



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0032965
(43) 공개일자 2019년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/56 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/56 (2013.01)
H01L 51/0025 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0121474
(22) 출원일자 2017년09월20일
심사청구일자 2018년10월18일

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
천민승
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
홍성길
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법

(57) 요약

본 발명은 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법은, 단순하고 효과적인 방법으로 고순도의 유기 물질을 제공할 수 있으며, 특히, 아웃 개성을 억제하여 공정 진행 속도를 높여 생산 효율을 증가시킬 수 있고, 증착 속도를 안정화시켜 불균일한 증착으로 인한 불량을 방지하는 고순도의 유기 물질을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(a)

(b)

(52) CPC특허분류

H01L 51/0052 (2013.01)

H01L 51/0072 (2013.01)

(72) 발명자

김형석

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

최민우

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질을 승화 정제하는 단계;
 상기 승화 정제된 유기 물질을 용융하여 응집된 유기 물질을 얻는 단계; 및
 상기 응집된 유기 물질을 불순물로부터 분리 회수하는 단계를 포함하는, 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법.

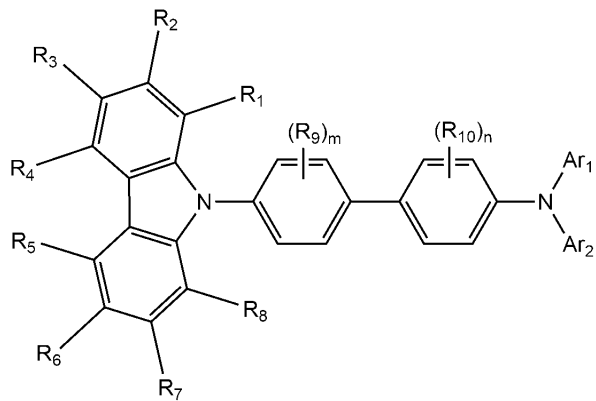
청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 유기 물질은 캡핑층(CPL; Capping Layer)의 재료로 사용되는, 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법.

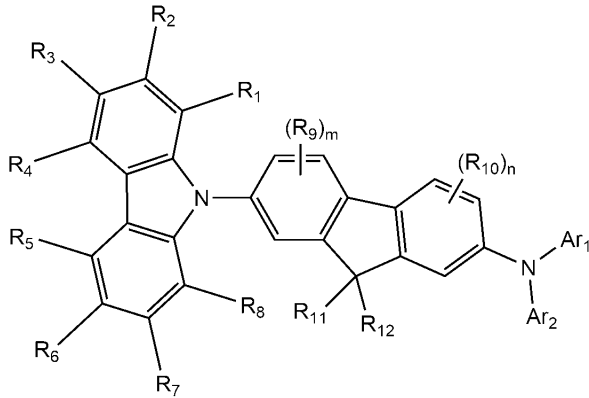
청구항 3

제 1 항에 있어서,
 상기 유기 물질은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물인, 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에서,

R₁ 내지 R₁₂는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 및 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, R₁ 내지 R₁₂는 서로 연결되어 고리를 형성하고,

Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

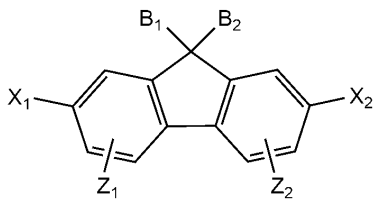
m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 유기 물질은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인, 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

X₁은 할로겐, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 N-카바졸릴기; 할로겐, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 N-페녹사디일기; 또는 할로겐, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 N-페노티아디일기이고,

X₂는 할로겐, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 N-카바졸릴기; 할로겐, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 N-페녹사디일기; 할로겐, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 N-

페노티아디일기; 또는 $-NAr_1Ar_2$ 이며,

Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로 할로젠, 알킬기, 알콕시기, 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 또는 할로젠, 알킬기, 알콕시기, 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기이고,

B_1 및 B_2 는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 알킬기; 할로젠, 알킬기, 알콕시기, 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 할로젠, 알킬기, 알콕시기, 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기; 또는 할로젠, 알킬기, 알콕시기, 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 아랄킬기이며,

Z_1 및 Z_2 는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 알킬기; 알콕시기; 할로젠, 알킬기, 알콕시기, 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 또는 할로젠, 알킬기, 알콕시기, 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기이다.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기 물질은 시차주사열량계(DSC; Differential Scanning Calorimetry)에 의해 용융 온도(T_m)의 측정이 가능한 물질인, 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 승화 정제 단계 전,

상기 유기 물질의 용융 온도(T_m) 및 1% 열분해 온도($T_d1\%$)를 측정하는 단계를 더 포함하는, 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 용융은 상기 용융 온도 이상 상기 1% 열분해 온도 미만의 온도에서 이루어지는, 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 용융은 1 내지 10Torr의 압력에서 이루어지는, 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 용융은 불활성 가스 분위기에서 이루어지는, 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 응집된 유기 물질을 냉각하는 단계를 더 포함하는, 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 불순물로부터 분리 회수된 유기 물질을 분쇄하는 단계를 더 포함하는, 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질의 정제방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 유기 발광 소자, 유기 반도체 소자, 유기 광전 변환 소자, 유기 센서 소자 등 전자 소자에 유기재료를 사용하는 예가 점점 증가함에 따라, 유기 전자 소자 제조의 재료로 사용하기 위한 고품질의 유기 물질을 저비용으로 제공하는 것이 점점 중요해지고 있다.

[0005] 특히 유기 발광 소자의 전자 주입층, 전자 전달층, 정공 주입층, 정공 전달층, 발광층, 캡핑층 등에 사용되는 전도성 유기 물질은 불순물이 포함되어 있으면 유기 전자 소자의 성능에 심각한 악영향을 주게 되므로, 바람직하게는 99.9% 이상의 고순도로 정제하는 과정이 반드시 필요하다.

