(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0077241
(43) 공개일자 2024년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 99/00 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 85/342 (2023.02)
H10K 50/11 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2022-0159526
(22) 출원일자 2022년11월24일
심사청구일자 2022년11월24일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
유영민
서울특별시 송파구 올림픽로 435, 120동 2401호(신천동, 파크리오)
오준학
서울특별시 강남구 삼성로 212, 2동 607호(대치동, 은마아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김연권

전체 청구항 수 : 총 16 항

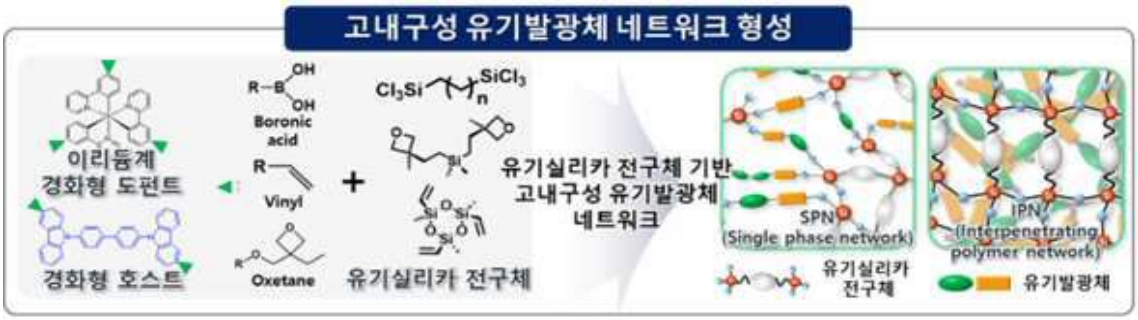
(54) 발명의 명칭 **유기 발광 복합체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자**

(57) 요 약

본 발명은 유기 발광 복합체 및 이를 포함하는 유기 발광 박막의 고해상도 패터닝 방법, 이를 포함하는 유기 발광 소자를 개시한다. 본 발명은 경화성 인광 호스트; 및 하기 화학식 1 및 화학식 2 중 적어도 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함하는 경화성 인광 도펀트;를 포함하고, 상기 경화성 인광 호스트 및 상기 경화성 인광 도펀트

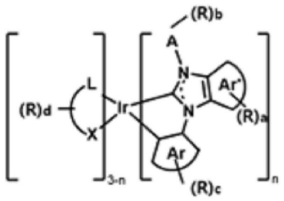
(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도3a

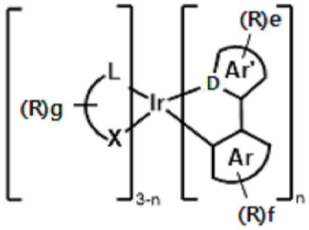


는 가교 기능단을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1 및 화학식 2에서 n 은 1 내지 3이고, a, b, c, d, e, f 및 g는 각각 0 또는 1이며, R은 가교 기능단이고, D는 질소(N) 또는 인(P)이며, Ar 및 Ar'는 각각 음전하와 중성의 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기 중에서 적어도 어느 하나이고, L-X는 음전하를 가지는 2배위 리간드이며, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알켄일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 탄소수 2 내지 20의 알킨일기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐화된 알킬기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내기 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알켄일옥실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 알켄일아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 아릴알켄일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알콕시카르보닐기 중 어느 하나를 포함함)

(52) CPC특허분류
H10K 85/40 (2023.02)
H10K 85/6572 (2023.02)

(72) 발명자
김봉수
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
함효빈
울산광역시 울주군 범서읍 점촌안길 4-12, HC빌라 201호
전유성
경기도 고양시 일산서구 일산로 790, 201동 1006호(대화동, 장성마을2단지아파트)
박하영
서울특별시 관악구 관악로 1, 905동 635호
정문기
서울특별시 관악구 은천로 93, 205동 1701호(봉천동, 벽산블루밍아파트)
샤히드 아민
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
허유찬
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
송다윤
서울특별시 마포구 신촌로 160, 1005호(대흥동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711159035
과제번호	2021M3D1A2049323
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업(통합)-나노 및 소재 기술개발사업(연구단)-국가핵심소재연구단(특화형)
연구과제명	OLED 마이크로디스플레이 구현을 위한 고내구성 유기발광체 네트워크 소재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

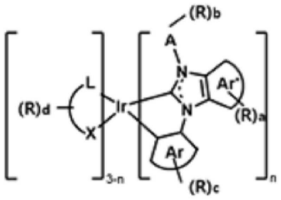
경화성 인광 호스트; 및

하기 화학식 1 내지 화학식 3 중 적어도 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함하는 경화성 인광 도펀트;

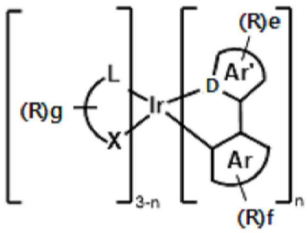
를 포함하고,

상기 경화성 인광 호스트 및 상기 경화성 인광 도펀트는 가교 기능단을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 복합체.

[화학식 1]



[화학식 2]



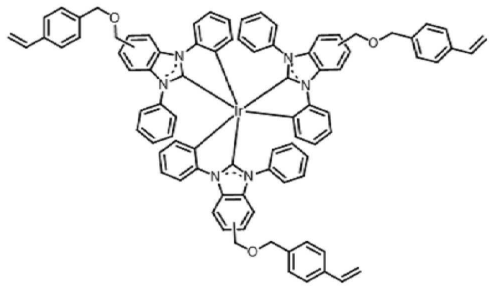
(상기 화학식 1 및 화학식 2에서 n 은 1 내지 3이고, a, b, c, d, e, f 및 g는 각각 0 또는 1이며, R은 가교 기능단이고, D는 질소(N) 또는 인(P)이며, Ar 및 Ar'는 각각 음전하와 중성의 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기 중에서 적어도 어느 하나이고, L-X는 음전하를 가지는 2배위 리간드이며, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알켄일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 탄소수 2 내지 20의 알킨일기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐화된 알킬기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내기 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알켄일옥실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 알켄일아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 아릴알켄일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알콕시카르보닐기 중 어느 하나를 포함함)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 경화성 인광 도펀트는 하기 화학식 1-1로 표시되는 청색 경화성 인광 도펀트인 것을 특징으로 하는 유기 발광 복합체.

[화학식 1-1]

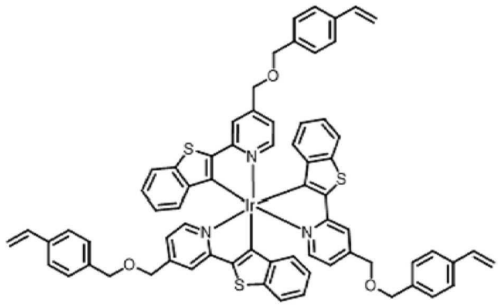


청구항 3

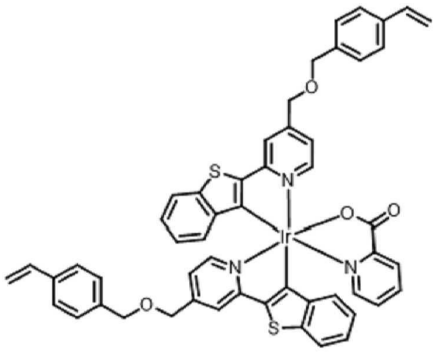
제1항에 있어서,

상기 경화성 인광 도펀트는 하기 화학식 2-1 및 화학식 2-2 중 적어도 어느 하나로 표시되는 적색 경화성 인광 도펀트인 것을 특징으로 하는 유기 발광 복합체.

[화학식 2-1]



[화학식 2-2]

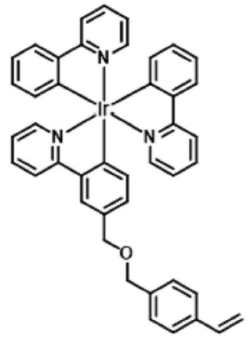


청구항 4

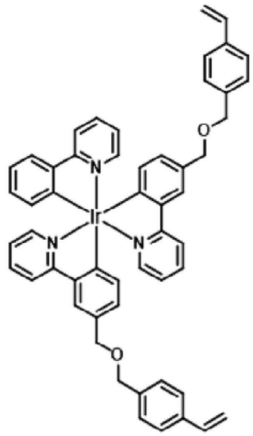
제1항에 있어서,

상기 경화성 인광 도펀트는 하기 화학식 2-3 및 화학식 2-4 중 적어도 어느 하나로 표시되는 녹색 경화성 인광 도펀트인 것을 특징으로 하는 유기 발광 복합체.

[화학식 2-3]



[화학식 2-4]

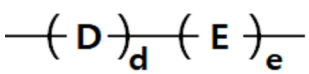


청구항 5

제1항에 있어서,

상기 경화성 인광 호스트와 상기 경화성 인광 도펀트는 가교 반응에 의해 하기 화학식 12의 형성된 네트워크 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 발광 복합체.

[화학식 12]



(상기 화학식 12에서 D 및 E는 각각 독립적으로 경화성 인광 도펀트, 경화성 인광 호스트 또는 유기 실리카 전구체이고, 상기 n 및 m은 각각 독립적으로 10 내지 10,000임)

청구항 6

제1항에 있어서,

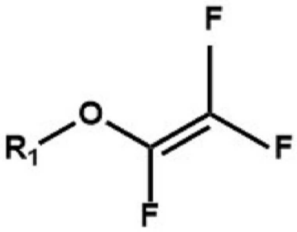
상기 가교 기능단은 비닐기, 비닐기 유도체, 옥세탄기, 보론산기(Boronic acid), 트라이플루오로 비닐 에테르, 벤조사이클로부텐 및 에폭사이드 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 복합체.

청구항 7

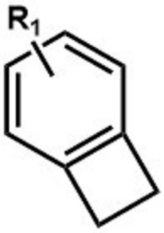
제6항에 있어서,

상기 가교 기능단은 하기 화학식 3 내지 화학식 8 중 어느 하나로 표시되는 기능기를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 복합체.

[화학식 3]



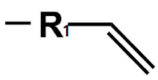
[화학식 4]



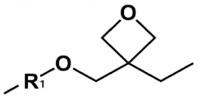
[화학식 5]



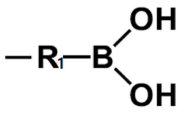
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



(상기 화학식 3 내지 화학식 8에서 R_1은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 할로겐기, 아미노기, 싸이올기, 히드록시기, 니트로기, 카르보닐기, 에테르기, 실란기, 실록산기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알켄일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 탄소수 2 내지 20의 알킨일기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐화된 알킬기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내기 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알켄일

옥실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 알켄일아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 아릴알켄일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알콕시카르보닐기 중 어느 하나를 포함함)

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 경화성 인광 호스트는 상기 가교 기능단이 결합된 호스트 화합물이고,

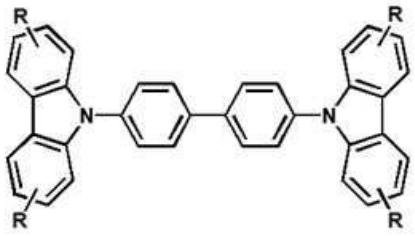
상기 호스트 화합물은 카바졸계 화합물, 안트라센계 화합물, 플루오렌계 화합물, 트리아릴아민계 화합물, 디벤조퓨란계 화합물, 디벤조티오펜계 화합물, 디벤조실롤계 화합물, 트리아진계 화합물, 트리아졸계, 이미다졸계, 옥사진계 화합물, 아릴아민계 화합물, 히드라존계 화합물, 스틸벤계 화합물, 스타버스트계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 포스핀 옥사이드계 화합물, 비피리미딘계 화합물, 실란계 화합물 및 카볼린계 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 복합체.

청구항 9

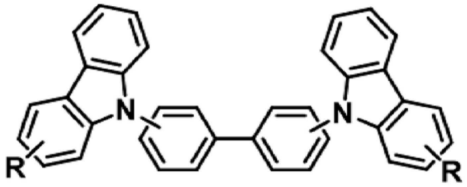
제8항에 있어서,

상기 경화성 인광 호스트는 하기 화학식 9 내지 화학식 11 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 복합체.

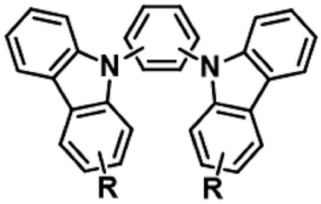
[화학식 9]



[화학식 10]



[화학식 11]



(화학식 9 내지 화학식 11에서 R은 가교 기능단이다)

청구항 10

제1항에 있어서,

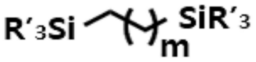
상기 유기 발광 복합체는 상기 경화성 인광 호스트 및 상기 경화성 인광 도펀트와 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-) 네트워크 구조를 형성하는 유기 실리카 전구체를 더 포함하는 특징으로 하는 유기 발광 복합체.

청구항 11

제10항에 있어서,

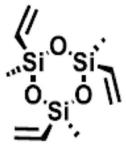
상기 유기 실리카 전구체는 하기 화학식 14 내지 화학식 24 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 복합체.

[화학식 14]

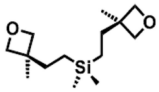


(상기, 화학식 12에서, R'는 할로겐 원소 및 알콕시(-O-$(CH_2)_x$-CH_3, 상기 X는 0 내지 8의 정수) 중 어느 하나를 한 개 내지 세 개를 포함하며, m 은 0 내지 20의 정수임)

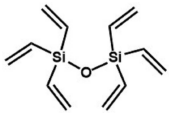
[화학식 15]



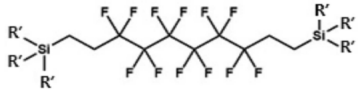
[화학식 16]



[화학식 17]

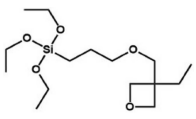


[화학식 18]

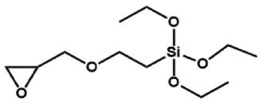


(상기, 화학식 18에서, R'는 할로겐 원소 및 알콕시(-O-$(CH_2)_x$-CH_3, 상기 X는 0 내지 8의 정수) 중 어느 하나를 한 개 내지 세 개를 포함함)

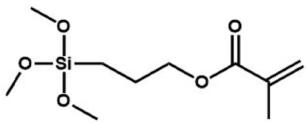
[화학식 19]



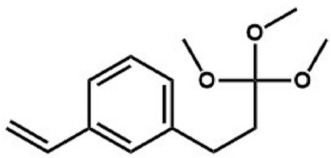
[화학식 20]



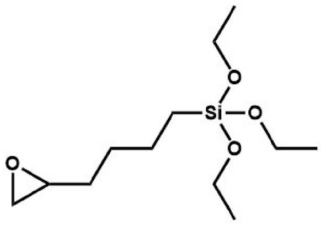
[화학식 21]



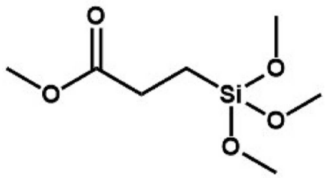
[화학식 22]



[화학식 23]



[화학식 24]



청구항 12

제1 전극;

제2 전극; 및

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 형성되고, 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 유기 발광 복합체를 포함하는 유기 발광층;

을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 13

제12항에 있어서,

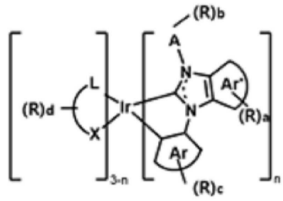
상기 유기 발광층은 적색 유기 발광 패턴, 녹색 유기 발광 패턴 및 청색 유기 발광 패턴 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 청색 유기 발광 패턴은 하기 화학식 1로 표시되는 청색 경화성 인광 도펀트를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

[화학식 1]



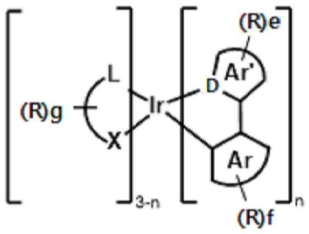
(상기 화학식 1에서 n 은 1 내지 3이고, a, b, c 및 d 는 각각 0 또는 1이며, R은 가교 기능단이고, Ar 및 Ar'는 각각 음전하와 중성의 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기 중에서 적어도 어느 하나이고, L-X는 음전하를 가지는 2배위 리간드이며, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알켄일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 탄소수 2 내지 20의 알킨일기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐화된 알킬기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내기 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알켄일옥실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 알켄일아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 아릴알켄일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알콕시카르보닐기 중 어느 하나를 포함함)

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 적색 유기 발광 패턴은 하기 화학식 2로 표시되는 적색 경화성 인광 도펀트를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

[화학식 2]



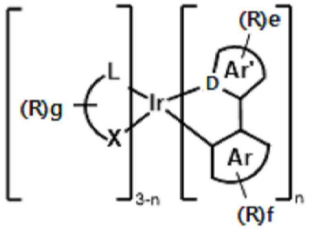
(상기 화학식 2에서 n 은 1 내지 3이고, e, f 및 g 는 각각 0 또는 1이며, R은 가교 기능단이고, D는 질소(N) 또는 인(P)이며, Ar 및 Ar'는 각각 음전하와 중성의 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기 중에서 적어도 어느 하나이고, L-X는 음전하를 가지는 2배위 리간드임)

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 녹색 유기 발광 패턴 또는 적색 유기 발광 패턴은 하기 화학식 2로 표시되는 녹색 경화성 인광 도펀트 또는 적색 경화성 인광 도펀트를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서 n 은 1 내지 3이고, e, f 및 g 는 각각 0 또는 1이며, R은 가교 기능단이고, D는 질소(N) 또는 인(P)이며, Ar 및 Ar'는 각각 음전하와 중성의 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기 중에서 적어도 어느 하나이고, L-X는 음전하를 가지는 2배위 리간드임)

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기 발광 복합체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로, R/G/B 경화성 인광 도펀트 및 경화성 인광 호스트를 포함하여 네트워크 구조를 갖는 저분자 유기 발광 복합체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 사용자-사물 간 초연결 인터렉션 구축에 기반한 실감형 콘텐츠 및 리얼메타버스(오감증강 기술)가 차세대 IT 콘텐츠 동력 산업으로 급부상함에 따라, 인간의 감각과 인지 작용에 중추적인 역할을 하는 시각 기반 초실감·몰입형 VR/AR/MR/XR 디바이스가 큰 각광을 받고 있다.

[0004] 마이크로디스플레이는 초실감 VR/AR/MR/XR 기술의 시각적 요인을 담당하는 핵심소자로써, 인간의 감각 중 가장 예민한 시각을 자극하여 사용자에게 정보를 전달하는 매개체 역할을 수행하기 때문에 요구되는 기술적 성능이 매우 높다. 따라서, 사용자에게 압도적 몰입감을 선사하고, 인체 역작용(어지럼증, 구토)을 방지하기 위해서는, i) 3,000 ppi 이상의 초고해상도 RGB 패턴, ii) 빠른 응답속도, iii) 현실과 유사한 색순도, iv) 낮은 소비전력 구현이 가능한 마이크로디스플레이가 요구된다.

[0005] 유기발광다이오드(Organic Light-Emitting Diode, OLED)는 i) 뛰어난 색 재현성, ii) 빠른 프레임 속도, iii) 넓은 광 시야각, iv) 낮은 소비전력의 장점으로 인해 초실감 VR/AR/MR/XR용 마이크로디스플레이의 요구 성능을 효과적으로 충족시킬 수 있는 차세대 디스플레이로써 각광받고 있으나, 유기발광체 소재의 태생적인 낮은 내구성으로 인해 초고해상도 RGB 패턴 구현이 극히 제한되어 이를 해결하기 위한 유기발광체의 초정밀 미세패턴 기술에 대한 요구가 급증하고 있다.

[0006] 유기발광체의 초고해상도 패턴 구현을 위해 프린팅 기법, 초정밀 메탈마스크(Fine Metal Mask, FMM) 패턴, orthogonal 포토리소그래피, 자가조립 패턴 등 다양한 패턴 기술들이 개발되고 있으나, 여전히 해상도의 한계가 대두되고 있으며 패턴의 불균일성, 공정에 따른 발광 성능 저하, 용액공정 기반 RGB 픽셀 구현을 위한 멀티 패턴 공정 제약 등 여러가지 문제들이 산재되어 있다. 이와 달리, 포토리소그래피 및 건식 식각법은 산업적으로 가장 최적화된 고해상도 패턴 공정 기술로써 정밀한 초미세패턴을 높은 효율로 손쉽게 구현할 수 있으나, 공정 과정 중 필연적으로 유발되는 물리화학적 손상에 대해 견딜 수 있는 소재의 내구성이 필수적으로 요구되기 때문에 유기발광체로의 적용이 어려운 한계점이 있다.

[0007] 따라서, 내식각성 및 내화학성을 향상된 저분자형 인광 유기발광체(호스트 및 도펀트) 소재를 기반하는 유기발

광체에 대한 연구가 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제2285162호, "가교가능 유기금속 발광 리간드 및 착물"

(특허문헌 0002) 한국등록특허 제1685071호, "유기반도체 화합물 및 제조방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

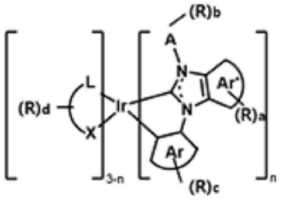
[0010] 본 발명의 실시예는, 높은 발광 효율 및 우수한 구동 수명을 보이는 상용화된 저분자형 인광 유기발광체(호스트 및 도펀트) 소재를 기반으로, 고내구성(내화학성 및 내식각성)이 확보된 네트워크 구조를 갖는 R/G/B 유기 발광 복합체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공하기 위한 것이다.

[0011] 또한, 본 발명의 실시예는 도입된 저분자형 인광 유기발광체(경화성 인광 호스트 및 경화성 인광 도펀트)와 유기 실리카 전구체 간 동시 또는 교차 경화 반응을 통해 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-) 네트워크 구조가 구현되어 광전자적 특성 저하 없이 내화학성과 내식각성을 동시에 증강시킬 수 있는 유기 발광 복합체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

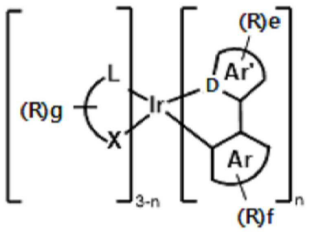
[0013] 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 경화성 인광 호스트; 및 하기 화학식 1 및 화학식 2 중 적어도 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함하는 경화성 인광 도펀트;를 포함하고, 상기 경화성 인광 호스트 및 상기 경화성 인광 도펀트는 가교 기능단을 포함한다.

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] [화학식 2]



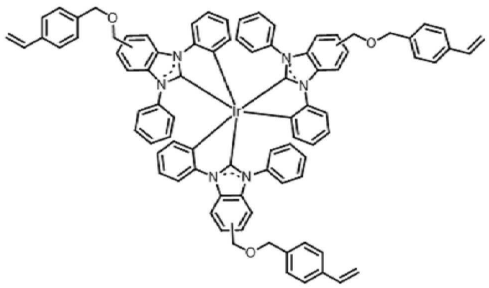
[0017]

[0018] (상기 화학식 1 및 화학식 2에서 n 은 1 내지 3이고, a, b, c, d, e, f 및 g는 각각 0 또는 1이며, R은 가교 기능단이고, D는 질소(N) 또는 인(P)이며, Ar 및 Ar'는 각각 음전하와 중성의 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기 중에서 적어도 어느 하나이고, L-X는 음전하를 가지는 2배위 리간드이며, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는

비치환된 탄소수 2 내지 20의 알켄일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 탄소수 2 내지 20의 알킨일기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐화된 알킬기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내기 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알켄일옥실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 알켄일아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 아릴알켄일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알콕시카르보닐기 중 어느 하나를 포함함)

[0019] 상기 경화성 인광 도펀트는 하기 화학식 1-1로 표시되는 청색 경화성 인광 도펀트일 수 있다.

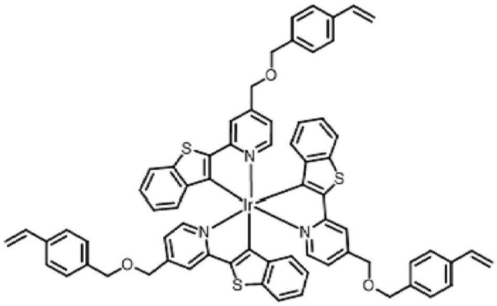
[0020] [화학식 1-1]



[0021]

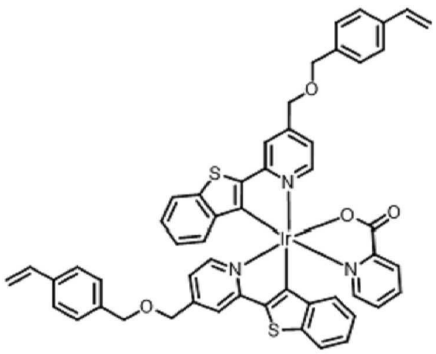
[0022] 상기 경화성 인광 도펀트는 하기 화학식 2-1 및 화학식 2-2 중 적어도 어느 하나로 표시되는 적색 경화성 인광 도펀트일 수 있다.

[0023] [화학식 2-1]



[0024]

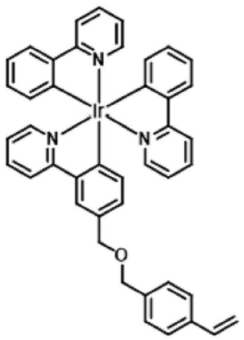
[0025] [화학식 2-2]



[0026]

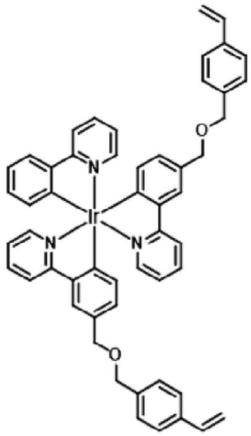
[0027] 상기 경화성 인광 도펀트는 하기 화학식 2-3 및 화학식 2-4 중 적어도 어느 하나로 표시되는 녹색 경화성 인광 도펀트일 수 있다.

[0028] [화학식 2-3]



[0029]

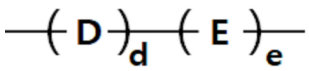
[0030] [화학식 2-4]



[0031]

[0032] 상기 경화성 인광 호스트와 상기 경화성 인광 도펀트는 가교 반응에 의해 하기 화학식 12의 형성된 네트워크 구조를 가질 수 있다.

[0033] [화학식 12]



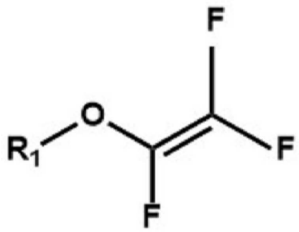
[0034]

[0035] (상기 화학식 12에서, D 및 E는 각각 독립적으로 경화성 인광 도펀트 또는 경화성 인광 호스트이고, 상기 n 및 m은 각각 독립적으로 10 내지 10,000임)

[0036] 상기 가교 기능단은 비닐기, 비닐기 유도체, 옥세탄기, 보론산기(Boronic acid), 트라이플루오로 비닐 에테르, 벤조사이클로부텐 및 에폭사이드 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

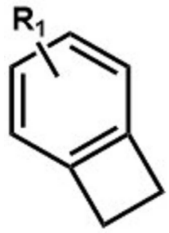
[0037] 상기 가교 기능단은 하기 화학식 3 내지 화학식 8 중 어느 하나로 표시되는 기능기를 포함할 수 있다.

