



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0041952
(43) 공개일자 2011년04월22일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0099005

(22) 출원일자 2009년10월16일

심사청구일자 2009년12월09일

(71) 출원인

서울대학교산학협력단

서울 관악구 신림동 산 56-1

(72) 발명자

홍종인

서울특별시 서초구 서초4동 진흥아파트 7동 1103호

권종철

경기도 하남시 신장2동 454-41호

김명기

경기도 의정부시 의정부3동 신도아파트 202동 1707호

(74) 대리인

박진호

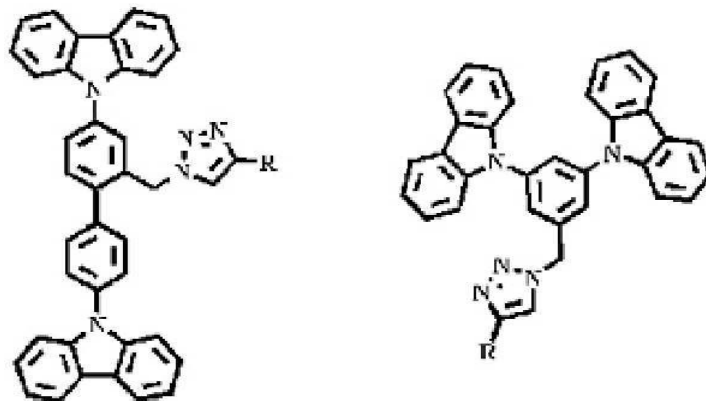
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 신규한 청색 인광 호스트 물질 및 이를 이용한 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 청색 인광 호스트 물질 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 화학식 1 또는 화학식 2를 갖는 유기 발광 소자용 호스트 물질 및 상기 청색 인광 호스트 물질을 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명의 CBP-E1과 mCP-E1는 유기 발광용 인광 호스트 물질로 사용할 수 있으며, 정공과 전자의 이동 속도를 비슷하게 유지시켜 주기 때문에 유기 발광 소자를 제작하였을 경우 높은 효율을 얻을 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10543

부처명 서울특별시

연구관리전문기관

연구사업명 서울시 산학연 협력사업-기술기반 구축사업

연구과제명 나노바이오 시스템 및 응용소재

기여율

주관기관 서울대학교 산학협력재단

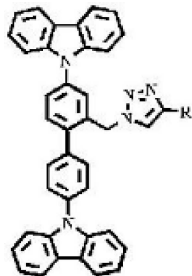
연구기간 2005년 12월 1일~ 2010년 11월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1을 갖는 유기 발광 소자용 호스트 물질:

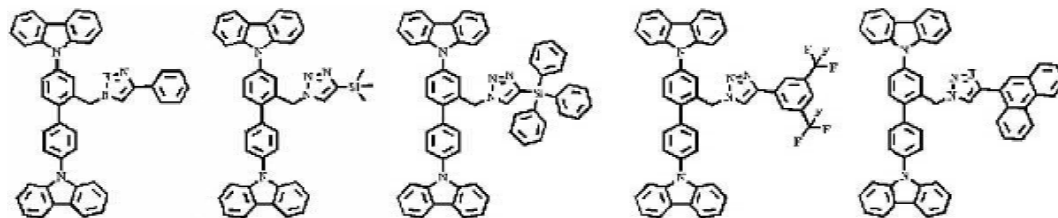
<화학식 1>



(상기 화학식 1에서, R은 1차알킬기, 2차 알킬기, 3차 알킬기, 아로마틱링 유도체, 알킬 실란 유도체, 및 아로마틱 실란유도체, 사이클릭 알킬기, 페닐기, C1 내지 C12의 알킬기치환된 페닐기, 티오펜일기, C1 내지 C12의 알킬치환된 티오펜일기, 나프틸기, C1 내지 C12의 알킬치환된 나프틸기, 비페닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된 비페닐기, 안트라세닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된 안트라세닐기, 페난트레닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된 페난트레닐기, 플루오레닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된 플루오레닐기, 피리디닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된 피리디닐기, 피롤릴기, C1 내지 C12의 알킬치환된 피롤릴기, 푸라닐기, 및 C1 내지 C12의 알킬치환된 푸라닐기로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.)

청구항 2

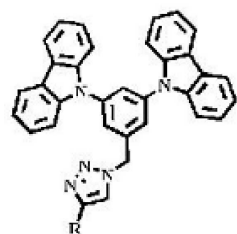
하기 구조식으로 이루어진 군 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자용 호스트 물질.



청구항 3

하기 화학식 2를 갖는 유기 발광 소자용 호스트 물질:

<화학식 2>

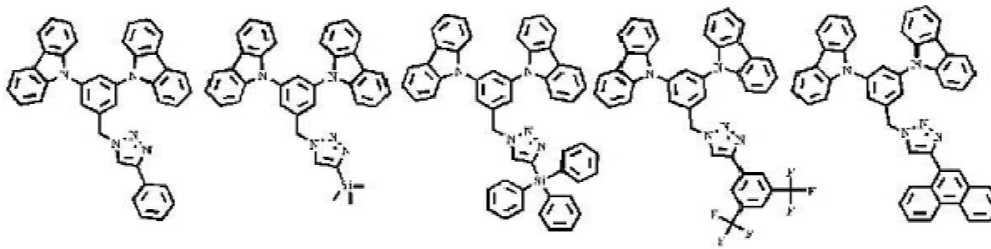


(상기 화학식 1에서, R은 1차알킬기, 2차 알킬기, 3차 알킬기, 아로마틱링 유도체, 알킬 실란 유도체, 및 아로마틱 실란유도체, 사이클릭 알킬기, 페닐기, C1 내지 C12의 알킬기치환된 페닐기, 티오펜일기, C1 내지 C12의 알킬치환된 티오펜일기, 나프틸기, C1 내지 C12의 알킬치환된 나프틸기, 비페닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된 비페닐기, 안트라세닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된 안트라세닐기, 페난트레닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된 페난트레닐기, 플루오레닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된 플루오레닐기, 피리디닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된 피리디닐기, 피롤릴기, C1 내지 C12의 알킬치환된 피롤릴기, 푸라닐기, 및 C1 내지 C12의 알킬치환된 푸라닐기로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.)

이루어진 군으로부터 선택된 것이다.)

청구항 4

하기 구조식으로 이루어진 군 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자용 호스트 물질.



청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항의 청색 인광 호스트 물질을 이용한 유기 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 청색 인광 호스트 물질 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 화학식 1 또는 화학식 2를 갖는 유기 발광 소자용 호스트 물질 및 상기 청색 인광 호스트 물질을 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 21세기는 정보화 사회의 역할이 더욱 가속화 되어가고 있으므로 정보의 정확성뿐만 아니라 신속성이 매우 중요한 비중을 차지하게 되어 정보 디스플레이가 중요한 비중을 차지하게 되었다. 이로 인해 기존의 CRT 디스플레이에서 휴대가 가능할 수 있는 평판 디스플레이인 LCD로 옮겨와서 현재 가장 많이 사용되고 있으며, 상당 기간 수요가 있으리라 예측된다. 그러나, LCD는 수광 소자이기 때문에 밝기, 명암, 시야각, 대면적화 등에 기술적 한계가 있어 이러한 단점을 극복할 수 있는 새로운 기술개발이 필요하며 그 중 하나가 유기발광다이오드(OLED)이다.

