



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0029331
(43) 공개일자 2020년03월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0032 (2013.01)
H01L 51/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0046900
(22) 출원일자 2019년04월22일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020180107795 2018년09월10일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 디엠에스
경기도 용인시 기흥구 흥덕중앙로 120, 6층(영
덕동, 흥덕유타워)
(72) 발명자
박용석
서울특별시 강남구 언주로30길 26(도곡동, 타워팰
리스) G동 4903호
(74) 대리인
박건우, 이윤직

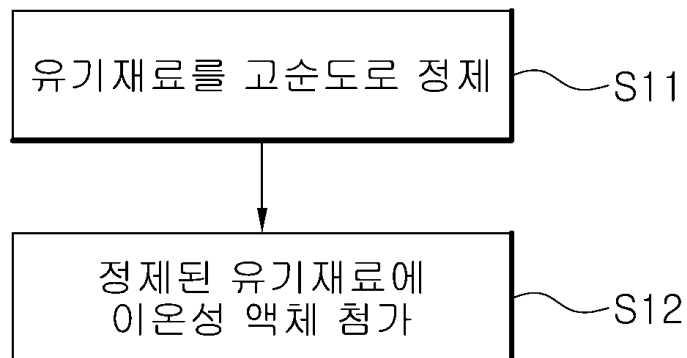
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 유기발광소자를 위한 유기재료 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 유기발광소자를 위한 유기재료 및 그 제조방법에 관한 것으로, 유기재료를 고순도로 정제하는 단계, 상기 정제된 유기재료에 이온성 액체를 일정량 첨가하는 단계를 포함하여 유기재료를 제조함으로써, 유기재료 내에 이온성 액체가 함유되도록 하는 것을 특징으로 하는 것이다. 본 발명에 의하면, 이온성 액체가 포함된 유기재료를 유기발광소자 제작에 사용함으로써, 유기발광소자의 수명 및 광학적 특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

유기재료를 고순도로 정제하는 단계;
상기 정제된 유기재료에 이온성 액체를 일정량 첨가하는 단계;
를 포함하는 유기재료 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 이온성 액체를 일정량 첨가하는 단계에서, 유기용매를 함께 첨가하는 것을 특징으로 하는 유기재료 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 이온성 액체를 일정량 첨가하는 단계는, 승화정제장치를 이용하여 유기재료가 승화정제되는 과정에서 이온성 액체가 첨가되도록 하는 단계인 것을 특징으로 하는 유기재료 제조방법.

청구항 4

유기재료와 이온성 액체를 혼합하는 단계;
상기 혼합된 유기재료를 이온성 액체로부터 분리하는 단계;
상기 분리된 유기재료를 세척하는 단계;
를 포함하는 유기재료 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 유기재료와 이온성 액체를 혼합하는 단계에서, 유기용매를 함께 첨가하는 것을 특징으로 하는 유기재료 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 유기재료는 유기발광소자에 사용되는 유기재료인 것을 특징으로 하는 유기재료 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
이온성 액체가 포함된 유기재료를 승화 정제하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기재료 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 방법으로 제조되는 유기재료.

청구항 9

유기발광소자의 발광층에 사용되는 유기재료로서,

1ppm 이상의 이온성 액체를 함유하는 유기재료.

청구항 10

제9항에 있어서,

이온성 액체의 함량이 30ppm 이하인 것을 특징으로 하는 유기재료.

청구항 11

제10항에 있어서,

이온성 액체의 함량이 3ppm 이상 10ppm 이하인 것을 특징으로 하는 유기재료.

청구항 12

유기발광소자의 정공전달층에 사용되는 유기재료로서,

이온성 액체가 1ppm 이상인 것을 특징으로 하는 유기재료.

청구항 13

제12항에 있어서,

이온성 액체의 함량이 20ppm 이하인 것을 특징으로 하는 유기재료.

청구항 14

제13항에 있어서,

이온성 액체의 함량이 2ppm 이상 16ppm 이하인 것을 특징으로 하는 유기재료.

청구항 15

제9항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 유기재료를 사용하여 제작된 유기발광소자.

청구항 16

이온성 액체를 일정량 함유하는 유기재료를 사용하여 제작된 유기발광소자로서,

상기 유기재료는 유기발광소자의 발광층, 전자주입층, 전자전달층, 정공주입층, 정공전달층 중 적어도 하나에 사용된 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 17

이온성 액체를 일정량 함유하는 유기재료를 사용하여 제작된 유기 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기발광소자를 위한 유기재료 및 그 제조방법에 관한 것으로, 특히 고순도 유기재료 내에 이온성 액체가 일정량 포함되도록 함으로써 유기발광소자의 수명을 향상시키는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기발광소자(OLED; Organic Light Emitting Diode), 유기 반도체 소자, 유기 광전 변환 소자, 유기 센서 소자 등 전자 소자에 유기재료를 사용하는 예가 점점 증가하고 있으며, 이로 인해 유기 전자 소자 제조의 원료로 사용하기 위한 고품질의 유기재료를 제조하는 것이 점점 중요해지고 있다.

[0003] 전자 소자에 사용되는 유기재료는 그 순도가 매우 중요한 것으로 여겨져 왔다. 특히 유기발광소자에는 전자 주입층(Electron Injection Layer), 전자 전달층(Electron Transfer Layer), 정공 주입층(Hole Injection Layer), 정공 전달층(Hole Transfer Layer), 발광층(Emission Layer) 등 여러 층의 유기재료층이 포함되는데,

이러한 유기재료층에 불순물이 포함되는 경우 수명 특성이 나빠진다는 점이 오랫동안 믿어져 왔다.

