

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 8월 29일 (29.08.2019) **WIPO | PCT**

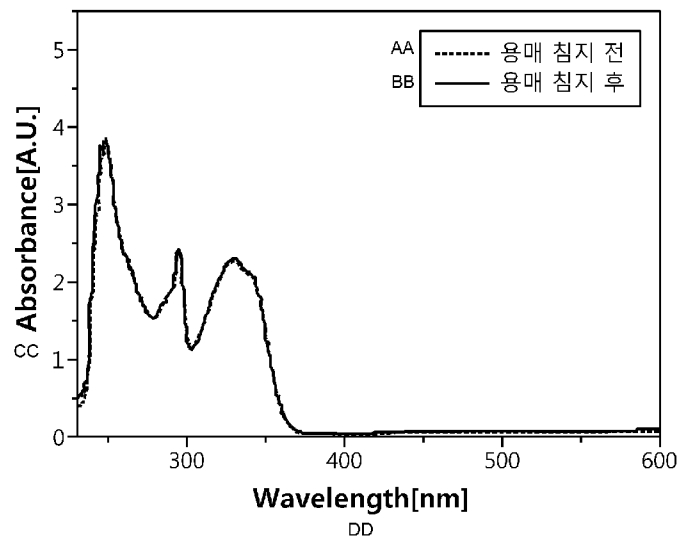


(10) 국제공개번호
WO 2019/164383 A1

- (51) 국제특허분류:
H01L 51/00 (2006.01) *C07C 237/20* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) *C07D 209/82* (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01) *C07D 401/14* (2006.01)
B05D 3/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/002334
- (22) 국제출원일: 2019년 2월 26일 (26.02.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2018-0023143 2018년 2월 26일 (26.02.2018) KR
10-2019-0011827 2019년 1월 30일 (30.01.2019) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 이성구 (LEE, Sung Koo); 13616 경기도 성남시 분당구 정자일로 1, C동 1304호, Gyeonggi-do (KR). 서민혜 (SEO, Minhye); 17544 경기도 안성시 대덕면 서동대로 4725, 124동 702호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필엔온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울시 서초구 서초중앙로 36, 3층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: COMPOUND FOR ORGANIC ELECTRONIC DEVICE, ORGANIC ELECTRONIC DEVICE USING SAME, AND ELECTRONIC APPARATUS THEREOF

(54) 발명의 명칭: 유기전기소자용 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자 장치



AA ... Before being submerged in solvent
BB ... After being submerged in solvent
CC ... Absorbance [A.U.]
DD ... Wavelength

(57) Abstract: The present invention relates to an organic compound for forming an organic thin film arranged between a first electrode and a second electrode of an organic electronic device, the organic compound containing, at the ends thereof, at least two functional groups capable of hydrogen bonding, such as an amide group, a urethane group, a urea group, a sulfonamide group and a phosphoramidate group, thereby allowing a hydrogen bond to be formed through heating at a low temperature of approximately 120 °C, and thus an organic thin film, insoluble in an organic solvent, for an organic electronic device can be provided.

[다음 쪽 계속]



WO 2019/164383 A1

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 유기전기소자의 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치되는 유기박막을 형성하기 위한 유기화합물로써, 그 말단에 아마이드기, 우레탄기, 우레아기, 설펜아마이드기, 포스포르아마이드기와 같은 수소결합이 가능한 작용기(functional group)를 적어도 2 개 이상 포함함으로써 120 °C 정도의 낮은 온도에서 가열을 통해 수소결합이 발생되고, 이로 인해 유기용매에 용해되지 않는 유기전기소자용 유기박막을 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 유기전기소자용 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자 장치

기술분야

- [1] 본 출원은 2018년 02월 26일에 출원된 한국 특허출원 제10-2018-0023143호 및 2019년 1월 30일에 출원된 한국 특허출원 제 10-2019-0011827 호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.
- [2] 본 발명은 유기전기소자용 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자 장치에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛 에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기전기소자는 통상 양극과 음극 및 이 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물 층은 유기전기소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다.
- [4] 유기전기소자에서 유기물층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하수송 재료, 예컨대 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다.
- [5] 본 발명에서 사용되는 용어 '유기전기소자'는, 유기 집적 회로(OIC), 유기 전계-효과 트랜지스터(OFET), 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 발광 트랜지스터(OLET), 유기 태양 전지(OSC), 유기 광검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄치 소자(OFQD), 유기 발광 전기화학 전지(OLEC), 유기 레이저 다이오드(O-laser) 및 유기 전계 발광 소자(OLED) 등을 포함하는 것으로 정의된다.
- [6] 본 발명에서는 특히, OLED로서 지칭되는 유기전기소자에 사용되는 신규한 유기화합물을 제공하는 것에 관심이 있다. OLED의 일반 구조 및 이의 기능적 원리는 당업자에게 널리 공지되어 있고, 특히 미국 특허 제4,539,507호, 미국 특허 제 5,151,629호, EP 0676461 B1 및 국제공개 98/27136에 기재되어 있다.
- [7] 차세대 디스플레이 디바이스로 주목받고 있는 OLED(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. OLED는 평판 디스플레이, 조명 및 백라이트와 같은 전자

장치에 응용되면서 점점 관심을 받고 있다. OLED 기술은 Geffroy 등의, "유기 발광 다이오드 (OLED) 기술: 재료 소자 및 디스플레이 기술", Polym, Int., 55:572-582(2006)에서 설명되며, 미국 특허 제 5,844,363 호, 제 6,303,238 호 및 제 5,707,745 호에서 설명된 여러 OLED 재료 및 구성에서 설명되고, 이들 모두는 본 명세서에 참고로 인용된다.

- [8] 유기 전계 발광 소자(OLED)는 산업적으로 적용 가능한 수준의 성능을 구현하기 위하여 유기발광층 이외에 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층, 전자주입층 및 발광층의 특성에 따라 전하차단층을 더 포함하여 다층 구조로 제작된다.
- [9] 종래기술에서 유기전기소자(특히, OLED)를 구성하는 각 층들은 일반적으로 진공증착공정에 의해 형성된다. 일본 공개특허 제 2006-156847 호는 유기 화합물 및 이를 진공증착법으로 기판에 증착시켜 단층구조의 유기막을 포함하는 유기전기소자를 제조하는 기술을 개시하고 있다. 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 증착장치가 크고 설치가 용이하지 못하며, 공정시 진공을 유지해야 하고, 공정 온도가 높으며, 특히 패턴을 위해 마스크를 사용하기 때문에 재료의 소비율이 높아 생산성이 낮고 제조비용이 많이 소비되기 때문에 대면적으로 유기전기소자를 제조하기 어렵다.
- [10] 이러한 문제점을 해소하기 위하여 저가의 용액공정을 통해 유기박막을 형성하고자 하는 연구가 꾸준히 진행되어왔다. 용액공정은 진공증착 공정에 비해 분해능이 높지 않은 단점이 있지만, 대기압과 대기 온도에서 제조가 가능하기 때문에 별도의 진공장치가 필요하지 않으며, 재료의 소비율이 낮기 때문에, 생산성이 높고, 제조비용이 적게 들며, 대면적화가 가능한 것이 장점이다.
- [11] 이와 같은 용액공정의 종류에는 스핀 코팅, 잉크젯 코팅, 스크린 프린팅, 스프레이 코팅, 롤 투 롤 코팅, 그리고 블레이드 코팅 등이 있다. 용액공정을 기반으로 한 대면적 유기 박막 제조 방법 및 그 장치에 대한 구체적인 예들은 대한민국 공개특허공보 제 2016-0069799 호, 대한민국 등록특허공보 제 10-1618395 호, 대한민국 공개특허공보 제 2017-0066703 호, 대한민국 등록특허공보 제 10-1618395 호, 대한민국 공개특허공보 제 2016-0141127 호 및 대한민국 공개특허공보 제 2016-0138845 호에 상세되어 있다. 또한, 사용될 수 있는 열프린팅 기술 및 장치는 예를 들면 미국 특허 출원 공개 US 2008/0311307 A1, US 2008/0308037 A1, US2006/0115585 A1, US 2010/0188457 A1, US 2011/0008541 A1, US 2010/0171780 A1, 및 US 2010/0201749 A1에 설명된 것들을 포함하며, 그 전체가 본 명세서에 참고로 인용된다.
- [12] 그러나, 용액공정을 이용하여 유기전기소자용 다층 유기막을 코팅할 때, 위층의 유기 화합물에 포함된 유기용매에 의해 아래층의 유기박막이 손상되는

문제가 있어 다층 박막을 형성함에 어려움이 있다. 이를 해결하기 위해서는 가교가 가능한 작용기를 가지는 유기 화합물을 사용해야 하는데, 이제까지 알려진 가교기들은 스티렌(styrene), 아크릴레이트(acrylate), 옥세탄(oxetane) 등이다. 그러나, 이들 가교기들은 가교반응을 위해 높은 가교온도를 요구하고 있어서 플라스틱 기판을 사용하는데 있어 어려움이 있다. 또한, 자외선 가교의 경우에는 광개시제를 사용하거나 부산물(byproduct)이 발생하여 유기전기소자의 수명과 효율에 문제를 발생시키는 단점이 있다.

- [13] 따라서, 용액공정의 적용시 인접한 층을 용해시키지 않고 다층 구조의 유기전기소자를 제조할 수 있는 새로운 유기화합물들이 본 발명자들에 의해 개발되었다. 먼저, 대한민국 공개특허공보 제 2017-0035228 호는 전하수송 특성이 우수한 카바졸계 화합물 및 트리페닐아민계 화합물의 말단에 알코올계 기능기를 결합시켜 친수성 용매에 대한 용해성을 갖는 유기소자용 화합물을 제공하고, 대한민국 공개특허공보 제 2017-0117812 호는 수소결합이 가능하고, 피리미딘 고리를 포함하는 치환기를 적어도 2개 이상 구비하는 신규한 정공차단 및/또는 전자수송 저분자 화합물을 제공하며, 대한민국 등록특허공보 제 10-1789672 호는 정공수송 특성 및 인광 특성을 갖는 카바졸을 포함하여 이루어지는 카바졸계 화합물의 말단에 수소결합이 가능한 특성을 갖는 피리미딘 고리를 포함하는 기능기를 구비하여, 다양한 용매에 대한 용해성이 우수하고, 소정의 온도 조건에서 상기 피리미딘 고리를 포함하는 기능기간의 수소결합이 유도되어 안정한 유기박막을 형성할 수 있는 유기발광 화합물을 제공한다.

발명의 상세한 설명

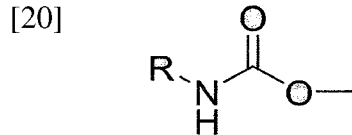
기술적 과제

- [14] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 120°C 이하의 낮은 온도에서 수소결합을 통한 가교가 가능하고, 부산물(byproduct)를 발생시키지 않아 효율과 수명 특성이 우수한 신규한 유기전기소자용 화합물 및 이 화합물을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [15] 특히, 본 발명은 120°C 정도의 낮은 온도에서 가열을 통해 수소결합이 발생되고, 이로 인해 유기용매에 용해되지 않는 유기전기소자용 유기박막을 제공하는 것을 다른 일 목적으로 한다.
- [16] 또한, 본 발명은 이러한 유기박막을 다층 적층하여 형성되는 OLED를 포함하는 유기전기소자 및 이 유기전기소자를 포함하는 전자장치를 제공하는 것을 또 다른 일 목적으로 한다.
- [17] 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.

과제 해결 수단

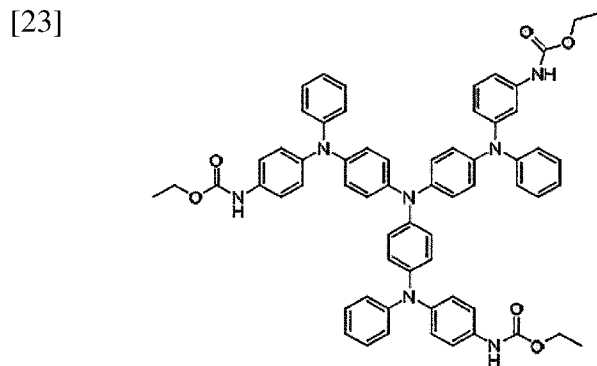
[18] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 제 1 양태는 유기전기소자의 제1전극과 제2전극 사이에 배치되는 유기박막을 형성하기 위한 유기화합물으로서, 상기 유기화합물은 그 말단에 수소결합이 가능한 작용기(functional group)를 적어도 2개 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.

[19] 상기 수소결합이 가능한 작용기는 아래의 화학식을 갖는 우레탄(Urethane)기일 수 있다.

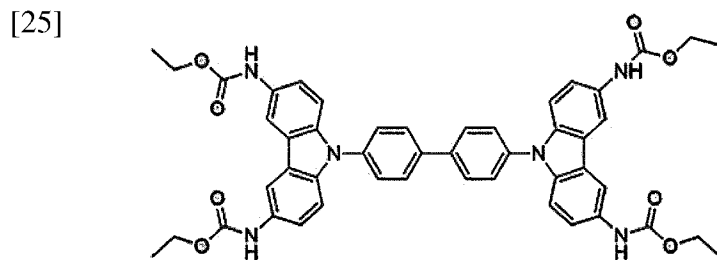


[21] 이때, 상기 유기화합물은 아래 구조식 (1)과 같이 말단에 우레탄기가 결합된 정공수송기능을 갖는 물질이거나 아래 구조식 (2)와 같이 말단에 우레탄기가 결합된 발광기능을 갖는 물질이거나, 구조식 (3)과 같이 말단에 우레탄기가 결합된 전자수송기능을 갖는 물질인 것이 바람직하다.

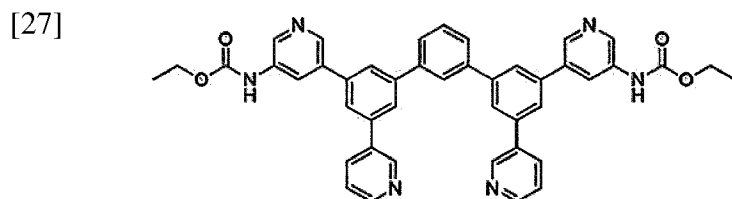
[22] <구조식 (1)>



[24] <구조식 (2)>

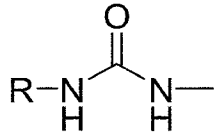


[26] <구조식 (3)>



[28] 또한, 상기 수소결합이 가능한 작용기는 아래의 화학식을 갖는 우레아(Urea)기일 수 있다.

[29]



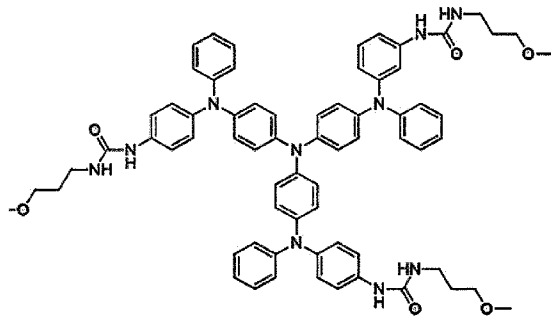
[30]

이때, 상기 유기화합물은 아래 구조식 (4)와 같이 말단에 우레아기가 결합된 정공수송기능을 갖는 물질이거나 아래 구조식 (5)와 같이 말단에 우레아기가 결합된 발광기능을 갖는 물질이거나, 구조식 (6)과 같이 말단에 우레아기가 결합된 전자수송기능을 갖는 물질인 것이 바람직하다.

[31]

<구조식 (4)>

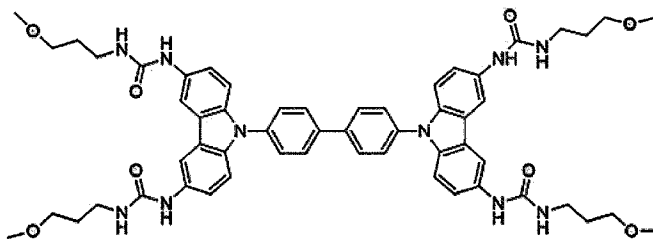
[32]



[33]

<구조식 (5)>

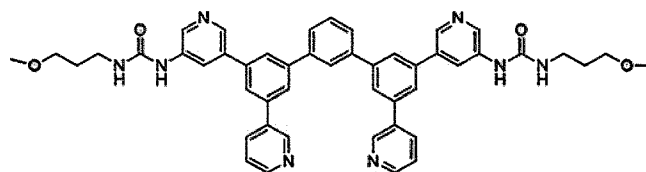
[34]



[35]

<구조식 (6)>

[36]



[37]

또한, 상기 수소결합이 가능한 작용기는 아마이드기(amide functional group)일 수 있다.

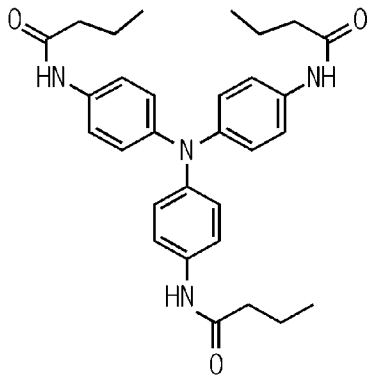
[38]

이때, 상기 유기화합물은 아래의 구조식 (7) 내지 구조식 (10)중 어느 하나를 가지는 유기화합물인 것이 바람직하다.

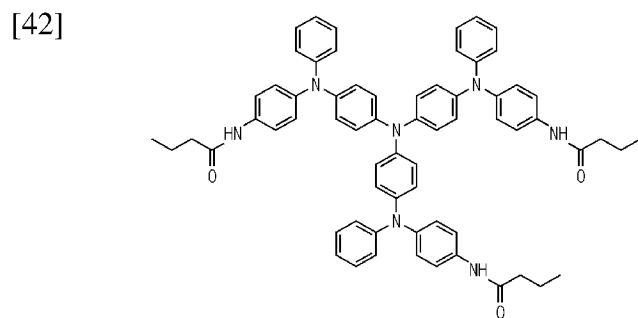
[39]

<구조식 (7)>

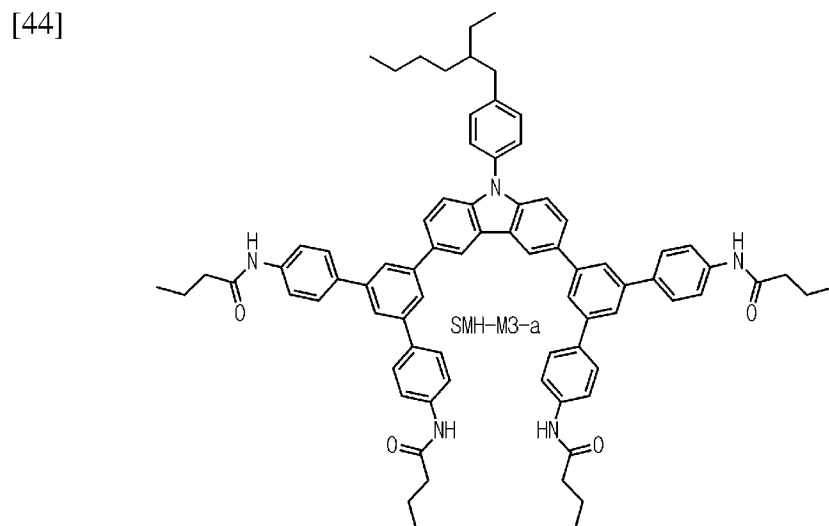
[40]



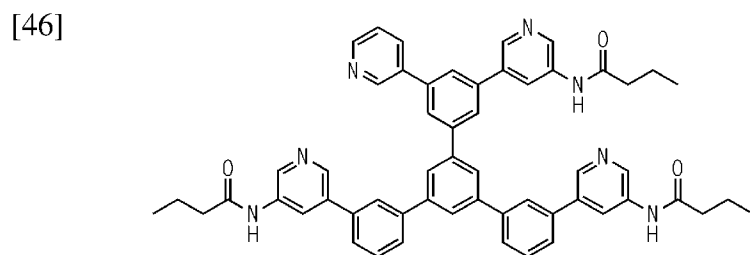
[41] <구조식 (8)>



[43] <구조식 (9)>

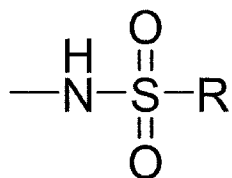


[45] <구조식 (10)>



[47] 또한, 상기 수소결합이 가능한 작용기는 아래의 화학식을 갖는
설폰아마이드(sulfonamide)기일 수 있다.

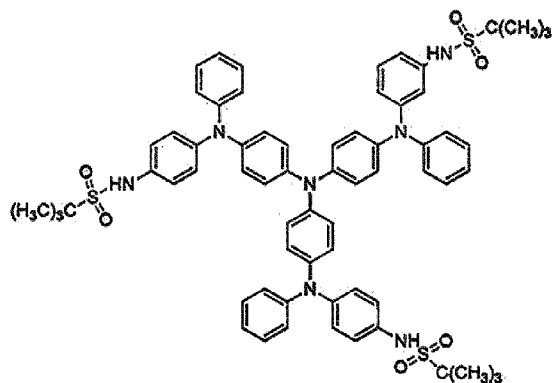
[48]



[49] 이때, 상기 유기화합물은 아래 구조식 (11)과 같이 말단에 설포아마이드기가 결합된 정공수송기능을 가진 물질이거나 아래 구조식 (12)와 같이 말단에 설포아마이드기가 결합된 발광기능을 가진 유기화합물이거나 아래 구조식 (13)과 같이 말단에 설포아마이드기가 결합된 전자수송기능을 가진 유기화합물인 것이 바람직하다.

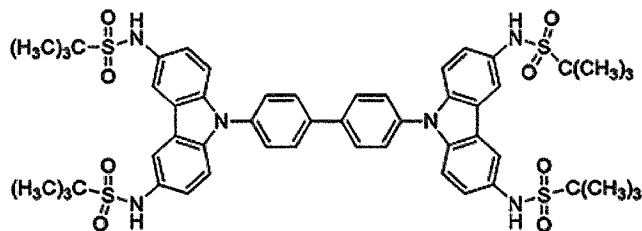
[50] <구조식 (11)>

[51]



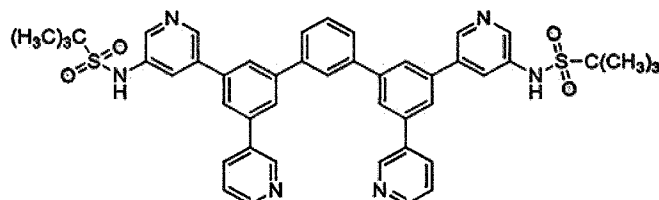
[52] <구조식 (12)>

[53]



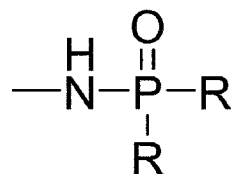
[54] <구조식 (13)>

[55]



[56] 또한, 상기 수소결합이 가능한 작용기는 아래의 화학식을 갖는 포스포르아마이드(phosphoramidate)기일 수 있다.

[57]



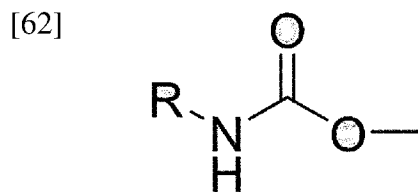
[58] 또한, 상기 유기화합물은 유기전기소자용 유기박막 재료중 발광층 물질,

정공주입층 물질, 정공수송층 물질, 전자주입층 물질, 전자수송층 물질, 전자차단층 물질 및 정공차단층 물질로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 용도로 사용되는 것을 특징으로 한다.

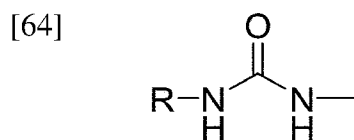
- [59] 본 발명의 다른 일 태양으로서 제 2 양태는 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 형성되어 있는 유기전기소자에 있어서, 상기 유기 박막층을 형성하기 위한 유기화합물이 그 말단에 수소결합이 가능한 작용기(functional group)를 적어도 2개 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [60] 이때, 상기 유기 박막층을 형성하는 유기화합물의 말단의 작용기(functional group)간에 수소결합이 형성된다.

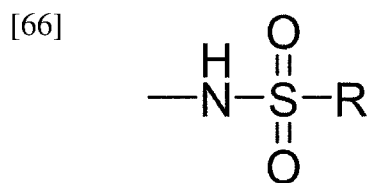
- [61] 상기 수소결합이 가능한 작용기는 아래의 화학식을 갖는 우레탄(Urethane)기일 수 있다.



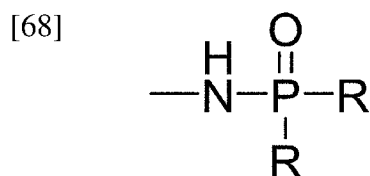
- [63] 또한, 상기 수소결합이 가능한 작용기는 아래의 화학식을 갖는 우레아(Urea)기일 수 있다.



- [65] 상기 수소결합이 가능한 작용기는 아래의 화학식을 갖는 설펜아마이드(sulfonamide)기일 수 있다.



- [67] 상기 수소결합이 가능한 작용기는 아래의 화학식을 갖는 포스포르아마이드(phosphoramidate)기일 수 있다.



- [69] 상기 수소결합이 가능한 작용기는 아마이드기(amide functional group)인 것이 바람직하다.

- [70] 상기 유기 박막층은 발광층, 정공주입층, 정공수송층, 전자주입층, 전자수송층, 전자차단층 및 정공차단층으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인

것을 특징으로 한다.

[71] 본 발명의 또 다른 일 태양으로서 제 3 양태는 상술한 제 2 양태의 유기전기소자를 포함하는 전자장치를 특징으로 한다.

