



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년11월02일
(11) 등록번호 10-0991369
(24) 등록일자 2010년10월27일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0080493
(22) 출원일자 2008년08월18일
심사청구일자 2008년08월18일
(65) 공개번호 10-2010-0021855
(43) 공개일자 2010년02월26일
(56) 선행기술조사문헌
US20020064679 A1*
KR100833218 B1
KR1020070079680 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 이엘엠

경기도 군포시 금정동 1-22

(72) 발명자

박중억

경기도 화성시 병점동 구봉마을우남퍼스트빌1차아파트 104동 203호

김정미

서울특별시 성북구 성북동 하월곡동 삼성레미안아파트 119동 1404호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정중욱

전체 청구항 수 : 총 5 항

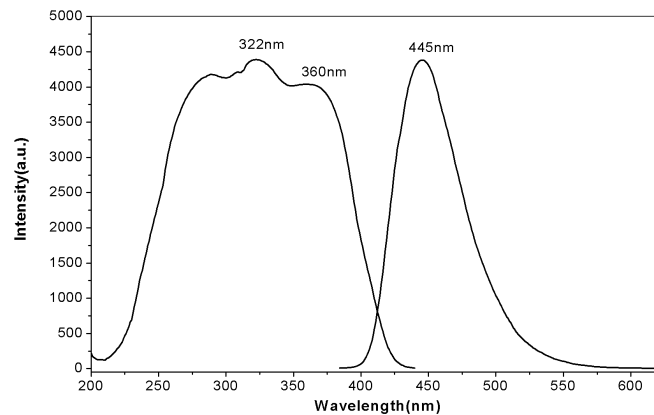
심사관 : 오현식

(54) 유기 전기 발광 조성물 및 이에 따른 유기 전기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 유기 전기발광 소자에 사용되는 유기 전기 발광 조성물 및 이를 포함하는 유기 전기발광 소자에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 높은 유리전이온도를 갖는 디페닐트리페닐렌 화합물 유도체를 제조하고 이를 유기 전기 발광 소자의 정공전달물질로 사용하여 우수한 열안정성과 소자의 수명을 증가시키고, 발광 휘도와 발광 효율이 우수한 유기 전기발광 소자를 제공하는 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김명주

서울특별시 성북구 하월곡동 두산위브아파트 116동
1702호

이혜진

경기도 남양주시 퇴계원면 퇴계원리 한일주택 302
호

백용구

경기도 수원시 영통구 매탄1동 현대힐스테이트 11
9동 1603호

김진영

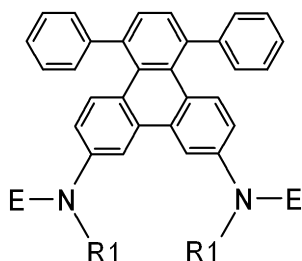
서울특별시 강서구 내발산동 686-1 보람아파트
101동 1203호

특허청구의 범위

청구항 1

유기 전기 발광 소자의 발광 재료로 사용되며, 하기 화학식 I로 표시되는 디페닐트리페닐렌 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 조성물.

[화학식 I]



(상기 화학식 I에서, R1은 치환되거나 비치환된 6 내지 30개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시하고, E는 비치환되거나 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 스티릴기, 시아노기, 니트로기 또는 아미노기로 치환된 6 내지 30개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시한다.)

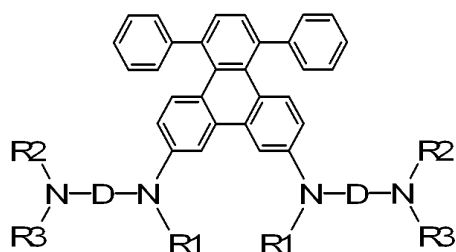
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 I의 R1과 E는 서로 단일결합, 메틸렌기, 에틸렌기 또는 비닐기에 의하여 연결된 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 조성물.

청구항 3

유기 전기 발광 소자의 발광 재료로 사용되며, 하기 화학식 II로 표시되는 디페닐트리페닐렌 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 조성물.

[화학식 II]



(상기 화학식 II에서, R1 내지 R3는 각각 치환되거나 비치환된 6 내지 30개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시하고, D는 치환되거나 비치환된 6 내지 18개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시한다.)

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 화학식 II의 R2와 R3는 서로 단일결합, 메틸렌기, 에틸렌기 또는 비닐기에 의하여 연결된 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 유기 발광 조성물을 포함하여 이루어진 유기층을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 전기 발광 소자에 대한 것으로, 특히 유기 전기 발광 소자의 발광 재료로 사용되는 트리페닐렌 유도체에 대한 것이며, 더욱 상세하게는 높은 유리전이온도를 갖는 디페닐트리페닐렌 유도체를 제조하고 이것을 유기 전기 발광 소자의 발광 재료로 사용함으로써, 우수한 열안정성을 지니고, 소자의 수명을 증가시키며, 발광 휘도와 발광 효율이 우수한 유기 전기발광 소자를 제공하는 것이다.

배경 기술

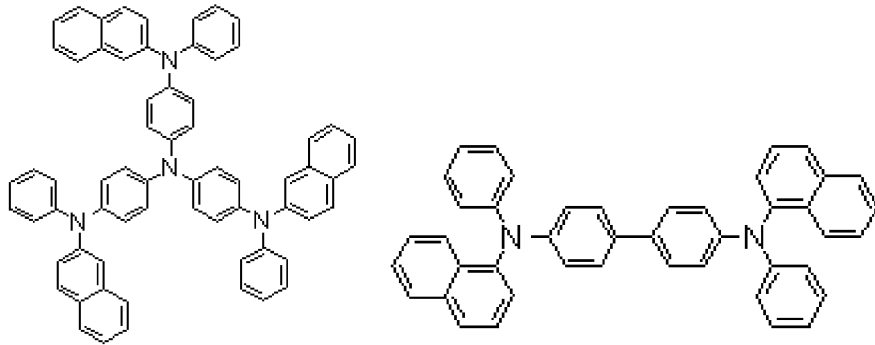
[0002] 저 전압구동, 자기발광, 경량 박형, 광 시야각 그리고 빠른 응답속도 등의 여러 가지 장점을 가진 유기 전기발광 소자는 LCD를 대체할 차세대 평판 디스플레이 중의 하나로서 최근 가장 연구가 활발히 이루어지고 있는 분야이다.

[0003] 미국 특허 제 4,356,429 호에서, 탕(Tang) 등은 양극과 음극 사이에 놓인 2개의 유기층(정공전달층과 발광층)을 포함하는 이층구조의 유기 전기발광 소자를 개시하였다. 즉, 양극에 인접한 정공전달층은 정공전달물질을 함유하며 유기 전기발광 소자 장치 내에서 단지 정공(hole)만을 주로 발광층에 전달하는 기능을 갖는다. 이와 유사하게, 음극에 인접한 전자수송층은 전자전달물질을 함유하며 유기 전기발광 소자 장치 내에서 단지 전자만을 주로 전달하도록 선택된 이층구조의 유기 전기발광 소자 장치는 높은 발광 효율을 달성하여 상당부분 유기 전기발광 소자의 기술을 개선시켰다. 따라서, 발광효율적인 면에서 정공주입층(hole injection layer)과 정공수송층(hole transporting layer) 같은 정공전달층, 전자수송층(electron transporting layer), 정공차단층(hole blocking layer) 등을 포함하는 다층 구조(multilayer system)를 이용하지 않으면 고효율 및 고휘도의 발광특성을 기대하기는 불가능하다.

[0004] 유기 전기발광 소자 장치를 실용화하기 위해서는 위의 다층 구조로 소자를 구성하는 것 이외에 소자 재료 특히, 정공전달물질이 열적 그리고 전기적으로 안정성을 지니고 있어야한다. 왜냐하면 전압을 걸어주었을 때 소자에서 발생하는 열로 인하여 열안정성이 낮은 분자는 결정 안정성이 낮아 재배열현상이 일어나게 되고, 결국 국부적으로 결정화가 발생되어 불균질 부분이 존재한다면, 전기장이 이 부분에 집중하여 소자의 열화 및 파괴를 가져오는 것으로 받아들여지기 때문이다. 따라서 유기층은 통상적으로 비결정질 상태로 사용된다. 더욱이, 유기 전기발광 소자는 전류주입형 소자이기 때문에, 만약 사용되는 재료가 낮은 유리전이온도(Tg)를 갖는다면, 사용 중 발생하는 열이 유기 전기발광 소자의 열화를 초래하여 소자의 수명을 단축시키게 된다. 이런 점에서, 높은 유리전이온도를 갖는 재료가 바람직하다.

[0005] 기존에 사용되고 있는 정공전달물질의 대표적인 예로는 CuPC[구리 프탈로시아닌], m-MTDATA[4,4',4"-트리스(*N*-3-메틸페닐-*N*-페닐아미노)-트리페닐아민], 하기 화학식 1의 2-TNATA[4,4',4"-트리스(*N*-(나프틸렌-2-일)-*N*-페닐아미노)-트리페닐아민], TPD[*N,N'*-디페닐-*N,N'*-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐] 그리고 하기 화학식 2의 NPB[*N,N'*-디(나프탈렌-1-일)-*N,N'*-디페닐벤지딘] 등이 있다.

[0006] [화학식 1] [화학식 2]



[0007]

[0008]

CuPC는 금속착화합물이므로 ITO 기판과의 접착성이 우수하고 가장 안정하기 때문에 널리 사용되지만 가시광선 영역에서 흡수가 일어나므로 총 천연색을 구현하는 것이 어렵고, m-MTDATA나 2-TNATA는 유리전이온도가 78℃ 및 108℃로 낮을 뿐만 아니라 대량화 하는 과정에서 문제점이 많이 발생하기 때문에 역시 총 천연색을 구현하는 데는 문제점이 있다. 또한, TPD나 NPB 역시 유리전이온도(Tg)가 각각 60 ℃ 및 96 ℃로 낮기 때문에 상기와 같은 이유로 소자의 수명을 단축시킨다는 치명적인 단점이 있다.

[0009]

상기와 같이 종래의 유기 전기발광 소자에 사용되는 정공전달물질은 여전히 많은 문제점을 내포하고 있으며, 우수한 물리적 특성을 가지는 성능 개량이 요구되고 있다. 따라서 유기 전기발광 소자의 발광효율을 향상시키고, 높은 열안정성과 높은 유리전이온도를 갖는 우수한 재료에 대한 개발이 절실히 요구된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0010]

본 발명은 상기와 같은 문제점들을 해결할 수 있도록 높은 유리전이온도를 갖는 트리페닐렌 화합물 유도체와 이것을 포함하는 유기 전기 발광 조성물, 유기 전기 발광 소자를 제공하는데 그 목적이 있다. 본 발명의 다른 목적은 유기 전기발광 소자의 발광 효율을 향상시키고 소자의 수명을 증가시킬 수 있는 우수한 열안정성을 가진 유기 전기발광 소자용 정공전달 물질 및 그 제조방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 높은 발광 효율을 나타내는 유기 전기발광 소자를 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 연장된 수명을 갖는 유기 전기발광 소자를 제공하는 것이다.

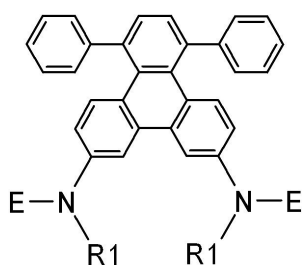
과제 해결수단

[0011]

먼저, 본 발명은 유기 전기 발광 소자의 발광 재료로 사용되며, 하기 화학식 I로 표시되는 디페닐트리페닐렌 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 조성물이다.

[0012]

[화학식 I]



[0013]

[0014]

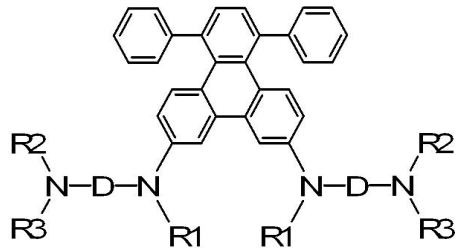
(상기 화학식 I에서, R1은 치환되거나 비치환된 6 내지 30개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시하고, E는 비치환되거나 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 스티릴기, 시아노기, 니트로기 또는 아미노기로 치환된 6 내지 30개의

핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시한다.)

[0015] 여기서, 상기 화학식 I의 R1과 R2는 서로 단일결합, 메틸렌기, 에틸렌기 또는 비닐기에 의하여 연결된 것을 특징으로 하는 것이 가능하다.

[0016] 또한, 본 발명에 따른 유기 전기 발광 조성물은 유기 전기 발광 소자의 발광 재료로 사용되며, 하기 화학식 II로 표시되는 디페닐트리페닐렌 유도체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0017] [화학식 II]



[0018] (상기 화학식 II에서, R1 내지 R3는 각각 치환되거나 비치환된 6 내지 30개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시하고, D는 치환되거나 비치환된 6 내지 18개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시한다.)