[0038] [화학식 3]

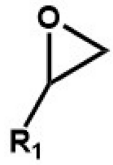


[0039]

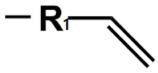
[0040] [화학식 4]

[0041] 

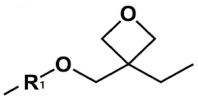
[0042] [화학식 5]

[0043] 

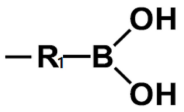
[0044] [화학식 6]

[0045] 

[0046] [화학식 7]

[0047] 

[0048] [화학식 8]

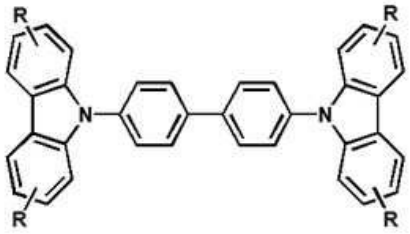
[0049] 

[0050] (상기 화학식 3 내지 화학식 8에서 R_1은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 할로겐기, 아미노기, 싸이올기, 히드록시기, 니트로기, 카르보닐기, 에테르기, 실란기, 실록산기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알켄일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 탄소수 2 내지 20의 알킨일기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐화된 알킬기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내기 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알켄일옥실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 알켄일아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 아릴알켄일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알콕시카르보닐기 중 어느 하나를 포함함)

[0051] 상기 경화성 인광 호스트는 상기 가교 기능단이 결합된 호스트 화합물이고, 상기 호스트 화합물은 카바졸계 화합물, 안트라센계 화합물, 플루오렌계 화합물, 트리아릴아민계 화합물, 디벤조퓨란계 화합물, 디벤조티오펜계 화합물, 디벤조실롤계 화합물, 트리아진계 화합물, 트리아졸계, 이미다졸계, 옥사진계 화합물, 아릴아민계 화합물, 히드라존계 화합물, 스틸벤계 화합물, 스타버스트계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 포스핀 옥사이드계 화합물, 비피리미딘계 화합물, 실란계 화합물 및 카볼린계 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

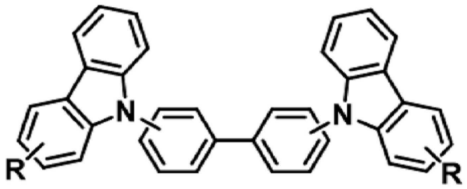
[0052] 상기 경화성 인광 호스트는 하기 화학식 9 내지 화학식 11 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0053] [화학식 9]



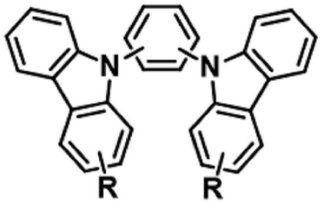
[0054]

[0055] [화학식 10]



[0056]

[0057] [화학식 11]



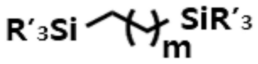
[0058]

[0059] (화학식 9 내지 화학식 11에서 R은 가교 기능단이다)

[0060] 상기 유기 발광 복합체는 상기 경화성 인광 호스트 및 상기 경화성 인광 도펀트와 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-) 네트워크 구조를 형성하는 유기 실리카 전구체를 더 포함할 수 있다.

[0061] 상기 유기 실리카 전구체는 하기 화학식 14 내지 화학식 24 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

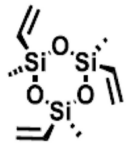
[0062] [화학식 14]



[0063]

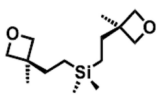
[0064] (상기, 화학식 14에서, R'는 할로겐 원소 및 알콕시($-O-(CH_2)_x-CH_3$, 상기 X는 0 내지 8의 정수) 중 어느 하나를 한 개 내지 세 개를 포함하며, m 은 0 내지 20의 정수임)

[0065] [화학식 15]



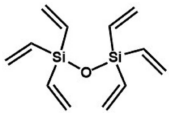
[0066]

[0067] [화학식 16]



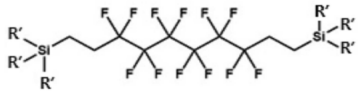
[0068]

[0069] [화학식 17]



[0070]

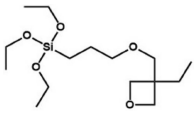
[0071] [화학식 18]



[0072]

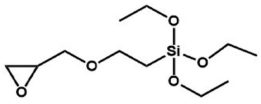
[0073] (상기, 화학식 18에서, R'는 할로겐 원소 및 알콕시(-O-$(CH_2)_x$-CH_3, 상기 X는 0 내지 8의 정수) 중 어느 하나를 한 개 내지 세 개를 포함함)

[0074] [화학식 19]



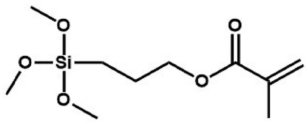
[0075]

[0076] [화학식 20]



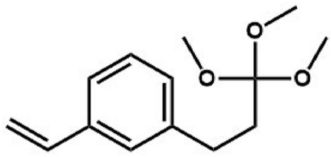
[0077]

[0078] [화학식 21]



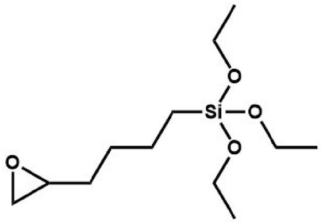
[0079]

[0080] [화학식 22]



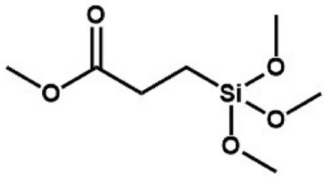
[0081]

[0082] [화학식 23]



[0083]

[0084] [화학식 24]



[0085]

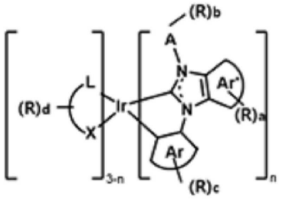
[0086] 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 소자는 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 형

성되고, 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 유기 발광 복합체를 포함하는 유기 발광층;을 포함한다.

[0087] 상기 유기 발광층은 적색 유기 발광 패턴, 녹색 유기 발광 패턴 및 청색 유기 발광 패턴 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0088] 상기 청색 유기 발광 패턴은 하기 화학식 1로 표시되는 청색 경화성 인광 도펀트를 포함할 수 있다.

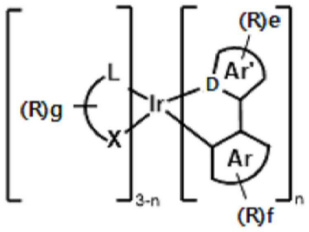
[0089] [화학식 1]

[0090] 

[0091] (상기 화학식 1에서 n 은 1 내지 3이고, a, b, c 및 d 는 각각 0 또는 1이며, R은 가교 기능단이고, Ar 및 Ar'는 각각 음전하와 중성의 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기 중에서 적어도 어느 하나이고, L-X는 음전하를 가지는 2배위 리간드이며, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알켄일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 탄소수 2 내지 20의 알킨일기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐화된 알킬기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내기 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알켄일옥실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 알켄일아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 아릴알켄일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알콕시카르보닐기 중 어느 하나를 포함함)

[0092] 상기 적색 유기 발광 패턴은 하기 화학식 2로 표시되는 적색 경화성 인광 도펀트를 포함할 수 있다.

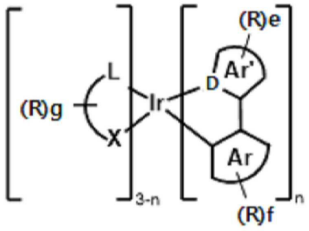
[0093] [화학식 2]

[0094] 

[0095] (상기 화학식 2에서 n 은 1 내지 3이고, e, f 및 g 는 각각 0 또는 1이며, R은 가교 기능단이고, D는 질소(N) 또는 인(P)이며, Ar 및 Ar'는 각각 음전하와 중성의 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기 중에서 적어도 어느 하나이고, L-X는 음전하를 가지는 2배위 리간드임)

[0096] 상기 녹색 유기 발광 패턴은 하기 화학식 2로 표시되는 녹색 경화성 인광 도펀트를 포함할 수 있다.

[0097] [화학식 2]



[0098]

[0099] (상기 화학식 2에서 n 은 1 내지 3이고, e, f 및 g 는 각각 0 또는 1이며, R은 가교 기능단이고, D는 질소(N) 또는 인(P)이며, Ar 및 Ar'는 각각 음전하와 중성의 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기 중에서 적어도 어느 하나이고, L-X는 음전하를 가지는 2배위 리간드임)

발명의 효과

[0101] 본 발명의 실시예에 따르면, 높은 발광 효율 및 우수한 구동 수명을 보이는 상용화된 저분자형 인광 유기발광체(호스트 및 도펀트) 소재를 기반으로, 고내구성(내화학성 및 내식각성)이 확보된 네트워크 구조를 갖는 R/G/B 유기 발광 복합체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

[0102] 또한, 본 발명의 실시예는 가교 기능단이 도입된 저분자형 인광 유기발광체(경화성 인광 호스트 및 경화성 인광 도펀트)와 유기 실리카 전구체 간 동시 또는 교차 경화 반응을 통해 구현되어 광전자적 특성 저하 없이 내화학성과 내식각성을 동시에 증강시킬 수 있는 유기 발광 복합체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0104] 도 1는 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체에 포함되는 경화성 인광 호스트의 예시를 도시한 화학식이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체에 포함되는 경화성 인광 도펀트의 예시를 도시한 화학식이다.

도 3a는 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체에 포함되는 유기 실리카 전구체를 도시한 개략도이고, 도 3b는 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체에 포함되는 유기 실리카 전구체로 인한 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-)이 결합된 SPN 또는 IPN를 도시한 개략도이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 소자를 도시한 단면도이다.

도 5는 실시예 1에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 호스트(mCP-MOVB2(3))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 6은 실시예 2에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 호스트(CBP-Br4 (4))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 7은 실시예 2에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 호스트(CBP-V4A (5))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 8은 실시예 2에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 호스트(CBP-V4B (6))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 9는 실시예 3에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB1 (11))의 중간생

성물($Ir(ppy)_3$-CHO1 (9))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 10은 실시예 3에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB1 (11))의 중간 생성물($Ir(ppy)_3$-MOH1 (10))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 11은 실시예 3에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB1 (11))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 12는 실시예 4에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB2 (16))의 중간 생성물(ppy-CHO (12))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 13은 실시예 4에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB2 (16))의 중간 생성물(Ir-dimer-CHO4 (13))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 14는 실시예 4에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB2 (16))의 중간 생성물(Ir(ppy)3-CHO2 (14))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 15는 실시예 4에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB2 (16))의 중간 생성물($Ir(ppy)_3$-MOH2 (15))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 16은는 실시예 4에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB2 (16))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 17은 실시예 5에 따른 청색 경화성 인광 도펀트(Ir-$(DPBIM\text{-}vinyl)_3$ (22))의 중간 생성물(Methyl dichlorobenzoate (17))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 18은 실시예 5에 따른 청색 경화성 인광 도펀트(Ir-$(DPBIM\text{-}vinyl)_3$ (22))의 중간 생성물(Methyl 3,4-bis(phenylamino)benzoate (18))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 19는 실시예 5에 따른 청색 경화성 인광 도펀트(Ir-$(DPBIM\text{-}vinyl)_3$ (22))의 중간 생성물(6-(methyester)-1,3-diphenyl-1H-benzo[d]imidazol-3-ium chloride (19))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 20은 실시예 5에 따른 청색 경화성 인광 도펀트(Ir-$(DPBIM\text{-}vinyl)_3$ (22))의 중간 생성물(Ir-$(DIBIM\text{-}methyl\ ester)_3$ (20))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 21은 실시예 5에 따른 청색 경화성 인광 도펀트(Ir-$(DPBIM\text{-}vinyl)_3$ (22))의 중간 생성물(Ir-$(DIBIM\text{-}methyl\ alcohol)_3$ (21))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 22는 실시예 5에 따른 청색 경화성 인광 도펀트(Ir-$(DPBIM\text{-}vinyl)_3$ (22))의 중간 생성물(Ir-$(DIBIM\text{-}vinyl)_3$ (22))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 23은 실시예 6에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 적색 경화성 인광 도펀트($Ir(btpy)_3$ (29))의 중간 생성물(2-bromopyridin-4-yl)methanol (23))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 24는 실시예 6에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 적색 경화성 인광 도펀트($Ir(btpy)_3$ (29))의 중간 생성물(2-(benzo[b]thiophen-2-yl)pyridin-4-yl)methanol (24))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 25는 실시예 6에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 적색 경화성 인광 도펀트($Ir(btpy)_3$ (29))의

중간 생성물(2-(benzo[b]thiophen-2-yl)-4-(((tert-butyldimethylsilyl)oxy)methyl)pyridine) (25))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 26은 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체의 화학식 2-2로 표시되는 화합물의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 27은 필름 상태에서의 CBP, 본 발명의 실시예 2-2에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(CBP-V4$_A$), 가교 결합된 본 발명의 실시예 2-2에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(Crosslinked CBP-V4$_A$), 본 발명의 실시예 2-3에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(CBP-V4$_B$) 및 가교 결합된 본 발명의 실시예 2-3에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(Crosslinked CBP-V4$_B$)의 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 28 및 도 29는 필름 상태에서의 CBP, 본 발명의 실시예 2-2에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(CBP-V4$_A$), 가교 결합된 본 발명의 실시예 2-2에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(Crosslinked CBP-V4$_A$), 본 발명의 실시예 2-3에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(CBP-V4$_B$) 및 가교 결합된 본 발명의 실시예 2-3에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(Crosslinked CBP-V4$_B$)의 FT-IR 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 30은 본 발명의 실시예 2-2에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(CBP-V4$_A$) 및 본 발명의 실시예 2-3에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(CBP-V4$_B$)의 시차 주사 열량계(DSC) 테스트 결과를 도시한 그래프이다.

도 31은 용액 상태에서 본 발명의 실시예 5-6에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 도펀트(Ir-(DIBIM-vinyl)$_3$)의 정상상태 흡수 및 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이고, 도 32는 용액 상태에서 본 발명의 실시예 5-6에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 도펀트(Ir-(DIBIM-vinyl)$_3$)의 시분해 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 33은 용액 상태에서 본 발명의 실시예 3-3, 4-5에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트(Ir(ppy)3-MOVB1, Ir(ppy)3-MOVB2, Ir(ppy)3-MOVB3)의 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0105] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0106] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예를 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0107] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0108] 또한, '또는' 이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

[0109] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0110] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예를 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어

야 한다.

[0111] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.

[0112] 한편, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되지 않는다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0113] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

[0114] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0115] 한편, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0117] 도 1는 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체에 포함되는 경화성 인광 호스트의 예시를 도시한 화학식이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체에 포함되는 경화성 인광 도펀트의 예시를 도시한 화학식이다.

[0118] 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 경화성 인광 호스트 및 경화성 인광 도펀트를 포함하고, 경화성 인광 호스트 및 상기 경화성 인광 도펀트는 가교 기능단을 포함한다.

[0119] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 높은 발광 효율 및 우수한 구동 수명을 보이는 상용화된 저분자형 인광 유기발광체(호스트 및 도펀트) 소재를 기반으로, 고내구성(내화학성 및 내식각성)이 확보된 네트워크 구조를 갖는 R/G/B 유기 발광 복합체, 특히, 풀 컬러(Full color) 유기 발광 소자에 응용될 수 있는 경화형 R/G/B 유기 발광 복합체를 제공할 수 있다.

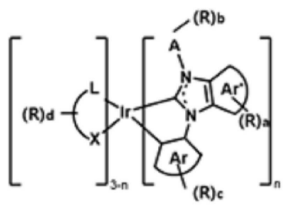
[0120] 이에, 기존 유기 발광 소자용 유기 발광층은 초소형 마이크로디스플레이 공정 중 식각 과정에서 많은 손실이 발생하여, 좋은 해상도의 초소형 발광 패터닝에 부적합하였으나, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 비닐기와 같은 가교 기능단을 포함하여 광 및 열 경화 후 우수한 내식각성 및 내화학성을 나타내어 풀 컬러(Full color) 마이크로 디스플레이 소자 제작을 가능하게 할 수 있다.

[0121] 이하에서는, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체의 각 구성요소에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.

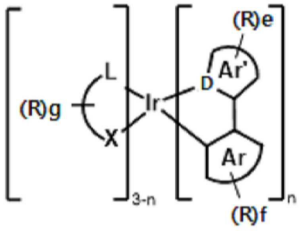
[0122] 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 가교 기능단을 포함하는 경화성 인광 도펀트를 포함한다.

[0123] 경화성 인광 도펀트는 가교 기능단이 결합된 금속 착제 화합물이고, 바람직하게는, 가교 기능단을 포함하는 경화성 인광 도펀트는 하기 화학식 1 및 화학식 2 중 적어도 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함하는 경화성 인광 도펀트를 포함할 수 있다.

[0124] [화학식 1]

[0125] 

[0126] [화학식 2]

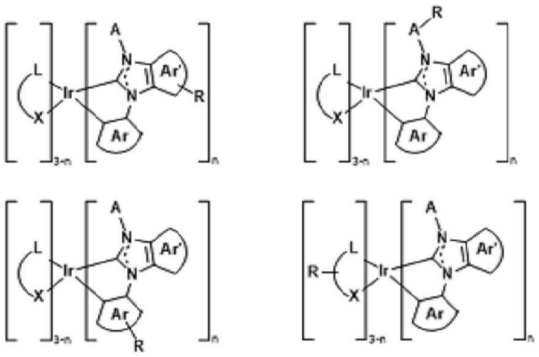


[0127]

[0128] (상기 화학식 1 및 화학식 2에서 n 은 1 내지 3이고, a, b, c, d, e, f 및 g는 각각 0 또는 1이며, R은 가교 기능단이고, D는 질소(N) 또는 인(P)이며, Ar 및 Ar'는 각각 음전하와 중성의 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기 중에서 적어도 어느 하나이고, L-X는 음전하를 가지는 2배위 리간드이며, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알켄일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 탄소수 2 내지 20의 알킨일기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐화된 알킬기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내기 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알켄일옥실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 알켄일아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 아릴알켄일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알콕시카르보닐기 중 어느 하나를 포함함)

[0129] 바람직하게는, 화학식 1에서 a+b+c+d=1 이거나, 1≤a+b+c≤3일 수 있고, 화학식 2에서 e+f+g=1 이거나, e+f는 1일 수 있다.

[0130] 예를 들어, 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 구조로부터 선택될 수 있다.



[0131]

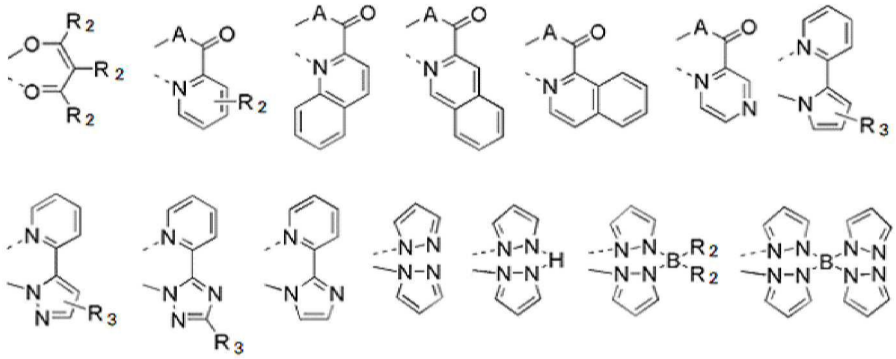
[0132] 예를 들어, 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 구조로부터 선택될 수 있다.



[0133]

[0134] 경화성 인광 도펀트의 리간드의 위치 및 가교 기능단의 결합 위치는 특별히 제한되지 않는다.

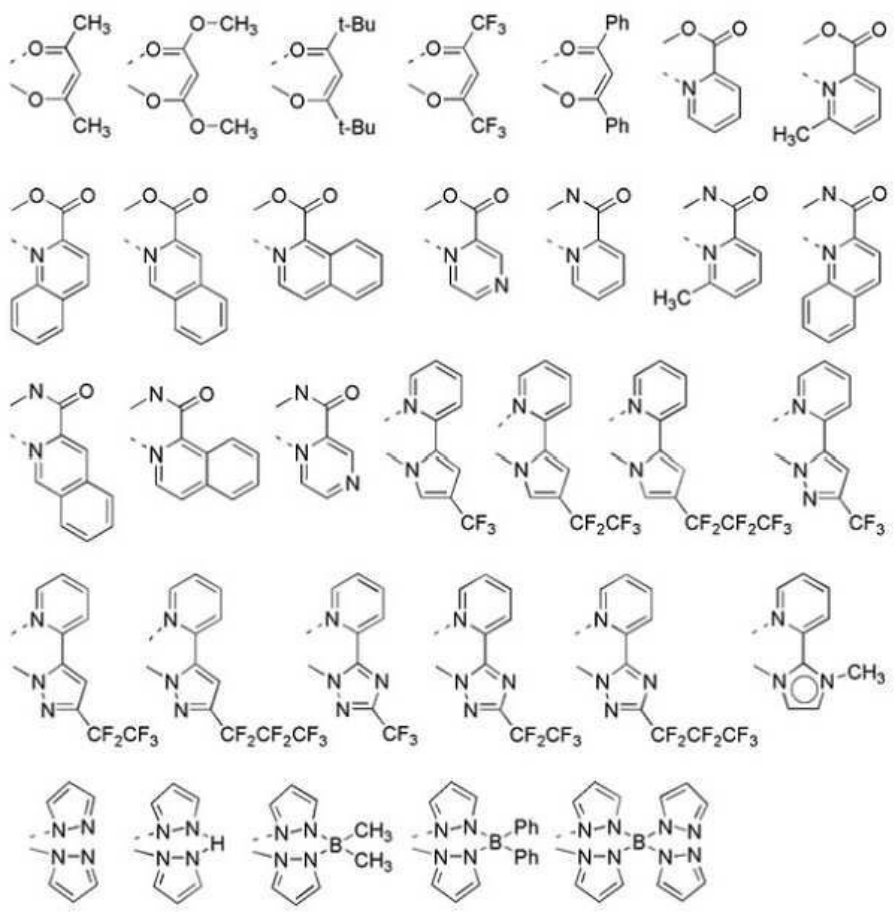
[0135] L-X는 하기 구조로부터 선택되는 유기 리간드를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.



[0136]

[0137] R_2 및 A는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 할로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, C1-C6 알콕시 중 탄소수 6 내지 12의 아릴기 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, R_3는 C_aF2_{a+1} (a는 1 내지 10의 정수)일 수 있다.

[0138] 바람직하게는, L-X는 하기 구조로부터 선택되는 유기 리간드를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.



[0139]

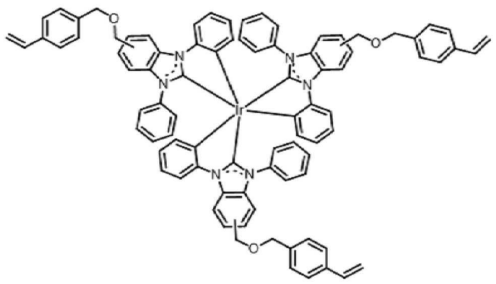
[0140] 가교 기능단을 포함하는 경화성 인광 도펀트가 화학식 1 및 화학식 2 중 적어도 어느 하나로 표시되는 화합물를 포함함으로써, 패터닝 공정 중 식각 단계에서 내구성을 확보할 수 있고, 패터닝 공정 중 현상(develop) 단계에서 용매 내화학성을 확보할 수 있어, R/G/B 개별 경화성 인광 도펀트 각각 풀 칼라(full color)에 요구되는 R/G/B 픽셀에 적용할 수 있다.

[0141] 또한, 가교 기능단을 포함하는 경화성 인광 도펀트가 화학식 1 및 화학식 2 적어도 어느 하나로 표시되는 화합물를 포함함으로써, 경화성 인광 호스트와의 SPN 및 IPN 형성이 가능하여 리칭(leaching) 억제 및 소자 수명 안정성 확보가 가능하다.

[0142] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 패터닝 공정에 적용 가능한 식각 고내구성/화학 고내구성 경화형 R/G/B 단위 경화성 인광 도펀트를 제공함으로써, AR 및 VR 등 유기 발광 소자 기반 마이크로 디스플레이의 구현에는 R/G/B 발광을 내는 단위 소자에 적용할 수 있다.

[0143] 더욱 바람직하게는, 경화성 인광 도펀트는 하기 화학식 1-1로 표시되는 청색 경화성 인광 도펀트일 수 있다.

[0144] [화학식 1-1]

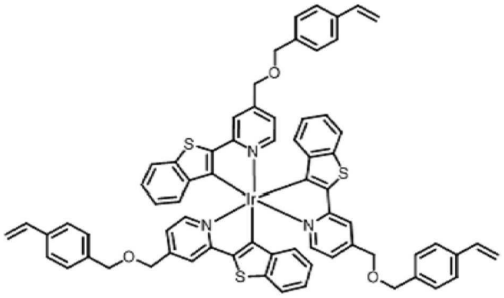


[0145]

[0146] 화학식 1-1로 표시되는 청색 경화성 인광 도펀트는 청색 발광 특성 인광 구조체에 경화형 스타이렌(styrene) 가교 기능단을 3개 도입하여, 경화 반응을 통해 네트워크 구조를 형성할 수 있다. 또한, 가교 기능단과 청색 발광 특성 인광 구조체 간 공액 구조를 제한하여, 경화 반응 전/후 발광 영향을 억제할 수 있다.

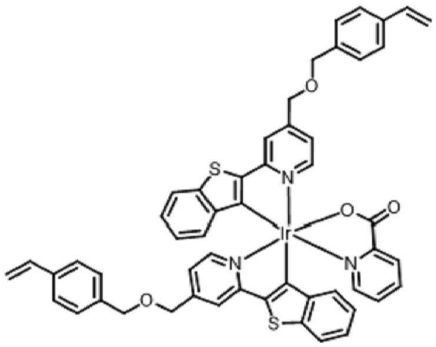
[0147] 경화성 인광 도펀트는 하기 화학식 2-1 및 화학식 2-2 중 적어도 어느 하나로 표시되는 적색 경화성 인광 도펀트일 수 있다.

[0148] [화학식 2-1]



[0149]

[0150] [화학식 2-2]



[0151]

[0152] 화학식 2-1로 표시되는 적색 경화성 인광 도펀트는 적색 발광 특성 인광 구조체에 경화형 스타이렌(styrene) 가교 기능단을 3개 도입하여, 경화 반응을 통해 네트워크 구조를 형성할 수 있다. 또한, 가교 기능단과 적색 발광 특성 인광 구조체 간 공액 구조를 제한하여, 경화 반응 전/후 발광 영향을 억제할 수 있다.

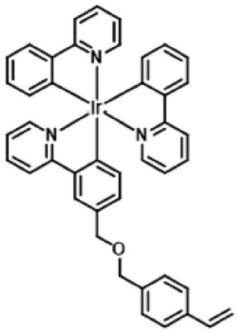
[0153] 화학식 2-2로 표시되는 적색 경화성 인광 도펀트는 적색 발광 특성 인광 구조체에 경화형 스타이렌(styrene) 가교 기능단을 2개 도입하여, 경화 반응을 통해 네트워크 구조를 형성할 수 있다. 또한, 가교 기능단과 적색 발광 특성 인광 구조체 간 공액 구조를 제한하여, 경화 반응 전/후 발광 영향을 억제할 수 있다.

[0154] 또한, 화학식 2-2로 표시되는 적색 경화성 인광 도펀트는 화학식 2-1로 표시되는 적색 경화성 인광 도펀트과 다

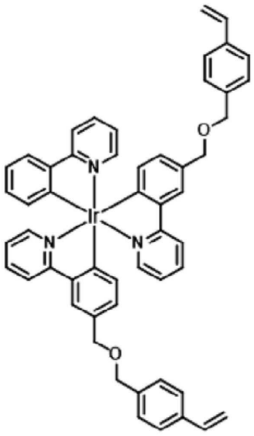
르게 비발광성 보조 리간드를 포함하여 합성 수월성이 향상될 수 있다, 높음. 경화 기능단과 청색 발광 특성 인광 구조체 간 공액 구조를 제한하여, 경화 반응 전/후 발광 영향을 억제하고자 하였음.

[0155] 경화성 인광 도펀트는 하기 화학식 2-3 및 화학식 2-4 중 적어도 어느 하나로 표시되는 녹색 경화성 인광 도펀트일 수 있다.

[0156] [화학식 2-3]

[0157] 

[0158] [화학식 2-4]

[0159] 

[0160] 화학식 2-3로 녹색 경화성 인광 도펀트는 녹색 발광 특성 인광 구조체에 경화형 스타이렌(styrene) 가교 기능단을 1개 도입하여, 자체 경화 능력은 없으나 경화 네트워크 구조에 연결될 수 있다. 또한, 가교 기능단과 녹색 발광 특성 인광 구조체 간 공액 구조를 제한하여, 경화 반응 전/후 발광 영향을 억제할 수 있다.

