 내지 R_7은 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아민기를 나타낸다.

[0027] 또한, 본 발명은 상기 트리아릴보론 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공하며, 상기 유기 발광 소자의 하나의 예로서,

[0028] 양극, 음극 및 양 전극 사이의 유기층을 포함하고,

[0029] 상기 유기층은 상기 트리아릴보론 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따른 트리아릴보론 화합물은 보론에 결합된 아릴기 중 하나의 인접한 탄소 위치(오르토 위치)에 주개 단위를 도입시킨 구조를 가짐으로써, 열활성 지연형광을 나타내며, 상기 트리아릴보론 화합물을 포함하는 유기 발광 소자는 고색순도, 고효율, 장수명 특성을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1 내지 3은 각각 본 발명에 따른 열활성 지연형광 유기 발광 소자의 구조를 나타내는 단면도이다.

도 4 내지 6은 각각 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 화합물의 ^{1}H NMR 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 실시예 1, 실시예 3 및 비교예 2에서 제조된 화합물의 X선 결정 구조(X-ray crystal structures)를 나타낸 것이다.

도 8은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 화합물의 톨루엔 내에서의 UV/Vis 흡수 스펙트럼 및 광발광(PL) 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 9는 용매에 혼합된 본 발명에 따른 화합물의 순간 PL 소멸 곡선을 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 용액을 호스트 필름에 도핑한 후 측정한 순간 PL 소멸 곡선을 나타낸 것이다.

도 11은 비교예에 따른 화합물의 순간 PL 소멸 곡선을 나타낸 것이다.

도 12는 본 발명에 따른 열활성 지연형광 유기 발광 소자의 구조와 각 소자에 대한 에너지 준위도를 나타낸 것이다.

도 13은 일실시예에 따른 열활성 지연형광 유기 발광 소자의 전기발광 방출 표색계, 전류 밀도-전압-발광 특성 및 외부 양자 효율-발광 특성을 나타낸 것이다.

도 14는 일실시예에 따른 열활성 지연형광 유기 발광 소자의 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 15는 최대 외부 양자 효율에 대한 모의 결과 내지 실험 결과를 나타낸 것과

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0033] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0034] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0035] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

[0036] 본 발명에서 "HOMO"란, 화합물 또는 착화합물이 갖는 분자 오비탈 에너지를 나타내는 용어로서 전자가 찬 오비탈 중에서 에너지 준위가 가장 높은 오비탈(Highest Occupied Molecular Obital)을 의미하며, 이와 반대로, 전자가 차지 않은 오비탈 중 에너지 준위가 가장 낮은 오비탈(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)을 "LUMO"라 한다.

[0037] 이하, 본 발명에 대해서 구체적으로 설명하기로 한다.

[0038] 상기 OLED는 자발광형 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라, 응답시간이 빠르며, 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

[0039] 일반적인 OLED는 음극 및 양극과, 상기 음극 및 양극 사이에 개재된 유기층을 포함할 수 있다. 상기 유기층은, 전공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 등을 포함할 수 있다. 상기 음극 및 양극 간에 전압을 인가하면, 양극부터 주입된 정공은 정공 수송층을 경유하여 발광층으로 이동하고, 음극으로부터 주입된 전자는 전자 수송층을 경유하여 발광층으로 이동한다. 상기 정공 및 전자와 같은 캐리어들은 발광층 영역에서 재결합하여 여기자(exiton)를 생성하는데, 이 엑시톤이 기저상태로 변하면서 광이 생성된다.

[0040] 일반적으로 OLED 구동 시 생성되는 여기자(exiton)는 확률적으로 단일항 상태(singlet state)가 25%, 삼중항 상태(triplet state)가 75%로 생성되며, 형광 발광 재료의 경우 단일항 상태의 25%의 여기자에 의한 발광만 생성되어 내부양자효율이 최대 25% 수준에 머무르게 된다. 이러한 특성을 개선하기 위해 삼중항 에너지를 이용할 수 있는 이리듐 또는 백금 착물을 이용하고 있으며, 우수한 양자효율 특성을 보유하고 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 재료들은 고가이며, 특히 청색 발광 재료의 불안정성에 기인하여 그 응용에 한계가 있다.

[0041] 이러한 점을 해결하기 위해, 최근 열활성 지연형광(Thermally activated delayed fluorescence, TADF) 유기 재료가 개발되고 있다. 이러한 열활성 지연형광 유기 재료는 상온 또는 소자 구동온도에 해당하는 열에 의해 삼중항 상태를 단일항 상태로 전이시켜 이론적으로는 100%의 양자효율을 나타낼 수 있는 것으로 보고되고 있다.

[0042] 삼중항 상태와 단일항 상태의 에너지 차이가 작을수록 역계간 전이(Reverse Intersystem Crossing, RISC)가 용이한데, 이는, 열활성 지연형광 물질의 주개(donor) 단위와 받개(acceptor) 단위의 뒤틀린 구조로 인한 입체 장애 효과를 통해 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)와 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)의 중첩을 조절하면서 구현할 수 있다.

[0043] 따라서, 기존에 대부분의 열활성 지연형광 물질은, 주개 단위와 받개 단위 사이의 직각 구조를 유도하고, 주개 단위의 자유 회전을 제한하기 위해서 입체 장애가 있는(sterically hindered) 주개 단위를 도입한다.

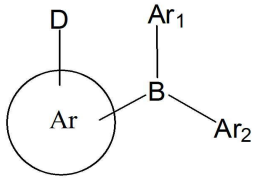
[0044] 그러나, 기존에 대부분의 열활성 지연형광 물질은, 받개(acceptor) 단위의 파라(para) 위치에 주개(donor) 단위가 도입된 결합구조를 가지고 있다. 이와 같은 구조의 물질은 실험적 및 이론적으로 주개 단위와 받개 단위 사이의 뒤틀린 구조로 보이나, 용액 상태에서 자유 회전을 하는 문제점이 있다. 이로 인해, 상기 받개(acceptor) 단위의 파라(para) 위치에 주개(donor) 단위가 도입된 물질은, 강한 분자내 전하 전이(intramolecular charge transfer, ICT)가 일어남에도 불구하고, 열활성 지연형광 효과가 약하거나 나타나지 않는 문제점이 있었다.

[0045] 이에 본 발명의 트리아릴보론 화합물은 보론에 결합된 아릴기 중 하나의 인접한 탄소 위치(오르토 위치)에 주개 단위를 도입시킨 구조를 가짐으로써, 열활성 지연형광을 나타내는 트리아릴보론 화합물을 제공하고, 상기 트리아릴보론 화합물을 포함하는 유기 발광 소자는 고색순도, 고효율, 장수명 특성을 구현할 수 있다.

[0046] 구체적으로, 본 발명에 따른 트리아릴보론 화합물은, 하기 화학식 1로 나타내는 주개 단위(donor group)가 도입된 트리아릴보론 화합물일 수 있다.

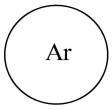
[0047] 본 발명에 따른 트리아릴보론 화합물은 상기와 같은 구조적 특징으로 통해 입체입체 장애 효과를 통해 HOMO와 LUMO의 중첩을 조절할 수 있고, 단일항 에너지와 삼중항 에너지의 차이를 줄여 지연형광 효과를 구현할 수 있다.

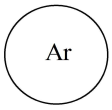
[0048] [화학식 1]



[0049]

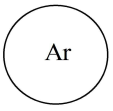
[0050] 상기 화학식 1에서,

[0051] 

은 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기를 나타내고, D와 B는 

의 탄소 중에서 서로 인접하는 탄소에 각각 결합된 구조이며,

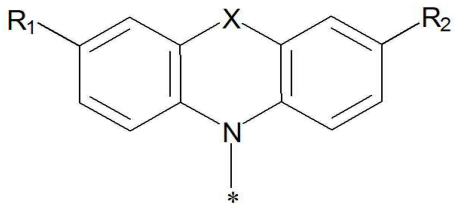
[0052] Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아민기를 나타내고,

[0053] 상기 

, Ar_1 및 Ar_2의 수소들 중 하나 이상은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환 또는 비치환되며,

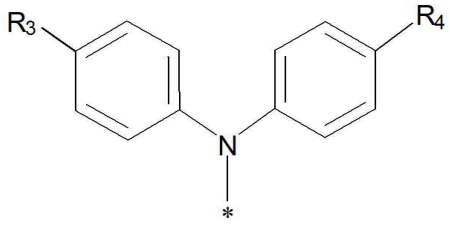
[0054] D는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 나타내며,

[0055] [화학식 2]



[0056]

[0057] [화학식 3]



[0058]

[0059] 상기 화학식 2 내지 3에서,

[0060] X는 단일결합, O, $C(R_5)(R_6)$ 또는 $N(R_7)$을 나타내고,

[0061] R_1 내지 R_7은 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아민기를 나타낸다.

[0062] 본 발명에서 "알킬기"는 직쇄(linear) 또는 분지(branched) 상 포화탄화수소로부터 유도된 작용기로 정의된다.

[0063] 상기 알킬기의 구체적인 예로서는, 메틸기(methyl group), 에틸기(ethyl group), n-프로필기(n-propyl group), 이소프로필기(iso-propyl group), n-부틸기(n-butyl group), sec-부틸기(sec-butyl group), t-부틸기(tert-butyl group), n-펜틸기(n-pentyl group), 1,1-디메틸프로필기(1,1-dimethylpropyl group), 1,2-디메틸프로필기, 2,2-디메틸프로필기, 1-에틸프로필기, 2-에틸프로필기, n-헥실기, 1-메틸-2-에틸프로필기, 1-에틸-2-메틸프로필기, 1,1,2-트리메틸프로필기, 1-프로필프로필기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 1,1-디메틸부틸기, 1,2-디메틸부틸기, 2,2-디메틸부틸기, 1,3-디메틸부틸기, 2,3-디메틸부틸기, 2-에틸부틸기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기

등을 들 수 있다.

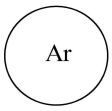
[0064] 본 발명에서, "아릴기"는 방향족 탄화수소로부터 유도된 1가의 치환기로 정의된다.

[0065] 상기 아릴기의 구체적인 예로서는, 페닐기(phenyl group), 나프틸기(naphthyl group), 안트라세닐기(anthracenyl group), 나프타세닐기(naphthacenyl group), 피레닐기(pyrenyl group), 톨릴기(tolyl group), 바이페닐기(biphenyl group), 터페닐기(terphenyl group), 크리세닐기(chrycenyl group), 스피로바이플루오레닐기(spirobifluorenyl group), 플루오란테닐기(fluoranthenyl group), 플루오레닐기(fluorenyl group), 페릴레닐기(perylenyl group), 인데닐기(indenyl group), 아줄레닐기(azulenyl group), 헵타레닐기(heptalenyl group), 페날레닐기(phenalenyl group), 페난트레닐기(phenanthrenyl group) 등을 들 수 있다.

[0066] 또한, "아릴렌기"는 상기에서 설명한 아릴기로부터 유도된 2가의 치환기를 의미할 수 있다.

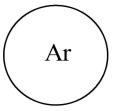
[0067] 본 발명에서 "아릴아민기"는 상술한 아릴기가 결합된 아민기일 수 있다.

