



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0115694
(43) 공개일자 2021년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 9/28 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 9/28 (2013.01)
H01L 51/0001 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0031848
(22) 출원일자 2020년03월16일
심사청구일자 2020년03월16일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
장동욱
부산광역시 남구 수영로 135, 201동 403호(대연동, 대연롯데캐슬레전드)
이보람
부산광역시 남구 분포로 111, 124동 2503호(용호동, 엘지메트로시티)
(74) 대리인
남건필, 박종수, 김정연, 차상윤

전체 청구항 수 : 총 15 항

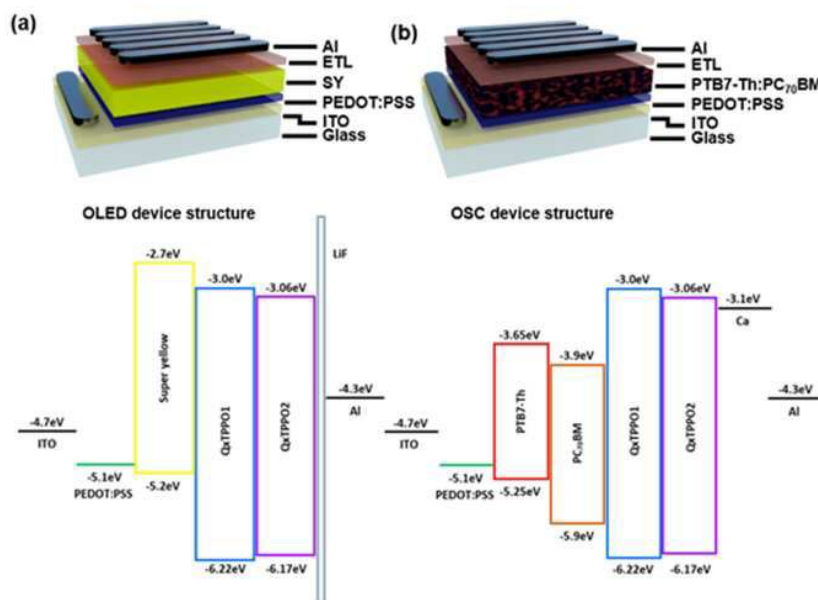
(54) 발명의 명칭 유기 단분자 화합물, 이를 포함하는 유기 발광 소자 또는 에너지 변환 소자

(57) 요약

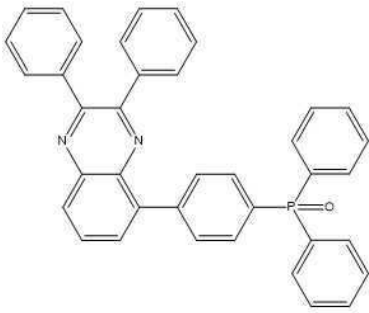
본 발명은 퀴녹살린계 화합물과 포스핀 옥사이드계 화합물을 포함하는 유기 단분자 화합물, 이를 포함하는 유기 발광 소자 또는 에너지 변환 소자에 관한 것으로, 본 발명의 유기 단분자 화합물은 하기 화학식 1-1 또는 화학식 2-1로 표시된다.

(뒷면에 계속)

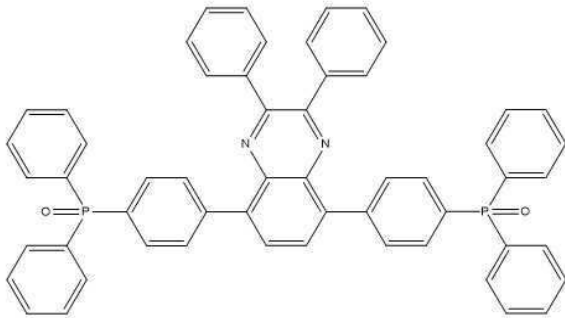
대 표 도 - 도1



[화학식 1-1]



[화학식 2-1]



(52) CPC특허분류

H01L 51/0077 (2013.01)

H01L 51/5076 (2013.01)

(72) 발명자

박성흠

부산광역시 남구 수영로 135, 118동 2703호(대연동, 대연롯데캐슬레전드)

김준태

경상남도 창원시 마산회원구 석전북2길 36-11(석전동)

이지훈

부산광역시 해운대구 삼어로 207, 105동 404호(반여동, 대우금사아파트)

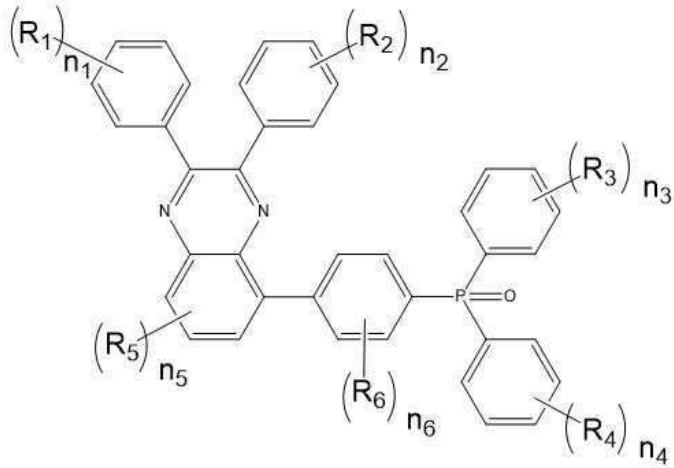
명세서

청구범위

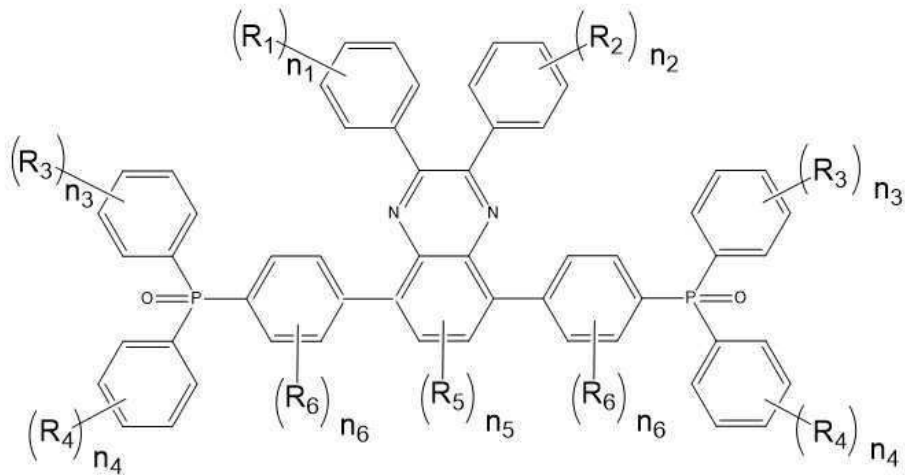
청구항 1

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 유기 단분자 화합물;

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 화학식 2에서,

R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 포스핀 설파이드기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

n₁ 내지 n₄는 각각 독립적으로 0 이상 5 이하의 정수이고,

n₅는 0 이상 3 이하의 정수이고,

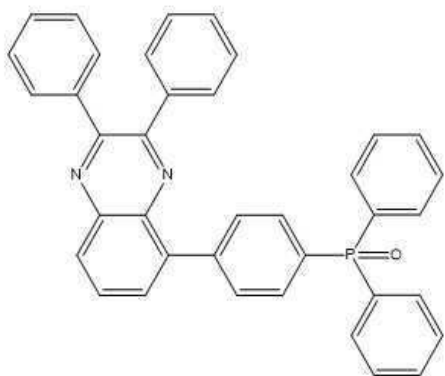
n₆은 0 이상 4 이하의 정수이다.

청구항 2

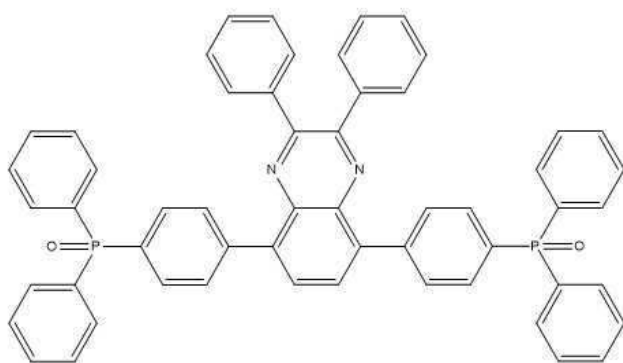
제1항에 있어서,

상기 유기 단분자 화합물은 하기 화학식 1-1 또는 화학식 2-1로 표시되는 것을 특징으로 하는, 유기 단분자 화합물.