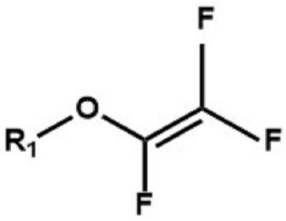
[0161] 화학식 2-4 로 녹색 경화성 인광 도펀트는 녹색 발광 특성 인광 구조체에 경화형 스타이렌(styrene) 가교 기능단을 2개 도입하여, 경화 반응을 통해 네트워크 구조를 형성할 수 있다. 또한, 가교 기능단과 녹색 발광 특성 인광 구조체 간 공액 구조를 제한하여, 경화 반응 전/후 발광 영향을 억제할 수 있다.

[0162] 경화성 인광 도펀트는 도펀트 화합물에 가교 기능단이 결합됨으로써, 경화 반응에 의해 경화성 인광 호스트와 가교되어 네트워크 구조를 형성할 수 있다.

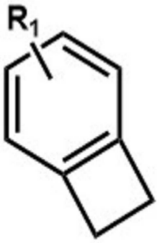
[0163] 가교 기능단은 비닐기, 비닐기 유도체, 옥세탄기, 보론산기(Boronic acid), 트라이플루오로 비닐 에테르, 벤조사이클로부텐 및 에폭사이드 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는 가교 기능단은 비닐기 및 비닐기 유도체 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0164] 가교 기능단은 하기 화학식 3 내지 화학식 8 중 어느 하나로 표시되는 기능기를 포함할 수 있다.

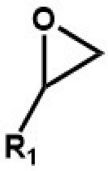
[0165] [화학식 3]

[0166] 

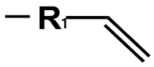
[0167] [화학식 4]

[0168] 

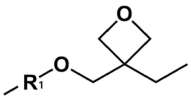
[0169] [화학식 5]

[0170] 

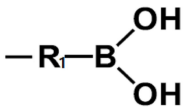
[0171] [화학식 6]

[0172] 

[0173] [화학식 7]

[0174] 

[0175] [화학식 8]

[0176] 

[0177] (상기 화학식 3 내지 화학식 8에서 R_1은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 할로겐기, 아미노기, 싸이올기, 히드록시기, 니트로기, 카르보닐기, 에테르기, 실란기, 실록산기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알켄일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 탄소수 2 내지 20의 알킨일기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐화된 알킬기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내기 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알켄일옥실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 알켄일아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 아릴알켄일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알콕시카르보닐기 중 어느 하나를 포함함)

[0178] 또한, 가교 기능단의 개수에 따라 발광 강도가 조절될 수 있다. 예를 들어, 경화성 인광 도펀트에 포함되는 가

교 기능단의 개수가 증가되면 발광 강도가 감소될 수 있다.

[0179] 실시예에 따라, 가교 기능단은 열 및 광조사 자극에 의해 자발적인 중합 반응이 발생하는 기능단을 제한 없이 포함할 수 있다.

[0180] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 경화성 인광 도펀트의 함량에 따라 발광 강도 및 전하 수명이 조절될 수 있다.

[0181] 예를 들어, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 경화성 인광 도펀트의 농도가 증가되면 경화성 인광 호스트로의 에너지 전달 속도를 증진시킬 수 있다.

[0182] 경화성 인광 도펀트의 함량은 유기 발광 복합체를 기준으로 0.5 중량% 내지 20 중량% 일 수 있고, 경화성 인광 도펀트의 농도가 0.5 중량% 미만으로 포함되면 소자 내 경화성 인광 도펀트 이외에 주변층 발광이 발생하는 문제가 있고, 20 중량%를 초과하면 발광 소광 문제가 있다.

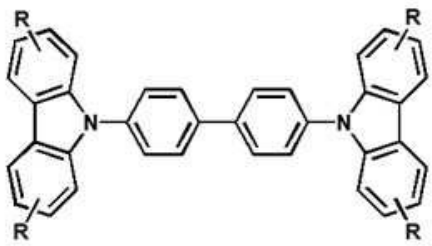
[0183] 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 경화성 인광 호스트 및 경화성 인광 도펀트에 다양한 가교 기능단을 도입함으로써 용액 공정을 통한 유기 발광층 형성이 가능하고, 열 또는 UV를 조사함으로써 유기 발광층의 내화학성을 구현할 수 있다.

[0184] 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 가교 기능단을 포함하는 경화성 인광 호스트를 포함한다.

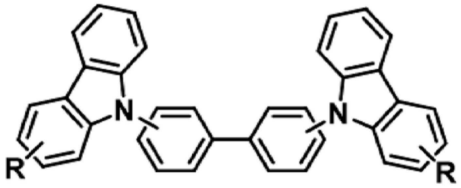
[0185] 경화성 인광 호스트는 가교 기능단이 결합된 호스트 화합물이고, 호스트 화합물은 카바졸계 화합물, 안트라센계 화합물, 플루오렌계 화합물, 트리아릴아민계 화합물, 디벤조퓨란계 화합물, 디벤조티오펜계 화합물, 디벤조실롤계 화합물, 트리아진계 화합물, 트리아졸계, 이미다졸계, 옥사진계 화합물, 아릴아민계 화합물, 히드라존계 화합물, 스틸벤계 화합물, 스타버스트계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 포스핀 옥사이드계 화합물, 비피리미딘계 화합물, 실란계 화합물 및 카볼린계 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0186] 바람직하게는, 경화성 인광 호스트는 하기 화학식 9 내지 화학식 11 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

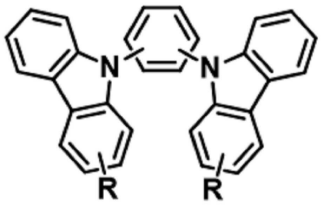
[0187] [화학식 9]

[0188] 

[0189] [화학식 10]

[0190] 

[0191] [화학식 11]

[0192] 

[0193] (화학식 9 내지 화학식 11에서 R은 가교 기능단이다)

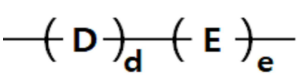
[0194] 호스트 화합물의 가교 기능단의 결합 위치는 특별히 제한되지 않는다.

[0195] 가교 기능단은 앞서 설명한 바와 동일한 구성요소를 포함할 수 있다.

[0196] 경화성 인광 호스트는 호스트 화합물에 가교 기능단이 결합됨으로써, 경화 반응에 의해 경화성 인광 도펀트와 가교되어 네트워크 구조를 형성할 수 있다.

[0197] 경화성 인광 호스트와 경화성 인광 도펀트는 가교 반응에 의해 하기 화학식 12의 형성된 네트워크 구조를 가질 수 있다.

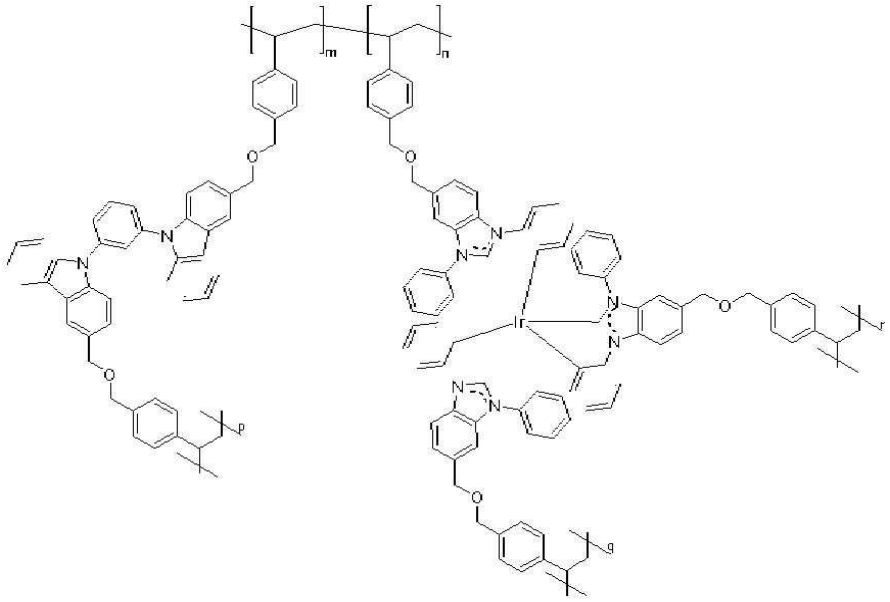
[0198] [화학식 12]

[0199] 

[0200] (상기 화학식 12에서 D 및 E는 각각 독립적으로 경화성 인광 도펀트 또는 경화성 인광 호스트이고, 상기 n 및 m은 각각 독립적으로 10 내지 10,000임)

[0201] 예를 들어, 경화성 인광 호스트와 경화성 인광 도펀트는 가교 반응에 의해 하기 화학식 12의 형성된 네트워크 구조를 갖는 유기 발광체는 하기 화학식 13으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0202] [화학식 13]

[0203] 

[0204] 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 경화 반응을 통한 도펀트-호스트 유기 네트워크 구조가 형성됨에 따라, 용매에 대한 내화학성이 대폭 향상될 수 있다.

[0205] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 공유 결합을 통해 호스트-도펀트 간 거리 조절이 가능하여 우수한 에너지 전달 및 발광 거동을 유도할 수 있다.

[0206] 더불어, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체에 유기 실리카 전구체를 더 포함하는 경우, 내식각성 향상을 확보할 수 있다. 유기 실리카 전구체에 대해서는 하기에서 상세히 설명하기로 한다.

[0207] 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 경화성 인광 호스트 및 경화성 인광 도펀트와 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-) 네트워크 구조를 형성하는 유기 실리카 전구체를 더 포함할 수 있다.

[0208] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 가교 기능단이 도입된 저분자형 인광 유기발광체(경화성 인광 호스트 및 경화성 인광 도펀트)와 유기 실리카 전구체 간 동시 또는 교차 경화 반응을 통해 구현되어 광전자적 특성 저하 없이 내화학성과 내식각성을 동시에 증강시킬 수 있다.

[0209] 바람직하게는, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 경화성 인광 호스트 및 경화성 인광 도펀트의 가교 기능단과 유기 실리카 전구체 간 동시 또는 교차 경화 반응을 통해 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-)이 결합된 SPN

또는 IPN가 형성될 수 있다.

[0210] 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체에 포함되는 유기 실리카 전구체로 인한 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-)이 결합된 SPN 또는 IPN에 대해서는 도 3a 및 도 3b에서 설명하기로 한다.

[0211] 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 저분자형 인광 유기발광체(경화성 인광 호스트 및 경화성 인광 도펀트)의 내화학성과 내식각성을 동시에 증진시킴으로써 초고해상도 패턴 기술인 포토리소그래피와 건식 식각법을 유기 발광 소재에 직접적으로 적용해 수 마이크로 수준 혹은 그 이하 수준의 초미세패턴을 구현할 수 있기 때문에, 우수한 발광효율과 초고해상도가 동시에 요구되는 마이크로 디스플레이, 헤드업 디스플레이, 모바일용 초고해상도 OLED에 효과적으로 적용될 수 있다.

[0212] 따라서, 고발광효율 및 초고해상도가 동시에 확보된 OLED 디스플레이가 개발될 수 있기 때문에 초실감·몰입형 VR/AR/MR/XR 콘텐츠 기술, 메타버스(오감증강형)용 시각 인터페이스 기술 분야 등에 효과적인 응용이 가능하다. 더 나아가, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 OLED용 유기 발광체에만 국한되지 않고, 다양한 전자소자용 저분자형 유기반도체에도 확장 가능하기 때문에 고해상도 유기이미지 센서, 뉴로모픽 유기전자회로, 플렉서블 뉴로그리드와 같은 차세대 유기전자소자 기술로의 연계가 가능하다.

[0214] 도 3a는 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체에 포함되는 유기 실리카 전구체를 도시한 개략도이고, 도 3b는 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체에 포함되는 유기 실리카 전구체로 인한 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-)이 결합된 SPN 또는 IPN를 도시한 개략도이다.

[0215] 유기 실리카 전구체는 도 3a에서와 같이 비스(Bis)형 유기 실리카 전구체, 스타(Star)형 유기 실리카 전구체 및 사이클릭(Cyclic)형 유기 실리카 전구체 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

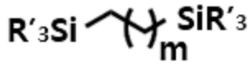
[0216] 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 비스형/스타형/사이클릭형 유기 실리카 전구체에 도입된 경화 기능단(예; 가교 기능단)이 동일하다면, 가교 반응은 동일하게 진행될 수 있으나, 다만, 목적에 따라 유기 실리카 전구체를 적절히 선택할 수 있다.

[0217] 보다 구체적으로, 경화형 저분자 유기 발광체-유기실리카 전구체 또는 전구체 분자 간 가교 반응을 유도하여 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-) 네트워크를 효과적으로 구성하기 위해선 i) 유기 실리카 전구체의 분자 내 가교 반응이 최대한 억제되야 하며, ii) 절연체(insulator)인 유기 실리카 전구체의 최소 함량으로 효과적인 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-) 네트워크 구조가 형성될 수 있어야 한다.

[0218] 비스형 유기 실리카 전구체의 경우, 브릿지 사슬의 알킬 사슬 개수가 5개 이상이거나, 벤젠(benzene)과 같이 리지드(rigid)한 화학구조가 도입될 경우, 유기 실리카 전구체 분자 간 가교 반응이 효과적으로 유도될 수 있으며, 스타형/사이클릭형 유기 실리카 전구체의 경우, 유기 실리카 전구체 분자 내 3개 이상의 가교 기능단을 가지고 있어 최소 함량으로 고밀도의 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-) 네트워크 구조를 형성할 수 있다.

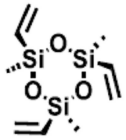
[0219] 바람직하게는, 유기 실리카 전구체는 하기 화학식 14 내지 화학식 24 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0220] [화학식 14]

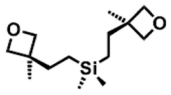
[0221] 

[0222] (상기, 화학식 14에서, R'는 할로겐 원소 및 알콕시(-O-$(CH_2)_x$-CH_3, 상기 X는 0 내지 8의 정수) 중 어느 하나를 한 개 내지 세 개를 포함하며, m 은 0 내지 20의 정수임)

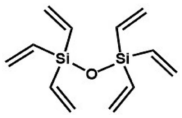
[0223] [화학식 15]

[0224] 

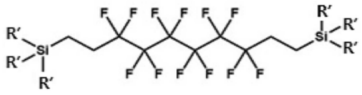
[0225] [화학식 16]

[0226] 

[0227] [화학식 17]

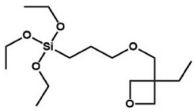
[0228] 

[0229] [화학식 18]

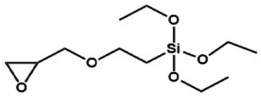
[0230] 

[0231] (상기, 화학식 18에서, R'는 할로겐 원소 및 알콕시(-O-$(CH_2)_x$-CH_3, 상기 X는 0 내지 8의 정수) 중 어느 하나를 한 개 내지 세 개를 포함함)

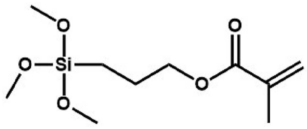
[0232] [화학식 19]

[0233] 

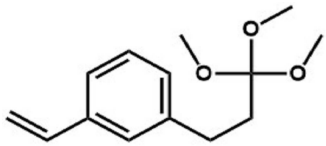
[0234] [화학식 20]

[0235] 

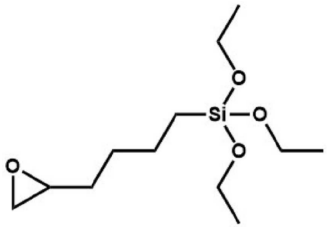
[0236] [화학식 21]

[0237] 

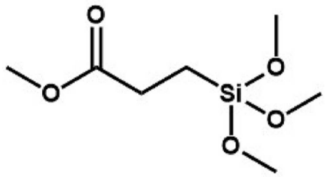
[0238] [화학식 22]

[0239] 

[0240] [화학식 23]

[0241] 

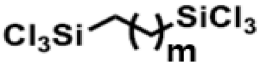
[0242] [화학식 24]



[0243]

[0244] 예를 들어, 화학식 14는 하기 화학식 14-1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있고, 화학식 18은 하기 화학식 18-1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

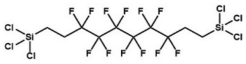
[0245] [화학식 14-1]



[0246]

[0247] (상기, 화학식 14-1에 있어서, m 은 0 ~ 20 이내 정수)

[0248] [화학식 18-1]

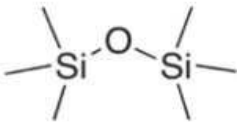


[0249]

[0250] 화학식 17로 표시되는 유기 실리카 전구체는 헥사비닐디실록산(Hexavinyldisiloxane)이고, 화학식 18-1으로 표시되는 유기 실리카 전구체는 1,6-비스(트리클로로실릴에틸)도데카플루오로헥산(1,6-bis(trichlorosilylethyl)dodecafluorohexane)이며, 화학식 19로 표시되는 유기 실리카 전구체는 3-에틸-3-[[3-(트리에톡시실릴)프로폭시]메틸]옥세탄(3-ethyl-3-[[3-(triethoxysilyl)propoxy]methyl]oxetane)이고, 화학식 20으로 표시되는 유기 실리카 전구체는 (3-글리시딜옥시프로필)트리에톡시실란((3-Glycidyloxypropyl)triethoxysilane)이며, 화학식 21로 표시되는 유기 실리카 전구체는 (3-트리메톡시실릴)프로필메타크릴레이트(3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate)이고, 화학식 22로 표시되는 유기 실리카 전구체는 2-(2-에텐일페닐)에틸-트리메톡시실란(2-(2-ethenylphenyl)ethyl-trimethoxysilane)이며, 화학식 23으로 표시되는 유기 실리카 전구체는 5,6-에폭시헥실트리에톡시실란(5,6-epoxyhexyltriethoxysilane)이고, 화학식 24로 표시되는 유기 실리카 전구체는 2-(카르보메톡시)에틸트리메톡시실란(2-(carbomethoxy)ethyltrimethoxysilane)이다.

[0251] 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 유기 실리카 전구체에 의해 실리콘(-Si-O-Si-)이 함유되어, 하기 화학식 25로 표시되는 구조를 포함하는 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-)이 결합된 네트워크 구조(Silicone Integrated Network) 구조를 가질 수 있다.

[0252] [화학식 25]



[0253]

[0254] 따라서, 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-)이 결합된 네트워크 구조(Silicone Integrated Network)는 가교 기능단이 도입된 저분자형 유기 발광체인 경화성 인광 호스트 및 경화성 인광 도펀트와 유기 실리카 전구체 간 동시 또는 교차 경화 반응을 통해 구현되어 광전자적 특성 저하 없이 내화학성과 내식각성을 동시에 증강시킬 수 있다.

[0255] 더욱이, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-)이 결합된 네트워크 구조(Silicone Integrated Network)를 통해 내화학성 확보가 가능할 뿐만 아니라, 네트워크 상에 존재하는 실리콘 분자와 건식 식각 가스 간 화학 반응을 통해 소재 자체적으로 비휘발성 블로킹 층(blocking layer) 형성이 가능하기 때문에 내식각성도 동시에 구현이 가능하다.

[0256] 바람직하게는, 네트워크 구조는 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-)이 결합된 SPN(Single Phase Network) 또는 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-)이 결합된 IPN(Interpenetrating Polymer Network)일 수 있고, 경화성 인광 호스트, 경화성 인광 도펀트 및 유기 실리카 전구체에 포함된 가교 기능단에 따라 동시 혹은 선택적 경화를 진행함으로

써 앞서 전술한 두 가지의 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-) 네트워크 구조가 형성될 수 있다.

[0257] 즉, 가교 기능단이 도입된 저분자형 유기발광체(경화성 인광 호스트 및 경화성 인광 도펀트) 및 유기실리카 전구체의 상호 가교 반응을 조절함으로써 고내구성(내식각성 및 내화학성) 유기 발광 복합체를 형성할 수 있다.

[0258] 예를 들어, 경화성 인광 호스트 및 경화성 인광 도펀트가 제1 가교 기능단을 포함하고 유기 실리카 전구체가 제2 가교 기능단을 포함할 때, 제1 가교 기능단과 제2 가교 기능단이 동일하면 경화성 인광 호스트, 경화성 인광 도펀트 및 유기 실리카 전구체 간 동시경화 반응을 유도함으로써, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 경화성 인광 호스트-경화성 인광 도펀트-유기실리카 전구체가 모두 연결된 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-)이 결합된 SPN(Single Phase Network) 구조를 가질 수 있다.

[0259] 따라서, 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-)이 결합된 SPN 구조는 경화성 인광 호스트, 경화성 인광 도펀트 및 유기실리카 전구체의 동시 가교 반응에 의해 형성될 수 있다.

[0260] 예를 들어, 경화성 인광 호스트 및 경화성 인광 도펀트가 제1 가교 기능단을 포함하고 유기 실리카 전구체가 제2 가교 기능단을 포함할 때, 제1 가교 기능단과 제2 가교 기능단이 상이하면, 동일한 제1 가교 기능단을 포함하는 경화성 인광 호스트와 경화성 인광 도펀트 간의 동시 경화 반응 및 유기 실리카 전구체 간 선택적 경화 반응을 각각 독립적으로 유도함으로써, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 유기발광체 네트워크(경화성 인광 호스트-경화성 인광 도펀트)와 유기실리카 전구체에 의한 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-) 네트워크(유기실리카 전구체)가 물리적으로 얽혀있는 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-)이 결합된 IPN(Interpenetrating Polymer Network) 구조를 가질 수 있다.

[0261] 따라서, 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-)이 결합된 IPN은 경화성 인광 호스트와 경화성 인광 도펀트의 동시 가교 반응 및 유기 실리카 전구체 간의 선택적 가교 반응에 의해 형성될 수 있다.

[0262] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 유기 실리카 전구체를 포함한다면 소량의 유기 실리카 전구체를 첨가하더라도 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-) 네트워크를 형성하여 고내구성(내화학성 및 내식각성)이 효과적으로 향상될 수 있기 때문에, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 가교 기능단의 종류에 따라 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-) 네트워크가 유기발광체(경화성 인광 호스트-경화성 인광 도펀트)에 직접 연결되어 있는 구조(SPN) 또는 물리적으로 엉켜있는 구조(IPN)를 탄력적으로 선택하여 제조할 수 있다.

[0263] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 유기 발광 복합체는 가교 기능단의 종류에 따라 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-) 네트워크가 유기발광체(경화성 인광 호스트-경화성 인광 도펀트)에 직접 연결되어 있는 구조(SPN) 또는 물리적으로 엉켜있는 구조(IPN)를 선택하여 제조할 수 있기 때문에, 다양한 인광 호스트, 인광 도펀트(가교 기능단이 결합되어 있다면 인광 호스트 및 인광 도펀트 물질이 제한되지 않음) 및 유기 실리카 전구체가 제한없이 사용될 수 있으므로, 소재군 범위가 광범위하기 때문에 소재 범용성이 우수하다.

[0264] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 실리콘(Silicone, -Si-O-Si-)이 결합된 네트워크가 3차원으로 얽혀 있는 분자 구조를 통해 내화학성 및 내식각성을 확보함으로써 포토리소그래피 공정을 통한 고해상도 패턴 구현이 가능하다.

[0265] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 조성물의 형태일 수 있다.

[0266] 본 발명의 실시예에 따른 유기발광 조성물은 경화성 인광 호스트, 경화성 인광 도펀트 및 유기 실리카 전구체를 포함한다.

[0267] 본 발명의 실시예에 따른 유기발광 조성물은 본 발명의 실시예에 따른 유기발광 복합체와 동일한 구성요소를 포함하므로, 동일한 구성 요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.

[0268] 본 발명의 실시예에 따른 유기발광 조성물은 경화성 인광 호스트를 80 중량% 내지 99.5 중량%로 포함하고, 경화성 인광 도펀트를 0.5 중량% 내지 20 중량% 로 포함할 수 있다. 경화성 인광 호스트 및 경화성 인광 도펀트의 함량은 이에 제한되지 않고, 가교 기능단의 종류에 따라 조절될 수 있다.

[0269] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 유기발광 조성물은 유기 실리카 전구체를 경화성 인광 호스트 중량 대비 1.9 중량% 내지 7.4 중량% 로 포함할 수 있고, 유기 실리카 전구체를 1.9 중량% 미만으로 포함하면 내식각성이 감소되는 문제가 있고, 7.4 중량%를 초과하면 유기 실리카 전구체의 절연 특성으로 인해 유기발광 소자의 특성의 저하가 유도되는 문제가 있다. 다만, 유기 실리카 전구체의 함량은 이에 제한되지 않고, 가교 기능단의 종류에 따라 조절될 수 있다.

[0270] 예를 들어, 가교 기능단으로 비닐기를 포함하는 경우, 유기발광 조성물은 경화성 인광 호스트를 유기발광 조성물 대비 80 중량% 내지 99.5 중량% 로 포함하고, 경화성 인광 도펀트를 유기발광 조성물 대비 0.5 중량% 내지 20 중량% 로 포함할 수 있다. 또한, 유기발광 조성물은 유기 실리카 전구체를 경화성 인광 호스트 중량 대비 1.9 중량% 내지 7.4 중량% 로 포함할 수 있다.

[0271] 본 발명의 실시예에 따른 유기발광 조성물은 유기 실리카 전구체의 함량에 따라 내식각성이 조절될 수 있다.

[0272] 예를 들어, 유기 실리카 전구체의 함량이 증가함에 따라 유기발광 복합체 박막의 단위 부피당 실리콘(Silicone)의 개수가 증가하기 때문에 내식각성이 증가될 수 있다. 그러나, 유기 실리카 전구체의 절연(insulating) 특성으로 인해 함량이 증가할수록 OLED 소자 특성이 감소될 수 있으므로, 함량을 적절히 조절하여야 한다.

[0273] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 유기발광 조성물은 경화성 인광 도펀트의 함량에 따라 발광 강도 및 전하 수명이 조절될 수 있다.

[0274] 예를 들어, 본 발명의 실시예에 따른 유기발광 조성물은 경화성 인광 도펀트의 함량이 증가되면 소광 현상에 의하여 경화성 인광 도펀트의 발광 강도 및 전하 수명이 감소될 수 있다.

[0275] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 유기발광 조성물은 잔량의 유기 용매를 더 포함할 수 있다.

[0276] 용매로는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 용매는 알코올계 용매, 할로겐-함유 용매, 탄화수소계 용매, 케톤계 용매, 에스테르계 용매, 및 아미드계 용매 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0277] 알코올계 용매의 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판-1-올, 뷰탄-1-올, 펜탄-1-올, 헥산-1-올, 헵탄-1-올, 옥탄-1-올, 노난-1-올, 데칸-1-올, 운데칸-1-올, 도데칸-1-올, 트라이데칸-1-올, 테트라데칸-1-올, 펜타데칸-1-올, 헥사데칸-1-올, 헵타데칸-1-올, 옥타데칸-1-올, 노나데칸-1-올, 아이코산-1-올, 헨아이코산-1-올, 도코산-1-올, 트라이코산-1-올, 테트라코산-1-올, 펜타코산-1-올, 헥사코산-1-올, 헵타코산-1-올, 옥타코산-1-올, 노나코산|-1-올, 트라이아콘탄-1-올, 폴리코사놀, 2-메틸: 2-메틸프로판-1-올, 3-메틸: 3-메틸뷰탄-1-올, 프로판-2-올, 뷰탄-2-올, 펜탄-2-올, 헥산-2-올, 헵탄올-2-올, 2-메틸: 2-메틸뷰탄-1-올, 사이클로헥산올, 2-메틸: 2-메틸프로판-2-올, 2-메틸뷰탄-2-올, 2-메틸펜탄-2-올, 2-메틸헥산-2-올, 2-메틸헵탄-2-올, 3-메틸: 3-메틸펜탄-3-올 및 3-메틸옥탄-3-올 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0278] 힐로겐-함유 용매는 클로로벤젠(Chlorobenzene), 클로로포름(Chloroform), 테트라플루오르디브로모에틸렌(tetrafluorodibromo ethylene), 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 테트라클로로에틸렌(tetrachloroethylene), 트리플루오로클로로에틸렌(trifluorochloroethylene), 1,2,4-트리클로로벤젠(trichlorobenzene), 사염화탄소(carbon tetrachloride), 디클로로메탄(dichloromethane) 및 디클로로에탄(dichloroethane), 디클로로벤젠(dichlorobenzene) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0279] 탄화수소계 용매로는 옥탄(octane), 노난(nonane), 데칸(decane), 운데 칸(undecane), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene), 에틸벤젠(ethylbenzene), n-프로필벤젠(n-propylbenzene), iso-프로필벤젠(iso-propylbenzene), n-프로필벤젠(n-propylbenzene), 메시틸렌(mesitylene), n-부틸벤젠(n-butylbenzene), sec-부틸벤젠(sec-butylbenzene), 1-페닐 펜탄(1-phenylpentane), 2-페닐펜탄(2-phenylpentane), 3-페닐펜탄(3-phenylpentane), 페닐사이클로 펜테인(phenylcyclopentane), 페닐사이클로헥산(phenylcyclohexane), 2-에틸페닐(2-ethylbiphenyl) 및 3-에틸페닐(3-ethylbiphenyl) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0280] 에테르계 용매로는 1,4-다이옥산(1,4-dioxane), 1,2-디에톡시에탄(1,2-diethoxyethane), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(diethyleneglycoldimethylether), 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르(diethyleneglycoldiethylether), 아니솔(anisole), 에톡시벤젠(ethoxybenzene), 3-메틸아니솔(3-methylanisole) 및 m-디메톡시벤젠(m-dimethoxybenzene) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0281] 케톤계 용매로는 2-헥사논(2-hexanone), 3-헥사논(3-hexanone), 사이클로 헥사 논(cyclohexanone), 2-헵타논(2-heptanone), 3-헵타논(3-heptanone), 4-헵타논(4-heptanone) 및 사이클로 헵타논(cycloheptanone) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0282] 에스테르계 용매로는 부틸 아세테이트(butylacetate), 프로피온산 부틸(butylpropionate), 헵틸 부티레이트(heptylbutyrate), 프로필렌 카보네트(propylenecarbonate), 메틸 벤조에이트(벤조산메틸)(methylbenzoate), 에틸벤조에이트(ethylbenzoate) 1-프로필 벤조에이트(1-propylbenzoate) 및 1-부틸 벤조에이트(1-butylbenzoate) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0283] 아미드계 용매로는 디메틸 포름아미드(dimethylformamide), 디메틸 아세트아미드(dimethylacetamide) 및 N-메틸 피롤리돈(methylpyrrolidone) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0285] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 소자를 도시한 단면도이다.

