



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0117812
(43) 공개일자 2017년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C07D 239/54 (2006.01)
C07D 401/14 (2006.01) C07D 473/04 (2006.01)
C07F 3/00 (2006.01) C07F 3/02 (2006.01)
C07F 5/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2013.01)
C07D 239/54 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0045725

(22) 출원일자 2016년04월14일

심사청구일자 2016년04월14일

(71) 출원인

한국생산기술연구원

충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89

(72) 발명자

이성구

경기도 성남시 분당구 정자일로 1, C-1304호(금곡동)

서민혜

경기도 평택시 현신2길 33-36 (용이동)

(74) 대리인

한상수

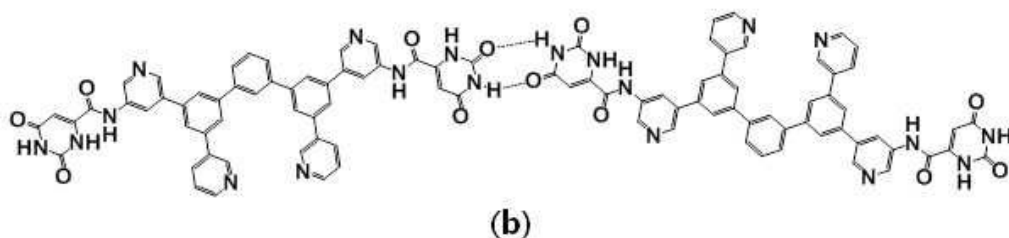
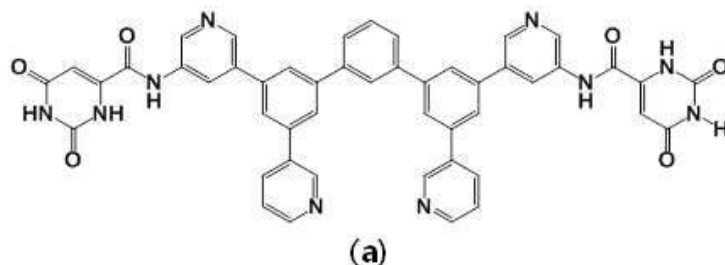
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 유기소자의 정공차단층 및/또는 전자수송층에 사용될 수 있는 신규한 화합물 및 이를 포함하는 유기박막의 제조방법 및 유기발광소자

(57) 요약

본 발명은 수소결합이 가능하고, 피리미딘 고리를 포함하는 치환기를 적어도 2개 이상 구비하는 신규한 정공차단 및/또는 전자수송 저분자 화합물을 제공하며, 본 발명의 일실시예에 따른 화합물은 70 내지 170℃의 비교적 저온에서 피리미딘 고리를 포함하는 치환기간의 수소결합으로 열적 안정성이 우수한 유기박막을 형성할 수 있으며, 용액공정을 통해 다층 유기박막을 형성하여도 인접한 층이 용해되는 현상이 발생하지 않으며, 본 발명에 따른 화합물을 유기발광소자의 정공차단층 및/또는 전자수송층에 적용할 시 유기발광소자의 전기적·광학적 특성을 저해시키지 않으면서 우수한 효율의 소자를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 화합물은 저가의 용액공정으로 유기소자의 기능성 층을 형성함에 따라 소자의 저비용화 및 대면적화에 기여할 수 있다는 이점을 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07D 401/14 (2013.01)

C07D 473/04 (2013.01)

C07F 3/006 (2013.01)

C07F 3/02 (2013.01)

C07F 5/06 (2013.01)

H01L 51/0067 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

C09K 2211/1044 (2013.01)

C09K 2211/186 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

전자수송층 또는 정공차단층에 적용될 수 있는 유기소자용 화합물에 있어서,

피리미딘 고리를 포함하는 치환기를 적어도 1개 이상 포함하고, 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기는 수소 결합이 가능한 것을 특징으로 하는 유기소자용 화합물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 유기소자용 화합물이 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기를 적어도 2개 이상 포함하는 경우, 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기간의 수소결합으로 박막 형성이 가능한 것을 특징으로 하는 유기소자용 화합물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

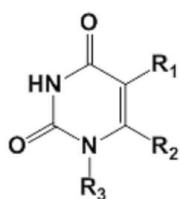
상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기는 피리미딘계 치환기 및 퓨린계 치환기 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유기소자용 화합물.

청구항 4

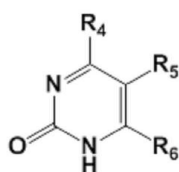
청구항 3에 있어서,

상기 피리미딘계 치환기는 하기 [화학식 1a] 또는 [화학식 1b]로 표시되는 피리미딘계 화합물로부터 유도되는 것을 특징으로 하는 유기소자용 화합물

[화학식 1a]



[화학식 1b]



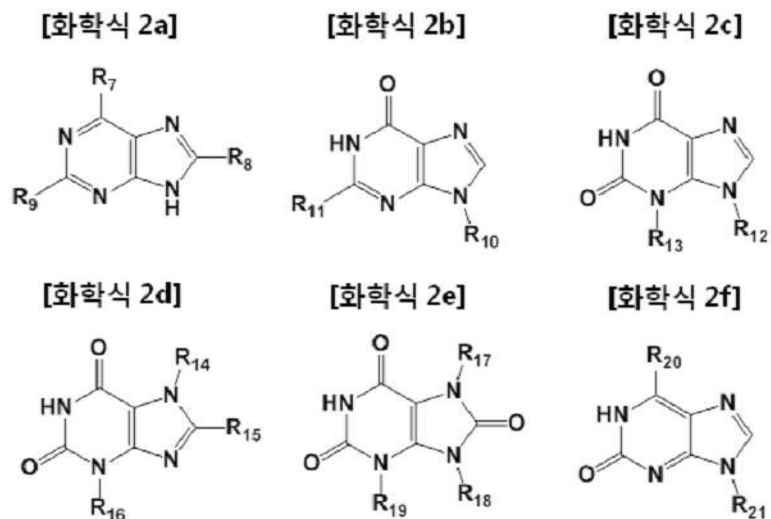
(상기 화학식 1a 및 화학식 1b에서,

R₁ 내지 R₆은 서로 같거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 아릴기, 헤테로고리기, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, 하이드록시기, 할로젠화알킬기, 알콕시기 중에서 선택됨).

청구항 5

청구항 3에 있어서,

상기 퓨린계 치환기는 하기 [화학식 2a] 내지 [화학식 2f]로 표시되는 퓨린계 화합물 중에서 선택되는 1종으로부터 유도되는 것을 특징으로 하는 유기소자용 화합물



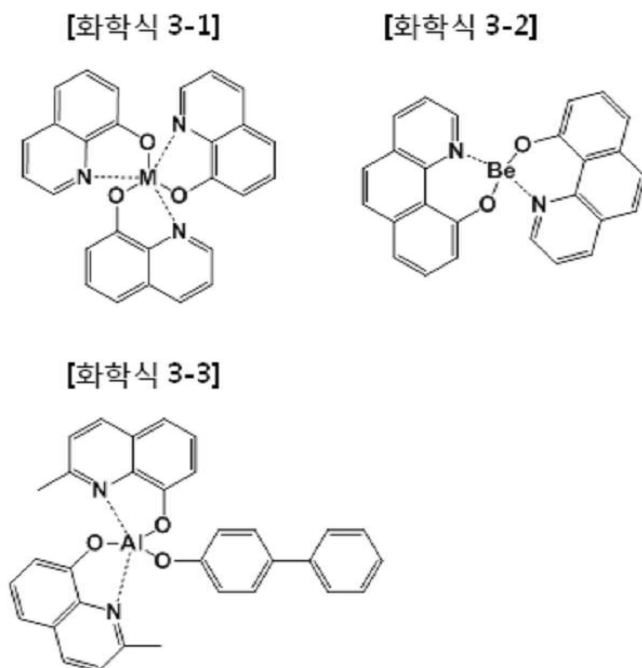
(상기 화학식 2a 내지 2f에서,

R₇ 내지 R₂₁은 서로 같거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 아릴기, 헤테로고리기, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, 하이드록시기, 할로젠화알킬기, 알콕시기 중에서 선택 됨).

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 유기소자용 화합물은 하기 [화학식 3-1] 내지 [화학식 3-3]으로 표시되는 금속착화합물로부터 선택되는 1종의 화합물의 수소원자를 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기로 적어도 1개 이상 치환하여 제조되는 것을 특징으로 하는 유기소자용 화합물



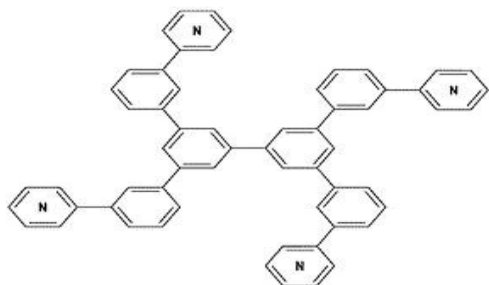
(상기 화학식3-1에서 M은 Al 또는 Ga 중에서 선택되는 1종의 금속원소임).

청구항 7

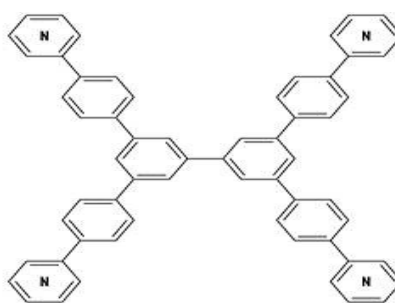
청구항 1에 있어서,

상기 유기소자용 화합물은 전자구인성 그룹인 피리딘(pyridine)을 포함하며, 하기 [화학식 4-1] 내지 [화학식 4-16]으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 1종의 화합물의 일부 원자 또는 원자단을 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기로 적어도 1개 이상 치환하여 제조되는 것을 특징으로 하는 유기소자용 화합물.

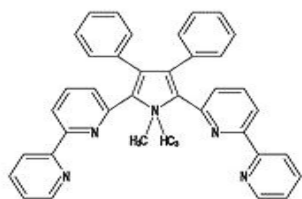
[화학식 4-1]



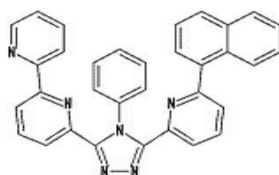
[화학식 4-2]



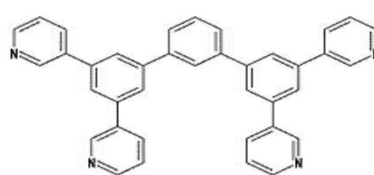
[화학식 4-3]



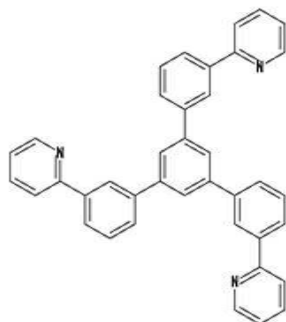
[화학식 4-4]



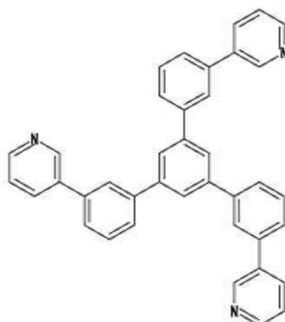
[화학식 4-5]



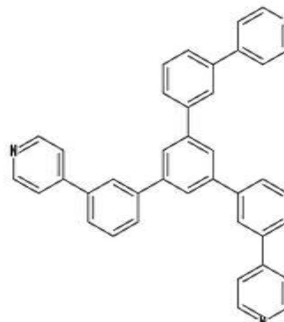
[화학식 4-6]



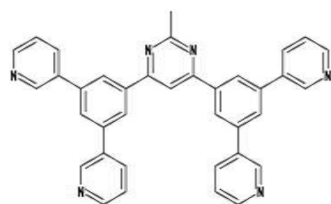
[화학식 4-7]



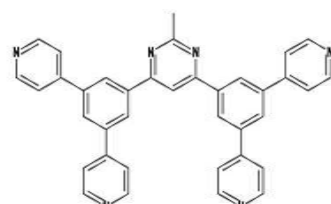
[화학식 4-8]



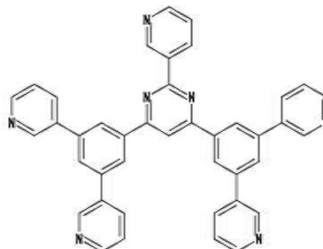
[화학식 4-9]



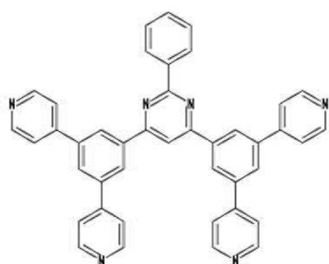
[화학식 4-10]



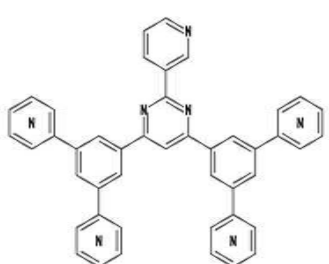
[화학식 4-11]



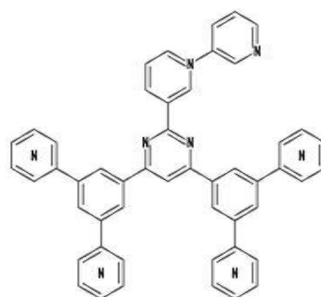
[화학식 4-12]



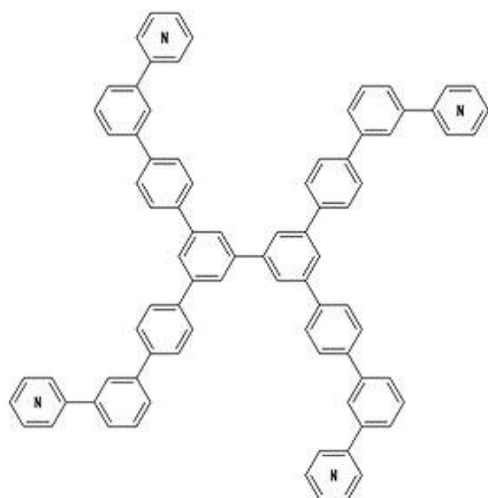
[화학식 4-13]



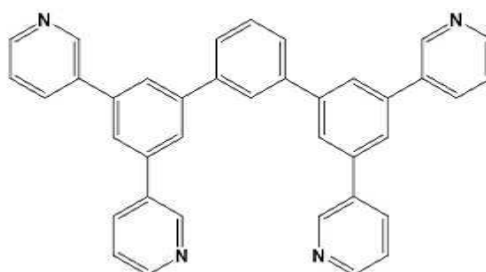
[화학식 4-14]



[화학식 4-15]



[화학식 4-16]



청구항 8

청구항 2 에 따른 유기소자용 화합물을 사용하여 유기박막을 제조하는 방법에 있어서,

- i) 피리미딘 고리를 포함하는 치환기를 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물을 제1용매에 용해시켜 용액을 제조하는 단계;
 - ii) 기재를 준비하는 단계;
 - iii) 상기 기재의 상부에 상기 용액을 도포하는 단계;
 - iv) 상기 용액이 도포된 기판을 소정의 시간 동안 열처리하여 유기박막을 형성하는 단계;
- 를 포함하는 유기박막의 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 유기소자용 화합물은 상온에서 상기 제1용매에 가용성인 것을 특징으로 하는 유기박막의 제조방법.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 제1용매는 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 또는 2종 이상의 혼합용매인 것을 특징으로 하는 유기박막의 제조방법.

