



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0109309
(43) 공개일자 2021년09월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H01L 51/52 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/008 (2013.01)
H01L 51/0071 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0024429
(22) 출원일자 2020년02월27일
심사청구일자 2020년02월27일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
박중욱
서울특별시 강남구 남부순환로363길 30, 103동 1004호(도곡동, 도곡쌍용예가아파트)
강석우
인천광역시 남동구 앵고개로815번길 22, 324동 1108호 (논현동, 소래휴먼시아3단지아파트)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

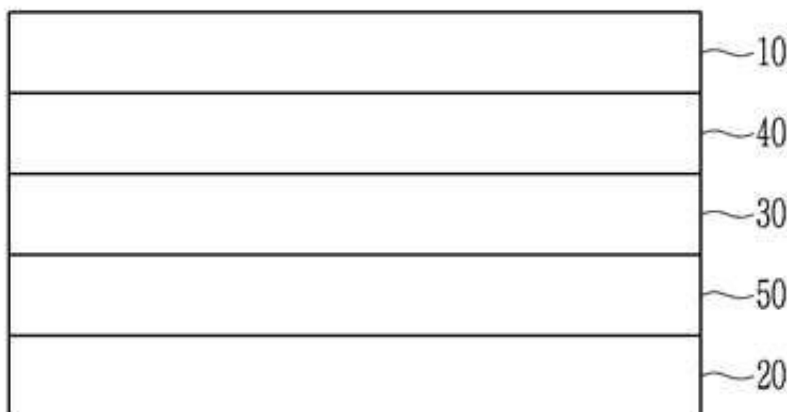
(54) 발명의 명칭 광전자 소자

(57) 요약

서로 마주하는 제1 전극과 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 위치하는 유기층을 포함하고, 상기 유 (뒷면에 계속)

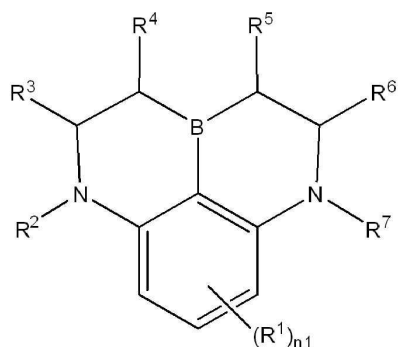
대표도 - 도1

100



기층은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 광전자 소자를 제공한다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1의 정의는 상세한 설명에 기재된 바와 같다.)

(52) CPC특허분류

H01L 51/5024 (2013.01)

H01L 51/5048 (2013.01)

H01L 51/52 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345321158
과제번호	2020R1A6A1A03048004
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	디스플레이 부품소재 지역혁신센터
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간	2020.06.01~2021.02.28

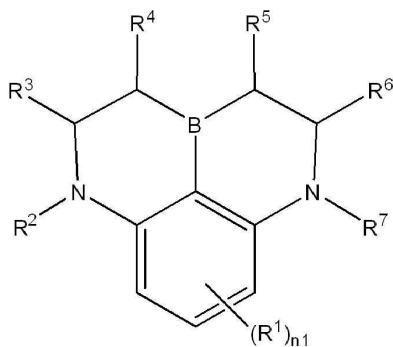
명세서

청구범위

청구항 1

서로 마주하는 제1 전극과 제2 전극, 및
상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 위치하는 유기층
을 포함하고,
상기 유기층은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는,
광전자 소자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 내지 R^7 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로아릴기이고,

R^2 및 R^3 은 서로 융합고리를 형성할 수 있고,

R^3 및 R^4 은 서로 융합고리를 형성할 수 있고,

R^5 및 R^6 은 서로 융합고리를 형성할 수 있고,

R^6 및 R^7 은 서로 융합고리를 형성할 수 있고,

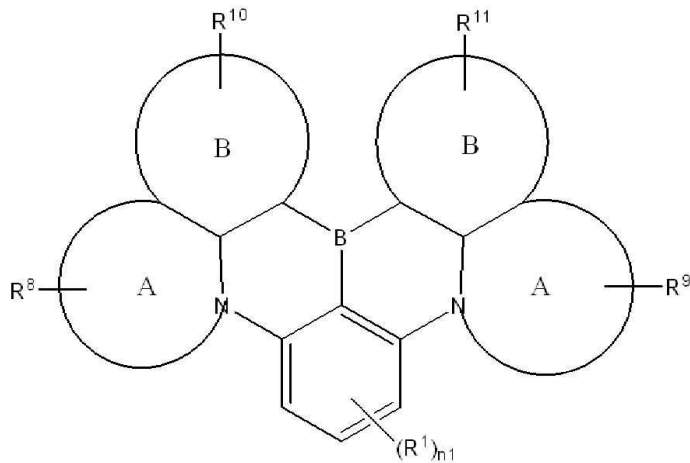
$n1$ 은 0 내지 3의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1로 표시되는, 광전자 소자:

[화학식 1-1]



상기 화학식 1-1에서,

A는 치환 또는 비치환된 방향족 헤테로 고리이고,

B는 치환 또는 비치환된 방향족 고리이고,

R^1 및 R^8 내지 R^{11} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이고,

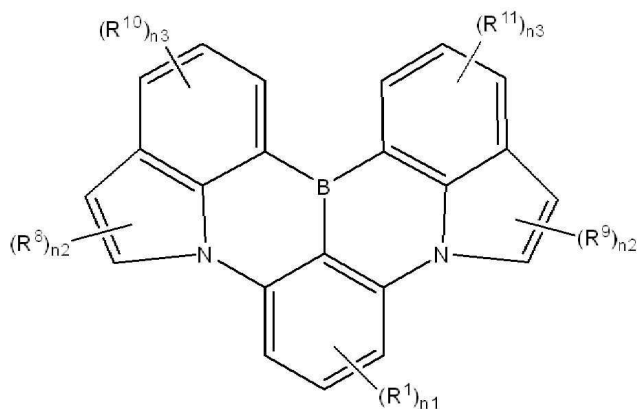
n_1 은 0 내지 3의 정수이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 1-2로 표시되는, 광전자 소자:

[화학식 1-2]



상기 화학식 1-2에서,

R^1 및 R^8 내지 R^{11} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이고,

n_1 및 n_3 은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고,

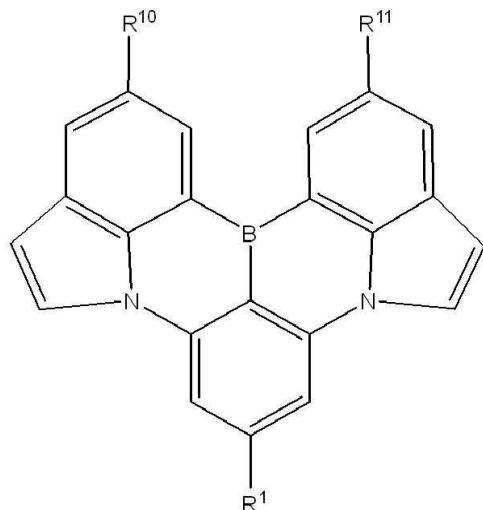
n_2 는 0 내지 2의 정수이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 1-3으로 표시되는, 광전자 소자:

[화학식 1-3]



상기 화학식 1-3에서,

R^1 , R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 R^1 , R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 수소 원자인, 광전자 소자.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 R^1 은 수소 원자이고,

상기 R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 시아노기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기인, 광전자 소자.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 R^1 은 시아노기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이고,

상기 R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 수소 원자인, 광전자 소자.

청구항 8

제4항에 있어서,

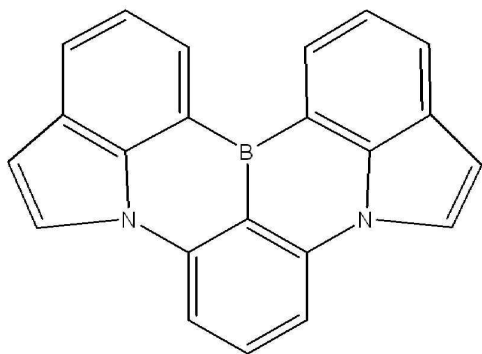
상기 R^1 , R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 시아노기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기인, 광전자 소자.

청구항 9

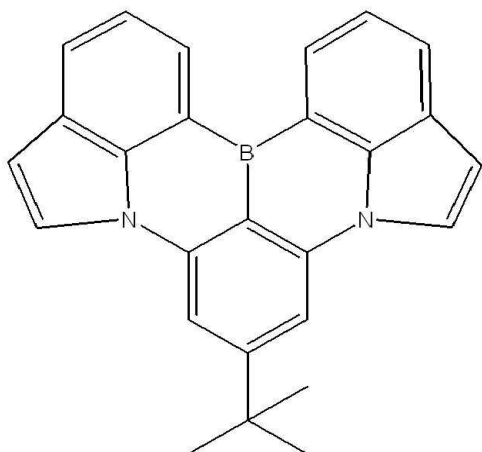
제1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 2 내지 화학식 7 중 어느 하나로 표시되는, 광전자 소자.