[0007] 또한, 최근에는 유기 전자 소자의 제조에 사용된 전도성 유기 물질들을 회수하여 다시 정제하는 공정도 개발되는 추세이다. 예를 들어, 유기 발광 소자는 진공 상태에서 전도성 유기 물질들을 증발시켜 기판에 증착시키는 방식으로 제조되는데, 이때 기판에 증착되는 양은 증발된 유기재료의 10% 미만이며, 나머지는 공정장치 표면에 부착된다. 이때 공정장치 표면에 부착된 전도성 유기 물질을 긁어내는 등의 방식으로 회수하더라도, 여기에는 각종 불순물들이 포함되어 있으므로, 이를 재사용하기 위해서는 고순도로 다시 정제하는 과정이 필수적으로 요구된다.

[0009] 현재 유기 발광 소자 등 유기 전자 소자 제조에 사용되는 고순도의 전도성 유기 물질을 실용화 가능한 수준으로 대량 정제하기 위한 방법으로 승화정제법이 사용되고 있다. 승화정제법은 전도성 유기 물질과 그 안에 포함된 불순물들의 승화점 차이를 이용한 정제방법으로, 진공 상태로 유지되는 관 내부의 길이 방향 일단부에 배치된 전도성 유기 물질을 승화점 이상으로 가열하여 승화시키고 관 내부의 길이 방향 타단부 영역에서 전도성 유기 물질이 냉각되어 재결정화되도록 함으로써 불순물이 제거된 고순도의 전도성 유기 물질을 얻는 방법이다. 그러나 승화정제법에 의하면 재결정화되어 관 내벽에 증착된 정제 유기재료를 수작업으로 긁어내어 채취하며, 이때, 외부관을 해체하여 긁어내는 과정에서 유기 물질이 공기 중에 노출되어 오염 또는 변질 현상이 일어날 수 있다.

[0011] 특히, 이러한 불순물이 포함된 유기 물질을 유기 발광 소자의 재료를 사용하여 유기 발광 소자를 제조하는 경우, 진공 증착 공정에서 발생하는 아웃개싱(Out-gassing)으로 인해 공정 준비 시간이 길어져 생산 효율이 떨어지는 문제점이 발생하고, 증착 속도가 불안정해져 불균일한 두께로 증착된 부분에서 휘도의 불균일성이 나타

나 불량의 원인이 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 단순하고 효과적인 정제 방법으로 고순도의 유기 물질을 얻을 수 있는 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질을 정제하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질을 승화 정제하는 단계; 상기 승화 정제된 유기 물질을 용융하여 응집된 유기 물질을 얻는 단계; 및 상기 응집된 유기 물질을 불순물로부터 분리 회수하는 단계를 포함하는 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법을 제공한다.

[0017] 통상적으로 유기 발광 소자에 사용되는 유기 물질은 불순물 함유량이 극히 적은 고순도 상태여야 하므로, 승화 정제 공정만으로 필요한 순도의 물질을 얻기 어렵다.

[0019] 그러나, 본 발명의 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법은, 승화 정제된 유기 물질을 용융하는 경우 상평형이 일어나, 정제하고자 하는 물질로부터 불순물이 제거되는 방법에 기초를 둔 것이다. 이에 따라, 승화 정제된 유기 물질을 용융하는 경우 고순도의 유기 물질이 불순물로부터 분리되어 응집됨으로써, 이를 냉각 및 회수하는 과정을 통해 고순도의 유기 물질을 얻을 수 있다. 또한, 이러한 고순도의 유기 물질을 유기 발광 소자의 재료로 사용하는 경우, 아웃 개싱(Out gassing)을 억제하여 공정 진행 속도를 높여 생산 효율을 증가시킬 수 있고, 증착 속도를 안정화시켜 불균일한 증착으로 인한 불량을 방지할 수 있다.

[0021] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법은, 상기 유기 물질의 용융 온도(T_m) 및 1% 열분해 온도($T_d1\%$)를 측정하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 용융 온도는 DSC(Differential scanning calorimetry)로 측정할 수 있다. 또한, 상기 1% 열분해 온도는 상기 유기 물질의 초기 중량이 1% 감소를 했을 때의 온도인 것으로, TGA(Thermogravimetric analysis)로 측정할 수 있다.

[0025] 상기 유기 물질 정제방법은, 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질을 승화 정제하는 단계를 포함한다. 이러한 승화 정제 공정은 혼합물의 다른 물질간에 극성이 유사하여 크로마토그래피법이나 재결정으로 분리가 어렵지만, 유기 물질과 불순물 간의 용융 온도 또는 상기 용융 온도가 없는 경우 승화 온도의 차이가 클 때 이를 이용하여 원하는 물질을 정제할 수 있다.

[0027] 구체적으로, 상기 승화 정제 공정을 설명하면 다음과 같다. 먼저, 유기 물질이 담긴 셀을 내부관에 배치하고, 내부관을 진공화시킬 수 있다. 진공 펌프를 이용해 상기 내부관을 대략 10^{-5} Torr의 진공 상태로 제어할 수 있다. 이때, 진공 펌프의 구성은 장비 특성에 따라 다르게 구성될 수 있으나 일반적으로 드라이 펌프(Dry Pump)와 TMP(Turbo Molecular Pump)를 같이 사용할 수 있다. 구체적으로, 대략 10^{-2} Torr의 저진공까지는 드라이 펌프를 사용하고 이후, 대략 10^{-5} Torr까지는 TMP를 사용할 수 있다. 상기 승화 정제 공정을 진공 상태에서 진행함으로써 승화나 기화 온도가 낮아져 공정 온도가 낮아지고, 이로 인해 상기 유기 물질에 대한 열적 손상 가능성

이 낮아질 수 있다. 또한, 높은 온도 보다는 낮은 온도가 온도유지에 안정적이고, 장치 내부의 불순물을 제거할 수 있다.

[0029] 이후, 가열기로 온도를 서서히 올리면서 내부관의 전체에 걸쳐서 온도 기울기가 형성되도록 할 수 있다. 승온 속도가 빠를수록 공정 시간을 줄이는데 유리하지만, 너무 급격하게 온도를 올리는 경우 오버슈팅(Overshoot in g)되어 원하는 온도를 맞추는데 방해가 될 수 있으므로 장치 및 유기 물질의 종류에 따라 승온 속도를 제어하는 것이 바람직하다.

