



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월13일

(11) 등록번호 10-1329047

(24) 등록일자 2013년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 211/54 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0032301

(22) 출원일자 2013년03월26일

심사청구일자 2013년03월26일

(56) 선행기술조사문헌

W02012034627 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

(주)위텔소재

서울특별시 성북구 안암로 145, 자연계캠퍼스 산학관 308호 (안암동5가, 고려대학교)

(72) 발명자

심선호

전라북도 전주시 덕진구 덕진동 휴먼빌아파트 503동 1202호

심나영

서울특별시 강남구 삼성2동 상아2차아파트 2동 1011호

(74) 대리인

박용순, 김인한, 조병일, 김희곤, 이구해

전체 청구항 수 : 총 2 항

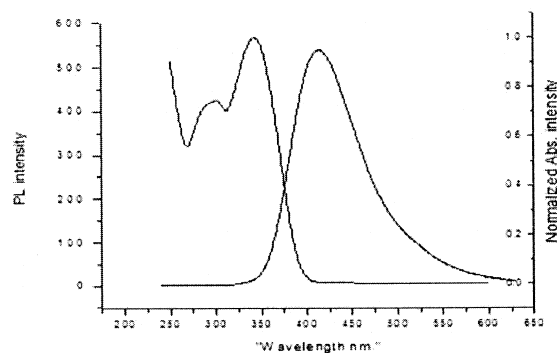
심사관 : 김종호

(54) 발명의 명칭 아민계 정공수송 물질 및 이를 포함한 유기전계 발광소자

(57) 요약

본 발명은 스피로플루오렌(spirofluorene) 구조를 가지는 비대칭 구조의 3차 아릴 아민 및 이를 포함하는 유기전계 발광 화합물을 제공한다. 본 발명에 의한 비대칭 구조의 3차 아릴 아민이 화합물은 뛰어난 전기적 특성, 발광 특성 및 높은 전하 수송능력을 갖고 있다. 또한, 적색, 청색, 흰색 등의 칼라의 형광과 인광 도판트에 적합한 전하 수송물질로 유용하다. 또한, 본 발명에 의한 비대칭 구조의 3차 아릴 아민은 그 합성과정이 경제적이면서도, 본 발명에서 제안하는 비대칭 구조로 인하여 정공 전달 및 전자의 수송 능력이 우수하며, 유리전이온도가 높아 열적 전기적으로 안정하여 소자의 보전 및 구동시 결정화 발생 현상이 적고, 소자의 수명을 향상시키는 효과가 있다.

대표도 - 도1



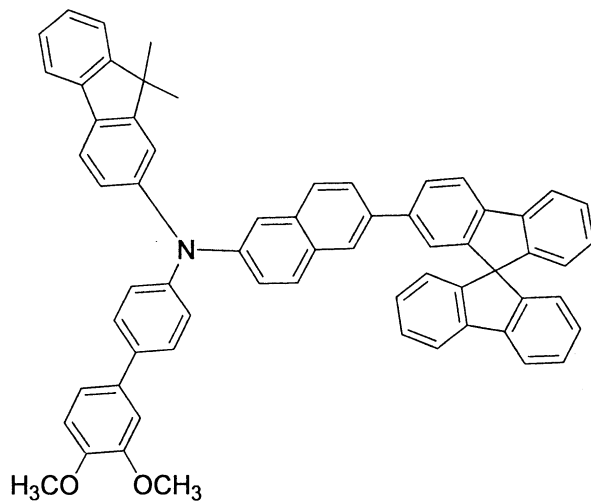
특허청구의 범위

청구항 1

유기전계 발광소자의 정공수송층 물질로 사용되며,

하기 화학식 1A로 표시되는 것을 특징으로 하는 비대칭 구조의 스피로 3차 아릴 아민:

화학식 1A



청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 전극; 제 2 전극; 및 상기 제 1 전극 및 상기 제 2 전극 사이에 형성된 1층 이상의 유기물층;을 포함하고 있는 유기전계 발광소자에 있어서,

상기 유기물층은 발광층 및 정공수송층을 포함하며,

상기 정공수송층은 상기 제 1 항에 의한 비대칭 구조의 스피로 3차 아릴 아민을 포함하는 것을 특징으로 하는

유기전계 발광소자.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 아민계의 정공수송 물질 유도체 및 이를 이용한 유기전계 발광소자에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 스피로 3차 아릴 아민의 비대칭 구조를 포함하는 정공수송 물질 유도체 및 이를 이용한 유기전계 발광소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 디스플레이 소자의 기본적인 성능을 나타내는 기준은 구동전압, 소비전력, 효율, 휘도, 콘트라스트, 응답시간, 수명, 디스플레이색 (색좌표) 및 색순도 등이 있다. 비발광형 디스플레이 소자 중 하나인 LCD는 가볍고, 소비전력이 적은 이점이 있어 현재 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 응답시간, 콘트라스트, 시야각 등의 특성이 만족할 수 있는 수준에 도달하고 있지 않고, 개선의 여지가 아직 많다. 따라서 이러한 문제점을 보완할 수 있는 디스플레이 소자로서 유기전계 발광소자(Organic Light-Emitting Diode, 이하, OLED)가 주목받고 있다.

[0003] OLED는 전자주입 전극(음극)과 정공주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기 박막에서 전자와 정공이 재결합하여 여기자를 형성하고, 형성된 여기자가 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. OLED는 플라스틱 같이 휘 수 있는 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널이나 무기전계 발광(EL) 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V 이하) 구동이 가능하고, 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 또한 유기전계 발광(EL) 소자는 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색을 나타낼 수 있으며, 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라, 응답시간이 빠른 장점이 있다.

[0004] 발광 재료는 크게 형광과 인광으로 나뉘며, 발광층 형성 방법은 형광 호스트(Host)에 인광(Dopant)을 도핑하는 방법과 형광 호스트에 형광 (Dopant)을 도핑하여 양자효율을 증가시키는 방법 및 발광체에 도판트 (DCM, Rubrene, DCJTb 등)를 이용하여 발광파장을 장파장으로 이동시키는 방법 등이 있다. 이러한 도핑을 통해 발광 파장, 효율, 구동전압, 수명 등을 개선하려 하고 있다.

[0005] 일반적인 유기전계 발광소자의 구조는 양극, 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL), 그리고 음극으로 구성되어 있다. 진공증착법에 의해 형성된 이러한 박막 구조는 정공과 전자의 이동 속도를 조절하여 발광층에서 정공과 전자의 밀도가 균형을 이루도록 하여 발광효율을 높일 수 있게 한다. 또한 유기전계 발광소자의 실용화 및 특성 향상을 위해서는, 상기와 같이 다층 구조로 소자를 구성할 뿐만 아니라 소자 재료 특히, 정공 전달 물질이 열적 및 전기적으로 안정적이어야 한다. 전압을 걸어주었을 때, 소자에서 발생하는 열로 인하여 열 안정성이 낮은 분자는 결정 안정성이 낮아 재배열현상이 일어나게 되고, 결국 국부적으로 결정화가 발생되어 소자의 열화 및 파괴를 가져오기 때문이다.

[0006] 지금까지 사용되어 왔던 정공 전달 물질에는 m-MTDATA [4,4',4"-트리스 (N-3-메틸페닐-N-페닐아미노)-트리페닐아민], 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] 및 NPB [N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘] 등이 있다. 그런데, 상기 m-MTDATA, 2-TNATA, TPD 및 NPB는 유리전이온도가 각각 60℃ 및 96℃ 정도이고, 유리전이온도(Tg)가 낮기 때문에 소자의 수명을 단축시킨다는 치명적인 단점이 있다.

[0007] 이를 향상시키기 위해, OMeTAD, spiro-TAD, spiro-m-TTB, spiro-OMeTAD, spiro carb 등과 같은 spiro 계열의 물질의 개발이 진행되었지만 여전히 열적 안정성과 정공전달 능력이 부족한 문제점들을 나타내고 있다. 또한, 종래의 아릴 아민 화합물은 치환기 자체에 대한 합성 과정이 복잡하고, 최종적으로는 낮은 수득률, 매우 고가의

합성 비용 등의 문제점들을 야기하고 있다. 따라서, 현재 유기전계 발광소자에 사용되는 정공 전달 물질을 경제적으로 합성할 수 있으면서도 그 성능을 개선시킬 수 있는 우수한 재료에 대한 연구의 필요성이 대두되고 있다.

[0008] 본 발명자들은 이러한 종래의 정공 전달물질의 단점을 극복하기 위하여 노력한 결과, 비대칭형 스피로 계열 화합물을 개발 완료함으로써, 이런 문제점들을 상당히 향상시킨 물질을 개발하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2004-25986호 "스파이로 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광소자" (2004. 3. 27.);

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2005-97670호 "플루오렌계 화합물 및 이를 이용한 유기전계 발광소자" (2005. 10. 10.);

(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 제10-2010-3624호 "신규의 축합 카바졸 유도체 및 이를 포함하는 유기전계 발광소자" (2010. 1. 11.).

