



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0046391
(43) 공개일자 2008년05월27일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0115786

(22) 출원일자 2006년11월22일

심사청구일자 2007년06월25일

(71) 출원인

에스에프씨 주식회사

충청북도 청원군 오창면 각리 641-5

(72) 발명자

제종태

충북 청주시 상당구 용암동 건영아파트 106동 80
1호

황석광

충북 청원군 오창면 각리 646-6 이안 오창아파트
711동 1103호

유선근

충북 증평군 증평읍 연탄리 782

(74) 대리인

현종철

전체 청구항 수 : 총 4 항

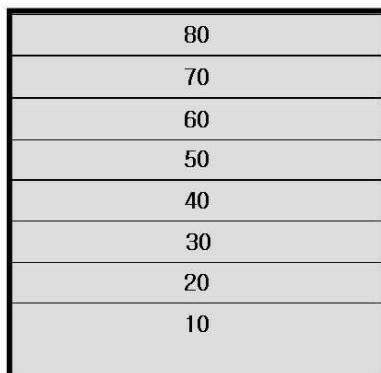
(54) n-타입 유기반도체 물질 및 이를 이용하여 제조된 유기발광다이오드

(57) 요 약

낮은 구동전압 특성을 가지는 신규한 n-타입 유기반도체 물질과 이를 이용한 유기발광다이오드가 제공된다.

본 발명에 따른 n-타입 유기반도체 물질은 유기발광다이오드에 사용시 구동전압을 확연히 낮출 수 있으며, 상기 유기발광다이오드뿐만 아니라 유기박막 트랜지스터, 포토볼타익셀 또는 유기광도전체(Organic Photo Conductor: OPC) 등 유기반도체 물질을 사용할 수 있는 다양한 분야에 응용이 가능하다.

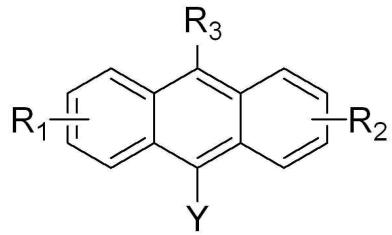
대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

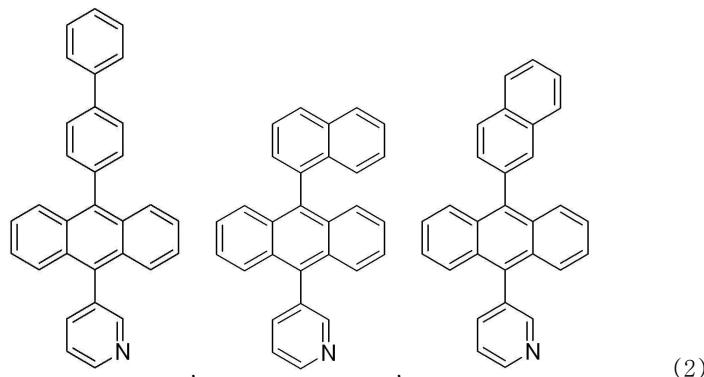
하기 식 1의 n-타입 유기반도체 물질.



(상기 식에서, Y는 각각 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 20의 N을 포함하는 헤테로 방향족기이고, R₁, R₂, R₃는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 6의 지방족기, 탄소수 6 내지 20의 방향족기 및 탄소수 5 내지 19의 N, S 또는 O를 포함하는 헤테로 방향족기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며, 상기 치환체는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬아미노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬 실릴기, 할로겐, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 6 내지 10의 아릴옥시기, 탄소수 6 내지 10의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 10의 아릴실릴기, 탄소수 5 내지 19의 N, S 또는 O를 포함하는 헤테로 방향족기 및 수소로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나임)

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 식 1의 화합물은 하기 식 2의 화합물인 것을 특징으로 하는 n-타입 유기반도체 물질.



청구항 3

애노드와 캐소드 사이에 사이에, 상기 제 1항 또는 제 2항에 따른 유기화합물을 포함하는 층이 적어도 하나 이상 개재되어 있는 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 제 1항 또는 제 2항에 따른 유기화합물을 포함하는 층이 유기발광층 또는 전자수송층인 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <10> 본 발명은 유기발광다이오드에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 낮은 구동전압 특성을 가지는 신규한 n-타입 유기반도체 물질 및 이를 이용한 유기발광다이오드에 관한 것이다.
- <11> 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 작은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 대표적인 평면표시소자인 액정 디스플레이는 기존의 CRT에 비해 경량화가 가능하다는 장점은 있으나, 시야각(viewing angle)이 제한되고 배면 광(back light)이 반드시 필요하다는 등의 단점을 갖고 있다. 이에 반하여, 새로운 평면표시소자인 유기전계발광소자 (organic light emitting diode:OLED)는 자기 발광 현상을 이용한 디스플레이로서, 시야각이 크고, 액정 디스플레이에 비해 경박, 단소해질 수 있으며, 빠른 응답 속도 등의 장점을 가지고 있다.
- <12> 대표적 유기발광다이오드는 1969년 구르니(Gurnee)에 의해서 공지(US3,172,862, US3,173,050)된 이후, 그 성능상의 한계로 인해, 목적하는 다양한 용도에 사용이 제한되어 왔으나, 1987년 이스트만 코닥사 (Eastman Kodak co.)의 다층 구조의 유기 발광 다이오드 발표 (C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987); J. Applied Phys., 65, 3610(1989)) 이 후, 기존의 문제점을 극복하면서 빠른 속도로 발전하여 왔다. 현재 유기발광다이오드는 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)이나 무기 전계발광소자 디스플레이에 비해 낮은 구동전압(예, 10V 이하), 넓은 시야각, 고속 응답성, 고 콘트라스트(contrast) 등의 뛰어난 특징을 갖고 있으므로, 그래픽 디스플레이의 픽셀(pixel), 텔레비전 영상 디스플레이나 표면광원(surface light source)의 픽셀로서 사용될 수 있으며, 훨 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있고, 매우 얇고 가볍게 만들 수 있으며, 색감이 좋기 때문에 차세대 평면 디스플레이(flat panel display: FPD)에 적합한 소자로 부상하고 있다.
- <13> 이러한 유기발광다이오드는 정공 주입 전극(양극)인 제 1전극(anode)과 전자 주입 전극 (음극)인 제 2전극(cathode) 사이에 형성된 유기 발광층에 각각 전자와 정공을 주입하면 전자와 정공이 결합하여 쌍을 이루어 생성된 엑시톤(exciton)이 여기 상태로부터 기저 상태로 떨어지면서 소멸하여 발광하는 소자로, 엑시톤의 형성 및 동작 전압이 p-타입 유기반도체(정공수송재료) 또는 n-타입 유기반도체(전하수송재료) 수송층이 갖는 전하운반체 수송능력에 의해 결정된다.
- <14> 상기 정공수송재료로서는 트리페닐아민을 기본 골격으로 한 디아민, 트리아민 및 테트라 아민 유도체가 많이 사용되고 있으나 전자수송재료로서 알려져 있는 물질은 그리 많지 않으며, 상기 정공수송재료에 비하여 전하의 수송능력이 떨어지는 등 개선의 여지가 많은 형편이다.
- <15> 상기 전자수송재료(유기 단분자물질)로는 전자에 대한 안정도와 전자이동 속도가 상대적으로 우수한 유기금속착제들을 들 수 있으며, 그 중에서 안정성이 우수하고 전자 친화도가 큰 Alq3가 가장 일반적으로 사용되고 있다. 상기 Alq3는 녹색의 발광효율이 높아서 발광층으로도 많이 사용되고 있지만, 이를 전자수송재료로 사용하는 경우 고회도를 얻기 위해 구동전압을 높이면 도핑한 형광성 화합물의 발광이외에 Alq3의 녹색 발광이 관측되며, 특히 청색을 발광시키는 경우에는 색순도의 저하가 문제될 여지가 있다.
- <16> 또한, 이외에 종래에 공지된 전자수송재료로는 산요(Sanyo)사에서 발표한 플라본(Flavon) 유도체 또는 치소(Chisso)사의 게르마늄 및 실리콘 시클로 웨нт디엔 유도체 등이 알려져 있고(일본공개 특허공보 제1998-017860호, 일본공개특허공보 제1999-087067호), 그 이외에 청색발광재료로 사용되고 있는 옥사디아졸 유도체인 PBD(2-(4-비페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸)도 전자수송층에 사용되고 있다. 그러나, 상기 물질들은 구동전압이 높다던지, 결정화가 쉽게 되어 박막의 안정성이 떨어진다는 등의 문제점이 있기 때문에, 현재 전자수송재료로 실용화되고 있는 것은 Alq3 정도뿐인 형편이므로 안정적이고 구동전압이 낮은 전자수송재료 개발이 필요성이 절실한 상황이다.

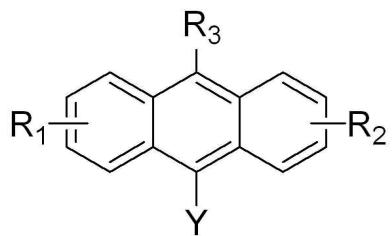
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <17> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 낮은 구동전압 특성을 가지는 신규한 n-타입 유기반도체 물질을 제공하는 것이다.
- <18> 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 n-타입 유기반도체 물질을 이용한 유기발광다이오드를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <19> 본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,
- <20> 하기 화학식 1의 n-타입 유기반도체 물질을 제공한다.

