



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0079600
(43) 공개일자 2010년07월08일

(51) Int. Cl.

C09K 11/54 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0138133

(22) 출원일자 2008년12월31일

심사청구일자 2008년12월31일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

김환규

대전광역시 중구 태평동 삼부아파트 403동 64호

노수균

대전광역시 유성구 관평동 892번지 대덕테크노밸리 706동 405호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권오식, 박창희, 김종관

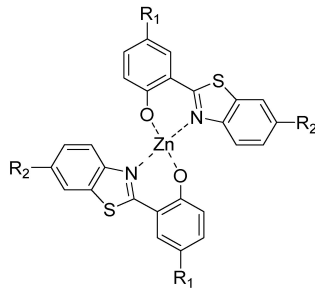
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 아연 (II) 착화합물 및 이를 채용하고 있는 유기 전계 발광소자

(57) 요약

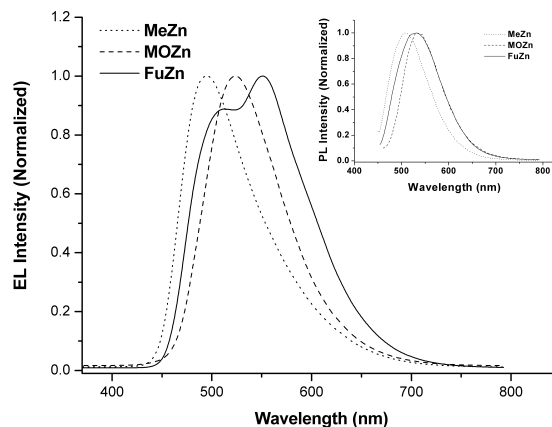
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 아연(II) 착화합물 및 이를 함유하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[화학식 1]



본 발명에 따른 아연(II)착화합물은 우수한 발광효율을 가질 뿐만 아니라, 전자전달물질로 사용함으로써 소자의 구동전압을 낮추고 EL 파워 효율을 향상시켜 고휘도 및 고효율, 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

김용희

대전광역시 서구 삼천동 국화아파트 101동 207호

서강득

대전광역시 대덕구 송촌동 서오아파트 104동 706호

이동현

대전광역시 대덕구 대화동 35-516번지

김정선

대전광역시 대덕구 중리동 363-22번지

이지훈

충청북도 충주시 연수동 힐스테이트아파트 101동 1104호

박중욱

서울특별시 구로구 개봉동 476 한마을아파트 103동 202호

박영일

전라북도 군산시 지곡동 동신아파트 102동 1002호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 C1090-0804-0013

부처명 지식경제부

연구사업명 대학 IT연구센터 육성·지원사업

연구과제명 모바일 태양광발전 시스템용 정보소재 연구

주관기관 정보통신연구진흥원

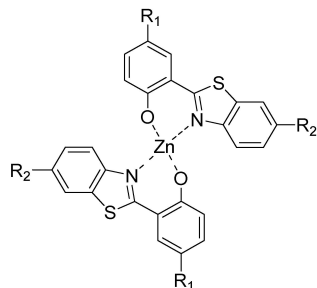
연구기간 2008년06월01일~2011년12월31일

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 아연(II) 착화합물.

[화학식 1]



[R₁은 (C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시 또는 히드록시이며;

R₂는 수소 또는 (C6-C20)아릴이고, 상기 R₂의 아릴은 (C1-C20)알킬 또는 (C6-C20)아릴로 더 치환될 수 있다.]

청구항 2

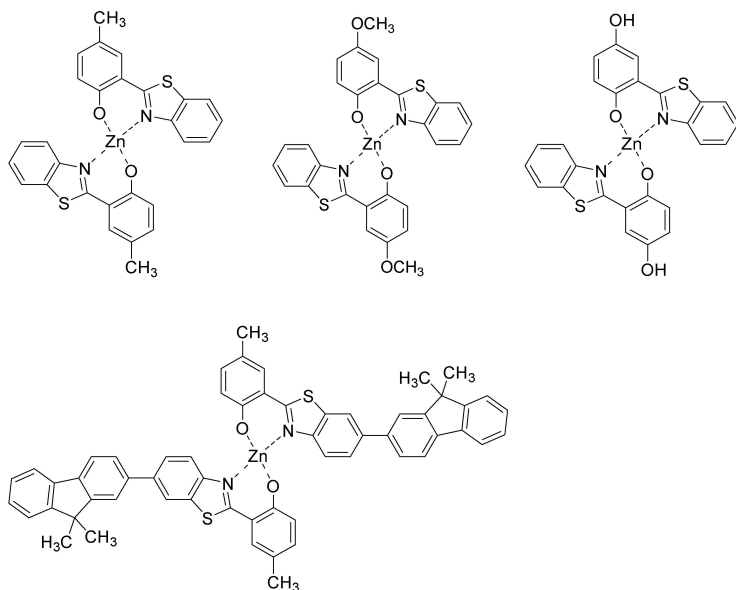
제 1항에 있어서,

R₁은 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, t-부톡시, 펜톡시, 헥실옥시 또는 히드록시이고; R₂는 수소, 페닐, 나프틸, 9,9-다이메틸-9H-플루오레닐, 또는 9,9-다이페닐-9H-플루오레닐인 것을 특징으로 하는 아연(II) 착화합물.

청구항 3

제 2항에 있어서,

하기 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 아연(II) 착화합물.



청구항 4

제 1항 내지 제 3항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 아연(II) 착화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기

전계 발광 소자.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 아연(II) 착화합물은 발광층 또는 전자전달층 재료로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

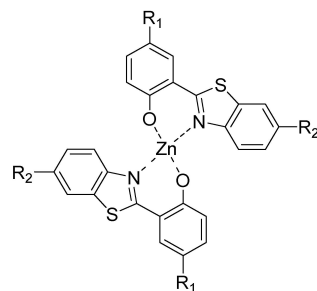
명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 아연(II) 착화합물 및 이를 함유하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[화학식 1]



배경기술

통상적으로 전계발광표시장치는 형광성 화합물을 전기적으로 여기시켜 발광시키는 자발광형 디스플레이로 낮은 전압에서 구동이 가능하고, 박형화가 용이하며 광시야각, 빠른 응답속도 등 액정표시 장치에 있어서 문제점으로 지적된 단점을 해결할 수 있는 차세대 디스플레이로 주목받고 있다.

전계발광표시장치는 유리나 플라스틱 등의 투명한 절연기판에 소정 패턴의 무기막이나 유기막이 형성되고 이 무기막이나 유기막의 상하부에는 전극층들이 형성된다. 무기막과 유기막은 각각 무기 및 유기 화합물로 이루어진다. 전계발광소자(Light Emitting Diodes, LED)는 발광층을 형성하는 물질이 무기물인가 유기물인가에 따라 무기전계발광소자와 유기전계발광소자로 구분될 수 있다.

예를 들어, 유기전계발광소자(Organic Light Emitting Diodes, OLED)는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기막에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 이때 발광층은 유기막 또는 유기발광층 전후에 전자와 정공을 주입 및 전달하는 전하전달층을 포함하여 재결합율을 높일 수 있다. 유기전계발광소자는 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 전계 발광(EL) 디스플레이에 비해 10V이하의 낮은 전압에서 구동이 가능하고, 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 또한 유기전계발광소자는 녹색, 청색, 적색의 3가지색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 사람들의 많은 관심의 대상이 되고 있다.

여기서, 유기전계발광소자를 제작하는 과정을 간단히 살펴보면 다음과 같다.

(1) 먼저, 투명기판 위에 양극 물질을 입힌다. 양극 물질로는 흔히 ITO(Indium Tin Oxide)가 쓰인다.

(2) 그 위에 정공주입층(HIL:hole injecting layer)을 입힌다. 정공주입층으로는 주로 구리 프탈로시아닌(copperphthalocyanine(CuPc))을 10nm 내지 30nm 두께로 입힌다.

(3) 그 다음 정공전달층(HTL:hole transport layer)을 도입한다. 이러한 정공전달층으로는 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenethylamino]-biphenyl, NPB)을 30nm 내지 60nm 정도 증착하여 입힌다.

(4)그 위에 유기발광층(organic emitting layer)을 형성한다. 이때 필요에 따라 발광물질이 단독으로 사용되거나

나 호스트 재료에 소량의 불순물(dopant)이 도핑되어 사용될 수 있으며, 이로써 발광의 고효율화나 발광색의 변화가 가능하게 된다. 예를 들어, 녹색광(green)의 경우 유기발광층으로는 트리스(8-하이드록시퀴놀레이트알루미늄)(tris(8-hydroxy-quinolatealuminum, Alq3)이 단독으로 사용되거나, Alq3과 같은 호스트에 N-메틸퀴나크리돈(methylquinacridone, MQD)과 같은 물질이 도핑되어 사용된다.

[0012] (5)그 위에 전자전달층(ETL:electron transport layer) 및 전자주입층(EI L: electron injecting layer)을 연속적으로 입히거나, 하나의 전자주입전달층을 형성한다. 녹색(green) 발광의 경우 위 (4)의 유기발광층의 Alq3가 좋은 전자수송능력을 갖기 때문에 전자 주입/수송층을 별도로 사용하지 않는 경우도 많다.

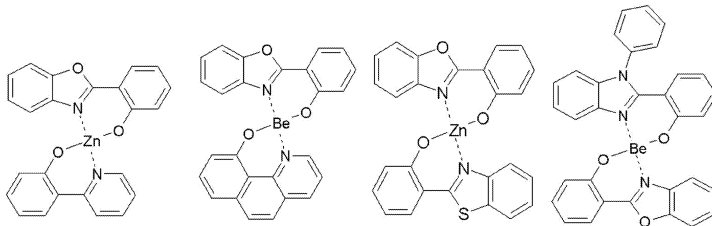
[0013] (6)다음 음극(cathode)을 입히고, 마지막으로 보호막을 적층한다.