발명의 내용

해결하려는 과제

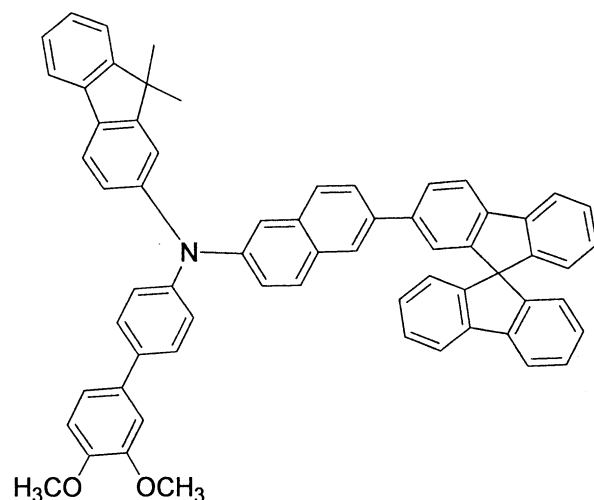
[0010] 본 발명은, 상기한 종래기술의 제반 문제점을 해결하기 위한 것으로, 3차 아민에 스피로 계열의 아릴기 등을 도입하여 다층구조의 유기전계 발광소자의 전달물질로써, 열 안정성이 우수하고 수명이 증가될 뿐만 아니라, 발광 휘도 및 효율이 우수한 비대칭 구조의 스피로 3차 아릴 아민 화합물을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 비대칭 구조의 스피로 3차 아릴 아민 화합물을 포함한 유기전계 발광소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 유기전계 발광소자의 정공수송층 물질로 사용되며, 하기 화학식 1A로 표시되는 것을 특징으로 하는 비대칭 구조의 스피로 3차 아릴 아민을 제공한다.

화학식 1A



또한, 본 발명은 제 1 전극; 제 2 전극; 및 상기 제 1 전극 및 상기 제 2 전극 사이에 형성된 1층 이상의 유기물층;을 포함하고 있는 유기전계 발광소자에 있어서, 상기 유기물층은 발광층 및 정공수송층을 포함하며, 상기

정공수송층은 상기 화학식 1A로 표시되는 비대칭 구조의 스피로 3차 아릴 아민을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자를 제공한다.

[0013] 삭제

[0014] 삭제

[0015] 삭제

[0016] 삭제

[0017] 삭제

[0018] 삭제

[0019] 삭제

[0020] 삭제

[0021] 삭제

[0022] 삭제

[0023] 삭제

[0024] 삭제

[0025] 삭제

[0026] 삭제

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따른 비대칭 구조의 3차 아릴 아민은 종래 기술의 문제점을 개선시키기 위하여 고안된 것으로, 아릴 아민에 방향족과 플루오렌, 헥테로 아릴기 등을 도입하여 다층구조의 유기전계 발광소자의 전달물질로써 사용될 수 있고, 열 안정성이 우수하고 수명이 증가될 뿐만 아니라 발광 휘도 및 효율이 우수한 유기전계 발광소자를 제공할 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명에 따른 비대칭 구조의 아릴 아민 유도체는 정공수송을 위한 물질 이외에 그 치환체의 종류에 따

라 다양한 특성을 구비할 수 있어서 치환체에 따라 정공주입, 정공수송, 전자주입 및 수송의 역할을 모두 할 수 있으며, 고효율, 고색순도가 우수한 유기전계 발광소자를 제공하여 디스플레이 산업의 기술 향상에 이바지할 것으로 기대된다.

또한, 본 발명에 따른 비대칭 구조의 발광 스피로 화합물은 치환체에 따라 내열성, 안정성 및 발광 효율이 우수한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

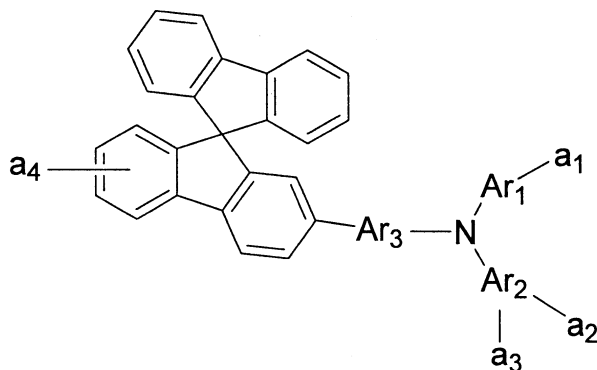
도 1 및 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 1 및 5의 UV/PL의 스펙트럼이고,
 도 2 및 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 1 및 5의 열적 안정성에 대한 데이터이며,
 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계 발광소자의 단일층 구조를 개략적으로 나타낸 도면이고,
 도 6은 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 유기전계 발광소자의 복수층 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 비대칭 스피로 3차 아릴 아민계 화합물을 제공한다.

화학식 1



상기 화학식 1에서, Ar1 및 Ar2 는 동일 또는 서로 상이한 것으로, 각각 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C5-C29의 헤테로아릴렌기 중에서 선택되며,

Ar3 는 C0 이거나 치환 또는 비치환된 C6-C24의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 C5-C23의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며,

a1 은 H 이거나 C6-C24의 아릴기 중에서 선택된 어느 하나이며,

a2 및 a3 은 서로 동일하거나 각각 상이할 수 있으며 H, C1-C12의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고,

a4 는 H 이거나 C6-C24의 아릴기 중에서 선택된 어느 하나이다.

본 발명에 의한 상기 화학식 1에 의한 비대칭 스피로 3차 아릴 아민계 화합물은 더욱 구체적으로 다음과 같은 치환기를 포함할 수 있다.

상기 화학식 1에 있어서, 상기 Ar1 및 Ar2 는 각각 페닐렌기, 피리딜렌기, 바이페닐렌기, 나프틸렌기, 퀴놀렌기, 이소퀴놀렌기, 안트라세닐렌기, 플루오레닐렌기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것이 바람직

하다.

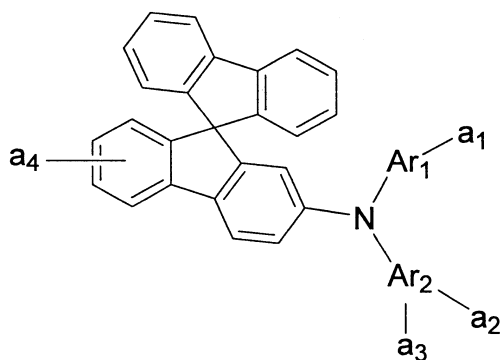
[0042] 상기 화학식 1에 있어서, 상기 Ar3 는 C0 이거나, 페닐렌기, 피리딜렌기, 바이페닐렌기, 나프틸렌기, 퀴놀렌기, 이소퀴놀렌기, 안트라세닐렌기 중에서 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0043] 상기 화학식 1에 있어서, 상기 a1 및 a4 는 서로 동일하거나 각각 상이하게 H, 페닐기, 혹은 플루오렌기 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

[0044] 상기 화학식 1에 있어서, 상기 a2 및 a3 는 서로 동일하거나 각각 상이하게 수소 혹은 메톡시, 에톡시 중에서 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0045] 이때, 상기 화학식 1에 있어서, 상기 Ar3 = C0 일 경우, 이는 탄소화합물이 존재하지 않는 것을 의미하므로, 상기 화학식 1은 다음과 같이 화학식 2로 표현될 수 있다.

[0046] 화학식 2

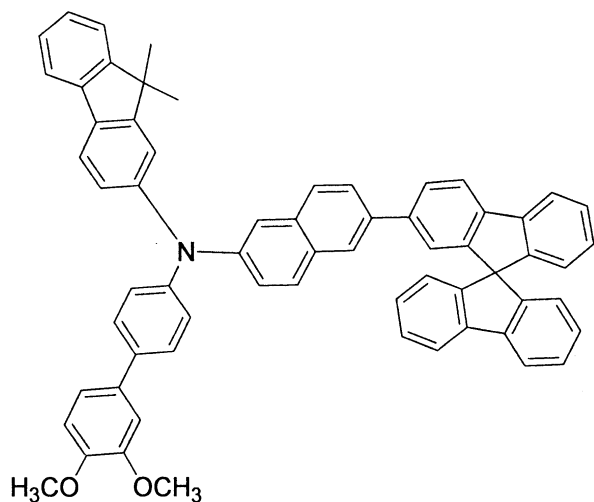


[0047]

[0048] 상기 화학식 2에 있어서, 각 치환기는 상기 화학식 1의 치환기와 동일하다.

구체적으로, 본 발명은 유기전계 발광소자의 정공수송층 물질로 사용되며, 하기 화학식 1A로 표시되는 것을 특징으로 하는 비대칭 구조의 스피로 3차 아릴 아민을 제공한다.

화학식 1A



[0049] 본 발명에 의한 상기 화학식 1의 비대칭 구조의 3차 아릴 아민 화합물은 유기전계 발광소자의 유기물층에 유용하게 사용될 수 있다.

