



공개특허 10-2019-0117376



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0117376
(43) 공개일자 2019년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0071 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0039239
(22) 출원일자 2019년04월03일
심사청구일자 2019년04월03일
(30) 우선권주장
1020180040361 2018년04월06일 대한민국(KR)

(71) 출원인
원광대학교산학협력단
전라북도 익산시 익산대로 460 (신동)
(72) 발명자
채규윤
전라북도 익산시 선화로69길 42, 101동 1204호(부
송동, 오페라 하우스)
한지훈
충청남도 논산시 시민로258번길 10, 203동 1402
호(내동, 논산제이파크2단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김순웅

전체 청구항 수 : 총 6 항

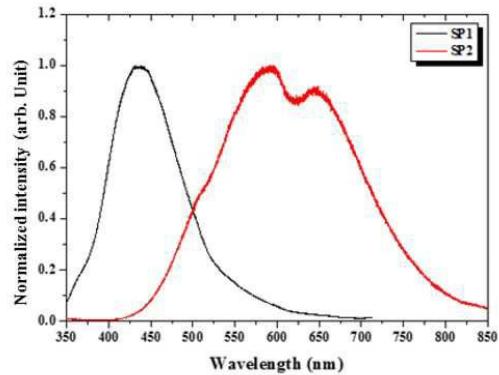
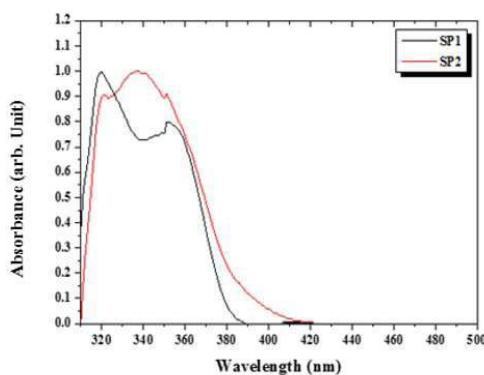
(54) 발명의 명칭 정공 수송 물질 및 이를 이용한 유기전기발광소자

(57) 요약

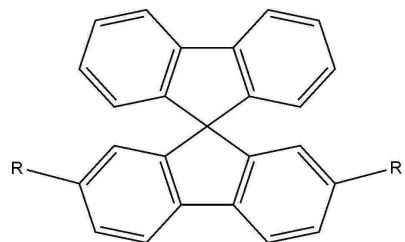
하기 화학식 1로 표시되는 정공 수송 물질, 이를 포함하는 유기전기발광소자 및 전자 기기를 제공한다.

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



[화학식 1]



상기 식에서 R은 명세서에서 정의한 바와 같다.

상기 정공 수송 물질은 외부 양자 효율이 뛰어나면서도 발광효율, 휘도, 열적 안정성 및 소자 수명이 뛰어나 장기적으로 안정한 OLED 소자를 생산하는데 용이하게 이용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

라마나스칸다 브라멘트

H01L 51/5056 (2013.01)

전라북도 익산시 익산대로 460(신동) 원광대학교
생활관

(72) 발명자

양기훈

전라북도 전주시 완산구 흥선1길 21, 102동 605호
(효자동2가, 서희스타힐스)

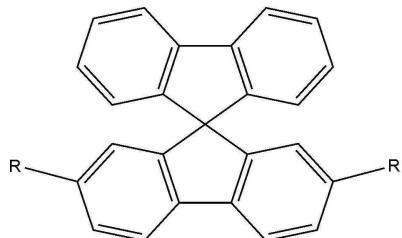
명세서

청구범위

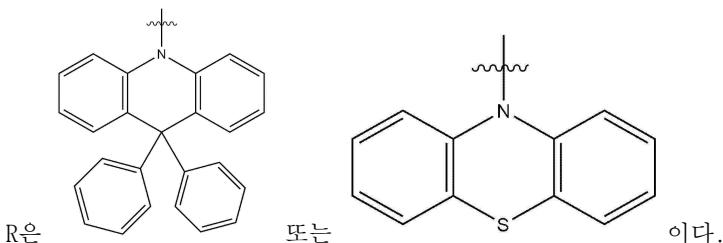
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 정공 수송 물질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서



청구항 2

제 1 전극;

상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극;

상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 발광물질층; 및

상기 제 1 전극과 상기 발광물질층 사이에 위치하는 정공수송층을 포함하고,

상기 정공수송층은, 제1항 중 어느 하나 이상의 정공수송물질을 포함하는 것이 특징인 유기전기발광소자.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 정공수송층은 스피크팅 공정, 노즐프린팅 공정, 잉크젯프린팅 공정, 슬롯코팅 공정, 딥코팅 공정, 롤투롤 공정 중 어느 하나에 의해 형성되는 것이 특징인 유기전기발광소자.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 제 1 전극과 상기 정공수송층 사이에 위치하는 정공주입층;

상기 발광물질층과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 전자수송층; 및

상기 전자수송총과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 전자주입총을 포함하는 것이 특징인 유기전기발광소자.