[화학식 1-1]



[화학식 2-1]



청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기 단분자 화합물의 열분해 온도(decomposition temperature, Td)는 350℃ 이상인 것을 특징으로 하는, 유기 단분자 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기 단분자 화합물은 가시광 영역에서의 흡광도가 0.01 미만이고, 400nm 이하의 UV 영역에서 $1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이상의 흡광계수를 가지며, 3.0 eV 이상의 밴드 갭 에너지를 갖는 것을 특징으로 하는,

유기 단분자 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기 단분자 화합물의 HOMO 에너지 준위는 -6.1 eV 이하이고, LUMO 에너지 준위는 -3.1eV 이상인 것을 특징으로 하는,

유기 단분자 화합물.

청구항 6

기판;

상기 기판 상에 배치되는 제1 전극;

상기 제1 전극 상에 배치되는 정공수송층;

상기 정공수송층 상에 배치되는 활성층;

상기 활성층 상에 배치되는 전자수송층; 및

상기 전자수송층 상에 배치되는 제2 전극;을 포함하고,

상기 전자수송층은 제1항에 따른 유기 단분자 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는,

유기 발광 소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 전자수송층은 스핀 코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 딥코팅 공정 및 롤투롤(roll-to-roll) 공정 중에서 선택된 어느 하나에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는,

유기 발광 소자.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 제1 전극 및 정공수송층 사이에 배치되는 정공주입층; 및

상기 제2 전극 및 전자수송층 사이에 배치되는 전자주입층;을 더 포함하는 것을 특징으로 하는,

유기 발광 소자.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 기판은 유리 또는 플라스틱을 포함하는 것을 특징으로 하는,

유기 발광 소자.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 유기 발광 소자의 발광 효율은 7.5 cd/A 이상이고, 외부 양자 효율(external quantum efficiency, EQE)는 2.5% 이상인 것을 특징으로 하는,

유기 발광 소자.

청구항 11

기판;

상기 기판 상에 배치되는 제1 전극;

상기 제1 전극 상에 배치되는 정공수송층;

상기 정공수송층 상에 배치되는 활성층;

상기 활성층 상에 배치되는 전자수송층; 및

상기 전자수송층 상에 배치되는 제2 전극;을 포함하고,

상기 전자수송층은 제1항에 따른 유기 단분자 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는,
에너지 변환 소자.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 전자수송층은 스핀 코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 딥코팅 공정 및 롤투롤(roll-to-roll) 공정 중에서 선택된 어느 하나에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는,

에너지 변환 소자.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 제1 전극 및 정공수송층 사이에 배치되는 정공주입층; 및

상기 제2 전극 및 전자수송층 사이에 배치되는 전자주입층;을 더 포함하는 것을 특징으로 하는,

에너지 변환 소자.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 기판은 유리 또는 플라스틱을 포함하는 것을 특징으로 하는,

에너지 변환 소자.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 에너지 변환 소자의 광에너지 변환 효율은 9% 이상이고, FF(fill factor) 값은 0.7 이상인 것을 특징으로 하는,

에너지 변환 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 퀴녹살린계 화합물과 포스핀 옥사이드계 화합물을 포함하는 유기 단분자 화합물, 이를 포함하는 유기 발광 소자 또는 에너지 변환 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 태양 전지 또는 유기 발광 다이오드는 정공 수송층, 활성층, 전자 수송층, 전극 등을 포함하는 구조로 이루어지며, 저온 상압의 간단한 용액 공정이 가능하기 때문에 대면적의 인쇄 공정으로 제조할 수 있다. 또한, 유기 재료의 유연한 물성에 의해 플렉서블, 웨어러블 디바이스 등의 다양한 분야로 확대 가능하다.

[0003] 위와 같이, 각각의 층으로 이루어진 유기 태양 전지나 유기 발광 소자의 전자 수송층 소재로는 플루오린화 리튬(LiF), 칼슘(Ca) 등의 알칼리 계열 소재가 많이 이용되고 있다.

[0004] 하지만, 플루오린화 리튬(LiF), 칼슘(Ca) 등의 알칼리 계열 소재는 수분 및 산소에 대한 반응성이 높아 소자의 안정성에 영향을 미치게 되어, 엔캡슐레이션(encapsulation) 공정이 추가적으로 필요하며, 진공열증착법을 통해 제작되기에 용액 공정에 비해 많은 시간과 비용이 소요되는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

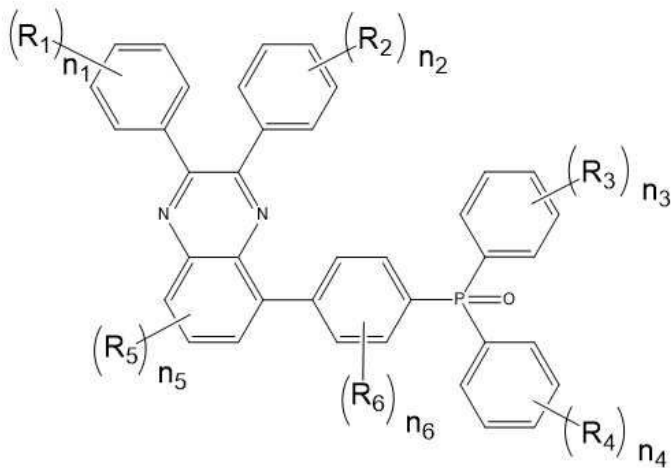
[0005] 본 발명의 일 목적은 용액 공정이 가능한 퀴녹살린계 화합물과 포스핀 옥사이드계 화합물을 포함하는 유기 단분자 화합물을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 상기 유기 단분자 화합물을 포함하는 유기 발광 소자 또는 에너지 변환 소자를 제공하는 것이다.

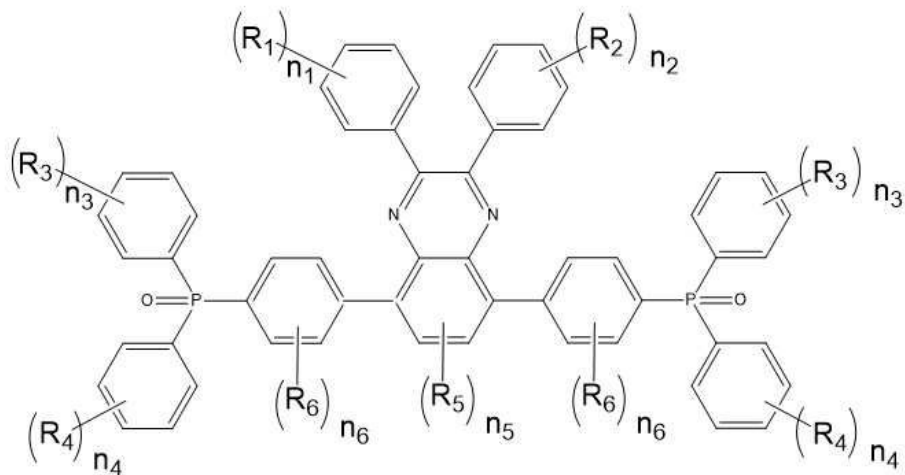
과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 실시예에 따른 유기 단분자 화합물은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시된다.

[0008] [화학식 1]



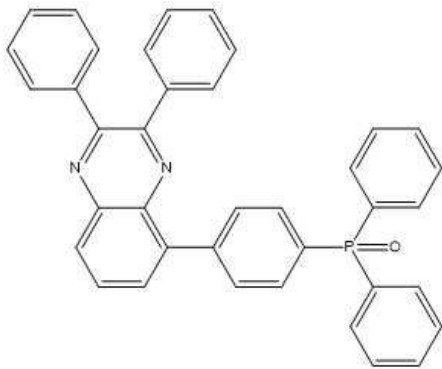
[0009] [화학식 2]



[0011] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서, R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 포스핀 섀플라이드기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, n₁ 내지 n₄는 각각 독립적으로 0 이상 5 이하의 정수이고, n₅는 0 이상 3 이하의 정수이고, n₆은 0 이상 4 이하의 정수이다.

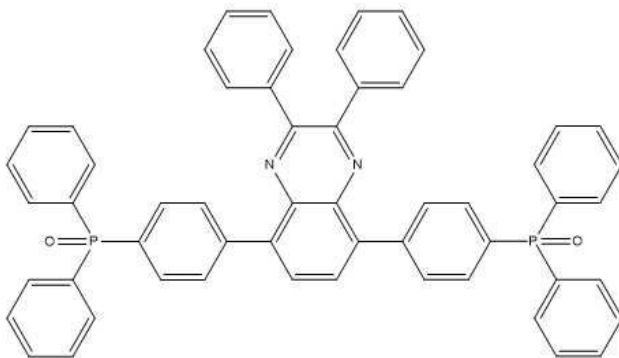
[0013] 바람직하게는, 상기 유기 단분자 화합물은 하기 화학식 1-1 또는 화학식 2-1로 표시될 수 있다.

