



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월16일
(11) 등록번호 10-1888562
(24) 등록일자 2018년08월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 209/82 (2006.01)
C07D 403/10 (2006.01) C07D 403/14 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07D 209/82 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0120760
(22) 출원일자 2016년09월21일
심사청구일자 2016년09월21일
(65) 공개번호 10-2017-0037824
(43) 공개일자 2017년04월05일
(30) 우선권주장
1020150136848 2015년09월25일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2014037517 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
한국생산기술연구원
충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
- (72) 발명자
이성구
경기도 성남시 분당구 정자일로 1 C동 1304호 (금곡동, 코오롱트리폴리스1)
서민혜
경기도 평택시 현신2길 33-36 (용이동)
- (74) 대리인
한상수

전체 청구항 수 : 총 19 항

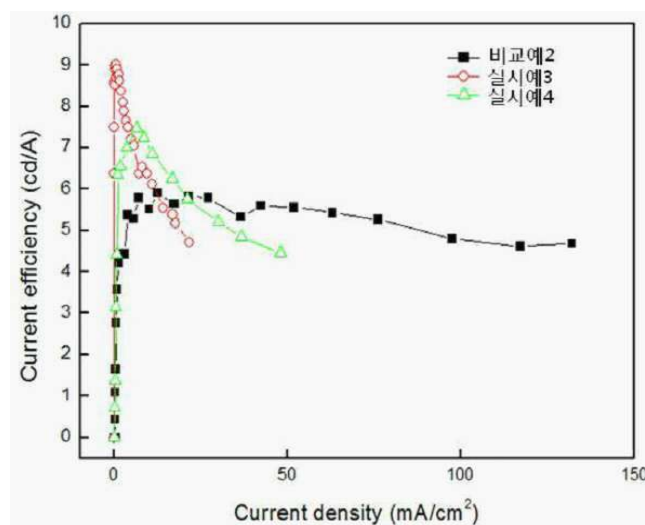
심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 유기소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자

(57) 요약

본 발명은 피리미딘계 기능기를 구비하는 신규한 유기소자용 화합물 및 이의 제조방법 및 이를 포함하여 제조되는 유기발광소자 관한 것으로, 더욱 상세하게는 정공수송 특성을 가지는 유기소자용 화합물의 말단에 각종 용매에 대한 용해성이 우수하고 수소결합이 가능한 것을 특징으로 하는 피리미딘계 기능기를 2개 이상 구비하는 신규한 유기소자용 화합물을 제공하며, 용액공정을 통하여 열적 안정성이 향상된 유기박막층을 형성할 수 있는 신규한 화합물 및 이를 포함하여 용액공정으로 다층구조의 고효율 유기발광소자를 제작하는 방법에 관한 기술을 제공한다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

C07D 403/10 (2013.01)

C07D 403/14 (2013.01)

H01L 51/0071 (2013.01)

H01L 51/0072 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1007 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

명세서

청구범위

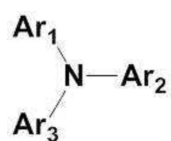
청구항 1

유기소자용 화합물에 있어서,

정공수송 특성을 가지는 화합물의 말단에 피리미딘 고리를 포함하는 기능을 적어도 2개 이상 구비하며, 상기 피리미딘 고리를 포함하는 기능기 간의 수소결합에 의하여 유기 박막을 형성하고,

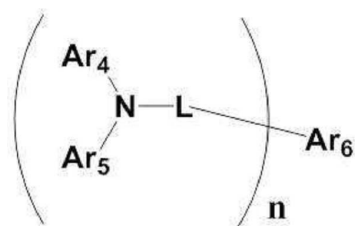
상기 정공수송 특성을 가지는 화합물은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 유기소자용 화합물.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃은 서로 같거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기 또는 나프틸기이다)

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, n은 2 또는 3이고,

Ar₄ 및 Ar₅는 서로 같거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기 또는 나프틸기이고,

L은 직접 결합; 치환 또는 비치환된 페닐렌기이며,

Ar₆는 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 비페닐렌기, 나프틸렌기, 플루오렌기, 사이클로헥실기, 스파이로바이폴로렌기, 트리페닐아민기 및 디페닐메틸렌기로 이루어진 군으로부터 선택된다).

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

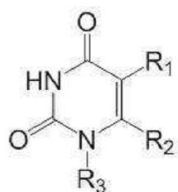
청구항 1에 있어서,

상기 피리미딘 고리를 포함하는 기능기는 피리미딘계 기능기 또는 퓨린계 기능기 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기소자용 화합물.

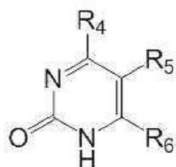
청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 피리미딘계 기능기는 하기 화학식 3a 또는 3b로 표시되는 화합물로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 소자용 화합물:



[화학식 3a]



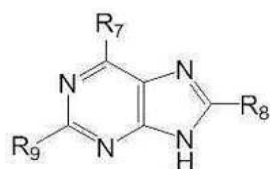
[화학식 3b]

(상기 화학식 3a 및 3b에서 R₁ 내지 R₆은 서로 같거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 H, D, F, Cl, Br, I, 아미노기, 탄소수 1 내지 12인 직쇄알킬, 탄소수 1 내지 10인 카르복실산, 탄소수 1 내지 10인 알코올, 및 탄소수 1 내지 10인 할로젠화알킬 중에서 선택된다).

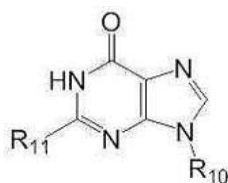
청구항 6

청구항 4에 있어서,

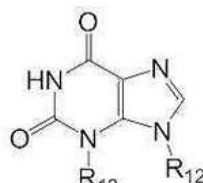
상기 퓨린계 기능기는 하기 화학식 3c 내지 3h로 표시되는 화합물 중 어느 하나로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 유기소자용 화합물:



[화학식 3c]



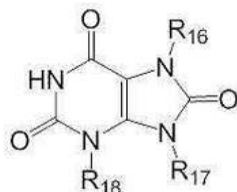
[화학식 3d]



[화학식 3e]



[화학식 3f]



[화학식 3g]



[화학식 3h]

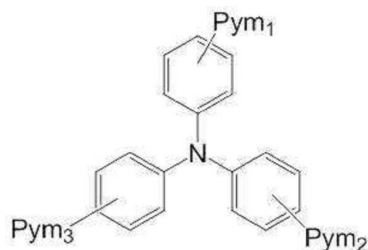
(상기 화학식 3c 내지 3h에서 R₇ 내지 R₂₀은 서로 같거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 H, D, F, Cl, Br, I, 아미노기, 탄소수 1 내지 12인 직쇄알킬, 탄소수 1 내지 10인 카르복실산, 탄소수 1 내지 10인 알코올, 및 탄소수 1 내지 10인 할로젠화알킬 중에서 선택된다).

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 유기소자용 화합물은 하기 화학식 1a로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기소자용 화합물:

[화학식 1a]



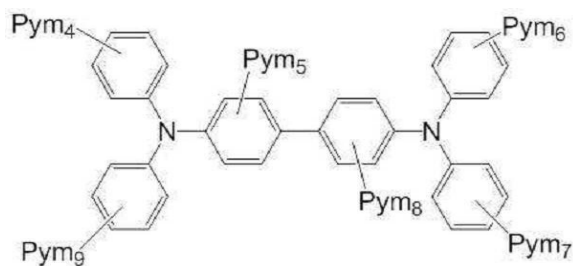
(상기 화학식 1a에서 Pym₁ 내지 Pym₃은 서로 같거나 상이할 수 있고, Pym₁ 내지 Pym₃ 중에서 적어도 2개 이상은 피리미딘 고리를 포함하는 기능기이며, 나머지는 수소이다).

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 유기소자용 화합물은 하기 화학식 2a로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기소자용 화합물:

[화학식 2a]



(상기 화학식 2a에서 Pym₄ 내지 Pym₉는 서로 같거나 상이할 수 있고, Pym₄ 내지 Pym₉ 중에서 적어도 2개 이상은 피리미딘 고리를 포함하는 기능기이며, 나머지는 수소이다).

청구항 9

i) 촉매 및 제1용매를 혼합하고 소정의 시간 동안 교반하여 반응을 개시하는 단계;

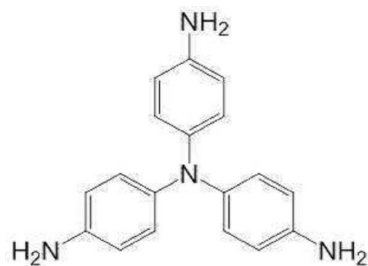
ii) 상기 제1용매에 정공수송 화합물을 용해시킨 후, 상기 i) 단계의 혼합물에 첨가하고 소정의 시간 동안 교반하는 단계; 및

iii) 상기 제1용매에 피리미딘 고리를 포함하는 화합물을 용해시킨 후, 상기 ii) 단계의 혼합물에 첨가하여, 소정의 시간 동안 반응시켜 유기소자용 화합물을 제조하는 단계;를 포함하여 이루어지고,

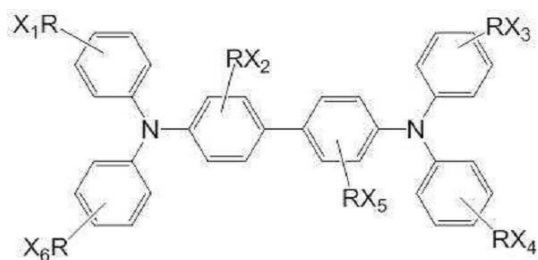
상기 ii) 단계의 상기 정공수송 화합물은 하기 화학식 4a 또는 화학식 4b로 표시되는 화합물이며,

상기 피리미딘 고리를 포함하는 화합물은 하기 화학식 5a로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 유기소자용 화합물의 제조방법.

[화학식 4a]

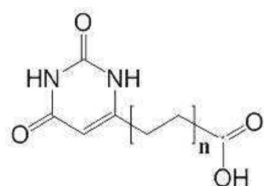


[화학식 4b]



(상기 화학식 4b에서 RX_1 내지 RX_6 은 서로 같거나 상이할 수 있고, RX_1 내지 RX_6 중에서 적어도 2개 이상은 알킬 할라이드기이다)

[화학식 5a]



(상기 화학식 5a에서 n 은 0 내지 10의 정수이다).

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 촉매는 소듐하이드라이드(sodium hydride) 또는 포타슘포스페이트(potassium phosphate)인 것을 특징으로 하는 유기소자용 화합물의 제조방법.

청구항 11

청구항 9에 있어서,

상기 iii) 단계는 20°C 내지 70°C 의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 유기소자용 화합물의 제조방법.

청구항 12

청구항 9에 있어서,

상기 iii) 단계 이후에, 상기 iii) 단계의 혼합물을 세척 및 정제하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기소자용 화합물의 제조방법.

청구항 13

청구항 9에 있어서,

상기 제1용매는 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), 아세토니트릴(ACN) 및 헥사메틸포스포아미드(HMPA) 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 혼합용매인 것을 특징으로 하는 유기소자용 화합물의 제조방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

청구항 1에 따른 유기소자용 화합물을 포함하여 유기박막층을 형성하는 방법에 있어서,

- i) 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물을 제2용매에 용해시켜 용액을 제조하는 단계;
 - ii) 기판을 준비하는 단계;
 - iii) 상기 기판의 상부에 상기 용액을 도포하는 단계; 및
 - iv) 상기 용액이 도포된 기판을 소정의 시간 동안 열처리하여 박막을 형성하는 단계;
- 를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기박막층의 제조방법.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 i) 단계에서 상기 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물은 상온에서 상기 제2용매에 가용성인 것을 특징으로 하는 유기박막층의 제조방법.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

상기 제 2 용매는 1,2,3-트리클로로벤젠(1,2,3-Trichlorobenzene), 1,2,4-트리클로로벤젠(1,2,4-Trichlorobenzene), 1,3,5-트리클로로벤젠(1,3,5-Trichlorobenzen), 클로로포름(chloroform), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran) 및 에탄올 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 혼합용매인 것을 특징으로 하는 유기박막층의 제조방법.

청구항 19

청구항 16에 있어서,

상기 iv) 단계는, 상기 유기소자용 화합물에 구비된 상기 피리미딘 고리를 포함하는 기능기간의 수소결합으로 박막이 형성되는 것을 특징으로 하는 유기박막층의 제조방법.

청구항 20

청구항 16에 있어서,

상기 iv) 단계는 70℃ 내지 170℃의 온도로 열처리하는 것을 특징으로 하는 유기박막층의 제조방법.

청구항 21

유기발광소자의 제조방법에 있어서,

i) 기판을 준비하는 단계;

ii) 상기 기판의 상부에 양극을 형성하는 단계;

iii) 상기 양극의 상부에 정공주입층을 형성하는 단계;

iv) 상기 정공주입층의 상부에 정공수송층을 형성하는 단계;

v) 상기 정공수송층의 상부에 발광층을 형성하는 단계;

vi) 상기 발광층의 상부에 전자수송층을 형성하는 단계; 및

vii) 상기 전자수송층의 상부에 음극을 형성하는 단계; 를 포함하여 이루어지되,

상기 정공수송층은 청구항 16항에 따른 유기박막층의 제조방법을 통해 형성되는 것을 특징으로 하는 유기발광소자의 제조방법.

청구항 22

청구항 21에 있어서,

상기 v) 단계와 상기 vi) 단계의 사이에 정공차단층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자의 제조방법.

