



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0133518
(43) 공개일자 2013년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0056838
(22) 출원일자 2012년05월29일
심사청구일자 2012년05월29일

(71) 출원인
주식회사 이엘엠
경기도 군포시 엘에스로166번길 10-10 (금정동)
(72) 발명자
박종익
경기도 군포시 엘에스로166번길 10-10(금정동,
1-43번지 5층)
김정미
서울특별시 강북구 삼양로27길 19 삼성래미안트리
베라아파트 211동 1701호(삼각산동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정종욱

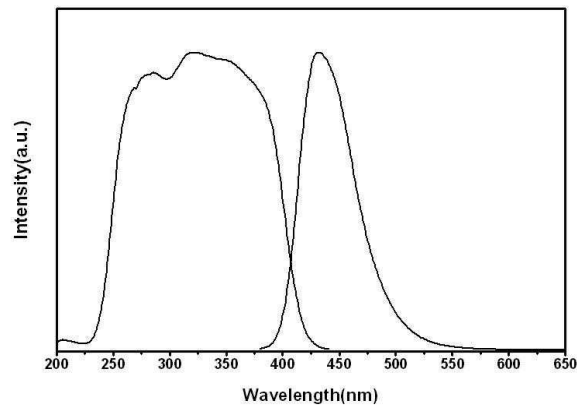
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 유기 전기 발광 조성물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 유기 전기발광 소자에 사용되는 화합물 유도체와 이를 이용한 유기 전기발광 소자에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 페난트렌 유도체 화합물을 제조하고, 이를 유기 전기발광 소자의 정공전달물질로 사용하여 소자의 수명을 증가시키며, 발광 휘도와 발광 효율이 우수한 유기 전기발광 소자를 제공하는 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

백용구

경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 73 (권선동, 수원아이파크시티3단지) 312동 103호

김진영

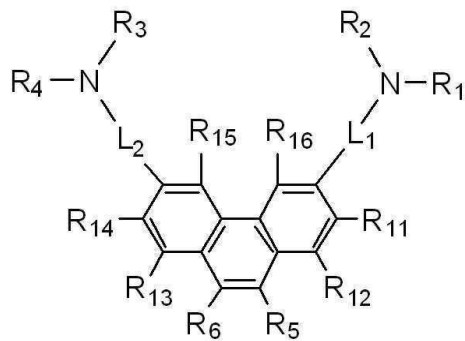
서울 강서구 내발산동 686-1 보람아파트 101동 1203호

특허청구의 범위

청구항 1

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

[화학식 I]

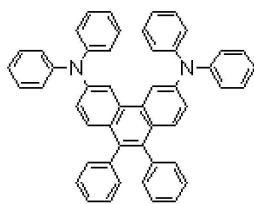


(상기 화학식 I에서, R₁ 내지 R₆는 각각 치환되거나 비치환된 아릴기, 치환되거나 비치환된 헤테로아릴기, 치환되거나 비치환된 알케닐기, 또는 알킬기이고, R₁₁ 및 R₁₆는 각각 수소원자, 중수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환되거나 비치환된 알킬기, 치환되거나 비치환된 알콕시기, 치환되거나 비치환된 아릴옥시기, 치환되거나 비치환된 아릴기, 치환되거나 비치환된 헤테로아릴기, 치환되거나 비치환된 알케닐기, 또는 아미노기이고, L₁ 및 L₂는 연결기(linker), 치환되거나 비치환된 아릴렌기, 또는 치환되거나 비치환된 헤테로아릴렌기이다.)

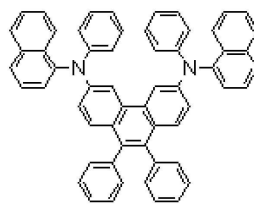
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 I은 하기 화학식 11 내지 화학식 36으로 이루어진 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 유기 전기 발광 조성물.

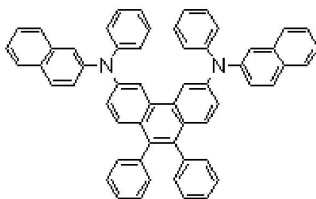
[화학식 11]



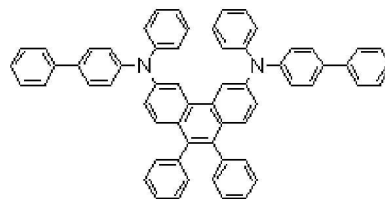
[화학식 12]



[화학식 13]

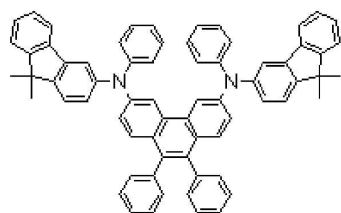


[화학식 14]

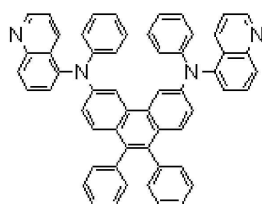


[화학식 15]

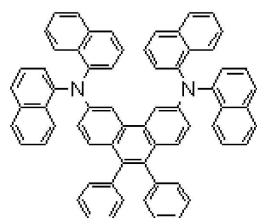
[화학식 16]



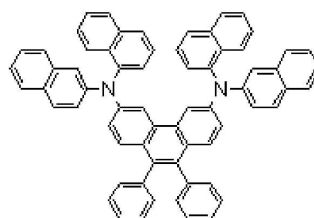
[화학식 17]



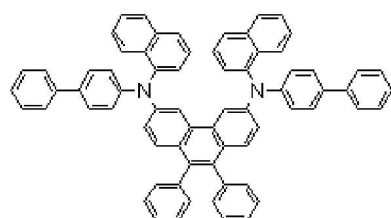
[화학식 18]



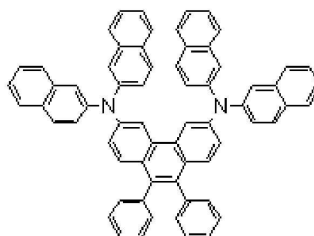
[화학식 19]



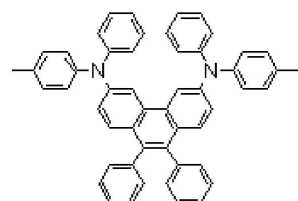
[화학식 20]



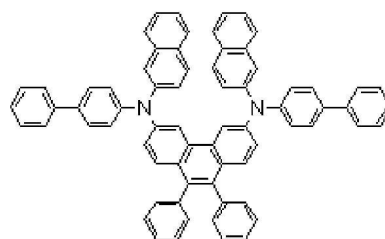
[화학식 21]



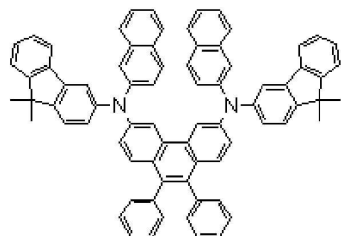
[화학식 22]



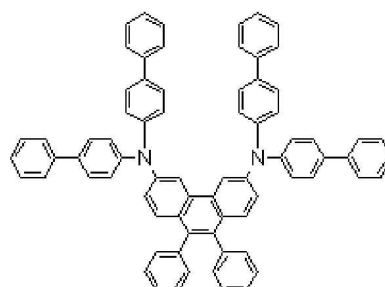
[화학식 23]



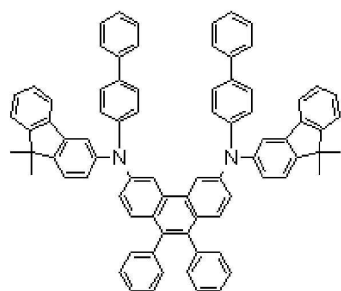
[화학식 24]