[72] 또한, 본 발명의 또 다른 일 태양으로서 제 4 양태는 말단에 수소결합이 가능한 작용기를(functional group)를 적어도 2개 이상 포함하는 유기화합물을 이용하여 유기박막층을 형성하는 방법으로서, (1) 상기 유기화합물을 용매에 용해시켜 용액을 제조하는 단계; (2) 기재를 준비하는 단계; (3) 상기 기재 위에 상기 (1) 단계의 용액을 도포하는 단계; (4) 상기 용액이 도포된 기재를 소정 시간 동안 열처리하여 상기 작용기간에 수소결합을 형성하는 것에 의해 유기박막층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[73] 이때, 열처리 온도는 120°C 이상, 특히 120°C인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[74] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 유기전기소자용 화합물의 말단에 수소결합이 가능한 기능기를 구비함으로써 용해도가 낮은 저분자 유기 화합물의 용해성을 향상시킬 수 있고, 용해성이 증진됨에 따라 생산성이 높은 용액 공정에 적용할 수 있다는 제1효과, 화합물에 수소결합이 가능한 기능기를 2개 이상 구비하는 경우, 기능기간의 수소결합으로 안정한 유기박막을 형성할 수 있다는 제2효과, 용액공정을 통해 다층 구조의 유기박막층을 형성하여도 인접한 층이 용액에 의해 용해되는 현상 없이 안정한 다층구조의 소자제작이 가능하다는 제3효과, 유기소자의 대면적화 및 저비용화가 가능하다는 제4효과를 갖는다.

[75] 본 발명에 따른 유기화합물은 말단에 수소결합이 가능한 기능기를 적어도 2개 이상 구비함으로써 각종 용매에 대한 용해성이 향상될 수 있다. 또한, 종래기술에서 저분자 유기화합물은 용해성이 떨어지는 문제로 인하여 주로 증착공정을 통해 유기박막을 형성하였는데, 본 발명에 따른 유기화합물은 용해성의 향상으로 각종 용액공정에 적합한 특성을 제공할 수 있다.

[76] 또한, 종래기술에서는 용액공정을 통해 유기박막을 형성하더라도, 안정한 유기박막을 형성하기 위하여 고온 조건에서 수행하여야 하는 문제점이 있었다. 그러나 본 발명에 따른 유기화합물은 용매에 대한 용해성이 우수할 뿐만 아니라, 화합물에 구비된 기능기간의 수소결합으로 저온공정으로도 열에 안정한 박막을 형성할 수 있기 때문에 유기소자의 대량생산, 대면적화 및 저비용화를 가능케 할 수 있는 것이다.

[77] 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

[78] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기화합물을 포함하는 유기박막의 용매 침지 전/후의 UV/Vis 스펙트럼 그래프이다.

- [79] 도 2는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 유기화합물을 포함하는 유기박막의 용매 침지 전/후의 UV/Vis 스펙트럼 그래프이다.
- [80] 도 3은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 유기화합물을 포함하는 유기박막의 용매 침지 전/후의 UV/Vis 스펙트럼 그래프이다.
- [81] 도 4는 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 유기화합물을 포함하는 유기박막의 용매 침지 전/후의 UV/Vis 스펙트럼 그래프이다.
- [82] 도 5는 실시예의 녹색 인광소자와 비교예의 녹색 인광소자에 대한 전류-전압 특성을 나타내는 그래프이다.
- [83] 도 6은 실시예의 녹색 인광소자와 비교예의 녹색 인광소자에 대한 전류밀도의 변화에 따른 전류효율을 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [84] 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.
- [85] 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.
- [86] 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.
- [87] 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 구현예(태양, 態樣, aspect)(또는 실시예)를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, ~포함하다~ 또는 ~이루어진다~ 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 다르게 정의되지 않는 한,

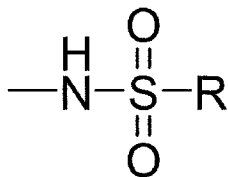
기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

- [88] 본 발명에 따른 유기화합물은 유기전기소자의 제1전극과 제2전극 사이에 배치되는 각종 유기박막을 형성하기 위한 발광층(EML : Emission Material Layer)물질, 정공주입층(HIL : Hole Injection Layer)물질, 정공수송층(HTL : Hole Transfer Layer)물질, 전자주입층(EIL : Electron Injection Layer)물질, 전자수송층(ETL : Electron Transfer Layer)물질, 전자차단층(EBL; electron-blocking layer)물질 및 정공차단층(HBL : hole-blocking layer) 물질 등에 다각적으로 사용될 수 있는 유기화합물에 관한 것이다. 특히, 본 발명에 따른 유기화합물은 상기 발광층(EML)물질, 정공주입층(HIL)물질, 정공수송층(HTL)물질, 전자주입층(EIL)물질, 전자수송층(ETL)물질, 전자차단층(EBL) 물질 및 정공차단층(HBL) 물질 등과 같은 유기박막 형성용 코어물질의 말단에 적어도 2개 이상의 수소결합이 가능한 기능기를 형성시킨 유기화합물이다.
- [89] 수소결합은 2개의 원자 사이에 수소 원자가 결합되어 일어나는 것으로서 O·N·F 등 전기음성도가 강한 2개의 원자 사이에 수소원자가 들어감으로써 생기는 강한 분자 간 인력이다. 본 발명에 따른 수소결합이 가능한 기능기의 예로서 아마이드기(Amide functional group) 또는 아래 [화학식 1]의 우레탄기(Urethane functional group) 또는 [화학식 2]의 우레아기(Urea functional group)를 예로 들 수 있다.
- [90] [화학식 1]
- [91] <우레탄(Urethane)>
- [92]
- $$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{N}-\text{C}-\text{O}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$$
- [93] [화학식 2]
- [94] <우레아(Urea)>
- [95]
- $$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{N}-\text{C}-\text{N}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$
- [96] 또한, 본 발명에 따른 수소결합이 가능한 아마이드기(Amide functional group)는 아래 [화학식 3]의 설포아마이드기(sulfonamide functional group) 또는 [화학식 4]의 포스포르아마이드기(phosphoramidate)를 포함한다.

[97] [화학식 3]

[98] <설폰아마이드(sulfonamide)>

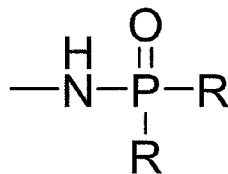
[99]



[100] [화학식 4]

[101] <포스포르아마이드(phosphoramidate)>

[102]



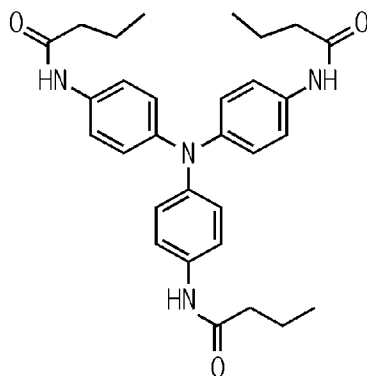
[103] 상기 [화학식 1]내지 [화학식 4]의 기능기들은 유기박막 형성용 코어물질의 말단에 적어도 2개 이상 도입되어 낮은 온도에서 수소결합을 유발하는 것이다. 따라서, 이웃하는 기능기간에 수소결합을 형성할 수 있다면 상기 [화학식 1]내지 [화학식 4]에 예시된 기능기로 본 발명이 한정되지 않는다.

[104] 이러한 기능기가 말단에 적어도 2개 이상 결합되어 있는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기화합물들을 예를들어 소개하면 아래 [화학식 5]내지 [화학식 14]과 같다. 아래의 화학구조식으로 소개되는 유기화합물들은 본 발명의 대표적인 실시예들을 예시한 것에 불과한 것으로서 본 발명의 유기화합물이 반드시 이러한 예들로 한정되는 것은 아니다.

[105] [화학식 5]

[106] <말단에 아마이드기가 결합된 정공수송기능을 가진 유기화합물>

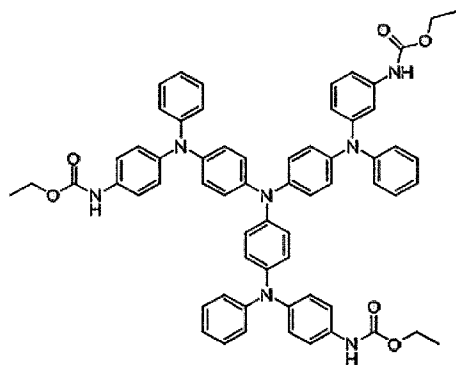
[107]



[108] [화학식 6]

[109] <말단에 우레탄기가 결합된 정공수송기능을 가진 유기화합물>

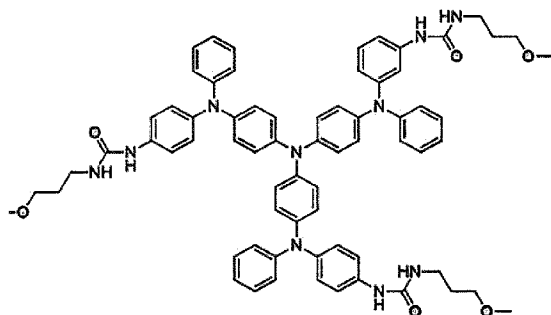
[110]



[111] [화학식 7]

[112] <말단에 우레아기가 결합된 정공수송기능을 가진 유기화합물>

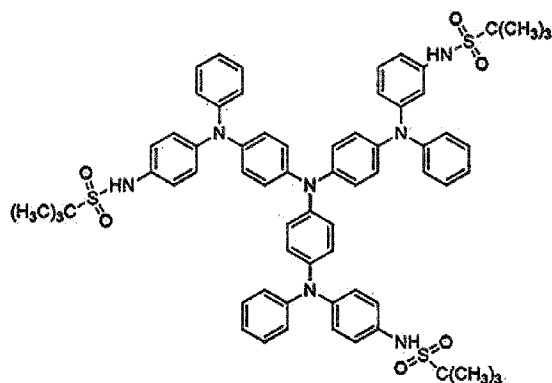
[113]



[114] [화학식 8]

[115] <말단에 설포아마이드기가 결합된 정공수송기능을 가진 유기화합물>

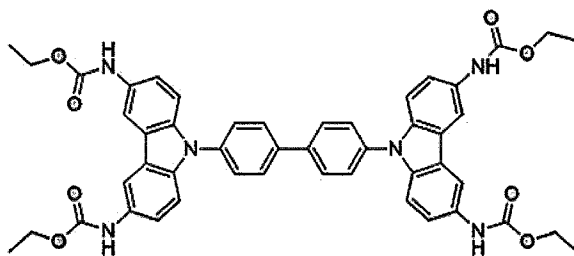
[116]



[117] [화학식 9]

[118] <말단에 우레탄기가 결합된 발광기능을 가진 유기화합물>

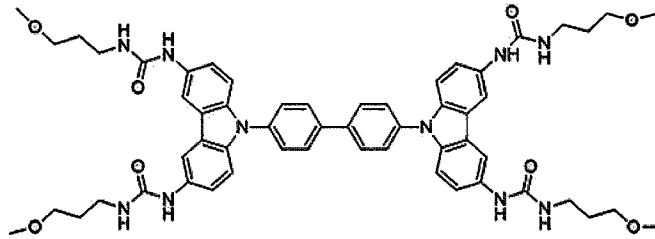
[119]



[120] [화학식 10]

[121] <말단에 우레아기가 결합된 발광기능을 가진 유기화합물>

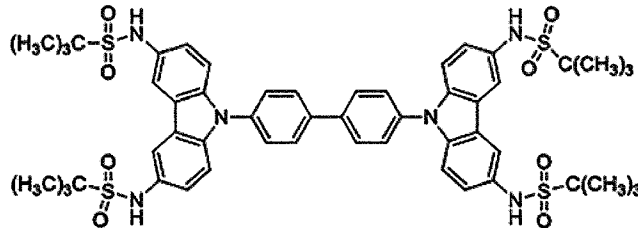
[122]



[123] [화학식 11]

[124] <말단에 설폰아마이드기가 결합된 발광기능을 가진 유기화합물>

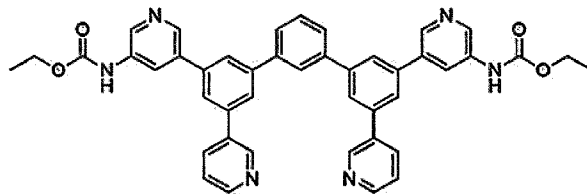
[125]



[126] [화학식 12]

[127] <말단에 우레탄기가 결합된 전자수송기능을 가진 유기화합물>

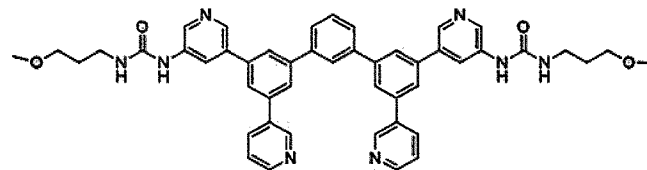
[128]



[129] [화학식 13]

[130] <말단에 우레아기가 결합된 전자수송기능을 가진 유기화합물>

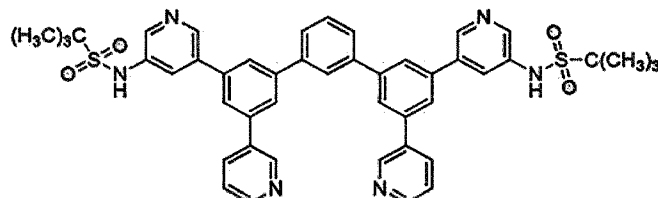
[131]



[132] [화학식 14]

[133] <말단에 설폰아마이드기가 결합된 전자수송기능을 가진 유기화합물>

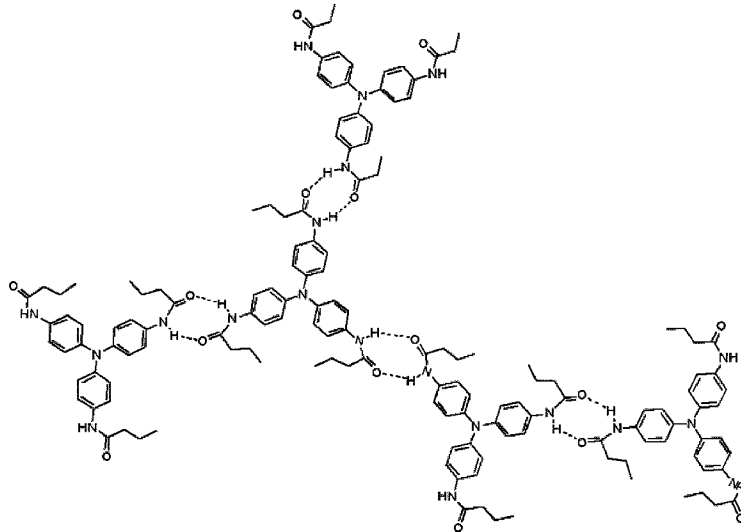
[134]



[135] 상기 [화학식 5] 내지 [화학식 14]와 같이 말단에 적어도 2개 이상의 수소결합 가능 작용기를 포함하는 유기화합물은 120°C 이상(바람직하게는 120°C)의 온도에서 가열되는 것에 의해 아래 [화학식 15]와 같이 수소결합에 의한 가교를 발생시킨다.

[136] [화학식 15]

[137]

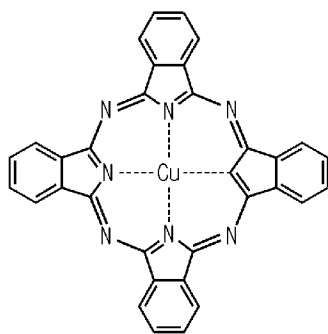


[138] 이렇게 수소결합이 형성된 유기화합물로 이루어진 유기박막의 경우 인접한 유기박막층의 유기용매에 용해되지 않기 때문에 용액공정을 통해 다층의 박막을 적층하더라도 박막이 손상되지 않아 대면적의 다층 구조의 유기전기소자를 제작하는데 최적화된다.

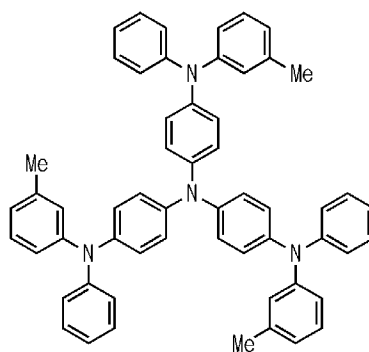
[139] 본 발명의 일 구현예에서, 우레탄기, 우레아기, 아마이드기(설폰아마이드기, 포스포르아마이드기) 등과 같은 수소결합 가능 작용기를 말단에 형성시킬 수 있는 유기전기소자용 유기박막을 형성하는 코어물질들을 구체적으로 나열하면 다음과 같다. 아래에서 나열되는 물질들은 본 발명에 적용될 수 있는 다양한 적용예들을 예시하는 것에 불과하기 때문에 본 발명이 반드시 아래에 적시된 예들로 한정되는 것은 아니다.

[140] (1) 정공주입층(HIL) 물질

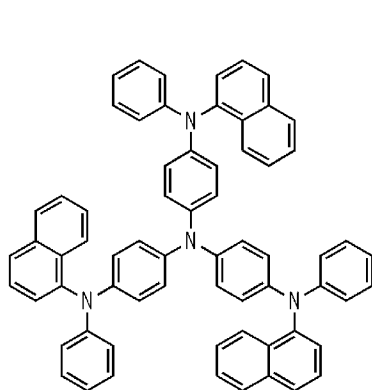
[141]



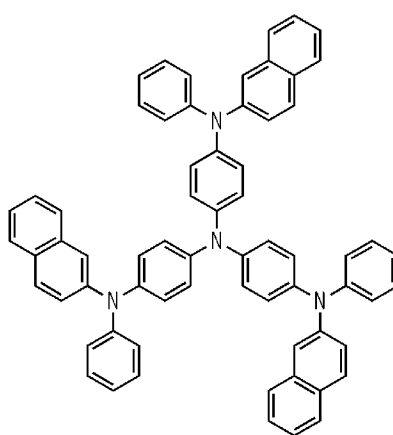
Copper Phthalocyanine
(CuPc), IP=5.0eV



4,4',4''-tris[methylphenyl(phenyl)amino]
triphenylamine
(m-MTDATA), IP=5.1eV

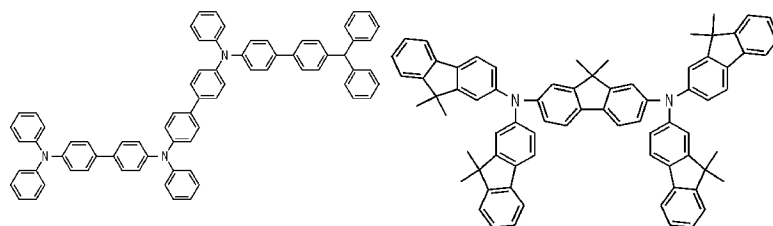


4,4',4''-tris[1-naphthyl(phenyl)amino]
triphenylamine
(1-TNATA)

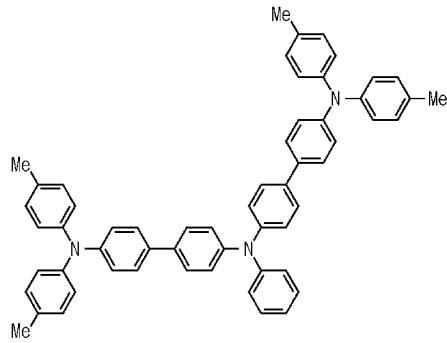


4,4',4''-tris[2-naphthyl(phenyl)amino]
triphenylamine
(2-TNATA), T_g=110°C, IP=5.1eV

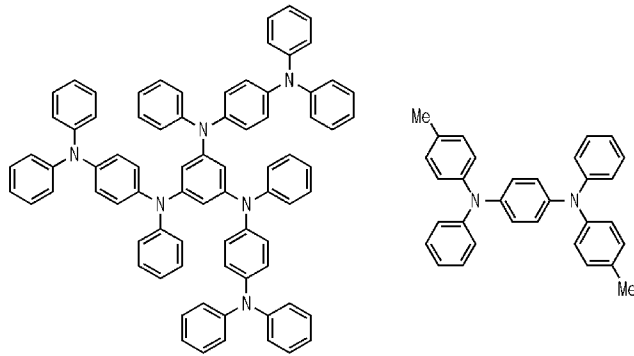
[142]



[143]



HTM1, Tg=110°C, IP=5.1eV

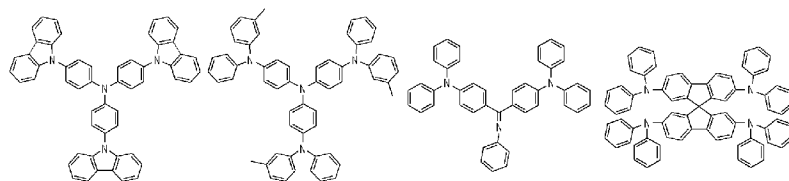
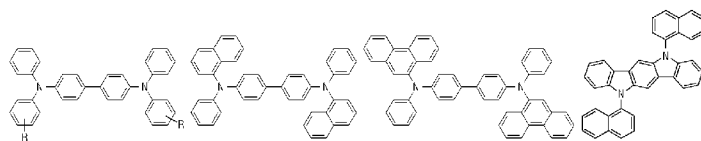
1,3,5-tris[N-(4-diphenylaminophenyl)phenylamino]
benzene (p-DPA-TDAB)

[144] (2) 정공수송층(HTL) 물질

[145] 유기전기소자의 정공수송층(HTL) 물질로 가장 많이 사용되는 대표적인 구조는 아래의 트리아릴아민(triaryl amine) 유도체, 카르바졸(Carbazole) 유도체, 플루오린(fluorine) 유도체, 폴리머계 물질(polymer based material) 등이다.

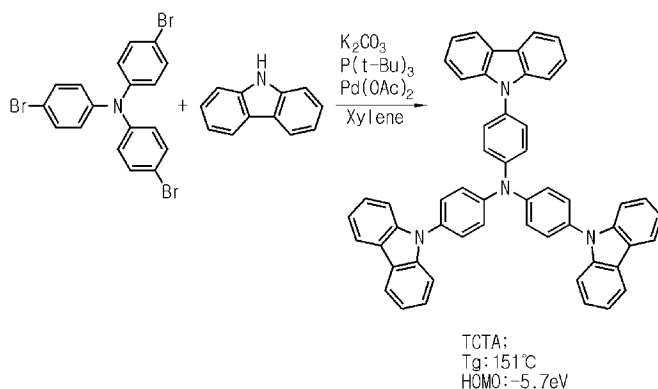
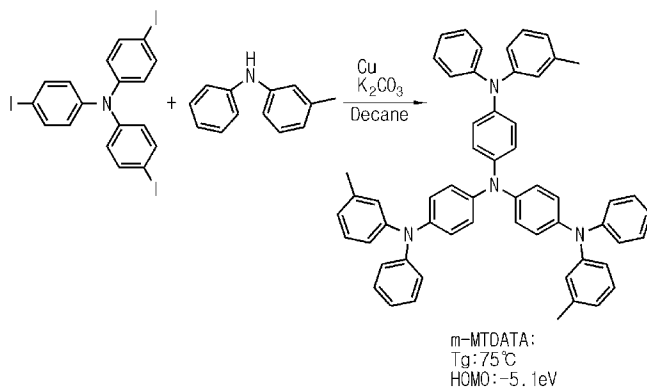
[146] 1) 트리아릴아민(triaryl amine) 유도체

[147]



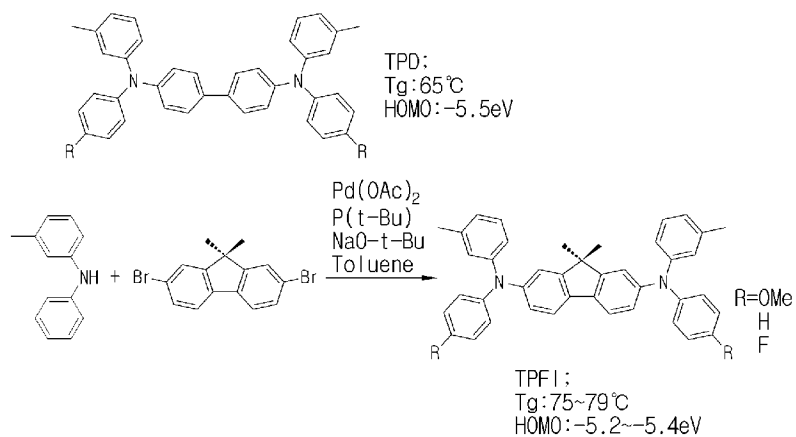
[148] 2) 카르바졸(Carbazole) 유도체

[149]



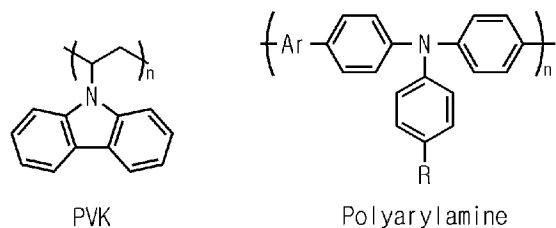
[150] 3) 플루오린(fluorine) 유도체

[151]



[152] 4) 폴리머계 물질(polymer based material)

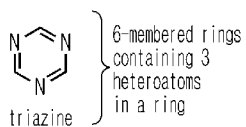
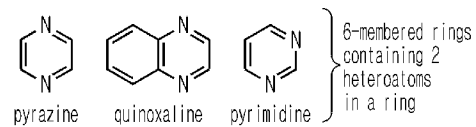
[153]



[154] (3) 전자수송층(ETL) 물질

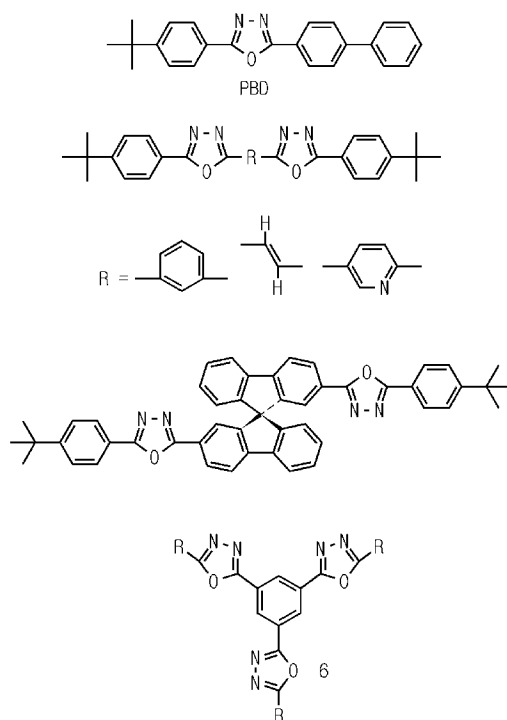
[155] 1) 피리딘 유도체

[156]