[0014] 그러나 종래의 유기전계발광소자, 특히 전자주입층이나 전자전달층을 형성하는 전자전달 화합물은 여전히 디스플레이 제품화하기에 전자전달효율이 낮고 막형성(층형성)하기 어려운 문제점이 있었다. 또한, 종래의 전자전달 화합물은 결정화될가능성이 높고 열화되기 쉬워 수명이 짧은 문제점이 있었다.

[0015] 마찬가지로, 종래의 무기전계발광소자의 전자전달화합물도 유기전계발광소자와 동일한 문제점을 갖고 있었다.

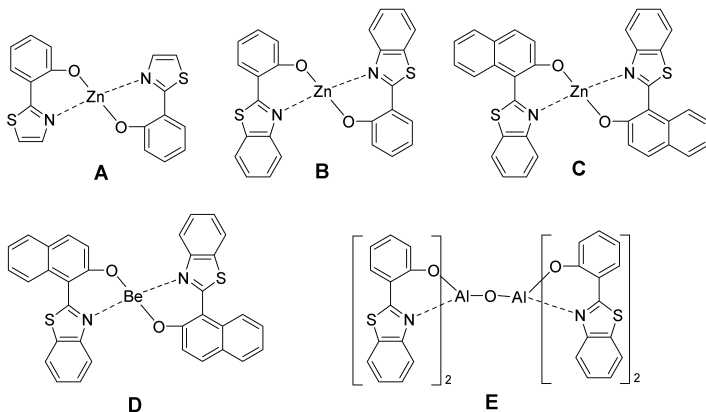
[0016] 현재, 고휘도 및 고효율, 장수명의 유기전계발광소자를 개발하기 위해 적절한 전자주입층이나 전자전달층의 재료의 개발이 절실한 상황이었다.

[0017] 한편, 대한민국 특허출원 제2006-7467호에 하기 구조의 전기 발광 화합물이 개시되어 있으며, 기존의 이러한 부류의 착물은 이미 청색 등의 발광 재료로 1990년대 중반부터 많은 연구가 진행되어져 왔다.



[0018]

[0019] 한편, 일본특허공보 특개2002-305083호에는 하기의 화합물, 즉 티아졸 고리, 벤조티아졸 고리 및 벤젠 고리에 모두 수소가 치환된 화합물들에 대해서만 소자의 효율을 측정하고 있을 뿐, 다른 치환체가 치환된 화합물에 대해서는 공지되어 있지 않다. 한편, 화합물 B의 경우 100cd/m²에서 전력효율 2.6lm/W, 발광효율 5.3cd/A 및 구동 전압 6.5V를 나타내는 것이 공지되어 있다.



[0020]

[0021] 일반적으로, 유기 전계 발광 소자로 풀-컬러(full-color)를 구현하기 위해서는 녹색, 적색, 청색의 3가지 빛을 내는 발광소자를 필요로 한다. 청색은 청색 호스트에 청색 도펀트를 도핑하고, 전자수송층(ETL)으로 Alq3를 사용하여 구현하며, 청색 호스트의 특성에따라 Alq3를 생략할 수도 있다. 적색의 경우는 상기 소자 제작 과정 중에 녹색 불순물 대신에 적색 불순물을 도핑함으로 적색 파장을 얻을 수 있다. 녹색 발광 소자의 경우는 쿠마린(Coumarine) 혹은 퀴나크리돈(Quinacridone) 유도체들을 도펀트로서 사용하고 있다. 그리고 적색 발광 소자의

경우 DCM1이나 DCM2 등의 DCM(4-디시아노메틸렌-6-(p-디메틸아미노스티릴)-2-메틸-4H-피란) 유도체들이 도펀트로서 사용되어지고 있다{Journal of Applied Physics, 3610(1989) 참조}. 그러나, 상기 풀칼라 소자의 경우 실용화에 적합할 정도의 우수한 발광효율을 나타내지 못하고 있어, 발광효율을 개선하기위해 많은 연구가 진행되고 있으나, 현재까지 개발된 소자는 휘도, 색순도 모두 디스플레이로서 실용화를 만족할 만한 수준은 아니다. 따라서, 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 고휘도를 나타내며, 발광효율이 우수한 유기 전계 발광 소자가 요구되어진다.

발명의 내용

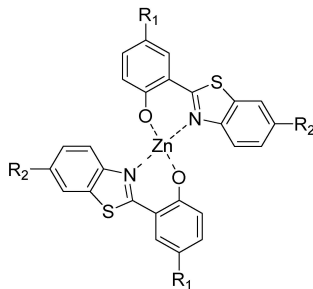
해결 하고자하는 과제

[0022] 본 발명의 목적은 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 발광 특성 및 물성 측면에서 매우 우수한 신규한 리간드 금속 착물을 골격으로 하는 아연(II) 착화합물을 제공하는 것이며, 또 다른 목적으로서 제조된 아연(II) 착화합물을 발광물질 또는 전자전달물질로 함유하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0023] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 아연(II) 착화합물 및 이를 발광물질 또는 전자전달물질로 함유하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[0024] [화학식 1]



[0025]

[0026] [R₁은 (C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시 또는 히드록시이며;

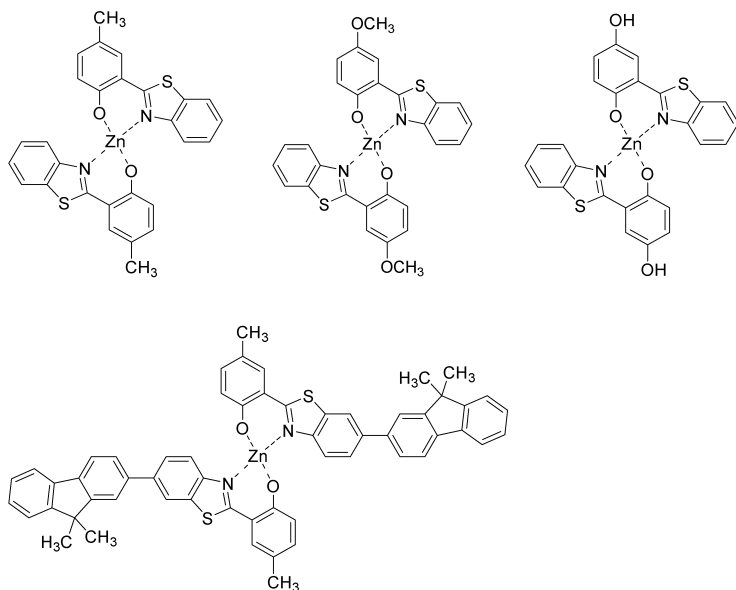
[0027] R₂는 수소 또는 (C6-C20)아릴이고, 상기 R₂의 아릴은 (C1-C20)알킬 또는 (C6-C20)아릴로 더 치환될 수 있다.]

[0028] 본 발명에 기재된 “알킬”은 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함한다.

[0029] 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 플루오레닐, 페난트릴 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0030] 상기 화학식 1에서 R₁은 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-뷰틸, i-뷰틸, t-뷰틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-뷰톡시, i-뷰톡시, t-뷰톡시, 펜톡시, 헥실옥시 또는 히드록시로부터 선택되고; R₂는 수소, 페닐, 나프틸, 9,9-다이메틸-9H-플루오레닐, 또는 9,9-다이페닐-9H-플루오레닐로부터 선택된다.

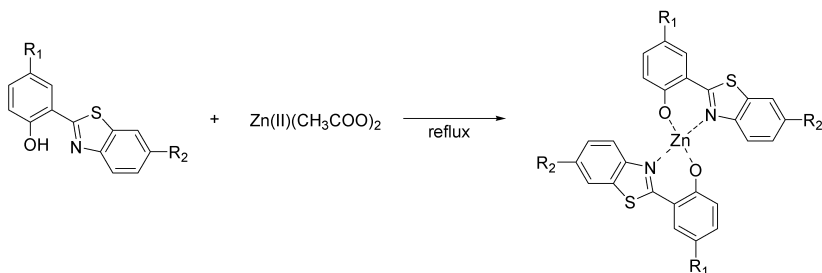
[0031] 상기 화학식 1의 화합물은 구체적으로 하기 화합물들로 예시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0032]

[0033] 본 발명에 따른 아연(II) 착화합물은 아연아세테이트(II)와 2-히드록시페닐벤조티아졸 유도체를 유기용매 내에서 환류반응시켜 제조되며, 구체적인 예를 들면 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 제조될 수 있다.

[0034] [반응식 1]



[0035]

[0036] [R_1 및 R_2 는 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

[0037] 또한 본 발명은 유기 전계 발광 소자(OLED)를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자(OLED)는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어진 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 아연(II) 착화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0038] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층은 발광층 및 전자전달층을 포함하며, 상기 발광층 또는 전자전달층 중 어느 하나 또는 두개 층은 상기 화학식 1의 아연(II) 착화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.

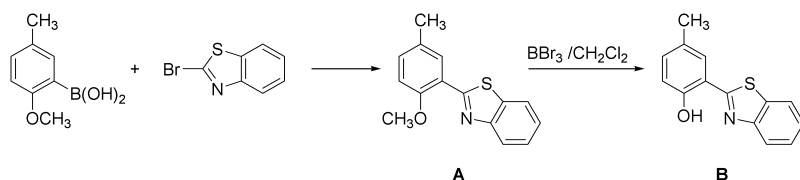
효 과

[0039] 본 발명에 따른 아연(II)착화합물은 우수한 발광효율을 가질 뿐만 아니라, 전자전달물질로 사용함으로써 소자의 구동전압을 낮추고 EL 파워 효율을 향상시켜 고휘도 및 고효율, 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 본 발명을 제조에 및 실시예에 의거하여 본 발명에 따른 신규한 전기 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 예시하나, 하기의 실시예들은 본 발명에 대한 이해를 돕기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[제조예 1] 화합물 B의 제조



[0042]

[0043] 화합물 A의 제조

[0044] 2-브로모-벤조티아졸 (4.631 g, 21.63 mmol)과 2-메톡시-5-메틸페닐보론산 (5.389 g, 32.44 mmol)를 톨루엔 (200 mL)에 혼합한 후 실린지(syringe)를 이용하여 2M Na_2CO_3 (60 mL)를 첨가하고, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (4 mole%)와 톨루엔 (50 mL)의 혼합용액을 가하였다. 반응혼합물을 48시간동안 환류교반시켰다. 상온으로 냉각시킨 후 유기층을 분리하고, 무수 MgSO_4 로 건조시키고, 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피(CH_2Cl_2 :n-hexane=1:2)로 정제하여 무색 오일의 화합물 A 5.050 g을 수득하였다(91%).