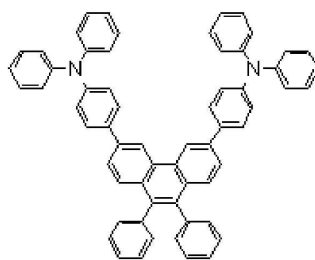
[화학식 25]



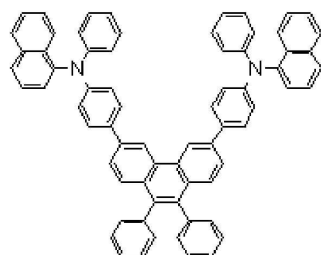
[화학식 26]



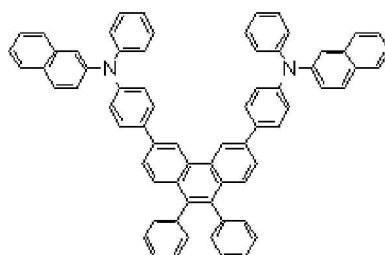
[화학식 27]



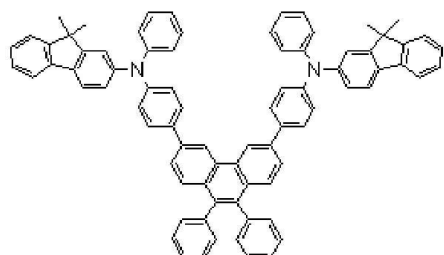
[화학식 28]



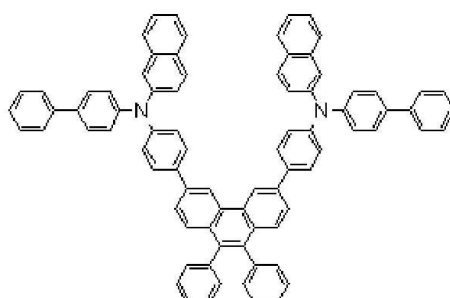
[화학식 29]



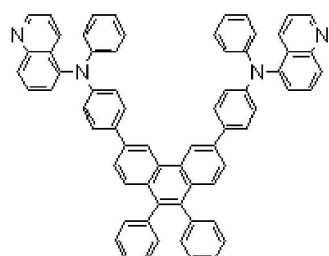
[화학식 30]



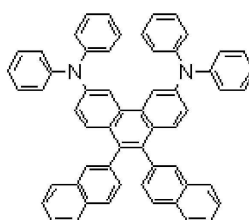
[화학식 31]



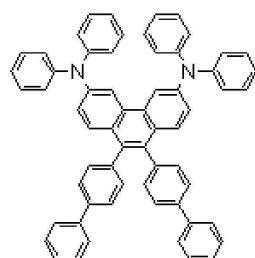
[화학식 32]



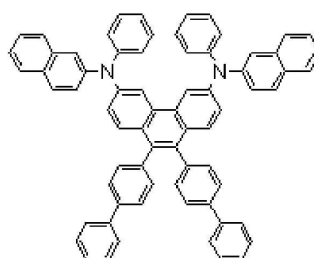
[화학식 33]



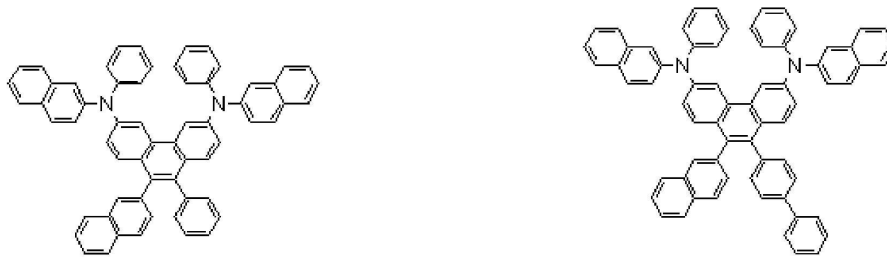
[화학식 34]



[화학식 35]



[화학식 36]



청구항 3

제1항 또는 제2항에 따른 유기 전기 발광 조성물을 포함하여 이루어진 유기층을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 전기 발광 소자에 대한 것으로, 특히 유기 전기 발광 소자의 발광 재료로 사용되는 페난트렌 유도체에 대한 것이며, 더욱 자세하게는 페난트렌 화합물을 제조하고 이를 유기 전기발광 소자의 정공전달물질로 사용하여 소자의 수명을 증가시키며, 발광 휘도와 발광 효율이 우수한 유기 전기발광 소자를 제공하는 것이다.

배경기술

[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.

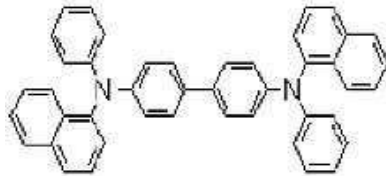
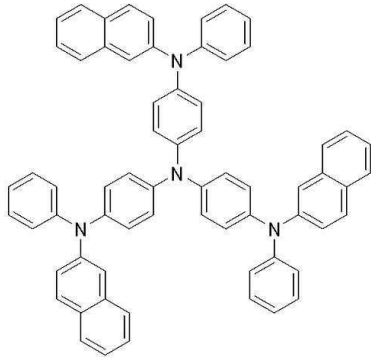
[0003] 미국 특허 제 4,356,429 호에서, 탕(Tang) 등은 양극과 음극 사이에 놓인 2개의 유기층(정공전달층과 발광층)을 포함하는 이층구조의 유기 전기발광 소자를 개시하였다. 즉, 양극에 인접한 정공전달층은 정공전달물질을 함유하며 유기 전기발광 소자 장치 내에서 단지 정공(hole)만을 주로 발광층에 전달하는 기능을 갖는다. 이와 유사하게, 음극에 인접한 전자수송층은 전자전달물질을 함유하며 유기 전기발광 소자 장치 내에서 단지 전자만을 주로 전달하도록 선택된 이층구조의 유기 전기발광 소자 장치는 높은 발광 효율을 달성하여 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, 정공전달물질의 역할이 매우 중요하다. 장 수명의 소자를 위해서는 정공전달물질이 열적 그리고 전기적으로 안정성을 지니고 있어야 한다. 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] 그러나, 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 108로 낮을 뿐만 아니라 대량화 하는 과정에서 단점이 많이 발생하기 때문에, 이 역시 총 천연색을 구현하는 데는 문제점이 있다. 또한, TPD나 NPB도 유리전이온도(Tg)가 각각 60 및 96로 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

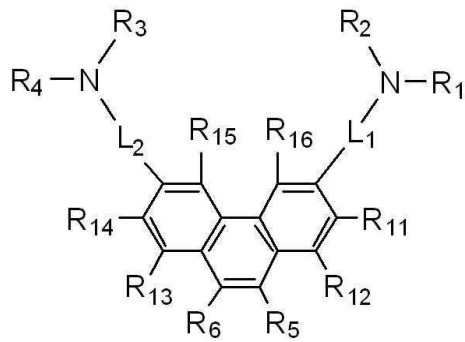
해결하려는 과제

[0010] 상기한 문제점을 해결하기 위한 본 발명은 높은 유리전이온도를 갖는 페난트렌 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.

과제의 해결 수단

[0011] 먼저, 본 발명은 유기 전기 발광 소자의 발광 재료로 사용되며, 하기 화학식 I로 표시되는 페난트렌 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 조성물이다.

[0012] [화학식 I]



[0013]

[0014] (상기 화학식 I에서, R₁ 내지 R₆는 각각 치환되거나 비치환된 아릴기, 치환되거나 비치환된 헤테로아릴기, 치환되거나 비치환된 알케닐기, 또는 알킬기이고, R₁₁ 및 R₁₆는 각각 수소원자, 중수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환되거나 비치환된 알킬기, 치환되거나 비치환된 알콕시기, 치환되거나 비치환된 아릴옥시기, 치환되거나 비치환된 아릴기, 치환되거나 비치환된 헤테로아릴기, 치환되거나 비치환된 알케닐기, 또는 아미노기이고, L₁ 및 L₂는 연결기(linker), 치환되거나 비치환된 아릴렌기, 또는 치환되거나 비치환된 헤테로아릴렌기이다.)