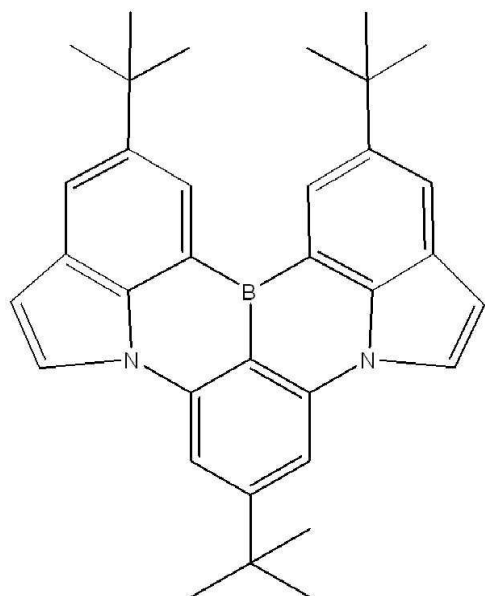
[화학식 2]



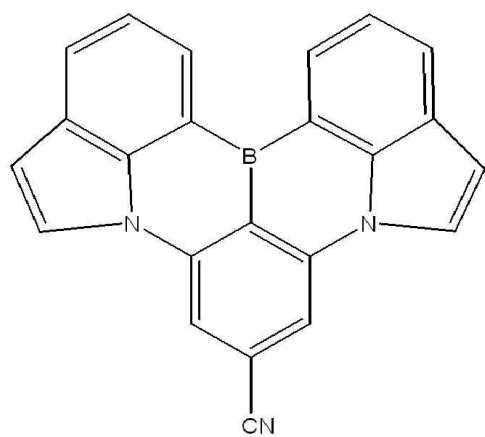
[화학식 3]



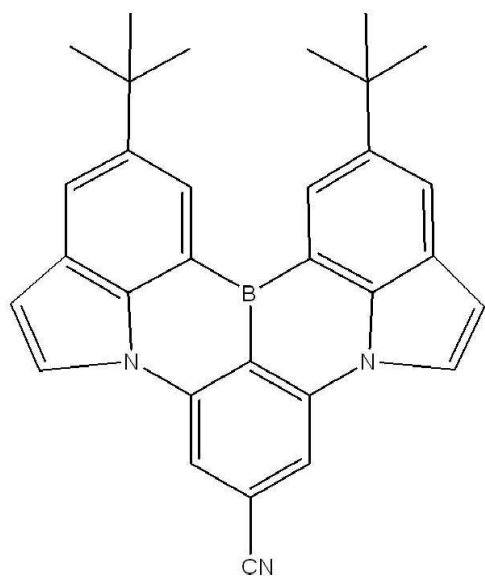
[화학식 4]



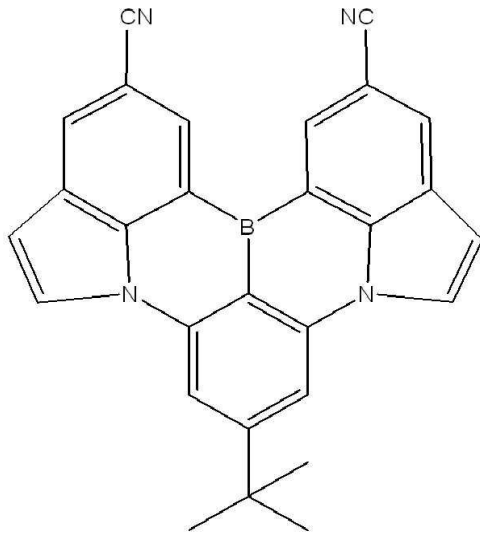
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



청구항 10

제1항에 있어서,

상기 유기층은 정공수송층, 발광층, 및 전자수송층을 포함하고,

상기 정공수송층은 상기 제1 전극과 상기 발광층 사이에 위치하고,

상기 발광층은 상기 정공수송층과 상기 전자수송층 사이에 위치하고,

상기 전자수송층은 상기 발광층과 상기 제2 전극 사이에 위치하는, 광전자 소자.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 발광층에 포함되는, 광전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 광전자 소자(optoelectronic device)는 전기 에너지와 광 에너지를 상호 전환할 수 있는 소자이다.

[0004] 광전자 소자는 동작 원리에 따라 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 하나는 광 에너지에 의해 형성된 엑시톤(exciton)이 전자와 정공으로 분리되고 상기 전자와 정공이 각각 다른 전극으로 전달되면서 전기 에너지를 발생하는 광전 소자이고, 다른 하나는 전극에 전압 또는 전류를 공급하여 전기 에너지로부터 광 에너지를 발생하는 발광 소자이다.

[0005] 광전자 소자의 예로는 광전 소자, 발광 소자 및 태양 전지 등을 들 수 있다.

[0006] 이 중, 유기 발광 소자(organic light emitting diode, OLED)는 근래 평판 표시 장치의 수요 증가에 따라 크게 주목받고 있다. 상기 유기 발광 소자는 유기 발광 재료에 전류를 가하여 전기 에너지를 빛으로 전환시키는 소자로서, 통상 양극(anode)과 음극(cathode) 사이에 발광층으로 유기층 또는 무기층이 삽입된 구조로 이루어져

있다.

[0007] 최근들어 저비용 및 간단한 공정으로 제조가능한 발광층 재료에 대한 관심이 높아지고 있다.

발명의 내용

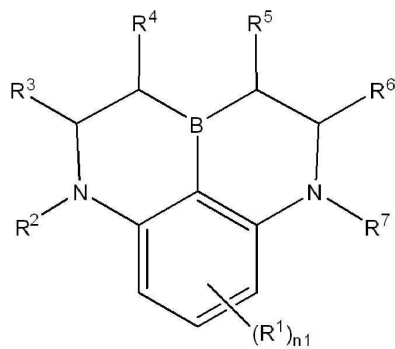
해결하려는 과제

[0009] 일 구현예는 간단한 공정으로 제작 가능하고 광학적 특성 및 전기적 특성이 모두 우수한 광전자 소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 일 구현예에 따르면, 서로 마주하는 제1 전극과 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 위치하는 유기층을 포함하고, 상기 유기층은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 광전자 소자를 제공한다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] 상기 화학식 1에서,

[0015] R^1 내지 R^7 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로아릴기이고,

[0016] R^2 및 R^3 은 서로 융합고리를 형성할 수 있고,

[0017] R^3 및 R^4 은 서로 융합고리를 형성할 수 있고,

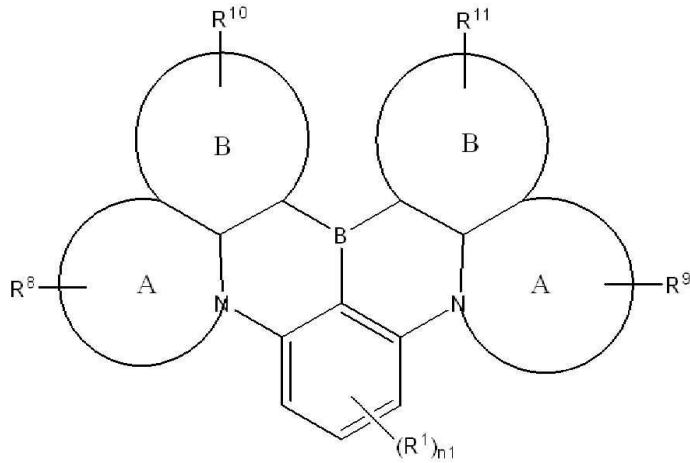
[0018] R^5 및 R^6 은 서로 융합고리를 형성할 수 있고,

[0019] R^6 및 R^7 은 서로 융합고리를 형성할 수 있고,

[0020] $n1$ 은 0 내지 3의 정수이다.

[0021] 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1로 표시될 수 있다.

[0022] [화학식 1-1]



[0023]

[0024] 상기 화학식 1-1에서,

[0025] A는 치환 또는 비치환된 방향족 헤테로 고리이고,

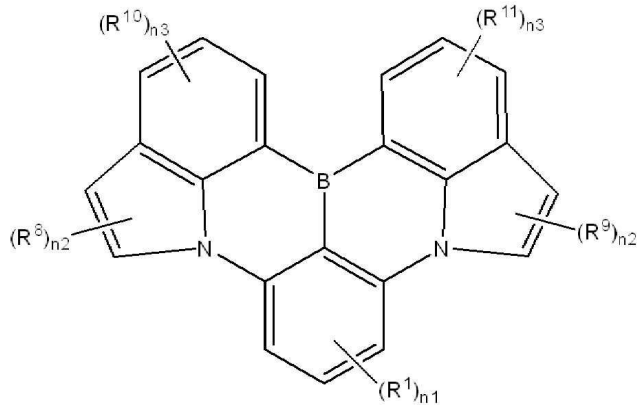
[0026] B는 치환 또는 비치환된 방향족 고리이고,

[0027] R¹ 및 R⁸ 내지 R¹¹은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이고,

[0028] n1은 0 내지 3의 정수이다.

