



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년05월30일 10-0722764 2007년05월22일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2005-0030080 2005년04월11일 2005년04월11일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2006-0107720 2006년10월16일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 주식회사 이엘엠
 경기도 군포시 금정동 1-22

(72) 발명자 박종억
 경기도 화성시 태안읍 병점리 860 구봉마을 우남퍼스트빌104동203호

김정미
서울특별시 강북구 미아1동 839-83호 7/3

백용구
경기도 수원시 영통구 매탄1동 주공5단지아파트 517동 806호

정준호
경기도 수원시 장안구 조원동 782-16

정수영
서울특별시 강남구 개포3동 187 주공아파트 501동 906호

민수현
서울특별시 구로구 구로4동 746-20번지 104호

김진영
서울특별시 강서구 내발산동 686-1 보람아파트 101동 1203호

(74) 대리인 정종욱

(56) 선행기술조사문헌 JP10088122 A JP2000091080 A	JP11035535 A US6492041 B2
---	------------------------------

심사관 : 손창호

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 유기 발광 재료 및 이를 이용한 유기발광 다이오드

(57) 요약

본 발명은 유기 발광 다이오드(OLED)에 사용되는 화합물 유도체와 이를 이용한 유기 발광 다이오드에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 높은 유리전이온도를 갖는 화학식 1의 트리페닐렌 화합물 유도체를 제조하고 이를 유기 발광 다이오드의 정공 전달물질로 사용하여 우수한 열안정성과 소자의 수명을 증가시키고, 발광 휘도와 발광 효율이 우수한 유기 발광 다이오드를 제공하는 것이다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R1 또는 R2는 치환되거나 비치환된 6 내지 14개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시함.)

대표도

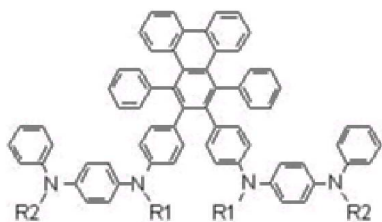
도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

유기 발광 다이오드(OLED)의 정공전달물질로 사용되는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 트리페닐렌 유도체.

[화학식 1]

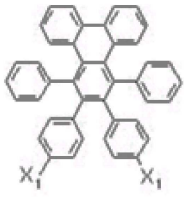


(상기 화학식 1에서, R1 또는 R2는 치환되거나 비치환된 6 내지 14개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시함.)

청구항 2.

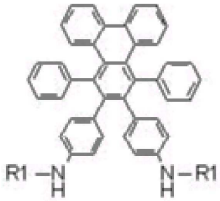
제1항에 있어서, 화학식 1로 표시되는 트리페닐렌 유도체는 하기 화학식 9로 표시되는 디할로 화합물을 R1-NH₂(식중의 R1은 치환되거나 비치환된 6 내지 14개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시함.)로 표시되는 1차 아민의 아민화 반응을 통하여 2차 아민인 하기 화학식 10의 화합물을 합성한 다음, 이 화학식 10의 화합물을 하기 화학식 11의 3차 아민 화합물과 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 트리페닐렌 유도체.

[화학식 9]



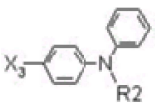
(상기 화학식 9에서, X_1 은 할로젠 원자를 나타냄.)

[화학식 10]



(상기 화학식 10에서, R1은 치환되거나 비치환된 6 내지 14개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시함.)

[화학식 11]

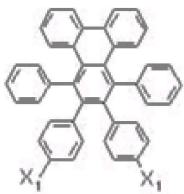


(상기 화학식 11에서, X_3 는 할로젠 원자를 표시하고, R2는 치환되거나 비치환된 6 내지 14개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시함.)

청구항 3.

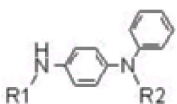
제1항에 있어서, 화학식 1로 표시되는 트리페닐렌 유도체는 하기 화학식 9로 표시되는 디할로 화합물을 하기 화학식 12의 디아민 화합물과 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 트리페닐렌 유도체.

[화학식 9]



(상기 화학식 9에서, X_1 은 할로젠 원자를 나타냄.)

[화학식 12]

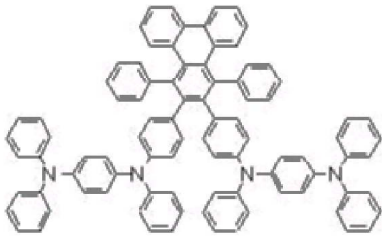


(상기 화학식 12에서, R1 또는 R2는 치환되거나 비치환된 6 내지 14개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시함.)