[0031] 상기 셀의 온도가 그 안에 담긴 유기 물질의 승화점보다 높아지면 유기 물질은 승화되기 시작하며, 승화된 기체 분자는 상기 셀의 구멍을 통해서 외부로 나온 뒤에 압력의 기울기에 의해 진공 펌프가 설치된 방향으로 이동하기 시작할 수 있다. 다만, 상기 셀의 온도가 상기 TGA로 측정된 1% 열분해 온도를 넘어가는 경우 유기 물질이 손상될 수 있다.

[0033] 한편, 유기 물질 보다 승화점이 높은 불순물은 상기 셀의 내부에 잔류할 수 있으며, 이동하는 기체 분자는 승화점 이하의 온도를 갖는 상기 내부관에서 다시 고체상으로 전이되어, 내부관의 내표면에 결정 상태 또는 비정질 상태로 맺힐 수 있다. 충분한 시간이 지나고 나면 가열을 멈추고 서서히 냉각시킨 후, 내부관을 해체하여 내표면에 맺힌 정제 물질을 긁어내서 회수할 수 있다.

[0035] 다만, 통상적으로 유기 발광 소자에 사용되는 물질은 불순물 함유량이 극히 적은 고순도 상태여야 하므로, 승화 정제 공정만으로 필요한 순도의 물질을 얻기 어렵다. 또한, 고순도의 물질을 얻기 위해서 승화 정제 공정만을 2회 이상 반복하는 경우, 내부관에서 유기 물질을 긁어내는 과정에서 양적 손실이 발생하게 되고, 또한 정제를 되풀이할 때마다 내부관과 외부관을 해체하는 과정에서 유기 물질이 공기 중에 노출되어 산소나 수증기에 의한 오염 또는 변질 현상이 일어날 수 있으며, 전체적으로 정제에 소요되는 시간이 길어진다는 문제점이 있다.

[0037] 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법은, 승화 정제된 유기 물질을 용융하는 공정을 통해 불순물을 제거함으로써 단순하고 효과적인 방법으로 유기 물질을 정제할 수 있고, 용융 공정을 통해 불순물이 제거된 유기 물질을 유기 발광 소자의 재료로 사용하는 경우, 아웃 개시를 억제하여 공정 진행 속도를 높여 생산 효율을 증가시킬 수 있고, 증착 속도를 안정화시켜 불균일한 증착으로 인한 불량을 방지할 수 있는 효과가 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법은, 상기 승화 정제된 유기 물질을 회수한 후, 이를 용융하여 응집된 유기 물질을 얻는 단계를 포함한다. 상기 승화 정제된 유기 물질을 용융하면 상평형이 일어나, 고순도의 유기 물질끼리 응집되어, 정제하고자 하는 유기 물질로부터 불순물이 제거될 수 있다. 따라서, 이후 냉각 및 회수하는 공정을 통해 고순도의 유기 물질을 얻을 수 있다.

[0041] 상기 용융 공정은 1 내지 10Torr의 진공 상태에서 이루어질 수 있다. 상기 용융 공정을 10Torr 이하의 진공 상태에서 진행함으로써 유기 물질에 대한 열적 손상 가능성이 낮아질 수 있으며, 높은 온도 보다는 낮은 온도가 온도유지에 안정적일 수 있다. 다만, 상기 압력이 1Torr 미만이면 유기 물질의 기화가 일어나는 문제점이 발생할 수 있다.

[0043] 이때, 일정한 압력을 유지하기 위해 불활성 가스를 장치 내부에 유입할 수 있으며, 이로 인해, 상기 용융은 불활성 가스 분위기에서 이루어질 수 있다. 상기 불활성 가스로 아르곤(Ar) 가스, 질소(N₂) 가스 등을 사용할 수 있으며, 상기 불활성 가스의 순도가 높을수록 신뢰할 수 있는 공정 결과를 기재할 수 있다.

[0045] 상기 용융 공정은 상기 용융 온도 이상 상기 1% 열분해 온도 미만의 온도에서 이루어질 수 있으며, 이러한 온도에서 유기 물질의 용융이 안정적으로 이루어지고 공정 효율이 높아질 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법은, 상기 용융 공정으로 응집된 유기 물질을 냉각하는 단계를 포함할 수 있다. 장치 외부의 팬(Fan)을 작동시켜 장치 내부의 온도를 실온까지 낮출 수 있으며, 불활성 가스의 유량은 진공 압력을 유지하는 범위 내에서 가능한 높게 제어할수록 장치 내부의 온도를 낮추는데 용이할 수 있다.

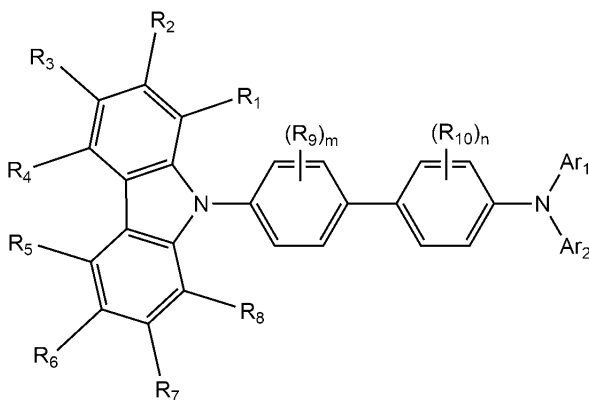
[0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법은, 상기 응집된 유기 물질을 불순물로부터 분리 회수하는 단계를 포함할 수 있다. 이로 인해, 불순물로부터 회수된 고순도의 유기 물질을 회수할 수 있으며, 이를 분쇄하여 유기 발광 소자의 재료로 사용할 수 있다. 상기 분쇄된 유기 물질을 유기 발광 소자의 재료로 사용하는 경우, 아웃 개싱을 억제하여 공정 진행 속도를 높여 생산 효율을 증가시킬 수 있고, 증착 속도를 안정화시켜 불균일한 증착으로 인한 불량률 방지할 수 있는 효과가 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법에서, 상기 정제된 유기 물질은 캡핑층(CPL; Capping Layer)의 재료로 사용될 수 있다.

