



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0029440
(43) 공개일자 2017년03월15일

(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 51/0072 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0011668
(22) 출원일자 2017년01월25일
심사청구일자 2017년01월25일

(71) 출원인
한남대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 유성대로 1646 (전민동)
(72) 발명자
임춘우
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 308동 1702호(전민동, 엑스포아파트)
안지수
충청북도 단양군 단양읍 도전9나길 19, 2동 302호(화성아파트)
권대련
경기도 광명시 오리로921번길 19-1 (광명동) B02호
(74) 대리인
특허법인 아이퍼스

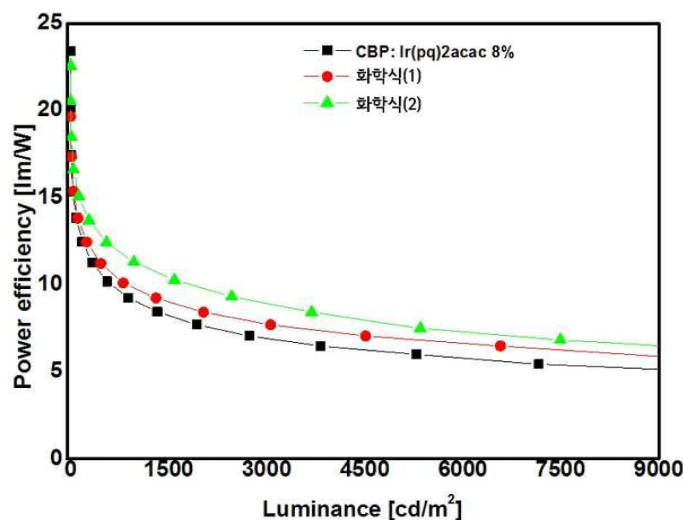
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 적색 인광 호스트 물질 및 이를 이용한 유기전계발광소자

(57) 요약

본 발명은 외부양자효율 및 전력효율이 뛰어난 적색 인광 호스트 물질 및 이를 포함하여 이루어지는 유기전계발광소자에 관한 것으로 CBP보다 높은 외부양자효율과 전력효율의 특성을 갖는 효과가 있다.

대표도 - 도10



(52) CPC특허분류

H01L 51/0074 (2013.01)

H01L 51/5024 (2013.01)

C09K 2211/1059 (2013.01)

C09K 2211/1066 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 A015900346

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 충남지역사업평가단

연구사업명 지역특화산업육성사업

연구과제명 고효율 고색재현 OLED 소자를 위한 적색 발광층 및 전자 수송층 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주) 파마젠

연구기간 2016.07.01 ~ 2017.12.31

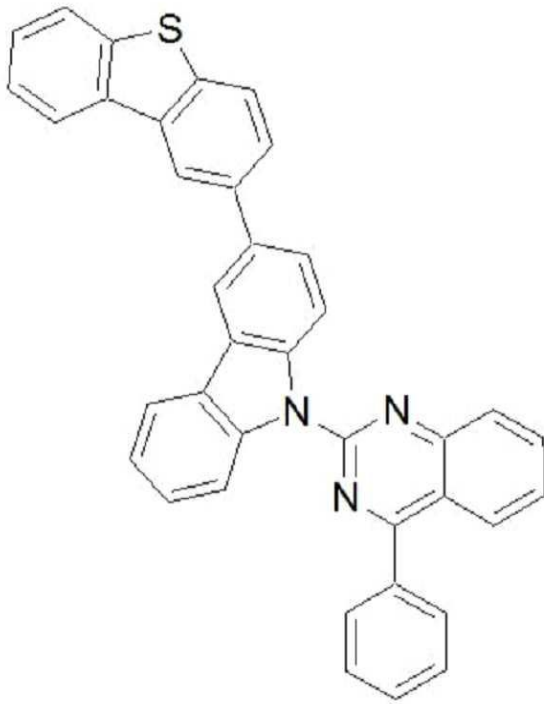
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식(1)으로 표시되는 것이 특징인 적색 인광 호스트 물질.

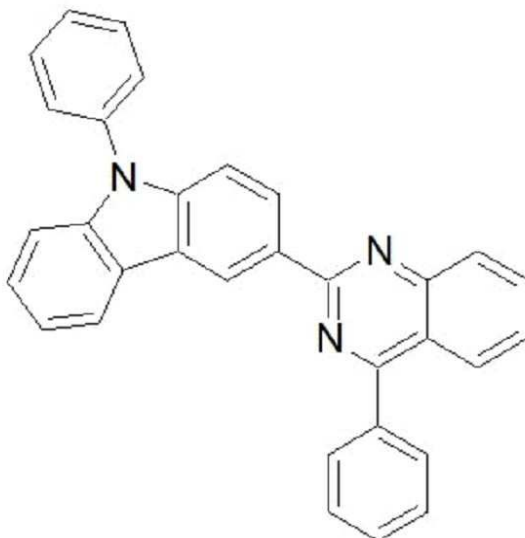
화학식(1)



청구항 2

하기 화학식(2)로 표시되는 것이 특징인 적색 인광 호스트 물질.

화학식(2)



청구항 3

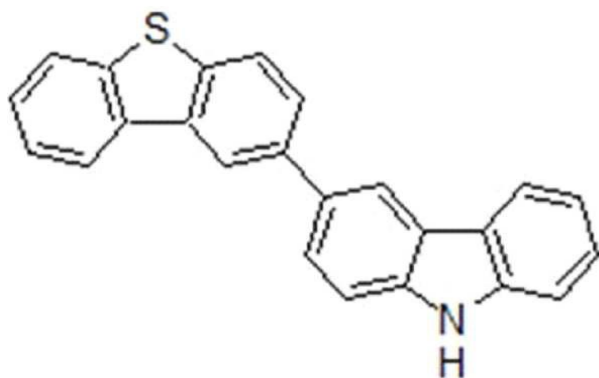
청구항 1에 있어서, 상기 적색 인광 호스트 물질은 9H-carbazole 및 N-Bromosuccinimide를 이용하여 3-Bromo-9H-carbazole을 합성하는 제1단계;를 포함하는 적색 인광 호스트 물질 합성방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 제1단계의 3-Bromo-9H-carbazole, bis(pinacolate)diboron, potassium acetate, Pd(dppf)Cl₂ 및 1,4-dioxane을 이용하여 3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole을 합성하는 제2단계;를 포함하는 적색 인광 호스트 물질 합성방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 제2단계의 3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole, 2-bromodibenzothiophene, K₂CO₃, 및 Pd(pph₃)₄ 및 DMF를 이용하여 하기 화학식의 CzDBT 화합물을 합성하는 제3단계;를 포함하는 적색 인광 호스트 물질 합성방법.



청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 제3단계의 CzDBT, [2-(carbamoyloxymethyl)-2-methylpentyl] carbamate, DMF, Caesium carbonate 및 copper iodide를 이용하는 제4단계;를 포함하는 적색 인광 호스트 물질 합성방법.

