



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C07C 43/20 (2006.01)	(45) 공고일자	2007년06월27일
C07C 43/257 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0732422
C07C 43/29 (2006.01)	(24) 등록일자	2007년06월20일
C09K 11/06 (2006.01)		

(21) 출원번호	10-2006-0020995	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2006년03월06일	(43) 공개일자
심사청구일자	2006년03월06일	

(73) 특허권자	주식회사 잉크테크 경기도 안산시 단원구 신길동 1124
(72) 발명자	정광춘 경기 용인시 풍덕천동 401-2 삼성쉐르빌 502-301 조현남 경기 군포시 산본동 1151-1 수리아파트 807-302 정윤희 경기 안산시 단원구 선부동 1081 한양3차아파트 104-1807호 유지훈 경기 부천시 원미구 중4동 금강마을 410동 1201호
(74) 대리인	권오식 김종관 박창희
(56) 선행기술조사문헌	Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel (1974). (5). p51-55. (STN 검색결과물)

심사관 : 이준혁

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 신규한 아릴렌계 화합물 및 이를 이용한 유기 전기발광소자

(57) 요약

본 발명은 유기 전기 발광 소자 (organic light-emitting diode; OLED) 및/또는 기타 광전소자(optoelectronic devices) 용 핵심재료로 사용될 수 있는 신규한 아릴렌계 화합물 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자에 관한 것이다.

본 발명은 충분히 넓은 밴드갭과 높은 에너지전이 및 전하수송능력, 높은 열적 안정성, 박막 안정성을 가지는 에테르기가 도입된 신규한 아릴렌계 화합물을 제공하고, 이를 적용하여 발광특성 및 효율이 개선된 OLED를 제공하는 것이다.

대표도

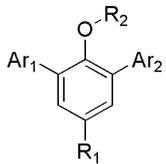
도 7

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1, 2, 또는 3으로 표시되는 아릴렌계 화합물.

[화학식 1]



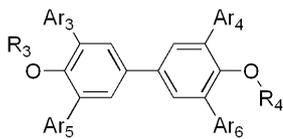
상기 식에서,

Ar₁과 Ar₂는 같거나 다를 수 있으며 탄소수 5~30개의 방향족기; 알킬기, 알콕시기 또는 아미노아릴기가 치환된 방향족기; 벤조페논, 벤젠술폰, 디페닐디아젠에서 선택되는 치환된 방향족기; 플로렌, 터페닐, 나프탈렌, 안트라센 및 그 유도체에서 선택되는 융합된 방향족기; 또는 피리딘, 퓨란, 티오펜, 알킬티오펜, 피롤, 디피롤, 디피롤메탄, 벤조푸란, 벤조티오펜, 카바졸 및 그 유도체들에서 선택되는 헤테로 원자를 갖는 치환기이며,

R₁은 수소 혹은 Cl, Br, I와 같은 할로젠원자 또는 탄소수 1~22개의 지방족 또는 지환족 알킬기나 알콕시기, 또는 탄소수 5~30개의 방향족기 또는 알킬기, 알콕시기, 아미노아릴기가 치환된 방향족기, 또는 벤조페논, 벤젠술폰, 디페닐디아젠에서 선택되는 치환된 방향족기 또는 플로렌, 터페닐, 나프탈렌, 안트라센 및 그 유도체들과 같은 융합된 방향족기와 피리딘, 퓨란, 티오펜, 알킬티오펜, 피롤, 디피롤, 디피롤메탄, 벤조푸란, 벤조티오펜, 카바졸 및 그 유도체들에서 선택되는 헤테로 원자를 갖는 치환기이며,

R₂는 수소 혹은 탄소수 1~22개의 지방족 또는 지환족 알킬기나 알콕시기, 탄소수 5~30개의 방향족기 또는 알킬기, 알콕시기, 아미노아릴기가 치환된 방향족기이다.

[화학식 2]

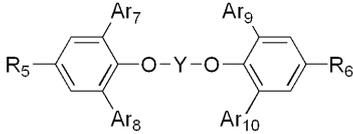


상기식에서,

Ar₃, Ar₄, Ar₅, 및 Ar₆는 서로 같거나 다를 수 있으며 탄소수 5~30개의 방향족기 또는 알킬기, 알콕시기, 아미노아릴기가 치환된 방향족기 또는 벤조페논, 벤젠술폰, 디페닐디아젠에서 선택되는 치환된 방향족기 또는 플로렌, 터페닐, 나프탈렌, 안트라센 및 그 유도체들에서 선택되는 융합된 방향족기와 피리딘, 퓨란, 티오펜, 알킬티오펜, 피롤, 디피롤, 디피롤메탄, 벤조푸란, 벤조티오펜, 카바졸 및 그 유도체들에서 선택되는 헤테로 원자를 갖는 치환기이며,

R₃와 R₄는 서로 같거나 다를 수 있으며 수소 혹은 탄소수 1~22개의 지방족 또는 지환족 알킬기나 알콕시기, 탄소수 5~30개의 방향족기 또는 알킬기, 알콕시기, 아미노아릴기가 치환된 방향족기이다.

[화학식 3]



상기식에서,

Ar₇, Ar₈, Ar₉, 및 Ar₁₀는 서로 같거나 다를 수 있으며 탄소수 5~30개의 방향족기 또는 알킬기, 알콕시기, 아미노아릴기가 치환된 방향족기 또는 벤조페논, 벤젠술폰, 디페닐디아젠과 같은 치환된 방향족기 또는 플로렌, 터페닐, 나프탈렌, 안트라센 및 그 유도체들에서 선택되는 융합된 방향족기와 피리딘, 퓨란, 티오펜, 알킬티오펜, 피롤, 디피롤, 디피롤메탄, 벤조푸란, 벤조티오펜, 카바졸 및 그 유도체들에서 선택되는 헤테로 원자를 갖는 치환체이며,

R₅와 R₆은 서로 독립적이며 수소 혹은 Cl, Br, I와 같은 할로젠원자 또는 탄소수 1~22개의 지방족 또는 지환족 알킬기나 알콕시기 또는 탄소수 5~30개의 방향족기 또는 알킬기, 알콕시기, 아미노아릴기가 치환된 방향족기 또는 벤조페논, 벤젠술폰, 디페닐디아젠에서 선택되는 치환된 방향족기 또는 플로렌, 터페닐, 나프탈렌, 안트라센 및 그 유도체들에서 선택되는 융합된 방향족기와 피리딘, 퓨란, 티오펜, 알킬티오펜, 피롤, 디피롤, 디피롤메탄, 벤조푸란, 벤조티오펜, 카바졸 및 그 유도체들에서 선택되는 헤테로 원자를 갖는 치환체이며,

Y는 탄소수 1~22개의 지방족 또는 지환족기 이거나 벤조페논, 디페닐술폰, 디페닐디알킬실란, 비스페닐, 디페닐디아젠, 테트라플루오로벤젠, 옥타플루오로비페닐에서 선택되는 방향족기이거나 디페닐 옥사디아졸, 디페닐 티아디아졸, 디페닐 트리아졸 및 그 유도체들에서 선택되는 헤테로 원자를 갖는 방향족 치환기이다.

청구항 2.