청구항 23

청구항 21에 있어서,

상기 vi) 단계와 상기 vii) 단계의 사이에 전자주입층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기소자용 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 정공수송 화합물의 말단에 수소결합이 가능한 피리미딘 고리를 포함하는 기능을 구비함으로써 용액공정을 통해 박막형성이 용이한 유기소자용 화합물 및 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기발광소자의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 차세대 디스플레이 디바이스로 주목받고 있는 유기광전소자(organic photoelectric device)는 ITO와 같은 투명 양극재가 코팅된 기판과 음극 사이에 유기발광층을 형성하여, 전극에 소정의 전압을 가하면 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자가 유기발광층에서 결합하여 빛을 방출하는 원리를 이용한 소자이다. 유기광전소자는 산업적으로 적용 가능한 수준의 성능을 구현하기 위하여 유기발광층을 이외에 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층, 전자주입층 및 발광층의 특성에 따라 전하차단층을 더 포함하여 다층 구조로 제작된다.

[0004] 유기광전소자를 구성하는 각각의 층은 대부분 진공에서 증착에 의해 형성되는데, 진공증착법을 통해 소자를 제작하는 경우 공정의 특성상 대면적화가 어렵고, 고비용의 증착 장비를 필요로하여 제조단가를 절감하기 곤란하

다는 문제점이 있다.

[0005] 이러한 문제점을 해소하기 위하여 용액공정을 통한 유기광전소자 연구가 활발히 진행되어왔다. 기존의 증착법에 이용되는 유기소자용 재료는 용매에 대한 용해성이 낮은 편이기 때문에 통상 용액공정은 고분자 유기재료 및 용매로 이루어지는 용액을 도포하여 경화시키는 방법으로 이루어지는데, 상기 용액이 하층부를 용해시키지 않도록 적절한 용매를 선택해야 할 필요가 있으며, 경우에 따라서는 별도의 불용화 처리를 거쳐야 하는 공정상의 번거로움이 있다. 또한, 고분자 물질은 용액공정이 가능하고 박막형성 특성이 우수한 반면, 분자량 분포로 인해 고순도의 유기광전소자를 제작하기 어렵고, 저분자 화합물을 이용한 유기광전소자에 비해 성능이 낮은 단점이 있다.

[0006] 이와 관련하여 대한민국 공개특허 제10-2088-0062807호(발명의 명칭: “페닐카바졸기를 갖는 고분자 화합물 및 이를 이용한 고분자전계발광소자”, 이하 종래기술 1이라 한다)는 고분자 화합물 및 이를 이용한 고분자 전계발광소자에 관한 것으로, 고분자 화합물은 반복단위로서 정공수송특성이 우수한 아민기가 최소 2개 이상 포함되어 있고, 특히 2개 이상의 아민기 중 최소 1개는 카바졸기이기 때문에, 정공 및 전자수송특성이 우수한 고분자 화합물 및 이를 이용한 전계발광소자에 관한 기술을 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) KR 10-2088-0062807 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 상기 종래기술 1은 페닐카바졸기를 포함하는 고분자화합물을 포함하는 조성물을 용액계 공정으로 유기소자를 제작하는 방법에 관하여 개시하고 있다. 그러나 종래기술 1과 같이 용액공정을 가능하게 하기 위하여 고분자화합물을 포함하는 경우, 분자량 분포로 인해 일정한 성능의 소자를 구현하기 어렵다는 제1문제점, 또한, 고분자화합물은 분자량이 크기 때문에 정제 곤란하여 고순도의 유기소자를 제조하기 어렵다는 제2문제점을 가지고 있으며, 저분자 유기소자 대비 전하전달 능력이 떨어져 유기소자의 효율을 향상시키는데 있어서 제한된다는 제3문제점이 존재한다.

[0010] 따라서 본 발명은 각종 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 용액공정은 통한 유기박막의 형성을 가능케 할 수 있는 저분자 유기소자용 화합물을 제공하고, 이를 통하여 유기소자의 대면적화 및 저비용화에 기여하는 것을 일 목적으로 한다.

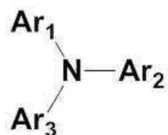
[0011] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 종래기술의 문제점을 해소하기 위해 안출된 본 발명은, 유기소자용 화합물에 있어서, 정공수송 특성을 가지는 화합물의 말단에 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 적어도 1개 이상 구비하고, 상기 피리미딘 고리를 포함하는 기능기는 수소결합이 가능한 것을 특징으로 하는 유기소자용 저분자 화합물을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명의 일실시예에서 정공수송 특성을 가지는 화합물은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물이고, 상기 화합물의 말단에 수소결합이 가능한 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 적어도 1개 이상 구비하는 것을 특징으로 할 수 있다.

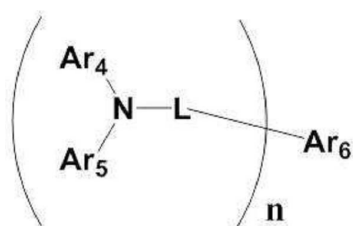
[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] (상기 화학식 1에서, Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃은 서로 같거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기 또는 나프틸기이다)

[0018] [화학식 2]



[0019]

[0020] (상기 화학식 2에서, n은 2 또는 3이고,

[0021] Ar₄ 및 Ar₅는 서로 같거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기, 나프틸기, 페난스레닐기 이고,

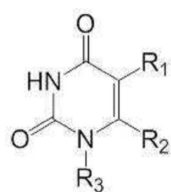
[0022] L은 직접 결합; 치환 또는 비치환된 페닐렌기이며,

[0023] Ar₆는 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 비페닐렌기, 나프틸레닐기, 플루오레닐기, 사이클로헥실기, 스파이로바이플로레닐기, 트리페닐아민기 및 디페닐메틸렌기로 이루어진 군으로부터 선택된다).

[0024] 또한, 본 발명의 일실시예는 정공수송 특성을 가지는 화합물의 말단에 수소결합이 가능한 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 적어도 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물을 제공하며, 이와 같은 유기소자용 화합물은 피리미딘 고리를 포함하는 기능기간의 수소결합을 통해 유기박막을 형성하는 것을 특징으로 할 수 있다.

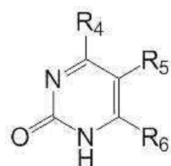
[0025] 또한, 본 발명의 일실시예에서 피리미딘 고리를 포함하는 기능기는 퓨린계 기능기 및 피리미딘계 기능기인 것을 특징으로 할 수 있다. 또한, 본 발명의 실시예에서 피리미딘계 기능기는 하기 화학식 3a 및 3b로 표시되는 화합물로부터 형성될 수 있고, 퓨린계 기능기는 하기 화학식 3c 내지 3h로 표시되는 화합물로부터 형성될 수 있다.

[0026] [화학식 3a]



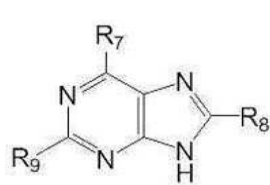
[0027]

[0028] [화학식 3b]

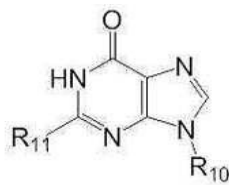


[0029]

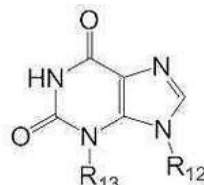
[0030] (화학식 3a 및 3b에서 R₁ 내지 R₆은 서로 같거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 H, D, F, Cl, Br, I, 아미노기, 탄소수 1 내지 12인 직쇄알킬, 탄소수 1 내지 10인 카르복실산, 탄소수 1 내지 10인 알코올, 및 탄소수 1 내지 10인 할로젠화알킬 중에서 선택된다)



[화학식 3c]



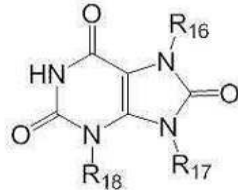
[화학식 3d]



[화학식 3e]



[화학식 3f]



[화학식 3g]



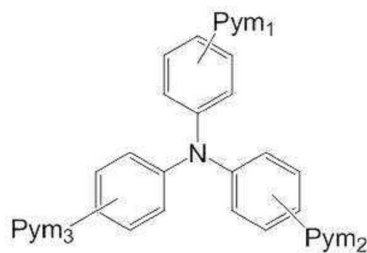
[화학식 3h]

[0031]

[0032] (화학식 3c 내지 3h에서 R₇ 내지 R₂₀은 서로 같거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 H, D, F, Cl, Br, I, 아미노기, 탄소수 1 내지 12인 직쇄알킬, 탄소수 1 내지 10인 카르복실산, 탄소수 1 내지 10인 알코올, 및 탄소수 1 내지 10인 할로젠화알킬 중에서 선택된다).

[0033] 또한, 본 발명의 일실시예는 하기 화학식 1a 또는 화학식 2a로 표시되는 유기소자용 화합물을 제공한다.

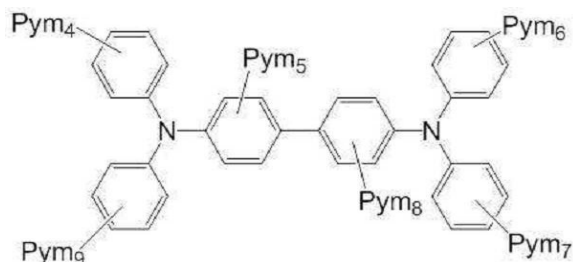
[0034] [화학식 1a]



[0035]

[0036] (상기 화학식 1a에서 Pym₁ 내지 Pym₃은 서로 같거나 상이할 수 있고, Pym₁ 내지 Pym₃ 중에서 적어도 2개 이상은 피리미딘 고리를 포함하는 기능기이며, 나머지는 수소이다)

[0037] [화학식 2a]



[0038]

[0039] (상기 화학식 2a에서 Pym₄ 내지 Pym₉는 서로 같거나 상이할 수 있고, Pym₄ 내지 Pym₉ 중에서 적어도 2개 이상은 피리미딘 고리를 포함하는 기능기이며, 나머지는 수소이다).

[0040] 또한, 본 발명의 일실시예는, 화학식 1a 및 화학식 2a로 표시되는 유기소자용 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0041] 또한, 본 발명은 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물을 이용하여 유기박막층을 형성하는 방법을 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 유기박막층의 제조방법은, 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물을 제2용매에 용해시켜 용액을 제조하는 단계, 기판을 준비하는 단계, 기판의 상부에 용액을 도포하는 단계, 용액이 도포된 기판을 소정의 시간 동안 열처리하여 박막을

형성하는 단계로 이루어질 수 있다.

- [0042] 또한, 본 발명의 일실시예에서, 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물은 상온에서 제2용매에 가용성인 것을 특징으로 하며, 본 발명의 일실시예에서, 제2용매는 1,2,3-트리클로로벤젠(1,2,3-Trichlorobenzene), 1,2,4-트리클로로벤젠(1,2,4-Trichlorobenzene), 1,3,5-트리클로로벤젠(1,3,5-Trichlorobenzene), 클로로포름(chloroform), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran) 및 에탄올 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함하는 혼합용매일 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명의 일실시예에서, 용액을 도포하는 방법은 스핀코팅, 그라비아 오프셋 인쇄, 리버스 오프셋 인쇄, 스크린 인쇄, 롤투롤 인쇄, 슬롯다이 코팅, 침지코팅, 스프레이코팅, 닥터블레이드 코팅, 잉크젯 코팅으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나의 방법으로 이루어질 수 있으며, 용액이 도포된 기판을 70 내지 170℃의 온도로 가열하여 유기박막층을 형성하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0044] 또한, 본 발명은 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 적어도 1개 이상 구비하는 유기소자용 화합물을 포함하여 제조되는 유기발광소자, 유기 감광체, 유기 트랜지스터, 유기 태양전지 및 유기 이미지센서를 제공한다.
- [0045] 또한, 본 발명의 일 실시예에서, 유기발광소자는 기판을 준비하는 단계, 기판의 상부에 양극을 형성하는 단계, 양극의 상부에 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 적어도 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물을 포함하여 정공수송층을 형성하는 단계, 정공수송층의 상부에 발광층을 형성하는 단계, 발광층의 정공차단층을 형성하는 단계, 정공차단층의 상부에 전자수송층을 형성하는 단계, 전자수송층의 상부에 전자주입층을 형성하는 단계, 전자주입층의 상부에 음극을 형성하는 단계로 이루어질 수 있다.