[0029] 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-2로 표시될 수 있다.

[0030] [화학식 1-2]



[0031]

[0032] 상기 화학식 1-2에서,

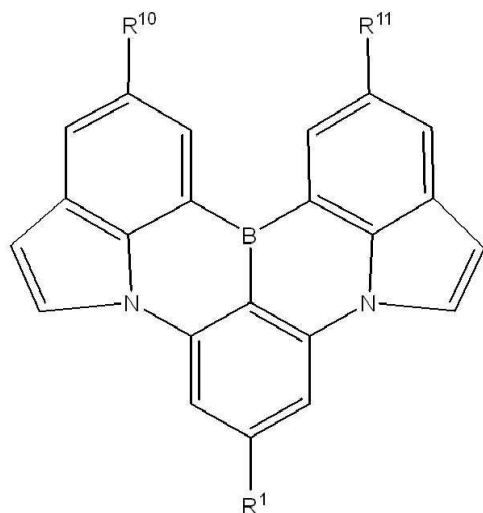
[0033] R¹ 및 R⁸ 내지 R¹¹은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이고,

[0034] n1 및 n3은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고,

[0035] n2는 0 내지 2의 정수이다.

[0036] 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-3으로 표시될 수 있다.

[0037] [화학식 1-3]



[0038]

[0039] 상기 화학식 1-3에서,

[0040] R^1 , R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이다.

[0041] 상기 화학식 1-3에서, R^1 , R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 수소 원자일 수 있다.

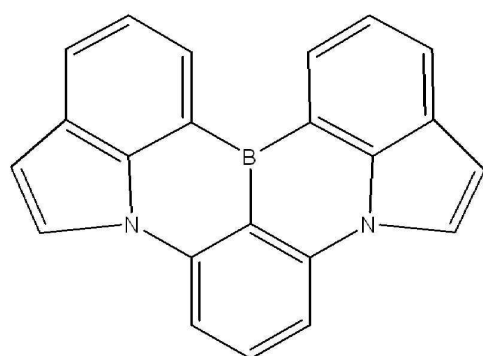
[0042] 상기 화학식 1-3에서, R^1 은 수소 원자이고, R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 시아노기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기일 수 있다.

[0043] 상기 화학식 1-3에서, R^1 은 시아노기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이고, R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 수소 원자일 수 있다.

[0044] 상기 화학식 1-3에서, R^1 , R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 시아노기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기일 수 있다.

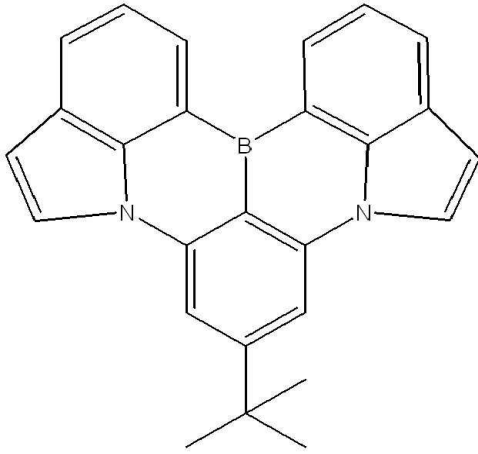
[0045] 상기 화학식 1은 하기 화학식 2 내지 화학식 7 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0046] [화학식 2]



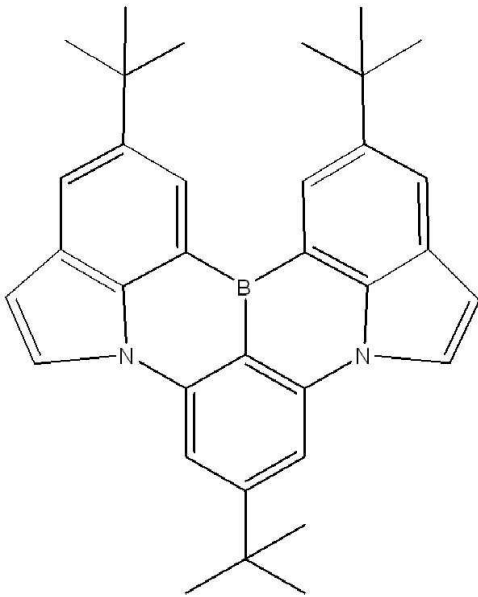
[0047]

[0048] [화학식 3]



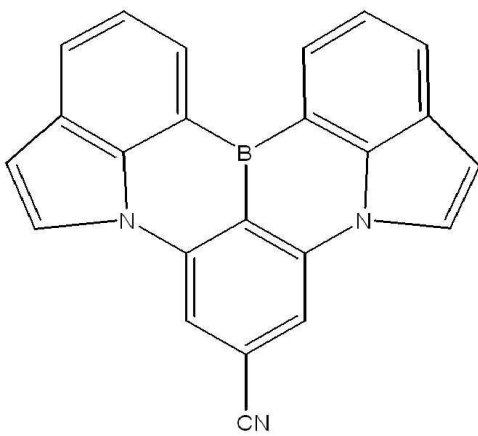
[0049]

[0050] [화학식 4]



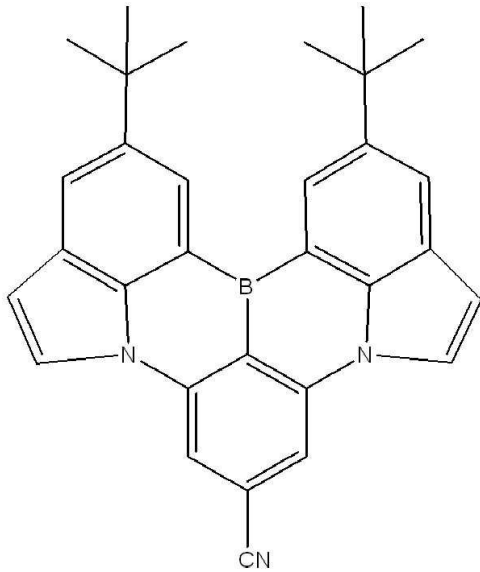
[0051]

[0052] [화학식 5]



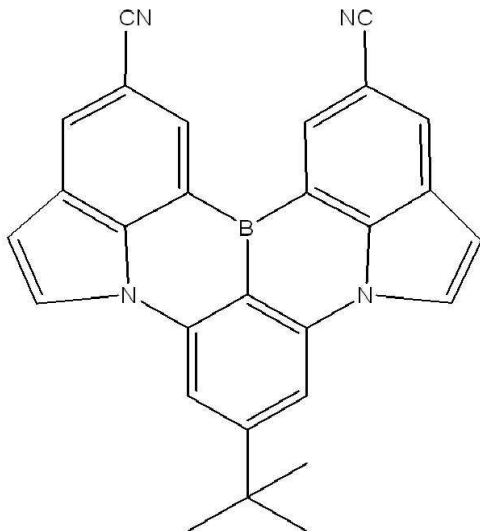
[0053]

[0054] [화학식 6]



[0055]

[0056] [화학식 7]



[0057]

[0058] 상기 유기층은 정공수송층, 발광층, 및 전자수송층을 포함하고, 상기 정공수송층은 상기 제1 전극과 상기 발광층 사이에 위치하고, 상기 발광층은 상기 정공수송층과 상기 전자수송층 사이에 위치하고, 상기 전자수송층은 상기 발광층과 상기 제2 전극 사이에 위치할 수 있다.

[0059] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 발광층에 포함될 수 있다.

발명의 효과

[0061] 상기 광전자 소자는 전류 효율, 전력 효율 및 외부 양자 효율이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0063] 도 1은 일 구현예에 따른 광전자 소자의 구성을 개략적으로 나타내는 단면도이다.

도 2는 실시예 1에 따른 광전자 소자의 광학적 특성을 나타낸 그래프이다.

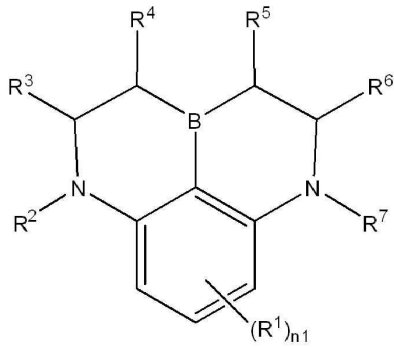
도 3 내지 도 6은 각각 독립적으로 실시예 1에 따른 광전자 소자의 전기적 특성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 4에 따른 광전자 소자의 광학적 특성을 나타낸 그래프이다.

