



- (73) 특허권자
한국생산기술연구원
충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
- (72) 발명자
송호준
충청남도 천안시 서북구 봉정로 366, 107동 402호(두정동, 한성3차필하우스아파트)
- 이상국
경기도 용인시 수지구 상현로 119-6, 101동 1701호(상현동, 상현마을 성우5차아파트)
- (74) 대리인
나승택

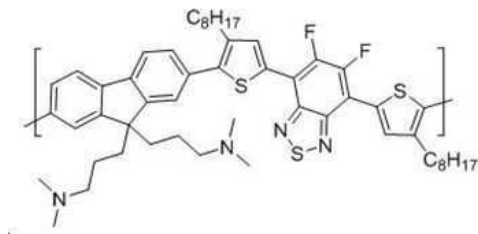
심사관 : 박광목

대표도 - 도1



수송 재료를 제공한다.

[화학식 1]



본 발명에 의한 전자 수송 재료는 전자 수송이 용이하며, 유기 전기 발광 소자에서 안정된 발광을 보여 평판 및 플라스틱 디스플레이용 소자로 유용하게 이용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/5048 (2013.01)

H01L 51/5203 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10053627

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전략적핵심소재기술개발사업

연구과제명 극물반경 2mm 이하, 10만회 이상 접을 수 있는 성능을 갖는 디스플레이용 가변형 점접촉소
재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국생산기술연구원

연구기간 2015.06.01 ~ 2020.05.30

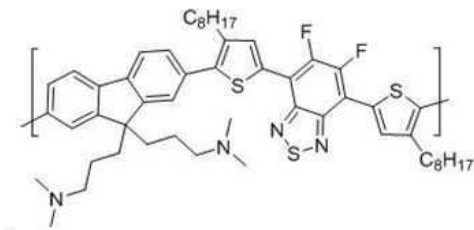
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I로 표시되는 폴리(9,9'-디메틸아민플루오렌-co-디옥틸티에닐디플루오로벤조티아디아졸)을 포함하는 전자 수송 재료:

[화학식 I]



청구항 2

제1항에 의한 전자 수송 재료를 포함하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 유기 전기 발광 소자는,

기판;

상기 기판 상에 양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극; 및

상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하며, 제1항에 의한 전자 수송 재료를 포함하는 유기 박막층을 포함하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 유기 박막층은 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 정공 수송층 또는 정공 주입층 중 적어도 하나의 층을 포함하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 양극은 인듐주석산화물, 아연산화물, 인듐산화물, 인듐아연산화물, 전도성 고분자 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 양극은 인듐주석산화물 상에 폴리티오펜계 전도성 고분자를 코팅한 것인 유기 전기 발광 소자.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 음극은 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 유기 전기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자 수송 재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 분자간 상호작용을 극대화 할 수 있는 디스코틱 및 막대 형태의 p, n 타입 유도체를 포함하며, 상기 주쇄에 알코올 용매에 용해되는 아민기 구조를 갖는 전자 수송 재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 수년 동안 디스플레이에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 그 중 가장 주목받고 있는 분야가 유기 발광 소자(Organic light-emitting diode, OLED)이다. OLED는 기존의 액정 표시 장치(Liquid crystal display, LCD)나 음극선관(Cathod ray tube, CRT)에 비해서 자체 발광 소자이기 때문에 백라이트(backlight)가 필요하지 않으며, 광시야각, 소비전력, 대조비 등에 있어서 우수한 특징을 가지고, 초경량·초박형으로 제조 가능하다는 장점이 있다.

[0003] 또한, 이와 반대로 유기 광전변환현상(organic photovoltaic, OPV)은 태양광을 받은 유기활성층에서 광자가 전자(electron)와 정공(hole)으로 분리되어 엑시톤을 형성하고, 이는 전자 주개(donor)와 전자 받개(acceptor) 물질의 계면으로 이동하고, 각각의 LUMO 레벨의 차이에 의해 분리되어 전기를 생산할 수 있다.