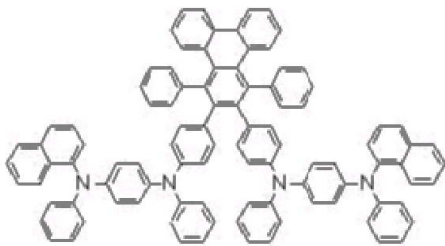
청구항 4.

제1항에 있어서, 화학식 1로 표시되는 트리페닐렌 유도체는 R1 또는 R2가 구체적으로 특정되어 하기 화학식 31 내지 화학식 48로 표시되는 것을 특징으로 하는 트리페닐렌 유도체.

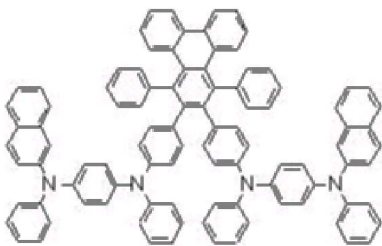
[화학식 31]



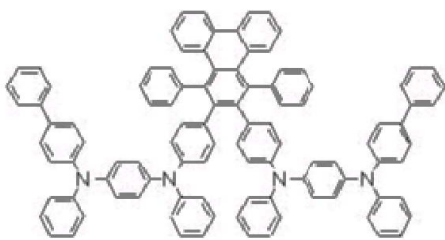
[화학식 32]



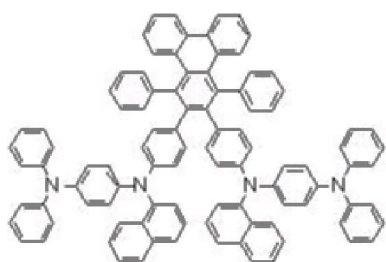
[화학식 33]



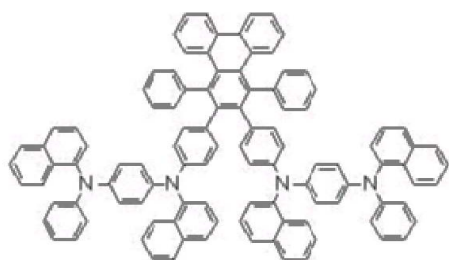
[화학식 34]



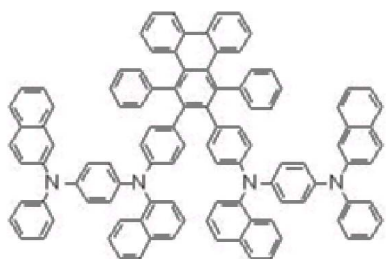
[화학식 35]



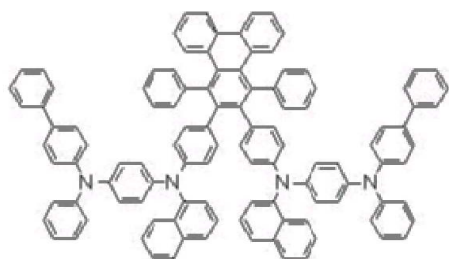
[화학식 36]



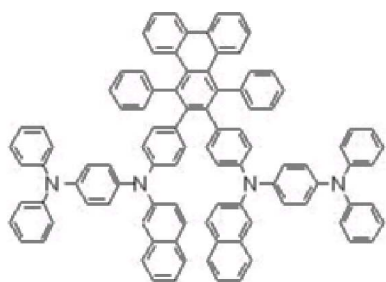
[화학식 37]



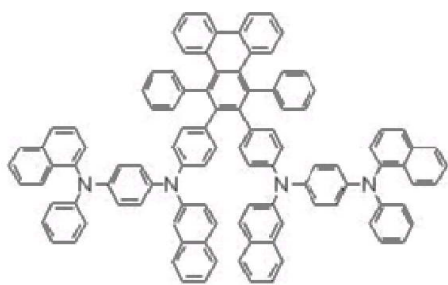
[화학식 38]



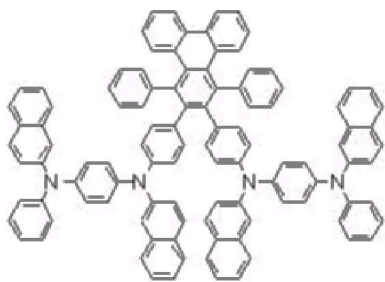
[화학식 39]



