



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0082633
(43) 공개일자 2024년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 99/00 (2023.01) H10K 50/00 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 85/6572 (2023.02)
H10K 50/15 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2022-0166457
(22) 출원일자 2022년12월02일
심사청구일자 2022년12월02일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
부산대학교 산학협력단
부산광역시 금정구 부산대학로63번길 2 (장전동, 부산대학교)
(72) 발명자
김봉수
울산 울주군 언양읍 유니스트길 50
샤히드 아민
울산 울주군 언양읍 유니스트길 50 (울산과학기술원)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김중석

전체 청구항 수 : 총 10 항

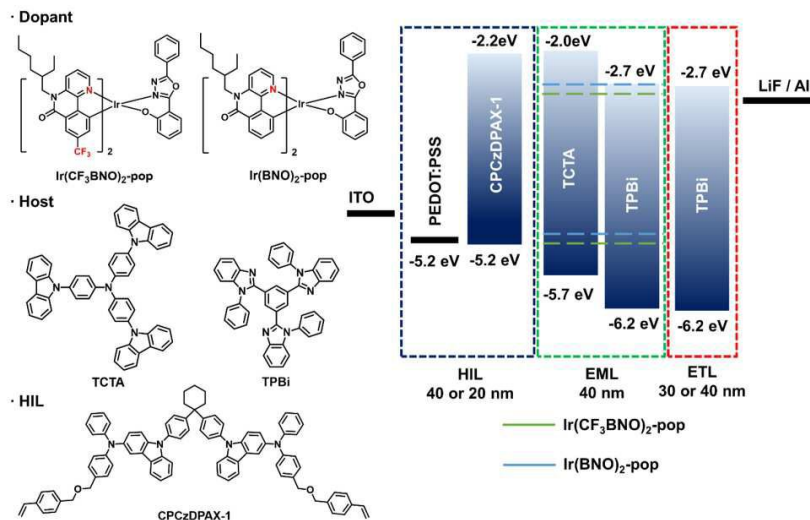
(54) 발명의 명칭 정공 주입 또는 수송용 화합물, 및 이를 포함하는 유기전계발광소자

(57) 요약

본 발명은 정공 주입 또는 수송용 화합물, 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 신규한 카바졸 기반 화합물, 이를 포함하는 정공 주입층 또는 수송층 조성물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다.

본 발명에 따른 신규한 카바졸 기반 화합물은 열 가교 가능하며 우수한 정공 주입 또는 정공 수송 특성을 가지는 바, 이를 정공 주입 또는 정공 수송 물질로 사용하여 유기전계발광소자를 제조할 경우, 현저히 향상된 효율 및 장치 작동 수명을 가질 수 있다.

대표도 - 도11



(52) CPC특허분류

H10K 50/17 (2023.02)

H10K 85/636 (2023.02)

(72) 발명자

진성호

부산 금정구 부산대학교로63번길 2

박호열

부산 금정구 부산대학교로63번길 2

라자 쿠마레즈

부산 금정구 부산대학교로63번길 2

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415179773

과제번호 20016283

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 소재부품기술개발

연구과제명 용액공정이 가능한 고효율 인광 발광 소재소자 기술 개발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 (주)아이티캡

연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711158329

과제번호 2018R1A5A1025594

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 집단연구지원

연구과제명 태양광 에너지 지속가능 활용 연구센터

기 여 율 1/2

과제수행기관명 부산대학교

연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

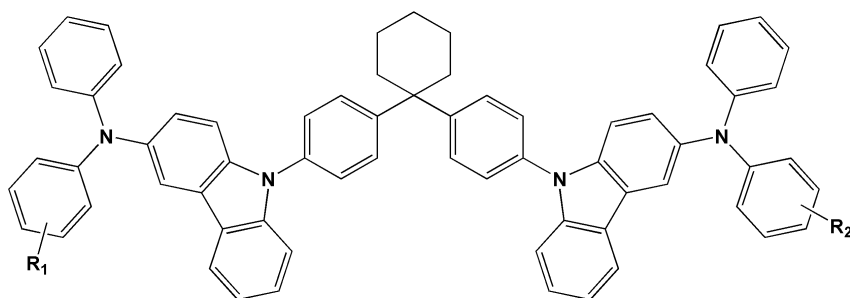
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는, 정공 주입 또는 수송용 화합물:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_2 는 서로 동일하거나 다를 수 있고,

수소, 할로젠, 니트로, 선행 또는 분지형의 (C1-C10) 알킬, (C1-C10) 알콕시, (C3-C10) 사이클로알킬, (C5-C10) 아릴, (C5-C10)아릴옥시(C1-C10)알킬, 또는 비닐(C5-C10)아릴옥시(C1-C10)알킬에서 선택됨.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 화합물은,

상기 R_1 및 R_2 가 수소, 선행 또는 분지형의 (C1-C10) 알킬, (C1-C10) 알콕시, 페닐옥시(C1-C4)알킬 또는 비닐페닐옥시(C1-C4)알킬에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 정공 주입 또는 수송용 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 화합물은,

열 가교가 가능한 것을 특징으로 하는, 정공 주입 또는 수송용 화합물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는, 유기전계발광소자용 정공 주입층 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는, 유기전계발광소자용 정공 수송층 조성물.

청구항 6

제1 전극;

상기 제1 전극과 대향적으로 형성된 제2 전극; 및

상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치되는 하나 이상의 유기물층을 포함하며,

상기 유기물층 중 하나 이상은 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 유기전계발광소자.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 유기물층은,

정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 또는 이들의 혼합 층에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 유기전계발광소자.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 화합물은,

상기 정공 주입층 또는 정공 수송층에 포함되는 것을 특징으로 하는, 유기전계발광소자.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 화합물은,

100 내지 300℃에서 10 내지 60분간 열 가교 결합하여, 상기 정공 주입층 또는 정공 수송층을 이루는 것을 특징으로 하는, 유기전계발광소자.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 유기전계발광소자는,

전류효율, 외부양자효율 및 장치 작동 수명이 향상된 것을 특징으로 하는, 유기전계발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기전계발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 신규한 정공 주입 또는 정공 수송용 화합물, 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 인광 유기 발광 다이오드(Phosphorescent organic light-emitting diode, PHOLED)는 유망한 디스플레이와 조명 기술로서 많은 성공을 거두어, PHOLED 시장은 모바일 디스플레이, 모니터, 및 텔레비전과 같은 응용 분야로 빠르게 확대되고 있다. 현재, 고효율 녹색(green) PHOLED는 열 증착을 통해 다층 소자 구조로 제작되고 있어, 제

조 비용이 많이 들고 귀중한 재료가 많이 낭비되는 문제가 있다. 이와 관련하여, 용액 공정(solution-processing)을 통한 PHOLED의 제조는 비용 효율성과 대면적 장치에 대한 적용 가능성으로 가까운 미래에 보다 더 적합하다.

[0003] 고성능의 용액 공정 PHOLED를 구현하기 위하여, 금속 착물의 인광 도펀트(dopant)를 신중하게 설계해야 한다. 도펀트는 물질(재료) 또는 공정에 원하는 효과를 주기위해 적정 농도로 고의로 첨가하는 원소 또는 화합물로, 호스트의 전도율을 높여 발광효율, 색 순도 개선을 담당할 수 있다.

[0004] 더불어, 화학적으로 불활성인 정공 주입층(hole injection layer, HIL)과 정공 수송층(hole transporting layer, HTL) 재료는 용액 공정 PHOLED의 장기적 안정성을 위해 필수적이다. 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리스티렌 설포닉산[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonic acid, PEDOT:PSS]은 적절한 최고 점유 분자 궤도(highest occupied molecular orbital, HOMO), 우수한 정공 주입 특성, 및 PHOLED 제조 동안 후속 HIL 또는 발광층(emission material layer, EML)의 증착에 사용되는 유기용매에 대한 비용해성으로 인해 용액 공정 PHOLED에 대해 가장 일반적으로 사용되는 HIL 재료이다. 그러나, 흡습성 산성 PEDOT:PSS는 인듐 주석 옥사이드(indium tin oxide, ITO)와 같은 애노드(anode) 재료에 악 영향을 미쳐 소자 안정성을 크게 떨어뜨린다.

[0005] 이에, 종래의 PEDOT:PSS를 대신하여, 적절한 HOMO 수준과 효율적인 정공 주입 또는 수송 특성을 가진, 화학적으로 불활성인 재료 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2009-0036392호 (2009.04.14. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

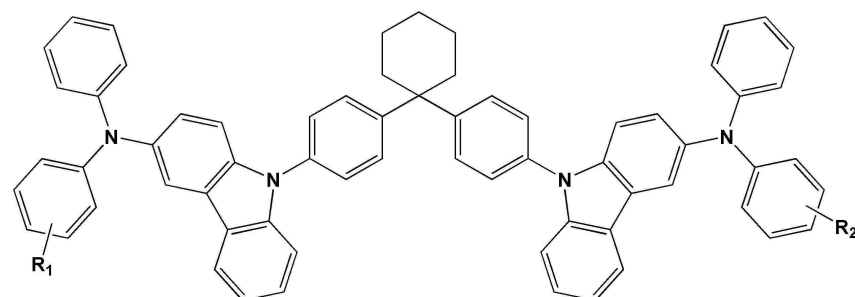
[0007] 본 발명의 목적은 보다 우수한 효율 및 안정성을 갖는 유기발광소자를 제조할 수 있는, 신규한 카바졸 기반 화합물을 제공하는 데에 있다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 상기의 화합물을 이용하여 고효율 및 고 안정성의 유기발광소자를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는, 정공 주입 또는 수송용 화합물을 제공한다:

[0010] <화학식 1>



[0011]

[0012] 상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 다를 수 있고, 수소, 할로젠, 니트로, 선형 또는 분지형의 (C1-C10) 알킬, (C1-C10) 알콕시, (C3-C10) 사이클로알킬, (C5-C10) 아릴, (C5-C10)아릴옥시(C1-C10)알킬, 또는 비닐(C5-C10)아릴옥시(C1-C10)알킬에서 선택될 수 있다.

[0013] 상기 화합물은, 상기 R₁ 및 R₂가 수소, 선형 또는 분지형의 (C1-C10) 알킬, (C1-C10) 알콕시, 페닐옥시(C1-C4)알킬 또는 비닐페닐옥시(C1-C4)알킬에서 선택될 수 있다.

- [0014] 상기 화합물은, 열 가교가 가능한 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명은 상기의 화합물을 포함하는, 유기전계발광소자용 정공 주입층 조성물을 제공한다.
- [0016] 본 발명은 상기의 화합물을 포함하는, 유기전계발광소자용 정공 수송층 조성물을 제공한다.
- [0017] 본 발명은 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향적으로 형성된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치되는 하나 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 유기물층 중 하나 이상은 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 유기물층은, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 또는 이들의 혼합 층에서 선택될 수 있다.
- [0019] 상기 화합물은, 상기 정공 주입층 또는 정공 수송층에 포함될 수 있다.
- [0020] 상기 화합물은, 100 내지 300℃에서 10 내지 60분간 열 가교 결합하여, 상기 정공 주입층 또는 정공 수송층을 이룰 수 있다.
- [0021] 상기 유기전계발광소자는, 전류효율, 외부양자효율 및 장치 작동 수명이 향상될 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따른 신규한 카바졸 기반 화합물은 열 가교 가능하며 우수한 정공 주입 또는 정공 수송 특성을 가져, 종래의 정공 주입 또는 정공 수송 물질을 대신하여 사용할 수 있다.
- [0023] 상기 화합물을 정공 주입 또는 정공 수송 물질로 사용하여 유기전계발광소자를 제조할 경우, 현저히 향상된 효율 및 장치 작동 수명을 가질 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명에 따른 정공 주입 또는 정공 전달 재료와 신규한 이리듐 화합물의 인광 도펀트를 이용하여 보다 우수한 장치 안정성을 보여줄 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 이리듐 착물 (a) $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 와 (b) $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 의 용액 내 및 순수 필름과 (c) CPCzDPAX-1의 UV-vis 흡수 스펙트럼 및 광발광(PL) 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 2는 $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 및 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 의 PL 감쇠 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 3은 (a) $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 및 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 와 (b) CPCzDPAX-1의 순환 전압전류법(CV)을 나타낸 것이다.
- 도 4는 밀도기능이론(DFT) 계산에 의해 획득된 Ir(III) 착물 (왼쪽)과 CPCzDPAX-1 (오른쪽)의 HOMO 및 LUMO 궤도 표면 플롯이다.
- 도 5는 (a) $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 및 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 와 (b) CPCzDPAX-1의 열중량분석(TGA) 곡선이다.
- 도 6은 $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 및 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 의 시차주사열량분석(DSC) 곡선이다.
- 도 7은 CPCzDPAX-1의 DSC 곡선이다.
- 도 8은 클로로벤젠으로 행구기 전 후 CPCzDPAX-1 필름의 어닐링 온도에 따른 UV-vis 흡수 스펙트럼으로, (a) 100℃, (b) 150℃, (c) 180℃, (d) 200℃, 및 (e) 250℃에서 20분간의 결과이며, (f)는 가교 수율을 나타낸다.
- 도 9는 CPCzDPAX-1 필름의 가교 전(pristine)(아래), 가교 후(위)의 푸리에변환적외선(FT-IR) 분석 스펙트럼이다.
- 도 10은 CPCzDPAX-1 필름의 정공 이동도 측정을 위한 전류밀도-전압 특성을 나타낸 것이다.
- 도 11은 인광 유기 발광 다이오드(PHOLED) 제조에 사용되는 도펀트(dopant), 호스트(host) 및 정공 주입층(HIL) 분자 및 이들의 에너지 준위 다이어그램을 나타낸 것이다.
- 도 12는 다양한 농도에서의 $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 를 사용한 용액 공정의 PHOLED의 전기발광(EL) 성능을 나타낸 것으

로, (a)는 전류밀도-전압-발광 (J-V-L) 곡선, (b)는 전류효율-발광-전력효율 (CE-L-PE) 곡선, (c)는 EQE-발광 (EQE-L) 곡선 및 (d)는 EL 스펙트럼이다.