[0286] 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 소자는 제1 전극(210), 제2 전극(250) 및 제1 전극(210)과 제2 전극(150) 사이에 형성되고, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체를 포함하는 유기 발광층(230)을 포함한다.

[0287] 유기 발광소자는, 유기 발광층(230)에서 음극(Cathode)과 양극(Anode)을 통해 주입된 전자(Electron)와 정공(Hole)이 재결합되고, 이때 생성된 엑시톤(Exciton)가 바닥상태(Ground State)로 떨어지면서 유기 발광층(230) 물질의 에너지 갭에 해당하는 가시광선이 방출되는 원리를 가지며, 유기 발광층(230)을 어떻게 형성하느냐에 따라 청색, 녹색, 적색의 발광 디바이스를 구현할 수 있다.

[0288] 실시예에 따라, 제1 전극(210)은 기판 상에 형성되거나, 제1 전극(210)이 전극 및 기판 역할을 동시에 할 수 있다.

[0289] 기판으로는 통상적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용할 수 있으나, 투명성, 표면 평활성, 취급 용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판을 사용하는 것이 바람직하다.

[0290] 제1 전극(210)은 화소 픽셀 단위로 패턴되어 유기 발광층(230)으로 정공을 주입시키는 역할을 할 수 있고, 예를 들어, 제1 전극(210)은 양극(anode)일 수 있다.

[0291] 제1 전극(210)은 박막 트랜지스터의 소스 전극 및 드레인 전극 중 하나와 연결되어 박막 트랜지스터로부터 인가되는 구동 전류를 공급 받는 역할을 할 수 있다.

[0292] 제1 전극(210)으로는 유기 발광 소자에 사용되는 공지의 전극 재료로 이루어질 수 있고, 바람직하게는, 제1 전극(210)은 금(Au), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 인듐주석산화물(ITO), 알루미늄아연산화물(AZO), 불소산화주석(FTO), 인듐아연산화물(IZO), 아연 산화물 (ZnO), 탄소나노튜브(CNT), 그래핀(graphene), 폴리에틸렌디옥시티오펜:폴리스티렌설포네이트(PEDOT:PSS) 및 은나노와이어 (AgNWs) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0293] 더욱 바람직하게는, 제1 전극(210)은 유기 발광층(230)의 최고준위 점유 분자궤도(HOMO; highest occupied molecular orbital) 준위로 정공의 주입이 용이하도록 일함수가 크면서 투명한 전극인 인듐주석산화물(ITO)을 포함할 수 있다.

[0294] 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 소자는 제1 전극(210)에 대향하여 구비되는 제2 전극(250)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 제2 전극(250)은 음극(cathode)일 수 있다.

[0295] 제2 전극(250)은 전원 전압에 공통 연결되어 유기 발광층(230)으로 전자를 주입시키는 역할을 할 수 있다.

[0296] 제2 전극(250)으로는 유기 발광 소자에 사용되는 공지의 전극 재료로 이루어질 수 있고, 바람직하게는, 제2 전극(250)은 리튬플로라이드/알루미늄(LiF/Al), 알루미늄(Al), 은(Ag), 금(Au), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 마그네슘 (Mg), 마그네슘 실버 (Mg:Ag), 이터븀 (Yb), 마그네슘(Mg), 이터븀(Yb), 칼슘 (Ca) 및 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0297] 더욱 바람직하게는, 제2 전극(250)으로는 유기 발광층(230)의 최소준위 비점유 분자궤도 (LUMO) 준위로 전자의 주입이 용이하도록 낮은 일함수를 가지며, 내부 반사율이 뛰어난 금속류의 전극이 사용될 수 있고, 제2 전극(250)으로는 리튬플로라이드/알루미늄(LiF/Al), 알루미늄(Al), 은(Ag), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 마그네슘 (Mg), 마그네슘 실버 (Mg:Ag) 및 이터븀 (Yb) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0298] 제1 전극(210) 및 제2 전극(250)은 서로 전기적으로 분리되고, 유기 발광 소자에 전원을 제공한다. 또한, 제1 전극(210) 및 제2 전극(250)은 유기 발광 소자에서 발생된 광을 반사시켜 광 효율을 증가시킬 수 있으며, 유기 발광 소자에서 발생된 열을 외부로 배출시키는 역할을 할 수도 있다.

[0299] 유기 발광층(230)은 제1 전극(210)으로부터 주입된 정공과 제2 전극(2500)으로부터 주입된 전자가 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성하고, 생성된 엑시톤(exiton)이 여기 상태에서 기저상태로 변하면서 발광하는 층으로서, 단층 또는 복층으로 구성될 수 있다.

[0300] 유기 발광층(230)은 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체를 포함하는 유기 발광층(230)을 포함한다.

[0301] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 소자에 포함되는 유기 발광층(230)은 삼중항 엑시톤에 의해 인광 발광될 수 있다.

[0302] 유기 발광층(230)으로 사용되는 인광 발광은 형광 발광에 비해 매우 높은 양자효율을 가질 수 있으므로, 유기 발광 소자의 효율을 높일 수 있다.

[0303] 또한, 유기 발광층(230)은 삼중항 엑시톤에 의해 인광 발광 되는 인광 물질을 사용하여 내부 양자 효율을 향상시켜, 유기 발광소자의 효율을 높일 수 있다.

[0304] 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체는 도 1 내지 도 3b에서 설명한 바와 동일한 구성요소를 포함하고 있으므로, 동일한 구성요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.

[0305] 유기 발광층(230)은 적색 유기 발광 패턴, 녹색 유기 발광 패턴 및 청색 유기 발광 패턴 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

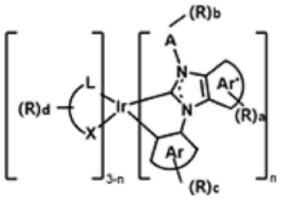
[0306] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 소자는 연속적인 용액 공정, 포토리소그래피 공정, 건식 식각 공정을 통한 RGB 중 이종 이상의 유기 발광층 패턴 형성하여, RGB 중 이종 이상의 유기 발광층을 포함한 유기발광 복합체 패턴기반 유기 발광 소자일 수 있다.

[0307] 보다 구체적으로, 연속적인 포토리소그래피 및 건식식각법을 통해 RGB 패턴을 구현하기 위해서는 총 3번의 포토리소그래피 공정이 적용되기 때문에 기패턴된 선행 레이어가 2차, 3차 포토리소그래피 공정에 견딜 수 있는 내구성이 확보되어야 하는데, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 소자는 내화학성 및 내식각성이 우수한 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체를 포함하기 때문에 RGB 중 이종 이상의 유기 발광층 패턴을 형성할 수 있다.

[0308] 따라서, 연속적인 포토리소그래피 및 건식식각법을 통해 RGB 패턴을 구현하기 위해서는 유기 발광층(230) 중 적어도 2종 이상은 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체로 형성하면 내화학성 및 내식각성이 향상되어 용액 공정 기반 연속적인 포토리소그래피 및 건식식각법을 통해 RGB 패턴 구현할 수 있다.

[0309] 청색 유기 발광 패턴은 하기 화학식 1로 표시되는 청색 경화성 인광 도펀트를 포함할 수 있다.

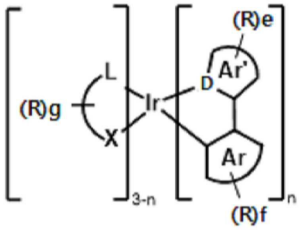
[0310] [화학식 1]

[0311] 

[0312] (상기 화학식 1에서 n 은 1 내지 3이고, a, b, c 및 d 는 각각 0 또는 1이며, R은 가교 기능단이고, Ar 및 Ar'는 각각 음전하와 중성의 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기 중에서 적어도 어느 하나이고, L-X는 음전하를 가지는 2배위 리간드이며, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알켄일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 탄소수 2 내지 20의 알킨일기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐화된 알킬기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내기 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알켄일옥실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 알켄일아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 30의 아릴알켄일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알콕시카르보닐기 중 어느 하나를 포함함)

[0313] 적색 유기 발광 패턴은 하기 화학식 2로 표시되는 적색 경화성 인광 도펀트를 포함할 수 있다.

[0314] [화학식 2]

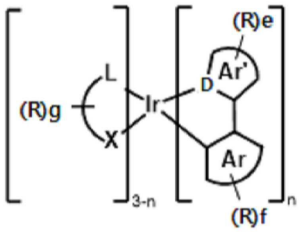


[0315]

[0316] (화학식 2에서 n 은 1 내지 3이고, e, f 및 g 는 각각 0 또는 1이며, R은 가교 기능단이고, D는 질소(N) 또는 인(P)이며, Ar 및 Ar'는 각각 음전하와 중성의 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기 중에서 적어도 어느 하나이고, L-X는 음전하를 가지는 2배위 리간드임)

[0317] 녹색 유기 발광 패턴은 하기 화학식 2로 표시되는 녹색 경화성 인광 도펀트를 포함할 수 있다.

[0318] [화학식 2]



[0319]

[0320] (화학식 2에서 n 은 1 내지 3이고, e, f 및 g 는 각각 0 또는 1이며, R은 가교 기능단이고, D는 질소(N) 또는 인(P)이며, Ar 및 Ar'는 각각 음전하와 중성의 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 플루오렌일기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기 중에서 적어도 어느 하나이고, L-X는 음전하를 가지는 2배위 리간드임)

[0321] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 소자는 제1 전극(210)과 유기 발광층(230) 사이에 형성되는 제1 전하 보조층(220)을 더 포함하고, 상기 제1 전하 보조층(220)은 정공 주입층, 정공 수송층 및 전자 저지층 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0322] 정공 주입층은 제1 전극(210)양극으로부터 유기 발광층(230)으로 정공의 주입을 원활하게 하는 역할을 하는 층이며, 단층 또는 2층 이상의 다층 구조이고, 정공주입물질로는 낮은 전압에서 제1 전극(210)으로부터 정공을 잘 주입 받을 수 있는 물질로서, 정공주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 제1 전극(210) 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다.

[0323] 예를 들어, 정공주입 물질은 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리화합물의 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0324] 정공 수송층은 정공의 수송을 원활하게 하는 역할을 할 수 있으며, 단층 또는 2층 이상의 다층 구조이고, 정공 수송 물질로는 제1 전극(210)이나 정공 주입층으로부터 정공을 수송받아 유기 발광층(230)으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다.

[0325] 예를 들어, 정공수송 물질은 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0326] 전자 저지층은 전자의 제1 전극(210) 도달을 저지하는 층으로, 일반적으로 전자주입층과 동일한 조건으로 형성될 수 있다. 예를 들어, 전자 저지층은 HT-B mCP 등이 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0327] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 소자는 제2 전극(250)과 유기 발광층(230) 사이에 형성되는 제2 전하 보조층(240)을 더 포함하고, 상기 제2 전하 보조층(240)은 전자 주입층, 전자 수송층 및 정공 저지층

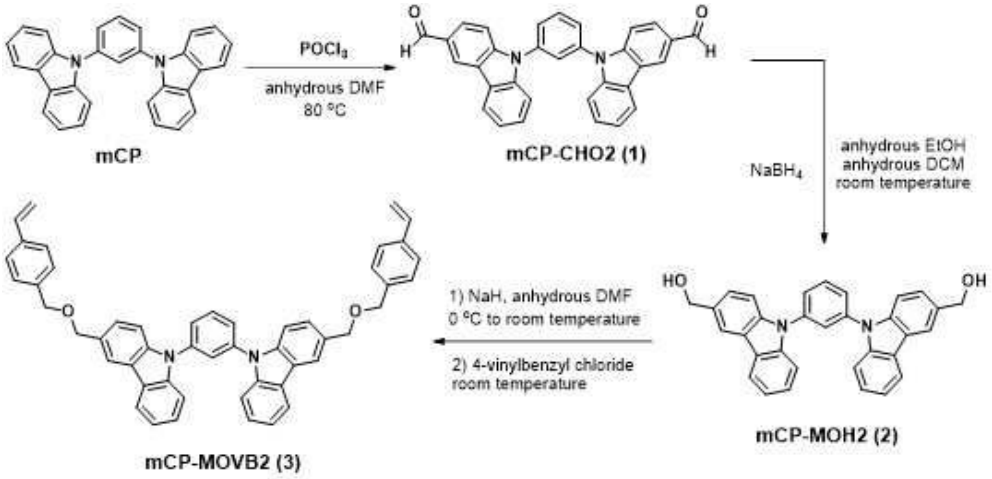
중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0328] 전자 주입층은 제2 전극(250)으로부터 전자를 주입하는 층으로, 전자를 수송하는 능력을 갖고, 제2 전극(250)으로부터의 전자 주입 효과, 유기 발광층(230)에 대하여 우수한 전자 주입 효과를 가지며, 유기 발광층(230)에서 생성된 여기자의 정공 주입층에의 이동을 방지하고, 박막형성능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 예를 들어, 전자 주입층은 플루오레논, 안트라퀴노다이메탄, 다이페노퀴논, 티오피란 다이옥사이드, 옥사졸, 옥사다이아졸, 트리아졸, 이미다졸, 페릴렌테트라카복실산, 프레오레닐리덴 메탄, 안트론 등과 그들의 유도체, 금속 착체 화합물 및 함질소 5원환 유도체 등이 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0329] 전자 수송층은 전자를 유기 발광층(250)까지 전자를 수송하는 층으로 전자 수송 물질로는 제2 전극(250)로부터 전자를 잘 주입 받아 유기 발광층(250)으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 예를 들어, 전자 수송층은 8-히드록시퀴놀린의 Al착물, Alq_3을 포함한 착물, 유기 라디칼 화합물, 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0330] 정공 저지층은 정공의 제2 전극(250) 도달을 저지하는 층으로, 일반적으로 정공주입층과 동일한 조건으로 형성될 수 있다. 예를 들어, 정공 저지층은 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, BCP, 알루미늄 착물 (aluminum complex) 등이 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0332] **실시예 1: 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 호스트: mCP-MOVB2(3)**



[0333]

[0334] **1-1) 9,9'-(1,3-phenylene)bis(9H-carbazole-3-carbaldehyde), mCP-CHO2 (1)**

[0335] 마그네틱바를 넣은 100 mL 둥근바닥 플라스크를 토치로 가열하면서 진공 건조 후에 아르곤으로 채운다. 이 플라스크에 무수 DMF(anhydrous DMF, 28.4 mL)를 넣고 염화포스포릴(phosphorus oxychloride, $POCl_3$) (20.336 mg, 0.1326 mmol)를 한 방울씩 적가한 후 상온에서 2시간 동안 교반한다. 이후 mCP(1,3-di(9H-carbazol-9-yl)benzene)(3.00 g, 7.344 mmol)을 첨가하고 80 ℃에서 35 시간 동안 교반한다. TLC를 통해 반응이 완결됨이 확인되면 반응물에 탈이온수(DI water)를 넣고 1시간 동안 교반하여 반응을 종결한다. 진공여과를 통해 고체 화합물을 걸러낸 후 증류수를 이용하여 세 번 씻어낸다. 이후 고체 화합물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(EtOAc : DCM : n-Hex. = 1 : 6 : 4)로 분리하여 흰색 고체 화합물 mCP-CHO2 (1) 2.598 g 을 얻었다.(수율: 76%).

[0336] 1H NMR (400 MHz, CDCl3) δ = 10.12 (s, 2H), 8.68 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 8.21 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.98 (dd, J = 8.6, 1.6 Hz, 2H), 7.93 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.77 (td, J = 9.1, 8.0, 2.2 Hz, 3H), 7.56 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 4.0 Hz, 4H), 7.40 (dt, J = 8.0, 4.0 Hz, 2H) ppm.

[0338] **1-2) (1,3-phenylenebis(9H-carbazole-9,3-diyl))dimethanol, mCP-MOH2 (2)**

[0339] 마그네틱바를 넣은 25 mL 둥근바닥 플라스크를 토치로 가열하면서 진공 건조 후에 아르곤으로 채운다. mCP-CHO2 (473 mg, 1.018 mmol)을 넣은 후 DCM (9 mL)에 녹이고 NaBH4(116 mg, 3.055 mmol)을 첨가하여 상온에서 4시간

교반한다. TLC로 반응이 완결됨을 확인하면 DI water를 첨가하고 2시간 동안 교반하여 반응을 종결한다. 진공 여과를 통해 흰색 고체 화합물 mCP-MOH2 (2) 412 mg을 얻었다. (수율: 86%).

[0340] 1H NMR (400 MHz, DMSO-d6) δ = 8.21 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 8.15 (s, 2H), 7.95 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.87 - 7.74 (m, 3H), 7.51 (dd, J = 14.0, 8.5 Hz, 4H), 7.47 - 7.38 (m, 4H), 7.27 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 5.15 (t, J = 5.6 Hz, 2H), 4.64 (d, J = 5.5 Hz, 4H) ppm.

[0342] **1-3) 1,3-bis(3-(((4-vinylbenzyl)oxy)methyl)-9H-carbazol-9-yl)benzene, mCP-MOVB2 (3)**

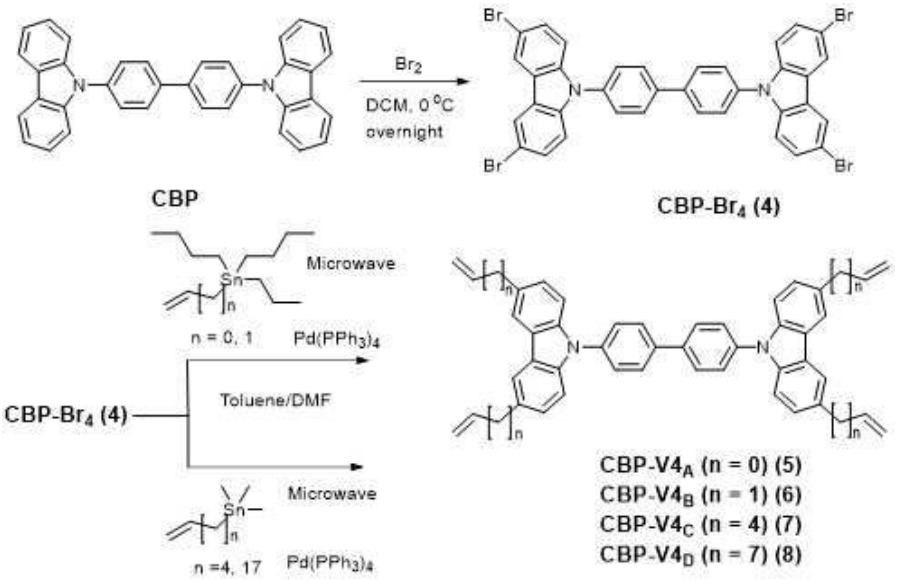
[0343] 마그네틱바를 넣은 50 mL 둥근바닥 플라스크를 토치로 가열하면서 진공 건조 후에 아르곤으로 채운다. mCP-MOH2 (543 mg, 1.160 mmol)을 넣고 디메틸포름아마이드 (DMF) 15 mL에 녹여 상온에서 30분 동안 교반한다. 이후 NaH (167 mg, 6.962 mmol) 을 0 ℃에서 첨가하고 상온에서 3시간 교반한다. 이후 4-vinylbenzyl chloride (0.82 mL, 2.801 mmol)를 첨가한 후 상온에서 15시간 교반한다. TLC를 통해 반응이 완결됨이 확인되면 DI water를 첨가하여 반응을 종결한다. 반응물을 ethyl acetate에 희석하고 DI water로 유기층을 세 번 세척한다. 유기층을 농축한 후 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (DCM : n-Hex. = 2 : 1)로 분리하여 흰색 고체 합성물 mCP-MOVB2 (3) 620 mg을 얻었다.

[0344] 도 5는 실시예 1에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 호스트(mCP-MOVB2(3))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0345] 도 5를 참조하면, 실시예 1에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 호스트(mCP-MOVB2(3)) 가 ^{1}H NMR 분석을 통해 76% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0346] 1H NMR (400 MHz, CDCl3) δ = 8.13 (d, J = 6.1 Hz, 4H), 7.87 - 7.76 (m, 2H), 7.75 - 7.61 (m, 2H), 7.51 (t, J = 7.7 Hz, 4H), 7.46 - 7.41 (m, 2H), 7.41 - 7.36 (m, 2H), 7.36 - 7.27 (m, 4H), 6.71 (dd, J = 17.6, 10.8 Hz, 2H), 5.73 (d, J = 17.6 Hz, 2H), 5.22 (d, J = 10.9 Hz, 2H), 4.73 (s, 4H), 4.58 (s, 4H) ppm.

[0348] **실시예 2 : 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 호스트: CBP-V4 series (5, 6, 7, 8)**



[0349]

[0350] **2-1) CBP-Br_4 (4)**

[0351] 질소 기류하에서 100 mL 둥근바닥 플라스크에 4,4'-비스(9H-카바졸9일)바이페닐 1 g (2.35 mmol)을 다이클로로메탄 10 mL에 녹인다. 차광 시킨 플라스크의 온도를 0°C로 유지시킨 후 다이클로로메탄 5 mL에 희석시킨 브로민 0.826 g (5.17 mmol)을 첨가하고 상온에서 24시간 교반한다. TLC로 반응 완결이 확인되면 포화 싸이오황산나트륨 수용액으로 반응종결 시킨다. 반응물을 메탄올에 침전 시킨

후 감압 여과하고 건조시켜 흰색 고체 **CBP-Br4 (4)** 1.73 g (2.16 mmol)을 얻었다.

[0352] 도 6은 실시예 2에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 호스트(CBP-Br4 (4))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0353] 도 6을 참조하면, 실시예 2에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 호스트(CBP-Br4 (4))가 ^{1}H NMR 분석을 통해 92% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0354] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 8.25 (d, J = 1.5 Hz, 4H), 7.92 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 7.68 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.54 (dd, J = 1.7, 8.8 Hz, 4H), 7.38 (d, J = 8.4 Hz, 4H) ppm.

[0356] **2-2) CBP-V4$_A$ (5)**

[0357] 질소 기류하에서 4,4'-비스(3,6-다이브로모-9H-카바졸-9-일)-1,1'-바이페닐 (CBP-Br_4) 1 g (1.25 mmol), 트리부틸바이닐틴 2.38 g (7.5 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 20 mg (0.017 mmol)을 을 톨루엔 / 디메틸포름아마이드 8 mL / 2 mL 에 녹인다. 혼합물을 마이크로웨이브 반응기에서 순차적으로 140℃, 5분 150℃, 10분 160℃, 10분 반응시킨다. 반응물을 메탄올에 침전 시킨 후 감압여과장치로 거른다. 진공에서 건조시킨다. 고체 화합물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (DCM : n-Hex. = 1 : 7) 로 분리하여 화합물**CBP-V4$_A$ (5)** 0.28 g (0.48 mmol)을 얻었다.

[0358] 도 7은 실시예 2에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 호스트(CBP-V4A (5))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0359] 도 7을 참조하면, 실시예 2에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 호스트(CBP-V4A (5)) 가 ^{1}H NMR 분석을 통해 38% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0360] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 8.22 (s, 4H), 7.94 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.73 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.58 (dd, J = 1.6, 8.6 Hz 4H), 7.48 (d, J = 10 Hz 4H), 6.97 (dd, J = 6.7, 10.8 Hz, 4H), 5.85 (d, J = 16 Hz, 4H), 5.28 (d, J = 11.5 Hz, 4H) ppm.

[0362] **2-3) CBP-V4$_B$ (6)**

[0363] 질소 기류하에서 4,4'-비스(3,6-다이브로모-9H-카바졸-9-일)-1,1'-바이페닐 1 g (1.25 mmol), 알릴트리부틸스탄난 2.48 g (7.5 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 20 mg (0.017 mmol)을 톨루엔 / 디메틸포름아마이드 8 mL / 2 mL 에 녹인다. 혼합물을 마이크로웨이브 반응기에서 순차적으로 140℃, 5분 150℃, 10분 160℃, 10분 반응시킨다. 반응물을 메탄올에 침전 시킨 후 감압여과장치로 거른다. 건조시킨 고체 화합물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (DCM : n-Hex. = 1 : 7) 로 분리하여 합성물 **CBP-V4$_B$ (6)** 0.34 g (0.53 mmol)을 얻었다.

[0364] 도 8은 실시예 2에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 호스트(CBP-V4B (6))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0365] 도 8을 참조하면, 실시예 2에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 호스트(CBP-V4B (6)) 가 ^{1}H NMR 분석을 통해 42% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0366] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 7.99 (s, 4H), 7.92 (d, J = 7.6 Hz, 4H), 7.71 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.45 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 7.30 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 6.14 (m, 4H), 5.18 (td, J = 9.5, 26 Hz, 8H), 3.64 (d, J = 6.6 Hz, 8H) ppm.

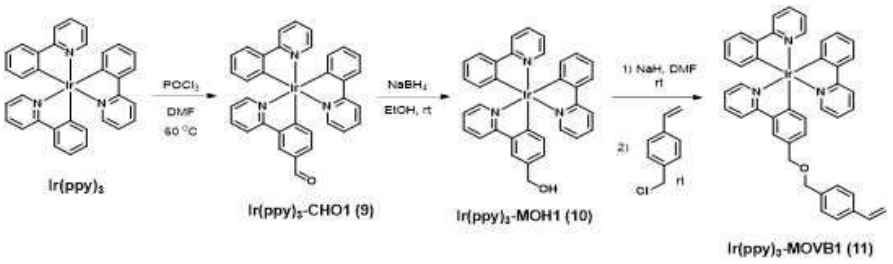
[0368] **2-4) CBP-V4$_C$ (7)**

[0369] 질소 기류하에서 4,4'-비스(3,6-다이브로모-9H-카바졸-9-일)-1,1'-바이페닐 (CBP-Br$_4$) 1 g (1.25 mmol), 헥스-5-엔-1-일트리메틸스탄난 1.85 g (7.5 mmol), Pd(PPh$_3$)$_4$ 20 mg (0.017 mmol)을 톨루엔 / 디메틸포름아마이드 8 mL / 2 mL 에 녹인다. 혼합물을 마이크로웨이브 반응기에서 순차적으로 140°C, 5분 150°C, 10분 160°C, 10분 반응시킨다. 반응물을 메탄올에 침전 시킨 후 감압 여과한다. 얻어진 고체를 건조시키고 고체 화합물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (DCM : n-Hex. = 1 : 7)로 분리하여 화합물 **CBP-V4$_C$ (7)**을 얻었다.

