



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0134073
(43) 공개일자 2017년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0059 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0065797
(22) 출원일자 2016년05월27일
심사청구일자 2016년05월27일

(71) 출원인
원광대학교산학협력단
전라북도 익산시 익산대로 460 (신동)
(72) 발명자
채규윤
전라북도 익산시 선화로69길 42, 101동 1204호 (부송동, 오페라하우스)
한지훈
충청남도 논산시 시민로258번길 10, 203동 1402호 (내동, 제이파크아파트)
(74) 대리인
김순웅

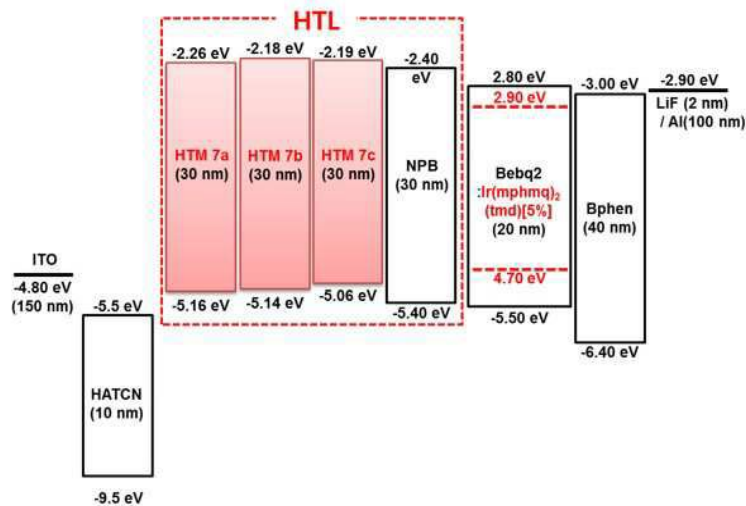
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 유기발광소자용 정공수송물질 및 이를 이용한 유기발광소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기발광소자용 정공수송물질 및 이를 이용한 유기발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 카바졸 유도체와 나프탈렌 유도체를 스즈키(Suzuki) 커플링 반응 또는 부크왈드-하트위그(Buchwald-Hartwig) 커플링 반응시켜 제조함으로써 열 안정성과 색순도 및 광효율에 있어 우수한 특성을 나타내어 높은 온도 및 긴 수명을 요구하는 유기발광소자에 적용하기 적합한 신규한 유기발광소자용 정공수송물질 및 이를 이용한 유기발광소자에 관한 것이다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

H01L 51/0072 (2013.01)

H01L 51/5056 (2013.01)

(72) 발명자

김미진

전라북도 익산시 하나로13길 26, 106동 501호 (영
등동, 우남그랜드타운)

고혜민

전라북도 익산시 고봉로34길 5-2, 제105동 701호
(영등동, 우남샘물타운아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015-0411

부처명 한국연구재단

연구관리전문기관 (재)전북테크노파크

연구사업명 신성장산업 연구개발사업

연구과제명 트리아닐 아민과 카바졸 유도체를 이용한 용액공정용 HTLs 소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 원광대학교 산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

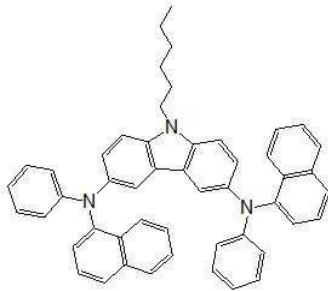
명세서

청구범위

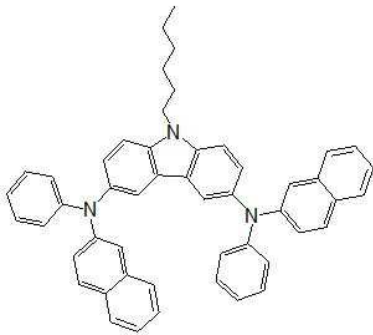
청구항 1

하기 화학식 1 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 유기발광소자 정공수송물질용 카바졸 유도체:

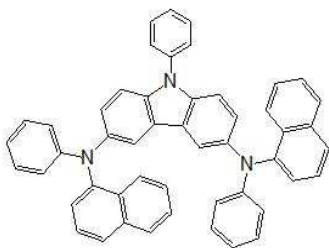
[화학식 1]



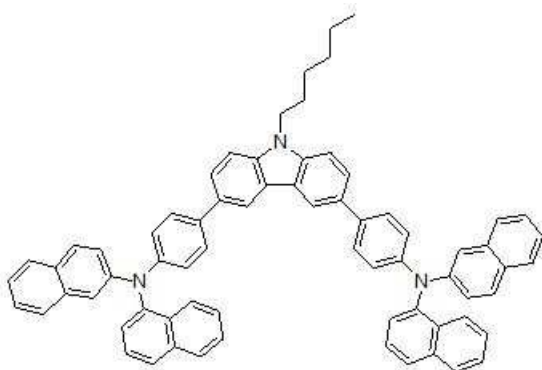
[화학식 2]



[화학식 3]



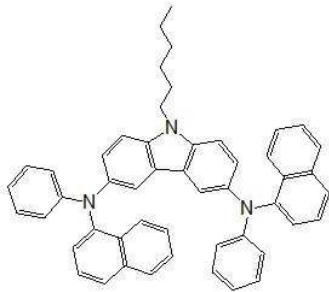
[화학식 4]



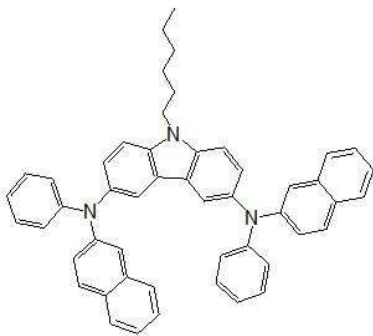
청구항 2

카바졸 유도체와 나프탈렌 유도체를 스즈키(Suzuki) 커플링 반응 및 부크왈드-하트위그(Buchwald-Hartwig) 커플링 반응시키는 하기 화학식 1 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 유기발광소자 정공수송물질용 카바졸 유도체의 제조방법:

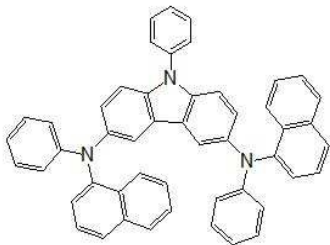
[화학식 1]



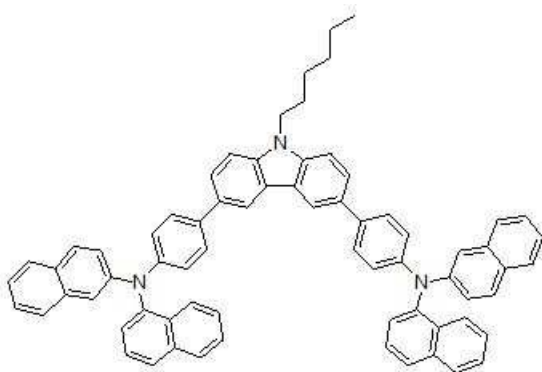
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



청구항 3

제2항에 있어서,

상기 카바졸 유도체는 9-헥실-3,6-디아이오도-9H-카바졸(9-hexyl-3,6-diiodo-9H-carbazole), 3,6-디브로모-9H-카바졸(3,6-dibromo-9H-carbazole), 페닐 카바졸 유도체, 다이페닐카바졸 유도체 및 나프틸 카바졸 유도체 중 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기발광소자 정공수송물질용 카바졸 유도체의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 나프탈렌 유도체는 4-(N-(나프탈렌-1-일)-N-(나프탈렌-3-일)아미노)페닐보론산(4-(N-(naphthalen-1-yl)-N-(naphthalen-3-yl)amino)phenylboronic acid), N-페닐나프탈렌-1-아민(N-phenylnaphthalen-1-amine), N-페닐나프탈렌-2-아민(N-phenylnaphthalen-2-amine), 페닐나프탈렌 및 바이페닐 나프탈렌 중 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기발광소자 정공수송물질용 카바졸 유도체의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 스즈키 커플링 반응은 촉매 하에서 90~120℃에서 20~40시간 동안 반응 시키는 것을 특징으로 하는 유기발광소자 정공수송물질용 카바졸 유도체의 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 부크발트-하트윅 커플링 반응은 촉매 하에서 90~120℃에서 20~40시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 유기발광소자 정공수송물질용 카바졸 유도체의 제조방법.