[0068] 하나의 예로서, 상기 화학식 1로 나타내는 트리아릴보론 화합물에 있어서,

[0069] 

은 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기를 나타내고,

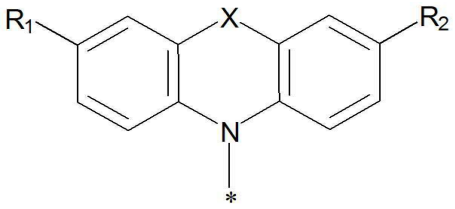
[0070] Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고,

[0071] 상기 

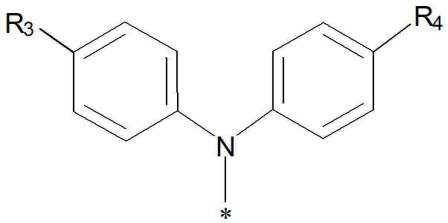
, Ar_1 및 Ar_2의 수소들 중 하나 이상은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환 또는 비치환되며,

[0072] D는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 나타내며,

[0073] [화학식 2]

[0074] 

[0075] [화학식 3]

[0076] 

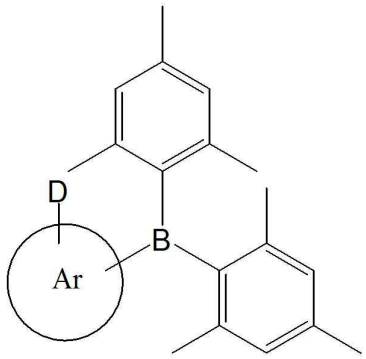
[0077] 상기 화학식 2 내지 3에서,

[0078] X는 단일결합, O, $C(R_5)(R_6)$ 또는 $N(R_7)$을 나타내고,

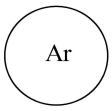
[0079] R_1 내지 R_7은 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴아민기를 나타낼 수 있다.

[0080] 다른 하나의 예로서, 상기 화학식 1로 나타내는 트리아릴보론 화합물은 하기 화학식 4로 나타낼 수 있다.

[0081] [화학식 4]

[0082] 

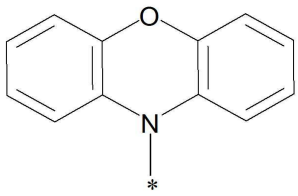
[0083] 상기 화학식 4에서,

[0084] 

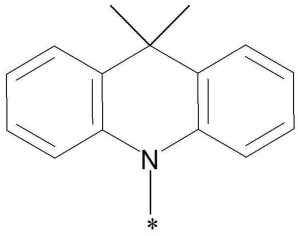
는 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기를 나타내고,

[0085] D는 하기 화학식 5 내지 화학식 11 중 어느 하나로 나타낸다.

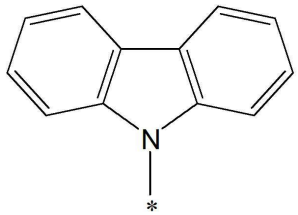
[0086] [화학식 5]

[0087] 

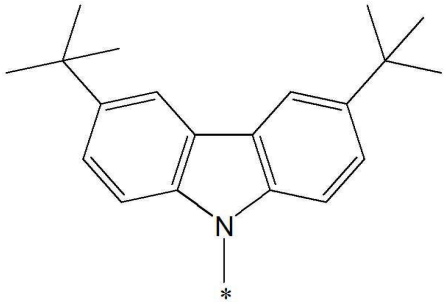
[0088] [화학식 6]

[0089] 

[0090] [화학식 7]

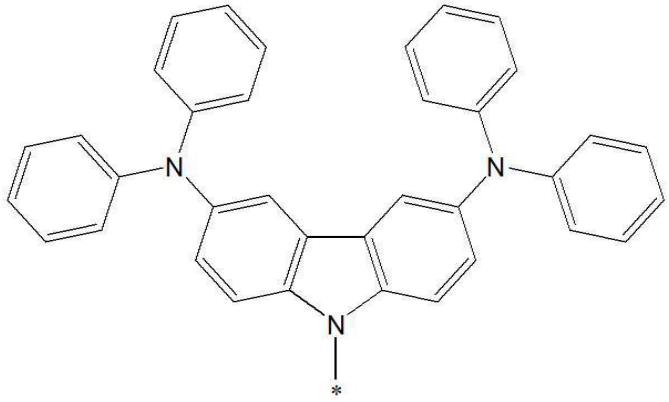
[0091] 

[0092] [화학식 8]



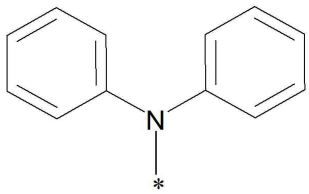
[0093]

[0094] [화학식 9]



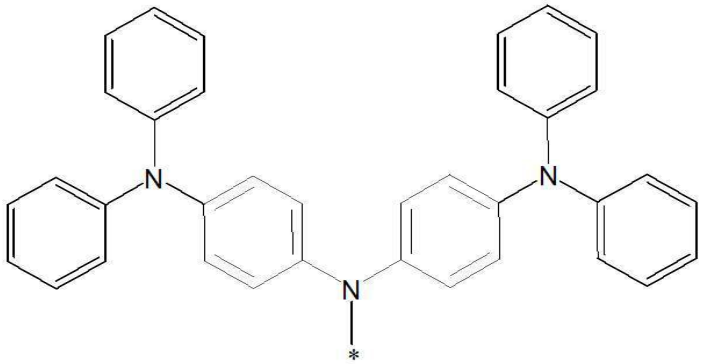
[0095]

[0096] [화학식 10]



[0097]

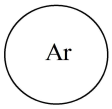
[0098] [화학식 11]



[0099]

[0100] 또 다른 하나의 예로서,

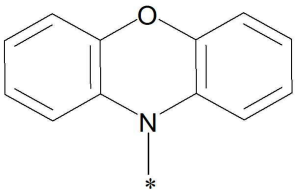
[0101] 상기 화학식 4로 나타내는 트리아릴보론 화합물에 있어서,

[0102] 

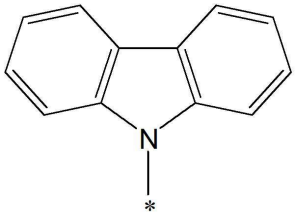
는 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기를 나타내고,

[0103] D는 하기 화학식 5, 화학식 7 또는 화학식 10으로 나타낼 수 있다.

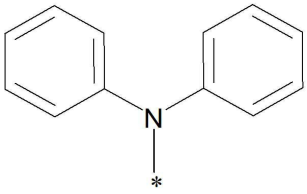
[0104] [화학식 5]

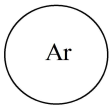
[0105] 

[0106] [화학식 7]

[0107] 

[0108] [화학식 10]

[0109] 

[0110] 본 발명에 따른 트리아릴보론 화합물은, 상기와 같이, D와 B가 

의 탄소 중에서 서로 인접(오르토 위치)하는 탄소에 각각 결합된 구조를 가짐으로써, 두 단위 간의 자유 회전을 방지하고, 열활성 지연형광을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 트리아릴보론 화합물을 포함하는 유기 발광 소자는 고색순도, 고효율 및 장수명 특성을 구현할 수 있다.

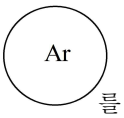
[0111] 상기 트리아릴보론 화합물의 일중항 상태와 삼중항 상태의 에너지 차이는 0.001 내지 0.3 eV 범위일 수 있다. 예를 들어, 상기 트리아릴보론 화합물의 일중항 상태와 삼중항 상태의 에너지 차이는 0.005 내지 0.3 eV, 0.01 내지 0.3 eV 또는 0.01 내지 0.2 eV 범위일 수 있다.

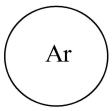
[0112] 본 발명에 따른 트리아릴보론 화합물은 보론에 결합된 아릴기 중 하나의 인접한 탄소 위치(오르토 위치)에 주개 단위를 도입시킨 구조를 통해 일중항 상태와 삼중항 상태의 에너지 차이를 0.001 내지 0.3 eV 범위로 제어하였으며, 일중항 상태와 삼중항 상태의 에너지 차이를 상기 범위로 감소시킴으로써, 상온 또는 소자 동작온도에서의 열에 의해 삼중항 여기 상태가 단일항 여기 상태로 역계간 전이를 통해 쉽게 전이될 수 있으며, 이로 인해 지연 형광이 나타날 수 있다.

[0113] 또한, 현재 개발된 열활성 지연형광 유기재료의 실제 양자효율은 이론 양자효율과의 차이가 매우 커서 여전히 개선되어야 하는 것으로 알려져 있다.

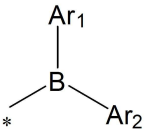
[0114] 이에, 본 발명은 일중항 상태와 삼중항 상태의 에너지 차이를 0.001 내지 0.3 eV 범위로 제어하여, 삼중항 상태

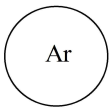
에서 단일항 상태로 더욱 효율적으로 전이가 가능함에 따라 실제 양자효율을 개선할 수 있는 열활성 지연형광 재료 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

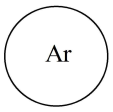
[0115] 상기 트리아릴보론 화합물에 있어서 D를 이루는 편면(plane)(D면)은 

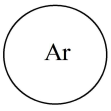
를 이루는 편면(plane)(

면)과 이면각(dihedral angle)이 70 내지 90° 범위일 수 있다.

[0116] 구체적으로, 상기 트리아릴보론 화합물에 있어서, D면과 

의 Ar_1면 또는 Ar_2면은 서로 평행하여, 상호간의 입체 장애(mutual steric hindrance)를 피할 수 있다. 이러한 구조를 유지하기 위해서는 D면은 

면과 거의 직각 구조를 가져야 하며, 예를 들어, D면과 

면의 이면각(dihedral angle)은 70 내지 90° 범위여야 한다. 예를 들어, D면은 

면과 이면각(dihedral angle)이 75 내지 85° 또는 75 내지 80° 범위일 수 있다.

[0117] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[0118] 양극, 음극 및 양 전극 사이의 유기층을 포함하고,

[0119] 상기 유기층은 상기 화학식 1로 나타내는 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

[0120] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 유기 물질로 이루어진 박막에 전압을 가하면 유기 물질 스스로 발광을 하여, 다양한 색상의 문자나 영상을 구현할 수 있는 디스플레이일 수 있다. 구체적으로, 상기 유기 발광 소자는 열활성 지연형광 유기 발광 소자(TADF-OLEDs)일 수 있다.

[0121] 또한, 상기 양극 및 음극은 전기 전도성이 우수한 물질로서 투명 전극 또는 불투명(반사) 전극을 사용할 수 있다. 예를 들어, 투명 전극인 경우, 양극 및 음극은 각각 유리(glass), 인듐 틴 옥사이드 (indium tin oxide, ITO), 산화주석(SnO_2) 등을 포함하는 할 수 있으며, 단층 또는 glass/ITO과 같은 2층 이상의 다층 구조를 가질 수 있다. 또한, 불투명(반사) 전극인 경우, 양극 및 음극은 니켈, 마그네슘, 칼슘, 은, 알루미늄, 인듐 등의 금속 또는 이들 중 2 이상의 금속을 포함하는 합금을 포함할 수 있다. 아울러, 상기 불투명 전극은 단층 구조 또는 2층 이상의 다층 구조를 가질 수 있다.