[0004] 이와 같은 전도성 유기물은 증착공정 및 용액 공정이 가능한데, 주로 저분자의 경우 증착 공정이 가능하며, 올리고머 및 고분자의 경우 용액 공정이 가능하다. 증착 공정의 경우, 진공이 필수여서 공정 단가 상승, 대면적 및 유연성이 어려운 단점을 가지고 있다. 이에 반해 용액 공정은 진공이 필요없기 때문에 공정 단가를 낮출 수 있고 대면적 및 유연성이 가능한 장점을 가지고 있다.

[0005] 이러한, 용액 공정이 가능한 고분자 및 올리고머 발광 소자를 구현하기 위해 많은 연구가 진행되고 있지만, 현재는 증착 공정에 의한 OLED 소자에 비해 낮은 효율을 나타내고 있다. 이는 증착 공정을 통해 여러 가지 전자 수송층(electron transport layer) 및 정공 수송층(hole transport layer)을 도입하기 때문이다.

[0006] 이에 대해 발광층의 모폴로지에 영향을 미치지 않는 용액 공정이 가능한 고분자 전자 수송층에 대한 연구 및 개발이 이루어지고 있다(Adv. Mater. 2007, 19, 2010-2014). 그러나, 이러한 고분자의 경우, 고분자의 견고한 주쇄로 인해 알코올류에 좋은 용해도를 갖지 않고 있다. 또한 고분자의 경우 정제가 어려운 단점을 가지고 있다.

[0007] 이에 따라, 전자의 주입 및 이동성이 우수하면서 용액 공정이 가능한 유기 전자 수송 재료에 대한 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 대한민국 특허등록공보 제10-1334204호
(특허문헌 0002) [특허문헌 2] 일본국 특허등록공보 제4188401호
(특허문헌 0003) [특허문헌 3] 일본국 특허공개공보 제2015-170793호

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) [비특허문헌 1] Adv. Mater. 2007, 19, 2010-2014

(비특허문헌 0002) [비특허문헌 2] Li, et al., Amino-functionalized conjugated polymer electron transport layers enhance the UV-photostability of planar heterojunction perovskite solar cells, Chem. Sci. , 2017, 8, 4587

발명의 내용

해결하려는 과제

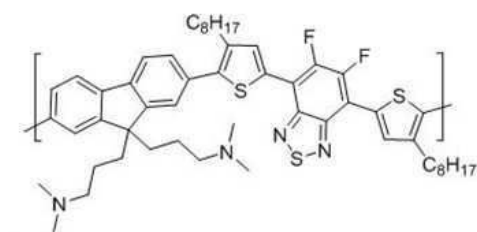
[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 알코올류에 높은 용해도를 갖는 작용기를 다양한 p 타입 또는 n 타입 유도체에 도입하여, 분자간 상호작용을 극대화하여 효과적인 전자 수송을 할 수 있는 전자 수송 재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광 소자를 제공하는 것이다.

[0011] 또한, 본 발명의 목적은 고분자 정제의 어려움을 해결하기 위해 용액 공정이 가능하며, 정제가 용이한 전자 수송 재료 및 이를 이용한 고효율 및 장수명의 유기 전기 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 구체예에 따른 유기 전자 수송 재료는 하기 화학식 I로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0013] [화학식 I]



[0014]

[0015] 본 발명의 일 구체예에 의한 유기 전기 발광 소자는 상술한 전자 수송 재료를 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 다른 구체예에 의한 유기 전기 발광 소자는 기판; 상기 기판 상에 양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극; 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하며, 상술한 전자 수송 재료를 포함하는 유기 박막층을 포함할 수 있다.

[0017] 상기 유기 박막층은 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 정공 수송층 또는 정공 주입층 중 적어도 하나의 층을 포함할 수 있다.

[0018] 상기 양극은 인듐주석산화물, 아연산화물, 인듐산화물, 인듐아연산화물, 전도성 고분자 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 물질을 포함할 수 있다.

[0019] 상기 양극은 인듐주석산화물 상에 폴리티오펜계 전도성 고분자를 코팅한 것일 수 있다.

