



공개특허 10-2020-0000328



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0000328
(43) 공개일자 2020년01월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/50 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0041080
- (22) 출원일자 2019년04월08일
- 심사청구일자 2019년04월08일
- (30) 우선권주장
1020180071906 2018년06월22일 대한민국(KR)
- (71) 출원인
부산대학교 산학협력단
부산광역시 금정구 부산대학로63번길 2 (장전동,
부산대학교)
- (72) 발명자
진성호
부산광역시 금정구 금샘로 262, 209동 1102호
- (74) 대리인
김성현

전체 청구항 수 : 총 6 항

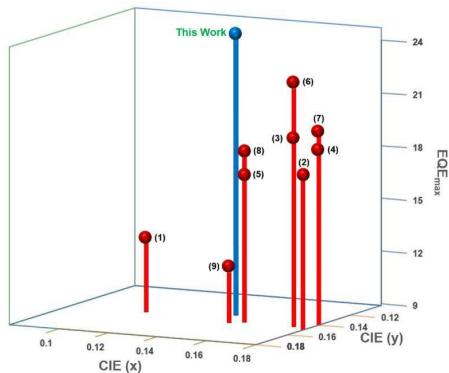
(54) 발명의 명칭 청색 인광용 호스트 물질 및 이를 포함하는 유기 발광 다이오드

(57) 요 약

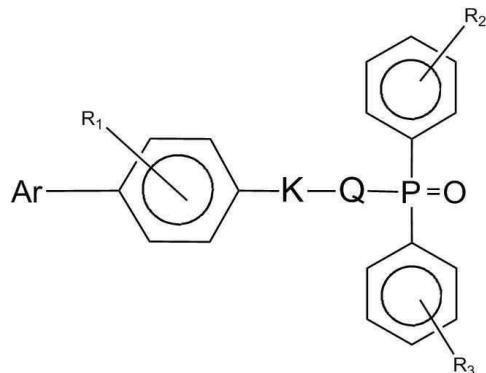
본 발명은 하기 화학식으로 표시되는 청색 인광용 호스트 물질을 개시한다:

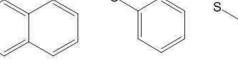
(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



<화학식 1>



단, 상기 식에서 Ar은 치환 또는 비치환의 카바졸기이고, K는 없거나
 ,  ,  ,  ,  ,  이고, Q는 없거나 이고, R₁, R₂, R₃은 각각 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

본 발명에 따른 유기 발광 다이오드는 새로운 양극성 전하 수송특성을 나타내는 호스트 재료를 사용하여 매우 높은 외부 양자 효율에서도 상당히 낮은 롤오프를 나타내고, 순수한 진청색 색좌표를 갖는 소자로서 진청색 유기 발광 다이오드 소자의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류

C09K 2211/1022 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711070263

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 미래유망 융합기술 파이오니어사업

연구과제명 Fiber OLED용 고효율 소재개발 및 특성평가

기여율 1/2

주관기관 부산대학교 산학협력단

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016M3A7B4909246

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리사업

연구과제명 AMOLE용 청색인광 플랫폼 구축을 위한 원천기술개발

기여율 1/2

주관기관 강원대학교 산학협력단

연구기간 2016.08.01 ~ 2021.07.31

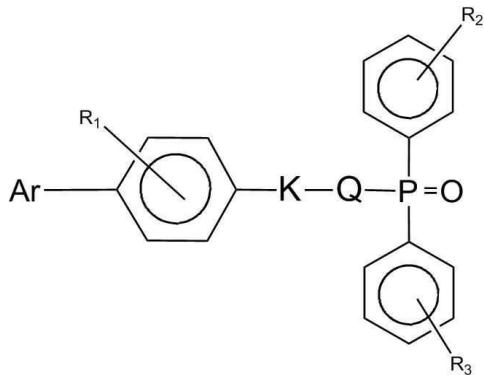
명세서

청구범위

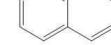
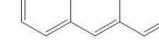
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 청색 인광용 호스트 물질:

<화학식 1>



단, 상기 식에서 Ar은 치환 또는 비치환의 카바졸기이고,

K는 없거나 , , , , ,  이고,

Q는 없거나  이고,

R₁, R₂, R₃은 각각 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식은 양극성 전하 수송 특성을 나타내는 것을 특징으로 하는 청색 인광용 호스트 물질.

청구항 3

제1항의 호스트 물질을 포함하는 유기 발광 다이오드.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 유기 발광 다이오드의 발광체는 Ir(cb)₃를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 발광체는 Ir(cb)₃ 5 내지 15중량%의 도핑 농도를 가지는 유기 발광 다이오드.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 유기 발광 다이오드는 휘도가 100 내지 1,000 cd/m² 일 경우, 외부 양자 효율은 적어도 22% 이상을 가지는 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 고효율의 청색 인광 유기 발광 다이오드에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 높은 삼중향 에너지를 갖는 고효율의 청색 인광 유기 발광 다이오드에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

유기 발광 표시 장치는 기판 상에 배치된 박막 트랜지스터층, 박막 트랜지스터층 상에 배치된 애노드 전극, 유기 발광층 및 캐소드 전극을 포함하는 유기 발광 다이오드, 유기 발광 소자와 캐소드 전극을 산소와 수분으로부터 보호하기 위해, 유기 발광 다이오드 상에 배치된 다층의 유기 및 무기막을 포함하는 봉지층, 봉지층을 덮으며 상부 기판의 역할을 하는 봉지필름, 및 봉지필름의 상부에 배치되어 외광의 반사로 인해 도시되는 화상의 시인성이 낮아지는 것을 방지하는 편광필름을 포함한다.

[0003]

유기 발광 다이오드는 애노드 전극들, 애노드 라인들, 유기 발광층들, 캐소드 전극, 및 뱅크들을 포함한다. 유기 발광층들 각각은 정공 수송층(hole transporting layer, HTL), 유기 발광층(organic light emitting layer), 및 전자 수송층(electron transporting layer, ETL)을 포함할 수 있다. 이 경우, 애노드 전극과 캐소드 전극에 전압이 인가되면 정공과 전자가 각각 정공 수송층과 전자 수송층을 통해 유기 발광층으로 이동한다. 이동한 정공과 전자는 유기 발광층에서 만나서 엑시톤(exciton)을 형성하며, 서로 결합하여 발광하게 된다.

[0004]

인광 유기 발광 다이오드는 조명과 디스플레이 분야에서 성능을 향상시키기 위하여 최근 수년간 광범위한 연구가 수행되어 왔다. 특히 조명 분야에서 전력소비를 줄이는 것은 중요한데, 이때 사용되는 세 가지 기본색상 중 낮은 효율의 진청색 발광소자로 인하여 상용화에 있어 문제점이 제기되었다.

[0005]

높은 효율, 탁월한 색순도, 긴 수명 및 높은 발광 양자 효율을 갖는 진청색 인광 유기 발광 다이오드 소자의 제작은 도편트의 넓은 밴드 갭(E_g)과 높은 삼중향 에너지(ET)로 인하여 여전히 큰 문제점을 가지고 있었다. 따라서 대한민국 등록특허 제 10-1180159 호와 같이 카바졸기를 도입하여 정공 및 전자의 이동속도를 비슷하게 유지시키는 인광 호스트 물질 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0006]

인광 발광체는 여기 상태에서의 긴 수명, 삼중향-삼중향 소멸, 삼중향-폴라론 소멸 및 고농도에서의 자체적인 소멸로 인해 전기발광 성능이 낮다는 것이 입증되었다. 그러므로, 높은 삼중향 에너지를 가지는 호스트 물질에 인광 발광체를 도핑하는 것은 억제된 방출 소멸과 함께 도편트에서 호스트로의 역 에너지 전달을 방지하여 진청색 인광 유기 발광 다이오드를 제작하는 데 있어서 적합할 것이라 예상된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007]

(특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제 10-1180159 호

발명의 내용

해결하려는 과제

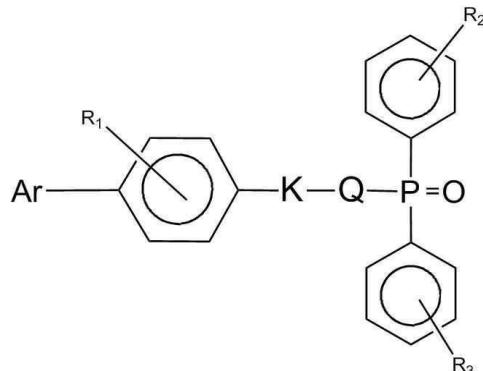
[0008] 따라서 본 발명은 높은 외부 양자 효율에서도 상당히 낮은 롤오프를 나타내고, 진청색 색좌표를 나타내는 유기 발광 다이오드를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 측면에 따르면,

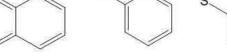
[0010] 하기 화학식 1로 표시되는 청색 인광용 호스트 물질을 제공한다.

[0011] <화학식 1>



[0012]

[0013] 단, 상기 식에서 Ar은 치환 또는 비치환의 카바졸기이고,

[0014] K는 없거나 , , , , , 이고,

[0015] Q는 없거나 이고,

[0016] R₁, R₂, R₃은 각각 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

[0017] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 다른 일 측면에 따르면,

[0018] 상기 화학식 1로 표시되는 청색 인광용 호스트 물질을 포함하는 유기 발광 다이오드를 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 유기 발광 다이오드는 새로운 양극성 전하 수송특성을 나타내는 호스트 재료를 사용하여 매우 높은 외부 양자 효율에서도 상당히 낮은 롤오프를 나타내고, 순수한 진청색 색좌표를 갖는 소자로서 진청색 유기 발광 다이오드 소자의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 일 제조예에 따른 소자의 EQE_{max}와 CIE(x+y ≤ 0.33)의 비교를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 m-CBPP0의 합성경로를 나타낸다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 m-CBPP0의 ¹H-NMR의 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 Cb-bp-PO의 합성경로를 나타낸다.

도 5은 본 발명의 일 실시예에 따른 Cb-bp-PO의 ¹H-NMR의 결과이다.

도 6는 본 발명의 일 실시예에 따른 m-CDEPO의 합성경로를 나타낸다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 m-CDEPO의 ¹H-NMR의 결과이다.

도 8a, 8b은 각각 본 발명의 실시예 1에 따른 호스트 물질의 UV-vis 흡수 스펙트럼과 다양한 용매에서 측정한

방출 스펙트럼이다.

도 9 내지 11은 각각 본 발명의 실시예 1에 따른 호스트 물질의 TGA 열적 그래프, DSC 그래프, 순환 전압 전류 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예 1에 따른 호스트 물질의 HOMO 및 LUMO 분포를 나타낸 것이다.

도 13은 본 발명의 실시예 2에 따른 호스트 물질의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.

도 14 내지 16은 각각 본 발명의 실시예 2에 따른 호스트 물질의 TGA 열적 그래프, DSC 그래프, 순환 전압 전류 그래프이다.

도 17은 본 발명의 실시예 2에 따른 호스트 물질의 HOMO 및 LUMO 분포 나타낸 것이다.

도 18은 본 발명의 실시예 2에 따른 호스트 물질의 재구성 에너지를 DFT 방법으로 계산하여 나타낸 그래프이다.

도 19는 본 발명의 실시예 3에 따른 호스트 물질의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.

도 20 내지 22는 각각 본 발명의 실시예 3에 따른 호스트 물질의 TGA 열적 그래프, DSC 그래프, 순환 전압 전류 그래프이다.

도 23 내지 25는 본 발명의 일 제조예에 따른 소자의 소자의 구조 및 에너지 레벨을 나타낸 도면이다.

도 26a 내지 도 26d는 각각 본 발명의 제조예 1에 따른 소자의 전류밀도-전압-휘도 특성, EL 스펙트럼, 외부 양자 효율-휘도곡선 및 전류 효율-전류밀도-전력효율을 나타낸 것이다.

도 27a 내지 도 27d는 각각 비교예 1에 따른 소자의 전류밀도-전압-휘도 특성, EL 스펙트럼, 외부 양자 효율-휘도곡선 및 전류 효율-전류밀도-전력효율을 나타낸 것이다.

도 28a 내지 도 28d는 각각 제조예 1과 비교예 2에 따른 소자의 전류밀도-전압-휘도 특성, EL 스펙트럼, 외부 양자 효율-휘도곡선, 전류효율-전류밀도-전력효율을 나타낸 것이다.

도 29a 내지 29d는 본 발명의 제조예 2에 따른 소자의 전류밀도-전압-휘도 특성, EL 스펙트럼, 외부 양자 효율-휘도 및 전류 효율-전류밀도-전력효율을 나타낸 것이다.

도 30a 내지 30d는 본 발명의 제조예 3과 비교예 2에 따른 소자의 소자의 전류밀도-전압-휘도 특성, EL 스펙트럼, 외부 양자 효율-휘도 및 전류 효율-전류밀도-전력효율을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021]

이하, 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다.

[0022]

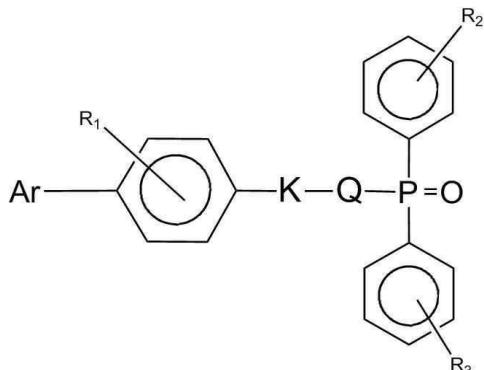
상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 측면에 따르면,

[0023]

하기 화학식 1로 표시되는 청색 인광용 호스트 물질을 제공한다.

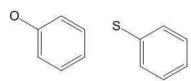
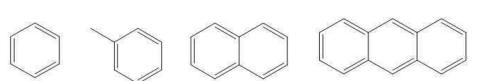
[0024]

<화학식 1>



[0025]

단, 상기 식에서 Ar은 치환 또는 비치환의 카바졸기이고, K는 없거나



이고, Q는 없거나



이고, R₁, R₂, R₃은 각각

수소(H) 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

[0027]

호스트 물질의 균형 잡힌 전하의 수송은 도핑된 진정색 인광 발광체의 높은 효율을 얻기 위하여 필수적이다. 그러나 대부분의 인광 유기 발광 다이오드는 단극성 호스트 물질을 사용하기 때문에 한쪽으로 치우친 전하 수송과 낮은 재결합 효율을 가진다. 따라서 높은 삼중향 에너지를 가지는 양극성 전하 수송 호스트를 사용하는 것이 더 바람직하다.

[0028]

이에 본 발명은 카바졸기(CZ) 및 다이페닐포스포릴기(Ph₂P=O)를 각각 전자 주개와 전자 받개로 사용하고, 전자 주개와 전자 받개 사이에 파이 스페이서(π spacer)를 결합한 호스트 물질을 제공하는 것을 특징으로 한다. 즉, 상기 화학식 1은 양극성 전하 수송 특성을 나타내는 것을 특징으로 한다.

[0029]

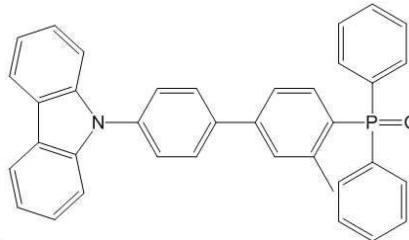
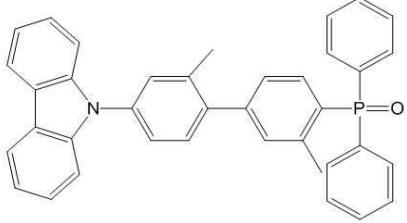
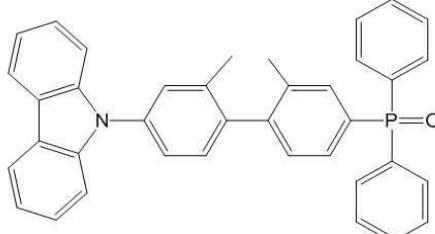
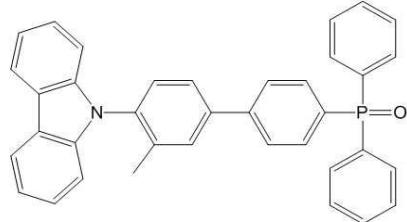
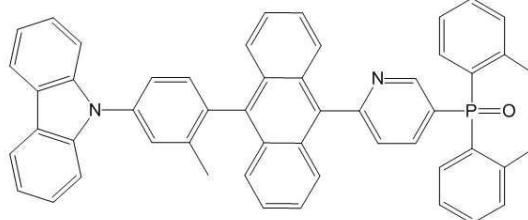
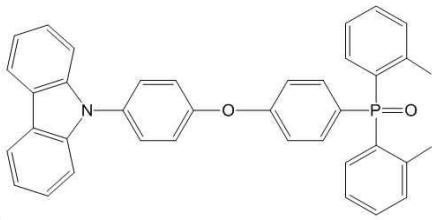
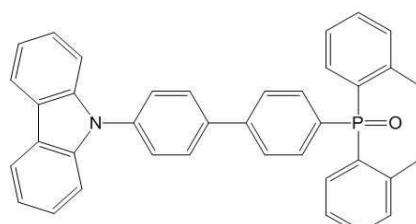
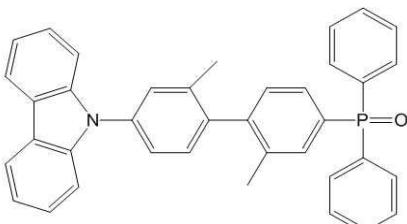
카바졸기는 얇은 HOMO 레벨과 단단한 구조로 인해 좋은 정공 수송그룹으로 작용하고, 다이페닐포스포릴기(Ph₂P=O)는 파이 스페이서의 말단에 연결되어 전자 수송그룹으로 작용한다.