[0004] 이로 인해 유기발광소자에 사용되는 유기재료는 승화정제법 등을 통해 고순도로 정제하여 불순물 함량을 최소화 하기 위한 과정을 필수적으로 수행하고 있으며, 이와 함께 정제를 통해 불순물을 제거하는데 유리한 재료나 공정 등이 선호되고 있다. 그러나 유기발광소자에 사용되는 유기재료는 광학 특성 등 소자에 요구되는 여러 특성 들에 대한 검증을 거쳐야 하므로 수명 향상을 위해 기존의 물질을 완전히 새로운 물질로 변경하는 것은 현실적 으로 쉽지 않다. 따라서 유기발광소자의 수명 특성을 향상시키기 위한 새로운 접근 방법이 요구되고 있다.

[0005] 또한 유기발광소자의 수명 특성이 향상되더라도 광학적 특성이 훼손되어서는 안되므로, 수명 특성을 향상시킴과 동시에 광학적 특성도 저하되지 않는 기술이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) KR 10-1319275 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 유기발광소자의 수명을 향상시킬 수 있는 유기재료 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 유기발광소자의 수명을 향상시킴과 동시에 광학적 특성도 향상시킬 수 있는 유기재료 및 그 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 유기재료 제조방법은, 유기재료를 고순도로 정제하는 단계, 정제된 유기재료에 이온성 액체를 일정량 첨가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 이온성 액체를 일정량 첨가하는 단계에서, 유기용매를 함께 첨가할 수 있다.

[0010] 또한 이온성 액체를 일정량 첨가하는 단계는, 승화정제장치를 이용하여 유기재료가 승화정제되는 과정에서 이온성 액체가 첨가되도록 하는 단계일 수 있다.

[0011] 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기재료 제조방법은, 유기재료와 이온성 액체를 혼합하는 단계, 혼합된 유기재료를 이온성 액체로부터 분리하는 단계 및 분리된 유기재료를 세척하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 유기재료와 이온성 액체를 혼합하는 단계에서, 유기용매를 함께 첨가할 수 있다.

[0012] 본 발명의 제조방법에 의해 제조되는 유기재료는 유기발광소자에 사용되는 유기재료일 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 실시예들에 따른 유기재료 제조방법은, 이온성 액체가 포함된 유기재료를 승화 정제하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 측면에 따른 유기재료는, 상기한 제조방법에 의해 제조되는 유기재료로서, 유기발광소자의 발광층, 전자주입층, 전자전달층, 정공주입층, 정공전달층 중 적어도 하나에 사용되는 유기재료일 수 있다.

[0016] 본 발명의 실시예에 따른 유기재료는 유기발광소자의 발광층에 사용되는 유기재료로서, 이온성 액체가 1ppm 이상 함유된 것을 특징으로 한다.

[0017] 또한, 이온성 액체의 함량은 30ppm 이하일 수 있고, 바람직하게는 3ppm 이상 10ppm 이하일 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기재료는 유기발광소자의 정공전달층에 사용되는 유기재료로서, 이온성 액체가 1ppm 이상 함유된 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한, 이온성 액체의 함량은 20ppm 이하일 수 있고, 바람직하게는 2ppm 이상 16ppm 이하일 수 있다.

[0021] 본 발명의 또 다른 측면에 따른 유기발광소자는, 이온성 액체를 일정량 함유하는 유기재료를 사용하여 제작된 것을 특징으로 한다. 여기서, 유기재료는 발광층, 전자주입층, 전자전달층, 정공주입층, 정공전달층 중 적어도 하나에 사용된 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 또 다른 측면에 따른 유기 전자 소자는, 이온성 액체를 일정량 함유하여 제작된 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 의하면, 고순도 유기재료 내에 이온성 액체가 일정량 포함되도록 함으로써 이온성 액체가 포함되지 않은 유기재료를 사용하는 경우에 비해 유기발광소자의 수명을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[0024] 또한, 본 발명에 의하면, 유기발광소자의 수명이 향상됨과 동시에 광학적 특성도 함께 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기재료 제조방법의 주요 흐름도이다.

도 2는 승화정제장치를 이용해 유기재료에 이온성 액체를 첨가하는 예시도이다.

도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기재료 제조방법의 주요 흐름도이다.

도 4는 발광층에 이온성 액체를 포함시킨 유기발광소자의 수명 특성을 테스트한 결과 그래프이다.

도 5는 발광층에 이온성 액체를 포함시킨 유기발광소자의 외부양자효율 그래프이다.

도 6은 정공전달층에 이온성 액체를 포함시킨 유기발광소자의 수명 특성을 테스트한 결과 그래프이다.

도 7은 정공전달층에 이온성 액체를 포함시킨 유기발광소자의 외부양자효율 그래프이다.

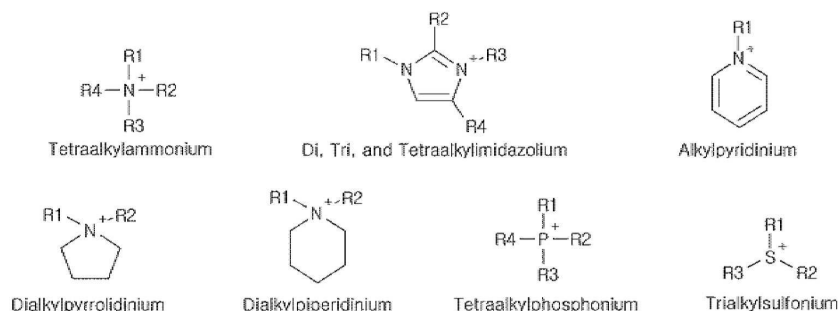
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이하의 설명은 구체적인 실시예들을 포함하지만, 본 발명이 설명된 실시예들에 의해 한정되거나 제한되는 것은 아니다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0028] 본 발명은 고순도 유기재료에 이온성 액체가 일정량 포함되도록 하는 것을 특징으로 한다. 유기발광소자를 위한 유기재료는 성능 및 수명 특성을 위해 불순물을 최대한 제거하는 방향으로 연구가 집중되어 왔다는 점을 고려하면, 유기재료 내에 이온성 액체가 잔류하도록 하는 것은 해당 기술분야의 통상적인 인식에 반하는 것이다.