[0003] 차세대 디스플레이로 각광을 받는 OLED는 학교, 기관, 기업 등 여러 연구소에서 지난 수년 간 연구가 되었으며, 전기, 전자, 재료, 화학, 물리, 광학 등 여러 분야에 걸쳐 학문적, 산업적 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구의 성과로 PM 방식의 OLED가 핸드폰의 외부 창에 사용되는 등 일부 전자 기기에 도입되기도 하였으며, 최근에는 AM 방식의 OLED가 PDA, 핸드폰, 게임기 등의 모바일 디스플레이에 적용하기 위해 연구가 진행되고 있으며 사업화를 앞두고 있다.

[0004] 하지만, OLED 디스플레이가 사업화에 성공하기 위해서는 몇 가지 과제를 해결해야 하며 그 중 하나가 재료 물질에 관한 문제이다. OLED 소자를 구동 시켰을 경우, OLED를 구성하는 발광층, 정공 이동층, 전자 이동층 등에 사용되는 물질들의 특성이 소자 특성에 영향을 미치고 있으며, 특히 각 물질들의 열적, 전기적 안정성과 큰 상관관계를 갖고 있으며, 또한 정공, 전자 등의 이동 속도가 소자 특성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

[0005] 문제점 중 하나는 전자와 정공의 이동 속도 차에 의한 전하의 불균형으로 인해 OLED 소자의 효율저하 등의 문제가 발생 한다. 이 문제를 해결하기 위해 지금까지 진행된 연구들은 주로 전자의 이동 속도 증가에 많은 연구가 진행되어 왔지만, 아직까지 전하 불균형 문제를 완전히 해결 하지는 못하였다. 또한, 지금까지 개발된 호스트들의 대부분이 정공의 이동도가 커서 발광층 내에서도 전하 불균형 문제가 발생이 된다. 이것을 해결하기 위해 전자의 이동도가 큰 물질을 도핑을 하거나 하나의 물질에 전자와 정공의 이동을 유리하게 할 수 있는 물질을 동시에 도입하여 합성을 하는 연구가 최근에 진행되기 시작하였다. 그러나, 발광층에 관한 연구는 초기의 연구로

서 연구결과가 미흡하며 좀 더 체계적인 연구가 필요하다. 따라서, 발광층 물질 자체의 전자 이동도의 증가 및 또한 전하 이동의 균형을 유지하기 위하여 새로운 물질 개발 및 소자 구성의 변화를 통해 개선하는 방향의 연구가 필요하다.

[0006] 이에, 본 발명자들은 소자 내에서 전자와 정공의 이동 속도를 비슷하게 유지시키기 위하여 트리아졸을 호스트에 도입한 새로운 호스트 물질을 개발하고, 상기 호스트 물질과 청색 인광 물질(FIrpic) 등을 사용하여 만들어진 유기 발광 소자가 높은 효율을 나타냄을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

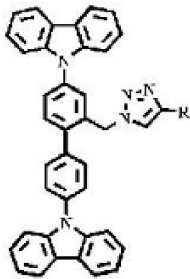
해결 하고자하는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 신규한 청색 인광 호스트 물질의 개발 및 이를 이용한 높은 효율의 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1을 갖는 유기 발광 소자용 호스트 물질을 제공한다.

[0009] <화학식 1>

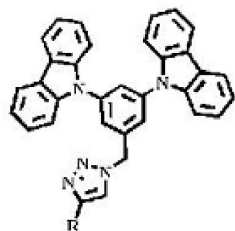


[0010]

[0011] (상기 화학식 1에서, R은 1차알킬기, 2차 알킬기, 3차 알킬기, 아로마틱링 유도체, 알킬 실란 유도체, 및 아로마틱 실란유도체, 사이클릭 알킬기, 페닐기, C1 내지 C12의 알킬기치환된 페닐기, 티오펜일기, C1 내지 C12의 알킬치환된 티오펜일기, 나프틸기, C1 내지 C12의 알킬치환된 나프틸기, 비페닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된 비페닐기, 안트라세닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된 안트라세닐기, 페난트레닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된 페난트레닐기, 플루오레닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된 플루오레닐기, 피리디닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된 피리디닐기, 피롤릴기, C1 내지 C12의 알킬치환된 피롤릴기, 푸라닐기, 및 C1 내지 C12의 알킬치환된 푸라닐기로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.)

[0012] 또한, 본 발명은 하기 화학식 2를 갖는 유기 발광 소자용 호스트 물질을 제공한다.

[0013] <화학식 2>



[0014]

[0015] (상기 화학식 1에서, R은 1차알킬기, 2차 알킬기, 3차 알킬기, 아로마틱링 유도체, 알킬 실란 유도체, 및 아로마틱 실란유도체, 사이클릭 알킬기, 페닐기, C1 내지 C12의 알킬기치환된 페닐기, 티오펜일기, C1 내지 C12의 알킬치환된 티오펜일기, 나프틸기, C1 내지 C12의 알킬치환된 나프틸기, 비페닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된

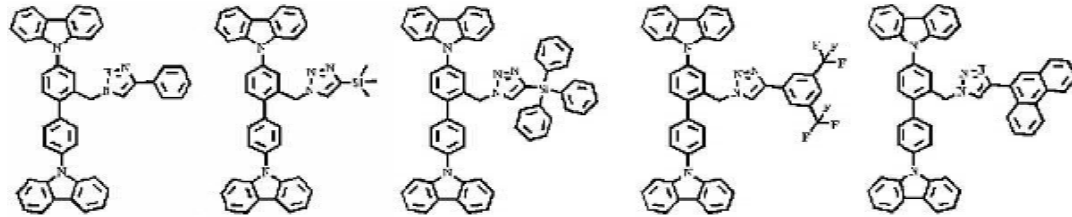
비페닐기, 안트라세닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된 안트라세닐기, 페난트레닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된 페난트레닐기, 플루오레닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된 플루오레닐기, 피리디닐기, C1 내지 C12의 알킬치환된 피리디닐기, 피롤릴기, C1 내지 C12의 알킬치환된 피롤릴기, 푸라닐기, 및 C1 내지 C12의 알킬치환된 푸라닐기로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.)

또한, 본 발명은 상기 청색 인광 호스트 물질을 이용한 유기 발광 소자를 제공한다.

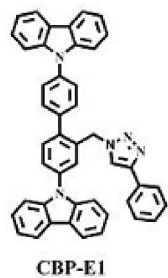
이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명은 상기 화학식 1을 갖는 유기 발광 소자용 호스트 물질을 제공한다.