청구항 7

청구항 2에 있어서, 3-iodo-9-phenyl-9H-carbazole, anhydrous THF, n-butyllithium, 및 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolane를 이용하여 3-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-phenylcarbazole를 합성하는 제1단계;를 포함하는 적색 인광 호스트 물질 합성방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 제1단계의 3-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-phenylcarbazole, 2-chloro-4-phenylquinazoline, Cs₂CO₃, Pd(PPh₃)₄, THF 및 증류수를 이용하는 제2단계;를 포함하는 적색 인광 호스트 물질 합성방법.

청구항 9

제 1 전극; 상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극; 및 상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 유기박막층을 포함하는 유기발광다이오드로,

상기 유기박막층은 상기 제1항 또는 제2항의 물질에서 선택되는 것이 특징인 적색 인광 호스트 물질로 이루어지는 것이 특징인 유기전계 발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 적색 인광 호스트 물질 및 이를 사용하는 유기전계발광소자에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 외부양자효율 및 전력효율이 뛰어난 적색 인광 호스트 물질 및 이를 포함하여 이루어지는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 오늘날 정보화 사회로의 움직임이 더욱 가속화되고 있으며 이에 따라 정보를 언제 어디서나 주고받을 수 있어야 하는 필요성에 증대되고 있다.

[0004] 유기발광다이오드 표시장치는 자체 발광이 가능한 유기발광소자를 채용함에 따라 경량 박형이 가능할 뿐만 아니라 저전압 구동, 광시야각 및 빠른 응답속도와 같은 많은 장점을 가지고 있다. 따라서, 유기발광다이오드 표시장치는 차세대 디스플레이로서 급성장하고 있다.

[0005] 유기 전계 발광 소자는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 발광물질층에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기관 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 전계발광(EL) 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 또한 유기 전계 발광(EL) 소자는 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 사람들의 많은 관심의 대상이 되고 있다. 여기서 유기전계발광소자를 제작하는 과정을 간단히 살펴보면,

[0006] 먼저, 투명기관 위에 인듐-틴-옥사이드(indium tin oxide; ITO)와 같은 물질을 증착하여 양극(anode)을 형성한다. 상기 양극 상에 정공주입층(HIL:hole injecting layer)을 형성한다. 정공주입층은 주로 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine(CuPc))을 10nm 내지 30nm 두께로 증착하여 형성된다. 다음, 상기 정공주입층 상에 정공수송층(HTL: hole transport layer)을 형성한다. 이러한 정공수송층은 주로 4,4'-bis[N-(1-naphtyl)-N-phenylamino]-biphenyl (NPD)을 30nm 내지 60nm 정도 증착하여 형성된다. 다음, 상기 정공수송층 상에 발광물질층 (EML: emitting material layer)을 형성한다. 이때 필요에 따라 도펀트(dopant)를 첨가한다. 예를 들어, 발광물질층은 적색 발광층 및 녹색 발광층, 청색 발광층이 하나의 픽셀을 구성하여 여러가지 계조(grayscale)을 표현하게 된다. 예를 들어, 적색(green) 발광층은, 도 1의 화학식으로 표시되는 4, 4'-N, N' '-dicarbazolbiphenyl (CBP)를 30nm 내지 60nm의 두께로 증착하며 불순물(dopant)로는 이리듐 복합체가 주로 이용된다. 다음, 상기 발광물질층 상에 전자수송층(ETL:electron transport layer) 및 전자주입층(EIL: electron injecting layer)을 연속적으로 형성한다. 이때, 상기 전자수송층은 주로 tris(8-hydroxy-quinolate)aluminum (Alq3)로 이루어진다. 다음, 상기 전자주입층 상에 음극(cathode)을 형성하고, 마지막으로 상기 음극 상에 보호막을 형성한다.

[0007] 상기와 같은 구조에 있어 발광물질층은 청색, 녹색, 적색을 구현하여, 풀컬러의 화상을 구현하게 된다. 발광 재료의 경우 양쪽 전극에서부터 주입된 전자와 정공의 재결합에 의해 여기자가 형성되며, 일중항 여기자의 경우 형광, 삼중항 여기자의 경우 인광에 관여하게 된다. 인광재료에 관여하는 생성확율이 75%인 삼중항 여기자의 경우 생성확율이 25%인 일중항 여기자를 사용하는 형광재료보다 뛰어난 발광효율을 보인다. 이러한 인광재료 중 적색 인광 재료는 형광재료에 비해 매우 높은 발광효율을 가질 수 있으므로 유기전계발광소자의 효율을 높이는 중요한 방법으로 많이 연구되고 있다.

- [0008] 인광 재료를 이용하기 위해서는 높은 발광효율, 높은 색순도, 긴 발광수명이 요구되며, 이에 따라 외부양자효율 및 전력효율이 뛰어난 적색 인광 물질의 개발이 요구되고 있다.
- [0009] 최근에는 한국특허공개 제2012-0052062호에서 용해가 가능하며 휘도 및 발광효율이 뛰어난 적색 인광 호스트 물질을 포함하는 발광소자가 개시된 바 있다. 이러한 물질로는 1,2 벤조 카바졸이 7번 위치에서 결합되고, 카바졸의 질소에 방향족 그룹, 이형고리 그룹 또는 지방족 그룹으로부터 선택된 물질이 치환된 화합물을 개시하고 있다.
- [0010] 또한, 한국공개특허공보 제2012-0102374호에서는 6원환이 2개 축합된 질소 함유 축합 이환기, 카바졸기 및 아릴 또는 헥테로 아릴을 포함한 인광 발광 화합물을 개시하고 있다.
- [0011] 이러한 구조에 있어서는 발광층에 어떤 호스트 재료를 사용하느냐에 따라 발광소자의 효율과 성능이 달라지는데, 그간의 발광층 연구를 통하여 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 테트라센, 피렌, 벤조피렌, 크라이센, 피센, 카바졸, 플루오렌, 바이페닐, 터페닐, 트라이페닐렌 옥사이드, 디할로바이페닐, 트랜스-스틸벤 및 1,4-디페닐부타디엔 등이 포함된 물질이 유기 호스트 물질의 예로서 제시되어 왔다.
- [0012] 호스트 재료로 4,4-N,N-디카바졸바이페닐(CBP)이 주로 사용되는데, 이 화합물은 열안정성 낮고 대칭성이 지나치게 좋기 때문에 결정화하기가 쉬우며, 소자의 내열 시험 결과 단락이나 화소 결함이 생긴다는 등의 문제가 발견된다. 또한, CBP를 포함한 대부분의 호스트 재료들은 정공수송성이 전자수송성 보다 좋은 재료들로서, 주입된 정공의 이동이 주입된 전자의 이동보다 빠르기 때문에 발광층에서 엑시톤이 효과적으로 형성되지 못함에 따라 소자의 발광효율이 감소하는 현상이 나타난다.
- [0013] 따라서, CBP 대비 외부양자효율과 전력효율이 뛰어난 인광 유기발광소자를 구현하기 위한 적색 인광용 호스트 재료의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 한국특허공개 제2012-0052062호
(특허문헌 0002) 한국공개특허공보 제2012-0102374