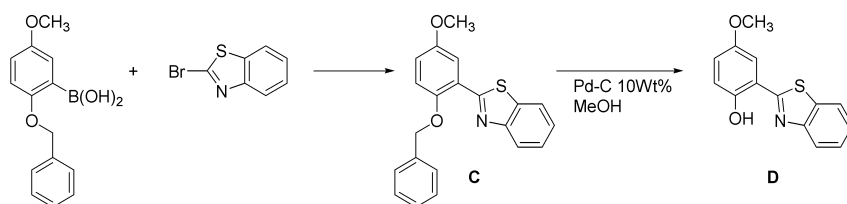
[0045] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , SiMe_4) 8.37 (s, 1H, phen), 8.07 (d, $J = 8.4\text{Hz}$, 1H, phen), 7.90 (d, $J = 7.2\text{ Hz}$, 1H, phen), 7.47 (t, $J = 7.2$, 6.9Hz, 1H, benz), 7.35 (t, $J = 6.9$, 7.2Hz, 1H, benz), 7.26 (d, $J = 8.1\text{ Hz}$, 1H, benz), 6.95 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H, benz), 4.01 (s, 3H, OCH_3), 2.38 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3):d 162.08, 154.95, 151.27, 135.21, 132.88, 129.81, 128.51, 126.10, 124.77, 122.91, 121.77, 120.55, 112.57, 56.17, 20.16.

[0046] 화합물 B의 제조

[0047] 건조된 Schlenk flask에 화합물 A (5.05 g, 19.77 mmol)를 가하고, 캐눌라(cannula)를 통해 다이클로로메탄 (200 mL)을 상기 플라스크에 첨가하였다. 드라이 아이스 베스(dry ice bath)에서 냉각시킨 후 BBr_3 (2.80 mL, 29.66 mmol)를 천천히 적가하고, 드라이 아이스 베스를 제거한 후 상온에서 48시간동안 교반시킨 후 물 (100 mL)를 가하고, 추출하여 얻어진 유기층을 무수 MgSO_4 로 건조시키고, 용매를 제거하여 흰색 고체 의 화합물 B 4.52 g을 수득하였다(95 %).

[0048] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , SiMe_4):d 12.94 (1H, s), 7.97 (1H, d, $J = 8.1\text{ Hz}$), 7.89 (1H, d, $J = 8.4\text{ Hz}$), 7.49 (1H, t, $J = 7.2$, 7.2 Hz), 7.46 (1H, s), 7.39 (1H, t, $J = 7.8$, 7.8 Hz), 7.18 (1H, d, $J = 8.4\text{ Hz}$), 7.00 (1H, d, $J = 8.4\text{ Hz}$), 2.35 (3H, s). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3):d 169.38, 155.73, 151.85, 133.73, 132.55, 128.65, 128.29, 126.61, 125.40, 122.10, 121.47, 117.61, 116.27, 20.47. EI-MS: 241. (calcd for MH^+ :241.31).

[0049] [제조예 2] 화합물 D의 제조



[0050]

[0051] 화합물 C의 제조

[0052] 상기 제조예 1에서 2-메톡시-5-메틸페닐보론산 대신에 2-(벤질옥시)-5-메톡시페닐보론산 (32.44 mmol)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1의 화합물 A의 제조방법과 동일한 방법으로 화합물 C를 수득하였다.

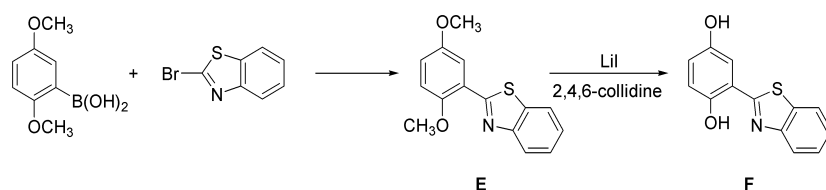
[0053] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , SiMe_4) 8.10 (s, 1H, phen), 8.08 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, benz), 7.91 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, benz), 7.51 (m, 3H, benz), 7.38 (m, 4H, benz), 7.02 (m, 2H, phen), 5.28 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{-benz}$), 3.90 (s, 3H, OCH_3). EI-MS:347.(calcd for MH^+ :347.43).

[0054] 화합물 D의 제조

[0055] 수소반응기에 2-(2-벤질옥시-5-메톡시-페닐)-벤조티아졸 (3.000 g, 8.634 mmol), 10 mL의 메탄올, 50mL의 THF 및 Pd-C 촉매 (0.3000 g)를 저어주면서 첨가한다. 반응기를 조립하고 밀폐한 후 수소가스를 연속해서 3번 정제하고 1기압 하 40°C 에서 24시간 동안 저어주면서 반응시킨다. 반응이 끝난 후 여과하고 용매를 제거하면 흰색 고체의 화합물 D 2.110 g을 수득하였다 (8.202 mmol, 95%).

[0056] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 12.01 (s, 1H, OH), 7.98 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, benz), 7.89 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, benz), 7.51 (t, $J = 7.8, 7.5$ Hz, 1H, benz), 7.41 (t, $J = 7.5, 7.2$ Hz, 1H, phen), 7.17 (s, 1H, phen), 7.07-7.01 (m, 2H, phen), 3.85 (s, 1H, OCH_3). EI-MS:257.(calcd for MH^+ :257.31).

[0057] [제조예 3] 화합물 F의 제조



[0058]

[0059] 화합물 E의 제조

[0060] 상기 제조예 1에서 2-메톡시-5-메틸페닐보론산 대신에 2,5-다이에톡시페닐보론산 (32.44 mmol)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1의 화합물 A의 제조방법과 동일한 방법으로 화합물 E를 수득하였다.

[0061] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , SiMe_4) 8.11 (m, 3H, phenandbenz), 8.09 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, benz), 7.48 (t, $J = 6.9, 6.9$ Hz, 1H, benz), 7.35 (t, $J = 7.8, 7.8$ Hz, 1H, benz), 6.99 (m, 2H, phen), 3.97 (s, 3H, OCH_3), 3.89 (s, 3H, OCH_3). EI-MS:271.(calcd for MH^+ :271.34).

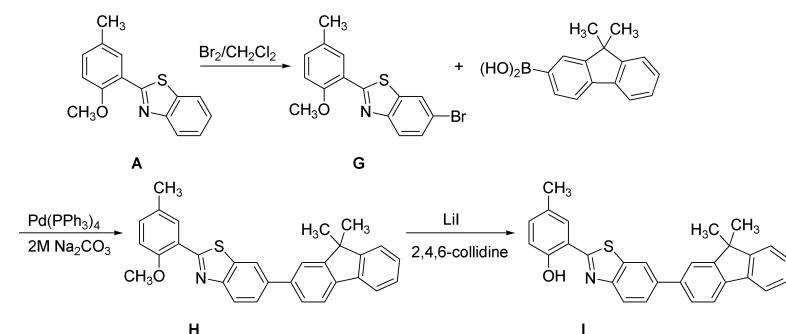
[0062] 화합물 F의 제조

[0063] 건조한 Schlenk 플라스크에 2-(2,5-다이에톡시페닐)-벤조티아졸 (2.429 g, 8.915 mmol), LiI(7.159 g, 54.490

mmol) 및 60 mL의 2,4,6-콜리딘을 첨가한다. 반응의 종결은 출발물질이 TLC 상에 완전히 없어질 때 까지 2일 동안 환류시키고, 반응이 끝난 후 용매를 제거하고, 물 100 mL에 녹인 후 2M HCl 수용액을 침전이 더 이상 일어나지 않을 때 까지 적가한다. 침전물을 여과하고 여과액이 중성이 될 때까지 여러번 물로 씻어준다. 침전물을 건조하면 흰색의 고체 화합물 F 1.521g을 수득하였다 (6.252 mmol, 70%).

[0064] ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) 10.87 (s, 1H, OH), 9.19 (s, 1H, OH), 8.12 (d, J = 8.1 Hz, 1H, benz), 8.03 (d, J = 7.8 Hz, 1H, benz), 7.58 (s, 1H, phen), 7.53 (m, 1H, benz), 7.43 (m, 1H, benz), 6.90 (s, 2H, phen). EI-MS:243.(calcd for MH^+ :243.28).

[0065] [제조예 4] 화합물 I의 제조



[0066]

[0067] 화합물 G의 제조

[0068] 화합물 A (5.802 g, 22.72 mmol)와 CHCl_3 (200 mL)를 혼합한 용액을 교반시키면서 Br_2 (4.358 g, 27.26 mmol)와 CHCl_3 (30 mL)를 혼합한 용액을 질소대기하 -79°C 에서 드랍와이즈 첨가하였다. 2시간에 걸쳐 상온으로 만든 후 상온에서 3일동안 교반시켰다. 반응 혼합물을 NaHSO_3 수용액 (2.837 g, 27.27 mmol)으로 세척하고, 추출한 뒤 유기층을 무수 MgSO_4 로 건조시키고 감압하에서 용매를 제거하여 갈색 잔사를 얻었다. 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(methylene chloride:n-hexane=1:2)로 정제하여 흰색 고체로 화합물 G 3.950 g를 수득하였다(11.81 mmol, 52%).

