



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월07일
 (11) 등록번호 10-1703118
 (24) 등록일자 2017년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) *C07D 241/36* (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01) *C07D 487/04* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
H01L 51/0051 (2013.01)
C07D 241/36 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0143651
 (22) 출원일자 2015년10월14일
 심사청구일자 2015년10월14일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020150025776 A
 Dyes and Pigments, 113, 210-218, 2015
 Adv. Energy Mater, 4, 1400359, 2014
 Macromolecules, 45, 7815-7822, 2012

(73) 특허권자
 한국생산기술연구원
 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
 (72) 발명자
 송호준
 서울특별시 서초구 나루터로 46 101동 1704호 (잠원동, 금호베스트빌아파트)
 이상국
 경기도 용인시 수지구 상현로 119-6 101동 1701호 (상현동, 상현마을현대성우5차아파트)
 (74) 대리인
 나승택

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김효욱

(54) 발명의 명칭 전자 수송 재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광 소자

(57) 요약

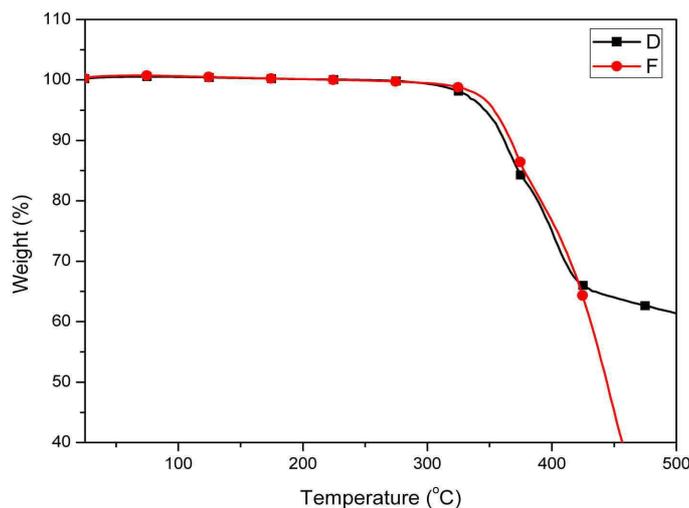
본 발명은 전자 수송 재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광 소자에 관한 것으로, 하기 화학식 1로 표시되는 전자 수송 재료를 제공한다.

[화학식 I]



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.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07D 409/14 (2013.01)

C07D 487/04 (2013.01)

C09K 11/06 (2013.01)

H01L 51/0067 (2013.01)

H01L 51/0068 (2013.01)

H01L 51/0071 (2013.01)

H01L 51/0072 (2013.01)

H01L 51/5072 (2013.01)

C09K 2211/1044 (2013.01)

공지예외적용 : 있음

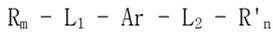
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I로 표시되는 화합물을 포함하는 전자 수송 재료:

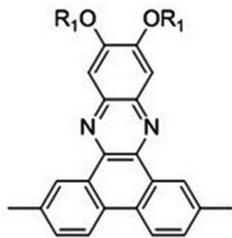
[화학식 I]



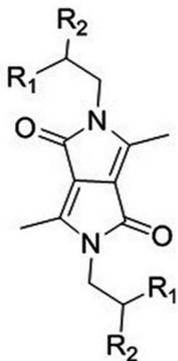
상기 화학식 I에서,

Ar은 하기 화학식 1-1 및 1-2 중 어느 하나이며,

[화학식 1-1]



[화학식 1-2]

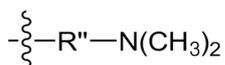


상기에서 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 치환된 탄소수 1 내지 25의 알콕시기로 치환된 아릴기(여기서, 상기 치환된 탄소수 1 내지 25의 알콕시기는 탄소수 1 내지 25의 알킬기로 치환된 것임)이고,

L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 C3 내지 C20의 치환 또는 비치환된 방향족 고리기, 또는 황(S) 원자 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로 방향족 고리이고,

R 및 R'는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 II로 표시되고,

[화학식 II]



상기 화학식 II에서, R"은 직접결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 지환족기, 또는

치환 또는 비치환된 C4 내지 C30의 헤테로아릴기이고,

m 및 n은 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이고, m이 2인 경우, 2개의 R은 동일하거나 상이할 수 있고, n이 2인 경우, 2개의 R'은 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 I에서,

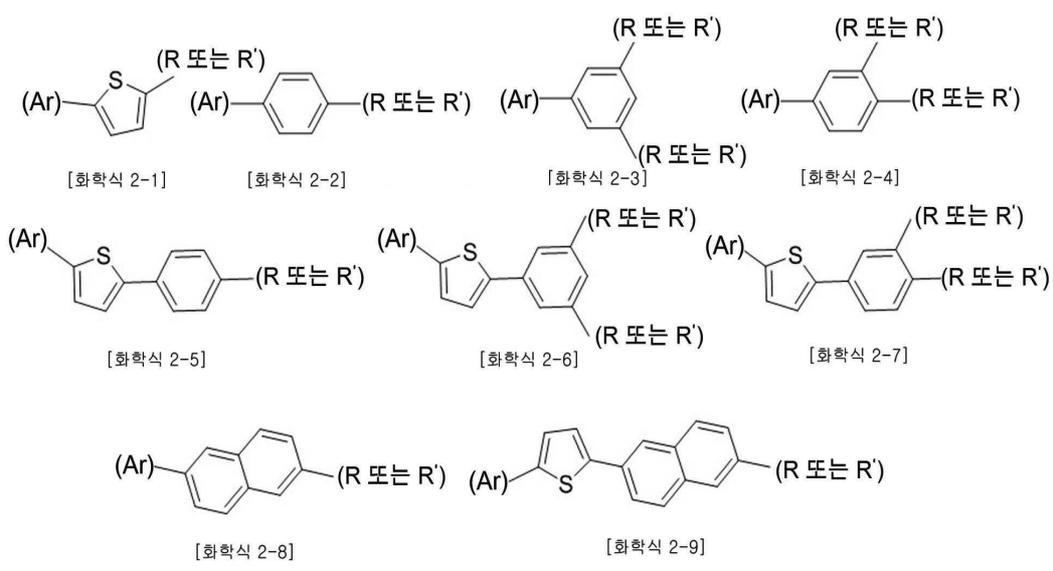
Ar은 원반상형 구조 또는 막대형 구조인 전자 수송 재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 I에서,

L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 하기 화학식 2-1 내지 2-9 중 어느 하나로 표시되는 것인 전자 수송 재료.



상기 화학식 2-1 내지 2-9에서, (Ar)은 상기 화학식 I의 Ar에 결합되는 위치를 나타내고, (R 또는 R')는 상기 화학식 I의 R 또는 R'에 결합되는 위치를 나타낸다.