[0020] 상기 음극은 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 물질을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 전자 수송 재료는 원반상형 또는 막대형 구조를 가지는 p 타입 유도체 또는 n 타입 유도체를 주쇄로 하고 곁가지에 아민기를 도입하여 알코올계 용매에 대한 용해도를 향상시켜 용액 공정에 효과적으로 적용 가능하며, 분자간 상호작용이 극대화되어 전자 수송에 용이하다.

[0022] 또한, 본 발명에 따른 전자 수송 재료는 OLED 소자에서 안정된 발광을 보이며, 그 발광효율이 우수하므로, 평판 및 플라스틱 디스플레이용 소자로 유용하게 이용될 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명에 따른 전자 수송 재료는 OLED(Organic Light Emitting Diodes) 소자와 반대원리인 OPV(organic

solar cells) 소자에서 효과적인 전하 포집 및 표면 저항을 낮춤으로서 높은 효율을 나타내어 차세대 에너지원으로 유용하게 이용될 수 있다.

[0024] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 실시예의 유기 전자 수송 재료의 H-NMR 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 2는 실시예의 유기 전자 수송 재료의 용액 및 필름에 대한 UV 흡수 스펙트럼 데이터를 나타낸 그래프이다.

도 3은 실시예의 유기 전자 수송 재료의 전기화학적 특성을 평가한 CV(cyclic voltammetry) 그래프이다.

도 4는 실시예 및 비교예(Reference)의 유기 전기 발광 소자의 광전변환특성을 측정하기 위해 제작한 유기 광전 소자의 I-V 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 구체예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 구체예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 발명의 구체예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

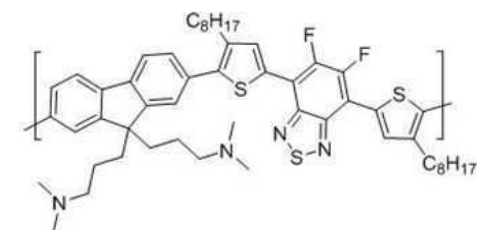
[0027] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0028] 이하, 본 발명의 전자 수송 재료에 대하여 상세히 설명한다.

[0029] 본 발명에 따른 전자 수송 재료는 전자 특성을 가지는 p 타입 또는 n 타입 유도체를 주쇄로 하여 아민기를 도입한 유기 전계 단분자일 수 있다. 본 발명에서, 전자 특성이란 LUMO 준위를 따라 전도 특성을 가져 음극에서 형성된 전자의 발광층으로의 주입 및 발광층에서의 이동을 용이하게 하는 특성을 의미한다.

[0030] 구체적으로 상기 유기 전자 수송 재료는 하기 화학식 I로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0031] [화학식 I]



[0032]

[0033] 상기 화학식 I의 화합물인 PFB 화합물로 인하여 유기 전자 수송 재료는 발광 특성, 전자 특성 및 열적 안정성을 가질 수 있게 되며, 알코올류에 좋은 용해도를 가질 수 있게 하여 용액 공정에 용이하게 적용할 수 있어 고분자 정제가 용이하며, 분자간 상호작용을 향상시켜 전자 수송의 효율을 높일 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 유기 전기 발광 소자는 상술한 유기 전자 수송 재료를 포함할 수 있다.

[0036] 상기 유기 전기 발광 소자는 기판, 전극 및 상술한 전자 수송 재료를 포함하는 유기 박막층을 포함하여 형성될 수 있다. 구체적으로 기판, 상기 기판 상에 양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는 유기 박막층의 구조일 수 있다.

[0037] 상기 양극은 인듐주석산화물, 아연산화물, 인듐산화물, 인듐아연산화물 또는 전도성 고분자일 수 있으며, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 구체적으로 양극은 인듐주석산화물 상에 폴리티오펜계 전도성 고분자를 코팅한 것일 수 있다

[0038] 상기 폴리티오펜계 전도성 고분자는 PEDOT(폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리(스티렌설포네이트) 또는 PEDOT:PSS(폴리(스티렌설포네이트))일 수 있으며, 더 바람직하게는 PEDOT:PSS일 수 있다.