도 8 내지 도 11은 각각 독립적으로 실시예 4에 따른 광전자 소자의 전기적 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0064] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0065] 본 명세서에서 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, NH_2 , C1 내지 C4 아민기, 니트로기, C1 내지 C4 실릴기, C1 내지 C4 알킬기, C1 내지 C4 알킬실릴기, C1 내지 C4 알콕시기, 플루오로기, C1 내지 C4 트리플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.
- [0066] 이하에서 별도의 정의가 없는 한, "헤테로"란, N, O, S, Se, Te, Si 및 P에서 선택된 헤테로 원자를 1 내지 4개 함유한 것을 의미한다.
- [0067] 이하에서 별도의 정의가 없는 한, "아렌기"는 방향족 고리를 가지는 탄화수소기로, 단일환 및 복수환 탄화수소기를 포함하며, 복수환 탄화수소기의 부가적인 고리는 방향족 고리 또는 비방향족 고리일 수 있다. "헤테로아렌기"는 고리내에 N, O, S, P 및 Si에서 선택된 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유하는 아렌기를 의미한다.
- [0068] 이하에서 별도의 정의가 없는 한, "아릴기"는 탄화수소 방향족 모이어티를 하나 이상 갖는 그룹을 총괄하는 개념으로서, 탄화수소 방향족 모이어티의 모든 원소가 p-오비탈을 가지면서, 이들 p-오비탈이 공액(conjugation)을 형성하고 있는 형태, 예컨대 페닐기, 나프틸기 등을 포함하고, 2 이상의 탄화수소 방향족 모이어티들이 시그마 결합을 통하여 연결된 형태, 예컨대 바이페닐기, 터페닐기, 쿼터페닐기 등을 포함하며, 2 이상의 탄화수소 방향족 모이어티들이 직접 또는 간접적으로 융합된 비방향족 융합 고리, 예컨대 플루오레닐기 등을 포함할 수 있다. 아릴기는 모노사이클릭, 폴리사이클릭 또는 융합 폴리사이클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나뉘어 가지는 고리) 작용기를 포함할 수 있다.
- [0069] 이하에서 별도의 정의가 없는 한, "헤테로아릴기"는 고리 내에 탄소(C) 대신 N, O, S, Se, Te, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 적어도 한 개를 함유하는 것을 의미한다. 헤테로아릴기가 융합고리인 경우, 상기 헤테로아릴기를 이루는 고리 중 적어도 하나가 헤테로 원자를 가질 수 있고 각각의 고리마다 헤테로 원자를 가질 수도 있다.
- [0070] 이하에서 별도의 정의가 없는 한, "*"는 동일하거나 상이한 원자 또는 화학식과 연결되는 부분을 의미한다.
- [0071] 이하에서 도 1을 참고하여 일 구현예에 따른 광전자 소자를 설명한다.
- [0072] 도 1은 일 구현예에 따른 광전자 소자의 구성을 개략적으로 나타내는 단면도이다.
- [0073] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 광전자 소자(100)는 서로 마주하는 제1 전극(10)과 제2 전극(20), 상기 제1 전극(10)과 제2 전극(20) 사이에 위치하는 유기층을 포함한다. 보다 구체적으로 상기 유기층은 정공수송층(40), 발광층(30) 및 전자수송층(50)을 포함할 수 있다.
- [0074] 제1 전극(10)과 제2 전극(20) 중 하나는 캐소드(cathode)이고 다른 하나는 애노드(anode)일 수 있다.
- [0075] 제1 전극(10)과 제2 전극(20) 중 적어도 하나는 투명 전극일 수 있으며, 예컨대 제1 전극(10)이 투명 전극인 경우 제1 전극(10) 측으로 빛을 내는 배면 발광(bottom emission)일 수 있으며 제2 전극(20)이 투명 전극인 경우 제2 전극(20) 측으로 빛을 내는 전면 발광(top emission)일 수 있다. 또한 제1 전극(10)과 제2 전극(20)이 모두 투명 전극인 경우 양면 발광할 수 있다.
- [0076] 상기 발광층(30)은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.
- [0077] [화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 내지 R^7 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로아릴기이고,

R^2 및 R^3 은 서로 융합고리를 형성할 수 있고,

R^3 및 R^4 은 서로 융합고리를 형성할 수 있고,

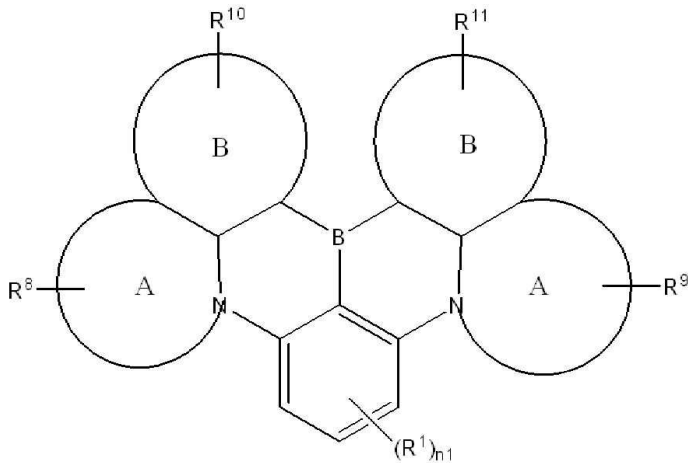
R^5 및 R^6 은 서로 융합고리를 형성할 수 있고,

R^6 및 R^7 은 서로 융합고리를 형성할 수 있고,

n_1 은 0 내지 3의 정수이다.

예컨대, 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1, 화학식 1-2 또는 화학식 1-3으로 표시될 수 있다.

[화학식 1-1]



상기 화학식 1-1에서,

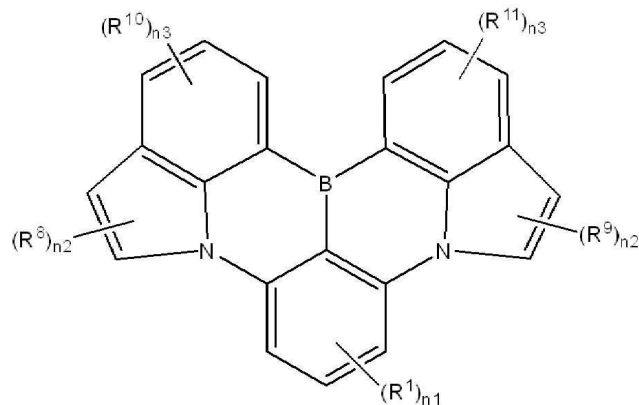
A는 치환 또는 비치환된 방향족 헤테로 고리이고,

B는 치환 또는 비치환된 방향족 고리이고,

R^1 및 R^8 내지 R^{11} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이고,

n_1 은 0 내지 3의 정수이다.

[0094] [화학식 1-2]



[0095]

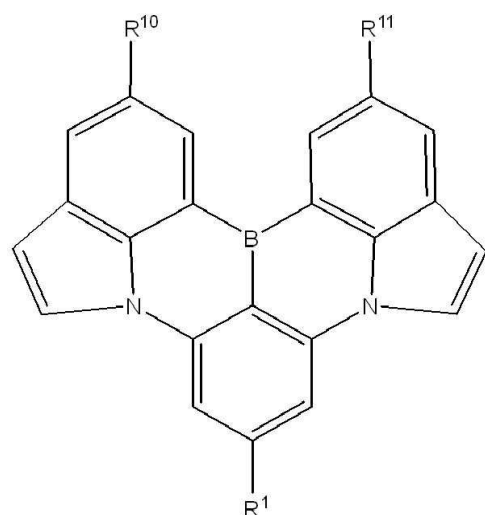
[0096] 상기 화학식 1-2에서,

[0097] R^1 및 R^8 내지 R^{11} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이고,

[0098] $n1$ 및 $n3$ 은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고,

[0099] $n2$ 는 0 내지 2의 정수이다.

[0100] [화학식 1-3]



[0101]

[0102] 상기 화학식 1-3에서,

[0103] R^1 , R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이다.

[0104] 예컨대, 상기 화학식 1-3에서, R^1 , R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 수소 원자일 수 있다.

[0105] 예컨대, 상기 화학식 1-3에서, R^1 은 수소 원자이고, R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 시아노기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기일 수 있다.

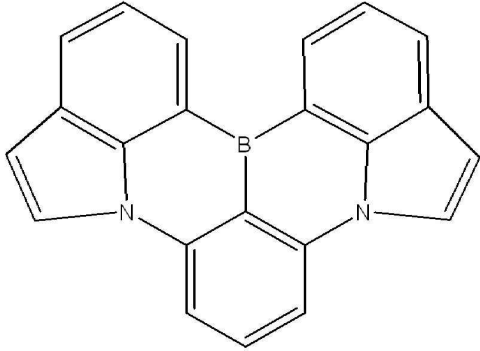
[0106] 예컨대, 상기 화학식 1-3에서, R^1 은 시아노기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이고, R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 수소 원자일 수 있다.

[0107] 예컨대, 상기 화학식 1-3에서, R^1 , R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 시아노기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기일 수 있다.

[0108] 상기 화학식 1-3에서, 상기 R^1 , R^{10} 및 R^{11} 이 각각 상기와 같은 치환기일 경우, 상기 화학식 1-3으로 표시되는 화합물이 광전자 소자 내 유기층, 보다 구체적으로 발광층에 포함될 경우, 상기 광전자 소자는 광학적 특성과 전기적 특성이 동시에 우수해질 수 있다.