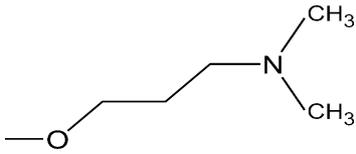
청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 I에서,

R 및 R'는 각각 하기 화학식 3으로 표시되는 것인 전자 수송 재료.

[화학식 3]

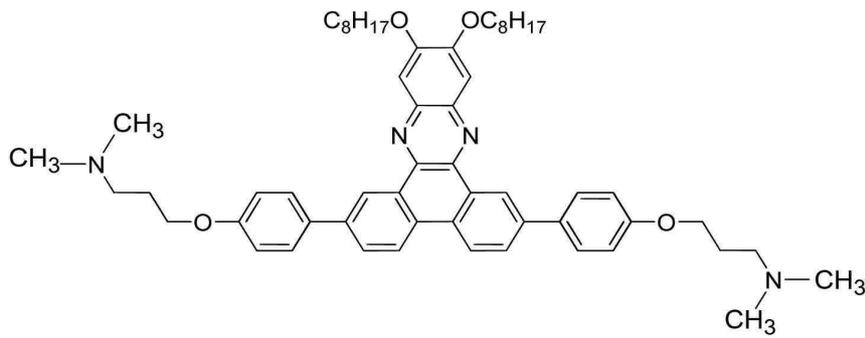


청구항 5

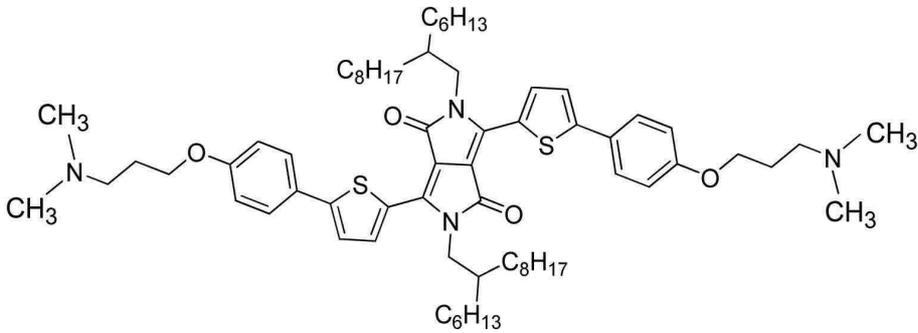
제1항에 있어서,

하기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 화합물을 포함하는 전자 수송 재료.

[화학식 4]



[화학식 5]



청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 의한 전자 수송 재료를 포함하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 7

기판;

상기 기판 상에 양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극; 및

상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하며, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 의한 전자 수송 재료를 포함하는 유기 박막층을 포함하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 유기 박막층은 발광층 또는 전자 수송층 중 적어도 하나의 층을 포함하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 9

제7항에 있어서,
상기 양극은 인듐주석산화물, 아연산화물, 인듐산화물, 인듐아연산화물, 전도성 고분자 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 양극은 인듐주석산화물 상에 폴리티오펜계 전도성 고분자를 코팅한 것인 유기 전기 발광 소자.

청구항 11

제7항에 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 디스토크틱 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 낮출수 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 알코올 용액 공정이 가능한 고분자 전자 수송층에 대한 연구 및 개발이 이루어지고 있다(Adv. Mater. 2007, 19, 2010-2014). 그러나, 이러한 고분자의 경우, 고분자의 견고한 주체로 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) 대한민국 특허등록공보 제 10-1334204 호

(특허문헌 0002) 일본 특허등록공보 제 4188401 호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 이와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 알코올류에 높은 용해도를 갖는 작용기를 다양한 p 타입 또는 n 타입 유도체에 도입하고, 다양한 p 타입 또는 n 타입 유도체로 인해 분자간 상호작용을 극대화하여 효과적인 전자 수송을 할 수 있는 전자 수송 재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광 소자를 제공하는데 목적이 있다.

[0010] 또한, 고분자 정제의 어려움을 해결하기 위해 용액 공정이 가능하며, 정제가 용이한 전자 수송 재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광 소자를 제공하는데 목적이 있다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 전자 수송 화합물을 사용하여 고효율, 장수명의 유기 전기 발광 소자를 제공하는데 다른 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 수송 재료는 하기 화학식 I로 표시되는 화합물을 포함하며,

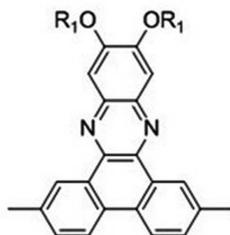
[0013] [화학식 I]

[0014] $R_m - L_1 - Ar - L_2 - R'_n$

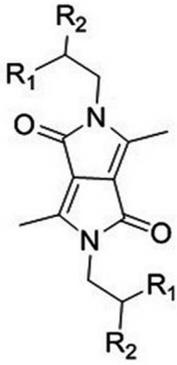
[0015] 상기 화학식 I에서, Ar은 하기 화학식 1-1 및 화학식 1-2 중 어느 하나일 수 있고,

[0016] [화학식 1-1]

[0017]



[0018] [화학식 1-2]



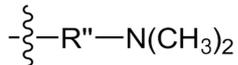
[0019]

[0020] 상기에서 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 또는 치환된 탄소수 1 내지 25의 알콕시기로 치환된 아릴기(여기서, 상기 치환된 탄소수 1 내지 25의 알콕시기는 탄소수 1 내지 25의 알킬기로 치환된 것임)이고,

[0021] L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 C3 내지 C20의 치환 또는 비치환된 방향족 고리기, 또는 황(S) 원자 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로 방향족 고리기이고,

[0022] R 및 R'는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 II로 표시될 수 있고,

[0023] [화학식 II]