화학식 1



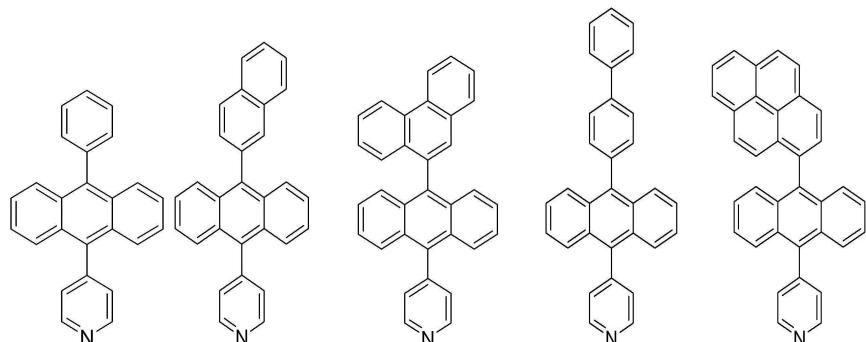
<21>

<22> (상기 식에서, Y는 각각 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 20의 N을 포함하는 혼테로 방향족기이고, R₁, R₂, R₃는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 6의 지방족기, 탄소수 6 내지 20의 방향족기 및 탄소수 5 내지 19의 N, S 또는 0를 포함하는 혼테로 방향족기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며, 상기 치환체는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬아미노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴기, 할로겐, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 6 내지 10의 아릴옥시기, 탄소수 6 내지 10의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 10의 아릴실릴기, 탄소수 5 내지 19의 N, S 또는 0을 포함하는 혼테로 방향족기 및 수소로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나임)

<23>

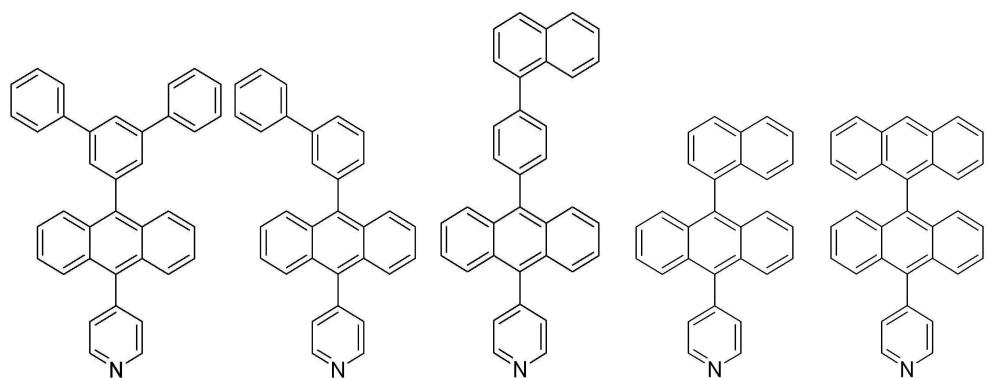
본 발명의 일 실시예에 의하면 상기 n-타입 유기반도체 물질은 하기 화학식 2로 표시되는 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

화학식 2



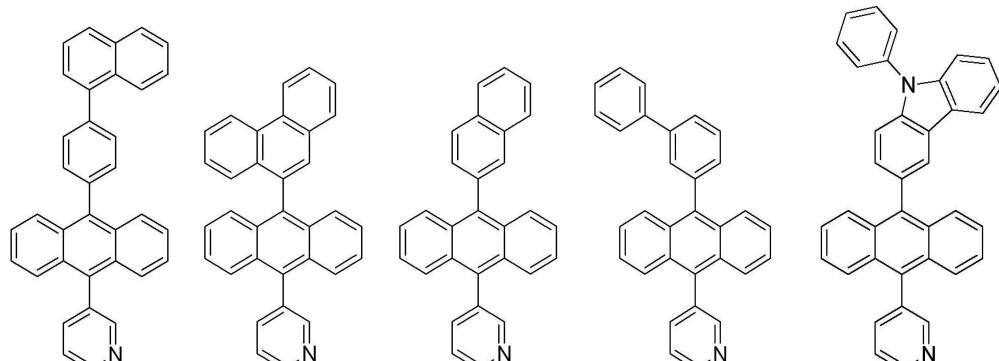
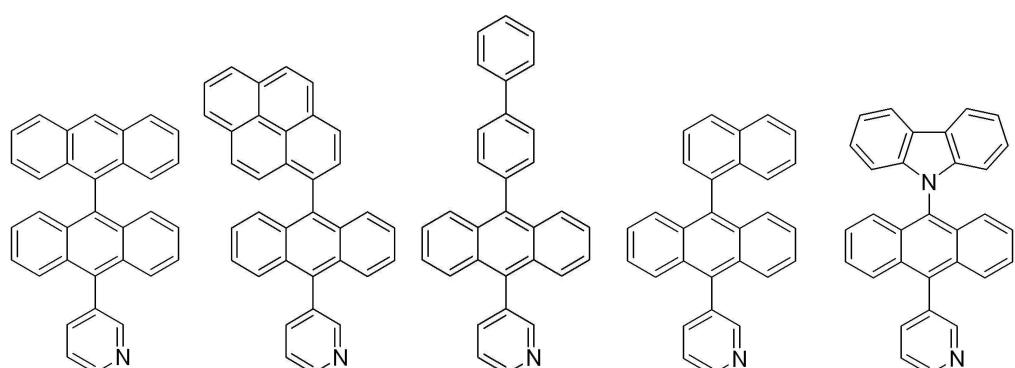
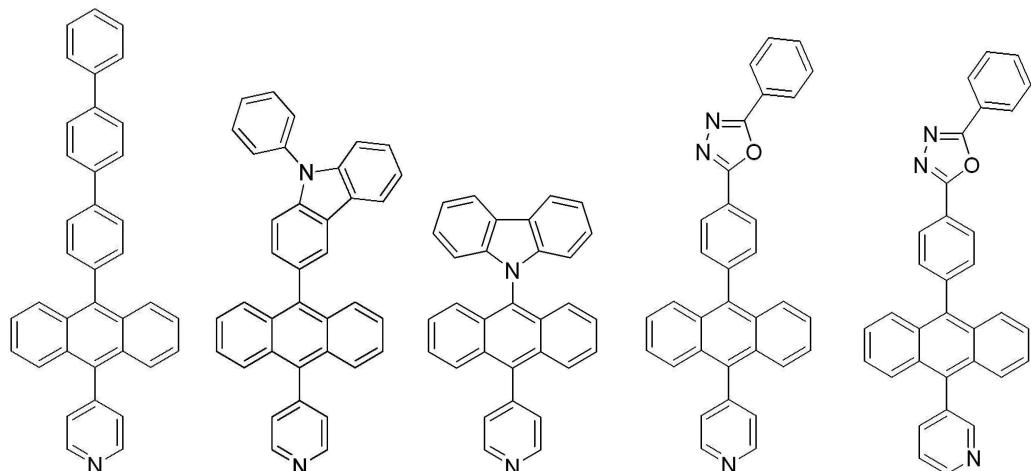
<25>