[0069] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , SiMe_4): δ 8.31 (1H, s), 8.04 (1H, s), 7.92 (1H, d, J = 9.7 Hz), 7.57 (1H, d, J = 8.7 Hz), 7.26 (1H, d, J = 2.7 Hz), 6.97 (1H, d, J = 8.4 Hz), 4.03 (3H, s), 2.40 (3H, s). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3):163.86, 155.31, 150.92, 137.81, 132.74, 130.57, 129.44, 129.30, 123.74, 123.66, 121.31, 117.89, 111.62, 55.78, 20.43. EI-MS:334.(calcd for MH^+ :334.23).

[0070] 화합물 H의 제조

[0071] 상기 제조예 1에서 2-메톡시-5-메틸페닐보론산 대신에 화합물 G (0.748 g, 2.23 mmol)를 사용한 것과 2-브로모벤조티아졸 대신에 9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2-보론산 (0.800 g, 3.35 mmol)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1의 화합물 A의 제조방법과 동일한 방법으로 화합물 H를 수득하였다(열은 노란색 결정, 0603 g, 1.263 mmol, 57%).

[0072] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , SiMe_4): δ 8.37 (1H, s), 8.19(1H, s), 8.16(1H, d, J = 8.7 Hz), 7.82-7.73 (4H, m), 7.65 (1H, d, J = 8.0 Hz), 7.47 (1H, m), 7.35 (2H, m), 7.26 (1H, d, J = 9 Hz), 6.97 (1H, d, J = 8.4 Hz), 4.04 (3H, s), 2.41 (3H, s), 1.56 (6H, s). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 163.50, 155.31, 154.32, 153.83, 151.38, 140.00, 138.74, 138.48, 138.26, 136.92, 132.43, 130.532, 129.46, 127.27, 127.03, 126.41, 125.74, 122.69, 122.63, 121.80, 121.61, 120.38, 120.08, 119.39, 111.68, 55.83, 46.93, 27.21,

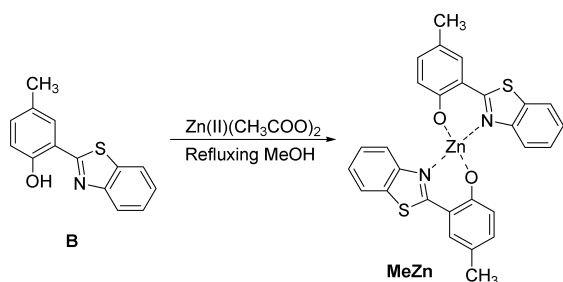
20.47. EI-MS: 447. (calcd for MH^+ :447.59).

[0073] **화합물 I의 제조**

[0074] 화합물 H (0.623 g, 0.258 mmol)와 2,4,6-콜리딘 (50 mL)를 혼합한 후, 밤새도록 환류시켰다. 상온으로 냉각시킨 후, 80℃에서 진공증류로 2,4,6-콜리딘을 제거시켰다. 생성된 조 생성물을 물에 용해시킨 후 2 M HCl 로 중성화시키고, EA로 추출하였다. 추출된 유기층을 무수 $MgSO_4$ 로 건조시키고, 용매를 제거하여 얻어진 잔사를 실리카 컬럼 크로마토그래피(EA:n-hexane=1:1)로 정제시켜 노란색 고체로 화합물 I 0.255 g을 수득하였다(73%).

[0075] 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, $SiMe_4$): δ 12.30 (1H, s, OH), 8.08(1H, s), 7.97 (1H, d, J = 8.4 Hz), 7.67-7.70 (3H, m), 7.68 (1H, s), 7.56 (1H, d, J = 8.1 Hz), 7.46-7.42 (2H, m), 7.37-7.30 (2H, m), 7.15 (1H, d, J = 8.4 Hz), 7.00 (1H, d, J = 8.4 Hz), 2.32 (3H, s), 1.55 (6H, s). ^{13}C NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 169.30, 155.71, 154.36, 153.79, 151.04, 139.31, 139.19, 138.78, 138.60, 133.36, 128.63, 128.23, 127.40, 127.05, 126.37, 126.27, 122.60, 122.06, 121.47, 120.40, 120.14, 119.57, 117.59, 116.34, 46.93, 27.17, 20.43. EI-MS: 433. (calcd for MH^+ :433.57).

[0076] **[실시예 1] MeZn의 제조**

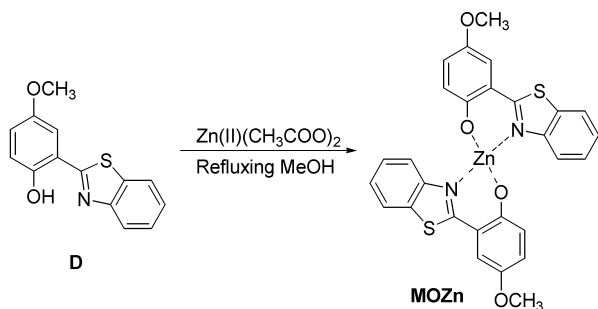


[0077]

[0078] 글로브 박스에서 화합물 B (0.623 g, 0.258 mmol)와 $Zn(acetate)_2$ (0.261 g, 1.421 mmol)를 플라스크에 넣고, 캐놀라(cannula)를 이용하여 드라이 메탄올 (50 mL)을 상기 플라스크에 첨가한 후 100℃에서 48시간동안 환류시키고 상온으로 냉각시켰다. 생성된 고체는 필터하고 드라이 메탄올로 여러번 세척하여 흰색 고체의 MeZn을 수득하였다(0.400 g, 0.733 mmol, 57%).

[0079] 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, $SiMe_4$): δ 7.78 (d, J = 7.5 Hz, 1H, benz), 7.51 (s, 1H, phen), 7.43 (d, J = 7.8 Hz), 7.26-7.18 (m, 3H, phenandbenz), 6.93 (d, J = 8.7 Hz, 1H, Phen), 2.34 (s, 3H, CH_3). Anal. Calc.(%) for $C_{28}H_{20}ZnN_2O_2S_2$: C 61.59, H 3.69, N 5.13, S 11.75; Found (%): C 61.55, H 3.89, N 5.05, S 11.63.

[0080] **[실시예 2] MOZn의 제조**



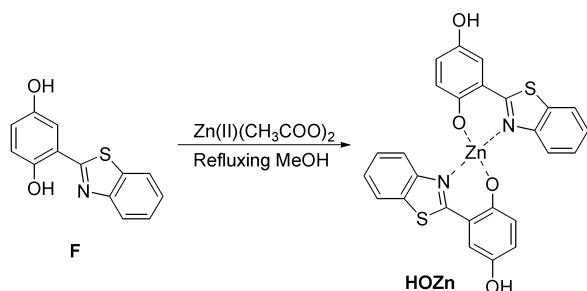
[0081]

[0082] 화합물 B 대신에 화합물 D (0.258 mmol)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 MOZn을 수득

하였다(57%).

[0083] ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 8.17 (d, J = 8.4 Hz, 1H, benz), 8.08 (d, J = 7.5 Hz, 1H, benz), 7.53 (t, J = 7.2, 7.5 Hz, 1H, benz), 7.43 (t, J = 7.5, 7.5 Hz, 1H, Benz), 7.13 (s, 1H, phen), 6.99 (d, J = 5.7, 3.3 Hz, 1H, phen), 3.74 (s, 3H, OCH_3). Anal. Calc. (%) for $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{ZnN}_2\text{O}_4\text{S}_2$: C 58.18, H 3.49, N 4.85, S 11.10; Found (%): C 58.03, H 3.37, N 5.01, S 11.11.

[실시예 3] HOZn의 제조

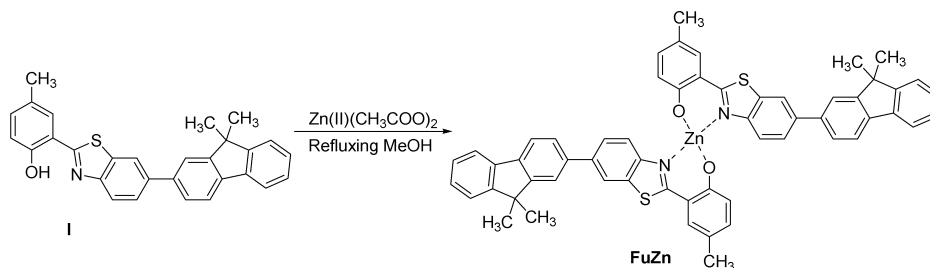


[0085]

[0086] 화합물 B 대신에 화합물 F (0.258 mmol)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 HOZn을 수득하였다(58%).

[0087] ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 8.77 (s, 1H, phen), 8.02 (m, 2H, benz), 7.43–7.39 (m, 2H, benz), 6.85–6.64 (m, 2H, phen), 3.36 (s, 3H, CH_3). Anal. Calc. (%) for $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{ZnN}_2\text{O}_4\text{S}_2$: C 56.78, H 2.93, N 5.09, S 11.66; Found (%) : C 56.63, H 2.85, N 5.02, S 11.44.

[실시예 4] FuZn의 제조



[0089]

[0090] 화합물 B 대신에 화합물 I (0.258 mmol)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 HOZn을 수득하였다.

[0091] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.05 (m, 1H, benz), 7.76–7.71 (m, 3H, benz and flu), 7.56–7.48 (m, 3H, benz and flu), 7.45–7.42 (m, 1H, flu), 7.36–7.33 (m, 3H, phen and flu), 7.26–7.22 (m, 1H, phen), 6.99–6.96 (m, 1H, phen), 2.37 (s, 3H, CH_3), 1.57 (s, 3H, CH_3), 1.49 (s, 3H, CH_3). Anal. Calc. (%) for $\text{C}_{58}\text{H}_{44}\text{ZnN}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C 74.86, H 4.77, N 3.01, S 6.89; Found (%) : C 74.58, H 2.97, N 2.96, S 6.64.