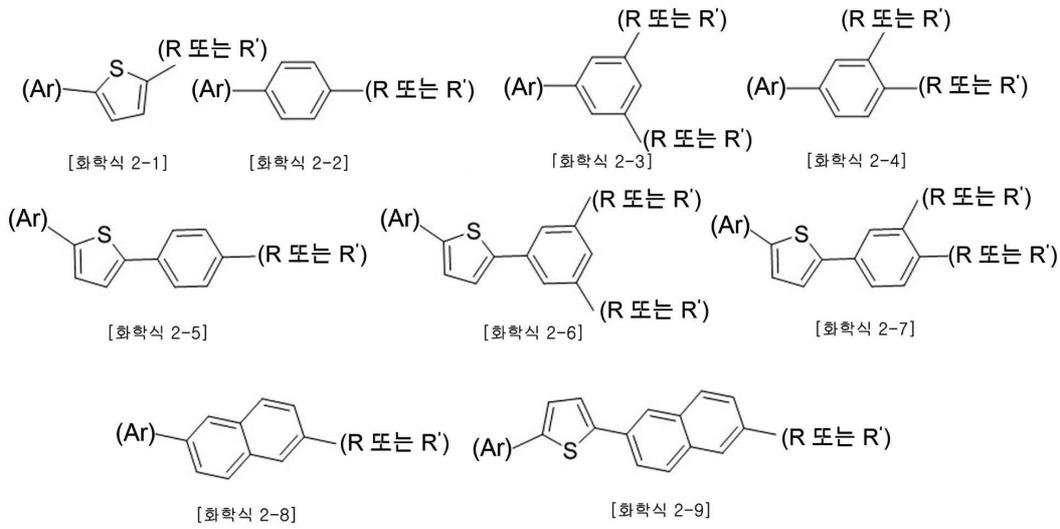
[0024]

[0025] m 및 n은 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이고, m이 2인 경우, 2개의 R은 동일하거나 상이할 수 있고, n이 2인 경우, 2개의 R'는 동일하거나 상이할 수 있다.

[0026] 상기 화학식 II에서, R"은 직접결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 지환족기, 또는 치환 또는 비치환된 C4 내지 C30의 헤테로아릴기이다.

[0027] 상기 화학식 I에서, Ar은 원반상형 구조 또는 막대형 구조일 수 있다.

[0028] 상기 화학식 I에서, L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 하기 화학식 2-1 내지 2-9중 어느 하나로 표시될 수 있다.

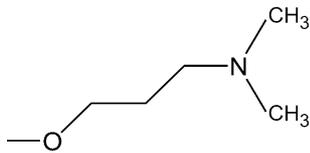


[0029]

[0030] 상기 화학식 2-1 내지 2-9에서, (Ar)은 상기 화학식 I의 Ar에 결합되는 위치를 나타낸 것이고, (R 또는 R')는 상기 화학식 I의 R 또는 R'에 결합되는 위치를 나타낸 것이다.

[0031] 상기 R 또는 R'는 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

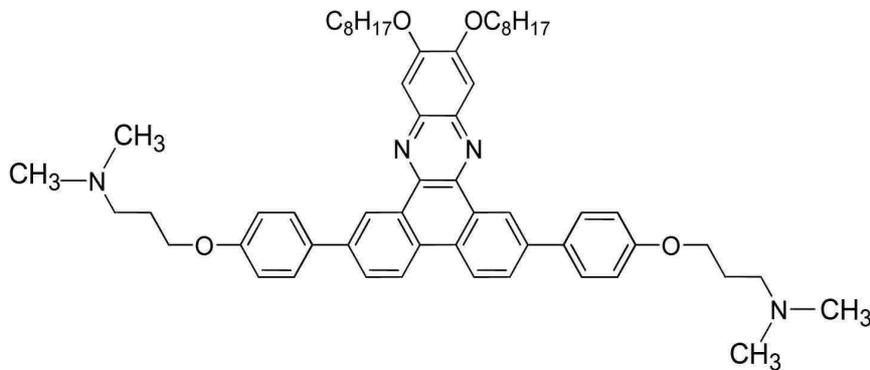
[0032] [화학식 3]



[0033]

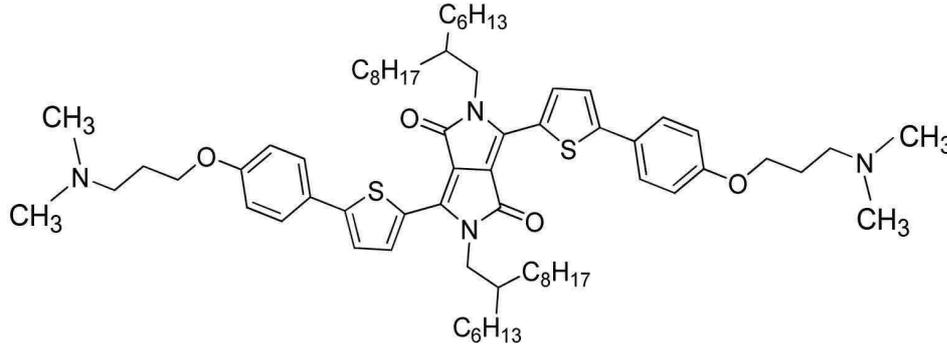
[0034] 본 발명의 다른 실시예에 의한 전자 수송 재료는 하기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0035] [화학식 4]



[0036]

[0037] [화학식 5]



[0038]

[0039] 본 발명의 일 실시예에 의한 유기 전기 발광 소자는 상술한 전자 수송 재료를 포함할 수 있다.

[0040] 본 발명의 다른 실시예에 의한 유기 전기 발광 소자는 기관; 상기 기관 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.

[0041] 상기 유기 박막층은 발광층 또는 전자 수송층 중 적어도 하나의 층을 포함할 수 있다.

[0042] 상기 양극은 인듐주석산화물, 아연산화물, 인듐산화물, 인듐아연산화물, 전도성 고분자 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 물질을 포함할 수 있다.

[0043] 상기 양극은 인듐주석산화물 상에 폴리티오펜계 전도성 고분자를 코팅한 것일 수 있다.

[0044] 상기 음극은 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 물질을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0045] 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.

[0046] 또한, 본 발명에 따른 전자 수송 재료는 OLED 소자에서 안정된 발광을 보이며, 그 발광효율이 우수하므로, 평판 및 플라스틱 디스플레이용 소자로 유용하게 이용될 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명에 따른 전자 수송 재료는 OLED 소자와 반대원리인 OPV 소자에서 효과적인 전하 포집 및 표면 저항을 낮춤으로써 높은 효율을 나타내어 차세대 에너지원으로 유용하게 이용될 수 있다.

[0048] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전자 수송 재료의 열중량 분석(Thermogravimetric analysis; TGA) 그래프이다.

도 2는 본 발명에 일 실시예에 따른 유기 전자 수송 재료의 UV 흡수 스펙트럼이다.

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

도 4는 본 발명의 유기 전자 수송 재료의 광전변환특성을 측정하기 위해 제작한 유기 광전 소자 I-V 곡선이다.

도 5는 본 발명의 화합물 D(도 5a) 및 화합물 F(도 5b)의 H-NMR 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시

예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 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. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[0051] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0052] 이하, 본 발명의 전자 수송 재료에 대하여 상세히 설명한다.

[0053] 본 명세서에서 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, 트리플루오로메틸기 등의 C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.

[0054] 또한 상기 치환된 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, 트리플루오로메틸기 등의 C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기 중 인접한 두 개의 치환기가 융합되어 고리를 형성할 수도 있다.