[0122] 나아가, 상기 유기층은 발광층으로서, 본 발명에 따른 화학식 1로 나타내는 화합물을 도펀트 물질로 포함할 수 있고, 단층 또는 2층 이상의 다층 구조를 가질 수 있다. 이와 더불어, 상기 유기층은 도펀트와 함께 호스트(host) 물질을 함께 사용할 수 있으며 저분자계 또는 고분자계 호스트가 사용 가능하다. 상기 저분자계 호스트로는 9,9'-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디일비스-9H-카바졸(CBP)와 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카바졸(mCP) 등이 있으며 상기 고분자계 호스트로는 폴리노보넨-CBP(PNB CBP), 폴리노보넨-mCP(PNB-mCP), 및 폴리-(N-비닐카바졸)(PVCz):PBD(또는 OXD-7) 등이 있다.

[0123] 일반적으로, 단일의 발광층으로만 이루어진 단층형 소자보다는 발광층과 전하 수송층이 조합된 다층형 소자가 우수한 소자 특성을 나타내며, 이는 발광 물질과 전하 수송 재료가 적절하게 조합됨으로써 전극으로부터 전하가 주입될 때 에너지 장벽이 감소되고, 전하 수송층이 전극으로부터 주입된 정공 또는 전자를 발광층 영역에 속박시킴으로써 주입된 정공과 전자의 수밀도가 균형을 이루도록 해주기 때문이다. 특히, 유기 발광 소자의 경우에

는 화합물의 발광 지속 기간(emission duration)이 길기 때문에 효율을 증가시키기 위해서는 발광층에 정공을 가두어 오랫동안 정공이 발광층에 머물게 함으로써, 우수한 발광 특성을 구현할 수 있다.

[0124] 도 1 및 도 2를 참조하면, 상기 유기 발광 소자(100)가 양극(110), 제1 전하 수송층(120), 발광층(130), 제2 전하 수송층(140), 및 음극(150)이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있고, 상기 발광층(130)에는 상기 화학식 1로 나타내는 화합물이 도펀트 물질로서 포함될 수 있으며, 발광 효율 및 수명 등의 소자 특성을 향상시키기 위해 상기 제1 전하 수송층(120)과 상기 제2 전하 수송층(140)이 각각, 정공 주입층(121) 및/또는 정공수송층(122)과 전자 수송층(141) 및/또는 전자 주입층(142)을 포함할 수 있다.

[0125] 상기 정공 주입층(121)은, 예를 들면, PEDOT(poly(3,4)-ethylenedioxythiophene) 또는 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine, CuPc) 등을 포함하는 통상적인 정공 주입층으로 삽입될 수 있고, 상기 전자 주입층(142)은, 예를 들면, LiF을 포함하는 통상적인 전자 주입층으로 삽입될 수 있다.

[0126] 상기 정공 수송층(122)은 통상적인 정공 수송 물질, 예를 들면, 1,1-비스[(디-4-톨리아미노)페닐]시클로헥산(TAPC), 4,4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아민]비페닐(α-NPD), N,N-디페닐-N,N-비스(3-메틸페닐)-1,1-비페닐-4,4-디아민(TPD) 및 폴리-(N-비닐카바졸)(PVCz) 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 포함할 수 있고, 필요에 따라 2층 이상이 적층된 다층 구조를 가질 수도 있다.

[0127] 상기 전자 수송층(전자 수송성 발광층)(141)은 통상적인 전자 수송물질, 예를 들면, (4,6-비스(3,5-디(피리딘-3-일)페닐)-2-메틸피리미딘(B3PyMPM), 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq3), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(Bphen) 또는 루브렌(rubrene) 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 포함할 수 있고, 필요에 따라 2층 이상이 적층된 다층 구조를 가질 수도 있다.

[0128] 또한, 도 3을 참조하면, 상기 유기 발광 소자(100)가 상기 발광층(130)과 제1 전하 수송층, 구체적으로는 정공 수송층(122) 사이에 전자 차단층(170)을, 상기 발광층(130)과 제2 전하 수송층, 구체적으로는 전자 수송층(141) 사이에 정공 차단층(160)을 더 포함할 수도 있다.

[0129] 상기 전자 차단층(170)으로는 일반적으로 LUMO 값이 큰 물질을 사용하며 이리듐(Ⅲ) 트리스(1-페닐피라졸-N,C2')(Ir(ppz)$_3$)이 적합하다. 또한, 상기 정공 차단층(160)은 5.5 내지 7.0 사이의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 값을 가지며 정공 수송 능력은 현저히 떨어지면서 전자 수송 능력이 우수한 물질, 예를 들면, 1,3,5-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸-2-일)벤젠(TPBi), 바쏘쿠프로인(Bathocuproine, BCP), 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ), 비스(8-하이드록시-2-메틸퀴놀리나토)-알루미늄 바이페녹시드(BAlq) 등으로 이루어질 수 있다.

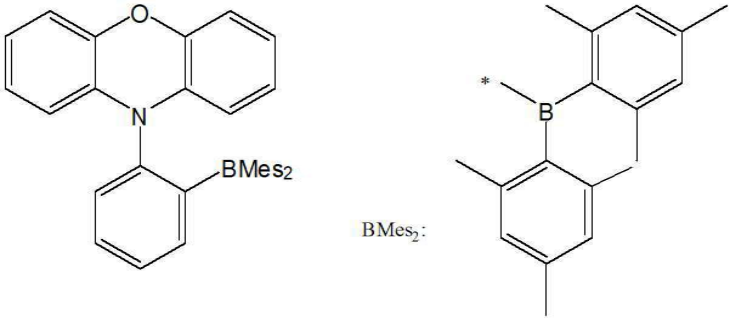
[0130] 상기 양극, 음극, 발광층, 수송층, 주입층 및 차단층 등은 통상적인 증착 방법에 의해 형성될 수 있다. 이때, 상기 화학식 1로 나타내는 화합물은 유기 발광 소자에 도펀트 물질로 포함되어 안정적인 발광을 나타내며, 우수한 외부 양자 효율(external quantum efficiency)과 전력 효율(power efficiency)을 나타내므로, 유기 발광 소자에 유용하게 이용될 수 있다.

[0131] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0132] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0133] **실시예 1: PXZ*o*B 제조**

[0134] [화학식 1a]



[0135]

[0136] 100 mL의 쉬링크 플라스크(Schlenk Flask)를 이용하여 0℃에서 *n*-BuLi (0.3 mL, 0.75 mmol)에 10-(2-bromophenyl)-10*H*-phenoxazine(0.21 g, 0.62 mmol)과 드라이 에테르(dry ether) (50 mL)의 혼합물을 적가하였다. 그런 다음, 상기 혼합물은 0℃에서 1 시간 동안 교반하여 반응시켰고, 상기 혼합물에 dimesitylboron fluoride(Mes_2BF) (0.17 g, 0.63 mmol)와 드라이 에테르 (5 mL)의 혼합물을 천천히 첨가한 다음, 상온에서 밤샘 교반하였다. 그런 다음, NH_4Cl 수용액 (20 mL)을 혼합물에 부어 반응을 종료하고, 디에틸에테르(30 mL)로 3회 추출한 후, 물 (30 mL)로 3회 세척하였다. 그런 다음, $MgSO_4$로 결합된 유기층(combined organic layer)을 제거한 후 감압 농축하였다. 농축된 혼합물은 n-헥산을 용리제로 사용하는 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 상기 화학식 1a와 같은 10-(2-(dimesitylboryl)phenyl)-10H-phenoxazine(PXZ*o*B)의 페일 옐로우(pale yellow) 색의 파우더(수득량: 0.18 g, 수율: 57%)를 얻었다.

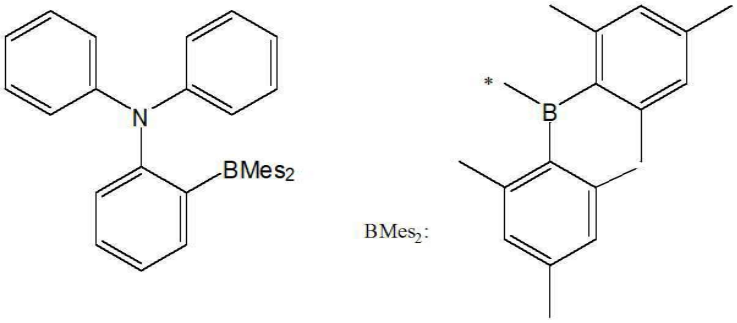
[0137] PXZoB의 CH_2Cl_2 용액으로 n-헥산을 증기 확산(vapor diffusion) 시킴으로써, X선 회절(X-ray diffraction) 측정에 적당한 페일 옐로우(pale yellow) 색의 단결정들을 얻었다.

[0138] ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.71 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.49 (td, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 1H), 7.40 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.76-6.34 (m, 10H, phenoxazine-*H* and Mes-*H*), 5.98 (s, 2H), 2.44-1.47 (m, 18 H, Mes-CH_3).

[0139] HR EI-MS: *m/z* calcd for $C_{36}H_{34}BNO$, 507.2733; found, 507.2731.

[0140] **실시예 2: DPA*o*B 제조**

[0141] [화학식 1b]



[0142]

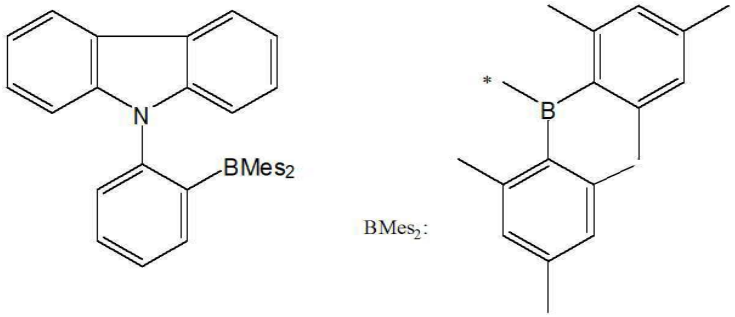
[0143] *N*-(2-bromophenyl)-*N*-phenylbenzenamine (0.30 g, 0.93 mmol), n-BuLi (0.4 mL, 1.0 mmol), 및 Mes_2BF (0.26 g, 0.97 mmol)을 사용하여 상기 실시예 1의 PXZoB의 제조방법과 유사한 방법으로 상기 화학식 1b와 같은 2-(Dimesitylboryl)-*N*,*N*-diphenylbenzenamine(DPA*o*B)의 브라이트 옐로우(bright yellow) 색의 파우더(수득량: 0.59 g, 수율: 74%)를 얻었다.

[0144] ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.48 (dd, *J* = 7.8, 2.1 Hz, 1H), 7.40 (td, *J* = 6.8, 1.5 Hz, 1H), 7.26 (m, 1H), 7.10 (t, *J* = 7.8 Hz, 6H), 6.92 (t, *J*= 7.2 Hz, 2H), 6.67 (m, diphenylamine-*H* and Mes-*H*, 7H), 2.23 (s, 6H,

Mes-CH_3), 1.77 (s, 12H, Mes-CH_3).

