



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월14일
 (11) 등록번호 10-1373587
 (24) 등록일자 2014년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07D 209/82 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
 H01L 51/50 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0125528
 (22) 출원일자 2011년11월29일
 심사청구일자 2011년11월29일
 (65) 공개번호 10-2013-0059513
 (43) 공개일자 2013년06월07일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2010087488 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국교통대학교산학협력단
 충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
 (72) 발명자
 이지훈
 충북 충주시 연수동산로 26, 101동 1104호 (연수동, 연수힐스테이트)
 이대희
 충청북도 충주시 상당구 서문동 22-4번지
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 김종관, 박창희, 권오식

전체 청구항 수 : 총 9 항

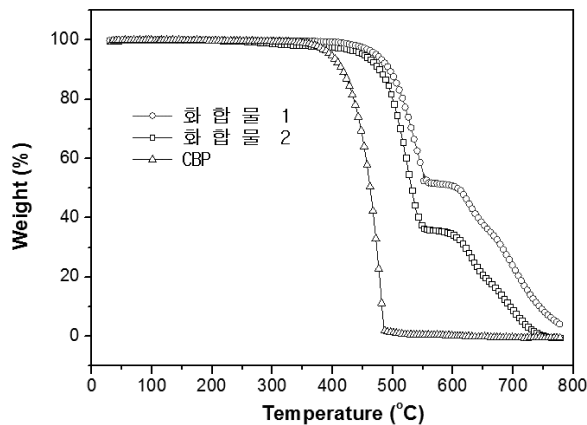
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **용액공정용 나프틸페닐 유도체 및 이를 채용한 유기 전계 발광 소자**

(57) 요약

본 발명은 나프틸페닐 유도체 및 이를 전하주입층, 전하수송층, 인광호스트, 또는 발광층으로 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 본 발명의 나프틸페닐 유도체는 증착 및 용액공정으로 용이하게 적용될 수 있으며 높은 열 안정성, 결정 안정성, 유기용매에 대한 높은 용해성과 탁월한 용액상 박막형성능, 그리고 금속착체(metal ligand)와의 용이한 에너지 전이 특성 및 상용성을 가지고 있어 유기 전계 발광 소자의 제작에 있어서 인광 호스트(Host)등 발광 재료로서 사용이 가능하며, 또한 나프틸페닐 유도체를 기본 골격으로하여 우수한 열적안정성과 용해성을 가진 전하수송층의 재료로 이용한 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

이남진

충청북도 청원군 강외면 가로수로 214-11

김동원

충청북도 청주시 흥덕구 월명로23번길 10-7 (봉명동)

김명중

충청북도 증평군 증평읍 아랫장뜰길 4, 부흥연립 2동 304호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 K0006060

부처명 지식경제부

연구사업명 소재원천기술개발사업

연구과제명 습식공정용 유무기 하이브리드 전하전달소재 개발

기여율 1/2

주관기관 가톨릭대학교

연구기간 2009.06.01 ~ 2013.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0012463

부처명 교육과학기술부

연구사업명 일반연구자지원

연구과제명 고효율 OLED 조명을 위한 청색인광용 새로운 용액공정성 HOST 및 Interlayer 재료 개발

기여율 1/2

주관기관 충주대학교

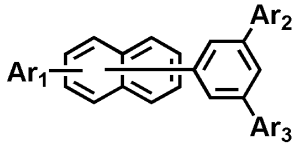
연구기간 2010.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

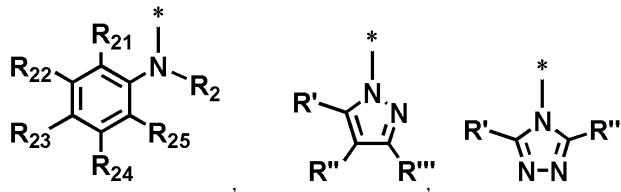
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 나프틸페닐 유도체.

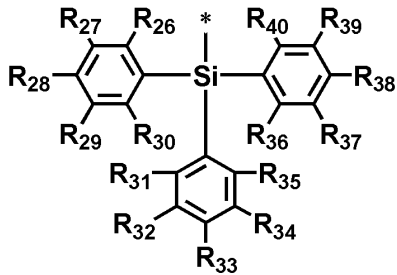
[화학식 1]



[상기 화학식 1에서, Ar₁ 내지 Ar₃는 서로 독립적으로 -NR₁R₂, -SiR₃R₄R₅, (C₆-C₂₀)아릴 또는 (C₂-C₂₀)헤테로아릴



이며, 단 Ar₁ 내지 Ar₃ 중 적어도 하나는



이고;

R₁ 내지 R₅는 서로 독립적으로 (C₆-C₂₀)아릴이거나, 상기 R₁과 R₂는 치환되거나 비치환된 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환되거나 비치환된 (C₄-C₇)알킬렌 또는 치환되거나 비치환된 (C₄-C₇)알케닐렌으로 연결되어 고리를 형성할 수 있고, 상기 형성된 고리의 탄소 원자는 질소, 산소, 황 또는 실리콘으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자로 더 치환될 수 있고;

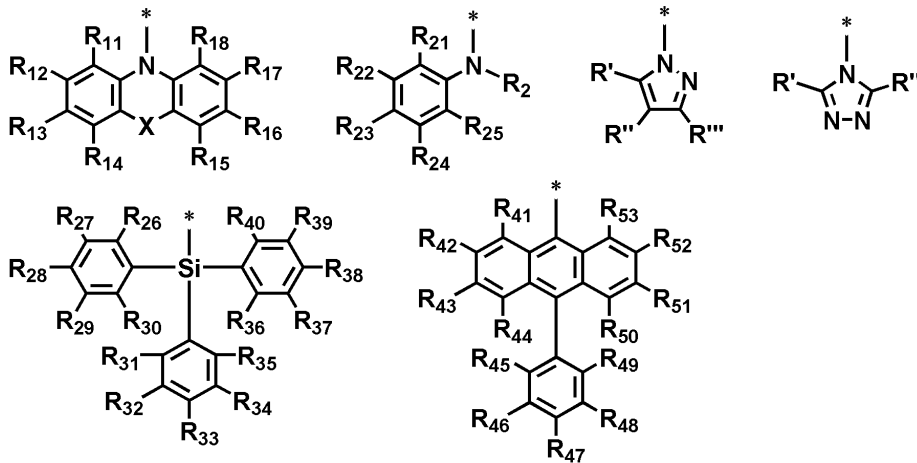
R', R'', R''' 및 R₂₁ 내지 R₄₀은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C₁-C₁₀)알킬, 할로(C₁-C₁₀)알킬, (C₁-C₁₀)알콕시, (C₃-C₂₀)시클로알킬, 모노 또는 디 (C₁-C₁₀)알킬아미노, (C₆-C₂₀)아릴, (C₂-C₂₀)헤테로아릴, (C₆-C₂₀)아릴이 치환된 (C₂-C₂₀)헤테로아릴, 트리(C₁-C₁₀)알킬실릴, 트리(C₆-C₂₀)아릴실릴, 디(C₁-C₁₀)알킬(C₆-C₂₀)아릴실릴, (C₁-C₁₀)알킬디(C₆-C₂₀)아릴실릴, 또는 할로젠, (C₁-C₂₀)알킬, 할로(C₁-C₂₀)알킬, (C₁-C₂₀)알콕시, (C₆-C₂₀)아릴 및 (C₂-C₂₀)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 치환된 (C₆-C₂₀)아릴이고;

상기 Ar₁ 내지 Ar₃의 아릴 또는 헤테로아릴, R₁ 내지 R₅의 아릴, 및 R₁과 R₂의 고리를 형성하는 융합고리, 알킬렌 또는 알케닐렌은 할로젠, (C₁-C₁₀)알킬, 할로(C₁-C₁₀)알킬, (C₁-C₁₀)알콕시, (C₃-C₂₀)시클로알킬, 모노 또는 디 (C₁-C₁₀)알킬아미노, (C₆-C₂₀)아릴, (C₂-C₂₀)헤테로아릴, (C₆-C₂₀)아릴이 치환된 (C₂-C₂₀)헤테로아릴, 트리 (C₁-C₁₀)알킬실릴, 트리(C₆-C₂₀)아릴실릴, 디(C₁-C₁₀)알킬(C₆-C₂₀)아릴실릴, (C₁-C₁₀)알킬디(C₆-C₂₀)아릴실릴, 및 할로젠, (C₁-C₂₀)알킬, 할로(C₁-C₂₀)알킬, (C₁-C₂₀)알콕시, (C₆-C₂₀)아릴 및 (C₂-C₂₀)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 치환된 (C₆-C₂₀)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 더 치환될 수 있다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 Ar₁ 내지 Ar₃는 하기 구조로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 나프틸페닐 유도체.



[상기에서, R₂는 (C6-C20)아릴이고;

X는 단일결합, -(CR₆R₇)_n-, -CH=CH-, -S-, -O- 또는 -SiR₈R₉-이고;

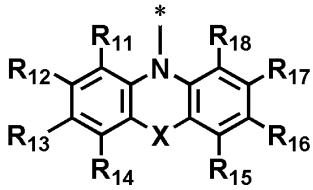
R₆ 내지 R₉ 및 R₁₁ 내지 R₁₈은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬, 할로(C1-C10)알킬, (C1-C10)알콕시, (C3-C20)시클로알킬, 모노 또는 디 (C1-C10)알킬아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C20)헤테로아릴, (C6-C20)아릴이 치환된 (C2-C20)헤테로아릴, 트리(C1-C10)알킬실릴, 트리(C6-C20)아릴실릴, 디(C1-C10)알킬(C6-C20)아릴실릴, (C1-C10)알킬디(C6-C20)아릴실릴, 또는 할로젠, (C1-C20)알킬, 할로(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴 및 (C2-C20)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 치환된 (C6-C20)아릴이고;

n은 1 또는 2의 정수이고;

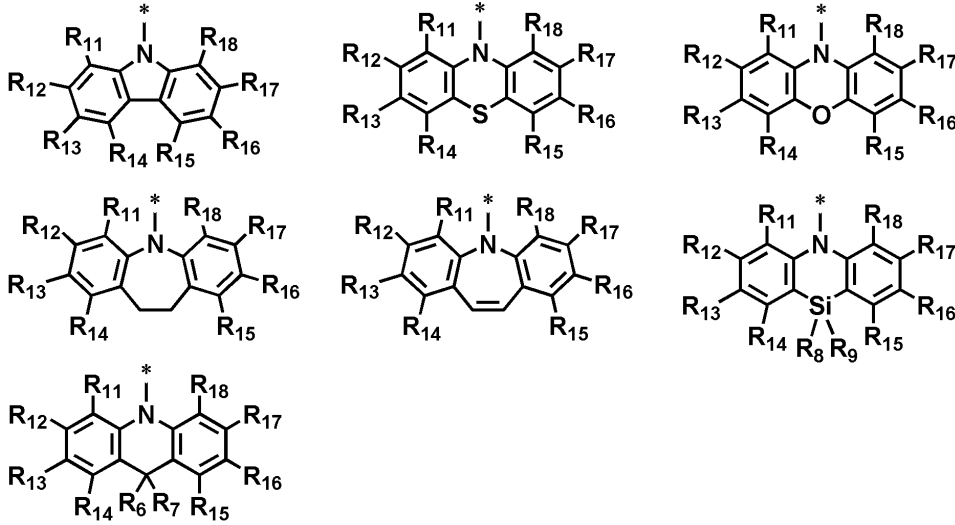
R', R'', R''' 및 R₂₁ 내지 R₅₃은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬, 할로(C1-C10)알킬, (C1-C10)알콕시, (C3-C20)시클로알킬, 모노 또는 디 (C1-C10)알킬아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C20)헤테로아릴, (C6-C20)아릴이 치환된 (C2-C20)헤테로아릴, 트리(C1-C10)알킬실릴, 트리(C6-C20)아릴실릴, 디(C1-C10)알킬(C6-C20)아릴실릴, (C1-C10)알킬디(C6-C20)아릴실릴, 또는 할로젠, (C1-C20)알킬, 할로(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴 및 (C2-C20)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 치환된 (C6-C20)아릴이다.]

청구항 3

제 2항에 있어서,



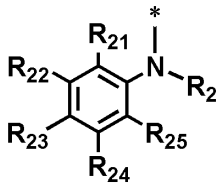
상기 는 하기 구조로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 나프틸페닐 유도체.



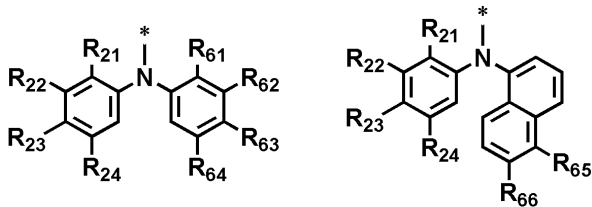
[상기 R₆ 내지 R₉는 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴 또는 (C2-C20)헤테로아릴이고; R₁₁ 내지 R₁₈은 청구항 제2항에서의 정의와 동일하다.]

청구항 4

제 1항에 있어서,



상기 는 하기 구조로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 나프틸페닐 유도체.

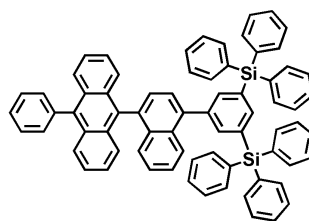
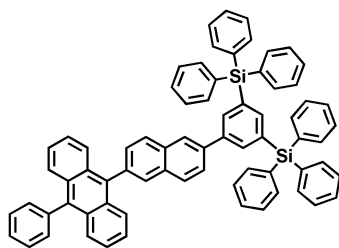
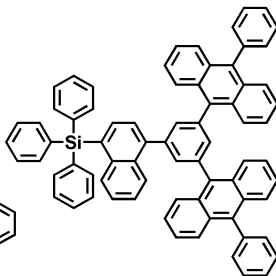
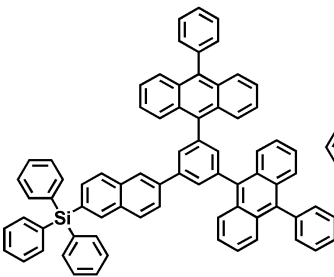
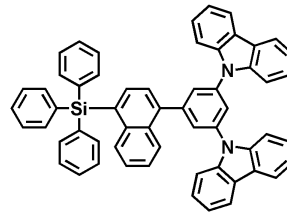
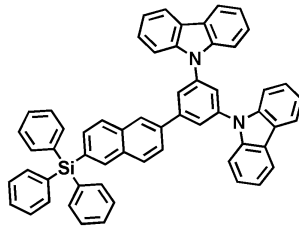
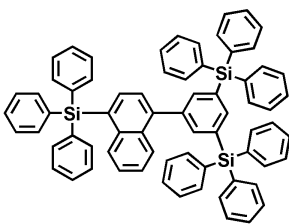
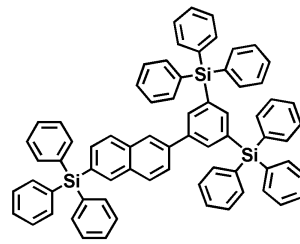
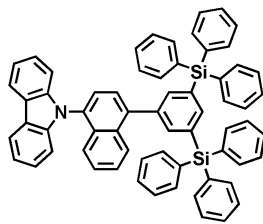
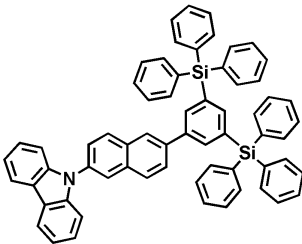
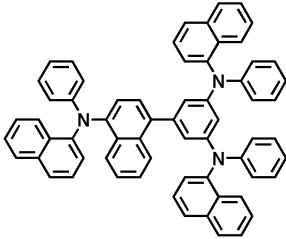
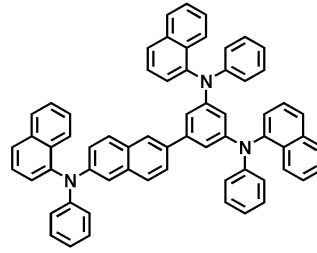