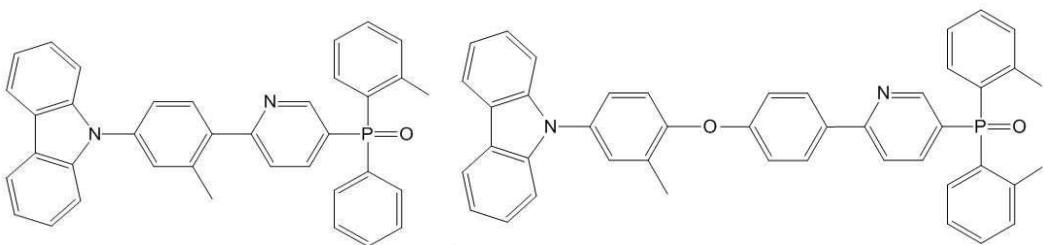
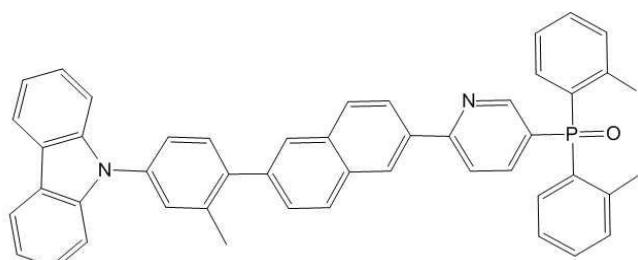
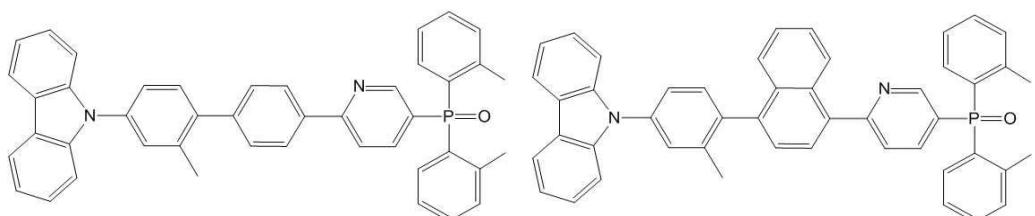
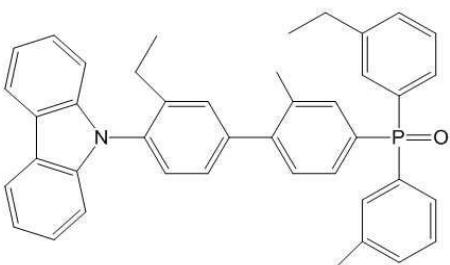
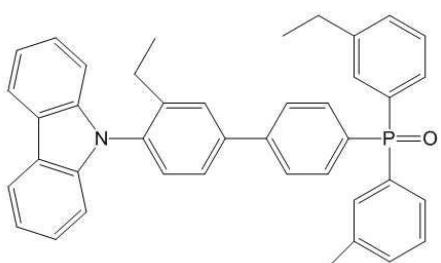
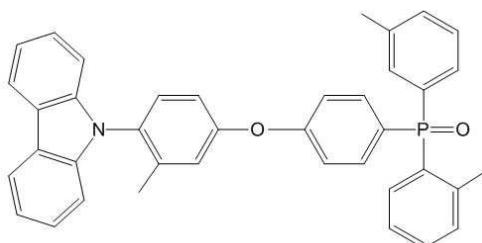
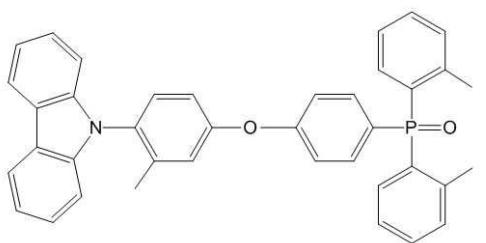
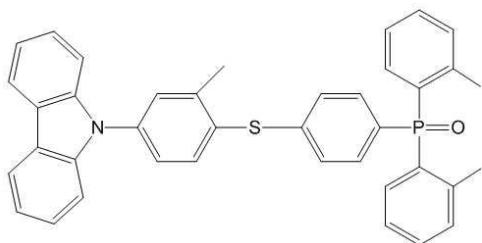
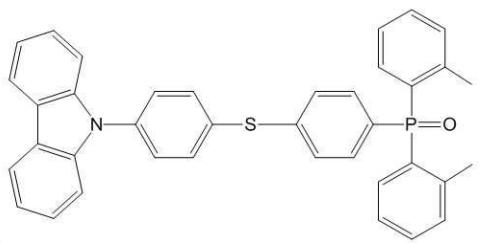
[0030]

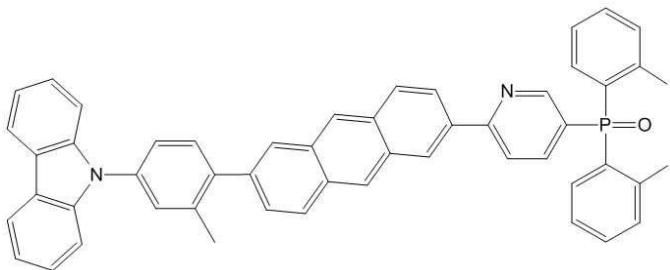
K의 결합은 방향족 고리의 수소(H)의 치환, 산소(O) 또는 황(S)과의 결합이 가능하고 결합의 위치는 오쏘(ortho-, o), 메타(meta, m), 파라(para-, p) 배향에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는 파라 배향일 수 있다.

[0031]

바람직하게는 상기 호스트 물질은 하기 화학식으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

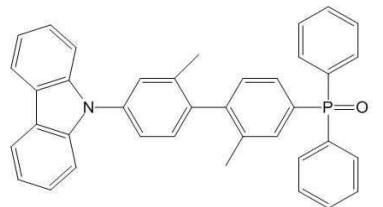




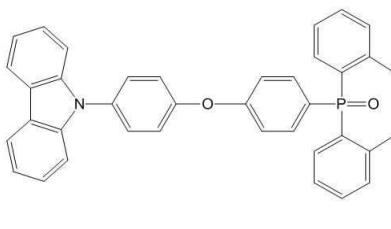
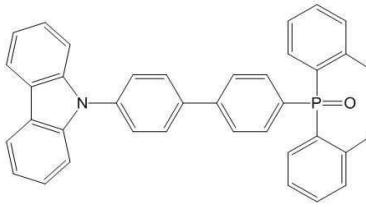


[0033]

더욱 바람직하게는 하기 화학식으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.



[0034]



[0035]

다이페닐포스포릴기는 호스트 물질의 결정화 특성을 높여주고 분자 내 거동을 방지하며, 높은 삼중향 에너지를 가져 양극성 전하 수송 호스트 재료에 적합할 수 있다. 나아가 다이페닐포스포릴기의 전자 받개 특성은 전하 균형을 유지하고 발광층에서의 재결합 효율을 향상시킬 수 있다.

[0036]

호스트 물질의 파이 스페이서는 입체 장애뿐만 아니라 비틀림 각의 증가로 높은 삼중향 에너지를 초래할 수 있다. 특히 호스트 물질에서 두 개의 메틸기가 전자 주개와 전자 받개 사이의 전자 상호 작용을 유발하여 입체 장애를 일으켜 높은 삼중향 에너지를 초래할 수 있다.

[0037]

본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 화학식 1로 표시되는 청색 인광용 호스트 물질을 포함하는 유기 발광 다이오드를 제공한다.

[0038]

진청색 물질에 대한 텔레비전 표준방식 검토위원회 (NTSC)의 색좌표인 (0.14, 0.08)은 높은 효율과 NTSC 표준 색좌표를 달성하기가 어려움에도 불구하고 계속해서 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 색좌표의 'y' 값이 < 0.15인 진청색 인광 유기 발광 다이오드는 디스플레이 장치에 사용되는 동안 전력 소모를 줄이기 때문에 선호되고 있으나 대부분의 경우 열악한 색순도 및 0.15보다 높은 색좌표의 'y' 값으로 인한 문제가 있다. 고효율의 진청색 인광 유기 발광 다이오드를 위한 색좌표 'y' 값인 < 0.15 및 < 0.15의 색좌표 'y' 값에서 주목할만한 외부 양자 효율을 가지는 결과가 매우 드물게 보고되고 있다는 점에서 여전히 과제로 남아 있다.

[0039]

본 발명은 낮은 롤오프를 가진 호스트 물질과 선호되는 진청색 색좌표와 최대 외부 양자 효율을 달성할 수 있는 진청색 인광 유기 발광 다이오드를 제공한다. 도 1은 본 발명의 일 제조예에 따른 소자의 EQE_{max}와 CIE(x+y ≤ 0.33)의 비교를 도시한 것이다.

[0040]

유기전계발광소자는 제 1 전극과 그에 대향적으로 형성된 제 2 전극을 포함할 수 있고, 발광층은 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 적층되어 있는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0041]

제 1 전극으로는 ITO(indium-tin oxide), FTO(Fluorine doped tin oxide), ZnO-Ga2O3, 또는 ZnO-Al2O3, SnO2-Sb2O3 등과 같은 혼합 금속산화물, 폴리아닐린(polyaniline), 폴리티오페(polythiophene) 등의 전도성 고분자 등의 물질이 사용될 수 있다.

[0042]

제 2 전극은 음전하 캐리어(negative-charged carrier)인 전자(electron)를 주입하는데 효과적인 물질로서 금, 알루미늄, 구리, 은, 또는 이들의 합금; 칼슘/알루미늄 합금, 마그네슘/은 합금, 알루미늄/리튬 합금 등과 같이

알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 마그네슘 및 이들이 조합된 합금; 또는 경우에 따라서는 희토류, 란탄족(lanthanide), 악티늄족(actinide)에 속하는 금속에서 선택될 수 있다.

[0043] 본 발명의 유기 발광 다이오드의 발광체는 Ir(cb)₃를 포함할 수 있다. Ir(cb)₃는 카벤 리간드 기반의 도편트로 사용될 수 있다. 이 발광체는 Ir(cb)₃ 5 내지 15 중량%의 도핑 농도를 가질 수 있고, 휘도가 100 내지 1,000 cd/m² 일 경우, 외부 양자 효율은 적어도 22% 이상을 가질 수 있다.

[0044] 본 발명의 화합물 1을 청색 인광용 호스트 물질로 사용하고 Ir(cb)₃를 도편트로 사용한 유기 발광 다이오드는 (0.136, 0.138)의 색좌표와 24.8%의 최대 외부 양자 효율을 나타낼 수 있다.

[0045] 또한 양극성 전하 수송 특성을 가진 호스트 물질을 사용한 경우, 각기 다른 발광체 농도(5 ~ 15 중량%)에서의 높은 외부 양자 효율을 가질 수 있고 급격히 떨어지는 롤오프 효율도 확인할 수 있다. 호스트에서 도편트로의 발열 에너지 전달에 유리한 단일형 및 삼중형 에너지와 함께 균일한 정공 및 전자의 전달은 색순도를 손상시키지 않으면서도 높은 외부 양자 효율을 보장할 수 있다.

[0046] 본 발명은 단층 형태의 유기전계발광소자는 물론이고, 발광층과 전극 사이에 전자/정공수송을 위한 별도의 층이 구비되어 있는 다층 형태의 유기전계발광소자에도 적용될 수 있다. 바람직하게는 제 1 전극과 발광층 사이로 정공주입층 및 정공전달층을, 상기 발광층과 제 2 전극 사이로 전자주입층 및 전자전달층을 더 포함할 수 있다.

[0047] 다층 형태의 유기전계발광소자에 있어서 제 1 전극과 발광층 사이에 적층되는 정공주입층은 제 1 전극과 정공전달층 사이의 계면 특성을 개선할 뿐만 아니라 그 표면이 평坦하지 않은 제 1 전극에에 도포되어 표면을 부드럽게 만들어주는 기능을 한다. 특히 정공주입층은 제 1 전극의 일함수 수준과 정공전달층의 HOMO 수준의 차이를 조절하기 위하여 제 1 전극의 일함수 수준과 정공전달층의 HOMO 수준의 중간값을 가지는 물질로서, 특히 적절한 전도성을 갖는 물질을 선택할 수 있다.

[0048] 정공주입층을 이루는 물질로는 copper phthalocyanine(CuPc), N,N'-dinaphthyl-N,N'-phenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine, NPD), 4,4',4'''-tris[methylphenyl(phenyl)amino]triphenyl amine(m-MTDATA), 4,4',4'''-tris[1-naphthyl(phenyl)amino] triphenylamine(1-TNATA), 4,4',4'''-tris[2-naphthyl(phenyl)amino] triphenyl amine(2-TNATA), 1,3,5-tris[N-(4-diphenylaminophenyl)phenylamino] benzene(p-DPA-TDAB)등과 같은 방향족 아민류, 전도성 고분자로서의 폴리티오펜 유도체인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate)(PEDOT:PSS)를 사용할 수 있다.

[0049] 정공주입층의 상부에는 정공주입층을 통하여 들어온 정공을 안정적으로 발광층으로 공급할 수 있도록 정공전달층이 형성되는데, 정공이 원활하게 수송, 전달될 수 있도록 정공전달층의 HOMO 준위가 발광층의 HOMO 수준보다 높은 물질이 선택된다.

[0050] 정공전달층에 사용될 수 있는 물질로는 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'-

[0051] diphenyl-benzidene, NPB), 트리페닐아민(TPA), 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), 4,4',4'''-tris[methylphenyl(phenyl)amino] tripheyl amine(m-MTDATA) 등과 같은 저분자 정공 전달 물질과; 폴리비닐카바졸, 폴리아닐린, (페닐메틸)폴리실란 등의 고분자 정공 전달 물질이 사용될 수 있다.

[0052] 발광층과 제 2 전극 사이로 정공주입층 및 정공전달층에 대응될 수 있는 전자주입층 및 전자전달층이 형성된다. 상기 전자주입층은 원활한 전자 주입을 유도하기 위한 것으로, 다른 전하 이동층과 달리 LiF, BaF₂, CsF 등과 같이 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속 이온 형태가 사용되는데, 이들 금속 양이온에 의하여 전자전달층에 대한 도핑을 유도할 수 있도록 구성될 수 있다.

[0053] 전자전달층은 주로 전자를 끌어당기는 화학 성분이 포함된 재료로 구성되는데, 이를 위해서는 높은 전자 이동도가 요구되며 원활한 전자 수송을 통하여 발광층으로 전자를 안정적으로 공급한다. 이 때, 특히 너무 강한 전자 받개(electron-receiver) 성분은 전자를 소멸(quenching)시킬 수 있으므로 적절한 전자받개 성분을 사용하여 전자 이동도를 향상시키는 것이 좋다.

[0054] 전자전달층으로는 Alq₃ 및 옥사디아졸(oxadizole) 성분을 포함할 수 있다. 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)과 같은 아졸 화합물; 1,3,5-Tri(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl(TPBI) 등을 포함할 수 있다.

[0055] 정공주입층 및 정공전달층을 경유하여 유입된 정공이 발광층을 지나 제 2 전극으로 진행하는 경우에 소자의 수명과 효율에 감소를 가져올 수 있으므로, 발광층과 전자전달층 사이에는 HOMO 준위가 매우 낮은 정공차단층(hole blocking layer, HBL)을 구성할 수 있다. 정공차단층에 사용될 수 있는 물질로는 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(BCP)을 포함할 수 있다.

[0056] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0057] <실시예>

[0058] 호스트 물질의 합성

[0059] 실시예 1 : m-CBPP0의 합성(호스트 물질 I)

[0060] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 m-CBPP0의 합성 경로를 나타낸 것이다. 스스키 커플링 반응에 의해 합성하고, 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다.

[0061] (1) 9-(4-브로모-3-메틸페닐)-9H-카바졸 합성 : i-1

[0062] 질소 분위기의 DMF(10mL)에 9H-카바졸(0.3g, 1.79mmol), K₂CO₃(0.74g, 5.38mmol), Cu(0.34g, 5.38mmol), 2-브로모-5-요오도톨루엔(0.58g, 1.97mmol)을 첨가하고 혼합하고 반응 혼합물을 48시간 동안 130℃로 가열하였다. 반응 완료 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 염화메틸렌(MC)으로 추출한 뒤 염수 용액으로 세척하고 무수 황산나트륨에서 건조하였다. 용매를 증발시키고, 고체 잔류물을 에틸아세테이트(EtOAc)/n-헥산(1:9) 용리액을 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 고체인 화합물 i-1을 수득하였다.

[0063] 수율: 70 %

[0064] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ) : 8.13 (s, 2H), 7.77-7.74 (d, 1H), 7.40-7.27 (m, 8H), 2.51 (s, 3H).

[0065] (2) 9-(3-메틸-4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)-9H-카바졸 합성 : i-2

[0066] -78 ℃의 무수 THF에서 화합물 i-1(0.3g, 0.88mmol)을 첨가한 용액에 n-BuLi (0.52mL, 1.33mmol)을 첨가하였다. 상기 혼합물을 동일한 온도에서 2시간 동안 교반시킨 후 2-이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란(0.24g, 1.32mmol)을 첨가하고 실온에서 48시간 동안 교반시켰다. 반응 완료 후, 물(50mL)을 첨가하여 반응을 종결시키고 유기층을 염화메틸렌으로 추출 및 염수 용액으로 세척한 뒤 무수 황산나트륨으로 수분을 제거하였다. 용매를 증류 제거하고, 고체 잔류물을 EtOAc/n-헥산(1:9) 용리액을 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 고체인 화합물 i-2를 수득하였다.

[0067] 수율: 50 %

[0068] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ) : 8.18-8.07 (m, 3H), 7.45-7.34 (m, 8H), 2.71 (s, 3H), 1.44-1.33 (d, 12H).

[0069] (3) (4-브로모-3-메틸페닐)다이페닐포스핀옥사이드 합성 : i-3

[0070] 2-브로모-5-요오도톨루엔(5g, 16.83mmol), 다이페닐포스핀옥사이드(3.4g, 16.83mmol), Pd(PPh₃)₄(0.9g, 0.84mmol), 트라이에틸아민(1.7g, 16.83mmol)을 10분 동안 질소 분위기에서 톨루엔에 용해한 후 반응 혼합물을 110℃에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 완료 후, 혼합물을 실온으로 냉각시키고 물(50mL)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 염화메틸렌(100mL)으로 추출하고, 무수 황산나트륨으로 수분을 제거하였다. 용매를 증발시키고, 고체 잔류물을 EtOAc/n-헥산(5:5)을 사용하여 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 회백색의 고체인 화합물 i-3을 수득하였다.

[0071] 수율: 75 %

[0072] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ) : 7.58–7.41 (m, 13H) 2.35 (s, 3H).

(4)-(4'-(9H-카바졸-9-일)-2,2'-다이메틸-[1,1'-바이페닐]-4-일)다이페닐포스핀옥사이드 (m -CBPPO) 합성

화합물 i-2(0.43g, 1.13mmol), 화합물 i-3(0.35g, 0.94mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.54g, 0.47mmol) 및 Na_2CO_3 (0.18g, 1.69mmol)를 DME/ H_2O (3:1)에 녹이고 90°C에서 24시간 반응을 진행하였다. 반응 종료 후 염화메틸렌으로 유기층을 추출하고 염수 용액으로 세척한 후 무수 황산나트륨으로 수분을 제거하였다. 용매를 증류 제거하고 고체 잔류물을 EtOAc n-헥산(4:6) 용리액을 사용하여 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 백색 고체인 m -CBPPO를 수득하고, 고진공 트레인 승화에 의해 추가로 정제하여 순수한 생성물 I(m -CBPPO)을 얻었다. 도 3은 실시예 1에 따른 m -CBPPO의 ^1H -NMR 결과이다.