발명의 효과

- [0047] 본 발명은 정공수송 특성을 가지는 화합물의 말단에 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 구비하여 용매에 대한 용해성이 우수하다는 제1효과, 본 발명의 일실시예에서 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물의 경우, 종래기술 대비 비교적 저온에서 피리미딘 고리를 포함하는 기능기 간의 수소결합으로 열적 안정성이 우수한 박막을 형성할 수 있다는 제2효과, 본 발명에 따른 유기소자용 화합물을 포함하여 용액공정으로 소자를 제작하는 경우, 인접한 층이 용액에 의해 용해되는 현상 없이 안정한 구조의 다층박막형성이 가능하고, 고분자 물질을 포함하지 않아 고효율 소자 제작을 가능케 한다는 제3효과 및 유기소자의 대면적화 및 저비용화가 가능하다는 제4효과를 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 유기소자용 화합물에 구비되는 피리미딘계 기능기 개수를 제어하여 유기박막의 경도를 조절할 수 있다는 부수적인 효과도 갖는다.
- [0048] 종래기술에서 유기소자용 저분자 화합물을 이용하여 유기소자를 제조하는 경우에는 주로 증착공정을 사용하여 유기박막을 형성하였다. 그러나, 본 발명에 따른 유기소자용 화합물은 종래 기술에 따른 정공수송성 화합물의 말단에 용매에 대한 용해성을 향상시킬 수 있는 기능기를 구비함으로써 용액공정에 적합한 특성을 제공할 수 있다.
- [0049] 또한, 종래기술에서는 저분자 화합물을 포함하여 용액공정을 수행하는 경우, 고품질의 유기박막을 형성하기 위하여 고온의 열처리 공정을 포함하였다. 그러나 본 발명에 따른 유기소자용 화합물은 수소결합이 가능한 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 구비함으로써, 피리미딘 고리를 포함하는 기능기간의 수소결합으로 종래기술 대비 비교적 낮은 온도조건에서 열에 안정한 박막을 형성할 수 있고, 이러한 이점으로 인해 저비용으로 대면적 유기소자를 제조할 수 있는 것이다.
- [0050] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0052] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 유기소자용 화합물(uracil-TPA)의 수소결합 구조를 보여주는 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 유기소자용 화합물(uracil-TPD)의 수소결합 구조를 보여주는 도면이다.
- 도 3은 실시예 1 및 비교예 1의 전압-전류(V-I) 곡선이다.
- 도 4는 실시예 1 및 비교예 1의 전류밀도에 대한 발광효율 변화를 보여주는 그래프이다.
- 도 5는 실시예 2 및 비교예 1의 전압-전류(V-I) 곡선이다.

도 6은 실시예 2 및 비교예 1의 전류밀도에 대한 발광효율 변화를 보여주는 그래프이다.

도 7은 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 2의 전압-전류(V-I) 곡선이다.

도 8은 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 2의 전류밀도에 대한 발광효율 변화를 보여주는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 유기발광소자의 단면 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0054] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0055] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

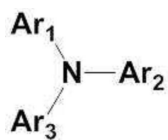
[0056] 본 발명에서 본 발명에서 피리미딘 고리는 4개의 탄소 원자와 2개의 질소원자로 이루어지는 헥테로고리를 의미하며, 치환 또는 비치환된 피리미딘 고리를 모두 포함하는 것으로 한다. 또한, 본 발명에서 퓨린계 기능기는 치환 또는 비치환된 퓨린 분자를 포함하는 화합물을 의미하며, 퓨린 분자는 피리미딘 고리와 이미다졸 고리가 탄소-탄소 결합 하나를 공유하는 구조의 방향족 고리 화합물을 의미한다. 또한, 본 발명에서 치환 또는 비치환이란 중수소; 할로젠기; 알킬기; 아릴기; 헤테로아릴기; 플루오레닐기; 시아노기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환되었거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다.

[0058] 이하 첨부된 도면 및 화학식을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0060] 본 발명에 따른 유기소자용 화합물은 정공수송 특성을 가지는 화합물의 말단에 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 적어도 1개 이상 구비하며, 상기 피리미딘 고리를 포함하는 기능기는 수소결합이 가능한 것을 특징으로 할 수 있다.

[0061] 본 발명의 바람직한 일실시예에서 정공수송 특성을 가지는 화합물은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수 있고, 이러한 화합물의 말단에 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 적어도 1개 이상 구비하고, 피리미딘 고리를 포함하는 기능기는 수소결합이 가능한 것을 특징으로 할 수 있다.

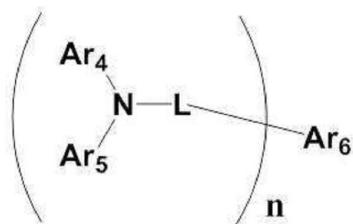
[0062] [화학식 1]



[0063]

[0064] (상기 화학식 1에서, Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃은 서로 같거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기 또는 나프틸기이다)

[0065] [화학식 2]



[0066]

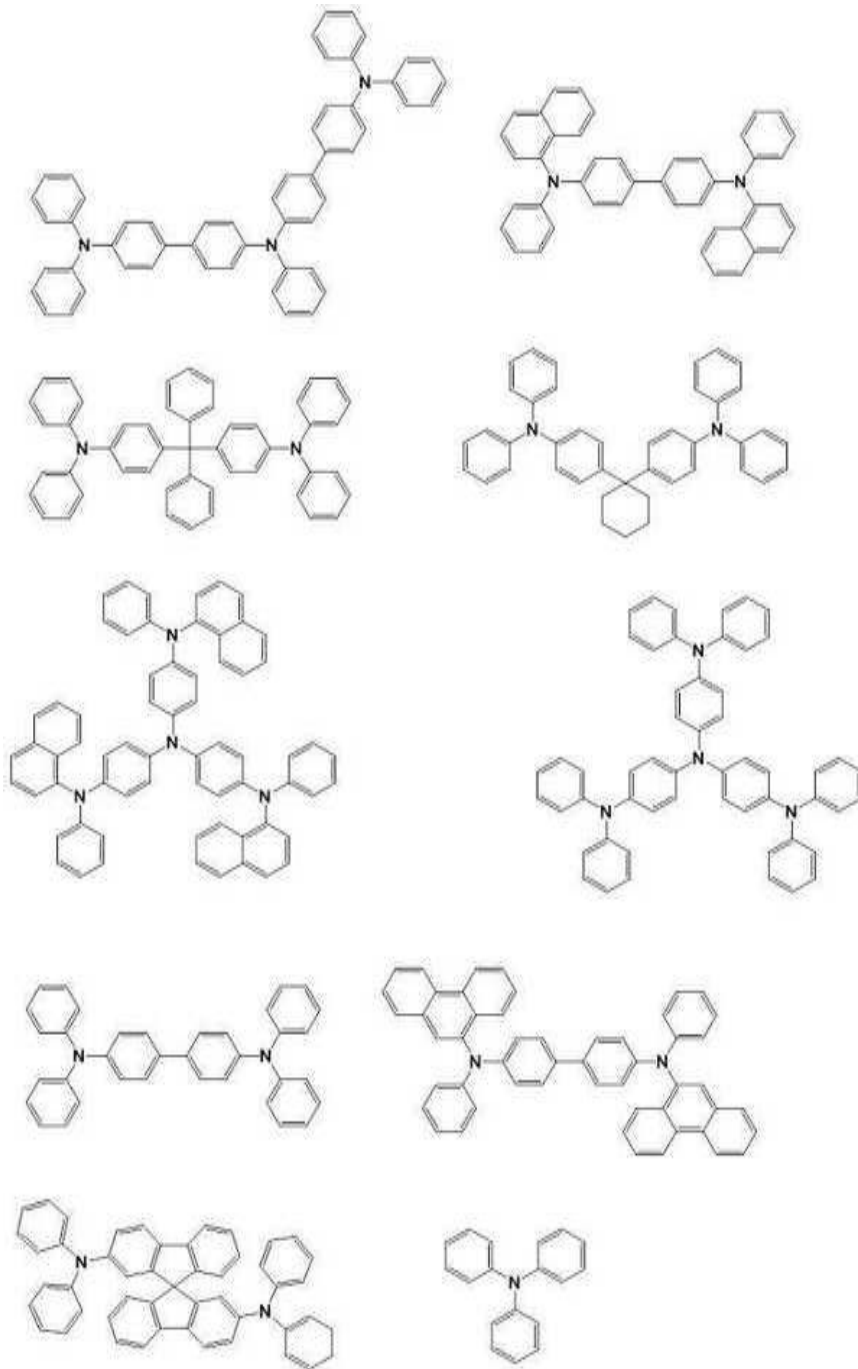
[0067] (상기 화학식 2에서, n은 2 또는 3이고,

[0068] Ar₄ 및 Ar₅는 서로 같거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기, 나프틸기, 페난스레닐기 이고,

[0069] L은 직접 결합; 치환 또는 비치환된 페닐렌기이며,

[0070] Ar₆는 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 비페닐렌기, 나프틸레닐기, 플루오레닐기, 사이클로헥실기, 스파이로바이플로레닐기, 트리페닐아민기 및 디페닐메틸렌기로 이루어진 군으로부터 선택된다).

[0071] 보다 바람직하게 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2로 표시되는 정공수송 특성을 가지는 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 다수의 물질군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 화합물의 벤젠고리에 수소결합이 가능한 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 적어도 1개 이상 구비할 수 있다.



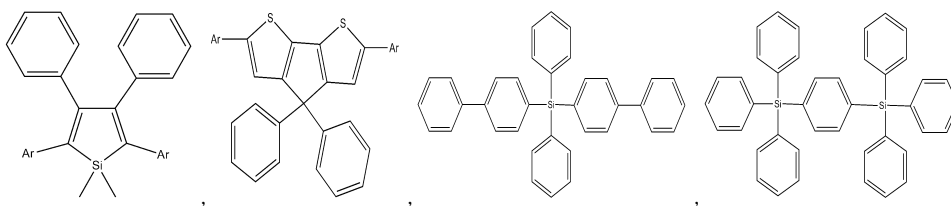
[0072]

[0074]

또한, 본 발명에 있어서, 상기 정공수송 특성을 가지는 화합물은 실리콘계 화합물, 포스핀옥사이드계 화합물, 및 아릴아민계 화합물로부터 선택되는 1 이상의 화합물이고, 상기 화합물의 말단에 상기 피리미딘 고리를 포함하는 기능을 적어도 1개 이상 구비할 수 있다.

[0075]

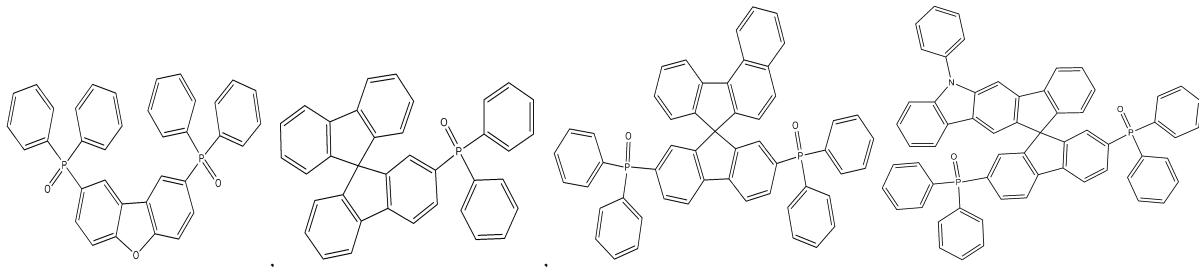
예를 들어, 상기 실리콘계 화합물은 하기의 화학식으로 표시되는 다수의 물질군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.



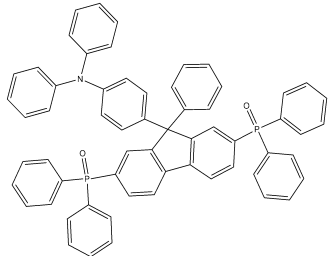
[0076]

[0077]

다른 예를 들어, 상기 포스핀옥사이드계 화합물은 하기의 화학식으로 표시되는 다수의 물질군일 수 있다.

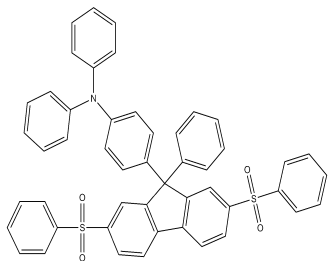


[0078]



[0081]

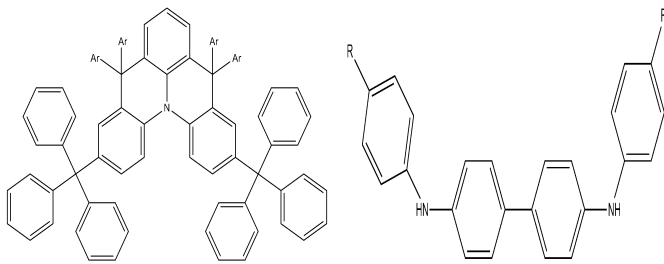
또 다른 예를 들어, 상기 설파이드계 화합물은 하기의 화학식으로 표현되는 화합물일 수 있다.



[0082]

[0084]

또 다른 예를 들어, 상기 아릴아민계 화합물은 하기의 화학식으로 표시되는 다수의 물질군일 수 있다.



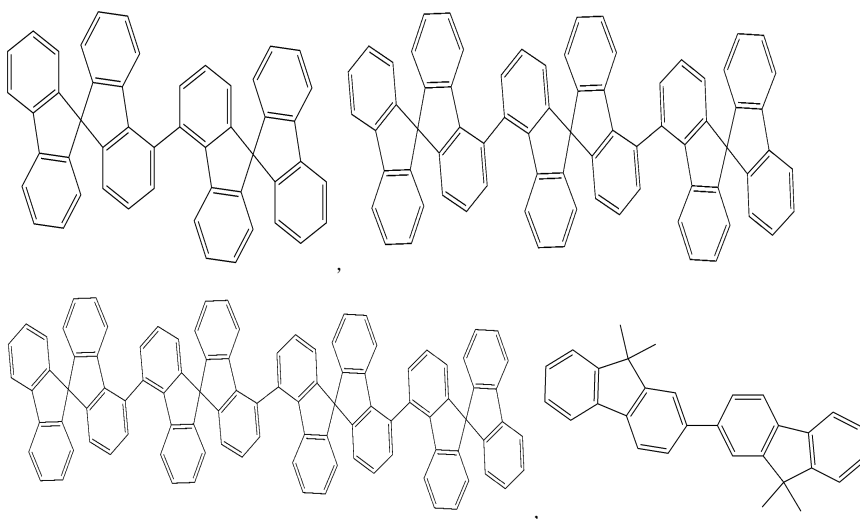
[0085]

[0087]

또한, 본 발명에 있어서, 상기 정공수송 특성을 가지는 화합물은 탄화수소 화합물일 수 있다.