[0145] **실시예 3: Cz*o*B 제조**

[0146] [화학식 1c]



[0147]

[0148] 9-(2-bromophenyl)-9*H*-carbazole (0.30 g, 0.93 mmol), n-BuLi (0.4 mL, 1.0 mmol), 및 Mes_2BF (0.26 g, 0.97 mmol)을 사용하여 상기 실시예 1의 PXZoB의 제조방법과 유사한 방법으로 상기 화학식 1c와 같은 9-(2-(Dimesitylboryl)phenyl)-9*H*-carbazole(Cz*o*B)의 화이트(White) 색의 파우더(수득량: 0.23 g, 수율: 50%)를 얻었다.

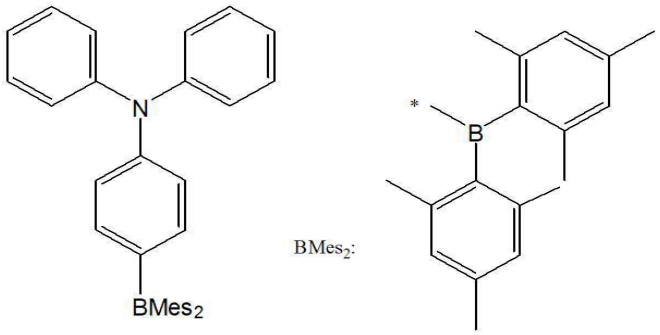
[0149] Cz*o*B의 CH_2Cl_2 용액으로 n-헥산을 증기 확산(vapor diffusion) 시킴으로써, X선 회절(X-ray diffraction) 측정에 적당한 무색(colorless)의 단결정들을 얻었다.

[0150] ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.87 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.81-7.73 (m, 2H), 7.60 (dd, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 2H), 7.32-7.27 (m, 2H), 7.18 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 6.36 (s, 4H, Mes-*H*), 2.64-1.55 (m, 18 H, Mes-CH_3).

[0151] HR EI-MS: *m/z* calcd for $C_{36}H_{34}BN$, 491.2784; found, 491.2791

[0152] **비교예 1: DPA*p*B 제조**

[0153] [화학식 a]

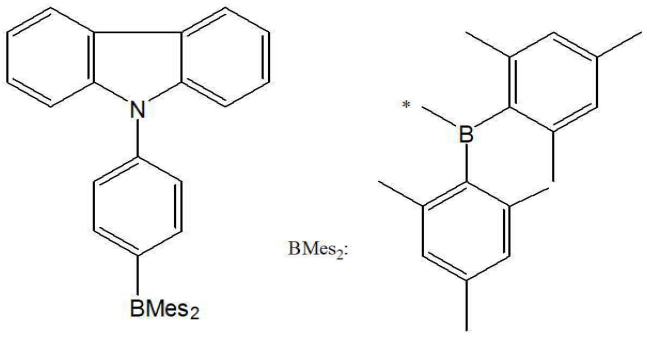


[0154]

[0155] 기존의 알려진 방법으로 상기 화학식 a의 *N*-(4-(dimesitylboryl)phenyl)-*N*-phenylbenzenamine(DPA*p*B)를 제조하였다.

[0156] **비교예 2: Cz*p*B 제조**

[0157] [화학식 b]

[0158] 

[0159] 기존의 알려진 방법으로 상기 화학식 b의 9-(4-(dimesitylboryl)phenyl)-9*H*-carbazole(Cz*p*B)를 제조하였다.

[0160] **실험예 1: 화합물의 구조 분석**

[0161] (1) ^{1}H NMR 측정

[0162] 상기 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 화합물의 $CDCl_3$ 내에서 ^{1}H NMR 측정 결과를 하기 도 4 내지 도 6에 나타내었다. (*은 잔류 $CDCl_3$을 의미하고, +는 H_2O를 의미한다.)

[0163] 구체적으로, 실시예 1에서 제조된 PXZ*o*B의 ^{1}H NMR 측정 스펙트럼을 도 4에 나타내었고, 실시예 2에서 제조된 DPA*o*B 및 비교예 1에서 제조된 DPA*p*B의 ^{1}H NMR 측정 스펙트을 도 5에 나타내었으며, 실시예 3에서 제조된 Cz*o*B 및 비교예 2에서 제조된 Cz*p*B의 ^{1}H NMR 측정 스펙트을 도 6에 나타내었다.

[0164] 실시예와 같이, 트리아릴보론의 보론에 결합된 아릴기 중 하나의 인접한 탄소 위치(오르토 위치)에 주개가 연결된 경우에는 상온에서 $BMes_2$에 대한 매우 넓은 양성자 공명(proton resonances)이 보여지고, 이것은, 용액 안에서 입체 장해(steric hindrance)로 인해 Mes 그룹들의 움직임이 제한된 것을 의미할 수 있다.

[0165] 이와 반대로, 비교예와 같이, 트리아릴보론의 파라 위치에 주개가 연결된 경우에는 M_{es} 그룹들에 대한 메틸과 C_{Ar}-H 양성자 공명이 샤프하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0166] (2) X선 결정 구조 확인

[0167] 상기 실시예 1(PXZ*o*B), 실시예 3(Cz*o*B) 및 비교예 2(Cz*p*B)에서 제조된 화합물의 X선 결정 구조(X-ray crystal structures)를 하기 도 7에 원자 수준으로 나타내었으며, 구조를 명료하게 하기 위해 수소 원자는 생략하였다.

[0168] 도 7을 보면, 실시예에 따른 화합물의 경우에는 각각의 링을 이루는 면들 간에 입체적으로 복잡한 구조를 명확히 확인할 수 있다. 또한, 페녹사진(phenoxazine, PXZ)과 카바졸(carbazole, Cz) 링의 면은 각각 하나의 Mes와 거의 평행을 이루고 있는 것을 확인할 수 있다.

[0169] 또한, 실시예 1의 화합물은, PXZ 면과, 상기 PXZ 면에 연결된 페닐렌(phenylene) 링의 면과 이면각이 79.0° 이고, 실시예 3의 화합물은, Cz 면과 상기 Cz 면에 연결된 페닐렌 링의 면과 이면각이 76.6° 로, 거의 직각을 이루고 있는 것을 알 수 있다.

[0170] 상기 실시예 3(CzoB) 구조와 유사한 비교예 2(Cz*p*B)의 구조를 살펴보면, Cz 면과 상기 Cz 면에 연결된 페닐렌 링의 면과 이면각이 68.3° 으로, CzoB와 비교하여 작은 것을 확인할 수 있었다. 이는, 상기 Cz*p*B의 ^{1}H NMR 측정 결과를 고려했을 때, Cz 부분의 자유 회전과 주개와 받개 사이의 강한 결합(substantial conjugation)을 의미할 수 있다.

[0171] **실험예 2: 화합물의 광물리적 특성 분석**

[0172] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 화합물의 톨루엔 내에서의 UV/Vis 흡수 스펙트럼 및 광발광(PL) 스펙트럼을 측정하여 하기 표 1 및 도 8에 기재하였다.

표 1

[0173]

	λ_{abs} [nm][a)]	λ_{PL} [nm][a)]	Φ_{PL} [%] (N_2/air)[b)]	τ_p (Φ_{PF}) [ns (%)][c)]	τ_d (Φ_{DF}) [μs (%)][c)]	HOMO/LUMO [eV][d)]	E_S/E_T [eV][e)]	$\triangle E_{ST}$ [eV][f)]
실시예 1 (PXZ*o*B)	320, 445	585	23/6	62 (8)	2.92 (15)	-5.07/-2.35	2.44/ 2.44	<0.01
실시예 2 (DPA*o*B)	302, 415	498	73/38	27 (42)	14.4 (31)	-5.33/-2.41	2.76/ 2.56	0.20
실시예 3 (Cz*o*B)	324, 380	463	79/19	38 (24)	71.6 (55)	-5.55/-2.32	2.95/ 2.80	0.15
비교예 1 (DPA*p*B)	309, 380	437	91/80	4.0 (91)	n/o[g)]	-[h)]	3.12/ 2.71	0.41
비교예 2 (Cz*p*B)	291, 360	401	75/65	3.7 (75)	n/o	-	3.33/ 2.94	0.39

[0174] a) 298K 온도 및 산소 차단된 톨루엔에 각 화합물을 5.0 x 10^{-5} M의 농도로 혼합한 후 흡수 피크 파장(λ_{abs}) 및 광발광(photoluminescence, PL) 파장을 측정함.

[0175] b) 절대 광발광 양자 수율(Absolute photoluminescence quantum yields, PLQYs)을 298K 온도 및 산소 차단된 질소(N_2) 및 에어(air) 분위기 하에서 측정함.

[0176] c) 298K의 온도에서 산소 차단된 톨루엔 용액에서의 순간(prompt, τ_p) 및 지연(delayed, τ_d) 소멸 성분(decay components)의 PL 수명(PL lifetime). 단기 소멸 곡선(transient decay curves)에서 측정된 순간 (Φ_{PF}) 및 지연 (Φ_{DF})의 PL 수명분율은[%] 괄호 안에 기재하였음.

[0177] d) 전기화학적 산화(HOMO) 및 환원(LUMO)을 측정함.

[0178] e) 77K에서 얻은 형광(fluorescence) 및 인광(phosphorescence) 스펙트럼의 온셋 파장(onset wavelengths)으로부터 측정된 일중항 에너지(E_S) 및 삼중항 에너지(E_T).

[0179] f) $\triangle E_{ST} = E_S - E_T$

[0180] g) 관측되지 않음.

[0181] h) 측정 안함.

[0182] 표 1 및 도 8을 보면, PXZ*o*B, DPA*o*B 및 Cz*o*B은 각각 445, 415 및 380 nm에서 넓고 낮은 에너지 흡수 피크를 보이고, 분자내 전하 전이의 형태를 보인다. 이것은, 상기 세 화합물의 받개(acceptor) 부분이 동일하고, 흡수 파장이 주개(donor)의 HOMO 준위와 밀접한 연관이 있기 때문이다.

[0183] 상기 PXZ*o*B, DPA*o*B 및 Cz*o*B의 순환 전압 전류를 측정하여 LUMO 및 HOMO 준위를 측정하여 보았을 때, 상기 세 화합물의 LUMO 준위가 일부 상이한 것을 확인할 수 있다. 또한, HOMO 준위는 에너지는 에너지가 큰 PXZ*o*B, DPA*o*B 및 Cz*o*B 순서대로 확연히 차이를 보였다. 또한, 도 8을 보면, 상기 세 화합물의 PL 스펙트럼은 오렌지 영역 내지 블루 영역에서 넓고 무구조(structurelss)의 방출 밴드(emission bands)를 나타내고, 상기 세 화합물의 에너지에 따른 흡수 피크 차이를 확인할 수 있다.

[0184] 상기 표 1에서, 절대 광발광 양자 수율(Absolute photoluminescence quantum yields, PLQYs)은 실시예에 따른 화합물이 공기 분위기의 톨루엔에 혼합되었을 때보다 산소 차단된 톨루엔에 혼합되었을 때 2 내지 4배 높다. 이를 통해, 산소를 함유하는 용액 내에서 삼중항 여기 상태(T_1)가 삼중항 산소(triplet oxygen)에 의해 소광(quenching)되는 것을 알 수 있다. 또한, 이는 산소가 차단된 용액 내에서 삼중항 여기 상태(T_1)에서 일중항 여기 상태(S_1)로 역계간 전이(RISC)가 용이하다는 것을 의미한다.