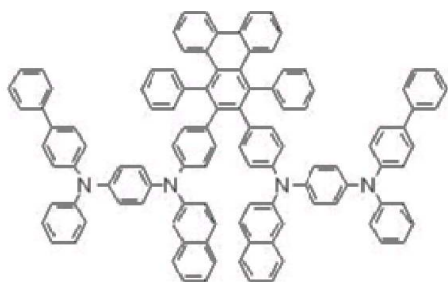
[화학식 40]



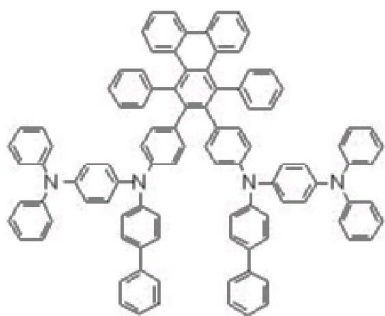
[화학식 41]



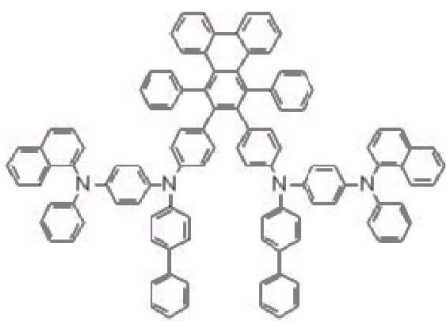
[화학식 42]



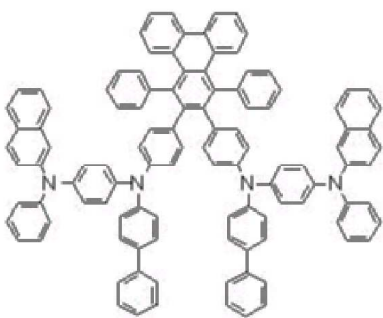
[화학식 43]



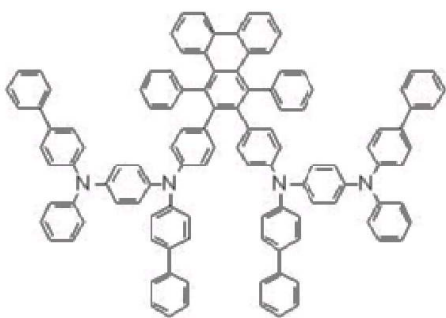
[화학식 44]



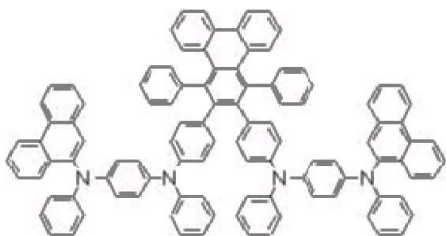
[화학식 45]



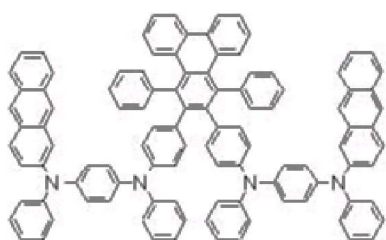
[화학식 46]



[화학식 47]



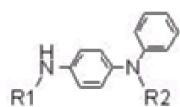
[화학식 48]



청구항 5.

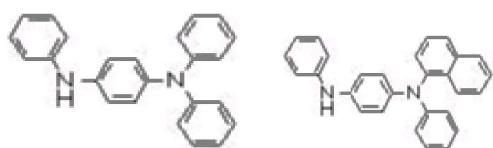
제3항에 있어서, 하기 화학식 12의 디아민 화합물은 하기 화학식 13 내지 화학식 30으로 표시되는 것을 특징으로 하는 트리페닐렌 유도체.

[화학식 12]

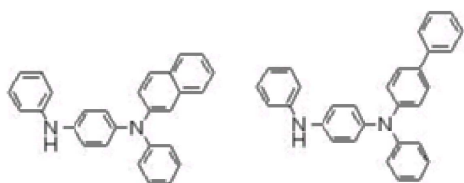


(상기 화학식 12에서, R1 또는 R2는 치환되거나 비치환된 6 내지 14개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시함.)