발명의 내용

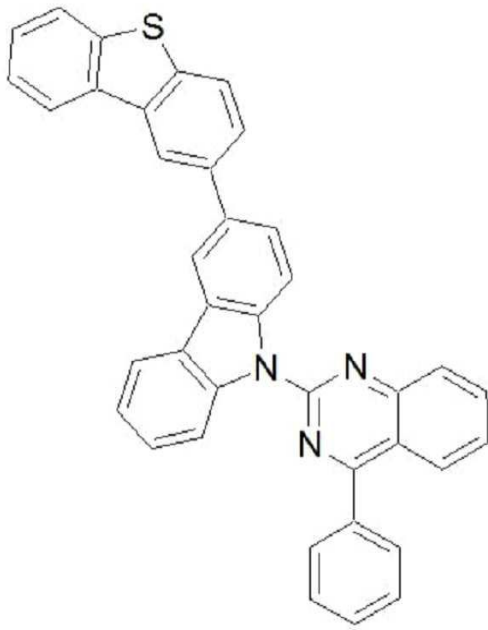
해결하려는 과제

- [0016] 본 발명은 외부양자효율 및 전력효율이 뛰어난 적색 인광 호스트 물질 및 이를 포함하여 이루어지는 유기전계발광소자를 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식(1)으로 표시되는 것이 특징인 적색 인광 호스트 물질을 제공한다.

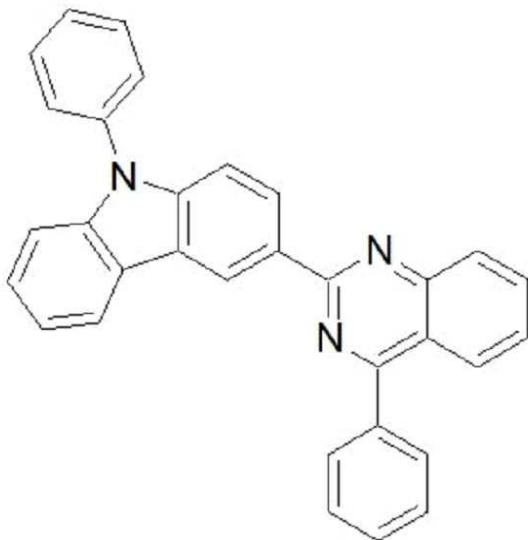
[0019] 화학식(1)



[0020]

[0021] 또한, 본 발명은 하기 화학식(2)으로 표시되는 것이 특징인 적색 인광 호스트 물질을 제공한다.

[0022] 화학식(2)

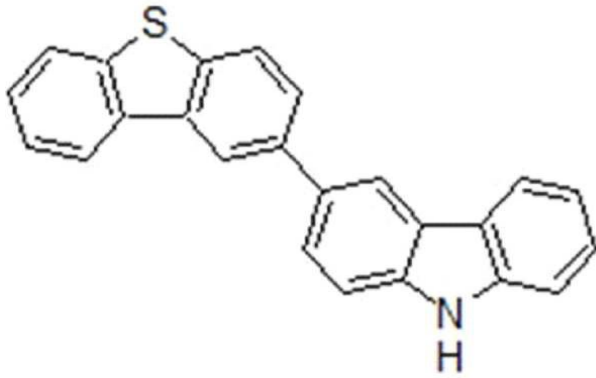


[0023]

[0024] 또한, 본 발명은 상기 적색 인광 호스트 물질은 9H-carbazole 및 N-Bromosuccinimide를 이용하여 3-Bromo-9H-carbazole을 합성하는 제1단계;를 포함하는 적색 인광 호스트 물질 합성방법을 제공한다.

[0025] 또한, 상기 제1단계의 3-Bromo-9H-carbazole, bis(pinacolate)diboron, potassium acetate, Pd(dppf)Cl₂ 및 1,4-dioxane을 이용하여 3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole을 합성하는 제2단계;를 포함하는 적색 인광 호스트 물질 합성방법을 제공한다.

[0026] 또한, 상기 제2단계의 3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole, 2-bromodibenzothiophene, K₂CO₃, 및 Pd(pph₃)₄ 및 DMF를 이용하여 하기 화학식의 CzDBT 화합물을 합성하는 제3단계;를 포함하는 적색 인광 호스트 물질 합성방법을 제공한다.



[0027]

[0028]

또한, 상기 제3단계의 CzDBT, [2-(carbamoyloxymethyl)-2-methylpentyl] carbamate, DMF, Caesium carbonate 및 copper iodide를 이용하는 제4단계;를 포함하는 적색 인광 호스트 물질 합성방법을 제공한다.

[0029]

또한, 상기 화학식(1)의 적색 인광 호스트 물질은 3-iodo-9-phenyl-9H-carbazole, anhydrous THF, n-butyllithium, 및 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolane를 이용하여 3-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-phenylcarbazole를 합성하는 제1단계;를 포함하는 적색 인광 호스트 물질 합성방법을 제공한다.

[0030]

또한, 상기 제1단계의 3-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-phenylcarbazole, 2-chloro-4-phenylquinazoline, Cs₂CO₃, Pd(PPh₃)₄, THF 및 증류수를 이용하는 제2단계;를 포함하는 적색 인광 호스트 물질 합성방법을 제공한다.

[0031]

또한, 본 발명은 제 1 전극; 상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극; 및 상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 유기박막층을 포함하는 유기발광다이오드로, 상기 유기박막층은 상기 화학식(1) 또는 화학식(2)의 물질에서 선택되는 것이 특징인 적색 인광 호스트 물질로 이루어지는 것이 특징인 유기전계 발광소자.

발명의 효과

[0033]

본 발명에 따른 적색 인광 호스트 물질 및 상기 적색 인광 호스트 물질을 포함하는 유기발광소자는 PCPMB기반 디바이스로 CBP보다 높은 외부양자효율과 전력효율의 특성을 갖는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0035]

도 1은 예시적인 4, 4'-N, N' '-dicarbazolbiphenyl (CBP)의 화학식이다.

도 2는 본 발명의 일실시예인 3-Bromo-9H-carbazole의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명의 일실시예인 3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 4는 본 발명의 일실시예인 3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole의 ¹³C NMR 스펙트럼이다.

도 5는 본 발명의 일실시예인 CzDBT의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 6은 본 발명의 일실시예인 화학식(1)의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 7은 본 발명의 일실시예인 화학식(1)의 ¹³C NMR 스펙트럼이다.

도 8은 본 발명의 일실시예인 3-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-phenylcarbazole의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 9는 본 발명의 일실시예인 화학식(2)의 ^1H NMR 스펙트럼이다.