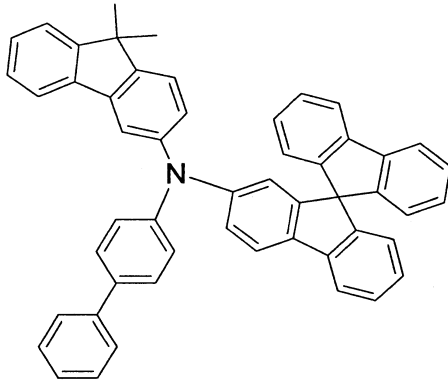
[0050] 도 1은 본 발명의 비대칭 구조의 3차 아릴 아민의 일 실시예에 속하는 하기 화합물 1에 관한 UV(Ultraviolet)/PL(Photoluminescence)의 스펙트럼이고,

[0051] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 속하는 하기 화합물 1에 관한 열적 안정성을 측정한 데이터를 나타낸 것이며,

[0052] 도 3은 본 발명의 다른 일 실시예에 속하는 하기 화합물 5에 관한 UV/PL의 스펙트럼이고,

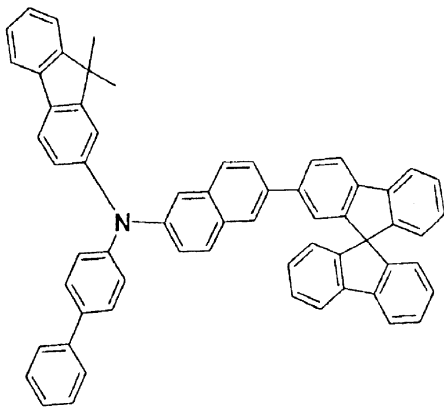
[0053] 도 4는 본 발명의 다른 일 실시예에 속하는 하기 화합물 5에 관한 열적 안정성을 측정한 데이터를 나타낸 것이다.

[0054] 화합물 1



[0055]

[0056] 화합물 5



[0057]

[0058] 도 1 및 도 3의 UV/PL 스펙트럼은 OLED를 특성화하기 위하여 상기 화합물 1 및 상기 화합물 5가 갖는 발광 파장을 측정한 것으로서, UV를 통하여 흡수되는 파장의 빛을 조사하여 가장 발광이 잘 일어나는 파장을 측정한 그래프들이다. 상기 UV/PL 스펙트럼은 당 업계의 공지의 방법을 통하여 얻을 수 있다. 본 발명에서는 켈츠(quartz)에 상기 화합물 1 및 상기 화합물 5가 포함된 용액을 코팅하여 제조된 고체 필름에 약 343nm 파장의 여기광을 조사하여 각각 도 1 및 도 3의 스펙트럼을 얻은 것이다.

[0059] 본 발명에 의한 화합물은 도 1 및 도 3에 도시한 바와 같이 약 432nm에서 최대 발광 피크를 가지므로 발광 효율이 우수할 것으로 기대된다. 그러나, 그 구체적 수치는 화합물의 순도, 주변 환경 등에 따라 달라질 것인 바, 세부적 수치보다는 데이터의 경향이 중요하다고 할 수 있다.

[0060] 도 2 및 도 4는 본 발명에 의한 화합물의 정공 전달물질의 열 안정 특성을 알아보기 위한 것으로, 이 역시 당 업계의 공지의 방법을 통하여 평가될 수 있다. 본 발명에서는 열중량분석법(TGA)을 이용하여 질소 분위기 하에서 팬에 일정 무게의 화합물 1 및 화합물 5의 시료를 달아 일정한 속도로 온도를 증가시키면서 시료의 무게 변화를 측정하여 열적 안정성에 대한 데이터를 얻었다.

[0061] 본 발명에 의한 화합물은 실험 결과 도 2 및 도 4에 도시한 바와 같이 화합물 1 및 화합물 5의 열분해 온도가 약 300℃ 이상을 갖고 있는 것을 감안할 때, 모두 우수한 열적 안정성을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이를 토

대로 하여 판단하건대, 본 발명에 따른 상기 화합물 1 및 상기 화합물 5로 표시되는 3차 아릴 아민은 300℃ 정도의 고온에서도 열적 안정성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0062] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 비대칭 구조의 3차 아릴 아민 화합물을 포함하는 유기전계 발광소자를 더 제공한다.

[0063] 상기 유기전계 발광소자는 전술한 화학식 1의 비대칭 구조의 3차 아릴 아민 화합물을 이용하여 한 층 이상의 유기물층을 형성하는 것을 제외하고는, 통상의 유기전계 발광소자의 제조방법 및 재료에 의하여 제조될 수 있다.

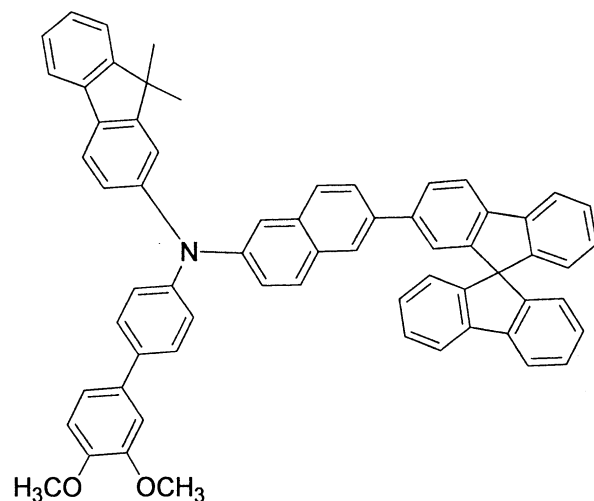
[0064] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계 발광소자의 가장 간단한 구조를 개략적으로 나타낸 도면이고,

[0065] 도 6은 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 유기전계 발광소자의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0066] 본 발명에 의한 유기전계 발광소자는 제 1 전극(02), 제 2 전극(03) 및 이들 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 유기물층 중 적어도 1층 이상이 본 발명의 화학식 1로 표시되는 비대칭 구조의 3차 아릴 아민 유도체를 포함한다.

구체적으로, 본 발명은 제 1 전극; 제 2 전극; 및 상기 제 1 전극 및 상기 제 2 전극 사이에 형성된 1층 이상의 유기물층;을 포함하고 있는 유기전계 발광소자에 있어서, 상기 유기물층은 발광층 및 정공수송층을 포함하며, 상기 정공수송층은 하기 화학식 1A로 표시되는 비대칭 구조의 스피로 3차 아릴 아민을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자를 제공한다.

화학식 1A



[0067] 또한, 본 발명의 유기전계 발광소자에 있어서, 상기 유기물층은 정공주입층(04), 정공수송층(05), 발광층(06), 정공저지층(07), 전자수송층(08)을 포함하고 있으며, 필요에 따라 정공주입층(04), 정공수송층(05), 정공저지층(07), 또는 전자수송층(08)이 한 개 또는 두 개 층이 생략된 상태로 사용될 수 있다.

[0068] 본 발명의 유기전계 발광소자 중에서 유기물층은 1층으로 이루어진 단층 구조일 수도 있으나, 발광층(06)을 포함하는 2층 이상의 다층구조일 수도 있다. 본 발명의 유기전계 발광소자 중에서 상기 유기물층이 다층 구조인 경우, 이는 예컨대 정공주입층(Hole Injection Layer: 04), 정공수송층(Hole Transport Layer: 05), 발광층(Electroluminescence Layer: 06), 정공저지층(Hole Blocking Layer: 07), 전자수송층(Electron Transport Layer: 08) 등이 적층된 구조일 수 있다. 예컨대, 본 발명의 유기전계 발광소자의 구조는 도 5 및 도 6에 나타낸 것과 같은 구조를 가질 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

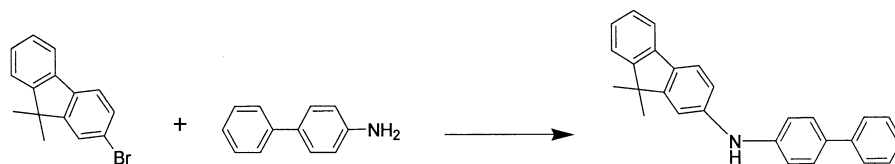
[0069] 본 발명에 따른 유기전계 발광소자는 스퍼터링(sputtering)이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 공지의 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기판상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극(02)을 형성하고, 그 위에 정공주입층(04), 정공수송층(05), 발광층(06), 정공저지층(07) 및 전자수송층(08)을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극(03)으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다. 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기전계 발광소자를 만들 수도 있다.