[0015] 본 발명의 다른 실시형태는 상술한 유기 전기 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.

[0016] 기타 다른 실시예들은 후술하는 발명의 상세한 설명 및 도면에 기재되어 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 페난트렌 유도체는 115 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.

[0018] 이에 따라, 본 발명에 따른 페난트렌 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.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 12의 페난트렌 유도체에 대한 UV/Vis. 및 형광 스펙트럼 그래프이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 13의 페난트렌 유도체에 대한 시차주사열량계(DSC) 곡선 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 26의 페난트렌 유도체에 대한 UV/Vis. 및 형광 스펙트럼 그래프이다.

도 4은 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 27의 페난트렌 유도체에 대한 UV/Vis. 및 형광 스펙트럼 그래프이다.

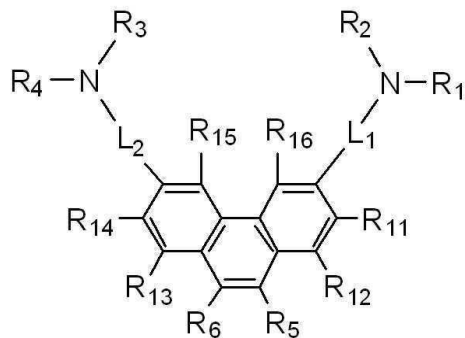
도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 27의 페난트렌 유도체에 대한 시차주사열량계(DSC) 곡선 그래프이다.

도 6는 본 발명의 일 실시예에 따른 페난트렌 유도체를 이용하여 제작된 유기 전기발광 소자의 다층 구조를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명은 유기 전기 발광 소자에서 정공전달물질 또는 유기 전기 발광 재료로써 사용하기에 유용한 하기 화학식 I로 표시되는 페난트렌 유도체로써, 이러한 페난트렌 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.

[화학식 I]



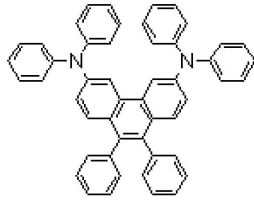
(상기 화학식 I에서, R₁ 내지 R₆는 각각 치환되거나 비치환된 아릴기, 치환되거나 비치환된 헤테로아릴기, 치환되거나 비치환된 알케닐기, 또는 알킬기이고, R₁₁ 및 R₁₆는 각각 수소원자, 중수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환되거나 비치환된 알킬기, 치환되거나 비치환된 알콕시기, 치환되거나 비치환된 아릴옥시기, 치환되거나 비치환된 아릴기, 치환되거나 비치환된 헤테로아릴기, 치환되거나 비치환된 알케닐기, 또는 아미노기이고, L₁ 및 L₂는 연결기(linker), 치환되거나 비치환된 아릴렌기, 또는 치환되거나 비치환된 헤테로아릴렌기이다.)

상기 화학식 I에서, 치환되거나 비치환된이라 함은 이 기술분야에서 알려진 어떤 작용기에 의해 치환되거나 또는 어떠한 작용기에 의해서도 치환되지 않은 것을 뜻하고, 여기서 작용기라 함은 공통된 화학적 특성을 지니는 한 무리의 유기화합물에서 그 특성의 원인이 되는 공통된 원자단이거나 그것의 결합양식을 의미한다. 그래서, 상기 치환되거나 비치환된 아릴기라 함은 예를 들어 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 안트릴기, 비페닐기, 터페닐기, 플루오렌기 등을 포함한다.

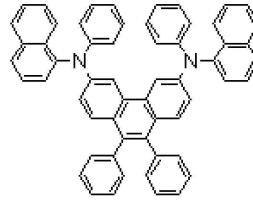
이에 따라, 상기 화학식 I의 구조를 갖는 페난트렌 유도체로서, 특별히 높은 발광 효율과 긴 수명의 유기 전기 발광 소자를 가능하게 하는 구체적인 예는 하기 화학식 11 내지 화학식 36 화합물을 포함한다. 하지만 본 발명은 이들로 한정되지는 않는다.

[화학식 11]

[화학식 12]

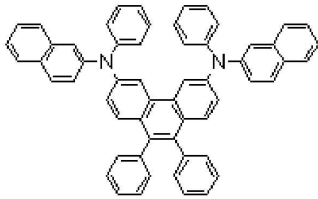


[0027]



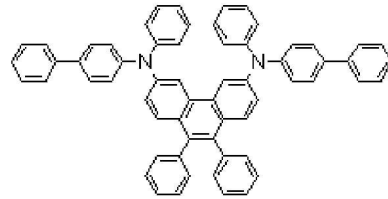
[0028]

[화학식 13]



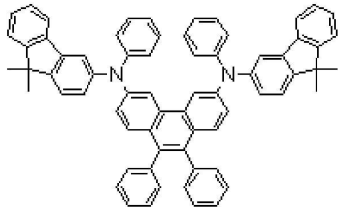
[0029]

[화학식 14]



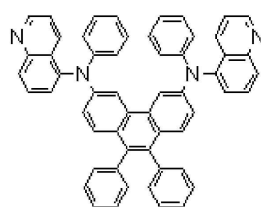
[0030]

[화학식 15]



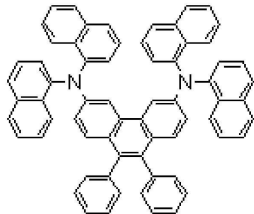
[0031]

[화학식 16]



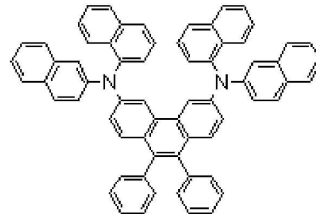
[0032]

[화학식 17]



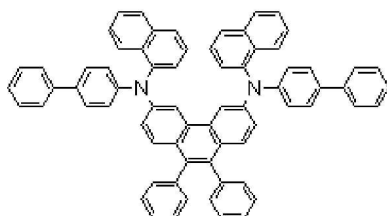
[0033]

[화학식 18]



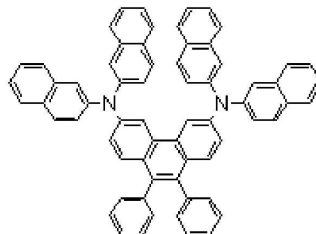
[0034]

[화학식 19]



[0035]

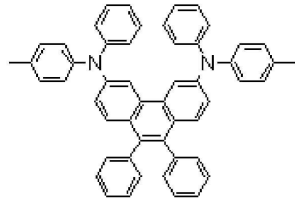
[화학식 20]



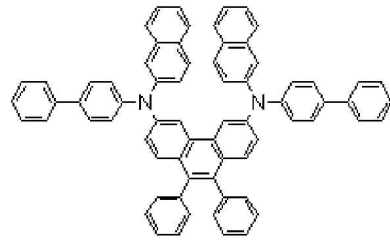
[0036]

[화학식 21]

[화학식 22]



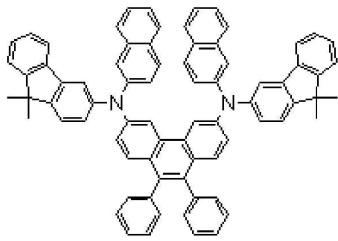
[0037]