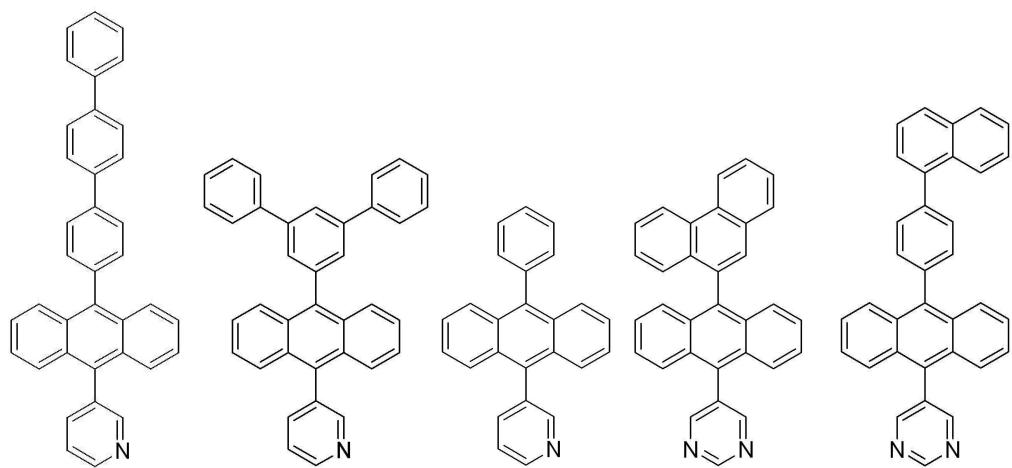
<26> SFC-01 SFC-02 SFC-03 SFC-04 SFC-05



<27>

<28> SFC-06 SFC-07 SFC-08 SFC-09 SFC-10





<35>

<36>

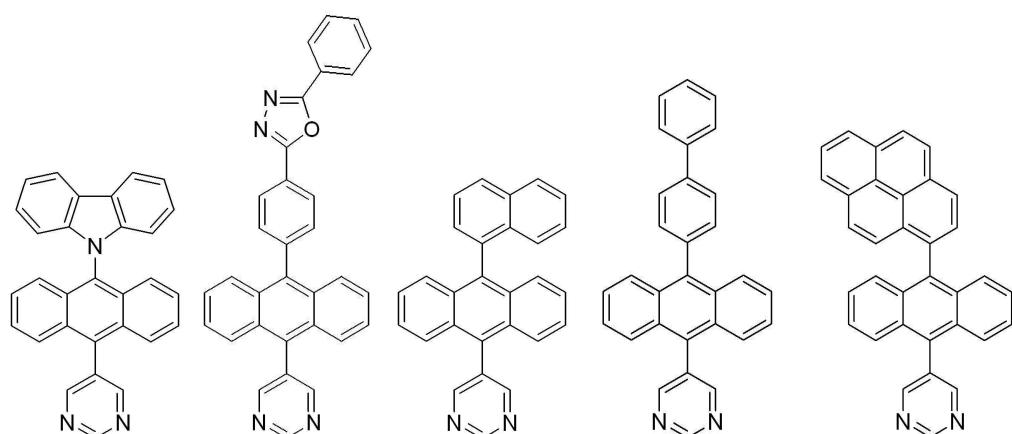
SFC-26

SFC-27

SFC-28

SFC-29

SFC-30



<37>

<38>

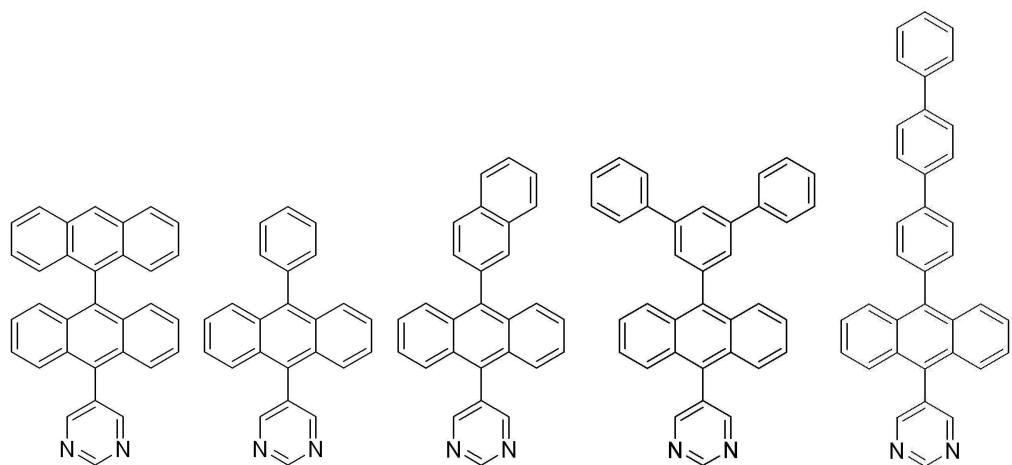
SFC-31

SFC-32

SFC-33

SFC-34

SFC-35



<39>

<40>

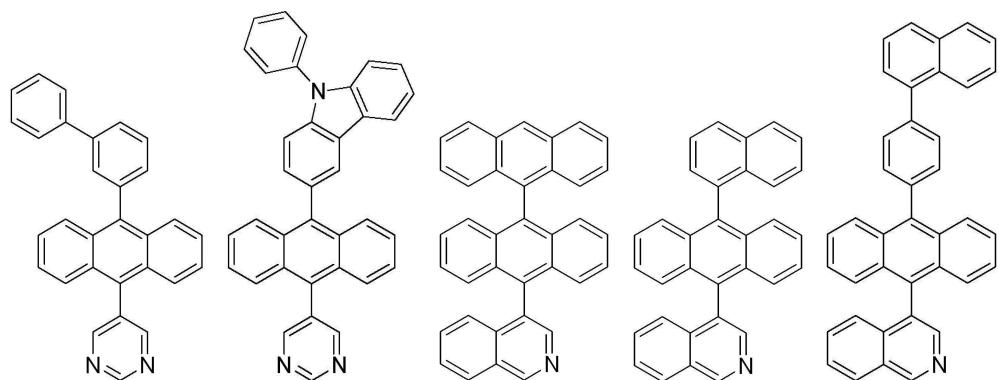
SFC-36

SFC-37

SFC-38

SFC-39

SFC-40



<41>

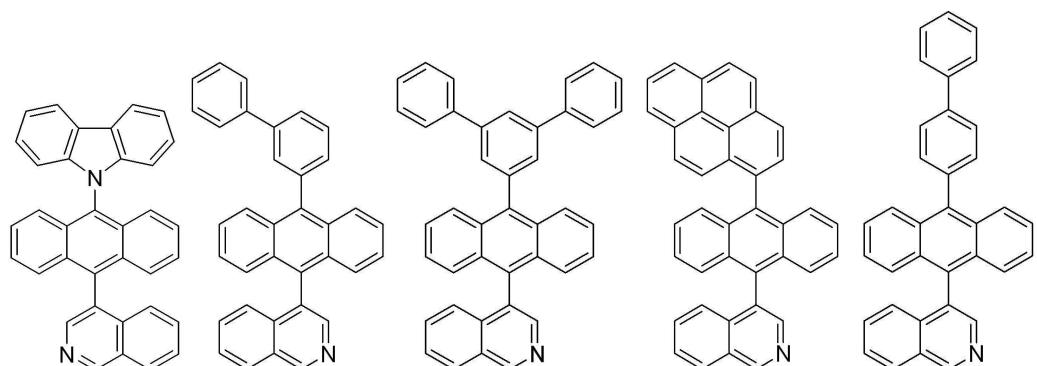
SFC-41

SFC-42

SFC-43

SFC-44

SFC-45



<43>

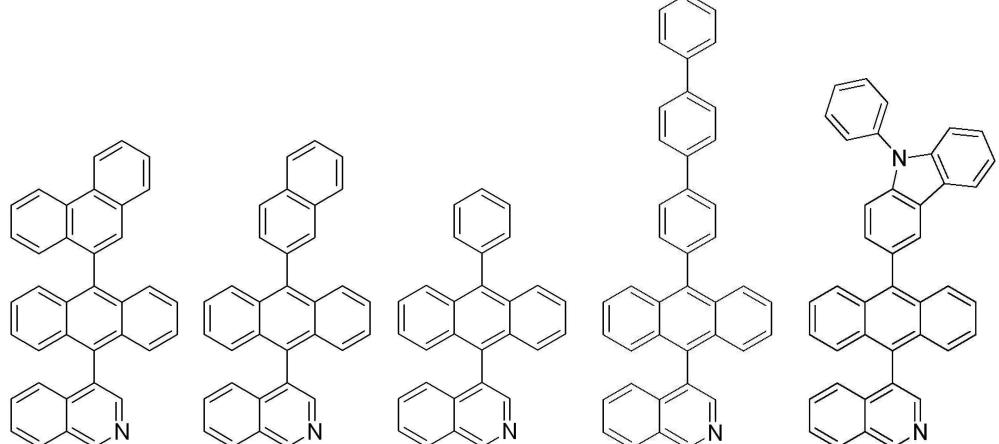
SFC-46