그리고, 유기 발광 소자용 호스트 물질은 하기 구조식으로 이루어진 군 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

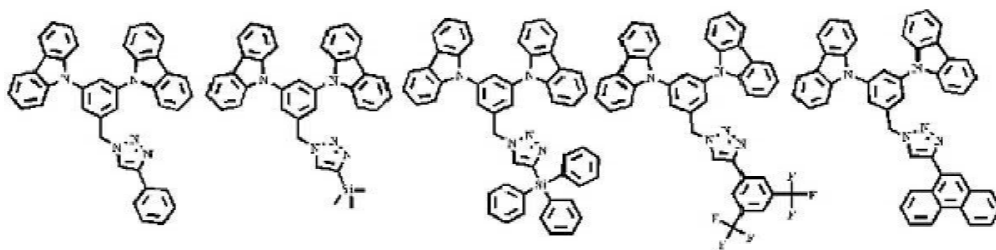


그 중에서, 상기 호스트 물질은 하기 구조식을 갖는 CBP-E1인 것이 가장 바람직하다.

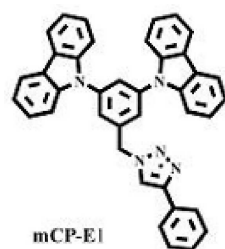


또한, 본 발명은 상기 화학식 2를 갖는 유기 발광 소자용 호스트 물질을 제공한다.

그리고, 유기 발광 소자용 호스트 물질은 하기 구조식으로 이루어진 군 중에서 선택되는 것이 바람직하다.



그 중에서, 상기 호스트 물질은 하기 구조식을 갖는 mCP-E1인 것이 가장 바람직하다.



- [0028] 또한, 본 발명은 상기 청색 인광 호스트 물질을 이용한 유기 발광 소자를 제공한다.
- [0029] 이때, 본 발명의 유기 발광 소자는 정공 주입층(HIL)으로 CuPc(copper phthalocyanine)를, 정공 수송층(HTL)으로 α -NPD(4,4'-bis[*N*-(1-naphthyl)-*N*-phenyl-amino]biphenyl)를, 전자 이동층(ETL)으로 BAlq(4-biphenyloxolato aluminum (III)bis(2-methyl-8-quinolino)4-phenylphenolate)를 사용하며, 호스트 물질로 제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항의 청색 인광 호스트 물질 및 CBP(9,9'-(biphenyl-4,4'-diyl)dicarbazole), 및 청색 인광 물질로 FIrp(Ir (III) bis(4,6-(difluorophenyl)pyridinato-*N*,*C*2') picolinate)를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0030] 본 발명은 공지된 호스트에 전자의 이동속도가 증가할 수 있는 물질을 디자인하고 합성하였다. 전자의 이동속도를 증가하기 위하여, Electron transport 능력이 있는 것으로 잘 알려진 triazole을 도입하여 전자의 이동속도를 증가할 수 있는 새로운 호스트 물질을 개발하였다. 새로 개발된 호스트는 bipolar 또는 ambipolar한 성격을 가질 것으로 예상되며, 이것은 적절한 소자의 구성을 통하여 기존 호스트와의 상대적인 전하 이동도를 측정하였다. 또한, 새로 개발된 물질의 광학 및 전기적 특성을 UV-Vis, PL(상온과 저온), CV를 통해 측정하였다. 이 결과를 바탕으로 에너지 준위를 예측하고 소자를 구성하여, Carrier mobility가 소자에 미치는 영향을 평가하였다.
- [0031] 본 발명에서 제조된 호스트 물질은 소자 내에서 전자와 정공의 이동 속도를 비슷하게 유지시키기 위하여, 트리아졸을 호스트에 도입한 신규한 호스트 물질이다. 아울러, 상기 물질과 청색 인광 물질(FIrp) 등을 사용하여 만들어진 유기 발광 소자는 높은 효율을 나타낸다.
- [0032] 본 발명자들은 하기 실시예 1 및 실시예 2의 과정을 통하여, 유기 발광 소자용 호스트 물질로 CBP-E1과 mCP-E1을 제조하였다. 상기 제조한 CBP-E1과 mCP-E1을 청색 인광 물질로 이용한 유기 발광 소자를 제작하고, OLED 소자 비교 테스트를 수행하여 유기 발광 소자의 효율을 확인하였다(도 2 참조). 그 결과, 특히 CBP-E1의 효율이 뛰어남을 확인하였다. 또한, 유기 발광 소자의 구성에 따른 호스트의 정공과 전자의 상대적인 이동 속도를 측정하였다(도 3 및 도 4 참조). 그 결과, CBP-E1과 mCP-E1은 bipolar 특성을 가져 정공과 전자의 이동 속도가 비슷한 bipolar 호스트임을 확인하였다.

효 과

- [0033] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 유기 발광용 인광 호스트 물질은 정공과 전자의 이동 속도를 비슷하게 유지시켜 주기 때문에 유기 발광 소자를 제작하였을 경우 높은 효율을 얻을 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 보다 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명은 하기 실시예에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 치환 및 균등한 타 실시예로 변경할 수 있음은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 명백할 것이다.

[0035] <실시예 1> CBP-E1의 제조

[0036] <1-1> 사용된 시약

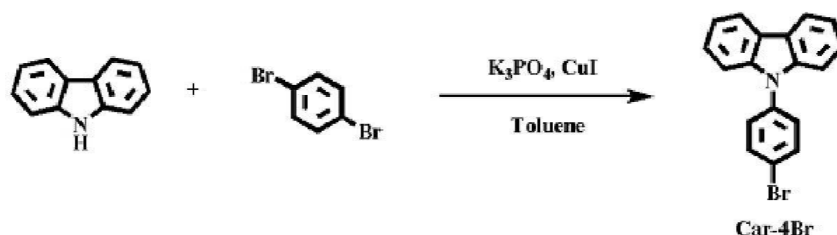
- [0037] Sodium azide, phenyl acetate, Acetone, carbazole, 2,4-dibromobenzene, NBS, AIBN, trimethyl borate은 Aldrich 사의 제품을 사용하였고, L-Ascorbic acid sodium salt, tetrakis(triphenylphosphin)palladium은 TCI 사의 제품을 사용하였고, DME은 JUNSEI사의 제품을 사용하였고, copper iodide, (+,-)-trans-1,2-diaminocyclohexane, 2,5-dibromotoluene, toluene은 Acros사의 제품을 사용하였으며, Copper(II) sulfate pentahydrate는 sigma-aldrich사의 제품을 사용하였으며, magnesium sulfate, carbonyl tetrachloride 덕산 화

학의 제품을 그대로 사용하였으며, THF, DMF, Na_2CO_3 , K_2CO_3 는 대정의 제품을 사용하였다.

[0038] <1-2> Car-4Br의 제조

[0039] Car-4Br의 제조과정은 다음과 같다.