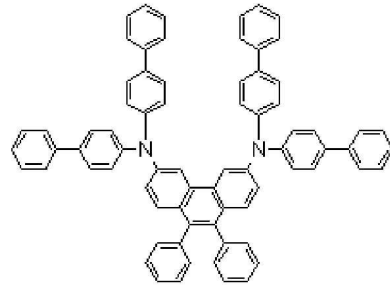
[0038]

[화학식 23]

[화학식 24]



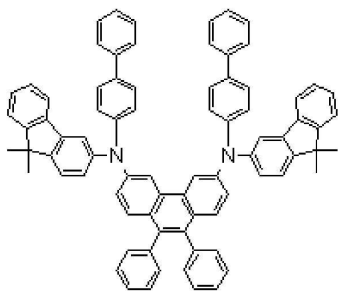
[0039]



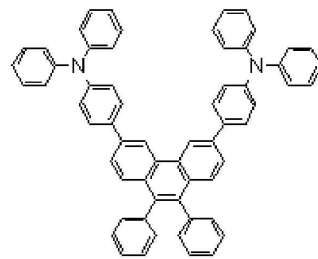
[0040]

[화학식 25]

[화학식 26]



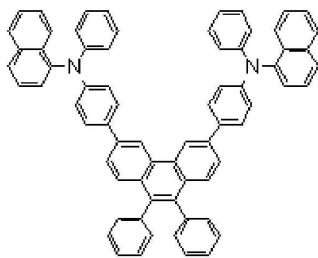
[0041]



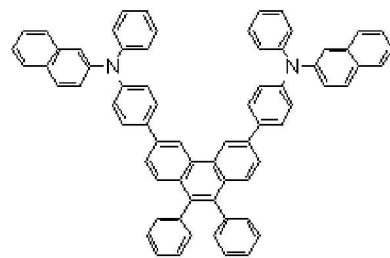
[0042]

[화학식 27]

[화학식 28]



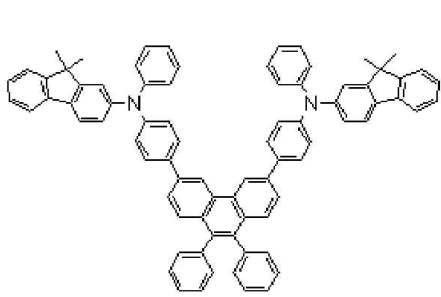
[0043]



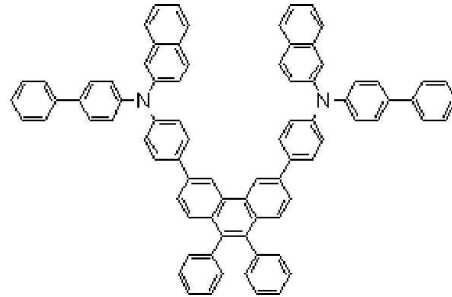
[0044]

[화학식 29]

[화학식 30]

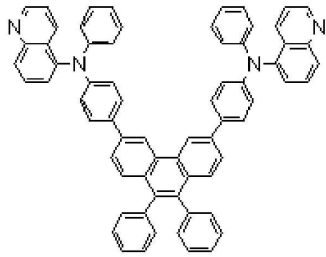


[0045]



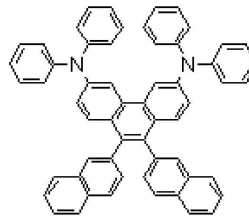
[0046]

[화학식 31]



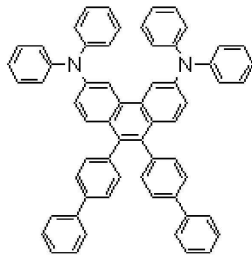
[0047]

[화학식 32]



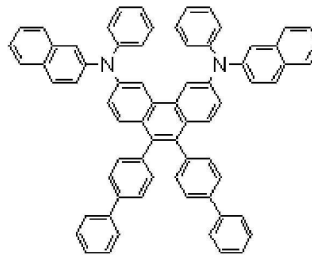
[0048]

[화학식 33]



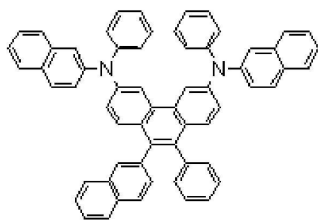
[0049]

[화학식 34]



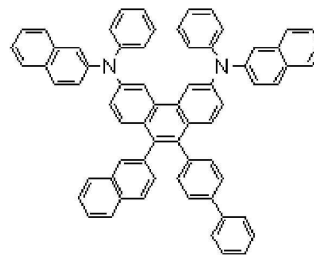
[0050]

[화학식 35]



[0051]

[화학식 36]



[0052]

본 발명은 상기와 같이 유기 전기 발광 소자의 발광 재료로 사용될 수 있는 페난트렌 유도체인거나 이를 포함하는 유기 발광 조성물 또는 유기 발광 재료일 수 있다. 이러한 유도체, 조성물 또는 재료를 유기 전기 발광 소자의 정공전달물질로 사용하면 고 발광효율을 얻을 수 있고, 상기 페난트렌 유도체의 유리전이 온도가 높기 때문에 우수한 내구성을 갖는 소자를 제작할 수 있다. 여기에서 상기 정공전달물질은 정공주입층 또는 정공수송층에 사용되는 물질을 말하며, 일부 경우에는 발광층에 사용하는 물질일 수도 있다.

[0053]

본 발명에 따른 유기 발광 조성물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자는 유기 발광 다이오드 뿐만 아니라 유

기 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.

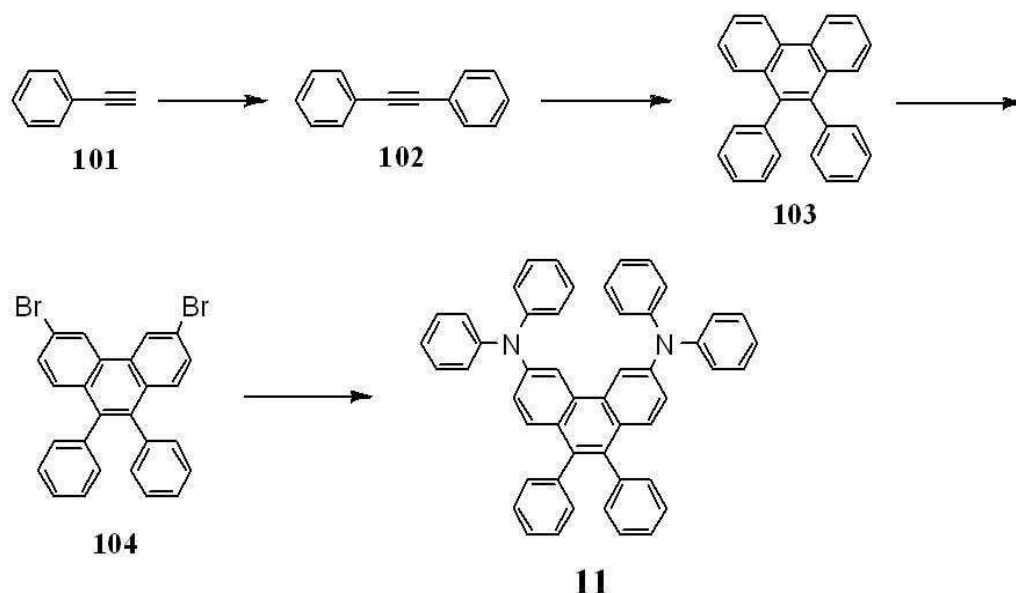
[0054] 그리고, 본 발명에 따른 페난트렌 유도체들은 고순도를 요구하는 유기 전기 발광 소자의 특성상 재결정과 승화법을 이용하여 정제를 하는 것도 가능하다.

[0055] 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.