청구항 5

제2항에 따른 유기전기발광소자를 포함하는 전자기기.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 전자 기기가 유기 집적 회로 (0-IC), 유기 전기-효과 트랜지스터 (0-FET), 유기 박막 트랜지스터 (0-TFT), 유기전기발광 트랜지스터 (0-LET), 유기 태양 전지 (0-SC), 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전기-케치 소자 (0-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (0-레이저) 또는 유기전기발광소자 (OLED)인 전자 기기.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 정공 수송 물질 및 이를 사용하는 유기전기발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

유기 발광 다이오드(OLED)는 평면 패널 디스플레이에 있어 고부가가치 응용분야에서 사용될 수 있기 때문에 중요성이 높다. 최근 10년간 당해 분야에서는 제조 기술 및 물질 개발에 있어서 큰 발전이 있었다. 정공 수송 물질(hole transporting material, HTM)을 개선시키면 소자 성능을 향상시킬 수 있는데, 이는 양극에서 발광층(Emissive layer, EML)으로부터의 정공의 수송 및 주입 메커니즘을 촉진시킨다. 수명이 길고 안정한 OLED는 100 °C 이상의 유리 전이 온도를 가진 고효율의 정공 이동성 물질을 필요로 한다. 가장 많이 사용되는 정공 수송물질은 4,4'-비스(N-페닐-1-나프틸아미노)비페닐(NPB), 4,4',4"-트리스(N-카바졸릴)-트리페닐아민(TCTA), 4,4'(3-메틸페닐페닐아미노)바이페닐(TPD) 및 디-[4-(N,N-디톨릴-아미노)페닐]시클로헥산(TAPC)인데, 이들은 종공 수송 능력이 뛰어나고 프론티어 분자 오비탈(FMOs) 에너지가 적합하다. 불행하게도, 이러한 물질은 소자 작동 중에 안정한 형태학적 안정성을 제공하지 못하여 소자의 저하와 함께 에너지 손실 및 효율 부족을 초래한다. 이는 NPB와 TPD의 유리 전이 온도가 각각 98°C와 65°C로 낮기 때문이다.

[0003]

특히, 열적 안정성을 극복하기 위해 개발된 코어 구조가 널리 알려져 있다. 스파이로비플루오렌(Spirobifluorene)은 두번째 및 일곱번째 위치 모두에서 변형을 통해 안정한 형태학적 특성으로 높은 효율을 달성하는 핵심 분자 중 하나였다. 더욱이 스파이로 분자는 꼬인 구조와 함께 튼튼한 모체를 제공한다.

[0004]

최근 본 발명자들이 보고한 열적 안정성이 높은 스파이로비플루오렌 모체 기반의 정공 수송 물질은 동일한 적색 PhOLED에 사용될 수 있는 NPB 물질과 비교할 때 유사한 효율을 나타냈다. 그러나 정공 수송 물질로서 NPB 물질을 폭넓게 이용하여 대체할 수 있을 만큼의 효율은 달성하지 못했다.

[0005]

이에 따라 본 발명에서는 중앙 스파이로비플루오렌의 2번 및 7번 위치 모두에 디페닐아크리딘(diphenylacridine) (SP1)과 페노티아진(phenothiazine) (SP2)을 결합시켜 변형시켰다. 합성된 물질 모두는 모두 150°C 초과의 높은 유리 전이 온도를 나타내었고 녹색 인광 OLED에 적용되어 효율을 향상시켰다. 페노티아진(SP2) 기반 물질은 13.43%의 탁월한 양자 효율을 나타내었는데, 이는 NPB 기반기준 소자의 외부 양자 효율(11.45 %)보다 높은 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

본 발명의 목적은 양자 효율이 뛰어난 스파이로 모체 기반의 신규한 정공 수송 물질을 제공하는 것이다.

[0007]

또한 본 발명의 목적은 상기 정공 수송 물질을 포함하는 유기전기발광소자를 제공하는 것이다.

[0008]

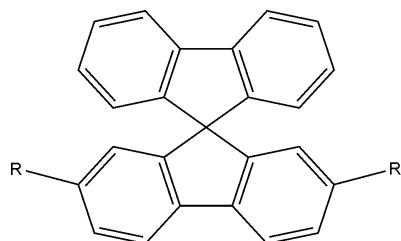
또한 본 발명의 목적은 상기 유기전기발광소자를 포함하는 전자기기를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009]

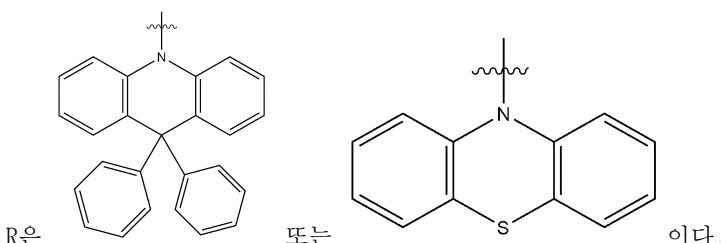
본 발명의 하나의 구현 예는 하기 화학식 I로 표시되는 정공 수송 화합물을 제공한다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] 상기 화학식 1에서



[0013] R은

또는

이다.

[0014] 본 발명의 다른 구현예는,

[0015] 제 1 전극;

[0016] 상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극;

[0017] 상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 발광물질층; 및

[0018] 상기 제 1 전극과 상기 발광물질층 사이에 위치하는 정공수송층을 포함하고,

[0019] 상기 정공수송층은, 상기 정공 수송 물질 중 어느 하나 이상을 포함하는 것이 특징인 유기전기발광소자를 제공한다.

[0020] 본 발명의 또 다른 구현예는, 상기 유기전기발광소자를 포함하는 전자 기기를 제공한다.