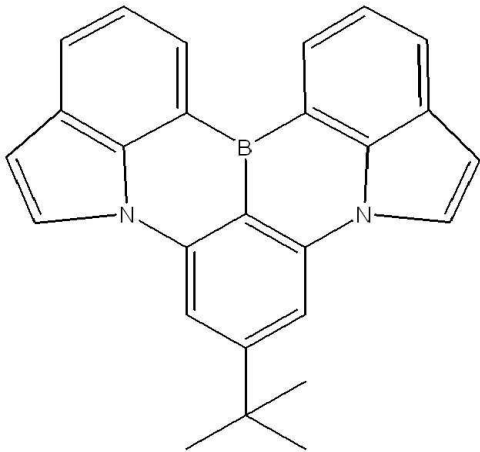
[0109] 예컨대, 상기 화학식 1은 하기 화학식 2 내지 화학식 7 중 어느 하나로 표시될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0110] [화학식 2]



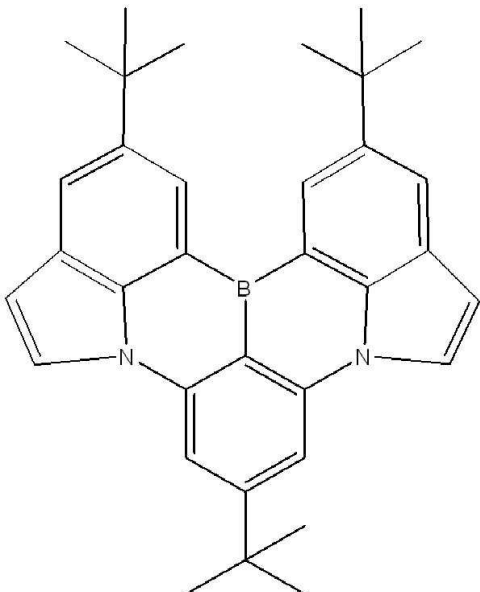
[0111]

[0112] [화학식 3]



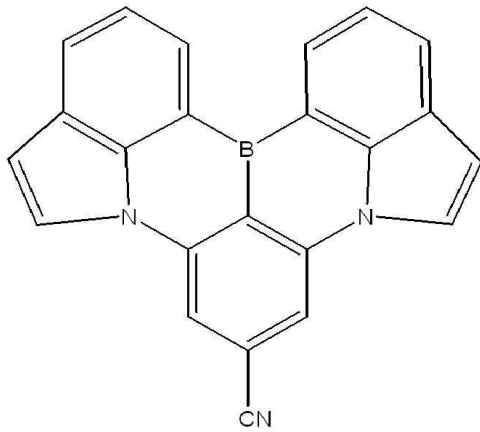
[0113]

[0114] [화학식 4]



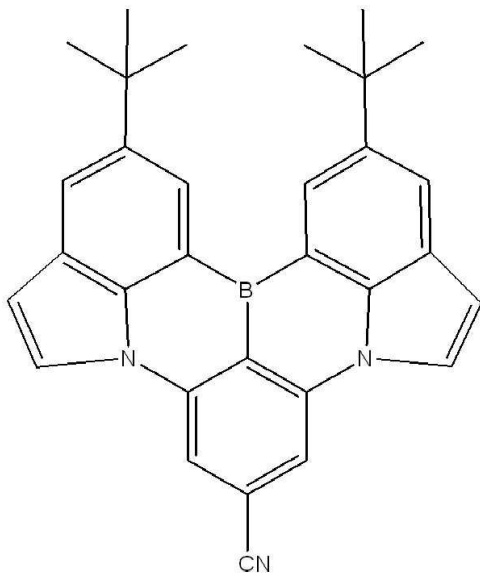
[0115]

[0116] [화학식 5]



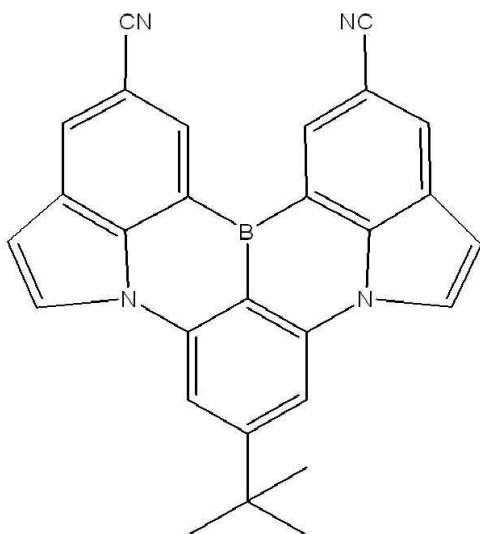
[0117]

[0118] [화학식 6]



[0119]

[0120] [화학식 7]



[0121]

[0122] 예컨대, 상기 유기층은 정공수송층, 발광층, 및 전자수송층을 포함하고, 상기 정공수송층은 상기 제1 전극과 상기 발광층 사이에 위치하고, 상기 발광층은 상기 정공수송층과 상기 전자수송층 사이에 위치하고, 상기 전자수송층은 상기 발광층과 상기 제2 전극 사이에 위치할 수 있다.

- [0123] 예컨대, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 발광층에 포함될 수 있다. 이 경우 일 구현예에 따른 광전자 소자의 광학적 특성 및 전기적 특성이 동시에 우수해질 수 있다.
- [0124] 상기 발광층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 외에 도펀트를 더 포함할 수 있다. 이러한 도펀트는 적색, 녹색 또는 청색 도펀트일 수 있다. 상기 도펀트는 호스트(예컨대, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물)에 미량 혼합되어 발광을 일으키는 물질로, 일반적으로 삼중항 상태 이상으로 여기시키는 다중항 여기(multiple excitation)에 의해 발광하는 금속 착체(metal complex)와 같은 물질이 사용될 수 있다. 상기 도펀트는 예컨대 무기, 유기, 유기금속 화합물일 수 있으며, 1종 또는 2종 이상 포함될 수 있다. 도펀트는 발광층 총량에 대하여 약 0.1 내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 도펀트의 일 예로 인광 도펀트를 들 수 있으며, 인광 도펀트의 예로는 Ir, Pt, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb, Tm, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd 또는 이들의 조합을 포함하는 유기 금속화합물을 들 수 있다. 인광 도펀트는 예컨대 하기 화학식 8로 표현되는 화합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0125] [화학식 8]
- [0126] L_2MX
- [0127] 상기 화학식 8에서,
- [0128] M은 금속이고, L 및 X는 서로 같거나 다르며 M과 착화합물을 형성하는 리간드이다.
- [0129] 상기 M은 예컨대 Ir, Pt, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb, Tm, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd 또는 이들의 조합일 수 있고, 상기 L 및 X는 예컨대 바이텐테이트 리간드일 수 있다.
- [0130] 예컨대, 상기 정공수송층은 폴리(9,9-디옥틸-플루오렌-코-N-(4-부틸페닐)-디페닐아민), 폴리아릴아민, 폴리(N-비닐카바졸)(poly(N-vinylcarbazole)), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리스티렌 설포네이트, 폴리아닐린, 폴리피롤, N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)-벤지딘, 4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐, m-MTDATA, 4,4',4"-트리스(N-카바졸릴)-트리페닐아민, 1,1-비스(디-4-토일아미노)페닐시클로헥산, p형 금속 산화물, 그래핀옥사이드 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0131] 상기 정공수송층은 제1 정공수송층 및 제2 정공수송층으로 구분될 수 있으며, 이 때, 상기 제1 정공수송층은 상기 제1 전극 및 상기 제2 정공수송층 사이에 위치할 수 있고, 상기 제2 정공수송층은 상기 제1 정공수송층 및 상기 발광층 사이에 위치할 수 있다.
- [0132] 상기 정공수송층(30)은 전술한 화합물 외에 폴리(9,9-디옥틸-플루오렌-코-N-(4-부틸페닐)-디페닐아민)(Poly(9,9-dioctyl-fluorene-co-N-(4-butylphenyl)-diphenylamine), TFB), 폴리아릴아민, 폴리(N-비닐카바졸)(poly(N-vinylcarbazole)), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리스티렌 설포네이트(poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate, PEDOT:PSS), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)-벤지딘(N,N,N',N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidine, TPD), 4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐(4-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl, α -NPD), m-MTDATA (4,4',4"-Tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine), 4,4',4"-트리스(N-카바졸릴)-트리페닐아민(4,4',4"-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine, TCTA), 1,1-비스[(디-4-토일아미노)페닐시클로헥산 (TAPC), p형 금속 산화물 (예를 들어, NiO, WO₃, MoO₃ 등), 그래핀옥사이드 등 탄소 기반의 정공 수송 재료 및 이들의 조합에서 선택되는 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.
- [0133] 상기 발광층 및 정공 수송층은 전술한 화합물을 용매에 용해시킨 용액을 도포한 후 열 또는 광을 조사하여 가교 결합을 유도한 후 건조 및 어닐링하여 형성될 수 있다.
- [0134] 상기 용액은 스핀코팅(spin coating), 침지법(dipping), 유동코팅법(flow coating) 등을 이용하여 도포할 수 있다.
- [0135] 상기 광전자 소자(100)는 제2 전극(20)과 발광층(30) 사이에 전자 수송층을 더 포함할 수 있다.
- [0136] 또한 상기 광전자 소자(100)는 전자와 정공의 주입을 강화하기 위한 전자 주입층(electron injection layer) 및 정공 주입층(hole injection layer)을 더 포함할 수도 있다.