[0039] 상기 음극은 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨 또는 티타늄일 수 있으며, 알루미늄을 사용하는 것이 효과적이다. 경우에 따라 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0040] 상기 유기 박막층은 적어도 1 이상의 층을 포함할 수 있으며, 바람직하게 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 정공 수송층 또는 정공 주입층 중 적어도 하나의 층을 포함할 수 있다. 각각의 유기 박막층은 상술한 상기 전자 수송 재료를 포함할 수 있으며, 발광층과 전자 수송층이 동시에 상기 전자 수송 재료를 포함할 수 있다.

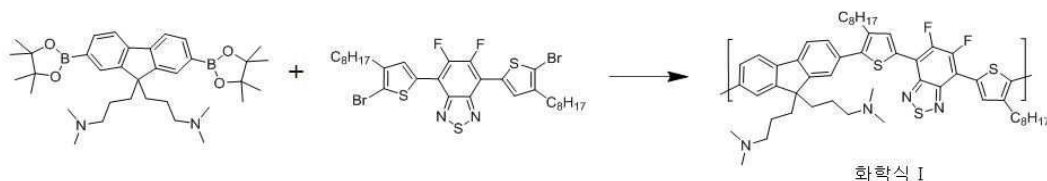
[0042] 이하, 하기 실시예는 본 발명에 의한 유기 전자 수송 재료 및 유기 전기 발광 소자의 우수한 효과를 입증하기 위하여 예시적으로 제시되나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 실시예

[0045] (전자 수송 재료의 제조)

[0046] 하기 반응식에 따라 상기 화학식 I의 전자 수송 재료를 제조하는 방법을 설명한다.

[0047] [반응식]



[0048]

[0049] 플라스크에 톨루엔을 첨가하고, 이어서 3,3'-(2,7-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-9H-플루오렌-9,9-디일)비스(N,N-디메틸프로판-1-아민) 0.2g, 4,7-비스(5-브로모-4-옥틸티오펜-2-일)-5,6-디플루오로벤조[c][1,2,5]티아디아졸 0.243g 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐[Pd(PPh₃)₄] 0.011g을 첨가한 후 교반하였다. 이어서, 2M 탄산칼륨(K₂CO₃) 용액을 상기 플라스크에 넣고, Aliquat 336을 1~2방울 떨어뜨린 후, 90℃에서 24시간 동안 리플럭스하였다. 그런 다음, 반응이 종결되면 클로로포름으로 추출하고 브라인과 증류수로 세정한 후 수분을 제거하였고, 아세톤과 클로로포름으로 속실텍(soxhlet) 정제 후 여과하여 전자 수송 재료인 PFB 화합물(화학식 I로 표시되는 화합물) 0.2g(수율 61%)을 수득하였다.

[0051] (유기 전기 발광 소자의 제조)

[0052] 상기에서 합성한 전자 수송 재료 PFB 화합물을 이용하여 다음과 같은 조건으로 소자를 제작하였다. PEDOT:PSS는 0.45μm PTFE 실린지 필터를 이용하여 필터링하였으며, 셰이커(shaker)에서 교반하여 PEDOT과 PSS가 상분리 되는 것을 막았다. 폴리{4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b :4,5-b'] 디티오펜-2,6-디일-알트-3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카르보닐]티에노[3,4-b]티오펜-4,6-디일}(Poly{4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b :4,5-b'] dithiophene-2,6-diyl-alt-3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophene-4,6-diyl})은 클로로벤젠에 0.5wt%의 농도로 용해시켜 24시간 교반해 주었으며, 5μm PTFE 실린지 필터를 이용하여 필터링하였다. 준비된 ITO 기판과 시료들을 글로브 박스(glove box)로 이송하였으며, 여러 조건으로 스핀 코팅(spin coating)하였다. 스핀 코팅 후, PEDOT:PSS는 약 110℃에서 약 20분, 폴리{4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b :4,5-b'] 디티오펜-2,6-디일-알트-3-플루오로-2-[(2-에틸헥실) 카르보닐]티에노[3,4-b]티오펜-4,6-디일}은 상온에서 약 1시간 동안 열처리하여 잔류 용매를 제거하였고, 그 위에 PFB 화합물 용액을 스핀 코팅하여 상온에서 열처리하여 잔류 용매 제거하고, 광전변환면을 제외한 전극부분의 박막들을 지워주었다. 전극물질을 증착하기 위하여 열증착기(thermal evaporator)의 고진공 챔버(1×10⁻⁶ torr 이하)로 이송하였으며, 알루미늄(Al)(5Å/s, 200nm) 순으로 전극을 형성하였다.