SFC-47

SFC-48

SFC-49

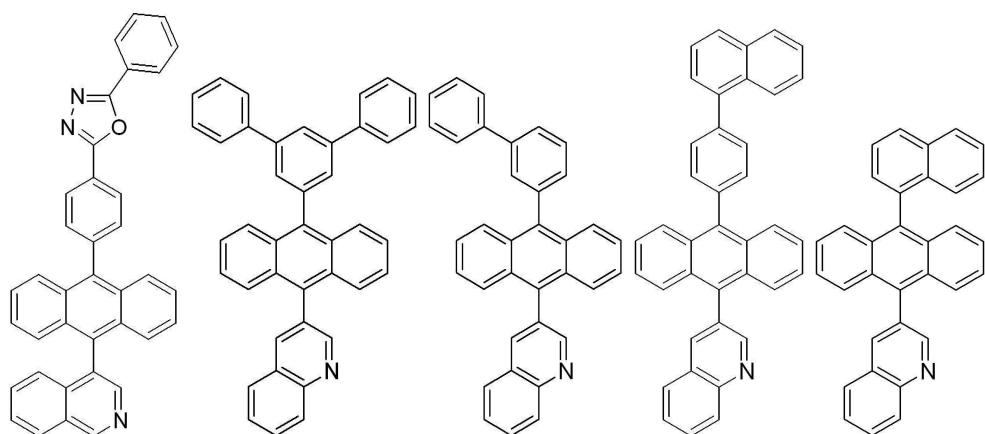
SFC-50



<45>

<46>

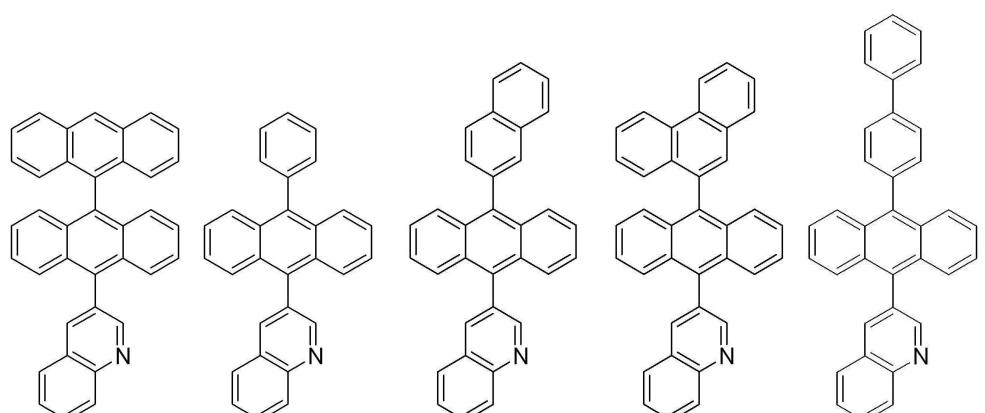
SFC-51 SFC-52 SFC-53 SFC-54 SFC-55



<47>

<48>

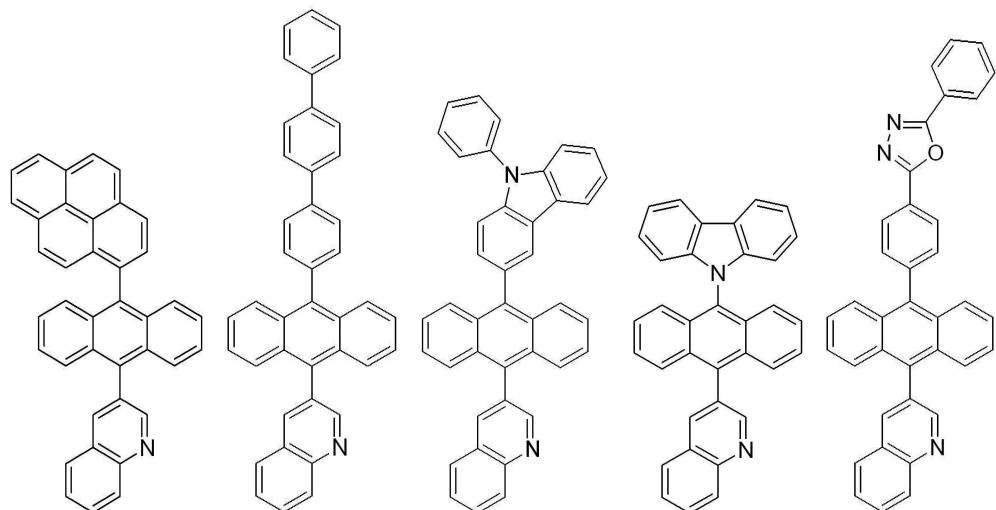
SFC-56 SFC-57 SFC-58 SFC-59 SFC-60



<49>

<50>

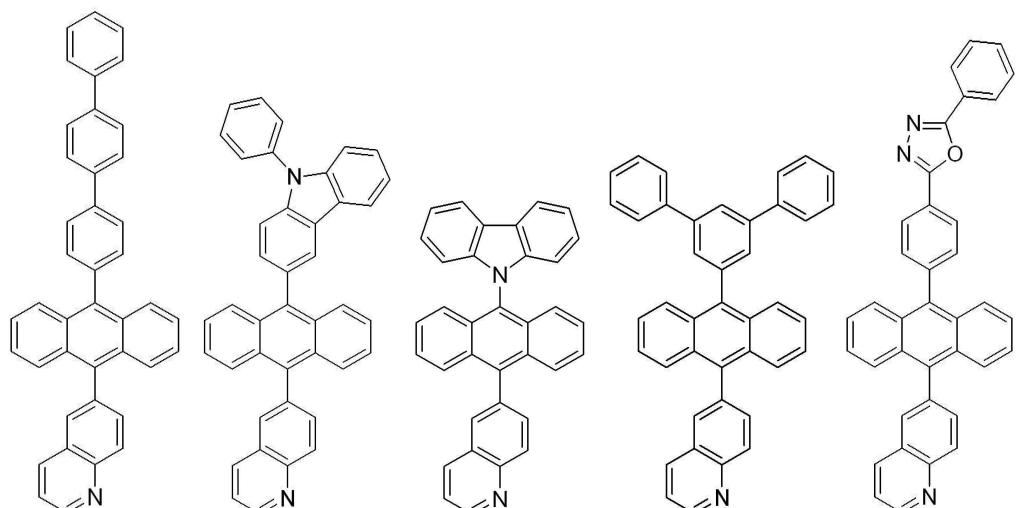
SFC-61 SFC-62 SFC-63 SFC-64 SFC-65



<51>

<52>

SFC-66 SFC-67 SFC-68 SFC-69 SFC-70



<54>

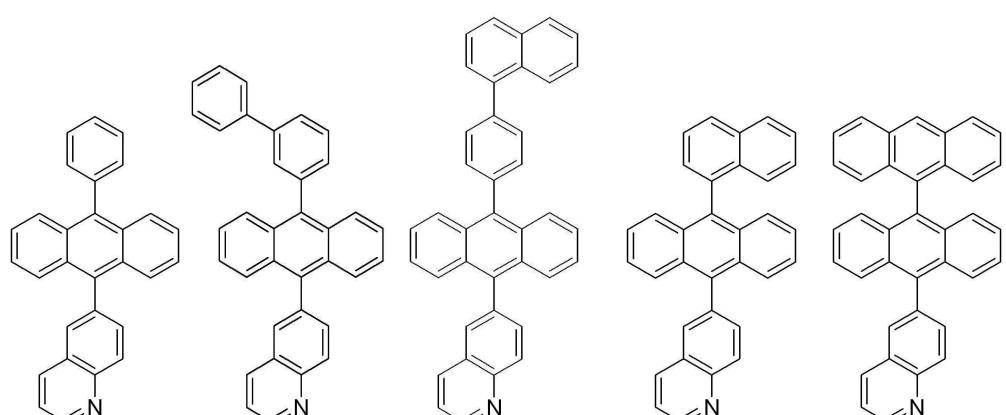
SFC-71

SFC-72

SFC-73

SFC-74

SFC-75



<56>

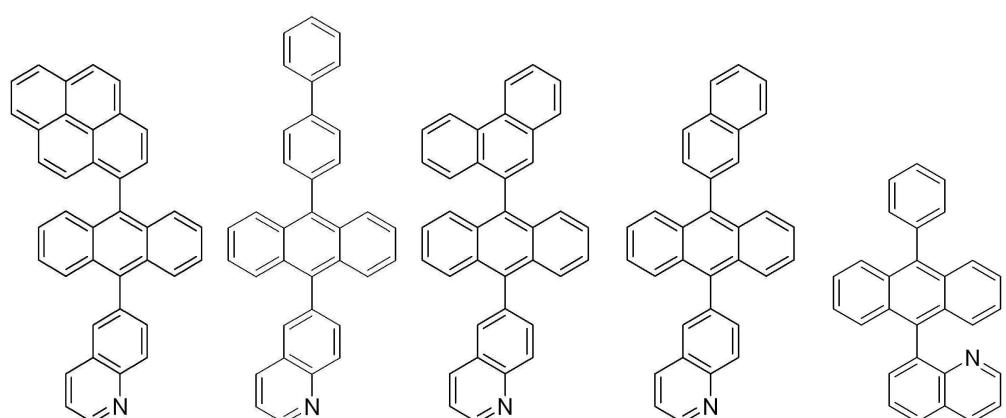
SFC-76

SFC-77

SFC-78