[0185] 삼중항 여기 상태(T_1)에서 일중항 여기 상태(S_1)로 상향 변환(upconversion)을 확인하기 위해, 순간 PL 소멸(transient PL decay)를 측정하였으며, 이를 도 9에 나타내었다.

[0186] 도 9의 PL 소멸 곡선들을 보면, 실시예에 따른 화합물들은 2 개의 소멸 성분들(decay components)을 포함한다. 상기 2 개의 소멸 성분들은 나노초 범위의 순간(nanosecond-range prompt) 성분(τ_p)과 마이크로초 범위의 지연(microsecond-range delayed) 성분(τ_d)이다.

[0187] 또한, 온도가 150K에서 300K로 증가할수록 지연 성분의 방출 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있고, 이를 통해, 지연 방출(delayed emission)이 열활성 지연형광(TADF)로 전환될 수 있다는 것을 확인하였다.

[0188] 상술한 바와 같이, 실시예에 따른 화합물을 각각 질소를 이용하여 산소 차단된 톨루엔 및 공기로 인해 산소가 포함된 톨루엔에 혼합한 경우 방출 스펙트럼이 유사하다. 이를 통해, 지연 방출은 역계간 전이를 통한 일중항 여기 상태(S_1)로부터 나타난다는 것을 알 수 있으며, PXZ*o*B (6 wt%), DPA*o*B (30 wt%) 및 Cz*o*B (20 wt%)를 호스트 필름(host film)에 도핑한 후 순간 PL 소멸 곡선을 측정한 결과를 나타낸 하기 도 10을 통해 열활성 지연형광(TADF)도 유사하게 나타나는 것을 알 수 있었다.

[0189] 반대로, 비교예와 같이, 트리아릴보론의 파라 위치에 주개가 연결된 DPA*p*B와 Cz*p*B의 경우에는, 상기 표 1 및 하기 도 11을 참조하면, 질소로 산소 차단된(in N_2) 톨루엔 및 공기로 인해 산소를 포함하는(in air) 톨루엔에 각각 혼합한 경우 모두 하나의 엑스포넨셜 PL 소멸(single-exponential PL decay) 특성과 나노초 단위의 짧은 수명을 보였다. 이를 통해, DPA 및 Cz가 트리아릴보론의 파라 위치에 연결된 경우에는 형광 강도와 분자내 전하 전이(ICT)에도 불구하고 지연형광이 나타나지 않는 것을 알 수 있다.

[0190] 결과적으로, 본 실험을 통해, 보론에 결합된 아릴기 중 하나의 인접한 탄소 위치(오르토 위치)에 주개가 결합된 경우와 파라 위치에 주개가 연결된 경우의 구조적 차이로 인해 광화학적 특성이 달라진다는 것을 알 수 있었다.

[0191] 이는 예를 들어, 주개 및 받개의 구조가 동일하나, 주개의 결합 위치만 다른 실시예 2(DPA*o*B) 및 비교예 1(DPA*p*B) 내지 실시예 3(Cz*o*B) 및 비교예 2(Cz*p*B)의 NMR 스펙트럼 및 결정 구조 등을 통해 확인할 수 있다.

[0192] 구체적으로, 두 화합물의 구조적 차이로 인해, 일중항 에너지와 삼중항 에너지의 차($\triangle E_{ST}$)가 다르게 나타날 수 있다. 상기 상기 표 1을 보면, 실시예 2(DPA*o*B) 및 실시예 3(Cz*o*B)의 화합물에 대해서 $\triangle E_{ST}$가 각각 0.2 및 0.15 eV로 나타났고, 상기 각각 화합물의 $\triangle E_{ST}$ 값은 효율적인 열활성 지연형광(TADF)을 구현하기에 충분히 작은 값이다.

[0193] 그러나, 비교예 1(DPA*p*B) 및 비교예 2(Cz*p*B)의 화합물에 대해서는 DE_{ST}가 각각 0.41 및 0.39 eV로 크게 나타났다. 이로 인해, 일중항 상태에서 삼중항 상태로의 역계간 전이가 용이하지 않다는 것을 알 수 있다.

[0194] **실험예 3: 화합물을 포함하는 유기 발광 소자의 성능 평가**

[0195] 본 발명에 따른 화합물을 발광층에 포함하는 열활성 지연형광 유기 발광 소자(TADF-OLEDs)를 하기 도 12의 (a)와 같이 두 가지 타입(Type)의 구조로 제조하였다. 구체적으로, 타입 1(Type-Ⅰ)에서 mCP:B3PyMPM:emitter

는 *N*,*N*-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP, E_T = 2.90 eV)와 bis-4,6-(3,5-di-3-pyridylphenyl)-2-methylpyrimidine (B3PyMPM, E_T = 2.68 eV)가 1:1의 몰비율로 이루어진 엑시머 형성 코호스트 시스템(exciplex-forming co-host system)(mCP:B3PyMPM, (E_T = 2.97 eV))에 PXZ*o*B (E_T = 2.44 eV) 내지 DPA*o*B (E_T = 2.56 eV) 화합물이 도핑된 것이다.

[0196] 또한, 타입 2(Type-Ⅱ)에서 DPEPO:emitter는 싱글호스트 bis(2-(diphenylphosphino)phenyl)ether oxide (DPEPO, E_T = 3.30 eV)로 이루어진 시스템(single host system)에 Cz*o*B (E_T = 2.80 eV) 화합물이 도핑된 것이다.

[0197] 상기 두 가지 타입의 유기 발광 소자에 대해서 에너지 준위도(Energy level diagram)(eV)는 도 12의 (b)에 나타내었다.

[0198] 상기와 같은 열활성 지연형광 유기 발광 소자를, 발광층 중 본 발명에 따른 화합물(Emitter)의 함량을 하기 표 2와 같이 다양하게 조절하여 제조하였으며, 이에 대한 성능 평가 결과를 표 2에 나타내었다. 또한, 상기 열활성 지연형광 유기 발광 소자의 광물리적 특성 평가를 하기 표 3에 나타내었다.

표 2

[0199]

Device	ITO thickness (nm)	Emitter (wt%)	CIE (x , y)[c]	V_{on} (V)[d]	CE (cd A^{-1})[e]	EQE (%)[f]
D1[a]	**150**	**PXZ*o*B (6)**	**(0.460, 0.505)**	**2.9**	**45.7**	**16.3**
D1-2[a]	150	PXZ*o*B (20)	(0.497, 0.490)	3.0	36.1	13.9
D1-3[a]	150	PXZ*o*B (30)	(0.517, 0.476)	2.9	29.9	12.2
D2-1[a]	150	DPA*o*B (10)	(0.160, 0.434)	3.0	35.9	14.6
D2-2[a]	150	DPA*o*B (20)	(0.170, 0.482)	2.9	48.2	18.7
D2[a]	**150**	**DPA*o*B (30)**	**(0.172, 0.488)**	**2.9**	**55.6**	**21.4**
D2-4[a]	150	DPA*o*B (40)	(0.178, 0.491)	2.9	43.9	16.9
D3-1[b]	150	Cz*o*B (10)	(0.142, 0.139)	4.3	26.3	21.7
D3[b]	**150**	**Cz*o*B (20)**	**(0.139, 0.150)**	**3.9**	**28.5**	**22.6**
D3-3[b]	150	Cz*o*B (30)	(0.139, 0.154)	3.8	27.6	21.4
D4-1[a]	70	DPAoB (10)	(0.175, 0.502)	3.0	45.2	18.7
D4-2[a]	70	DPAoB (20)	(0.182, 0.531)	3.0	54.9	21.0
D4[a]	**70**	**DPAoB (30)**	**(0.187, 0.546)**	**2.9**	**64.6**	**24.2**
D5-1[b]	70	Cz*o*B (10)	(0.141, 0.182)	4.3	29.2	21.2
D5[b]	**70**	**Cz*o*B (20)**	**(0.139, 0.198)**	**3.9**	**33.8**	**24.1**
D5-3[b]	70	Cz*o*B (30)	(0.138, 0.205)	3.8	32.9	24.0

[0200] a) 타입 1 구조로 제조.

[0201] b) 타입 2 구조로 제조.

[0202] c) 최대 휘도(maximum luminance)에서의 표색계(Color coordinates, CIE 1931)

[0203] d) 1 cd m^{-2}의 휘도에서의 인가 전압.

[0204] e) 최대 전류 효율(Maximum current efficiency)

[0205] f) 최대 외부 양자 효율(Maximum external quantum efficiency)

표 3

[0206]

	Doped host film					Device performance					
Emitter [wt%][a)]	λ_{PL} [nm]	Φ_{PL} [%]	τ_p (Φ_{PF}) [ns (%)][b)]	τ_d (Φ_{DF}) [μs (%)][b)]	$\triangle E_{ST}$ [eV][c)]	Device	ITO thickness [nm]	CIE (x, y)[f)]	V_{on} [V][g)]	CE [cd A^{-1}][h)]	EQE [%][i)]
PXZ*o*B (6)	557	49	108 (11)	5.39 (38)	0.035	D1[d)]	150	(0.460, 0.505)	2.9	45.7	16.3
DPA*o*B (30)	502	80	26 (45)	66.3 (35)	0.158	D2[d)]	150	(0.172, 0.488)	2.9	55.6	21.4
Cz*o*B (20)	466	84	41 (23)	56.3 (61)	0.124	D3[e)]	150	(0.139, 0.150)	3.9	28.5	22.6
DPA*o*B (30)	-	-	-	-	-	D4[d)]	70	(0.187, 0.546)	2.9	64.6	24.2
Cz*o*B (20)	-	-	-	-	-	D5[e)]	70	(0.139, 0.198)	3.9	33.8	24.1

[0207] a) mCP:B3PyMPM:PXZ*o*B, mCP:B3PyMPM:DPA*o*B 또는 DPEPO:Cz*o*B.

[0208] b) 298K의 온도에서 산소 차단된 톨루엔 용액에서의 순간(prompt, τ_p) 및 지연(delayed, τ_d) 소멸 성분(decay components)의 PL 수명(PL lifetime). 단기 소멸 곡선(transient decay curves)에서 측정된 순간 (Φ_{PF}) 및 지연 (Φ_{DF})의 PL 수명분율은[%] 괄호 안에 기재하였음.

[0209] c) 알려진 방법으로 계산.

[0210] d) 타입 1 구조로 제조.

[0211] e) 타입 2 구조로 제조.

[0212] f) 최대 휘도(maximum luminance)에서의 표색계(Color coordinates, CIE 1931)

[0213] g) 1 cd m^{-2}의 휘도에서의 인가 전압.

[0214] h) 최대 전류 효율(Maximum current efficiency)

[0215] i) 최대 외부 양자 효율(Maximum external quantum efficiency)

[0216] 상기 D1 내지 D3의 전기발광(electroluminescence, EL) 방출(emission) 표색계(x, y)는 하기 도 13의 (a)에 나타내었고, EL 스펙트럼은 하기 도 14에 나타내었다. 그 결과, PL 스펙트럼과 유사하게, 주개 단위(donor group)의 HOMO 준위의 차이로 인해 방출색이 D1의 경우 오렌지(orange)(CIE 1931 (x, y) = 0.460, 0.505)색, D2의 경우 녹청색(greenish-blue)(CIE 1931 (x, y) = 0.172, 0.488) D3의 경우 순청색(pure-blue)(CIE 1931 (x, y) = 0.460, 0.505)로 나타나는 것을 알 수 있다.