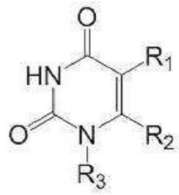
[0088]

예를 들어, 상기 탄화수소 화합물은 하기의 화학식으로 표시되는 다수의 물질군일 수 있다.

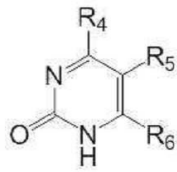


[0089]

[0091] 또한, 본 발명에서 피리미딘 고리를 포함하는 기능기는 피리미딘계 기능기 또는 퓨린계 기능기 중에서 선택되는 것 일 수 있다. 본 발명의 일실시예에서 피리미딘계 기능기는 하기 화학식 3a 및 3b로 표시되는 화합물로부터 형성될 수 있다.



[화학식 3a]

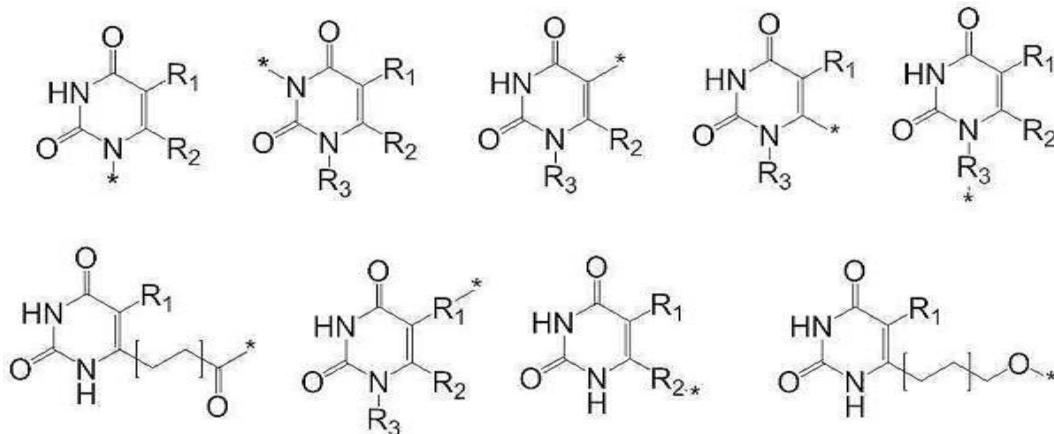


[화학식 3b]

[0092]

[0093] (화학식 3a 및 3b에서 R₁ 내지 R₆은 서로 같거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 H, D, F, Cl, Br, I, 아미노기, 탄소수 1 내지 12인 직쇄알킬, 탄소수 1 내지 10인 카르복실산, 탄소수 1 내지 10인 알코올, 및 탄소수 1 내지 10인 할로젠화알킬 중에서 선택된다)

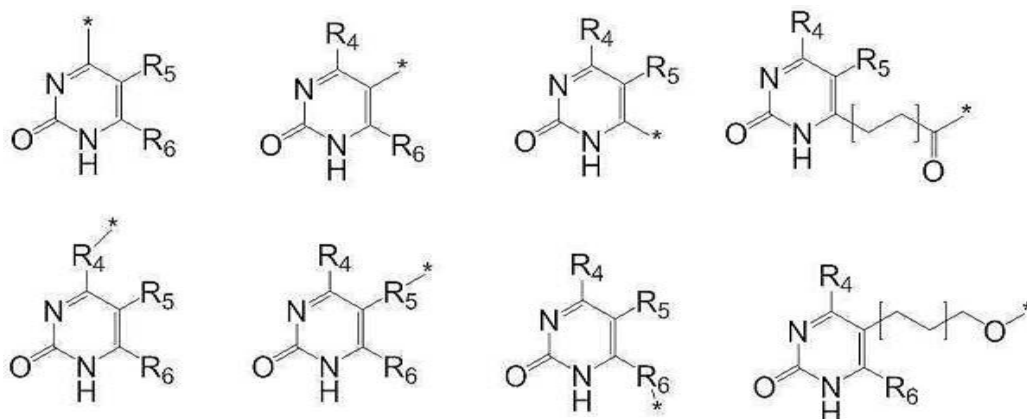
[0094] 구체적으로, 상기 화학식 3a로 표시되는 화합물로부터 형성되는 피리미딘계 기능기는 하기 화학식으로 표시되는 다수의 물질군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.



[0095]

[0096] (상기 화학식에서 쓰인 기호(*)는 본 발명에 따른 정공수송 특성을 가지는 화합물과의 결합위치를 나타낸다).

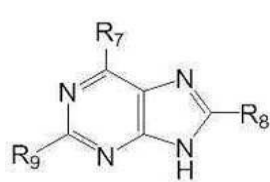
[0098] 또한, 화학식 3b로 표시되는 화합물로부터 형성되는 피리미딘계 기능기는 하기 화학식으로 표시되는 다수의 물질군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.



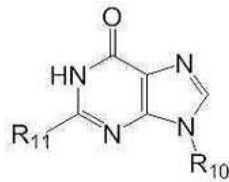
[0099]

[0100] (상기 화학식에서 쓰인 기호(*)는 본 발명에 따른 정공수송 특성을 가지는 화합물과의 결합위치를 나타낸다.)

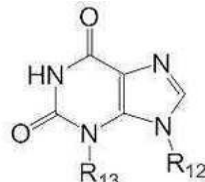
[0102] 본 발명의 일실시예에서 퓨린계 기능기는 하기 화학식 3c 내지 3h로 표시되는 화합물로부터 형성될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.



[화학식 3c]



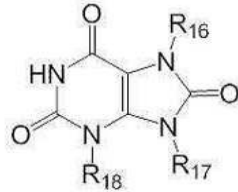
[화학식 3d]



[화학식 3e]



[화학식 3f]



[화학식 3g]

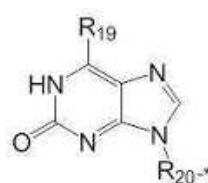
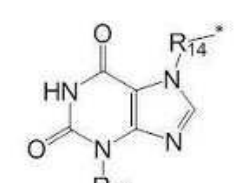
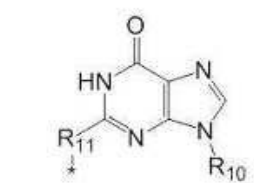
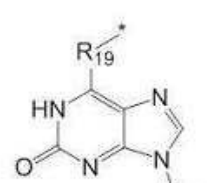
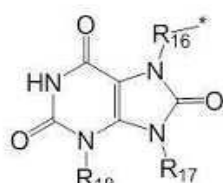
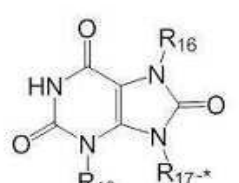
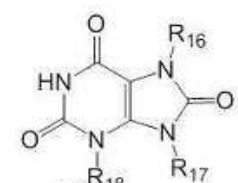
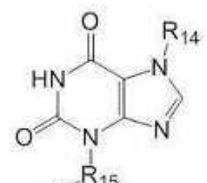
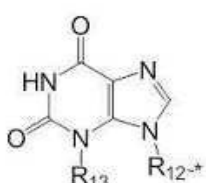
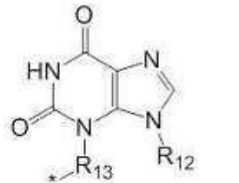
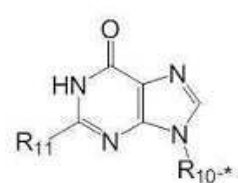
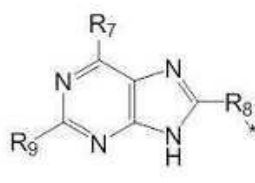
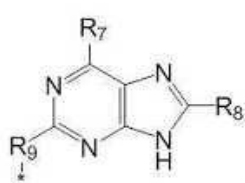
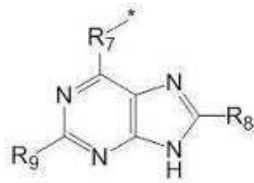


[화학식 3h]

[0103]

[0104]

구체적으로, 퓨린계 기능기는 하기 화학식으로 표시되는 다수의 물질군으로부터 선택될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.



[0105]

[0106]

(상기 화학식에서 쓰인 기호(*)는 본 발명에 따른 정공수송 특성을 가지는 화합물과의 결합위치를 나타낸다).

[0108]

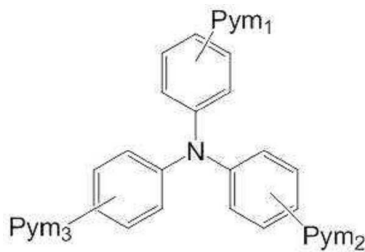
또한, 본 발명의 일실시예에서 유기소자용 화합물은 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 적어도 2개 이상 구비하는 것이 바람직할 수 있다. 본 발명에 따른 유기소자용 화합물을 용매에 대한 용해도가 낮아 용액공정이 곤란한 저분자 화합물의 말단에 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 구비함에 따라 용해성을 향상시킬 수 있고, 이에 나아가 화합물의 말단에 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 2개 이상 구비하는 경우, 피리미딘 고리를 포함하는 기능기간의 수소결합으로 안정한 유기박막을 형성할 수 있다. 구체적으로 본 발명에 따른 피리미딘 고리를

포함하는 기능기는 화합물 내에 아마이드기, 카보닐기와 같이 수소결합이 가능한 결합을 포함하고 있다. 따라서, 유기소자용 화합물에 피리미딘 고리를 포함하는 기능기가 2개 이상 구비되는 경우, 전술한 수소결합성 기능기간의 결합을 유도하여 유기박막을 형성할 수 있다.

[0109] 본 발명의 구체적인 일 실시예에 따른 유기소자용 화합물 간의 수소결합 구조를 보여주는 구조식을 도 1 및 도 2에 기재하였다. 이를 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 수소결합 특성을 설명한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 유기소자용 화합물은 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이 화합물 간의 3차원 결합을 형성할 수 있으며, 피리미딘 고리를 포함하는 기능기의 개수를 조절하여 최종적으로 형성되는 박막의 정도를 제어할 수 있다는 특징을 갖는다. 보다 구체적으로 본 발명에 따른 정공수송 특성을 가지는 화합물의 말단에 화학반응을 통하여 기능기를 결합하기 위한 결합자리를 다수 개 마련할 수 있으며, 정공수송 특성을 가지는 화합물에 결합되는 기능기의 개수를 조절할 수 있다. 유기소자용 화합물에 구비된 기능기의 개수가 증가하면, 피리미딘 고리를 포함하는 기능기간의 수소결합에 의해 보다 치밀한 구조의 박막이 형성됨에 따라 박막의 정도는 증가하게 된다.

[0111] 본 발명의 일 실시예에서 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물은 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물일 수 있다.

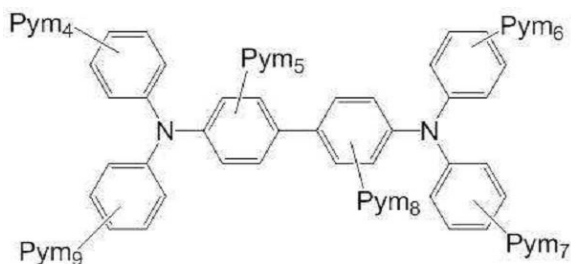
[0112] [화학식 1a]



[0113] [0114] (상기 화학식1a에서 Pym₁ 내지 Pym₃은 서로 같거나 상이할 수 있고, Pym₁ 내지 Pym₃ 중에서 적어도 2개 이상은 피리미딘 고리를 포함하는 기능기이며, 나머지는 수소이다)

[0116] 본 발명의 또 다른 일 실시예에서, 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물은, 하기 화학식 2a로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0117] [화학식 2a]



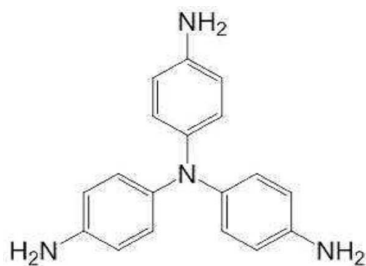
[0118] [0119] (상기 화학식2a에서 Pym₄ 내지 Pym₉는 서로 같거나 상이할 수 있고, Pym₄ 내지 Pym₉ 중에서 적어도 2개 이상은 피리미딘 고리를 포함하는 기능기이며, 나머지는 수소이다).

[0121] 이하에서는 화학식1a로 표시되는 유기소자용 화합물의 제조방법에 관하여 설명하기로 한다.

[0122] 첫째, 촉매로서 소듐하이드라이드(sodium hydride)와 제 1 용매를 혼합하고 소정의 시간 동안 교반하여 반응을 개시한다. 이때, 부반응을 억제하여 고순도의 화합물을 제조하기 위하여 질소분위기하에서 수행하는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 상기 제 1 용매는 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), 아세토니트릴(ACN) 및 헥사메틸포스포아미드(HMPA) 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 혼합용매일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다. 다만, 활성화 에너지를 낮추어 반응효율을 증진시킬 수 있는 극성 비양자성 용매를 사용하는 것이 바람직할 수 있으며, 보다 바람직하게 제 1 용매는 비점이 높고 화학적으로 안정한 DMSO일 수 있다.