SFC-79

SFC-80



<58>

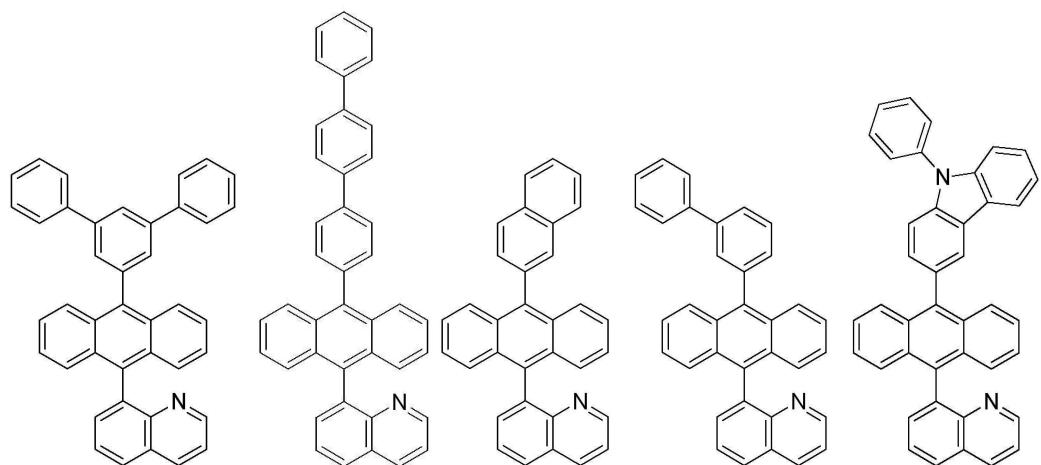
SFC-81

SFC-82

SFC-83

SFC-84

SFC-85



<59>

<60>

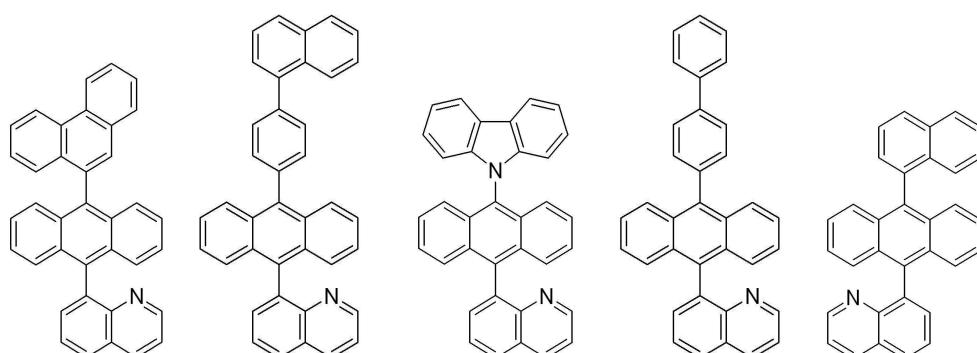
SFC-86

SFC-87

SFC-88

SFC-89

SFC-90



<61>

<62>

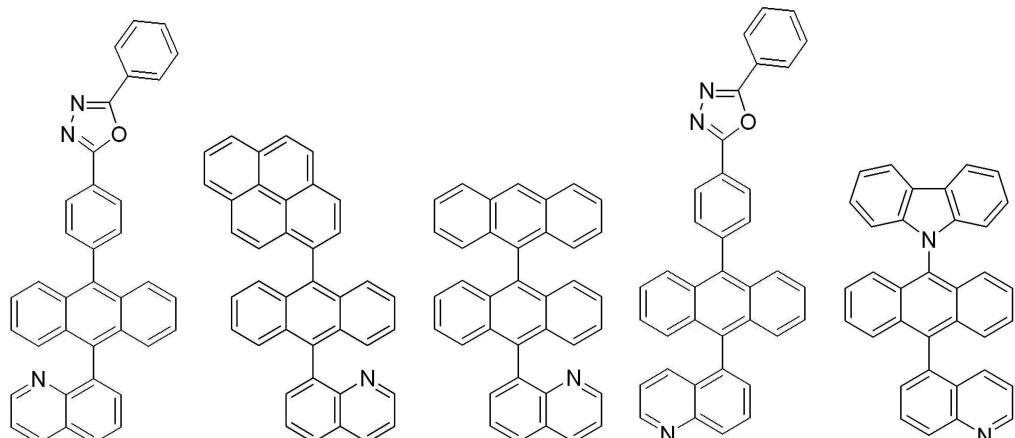
SFC-91

SFC-92

SFC-93

SFC-94

SFC-95



<63>

<64>

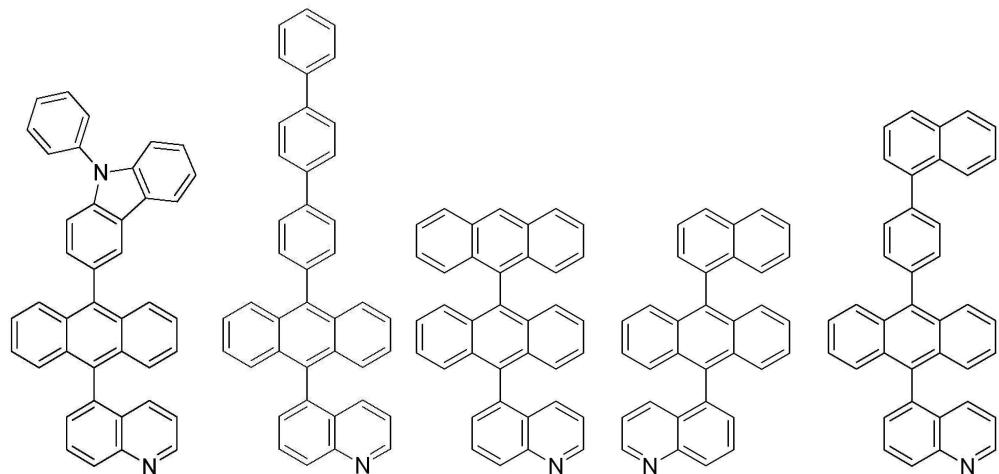
SFC-96

SFC-97

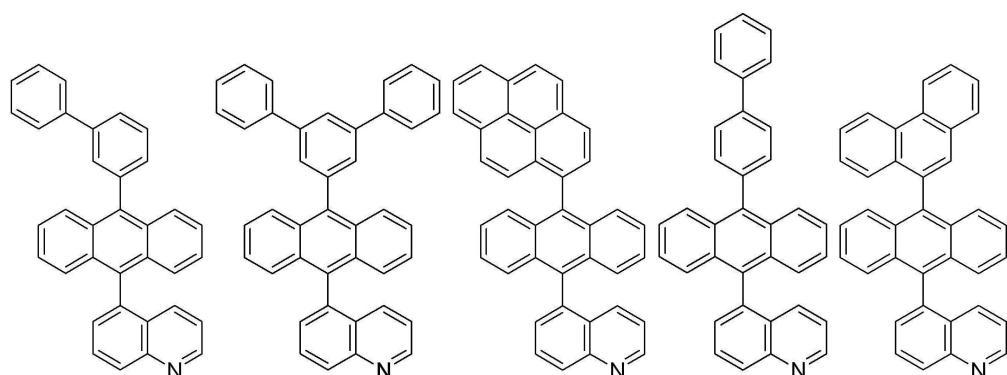
SFC-98

SFC-99

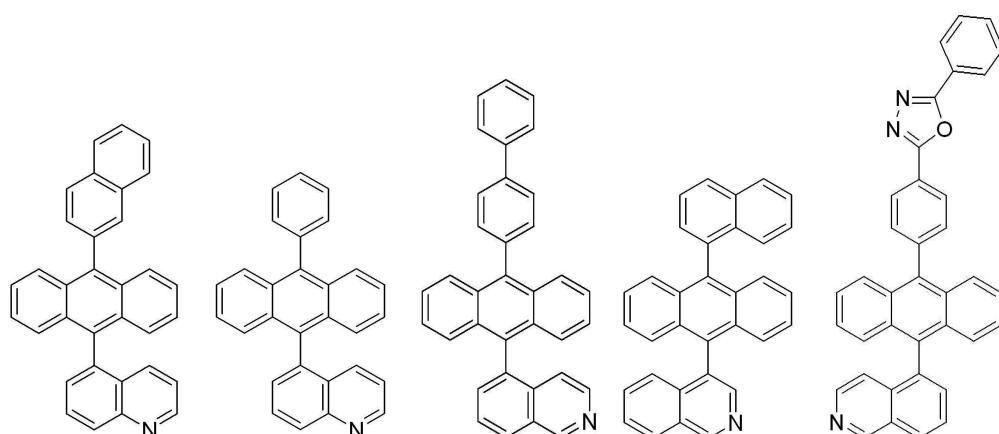
SFC-100



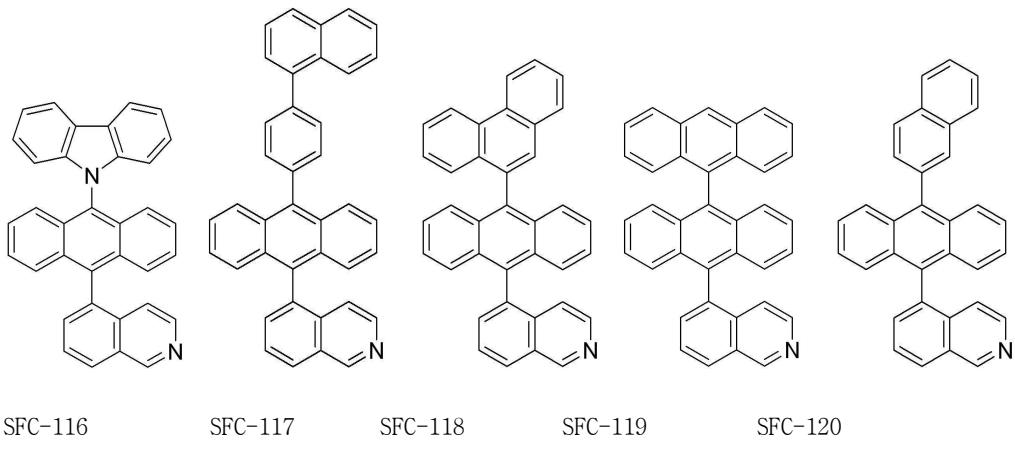
<66> SFC-101 SFC-102 SFC-103 SFC-104 SFC-105