도 13은 다양한 농도에서의 Ir(BNO)₂-pop를 사용한 용액 공정의 PHOLED의 EL 성능을 나타낸 것으로, (a)는 J-V-L 곡선, (b)는 CE-L-PE 곡선, (c)는 EQE-L 곡선 및 (d)는 EL 스펙트럼이다.

도 14는 최적화된 용액 공정의 PHOLED의 소자 성능을 나타낸 것으로, (a)는 J-V-L 곡선, (b)는 EL 스펙트럼, (c)는 EQE-L 곡선, 및 (d)는 CE-L-PE 곡선이다.

도 15는 (a) PEDOT:PSS 및 (b) CPCzDPAX-1의 HIL 기반 Ir(CF₃BNO)₂-pop 또는 Ir(BNO)₂-pop PHOLED의 작동 안정성을 나타낸 것이다.

도 16은 (a) Ir(CF₃BNO)₂-pop, (b) Ir(BNO)₂-pop의 EML의 표면 형태 (위)와 (c) CPCzDPAX-1 원 상태(pristine), (d) 가교된 CPCzDPAX-1, 및 (e) 행군 CPCzDPAX-1의 원자력현미경(AFM) (아래) 이미지이다.

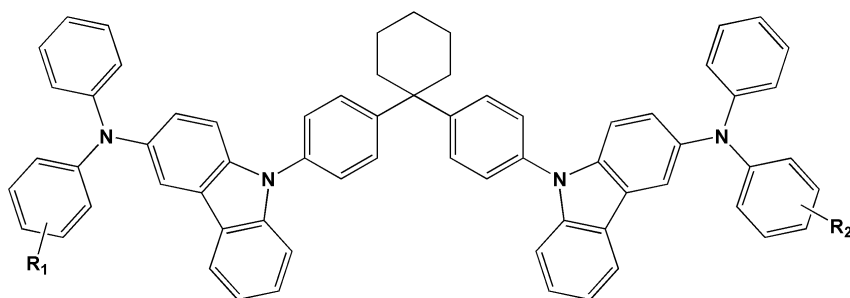
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명자는 열 가교성 그룹으로 비닐벤질 단위를 갖는 3-디페닐아미노카바졸을 기반으로 하는 신규한 물질을 합성하였고, 이를 용액 공정 PHOLED에서 종래의 정공 주입층 또는 정공 수송층 재료를 대신하여 사용한 결과, 우수한 전류 및 양자효율과 보다 향상된 장치 작동 수명 특성을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 정공 주입 또는 수송용 화합물을 제공한다:

<화학식 1>

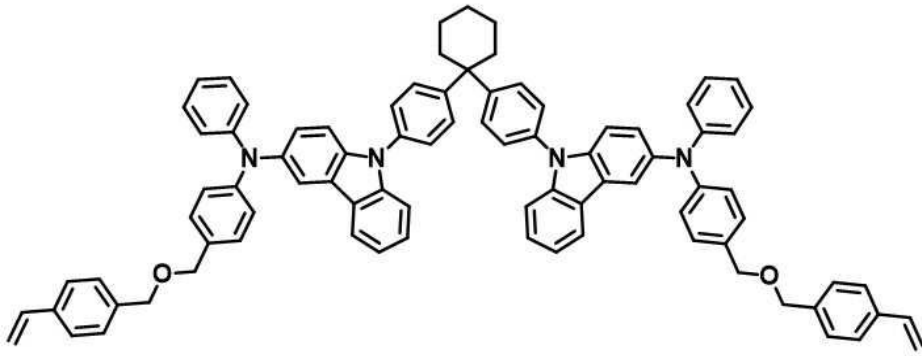


상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 다를 수 있고, 수소, 할로젠, 니트로, 선형 또는 분지형의 (C1-C10) 알킬, (C1-C10) 알콕시, (C3-C10) 사이클로알킬, (C5-C10) 아릴, (C5-C10)아릴옥시(C1-C10)알킬, 또는 비닐(C5-C10)아릴옥시(C1-C10)알킬에서 선택될 수 있다.

바람직하게는, 상기 화합물은 상기 R₁ 및 R₂가 수소, 선형 또는 분지형의 (C1-C10) 알킬, (C1-C10) 알콕시, 페닐옥시(C1-C4)알킬 또는 비닐페닐옥시(C1-C4)알킬에서 선택될 수 있고, 보다 바람직하게는, 상기 R₁ 및 R₂가 비닐페닐옥시(C1-C4)알킬에서 선택될 수 있다.

상기 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0036] <화학식 2>



[0037]

[0038] 상기 화합물은 9,9'-(사이클로헥산-1,1-디일비스(4,1-페닐렌))비스(N-페닐-N-(4-(((4-비닐벤질)옥시)메틸)페닐)-9H-카바졸-3-아민) [9,9'-(cyclohexane-1,1-diylbis(4,1-phenylene))bis(N-phenyl-N-(4-(((4-vinylbenzyl)oxy)methyl)phenyl)-9H-carbazole)]로, CPCzDPAX-1로 약칭될 수 있다.

[0039] 상기 화합물은 정공 수송 능력이 높은 디페닐아미노카바졸(diphenylaminocarbazole)이 정공 주입 또는 수송 단위로 사용되었고, 비닐벤질(vinylbenzyl)기가 가교 단위로 사용되어, 열 가교가 가능한 특징을 가진다.

[0040] 본 발명의 일 실험예에 따르면, 상기 화합물의 HOMO 준위는 -5.16 eV 이고, LUMO 준위는 -2.11 eV 로, CPCzDPAX-1의 HOMO 준위는 ITO 전극의 Fermi 준위와 호스트 물질 (TCTA) 사이에 있어, 정공 주입이 용이함을 확인할 수 있다.

[0041] 이에 상기 화합물은 유기전계발광소자의 정공 주입층 또는 정공 수송층용 조성물로 활용할 수 있다.

[0043] 본 발명은 상기 화합물을 포함하는 유기전계발광소자용 정공 주입층 조성물을 제공한다.

[0044] 상기 화합물의 HOMO 준위가 애노드 전극과 발광층의 호스트 물질 사이에 있어 정공 주입이 용이한 바, 정공 주입층 조성물로 활용될 수 있다.

[0045] 또한, 본 발명은 상기 화합물을 포함하는 유기전계발광소자용 정공 수송층 조성물을 제공한다.

[0046] 상기 화합물은 정공 수송 능력이 높은 디페닐아미노카바졸 단위로 합성되어 우수한 정공 이동도를 가지는 바, 정공 수송층 조성물로 활용될 수 있다.

[0047] 더불어, 상기 화합물은 우수한 열적 안정성을 가진다.

[0049] 본 발명은 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향적으로 형성된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치되는 하나 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 유기물층 중 하나 이상은 상기 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 유기전계발광소자를 제공한다.

[0050] 상기 제1 전극은 애노드(anode)의 기능을 하는 부분으로써, 후술하는 제2 전극에 비해 일함수가 큰 물질로 투명성 및 도전성을 갖는 임의의 물질이 사용될 수 있다. 예를 들면, ITO(indium tin oxide), 불소가 도핑된 틴 옥사이드(fluorine doped tin oxide;FTO), 알루미늄이 도핑된 징크 옥사이드(aluminium doped zink oxide, AZO), IZO(indium zink oxide) 등이 있으며, 바람직하게는 ITO를 사용할 수 있다.

[0051] 상기 제2 전극은 캐소드(cathod) 기능을 하는 부분으로, 상기 제1 전극과 대향적으로 형성될 수 있고, 금속으로부터 선택될 수 있다. 구체적으로 예를 들면, Al, Ca, Mg 및 Ag 등으로부터 선택된 하나 또는 둘 이상의 합금을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 Al 또는 Al을 포함하는 합금에 LiF가 코팅된 것을 사용할 수 있다.

[0052] 상기 유기물층은 정공 주입층(hole injection layer, HIL), 정공 수송층(hole transporting layer, HTL), 발광층(emission material layer, EML), 전자 수송층(electron transporting layer, ETL), 전자 주입층(electron injection layer, EIL) 또는 이들의 혼합 층에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0053] 상기 정공 주입층은 제1 전극 상에 배치될 수 있고, 상기 화합물을 포함할 수 있다. 상기 화합물은 100 내지

300℃, 바람직하게는 150 내지 250℃에서 10 내지 60분, 바람직하게는 20 내지 30분간 열 가교 결합하여, 상기 정공 주입층을 이룰 수 있다.

- [0054] 상기 화합물은 유기 용매에 분산되어 사용될 수 있다.
- [0055] 상기 유기 용매는 클로로벤젠, 에틸벤젠, 클로로포름, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 메탄올, 에탄올, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌글리콜, 아세톤 또는 이들의 혼합 용매가 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 상기 정공 주입층은 이에 제한되지 않고, 공지된 정공 주입 물질, 예를 들면, poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS), 1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylenehexacarbonitrile (HAT-CN), molybdenum trioxide (MoO₃), copper phthalocyanine (CuPc), N,N'-dinaphthyl-N,N'-phenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPD), 4,4',4''-tris[methylphenyl(phenyl)amino]triphenylamine (m-MTDATA), 1,3,5-tris[N-(4-diphenylaminophenyl)phenylamino]benzene (p-DPA-TDAB), 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다.
- [0057] 상기 정공 수송층은 정공 주입층을 통해 들어온 정공을 안정적으로 발광층으로 공급할 수 있는 층으로, 상기 정공 주입층 상에 배치될 수 있고, 정공이 원활하게 수송, 전달될 수 있도록 정공 수송층의 HOMO 준위가 발광층의 HOMO 수준보다 깊은 물질이 선택될 수 있다.
- [0058] 바람직하게는, 상기 정공 수송층은 상기 화합물을 포함할 수 있고, 상기 화합물은 100 내지 300℃, 보다 바람직하게는 150 내지 250℃에서 10 내지 60분, 보다 바람직하게는 20 내지 30분간 열 가교 결합하여, 상기 정공 수송층을 이룰 수 있다.
- [0059] 상기 화합물은 유기 용매에 분산되어 사용될 수 있다.
- [0060] 이에 상응하는 특징들은 상술된 부분에서 대신할 수 있다.
- [0061] 상기 정공 수송층은 이에 제한되지 않고, 공지된 정공 수송 물질, 예를 들어, N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1'-diphenyl-4,4'-diamine (TPD), N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-biphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine (TPB), N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine (NPB), 1,1-bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane (TAPC), 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP), 4,4',4''-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine (TCTA), bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl](4-methylphenyl)methane (MPMP), N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (TTB), N,N'-bis(4-methylphenyl)-N,N'-bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-diamine (ETPD), 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다.
- [0062] 또는, 상기 정공 주입층과 정공 수송층은 정공 주입과 정공 수송이 동시에 일어나는 하나의 층으로 형성될 수 있으며, 상기 예시와 동일한 물질을 사용할 수 있다.
- [0063] 상기 발광층은 인광 발광층으로 상기 정공 주입층 또는 정공 수송층 상에 배치될 수 있고, 전하 이송을 위한 호스트 및 도펀트로 이루어질 수 있다.
- [0064] 상기 호스트는 예를 들어, 4,4',4''-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine (TCTA), 1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene (TPBi), 1,3-bis(9-carbazolyl)benzene (mCP), 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP), 3,3-bis(carbazol-9-yl)biphenyl (mCBP) 또는 이들의 혼합물에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 상기 호스트는 엑시플렉스(exciplex)를 형성하는 정공 수송성 호스트와 전자 수송성 호스트가 쌍으로 이루어질 수 있으며, 예를 들어, TCTA:TPBi, TCTA:3TPYMB, TCTA:BmPyPB, 또는 TCTA:BSFM 에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 상기 도펀트는 본 발명의 실시예 1에 따라 합성된 이리듐 착물 Ir(CF₃BNO)₂-pop 또는 Ir(BNO)₂-pop을 포함하는 녹색 인광 도펀트일 수 있다.
- [0067] 상기 도펀트는 상기 발광층 전체 100 중량부에 대하여, 1 내지 30 중량부, 바람직하게는 5 내지 10 중량부로 포함되어 도핑될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 도펀트 함량이 너무 적으면 효율이 감소할 수 있고, 함량이 너무 많으면 도펀트 엑시톤(exciton) 끼리 자체 소멸이 일어나 효율이 감소할 수 있으므로, 상기

범위가 바람직하다.