청구항 11

청구항 8에 있어서,

상기 iv) 단계는 상기 유기소자용 화합물에 구비된 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기간의 수소결합으로 박막이 형성되는 것을 특징으로 하는 유기박막의 제조방법.

청구항 12

청구항 8에 있어서,

상기 iv) 단계에서 열처리하는 70 내지 170℃의 온도조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 유기박막의 제조방법.

청구항 13

청구항 8에 따라 제조되는 유기박막을 포함하는 유기소자.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 유기소자는 유기발광소자, 유기 감광체, 유기 트랜지스터, 유기태양전지 및 유기 이미지센서 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기소자.

청구항 15

청구항 2에 따른 유기소자용 화합물을 포함하여 제조되는 유기발광소자에 있어서,

양극;

상기 양극의 상부에 형성되는 정공주입층;

상기 정공주입층의 상부에 형성되는 정공수송층;

상기 정공수송층의 상부에 형성되는 발광층;

상기 발광층의 상부에 형성되는 정공차단층;

상기 정공차단층의 상부에 형성되는 전자수송층;

상기 전자수송층의 상부에 형성되는 음극; 을 포함하고,

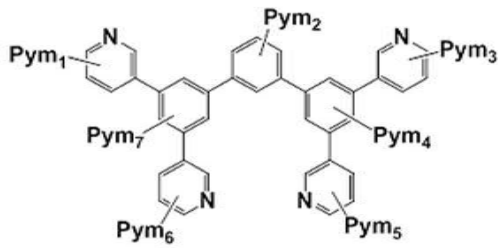
상기 정공차단층 및 전자수송층 중에서 선택되는 적어도 1개 이상의 층은 상기 유기소자용 화합물을 포함하는 용액으로부터 형성된 유기박막인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 16

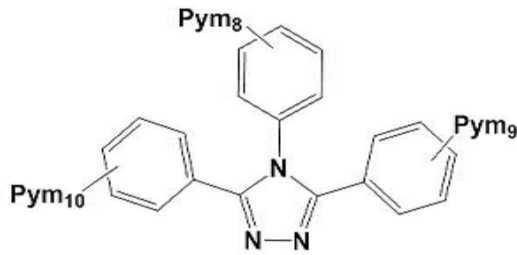
청구항 15에 있어서,

상기 정공차단층은 하기 [화학식 5] 또는 하기 [화학식 6]으로 표시되는 유기소자용 화합물간의 수소결합으로 형성되는 것을 특징으로 하는 유기발광 소자

[화학식 5]



[화학식 6]



(상기 화학식 5에서,

Pym1 내지 Pym7은 서로 같거나 상이할 수 있고, Pym1 내지 Pym7 중에서 적어도 2개 이상은 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기이고, 나머지는 수소이며, 상기 화학식 6에서 Pym8 내지 Pym10은 서로 같거나 상이할 수 있고, Pym8 내지 Pym10 중에서 적어도 2개 이상은 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기이고, 나머지는 수소임).

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 유기소자의 정공차단층 및/또는 전자수송층에 적용될 수 있는 유기소자용 화합물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 정공차단 및/또는 전자수송 화합물에 수소결합이 가능하고, 피리미딘 고리를 포함하는 치환기를 적어도 2개 이상 결합시켜 용액공정을 통한 유기박막의 형성이 가능한 것을 특징으로 하는 신규한 유기소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기박막의 제조방법 및 유기발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

차세대 디스플레이 디바이스로 주목 받고 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]

종래기술에서 유기소자를 구성하는 각 층들은 일반적으로 진공증착공정에 의해 형성된다. 진공증착법은 10^{-4} Torr 이하의 고진공 분위기에서 시료에 열을 가하여 승화시키고, 승화된 시료는 상대적으로 낮은 온도의 기판에서 고체로 성장하는 방식으로 박막을 형성시키는 원리이다. 그러나, 진공증착법은 화합물의 승화과정이 필수적으로 요구됨에 따라 분자량이 높고 열에 의해 결정화되지 않는 단분자화합물의 경우에만 적용될 수 있으며, 고가의 진공증착장비를 필요로하며 대면적으로 소자를 제조하기에는 곤란할 수 있다.

[0005]

이러한 문제점을 해소하기 위하여 저가의 용액공정을 통해 유기박막을 형성하고자 하는 연구가 꾸준히 진행되어 왔다. 기존의 증착법에 적용되는 유기소자용 단분자화합물은 용매에 대한 용해성이 낮은 편이기 때문에 용해성이 높으면서도 자체적인 박막형성 특성을 가지고 있는 고분자재료를 용매에 용해시켜 제조된 용액을 도포하여 경화시키는 방법으로 이루어진다. 이때, 상기 용액이 하층부를 용해시키지 않도록 적절한 용매를 선택해야 할 필요가 있으며, 경우에 따라서는 별도의 불용화 처리가 요구될 수 있다.

[0006]

이와 관련하여 대한민국 등록특허 제10-0865661호(발명의 명칭: “페닐카바졸기를 갖는 고분자화합물 및 이를 이용한 고분자전계발광소자” 이하 종래기술 1이라고 한다.)는 페닐카바졸기를 갖는 고분자 화합물을 제조하고, 이를 포함하는 용액을 스핀코팅하여 유기광전소자의 발광층을 형성하는 기술에 관하여 개시한 바 있다.

[0007] 종래기술 1과 같이 고분자재료를 적용하는 경우, 저가의 용액공정을 통해 박막형성이 가능하고 열에 의해 결정화되지 않아 우수한 박막특성 나타낼 수 있으나, 높은 분자량으로 인해 재료 합성 시 사용된 촉매나 부반응물 등을 완벽하게 제거하기에 곤란하여 단분자 유기재료에 비해 소자의 효율이 낮으며, 분자량 분포가 존재함에 따라 이를 적용하여 제조된 유기박막은 국부적으로 물성이 상이하다는 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) KR 10-0865661

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 종래기술 1은 저가의 용액공정이 가능한 유기소자용 화합물로 페닐카바졸기를 포함하는 고분자화합물을 제안하고 있으나, 고분자화합물은 단분자 화합물 대비 전하전달 능력이 떨어지고 화합물을 고순도로 정제하기가 곤란하여 유기소자의 효율을 향상시키는데 있어서 제한된다는 문제점이 있었다.

[0011] 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 유기용매에 대한 용해성이 높으면서도 박막특성이 우수하여 용액공정을 통한 박막의 형성이 가능한 유기소자용 저분자화합물에 관한 기술을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 신규한 화합물에 관한 기술을 제공함으로써 유기소자의 대면적화 및 저비용화에 기여하는 것을 또 다른 일목적으로 한다.

[0012] 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

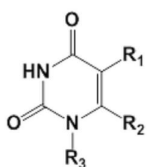
[0014] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일실시예는 전자수송층 또는 정공차단층에 적용될 수 있는 유기소자용 화합물에 있어서, 피리미딘 고리를 포함하는 치환기를 적어도 1개 이상 포함하고, 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기는 수소결합이 가능한 것을 특징으로 하는 유기소자용 화합물에 관한 기술을 제공한다.

[0015] 본 발명의 실시예에 있어서, 피리미딘 고리를 포함하는 치환기는 수소결합이 가능한 원자단을 가짐에 따라 유기소자용 화합물이 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기를 적어도 2개 이상 구비하는 경우, 치환기간의 수소결합으로 박막형성이 가능한 것을 특징으로 할 수 있다.

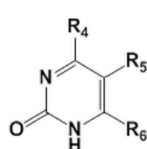
[0016] 본 발명의 실시예에 있어서, 피리미딘 고리를 포함하는 치환기는 피리미딘계 치환기 및 퓨린계 치환기 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0017] 본 발명의 실시예에 있어서, 피리미딘계 치환기는 하기 화학식 1a 또는 화학식 1b로 표시되는 피리미딘계 화합물로부터 유도되는 것일 수 있다.

[화학식 1a]



[화학식 1b]

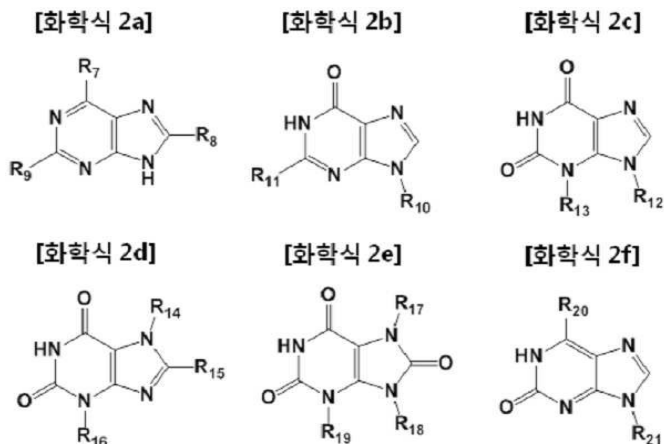


[0018]

[0019] (상기 화학식 1a 및 화학식 1b에서,

[0020] R_1 내지 R_6 은 서로 같거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 아릴기, 헤테로고리, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, 하이드록시기, 할로젠화알킬기, 알콕시기 중에서 선택됨)

[0021] 본 발명의 실시예에 있어서, 퓨린계 치환기는 하기 화학식 2a 내지 2f로 표시되는 퓨린계 화합물 중에서 선택되는 1종으로부터 유도되는 것일 수 있다.

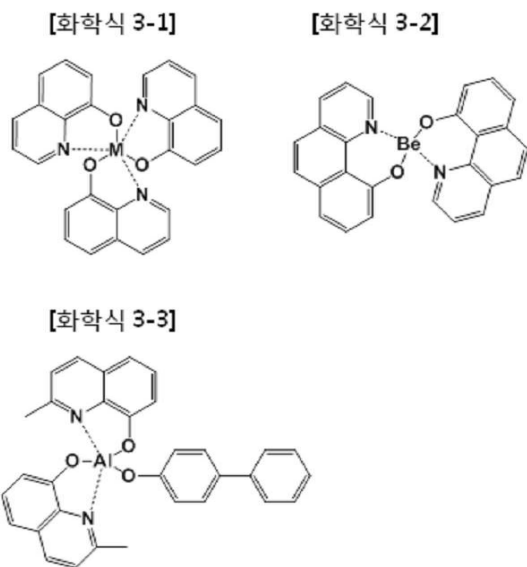


[0022]

[0023] (상기 화학식 2a 내지 2f에서,

[0024] R_7 내지 R_{21} 은 서로 같거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 아릴기, 헤테로고리, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, 하이드록시기, 할로젠화알킬기, 알콕시기 중에서 선택됨)

[0025] 본 발명의 실시예에 있어서, 유기소자용 화합물은 하기 [화학식 3-1] 내지 [화학식 3-3]으로 표시되는 금속착화합물로부터 선택되는 1종의 화합물의 수소원자를 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기로 적어도 1개 이상 치환하여 제조된 화합물일 수 있다.



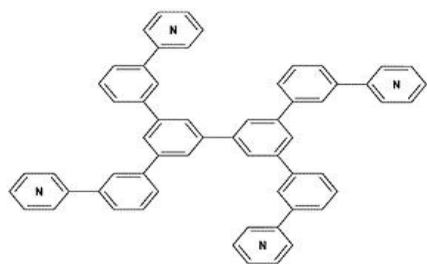
[0026]

[0027]

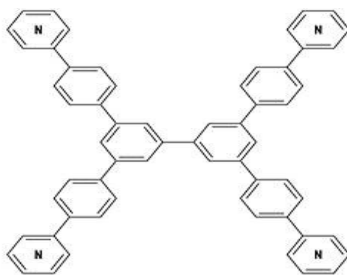
[0028] (상기 화학식3-1에서 M은 Al 또는 Ga 중에서 선택되는 1종의 금속원소임)

[0030] 본 발명의 실시예에 있어서, 유기소자용 화합물은 전자구인성 그룹인 피리미딘을 포함하며, 하기 [화학식 4-1] 내지 [화학식 4-16]으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 1종의 화합물의 일부 원자 또는 원자단을 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기로 적어도 1개 이상 치환하여 제조된 것임을 특징으로 할 수 있다.