[0371] **2-5) CBP-V4$_D$ (8)**

[0372] 질소 기류하에서 4,4'-비스(3,6-다이브로모-9H-카바졸-9-일)-1,1'-바이페닐 (CBP-Br$_4$) 1 g (1.25 mmol), 트리메틸(논-8-엔-1-일)스탄난 2.16 g (7.5 mmol), Pd(PPh$_3$)$_4$ 20 mg (0.017 mmol)을 톨루엔 / 디메틸포름아마이드 8 mL / 2 mL 에 녹인다. 혼합물을 마이크로웨이브 반응기에서 순차적으로 140°C, 5분 150°C, 10분 160°C, 10분 반응시킨다. 반응물을 메탄올에 침전 시킨 후 감압여과장치로 거른다. 건조시킨 고체 화합물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (DCM : n-Hex. = 1 : 7) 로 분리하여 화합물 **CBP-V4$_D$ (8)**을 수득한다.

[0374] **실시예 3: 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트: Ir(ppy)$_3$-MOVB1 (11)**



[0375]

[0376] **3-1) Ir(ppy)$_3$-CHO1 (9)**

[0377] 마그네틱바를 넣은 100 mL 둥근바닥 플라스크를 토치로 가열하면서 진공 건조 후에 아르곤으로 채운다. 이 플라스크에 anhydrous DMF (15 mL)를 넣고 phosphorus oxychloride (POCl$_3$) (140 mg, 0.9163 mmol)를 한 방울씩 적가한 후 상온에서 1시간 동안 교반한다. 그 다음, Ir(ppy)$_3$ (500 mg, 0.7636 mmol)을 첨가한 후 60 ℃까지 승온하여 해당 온도에서 5시간 교반한다. 반응 용액을 0 ℃로 냉각한 다음 해당 온도에서 1M NaOH 수용액 (1 mL)을 첨가하여 반응을 종결한다. 이후 상온에서 2시간 동안 교반한 후 필터를 통해 걸러내고 증류수로 3번 씻은 후 노란색 고체 상태의 생성물 **Ir(ppy)$_3$-CHO1 (9)**과 Ir(ppy)$_3$의 혼합물 237 mg을 얻었다.

[0378] 도 9는 실시예 3에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트(Ir(ppy)$_3$-MOVB1 (11))의 중간생성물(Ir(ppy)$_3$-CHO1 (9))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0379] 도 9를 참조하면, 실시예 3에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트(Ir(ppy)$_3$-MOVB1 (11))의 중간생성물(Ir(ppy)$_3$-CHO1 (9))이 ^{1}H NMR 분석을 통해 45% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0380] ^{1}H-NMR (400 MHz, CDCl$_3$) δ = 9.86 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 8.03 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.90 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.67 - 7.49 (m, 7H), 7.23 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.11 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 6.99 - 6.84 (m, 9H), 6.74

(d, J = 8 Hz, 1H) ppm.

[0382] **3-2) $Ir(ppy)_3$-MOH1 (10)**

[0383] 마그네틱바를 넣은 100 mL 둥근바닥 플라스크를 토치로 가열하면서 진공 건조 후에 아르곤으로 채운다. 이 플라스크에 $Ir(ppy)_3$-CHO1 (237 mg, 0.3471 mmol)과 $Ir(ppy)_3$ (237 mg, 0.362 mmol)이 섞여있는 혼합물과 무수 에탄올(anhydrous ethanol)(20 mL)를 넣고 교반한다. 그 다음, $NaBH_4$ (197 mg, 5.207 mmol)을 첨가하여 상온에서 24시간 동안 교반한다. 그 후 반응물을 감압 필터를 통해 거르고 증류수로 세 번 씻어준 후 노란색 고체 생성물 **$Ir(ppy)_3$-MOH1 (10)**과 $Ir(ppy)_3$의 혼합물 220 mg을 얻었다.

[0384] 도 10은 실시예 3에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB1 (11))의 중간생성물($Ir(ppy)_3$-MOH1 (10))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0385] 도 10을 참조하면, 실시예 3에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB1 (11))의 중간생성물($Ir(ppy)_3$-MOH1 (10))이 ^{1}H NMR 분석을 통해 93% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0386] ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.91 (d, J = 12 Hz, 3H), 7.66 - 7.53 (m, 10H), 6.90 - 6.82 (m, 10H) ppm.

[0388] **3-3) $Ir(ppy)_3$-MOVB1 (11)**

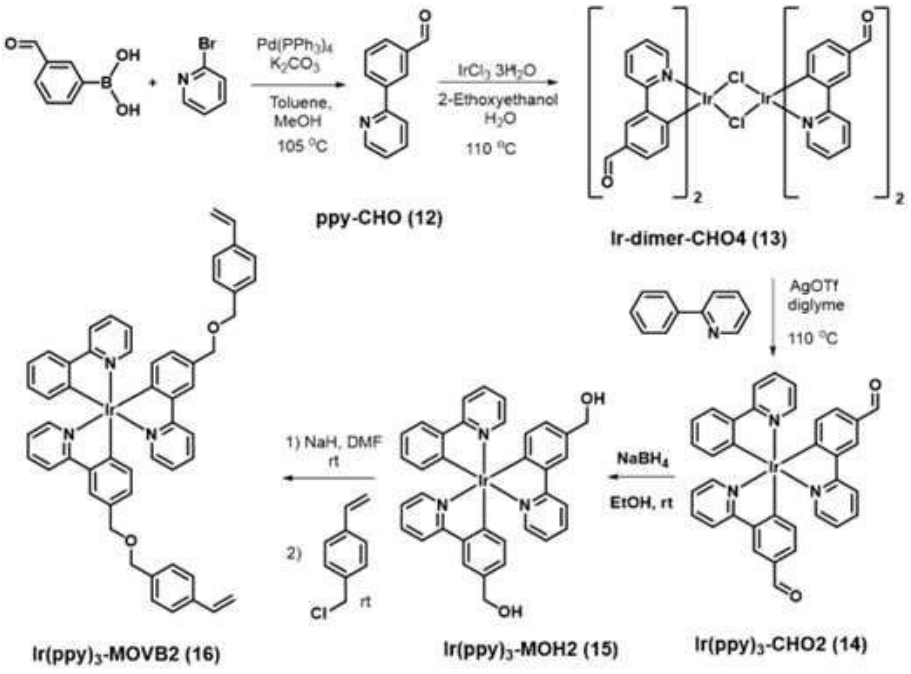
[0389] 마그네틱바를 넣은 25 mL 둥근바닥 플라스크를 토치로 가열하면서 진공 건조 후에 아르곤으로 채운다. 이 플라스크에 NaH (90 mg, 2.2589 mmol)와 anhydrous DMF (7 mL)를 넣고 상온에서 10분 동안 교반한 후 $Ir(ppy)_3$-MOH1 (221 mg, 0.3227 mmol)과 Ir(ppy)3 (221 mg, 0.338 mmol)이 섞여있는 혼합물을 첨가하고 상온에서 3시간 동안 교반한다. 그 다음, anhydrous DMF (1 mL)에 희석한 4-vinylbenzyl chloride (380 mg, 2.2589 mmol)를 서서히 적가한 후 상온에서 2시간 동안 교반한다. 이후 온도를 0 ℃로 낮춘 다음, 서서히 반응물에 증류수 (10 mL)를 첨가하여 반응을 종결한다. 그런 다음, 추출 깔때기에 옮기고 증류수 (100 mL)를 넣고, dichloromethane (100 mL)으로 추출한다. Dichloromethane을 이용한 추출을 3회 반복하여 얻은 유기층은 anhydrous $MgSO_4$를 이용하여 수분을 제거해주고, 이어서 회전 농축기를 이용하여 유기용매를 제거한다. 얻어진 유기물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (DCM : n-Hex. = 10 : 1)로 분리하여 노란색 고체 최종 생성물 **$Ir(ppy)_3$-MOVB1 (11)** 41 mg을 얻었다.

[0390] 도 11은 실시예 3에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB1 (11))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0391] 도 11을 참조하면, 실시예 3에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB1 (11))가 ^{1}H NMR 분석을 통해 16% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0392] ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.90 - 7.86 (t, J = 8 Hz, 3H), 7.64 (s, 3H), 7.58 (t, J = 8 Hz, 3H), 7.54 - 7.51 (m, 3H), 7.38 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.32 (d, J = 8 Hz, 2H), 6.92 - 6.82 (m, 11H), 6.71 (dd, J = 12Hz, J = 4Hz, 1H), 5.73 (d, J = 16 Hz, 1H), 5.23 (d, J = 12 Hz, 1H), 4.54 (s, 2H), 4.44 (s, 2H) ppm.

[0394] **실시예 4 : 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트: $Ir(ppy)_3$-MOVB2 (16)**



[0395]

[0396] **4-1) ppy-CHO (12).**

[0397] 마그네틱바를 넣은 500 mL 둥근바닥 플라스크를 토치로 가열하면서 진공 건조 후에 아르곤으로 채운다. 이 플라스크에 2-브로모피리딘(2-bromopyridine) (5.00g, 31.65 mmol)과 $Pd(PPh_3)_4$ (1.10 g, 0.95 mmol), 무수 톨루엔(anhydrous toluene) (60 mL)을 넣는다. 3-포르밀페닐브로익 애씨드(3-formylphenylboronic acid) (5.22 g, 34.82 mmol)을 무수 메탄올(anhydrous methanol) (34 mL)에 녹여 서서히 적가한다. 이후 2 M K_2CO_3 수용액 (47.5 mL)을 넣은 후 105 ℃까지 승온하여 해당 온도에서 18시간 동안 교반한다. 반응 용액의 온도를 상온으로 식혀준 다음, 추출 깔때기에 옮기고 증류수 (150 mL)를 넣고, 디클로로메탄(dichloromethane) (150 mL)으로 추출한다. 디클로로메탄(dichloromethane)을 이용한 추출을 3회 반복하여 얻은 유기층은 무수 $MgSO_4$ (anhydrous $MgSO_4$)를 이용하여 수분을 제거하고, 감압 농축 한다. 얻어진 유기물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (ethyl acetate:dichloromethane=1:10)로 분리하여 노란색 액체 생성물 5.212 g을 얻었다.

[0398] 도 12는 실시예 4에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB2 (16))의 중간생성물(ppy-CHO (12))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0399] 도 12를 참조하면, 실시예 4에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB2 (16))의 중간생성물(ppy-CHO (12))이 ^{1}H NMR 분석을 통해 90% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0400] ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 10.13 (s, 1H), 8.73 (s, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.30 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.95 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.81 (s, 2H), 7.66 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 7.32 - 7.29 (m, 1H) ppm.

[0402] **4-2) Ir-dimer-CHO4 (13)**

[0403] 마그네틱바를 넣은 100 mL 둥근바닥 플라스크를 토치로 가열하면서 진공 건조 후에 아르곤으로 채운다. 이 플라스크에 $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ (800 mg, 2.27 mmol)과 2-ethoxyethanol (10 mL), 증류수 (3 mL)를 넣고 3-(pyridine-2-yl)benzaldehyde (915 mg, 4.992 mmol)를 서서히 적가한다. 그 다음, 110 ℃까지 승온하여 해당 온도에서 24시간 동안 교반한다. 반응 용액의 온도를 상온으로 식혀준 다음, 추출 깔때기에 옮기고 증류수 (100 mL)를 넣고, DCM (100 mL)으로 추출한다. DCM을 이용한 추출을 3회 반복하여 얻은 유기층은 무수 $MgSO_4$ (anhydrous

$MgSO_4$)를 이용하여 수분을 제거하고, 이어서 회전 농축기를 이용하여 유기용매를 제거한다. 이어서 n-hexane을 넣어 침전시킨 후 필터하여 노란색 고체 생성물 1.186 g을 얻었다.

[0404] 도 13은 실시예 4에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB2 (16))의 중간 생성물(Ir-dimer-CHO4 (13))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0405] 도 13을 참조하면, 실시예 4에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB2 (16))의 중간생성물(Ir-dimer-CHO4 (13))이 ^{1}H NMR 분석을 통해 87% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0406] ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 9.76 (s, 4H), 9.20 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 8.10 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 8.03 (s, 4H), 7.93 (t, *J* = 8 Hz, 4H), 7.04 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 6.95 (t, *J* = 8 Hz, 4H), 6.08 (d, *J* = 8 Hz, 4H) ppm.

[0408] **4-3) $Ir(ppy)_3$-CHO2 (14)**

[0409] 마그네틱바를 넣은 100 mL 둥근바닥 플라스크를 토치로 가열하면서 진공 건조 후에 아르곤으로 채운다. 이 플라스크에 Ir-dimer-CHO4 (**13**) (1.176 g, 0.993 mmol)와 2-페닐피리딘(2-phenylpyridine) (1.541 g, 9.930 mmol), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에티르(diethylene glycol dimethyl ether) (12 mL)을 넣는다. 그 다음, silver triflate (561 mg, 2.185 mmol)를 넣고 110 ℃까지 승온하여 해당 온도에서 24 시간 동안 교반한다. 반응 용액의 온도를 상온으로 냉각 후, 증류수 (100 mL)를 넣고 DCM 으로 추출한다(100 mL x 3). 얻은 유기층은 무수 $MgSO_4$ (anhydrous $MgSO_4$)를 이용하여 수분을 제거하고 감압 농축한다. 얻어진 유기물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 (ETOAc :DCM = 1 : 40)로 분리하여 노란색 고체 생성물 **Ir(ppy)3-CHO2 (14)** 882 mg을 얻었다. (수율: 62 %).

[0410] 도 14는 실시예 4에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB2 (16))의 중간 생성물(Ir(ppy)3-CHO2 (14))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0411] 도 14를 참조하면, 실시예 4에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB2 (16))의 중간생성물(Ir(ppy)3-CHO2 (14))이 ^{1}H NMR 분석을 통해 62% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0412] ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 9.87 (s, 1H), 9.85 (s, 1H), 8.16 (s, 2H), 8.06 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.93 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.74 - 7.64 (m, 4H), 7.54 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.46 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.22 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.09 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.02 - 6.85 (m, 6H), 6.72 (d, *J* = 8 Hz, 1H) ppm.

[0414] **4-4) $Ir(ppy)_3$-MOH2 (15)**

[0415] 마그네틱바를 넣은 50 mL 둥근바닥 플라스크를 토치로 가열하면서 진공 건조 후에 아르곤으로 채운다. 이 플라스크에 **$Ir(ppy)_3$-CHO2 (14)** 126 mg (0.1773 mmol)과 anhydrous ethanol (10 mL)를 넣고 교반한다. 그 다음, $NaBH_4$ (134 mg, 3.546 mmol)을 첨가하여 상온에서 24 시간 동안 교반한다. 그 후 반응물을 감압 필터를 통해 거르고 증류수로 세 번 씻어준 후 노란색 고체 생성물 98 mg을 얻었다.

[0416] 도 15는 실시예 4에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB2 (16))의 중간 생성물($Ir(ppy)_3$-MOH2 (15))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0417] 도 15를 참조하면, 실시예 4에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB2 (16))의 중간생성물($Ir(ppy)_3$-MOH2 (15))이 ^{1}H NMR 분석을 통해 77% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된

것을 알 수 있다.

[0418] ^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-*d6*) δ = 8.13 - 8.08 (m, 3H), 7.81 - 7.74 (m, 4H), 7.69 (s, 2H), 7.46, (q, *J* = 4 Hz, 3H), 7.11 (t, *J* = 4 Hz, 3H), 6.82 - 6.77 (m, 1H), 6.70 - 6.58 (m, 6H) ppm.

[0420] **4-5) $Ir(ppy)_3$-MOVB2 (16)**

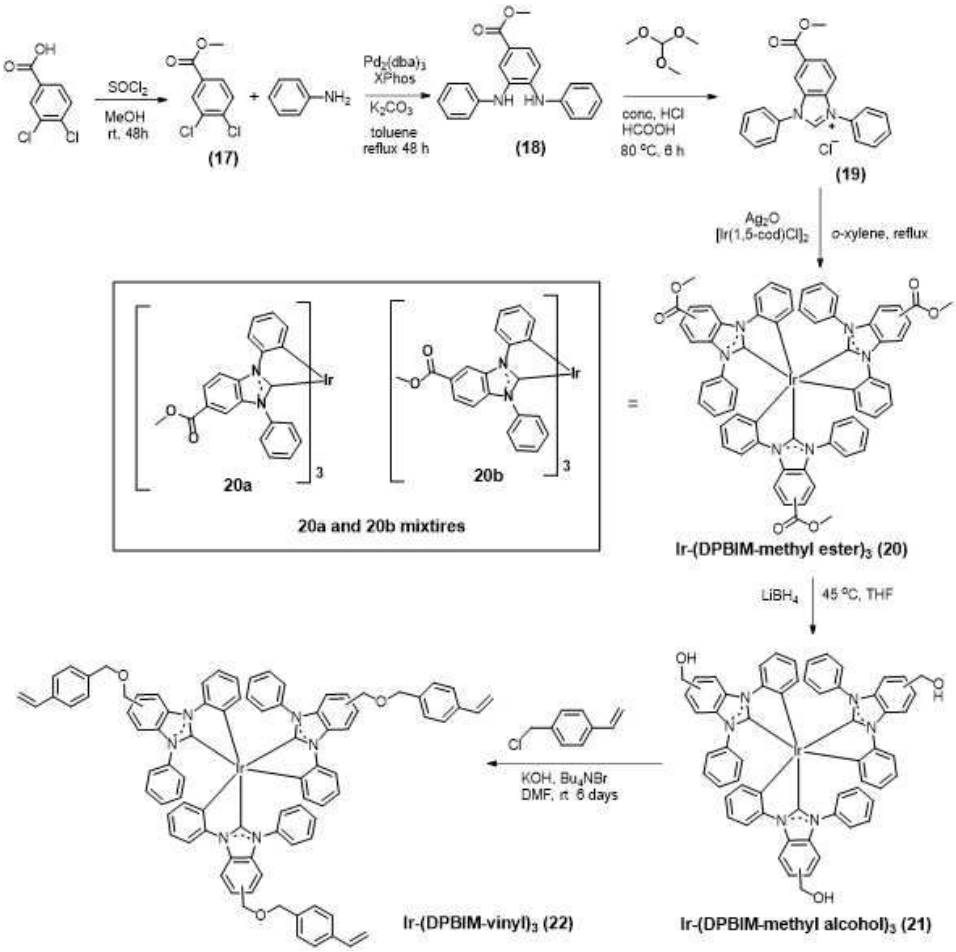
[0421] 마그네틱바를 넣은 25 mL 둥근바닥 플라스크를 토치로 가열하면서 진공 건조 후에 아르곤으로 채운다. 이 플라스크에 NaH (55 mg, 1.370 mmol)와 무수 DMF(anhydrous DMF) (3 mL)를 넣고 상온에서 10분 동안 교반한 후 $Ir(ppy)_3$-MOH2 (98 mg, 0.137 mmol)을 첨가하고 상온에서 3시간 동안 교반한다. 그 다음, 무수 DMF (anhydrous DMF) (1 mL)에 희석한 4-비닐벤질 클로라이드(4-vinylbenzyl chloride) (125 mg, 0.822 mmol)를 서서히 적가한 후 상온에서 24시간 동안 교반한다. 이후 온도를 0 ℃로 낮춘 다음, 서서히 반응물에 증류수 (5 mL)를 첨가하여 반응을 종결한다. 증류수 (25 mL)를 넣고, DCM (25 mL x3) 으로 추출한다. 얻은 유기층은 무수 $MgSO_4$ (anhydrous $MgSO_4$)를 이용하여 수분을 제거하고 감압 농축한다. 얻어진 유기물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (DCM : n-Hex. =1 : 5)로 분리하여 노란색 고체 생성물 **$Ir(ppy)_3$-MOVB2 (16)** 61 mg을 얻었다.

[0422] 도 16은 실시예 4에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB2 (16))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0423] 도 16을 참조하면, 실시예 4에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트($Ir(ppy)_3$-MOVB2 (16))가 ^{1}H NMR 분석을 통해 47% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0424] ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.88 (t, *J* = 8 Hz, 3H), 7.64 (s, 3H), 7.58 (t, *J* = 8 Hz, 3H), 7.53 - 7.50 (m, 3H), 7.38 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 7.32 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 6.92 - 6.82 (m, 10H), 6.71 (dd, *J* = 12Hz, *J* = 4Hz, 2H), 5.73 (d, *J* = 16 Hz, 2H), 5.23 (d, *J* = 12 Hz, 2H), 4.54 (s, 4H), 4.44 (s, 4H) ppm.

[0426] **실시예 5 : 말단에 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 청색 경화성 인광 도펀트: Ir-(DPBIM-vinyl)$_3$ (22)**



[0427]

[0428] **5-1) Methyl dichlorobenzoate (17)**[1)]

[0429] 아르곤 기류하에서 250 mL 둥근바닥 플라스크에 3,4-디클로로벤조익 애씨드(3,4-dichlorobenzoic acid) 9.55 g (50.0 mmol)을 무수 메탄올 200 mL에 녹이고, 반응액을 얼음물로 냉각 후 염화티오닐($SOCl_2$) 4.4 mL (60.0 mmol)을 서서히 첨가하고 상온에서 48 시간 교반한다. TLC로 반응 완결이 확인되면 반응물을 포화 탄산수소 나트륨($NaHCO_3$) 수용액 100 mL 을 서서히 첨가하고 감압 농축한다. 얻어진 농축물에 DCM 150 mL를 가하고 Brine으로 유기층을 세척(100 mL x3) 한다. 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조뒤, 황산마그네슘은 여과 제거하고 감압 농축하여 얻은 잔여물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (DCM)로 분리하여 흰색 고체 합성물 **(17)** 10.02 g (48.9 mmol)을 얻었다.

[0430] 도 17은 실시예 5에 따른 청색 경화성 인광 도펀트(Ir-(DPBIM-vinyl)$_3$ (22))의 중간 생성물(Methyl dichlorobenzoate (17))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0431] 도 17을 참조하면, 실시예 5에 따른 청색 경화성 인광 도펀트(Ir-(DPBIM-vinyl)$_3$ (22))의 중간 생성물(Methyl dichlorobenzoate (17))이 ^{1}H NMR 분석을 통해 47% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0432] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.12 (d, *J* = 1.8 *Hz*, 1H), 7.86 (dd, *J* = 2.1, 8.4 *Hz*, 1H), 7.55 (d, *J* = 8.4 *Hz*, 1H), 3.90 (s, 3H) ppm. ^{13}C-NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2) δ = 165.02, 137.28, 132.74, 131.39, 130.56, 130.25, 128.66, 52.38 ppm.

[0434] **5-2) Methyl 3,4-bis(phenylamino)benzoate (18)**[1)]

[0435] 아르곤 기류하에서 500 mL 둥근바닥 플라스크에 methyl dichlorobenzoate (**17**) 6.15 g (30.0 mmol),아닐린 8.2 mL (90 mmol) , $Pd_2(dba)_3$ 1.37 g (1.5 mmol), XPhos 2.86 g (0.2 mmol), 무수탄산 칼륨(K_2CO_3) 16.6 g (120 mmol)을 넣고 무수 톨루엔 200 mL 첨가 후, 120 °C 에서 48 시간 환류 교반한다. TLC로 반응 완결이 확인되면 반응물을 상온으로 냉각 후, 톨루엔은 감압 농축 제거한다. 농축물을 DCM 300 mL에 희석하고 녹지않는 고체는 여과 제거하고 유기층을 포화 소금물로 세척 (100 mL x 3) 한다. 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조 뒤, 황산마그네슘은 여과 제거하고 감압 농축하여 얻은 잔여물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (DCM)로 분리하여 옅은 노란 고체 합성물 (**18**) 8.41 g (26.4 mmol)을 얻었다. (수율: 88%).

[0436] 도 18은 실시예 5에 따른 청색 경화성 인광 도펀트(Ir-(DPBIM-vinyl)$_3$ (22))의 중간 생성물(Methyl 3,4-bis(phenylamino)benzoate (18))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0437] 도 18을 참조하면, 실시예 5에 따른 청색 경화성 인광 도펀트(Ir-(DPBIM-vinyl)$_3$ (22))의 중간 생성물(Methyl 3,4-bis(phenylamino)benzoate (18))이 ^{1}H NMR 분석을 통해 88% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0438] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.87 (d, *J* = 1.8 *Hz*, 1H), 7.18 (dd, *J* = 2.1, 8.4 *Hz*, 1H), 7.7.35 - 7.31 (m, 3H), 7.27 - 7.21 (m, 2H), 7.16 - 7.13 (m, 2H), 7.05 (t, *J* = 7.2 *Hz*, 1H), 6.90 - 6.80 (m, 3H), 6.44 (brs, 1H), 5.36 (brs, 1H), 3.81 (s, 3H) ppm. ^{13}C-NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2) δ = 166.50, 144.97, 143.48, 141.12, 130.31, 129.41, 129.34, 127.11, 125.55, 122.86, 121.67, 120.41, 120.20, 115.93, 113.60, 51.56 ppm.

[0440] **5-3) 6-(methyester)-1,3-diphenyl-1H-benzo[d]imidazol-3-ium chloride (19)**[2)]

[0441] 250 mL 둥근바닥 플라스크에 Methyl 3,4-bis(phenylamino)benzoate (**18**) 6.21 g (19.5 mmol), $HC(OMe)_3$ 60 mL, 진한 염산(conc. HCl) 1 mL, 메탄산(formic acid) 1 mL 넣고 80 ° C 에서 6 시간 교반한다. TLC 확인으로 반응이 완결되면 반응물을 상온으로 냉각 후, 감압 농축한다. 농축액에 디에틸에테르(diethyl ether) 50 mL를 넣고 0 ° C에서 결정화를 시킨다. 얻어진 고체를 여과하여 흰색 고체 (**19**) 6.24 g (17.1 mmol)을 얻었다.

[0442] 도 19는 실시예 5에 따른 청색 경화성 인광 도펀트(Ir-(DPBIM-vinyl)$_3$ (22))의 중간 생성물(6-(methyester)-1,3-diphenyl-1H-benzo[d]imidazol-3-ium chloride (19))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0443] 도 19를 참조하면, 실시예 5에 따른 청색 경화성 인광 도펀트(Ir-(DPBIM-vinyl)$_3$ (22))의 중간 생성물(6-(methyester)-1,3-diphenyl-1H-benzo[d]imidazol-3-ium chloride (19))이 ^{1}H NMR 분석을 통해 88% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0444] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 12.00 (s, 1H), 8.48 (t, *J* = 0.9 *Hz*, 1H), 8.28 (dd, *J* = 1.5, 9.0 *Hz*, 1H), 8.16 - 8.11 (m, 4H), 7.88 (dd, *J* = 0.6, 8.7 *Hz*, 1H), 7.80 - 7.69 (m, 6H), 3.96 (s, 3H) ppm. ^{13}C-NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2) δ = 165.04, 144.53, 134.11, 132.67, 132.58, 131.14, 130.62, 130.58, 130.35, 128.85, 125.55, 125.45, 115.93, 114.04, 51.15 ppm.

[0446] **5-4) Ir-(DIBIM-methyl ester)$_3$ (20)**[3)]

[0447] 아르곤 기류하에서 250 mL 둥근바닥 플라스크에 methyester-benzoimidazolium chloride (**19**) 2.30 g (6.30 mmol), Ag_2O 2.0 g (8.64 mmol), $[Ir(cod)Cl)_2$ 1.5 g (2.23 mmol)을 *o*-Xylene 75 mL에 분산시킨다. 온도를 서서히 올려 155 ° C 에서 3일간 환류 교반한다. TLC 확인으로 반응이 완결되면 반응물을 상온으로 냉각 후, 감압

농축한다. 농축액에 디클로로매탄(CH_2Cl_2) 200 mL를 넣고 녹지않는 검정색 고체는 여과하고 얻은 유기층을 감압 농축한다. 얻은 잔여물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (DCM)로 분리하여 옅은 노란 고체 합성물 **20a**, **20b** 혼합물 0.50 g (0.42 mmol)을 얻었다.