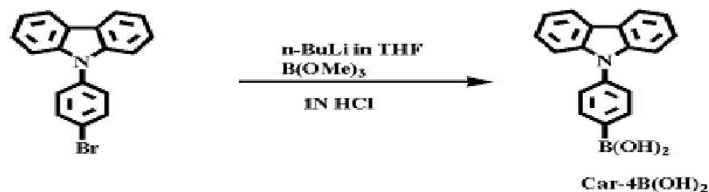
[0040] 둥근플라스크에 cupper iodide(0.01 mmol)와 potassium phosphate tribasicmonohydrate(2.1 mmol), carbazole(1.2 mmol), toluene(10 ml)을 넣고, 질소를 주입하여 30분간 교반한 뒤, 2,5-dibromotoluene, (+,-)-trance-1,2-diamino-cyclohexane(0.1 mmol)을 넣은 뒤 마개를 닫아 110℃에서 약 24시간 동안 가열하며 교반하였다. TLC로 반응을 확인한 후, glass filter로 걸러진 용매를 고진공 감압증류로 용매를 제거한 후 methylene chloride로 fresh column하여 고체 물질을 얻은 후 진공펌프 하에 3시간 정도 건조하여 최종 목표물질을 얻었다. 수득률은 81%였다. 상기 제조과정을 요약하면 하기와 같다.



[0042] <1-3> Car-4B(OH)₂의 제조

[0043] Car-4B(OH)₂의 제조 과정은 다음과 같다.

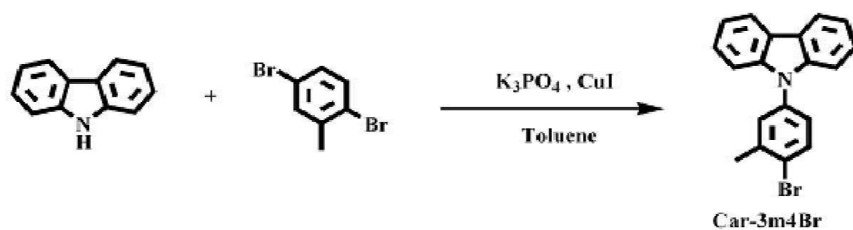
[0044] 둥근플라스크에 상기 실시예 2-1에서 제조한 Car-3H4Br(8.54 mmol)을 넣고, THF에 용해시킨 후, N₂ 가스로 드라이 시키고 얼음과 아세톤을 채운 욕조에서 온도를 낮추었다. N-BuLi(0.1 mmol)을 천천히 주입시킨 후, 약 20분 동안 반응을 진행시키고, trimethyl borate(20 mmol)을 첨가하였다. 약 3시간 동안 반응을 진행시키고, 용매를 제거한 후 1 N HCl을 첨가하고 다시 30분 동안 반응을 진행시켰다. 용매를 제거한 후 methylene chloride로 fresh column하여 고체 물질을 얻은 후 진공펌프 하에 3시간 정도 건조하여 최종 목표물질을 얻었다. 수득률은 50%였다. 상기 제조과정을 요약하면 하기와 같다.



[0046] <1-4> Car-3m4Br의 제조

[0047] Car-3m4Br의 제조 과정은 다음과 같다.

[0048] 둥근플라스크에 cupper iodide(0.01 mmol)와 potassium phosphate tribasicmonohydrate(2.1 mmol), carbazole(1.2 mmol), toluene(10 ml)을 넣고, 질소를 주입하여 30분간 교반한 뒤, 2,5-dibromomethyltoluene, (+,-)-trance-1,2-diamino-cyclohexane(0.1 mmol)을 넣은 뒤 마개를 닫아 110℃에서 약 24시간 동안 가열하며 교반하였다. TLC로 반응을 확인한 후, glass filter로 걸러진 용매를 고진공 감압증류로 용매를 제거한 후 methylene chloride로 fresh column하여 고체 물질을 얻은 후 진공펌프 하에 3시간 정도 건조하여 최종 목표물질을 얻었다. 수득률은 83%였다. 상기 제조과정을 요약하면 하기와 같다.

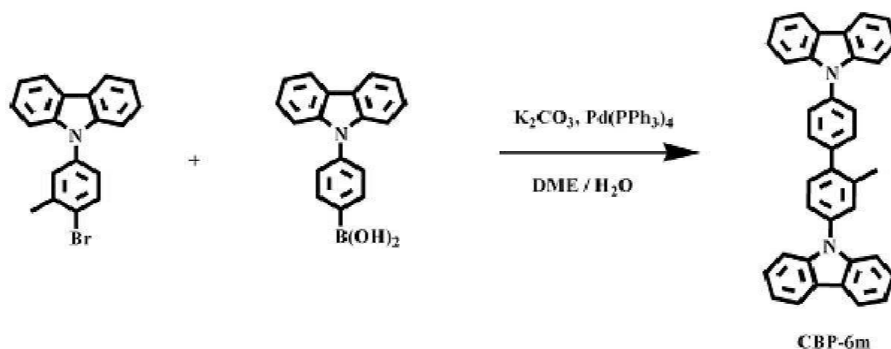


[0049]

[0050] <1-5> CBP-6m의 제조

[0051] 실시예 1-3에서 제조한 Car-3m4B(OH)₂와 실시예 1-4에서 제조한 Car-3m4Br를 사용한 CBP-6m의 제조과정은 다음과 같다.

[0052] Screw-cap tube에 Car-3m4B(OH)₂(2.9 mmol)와 Car-3m4Br(2.97 mmol), K₂CO₃(90 mmol)를 DME에 용해시켜 20분간 질소 가스로 드라이 하였다. tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0.43 mmol)을 넣고 24시간 동안 반응시켰다. 반응물을 ethyl acetate에 녹여서 추출하고, fresh column하여 최종 목표물질로 흰색 고체를 얻었다. 수득률은 37%였다. 상기 제조과정을 요약하면 하기와 같다.

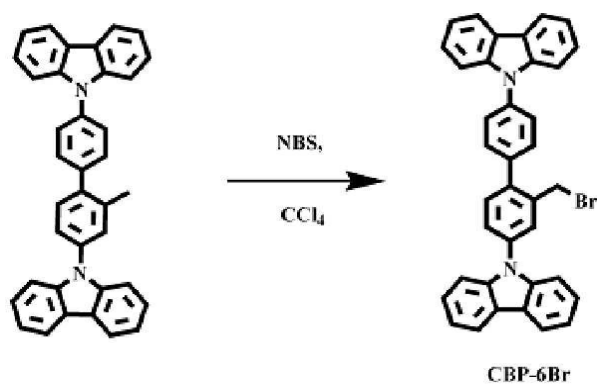


[0053]

[0054] <1-6> CBP-6Br의 제조

[0055] CBP-6Br의 제조 과정은 다음과 같다.

[0056] CBP-6m(0.1 mmol), NBS(0.1 mmol), AIBN을 CCl₄ 용매에 넣고, 12시간 정도 가열하면서 교반하였다. TLC로 반응을 확인한 뒤 여과하였다. 여과액을 물과 NaCl로 씻어준 다음 고진공 하에서 용매를 제거한 후, Hexane과 Diethyl ether로 재결정하여 갈색의 고체 CBP-6br를 48% 수율로 얻었다. 상기 제조과정을 요약하면 하기와 같다.

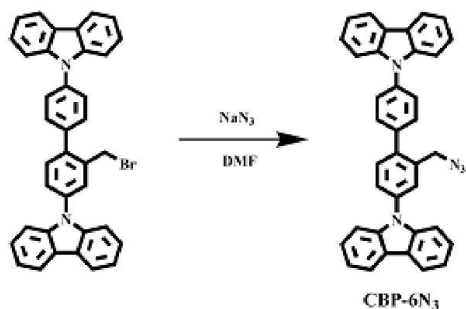


[0057]

[0058] <1-7> CBP-6N₃의 제조

[0059] CBP-6N₃의 제조 과정은 다음과 같다.