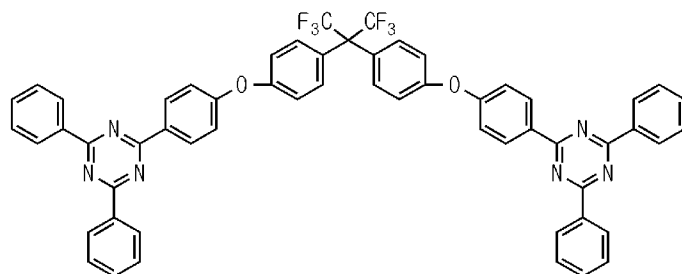
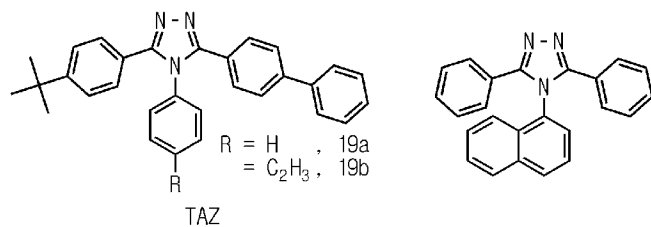
[157] 2) 옥사다리아졸 그룹(Oxadiazole group)

[158]



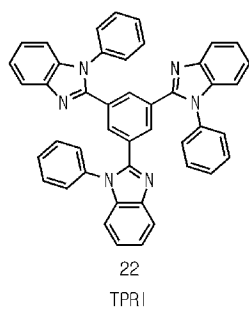
[159] 3) 아졸 그룹(azole group)

[160]



[161] 4) 벤조이미다졸 그룹(benzimidazole group)

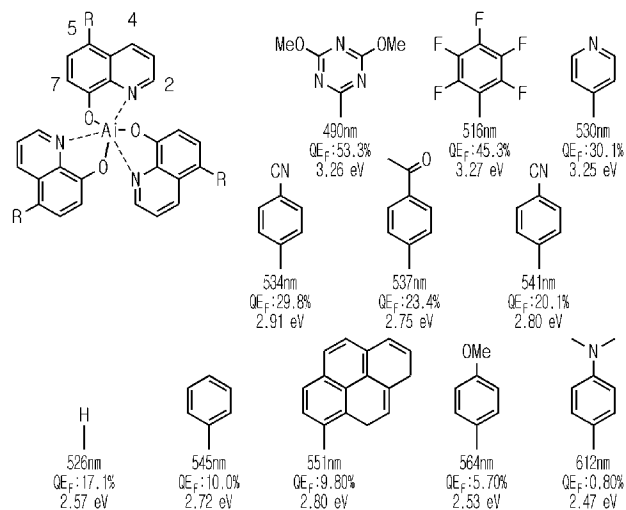
[162]



[163] 5) 메탈킬레이트(metalchelate)

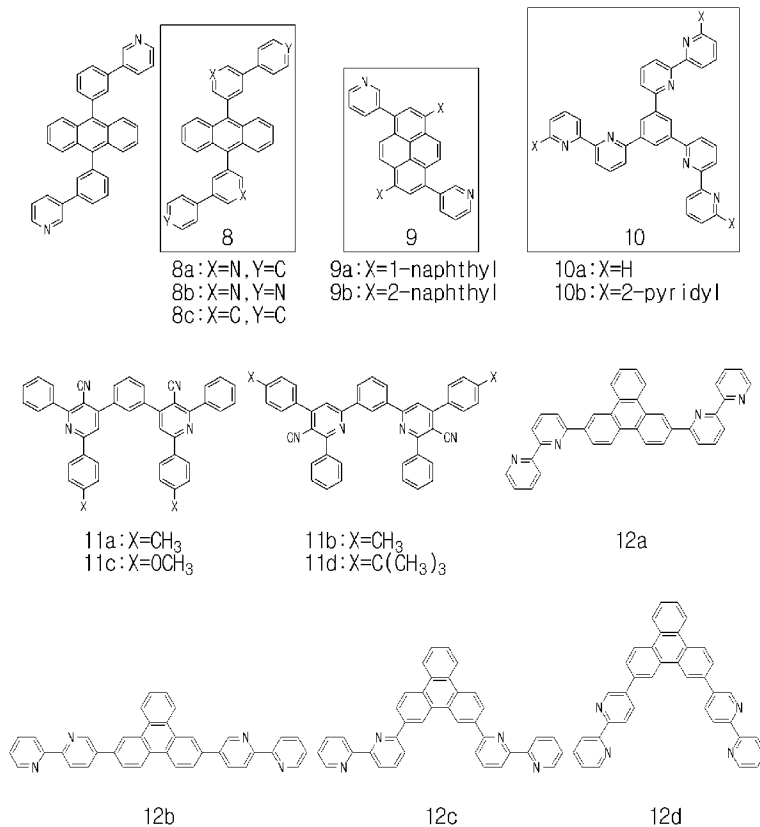
[164]

Alq₃ derivatives - Max. emission, PLQE, band gap



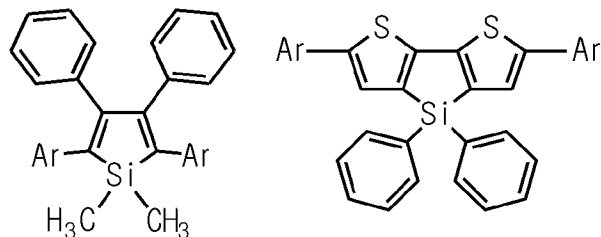
[165] 6) 6원자 헤테로고리(six-membered heterocycle)

[166]



[167] 7) 실롤계 물질(silole-based material)

[168]

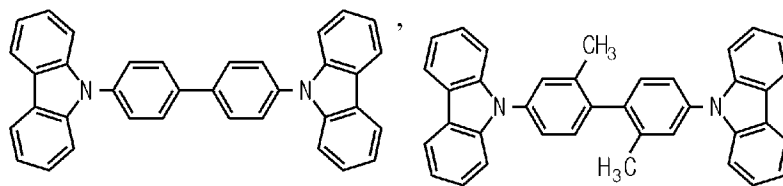


[169] (4) 발광층(EML) 물질

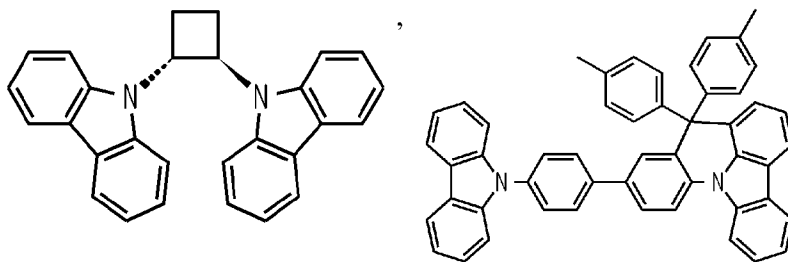
[170] 유기전기소자의 발광층(EML) 물질은 크게 1) 정공 수송 타입(Hole transport type), 2) 전자 수송 타입(electron transport type), 3) 쌍극자 수송 타입(Bipolar transport type)으로 나눌 수 있다. 또한, 사용되는 소재로 나누어 보면 카르바졸계(carbazole-based), 테트라페닐실란계(tetraphenylsilane based), 산화포스핀계(phosphine oxide based), 및 트리아릴아민계(triarylamine based) 등으로 나눌 수 있다.

[171] 1) 정공 수송 타입(Hole transport type)

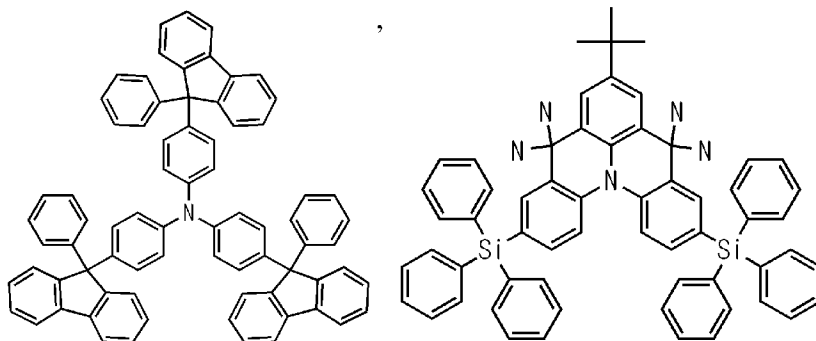
[172]



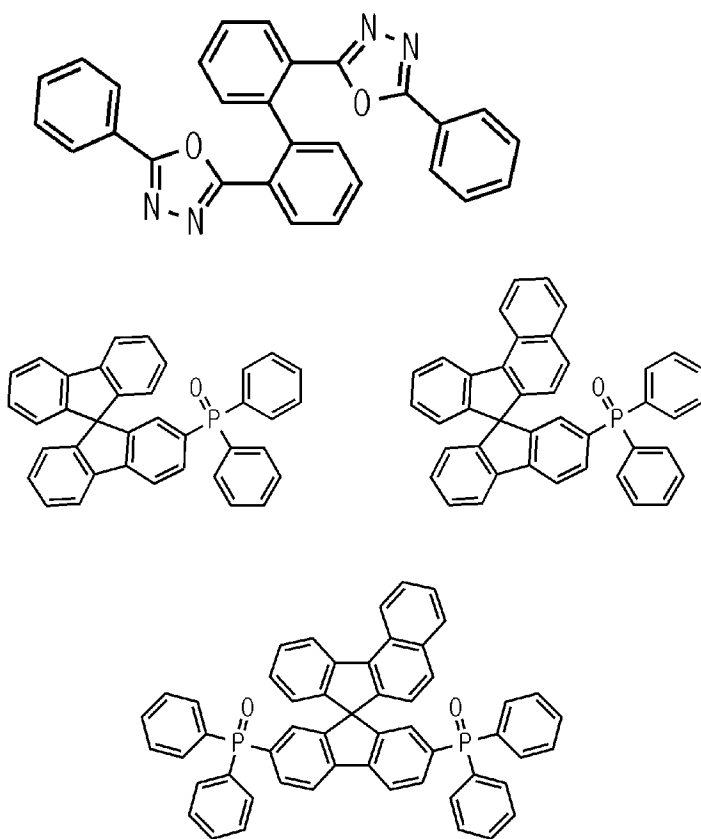
[173]



[174]

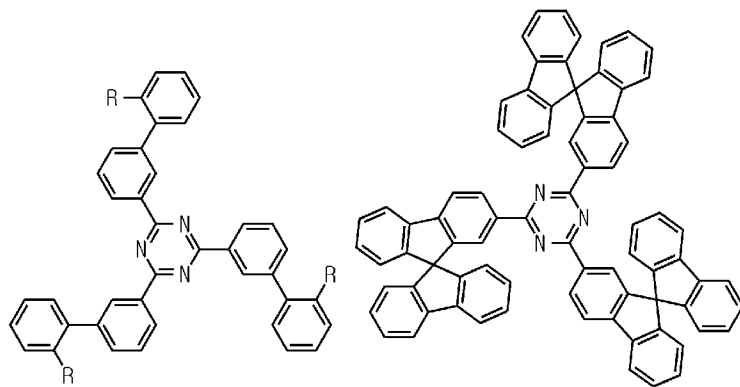


[175]

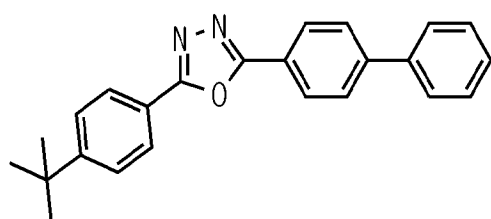


[176] 2) 전자 수송 타입(electron transport type)

[177]

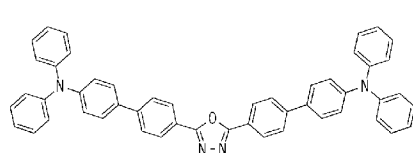
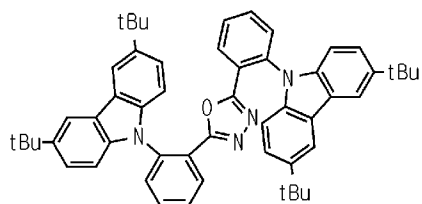
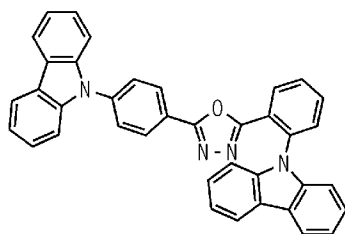
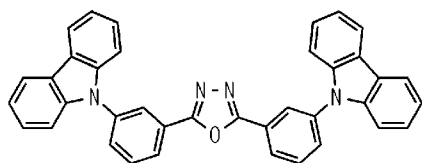


[178]

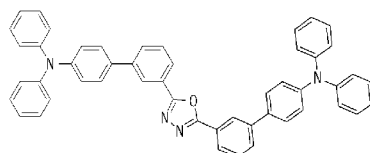


PBD

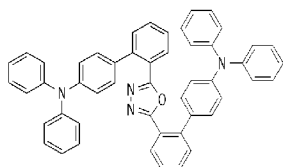
[179]



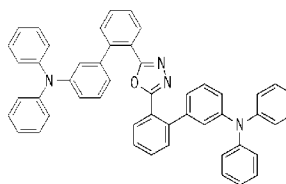
p-TPA-p-OXD



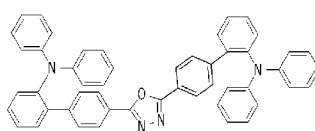
p-TPA-m-OXD



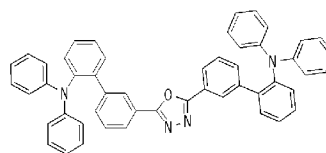
p-TPA-o-OXD



m-TPA-o-OXD



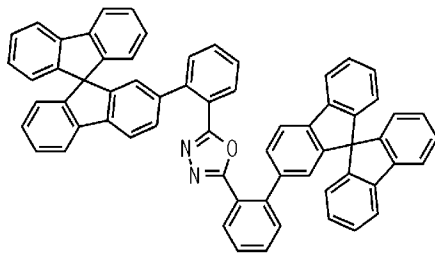
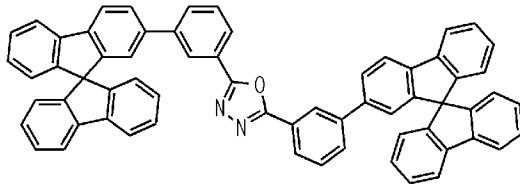
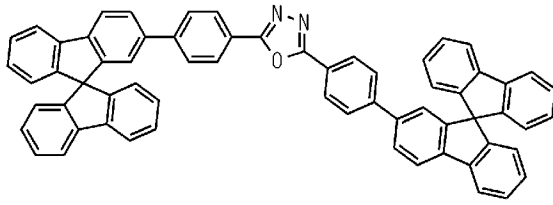
o-TPA-p-OXD



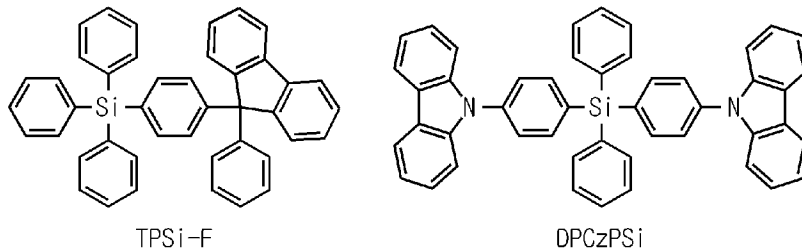
o-TPA-m-OXD

[180] 3) 쌍극자 수송 타입(Bipolar transport type)

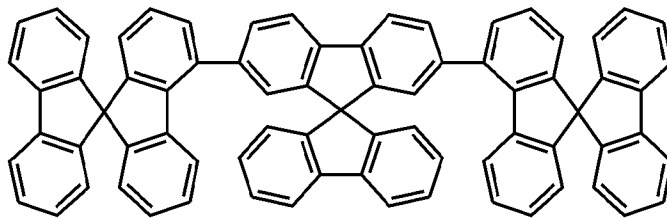
[181]



[182]



[183]



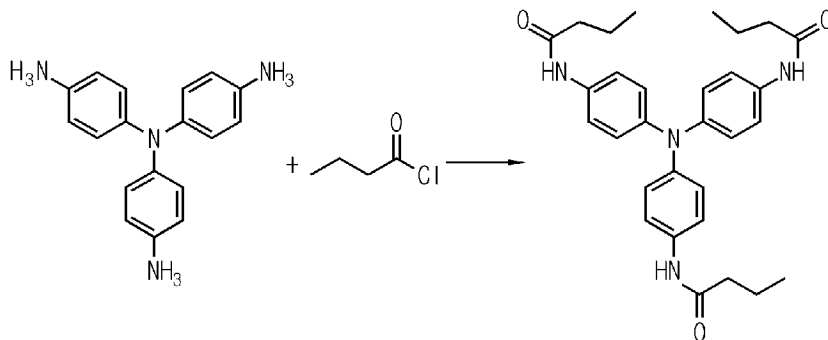
[184] 본 발명의 다른 구현예에서, 본 발명에 따른 말단에 적어도 2개 이상의 수소결합 가능 작용기를 포함하는 유기화합물을 포함하는 잉크 조성물을 제공한다.

[185] 상기 잉크 조성물은 용매를 포함하는 용액 또는 현탁액일 수 있고, 상기 용매는, 예를 들어, 아니솔, 디메틸 아니솔, 크실렌, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 톨루엔, 메시틸렌, 메틸 벤조에이트, 다이옥산, 테트라하이드로 퓨란, 메틸 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로 피란, 테트라린, 베라트롤, 클로로벤젠, N-메틸 피롤리돈, N,N-디메틸포름아마이드, 디메틸술폭사이드 및 이들의

- 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함할 수 있다.
- [186] 상기 잉크 조성물을 도포한 뒤 용매를 제거하여 성막함으로써 유기 박막층을 형성할 수 있다. 상기 잉크 조성물은 안료 또는 염료를 더 포함할 수 있다. 상기 잉크 조성물은 인광 도펀트 또는 형광 도펀트를 더 포함할 수도 있다.
- [187] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 다층으로 적층되어 있는 유기전기소자에 있어서, 상기 유기 박막층 중 적어도 1층이 말단에 적어도 하나 이상의 수소결합 가능 작용기를 포함하는 유기화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기전기소자를 제공한다. 특히, 상기 유기전기소자는 유기전계발광소자(OLED)인 것이 바람직하다.
- [188] 상기 유기 박막층은 본 발명에 따른 유기화합물을 포함하는 상술한 잉크 조성물을 이용하여 용액공정으로 성막하여 제조될 수 있다. 이러한 용액 공정은 스핀코팅, 그라비아 오프셋 인쇄, 리버스 오프셋 인쇄, 스크린 인쇄, 롤투롤 인쇄, 슬롯다이코팅, 침지코팅, 스프레이코팅, 닥터블레이드 코팅, 잉크젯 코팅으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나의 방법을 포함한다.
- [189] 상기 유기 박막층은 상기 유기화합물이 발광층(EML)물질, 정공주입층(HIL)물질, 정공수송층(HTL)물질, 전자주입층(EIL)물질, 전자수송층(ETL)물질, 전자차단층(EBL) 물질 및 정공차단층(HBL) 물질로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하여 형성된 층을 포함할 수 있다. 상기 발광층 물질은 인광 또는 형광 호스트 및 인광 도펀트 또는 형광 도펀트 물질일 수 있다.
- [190] 특히, 상기 유기전계발광소자(OLED)는 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 음극이 이 순서대로 적층된 구조를 가질 수 있다. 상기 발광층은 본 발명에 따른 유기화합물과 함께, 적색, 녹색, 청색 또는 백색을 포함하는 인광 도펀트 또는 형광 도펀트를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 인광 도펀트는 Ir, Pt, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb 및 Tm으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 유기금속화합물일 수 있다.
- [191] 상기 정공수송층, 정공주입층, 정공차단층, 전자수송층, 전자주입층, 전자차단층 및 발광층은 전술한 본 발명에 따른 유기화합물을 포함할 수 있다.
- [192] 이하에서, 본 발명에 따른 유기전기소자로서 유기전계발광소자에 대하여 예를들어 설명한다. 본 발명의 유기전계발광소자는 양극(정공주입전극), 정공주입층(HIL) 및/또는 정공수송층(HTL), 발광층(EML) 및 음극(전자주입전극)이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있으며, 바람직하게는, 양극과 발광층 사이에 전자차단층(EBL)을, 그리고 음극과 발광층 사이에 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL) 또는 정공차단층(HBL)을 추가로 포함할 수 있다.
- [193] 본 발명에 따른 유기전계발광소자의 제조방법으로는, 먼저 기판 표면에 양극용 물질을 통상적인 방법으로 코팅하여 양극을 형성한다. 이때, 사용되는 기판은

투명성, 표면 평활성, 취급 용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 또한, 양극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등이 사용될 수 있다.

- [194] 다음으로, 상기 양극 표면에 정공주입층(HIL) 물질을 스핀 코팅하여 정공주입층을 형성하고, 상기 정공주입층 표면에 정공수송층(HTL) 물질을 스핀 코팅하여 정공수송층을 형성하고, 상기 정공수송층 표면에 발광층(EML) 물질을 스핀 코팅하여 발광층을 형성하고, 상기 발광층 표면에 전자수송층(ETL) 물질을 스핀 코팅하여 전자수송층을 형성한다.
- [195] 이때, 선택적으로는, 발광층과 전자수송층 사이에 정공차단층(HBL)을 추가로 형성하고 발광층에 인광 도펀트를 함께 사용함으로써, 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지할 수 있다. 정공차단층의 형성은 정공차단층 물질을 스핀 코팅하여 실시할 수 있으며, 정공차단층 물질의 경우 본 발명의 유기화합물이 사용될 수 있다.
- [196] 상기 전자수송층 표면에 전자주입층(EIL) 물질을 스핀 코팅하여 전자주입층을 형성한다. 마지막으로, 상기 전자주입층 표면에 음극용 물질을 진공 열증착하여 음극을 형성한다. 이때, 사용되는 음극용 물질로는 리튬(Li), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 사용될 수 있다. 또한, 전면발광 유기전계발광소자의 경우 산화인듐주석(ITO) 또는 산화인듐아연(IZO)를 사용하여 빛이 투과할 수 있는 투명한 음극을 형성할 수도 있다.
- [197] 본 발명에 따른 유기 전계발광소자는 상술한 바와 같은 순서, 즉 양극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공차단층/전자수송층/전자주입층/음극 순으로 제조하여도 되고, 그 반대로 음극/전자주입층/전자수송층/정공차단층/발광층/정공수송층/정공주입층/양극의 순서로 제조하여도 무방하다.
- [198] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 유기전계발광소자를 포함하는 전자장치를 제공한다.
- [199] 이하에서, 본 발명에 따른 유기화합물들의 합성방법을 대표적인 예를 통해서 아래에서 설명한다. 그러나, 본 발명의 유기화합물들의 합성방법이 하기 예시된 방법으로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 유기화합물들은 하기에 예시된 방법과 이 분야의 공지의 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [200] (실시예)
- [201] **합성예 1: SMH-A-H1**
- [202] 하기 [반응식 1]에 따라 정공전달 물질의 일종인 화합물 1(SMH-A-H1)을 합성하였다.
- [203] [반응식 1]
- [204]



[205] 화합물 1(SMH-A-H1)의 제조

[206] 질소 분위기 하에서, 250mL two necked flaks에

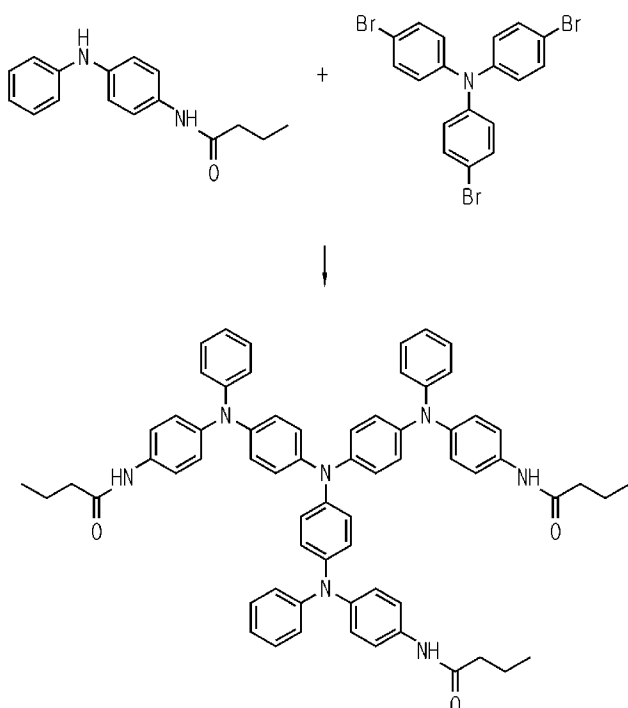
Bis(4-aminophenyl)benzene(3g, 0.01mol)와 dichloromethane(디클로로메탄)(100mL)를 넣어 교반시킨다. Ice-bath로 0°C의 온도를 맞춘 후, MC(50 mL)에 녹인 butyl chloride(3.3 mL, 0.03mol)를 천천히 적가(dropping)한다. Ice-bath를 제거 하고, 4시간동안 80°C에서 반응을 진행시킨다. 반응 종료 후, 고체 상태의 crude를 필터 한 후, dichloromethane으로 여러 번 washing 한다. 컬럼크로마토그래피(MC:MeOH = 1:20)로 정제하여 최종 생성물인 화합물 1(SMH-A-H1)(yiled : 45%)을 얻는다.