[0056] [실시예 1] 화학식 11의 제조

[0057] 본 발명에서 상기 화학식 I로 표시되는 페난트렌 유도체는 하기 반응식 1과 같은 합성 경로에 의해 제조할 수 있다.

[0058] [반응식 1]



[0059]

[0060] 1-1. 화학식 102의 제조

[0061] 250-mL, 3구 둥근바닥플라스크에 질소분위기 하에서 페닐아세틸렌 (화학식 101) 16 g (0.157 mol)을 투입하고 트리에틸아민 160 mL로 희석시켰다. 이 희석액에 아이오도벤젠 32 g (0.157 mol), 코퍼(I)아이오다이드 1.47 g (7.74 mmol)과 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 3.57 g (3.09 mmol)을 투입하고 2시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응액에 메탄올을 가하고 얻어진 결정을 여과한 다음 메탄올로 세척하였다. 이 고체를 진공 건조하여 목적화합물 25.7 g (수율 92%)을 얻었다.

[0062] 1-2. 화학식 103의 제조

[0063] 1000-mL, 4구 둥근바닥플라스크에 2-아이오도비페닐 25 mL (0.142 mol)를 투입하고 N,N-디메틸포름아마이드 500 mL로 희석시켰다. 이 희석액에 실시예 1-1에서 제조한 화학식 102 화합물 25.3 g, 소듐 아세테이트 23.3 g, 니켈 클로라이드 6 g 그리고 팔라듐(II) 아세테이트 1.2 g을 차례로 투입 후 120에서 2일 동안 교반하였다. 이 반응액을 실온으로 냉각시키고 세계 교반되고 있는 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 석출된 고체를 여과하고 메탄올과 에틸 아세테이트로 세척하였다. 모아진 고체를 진공건조하여 목적화합물 31.4 g (수율 67%)을 얻었다.

[0064] 1-3. 화학식 104의 제조

[0065] 1000-mL, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 1-2에서 제조한 화학식 103 화합물 34 g (0.103 mol)를 투입하고 클로로포름 400 mL로 희석시켰다. 이 희석액에 브롬 49.4 g을 서서히 투입 후 10시간 동안 환류시켰다. 이 반응액을 실온으로 냉각시키고 가성소다 수용액으로 중화시킨 다음 클로로포름을 이용하여 추출하였다. 유기층을 감압 농축 후 아세톤으로 희석한 다음 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 석출된 고체를 여과하고 메탄올로 세척하였다. 모아진 고체를 진공건조하여 목적화합물 37.7 g (수율 75%)을 얻었다.

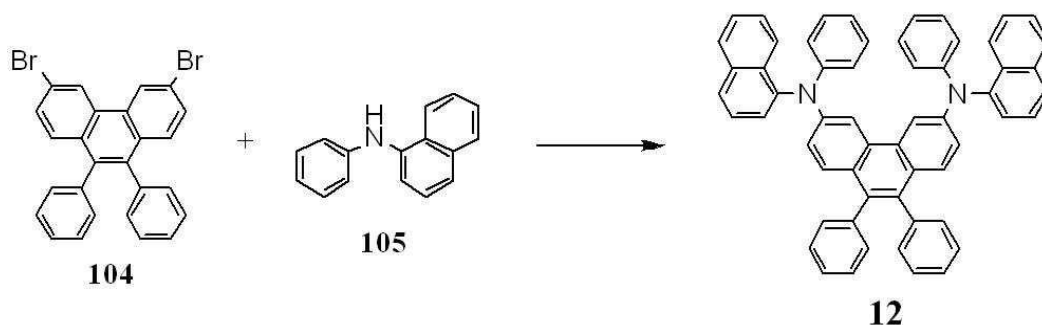
[0066] 1-4. 화학식 11의 제조

[0067] 250-mL, 3구 둥근바닥플라스크에 실시예 1-3에서 제조한 화학식 104 화합물 13.3 g (0.0272 mol)에 디페닐아민 9.7 g (0.0572 mol), 팔라듐 아세테이트(II) 0.03 g, 트리-(t-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 0.55 g, 소듐 t-부톡사이드 5.76 g 그리고 o-자일렌 133 mL를 투입하였다. 반응액을 6시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 16.3 g (수율 90%)을 얻었다.

[0068] $UV_{(max)}$: 376 nm PL : 445 nm

[0069] 유리전이온도 (T_g , DSC에 의한 측정) : 118

[0070] [실시예 2] 화학식 12의 제조



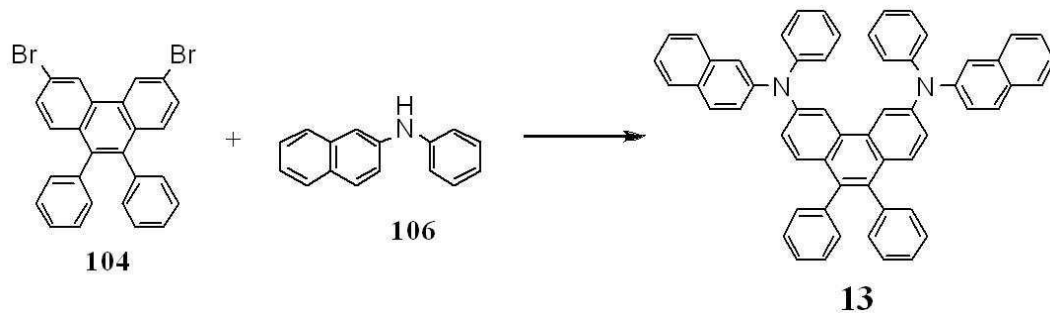
[0071]

[0072] 250-mL, 3구 둥근바닥플라스크에 실시예 1-3에서 제조한 화학식 104 화합물 13.3 g (0.0272 mol)에 화학식 105 화합물 12.5 g (0.0572 mol), 팔라듐 아세테이트(II) 0.03 g, 트리-(t-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 0.55 g, 소듐 t-부톡사이드 5.76 g 그리고 o-자일렌 133 mL를 투입하였다. 반응액을 6시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 17.3 g (수율 83%)을 얻었다.

[0073] $UV_{(max)}$: 350 nm PL : 431 nm (도 1 참조)

[0074] 유리전이온도 (T_g , DSC에 의한 측정) : 137

[0075] [실시예 3] 화학식 13의 제조



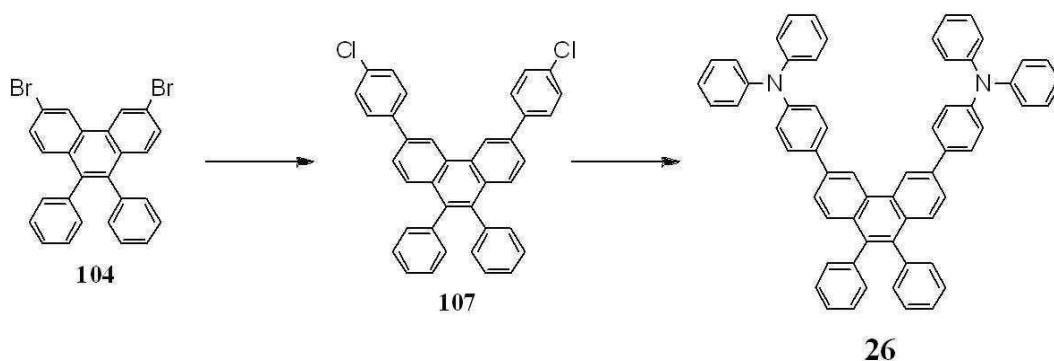
[0076]

[0077] 250-mL, 3구 둥근바닥플라스크에 실시예 1-3에서 제조한 화학식 104 화합물 13.3 g (0.0272 mol)에 화학식 106 화합물 12.5 g (0.0572 mol), 팔라듐 아세테이트(II) 0.03 g, 트리-(t-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 0.55 g, 소듐 t-부톡사이드 5.76 g 그리고 o-자일렌 133 mL를 투입하였다. 반응액을 6시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 17.9 g (수율 86%)을 얻었다.