도 10은 본 발명의 일실시예인 적색 인광 호스트 물질을 포함하는 디바이스의 전력효율 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일실시예인 적색 인광 호스트 물질을 포함하는 디바이스의 외부양자효율 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 본 발명은 높은 외부양자효율과 전력효율의 특성을 갖는 적색 인광 유기 화합물 및 이를 포함하는 인광 유기발광소자에 관한 것이다.
- [0037] 이하 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0038] 본 발명에 따른 인광 유기발광소자는 발광층 내에 디벤조티오펜과 카바졸을 포함한 페닐 퀴나졸린 유도체를 기반으로 합성된 적색 인광 호스트 물질로 구비한 인광 유기발광소자에 관한 것이다.
- [0039] 상기 유기화합물은 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 정공수송층, 정공주입층, 정공저지층, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 층에 포함될 수 있다. 상기 유기화합물이 전자수송층, 전자주입층, 정공수송층, 정공주입층, 또는 정공저지층에 포함되는 경우 단독으로 사용하는 것도 가능하고, 발광층에 포함되는 경우 도펀트와 결합할 수 있는 호스트(host) 재료로 사용될 수도 있다.
- [0040] 도펀트(dopant)란 그 자체는 발광능력이 높은 화합물로서 호스트에 미량 혼합해서 사용하기 때문에 이를 게스트(guest) 또는 도펀트(dopant)라고 한다.
- [0041] 즉, 도펀트는 호스트 물질에 도핑(doping)되어 발광을 일으키는 물질로서, 일반적으로 3중항 상태 이상으로 여기시키는 다중항 여기(multiplet excitation)에 의해 발광하는 금속 착체(metal complex)와 같은 물질이 사용된다.
- [0042] 상기 화합물이 발광 호스트 물질로 사용될 때, 발광양자효율이 높을 것, 잘 응집되지 않을 것, 호스트 재료 속에 균일하게(uniformly) 분포될 것이라는 성질을 만족하는 도펀트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0043] 상기 인광 도펀트는 Ir, Pt, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb, Tm, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 원소를 포함하는 유기 금속화합물인 것이 바람직하다.
- [0044] 구체적인 예로, 적색 인광 도펀트로는 PtOEP(platinum octaethylporphin), Ir(Piq)₂(acac)(여기에서, Piq는 1-phenylisoquinoline이고, acac는 pentane-2,4-dione이다), Ir(Piq)₃, RD 61(UDC사) 등을 사용할 수 있으며, 녹색 인광 도펀트로는 Ir(PPy)₂(acac)(여기에서 PPy는 2-phenylpyridine이다), Ir(PPy)₃, GD48(UDC사) 등을 사용할 수 있으며, 청색 인광 도펀트로는 (4,6-F₂PPy)₂Irp(Applied Physics Letters, 79, 2082-2084, 2001 참조) 등을 사용할 수 있다. 본 발명은 적색 인광 도펀트에 사용하는 것이 바람직하다.
- [0045] 본 발명에 따른 인광 유기발광소자는 유기박막층에 상기 유기화합물을 포함한다.
- [0046] 이때, 상기 유기박막층은 진공증착법(evaporation), 스퍼터링(sputtering), 플라즈마 도금, 및 이온도금과 같은 건식성막법과 스핀코팅(spincoating), 침지법(dipping), 유동코팅법(flow coating)과 같은 습식성막법 등과 같은 공정이 사용될 수 있다.
- [0047] 일례로, 본 발명의 인광 유기발광소자는 유기박막층으로 발광층만이 존재할 수 있다.
- [0048] 또 다른 일례로 본 발명의 인광 유기발광소자는 유기박막층으로 전자수송층을 포함하는 발광층과 정공수송층으로 구성된 2층형일 수 있다.
- [0049] 또 다른 일례로 본 발명의 인광 유기발광소자는 유기박막층으로 전자수송층, 발광층, 정공수송층으로 구성된 3층형일 수 있다.
- [0050] 또 다른 일례로 본 발명의 인광 유기발광소자는 유기박막층으로 전자주입층, 발광층, 정공수송층, 정공주입층으로 구성된 4층형일 수 있다.
- [0051] 또 다른 일례로 본 발명의 인광 유기발광소자는 유기박막층으로 전자주입층, 전자수송층, 발광층, 정공수송층, 정공주입층으로 구성된 5층형일 수 있다.