[0448] 도 20은 실시예 5에 따른 청색 경화성 인광 도펀트(Ir-(DPBIM-vinyl)$_3$ (22))의 중간 생성물(Ir-(DIBIM-methyl ester)$_3$ (20))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0449] 도 20을 참조하면, 실시예 5에 따른 청색 경화성 인광 도펀트(Ir-(DPBIM-vinyl)$_3$ (22))의 중간 생성물(Ir-(DIBIM-methyl ester)$_3$ (20))이 ^{1}H NMR 분석을 통해 19% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0450] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.84 (s, 1H), 8.17 (dd, *J* = 1.2, 8.7 *Hz*, 1H), 8.03 (t, *J* = 8.7 *Hz*, 2H), 7.95 (d, *J* = 8.1 *Hz*, 1H), 7.77 (d, *J* = 7.2 *Hz*, 1H), 7.39 - 7.32 (m, 2H), 7.18 - 7.10 (m, 3H), 6.82 - 6.77 (m, 4H), 6.78 - 6.60 (m, 5 HO, 6.49 (dd, *J* = 1.2, 8.7 *Hz*, 1H), 6.42 - 6.34 (m. 2H), 6.21 (dd, *J* = 0.6, 8.1 *Hz*, 2H), 3.99 (s, 3H), 3.82 (s, 3H) ppm.

[0452] **5-5) Ir-(DIBIM-methyl alcohol)$_3$ (21)**

[0453] 아르곤 기류하에서 50 mL 둥근바닥 플라스크에 Ir-(DIBIM-methyl ester)$_3$ (**20**) 0.50 g (0.42 mmol)을 무수 THF 20 mL에 녹인다. 상온에서 $LiBH_4$ [2.0 M in THF] 1.26 mL (2.52 mmol)을 천천히 첨가하고 45 ° C에서 6 시간 교반한다. TLC 확인으로 반응이 완결되면 반응물을 상온으로 냉각 후, brine 1 mL 첨가하여 반응을 종결하고 감압 농축한다. 농축액에 디클로로매탄(CH_2Cl_2) 100 mL를 넣고 유기층은 brine으로 세척한다. (30 mL x 3) 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조 뒤, 황산마그네슘은 여과 제거하고 감압 농축하여 얻은 잔여물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (MeOH/CH_2Cl_2 = 1/19)로 분리하여 갈색 고체 합성물 (**21**) 0.45 g (0.41 mmol)을 얻었다.

[0454] 도 21은 실시예 5에 따른 청색 경화성 인광 도펀트(Ir-(DPBIM-vinyl)$_3$ (22))의 중간 생성물(Ir-(DIBIM-methyl alcohol)$_3$ (21))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0455] 도 21을 참조하면, 실시예 5에 따른 청색 경화성 인광 도펀트(Ir-(DPBIM-vinyl)$_3$ (22))의 중간 생성물(Ir-(DIBIM-methyl alcohol)$_3$ (21))이 ^{1}H NMR 분석을 통해 88% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0456] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.15 (s, 1H), 8.08 (d, *J* = 8.7 *Hz*, 1H), 7.95 (dd, *J* = 8.1, 15.6 *Hz*, 2H), 7.34 - 7.25 (m, 3H), 7.10 (t, *J* = 7.8 *Hz*, 2H), 7.02 (d, *J* = 8.1 *Hz*, 1H), 6.80 - 6.67 (m, 4H), 6.62 - 6.53 (n, 4H), 6.45 - 6.40 (m, 2H), 6.33 - 6.28 (m, 2H), 6.18 (d, *J* = 7.5 *Hz*, 2H), 4.84 (s, 2H), 4.58 (s, 2H), 1.98 (brs, 1H), 1,73 (brs, 1H) ^{13}C-NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2) δ = 189.05, 149.46, 148.48, 138.15, 137.65, 137.61, 137.40, 136.55, 136.27, 135.25, 132.56, 131.87, 128.59, 128..56, 128.04, 127.89, 127.83, 127.43, 127.21, 127.13, 124.36, 121.65, 121.03, 120.68, 112.47, 112.35, 110.46, 110.00, 109.34, 108.67, 65.39, 64.77 ppm.

[0458] **5-6) Ir-(DIBIM-vinyl)$_3$ (22)**

[0459] 아르곤 기류하에서 25 mL 둥근바닥 플라스크에 Ir-(DIBIM-methyl alcohol)$_3$ (**21**) 0.22 g (0.20 mmol), KOH 74 mg (1.32 mmol), Bu_4NBr 64 mg (0.2 mmol)을 무수 DMF 20 mL에 녹인다. 상온에서 30분 교반 후, 4-vinylbenzyl chloride 0.3 mL (2.0 mmol)을 첨가하고 상온에서 6 일 교반한다. TLC 확인으로 반응이 완결되면 디클로로매탄(CH_2Cl_2) 100 mL를 넣고 유기층은 brine으로 세척한다. (30 mL x 3) 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조 뒤,

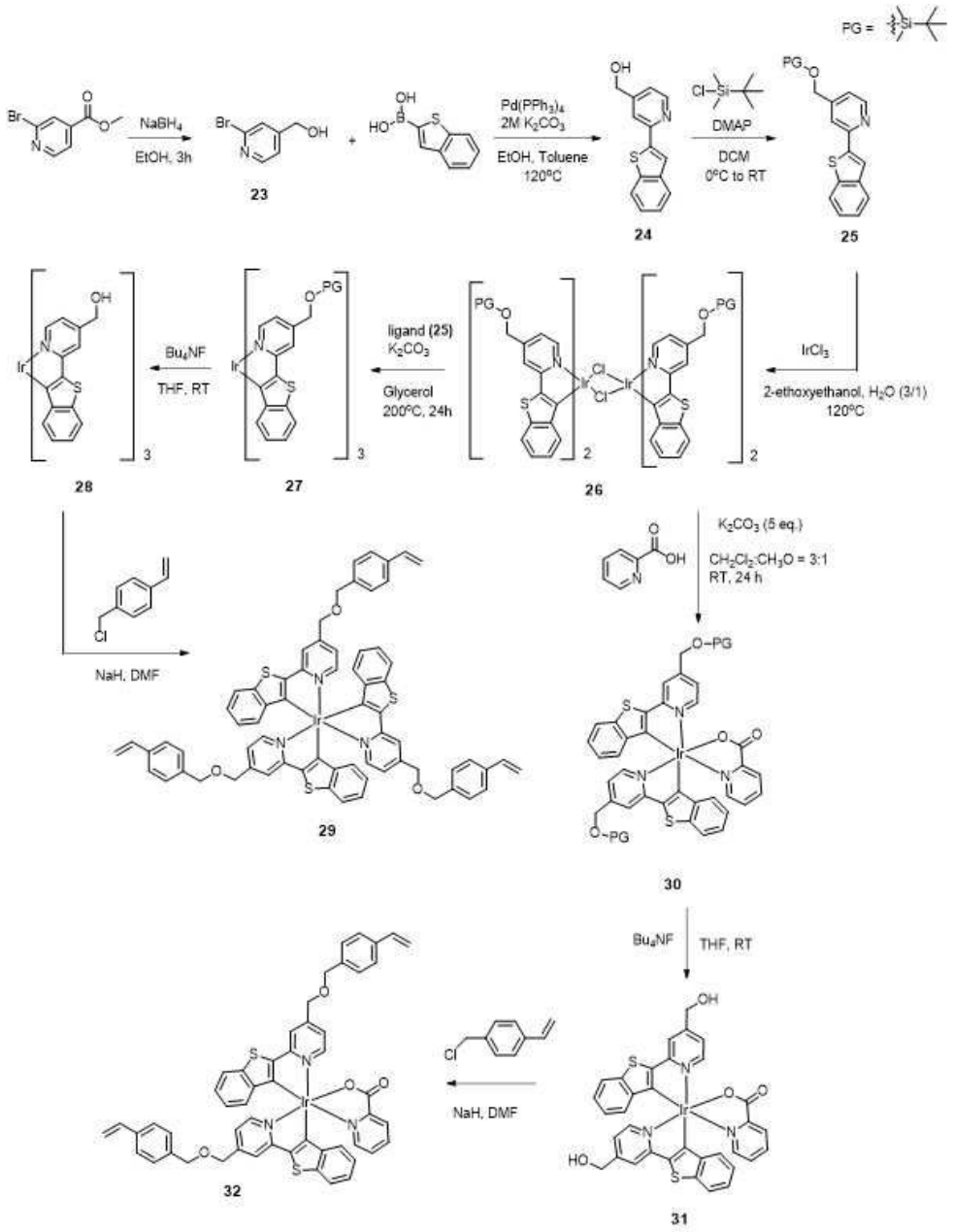
황산마그네슘은 여과 제거하고 감압 농축하여 얻은 잔여물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피 (MeOH : CH_2Cl_2 = 1 : 49)로 분리하여 노란 고체 합성물 (**22**) 23 mg (16 μmol)을 얻었다(수율 8%).

[0460] 도 22는 실시예 5에 따른 청색 경화성 인광 도펀트(Ir-(DPBIM-vinyl)$_3$ (22))의 중간 생성물(Ir-(DIBIM-vinyl)$_3$ (22))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0461] 도 22를 참조하면, 실시예 5에 따른 청색 경화성 인광 도펀트(Ir-(DPBIM-vinyl)$_3$ (22))의 중간 생성물(Ir-(DIBIM-vinyl)$_3$ (22))이 ^{1}H NMR 분석을 통해 8% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0462] ^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.15 (d, *J* = 8.7 *Hz*, 1H), 8.09 (d, *J* = 8.4 *Hz*, 1H), 7.99 - 7.92 (m, 2H), 7.48 - 7.20 (n, 10 H), 7.12 - 7.02 (m, 3H), 6.80 - 6.67 (m, 5H), 6.61 - 6.54 (m, 4H), 6.46 - 6.40 (m, 2H), 6.36 - 6.32 (m, 2H), 6.19 (d, *J* = 7.5 *Hz*, 2H), 5.77 (dd, *J* = 0.9, 17.4 *Hz*, 1H), 5.74 (d, *J* = 17.4 *Hz*, 1H), 5.26 - 5.22 (m, 2H) 4.73 (s, 1H), 4.63 (s, 1H), 4.47 (s, 1H), 4.14 (s, 1H) ppm,

[0464] **실시예 6 : 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 적색 경화성 인광 도펀트: $Ir(btpy)_3$ (29)**



[0465]

[0466] **6-1) 2-bromopyridin-4-yl)methanol (23)**

[0467] 메틸 -브로모아이소니코티네이트 1 g (4.62 mmol)을 에탄올 15 mL 에 용해시킨 후 수소화붕소나트륨 0.27 g (7.13 mmol)을 첨가한다. 화합물을 3시간 동안 환류하고 상온으로 냉각한 후, 포화 염화암모늄 수용액 10 mL를 첨가하여 반응 종결 시킨다. 에탄올을 진공하에 제거하고, 침전된 고체를 최소량의 물에 용해시킨다. 생성된 용액을 에틸 아세테이트로 추출하고 무수 황산나트륨으로 건조하고 용매를 진공 하에 제거한다. 화합물 (23) 0.78 g (4.15 mmol)을 얻었고 추가 정제 없이 사용한다.

[0468] 도 23은 실시예 6에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 적색 경화성 인광 도펀트($Ir(btpy)_3$ (29))의 중간 생성물(2-bromopyridin-4-yl)methanol (23))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0469] 도 23은 참조하면, 실시예 6에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 적색 경화성 인광 도펀트 ($Ir(btpy)_3$ (29))의 중간 생성물(2-bromopyridin-4-yl)methanol (23))이 ^{1}H NMR 분석을 통해 90% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0470] 1H NMR(δ , CDCl3, 400MHz): 8.31 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.24 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 4.73

(s, 2H), 2.16 (br, 1H) ppm.

[0472] **6-2) 2-(benzo[b]thiophen-2-yl)pyridin-4-yl)methanol (24)**

[0473] 질소 분위기 하에서 (2-브로모피리딘-4-일)메탄올 1 g (5.31 mmol), 벤조[b]티오펜-2-보론산 1.2g (6.88 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 0.72g (0.62 mmol)을 톨루엔 10 mL, 에탄올 5 mL에 용해시킨다. 2M 포타슘카보네이트 수용액 3 mL 넣어준 후 12시간, 120℃교반시킨다. 실온으로 식힌 후, 다이클로로메테인으로 추출한다. 무수 황산나트륨으로 건조하고 용매를 진공 하에 제거한다. 컬럼크로마토그래피로 분리하여 목적 화합물 (**24**) 1.11 g (4.62 mmol) 얻었다.

[0474] 도 24는 실시예 6에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 적색 경화성 인광 도펀트($Ir(btpy)_3$ (29))의 중간 생성물(2-(benzo[b]thiophen-2-yl)pyridin-4-yl)methanol (24))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0475] 도 24는 참조하면, 실시예 6에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 적색 경화성 인광 도펀트($Ir(btpy)_3$ (29))의 중간 생성물(2-(benzo[b]thiophen-2-yl)pyridin-4-yl)methanol (24))이 ^{1}H NMR 분석을 통해 87% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0476] ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 8.57 (s, 1H), 7.87 (m, 2H), 7.79 (m, 2H), 7.36 (m, 2H), 7.18 (s, 2H), 4.80 (s, 2H), 1.93 (s, 1H) ppm.

[0478] **6-3) 2-(benzo[b]thiophen-2-yl)-4-(((tert-butyldimethylsilyl)oxy)methyl)pyridine) (25)**

[0479] 질소 분위기 하에서 ((2-(벤조[b]티오펜-2-일)피리딘-4-일)메탄올 1 g (4.14 mmol)을 다이클로로메탄 12 mL에 용해시킨 후 4-디메틸아미노피리딘 (0.557 g, 4.56mmol)을 용액에 첨가한다. 얼음 수조를 사용하여 0° C로 냉각시키고. 5분 후 용액에 tert-부틸 다이메틸실릴 클로라이드 0.683 g (4.54 mmol)를 첨가한다. 12시간 교반 후 실온으로 온도를 올린다. 다이클로로메테인으로 추출한 후, 무수 황산나트륨으로 건조하고 용매를 진공 하에 제거한다. 컬럼크로마토그래피로 분리하여 목적 화합물 (**25**) 1.11 g (4.62 mmol) 얻었다.

[0480] 도 25는 실시예 6에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 적색 경화성 인광 도펀트($Ir(btpy)_3$ (29))의 중간 생성물(2-(benzo[b]thiophen-2-yl)-4-(((tert-butyldimethylsilyl)oxy)methyl)pyridine) (25))의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0481] 도 25를 참조하면, 실시예 6에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 적색 경화성 인광 도펀트($Ir(btpy)_3$ (29))의 중간 생성물(2-(benzo[b]thiophen-2-yl)-4-(((tert-butyldimethylsilyl)oxy)methyl)pyridine) (25))이 ^{1}H NMR 분석을 통해 93% 이상의 높은 수율(순도 99% 이상)로 합성된 것을 알 수 있다.

[0482] ^{1}H-NMR (300 MHz, CDCl3) : 8.57 (d, 1H), 7.87 (m, 2H), 7.79 (m, 2H), 7.36 (m, 2H), 7.18 (s, 1H), 4.79 (s, 2H), 1.00(s, 9H), 0.16 (s, 6H) ppm.

[0484] **6-4) Protected $Ir_2(btpy)_4\mu$-Cl_2 (26)**

[0485] 이리듐(III) 염화물 수화물 (0.55g, (1.04 mmol) 및 물(2.5mL)을 2-(벤조[b]티오펜-2-일)-4-(((tert-부틸다이메틸실릴)옥시)메틸)피리딘 1.12 g (3.15 mmol) 2-에톡시에탄올 혼합물을 120 ℃에서 하룻밤 동안 환류시켰다. 냉각 후, 적갈색 침전물을 여과하고, 물로 세척하고, 진공 건조하였다. 더 이상의 정제 없이 사용하였다. 0.82 g. (수율: 84%).

[0487] 6-5) Protected Ir-(btpy)$_3$ (27)

[0488] 질소 분위기 하에서 이리듐 이량체 $Ir_2(btpy)_4\mu$-Cl_2 0.5g (0.386mmol) 2-(벤조[b]티오펜-2-일)-4-(((tert-부틸다이메틸실릴)옥시)메틸)피리딘 0. 343 g (0.965 mmol) 그리고 포타슘카보네이트 0.37 g (2.70mmol)를 48시간 동안 8mL의 글리세롤 용해시켜 200℃로 가열한다. 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 20mL의 증류수를 첨가하고, 생성된 침전물을 여과한다. 증류수로 2회 세척하고, 공기 건조시킨다. 생성물을 다이클로로메테인을 사용하여 칼럼크로마토그래피로 정제한다. 용매를 진공 건조 후, 다이클로로메테인과 펜탄으로 침전시켜 복합체를 정제한다. 침전물을 여과하고 진공 하에 건조시킨다. 복합체(27)가 fac 및 mer 이성질체의 혼합물로서 수득된다.

[0489]

[0490] 6-6) Deprotected Ir-(btpy)$_3$ (28)

[0491] Protected Ir-(btpy)$_3$ 300 mg을 무수 다이클로로메테인 8 mL에 용해하고 3당량의 1M Bu4NF 첨가한다. 반응 혼합물을 실온에서 4시간 동안 교반하고, 3당량의 1M Bu4NF을 추가로 넣어준다. 반응 혼합물을 실온에서 16시간 교반 한다. 진공 하에 건조시킨 후, 화합물을 칼럼크로마토그래피로 분리하여 Deprotected Ir-(btpy)3 (28) 수득한다.

[0493] 6-7) Ir-(btpy)$_3$-O-styrene (29)

[0494] 1당량의 Ir-(btpy)$_3$를, 무수 디메틸포름아미드에 용해시킨 후, 3.5 당량의 수소화나트륨을 넣어준 뒤 4-염화비닐벤질을 넣어준다. 실온에서 12시간 교반 후 물을 넣어 반응종결 시킨 뒤, 생성된 침전물을 여과한다. 물과 아세톤으로 세척 후 진공 하에 건조시켜 Ir-(pic)(btpy)2-O-styrene (29) 을 수득한다.

[0496] 6-8) Protected Ir-(pic)(btpy)$_2$ (30)

[0497] 질소 기류하에서 $Ir_2(btpy)_4\mu Cl_2$ (26) 1당량, 피콜린산 2.6당량, 포타슘카보네이트 5당량을 다이클로로메탄, 메탄올의 3:1 혼합물에 용해시킨 후 실온에서 12시간 교반한다. 물로 반응종결 시킨 후 에틸아세테이트로 추출한다. 무수 황산나트륨으로 건조하고 용매를 진공 하에 제거한다. 9:1 비율의 다이클로로메탄 : 메탄올을 전개액으로 활용해 화합물을 칼럼크로마토그래피로 분리하여 Protected Ir-(pic)(btpy)$_2$ (30) 수득한다.

[0499] 6-9) Deprotected Ir-(pic)(btpy)$_2$ (31)

[0500] Protected Ir-(pa)(btpy)$_2$ 300 mg을 무수 다이클로로메테인 8 mL에 용해하고 3당량의 1M Bu4NF 첨가한다. 반응 혼합물을 실온에서 4시간 동안 교반하고, 3당량의 1M Bu4NF을 추가로 넣어준다. 반응 혼합물을 실온에서 16시간 교반 한다. 진공 하에 건조시킨 후, 화합물을 칼럼크로마토그래피로 분리하여 Deprotected Ir-(pa)(btpy)$_3$ 수득한다.

[0502] 6-10) Ir-(pic)(btpy)$_2$-O-styrene (32)

[0503] 1당량의 Ir-(pic)(btpy)$_2$ (31)를, 무수 디메틸포름아미드에 용해시킨 후, 3.5 당량의 수소화나트륨을 넣어준 뒤 4-염화비닐벤질을 넣어준다. 실온에서 12시간 교반 후 물을 넣어 반응종결 시킨 뒤, 생성된 침전물을 여과한다. 물과 아세톤으로 세척 후 진공 하에 건조시켜 Ir-(pic)(btpy)2-O-styrene (32)을 수득한다.

[0505] 도 26은 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체의 화학식 2-2로 표시되는 화합물의 ^{1}HNMR 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0506] 도 26을 참조하면, 7,46, 5,44 ppm 에서 알 수 없는 피크가 확인되나, 이는 합성과정에서 생성된 물질이 아닌 외부에서 오염된 것으로, 이를 제외한 나머지 피크(peak)로 인해 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 복합체의 화학식 2-2로 표시되는 화합물이 잘 합성된 것을 알 수 있다.

[0508] 도 27은 필름 상태에서의 CBP, 본 발명의 실시예 2-2에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(CBP-$V4_A$), 가교 결합된 본 발명의 실시예 2-2에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(Crosslinked CBP-$V4_A$), 본 발명의 실시예 2-3에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(CBP-$V4_B$) 및 가교 결합된 본 발명의 실시예 2-3에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(Crosslinked CBP-$V4_B$)의 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

[0509] 도 27에서 경화 조건은 클로로포름 용매에 20 mg/ml 농도로 희석 후 쿼츠 기판에 180℃에서 3시간 열경화 시켰다.

[0510] [표 1]은 도 27에 따른 광학적 특성을 도시한 표이다.

표 1

[0511]

	최대 파장(λ_{max} (nm))	밴드갭($E_{g,\ optical}$ (eV))
CBP	345	3.34
CBP-$V4_A$	359	3.15
Crosslinked CBP-$V4_A$	343	3.18
CBP-$V4_B$	343	3.24
Crosslinked CBP-$V4_B$	337	3.11

[0512] 도 27을 참조하면, CBP-$V4_A$, CBP-$V4_B$.의 경화 전후 자외선-가시광선(UV-vis) 흡수 스펙트럼을 비교하였을 때, 공액 길이(conjugation length)가 길어진 전구체의 흡수 파장이 CBP에 비해 적색 이동(red shift)한 것을 알 수 있으며, 이를 경화 후에 자외선-가시광선(UV-vis) 흡수 스펙트럼을 확인하였을 때, CBP의 흡수파장과 유사해지는 것을 알 수 있다. 이를 통해, 비닐(vinyl) 가교 기능단이 경화됨을 알 수 있다.

[0514] 도 28 및 도 29는 필름 상태에서의 CBP, 본 발명의 실시예 2-2에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(CBP-$V4_A$), 가교 결합된 본 발명의 실시예 2-2에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(Crosslinked CBP-$V4_A$), 본 발명의 실시예 2-3에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(CBP-$V4_B$) 및 가교 결합된 본 발명의 실시예 2-3에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(Crosslinked CBP-$V4_B$)의 FT-IR 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

[0515] 도 28을 참조하면, 열처리한 실험군에 대해 전구체와 열처리 전 필름에서 나타났던 비닐 기(vinyl group)의 흡수 파장대 1638, 995 cm^{-1} 피크(peak)가 줄어드는 것을 통해 열처리를 통해 CBP-$V4_A$, CBP-$V4_B$ 가 경화됨을 알 수 있다.

[0516] 도 29를 참조하면, 열처리한 실험군에 대해 전구체와 열처리 전 필름에서 나타났던 컨쥬게이트 알켄(conjugated alkene)의 흡수 파장대 1650-1600 cm^{-1} 피크(peak)가 줄어드는 것을 통해 열처리를 통해 CBP-$V4_A$, CBP-$V4_B$ 가 경화됨을 알 수 있다.

[0518] 도 30은 본 발명의 실시예 2-2에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(CBP-$V4_A$) 및 본 발명의 실시예 2-3에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 호스트(CBP-$V4_B$)의 시차 주사 열량계

(DSC) 테스트 결과를 도시한 그래프이다.

[0519] 도 30의 DSC는 질소 유량 (20 $cm^3 \cdot min^{-1}$), 가열 속도 10oC · min^{-1} 조건에서 밀봉된 알루미늄 도가니를 활용하여 측정되었다.

[0520] 도 30을 참조하면, CBP-$V4_A$, CBP-$V4_B$ 의 열적 성질을 알 수 있으며, 두가지 물질 모두 녹는 점이 180℃ 이상이기 때문에, 180℃ 이상에서 열경화를 하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

[0522] 도 31은 용액 상태에서 본 발명의 실시예 5-6에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 도펀트(Ir-(DIBIM-vinyl)$_3$)의 정상상태 흡수 및 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이고, 도 32는 용액 상태에서 본 발명의 실시예 5-6에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 도펀트(Ir-(DIBIM-vinyl)$_3$)의 시분해 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

[0523] 도 31 및 도 32의 스펙트럼은 10^{-5} M의 톨루엔 용액에서 측정되었다.

[0524] [표 2]은 도 31 및 도 32에 따른 광학적 특성을 도시한 표이다.

표 2

[0525]

최대 파장(l_{max} (nm))	발광효율	발광수명 (t (ms))
478	0.19	0.13

[0526] 도 31, 도 32 및 표 2를 참조하면, 본 발명의 실시예 5-6에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화형 인광 도펀트(Ir-(DIBIM-vinyl)$_3$)는 뛰어난 발광 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0528] 도 33은 용액 상태에서 본 발명의 실시예 3-3, 4-5에 따른 비닐(Vinyl) 가교 기능단이 도입된 경화성 인광 도펀트(Ir(ppy)3-MOVB1, Ir(ppy)3-MOVB2, Ir(ppy)3-MOVB3)의 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

[0529] 도 33의 스펙트럼은 10^{-5} M의 톨루엔 용액에서 측정되었다.

[0530] 도 33을 참고하면, 가교 기능단의 개수가 증가함에 따라 발광 강도가 감소하는 것을 알 수 있다.