[207] **합성예 2 : SMH-A-H2**

[208] 하기 [반응식 2]에 따라 정공전달 물질의 일종인 화합물 2(SMH-A-H2)를 합성하였다.

[209] [반응식 2]

[210]



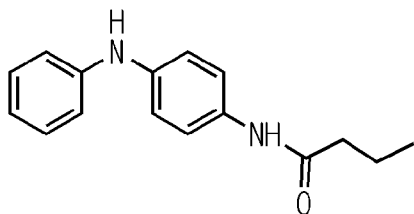
[211] 화합물 2(SMH-A-H2)의 제조

[212] 250mL two necked flaks에 질소 퍼지(purge)를 해주고, sodium hydride(0.3g,

0.012mol)를 넣고 한시간 동안 교반 시키면서 질소 분위기를 유지시켜 준다. 충분히 질소 퍼지(purge)를 해준 후, 반응 플라스크에 하기 구조식의 중간체(1-1)(1.7 g, 0.006 mol)과 tris(4-bromophenyl)amine(1g, 0.002mol)을 각각 DMSO(50mL)에 녹인 후 천천히 첨가한다. 상온에서 48시간 동안 반응을 진행시킨다. 반응 종료 후, 키펠하고 컬럼크로마토 그래피로 순수한 최종 생성물인 화합물 2(SMH-A-H2)(0.38g, yiled : 32%)를 얻는다.

[213] 중간체(1-1)

[214]

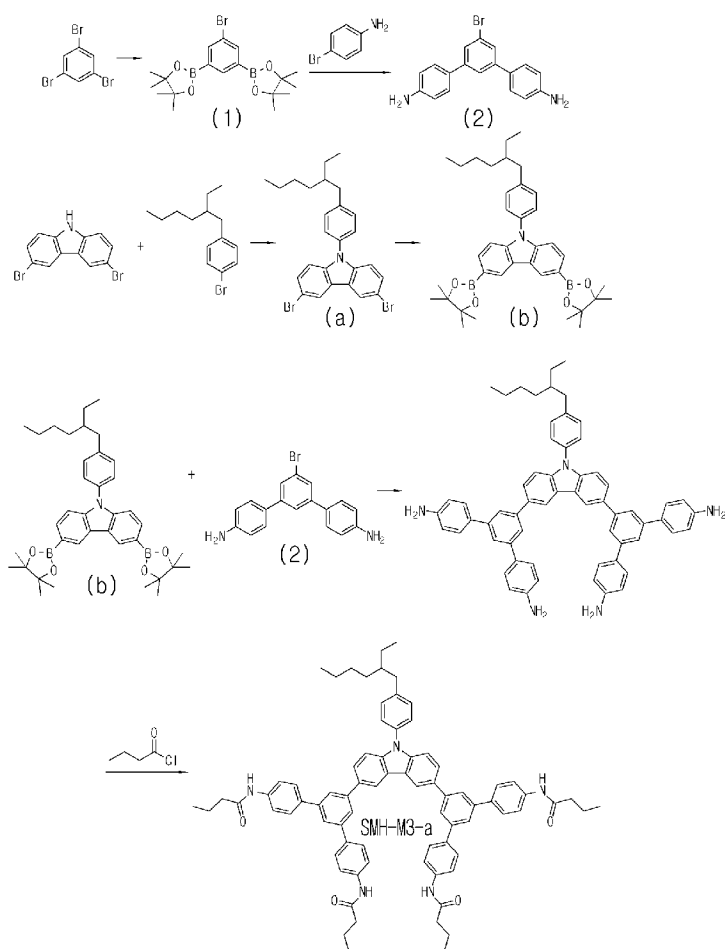


[215] **합성예 3 : SMH-A-M3-1**

[216] 하기 [반응식 3]에 따라 발광호스트 물질의 일종인 화합물 3(SMH-A-M3-1)을 합성하였다.

[217] [반응식 3]

[218]



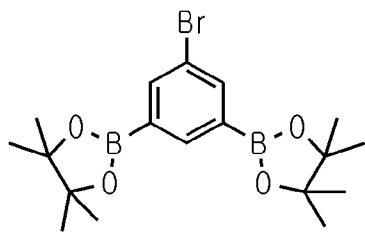
[219] 화합물 3(SMH-A-M3-1)의 제조

[220] (1) 중간체(2-1)의 제조

[221] 질소 분위기하에서 500mL 둥근 바닥 플라스크에 1,3,5-tribromobenzene(7g, 0.022mol), Bis(Pinacolato)diboron(11.3g, 0.044mol), potassium acetate(6.4g, 0.066mol), Pd(pph₃)₄(0.2g, 0.0002mol)을 넣고 1,4-dioxane(200mL)를 넣어 교반시킨다. 110°C에서 24시간 동안 환류시켜 반응을 진행한다. 반응 종료 후 상온에서 식혀 EA로 washing한다. 여과액을 받아 용매를 모두 날린 후, 컬럼 크로마토그래피로(EA : Hx = 1:20) 아래 구조식의 중간체(2-1)(Yield : 5.5 g, 61%)을 얻는다.

[222] 중간체(2-1)

[223]



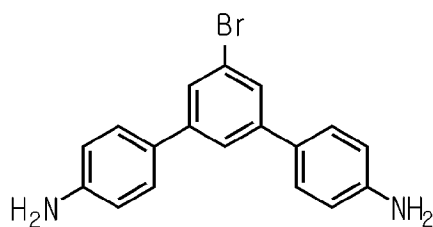
(1)

[224] (2) 중간체(2-2)의 제조

[225] 질소 분위기하에서 250mL two-necked flasks에 상기 중간체(2-1)(3g, 0.007mol), 4-bromoaniline(2.5g, 0.0146mol), Pd(pph₃)₄(0.08g, 0.00007mol)를 넣고, THF(80 mL)를 넣어 교반 시킨다. 플라스크 안에 물질이 모두 녹으면 potassium carbonate solution(2N, 80mL)를 넣는다. 80°C에서 12시간 동안 환류시켜 반응을 진행한다. 반응 종료 후, 상온에서 식히고 EA/증류수로 추출하여 유기층을 분리한다. 분리한 유기층의 용매를 모두 날린 후, 컬럼크로마토그래피(MC : Hx = 1:10)로 정제하여 아래 구조식의 중간체(2-2)(Yield : 0.73g, 31.7 %)를 얻는다.

[226] 중간체(2-2)

[227]



(2)

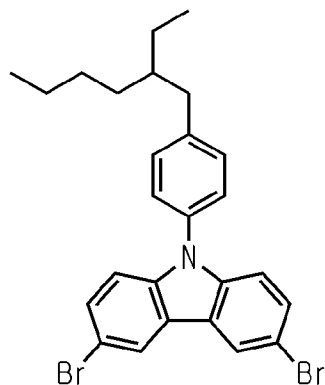
[228] (3) 중간체(2-3)의 제조

[229] 질소 분위기하에서 250mL 둥근바닥 플라스크에 3,6-dibromocarbazole(5g, 0.015mol), 1-bromo-4-(2-ethylhexyl)benzene(4.1g, 0.015mol), cuprous iodide(0.57g, 0.003mol), potassium phosphate(6.4g, 0.03mol), trans-1,2-cyclohexane diamine(1.7mL, 0.015mol)을 넣고, 1,4-dioxane(100mL)을 넣은 후 교반시킨다. 110°C에서 19시간 동안 환류시켜 반응을 진행한다. 반응 종료 후, 상온에서 식힌 후, MC/증류수로 추출하여 유기층을 분리시킨다. 유기층의 용매를 모두 날리고

EA로 washing 한다. 여과액을 받아 EA를 감압제거 한 후,
컬럼크로마토그래피(MC : Hx = 1:10)로 아래 구조식의 중간체(2-3)(Yield : 3.58 g,
46.5%)를 얻는다.

[230] 중간체(2-3)

[231]



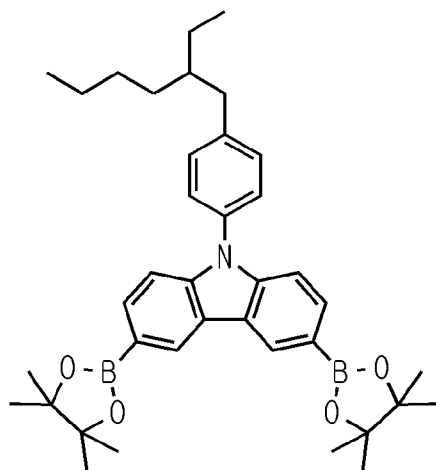
(a)

[232] (4) 중간체(2-4)의 제조

[233] 질소 분위기하에서 250mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 중간체(2-3)(3.5g, 0.0068mol), Bis(Pinacolato)diboron(2.5g, 0.013mol), potassium acetate(0.25g, 0.00226mol), Pd(pph₃)₄(0.07g, 0.000068mol)을 넣고, 1,4-dioxane(80 mL)를 넣은 후 교반시킨다. 110°C에서 24시간 동안 환류시켜 반응을 진행한다. 반응 종료 후 상온에서 식혀 EA로 washing한다. 여과액을 받아 용매를 모두 날린 후, 컬럼크로마토그래피(EA : Hx =1:10)로 아래 구조식의 중간체(2-4)(Yield : 2.3g, 56%)를 얻는다.

[234] 중간체(2-4)

[235]



(b)

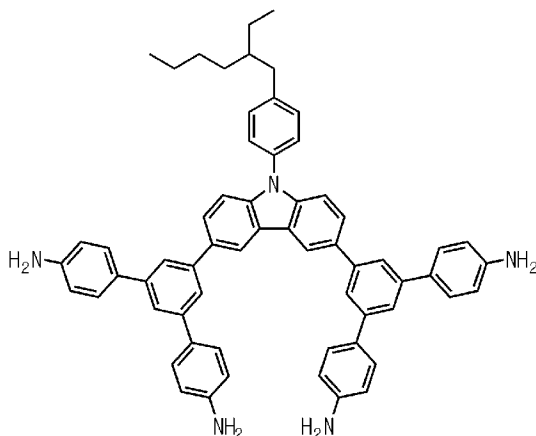
[236] (5) 중간체(2-5)의 제조

[237] 질소 분위기하에서 250mL two-necked flasks에 상기 중간체(2-4)(2g, 0.0033mol), 상기 중간체(2-2)(2.2g, 0.0065mol), Pd(pph₃)₄(0.038g, 0.000003mol)를 넣고,

THF(80mL)를 넣어 교반 시킨다. 플라스크 안에 물질이 모두 녹으면, potassium carbonate solution(2N, 80mL)를 넣는다. 80°C에서 12시간 동안 환류시켜 반응을 진행한다. 반응 종료 후 상온에서 식혀 EA로 washing한다. 여과액을 받아 용매를 모두 날린 후, 컬럼크로마토그래피(EA : Hx = 1 : 25)로 아래 구조식의 중간체(2-5)(Yield:1.28g, 46 %)를 얻는다.

[238] 중간체(2-5)

[239]

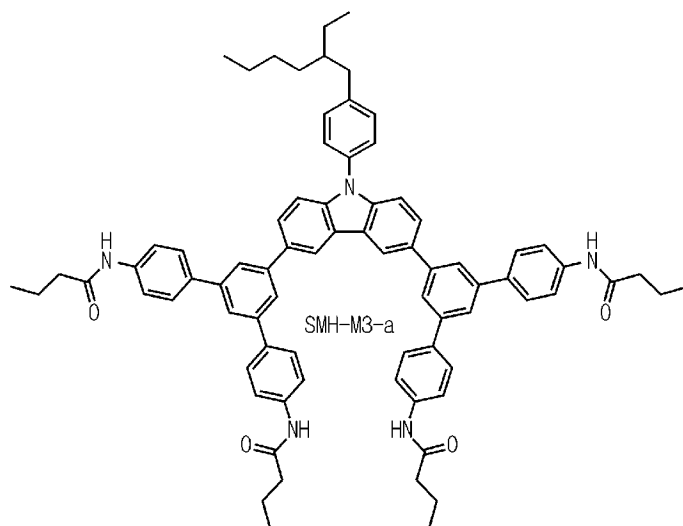


[240] (6) 화합물 3(SMH-A-M3-1)의 제조

[241] 질소 분위기하에서 500mL two-necked flasks에 상기 중간체(2-5)(2g, 0.0023mol)를 넣고 반응 온도를 0°C로 맞춰 준 후, butyryl chloride(0.4 mL, 0.0092mol)를 천천히 교반하며 첨가한다. Pd(pph₃)₄(0.026g, 0.000023mol)를 넣고, THF(50mL)를 넣어 교반시킨다. 플라스크 안에 물질이 모두 녹으면 potassium carbonate solution(2N, 50mL)를 넣는다. 80°C에서 12시간 동안 환류시켜 반응을 진행한다. 반응 종료 후 상온에서 식혀 EA로 washing한다. 여과액을 받아 용매를 모두 날린 후, 컬럼크로마토그래피(EA : Hx = 1:20)로 최종 생성물인 아래 구조식의 화합물 3(2-5)(Yield : 0.83g, 31 %)을 얻는다.

[242] 화합물 3

[243]

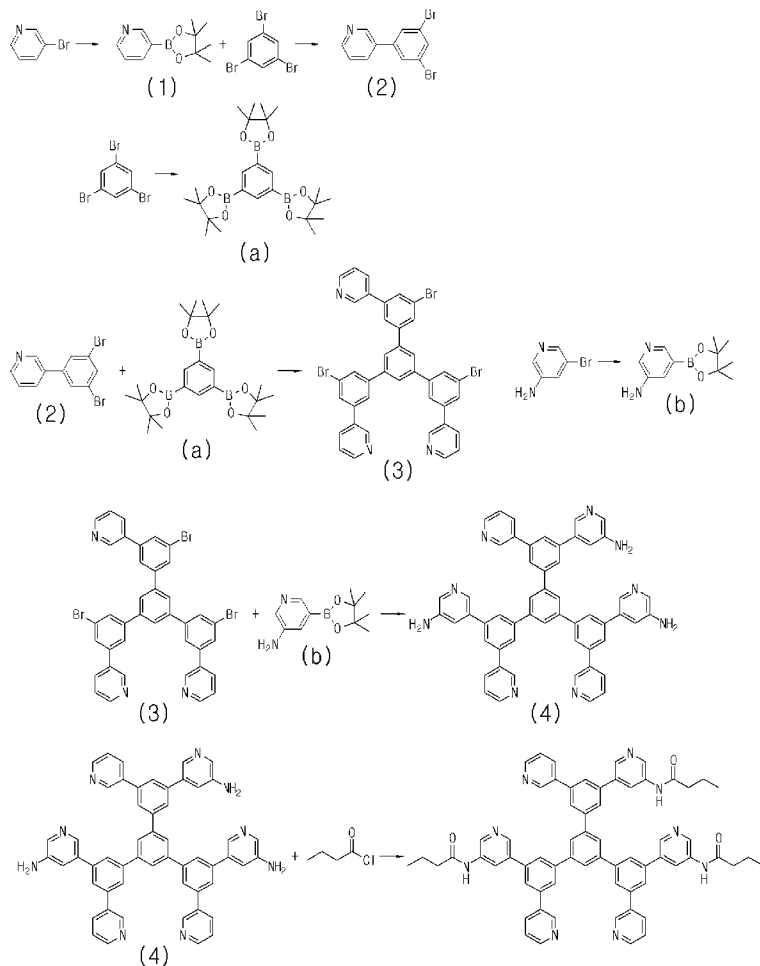


[244] 합성 예 4 : SMH-A-E3

[245] 하기 [반응식 4]에 따라 전자전달 물질의 일종인 화합물 4(SMH-A-E3)를 합성하였다.

[246] [반응식 4]

[247]



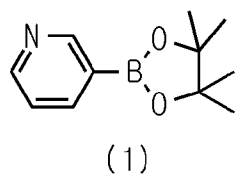
[248] 화합물 4(SMH-A-E3)의 제조

[249] (1) 중간체(3-1)의 제조

[250] 질소 분위기하에서 500mL 둥근 바닥 플라스크에 3-bromopyridine(10g, 0.063mol), Bis(Pinacolato)diboron(16g, 0.063mol), potassium acetate(12g, 0.126mol), Pd(pph₃)₄(0.38g, 0.0004mol)을 넣고 1,4-dioxane(300 mL)를 넣은 후 교반시킨다. 110°C에서 24시간 동안 환류시켜 반응을 진행한다. 반응 종료 후 상온에서 식혀 EA로 washing 한다. 여과액을 받아 용매를 모두 날린 후, 컬럼크로마토그래피(EA : Hx =1:20)로 아래 구조식의 중간체(3-1)(Yield : 11.3g, 87.6%)을 얻는다.

[251] 중간체(3-1)

[252]

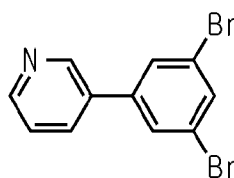


[253] (2) 중간체(3-2)의 제조

[254] 질소 분위기하에서 250mL two-necked flasks에, 상기 중간체(3-1)(11.3g, 0.055mol), 1,3,5-tribromobenzene(5.8g, 0.018mol), $\text{Pd}(\text{pph}_3)_4$ (0.42g, 0.00005mol)를 넣고, THF(150 mL)를 넣어 교반 시킨다. 플라스크 안에 물질이 모두 녹으면, potassium carbonate solution(2N, 150mL)를 넣는다. 80°C에서 12시간 환류시켜 반응을 진행한다. 반응 종료 후, 상온에서 식히고 EA/중류수로 추출하여 유기층을 분리한다. 분리한 유기층의 용매를 모두 날린 후, 컬럼크로마토그래피(EA : Hx = 1:10)로 정제하여 하기 구조식의 중간체(3-2)(Yield : 12.4g, 72%)를 얻는다.

[255] 중간체(3-2)

[256]



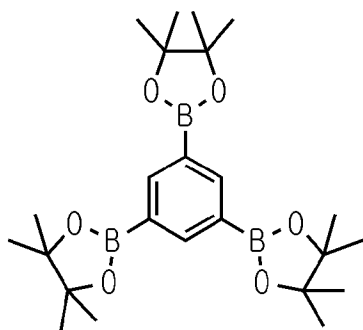
(2)

[257] (3) 중간체(3-3)의 제조

[258] 질소 분위기하에서 1,000mL 둥근 바닥 플라스크에 1,3,5-tribromobenzene(15g, 0.032mol), Bis(Pinacolato)diboron(24g, 0.095mol), potassium acetate(6g, 0.06mol), $\text{Pd}(\text{pph}_3)_4$ (0.3g, 0.0003mol)을 넣고 1,4-dioxane(500 mL)를 넣어 교반시킨다. 110°C에서 24시간 동안 환류시켜 반응을 진행한다. 반응 종료 후 상온에서 식혀 EA로 washing 한다. 여과액을 받아 용매를 모두 날린 후, 컬럼크로마토그래피(MC : Hx = 1:15)로 하기 구조식의 중간체(3-3)(Yield : 6.8g, 47%)을 얻는다.

[259] 중간체(3-3)

[260]



(a)

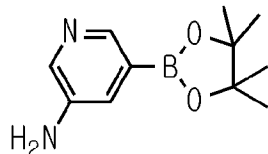
[261] (4) 중간체(3-4)의 제조

[262] 질소 분위기하에서 500mL 둥근 바닥 플라스크에 3-amino-5-bromopyridine(10g, 0.06mol), Bis(Pinacolato)diboron(16g, 0.063mol), potassium acetate(12g, 0.126mol), $\text{Pd}(\text{pph}_3)_4$ (0.38g, 0.0004mol)을 넣고 1,4-dioxane(300 mL)를 넣어 교반시킨다. 110°C에서 24시간 동안 환류시켜 반응을 진행한다. 반응 종료 후 상온에서 식혀

EA로 washing 한다. 여과액을 받아 용매를 모두 날린 후, 컬럼 크로마토그래피(EA : Hx =1:20)로 하기 구조식의 중간체(3-4)(Yield : 10g, 76%)를 얻는다.

[263] 중간체(3-4)

[264]



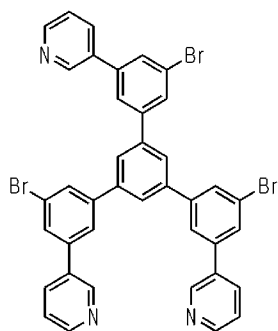
(b)

[265] (5) 중간체(3-5)의 제조

[266] 질소 분위기하에서 500mL two-necked flasks에 상기 중간체(3-2)(12g, 0.038mol), 중간체(3-3)(5.8g, 0.013mol), Pd(pph₃)₄(0.42g, 0.00005mol)를 넣고, THF(150mL)를 넣어 교반 시킨다. 플라스크 안에 물질이 모두 녹으면, potassium carbonate solution(2N, 150mL)를 넣는다. 80°C에서 12시간 동안 환류시켜 반응을 진행한다. 반응 종료 후, 상온에서 식히고 EA/증류수로 추출하여 유기층을 분리한다. 분리한 유기층의 용매를 모두 날린 후, 컬럼크로마토그래피(EA : Hx = 1:20)로 정제하여 하기 구조식의 중간체(3-5)(Yield : 5.3g, 52.6%)를 얻는다.

[267] 중간체(3-5)

[268]



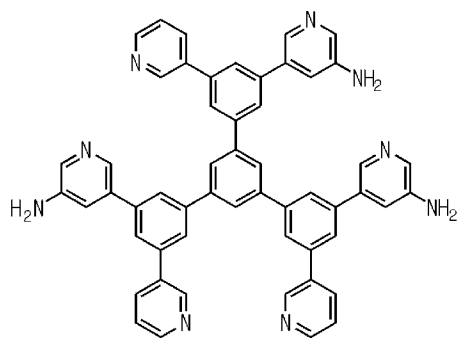
(3)

[269] (6) 중간체(3-6)의 제조

[270] 질소 분위기하에서 250mL two-necked flasks에 중간체(3-4)(5g, 0.023mol), 중간체(3-5)(5.8g, 0.0076mol), Pd(pph₃)₄(0.42 g, 0.00005mol)를 넣고, THF(150 mL)를 넣어 교반시킨다. 플라스크 안에 물질이 모두 녹으면, potassium carbonate solution(2N, 150mL)를 넣는다. 80°C에서 12시간 동안 환류시켜 반응을 진행한다. 반응 종료 후, 상온에서 식히고 EA/증류수로 추출하여 유기층을 분리한다. 분리한 유기층의 용매를 모두 날린 후, 컬럼크로마토그래피(EA : Hx = 1:10)로 정제하여 하기 구조식의 중간체(3-6)(Yield : 2.8g, 46%)을 얻는다.

[271] 중간체(3-6)

[272]



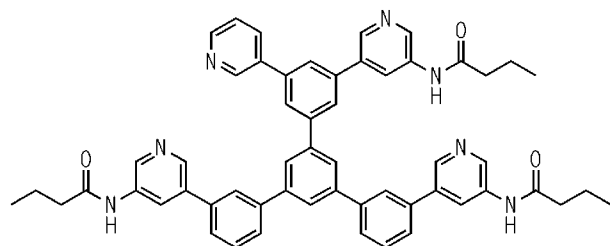
(4)

[273] (7) 화합물 4(SMH-A-E3)의 제조

[274] 질소 분위기하에서 250mL two necked flasks에 중간체(3-6)(1g, 0.0014mol), MC(100 mL)를 넣어 교반시킨다. Ice-bath로 0°C의 온도를 맞춘 후, MC(50 mL)에 녹인 butyl chloride(3.3mL, 0.03mol)를 천천히 적가(dropping)한다. Ice-bath를 제거하고, 4시간동안 80°C에서 반응을 진행시킨다. 반응 종료 후, 고체 상태의 crude를 필터한 후, dichloromethane으로 여러번 washing 한다. 컬럼크로마토그래피(MC : MeOH = 1:20)로 정제 하여 최종 생성물인 하기 구조식의 화합물 4(SMH-A-E3)(Yield : 0.42g, 30 %)를 얻는다.

[275] 화합물 4(SMH-A-E3)

[276]

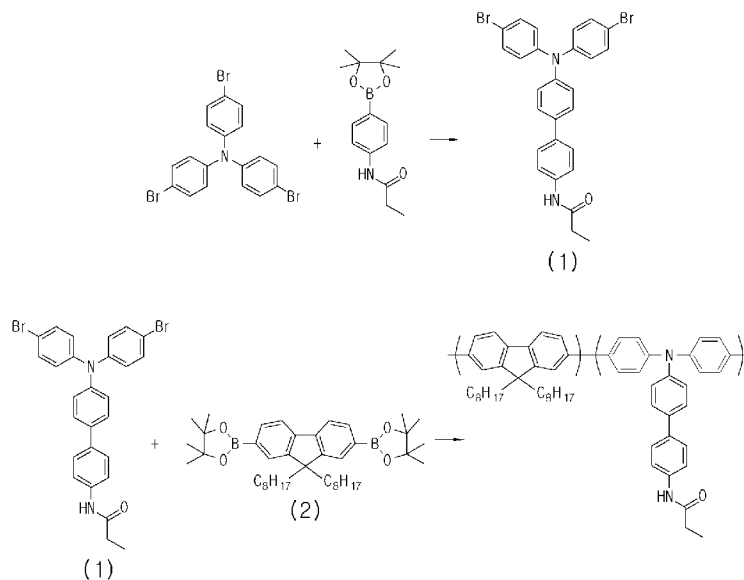


[277] **합성예 5 : 고분자 합성**

[278] 하기 [반응식 5]에 따라 고분자 화합물을 합성하였다.