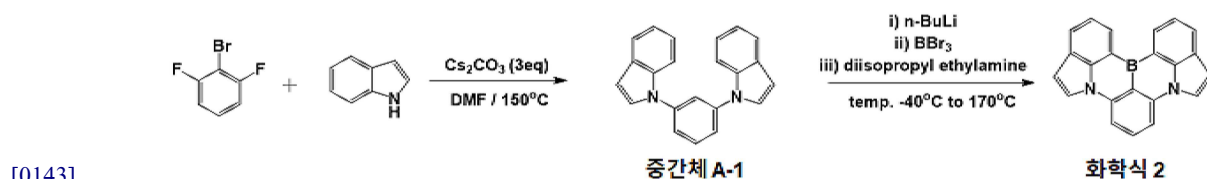
[0137] 상기 광전자 소자는 전기 에너지와 광 에너지를 상호 전환할 수 있는 소자이면 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 광전 소자, 발광 소자 및 태양 전지 등을 들 수 있다.

[0138] 상술한 발광 소자는 발광 표시 장치에 적용될 수 있다.

[0139] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0141] **합성예 1: 화학식 2로 표시되는 화합물의 합성**

[0142] [반응식]



[0145] **중간체 A-1의 합성:** DMF(10mL)에 인돌(1.33g, 11.39 mmol)이 용해된 용액에 Cs_2CO_3 (2.53g, 7.77 mmol, 1.5 eq) 및 2-bromo-1,3-difluorobenzene (1g, 5.18 mmol)을 첨가하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 가열 후 환류시키고, 2시간 동안 저어주었다. 이 후, 상기 혼합물을 물(20mL)에 첨가한 후, 에틸 아세테이트로 추출하고 anhydrous Na_2SO_4 로 건조시켰다. 회전증발(rotary evaporation) 공정 후 잔류물을 실리카겔 상에서의 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 80%의 수율(1.3g)로 중간체 A-1을 얻었다.

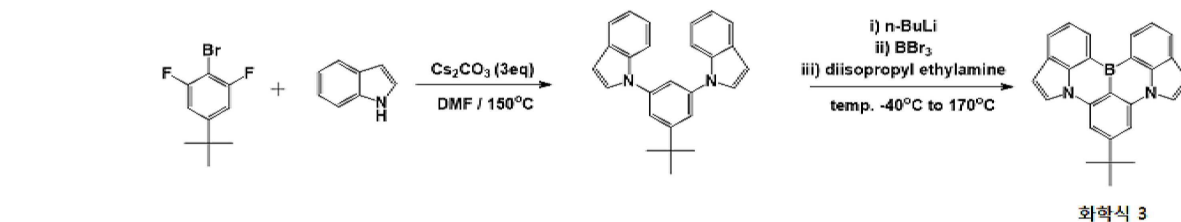
[0146] $^1\text{H-NMR}$: 7.69 (d, 2H), 7.52-7.50 (m, 3H), 7.20-7.19 (m, 8H), 6.71 (d, 2H).

[0147] **화학식 2로 표시되는 화합물의 합성:** 질소 분위기 하 0°C 에서, 부틸리튬이 용해된 hexan(2.10mL, 1.6M, 3.36mmol) 용액에, anhydrous m-xylene (10 mL)에 용해된 1,1'-(2-bromo-1,3-phenylene)bis(1H-indole) (1.0 g, 2.5 mmol) 용액을 천천히 첨가하여 혼합물을 제조하였다. 20분 후, 상기 혼합물을 1시간 동안 상온에서 저어주었다. 이 후, boron tribromide (0.75 gm, 0.28 mL, 3.0 mmol)를 0°C 에서 천천히 첨가하고, 30분 동안 상온에서 저어준 후, 다시 45°C 로 승온하고 50분 동안 저어주었다. N, N-diisopropylethylamine (0.646 g, 0.87 mL, 5.0 mmol)을 0°C 에서 추가로 투입하고, 이를 30분 동안 상온에서 저어주고, 다시 160°C 로 승온하여 20시간 동안 저어준 후, 상온으로 식혔다. 이를 톨루엔을 용리제(eluent)로 사용하는 Florisil[®] 패드를 통해 필터하였다. 진공 조건에서 용매를 제거한 후, 컬럼 크로마토그래피(hexan)를 사용하여 정제하여, 13%의 수율(54mg)로 화학식 2로 표시되는 화합물을 얻었다.

[0148] $^1\text{H-NMR}$: 8.89-8.88 (d, 2H), 8.07-8.06 (d, 2H), 8.02-7.99 (d, 2H), 7.87-7.82 (t, 1H), 7.61-7.54 (m, 4H), 6.95-6.93 (d, 2H).

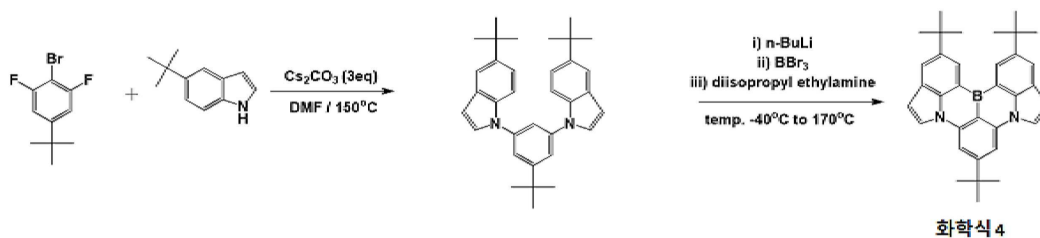
[0150] **합성예 2: 화학식 3으로 표시되는 화합물의 합성**

[0151] [반응식]



[0154] 합성예 3: 화학식 4로 표시되는 화합물의 합성

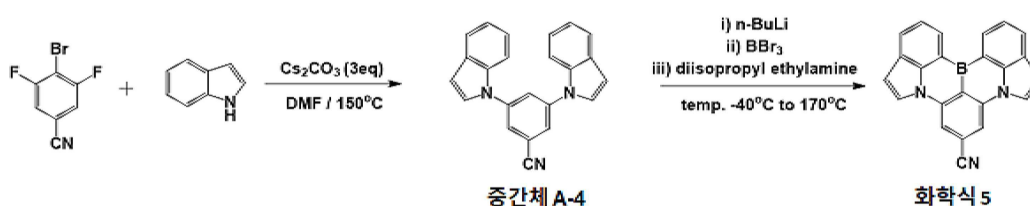
[0155] [반응식]



[0156]

[0158] 합성예 4: 화학식 5로 표시되는 화합물의 합성

[0159] [반응식]



[0160]

[0162] **중간체 A-4의 합성:** DMF(10mL)에 인돌(10.09 mmol)이 용해된 용액에 Cs_2CO_3 (6.88 mmol) 및 4-bromo-3,5-difluorobenzene (4.58 mmol)을 첨가하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 가열 후 환류시키고, 2시간 동안 저어주었다. 이 후, 상기 혼합물을 물(20mL)에 첨가한 후, 에틸 아세테이트로 추출하고 anhydrous Na_2SO_4 로 건조시켰다. 회전증발(rotary evaporation) 공정 후 잔류물을 실리카겔 상에서의 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 70% 수율로 중간체 A-4를 얻었다.

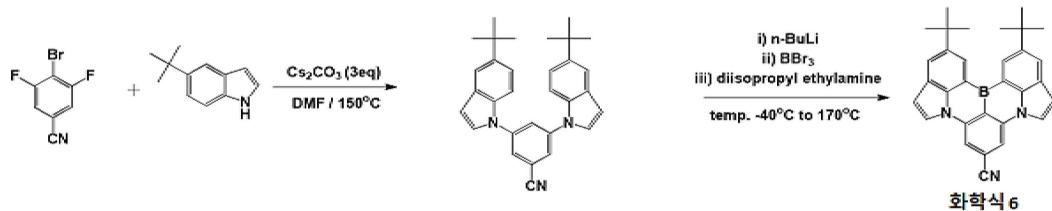
[0163] $^1\text{H-NMR}$: 7.94 (d, 2H), 7.90 (d, 2H), 7.78 (s, 1H), 7.62 (d, 2H), 7.59 (s, 2H), 7.35 (t, 2H), 6.87 (t, 2H), 6.52 (d, 2H).