[0020] 여기서, 상기 화학식 II의 R2와 R3는 서로 단일결합, 메틸렌기, 에틸렌기 또는 비닐기에 의하여 연결된 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 실시형태는 상술한 유기 발광 조성물을 포함하여 이루어진 유기층을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자이다. 여기서, 상기 유기 전기 발광 소자는 유기 발광 다이오드, 유기 전계-효과 트랜지스터, 유기 박막 트랜지스터, 유기 레이저 다이오드, 유기 태양 전지, 유기 발광 전기화학 전지 또는 유기 집적 회로를 포함하고, 본 발명은 상기한 유기 발광 다이오드 등에 다양하게 적용될 수 있다는 것은 이 기술분야에서 보통의 지식을 가진자에게 명백하다.

[0022] 기타 다른 실시예들은 후술하는 발명의 상세한 설명 및 도면에 기재되어 있다.

효과

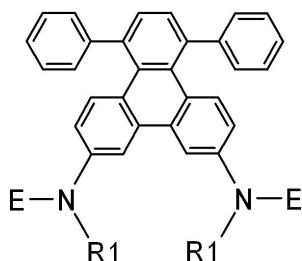
[0023] 본 발명에 따른 디페닐트리페닐렌 유도체는 130℃ 이상의 높은 유리전이온도와 높은 열분해 온도를 갖고 있기 때문에 열적 안정성이 우수하고, 이것을 포함하는 조성물을 유기 전기 발광 소자의 정공전달물질 등으로 사용하여 발광특성을 평가한 결과, 기존의 정공전달물질인 2-TNATA(화학식 1)나 NPB(화학식 2)보다 전류 밀도, 휘도, 최고 휘도 그리고 발광 효율 여러 면에서 우수한 발광 특성을 나타내었다.

[0024] 이에 따라, 본 발명에 따른 디페닐트리페닐렌 유도체를 정공전달물질 등으로 사용하여 유기 전기발광 소자를 제작하면, 기존의 유기 전기발광 소자의 가장 큰 단점인 발광 휘도와 발광 효율이 낮은 문제를 동시에 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 유리전이온도도 높기 때문에 유기 전기발광 소자의 열적 안정성까지 뛰어나므로, 고성능의 유기 전기발광 소자의 제작이 가능할 뿐만 아니라 고효율, 고휘도 및 장수명이 요구되는 충전연색의 유기 전기발광 소자의 상용화에 크게 기여할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명은 유기 전기 발광 소자에서 정공전달물질 또는 유기 전기 발광 재료로써 사용하기에 유용한 하기 화학식 I로 표시되는 디페닐트리페닐렌 유도체로써, 이러한 디페닐트리페닐렌 유도체는 높은 유리 전이 온도와 우수한 정공 주입, 수송 능력을 갖고 있기 때문에, 이를 정공전달물질 등으로 사용하여 유기 전기 발광 소자를 제작하면 발광 효율을 높이고 소자의 수명을 증가시킬 수 있는 것이다.

[0026] [화학식 I]



[0027]

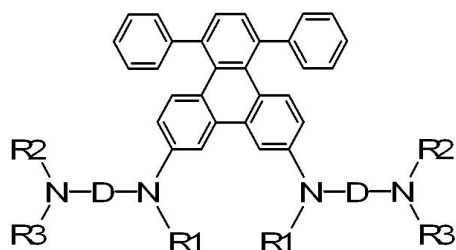
[0028] (상기 화학식 I에서, R1은 치환되거나 비치환된 6 내지 30개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시하고, E는 비치환되거나 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 스티릴기, 시아노기, 니트로기 또는 아미노기로 치환된 6 내지 30개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시한다.)

[0029] 본 발명은 상기와 같이 유기 전기 발광 소자의 발광 재료로 사용될 수 있는 디페닐트리페닐렌 유도체이거나 이를 포함하는 유기 발광 조성물 또는 유기 발광 재료일 수 있다.

[0030] 상기 화학식 I에서, R1은 특정한 작용기에 의해 치환되거나 또는 어떠한 작용기에 의해서도 치환되지 않은 것으로, 6 내지 30개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기일 수 있고, 이러한 아릴기의 예로써는 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 안트릴기, 비페닐기, 터페닐기, 플루오렌기 등을 포함한다.

[0031] 또한, 상기 화학식 I에서 E가 아미노기로 치환된 6 내지 30개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기일 때, 화학식 I은 구체적으로 하기의 화학식 II로 표시될 수 있다.

[0032] [화학식 II]



[0033]

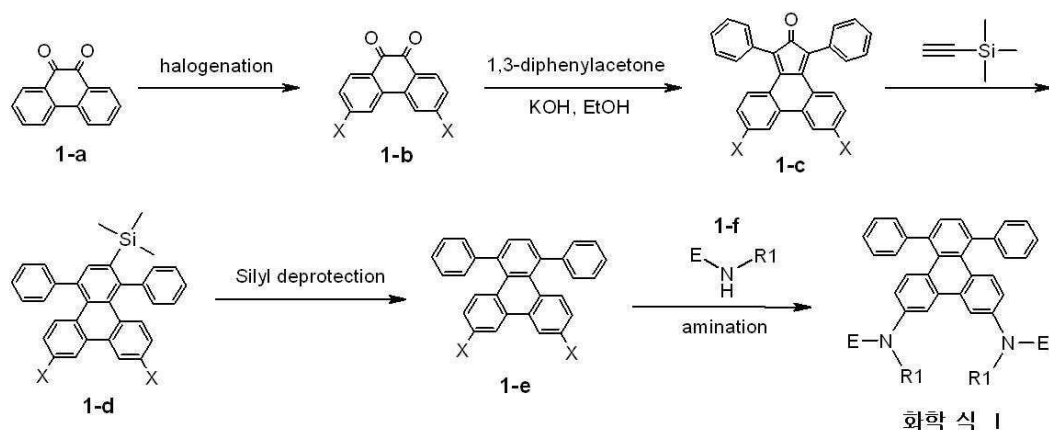
[0034] (상기 화학식 II에서, R1 내지 R3는 각각 치환되거나 비치환된 6 내지 30개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시하고, D는 치환되거나 비치환된 6 내지 18개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시한다.)

[0035] 상기 화학식 II에서, R1 내지 R3는 각각 특정한 작용기에 의해 치환되거나 또는 어떠한 작용기에 의해서도 치환되지 않은 것으로, 6 내지 30개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기일 수 있고, 이러한 아릴기의 예로써는 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 안트릴기, 비페닐기, 터페닐기, 플루오렌기 등을 포함한다.

[0036] 본 발명에 따라 높은 발광 효율과 장수명의 유기 전기발광 소자를 가능하게 하는 디페닐트리페닐렌 유도체를 제조하는 과정을 이하에서 설명하기로 한다.

[0037] 상기 화학식 I를 제조하는 방법은 하기 단계로 이루어진다. 본 발명자들은 하기의 반응식 1과 같은 합성 경로로 화학식 I의 일반 구조식을 갖는 화합물을 페난트렌퀴논(1-a)으로부터 제조할 수 있었다.

[0038] [반응식 1]



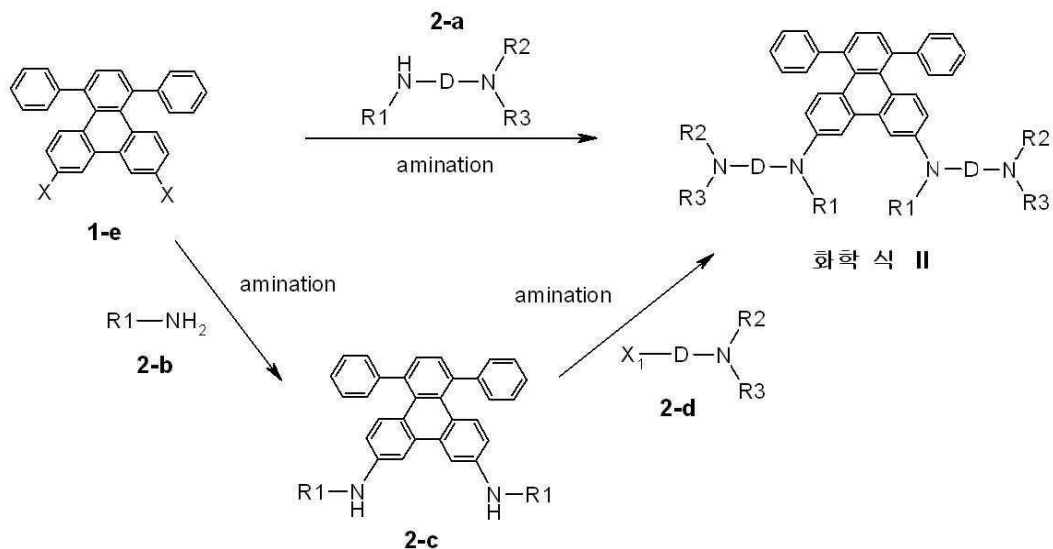
[0039]

[0040] 상기 반응식 1에서, X는 이탈기로 바람직하게는 할로젠 원자이고, R1은 치환되거나 비치환된 6 내지 30개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시하며, E는 비치환되거나 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 스티릴기, 시아노기, 니트로기 또는 아미노기로 치환된 6 내지 30개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시한다. 여기서, 상기 화학식 I의 E가 아릴기일 때, R1과 E는 서로 단일결합, 메틸렌기, 에틸렌기 또는 비닐기에 의하여 서로 연결될 수 있다.

[0041] 먼저, M. V. Bhatt, Tetrahedron, 803(1964)를 참조로 하여, 페난트렌퀴논(1-a)에 할로젠화 반응을 통하여 1-b로 표시되는 디할로 화합물을 제조하고, 1,3-디페닐아세톤을 알콜성 수산화칼륨에서 반응시켜 1-c로 표시되는 디할로펜사이클론 화합물을 제조한다. 이 중간체(1-c 화합물)를 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌 등의 적당한 용매 하에서 트리메틸실릴아세틸렌과 반응시켜 1-d로 표시되는 실릴기가 치환되어 있는 트리페닐렌 유도체를 합성하고, 다시 실릴기를 제거시켜 1-e로 표시되는 디할로 트리페닐렌 화합물을 제조하였다. 이 핵심 중간체에 다양한 아민화합물과의 아민화 반응을 통하여 최종적으로 본 발명에 따른 트리페닐 유도체인 화학식 I로 표시되는 유기 전기발광 소자의 재료를 제조하였다.

[0042] 특별히, 상기 화학식 I에서 E가 아미노기로 치환된 경우에는 상기의 화학식 II와 같이 구체적으로 표현할 수 있는데, 이 경우에는 하기의 반응식 2와 같은 합성경로로 화학식 II의 화합물을 제조할 수 있었다.

[0043] [반응식 2]



[0044]

[0045] 상기 반응식 2에서, X 또는 X₁은 이탈기로 바람직하게는 할로겐 원자이고, R₁ 내지 R₃는 각각 치환되거나 비치환된 6 내지 30개의 핵 탄소 원자를 갖는 아틸기를 표시하며, D는 치환되거나 비치환된 6 내지 18개의 핵 탄소 원자를 갖는 아틸기를 표시한다. 여기서, 상기 반응식 2의 R₂과 R₃는 서로 단일결합, 메틸렌기, 에틸렌기 또는 비닐기에 의하여 서로 연결될 수 있다.

[0046] 상기의 반응식 2와 같이 화학식 II를 제조할 수 있는 방법은 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 첫 번째 방법은 상기 반응식 1과 같은 방법으로 제조된 디할로 트리페닐렌 화합물(1-e)에 디아미노 화합물(2-a)과의 아민화 반응을 통하여 직접 화학식 II의 화합물을 제조하는 것이고, 두 번째 방법은 디할로 트리페닐렌 화합물(1-e)에 R₁ 기로 치환된 1차 아민(2-b)과 반응시켜 2차 아민 화합물(2-c)을 제조한 후 X₁ 이탈기로 치환된 3차 아민 화합물(2-d)과의 아민화 반응을 통하여 화학식 II의 화합물을 제조하는 것이다. 두 방법 모두 화학식 II의 화합물을 제조하는데 유용한 방법이며, 화학식 II의 중간체인 2-a 또는 2-c의 물리적 특성을 고려하여 보다 편리한 방법으로 화학식 II의 여러 가지 화합물을 제조하였다.

[0047] 본 제조과정에서 최종적으로 화학식 I 또는 화학식 II를 합성하는 단계에 사용되는 아민화 반응의 조건은 크게 두 가지 방법이 있다.