[279] [반응식 5]

[280]



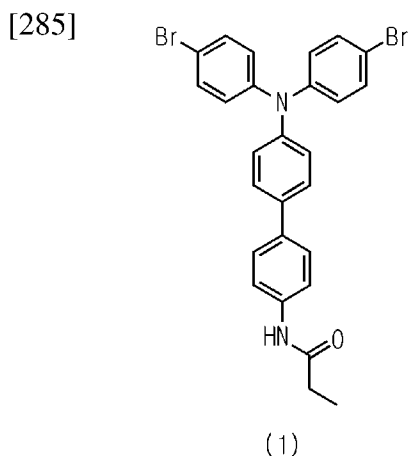
[281] 고분자 합성

[282] (1) 중간생성물(4-1)의 제조

[283] 100ml RBF에 Tris(4-bromophenyl)amine(2g, 4.14mmol), 1,2-Dimethoxyethane 20 ml를 넣고 stirr bar를 넣은 후 질소를 충전한다.

4'-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)acetanilide(1.08g, 4.14mmol), Pd(PPh₃)₄(0.24g, 0.21mmol), 1M Na₂CO₃ 15ml를 넣고 다시 질소 퍼징한 후 24시간 동안 환류시킨다. 반응 종료 후, 고체 상태의 crude를 필터 한 후, dichloromethane으로 여러 번 washing 한다. 컬럼크로마토그래피(MC : MeOH = 1:20)로 정제하여 하기 구조식의 중간생성물(4-1)(Yield : 0.42g, 30%)을 얻는다.

[284] 중간생성물(4-1)

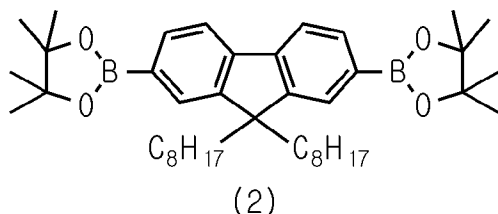


[286] (2) 고분자 중합

[287] 2-neck 500ml RBF에 상기 중간생성물(4-1)(1g, 2.24mmol)과 하기 구조식의 화합물(4-2)(1.03g, 2.24mmol)를 넣고, toluene(30ml)를 넣어 질소 퍼징한다.

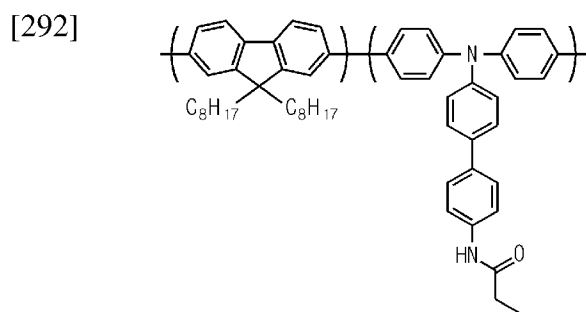
[288] 화합물(4-2)

[289]



[290] 그 후, 4M K_2CO_3 5ml를 넣어주고, $Pd(PPh_3)_4$ (Tetrakis palladium)(0.21g, 0.18mmol)을 넣어준다. 약 10분 동안 탈기(degassing)한 후, 120°C에서 12시간 동안 반응시킨다. Methanol bath에 천천히 한방울씩 떨어뜨려 침전시킨다. 필터링한 후에 메탄올로 여러번 씻어주고, 건조시켜 하기 구조식의 고분자 화합물을 얻는다.

[291] 고분자 화합물



[293] (실험예 1: 용매 저항성 테스트)

[294] 상기 합성예 1 내지 합성예 4를 통해 합성된 물질을 유기용매(chlorobenzene)에 용해시켜 기판상에 스핀 코팅한 후 120°C 오븐에서 30분간 가열하여 아마이드간 수소결합이 형성된 박막을 기판상에 형성시켰다. 그 후, 형성된 박막에 대해 용매 침지 전 UV/Vis spectrum을 측정하고 이를 도 1 내지 도 4에 표시하였다. 또한, 형성된 박막을 유기용매(chlorobenzene)에 5분간 담근 후에 용매를 제거하고, 용매 침지 후 UV/Vis spectrum을 측정하고 이를 도 1 내지 도 4에 표시하였다. 여기서, 도 1은 합성예 1의 유기화합물에 대한 UV/Vis spectrum이고, 도 2는 합성예 2의 유기화합물에 대한 UV/Vis spectrum이고, 도 3은 합성예 3의 유기화합물에 대한 UV/Vis spectrum이며, 도 4는 합성예 4의 유기화합물에 대한 UV/Vis spectrum이다. 도 1 내지 도 4의 그래프를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 유기화합물로 이루어진 유기박막들은 용매 침지 전 UV/Vis spectrum과 용매 침지 후 UV/Vis spectrum간에 어떠한 의미 있는 차이가 발생하지 않는다. 즉, 본 발명의 실시예에 따른 유기화합물들은 용매에 대한 저항성을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 말단에 적어도 하나 이상의 아마이드 작용기를 포함하는 본 발명의 유기화합물은 특정한 온도 조건(120°C에서 30분간 가열)에서 상기 [화학식 2]와 같이 아마이드 작용기간에 수소결합이 발생하여 용매에 대한 저항성을 갖게 됨을 알 수 있다.

[295] (실험예 2: 유기전기소자 성능 테스트)

[296] <실시예>

[297] ITO 기판을 깨끗이 세척한 후에 PEODT:PSS를 스핀코팅한 후에 120°C에서 20분간 열처리하여 정공주입층(HIL)을 제조하였다. 상기 합성예 2의 유기화합물을 클로로벤젠(chlorobenzene)으로 용해시킨 용액을 정공주입층(PEDOT:PSS 박막) 위에 스핀 코팅한 후, 120°C에서 30분간 열처리하여 20nm 두께의 정공수송층(HTL)을 제조하였다. 상기 합성예 3의 유기화합물과 8wt%의 Ir(mppy)₃를 클로로벤젠(chlorobenzene)에 용해시켜 녹색 발광층 용액을 제조하였다. 이렇게 제조된 녹색 발광층 용액을 상기 정공수송층(HTL) 위에 스핀 코팅한 후에 120°C에서 30분간 열처리하여 30nm 두께의 발광층을 제조하였다. 이 발광층 위에 상기 합성예 4의 유기화합물 용액을 스핀 코팅한 후 120°C에서 30분간 열처리하여 30nm 두께의 전자 수송층(ETL)을 완성하였다. 이 전자수송층(ETL) 위에 LiF와 Al을 진공 증착하여 전극을 형성함으로써 실시예의 녹색 인광소자를 완성하였다.

[298] <비교예>

[299] ITO 기판을 깨끗이 세척한 후에 PEODT:PSS를 스핀코팅한 후에 120°C에서 20분간 열처리하여 정공주입층(HIL)을 제조하였다. 이 HIL층 위에 m-MTDATA를 20nm 두께로 진공 증착하여 HTL층을 제조하고, 이 HTL층 위에 CzTP와 8wt%의 Ir(mppy)₃를 동시에 진공 증착하여 30nm 두께의 녹색 인광 발광층을 제조하였다. 발광층 위에 다시 TmPyPB를 30nm 두께로 진공 증착하여 ETL층을 완성하고, 이 ETL층 위에 LiF와 Al을 진공 증착하여 전극을 형성함으로써 비교예의 녹색 인광소자를 완성하였다.

[300] <전류-전압 특성 테스트>

[301] 도 5a는 실시예의 녹색 인광소자의 전류-전압 특성을 나타내는 그래프이고, 도 5b는 비교예의 녹색 인광소자의 전류-전압 특성을 나타내는 그래프이다. 도 5를 참조하면, 실시예와 비교예의 인광소자 모두 전압이 일정수준 이상 증가하는 경우, 전류가 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 용액공정에 의하여 제조된 유기박막으로 구성되는 유기전기소자(실시예)와 진공증착에 의하여 제조된 유기박막으로 구성되는 유기전기소자(비교예) 모두 동등한 효율로 작동되고 있음을 나타낸다.

[302] <전류효율 테스트>

[303] 도 6a는 실시예의 녹색 인광소자의 전류밀도의 변화에 따른 전류효율을 나타내는 그래프이고, 도 6b는 비교예의 녹색 인광소자의 전류밀도의 변화에 따른 전류효율을 나타내는 그래프이다. 도 6을 참조하면, 실시예와 비교예의 인광소자 모두 전압이 일정수준 이상 증가하는 경우, 전류밀도가 0mA/cm² 내지 10mA/cm²인 경우, 전류 효율이 45cd/A 정도로 최대의 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한, 전류 밀도가 증가함에 따라 전류 효율이 감소하는 구간이 존재하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 일정 수준의 전류밀도를 부가하면 되는 것이고, 전류 밀도가 일정 수준 이상으로 증대되는 경우에는 전류의 효율성이

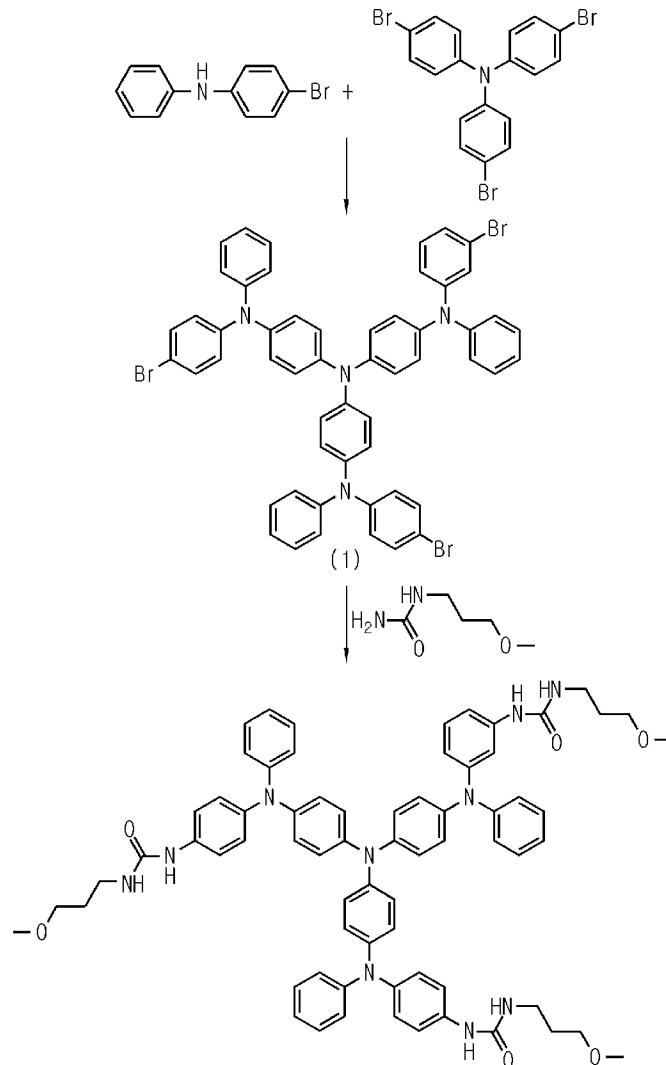
떨어지는바, 유기전기소자가 일정한 수준의 전류를 사용하면서 정상적으로 작동함에 따른 결과임을 확인할 수 있다.

[304] **합성예 6 : 말단에 우레탄기가 결합된 정공수송기능을 가진 유기화합물**

[305] 하기 [반응식 6]에 따라 말단에 우레탄기가 결합된 정공수송기능을 가진 유기화합물(HTL-urethane)을 합성하였다.

[306] [반응식 6]

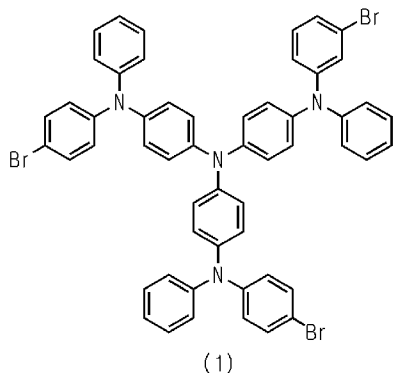
[307]



[308] <중간체 (1)의 제조>

[309] 질소 분위기하에서 250mL 둥근바닥 플라스크에 4-bromo-N-phenylaniline(5g, 0.02mol), tris(4-bromophenyl)amine(2.9g, 0.006mol), cuprous iodide(0.11g, 0.0006mol), potassium phosphate(5.1g, 0.024mol), trans-1,2-cyclohexane diamine(0.69mL, 0.006mol)을 넣고, 여기에 1,4-dioxane(50mL)을 넣어 교반시킨다. 110°C에서 19시간 환류시켜 반응을 진행한다. 반응 종료 후 상온에서 식힌 후, MC/중류수로 추출하여 유기층을 분리시킨다. 유기층의 용매를 감압제거 한 후, 컬럼크로마토그래피로 아래 구조식의 중간체 (1)을 얻는다.

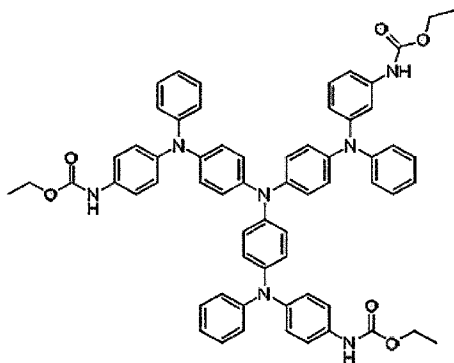
[310]



[311] <HTL-urethane 제조>

[312] 질소 분위기 하에서 250mL 둥근바닥 플라스크에 상기 중간체 (1)(3g, 0.003mol), urethane(1g, 0.009mol), sodium tert-butoxide(0.43g, 0.0045mol), Pd(dba)(0.2g, 0.00016mol)을 넣는다. 여기에 Toluene(50mL)를 넣고, 100°C에서 24시간 반응을 진행 한다. 반응 종료 후, 추출하여 유기층을 분리 시킨다. 여과액을 받아 감압제거 한 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 아래 구조식의 HTL-urethane을 얻는다.

[313]



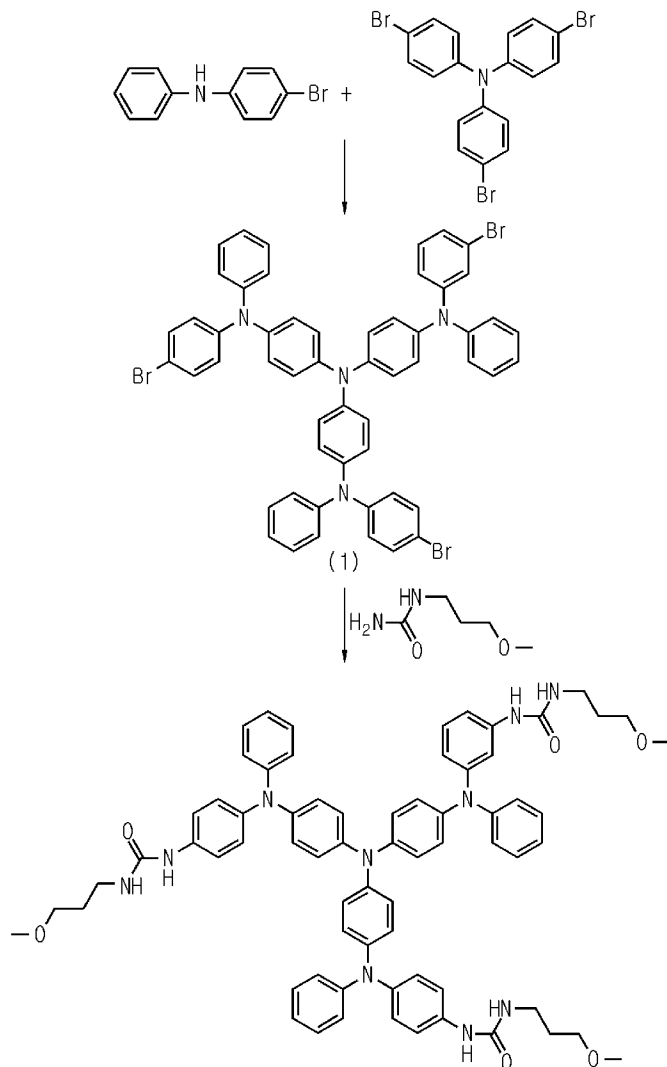
[314] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$; $\delta = 9.15(\text{s}, -\text{NH}-)$, $7.39(\text{d}, -\text{CH}-)$, $7.20(\text{t}, -\text{CH}-)$, $6.97-6.61(\text{m}, -\text{CH}-)$, $6.38(\text{s}, -\text{CH}-)$, $4.13(\text{t}, -\text{CH}_2-)$, $1.29(\text{t}, -\text{CH}_3)$

[315] 합성예 7:: 말단에 우레아기가 결합된 정공수송기능을 가진 유기화합물

[316] 하기 [반응식 7]에 따라 말단에 우레아기가 결합된 정공수송기능을 가진 유기화합물(HTL-urea)을 합성하였다.

[317] [반응식 7]

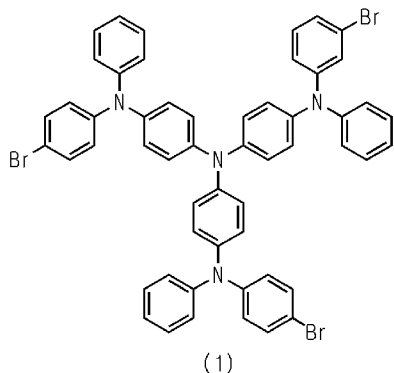
[318]



[319] <중간체 (1)의 제조>

[320] 질소 분위기하에서 250mL 둥근바닥 플라스크에 4-bromo-N-phenylaniline(5g, 0.02mol), tris(4-bromophenyl)amine(2.9g, 0.006mol), cuprous iodide(0.11g, 0.0006mol), potassium phosphate(5.1g, 0.024mol), trans-1,2-cyclohexane diamine(0.69mL, 0.006mol)을 넣고, 여기에 1,4-dioxane (50mL)을 넣어 교반시킨다. 110°C에서 19시간 환류시켜 반응을 진행한다. 반응 종료 후, 상온에서 식힌 후, MC/증류수로 추출하여 유기층을 분리 시킨다. 유기층의 용매를 감압제거 한 후, 컬럼크로마토그래피로 아래 구조식의 중간체 (1)를 얻는다.

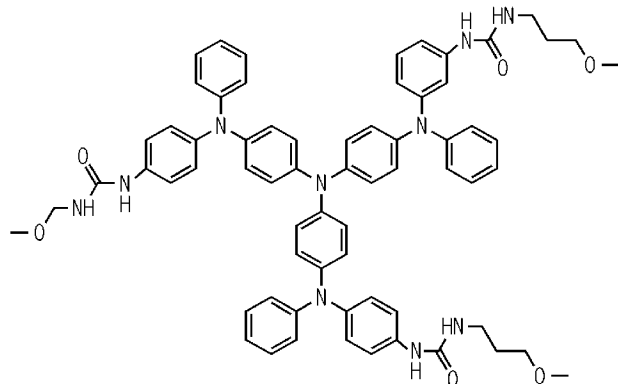
[321]



[322] <HTL-urea 제조>

[323] 질소 분위기 하에서 250mL 둥근바닥 플라스크에 상기 중간체 (1)(3g, 0.003mol), N-(3-methoxypropyl)urea(1.2g, 0.009 mol), phosphoric acid(0.44g, 0.0045mol), CuI(0.17g, 0.0009mol)을 넣는다. 1,4-dioxane(50mL)를 넣고, 110°C에서 16시간 반응을 진행 한다. 반응 종료 후, 추출하여 유기층을 분리 시킨다. 여과액을 받아 감압제거 한 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 아래 구조식의 HTL-urea을 얻는다.

[324]



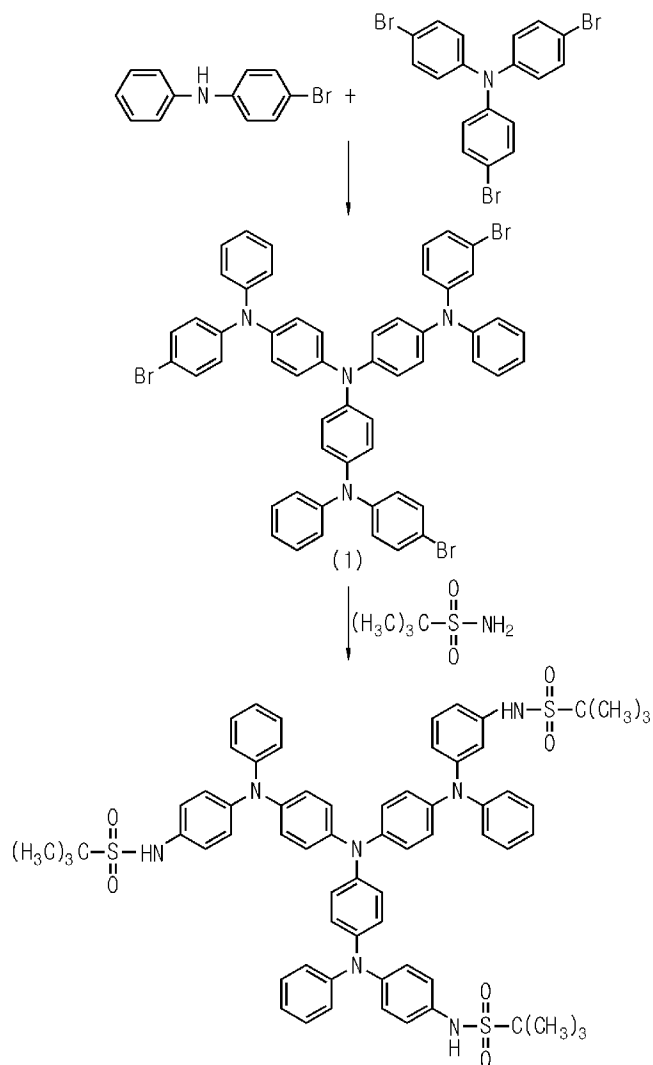
[325] ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz); δ = 7.39(d, -CH-), 7.20(m, -CH-), 6.97-6.81(t, -CH-), 6.63(t, -CH-), 6.38(s, -CH-), 6.0(s, -NH-), 3.37(t, -CH₂-), 3.30(s, -CH₃), 1.73(m, -CH₂-)

[326] 합성예 8 :: 말단에 설포아마이드기가 결합된 정공수송기능을 가진 유기화합물

[327] 하기 [반응식 8]에 따라 말단에 설포아마이드기가 결합된 정공수송기능을 가진 유기화합물(HTL-sulfonamide)을 합성하였다.

[328] [반응식 8]

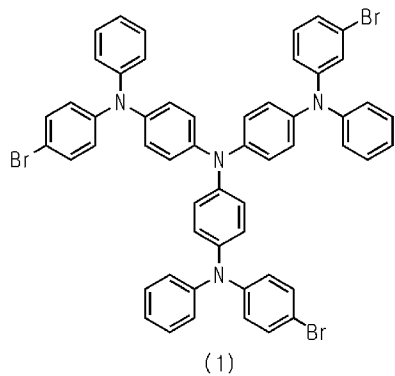
[329]



[330] <중간체 (1)의 제조>

[331] 질소 분위기하에서 250mL 둥근바닥 플라스크에 4-bromo-N-phenylaniline(5g, 0.02mol), tris(4-bromophenyl)amine(2.9g, 0.006mol), cuprous iodide(0.11g, 0.0006mol), potassium phosphate(5.1g, 0.024mol), trans-1,2-cyclohexane diamine(0.69mL, 0.006mol)을 넣고, 여기에 1,4-dioxane (50mL)을 넣어 교반시킨다. 110°C에서 19시간 환류시켜 반응을 진행한다. 반응 종료 후, 상온에서 식힌 후, MC/증류수로 추출하여 유기층을 분리 시킨다. 유기층의 용매를 감압제거 한 후, 컬럼크로마토그래피로 아래 구조식의 중간체 (1)를 얻는다.

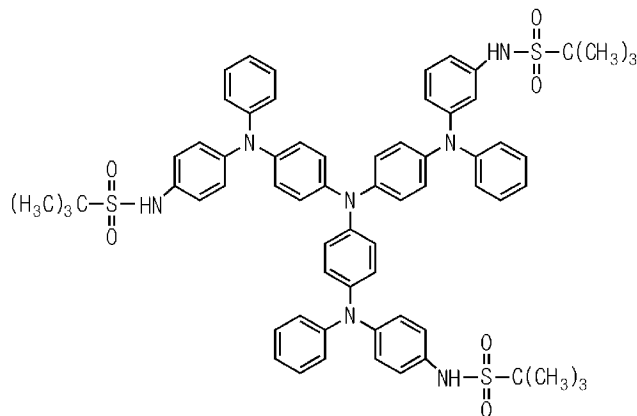
[332]



[333] <HTL-sulfonamide 제조>

[334] 질소 분위기 하에서 250mL 둥근바닥 플라스크에 상기 중간체 (1)(3g, 0.003mol), 2-methylpropane-2-sulfonamide(1.23g, 0.009mol), potassium carbonate(0.53g, 0.0039mol), CuI(0.17g, 0.0009mol)을 넣는다. 여기에 NMP(50mL)를 넣고, 200°C에서 4시간 반응을 진행 한다. 반응 종료 후, 추출하여 유기층을 분리 시킨다. 여과액을 받아 감압제거 한 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 아래 구조식의 HTL-sulfonamide를 얻는다.