[0014] [화학식 1-1]



[0015]

[0016] [화학식 2-1]



[0017]

[0018] 상기 화학식 1-1 또는 화학식 2-1로 표시되는 유기 단분자 화합물은, 퀴놀살린계 화합물 및 포스핀 옥사이드계 화합물을 포함하는 구조를 가져, 열적 안정성이 우수하고, 포스핀 옥사이드의 강한 다이폴모멘트로 인해 알코올계 용매에 대한 용해도가 높으며, 가시광 영역의 흡수가 없고, 넓은 밴드 갭 에너지를 가져 전자 수송 능력이 우수하기에, 발광 소자 또는 에너지 변환 소자의 전자 수송물질에 활용될 수 있다.

[0019] 구체적으로, 상기 유기 단분자 화합물의 열분해 온도(decomposition temperature, Td)는 350℃ 이상이고, 가시광 영역에서의 흡광도는 0.01 미만이고, 400nm 이하의 UV 영역에서 $1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이상의 흡광계수를 가지며, 3.0 eV 이상의 넓은 밴드 갭 에너지를 갖는다.

[0020] 또한, 상기 유기 단분자 화합물의 HOMO 에너지 준위는 -6.1 eV 이하로, 낮은 에너지 준위를 가지며, -3.1 eV 이상의 LUMO 에너지 준위를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0021] 한편, 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 발광 소자는 기판, 상기 기판 상에 배치되는 제1 전극, 상기 제1 전극 상에 배치되는 정공수송층, 상기 정공수송층 상에 배치되는 활성층, 상기 활성층 상에 배치되는 전자수송층 및 상기 전자수송층 상에 배치되는 제2 전극을 포함하고, 상기 전자수송층은 본 발명의 실시예에 따른 유기 단분자 화합물을 포함할 수 있다.

[0022] 일 실시예에서, 상기 전자수송층은 스핀 코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 딥코팅 공정 및 롤투롤(roll-to-roll) 공정 중에서 선택된 어느 하나에 의해 형성되는 것이 바람직하다.

[0023] 또한, 상기 유기 발광 소자는 상기 제1 전극 및 정공수송층 사이에 배치되는 정공주입층 및 상기 제2 전극 및 전자수송층 사이에 배치되는 전자주입층을 더 포함할 수 있으며, 이때, 상기 기판은 유리 또는 플라스틱을 포함하는 것이 바람직하다.

[0024] 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 소자는 전자수송층에 상기 유기 단분자 화합물을 포함함으로써, 7.5 cd/A 이상의 발광 효율, 2.5% 이상의 외부 양자 효율(external quantum efficiency, EQE)을 달성할 수 있다.

[0025] 한편, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 에너지 변환 소자는 기판, 상기 기판 상에 배치되는 제1 전극, 상기 제

1 전극 상에 배치되는 정공수송층, 상기 정공수송층 상에 배치되는 활성층, 상기 활성층 상에 배치되는 전자수송층 및 상기 전자수송층 상에 배치되는 제2 전극을 포함하고, 상기 전자수송층은 상기 유기 단분자 화합물을 포함할 수 있다.

[0026] 일 실시예에서, 상기 전자수송층은 스핀 코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 딥코팅 공정 및 롤 투롤(roll-to-roll) 공정 중에서 선택된 어느 하나에 의해 형성되는 것이 바람직하다.

[0027] 또한, 상기 에너지 변환 소자는 상기 제1 전극 및 정공수송층 사이에 배치되는 정공주입층 및 상기 제2 전극 및 전자수송층 사이에 배치되는 전자주입층을 더 포함할 수 있으며, 이때, 상기 기판은 유리 또는 플라스틱을 포함하는 것이 바람직하다.

[0028] 본 발명의 실시예에 따른 에너지 변환 소자는 전자수송층에 상기 유기 단분자 화합물을 포함함으로써, 9% 이상의 광에너지 변환 효율, 0.7 이상의 FF(fill factor) 값을 달성할 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명의 유기 단분자 화합물은 퀴녹살린계 화합물 및 포스핀 옥사이드계 화합물을 포함하는 구조를 가져, 열적 안정성이 우수하고, 가시광 영역의 흡수가 없으며, 넓은 밴드 갭 에너지를 가져 전자 수송 능력이 우수하기에, 발광 소자 또는 에너지 변환 소자의 전자 수송 물질로 활용될 수 있다.

[0030] 특히, 본 발명의 유기 단분자 화합물은 포스핀옥사이드계 화합물이 가지는 다이폴모멘트에 의해 분자 구조 내의 폴라리티가 조절되어 알코올계 용매에 쉽게 용해되기에, 간편한 용액 공정으로 대면적의 유기 발광 소자 또는 에너지 변환 소자를 생산할 수 있는 장점이 있다.

[0031] 아울러, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자는 전자수송층에 상술한 바와 같은 유기 단분자 화합물을 포함하여 높은 발광 효율 및 외부 양자 효율(EQE)을 가지며, 에너지 변환 소자는 높은 광에너지 변환 효율 및 FF(fill factor) 값을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1의 (a)는 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 소자의 단면도이고, 도 1의 (b)는 본 발명의 실시예에 따른 에너지 변환 소자의 단면도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 QxTPP01 및 QxTPP02의 온도에 따른 중량%를 측정한 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 QxTPP01 및 QxTPP02의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 4는 순환전압전류법을 이용하여 QxTPP01 및 QxTPP02의 전압에 따른 전류를 측정한 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 소자의 J-V, L-V 및 LE-V를 나타낸 그래프(a-c)이고, 에너지 변환 소자의 J-V를 나타낸 그래프(d)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

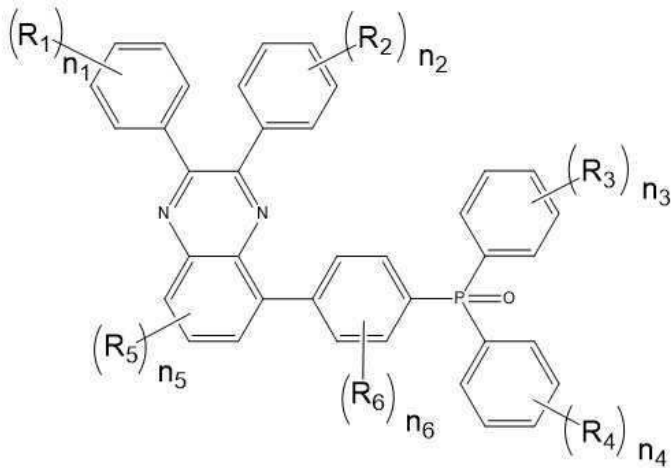
[0034] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0035] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적

인 의미로 해석되지 않는다.

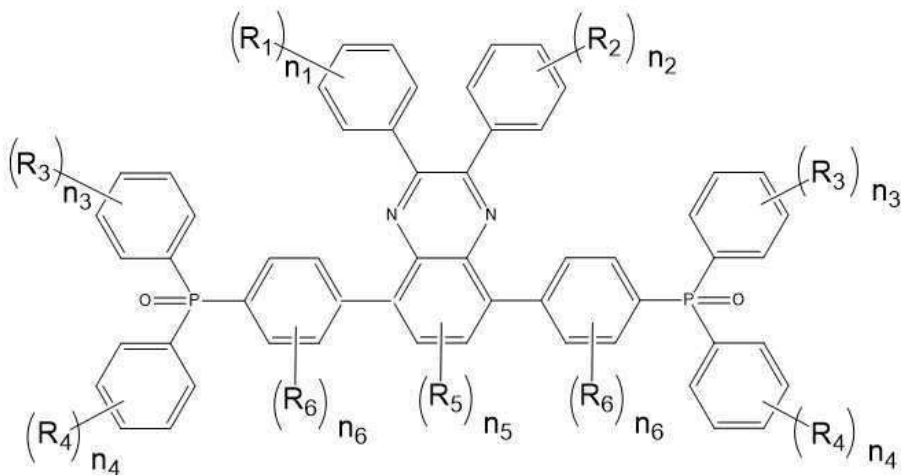
[0036] 본 발명의 실시예에 따른 유기 단분자 화합물은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시된다.

[0037] [화학식 1]



[0038]

[0039] [화학식 2]



[0040]

[0041] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서, R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 포스핀 설파이드기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, n₁ 내지 n₄는 각각 독립적으로 0 이상 5 이하의 정수이고, n₅는 0 이상 3 이하의 정수이고, n₆은 0 이상 4 이하의 정수이다.