발명의 효과

[0021] 상기 정공 수송 물질은 외부 양자 효율이 뛰어나면서도 발광효율, 휘도, 열적 안정성 및 소자 수명이 뛰어나 장기적으로 안정한 유기전기발광소자를 생산하는데 용이하게 이용될 수 있다.

[0022] 또한, 상기 정공 수송 물질을 사용하여 제조되는 유기전기발광소자는 발광효율이 뛰어나다는 특징을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 SP1 및 SP2의 UV-Visible 흡수 및 광발광 스펙트럼을 그래프로 나타낸 것이다.

도 2는 녹색 PhOLED의 구성 및 에너지 도표를 나타낸 것이다.

도 3은 제조된 소자의 I-V-L과 발광-전류 관계 및 전력 효율을 각각 그래프로 나타낸 것이다.

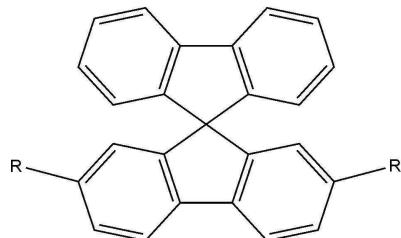
도 4는 NPB, SP1 및 SP2의 광발광 스펙트럼을 그래프로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

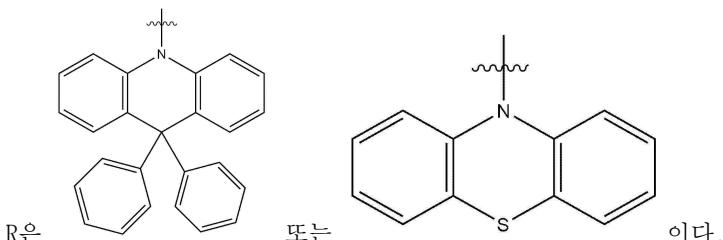
[0025] 본 발명의 일 구현예에서, 하기 화학식 1로 표시되는 정공 수송 물질을 제공한다.

[0026] [화학식 1]



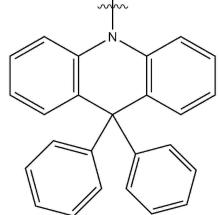
[0027]

[0028] 상기 화학식 1에서



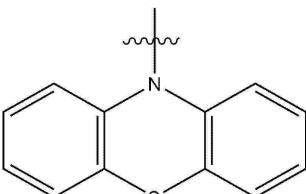
[0029]

R은 이다.



[0030]

본 발명에 있어서, 상기 화합물에서 R이 딘-10(9H)-일)-9,9`-스파이로비[플루오렌] (SP1)로 명명된다.



[0031]

본 발명에 있어서, 상기 화합물에서 R이

[0032] 인 경우 상기 화합물은 2,7-디(10H-페노티아진-10-일)-9,9`-스파이로비[플루오렌] (SP2)으로 명명된다.

[0033] 본 발명의 일 구현예에서,

[0034] 제 1 전극;

[0035] 상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극;

[0036] 상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 발광물질층; 및

[0037] 상기 제 1 전극과 상기 발광물질층 사이에 위치하는 정공수송층을 포함하고,

[0038] 상기 정공수송층은, 상기 정공수송물질 중 어느 하나 이상을 포함하는 것이 특징인 유기전기발광소자를 제공한다.

[0039]

본 발명의 일 구현예에서, 상기 정공수송층은 스판코팅 공정, 노즐프린팅 공정, 잉크젯프린팅 공정, 슬롯코팅 공정, 딥코팅 공정, 러투를 공정 중 어느 하나에 의해 형성될 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니며 적절한 유기발광소자를 제조할 수 있는 임의의 공정이 사용될 수 있다.

[0040]

본 발명의 일 구현예에서,

[0041] 상기 제 1 전극과 상기 정공수송층 사이에 위치하는 정공주입층;