[0123] 둘째, 제 1 용매에 정공수송 화합물을 용해시킨 후, 이를 촉매 용액에 첨가하고 소정의 시간 동안 교반하는 단계이다. 본 발명의 일 실시예에서 정공수송 화합물은 하기 화학식 4a로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0124] [화학식 4a]

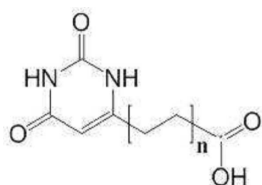


[0125]

[0126] 촉매 용액에 상기 화학식 4a의 화합물을 첨가하여 소정의 시간 동안 교반하면, 피리미딘 고리를 포함하는 기능을 도입하기 위한 결합자리가 형성된다.

[0127] 셋째, 제 1 용매에 피리미딘 고리를 포함하는 화합물을 용해시킨 후, 2단계의 용액에 첨가하고 소정의 시간 동안 반응시켜 화학식 1a로 표시되는 유기소자용 화합물을 제조하는 단계이다. 본 발명의 일 실시예에서 피리미딘 고리를 포함하는 화합물은 하기 화학식 5a로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0128] [화학식 5a]



[0129]

[0130] (상기 화학식 5a에서 n은 0 내지 10의 정수를 의미하며, n이 0인 경우는, “-COOH”가 피리미딘 고리에 직접 결합하는 것을 의미한다.)

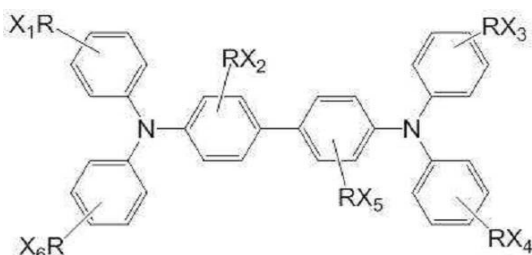
[0131] 첨가된 피리미딘 고리를 포함하는 화합물은 촉매 하에서 정공수송 화합물의 말단에 결합하여 화학식 1a로 표시되는 유기소자용 화합물이 형성될 수 있다. 또한, 세번째 단계는 20℃ 내지 70℃의 온도에서 4 내지 15시간 동안 수행될 수 있으며, 이때, 반응온도가 20℃ 미만인 경우, 반응효율이 낮아 반응시간이 길어지고, 최종적으로 얻어지는 화합물의 수득량이 적을 수 있으며, 반응온도가 60℃를 초과하는 경우, 화합물 간의 수소결합이 진행되어, 점도가 과도하게 증가할 수 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0132] 또한, 본 발명의 일 실시예는 세번째 단계가 완료된 후, 유기용매로 수회 세척하여 미반응물 및 용매를 제거하고, 순도를 증진시키기 위하여 정제하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0134] 이하에서는 화학식 2a로 표시되는 유기소자용 화합물의 제조방법에 관하여 설명하기로 한다. 전술한 화학식 1a의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 설명은 생략하기로 한다.

[0135] 본 발명의 일 실시예에서, 유기소자용 화합물은 촉매로서 포타슘포스페이트(potassium phosphate) 및 제 1 용매를 혼합하고 소정의 시간 동안 교반하여 반응을 개시하는 단계, 제 1 용매에 하기 화학식 4b로 표시되는 정공수송 화합물을 용해시킨 후, 이를 촉매 용액에 첨가하고 소정의 시간 동안 교반하는 단계, 제1용매에 피리미딘계 화합물을 용해시킨 후, 이를 두번째 단계의 용액에 첨가하여, 소정의 시간 동안 반응시켜 피리미딘계 기능기를 구비하는 유기소자용 화합물을 제조하는 단계를 주요 단계로 하며, 생성물을 세척하고 정제하는 단계를 더 포함하여 이루어질 수 있다.

[0136] [화학식 4b]



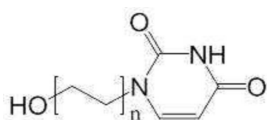
[0137]

[0138] (상기 화학식 4b에서 RX_1 내지 RX_6 은 서로 같거나 상이할 수 있고, RX_1 내지 RX_6 중에서 적어도 2개 이상은 알킬 할라이드기이다)

[0139] 또한, 본 발명에서 알킬할라이드기는 일반식 $-C_nH_{2n}X$ 로 표시될 수 있으며, (여기서 X 는 F, Br, I, Cl 등의 할로젠을 의미한다) 촉매 하에서 C-X 결합의 불균일 분해로 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 도입하기 위한 결합 자리가 형성되어 유기소자용 화합물을 제조할 수 있다.

[0140] 또한, 본 발명의 일 실시예에서 피리미딘 고리를 포함하는 화합물은 하기 화학식 5b로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0141] [화학식 5b]



[0142]

[0143] (상기 화학식 8에서 n 은 2 내지 10의 정수이다.)

[0145] 또한, 본 발명의 세번째 단계는 20℃ 내지 60℃의 온도에서 수행되는 바람직할 수 있다. 반응 온도가 20℃ 미만인 경우, 반응속도의 저하로 반응소요 시간이 길어지고 수율이 저하되는 문제점이 발생할 수 있으며, 60℃를 초과하는 경우, 반응물질들의 안정성을 확보하기 곤란하다는 문제점이 있을 수 있다.

[0146] 또한, 본 발명의 세번째 단계는 2시간 내지 80시간 동안 수행될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 4시간 내지 15시간 동안 수행될 수 있다.

[0148] 이하에서는 본 발명에의 일 실시예에 따른 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물을 이용하여 유기박막층을 형성하는 방법에 관하여 설명한다.

[0149] 본 발명의 일 실시예는 유기박막층을 형성하는 방법에 있어서, 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물을 제2용매에 용해시켜 용액을 제조하는 단계, 기판을 준비하는 단계, 기판의 상부에 상기 용액을 도포하는 단계, 용액이 도포된 기판을 소정의 시간 동안 열처리하여 박막을 형성하는 단계를 주요 제조 단계로 하며, 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물은 상온에서 제 2 용매에 가용성인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0150] 또한, 제 2 용매는 1,2,3-트리클로로벤젠(1,2,3-Trichlorobenzene), 1,2,4-트리클로로벤젠(1,2,4-Trichlorobenzene), 1,3,5-트리클로로벤젠(1,3,5-Trichlorobenzene), 클로로포름(chloroform), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran) 및 에탄올 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함하는 혼합용매일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.

[0151] 본 발명의 일 실시예에서, 용액을 도포하기 위한 기판은 유리 및 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌다프탈레이트(PEN), 폴리카보네이트(PC) 등의 플라스틱 기판 중에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다만, 용액 도포 후 열처리 단계의 온도를 고려하여 상기 온도 조건에서 변형이 일어나지 않는 소재이면 어느 것이든 가능할 수 있으며, ITO 기판, FTO 기판, AZO 기판과 같이 투명 전극물질이 코팅된 유리기판을 사용할 수도 있음을 명시한다.

[0152] 또한, 기판에 용액을 도포하는 방법은 스핀코팅, 그라비아 오프셋 인쇄, 리버스 오프셋 인쇄, 스크린 인쇄, 몰투몰 인쇄, 슬롯다이 코팅, 침지코팅, 스프레이코팅, 닥터블레이드 코팅, 잉크젯 코팅으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나의 방법으로 수행될 수 있다.

[0153] 또한, 용액이 도포된 기판을 소정의 시간 동안 열처리 하는 단계는 70℃ 내지 170℃의 온도로 수행되며, 유기소자용 화합물에 구비된 기능기간의 수소결합으로 박막이 형성되는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 소정의 온도 조건에서 피리미딘 고리를 포함하는 기능기간의 수소결합으로 경화되어 박막을 형성할 수 있다. 이때, 온도가 70℃ 미만인 경우, 경화온도가 충분하지 못하여 열적으로 안정한 유기박막을 형성하기 곤란할 수 있고, 공정 시간이 길어지는 문제점이 있을 수 있다. 또한, 열처리 온도가 170℃를 초과하는 경우에는 과도한 열로 인하여 기재 및 화합물의 안정성을 담보할 수 없기 때문에 상기 온도로 한정하였으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.

- [0155] 아울러, 본 발명에 따른 유기소자용 화합물 및 이를 포함하여 제조되는 유기박막층은 유기 감광제, 유기 트랜지스터, 유기 태양전지, 유기발광소자 및 유기 이미지센서를 포함하는 다양한 유기소자에 적용될 수 있다.
- [0157] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자의 제조방법에 관하여 상술하나 본 발명에 따른 유기화합물의 적용분야가 이에 한정되는 것은 아님을 명시한다.
- [0158] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자의 단면도를 나타내는 모식도이다.
- [0160] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자의 제조방법은, i) 기판을 준비하는 단계, ii) 상기 기판의 상부에 양극을 형성하는 단계, iii) 상기 양극의 상부에 정공주입층을 형성하는 단계, iv) 상기 정공주입층의 상부에 정공수송층을 형성하는 단계, v) 상기 정공수송층의 상부에 발광층을 형성하는 단계, vi) 상기 발광층의 상부에 전자수송층을 형성하는 단계, 및 vii) 상기 전자수송층의 상부에 음극을 형성하는 단계를 포함하여 이루어지되, 상기 정공주입층은 본 발명에 따른 유기박막의 제조방법에 의해 형성될 수 있다.
- [0161] 다만, 상기 v) 단계와 vi) 단계의 사이에 정공차단층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0162] 또한, 상기 vi) 단계와 상기 vii) 단계 사이에 전자주입층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0163] 기판을 준비하는 단계 및 양극을 형성하는 단계는 유기발광소자의 제조에 통상적으로 사용되는 기판 및 양극 물질이면 어느 것이든 가능할 수 있다. 바람직하게 기판은 유리이고, 양극 물질은 산화인듐주석(ITO)일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0164] 다음으로, 양극의 상부에 마련되는 정공주입층(Hole Injection Layer, HIL)은 양극으로부터 주입되는 정공의 주입에너지 장벽을 낮추어 정공주입을 용이하게 하는 화합물을 포함하여 형성되며, 이와 같은 물질로는 4,4',4''-Tris(N,N-diphenyl-amino)triphenylamine(NATA), 4,4',4''-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)triphenylamine(m-MTDATA) 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포닉엑시드)(PEDOT:PSS) 등이 공지되어 있으며, 공지된 정공주입층용 물질이라면 제한 없이 사용할 수 있다. 바람직하게 정공주입층은 PEDOT:PSS 용액을 스핀코팅하여 형성될 수 있다.
- [0165] 다음으로, 정공수송층(Hole Transport Layer, HTL)은 양극으로부터 주입된 정공이 손실되지 않고 발광층으로 수송시키는 역할을 수행하며, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기소자용 화합물을 포함하여 형성될 수 있다. 바람직하게 정공수송층은 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물을 포함하여 제조된 코팅용액을 도포하고 70℃ 내지 170℃의 온도로 가열하여 형성될 수 있다.
- [0166] 다음으로, 발광층(Emitting Material Layer, EML)은 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자의 재결합을 통해 빛을 방출하는 층으로, 발광층 내의 결합에너지에 따라 적색, 청색, 녹색의 빛을 방출할 수 있으며, 복수개의 발광층을 구성하여 백색 발광층을 형성할 수도 있다. 발광층은 발광 또는 인광 특성을 갖는 화합물을 단독으로 포함하여 형성될 수 있고, 정공 또는 전자 수송 특성을 가지는 호스트 물질에 형광 또는 인광 특성을 가지는 화합물을 도핑하여 형성될 수도 있다. 단독 화합물의 경우, 발광특성은 매우 우수하나 정공 또는 전자 수송능력이 떨어져 고효율의 유기광전소자 제작에 어려움이 있어 호스트 물질에 도펀트를 첨가하는 방식으로 발광층을 형성하는 것이 바람직할 수 있다. 호스트 물질 및 도펀트는 공지된 화합물이면 제한 없이 사용할 수 있다. 공지된 호스트 물질로는 PPV(poly(p-phenylenevinylene)), PPP(poly(p-phenylene)), PT(polythiophene), PF(polyfluorene), PFO(poly(9,9-dioctylfluorene))와 같은 형광 공액고분자 및 CBP(4,4'-N,N'-디카르바졸-비페닐) 나 MCP(N,N'-디카바졸일-3,5-벤젠)와 같은 카바졸계 화합물 등을 포함한다. 또한, 도펀트는 Tris(2-phenylpyridine)iridium(III)(Ir(ppy)3), Bis(2-phenylpyridine)(acetylacetonate)iridium(III)(Ir(ppy)2(acac)) 등을 포함하는 녹색 인광 도펀트, Bis(3,5-difluoro-2-(2-pyridyl)phenyl-(2-carboxypyridyl)iridium (III)(FirPic), Bis(2,4-difluorophenylpyridinato)-tetrakis(1-pyrazolyl)borate iridium(III)(Fir6) 등을 포함하는 청색 인광 도펀트, Tris(1-phenylisoquinoline)iridium(III)(Ir(piq)3), Tris(2-phenylquinoline)iridium(III)(Ir(2-phq)3) 등을 포함하는 적색 인광 도펀트를 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.
- [0167] 다음으로, 정공차단층(Hole Blocking Layer, HBL)은 발광층에서 전자와 결합하지 못한 정공의 이동을 억제하는 역할을 수행하며, 본 발명의 일 실시예에서 정공차단층은 Balq, 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)(TPBi), 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(BCP)등의 물질을 증착하여 형성될 수 있다.
- [0168] 다음으로, 전자수송층(Electron Transport Layer, ETL)은 음극으로부터 주입된 전자를 발광층으로 수송하는 역

할을 수행함으로써 발광층 내에서 정공과 전자의 결합 확률을 향상시킬 수 있다. 이러한 역할을 수행하기 위하여 전자수송 물질은 전자친화성이 우수하고 음극과의 계면 접착성이 좋은 물질을 이용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 일실시예에서 전자수송층은 Alq3(Tris(8-hydroxy-quinolino)aluminium), Balq(Bis(2-methyl-8-quinolinolato)-4-(phenylphenolato)aluminium), BeBq2(Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질을 증착시켜 형성될 수 있다.