[화학식 4-1]

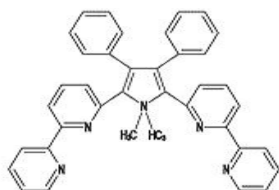


[화학식 4-2]

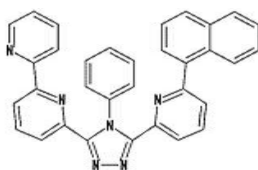


[0031]

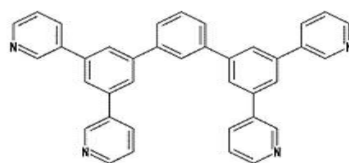
[화학식 4-3]



[화학식 4-4]

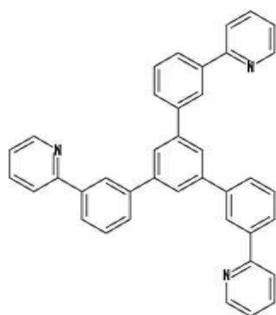


[화학식 4-5]

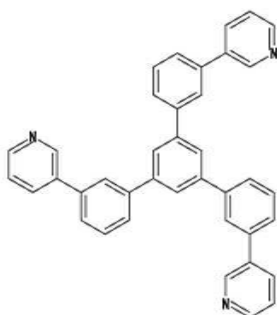


[0032]

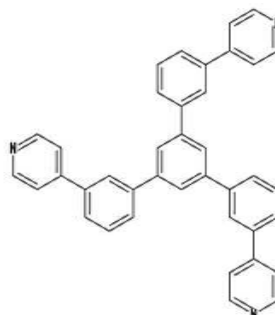
[화학식 4-6]



[화학식 4-7]

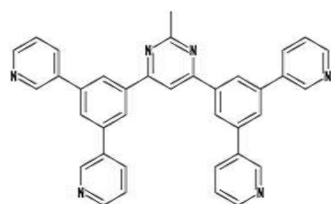


[화학식 4-8]

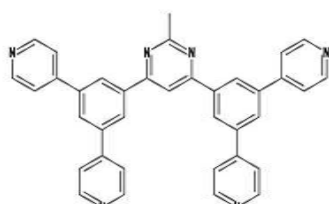


[0033]

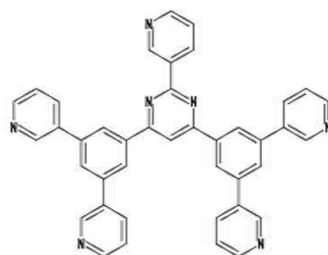
[화학식 4-9]



[화학식 4-10]

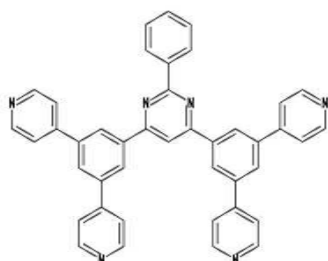


[화학식 4-11]

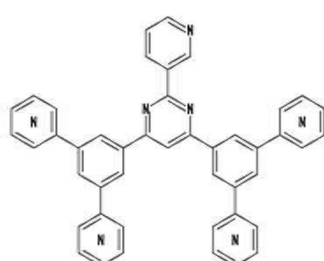


[0034]

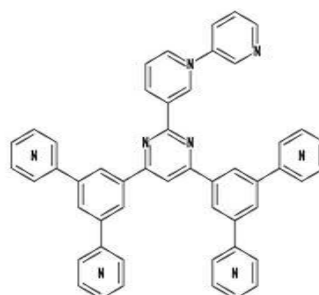
[화학식 4-12]



[화학식 4-13]

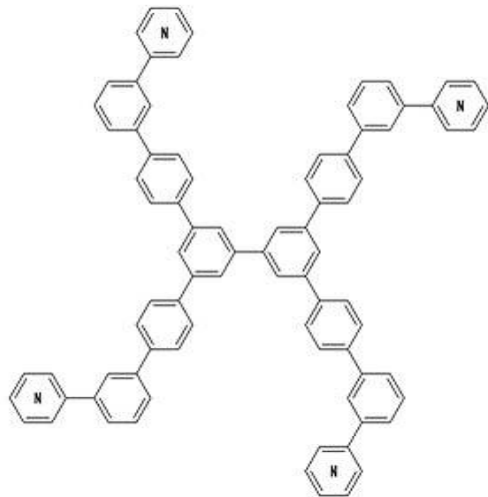


[화학식 4-14]

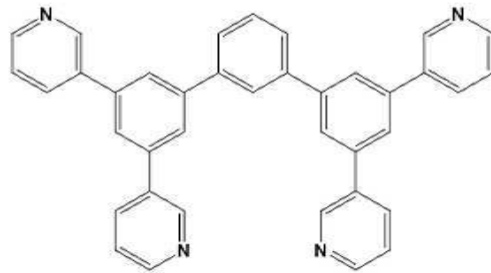


[0035]

[화학식 4-15]

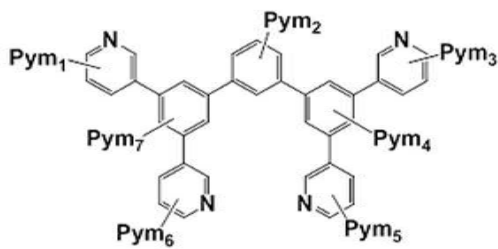


[화학식 4-16]

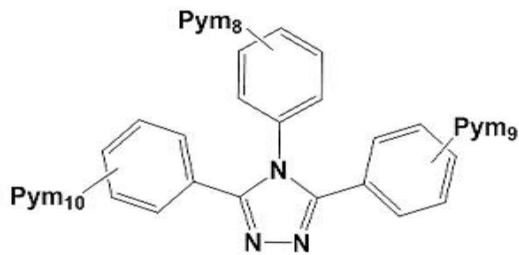


- [0036]
- [0037] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 다른 일실시예는 수소결합이 가능한 피리미딘 고리를 포함하는 치환기를 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물을 사용하여 유기박막을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0038] 본 발명의 실시예에 있어서, 유기박막은 i) 피리미딘 고리를 포함하는 치환기를 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물을 제1용매에 용해시켜 용액을 제조하는 단계, ii) 기재를 준비하는 단계, iii) 기재의 상부에 용액을 도포하는 단계, iv) 용액이 도포된 기재를 소정의 시간 동안 열처리하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0039] 본 발명의 실시예에 있어서, 유기소자용 화합물은 상온에서 제1용매에 가용성인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 실시예에 있어서, 제1용매는 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 이상의 혼합용매일 수 있다.
- [0041] 본 발명의 실시예에 있어서, iv) 단계는 유기소자용 화합물에 구비된 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기간의 수소결합으로 박막이 형성되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 실시예에 있어서, iv) 단계의 열처리는 70 내지 170℃의 조건에서 수행될 수 있다.
- [0043] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 또 다른 일실시예는 수소결합이 가능한 피리미딘 고리를 적어도 2개 이상 포함하는 유기소자용 화합물을 이용하여 형성된 유기박막을 포함하는 유기소자를 제공한다.
- [0044] 본 발명의 실시예에 있어서, 유기소자는 유기발광소자, 유기 감광체, 유기 트랜지스터, 유기태양전지, 유기 이미지센서 중에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 실시예에서 유기발광소자는 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 정공차단층, 전자수송층, 음극의 순서로 적층된 구조이며, 정공차단층 및 전자수송층 중에서 선택되는 적어도 1개 이상의 층은 피리미딘 고리를 적어도 2개 이상 포함하는 유기소자용 화합물을 포함하는 용액으로부터 형성된 유기박막인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 실시예에서 유기발광소자의 정공차단층은 하기 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되는 유기소자용 화합물간의 수소결합으로 형성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[화학식 5]



[화학식 6]



(상기 화학식 5에서,

Pym1 내지 Pym7은 서로 같거나 상이할 수 있고, Pym1 내지 Pym7 중에서 적어도 2개 이상은 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기이고, 나머지는 수소이며, 상기 화학식 6에서 Pym8 내지 Pym10은 서로 같거나 상이할 수 있고, Pym8 내지 Pym10 중에서 적어도 2개 이상은 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기이고, 나머지는 수소임)

발명의 효과

본 발명은 종래 유기소자의 전공차단층용 또는 전자수송층용 화합물에 수소결합이 가능한 피리미딘 고리를 포함하는 치환기를 적어도 2개 이상 도입하여 화합물의 용해성을 향상시킴으로써 용액공정을 가능케 할 수 있다는 제1효과, 상기 화합물을 포함하는 용액은 70 내지 170℃의 온도에서 피리미딘 고리를 포함하는 치환기간의 수소결합으로 열적 안정성이 우수한 유기박막을 형성할 수 있다는 제2효과, 기존 증착방식으로는 곤란하였던 유기소자의 대면적화가 가능할 수 있다는 제3효과, 저가의 용액공정을 통해 유기박막을 형성함에 따라 유기소자의 저비용화 및 양산성 향상에 기여할 수 있다는 제4효과를 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 유기소자용 화합물을 포함하여 용액공정으로 소자를 제작하는 경우, 인접한 층이 용해되는 현상 없이 안정한 구조의 다층박막형성이 가능할 수도 있다.

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

도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 유기소자용 화합물의 화학식과 이의 수소결합 구조식이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 유기발광소자의 적층구조를 보여주는 단면도 및 에너지 레벨 다이어그램을 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 유기소자용 화합물(uracil-B3PyPB)의 ¹HNMR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 유기소자용 화합물(uracil-B3PyPB)의 UV-vis 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 유기발광소자 및 종래기술에 따른 유기발광소자의 전기 광학적 특성 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하에서는 첨부한 화학식, 반응식 및 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 첨부된 화학식, 반응식 및 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였다.

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.

[0057] 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.

[0058] 본 발명에서 “피리미딘 고리를 포함하는 치환기는”는 4개의 탄소 원자와 2개의 질소원자가 고리구조를 이루는 피리미딘 고리를 포함하는 화합물로부터 유도된 원자단을 총칭하며, 피리미딘 고리를 구성하는 수소원자 또는 원자단이 치환되거나 비치환된 것을 모두 포함하는 것으로 한다. 본 발명에서 “수소결합이 가능한 것”이라는 용어는 분자 내에 수소결합이 가능한 원자단(예들들어, -NH, -C=O, -OH 등)을 포함하고 있는 것을 의미한다.

[0059] 또한, 본 발명에서 “퓨린계 치환기”는 피리미딘 고리와 이미다졸 고리가 탄소-탄소 결합 하나를 공유하는 구조의 방향족 고리 화합물인 퓨린으로부터 유도된 원자단을 총칭하며, 퓨린 분자를 구성하는 수소원자 또는 원자단이 치환되거나 비치환된 것을 모두 포함하는 것으로 한다. 본 발명에서 “치환되거나 비치환된 것”은 화합물의 수소원자가 중수소, 할로젠, 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 아릴기, 헤테로고리기, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, 하이드록시기, 할로젠화알킬기 중에서 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환되었거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다. 본 발명에서 피리딘은 1개의 질소원자를 함유하는 헤테로고리화합물을 의미한다.

[0061] 본 발명은 유기소자의 정공차단층(Hole blocking layer, HBL) 또는 전자수송층(Electron transport layer, ETL)에 적용되는 유기소자용 화합물에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기소자용 화합물은 피리미딘 고리를 포함하는 치환기를 적어도 1개 이상 포함하고, 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기는 수소결합이 가능한 원자단(-NH, -C=O, -OH 등)을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 본 발명의 피리미딘 고리를 포함하는 치환기는 전술한 바와 같이 수소결합이 가능한 원자단을 포함함에 따라 유기소자용 화합물이 상기 치환기를 적어도 2개 이상 구비하는 경우, 소정의 온도조건에서 상기 치환기간의 수소결합으로 유기 박막을 형성할 수 있다는 특징을 갖는다.

[0062] 도 1의 (a)는 본 발명의 일실시예에 따른 피리미딘 고리를 포함하는 치환기를 2개 구비하는 유기소자용 화합물(이하, uracil-B3PyPB라고 한다.)의 화학식이다. 화합물 uracil-B3PyPB는 종래 정공차단층 또는 전자수송층의 재료인 B3PyPB(1,3-bis[3,5-di(pyridin-3-yl)phenyl]benzene)의 수소원자 2개를 피리미딘 고리를 포함하는 치환기로 각각 치환하여 제조될 수 있다.

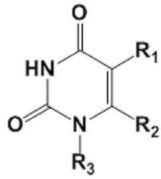
[0063] 또한, 도 1의 (b)는 화합물 uracil-B3PyPB의 수소결합 구조식을 보여주는 도면이다. 이를 참조하면, 화합물 uracil-B3PyPB는 수소결합이 가능한 원자단을 포함하는 치환기를 양 말단에 구비함에 따라 소정의 온도조건에서 상기 치환기간의 수소결합으로 네트워크 구조를 형성함에 따라 용액공정을 통한 유기박막의 형성이 가능할 수 있는 것이다.

[0065] 이하에서는 화학식을 참조하여 본 발명의 일실시예에 따른 유기소자용 화합물 및 상기 화합물에 구비되는 치환기에 관하여 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

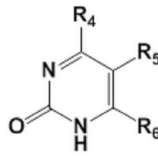
[0067] 본 발명의 피리미딘 고리를 포함하는 치환기는 피리미딘계 치환기 및 퓨린계 치환기 중에서 선택되는 1종 이상이 될 수 있다.