[0217] 도 13의 (b)를 보면, 전류 밀도-전압-발광(J-V-L) 특성에 있어서, 타입 1의 구조로 제조된 D1 및 D2은 타입 2 구조의 D3과 비교하여 높은 전류 밀도와 낮은 순방향 전압(turn-on voltages) 특성을 보인다. 이를 통해, 본 발명에 따른 화합물은 우수한 전하 균형(charge balance)을 구현할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0218] 도 13의 (c)를 보면, 외부 양자 효율-발광 (η_{EQE}-L) 특성에 있어서, 본 발명에 따른 D1 내지 D3은 최적의 방출 강도에서 모두 높은 외부 양자 효율을 나타낸다. 구체적으로, D1(PXZ*o*B, 6 wt%) 및 D2 (DPA*o*B, 30 wt%)의 경우 각각 16.3% and 21.4%의 높은 외부 양자 효율을 나타내고, D3(Cz*o*B, 20 wt%)의 경우 외부 양자 효율이 22.6%로, 지금까지 보고된 순청생 열활성 지연형광 소자의 외부 양자 효율과 비교하여 가장 높은 수치를

보인다. 이와 같이, CzoB 화합물을 포함하는 열활성 지연형광 소자의 우수한 성능은 상기 표 3에서도 확인할 수 있듯이, 0.124 eV의 작은 $\triangle E_{ST}$ 값과 더불어 0.61의 가장 큰 Φ_{DF}와 함께 높은 PLQY(Φ_{PF} = 0.84) 값을 나타낸다.

[0219] 일반적으로, 열활성 지연형광 유기 발광 소자의 외부 양자 효율은 하기 수학식 1로 나타낼 수 있다.

[0220] [수학식 1]

[0221] $$\eta_{EQE} = \eta_{int}\eta_{out} = \gamma\left(\eta_S\Phi_{PF} + \eta_S\Phi_{DF} + \eta_T\Phi_{DF}/\Phi_{ISC}\right)\eta_{out}$$

[0222] 상기 수학식 1에서, η_{int}은 내부 EL 양자 효율(internal EL quantum efficiency)을, η_{out}은 광 아웃커플링 효율(light outcoupling efficiency)을, γ는 전하 균형 요소(charge balance factor)을, η_s는 일중항 여기 형성율(singlet exciton formation ratio)을, η_T는 삼중항 여기 형성율(triplet exciton formation ratio)을, Φ_{ISC}는 항간 교차 효율(intersystem crossing efficiency)을 나타낸다.

[0223] 일반적으로, η_{out}은 20 내지 30% 가까이 사용되고, γ을 1로 가정했을 때, D3(CzoB)의 계산된 η_{int}은 약 0.84로 나타난다. 이와 같이, D3의 높은 η_{int}은 높은 외부 양자 효율(η_{EQE})과 일치한다.

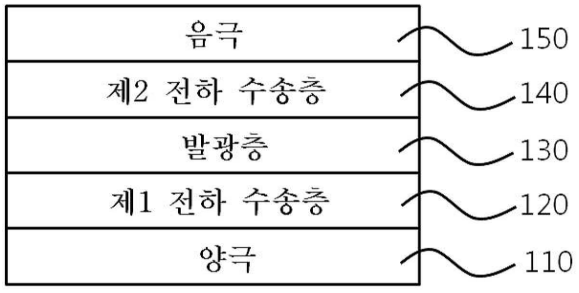
[0224] 상기 실험 결과를 이해하고, 더불어 아웃커플링 효율을 증가시키기 위해서, CzoB (20 wt%)를 포함하는 발광층이 형성된 소자의 수평 전이 쌍극자 비율(horizontal transition dipole ratio (Θ)과 ITO층 두께의 함수인 외부 양자 효율에 대한 모든 광학적 분석을 수행했다. 그 결과는 하기 도 15에 나타내었다. 도 15의 (a)에는 CzoB (20 wt%)를 포함하는 발광층이 형성된 소자의 수평 전이 쌍극자 비율(Θ)과 ITO층 두께의 함수인 최대 외부 양자 효율에 대한 모의 결과를 등고선 선도로 나타낸 것이다. 선이 교차하는 지점은 최대 외부 양자 효율을 갖기 위해서는 수평 전이 쌍극자 비율(Θ)이 0.74이고, ITO층의 두께가 70 및 150 nm인 것으로 확인되었다.

[0225] 결과적으로, 상기 모의 실험을 통해, 수평 전이 쌍극자 비율(Θ)이 0.74일 때, ITO층의 두께가 70 nm인 경우 최대 외부 양자 효율이 24.6%로 확인하였으며, ITO층의 두께가 150 nm인 경우 최대 외부 양자 효율이 21.9%로 확인하였다. 이와 일치되게, 실제 제조한 D5(CzoB)의 경우 70 nm의 두께의 ITO층을 가지며, 24.1%의 매우 높은 외부 양자 효율을 나타낸다. 또한, 도 15의 (b)에는 (a)의 최대 외부 양자 효율의 모의 결과를 선으로 나타내었고, ITO층의 두께가 70 및 150 nm인 경우 실제 실험 통계 결과도 나타내었는데, 이도 유사하게 일치하였다.

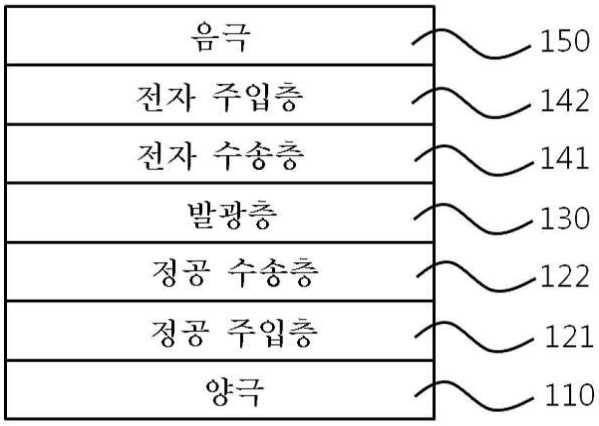
[0226] 또한, 상기와 유사한 소자의 효율 향상은 두께가 70 nm인 ITO층을 갖는 D4(DPAoB)에서도 확인되었다.

도면

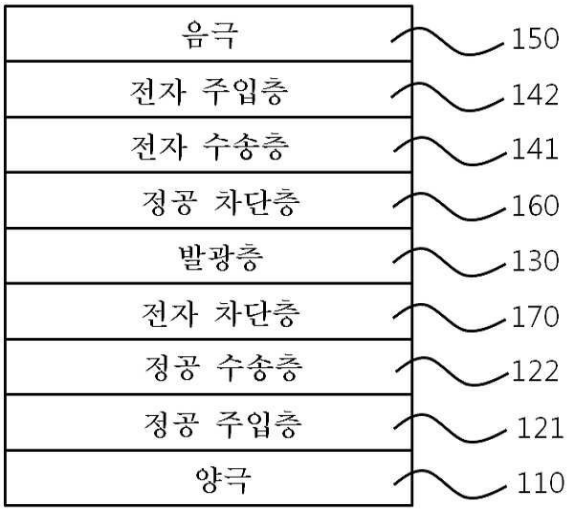
도면1



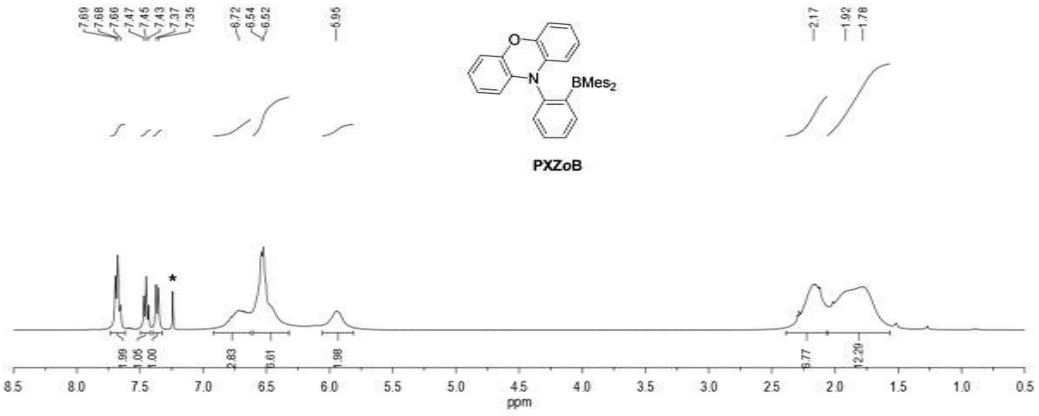
도면2


음극
150
전자 주입층
142
전자 수송층
141
발광층
130
정공 수송층
122
정공 주입층
121
양극
110

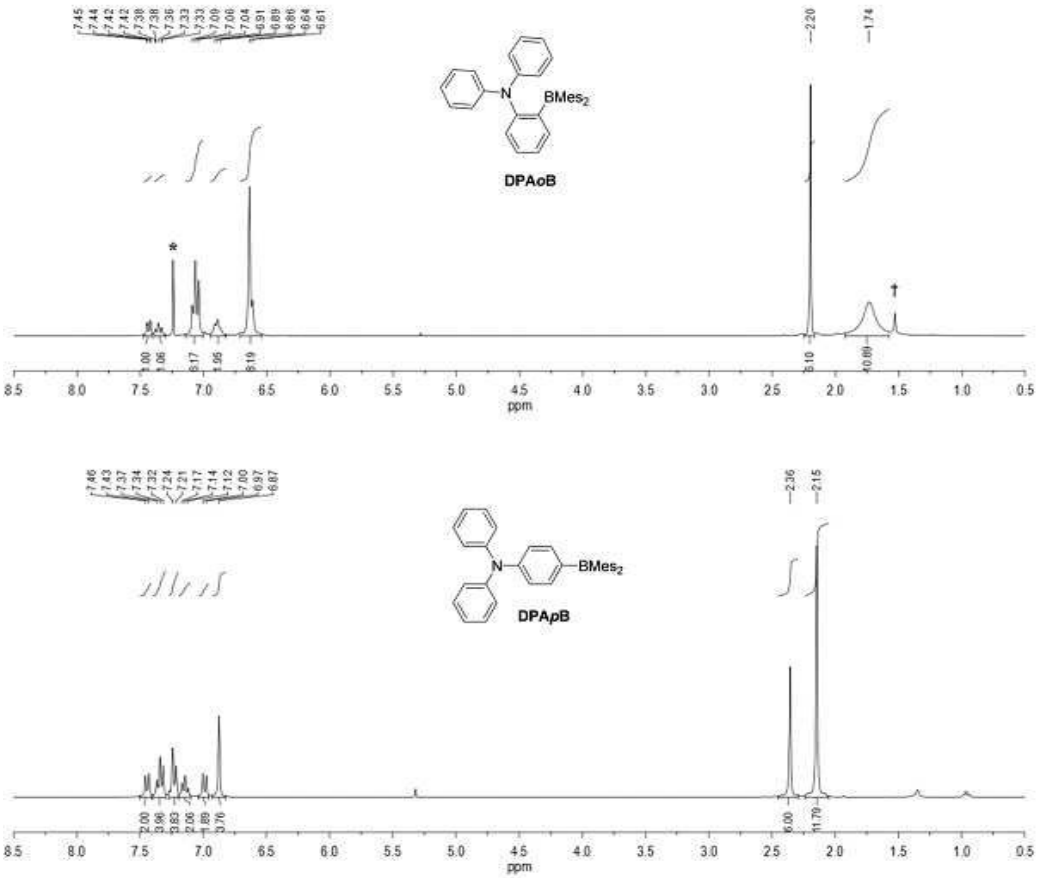
도면3


음극
150
전자 주입층
142
전자 수송층
141
정공 차단층
160
발광층
130
전자 차단층
170
정공 수송층
122
정공 주입층
121
양극
110