[0042] 상기 발광물질층과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 전자수송층; 및

- [0043] 상기 전자수송층과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 전자주입층을 포함하는 것이 특징인 유기전기발광소자를 제공한다.
- [0044] 본 발명은 상기 유기전기발광소자를 포함하는 전자기기를 제공한다.
- [0045] 또한 본 발명은 상기 전자 기기가 유기 접적 회로 (0-IC), 유기 전기-효과 트랜지스터 (0-FET), 유기 박막 트랜지스터 (0-TFT), 유기전기발광 트랜지스터 (0-LET), 유기 태양 전지 (0-SC), 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전기-캔치 소자 (0-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (0-레이저) 또는 유기전기발광 소자 (OLED)인 전자 기기를 제공한다.
- [0046] 이하에서, 상기 유기전기발광소자에 대하여 예를 들어 설명한다. 그러나, 하기에 예시된 내용이 본 발명의 유기 전기발광소자를 한정하는 것은 아니다.
- [0047] 상기 유기전기발광소자는 양극(정공주입전극), 정공주입층(HIL) 및/또는 정공수송층(HTL), 발광층(EML) 및 음극(전자주입전극)이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있으며, 바람직하게는, 양극과 발광층 사이에 전자차단층(EBL)을, 그리고 음극과 발광층 사이에 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL) 또는 정공차단층(HBL)을 추가로 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 유기전기발광소자의 제조방법으로는, 먼저 기판 표면에 양극용 물질을 통상적인 방법으로 코팅하여 양극을 형성한다. 이때, 사용되는 기판은 투명성, 표면 평활성, 취급 용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 또한, 양극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등이 사용될 수 있다.
- [0049] 다음으로, 상기 양극 표면에 정공주입층(HIL) 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착 또는 스펀 코팅하여 정공주입층을 형성한다. 이러한 정공주입층 물질로는 상기 유기전기발광 화합물이 사용될 수 있으며, 이 밖에 구리프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)페녹시벤젠(m-MTDAPB), 스타버스트(starburst)형 아민류인 4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민(TCTA), 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐아미노)-트리페닐아민(2-TNATA) 또는 이데미츠사(Idemitsu)에서 구입가능한 IDE406을 예로 들 수 있다.
- [0050] 상기 정공주입층 표면에 정공수송층(HTL) 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착 또는 스펀 코팅하여 정공수송층을 형성한다. 이때, 정공수송층 물질로는 상기 유기전기발광 화합물이 사용될 수 있으며, 이 밖에 비스(N-(1-나프틸-n-페닐))벤지딘(α-NPD), N,N'-다이(나프탈렌-1-일)-N,N'-바이페닐-벤지딘(NPB) 또는 N,N'-바이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민(TPD)을 예로 들 수 있다.
- [0051] 상기 정공수송층 표면에 발광층(EML) 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착 또는 스펀 코팅하여 발광층을 형성한다. 이때, 사용되는 발광층 물질 중 단독 발광물질 또는 발광 호스트 물질은 녹색의 경우 상기 유기전기발광 화합물이 인광 녹색 호스트 물질로 사용될 수 있으며, 황색의 경우 상기 유기전기발광 화합물이 인광 황색 호스트 물질로 사용될 수 있다.
- [0052] 발광층 물질 중 발광 호스트와 함께 사용될 수 있는 도편트(dopant)의 경우 형광 도편트로서 이데미츠사(Idemitsu)에서 구입 가능한 IDE102, IDE105, 인광 도편트로는 트리스(2-페닐페리딘)아리듐(III)(Ir(ppy)₃), 아리듐(III)비스[(4,6-다이플루오로페닐)페리디나토-N,C-2']페콜린산염(FIrpic) (참조문헌[Chihaya Adachi et al., Appl. Phys. Lett., 2001, 79, 3082-3084]), 플라티늄(II)옥타에틸포르페린(PtOEP), TBE002(코비온사) 등을 사용할 수 있다.
- [0053] 상기 발광층 표면에 전자수송층(ETL) 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착 또는 스펀 코팅하여 전자수송층을 형성한다. 이때, 사용되는 전자수송층 물질로는 상기 유기전기발광 화합물을 사용할 수 있으며, 이 밖에 트리스(8-하이드록시퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq3) 등을 사용할 수 있다.
- [0054] 선택적으로는, 발광층과 전자수송층 사이에 정공차단층(HBL)을 추가로 형성하고 발광층에 인광 도편트를 함께 사용함으로써, 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지할 수 있다.
- [0055] 정공차단층의 형성은 정공차단층 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착 및 스펀 코팅하여 실시할 수 있으며, 정공차단층 물질의 경우 특별히 제한되지는 않으나, 바람직하게는 (8-하이드록시퀴놀리놀라토)리튬(Liq), 비스(8-하이드록시-2-메틸퀴놀리놀나토)-알루미늄비페녹사이드(BAlq), 바쏘쿠프로인 (bathocuproine, BCP) 및 LiF 등을 사용할 수 있다.

[0056] 상기 전자수송층 표면에 전자주입층(EIL) 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착 또는 스피드 코팅하여 전자주입층을 형성한다. 이때, 사용되는 전자주입층 물질로는 상기 유기전기발광 화합물을 사용할 수 있으며, 이 밖에 LiF, Liq, Li₂O, BaO, NaCl 또는 CsF 등의 물질을 사용할 수 있다.

[0057] 마지막으로, 상기 전자주입층 표면에 음극용 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착하여 음극을 형성한다.

[0058] 이때, 사용되는 음극용 물질로는 리튬(Li), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 사용될 수 있다. 또한, 전면발광 유기전기발광소자의 경우 산화인듐주석(ITO) 또는 산화인듐아연(IZO)을 사용하여 빛이 투과할 수 있는 투명한 음극을 형성할 수도 있다.

실시예

[0060] 이하, 본 발명의 이해를 돋기 위하여 바람직한 실시예 및 실험예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예 및 실험예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

재료

[0062] 모든 시약 및 용매는 판매되는 것을 구입하였으며 추가 정제없이 사용하였다. ¹H- 및 ¹³C-NMR 스펙트럼은 500 MHz에서 작동하는 JNM-ECP FT-NMR 분광기(JEOL, Peabody, MA, USA)를 사용하여 기록하였다. 흡광 스펙트럼은 S-4100 UV-Visible 분광 광도계(SINCO, Seoul, Korea)로 얻었다. 밴드 캡 (Eg)은 흡광도 스펙트럼의 시점으로부터 추정하였다. HR800 분광 형광 측정기 (Horiba Jobin Yvon, Paris, France)를 사용하여 광발광(Photoluminescence, PL) 스펙트럼을 측정하였고 용매로 테트라하이드로퓨란(THF)을 사용하였다. HOMO 준위는 광전자 분광기(RIKEN, Saitama, Japan)를 사용하여 AC-2로 계산하였다. 얻어진 HOMO 준위와 밴드 캡을 가산하여 LUMO 레벨을 추정하였다. 열중량 분석은 10 °C/분의 가열 속도로 DSC Q200 V24.9 Build 121 열분석 시스템(TA instruments, New castle, DE, USA)으로 수행하였다. 질량 분석은 Xevo TQ-S 분광기(Waters, Milford, MA, USA)를 사용하여 수행하였다.