[0054] 상기 실시예에서 얻어진 유기 전자 수송 재료인 PFB 화합물을 GPC, ¹H-NMR, UV 흡수 스펙트럼 및 CV를 이용하여

분석한 후, 그 분석결과를 하기 표 1, 하기 표 2 및 도 1, 및 도 2에 나타내었다.

표 1

	Mn	Mw	Mz	PDI
PFB 화합물	2744	6403	10,460	2.3330

표 2

	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)	O(%)
PFB 화합물	69.3	7.4	5.9	10.7	3.2

도 1은 상기 실시예의 유기 전자 수송 재료인 PFB 화합물의 H-NMR 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 도 1의 ¹H-NMR 스펙트럼으로부터, 원하는 최종화합물이 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

도 2는 상기 실시예의 유기 전자 수송 재료인 PFB 화합물의 UV 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 도 2에 나타난 바와 같이, PFB 화합물의 용액과 필름 상의 UV 스펙트럼이 유사하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이러한 이유는 PFB 고분자 골격 간의 강한 상호작용을 나타내기 때문이다.

도 3은 상기 실시예의 유기 전자 수송 재료인 PFB 화합물의 전기화학적 특성을 평가한 사이클릭 볼타메트리(CV) 그래프이다. 계산 결과 각각의 HOMO level은 5.56eV, LUMO level은 3.46eV을 나타내었다. 적절한 HOMO level로 인해 정공 주입층으로 사용도 가능할 것으로 판단된다.

도 4는 상기 실시예에 의해 제조된 유기 전기 발광 소자의 I-V 곡선 그래프이다. 실시예에 의해 제조된 유기 전기 발광 소자와 대비하기 위하여 실시예의 범위를 벗어난 유기 전기 발광 소자를 하기 비교예와 같이 제조하였다.

비교예

ITO 기판 상에 ZnO 용액을 스핀 코팅하고 약 140℃에서 약 20분간 열처리 후, 폴리{4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜-2,6-디일-알트-3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카르보닐]티에노[3,4-b]티오펜-4,6-디일}을 스핀 코팅하고, 상온에서 약 1시간 동안 열처리하여 잔류 용매를 제거하였다. 이 후, 열증착기의 공진공 챔버에서 몰리브덴 옥사이드 (MoO3) (0.3Å5nm)/알루미늄(Al)(5Å100nm) 전극을 형성하여 유기 전기 발광 소자를 제조하였다.

도 4를 참조하면, 본 발명의 실시예에 의한 유기 전기 발광 소자는 비교예에 의한 유기 전기 발광 소자(Ref)에 비하여 효율이 증가되는 것을 확인하였다.

실시예와 비교예의 유기 전기 발광 소자의 개로 전압(open circuit voltage, Voc), 단락 전류(short time current, Jsc), 필 팩터(fill factor, FF) 및 전력 변환 효율(power conversion efficiency)을 각각 측정하여 하기 표 3에 기재하였다.