<68> SFC-106 SFC-107 SFC-108 SFC-109 SFC-110

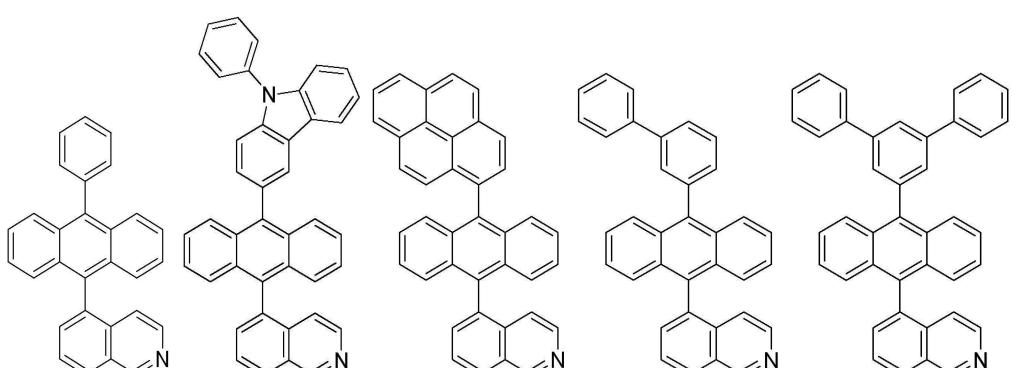


<70> SFC-111 SFC-112 SFC-113 SFC-114 SFC-115



<71>

<72>



274

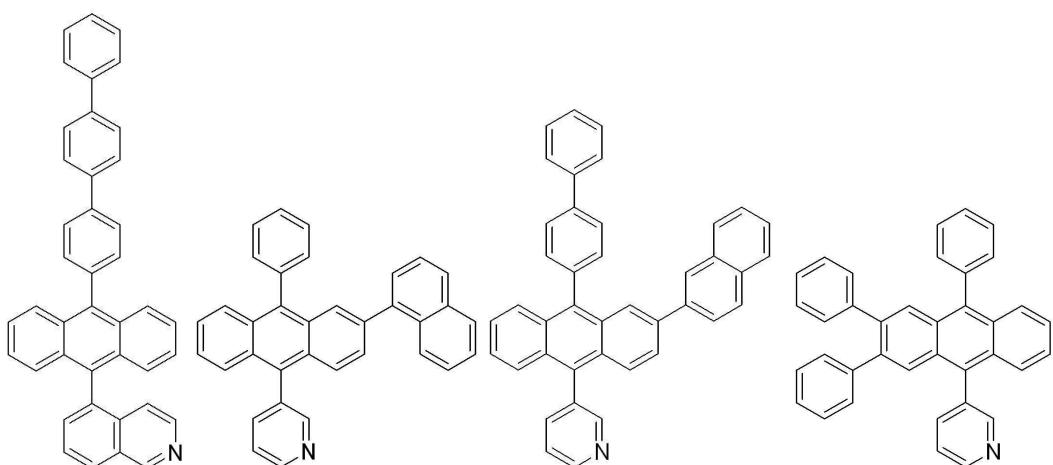
SFC-121

SFC-122

SFC-123

SFC-124

SFC-125



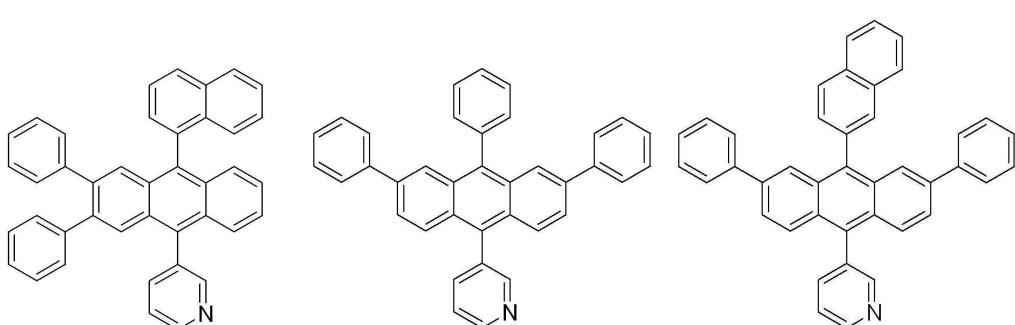
<75>

SEC=126

SEC=127

SEC=128

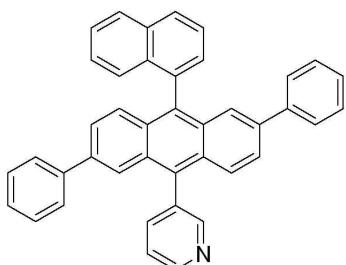
SEG=129



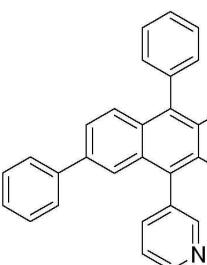
777

<78>

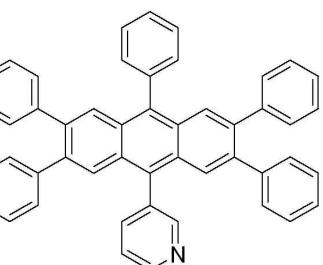
SFC-130



SFC-131



SFC-132



<79>

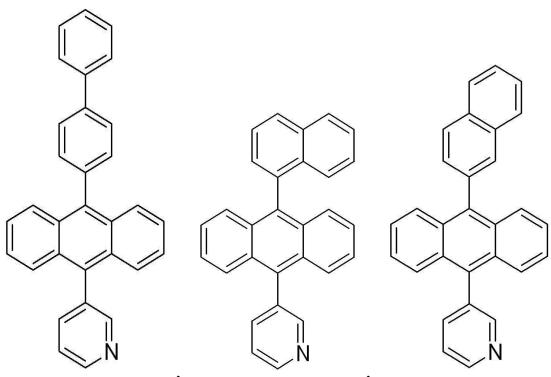
<80> SFC-133

SFC-134

SFC-135

<81> 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 3의 화합물일 수 있다.

화학식 3



<83>

<84> 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 애노드와 캐소드 사이에 사이에, 상기 화학식 1에 따른 유기화합물을 포함하는 층이 적어도 하나 이상 개재되어 있는 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드를 제공한다.

<85>

<85> 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 화학식 1에 따른 유기화합물을 포함하는 층은 발광층 또는 전자 수송층일 수 있다.

<86>

<86> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

<87>

<87> 본 발명에 따른 n-타입 유기반도체 물질은 안트라센을 기본골격으로 하며, 9번위치에 피리딘기, 피리미딘기 또는 퀴놀린기와 같은 전자친화도가 우수한 치환체를 도입함으로써, $\pi-\pi$ 스택킹($\pi-\pi$ stacking) 및 전자이동도를 좋게 하여 구동전압을 낮출 수 있다는 것을 특징으로 한다.

<88>

<88> 상기 본 발명에 따른 n-타입 유기반도체 물질은 유기발광다이오드의 전자수송층에 사용하는 경우에 특히 유리하지만, 그 이외에도 유기박막 트랜지스터, 포토볼타익셀 또는 유기광도전체(Organic Photo Conductor: OPC) 등 유기반도체 물질을 사용할 수 있는 다양한 분야에 응용이 가능한 것은 물론이다.

<89>

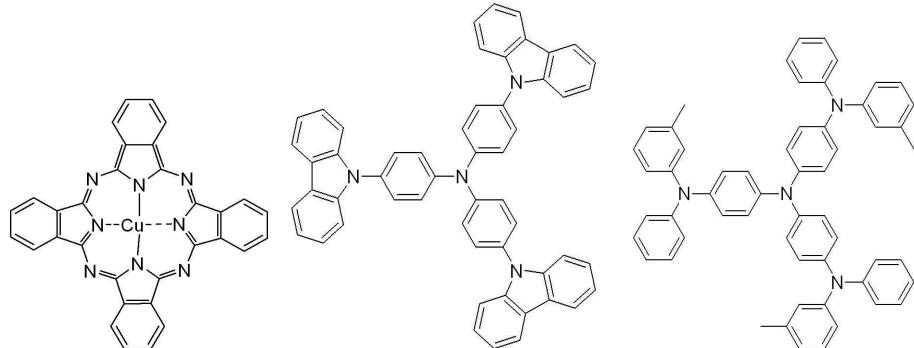
<89> 본 발명에 따른 유기발광다이오드는 상기 애노드와 상기 유기발광층 사이에 정공수송층(HTL: Hole Transport Layer)이 추가로 적층되어 있고, 상기 캐소드와 상기 유기발광층 사이에 전자수송층(ETL: Electron Transport Layer)이 추가로 적층되어 있는 것일 수 있는데, 상기 정공수송층은 애노드로부터 정공을 주입하기 쉽게 하기 위하여 적층되는 것으로서, 상기 정공수송층의 재료로는 이온화 포텐셜이 작은 전자공여성 분자가 사용되는데, 주로 트리페닐아민을 기본골격으로 하는 디아민, 트리아민 또는 테트라아민 유도체가 많이 사용되고 있다. 본 발명에서도 상기 정공수송층의 재료로서 당업계에 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐- $[-1,1\text{-비페닐}]$ -4,4'-디아민(TPD) 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α -NPD) 등을 사용할 수 있다.

<90>

<90> 상기 정공수송층의 하부에는 정공주입층(HIL: Hole Injecting Layer)을 추가적으로 더 적층할 수 있는데, 상기

정공주입층 재료 역시 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들어 하기 화학식 4에 열거되어 있는 CuPc 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA, *m*-MTDATA, IDE406 (이데미쓰사 재료) 등을 사용할 수 있다.

화학식 4



<93> CuPc, TCTA, *m*-MTDATA

<94> 또한, 본 발명에 따른 유기발광다이오드에 사용되는 상기 전자수송층은 캐소드로부터 공급된 전자를 유기발광층으로 원활히 수송하고 상기 유기발광층에서 결합하지 못한 정공의 이동을 억제함으로써 발광층 내에서 재결합할 수 있는 기회를 증가시키는 역할을 한다. 상기 전자수송층 재료로는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 다른 한가지 이상의 물질과 혼합하여 사용될 수 있으며, 혼합하여 사용시 상기 물질은 총중량 기준으로 10 ~ 99.9 %이다. 상기 혼합가능한 물질로는 당업계에서 전자수송층재료로 사용되는 물질인 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, Alq3, PBD(2-(4-비페닐일)-5-(4-*t*-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸), TNF(2,4,7-트리니트로 플루오레논), BMD, BND 등을 함께 사용할 수 있다.

<95> 한편 상기 전자수송층의 상부에는 캐소드로부터의 전자 주입을 용이하게 해주어 궁극적으로 파워효율을 개선시키는 기능을 수행하는 전자주입층(EIL: Electron Injecting Layer)을 더 적층시킬 수도 있는데, 상기 전자주입층 재료 역시 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다.

<96> 도 1은 본 발명의 유기전계발광 소자의 구조를 나타내는 단면도이다. 본 발명에 따른 유기발광 다이오드는 애노드(20), 정공수송층(40), 유기발광층(50), 전자수송층(60) 및 캐소드(80)을 포함하는데, 필요에 따라 정공주입층(30)과 전자주입층(70)을 더 포함할 수 있으며, 그 이외에도 1층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하며, 정공저지층 또는 전자저지층을 더 형성시킬 수도 있다.

<97> 도 1을 참조하여 본 발명의 유기전계발광소자 및 그 제조 방법에 대하여 살펴보면, 다음과 같다. 먼저 기판(10) 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅하여 애노드(20)를 형성한다. 여기에서 기판(10)으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다. 상기 애노드(20) 전극 상부에 정공 주입층 물질을 진공열 증착, 또는 스팍 코팅하여 정공주입층(30)을 선택적으로 형성할 수 있다. 그 다음으로 상기 정공주입층(30)의 상부에 정공수송층 물질을 진공 열증착 또는 스팍 코팅하여 정공수송층(40)을 형성한다. 이어서, 상기 정공수송층(40)의 상부에 유기발광층(50)을 적층하고 상기 유기발광층(50)의 상부에 선택적으로 정공저지층(미도시)을 진공 증착 방법, 또는 스팍 코팅 방법으로서 박막을 형성할 수 있다. 상기 정공저지층은 정공이 유기발광층을 통과하여 캐소드로 유입되는 경우에는 소자의 수명과 효율이 감소되기 때문에 HOMO 레벨이 매우 낮은 물질을 사용함으로써 이러한 문제를 방지하는 역할을 한다. 이때 사용되는 정공 저지 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자수송능력을 가지면서 발광 화합물보다 높은 이온화 포텐셜을 가져야 하며 대표적으로 BA1q, BCP, TPBI등이 사용될 수 있다. 이러한 정공저지층 위에 전자수송층(60)을 진공 증착 방법, 또는 스팍 코팅 방법을 통해 증착한 후에 전자주입층(70)을 선택적으로 형성하고 상기 전자주입층(70)의 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 열증착하여 캐소드(80) 전극을 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-알루미늄(Mg-Al) 등이 사용될 수 있다.