[0068] 본 발명의 일실시예에서 피리미딘계 치환기는 하기 화학식 1a 또는 화학식 1b로 표시되는 피리미딘계 화합물로부터 유도되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[화학식 1a]



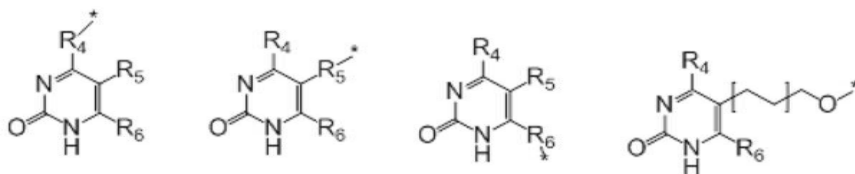
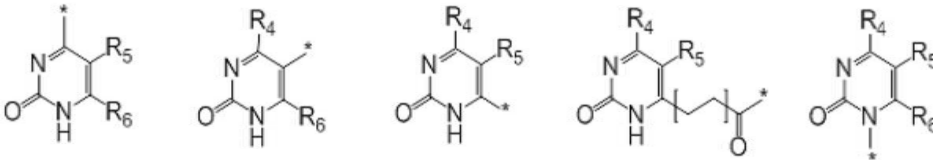
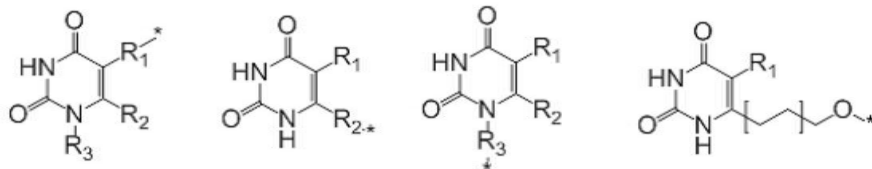
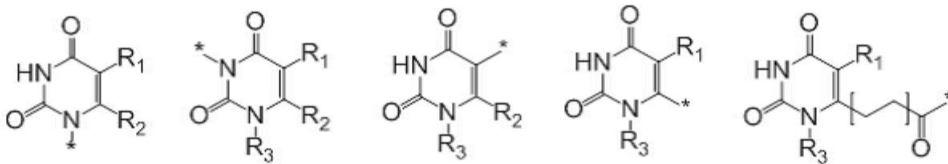
[화학식 1b]



(상기 화학식 1a 및 화학식 1b에서,

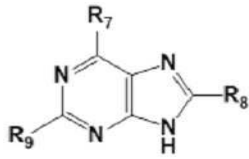
R₁ 내지 R₆은 서로 같거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 아릴기, 헤테로고리기, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, 하이드록시기, 할로젠화알킬기, 알콕시기 중에서 선택됨)

구체적으로 상기 화학식 1a 또는 화학식 1b로 표시되는 피리미딘계 화합물로부터 유도된 치환기는 하기 화학식으로 표시되는 다수의 물질군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.

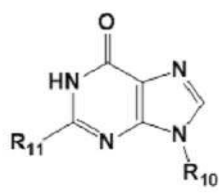


또한, 본 발명의 일실시예에서 퓨린계 치환기는 하기 화학식 2a 내지 2f로 표시되는 퓨린계 화합물 중에서 선택되는 1종으로부터 유도되는 것을 특징으로 할 수 있다.

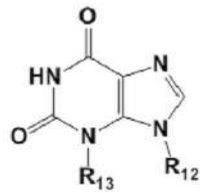
[화학식 2a]



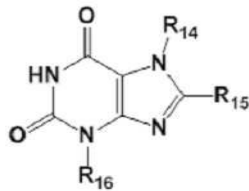
[화학식 2b]



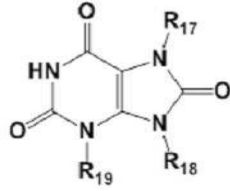
[화학식 2c]



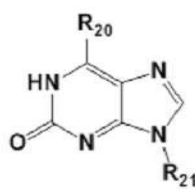
[화학식 2d]



[화학식 2e]



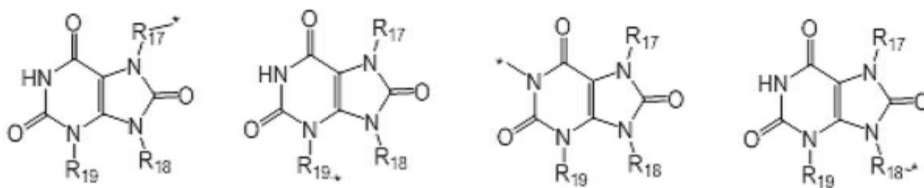
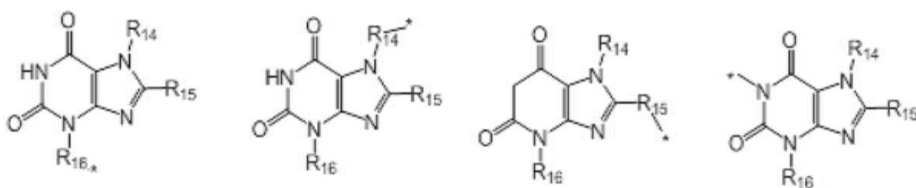
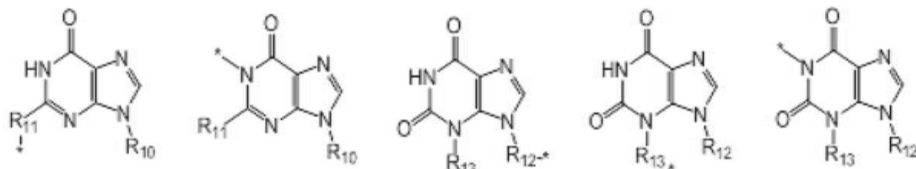
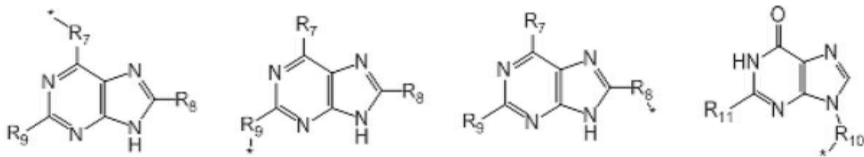
[화학식 2f]

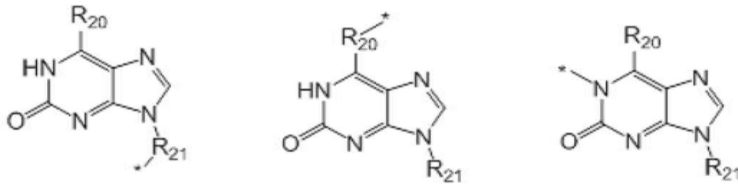


(상기 화학식 2a 내지 2f에서,

R₇ 내지 R₂₁은 서로 같거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 아릴기, 헤테로고리기, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, 하이드록시기, 할로젠화알킬기, 알콕시기 중에서 선택 됨)

구체적으로 상기 화학식 2a 내지 2f로 표시되는 퓨린계 화합물로부터 유도된 치환기는 하기 화학식으로 표시되는 다수의 물질군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.





[0086]

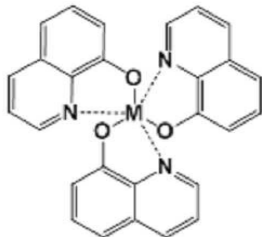
[0088]

본 발명의 유기소자용 화합물은 음이온 라디칼을 안정화시킬 수 있는 전자-구인성(electron-withdrawing) 그룹을 포함하는 화합물이나 전자를 잘 수용할 수 있는 금속착화합물의 일부 원자 또는 원자단을 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기로 적어도 1개 이상 치환하여 제조되는 것 일 수 있다.

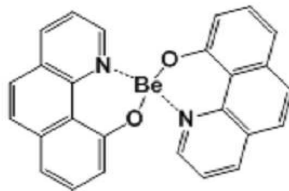
[0089]

보다 구체적으로 유기소자용 화합물은 하기 [화학식 3-1] 내지 [화학식 3-3]으로 표시되는 금속착화합물로부터 선택되는 1종의 화합물의 수소원자를 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기로 적어도 1개 이상 치환하여 제조되는 것일 수 있다. 그러나, 피리미딘 고리를 포함하는 치환기가 결합될 수 있는 금속착화합물은 하기 [화학식 3-1], [화학식 3-2] 및 [화학식 3-3]로 제한되지 않으며, 이들로부터 유도된 금속착화합물의 유도체들도 가능할 수 있음을 명시한다.

[화학식 3-1]

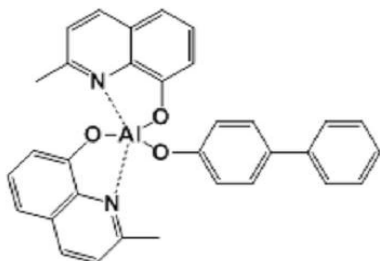


[화학식 3-2]



[0090]

[화학식 3-3]



[0091]

[0092]

(상기 화학식3-1에서 M은 Al 또는 Ga 중에서 선택되는 1종의 금속원소임)

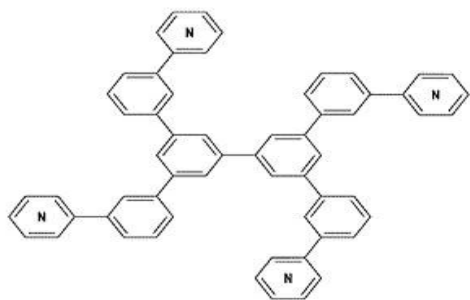
[0093]

또한, 유기소자용 화합물은 하기 [화학식 4-1] 내지 [화학식 4-16]으로 표시되는 유기소자의 정공차단층 및/또는 전자수송층 화합물로부터 선택되는 1종의 일부 원자 또는 원자단을 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기로 적어도 1개 이상 치환하여 제조되는 것일 수 있다.

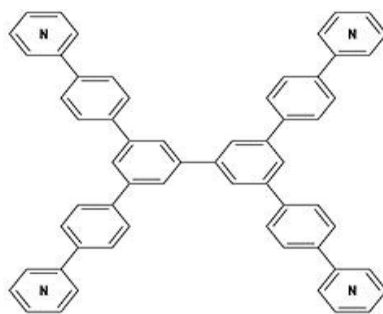
[0094]

또한, 본 발명의 유기소자용 화합물은 전자-구인성을 갖는 그룹인 피리딘을 포함하며, 하기 [화학식 4-1] 내지 [화학식 4-16]으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 1종의 화합물의 일부 원자 또는 원자단을 피리미딘 고리를 포함하는 치환기로 적어도 1개 이상 치환하여 제조되는 것 일 수 있다. 또한, 하기 [화학식 4-1] 내지 [화학식 4-16]으로부터 유도된 유도체들의 일부 원자 또는 원자단을 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기로 치환하여 본 발명에 이를 수 있음을 명시한다.

[화학식 4-1]

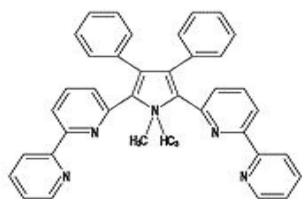


[화학식 4-2]

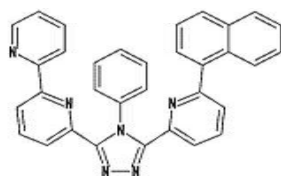


[0096]

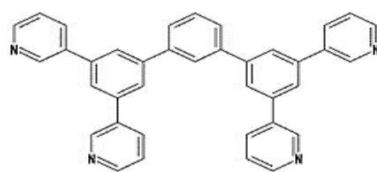
[화학식 4-3]



[화학식 4-4]

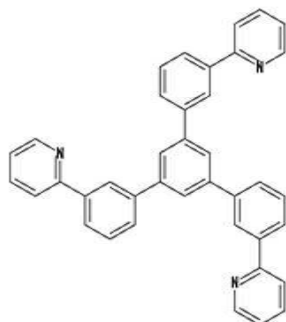


[화학식 4-5]

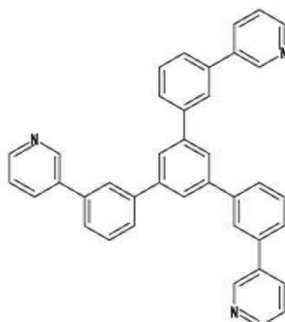


[0097]

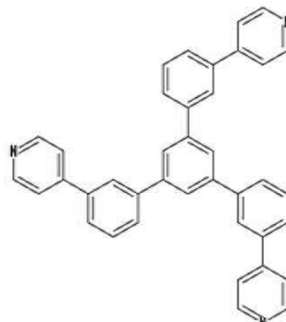
[화학식 4-6]



[화학식 4-7]

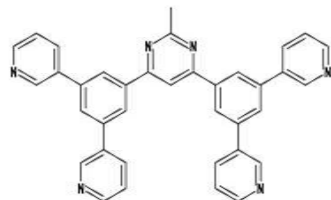


[화학식 4-8]

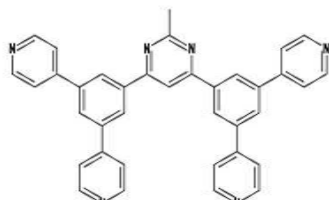


[0098]

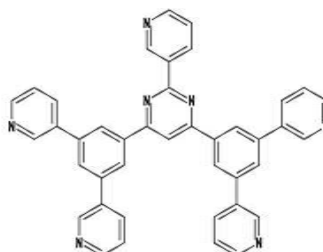
[화학식 4-9]