[화학식 13] [화학식 14]



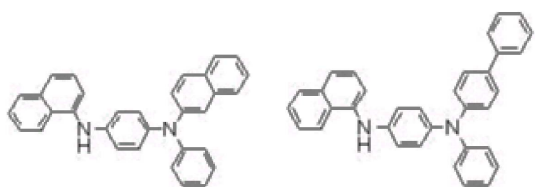
[화학식 15] [화학식 16]



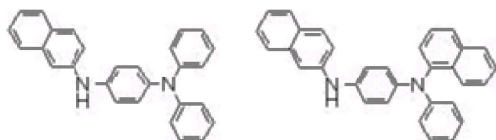
[화학식 17] [화학식 18]



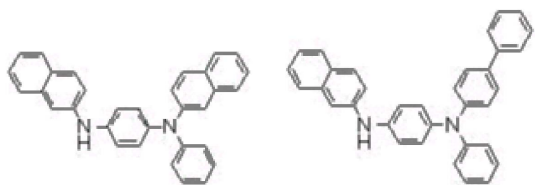
[화학식 19] [화학식 20]



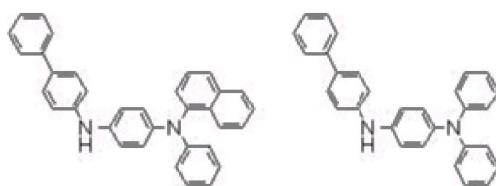
[화학식 21] [화학식 22]



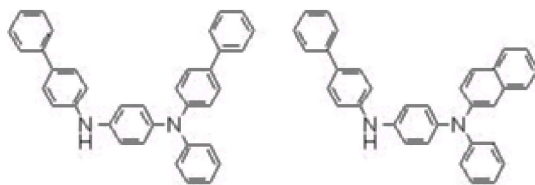
[화학식 23] [화학식 24]



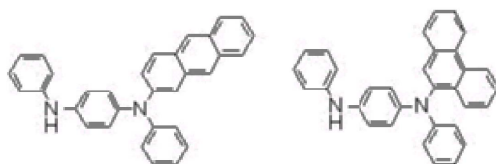
[화학식 25] [화학식 26]



[화학식 27] [화학식 28]



[화학식 29] [화학식 30]



청구항 6.

제1항 또는 제4항의 트리페닐렌 유도체를 정공주입재료, 정공수송재료 또는 발광층 재료로 이용하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 발광 다이오드(OLED)에 사용되는 화합물 유도체와 이를 이용한 유기 발광 다이오드에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 높은 유리전이온도를 갖는 트리페닐렌 유도체인 화학식 1의 화합물을 제조하고 이를 유기 발광 다이오드의 정공전달물질로 사용하여 우수한 열안정성과 소자의 수명을 증가시키고, 발광 휘도와 발광 효율이 우수한 유기 발광 다이오드를 제공하는 것이다. 정공전달물질의 구체적인 예는 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL)이며, 일부 경우에는 발광층(EML)이 될 수도 있다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R1 또는 R2는 치환되거나 비치환된 6 내지 14개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시함.)

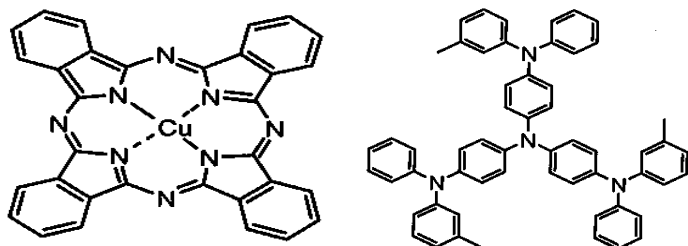
저 전압구동, 자기발광, 경량 박형, 광 시야각 그리고 빠른 응답속도 등의 여러 가지 장점을 가진 유기 발광 다이오드(OLED)는 LCD를 대체할 차세대 평판 디스플레이 중의 하나로서 최근 가장 연구가 활발히 이루어지고 있는 분야이다.

미국 특허 제 4,356,429 호에서, 탕(Tang)은 유기 발광 매체는 양극과 음극 사이에 놓인 2개의 유기층을 포함하는 이층구조의 유기 발광 다이오드를 개시하였다. 즉, 양극에 인접한 정공전달층은 정공전달물질을 함유하며 유기 발광 다이오드 장치 내에서 단지 정공(hole)만을 주로 발광층에 전달하는 기능을 갖는다. 이와 유사하게, 음극에 인접한 전자수송층은 전자전달물질을 함유하며 유기 발광 다이오드 장치 내에서 단지 전자만을 주로 전달하도록 선택된 이층구조의 유기 발광 다이오드 장치는 높은 발광 효율을 달성하여 상당부분 유기 발광 다이오드의 기술을 개선시켰다. 따라서, 이것은 발광효율적인 면에서 정공주입층(hole injection layer)과 정공수송층(hole transporting layer) 같은 정공전달층, 전자수송층(electron transporting layer), 정공차단층(hole blocking layer) 등과 같은 다층 구조(multilayer system)를 이용하지 않으면 고효율 및 고휘도의 발광특성을 기대하기는 불가능하다.