제 1항에 있어서

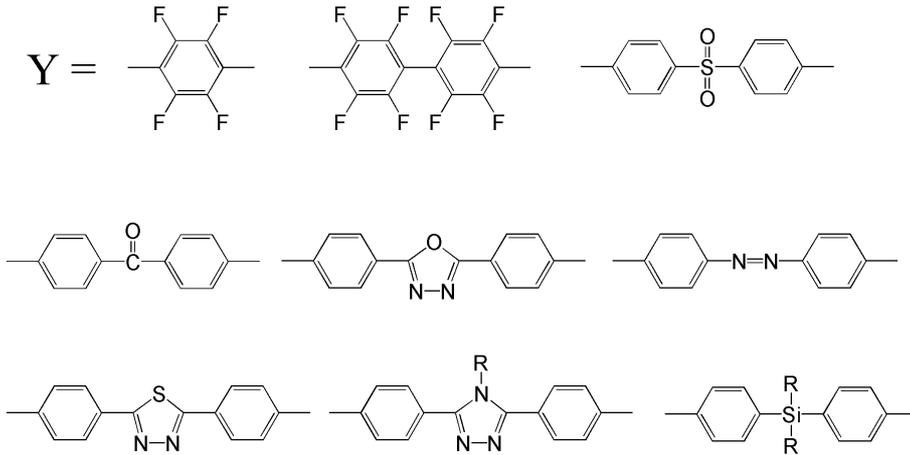
Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄, Ar₅, Ar₆, Ar₇, Ar₈, Ar₉, 및 Ar₁₀은 각각 하기와 같은 구조를 갖는 아릴렌계 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 아릴렌계 화합물.

상기 R₂, R₃, R₄는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 도코데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 페닐, 톨릴, 벤질, 나프틸 또는 안트라센 및 그 유도체로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 아릴렌계 화합물.

청구항 5.

제 1항에 있어서,

Y는 하기와 같은 구조를 갖는 아릴렌계 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 아릴렌계 화합물.



상기식에서, R은 탄소수 1~22개의 지방족 또는 지환족 알킬기나 탄소수 5~30개의 아릴기를 나타낸다.

청구항 6.

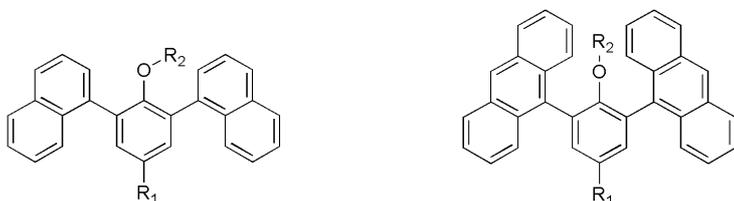
제 2항에 있어서,

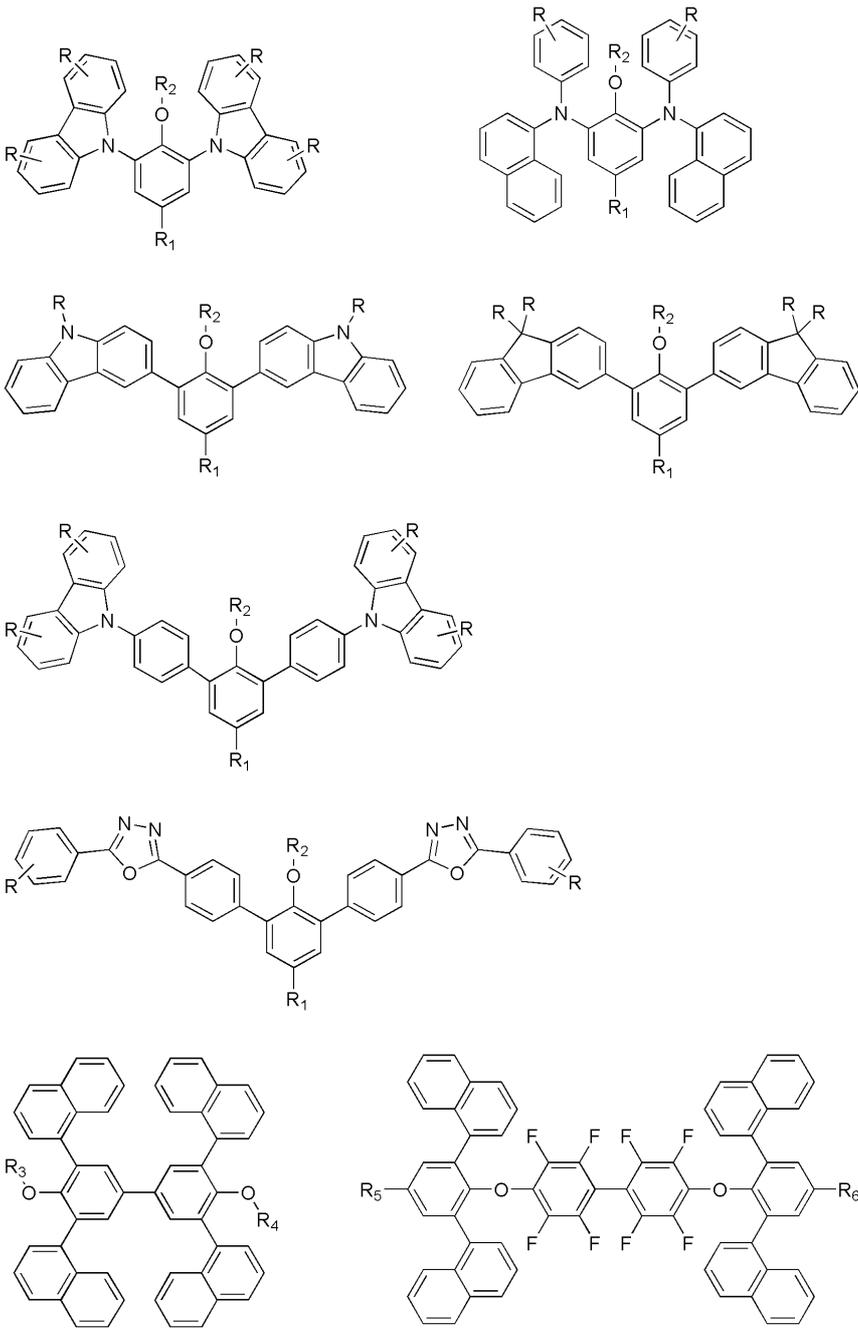
R은 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 도코데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 메톡시, 에톡시, 부톡시, 헥실옥시, 메톡시에톡시에틸, 메톡시에톡시에톡시에틸, 시아노에틸, 카르복시메틸, 페닐, 톨릴, 벤질; 나프틸 또는 안트라세닐 또는 그 유도체에서 선택되는 융합된 방향족기; 피리딘, 퓨란, 티오펜, 알킬티오펜, 피롤, 디피롤, 디피롤메탄, 벤조푸란, 벤조티오펜, 카바졸 또는 그 유도체들에서 선택되는 헤테로 원자를 갖는 방향족기; 요오드, 브롬 또는 염소로 구성된 할로젠기;에서 선택되는 것을 특징으로 하는 아릴렌계 화합물.

청구항 7.

제 1항에 있어서,

아릴렌계 화합물은 하기 구조식으로 표시되는 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 아릴렌계 화합물.





상기 식에서, R과 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆은 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 22의 지방족 또는 지환족 알킬기나 알콕시기, 또는 탄소수 5~30개의 아틸기를 나타낸다.

청구항 8.

제 1항 내지 7항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 유기 전기발광 소자.

청구항 9.

제 1항 내지 7항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 발광재료로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 전기 발광 소자 (organic light-emitting diode; OLED) 및/또는 기타 광전소자(optoelectronic devices) 용 핵심 재료로 사용될 수 있는 에테르기가 도입된 신규한 아틸렌계 화합물 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자에 관한 것이다.

OLED는 발광형 표시 소자로 넓은 시야각과, 빠른 응답속도, 저 전압 구동 등 여러 장점을 가지고 있어 차세대 평판 디스플레이로서 적용이 되고 있다.

일반적인 OLED의 기본적인 구성은 양극과 음극사이에 홀수송층, 발광층, 전자 수송층 및 및 정공수송층 유기 화합물로 이루어진 박막구조로 되어있다.

OLED의 구동원리는 양 전극간에 전계가 인가되면 음극으로부터는 전자가 주입되고 양극으로부터는 정공이 주입되어 전자가 발광층에서 정공과 재결합하고 에너지준위가 여기상태(Excited State)에서 기저상태(Ground State)로 떨어지는 과정에서 발생된 전기에너지를 빛에너지로 전환하여 발광함으로써 화상이 형성되는 것이다.