청구항 7

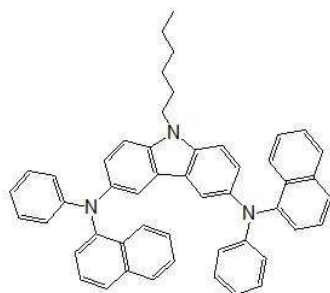
제5항 또는 제6항에 있어서,

상기 촉매는 Pd, Cu 및 Sn 중 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기발광소자 정공수송물질용 카바졸 유도체의 제조방법.

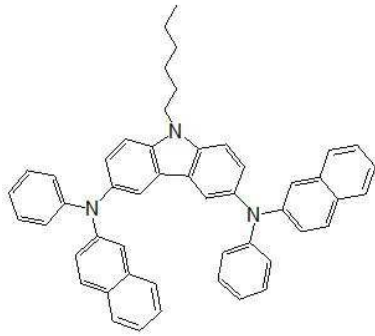
청구항 8

하기 화학식 1 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 정공수송물질을 정공수송층에 포함하는 유기발광소자:

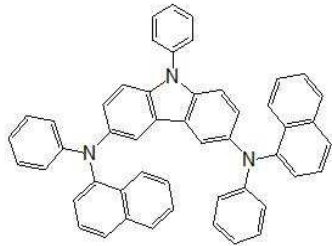
[화학식 1]



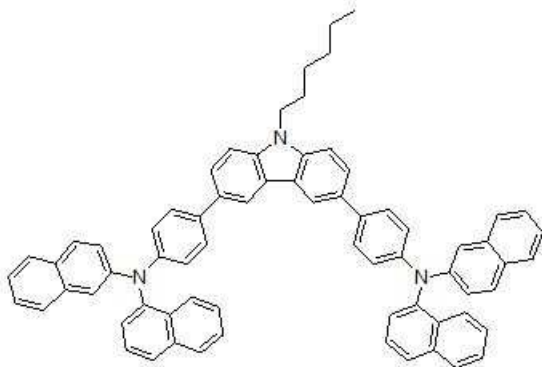
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기발광소자용 정공수송물질 및 이를 이용한 유기발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 카바졸 유도체와 나프탈렌 유도체를 스즈키(Suzuki) 커플링 반응 또는 부크왈드-하트위그(Buchwald-Hartwig) 커플링 반응시켜 제조한 신규한 유기발광소자용 정공수송물질 및 이를 이용한 유기발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] IT 기술의 발전을 기반으로 한 정보화 사회에서는 신속하고 정확한 정보의 전달과 획득이 무엇보다 중요하며, 이는 효과적인 정보 활용을 실현시켜줄 수 있는 디스플레이 장치에 대한 요구와 개발로 이어지게 되었다.

[0003] 최근 폭발적으로 수요가 증가하고 있는 스마트폰에서도 찾아볼 수 있듯이 IT 산업이 발전함에 따라 언제 어디서나 정보를 수집하고자 하는 욕구가 증가하며, 이로 인해 더욱 더 간편하고 응답속도가 빠르며 휴대가 용이한 디스플레이의 등장도 필수적이게 되었다. 이를 위해 떠오른 것이 바로 OLED(유기 발광 다이오드, Organic Light-Emitting Diode)이다.

[0004] 유기 발광 다이오드(Organic Light-Emitting Diode) 제작과정에서 용액공정용 OLED에 대한 소재연구는 최근 고분자 소재뿐만 아니라, 용액공정 가능한 저분자 소재를 이용한 경우가 차세대 디스플레이 기술로 주목을 받고

있다.

- [0005] 화소에 들어가는 대부분의 유기물은 유기 용매에 쉽게 녹는 특성을 가지고 있다. 이러한 특성을 이용하여 유기물을 용액화시켜 화소를 인쇄시키는 방법에 대해서도 많은 연구가 활발히 이루어지고 있다. 대부분의 인쇄 공정은 신문이나 대형 인쇄물에서 보듯이 대면적에 비교적 높은 정밀도를 가지고, 다양한 색을 혼색 구현 가능하듯 높은 수준의 제어가 가능하기 때문에 이러한 기술을 디스플레이에 응용하고자 하였다.
- [0006] 용액공정은 진공증착에 비하여 저비용으로 대면적화를 용이하게 해주며, OLED 소자를 제작함에 있어서 진공증착과 용액공정의 가장 큰 차이점은 어떻게 다층의 적층 구조를 구현할 것인가 하는 점이다.
- [0007] 이를 위해서는 고분자보다는 저분자를 이용한 유기재료가 유리하기에 저분자 유기물질이 필수적이며, 유기물 내에서의 전자와 정공의 주입 및 이동과정은 OLED의 효율과 수명을 결정하는 중요한 요인이기 때문에 용해도가 높은 용액공정용 정공수송층 재료의 역할이 매우 중요하다.
- [0008] 따라서 용액공정이 가능한 저분자 정공수송용 유기소재 개발은 OLED 소자의 성능 향상의 주안점이다.
- [0009] 정공수송층은 정공주입층을 통하여 들어온 정공을 발광층으로 이동시켜주는 역할을 하며, 정공수송층의 HOMO 레벨이 발광층의 HOMO 레벨보다 높아야 정공을 쉽게 운반시킬 뿐만 아니라 전자를 발광영역에 속박함으로써 여기자(exciton)형성 확률을 높여주므로, 정공 이동도를 높여주어 효율 감소를 막을 수 있다. 또한 고순도의 100℃ 이상의 높은 유리전이온도(Tg)를 가지는 높은 열안정성을 요하며, 일반적으로 전자를 주는 기가 포함되어 있고, 정공이 주입되었을 때 생성되는 양이온 라디칼이 안정화될 수 있는 방향족 아민 화합물을 주로 사용한다.
- [0010] 또한 정공수송층에서 삼중항 여기자(Triplet exciton)의 삼중항 에너지(Triplet energy)가 2.4eV 이상인 재료를 사용하는 것이 매우 중요한데, 이는 발광층보다 정공수송층의 삼중항 에너지가 낮으면 삼중항 상태(Triplet state)의 확산에 의해 소자의 효율이 감소하기 때문이다.
- [0011] 일반적으로 유기화합물 중에서 카바졸 유도체는 우수한 정공 이동특성과 삼중항 상태를 갖는 것으로 알려져 있다. 따라서, 정공수송층에 이용될 수 있는 유기 재료로 카바졸 유도체를 사용한다면 정공 이동특성과 삼중항 특성을 향상시킬 수 있을 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 국내등록특허 제10-0289059호

발명의 내용

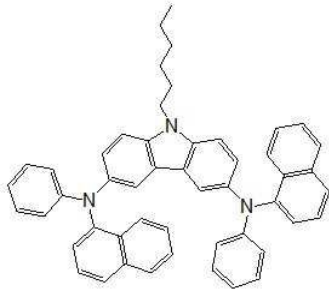
해결하려는 과제

- [0013] 본 발명에서는 높은 정공 이동특성과 높은 삼중항 상태를 갖는 카바졸 유도체에 대하여 정공수송층에 이용될 수 있는 유기 재료로써 반응성을 검토함으로써 본 발명을 완성하였다.
- [0014] 이에 본 발명은 열 안정성과 색순도 및 광효율에 있어 우수한 특성을 나타내어 높은 온도 및 긴 수명을 요구하는 유기발광소자에 적용하기 적합한 신규한 유기발광소자용 정공수송물질 및 이를 이용한 유기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

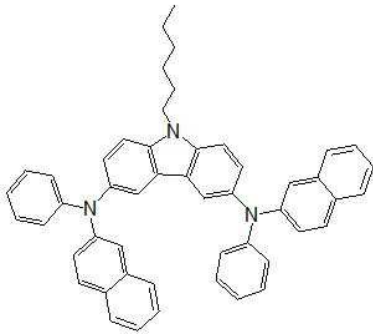
- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 유기발광소자 정공수송물질용 카바졸 유도체를 제공한다:

[0016] [화학식 1]