[335]



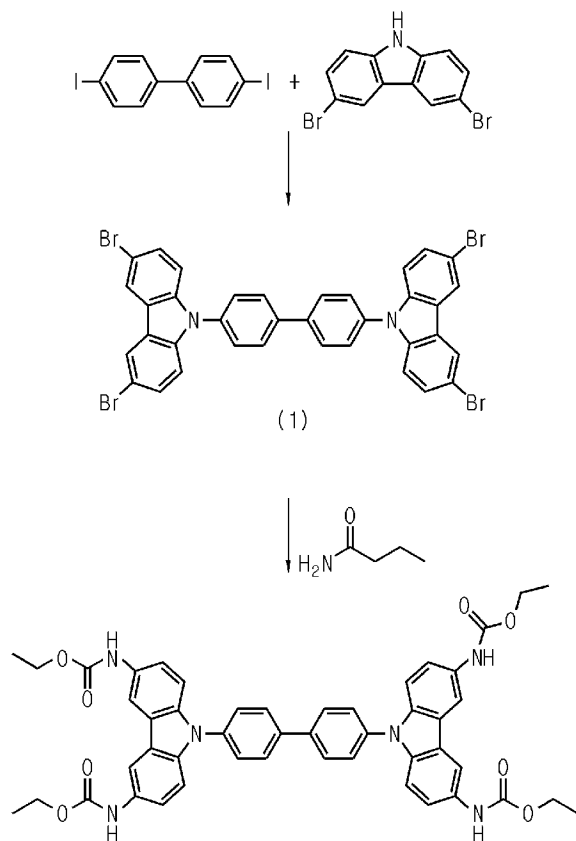
[336] ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz); δ =7.20(m, -CH-), 6.81(m, -CH-), 6.63(d, -CH-), 6.38(s, -CH-), 5.99(d, -CH-), 5.77(d, -CH-), 4.0(s, -NH-), 1.43(s, -CH₃)

[337] 합성예 9 :: 말단에 우레탄기가 결합된 발광 기능을 가진 유기화합물

[338] 하기 [반응식 9]에 따라 말단에 우레탄기가 결합된 발광 기능을 가진 유기화합물(EML-urethane)을 합성하였다.

[339] [반응식 9]

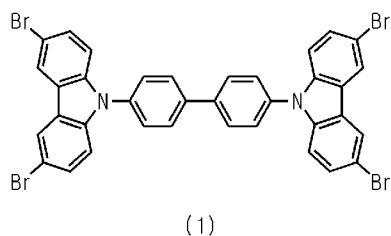
[340]



[341] <중간체 (1)의 제조>

[342] 질소 분위기 하에서 two-neck flask에 4,4'-diiodobiphenyl(5g, 0.016mol), 3,6-dibromocarbazole(10g, 0.032mol), potassium acetate(4.7g, 0.048mol), dibenzo-18-crown-6(1.7g, 0.0048mol), CuI(0.03g, 0.00016mol)을 넣는다. 그 후 플라스크에 DMF(100mL)를 넣고, 120°C에서 12시간 반응을 진행한다. 반응 종료 후 MC/H₂O로 work up하여 유기층을 분리한 후, 용매를 모두 감압제거 한다. Curde 상태의 물질을 컬럼크로마토그래피로 정제하여 아래 구조식의 중간체 (1)을 얻는다

[343]

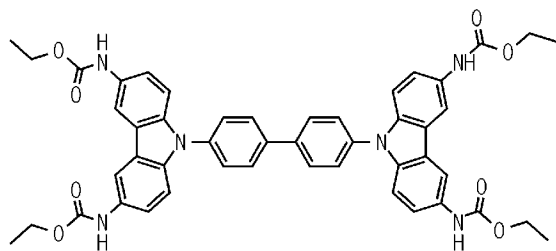


[344] <EML-urethane 제조>

[345] 질소 분위기 하에서 250mL 둥근바닥 플라스크에 상기 중간체 (1)(3g, 0.0037mol), urethane(1.34g, 0.015mol), sodium tert-butoxide(0.58g, 0.006mol), Pd(dba)₃(0.2g, 0.00015mol)을 넣는다. 그 후, Toluene(50mL)를 넣고, 100°C에서 24시간 반응을 진행 한다. 반응 종료 후, 추출하여 유기층을 분리 시킨다. 여과액을 받아 감압제거 한 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 아래 구조식의

EML-urethane을 얻는다.

[346]



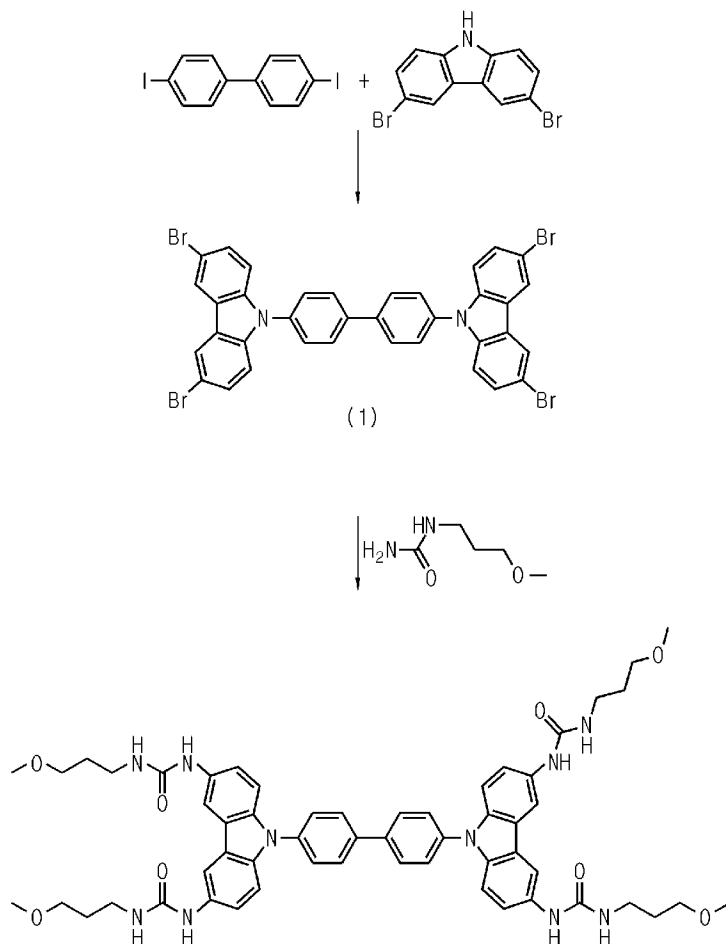
[347] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$; $\delta = 9.15(\text{s}, -\text{NH}-)$, $8.81(\text{d}, -\text{CH}-)$, $7.95(\text{t}, -\text{CH}-)$, $7.68-7.61(\text{m}, -\text{CH}-)$, $7.11(\text{d}, -\text{CH}-)$, $4.13(\text{t}, -\text{CH}_2-)$, $1.29(\text{t}, -\text{CH}_3)$

[348] 합성예 10 :: 말단에 우레아가 결합된 발광 기능을 가진 유기화합물

[349] 하기 [반응식 10]에 따라 말단에 우레아가 결합된 발광 기능을 가진 유기화합물(EML-urea)을 합성하였다.

[350] [반응식 10]

[351]

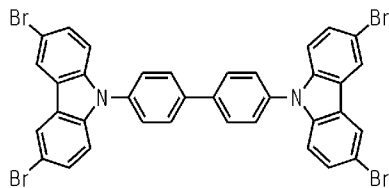


[352] <중간체 (1)의 제조>

[353] 질소 분위기 하에서 two-neck flask에 4,4'-diiodobiphenyl(5g, 0.016mol), 3,6-dibromocarbazole(10g, 0.032mol), potassium acetate(4.7g, 0.048mol), dibenzo-18-crown-6(1.7g, 0.0048mol), CuI(0.03g, 0.00016mol)을 넣는다. 그 후, 플라스크에 DMF(100mL)를 넣고 120°C에서 12시간 반응을 진행한다. 반응 종료

후 MC/H₂O로 work up하여 유기층을 분리한 후, 용매를 모두 감압제거 한다.
Curde 상태의 물질을 컬럼크로마토그래피로 정제하여 아래 구조식의 중간체 (1)을 얻는다.

[354]

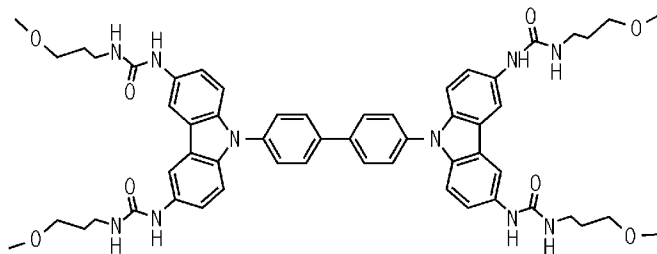


(1)

[355] <EML-urea 제조>

[356] 질소 분위기 하에서 250mL 둥근바닥 플라스크에 상기 중간체 (1)(3g, 0.0037mol), N-(3-methoxypropyl)urea(2g, 0.015mol), phosphoric acid(1.45g, 0.0148mol), CuI(0.17g, 0.0009mol)을 넣는다. 그 후, 1,4-dioxane(50mL)를 넣고 110°C에서 16 시간 반응을 진행 한다. 반응 종료 후, 추출하여 유기층을 분리 시킨다. 여과액을 받아 감압제거 한 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 하기 구조식의 EML-urea을 얻는다.

[357]



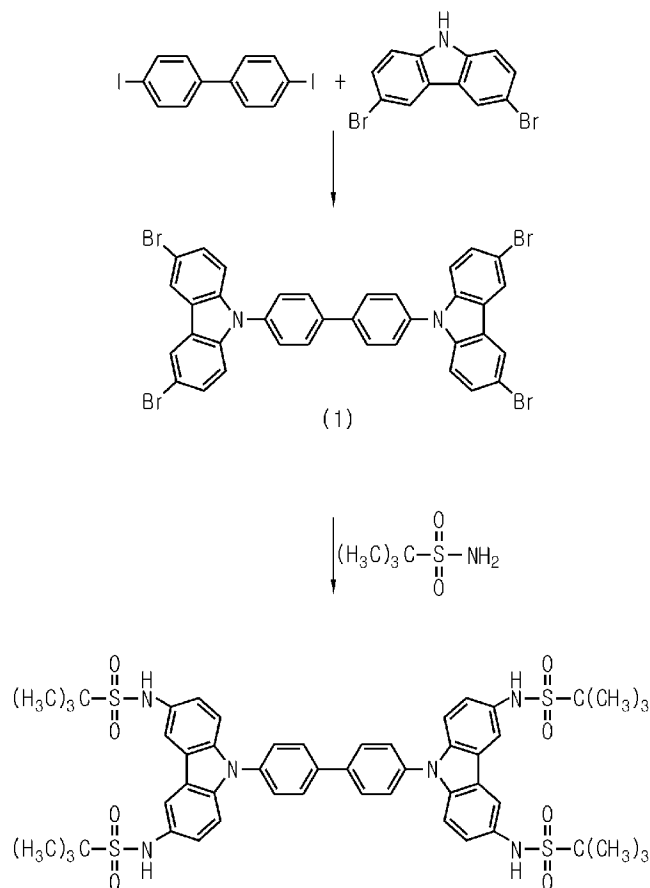
[358] ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz); δ= 8.81(s, -CH-), 7.95-7.61(m, -CH-), 7.11(d, -CH-), 6.0(s, -NH-), 3.37(t, -CH₂-), 3.30(s, -CH₃), 1.73(m, -CH₂-)

[359] 합성예 11:: 말단에 설포아마이드기가 결합된 발광 기능을 가진 유기화합물

[360] 하기 [반응식 11]에 따라 말단에 설포아마이드기가 결합된 발광 기능을 가진 유기화합물(EML-sulfonamide)을 합성하였다.

[361] [반응식 11]

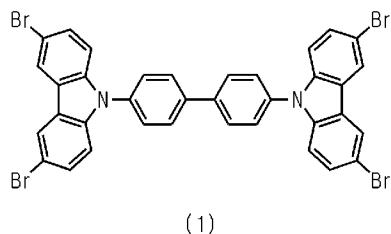
[362]



[363] <중간체 (1)의 제조>

[364] 질소 분위기 하에서 two-neck flask에 4,4'-diiodobiphenyl(5g, 0.016mol), 3,6-dibromocarbazole(10g, 0.032mol), potassium acetate(4.7g, 0.048mol), dibenzo-18-crown-6(1.7g, 0.0048mol), CuI(0.03g, 0.00016mol)을 넣는다. 그 후, 플라스크에 DMF(100mL)를 넣고 120°C에서 12시간 반응을 진행한다. 반응 종료 후 MC/H₂O로 work up하여 유기층을 분리한 후, 용매를 모두 감압제거 한다. Curde 상태의 물질을 컬럼크로마토그래피로 정제하여 아래 구조식의 중간체 (1)을 얻는다.

[365]

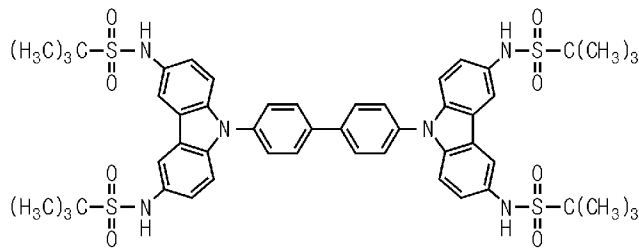


[366] <EML-sulfonamide 제조>

[367] 질소 분위기 하에서 250mL 둥근바닥 플라스크에 상기 중간체 (1)(3g, 0.0037mol), 2-methylpropane-2-sulfonamide(2g, 0.015mol), potassium carbonate(2g, 0.0148mol), CuI(0.17g, 0.0009mol)을 넣는다. 그 후, NMP(50mL)를 넣고 200°C에서 4 시간 반응을 진행 한다. 반응 종료 후, 추출하여 유기층을 분리

시킨다. 여과액을 받아 감압제거 한 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 하기 구조식의 EML-sulfonamide를 얻는다.

[368]



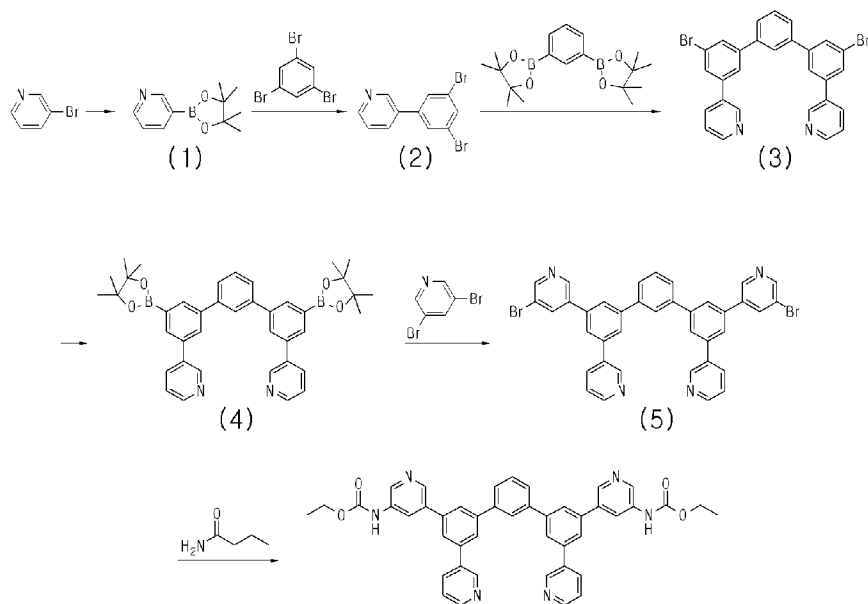
[369] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$; $\delta = 7.79(\text{d}, -\text{CH}-)$, $7.69\text{--}7.63(\text{m}, -\text{CH}-)$, $7.38(\text{d}, -\text{CH}-)$, $5.93(\text{d}, -\text{CH}-)$, $4.0(\text{s}, -\text{NH}-)$, $1.43(\text{s}, -\text{CH}_3)$

[370] **합성예 12 :: 말단에 우레탄기가 결합된 전자수송 기능을 가진 유기화합물**

[371] 하기 [반응식 12]에 따라 말단에 우레탄기가 결합된 전자수송 기능을 가진 유기화합물(ETL-urethane)을 합성하였다.

[372] [반응식 12]

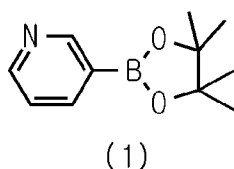
[373]



[374] <중간체 (1)의 제조>

[375] 질소 분위기 하에서 two-neck 플라스크에 3-bromopyridien(3g, 0.02mol), Bis(pinacolato)diboron(2.2g, 0.02mol), $\text{Pd}(\text{pph}_3)_4$ (0.05g, 0.0002mol), potassium acetate(3.7g, 0.038mol)을 넣고 1,4-dioxane(100mL)를 넣어 교반시킨다. 그 후, 80°C 에서 12시간 환류시켜 반응을 진행 한다. 반응 종료 후 상온에서 식혀 EA로 ◯와싱(washing)한 후, 여과액을 받아 컬럼크로마토그래피로 아래 구조식의 중간체 (1)을 얻는다.

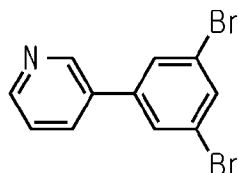
[376]



[377] <중간체 (2)의 제조>

[378] 질소 분위기 하에서 정제한 상기 중간체 (1)(2.5g, 0.012mol), 1,3,5-tribromobenzene(3.7g, 0.012mol), Pd(pph₃)₄(0.02g, 0.00001mol)을 플라스크에 넣고 THF(50mL)를 넣어 교반시킨다. 플라스크 안의 물질이 모두 녹으면 potassium carbonate solution(2N, 50mL)를 넣어 함께 교반시킨다. 80°C에서 12시간 환류시켜 반응을 진행 한다. 반응 종료 후 컬럼크로마토그래피로 아래 구조식의 중간체 (2)를 얻는다.

[379]

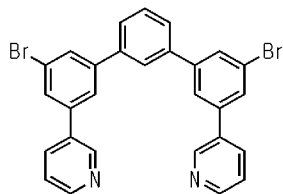


(2)

[380] <중간체 (3)의 제조>

[381] 질소분위기 하에서 two-neck 플라스크에 정제한 상기 중간체 (2)(2g, 0.0064mol), 1,4-benzenediboronic acid bis(pinacol)ester(1g, 0.0032mol), Pd(pph₃)₄ (0.05g, 0.00006mol)를 넣은 후 THF(100mL)을 넣어 교반시킨다. 플라스크 안에 물질이 모두 녹으면 potassium carbonate solution(2N, 100mL)를 넣어 교반시킨다. 80°C에서 12시간 환류시켜 반응을 진행 한다. 반응 종료 후 컬럼크로마토그래피로 아래 구조식의 중간체 (3)을 얻는다.

[382]

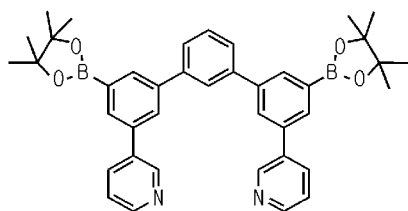


(3)

[383] <중간체 (4)의 제조>

[384] 질소 분위기 하에서 two-neck 플라스크에 정제한 상기 중간체 (3)(2g, 0.0037mol), Bis(pinacolato)diboron(4.8g, 0.0074mol), Pd(pph₃)₄(0.08g, 0.00004mol), potassium acetate(1.5g, 0.0148mol) 을 넣은 후 1,4-dioxane(100mL)를 넣어 교반시킨다. 80°C에서 12시간 환류시켜 반응을 진행 한다. 반응 종료 후 상온에서 식혀 EA로 와싱(washing)한 후, 여과액을 받아 컬럼크로마토그래피로 하기 구조식의 순수한 중간체 (4)를 얻는다

[385]

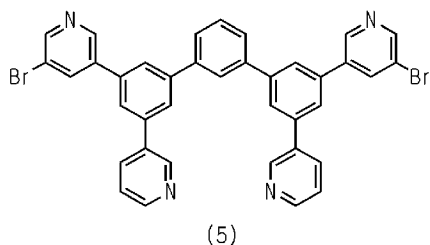


(4)

[386] <중간체 (5)의 제조>

[387] 질소분위기 하에서 two-neck 플라스크에 정제한 상기 중간체 (4)(1.5g, 0.0024mol), 3,5-dibromopyridine(1.1g, 0.0047mol), Pd(pph₃)₄(0.02g, 0.000024mol)를 넣은 후 THF(150mL)을 넣어 교반시킨다. 플라스크 안에 물질이 모두 녹으면 potassium carbonate solution(2N, 150mL)를 넣어 교반시킨다. 180°C에서 12시간 환류시켜 반응을 진행 한다. 반응 종료 후 컬럼크로마토그래피로 순수한 하기 구조식의 중간체 (5)를 얻는다.

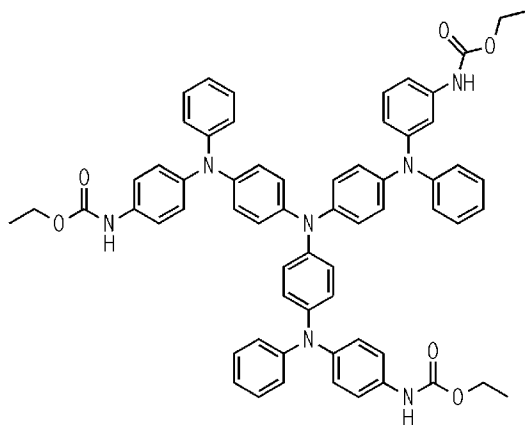
[388]



[389] <ETL-urethane 제조>

[390] 질소 분위기 하에서 250mL 둥근바닥 플라스크에 상기 중간체 (5)(1g, 0.0014mol), urethane(0.26g, 0.0029mol), sodium tert-butoxide(0.4g, 0.0042mol), Pd(dba)₃(0.16g, 0.00014mol)을 넣는다. 그 후, Toluene(30mL)를 넣고 100°C에서 24시간 반응을 진행 한다. 반응 종료 후, 추출하여 유기층을 분리 시킨다. 여과액을 받아 감압제거 한 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 하기 구조식의 ETL-urethane을 얻는다.

[391]



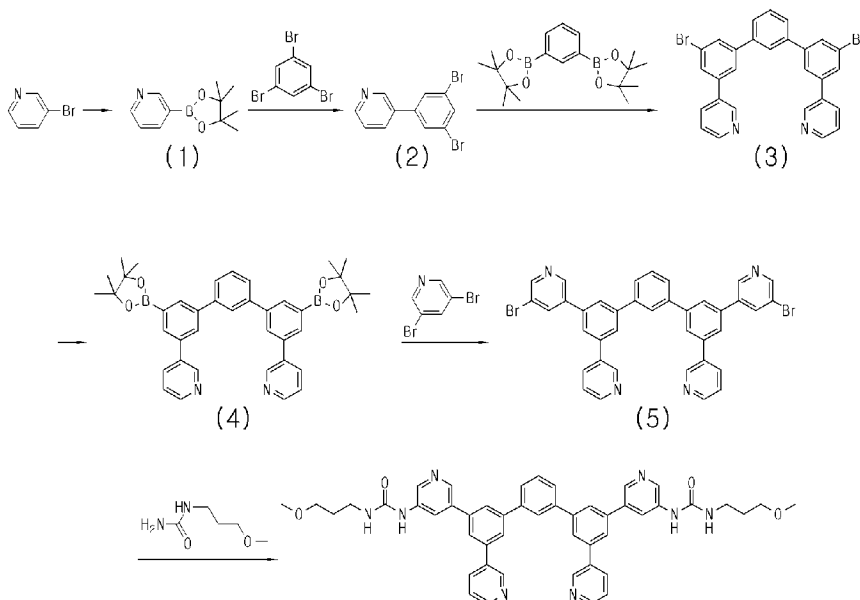
[392] ¹H NMR(CDCl₃, 300 MHz); δ= 9.15(s, -NH-), 8.88(s, -CH-), 8.70(d, -CH-), 8.42(t, -CH-), 7.66-7.48(m, -CH-), 4.13(t, -CH₂-), 1.29(t, -CH₃)

[393] 합성예 13 :: 말단에 우레아기가 결합된 전자수송 기능을 가진 유기화합물

[394] 하기 [반응식 13]에 따라 말단에 우레아기가 결합된 전자수송 기능을 가진 유기화합물(ETL-urea)을 합성하였다.

[395] [반응식 13]

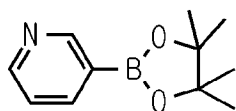
[396]



[397] <중간체 (1)의 제조>

[398] 질소 분위기 하에서 two-neck 플라스크에 3-bromopyridien(3g, 0.02mol), Bis(pinacolato)diboron(2.2g, 0.02mol), Pd(pph₃)₄(0.05g, 0.0002mol), potassium acetate(3.7g, 0.038mol)을 넣고 1,4-dioxane(100mL)를 넣어 교반시킨다. 그 후, 80°C에서 12시간 환류시켜 반응을 진행 한다. 반응 종료 후 상온에서 식혀 EA로 ◯와싱(washing)한 후, 여과액을 받아 컬럼크로마토그래피로 아래 구조식의 중간체 (1)을 얻는다.

[399]

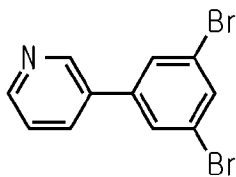


(1)

[400] <중간체 (2)의 제조>

[401] 질소 분위기 하에서 정제한 상기 중간체 (1)(2.5g, 0.012mol), 1,3,5-tribromobenzene(3.7g, 0.012mol), Pd(pph₃)₄(0.02g, 0.00001mol)을 플라스크에 넣고 THF(50mL)를 넣어 교반시킨다. 플라스크 안의 물질이 모두 녹으면 potassium carbonate solution(2N, 50mL)를 넣어 함께 교반시킨다. 80°C에서 12시간 환류시켜 반응을 진행 한다. 반응 종료 후 컬럼크로마토그래피로 아래 구조식의 중간체 (2)를 얻는다.

[402]

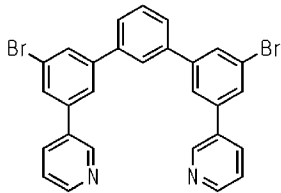


(2)

[403] <중간체 (3)의 제조>

- [404] 질소분위기 하에서 two-neck 플라스크에 정제한 상기 중간체 (2)(2g, 0.0064mol), 1,4-benzenediboronic acid bis(pinacol)ester(1g, 0.0032mol), Pd(pph₃)₄ (0.05g, 0.00006mol)를 넣은 후 THF(100mL)을 넣어 교반시킨다. 플라스크 안에 물질이 모두 녹으면 potassium carbonate solution(2N, 100mL)를 넣어 교반시킨다. 80°C에서 12시간 환류시켜 반응을 진행 한다. 반응 종료 후 컬럼크로마토그래피로 아래 구조식의 중간체 (3)을 얻는다.