[0078] $UV_{(max)}$: 383 nm PL : 431 nm

[0079] 유리전이온도 (Tg, DSC에 의한 측정) : 137 (도 2 참조)

[0080] [실시예 4] 화학식 26의 제조



[0081]

[0082] 4-1. 화학식 107의 제조

[0083] 2000-mL, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 1-3에서 제조한 화학식 104 화합물 35 g (0.072 mol)을 투입하고 테트라하이드로퓨란 700 mL로 희석시켰다. 이 희석액에 4-클로로페닐보론 산 23.6 g, 3M-탄산칼륨 수용액 136 mL 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 2.2 g을 투입 후 반응액을 1일 동안 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각 후 테트라하이드로퓨란을 농축한 다음 메탄올을 가하여 석출된 고체를 진공 여과하였다. 모아진 고체 화합물을 진공건조하여 목적화합물 35.6 g (수율 90%)을 얻었다.

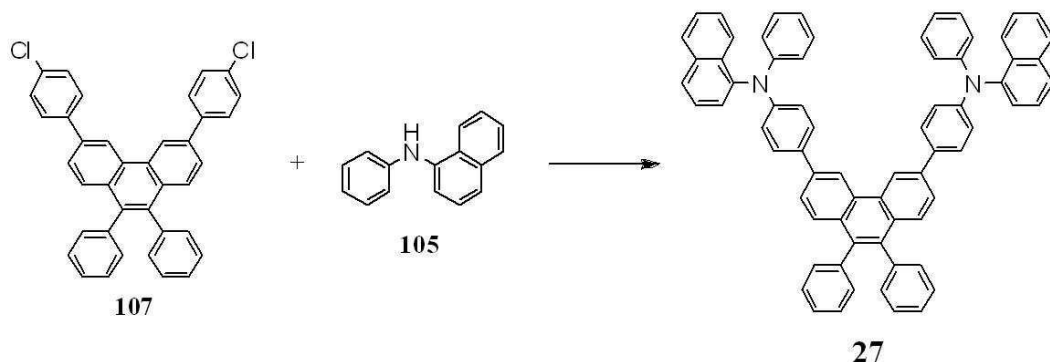
[0084] 4-2. 화학식 26의 제조

[0085] 250-mL, 3구 둥근바닥플라스크에 실시예 4-1에서 제조한 화학식 107 화합물 15 g (0.0272 mol)에 디페닐아민 9.7 g (0.0572 mol), 팔라듐 아세테이트(II) 0.03 g, 트리-(t-부틸)포스핀 (10% 헥산용액) 0.55 g, 소듐 t-부톡사이드 5.76 g 그리고 o-자일렌 133 mL를 투입하였다. 반응액을 6시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 19.6 g (수율 88%)을 얻었다.

[0086] $UV_{(max)}$: 344 nm PL : 445 nm (도 3 참조)

[0087] 유리전이온도 (Tg, DSC에 의한 측정) : 155

[0088] [실시예 5] 화학식 27의 제조



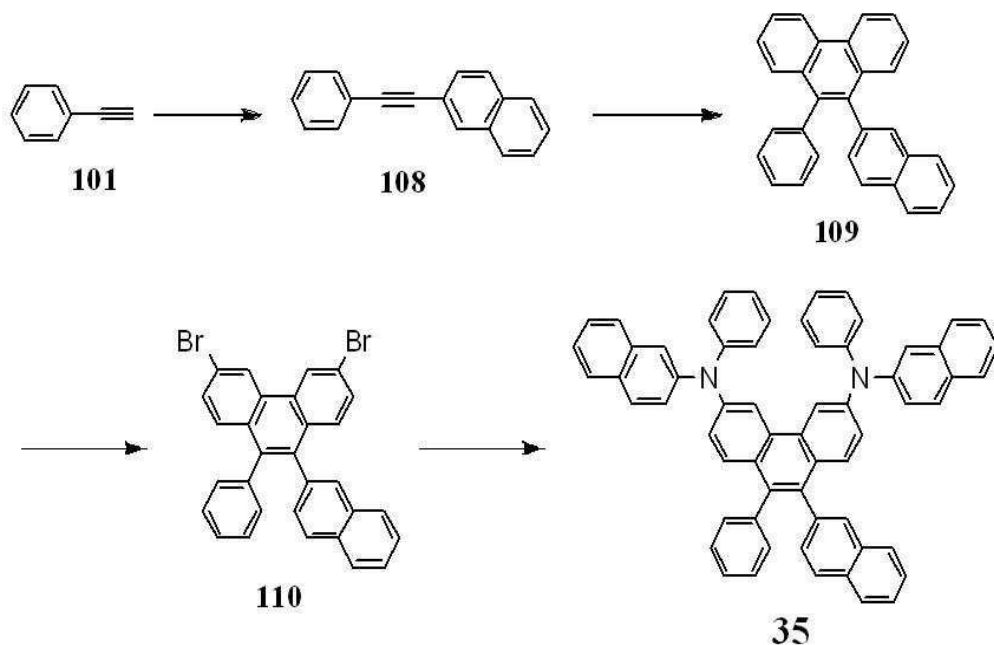
[0089]

[0090] 250-mL, 3구 둥근바닥플라스크에 실시예 4-1에서 제조한 화학식 107 화합물 15 g (0.0272 mol)에 화학식 105 화합물 12.5 g (0.0572 mol), 팔라듐 아세테이트(II) 0.03 g, 트리-(*t*-부틸)포스핀 (10% 헥산용액) 0.55 g, 소듐 *t*-부톡사이드 5.76 g 그리고 *o*-자일렌 133 mL를 투입하였다. 반응액을 6시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 19.7 g (수율 79%)을 얻었다.

[0091] UV_(max) : 376 nm PL : 438 nm (도 4 참조)

[0092] 유리전이온도 (Tg, DSC에 의한 측정) : 173 (도 5 참조)

[0093] [실시예 6] 화학식 35의 제조



[0094]

[0095] 6-1. 화학식 108의 제조

[0096] 250-mL, 3구 둥근바닥플라스크에 질소분위기 하에서 페닐아세틸렌 (화학식 101) 16 g (0.157 mol)을 투입하고 트리에틸아민 160 mL로 희석시켰다. 이 희석액에 2-브로모나프탈렌 32.5 g (0.157 mol), 코퍼(I)아이오다이드 1.47 g (7.74 mmol)과 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 3.57 g (3.09 mmol)을 투입하고 2시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응액에 메탄올을 가하고 얻어진 결정을 여과한 다음 메탄올로 세척하였다. 이

고체를 진공 건조하여 목적화합물 30.5 g (수율 85%)을 얻었다.

[0097] 6-2. 화학식 109의 제조

[0098] 1000-mL, 4구 둥근바닥플라스크에 2-아이오도비페닐 25 mL (0.142 mol)를 투입하고 N,N-디메틸포름아마이드 500 mL로 희석시켰다. 이 희석액에 실시예 6-1에서 제조한 화학식 108 화합물 32.4 g 소듐 아세테이트 23.3 g, 니켈 클로라이드 6 g 그리고 팔라듐(II) 아세테이트 1.2 g을 차례로 투입 후 120 에서 2일 동안 교반하였다. 이 반응액을 실온으로 냉각시키고 세계 교반되고 있는 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 석출된 고체를 여과하고 메탄올과 에틸 아세테이트로 세척하였다. 모아진 고체를 진공건조하여 목적화합물 33.5 g (수율 62%)을 얻었다.