[0053] 또한, 상기 정제된 유기 물질은 시차주사열량계(DSC; Differential Scanning Calorimetry)에 의해 용융 온도(T_m)의 측정이 가능한 물질일 수 있다. 구체적으로, 상기 정제방법은 유기 물질을 용융하는 공정을 포함하므로, 상기 유기 물질은 용융 온도를 갖는 유기물질일 수 있다. 반면, 상기 DSC에 의해 용융 온도를 측정할 수 없는 유기물질, 즉, 용융 온도를 갖지 않고 바로 승화되는 유기물질은 용융공정을 적용할 수 없어 불순물을 효율적으로 제거할 수 없다는 문제점이 있다.

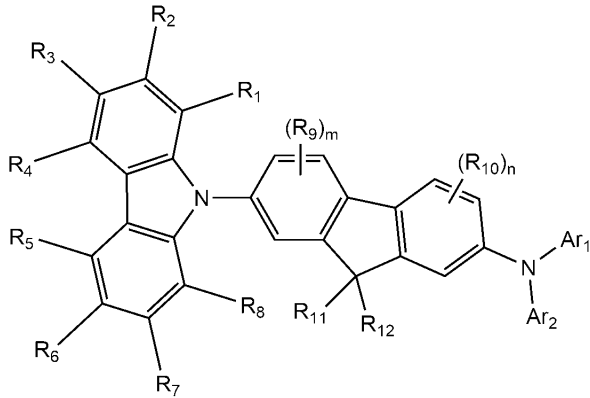
[0055] 또한, 본 발명에 따른 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법에 있어서, 상기 유기 물질은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0056] [화학식 1]



[0057]

[0059] [화학식 2]



[0060]

[0062] 상기 화학식 1 및 2에서,

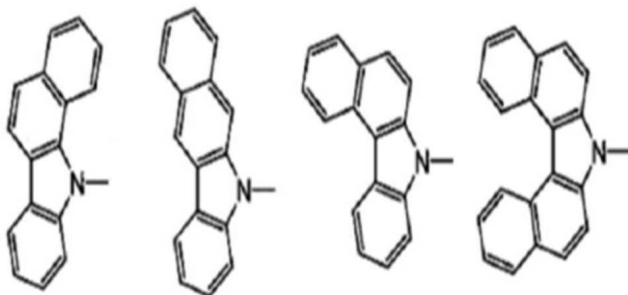
[0063] R₁ 내지 R₁₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 및 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, R₁ 내지 R₁₂는 서로 연결되어 고리를 형성하고,

[0064] Ar₁ 및 Ar₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0065] m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수일 수 있다.

[0067] 상기 화학식 1 및 2의 R₁ 내지 R₁₂는 인접하는 것끼리 고리를 형성할 수도 있다. 예를 들면, 화학식 1 및 2의 R₁ 내지 R₈은 인접하는 것끼리 결합하여 N-카바졸릴기에 축합하는 고리를 형성할 수도 있다. R₁ 내지 R₈ 중, 인접하는 것끼리 결합하여 형성하는 고리는 통상적으로 5 내지 8원 고리이지만, 바람직하게는 5 또는 6원 고리, 보다 바람직하게는 6원 고리이다. 또한, 이 고리는 방향족고리일 수도 있고, 비방향족고리일 수도 있지만, 바람직하게는 방향족고리이다. 또한, 방향족 탄화수소고리일 수도 있고, 방향족 헤테로고리일 수도 있지만, 바람직하게는 방향족 탄화수소고리이다.

[0069] 상기 화학식 1 및 2의 N-카바졸릴기에서, R₁ 내지 R₈ 중 어느 하나가 결합하여 N-카바졸릴기에 결합하는 축합고리를 형성한 예로는, 하기의 것을 들 수 있다.

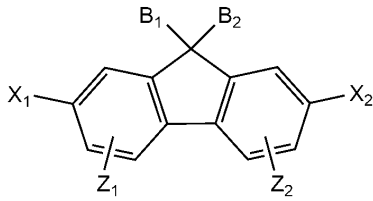


[0070]

[0072] 상기 화학식 1 및 2의 R₁ 내지 R₈은, 특히 바람직하게는 모두 수소 원자인(즉, N-카바졸릴기는 비치환인) 경우나, 또는 1개 이상이 메틸기, 페닐기 또는 메톡시기 중 어느 하나이고, 나머지가 수소 원자인 경우이다.

[0074] 또한, 상기 유기 물질은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0075] [화학식 3]



[0076]

[0077] 상기 화학식 3에서,

[0078] X_1 은 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 N-카바졸릴기; 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 N-페녹사디일기; 또는 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 N-페노티아디일기이고,

[0079] X_2 는 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 N-카바졸릴기; 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 N-페녹사디일기; 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 N-페노티아디일기; 또는 $-NAr_1Ar_2$ 이며,

[0080] Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로 할로젠, 알킬기, 알콕시기, 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 또는 할로젠, 알킬기, 알콕시기, 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기이고,

[0081] B_1 및 B_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 알킬기; 할로젠, 알킬기, 알콕시기, 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 할로젠, 알킬기, 알콕시기, 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기; 또는 할로젠, 알킬기, 알콕시기, 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 치환 또는 비치환된 아랄킬기이며,

[0082] Z_1 및 Z_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 알킬기; 알콕시기; 할로젠, 알킬기, 알콕시기, 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 또는 할로젠, 알킬기, 알콕시기, 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기일 수 있다.

[0084] 상기 화학식 3의 X_1 의 치환 또는 비치환된 N-카바졸릴기, 치환 또는 비치환된 N-페녹사디일기, 또는 치환 또는 비치환된 N-페노티아디일기의 구체예로서는, N-카바졸릴기, 2-메틸-N-카바졸릴기, 3-메틸-N-카바졸릴기, 4-메틸-N-카바졸릴기, 3-n-부틸-N-카바졸릴기, 3-n-헥실-N-카바졸릴기, 3-n-옥틸-N-카바졸릴기, 3-n-데실-N-카바졸릴기, 3,6-디메틸-N-카바졸릴기, 2-메톡시-N-카바졸릴기, 3-메톡시-N-카바졸릴기, 3-에톡시-N-카바졸릴기, 3-이소프로폭시-N-카바졸릴기, 3-n-부톡시-N-카바졸릴기, 3-n-옥틸옥시-N-카바졸릴기, 3-n-데실옥시-N-카바졸릴기, 3-페닐-N-카바졸릴기, 3-(4'-메틸페닐)-N-카바졸릴기, 3-클로로-N-카바졸릴기, N-페녹사디일기, N-페노티아디일기, 2-메틸-N-페노티아디일기 등을 들 수 있다.