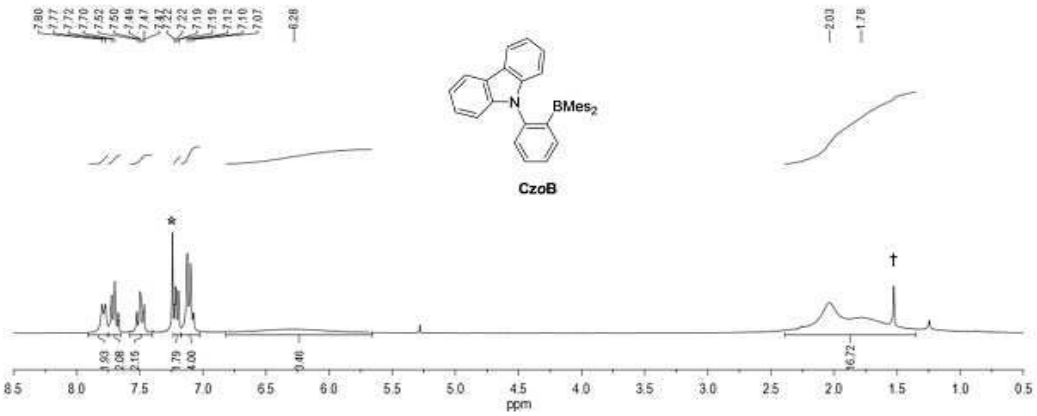
도면4

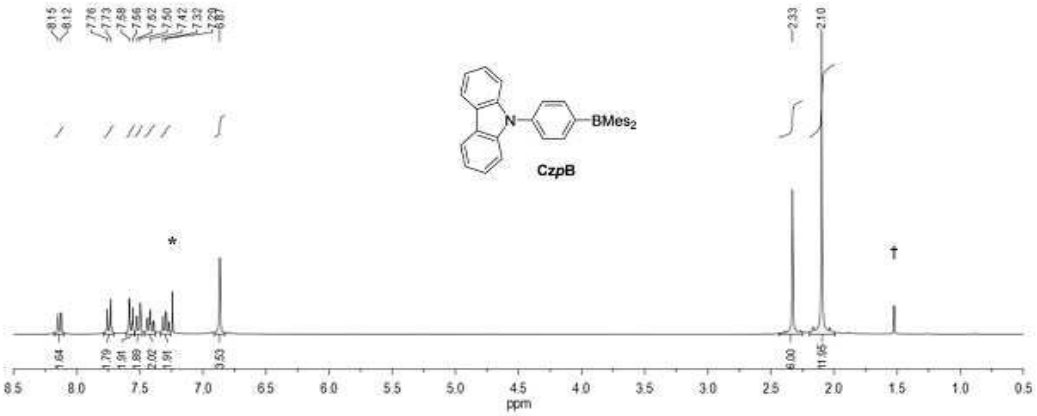

BMes2
PXZoB
ppm

도면5

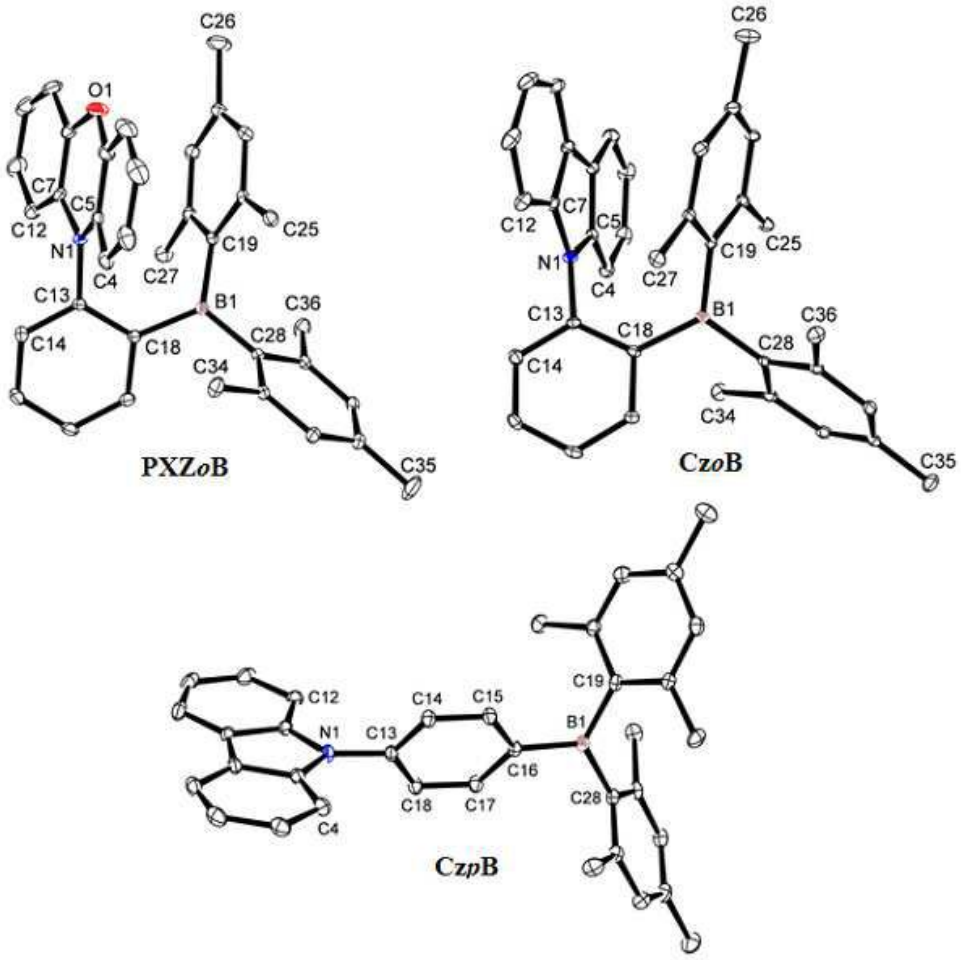


도면6

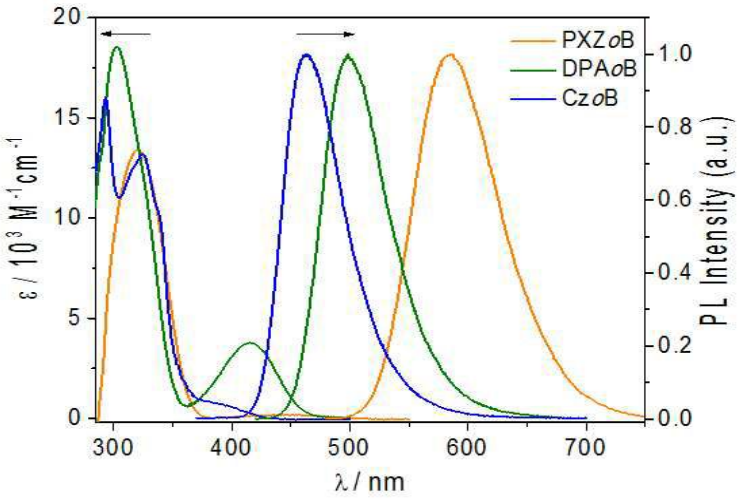




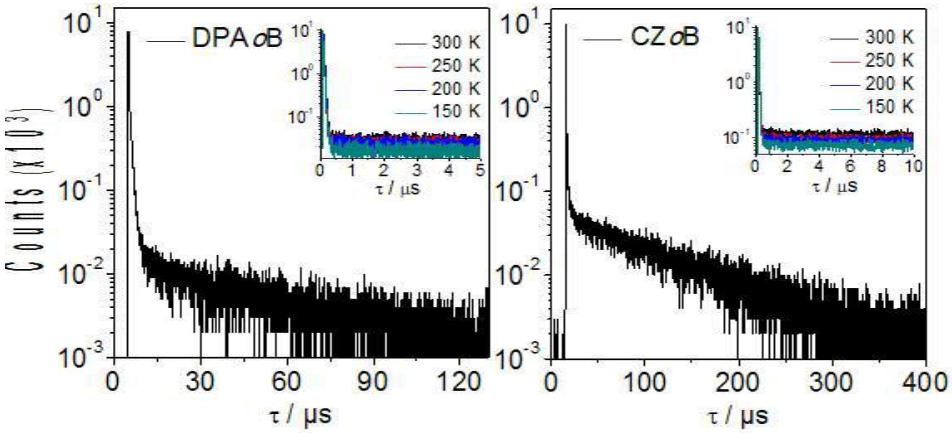
도면7


C26
O1
C7
C5
C12
N1
C4
C27
C19
C25
C13
B1
C36
C14
C18
C28
C34
C35
PXZoB
C26
C12
C7
C5
N1
C4
C27
C19
C25
C13
C18
B1
C36
C28
C14
C34
C35
CzoB
C19
C12
C14
C15
B1
N1
C13
C16
C28
C18
C17
C4
CzpB

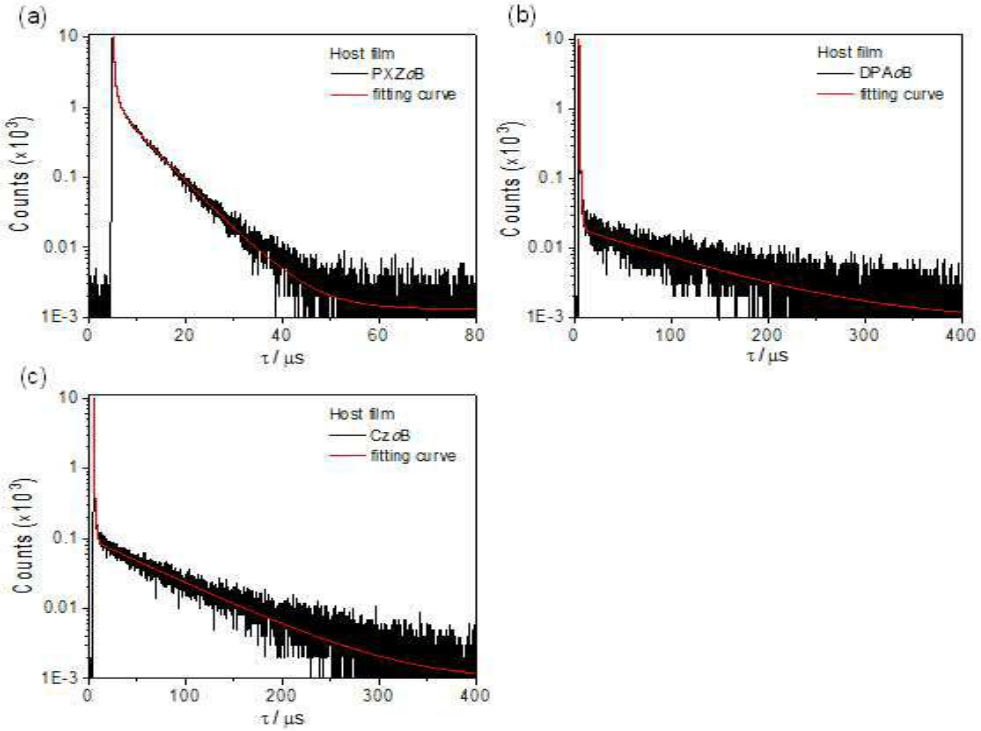
도면8


PXZoB
DPAoB
CzoB
ε / 10³ M⁻¹cm⁻¹
PL Intensity (a.u.)
λ / nm
0
5
10
15
20
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
300
400
500
600
700