[0055] 본 명세서에서 "헤테로"란 별도의 정의가 없는 한, 하나의 작용기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다.

[0056] 본 명세서에서 "이들의 조합"이란 별도의 정의가 없는 한, 둘 이상의 치환기가 연결기로 결합되어 있거나, 둘 이상의 치환기가 축합하여 결합되어 있는 것을 의미한다.

[0057] 본 발명의 일 실시예에 의한 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.

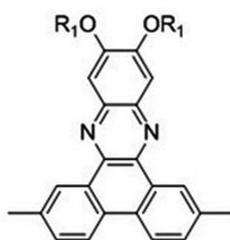
[0058] 구체적으로 상기 유기 전자 수송 재료는 하기 화학식 I로 표시되는 화합물을 포함하며,

[0059] [화학식 I]

[0060] $R_m - L_1 - Ar - L_2 - R'_n$

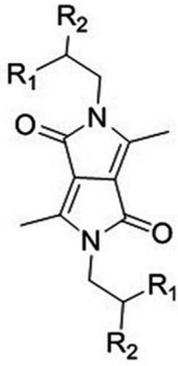
[0061] 상기 화학식 I에서, Ar은 하기 화학식 1-1 및 1-2 중 어느 하나이며,

[0062] [화학식 1-1]



[0063]

[0064] [화학식 1-2]



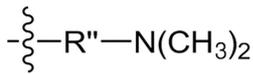
[0065]

[0066] 상기에서 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 25의 알킬기, 탄소수 1 내지 25의 알콕시기, 탄소수 1 내지 25의 알킬기가 치환된 탄소수 1 내지 25의 알콕시기가 치환된 아릴기이고,

[0067] L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 C3 내지 C20의 치환 또는 비치환된 방향족 고리, 또는 황(S) 원자 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로 방향족 고리이고,

[0068] R 및 R'는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 II로 표시할 수 있고,

[0069] [화학식 II]

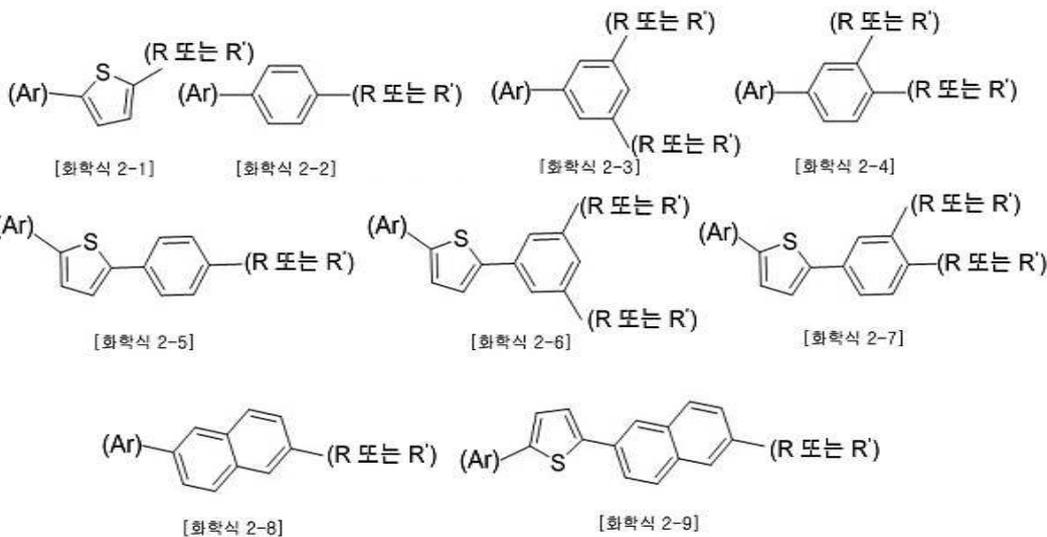


[0070]

[0071] 상기 화학식 II에서, R''은 직접결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 지환족기, 치환 또는 비치환된 C4 내지 C30의 헤테로아릴기이고,

[0072] m 및 n은 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이고, m이 2인 경우, 2개의 R은 동일하거나 상이할 수 있고, n이 2인 경우, 2개의 R'는 동일하거나 상이할 수 있다.

[0073] 상기 화학식 I에서, L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 하기 화학식 2-1 내지 2-9로 표시될 수 있으며, 하기 화학식으로 인하여 전자 수송 재료는 발광 특성, 전자 특성 및 열적 안정성을 가질 수 있게 된다.

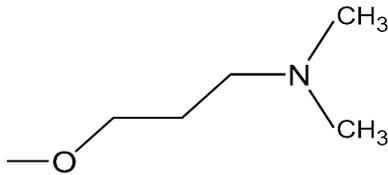


[0074]

[0075] 상기 화학식 2-1 내지 2-9에서, (Ar)은 상기 화학식 I의 Ar에 결합되는 위치를 나타낸 것이고, (R 또는 R')는 상기 화학식 I의 R 또는 R'에 결합되는 위치를 나타낸 것이다.

[0076] 상기 화학식 I에서, R, R'는 동일하거나 상이하며, 더 바람직하게는 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0077] [화학식 3]



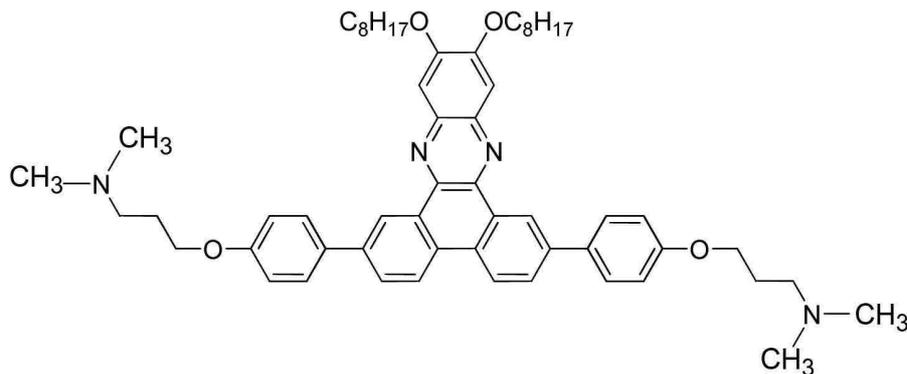
[0078]

[0079] 상기 R 또는 R'의 도입으로 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.