[0029] 이온성 액체는 이온만으로 구성된 액체를 말하며, 일반적으로 거대 양이온과 보다 작은 음이온으로 이루어져 있는 넓은 의미의 용융염(molten salt)으로서, 특별히 한정하는 것은 아니나 이온성 액체를 구성하는 양이온으로는 다음 [화학식 1]의 양이온이 사용될 수 있다. [화학식 1]에서 R1, R2, R3 및 R4은 탄소수 n개의 직쇄 또는 측쇄의 알킬기 일 수 있다.

[0030] [화학식 1]



[0031]

- [0033] 또한, 양이온과 함께 이온성 액체를 구성하는 음이온은 Cl^- , Br^- , NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , AcO^- , CH_3COO^- , CF_3COO^- , CH_3SO_3^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-$, $\text{C}_4\text{F}_{10}\text{N}^-$, $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$, $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_6\text{S}_2^-$, $\text{C}_4\text{F}_{10}\text{NO}_4\text{S}_2^-$, CF_3SO_2^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2^-$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$, $\text{C}_3\text{F}_6\text{NO}_3\text{S}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-$ 등의 음이온 중 하나 일 수 있다.
- [0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기재료 제조방법의 주요 흐름도이다. 도 1은 필수적인 단계들만 도시한 것으로, 이외에도 부가적인 단계들이 포함될 수 있음은 물론이다.
- [0036] 도 1을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 유기재료 제조방법을 설명하면, 유기발광소자를 위한 유기재료를 고순도로 정제하는 단계(S11) 및 정제된 고순도 유기재료에 이온성 액체를 첨가하는 단계(S12)를 포함한다.
- [0037] 보다 구체적으로 설명하면, 유기발광소자를 위한 유기재료를 고순도로 정제하는 단계(S11)는, 불순물이 포함된 유기재료에서 불순물을 제거하는 정제 처리를 하는 단계이다. 여기서 유기재료는 유기발광소자를 이루는 전자 주입층, 전자 전달층, 정공 주입층, 정공 전달층, 발광층 중 어느 하나의 층을 형성하기 위한 유기재료일 수 있다.
- [0038] S11 단계는 1회 이상의 승화정제법으로 유기재료를 정제하는 단계일 수 있으나, 정제 방법은 승화정제법으로 한정되지 않는다. 예를 들어, 용액 내에서 유기재료를 석출시켜 정제하는 방법이 사용될 수 있고, 또는 용액을 이용한 1차 정제 후 승화정제법을 수행하여 고순도로 정제하는 방법이 사용될 수도 있다.
- [0039] S11 단계에서 유기재료는 99.9% 이상의 순도로 정제될 수 있고, 바람직하게는 99.95% 이상의 순도로 정제될 수 있다.
- [0040] 정제된 유기재료에 이온성 액체를 첨가하는 단계(S12)는, S11 단계에서 정제된 고순도 유기재료에 이온성 액체를 첨가하여 고순도 유기재료 내에 이온성 액체가 일정량 포함되도록 하는 단계이다.
- [0041] 첨가하는 이온성 액체로는 긴 알킬 치환기를 갖는 이미다졸륨 기반의 이온성 액체가 사용될 수 있다. 예를 들어 1-옥틸-3-메틸이미다졸륨 트리플로로메틸술폰닐아마이드[1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide], 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 트리플로로메틸술폰닐아마이드[1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide], 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리플로로메틸술폰닐아마이드 [(1-Ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) amide], 1-데실-3-메틸이미다졸륨 트리플로로메틸술폰닐아마이드[1-Decyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) amide], 1-도데실-3-메틸이미다졸륨 트리플로로메틸술폰닐아마이드[1-Dodecyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) amide] 등이 사용될 수 있다.
- [0042] 이온성 액체의 첨가량은 이온성 액체가 첨가되는 유기재료 물질에 따라 최적화될 수 있으며, 예를 들어 1ppm 이상 30ppm 이하, 그 중에서도 1 내지 25ppm, 바람직하게는 2 내지 20ppm, 특히 바람직하게는 3 내지 10ppm 범위 일 수 있다.
- [0043] 유기재료에 이온성 첨가하는 방법으로는 다양한 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 원하는 이온성 액체 함유량을 고려하여 적절한 양의 이온성 액체를 계량하여 유기재료에 첨가할 수도 있고, 원하는 함유량보다 많은 양의 이온성 액체를 첨가한 후 이온성 액체를 증발시키거나 세척 공정을 통해 제거하여 원하는 농도만 남도록 할 수도 있다. 또는 이온성 액체가 첨가된 유기재료를 승화정제법으로 1회 이상 정제하여 이온성 액체가 원하는 농도만 잔류하도록 할 수도 있다. 즉, S12 단계에서 이온성 액체를 첨가한다는 의미는, 유기재료 내에 최종적으로 원하는 범위의 이온성 액체가 잔류하도록 하는 다양한 공정을 포괄하는 의미로 해석되어야 한다.
- [0044] 한편 유기재료에 이온성 액체를 첨가하는 단계(S12)에서 이온성 액체 외에 다른 용매도 함께 첨가될 수 있다. 예를 들어, 에탄올 등의 유기용매를 함께 첨가하고 교반을 통해 유기재료와 이온성 액체가 균일하게 혼합되도록 한 후, 유기용매를 휘발시키는 등의 방법으로 제거하여 이온성 액체만 잔류하도록 할 수 있다. 여기서 교반 방법으로는 자성막대를 이용한 마그네틱 스테어링(stirring) 방법이 사용될 수 있으며, 그 외에도 기계적 교반 등 다른 방법이 사용될 수 있다. 이처럼 유기용매를 함께 첨가하게 되면, 유기재료 내에 이온성 액체가 균일하게

분포되도록 하는데 도움이 될 수 있다.