[405]

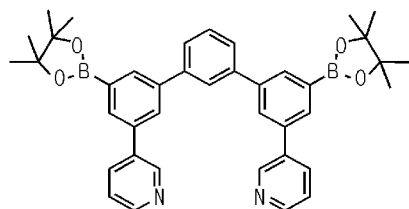


(3)

- [406] <중간체 (4)의 제조>

- [407] 질소 분위기 하에서 two-neck 플라스크에 정제한 상기 중간체 (3)(2g, 0.0037mol), Bis(pinacolato)diboron(4.8g, 0.0074mol), Pd(pph₃)₄(0.08g, 0.00004mol), potassium acetate(1.5g, 0.0148mol)을 넣은 후 1,4-dioxane(100mL)를 넣어 교반시킨다. 80°C에서 12시간 환류시켜 반응을 진행 한다. 반응 종료 후 상온에서 식혀 EA로 와싱(washing)한 후, 여과액을 받아 컬럼크로마토그래피로 하기 구조식의 순수한 중간체 (4)를 얻는다

[408]

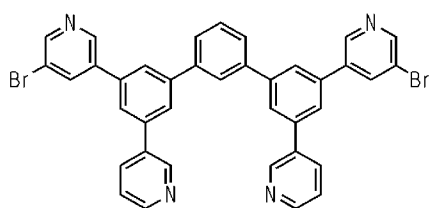


(4)

- [409] <중간체 (5)의 제조>

- [410] 질소분위기 하에서 two-neck 플라스크에 정제한 상기 중간체 (4)(1.5g, 0.0024mol), 3,5-dibromopyridine(1.1g, 0.0047mol), Pd(pph₃)₄(0.02g, 0.000024mol)를 넣은 후 THF(150mL)을 넣어 교반시킨다. 플라스크 안에 물질이 모두 녹으면 potassium carbonate solution(2N, 150mL)를 넣어 교반시킨다. 180°C에서 12시간 환류시켜 반응을 진행 한다. 반응 종료 후 컬럼크로마토그래피로 순수한 하기 구조식의 중간체 (5)를 얻는다.

[411]

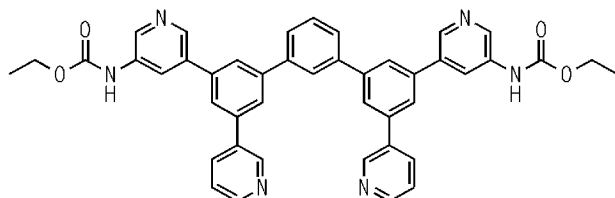


(5)

[412] <ETL-urea 제조>

[413] 질소 분위기 하에서 250mL 둥근바닥 플라스크에 상기 중간체 (5)(1g, 0.0014 mol), N-(3-methoxypropyl)urea(0.37g, 0.003mol), phosphoric acid(0.27g, 0.0028mol), CuI(0.003g, 0.000014mol)을 넣는다. 1,4-dioxane (30mL)를 넣는다. 110°C에서 16 시간 반응을 진행 한다. 반응 종료 후, 추출하여 유기층을 분리 시킨다. 여과액을 받아 감압제거 한 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 하기 구조식의 ETL-urea을 얻는다.

[414]



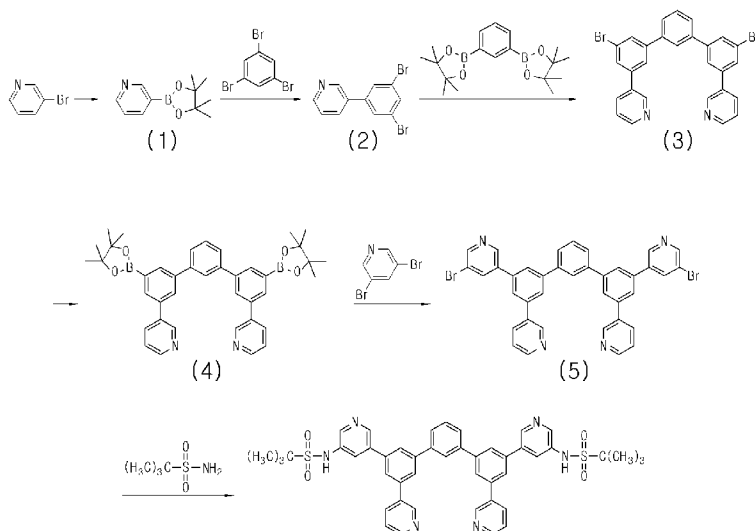
[415] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$; $\delta = 9.24(\text{s}, -\text{CH}-)$, $8.88(\text{s}, -\text{CH}-)$, $8.70-8.42(\text{m}, -\text{CH}-)$, $7.66-7.48(\text{m}, -\text{CH}-)$, $6.0(\text{s}, -\text{NH}-)$, $3.37(\text{t}, -\text{CH}_2-)$, $3.30(\text{s}, -\text{CH}_3)$, $1.73(\text{m}, -\text{CH}_2-)$

[416] **합성예 14:: 말단에 설폰아마이드기가 결합된 전자수송 기능을 가진 유기화합물**

[417] 하기 [반응식 14]에 따라 말단에 설폰아마이드기가 결합된 전자수송 기능을 가진 유기화합물(ETL-sulfonamide)을 합성하였다.

[418] [반응식 14]

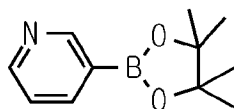
[419]



[420] <중간체 (1)의 제조>

[421] 질소 분위기 하에서 two-neck 플라스크에 3-bromopyridien(3g, 0.02mol), Bis(pinacolato)diboron(2.2g, 0.02mol), $\text{Pd}(\text{pph}_3)_4$ (0.05g, 0.0002mol), potassium acetate(3.7g, 0.038mol)을 넣고 1,4-dioxane(100mL)를 넣어 교반시킨다. 그 후, 80°C에서 12시간 환류시켜 반응을 진행 한다. 반응 종료 후 상온에서 식혀 EA로 ◯와싱(washing)한 후, 여과액을 받아 컬럼크로마토그래피로 아래 구조식의 중간체 (1)을 얻는다.

[422]

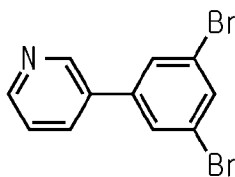


(1)

[423] <중간체 (2)의 제조>

[424] 질소 분위기 하에서 정제한 상기 중간체 (1)(2.5g, 0.012mol), 1,3,5-tribromobenzene(3.7g, 0.012mol), Pd(pph₃)₄(0.02g, 0.00001mol)을 플라스크에 넣고 THF(50mL)를 넣어 교반시킨다. 플라스크 안의 물질이 모두 녹으면 potassium carbonate solution(2N, 50mL)를 넣어 함께 교반시킨다. 80°C에서 12시간 환류시켜 반응을 진행 한다. 반응 종료 후 컬럼크로마토그래피로 아래 구조식의 중간체 (2)를 얻는다.

[425]

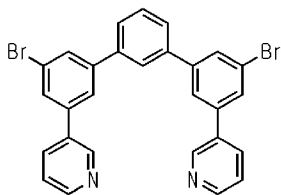


(2)

[426] <중간체 (3)의 제조>

[427] 질소분위기 하에서 two-neck 플라스크에 정제한 상기 중간체 (2)(2g, 0.0064mol), 1,4-benzenediboronic acid bis(pinacol)ester(1g, 0.0032mol), Pd(pph₃)₄ (0.05g, 0.00006mol)를 넣은 후 THF(100mL)을 넣어 교반시킨다. 플라스크 안에 물질이 모두 녹으면 potassium carbonate solution(2N, 100mL)를 넣어 교반시킨다. 80°C에서 12시간 환류시켜 반응을 진행 한다. 반응 종료 후 컬럼크로마토그래피로 아래 구조식의 중간체 (3)을 얻는다.

[428]

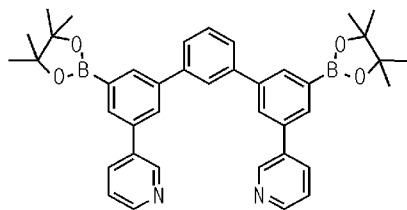


(3)

[429] <중간체 (4)의 제조>

[430] 질소 분위기 하에서 two-neck 플라스크에 정제한 상기 중간체 (3)(2g, 0.0037mol), Bis(pinacolato)diboron(4.8g, 0.0074mol), Pd(pph₃)₄(0.08g, 0.00004mol), potassium acetate(1.5g, 0.0148mol)을 넣은 후 1,4-dioxane(100mL)를 넣어 교반시킨다. 80°C에서 12시간 환류시켜 반응을 진행 한다. 반응 종료 후 상온에서 식혀 EA로 와싱(washing)한 후, 여과액을 받아 컬럼크로마토그래피로 하기 구조식의 순수한 중간체 (4)를 얻는다

[431]

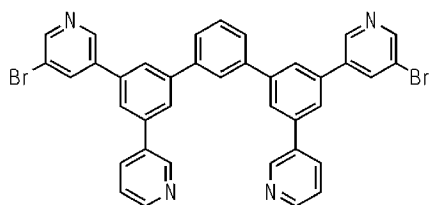


(4)

[432] <중간체 (5)의 제조>

[433] 질소분위기 하에서 two-neck 플라스크에 정제한 상기 중간체 (4)(1.5g, 0.0024mol), 3,5-dibromopyridine(1.1g, 0.0047mol), Pd(pph₃)₄(0.02g, 0.000024mol)를 넣은 후 THF(150mL)을 넣어 교반시킨다. 플라스크 안에 물질이 모두 녹으면 potassium carbonate solution(2N, 150mL)를 넣어 교반시킨다. 180°C에서 12시간 환류시켜 반응을 진행 한다. 반응 종료 후 컬럼크로마토그래피로 순수한 하기 구조식의 중간체 (5)를 얻는다.

[434]

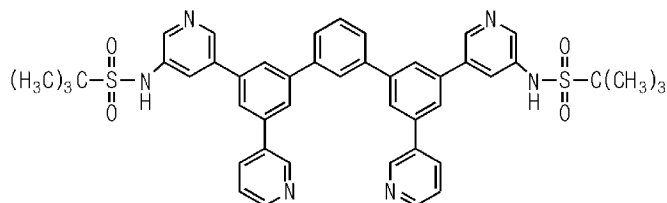


(5)

[435] <ETL-sulfonamide 제조>

[436] 질소 분위기 하에서 250mL 둥근바닥 플라스크에 상기 중간체 (5)(1g, 0.0014mol), 2-methylpropane-2-sulfonamide(0.38g, 0.003mol), potassium carbonate(0.58g, 0.0042mol), CuI(0.003g, 0.000014mol)을 넣는다. 그 후, NMP (30mL)를 넣는다. 195°C에서 4 시간 반응을 진행 한다. 반응 종료 후, 추출하여 유기층을 분리 시킨다. 여과액을 받아 감압제거 한 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 하기 구조식의 ETL-sulfonamide을 얻는다.

[437]



[438] ¹H NMR(CDCl₃, 300 MHz); δ= 9.24(s, -CH-), 8.88(s, -CH-), 8.70-8.42(m, -CH-), 8.0(d, -CH-), 7.70-7.57(m, -CH-), 4.0(s, -NH-), 1.38(s, -CH₃)

[439] 상기 합성에 6 내지 합성에 14를 통해 합성된 물질중 적어도 어느 하나 이상을 이용하여 아래와 같이 실시예 1 및 실시예 2와 비교예 1의 유기전계발광소자를 각각 제조하고, 그 특성을 비교 실험하였다.

[440] <실시예 1>

[441] ITO 유리 기판을 아세톤, 순수물과 이소프로필 알코올 속에서 각 15분 동안

초음파 세정한 후, 15분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. PEDOT:PSS(Clevios P VP AI4083)용액을 상기 ITO 유리기판 위에 20nm의 두께로 스핀코팅하여 정공주입층을 형성하였다. 다음으로 정공주입층 위에 상기 합성예 1에 따른 HTL-urethane을 20wt% Chlorobenzene에 녹여서 용액으로 만들어 20nm의 두께로 스핀코팅한 후, 110°C에서 30분간 열처리하여 Chlorobenzene에 녹지 않는 정공수송층을 형성하였다. 이어서, 상기 정공수송층 위에 호스트(host)로써 상기 합성예 4에 따른 EML-urethane을 8wt%의 Ir(mppy)₃Chlorobenzene에 녹여서 용액으로 만들어 40nm의 두께로 스핀코팅한 후 110°C에서 30분간 열처리하여 Chlorobenzene에 녹지 않는 발광층을 형성하였다. 이 발광층 위에 상기 합성예 7에 따른 ETL-urethane을 20wt%의 Chlorobenzene에 녹여서 용액으로 만들어 30nm의 두께로 스핀코팅한 후, 120°C에서 30분간 열처리하여 Chlorobenzene에 녹지 않는 전자수송층을 형성하였다. 이 전자수송층 상부에 LiF 1nm과 Al 500nm을 순차적으로 진공 증착하여 실시예 1에 따른 유기전계 발광소자를 제조하였다.

[442] <실시예 2>

[443] ITO 유리 기판을 아세톤, 순수물과 이소프로필 알코올 속에서 각 15분 동안 초음파 세정한 후, 15분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. PEDOT:PSS(Clevios P VP AI4083)용액을 상기 ITO 유리기판 위에 20nm의 두께로 스핀코팅하여 정공주입층을 형성하였다. 다음으로 정공주입층 위에 상기 합성예 2에 따른 HTL-urea를 20wt% Chlorobenzene에 녹여서 용액으로 만들어 20nm의 두께로 스핀코팅한 후, 110°C에서 30분간 열처리하여 Chlorobenzene에 녹지 않는 정공수송층을 형성하였다. 이어서, 상기 정공수송층 위에 호스트(host)로써 상기 합성예 5에 따른 EML-urea를 8wt%의 Ir(mppy)₃Chlorobenzene에 녹여서 용액으로 만들어 40nm의 두께로 스핀코팅한 후 110°C에서 30분간 열처리하여 Chlorobenzene에 녹지 않는 발광층을 형성하였다. 이 발광층 위에 상기 합성예 8에 따른 ETL-urea를 20wt%의 Chlorobenzene에 녹여서 용액으로 만들어 30nm의 두께로 스핀코팅한 후, 120°C에서 30분간 열처리하여 Chlorobenzene에 녹지 않는 전자수송층을 형성하였다. 이 전자수송층 상부에 LiF 1nm과 Al 500nm을 순차적으로 진공 증착하여 실시예 2에 따른 유기전계 발광소자를 제조하였다.

[444] <비교예 1>

[445] ITO 유리 기판을 아세톤, 순수물과 이소프로필 알코올 속에서 각 15분 동안 초음파 세정한 후, 15분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. PEDOT:PSS(Clevios P VP AI4083)용액을 상기 ITO 유리기판 위에 20nm의 두께로 스핀코팅하여 정공주입층을 형성하였다. 다음으로 정공주입층 위에 VNPB(N4,N4'-Di(naphthalen-1-yl)-N4,N4'-bis(4-vinylphenyl)biphenyl-4,4'-diamine)를 20wt% Chlorobenzene에 녹여서 용액으로 만들어 20nm의 두께로 스핀코팅한 후, 180°C에서 30분간 열처리하여 정공수송층을 형성하였다. 이어서, 상기 정공수송층 위에 호스트(host)로써

DV-CBP 4,4'-Bis(3-((4-vinylphenoxy)methyl)-9H-carbazol-9-yl)biphenyl)를 8wt%의 Ir(mppy)₃Chlorobenzene에 녹여서 용액으로 만들어 40nm의 두께로 스핀코팅한 후 180°C에서 30분간 열처리하여 발광층을 형성하였다. 이 발광층 위에 TPBi(2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole))를 30nm의 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 이 전자수송층 상부에 LiF 1nm과 Al 500nm을 순차적으로 진공 증착하여 비교예 1에 따른 유기전계 발광소자를 제조하였다.

[446] <실시예와 비교예의 특성 비교>

[447] 상술한 실시예 1 및 실시예 2와 비교예 1의 유기전계 발광소자의 구동전압, 휘도, 발광효율 및 전력효율을 비교 실험하고, 그 결과를 아래의 [표 1]에 나타내었다.

[448] [표 1]

	구동전압[V]	휘도[cd/m ²]	발광효율[cd/A]	전력효율[lm/W]
실시예 1	6	46,000	45.6	8.6
실시예 2	6	42,500	44.0	8.4
비교예 1	5.8	30,000	33.2	8.5

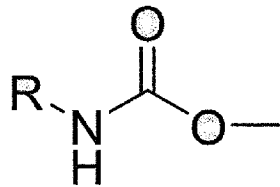
[449] 상기 [표 1]을 참조하면, 실시예 1 및 실시예 2의 유기전계 발광소자가 비교예 1의 유기전계 발광소자보다 휘도 및 발광효율에서 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있다. 구동 전압과 전력 효율에서는 실시예 1, 2와 비교예 1이 비슷한데, 이는 비교예 1의 경우 전자수송층으로 증착 물질을 사용하여 구동 전압이 약간 우수하게 나타났기 때문이다. 그러나, 일반적으로 용액공정의 구동 전압과 효율이 증착공정 소자에 비해 현저히 낮은 것을 감안하면 실시예 1, 2의 효율이 상당히 우수하다는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1, 2의 공정은 모든 물질을 용액공정에 의해 제조하여 증착공정과 용액공정을 함께 사용한 비교예 1에 비해 공정상에서 매우 유리하다는 것을 알 수 있다.

[450] 지금까지 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 유기전기소자용 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자 장치를 상기 설명 및 도면에 표현하였지만 이는 예를 들어 설명한 것에 불과하여 본 발명의 사상이 상기 설명 및 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화 및 변경이 가능할 것이다.

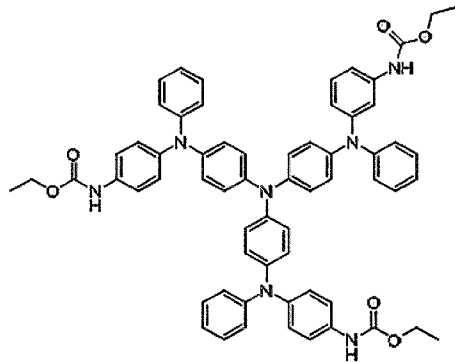
[451] 또한, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하므로 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니다.

청구범위

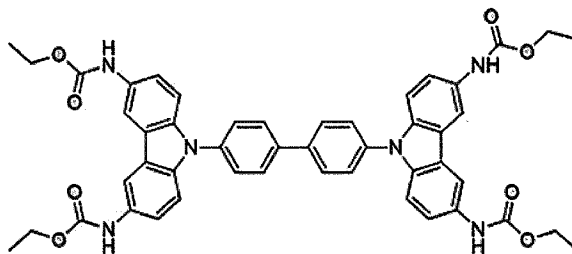
- [청구항 1] 유기전기소자의 제1전극과 제2전극 사이에 배치되는 유기박막을 형성하기 위한 유기화합물으로서,
상기 유기화합물은 그 말단에 수소결합이 가능한 작용기를(functional group)를 적어도 2개 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기화합물.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 수소결합이 가능한 작용기가 아래의 화학식을 갖는 우레탄(Urethane)기인 것을 특징으로 하는 유기화합물.



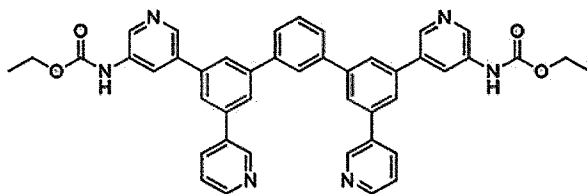
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서,
상기 유기화합물이 아래 구조식과 같이 말단에 우레탄기가 결합된 정공수송기능을 갖는 물질인 것을 특징으로 하는 유기화합물.



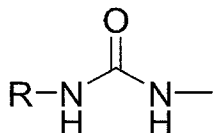
- [청구항 4] 제 2 항에 있어서,
상기 유기화합물이 아래 구조식과 같이 말단에 우레탄기가 결합된 발광기능을 갖는 물질인 것을 특징으로 하는 유기화합물.



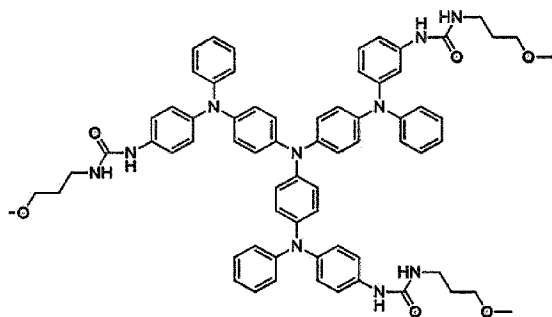
- [청구항 5] 제 2 항에 있어서,
상기 유기화합물이 아래 구조식과 같이 말단에 우레탄기가 결합된 전자수송기능을 갖는 물질인 것을 특징으로 하는 유기화합물.



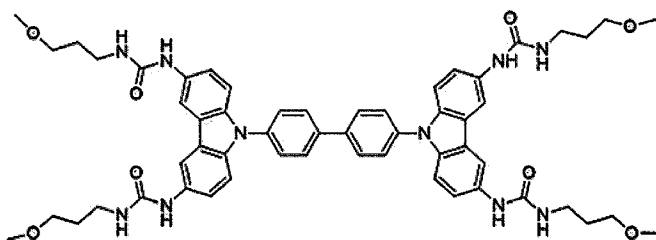
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 수소결합이 가능한 작용기가 아래의 화학식을 갖는
우레아(Urea)기인 것을 특징으로 하는 유기화합물.



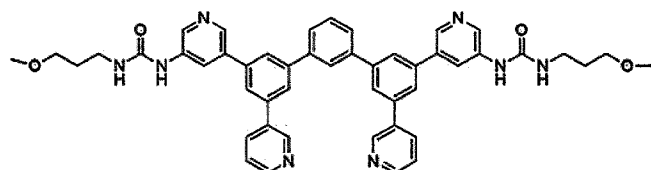
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 유기화합물이 아래 구조식과 같이 말단에 우레아가 결합된
정공수송기능을 가진 유기화합물인 것을 특징으로 하는 유기화합물.



- [청구항 8] 제 6 항에 있어서,
상기 유기화합물이 아래 구조식과 같이 말단에 우레아가 결합된
발광기능을 가진 유기화합물인 것을 특징으로 하는 유기화합물.



- [청구항 9] 제 6 항에 있어서,
상기 유기화합물이 아래 구조식과 같이 말단에 우레아가 결합된
전자수송기능을 가진 유기화합물인 것을 특징으로 하는 유기화합물.



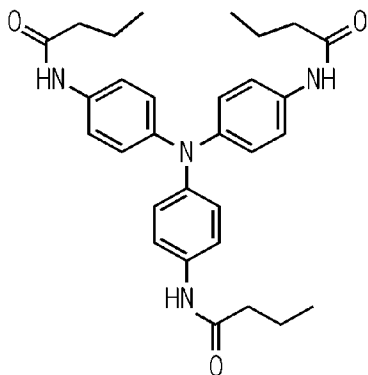
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,

상기 수소결합이 가능한 작용기가 아마이드기(amide functional group)인 것을 특징으로 하는 유기화합물.

[청구항 11]

제 10 항에 있어서,

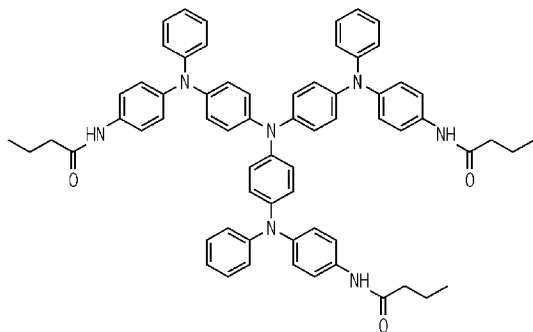
상기 유기화합물이 아래의 화학식을 갖는 것을 특징으로 하는 유기화합물.



[청구항 12]

제 10 항에 있어서,

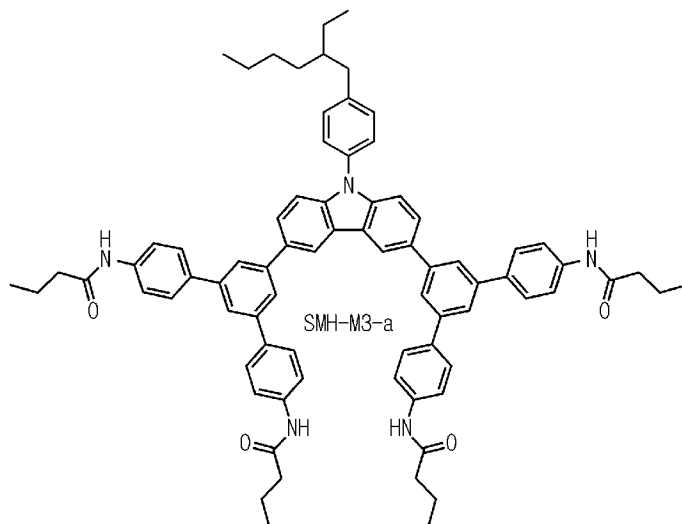
상기 유기화합물이 아래의 화학식을 갖는 것을 특징으로 하는 유기화합물.