[실시예 1] 본 발명에 따른 Zn(II) 착물을 이용한 OLED 소자의 제조

[0093] 모든 OLED는 용매(IPA, DI water) 및 오존 처리된 ITO(1200 Å/30ohm) 기판에 제조되었다. 증착 과정은 다음과 같다: 1×10^{-6} torr에서 정공주입층(HIL)으로 2-TNATA[4,4',4''-Tris(N-(2-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamine]를 60nm 두께로 증착시키고, 정공전달층(HTL)으로 NPB[N,N-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine]를 15nm 두께로 증착시키고, 발광층(EML)을 1 Å/초의 증착속도로 30nm 두께로 증착

시켰다. 전자전달층(ETL)으로 Alq₃ 또는 본 발명의 Zn(II) 착물을 30nm 두께로 증착시킨 후 전자주입층(EIL)으로 LiF를 1nm 두께로 증착시켰다. 마지막으로 새도우 마스크를 통해 10Å/초의 증착속도로 Al 음극을 200nm 두께로 증착시켜 ITO / 1-TNATA (60nm) / NPB (15nm) / EML (30nm) / Alq₃ 또는 본 발명의 Zn(II)착물 (30nm) /LiF (1nm) / Al (200nm)구조의 소자를 제작하였다. 제조된 소자의 전류-전압(I-V) 특성은 Keithley 2400 electrometer로 측정하였고, 광 세기는 Minolta CS-1000으로 측정하였다.

[0094] 본 발명의 Zn(II) 착물의 EL 특성을 측정하기 위하여, MeZn, MOZn, HOZn 및 FuZn 각각을 발광층(EML)에 채용시킨 후, 전압(V), 밝기(cd/m²), 발광효율(cd/A) 및 파워효율(lm/W)을 전류밀도 10mA/cm² 및 100mA/cm²에서 각각 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0095] [표 1]

EML	@ 10 mA/cm ²					@ 100 mA/cm ²				
	V	cd/m ²	cd/A	lm/W	색좌표	V	cd/m ²	cd/A	lm/W	색좌표
MeZn	6.3	184	1.84	0.91	(0.28, 0.44)	9.4	1870	1.87	0.62	(0.27, 0.43)
MOZn	7.3	210	2.10	0.91	(0.34, 0.56)	11.0	1876	1.88	0.54	(0.33, 0.56)
FuZn	5.1	190	1.90	1.17	(0.38, 0.50)	9.4	1845	1.85	0.62	(0.37, 0.50)

[0096]

[0097] FuZn 소자의 경우 적색-편이는 리간드의 확장된 π -콘จู게이션에 기인된 것으로 예측되며, MeZn과 MOZn에 비해, EL 스펙트럼에서 넓은 FWHM (130nm)을 나타냈다. 이는 리간드의 분자내 상호 작용 때문인 것으로 보인다.

[0098] 또한, 도 3은 MeZn, MOZn 및 FuZn 소자의 전류밀도-전압(J-V) 특성과 휘도-전압(L-V) 특성을 나타내는 스펙트럼으로, 모든 소자가 전형적인 다이오드 특성을 나타내는 것을 알 수 있고, 100cd/m²에서 소자의 구동전압이 5.0~7.32V 범위이며, 특히 FuZn 소자는 가장 가파른 전류밀도-전압 특성과 가장 낮은 구동전압을 가지고 있으며, 또한, 10,400cd/m²의 최대 밝기를 나타냈다.

[0099] 도 4는 상기 제조된 소자의 EL 스펙트럼으로, 인가된 전압에 따른 어떠한 변화도 관찰되지 않았으며, 소자의 EL 최대 파장은 495~551nm 범위이다. MeZn과 MOZn 소자는 PL 스펙트럼에 비해 10nm 정도 청색-편이를 나타냈으며, MeZn 소자[ITO / 1-TNATA (60nm) / NPB (15nm) / MeZn (30nm) / Alq₃ (30nm) /LiF (1nm) / Al (200nm)]는 더 청색-편이된 EL 스펙트럼을 나타냈다(21nm).

[0100] 본 발명의 Zn(II) 착물의 전자전달 특성을 알아보기 위하여 전자전달층(ETL)에 MeZn 또는 MOZn을 각각 채용시킨 후 하기의 적(R), 녹(G) 및 청(B) EL 소자를 제작하였다.

[0101] 적색소자 : ITO / 1-TNATA (60nm) / NPB (15nm) / Alq₃:7% DCM II (30nm) / ETL (30nm) /LiF (1nm) / Al (200nm)

[0102] 녹색소자 : ITO / 1-TNATA (60nm) / NPB (15nm) / Alq₃ (30nm) / ETL (30nm) /LiF (1nm) / Al (200nm)

[0103] 청색소자 : ITO / 1-TNATA (60nm) / NPB (15nm) / DPVBi (30nm) / ETL (30nm) /LiF (1nm) / Al (200nm)

[0104] 비교소자 : ITO / 1-TNATA (60nm) / NPB (15nm) / Alq₃:7% DCM II, Alq₃ 또는 DPVBi (30nm) / ETL (30nm) /LiF (1nm) / Al (200nm)

[0105] 2-TNATA와 NPB는 각각 정공주입층과 정공전달층으로써 채용되었다. Alq₃는 높은 이동도를 가진 전자전달 물질로 널리 알려져 있다.

[0106] 도 5는 OLED 소자에 사용된 물질의 에너지 레벨 다이어그램이다.

[0107] 본 발명의 Zn(II) 착물이 ETL로 채용된 RGB 소자의 휘도-전압(L-V) 특성과 파워효율-전류밀도 특성을 나타내는

스펙트럼을 도 6-8에 도시하였다. 소자효율은 파워소비와 직접적으로 비교하여 파워효율(lm/W)에 의해 측정되었다(도 9, 10 및 11). 모든 소자는 전자전달물질로 본 발명의 Zn(II) 착물이 채용됐음에도 불구하고 원래의 발광을 하였으며, 인가되는 전압에 따라 변화없이 안정한 발광특성을 나타냈다.

또한, 전자전달물질로 본 발명의 Zn(II) 착물이 채용된 RGB소자의 EL 특성을 측정하기 위하여, 전압(V), 밝기(cd/m^2), 발광효율(cd/A) 및 파워효율(lm/W)을 전류밀도 10mA/cm^2 에서 각각 측정하여 하기 표 2 나타내었다.

[표 2]

ETL	청색				녹색				적색			
	V	cd/m^2	cd/A	lm/W	V	cd/m^2	cd/A	lm/W	V	cd/m^2	cd/A	lm/W
Alq_3	8.6	359	3.59	1.31	6.3	421	4.21	2.09	6.2	112	1.12	0.57
MeZn	4.9	266	2.66	1.71	5.1	454	4.54	2.80	5.1	105	1.05	0.65
MOZn	7.3	19	3.19	1.37	6.4	366	3.66	1.80	6.3	79	0.79	0.39

상기 표 2에서, 전자전달물질로 MeZn이 채용된 소자가 모든 RGB 소자 중에서 가장 좋은 특성을 나타냈다. 전류밀도 10mA/cm^2 에서 전자전달물질로 Alq_3 가 채용된 소자에 비해 적색 및 녹색 소자는 1.1~1.2V로 다소 감소된 구동전압을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, 청색소자의 경우 구동전압이 3.7V까지 확연하게 감소되었다. 500cd/m^2 , 2000cd/m^2 및 1000cd/m^2 에서 전자전달물질로 MeZn이 채용된 소자와 Alq_3 가 채용된 소자를 비교한 결과, 각 소자들은 8.52V에서 7.30V로 1.22V의 구동전압 감소, 9.01V에서 6.82V로 2.19V의 구동전압 감소, 10.30V에서 6.50V로 3.80V의 구동전압 감소를 나타내 현저하게 개선된 전류밀도-전압(J-V) 특성을 나타냈다. 특히, 청색 소자의 경우 MeZn의 EL 특성이 현저하게 개선되었다. 이는 MeZn(2.65eV)와 DPVBi(2.8eV)의 LUMO 에너지 레벨 사이의 차이가 Alq_3 (3.1eV)에 비해 상대적으로 작은 LUMO 에너지 레벨을 가져 전자전달물질로써 전자 주입이 더 용이하기 때문이다. 또한, 전자전달물질로 MeZn이 채용된 소자의 파워효율은 모든 RGB 소자에서 Alq_3 가 채용된 소자에 비해 1.14~1.34배 개선된 결과를 나타냈다. 이로부터 현재 널리 사용되고 있는 전자재료물질인 Alq_3 를 대신하여 소자의 특성을 변화시키지 않으면서 본 발명의 아연(II)착물을 전자재료물질로써 사용할 수 있음을 알 수 있다.

한편, FuZn 을 발광층에 함유하면서 MeZn 또는 Alq_3 를 전자전달재료로 채용한 OLED 소자를 제작하여 EL특성을 하기 표 3과 표 4에 나타내었다(도 12).