네슘-은(Mg-Ag) 등을 사용할 수 있으며, 전면 발광 소자를 얻기 위해서는 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수 있다.

<98> 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

<99> 실시예 1

<100> n-타입 유기반도체 물질의 제조

<101> 1-(1-Naphthyl)-anthracene의 제조

<102> 1L의 3-목 등근바닥 플라스크에 9-브로모안트라센(9-Bromoanthracene) 15g(0.058mol), 나프탈렌-1-보론산(Naphthalene-1-boric acid) 14g(0.082mol), 탄산칼륨 16.1g(0.117mol), Pd(PPh₃)₄ 1.3g(0.001mol), 물 150ml, 톨루엔 450ml 및 1,4-디옥산(1,4-Dioxane) 150ml를 넣고 환류반응시켰다. 상기 반응 종료 후, 층 분리하여 수층은 제거하고, 유기층을 감압 농축하여, MeOH로 결정을 석출시킨 다음, MC/MeOH 2회 재결정하여 고순도의 9-(1-나프틸)-안트라센 16g을 얻었다.

<103> 1-(2). 4. 9-(1-Naphthyl)-10-bromoanthracene의 제조

<104> 1L의 3-목 등근바닥 플라스크에 상기 실시예 1-(1)에서 제조된 9-(1-나프틸)-안트라센 16g(0.053mol), CHCl₃ 500ml를 넣고 상온에서 결정을 녹인 후, Br₂ 10g(0.063mol)을 CHCl₃ 100ml에 희석시켜 천천히 투입하며 반응시켰다, 상기 반응 종료 후 메탄올로 결정을 석출시키고 헥산으로 수회 세척하여 노란색의 9-(1-나프닐)-10-브로모안트라센 결정 18.1g을 얻었다.

<105> 1-(3). 9-(1-Naphthyl)-10-(3-pyridine)-Anthracene의 제조

<106> 1L의 3-목 등근바닥 플라스크에 상기 실시예 1-(2)에서 제조된 9-(1-나프닐)-10-브로모안트라센 10g(0.026mol), 피리딘-3-보론산 (Pyridine-3-boric acid) 5.1g(0.042mol), 탄산나트륨 6.9g (0.065mol), Pd(PPh₃)₄ 1.2g(0.001mol), 톨루엔 300ml, 에탄올 100ml 및 THF 150ml를 넣고 환류반응시켰다. 상기 반응 종료 후, 층 분리하여 수층은 제거하고, 유기층을 감압 농축하여, 메탄올로 결정을 석출시킨 후, MC/MeOH 2회 재결정하여 n-타입 유기반도체 물질 5g(99.8%, M.P. 262.1°C)을 얻었다.

<107> ¹H NMR(300MHz, CDCl₃): δ 7.15-7.32(m, 4H), 7.36-7.42(m, 2H), 7.47-7.78(m, 8H), 7.87-7.98(m, 1H), 8.02-8.14(dd, 2H), 8.81-8.83(dd, 1H), 8.86-8.90(dd, 1H)

<108> 실시예 2

<109> n-타입 유기반도체 물질의 제조

<110> 2-(1). 9-(2-Naphthyl)-anthracene의 제조

<111> 1L의 3-목 등근바닥 플라스크에 9-브로모안트라센(9-Bromoanthracene) 15g(0.058mol), 나프탈렌-2-보론산(Naphthalene-2-boric acid) 14g(0.082mol), 탄산칼륨 16.1g(0.117mol), Pd(PPh₃)₄ 1.3g(0.001mol), 물 150ml, 톨루엔 450ml 및 1,4-디옥산(1,4-Dioxane) 150ml를 넣고 환류반응시켰다. 상기 반응 종료 후, 층 분리하여 수층은 제거하고, 유기층을 감압 농축하여, MeOH로 결정을 석출시킨 다음, MC/MeOH 2회 재결정하여 고순도의 9-(2-나프틸)-안트라센 16g을 얻었다.

<112> 2-(2). 9-(2-Naphthyl)-10-bromoanthracene

<113> 1L의 3-목 등근바닥 플라스크에 상기 실시예 2-(1)에서 제조된 9-(2-나프틸)-안트라센 16g(0.053mol), CHCl₃ 500ml를 넣고 상온에서 결정을 녹인 후, Br₂ 10g(0.063mol)을 CHCl₃ 100ml에 희석시켜 천천히 투입하며 반응시켰다, 상기 반응 종료 후 농축하여 메탄올로 결정을 석출시킨 다음 헥산으로 수회 세척하여 노란색 결정상의 9-(2-나프틸)-10-브로모안트라센 18.1g을 얻었다.

<114> 2-(3). 9-(2-Naphthyl)-10-(3-pyridine)-Anthracene의 제조

<115> 1L의 3-목 등근바닥 플라스크에 상기 실시예 2-(2)에서 제조된 9-(2-나프틸)-안트라센 10g(0.026mol), 피리딘-3-보론산 5.1g(0.042mol), 탄산나트륨 6.9g (0.065mol), Pd(PPh₃)₄ 1.2g(0.001mol), 톨루엔 300ml, 에탄올

100ml 및 THF 150ml를 넣고 환류반응시켰다. 상기 반응 종료 후, 층 분리하여 수층은 제거하고, 유기층을 감압 농축하여, 메탄올로 결정을 석출시킨 다음, MC/MeOH로 2회 재결정하여 9-(2-나프틸)-10-(3-피리딘)-안트라센 5g(98.2%, M.P. 273.9°C)을 얻었다.

<116> ^1H NMR(300MHz, CDCl_3): 8 7.32-7.45(m, 4H), 7.59-7.71(m, 6H), 7.76-7.81(dd, 2H), 7.86-8.14(m, 5H), 8.80-8.83(dd, 1H), 8.86-8.89(dd, 1H)

<117> 실시예 3

<118> n-타입 유기반도체 물질의 제조

<119> 3-(1). 9-(4-Biphenyl)-anthracene의 제조

<120> 1L의 3-목 등근바닥 플라스크에 9-브로모안트라센(9-Bromoanthracene) 15g(0.058mol), 비페닐-1-보론산(Biphenyl-4-boric acid) 16.2g(0.082mol), 탄산칼륨 16.1g(0.117mol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 1.3g(0.001mol), 물 150ml, 톨루엔 450ml 및 1,4-디옥산(1,4-Dioxane) 150ml를 넣고 환류반응시켰다. 상기 반응 종료 후, 층 분리하여 수층은 제거하고, 유기층을 감압 농축하여, MeOH로 결정을 석출시킨 다음, MC/MeOH 2회 재결정하여 고순도의 9-(4-비페닐)-안트라센 17g을 얻었다.

<121> 3-(2). 9-(4-Biphenyl)-10-bromoanthracene의 제조

<122> 1L의 3-목 등근바닥 플라스크에 상기 실시예 3-(1)에서 제조된 9-(4-비페닐)-안트라센 17g(0.053mol), CHCl_3 500ml를 넣고 상온에서 결정을 녹인 후, Br_2 10g(0.063mol)을 CHCl_3 100ml에 희석시켜 천천히 투입하며 반응시켰다, 상기 반응 종료 후 농축하여 메탄올로 결정을 석출시킨 다음 헥산으로 수회 세척하여 노란색 결정상의 9-(4-비페닐)-10-브로모안트라센 19.2g을 얻었다.

<123> 3-(3) 9-(4-Biphenyl)-10-(3-pyridine)-Anthracene의 제조

<124> 1L의 3-목 등근바닥 플라스크에 상기 실시예 3-(2)에서 제조된 9-(4-비페닐)-10-브로모안트라센 19.2g(0.047mol), 피리딘-3-보론산 9.2g(0.075mol), 탄산나트륨 74.6g (0.704mol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 4.3g(0.004mol), 톨루엔 600ml, 에탄올 200ml 및 THF 300ml를 넣고 환류반응시켰다. 상기 반응 종료 후, 층 분리하여 수층은 제거하고, 유기층을 감압 농축하여, 메탄올로 결정을 석출시킨 다음, MC/MeOH로 2회 재결정하여 9-(4-비페닐)-10-(3-피리딘)-안트라센 20g(98.7%, M.P. 264.2°C)을 얻었다.

<125> ^1H NMR(300MHz, CDCl_3): 8 7.38-7.48(m, 5H), 7.52-7.70(m, 7H), 7.78-7.91(m, 7H), 8.78-8.80(dd, 1H), 8.85-8.88(dd, 1H)

<126> 3-(4) 9-(4-Biphenyl)-10-(3-quinoline)-Anthracene의 제조

<127> 1L의 3-목 등근바닥 플라스크에 상기 실시예 3-(2)에서 제조된 9-(4-비페닐)-10-브로모안트라센 16.7g(0.041mol), 퀴놀린-3-보론산 11.3g (0.065mol), 탄산칼륨 76.2g(0.551mol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 3.8g(0.003mol), 톨루엔 500ml, 에탄올 167ml 및 THF 250ml를 넣고 환류반응시켰다. 상기 반응 종료 후, 층 분리하여 수층은 제거하고, 유기층을 감압 농축하여, 메탄올로 결정을 석출시킨 다음, MC/MeOH로 2회 재결정하여 9-(4-비페닐)-10-(3-퀴놀린)-안트라센 5g(99.0%, M.P. 272.7°C)을 얻었다.

