



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월09일 10-0681472 2007년02월05일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2005-0109981 2005년11월17일 2005년11월17일	(65) 공개번호 (43) 공개일자
----------------------------------	---	------------------------

(73) 특허권자      이수화학 주식회사  
                         서울 서초구 반포4동 112-4

(72) 발명자      계광열  
                         경기도 수원시 영통구 매탄2동 한국아파트103동 804호

                         곽민석  
                         서울 성동구 하왕십리1동 청계벽산아파트 101-1502

                         김중형  
                         인천 남동구 논현동 소래풍림A 104-101

                         정준호  
                         경기 수원시 장안구 조원동 782-16

                         한기종  
                         경기도 수원시 권선구 서둔동 371 센트라우스아파트 101-104

(74) 대리인      유미특허법인

(56) 선행기술조사문헌 JP10255985 A * 심사관에 의하여 인용된 문헌	JP2002329580 A
--	----------------

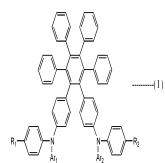
심사관 : 손창호

전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 폴리페닐벤젠계 유기전기발광물질

(57) 요약

본 발명은 하기 일반식(I)의 신규한 청색 형광물질, 이의 제조방법 및 이를 정공주입 또는 정공전달 또는 발광물질로 포함하는 유기전기발광소자에 관한 것으로, 본 발명에 의한 청색 형광 물질은 안정성이 우수하고, 이를 발광층에 포함하는 유기전기발광소자는 청색을 주로 나타내며 도펀트 선택에 따라 녹색 영역까지 발현이 가능하다.



상기 식에서 Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>는 서로 같거나 다르게 치환되거나 치환되지 않은 페닐, 나프틸 또는 안트라세닐기를 나타내며, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다르게 수소 또는 C1 내지 C4의 알킬 또는 아릴치환된 3급아민을 나타낸다.

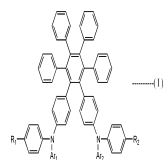
## 대표도

도 1

## 특허청구의 범위

### 청구항 1.

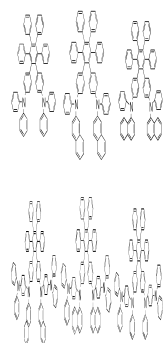
하기 일반식 (I)으로 표시되는 신규의 청색 형광물질.



상기 식에서 Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>는 서로 같거나 다르게 치환되거나 치환되지 않은 페닐, 나프틸 또는 안트라세닐기를 나타내며, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다르게 수소 또는 C1 내지 C4의 알킬 또는 아릴치환된 3급아민을 나타낸다.

### 청구항 2.

제1항에 있어서 하기 구조식 중 어느 하나의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 청색 형광물질.



### 청구항 3.

제1항에 따른 청색 형광물질을 정공주입층이나 정공수송층 또는 발광층으로 사용하는 유기전기발광소자.

## 명세서

## 발명의 상세한 설명

# 발명의 목적

## 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

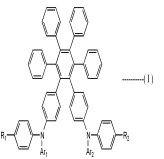
유기전기발광디스플레이소자(OLED)는 양극과 음극의 전극판사이에 유기 반도체 물질을 위치시키고 인가된 전류에 따라 특정색의 발광을 하는 전자장치의 종류중 하나다. 유리기판위에 애노드로서 보통 ITO라는 투명전극을입히고 정공주입층(HIL), 정공전달층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL) 및 금속캐소드의 순서로 적층한 다층구조로 이루어져있다. 탕(Tang)등은 1987년 Applied Physics Letters 51권 913쪽에 발표한 문헌에서 다층구조의 효율이 좋은 유기전기발광소자에 관해 기술하였다.