이러한 OLED는 1987년 미국 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서 발광층 형성용 재료로 방향족 디아민과 Alq3를 이용한 소자를 처음으로 개발하였다고 발표((Appl.Phys.Lett. p.913, (1987))한 이래 나프틸디아민계 발광재료 (US6549345), 안트라센계 발광재료(US6803121), 이리듐착체를 이용한 발광재료(US6858327)와 같이 발광재료의 성능을 개선하려는 연구가 진행되어 왔으며, 실제로 휴대폰 등 소형의 평판디스플레이에 현재 응용되어 사용하고 있다

그러나 향후 차세대 디스플레이로서 전색(Full Color) 및 대면적의 OLED가 개발되기 위하여는 무엇보다도 발광층 형성 유기 재료의 양자효율이 크고 색순도가 우수하면서도, 장시간 사용하여도 열화가 일어나지 않아야 한다. 특히 OLED 디스플레이가 대중화가 되기 위하여는 고효율, 고 색순도 및 장수명의 청색 발광재료가 개발되어야 가능하다.

한편, 발광층 형성 유기재료의 경우 발광 메커니즘에 따라 형광 재료와 인광재료로 나뉜다. 형광재료의 경우는 일중항 상태의 엑시톤을 이용하기 때문에 내부양자효율이 이론적으로 최대 25%이나 인광재료는 삼중항 상태의 엑시톤까지도 이용하기 때문에 효율은 이론적으로 최대 100%가 가능하다. 따라서 최근의 많은 연구가 고효율의 인광재료 개발에 집중되고 있으나 도판트인 인광재료 단독 사용보다는 호스트로서 형광재료가 함께 사용하는 경우 실제 효율 및 수명이 우수하게 나타나기 때문에 함께 개발이 진행되고 있다. 예를들면 Ir, Pt 등의 금속착체 인광 재료를 저분자 혹은 고분자 호스트에 도핑하여 좋은 발광효율을 나타내었다(WO2002/15645).

현재 호스트로서 가장 널리 알려진 화합물로는 CBP(4,4-N,N-디카바졸-비페닐)를 예로 들 수 있는데 이는 충분히 넓은 밴드갭을 가지고 있으면서 정공수송능력이 뛰어나고, 균일한 비정질 막을 형성하지만, 시간이 지남에 따라 점차적으로 결정안정성과 막의 균일성이 감소하는 현상 때문에 소자의 수명이 단축된다는 문제점이 있다.

포레스트(Forrest) 등은 새로운 타입의 카바졸 유도체인 mCP(N,N-디카바졸릴-3,5-벤젠)을 개발하였다 (Appl.Phys.Lett. p.2422, (2003)). 이것의 삼중항 에너지는 2.90eV로서 이를 호스트로하고 청색 인광물질인 FIrpic(Ir금속착체)를 도판트로 사용하였을 때 외부양자효율이 최대 7.5%로 나타나고, CBP를 호스트로 하였을 때는 5.6%였다. 외부양자효율면에서 보면 30%정도의 상승된 결과이다. 그러나 mCP의 경우 유리전이온도가 60℃로 낮은 열안정성과 박막형성능력이 좋지 않은 단점이 있다.

최근에는 이미다졸을 도입한 비페닐계 화합물을 호스트로서 응용하고자 하는 노력이 시도되었는데(US2005-0079387) 이 경우 비페닐의 높은 열 안정성을 확보한 반면 여전히 발광효율이 낮고 색순도도 만족스럽지 못해 여전히 청색 발광소자 용 재료로 적용하기에는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

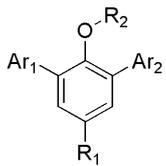
본 발명은 상기에 언급된 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명은 충분히 넓은 밴드갭과 높은 에너지전이 및 전하수송능력, 높은 열적 안정성, 박막 안정성을 가지는 에테르 또는 티오에테르 기가 도입된 신규한 아릴렌계 화합물을 제공하고, 이를 적용하여 발광특성 및 효율이 개선된 OLED를 제공하는 것이다.

발명의 구성

본 발명은 에테르기 또는 티오에테르기가 도입된 신규한 디스티릴아릴렌계 화합물 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자에 관한 것이다.

본 발명에 의한 화합물은 하기 화학식 1, 2 및 3으로 표시되는 구조를 갖는 화합물이다.

[화학식 1]



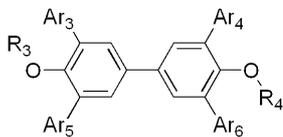
상기 식에서,

Ar₁과 Ar₂는 같거나 다를 수 있으며 탄소수 5~30개의 방향족기 또는 알킬기, 알콕시기, 아미노아릴기가 치환된 방향족기 또는 벤조페논, 벤젠술폰, 디페닐디아젠과 같은 치환된 방향족 또는 플로렌, 터페닐, 나프탈렌, 안트라센 및 그 유도체들과 같은 융합된 방향족 화합물과 피리딘, 퓨란, 티오펜, 알킬티오펜, 피롤, 디피롤, 디피롤메탄, 벤조푸란, 벤조티오펜, 카바졸 및 그 유도체들과 같이 헤테로 원자를 갖는 치환기이며,

R₁은 수소 혹은 Cl, Br, I와 같은 할로겐원자 또는 탄소수 1~22개의 지방족 또는 지환족 알킬기나 알콕시기 또는 탄소수 5~30개의 방향족기 또는 알킬기, 알콕시기, 아미노아릴기가 치환된 방향족기 또는 벤조페논, 벤젠술폰, 디페닐디아젠과 같은 치환된 방향족기 또는 플로렌, 터페닐, 나프탈렌, 안트라센 및 그 유도체들과 같은 융합된 방향족 화합물과 피리딘, 퓨란, 티오펜, 알킬티오펜, 피롤, 디피롤, 디피롤메탄, 벤조푸란, 벤조티오펜, 카바졸 및 그 유도체들과 같이 헤테로 원자를 갖는 치환기이며,

R₂는 수소 혹은 탄소수 1~22개의 지방족 또는 지환족 알킬기나 알콕시기, 탄소수 5~30개의 방향족 또는 알킬기, 알콕시기, 아미노아릴기가 치환된 방향족이다.

[화학식 2]

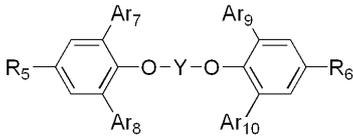


상기 식에서,

Ar₃, Ar₄, Ar₅, 및 Ar₆는 서로 같거나 다를 수 있으며 탄소수 5~30개의 방향족기 또는 알킬기, 알콕시기, 아미노아릴기가 치환된 방향족기 또는 벤조페논, 벤젠술폰, 디페닐디아젠과 같은 치환된 방향족기 또는 플로렌, 터페닐, 나프탈렌, 안트라센 및 그 유도체들과 같은 융합된 방향족 화합물과 피리딘, 퓨란, 티오펜, 알킬티오펜, 피롤, 디피롤, 디피롤메탄, 벤조푸란, 벤조티오펜, 카바졸 및 그 유도체들과 같이 헤테로 원자를 갖는 치환기이며,

R₃와 R₄는 서로 같거나 다를 수 있으며 수소 혹은 탄소수 1~22개의 지방족 또는 지환족 알킬기나 알콕시기, 탄소수 5~30개의 방향족 또는 알킬기, 알콕시기, 아미노아릴기가 치환된 방향족이다.