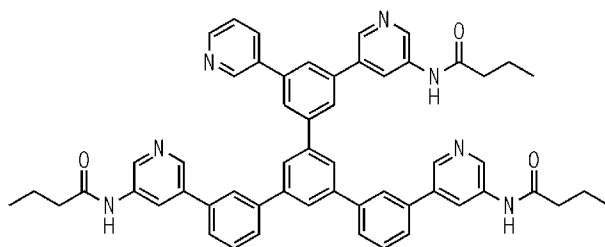
[청구항 13]

제 10 항에 있어서,

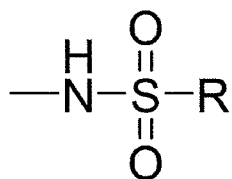
상기 유기화합물이 아래의 화학식을 갖는 것을 특징으로 하는 유기화합물.



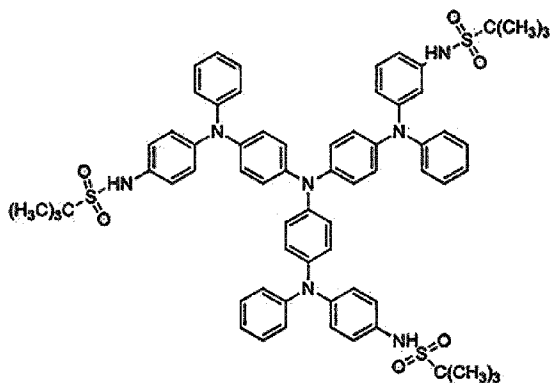
- [청구항 14] 제 10 항에 있어서,
상기 유기화합물이 아래의 화학식을 갖는 것을 특징으로 하는
유기화합물.



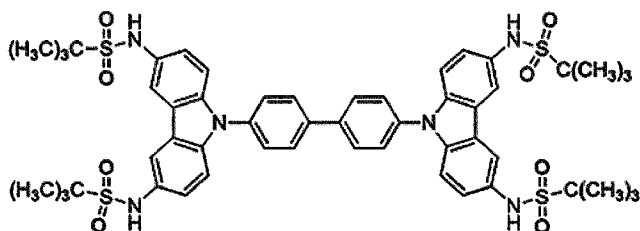
- [청구항 15] 제 1 항에 있어서,
상기 수소결합이 가능한 작용기가 아래의 화학식을 갖는
설폰아마이드(sulfonamide)기인 것을 특징으로 하는 유기화합물.



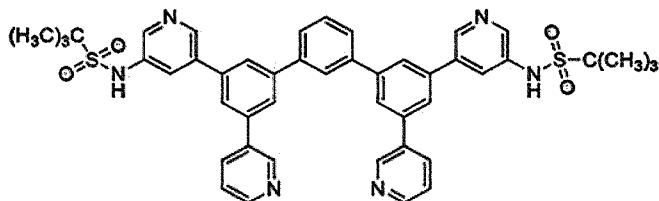
- [청구항 16] 제 15 항에 있어서,
상기 유기화합물이 아래 구조식과 같이 말단에 설폰아마이드기가 결합된
정공수송기능을 가진 유기화합물인 것을 특징으로 하는 유기화합물.



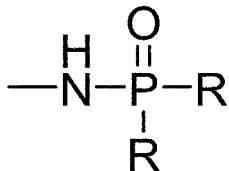
- [청구항 17] 제 15 항에 있어서,
상기 유기화합물이 아래 구조식과 같이 말단에 설포아마이드기가 결합된 발광기능을 가진 유기화합물인 것을 특징으로 하는 유기화합물.



- [청구항 18] 제 15 항에 있어서,
상기 유기화합물이 아래 구조식과 같이 말단에 설포아마이드기가 결합된 전자수송기능을 가진 유기화합물인 것을 특징으로 하는 유기화합물.



- [청구항 19] 제 1 항에 있어서,
상기 수소결합이 가능한 작용기가 아래의 화학식을 갖는 포스포르아마이드(phosphoramidate)기인 것을 특징으로 하는 유기화합물.



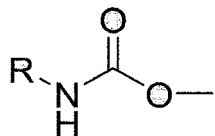
- [청구항 20] 제 1 항 내지 제 19 항중 어느 한 항에 있어서,
상기 유기화합물은 유기전기소자용 유기박막 재료중 발광층 물질, 정공주입층 물질, 정공수송층 물질, 전자주입층 물질, 전자수송층 물질, 전자차단층 물질 및 정공차단층 물질로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 용도로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기화합물.

- [청구항 21] 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 포함하는 일층 또는 복수층으로

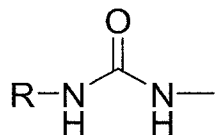
이루어지는 유기 박막층이 헹지되어 있는 유기전기소자에 있어서,
상기 유기 박막층을 형성하기 위한 유기화합물이 그 말단에 수소결합이
가능한 작용기(functional group)를 적어도 2개 이상 포함하는 것을
특징으로 하는 유기전기소자.

[청구항 22] 제 21 항에 있어서,
상기 유기 박막층을 형성하는 유기화합물의 말단의 작용기(functional
group)간에 수소결합이 형성되는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

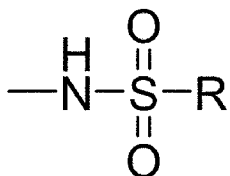
[청구항 23] 제 22 항에 있어서,
상기 수소결합이 가능한 작용기가 아래의 화학식을 갖는
우레탄(Urethane)기인 것을 특징으로 하는 유기전기소자.



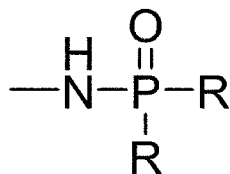
[청구항 24] 제 22 항에 있어서,
상기 수소결합이 가능한 작용기가 아래의 화학식을 갖는
우레아(Urea)기인 것을 특징으로 하는 유기전기소자.



[청구항 25] 제 22 항에 있어서,
상기 수소결합이 가능한 작용기가 아래의 화학식을 갖는
설폰아마이드(sulfonamide)기인 것을 특징으로 하는 유기전기소자.



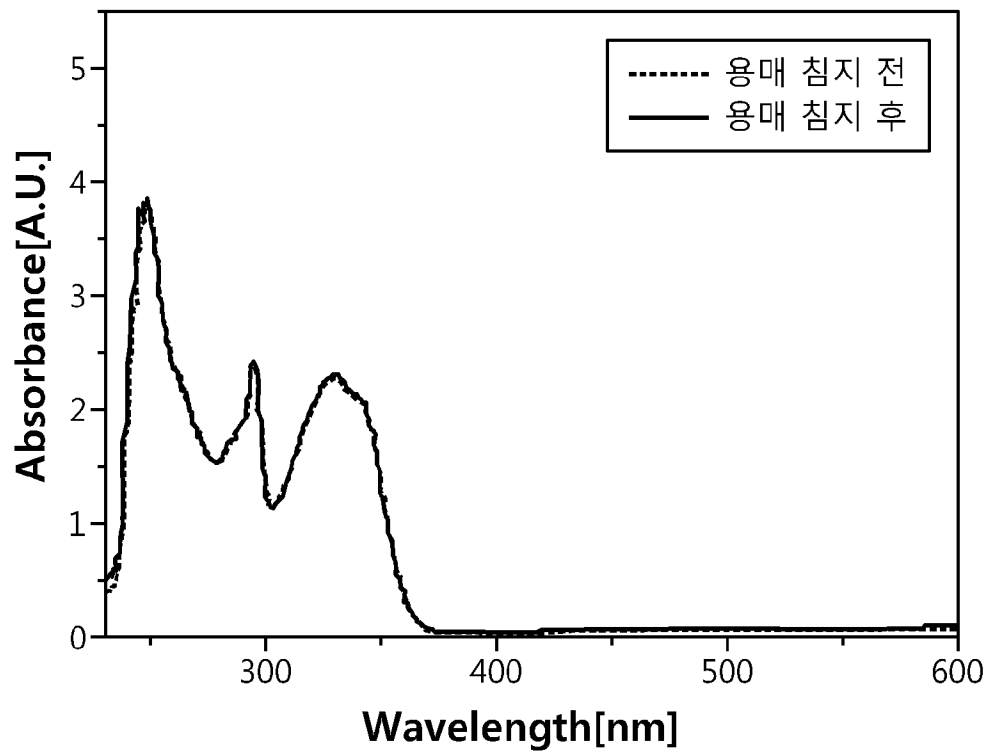
[청구항 26] 제 22 항에 있어서,
상기 수소결합이 가능한 작용기가 아래의 화학식을 갖는
포스포르아마이드(phosphoramidate)기인 것을 특징으로 하는
유기전기소자.



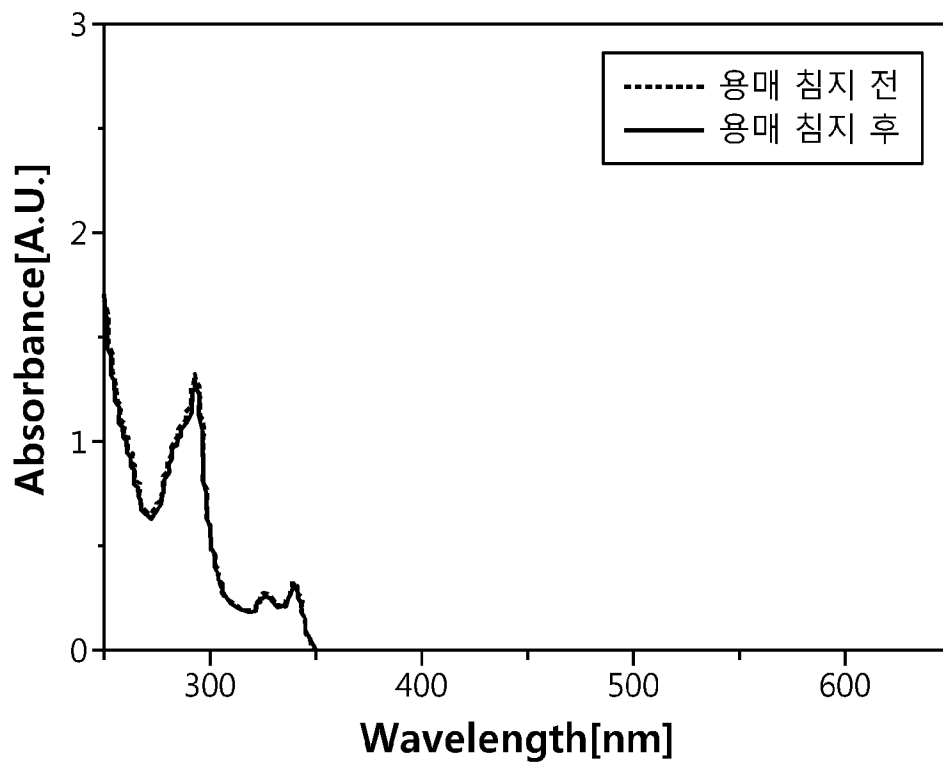
[청구항 27] 제 22 항에 있어서,
상기 수소결합이 가능한 작용기가 아마이드기(amide functional group)인
것을 특징으로 하는 유기전기소자.

- [청구항 28] 제 21 항 내지 제 27 항중 어느 한 항에 있어서,
상기 유기 박막층은 발광층, 정공주입층, 정공수송층, 전자주입층,
전자수송층, 전자차단층 및 정공차단층으로 이루어진 군으로부터 선택된
적어도 하나인 것을 특징으로 하는 유기전기소자.
- [청구항 29] 청구항 21 내지 청구항 27중 어느 한 항에 따른 유기전기소자를 포함하는
전자장치.
- [청구항 30] 말단에 수소결합이 가능한 작용기를(functional group)를 적어도 2개 이상
포함하는 유기화합물을 이용하여 유기박막층을 형성하는 방법으로서,
(1) 상기 유기화합물을 용매에 용해시켜 용액을 제조하는 단계;
(2) 기재를 준비하는 단계;
(3) 상기 기재 위에 상기 (1) 단계의 용액을 도포하는 단계;
(4) 상기 용액이 도포된 기재를 소정 시간 동안 열처리하여 상기
작용기간에 수소결합을 형성하는 것에 의해 유기박막층을 형성하는
단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기박막층의 형성방법.
- [청구항 31] 제 30 항에 있어서,
상기 열처리 온도가 120°C 이상인 것을 특징으로 하는 유기박막층의
형성방법.

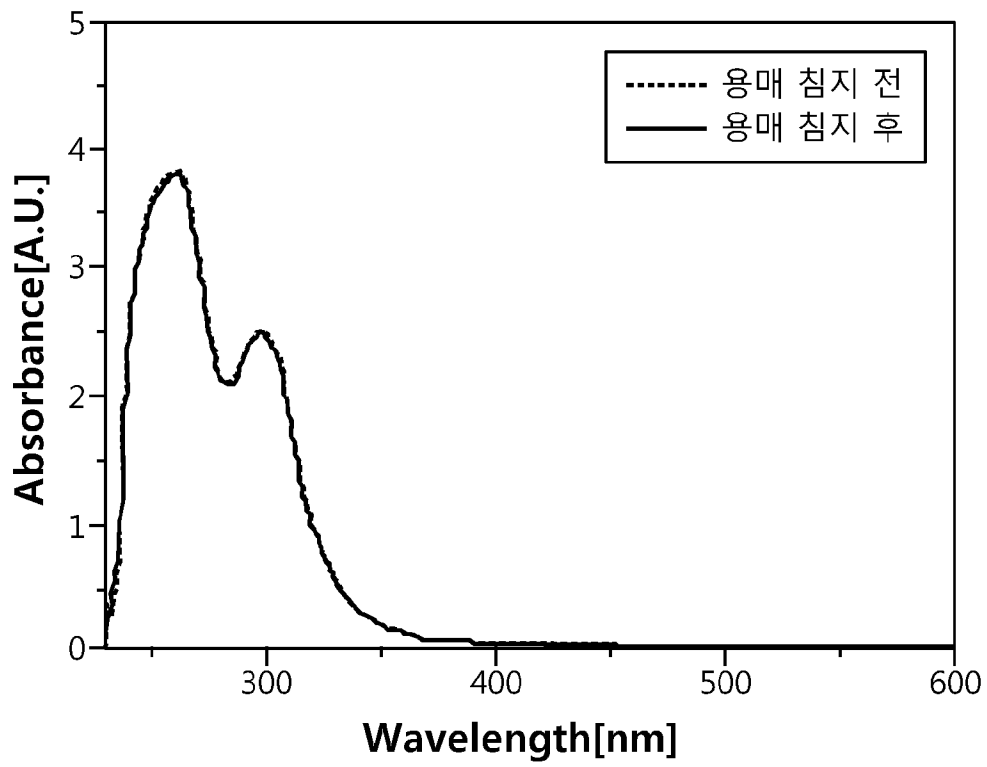
[도1]



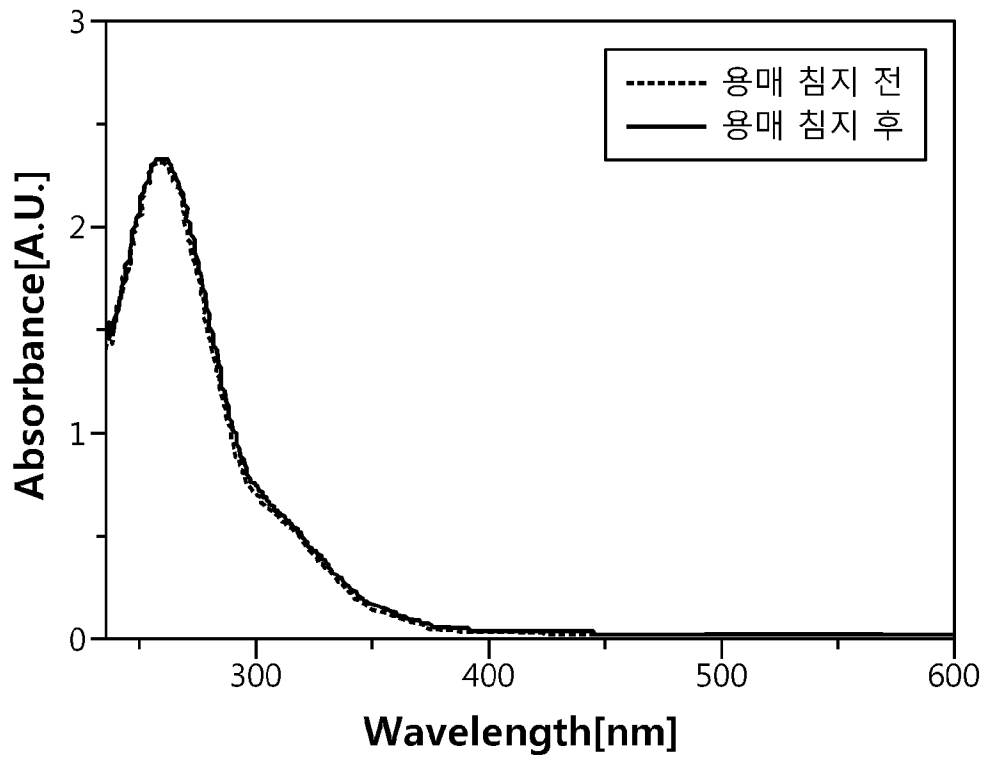
[도2]



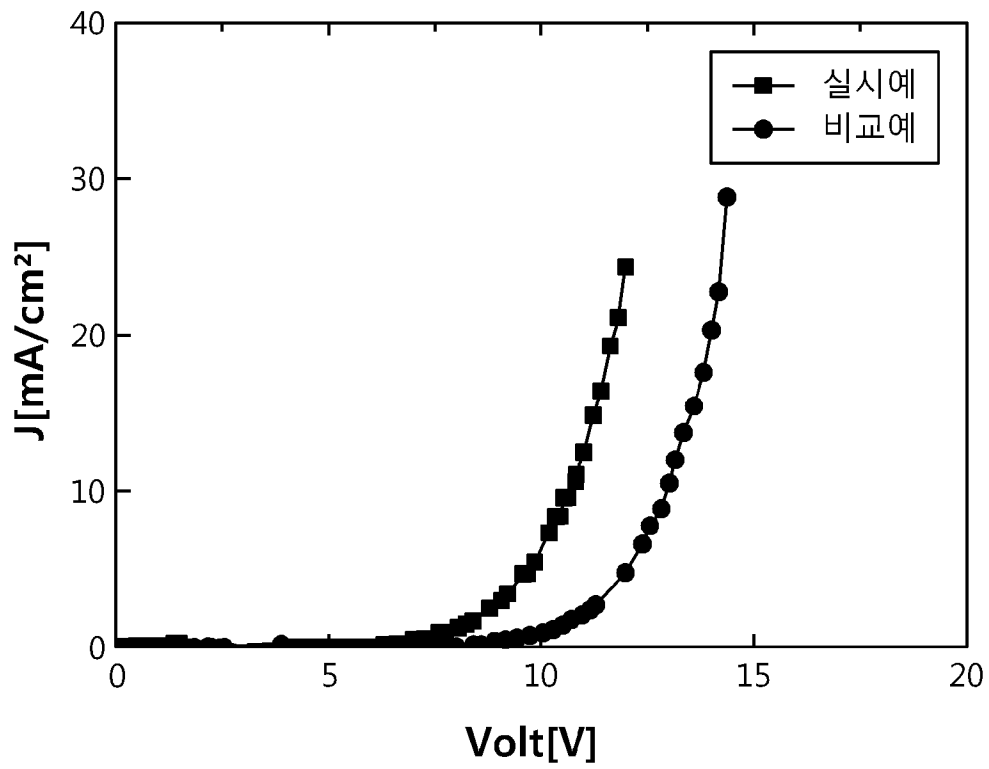
[도3]



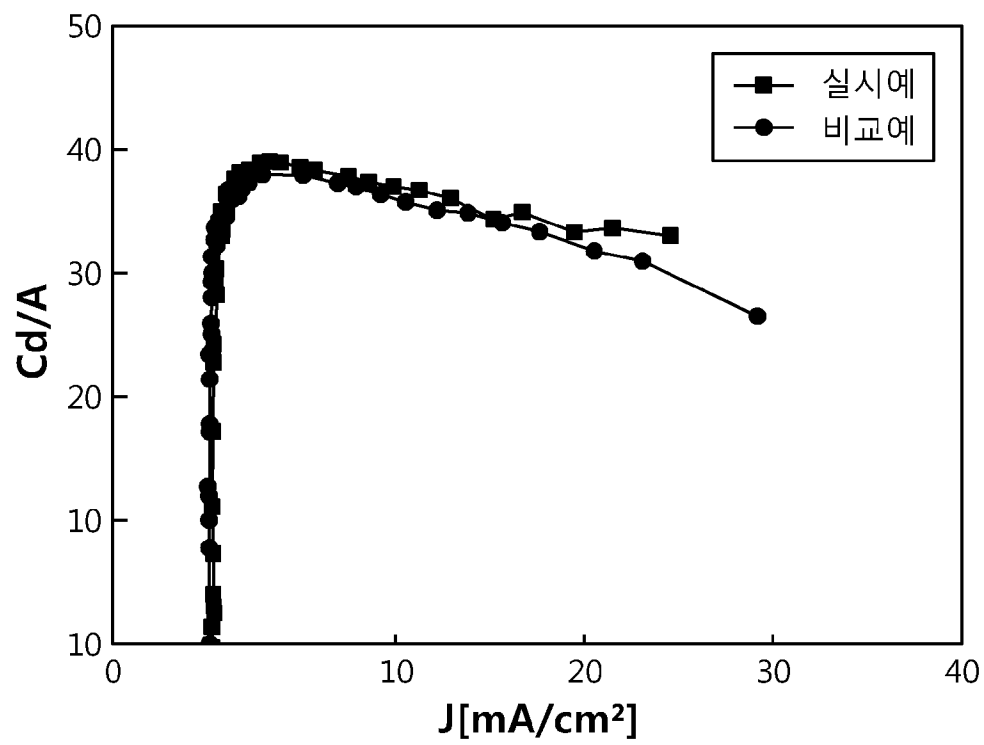
[도4]



[도5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/002334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/00(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i, H01L 51/56(2006.01)i, B05D 3/02(2006.01)i, C07C 237/20(2006.01)i, C07D 209/82(2006.01)i, C07D 401/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 51/00; C08G 18/32; C09K 11/06; H01L 51/50; H05B 33/14; H01L 51/56; B05D 3/02; C07C 237/20; C07D 209/82; C07D 401/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: triphenylamin, hole transport layer, hydrogen bond, end, urethane, urea, amide, sulfonamide, phosphoramidate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-305996 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 18 December 2008 See claims 1, 7-8, 14; and paragraphs [0041], [0132]-[0135], [0148], [0175].	1-2,20-23,28-31
Y		10-12,27
A		3-9,13-19,24-26
Y	YASUDA, Y. et al. Ionic conductivities of low molecular-weight organic gels and their application as electrochromic materials. <i>Electrochimica Acta</i> . 2000, vol. 45, pages 1537-1541 See abstract; page 1537; and formula 1.	10-12,27
X	NAGAO, Y. et al. Synthesis of Triphenyl amine Hole Transport Materials and their Properties for Dye-Sensitized Solar Cell. <i>Journal of the Japan Society of Colour Material</i> . 2010, vol. 83, pages 256-262 See page 256; and formula 1.	1,10,21,22,27
X	ABRAM, T. et al. Electronic and photovoltaic properties of new materials based on 6-mono-substituted and 3,6-disubstituted acridines and their application to design novel materials for organic solar cells. <i>Journal of Computational Methods in Molecular Design</i> . 2014, vol. 4, pages 19-27 See abstract; and figure 1.	1,10,21,22,27



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 MAY 2019 (28.05.2019)

Date of mailing of the international search report

28 MAY 2019 (28.05.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/002334

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2010-0006072 A (HANA FINE CHEMICALS CO., LTD.) 18 January 2010 See the entire document.	1-31
A	JP 2004-087372 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 18 March 2004 See the entire document.	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/002334

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2008-305996 A	18/12/2008	None	
KR 10-2010-0006072 A	18/01/2010	None	
JP 2004-087372 A	18/03/2004	JP 4078921 B2	23/04/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 51/00(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i, H01L 51/56(2006.01)i, B05D 3/02(2006.01)i, C07C 237/20(2006.01)i, C07D 209/82(2006.01)i, C07D 401/14(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 51/00; C08G 18/32; C09K 11/06; H01L 51/50; H05B 33/14; H01L 51/56; B05D 3/02; C07C 237/20; C07D 209/82; C07D 401/14

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 트리페닐아민, 정공수송층, 수소결합, 말단, 우레탄, 우레아, 아마이드, 설포아마이드, 포스포르아마이드

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2008-305996 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 2008.12.18 청구항 1, 7-8, 14; 및 단락 [0041], [0132]-[0135], [0148], [0175] 참조.	1-2, 20-23, 28-31
Y		10-12, 27
A		3-9, 13-19, 24-26
Y	YASUDA, Y. 등, "Ionic conductivities of low molecular-weight organic gels and their application as electrochromic materials", Electrochimica Acta, 2000, 제45권, 페이지 1537-1541 초록; 페이지 1537; 및 도식 1 참조.	10-12, 27
X	NAGAO, Y. 등, "Synthesis of Triphenylamine Hole Transport Materials and their Properties for Dye-Sensitized Solar Cell", Journal of the Japan Society of Colour Material, 2010, 제83권, 페이지 256-262 페이지 256; 및 도식 1 참조.	1, 10, 21, 22, 27
X	ABRAM, T. 등, "Electronic and photovoltaic properties of new materials based on 6-mono-substituted and 3,6-disubstituted acridines and their application to design novel materials for organic solar cells", Journal of Computational Methods in Molecular Design, 2014, 제4권, 페이지 19-27 초록; 및 도면 1 참조.	1, 10, 21, 22, 27

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 05월 28일 (28.05.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 05월 28일 (28.05.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2010-0006072 A (주식회사 하나화인켐) 2010.01.18 전체 문헌 참조.	1-31
A	JP 2004-087372 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 2004.03.18 전체 문헌 참조.	1-31

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2008-305996 A	2008/12/18	없음	
KR 10-2010-0006072 A	2010/01/18	없음	
JP 2004-087372 A	2004/03/18	JP 4078921 B2	2008/04/23