[0080] 본 발명의 다른 실시예에 의한 전자 수송 재료는 하기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

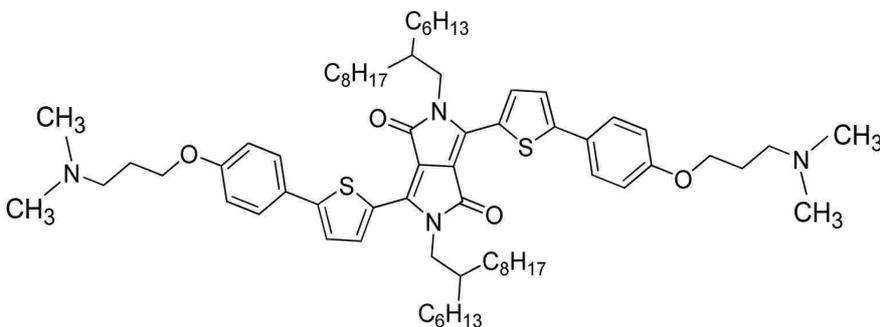
[0081]

[0082] [화학식 4]



[0083]

[0084] [화학식 5]



[0085]

[0086] 이하에서는 본 발명의 유기 전기 발광 소자에 대하여 상세히 설명한다.

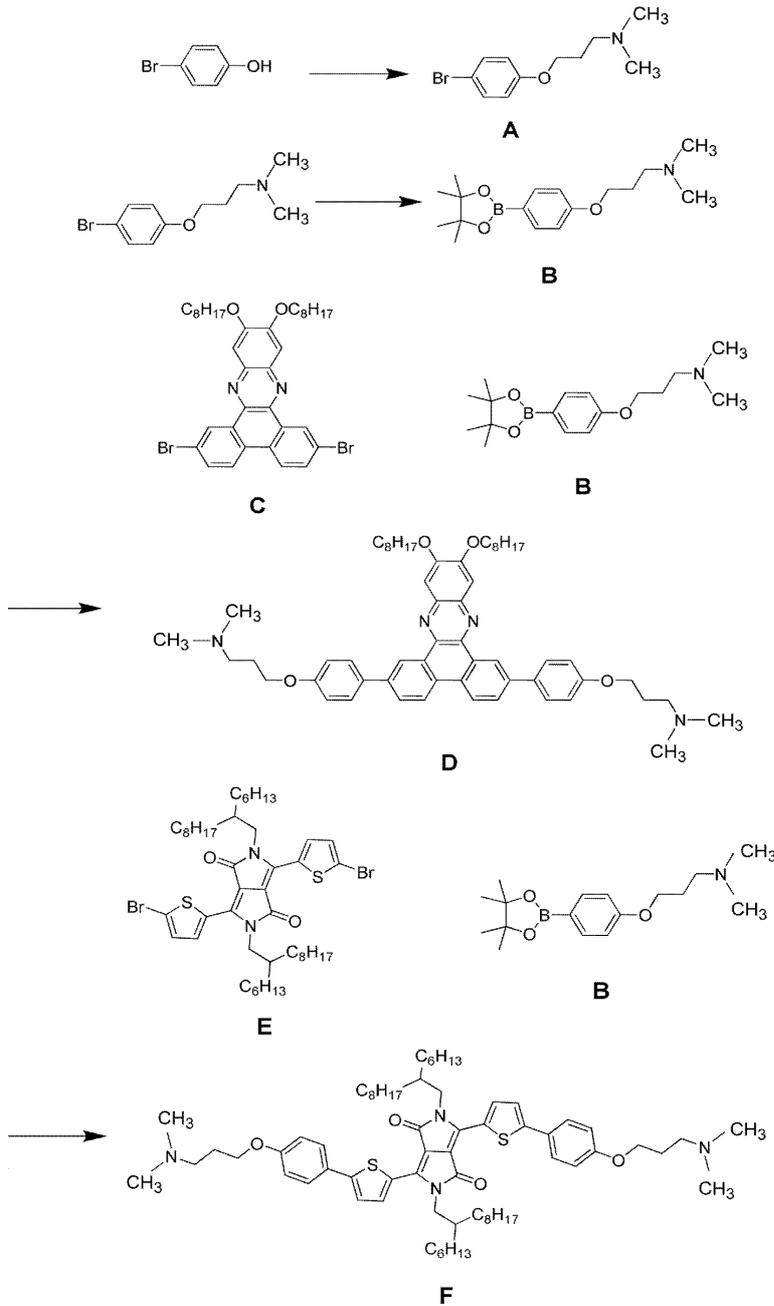
[0087] 본 발명의 일 실시예에 의한 유기 전기 발광 소자는 상술한 전자 수송 재료를 포함할 수 있다.

[0088] 본 발명의 다른 실시예에 의한 유기 전기 발광 소자는 기관, 전극 및 상술한 전자 수송 재료를 포함하는 유기 박막층을 포함하여 형성될 수 있다. 구체적으로 기관, 상기 기관 상에 양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전

극 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는 유기 박막층의 구조일 수 있다.

- [0089] 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.
- [0090] 상기 폴리티오펜계 전도성 고분자는 PEDOT 또는 PEDOT:PSS일 수 있으며, 더 바람직하게는 PEDOT:PSS일 수 있다.
- [0091] 상기 음극은 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨 또는 티타늄일 수 있으며, 알루미늄을 사용하는 것이 효과적이다. 경우에 따라 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0092] 상기 유기 박막층은 적어도 1 이상의 층을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 발광층 또는 전자 수송층 중 적어도 하나의 층을 포함할 수 있다. 상기 발광층 또는 전자 수송층은 상술한 상기 전자 수송 재료를 포함할 수 있으며, 발광층과 전자 수송층이 동시에 상기 전자 수송 재료를 포함할 수 있다.
- [0093] 이하, 본 발명에 의한 유기 전자 수송 재료 및 유기 전기 발광 소자의 우수한 효과를 입증하기 위하여 실시예를 살펴본다.
- [0094] (전자 수송 재료의 제조)
- [0095] 하기 반응식 1에 따라 화학식 D 및 화학식 F의 전자 수송 재료를 제조하는 방법을 설명한다.

[0096] [반응식 1]



[0097]

[0098] 제1 단계: 화합물 A의 합성

[0099] 질소 분위기에서 4-브로모페놀(4-bromophenol, Aldrich사) 10g과 3-디메틸아미노프로필클로라이드 하이드로클로라이드(3-dimethylaminopropylchloride hydrochloride, 99%, Acros사) 27.4g, 포타슘카보네이트(K₂CO₃) 23.9g을 디메틸포름아미드(dimethylformamide (DMF, 삼천사) 90mL에 넣어 90℃에서 48시간 교반하였다. 반응이 종결된 후 물로 씻어준 후 클로로포름으로 컬럼 정제하여 화합물 A, 6.1 g (수율 40.8 %)을 얻었다.