[0068] 상기 범위로 상기 도펀트가 상기 발광층에 도핑될 때, 최대 $81 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 이상의 전류효율(CE_{max})과 23% 이상의 최대 외부 양자 효율(EQE_{max})을 갖는 우수한 성능을 보여줄 수 있다.

[0069] 상기 전자 수송층은 상기 발광층 상에 배치될 수 있고, 주로 전자를 끌어당기는 화학 성분이 포함된 재료로 구성될 수 있다. 이를 위해 높은 전자 이동도가 요구되며 원활한 전자 수송을 통하여 발광층으로 전자를 안정적으로 공급할 수 있다. 예를 들어, Alq3 및 옥사디아졸(oxadizole) 성분을 포함할 수 있고, 구체적으로는 Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum (Alq3), 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (DDPA), 2-(4-biphenyl)-5-(4-tertbutyl)-1,3,4-oxadizole (PBD), 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butyl)-1,2,4-triazole (TAZ), 1,3,5-Tri(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl (TPBI) 또는 이들의 혼합물에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 상기 전자 주입층은 상기 전자 수송층 상에 배치될 수 있고, 전자 주입과 전자 수송이 동시에 일어나는 하나의 층으로 형성될 수 있으며, 상기 예시와 동일한 물질을 사용할 수 있고, 또는 lithium fluoride (LiF), (8-quinolinolato)lithium (LiQ), 2,6-bis(1,3,4,6,7,8-tetrahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-1-yl) pyridine (Py-hpp²) 또는 이들의 혼합물에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0071] 상기 제2 전극은 상기 전자 주입층 상에 형성될 수 있다.

[0072] 상기 유기전계발광소자는 제1 전극이 형성될 수 있는 기판을 더 포함할 수 있고, 예를 들어, 상기 기판은 유리 및 석영판이나, PET (polyethyleneterephthalate), PEN (polyethylene naphthelate), PP (polypropylene), PI (polyimide), PC (polycarbonate), PS (polystyrene), POM (polyoxyethylene), AS 수지 (acrylonitrile styrene copolymer), ABS 수지 (acrylonitrile butadienestyrene copolymer) 및 TAC (triacetyl cellulose) 등을 포함하는 플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0073] 상기 층은 통상적인 증착 방법에 의해 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0074] 상기 유기전계발광소자는 인광유기전계발광소자(PHOLED)일 수 있다.

[0076] 또한, 상기 정공 주입층 또는 정공 수송층으로 상기 화합물을 사용하고, 상기 도펀트로 이리듐 착물 $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 또는 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 을 사용할 때, 보다 우수한 전류 효율 및 외부 양자 효율을 가지며, 보다 긴 장치 작동 수명을 가짐을 확인할 수 있다.

[0077] 본 발명의 일 실시예에 따르면, CPCzDPAX-1을 기반으로 한 녹색 PHOLED의 휘도 감쇠를 모니터링한 결과, $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 와 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 기반 소자는 1000 cd m^{-2} 의 초기 휘도에서 85 및 148 시간의 LT_{50} 값을 나타냈다. 이러한 LT_{50} 값은 종래의 PEDOT:PSS를 사용한 해당 장치에 비해 각각 14 또는 6배 더 긴 장치 작동 수명을 보여준 것으로, 용액 공정의 녹색 PHOLE을 위한 새로운 Ir(III) 착물과 신규한 카바졸 기반 정공 주입 또는 정공 수송 재료 사용에 의해 용액 공정의 PHOLED 중 최고 장치 수명 성능을 확인할 수 있다.

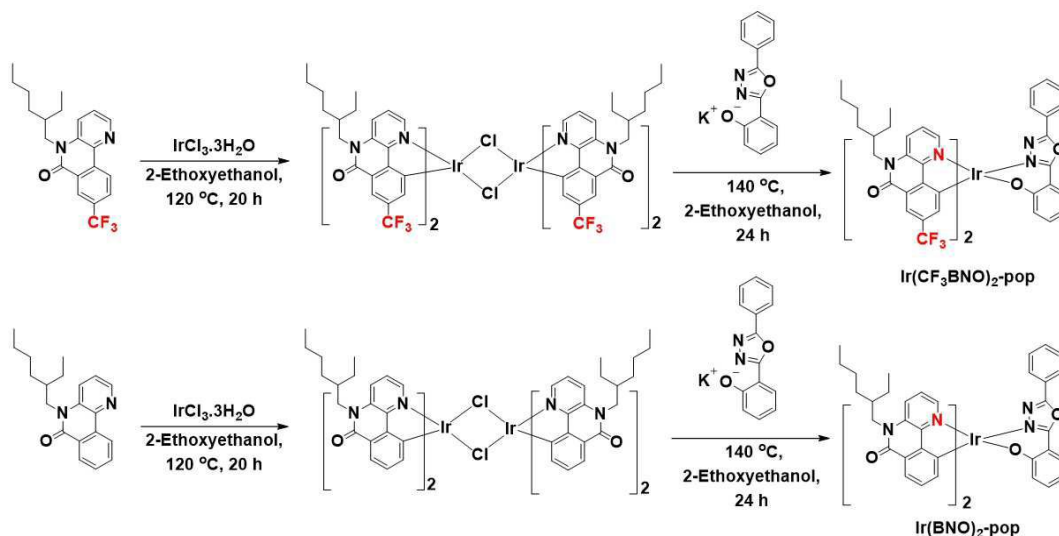
[0079] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0081] <실시예 1> 이리듐 [Ir(III)] 착물 합성 방법

[0082] 고효율 용액 공정 가능한 녹색 PHOLED에 대하여, 주요 리간드로서 알킬 기능화된 아미드-가교 리간드를 사용하여 두 개의 이종(heteroleptic) Ir(III) 착물, $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 및 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 를 합성하고, ^1H , ^{13}C NMR 분광법과 질량 분광법으로 분자구조를 확인하였다.

[0084] 하기 반응식 1은 이리듐 착물 $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 와 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 합성 과정을 나타낸 것이다.

[0085] [반응식 1]



[0086]

[0088] 각 착물에 사용된 주요 리간드인 5-(2-에틸헥실)-8-(트리플루오로메틸)벤조[c][1,5]나프티리딘-6(5H)-온 [5-(2-ethylhexyl)-8-(trifluoromethyl)benzo[c][1,5]naphthyridine-6(5H)-one, CF_3BNO]과 5-(2-에틸헥실)벤조[c][1,5]나프티리딘-6(5H)-온 [5-(2-ethylhexyl)benzo[c][1,5]naphthyridine-6(5H)-one, BNO]은 이전에 보고된 합성 방법에 따라 합성되었다.

[0089] 보조 리간드인 pop와 이의 칼륨 염 Kpop 또한, 이전에 보고된 합성 절차에 따라 제조되었으며, Ir(III) 착물의 전자 수송 능력을 개선하기 위해 사용되었다.

[0091] 1-1.

비스[5-에틸헥실-8-트리플루오로메틸벤조[c][1,5]나프티리딘-6-(5H)-온](2-(5-페닐-1,3,4-옥사디졸-2-일)페놀레이트)이리듐(III) [bis[5-ethylhexyl-8-trifluoromethylbenzo[c][1,5]naphthyridin-6-(5H)-one](2-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenolate)iridium (III), $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$]의 합성

[0092] 2-에톡시에탄올 (25 mL)에 용해된 디클로로-가교된 다이머 (0.6 g, 0.30 mmol)와 Kpop (0.21 g, 0.76 mmol) 용액을 140 °C에서 24시간 동안 환류시켰다. 실온에서 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 물에 붓고 DCM으로 추출하였다. 유기층을 무수 Na_2SO_4 로 건조시키고 진공 하에서 농축시킨 후, 획득한 잔여물을 *n*-헥산:에틸아세테이트(*n*-hexane:ethyl acetate) (70:30% v/v)를 용리액으로 한 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 노란색 고체로 $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ (0.55 g, 45% 수율)를 얻었다.

[0093] ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 8.59–8.56 (q, 2H), 8.22–8.18 (q, 2H), 7.90 (s, 1H), 7.86–7.81 (m, 3H), 7.74–7.72 (d, 2H), 7.66–7.62 (q, 1H), 7.57–7.50 (3H), 7.23–7.19 (t, 1H), 6.64–6.62 (t, 2H), 6.56–6.52 (t, 2H), 4.40–4.34 (d, 4H), 1.94 (s, 2H), 1.34–1.21 (m, 18H), 0.9–0.79 (m, 12H). ^{13}C NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 169.64, 167.42, 163.20, 161.30, 161.21, 159.29, 150.52, 148.59, 148.57, 145.22, 145.07, 142.99, 134.94, 134.86, 134.76, 134.22, 132.72, 129.76, 128.49, 126.85, 126.36, 126.22, 126.11, 125.88, 125.85, 125.51, 124.66, 122.97, 122.74, 120.09, 117.03, 114.45, 107.56, 46.26, 37.33, 30.53, 30.22, 28.55, 28.38, 24.07, 23.86, 22.92, 22.72, 22.67, 14.25, 14.11, 14.08, 14.00, 11.20, 11.17, 11.04, 11.01, 10.94. FAB^+ MS (m/z): calcd. For $\text{C}_{56}\text{H}_{53}\text{IrF}_6\text{N}_6\text{O}_4$, 1180.37; found, 1180.3672.

[0095] 1-2. 비스[5-(2-에틸헥실)벤조[c][1,5]나프티리딘-6(5H)-온](2-(5-페닐-1,3,4-옥사디azole-2-일)페놀레이트)이리듐(III) [bis[5-(2-ethylhexyl)benzo[c][1,5]naphthyridin-6(5H)-one](2-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenolate)iridium (III), Ir(BNO)₂-pop]의 합성

[0096] 2-에톡시에탄올 (25 mL)에 용해된 디클로로-가교된 다이머 (0.5 g, 0.29 mmol)와 Kpop (0.2 g, 0.74 mmol) 용액을 140℃에서 24시간 동안 환류시켰다. 실온에서 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 물에 붓고 DCM으로 추출하였다. 유기층을 무수 Na₂SO₄로 건조시키고 진공 하에서 농축시킨 후, 획득한 잔여물을 *n*-헥산:에틸아세테이트(*n*-hexane:ethyl acetate) (70:30% v/v)를 용리액으로 한 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 노란색 고체로 Ir(BNO)₂-pop (0.55 g, 45% 수율)를 얻었다.