[0042] 구체적으로, 상기 R₁ 내지 R₆은 각각 상기 화학식 1 및 화학식 2로 나타내는 구조의 주변부 치환기(R)로서, 상기 알킬기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형일 수 있고, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, i-부틸기, 2-에틸부틸기, 3, 3-디메틸부틸기, n-펜틸기, i-펜틸기, 네오펜틸기, t-펜틸기, 시클로펜틸기, 1-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 2-에틸펜틸기, 4-메틸-2-펜틸기, n-헥실기, 1-메틸헥실기, 2-에틸헥실기, 2-부틸헥실기, 시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 4-t-부틸시클로헥실기, n-헵틸기, 1-메틸헵틸기, 2,2-디메틸헵틸기, 2-에틸헵틸기, 2-부틸헵틸기, n-옥틸기, t-옥틸기, 2-에틸옥틸기, 2-부틸옥틸기, 2-헥실옥틸기, 3,7-디메틸옥틸기, 시클로옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 아다만틸기, 2-에틸데실기, 2-부틸데실기, 2-헥실데실기, 2-옥틸데실기, n-운데실기, n-도데실기, 2-에틸도데실기, 2-부틸도데실기, 2-헥실도데실기, 2-옥틸도데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기, n-헥사데실기, 2-에틸헥사데실기, 2-

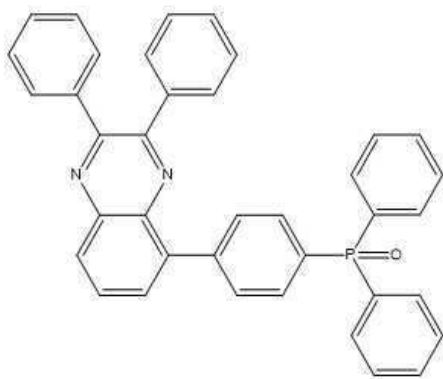
부틸헥사데실기, 2-헥실헥사데실기, 2-옥틸헥사데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기, n-노나데실기, n-이코실기, 2-에틸이코실기, 2-부틸이코실기, 2-헥실이코실기, 2-옥틸이코실기, n-헨이코실기, n-도코실기, n-트리코실기, n-테트라코실기, n-펜타코실기, n-헥사코실기, n-헵타코실기, n-옥타코실기, n-노나코실기 및 n-트리아콘틸기 등을 들 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 상기 아릴기는 방향족 탄화수소 고리로부터 유도된 임의의 작용기 또는 치환기를 의미한다. 아릴기는 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있으며, 예를 들어, 페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 비페닐기, 터페닐기, 퀴터페닐기, 퀴크페닐기, 섹시페닐기, 트리페닐렌기, 피레닐기, 벤조 플루오란테닐기, 크리스레닐기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 상기 헤테로아릴기는 이중 원소로 O, N, P, S 및 Si 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기일 수 있고, 바람직하게는 단환식 헤테로아릴기 또는 다환식 헤테로아릴기일 수 있다. 헤테로아릴기의 예로는 티오펜일기, 퓨라닐기, 피롤일기, 이미다졸일기, 티아졸일기, 옥사졸일기, 옥사디아졸일기, 트리아졸일기, 피리딜기, 비피리딜기, 피리미딜기, 트리아지닐기, 트리아졸일기, 아크리딜기, 피리다지닐기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸리닐기, 퀴녹살리닐기, 페녹사질기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미딜기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀리닐기, 인돌일기, 카바졸일기, N-아릴카바졸일기, N-헤테로아릴카바졸일기, N-알킬카바졸일기, 벤조옥사졸일기, 벤조이미다졸일기, 벤조티아졸일기, 벤조카바졸일기, 벤조티오펜일기, 디벤조티오펜일기, 티에노티오펜일기, 벤조퓨라닐기, 페난쓰롤리닐기(phenanthroline), 티아졸일기, 이소옥사졸일기, 옥사디아졸일기, 티아디아졸일기, 벤조티아졸일기, 페노티아지닐기, 디벤조실롤일기 및 디벤조퓨라닐기 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

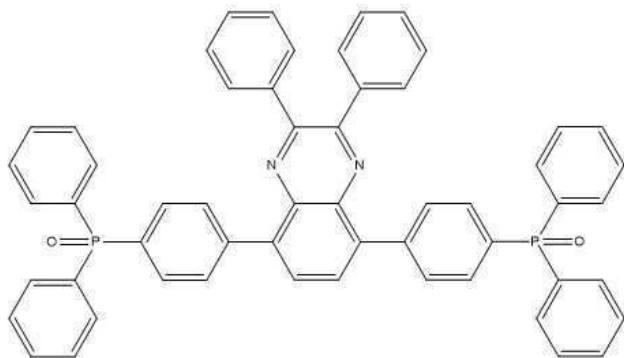
[0045] 바람직하게는, 본 발명의 유기 단분자 화합물은 하기 화학식 1-1 또는 화학식 2-1로 표시될 수 있다.

[0046] [화학식 1-1]



[0047]

[0048] [화학식 2-1]



[0049]

[0050] 상기 화학식 1-1 또는 화학식 2-1로 표시되는 유기 단분자 화합물은 (4-(2,3-디페닐퀴녹살린-5-일)페닐)디페닐 포스핀 옥사이드(QxTPP01)로 명명되고, 상기 화학식 2로 표시되는 유기 단분자 화합물은 ((2,3-디페닐퀴녹살린-5,8-디일)비스(4,1-페닐렌))비스디페닐 포스핀 옥사이드(QxTPP02)로 명명된다.

- [0051] 본 발명의 유기 단분자 화합물은 퀴녹살린계 화합물 및 포스핀 옥사이드계 화합물을 포함하는 구조를 가져, 열적 안정성이 우수하고, 포스핀 옥사이드의 강한 다이폴모멘트로 인해 알코올계 용매에 대한 용해도가 높으며, 가시광 영역의 흡수가 없고, 넓은 밴드 갭 에너지를 가져 전자 수송 능력이 우수하기에, 발광 소자 또는 에너지 변환 소자의 전자 수송 물질로 활용될 수 있다.
- [0052] 구체적으로, 본 발명의 유기 단분자 화합물의 열분해 온도(decomposition temperature, Td)는 350℃ 이상으로 우수한 열적 안정성을 나타낸다.
- [0053] 또한, 상기 유기 단분자 화합물은 가시광 영역에서의 흡광도가 0.01 미만으로, 가시광 영역의 흡수가 거의 없으며, 400nm 이하의 UV 영역에서 $1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이상의 흡광계수를 나타내고, 3.0 eV 이상의 밴드 갭 에너지를 갖는다.
- [0054] 뿐만 아니라, 상기 유기 단분자 화합물은 -6.1 eV 이하의 낮은 HOMO 에너지 준위, -3.1 eV 이상의 LUMO 에너지 준위를 가지기에, 우수한 전기 화학적 특성을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 유기 단분자 화합물은 특히, 유기 발광 소자 또는 에너지 변환 소자의 전자 수송 물질로 활용될 수 있다.
- [0055] 한편, 도 1의 (a)를 참조하면, 본 발명의 다른 실시 형태인 유기 발광 소자는 기판, 제1 전극, 정공수송층, 활성층, 전자수송층 및 제2 전극을 포함하고, 상기 전자수송층은 상기 유기 단분자 화합물을 포함한다.
- [0056] 상기 기판 상에는 제1 전극이 배치된다. 이러한 기판은 유리 또는 플라스틱을 포함하는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니라, 공지의 유기 발광 소자용 기판이라면 제한 없이 적용될 수 있다.
- [0057] 제1 전극은 기판 상에 배치되며, 도전성을 갖는 투과형 전극, 반투과형 전극 또는 반사형 전극일 수 있다. 구체적으로는, 제1 전극은 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 이루어지는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 제1 전극은 서로 다른 2 이상의 물질을 이용하여 2층 이상의 적층 구조를 가질 수 있는 등 다양한 변형이 가능하다.
- [0058] 정공수송층은 제1 전극 상에 배치되며, 정공을 활성층으로 수송하는 역할을 한다. 상기 정공수송층의 재료로는 높은 정공 이동도를 갖는 공지의 정공 수송 재료가 제한 없이 적용될 수 있다. 예를 들면, 상기 정공 수송층은 방향족 축합환을 가지는 아민 유도체, 예를 들면, N-페닐카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등의 카르바졸 유도체, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(NPB), 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) 등으로부터 선택된 하나 이상의 재료로 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 활성층은 정공수송층 상에 배치되고, 제1 전극 및 제2 전극 사이에 전계가 형성되는 경우, 발광한다. 이러한 활성층은 유기 반도체로 이루어지는 것이 바람직하며, 예를 들어, 공지의 호스트 물질, 형광 물질 또는 인광 물질을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 전자수송층은 활성층 상에 배치되며, 전자를 활성층으로 수송하는 역할을 한다. 본 발명에서, 상기 전자수송층은 상술한 바와 같은 유기 단분자 화합물을 포함하여, 높은 전자 이동도를 나타낼 수 있다.
- [0061] 또한, 상기 전자수송층에 포함되는 유기 단분자 화합물은 알코올 계열 용매에도 우수한 용해도를 가지기 때문에, 활성층의 상부에 용액 공정으로 소자 형성이 가능하며, 높은 열안정성을 가지기에 상온에서 공정이 가능하므로, 향상된 가공성을 갖는 장점이 있다.
- [0062] 구체적으로, 상기 전자수송층은 스핀 코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 딥코팅 공정 및 롤투롤(roll-to-roll) 공정 중에서 선택된 어느 하나에 의해 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 제2 전극은 전자수송층 상에 배치되며, 제1 전극과 함께 전계를 형성할 수 있고, 상기 활성층에 전자를 공급할 수 있는 재료로 형성될 수 있다. 상기 제2 전극의 재료로는 공지의 유기 발광 소자용 재료가 제한 없이 적용될 수 있고, 예를 들어, 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등으로 이루어지는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 제2 전극은 서로 다른 2 이상의 물질을 이용하여 2층 이상의 적층 구조를 가질 수 있는 등 다양한 변형이 가능하다.
- [0064] 한편, 본 발명의 유기 발광 소자는 상술한 바와 같은 구성에 정공주입층 및 전자주입층을 더 포함할 수 있다. 여기서, 동일한 구성은 설명을 생략하고, 다른 구성만 설명하도록 한다.
- [0065] 정공주입층은 제1 전극 및 정공수송층 사이에 배치되며, 제1 전극으로부터 정공이 용이하게 주입될 수 있도록