[0075] 수율: 90%

[0076] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ) : 8.12 (d, 2H), 7.76 – 7.67 (m, 5H), 7.57 – 7.36 (m, 14H), 7.27 (d, 2H), 7.23 (d, 1H), 2.16 (s, 3H), 2.11 (s, 3H)

[0077] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ) : 144.9, 144.8, 141.0, 139.8, 137.7, 137.2, 137.0, 136.8, 133.8, 133.7, 133.5, 133.5, 132.5, 132.4, 132.2, 132.1, 132.1, 131.1, 130.4, 129.7, 129.7, 129.5, 129.5, 128.8, 128.6, 128.5, 126.0, 124.4, 123.5, 120.5, 120.1, 110.0, 20.1.

[0078] m -CBPPO의 기본적인 광물 및 전기 화학적 성질을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

표 1. m -CBPPO의 광물리적, 열적 및 전기적 특성.

Compound	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}^{\text{b}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}^{\text{c}}$ [nm]	$\lambda_{\text{phos}}^{\text{f}}$ [nm]	$E_{\text{S}}/E_{\text{T}}^{\text{h}}$ [eV]	HOMO/LUMO ^k [eV]	E_g^{m} [eV]	T_g/T_d^{n} [°C]
m -CBPPO	293, 328, 341	350, 362	348, 363	410, 437, 459	3.56/3.02	-5.68/-2.18	3.5	101/315

^a 실온에서 2-MeTHF 용매에 1×10^{-5} M 농도로 용해시켜 측정.

^b 실온에서 2-MeTHF 용매에 1×10^{-5} M 농도로 용해시켜 측정.

^c 77K (저온)에서 2-MeTHF 용매에 1×10^{-5} M 농도로 용해시켜 측정.

^f 77K (저온)에서 2-MeTHF 용매에 1×10^{-5} M 농도로 용해시켜 측정.

^h 77K (저온)에서 측정한 형광과 인광 스펙트라의 첫 번째 피크를 통해 1중향 에너지와 3중향 에너지를 계산.

^k CV를 사용하여 측정한 산화 전위를 통해 HOMO를 계산하고 광학적 밴드갭을 통해 LUMO를 계산.

^m UV 흡수 스펙트라를 통해 광학적 밴드갭을 측정.

ⁿ DSC와 TGA를 통해 열적 특성을 측정.

[0079]

실시예 2 : Cb-bp-P0의 합성(호스트 물질 II)

도 4는 본 발명의 실시예 2에 따른 Cb-bp-P0의 합성 경로를 나타낸 것이다. 스즈키 커플링 반응에 의해 합성하고, 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다.

(1) 9-(4-브로모페닐)-9H-카바졸 합성 : ii-1

질소 분위기에서 디메틸포름아미드(DMF, 10mL)에 9H-카바졸(0.3g, 1.79mmol), 탄산칼륨(0.74g, 5.38mmol), 구리(0.34g, 5.38mmol), 1-브로모-4-아이오도벤젠(0.55g, 1.97mmol)을 혼합하였다. 반응 혼합물을 130°C에서 48시간 동안 가열하여 반응을 종결한 후 상온(RT)으로 냉각시켰다. 그리고 염화메틸렌으로 추출 및 염수로 세척 후 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 그 용매를 증류 후 남아있는 고체 잔류물을 아세트산에틸 (EtOAc)/n-헥산(1:9, v/v) 용리액을 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 흰색 고체인 화합물 ii-1을 수득하였다.

[0084] 수율: 70%

[0085] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.20?7.37 (m, 6H), 7.44 (d, 2H), 7.69 (d, 2H), 8.07 (d, 2H).

(2) 9-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보를란-2-일)페닐)-9H-카바졸 합성 : ii-2

-78°C의 무수 테트라하이드로퓨란(THF)에 화합물 ii-1(2.8g, 8.69mmol)을 녹이고 n-뷰틸리튬(5.21mL, 13.03mmol)을 첨가하였다. 그 혼합물을 같은 온도에서 2시간 동안 교반한 후 2-아이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보를란(2.42g, 13.03mmol)을 첨가하고 상온에서 48시간 동안 교반하였다. 반응 완료 후, 물(50mL)을 첨가하여 퀸칭 시키고 유기층을 염화메틸렌으로 추출 및 염수로 세척한 후 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 그 용매를 중류한 후 남아있는 고체 잔류물을 아세트산에틸 (EtOAc)/노말-헥산(1:9, v/v) 용리액을 사용하여 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 흰색 고체인 화합물 ii-2를 수득하였다.

[0088] 수율 : 50%

[0089] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.19 (d, 2H), 8.09 (d, 2H), 7.67 (d, 2H), 7.48 (d, 2H), 7.45-7.38 (m, 2H), 7.29 (t, 2H), 1.42 (d, 12H).

(3) (4-브로모페닐)디-o-톨릴포스핀 옥사이드 합성 : ii-3

질소 분위기에서 톨루엔(30mL)에 1-브로모-4-아이오도벤젠(1g, 3.53mmol), 디-o-톨릴포스핀 옥사이드(0.81g, 3.53mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.20g, 0.17mmol), 트리에틸아민(0.35g, 3.53mmol)을 10분 동안 용해시킨 다음 반응 혼합물을 110°C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 완료 후, 그 혼합물을 상온으로 냉각시키고 물(50mL)을 첨가하였다. 그 생성된 혼합물을 염화메틸렌(100mL)으로 추출하여 그 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 그 용매를 중류한 후 남아있는 고체 잔류물을 아세트산에틸 (EtOAc)/노말-헥산(5:5, v/v) 용리액을 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 흰색 고체인 화합물 ii-3을 수득하였다.

[0092] 수율 : 75%

[0093] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.63-7.60 (m, 2H), 7.49-7.43 (m, 4H), 7.31 (m, 2H), 7.14-7.11 (t, 2H), 7.02-6.97 (m, 2H), 2.50 (s, 6H).

(4) (4' -(9H-카바조-9-일)-[1,1' -바이페닐]-4-일)다이-o-톨릴포스핀 옥사이드(Cb-bp-PO) 합성

톨루엔, 에탄올 그리고 물 용매(3:1:1)에 화합물 ii-3(1.5g, 3.89mmol), 화합물 ii-2(1.5g, 4.28mmol) 용해한 혼합물을 탈기한 후 80°C에서 24시간 동안 가열하였다. 반응이 종료된 후, 그 유기층을 염화메틸렌으로 추출, 염수로 세척하고 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 그 용매를 중류한 후 남아있는 고체 잔류물을 아세트산에틸 (EtOAc)/노말-헥산(4:6, v/v) 용리액을 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 흰색 고체인 II(Cb-bp-PO)를 수득하였다. 그 후 고진공 트레인 승화 정제를 추가로 하여 순수한 생성물을 수득하였다. 도 5는 실시예 2에 따른 Cb-bp-PO의 ^1H -NMR 결과이다.

[0096] 수율 : 95%

[0097] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.14 (s, 2H), 7.76 (dd, 8H), 7.46 (s, 6H), 7.32 (s, 4H), 7.12 (d, 4H), 2.56 (s, 6H).

[0098] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ): 143.4, 143.4, 143.3, 141.6, 139.8, 138.7, 133.0, 133.9, 133.8, 132.3, 132.1, 132.0, 132.9, 131.4, 131.0, 130.0, 129.6, 127.4, 127.2, 127.0, 126.0, 125.4, 125.3, 123.4, 120.36, 120.1, 110.7, 22.9, 22.8.

[0099] Cb-bp-PO의 기본적인 광물 및 전기 화학적 성질을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

표 2. Cb-bp-PO의 광물리적, 열적 및 전기적 특성

	T _g /T _d	λ _{PL} ^a	λ _{PL} ^b	λ _{PL} ^c	HOMO ^d	LUMO ^d	E _g ^e	E _T ^f
	(°C)	(nm)	(nm)	(nm)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
Cb-bp-PO	103/375	396	400	400	-5.7	-2.2	3.5	2.68

^a실온에서 CH₂Cl₂ 용매에 1x10⁻⁵ M 농도로 용해시켜 측정.^b필름 상태에서 측정.^c저온 (77 K)에서 2-MeTHF 용매에 1x10⁻⁵ M 농도로 용해시켜 측정.^dCV를 사용하여 측정한 산화전위를 통해 HOMO를 계산하고 광학적 밴드갭을 통해 LUMO를 계산.^eUV 흡수 스펙트라를 통해 광학적 밴드갭을 측정.^f저온 (77 K)에서 삼중향 에너지 측정.

[0100]

[0101] 실시예 3 : m-CDEPO의 합성(호스트 물질 III)

[0102] 도 6는 본 발명의 실시예 3에 따른 m-CDEPO의 합성 경로를 나타낸 것이다. 스스키 커플링 반응에 의해 합성하고, 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다.

[0103] (1) 9-(4-메톡시페닐)-9H-카바졸 합성 : iii-1

[0104] 질소 분위기에서 디메틸포름아미드(DMF, 25mL)에 9H-카바졸(5g, 29.90mmol), 탄산칼륨(12.3g, 89.70mmol), 구리(5.70g, 89.71mmol), 1-아이오도-4-메톡시벤젠(8.39g, 35.88mmol)을 혼합하였다. 그 반응 혼합물을 130°C에서 48시간 동안 가열하여 반응을 종결한 후 반응 혼합물을 상온(RT)으로 냉각시켰다. 그 후 염화메틸렌으로 추출 및 염수로 세척 후 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 그 용매를 중류한 후 남아있는 고체 잔류물을 아세트산에틸(EtOAc)/노말-헥산(2:8) 용리액을 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 흰색 고체인 화합물 iii-1을 수득하였다.

[0105] 수율: 70%

[0106] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 8.16 (dd, 2H), 7.47 (d, 2H), 7.42 (dd, 2H), 7.35 (dd, 2H), 7.29 (dd, 2H), 7.12 (d, 2H), 3.93 (s, 3H).

[0107] (2) 4-(9H-카바조-9-일)페놀 합성 : iii-2

[0108] 염화메틸렌에 화합물 iii-1이 녹아있는 용액(0°C) 삼브롬화붕소(0.36mL 3.880mmol)를 천천히 첨가하였다. 그 혼합물을 40°C에서 12시간 동안 교반한 후 유기층을 염화메틸렌으로 추출 및 염수로 세척하고 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 그 용매를 중류한 후 남아있는 고체 잔류물을 아세트산에틸(EtOAc)/노말-헥산(3:7) 용리액을 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 흰색 고체인 화합물 iii-2를 수득하였다.

[0109] 수율 : 50%

[0110] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 8.18-8.11 (m, 2H), 7.44-7.36 (m, 4H), 7.35-7.23 (m, 4H), 7.05 (d, 2H).

[0111] (3) Bis-(2-메틸페닐)-포스핀 옥사이드 합성 : iii-3

[0112] 브로민화 o-톨릴마그네슘(55 mL, 54.30 mmol) 용액에 디에틸포스페이트(3g, 21.72mmol)를 천천히 첨가한 후 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 반응을 완료한 후, 유기층을 에테르로 3회 추출 및 염수로 세척하고 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 그 용매를 중류한 후 남아있는 고체 잔류물을 아세트산에틸(EtOAc)/노말-헥산(8:2) 용리액을 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 흰색 고체인 화합물 iii-3을 수득하였다.

[0113] 수율: 90%

[0114] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ) 8.21 (d, 1H), 7.71 (dd, 2H), 7.47 (t, 2H), 7.33 (t, 2H), 7.25 (dd, 2H), 2.38 (s, 6H).

(4-(4-브로모페닐)디-o-톨릴포스핀 옥사이드 합성 : iii-4)

[0116] 질소 분위기에서 톨루엔(30mL)에 1-브로모-4-아이오도벤젠(1g, 3.53mmol), 화합물 iii-3(0.81g, 3.53mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.20g, 0.17mmol), 트리에틸아민(0.35g, 3.53mmol)을 10분 동안 용해한 다음 110°C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응을 완료한 후 그 혼합물을 상온으로 냉각시키고 물(50mL)을 첨가하였다. 그 생성된 혼합물을 염화메틸렌(100mL)으로 추출하고 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 용매를 증류한 후 남아있는 고체 잔류물을 아세트산에틸(EtOAc)/노말-헥산(5:5, v/v) 용리액을 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 흰색 고체인 화합물 iii-4를 수득하였다.

[0117] 수율 : 75%

[0118] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.63–7.60 (m, 2H), 7.49–7.43 (m, 4H), 7.31 (m, 2H), 7.14–7.11 (t, 2H), 7.02–6.97 (m, 2H), 2.50 (s, 6H).

(5) (4-(4-(9H-카바조-9-일)페녹시)페닐)디-o-톨릴포스핀 옥사이드(m-CDEPO) 합성

[0120] 1,4-다이옥산에 화합물 iii-4(0.3g, 0.77mmol), 화합물 iii-2(0.2g, 0.77 mmol), 세슘 카보네이트(0.50g, 1.55mmol), CuI (0.015g, 0.078mmol), 디메틸글리신 하이드로클로라이드(0.032g, 0.23mmol)를 용해한 혼합물을 탈기한 후 24시간 동안 120°C로 가열하였다. 반응이 종료된 후 유기층을 에테르로 추출 및 염수로 세척하고 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 그 용매를 증류한 후 남아있는 고체 잔류물을 아세트산에틸(EtOAc)/노말-헥산(6:3) 용리액을 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 흰색 고체인 III(m-CDEPO)를 수득하였다. 그 후 고진공 트레이인 승화 정제를 추가로 하여 순수한 생성물을 수득 하였다. 도 7은 실시예 3에 따른 m-CDEPO의 $^1\text{H-NMR}$ 결과이다.

[0121] 수율 : 85%

[0122] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.16–8.13 (d, 2H), 7.66–7.55 (m, 4H), 7.40 (m, 6H), 7.32–7.25 (m, 6H), 7.11–7.04 (6H), 2.54 (s, 6H).

[0123] m-CDEPO의 기본적인 광물 및 전기 화학적 성질을 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

표 3. m-CDEPO의 광물리적, 열적 및 전기적 특성

T_g/T_d	λ_{PL}^a	λ_{PL}^b	HOMO ^c	LUMO ^c	E_g^d	E_T^e	
(°C)	(nm)	(nm)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	
m-CDEPO	83/355	396	411, 437	-5.68	-2.18	3.50	3.01

^a실온에서 2-MeTHF 용매에 1×10^{-5} M 농도로 용해시켜 측정.

^b저온 (77 K)에서 2-MeTHF 용매에 1×10^{-5} M 농도로 용해시켜 측정.

^cCV를 사용하여 측정한 산화전위를 통해 HOMO를 계산하고 광학적 밴드갭을 통해 LUMO를 계산.

^dUV 흡수 스펙트라를 통해 광학적 밴드갭을 측정.

^e저온 (77 K)에서 삼중황 에너지 측정.

[0124]

소자의 제조

제조예 1

[0126] 다음과 같은 구조로 용액 공정 방식을 통해 소자를 제작하였다. 소자는 5×10^{-7} torr의 압력과 진공 상태에서 열 증발시켜 제조하였다.

[0127] 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티レン설포네이트) (PEDOT:PSS; 60nm)/ 4,4'-사이클로헥실리덴비스[N,N-비스(4-메틸페닐)벤젠아민](TAPC; 20nm)/ 1,3-비스(N-카바졸릴)벤젠 (mCP; 10nm)/m-CBPP0:Ir(cb)₃ (25nm):5, 10, 15 wt%)/다이페닐포스핀옥사이드-4-(트라이페닐실릴)페닐 (TSP01; 5nm)/ 2,2',2"-(1,3,5-벤질트리일)-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸) (TPBi; 20nm)/LiF (1.5nm)/Al (200nm)이다.

제조예 2

[0128] 다음과 같은 구조로 용액 공정 방식을 통해 소자를 제작하였다. 소자는 5×10^{-7} torr의 압력과 진공 상태에서 열 증발시켜 제조하였다.

[0129] 소자 2-1은 (PEDOT:PSS; 40nm)/Cb-bp-PO:TPBi:dopant (70:30:25 wt%; 40nm)/2,2',2"-(1,3,5-벤진트릴)-트리스(1-페닐-1-H-벤즈이미다졸) (TPBi; 25nm)/LiF (1nm)/Al (120nm)이다.

[0130] 소자 2-2는 (PEDOT:PSS; 40nm)/Cb-bp-PO:TPBi:dopant (70:30:25 wt%; 60nm)/2,2',2"-(1,3,5-벤진트릴)-트리스(1-페닐-1-H-벤즈이미다졸) (TPBi; 25nm)/LiF (1nm)/Al (120nm)이다.

제조예 3

[0131] 다음과 같은 구조로 용액 공정 방식을 통해 소자를 제작하였다. 소자는 5×10^{-7} torr의 압력과 진공 상태에서 열 증발시켜 제조하였다.

[0132] 소자 3-1은 (PEDOT:PSS; 30nm)/트리스(4-카바조릴-9-일페닐)아민 (TCTA; 30nm)/mCPP01:TSP01:tBuCN-FIrpic (60:40:10 wt%; 20nm)/다이페닐포스핀옥사이드-4-(트라이페닐실릴)페닐 (TSP01; 25nm)/LiF (1nm)/Al (120nm)이다.

[0133] 소자 3-2는 (PEDOT:PSS; 30nm)/트리스(4-카바조릴-9-일페닐)아민 (TCTA; 30nm)/m-CDEPO:TSP01:tBuCN-FIrpic (60:40:10 wt%; 20nm)/다이페닐포스핀옥사이드-4-(트라이페닐실릴)페닐 (TSP01; 25nm)/LiF (1nm)/Al (120nm)이다.

비교예 1

[0134] 제조예 1과 같은 구조로 제작하되 종래 호스트 물질인 TSP01을 사용하여 소자를 제조하였다. TSP01의 도핑농도는 10%였다.

비교예 2

[0135] 제조예 1 또는 3과 같은 구조로 제작하되 종래 호스트 물질인 m-CPP01을 사용하여 소자를 제조하였다.

