(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0128070
(43) 공개일자 2010년12월07일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0046510
(22) 출원일자 2009년05월27일
심사청구일자 2009년05월27일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교내
(72) 발명자
김하석
서울 광진구 광장동 워커힐아파트 51-302
김종승
경기도 성남시 분당구 수내동 파크타운롯데아파트 130-2402
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

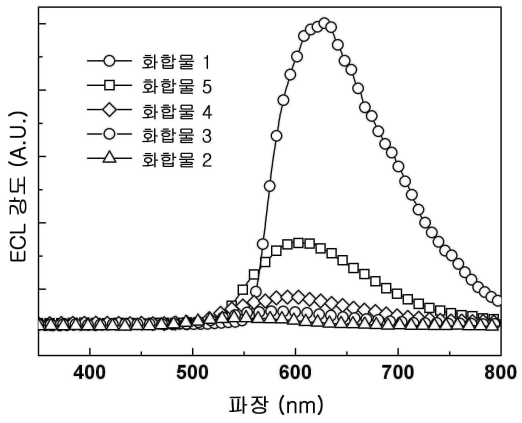
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 유기발광소자

(57) 요 약

ECL 특성이 뛰어난 피렌계 화합물을 발광층에 포함함으로써 발광 효율이 우수한 유기발광소자가 제공된다.

대 표 도 - 도5



(72) 발명자

오정욱

서울특별시 강서구 화곡5동 73-29

김태현

서울특별시 관악구 봉천6동 100-572 신성그린빌 A동 501호

이연옥

경기도 시흥시 정왕동 1211-2번지 302호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R11-2005-008-06002-0

부처명 한국과학재단

연구관리전문기관

연구사업명 기초과학연구지원사업

연구과제명 바이오선택성 나노구조체 연구

기여율

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2008년 03월 01일 ~ 2011년 02월 28일

특허청구의 범위

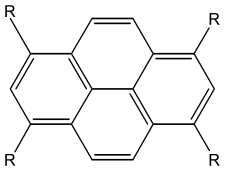
청구항 1

제1 전극;

제2 전극; 및

상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 위치하는 유기 발광층을 포함하는 유기발광소자로서, 상기 유기 발광층이 하기 화학식 1의 피렌계 화합물을 포함하는 유기발광소자를 제공한다:

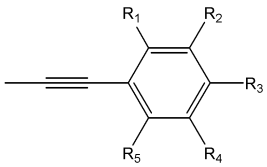
[화학식 1]



상기 식에서

R은 각각 독립적으로 하기 화학식 2의 기를 나타낸다:

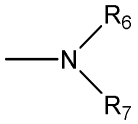
[화학식 2]



상기 식에서

R_1 내지 R_5는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내며, 단 상기 R_1 내지 R_5 중 하나 이상은 하기 화학식 3의 기를 나타낸다:

[화학식 3]



상기 식에서

R_6 및 R_7은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 유기 발광층이 상기 화학식 1의 피렌 화합물을 도펀트로 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물이 1,3,6,8-테트라[4-(N,N-디메틸아미노)페닐에티닐]피렌인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 발광 효율이 뛰어난 유기발광소자에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 한국과학재단의 기초과학연구지원사업의 일환으로 수행한 연구로부터 도출된 것이다.

[0003] [과제고유번호: R11-2005-008-06002-0, 과제명: 바이오선택성 나노구조체 연구]

배 경 기 술

[0004] 유기발광소자는 형광성 또는 인광성 유기 화합물 박막(이하, 유기막이라고 함)에 전류를 흘려주면, 전자와 정공이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 자발광형 표시 소자로서, 경량이면서 부품이 간소하고 제작공정이 간단한 구조를 갖고 있고 고화질에 광시야각을 확보하고 있다. 또한 고색순도 및 동영상을 완벽하게 구현할 수 있고, 저소비 전력, 저전압 구동으로 휴대용 전자기기에 적합한 전기적 특성을 갖고 있다.

[0005] 일반적인 유기발광소자는 기판 상부에 애노드가 형성되어 있고, 이 애노드 상부에 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 캐소드가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가지고 있다. 여기서 정공수송층, 발광층 및 전자수송층은 유기 화합물로 이루어진 유기막들이다.

[0006] 한편, 전기화학발광(Electrogenerated chemiluminescence; ECL)은 전극 부근에서 화학적으로 발생한 이온 라디칼 간의 전자 전달 반응으로부터의 발광을 뜻한다. 발광체(luminophore)의 ECL 효율은 발광재료의 성능을 평가할 때 가장 중요한 기준중의 하나이다. 그러나 강한 발광성을 가져도 다수의 분자들은 강한 ECL을 제공하지 않는데, 그 이유는 라디칼 이온의 분해가 산화 환원 반응 중의 하나를 화학적으로 비가역적으로 만들기 때문이다. 따라서 효과적인 ECL 재료의 라디칼 안정성의 증가는 새로운 고성능 발광 재료의 개발에 중요하다. 최근에 도너-π-브릿지-억셉터(donor-π-bridge-acceptor; D-π-A) 시스템은 ECL 분야에서 많은 주목을 받아왔는데, 이러한 재료의 광전 특성(optoelectric property)이 도너 및/또는 억셉터 모이어티를 단순히 교환함으로써 용이하게 제어될 수 있기 때문이다. 그러나 D-π-A 화합물의 ECL 거동에 대한 대부분의 연구는 분자간 전하 전달(intramolecular charge transfer; ICT)을 통해 이러한 화합물의 광물리적 성질(photophysical property)을 변경하여 흡수 및 발광 최대치를 변화시키거나, 새로운 ECL 활성 물질의 ECL 성질을 특정화하기 위해 발전되어 왔다. 지금까지 D-π-A 화합물의 라디칼 안정성을 시스템적으로 개선하여 ECL 효율을 향상시키려는 몇가지 예만이 보고되어 있고, 대부분의 연구는 더 나은 ICT를 위해 종래의 선형 D-π-A 플랫폼(platform)에 초점을 맞춰왔다.