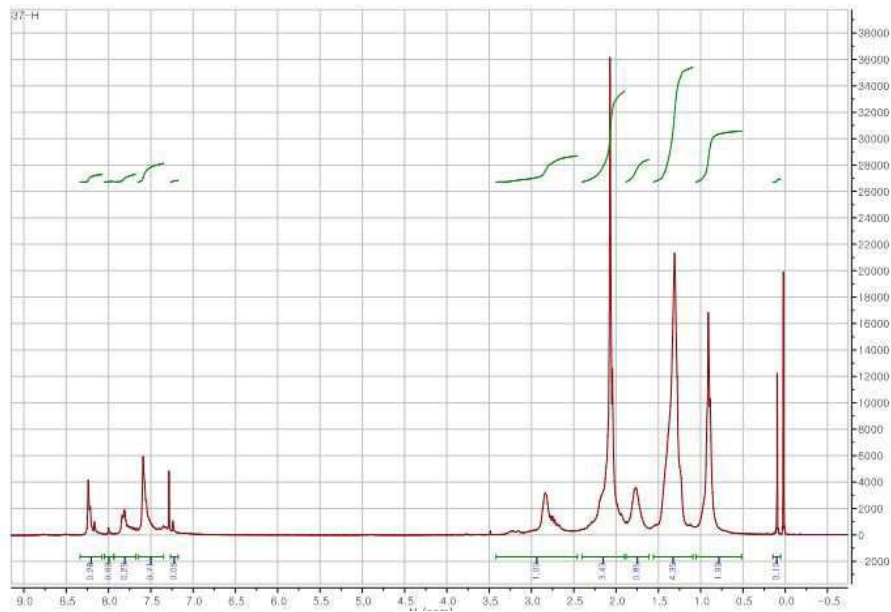
표 3

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
실시예	0.75	16.9	70.5	9.0
비교예	0.71	16.5	65.2	7.7

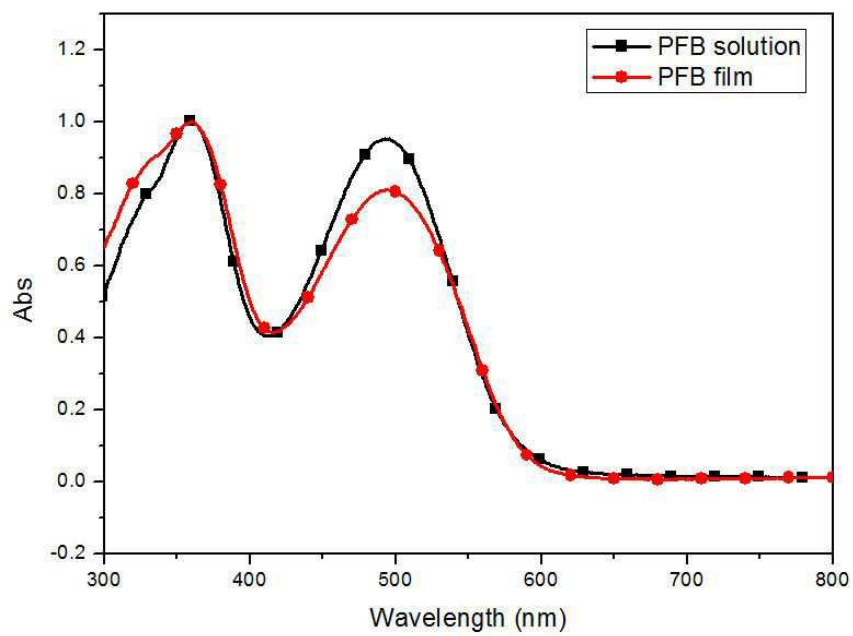
상기 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예에 의한 유기 전기 발광 소자는 비교예에 의한 유기 전기 발광 소자에 비하여 개로 전압, 단락 전류, 필 팩터 및 전력 변환 효율에서 모두 우수한 효과가 있음을 알 수 있다.