하는 역할을 한다. 상기 정공 주입층의 재료로는 공지의 정공 주입 재료가 제한 없이 적용될 수 있다.

- [0066] 전자주입층은 제2 전극 및 전자수송층 사이에 배치되며, 제2 전극으로부터 전자가 용이하게 주입될 수 있도록 하는 역할을 한다. 상기 전자 주입층의 재료로는 공지의 전자 주입 재료가 제한 없이 적용될 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자는 전자수송층에 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 유기 단분자 화합물을 포함하여 높은 발광 효율 및 외부 양자 효율(EQE)을 가질 수 있다.
- [0068] 일 실시예로, 본 발명의 유기 발광 소자는 전자수송층에 화학식 1-1 또는 화학식 2-1로 표시되는 유기 단분자 화합물을 포함하는 경우, 7.5 cd/A 이상의 발광 효율, 2.5% 이상의 외부 양자 효율(external quantum efficiency, EQE)을 달성할 수 있다. 특히, 화학식 1-1로 표시되는 유기 단분자 화합물을 포함하는 경우, 14 cd/A 이상의 높은 발광 효율, 5% 이상의 높은 외부 양자 효율(EQE)을 나타낼 수 있다(하기 표 1 및 도 5 참조).
- [0069] 한편, 도 1의 (b)를 참조하면, 본 발명의 또 다른 실시 형태인 에너지 변환 소자는 기관, 제1 전극, 정공수송층, 활성층, 전자수송층 및 제2 전극을 포함하고, 상기 전자수송층은 상기 유기 단분자 화합물을 포함한다.
- [0070] 상기 기관 상에는 제1 전극이 배치된다. 이러한 기관은 유리 또는 플라스틱을 포함하는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니라, 공지의 에너지 변환 소자용 기관이라면 제한 없이 적용될 수 있다.
- [0071] 제1 전극은 기관 상에 배치되며, 도전성을 갖는 투과형 전극, 반투과형 전극 또는 반사형 전극일 수 있다. 구체적으로는, 제1 전극은 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 이루어지는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 제1 전극은 서로 다른 2 이상의 물질을 이용하여 2층 이상의 적층 구조를 가질 수 있는 등 다양한 변형이 가능하다.
- [0072] 정공수송층은 제1 전극 상에 배치되며, 정공을 활성층으로 수송하는 역할을 한다. 상기 정공수송층의 재료로는 높은 정공 이동도를 갖는 공지의 정공 수송 재료가 제한 없이 적용될 수 있다. 예를 들면, 상기 정공 수송층은 방향족 축합환을 가지는 아민 유도체, 예를 들면, N-페닐카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등의 카르바졸 유도체, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(NPB), 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) 등으로부터 선택된 하나 이상의 재료로 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0073] 활성층은 정공수송층 상에 배치되며, 활성층 물질로는 태양전지에 많이 사용되는 고분자 중합체, 페로브스카이트 반도체 등을 사용하는 것이 바람직하며, 예를 들어, PTBT 유도체, P3HT 또는 P3HT 유도체 및 PCBM 또는 PCBM 유도체, 풀러렌, 풀러렌 유도체, 페릴렌, 페릴렌 유도체 등의 광활성 유기물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0074] 전자수송층은 활성층 상에 배치되며, 전자를 활성층으로 수송하는 역할을 한다. 본 발명에서, 상기 전자수송층은 상술한 바와 같은 유기 단분자 화합물을 포함하여, 높은 전자 이동도를 나타낼 수 있다.
- [0075] 또한, 상기 전자수송층에 포함되는 유기 단분자 화합물은 알코올 계열 용매에도 우수한 용해도를 가지기 때문에, 활성층의 상부에 용액 공정으로 소자 형성이 가능하며, 높은 열안정성을 가지기에 상온에서 공정이 가능하므로, 향상된 가공성을 갖는 장점이 있다.
- [0076] 구체적으로, 상기 전자수송층은 스핀 코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 딥코팅 공정 및 롤투롤(roll-to-roll) 공정 중에서 선택된 어느 하나에 의해 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0077] 제2 전극은 전자수송층 상에 배치되며, 제1 전극과 함께 전계를 형성할 수 있고, 상기 활성층에 전자를 공급할 수 있는 재료로 형성될 수 있다. 상기 제2 전극의 재료로는 공지의 에너지 변환 소자용 재료가 제한 없이 적용될 수 있고, 예를 들어, 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등으로 이루어지는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 제2 전극은 서로 다른 2 이상의 물질을 이용하여 2층 이상의 적층 구조를 가질 수 있는 등 다양한 변형이 가능하다.
- [0078] 한편, 본 발명의 에너지 변환 소자는 상술한 바와 같은 구성에 정공주입층 및 전자주입층을 더 포함할 수 있다. 여기서, 동일한 구성은 설명을 생략하고, 다른 구성만 설명하도록 한다.
- [0079] 정공주입층은 제1 전극 및 정공수송층 사이에 배치되며, 제1 전극으로부터 정공이 용이하게 주입될 수 있도록 하는 역할을 한다. 상기 정공 주입층의 재료로는 공지의 정공 주입 재료가 제한 없이 적용될 수 있다.

[0080] 전자주입층은 제2 전극 및 전자수송층 사이에 배치되며, 제2 전극으로부터 전자가 용이하게 주입될 수 있도록 하는 역할을 한다. 상기 전자 주입층의 재료로는 공지의 전자 주입 재료가 제한 없이 적용될 수 있다.

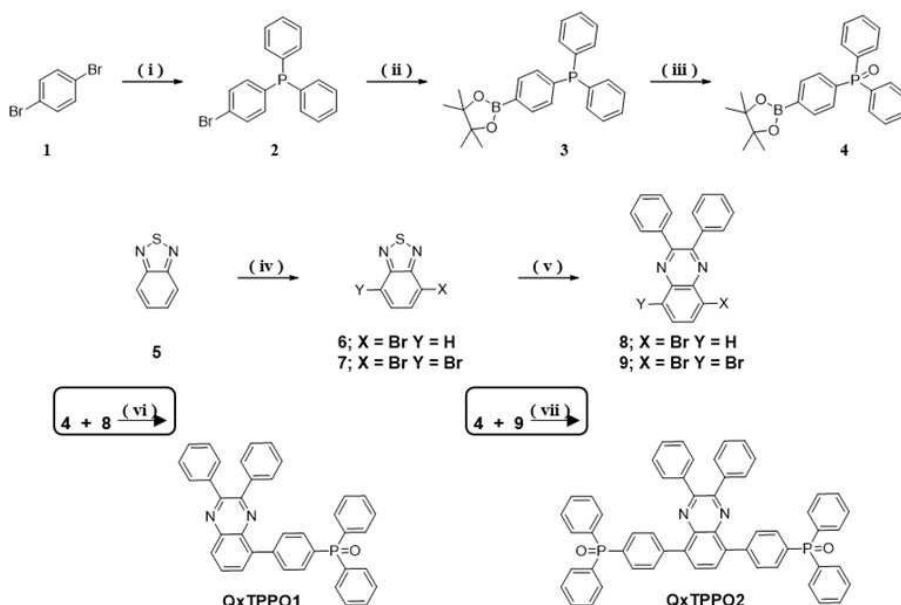
[0081] 본 발명의 일 실시예에 따른 에너지 변환 소자는 전자수송층에 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 유기 단분자 화합물을 포함하여 높은 광에너지 변환 효율 및 FF(fill factor) 값을 가질 수 있다.