[0007] 유기발광소자에 사용되는 발광층 재료의 성능은 용액 중의 ECL 현상을 통해 쉽게 파악할 수 있는 바, ECL 특성이 뛰어난 화합물은 발광 효율이 우수한 유기발광소자의 발광층 재료로서 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 따라서 본 발명의 일 측면에 따르면 ECL 특성이 뛰어난 화합물을 유기발광층 재료로 포함하여 발광 효율이 높고 열적 안정성이 뛰어난 유기발광소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

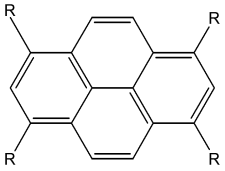
[0009] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 측면에 따르면,

[0010] 제1 전극;

[0011] 제2 전극; 및

[0012] 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 위치하는 유기 발광층을 포함하는 유기발광소자로서, 상기 유기 발광층이 하기 화학식 1의 피렌계 화합물을 포함하는 유기발광소자를 제공한다:

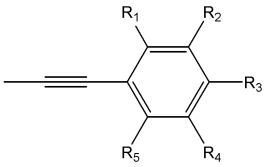
[0013] [화학식 1]

[0014] 

[0015] 상기 식에서

[0016] R은 각각 독립적으로 하기 화학식 2의 기를 나타낸다:

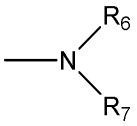
[0017] [화학식 2]

[0018] 

[0019] 상기 식에서

[0020] R_1 내지 R_5는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내며, 단 상기 R_1 내지 R_5 중 하나 이상은 하기 화학식 3의 기를 나타낸다:

[0021] [화학식 3]

[0022] 

[0023] 상기 식에서

[0024] R_6 및 R_7은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0025] 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 화학식 1의 피렌계 화합물은 1,3,6,8-테트라[4-(N,N-디메틸아미노)페닐에티닐]피렌일 수 있다.

[0026] 본 발명의 다른 구현예에 따르면 상기 화학식 1의 피렌계 화합물은 도펀트로 포함될 수 있다.

효 과

[0027] 본 발명의 일 측면에 따른 피렌계 화합물을 유기발광층 재료로 포함하는 유기발광소자는 적색 발광을 나타내며, 발광 효율이 높고, 열적 안정성이 뛰어나다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0028] 이하 본 발명에 대하여 더욱 상세히 설명한다.

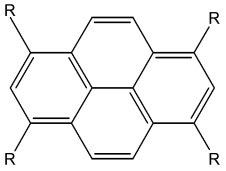
[0029] 본 발명의 일 측면에 따르면

[0030] 제1 전극;

[0031] 제2 전극; 및

[0032] 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 위치하는 유기 발광층을 포함하는 유기발광소자로서, 상기 유기 발광층이 하기 화학식 1의 피렌계 화합물을 포함하는 유기발광소자를 제공한다:

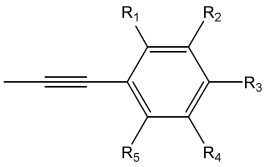
[0033] [화학식 1]

[0034] 

[0035] 상기 식에서

[0036] R은 각각 독립적으로 하기 화학식 2의 기를 나타낸다:

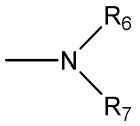
[0037] [화학식 2]

[0038] 

[0039] 상기 식에서

[0040] R_1 내지 R_5는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내며, 단 상기 R_1 내지 R_5 중 하나 이상은 하기 화학식 3의 기를 나타낸다:

[0041] [화학식 3]

[0042] 

[0043] 상기 식에서

[0044] R_6 및 R_7은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0045] 상기 화학식 1의 화합물로는 1,3,6,8-테트라[4-(N,N-디메틸아미노)페닐에티닐]피렌일 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 구현예에 따른 유기발광소자에서 유기 발광층 재료로 사용되는 상기 화학식 1의 화합물은 중심 억셉터인 피렌 구조에 다수의 도너가 치환되어 있고, 상기 억셉터와 상기 도너 사이에 3중 결합 다리인 에티닐기를 가지는 D-π-A 시스템을 갖는 화합물이다. 이러한 구조를 가짐으로써 상기 화합물 전체에 걸쳐 π-전자 콘쥬게이션이 일어나 결과적으로 ECL 특성이 좋아져 이를 포함하는 유기발광소자의 발광 효율이 우수하게 된다. 즉, 중심 억셉터인 피렌 구조와 도너인 치환기 사이에 3중 결합 다리인 에티닐기를 가짐으로써 분자내 전자 이동이 용이하게 되는 반면에 도너인 치환기가 4개여서, 발생하는 이온 라디칼의 안정성이 뛰어나 장파장쪽 옮김 현상(bathochromic shift)이 일어나고, 화합물 전체에 걸쳐 π-전자 콘쥬게이션이 일어나게 되는 것이다.

[0047] 또한 상기 화학식 1의 화합물은 융점이 높아 발광 재료로 사용하는 경우 열적 안정성이 우수하게 된다.