[0100] 제2 단계: 화합물 B의 합성

[0101] 질소 분위기에서 화합물 A 3g을 건조된 THF 30mL에 녹이고, -78℃로 온도를 낮춘 후 2.2당량의 노르말부틸리튬(n-BuLi, Aldrich사)을 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물은 2시간 동안 -78℃에서 교반한 다음, 2-아이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로레인(2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, Aldrich사)을 첨가하고, 2시간 동안 -78℃에서 교반 후 서서히 상온으로 온도를 높이면서 24시간 동안 교반하였

다. 반응이 종결되면 클로로포름으로 유기물을 추출하고, 물로 씻은 후 컬럼 정제하여 화합물 B 1.6 g(수율 45.0 %)을 얻었다.

[0102] 제3 단계: 화합물 D의 합성

[0103] 상기에서 얻어진 화합물 B 0.39g과 화합물 C 0.3g을 1,4-다이옥산(1,4-dioxane, Aldrich사) 20ml 에 녹인 후, 교반하여 완전히 녹인 다음 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenyl phosphine)palladium(0), Aldrich사) 0.35g을 첨가하여 교반한 후, 2몰 포타슘카보네이트(K₂CO₃, Aldrich사) 수용액 10ml를 넣어 90℃에서 48시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 클로로포름으로 추출한 후 컬럼 정제하여 화합물 D(반응식 1 참조) 0.34g(수율 88 %)를 얻었다.

[0104] 제3 단계: 화합물 F의 합성

[0105] 상기에서 얻어진 화합물 B 0.3g과 화합물 E 0.3g을 1,4-다이옥산(1,4-dioxane, Aldrich사) 20ml 에 녹인 후, 교반하여 완전히 녹인 다음 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenyl phosphine)palladium(0), Aldrich사) 0.07g을 첨가하여 교반한 후, 2몰 포타슘카보네이트(K₂CO₃, Aldrich사) 수용액 15ml를 넣어 90℃에서 48시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 클로로포름으로 추출한 후 컬럼 정제하여 화합물 F(반응식 1 참조) 0.31g(수율 84 %)를 얻었다.

[0106] (유기 전기 발광 소자의 제조)

[0107] 합성한 전자 수송 재료 D를 이용하여 다음과 같은 조건으로 소자를 제작하였다. PEDOT:PSS는 0.45 μ m PTFE 실린지 필터를 이용하여 필터링하였으며, 셰이커(shaker)에서 교반하여 PEDOT과 PSS가 상분리 되는것을 막았다. Polymer (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})는 클로로벤젠(chlorobenzene)에 0.5wt%의 농도로 용해시켜 24시간 교반해 주었으며, 5 μ m PTFE 실린지 필터를 이용하여 필터링하였다. 준비된 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, polymer는 상온에서 약 1시간 동안 열처리하여 잔류 용매를 제거하였고, 그 위에 화합물 D(반응식 1 참조)용액을 스핀 코팅하여 상온에서 열처리하여 잔류 용매 제거하고 광전변환면을 제외한 전극부분의 박막들을 지워주었다. 전극물질을 증착하기 위하여의 열증착기(thermal evaporator)의 고진공 챔버(1 $\times 10^{-6}$ torr 이하)로 이송하였으며, 알루미늄(Al)(5Å/s, 200nm)순으로 전극을 형성하였다.

[0108] 도 1은 상기 화합물 D, F의 열중량 분석을 나타낸 그래프이다. 상기 도 1을 참조하면, 상기 화합물 D, F로 표시되는 전자 수송 재료는 5wt% 로스(loss)가 각각 약 345℃ 및 353℃로 관찰되어 높은 열적 안정성을 보임을 확인할 수 있었다. 이로 인해 고효율의 유기 전기 발광 소자의 구현이 가능하다.

[0109] 도 2는 상기 화합물 D의 UV 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 상기 도 2를 참조하면 브로드(broad)한 피크를 확인할 수 있어, 전자 수송에 효과적임을 알 수 있다. 이는 π - π 적층으로 인한 것으로 볼 수 있다.

[0110] 도 3은 상기 화합물 D의 전기화학적 특성을 평가한 사이클릭 볼타메트리 그래프이다. 계산 결과 각각의 HOMO level은 5.65, 5.13 eV, LUMO level은 2.89, 3.31 eV을 나타내었다. 적절한 HOMO level로 인해 정공 주입층으로 사용도 가능할 것으로 판단된다.

[0111] 도 4는 상기 실시예에 의해 제조된 유기 전기 발광 소자의 I-V 곡선 그래프이다. 상기 도 4를 참조하면, 본 발명에 의한 유기 광전 변환 소자 (구조 ITO/PEDOT:PSS/blend film/화합물D/Al)는 비교예 (구조 ITO/PEDOT:PSS/blend film/Al)에 비하여 최대 61%까지 효율이 증가되는 것을 확인하였다.

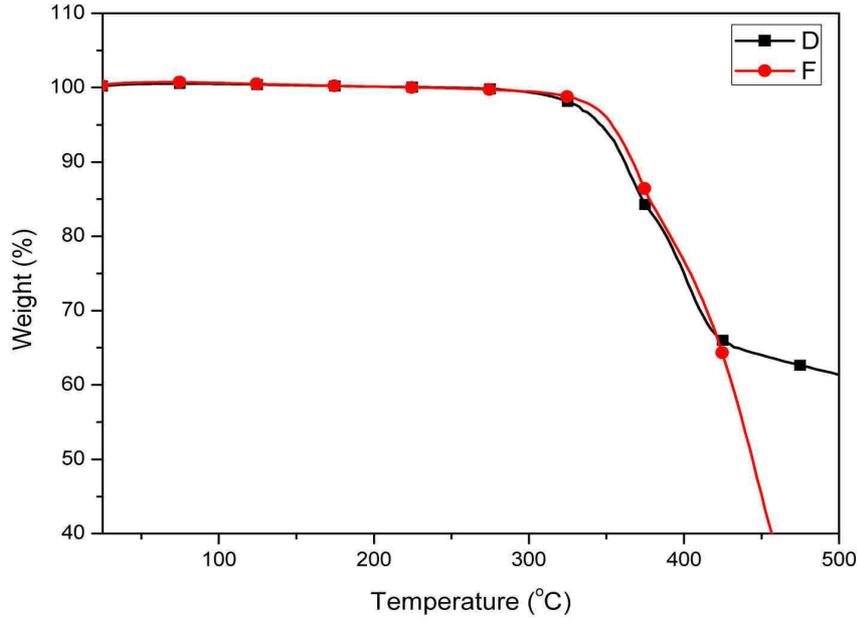
[0112] 도 5는 상기 화합물 D, F의 각각의 H-NMR 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 화합물 D의 화합물의 H-NMR을 살펴보면, 7~9 ppm 부근에서 화합물 D의 아로마틱 피크 16개가 나타났고, 산소 옆의 proton 피크가 4개가 나타나서, 서로의 적분 값이 매칭이 되는 것을 확인하였다. 화합물 F의 H-NMR을 살펴보면, 7~9 ppm 부근에서 화합물 F의 화합물의 아로마틱 피크 12개가 나타났고, 산소 옆의 proton 피크가 8개가 나타나서, 서로의 적분 값이 매칭이 되는 것을 확인하였다. 이로써 원하는 최종화합물이 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