- [0070] 본 발명에 있어서, 상기 유기물층은 정공주입층(04), 정공수송층(05), 발광층(06), 정공저지층(07) 및 전자수송층(08) 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다. 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 용매 공정(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.
- [0071] 본 발명에 있어서, 상기 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 티타늄 산화물(TiO), 인듐아연산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0072] 본 발명에 있어서, 상기 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiAl 및 LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0073] 본 발명에 있어서, 정공주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입받을 수 있는 물질로서, 정공주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 또한 양극과의 표면 접촉력이 좋으며, 양극의 표면 거칠기를 완화해 줄 수 있는 평탄화 능력이 있는 물질이 바람직하다. 그리고 발광층의 밴드갭보다 큰 HOMO와 LUMO 값을 갖는 물질이 바람직하다. 또한 화학 구조적으로 열적 안정성이 높은 물질이 바람직하다. 정공주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴 아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 퍼릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0074] 본 발명에 있어서, 정공수송 물질로는 양극이나 정공주입층으로부터 정공을 수송 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 발광층의 밴드갭보다 큰 HOMO와 LUMO 값을 갖는 물질이 적합하다. 또한 화학 구조적으로 열적 안정성이 높은 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 아릴 아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0075] 본 발명에 있어서, 발광 물질로는 정공수송층과 전자수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송 받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 양자효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로는 청색 계열의 ADN 또는 MADN 및 DPVBi, BA1q 등과 녹색 계열의 Alq₃ 및 기타의 안트라센, 파이렌, 플루오렌, 스피로플루오렌, 카르바졸, 벤조사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열로 표시되는 화합물 및 고분자성의 폴리(p-페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 본 발명에 있어서, 정공저지층 물질로는 발광의 HOMO 값보다 큰 물질이 적합하다. 또한 화학 구조적으로 열적 안정성이 높은 물질이 적합하다. 구체적인 예로 TPBi와 BCP가 주로 이용되며, CBP와 PBD 및 PTCBI, BPhen 등이 사용될 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0077] 본 발명에 있어서, 전자수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 또한 화학 구조적으로 열적 안정성이 높은 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq₃를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0078] 본 발명에 따른 유기전계 발광소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다. 본 발명에 따른 화합물은 유기태양전지, 유기감광체, 유기트랜지스터, 전자종이(e-Paper) 등을 비롯한 유기전자 소자에서도 유기발광소자에 적용되는 것과 유사한 원리로 작용할 수 있다.
- [0079] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽

게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0080] 본 발명에 의한 비대칭 구조의 3차 아릴 아민 화합물은 우수한 전기적 특성 및 정공수송 특성을 보이므로 유기 전계 발광소자의 정공수송층 물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0081] 합성예 1: 화합물 A의 제조



[0082]

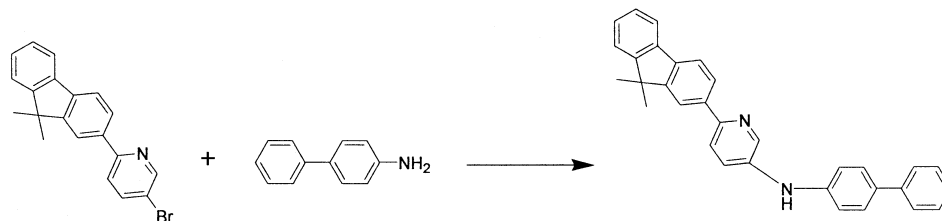
[0083] [화합물 A]

[0084] 건조된 둥근플라스크에 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 (5g, 18.30mmol) 1.0eq, 4-아미노바이페닐 (4.65g, 27.45mmol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리텐아세톤)다이팔라듐(0) (335mg, 0.366mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (74mg, 0.366mmol) 0.02eq 소듐 tert-부톡사이드 (2.6g, 27.45mmol) 1.5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 50ml 을 넣어 85℃에서 3시간 동안 환류 교반을 시켰다.

[0085] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 다이에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 A (5.3g, 80%)를 얻었다.

[0086] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.77 (s, 1H, N-H), 7.81 (q, 1H), 7.75 (q, 2H), 7.38~7.59 (m, 8H), 7.28 (m, 1H), 6.75 (d, 1H), 6.52~6.58 (m, 3H), 1.67 (s, 6H)

[0087] 합성예 2: 화합물 B의 제조



[0088]

[0089] [화합물 B]

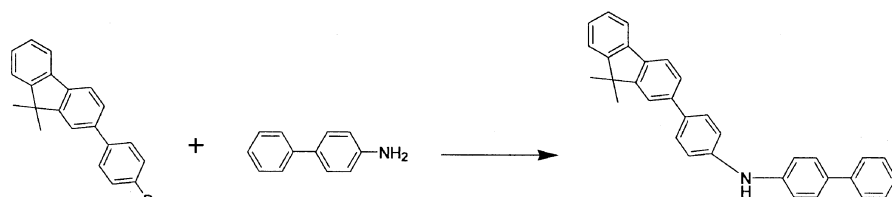
[0090] 건조된 둥근플라스크에 5-브로모-2-(9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2-yl)피리딘(5g, 14.27mmol) 1.0eq, 4-아미노바이페닐 (3.62g, 21.41mmol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리텐아세톤)다이팔라듐(0) (261mg, 0.286mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (58mg, 0.286mmol) 0.02eq 소듐 tert-부톡사이드 (2.1g, 21.41mmol) 1.5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 50ml 을 넣어 85℃에서 3시간 환류 교반을 시켰다.

[0091] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 다이에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 B (5.1g, 81%)를 얻었다.

[0092] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.77 (s, 1H, N-H), 8.50 (s, 1H), 8.28 (s, 1H), 8.11(d, 1H), 7.93 (d, 1H),

7.84(d, 1H), 7.75 (d, 2H), 7.38~7.56 (m, 8H), 7.28 (m, 1H), 6.98 (d, 1H), 6.52 (d, 2H), 1.67 (s, 6H)

[0093] 합성예 3: 화합물 C의 제조



[0094]

[0095]

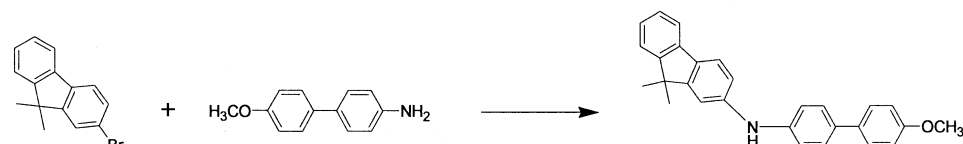
[화합물 C]

[0096] 건조된 둥근플라스크에 2-(4-브로모페닐)-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 (5g, 14.32mmol) 1.0eq, 4-아미노바이페닐 (3.63g, 21.47mmol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리텐아세톤)다이팔라듐(0) (262mg, 0.286mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (58mg, 0.286mmol) 0.02eq 소듐 tert-부톡사이드 (2.06g, 21.47mmol) 1.5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 50ml 을 넣어 85℃에서 3시간 환류 교반을 시켰다.

[0097] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 다이에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 C (5.3g, 85%)를 얻었다.

[0098] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.77 (s, 1H, N-H), 7.81 (q, 1H), 7.75 (q, 2H), 7.38~7.59 (m, 8H), 7.28 (m, 1H), 6.75 (d, 1H), 6.52~6.58 (m, 3H), 1.67 (s, 6H)

[0099] 합성예 4: 화합물 D의 제조



[0100]

[0101]

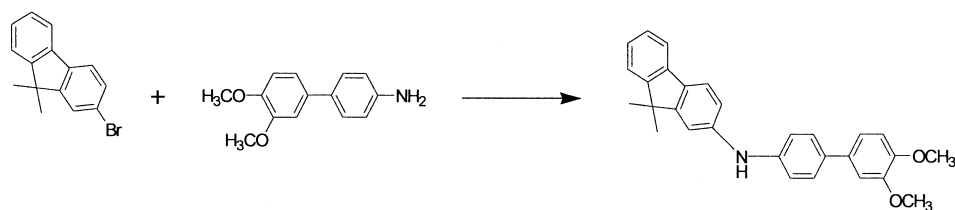
[화합물 D]

[0102] 건조된 둥근플라스크에 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 (5g, 18.30mmol) 1.0eq, 4'-메톡시바이페닐-4-아민 (5.49g, 27.57mmol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리텐아세톤)다이팔라듐(0) (335mg, 0.366mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (74mg, 0.366mmol) 0.02eq 소듐 tert-부톡사이드 (2.6g, 27.45mmol) 1.5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 50ml 을 넣어 85℃에서 3시간 환류 교반을 시켰다.

[0103] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 다이에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 D (5.6g, 78%)를 얻었다.

[0104] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.77 (s, 1H, N-H), 7.84 (q, 1H), 7.65(m, 2H), 7.38~7.59 (m, 5H), 7.28 (q, 1H), 7.02 (m, 2H), 6.75 (d, 1H), 6.52~6.58 (m, 3H), 3.83(s, 3H), 1.67 (s, 6H)

[0105] 합성예 5: 화합물 E의 제조



[0106]

[0107]

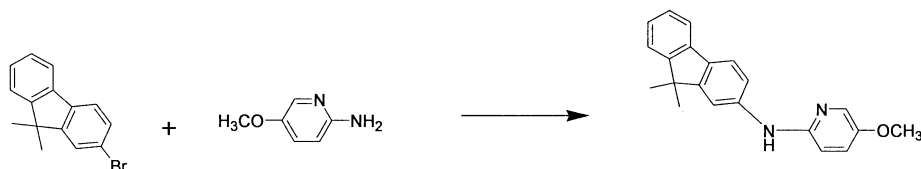
[화합물 E]

[0108] 건조된 둥근플라스크에 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 (5g, 18.30mmol) 1.0eq, 3,4-다이메톡시바이페닐-4-아민(6.32g, 27.57mmol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(0) (335mg, 0.366mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (74mg, 0.366mmol) 0.02eq 소듐 터트-부톡사이드 (2.6g, 27.45mmol) 1.5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 50ml 을 넣어 85℃에서 3시간 환류 교반을 시켰다.

[0109] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 다이에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 E (4.9g, 63%)를 얻었다.