[0048] 첫 번째 방법은 구리 촉매를 이용한 울만반응(Ullmann reaction)으로, 특별히 제한되지는 않지만 반응에 사용되는 구리 촉매는 구리 분말이나 황산구리(CuSO₄)가 적당하고 반응 염기는 포타시움 카보네이트나 소듐 카보네이트가 가장 적당하며, 반응 용매는 사용하지 않거나 고온의 끓는점을 가진 N,N-디메틸설폭사이드, 나이트로벤젠 또는 데칼린을 사용한다. 때로는 반응을 좀 더 원활히 수행하기 위하여 크라운 에테르나 폴리(에틸렌 글리콜)을 사용하기도 한다.

[0049] 두 번째 방법은 팔라듐 촉매를 이용한 방법으로, 적당한 반응 용매 하에서 팔라듐 촉매, 포스핀 촉매 및 염기를 사용하여 아민화 반응을 수행하는 것으로 반응에 사용되는 팔라듐 촉매는 특별히 제한되지는 않지만 주로 팔라듐 아세테이트나 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)을 사용하고 포스핀 촉매도 특별히 제한되지는 않고 트리-(o-톨릴)포스핀, 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸, 트리-(n-부틸)포스핀 또는 트리-(t-부틸)포스핀 등을 사용한다. 반응 염기는 소듐 t-부톡시드 또는 포타시움 t-부톡시드 등의 금속 알콕시드를 사용한다. 반응용매는 특별히 제한되지 않고 사용되는 시약에 대하여 반응성이 없고 반응을 원활히 진행

될 수 있을 정도의 용해도를 가지고 있으면 된다. 구체적인 예로는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, *N,N*-디메틸포름아마이드, *N,N*-디메틸설폭사이드 등이 있다. 상기 반응에 사용되는 시약이나 반응 용매는 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 상기의 화학식 I 또는 화학식 II에서, R1 내지 R3 또는 E의 바람직한 예는 다음의 표 1에 기재된 화학 구조식의 단위구조와 같다. 각각의 단위구조에는 이를 구분하기 위하여 b01 내지 b21로 구분기호를 명명하였다.

[표 1]

구분	단위구조	구분	단위구조	구분	단위구조
b01		b02		b03	
b04		b05		b06	
b07		b08		b09	
b10		b11		b12	
b13		b14		b15	
b16		b17		b18	
b19		b20		b21	

[0052]

[0053] 상기 표 1에서 b20의 R은 수소 또는 알킬기를 표시한다.

[0054] 상기의 표 1을 바탕으로, 최종적으로 높은 발광 효율과 긴 수명의 유기 전기 발광 소자를 가능하게 하는 화학식 I의 구조를 갖는 트리페닐렌 유도체의 구체적인 예는 하기의 표 2 내지 표 5에 표시되는 화합물인 화학식 I-001 내지 화학식 I-094 화합물을 포함한다. 하지만 본 발명은 이들로 한정되지는 않는다.

[표 2]

화학식	R1	E
I-001	b01	b01
I-002	b01	b02
I-003	b01	b03
I-004	b01	b04
I-005	b01	b05
I-006	b01	b06
I-007	b01	b07

I-008	b01	b08
I-009	b01	b09
I-010	b01	b10
I-011	b01	b11
I-012	b01	b12
I-013	b01	b13
I-014	b01	b14
I-015	b01	b15
I-016	b01	b16
I-017	b01	b17
I-018	b01	b18
I-019	b01	b19
I-020	b01	b20
I-021	b01	b21
I-022	b02	b02
I-023	b02	b03
I-024	b02	b04
I-025	b02	b20
I-026	b02	b21

[0057] [표 3]

[0058]

화학식	R1	E
I-027	b02	b05
I-028	b02	b06
I-029	b02	b07
I-030	b02	b09
I-031	b02	b10
I-032	b02	b12
I-033	b02	b13
I-034	b02	b15
I-035	b02	b16
I-036	b02	b19
I-037	b03	b03
I-038	b03	b04
I-039	b03	b05
I-040	b03	b10
I-041	b03	b12
I-042	b03	b13
I-043	b03	b16
I-044	b04	b04
I-045	b04	b05
I-046	b04	b07
I-047	b04	b09
I-048	b04	b10
I-049	b04	b12
I-050	b04	b13
I-051	b04	b19
I-052	b05	b05
I-053	b05	b07
I-054	b05	b10
I-055	b05	b12

[0059] [표 4]

[0060]

화학식	R1	E
I-056	b05	b13
I-057	b06	b06
I-058	b06	b10
I-059	b06	b13
I-060	b07	b07
I-061	b07	b10
I-062	b07	b12
I-063	b07	b13
I-064	b07	b16
I-065	b08	b08
I-066	b08	b10
I-067	b09	b09
I-068	b09	b10
I-069	b09	b13
I-070	b10	b10
I-071	b10	b12
I-072	b10	b13
I-073	b11	b11
I-074	b11	b12
I-075	b12	b12
I-076	b12	b13
I-077	b13	b13
I-078	b13	b14
I-079	b14	b14
I-080	b15	b15
I-081	b16	b16
I-082	b16	b17
I-083	b17	b17
I-084	b19	b03

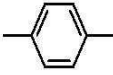
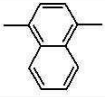
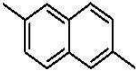
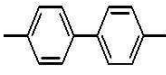
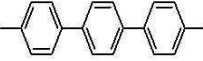
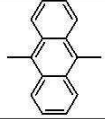
[0061] [표 5]

[0062]

화학식	R1	E
I-085	b19	b09
I-086	b19	b15
I-087	b19	b20
I-088	b20	b03
I-089	b20	b04
I-090	b20	b20
I-091	b21	b03
I-092	b21	b09
I-093	b21	b04
I-094	b21	b21

[0063] 또한, 상술한 바와 같이 상기 화학식 I에서 E가 아미노기로 치환된 6 내지 30개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기일 때, 화학식 I은 구체적으로 상기의 화학식 II로 표시될 수 있다. 상기 화학식 II에서 R1 내지 R3의 바람직한 예는 상기의 표 1에 기재된 화학 구조식의 단위구조와 같고, D의 바람직한 예는 다음의 표 6에 기재된 화학 구조식의 단위구조와 같다. 각각의 단위구조에는 이를 구분하기 위하여 d01 내지 d06으로 구분기호를 명명하였다.

[0064] [표 6]

구분	단위구조	구분	단위구조	구분	단위구조
d01		d02		d03	
d04		d05		d06	

[0065]

[0066] 상기의 표 1과 표 6를 바탕으로, 최종적으로 높은 발광 효율과 긴 수명의 유기 전기 발광 소자를 가능하게 하는 일반 화학식 II의 구조를 갖는 트리페닐렌 유도체의 구체적인 예는 하기의 표 7 내지 표 15에 표시되는 화합물인 화학식 II-001 내지 화학식 II-239 화합물을 포함한다. 하지만 본 발명은 이들로 한정되지는 않는다.

[0067] [표 7]

[0068]

화학식	D	R1	R2	R3
II-001	d01	b01	b01	b01
II-002	d01	b01	b01	b02
II-003	d01	b01	b01	b03
II-004	d01	b01	b01	b04
II-005	d01	b01	b01	b05
II-006	d01	b01	b01	b07
II-007	d01	b01	b01	b09
II-008	d01	b01	b01	b10
II-009	d01	b01	b01	b11
II-010	d01	b01	b01	b12
II-011	d01	b01	b01	b13
II-012	d01	b01	b01	b14
II-013	d01	b01	b01	b15
II-014	d01	b01	b01	b19
II-015	d01	b01	b02	b02
II-016	d01	b01	b02	b03
II-017	d01	b01	b02	b04
II-018	d01	b01	b02	b05
II-019	d01	b01	b02	b10
II-020	d01	b01	b02	b13
II-021	d01	b01	b02	b15
II-022	d01	b01	b02	b16
II-023	d01	b01	b03	b03
II-024	d01	b01	b03	b04
II-025	d01	b01	b03	b05
II-026	d01	b01	b03	b10
II-027	d01	b01	b03	b12
II-028	d01	b01	b03	b13
II-029	d01	b01	b04	b04

[0069] [표 8]

[0070]

화학식	D	R1	R2	R3
II-030	d01	b01	b04	b09
II-031	d01	b01	b04	b10
II-032	d01	b01	b04	b13
II-033	d01	b01	b04	b16
II-034	d01	b01	b05	b05
II-035	d01	b01	b05	b10
II-036	d01	b01	b05	b11
II-037	d01	b01	b07	b13
II-038	d01	b01	b09	b12
II-039	d01	b01	b10	b10
II-040	d01	b01	b12	b12
II-041	d01	b01	b13	b13
II-042	d01	b01	b14	b14
II-043	d01	b01	b16	b16
II-044	d01	b02	b01	b01
II-045	d01	b02	b01	b02
II-046	d01	b02	b01	b03
II-047	d01	b02	b01	b04
II-048	d01	b02	b01	b09
II-049	d01	b02	b01	b13
II-050	d01	b02	b02	b02
II-051	d01	b02	b02	b04
II-052	d01	b02	b02	b12
II-053	d01	b02	b02	b13
II-054	d01	b02	b03	b03
II-055	d01	b02	b02	b04
II-056	d01	b02	b03	b10
II-057	d01	b02	b04	b04
II-058	d01	b02	b04	b05

[0071] [표 9]

[0072]

화학식	D	R1	R2	R3
II-059	d01	b02	b04	b07
II-060	d01	b02	b04	b10
II-061	d01	b02	b04	b12
II-062	d01	b02	b04	b13
II-063	d01	b02	b05	b05
II-064	d01	b02	b05	b13
II-065	d01	b02	b05	b16
II-066	d01	b02	b10	b10
II-067	d01	b02	b10	b13
II-068	d01	b02	b12	b12
II-069	d01	b02	b12	b13
II-070	d01	b02	b13	b13
II-071	d01	b02	b16	b16
II-072	d01	b02	b19	b19
II-073	d01	b03	b01	b01
II-074	d01	b03	b01	b02

II-075	d01	b03	b01	b03
II-076	d01	b03	b01	b04
II-077	d01	b04	b01	b01
II-078	d01	b04	b01	b02
II-079	d01	b04	b01	b03
II-080	d01	b04	b01	b04
II-081	d01	b04	b01	b09
II-082	d01	b04	b01	b10
II-083	d01	b04	b01	b13
II-084	d01	b04	b02	b02
II-085	d01	b04	b02	b04
II-086	d01	b04	b02	b13
II-087	d01	b04	b04	b04

[0073] [표 10]

[0074]

화학식	D	R1	R2	R3
II-088	d01	b04	b04	b10
II-089	d01	b04	b04	b13
II-090	d01	b04	b10	b10
II-091	d01	b04	b13	b13
II-092	d01	b05	b01	b01
II-093	d01	b05	b01	b02
II-094	d01	b05	b01	b03
II-095	d01	b05	b01	b04
II-096	d01	b07	b01	b01
II-097	d01	b07	b01	b04
II-098	d01	b09	b01	b01
II-099	d01	b09	b01	b04
II-100	d01	b10	b01	b01
II-101	d01	b11	b01	b01
II-102	d01	b12	b01	b01
II-103	d01	b12	b01	b02
II-104	d01	b13	b01	b01
II-105	d01	b13	b01	b02
II-106	d01	b13	b01	b03
II-107	d01	b13	b01	b04
II-108	d01	b13	b01	b13
II-109	d01	b16	b01	b01
II-110	d01	b16	b01	b02
II-111	d02	b01	b01	b01
II-112	d02	b01	b01	b02
II-113	d02	b01	b01	b03
II-114	d02	b01	b01	b04
II-115	d02	b01	b01	b13
II-116	d02	b01	b02	b02

[0075] [표 11]

[0076]

화학식	D	R1	R2	R3
II-117	d02	b01	b02	b04
II-118	d02	b01	b04	b04
II-119	d02	b01	b04	b10

II-120	d02	b01	b13	b13
II-121	d02	b02	b01	b01
II-122	d02	b02	b01	b02
II-123	d02	b02	b01	b03
II-124	d02	b02	b01	b04
II-125	d02	b04	b01	b01
II-126	d02	b04	b01	b02
II-127	d02	b04	b01	b03
II-128	d02	b04	b01	b04
II-129	d02	b04	b01	b14
II-130	d03	b01	b01	b01
II-131	d03	b01	b01	b02
II-132	d03	b01	b01	b03
II-133	d03	b01	b01	b04
II-134	d03	b01	b01	b13
II-135	d03	b01	b02	b13
II-136	d03	b01	b04	b04
II-137	d03	b01	b04	b13
II-138	d03	b02	b01	b01
II-139	d03	b02	b01	b02
II-140	d03	b04	b01	b01
II-141	d03	b04	b01	b02
II-142	d04	b01	b01	b01
II-143	d04	b01	b01	b02
II-144	d04	b01	b01	b03
II-145	d04	b01	b01	b04