[0086] 상기 화학식 3의 X_2 의 치환 또는 비치환된 N-카바졸릴기, 치환 또는 비치환된 N-페녹사디일기, 치환 또는 비치

환된 N-페노티아디일기의 구체예로서는, 예를 들면 X₁의 구체예로서 예를 든 치환 또는 비치환된 N-카바졸릴기, 치환 또는 비치환된 N-페녹사디일기, 치환 또는 비치환된 N-페노티아디일기 등을 예시할 수 있다.

[0088]

상기 화학식 3의 -NAr₁Ar₂에서, Ar₁ 및 Ar₂는 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타낸다. 상기 Ar₁ 및 Ar₂의 구체예로서는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 4-퀴놀릴기, 4-피리딜기, 3-피리딜기, 2-피리딜기, 3-푸릴기, 2-푸릴기, 3-티에닐기, 2-티에닐기, 2-옥사졸릴기, 2-티아졸릴기, 2-벤조옥사졸릴기, 2-벤조티아졸릴기, 2-벤조이미다졸릴기, 4-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 2-메틸페닐기, 4-에틸페닐기, 3-에틸페닐기, 2-에틸페닐기, 4-n-프로필페닐기, 4-이소프로필페닐기, 2-이소프로필페닐기, 4-n-부틸페닐기, 4-이소부틸페닐기, 4-sec-부틸페닐기, 2-sec-부틸페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 3-tert-부틸페닐기, 2-tert-부틸페닐기, 4-n-펜틸페닐기, 4-이소펜틸페닐기, 2-네오펜틸페닐기, 4-tert-펜틸페닐기, 4-n-헥실페닐기, 4-(2'-에틸부틸)페닐기, 4-n-헵틸페닐기, 4-n-옥틸페닐기, 4-(2'-에틸헥실)페닐기, 4-tert-옥틸페닐기, 4-n-데실페닐기, 4-n-도데실페닐기, 4-n-테트라데실페닐기, 4-시클로헵틸페닐기, 4-시클로헥실페닐기, 4-(4'-메틸시클로헥실)페닐기, 4-(4'-tert-부틸시클로헥실)페닐기, 3-시클로헥실페닐기, 2-시클로헥실페닐기, 4-에틸-1-나프틸기, 6-n-부틸-2-나프틸기, 2,4-디메틸페닐기, 2,5-디메틸페닐기, 3,4-디메틸페닐기, 3,5-디메틸페닐기, 2,6-디메틸페닐기, 2,4-디에틸페닐기, 2,3,5-트리메틸페닐기, 2,3,6-트리메틸페닐기, 3,4,5-트리메틸페닐기, 2,6-디에틸페닐기, 2,5-다이소프로필페닐기, 2,6-다이소부틸페닐기, 2,4-디-tert-부틸페닐기, 2,5-디-tert-부틸페닐기, 4,6-디-tert-부틸-2-메틸페닐기, 5-tert-부틸-2-메틸페닐기, 4-tert-부틸-2,6-디메틸페닐기, 4-메톡시페닐기, 3-메톡시페닐기, 2-메톡시페닐기, 4-에톡시페닐기, 3-에톡시페닐기, 2-에톡시페닐기, 4-n-프로폭시페닐기, 3-n-프로폭시페닐기, 4-이소프로폭시페닐기, 2-이소프로폭시페닐기, 4-n-부톡시페닐기, 4-이소부톡시페닐기, 2-sec-부톡시페닐기, 4-n-펜틸옥시페닐기, 4-이소펜틸옥시페닐기, 2-이소펜틸옥시페닐기, 4-네오펜틸옥시페닐기, 2-네오펜틸옥시페닐기, 4-n-헥실옥시페닐기, 2-(2'-에틸부틸)옥시페닐기, 4-n-옥틸옥시페닐기, 4-n-데실옥시페닐기, 4-n-도데실옥시페닐기, 4-n-테트라데실옥시페닐기, 4-시클로헥실옥시페닐기, 2-시클로헥실옥시페닐기, 2-메톡시-1-나프틸기, 4-메톡시-1-나프틸기, 4-n-부톡시-1-나프틸기, 5-에톡시-1-나프틸기, 6-메톡시-2-나프틸기, 6-에톡시-2-나프틸기, 6-n-부톡시-2-나프틸기, 6-n-헥실옥시-2-나프틸기, 7-메톡시-2-나프틸기, 7-n-부톡시-2-나프틸기, 2-메틸-4-메톡시페닐기, 2-메틸-5-메톡시페닐기, 3-메틸-5-메톡시페닐기, 3-에틸-5-메톡시페닐기, 2-메톡시-4-메틸페닐기, 3-메톡시-4-메틸페닐기, 2,4-디메톡시페닐기, 2,5-디메톡시페닐기, 2,6-디메톡시페닐기, 3,4-디메톡시페닐기, 3,5-디메톡시페닐기, 3,5-디에톡시페닐기, 3,5-디-n-부톡시페닐기, 2-메톡시-4-에톡시페닐기, 2-메톡시-6-에톡시페닐기, 3,4,5-트리메톡시페닐기, 4-페닐페닐기, 3-페닐페닐기, 2-페닐페닐기, 4-(4'-메틸페닐)페닐기, 4-(3'-메틸페닐)페닐기, 4-(4'-메톡시페닐)페닐기, 4-(4'-n-부톡시페닐)페닐기, 2-(2'-메톡시페닐)페닐기, 4-(4'-클로로페닐)페닐기, 3-메틸-4-페닐페닐기, 3-메톡시-4-페닐페닐기, 4-플루오로페닐기, 3-플루오로페닐기, 2-플루오로페닐기, 4-클로로페닐기, 3-클로로페닐기, 2-클로로페닐기, 4-브로모페닐기, 2-브로모페닐기, 4-클로로-1-나프틸기, 4-클로로-2-나프틸기, 6-브로모-2-나프틸기, 2,3-디플루오로페닐기, 2,4-디플루오로페닐기, 2,5-디플루오로페닐기, 2,6-디플루오로페닐기, 3,4-디플루오로페닐기, 3,5-디플루오로페닐기, 2,3-디클로로페닐기, 2,4-디클로로페닐기, 2,5-디클로로페닐기, 3,4-디클로로페닐기, 3,5-디클로로페닐기, 2,5-디브로모페닐기, 2,4,6-트리클로로페닐기, 2,4-디클로로-1-나프틸기, 1,6-디클로로-2-나프틸기, 2-플루오로-4-메틸페닐기, 2-플루오로-5-메틸페닐기, 3-플루오로-2-메틸페닐기, 3-플루오로-4-메틸페닐기, 2-메틸-4-플루오로페닐기, 2-메틸-5-플루오로페닐기, 3-메틸-4-플루오로페닐기, 2-클로로-4-메틸페닐기, 2-클로로-5-메틸페닐기, 2-클로로-6-메틸페닐기, 2-메틸-3-클로로페닐기, 2-메틸-4-클로로페닐기, 3-메틸-4-클로로페닐기, 2-클로로-4,6-디메틸페닐기, 2-메톡시-4-플루오로페닐기, 2-플루오로-4-메톡시페닐기, 2-플루오로-4-에톡시페닐기, 2-플루오로-6-메톡시페닐기, 3-플루오로-4-에톡시페닐기, 3-클로로-4-메톡시페닐기, 2-메톡시-5-클로로페닐기, 3-메톡시-6-클로로페닐기, 5-클로로-2,4-디메톡시페닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0090]