[0110] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.77 (s, 1H, N-H), 7.84 (q, 1H), 7.38~7.59 (m, 5H), 7.28 (q, 1H), 7.21(d, 1H), 7.00 (d, 1H), 6.75 (d, 1H), 6.52~6.58 (m, 3H), 3.83(s, 3H), 3.92(s, 3H), 1.67 (s, 6H)

[0111] 합성예 6: 화합물 F의 제조



[0112]

[0113]

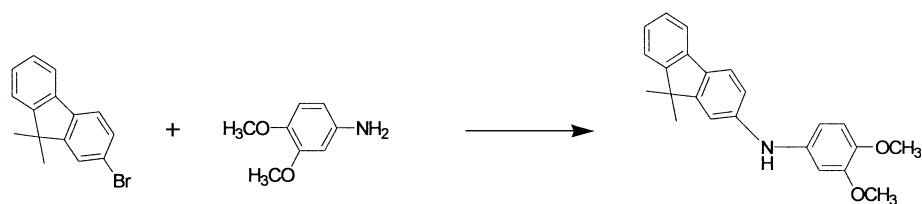
[화합물 F]

[0114] 건조된 둥근플라스크에 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 (5g, 18.30mmol) 1.0eq, 4-메톡시피리딘-2-아민 (3.41g, 27.45mmol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(0) (335mg, 0.366mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (74mg, 0.366mmol) 0.02eq 소듐 터트-부톡사이드 (2.6g, 27.46mmol) 1.5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 50ml 을 넣어 85℃에서 3시간 동안 환류 교반을 시켰다.

[0115] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 다이에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 F (4.7g, 81%)를 얻었다.

[0116] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.44 (s, 1H, N-H), 8.08 (q, 1H), 7.84 (q, 1H), 7.38~7.59 (m, 4H), 7.28 (m, 1H), 6.85 (d, 1H), 6.75 (d, 1H), 6.58 (s, 1H), 3.73 (s, 3H), 1.67 (s, 6H) 6.75 (s, 1H), 6.58 (d, 1H), 3.75(s, 3H), 1.67 (s, 6H)

[0117] 합성예 7: 화합물 G의 제조



[0118]

[0119]

[화합물 G]

[0120]

건조된 둥근플라스크에 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 (5g, 18.30mmol) 1.0eq, 3,4-다이메톡시벤젠아민 (4.21g, 27.46mmol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(0) (335mg, 0.366mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (74mg, 0.366mmol) 0.02eq 소듐 tert-부톡사이드 (2.64g, 27.45mmol) 1.5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 50ml 을 넣어 85℃에서 3시간 환류 교반을 시켰다.

[0121]

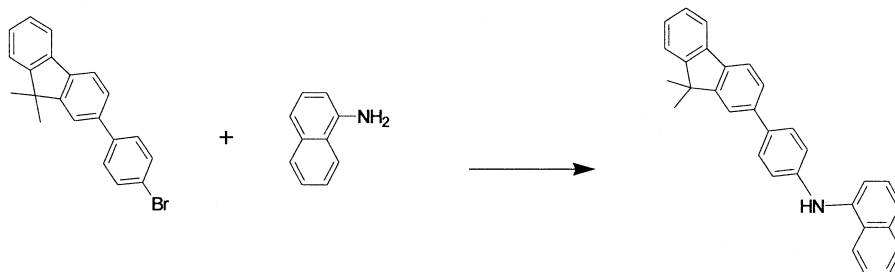
이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 다이에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 G (4.2g, 72%)를 얻었다.

[0122]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 9.77 (s, 1H, N-H), 7.84 (q, 1H), 7.38~7.59(m, 3H), 7.28 (q, 1H), 6.75 (s, 1H), 6.67 (d, 1H), 6.58 (d, 1H), 5.91(d, 1H), 5.86(s, 1H), 3.83(s, 3H), 3.76(s, 3H), 1.67 (s, 6H)

[0123]

합성예 8: 화합물 H의 제조



[0124]

[0125]

[화합물 H]

[0126]

건조된 둥근플라스크에 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 (5g, 18.30mmol) 1.0eq, 1-아민나프탈렌 (4.65g, 27.45mmol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(0) (335mg, 0.366mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (74mg, 0.366mmol) 0.02eq 소듐 tert-부톡사이드 (2.6g, 27.45mmol) 1.5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후, 무수 톨루엔 50ml 을 넣어 85℃에서 3시간 환류 교반을 시켰다.

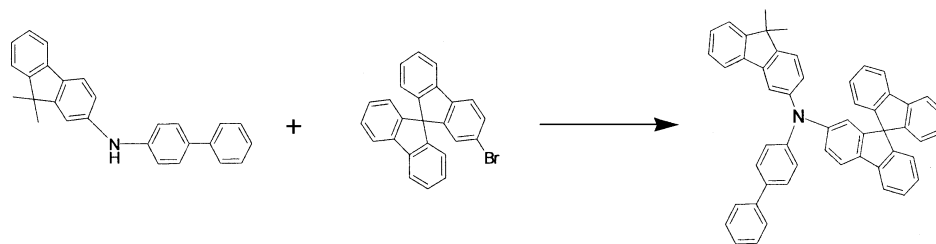
[0127]

이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 다이에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 H (5.89g, 68%)를 얻었다.

[0128]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 9.77 (s, 1H), 8.03 (d, 1H), 7.90~7.84 (m, 2H), 7.77 (s, 1H), 7.61~7.38 (m, 8H), 7.28 (t, 1H), 7.16~7.15 (t, 2H), 6.55~6.52 (m, 3H), 1.67(s, 6H)

[0129] 합성예 9: 화합물 1의 제조



[0130]

[0131]

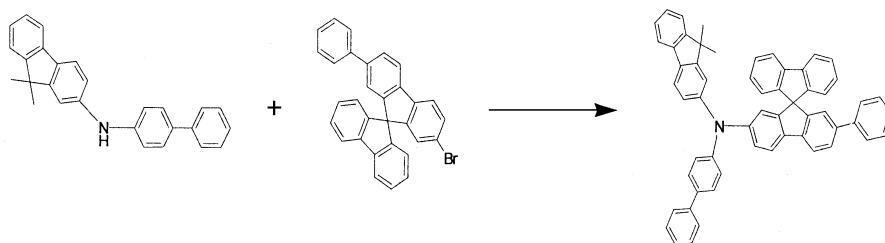
[화합물 1]

[0132] 건조된 둥근플라스크에 화합물 A (10g, 27.66mmol) 1.0eq, 2-브로모-9,9'-스피로바이플루오렌(16.4g, 41.5mmol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(0) (507mg, 0.553mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (336mg, 1.66mmol) 0.06eq 소듐 tert-부톡사이드 (13.3g, 138.32mmol) 5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 100ml을 넣어 85℃에서 20시간 환류 교반을 시켰다.

[0133] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 디클로로메탄과 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 디클로로메탄과 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 1 (15g, 80%)를 얻었다.

[0134] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.84 (d, 3H), 7.75~7.72 (t, 3H), 7.55~7.16 (m, 19H), 6.75 (s, 1H), 6.58~6.52 (m, 4H), 6.39 (d, 1H), 1.67 (s, 6H)

[0135] 합성예 10: 화합물 2의 제조



[0136]

[0137]

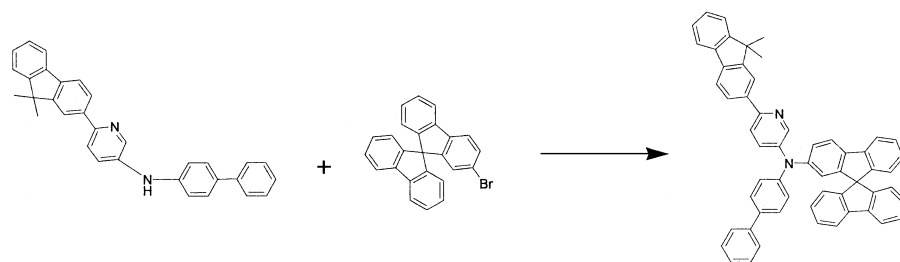
[화합물 2]

[0138] 건조된 둥근플라스크에 화합물 A (10g, 18.30mmol) 1.0eq, 2-브로모-7-페닐-9,9'-스피로바이플루오렌 (4.65g, 27.45mmol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(0) (335mg, 0.366mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (74mg, 0.366mmol) 0.02eq 소듐 tert-부톡사이드 (2.6g, 27.45mmol) 1.5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 50ml 을 넣어 85℃에서 3시간 환류 교반을 시켰다.

[0139] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 다이에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 2 (14g, 67%)를 얻었다.

[0140] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.84~7.75 (m, 8H), 7.57~7.38 (m, 18H), 7.28 (t, 4H), 6.58~6.52 (m, 4H), 6.39 (d, 1H), 1.67 (s, 6H)

[0141] 합성예 11: 화합물 3의 제조



[0142]

[0143]

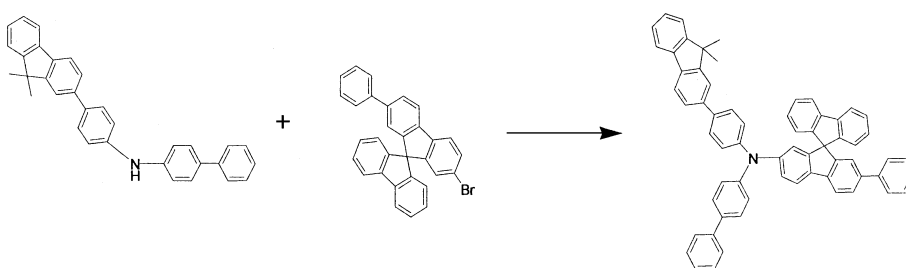
[화합물 3]

[0144] 건조된 둥근플라스크에 화합물 B(5g, 11.40mmol) 1.0eq, 2-브로모-9,9'-스피로바이플루오렌 (6.76g, 17.10mmol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(0) (208mg, 0.228mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (138mg, 0.684mmol) 0.06eq 소듐 -부톡사이드 (5.5g, 57mmol) 5.0eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 100ml 을 넣어 85℃에서 20시간 환류 교반을 시켰다.