[0077] [표 12]

[0078]

화학식	D	R1	R2	R3
II-146	d04	b01	b01	b09
II-147	d04	b01	b01	b13
II-148	d04	b01	b02	b02
II-149	d04	b01	b02	b04
II-150	d04	b02	b01	b01
II-151	d04	b02	b01	b02
II-152	d04	b02	b01	b03
II-153	d04	b02	b01	b04
II-154	d04	b04	b01	b01
II-155	d04	b04	b01	b02
II-156	d04	b04	b01	b03
II-157	d04	b04	b01	b04
II-158	d04	b04	b01	b09
II-159	d04	b04	b02	b02
II-160	d04	b04	b02	b04
II-161	d05	b01	b01	b01
II-162	d05	b01	b01	b02
II-163	d05	b01	b01	b03
II-164	d05	b01	b01	b04
II-165	d05	b01	b01	b09
II-166	d05	b02	b01	b01
II-167	d05	b02	b01	b02
II-168	d05	b02	b01	b03
II-169	d05	b02	b01	b04
II-170	d05	b04	b01	b01

II-171	d05	b04	b01	b02
II-172	d05	b04	b01	b03
II-173	d05	b04	b01	b04
II-174	d06	b01	b01	b01

[0079] [표 13]

[0080]

화학식	D	R1	R2	R3
II-175	d06	b01	b01	b02
II-176	d06	b01	b01	b04
II-177	d06	b02	b01	b01
II-178	d06	b02	b01	b02
II-179	d06	b02	b01	b04
II-180	d06	b04	b01	b01
II-181	d06	b04	b01	b04
II-182	d01	b01	b01	b20
II-183	d01	b01	b02	b20
II-184	d01	b01	b03	b20
II-185	d01	b01	b04	b20
II-186	d01	b01	b20	b20
II-187	d01	b02	b01	b20
II-188	d01	b02	b02	b20
II-189	d01	b02	b03	b20
II-190	d01	b02	b04	b20
II-191	d01	b02	b20	b20
II-192	d01	b03	b01	b20
II-193	d01	b03	b02	b20
II-194	d01	b03	b03	b20
II-195	d01	b03	b04	b20
II-196	d01	b03	b20	b20
II-197	d01	b04	b01	b20
II-198	d01	b04	b02	b20
II-199	d01	b04	b03	b20
II-200	d01	b04	b04	b20
II-201	d01	b04	b20	b20
II-202	d02	b01	b01	b20
II-203	d02	b01	b02	b20

[0081] [표 14]

[0082]

화학식	D	R1	R2	R3
II-204	d02	b01	b03	b20
II-205	d02	b01	b04	b20
II-206	d02	b02	b01	b20
II-207	d02	b02	b02	b20
II-208	d02	b02	b03	b20
II-209	d02	b02	b04	b20
II-210	d02	b02	b20	b20
II-211	d02	b03	b01	b20
II-212	d02	b03	b02	b20
II-213	d02	b03	b03	b20
II-214	d02	b03	b04	b20
II-215	d02	b03	b20	b20

II-216	d02	b04	b01	b20
II-217	d02	b04	b02	b20
II-218	d02	b04	b03	b20
II-219	d02	b04	b04	b20
II-220	d02	b04	b20	b20
II-221	d04	b01	b01	b20
II-222	d04	b01	b02	b20
II-223	d04	b01	b03	b20
II-224	d04	b01	b04	b20
II-225	d04	b01	b20	b20
II-226	d04	b02	b01	b20
II-227	d04	b02	b02	b20
II-228	d04	b02	b03	b20
II-229	d04	b02	b04	b20
II-230	d04	b02	b20	b20
II-231	d04	b03	b01	b20
II-232	d04	b03	b02	b20

[0083] [표 15]

화학식	D	R1	R2	R3
II-233	d04	b03	b03	b20
II-234	d04	b03	b04	b20
II-235	d04	b04	b01	b20
II-236	d04	b04	b02	b20
II-237	d04	b04	b03	b20
II-238	d04	b04	b04	b20
II-239	d04	b04	b20	b20

[0085] 본 발명에 따라 상기 화학식 I 또는 화학식 II로 표시되는 트리페닐렌 유도체는 상기와 같은 방법으로 제조가 가능하고, 본 발명은 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자용 재료 또는 조성물일 수 있다. 이러한 재료 또는 조성물을 유기 전기 발광 소자의 정공전달물질 등으로 사용하면 고 발광효율을 얻을 수 있고, 상기 트리페닐렌 유도체의 유리전이 온도가 높기 때문에 우수한 내구성을 갖는 소자를 제작할 수 있다. 여기에서, 상기 정공전달물질은 정공주입층 또는 정공수송층에 사용되는 물질을 말하며, 일부 경우에는 발광층에 사용되는 물질일 수도 있다.

[0086] 상기와 같은 방법으로 합성된 본 발명의 상기 화학식 I 또는 화학식 II로 표시되는 트리페닐렌 유도체들은 고순도를 요구하는 유기 전기발광 소자의 특성상 재결정과 승화법을 이용하여 정제를 실시하였다.

[0087] 이하, 본 발명을 실시예와 비교예를 참조하여 더욱 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예와 비교예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0088] [실시예 1] 화학식 I-001의 제조

[0089] 1-1. 3,6-디브로모페난트렌퀴논(화학식 I-b의 한 종류)의 제조

[0090] 본 실시예는 상술한 반응식 1에 따라 화학식 1-b의 한 종류인 3,6-디브로모페난트렌퀴논을 제조하는 것이다.

[0091] 1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 페난트렌퀴논 45.0g(0.216mol), 니트로벤젠 400ml와 벤조일퍼록사이드 0.52g(2.16mmol)을 투입하고 교반시킨 후 브롬 24.36ml(0.475mol)를 서서히 투입하였다. 이 반응액에 200W 텅스텐 램프로 빛을 조사하여 광반응을 3시간 동안 실시하였다. 반응액을 실온으로 냉각시킨 후 진공여과하고 메탄올로 세척하여 얻어진 고체를 분리하여 메탄올에서 교반시켰다. 다시 진공여과하여 분리된 고체를 진공건조하여 목적화합물 64.0g(수율 81%)을 얻었다.

[0092] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ 8.67(d, J = 1.4Hz, 2H), 7.93(d, J = 8.3Hz, 2H), 7.76(dd, J = 8.3, 1.5Hz, 2H).

[0093] MALDI-TOF mass($M+H^+$): C₁₄H₆Br₂O₂: 364.8902(364.8735)

[0094] 1-2. 6,9-디브로모-1,3-디페닐-사이클로펜타[1]페난트렌-2-온(화학식 1-c의 한 종류)의 제조

[0095] 본 실시예는 상술한 반응식 1에 따라 실시예 1-1의 화학식 1-b로부터 화학식 1-c의 한 종류인 6,9-디브로모-1,3-디페닐-사이클로펜타[1]페난트렌-2-온을 제조하는 것이다.

[0096] 1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 1-1에서 제조한 3,6-디브로모페난트렌퀴논 45.0g(0.123mol), 1,3-디페닐아세톤 28.44g(0.135mol)과 에탄올 630ml를 투입하고 교반시켰다. 이 용액에 수산화칼륨 41.4g(0.738mol)을 투입하고 50℃에서 1시간 동안 교반하였다. 반응액을 실온으로 냉각 후 생성된 고체를 여과하고 메탄올로 충분히 세척하였다. 얻어진 고체를 진공건조하여 목적화합물 47.8g(수율 72%)을 얻었다.

[0097] ^1H NMR (CDCl₃): δ 7.87(d, J = 1.9Hz, 2H), 7.44~7.35(m, 12H), 7.10(dd, J = 8.6, 1.9Hz, 2H).

[0098] MALDI-TOF mass($M+H^+$): C₂₉H₁₆Br₂O: 538.9752(538.9568)

[0099] 1-3. (7,10-디브로모-1,4-디페닐-트리페닐렌-2-일)-트리메틸실란(화학식 1-d의 한 종류)의 제조

[0100] 본 실시예는 상술한 반응식 1에 따라 실시예 1-2의 화학식 1-c로부터 화학식 1-d의 한 종류인 (7,10-디브로모-1,4-디페닐-트리페닐렌-2-일)-트리메틸실란을 제조하기 위한 것이다.

[0101] 3000-ml, 5구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 실시예 1-2에서 제조한 6,9-디브로모-1,3-디페닐-사이클로펜타[1]페난트렌-2-온 180.0g(0.333mol)을 o-자일렌 1400ml로 희석시키고 트리메틸실릴아세틸렌 36.0g(0.366mol)을 투입하였다. 이 혼합액을 12시간 동안 환류시키고 실온으로 냉각한 다음 과량의 메탄올에 투입하여 고체를 석출시켰다. 석출된 고체를 여과하고 메탄올로 세척한 다음 진공건조하여 목적화합물 150.5g(수율 74%)을 얻었다.

[0102] ^1H NMR (CDCl₃): δ 8.43(t, J = 2.6Hz, 2H), 7.18(s, 1H), 7.55(d, J = 9.0Hz, 1H), 7.46~7.34(m, 11H), 7.18(dd, J = 9.0, 2.0Hz, 1H), 7.11(dd, J = 9.0, 2.0Hz, 1H), 0.05(s, 9H).

[0103] 1-4. 7,10-디브로모-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 1-e의 한 종류)의 제조

[0104] 본 실시예는 상술한 반응식 1에 따라 화학식 I을 제조하기 위하여, 상기 실시예 1-3의 (7,10-디브로모-1,4-디페닐-트리페닐렌-2-일)-트리메틸실란으로부터 화학식 1-e의 한 종류인 7,10-디브로모-1,4-디페닐-트리페닐렌을 제조하기 위한 것이다.

[0105] 2000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 실시예 1-3에서 제조된 (7,10-디브로모-1,4-디페닐-트리페닐렌-2-일)-트리메틸실란 146g(0.239mmol), 테트라하이드로퓨란 800ml, 테트라부틸암모늄 플루오라이드(1M-테트라하이드로퓨란 용액) 263ml를 차례로 투입하였다. 실온에서 4시간 동안 교반 후 증류수와 클로로포름을

이용하여 추출하였다. 유기층을 분리 후 적당히 농축한 다음 메탄올을 가하여 석출된 고체를 여과, 건조하여 목적화합물 110.6g(수율 86%) 얻었다.

[0106] ^1H NMR (CDCl_3): δ 8.46(d, J = 1.8Hz, 2H), 7.54(t, J = 4.6Hz, 4H), 7.43~7.39(m, 10H), 7.18(dd, J = 9.0, 1.8Hz, 2H).

[0107] 1-5. 화학식 I-001의 제조

[0108] 본 실시예는 상기 실시예 1-4에서 제조된 7,10-디브로모-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 1-e의 한 종류)에 아민류로 아민화 반응을 유도하여, 본 발명에 따라 화학식 I로 표시되는 트리페닐렌 유도체의 바람직한 실시형태 중 하나로써 화학식 I-001를 제조하는 일 합성예에 관한 것이다. 본 실시예에서 아민화 반응의 조건으로는 구리촉매를 이용한 울만반응을 이용하였다.

[0109] 250-ml, 3구 둥근바닥플라스크에 실시예 1-4에서 제조된 7,10-디브로모-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 1-e의 한 종류) 15g(0.0279mol)에 디페닐아민 9.90g(0.0585mol), 포타시움 카보네이트 10.0g(0.0725mol) 그리고 구리 분말 0.18g(2.8mmol)을 투입한다. 반응 용기를 가열하여 220℃~230℃에서 20시간 동안 교반 후 반응액이 굳지 않도록 적당량의 *N,N*-디메틸포름아마이드를 투입하면서 60℃로 반응액을 냉각시켰다. 현탁액에 테트라하이드로퓨란을 투입하고 여과하여 불용성 물질을 제거시켰다. 여과액을 적당히 농축하고 과량의 메탄올을 투입하여 목적화합물을 고체로 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 증류수와 메탄올로 차례로 세척한 후 진공건조하여 목적화합물 17.1g(수율 86%)을 얻었다.

[0110] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ 7.60(d, J = 2.3Hz, 2H), 7.49~7.46(m, 6H), 7.40~7.37(m, 6H), 3.72(t, J = 7.3Hz, 2H), 7.18(t, J = 8.0Hz, 8H), 7.06(d, J = 7.7Hz, 8H), 7.00(t, J = 7.4Hz, 4H), 6.75(dd, J = 9.1, 2.3Hz, 2H).