[표 3]

ITO/2-TNATA(60nm)/NPB(15nm)/ $\text{FuZn}(30\text{nm})/\text{MeZn}(30\text{nm})$ /LiF(1nm)/Al(200nm)

전류밀도 (mA/cm^2)	전압 (V)	밝기 (cd/m^2)	효율 (cd/A)	파워효율 (lm/W)	색좌표 (x, y)
10	5.68	152.7	1.53	0.93	(0.383, 0.510)
25	7.24	395.0	1.58	0.75	(0.381, 0.512)
50	8.58	799.6	1.60	0.64	(0.379, 0.512)
100	10.20	1601.0	1.60	0.54	(0.376, 0.510)

[표 4]

[0117] ITO/2-TNATA(60nm) /NPB(15nm)/FuZn(30nm)/Alq₃(30nm)/ LiF(1nm)/Al(200 nm)

전류밀도 (mA/cm ²)	전압 (V)	밝기 (cd/m ²)	효율 (cd/A)	파워효율 (lm/W)	색좌표 (x, y)
10	6.59	163.1	1.63	0.86	(0.382, 0.514)
25	8.08	426.8	1.71	0.73	(0.379, 0.515)
50	9.33	881.8	1.76	0.65	(0.377, 0.514)
100	10.80	1793.0	1.79	0.57	(0.374, 0.513)

[0118]

[0119] 상기 표 3 및 표 4로부터 FuZn(EML)/MeZn(ETL) 소자의 파워효율(lm/W)는 FuZn(EML)/Alq₃(ETL) 소자에 비해 1.1 배 이상 개선되었음을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0120]

도 1 -OLED 소자의 단면도

[0121]

도 2 - 일반적인 OLED 재료의 분자 구조

[0122]

도 3 - 소자[ITO / 2-TNATA (60nm) /NPB (15nm) / EMLs (30nm) / Alq₃ (30nm) / LiF (1nm) / Al (200nm)]의 전류밀도-전압 (J - V) 특성 (삽입도: 소자의 휘도-전압 (L - V) 특성)

[0123]

도 4 - 전류밀도 10mA/cm² 에서 측정된 소자[ITO / 2-TNATA (60nm) / NPB (15nm) / EMLs (30nm) / Alq₃ (30nm) / LiF (1nm) / Al (200nm)]의 EL 스펙트라(삽입도 : PL 스펙트라)

[0124]

도 5 - OLED 에 사용된 물질의 에너지 레벨 다이어그램(in eV)

[0125]

도 6 - 청색 소자[ITO / 2-TNATA (60nm) / NPB (15nm) / DPVBi (30nm) / ETLs (30nm) / LiF (1nm) / Al (200nm)]의 휘도-전압(L - V)특성(삽입도: 파워효율-전류밀도 특성).

[0126]

도 7 - 녹색 소자[ITO / 2-TNATA (60nm) / NPB (15nm) / Alq₃ (30nm) / ETLs (30nm) / LiF (1nm) / Al (200nm)]의 휘도-전압(L - V)특성(삽입도: 파워효율-전류밀도 특성)

[0127]

도 8 - 적색 소자[ITO / 2-TNATA (60nm) / NPB (15nm) / Alq₃:7%DCMII (30nm) / ETLs (30nm) / LiF (1nm) / Al (200nm)]의 휘도-전압(L - V)특성(삽입도: 파워효율-전류밀도 특성)

[0128]

도 9 - 청색 OLED 소자[ITO / 2-TNATA (60nm) / NPB 15nm) / DPVBi (30nm) / ETLs (30nm) / LiF (1nm) / Al (200 nm)]의 전류밀도-전압 특성

[0129]

도 10 - 녹색 OLED 소자[ITO / 2-TNATA (60nm) / NPB (15nm) / Alq₃ (30nm) / ETLs (30nm) / LiF (1nm) / Al (200nm)]의 전류밀도-전압 특성

[0130]

도 11 - 적색 OLED 소자[ITO / 2-TNATA (60nm) / NPB (15nm) / Alq₃:7%DCMII (30nm) / ETLs (30nm) /LiF (1nm) / Al (200nm)]의 전류밀도-전압 특성

[0131]

도 12 - 소자[ITO / 2-TNATA (60nm) / NPB (15nm) / FuZn (30nm) / ETLs (30nm) / LiF (1nm) / Al (200 nm)]의 전류밀도-전압 특성 (삽입도 : 전류밀도 대 파워효율 특성)

[0132]

<도면 부호에 대한 부호의 설명>

[0133]

1 - 글래스 2 - 투명전극

[0134]

3 - 정공주입층 4 - 정공전달층

[0135]

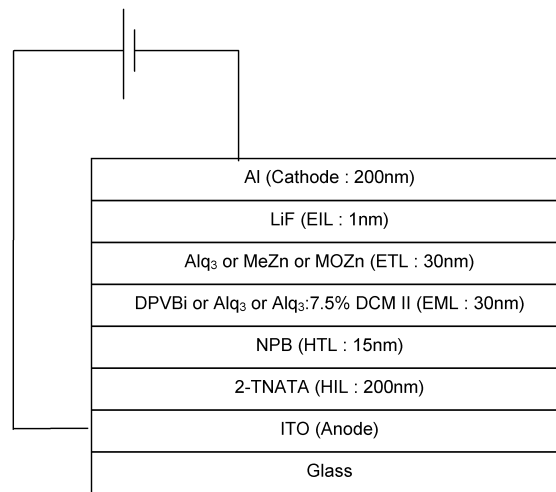
5 - 발광층 6 - 전자전달층

[0136]