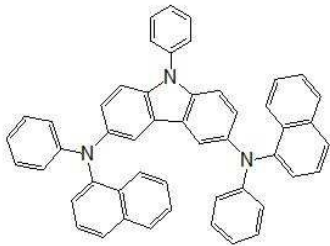
[0017]

[0018] [화학식 2]



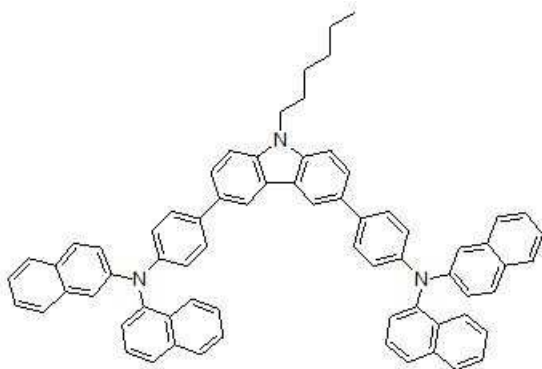
[0019]

[0020] [화학식 3]



[0021]

[0022] [화학식 4]



[0023]

[0024] 또한 본 발명은 카바졸 유도체와 나프탈렌 유도체를 스즈키(Suzuki) 커플링 반응 또는 부크왈드-하트위그(Buchwald-Hartwig) 커플링 반응시키는 상기 화학식 1 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 유기발광소자 정공수송 물질용 카바졸 유도체의 제조방법을 제공한다.

[0025] 또한 본 발명은 상기 화학식 1 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 정공수송물질을 정공수송층에 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따르면 열 안정성과 색순도 및 광효율에 있어 우수한 특성을 나타내는 신규한 유기발광소자용 정공수송물질을 제공할 수 있으며, 이러한 정공수송물질은 높은 온도 및 긴 수명을 요구하는 유기발광소자에 사용되어 기존 유기전계발광소자에 비해 전류효율, 전력효율 및 수명 특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 유기발광소자용 정공수송물질(화학식 4의 화합물)의 ^1H NMR 스펙트럼 결과를 나타낸 도이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 유기발광소자용 정공수송물질(화학식 4의 화합물)의 IR 스펙트럼 결과를 나타낸 도이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 유기발광소자용 정공수송물질에 대하여 UV-vis 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 도이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 유기발광소자용 정공수송물질에 대하여 실온과 저온(77K)에서 실시한 광 발광(PL) 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 도이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 유기발광소자용 정공수송물질에 대하여 순환전압전류 측정 결과를 나타낸 도이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 유기발광소자용 정공수송물질을 이용하여 제조한 유기발광소자의 구조를 나타낸 도이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 유기발광소자용 정공수송물질을 이용하여 제조한 유기발광소자의 J-V-L 및 L-효율 측정 결과를 나타낸 도이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 유기발광소자용 정공수송물질을 이용하여 제조한 유기발광소자의 EL 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 도이다.

도 3 내지 8에 기재된 7a는 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을, 7b는 본 발명의 화학식 2로 표시되는 화합물을, 7c는 본 발명의 화학식 3으로 표시되는 화합물을 의미한다.

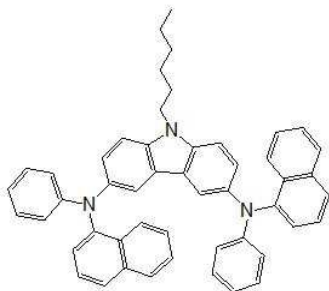
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0029] 이하 본 발명에서 사용되는 기술용어 및 과학용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다. 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.

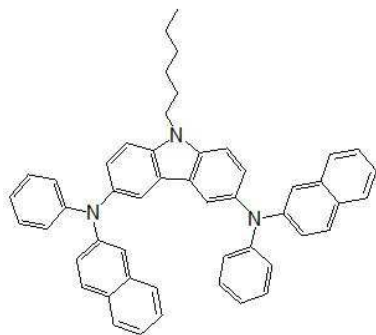
[0030] 본 발명은 하기 화학식 1 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 유기발광소자 정공수송물질용 카바졸(carbazole) 유도체를 제공한다.

[0031] [화학식 1]



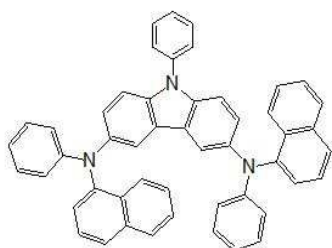
[0032]

[0033] [화학식 2]



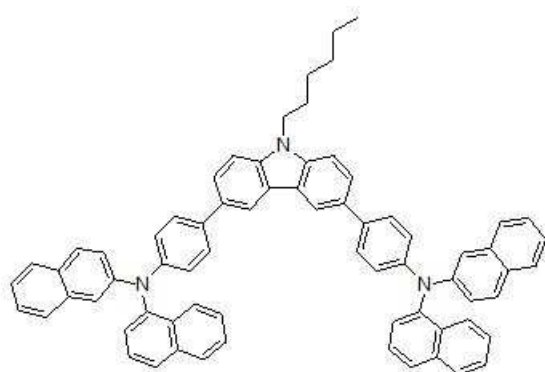
[0034]

[0035] [화학식 3]



[0036]

[0037] [화학식 4]



[0038]

[0039] 상기 화학식 1 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 유기발광소자용 전공수송물질은 카바졸 유도체를 기반으로 하여, 카바졸 유도체와 나프탈렌 유도체가 도입된 신규한 정공수송물질을 합성함으로써 열적 안정성과 색순도 및 광효율 특성을 향상시킬 수 있다.

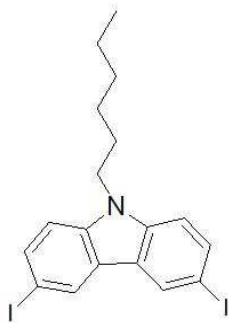
[0040] 구체적으로, 본 발명의 유기발광소자 정공수송물질용 카바졸 유도체는 화학식 1의 9-헥실-N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-9H-카바졸-3,6-디아민(9-Hexyl-N,N'-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-9H-carbazole-3,6-diamine), 화학식 2의 9-헥실-N,N'-디(나프탈렌-3-일)-N,N'-디페닐-9H-카바졸-3,6-디아민(9-Hexyl-N,N'-di(naphthalen-3-yl)-N,N'-diphenyl-9H-carbazole-3,6-diamine), 화학식 3의 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-9-트리페닐-9H-카바졸-3,6-디아민(N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-9-triphenyl-9H-carbazole-3,6-diamine), 화학식 4의 9-헥실-N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디(나프탈렌-3-일)-9H-카바졸-3,6-디아민(9-Hexyl-N,N'-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-di(naphthalen-3-yl)-9H-carbazole-3,6-diamine)이다.

[0041] 또한 본 발명은 카바졸 유도체와 나프탈렌 유도체를 스즈키(Suzuki) 커플링 반응 또는 부크왈드-하트위그(Buchwald-Hartwig) 커플링 반응시키는 화학식 1 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 유기발광소자 정공수송물질용 카바졸 유도체의 제조방법을 제공한다.

[0042] 상기 카바졸 유도체는 하기 화학식 5로 표시되는 9-헥실-3,6-디아이오도-9H-카바졸, 하기 화학식 6으로 표시되는 3,6-디브로모-9H-카바졸, 페닐 카바졸 유도체, 다이페닐카바졸 유도체, 나프틸 카바졸 유도체 등이 사용될 수 있으며, 특히 하기 화학식 5로 표시되는 9-헥실-3,6-디아이오도-9H-카바졸 또는 하기 화학식 6으로 표시되는

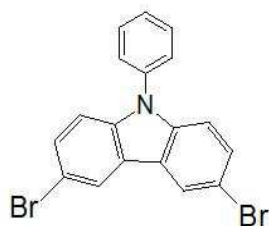
3,6-디브로모-9H-카바졸을 사용하는 것이 바람직하다.