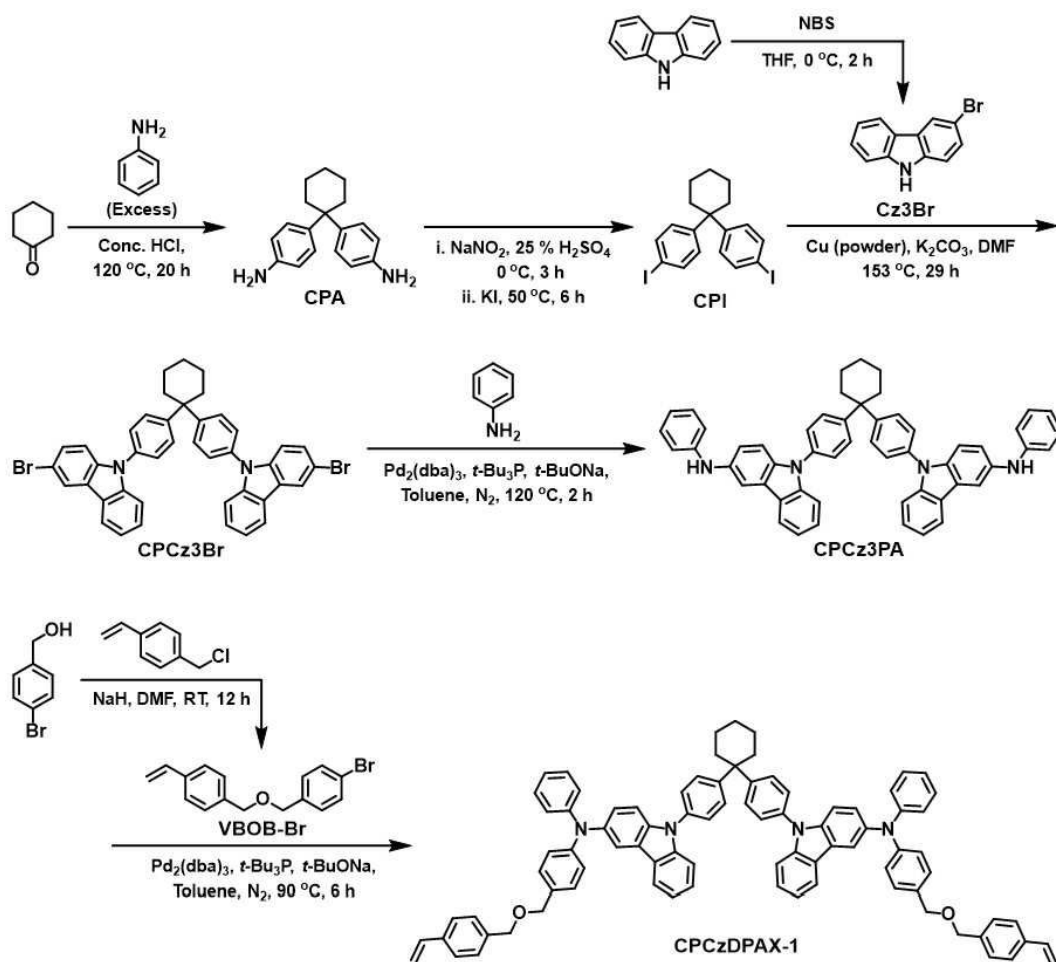
[0097] ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8.51-8.50 (d, 1H), 8.41-8.40 (d, 1H), 8.05-8.01 (t, 2H), 7.85-7.83 (dd, 1H), 7.76-7.74 (dd, 2H), 7.68-7.55 (m 4H), 7.51-7.49 (3H), 7.20-7.19 (t, 1H), 7.06-7.00 (m, 2H), 6.62-6.60 (d, 1H), 6.52-6.46 (q, 2H), 6.39-6.37 (t, 1H), 4.36-4.30 (d, 4H), 1.94 (s, 2H), 1.39-1.08 (m, 18H), 0.70-0.64 (m, 12). ¹³C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 167.71, 162.99, 162.98, 162.02, 161.94, 161.90, 159.34, 150.20, 150.07, 150.02, 149.08, 145.10, 145.08, 144.29, 143.50, 142.24, 135.64, 135.11, 134.00, 133.68, 133.55, 133.35, 132.58, 130.10, 129.68, 128.48, 126.88, 125.97, 125.91, 124.79, 124.47, 124.24, 123.97, 123.02, 119.45, 118.71, 113.99, 107.70, 45.95, 37.66, 37.28, 30.33, 30.17, 28.46, 24.03, 23.92, 23.00, 22.84, 22.74, 22.71, 14.30, 14.26, 14.10, 14.05, 11.05, 10.92. FAB⁺ MS (m/z): calcd. For C₅₄H₅₅F₆N₆O₄, 1044.39; found, 1044.3911.

[0099] <실시예 2> CPCzDPAX-1의 합성 방법

[0100] 열 가교가능한 정공 주입층(HIL) 재료로, CPCzDPAX-1를 합성하였다. CPCzDPAX-1를 설계할 때, π-π 접합이 효율적이고 정공 수송 능력이 높은 디페닐아미노카바졸(diphenylaminocarbazole) 시스템이 정공 주입 또는 수송 단위로 사용되었고, 비닐벤질(vinylbenzyl)기가 가교 단위로 사용되었다. 분자구조는 ¹H, ¹³C NMR 분광법과 질량 분광법으로 확인하였다.

[0102] 하기 반응식 2는 카바졸 기반의 CPCzDPAX-1의 합성 과정을 나타낸 것이다.

[0103] [반응식 2]



[0104]

[0105] 2-1. CPA의 합성

[0106] 100 mL 둥근 바닥 플라스크 내 사이클로헥사논(cyclohexanone, 4.0 g, 0.041 mol)과 35 % HCl 수용액 (14.5 mL)의 용액에 과량의 아닐린(aniline, 15.63 g, 0.168 mol)을 첨가하고 혼합물을 120°C에서 20시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 혼합물을 냉각시키고 NaOH 수용액으로 pH 10까지 염기성화하였다. 형성된 유층을 분리하고 증류하여 미반응 과잉 아닐린을 제거하였다. 잔존하는 어두운색의 걸쭉한 액체를 짧은 길이의 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피(EA:Hex, 1:3 → 1:2 → 1:1)를 수행하여 베이지색의 결정성 고체 (4.13 g, 37.1 % 수율)를 얻었다.

[0107] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.03 (d, 4H), 6.59 (d, 4H), 3.52 (bs, 4H), 2.16 (bs, 4H), 1.53 (bs, 4H), 1.47 (bs, 2H) ppm.

[0109] 2-2. CPI의 합성

[0110] NaNO₂ (1.52 g, 22 mmol)의 수용액 (8 mL)을 0°C에서 1시간 동안 25% H₂SO₄ (23.467 g or 19.89 mL, 60 mmol) 내 CPA (2.664 g, 10 mmol) 교반 혼합물에 적가하였다. 0°C에서 추가로 2시간 동안 교반한 후, 형성된 현탁액을 50°C에서 교반한 KI (4.316 g, 26 mmol) 수용액 (100 mL)에 천천히 적가하고, 반응 혼합물을 50°C에서 6시간 동안 격렬하게 교반하였다. 실온으로 냉각한 후, 혼합물을 CH₂Cl₂로 추출하고 Na₂S₂O₃ 수용액과 염수로 세척한 다음, 무수 Na₂SO₄로 건조시켰다. 용매를 제거한 후, 잔류물을 n-헥산을 용리액으로 하는 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 흰색 결정성 고체 (3.0 g, 61.5 % 수율)를 수득하였다.

[0111] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.58 (d, 4H), 7.00 (d, 4H), 2.19 (bs, 4H), 1.54 (bs, 4H), 1.52 (bs, 2H)

ppm.

[0113] 2-3. Cz3Br의 합성

[0114] THF (100 mL) 내 카바졸(carbazole, 4.18 g, 25 mmol)의 교반된 용액을 0℃ 암실에서 N-브로모숙신이미드(N-bromosuccinimide, NBS, 4.45 g, 25 mmol)를 소량씩 첨가하였다. 반응 혼합물을 동일 온도에서 2시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 후, 탈이온수 (50 mL)를 첨가하고, 5분 동안 혼합물을 교반하였다. THF를 진공에서 제거하고 획득한 물질을 CH₂Cl₂ (50 x 2 mL)로 추출하였다. 합한 유기상을 염수로 세척하고, MgSO₄로 건조시킨 후 여과하였다. 용매를 제거하여 흰색 고체를 수득하였다. 에탄올로부터 재결정화함으로써 정제를 수행하여 흰색 침상 결정 (5.3 g, 86.2 %)을 수득하였다.

[0115] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.19 (s, 1H), 8.06 (bs, 1H), 8.03 (d, 1H), 7.50 (m, 1H), 7.44 (bs, 2H), 7.31 (m, 1H), 7.25 (m, 1H) ppm.

[0116]**[0117]** 2-4. CPCz3Br의 합성

[0118] 공지된 절차를 수정하여 화합물을 제조하였다.

[0119] 중간체 CPI (1.465 g, 3.0 mmol), Cz3Br (1.624 g, 6.6 mmol), 구리 (분말) (1.143 g, 18.0 mmol), 18-crown-6 (0.16 g, 0.6 mmol), K₂CO₃ (2.488 g, 18.0 mmol) 및 디메틸포름아미드 (DMF, 12.0 mL)의 혼합물을 N₂ 분위기 하에서 29 시간 동안 가열 환류시켰다. 실온까지 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 에틸아세테이트로 희석시키고 셀라이트(Celite)를 통해 여과하였다. 여과액을 탈이온수에 부은 다음 에틸아세테이트로 추출하였다. 합한 유기 상을 염수로 세척하고 MgSO₄로 건조시켰다. 용매를 증발시켜 밝은 갈색 고체를 얻었다. 에틸아세테이트/n-헥산 (1:10)을 용리액으로 하는 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 고체 (0.70 g, 32.2 % 수율)를 수득하였다.

[0120] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.25 (s, 2H), 8.09 (d, 2H), 7.59 (d, 4H), 7.50 (d, 4H), 7.47 (d, 2H), 7.43 (m, 4H), 7.32 (d, 2H), 7.28 (m, 2H), 2.47 (bs, 4H), 1.72 (bs, 4H), 1.62 (bs, 2H) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 147.88, 141.34, 139.65, 134.91, 128.86, 128.66, 126.86, 126.74, 125.25, 123.17, 122.42, 120.61, 120.44, 112.78, 111.54, 110.26, 46.76, 37.50, 26.47, 23.11 ppm.

[0122] 2-5. CPCz3PA의 합성

[0123] 수정된 보고 방법을 통해 화합물을 제조하였다.

[0124] CPCz3Br (0.50 g, 0.690 mmol), 아닐린 (0.3213 g, 3.45 mmol), 소듐 터트-부톡사이드 (sodium *tert*-butoxide, 0.199 g, 2.07 mmol), 및 비스-(디벤질리덴아세톤)팔라듐 (bis-(dibenzylideneacetone)palladium, 0.0151 g, 0.0138 mmol)을 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 비우고 아르곤으로 3회 다시 채우고 밀봉하였다. 무수 톨루엔 (10.0 mL)과 트리-터트 부틸포스핀(tri-*tert*-butylphosphine, 0.03 mL (1 M soln. in toluene), 0.0276 mmol)을 첨가하였다. 혼합물을 120℃, 불활성 분위기 하에서 2시간 동안 환류시켰다 (TCL을 통해 보았을 때, 30분 이내에 대부분의 반응물이 생성물로 전환됨). 냉각 시, 반응 혼합물이 암갈색으로 변하였다. 이를 DCM (30 mL)으로 희석하고, 물 (30 mL)로 처리한 다음, DCM으로 플러그를 잘 세척하는 셀라이트의 짧은 플러그를 통해 여과하여 유기층에 암갈색 용액을 얻었다. 유기층을 분리하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 진공 하에서 농축시켰다. 조(crude) 생성물을 컬럼 크로마토그래피 (디클로로메탄:n-헥산 = 1:1)에 의해 정제한 후, 메탄올에 침전시켜 회백색 고체 (0.27 g, 52.2 % 수율)를 수득하였다.

[0125] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.06 (d, 2H), 7.93 (s, 2H), 7.59 (d, 4H), 7.55 (d, 4H), 7.47 (d, 2H), 7.43-7.40 (m, 4H), 7.25-7.22 (m, 8H), 6.99 (d, 4H), 6.85 (t, 2H), 2.47 (bs, 4H), 1.73 (bs, 4H), 1.64 (bs, 2H) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 147.47, 135.42, 129.49, 128.75, 126.74, 126.14, 124.22,

123.22, 121.42, 121.40, 120.50, 119.86, 119.54, 119.50, 115.59, 115.50, 113.02, 110.73, 110.71, 110.15, 46.42, 37.52, 26.52, 23.13 ppm.

[0127] 2-6. VBOB-Br의 합성

[0128] 수정된 보고된 방법을 통해 화합물을 제조하였다.

[0129] 실온에서 1시간 동안 DMF (50 ml) 내 4-브로모벤질 알콜(4-bromobenzyl alcohol, 1.87 g, 10.00 mmol) 용액에 소듐 하이드라이드 (sodium hydride, 0.41 g, 17.00 mmol)를 첨가하였다. 그리고 나서, 4-비닐벤질 클로라이드 (4-vinylbenzyl chloride, 2.29 g, 15.0 mmol)를 용액에 첨가하고, 12시간 동안 혼합물을 교반하였다. 반응이 종결된 후, 반응물을 디클로로메탄과 물로 추출하였다. 유기층을 무수 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후 여과하였다. 생성물을 n-헥산/에틸아세테이트 (40:1)를 용리액으로 하는 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 흰색 결정성 고체를 얻었고 빙냉(ice-cooled) 메탄올로 재결정화하여 긴 백색 침상 결정 (1.85 g, 61.7 % 수율)을 수득하였다.

[0130] 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.48 (d, 2H), 7.41 (d, 2H), 7.31 (d, 2H), 7.24 (d, 2H), 6.72 (dd, 1H), 5.75 (d, 1H), 5.25 (d, 1H), 4.54 (s, 2H), 4.49 (s, 2H) ppm.

[0132] 2-7. CPCzDPAX-1의 합성

[0133] CPCzDPAX-1 : 9,9'-(사이클로헥산-1,1-디일비스(4,1-페닐렌))비스(N-페닐-N-(4-(((4-비닐벤질)옥시)메틸)페닐)-9H-카바졸-3-아민) [9,9'-(cyclohexane-1,1-diylbis(4,1-phenylene))bis(N-phenyl-N-(4-(((4-vinylbenzyl)oxy)methyl)phenyl)-9H-carbazol-3-amine)]

[0134] 수정된 보고된 방법을 통해 화합물을 제조하였다.