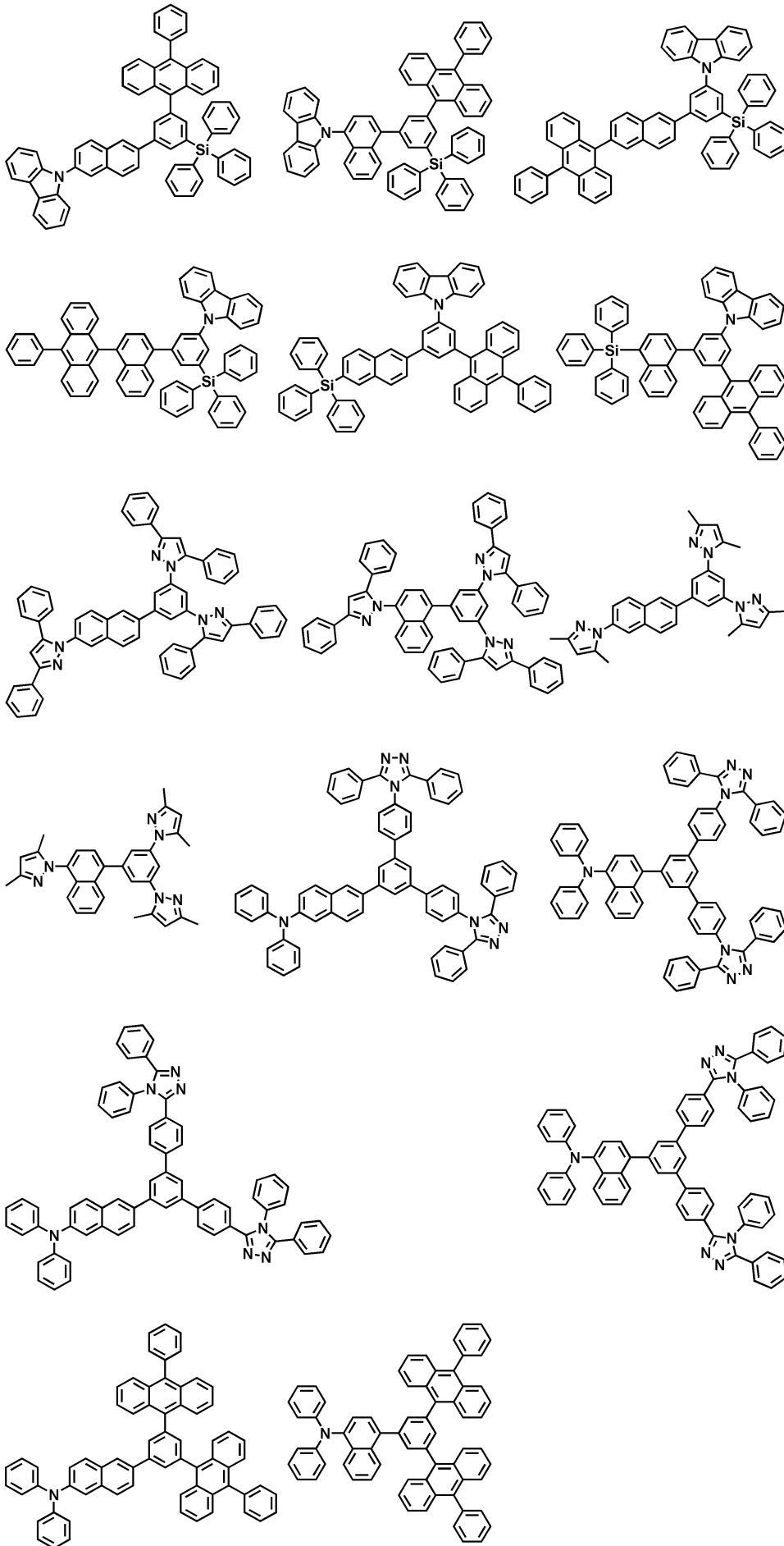
[상기 R₂₁ 내지 R₂₄는 청구항 제1항에서의 정의와 동일하고; R₆₁ 내지 R₆₆은 서로 독립적으로 수소, 할로겐, (C1-C10)알킬, 할로(C1-C10)알킬, (C1-C10)알콕시, (C3-C20)시클로알킬, 모노 또는 디 (C1-C10)알킬아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C20)헤테로아릴, (C6-C20)아릴이 치환된 (C2-C20)헤테로아릴, 트리(C1-C10)알킬실릴, 트리(C6-C20)아릴실릴, 디(C1-C10)알킬(C6-C20)아릴실릴, (C1-C10)알킬디(C6-C20)아릴실릴이거나, 또는 할로겐, (C1-C20)알킬, 할로(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴 및 (C2-C20)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 치환된 (C6-C20)아릴이다.]

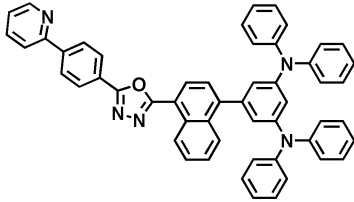
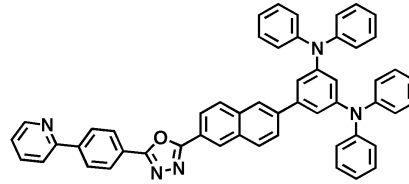
청구항 5

제 1항에 있어서,

하기 화합물들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 나프틸페닐 유도체.







청구항 6

한 쌍의 전극 사이에 한 층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 유기물층은 제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 나프틸페닐 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층, 전하주입층, 전하수송층 및 정공수송층을 포함하며, 상기 유기물층 중 적어도 어느 한 층에 상기 나프틸페닐 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층이고, 상기 발광층은 상기 나프틸페닐 유도체를 포함하고 인광도판트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층이고, 상기 발광층은 상기 나프틸페닐 유도체 0.1 내지 99.9 중량%와 폴리아릴렌계 또는 폴리(p-페닐렌 비닐렌)계 발광 물질 99.9 내지 0.1 중량%의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 나프틸페닐 유도체 및 이를 전하주입 및 수송층, 인광호스트 및 발광층으로 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 본 발명의 나프틸페닐 유도체는 증착 및 용액공정으로 용이하게 적용될 수 있으며 높은 열 안정성, 결정 안정성, 유기용매에 대한 높은 용해성과 탁월한 용액상 박막형성능, 그리고 금속착체(metal ligand)와의 용이한 에너지 전이 특성 및 상용성을 가지고 있어 유기 전계 발광 소자의 제작에 있

어서 인광 호스트(Host)등 발광 재료로서 사용이 가능하다. 또한 본 발명은 나프틸페닐 유도체를 기본 골격으로 한 전하수송층의 재료로 이용한 유기 전계발광 소자에 관한 것이다. 특히 개발된 재료의 용해도가 뛰어나 향후 인쇄전자용 재료로 응용가능성이 높다.

배경 기술

[0002] 실리콘이 반도체 재료로 사용된 이래 최근의 광통신과 멀티미디어 분야의 빠른 성장은 고도의 정보화 사회로의 발전을 가속화시키고 있다. 사회 구석구석까지 네트워크가 확산되어, 언제 어디서나 필요한 정보를 받고 검색하고 또 반대로 창조하고 보낼 수 있게 되면서 그 정보의 양 및 종류의 증대가 이루어졌으며 이를 원활하게 하기 위해 인간과의 인터페이스인 정보 단말기에 대한 관심이 더욱 증대하기에 이르렀다. 특히 그 중에서도 디스플레이 기술은 매우 중요한 위치를 차지하며 환경 친화적인 소재로, 재활용이 가능하고 저소비전력, 낮은 제조비용, 게다가 휴대성이라는 면에서 박형, 경량, 플렉시블(flexible)한 것을 요구하게 되었다. 이제까지 대부분의 디스플레이는 수광형인데 반해, 자기 발광형인 전계발광 디스플레이는 응답속도가 빠르고 배면광(backlight)이 필요없으며, 휘도가 뛰어나는 등 여러 가지 장점을 가지고 있어 미래형 천연색 표시소자로서 최근 가장 많은 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이러한 전계발광 현상은 GaN, ZnS 및 SiC 등을 이용한 무기물 반도체에서 잘 개발되어 실제적인 표시소자로 사용되고 있다. 그러나, 무기물로 이루어진 전계발광 소자의 경우 구동전압이 교류 200V 이상 필요하고, 소자의 제작방법이 진공 증착으로만 이루어지므로 대형화가 어렵고 가격 또한 고가인 단점이 있다. 유기물을 이용한 전계발광 소자는 Kodak의 C. W. Tang에 의해 기능 분리된 다층구조의 소자가 발표된 이후, 경량화, 박막화 및 다양한 색상의 구현이 용이하고, 빠른 스위칭 속도와 낮은 구동 전압에서 높은 휘도를 얻을 수 있는 장점이 있어 실용적인 측면에서 주목을 받아 왔고 10여년의 연구실적을 통해 많은 발전을 거듭해 왔다. 그러나 현재 유기물 전계발광 소자에 있어서 해결해야 할 가장 큰 문제점들은 소자의 발광효율과 수명 그리고 대형화를 위한 방법의 정착이라고 할 수가 있다.

[0003] 이러한 문제점들을 해결하려는 관점에서 볼 때, 저분자를 이용한 소자는 합성 경로가 간단하고 발광 재료의 정제와 고순도화가 용이하여 높은 효율과 장수명이 기대되고 적절한 분자 설계를 통해서 삼원색의 컬러 화소를 쉽게 구현할 수 있는 장점을 가지고 있지만, 일반적으로 저분자는 용해성이 매우 떨어지므로 소자를 제작하기 위해서는 진공증착법을 사용해야 하기에 스프인코팅, 잉크젯 프린팅과 같은 방법을 사용하는 대면적화 공정에 적용하기에는 아직 어려움이 존재한다. 반면에 고분자를 이용한 전계발광 소자는 고분자의 높은 용해성을 이용한 스프인 코팅 혹은 프린팅 방법으로 간단히 박막을 형성할 수 있어 제조 공정이 간단하고 적은 비용으로 대면적화가 가능한 장점을 가지고 있지만 저분자 전계발광 소자에 비해 발광 효율이 낮고, 발광 고분자의 열화에 기인하여 소자의 수명이 줄어드는 문제가 발생한다. 이는 고분자 물질의 특성상 합성하는 과정에서 분자 사슬 내에 열화를 촉진하는 결함들이 존재하게 되고 불순물 정제가 어려워 고순도 물질을 얻기가 어렵기 때문이다. 따라서 두 재료의 장점을 수용하고 단점을 보완할 수 있는 새로운 재료의 개발이 시급하며 이는 고순도, 고효율을 가지며 분자설계가 용이하고 합성의 재현성이 있으며 실용적으로도 대형화에 적합한 재료 용액공정 가능한 저분자 재료가 필요하게 될 것이다.

[0004] 전계발광 소자의 효율을 높일 수 있는 방법으로 최근에 대두되고 있는 것은 전자의 여기에 의한 여기자 중 삼중항을 이용하는 방법이다. 일반적인 전계발광 소자의 발광 메카니즘(mechanism)은, 양극(anode)에서는 정공(hole)이 주입되고, 음극(cathode)에서는 전자(electron)가 주입되어, 상기 정공과 전자가 발광층에서 만나 재결합(recombination)하여 여기자(exciton)를 형성하고, 이 여기자가 방사붕괴(radiative decay)되면서 물질의 밴드 갭(band gap)에 해당하는 파장의 빛이 방출되는 것이다. 생성되는 여기자에는 일중항(singlet) 여기자와 삼중항(triplet) 여기자가 있는데, 그 생성확률은 1:3이다. 기존의 유기 EL 소자는 모두 일중항 여기자만이 발광에 기여하는 형광소자였다. 이 경우, 생성되는 여기자의 에너지 중 3/4는 전혀 이용되지 않는다는 얘기가 된다. 발광재료로 형광성 재료를 이용하는 한, 즉 여기 일중항 상태를 매개로 한 형광의 발광 프로세스를 이용하는 한, 내부 양자 효율로 25 %가 한계다. 더욱이 기판 재료의 굴절률 등이 빛의 추출 효율에 영향을 받으므로 실제 외부 양자 효율은 더욱 낮아져 최대 5 % 밖에 되지 않는다. 주입된 전자, 정공이 재결합할 때, 여기 일중항 상태에서 형광을 이용하는 한 이 제약이 가해지므로 재결합 결과 함께 발생하는 75 %의 삼중항 상태를 이용하여 발광 효율을 높이려는 시도가 오랫동안 계속되었다. 그러나 여기 삼중항 상태에서 일중항 기저 상태로의 천이는 금지 천이이로, 보통은 비발광이고 이를 이용 하는데 어려움이 있다.

[0005] 약 10 여년 전 Ir, Pt 등의 각종 금속 착체를 저분자 또는 고분자 호스트에 도핑(dopping)한 후 이를 발광층으로 이용해 인광, 즉 여기 삼중항 상태도 이용하는 매우 고효율 전계발광 소자가 개발되었다. 1999년, Baldo 등

이 발표한 이리듐착체[Ir(ppy)₃: fac tris(2-phenylpyridine) iridium]를 발광재료로 이용한 녹색소자는 이제까지의 상식을 뒤엎는 높은 외부양자효율을 보였다. 즉 발광층으로 Ir(ppy)₃을 카바졸 유도체에 도핑하고, Ir(ppy)₃의 삼중항 상태에서 나오는 인광으로, 외부 양자 효율 8 % (28 cd/A)의 고효율을 얻었다. 그 후 Tsutsui 등은 마찬가지로 Ir(ppy)₃를 이용한 소자로 도핑량을 6.5 wt %로 최적화하여 4 V의 구동전압으로 외부 양자 효율 13.7 %, 38.3 lm/W, 105 cd/A의 효율을 얻었다. 그리고 그 후 C. Adachi 등의 보고에서는 전자 수송 재료 3-phenyl-4-(1'-naphthyl)-5-phenyl-1, 2, 4-triazole (TAZ)에 7 %의 Ir(ppy)₃를 도핑하고, 음극에 Al:Li 전극을 이용한 소자로 외부 양자 효율 15.4 %, 40 lm/W의 값이 보고되었고 내부 양자 효율로 환산하면 80 %에 대응한다고 한다. 이는 내부 양자 효율이 100 %이고 실제 외부 양자 효율도 15 %이상의 고효율을 넘는 전계 발광소자의 개발이 가능하게 되었다는 것을 의미한다.

[0006] 인광을 이용한 전계발광 소자에서는 호스트에서 여기된 여기자의 에너지가 얼마나 효율적으로 도핑되어진 금속 착체(도펀트)로 전이되어지는가가 소자의 효율을 결정하기에 사용되는 호스트와 금속 착체의 선정이 소자의 성능에 있어서 중요한 변수로 작용한다. 또한 실제 소자가 고효율 및 고휘도의 발광 특성을 발현하기 위해서는 사용되어지는 호스트가 열적, 전기적으로 안정해야 하며 이는 소자의 수명에도 커다란 영향을 미친다. 현재 인광용 호스트재료로 가장 많이 사용되고 있는 CBP (4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl, JP 63-235946)는 진공증착시 균일한 비정질막을 형성하지만 증착 후 점차적으로 결정화되거나 응집되는 현상이 일어나고 막의 균일성이 없어져 발광효율이 떨어지고 소자의 수명을 단축하는 문제가 발생하고 있다. 따라서 이를 보완한 높은 결정 안정성을 갖고, 높은 효율과 장수명을 가지는 호스트재료의 개발은 전계발광 소자에 있어서의 시급한 당면과제이다.

[0007] 또한 발광효율적인 면에서는 버퍼층(buffer layer), 정공수송층(hole transporting layer), 전자전달층(electron transporting layer), 정공차단층(hole blocking layer) 등과 같은 다층 구조(multilayer system)를 이용하지 않으면 고효율 및 고휘도의 발광특성을 기대하기는 불가능하다. 그리고 실제 소자가 고효율 및 고휘도의 발광 특성을 발현하기 위해서는 각각의 기능층(functional layer)들이 소자 작동시에 열적으로 또한 전기적으로 안정해야 하는데, 특히 정공수송층으로 사용되는 재료의 열적 그리고 전기적 안정성은 소자의 수명에 큰 영향을 미친다. 왜냐하면 전압을 걸어주었을 때 소자에서 발생하는 열로 인하여 열안정성이 낮은 분자는 결정 안정성(morphological stability)이 낮아 재배열현상이 일어나게 되고, 결국 국부적으로 결정화가 발생되어 발광효율이 떨어지게 되는 등의 문제가 야기되므로 결국 소자의 수명을 단축시키게 된다. 현재 많이 사용되고 있는 TPD[N,N'-bis (3-methyl-phenyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine] 또는 α-NPD의 유리전이온도(Tg)는 각각 60 °C 및 96 °C로 그리 높은 편은 아니다. 이들 정공수송성 재료의 진공증착막은 균일한 비정질막을 형성하지만 증착 후 점차적으로 결정화되거나 응집되는 현상이 일어나고 막의 균일성이 없어져서 결국 소자의 수명을 저하시킨다. 실제 옥외용도나 차량용도로 사용하고자 하면, 85 °C에서의 구동 또는 보존이 요구되고 100 °C이상의 Tg가 요구된다. 따라서 이를 보완한 높은 열안정성과 높은 Tg를 갖는 정공수송성 재료의 개발 또한 시급한 당면과제이다.

[0008] 이와 같은 배경 아래 본 발명자들은 기존에 알려진 저분자 또는 고분자 재료의 단점을 보완하고 이들의 장점을 도입한 즉, 분자결합이 없으며, 높은 효율을 가질 수 있고, 정제하기 쉬우며, 또한 분자량이 적음에도 불구하고 유기 용매에 높은 용해성을 가져 쉽게 박막을 형성할 수 있는 전계발광 소자용 재료를 개발하였고 이는 인광 호스트, 발광층, 전하주입 및 수송이 가능한 재료로 사용이 용이하며 또한 나프틸페닐을 기본 분자골격으로 한 우수한 열안정성을 가진 재료를 개발하였다.