또한, 본 명세서에 있어서 "치환 또는 비치환된"의 용어는 중수소, 할로젠기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 실릴기, 아릴알케닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 카바졸기, 아릴아민기, 아릴기로 치환 또는 비치환된 플루오로페닐기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환되었거나 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다.

[0092] 또한, 본 명세서에 있어서, 상기 치환기들은 추가의 치환기로 더 치환될 수 있고, 이들의 구체적인 예로는 할로젠기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 실릴기, 아릴알케닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 카바졸기, 아릴아민기, 아릴기로 치환 또는 비치환된 플루오레닐기, 니트릴기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0094] 본 발명에 따른 유기 발광 소자의 재료로 사용되는 유기 물질 정제방법은, 단순하고 효과적인 방법으로 고순도의 유기 물질을 제공할 수 있으며, 또한, 아웃 개성을 억제하여 신뢰성 높은 공정의 진행과 불균일한 증착으로 인한 불량을 방지하는 고순도의 유기 물질을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0096] 도 1의 (a)는 승화 정제 후 회수된 유기 물질을 촬영한 사진이고, (b)는 용융 및 냉각 후 회수된 유기 물질을 촬영한 사진이다.

도 2는 본 발명의 용융 및 냉각 공정에서 사용한 장치를 모식적으로 나타낸 도면이다.

도 3은 실시예 1 및 비교예 1의 유기 발광 소자의 진공도 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 1 및 비교예 1의 유기 발광 소자의 증착 속도 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 1 및 비교예 1의 유기 발광 소자에서 캡핑층에 용융과정을 적용한 재료를 사용한 소자의 발광 사진(a) 및 용융과정을 적용하지 않은 재료를 사용한 소자의 발광 사진(b)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0097] 이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들이 제시된다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

실시예 1

1) 캡핑층의 재료인 유기 물질(CPL) 정제 공정

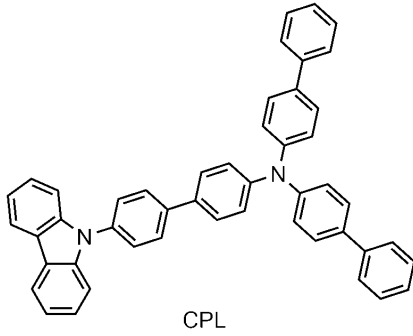
[0101] 하기 화학식 CPL로 표시되는 화합물을 DSC(Differential scanning calorimetry) 및 TGA(Thermogravimetric analysis)를 이용해 각각 용융 온도(Tm) 및 1% 열분해 온도(Td1%)를 측정했다. 구체적으로, DSC 장치로 DSC Q100 V9.6 Build 290를 사용하고, TGA 장치로 Q500를 사용했다. 측정결과, 용융온도는 대략 320℃이고, 1% 열분해 온도는 382℃임을 확인했다.

[0103] 상기 화합물을 4kg을 승화 정제 장치의 셀 내부에 넣고, 승화 정제시켰다. 이후, 내부관와 외부관을 해제하여 내부관의 벽면에 결정화된 유기 물질을 긁어 회수하였다. 도 1의 (a)는 승화 정제 후 회수된 유기 물질을 촬영한 사진이다.

[0105] 상기 승화 정제 후 회수된 유기 물질을 도 2의 일반적인 승화 정제 장비를 이용하여 용융 공정을 수행하였다. 구체적으로, 한쪽이 막힌 석영 보트(quartz boat) 2개에 각각 1000g의 시료를 담고, 상기 석영 보트의 막힌 부분이 바깥쪽으로 가게 하여 2 및 3 존(zone)에 세팅하고, 드라이 펌프를 사용하여 내부관을 대략 10Torr의 진공 상태로 제어했다. 이때, 일정한 압력을 유지하기 위하여 아르곤 가스를 장치 내부로 유입시켰다.

[0107] 이후, 2 및 3 존을 5/min 승온 속도로 330℃까지 승온시켰다. 각각의 석영 보트 내에 시료가 완전히 용융되면, 가열을 중지하고 노(furnace)를 열고, 아르곤 가스를 내부관에 300sccm으로 흘려주었다. 외부 팬(fan)을 이용하여 노의 온도를 50℃까지 낮추면서 냉각시킨다. 이후, 냉각된 시료를 회수하였다. 도 1의 (b)는 용융 및 냉각

후 회수된 유기 물질을 촬영한 사진이다. 이어서, 회수된 유기 물질을 분쇄하였다.