[0145] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 다이에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 3 (7g, 84%)를 얻었다.

[0146] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.86-7.79 (m, 8H), 7.65~7.48 (m, 18H), 7.29 (t, 3H), 6.60~6.58 (m, 4H), 6.39 (d, 1H), 1.68 (s, 6H)

[0147] 합성예 12: 화합물 4의 제조



[0148]

[0149]

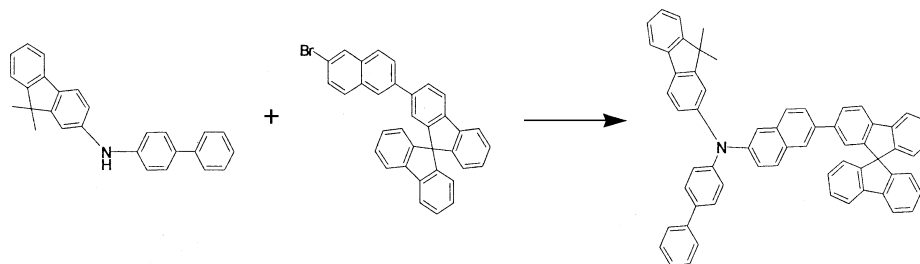
[화합물 4]

[0150] 건조된 둥근플라스크에 화합물 C (5g, 18.30mmol) 1.0eq, 2-브로모-7-페닐-9,9'-스피로바이플루오렌(4.65g, 27.45mmol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(0) (335mg, 0.366mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (74mg, 0.366mmol) 0.02eq 소듐 tert-부톡사이드 (2.6g, 27.45mmol) 1.5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 50ml 을 넣어 85℃에서 3시간 환류 교반을 시켰다.

[0151] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 다이에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 4 (15g, 79%)를 얻었다.

[0152] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.81-7.74 (m, 10H), 7.52~7.31 (m, 20H), 7.21 (t, 4H), 6.51~6.50 (m, 4H), 6.30 (d, 1H), 1.65 (s, 6H)

[0153] 합성예 13: 화합물 5의 제조



[0154]

[0155]

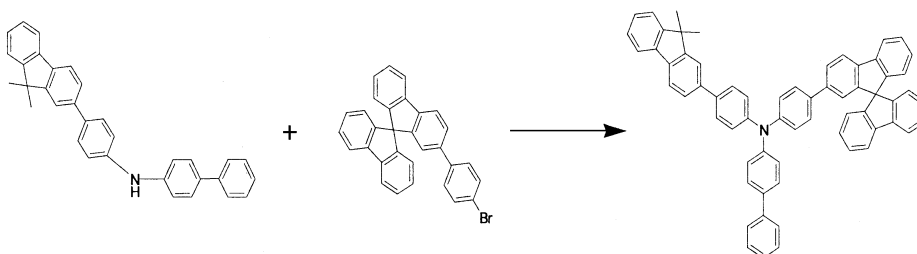
[화합물 5]

[0156] 건조된 둥근플라스크에 화합물 A (5g, 18.30mmol) 1.0eq, 2-브로모-7-(6-브로모-나프탈렌-2-yl)-9,9'-스피로바이플루오렌 (4.65g, 27.45mmol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리텐아세톤)다이팔라듐(0) (335mg, 0.366mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (74mg, 0.366mmol) 0.02eq 소듐 tert-부톡사이드 (2.6g, 27.45mmol) 1.5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 50ml 을 넣어 85℃에서 3시간 환류 교반을 시켰다.

[0157] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 다이에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 5 (15g, 62%)를 얻었다.

[0158] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.80~7.75 (m, 8H), 7.55~7.33 (m, 20H), 7.25 (t, 4H), 6.55~6.50 (m, 4H), 6.30 (d, 1H), 1.65 (s, 6H)

[0159] 합성예 14: 화합물 6의 제조



[0160]

[0161]

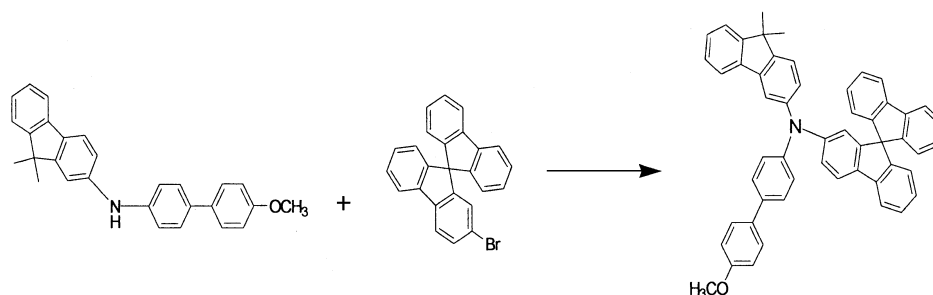
[화합물 6]

[0162] 건조된 둥근플라스크에 화합물 C (10g, 22.75mmol) 1.0eq, 2-(4-브로모페닐)-9,9'-스피로바이플루오렌(16.08g, 34.12mmol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리텐아세톤)다이팔라듐(0) (416mg, 0.455mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (276mg, 1.365mmol,) 0.06eq 소듐 tert-부톡사이드 (10.931g, 113.75mmol) 5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 100ml을 넣어 85℃에서 20시간 환류 교반을 시켰다.

[0163] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 디클로로메탄과 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 디클로로메탄과 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 6 (22g, 87%)를 얻었다.

[0164] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.80~7.75 (m, 10H), 7.55~7.33 (m, 20H), 7.25 (t, 4H), 6.55~6.50 (m, 4H), 6.30 (d, 1H), 1.65 (s, 6H)

[0165] 합성예 15: 화합물 7의 제조



[0166]

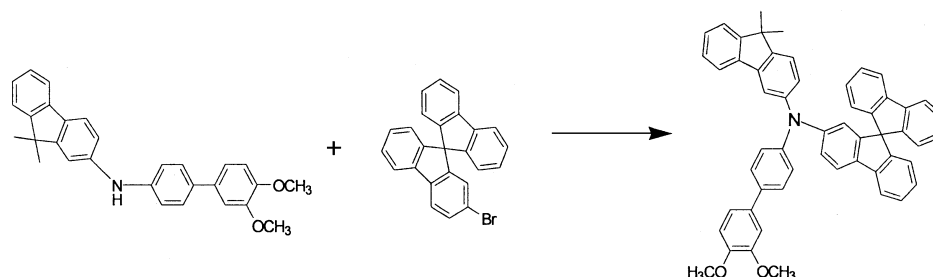
[0167]

[화합물 7]

[0168] 건조된 둥근플라스크에 화합물 D (10g, 25.54mmol) 1.0eq, 2-브로모-9,9'-스피로바이폴루오렌(15.1g, 38.3mmol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(0) (467mg, 0.510mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (310mg, 1.53mmol) 0.06eq 소듐 tert-부톡사이드 (12.27g, 127.7mmol) 5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 100ml을 넣어 85℃에서 20시간 환류 교반을 시켰다. 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 디클로로메탄과 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 디클로로메탄과 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 7 (12g, 72%)를 얻었다.

[0169] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.84 (d, 3H), 7.75~7.72 (t, 3H), 7.55~7.16 (m, 19H), 6.75 (s, 1H), 6.58~6.52 (m, 3H), 6.39 (d, 1H), 3.92(s,3H), 1.67 (s, 6H)

[0170] 합성예 16: 화합물 8의 제조



[0171]

[0172]

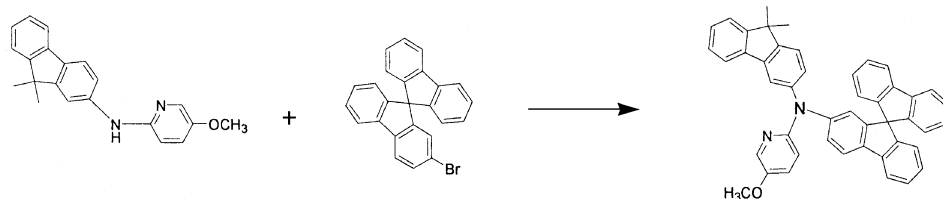
[화합물 8]

[0173] 건조된 둥근플라스크에 화합물 E (10g, 23.7mmol) 1.0eq, 2-브로모-9,9'-스피로바이폴루오렌(14.1g, 35.6mmol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(0) (434.1mg, 0.474mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (287.7mg, 1.42mmol) 0.06eq 소듐 tert-부톡사이드 (11.4g, 118.5mmol) 5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 100ml을 넣어 85℃에서 20시간 환류 교반을 시켰다.