[0048] 상기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 일 구현예에 따른 피렌계 화합물은 통상의 합성 방법을 이용하여 합성될 수 있다. 예를 들면 1,3,6,8-테트라[94-(N,N-디메틸아미노)페닐에티닐]피렌을 제조하는 경우 문헌[Annalene der Chemie 531권, 81쪽]에 기재된 방법에 따라, 니트로벤젠 중 1 당량의 피렌과 4배 당량의 브롬의 반응에 의해 1,3,6,8-테트라브로모피렌을 얻는다. 이어서 1당량의 1,3,6,8-테트라브로모피렌에 4배 당량의 4-에티닐-N,N-디메틸아닐린, 정촉매 $PdCl_2(PPh_3)_2$와 부촉매 CuI, 및 PPh_3를 첨가한 다음, 용매 THF과 Et_3N (1:1)를 N_2하에 첨가한다. 이 혼합물을 70℃에서 12시간 교반시켜 1,3,6,8-테트라[94-(N,N-디메틸아미노)페닐에티닐]피렌을 얻을 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 측면에 따른 유기발광소자의 구조는 매우 다양할 수 있다. 즉, 상기 제1 전극과 제2전극 사이에, 발광층 외에, 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 유기 화합물로 이루어진 층을 더 포함할 수 있다.

[0050] 본 발명에 따른 유기발광소자의 구체적인 예는 도 1a 및 도 1b를 참조한다. 도 1a 의 유기발광소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극 으로 이루어진 구조를 가지고, 도 1b의 유기발광소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는다. 이 때, 상기 발광층은 상기 화학식 1의 피렌계 화합물을 포함할 수 있다.

[0051] 이하, 본 발명의 일 구현예에 따른 유기발광소자의 제조 방법을 살펴보면 다음과 같다. 먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 제1 전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등에 의해 형성하여 제1 전극을 형성한다. 상기 제1 전극은 애노드(Anode)일 수 있다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기발광소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 제1 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 등을 사용할 수 있다.

[0052] 다음으로, 상기 제1 전극 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공주입층(HIL)을 형성할 수 있다.

[0053] 진공증착법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 100 내지 500℃, 진공도 10^{-8} 내지 10^{-3} torr, 증착속도 0.01 내지 100Å/sec, 막 두께는 통상 10Å 내지 5㎛ 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

[0054] 스핀코팅법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80℃ 내지 200℃의 온도 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

[0055] 상기 정공주입층 재료는 당업계에 공지된 정공주입층 형성용 유기 화합물이 사용될 수 있는 바, 그 예를 들면, 구리프탈로시아닌, 1,3,5-트리카바졸릴벤젠, 4,4'-비스카바졸릴비페닐, 폴리비닐카바졸, m-비스카바졸릴페닐, 4,4'-비스카바졸릴-2,2'-디메틸비페닐, 4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민 (TCTA), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 1,3,5-트리(2-카바졸릴페닐)벤젠, 1,3,5-트리스(2-카바졸릴-5-메톡시페닐)벤젠, 비스(4-카바졸릴페닐)실란, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'디아민 (TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘 (α-NPD), N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민 (NPB). 폴리(9,9-디옥틸플루오렌-co-N-(4-부틸페닐)디페닐아민) (TFB), 폴리(9,9-디옥틸플루오렌-co-비스-N,N-페닐-1,4-페닐렌디아민 (PFB) 등을 들 수 있다. 또한 용해성이 있는 전도성 고분자인 Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠술폰산) 또는 PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonicacid:폴리아닐린/캠퍼술폰산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린)/폴리(4-스티렌술포네이트)) 등과 같은 공지된 정공 주입 물질을 사용할 수 있으며, 특별히 재료가 제한되지 않는다.

[0056] 상기 정공주입층의 두께는 약 100Å 내지 10000Å, 바람직하게는 100Å 내지 1000Å일 수 있다. 상기 정공주입층의 두께가 100Å 미만인 경우, 정공주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공주입층의 두께가 10000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0057] 다음으로, 상기 정공주입층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의하여 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착 조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0058] 상기 정공수송층 재료는 예를 들어, 구리프탈로시아닌, 1,3,5-트리카바졸릴벤젠, 4,4'-비스카바졸릴비페닐, 폴리비닐카바졸, m-비스카바졸릴페닐, 4,4'-비스카바졸릴-2,2'-디메틸비페닐, 4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민 (TCTA), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 1,3,5-트리(2-카바졸릴페닐)벤젠, 1,3,5-트리스(2-카바졸릴-5-메톡시페닐)벤젠, 비스(4-카바졸릴페닐)실란, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'디아민 (TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘 (α-NPD), N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민 (NPB). 폴리(9,9-디옥틸플루오렌-co-N-(4-부틸페닐)디페닐아민) (TFB), 폴리(9,9-디옥틸플루오렌-co-비스-N,N-페닐-1,4-페닐렌디아민 (PFB) 등과 같은 공지된 정공 수송 물질을

사용할 수 있으며, 특별히 재료가 제한되지 않는다.

[0059] 상기 정공수송층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 정공수송층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0060] 다음으로, 상기 정공수송층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0061] 상기 발광층은 상기 화학식 1의 피렌계 화합물을 포함할 수 있다. 상기 화학식 1의 피렌계 화합물을 유기 발광층 형성 재료로 사용하는 경우 단독층으로 사용하거나 호스트 재료 중에 도펀트로서 분산하여 사용할 수 있다. 상기 화학식 1의 화합물에 적합한 호스트 재료는 특별한 제한이 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있지만 발광 파장이 상기 화학식 1의 화합물의 광 흡수 파장 부근에 있는 것이 바람직하다. 예를 들면 4,4'-비스(2,2'-디페닐비닐)-1,1'-비페닐(DPVBi), p-섹시페닐, 1,3,8,10-테트라페닐피렌이나 이들의 유도체, 방향족 아민 화합물 또는 카르바졸 화합물, 히드록시퀴놀린 착체 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용할 수도 있고, 복수 이상 사용할 수도 있다.