- [0045] 도 2는 유기재료에 이온성 액체를 첨가하는 방법으로 승화정제장치를 이용하는 예를 도시한 것이다. 도 2를 참조하면, 승화정제장치(10)는 진공 펌프와 연결된 튜브(11, 12), 상기 튜브(11, 12)의 외부에 배치되어 튜브 내부의 온도를 조절하기 위한 히터(13)를 포함한다. 구체적으로 도시하지 않았으나, 튜브(11, 12)는 이너 튜브(11)와 아우터 튜브(12)로 구성되고, 이너 튜브(11)는 길이 방향(x 방향)으로 복수 개로 분할된 형태일 수 있다. 히터(13)도 길이 방향(x 방향)으로 온도 구배를 형성할 수 있도록 개별 제어가 가능한 복수의 단위 히터들로 구성될 수 있다.
- [0046] 튜브(11, 12) 내에는 유기재료(15)와 함께 이온성 액체(14)가 배치된다. 히터(13)를 이용해 튜브(11, 12) 내부를 고온으로 가열하면, 유기재료는 승화되고 길이 방향(x 방향)으로 형성된 온도 구배에 의해 석출 온도 이하로 제어되는 위치의 이너 튜브(11) 내벽에 부착된다. 해당 이너 튜브(11) 내벽에 부착된 유기재료를 회수하면 승화정제된 유기재료를 수득할 수 있다. 이때, 이온성 액체(14)도 증발되어 길이 방향(x 방향)으로 배기되는 과정에서, 유기재료에 혼합된 상태로 이너 튜브(11)의 내벽에 부착될 수 있다. 즉, 승화정제장치(10)의 튜브(11, 12) 내에 유기재료(15)와 이온성 액체(14)를 함께 배치한 상태로 승화정제 공정을 진행함으로써, 이온성 액체가 첨가된 유기재료를 얻을 수 있다.
- [0047]
- [0048] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기재료 제조방법의 주요 흐름도이다. 도 3은 필수적인 단계들만 도시한 것으로, 이외에도 부가적인 단계들이 포함될 수 있다.
- [0049] 도 3을 참조하여 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기재료 제조방법을 설명하면, 유기발광소자를 위한 유기재료와 이온성 액체를 혼합하는 단계(S21), 이온성 액체로부터 유기재료를 분리하는 단계(S22) 및 분리된 유기재료를 세척하는 단계(S23)를 포함한다.
- [0050] 유기발광소자를 위한 유기재료와 이온성 액체를 혼합하는 단계(S21)는 이온성 액체 내에 유기재료를 넣고 교반하는 단계를 포함할 수 있다. 여기서 교반 방법으로는 자성막대를 이용한 마그네틱 스타어링(stirring) 방법이 사용될 수 있으며, 그 외에도 기계적 교반 등 다른 방법이 사용될 수 있다. 이러한 교반 과정을 통해 유기재료와 이온성 액체가 균일하게 혼합될 수 있고, 결과적으로 세척 및 건조 단계(S23)를 거쳐 얻어진 최종 유기재료 내에 이온성 액체가 균일하게 분포되도록 할 수 있다. 여기서 유기재료는 유기발광소자를 이루는 전자 주입층, 전자 전달층, 정공 주입층, 정공 전달층, 발광층 중 어느 하나의 층을 형성하기 위한 유기재료일 수 있다.
- [0051] 한편 이온성 액체와 유기재료의 혼합 단계(S21)에는 이온성 액체 외에 다른 용매도 함께 혼합될 수 있다. 예를 들어, 에탄올 등의 유기용매와 이온성 액체의 혼합물에 유기재료를 넣은 후 혼합하는 단계일 수 있다.
- [0052] 다음으로, 이온성 액체로부터 유기재료를 분리하는 단계(S22)를 진행한다. 이온성 액체로부터 유기재료를 분리하는 방법은 유기재료의 입자 크기를 고려하여 유기재료 입자만을 걸러낼 수 있는 필터를 이용하는 등의 방법을 사용할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니며 다양한 방법이 사용될 수 있음은 자명하다.
- [0053] 필터링 등의 방법을 통해 분리하더라도 유기재료에는 이온성 액체가 일정량 포함되어 있으므로, 이를 세척하는 공정이 더 수행될 수 있다(S23). 세척을 위해서는 EtOH, MeOH, Acetone 등의 유기용매를 사용할 수 있으며, 세척 과정을 통해 유기재료 입자 표면에 잔류하는 이온성 액체가 제거될 수 있다.
- [0054] 세척 단계(S23)는 유기재료 내에 잔류하는 이온성 액체의 함량이 원하는 농도 범위에 들어올 때까지 수행될 수 있다. 예를 들어, 유기재료 내에 이온성 액체가 4-20ppm 포함되도록 하고자 하는 경우, 이온성 액체로부터 분리된 유기재료를 세척액으로 세척하는 공정을 복수 회 반복하여 이온성 액체의 잔류량을 소망 범위 내가 되도록 조절할 수 있다.
- [0055] 한편 도 3에는 도시하지 않았으나, 세척 공정 대신 또는 세척 공정 이후에 유기재료를 1회 이상의 승화정제법을 통해 정제하는 공정이 수행될 수 있다. 이 경우 승화정제를 통해 수득되는 유기재료 내에 원하는 함량의 이온성 액체가 잔류할 수 있도록 세척 공정 또는 승화정제 공정이 조절될 수 있다.
- [0056] 또한, 세척 단계(S23) 이후에 유기재료를 건조시키는 건조 단계가 더 수행될 수 있다.
- [0058] 이상 설명한 본 발명의 실시예들에 따른 유기재료 제조방법에 의하면, 유기재료를 고순도로 정제하는데 그치지 않고 오히려 이온성 액체를 포함시킴으로써 유기발광소자의 수명 특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다. 또한,

수명 특성이 향상됨과 동시에 유기발광소자의 광학적 특성까지 향상되는 효과가 있다.