[0164] **화학식 5로 표시되는 화합물의 합성:** 질소 분위기 하 0°C 에서, 부틸리튬이 용해된 헥산(3.51mmol) 용액에, anhydrous m-xylene (10 mL)에 용해된 3,5-di(1H-indol-1-yl)benzonitrile) (2.93 mmol) 용액을 천천히 첨가하여 혼합물을 제조하였다. 20분 후, 상기 혼합물을 1시간 동안 상온에서 저어주었다. 이 후, boron tribromide (3.0 mmol)를 0°C 에서 천천히 첨가하고, 30분 동안 상온에서 저어준 후, 다시 45°C 로 승온하고 50분 동안 저어주었다. N, N-diisopropylethylamine (5.0 mmol)을 0°C 에서 추가로 투입하고, 이를 30분 동안 상온에서 저어주고, 다시 160°C 로 승온하여 20시간 동안 저어준 후, 상온으로 식혔다. 이를 톨루엔을 용리제(eluent)로 사용하는 Florisil[®] 패드를 통해 필터하였다. 진공 조건에서 용매를 제거한 후, 컬럼 크로마토그래피(헥산)를 사용하여 정제하여, 13%의 수율로 화학식 2로 표시되는 화합물을 얻었다.

[0165] $^1\text{H-NMR}$: 8.97 (d, 2H), 8.93 (d, 2H), 8.66 (s, 2H), 8.49 (d, 2H), 8.25 (t, 2H), 7.52 (d, 2H).

[0167] 합성예 5: 화학식 6으로 표시되는 화합물의 합성

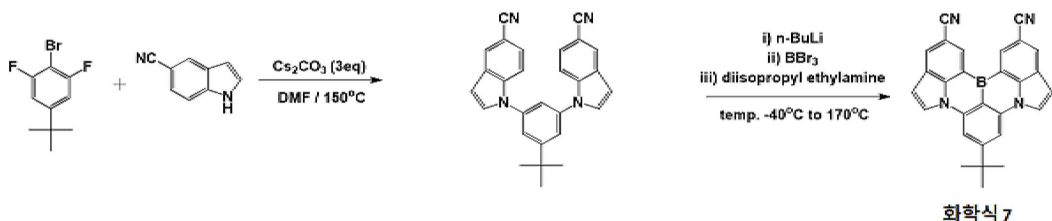
[0168] [반응식]



[0169]

[0171] **합성예 6: 화학식 7로 표시되는 화합물의 합성**

[0172] [반응식 7]



[0173]

[0175] **(광전자 소자의 제작)**

[0176] **실시예 1:**

[0177] ITO (Indium tin oxide)가 1500Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시킨 다음 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 10분간 세정 한 후 진공 증착기로 기판을 이송하였다. 이렇게 준비된 ITO 투명 전극을 양극으로 사용하여 ITO 기판 상부에 2-TNATA를 4,000 rpm에서 60초 동안 스핀 코팅하고 140°C에서 20분간 어닐링하여 55nm 두께의 제1 정공수송층을 형성하였다. 제1 정공수송층 상부에 NPB를 15nm의 두께로 스핀 코팅하여 제2 정공수송층을 형성하였다. 상기 제2 정공수송층 상부에 화학식 2로 표시되는 화합물을 스핀 코팅하여 35nm 두께의 발광층을 형성하였다. 이어서 상기 발광층 상부에 TPBi를 진공 증착하여 30nm 두께의 전자수송층을 형성하고, 상기 전자수송층 상부에 LiF 1nm와 Al 200nm를 순차적으로 진공 증착 하여 음극을 형성함으로써 광전자 소자를 제작하였다.

[0178] 상기 광전자 소자의 구조는 구체적으로 다음과 같다.

[0179] ITO/2-TNATA(55nm)/NPB(15nm)/화학식 2로 표시되는 화합물(35nm)/TPBi(30nm)/LiF(1nm)/Al(200nm)

[0181] **실시예 2:**

[0182] 화학식 2로 표시되는 화합물 대신 화학식 3으로 표시되는 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 광전자 소자를 제작하였다.

[0183] 상기 광전자 소자의 구조는 구체적으로 다음과 같다.

[0184] ITO/2-TNATA(55nm)/NPB(15nm)/화학식 3으로 표시되는 화합물(35nm)/TPBi(30nm)/LiF(1nm)/Al(200nm)

[0186] **실시예 3:**

[0187] 화학식 2로 표시되는 화합물 대신 화학식 4로 표시되는 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 광전자 소자를 제작하였다.

[0188] 상기 광전자 소자의 구조는 구체적으로 다음과 같다.

[0189] ITO/2-TNATA(55nm)/NPB(15nm)/화학식 4로 표시되는 화합물(35nm)/TPBi(30nm)/LiF(1nm)/Al(200nm)

[0191] **실시예 4:**

[0192] 화학식 2로 표시되는 화합물 대신 화학식 5로 표시되는 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 광전자 소자를 제작하였다.

[0193] 상기 광전자 소자의 구조는 구체적으로 다음과 같다.

[0194] ITO/2-TNATA(55nm)/NPB(15nm)/화학식 5로 표시되는 화합물(35nm)/TPBi(30nm)/LiF(1nm)/Al(200nm)

[0196] **실시예 5:**

[0197] 화학식 2로 표시되는 화합물 대신 화학식 6으로 표시되는 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 광전자 소자를 제작하였다.

[0198] 상기 광전자 소자의 구조는 구체적으로 다음과 같다.

[0199] ITO/2-TNATA(55nm)/NPB(15nm)/화학식 6으로 표시되는 화합물(35nm)/TPBi(30nm)/LiF(1nm)/Al(200nm)

[0201] **실시예 6:**

[0202] 화학식 2로 표시되는 화합물 대신 화학식 7로 표시되는 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 광전자 소자를 제작하였다.

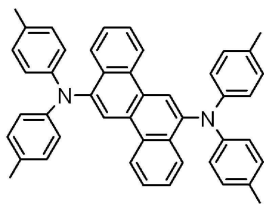
[0203] 상기 광전자 소자의 구조는 구체적으로 다음과 같다.

[0204] ITO/2-TNATA(55nm)/NPB(15nm)/화학식 7로 표시되는 화합물(35nm)/TPBi(30nm)/LiF(1nm)/Al(200nm)

[0206] **비교예 1:**

[0207] 화학식 2로 표시되는 화합물 대신 하기 화학식 C로 표시되는 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 광전자 소자를 제작하였다.

[0208] [화학식 C]



[0209]

[0210] 상기 광전자 소자의 구조는 구체적으로 다음과 같다.

[0211] ITO/2-TNATA(55nm)/NPB(15nm)/화학식 C로 표시되는 화합물(35nm)/TPBi(30nm)/LiF(1nm)/Al(200nm)

[0213] **평가:**

[0214] 실시예 1, 실시예 4 및 비교예 1에 따른 광전자 소자의 광학적 특성 및 전기적 특성을 평가하여, 하기 표 1 및 도 2 내지 도 11에 나타내었다.

표 1

	PL _{max} (nm)	FWHM (nm)	PLQY (%)
실시예 1	465	28	71
실시예 4	440	45	82
비교예 1	460	52	48

상기 표 1 및 도 2 내지 도 11로부터, 일 구현예에 따른 광전자 소자는 비교예 1에 따른 광전자 소자에 비해 광학적 특성 및 전기적 특성이 동시에 우수함을 확인할 수 있다.

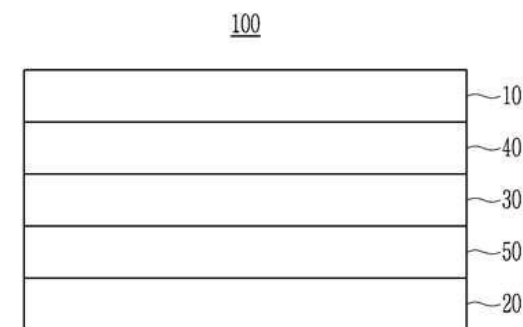
본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

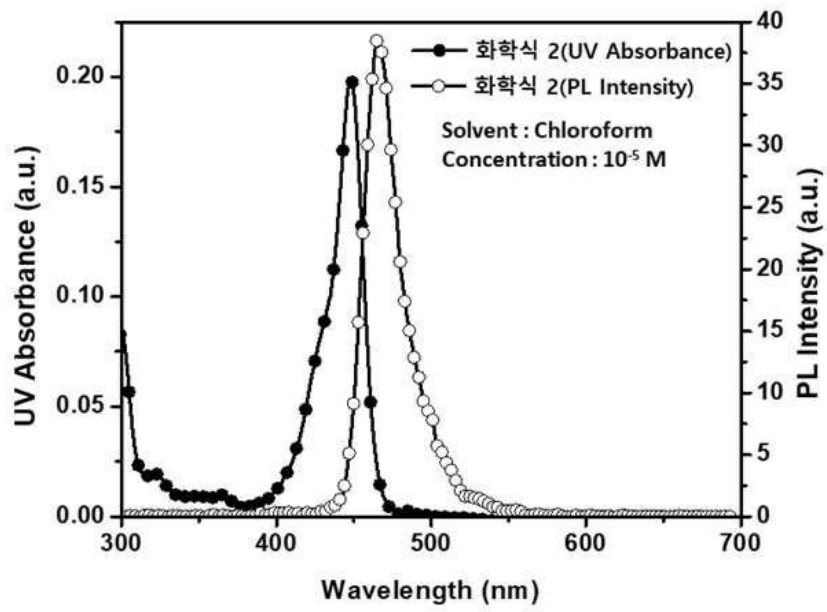
- 100: 광전자 소자
- 10: 제1 전극
- 20: 제2 전극
- 30: 발광층
- 40: 정공 수송층
- 50: 전자 수송층