[화학식 4-10]

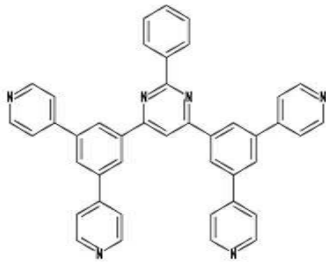


[화학식 4-11]

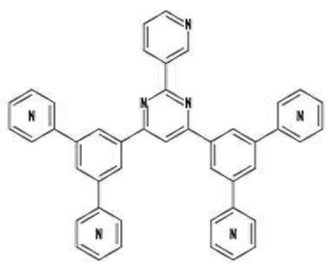


[0099]

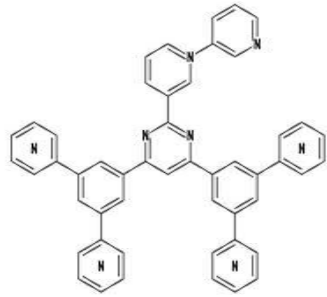
[화학식 4-12]



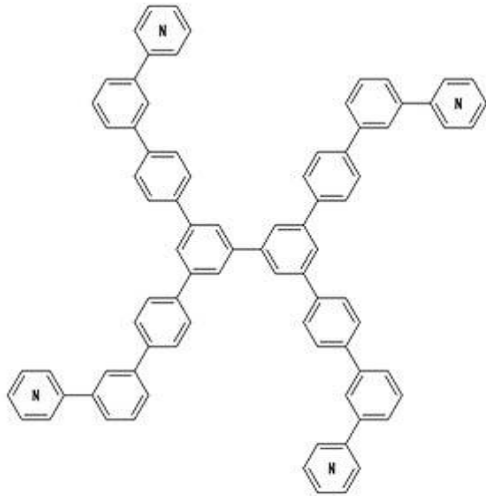
[화학식 4-13]



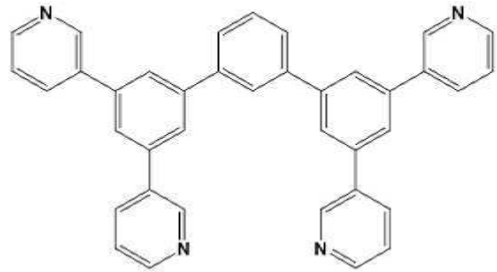
[화학식 4-14]



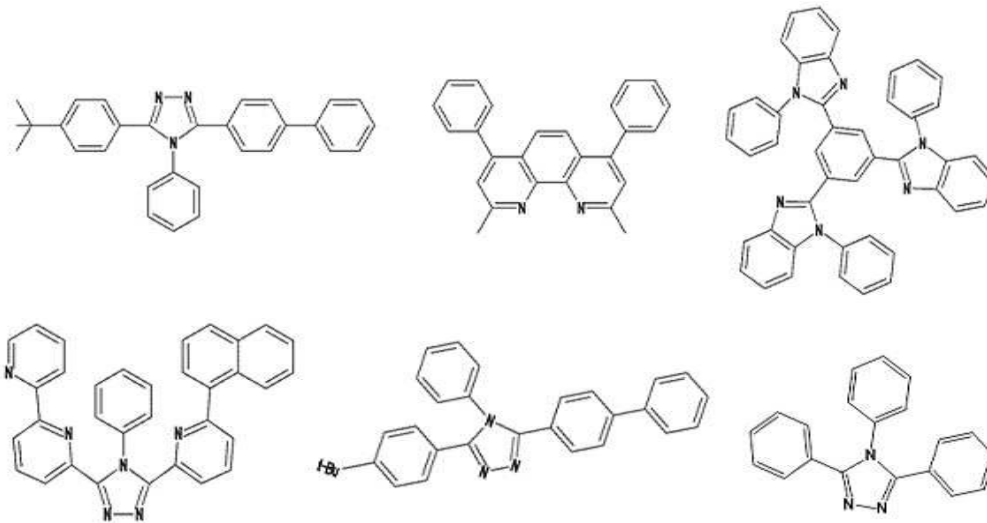
[화학식 4-15]



[화학식 4-16]



그러나, 본 발명의 유기소자용 화합물은 상기 [화학식 4-1] 내지 [화학식 4-16]로 표시되는 피리딘 구조를 포함하는 화합물 이외에 전자구인성 그룹을 갖는 화합물의 일부를 피리미딘 고리를 포함하는 치환기로 치환시켜 제조될 수도 있으며, 구체적으로 전자구인성 그룹은 사일롤(silole), 옥사디아졸(oxadiazole), 트리아졸(triazole), 이미다졸(imidazole), 퍼플루오르화 올리고-*p*-페닐렌(perfluorinated oligo-*p*-phenylene), 페난트롤린(phenanthroline), 트리아진(triazine) 등을 포함한다. 보다 구체적으로 상기 [화학식 4-1] 내지 [화학식 4-27] 이외에 전자구인성 그룹을 갖는 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 다수의 물질군으로부터 선택될 수 있으며, 선택된 화합물의 일부 원자 또는 원자단을 피리미딘 고리를 포함하는 치환기로 치환시켜 본 발명에 이를 수 있음을 명시한다.



[0104]

[0105] 보다 바람직하게 본 발명에 따른 유기소자용 화합물은 상기 [화학식 3-1] 내지 [화학식 3-3] 및 상기 화학식 [화학식 4-1] 내지 [화학식 4-16]으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 화합물의 일부 원자 또는 원자단을 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기로 적어도 2개 이상 치환하여 제조된 것일 수 있으며, 이와 같이 치환기를 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물은 치환기간의 수소결합으로 용이하게 안정한 유기박막을 형성할 수 있다.

[0107] 또한, 본 발명에 따른 유기소자용 화합물은 피리미딘 고리를 포함하는 치환기의 개수에 따라서 형성되는 유기박막의 경도를 제어할 수 있다는 특징을 갖는다. 본 발명에 따른 유기소자용 화합물은 화합물에 구비된 피리미딘 고리를 포함하는 치환기에 수소결합이 가능한 원자단을 포함함에 따라 이들 원자단 간의 수소결합으로 유기박막을 형성하는데, 치환기의 개수가 증가할수록 수소결합을 통해 보다 치밀한 네트워크 구조를 형성함에 따라 박막의 경도가 증가하는 특성을 나타낼 수 있다.

[0109] 이하에서는 피리미딘 고리를 포함하는 치환기를 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물을 사용하여 유기박막을 형성하는 방법에 관하여 상세하게 설명하기로 한다.

[0110] 본 발명의 실시예에서 유기박막은 i) 피리미딘 고리를 포함하는 치환기를 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물을 제1용매에 용해시켜 용액을 제조하는 단계, ii) 기재를 준비하는 단계, iii) 기재의 일면에 상기 용액을 도포하는 단계, iv) 용액이 도포된 기재를 소정의 시간 동안 열처리하여 유기박막을 형성하는 단계를 포함하여 형성될 수 있다.

[0111] 본 발명의 i) 단계에서 피리미딘 고리를 포함하는 치환기를 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물은 상온에서 제1용매에 가용성인 것을 특징으로 할 수 있으며, 본 발명의 일실시예에서 제1용매는 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 이상의 혼합용매일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.

[0112] 본 발명의 ii) 단계에서 기재는 한정되지 않으며, 표면이 상기 용액에 의해 용해되지 않고, 후술하는 열처리단계에서 변형되지 않는 소재의 기관이라면 어느 것이든 가능할 수 있다.

[0113] 본 발명의 iii) 단계는 기재의 일면에 용액을 도포하는 단계이다. 용액의 도포는 스핀코팅, 잉크젯 프린팅, 캐스팅 방식, 딥코팅, 스프레이코팅 등 공지된 용액도포 및 코팅 방식을 제한 없이 사용할 수 있다.

[0114] 본 발명의 iv) 단계는 용액이 도포된 기재를 소정의 시간 동안 열처리하여 수소결합을 유도함으로써 유기박막을 형성하는 단계이다. 전술한 바와 같이 피리미딘 고리를 포함하는 치환기는 수소결합이 가능한 원자단을 포함하여 이들 간의 수소결합을 통해 유기박막이 형성될 수 있으며, 이때 열처리는 70 내지 170℃ 범위내의 온도에서 수행되는 것이 바람직할 수 있다. 열처리 온도가 70℃ 미만일 경우에는 수소결합을 위한 열에너지가 충분하지

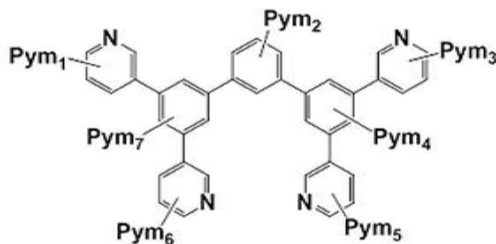
못하여 유기박막을 형성하기에 곤란할 수 있으며, 170℃를 초과하는 경우에는 과도한 열이 가해지면서 기재 및 화합물의 안정성을 저해할 수 있어 상기 온도로 한정하였으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다. 또한, 용액을 도포하는 공정 이전에 용액에 70℃ 이상 보다 바람직하게는 60℃ 이상의 열이 가해지는 경우, 용액 내에서 분자간의 수소결합이 발생하여 네트워크 구조가 미리 형성됨에 따라, iv) 단계에서 균일하고 고른 박막을 형성하기에 곤란할 수 있음을 명시한다.

[0116] 본 발명에 따른 유기소자용 화합물은 전자 당김 특성 또는 전자를 잘 수용할 수 있는 그룹을 포함하여 유기발광소자의 정공차단층 및/또는 전자수송층에 적용될 수 있으며, 이하 본 발명에 따른 유기소자용 화합물을 포함하여 제조되는 유기발광소자에 관하여 설명하기로 한다.

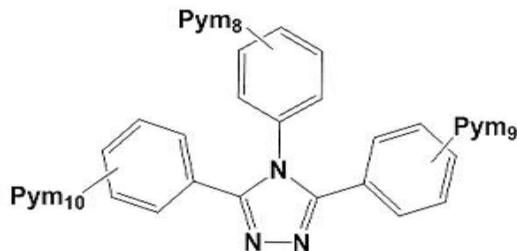
[0117] 본 발명의 유기발광소자는 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 정공차단층, 전자수송층 및 음극을 포함할 수 있으며, 이때, 정공차단층 및/또는 전자수송층은 본 발명의 일실시예에 따라 피리미딘 고리를 포함하는 치환기를 적어도 2개 이상 구비하는 유기소자용 화합물을 포함하는 용액으로부터 형성된 유기박막인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0118] 본 발명의 일실시예에서 상기 정공차단층은 하기 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되는 화합물을 포함하여 형성될 수 있다.

[화학식 5]



[화학식 6]



[0119] (상기 화학식 5에서,

[0120]

[0121] Pym1 내지 Pym7은 서로 같거나 상이할 수 있고, Pym1 내지 Pym7 중에서 적어도 2개 이상은 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기이고, 나머지는 수소이며, 상기 화학식 6에서 Pym8 내지 Pym10은 서로 같거나 상이할 수 있고, Pym8 내지 Pym10 중에서 적어도 2개 이상은 상기 피리미딘 고리를 포함하는 치환기이고, 나머지는 수소임)

[0122] 구체적으로 본 발명의 일실시예에서 정공차단층은 상기 화학식 5로 표시되는 화합물을 포함하는 용액을 제조하고, 발광층의 상부에 도포한 뒤 소정의 온도조건에서 상기 화학식 5의 화합물의 수소결합을 유도하여 형성될 수 있다. 이때, 소정의 온도조건은 상기 유기박막의 제조방법에서 상술한 열처리 조건과 동일하다.

[0123] 또한, 상기 유기발광소자를 구성하는 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 음극은 당업에서 공지된 재료를 공지된 방법(증착, 용액공정 등)을 사용하여 형성하는 것이 가능할 수 있다. 다만, 소자의 원활한 작동을 위해서는 공지된 재료들을 사용하되, 각 층을 구성하는 화합물들의 에너지 레벨을 고려하여 소자제작이 이루어져야 한다. 도 2는 각 층을 구성하는 화합물들의 에너지 레벨을 고려하여 제작된 본 발명의 일실시예에 따른 유기발광소자의 단면도 및 각 층을 구성하는 화합물들의 에너지레벨을 모식화한 도면이다.

[0124] 도 2의 (a)를 참조하면, 본 발명의 일실시예에 따른 유기발광소자는 양극과 음극의 사이에 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 정공차단층(HBL), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL)을 순차적으로 형성하여 제조될 수 있다. 구체적으로 정공주입층, 전자수송층, 전자주입층은 공지된 유기 재료를 사용할 수 있으며, 정공차단층은 본 발명의 일실시예에 따른 유기소자용 화합물인 uracil-B3PyPB를 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 피리미딘 고리를 포함하는 치환기는 정공차단 물질뿐만 아니라, 정공수송층 또는 발광층 재료에 적어도 2개 이상 결합되어 수소결합을 통한 유기박막의 형성을 가능케 할 수도 있음을 명시한다. 일례로 도 2의 (a)에 도시된 정공수송층은 공지된 정공수송 재료인 TCTA에 피리미딘 고리를 포함하는 치환기의 일종인 우라실(uracil)의 유도체를 결합시켜 제조된 uracil-TCTA를 포함하여 형성될 수 있으며, 발광층은 공지된 호스트 물질인 CzTP에 상기 우라실의 유도체를 결합시켜 제조된 uracil-CzTP와 도펀트를 포함하여 형성될 수 있다. 상기과 같이 피리미딘 고리를 포함하는 치환기를 구비하는 화합물들을 정공수송층, 발광층, 정공차단층에 모두 적용하는 것은 용액공

정을 통한 다층구조의 유기박막 형성이 가능하다는 것을 의미하며, 이와 관련하여 구체적인 일실시예는 후술하는 실시예 및 실험예에서 구체적으로 상술하기로 한다.