[0169] 다음으로, 전자주입층(Electron Injection Layer, EIL)은 전자 주입 시, 전위 장벽을 낮추어 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 역할을 수행하며, 본 발명의 일실시예에서 전자주입층은 LiF, 8-Hydroxyquinolinolato-lithium(Liq), 1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene(TmPyPB)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질을 증착하여 형성될 수 있다.

[0170] 다음 단계는, 전자수송층 또는 전자주입층의 상부에 음극을 형성하는 단계이다. 음극 물질로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 알루미늄(Al), Al:Li, Ba:Li, 또는 Ca:Li과 같이 일함수 값이 작은 물질을 증착하여 형성될 수 있다.

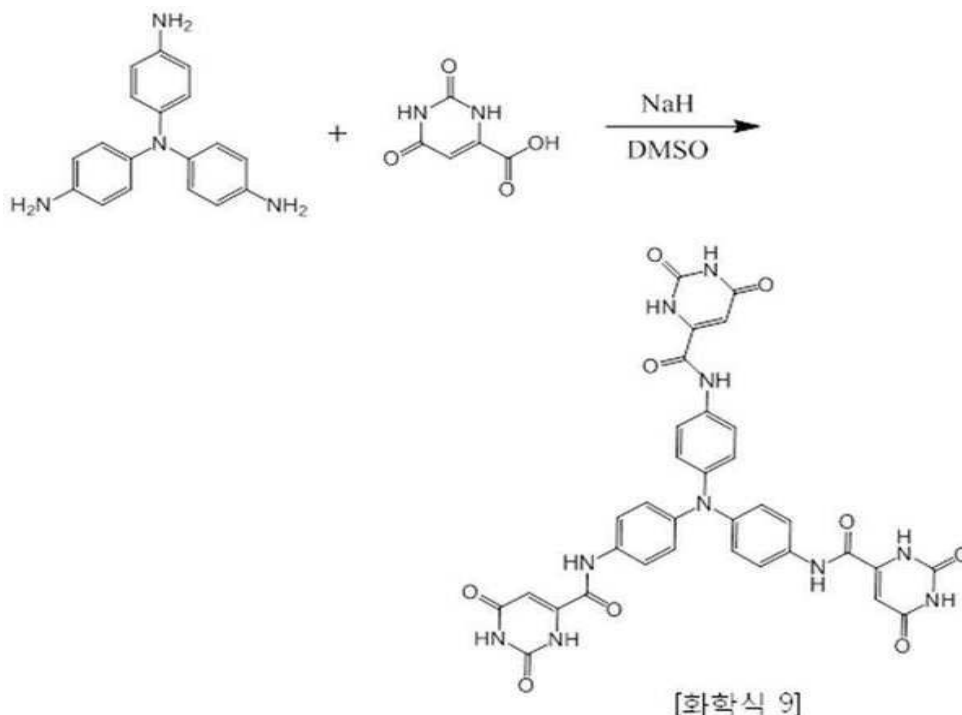
[0172] 이하에서는, 본 발명의 실시예 및 실험예를 기재한다.

[0174] [실시예 1]

[0175] <화학식 9로 표시되는 화합물(이하, uracil-TPA라고 한다.)의 제조>

[0176] 온도계가 부착된 500ml의 둥근바닥플라스크에 수소화나트륨(sodium hydride) 0.4g 및 디메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide, DMSO) 50ml를 혼합하고 질소분위기를 유지하며 한 시간 동안 교반하였다. 다음으로, N,N-bis(4-aminophenyl)benzene-1,4-diamine 1g을 DMSO 50ml에 용해시켜 제조된 용액을 둥근바닥플라스크에 천천히 첨가하고 30분 동안 교반하였다. 다음으로, 오르트산(orotic acid) 1.85g을 DMSO 100ml에 녹여 제조된 용액을 둥근바닥플라스크에 천천히 첨가하고 교반하며 40℃에서 12시간 동안 교반하였다. 다음으로 반응이 완료된 후 반응용액을 킨칭(quenching) 하고, 감압 여과장치를 이용하여 용매를 제거하였다. 여과장치에 남은 생성물을 에틸아세테이트(ethyl acetate)로 세척한 후, 조생성물(crude product)을 에틸아세테이트 및 헥산(hexane)을 1:5의 부피비로 혼합한 혼합용매를 사용하는 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화학식 9로 표시되는 화합물 0.72g을 수득하였다(이에 관하여 하기 반응식 1을 참조한다).

[0178] [반응식 1]



[0179]

[0181] 또한, 실시예 1에 따라 제조된 [화학식9]의 화합물의 합성을 확인하기 위하여 ¹H NMR 분석을 실시하였다. 화합물의 NMR 분석은 분석 대상 물질을 듀테로클로로포름(CDCl₃)에 용해시켜 측정되었으며, 이의 결과는 다음과 같

다. (하기 ^1H NMR 분석 결과에서 사용된 약자는 각각 다음을 의미한다; s: 단일선, d: 이중선, t: 삼중선, g: 사중선, m: 다중선)

[0182] ; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz); d = 10~ 9.8 (s, -NH), 7.48 (m, -CH-), 7.23~6.97 (m, -CH-, -H), 6.01 (s, -NH)

[0184] <화학식 9로 표시되는 화합물(uracil-TPA)을 포함하는 녹색 유기발광소자 제작>

[0185] 양극으로는 두께가 20nm이고, 면저항이 $15\Omega/\square$ 인 ITO가 마련된 유리기판을 사용하였으며, 상기 ITO기판을 아세톤, 이소프로필알코올 및 증류수로 각각 30분 동안 초음파 세척 및 건조시켜 불순물을 제거하였다.

[0186] 다음으로, uracil-TPA를 트리클로로벤젠(trichlorobenzene)에 용해시켜 20wt%의 용액을 제조하고, 이 용액을 양극의 상부에 스핀코팅법으로 코팅한 뒤, 100°C 의 온도로 30분 동안 경화시켜 정공주입층을 형성하였다.

[0187] 다음으로, 상기 정공주입층의 상부에 정공수송 물질인 NPB($\text{N,N}'$ -bis(1-naphthyl)- $\text{N,N}'$ -diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)를 진공도 $1 \times 10^{-7}\text{Pa}$, 증착속도 2 nm/s의 조건으로 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다.

[0188] 다음으로, 상기 정공수송층의 상부에 동일한 증착조건으로 호스트 물질인 CBP(4,4'-N,N'-디카르바졸-비페닐)과 녹색 인광 도펀트인 $\text{Ir}(\text{PPy})_3$ (PPy =2-phenylpyridine)을 동시에 증착하여 발광층을 형성하였다.

[0189] 다음으로, 상기 발광층의 상부에 동일한 증착조건으로 TPBi(tris(N -arylbenzimidazole)를 진공증착하여 정공차단층을 형성하였으며, 이의 상부에 전자수송물질인 Alq_3 (Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum), 음극인 LiF와 Al을 순차적으로 진공증착하여 유기발광소자를 제조하였다.

[0190] 최종적으로 유기발광소자는 ITO/uracil-TPA(30nm)/NPB(30nm)/CBP + $\text{Ir}(\text{PPy})_3$ (7wt%)(30nm)/TPBi(10nm)/ Alq_3 (30nm)/ LiF/Al의 구조로 제조되었다.

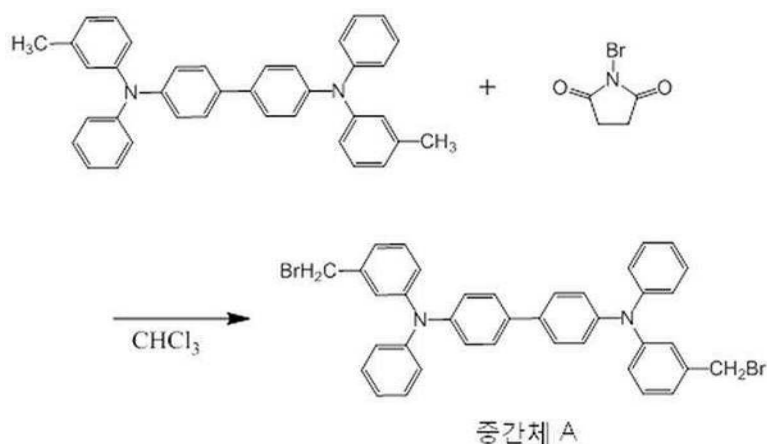
[0192] [실시예 2]

[0193] <화학식 10으로 표시되는 화합물(uracil-TPD)의 제조>

[0194] 1. 중간체 A의 합성

[0195] 500ml의 둥근바닥플라스크에 $\text{N,N}'$ -dim-tolylbiphenyl-4,4'-diamine(c) 5g과 클로로포름 60ml를 넣고 질소분위기를 유지하며 30분 동안 교반하였다. 다음으로 반응용액에 N-모숙신이미드(N-Bromosuccinimide) 15g을 천천히 첨가한 후, 70°C 에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 완료 후, 메틸렌클로라이드(Methylene Chloride)와 증류수를 사용하여 work-up하여 증류수층은 제거하고 유기용매(메틸렌클로라이드)층은 수거하였다. 유기용매층을 감압 여과하여 용매를 모두 제거하였다. 여과장치에 남은 조생성물(crude product)을 메틸렌클로라이드 및 헥산을 1:5의 부피비로 혼합한 혼합용매를 사용하는 컬럼크로마토그래피로 정제하여 중간체 A를 4.5g 수득하였다(이에 관하여 하기 반응식 2를 참조한다).

[0196] [반응식 2]



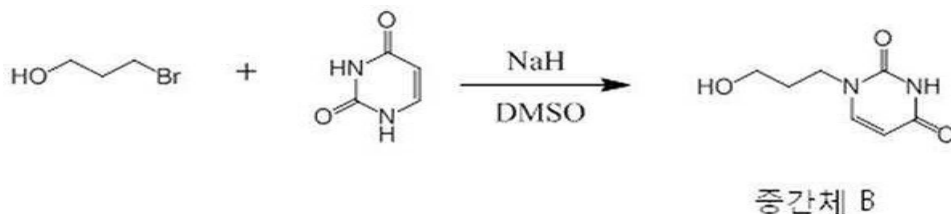
[0197]

[0199] 2. 중간체 B의 합성

[0200] 500ml 둥근바닥플라스크에 수소화나트륨 0.2g 및 DMSO 50ml를 넣고 질소분위기를 유지하며 한 시간 동안 교반하

였다. 다음으로, 3-브로모-1-프로판올(3-bromo-1-propanol)(e) 1.25g과 우라실(uracil) 1.1g을 DMSO 50ml에 용해시켜 제조된 용액을 반응 플라스크에 천천히 첨가한 뒤, 상온에서 48시간 동안 교반하며 반응시켰다. 반응이 완료된 후 반응용액을 키펅팅하고, 감압 여과장치를 이용하여 용매를 제거하였다. 여과장치에 남은 생성물을 에틸 아세테이트와 헥산을 1:4의 부피비로 혼합한 용매를 이용하여 세척한 후, 중간체 B를 0.5g 수득하였다(이에 관하여 하기 반응식 3을 참조한다).

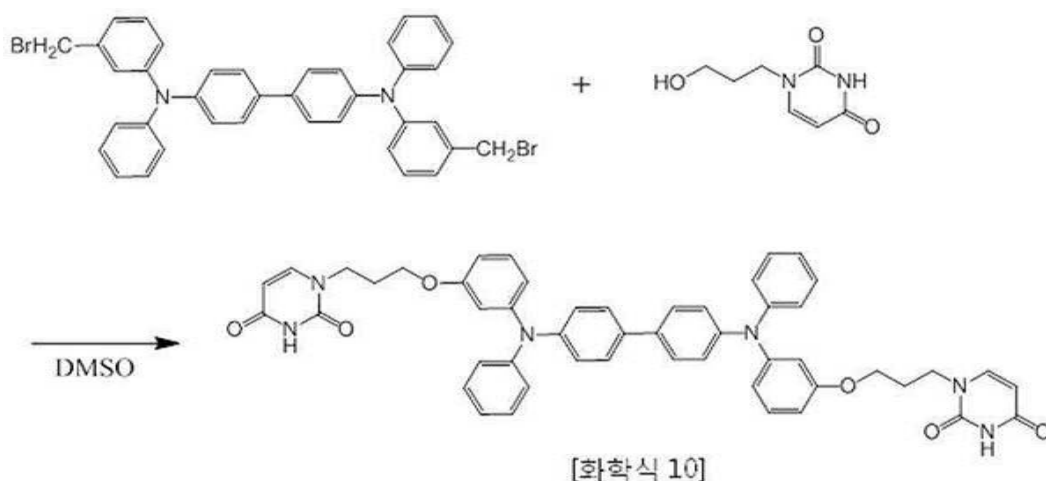
[반응식 3]



3. 화학식 10으로 표시되는 화합물(uracil-TPD)의 합성

500ml 둥근바닥플라스크에 포타슘포스페이트(potassium phosphate) 0.8g, 중간체 B 0.5g 및 DMSO 80ml를 넣고 한 시간 동안 교반하였다. 다음으로, 중간체 A 0.8g을 DMSO 30ml에 용해시킨 후 반응 플라스크에 첨가하고 상온에서 72시간 동안 교반하며 반응시켰다. 반응이 완료된 후 여과장치를 이용하여 침전물을 거르고, 여과액을 수거하여 용매를 감압 제거한 뒤, 조생성물(crude product)을 에틸아세테이트와 헥산을 1:10의 부피비로 혼합한 혼합용액을 사용하는 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화학식 10으로 표시되는 화합물을 수득하였다. (이에 관하여 하기 반응식 4를 참조한다).