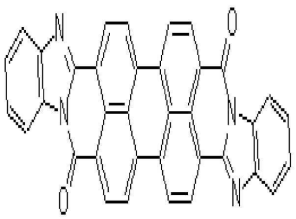
[0062] 상기 발광층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 600Å일 수 있다.

[0063] 상기 발광층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 정공저지층(HBL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 정공저지층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 사용가능한 공지의 정공저지층 재료, 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, BCP, 알루미늄 착물(aluminum complex) 등을 들 수 있으며, 그 외 다른 정공저지층 재료를 사용할 수 있으며, 특별히 재료가 제한되지 않는다.

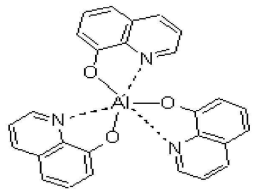
[0064] 상기 정공저지층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 300Å일 수 있다. 상기 정공저지층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공 저지 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공저지층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

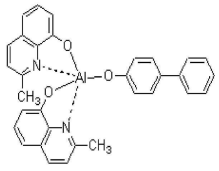
[0065] 다음으로 상기 발광층 상부 또는 정공저지층이 형성된 경우에는 정공저지층 상부에 진공증착법, 또는 스핀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 전자수송층(ETL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 전자수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 상기 전자수송층 재료는 제2 전극(Cathode)으로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서, 옥사졸계 화합물, 이소옥사졸계 화합물, 트리아졸계 화합물, 이소티아졸(isothiazole)계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 티아다아졸(thiadiazole)계 화합물, 페릴렌(perylene)계 화합물, 알루미늄 착물(예: Alq3(트리스(8-퀴놀리놀라토)-알루미늄(tris(8-quinolinolato)-aluminium) BAlq, SAlq, Almq3, 갈륨 착물(예: Gaq'2OPiv, Gaq'2OAc, 2(Gaq'2))등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있고, 비스(10-하이드록세벤조[h]퀴놀리나토베릴륨(Bebq2)를 사용할 수 있다.

[0066] 그 외 다른 전자수송층 재료를 사용할 수 있으며, 특별히 재료가 제한되지 않는다.

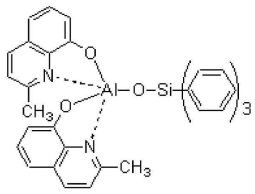
[0067] 

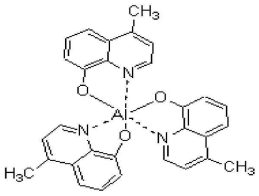
[0068] 페릴렌계 화합물

[0069] 

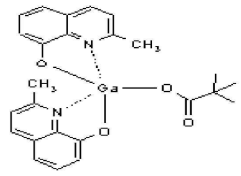


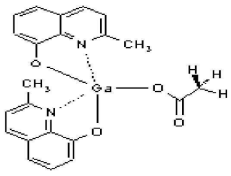
[0070] Alq3 BAlq

[0071] 

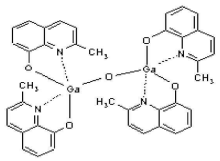


[0072] SAlq Almq3

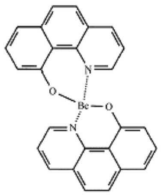
[0073] 



[0074] Gaq'2OPiv Gaq'2Oac

[0075] 

[0076] 2(Gaq'2)

[0077] 

[0078] Bebq2

[0079] 상기 전자수송층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 500Å일 수 있다. 상기 전자수송층의 두께가 100Å 미만인 경우, 전자수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0080] 또한, 상기 전자수송층 상부에 제2 전극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 전자주입층(EIL)을 진공증착법, 또는 스핀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 전자수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0081] 상기 전자주입층으로서는 LiF, NaCl, CsF, Li2O, BaO 등과 같은 전자주입층 재료로서 공지된 임의의 물질을 이용할 수 있다.

[0082] 상기 전자주입층의 두께는 약 1Å 내지 100Å, 바람직하게는 5Å 내지 50Å일 수 있다. 상기 전자주입층의 두께가 1Å 미만인 경우, 전자주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자주입층의 두께가 100Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0083] 마지막으로 상기 전자주입층 상부에 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법을 이용하여 제2 전극을 형성할 수 있다. 상기 제2 전극은 캐소드(Cathode)로 사용될 수 있다. 상기 제2 전극 형성용 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 들 수 있다. 또한 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.

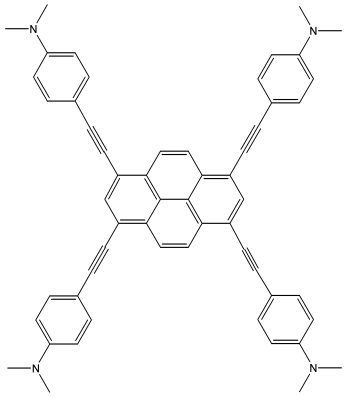
[0084] 본 발명의 유기발광소자의 발광 피크 파장으로는 600 내지 650nm가 바람직하다.

[0085] 이하, 하기 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예 및 합성예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다.

[0086] 본 발명의 유기발광소자의 제작은 특별한 장치나 방법을 필요로 하지 않으며, 통상의 발광 재료를 이용한 유기발광소자의 제작방법에 따라 제작될 수 있다.

[0087] 제조예 1

[0088] 1,3,6,8-테트라[4-(N,N-디메틸아미노)페닐에티닐]피렌 (화합물 1)의 제조

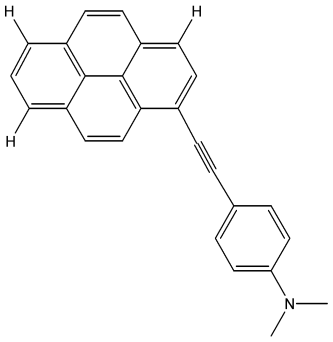
[0089] 

[0090] 먼저, 1,3,6,8-테트라브로모피렌은 피렌의 브롬화를 통하여 합성하였다. 니트로벤젠 중 1당량의 피렌과 4당량의 브롬 반응에 의해 1,3,6,8-테트라브로모피렌을 얻었다.