[0009] 한편, 대한민국 공개특허 10-2010-0005903에는 페닐의 4번 위치에 반드시 아미노기가 결합된 나프틸페닐 유도체에 대하여 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본공개특허 1988-235946 (1988.09.30)
- (특허문헌 0002) 한국공개특허 10-2010-0005903 (2010.01.18)

발명의 내용

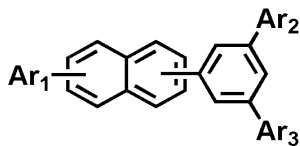
해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은 기존에 알려진 저분자와 고분자의 단점을 보완하고 이들의 장점을 도입하여 분자결합이 없고, 열적 안정성이 우수하고 정제하기 쉬우며 용해성이 뛰어나 일반적으로 쓰이는 용매로도 박막을 쉽게 형성하기가 용이한 나프틸페닐 유도체를 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은 보다 향상된 특성을 가진 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

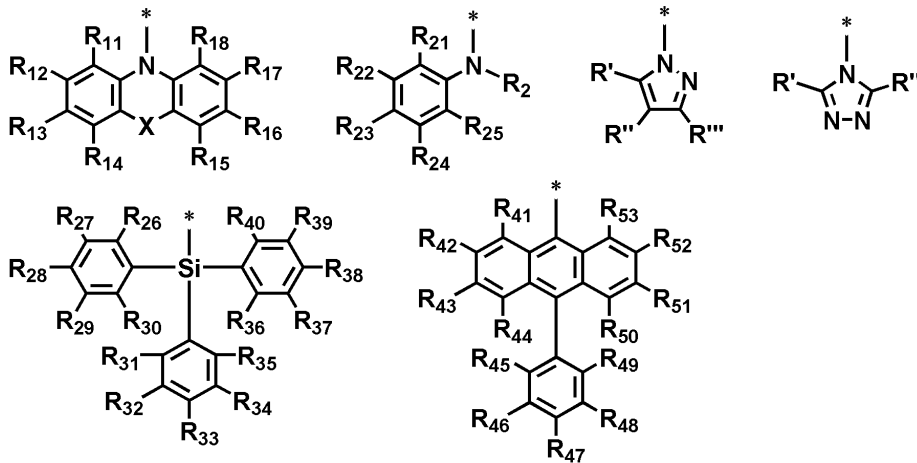
- [0013] 본 발명은 나프틸페닐 유도체 및 이를 전하주입 및 수송층, 인광호스트 및 발광층으로 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 본 발명의 나프틸페닐 유도체는 증착 및 용액공정으로 용이하게 적용될 수 있으며 높은 열 안정성, 결정 안정성, 유기용매에 대한 높은 용해성과 탁월한 용액상 박막형성능, 그리고 금속착체(metal ligand)와의 용이한 에너지 전이 특성 및 상용성을 가지고 있어 유기 전계 발광 소자의 제작에 있어서 인광 호스트(Host)등 발광 재료로서 사용이 가능하다. 또한 본 발명은 나프틸페닐 유도체를 기본 골격으로 한 전하수송층의 재료로 이용한 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.
- [0014] 보다 상세하게 본 발명의 나프틸페닐 유도체는 페닐나프틸 단위를 중심 분자 구조로 하고 상기 나프틸 또는 페닐에 각각 1개 이상의 치환기가 도입된 구조를 갖고 있는 구조로, 하기 화학식 1로 표시된다:

[0015] [화학식 1]



- [0016]
- [0017] [상기 화학식 1에서, Ar₁ 내지 Ar₃는 서로 독립적으로 -NR₁R₂, -SiR₃R₄R₅, (C₆-C₂₀)아릴 또는 (C₂-C₂₀)헤테로아릴이며, 단 Ar₁ 내지 Ar₃ 중 적어도 하나는 -NR₁R₂ 또는 -SiR₃R₄R₅이고;
- [0018] R₁ 내지 R₅는 서로 독립적으로 (C₆-C₂₀)아릴이거나, 상기 R₁과 R₂는 치환되거나 비치환된 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환되거나 비치환된 (C₄-C₇)알킬렌 또는 치환되거나 비치환된 (C₄-C₇)알케닐렌으로 연결되어 고리를 형성할 수 있고, 상기 형성된 고리의 탄소 원자는 질소, 산소, 황 또는 실리콘으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자로 더 치환될 수 있고;
- [0019] 상기 Ar₁ 내지 Ar₃의 아릴 또는 헤테로아릴, R₁ 내지 R₅의 아릴, 및 R₁과 R₂의 고리를 형성하는 융합고리, 알킬렌 또는 알케닐렌은 할로젠, (C₁-C₁₀)알킬, 할로(C₁-C₁₀)알킬, (C₁-C₁₀)알콕시, (C₃-C₂₀)시클로알킬, 모노 또는 디 (C₁-C₁₀)알킬아미노, (C₆-C₂₀)아릴, (C₂-C₂₀)헤테로아릴, (C₆-C₂₀)아릴이 치환된 (C₂-C₂₀)헤테로아릴, 트리 (C₁-C₁₀)알킬실릴, 트리(C₆-C₂₀)아릴실릴, 디(C₁-C₁₀)알킬(C₆-C₂₀)아릴실릴, (C₁-C₁₀)알킬디(C₆-C₂₀)아릴실릴, 및 할로젠, (C₁-C₂₀)알킬, 할로(C₁-C₂₀)알킬, (C₁-C₂₀)알콕시, (C₆-C₂₀)아릴 및 (C₂-C₂₀)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 치환된 (C₆-C₂₀)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 더 치환될 수 있다.]

[0020] 구체적으로, 상기 Ar₁ 내지 Ar₃ 중 적어도 하나는 하기 구조로부터 선택되는 것이 바람직하다.



[0021]

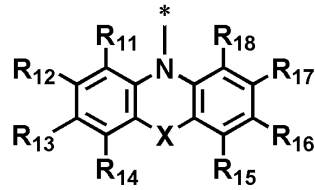
[0022] [상기에서, R₂는 (C6-C20)아릴이고;

[0023] X는 단일결합, -(CR₆R₇)_n-, -CH=CH-, -S-, -O- 또는 -SiR₈R₉-이고;

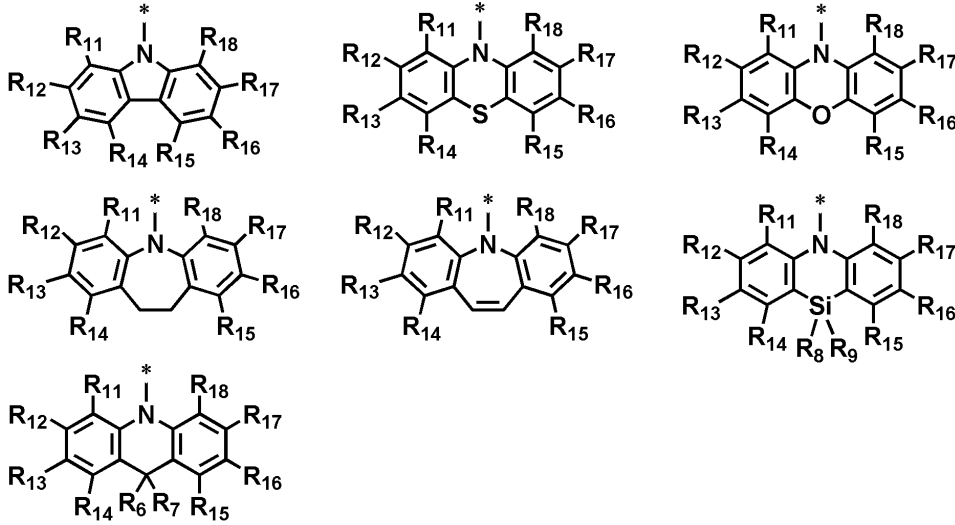
[0024] R₆ 내지 R₉ 및 R₁₁ 내지 R₁₈은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬, 할로(C1-C10)알킬, (C1-C10)알콕시, (C3-C20)시클로알킬, 모노 또는 디 (C1-C10)알킬아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C20)헤테로아릴, (C6-C20)아릴이 치환된 (C2-C20)헤테로아릴, 트리(C1-C10)알킬실릴, 트리(C6-C20)아릴실릴, 디(C1-C10)알킬(C6-C20)아릴실릴, (C1-C10)알킬디(C6-C20)아릴실릴, 또는 할로젠, (C1-C20)알킬, 할로(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴 및 (C2-C20)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 치환된 (C6-C20)아릴이고;

[0025] n은 1 또는 2의 정수이고;

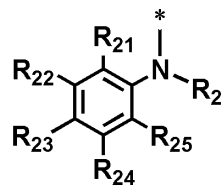
[0026] R', R'', R''' 및 R₂₁ 내지 R₅₃은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬, 할로(C1-C10)알킬, (C1-C10)알콕시, (C3-C20)시클로알킬, 모노 또는 디 (C1-C10)알킬아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C20)헤테로아릴, (C6-C20)아릴이 치환된 (C2-C20)헤테로아릴, 트리(C1-C10)알킬실릴, 트리(C6-C20)아릴실릴, 디(C1-C10)알킬(C6-C20)아릴실릴, (C1-C10)알킬디(C6-C20)아릴실릴, 또는 할로젠, (C1-C20)알킬, 할로(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴 및 (C2-C20)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 치환된 (C6-C20)아릴이다.]



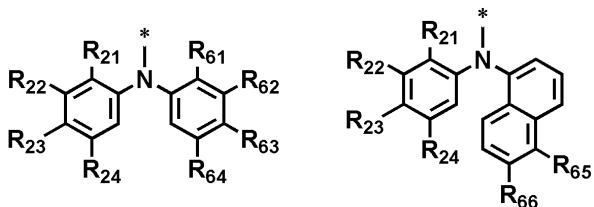
[0027] 더욱 구체적으로, 상기 는 하기 구조로부터 선택되는 것이 바람직하다.



[0028]
 [0029] [상기 R₆ 내지 R₉는 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴 또는 (C2-C20)헤테로아릴이고; R₁₁ 내지 R₁₈은 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬, 할로(C1-C10)알킬, (C1-C10)알콕시, (C3-C20)시클로알킬, 모노 또는 디 (C1-C10)알킬아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C20)헤테로아릴, (C6-C20)아릴이 치환된 (C2-C20)헤테로아릴, 트리(C1-C10)알킬실릴, 트리(C6-C20)아릴실릴, 디(C1-C10)알킬(C6-C20)아릴실릴, (C1-C10)알킬디(C6-C20)아릴실릴, 또는 할로젠, (C1-C20)알킬, 할로(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴 및 (C2-C20)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 치환된 (C6-C20)아릴이다.]



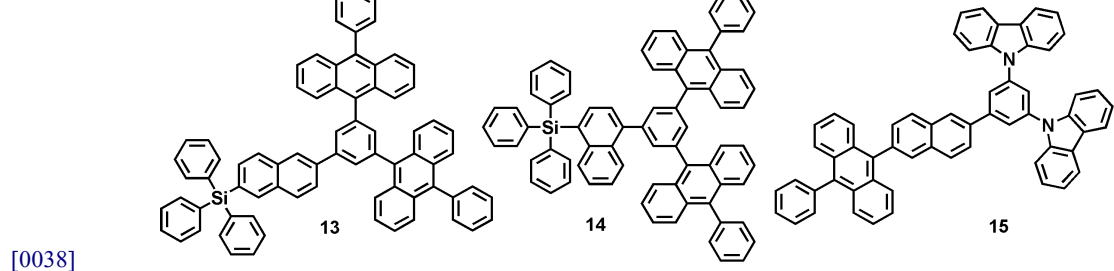
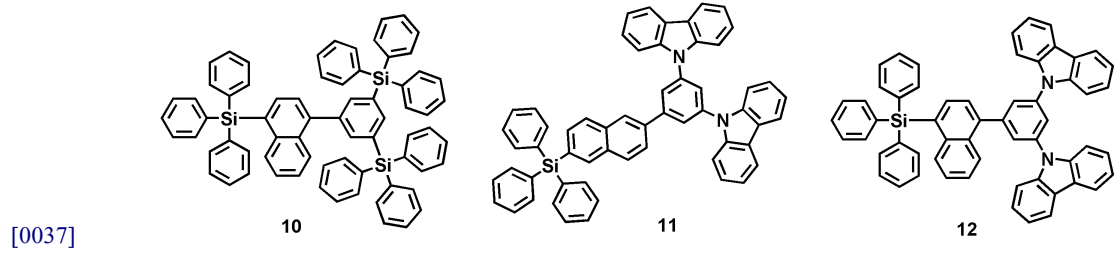
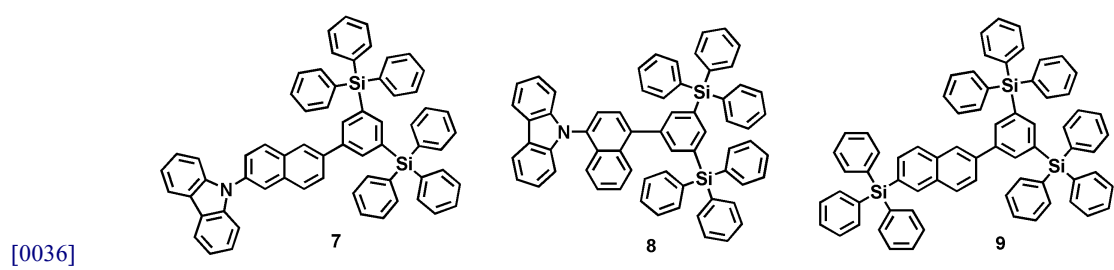
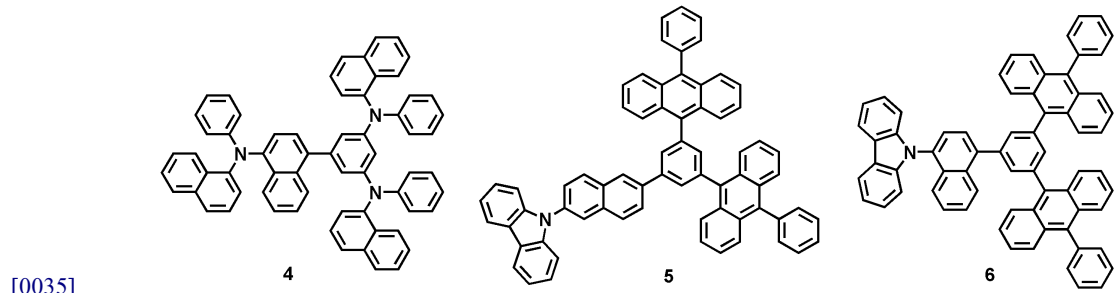
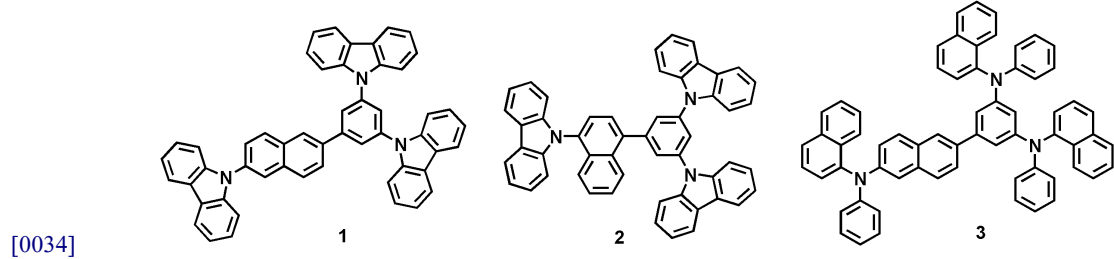
[0030] 더욱 구체적으로, 상기 는 하기 구조로부터 선택되는 것이 바람직하다.