[0060] 둥근 플라스크에 CBP-6Br(3.46 mmol과 Sodium azide(34.6 mmol)을 넣고, DMF에 용해시켜 10시간 동안 반응시켰다. TLC를 통해 반응을 확인하고 고진공 감압증류로 용매를 제거한 후 methylene chloride로 fresh column하여 고체 물질을 얻은 후, 진공펌프 하에 3시간 정도 건조하여 최종 목표물질을 얻었다. 수득률은 85%였다. 상기 제조과정을 요약하면 하기와 같다.

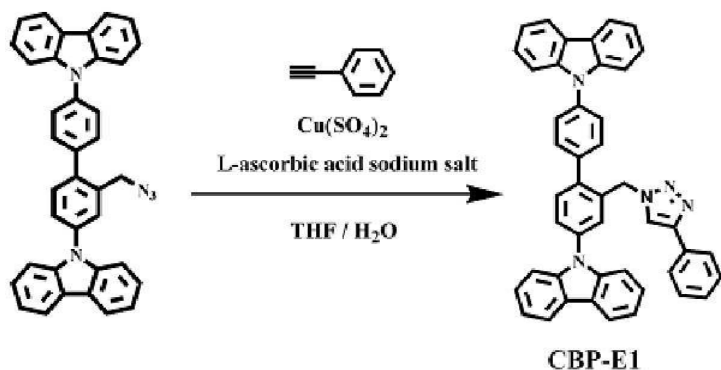


[0061]

[0062] <1-8> CBP-E1의 제조

[0063] CBP-E1의 제조 과정은 다음과 같다.

[0064] 둥근 플라스크에 CBP-6N₃(3.33 mmol)과 Copper(II) sulfate pentahydrate(0.9 mmol), L-Ascorbic acid sodium salt(0.9 mmol)을 THF와 물에 충분히 용해시킨 다음 phenyl acetate(4 mmol)을 넣고 20시간 동안 반응시켰다. TLC를 통해 반응을 확인하고 고진공 감압증류로 용매를 제거한 후, methylene chloride로 fresh column하여 고체 물질을 얻은 후 진공펌프 하에 3시간 정도 건조하여 최종 목표물질을 얻었다. 수득률은 45%였다. 상기 제조과정을 요약하면 하기와 같다.



[0065]

[0066] 상기 CBP-E1을 확인하는 NMR 데이터는 다음과 같다:

[0067] ¹H-NMR(CD₃)₂CO, 300MHz): δ(ppm) 8.53 (s, 1H), 8.27 (t, 6Hz, 4H), 7.80 (t, 6Hz, 6H), 7.75 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.57-7.48 (m, 8H), 7.45-7.71 (m, 8H), 5.93 (s, 2H).

[0068] <실시예 2> mCP-E1의 제조

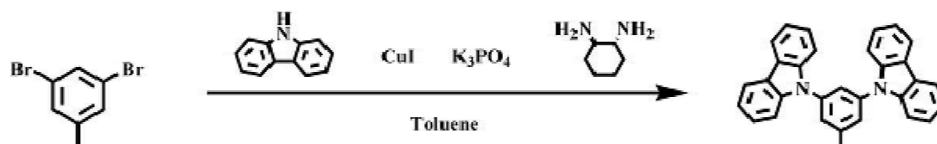
[0069] <2-1> 사용된 시약

[0070] Sodium azide, Acetone, carbazole, NBS, AIBN은 Aldrich 사의 제품을 사용하였고, L-Ascorbic acid sodium salt, tetrakis(triphenylphosphin)palladium은 TCI 사의 제품을 사용하였고, DME은 JUNSEI사의 제품을 사용하였고, 1,3-dibromo-5methylbenzen, copper iodide, (+,-)-trans-1,2-diamino-cyclohexane, toluene은 Acros 사의 제품을 사용하였으며, Copper(II) sulfate pentahydrate는 sigma-aldrich사의 제품을 사용하였으며, magnesium sulfate, carbonyl tetrachloride 덕산 화학의 제품을 그대로 사용하였으며, THF, DMF, Na₂CO₃, K₂CO₃는 대정의 제품을 사용하였다.

[0071] <2-2> 5-mmCP의 제조

[0072] 5-mmCP의 제조 과정은 다음과 같다.

[0073] sealed tube에 copper iodide(0.01 mmol)와 potassium phosphate tribasic monohydrate(2.1 mmol), carbazole(1.2 mmol), 1,4-dioxane(10 ml)을 넣고, 질소를 주입하여 30분간 교반한 뒤, 1,3-dibromo-5methylbenzene, (+,-)-trans-1,2-diamino-cyclohexane(0.1 mmol)을 넣은 뒤 마개를 닫아 110℃에서 약 24시간 동안 가열하며 교반하였다. TLC로 반응을 확인한 후 glass filter로 걸러진 용매를 고진공 감압증류로 용매를 제거한 후, methylene chloride로 fresh column하여 고체 물질을 얻은 후 진공펌프 하에 3시간 정도 건조하여 최종 목표물질을 얻었다. 수득률은 60%였다. 상기 제조과정을 요약하면 하기와 같다.

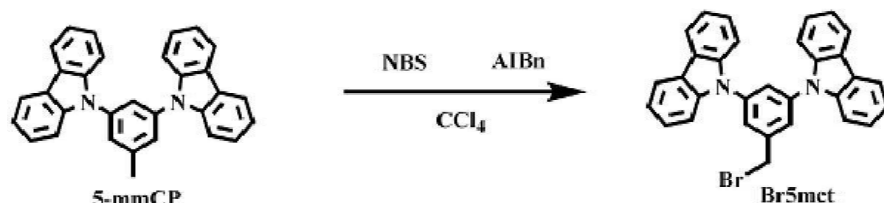


[0074]

[0075] <2-3> Br5mct의 제조

[0076] Br5mct의 제조 과정은 다음과 같다.

[0077] 5mmCP(0.1 mmol), NBS(0.1 mmol), AIBN을 CCl₄ 용매에 넣고 12시간 정도 가열하면서 교반하였다. TLC로 반응을 확인한 뒤 여과하였다. 여과액을 물과 NaCl로 씻어준 다음 고진공 하에서 용매를 제거한 후, Hexane과 Diethyl ether로 재결정하여 갈색의 고체 Br5mct를 60% 수율로 얻었다. 상기 제조과정을 요약하면 하기와 같다.

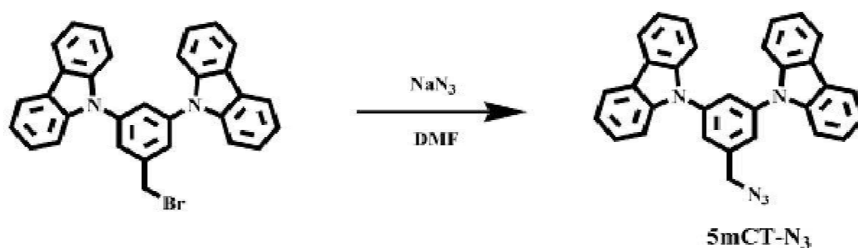


[0078]

[0079] <2-4> 5mct-N₃의 제조

[0080] 5mct-N₃의 제조 과정은 다음과 같다.