[0135] CPCz3PA(0.270 g, 0.360 mmol), VBOB-Br (0.219 g, 0.722 mmol), 소듐 *tert*-부톡사이드 (0.104 g, 1.08 mmol), 및 비스-(디벤질리테니아세톤)팔라듐 (0.0066 g, 0.0072 mmol)을 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 비우고 아르곤으로 3회 재충전시키고 밀봉하였다. 무수 톨루엔 (10.0 mL)과 트리-*tert*-부틸포스핀 (0.015 mL (1 M soln. in toluene), 0.015 mmol)을 첨가하였다. 혼합물을 90°C, 불활성 분위기 하에서 6시간 동안 환류시켰다. 냉각시, 반응 혼합물이 암갈색으로 변하였다. DCM (30 mL)으로 희석하고 물 (30 mL)을 처리한 다음, DCM으로 플러그를 잘 세척하는 셀라이트의 짧은 플러그를 통해 여과하여 유기층에 암갈색의 용액을 얻었다. 유기층을 분리하고 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 다음, 진공 하에서 농축시켰다. 조 생성물을 컬럼 크로마토그래피 (디클로로메탄:n-헥산 = 1:1)에 의해 정제한 후, 메탄올로 결정화/침전시켜 회백색 고체 (0.260 g, 60.5 % 수율)를 수득하였다.

[0136] 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.99 (d, 2H), 7.92 (d, 2H), 7.58 (d, 4H), 7.55 (d, 4H), 7.44 (d, 2H), 7.41-7.36 (m, 8H), 7.34 (d, 4H), 7.24-7.20 (m, 12H), 7.11 (d, 4H), 7.09 (d, 4H), 6.95 (t, 2H), 5.74 (d, 2H), 5.24 (d, 2H), 4.57 (s, 4H), 4.47 (s, 4H), 2.47 (bs, 4H), 1.72 (bs, 4H), 1.63 (bs, 2H) ppm.
 ^{13}C -NMR (101 MHz, $DMSO-d_6$): δ = 148.67, 148.34, 147.61, 141.49, 140.57, 138.19, 137.13, 136.76, 135.30, 131.40, 129.20, 129.15, 128.78, 128.15, 126.80, 126.39, 126.21, 125.71, 124.47, 123.20, 122.96, 122.66, 121.85, 120.63, 120.02, 118.60, 113.87, 110.96, 110.19, 72.07, 71.99, 46.46, 37.52, 26.50, 23.13 ppm. EI-MS (m/z): Calcd: 1215.5553 $[M+Na]^+$, Found: 1215.5604.

[0138] <실시예 3> 장치 제작

[0139] 정공 주입층(HIL), PEDOT:PSS 용액 (A14083)을 UV-Ozone 처리된 ITO-코팅된 유리 기판 상에 스핀 코팅하고, 각각 150°C에서 20분 동안 공기 중에서 어닐링했다. 그런 다음, 방출층(EML)을 HIL 상에 스핀 코팅하고 N_2 분위기 하 60°C에서 20분간 어닐링했다. 전자 수송층(ETL), LiF 및 Al을 5×10^{-6} Torr의 진공 하에서 EML 상에 순차적

으로 증착시켰다.

[0140] 긴 회전 안정성의 PHOLED의 경우, CPCzDPAX-1 용액 (클로로벤젠, 0.5 wt%)을 스핀 코팅 (2000 RPM, 30 s)하고 질소 분위기 하 200℃에서 20분간 열적으로 가교 결합하였다. 그리고나서, 다른 기능 층 (EML, ETL, 및 cathode)은 전술한 동일한 절차에 따라 증착되었다.

[0141] 정공 전용 소자 및 전자 전용 소자의 구조는 하기와 같다;

[0142] 각각 ITO/PEDOT:PSS(45 nm)/TCTA:TPBi:dopant (40 nm) 또는 CPCzDPAX-1 (40 nm)/MoO₃ (10 nm)/Ag (100 nm) 및 ITO/ZnO (30 nm)/TCTA:TPBi:dopant (40 nm)/TPBi (10 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm).

[0144] <실험방법>

[0145] ¹H 및 ¹³C NMR 스펙트럼은 내부 기준으로 테트라메틸실란(tetramethylsilane)을 사용하여 DMSO-d₆에서 Bruker 400 MHz 분광계에서 기록되었다. 화학적 이동은 각각 CDCl₃ 및 DMSO-d₆에 대해 ¹H NMR 내 7.26 및 2.54 ppm에서 단일항(singlet)으로, ¹³C NMR 내 77.36 및 40.45 ppm에서 단일항으로 보고되었다.

[0146] UV-Vis 및 방출 스펙트럼은 실온에서 JASCO V-570 및 Hitachi F-4500 형광 분광광도계로 보고되었다. 과도 신호 광발광(photoluminescence, PL) 측정은 실온에서 소형 형광 수명 분광계 C11367를 사용하여 수행되었다. 열분석은 N₂ 분위기 하에서 10℃/min⁻¹ 가열 속도로 Mettler Toledo TGA/SDTA 851e 분석기로 수행되었다.

[0147] 순환 전압전류법(cyclic voltammetry, CV) 분석은 지지 전해질로 0.1 M TBAClO₄를 사용하는 무수 DCM 용매에서 100 mV · s⁻¹의 스캔 속도로 CHI 600C potentiostat (CH Instruments)를 사용하여 수행되었다. 상대 전극으로 백 금선을, 기준 전극으로 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 전위는 페로센/페로세늄 산화환원 커플 (Fc/Fc⁺)을 기준으로 하였다.

[0148] 층 두께는 Alpha-step IQ surface profiler (KLA Tencor, San Jose, CA)를 사용하여 측정되었다. 전류밀도, 전압 및 휘도(luminance) 특성을 측정하고 전기발광(EL) 스펙트럼 분석은 Keithley 2635A source meter와 CS2000 spectroradiometer (Konica Minolta)를 사용하여 수행되었다.

[0149] 외부양자효율(EQE), 전류효율(CE) 및 전력효율(PE) 값은 M6100 electrical analysis system (McScience)을 사용하여 결정되었다. PHOLED의 장치 수명은 lifetime test system (M6000 PMX, McScience)을 사용하여 모니터링 되었다. 장치 수명을 측정하기 위한 PHOLDE는 글로브 박스에 캡슐화되었다. 측정된 모든 장치는 주변 조건에서 수행되었다.

[0151] <실험결과>

[0152] 1. 합성된 이리듐의 이리듐 (III) 착물 및 CPCzDPAX-1의 특성 분석

[0153] 하기 표 1은 두 이리듐 착물 Ir(CF₃BNO)₂-pop 및 Ir(BNO)₂-pop와 CPCzDPAX-1의 광물리, 열 및 전기화학적 특성을 요약한 것이다.

표 1

Complexes	T _g /T _d (°C)	λ _{PL} (nm) ^{a)}		λ _{PL} (nm) ^{b)}	PLQY (%) ^{c)}	τ (μs) ^{a)}	HOMO (eV) ^{d)}	LUMO (eV) ^{d)}	E _g (eV)	E _T (eV) ^{e)}
		CH ₂ Cl ₂	film							
Ir(CF ₃ BNO) ₂ -pop	139/413	533	554	520	90	0.78	-5.25	-2.85	2.40	2.38
Ir(BNO) ₂ -pop	151/401	530	553	520	69	1.63	-5.15	-2.75	2.40	2.38
CPCzDPAX-1	180/377	415	-	476	-	-	-5.16	-2.11	3.05	2.61

^{a)}Measured in degassed CH₂Cl₂ solution at RT (1×10⁻⁵ M); ^{b)}Measured in 2-MeTHF solution at 77 K; ^{c)}Relative PLQYs of Ir(III) complexes; ^{d)}HOMO calculated from onset oxidation potential from CV, LUMO = E_g (optical) + HOMO; ^{e)}E_T determined from low temperature (77K) phosphorescent spectra.

[0154]

- [0156] 디클로로메탄 (DCM) 용액 (1×10^{-5} M) 내 $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$, $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 및 CPCzDPAX-1의 UV-vis 흡수 스펙트럼과 실온에서 순수 필름 상태의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 분석한 결과, 도 1에 나타난 바와 같이, 두 Ir (III) 착물은 280 에서 340 nm 범위의 강렬한 흡광도를 보여주었고, 이는 스핀 허용 리간드 중심 (1LC) $1\pi-\pi^*$ 전이에 해당한다. 376 에서 512 nm 에서 더 낮은 흡수 피크는 단일항 금속-리간드 전이 (1MLCT) 및 삼중항 3MLCT 전이의 혼합 상태에 기인한다. 광학 밴드 갭(optical band gap, E_g)은 UV-vis 흡수단(absorption edge)으로부터 계산되며, $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 및 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 둘 모두 2.4 eV 인 것으로 확인되었다.
- [0157] 도 1(a) 및 (b)의 광발광(photoluminescence, PL) 스펙트럼을 참조하면, $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 및 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 는 각각 533 및 530 nm 에서 피크와 함께 특징없는 강한 PL 방출을 나타내어, 삼중항 3LC로부터가 아닌, 3MLCT 또는 리간드 간 전하 이동 (3LLCT)으로부터 위치한 Ir(III) 착물의 방출 프로파일을 시사한다. $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 는 주요 리간드에서 강하게 전자를 끄는 $-\text{CF}_3$ 기로 인해 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 와 비교하여 약간의 적색 편이를 보였다. 게다가, $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 및 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 은 각각 67과 70 nm의 좁은 반치폭(full width at half maximum, FWHM) 값이 관찰되었다.
- [0158] 두 Ir(III) 착물의 저온 (77 K) PL 스펙트럼은 용액의 실온 PL 스펙트럼과 비교하여 진동 구조의 강변색성 청색 편이를 보여 방출 여기 상태의 LC $3\pi-\pi^*$ 특성을 확인한다. $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 와 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 의 삼중항 에너지 (E_T)는 각각 2.38 및 2.38 eV 이다. 순수한 필름에서 PL 스펙트럼의 작은 적색 이동이 관찰되었으며, 이는 Ir(III) 착물 사이에 응집 및/또는 분자간 상호작용을 나타낸다.
- [0159] DCM 내 CPCzDPAX-1의 UV-vis 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼의 경우, 도 1(c)에 나타난 바와 같이, 306 nm에서의 흡수 피크는 $\pi-\pi^*$ 전이에 할당된 반면, 370 nm 근처의 약한 솔더는 디페닐아미노카바졸의 $n-\pi^*$ 전이에 기인한다. CPCzDPAX-1의 광학 밴드 갭은 UV-vis 흡수 스펙트럼의 흡수단으로부터 계산되어 3.05 eV이다. 77 K에서 인광 스펙트럼으로부터 계산된 CPCzDPAX-1의 E_T 는 2.61 eV로, 이는 Ir(III) 착물 모두의 E_T (2.38 eV) 보다 큰 값으로 나타났다.
- [0160] Ir(III) 착물의 상대 광발광 양자 수율(photoluminescence quantum yield, PLQY) 및 PL 붕괴 삼중항 수명(τ)은 실온에서 무수 DCM 용액과 고전적인 녹색 방출체 트리스-[2-페닐피리디나토- C^2, N]이리듐(III) (tris-[2-phenylpyridinato- C^2, N]iridium(III), fac-Ir(ppy)₃)을 참조로 사용하였다. $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 와 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 의 PLQY는 각각 90 및 69% 였다. 도 2를 참조하면, $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 와 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 의 계산된 엑시톤 수명(exciton lifetime, τ_s)은 각각 0.78 및 1.63 μs 로 (표 1), 이들의 방출이 삼중항 여기 상태에서 발생함을 나타낸다.
- [0161] 이러한 결과로부터, $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 기반 PHOLED는 더 높은 PLQY 및 짧은 여기 상태 수명으로 인해 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 기반 PHOLED 보다 더 우수한 소자 효율을 보일 수 있다.
- [0163] $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 와 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 및 CPCzDPAX-1의 전기화학적 특성을 순환 전압전류법(CV)에 의해 측정된 결과, 도 3(a)에 나타난 바와 같이, $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 와 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 의 산화전위(oxidation potential, E_{ox})는 각각 0.85와 0.75 V로 결정되었으며, 이는 금속 중심의 $\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{IV}}$ 산화쌍에 해당한다. $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 와 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 의 해당 HOMO 수준은 각각 -5.25와 -5.15 eV로 계산되었다. Ir(III) 착물의 최저 비점유 분자 궤도(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 에너지 준위는 각각 -2.85와 -2.75 eV로, 이는 밴드 갭과 각 HOMO 준위의 차이로 계산되었다. 이러한 결과는 $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{BNO})_2\text{-pop}$ 에 $-\text{CF}_3$ 기를 통합함은 $\text{Ir}(\text{BNO})_2\text{-pop}$ 와 비교하여 더 깊은 HOMO 및 LUMO 에너지 준위를 초래함을 나타낸다.
- [0164] 게다가, 도 3(b)를 참조하면, E_{ox} 전위로부터 결정된 CPCzDPAX-1의 HOMO 준위는 -5.16 eV 이고, LUMO 준위는 -2.11 eV 로, CPCzDPAX-1의 HOMO 준위는 ITO 전극의 Fermi 준위와 호스트 물질 (TCTA) 사이에 있어, 정공 주입

이 용이함을 확인할 수 있다.

[0166] B3LYP/6-31G(dp) 수준에서 밀도 기능 이론(Density functional theory, DFT) 계산을 수행하여 두 Ir(III) 착물과 CPCzDPAX-1에 대한 HOMO 및 LUMO 분포를 결정하였다.