[0082] 일 실시예로, 본 발명의 에너지 변환 소자는 전자수송층에 화학식 1-1 또는 화학식 2-1로 표시되는 유기 단분자 화합물을 포함하는 경우, 9% 이상의 광에너지 변환 효율, 0.7 이상의 FF(fill factor) 값을 달성할 수 있다. 특히, 화학식 1-1로 표시되는 유기 단분자 화합물을 포함하는 경우, 10% 이상의 높은 광에너지 변환 효율, 0.7 이상의 높은 FF(fill factor) 값을 나타낼 수 있다(하기 표 2 및 도 5 참조).

[0083] 이하 본 발명의 다양한 실시예들 및 실험예들에 대해 상술한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명의 일부 실시예에 불과한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니된다.

[0085] 유기 단분자 화합물의 제조

[0086] [반응식]



[0087]

[0088] 1) (4-브로모페닐)디페닐포스핀(화합물 2)의 제조

[0089] 1,4-디브로모벤젠(1)(5g, 21.2mmol)을 포함하고, 질소로 충전된 플라스크를 준비하였다. 플라스크 내로 100ml의 THF(테트라하이드로퓨란)를 주입하고 -78℃로 온도를 낮춘 후, 약 30분 후에 n-부틸리튬 9.4ml(23.5mmol)를 한방울씩 천천히 주입하고, 약 30분 동안 교반시켰다.

[0090] 다음으로, 클로로디페닐포스핀 4.2ml(23.3mmol)을 주입해준 뒤, 약 1시간 동안 교반시키고 반응 온도를 실온으로 조절한 후, 하루 동안 교반시켜 반응을 종결하였다. 반응물은 먼저 농축기를 이용하여 용매를 제거해주고, 그 후 디클로로메탄으로 추출 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 정제 과정을 거쳐 하얀색 고체 타입의 화합물(화합물 2)을 얻었다.

[0091] $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.45 (dd, J = 8.28, 1.38 Hz, 2H), 7.35-7.31 (m, 6H), 7.3-7.26 (m, 4H), 7.14 (m, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 136.7, 136.6, 135.3, 135.2, 133.8, 133.7, 131.78, 131.74, 129.0, 128.77, 128.72, 128.6, 128.5, 123.4. $^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, CDCl_3): δ = -5.76.

[0092] 2) 디페닐(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로렌-2-일)페닐)포스핀 (화합물 3)의 제조

- [0093] 화합물 2 (2g, 5.86mmol), 비스(피나콜라토)-디보론 (1.8g, 7.09mmol), 포타슘 아세테이트 (1.4g, 14.1mmol), Pd(dppf)Cl₂ (5% mol)을 톨루엔 용매 30 ml 내에 첨가하고, 혼합물을 100 °C, 질소 조건 하에서 24 시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 디클로로메탄을 이용하여 추출하고, 용매를 제거한 후, 컬럼크로마토그래피를 이용하여 정제하여 하얀색의 고체 화합물(화합물 3)을 얻었다.
- [0094] ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 (m, 2H), 7.35-7.29 (m, 12H), 1.33 (s, 12H). ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 141.3, 141.2, 137.2, 137.1, 134.97, 134.92, 134.1, 134.0, 133.1, 133.0, 129.0
- [0095] 3) 디페닐(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로렌-2-일)페닐)포스핀 옥사이드(화합물 4)의 제조
- [0096] 화합물 3 (1g, 2.58mmol)을 디클로로메탄 30ml 에 녹인 후, 하이드로젠 퍼옥사이드, 30% 수용액 H₂O₂ 10ml 을 추가로 주입시키고, 혼합물을 상온에서 3시간 동안 교반시켰다. 반응 종결 후 디클로로메탄을 이용하여 추출하고, 용매 제거 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 정제하여 하얀색의 고체 화합물(화합물 4)을 얻었다.
- [0097] ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.89 (dd, J = 8.22, 3.43 Hz, 2H), 7.70-7.62 (m, 6H), 7.54 (m, 2H), 7.45 (m, 4H), 1.34 (s, 12H). ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 135.5, 134.8, 134.6, 134.5, 132.8, 132.2, 132.1, 132.04, 132.03, 131.3, 131.2, 128.6, 128.5, 84.2, 24.9 ³¹P-NMR (243 MHz, CDCl₃): δ = 29.64.
- [0098] 4) 4-브로모-2,1,3-벤조티아디아졸 (화합물 6)의 제조
- [0099] 2,1,3-벤조티아디아졸(5)(5g, 36.76mmol)을 하이드로젠 브로마이드 (48%, HBr) 80ml 에 녹인 후, 브로민 (1.67ml, 33.1mmol, Br₂)을 150 °C 에서 천천히 주입시켰다. 이후, 2시간 동안 교반시켜 반응시킨 후, 상온으로 온도를 낮추어주고, 아황산수소나트륨을 이용하여 반응을 종결시켰다. 디클로로메탄을 이용하여 추출하고, 용매 제거 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 정제하고 재결정으로 추가적인 정제를 통해 하얀색의 고체 화합물(화합물 6)을 얻었다.
- [0100] ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.97 (dd, J = 8.58, 1.02Hz, 1H), 7.83 (d, 1H), 7.47 (m, 1H). ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 154.6, 153.3, 132.0, 129.9, 120.9, 114.4.
- [0101] 5) 4,7-디브로모-2,1,3-벤조티아디아졸(화합물 7)의 제조
- [0102] 2,1,3-벤조티아디아졸(5)(5g, 36.76mmol)을 하이드로젠 브로마이드 (48%, HBr) 80ml 에 녹인 후, 브로민 (3ml, 74.43mmol, Br₂)을 150 °C에서 천천히 주입시켰다. 이후, 2시간 동안 교반시켜 반응시킨 후, 상온으로 온도를 낮추어주고, 아황산수소나트륨을 이용하여 반응을 종결시켰다. 디클로로메탄을 이용하여 추출하고, 용매 제거 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 정제하고 재결정으로 추가적인 정제를 통해 노란색의 고체 화합물 (화합물 7)을 얻었다.
- [0103] ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.72 (s, 2H). ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 152.9, 132.3, 113.9.
- [0104] 6) 5-브로모-2,3-디페닐퀴녹살린(화합물 8)의 제조
- [0105] 화합물 6 (2g, 9.3mmol)을 에탄올 100ml에 용해시킨 후, 수소화붕소나트륨 (6.51g, 172mmol, NaBH₄)을 천천히 3 차례로 나누어 주입하였다. 반응 온도는 0 °C 로 조절하고, 천천히 상온으로 온도를 올려준 뒤, 하루 동안 교반시켜 반응을 수행하였다. 반응 종결 후, 디에틸에테르를 이용하여 추출하고, 용매 제거 후, 에탄올 40ml와 아세트 에시드 40ml 용매 하에서, 벤질 (2.35g, 11.17mmol)을 추가하였다. 이후, 반응 온도 110 °C 로 하루 동안 교반시키고, 디클로로메탄을 이용하여 추출한 뒤 컬럼크로마토그래피를 이용하여 정제하여 하얀색의 고체 화합물(화합물 8)을 얻었다.
- [0106] ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.13 (dd, J = 8.04, 1.02 Hz, 1H), 8.07 (dd, J = 7.56, 1.5 Hz, 1H), 7.62 (m, 3H), 7.55 (m, 2H), 7.41-7.33 (m, 6H). ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 154.0, 153.7, 141.9, 138.9, 138.7, 138.4, 133.3, 130.3, 130.1, 129.9, 129.3, 129.2, 129.0, 128.5, 128.3, 124.2.