[0064] 실시예 1. 2,7-비스(9,9-디페닐아크리딘-10(9H)-일)-9,9'-스파이로비[플루오렌] (SP1)의 합성

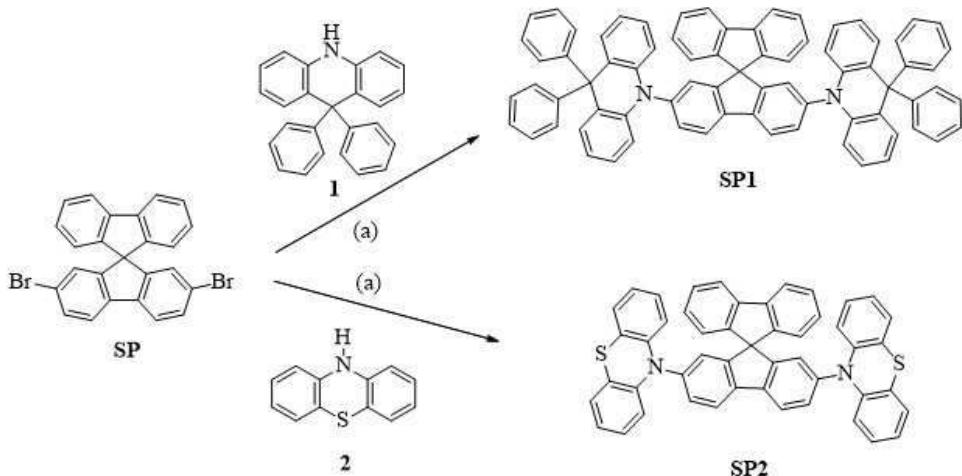
2,7-디브로모-9,9'-스파이로비[플루오렌](SP, 1g, 1 당량), 9,9-디페닐-9,10 디하이드로아크리딘(1, 1.5g, 2.1 당량), Pd(OAc)₂(0.05g, 0.1 당량), t-Bu₃P (톨루엔 내 10 %, 0.15ml, 0.03 당량), NaOt-Bu(0.81g, 4 당량), 무수 톨루엔(80ml) 및 건조 THF(20ml)의 혼합물을 함께 첨가하고 질소 대기하에 110 °C에서 8 시간 동안 교반하였다. 반응 완료 후, 조 혼합물을 디클로로메탄 및 물로 3 회 추출하였다. 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고 회전 증발 공정을 통해 농축시켰다. 잔류물을 n-헥산:디클로로메탄(4:1) 용매 시스템을 사용하는 실리카 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하여 백색 고체로서 SP1을 수득하였다. 수율: 84%; ¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.96–7.98 (d, *J* = 10 Hz, 2H), 7.74–7.76 (d, *J* = 10 Hz, 2H), 7.31–7.35 (t, *J* = 10 Hz, 2H), 7.15–7.20 (m, 16H), 6.90–6.98 (m, 18H), 6.79–6.81 (m, 6H), 6.59 (s, 2H), 6.26–6.28 (d, *J* = 10 Hz, 2H); ¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 151.91, 147.58, 146.57, 142.14, 141.90, 140.82, 140.75, 130.75, 130.40, 130.10, 129.42, 128.16, 128.08, 127.63, 127.57, 126.81, 126.26, 123.62, 122.30, 120.30, 120.15, 114.06, 56.68; GC-MS: C₇₅H₅₀N₂ [M+H]⁺]에 대해 978.58.

[0066] 실시예 2. 2,7-디(10H-페노티아진-10-일)-9,9'-스파이로비[플루오렌] (SP2)

2,7-디브로모-9,9'-스파이로비[플루오렌](SP, 1g, 1 당량), 10H-페노티아진 (2,0.88g, 2.1 당량), Pd(OAc)₂(0.05g, 0.1 당량), t-Bu₃P(톨루엔 내 10 %, 0.15ml, 0.03 당량), NaOt-Bu(0.81g, 4 당량) 및 무수 톨루엔(100ml)의 혼합물을 함께 첨가하고 질소 대기하에 110 °C에서 6 시간 동안 교반하였다. 반응 완료 후, 조 혼합물을 디클로로메탄 및 물로 3 회 추출하였다. 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고 회전 증발 공정을 통해 농축시켰다. 잔류물을 n-헥산:디클로로메탄 용매 시스템을 사용하는 실리카 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하여 노란색 고체로서 SP2를 수득하였다. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.12–8.14 (d, *J* = 10 Hz, 2H), 7.75–7.77 (d, *J* = 10 Hz, 2H), 7.44–7.46 (d, *J* = 10 Hz, 2H), 7.31–7.34 (t, *J* = 10Hz, 4H), 7.11–7.14 (t, *J* = 10Hz, 4H), 6.87–6.94 (m, 10H), 6.81 (s, 2H), 6.08–6.10 d, 4H); ¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃) δ

152.66, 147.34, 141.93, 140.86, 128.34, 128.12, 126.83, 126.68, 123.60, 122.21, 120.45, 115.70, 66.18;
GC-MS : C49H30N2S2 [M + H +]에 대해 710.50.

[0068] 상기 실시예 1 및 2의 SP1 및 SP2의 반응식은 하기에 묘사된 것과 같다.