[0167] 도 4를 참조하면, 두 Ir(III) 착물의 HOMO는 주로 Ir 원자의 d 궤도와 보조 리간드로 구성되는 반면, 이들의 LUMO는 주로 주요 리간드의 π -궤도로 구성된다. Ir(CF₃BNO)₂-pop와 Ir(BNO)₂-pop의 계산된 HOMO/LUMO 준위는 각각 -5.00/-2.08와 -4.77/-1.72 eV 이다. PCzDPAX-1의 경우, HOMO는 주로 디페닐아미노 그룹과 연결된 카바졸 단위에 집중되어 있는 반면, LUMO는 주로 카바졸 단위에 국한된다. CPCzDPAX-1의 계산된 HOMO/LUMO 준위는 각각 -4.73와 -0.86 eV 이다.

[0169] 하기 표 2는 DFT 계산 결과이다.

표 2

Complexes	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g (eV)	DM (D) ^a
Ir(CF ₃ BNO) ₂ -pop	-5.00	-2.08	2.92	5.49
Ir(BNO) ₂ -pop	-4.77	-1.72	3.05	3.86
CPCzDPAX-1	-4.73	-0.86	3.87	-

[0170]

[0172] Ir(CF₃BNO)₂-pop와 Ir(BNO)₂-pop, 및 CPCzDPAX-1의 열적 특성은 질소 분위기 하에서 열중량분석(TGA) 및 시차주사열량계(DSC)를 통해 조사되었다.

[0173] 도 5를 참조하면, Ir(CF₃BNO)₂-pop와 Ir(BNO)₂-pop, 및 CPCzDPAX-1의 분해 온도(T_d, 5% 중량 손실)가 각각 413, 401, 및 377°C로 확인되어, 모든 분자의 우수한 열적 안정성을 나타낸다. 도 6을 참조하면, Ir(CF₃BNO)₂-pop와 Ir(BNO)₂-pop는 각각 유리전이온도(T_g)가 각각 139 및 151°C로 나타났다.

[0174] 즉, 이러한 T_d 및 T_g 값은 Ir(III) 착물 모두 높은 공정 온도에서 PHOLED의 안정성을 개선하기 위해 전제조건을 충족하는 우수한 열 안정성을 가짐을 나타낸다.

[0176] CPCzDPAX-1의 가교 거동을 DSC로 측정한 결과, 도 7에 나타난 바와 같이, 가교 개시 온도는 첫 번째 가열 스캔 동안 170°C에서 최대 발열과 함께 143°C인 것으로 확인되었다. 두 번째 스캔 동안 가교 발열이 관찰되지 않은 바, 이는 첫 번째 가열 스캔에서 가교가 완료되었음을 보여준다.

[0177] 최적 가교 조건을 조사하기 위해, 클로로벤젠으로 행군 후 열 가교된 필름의 UV-vis 스펙트럼을 측정하고 어닐링 온도의 함수로 UV-vis 흡수 강도를 비교한 결과, 도 8에 나타난 바와 같이, CPCzDPAX-1의 가교는 200°C에서 20분 동안 완료되었으며, 그 후 가교 수율이 포화되었다.

[0178] 도 9에 나타난 바와 같이, 가교 조건은 910 및 990 cm⁻¹ 부근에서 C=C-H 면외 굽힘 강도와 1625 cm⁻¹에서 C=C의 신축 피크의 강도를 모니터링 함으로써, 실리콘 웨이퍼에 스핀 코팅된 CPCzDPAX-1 필름의 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 분광법을 통해 확인하였다. 최적화된 CPCzDPAX-1 층의 정공 이동도는 6 V에서 1.3×10⁻⁶ cm²V⁻¹s⁻¹로 측정되었다 (도 10).

[0179]

[0180] Ir(CF₃BNO)₂-pop와 Ir(BNO)₂-pop의 전기발광(electroluminescence, EL) 성능을 평가하기 위하여, ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/TCTA:TPBi:X wt% Ir(III) 착물 (40 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 구조로 PHOLED를 제작

하였다.

- [0181] PEDOT:PSS와 TPBi는 각각 HIL과 전자 수송층(electron transport layer, ETL)으로 사용된다. TCTA와 TPBi는 균형잡힌 캐리어 수송과 방출층(emission layer, EML)의 유도된 엑시플렉스(exciplex) 때문에 1:1 중량비로 공동 호스트로 선택되었다.
- [0182] 도 11을 참조하면, EML은 공동-호스트와 5, 15, 및 30 wt%의 도핑 비율을 갖는 Ir(III) 착물 도펀트로 구성된다.
- [0183] 도 12를 참조하면, Ir(CF₃BNO)₂-pop PHOLED는 5 wt% 도핑 농도에서 높은 EQE_{max} 값을 나타냈다. 그러나, EQE_{max}는 EML의 도펀트 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 즉, Ir(CF₃BNO)₂-pop PHOLED는 5, 15, 및 30 wt%에서 각각 81.8, 56.5, 및 47.4 cd A⁻¹의 CE_{max} 값과 함께 23, 16.3, 및 14.1%의 EQE_{max} 값을 나타냈다.
- [0184] 이러한 경향은 높은 도핑 비율에서 증가된 도핑 농도와 함께 강하게 전자를 끄는 CF₃ 단위의 수가 증가하여 전자 이동도가 증가하고 정공 이동도가 감소하기 때문일 수 있다.
- [0185] 대조적으로, 도 13을 참조하면, Ir(BNO)₂-pop를 포함하는 EML의 전자 및 정공 이동도는 농도 차이에도 불구하고 거의 변화하지 않았다. 도펀트 농도에 대한 EQE_{max} 값과 CE_{max} 값의 낮은 의존성; 즉, Ir(BNO)₂-pop PHOLED는 5, 15, 및 30 wt%에서 각각 51.7, 48.5, 및 44.5 cd A⁻¹의 CE_{max} 값과 함께 14.0, 13.2, 및 12.3%의 EQE_{max} 값을 나타냈다.
- [0186] 흥미롭게도, Ir(III) 착물 모두 고체 상태 용매 변색 효과 및/또는 재결합 영역 이동으로 인해 증가된 도펀트 농도와 함께 약간의 적색 편이 EL 스펙트럼을 나타냈다 (도 12(d) 및 13(d)).
- [0187] 또한, 5 wt% 도펀트 농도에서, Ir(CF₃BNO)₂-pop와 Ir(BNO)₂-pop의 국제조명위원회(commission international de l' eclairage, CIE_{x,y}) 색 좌표는 각각 (0.388, 0.588) 및 (0.351, 0.614) 였다. 게다가, 모든 장치에 대해 공동 호스트에서 추가적인 EL 피크가 관찰되지 않았다. 이러한 발견은 호스트에서 녹색 도펀트로 효율적인 에너지 전달이 발생함을 나타낸다.
- [0189] 하기 표 3은 Ir(CF₃BNO)₂-pop와 Ir(BNO)₂-pop를 사용한 용액 공정 PHOLED에서 도핑 비율별 EL 특성을 요약한 것이다.

표 3

HIL	Dopant	Doping ratio (%)	OV (V)	EQE (%)	CE (cd A ⁻¹)	PE (lm W ⁻¹)	CIE (x,y)	EL _{max} (nm)	Maximum Luminance
				Max., @1000 cd m ⁻²	Max., @10 mA cm ⁻²		@10 mA cm ⁻²		(cd m ⁻²)
PEDOT:PSS	Ir(CF ₃ BNO) ₂ -pop	5	7.1 ^a , 10.1 ^b	23.0, 13.8	81.8, 43.9	23.40, 13.5	0.388, 0.588	534	49188
		15	7.1 ^a , 9.7 ^b	16.3, 9.11	56.5, 31.6	16.4, 10.1	0.414, 0.570	544	55971
		30	6.8 ^a , 9.1 ^b	14.1, 4.7	47.4, 14.3	14.9, 4.5	0.437, 0.563	550	53274
PEDOT:PSS	Ir(BNO) ₂ -pop	5	6.0 ^a , 7.3 ^b	14.0, 7.6	51.7, 28.2	20.3, 11.60	0.351, 0.614	528	22677
		15	5.0 ^a , 6.4 ^b	13.2, 6.2	48.5, 22.6	21.8, 10.2	0.369, 0.603	533	26822
		30	6.4 ^a , 8.1 ^b	12.5, 2.8	44.5, 22.6	15.5, 3.7	0.389, 0.588	536	37847

^a)Operation voltage (OV) at 1 cd m⁻²; ^b)OV at 1000 cd m⁻².

[0190]

- [0192] Ir(CF₃BNO)₂-pop와 Ir(BNO)₂-pop PHOLED의 작동 수명은 1000 cd m⁻²의 초기 휘도로 일정한 전류밀도 하에서 모니터링되었다. Ir(CF₃BNO)₂-pop와 Ir(BNO)₂-pop PHOLED의 LT₅₀은 각각 6 및 24시간을 나타냈다. 작동 수명이 짧은 이유 중 하나는 흡습성이 높은 산성 PEDOT:PSS 이다. 따라서, PHOLED 작동 수명을 향상시키기 위해, PEDOT:PSS 대신 가교 가능한 소분자 CPCzDPAX-1를 사용하여 장기 안정성 PHOLED를 제작하였다 (도 11).

[0193] 도 14를 참조하면, CPCzDPAX-1 기반 PHOLED는 PEDOT:PSS 기반 PHOLED 보다 더 낮은 턴-온(turn-on) 전압을 나타내어, PHOLED 작동 중 낮은 전기적 스트레스를 허용한다. CPCzDPAX-1 기반 PHOLED의 $E_{QE_{max}}$ 는 PEDOT:PSS 기반 PHOLED에 비해 더 낮은 인가 전압을 달성하였다. Ir(CF₃BNO)₂-pop PHOLED는 가교된 CPCzDPAX-1의 낮은 캐리어 이동도로 인해 감소된 성능을 보인 것으로 추측된다. Ir(BNO)₂-pop PHOLED는 다른 인가 전압에도 불구하고 약간 감소된 $E_{QE_{max}}$ 를 나타냈다. CPCzDPAX-1 기반 PHOLED는 PEDOT:PSS 기반 PHOLED 보다 더 낮은 효율 롤-오프(roll-off)를 나타내므로, 장치 작동 수명 향상에 기여할 수 있다.

[0194] CPCzDPAX-1을 기반으로 한 녹색 PHOLED의 휘도 감쇠를 모니터링한 결과, 도 15에 나타난 바와 같이, Ir(CF₃BNO)₂-pop와 Ir(BNO)₂-pop 기반 소자는 1000 cd m⁻²의 초기 휘도에서 85 및 148 시간의 LT₅₀ 값을 나타냈다. 이러한 LT₅₀ 값은 PEDOT:PSS를 사용한 해당 장치에 비해 현저히 향상됨을 확인할 수 있다.

[0196] 하기 표 4는 Ir(CF₃BNO)₂-pop와 Ir(BNO)₂-pop 도펀트 및 PEDOT:PSS와CPCzDPAX-1를 기반으로 한 녹색 PHOLED의 EL 특성을 요약한 것이다.

표 4

HIL	Dopant	OV (V)	EQE (%)	CE (cd A ⁻¹)	PE (lm W ⁻¹)	CIE (x,y)	EL _{max} (nm)	Maximum Luminance
			Max., @1000 cd m ⁻²	Max., @10 mA cm ⁻²	Max., @10 mA cm ⁻²	Max., @10 mA cm ⁻²	Max., @10 mA cm ⁻²	Max., @10 mA cm ⁻²
PEDOT:PSS	Ir(CF ₃ BNO) ₂ -pop	7.1 ^a , 10.1 ^b	23.0, 13.8	81.8, 43.9	23.40, 13.5	0.388, 0.588	534	49188
CPCzDPAX-1		5.0 ^a , 8.0 ^b	16.0, 15.3	57.8, 55.1	27.7, 21.2	0.385, 0.586	538	40400
PEDOT:PSS	Ir(BNO) ₂ -pop	6.0 ^a , 7.3 ^b	14.0, 7.6	51.7, 28.2	20.3, 11.60	0.351, 0.614	528	22677
CPCzDPAX-1		4.9 ^a , 8.2 ^b	13.3, 9.0	47.2, 32.9	29.7, 12.7	0.385, 0.591	534	13447

^a)operation voltage (OV) at 1 cd m⁻²; ^b)OV at 1000 cd m⁻².

[0197]

[0199] Ir(CF₃BNO)₂-pop와 Ir(BNO)₂-pop PHOLED의 고성능 및 안정성을 설명하기 위해, EML (Ir(III) 착물/호스트) 필름과 CPCzDPAX-1 필름의 표면 형태를 원자력 현미경(AFM)을 이용하여 조사하였다.