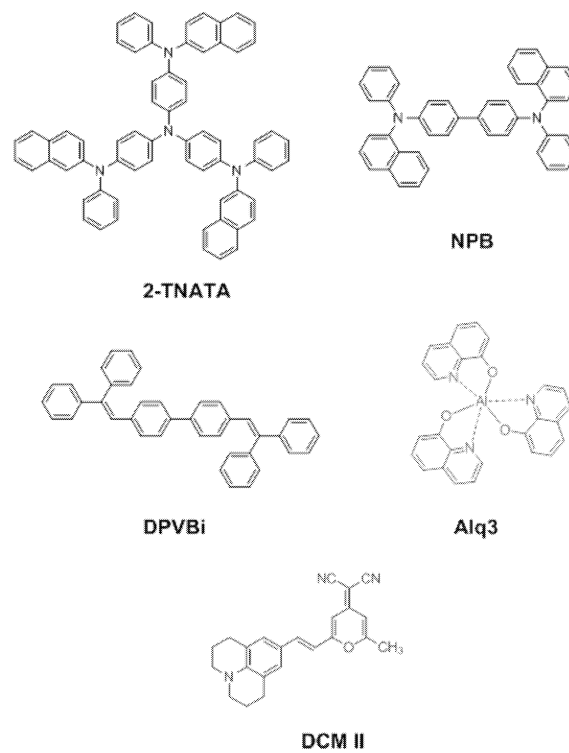
7 - 전자주입층 8 - Al 음극

도면

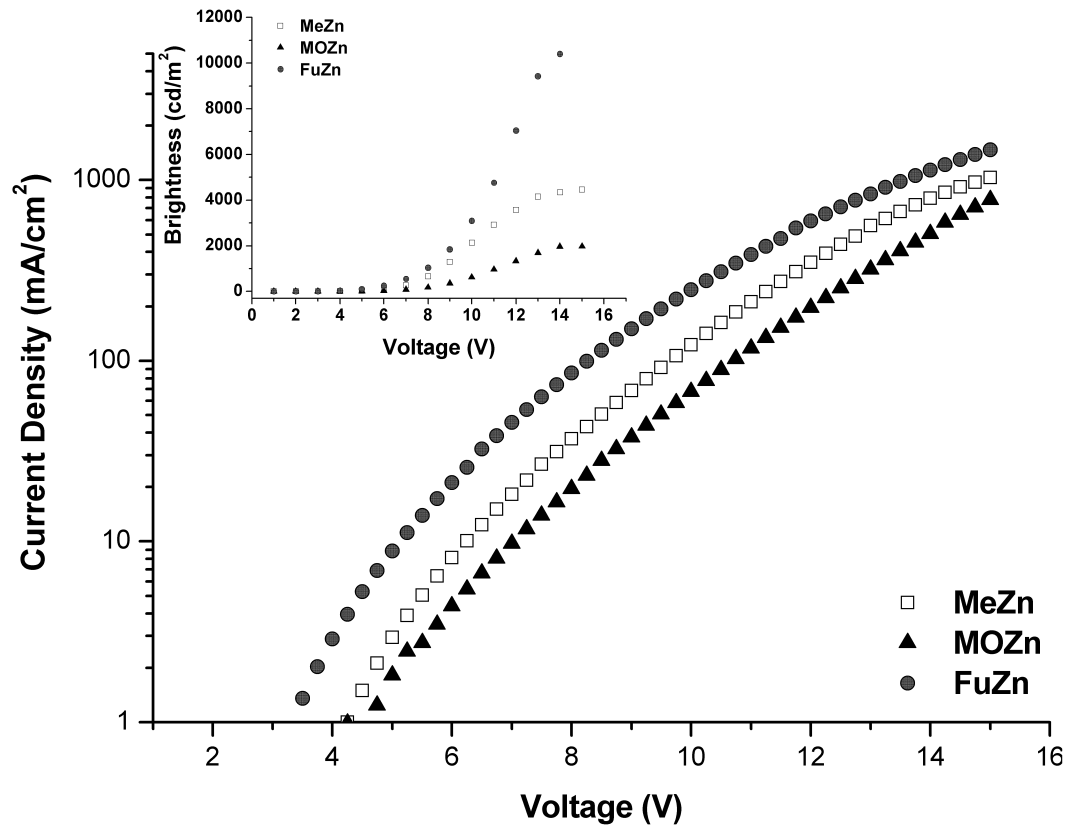
도면1



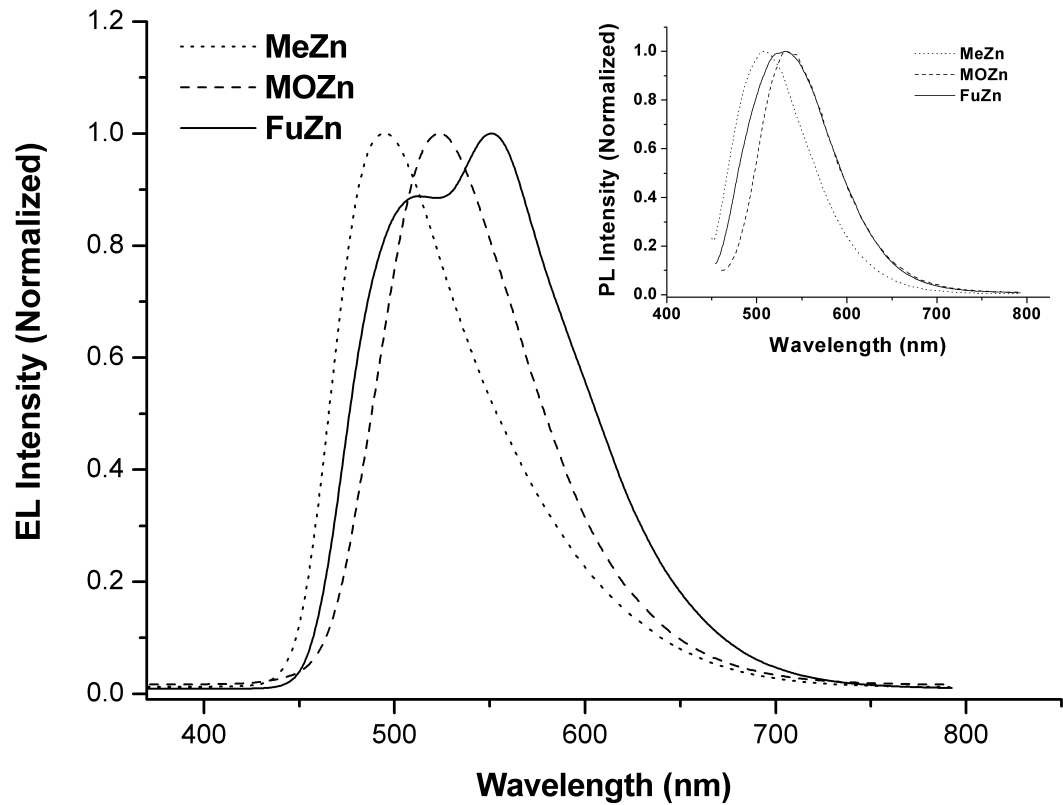
도면2



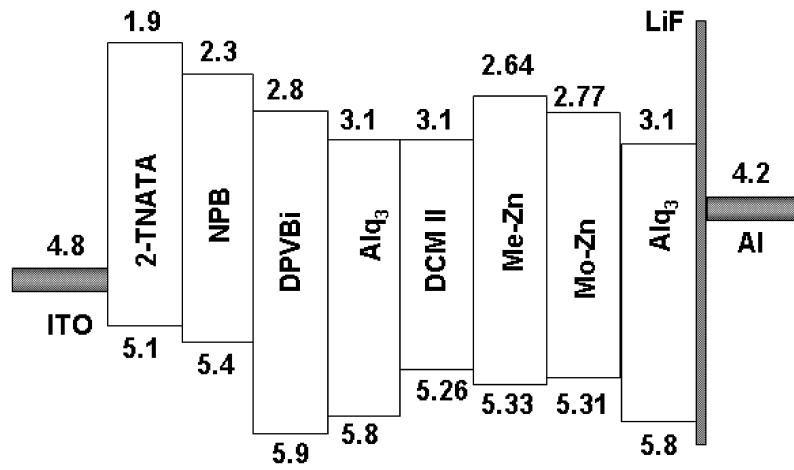
도면3



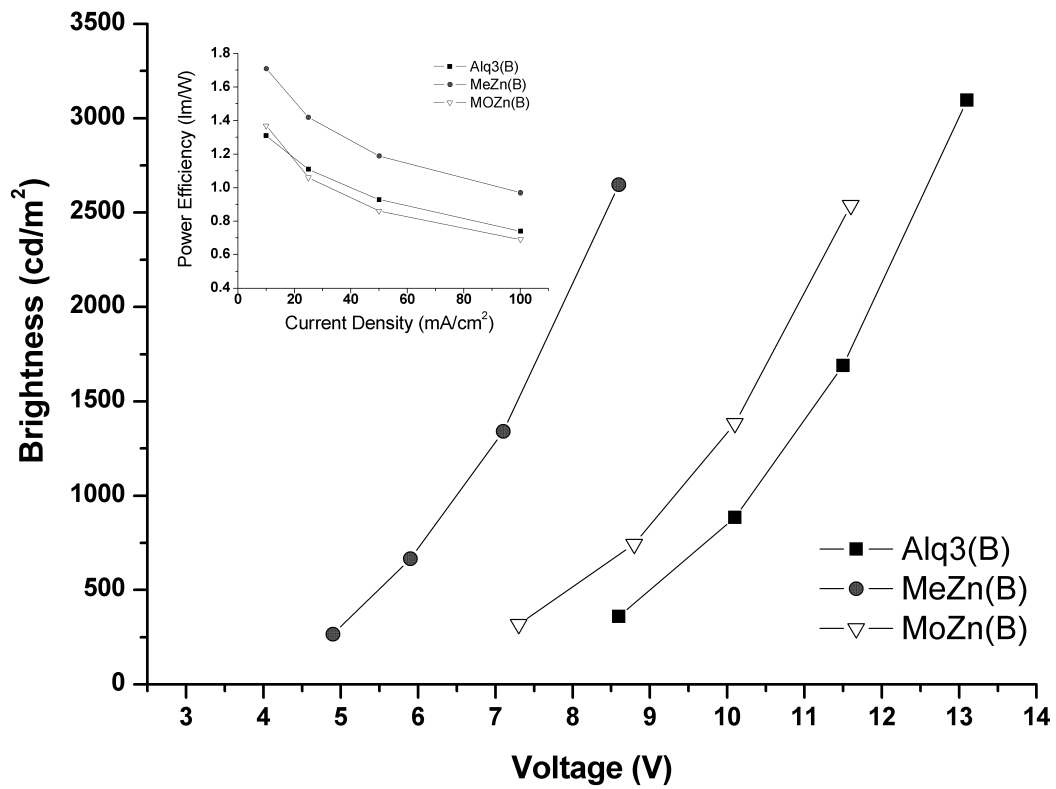
도면4