[0081] 둥근 플라스크에 Br5mCT(4.45 mmol)과 Sodium azide(44.5 mmol)을 넣고, DMF에 용해시켜 10시간 동안 반응시켰다. TLC를 통해 반응을 확인하고 고진공 감압증류로 용매를 제거한 후, methylene chloride로 fresh column하여 고체 물질을 얻은 후 진공펌프 하에 3시간 정도 건조하여 최종 목표물질을 얻었다. 수득률은 80%였다. 상기 제조과정을 요약하면 하기와 같다.

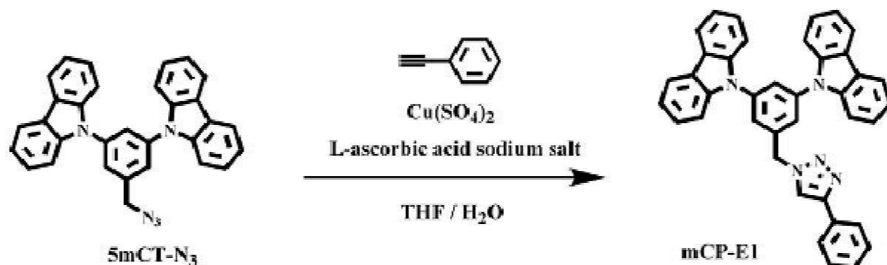


[0082]

[0083] <2-4> mCP-E1의 제조

[0084] mCP-E1의 제조 과정은 다음과 같다.

[0085] 둥근 플라스크에 5mCT-N₃(0.75 mmol)과 Copper(II) sulfate pentahydrate(0.3 mmol), L-Ascorbic acid sodium salt(0.3 mmol)을 THF와 물에 충분히 용해시킨 다음phenyl acetate(0.75 mmol)을 넣고 20시간 동안 반응시켰다. TLC를 통해 반응을 확인하고 고진공 감압증류로 용매를 제거한 후, methylene chloride로 fresh column하여 고체 물질을 얻은 후 진공펌프 하에 3시간 정도 건조하여 최종 목표물질을 얻었다. 수득률은 35%였다. 상기 제조과정을 요약하면 하기와 같다.



[0086]

[0087] 상기 mCP-E1을 확인하는 NMR 데이터는 다음과 같다:

[0088] ¹H-NMR(CD₃)₂CO, 300MHz): δ(ppm)8.53 (s, 1H), 8.27 (t, 6Hz, 4H), 7.80 (t, 6Hz, 6H), 7.75 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.57-7.48 (m, 8H), 7.45-7.71 (m, 8H), 5.93 (s, 2H)

[0089] <실시예 3> 유기 발광 소자의 제조

[0090] 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조한 상기 CBP-E1과 mCP-E1을 청색 인광 물질로 이용한 유기 발광 소자를 제조하였다. 구체적으로, CuPc(copper phthalocyanine)는 정공 주입층(HIL) 물질로 사용하였고, α-NPD(4,4' - bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl)는 정공 수송층(HTL) 물질로 사용하였으며, BAlq(4-biphenyloxolato aluminum (III)bis(2-methyl-8-quinolino)4-phenylphenolate)는 전자 이동층(ETL)으로 사용하였으며 CBP(9,9'-(biphenyl-4,4'-diyl)dicarbazole)과 상기 화학식 1과 화학식 2의 물질들을 호스트 물질로 사용하였고, 청색 인광 물질로 FIrpic(iridium (III) bis(4,6-(difluorophenyl)pyridinato-N,C2') picolinate)를 사용하였다.

[0091] <실시예 4> OLED 소자 비교 테스트

[0092] CBP와 상기 실시예 3에서 제조한 CBP-E1과 mCP-E1로 제작한 소자의 효율을 비교하였다. 그 결과인 유기 발광 소자의 효율을 도 2에 정리하였다. 여기서 상대적인 효율의 차이는 호스트에 의한 것이며, 호스트의 정공과 전자의 이동 속도와 그에 따른 상대적인 여기자의 생성량에 의한 것이다. 그 결과, 동일 조건에서 CBP보다 CBP-E1의 효율이 약 25% 향상되었다.

[0093] 일반적으로 CBP 호스트는 정공이 전자 보다 빠른 이동 속도를 보인다고 알려져 있다. 하지만, 상기 CBP-E1과 mCP-E1은 전자를 당기는 triazole이 치환되어 있기 때문에 전자의 속도를 빠르게 해주거나 정공의 속도를 늦추어 줄 것으로 예상되고, 두 가지 경우 모두 여기자를 형성하는 전자와 정공의 비율을 높여주기 때문에 소자의 효율을 높일 것으로 판단된다. 이것을 증명하기 위해 도 3과 같은 소자의 구성을 하여 테스트를 하였고, 그 결과를 도3에 정리하였다. 여기서 Alq₃(aluminum tris 8-hydroxyquinoline)를 녹색 발광 물질 및 전자 이동 물질로 사용하였다. 즉, Hole의 상대적인 이동도를 알아보기 위해 발광층의 호스트로 CBP와 새로운 호스트를 사용하였고, 뒤에 Alq₃를 증착하여서 측정되는 색좌표와 발광 특성을 비교해 보았다. 이와 같이, 유기 발광 소자의 구성에 따른 호스트의 정공과 전자의 상대적인 이동 속도를 측정한 결과, CBP-E1이 훨씬 FIrpic의 색좌표에 가깝게 측정되었고 Alq₃의 발광도 적게 측정되었다.

[0094] 즉, 소자를 도 3과 같이 제작하였을 경우 상대적인 정공과 전자의 이동 속도를 측정할 수 있다. 발광이 청색 인광 물질인 FIrpic에서 일어날수록 상대적으로 정공의 속도가 느리거나 전자의 이동속도가 빠른 것이고, Alq₃

에서 발광이 많이 일어날수록 상대적으로 정공의 속도가 빠르거나 전자의 속도가 느린 것임을 확인할 수 있다. 즉, Hole의 상대적인 이동도를 알아보기 hole blocking layer로 CBP와 새로운 호스트를 사용하였고 그 발광 특성을 비교해 보았다. 유기 발광 소자의 구성에 따른 호스트의 정공과 전자의 상대적인 이동 속도를 측정한 결과, 새로운 호스트가 훨씬 FIrpic의 색좌표에 가깝게 측정되었고, Alq₃의 발광도 적게 측정되었다.