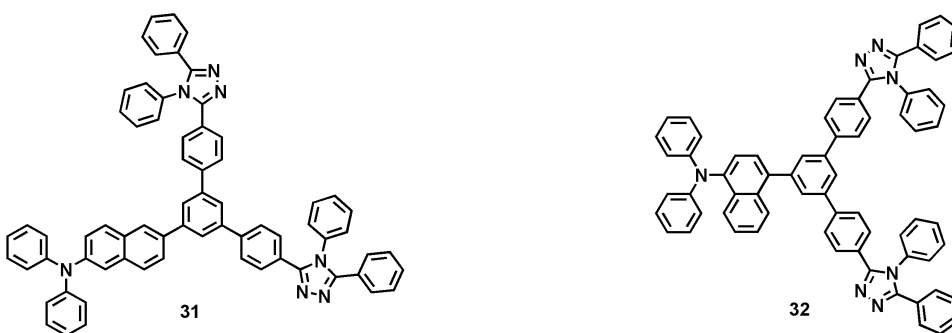
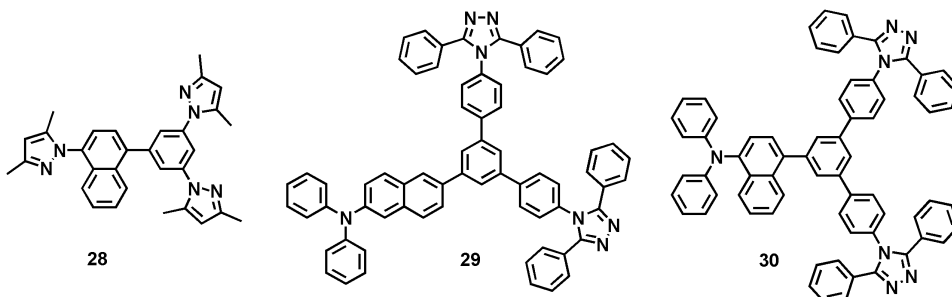
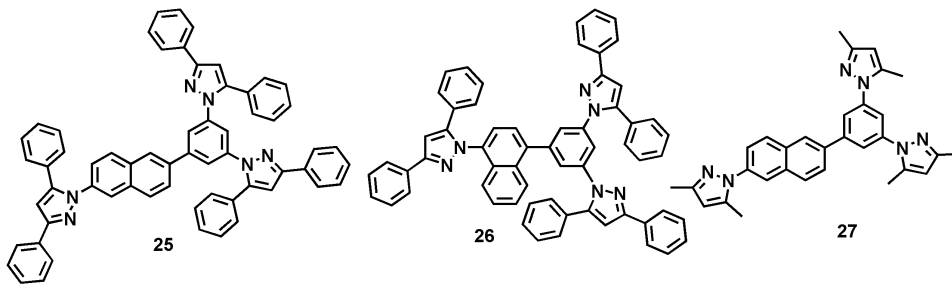
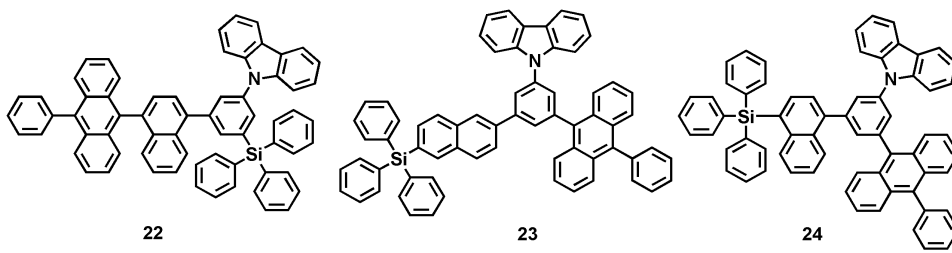
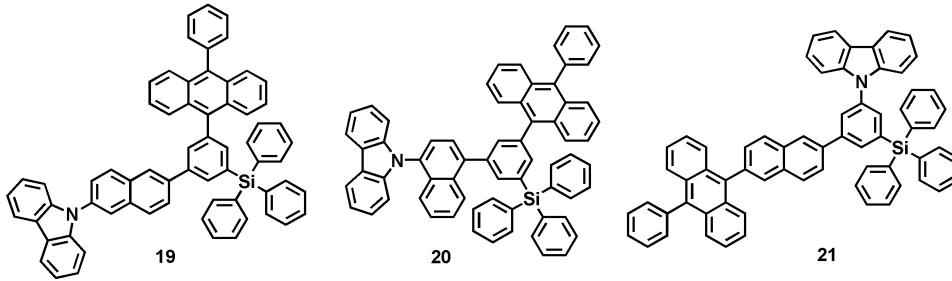
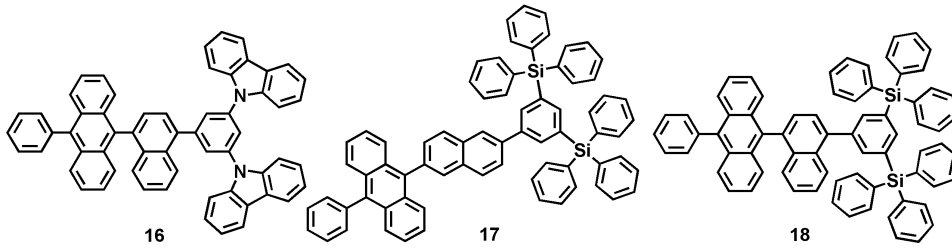


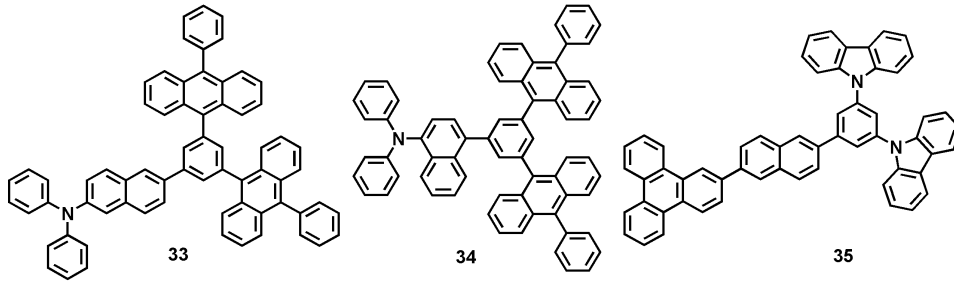
[0031]
 [0032] [상기 R₂₁ 내지 R₂₄는 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬, 할로(C1-C10)알킬, (C1-C10)알콕시, (C3-C20)시클로알킬, 모노 또는 디 (C1-C10)알킬아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C20)헤테로아릴, (C6-C20)아릴이 치환된 (C2-C20)헤테로아릴, 트리(C1-C10)알킬실릴, 트리(C6-C20)아릴실릴, 디(C1-C10)알킬(C6-C20)아릴실릴, (C1-C10)알킬디(C6-C20)아릴실릴, 또는 할로젠, (C1-C20)알킬, 할로(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴 및 (C2-C20)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 치환된 (C6-C20)아릴이고; R₆₁ 내지 R₆₆은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬, 할로(C1-C10)알킬, (C1-C10)알콕시, (C3-C20)시클로알킬, 모노 또는 디 (C1-C10)알킬아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C20)헤테로아릴, (C6-C20)아릴이 치환된 (C2-C20)헤테로아릴, 트리(C1-C10)알킬실릴, 트리(C6-C20)아릴실릴, 디(C1-C10)알킬(C6-C20)아릴실릴, (C1-C10)알킬디(C6-C20)아릴실릴이거

나, 또는 할로젠, (C1-C20)알킬, 할로(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴 및 (C2-C20)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 치환된 (C6-C20)아릴이다.]

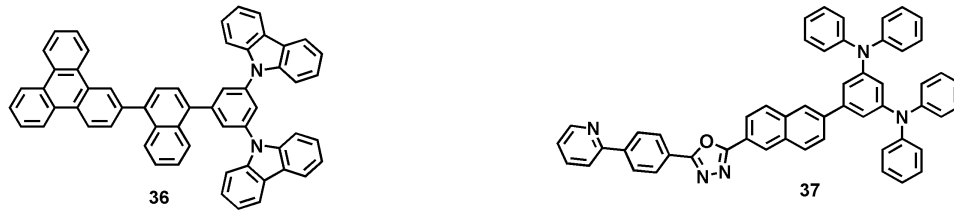
[0033] 본 발명에 따른 나프틸페닐 유도체는 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.



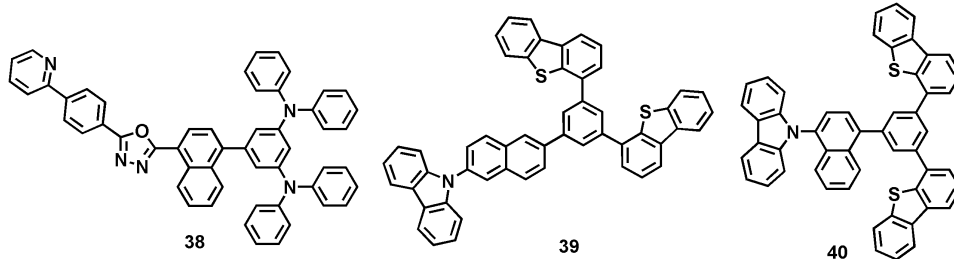




[0045]



[0046]



[0047]

[0048]

본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 나프틸페닐 유도체는 페닐나프틸 단위를 중심 분자 구조로 하고, 특히 상기 나프틸기 및 페닐기에 각각 1개 이상의 치환기가 도입된 구조를 갖고 있다. 이러한 구조적 특징으로 인하여 화학식 1의 나프틸페닐 유도체는 저분자/고분자 재료의 단점을 보완하고 이들의 장점을 도입하여 즉, 분자 결합이 없으며, 정제하기 쉽고, 또한 용해성이 높아 일반적으로 쓰이는 용매를 이용하여 다양한 두께의 박막을 쉽게 형성할 수 있다.

[0049]

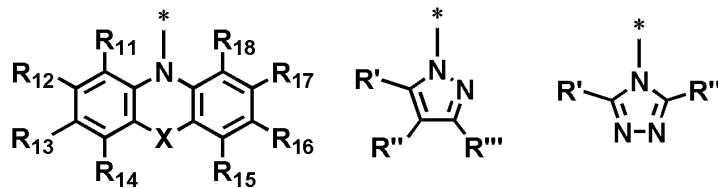
또한, 본 발명의 화학식 1의 화합물은 매우 우수한 열적 안정성과 용해도 특성을 가지고 있어서 이를 이용한 유기 전계 발광 소자, 보다 상세하게는 증착 및 용액공정으로 다양한 기능층의 용도로 유기 전계발광 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

[0050]

본 발명의 화학식 1로 표시되는 나프틸페닐 유도체는 인광 호스트, 전하주입층, 전하수송층, 정공수송층 재료로 이용가능하다.

[0051]

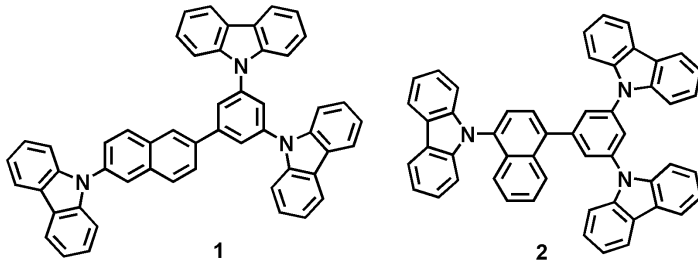
본 발명의 화학식 1로 표시되는 나프틸페닐 유도체에서 Ar₁ 내지 Ar₃ 중 적어도 하나가 하기 구조인 경우 인광 호스트 재료로 바람직하다.



[0052]

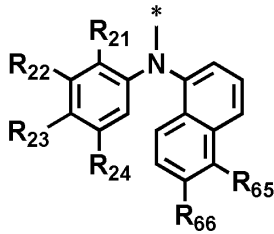
[0053]

또한, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 나프틸페닐 유도체 중, 특히 화합물 1 또는 화합물 2는 인광 호스트 재료로서 더욱 바람직하다.



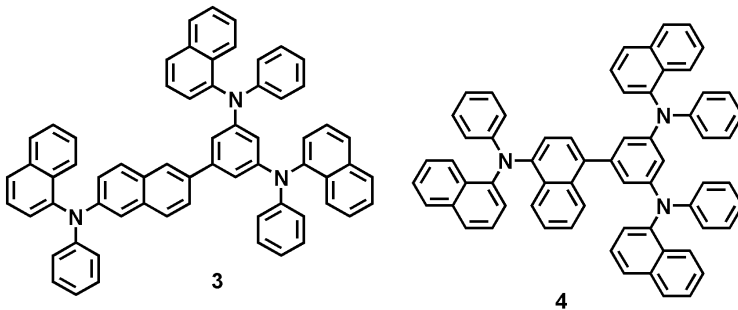
[0054]

[0055] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 나프틸페닐 유도체에서 Ar₁ 내지 Ar₃ 중 적어도 하나가 하기 구조인 경우 정공수송층 재료로 바람직하다.



[0056]

[0057] 또한, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 나프틸페닐 유도체 중, 특히 화합물 3 또는 화합물 4는 정공수송층 재료로서 더욱 바람직하다.



[0058]

[0059] 이하에서는 상술한 화학식 1로 표시되는 나프틸페닐 유도체를 채용한 유기 전계 발광 소자와 이의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.

[0060] 도 1을 참조하면, 상기 화학식 1의 나프틸페닐 유도체를 인광 호스트 재료로서 사용한 경우, 제1전극(3) 상부에 상기 화학식 1의 나프틸페닐 유도체인 인광 호스트 재료를 포함한 발광층(5)이 적층되고, 상기 발광층(5) 상부에 정공억제층(HBL)(6), 전자수송층(ETL) 및 전자주입층(EIL)(7)이 적층되고 있고, 그 상부에는 제2전극(8)이 형성된다.

[0061] 도 1의 유기 EL 소자는 제1전극(3)과 발광층(5) 사이에 정공주입층(HIL) 및 정공수송층 (HTL)(4)이 형성된다.

[0062] 도 1의 유기 EL 소자는 경우에 따라서 발광층(5) 상부에 정공억제층(HBL)(6)을 제외하고 전자수송층(ETL) 및 전자주입층(EIL)(7)이 형성된 구조를 가질 수 있다.

[0063] 또는 도 1을 참조하여, 상기 화학식 1의 나프틸페닐 유도체를 정공수송층 재료로서 사용한 경우, 제1전극(3) 상부에 발광층(5)이 적층되고, 상기 발광층(5) 상부에 정공억제층(HBL)(6) 및 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL)(7)이 적층되고 있고, 그 상부에는 제2전극(8)이 형성된다.

[0064] 도 1의 유기 EL 소자는 제1전극(3)과 발광층(5) 사이에 정공주입층(HIL) 및 상기 화학식 1의 나프틸페닐 유도체를 정공수송층 재료로서 사용한 정공수송층 (HTL)(4)이 형성된다.

[0065] 도 1의 유기 EL 소자는 경우에 따라서 발광층(5) 상부에 정공억제층(HBL)(6)을 제외하고 전자수송층(ETL) 및 전

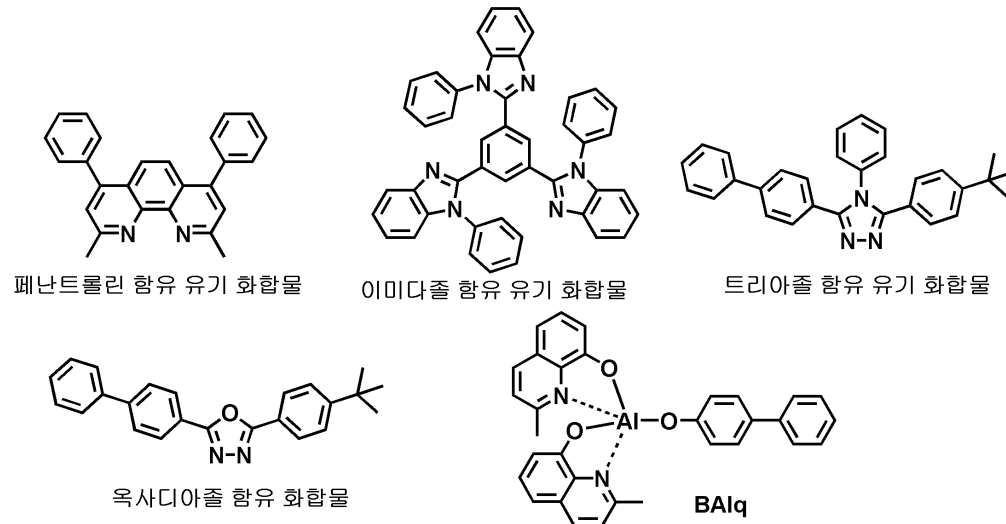
자주입층(EIL)(7)이 형성된 구조를 가질 수 있다.