- [0107] 7) 5,8-디브로모-2,3-디페닐퀴녹살린(화합물 9)의 제조
- [0108] 화합물 7(1g, 3.4mmol)을 에탄올 50ml에 용해시킨 후, 수소화붕소나트륨 (2.38g, 62.9mmol, NaBH_4)을 천천히 3차례로 나누어 주입하였다. 반응 온도는 0 °C 로 조절하고, 천천히 상온으로 온도를 올려준 뒤, 하루 동안 교반시켜 반응을 수행하였다. 반응 종결 후, 디에틸에테르를 이용하여 추출하고, 용매 제거 후, 에탄올 20ml와 아세트 에시드 20ml 용매 하에서, 벤질 (0.86g, 4.08mmol)을 추가하였다. 이후, 반응 온도 110 °C 로 하루 동안 교반시키고, 디클로로메탄을 이용하여 추출한 뒤 컬럼크로마토그래피를 이용하여 정제하여 하얀색의 고체 화합물(화합물 9)을 얻었다.
- [0109] $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.92 (s, 2H), 7.66 (d, 4H), 7.41 (t, 2H), 7.36 (t, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 154.2, 139.4, 138.0, 133.1, 130.3, 129.6, 128.4, 123.8.
- [0110] 8) QxTPPO1(실시예 1)의 제조
- [0111] 화합물 8 (1mmol), 화합물 4 (1mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)(5mol%), 탄산칼륨 (2M, 5ml)을 톨루엔 12ml 에 용해시킨 후, 질소 조건 하에서 90 °C 의 온도로 48 시간 동안 교반시켰다. 반응 종결 후 디클로로메탄으로 추출하고 컬럼크로마토그래피를 이용해 정제하고 재결정을 통해 추가적인 정제를 하여, 하얀색의 고체 화합물(실시예 1)을 얻었다.
- [0112] $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.19 (m, 1H), 7.92 (dd = 8.22, 2.04 Hz, 2H), 7.83-7.73 (m, 8H), 7.56 (m, 4H), 7.48 (m, 6H), 7.36 (m, 3H), 7.31 (t, 1H), 7.26 (t, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 153.2, 152.6, 142.1, 142.0, 141.2, 139.2, 139.1, 138.78, 138.73, 132.3, 132.2, 132.0, 131.8, 131.7, 131.09, 131.01, 130.1, 129.8, 129.4, 128.6, 128.5, 128.4, 128.2. $^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, CDCl_3): δ = 29.83. GC-MS: m/z calcd, 558.608; found, 558.2 [M+].
- [0113] 9) QxTPPO2 (실시예 2)의 제조
- [0114] 화합물 9 (1mmol), 화합물 4 (2mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)(5mol%), 탄산칼륨 (2M, 5ml)을 톨루엔 12ml에 용해시킨 후, 질소 조건 하에서 90 °C 의 온도로 48 시간 동안 교반시켰다. 반응 종결 후 디클로로메탄으로 추출하고 컬럼크로마토그래피를 이용해 정제하고 재결정을 통해 추가적인 정제를 하여, 하얀색의 고체 화합물(실시예 2)을 얻었다.
- [0115] $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.95 (dd = 8.28, 2.76 Hz, 2H), 7.89 (s, 1H), 7.83 (dd = 11.7, 8.22 Hz, 2H), 7.76 (m, 4H), 7.56 (m, 4H), 7.49 (m, 4H), 7.34 (t, 1H), 7.28 (t, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 152.0, 141.8, 139.1, 138.7, 138.5, 133.0, 132.35, 132.30, 132.2, 132.0, 131.89, 131.82, 131.1, 131.0, 130.9, 130.1, 130.0, 129.2, 128.68, 128.60, 128.3. $^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, CDCl_3): δ = 29.62. GC-MS: m/z calcd, 834.877; found, 834.8 [M+].
- [0116] 비교예
- [0117] 비교예로 LiF 및 Ca 을 준비하였다.
- [0119] 유기 단분자 화합물 특성 평가
- [0120] 1) 열적 특성 평가
- [0121] 실시예 1 및 2의 열적 안정성을 평가하기 위하여, 열중량분석(Thermal gravimetric analysis, TGA)을 수행하여 열분해온도(decomposition temperature, Td)를 측정하고, 그 결과를 도 2에 나타냈다.
- [0122] 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 열분해온도(Td)는 약 370°C 로 측정되었고, 실시예 2는 약 450°C 로 나타나, 실시예 1 및 2의 화합물이 높은 열적 안정성을 가짐을 확인할 수 있었다.

- [0123] 2) 흡광도 평가
- [0124] 실시예 1 및 2의 흡광도 스펙트럼을 평가하기 위하여, 실시예 1 및 2의 용액 상태 및 필름 상태의 흡광도를 300 ~ 700 nm 파장에서 측정하고, 그 결과를 도 3에 나타냈다.
- [0125] 도 3에 나타나듯이, 실시예 1은 가시광 영역에서의 흡수율은 거의 없으며, 400nm 이하의 UV 영역에서 $1.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 의 흡광계수를 나타내고, 3.0 eV 이상의 밴드 갭 에너지를 갖는 것을 알 수 있다.
- [0126] 또한, 실시예 2의 경우, 실시예 1의 경우와 마찬가지로 가시광 영역에서의 흡수율은 거의 없으며, 400nm 이하의 UV 영역에서 $1.49 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 의 흡광계수를 나타내고, 3.0 eV 이상의 밴드갭 에너지를 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0127] 3) 전기 화학적 특성 평가
- [0128] 실시예 1 및 2의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여, 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry, CV)을 수행하여 산화력(oxidation potentials) 및 환원력(reduction potentials)을 측정하고, 실시예 1 및 2의 HOMO 에너지 준위 및 LUMO 에너지 준위를 측정한 결과를 도 4에 도시하였다.
- [0129] 이때, 상기 CV는 상온, 질소 기체 존재 하에서, 아세토니트릴을 용매로 포함하는 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(tetrabutylammonium tetrafluoroborate, Bu_4NBF_4)의 0.1M 용액을 이용하여 수행하였다.
- [0130] 도 4를 참조하면, 실시예 1의 HOMO 에너지 준위는 -6.22 eV, LUMO 에너지는 준위는 -3.0eV로 나타났고, 실시예 2의 HOMO 에너지는 -6.17 eV, LUMO 에너지는 -3.06 eV로 나타나, 낮은 HOMO 에너지 준위를 갖는 것을 확인할 수 있었다.
- [0132] 유기 발광 소자 제조
- [0133] 유리 또는 플라스틱 기판 상부에 인듐 틴 옥사이드(Indium tin oxide, ITO)의 반투명 전극을 형성하고, 상기 반투명 전극 상부에 전도성 고분자 (PEDOT:PSS, AI 4083, Clevios) 정공 수송층(hole transport layer)을 형성하였다.
- [0134] 다음으로, 상기 정공 수송층 상부에 고분자 슈퍼 황색(super yellow) 형광물질로 알려져 있는 폴리(페닐비닐렌)(poly(phenylvinylene)) 활성층을 형성하고, 상기 활성층 상부에 실시예 1, 실시예 2에 따른 유기 단분자 화합물을 이소프로필알콜(IPA) 용매를 이용하여 용액 공정으로 전자 수송층을 형성하였다.
- [0135] 이후, 상기 전자 수송층 상부에 알루미늄(Al)을 사용하여 알루미늄 금속 전극을 형성하여 발광 소자를 제조하였다. 도 1의 (a)는 본 발명의 실시예에 따른 유기 단분자 화합물을 전자 수송층으로 활용한 발광 소자의 단면도이다.
- [0136] 에너지 변환 소자 제조
- [0137] 유리 또는 플라스틱 기판 상부에 인듐 틴 옥사이드(Indium tin oxide, ITO)의 반투명 전극을 형성하고, 상기 반투명 전극 상부에 전도성 고분자 (PEDOT:PSS, AI 4083, Clevios) 정공 수송층(hole transport layer)을 형성하였다.
- [0138] 다음으로, 상기 정공 수송층 상부에 고분자 PTB7-Th(poly[4,8-bis[5-(2-ethylhexyl)-2-thienyl]benzo[1,2-b:4,5-b'-[3,4-b]thiophene)-2-carboxylate-2,6-diyl]), 단분자 PC70BM([6,6]-phenyl C70-butyric acid methyl ester) 블렌딩 용액으로 활성층을 형성하고, 상기 활성층 상부에 실시예 1, 실시예 2에 따른 유기 단분자 화합물을 이소프로필알콜(IPA) 용매를 이용하여 용액공정으로 전자 수송층을 형성하였다.
- [0139] 이후, 상기 전자 수송층 상부에 알루미늄 (Al)을 사용하여 알루미늄 금속 전극을 형성하여 에너지 변환 소자를 제조하였다. 도 1의 (b)는 본 발명의 실시예에 따른 유기 단분자 화합물을 전자 수송층으로 이용한 에너지 변환 소자의 단면도이다.
- [0140] 비교예 1-1
- [0141] 실시예 1 및 실시예 2 대신에 LiF를 사용한 것을 제외하고는, 본 발명과 동일한 방법으로 발광 소자를 제조하

였다. 또한, 대조군으로 전자수송층이 없는 발광 소자를 제조하였다.

[0142] 비교예 1-2

[0143] 실시예 1 및 실시예 2 대신에 Ca 을 사용한 것을 제외하고는, 본 발명과 동일한 방법으로 에너지 변환 소자를 제조하였다.