[0111] MALDI-TOF mass($\text{M}+\text{H}^+$): $\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{N}_2$: 715.2584(715.3035)

[0112] UV(λ_{max}): 360nm PL: 445nm(도 1 참조)

[0113] 녹는점(mp): 294℃ 유리전이온도(Tg, DSC에 의한 측정): 141℃(도 2 참조)

[0114] 1% 중량손실온도(TGA에 의한 측정): 426℃(도 3 참조)

[0115] [실시예 2] 화학식 I-001의 다른 제조

[0116] 본 실시예는 상기 실시예 1-5와 같이 화학식 I-001를 제조하는 일 실시예에 관한 것이지만, 본 실시예에서는 아민화 반응의 조건으로는 구리 촉매 대신 팔라듐 촉매를 사용하였다.

[0117] 250-ml, 3구 둥근바닥플라스크에 실시예 1-4에서 제조된 7,10-디브로모-1,4-디페닐-트리페닐렌 15g(0.0279mol)에 디페닐아민 9.90g(0.0585mol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.13g, 트리-(σ -톨릴)포스핀 0.09g, 소듐 *t*-부톡사이드 6.43g 그리고 톨루엔 150ml를 투입하였다. 반응액을 9시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 18.9g(수율 95%)을 얻었다.

[0118] [실시예 3] 화학식 I-001의 또 다른 제조

[0119] 본 실시예는 반응 촉매로 상기 실시예 2에서 사용한 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)과 트리-(σ -톨릴)포스핀 대신에 팔라듐 아세테이트와 트리-(*t*-부틸)포스핀을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 제조하여 목적화합물 17.5g(수율 88%)을 얻었다.

[0120] [실시예 4] 화학식 I-002의 제조

[0121] 본 실시예는 상기 실시예 1-4에서 제조된 7,10-디브로모-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 1-e의 한 종류)에 아민류로 아민화 반응을 유도하여, 본 발명에 따라 화학식 I로 표시되는 트리페닐렌 유도체의 바람직한 실시형태 중 하나로써 화학식 I-002를 제조하는 일 실시예에 관한 것이다.

[0122] 250-ml, 3구 둥근바닥플라스크에 실시예 1-4에서 제조된 7,10-디브로모-1,4-디페닐-트리페닐렌 15g(0.0279mol)에 *N*-페닐-1-나프틸아민 12.83g(0.0585mol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라디움(0) 0.13g, 트리-(*o*-톨릴)포스핀 0.09g, 소듐 *t*-부톡사이드 6.43g 그리고 톨루엔 150ml를 투입하였다. 반응액을 9시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 18.1g(수율 91%)을 얻었다.

[0123] ^1H NMR (600MHz, DMSO- d_6): δ 8.00(d, J = 8.2Hz, 2H), 7.90(d, J = 8.2Hz, 2H), 7.72(d, J = 8.4Hz, 2H), 7.50~7.45(m, 4H), 7.37~7.25(m, 20H), 7.14(t, J = 7.7Hz, 4H), 6.99(t, J = 7.3Hz, 2H), 6.94(d, J = 7.8Hz, 4H), 6.42(d, J = 9.2Hz, 2H).

[0124] MALDI-TOF mass($M+H^+$) : C₆₂H₄₂N₂: 815.3464(815.3348)

[0125] UV($\lambda_{\max}$) : 384nm PL : 443nm(도 4 참조)

[0126] 유리전이온도(Tg, DSC에 의한 측정) : 155°C

[0127] 1% 중량손실온도(TGA에 의한 측정) : 481°C(도 5 참조)

[0128] [실시예 5] 화학식 I-002의 다른 제조

[0129] 본 실시예는 반응 촉매로 상기 실시예 4에서 사용한 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라디움(0)과 트리-(*o*-톨릴)포스핀 대신에 팔라디움 아세테이트와 트리-(*t*-부틸)포스핀을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4과 동일한 방법으로 제조하여 목적화합물 16.7g(수율 84%)을 얻었다.

[0130] [실시예 6] 화학식 I-003의 제조

[0131] 본 실시예는 상기 실시예 1-4에서 제조된 7,10-디브로모-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 1-e의 한 종류)에 아민류로 아민화 반응을 유도하여, 본 발명에 따라 화학식 I로 표시되는 트리페닐렌 유도체의 바람직한 실시형태 중 하나로써 화학식 I-003를 제조하는 일 실시예에 관한 것이다.

[0132] 250-ml, 3구 둥근바닥플라스크에 실시예 1-4에서 제조된 7,10-디브로모-1,4-디페닐-트리페닐렌 15g(0.0279mol)에 *N*-페닐-2나프틸아민 12.83g(0.0585mol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라디움(0) 0.13g, 트리-(*o*-톨릴)포스핀 0.09g, 소듐 *t*-부톡사이드 6.43g 그리고 톨루엔 150ml를 투입하였다. 반응액을 12시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 16.1g(수율 81%)을 얻었다.

[0133] ^1H NMR (500MHz, CDCl₃): δ 7.70(d, J = 7.1Hz, 2H), 7.65(d, J = 2.0Hz, 2H), 7.56(d, J = 8.9Hz, 2H), 7.53~7.49(m, 8H), 7.44~7.30(m, 16H), 7.22(dd, J = 8.8, 1.9Hz, 2H), 7.11~7.05(m, 6H), 6.88(t, J = 7.0Hz, 2H), 6.79(dd, J = 9.1, 2.1Hz, 2H).

[0134] MALDI-TOF mass($M+H^+$) : C₆₂H₄₂N₂: 815.7023(815.3348)

- [0135] UV($\lambda_{\max}$) : 345nm PL : 447nm(도 6 참조)
- [0136] [실시예 7] 화학식 I-003의 다른 제조
- [0137] 본 실시예는 반응 촉매로 상기 실시예 6에서 사용한 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라디움(0)과 트리-(*o*-톨릴)포스핀 대신에 팔라디움 아세테이트와 트리-(*t*-부틸)포스핀을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 제조하여 목적화합물 16.5g(수율 83%)을 얻었다.
- [0138] [실시예 8] 화학식 II-001의 제조
- [0139] 8-1. 4-브로모트리페닐아민의 제조
- [0140] 본 실시예는 상술한 반응식 2에 따라 디페닐아민으로부터 4-브로모트리페닐아민(화학식 2-d의 한 종류)을 제조하기 위한 것이다. 이 중간체로부터 R2, R3와 D가 페닐기인 화학식 2-a 화합물의 제조가 가능하다.
- [0141] 5000-ml, 5구 둥근바닥플라스크를 완전히 건조시킨 후 질소분위기 하에서 디페닐아민 300g(1.77mol)을 투입하고 무수 톨루엔 3000ml로 용해시켰다. 이 용액에 1-브로모-4-아이오도벤젠 651g(2.30mol), 트리(*o*-톨릴)포스핀 10.77g(35.4mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라디움(0) 16.2g(17.7mmol) 및 소듐 *t*-부톡시드 255.7g(2.66mol)을 투입하였다. 이 혼합액을 1일 동안 환류시킨 후 40℃로 냉각하고 톨루엔 500ml와 증류수 1000ml를 투입하고 목적화합물을 추출하였다. 분리된 유기층을 건조하고 감압 하에서 톨루엔 잔량이 약 500ml가 되도록 농축한 다음 3000ml의 메탄올을 가하여 고체를 생성시켰다. 생성된 고체를 여과 후 메탄올로 세척하고 진공건조하여 목적화합물 441.9g(수율 77%)을 얻었다.
- [0142] ^1H NMR (CDCl₃): δ 7.33(d, J = 8.9Hz, 2H), 7.28~7.25(m, 4H), 7.08(d, J = 7.6Hz, 4H), 7.05(t, J = 7.4Hz, 2H), 6.95(d, J = 8.9Hz, 2H).
- [0143] MALDI-TOF mass($M+H^+$) : C₁₈H₁₄BrN: 323.9308(324.0310)
- [0144] 8-2. 7,10-비스-(페닐아미노)-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 2-c의 한 종류)의 제조
- [0145] 본 실시예에서는 상기 반응식 2에서 화학식 2-c로 표시되는 일반식에서 R1이 페닐기인 경우이다.
- [0146] 3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 1-4에서 제조된 7,10-디브로모-1,4-디페닐-트리페닐렌 158g(0.294mol), 아닐린 60.1g(화학식 2-b의 한 종류), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라디움(0) 1.34g, 트리-(*o*-톨릴)포스핀 0.89g, 소듐 *t*-부톡시드 67.7g 그리고 톨루엔 1600ml를 투입하였다. 반응액을 1시간 동안 환류시킨 후 냉각하고 감압하에서 농축하여 톨루엔 1000ml를 제거시켰다. 이 농축액에 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 117.3g(수율 71%)을 얻었다.
- [0147] ^1H NMR (600MHz, DMSO-d₆): δ 8.49(s, 2H), 7.96(d, J = 2.0Hz, 2H), 7.47~7.38(m, 14H), 7.28(t, J = 7.8Hz, 4H), 7.18(d, J = 7.9Hz, 4H), 6.91(t, J = 7.3Hz, 2H), 7.74(dd, J = 9.0, 1.8Hz, 2H).
- [0148] MALDI-TOF mass($M+H^+$) : C₄₂H₃₀N₂: 562.3737(562.2409)
- [0149] 8-3. 화학식 II-001의 제조
- [0150] 본 실시예는 상기 반응식 2에서와 같이, 상기 실시예 8-2에서 제조한 7,10-비스-(페닐아미노)-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 2-c의 한 종류)과 상기 실시예 8-1에서 제조한 4-브로모트리페닐아민(화학식 2-d의 한 종류)의 아민화 반응을 유도하여, 본 발명에 따라 화학식 II로 표시되는 트리페닐렌 유도체의 바람직한 실시형태 중 하나로써 화학식 II-001을 제조하는 일 실시예에 관한 것이다.

- [0151] 2000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 8-2에서 제조한 7,10-비스-(페닐아미노)-1,4-디페닐-트리페닐렌 99.2g(0.176mol)에 상기 실시예 8-1에서 제조한 4-브로모트리페닐아민 125.7g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.198g, 트리-(t-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 3.57g, 소듐 t-부톡사이드 40.7g 그리고 톨루엔 1000ml를 투입하였다. 반응액을 4시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 151.7g(수율 82%)을 얻었다.
- [0152] ^1H NMR (600MHz, DMSO-d₆): δ 7.46(d, J = 1.3Hz, 2H), 7.44~7.36(m, 14H), 7.29~7.25(m, 12H), 7.04~6.99(m, 18H), 6.95(d, J = 8.7Hz, 4H), 6.89(d, J = 8.7Hz, 4H), 6.63(dd, J = 9.0, 1.3Hz, 2H).
- [0153] MALDI-TOF mass($\text{M}+\text{H}^+$) : C₇₈H₅₆N₄: 1049.4035(1049.4505)
- [0154] UV(λ_{max}) : 344nm PL : 508nm(도 7 참조)
- [0155] 유리전이온도(Tg, DSC에 의한 측정) : 155℃(도 8 참조)
- [0156] 1% 중량손실온도(TGA에 의한 측정) : 518℃
- [0157] [실시예 9] 화학식 II-001의 다른 제조
- [0158] 본 실시예는 상기 실시예 8과 같이 화학식 II-001를 제조하는 일 실시예에 관한 것이지만, 본 실시예에 서는, 상기 반응식 2에서 상기 실시예 8과 같이 화학식 1-e로부터 2차아민(화학식 2-c)을 거쳐 일반 화학식 II 의 화합물을 제조하는 것이 아니고, 화학식 1-e로부터 디아미노 화합물(화학식 2-a)과 반응시켜 일반 화학식 II 의 화합물을 제조하는 방법으로 화학식 II-001를 제조하는 일 실시예이다.
- [0159] 9-1. N,N,N'-트리페닐-벤젠-1,4-디아민(화학식 2-a의 한 종류)의 제조
- [0160] 본 실시예는 상술한 반응식 2에 따라 화학식 II을 제조하기 위하여, 상기 실시예 8-1의 4-브로모트리페닐아민으로부터 화학식 2-a의 한 종류인 N,N,N'-트리페닐-벤젠-1,4-디아민을 제조하기 위한 것이다.
- [0161] 500-ml, 3구 둥근바닥플라스크를 완전히 건조시킨 후 질소분위기 하에서 실시예 8-1에서 제조된 4-브로모트리페닐아민 20g(61.7mmol)을 투입하고 무수 톨루엔 170ml로 용해시켰다. 이 용액에 아닐린 6.74ml(74.0mmol), 트리-(o-톨릴)포스핀 0.374mg (1.23mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.565g(0.617mmol) 및 소듐 t-부톡사이드 7.41g(77.1mmol)을 투입하였다. 이 혼합액을 65℃에서 1시간 동안 교반시키고 실온으로 냉각한 다음 셀라이트를 통과시켜 진공 여과하고 여액에 톨루엔 150ml와 증류수 150ml를 투입하여 추출하였다. 유기층을 분리하여 건조, 농축하여 생성된 조질 결정을 에틸 아세테이트와 헥산을 이용하여 재결정화하고 진공건조하여 목적화합물 14.1g(수율 68%)을 얻었다.
- [0162] ^1H NMR (DMSO-d₆): δ 8.14(s, NH, 1H), 7.26~7.20(m, 6H), 7.07~7.04(m, 4H), 6.98~6.93(m, 8H), 6.80(t, J = 7.2Hz, 1H).
- [0163] MALDI-TOF mass($\text{M}+\text{H}^+$) : C₂₄H₂₀N₂: 337.2194(337.1626)
- [0164] 9-2. 화학식 II-001의 다른 제조
- [0165] 본 실시예에서 상기 실시예 9-1에서 제조한 N,N,N'-트리페닐-벤젠-1,4-디아민의 디아미노 화합물(화학식 2-a)을 사용하여 화학식 II-001를 제조하는 일 실시예에 관한 것이다.
- [0166] 3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 1-4에서 제조된 7,10-디브로모-1,4-디페닐-트리페닐렌 158g(0.294mol), N,N,N'-트리페닐-벤젠-1,4-디아민 219g(0.647mol, 화학식 2-a의 한 종류), 팔라듐 아세테이트

트(II) 0.33g, 트리-(t-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 2.95g, 소듐 t-부톡사이드 67.7g 그리고 톨루엔 1500ml를 투입하였다. 반응액을 3시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 감압하에서 농축하여 톨루엔 1000ml를 제거시켰다. 이 농축액에 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 284g(수율 92%)을 얻었다.