- [0066] 상술한 적층 구조를 갖는 유기 EL 소자는 통상적인 제작방법에 의하여 형성가능하며 그 제작방법이 특별하게 한정되는 것은 아니다.
- [0067] 이하, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 유기 EL 소자의 제작방법을 살펴보면 다음과 같다.
- [0068] 먼저, 기관(미도시) 상부에 패터닝된 제1전극(3)을 형성한다. 여기에서 상기 기관은 통상적인 유기 전계 발광 소자에서 사용되는 기관을 사용하는데, 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기관 또는 투명 플라스틱 기관이 바람직하다. 상기 기관의 구체적인 예로는 유리기관, 폴리에틸렌테레프탈레이트 기관, 폴리 카보네이트 기관, 폴리이미드 기관 등이 있다. 그리고 상기 기관의 두께는 0.3 내지 1.1 mm인 것이 바람직하다.
- [0069] 상기 제1전극(3)의 형성 재료는 특별하게 제한되지는 않는다. 만약 제1전극이 캐소드(cathode)인 경우에는 캐소드는 홀 주입이 용이한 전도성 금속 또는 그 산화물로 이루어지며, 구체적인 예로서, ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide), 니켈(Ni), 백금(Pt), 금(Au), 이리듐(Ir) 등을 사용한다.
- [0070] 상기 제1전극(3)이 형성된 기관을 세정한 다음, UV 오존 처리를 실시한다. 이 때 세정방법으로는 이소프로판올(IPA), 아세톤 등의 유기용매를 이용한다.
- [0071] 세정된 기관의 제1전극(3) 상부에 홀 주입층 및 홀수송층(4)을 선택적으로 형성한다. 여기에서 상기 홀수송층 형성용 조성물은 정공수송층 재료인 화학식 1의 나프틸페닐 유도체로 이루어 질 수 있다. 상기 용매는 정공수송 재료를 용해시킬 수 있는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서, 톨루엔, 클로로벤젠 등을 사용한다. 이와 같이 홀 주입층 및 홀 수송층(4)을 형성하면, 제1전극(3)과 발광층(5)의 접촉저항을 감소시키는 동시에, 발광층(5)에 대한 제1전극(3)의 홀 수송능력이 향상되어 소자의 구동전압과 수명 특성이 전반적으로 개선되는 효과를 얻을 수 있다. 이러한 홀 주입층 및 홀 수송층(4) 형성재료는, 상기 화학식 1의 나프틸페닐 유도체 및 통상적으로 사용되는 물질이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로는 PEDOT{poly(3,4-ethylenedioxythiophene)} / PSS(polystyrene parasulfonate), 스타버스트계 물질, 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylene vinylene), 또는 이들의 유도체, m-MTDATA(4,4',4"-tris[N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino]triphenylamine)등을 들 수 있다. 이러한 물질을 이용하여 제1전극(3) 상부에 스펀코팅한 다음, 이를 건조하여 홀 주입층 및 홀 수송층(4)을 형성한다. 여기에서 홀 주입층 및 홀 수송층(4)의 두께는 300-2000 Å이고, 보다 바람직하게는 500-1100 Å이다. 만약 홀 주입층 및 홀 수송층(4)의 두께가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 홀 주입 특성이 불량하므로 바람직하지 못하다. 상기 건조 온도는 100 내지 250°C인 것이 바람직하다.
- [0072] 상기 홀 주입층 및 수송층(4) 상부에 발광층 형성용 조성물을 스펀코팅법 등을 이용하여 코팅 및 건조하여 발광층(5)을 형성한다. 여기에서 상기 발광층 형성용 조성물은 인광 호스트 재료인 화학식 1의 나프틸페닐 유도체를 0.5 내지 5 중량%와 용매 99.5 내지 95 중량%로 이루어진다. 상기 용매는 발광 재료를 용해시킬 수 있는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서, 톨루엔, 클로로벤젠 등을 사용한다.
- [0073] 경우에 따라서는 상기 발광층 형성용 조성물을 통상적인 발광 물질과 혼합하여 발광층으로 사용할 수 있다. 이 때 상기 발광 물질의 함량은 가변적이지만, 화학식 1의 나프틸페닐 유도체 0.1 내지 99.9 중량%에 대하여 제 3의 발광층 형성 재료 99.9 내지 0.1 중량%인 것이 바람직하다.
- [0074] 상기 통상적인 발광 물질로는 특별하게 제한되지는 않으나 폴리아릴렌(Polyarylenes) 또는 폴리(p-페닐렌 비닐렌){Poly(p-phenylene vinylene)} 등이 가능하며, 구체적인 예로서, 폴리(9,9-디옥틸플루오렌)(PC8F), Poly(p-페닐렌), MEHPPV (2-Methyloxy-5-(2-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene)을 들 수 있다.
- [0075] 상기 발광층(5)의 막두께는 발광층 형성용 조성물의 농도와 스펀코팅시 스펀 속도를 조절함으로써 100-1000 Å 범위가 되도록 조절하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 500-1000 Å이다. 만약 발광층(3)의 두께가 100 Å 미만인 경우에는 발광 효율이 저하되고, 1000 Å를 초과하는 경우에는 구동전압이 상승되어 바람직하지 못하다.
- [0076] 상기 홀 주입층(4)과 발광층(5) 사이에는 홀 수송층(4)을 선택적으로 형성할 수 있다. 여기에서 홀 수송막 형성 재료는 홀 수송성을 만족하는 재료라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로는 상기에서 예시한 화학식 1의 나프틸페닐 유도체 및 PEDOT, 폴리아닐린, 폴리트리페닐아민 등을 사용할 수 있다. 그리고 홀 수송층의 두께는

100 내지 1000 Å인 것이 바람직하다.

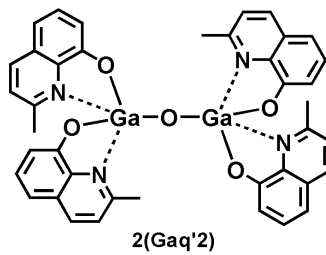
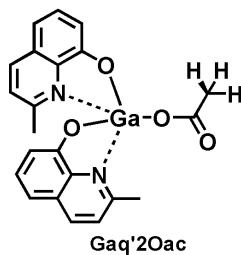
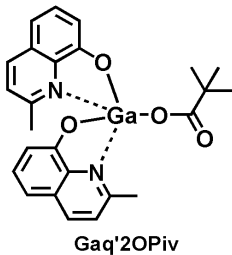
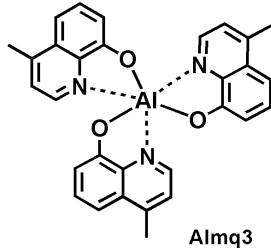
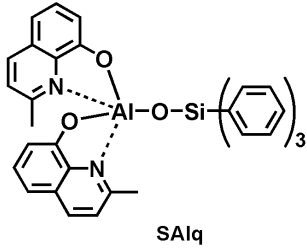
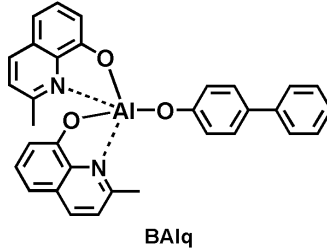
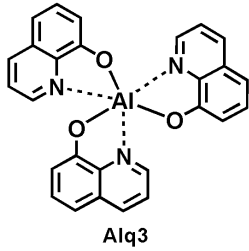
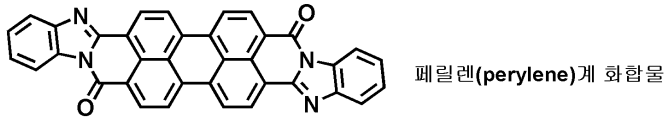
[0077] 상기 발광층(5) 상부에는 증착 또는 스펀코팅 방법을 이용하여 홀 억제층(6) 및/또는 전자수송층(7)을 형성한다. 여기에서 홀 억제층(6)은 발광물질에서 형성되는 엑시톤이 전자수송층(7)으로 이동되는 것을 막아주거나 홀이 전자수송층(7)으로 이동되는 것을 막아주는 역할을 한다.

[0078] 상기 홀억제층(6)의 형성재료로는 TAZ (3-phenyl-4-(1'-naphthyl)-5-phenyl-1,2,4-triazole), BCP (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), LiF, MgF₂, 페난트롤린(phenanthrolines)계 화합물(예: UDC사, BCP), 이미다졸계 화합물, 트리아졸(triazoles)계 화합물, 옥사디아졸(oxadiazoles)계 화합물(예: PBD), 알루미늄 착물(aluminum complex)(UDC사) 하기 구조식의 BALq(Aluminum(III) bis(2-methyl-8-quinolino)4-phenylpaeolate) 등을 사용한다.



[0079]

[0080] 상기 전자수송층(ETL)(7)의 형성 재료로는 옥사졸계 화합물, 이소옥사졸계 화합물, 트리아졸계 화합물, 이소티아졸(isothiazole)계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 티아디아졸(thiadiazole)계 화합물, 페릴렌(perylene)계 화합물, 알루미늄 착물(예: Alq₃(트리스(8-퀴놀리놀라토)-알루미늄(tris(8-quinolinolato)-aluminium), BALq, SALq, Almq₃), 갈륨 착물(예: Gaq'20Piv, Gaq'20ac, 2(Gaq'2))을 사용한다.



[0081]

[0082]

[0083]

[0084]

상기 홀 억제층(6)의 두께는 100 내지 1000 Å이고, 상기 전자 수송층의 두께는 100 내지 1000 Å인 것이 바람직하다. 만약 상기 홀 억제층의 두께와 전자 수송층의 두께를 상기 범위를 벗어나는 경우에는 전자수송능력이나 홀 억제능력면에서 바람직하지 못하다.

이어서, 상기 결과물에 제 2전극(8)을 형성하고, 상기 결과물을 봉지하여 유기 EL 소자를 완성한다.

상기 제 2전극(8)의 형성재료는 특별하게 제한되지는 않고, 일 함수가 작은 금속 즉, Li, Ca, Ca/Al, LiF/Ca, LiF/Al, Al, Mg, Mg 합금을 이용하여 이를 증착하여 형성한다. 상기 제2전극(8)의 두께는 50 내지 3000 Å인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0085]

본 발명에 따른 나프틸페닐 유도체는 증착 및 용액공정으로 용이하게 적용될 수 있으며 높은 열 안정성, 결정 안정성, 유기용매에 대한 높은 용해성과 탁월한 용액상 박막형성능, 그리고 금속착체(metal ligand)와의 용이한 에너지 전이 특성 및 상용성을 가지고 있어 유기 전계 발광 소자 제작시 인광 호스트로서 발광층 형성 재료로 이용이 가능하다. 또한 본 발명에 따른 나프틸페닐 유도체는 우수한 열적 안정성과 용해성을 가져 정공수송층 형성재료로도 이용 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0086]

도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예들에 따른 유기 EL 소자의 적층 구조를 개략적으로 나타낸 도면이고,

도 2는 본 발명의 화합물 1(제조예 1) 및 화합물 2(제조예 2)의 용액(용매 : 클로로포름) 상태에서의 UV-VIS 및 PL(Photoluminescent) 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 3은 본 발명의 화합물 1(제조예 1) 및 화합물 2(제조예 2)을 스핀코팅하여 형성된 필름상태에서의 UV-VIS 및

PL 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 4는 본 발명의 화합물 1(제조예 1) 및 화합물 2(제조예 2)과 인광 호스트 재료로서 일반적으로 비교되고 있는 CBP의 TGA(Thermogravimetric analysis) data 를 비교하여 나타낸 것이고,

도 5는 본 발명의 화합물 1(제조예 1) 및 화합물 2(제조예 2)과 인광 호스트 재료로서 일반적으로 비교되고 있는 CBP의 DSC(Differential Scanning Calorimetry) data 를 비교하여 나타낸 것이고,

도 6은 본 발명의 화합물 3(제조예 3) 및 화합물 4(제조예 4)의 용액(용매 : 클로로포름)상태에서의 UV-VIS 및 PL 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 7은 본 발명의 화합물 3(제조예 3) 및 화합물 4(제조예 4)을 스핀코팅하여 형성된 필름상태에서의 UV-VIS 및 PL 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 8은 본 발명의 화합물 3(제조예 3) 및 화합물 4(제조예 4)과 비교 예 1에서 사용된 정공수송층 재료인 NPB의 TGA data 를 비교하여 나타낸 것이고,

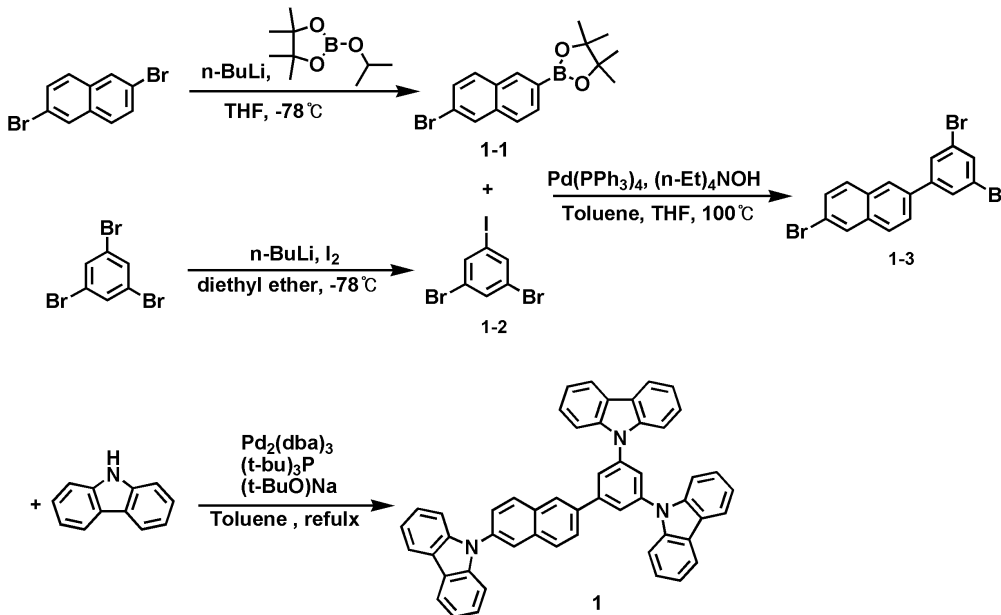
도 9은 본 발명의 화합물 3(제조예 3) 및 화합물 4(제조예 4)과 정공수송층 재료인 NPB의 DSC data 를 비교하여 나타낸 것이고,

도 10는 본 발명의 실시예 3과 4에 따라 제작된 전계 발광 소자들을 이용하여 측정된 전압에 대한 전류밀도 및 휘도에 대한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0087] 이하는 본 발명의 나프틸페닐 유도체의 제조방법 및 이를 이용한 발광소자의 제조 및 그의 성능에 대하여 실시예를 통하여 구체적으로 살펴본다. 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이며, 하기 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0088] [제조예 1] 화합물 1의 제조



[0089] **화합물 1-1의 제조**

[0091] 2,6-디브로모나프탈렌 5g(174.8mmol)을 무수 THF (175mL)에 용해시켰다. 상기 혼합물을 -78°C로 냉각한 후, 여기에 n-부틸리튬 10.93mL(1.00eq)를 서서히 첨가하고, 10분 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 6.75g(3.5eq)을 첨가하여 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하여 농축한 후, n-헥산을 사용하

여 재결정시켜 화합물 **1-1** 3.78g (수율: 65%)을 수득하였다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.32(s, 1H), 7.997-7.993(d, 1H), 7.867-7.844(q, 1H), 7.755-7.719(q, 2H), 7.554-7.528(q, 1H), 1.387(s, 12H).

[0092] **화합물 1-2의 제조**

[0093] 1,3,5-트리브로모벤젠(1,3,5-tribromobenzene)을 무수 디에틸에테르 (244mL)에 용해시켰다. 상기 혼합물을 -78 °C로 냉각한 후, n-부틸리튬 20.05mL(1.01eq)를 서서히 첨가하고, 10분 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물에 아이오딘(Iodine) 9.68g(1.2eq)을 첨가하여 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 소듐바이설피이트(NaHSO₄)수용액과 디에틸이서(diethylether)의 혼합용매(NaHSO₄수용액:디에틸에테르 = 2:1 부피비)를 이용하여 2회 반복 추출하여 잔여 아이오딘(Iodine)을 제거하고, 이를 다시 물과 디에틸에테르(diethylether)의 혼합용매(물:디에틸에테르 = 2:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하여 농축한 후, n-헥산을 사용하여 재결정시켜 화합물 **1-2** 9.19g(수율: 80%)을 수득하였다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.730-7.726(d, 2H), 7.574-7.566(t, 1H).

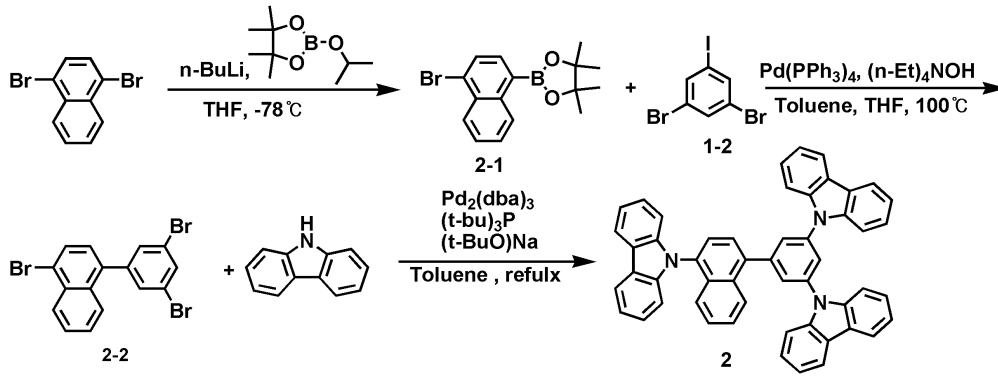
[0094] **화합물 1-3의 제조**

[0095] 250 mL 둥근바닥 플라스크(round-bottomed flask)에 화합물 **1-1** 3.50g(1eq), 화합물 **1-2** 4.93g(1.3eq), Pd(PPh₃)₄ 0.36g(0.03mol% vs. 화합물 **1-1**) 및 테트라에틸암모늄하이드록사이드((n-Et)₄NOH) 수용액 (4.86mL)를 넣고, 무수 톨루엔 (105mL)와 무수 THF (26mL)를 첨가하여 고형성분을 용해시킨 다음, 100 °C에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 사용하여 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 톨루엔에 다시 용해한 다음, 이를 실리카겔 크로마토그래피를 이용하여 1차 정제한 후, n-헥산을 이용하여 재결정시켜 화합물 **1-3** 3.48g(수율: 75 %)을 수득하였다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.038-8.034(d, 1H), 7.950(s, 1H), 7.843-7.821(d, 1H), 7.778-7.759(t, 3H), 7.683-7.654(m, 2H), 7.616-7.590(q, 1H).

[0096] **화합물 1의 제조**

[0097] 질소 가스 분위기하에서, 100 mL의 둥근바닥 플라스크에 화합물 **1-3** 1.0g(1.7mmol), 9-H-카바졸(9-H-Carbazole) 1.44g(8.5mmol), 트리스디벤질리덴아세톤팔라듐(II) (Pd₂(dba)₃) 0.19g(0.12mol% vs. 화합물 **1-3**), 소듐터셔리부톡사이드(t-BuONa) 2.021g(12.00eq) 및 트리터셔리부틸포스핀((t-Bu)₃P) 수용액 1.01mL(0.24eq)를 넣고, 무수 톨루엔 (57mL)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 베쓰를 이용하여 150°C로 올린 후, 이 온도에서 반응 혼합물을 16시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 클로로포름의 혼합용매(n-헥산:클로로포름=6:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 **1** 0.66g(수율: 55%)을 얻었다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.296-8.294(d, 1H), 8.214-8.174(t, 6H), 8.124-8.104(q, 4H), 8.058-0.036(d, 1H), 7.960-7.934(q, 1H), 7.887-7.878(t, 1H), 7.754-7.727(q, 1H), 7.683-7.662(d, 4H), 7.519-7.481(m, 6H), 7.454-7.412(m, 2H), 7.377-7.306(m, 6H).