유기전기발광디스플레이소자(OLED)가 보다 높은 효율을 갖기 위해서는 발광층에서 보다 균형된 정공 및 전자의 재결합이 이루어지는 것이 필수적이다. 유기전기발광디스플레이소자(OLED)로부터 효율적인 발광을 얻기위해 여러 노력이 기울여져왔다. 우선 캐소드쪽 물질을 변형시켜 전자주입 장벽을 저하시키는 노력과 보다 높은 전자 이동성을 갖는 신규 전자전달물질들을 미국특허 제 4,885,211호 와 제 5,059,862호 및 5,766,779호에서 각각 기술하고 있다. 한편 탕(Tang)등의 미국특허 제 6,603,150호에는 정공수송층과 발광층 사이에 계면층을 적층함으로써 보다 균형된 재결합을 이루려는 기술적 목적을 추구하였다.

본 발명의 목적은 보다 개선된 효율을 갖는 유기전기발광디스플레이소자(OLED)를 만들기위해 청색 발광 특성을 갖는 신규한 화합물을 제공하고, 이들 화합물들의 제조방법과 이화합물을 정공주입물질 또는 정공전달물질 또는 발광물질로 포함하는 유기전기발광소자를 제공하는 것이다.

상기의 목적은

- a) 유리기판;
  - b) ITO 투명애노드;
  - c) 정공주입층 내지 정공전달층;
  - d) 발광층;
  - e) 전자수송층;
- d)캐소드를 순서대로 포함하고, 정공주입층의 정공주입물질 또는 정공전달층의 정공전달물질 또는 발광층의 발광물질로서 하기 일반구조식 (I)으로 나타낸 신규의 물질을 사용함으로써 달성된다.



상기 식에서 Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>는 서로 같거나 다르게 치환되거나 치환되지 않은 페닐, 나프틸 또는 안트라세닐기를 나타내며, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다르게 수소 또는 C1 내지 C4의 알킬 또는 아릴치환된 3급아민을 나타낸다.

## 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이전의 기술들에서 정공주입층으로 사용해온 CuPc나 2-TNATA 그리고 정공수송층으로 주로 사용해온 TPD 와

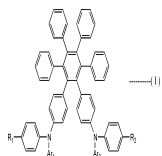


-NPD등이 소자구동중의 안정성 측면에서 미흡할정도의 정공주입능력 및 정공전달 특성으로 인해 발광층에

서 효과적인 정공,전자 재결합이 일어나기 어려울뿐만 아니라 그 자체의 열안정성도 만족스럽지 못한점에 착안하여 본 발명자들은 유기전기발광디스플레이소자(OLED)물질로서 열안정성이 우수하고 정공주입 및 정공전달 특성과 발광특성이 우수한 신규물질을 사용함으로써 발광층에서의 정공,전자 재결합의 균형을 추구하여 안정성이 우수하면서도 높은 효율의 유기전기발광디스플레이소자(OLED)를 제공하고자한다.

## 발명의 구성

상기 목적을 달성하기위하여, 본 발명에서는 하기일반식 (I)의 신규한 청색 형광물질을 제공한다.

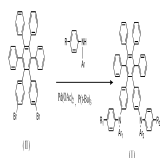


상기 식에서 Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>는 서로 같거나 다르게 치환되거나 치환되지 않은 페닐, 나프틸 또는 안트라세닐기를 나타내며, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 서로 같거나 다르게 수소 또는 C1 내지 C4의 알킬 또는 아릴치환된 3급아민을 나타낸다.

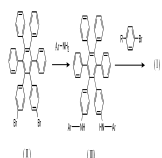
또한 본 발명에서는 상기 일반식(I)화합물의 제조방법 및 상기 화합물을 정공주입층 또는 정공수송층 및 발광층에 포함하는 유기전기발광소자를 제공한다.

이하, 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다.

본 발명에 따른 일반식(I)의 신규의 청색 형광물질의 합성과정을 반응식으로 나타내면 다음과 같다.