[0099] 6-3. 화학식 110의 제조

[0100] 1000-mL, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 6-2에서 제조한 화학식 109 화합물 39.2 g (0.103 mol)를 투입하고 클로로포름 420 mL로 희석시켰다. 이 희석액에 브롬 49.4 g을 서서히 투입 후 10시간 동안 환류시켰다. 이 반응액을 실온으로 냉각시키고 가성소다 수용액으로 중화시킨 다음 클로로포름을 이용하여 추출하였다. 유기층을 감압 농축 후 아세톤으로 희석한 다음 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 석출된 고체를 여과하고 메탄올로 세척하였다. 모아진 고체를 진공건조하여 목적화합물 42.1 g (수율 76%)을 얻었다.

[0101] 6-4. 화학식 35의 제조

[0102] 250-mL, 3구 둥근바닥플라스크에 실시예 6-3에서 제조한 화학식 110 화합물 29.3 g (0.0544 mol)에 화학식 106 화합물 25.0 g (0.114mol), 팔라듐 아세테이트(II) 0.06 g, 트리-(t-부틸)포스핀 (10% 헥산용액) 1.1 g, 소듐 t-부톡사이드 11.5 g 그리고 o-자일렌 300 mL를 투입하였다. 반응액을 6시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 34.1 g (수율 77%)을 얻었다.

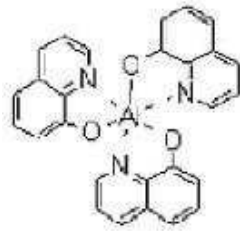
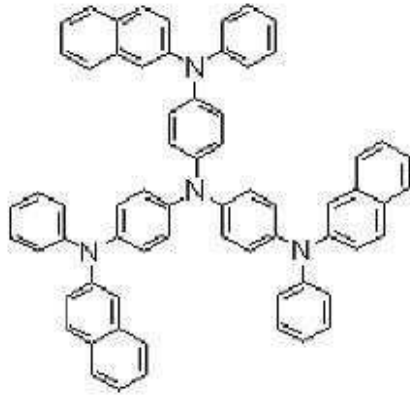
[0103] [실시예 7]

[0104] 화학식 11을 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0105] 25 mm × 75 mm × 1.1 mm 크기의 유리 기판 상에 막 두께가 750Å인 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 11을 두께가 500Å이 되도록 증착시켜 정공수송층을 형성하였다. 이어서 청색 호스트인 하기 화학식 4의 a-ADN과 청색 도판트인 하기 화학식 5의 퍼릴렌을 중량비 95 : 5 비율로 동시에 증착하여 두께가 300Å이 되도록 발광층을 형성하였다. 이어서 하기 화학식 3의 Alq₃를 두께가 300Å이 되도록 증착시켜 전자수송층을 형성하였다. 이어서 리튬 프루오라이드 (LiF)를 두께가 10Å이 되도록 증착시켜 전자주입층을 형성하였다. 최종적으로 알루미늄을 두께가 1000Å이 되도록 증착하여 음극을 형성시켰다. 상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였다. 측정된 최고 휘도, 최대 발광 효율 그리고 발광색을 표 1에 나타내었다.

[0106] [화학식 1]

[화학식 3]

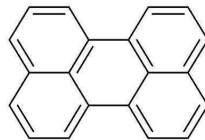
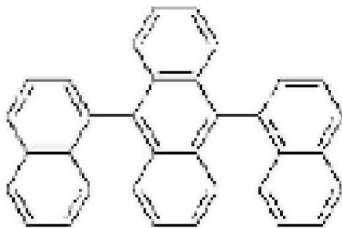


[0107]

[0108]

[화학식 4]

[화학식 5]



[0109]

[0110]

[실시예 8]

[0111]

화학식 12을 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0112]

상기 실시예 7에서, 정공수송층으로 화학식 11 대신 화학식 12을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 측정된 최고 휘도, 최대 발광 효율 그리고 발광색을 표 1에 나타내었다.

[0113]

[실시예 9]

[0114]

화학식 13을 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0115]

상기 실시예 7에서, 정공수송층으로 화학식 11 대신 화학식 13을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 측정된 최고 휘도, 최대 발광 효율 그리고 발광색을 표 1에 나타내었다.

[0116]

[실시예 10]

[0117]

화학식 26을 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0118]

상기 실시예 7에서, 정공수송층으로 화학식 11 대신 화학식 26을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 측정된 최고 휘도, 최대 발광 효율 그리고 발광색을 표 1에 나타내었다.

[0119]

[실시예 11]

[0120]

화학식 27을 사용한 유기 전기발광 소자 제작

상기 실시예 7에서, 정공수송층으로 화학식 11 대신 화학식 27을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 측정된 최고 휘도, 최대 발광 효율 그리고 발광색을 표 1에 나타내었다.

[실시예 12]

화학식 35를 사용한 유기 전기발광 소자 제작

상기 실시예 7에서, 정공수송층으로 화학식 11 대신 화학식 35를 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 측정된 최고 휘도, 최대 발광 효율 그리고 발광색을 표 1에 나타내었다.

[비교예 1]

NPB를 사용한 유기 전기발광 소자 제작

상기 실시예 7에서, 정공수송층으로 화학식 11 대신 상기 화학식 2의 NPB를 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 측정된 최고 휘도, 최대 발광 효율 그리고 발광색을 표 1에 나타내었다.

[화학식 2]

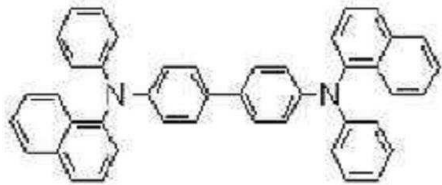


표 1

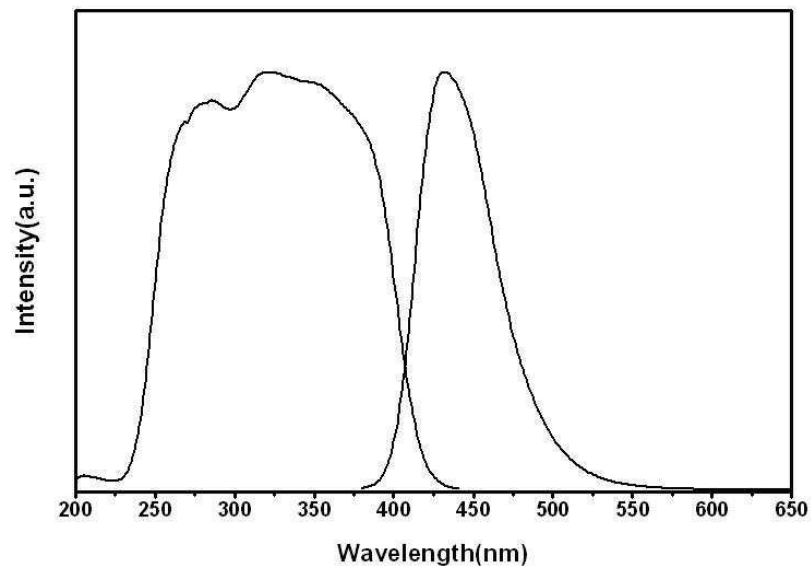
실시예	정공수송층의 화합물	최대휘도 (cd/m^2)	최대효율 (cd/A)	발광색
실시예 7	화학식 11	8289	3.45	청색
실시예 8	화학식 12	9841	3.98	청색
실시예 9	화학식 13	16530	3.46	청색
실시예 10	화학식 26	11330	5.04	청색
실시예 11	화학식 27	13650	4.60	청색
실시예 12	화학식 35	11540	4.25	청색
비교예 1	NPB	5755	3.13	청색

상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예 7 내지 12에 따른 유기 전기발광 소자는 비교예 1 보다 높은 휘도 및 효율을 가지고 있음을 알 수 있다.