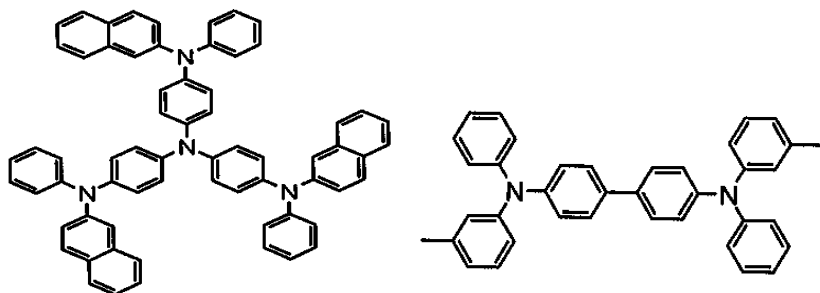
유기 발광 다이오드 장치를 실용화하기 위해서는 위의 다층 구조로 소자를 구성하는 것 이외에 소자 재료 특히, 정공전달 물질이 열적 그리고 전기적으로 안정성을 지니고 있어야한다. 왜냐하면 전압을 걸어주었을 때 소자에서 발생하는 열로 인하여 열안정성이 낮은 분자는 결정 안정성이 낮아 재배열현상이 일어나게 되고, 결국 국부적으로 결정화가 발생되어 불균질 부분이 존재한다면, 전기장이 이 부분에 집중하여 소자의 열화 및 파괴를 가져오는 것으로 받아들여지기 때문이다. 따라서 유기층은 통상적으로 비결정질 상태로 사용된다. 더욱이, 유기 발광 다이오드는 전류주입형 소자이기 때문에, 만약 사용되는 재료가 낮은 유리전이온도(Tg)를 갖는다면, 사용 중 발생하는 열이 유기 발광 다이오드의 열화를 초래하여 소자의 수명을 단축시키게 된다. 이런 점에서, 높은 유리전이온도를 갖는 재료가 바람직하다.

기존에 사용되고 있는 정공전달 물질의 대표적인 예로는 하기 화학식 2의 CuPC[구리 프탈로시아닌], 하기 화학식 3의 m-MTDATA[4,4',4"-트리스(*N*-3-메틸페닐-*N*-페닐아미노)-트리페닐아민], 하기 화학식 4의 2-TNATA[4,4',4"-트리스(*N*-(니프틸렌-2-일)-*N*-페닐아미노)-트리페닐아민], 하기 화학식 5의 TPD[*N,N'*-디페닐-*N,N'*-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐 그리고 하기 화학식 6의 NPB[*N,N'*-디(나프탈렌-1-일)-*N,N'*-디페닐벤지딘] 등이 있다.

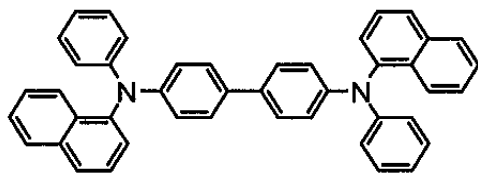
[화학식 2] [화학식 3]



[화학식 4] [화학식 5]



[화학식 6]



CuPC는 금속착화합물이므로 ITO 기관과의 접착성이 우수하고 가장 안정하기 때문에 널리 사용되지만 가시광선 영역에서 흡수가 일어나므로 총 천연색을 구현하는 것이 어렵고, m-MTDATA나 2-TNATA는 유리전이온도가 78℃ 및 108℃로 낮을 뿐만 아니라 대량화 하는 과정에서 문제점이 많이 발생하기 때문에 역시 총 천연색을 구현하는 데는 문제점이 있다. 또한, TPD나 NPB 역시 유리전이온도(Tg)가 각각 60℃ 및 96℃로 낮기 때문에 상기와 같은 이유로 소자의 수명을 단축시킨다는 치명적인 단점이 있다.