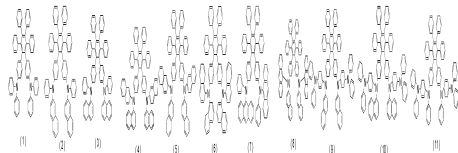


또는,



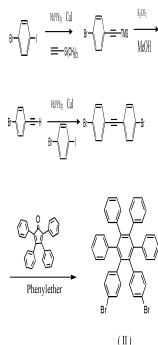
상상기 식에서 Ar, Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>는 치환되거나 치환되지 않은 페닐, 나프틸 또는 안트라세닐기를 나타내며, R, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 수소 또는 C1 내지 C4의 알킬 또는 아릴치환된 3급아민을 나타낸다.

본 발명에서 제공하는 상기의 일반식 (I)화합물은 유리전이온도(Tg)가 150 °C이상으로 열안정성이 기존의 물질들에 비해 크게 향상되었고 필름특성도 양호하여 유기전기발광소자뿐만 아니라 다른 전자소자용 재료에도 응용가능성이 큰 화합물로 판단된다. 일반식 (I)으로 표시되는 구체적인 예를 들면 다음과 같다. 그러나, 본 발명이 다음예시된 구조에 국한되



는 것은 아니다.

한편 본 발명물질을 합성하기위한 출발물질로 사용하는 화학식 (II)의 브롬치환된 헥사페닐벤젠 화합물은 뮐렌(Mullen)등이 1999년 Angew. Chem., Int. Ed. 38권 3039쪽 및 111권 3224쪽에 발표한 내용 및 2004년 Chem. Commun. 336쪽에 발표한 내용과 같은방법을 적용하여 다음과 같이 합성한다.



본 발명의 상기 일반식 (I)의 화합물은 유기전기발광소자의 정공주입층 또는 정공수송층, 그리고 청색발광층 물질로서 우수한 특성을 나타낸다. 본 발명의 화합물을 정공주입층으로 사용하는 경우 유기전기 발광 소자는 ITO유리기판위에 본 발명의 일반식(I)의 화합물을 정공주입층으로 형성시킨 후, 정공 수송층, 발광층 및 전자수송층을 통상의 방법으로 차례로 적층하고 난 후, 캐소드용 금속 전극을 적층하여 얻을 수 있다. 같은 방법으로 다른 정공주입물질로 정공주입층을 형성한 후, 본 발명의 일반식 (I)의 화합물을 정공전달층으로 적층하고 발광층, 전자수송층, 캐소드층으로 차례로 적층하여 소자를 제작할 수 있으며, 본 발명의 물질을 발광층으로 사용하는 경우에는 같은 다층구조에서 발광층에 일반식 (I)의 화합물로 층을 형성시켜 밝은 청색발광을 얻을 수 있으며 녹색발광을 하는 도판트를 같이 사용하면 녹색영역까지 색상발현이 가능하다.

유기전기발광소자의 정공수송층, 발광층 및 전자수송층은 스펀코팅, 닥터 블레이딩, 롤 프린팅 또는 스크린 프린팅과 같은 습식코팅 또는 진공증착법에 의해 증착 시킬 수 있으며, 금속 전극은 진공증착에 의해 코팅할 수 있다. 전자수송층의 형성에 사용되는 물질은 공지된 임의의 것일 수 있으며 음극용 금속전극의 예로는 마그네슘, 은, 칼슘, 알루미늄, 리튬 및 이들의 합금이 사용될 수 있다.

이하 실시예에 의거 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 실시예에 제시된 방법에 국한되는 것은 아니다.