[0095] 상기 CBP-E1과 mCP-E1의 bipolar 성격을 재차 확인하고자 도 4와 같은 소자를 구성하였으며, 여기서 발광층과 Alq₃ 층 사이에 각각 CBP와 CBP-E1과 mCP-E1들을 정공 이동 방해 물질(HBL) 또는 전자 이동층(ETL)로 사용하였으며, 이 소자를 통해 각각 HBL 층을 통과하는 전자와 정공의 상대적인 이동 속도를 측정할 수 있다. 이때, 발광이 청색 인광 물질인 FIrpic에서 일어날수록 상대적으로 정공의 속도가 느리거나 전자의 이동속도가 빠른 것이고, Alq₃에서 발광이 많이 일어날수록 상대적으로 정공의 속도가 빠르거나 전자의 속도가 느린 것임을 확인할 수 있었다. 도 4에서 기재하였 듯이 CBP-E1과 mCP-E1이 CBP 호스트 물질을 사용하였을 경우 보다 FIrpic에서 많이 일어남을 알 수 있고, 이를 통해서 CBP 보다 상대적으로 정공과 전자의 이동 속도가 비슷한 bipolar 호스트임을 확인할 수 있었다.

[0096] 도 3, 4에 기재하였듯이, CBP-E1과 mCP-E1이 CBP 호스트 물질을 사용하였을 경우 보다 FIrpic에서 많이 일어남을 알 수 있고, 이를 통해서 CBP 보다 상대적으로 정공과 전자의 이동 속도가 비슷한 bipolar 호스트임을 알 수 있다.

[0097] 한편, 본 발명의 구체적 범위는 상기 기술한 실시예 보다는 특허청구범위에 의하여 한정지어지며, 특허청구 범위의 의미와 범위 및 그 등가적 개념으로 도출되는 모든 변경 및 변형된 형태를 본 발명의 범위로 포함하여 해석하여야 한다.

도면의 간단한 설명

[0098] 도 1은 본 발명이 개발한 신규 청색 인광 호스트 물질의 구조식이고,

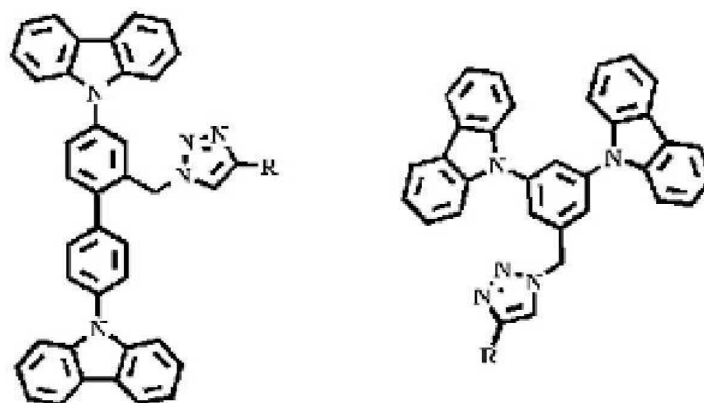
[0099] 도 2a, 도 2b 및 도 2c는 OLED 소자 비교 실험에서 유기 발광 소자의 효율을 비교한 그래프이고,

[0100] 도 3은 유기 발광 소자의 구성과 그에 따른 호스트의 정공과 전자의 상대적인 이동 속도를 나타낸 그래프 I 이고,

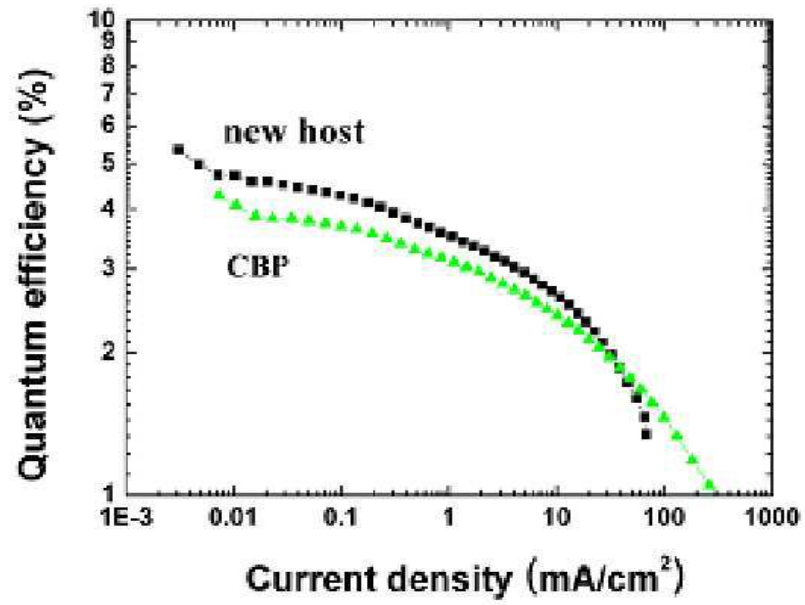
[0101] 도 4는 유기 발광 소자의 구성과 그에 따른 호스트의 정공과 전자의 상대적인 이동 속도를 나타낸 그래프 II 이다.