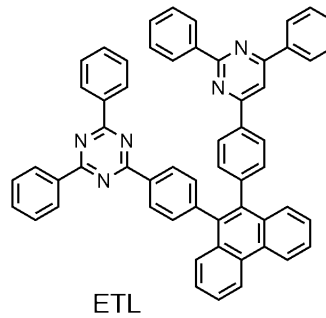
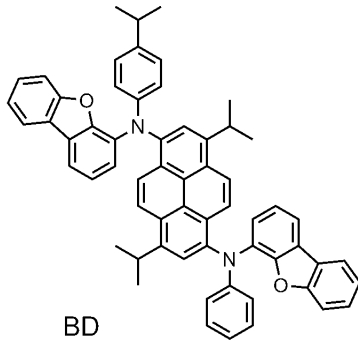
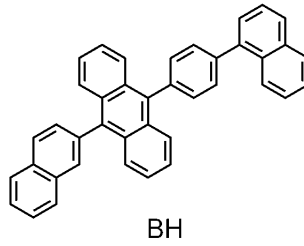
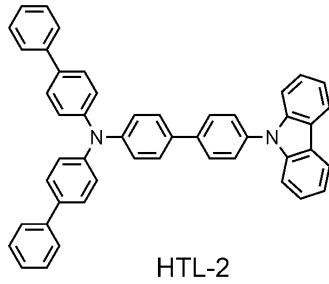
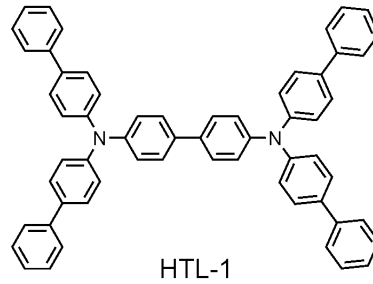
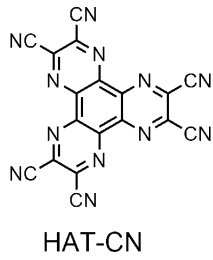
[0108]

[0110]

2) 유기 발광 소자 제조 공정

[0111]

유리 기판 상에 Ag를 100nm의 두께로 증착하고, ITO(indium tin oxide)를 100nm의 두께로 증착한 후 세제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 또한, 질소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 수송시켰다. 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 하기 화학식 HAT-CN으로 표시되는 화합물을 5nm의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층 위에 정공을 수송하는 물질인 하기 화학식 HTL-1으로 표시되는 화합물을 110nm의 두께로 진공 증착하여 제1 정공수송층을 형성하였다. 이어서, 상기 제1 정공수송층 위에 정공을 수송하는 또 다른 물질인 하기 화학식 HTL-2로 표시되는 화합물을 25nm의 두께로 진공 증착하여 제2 정공수송층을 형성하였다. 이어서, 상기 제2 정공수송층 위에 막 두께 20nm으로 하기 화학식 BH로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 BD로 표시되는 화합물을 19:1의 중량비로 진공증착하여 발광층을 형성하였다. 이어서, 상기 발광층 위에 하기 화학식 ETL로 표시되는 화합물을 진공 증착하여 30nm의 두께로 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 위에 순차적으로 1nm 두께로 리튬플로라이드(LiF)와 12nm 두께로 마그네슘(Mg)과 은(Ag)을 10:1의 중량비로 진공 증착하여 음극을 형성하였다. 상기 음극 위에 앞서 정제한 화합물(CPL)을 두께 60nm로 진공 증착하여 캡핑층을 형성하였다.



[0112]

[0114]

상기의 과정에서 발광 도판트, 은(Ag) 및 리튬플로라이드 외의 유기물의 증착속도는 1.0Å/sec를 유지하였고, 발광 도판트는 0.05Å/sec로 호스트 물질과 공증착하여 도핑 농도를 맞췄다. 음극의 리튬플로라이드의 증착속도는 0.3Å/sec를 유지하였고, 마그네슘(Mg)과 은(Ag)은 각각 1Å/sec와 0.1Å/sec의 증착 속도로 공증착하였으며, 증착시 진공도는 $210^{-7} \sim 510^{-6}$ torr를 유지하여, 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0116]

비교예 1

[0117]

용융 공정을 수행하지 않은 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 CPL 정제 공정 및 유기 발광 소자 제조 공정을 수행하여 유기 발광 소자를 제조했다.

[0119]

평가

[0120]

1) 진공도 측정

[0121]

실시예 1 및 비교예 1의 유기 발광 소자의 진공도를 Granville Phillips 社의 컨벡트론 게이지(Convectron gauge)와 이온화 게이지(Ionization gauge)를 사용하여 측정하고, 그 결과를 도 3에 나타냈다.

[0122]

도 3에 따르면, 실시예 1은 비교예 1보다 진공도가 낮다는 것을 확인했다. 이를 통해, 용융 공정을 수행하지 않은 비교예 1은 진공 증착 과정에서 아웃 개싱(Out gassing)이 발생하여 전체적인 진공도가 높다는 것을 확인했다.

[0124] 2) 증착 속도 안정성 평가

[0125] 실시예 1 및 비교예 1의 유기 발광 소자의 증착 속도와 성막 두께를 Inficon社의 IC6를 사용해 측정하고, 그 증착 속도를 도 4에 나타냈다.

[0126] 도 4에 따르면, 실시예 1은 비교예 1에 비해 증착 속도가 안정되어 있음을 확인했으며, 또한, 비교예 1은 증착 속도가 안정화되는데 700초 이상의 오랜 시간이 걸림을 확인했다.

[0128] 3) 캡핑층 외관 평가

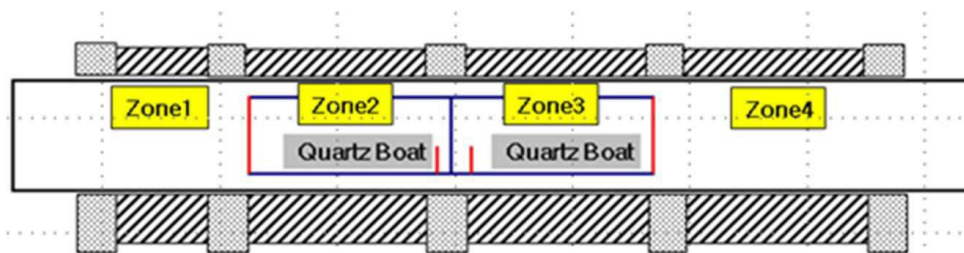
[0129] 실시예 1 및 비교예 1의 유기 발광 소자에서 캡핑층의 외관을 촬영하여 도 5의 (a) 및 (b)에 나타냈다. 도 5의 (a)는 실시예 1의 캡핑층 외관을 촬영한 사진으로 암점이나 무라와 같은 불량이 없음을 확인했다. 반면, 도 5의 (b)는 비교예 1의 캡핑층 외관을 촬영한 사진으로, 이에 따르면, 레이트 헌팅(Rate huting)으로 인해 부분적으로 불균일한 두께로 캡핑층이 증착되어, 이것이 암점이나 무라와 같은 불량을 생성한다는 것을 확인했다.