제조예 : 화학식 (II)의 디브로모헥사페닐벤젠 유도체 화합물의 제조

1-bromo-4-iodobenzene 50g(0.177 mol)을  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  4.08g(3.5 mmol)과  $\text{CuI}$  1.68g(8.84 mmol)과 함께 150 mL의 트리에틸아민에 녹여 질소기류하에서 실온 5분교반한 후, 트메틸실릴아세틸렌 25 mL(0.177 mol)을 30분간 주입하고 30 분간 실온에서 교반시킨다. TLC로 반응물이 모두 없어졌음을 확인한 후, hexane 1L를 가하여 여과하여 일부 불순물을 제거하고 실카겔을 통과시켜 원점의 부산물도 제거하고 용매를 감압제거하여 흰색의 고체형태로 트리메틸실릴치환된 브로모에틸닐벤인젠을 얻는다.(43.5g, 수율 97.2%)

앞에서 얻은 화합물 40g(0.158 mol)을 디클로로메탄 50 mL와 메틸알콜 150 mL의 혼합용매하에서  $\text{K}_2\text{CO}_3$  43.7g과 함께 실온에서 24시간 교반한다. 그후 여과하여 녹지않은 염들을 제거하고 여과액을 디클로로메탄으로 추출하여 다시감압증류함으로써 흰색 고체형태로 1-Bromo-4-ethynylbenzene을 얻는다.(28g, 수율 98.2%)

앞에서 얻은 1-Bromo-4-ethynylbenzene 45g( 0.249mol)을  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  5.73g(4.98 mmol)과  $\text{CuI}$  2.367g(12.43 mmol)과 함께 180 mL의 트리에틸아민에 녹여 질소기류하에서 실온 5분교반한 후, 1-bromo-4-iodobenzene 77.4g (0.273 mol)을 투입하고 2시간 실온에서 교반시킨다. TLC로 반응완결을 확인한 후 디클로로메탄 500 mL를 가하여 10분간 교반후 여과하고 메틸알코올과 아세톤으로 세척하여 연노란색의 고체형태로 dibromodiphenylacetylene을 얻는다. (75.2g, 수율 90%)

Dibromodiphenylacetylene 15g(44.6 mmol)과 테트라페닐사이클로펜타디엔 17.16g(44.6 mmol)을 phenyl ether 30 ml에 넣고 3시간동안 환류시킨다. TLC로 반응오나료를 확인한 후 반응용액의 온도를 60 °C로 냉각시키고 THF 60 mL를 가하고 10분간 환류시킨다. 그후 실온으로 냉각시키고 메틸알콜 300 mL를 서서히 첨가하여 고체화 시켜 여과하여 연노랑색의 고체형태로 화학식 (II)의 화합물을 얻었다.(19g, 수율 30.9%)

실시예 1

앞에서 합성한 화학식 (II)의 화합물 9.487g(13.7 mmol), 디페닐아민 5.21g(30.8 mmol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  31mg(0.137 mmole),  $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  56mg(0.276 mmol) 및  $\text{NaOt-Bu}$  3.26g(32.9 mmol)을 Xylene 20 mL에 넣고 질소기류하에서 120 °C 까지 승온시키고 그 온도에서 3시간 교반시킨다. TLC로 반응완결을 확인한 후, 반응 혼합물을 60 °C 까지 냉각시키고 THF 10mL를 투입하여 5분간 교반시킨다. 이렇게 얻은 혼합용액을 메틸알콜 200 mL에 서서히 가하며 고체화시키고 여과, 세척, 건조하여 연노랑 고체형태의 화학식 (1) 화합물을 얻었다.(6.1g, 수율51%)

#### 실시예 2

실시예 1에서 디페닐아민 대신에 나프탈레-2-닐페닐아민 6.75g(30.8 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법을 시행하여 연노랑 고체형태의 화학식 (2)의 화합물을 얻었다.(5.9g, 수율 42%)

#### 실시예 3

실시예 1에서 디페닐아민 대신에 나프탈레-1-닐페닐아민 6.75g(30.8 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법을 시행하여 연노랑 고체형태의 화학식 (3)의 화합물을 얻었다.(6.6g, 수율 45%)