[화학식 3]



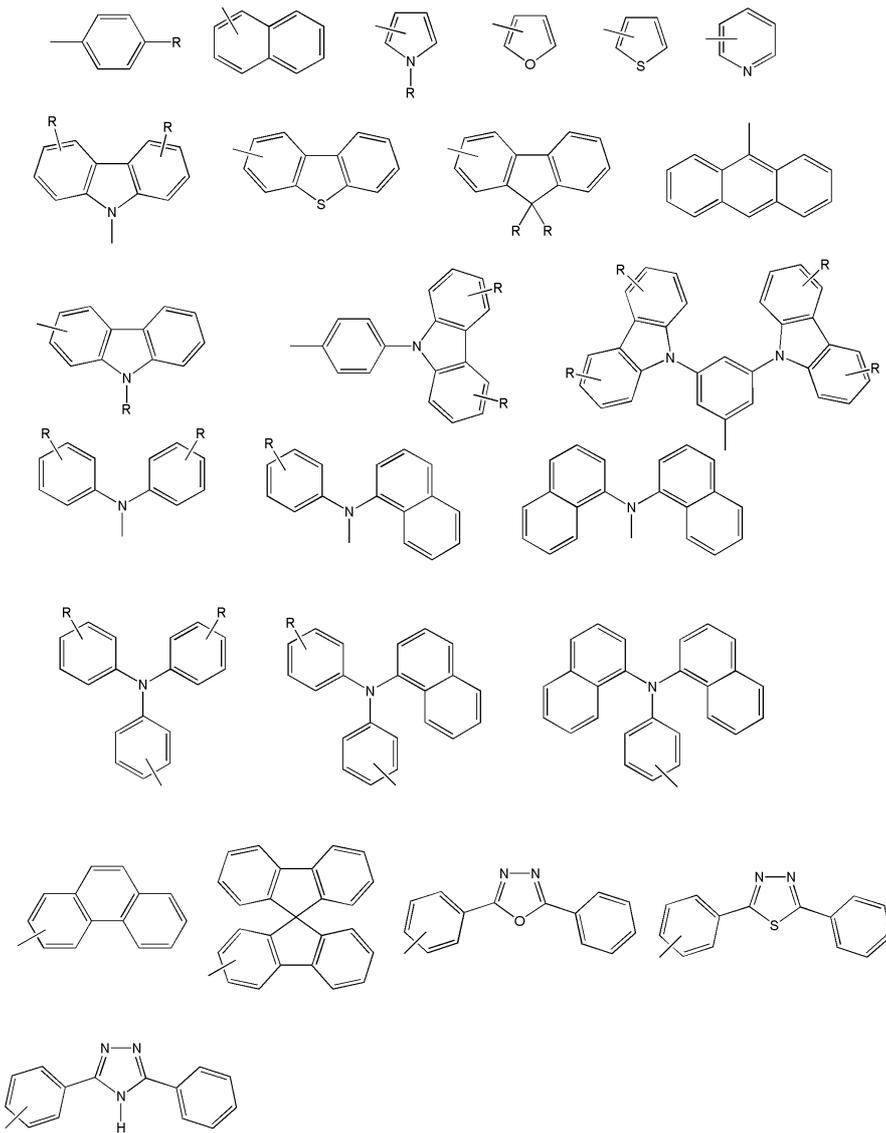
상기 식에서,

Ar₇, Ar₈, Ar₉, 및 Ar₁₀는 서로 같거나 다를 수 있으며 탄소수 5~30개의 방향족기 또는 알킬기, 알콕시기, 아미노아릴기가 치환된 방향족기 또는 벤조페논, 벤젠술폰, 디페닐디아젠과 같은 치환된 방향족기 또는 플로렌, 터페닐, 나프탈렌, 안트라센 및 그 유도체들과 같은 융합된 방향족 화합물과 피리딘, 퓨란, 티오펜, 알킬티오펜, 피롤, 디피롤, 디피롤메탄, 벤조푸란, 벤조티오펜, 카바졸 및 그 유도체들과 같이 헤테로 원자를 갖는 치환기이며,

R₅와 R₆은 서로 같거나 다를 수 있으며 수소 혹은 Cl, Br, I와 같은 할로젠원자 또는 탄소수 1~22개의 지방족 또는 지환족 알킬기나 알콕시기 또는 탄소수 5~30개의 방향족기 또는 알킬기, 알콕시기, 아미노아릴기가 치환된 방향족기 또는 벤조페논, 벤젠술폰, 디페닐디아젠등 치환된 방향족 또는 플로렌, 터페닐, 나프탈렌, 안트라센 및 그 유도체들과 같은 융합된 방향족 화합물과 피리딘, 퓨란, 티오펜, 알킬티오펜, 피롤, 디피롤, 디피롤메탄, 벤조푸란, 벤조티오펜, 카바졸 및 그 유도체들과 같이 헤테로 원자를 갖는 치환기이며,

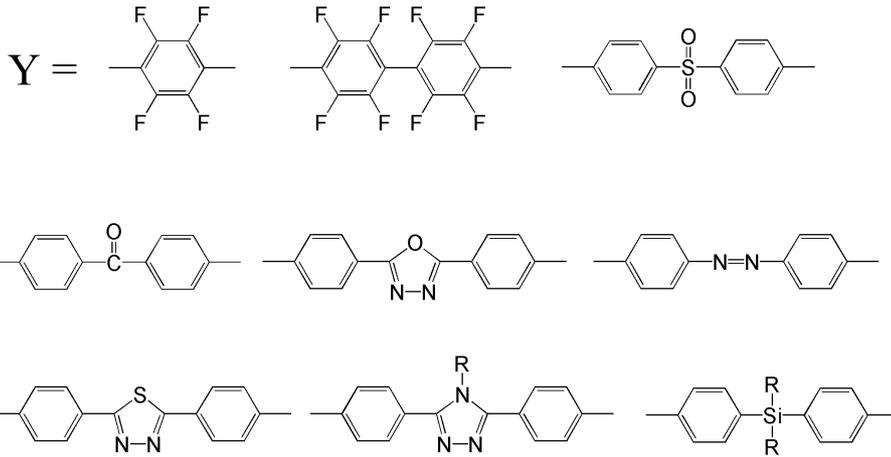
Y는 탄소수 1~22개의 지방족 또는 지환족 알킬렌기이거나 벤조페논, 디페닐술폰, 디페닐디알킬실란, 비스페닐, 디페닐디아젠, 테트라플루오로벤젠, 옥타플루오로비페닐 같은 방향족 치환기이거나 디페닐 옥사디아졸, 디페닐 티아디아졸, 디페닐트리아졸 및 그 유도체들과 같은 헤테로 원자를 갖는 방향족 치환기이다.

예시적으로 Ar로 표시할 수 있는 Ar₁~Ar₁₀ 과 Y를 도시하면 다음과 같다.



상기 식에서, R은 수소, 탄소수 1~22개의 지방족 또는 지환족 알킬기나 알콕시기, 탄소수 5~30개의 아릴기, 또는 할로젠기를 나타낸다.

상기 식에서, R은 구체적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 도코데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 메톡시, 에톡시, 부톡시, 헥실옥시, 메톡시에톡시에틸, 메톡시에톡시에톡시에틸, 시아노에틸, 카르복시메틸, 페닐, 톨릴, 벤질; 나프틸 또는 안트라세닐 또는 그 유도체에서 선택되는 융합된 방향족기; 피리딘, 퓨란, 티오펜, 알킬티오펜, 피롤, 디피롤, 디피롤메탄, 벤조푸란, 벤조티오펜, 카바졸 또는 그 유도체들에서 선택되는 헤테로 원자를 갖는 방향족기; 요오드, 브롬 또는 염소로 구성된 할로젠기; 에서 선택될 수 있다.