[0043] [화학식 5]



[0044]

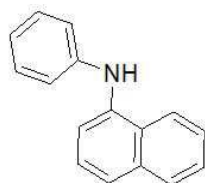
[0045] [화학식 6]



[0046]

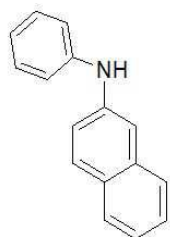
[0047] 상기 나프탈레 유도체는 하기 화학식 7로 표시되는 N-페닐나프탈렌-1-아민, 하기 화학식 8로 표시되는 N-페닐나프탈렌-2-아민, 하기 화학식 9로 표시되는 4-(N-(나프탈렌-1-일)-N-(나프탈렌-3-일)아미노)페닐보론산, 페닐나프탈렌, 바이페닐 나프탈렌 등이 사용될 수 있으며, 특히 하기 화학식 7로 표시되는 N-페닐나프탈렌-1-아민, 하기 화학식 8로 표시되는 N-페닐나프탈렌-2-아민 또는 하기 화학식 9로 표시되는 4-(N-(나프탈렌-1-일)-N-(나프탈렌-3-일)아미노)페닐보론산을 사용하는 것이 바람직하다.

[0048] [화학식 7]



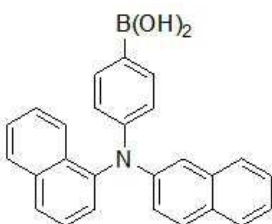
[0049]

[0050] [화학식 8]



[0051]

[0052] [화학식 9]



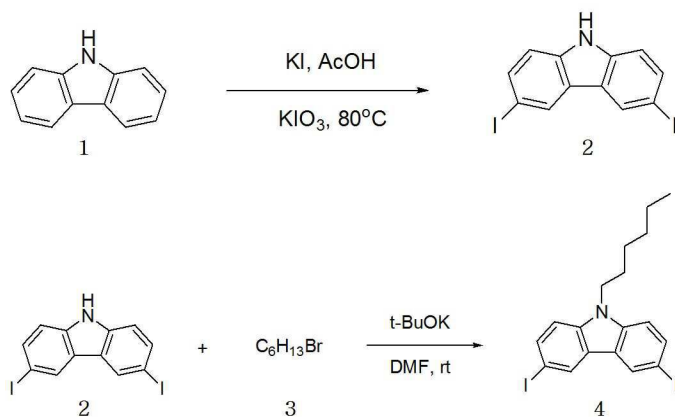
[0053]

- [0054] 상기 카바졸 유도체와 나프탈렌 유도체는 팔라듐 촉매 하에서 스즈키 커플링 또는 부크왈드-하트윅 커플링 반응시켜 본 발명의 유기발광소자용 정공수송물질을 제조할 수 있다.
- [0055] 상기 스즈키 커플링 또는 부크왈드-하트윅 커플링 반응은 당업계에서 실시하는 통상의 방법에 따라 수행될 수 있음은 물론이다. 구체적으로, 카바졸 유도체, 나프탈렌 유도체 및 촉매를 혼합한 후, 질소분위기 하에서 유기용매를 및 촉매를 첨가하여 90~120℃에서 20~40시간 동안, 바람직하게는 100℃에서 24~36시간 동안 반응시킨다. 그 다음 상기 반응물을 NaCl 포화용액과 MC를 이용하여 추출한 후, 유기층을 분리하고 MgSO₄로 건조한 후 여과 및 농축하여 본 발명의 화학식 1 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 유기발광소자용 정공수송물질을 얻을 수 있다.
- [0056] 이때 상기 촉매는 통상의 스즈키 커플링 또는 부크왈드-하트윅 커플링 반응에 사용되는 Pd, Cu, Sn 등의 촉매를 사용할 수 있으며, 특히 본 발명에서는 Pd(Ph₃P)₄, Pd(OAc)₂ 등의 팔라듐 촉매를 사용할 수 있다 상기 유기용매로는 톨루엔, 물, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 디옥살산 등일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 또한 본 발명은 상기와 같이 제조한 본 발명의 화학식 1 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 정공수송물질을 정공수송층에 포함하는 유기발광소자를 제공한다. 상기 화학식 1 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 정공수송물질은 유기발광소자의 정공수송층에 사용되어 전류효율, 전력효율 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0058] 상기 유기전계발광소자는 제1전극, 제2전극 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 본 발명의 화학식 1 내지 4로 표시되는 전자수송물질이 포함된 전자수송층을 포함한다.
- [0059] 상기 유기물층으로는 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자주입층 등이 있을 수 있다.
- [0060] 구체적으로, 상기 유기전계발광소자는 하부 기판 상부에 제1전극인 애노드용 물질을 코팅하여 애노드를 형성한다.
- [0061] 상기 기판은 통상적인 유기발광소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리, 유기기판, 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다.
- [0062] 제1전극인 애노드용 물질은 전면 발광 구조의 경우에는 반사막인 금속막을 사용하고, 배면 발광 구조의 경우에는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다. 그 후 화소 영역을 정의하는 절연막(PDL)을 형성한다.
- [0063] 절연막을 형성한 후 정공주입층 및/또는 정공수송층을 기판 전면에 걸쳐 유기막으로 적층한다.
- [0064] 상기 정공주입층 물질은 애노드 상부에 진공 열증착 또는 스핀코팅하여 정공주입층(HIL)을 선택적으로 형성할 수 있다. 상기 정공주입층 물질은 특별히 제한되지 않으며, 구리 프탈로시아닌(CuPc) 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA, m-MTDATA, IDE406(이데미쯔사 재료) 등이 사용될 수 있다.
- [0065] 상기 정공주입층 상부에는 정공수송층 물질, 즉 본 발명의 화학식 1 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 정공수송물질을 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 정공수송층(HTL)을 형성한다. 이때, 정공수송층의 두께는 50~1,500Å 정도가 되도록 형성하는 것이 정공 전달 특성 및 구동전압 특성에 있어 보다 바람직하다.
- [0066] 그 다음, 화소 영역 중 R, G 영역에 적색 발광 물질, 녹색 발광 물질 및 청색 발광 물질을 패터닝하여 화소 영역인 발광층(EML)을 형성한다. 상기 발광층 형성 방법은 특별하게 제한되지는 않으나, 진공 증착, 잉크젯 프린팅, 레이저 전사법, 포토리소그래피법(photolithography) 등의 방법을 이용할 수 있다.
- [0067] 또한 상기 전자수송층 위에 전자주입층(EIL)이 선택적으로 적층될 수 있다. 상기 전자주입층 물질은 특별히 제한되지는 않으며 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO, Liq 등의 물질을 이용할 수 있다.
- [0068] 이어서, 상기 전자주입층 상부에 제2전극인 캐소드용 금속을 진공열 증착하여 제2전극인 캐소드를 기판 전면에서 걸쳐 도포하고 봉지하면 유기 전계 발광 소자가 완성된다. 상기 캐소드 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 사용될 수 있다.
- [0069] 이하에서는 실시예를 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세하게 설명할 것이나, 이들 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명의 보호 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0070] 실시예 1. 9-헥실-N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-9H-카바졸-3,6-디아민(화학식 1) 제조

[0071] 1-1. 9-헥실-3,6-디아이오도-9H-카바졸 제조

[0072] [반응식 1]



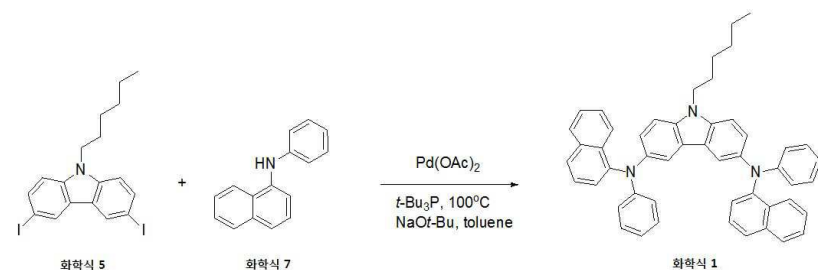
[0073]

[0074] 건조된 2구 플라스크 250mL에 환류장치를 설치한 후 9H-카바졸 3g(1eq), KIO₃ 2.7g(0.7eq), KI 3.88g(1.3eq) 및 마그네틱 바(magnetic bar)를 넣고 진공상태를 만들어 준 후, 질소 풍선을 이용하여 질소를 충전시켰다. 용매로는 주사기를 이용하여 AcOH 50mL를 가하여 용해시킨 다음, 기름 중탕을 이용하여 80°C로 가열하면서 교반하였다. 4시간 후 반응물을 상온에서 식힌 다음 AcOH로 세척한 후 소량의 H₂O과 MeOH로 여과 및 분리한 다음 건조하여 아이보리색의 고체 생성물인 3,6-디아이오도-9H-카바졸 5.36g(수득률: 72%)를 얻었다.