도면

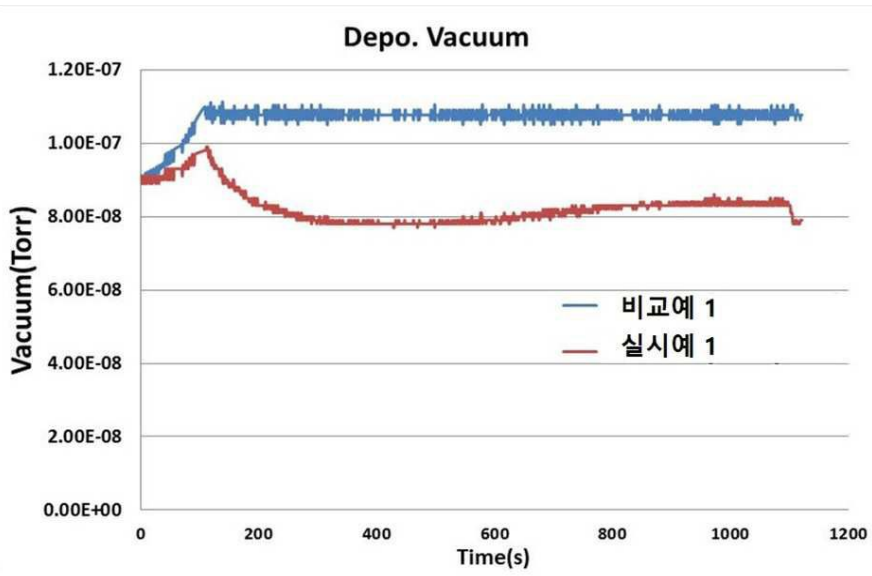
도면1



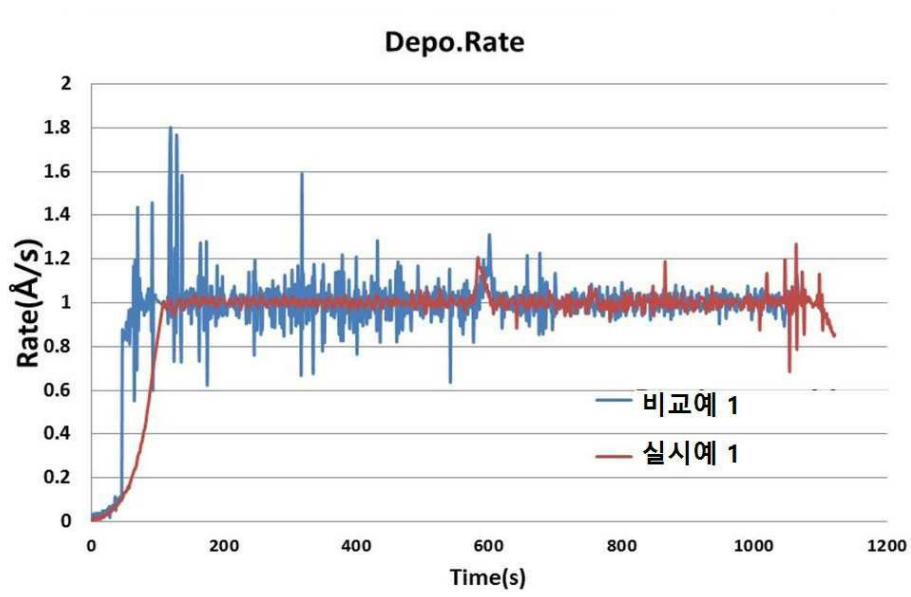
도면2



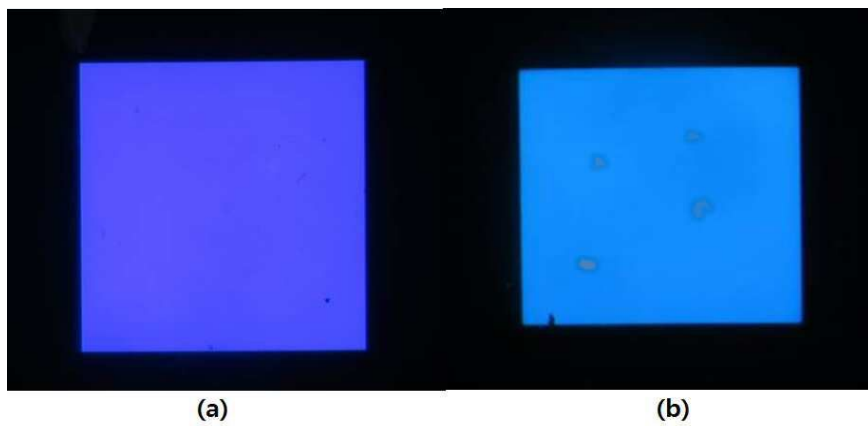
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	纯化用作有机发光器件材料的有机材料的方法		
公开(公告)号	KR1020190032965A	公开(公告)日	2019-03-28
申请号	KR1020170121474	申请日	2017-09-20
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG化学有限公司		
[标]发明人	천민승 홍성길 김형석 최민우		
发明人	천민승 홍성길 김형석 최민우		
IPC分类号	H01L51/56 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/56 H01L51/0025 H01L51/0052 H01L51/0072 H01L51/00		
代理人(译)	专利法的优美		
其他公开文献	KR102005471B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种用于纯化用作有机发光器件的材料的有机材料的方法，并且根据本发明的用于纯化用作有机发光器件的材料的有机材料的方法可以以简单有效的方式提供高纯度有机材料。特别地，可以抑制除气以增加处理进度以增加生产效率，并且可以稳定沉积速率以提供高纯度有机材料以防止由于不均匀沉积引起的缺陷。

대표도 - 도1