호스트 물질 및 소자의 특성 및 평가결과(1) 일반 정보

[0136] UV-vis 및 PL 스펙트럼은 실온에서 JASCO V-570 및 Hitachi F-4500 형광 분광 광도계로 기록하였다.

[0137] 열 분석은 Mettler Toledo TGA/SDTA 851e 분석기에서 10°C/min의 가열 속도로 질소(N₂) 대기 하에서 수행하였다.

[0138] 순환 전압 전류법(Cyclic Voltammetry)을 통한 분석은 CHI 600C 전위차계(CH Instruments)를 사용하였고, 지지 전해질로서 0.1M TBAClO₄를 갖는 무수 CH₂C₁₂ 용매 중에서 100 mV/s의 스캔 속도로 수행하였다.

[0139] 상대 전극으로는 백금 와이어를 사용하였고, 기준 전극으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 전위는 페로센/페로 세늄 산화 환원 쌍(Fc /Fc⁺)을 기준으로 하였다.

[0140] 소자의 전류 밀도, 전압 및 휘도 특성 및 EL 스펙트럼 분석은 McScience의 M6100 전기 분석 시스템과 Konica Minolta의 CS2000 분광기를 사용하여 수행하였다.

[0148] (2) 평가 및 결과**[0149] 실시예 1에 따른 호스트 물질 I : m-CBPP0**

도 8a는 본 발명의 실시예 1에 따른 호스트 물질 I(m-CBPP0)의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다. 도 8a를 참고하면, m-CBPP0의 UV-가시광선 흡수 스펙트럼은 293nm에서 강한 흡수 피크가 나타나고 이는 카바졸의 $\pi\pi^*$ 전이에 할당될 수 있는 반면 328nm 및 341nm에서 나타나는 두 개의 약한 흡수 피크는 카바졸 중심의 n- π 전이의 특성 피크를 나타낸다. m-CBPP0의 방출 스펙트럼은 350nm에서 방출 피크를 갖는 명확한 진동 특성이 있음을 확인할 수 있다. 한편 2,2'-다이메틸바이페닐기의 입체 장애 때문에 UV-가시광선 흡수 스펙트럼에서 장파장 영역의 전하 이동 흡수 피크가 관찰되지 않았다.

도 8b는 실온의 다양한 용매에서 측정한 m-CBPP0의 방출 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도 8b를 참조하면, 다양한 용매에 높여서 방출 스펙트럼을 측정하더라도 스펙트럼의 변화가 거의 없기 때문에 m-CBPP0 분자 내에서 분자 내 전하 이동이 거의 억제된 것을 알 수 있다. 이것은 바이페닐기의 중심에서 입체 장애를 일으키는 π 공액의 효과적인 분해로부터 기인하였다고 볼 수 있다.

도 9 및 도 10은 각각 본 발명의 실시예 1에 따른 호스트 물질 I의 열중량 분석(TGA), 시차 주사 열량계(DSC)를 나타낸 그래프이다.

도 9를 참고하면, m-CBPP0의 열분해 온도(T_d)는 315°C이며, 5%의 중량 손실을 확인할 수 있다.

도 10을 참고하면, m-CBPP0의 T_g 는 100°C 이상으로 측정되었다. OLED 소자의 작동 안정성을 향상시키기 위해서는 호스트 물질에 대하여 높은 유리전이온도(T_g)(>100°C)를 갖는 것이 바람직한데, 본 발명의 일 실시예인 m-CBPP0는 종래의 호스트 물질로 사용되는 mCP(55°C), CBP(4,4'-비스(9-카바졸릴)-바이페닐, 62°C) 또는 CDBP(4,4'-비스(9-카바졸릴)-2,2'-다이메틸바이페닐, 94°C)와 비교할 때 상대적으로 높은 T_g 를 확인할 수 있었다. 높은 T_d 와 T_g 값은 우수한 표면 형태 및 높은 열 안정성 의미할 수 있고, 이는 OLED 소자 제조과정 중 진공 증착을 위한 전제조건이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 m-CBPP0의 순환 전압 전류 곡선을 나타낸 것이다. 순환 전압 전류법을 통해 계산된 m-CBPP0의 HOMO는 -5.68eV이고, UV-vis 흡수 스펙트럼을 통해 계산된 광학적 밴드갭(Eg = 3.5eV)을 통해 -2.18eV의 LUMO값을 계산하였다.

도 12는 Gaussian09 프로그램을 사용하여 DFT에서 계산된 m-CBPP0의 HOMO 및 LUMO 분포를 나타낸다. 도 12를 참고하면, HOMO는 카바졸에 분포하고, LUMO는 다이페닐포스포릴기에 분포하여 HOMO와 LUMO의 공간 분리가 존재할 수 있다. 높은 E_T 를 얻기 위해, 양극성 호스트 물질에서 전자 수용 및 전자 공여성 단위체의 디커플링이 중요한데 본 발명의 일 실시예인 m-CBPP0의 경우 바이페닐의 2와 2' 위치에 있는 두 메틸기에 따른 두 폐널 고리 사이의 87.6°의 비틀림에 따라 디커플링이 이루어질 수 있음을 확인하였다.

m-CBPP0는 카바졸의 전자 주개 특성과 다이페닐포스포릴기의 전자 받개 특성을 이용하여 양극성 전하 수송 특성을 가질 수 있다. 단일 전송자 소자 측정결과를 통해 전자 및 정공 전송자 이동성이 유사한 것을 확인하였고, 이를 통해 m-CBPP0가 양극성 전하 수송 특성을 나타냄을 확인하였다. 즉, m-CBPP0의 균형 잡힌 양극성 전하 수송 특성으로 인해 발광층에서 전자와 정공 전송자의 균형을 맞추는데 효과적인 것을 알 수 있다.

[0158] 실시예 2에 따른 호스트 물질 II : Cb-bp-P0

도 13는 상온, 저온 및 필름 상태에서 측정한 표준화된 Cb-bp-P0의 UV-vis 흡수 및 형광 인광 스펙트럼이다. 도 13을 참고하면 본 발명의 실시예 2에 따른 호스트 물질 II(Cb-bp-P0)의 UV-vis 흡수 스펙트럼은 292nm에서 강한 흡수 피크와 318nm에서 337nm의 흡수 밴드를 가진다. 이는 카바졸의 $\pi-\pi^*$ 전이로 볼 수 있다.

Cb-bp-P0의 방출 스펙트럼은 396nm의 방출 피크를 가졌다. 삼중항 에너지 E_T 는 77K에서 측정한 저온 방출 스펙트럼의 첫번째 방출 피크로부터 계산하였고, 2.68eV였다.

도 14 및 도 15는 각각 본 발명의 실시예 2에 따른 호스트 물질 II의 열중량 분석(TGA), 시차 주사 열량계(DSC)를 나타낸 그래프이다.

도 14를 참고하여 설명하면 Cb-bp-P0의 열분해 온도(T_d)는 5%의 중량 손실로 374°C를 나타내었고, 도 15를 참고

하면 유리 전이 온도(T_g)는 103°C로 측정되었다. 이는 유기 발광 다이오드 소자의 작동 안정성을 향상시키기 위한 100°C보다 더 높은 유리 전이 온도임을 확인할 수 있다. 이 값은 종래의 호스트 물질인 4,4'-비스(9-카바조릴)-바이페닐(CBP)의 T_g (55°C)와 비교하여 매우 높다. 이는 두개의 메틸기가 포스포릴 부분에 오쏘 치환된 결과일 수 있다. 이와 같은 높은 열 안정성을 가지므로 유기 발광 다이오드 소자를 제조하는 경우 우수한 표면 형태를 얻을 수 있다.

[0163] 도 16은 Cb-bp-P0의 HOMO 에너지 준위를 순환 전압 전류법을 통해 측정한 결과이다. 순환 전압 전류법을 통해 계산된 Cb-bp-P0의 HOMO는 -5.7eV이고, UV-vis 흡수 스펙트럼을 통해 계산된 광학적 밴드갭 ($E_g = 3.5\text{eV}$)을 통해 -2.2eV의 LUMO값을 계산하였다.

[0164] 도 17은 Gaussian09 프로그램을 사용하여 DFT 계산을 수행한 것으로 Cb-bp-P0의 HOMO 및 LUMO 분포 나타낸 도면이다. 도 17을 참고하면, Cb-bp-P0의 HOMO는 페닐카바졸에 주로 위치하며 HOMO-1은 주로 카바졸에 국한되어 있다. 또한 LUMO는 포스핀옥사이드와 바이페닐의 중심에 위치한 반면 LUMO+1은 포스핀옥사이드에만 국한되어 있다. 그리고 Cb-bp-P0의 경우 바이페닐 단위의 두 개의 페닐 고리 사이의 36.54°의 비틀림에 의해 이루어져있다.

[0165] 도 18은 DFT 방법으로 계산 된 정공 및 전자 수송을 위한 Cb-bp-P0의 재구성 에너지를 나타낸 그래프이다. Cb-bp-P0의 전하 수송 특성을 더 분석하기 위하여 전하 캐리어의 수송 특성과 관련된 Cb-bp-P0에 대한 재구성 에너지(Marcus 이론)도 계산하였다. DFT 계산은 Gaussian 09 프로그램을 사용하여 수행하였다.

[0166] 도 18을 참고하면, Cb-bp-P0의 정공 호평은 경우 0.255eV, 전자 호평은 0.418eV로 계산되었다. 전자 호평에 비해 낮은 정공 호평 재구성 에너지는 전자 호평에 비해 더 나은 정공 수송 특성을 가질 수 있음을 의미할 수 있다.

실시예 3에 따른 호스트 물질 III : m-CDEPO

[0168] 도 19는 본 발명의 실시예 3에 따른 호스트 물질 III(m-CDEPO)의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다. 도 19를 참고하면, m-CDEPO의 UV-vis 흡수 스펙트럼은 293nm에서 강한 흡수 피크를 나타내었다. 반면에 317nm과 339nm에서 두 개의 약한 흡수 피크를 나타내는데 이는 카바졸 중심의 $n-\pi^*$ 전이 특성 피크로 볼 수 있다. 다이페닐에테르를 도입함으로써 분자 사이에서 π 결합이 효과적으로 분해되므로 장파장 영역에서의 전하 이동 흡수 피크가 관찰되지 않았다.

[0169] m-CDEPO의 방출 스펙트럼은 2-MeTHF로 용해시킨 용액에서 396nm의 방출 피크를 보였다. 삼중향 에너지($ET = 3.01\text{eV}$)는 77K에서 측정한 저온 방출 스펙트럼의 첫 번째 방출 피크로부터 계산되었다.

[0170] 도 20 및 도 21은 각각 본 발명의 실시예 3에 따른 호스트 물질 III의 열중량 분석(TGA), 시차 주사 열량계(DSC)를 나타낸 그래프이다.

[0171] 도 20을 참고하여 설명하면 m-CDEPO의 열분해 온도(T_d)는 355°C로 5%의 중량 손실을 가졌고, 도 21을 참고하면 유리 전이 온도(T_g)는 83°C로 측정되었다. DSC를 통해 얻어진 값은 종래의 호스트 물질인 4,4'-비스(9-카바조릴)-바이페닐(CBP)의 T_g (55°C)와 비교하여 높다. 이는 체계적인 디자인 전략을 통해 높은 T_d 와 T_g 를 달성한 결과이며, 높은 T_d 와 T_g 값을 통해 유기 발광 다이오드 소자 제조에서 우수한 표면 형태를 얻을 수 있는 특징을 나타낸다.

[0172] 도 22는 본 발명의 실시예에 따른 m-CDEPO의 HOMO 에너지 준위를 순환 전압 전류법을 통해 측정한 결과이다. 계산된 m-CDEPO의 HOMO는 -5.68eV이고 LUMO는 -2.18eV(광학적 밴드갭과 HOMO로부터 계산)이다. m-CDEPO는 3.01eV의 높은 삼중향 에너지를 가지고 있으며, 양극성 호스트로써 전송자 주입에 적합한 HOMO/LUMO를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

제조예 1에 따른 소자

[0174] 도 23은 본 발명의 제조예 1에 따른 소자의 구조 및 에너지 레벨을 나타낸 도면이다. 도 23에 도시한 유기발광 다이오드 소자의 구조 및 에너지 레벨을 참고하여 이하 소자의 특성에 대해 설명한다. 소자는 Ir(cb)₃를 발광체로 사용하였다. 발광체의 도핑 농도를 다양하게 제작하였다. 또한 m-CDEPO의 특성을 평가하기 위하여 종래의 호스트인 TSP01, m-CPP01을 사용하여 동일한 소자 구조로 인광 유기 발광 다이오드를 제작하였다.

- [0175] 도 23을 참고하면, m-CBPP0는 2.9eV 이상의 높은 삼중향 에너지, 양극성 그리고 수송층으로부터의 전송자 주입을 위한 적합한 HOMO 및 LUMO의 준위 등 진청색 인광 발광체를 위한 호스트의 요구 조건을 만족시키는 것을 확인할 수 있다.
- [0176] 도 26a 내지 도 26d는 각각 본 발명의 제조예 1에 따른 진청색 인광 유기 발광 다이오드의 전류밀도-전압-휘도 특성, EL 스펙트럼, 외부 양자 효율-휘도 및 전류 효율-전류밀도-전력효율을 나타낸 것이다. 보다 구체적으로 도핑농도를 달리하여 제조한 소자에 대한 측정값을 도시하였다.
- [0177] 도 26a를 참고하면, 인광 유기 발광 다이오드의 전류 밀도는 10%의 도핑 농도에서 약간 감소했지만, 15%의 도핑 농도에서는 다시 증가하였다. 이것은 도 23의 에너지 레벨을 보면 알 수 있듯이, Ir(cb)₃ 발광체와 m-CBPP0 사이에서 0.77eV의 전자 주입 장벽이 생겼기 때문에 Ir(cb)₃가 전송자 가동 효과를 제대로 나타내지 못하였기 때문이다. 휘도는 전류 밀도의 영향을 받았고, 본 발명의 소자의 최대 휘도는 10000cd/m² 이상으로 나타났다. 이는 진청색 인광 유기 발광 다이오드 소자에서 상당히 높은 휘도이다.
- [0178] 도 26b를 참고하면, EL 스펙트럼으로부터 진동 솔더 피크가 없는 462nm의 EL 최대값과 52nm의 반치폭(피크 중간의 최대 너비)을 관찰할 수 있었다. 기존의 청색 발광 Ir(III) 착물은 장파장에서 더 큰 오실레이터 강도로 인해 진동 솔더 피크를 가지고, 진청색 인광 유기 발광 다이오드의 색순도가 좋지 않다는 기존의 보고와 비교할 수 있는 결과이다. 또한 m-CBPP0의 방출이 300~400nm의 영역에서 관찰되지 않았기 때문에 m-CBPP0에서 Ir(cb)₃로의 완전한 에너지 이동을 확인할 수 있다. 한편 EL 스펙트럼은 인광 발광체 간의 분자의 상호작용에 따라 10%와 15%의 도핑 농도에서 4nm만큼 장파장 쪽으로 이동되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0179] 도 26c를 참고하면, 진청색 인광 유기 발광 다이오드의 외부 양자 효율은 다양한 농도로 실험을 하였음에도 거의 동일한 것을 확인할 수 있다. 15%의 도핑 농도에서 최대 외부 양자 효율은 24.8%이었고, 휘도 100cd/m²과 1000cd/m²에서의 외부 양자 효율은 각각 24.3%와 22.2%이었다. 1000cd/m²의 휘도에서도 최대 외부 양자 효율의 90% 이상의 외부 양자 효율을 얻을 수 있었다. 5%의 도핑 농도에서 휘도 100cd/m²과 1,000cd/m²에서의 외부 양자 효율은 각각 24.1%와 22.4%이었다. 이는 기존에 보고된 진청색 인광 유기 발광 다이오드 중에서 가장 낮은 롤오프 거동임을 확인할 수 있다. 이와 같이 각기 다른 도핑 농도에 대해서도 m-CBPP0의 양극성 전하 수송 특성에 따라 진청색 인광 유기 발광 다이오드가 상당히 높은 외부 양자 효율을 가질 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0180] 도 26d를 참고하면, 제조예 1에 따른 소자에서 높은 전류 효율인 32.27cd/A를 나타내었고, 5 mA/cm²의 전류밀도에서도 최대 전류 효율의 84%인 26.95cd/A의 전류 효율을 얻을 수 있었다. 이를 통해 전류 효율 또한 낮은 롤오프 거동을 보이는 것을 확인할 수 있었다.
- [0181] 도 27a 내지 도 27d는 각각 비교예 1에 따른 소자의 전류밀도-전압-휘도 특성, EL 스펙트럼, 외부 양자 효율-휘도 및 전류 효율-전류밀도-전력효율을 나타낸 것이다. 도 27a 내지 도 27d를 참조하면, TSP01 호스트의 경우 진청색 인광 유기 발광 다이오드 소자의 최대 외부 양자 효율이 17.1%를 나타내었고, 이는 m-CBPP0에 Ir(cb)₃를 10% 도핑한 것보다 낮은 효율을 나타냄을 알 수 있다.
- [0182] 나아가 제조예 1 및 비교예 2에 따른 유기 발광 다이오드의 전류밀도-전압-휘도, EL 스펙트럼을 도 28a, 도 28b, 표 4에 나타내었고, 외부 양자 효율-휘도곡선, 전류효율-전류밀도-전력효율을 도 28c, 도 28d, 표 5에 나타내었다. 이 결과도 m-CBPP01이 종래의 m-CPP01와 비교하여 진청색 발광체를 위한 우수한 호스트로서 사용할 수 있고, 양극성 전하 수송특성을 나타내는 호스트 재료로 사용될 수 있다는 것을 나타내고 있음을 확인할 수 있다.

표 4

	Voltage (V)		Luminance (cd/m ²)	EL _{max} (nm)	CIE (x,y)
	Turn-on	At 1,000 cd/m ²	Max.	At 10 mA/cm ²	At 10 mA/cm ² At 30 mA/cm ²
mCPPO1	4.79	6.94	13348	513	(0.280, 0.639) (0.281, 0.638)
m-CBPP01	4.28	6.63	19177	513	(0.281, 0.639) (0.281, 0.638)

[0183]

표 5

	Voltage (V)		Luminance (cd/m ²)	EL _{max} (nm)	CIE (x,y)	
	Turn-on	At 1,000 cd/m ²	Max.	At 10 mA/cm ²	At 10 mA/cm ²	At 30 mA/cm ²
mCPP01	4.79	6.94	13348	513	(0.280, 0.639)	(0.281, 0.638)
m-CBPP01	4.28	6.63	19177	513	(0.281, 0.639)	(0.281, 0.638)

[0184]

[0185] 도판트 농도(5 ~ 15% 범위)에 따른 소자의 결과 및 TSP01을 사용한 소자의 결과를 아래 표 6에 나타내었다.