- [0052] 본 발명의 일 예에 따른 인공 유기발광소자는 발광층, 전자수송층 및/또는 전자주입층, 정공수송층 및/또는 정공주입층, 정공저지층 중 적어도 한 층은 상기 바이폴라 유기화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0053] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0054] **합성예 1: 3-Bromo-9H-carbazole의 합성**
- [0055] 9H-carbazole (5 g, 0.0299 mol)을 질소 분위기 아래에서 DMF (35 ml)에 녹인다. 용액을 0로 냉각하고 NBS (5.32 g, 0.0299 mol)를 적가한다. 반응 혼합물을 상온으로 2시간동안 교반시킨다.
- [0056] 반응이 종료되면 반응 혼합물을 DCM/water로 추출한다. 유기층을 anhydrous MgSO₄로 건조하고 필터한 후 용매를 제거한다.
- [0057] 얻어진 고체를 ethanol로 재결정한다. 재결정으로 얻어진 최종 생성물은 노란색 고체로 얻어진다(4.25g, 58%). 도 2를 참조하면, ¹H NMR (CDCl₃, 600MHz) δ 8.187 (s, 1H), 8.029 (t, 1H), 7.502 (t, 1H), 7.433 (t, 2H), 7.301 (d, 1H), 7.250 (d, 1H).
- [0058] **합성예 2: 3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole의 합성**
- [0059] 3-Bromo-9H-carbazole (4.24 g, 0.0172 mol), bis(pinacolato)diboron (5.24 g, 0.0206 mol), potassium acetate (5.07 g, 0.0516 mol) 그리고 Pd(dppf)Cl₂ (0.42 g, 0.574 mmol)을 질소 분위기 아래에서 1,4-dioxane (100 ml)에 녹인다. 반응 혼합물을 하룻밤동안 환류시킨다.
- [0060] 반응이 종료되면 반응 혼합물을 celite545로 여과하고, DCM/water로 추출한다. 유기층을 anhydrous MgSO₄로 건조하고 필터한 후 용매를 제거한다.
- [0061] 얻어진 고체를 실리카 겔 column chromatography(DCM/n-hexane)로 정제한다. 최종 생성물은 하얀색 고체로 얻어진다(2.96 g, Yield 58%).
- [0062] 도 3의 ¹H NMR 및 도4의 ¹³C NMR 스펙트럼으로부터 상기 화합물을 확인할 수 있다.
- [0063] **합성예 3: CzDBT의 합성**
- [0064] 3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (0.13 g, 0.45 mmol), 2-bromodibenzothiophene (0.1 g, 0.38 mmol), K₂CO₃ (0.105 g, 0.76 mmol) 그리고 Pd(pph₃)₄ (4 mg, 0.0038 mmol)을 질소 분위기 아래에서 DMF에 녹인다. 반응 혼합물을 하룻밤동안 환류시킨다.
- [0065] 반응이 종료되면 반응 혼합물을 celite545로 여과하고, DCM/water로 추출한 후 유기층을 brine로 세척한다. 유기층을 anhydrous MgSO₄로 건조하고 필터한 후 용매를 제거한다.
- [0066] 얻어진 고체를 실리카 겔 column chromatography(ethyl acetate/n-hexane)로 정제한다. 최종 생성물은 하얀색 고체로 얻어진다(0.07 g, Yield 52%). 도 5의 ¹H NMR (CDCl₃, 600MHz) δ 8.443 (s, 1H), 8.385 (s, 1H), 8.271-8.260 (q, 1H), 8.171 (d, 1H), 8.111 (s, 1H), 7.941-7.927 (q, 1H), 7.883-7.870 (q, 1H), 7.815 (d, 1H), 7.777 (d, 1H), 7.542-7.480 (m, 1H), 7.475-7.433 (m, 4H), 7.283-7.261 (t, 1H)
- [0067] **합성예 4: 화학식(1) CzDBTPMB의 합성**
- [0068] CzDBT(0.32 g, 0.916 mmol), PMB200(0.26 g, 1.1 mmol)를 DMF와 35ml microwave 반응용 바이알에 넣고 잘 섞은 후 Caesium carbonate(0.298 g, 0.916 mmol), copper iodide(0.058g, 0.305 mmol)를 첨가한다. 반응 혼합물을 CEM Discover microwave에 2시간동안 반응 시킨다(temperature: 200, power: 90W).
- [0069] 반응이 종료되면 혼합물을 ethyl acetate/water로 추출하고, NH₄Cl 수용액으로 유기층을 세척한다. 유기층을 anhydrous MgSO₄로 건조하고 필터한 후 용매를 제거한다.
- [0070] 얻어진 고체를 THF/methanol로 재결정한다. 재결정으로 얻어진 최종 생성물은 노란색 고체로 얻어진다(0.25g, 49%). 도 6의 ¹H NMR 및 도7의 ¹³C NMR 스펙트럼으로부터 상기 화합물을 확인할 수 있다. ¹H NMR (CDCl₃, 600MHz) δ 9.170 (d, 1H), 9.121 (d, 1H), 8.502 (s, 1H), 8.398 (s, 1H), 8.294 (d, 1H), 8.200-8.160 (q, 3H), 7.984-7.919 (m, 4H), 7.895-7.855 (q, 3H), 7.681-7.663 (t, 3H), 7.571-7.474 (m, 4H), 7.433-7.407

(t, 1H),

[0072] **합성예 5: 9 3-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-phenylcarbazole의 합성**

[0073] 3-iodo-9-phenyl-9H-carbazole(10g, 27 mmol)를 anhydrous THF(50mL)에 넣고 온도를 -78로 낮춰줌. n-butyllithium(1.6 M, 22 mL, 35.1 mmol)을 천천히 적가 첨가함. 첨가가 끝나면 -78에서 두 시간 동안 반응을 진행함. 그 후 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolane(8.2mL, 40.5 mmol)을 천천히 적가 첨가함. 첨가가 끝나면 온도를 상온으로 올리고 2시간 동안 반응을 진행함. 증류수와 dichloromethane으로 추출해 줌. 유기층을 모으고, MgSO₄로 건조함. 용매를 날려주고, methanol/THF로 재결정 해줌. 하얀색 고체를 얻음.(7g, 19.0 mmol, yield : 70.4%). 도 8의 ¹H NMR 스펙트럼으로부터 상기 화합물을 확인할 수 있다.

[0074] **합성예 6: 화학식(2) PCPMB의 합성**

[0075] 3-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-phenylcarbazole (3 g, 8.1 mmol), 2-chloro-4-phenylquinazoline (2 g, 8.3 mmol), Cs₂CO₃ (2.63 g, 8.1 mmol) 그리고 Pd(PPh₃)₄ (0.5 g, 0.43 mmol)를 플라스크에 넣어주고, THF (50 ml) 와 증류수 (20ml)를 넣어준다. 질소 분위기 하에서 환류를 시켜주며 24시간 동안 반응을 진행한다. 반응물에 물과 methylene chloride를 넣어 추출한다. 유기층을 모으고 MgSO₄로 건조 시켜 주고, 용매를 날려주어 고체를 얻는다. 생성된 고체를 컬럼 크로마토 그래피를 통하여 녹색의 고체 (2.5 g, 5.6 mmol 69.1%) 를 얻음. 도 9의 ¹H NMR (CDCl₃, 600MHz) δ 9.525 (s, 1H), 8.839 (d, 1H), 8.328 (d, 1H), 8.196 (d, 1H), 8.125 (d, 1H), 7.960 (d, 2H), 7.899 (t, 1H), 7.654-7.603 (m, 7H), 7.530-7.488 (m, 3H), 7.436 (d, 2H), 7.353-7.327 (m, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 150MHz) 168.251, 160.936, 152.193, 142.589, 141.529, 137.882, 137.516, 133.488, 130.330, 130.246, 129.926, 129.872, 128.942, 128.553, 127.630, 127.119, 127.088, 127.042, 126.440, 126.089, 123.922, 123.739, 121.504, 121.428, 120.856, 120.367, 109.947, 109.665

[0077] **실시예 1**

[0078] PhOLED를 제조하기 위하여, 인듐 틴옥사이드(ITO)가 증착된 유리기판을 사용하였고, 상기 시트 저항은 10 Ω/sq 이고 두께는 상에 180 nm이다. 유기물 증착 전에 실온에서 15분 동안 아세톤, 메틸알콜, 증류수 및 에틸알콜이 함유된 초음파 욕조에서 세척과정을 수행한다. ITO 코팅된 유리기판은 에틸알콜에서 24시간동안 전처리 과정을 수행하고, 110 °C에서 10분동안 열풍건조하였다. 상기 ITO 기판은 125 W, 2×10^{-2} Torr에서 2분동안 산소 플라즈마 처리하였다. 유기층은 고진공(5×10^{-7} Torr) 조건에서 새도 마스크를 통한 열 증착을 이용하였다. 증착율은 유기물이 1.0 내지 1.1 Å/s이고, 리튬 퀴놀레이트(Liq)는 0.1 Å/s이다. 상기 고진공하에서 유기층 증착을 수행한 후에 알루미늄 캐소드(Al)는 10 Å/s로 증착하였다. 증착율과 도펀트의 도핑 농도는 석영 크리스탈 모니터로 제어하였다. 제조된 소자는 1 ppm 이하의 H₂O와 O₂ 및 질소가 제거된 글로브 박스내에서, 자외선-에폭시 수지와 유리 캡으로 밀봉하였다. 게터는 밀봉된 소자내의 잔류 수분을 흡수하였다. 활성층 영역은 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ 이다.