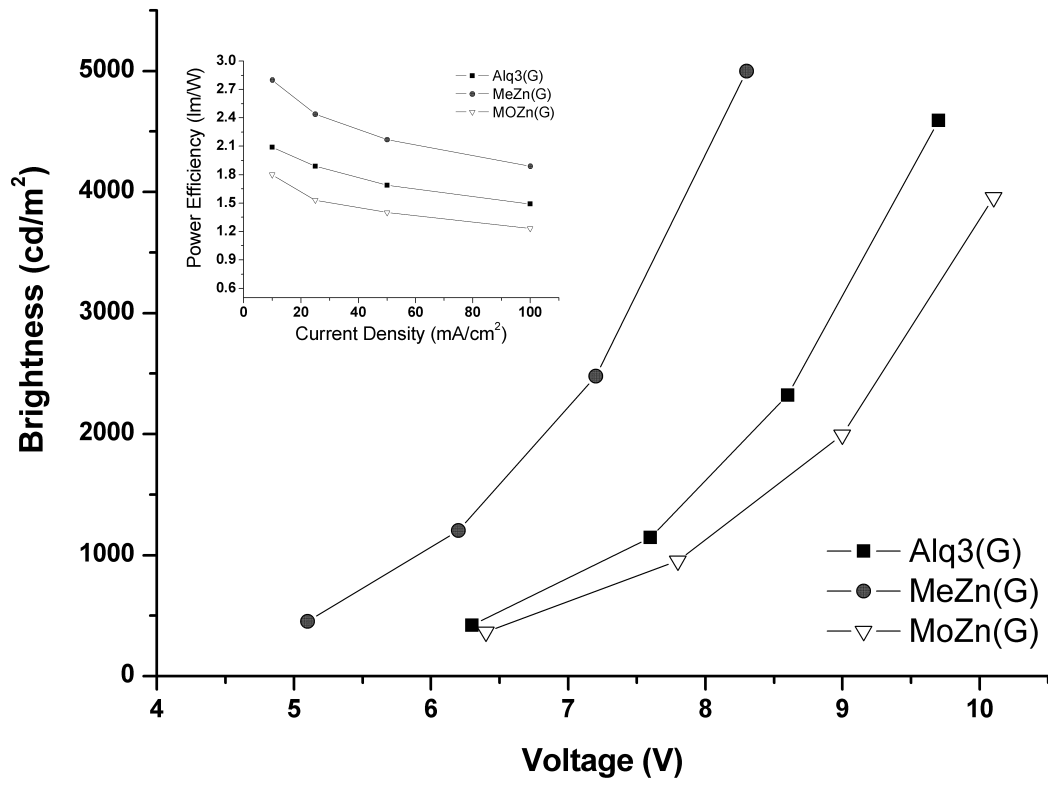
도면5



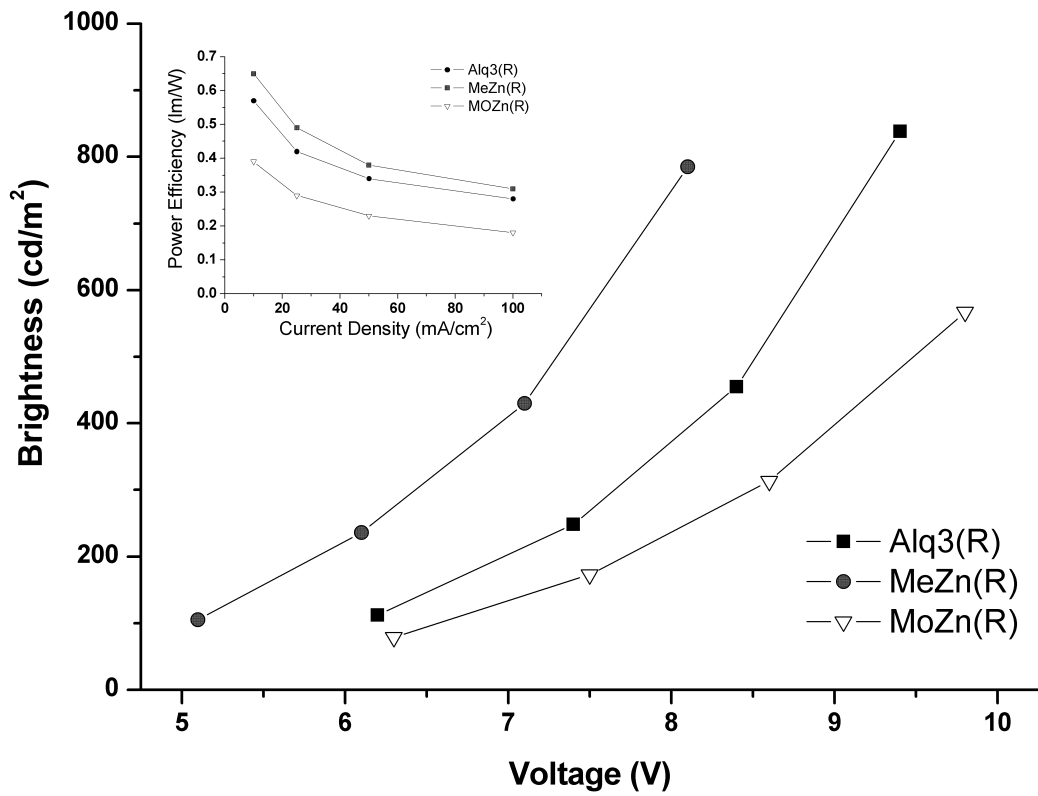
도면6



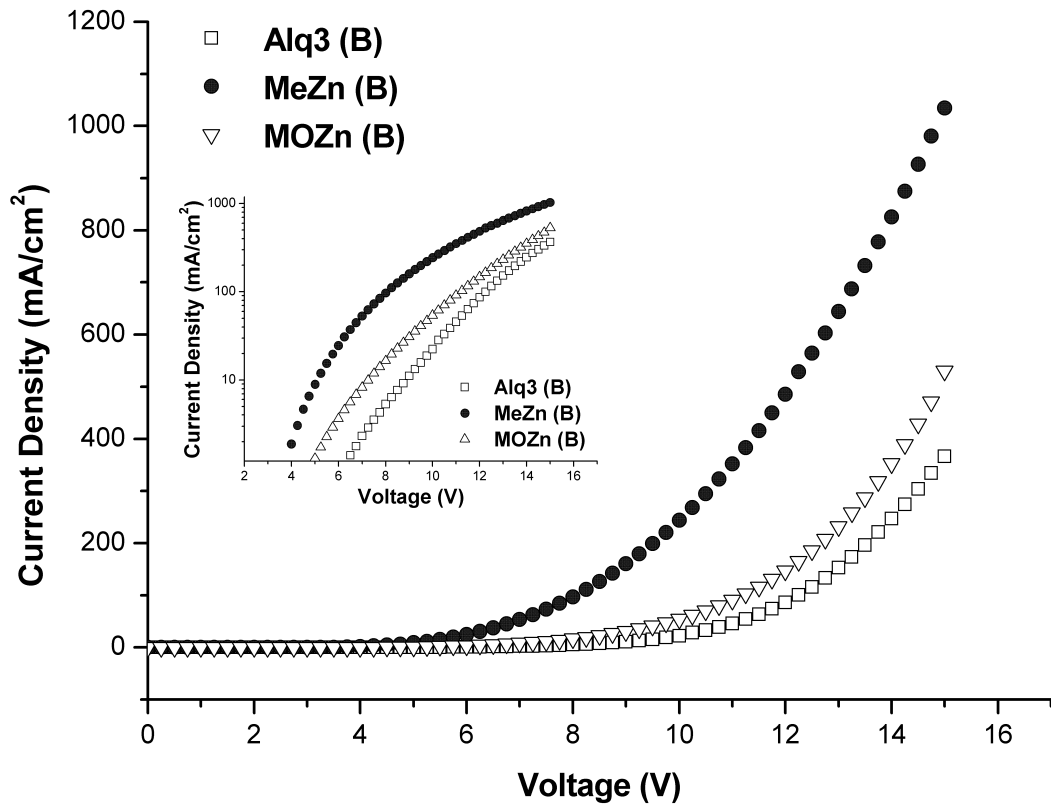
도면7



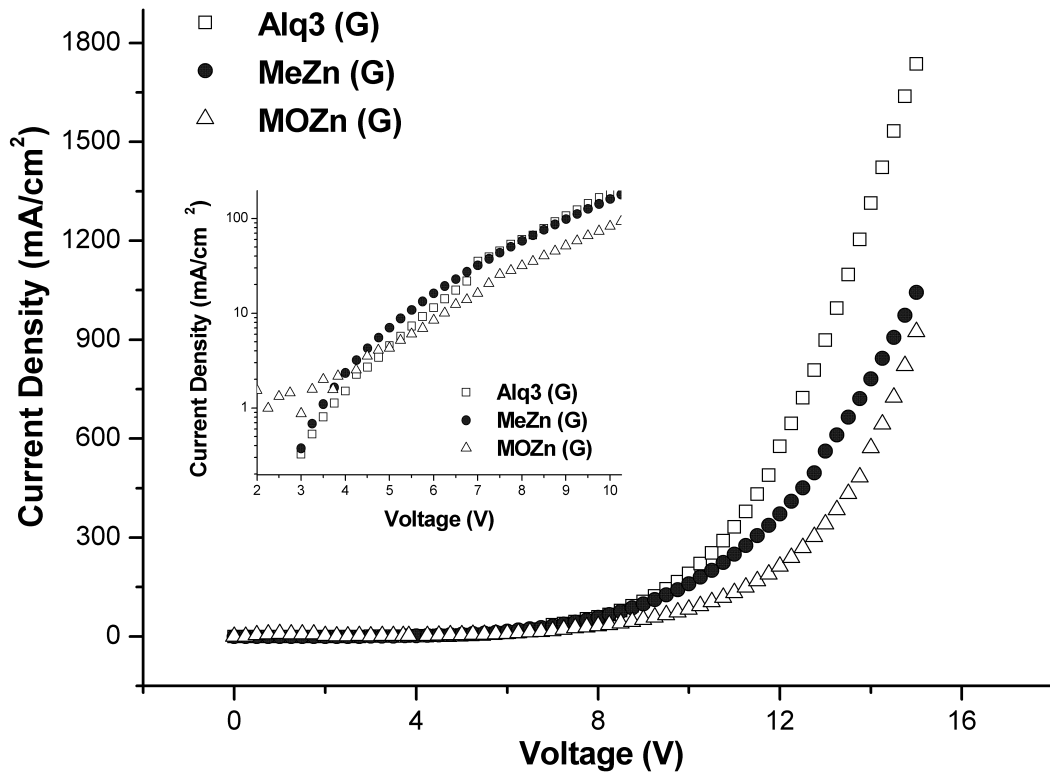
도면8



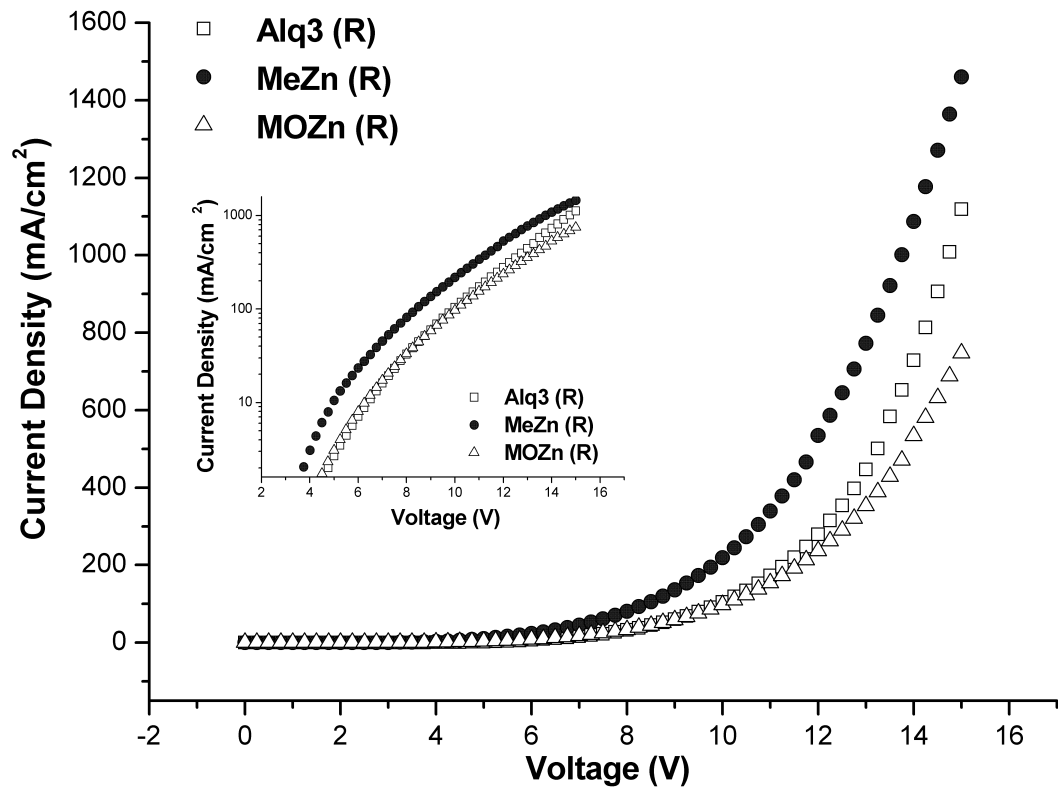
도면9



도면10



도면11



도면12