[0113]

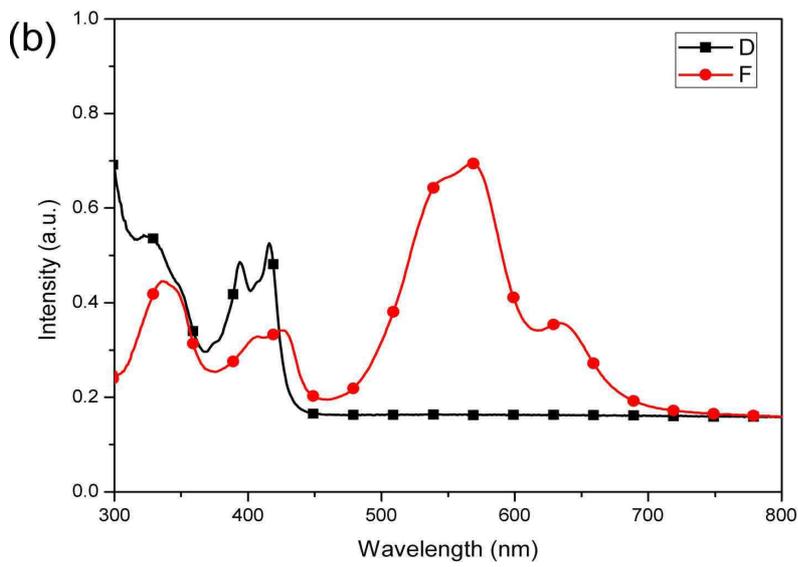
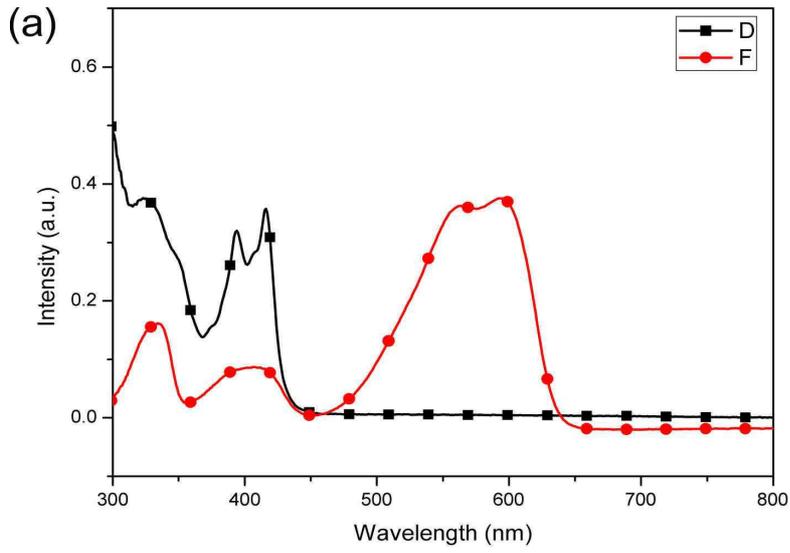
본 발명의 권리범위는 상술한 실시예에 한정되는 것이 아니라 첨부된 특허청구범위 내에서 다양한 형태의 실시예로 구현될 수 있다. 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 누구든지 변형 가능한 다양한 범위까지 본 발명의 청구범위 기재의 범위 내에 있는 것으로 본다.