[반응식 4]



또한, 실시예2에 따라 제조된 [화학식10]의 화합물의 합성을 확인하기 위하여 상기와 동일한 조건으로 H1 NMR 분석을 실시하였으며, 이의 결과는 다음과 같다.

; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz); δ = 8.26 (s, -NH-), 7.97 (d, -CH-), 7.78~7.62 (d, -CH-), 7.48~7.32(m, -CH-), 7.02 (d, -CH-), 5.42 (s, -H), 3.68 (d, -CH₂-), 3.43 (d, -CH₂-) 2.53 (s, -CH₃), 1.98 (m, -CH₂-)

<화학식 10으로 표시되는 화합물(uracil-TPD)을 포함하는 녹색 유기발광소자 제작>

정공주입 물질로 uracil-TPD를 트리클로로벤젠에 용해시켜 30wt%의 용액을 제조하여 양극의 상부에 형성하는 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 조건으로 유기발광소자를 제조하였다.

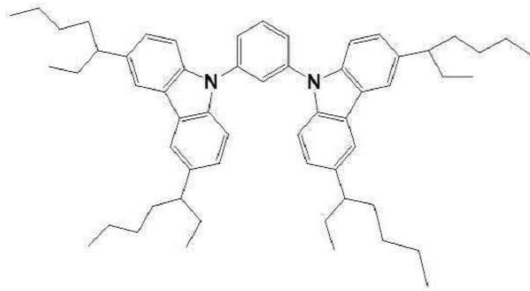
최종적으로 유기발광소자는 ITO/uracil-TPD(35nm)/NPB(30nm)/CBP (30nm)/TPBi(10nm)/Alq3(30nm)/LiF/Al의 구조로 제조되었다.

[비교예 1]

<녹색 유기발광소자의 제조>

- [0217] 실시예1과 동일한 ITO 기판을 준비하고 아세톤, 이소프로필알코올 및 증류수로 각각 30분 동안 초음파 세척 및 건조시켜 불순물을 제거하였다. ITO가 코팅된 면에 정공주입물질인 PEDOT:PSS(PH4083, Celvios)를 스핀코팅법으로 코팅한 뒤, 120℃의 온도로 30분 동안 건조시켜 정공주입층을 형성하였다.
- [0218] 상기 정공주입층의 상부에 정공수송 물질인 NPB를 실시예1과 동일한 조건으로 증착하여 정공수송층을 형성하고, 이의 상부에 실시예1과 동일한 물질 및 동일한 조건으로 발광층을 형성하였다.
- [0219] 다음으로, 정공차단층으로 BCP(bathocuproine)를 사용한 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 조건으로 정공차단층, 전자수송층 및 음극을 형성하여 유기발광소자를 제조하였다.
- [0220] 최종적으로 유기발광소자는 ITO/PEDOT:PSS/NPB(30nm)/CBP + Ir(PPy)3(7wt%) (30nm)/BCP(10nm)/Alq3(30nm)/LiF/Al의 구조로 제조되었다.
- [0222] [실험예 1]
- [0223] <유기발광소자의 성능 평가>
- [0224] 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물을 포함하여 용액공정을 통해 정공주입층을 형성하는 경우, 유기발광소자의 전기적 특성 및 광학적 특성을 확인하고자 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따른 유기발광소자의 전압의 변화에 따른 전류 및 전류밀도의 변화에 따른 발광효율을 측정하였다.
- [0225] 전압의 변화에 따른 전류의 변화는 유기발광소자의 전압을 0 V에서부터 14 V까지 변화시키면서 전류-전압계를 이용하여 단위소자에 흐르는 전류를 측정하였다. 또한, 전류밀도의 변화에 따른 발광효율은 전류밀도를 0 mA/Cm²에서부터 500 mA/Cm²까지 변화시키면서 휘도계를 이용하여 측정하였다. 이의 결과를 도 3 내지 도 6에 나타내었다.
- [0226] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1의 전압-전류(V-I) 곡선이다. 이를 참조하면, 실시예 1에 따른 유기발광소자는 비교예 1에 따른 유기발광소자에 비하여 전력이 높은 것을 알 수 있다. 구체적으로 동일한 전류값(5mA)에서의 작동전압이 실시예 1은 약 14V이고, 비교예 1은 대략 10V로 확인되었다. 또한, 도 4는 실시예 1 및 비교예 1의 전류밀도에 대한 발광효율 변화를 보여주는 그래프이다. 이를 참조하면, 실시예 1에 따른 유기발광소자는 비교예 1에 따른 유기발광소자의 발광효율보다 다소 낮은 것으로 확인되었다.
- [0227] 도 5는 실시예 2 및 비교예 1의 전압-전류(V-I) 곡선이다. 이를 참조하면, 실시예 1의 결과와 마찬가지로 실시예 2에 따른 유기발광소자는 비교예 1에 따른 유기발광소자에 비하여 전력이 높은 것으로 확인되었다. 다만, 실시예 2의 경우, 비교예 1과의 전력차이가 실시예 1과 비교예 1의 전력차이에 비해 보다 적은 것으로 나타났으며, 이를 통하여 uracil-TPA 보다 uracil-TPD가 유기발광소자의 정공층으로 더 효과적인 물질임을 알 수 있다. 도 6은 실시예 2 및 비교예 1의 전류밀도에 대한 발광효율 변화를 보여주는 그래프이다. 이를 참조하면, 실시예 2에 따른 유기발광소자의 발광효율은 전류밀도가 증가함에 따라 보다 큰 감소율을 보이거나, 초기 발광효율은 비교예 1에 따른 유기발광소자의 발광효율과 거의 유사한 것을 확인할 수 있다.
- [0229] [실시예 3]
- [0230] <청색 유기발광소자 제작>
- [0231] 비교예 1과 동일한 방법으로 세척된 ITO 기판에 정공주입물질인 PEDOT:PSS(PH4083, Celvios)를 증착법으로 코팅한 뒤, 120℃의 온도로 30분 동안 건조시켜 정공주입층을 형성하였다.
- [0232] 다음으로, 화학식 10으로 표시되는 화합물(uracil-TPD)을 트리클로로벤젠에 용해시켜 30wt%의 용액을 제조하고, 이 용액을 정공주입층의 상부에 스핀코팅법으로 코팅한 뒤, 100℃의 온도로 30분 동안 경화시켜 두께 25nm의 정공수송층을 형성하였다.
- [0233] 다음으로, alkyl-MCP (alkyl-substituted-1,3-Bis(N-carbazolyl)benzene)를 클로로벤젠(chlorobenzene)에 용해시킨 후, 청색인광 도펀트인 FIr6 를 7wt%로 혼합하여 발광층 용액을 제조하였다. 다음으로 발광층 용액을 정공수송층의 상부에 스핀 코팅하여 발광층을 형성하였다.
- [0234] 다음으로, 실시예 1과 동일한 조건 및 방법으로 TPBi, Alq3, LiF 및 Al을 증착하여 소자를 제작하였다.
- [0235] 최종적으로 유기발광소자는 ITO/PEDOT:PSS/uracil-TPD(25nm)/alkyl-MCP + FIr6(7wt%) (30nm)/TPBi(10nm)/Alq3(30nm)/LiF/Al의 구조로 제조되었다.

[0236] 상기 alkyl-MCP는 하기 화학식으로 표시되는 화합물이다.



[0237]

[0239] [실시예 4]

[0240] <청색 유기발광소자 제작>

[0241] 정공주입층의 상부에 두께 20nm인 정공수송층을 형성하는 것과 청색인광 도펀트인 FIr6를 9wt% 혼합하여 발광층 용액을 제조하는 것을 제외하고는 실시예3과 동일한 조건 및 방법으로 유기발광소자를 제조하였다. 최종적으로 유기발광소자는 ITO/PEDOT:PSS/uracil-TPD(20nm)/alkyl-MCP + FIr6(9wt%) (30nm)/TPBi(10nm)/Alq3(30nm)/LiF/Al의 구조로 제조되었다.

[0243] [비교예 2]

[0244] <청색 유기발광소자 제작>

[0245] NPB를 실시예 1과 동일한 방법으로 증착하여 정공수송층을 형성하는 것과 클로로벤젠에 MCP 및 FIr6(7wt%)를 용해시켜 제조된 발광층용액을 정공수송층의 상부에 증착하여 발광층을 형성하는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 조건으로 유기발광소자를 제작하였다. 최종적으로 유기발광소자는 ITO/PEDOT:PSS/alkyl-MCP + FIr6(9wt%) (30nm)/TPBi(10nm)/Alq3(30nm)/LiF/Al의 구조로 제조되었다.

[0247] [실험예 2]

[0248] 실시예 3 및 실시예 4의 경우, 정공주입층, 정공수송층 및 발광층을 모두 스핀코팅법 즉, 용액공정으로 각각 코팅하였음에도 하층부를 용해시키지 않고 안정한 다층박막을 형성하는 것을 확인하였다. 또한, 본 발명의 일실시예에 따른 화합물이 정공수송 물질로서의 역할을 수행할 수 있는지 평가하기 위하여 실시예3, 실시예4 및 비교예 2에 따른 유기발광소자의 전압의 변화에 따른 전류 및 전류밀도의 변화에 따른 발광효율을 측정하였다. 또한, 실시예 3 및 실시예 4는 정공수송층의 두께를 달리하여 두께에 따른 유기발광소자의 성능 변화를 분석하였다. 측정은 전술한 것과 동일한 조건 및 방법으로 수행되었으며, 이의 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다.

[0249] 도 7은 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 2의 전압-전류(V-I) 곡선이다. 이를 참조하면, 실시예 3 및 실시예 4에 따른 유기발광소자는 기존의 증착공정으로 제조된 비교예 2의 소자와 비교하였을 때, 전력이 낮은 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 본 발명의 일구현예에 따른 유기소자용 화합물은 정공수송층으로써 우수한 특성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0250] 도 8은 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 2의 전류밀도에 대한 발광효율 변화를 보여주는 그래프이다. 이를 참조하면, 실시예 3 및 실시예 4에 따른 유기발광소자는 비교예 2에 따른 유기발광소자의 발광효율보다 높은 것을 확인할 수 있다. 특히, uracil-TPD를 25nm 두께로 코팅한 실시예 3의 경우, 비교예 2 대비 초기 발광효율이 2배 가량 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0251] 상기 실험예를 종합하면, 본 발명에 따른 유기소자용 화합물은 트리페닐아민을 포함하는 골격의 말단에 피리미딘계 기능기를 구비함으로써, 용액에 대한 용해성이 우수한 특성을 가지며, 이를 포함하여 제조된 용액은 종래 기술 대비 비교적 저온의 온도조건(100℃)에서 안정한 유기박막을 형성하며, 하층부를 용해시키지 않고 다층구조의 유기소자제작을 가능케 할 수 있음을 확인하였다. 또한, 상기 피리미딘계 기능기를 구비하는 화합물을 정공층, 특히 정공수송층으로 사용하는 경우 종래 증착공정을 통해 제조된 소자에 비해 발광효율을 크게 향상시키는 것을 확인하였다.