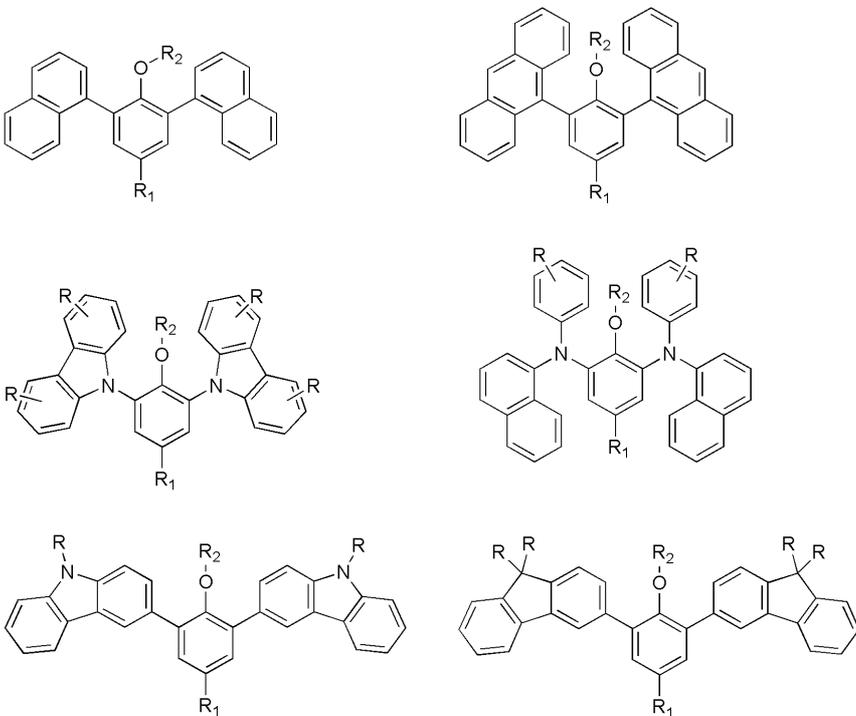


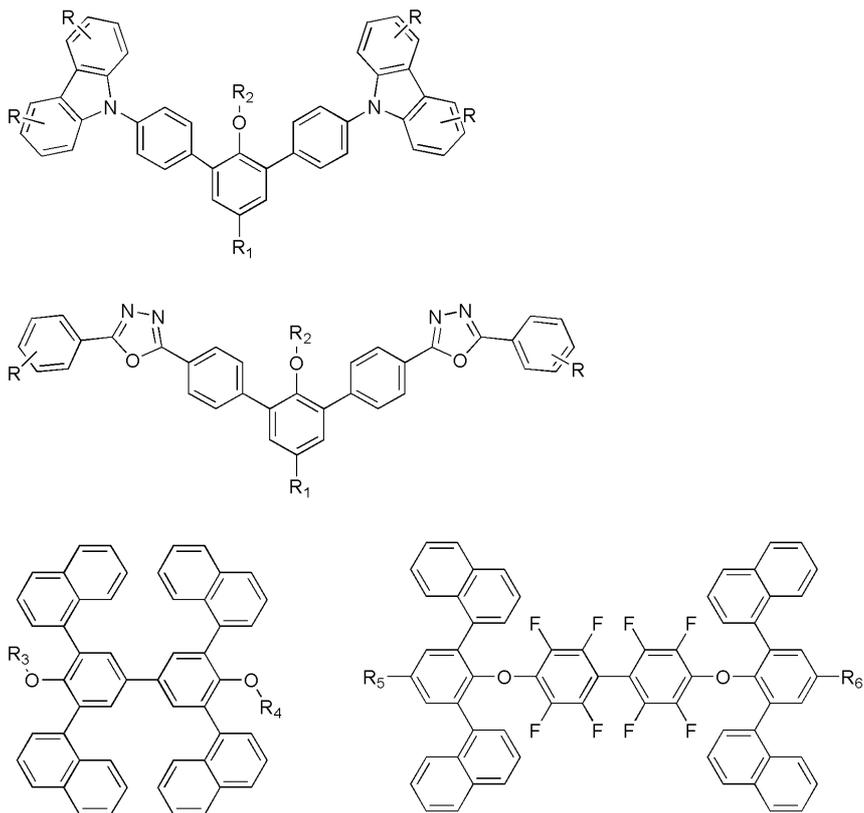
상기식에서, R은 탄소수 1~22개의 지방족 또는 지환족 알킬기나 탄소수 5~30개의 아릴기를 나타낸다.

본 발명에 따른 아릴렌계 화합물에서, 상기 R₁, R₅, R₆는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 도코데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 메톡시, 에톡시, 부톡시, 헥실옥시, 메톡시에톡시에틸, 메톡시에톡시에톡시에틸, 시아노에틸, 카르복시메틸, 페닐, 톨릴, 벤질, 나프틸 또는 안트라세닐 및 그 유도체, 요오드, 브롬 및 염소로 구성된 군에서 선택될 수 있다.

또한, 상기 R₂, R₃, R₄는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 도코데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 페닐, 톨릴, 벤질, 나프틸 또는 안트라세닐 및 그 유도체로 구성된 군에서 선택될 수 있다.

이하에, 화학식 1, 2 및 3으로 표시되는 화합물의 대표예를 구체적으로 예시하나, 본 발명이 하기 대표예에 한정되지는 않음은 물론이다.





R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 22의 지방족 또는 지환족 알킬기나 알콕시기, 또는 탄소수 5~30개의 아릴기를 나타낸다.

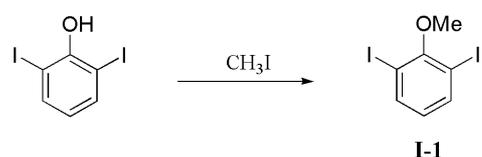
이하는 본 발명의 화합물을 제조하는 반응스킴에 대하여 설명한다. 본 발명에서 채택하고 있는 반응중 C-C 또는 C-N 커플링방법은 특별히 한정할 필요는 없으나 공지방법, 즉 C-C 커플링의 방법으로는 Suzuki 반응방법 (TL, p3437, (1979), Chem. Commun., p866, (1979))을 들 수 있으며 이는 아릴할라이드와 아릴보레이트의 커플링반응이다. C-N 커플링의 방법으로는 구리촉매를 사용하여 Ullmann 반응 (Tetrahedron, p.5565, (1989), J.Am.Chem.Soc. p.1496, (1987), Tetrahedron, p.1433, (1984), J.Org.Chem. p.977, (1964))을 하거나 팔라듐 촉매를 사용하여 커플링(Acc. Chem. Res. P.805, (1998), Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. p.2047, (1998), Synlett. P.329, 1997))하는 방법이 있다. Ullmann 반응이나 팔라듐을 사용하는 C-N커플링은 모두 N-아릴레이션에 효과적인 반응 방법이다.

이하, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명할 것이나, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1] 2,6-디아이오도아니솔의 합성 [I-1]

교반기와 온도계 및 환류콘덴서가 부착된 500ml의 3구 플라스크에 2,6-디아이오도페놀 10g(0.029몰)과 메틸아이오다이드 16.4g(0.12몰), 포타슘카보네이트 16.0g(0.12몰)을 250ml의 아세톤과 혼합하여 5시간동안 환류교반한다. 반응이 끝나면 상온으로 냉각하고 침전물을 여과한다. 여액을 농축하여 염화메탄/정수로 추출하고 무수황산마그네슘으로 건조 후 다시 감압농축하여 98%로 2,5-디아이오도아니솔을 10.4g 얻었으며 녹는점은 34.8℃이다.