[0126] 아울러, 상기에서는 본 발명에 따른 유기소자용 화합물 및 이를 포함하여 제조되는 유기박막은 유기발광소자에 한정되어 적용되지 않으며, 유기 감광체, 유기 트랜지스터, 유기 태양전지, 유기 이미지센서 등 다양한 유기소자에 적용할 수 있음은 자명하다.

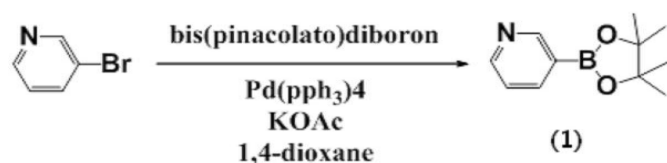
[0128] 이하, 본 발명의 실시예 및 실험예를 기재한다.

[실시예 1] 우라실기를 구비하는 유기소자용 화합물(uracil-B3PyPB)의 제조

1. 중간체 (1)의 합성

[0132] 2구 플라스크에 3-브로모피리딘 (3g, 0.019mol), 비스(피나콜라토)디보론 (2.2g, 0.019mol), Pd(pph₃)₄ (0.05g, 0.2mol), 포타슘 아세테이트 (3.7g, 0.038mol) 및 1,4-디옥세인 (100ml)를 넣고 질소분위기를 유지하며 교반하며 혼합하였다. 혼합물을 80℃에서 12시간 동안 환류시켜 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후 생성물을 상온으로 식힌 뒤, 에틸아세테이트로 세척 및 여과하였다. 여과된 용액을 에틸아세테이트 및 헥산을 1:8의 부피비로 사용하는 컬럼크로마토그래피로 정제하여 중간체 (1)을 수득하였다. (이와 관련하여 하기 반응식 1을 참조한다.)

[반응식 1]



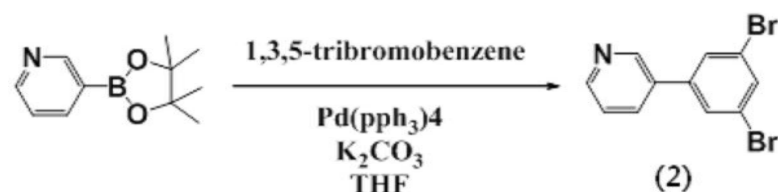
[0134]

[0135] (상기 반응식 1에서 Pd(pph₃)₄ 는 화합물 Palladium-tetrakis(triphenylphosphine)의 약자이며, KOAc는 포타슘 아세테이트의 약자이다.)

2. 중간체 (2)의 합성

[0138] 플라스크에 정제된 중간체 (1) (2.5g, 0.012mol), 1,3,5-트리브로모벤젠 (3.7g, 0.012mol), Pd(pph₃)₄ (0.02g, 0.00001mol) 및 THF (50ml)를 넣고 질소 분위기를 유지하면서 교반하여 혼합하였다. 반응용기 내 물질이 용매에 모두 용해된 후 2N 농도의 포타슘 카보네이트 수용액 (50ml)를 첨가하고 교반하며 80℃에서 12시간 동안 환류시키며 반응을 진행하였다. 반응이 종료된 후, 생성물을 에틸아세테이트 및 헥산을 1:10의 부피비로 사용하는 컬럼크로마토그래피로 정제하여 중간체 (2)을 수득하였다. (이와 관련하여 하기 반응식 2를 참조한다.)

[반응식 2]



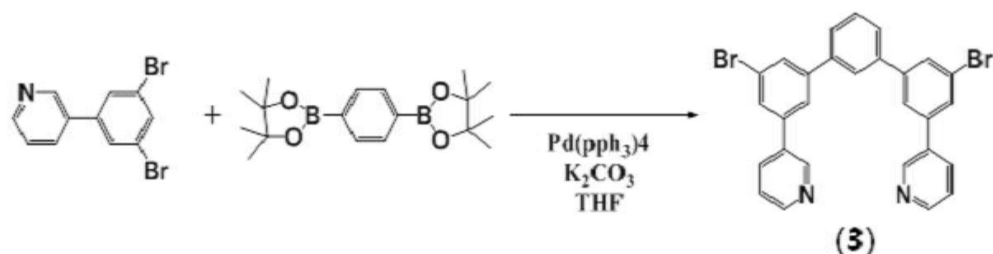
[0140]

3. 중간체 (3)의 합성

[0143] 2구 플라스크에 정제된 중간체 (2) (2g, 0.0064mol), 1,3-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란-2-일)벤

젠 (1g, 0.0032mol), $\text{Pd}(\text{pph}_3)_4$ (0.05g, 0.00006mol) 및 THF (100ml)를 넣고 질소분위기를 유지하며 교반하였다. 반응기 내의 물질이 용매에 모두 용해된 후 2N 농도의 포타슘 카보네이트 수용액 (100ml)를 첨가하고 교반하며 80℃에서 12시간 동안 환류시키며 반응을 진행하였다. 반응이 종료된 후, 생성물을 메틸클로라이드 및 헥산을 1:7의 부피비로 사용하는 컬럼크로마토그래피로 정제하여 중간체 (3)을 수득하였다. (이와 관련하여 하기 반응식 3을 참조한다.)

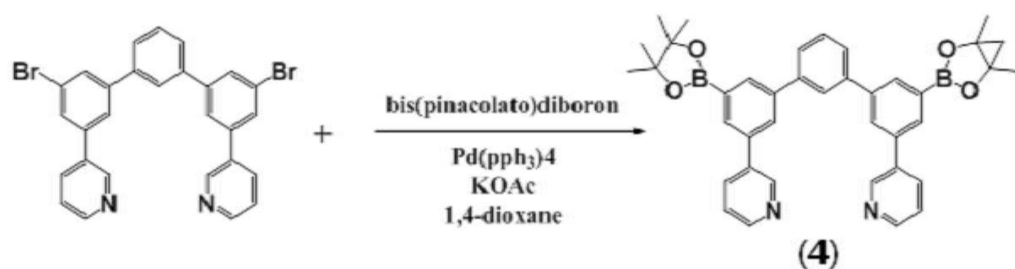
[반응식 3]



4. 중간체 (4)의 합성

2구 플라스크에 정제된 중간체 (3) (2g, 0.0037mol), 비스(피나콜라토)디보론 (4.8g, 0.0074mol), $\text{Pd}(\text{pph}_3)_4$ (0.08g, 0.00004mol), 포타슘 아세테이트 (1.5g, 0.0148mol) 및 1,4-디옥세인 (100ml)를 넣고 질소분위기 하에서 교반하며 혼합하고, 혼합물을 80℃에서 12시간 동안 환류시켜 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후 생성물을 상온으로 식힌 뒤, 에틸아세테이트로 세척 및 여과하였다. 여과된 용액을 에틸아세테이트 및 헥산을 1:10의 부피비로 사용하는 컬럼크로마토그래피로 정제하여 중간체 (4)를 수득하였다. (이와 관련하여 하기 반응식 4를 참조한다.)

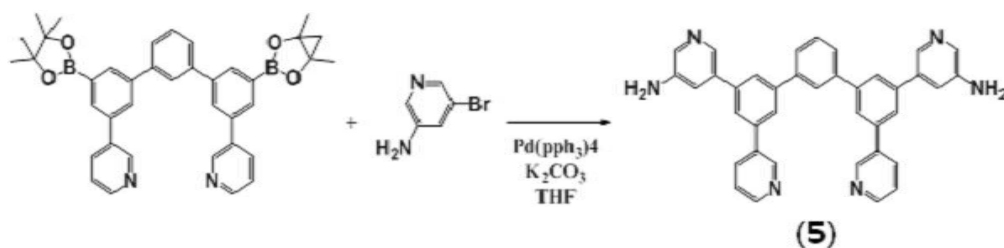
[반응식 4]



5. 중간체 5의 합성

2구 플라스크에 정제된 중간체 (4) (1.5g, 0.0024mol), 3-아미노-5-브로모피리딘 (0.8g, 0.0047mol), $\text{Pd}(\text{pph}_3)_4$ (0.02g, 0.000024mol) 및 THF (150ml)를 넣고 교반하며 혼합하였다. 반응용기 내 물질이 용매에 모두 용해된 후 2N 농도의 포타슘 카보네이트 수용액 (150ml)를 첨가하고 교반하며 180℃에서 12시간 동안 환류시키며 반응을 진행하였다. 반응이 종료된 후, 생성물을 메틸클로라이드 및 헥산을 1:5의 부피비로 사용하는 컬럼크로마토그래피로 정제하여 중간체 (5)을 수득하였다. (이와 관련하여 하기 반응식 5를 참조한다.)

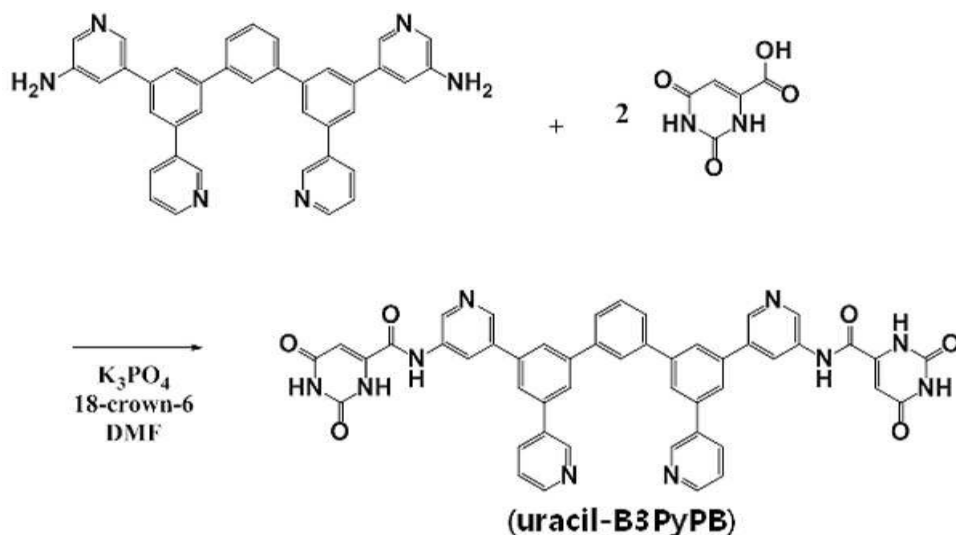
[반응식 5]



[0156] 6. 화합물 uracil-B3PyPB의 합성

[0157] 질소 분위기 하에서 플라스크에 정제된 중간체 (5) (1.2g, 0.0002mol), 2,6-디옥소-1,2,3,6-테트라하이드록시피리미딘-4-카르복시산 (0.66g, 0.0042mol), 포타슘 포스페이트 (1.3g, 0.006mol), 18-크라운-6 (0.5g, 0.08mol) 및 DMF (100ml)를 넣고 교반하며 혼합하였다. 혼합물을 180℃에서 24 시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후, 생성물을 메틸렌클로라이드와 증류수로 워크업(work-up)하고 유기용매층을 분리하여 용매를 감압 여과시켜 제거한 뒤, 메틸렌클로라이드와 헥산을 1:10의 부피비로 사용하는 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적하는 화합물 uracil-B3PyPB를 수득하였다. (이와 관련하여 하기 반응식 6을 참조한다.)

[0158] [반응식 6]



[0159]

[0161] 상기 실시예 1에 따라 제조된 화합물 uracil-B3PyPB의 합성을 확인하기 위하여 ¹HNMR분석을 실시하였다. 화합물의 ¹HNMR 분석은 분석 대상 물질을 용매 CDCl₃에 용해시켜 측정되었으며, 이의 분석결과는 도 3에 도시하였다. 또한, 도 3에 상기 화합물의 구조를 특징할 수 있는 피크를 표기하였다.

[0163] [실시예 2] 우라실기를 구비하는 유기소자용 화합물(uracil-TAZ)의 제조

[0164] 1. 중간체 (a)의 합성

[0165] 반응용기에 4-브로모벤조일 클로라이드(15g), 4-브로모벤조익 하이드라지드(9g) 및 클로로포름(60ml)를 혼합하고, 완전히 용해시킨 후 40℃에서 6시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 생성물을 여과하여 흰색 고체의 중간체 (a) 10g을 수득하였다.

[0167] 2. 중간체 (b)의 합성

[0168] 플라스크에 아닐린(6ml), 삼염화인(1.44ml), 1,2-디클로로벤젠(10ml)를 넣고, 100℃에서 1시간 동안 교반하며 혼합하였다. 교반이 끝난 후 중간체 (a) 3.5g을 용매에 녹여 반응물에 첨가하고 200℃에서 4시간 동안 교반하며 반응시켰다. 4시간 후 2N 농도의 HCl(500ml)를 첨가하여 반응을 종결시킨 뒤 여과하고, 재결정에 의해 1.4g의 중간체 (b)를 수득하였다.