[0069]

[0070] 실시예 3. OLED 제작 및 특성 분석을 위한 소자의 제작

[0071] 본 발명에서 설계된 물질 효율 및 성능을 이해하기 위해 녹색 인광 OLED 디바이스를 제작하였다. 소자(device) 기판은 두께가 150 nm인 ITO를 사용하여 제작하였다. 그 후 기판을 이소프로필알콜 및 탈이온수로 초음파 처리한 후, 자외선 및 오존 처리를 수행하였다. 추가의 소자 제작을 다음과 같이 계속하였다 : 1,4,5,8,9,11-헥사아자트리페닐렌헥사카보니트릴(HATCN)을 정공 주입층(hole injecting layer, HIL)으로 사용하였고, 4,4'-비스(N-페닐-1-나프틸 아미노)비페닐(NPB)을 기준정공 주입물질은 기준 정공 수송 물질(hole transporting material, HTM)이고, 트리스[2-페닐피리디나토-C²,M]iridium(III) (Ir(ppy)₃)을 4,4'-비스(N-카바졸릴)-1,1'-비페닐(CBP) 호스트 물질과 함께 발광층에서의 녹색 도편트로 사용하였고, 전자 수송 물질로서 바쏘페난트롤린(Bathophenanthroline, Bphen)을 사용하였고, 전자 주입 층(electron injecting layer, EIL)으로서 8-퀴놀리놀라토 리튬(Liq)을 사용하였고, 알루미늄(AI)을 음극으로 사용하였다. 모든 유기층은 5×10^{-7} 토르 압력하에서 열 증발 시스템으로 증착하였다(Sunicel plus, Seoul, Korea). 마지막으로, 증착한 소자를 유리로 캡슐화하였다. 전류 밀도 - 전압 - 발광 (J-V-L) 효율을 OLED I-V-L 테스트 시스템(Polarmix M6100, 수원)으로 측정하였다. 분광방사계(Konica Minolta CS-2000, Japan)를 사용하여 전기발광 (electroluminescence, EL) 스펙트럼 분석을 수행하였다.

[0073]

실험예 1. 열적 특성 분석

[0074] 본 발명에서 설계된 물질은 효율이 향상되었을 뿐만 아니라 열적 성질에 의해 반영된 문자간 힘을 향상시킨다 (표 1). 하기의 표 1은 SP1 및 SP2의 유리전이온도, UV-Vis, PL max, HOMO, LUMO, E_g 및 E_T 분석 결과를 나타낸 것이다.

표 1

[0075]

HTMs	T _g ^a (°C)	UV-vis ^b (nm)	PL max (nm)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g ^c (eV)	E _T ^d (eV)
SP1	198	395	438	5.86	2.72	3.14	2.83
SP2	150	422	593	5.57	2.63	2.94	2.09

- [0076] a: 유리 전이온도
- [0077] b: 온 셋 UV 흡수
- [0078] c: 밴드 갭 에너지
- [0079] d: 삼중향 에너지
- [0080] SP1 및 SP2의 유리 전이 온도는 각각 198°C 및 150°C로 높은 유리 전이 온도를 나타내었다. 결과적으로, SP2의 열분해 온도가 450°C일 ? 5%의 중량이 감소하였다. 일반적으로 알려진 정공 수송 물질인 NPB는 98°C의 낮은 Tg를 가지며 장기간의 소자 작동에는 적합하지 않으나, 본 발명의 물질은 형태학적 안정성이 높고 제조 공정 중 박막 형성을 돋는다. 스파이로 코어의 도입으로 SP1 및 SP2의 열적 안정성이 강화되었고 디페닐아크리딘 코어는 SP1 안정성을 더욱 향상시켰다.
- [0082] 실험예 2. 광물리학적 및 전기화학적 성질 분석
- [0083] SP1 및 SP2의 UV-vis 흡수 및 광발광(PL) 스펙트럼을 상온의 테트라하이드로퓨란 (THF)용액 내에서 얻었다(도 1). 상세한 내용은 표 1에 나타내었다. 두 물질 모두 360 nm 초파에서 눈에 띄는 흡수 피크가 나타나지 않았는데 이는 가시광선 영역에서 흡수가 일어나지 않았다는 것을 의미한다. UV 흡수의 최대 피크는 SP1 및 SP2에 대해 각각 320 및 337 nm에서 나타났다. SP1 및 SP2의 온셋 흡수 값은 각각 395 및 422 nm이었다. 상기 값을 SP1(3.14eV) 및 SP2(2.94eV)의 에너지 밴드 갭 에너지 값을 계산하는 데 이용하였다. SP1의 광발광 스펙트럼 (PL)은 438 nm이고, 2.83 eV의 삼중향 에너지 값을 나타내었으며, SP2의 광발광 스펙트럼(PL)은 593 nm이고, 2.09 eV의 삼중향 에너지 값을 나타내었다. 두 물질의 PL 최대값을 비교할 때, SP2는 스파이로 중심 모체가 붙은 페노티아진 그룹으로 인해 적색 편이된 파장을 나타내었고 PL 방출은 노란색 영역에 있었다.
- [0084] 전기화학적 성질을 프론티어 분자 궤도 에너지(FMOs)에 기초하여 분석하였다. SP1 및 SP2의 HOMO(high occupied molecular orbital) 에너지 준위는 각각 -5.86 및 -5.57 eV였다(표 1). SP2는 SP1보다 높은 HOMO 값을 나타내는데 이는 효과적인 전하 수성 경로로 양극으로부터 정공을 운반하는 데 도움이 될 수 있다. LUMO(lower unoccupied molecular orbital) 에너지 값은 밴드 갭 에너지로부터 HOMO 값을 뺀 것으로 SP1 및 SP2에 대해 -2.72 및 -2.63 eV였다.
- [0086] 실험예 3. 소자 특성 분석
- [0087] ITO(150nm)/HATCN(10nm)/HTL(15nm)/CBP: 5 중량% Ir(ppy)₃/Bphen (30nm)/Liq(1nm)/Al(100nm)의 구조를 갖는 녹색 인광 OLED를 제작한 후 전기발광 특성을 조사하였다. 인듐 틴 산화물(Indium tin oxide, ITO)은 전도성이 좋아 양극으로 사용되었고 Al은 음극으로 사용되었다. HATCN 및 Liq는 정공 주입층(HIL) 및 전자 주입층(EIL)에 사용되었다. CBP는 Ir(ppy)₃ 녹색 발광체로 도핑되어 발광층(EML)을 형성하였다. 소자 구조와 에너지 다이어그램을 도 2에 나타내었다.
- [0088] SP1 및 SP2 기반 소자 성능을 조사하기 위해, 비슷한 구조의 기준 NPB 위치 소자를 구성하였다. SP2(3.5V) 기반 녹색 소자의 턴온 전압은 기준 소자 (3.4V)와 유사하게 나타났다. SP2는 38.41 cd/A의 턴 온 전류 효율을 보여주었고 기준 소자의 경우 32.83 cd/A였다. SP2의 전력 효율(34.47 lm/W)은 턴온 전압이 낮기 때문에 SP1의 전력 효율(22.78 lm/W)보다 훨씬 높았다. SP1 및 SP2의 외부 양자 효율(external quantum efficiencies, EQE)은 턴온 전압에서 13.27 및 13.43%이었지만 NPB 기반 기준 소자는 11.45%의 낮은 양자 효율을 기록했다. 상기 전류 밀도-전압-발광 (J-V-L), 전류 효율 및 전력 효율 데이터를 도 3 및 표 2에 요약하였다.