[0174] 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 디클로로메탄과 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 디클로로메탄과 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 8 (10g, 61%)를 얻었다.

[0175] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.84 (d, 3H), 7.75~7.72 (t, 2H), 7.55~7.16 (m, 19H), 6.75 (s, 1H), 6.58~6.52 (m, 3H), 6.39 (d, 1H), 3.92(s,3H), 3.82(s,3H), 1.67 (s, 6H)

[0176] 합성예 17: 화합물 9의 제조



[0177]

[0178]

[화합물 9]

[0179]

건조된 둥근플라스크에 화합물 F (5g, 15.8mmol) 1.0eq, 2-브로모-9,9'-스피로바이플루오렌 (9.4g, 23.7mol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리텐아세톤)다이팔라듐(0) (289mg, 0.316mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (191mg, 0.948mmol) 0.06eq 소듐 터트-부톡사이드 (7.6g, 79mmol) 5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 100ml 을 넣어 85에서 20시간 환류 교반을 시켰다.

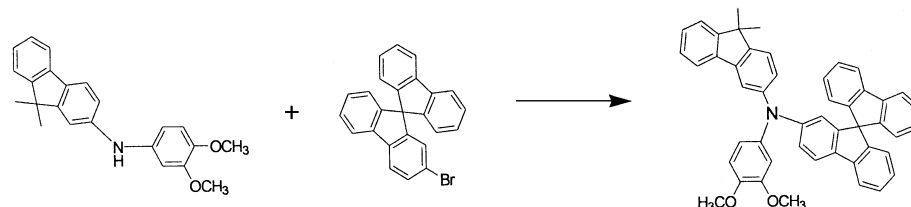
[0180]

이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 다이에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 9 (8g, 80%)를 얻었다.

[0181]

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.86~7.79 (m, 8H), 7.65~7.48 (m, 9H), 7.29 (t, 3H), 6.60~6.58 (m, 4H), 6.39 (d, 1H), 3.92(s, 3H), 1.68 (s, 6H)

[0182] 합성예 18: 화합물 10의 제조



[0183]

[0184]

[화합물 10]

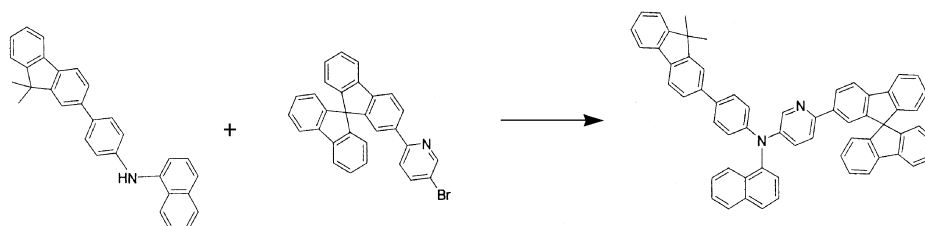
[0185]

건조된 둥근플라스크에 화합물 G (10g, 28.9mmol) 1.0eq, 2-브로모-9,9'-스피로바이플루오렌(17.1g, 43.35mmol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리텐아세톤)다이팔라듐(0) (529mg, 0.578mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (350mg, 1.73mmol,) 0.06eq 소듐 터트-부톡사이드 (13.9g, 144.5mmol) 5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 100ml을 넣어 85℃에서 20시간 환류 교반을 시켰다. 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 디클로로메탄과 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 디클로로메탄과 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 10 (11g, 63%)를 얻었다.

[0186]

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.86~7.79 (m, 8H), 7.65~7.48 (m, 9H), 7.29 (t, 3H), 6.60~6.58 (m, 4H), 6.39 (d, 1H), 3.92(s, 3H), 3.82(s, 3H), 1.68 (s, 6H)

[0187] 합성예 19: 화합물 11의 제조



[0188]

[0189]

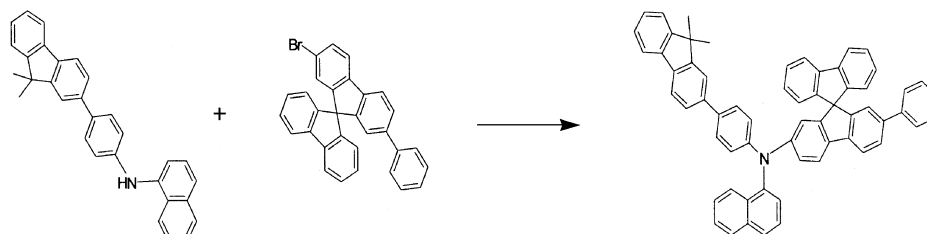
[화합물 11]

[0190] 건조된 둥근플라스크에 화합물 H(5g, 12.15mmol) 1.0eq, 5-브로모-2-(9,9'-스피로바이플루오렌)피리딘(8.61g, 18.23mmol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리텐아세톤)다이팔라듐(0) (223mg, 0.243mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (147mg, 0.729mmol) 0.06eq, 소듐 tert-부톡사이드 (5.8g, 60.75mmol) 5.0eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 100ml 을 넣어 85에서 20시간 환류 교반을 시켰다. 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 다이에틸 에테르와 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 에틸아세테이트와 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 11 (7.8g, 80%)를 얻었다.

[0191] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.86~7.79 (m, 10H), 7.65~7.48 (m, 18H), 7.29 (t, 3H), 6.60~6.58 (m, 4H), 6.39 (d, 1H), 1.68 (s, 6H)

[0192]

[0193] 합성예 20: 화합물 12의 제조



[0194]

[0195]

[화합물 12]

[0196] 건조된 둥근플라스크에 화합물 H (10g, 24.3mmol) 1.0eq, 2-(4-브로모페닐)-7-페닐-9,9'-스피로바이플루오렌 (17.2g, 36.4mmol) 1.5eq, 트리스(다이벤질리텐아세톤)다이팔라듐(0) (445mg, 0.486mmol) 0.02eq, 트라이-tert-부틸포스핀 (295mg, 1.46mmol) 0.06eq, 소듐 tert-부톡사이드 (11.7g, 121.5mmol) 5eq 을 넣고 질소를 충분히 충전시킨 후 무수 톨루엔 100ml을 넣어 85℃에서 20시간 환류 교반을 시켰다. 이후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣어 반응을 종료하여 디클로로메탄과 증류수로 추출한 뒤, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과된 유기층을 감압 농축하여 얻어진 혼합물을 디클로로메탄과 헥산으로 여액층을 컬럼으로 분리하여 화합물 12 (15g, 77%)를 얻었다.

[0197] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.86~7.79 (m, 9H), 7.65~7.48 (m, 18H), 7.29 (t, 3H), 6.60~6.58 (m, 4H), 6.39 (d, 3H), 1.68 (s, 6H)

[0198] 실시예 1: 유기전계 발광소자의 제조

[0199] ITO(indium tin oxide)가 1500 Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 피셔사의 세제를 녹인 2차 증류수에 넣고 초

음파로 세척하였다. ITO를 30분간 세척한 후 증류수로 2회 반복하여 초음파 세척을 10분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후, 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후, 플라즈마 세정기로 이송시켰다. 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송시켰다.

[0200] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 아민 계열의 2-TNATA를 500 Å 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하였다. 그 위에 정공수송하는 물질인 상기 합성에 9에서 얻어진 화합물 1(400Å)을 진공 증착한 후, 발광층으로 안트라센 계열의 MADN을 300 Å 두께로 진공증착 하였다. 전자수송층으로 Alq3 화합물을 300Å 두께로 진공 증착 한 후, 순차적으로 리튬 플루오라이드(LiF) 7 Å과 알루미늄 1000 Å을 증착하여 음극을 형성하였다. 이 과정에서 유기물의 증착속도는 1 Å/sec를 유지하였고, 리튬플루오라이드는 0.2 Å/sec, 알루미늄은 3-7 Å/sec의 증착속도를 유지하였다.

[0201] 이와 같이 제조된 유기전계 발광소자에 대해, 그의 전류밀도 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서의 구동전압, 발광휘도, 발색좌표, 발광효율 등의 특성을 조사하였고, 이를 표 1에 나타내었다.

[0202] 실시예 2: 유기전계 발광소자의 제조

[0203] 정공을 수송하는 물질로 상기 화합물 1 대신에, 상기 합성에 10에서 얻어진 화합물 2를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 유기전계 발광소자를 제작하였다.

[0204] 상기 유기전계 발광소자의 전류밀도 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서의 구동전압, 발광휘도, 발색좌표, 발광효율 등의 특성을 조사하여 표 1에 나타내었다.

[0205] 실시예 3: 유기전계 발광소자의 제조

[0206] 정공을 수송하는 물질로 상기 화합물 1 대신에, 상기 합성에 13에서 얻어진 화합물 5를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 유기전계 발광소자를 제작하였다.

[0207] 상기 유기전계 발광소자의 전류밀도 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서의 구동전압, 발광휘도, 발색좌표, 발광효율 등의 특성을 조사하여 표 1에 나타내었다.