[0145] 발광 소자 특성 평가

[0146] 전자 수송층을 포함하지 않는 발광 소자와, 실시예 1 및 2, 비교예로 LiF 를 포함하는 발광 소자들의 전류-전압 곡선, 발광 휘도(cd/m^2), 발광 효율(cd/A), 외부 양자 효율(EQE), 턴온 전압(V)을 측정하고, 그 결과를 도 5 및 표 1에 나타냈다.

표 1

Device configuration(OLEDs)	L_{max} [cd m^{-2}] @ bias	LE_{max} [cd A^{-1}] @ bias	EQE_{max} [%] @ bias	Turn-on voltage [V] @ 0.1 cd m^{-2}
ITO / PEDOT:PSS / SY / Al	410 @ 12.0	0.84 @ 11.0	0.28 @ 11.0	4.8
ITO / PEDOT:PSS / SY / LiF / Al	24200 @ 10.2	13.32 @ 6.4	4.47 @ 6.0	2.2
ITO/ PEDOT:PSS/ SY / QxTPPO1 /Al	26400 @ 10.0	14.45 @ 5.8	5.00 @ 5.8	2.2
ITO/ PEDOT:PSS/ SY / QxTPPO2 /Al	8660 @ 11.0	7.73 @ 8.0	2.71 @ 8.0	2.2

[0148] 도 5 및 표 1을 참조하면, 실시예에 따른 발광 소자의 경우, 전자 수송층이 없는 소자의 턴온 전압인 4.8 V 와 비교하여 턴온 전압이 2.2 V 로 측정되어, 전자 수송층으로의 전자 주입이 원활함을 확인할 수 있다.

[0149] 한편, 실시예 1을 포함하는 발광 소자는 14.45 cd/A 의 발광 효율을 나타내, 13.32 cd/A 의 발광 효율을 갖는 LiF 기반 소자(비교예 1-1) 에 비해 발광 효율이 높은 특성을 가짐을 확인할 수 있었다. 이러한 실시예 1을 포함하는 발광 소자의 외부 양자 효율(EQE)는 5.00% 로 측정되었다.

[0150] 또한, 실시예 2를 포함하는 발광 소자 또한 빠른 턴온 전압을 나타냈고, 7.73 cd/A 의 발광 효율과 2.71% 의 외부 양자 효율을 갖는 것으로 측정되었다.

[0151] 에너지 변환 소자 특성 평가

[0152] 전자 수송층을 포함하지 않는 에너지 변환 소자와, 실시예 1 및 2, 비교예로 Ca 을 포함하는 발광 소자들의 전류-전압 곡선, 단락 전류(J_{sc}), 개방전압(V_{oc}), FF(fill factor), 광에너지 변환 효율(PCE)을 측정하고, 그 결과를 도 6 및 표 2에 나타냈다.

표 2

Device configuration (OSCs)	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
ITO / PEDOT:PSS / PTB7-Th:PC ₇₀ BM / Al	16.02	0.79	0.67	8.44
ITO / PEDOT:PSS / PTB7-Th:PC ₇₀ BM / Ca / Al	15.83	0.79	0.64	8.05
ITO / PEDOT:PSS / PTB7-Th:PC ₇₀ BM / QxTPPO1 / Al	17.32	0.81	0.72	10.07
ITO / PEDOT:PSS / PTB7-Th:PC ₇₀ BM / QxTPPO2 / Al	16.45	0.79	0.72	9.36

[0154] 도 5 및 표 2를 참조하면, 실시예에 따른 에너지 변환 소자의 경우, 0.7 이상의 FF(fill factor) 값을 나타내, Ca 기반 소자에 비해 FF(fill factor) 값이 상당히 증가한 것을 알 수 있다. 이는 실시예 1 및 2 의 물질 모두 전자 수송 능력이 우수하기 때문이다.

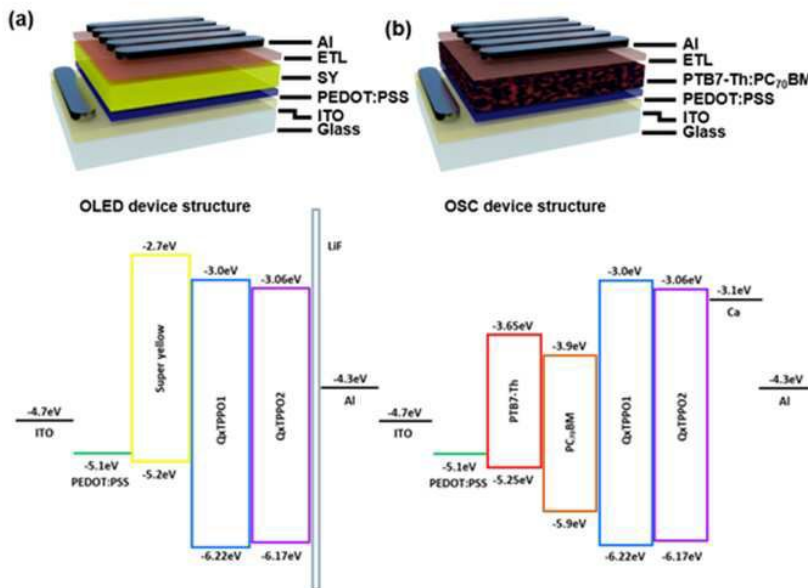
[0155] 또한, 실시예 1 기반 에너지 변환 소자의 경우 광에너지 변환 효율(PCE)이 10.07% 로 측정되어, 실시예들 및 비교예들 중에서 가장 높은 소자 효율을 보였고, 실시예 2 기반 에너지 변환 소자 또한 9% 이상의 높은 광에너지

변환 효율을 나타냈다.

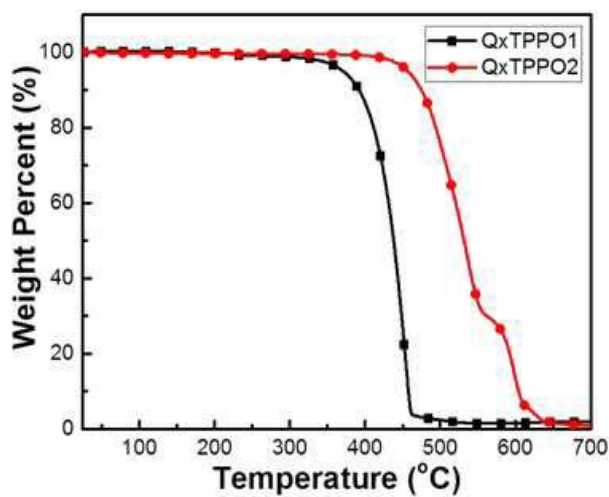
[0156] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

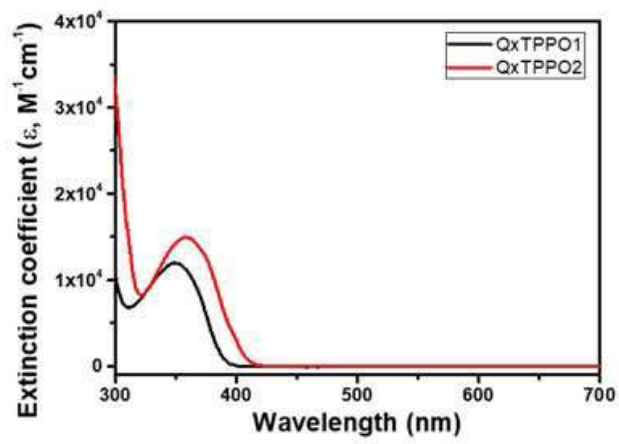
도면1



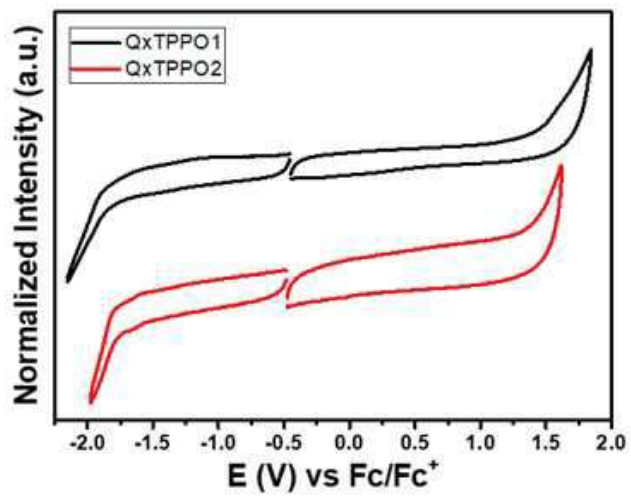
도면2



도면3



도면4



도면5