[0075] 건조된 1구 플라스크 250mL에 상기 제조한 3,6-디아이오도-9H-카바졸 20g(1eq), t-BuOK 6.44g(1.2eq) 및 마그네틱 바를 넣고 진공상태로 만들어 준 후, 질소 풍선을 이용하여 질소를 충전시켰다. 용매로는 주사기를 이용하여 DMF 100mL를 가하여 용해시키고 2~3분 정도 교반시켜준 다음, C₆H₁₃Br 8.04mL(1.2eq)를 주사기를 이용하여 천천히 가해주었다. 상기 반응물을 상온으로 교반시켜주며 하룻밤 방치시켰다. 반응 완료 후 EA와 H₂O로 추출하였으며, 이때 DMF 제거를 위하여 H₂O로 5번 이상 추출하여 DMF를 제거하였다. 이어서 MgSO₄를 이용하여 남아있는 수분을 완벽하게 제거하고 여과 및 분리한 후 증발 건조시켰다. 이어서 n-헥산을 용리제로 사용하여 크로마토그래피법을 이용하여 정제하여 아이보리색 고체 생성물인 9-헥실-3,6-디아이오도-9H-카바졸 21.46g(수득률: 90%)를 수득하였다.

[0076] 1-2. 9-헥실-N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-9H-카바졸-3,6-디아민 제조

[0077] [반응식 2]



[0078]

[0079] 상기 반응식 2에 따라 9-헥실-N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-9H-카바졸-3,6-디아민을 제조하였다. 먼저, 건조된 2구 플라스크 250mL에 환류장치를 설치한 후 상기 제조한 9-헥실-3,6-디아이오도-9H-카바졸 2g(2.5eq), N-페닐나프탈렌-1-아민 2.18g(2.5eq), Pd(OAc)₂ 0.1g(0.1eq) 및 마그네틱 바를 넣고 진공상태를 만들어 준 후 질소 풍선을 이용하여 질소를 충전시켰다. 용매로는 주사기를 이용하여 dry-톨루엔 100mL를 가하여 용해시킨 다음, 기름 중탕을 이용하여 100°C로 가열하면서 교반하였다. 상기 반응물에 t-Bu₃P 0.56mL(0.3eq)을 주사기를 이용하여 천천히 가해준 후, 2M NaOt-Bu 6mL를 주사기를 이용하여 천천히 가해주었다. 24시간 후 반응물을 상온에서 식혀준 후 NaCl 포화용액과 MC를 이용하여 추출하여 유기층을 분리하고, 황산마그네슘(MgSO₄)을 이용하여 남

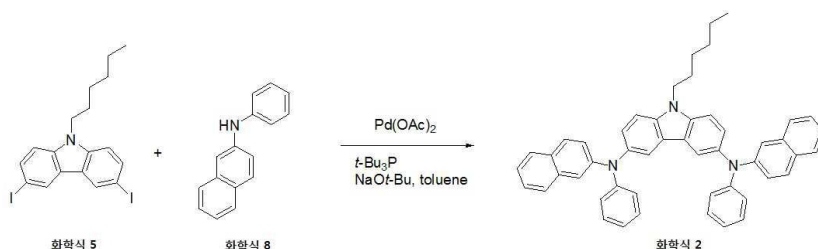
아있는 수분을 완벽하게 제거한 다음, 여과, 분리하고 증발 건조시켰다. 이어서, n-헥산:MC(10:1)를 용리제로 사용하여 크로마토그래피를 이용해 분리, 정제하여 연노란색 고체 생성물의 9-헥실-N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-9H-카바졸-3,6-디아민(9-Hexyl-N,N'-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-9H-carbazole-3,6-diamine, 화학식 1) 2g(수득률: 73%)를 수득하였다.

[0080] ^1H NMR(500MHz, CDCl_3) δ 8.11-8.09 (d, J = 8.5Hz, 3H), 7.90-7.89 (d, J = 8Hz, 3H), 7.75-7.73 (d, J = 8Hz, 3H), 7.48-7.45 (t, J = 8Hz, 5H), 7.41-7.30 (m, 7H), 7.17-7.14 (t, 4H), 6.87-6.86 (d, J = 7.5Hz, 5H), 4.1 (m, 2H), 1.88 (t, J = 7.5Hz, 2H), 1.50-1.25 (m, 9H);

[0081] ^{13}C NMR(125MHz, CDCl_3) δ 140.4, 139.3, 135.3, 129.0, 128.4, 128.1, 126.6, 126.5, 126.4, 126.3, 126.2, 126.1, 125.8, 124.7, 120.7, 119.5, 109.5, 108.5, 33.6, 31.7, 27.1, 22.6, 14.1, 10.9; GC-MS:686.35.

[0082] 실시예 2. 9-헥실-N,N'-디(나프탈렌-3-일)-N,N'-디페닐-9H-카바졸-3,6-디아민(화학식 2) 제조

[0083] [반응식 3]



[0084]

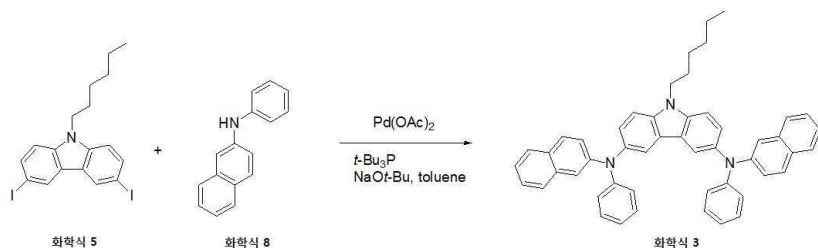
[0085] 상기 반응식 3에 따라 9-헥실-N,N'-디(나프탈렌-3-일)-N,N'-디페닐-9H-카바졸-3,6-디아민을 제조하였다. 먼저, 건조된 2구 플라스크 250mL에 환류장치를 설치한 후 상기 제조한 9-헥실-3,6-디아미노-9H-카바졸 2.2g(2.5eq), N-페닐나프탈렌-2-아민 2.2g(2.5eq), Pd(OAc)_2 0.1g(0.1eq) 및 마그네틱 바를 넣고 진공상태를 만들어 준 후 질소 풍선을 이용하여 질소를 충전시켰다. 용매로는 주사기를 이용하여 dry-톨루엔 100mL를 가하여 용해시킨 다음, 기름 중탕을 이용하여 100℃로 가열하면서 교반하였다. 상기 반응물에 t-Bu₃P 0.56mL(0.3eq)을 주사기를 이용하여 천천히 가해준 후, 2M NaOt-Bu 6mL를 주사기를 이용하여 천천히 가해주었다. 24시간 후 반응물을 상온에서 식혀준 후 NaCl 포화용액과 MC를 이용하여 추출하여 유기층을 분리하고, 황산마그네슘(MgSO_4)을 이용하여 남아있는 수분을 완벽하게 제거한 다음, 여과, 분리하고 증발 건조시켰다. 이어서, n-헥산:MC(8:1)를 용리제로 사용하여 크로마토그래피를 이용해 분리, 정제하여 연노란색 고체 생성물의 9-헥실-N,N'-디(나프탈렌-3-일)-N,N'-디페닐-9H-카바졸-3,6-디아민(9-Hexyl-N,N'-di(naphthalen-3-yl)-N,N'-diphenyl-9H-carbazole-3,6-diamine, 화학식 2) 1.8g(수득률: 66%)를 수득하였다.

[0086] ^1H NMR(500MHz, CDCl_3) δ 7.82 (s, 2H), 7.75-7.73 (d, J = 8.5Hz, 2H), 7.70-7.68 (d, J = 9Hz, 2H), 7.56-7.54 (d, J = 8Hz, 2H), 7.30-7.40 (m, 16H), 7.26-7.23 (t, J = 8 Hz, 4H), 7.16-7.14 (d, J = 7.5Hz, 2H), 4.2 (t, J = 7.5Hz, 2H), 1.9 (m, 2H), 1.50-1.25 (m, 9H);

[0087] ^{13}C NMR(125MHz, CDCl_3) δ 139.5, 134.5, 129.5, 129.3, 129.1, 128.6, 128.2, 127.5, 127.1, 126.8, 126.2, 125.9, 124.9, 124.0, 123.6, 123.5, 123.4, 122.9, 122.2, 121.8, 120.0, 109.8, 33.6, 31.6, 27.1, 22.6, 14.1, 10.9; GC-MS:686.28.