#### 실시예 4


화학식 (II)의 화합물 18.0g(26.0 mmol), 2-aminonaphthalene 7.44g(52.0 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  596mg(0.65 mmole),  $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  300mg(1.48 mmol) 및  $\text{NaOt-Bu}$  6.0g(62.4mmol)을 Xylene 40 mL에 넣고 질소기류하에서 120 °C까지 승온시키고 그 온도에서 12시간 교반시킨다. TLC로 반응완결을 확인한 후, 반응 혼합물을 60 °C 까지 냉각시키고 THF 10mL를 투입하여 5분간 교반시킨다.이렇게 얻은 혼합용액을 메틸알콜 200 mL에 서서히 가하며 고체화시키고 여과, 세척, 건조하여 회색의 고체를 얻는다. 이렇게 얻은 회색 고체를 (4-bromophenyl)diphenylamine 16,2 g(50.0 mmol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  49.6mg(0.219 mmole),  $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  90mg(0.442 mmol) 및  $\text{NaOt-Bu}$  5.22g(54.3 mmol)을 Xylene 40 mL에 넣고 질소기류하에서 120 °C까지 승온시키고 그 온도에서 3시간 교반시킨다. TLC로 반응완결을 확인한 후, 반응 혼합물을 60 °C 까지 냉각시키고 THF 10mL를 투입하여 5분간 교반시킨다. 이렇게 얻은 혼합용액을 메틸알콜 200 mL에 서서히 가하며 고체화시키고 여과, 세척, 건조하여 연노랑 고체형태의 화학식 (9) 화합물을 얻었다.(13.0g, 수율38%)

#### 실시예 5

실시예 4에서 2-aminonaphthalene 대신 1-aminonaphthalene 7.44g(52.0 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법을 시행하여 연노랑 고체형태의 화학식 (10)의 화합물을 얻었다.(14.7g, 수율 43.4%)

#### 실시예 6: 유기전기발광소자의 제조

실시예 2에서 얻은 화합물 (2)를 정공수송층 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전기발광소자를 제작하여 기존의

정공수송층 물질로 사용해온  -NPD를 사용하여 동일하게 제작한 유기전기발광소자와 특성을 비교하였다.

먼저, 유리기판위에 형성된 ITO층 위에  $10^{-6}$  토르의 진공하에서 실시예 2에서 얻은 화합물 (2)를 사용하여 50 nm 두께의 정공수송층을 형성시키고, 그 위에 발광층으로서 Alq3를 0.3 Å/초의 증착속도로 300 Å의 두께로 증착시켜 발광층을 형성시켰다. 이 발광층 위에 캐소드 금속으로서 알루미늄과 리튬이 10대 1이 되도록  $10^{-6}$  토르의 진공하에 10 Å/초 의 속도로 1500 Å의 두께로 증착시켜 유기전기발광소자를 제작하였다.



같은 방법으로 기존의 정공수송층 물질로 사용해온 -NPD를 사용하여 50 nm 두께의 정공수송층을 형성시키고, 그 위에 발광층으로서 Alq3를 그리고 캐소드 금속으로 알루미늄과 리튬이 10대 1이 되도록 증착시켜 비교할 유기전기 발광소자를 제작하였다

상기 소자의 구조를 도1에 나타내었고 인가전압과 전류밀도 특성곡선을 도6에 나타내었다. 본 발명의 소자는 안정되게 발광을 하며 기존의 정공수송층 대비 더 우수한 특성의 소자를 구현할 수 있다.

## 실시에 7

시에 5에서 얻은 화합물 (10)을 정공주입층 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전기발광소자를 제작하여 기존의 정공주입층 물질로 사용해온 2-TNATA를 사용하여 동일하게 제작한 유기전기발광소자와 특성을 비교하였다.