도면

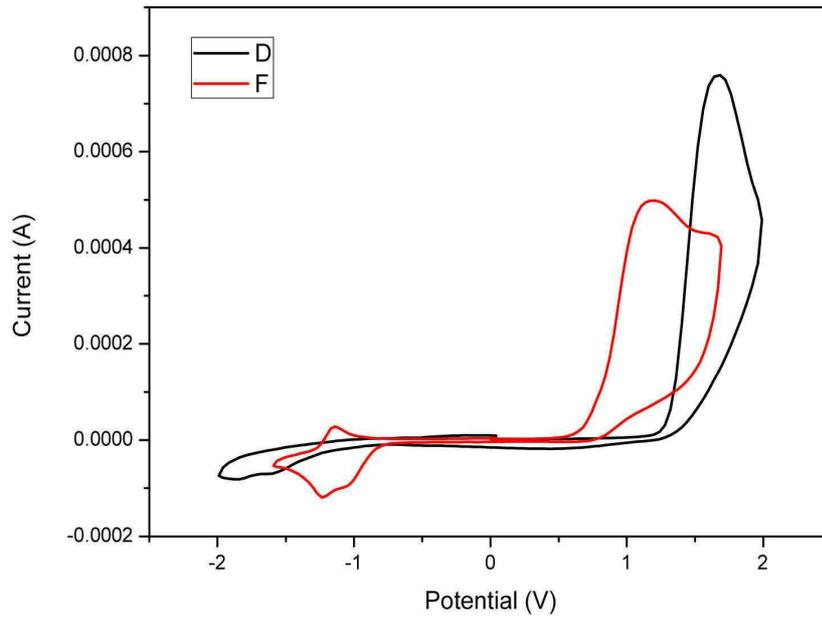
도면1



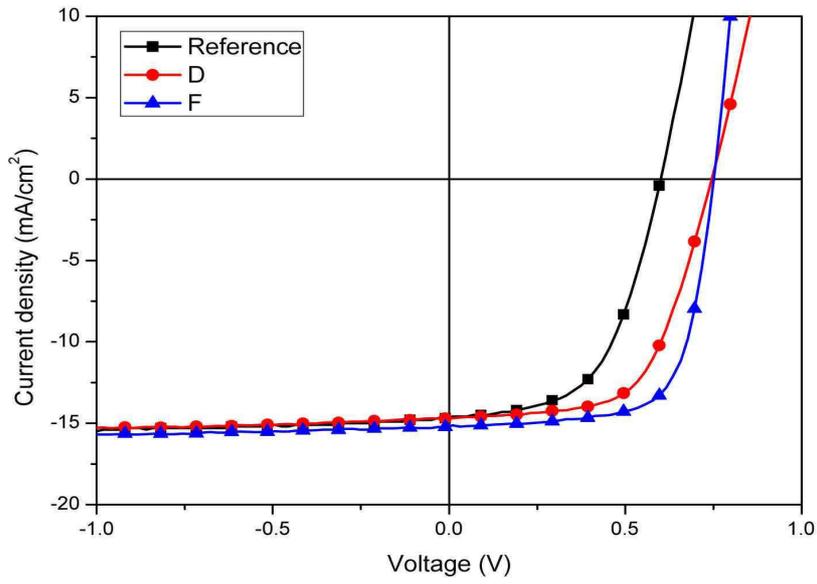
도면2



도면3



도면4

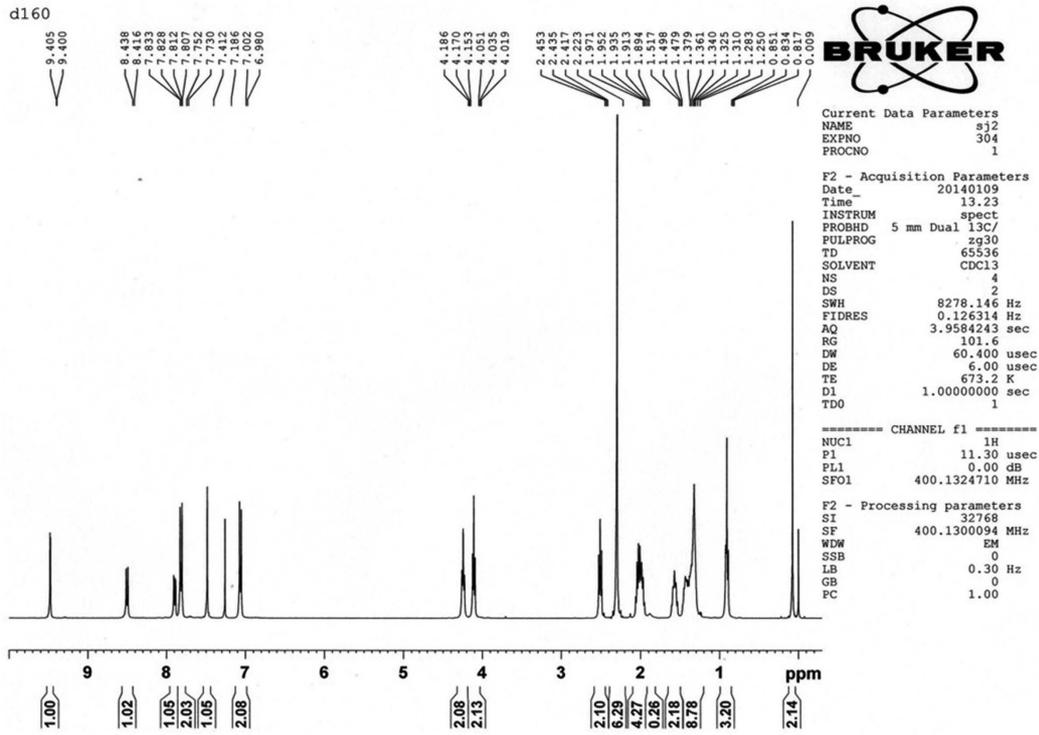


(a)

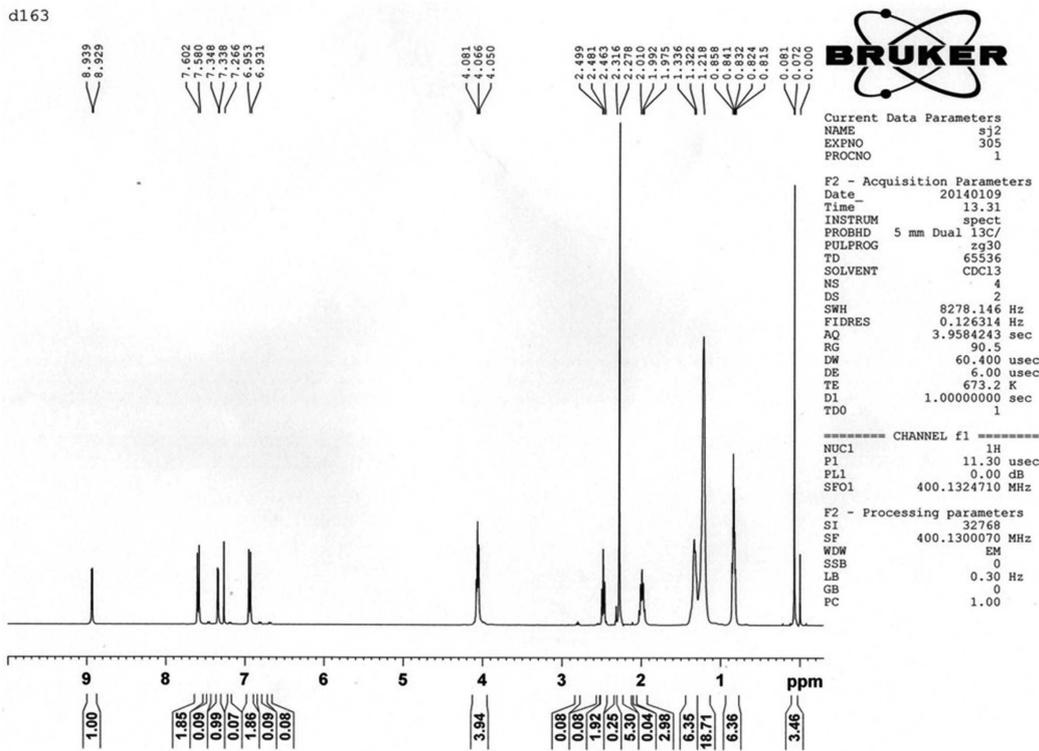
Device structure	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Al	0.59	14.7	55.8	4.9
화합물 D/Al	0.73	14.7	63.2	7.0
화합물 F/Al	0.75	15.1	69.0	7.9

(b)

도면5a



도면5b



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	KR101703118B1	公开(公告)日	2017-02-07
申请号	KR1020150143651	申请日	2015-10-14
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	SONG HO JUN 송호준 LEE SANGKUG 이상국		
发明人	송호준 이상국		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/50 C09K11/06 C07D241/36 C07D487/04 C07D409/14		
CPC分类号	H01L51/0051 H01L51/0067 H01L51/0068 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/5072 C09K11/06 C07D241/36 C07D487/04 C07D409/14 C09K2211/1044		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及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，提供如下化学式1所示的电子传输材料。[化学式I]采用电转运促进的辐射和电子传输本发明的材料由R^m-L¹-Ar-L²-Rⁿ稳定在有机电致发光器件中，并且辐射可用于平板和塑料显示器的微小。