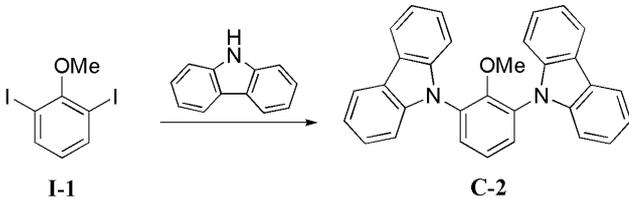
¹H-NMR(CDCl₃) 7.78(2H), 6.58(1H), 3.87(3H)



[실시예 2] 3,3,5,5-테트라키스브로모-4,4-디메톡시바이페닐 [I-2]

(0.12밀리몰)을 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로-2(1H)-피리미딘은 15ml에 넣고 reflux한다. 반응이 끝나면 상온으로 냉각하고 여과하여 침전물을 제거한 후 에테르/정수로 추출하고 무수황산마그네슘으로 건조하여 농축하였다. 실리카 컬럼크로마토그래피로 정제하여 표제의 화합물을 0.15g(12%) 얻었으며 녹는점은 171.5℃이다.

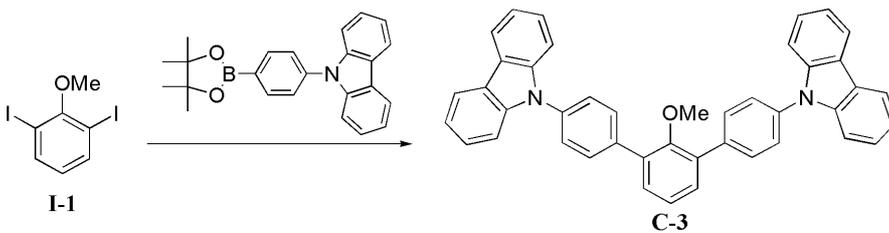
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 8.18(4H), 7.67(2H), 7.49(5H), 7.36(8H), 2.80(3H)



[실시예 6] 2,6-비스(4-카바졸릴페닐)아니솔 [C-3]

실시예 1과 동일한 과정으로 실험하였으며 1-나프틸보로닉산 대신 9-[4-(4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보롤란-2-일)-페닐]-9H-카바졸을 사용하였다. 실리카컬럼크로마토그래피로 정제하여 표제의 화합물을 53%로 얻었으며 녹는점은 210.6℃이다.

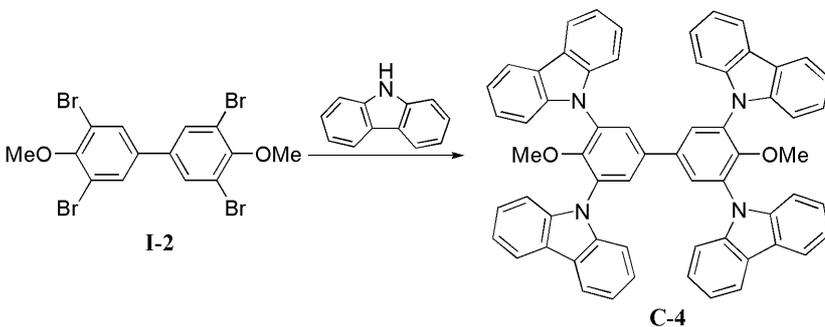
$^1\text{H-NMR}(\text{Acetone-d})$ 8.32(4H), 8.08(4H), 7.84(4H), 7.68(2H), 7.59(9H), 7.40(4H), 3.48(3H)



[실시예 7] 3,3,5,5-테트라키스카바졸릴-4,4-디메톡시바이페닐 [C-4]

실시예 2와 동일한 과정으로 실험하였으며 2,6-디요오도아니솔 대신 3,3,5,5-테트라키스브로모-4,4-디메톡시바이페닐을 사용하였다. 실리카컬럼크로마토그래피로 정제하여 표제의 화합물을 30%로 얻었으며 녹는점은 375.8℃이다.

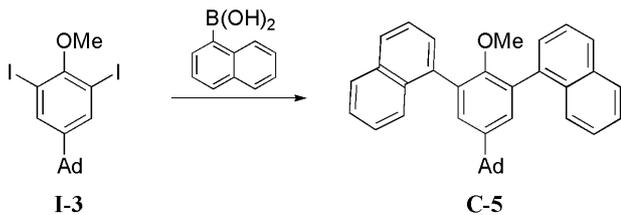
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 8.12(8H), 7.89(4H), 7.47~7.23(24H), 2.81(6H)



[실시예 8] 2,6-비스(1-나프틸)-4-아다만틸아니솔 [C-5]

실시예 1과 동일한 과정으로 실험하였으며 2,6-디요오도아니솔 대신 2,6-디요오도-4-아다만틸아니솔을 사용하였다. 메탄올로 재침전하여 표제의 화합물을 40%로 얻었으며 녹는점은 270℃이다.

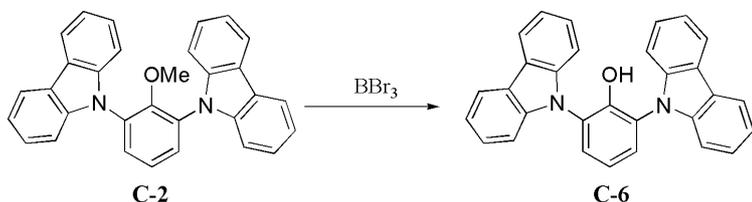
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 7.87~7.05(14H), 3.49(3H), 2.07(3H), 1.95(6H), 1.77(6H)



[실시예 9] 2,6-비스(카바졸릴)페놀 [C-6]

교반기와 온도계가 부착된 100ml의 2구 플라스크에 2,6-비스(카바졸릴)아니솔 1.0g(2.3밀리몰)을 염화메탄에 10ml에 용해한다. 이 반응액을 0℃로 냉각하고 1M 보론트리브로마이드 염화메탄용액 2.74ml를 주사기로 취하여 서서히 적가한 후 실온으로 서서히 온도를 승온하여 24시간 교반 한다. 반응이 끝나면 반응혼합물을 얼음물에 붓고 10분간 교반하고 에틸아세테이트/정수로 추출하고 무수황산마그네슘으로 건조하여 농축하였다. 실리카 컬럼크로마토그래피로 정제 후 염화메탄/헥산으로 재결정하여 표제의 화합물을 0.63g(65%) 얻었으며 녹는점은 222.1℃이다.

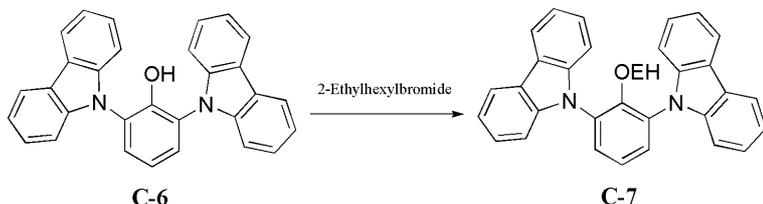
¹H-NMR(CDCl₃) 9.45(1H), 8.24(4H), 7.61~7.26(14H), 3.35(3H)



[실시예 10] 2,6-비스(카바졸릴)-1-(2-에틸헥실옥시)벤젠 [C-7]

교반기와 온도계 및 환류콘덴서가 부착된 100ml의 3구 플라스크에 2,6-비스(카바졸릴)페놀 1g(2.4밀리몰)과 2-에틸헥실브로마이드 0.68g(3.6밀리몰), 포타슘카보네이트 0.65g(4.7밀리몰)을 30ml의 N,N-디메틸포름아미드와 혼합하여 100℃로 승온하여 12시간동안 교반한다. 반응이 끝나면 상온으로 냉각하고 침전물을 여과한다. 여액을 염화메탄/정수로 추출하고 무수황산마그네슘으로 건조 후 다시 감압농축하여 실리카 컬럼크로마토그래피로 정제하여 표제의 화합물을 98%로 2,5-디아이오도아니솔을 1.1g(87%) 얻었으며 녹는점은 92.6℃이다.