표 2

소자 특성	NPB	SP1	SP2
턴온 전압(V)	3.4	5.1	3.5
구동 전압 (V)	4.3	6.2	4.5
전류 (mA)	0.16 ^a	0.20 ^a	0.13 ^a

전류 효율 (cd/A)	32.83 29.52 ^a	36.98 24.88 ^a	38.41 36.33 ^a
전력 효율 (lm/W)	30.33	22.78	34.47
EQE	11.45 8.19 ^a	13.27 6.87 ^a	13.43 10.27 ^a
CIE (x,y)	(0.33, 0.62)	(0.33, 0.63)	(0.33, 0.62)

[0090] a: 1200 cd/m²에서 측정

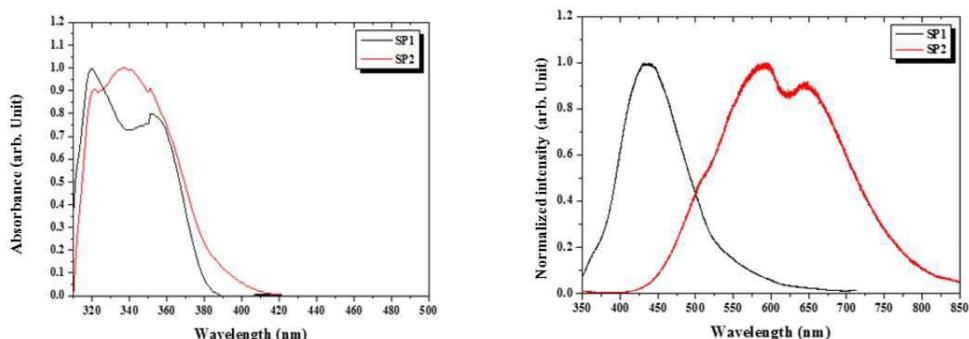
[0092] 결과적으로, 정공 수송 물질로서 SP2를 사용하여 제작한 OLED 소자는 기준 소자 및 SP1를 포함하는 유사 소자보다 우수한 소자 특성을 나타내었다.

[0093] 모든 소자(도 4)의 전기 발광(EL) 스펙트럼은 524 nm에서 최대 피크를 나타내었는데, 이는 녹색 발광층(green emission layer, EML)에서 유래한 것이며, 본 연구자들은 SP1 및 SP2에서 다른 방출을 감지하지 못했다.