[0079] 본 발명에 따른 PhOLED의 구조는 하기와 같다. ITO (180 nm) 애노드; 4,4',4''-트리스(N-(2-나프티일)-N-페닐아미노)-트리페닐아민 (2-TNATA, 30 nm)의 정공주입층; N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-디페닐-1,1'-비페닐-4,4'-디아민 (NPB, 20 nm)의 정공수송층 (HTL); 상기 합성예 4의 화학식(1) 호스트 물질과 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III) [Ir(piq)₂acac] 8중량%의 발광층 (EMLs, 30 nm): 2,2',2''-(1,3,5-트리스)트리스(1-페닐)-1H-벤즈이미다졸 (TPBi, 30 nm)의 전자수송층 (ETL); Liq (2 nm)의 전자주입층 (EIL); 알루미늄(100 nm)의 캐소드

[0080] **실시예 2**

[0081] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 발광층의 호스트 물질로 합성예 4 대신에 합성예 6을 각각 사용하여 PhOLED를 제조하였다.

[0082] **비교예 1**

[0083] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 합성예 4의 화학식(1) 대신에 4,4'-N,N'-디카바졸-바이페닐(4,4'-N,N'-

dicarbazole-biphenyl;CBP)을 사용하여 유기발광소자를 제조하였다.

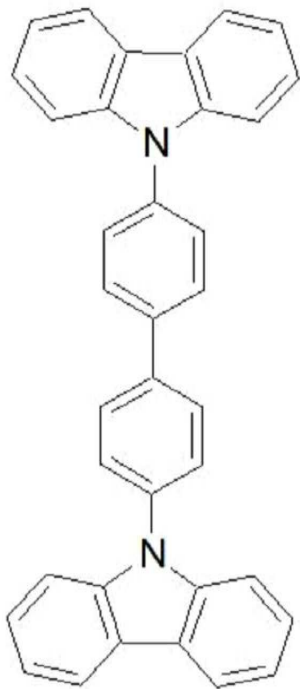
[0084] 도 10은 실시예1, 실시예2 및 비교예 1를 사용하여 제조된 PhOLED의 전력효율-휘도특성을 나타낸 그래프로 실시예 2가 가장 우수한 전력효율을 타내는 것을 확인할 수 있다.

[0085] 도 11은 실시예1, 실시예2 및 비교예 1를 사용하여 제조된 PhOLED의 외부양자효율-휘도특성을 나타낸 그래프로 실시예 2가 가장 우수한 전력효율을 타내는 것을 확인할 수 있다..

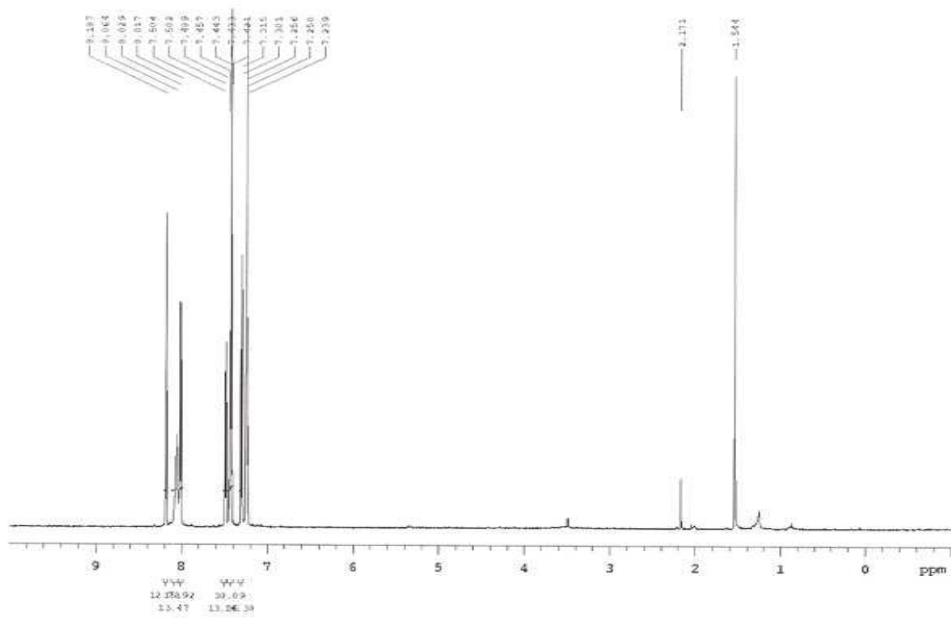
[0086] 상기 도 11과 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 및 2은 비교예 1에 비하여 동등 이상의 효과를 나타내었으며, 구체적으로 비교예 1에 비하여 실시예1의 외부양자효율은 실시예 1은 다소 우수하나, 실시예 2의 외부양자효율은 상당히 우세한 것을 확인할 수 있었다.