이하 본 발명의 실시예에 따라 제조된 유기재료로 유기발광소자를 제작한 후 수명 특성 및 광학적 특성을 테스트한 결과를 비교예와 함께 설명한다.

1. 발광층용 유기재료에 이온성 액체를 첨가

(1) 유기재료 제조

승화정제법을 이용하여 99.9% 이상의 고순도로 정제한 발광층용 유기재료에 다양한 양의 이온성 액체를 계량하여 유기용매와 함께 첨가하였다. 이온성 액체 및 유기용매는 각각 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide과 에탄올을 사용하였다.

유기재료, 이온성 액체 및 유기용매의 혼합물을 교반하여 균일하게 혼합되도록 한 후, 유기용매를 휘발시켜 제거하고 건조하였다. 건조된 유기재료는 승화정제법을 이용하여 정제함으로써 최종 유기발광소자의 발광층용 유기재료를 수득하였다.

수득한 유기재료의 이온성 액체 함량은 진도도 측정기와 LC/MS(liquid chromatography mass spectroscopy)로 2회 이상 분석하였다. 분석 결과는 아래의 표 1과 같다.

표 1

구분	이온성 액체 함량(ppm)
비교예 1	0
실시예 1	1
실시예 2	4
실시예 3	7
실시예 4	12
실시예 5	20
실시예 6	40

(2) 유기발광소자 수명 특성 및 광학적 특성 테스트 결과

수득된 유기재료 샘플들을 이용하여 유기발광소자를 제작한 후 수명 특성 및 광학적 특성 테스트를 진행하였다. 수명 특성은 제작된 유기발광소자를 8,000nit 휘도로 발광시킨 상태에서, 휘도가 97%까지 떨어지는데 소요되는 시간을 측정하여 평가하였다. 또한 광학적 특성은 유기발광소자의 외부양자효율(EQE; External Quantum Efficiency)을 측정하여 평가하였다. 외부양자효율은 유기발광소자에 가해지는 전압 또는 전류를 변화시키면서 발광스펙트럼과 휘도를 측정한 후, 이를 기반으로 계산하였다.

각 실시예들의 수명과 외부양자효율은 이온성 액체가 포함되지 않은 비교예 1의 수명 및 외부양자효율을 100으로 했을 때의 상대값(%)으로 표시하였다. 그 결과는 아래 표 2와 같으며, 도 4 및 도 5에 이를 그래프로 표시하였다.

표 2

구분	수명 (%)	외부양자효율(%)
비교예 1	100	100
실시예 1	112.5	111.3
실시예 2	137.5	124.7
실시예 3	155.0	137.4
실시예 4	117.5	115
실시예 5	120.0	113.6
실시예 6	85.0	110.4

[0073] 표 2 및 도 4에 나타난 결과로부터, 이온성 액체가 포함되지 않은 비교예 1 샘플에 비해 이온성 액체가 함유된 실시예 샘플들 대부분에서 수명 특성이 현저히 향상된 것을 확인할 수 있다. 구체적으로는, 이온성 액체가 각각 1ppm, 4ppm, 7ppm, 12ppm, 20ppm 함유된 실시예 1 내지 5 샘플의 경우 이온성 액체가 함유되지 않은 비교예 1 샘플에 비해 수명이 증가한 것으로 나타났다. 한편 이온성 액체가 40ppm 함유된 실시예 6 샘플에서는 이온성 액체가 함유되지 않은 비교예 1 샘플에 비해 수명이 감소한 것으로 나타났으며, 이는 발광층의 경우 이온성 액체의 함유량이 너무 많아지면 오히려 유기발광소자의 수명 특성에 좋지 않은 영향을 줄 수 있음을 보여주는 결과이다.

[0074] 도 4의 그래프로부터, 이온성 액체 함유량이 약 30ppm 이하인 경우 수명 향상 효과를 얻을 수 있고, 특히 1ppm 이상 25ppm 이하인 경우 약 110% 이상, 2ppm 이상 20ppm 이하인 경우 약 120% 이상, 3ppm 이상 10ppm 이하인 경우 약 130% 이상, 4ppm 이상 9ppm 이하인 경우 약 140% 이상의 수명 향상 효과를 얻을 수 있는 것으로 분석되었다. 실시예 샘플 중에서는 이온성 액체가 7ppm 함유된 실시예 3에서 비교예 수명 대비 155%의 가장 우수한 결과가 나타났다.

[0075] 또한, 표 2 및 도 5에 나타난 결과에 의하면, 이온성 액체를 포함시키는 경우 수명 특성뿐만 아니라 광학적 특성도 향상되고 있음을 확인할 수 있다. 수명 특성이 저하된 것으로 나타난 이온성 액체가 40ppm 함유된 실시예 6 샘플을 포함한 모든 실시예에서 이온성 액체가 포함되지 않은 비교예 1 대비 110% 이상의 외부양자효율 향상 효과가 나타났다.

[0076] 특히 이온성 액체의 함유량이 1ppm 이상인 경우 약 110% 이상의 광학적 특성 향상 효과를 얻을 수 있는 것으로 분석되었다. 실시예 샘플 중에서는 이온성 액체가 7ppm 함유된 실시예 3에서 비교예 대비 약 137%의 가장 우수한 결과가 나타났으며, 이러한 경향은 수명 특성 결과와 일치하는 것이다.