[0098] [제조예 2] 화합물 2의 제조



[0099]

[0100] 화합물 2-1의 제조

[0101] 1,4-디브로모나프탈렌 5g(174.8mmol)을 무수 THF (175mL)에 용해시켰다. 상기 혼합물을 -78°C로 냉각한 후, n-부틸리튬 10.93mL(1.00eq)를 서서히 첨가하고, 10분 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 (2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 6.75g(3.5eq)을 첨가하여 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하여 농축한 후, n-헥산을 사용하여 재결정시켜 화합물 1-2 3.95g(수율: 68%)을 수득하였다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.793-8.760(m, 1H), 8.299-8.259(m, 1H), 7.899-7.880(d, 1H), 7.794-7.775(d, 1H), 7.606-7.581(m, 2H), 1.421(s, 12H).

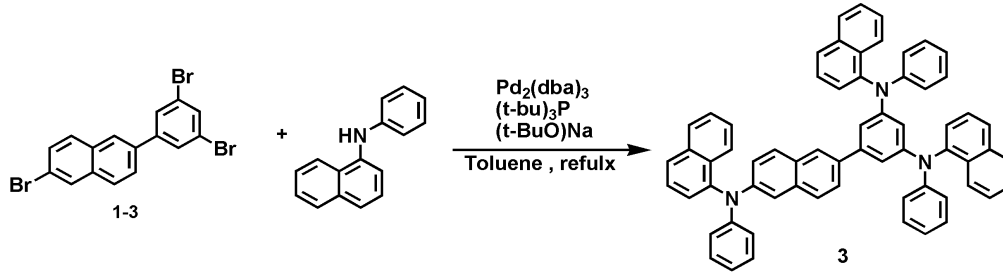
[0102] 화합물 2-2의 제조

[0103] 250 mL 둥근바닥 플라스크(round-bottomed flask)에 화합물 2-1 3.50g(1eq), 화합물 1-2 4.93g(1.3eq), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 0.36g(0.03mol% vs. 화합물 2-1) 및 테트라에틸암모늄하이드로록사이드((n-Et)₄NOH) 수용액 4.86mL를 넣고, 무수 톨루엔 (105mL)와 무수 THF (26mL)를 첨가하여 고형성분을 용해시킨 다음, 100°C에서 35시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 사용하여 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 톨루엔에 다시 용해한 다음, 이를 실리카겔 크로마토그래피를 이용하여 1차 정제한 후, n-헥산을 이용하여 재결정시켜 화합물 2-2 2.95g(수율: 63%)을 수득하였다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.348-8.326(d, 1H), 7.841-7.822(d, 1H), 7.788-7.755(q, 2H), 7.663-7.622(m, 1H), 7.562-7.521(m, 3H), 7.234-7.215(d, 1H).

[0104] 화합물 2의 제조

[0105] 질소 가스 분위기하에서, 100 mL의 둥근바닥 플라스크에 화합물 2-2 1.0g(1.7mmol), 9-H-카바졸(9-H-Carbazole) 1.44g(8.5mmol), 트리스디벤질리덴아세톤팔라듐(II) (Pd₂(dba)₃) 0.19g(0.12mol% vs. 화합물 2-2), 소듐터셔리부톡사이드(t-BuONa) 2.021g(12.00eq) 및 트리터셔리부틸포스핀((t-Bu)₃P) 수용액 1.01mL(0.24eq)를 넣고, 무수 톨루엔 (57mL)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 베쓰를 이용하여 150°C로 올린 후, 반응 혼합물을 72시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 클로로포름의 혼합용매(n-헥산:클로로포름=6:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 2 0.22g(수율: 18%)을 얻었다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.328-8.307(d, 1H), 8.251-8.232(q, 6H), 8.028-8.000(d, 3H), 7.852-7.833(d, 1H), 7.778-7.734(t, 5H), 7.650-7.614(q, 1H), 7.534-7.496(t, 4H), 7.444-7.312(m, 10H), 7.118-7.098(d, 2H).

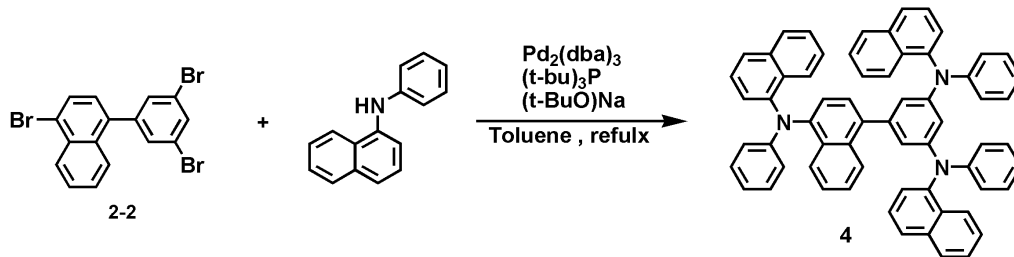
[0106] [제조예 3] 화합물 3의 제조



[0107]

[0108] 질소 가스 분위기하에서, 100 mL의 둥근바닥 플라스크에 화합물 **1-3** 0.8g(1.3mmol), N-페닐나프탈렌-1-아민(N-phenylnaphtalene-1-amine) 1.51g(6.8mmol), 트리스디벤질리덴아세톤팔라듐(II) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) 0.15g(0.12mol% vs. 화합물 **1-3**), 소듐터셔리부톡사이드(t-BuONa) 1.617g(12.00eq) 및 트리터셔리부틸포스핀($(\text{t-Bu})_3\text{P}$) 수용액 0.81mL(0.24eq)를 넣고, 무수 톨루엔 (46mL)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 배쓰를 이용하여 150°C로 올린 후, 반응 혼합물을 48시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO_4 로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 클로로포름의 혼합용매(n-헥산:클로로포름=8:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 **3** 0.37g(수율: 31%)을 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.939-7.867(q, 6H), 7.813-7.793(d, 1H), 7.741-7.721(d, 2H), 7.721 (s, 1H), 7.570-7.547(d, 1H), 7.502-7.284(m, 12H), 7.249-7.184(m, 5H), 7.149-7.143(d, 1H), 7.089-7.025(q, 6H), 6.686-6.967(d, 1H), 6.949-6.920(d, 4H), 6.867-6.835(q, 4H), 6.642-6.632(t, 1H).

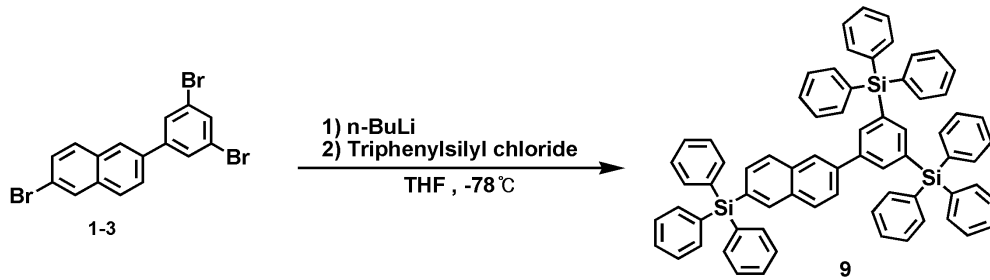
[0109] [제조예 4] 화합물 4의 제조



[0110]

[0111] 질소 가스 분위기하에서, 100 mL의 둥근바닥 플라스크에 화합물 **2-2** 0.8g(1.3mmol), N-페닐나프탈렌-1-아민(N-phenylnaphtalene-1-amine) 1.51g(6.8mmol), 트리스디벤질리덴아세톤팔라듐(II) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) 0.15g(0.12mol% vs. 화합물 **2-2**), 소듐터셔리부톡사이드(t-BuONa) 1.617g(12.00eq) 및 트리터셔리부틸포스핀($(\text{t-Bu})_3\text{P}$) 수용액 0.81mL(0.24eq)를 넣고, 무수 톨루엔 (46mL)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 배쓰를 이용하여 150°C로 올린 후, 이 온도에서 반응 혼합물을 48시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO_4 로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 클로로포름의 혼합용매(n-헥산:클로로포름=8:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 **4** 0.39g(수율: 33%)을 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.018-7.975(q, 4H), 7.893-7.848(t, 3H), 7.729-7.709(d, 2H), 7.679-7.658(d, 1H), 7.582-7.561(d, 1H), 7.519-7.480(t, 2H), 7.451-7.407(q, 5H), 7.343-7.266(m, 4H), 7.207-7.043(m, 11H), 7.014-6.995(d, 4H), 6.879-6.814(m, 4H), 6.641-6.622(d, 2H), 6.522-6.517(d, 2H).

[0112] [제조예 5] 화합물 9의 제조

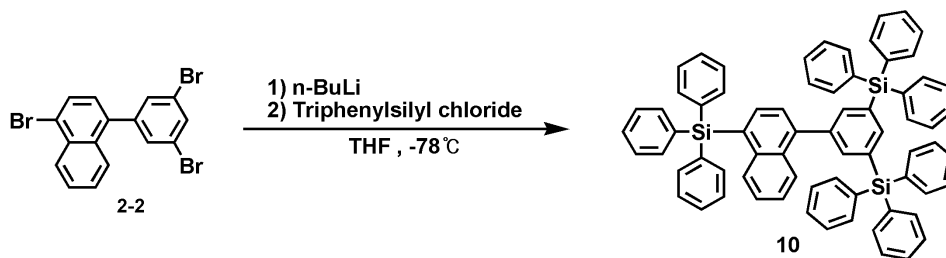


[0113]

[0114] 화합물 1-3 0.6g(174.8mmol)을 무수 THF (136mL)에 용해시켰다. 상기 혼합물을 -78°C로 냉각한 후, n-부틸리튬 3.83mL(4.5eq)를 서서히 첨가하고, 10분 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물에 클로로트리페닐실란 (Chlorotriphenyl silane) 4.81g(12.0eq)을 첨가하여 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 클로로포름의 혼합용매(n-헥산:클로로포름=6:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 9 0.22g(수율: 18%)을 얻었다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.110-8.100(d, 1H), 7.965-7.910(m, 2H), 7.862(s, 2H), 7.787(s, 1H), 7.734-7.724(m, 1H), 7.654-7.376(m, 47H).

[0115]

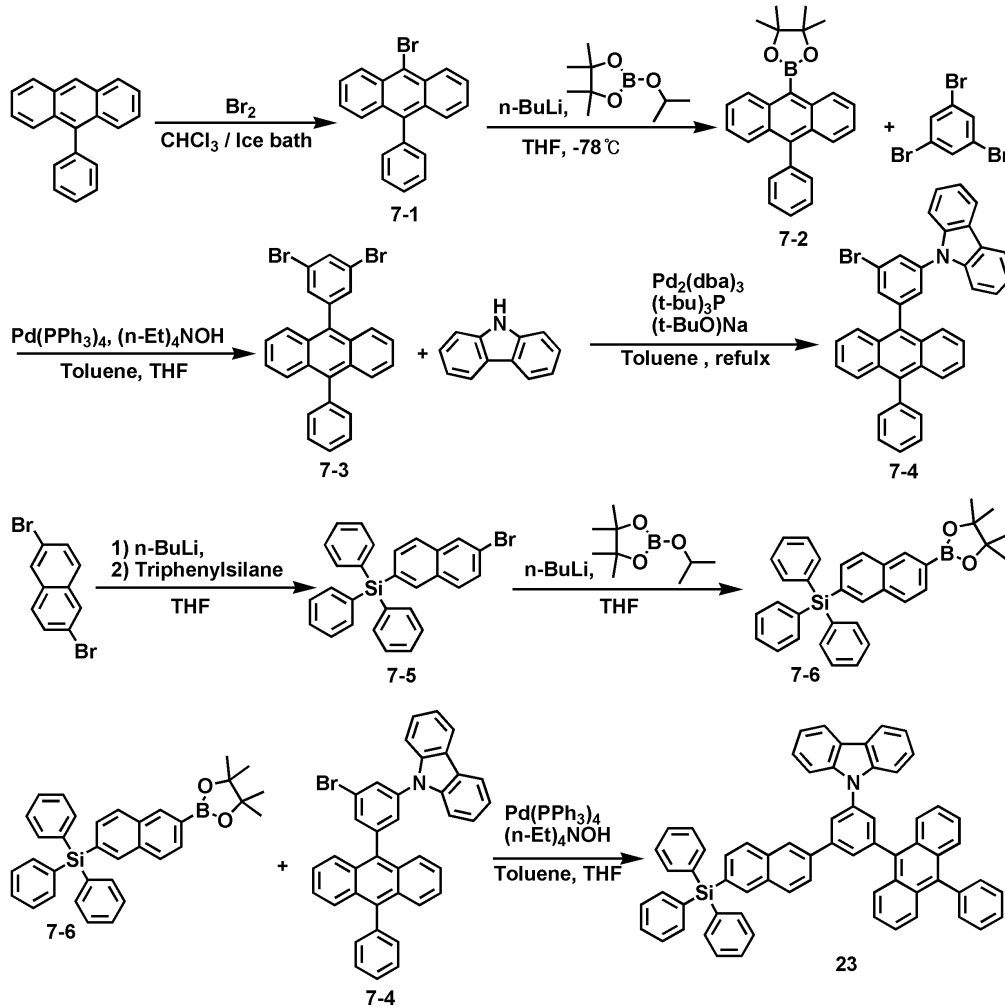
[0116] [제조예 6] 화합물 10의 제조



[0117]

[0118] 화합물 2-2 0.6g(174.8mmol)을 무수 THF (136mL)에 용해시켰다. 상기 혼합물을 -78°C로 냉각한 후, n-부틸리튬 3.83mL(4.5eq)를 서서히 첨가하고, 10분 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물에 클로로트리페닐실란 (Chlorotriphenyl silane) 4.81g(12.0eq)을 첨가하여 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 클로로포름의 혼합용매(n-헥산:클로로포름=6:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 10 0.22g(수율: 18%)을 얻었다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.602-8.558(m, 1H), 8.186-8.054(m, 2H), 7.862(s, 2H), 7.784(s, 1H), 7.669-7.653(m, 1H), 7.585-7.386(m, 47H).

[0119] [제조예 7] 화합물 23의 제조



[0120]

[0121] 화합물 7-1의 제조

[0122] 500 mL 둥근바닥 플라스크 내에서 클로로포름 (100mL)에 9-페닐안트라센(9-phenylanthracene) 9.6g(37.75mmol)을 가한 후, 0℃를 유지하면서 브롬 5.58g(1.2eq)을 천천히 첨가하면서 교반하였다. 상기 반응 혼합물로부터 9-페닐안트라센(9-phenylanthracene)이 사라지는 것을 TLC로 확인한 후, 브롬 첨가를 중지하고 반응을 중지시켰다. 상기 반응 혼합물을 소듐바이설피이트(NaHSO₃)수용액과 클로로포름의 혼합용매(NaHSO₃수용액:클로로포름=2:1 부피비)를 이용하여 2회 반복 추출하여 잔여 브롬을 제거하고, 이를 다시 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=2:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하여 농축한 후, n-헥산을 사용하여 재결정시켜 화합물 7-1 10.31g(수율: 82%)을 수득하였다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.624-8.602(d, 2H), 7.657-7.636(d, 2H), 7.612-7.547(m, 5H), 7.417-7.373(m, 4H).

[0123] 화합물 7-2의 제조

[0124] 100 mL 둥근바닥 플라스크 내에서 화합물 7-1 5g(15mmol)을 무수 THF (50mL)에 용해시켰다. 상기 혼합물을 -78℃로 냉각한 후, n-부틸리튬 14.07mL(1.5eq)를 서서히 첨가하고, 10분 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 4.96g(3.0eq)을 첨가하여 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하여 농축한 후, n-헥산을 사용하여 재결정시켜 화합물 7-2 3.5g(수율: 61%)을 수득하였다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.442-8.420(d, 2H), 7.636-7.614(d, 2H), 7.590-7.521(m, 3H), 7.488-7.447(m, 2H), 7.398-7.374(m, 2H), 7.333-7.292(m, 2H), 1.604(s, 12H).

[0125] 화합물 7-3의 제조

[0126] 500mL 둥근바닥 플라스크(round-bottomed flask)에 1,3,5-트리브로모벤젠(1,3,5-tribromobenzene) 10.0g(1eq), 화합물 7-2 12.2g(1.01eq), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 0.37g(0.01mol% vs. 1,3,5-트리브로모벤젠) 및 테트라에틸암모늄하이드록사이드((n-Et)₄NOH) 수용액 (14.7mL)를 넣고, 무수 톨루엔 (255mL)와 무수 THF (64mL)를 첨가하여 고형성분을 용해시킨 다음, 100℃에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 사용하여 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 톨루엔에 다시 용해한 다음, 이를 실리카겔 크로마토그래피를 이용하여 1차 정제한 후, n-헥산을 이용하여 재결정시켜 화합물 7-3 8.53g(수율: 55%)을 수득하였다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.960(s, 1H), 7.914-7.896(q, 4H), 7.657-7.636(d, 2H), 7.6127.373(m, 9H).