[0167] [실시예 10] 화학식 II-044의 제조

[0168] 10-1. N,N-디페닐-N'-(1-나프틸)벤젠-1,4-디아민(화학식 2-a의 한 종류)의 제조

[0169] 본 실시예는 상술한 반응식 2에 따라 화학식 II을 제조하기 위하여, 상기 실시예 8-1의 4-브로모트리페닐아민으로부터 화학식 2-a의 한 종류인 N,N-디페닐-N'-(1-나프틸)벤젠-1,4-디아민을 제조하기 위한 것이다.

[0170] 1000-ml, 3구 둥근바닥플라스크를 완전히 건조시킨 후 질소분위기 하에서 실시예 8-1에서 제조된 4-브로모트리페닐아민 50g(0.154mol)을 투입하고 무수 톨루엔 400ml로 용해시켰다. 이 용액에 1-아미노나프탈렌 26.5g(0.185mol), 트리-t-부틸포스핀(10% 헥산 용액) 6.24g(30.8mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라디움(0) 1.41g (1.5mmol) 및 소듐 t-부톡사이드 35.6g(0.370mol)을 투입하였다. 이 혼합액을 75℃에서 1시간 동안 교반시키고 실온으로 냉각한 다음 셀라이트를 통과시켜 진공 여과하고 여액에 톨루엔 300ml와 증류수 300ml를 투입하여 추출하였다. 유기층을 분리하여 건조, 농축하여 생성된 조질 결정물을 에틸 아세테이트와 헥산을 이용하여 재결정화하고 진공건조하여 목적화합물 45.3g(수율 76%)을 얻었다.

[0171] ^1H NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ 8.24(s, NH, 1H), 8.22~8.20(m, 1H), 7.90~7.88(m, 1H), 7.54~7.49(m, 3H), 7.40(t, J = 6.4Hz, 1H), 7.32(d, J = 6.2Hz, 1H), 7.27(t, J = 6.8Hz, 4H), 7.09(d, J = 7.3Hz, 2H), 7.00~6.95(m, 8H).

[0172] MALDI-TOF mass($M+H^+$) : C₂₈H₂₂N₂: 387.2134(387.1783)

[0173] 10-2. 화학식 II-044의 제조

[0174] 본 실시예는 상기 반응식 2에서와 같이, 화학식 1-e로부터 디아미노 화합물(화학식 2-a)과 반응시켜 일 반 화학식 II의 화합물을 제조하는 방법으로 화학식 II-044를 제조하는 일 합성예이다. 본 합성예에서 디아미노 화합물(화학식 2-a)은 상기 실시예 10-1에서 제조한 N,N-디페닐-N'-(1-나프틸)벤젠-1,4-디아민을 사용하였다.

[0175] 2000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 1-4에서 제조된 7,10-디브로모-1,4-디페닐-트리페닐렌 79g(0.147mol), N,N,N'-트리페닐-벤젠-1,4-디아민 125g(0.324mol, 화학식 2-a의 한 종류), 팔라디움 아세테이트(II) 0.17g, 트리-(t-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 1.48g, 소듐 t-부톡사이드 33.9g 그리고 톨루엔 800ml를 투입하였다. 반응액을 3시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 감압하에서 농축하여 톨루엔 500ml를 제거시켰다. 이 농축액에 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 284g(수율 95%)을 얻었다.

[0176] ^1H NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ 7.96(d, J = 8.2Hz, 2H), 7.85(d, J = 8.3Hz, 2H), 7.73(d, J = 8.5Hz, 2H), 7.49~7.29(m, 22H), 7.27(t, J = 7.5Hz, 8H), 7.02~6.97(m, 14H), 6.90, 6.84(ABq, J = 8.9Hz, 8H), 6.61(dd, J = 9.2, 2.0Hz, 2H).

[0177] MALDI-TOF mass($M+H^+$) : C₈₆H₆₀N₄: 1149.4101(1149.4818)

[0178] UV(λ_{max}) : 379nm PL : 496nm(도 9 참조)

[0179] 유리전이온도(Tg, DSC에 의한 측정) : 179℃

[0180] 1% 중량손실온도(TGA에 의한 측정) : 499℃(도 10 참조)

[0181] [실시예 11]

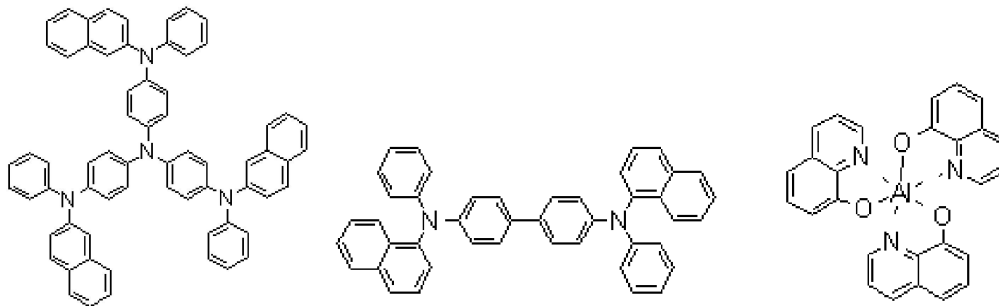
[0182] 화학식 I-001를 정공수송층 재료로 사용한 녹색 유기 전기발광 소자 제작

[0183] 25mm × 75mm × 1.1mm 크기의 투명 유리 기판 상에 막 두께가 750Å 인 인듐 주석 산화물(ITO)의 투명성 양극을 형성시켰다. 상기 유리 기판을 진공 증착장치에 넣어 약 10^{-7} torr로 감압하였다. 이어서 하기 화학식 1의 2-TNATA를 두께가 600Å이 되도록 증착시켜 정공주입층을 형성시켰다. 이어서 본 발명의 상기 화학식 I-001를 두께가 200Å이 되도록 증착시켜 정공수송층을 형성하였다. 하기 화학식 3의 Alq₃를 두께가 400Å이 되도록 증착시켜 발광층을 형성하였다. 최종적으로 알루미늄과 리튬을 동시에 증착시켜 1000Å의 두께를 갖는 음극을 형성시켰다(도 11 참조). 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 0 ~ 17V의 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였다. 9V 인가전압에서, 전류밀도는 61.81mA/cm², 휘도는 1812cd/m², 발광효율은 2.93cd/A, 1.02lm/W 그리고 최고휘도는 42460cd/m²이었다. 전기발광 스펙트럼 그래프는 도 12에 나타내었다.

[0184] [화학식 1]

[화학식 2]

[화학식 3]



[0185]

[0186] [실시예 12]

[0187] 화학식 I-002을 정공수송층 재료로 사용한 녹색 유기 전기발광 소자 제작

[0188] 본 실시예에서는 상기 실시예 11에서 화학식 I-001 대신 화학식 I-002을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 9V 인가전압에서, 전류밀도는 97.40mA/cm², 휘도는 2656cd/m², 발광효율은 2.73cd/A, 0.95lm/W 그리고 최고휘도는 27420cd/m²이었다. 전기발광 스펙트럼 그래프는 도 12에 나타내었다.

[0189] [실시예 13]

[0190] 화학식 I-003을 정공수송층 재료로 사용한 녹색 유기 전기발광 소자 제작

[0191] 본 실시예에서는 상기 실시예 11에서 화학식 I-001 대신 화학식 I-003을 사용한 것을 제외하고는 실시예 11과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 9V 인가전압에서, 전류밀도는 56.66mA/cm², 휘도는 1518cd/m², 발광효율은 2.68cd/A, 0.93lm/W 그리고 최고휘도는 25942cd/m²이었다. 전기발광 스펙트럼 그래프는 도 12에 나타내었다.

[0192] [실시예 14]

[0193] 화학식 II-001을 정공주입층 재료로 사용한 녹색 유기 전기발광 소자 제작

[0194] 25mm × 75mm × 1.1mm 크기의 유리 기판 상에 막 두께가 750Å 인 인듐 주석 산화물(ITO)의 투명성 양

극을 형성시켰다. 상기 유리 기판을 진공 증착장치에 넣어 약 10^{-7} torr로 감압하였다. 이어서 본 발명의 상기 화학식 II-001을 두께가 600Å이 되도록 증착시켜 정공주입층을 형성시켰다. 이어서 상기 화학식 2의 NPB를 두께가 200Å이 되도록 증착시켜 정공수송층을 형성하였다. 상기 화학식 3의 Alq₃를 두께가 400Å이 되도록 증착시켜 발광층을 형성하였다. 최종적으로 알루미늄과 리튬을 동시에 증착시켜 1000Å의 두께를 갖는 음극을 형성시켰다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 0 ~ 17V의 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였다. 9V 인가전압에서, 전류밀도는 94.7mA/cm², 휘도는 2749cd/m², 발광효율은 2.90cd/A, 1.01lm/W 그리고 최고휘도는 25420cd/m²이었다. 전기발광 스펙트럼 그래프는 도 12에 나타내었다.

[0195] [실시예 15]

[0196] 화학식 II-044를 정공주입층 재료로 사용한 녹색 유기 전기발광 소자 제작

[0197] 본 실시예에서는 상기 실시예 14에서 화학식 II-001 대신 화학식 II-044를 사용한 것을 제외하고는 실시예 14와 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 9V 인가전압에서, 전류밀도는 87.0mA/cm², 휘도는 3265cd/m², 발광효율은 3.75cd/A, 1.31lm/W 그리고 최고휘도는 36770cd/m²이었다.

[0198] [비교예 1]

[0199] 2-TNATA를 정공주입층 재료, NPB를 정공수송층 재료로 사용한 녹색 유기 전기발광 소자 제작

[0200] 본 비교예에서는 상기 실시예 11에서 화학식 I-001 대신 종래에 널리 알려진 상기 화학식 2의 NPB를 사용한 것을 제외하고는 실시예 11과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 9V 인가전압에서, 전류밀도는 10.08A/cm², 휘도는 267cd/m², 발광효율은 2.65cd/A, 0.92lm/W 그리고 최고휘도는 9076cd/m²이었다. 전기발광 스펙트럼 그래프는 도 12에 나타내었다.

[0201] [실시예 16]

[0202] 화학식 I-001를 정공수송층 재료로 사용한 청색 유기 전기발광 소자 제작

[0203] 25mm × 75mm × 1.1mm 크기의 유리 기판 상에 막 두께가 750Å 인 인듐 주석 산화물(ITO)의 투명성 양극을 형성시켰다. 상기 유리 기판을 진공 증착장치에 넣어 약 10^{-7} torr로 감압하였다. 이어서 상기 화학식 1의 2-TNATA를 두께가 600Å이 되도록 증착시켜 정공주입층을 형성시켰다. 이어서 본 발명의 상기 화학식 I-001를 두께가 200Å이 되도록 증착시켜 정공수송층을 형성하였다. 이어서 본 발명가들이 개발한 청색 발광재료인 ELM 001을 두께가 300Å이 되도록 증착시켜 발광층을 형성하였다. 상기 화학식 3의 Alq₃를 두께가 400Å이 되도록 증착시켜 전자수송층을 형성하였다. 최종적으로 알루미늄과 리튬을 동시에 증착시켜 1000Å의 두께를 갖는 음극을 형성시켰다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 0 ~ 17V의 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였다. 10V 인가전압에서, 전류밀도는 27.76mA/cm², 휘도는 847cd/m², 발광효율은 3.05cd/A, 0.96lm/W 그리고 최고휘도는 26730cd/m²이었다.