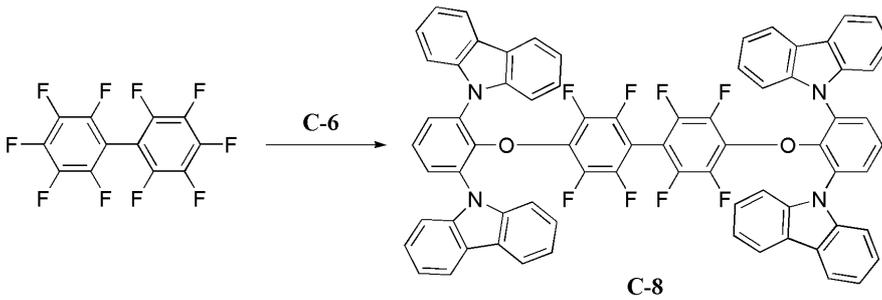
¹H-NMR(CDCl₃) 8.32~8.21(4H), 7.90~7.69(3H), 7.57~7.28(12H), 2.85(3H), 1.29~0.90(2H), 0.49~0.05(12H)



[실시예 11] 옥타플루오로-4,4-디(2,6-비스(카바졸릴)페녹시)바이페닐 [C-8]

교반기와 온도계 및 환류콘덴서가 부착된 100ml의 3구 플라스크에 2,6-비스(카바졸릴)페놀 1g(2.4밀리몰)과 데카플루오로바이페닐 0.48g(1.2밀리몰), 포타슘카보네이트 0.81g(6.0밀리몰)을 10ml의 N,N-디메틸포름아미드와 혼합하여 120℃로 승온하여 12시간동안 교반한다. 반응이 끝나면 상온으로 냉각하고 침전물을 여과한다. 여액을 염화메탄/정수로 추출하고 무수황산마그네슘으로 건조 후 다시 감압농축하여 메탄올에 재침전하여 표제의 화합물을 1.2g(44%) 얻었으며 녹는점은 480℃(dec.)이다.

¹H-NMR(CDCl₃) 8.18~8.09(4H), 8.03~7.91(3H), 7.53~7.40(8H), 7.34~7.22(4H)



[실시예 12] 자외선, 광 발광 특성 시험

실시예 4 내지 11에서 제조한 C-1~C-8 화합물들에 대하여 UV-vis, PL값을 측정하여 표 1에 정리하였다. UV-vis의 측정은 휴렛 팩커드사의 HP8453 UV/Vis 스펙트로 포토미터를 사용하였으며, PL의 측정은 퍼킨 엘머사의 LS55 루미네센스 스펙트로미터를 사용하였다. 측정샘플의 제조는 클로로포름 용액으로 제조하여 UV-vis 스펙트럼을 구하고 UV-vis 피크가 극대 값을 나타내는 파장에서 PL특성을 구하였다. 표 1은 본 발명의 화합물의 범위에 포함될 수 있는 에테르기가 도입된 신규한 아릴렌계 화합물의 발광 특성을 보여준다.

[표 1] 광학특성

구분		구조식 (분자량)	UV(THF) λ _{max} (nm)	PL(THF) λ _{max} (nm)	M.P. (°C)
실시예 4	C-1	C ₂₇ H ₂₀ O Mol. Wt.: 360.45	294	353	151.4
실시예 5	C-2	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O Mol. Wt.: 438.52	293 337	353.5	171.5
실시예 6	C-3	C ₄₃ H ₃₀ N ₂ O Mol. Wt.: 590.71	294 342	359	210.6
실시예 7	C-4	C ₆₂ H ₄₂ N ₄ O ₂ Mol. Wt.: 875.02	292 337	381	375.8
실시예 8	C-5	C ₃₇ H ₃₄ O Mol. Wt.: 494.67	290	365	270.0
실시예 9	C-6	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O Mol. Wt.: 424.49	292 336	353.5	222.1
실시예 10	C-7	C ₃₈ H ₃₆ N ₂ O Mol. Wt.: 536.71	293 338	363.5	92.6
실시예 11	C-8	C ₇₂ H ₃₈ F ₈ N ₄ O ₂ Mol. Wt.: 1143.09	292 334	351.5	480 (dec.)

[실시예 13] C-2를 이용한 형광소자로서의 전기발광 특성 평가

EL 소자의 특성 시험을 위하여 가장 일반적으로 사용되는 형태인 음극, 정공주입층, 정공전달층, 발광층, 전자전달층, 전자주입층, 양극으로 구성되는 소자를 다음과 같이 제작하였다.

패터닝 되어있는 ITO 투명 전극 위에 막두께 60nm의 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐-아미노)-트리페닐아민막(이하 '2-TNATA막'이라 약칭함)을 증착하여 정공주입층을 형성하고, 이 2-TNATA막 위에 막두께 15nm의 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐막(이하 'NPD막'이라 약칭함)을 형성하였다. 이 NPD막은 정공수송층으로서 기능한다.

다음으로, 이 NPD막 위에 화합물 C-2를 막두께 35nm로 증착하여 발광층을 형성하고, 이 막상에 막두께 5nm의 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-펜안트롤린막(이하 'BCP막'이라 약칭함)을 증착하여 정공저지층을 형성하고, 이어서, 이 막상에 막두께 5nm의 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄막(이하 'Alq막'이라 약칭함)을 증착하여 전자주입층을 형성하였다.

마지막으로 이 막상에 1nm의 두께로 Li/F막을 형성하고 금속 Al를 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 전기 발광 소자를 제작하였다.

이 소자의 색좌표를 측정하여 표 2에 정리하였다.

[실시예 14] C-4를 이용한 형광소자로서의 전기발광 특성 평가

실시예 13에 있어서, 발광층의 재료로서 화합물 C-2 대신에 화합물 C-4를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 유기 전기 발광 소자들을 제작하였다. 이 소자들의 색좌표를 측정하여 표 2에 정리하였다

[비교예 1] DPVBi를 이용한 형광소자로서의 전기발광 특성 비교

실시예 13에 있어서, DPVBi를 발광층으로 하는 것을 제외하고는 실시예 20과 동일한 방법으로 유기 전기 발광 소자를 제조하였다. 이 소자들의 색좌표를 측정하여 표 2에 정리하였다

[표 2] 전기발광 특성

실시예	구분	CIE x,y
실시예 13	C-2	0.17, 0.14
실시예 14	C-4	0.15, 0.12
비교예 1	DPVBi	0.15, 0.15

[실시예 15] C-2를 이용한 인광소자로서의 전기 발광 특성 평가

EL 소자의 특성 시험을 위하여 가장 일반적으로 사용되는 형태인 음극, 정공주입층, 정공전달층, 발광층, 전자전달층, 전자주입층, 양극으로 구성되는 소자를 다음과 같이 제작하였다.

패터닝 되어있는 ITO 투명 전극 위에 2-TNATA막(이데미즈사의 IDE406막)을 80nm의 두께로 증착하여 정공주입층을 형성하고, 이 2-TNATA막 위에 막두께 15nm의 4,4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐막(이하 'NPD막'이라 약칭함)을 형성하였다. 이 NPD막은 정공수송층으로서 기능한다.

다음으로, 이 NPD막 위에 화합물 C-2에 이리듐금속착체 Ir(ppy)₃을 7%로 도핑하여 막두께 30nm인 발광층을 형성하고, 이 막상에 막두께 10nm의 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-펜안트롤린막(이하 'BCP막'이라 약칭함)을 증착하여 정공저지층을 형성하고, 이어서, 이 막상에 막두께 20nm의 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄막(이하 'Alq막'이라 약칭함)을 증착하여 전자주입층을 형성하였다.

마지막으로 이 막상에 1nm의 두께로 Li/F막을 형성하고 금속 Al를 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 전기 발광 소자를 제작하였다.

이 소자의 색좌표를 측정하여 표 3에 정리하였다.