[0127] 화합물 7-4의 제조

[0128] 질소 가스 분위기하에서, 100mL의 둥근바닥 플라스크에 화합물 7-3 8.0g (16.3mmol), 9-H-카바졸(9-H-Carbazole) 2.77g(16.5mmol), 트리스디벤질리덴아세톤팔라듐(II) 0.60g(0.04mol% vs. 화합물 (8)), 소듐터셔리부톡사이드(t-BuONa) 18.9g(12.00eq) 및 트리터셔리부틸포스핀((t-Bu)₃P) 수용액 3.21mL(0.08eq)를 넣고, 무수 톨루엔 (82mL)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 배쓰를 이용하여 150℃로 올린 후, 반응 혼합물을 16시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 클로로포름의 혼합용매(n-헥산:클로로포름=6:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 7-4 6.12g(수율: 65%)을 얻었다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.554-8.550(q, 2H), 8.033(s, 1H), 7.914-7.902(q, 6H), 7.842(s, 1H), 7.668(s, 1H), 7.633-7.241(m, 13H).

[0129] 화합물 7-5의 제조

[0130] 2,6-디브로모나프탈렌 5.0g(17.4mmol)을 무수 THF (350mL)에 용해시켰다. 상기 혼합물을 -78℃로 냉각한 후, n-부틸리튬 11.04mL(1.01eq)를 서서히 첨가하고, 10분 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물에 클로로트리페닐실란(Chlorotriphenyl silane) 20.62g(4.0eq)을 첨가하여 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 클로로포름의 혼합용매(n-헥산:클로로포름=6:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 7-5 4.23 g (수율: 52%)을 얻었다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.214(s, 1H), 8.119(s, 1H), 7.910-7.876(q, 2H), 7.676-7.672(d, 1H), 7.588-7.396 (m, 16H).

[0131] 화합물 7-6의 제조

[0132] 150mL 둥근바닥 플라스크 내에서 화합물 7-5 4.0g(3.9mmol)을 무수 THF (86mL)에 용해시켰다. 상기 혼합물을 -78℃로 냉각한 후, 여기에 n-부틸리튬 8.06mL(1.5eq)를 서서히 첨가하고, 10분 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 (2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 4.64g(5.0eq)을 첨가하여 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하여 농축한 후, 그 농축액을 n-헥산과 디클로로메탄을 같이 사용하여 재결정시켜 화합물 7-6 3.52g(수율: 72%)을 수득하였다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.614-8.596(m, 2H), 8.119(s, 1H), 7.910-7.876(q, 2H), 7.676-7.672(d, 1H), 7.588-7.396(m, 15H), 1.606(s, 12H).

[0133] 화합물 23의 제조

[0134] 250mL 둥근바닥 플라스크(round-bottomed flask)에 화합물 7-6 2.0g(1eq), 화합물 7-4 2.47g(1.1eq), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 0.14g(0.03mol% vs. 화합물 7-6) 및 테트라에틸암모늄하이드록사이드

((n-Et)₄NOH) 수용액 (1.81mL)를 넣고, 무수 톨루엔 (65mL)와 무수 THF (16mL)를 첨가하여 고형성분을 용해시킨 다음, 100℃에서 36시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 사용하여 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 톨루엔에 다시 용해한 다음, 이를 실리카겔 크로마토그래피를 이용하여 1차 정제한 후, n-헥산과 디클로로메탄을 함께 이용하여 재결정시켜 화합물 **23** 1.44g(수율: 42%)을 수득하였다. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.559-8.546(m, 2H), 8.052(s, 1H), 8.044(s, 1H), 7.914(s, 1H) 7.910-7.876(m, 9H), 7.688-7.293(m, 31H).

[0135] **물성의 측정**

[0136] 본 발명의 나프틸페닐 유도체인 화합물 1(제조예 1), 화합물 2(제조예 2), 화합물 3(제조예 3), 화합물 4(제조예 4)과 현재 상업적으로 사용되고 있는 CBP [4,4'-di(9H-carbazol-9-yl)biphenyl], NPB [4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl]와의 용해성을 비교하였다. 비교 방법은 다음과 같다. 스핀 코팅을 할 때 쓰이는 일반적인 유기용매인 클로로벤젠과 1,2-디클로로에탄 10 mL를 각 바이알 병에 담아 상기 화합물들을 녹여서 더 이상 녹지 않는 포화상태로 되는데 사용된 양을 측정하였으며, 측정된 용해도의 차이는 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

화합물	클로로벤젠 (g / mL)	1,2-디클로로에탄 (g / mL)
CBP (비교예)	0.016	0.010
화합물1 (제조예 1)	0.400	0.200
화합물 2 (제조예 2)	0.054	0.050
NPB (비교예)	0.008	0.005
화합물 3 (제조예 3)	0.400	0.200
화합물 4 (제조예 4)	0.016	0.007

[0138] 상기 표 1에 기재된 바와 같이, 클로로벤젠 1 mL에 화합물 1은 0.400g (CBP 대비 25배 이상), 화합물 2는 0.054g (CBP 대비 3.4배 이상), CBP는 0.016g이 녹는 것으로 확인되었으며, 1,2-디클로로에탄 1 mL에 화합물 1은 0.200g (CBP 대비 20배 이상), 화합물 2는 0.050g (CBP 대비 5배 이상), CBP는 0.010g이 녹는 것으로 확인되었다. 또한 화합물 3과 화합물 4 역시 NPB 비해 용해성이 크게 향상됨을 확인하였다. 이는 본 발명의 나프틸페닐 유도체가 기존 화합물인 CBP 나 NPB 에 비해 매우 뛰어난 용해성을 가지는 것을 나타낸다.

[0139] 상기 제조예에 따라 제조된 화합물 1과 화합물 2를 클로로벤젠에 용해시켜, 그 용액을 석영 기판 위에 스핀 코팅한 다음, 건조하여 박막을 형성하였다. 상기 과정에 따라 얻은 박막의 UV-가시광선 흡수 스펙트럼(UV-VIS spectrum)과 PL 스펙트럼을 측정하였고 그 결과를 도 3에 도시하였다. 도 3에 도시된 바와 같이, 화합물 1의 최대 UV-VIS 흡수 피크의 위치는 3개의 특이적인 피크가 각각 295 nm, 330 nm와 342 nm에서 나타났으며, 최대 흡수 파장대를 여기 파장으로 하여 측정된 최대 PL 피크의 위치는 대략 399 nm에서 나타났다. 또한, TGA (Thermogravimetric analysis)와 DSC (Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 상기 제조 예에 따라 제조된 화합물 1 및 화합물 2의 열적 특성을 살펴보았다. 이 때 열적 특성은 질소 가스 분위기하, 10℃/min의 속도로 측정하였다. 상기 TGA 및 DSC 측정 결과는 도 4 및 도 5에 각각 도시하였다. 도 4에 도시된 바와 같이, CBP는 397℃ 근처에서 5 %의 중량 손실이 관측되었으며, 462℃ 근처에서 50 중량%의 잔존량을 보였다. 반면, 화합물 1의 경우는, 5 %의 중량 손실이 473℃ 근처에서 관측되며, 607℃ 근처에서 50 중량%의 잔존량을 보이는 매우 우수한 열적 안정성을 보였다. 또한 화합물 2의 경우 역시 CBP 대비 55℃ 향상되어 5 %의 중량 손실이 452℃ 근처에서 관측되며, 531℃ 근처에서 50 중량%의 잔존량을 보이는 우수한 열적 안정성을 보였다. 대부분의 저분자 전계발광재료들에서 관찰되는 뚜렷한 녹는점을 보인다. 도 5에 도시된 바와 같이, CBP는 283℃ 부근에서 녹는점이 보였으며, 화합물 1은 281℃ 부근에서 녹는점을 보였으며, 화합물 2는 306℃ 부근에서 녹는점을 보였다. 즉, 화합물 1은 DSC 결과에서 CBP 와 유사한 녹는점을 보이지만, TGA의 중량 손실 정도를 비교하면 CBP 보다 열적으로 매우 안정한 물질이며, 화합물 2 역시 CBP 보다 열적으로 매우 안정한 물질임을 알 수 있다.

[0140] **[실시예 1] 본 발명의 나프틸페닐 유도체를 이용한 유기 전계 발광 소자의 제작**

[0141] ITO(indium-tin oxide)가 패터닝된 투명 전극 기판위에 PEDOT (poly(styrene sulfonate)-doped poly(3,4-ethylenedioxy thiophene : Bayer사의 Batron P 4083)을 600Å의 두께로 코팅한 후, 180℃에서 약 1시간 동안 베이킹(baking)하여 홀 주입층을 형성하였다. 상기 정공 주입층 상부에, 제조예 1에서 제조된 화합물 1과 금속 착체 Ir(phq)₂acac를 디클로로벤젠에 용해하여 스핀코팅하고 베이킹 처리 후에 진공 오븐내에서 용매를 완전히 제거하여 박막을 형성시켰다. 박막의 두께는 용액의 농도와 스핀속도를 조절함으로써 400Å의 박막을 형성시켰다. 이어서, 상기 발광층 상부에 진공증착기를 이용하여 진공도를 4×10⁻⁶ torr 이하로 유지하면서 TPBi (300 Å)와 LiF (5 Å) 및 Al (1000 Å)을 순차적으로 증착하여 캐소드를 형성하고 이를 봉지(encapsulation)함으로써 유기 전계 발광 소자를 완성하였다. 상기 LiF와 Al 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였다. 이와 같이 제작된 EL 소자의 구조는 ITO/PEDOT:PSS(600)/발광층(400)/TPBi(300)/LiF(5)/Al(1500)이며, 개략적인 구조는 도 1에 도시된 바와 같으며, 발광면적은 6 mm²이었다. 인광 호스트 물질로 사용한 화합물 1의 T₁ 측정 결과 2.4 eV 이하이기 때문에 적색 도판트 물질인 Ir(phq)₂acac를 금속 착체로 사용하였으며, 금속착체에서 비롯되어 1931 CIE 색좌표 값이 400 cd/m²에서 (0.60, 0.39)이었으며 EL 스펙트럼에서 가시광역 영역 중 적색지역에 해당됨을 알 수 있다. 이는 화합물 1에서 여기된 여기자가 금속 착체로 전이하여 발광하였음을 보여 준다. 하기 표 2에 실시예 1에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자의 전류밀도, 휘도, 구동전압, 발광효율 및 색좌표를 기록하였다.

[0142] **[실시예 2] 유기 전계 발광 소자의 제작**

[0143] 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 소자가 제작되었으며, 다만 발광층에서 인광 호스트 재료로 화합물 2을 사용하였다. 하기 표 2에 실시예 2에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자의 전류밀도, 휘도, 구동전압, 발광효율 및 색좌표를 기록하였다.

[0144] **[실시예 3] 유기 전계 발광 소자의 제작**

[0145] ITO(indium-tin oxide)가 패터닝된 투명 전극 기판위에 진공증착기를 이용하여 (진공도 4×10⁻⁶ torr 이하로 유지) 정공 주입 재료인 2-TNATA [4,4',4''-Tris(N-(2-naphthyl)-N-phenyl-amino)-tripenylamine]과 정공 수송 재료로 상기 제조예 3에서 제조된 화합물 3을 순차적으로 각각 600Å 과 150Å 의 두께로 증착시켰다(증착속도 : 1 Å/sec). 이어서, 상기 정공수송층 상부에 Alq₃ (700Å) 를 발광층으로 하고 LiF (10Å) 및 Al (2000Å) 을 순차적으로 증착하여 캐소드를 형성하고 이를 봉지(encapsulation)함으로써 유기 전계 발광 소자를 완성하였다. 상기 증착 공정에서 막 두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였다. 이와 같이 제작된 EL 소자의 개략적인 구조는 도 1에 도시된 바와 같으며, 적층된 소자 구조는 ITO / 2-TNATA(600 Å)/ 화합물 3 (150 Å)/ Alq₃ (70 Å)/ LiF (10 Å) / Al(2000 Å) 이며 발광면적은 6 mm²이었다. 제조된 소자의 물성으로서, 도 10에 전류밀도 및 휘도를 도시하였다. 그리고, 하기 표 2에 실시예 3에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자의 전류밀도, 휘도, 구동전압, 발광효율 및 색좌표를 기록하였다.

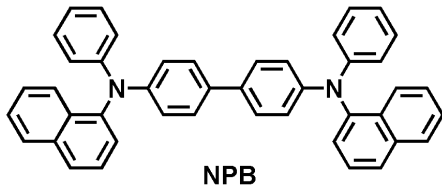
[0146] **[실시예 4] 유기 전계 발광 소자의 제작**

[0147] 상기 실시예 3과 동일한 방식으로 소자가 제작되었으며, 정공수송층 재료로서 화합물 4의 화합물을 사용하였다. 도 10에 전류밀도 및 휘도를 도시하였다. 그리고, 하기 표 2에 실시예 4에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자의 전류밀도, 휘도, 구동전압, 발광효율 및 색좌표를 기록하였다.

[0148] **[비교예 1] 유기 전계 발광 소자의 제작**

[0149] 상기 실시예 3 에서 제작한 방법과 동일한 진공 증착 조건과 동일한 적층 구조를 사용하고, 화합물 3을 대신하

여 비교물질인 NPB [4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl]를 사용하여 유기 EL 소자를 제작하였다. 상기 유기 전계 발광 소자에서 정공 수송층 재료로서 비교물질로 사용한 NPB 의 구조는 하기와 같다.



[0150]

표 2

[0151]

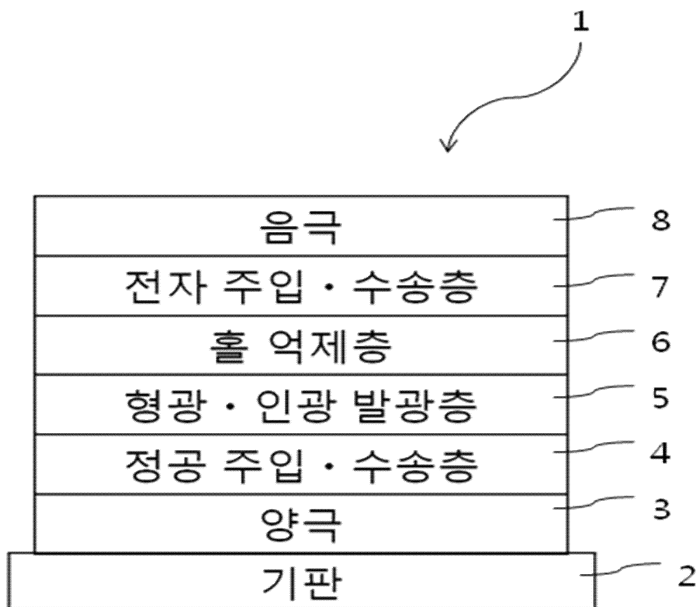
	발광재료	제작방식	전류 밀도 (mA/cm ²)	휘도 (cd/m ²)	구동 전압 (V)	발광효율 (lm/W)	색좌표 (x, y)
실시예 1	Ir(phq) ₂ acac	스핀코팅	38.2	400	6.4	0.50	(0.60,0.39)
실시예 2	Ir(phq) ₂ acac	스핀코팅	56.7	400	6.8	0.31	(0.59,0.40)
실시예 3	Alq ₃	증착	10	289	6.28	1.71	(0.32,0.50)
실시예 4	Alq ₃	증착	10	281	6.98	1.44	(0.32,0.50)
비교예 1	Alq ₃	증착	10	273	6.50	1.32	(0.34,0.53)

[0152]

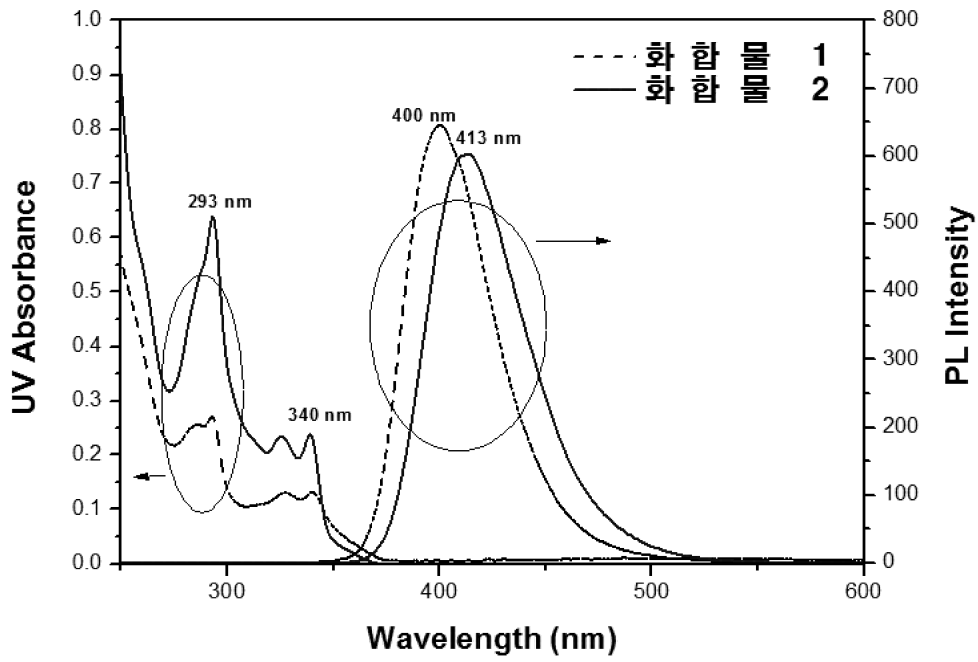
상기 표 2에 기재된 바와 같이, 실시예 3 의 경우 비교예 1에 비해 10 mA/cm² 에서 휘도 16 cd/m² (비교예 1 대비 106%), 발광효율 0.39lm/W (비교예 1 대비 130%) 향상되었으며, 구동전압은 0.22 V (비교예 1 대비 96%) 감소하는 우수한 결과를 보였다. 또한 실시예 4 역시 비교예 1에 약 10%의 효율향상을 보였다. 이는 본 발명의 나프틸페닐 유도체가 기존 정공수송층 화합물인 NPB 에 비해 좋은 소자 성능을 보여주는 재료임을 나타낸다. 그리고 실시예 1과 실시예 2는 스핀코팅 방법을 사용하여 제작한 적색발광소자로서, 나프틸페닐 유도체를 사용하여 인광호스트 및 발광층으로의 소자 제작이 용이하게 이루어질 수 있다는 것을 보여준다. 박막은 pinhole없이 깨끗하게 형성되었다.