[0204] [실시예 17]

[0205] 화학식 I-002을 정공수송층 재료로 사용한 청색 유기 전기발광 소자 제작

[0206] 본 실시예에서는 상기 실시예 16에서 화학식 I-001 대신 화학식 I-002을 사용한 것을 제외하고는 실시예 16과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 10V 인가전압에서, 전류밀도는 93.93mA/cm², 휘도는 2407cd/m², 발광효율은 2.56cd/A, 0.81lm/W 그리고 최고휘도는 21850cd/m²이었다.

[0207]

[실시예 18]

[0208]

화학식 I-003을 정공수송층 재료로 사용한 청색 유기 전기발광 소자 제작

[0209]

본 실시예에서는 상기 실시예 16에서 화학식 I-001 대신 화학식 I-003을 사용한 것을 제외하고는 실시예 16과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 10V 인가전압에서, 전류밀도는 $24.38\text{mA}/\text{cm}^2$, 휘도는 $955\text{cd}/\text{m}^2$, 발광효율은 $3.92\text{cd}/\text{A}$, $1.23\text{lm}/\text{W}$ 그리고 최고휘도는 $14790\text{cd}/\text{m}^2$ 이었다.

[0210]

[실시예 19]

[0211]

화학식 II-001를 정공주입층 재료로 사용한 청색 유기 전기발광 소자 제작

[0212]

$25\text{mm} \times 75\text{mm} \times 1.1\text{mm}$ 크기의 유리 기판 상에 막 두께가 $750\text{\AA}$ 인 인듐 주석 산화물(ITO)의 투명성 양극을 형성시켰다. 상기 유리 기판을 진공 증착장치에 넣어 약 10^{-7}torr 로 감압하였다. 이어서 본 발명의 상기 화학식 II-001을 두께가 $600\text{\AA}$ 이 되도록 증착시켜 정공주입층을 형성시켰다. 이어서 상기 화학식 2의 NPB를 두께가 $200\text{\AA}$ 이 되도록 증착시켜 정공수송층을 형성하였다. 이어서 본 발명가들이 개발한 청색 발광재료인 ELM 001을 두께가 $300\text{\AA}$ 이 되도록 증착시켜 발광층을 형성하였다. 상기 화학식 3의 Alq_3 를 두께가 $400\text{\AA}$ 이 되도록 증착시켜 전자수송층을 형성하였다. 최종적으로 알루미늄과 리튬을 동시에 증착시켜 $1000\text{\AA}$ 의 두께를 갖는 음극을 형성시켰다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 0 ~ 17V의 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였다. 10V 인가전압에서, 전류밀도는 $24.78\text{mA}/\text{cm}^2$, 휘도는 $941\text{cd}/\text{m}^2$, 발광효율은 $3.80\text{cd}/\text{A}$, $1.09\text{lm}/\text{W}$ 그리고 최고휘도는 $25570\text{cd}/\text{m}^2$ 이었다.

[0213]

[비교예 2]

[0214]

2-TNATA를 정공주입층 재료, NPB를 정공수송층 재료로 사용한 청색 유기 전기발광 소자 제작

[0215]

본 비교예에서는 상기 실시예 16에서 화학식 I-001 대신 종래에 널리 알려진 상기 화학식 2의 NPB를 사용한 것을 제외하고는 실시예 16과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 10V 인가전압에서, 전류밀도는 $15.44\text{A}/\text{cm}^2$, 휘도는 $389\text{cd}/\text{m}^2$, 발광효율은 $2.52\text{cd}/\text{A}$, $0.79\text{lm}/\text{W}$ 그리고 최고휘도는 $13080\text{cd}/\text{m}^2$ 이었다.

산업이용 가능성

[0216]

본 발명에 따른 유기 발광 조성물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자는 유기 발광 다이오드 뿐만 아니라 유기 전계-효과 트랜지스터, 유기 박막 트랜지스터, 유기 레이저 다이오드, 유기 태양 전지, 유기 발광 전기화학 전지 및 유기 집적 회로 등의 분야에서도 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0217]

도 1은 본 발명에 따른 화학식 I-001의 트리페닐렌 유도체에 대한 UV/Vis. 및 형광 스펙트럼 그래프이다.

[0218]

도 2는 본 발명에 따른 화학식 I-001의 트리페닐렌 유도체에 대한 시차주사열량계(DSC) 곡선 그래프이다.

[0219]

도 3은 본 발명에 따른 화학식 I-001의 트리페닐렌 유도체에 대한 열중량분석기(TGA) 곡선 그래프이다.

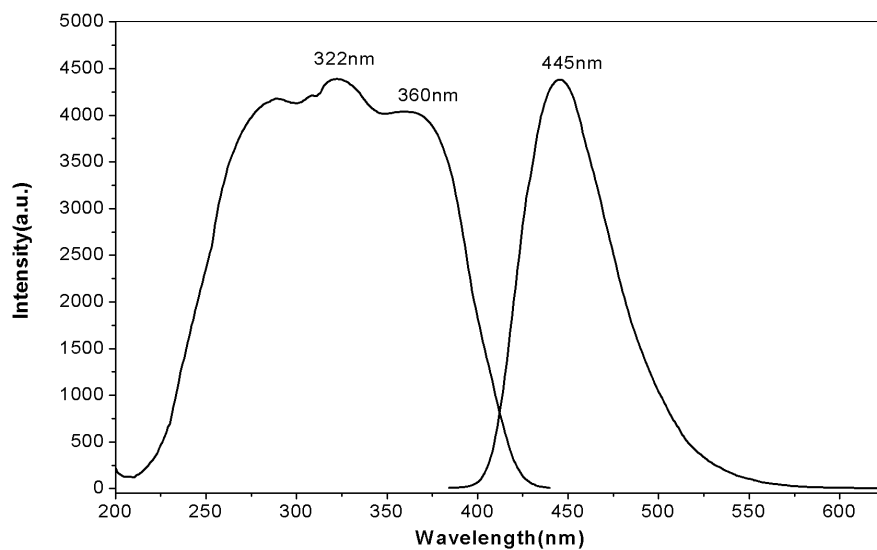
[0220]

도 4는 본 발명에 따른 화학식 I-002의 트리페닐렌 유도체에 대한 UV/Vis. 및 형광 스펙트럼 그래프이다.

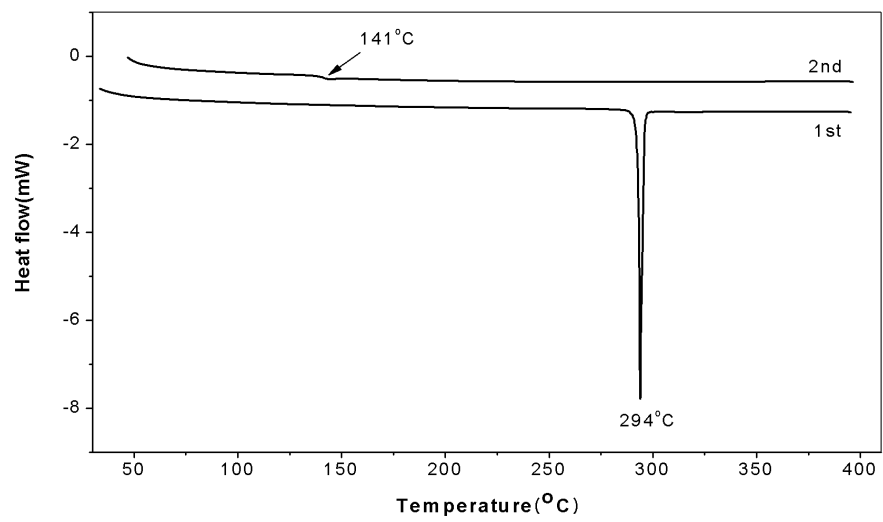
- [0221] 도 5는 본 발명에 따른 화학식 I-002의 트리페닐렌 유도체에 대한 열중량분석기 곡선 그래프이다.
- [0222] 도 6은 본 발명에 따른 화학식 I-003의 트리페닐렌 유도체에 대한 UV/Vis. 및 형광 스펙트럼 그래프이다.
- [0223] 도 7은 본 발명에 따른 화학식 II-001의 트리페닐렌 유도체에 대한 UV/Vis. 및 형광 스펙트럼 그래프이다.
- [0224] 도 8은 본 발명에 따른 화학식 II-001의 트리페닐렌 유도체에 대한 시차주사열량계 곡선 그래프이다.
- [0225] 도 9는 본 발명에 따른 화학식 II-044의 트리페닐렌 유도체에 대한 UV/Vis. 및 형광 스펙트럼 그래프이다.
- [0226] 도 10은 본 발명에 따른 화학식 II-044의 트리페닐렌 유도체에 대한 열중량분석기 곡선 그래프이다.
- [0227] 도 11은 본 발명에 따른 트리페닐렌 유도체를 이용하여 제작된 유기 전기발광 소자의 다층 구조를 나타내는 도면이다.
- [0228] 도 12는 본 발명에 따른 트리페닐렌 유도체를 이용하여 제작된 유기 전기발광 소자의 전기발광(EL) 스펙트럼 그래프이다.