[0170] 3. 중간체 (c)의 합성

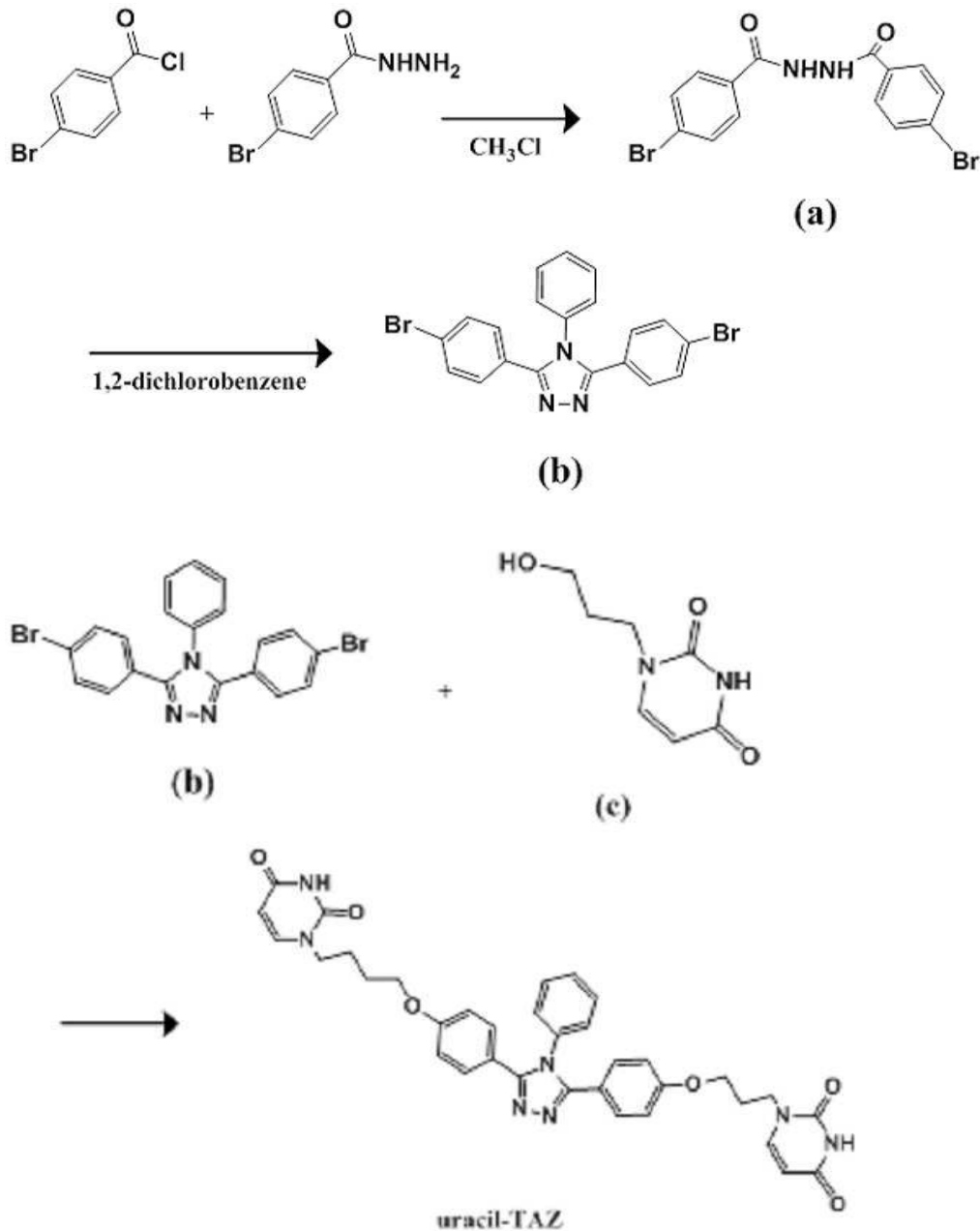
[0171] 500ml 둥근바닥플라스크에 수소화나트륨 0.2g 및 DMSO 50ml를 넣고 질소분위기를 유지하며 한 시간 동안 교반하였다. 다음으로, 3-브로모-1-프로판올(3-bromo-1-propanol) 1.25g과 우라실(uracil) 1.1g을 DMSO 50ml에 용해시켜 제조된 용액을 반응 플라스크에 천천히 첨가한 뒤, 상온에서 48시간 동안 교반하며 반응시켰다. 생성물을

여과하여 중간체 (c)를 수득하였다.

4. 화합물 uracil-TAZ의 합성

질소분위기를 유지하며 2구 플라스크에 포타슘포스페이트(0.8g, 6mmol), 중간체 (c) (0.3g, 1.7mmol) 및 DMSO(80ml)를 넣고 1시간 동안 교반하였다. 다음으로 중간체 (b) (0.4g, 0.9mmol)을 DMSO(30ml)에 용해시켜 첨가하고, 상온에서 72시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 침전물을 여과하고, 여과액을 받아 용매를 감압제거하였다. 이를 메틸렌클로라이드와 헥산을 1:10의 부피비로 사용하는 컬럼크로마토그래피로 정제하여 uracil-TAZ 0.32 g을 수득하였다.

[반응식 7]



[실험예 1] 우라실기를 구비하는 유기소자용 화합물의 특성 분석

1. 화합물의 광학적 특성 분석

상기 실시예 1에 따라 제조된 화합물 uracil-B3PyPB의 광학적 특성을 알아보기 위하여 UV 스펙트럼 및

PL(photoluminescence) 스펙트럼 분석을 실시하였다. UV 스펙트럼 분석과 PL 스펙트럼 분석은 uracil-B3PyPB를 클로로포름에 용해시켜 측정하였으며, 이의 결과는 도 4에 도시하였다.

[0182] 도 4를 참조하면, 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 화합물 uracil-B3PyPB는 치환기(uracil)를 구비하지 않는 종래 유기소자용 화합물 B3PyPB(UV 흡광 피크 250nm, PL 피크 357nm)과 비교하였을 때, 장파장쪽으로 쉬프트되거나 거의 흡사한 광학적 특성을 가지고 있는 것으로 확인되었다. 따라서, 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 화합물 uracil-B3PyPB는 치환기를 구비함에 따라 용매에 대한 용해성 및 박막형성 특성을 나타내는 동시에 B3PyPB가 갖는 고유의 광학적 특성을 가지고 있는 것으로 판단할 수 있다.

[0184] 2. 화합물의 에너지 레벨 분석

[0185] 제조된 화합물이 유기소자의 정공차단층 및/또는 전자수송층에 적합한 에너지 레벨을 가지고 있는 알아보고자 상기 실시예 1 및 실시예 2에 따른 화합물들의 에너지 레벨을 CV(cyclic voltammetry)를 사용하여 측정하였다. 화합물 uracil-B3PyPB의 HOMO 값을 계산하기 위하여 0.35V의 $E_{1/2}$ (반파전위)를 가지는 페로센(ferrocene)을 기준물질로 사용하였다. 계산결과, 화합물 uracil-B3PyPB의 HOMO 레벨 값은 6.37eV인 것으로 확인되었다.

[0186] 또한, 화합물 uracil-B3PyPB의 LUMO 값은 UV-vis 흡수 스펙트럼으로부터 알 수 있는 광학적 밴드갭 에너지와 상기에서 계산된 HOMO 값으로부터 계산되었으며, 계산 결과 LUMO 값은 3.37eV인 것으로 확인되었다. 이와 같은 값은 종래 유기발광소자의 정공차단층에 사용되는 화합물의 에너지 레벨과 유사한 값으로 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 화합물을 유기발광소자의 정공차단층에 적용할 수 있음을 의미한다. 도 2의 (b)는 실시예 1에 따라 제조된 유기소자용 화합물과 종래 유기소자용 화합물들의 에너지 레벨을 보여주는 도면이다. 이를 참조하면, 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 화합물 uracil-B3PyPB는 정공차단층으로 사용될 수 있음을 확인할 수 있다. 또한, 동일한 방법으로 산출된 uracil-TAZ의 에너지 레벨은 HOMO 5.72eV, LUMO 1.74eV인 것으로 확인되었으며, 유기발광소자에 적용될 수 있음을 확인하였다.

[0188] [실시예 3] 용액공정을 이용한 유기발광소자의 제작

[0189] 양극으로 ITO 유리기판을 사용하였으며, 소자 제작 전에 ITO 기판을 아세톤에 담가 30분 동안 초음파 세척 및 건조시킨 뒤, 동일한 방식으로 이소프로필알코올 및 증류수에 순차적으로 담가 세척시켜 불순물을 제거하였다.

[0190] ITO 가 코팅된 면에 PEDOT:PSS(PH4083, Celvios)를 스핀코팅법으로 코팅한 뒤, 120℃의 온도로 30분 동안 건조시켜 정공주입층을 형성하였다.

[0191] 종래 정공수송층용 화합물로 알려진 TCTA(Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine)에 본 발명에 따른 피리미딘 고리를 포함하는 치환기 3개를 각각 다른 위치에 결합시켜 uracil-TCTA를 제조하였다. 제조된 uracil-TCTA를 트리클로로벤젠(trichlorobenzene)에 20wt%의 농도로 용해시켜 용액을 제조한 뒤, 이를 정공주입층의 상부에 스핀코팅법으로 코팅한 뒤, 100℃의 온도로 30분 동안 열처리하여 정공수송층을 형성하였다.

[0192] 종래 발광층의 호스트 물질로 알려진 CzTP(3,6-bis[(3,5-diphenyl)phenyl]-9-phenyl-carbazole)에 본 발명에 따른 피리미딘 고리를 포함하는 치환기 4개를 각각 다른 위치에 결합시켜 uracil-CzTP를 제조하였다. 제조된 uracil-CzTP를 클로로벤젠에 용해시킨 후, 녹색 인광 도펀트인 Ir(mppy)₃을 8wt%로 첨가하여 제조된 발광층 용액을 정공수송층의 상부에 스핀코팅법으로 도포한 뒤, 100℃에서 30분 동안 열처리하여 발광층을 형성하였다.

[0193] 다음으로, 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 uracil-B3PyPB를 트리클로로벤젠에 20wt%의 농도로 용해시켜 용액을 제조한 뒤, 이를 발광층의 상부에 스핀코팅법으로 코팅한 뒤, 100℃의 온도에서 30분 동안 열처리하여 정공차단층을 형성하였다.

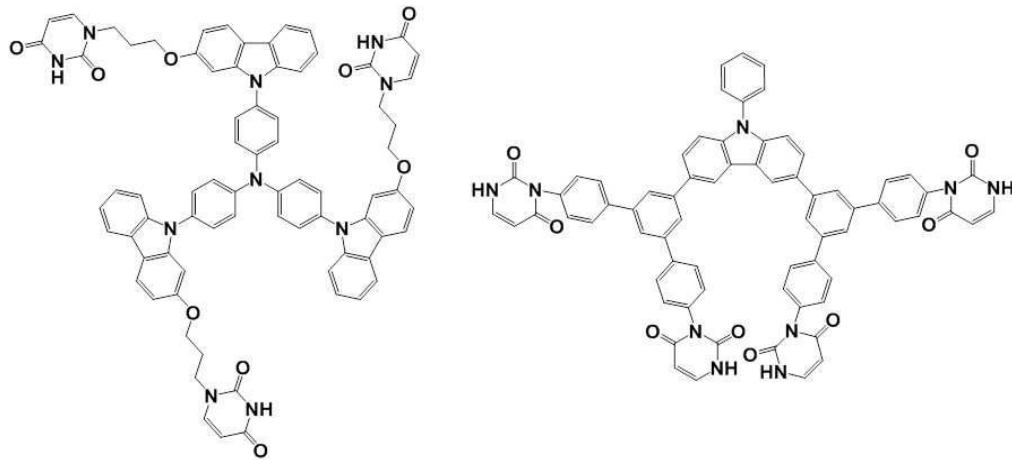
[0194] 다음으로, 정공차단층의 상부에 Alq3(Tris(8-hydroxy-quinolino)aluminium)를 진공도 1×10^{-7} Pa, 증착속도 2 nm/s의 조건으로 진공증착시켜 전자수송층을 형성하였다.

[0195] 다음으로, 전자수송층의 상부에 상기와 동일한 조건으로 LiF 및 Al을 순차적으로 진공증착시켜 음극을 형성하였다.

[0196] 최종적으로 유기발광소자는 ITO/PH4083/uracil-TCTA (40nm)/uracil-CzTP + Ir(mppy)₃(8wt%) (30nm)/uracil-

B3PyPB (10nm)/Alq3 (30nm)/LiF/Al의 구조로 제작되었다.

[0197] 상기 uracil-TCTA 및 uracil-CzTP의 구조식은 하기와 같으며, 이의 제조는 실시예 1 및 실시예 2와 유사한 반응으로 진행되었다.



[uracil-TCTA]

[uracil-CzTP]

[0199]

[0201] [비교예 1] 진공증착 공정을 이용한 유기발광소자의 제작

[0202] 정공수송 물질로 TAPC(Di-[4-(N,N-ditolyl-amino)-phenyl]cyclohexan), 발광층 재료로서 호스트 물질인 CBP(4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl) 92wt% 및 도펀트인 Ir(mppy)₃ 8wt%를 사용하고, 정공차단층 물질로 TPBi(2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole))를 사용하여 상기와 동일한 조건으로 진공증착시켜 정공수송층, 발광층, 정공차단층을 형성하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 조건으로 유기발광소자를 제작하였다.

[0203] 최종적으로 유기발광소자는 ITO/PH4083/TATC (30nm)/CBP + Ir(mppy)₃(8wt%) (30nm)/TPBi (10nm)/Alq3 (30nm)/LiF/Al의 구조로 제작되었다.

[0205] [실험예 2] 유기발광소자의 전기 광학적 특성 분석

[0206] 상기 실시예 3 및 비교예 1에 따라 제조된 유기발광소자의 전기 광학적 특성을 평가하기 위하여 제작된 각각의 유기발광소자의 전압에 따른 전류변화 및 전류밀도에 따른 발광효율을 측정하였으며, 이의 결과는 도 5에 도시하였다.