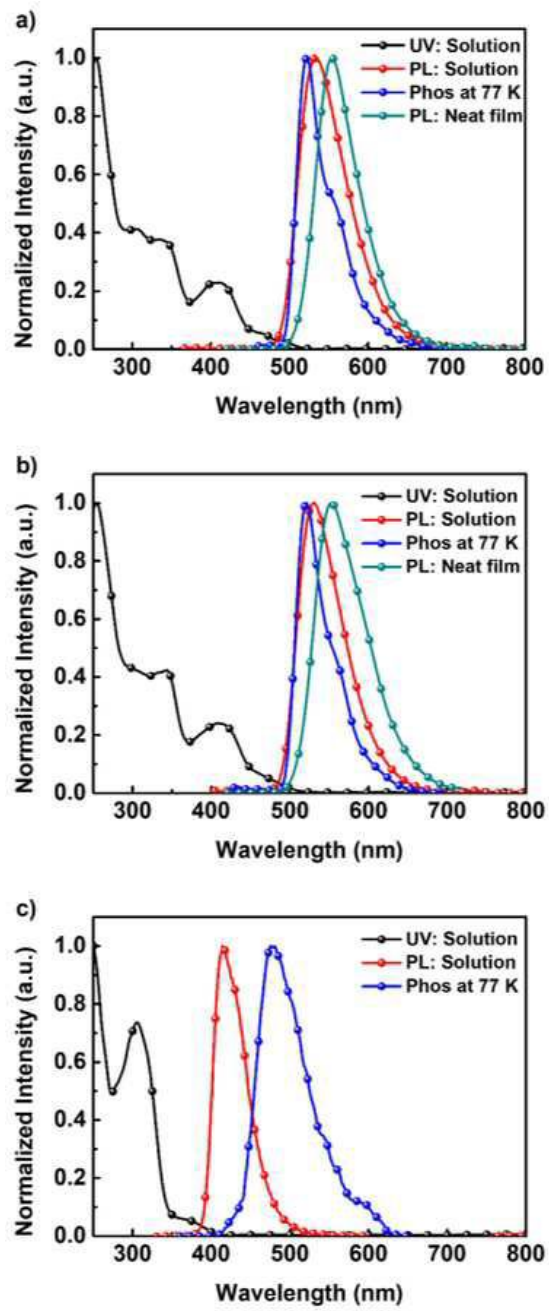
[0200] 그 결과, 도 16에 나타난 바와 같이, PEDOT:PSS의 Ir(CF₃BNO)₂-pop 또는 Ir(BNO)₂-pop EML 필름은 거칠기가 낮은 균일하고 매끄러운 표면을 나타냈다. 평균제곱근 (root-mean-square, RMS) 값은 각각 0.27 및 0.33 nm 였다. 이는 Ir(III) 착물에서 분지형 2-에틸헥실 사슬이 포함되어 있기 때문에 각 도펀트와 호스트 물질 사이에 우수한 혼화성을 반영한다.

[0201] 원(pristine) 및 열 가교된 CPCzDPAX-1 필름은 HIL로 적용하도록 최적화되었다. pristine CPCzDPAX-1 필름의 RMS 값은 0.58 nm 이다. 200℃에서 20분 동안 열 가교 후, 클로로벤젠으로 행군 후에도 CPCzDPAX-1 필름의 RMS 거칠기는 매끄러운 표면을 유지하여, 감소된 접촉 저항으로 EML 층의 코팅을 용이하게 한다. 이는 가교 결합시 증가된 표면 거칠기를 나타내는 이전에 보고된 유기 HIL 층과는 다른, CPCzDPAX-1 층의 중요한 장점이다.

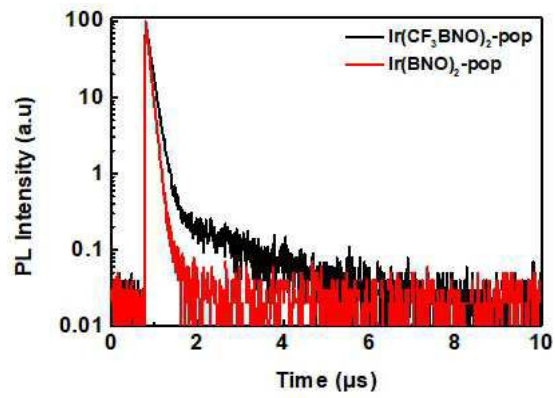
[0203] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