[0078] 2. 정공전달층용 유기재료에 이온성 액체를 첨가

[0079] 정공전달층용 유기재료에 이온성 액체를 첨가하여 동일한 테스트를 반복하였다. 이온성 액체가 첨가되는 유기재료의 종류만 발광층용 유기재료에서 정공전달층용 유기재료로 대체되었다는 점을 제외하면 유기재료 제조 및 유기발광소자 수명 테스트 방법은 동일하게 하였다.

[0080] 이온성 액체 함량 분석 결과, 그리고 이온성 액체를 첨가하지 않은 비교예 2의 수명 및 외부양자효율을 100으로 하여 각 실시예 샘플의 수명 특성과 외부양자효율을 비교한 결과는 아래 표 3과 같으며, 도 6 및 도 7에 이를 그 그래프로 표시하였다.

표 3

[0082]

구분	이온성 액체 함량(ppm)	수명(%)	외부양자효율 (%)
비교예 2	0	100	100
실시예 7	1	127.5	114.9
실시예 8	5	166.5	132.5
실시예 9	7	172.5	132.8
실시예 10	12	182.5	133.9
실시예 11	13	172.5	131.1
실시예 12	20	99	123.6
실시예 13	30	97.5	121.5

[0083]

[0084] 표 3 및 도 6에 나타난 결과로부터, 이온성 액체가 포함되지 않은 비교예 2 샘플에 비해 이온성 액체가 함유된 실시예 샘플들 대부분에서 수명 특성이 현저히 향상된 것을 확인할 수 있다. 구체적으로는, 이온성 액체가 각각 1ppm, 5ppm, 7ppm, 12ppm, 13ppm 함유된 실시예 7 내지 11 샘플의 경우 이온성 액체가 함유되지 않은 비교예 2 샘플에 비해 수명이 증가한 것으로 나타났다. 한편 이온성 액체가 20ppm 함유된 실시예 12 샘플 및 30ppm 함유된 실시예 13 샘플에서는 이온성 액체가 함유되지 않은 비교예 2 샘플에 비해 수명이 약간 감소한 것으로 나타났다.

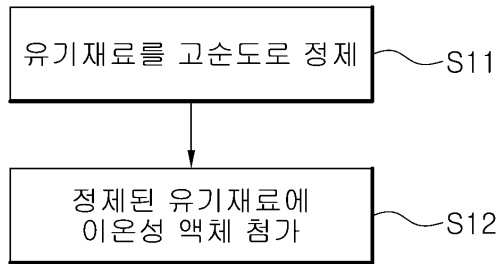
- [0085] 도 6의 그래프로부터, 이온성 액체 함유량이 약 20ppm보다 적은 경우 수명 향상 효과를 얻을 수 있고, 특히 1ppm 이상 18ppm 이하인 경우 약 120% 이상, 1ppm 이상 17ppm 이하인 경우 약 130% 이상, 2ppm 이상 16ppm 이하인 경우 약 140% 이상, 3ppm 이상 15ppm 이하인 경우 약 150% 이상, 4ppm 이상 14ppm 이하인 경우 약 160% 이상, 6ppm 이상 13ppm 이하인 경우 약 170% 이상의 수명 향상 효과를 얻을 수 있는 것으로 분석되었다. 실시예 샘플 중에서는 이온성 액체가 12ppm 함유된 실시예 10에서 비교예 2 수명 대비 약 183%의 가장 우수한 결과가 나타났다.
- [0086] 또한, 표 3 및 도 7에 나타난 결과에 의하면, 정공전달층에 이온성 액체를 포함시키는 경우 수명 특성뿐만 아니라 광학적 특성도 크게 향상됨을 확인할 수 있다. 특히 수명 특성이 약간 저하된 것으로 나타난 이온성 액체가 20ppm 이상 함유된 실시예 12, 실시예 13 샘플조차도 외부양자효율은 크게 향상된 것으로 나타났다.
- [0087] 도 7의 외부양자효율 그래프에 의하면, 정공전달층에 이온성 액체를 첨가하는 경우 광학적 특성 향상 효과를 얻을 수 있고, 특히 2ppm 이상인 경우 약 120% 이상의 광학적 특성 향상 효과를 얻을 수 있는 것으로 분석되었다. 실시예 샘플 중에서는 이온성 액체가 12ppm 함유된 실시예 10에서 비교예 대비 약 134%의 가장 우수한 결과가 나타났으며, 이러한 경향은 수명 특성 결과와 일치하는 것이다.
- [0089] 이상의 결과로부터, 본 발명에 개시된 방법에 따라 유기재료를 제조하고 이를 유기발광소자에 사용할 경우, 유기발광소자의 수명 특성 및 광학적 특성이 향상됨을 알 수 있다. 본 발명은 유기재료 물질 자체를 변경하거나 순도를 더 높이기 위해 추가적인 정제 공정을 수행하지 않고 이온성 액체를 일정량 포함시키는 간단한 방법에 의해 수명 및 광학적 특성을 향상시키는 기술수단을 제시한 것으로서, 종래의 방법과는 완전히 다른 접근 방법을 제시하였다는 점에서 매우 중요한 의미가 있다. 특히 본 발명에서 제시된 기술수단은 이온성 액체를 포함시키는 것을 기술수단으로 제시한 것으로, 유기재료의 순도가 향상될수록 수명 및 광학적 특성도 향상된다는 종래의 기술상식에 반하는 것이다.
- [0090] 유기재료에 포함되는 이온성 액체의 최적 함유량 범위는 유기재료의 종류, 제조방법, 유기재료가 사용되는 소자의 종류나 구조 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 수명에는 거의 영향이 없으나 광학적 특성은 크게 향상되는 경우도 존재하므로, 수명과 광학적 특성 중 어느 특성을 향상시키고자 하느냐에 따라라도 이온성 액체의 최적 함유량 범위는 달라질 수 있다. 즉, 본 발명은 유기재료에 이온성 액체를 첨가하는 경우 유기발광소자 등 해당 유기재료가 적용된 소자의 수명이나 광학적 특성을 향상시킬 수 있다는 기술사상을 제시하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0092] 이상 한정된 실시예 및 도면을 참조하여 설명하였으나, 이는 실시예일뿐이며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 다양한 변형 실시가 가능하다는 점은 통상의 기술자에게 자명할 것이다.
- [0093] 예를 들어, 본 명세서에는 유기발광소자의 발광층 및 정공전달층에 이온성 액체를 첨가한 결과만을 실시예로 제시하였으나, 그 외에 정공주입층, 전자전달층, 전자주입층 등 유기발광소자의 다른 유기재료층에 이온성 액체를 포함하는 경우도 본 발명의 범위에 포함된다. 본 발명에 따른 방법으로 제조된 유기재료는 유기발광소자 외에도 유기 광전 변환 소자, 유기 반도체 소자 등 다른 유기 전자 소자에도 적용될 수 있다. 또한, 본 발명은 유기재료에 첨가되는 이온성 액체로 복수 종류의 이온성 액체를 사용하는 것을 배제하는 것이 아님을 이해하여야 한다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 특허청구범위의 기재 및 그 균등 범위에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