도면

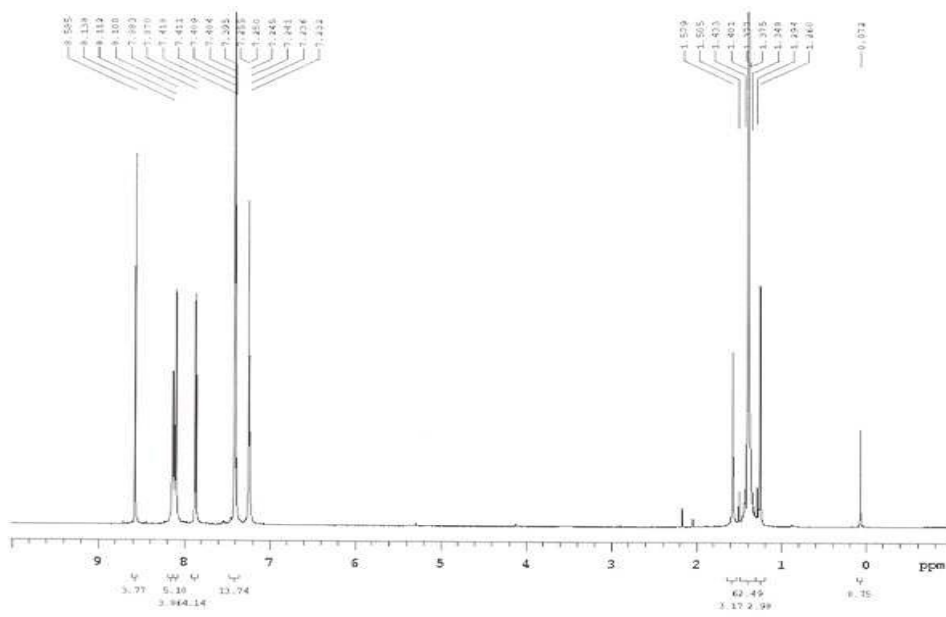
도면1



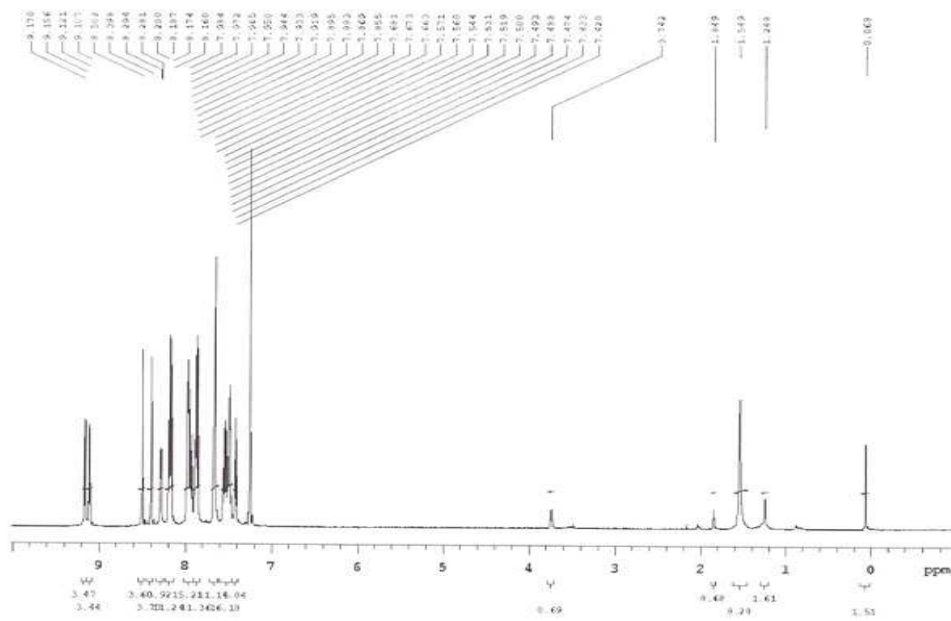
도면2



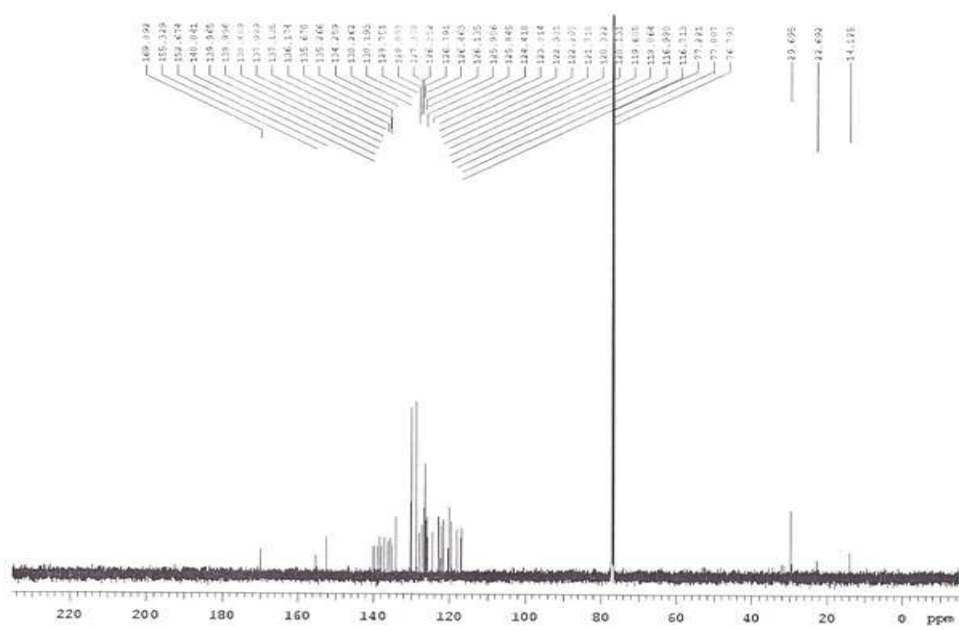
도면3



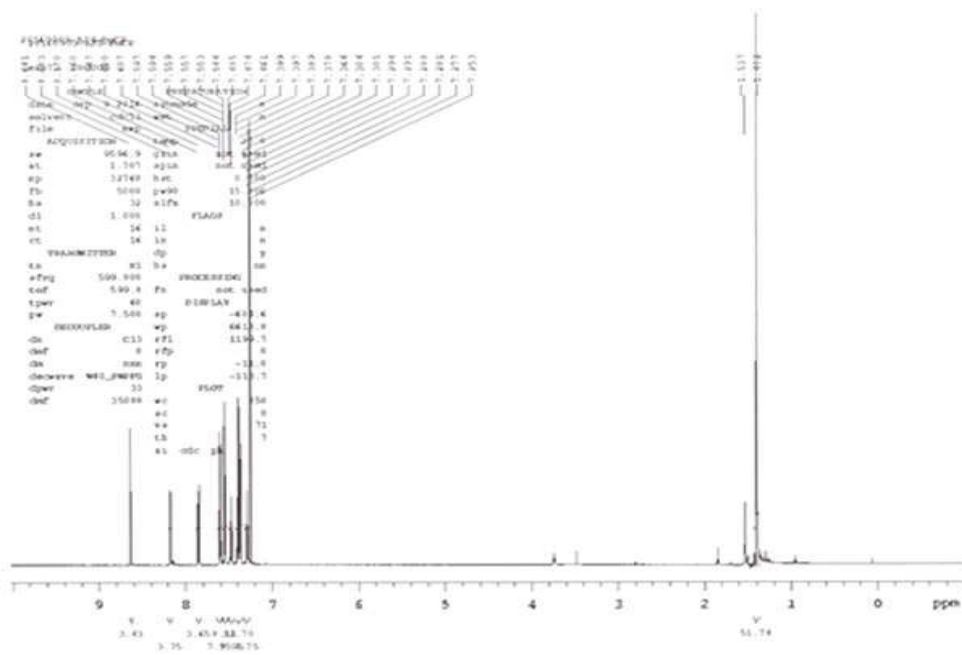
도면6



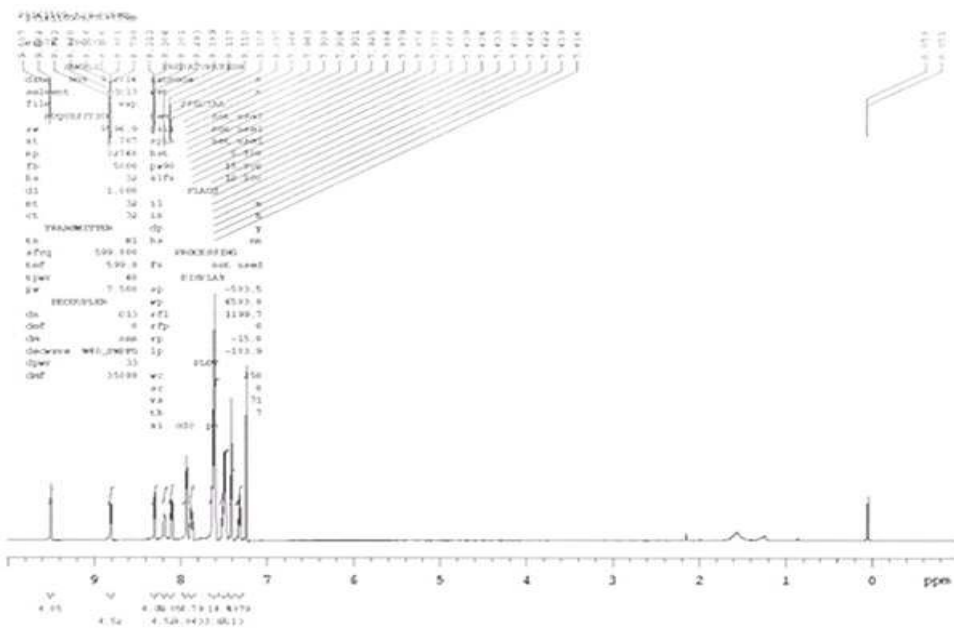
도면7



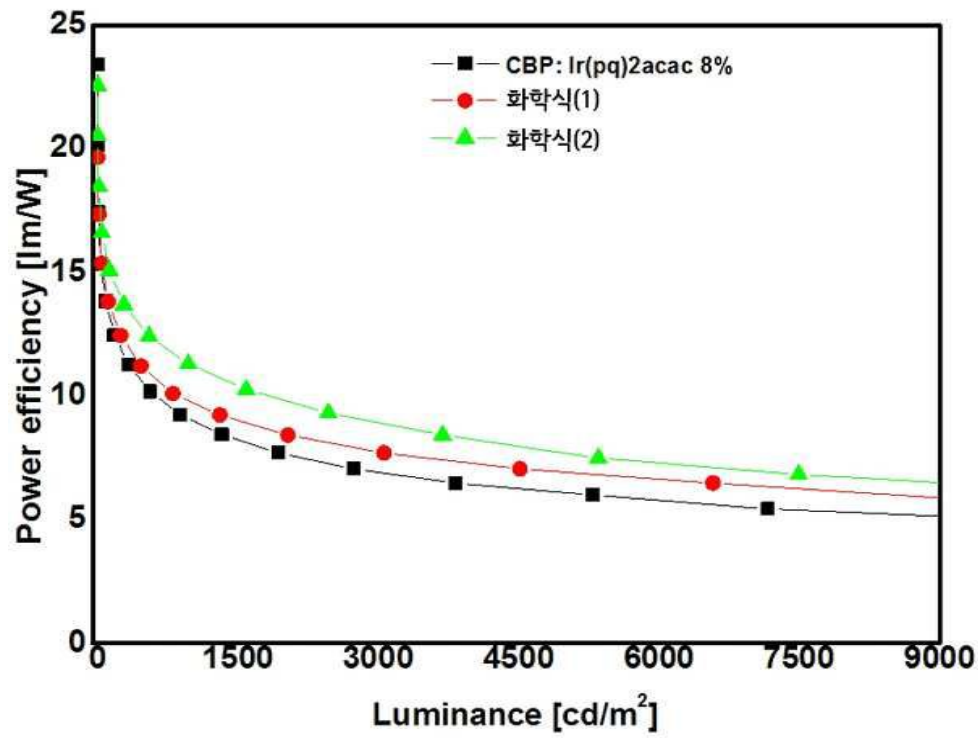
도면8



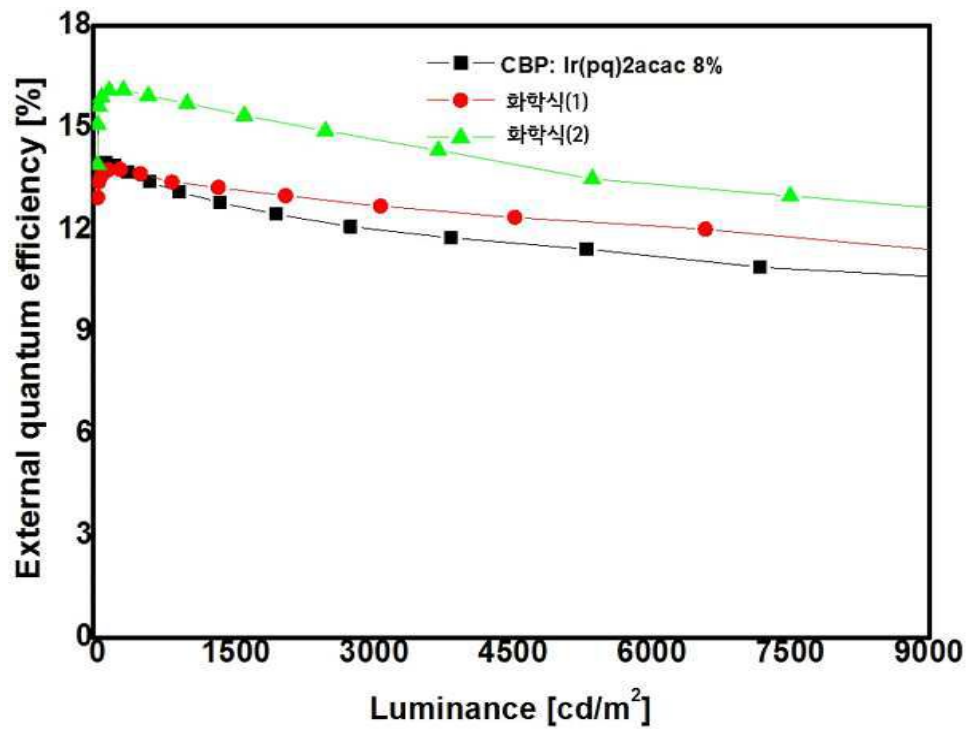
도면9



도면10



도면11



专利名称(译)	红色磷光主体材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020170029440A	公开(公告)日	2017-03-15
申请号	KR1020170011668	申请日	2017-01-25
[标]申请(专利权)人(译)	韩南大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	韩南大学学术交流		
当前申请(专利权)人(译)	韩南大学学术交流		
[标]发明人	LIM CHOON WOO 임춘우 AHN JI SOO 안지수		
发明人	임춘우 안지수 권대련		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0072 H01L51/0074 H01L51/5024 C09K2211/1066 C09K2211/1059		
代理人(译)	Yiyunjik Yihyeonsong 박건우 崔，炳 - 澈		
其他公开文献	KR101837006B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及具有优异的外量子效率和功率效率的红色磷光主体材料，以及包含该红色磷光主体材料的有机电致发光器件，该有机电致发光器件具有比CBP更高的外量子效率和功率效率特性。