상기와 같이 종래의 유기 발광 다이오드에 사용되는 정공전달물질은 여전히 많은 문제점을 내포하고 있으며, 우수한 물적 특성을 가지는 성능 개량이 요구되고 있다. 따라서 유기 발광 다이오드의 발광효율을 향상시키고, 높은 열안정성과 높은 유리전이온도를 갖는 우수한 재료에 대한 개발이 절실히 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

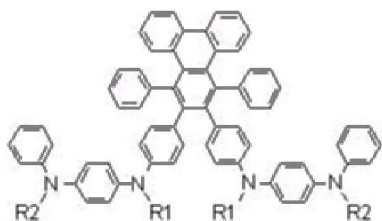
본 발명은 종래의 상기와 같은 문제점들을 해결하고자 본 발명가들이 예의 연구를 거듭하여 얻은 결과로서, 신규 유기 발광 다이오드용 재료를 제공하는데 그 목적이 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 유기 발광 다이오드의 발광 효율을 향상시키고 소자의 수명을 증가시킬 수 있는 우수한 열안정성을 가진 유기 발광 다이오드용 정공전달 물질 및 그 제조방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 높은 발광 효율을 나타내는 유기 발광 다이오드를 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 연장된 수명을 갖는 유기 발광 다이오드를 제공하는 것이다. 본 발명에서 정공전달물질은 정공주입층 또는 정공수송층에 사용되는 물질을 말하며, 일부 경우에 발광층에 사용되는 물질일 수도 있다.

발명의 구성

본 발명은 유기 발광 다이오드에서 정공전달물질로 유용한 하기 화학식 1로 표시되는 트리페닐렌 유도체에 관한 것으로서, 하기 화학식 1을 기본 구조로 하고 있는 유도체들은 높은 유리 전이 온도(145℃ 이상)를 갖고 있으므로 이를 정공전달 물질로 사용하여 유기 발광 다이오드를 제작하면 발광 효율을 높이고 소자의 수명을 증가시킬 수 있는 것이다.

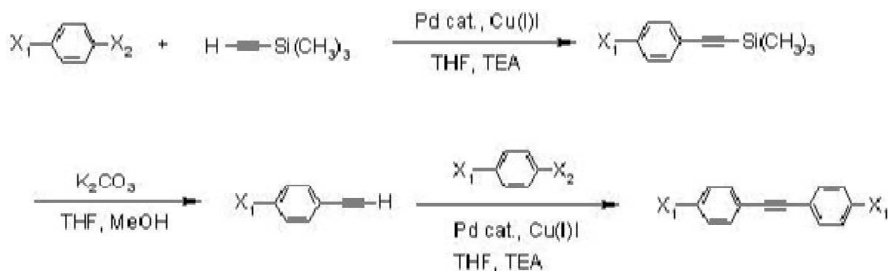
[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R1 또는 R2는 치환되거나 비치환된 6 내지 14개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시함. 상기 6 내지 14개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기의 예는 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 안트릴기 등을 포함한다.)

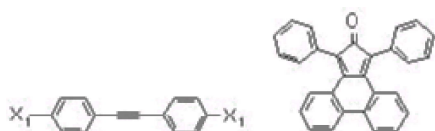
본 발명에 따른 트리페닐렌 유도체를 제조하는 과정을 이하에서 설명하기로 한다. 먼저, 본 발명자들은 하기의 반응식 1과 같은 합성 경로로 1-, 4-위치에서 서로 다른 두개의 할로 원자로 치환된 벤젠으로부터 하기 화학식 7의 비스(4-할로페닐)아세틸렌을 합성하였다.

[반응식 1]



(상기 반응식 1에서, X₁ 또는 X₂는 할로젠 원자로 X₂가 X₁보다 주기율표상에서 상위 주기에 해당되며 바람직하게는 X₁은 브롬 원자 또는 염소 원자이고, X₂는 요오드 원자 또는 브롬 원자를 나타냄. TEA = 트리에틸아민)

[화학식 7] [화학식 8]



(상기 화학식 7에서, X₁은 할로젠 원자로 바람직하게는 브롬 원자 또는 염소 원자를 나타냄.)

그리고, 상기 화학식 7의 비스(4-브로모페닐)아세틸렌과 상기 화학식 8의 펜사이클론(phencyclone)을 특별한 촉매 없이 자일렌 용매하에서 환류시켜 본 발명에 따른 트리페닐렌 유도체를 제조하기 위한 핵심 중간체인 하기 화학식 9의 디할로 화합물을 제조하였다. 여기서, 아래에 나타난 상기 화학식 9의 디할로 화합물과 다양한 2차 아민을 이용한 아민화 반응을 통하여 최종적으로 유기 발광 다이오드의 정공전달물질로 유용한 트리페닐렌 유도체를 제조하였다.