도면

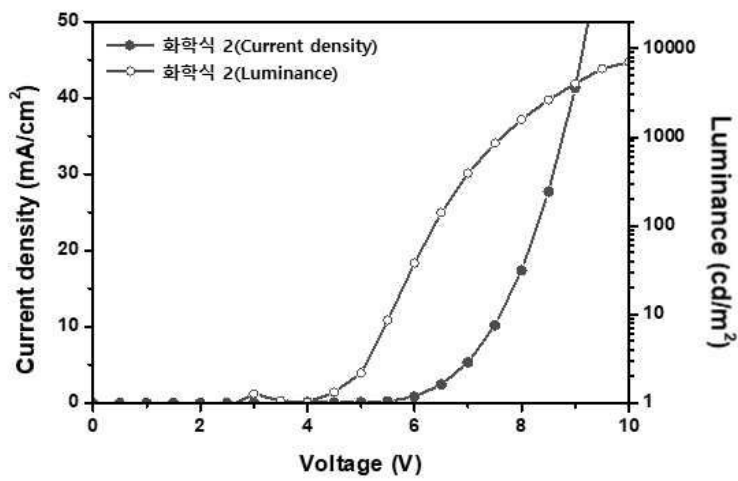
도면1



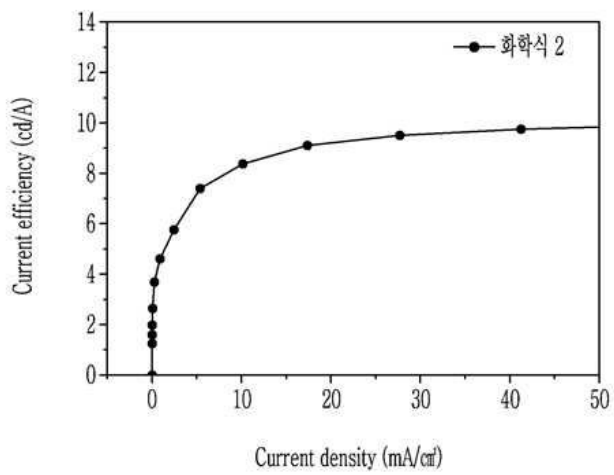
도면2



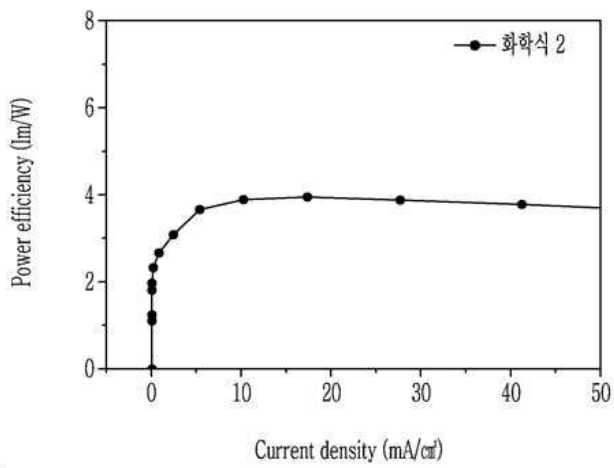
도면3



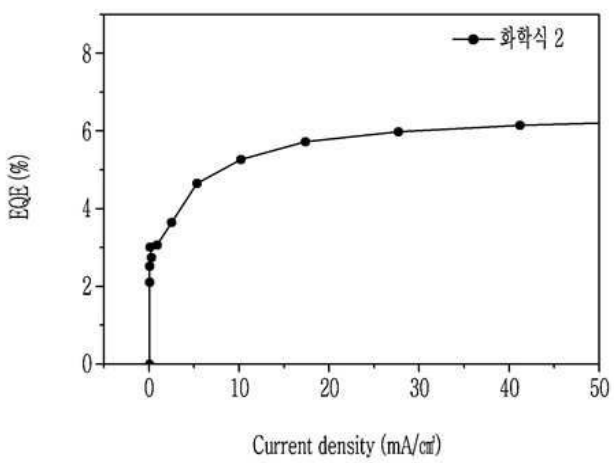
도면4



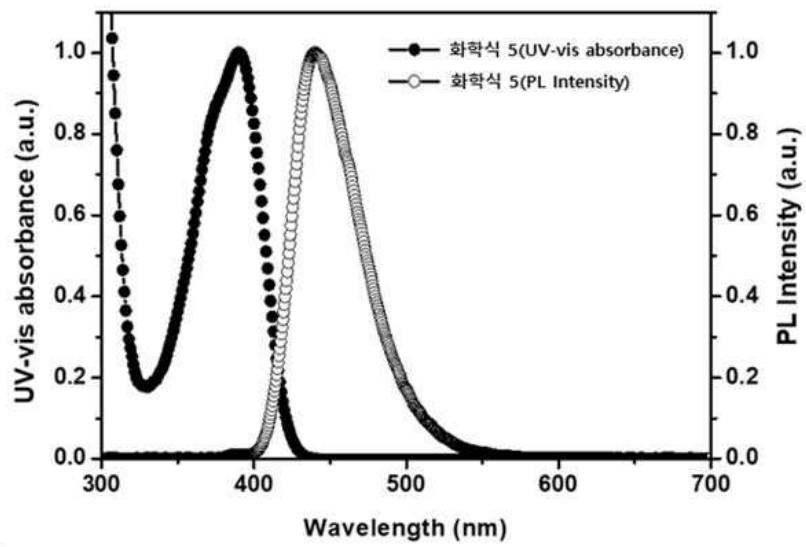
도면5



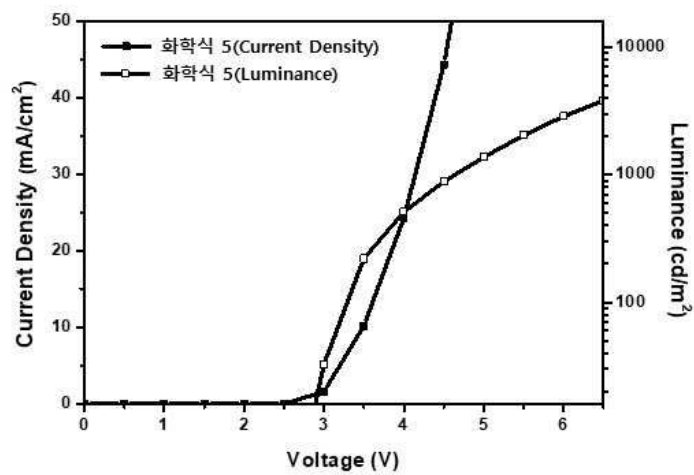
도면6



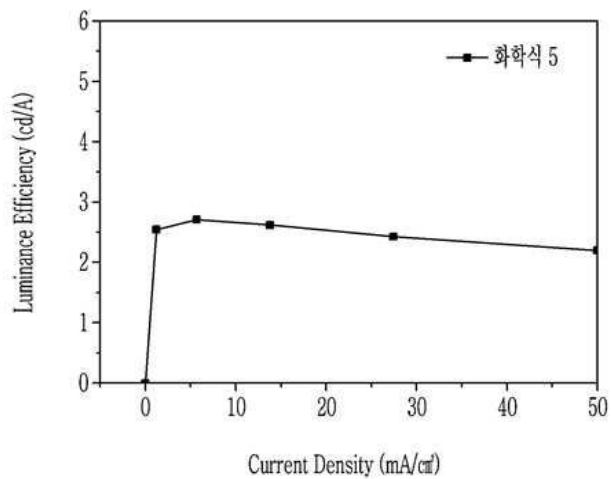
도면7



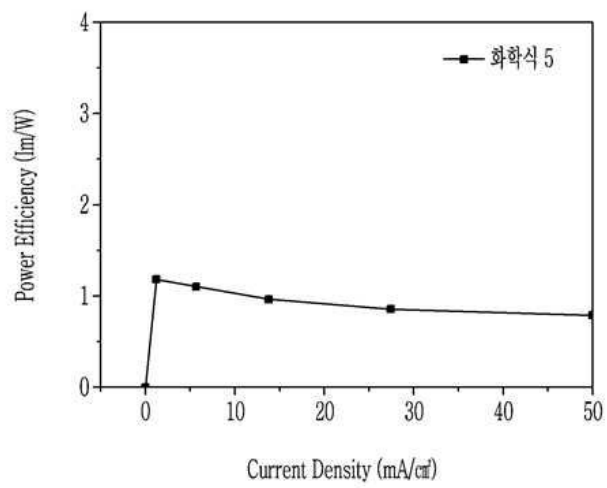
도면8



도면9



도면10



도면11