도면

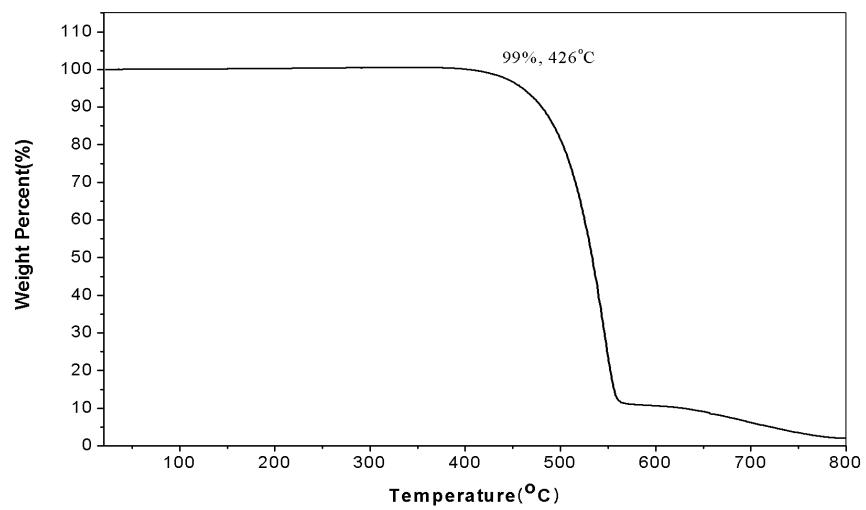
도면1



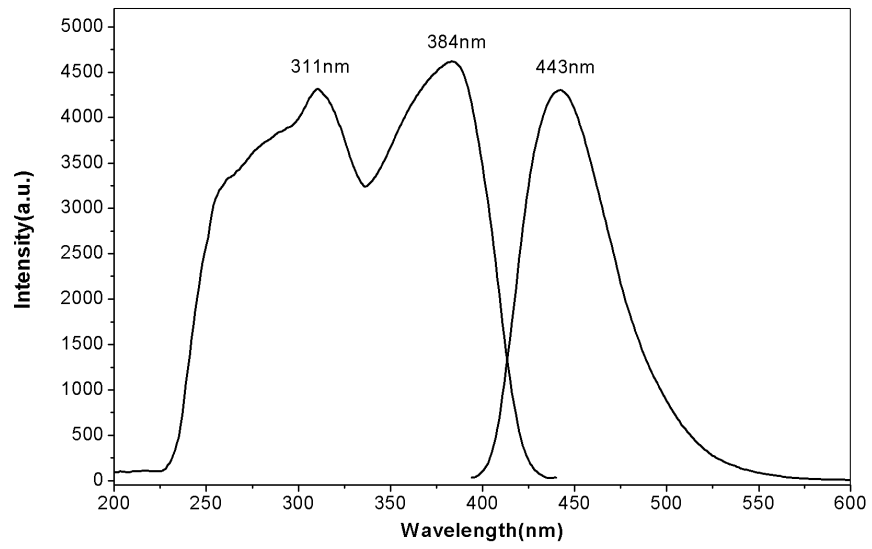
도면2



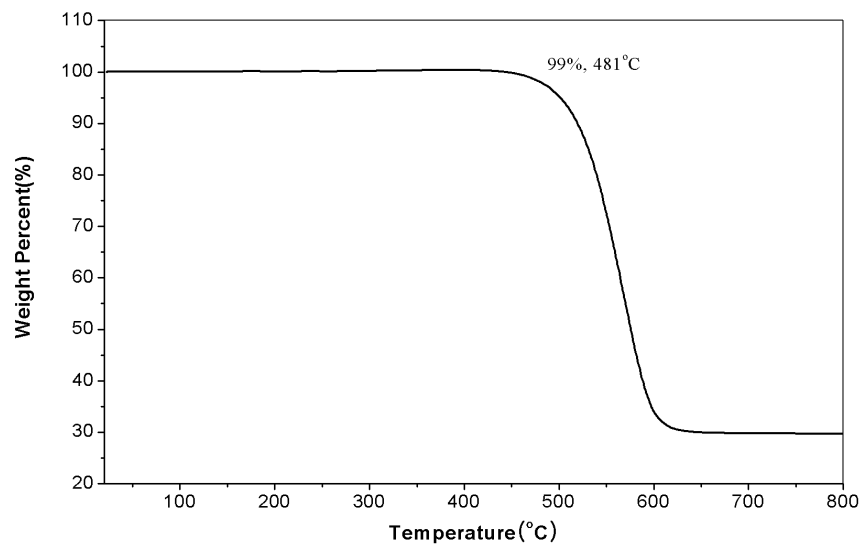
도면3



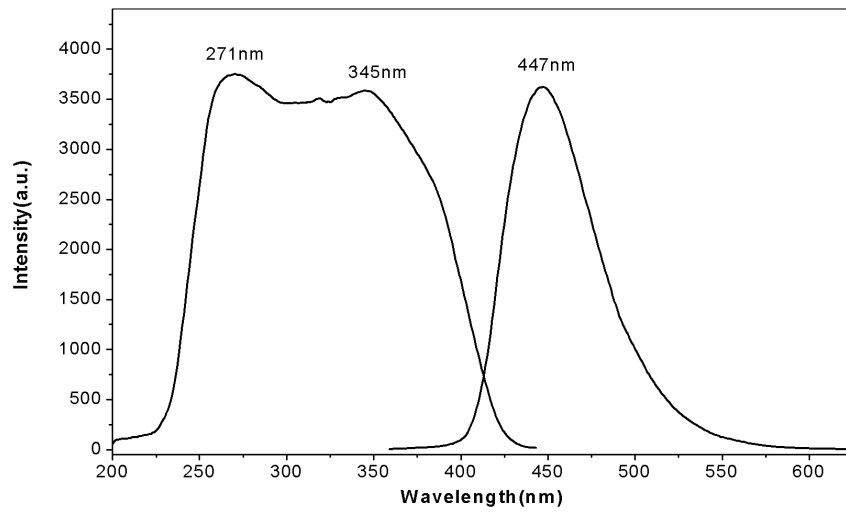
도면4



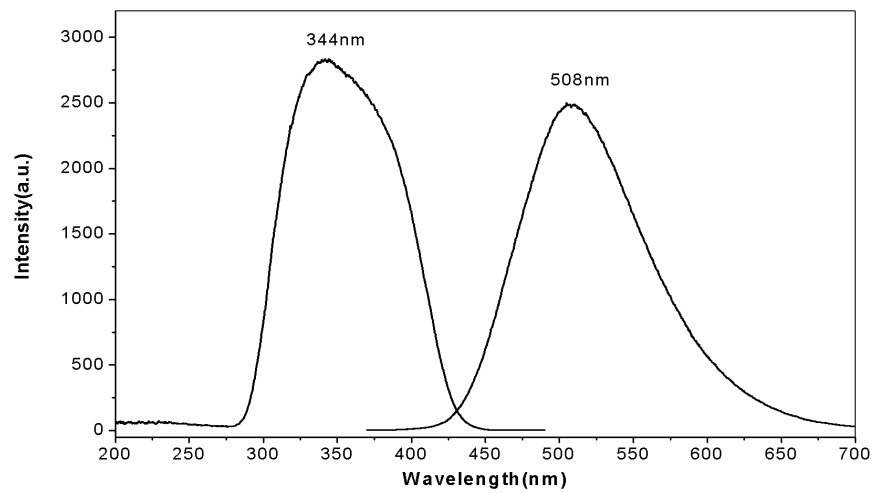
도면5



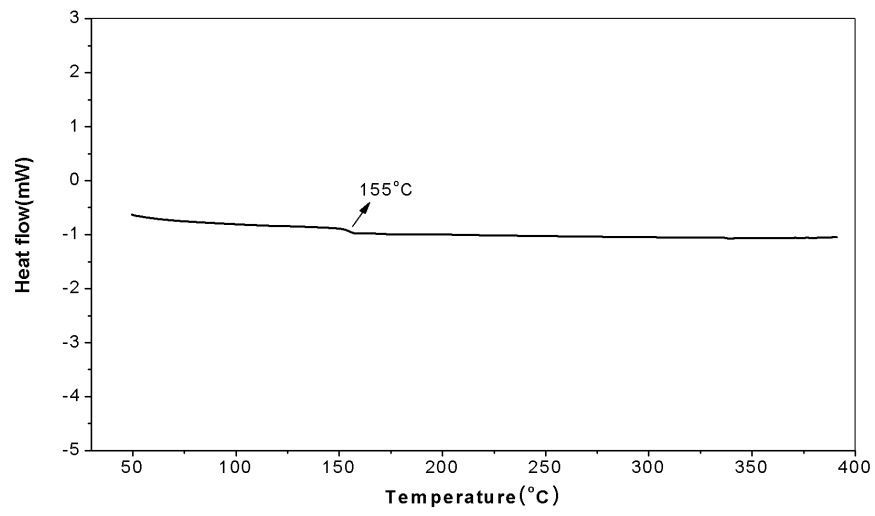
도면6



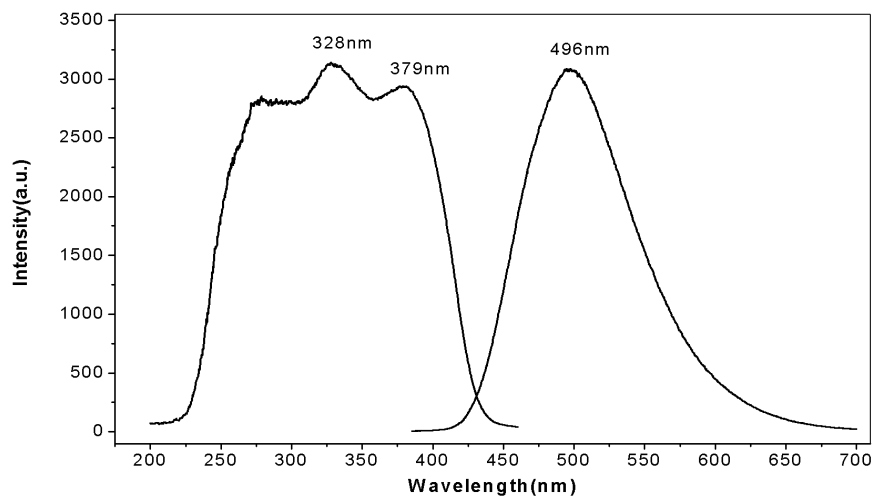
도면7



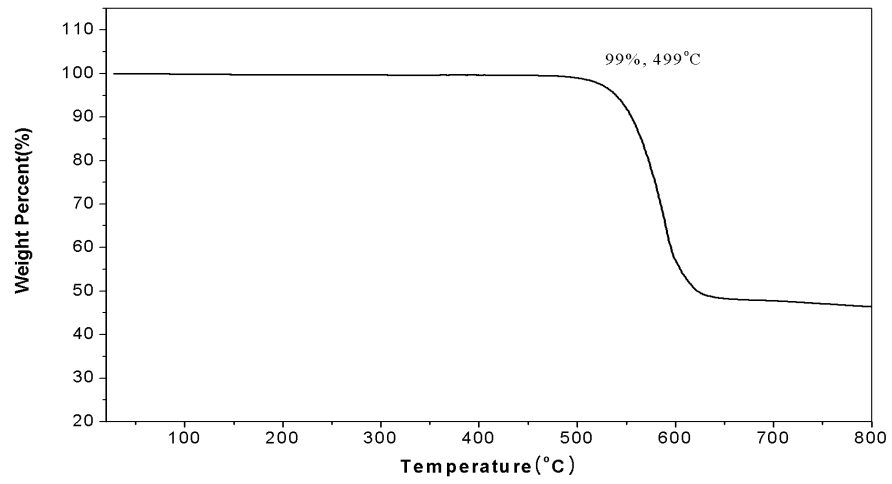
도면8



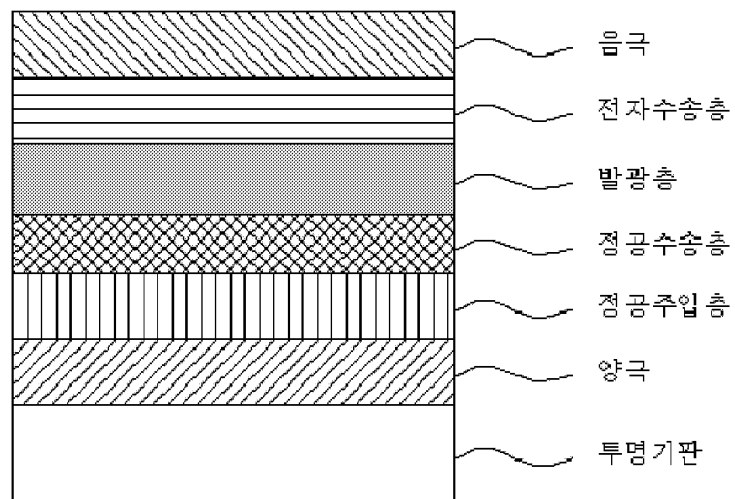
도면9



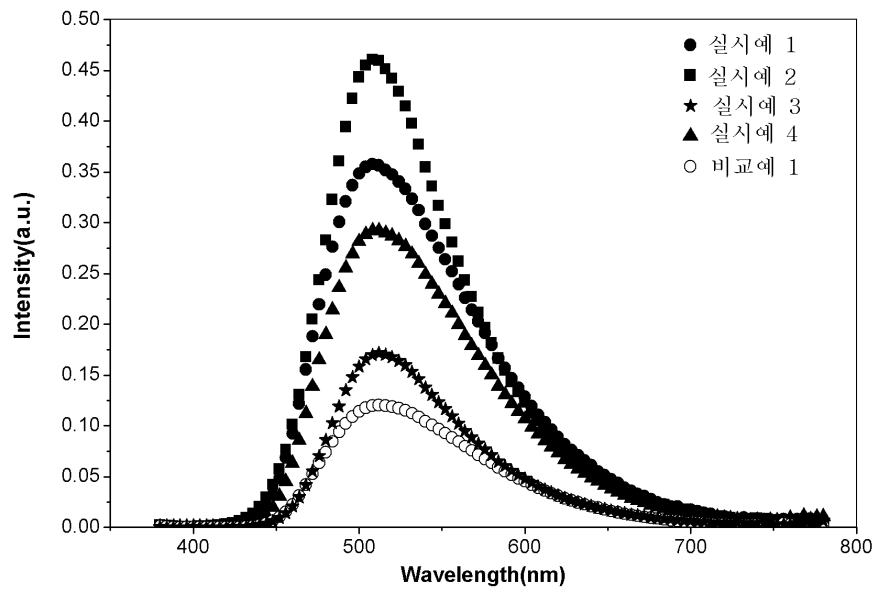
도면10



도면11



도면12



专利名称(译)	有机电致发光组合物和有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100991369B1	公开(公告)日	2010-11-02
申请号	KR1020080080493	申请日	2008-08-18
[标]申请(专利权)人(译)	有限公司ELM		
申请(专利权)人(译)	M. ELK公司		
当前申请(专利权)人(译)	M. ELK公司		
[标]发明人	PARK JONG YEK 박종억 KIM JEONG MI 김정미 KIM MYUNG JU 김명주 LEE HAE JIN 이혜진 BAEK YONG GU 백용구 KIM JIN YOUNG 김진영		
发明人	박종억 김정미 김명주 이혜진 백용구 김진영		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0067 H01L51/50 H01L51/5012 C07C15/38 C09K2211/1074 C07C2603/40		
代理人(译)	정종욱		
其他公开文献	KR1020100021855A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供一种有机发光材料以提高器件在用作有机电致发光器件的空穴传输材料时的热稳定性和寿命寿命，并获得具有优异的发光亮度和发光效率的有机电致发光器件。组成：有机发光材料用作发光材料并且包含由化学式I表示的三亚苯衍生物。在化学式I中，R¹是具有6-30个核碳原子的取代或未取代的芳基；E表示取代或未取代的具有6-30个核碳原子的芳基，其中芳基的取代基为烷基，烷氧基，芳基，苯乙烯基，氰基，硝基或氨基。