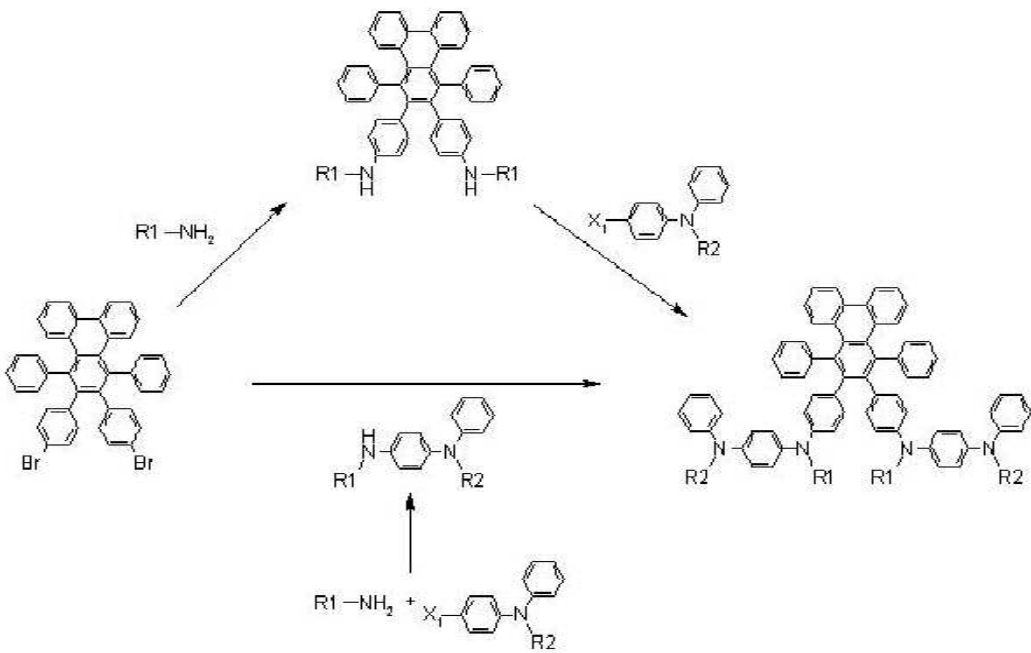
[화학식 9]



(상기 화학식 9에서, X_1 은 할로젠 원자로 바람직하게는 브롬 원자 또는 염소 원자를 나타냄.)

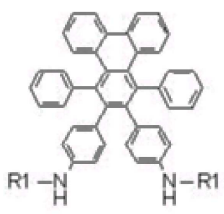
상기 화학식 9의 디할로 화합물로부터 높은 발광 효율과 긴 수명의 유기 발광 다이오드를 가능하게 하는 트리페닐렌 유도체의 정공전달물질을 제조하는 것은 하기의 반응식 2와 같이 두 가지 방법이 있다.

[반응식 2]



첫 번째 방법은 상기 반응식 2의 위쪽 경로에 나타난 바와 같이, 상기 화학식 9의 디할로 화합물과 $R1-NH_2$ (식중의 $R1$ 은 치환되거나 비치환된 6 내지 14개의 핵 탄소 원자를 갖는 아틸기를 표시함.)로 표시되는 1차 아민의 아민화 반응을 통하여 2차 아민인 하기 화학식 10의 화합물을 합성하였다.

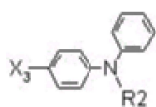
[화학식 10]



(상기 화학식 10에서, $R1$ 은 치환되거나 비치환된 6 내지 14개의 핵 탄소 원자를 갖는 아틸기를 표시함.)

이어서, 상기 화학식 10의 2차 아민을 페닐기에 할로젠 원자가 치환된 하기 화학식 11의 3차 아민 화합물과 반응시켜 최종적으로 본 발명에 따른 화학식 1의 트리페닐렌 유도체를 합성하는 방법이다.

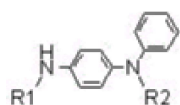
[화학식 11]



(상기 화학식 11에서, X₃는 할로젠 원자를 표시하고, R₂는 치환되거나 비치환된 6 내지 14개의 핵 탄소 원자를 갖는 아틸기를 표시함.)

두 번째 방법은 상기 반응식 2의 아래쪽 경로에 나타난 바와 같이, R₁-NH₂(식중의 R₁은 치환되거나 비치환된 6 내지 14개의 핵 탄소 원자를 갖는 아틸기를 표시함.)로 표시되는 1차 아민과 상기 화학식 11의 3차 아민을 반응시켜 하기 화학식 12의 디아민 화합물을 먼저 합성하고, 상기 디아민 화합물을 상기 화학식 9의 디할로 화합물과 반응시켜 최종적으로 본 발명에 따른 화학식 1의 트리페닐렌 유도체를 합성하는 방법이다.