[0091] 상기 1,3,6,8-테트라브로모피렌(100mg, 0.19mmol), $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (25mg, 0.030mmol), CuI(7.0mg, 0.030mmol), PPh_3(9.0mg, 0.030mmol) 및 4-에티닐-N,N-디메틸아닐린(72mg, 0.50mmol)을 Et_3N(20ml)와 THF (20ml)의 탈기 용액(degaseous solution)에 N_2하에서 첨가하였다. 혼합물을 70℃에서 12시간동안 교반한 후 생성물을 CH_2Cl_2(200ml) 및 물(200ml)에 따랐다. 유기층을 분리한 다음 무수 $MgSO_4$에 대해 건조시킨 다음 용매를 진공에서 제거하였다. 헥산:CH_2Cl_2(1:4)로 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 58mg(40%)의 목적 화합물을 얻었다.

[0092] 제조예 2

[0093] 1-[4-(N,N-디메틸아미노)페닐에티닐]피렌 (화합물 2)의 제조

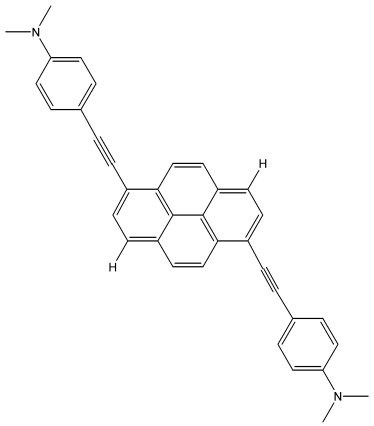


[0094]

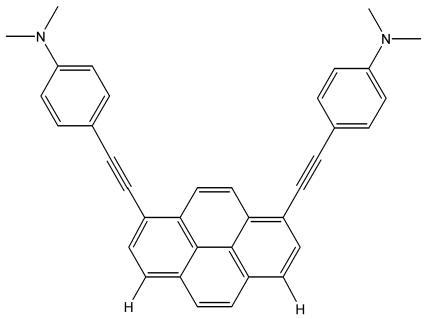
[0095] 1-브로모피렌(100mg, 0.36mmol), [$PdCl_2(PPh_3)_2$] (25mg, 0.030mmol), CuI(7.0mg, 0.030mmol), PPh_3(9.0mg, 0.030mmol) 및 4-에티닐-N,N-디메틸아닐린(72mg, 0.50mmol)을 Et_3N(20ml)와 THF (20ml)의 탈기 용액에 N_2하에서 첨가하였다. 혼합물을 70℃에서 12시간동안 교반한 후 생성물을 CH_2Cl_2(200ml) 및 물(200ml)에 따랐다. 유기층을 분리한 다음 무수 $MgSO_4$에 대해 건조시킨 다음 용매를 진공에서 제거하였다. 헥산:에틸아세테이트(3:1)로 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 78mg(63%)의 황색 고체를 얻었다.

[0096] 제조예 3

[0097] 1,6-비스[4-N,N-디메틸아미노]페닐에틸피렌 (화합물 3) 및 1,8-비스[4-(N,N-디메틸아미노)페닐에티닐]피렌 (화합물 4)의 제조



[0098]



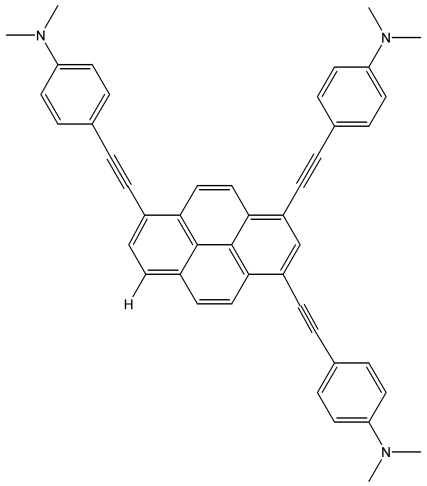
[0099]

[0100] 1,6-디브로모피렌과 1,8-디브로모피렌의 혼합물(200mg, 0.55mmol), [$PdCl_2(PPh_3)_2$] (19mg, 0.028mmol), CuI(10mg, 0.050mmol), PPh_3(14mg, 0.050mmol) 및 4-에티닐-N,N-디메틸아닐린(190mg, 1.4mmol)을 Et_3N(20ml)와 THF (20ml)의 탈기 용액에 N_2하에서 첨가하였다. 혼합물을 70℃에서 12시간동안 교반한 후 생성물을 CH_2Cl_2(200ml) 및 물(200ml)에 따랐다. 유기층을 분리한 다음 무수 $MgSO_4$에 대해 건조시킨 다음 용매를 진공에

서 제거하였다. 헥산:에틸아세테이트(4:1) 50ml 용액을 첨가하여 용액으로부터 황색 고체를 침전시켰다. 상기 고체를 여과하여 1,6-비스[4-(N,N-디메틸아미노)페닐에티닐]피렌 53mg(19%)을 황색 고체로 얻었다. 여액을 진공에서 증발시켜 조 생성물을 헥산:에틸아세테이트(3:7)로 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 1,8-비스[4-(N,N-디메틸아미노)페닐에티닐]피렌 40mg(15%)을 황색 고체로 얻었다.