도면

도면1

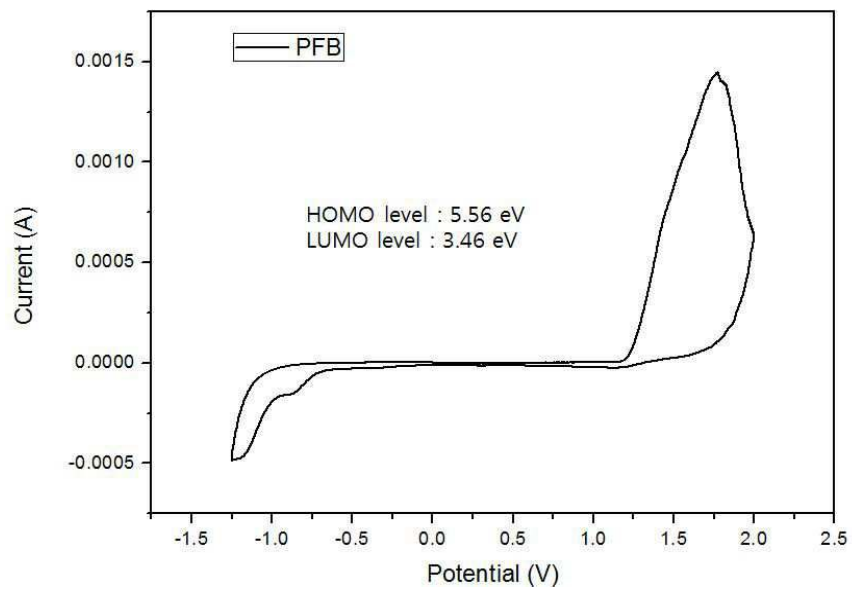


도면2

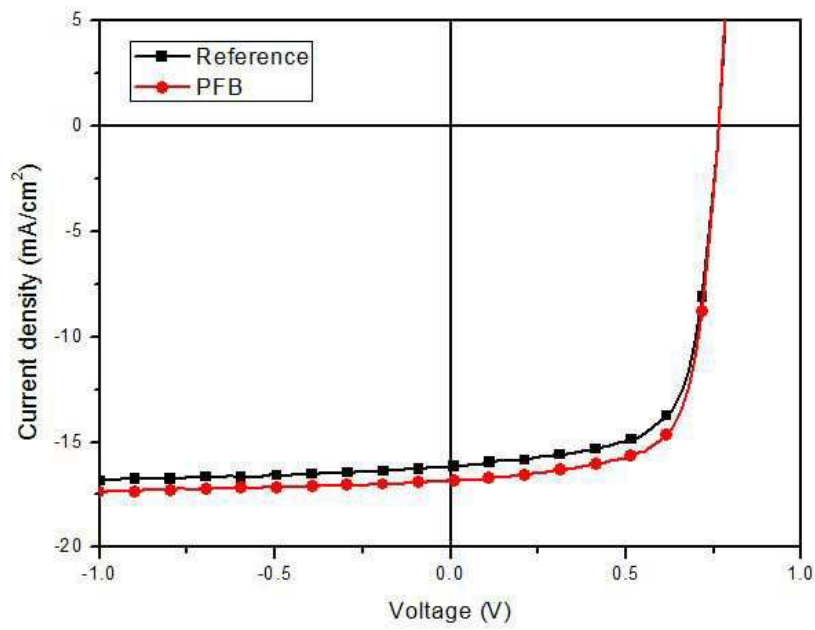


PFB Optical Band gap : 2.10 eV

도면3



도면4



专利名称(译)	电子传输材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR102034182B1	公开(公告)日	2019-10-18
申请号	KR1020180065068	申请日	2018-06-05
申请(专利权)人(译)	工业技术研究院韩国		
当前申请(专利权)人(译)	工业技术研究院韩国		
[标]发明人	송호준 이상국		
发明人	송호준 이상국		
IPC分类号	H01L51/00 H01B1/12 H01L51/50 H01L51/52		
CPC分类号	H01L51/0071 H01B1/127 H01L51/5048 H01L51/5203		
审查员(译)	Bakgwangmuk		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

电子传输材料和使用该电子传输材料的有机电致发光器件技术领域本发明涉及一种电子传输材料和使用该电子传输材料的有机电致发光器件，其中该电子传输材料由化学式I表示。根据本发明的电子传输材料易于传输电子，在电子中显示稳定的发光。有机电致发光器件，并且可以有效地用作平板和塑料显示器的器件。