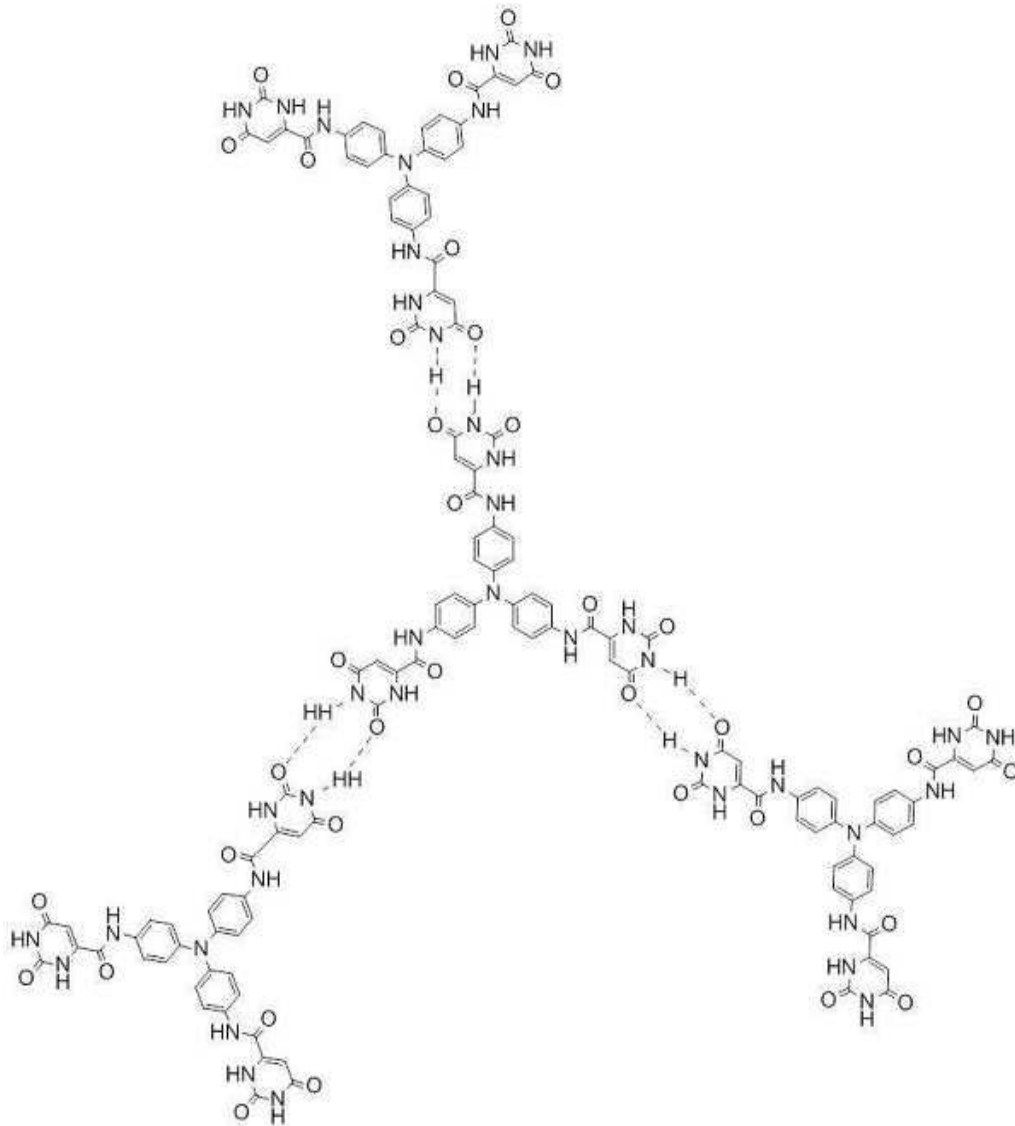
[0252] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로

이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

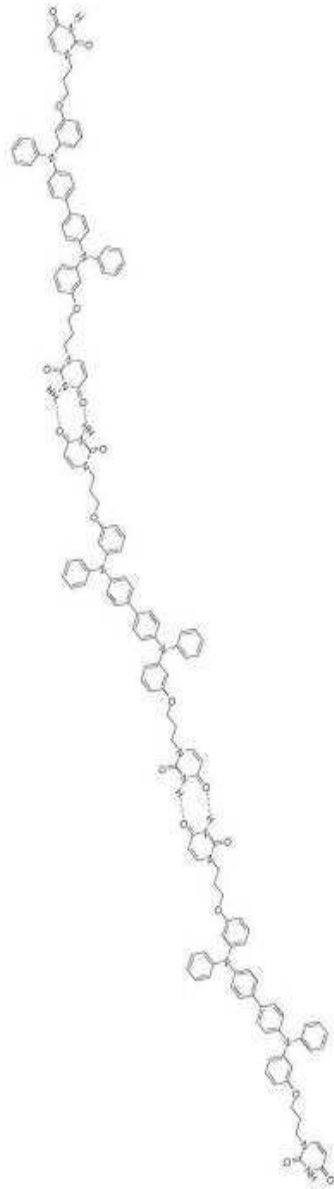
[0253] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

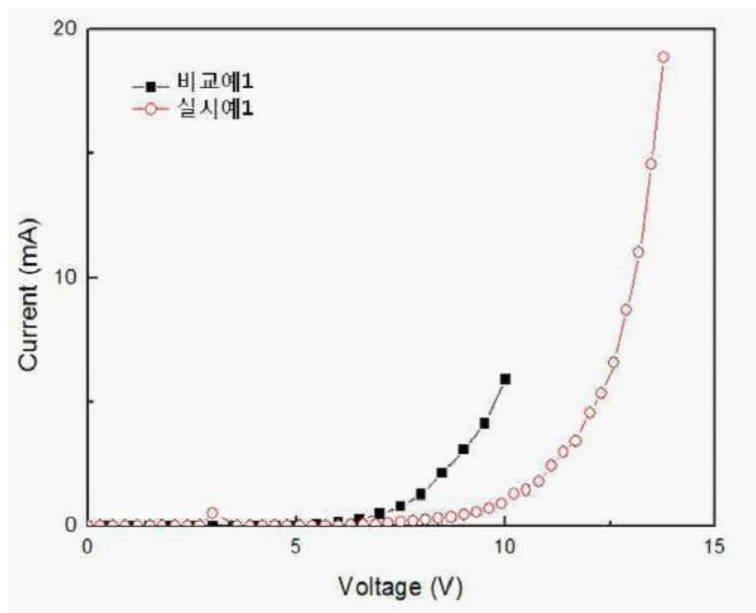
도면1



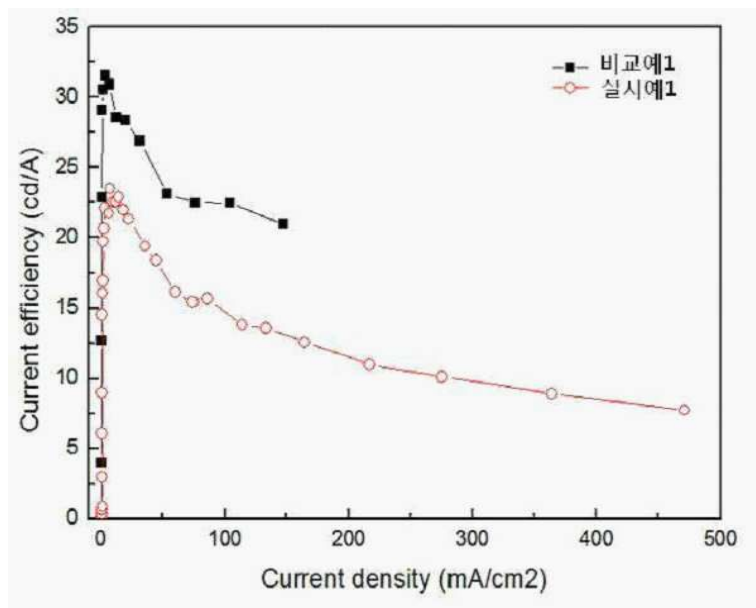
도면2



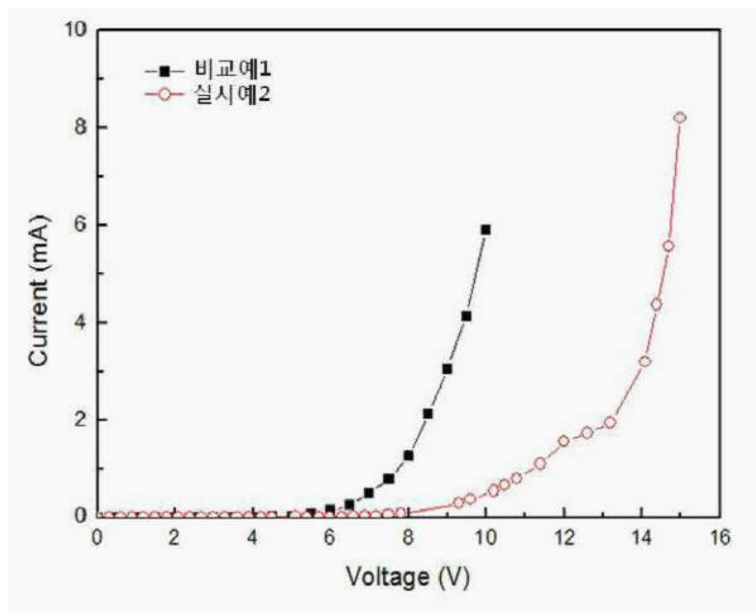
도면3



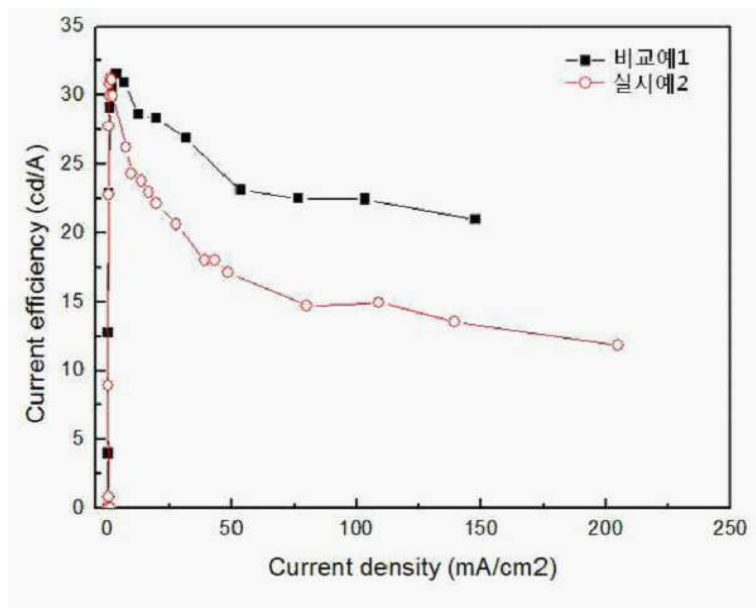
도면4



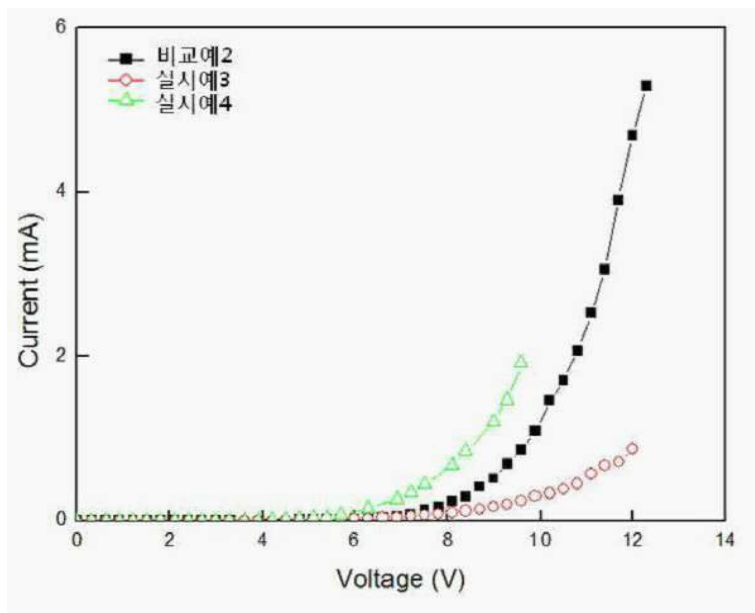
도면5



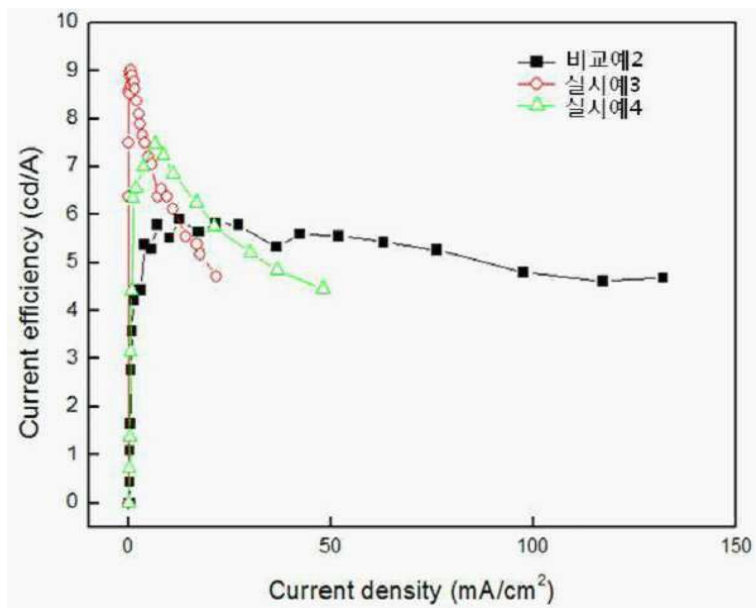
도면6



도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	有机元素的化合物和包括它的有机发光器件		
公开(公告)号	KR101888562B1	公开(公告)日	2018-08-16
申请号	KR1020160120760	申请日	2016-09-21
申请(专利权)人(译)	工业技术研究院韩国		
当前申请(专利权)人(译)	工业技术研究院韩国		
[标]发明人	LEE SUNG KOO 이성구 SEO MIN HYE 서민혜		
发明人	이성구 서민혜		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 C07D403/10 C07D403/14 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C07D209/82 C07D403/10 C07D403/14 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/50		
代理人(译)	Hansangsu		
优先权	1020150136848 2015-09-25 KR		
其他公开文献	KR1020170037824A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种用于具有嘧啶基官能团的有机器件的新型化合物，其制备方法，以及包含该化合物的有机发光器件，更具体地，本发明涉及一种具有两个或更多个的新型化合物。基于嘧啶的官能团，其在各种溶剂中具有优异的溶解性并且能够在具有空穴传输性能的有机器件的化合物的末端部分进行氢键键合。此外，本发明提供了一种新型化合物，其能够通过溶液工艺形成具有改善的热稳定性的有机薄膜层，以及通过包含该化合物的溶液方法以高效率制造多层有机装置的方法的技术。