표 6

도판도의 농도에 따른 진청색 PHOLED의 소자 결과												
Host	Dopant conc. (%)	OV ^a (V)	Luminanc (cd/m ²)	EL (nm)	CIE (x, y)	EQE		CE		PE		
						Max.	@200 cd/m ²	@1000 cd/m ²	Max.	@200 cd/m ²	@1000 cd/m ²	Max.
m-CBPP O	5	3.4	6820	462	(0.13, 0.13)	24.7	23.8	22.4	28.5	26.0	24.0	25.6
	10	3.4	7312	466	(0.13, 0.15)	24.6	23.4	22.1	30.7	28.0	26.1	27.6
	15	3.2	10188	466	(0.13, 0.16)	24.8	23.9	22.3	32.3	30.6	27.9	28.9
TSP01	10	4.5	930	468	(0.14, 0.19)	17.1	13.5	-	18.3	19.8	-	26.3

^a 1 cd/m² 가 되는 작동 전압

[0186]

제조예 2에 따른 소자

[0187]

도 24는 본 발명의 제조예 2에 따른 소자의 구조 및 에너지 레벨을 나타낸 도면이다. 도 24에 도시한 유기발광다이오드 소자의 구조 및 에너지 레벨을 참고하여 이하 소자의 특성에 대해 설명한다. 소자는 Ir(3-CF3BNO-N-Ethyl-Hexyl)₂(dpp)를 발광체로 사용하였고, 발광층의 두께를 다양하게 제작하였다.

[0188]

도 29a 내지 29d는 각각 본 발명의 제조예 2에 따른 소자의 전류밀도-전압-휘도 특성, EL 스펙트럼, 외부 양자효율-휘도 및 전류 효율-전류밀도-전력효율을 나타낸 것이다. 각각의 결과값은 하기 표 7과 표 8에 나타내었다.

[0189]

도 29a를 참고하면, 인광 유기 발광 다이오드의 전류 밀도는 발광층의 두께가 40nm인 소자 2-1가 발광층의 두께가 60nm인 소자 2-2보다 약간 증가하였다. 이러한 영향으로 휘도 또한 40nm 두께일 때 조금 더 높은 21684cd/m²을 나타내었다.

[0190]

도 29b를 참고하면, 진동 솔더 피크가 거의 없는 518nm의 EL 최대값을 관찰할 수 있었다. 또한 300~400nm에서 Cb-bp-P0의 방출 피크가 관찰되지 않았기 때문에 Cb-bp-P0에서 Ir(3-CF3BNO-N-Ethyl-Hexyl)₂(dpp)로의 완전한 에너지 이동을 확인할 수 있다.

[0191]

도 29c를 참고하면, 소자 2-1에서 최대 외부 양자 효율은 19.55%였고, 휘도 1000cd/m²에서의 외부 양자 효율은 최대 외부 양자 효율의 87%인 17.00%였다. 이를 통해 낮은 롤오프 거동을 보이는 것을 확인할 수 있다. 또한 소자 2-2에서도 15.46%의 최대 외부 양자 효율을 나타내었으며, 휘도 1000cd/m²에서의 외부 양자 효율은 최대 외부 양자 효율의 92%인 14.36%로 낮은 롤오프 거동을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0192]

도 29d를 참고하면, 제조예 2에 따른 소자 2-1에서 높은 전류 효율인 73.31cd/A를 나타내었고, 30 mA/cm²의 전류 밀도에서도 최대 전류 효율의 92%인 67.16cd/A의 전류 효율을 얻을 수 있었다. 소자 2-2에서도 최대 전류 효

율 63.46 d/A 와 $30\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서도 최대 전류 효율의 98%인 $62.49\text{cd}/\text{A}$ 의 전류 효율을 얻을 수 있었다. 이를 통해 전류 효율 또한 낮은 롤오프 거동을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0194] 이 결과 Cb-bp-P0가 진정색 발광체를 위한 우수한 호스트로 사용할 수 있음을 알 수 있다.

표 7

	Voltage (V)		Luminance (cd/m ²)	EL_{\max} (nm)	CIE (x,y)
	Turn-on	@ 1000 cd/m ²	Max.	@ 30 mA/cm ²	@ 30 mA/cm ²
Device 1	5.00	7.33	21684	518	(0.312, 0.622)
Device 2	4.75	6.84	17921	518	(0.312, 0.623)

[0195]

표 8

	EQE (%)		Current efficiency (cd/A)		Power efficiency (lm/W)	
	Max.	@ 1000 cd/m ²	Max.	@ 30 mA/cm ²	Max.	@ 30 mA/cm ²
Device 1	19.55	17.00	73.31	67.16	22.24	18.52
Device 2	15.46	14.36	63.46	62.49	17.30	16.98

[0196]

제조예 3에 따른 소자

도 25는 본 발명의 제조예 3에 따른 소자의 구조 및 에너지 레벨을 나타낸 도면이다. 도 25에 도시한 유기발광 다이오드 소자의 구조 및 에너지 레벨을 참고하여 이하 소자의 특성에 대해 설명한다. 소자는 청색 발광 인광물 질인 tBuCN-FIrpic을 사용하였고, 발광층의 두께를 다양하게 제작하였다. m-CDEPO의 특성을 평가하기 위하여 종래의 호스트인 mCPP01과 비교하여 소자를 제작하였다.

[0199] 도 30a 내지 30d는 각각 본 발명의 제조예 3와 비교예 2에 따른 소자의 소자의 전류밀도-전압-휘도 특성, EL 스펙트럼, 외부 양자 효율-휘도 및 전류 효율-전류밀도-전력효율을 나타낸 것이다.

[0200] 도 30a를 참고하면, 본 발명에 따른 소자의 최대 휘도는 $1334\text{cd}/\text{m}^2$ 를 나타내었고 구동 전압은 5.23V를 나타내었다.

[0201] 도 30b를 참고하면, 본 발명에 따른 소자의 스펙트럼에서 460nm의 EL 최대값과 48nm의 반치폭 피크 중간의 최대 너비를 관찰하였다. 이는 mCPP01을 사용하여 얻은 반치폭인 50nm 보다 좋은 결과이며 m-CDEPO의 방출이 300-400nm의 영역에서 관찰되지 않는 것을 통하여 m-CDEPO에서 발광체인 tBuCN-FIrpic으로 완전한 에너지 이동이 일어난 것을 확인할 수 있었다.

[0202] 도 30c를 참고하면, 최대 외부 양자 효율은 16.27%이었고 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 에서 외부 양자 효율은 15.09%이었다. 최대 휘도의 3분의 1인 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 의 휘도에서도 최대 외부 양자 효율의 92% 이상의 외부 양자 효율을 얻을 수 있었고, 이는 낮은 롤오프 거동을 나타냄을 알 수 있다.

[0203] 도 30d를 참고하면, 높은 전류 효율인 26.05 cd/A 를 나타내었고, $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서도 최대 전류 효율의 74%인 20.01 cd/A 의 전류 효율을 얻을 수 있었다. 이를 통해 전류 효율 또한 낮은 롤오프 거동을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0204] 하기 표 9 및 표 10을 참고하면, 본 발명에 따라 (0.145, 0.178)의 색좌표를 가지는 청색 인광 유기 발광 다이오드를 제작할 수 있었고, 이는 종래에 보고된 구조인 mCPP01에 tBuCN-FIrpic을 도핑하여 제작한 청색 인광 유

기 발광 다이오드와 유사한 값이다. 이는 m-CDEPO를 사용하더라도 tBuCN-FIrpic이 이상적인 소자 성능을 확보할 수 있음을 의미한다.

[0205]

종합적으로 볼 때, 제조예 3에 따른 소자가 종래의 호스트인 mCPP01를 사용한 비교예 2에 따른 소자보다 높은 효율을 나타낼 수 있다. 이를 통해 m-CDEPO가 청색 발광체를 위한 우수한 호스트로써 사용할 수 있음을 알 수 있다.

표 9

	Voltage (V)	Luminance (cd/m ²)	EL_{\max} (nm)	CIE (x,y)	FWHM (nm)
	Turn-on @ 500 cd/m ²	Max.	@ 5 mA/cm ²	@ 5 mA/cm ²	@ 5 mA/cm ²
mCPP01	5.28	9.98	1706	461 (0.148, 0.183)	50.40
m-CDEPO	5.23	10.33	1334	460 (0.145, 0.178)	48.86

[0206]

표 10

	EQE (%)		Current efficiency (cd/A)		Power efficiency (lm/W)	
	Max.	@ 500 cd/m ²	Max.	@ 5 mA/cm ²	Max.	@ 5 mA/cm ²
mCPP01	14.45	13.89	24.20	17.87	8.38	4.48
m-CDEPO	16.27	15.09	26.05	20.01	9.42	5.24

[0207]

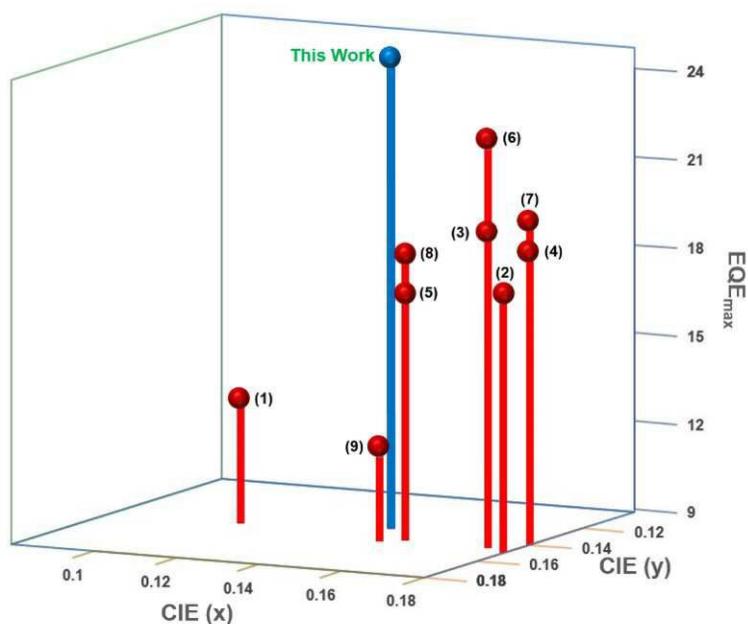
본 발명에 따른 호스트 물질은 균형 잡힌 전하 전송자 수송 특성에 의해 진청색 인광 유기발광다이오드에서 극히 낮은 룰오프를 나타내고 있다. 또한 이를 이용한 진청색 인광 유기 발광 다이오드는 높은 삼중향 에너지를 가지는 새로운 호스트의 고유한 분자 구조를 통해 진청색 색좌표인 (0.136, 0.138)에서 24.8%의 최대 외부 양자 효율을 달성할 수 있었다. 이는 상당히 높은 외부 양자 효율을 가지는 인광 유기 발광 다이오드로부터 얻을 수 있는 가장 깊은 청색 발광인 것이 본 발명의 특징이다.

[0208]

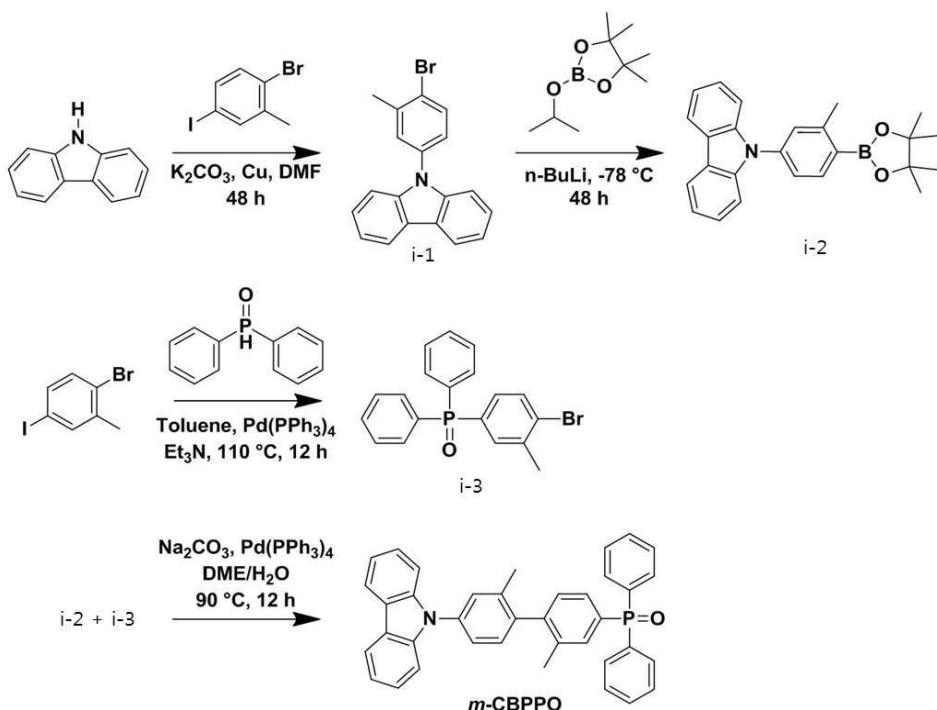
이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