[0207] 도 5의 (a)는 실시예 3 및 비교예 1에 따라 제조된 각각의 유기발광소자의 전압-전류 곡선을 나타내는 그래프이며, 도 5의 (b)는 전류밀도에 따른 발광효율을 나타내는 그래프이다.

[0208] 먼저, 본 발명의 일실시예에 따른 유기소자용 화합물을 적용하여 제조된 유기발광소자는 정공수송층, 발광층, 정공차단층 각각을 용액공정을 통해 형성하였음에도, 하층부가 용해되는 현상 없이 안정한 다층박막을 형성할 수 있었다.

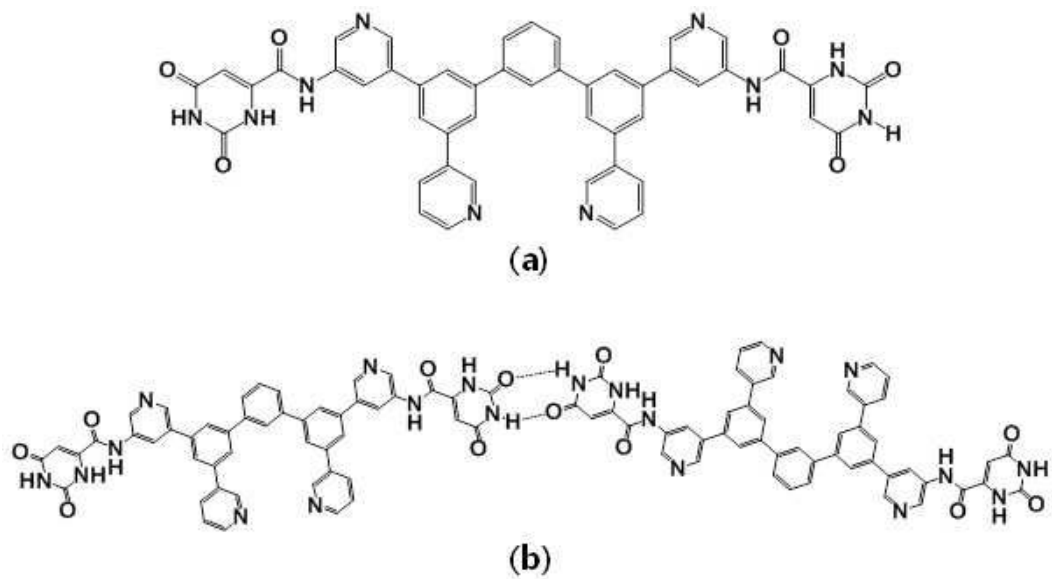
[0209] 또한, 도 5의 효율 분석 결과를 참조하면 용액공정으로 다층유기박막을 형성하여 제조된 실시예 3의 유기발광소자와 정공수송층을 제외한 모든 층을 진공증착시켜 제조된 비교예 1의 유기발광소자의 광학적 특성은 거의 동일한 것을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 유기소자용 화합물을 적용하여 유기발광소자를 제작하는 경우 용액공정으로 다층박막을 제조할 수 있어 소자 제조비용을 대폭 절감할 수 있으며, 소자의 대면적화 및 양산성 향상에 기여할 수 있을 것이다.

[0211] 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.

[0212] 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

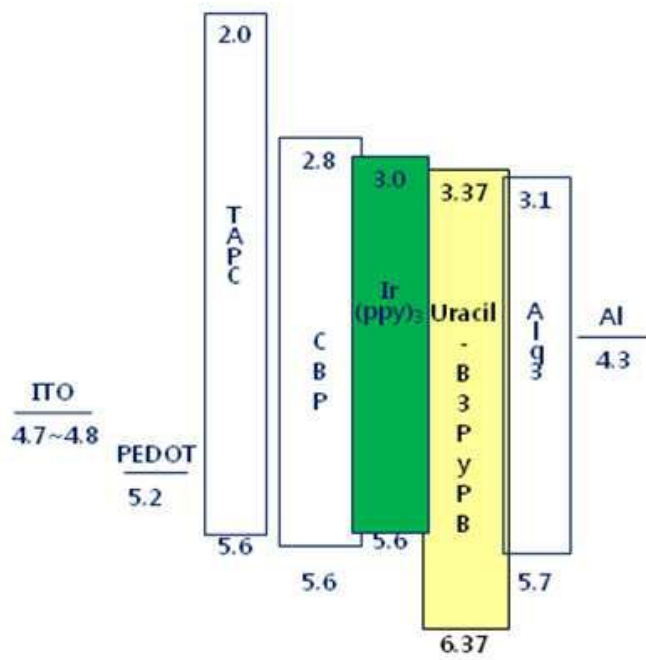
도면1



도면2

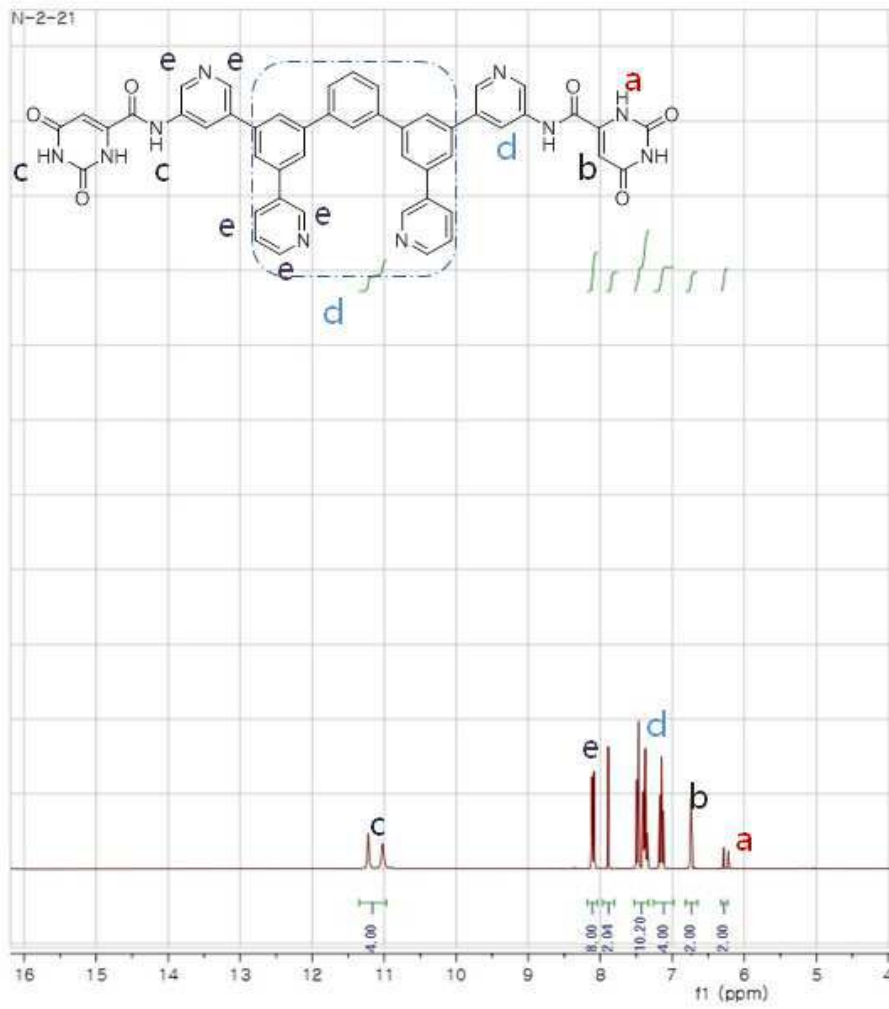


(a)

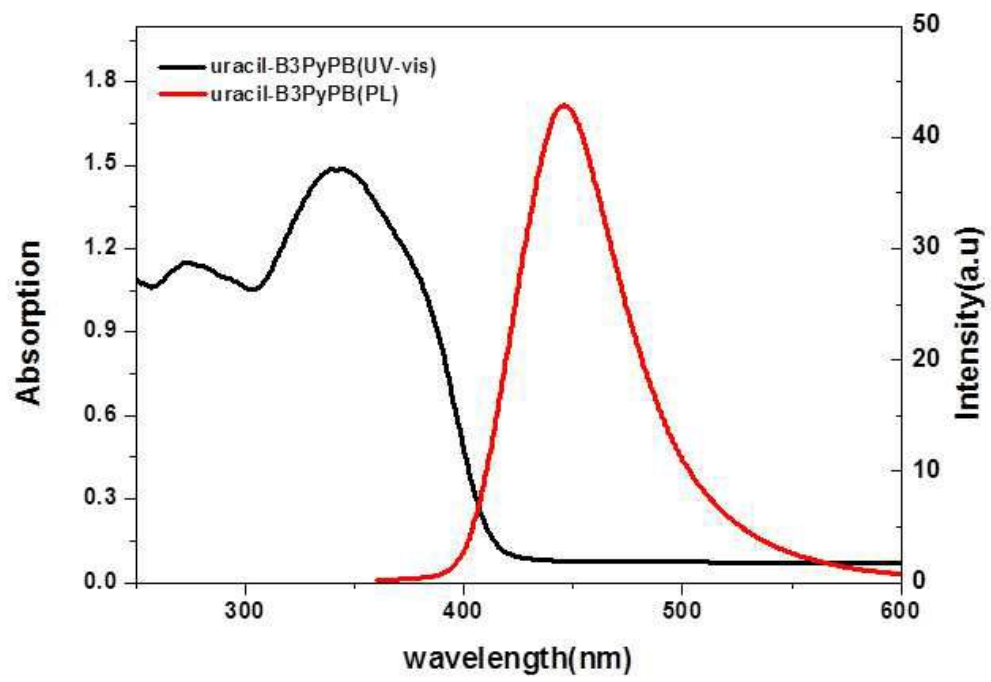


(b)

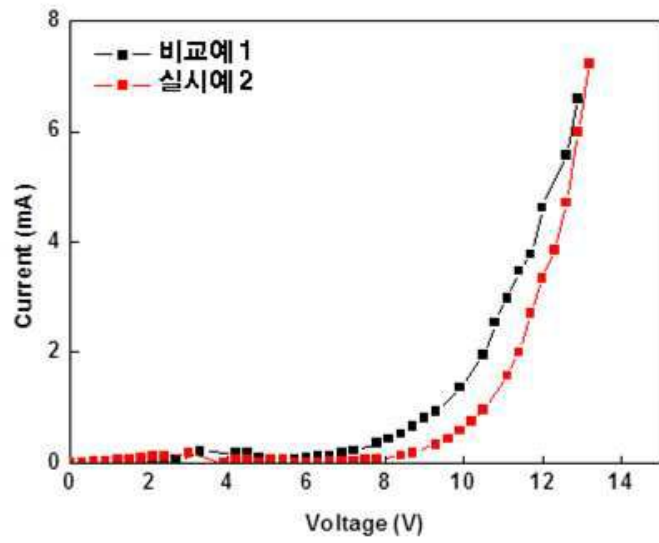
도면3



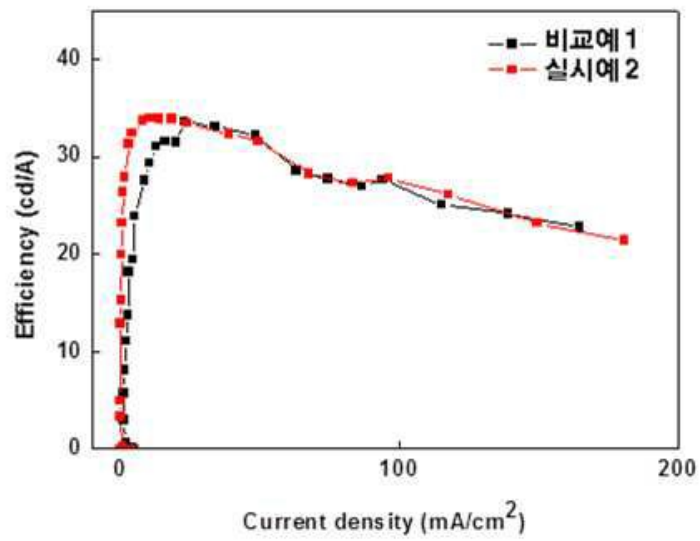
도면4



도면5



(a)



(b)

专利名称(译)	可用于有机器件的空穴阻挡层和/或电子传输层的新型化合物，制备含有该有机薄膜的有机薄膜的方法和有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020170117812A	公开(公告)日	2017-10-24
申请号	KR1020160045725	申请日	2016-04-14
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 C07D239/54 C07D401/14 C07D473/04 C07F3/00 C07F3/02 C07F5/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D239/54 C07D473/04 C07F3/02 C07F3/006 C07F5/06 C07D401/14 H01L51/5012 H01L51/0067 C09K2211/1044 C09K2211/186		
代理人(译)	Hansangsu		
其他公开文献	KR101859123B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供新型空穴阻挡和/或电子传输低分子量化合物，其能够氢键并具有至少两个取代基，包括嘧啶环，该氢键可形成优异的有机薄膜的热稳定性，该现象以形成多层有机薄膜甚至层溶解在相邻通嘧啶取代的周期包括一个环的溶液步骤在170°C的较低温度下，不会发生不，没有化合物根据本发明的不抑制有机发光器件的电学和光学性质时将被施放到空穴阻挡层和/或有机发光器件的电子传输层所用的装置的一个很好的效率来制造。此外，根据本发明的化合物具有的优点是它可以向装置的成本低和筛选大量面积，以形成有机装置的与低成本处理的溶液的功能层。

专利文献10-2017-0117812