[0101] 제조예 4

[0102] 1,3,6-트리스[4-(N,N-디메틸아미노)페닐에티닐]피렌 (화합물 5)의 제조



[0103]

[0104] 1,3,6-트리브로모피렌(100mg, 0.23mmol), $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (25mg, 0.030mmol), CuI(7.0mg, 0.030mmol), PPh_3(9.0mg, 0.030mmol) 및 4-에티닐-N,N-디메틸아닐린(116mg, 0.79mmol)을 Et_3N(20ml)와 THF (20ml)의 탈기 용액에 N_2하에서 첨가하였다. 혼합물을 70℃에서 12시간동안 교반한 후 생성물을 CH_2Cl_2(200ml) 및 물(200ml)에 따랐다. 유기층을 분리한 다음 무수 $MgSO_4$에 대해 건조시킨 다음 용매를 진공에서 제거하였다. 헥산:에틸아세테이트(1:1)로 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 103mg(71%)의 황색 고체를 얻었다.

[0105] 도 2a는 상기 제조예 1 내지 4에서 얻은 화합물의 CH_2Cl_2 중에서의 UV/VIS 스펙트럼을 나타낸다. 도 2b는 상기 제조예 1 내지 4에서 얻은 화합물의 CH_2Cl_2 중에서의 정규화된 형광 스펙트럼을 나타낸다. 상기 도면들로부터 치환체가 많아질수록 즉, 본 발명의 일 구현예에 따른 제조예 1의 화합물의 UV/VIS 흡수 스펙트럼이 적색편이 현상을 띠는 것을 알 수 있다.

[0106] 도 3은 다양한 용매중에서의 상기 제조예 1 내지 4에서 제조한 화합물의 정규화된 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 톨루엔 중 용액의 발광 스펙트럼은 본 발명의 일 구현예에 따른 제조예 1의 화합물이 DMA-에티닐 모이어티의 부가로 인한 π-콘쥬게이션의 확장으로 인하여 장파장쪽 이동을 더 많이 나타냄을 보여준다.

[0107] ECL 특성 평가

[0108] 상기 제조예 1 내지 제조예 4에서 제조한 피렌계 화합물의 ECL 특성을 평가하기 위해 Pt 전극상에서 CH_2Cl_2(0.1M) 중의 Bu_4NPF_6로 순환전압전류법(cyclic voltammetry; CV)을 수행하였다. 순환전압전류법 실험은 일정전위기(potentiostat) 장비를 이용하여 3전극 시스템에서 100 mV/s 속도로 스캔하며 전류를 측정하였다. 기준전극은 Ag/Ag^+ 전극 (0.1 M $AgNO_3$)을 이용하였고 보조전극은 Pt 전극을 사용하였다

[0109] 그 결과는 도 4에 나타내었다.

[0110] 도 4에서 보듯이, 본 발명의 일 구현예에 따른 제조예 1의 화합물의 산화환원 커브는 제조예 2 내지 4에 따른 화합물의 산화환원 커브보다 더 가역적임을 알 수 있다. 환원 또는 산화 후 제조예 1에 따른 화합물의 향상된 라디칼 안정성은 이 화합물 중의 강한 π-전자 콘쥬게이션(π-electron conjugation) 때문이다. 광물리학적 결과로부터 확인되는 이러한 콘쥬게이션은 ECL 프로세스에서 중대한 역할을 한다. 또한 전기화학적 HOMO-LUMO

밴드 갭은 제조예 1의 화합물이 제조예 2 내지 제조예 4의 화합물보다 작은데, 이는 최저 UV/VIS 흡수값, 발광 및 ECL 스펙트럼의 최대값에서 얻어지는 밴드 갭이, 제조예 2 내지 4의 화합물에서보다 제조예 1의 화합물에서 더 작다는 것과 일치한다. 이것은 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물의 라디칼 안정성이 현저히 뛰어남을 나타낸다. 따라서 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물의 ECL 특성이 뛰어남을 알 수 있다.

[0111] 도 5는 상기 제조예 1 내지 4에서 제조한 화합물의 ECL 강도를 나타낸다. ECL 실험은 각 발광물질들을 0.5mM 농도로 CH_2Cl_2에 녹인 용액에서 0.1 M Bu_4NPF_6 을 전해질로 사용하여, 1Hz 주파수로 각 화합물의 산화, 환원 피크 전위를 교대로 걸어주며 전극에서 발생하는 빛의 세기를 관측하였다. ECL 스펙트럼은 액체 질소를 이용하여 -110 ℃ 이하로 냉각된 CCD 장비를 이용하여 얻었다.

[0112] 상기 도 5에서 보듯이, 본 발명의 일 구현예에 따른 제조예 1의 화합물의 ECL 강도가 가장 높은 것을 나타내는데, 최저 양자 수율을 가짐에도 제조예 2의 화합물보다 36배 큰 ECL 강도를 가진다.

[0113] 유기발광소자의 제작

[0114] 실시예 1

[0115] ITO(indium-tin oxide)가 코팅된 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지(photoresist resin)와 식각제(etchant)를 이용하여 패터닝하여 ITO 전극 패턴을 형성하고, 이를 다시 깨끗이 세정하였다. 이와 같이 세정된 결과물상에 PEDOT{poly(3,4-ethylenedioxythiophene)}[AI 4083]을 약 50nm의 두께로 코팅한 후, 120 ℃에서 약 5분 동안 베이킹(baking)하여 정공 주입층을 형성하였다.

[0116] 상기 정공 주입층 상부에, 상기 제조예 1에서 얻은 발광층 형성용 화합물을 상기 정공 주입층 상부에 진공 증착하고, 100℃에서 1시간 동안 베이킹 처리한 뒤, 진공 오븐내에서 용매를 완전히 제거하여 두께 80nm의 발광층을 형성시켰다.