[0088] 실시예 3. N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-9-트리페닐-9H-카바졸-3,6-디아민(화학식 3) 제조

[0089] [반응식 4]



[0090]

[0091]

상기 반응식 4에 따라 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-9-트리페닐-9H-카바졸-3,6-디아민을 제조하였다. 먼저, 건조된 2구 플라스크 250mL에 환류장치를 설치한 후 3,6-디브로모-9H-카바졸 2g(1eq, 시그마 알드리치 코리아 구매), N-페닐나프탈렌-1-아민 2.18g(2.5eq), Pd(OAc)₂ 0.1g(0.1eq) 및 마그네틱 바를 넣고 진공상태를 만들어 준 후 질소 풍선을 이용하여 질소를 충전시켰다. 용매로는 주사기를 이용하여 dry-톨루엔 100mL를 가하여 용해시킨 다음, 기름 중탕을 이용하여 100℃로 가열하면서 교반하였다. 상기 반응물에 t-Bu₃P 0.56mL(0.3eq)을 주사기를 이용하여 천천히 가해준 후, 2M NaOt-Bu 6mL(3eq)를 주사기를 이용하여 천천히 가해주었다. 36시간 후 반응물을 상온에서 식혀준 후 NaCl 포화용액과 MC를 이용하여 추출하여 유기층을 분리하고, 황산마그네슘(MgSO₄)을 이용하여 남아있는 수분을 완벽하게 제거한 다음, 여과, 분리하고 증발 건조시켰다. 이어서, n-헥산:MC(10:1)를 용리제로 사용하여 크로마토그래피를 이용해 분리, 정제하여 연노란색 고체 생성물의 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-9-트리페닐-9H-카바졸-3,6-디아민(N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-9-triphenyl-9H-carbazole-3,6-diamine, 화학식 3) 2g(수득률: 73%)를 수득하였다.

[0092]

¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ 8.08-8.06 (d, J= 8.5Hz, 2H), 7.89-7.88 (d, J= 8Hz, 2H), 7.8 (s, 2H), 7.74-7.73 (d, J= 8Hz, 2H), 7.60-7.55 (q, J₁= 7.5Hz, J₂=15.5Hz, 4H), 7.47-7.44 (m, 5H), 7.37-7.34 (q, J₁= 7.5Hz, J₂=14 Hz, 4H), 7.31-7.25 (m, 4H), 7.16-7.13 (t, J= 8Hz, 4H), 6.89-6.84 (q, J₁= 8Hz, J₂= 17Hz, 6H);

[0093]

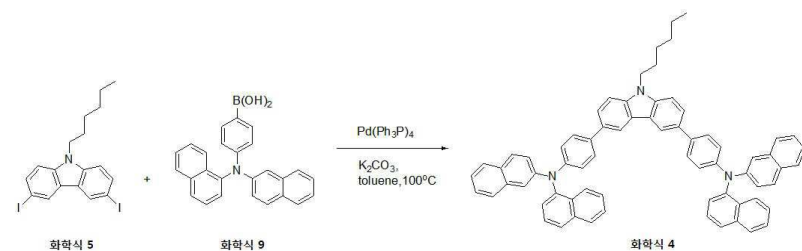
¹³C NMR(125MHz, CDCl₃) δ 183.6, 179.2, 171.3, 168.4, 160.1, 159.7, 141.5, 135.3, 129.0, 128.4, 128.2, 127.5, 127.2, 126.8, 126.0, 125.0, 124.6, 120.5, 119.7, 110.7; GC-MS:668.23.

[0094]

실시예 4. 9-헥실-N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디(나프탈렌-3-일)-9H-카바졸-3,6-디아민(화학식 4) 제조

[0095]

[반응식 5]



[0096]

[0097]

상기 반응식 5에 따라 9-헥실-N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디(나프탈렌-3-일)-9H-카바졸-3,6-디아민을 제조하였다. 먼저, 건조된 2구 플라스크 250mL에 환류장치를 설치한 후 상기 제조한 9-헥실-3,6-디아미노-9H-카바졸 1g(1eq), 4-(N-(나프탈렌-1-일)-N-(나프탈렌-3-일)아미노)페닐보론산 2.32g(3eq), Pd(Ph₃P)₄ 0.46g(0.2eq) 및 마그네틱 바를 넣고 진공상태를 만들어 준 후 질소 풍선을 이용하여 질소를 충전시켰다. 용매로는 주사기를 이용하여 dry-톨루엔 50mL를 가하여 용해시킨 다음, 기름 중탕을 이용하여 100℃로 가열하면서 교반하였다. 상기 반응물에 K₂CO₃ 25mL를 주사기를 이용하여 천천히 가해주었다. 24시간 후 반응물을 상온에서 식혀준 후 NaCl 포화용액과 MC를 이용하여 추출하여 유기층을 분리하고, 황산마그네슘(MgSO₄)을 이용하여 남아있는 수분을 완벽하게 제거한 다음, 여과, 분리하고 증발 건조시켰다. 이어서, n-헥산:MC(8:1)를 용리제로 사용하여 크로마토그래피를 이용해 분리, 정제하여 흰색 고체 생성물의 9-헥실-N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디(나프탈렌-3-일)-9H-카바졸-3,6-디아민(9-Hexyl-N,N'-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-di(naphthalen-3-yl)-9H-carbazole-3,6-diamine, 화학식 4) 0.85g(수득률: 46%)를 수득하였다.

[0098] 상기 제조한 9-헥실-N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디(나프탈렌-3-일)-9H-카바졸-3,6-디아민의 ^1H NMR 스펙트럼 결과는 도 1에, IR 스펙트럼 결과는 도 2에 나타내었다.

[0099] 실험예 1. 열적 및 광물리적 특성 분석

[0100] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조한 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물을 이용하여 UV-vis, 광발광 스펙트럼(PL spectroscopies), 순환전압전류(CV) 및 HOMO-LUMO 에너지 수준을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1 및 도 3내지 5에 나타내었다.

표 1

구분	T_g/T_d ($^{\circ}\text{C}$)	UV λ_{max} (nm)	PL λ_{max} (nm)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	T_1 (eV)	E_g (eV)
화학식 1	90/400	279,351	470	-5.16	-2.22	2.40	2.94
화학식 2	86/380	388,316	435	-5.47	-2.19	2.42	2.95
화학식 3	120/200	304,353	454	-5.06	-2.05	2.35	3.01
화학식 4	126/504	-	-	-5.04	-1.99	2.36	3.05

[0102] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1 내지 4에서 제조한 화학식 1 내지 4로 표시되는 정공수송물질용 카르본 유도체는 $T_d(^{\circ}\text{C})$ 값이 200°C 이상이었으며, 특히 화학식 1, 2 및 4의 카르본 유도체는 380°C 이상으로 매우 높았으며, $T_g(^{\circ}\text{C})$ 값 또한 각각 90, 86, 120, 126°C 로 나타났으며, HOMO, LUMO 값이 정공수송층으로 사용되기에 적합하였다.

[0103] 도 3 내지 5에는 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 광물리적 특성의 조사를 위하여 UV-vis, 광 발광(PL) 스펙트럼 및 순환전압전류(CV)를 측정한 결과를 나타내었다.

[0104] UV-vis 스펙트럼 결과 도 3에 나타난 바와 같이, 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물은 279/351, 277/316, 304/353nm에서 최대 흡수 피크를 보였다. 특히 화학식 3으로 표시되는 화합물의 첫 번째 피크는 카바졸의 N 위치에 결합된 페닐기에 의해 화학식 1 또는 2의 화합물과 달리 장파장의 흡수 피크를 보였다. 따라서, 화학식 1 내지 3의 흡수 피크는 가시광선 영역에서 완전히 투명하게 나타났다. 한편, 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 UV 흡수 스펙트럼은 2.94, 2.95, 3.01eV로 나타나는 에너지 밴드갭과 대응하는 422, 420, 412nm로 각각 나타났다.