<128> ^1H NMR(300MHz, CDCl_3): 8 7.38-7.48(m, 5H), 7.52-7.76(m, 7H), 7.78-8.0(m, 8H), 8.30-8.40(dd, 2H), 9.05-9.10(d, 1H)

<129> 실시예 4

<130> 유기발광다이오드의 제조

<131> ITO 글래스의 발광 면적이 2mm X 2mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO위에 CuPC (200Å), NPD(400Å), ADN + C545T (5%)(200Å), 상기 실시예 2-(3)에서 제조된 n-타입 유기반도체 물질(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로

성막하였다. 발광특성은 0.4 mA에서 1526 Cd/m^2 (5.5 V)를 나타내었고, 상기 제조된 유기발광다이오드의 전류밀도 vs. 발광세기와 전류밀도 vs. 전압 그래프를 도 2 및 3에 도시하였다.

<132> 실시예 5

<133> 유기발광다이오드의 제조

전자수송층을 구성하는 n-타입 유기반도체 물질의 두께를 300 Å으로 감소시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 유기발광다이오드를 제조하였다. 발광특성은 0.4 mA에서 1300 Cd/m^2 (5.4 V)를 나타내었다.

<135> 실시예 6

<136> 유기발광다이오드의 제조

전자수송층을 구성하는 n-타입 유기반도체 물질의 두께를 400 Å으로 증가시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 유기발광다이오드를 제조하였다. 발광특성은 0.4 mA에서 1300 Cd/m^2 (5.4 V)를 나타내었다.

<138> 비교예 1

<139> 유기발광다이오드의 제조

전자수송층을 구성하는 물질을 Alq3(350 Å)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 유기발광다이오드를 제작하였으며, 발광특성은 0.4 mA에서 1000 Cd/m^2 (6.0 V)를 나타내었고, 상기 제조된 유기발광다이오드의 전류밀도 vs. 발광세기와 전류밀도 vs. 전압 그래프를 도 2 및 3에 도시하였다.

<141> 실시예 7

본 발명에 따른 n-타입 유기반도체 물질의 전자이송 능력을 측정하기 위하여 두개의 전극사이에 상기 실시예 3-(3)에서 제조된 n-타입 유기반도체 물질을 박막 증착한 후, 순방향 전압을 가하여 가해진 전압과 전류의 상관관계를 구하였다. 구체적으로, 애노드로부터 N-타입의 반도체 층으로 전자 주입을 최소화 하기 위해서 애노드로는 ITO를 사용하였고 LiF/AI를 캐소드로 사용하였으며, ITO(indium tin oxide)가 1500 Å의 두께 박막으로 코팅된 유리 기판 위에 실시예 3-(3)에서 제조된 n-타입 유기반도체 물질을 2000 Å의 두께로 성막한 후, LiF 100 Å, AI를 순차적으로 열 진공 증착시켰다. 다음으로, 가해진 전압과 주입된 전류(정공)와의 상관 관계를 측정하였으며, 그 결과를 도 4에 도시하였다.

<143>

<144> 비교예 2

본 발명에 따른 n-타입 유기반도체 물질 대신에 Alq3를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 소자를 제조하였으며, 전자 주입이 시작되는 전압과 가해진 전압과 주입된 전류(정공)와의 상관 관계를 측정하여 그 결과를 도 4에 도시하였다.

상기의 실시예와 비교예에서 알 수 있듯이 본 발명에 따른 화합물은 n-형 유기물 반도체적 성질을 가지고 있으며, 유기발광다이오드의 전자수송층으로 사용하였을 때, 구동 전압을 낮출 수 있을 뿐만 아니라, 박막두께에 따른 차이가 미미하며, 단일 박막을 사용하여 평가시 저전압 구동특성을 보이기 때문에 유기발광다이오드뿐만 아니라 유기박막 트랜지스터, 포토볼타익셀 또는 유기광도전체(Organic Photo Conductor: OPC) 등 유기반도체 물질을 사용할 수 있는 다양한 분야에 응용이 가능하다.

발명의 효과

<147> 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 n-타입 유기반도체 물질은 유기발광다이오드에 사용시 구동전압을 확연히 낮출 수 있으며, 상기 유기발광다이오드뿐만 아니라 유기박막 트랜지스터, 포토볼타익셀 또는 유기광도전체(Organic Photo Conductor: OPC) 등 유기반도체 물질을 사용할 수 있는 다양한 분야에 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 유기발광다이오드의 개략도이다.

<2> 도 2는 본 발명에서 제공되는 유기발광다이오드의 전류밀도와 형광강도의 상관관계를 나타낸 그래프이다.

<3> 도 3은 본 발명에서 제공되는 유기발광다이오드의 전류밀도와 전압의 상관 관계를 나타낸 그래프이다.

<4> 도 4는 본 발명에서 사용되는 물질의 n-형 반도체적 성격을 규명을 위하여 제조된 소자의 전류밀도와 전압의 상관 관계를 나타낸 그래프이다.

<5> <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

<6> 10: 기판, 20: 애노드

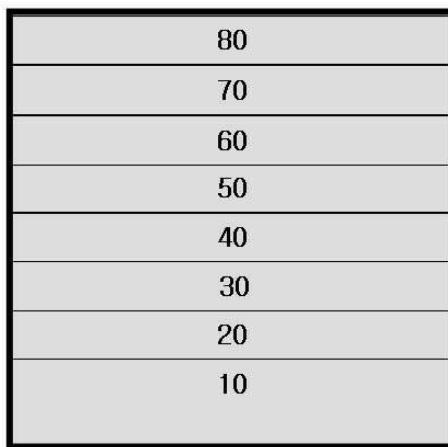
<7> 30: 정공주입층, 40: 정공수송층

<8> 50: 유기발광층, 60: 전자수송층

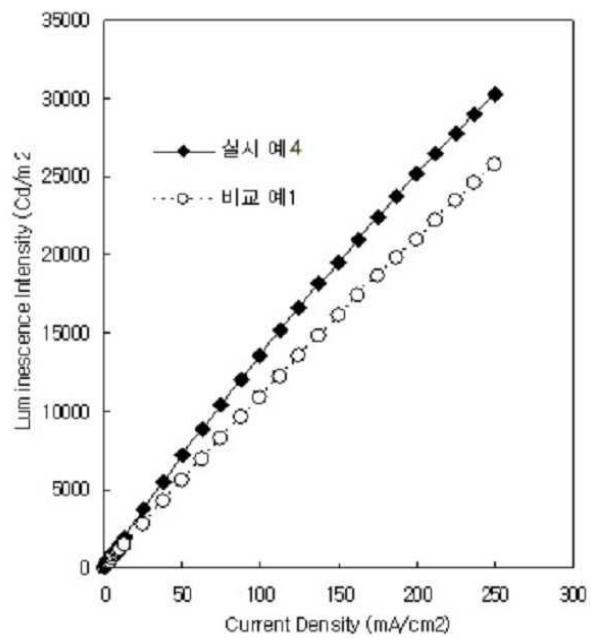
<9> 70: 전자주입층, 80: 캐소드

도면

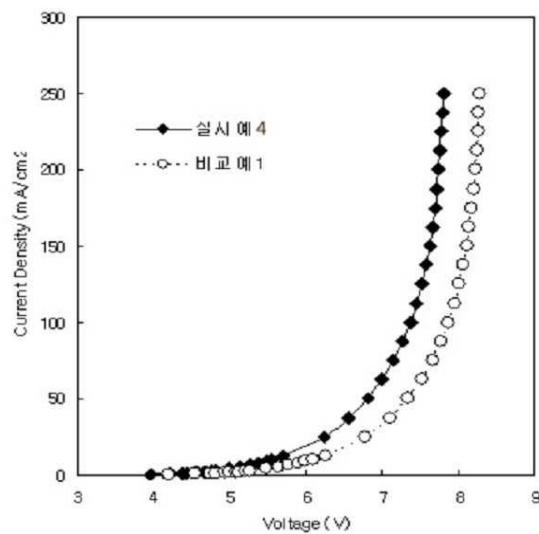
도면1



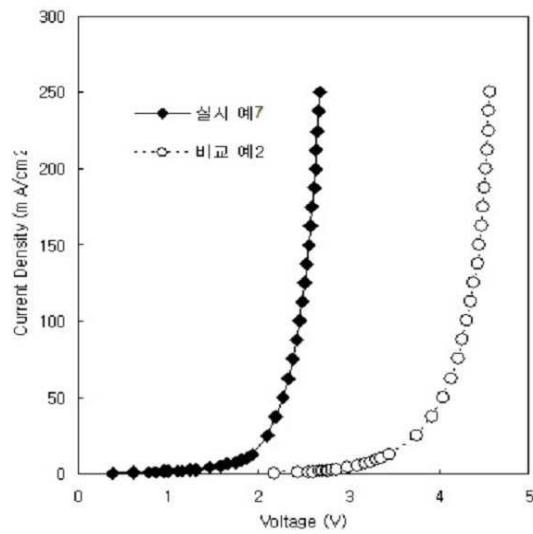
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	n型有机半导体材料和有机发光二极管		
公开(公告)号	KR1020080046391A	公开(公告)日	2008-05-27
申请号	KR1020060115786	申请日	2006-11-22
[标]申请(专利权)人(译)	SFC股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	에스에프씨주식회사		
[标]发明人	JE JONG TAE 제종태 HWANG SUG KWANG 황석광 YOO SEON KEUN 유선근		
发明人	제종태 황석광 유선근		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/5012 H01L51/5056 H01L51/5072 Y02B20/181 Y02B20/30 Y10S428/917		
代理人(译)	显宗铁		
其他公开文献	KR100916293B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种具有低驱动电压特性的新型n型有机半导体材料和使用该材料的有机发光二极管。当用于有机发光二极管时，根据本发明的n型有机半导体材料可以显著降低驱动电压，并且可以用于有机薄膜晶体管，光伏电池或有机光电导体(OPC)。它可以应用于可以使用半导体材料的各种领域。