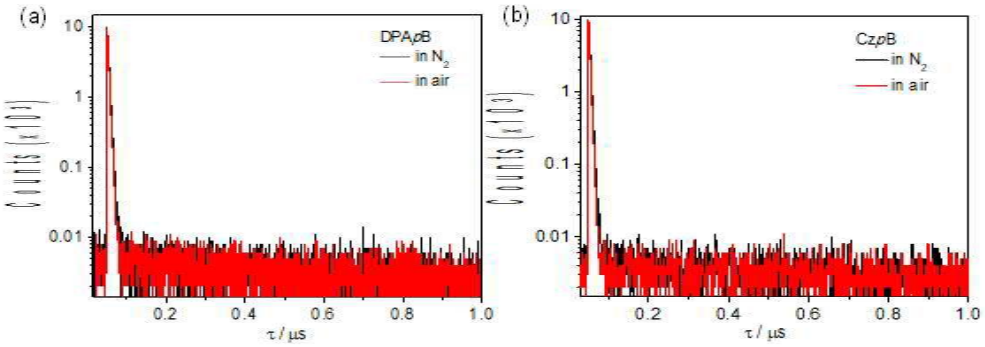
도면9


DPAoB
CZoB
300 K
250 K
200 K
150 K
Counts (x10³)
τ / μs

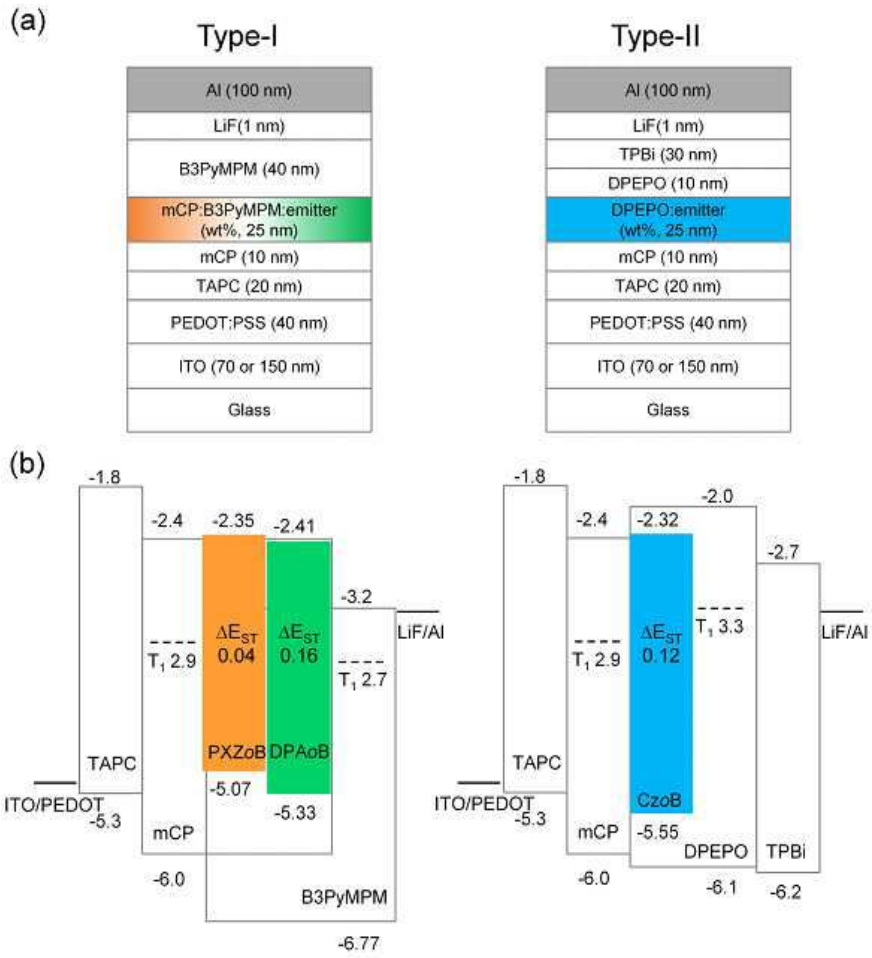
도면10


(a)
(b)
(c)
Host film
PXZoB
DPAoB
CzoB
fitting curve
Counts (x10³)
τ / μs

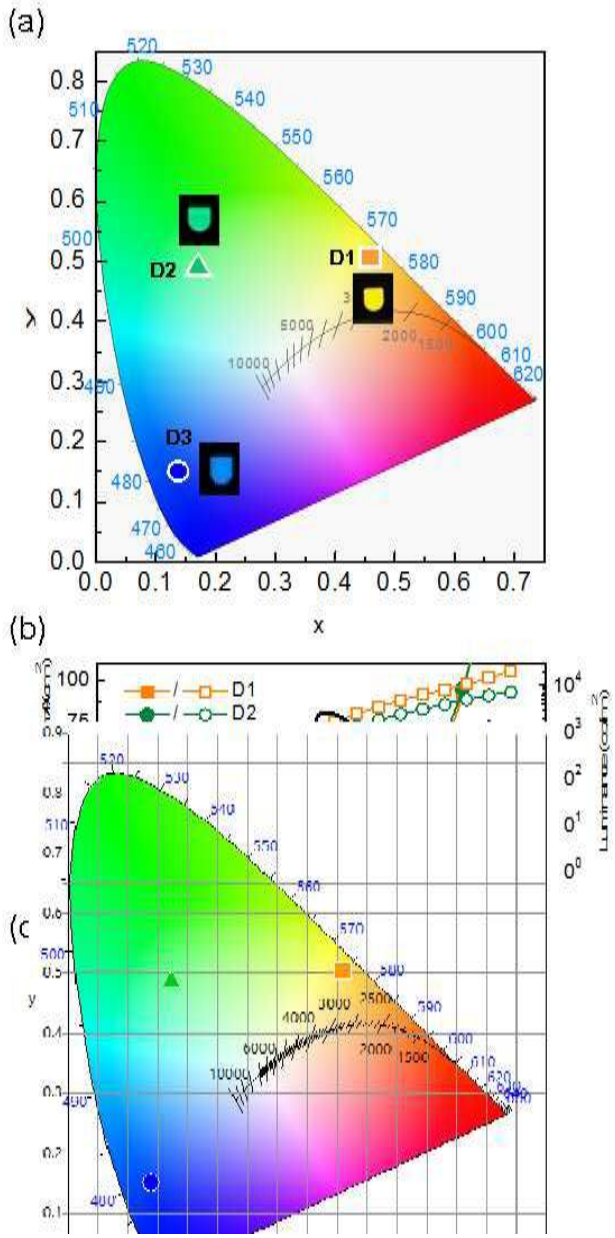
도면11


(a)
DPAoB
in N2
in air
Counts (x1000)
τ / μs
(b)
CzpB
in N2
in air
Counts (x1000)
τ / μs

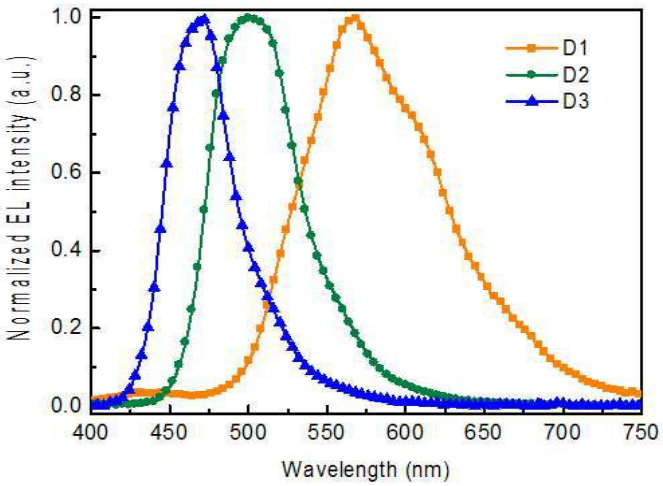
도면12


(a)
Type-I
Al (100 nm)
LiF(1 nm)
B3PyMPM (40 nm)
mCP:B3PyMPM:emitter (wt%, 25 nm)
mCP (10 nm)
TAPC (20 nm)
PEDOT:PSS (40 nm)
ITO (70 or 150 nm)
Glass
Type-II
Al (100 nm)
LiF(1 nm)
TPBi (30 nm)
DPEPO (10 nm)
DPEPO:emitter (wt%, 25 nm)
mCP (10 nm)
TAPC (20 nm)
PEDOT:PSS (40 nm)
ITO (70 or 150 nm)
Glass
(b)
-1.8
-2.4
-2.35
-2.41
-3.2
ΔEST 0.04
ΔEST 0.16
T1 2.9
T1 2.7
LiF/Al
TAPC
PXZoB
DPAoB
-5.07
-5.33
ITO/PEDOT
-5.3
mCP
-6.0
B3PyMPM
-6.77
-1.8
-2.4
-2.32
-2.0
-2.7
ΔEST 0.12
T1 3.3
T1 2.9
LiF/Al
TAPC
CzoB
-5.55
ITO/PEDOT
-5.3
mCP
-6.0
DPEPO
-6.1
TPBi
-6.2

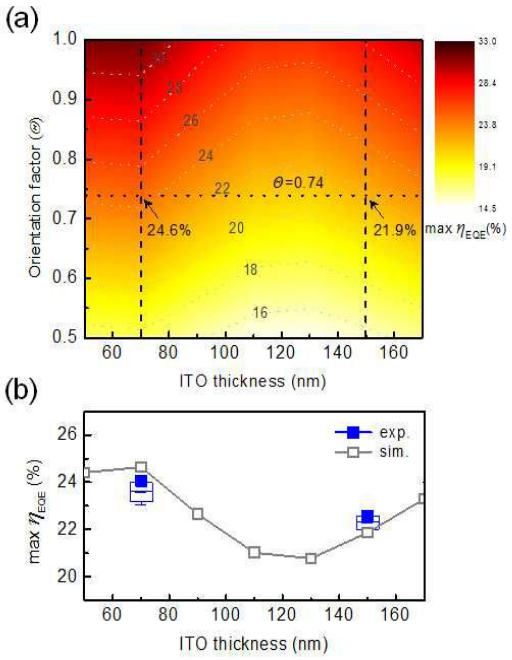
도면13



도면14


Normalized EL intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
D1
D2
D3

도면15


(a)
Orientation factor (Θ)
ITO thickness (nm)
Θ=0.74
24.6%
21.9%
max ηEQE(%)
(b)
max ηEQE (%)
ITO thickness (nm)
exp.
sim.