먼저, 유리기판위에 형성된 ITO층 위에  $10^{-6}$  토르의 진공하에서 실시예 5에서 얻은 화합물 (10)을 사용하여 40 nm 두께



의 정공주입층을 형성시키고, 그 위에 정공수송층으로서 -NPD를 사용하여 30 nm 두께의 정공수송층을 형성시켰다.그 위에 발광층으로서 Alq3를 0.3Å/초의 증착속도로 300Å의 두께로 증착시켜 발광층을 형성시켰다. 이 발광층 위에 캐소드 금속으로서 알루미늄과 리튬이 10대 1이 되도록  $10^{-6}$  토르의 진공하에 10Å/초 의 속도로 1500Å의 두께로 증착시켜 유기전기발광소자를 제작하였다.

같은 방법으로 기존의 정공주입층 물질로 사용해온 2-TNATA를 사용하여 정공주입층을 형성시키고, 그 위에



-NPD를 정공수송층을, 발광층으로서 Alq3를 그리고 캐소드 금속으로 알루미늄과 리튬을 증착시켜 비교할 유기전기발광소자를 제작하였다

상기소자들의 전류밀도-전압 특성곡선을 도7에 나타내었다. 본 발명의 소자는 안정되게 발광을 하며 기존의 정공주입층 대비 더 우수한 특성의 소자를 구현할 수 있다.

## 발명의 효과

본 발명의 유기전기발광용 청색 형광색소는 정공주입물질과 정공수송물질로서 안정성이 우수한 유기전기발광소자를 제작할 수 있는 유용한 물질이며 발광층으로 사용할 경우 함께 사용할 도펀트의 종류에 따라 발광색상이 청색에서 녹색 영역까지 발현될 수 있는 유용한 발광물질이며, 유기전기발광소자를 비롯하여 유기광전도체, 태양전지등의 개발에 응용될 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

도1은 본 발명에서 제작한 유기전기발광소자의 구조를 보여주는 도이고,

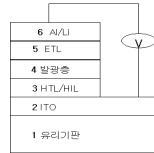
도2와 도3은 본발명에서 합성한 대표적 화합물의 흡광 및 형광스펙트럼을 나타내고,

도4와 도5는 사이클릭볼타메트리(CV) 스펙트럼이고,

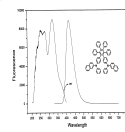
도6와 도7은 본발명에서 합성한 화합물을 디바이스의 정공전달층과 정공주입층에 적용하여 기존의 화합물과 디바이스 특성을 비교한 전류밀도-전압 특성곡선을 나타낸다.

도면

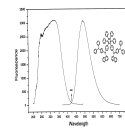
도면1



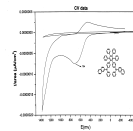
도면2



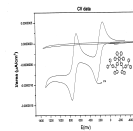
도면3



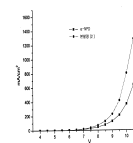
도면4



도면5

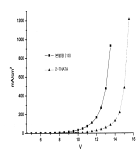


도면6





도면7



专利名称(译)	基于聚苯基苯的有机电致发光材料		
公开(公告)号	<a href="#">KR100681472B1</a>	公开(公告)日	2007-02-05
申请号	KR1020050109981	申请日	2005-11-17
[标]申请(专利权)人(译)	梨树化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	ISU化工有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	ISU化工有限公司		
[标]发明人	KAY KWANG YOL 계광열 KWAK MINSEOK 박민석 KIM JONGHYUNG 김종형 JUNG JOON HO 정준호 HAN KI JONG 한기중		
发明人	계광열 박민석 김종형 정준호 한기중		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	您是我的专利和法律公司		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

本发明提供一种新型的蓝色荧光材料，其具有优异的稳定性，并且在有机电致发光器件中用作空穴注入，空穴传输或发光材料以提高发光效率。蓝色荧光材料由下式 (I) 表示，其中相同或不同的Ar 1和Ar 2表示取代或未取代的苯基，萘基或蒽基，并且相同或不同的R 1和R 2表示氢原子，C1-C4烷基或芳基取代的叔胺。