[0105] 실온과 저온(77K)에서 실시한 광 발광(PL) 스펙트럼 결과 도 4에 나타난 바와 같이, 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 PL 스펙트럼 값은 각각 470, 435, 454nm에서 관찰되었다. 또한 삼중항 에너지는 PL 스펙트럼 방출로부터 계산하였으며, 그 결과 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 삼중항 에너지 값은 각각 2.40, 2.42, 2.35eV로, 일반적인 정공수송물질인 MPB(2.40eV)와 유사한 값을 보였다.

[0106] 또한 순환전압전류(CV)는 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 전기화학적 거동을 조사하기 위해 측정하였다. 순환전압전류 측정결과 도 5에 나타난 바와 같이 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 HOMO 값은 각각 -5.16, -5.14, -5.06eV로 일반적인 정공수송물질인 NPM(-5.40eV)보다 높은 값을 보였다. 이같은 결과로부터, 높은 HOMO 값을 가지는 본 발명의 유기발광소자용 정공수송물질의 경우 정공 주입성을 향상시키기에 유리할 것임을 알 수 있었다. 또한 LUMO 값은 각각 -2.22, -2.19, -2.05eV로 EML로부터의 전자 탈출을 효과적으로 차단할 수 있음을 알 수 있었다.

[0107] 한편, 도 3 내지 5에는 도시하지 않았으나, 본 발명의 실시예 4에서 제조한 화학식 4로 표시되는 화합물의 경우 PL 값이 433nm, UV-vis 값이 333nm, HOMO 값이 5.04eV, LUMO 값이 2.36eV, T_1 값이 2.36eV의 물성을 나타냈으며, T_g 값이 125.62°C , T_d 값이 504.05°C 인 열적 특성을 보여주었다.

[0108] 실험예 2. 소자 특성 평가

[0109] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 화학식 1 내지 3의 화합물에 대한 홀 수성 특성을 평가하기 위하여, 도 6에

도시한 바와 같은 ITO(150nm)/HATCN(10nm)/HTL(30nm)/Bebq2:Ir(mphmq)2(tmd)[5%](20nm)/Bphen(40nm)/LiF(2nm)/Al(100nm) 구조의 유기발광소자를 제조하였다. 상기 제조한 유기발광소자의 J-V-L 및 L-효율특성은 하기 표 2와 도 7에 나타내었다. 또한 유기발광소자의 EL 스펙트럼은 도 8에 나타내었다.

표 2

	Reference	HTM 특성		
	NPB	화학식 1	화학식 2	화학식 3
Turn on voltage (1cd/m ²)	2.49	2.84	2.84	2.59
Operating voltage (1000cd/m ²)	3.78	4.08	4.05	4.12
Efficiency (1000cd/m ²)	27.7 cd/A 22.9 lm/W	26.9 cd/A 20.1 lm/W	26.8 cd/A 21.0 lm/W	18.7 cd/A 14.0 lm/W
Efficiency (Maximum)	29.8 cd/A 35.4 lm/W	28.2 cd/A 26.5 lm/W	26.7 cd/A 24.1 lm/W	21.0 cd/A 22.0 lm/W
CIE(x, y) (1000cd/m ²)	0.65 0.35	0.65 0.35	0.65 0.35	0.65 0.35

[0110]

[0111]

도 7에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 화학식 1 내지 3의 화합물은 일반적인 정공수송물질인 NPB와 유사한 수준의 전류밀도, 밝기, 전압효율, 전류 효율을 보여주었으며, 특히 화학식 1 및 2의 화합물은 NPB와 더욱 유사한 장치 성능을 보였다. 또한, 도 8에는 EL 스펙트럼 결과를 나타낸 것으로, 화학식 1 내지 3의 화합물은 발광재료의 전형적인 적색 발광을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0112]

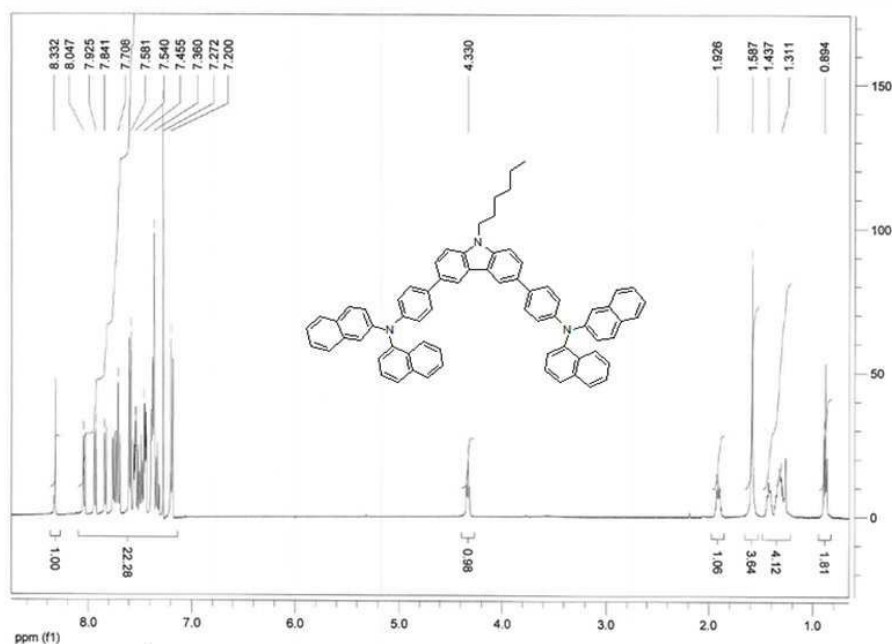
이같은 결과로부터, 본 발명에 따른 화학식 1 내지 4의 화합물은 최적의 성능을 보여 정공수송재료로 사용이 유망할 것임을 의미하는 것이다.

[0113]

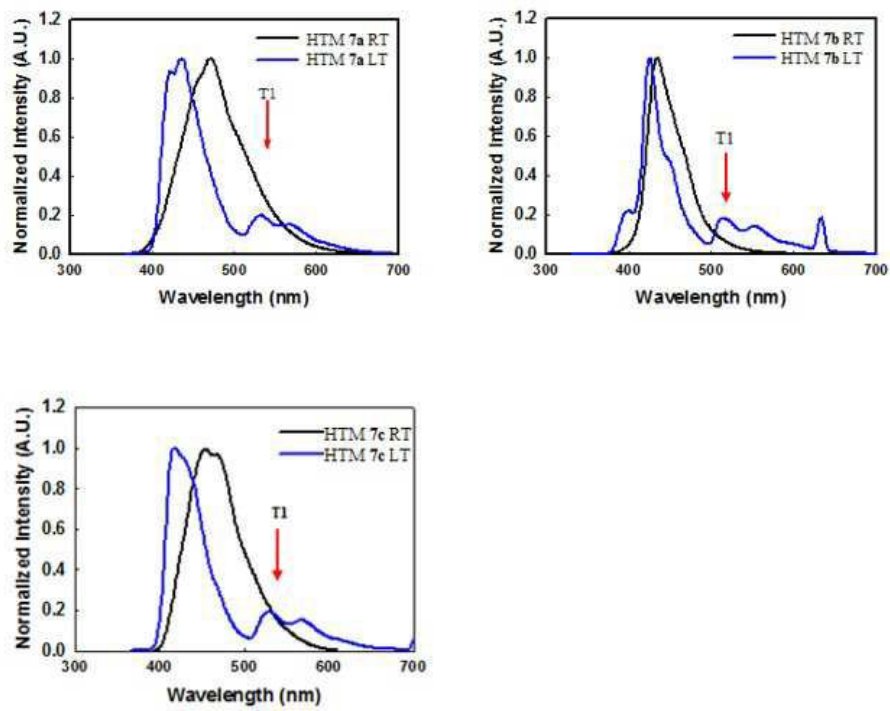
비록 본 발명이 상기에 언급된 바람직한 실시예로서 설명되었으나, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 또한 첨부된 청구 범위는 본 발명의 요지에 속하는 이러한 수정이나 변형을 포함한다.