도면

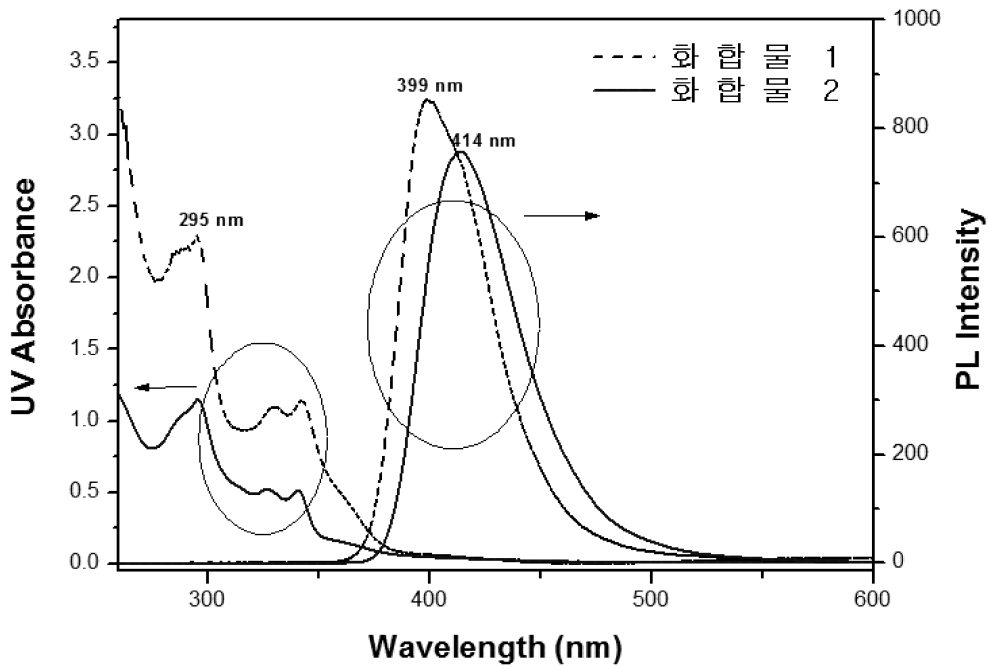
도면1



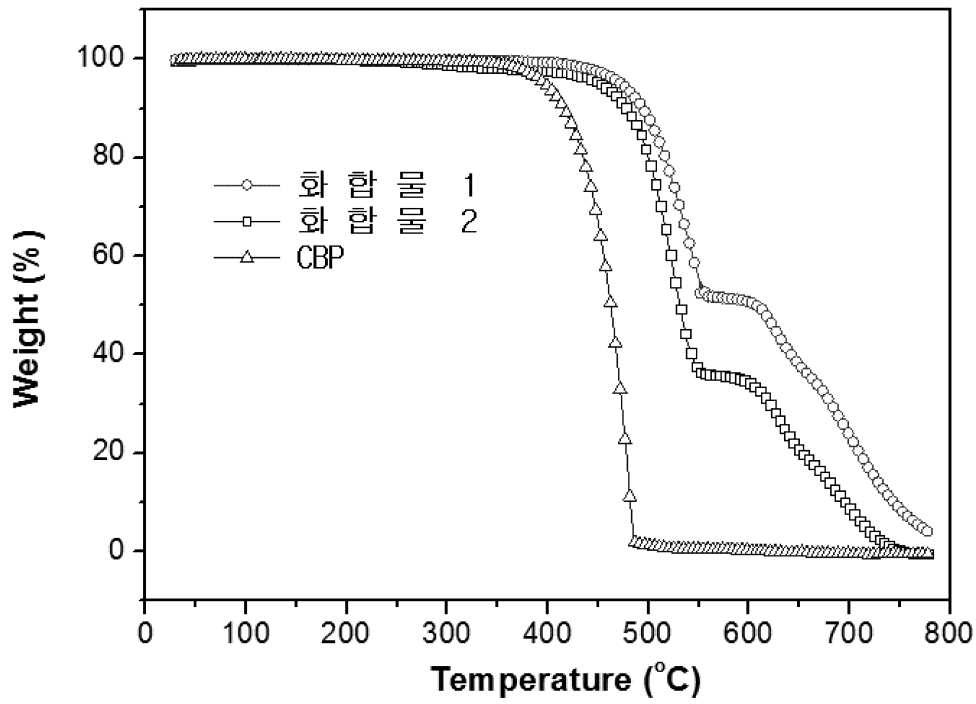
도면2



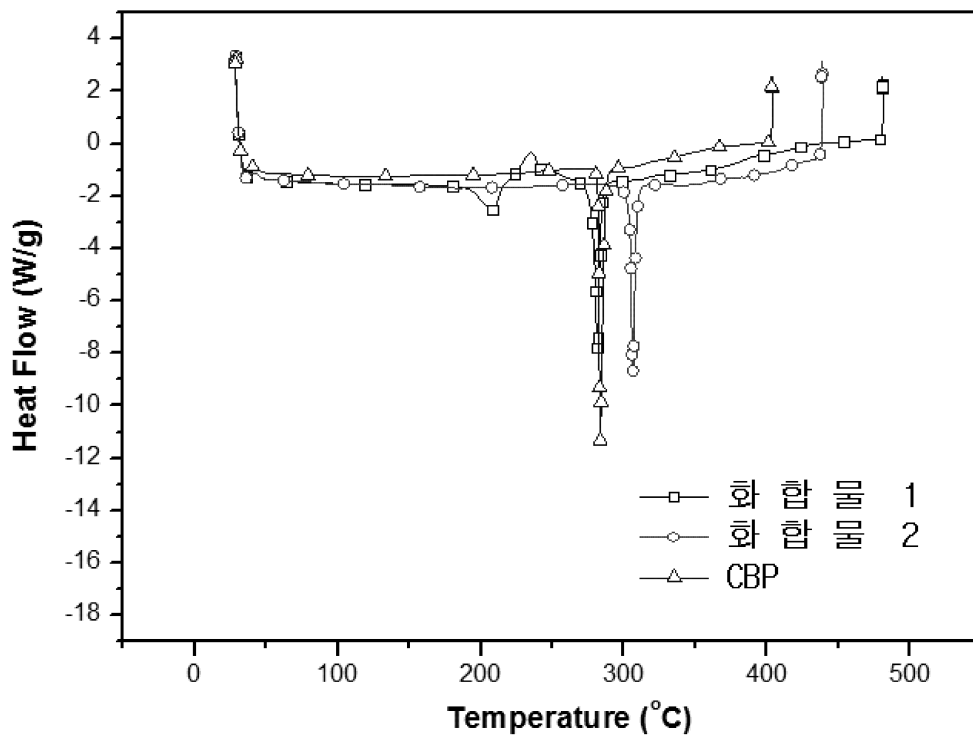
도면3



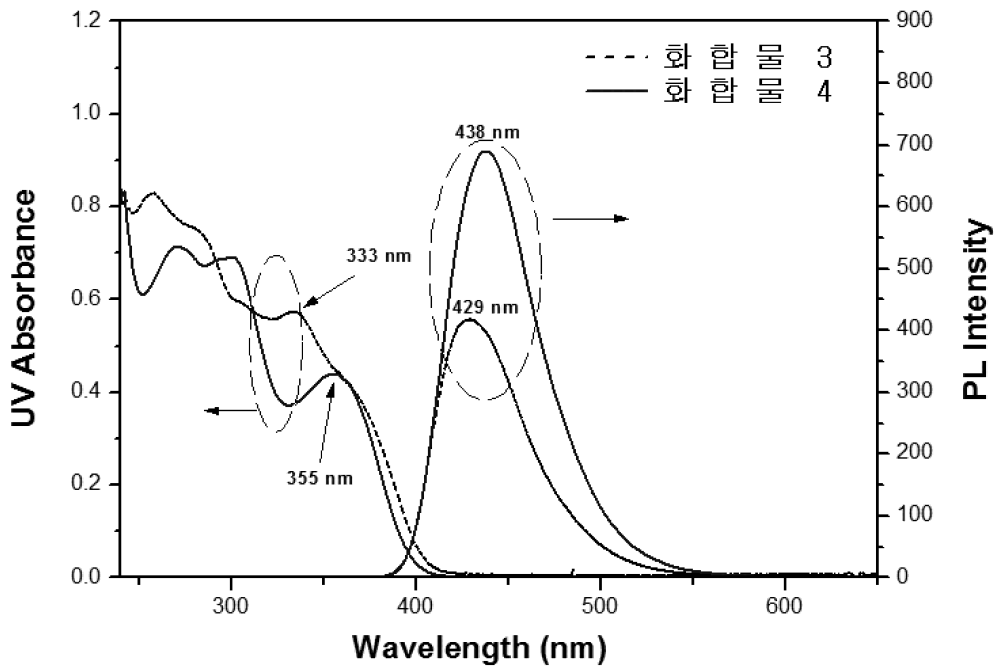
도면4



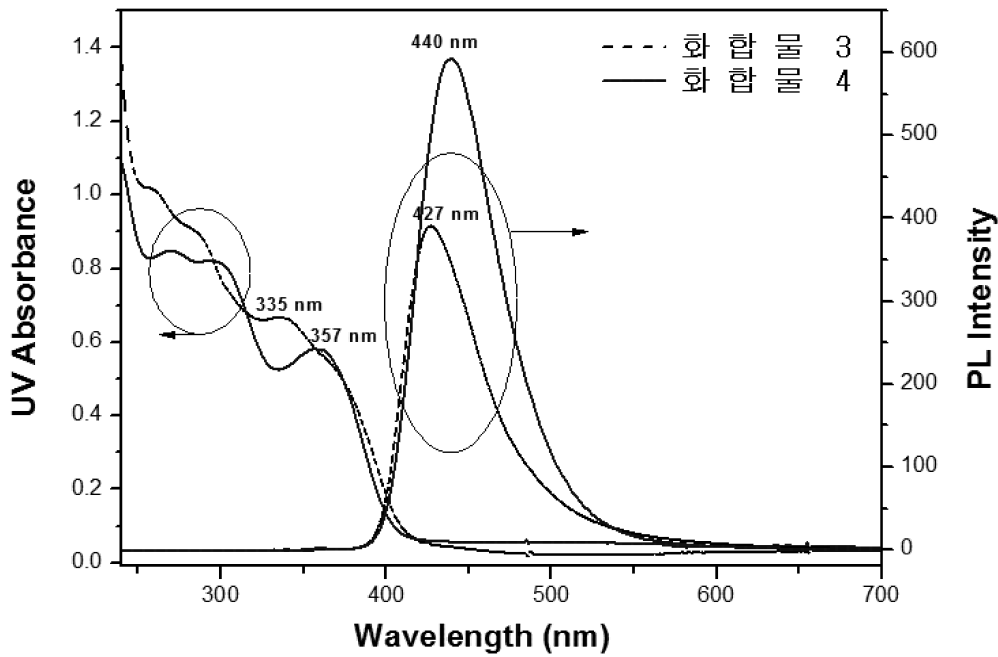
도면5



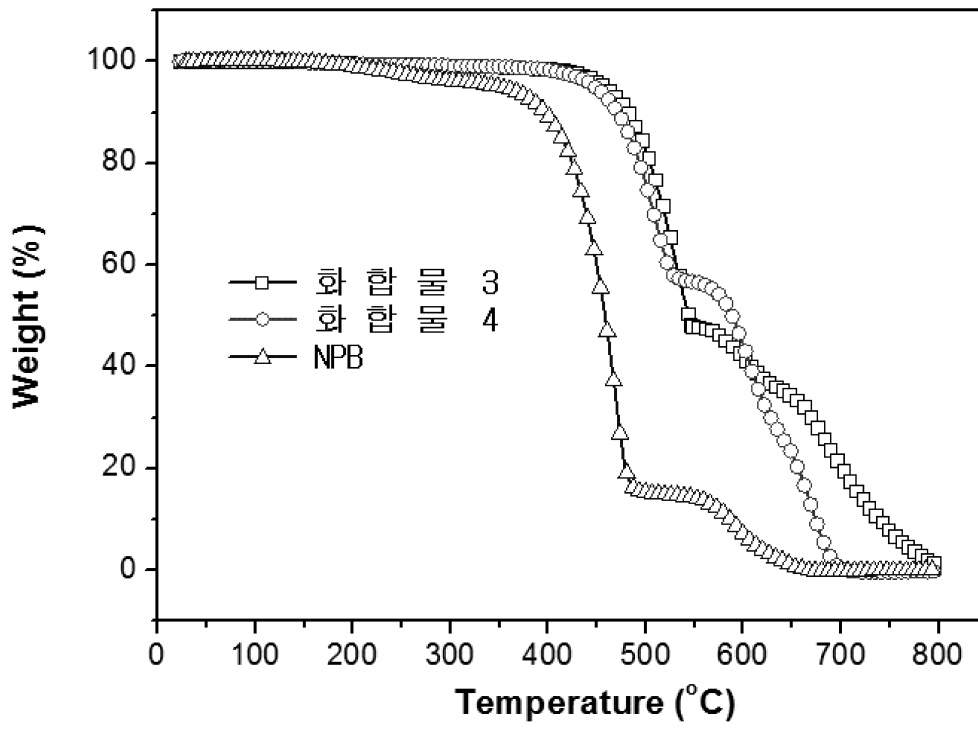
도면6



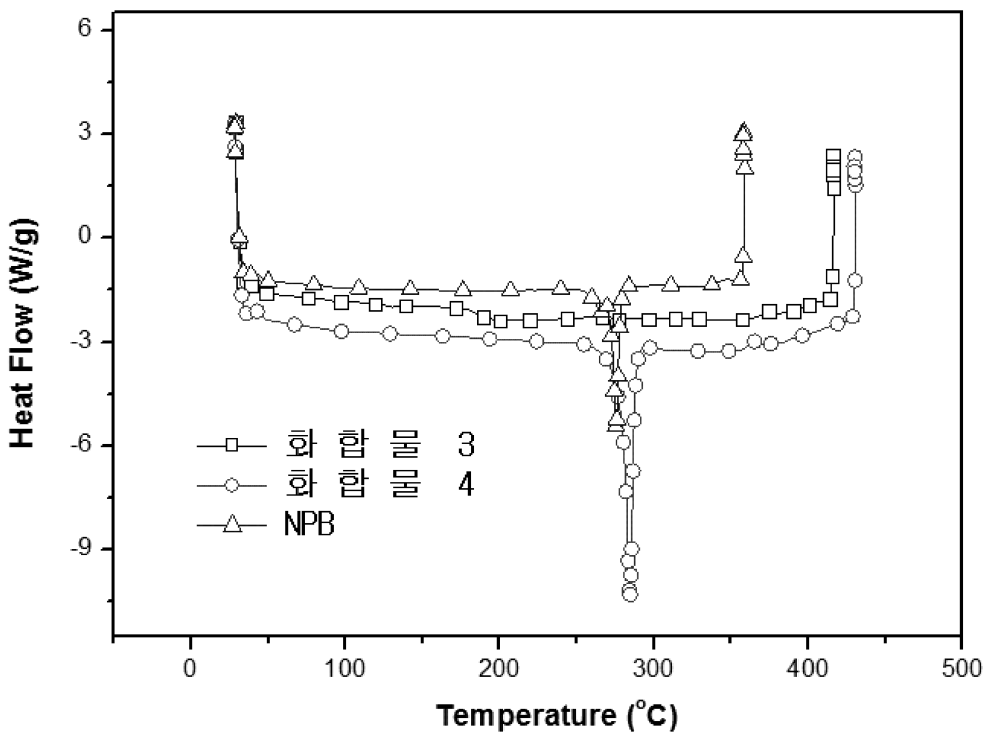
도면7



도면8



도면9



도면10