[0532] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

부호의 설명

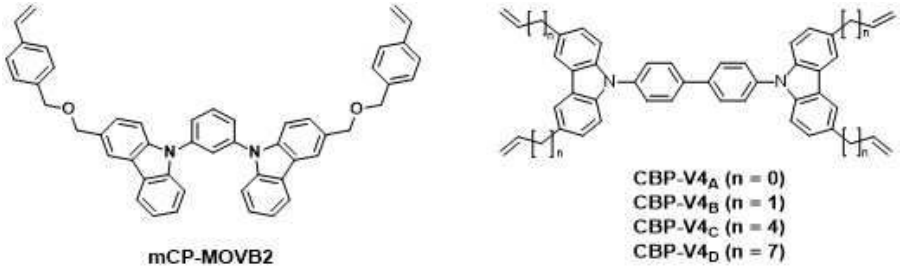
[0534] 210: 제1 전극 220: 제1 전하 보조층

230: 유기 발광층 240: 제2 전하 보조층

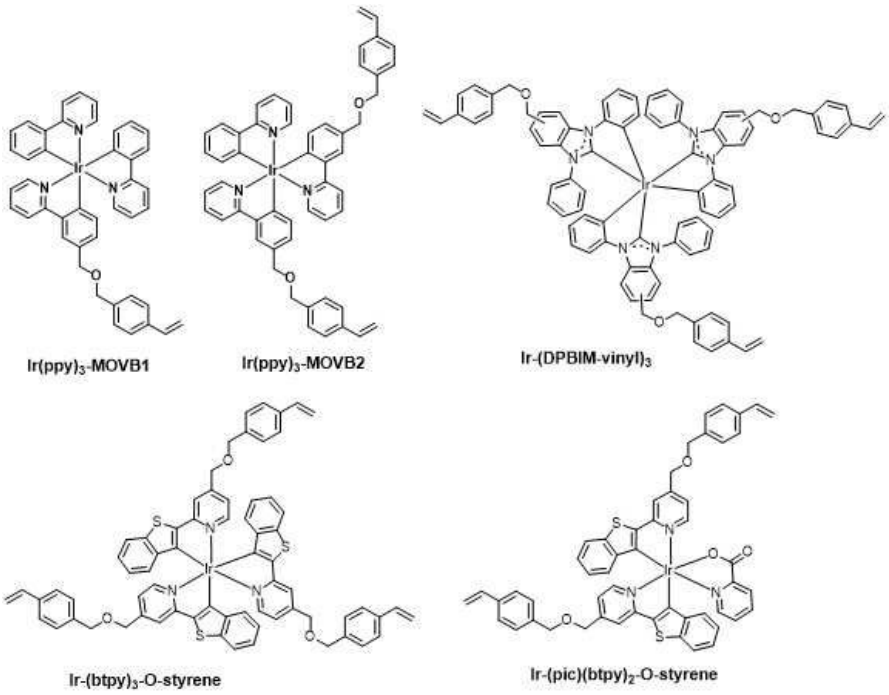
250: 제2 전극

도면

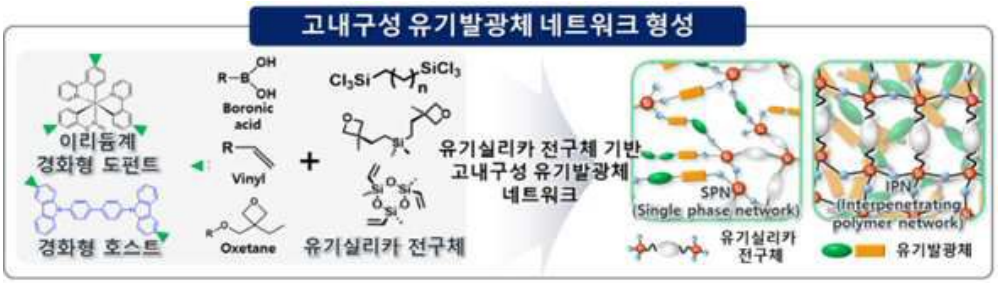
도면1



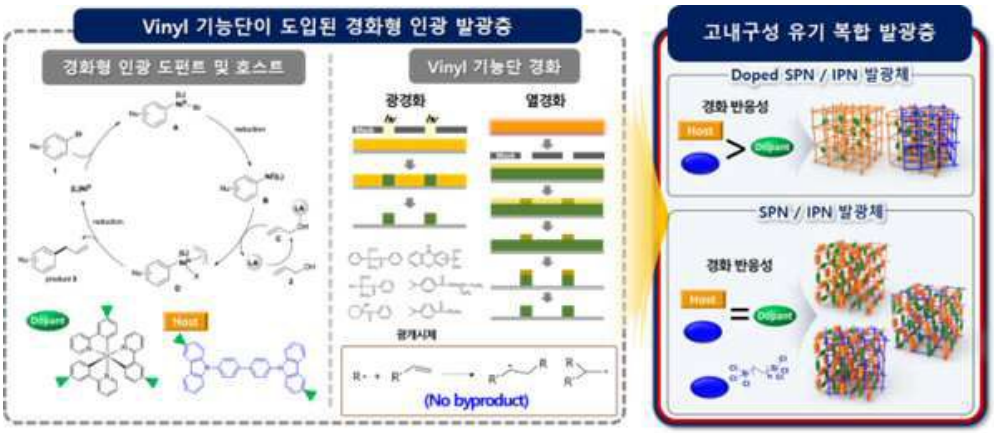
도면2



도면3a



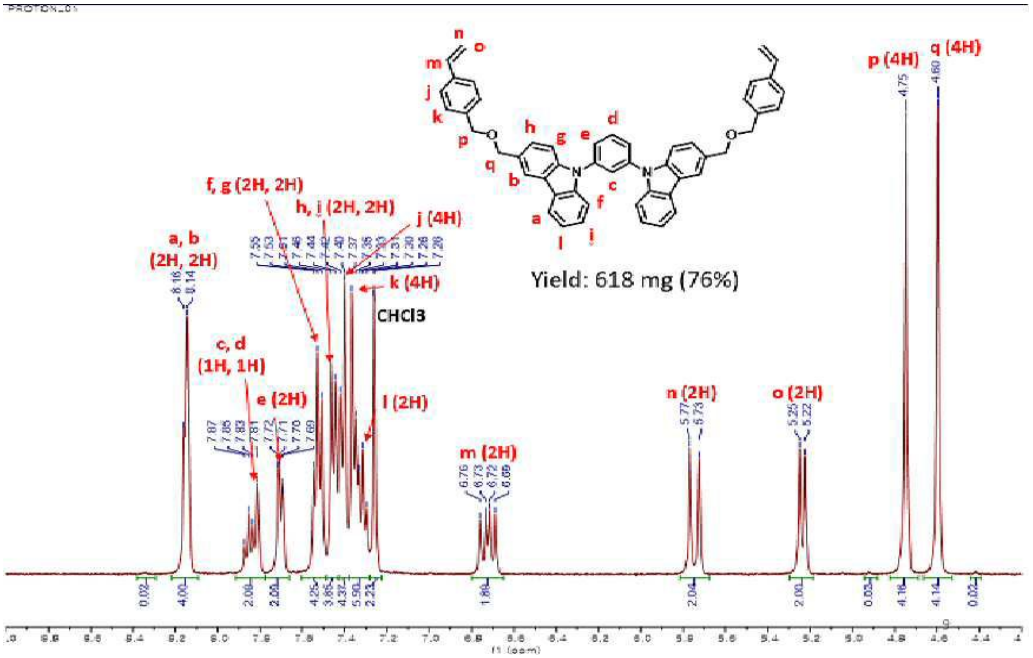
도면3b



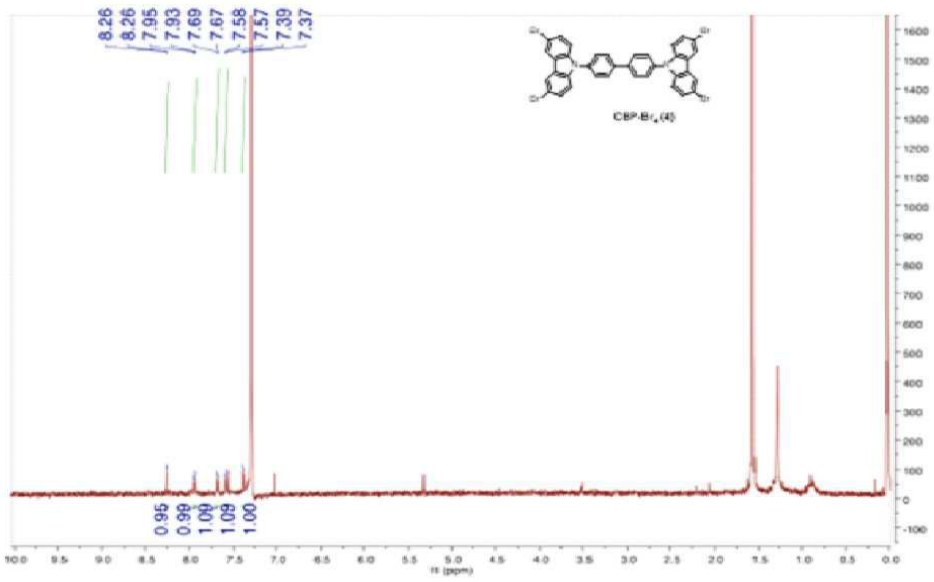
도면4

250
240
230
220
210

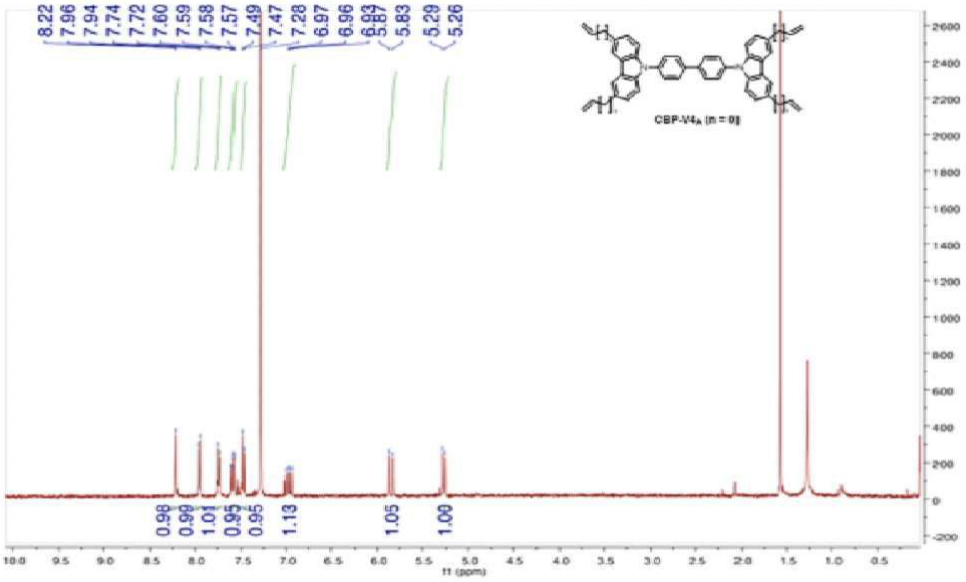
도면5



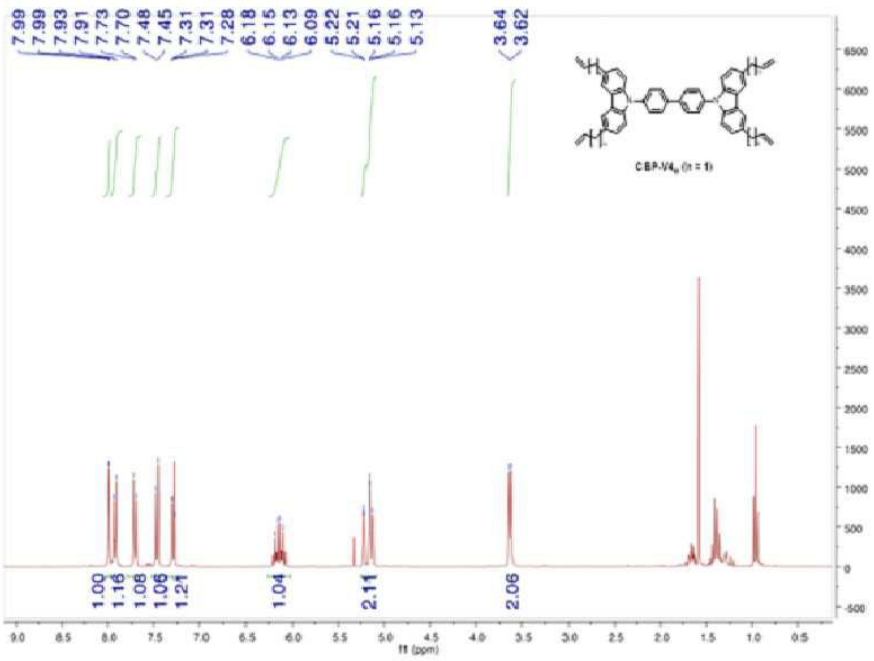
도면6


8.26
8.26
7.95
7.93
7.69
7.67
7.58
7.57
7.39
7.37
0.95
0.99
1.00
1.09
1.00
f1 (ppm)

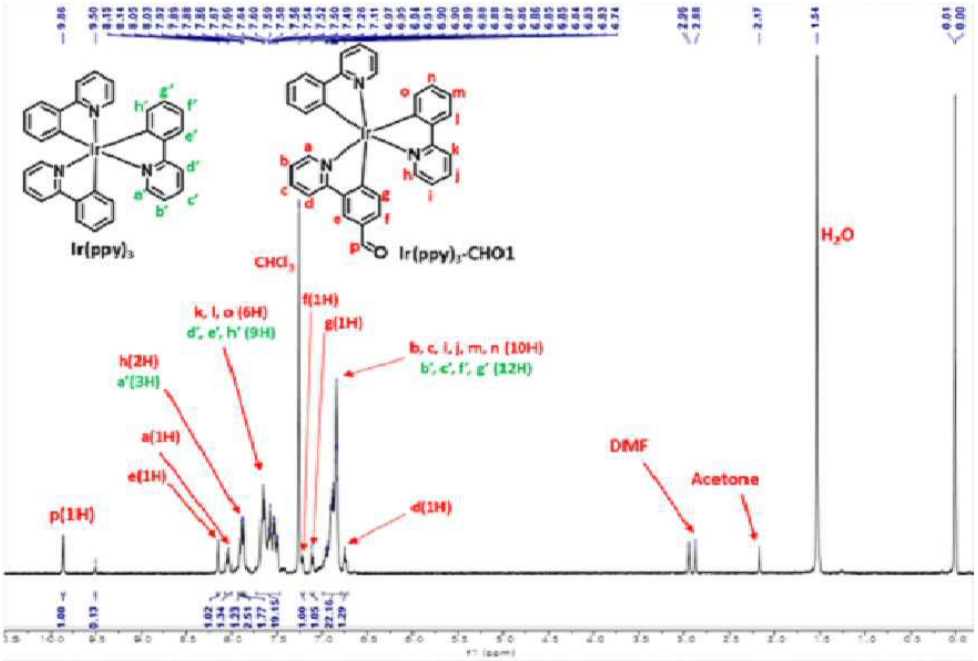
도면7


8.22
7.96
7.94
7.74
7.72
7.60
7.59
7.58
7.57
7.49
7.47
7.28
6.97
6.96
6.93
5.87
5.83
5.29
5.26
0.98
0.99
1.01
0.95
0.95
1.13
1.05
1.00
f1 (ppm)

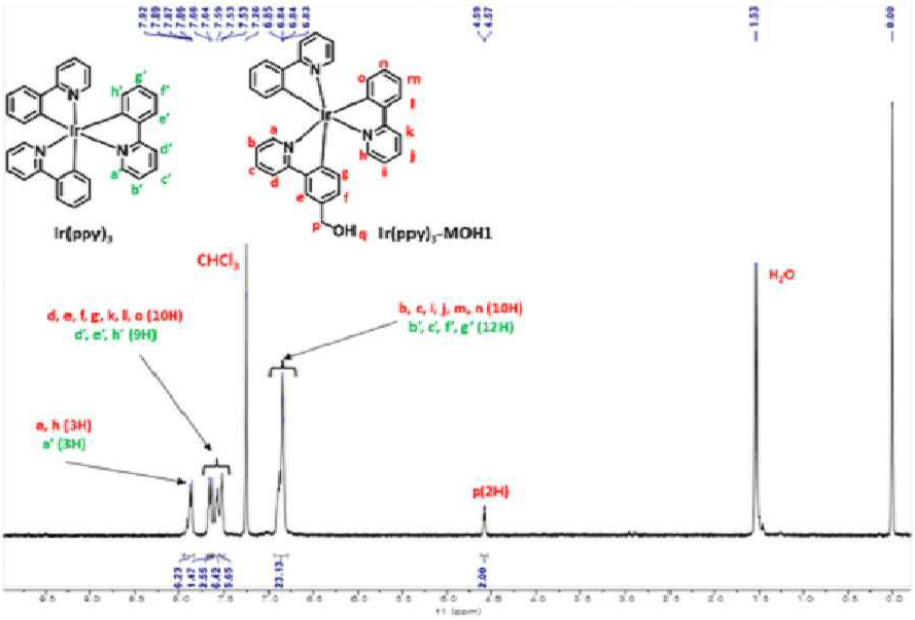
도면8


7.99
7.99
7.93
7.91
7.73
7.70
7.48
7.45
7.31
7.31
7.28
6.18
6.15
6.13
6.09
5.22
5.21
5.16
5.16
5.13
3.64
3.62
1.00
1.16
1.08
1.06
1.21
1.04
2.11
2.06
f1 (ppm)

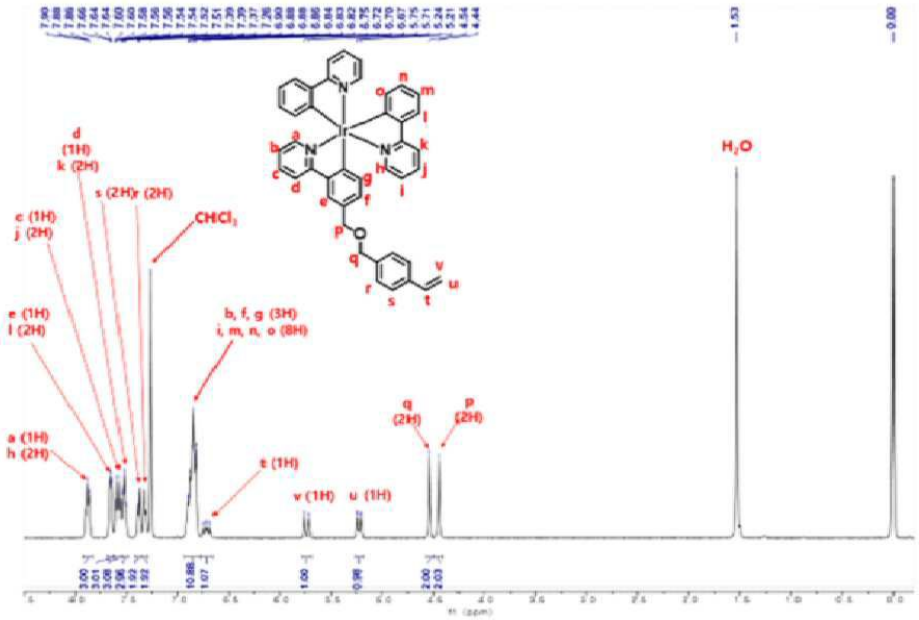
도면9


Ir(ppy)3
Ir(ppy)2-CHO1
CHCl3
H2O
DMF
Acetone
p(1H)
e(1H)
a(1H)
h(2H)
a'(3H)
k, l, o (6H)
d', e', h' (9H)
f(1H)
g(1H)
b, c, i, j, m, n (10H)
b', c', f', g' (12H)
d(1H)

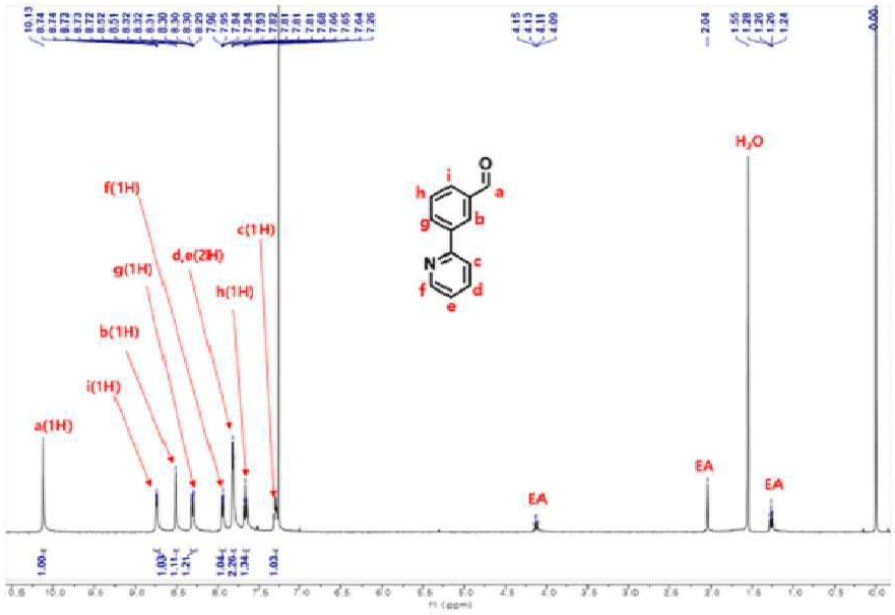
도면10


Ir(ppy)3
Ir(ppy)3-MOH1
CHCl3
H2O
d, e, f, g, k, l, o (10H)
d', e', h' (9H)
b, c, i, j, m, n (10H)
b', c', f', g' (12H)
a, h (3H)
a' (3H)
p(2H)

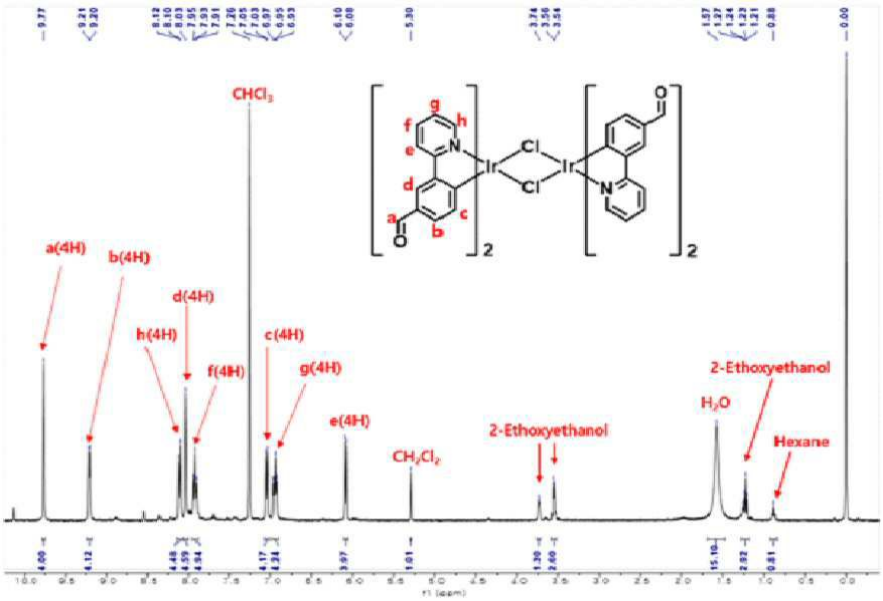
도면11


H2O
d (1H)
k (2H)
s (2H)r (2H)
CHCl3
c (1H)
j (2H)
e (1H)
l (2H)
b, f, g (3H)
i, m, n, o (8H)
a (1H)
h (2H)
t (1H)
v (1H)
u (1H)
q (2H)
p (2H)

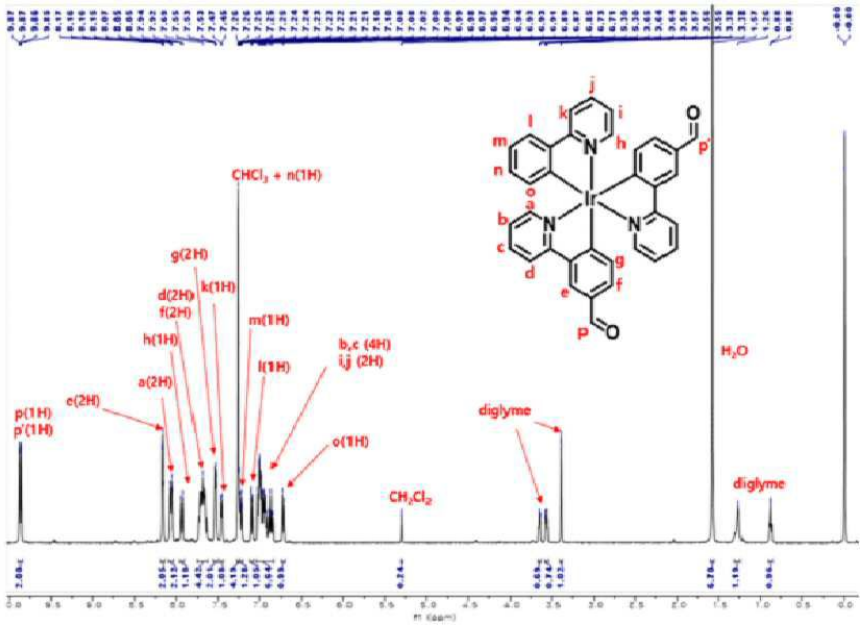
도면12


f(1H)
g(1H)
b(1H)
i(1H)
a(1H)
c(1H)
d,e(2H)
h(1H)
EA
EA
EA
H2O

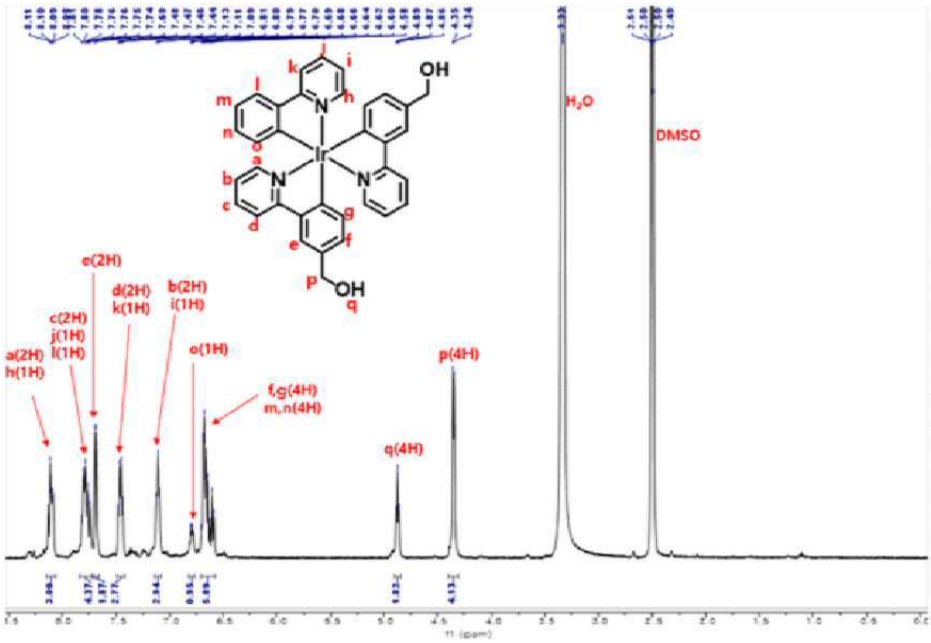
도면13


CHCl3
a(4H)
b(4H)
d(4H)
h(4H)
f(4H)
c(4H)
g(4H)
e(4H)
CH2Cl2
2-Ethoxyethanol
H2O
2-Ethoxyethanol
Hexane

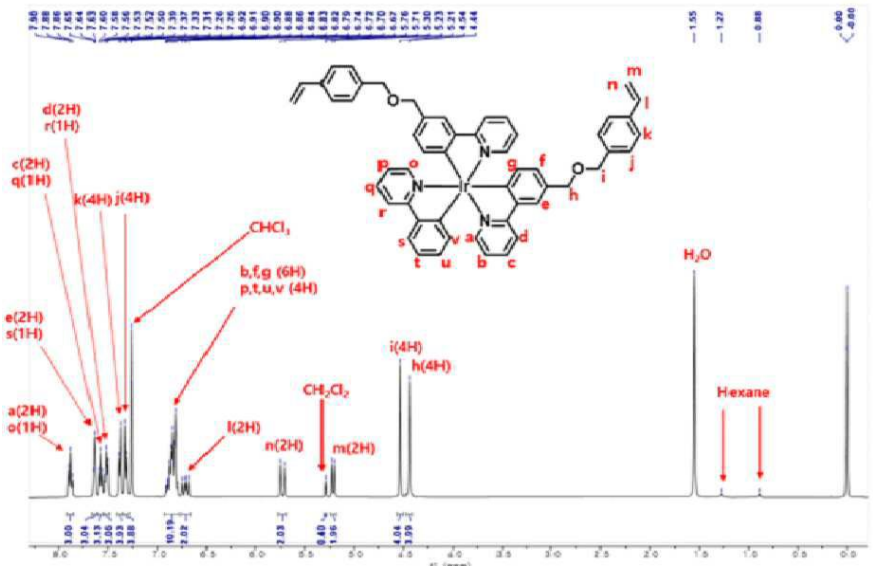
도면14


CHCl3 + n(1H)
g(2H)
d(2H)
f(2H)
k(1H)
m(1H)
h(1H)
b,c (4H)
i,j (2H)
l(1H)
a(2H)
p(1H)
p'(1H)
e(2H)
o(1H)
diglyme
CH2Cl2
H2O
diglyme

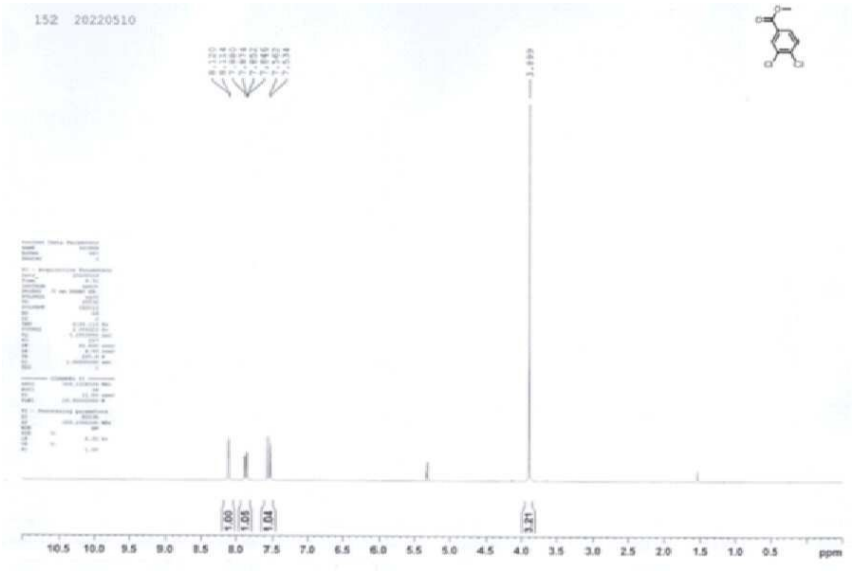
도면15


OH
H2O
DMSO
e(2H)
d(2H)
k(1H)
b(2H)
i(1H)
c(2H)
j(1H)
l(1H)
a(2H)
h(1H)
o(1H)
f,g(4H)
m,n(4H)
p(4H)
q(4H)
OH