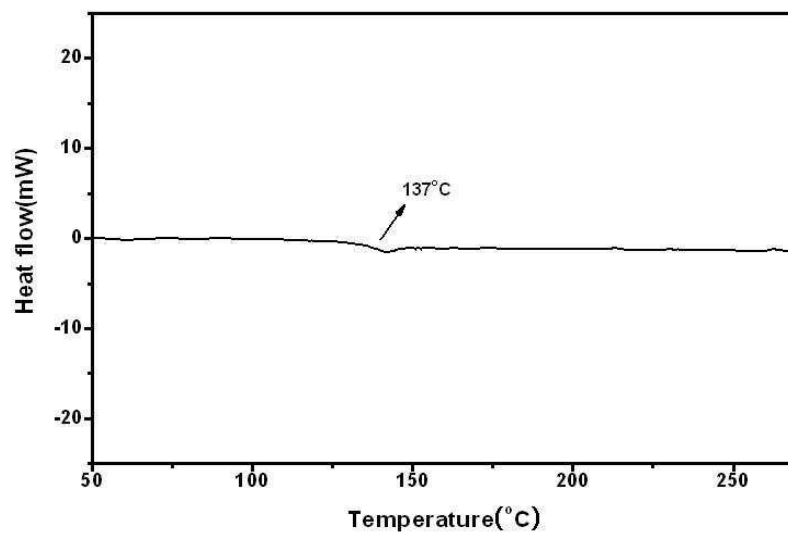
본 발명의 단순한 변형 또는 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함될 수 있다.

도면

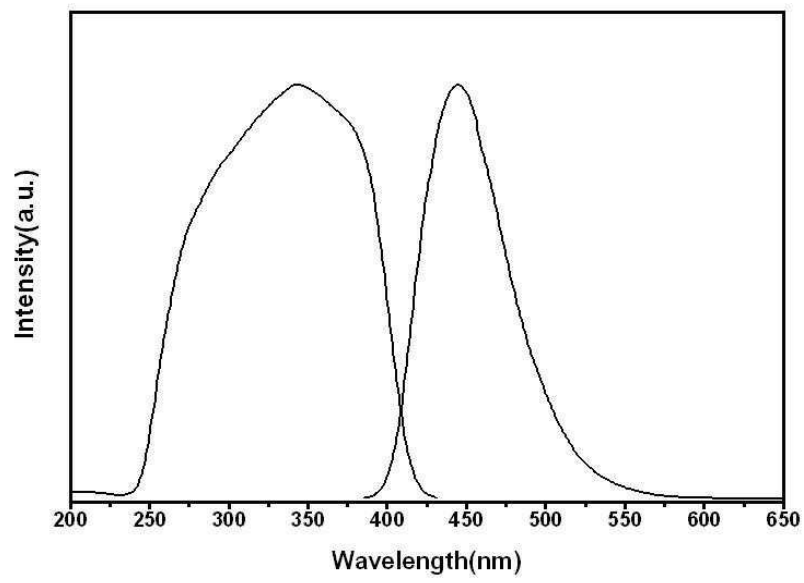
도면1



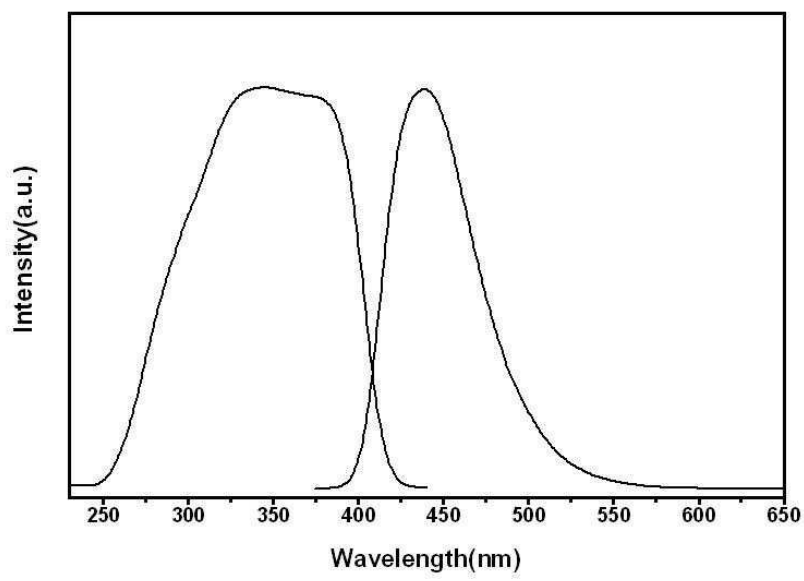
도면2



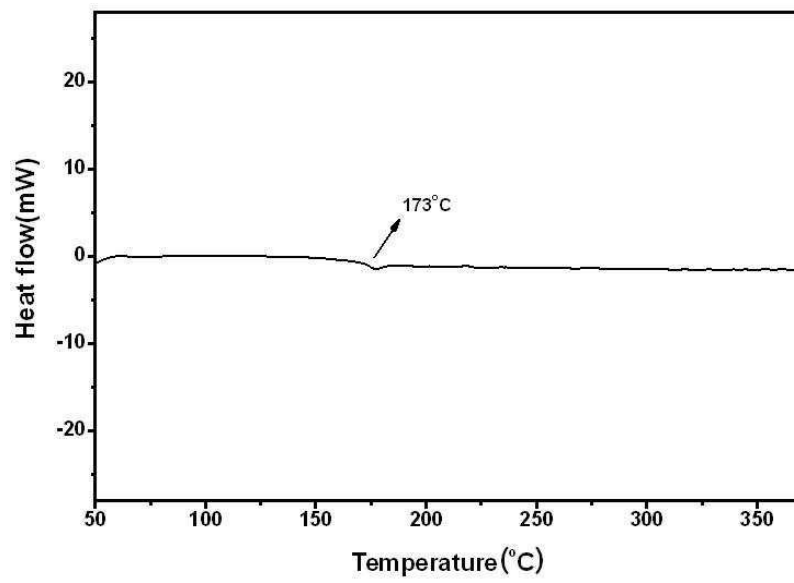
도면3



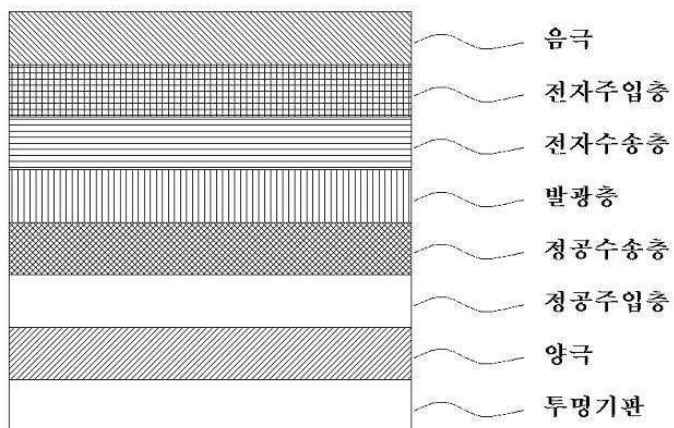
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	标题：有机电致发光组合物和含有它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020130133518A	公开(公告)日	2013-12-09
申请号	KR1020120056838	申请日	2012-05-29
[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 BAEK YONG GU 백용구 KIM JIN YOUNG 김진영		
发明人	박종억 김정미 백용구 김진영		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/0062 C07C209/10		
代理人(译)	정종욱		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及用于有机电致发光器件的化合物衍生物和使用其的有机电致发光器件，更具体地，涉及通过制备菲衍生物化合物并使用该化合物作为其提高器件寿命的有机电致发光器件。有机电致发光器件的空穴传输物质，提高发光亮度和发光效率.COPYRIGHT KIPO 2014