[0208] 실시예 4: 유기전계 발광소자의 제조

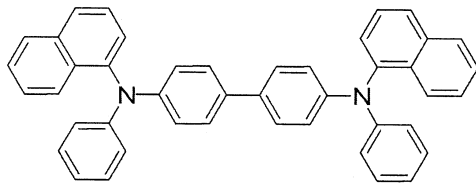
[0209] 정공을 수송하는 물질로 상기 화합물 1 대신에, 상기 합성에 16에서 얻어진 화합물 8을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 유기전계 발광소자를 제작하였다.

[0210] 상기 유기전계 발광소자의 전류밀도 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서의 구동전압, 발광휘도, 발색좌표, 발광효율 등의 특성을 조사하여 표 1에 나타내었다.

[0211] 비교예 1: 유기전계 발광소자의 제조

[0212] 정공을 수송하는 물질로 상기 화합물 1 대신에, 다음 화학식 3으로 표시되는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘(NPB)를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 유기전계 발광소자를 제작하였다.

[0213] 화학식 3



NPB

[0214]

[0215] 상기 NPB를 이용하여 제조된 유기전계 발광소자의 전류밀도 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서의 구동전압, 발광휘도, 발색좌표, 발광효율 등의 특성을 조사하여 표 1에 나타내었다.

표 1

[0216]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1
구동전압(V)	4.7	4.8	4.8	4.4	5.2
발광휘도(cd/m^2)	5620	5860	5940	5150	4370
발광효율(cd/A)	5.8	5.7	5.9	6.1	5.3
열 안정성($^{\circ}\text{C}$)	340	320	380	340	380

[0217]

상기 표 1에 의해 확인되고 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 비대칭 구조의 3차 아릴 아민을 정공수송 물질로 유기전계 발광소자에 사용하였을 경우(즉, 실시예 1 내지 실시예 4), 오늘날 통상적으로 사용되고 있는 NPB를 유기전계 발광소자에 사용하였을 경우(즉, 비교예 1)에 비하여, 모두 구동전압이 훨씬 낮아졌음을 확인할 수 있었다.

[0218]

또한, 본 발명에 따른 유기전계 발광소자는 모두 구동전압이 낮아졌으면서도, 상기 비교예 1에 비하여, 모두 발광 효율이 대폭적으로 향상된 우수한 I-V-L 특성을 나타내고 있었음을 확인할 수 있었다.

[0219]

결과적으로, 본 발명에 의한 화합물 1, 화합물 2, 화합물 5, 그리고 화합물 8의 실시예를 상기 비교예에 대하여 각각 대비해 볼 때, 페닐이 증가함에 따라 정공도가 개선되었고, 특히 화합물 5와 같이 나프탈렌기가 있는 경우 열적 안정성이 향상되는 것을 확인할 수 있었으며, 화합물 8과 같이 메톡시기가 있을 경우 구동전압이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

[0220]

이와 같이, 본 발명에 따르면 월등하게 홀과 전자의 이동 능력, 열 안정성이 향상됨으로써 우수한 정공수송 및 전자수송 능력을 바탕으로 한 저전압, 고효율, 고휘도, 장수명의 유기전계 발광소자를 제작할 수 있는 것이다.

[0221]

이상에서 본 발명에 의한 아민계의 정공수송 물질 유도체 및 이를 이용한 유기전계 발광소자를 구체적으로 설명하였으나, 이는 본 발명의 가장 바람직한 실시양태를 기재한 것일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의해서 그 범위가 결정되어지고 한정되어진다.

[0222]

또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 본 발명의 명세서의 기재내용에 의하여 다양한 변형 및 모방을 행할 수 있을 것이나, 이 역시 본 발명의 범위를 벗어난 것이 아님은 명백하다고 할 것이다.

부호의 설명

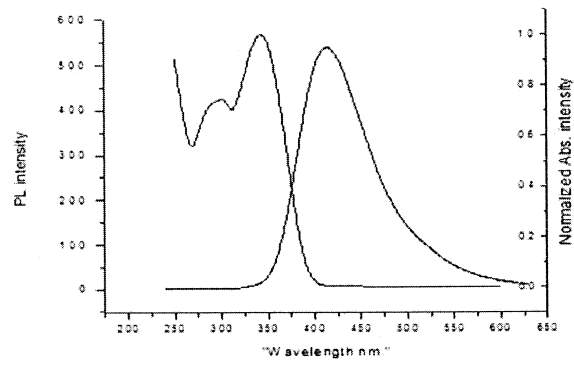
[0223]

- | | |
|-------------|-------------|
| 01 : 기판, | 02 : 양극, |
| 03 : 음극, | 04 : 정공주입층, |
| 05 : 정공수송층, | 06 : 발광층, |

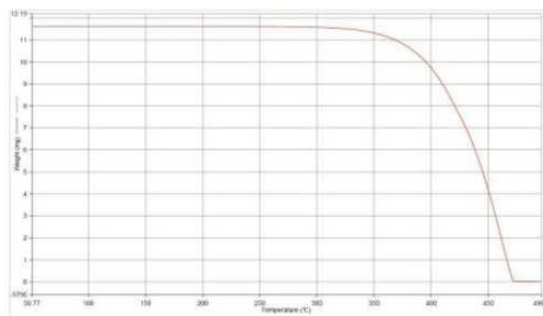
07 : 정공저지층, 08 : 전자수송층,
09 : 전자주입층

도면

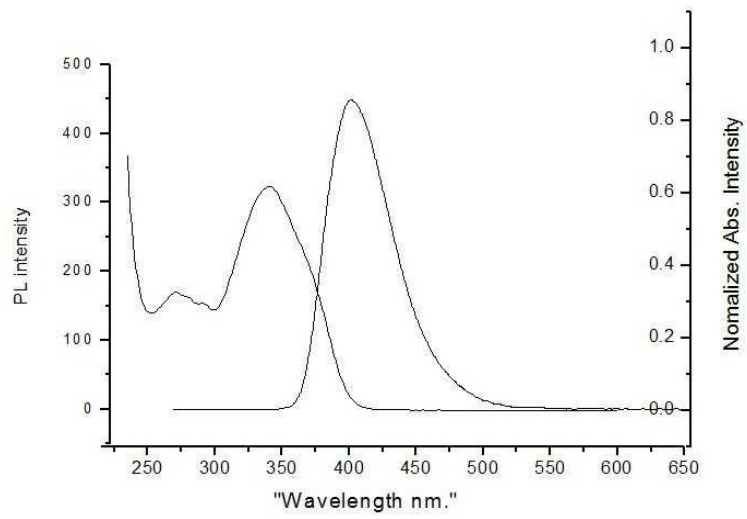
도면1



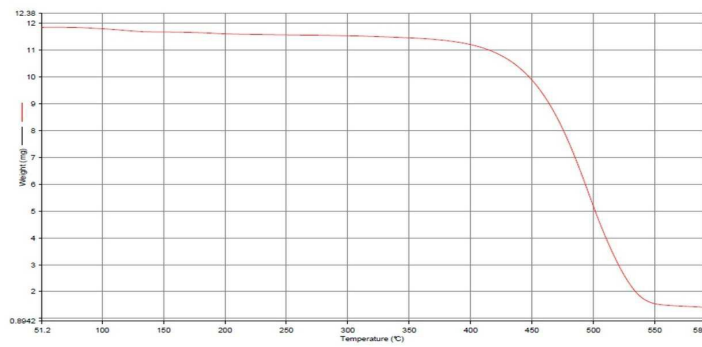
도면2



도면3



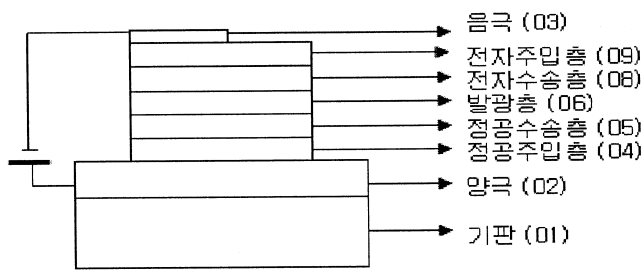
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	标题：基于胺的空穴传输材料和含有它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101329047B1	公开(公告)日	2013-11-13
申请号	KR1020130032301	申请日	2013-03-26
[标]申请(专利权)人(译)	WITHEI材料		
申请(专利权)人(译)	(注) widel材料		
当前申请(专利权)人(译)	(注) widel材料		
[标]发明人	SHIN SEON HO 신선호 SHIM NA YOUNG 심나영		
发明人	신선호 심나영		
IPC分类号	C09K11/06 C07C211/54 C09K H01L H01L51/50 C07C		
CPC分类号	H01L51/0059 C07C211/54 H01L51/0052 H01L51/0053 H01L51/0056 H01L51/5012		
代理人(译)	JO炳IL PARK, YONG SOON KIM HAN IN KIM, HEE GON		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供具有第三种胺的胺和具有螺苄结构的不对称结构的有机电致发光化合物。具有不对称结构的三分之一的胺化合物具有优异的电特性，以及光发射率和高电荷转移能力。此外，适用于包括红色，蓝色，白色等的荧光和荧光粉掺杂剂的电荷转移材料是有用的。此外，具有第三个不对称结构的胺，具有复合工艺经济的效果。由于本发明中的不对称结构，电子和空穴传输的传输能力是优异的。并且玻璃化转变温度高且不稳定且电稳定并且结晶发生现象改善了装置的维修和驱动中的变色和寿命。