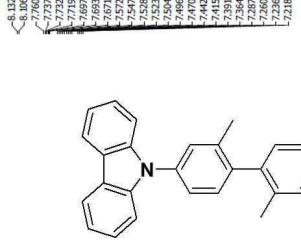
도면1

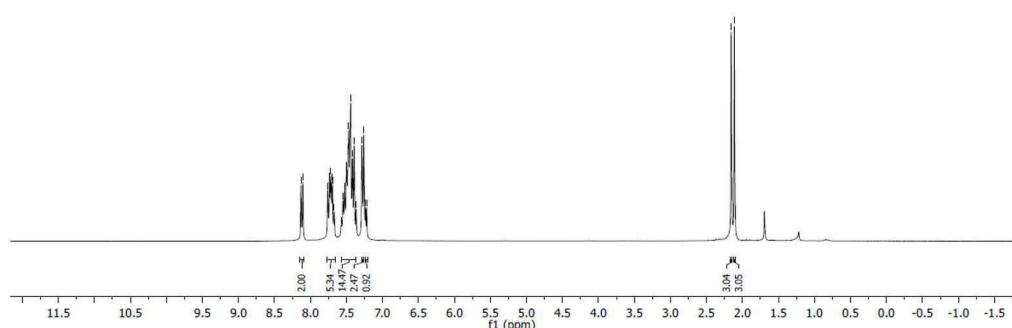


도면2

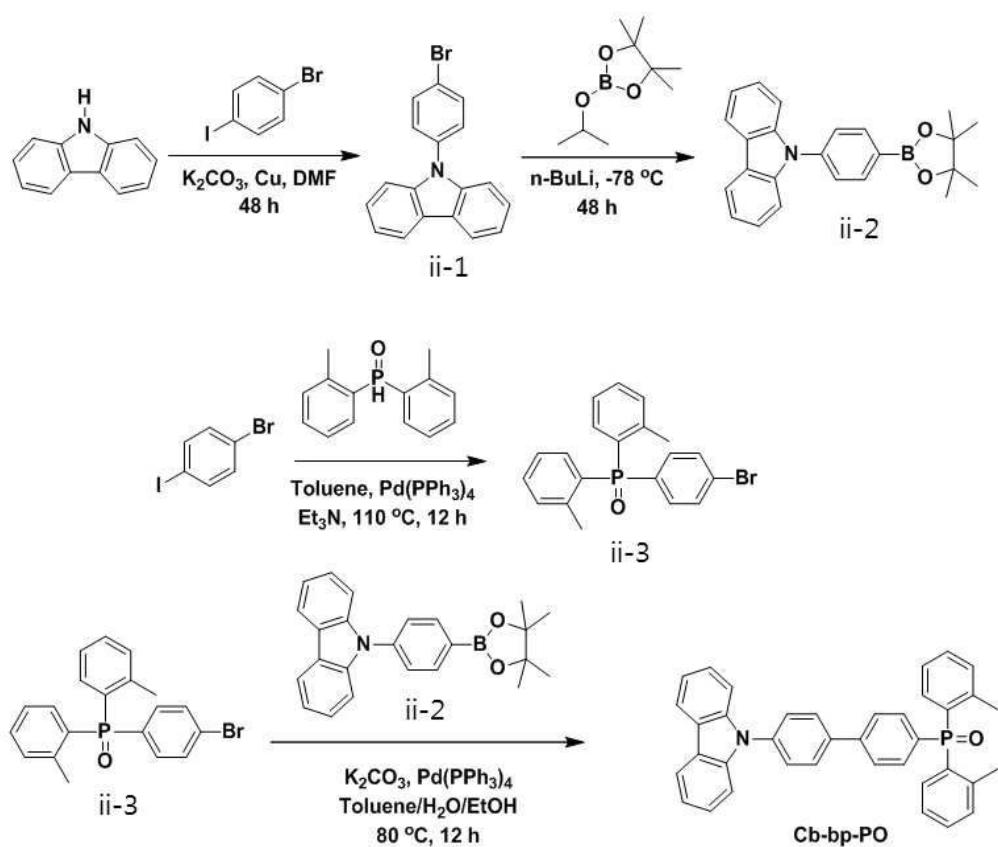


도면3

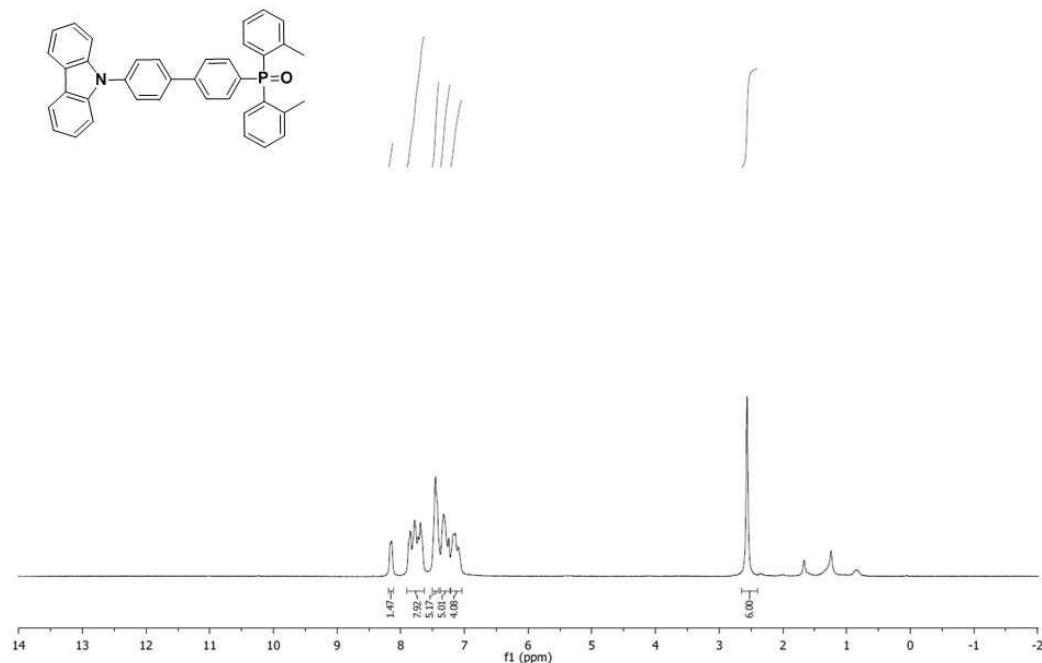
m-CBPO




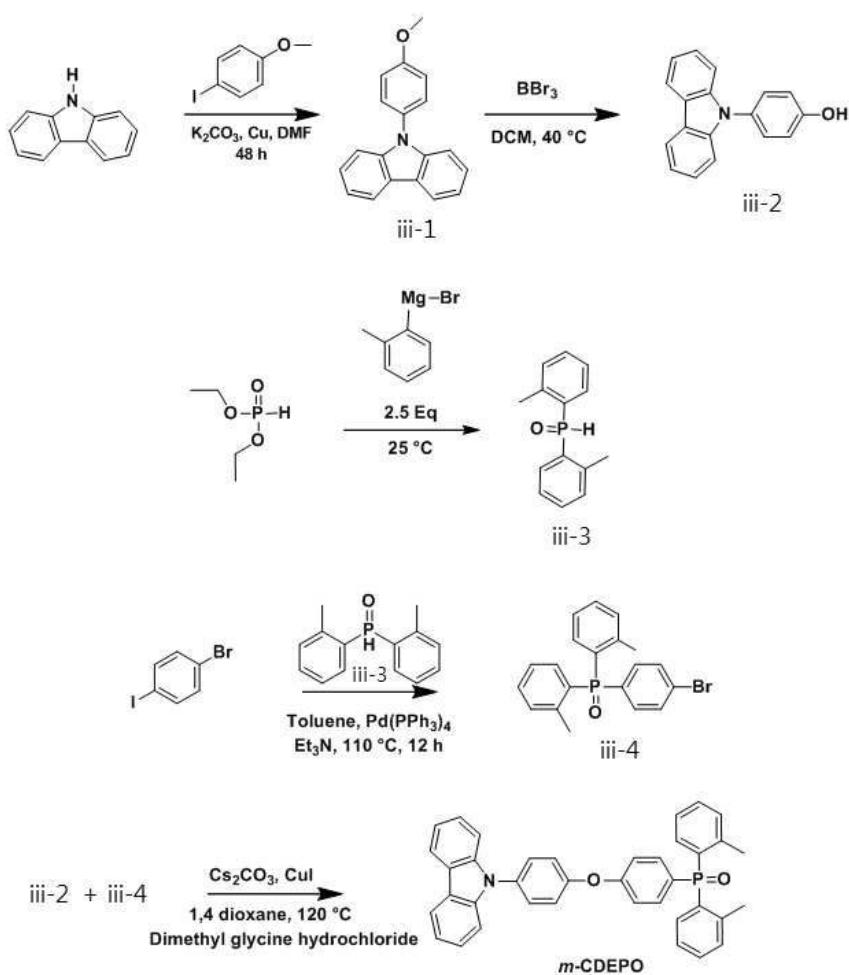
도면4



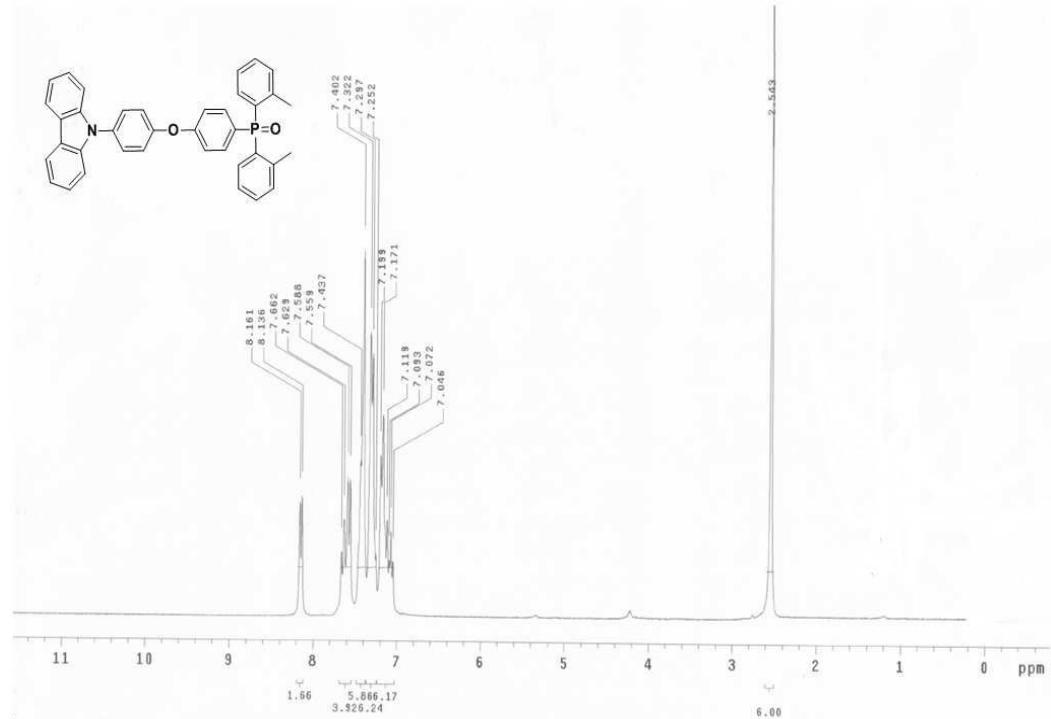
도면5



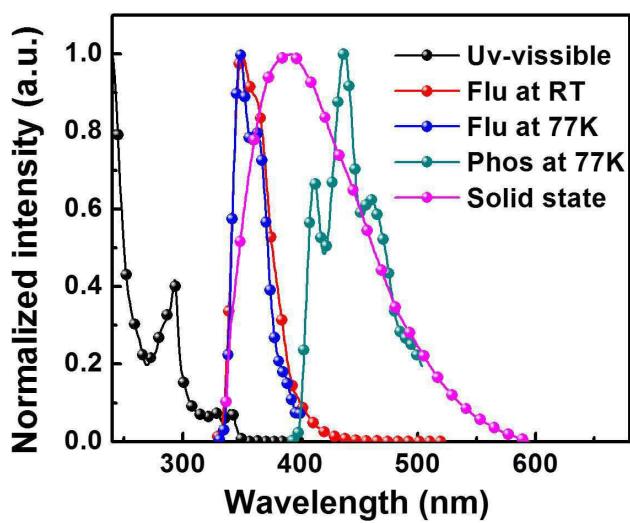
도면6



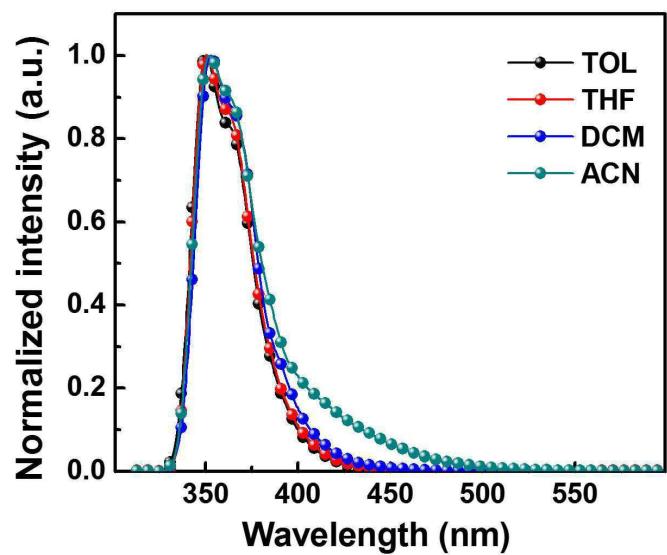
도면7



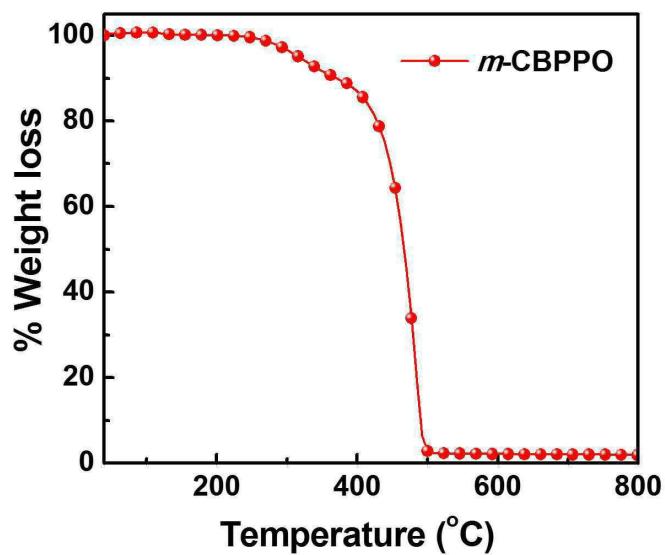
도면8a



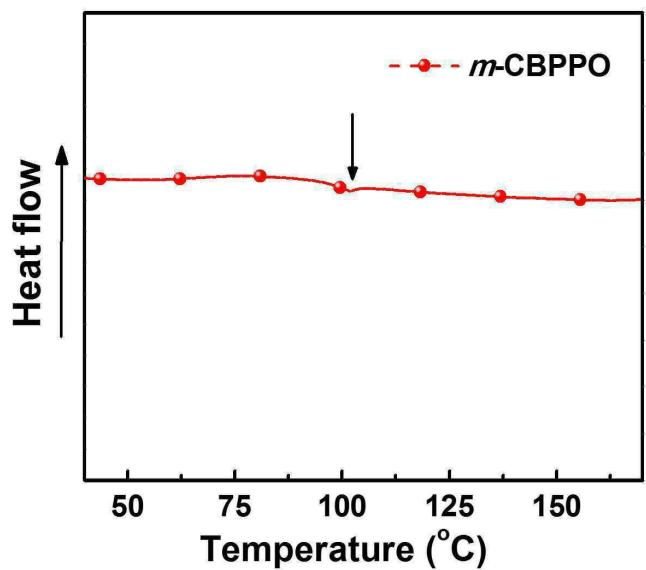
도면8b



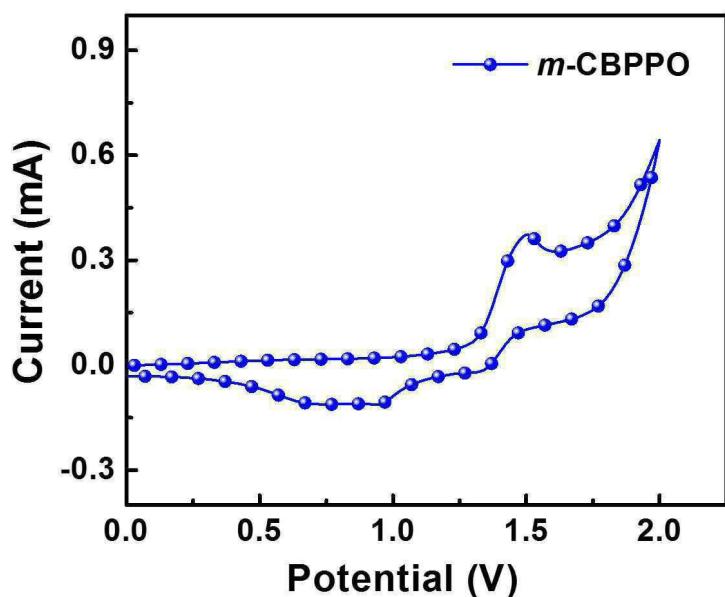
도면9



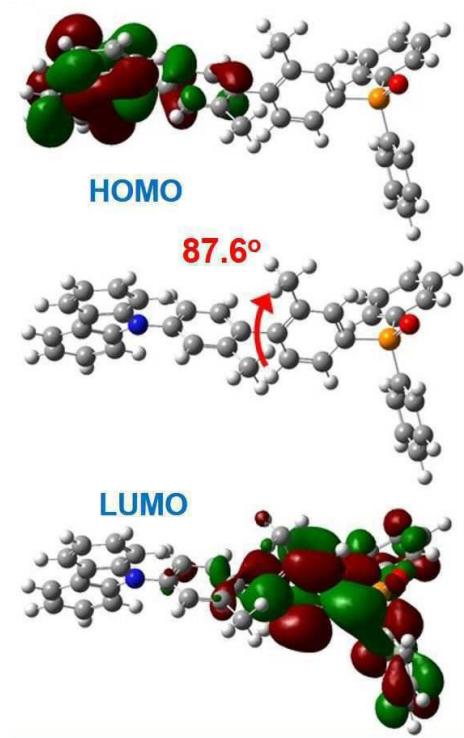
도면10



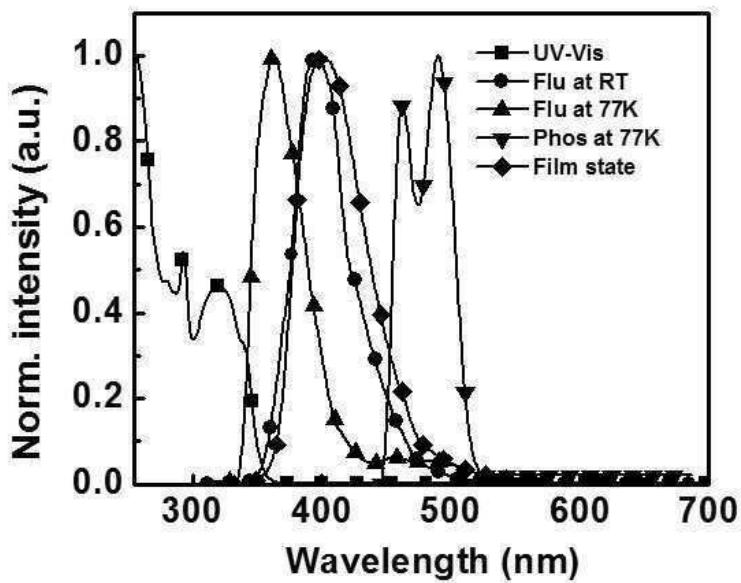
도면11



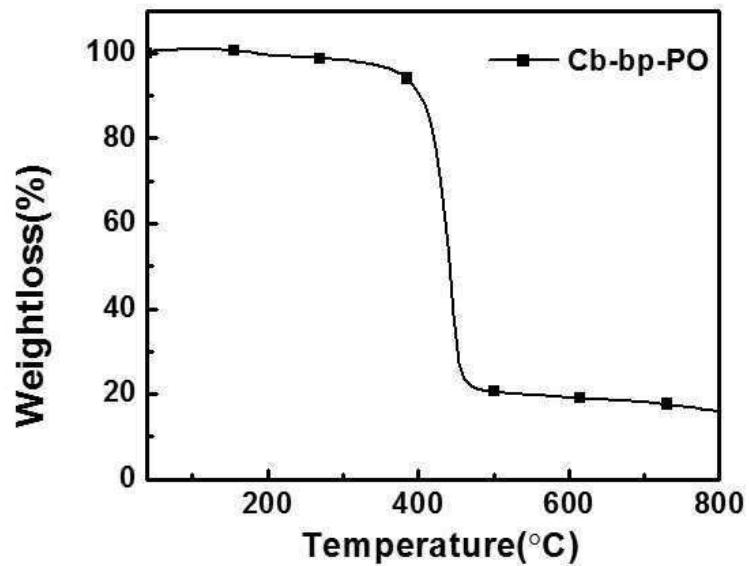
도면12



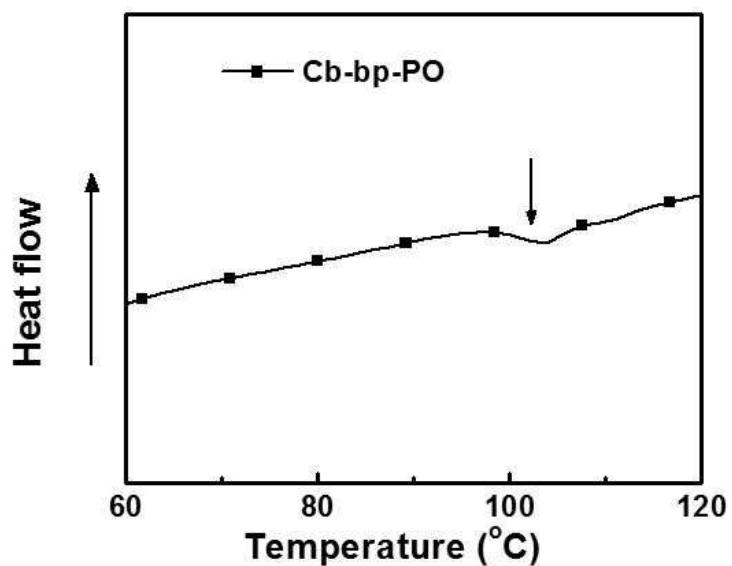
도면13



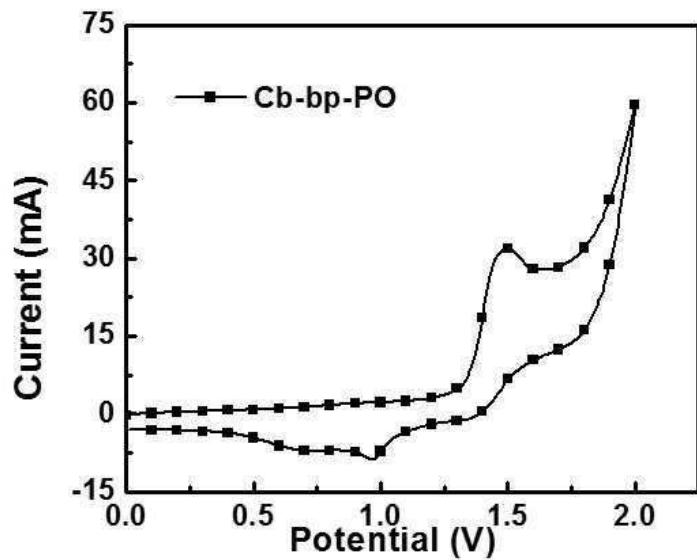
도면14



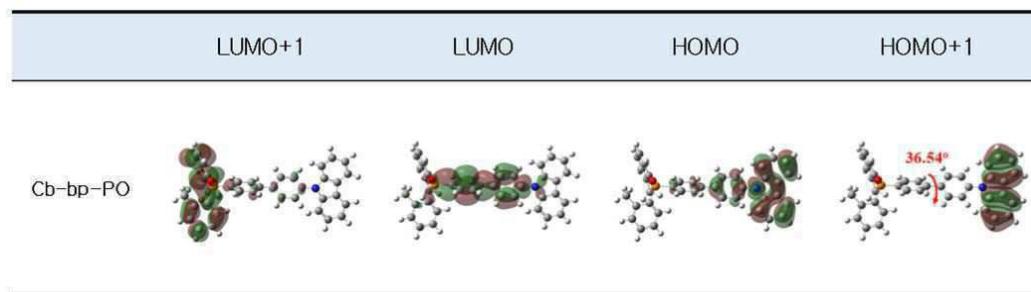
도면15



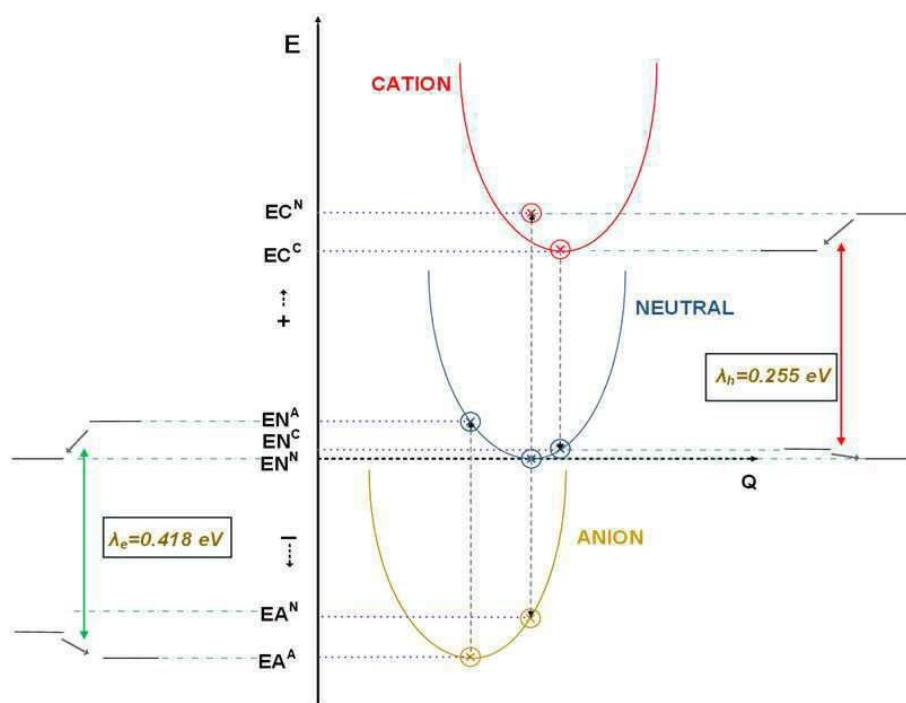
도면16



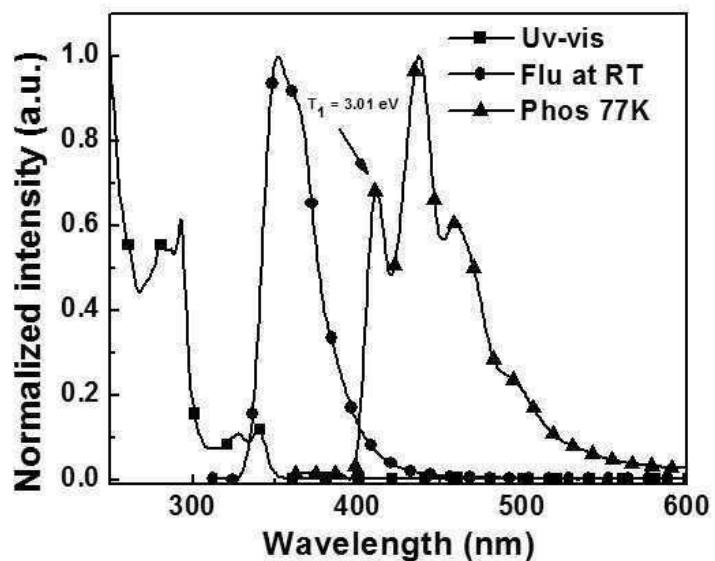