도면

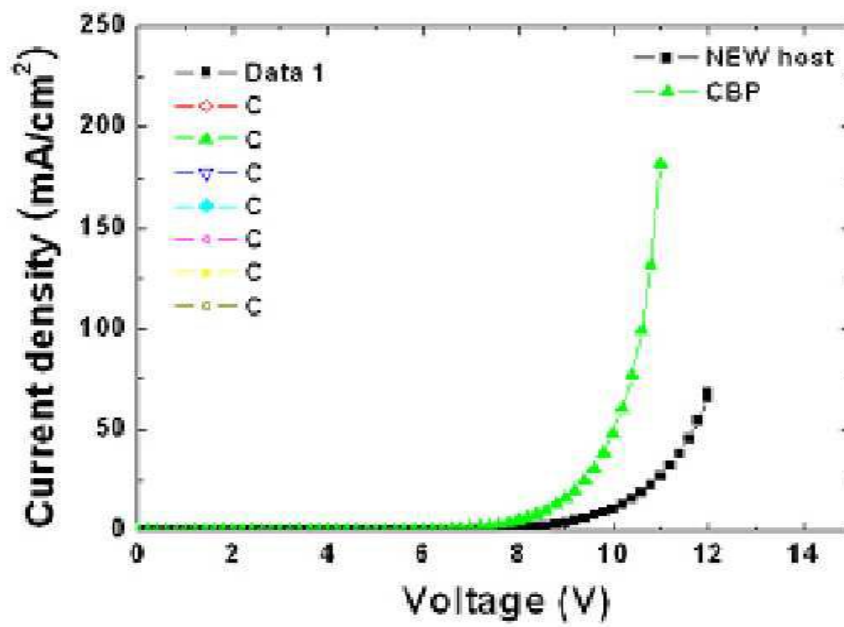
도면1



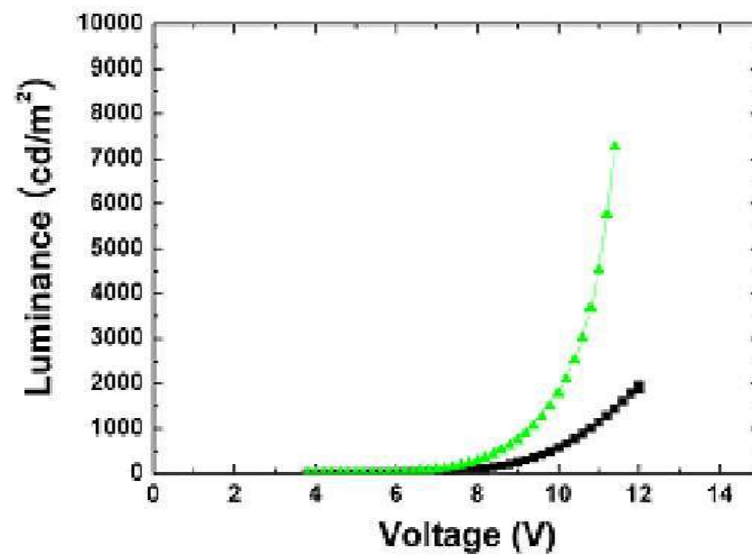
도면2a



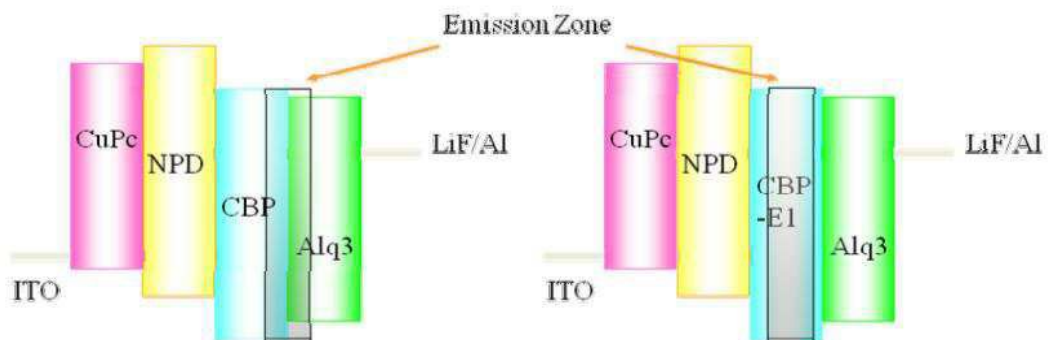
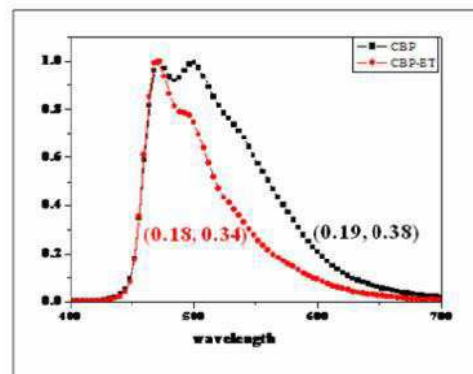
도면2b



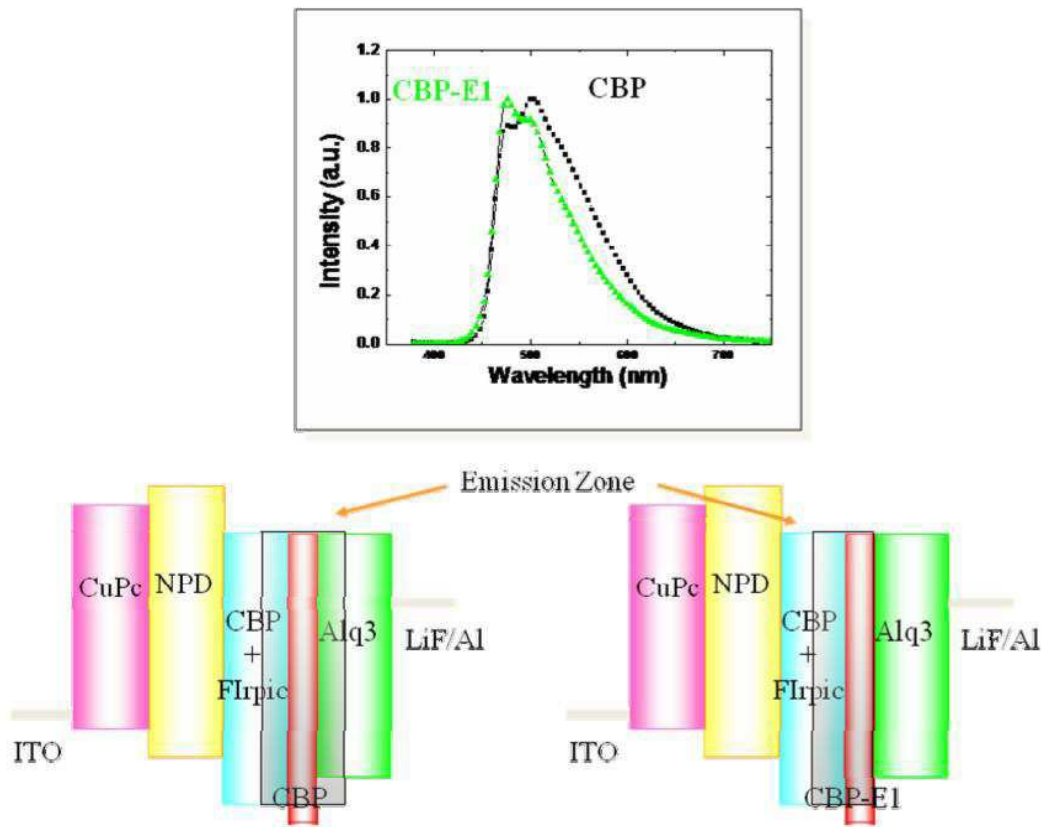
도면2c



도면3



도면4



专利名称(译)	新型蓝色磷光主体材料和使用其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020110041952A	公开(公告)日	2011-04-22
申请号	KR1020090099005	申请日	2009-10-16
[标]申请(专利权)人(译)	首尔大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	首尔国立大学产学合作基金会		
[标]发明人	HONG JONG IN 홍종인 KWON JONGCHUL 권종철 KIM MYOUNG KI 김명기		
发明人	홍종인 권종철 김명기		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07F7/08 C07D249/04 H01L51/0094 H01L51/0072 C09K2211/188 C09K2211/1059 C09K2211/107		
代理人(译)	何家劲公园		
其他公开文献	KR101180159B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供蓝色磷光发光体的主体材料，类似地保持电子和空穴的传输速度，并在使用主体材料制造有机发光器件时获得高效率。组成：有机光的主体材料发明装置用化学式1表示。在化学式1中，R是1,2,3烷基，芳环衍生物，烷基硅烷衍生物，芳族硅烷衍生物，环烷基，苯基，C1-12烷基取代的苯基，噻吩基，C1-12烷基取代的噻吩基，萘基，C1-12烷基取代的萘基，联苯基，C1-12烷基取代的联苯基，蒽基，C1-12烷基取代的蒽基，penanthrenyl，C1-12烷基取代的penanthrenyl，fluorenyl，C1-12烷基取代的penanthrenyl fluorenyl，pyridinyl，C1-12烷基取代的吡啶基，吡咯基，C1-12烷基取代的吡咯基，呋喃基，C1-12烷基取代的呋喃基。