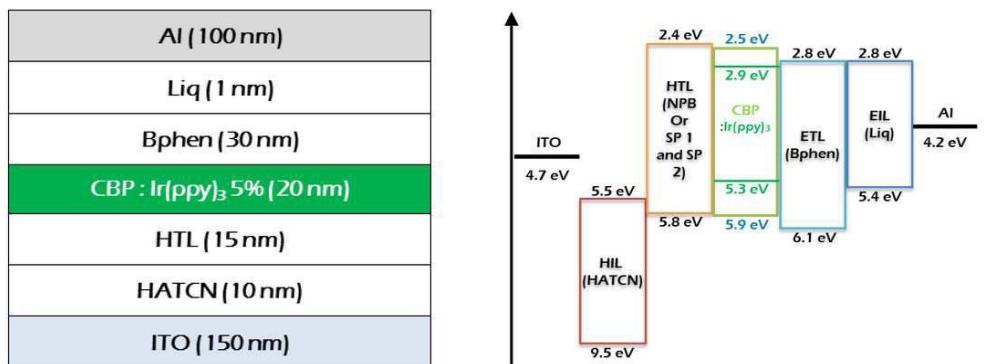
[0094] 본 발명에서는 2개의 새로운 정공 수송 물질 SP1 및 SP2를 설계하고 합성하였다. 합성한 물질을 정공 수송 물질로서 녹색 인광 OLED에 도포하였는데, 이는 150 °C 이상의 높은 유리 전이 온도를 나타냈다. SP2는 우수한 전류 (38.41cd/A) 및 전력 효율 (34.47 lm/W)을 나타내었다. SP1은 36.98 cd/A의 전류 효율을 나타내었으나 전력 효율이 낮았는데 이는 턴온 전압이 5.1V로 높기 때문이었다. SP2의 외부 양자 효율(EQE)은 기준 NPB 기반 소자의 외부 양자 효율보다 2 % 높은 13.43%로 나타났다. 본 발명에서는 2번 및 7번 자리에서 상이하게 변형된 스파이로 화합물에 대한 놀라운 통찰력을 바탕으로 소자의 효율과 정공 수송 능력을 향상시켰다. 본 발명의 SP1 및 SP2 정공 수송 물질은 미래의 친환경 OLED 응용 분야에서 널리 사용될 수 있으며 더 높은 효율을 가진 스파이로 기반 OLED 물질을 개발하는 데 사용될 수 있다.

도면

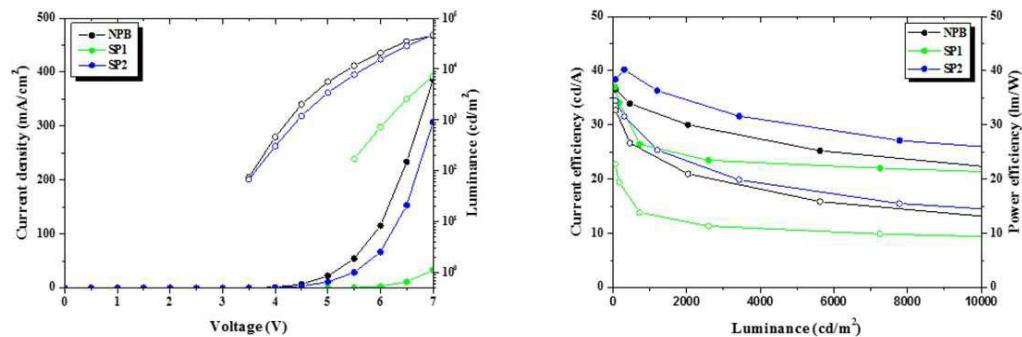
도면1



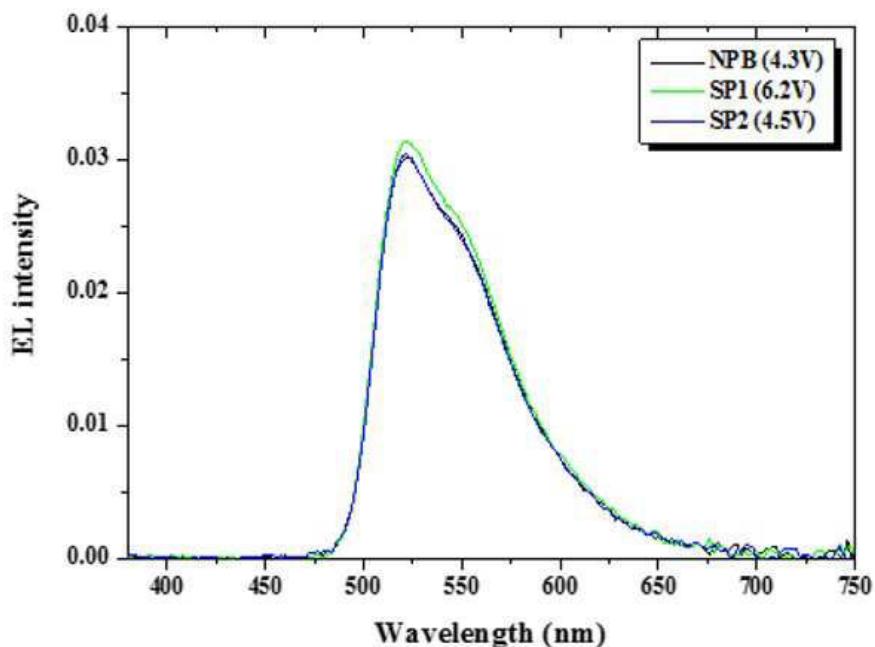
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	空穴传输材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020190117376A	公开(公告)日	2019-10-16
申请号	KR1020190039239	申请日	2019-04-03
[标]申请(专利权)人(译)	圆光UNIV%用于IND ACAD合作		
申请(专利权)人(译)	圆光大学产学合作基金会		
[标]发明人	채규윤 한지훈 양기훈		
发明人	채규윤 한지훈 양기훈 라마나스칸다 브라멘트		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/5056		
代理人(译)	Gimsunung		
优先权	1020180040361 2018-04-06 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种由化学式1表示的空穴传输材料，有机电致发光元件以及包括该电传输材料的电子设备。在化学式中，R如说明书中所定义。通过具有优异的外部量子效率和优异的发光效率，亮度，热稳定性和元件寿命，该空穴传输材料可以容易地用于生产长期稳定的OLED元件。