도면

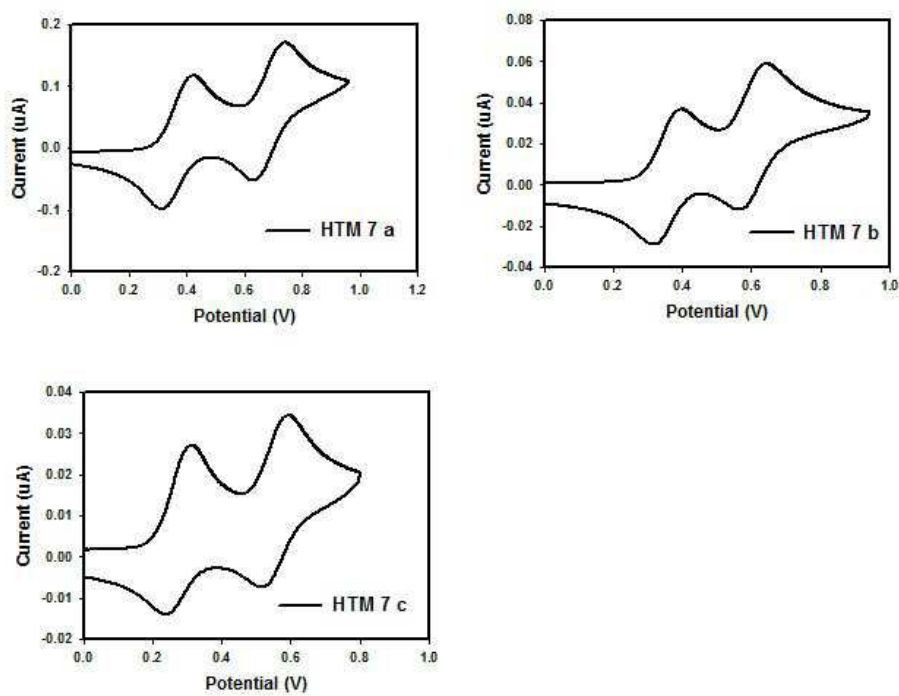
도면1



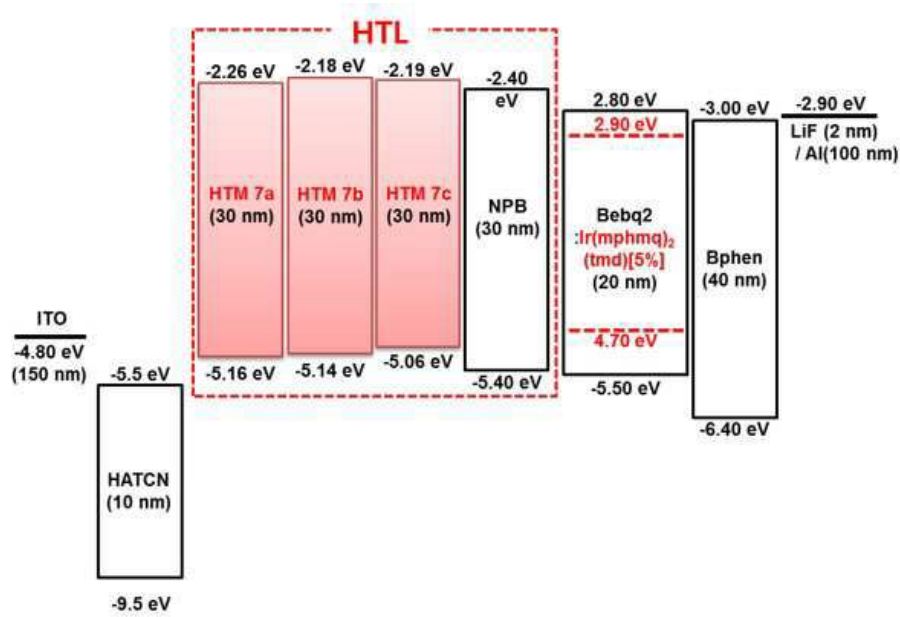
도면4



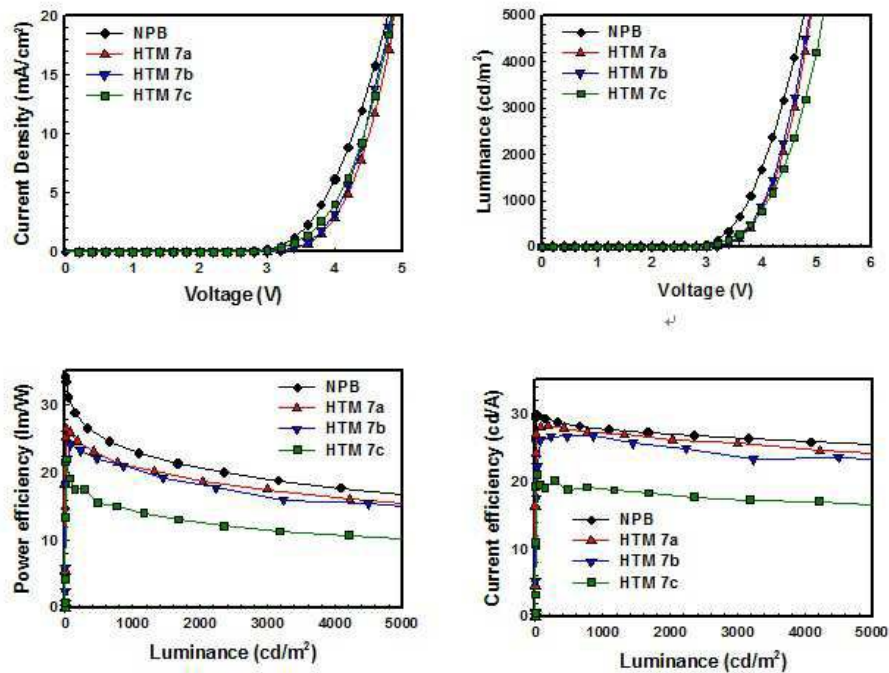
도면5



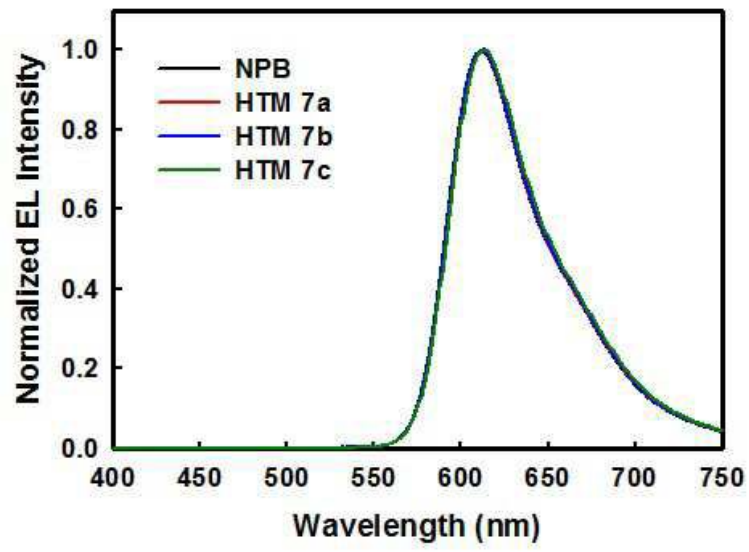
도면6



도면7



도면8



专利名称(译)	用于有机发光器件的空穴传输材料和使用其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020170134073A	公开(公告)日	2017-12-06
申请号	KR1020160065797	申请日	2016-05-27
[标]申请(专利权)人(译)	圆光UNIV%用于IND ACAD合作		
申请(专利权)人(译)	圆光大学产学合作基金会		
[标]发明人	CHAI KYU YUN 채규운 HAN JI HUN 한지훈 KIM MI JIN 김미진 KO HAYE MIN 고혜민		
发明人	채규운 한지훈 김미진 고혜민		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/5056 H01L51/0072 H01L51/0059		
代理人(译)	Gimsunung		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种用于有机发光器件的新型空穴传输材料和使用该空穴传输材料的有机发光器件，更具体地说，本发明涉及一种用于有机发光器件的空穴传输材料，更具体地说，涉及一种用于空穴传输材料的空穴传输材料，) 偶联反应并且在热稳定性，色纯度和光效率方面表现出优异的性质，并且适用于需要高温和长寿命的有机发光器件，以及使用该有机发光器件的有机发光器件它涉及。