도면17



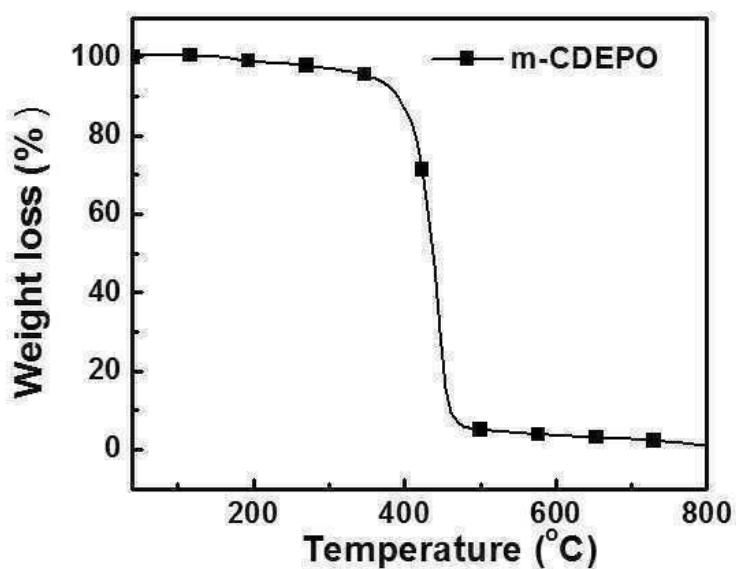
도면18



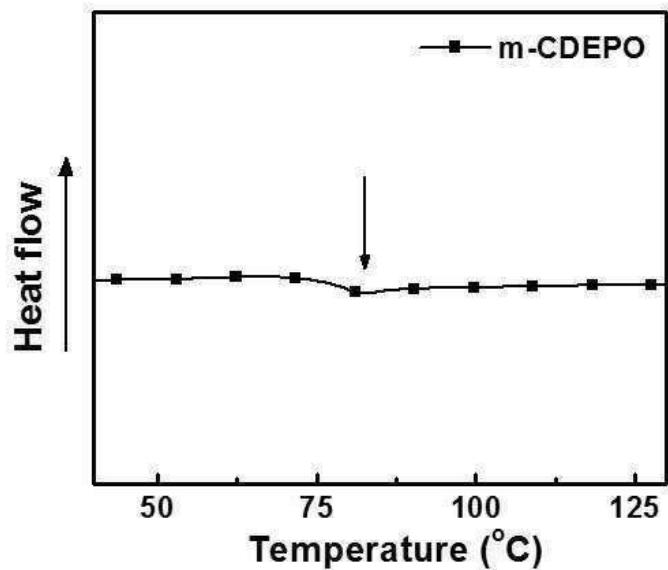
도면19



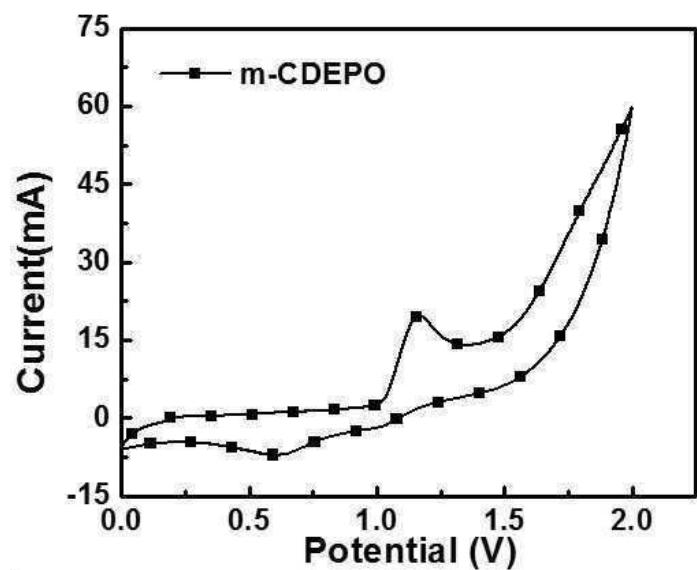
도면20



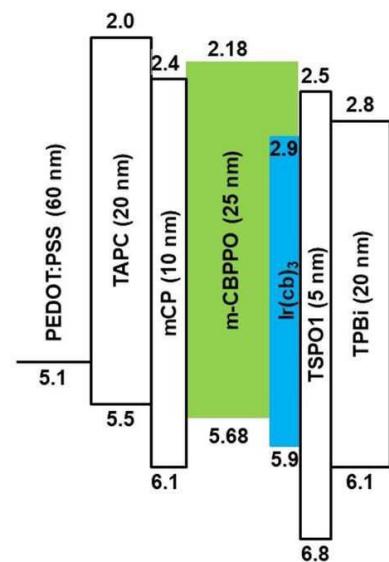
도면21



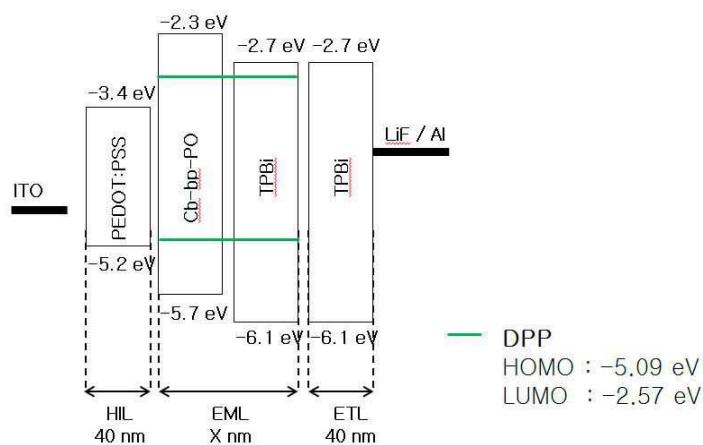
도면22



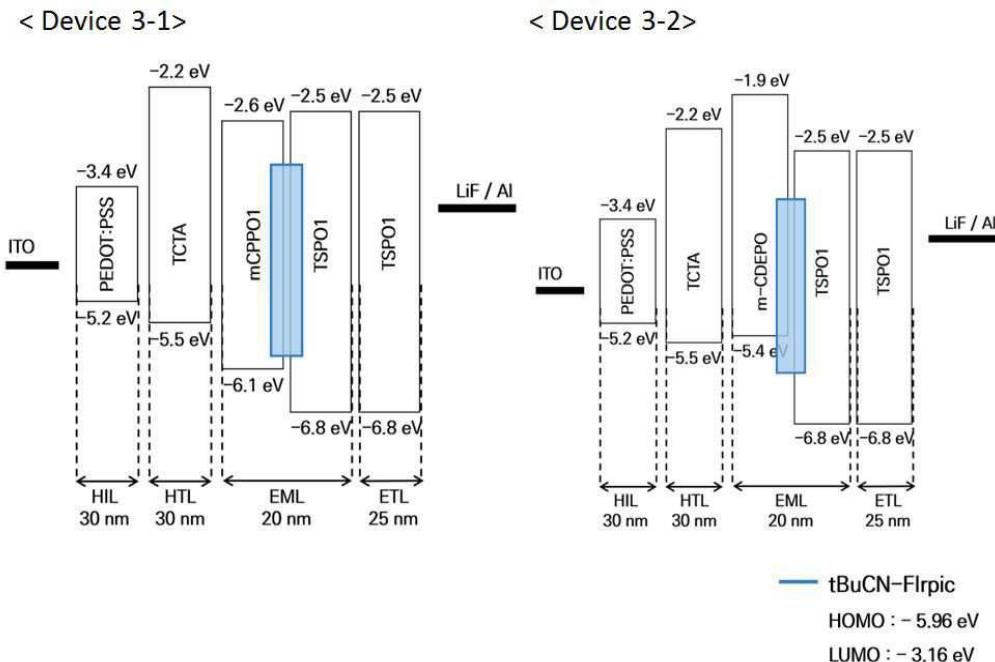
도면23



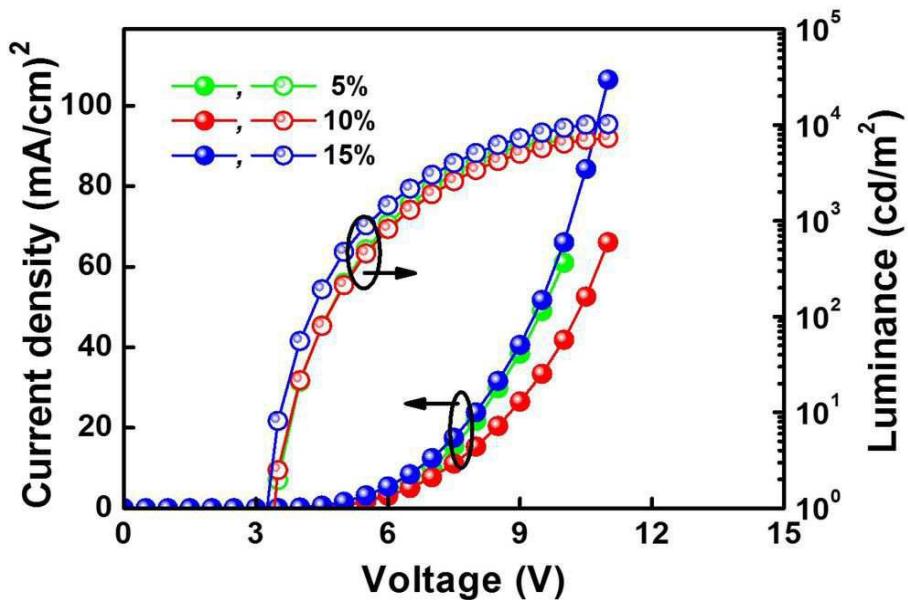
도면24



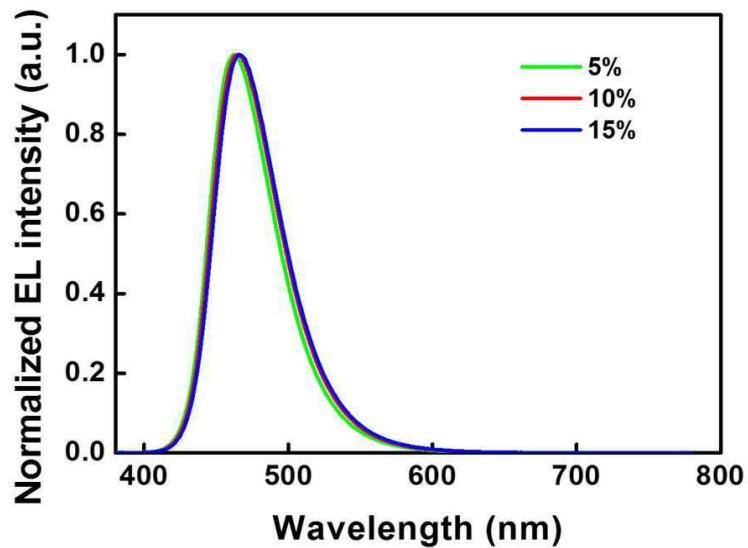
도면25



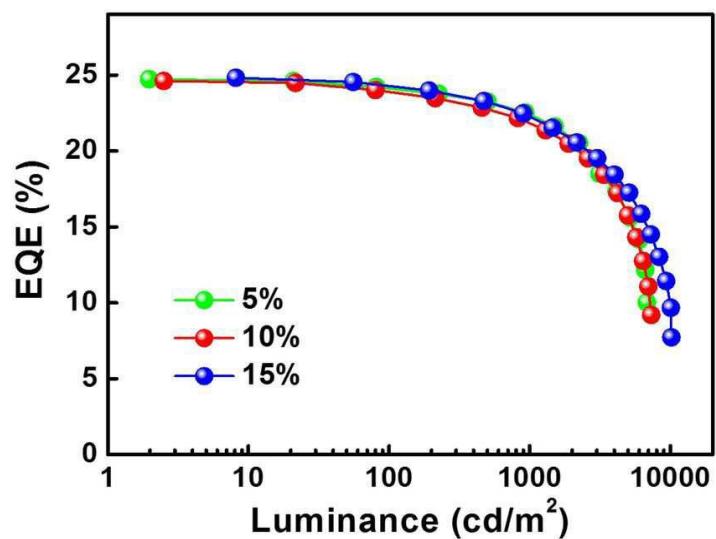
도면26a



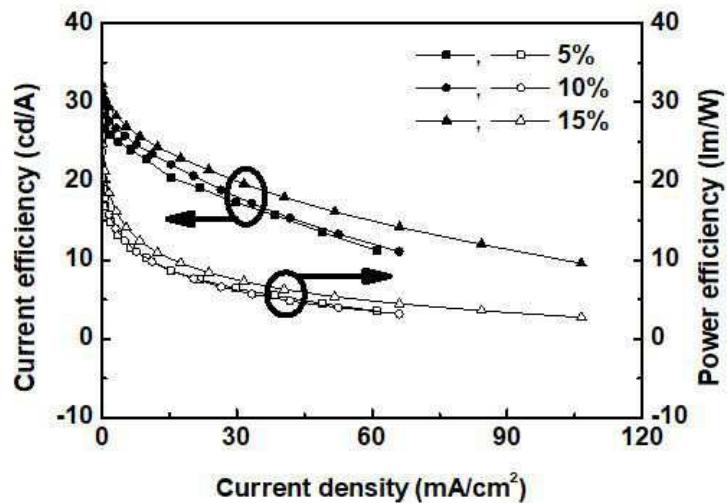
도면26b



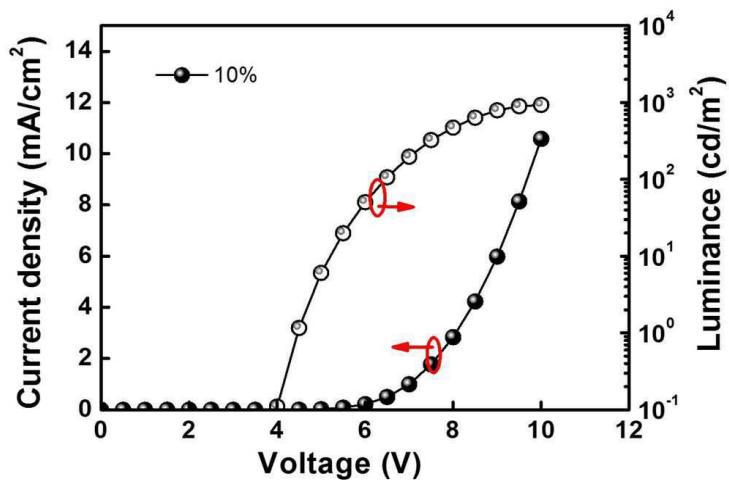
도면26c



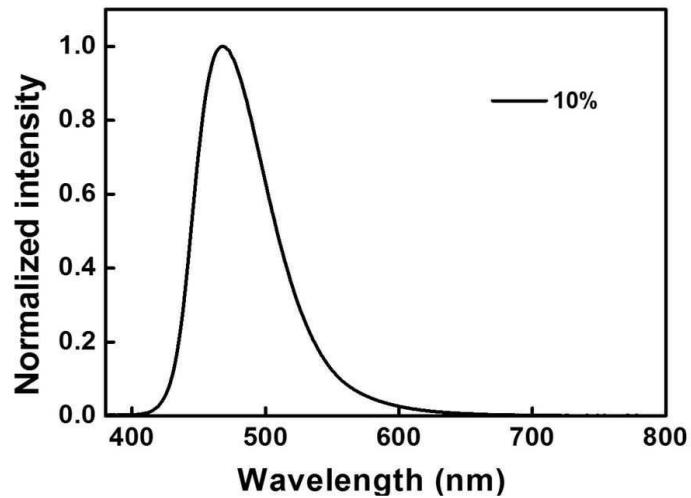
도면26d



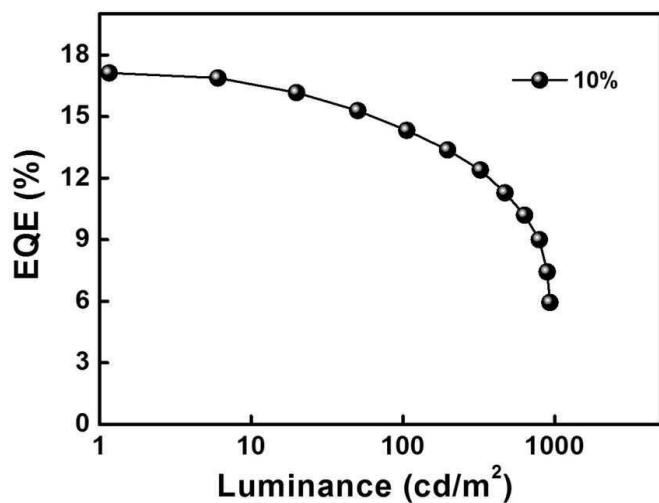
도면27a



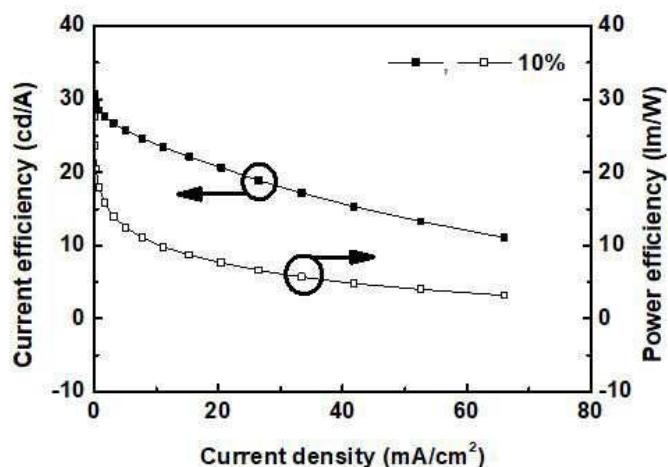
도면27b



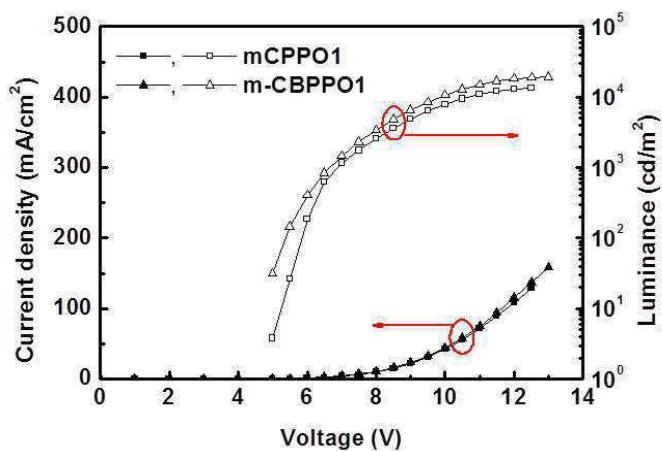
도면27c



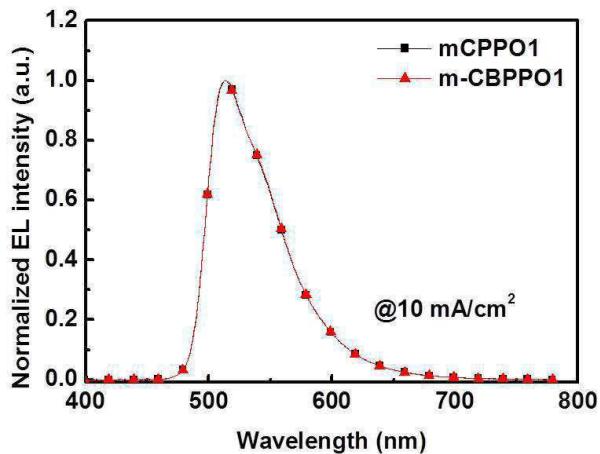
도면27d



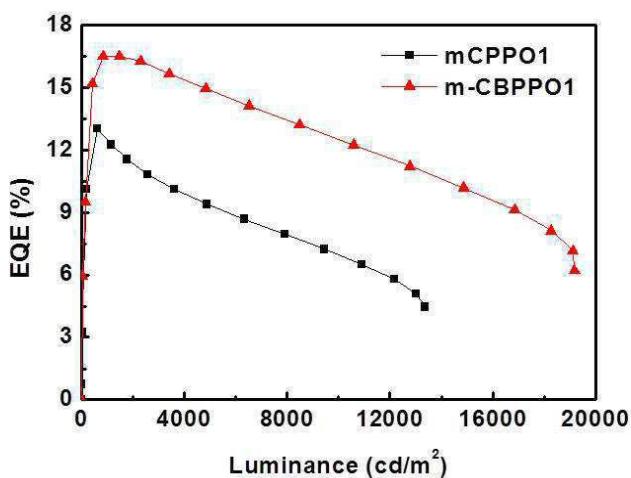
도면28a



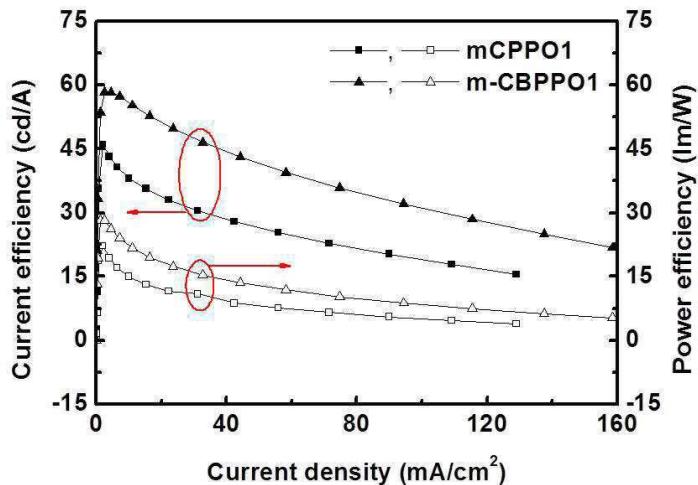
도면28b