[0117] 이어서, 상기 발광층 상부에 진공증착기를 이용하여 진공도를 $4X10^{-6}$ torr 이하로 유지하면서 이 상부에 Ba을 0.1Å/sec의 속도로 진공증착하여 5nm 두께의 전자주입층을 형성하였다.

[0118] 이어서, Al을 10Å/sec의 속도로 증착하여 200nm 두께의 캐소드(Cathode)를 증착하고 봉지(encapsulation)함으로써 유기발광소자를 완성하였다. 이 때 봉지과정은 건조한 질소 가스 분위기하의 글러브 박스(Glove Box)에서 BaO 분말을 집어넣고 금속 캔(metal can)으로 봉합한 다음, UV 경화제로 최종 처리하는 과정을 통하여 이루어졌다.

[0119] 본 발명의 일 구현예에 따른 발광층을 구비한 유기발광소자는 발광효율이 높고 열적 안정성이 뛰어나다.

도면의 간단한 설명

[0120] 도 1a 및 도 1b는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기발광소자의 적층 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0121] 도 2a는 제조예 1 내지 4에서 얻은 화합물의 CH_2Cl_2 중에서의 UV/VIS 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

[0122] 도 2b는 제조예 1 내지 4에서 얻은 화합물의 CH_2Cl_2 중에서의 정규화 형광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

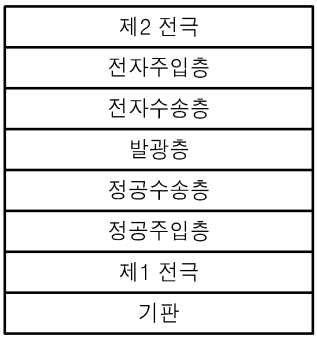
[0123] 도 3은 다양한 용매중에서의 제조예 1 내지 4에서 제조한 화합물의 정규화된 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[0124] 도 4는 제조예 1 내지 제조예 4에서 제조한 화합물의 주기적인 전압전류를 나타낸 그래프이다.

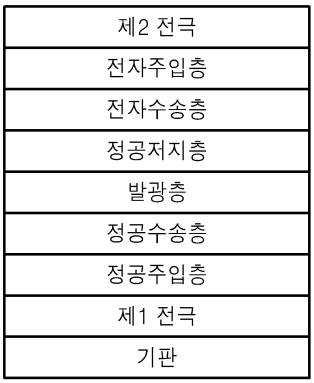
[0125] 도 5는 제조예 1 내지 제조예 4에서 제조한 피렌계 화합물의 ECL 특성을 나타낸 그래프이다.