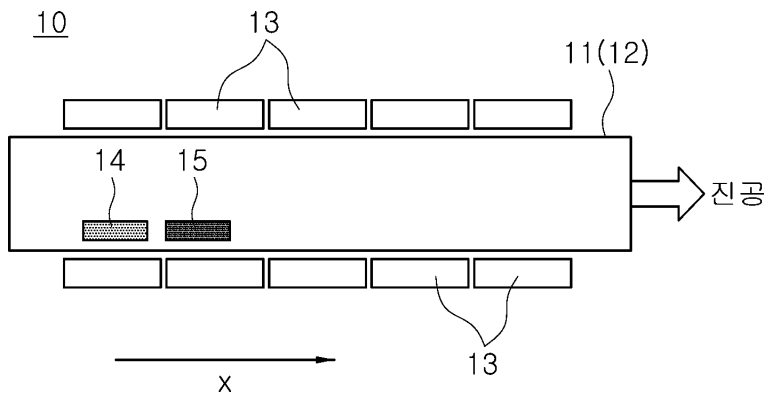
- [0094] 10: 승화정제장치
11, 12: 튜브
13: 히터
14: 이온성 액체
15: 유기재료

도면

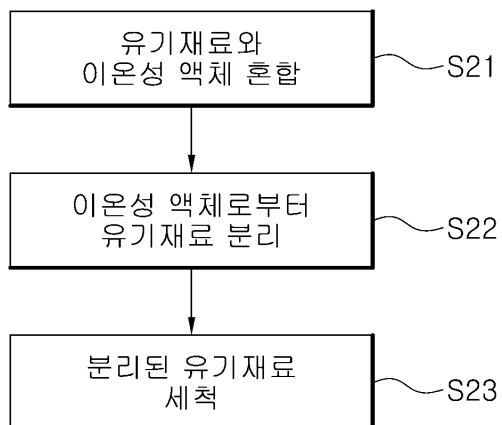
도면1



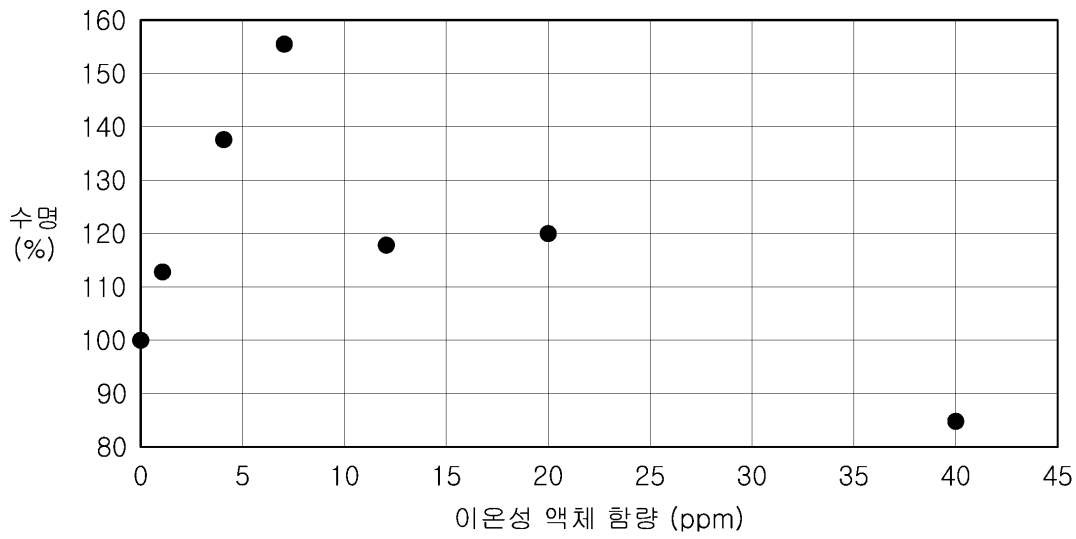
도면2



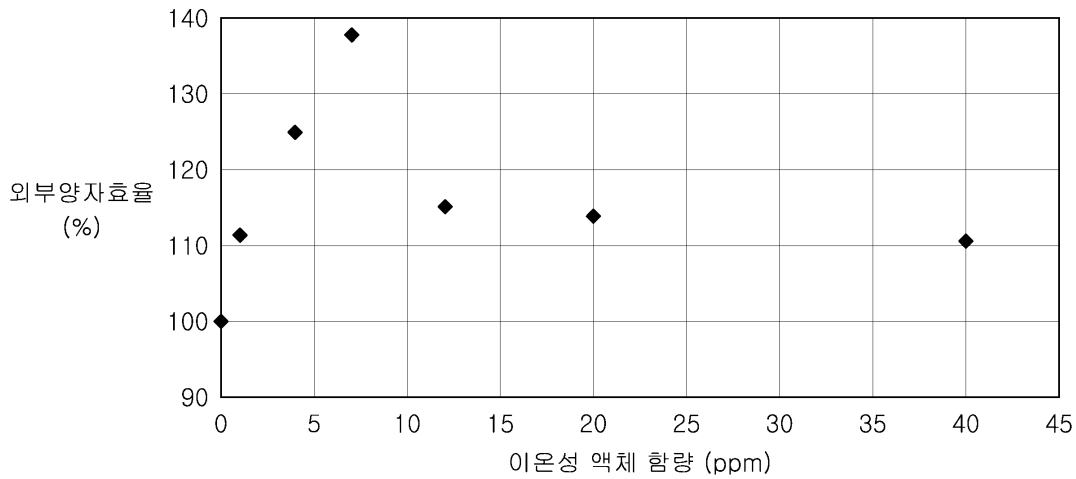
도면3



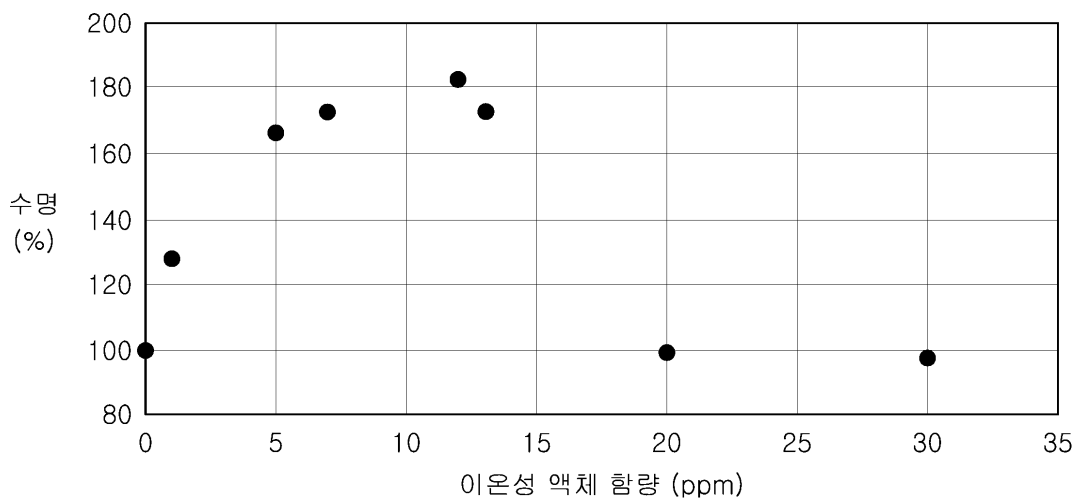
도면4



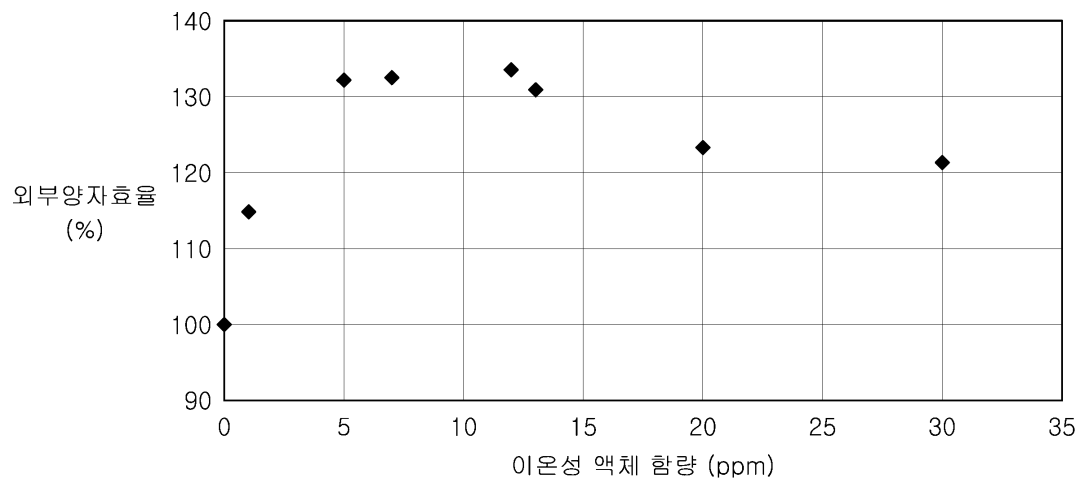
도면5



도면6



도면7



专利名称(译)	用于有机发光二极管的有机材料及其制备方法		
公开(公告)号	KR1020200029331A	公开(公告)日	2020-03-18
申请号	KR1020190046900	申请日	2019-04-22
[标]申请(专利权)人(译)	显示器生产服务株式会社		
申请(专利权)人(译)	DMS有限公司		
[标]发明人	박용석		
发明人	박용석		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0032 H01L51/50		
代理人(译)	박건우 Yiyunjik		
优先权	1020180107795 2018-09-10 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及用于有机发光二极管的有机材料及其制造方法。该方法包括以下步骤:纯化高纯度的有机材料,并向纯化的有机材料中添加一定量的离子液体,以制造有机材料,从而在有机材料中包括离子液体。根据本发明,通过在制造有机发光二极管中使用含有离子液体的有机材料,从而改善了有机发光二极管的寿命和光学性能。