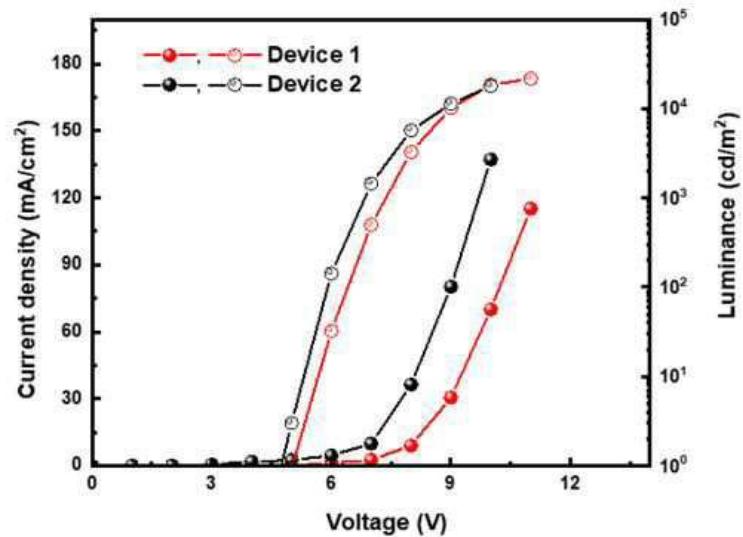
도면28c



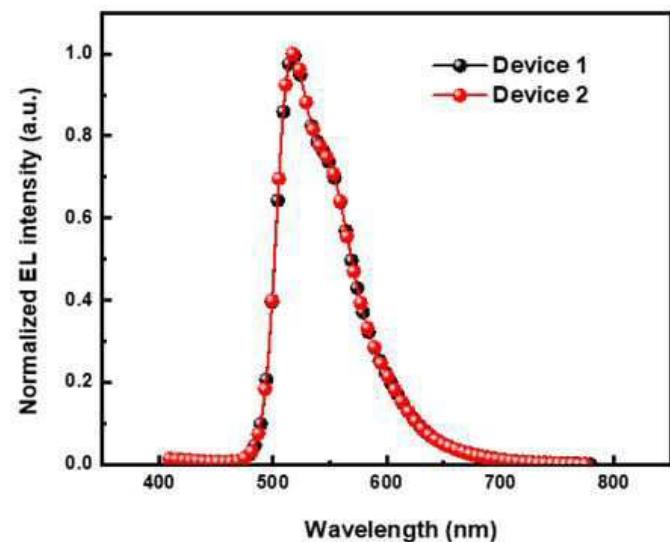
도면28d



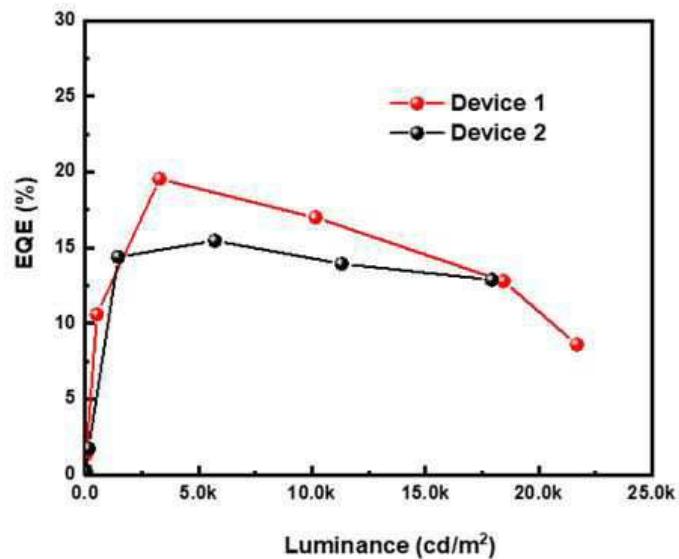
도면29a



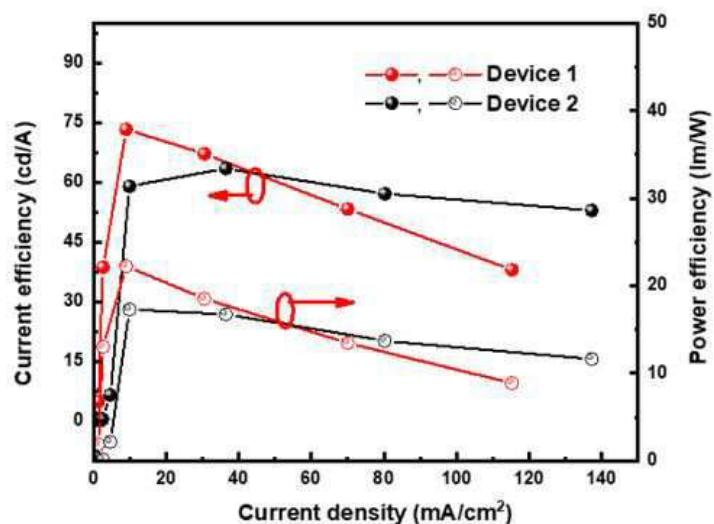
도면29b



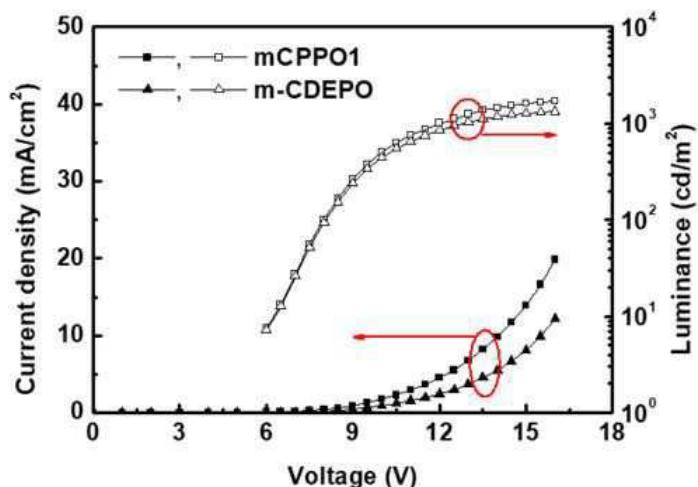
도면29c



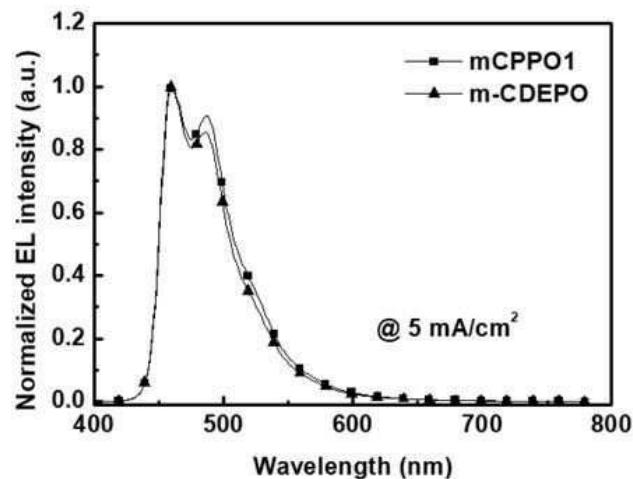
도면29d



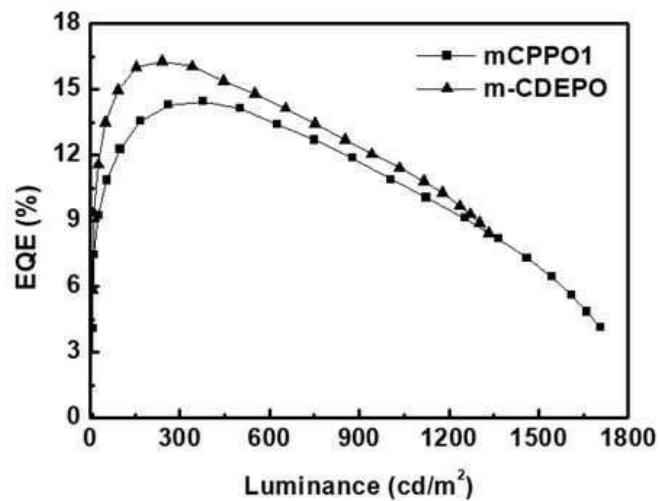
도면30a



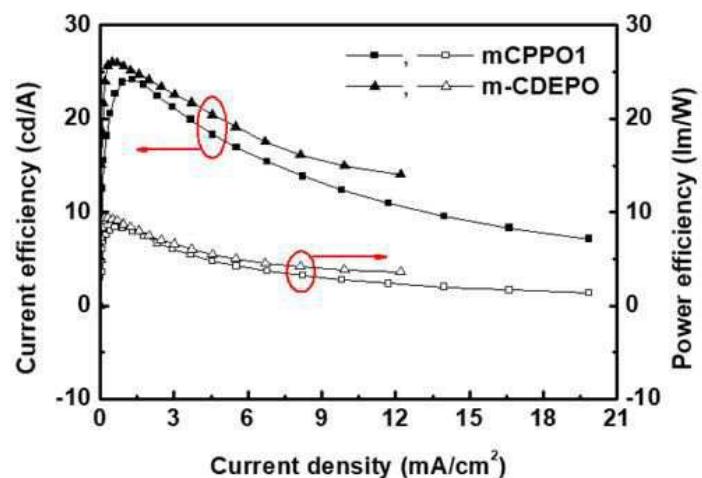
도면30b



도면30c



도면30d



专利名称(译)	蓝色磷光有机主体材料和包括主体材料的有机发光二极管		
公开(公告)号	KR1020200000328A	公开(公告)日	2020-01-02
申请号	KR1020190041080	申请日	2019-04-08
[标]申请(专利权)人(译)	釜山NAT UNIV UNIV IND合作FOUND		
申请(专利权)人(译)	부산대학교산학협력단		
[标]发明人	진성호		
发明人	진성호		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C09K2211/1022 C09K2211/1029		
代理人(译)	金诚铉		
优先权	1020180071906 2018-06-22 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

技术领域本发明涉及由化学式1表示的蓝色磷光主体材料，并且涉及包含该化学发光二极管的有机发光二极管，更具体地，涉及一种蓝色磷光主体材料，并且其具有显着降低的化学发光二极管。即使在高外部量子效率的情况下也可以滚降。