도면

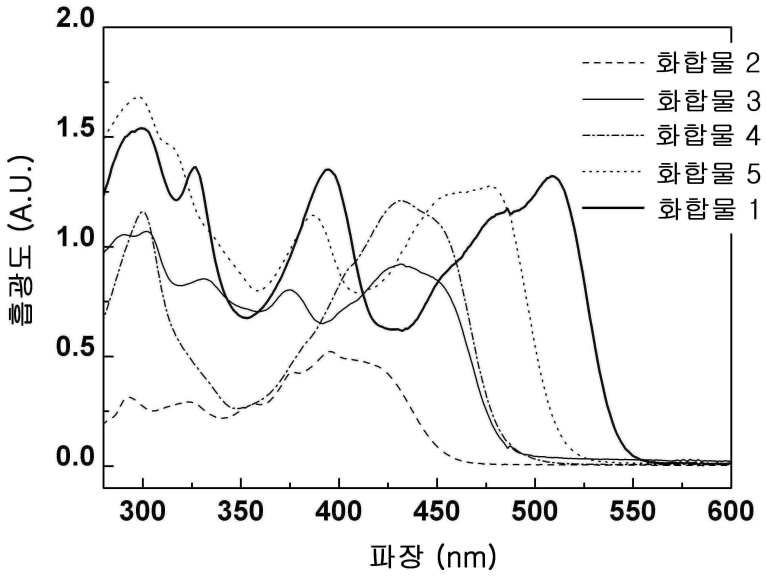
도면1a



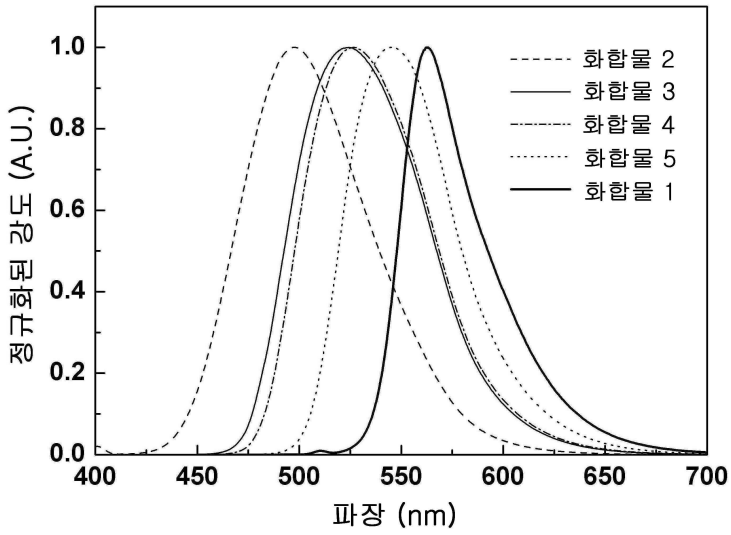
도면1b



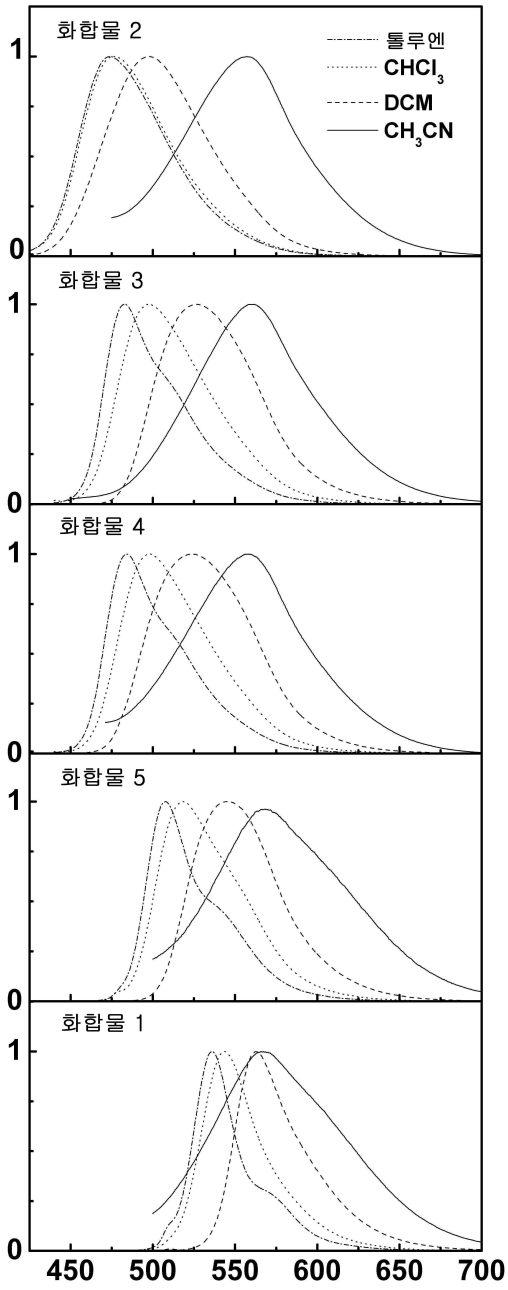
도면2a



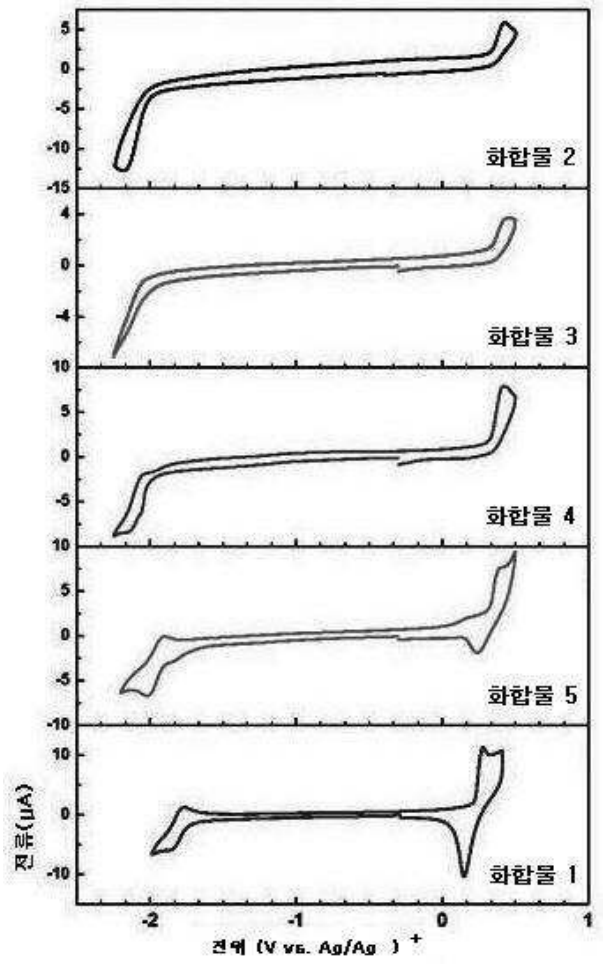
도면2b


정규화된 강도 (A.U.)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
450
500
550
600
650
700
파장 (nm)
화합물 2
화합물 3
화합물 4
화합물 5
화합물 1

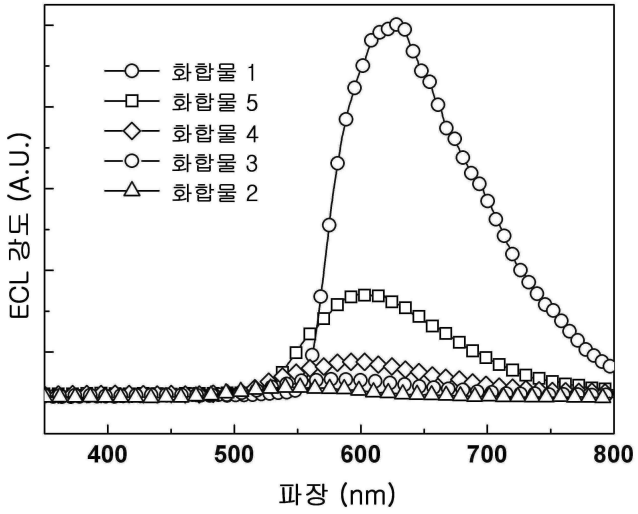
도면3


화합물 2
톨루엔
CHCl3
DCM
CH3CN
화합물 3
화합물 4
화합물 5
화합물 1
1
0
450
500
550
600
650
700

도면4


화합물 2
화합물 3
화합물 4
화합물 5
화합물 1
전류(μA)
전위 (V vs. Ag/Ag+)

도면5


화합물 1
화합물 5
화합물 4
화합물 3
화합물 2
ECL 강도 (A.U.)
파장 (nm)