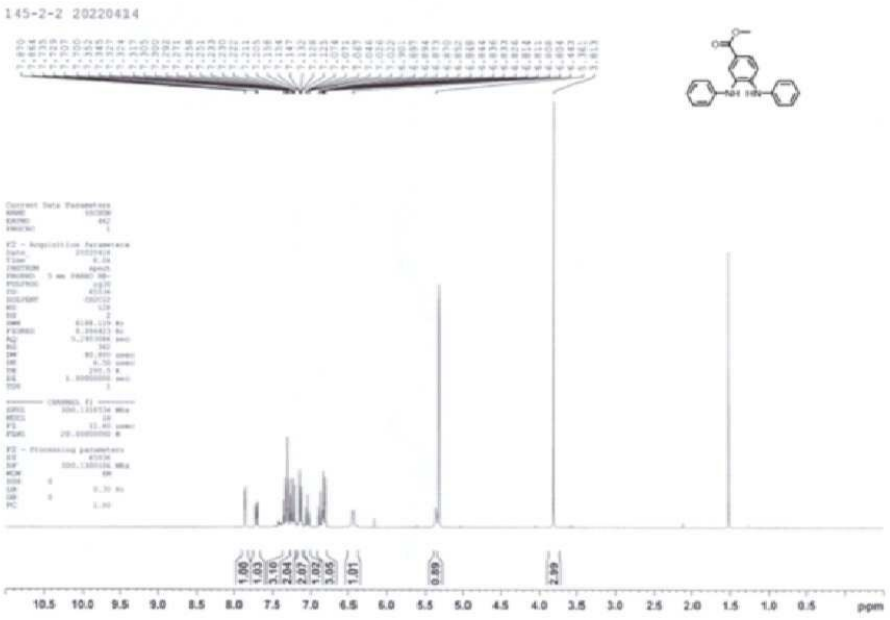
도면16


d(2H)
r(1H)
c(2H)
q(1H)
k(4H) j(4H)
CHCl3
b,f,g (6H)
p,t,u,v (4H)
e(2H)
s(1H)
a(2H)
o(1H)
l(2H)
n(2H)
CH2Cl2
m(2H)
i(4H)
h(4H)
H2O
Hexane

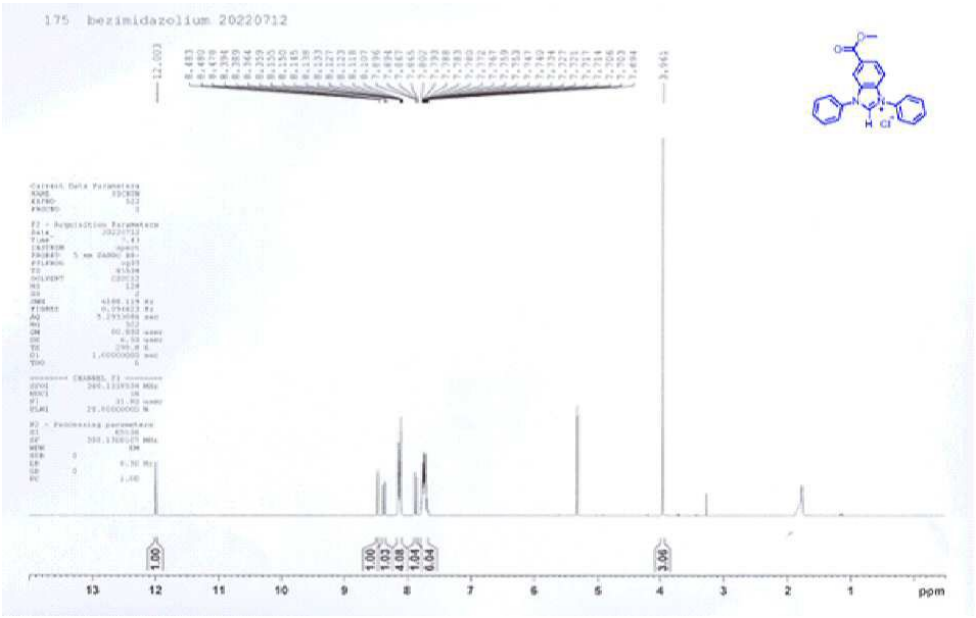
도면17


152 20220510

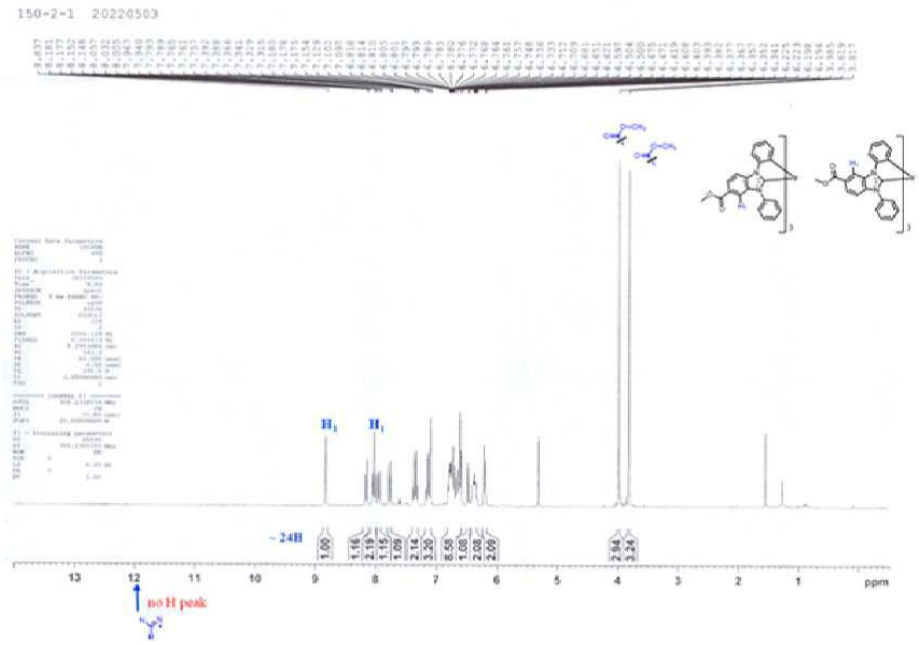
도면18


145-2-2 20220414
1.00
1.03
3.10
2.04
2.07
1.02
3.05
1.01
0.89
2.99
10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5
ppm

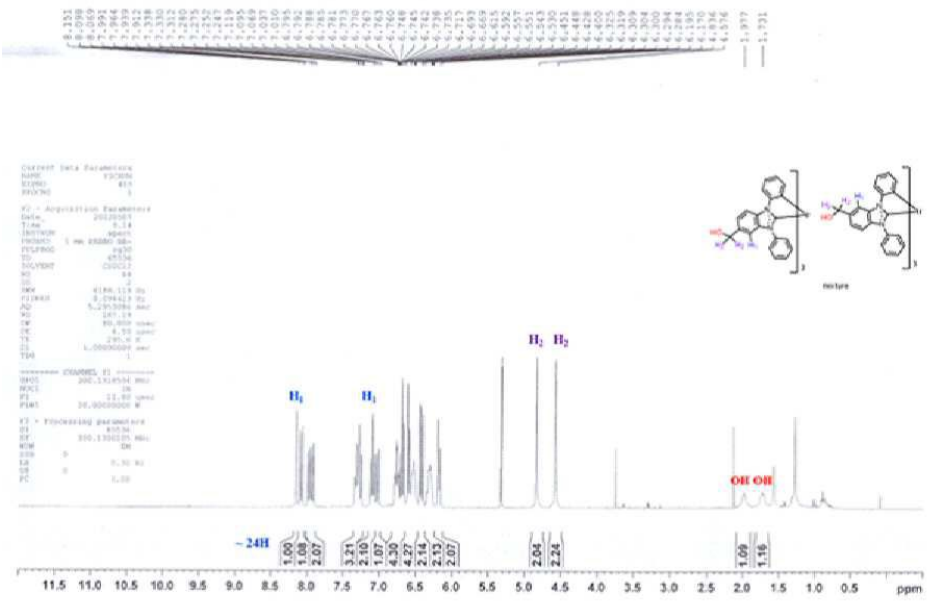
도면19


175 bezimidazolium 20220712
1.00
1.00
1.03
4.08
1.04
6.04
3.06
13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1
ppm

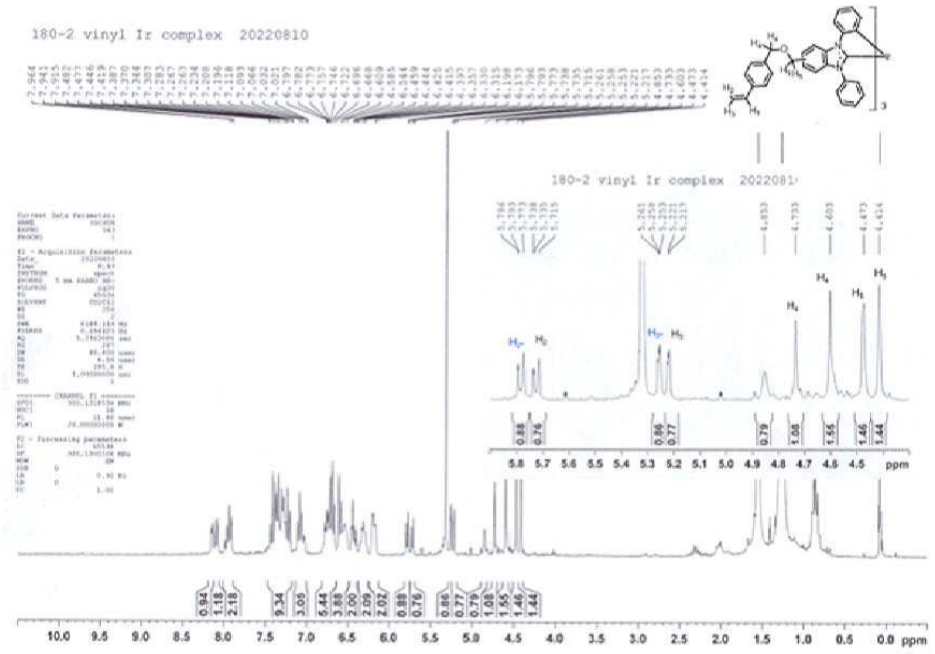
도면20



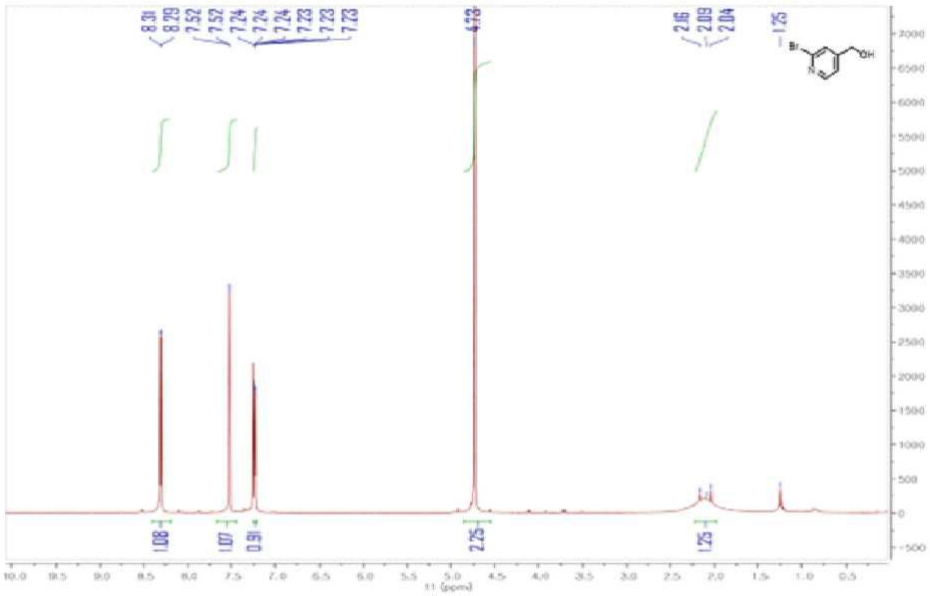
도면21



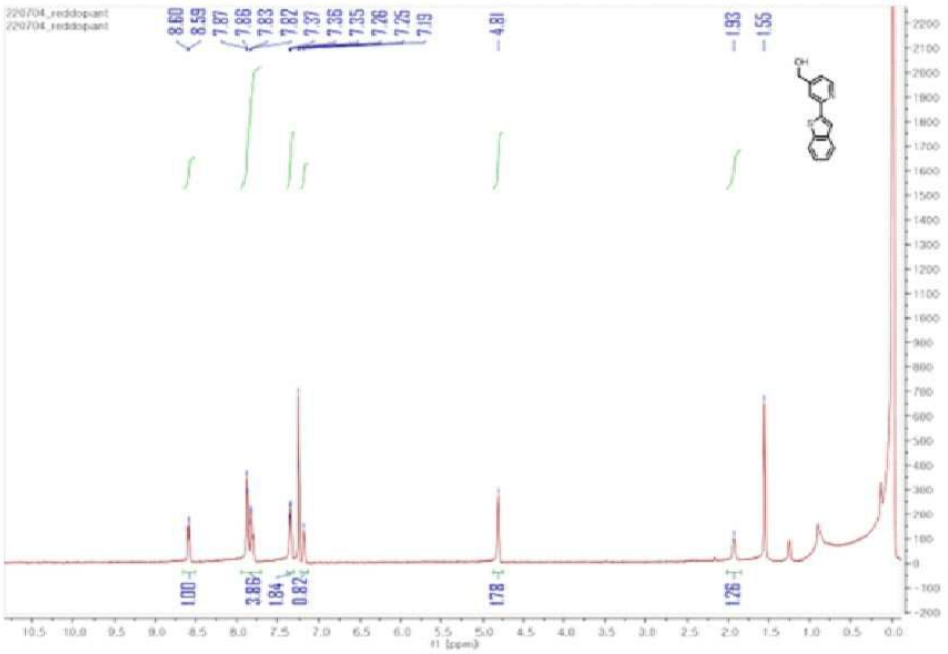
도면22


180-2 vinyl Ir complex 20220810
180-2 vinyl Ir complex 20220810
ppm

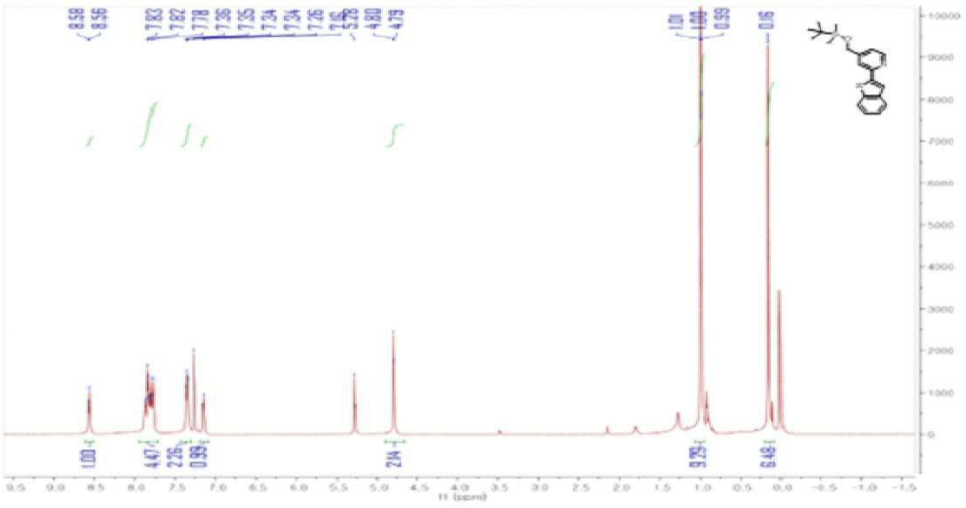
도면23


8.31
8.29
7.52
7.52
7.24
7.24
7.24
7.23
7.23
7.23
4.73
2.16
2.09
2.04
1.25
Br
OH
1.00
1.07
0.91
2.25
1.25
f1 (ppm)

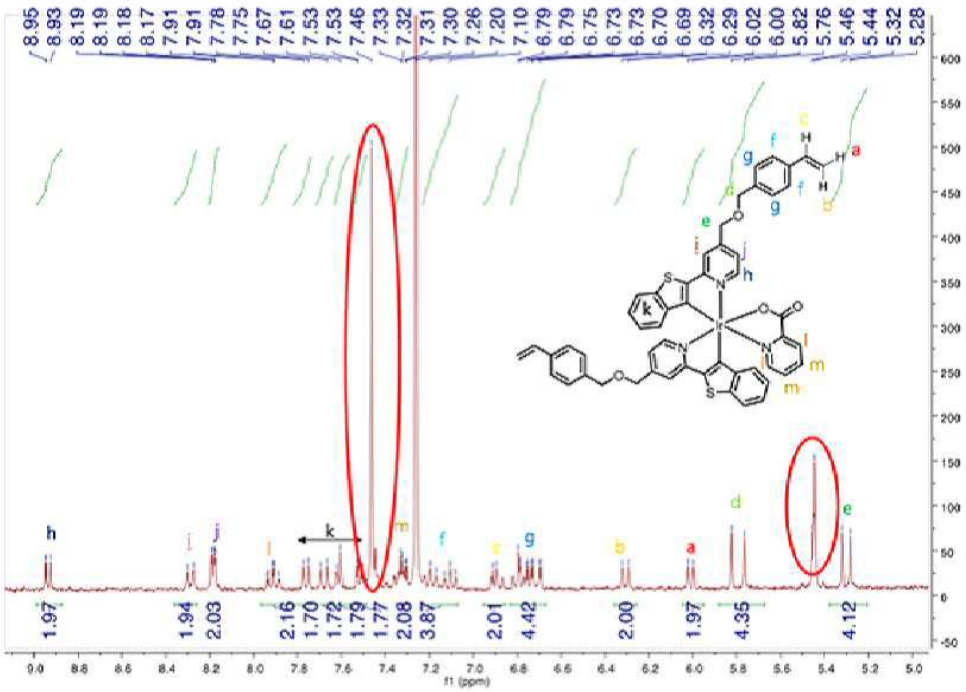
도면24



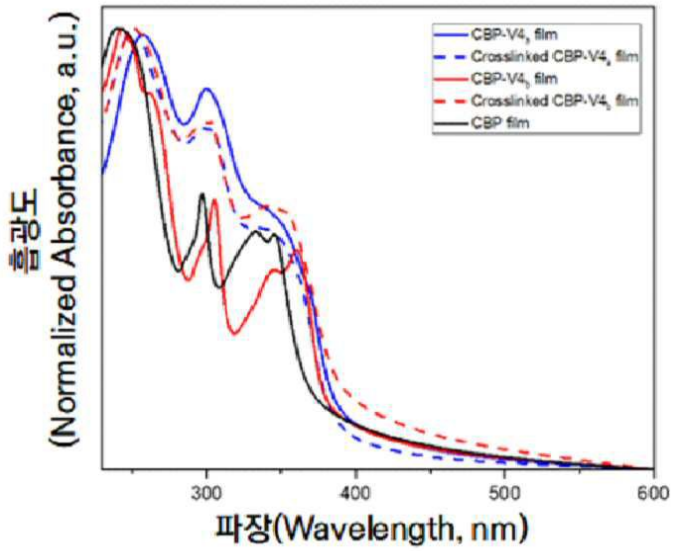
도면25



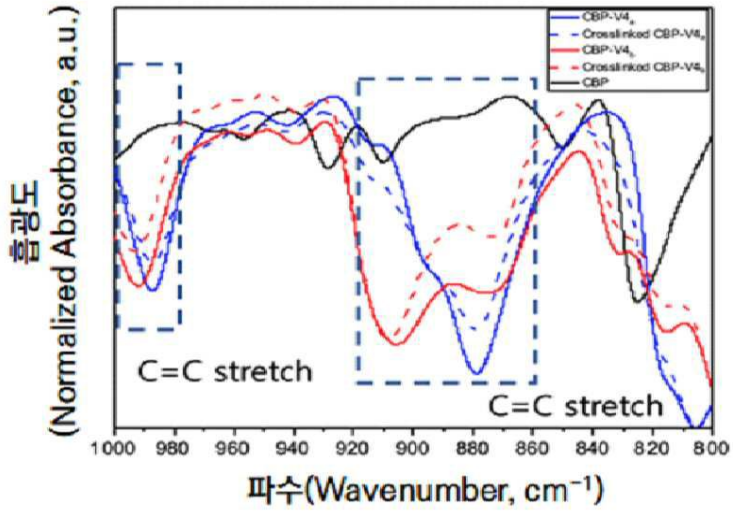
도면26



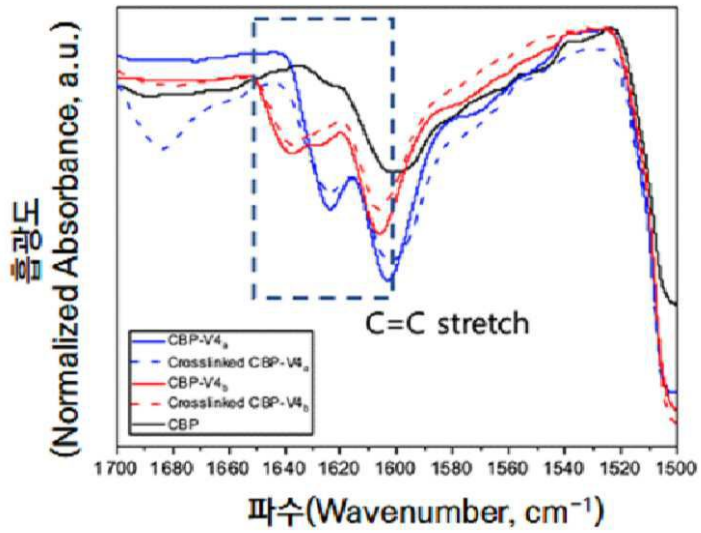
도면27


CBP-V4, film
Crosslinked CBP-V4, film
CBP-V4, film
Crosslinked CBP-V4, film
CBP film
흡광도
(Normalized Absorbance, a.u.)
300
400
500
600
파장(Wavelength, nm)

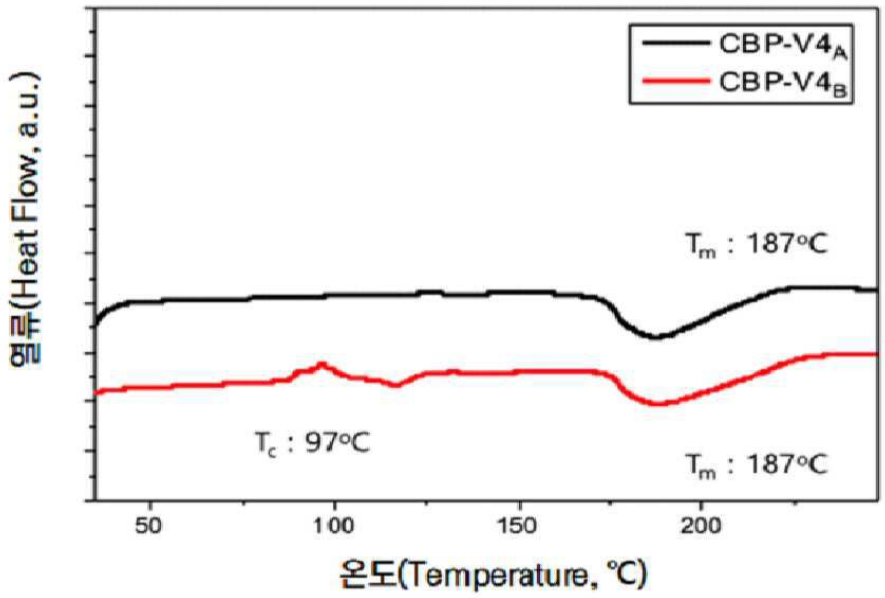
도면28


흡광도
(Normalized Absorbance, a.u.)
C=C stretch
C=C stretch
1000 980 960 940 920 900 880 860 840 820 800
파수(Wavenumber, cm⁻¹)

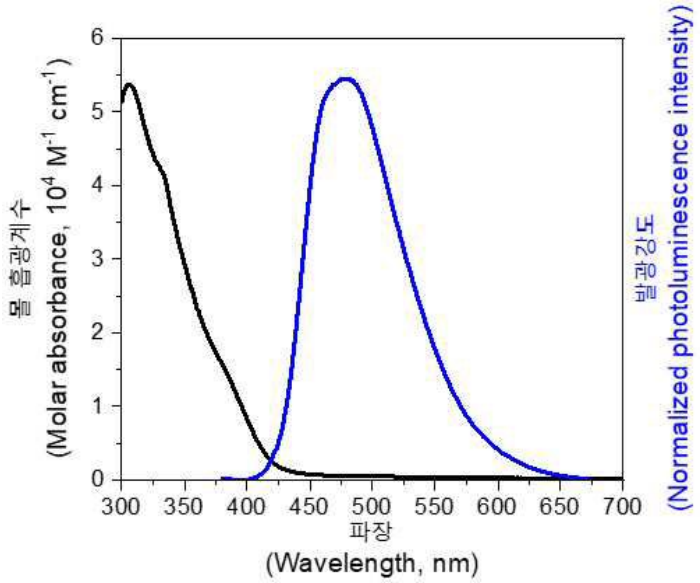
도면29


흡광도
(Normalized Absorbance, a.u.)
C=C stretch
CBP
1700 1680 1660 1640 1620 1600 1580 1560 1540 1520 1500
파수(Wavenumber, cm⁻¹)

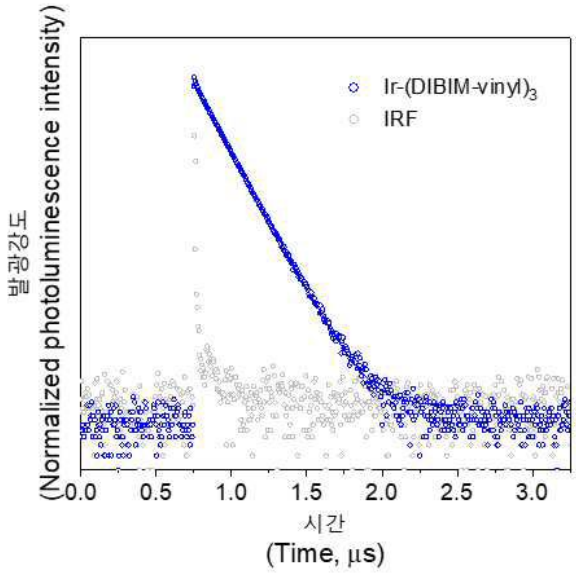
도면30


CBP-V4A
CBP-V4B
열류(Heat Flow, a.u.)
Tm : 187°C
Tc : 97°C
Tm : 187°C
50
100
150
200
온도(Temperature, °C)

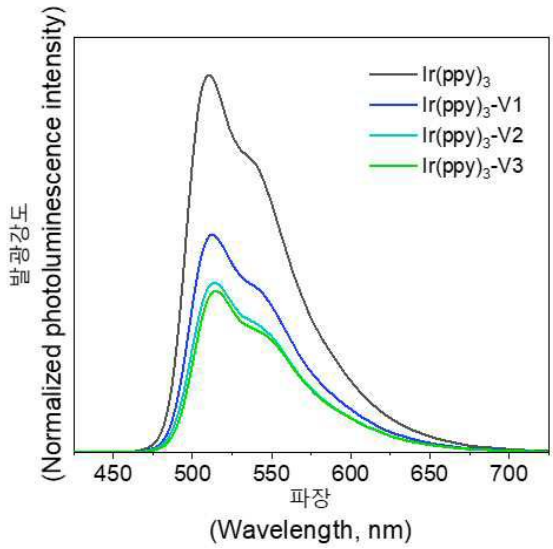
도면31


몰 흡광계수
(Molar absorbance, 10^4 M^-1 cm^-1)
발광강도
(Normalized photoluminescence intensity)
0
1
2
3
4
5
6
300
350
400
450
500
550
600
650
700
파장
(Wavelength, nm)

도면32


Ir-(DIBIM-vinyl)3
IRF
(Normalized photoluminescence intensity)
발광강도
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
시간
(Time, μs)

도면33


Ir(ppy)3
Ir(ppy)3-V1
Ir(ppy)3-V2
Ir(ppy)3-V3
(Normalized photoluminescence intensity)
발광강도
450
500
550
600
650
700
파장
(Wavelength, nm)