[실시예 16] C-4를 이용한 인광소자로서의 전기 발광 특성 평가

실시예 15에 있어서, 발광층의 재료로서 화합물 C-2 대신에 화합물 C-4를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 22과 동일한 방법으로 유기 전기 발광 소자들을 제작하였다. 이 소자들의 색좌표를 측정하여 표 2에 정리하였다

[비교예 2] CBP를 이용한 인광소자로서의 전기 발광 특성 평가

실시예 15에 있어서, 화합물 C-2대신에 CBP를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 22과 동일한 방법으로 유기 전기 발광 소자를 제조하였다. 이 소자들의 색좌표를 측정하여 표 2에 정리하였다.

[표 3]

구분	호스트:도판트(%)	CIE x,y
실시에 15	C-2:Ir(ppy) ₃ (7%)	0.28, 0.63
실시에 16	C-4:Ir(ppy) ₃ (7%)	0.30, 0.63
비교예 2	CBP:Ir(ppy) ₃ (7%)	0.28, 0.64

발명의 효과

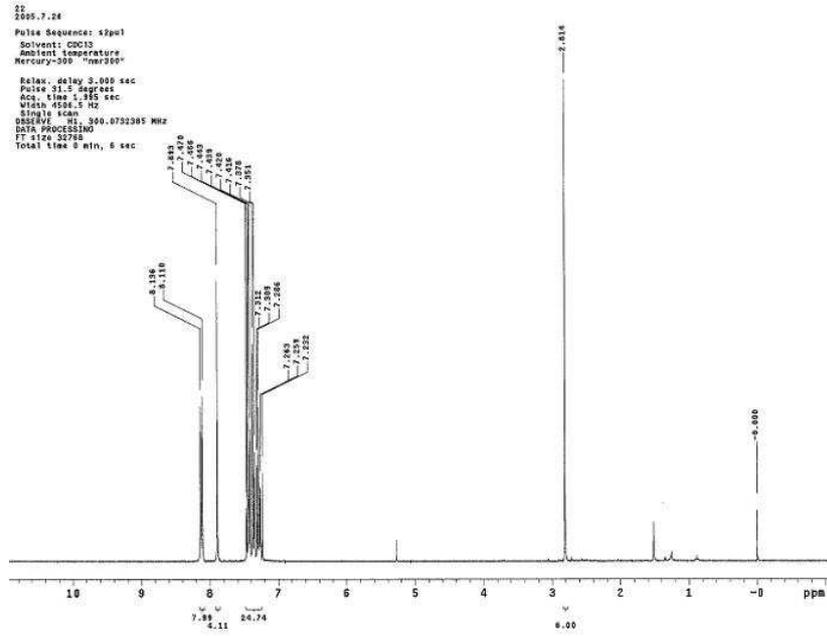
상기의 실시예 및 비교예에서 알 수 있듯이 본 발명에 따라 제공된 에테르기가 도입된 신규한 아릴렌계 화합물을 제공한다. 이는 아릴기가 에테르기에 대하여 오쏘위치에 자리함으로써 더욱 큰 입체장애를 주고 π-스태킹효과를 감소시키며 전자의 비편재화를 더욱 심화시켜 넓은 밴드갭을 가지는 효과를 준다. 또한 π-스태킹효과를 감소시킴으로써 엑시머의 형성도 방지하고 결정화가 억제되어 박막안정성이 높아진다. 또한 소자를 제작하였을 때에 CIE x0.17, y0.14 및 CIE x0.15, y0.12로 DPVBi에 비해 y축의 값이 더 낮은 값을 가지며 이는 보다 짙은 청색을 나타내며, 인광호스트로서도 CBP와 비교하였을 때에, CIE x0.28, y0.64 및 CIE x0.30, y0.63로 대등한 색순도 및 대등한 발광특성을 가진다. 또한 녹는점 200℃~400℃로 높은 내열성을 가지는 새로운 OLED 소재를 제공한다. 본 발명에 따라 제공된 에테르기가 도입된 신규한 아릴렌계 화합물은 기존 재료의 단점을 보완하고 높은 열안정성과 박막 안정성, 우수한 발광 특성을 가져 새로운 OLED 소재로 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

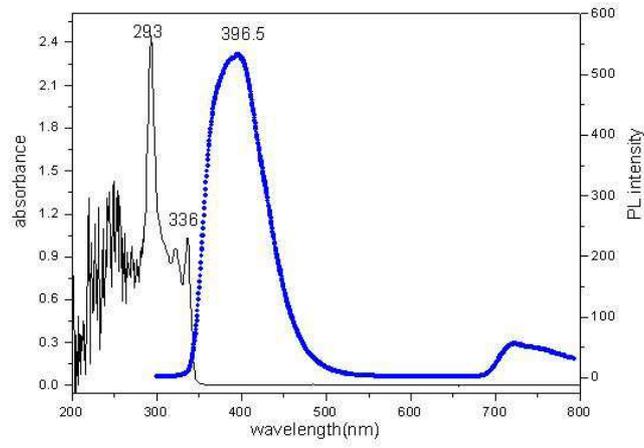
- 도1은 본 발명에 의한 화합물(C-4)의 ¹H-NMR 스펙트럼
- 도2는 본 발명에 의한 화합물(C-4)의 열중량분석(TGA) 곡선
- 도3은 본 발명에 의한 화합물(C-4)의 시차주사열량분석(DSC) 곡선
- 도4는 본 발명에 의한 화합물(C-4)의 자외선흡수(UV-vis) 및 광발광(PL) 스펙트럼
- 도5는 본 발명에 의한 화합물(C-4)의 I-V 특성곡선
- 도6은 본 발명에 의한 화합물(C-4)의 L-V 특성곡선
- 도7은 본 발명에 의한 화합물(C-4)의 전기발광(EL) 스펙트럼
- 도8은 본 발명에 의한 화합물(C-4)의 CIE 좌표계

도면

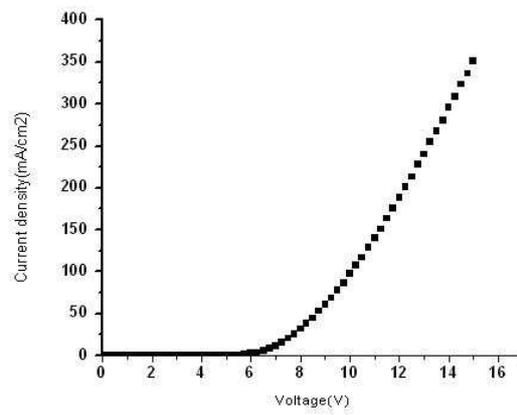
도면1



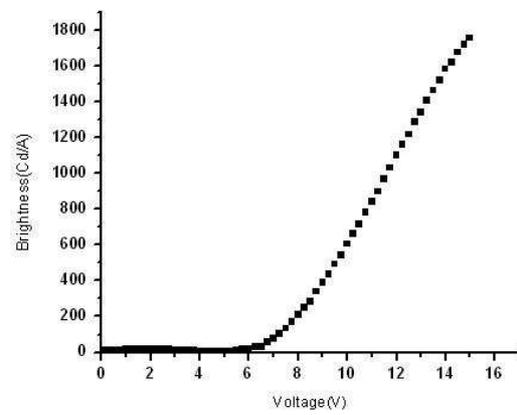
도면4



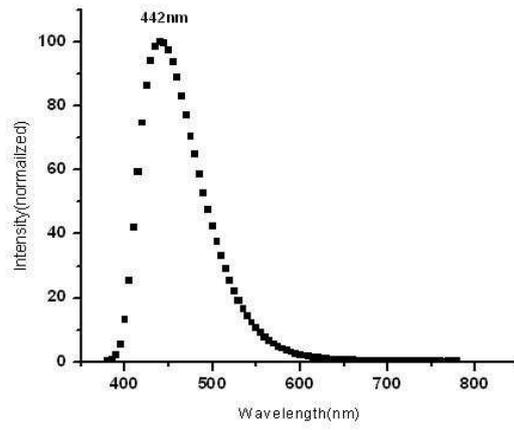
도면5



도면6



도면7



도면8