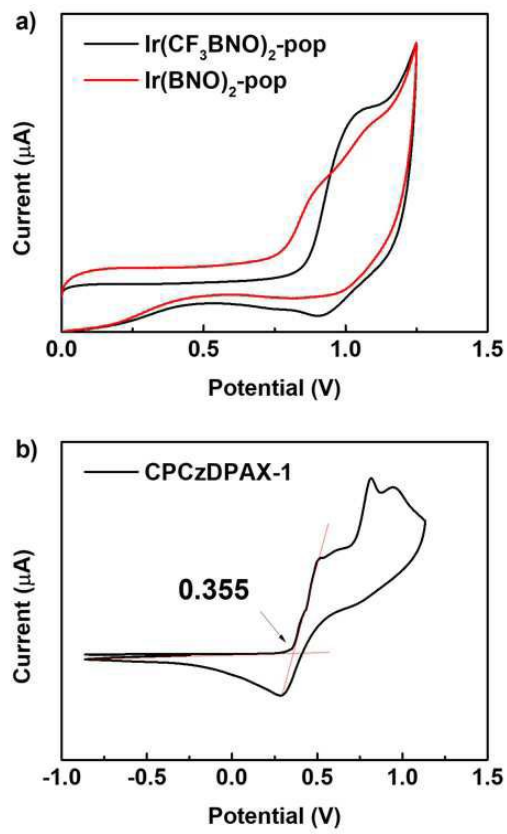
도면1



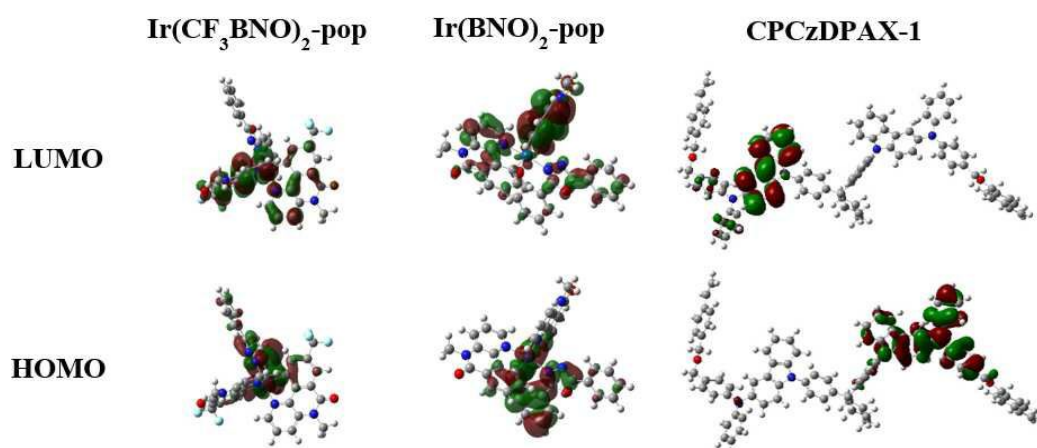
도면2



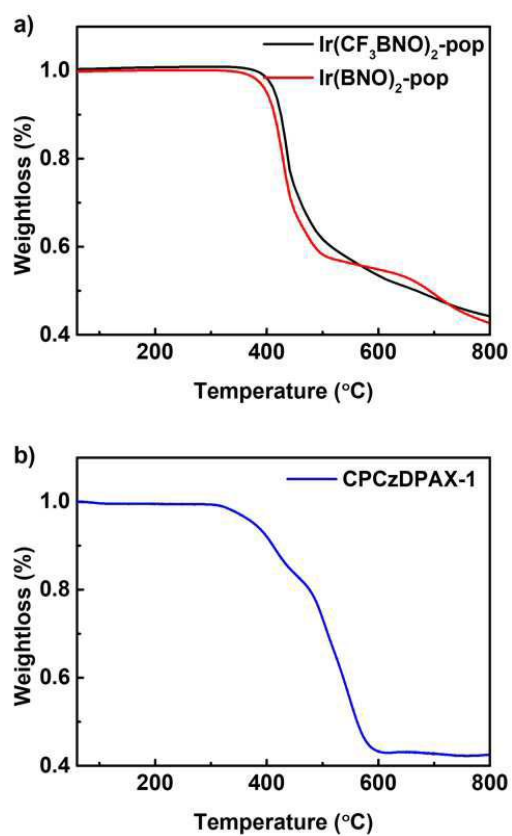
도면3



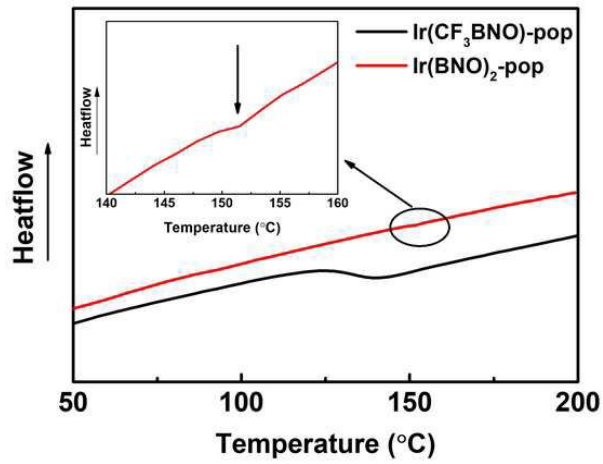
도면4



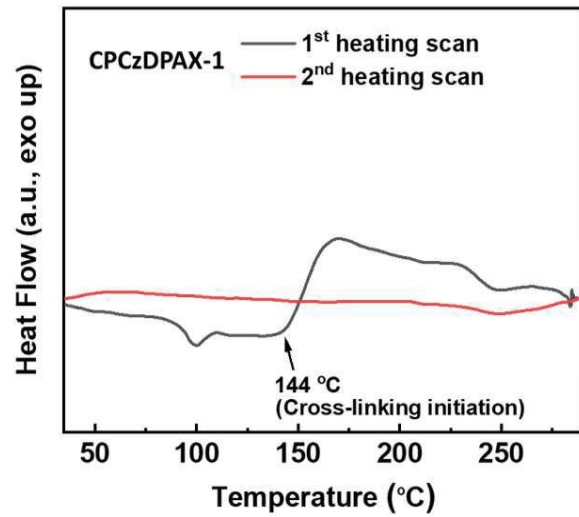
도면5



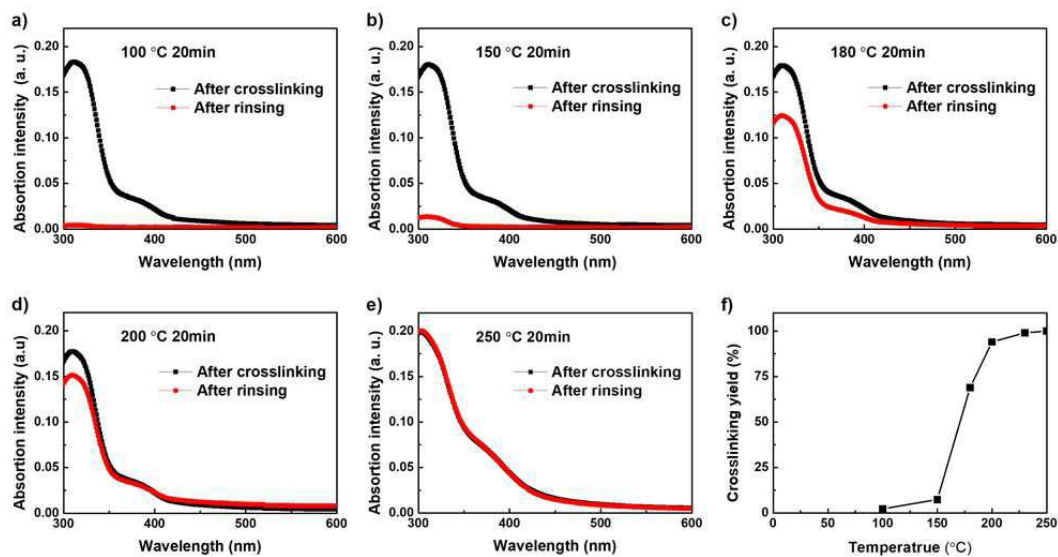
도면6



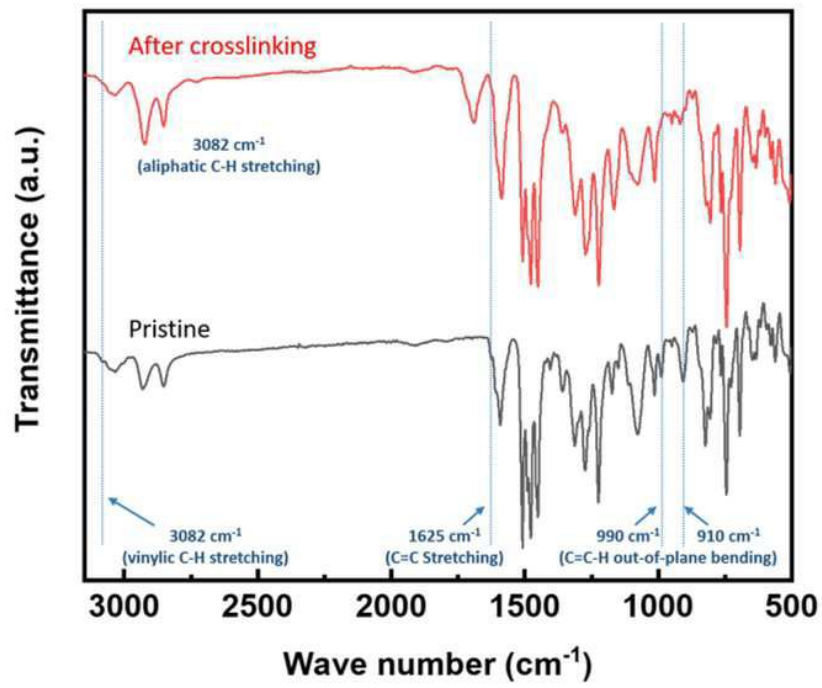
도면7



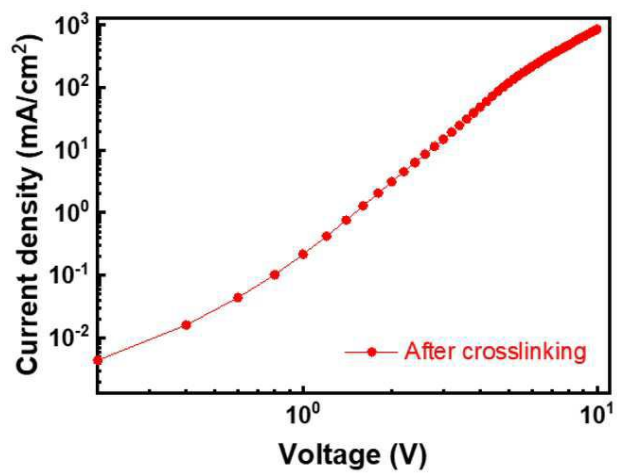
도면8



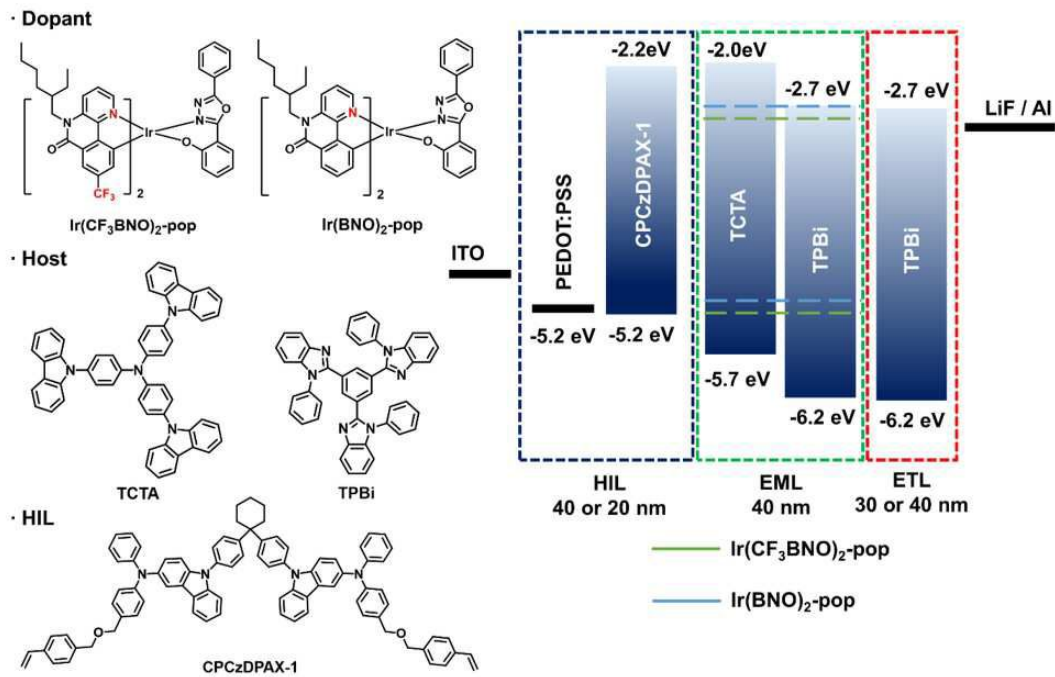
도면9



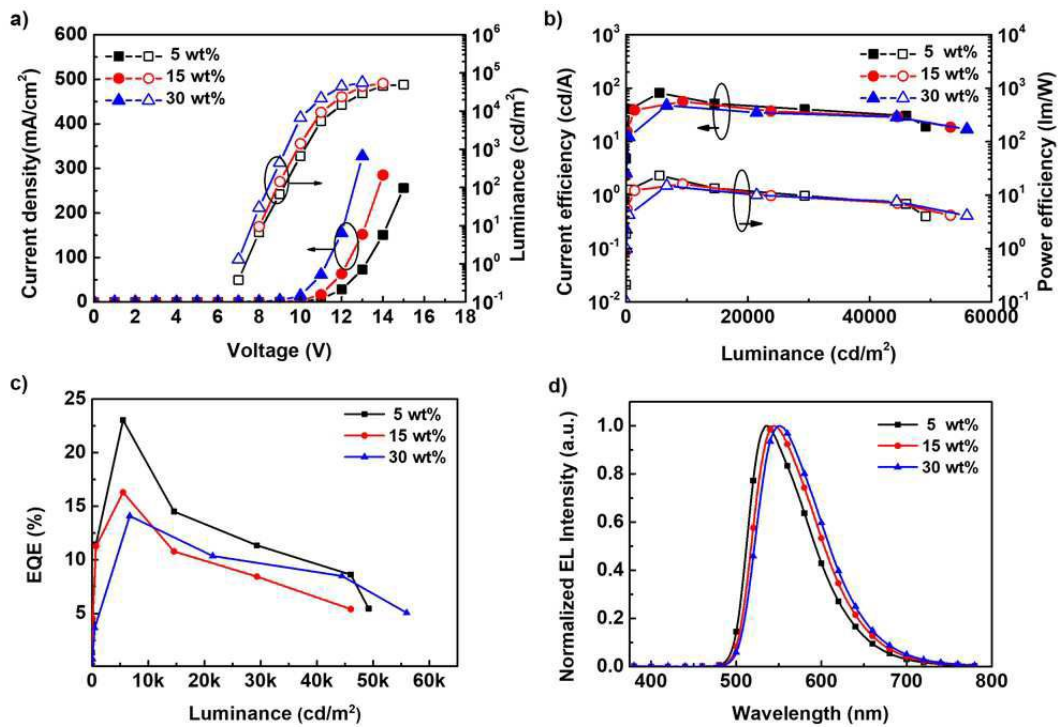
도면10



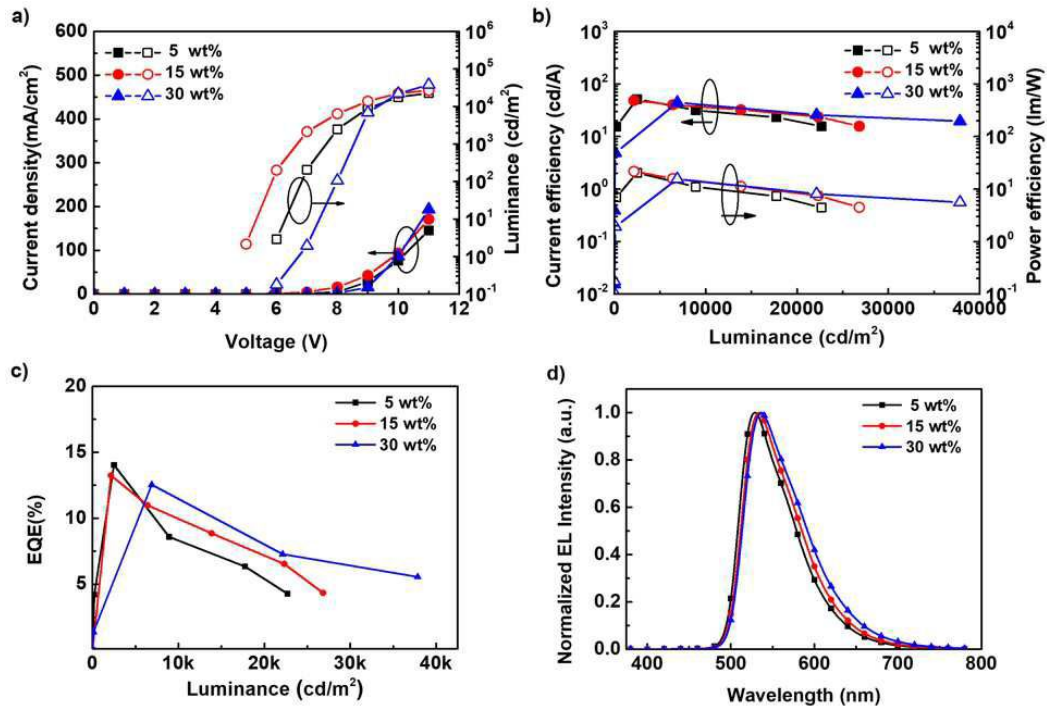
도면11



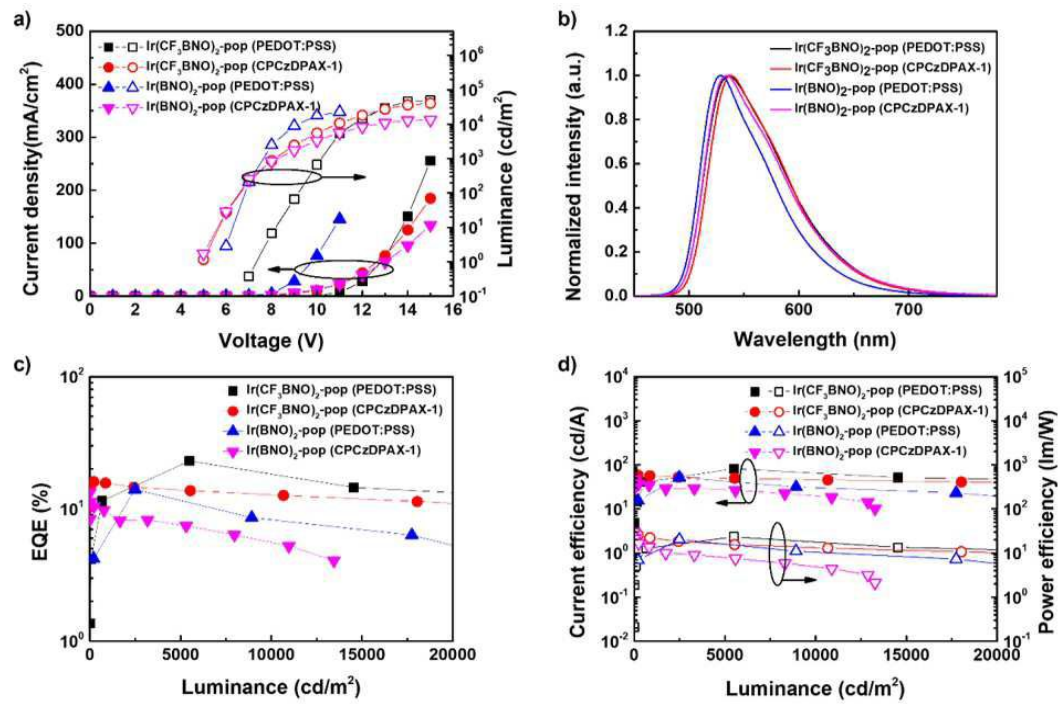
도면12



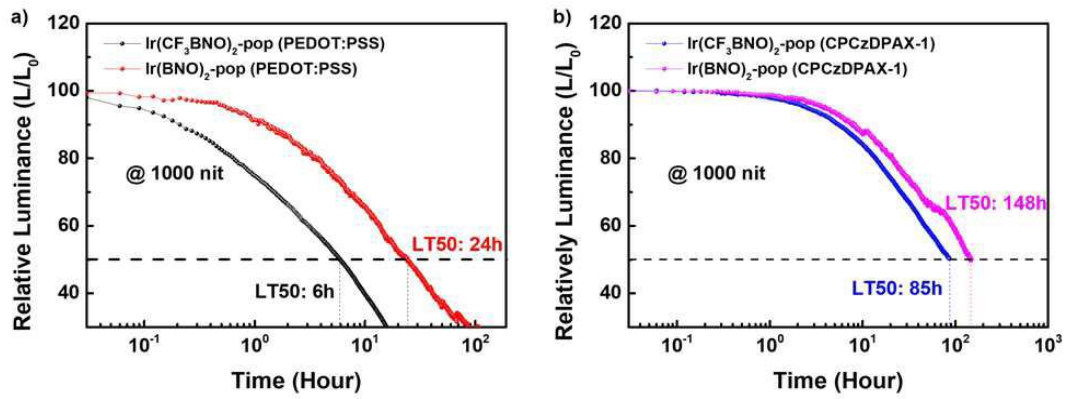
도면13



도면14



도면15



도면16