[화학식 12]



(상기 화학식 12에서, R₁ 또는 R₂는 치환되거나 비치환된 6 내지 14개의 핵 탄소 원자를 갖는 아틸기를 표시함.)

한편, 상기와 같은 방법으로 고성능의 유기 발광 다이오드에 유용한 정공전달물질을 제조하기 위해 각 단계에 사용되는 아민화 반응의 조건은 크게 두 가지 방법이 있다.

첫 번째 방법은 구리 촉매를 이용한 울만반응(Ullmann reaction)으로써, 특별히 제한되지는 않지만 반응에 사용되는 구리 촉매는 구리 분말이나 황산구리(CuSO₄)가 적당하고, 반응 염기는 포타시움 카보네이트나 소듐 카보네이트가 가장 적당하며, 반응 용매는 사용하지 않거나 고온의 끓는점을 가진 *N,N*-디메틸설폭사이드, 나이트로벤젠 또는 데칼린을 사용한다. 반응을 좀 더 원활히 수행하기 위해서는 크라운 에테르나 폴리(에틸렌 글리콜)를 사용하기도 한다.

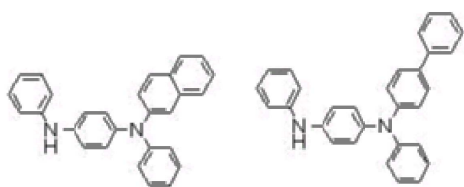
두 번째 방법은 팔라듐 촉매를 이용한 방법으로, 적당한 반응 용매 하에서 팔라듐 촉매, 포스핀 촉매 및 염기를 사용하여 아민화 반응을 수행하는 것으로 반응에 사용되는 팔라듐 촉매는 특별히 제한되지는 않지만 주로 팔라듐 아세테이트나 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0)을 사용하고, 포스핀 촉매도 특별히 제한되지는 않고 트리-(*o*-톨릴)포스핀, 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸, 트리-(*n*-부틸)포스핀 또는 트리-(*t*-부틸)포스핀 등을 사용한다. 반응 염기는 소듐 *t*-부톡시드 또는 포타시움 *t*-부톡시드 등의 금속 알콕시드류를 사용한다. 반응용매는 특별히 제한되지 않고 사용되는 시약에 대하여 반응성이 없고 반응을 원활히 진행될 수 있을 정도의 용해도를 가지고 있으면 된다. 구체적인 예로는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, *N,N*-디메틸포름아마이드, *N,N*-디메틸설폭사이드 등이 있다. 상기 반응에 사용되는 시약이나 반응 용매는 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

상기의 아민화 반응에 사용되는 상기 화학식 12의 구체적인 예는 하기 화학식 13 내지 하기 화학식 30으로 표시되는 화합물을 포함한다.

[화학식 13] [화학식 14]



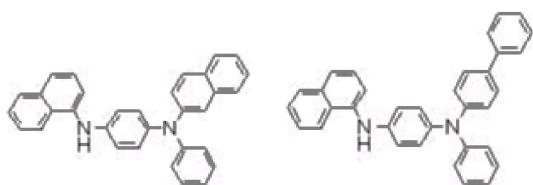
[화학식 15] [화학식 16]



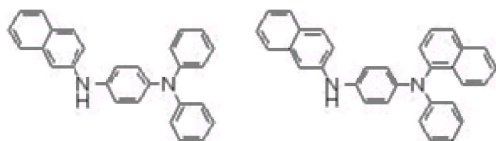
[화학식 17] [화학식 18]



[화학식 19] [화학식 20]



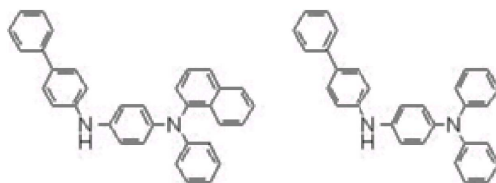
[화학식 21] [화학식 22]



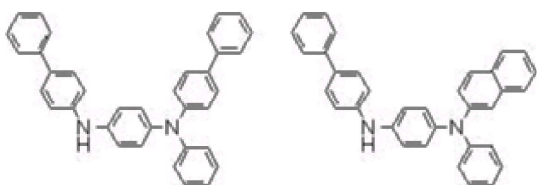
[화학식 23] [화학식 24]



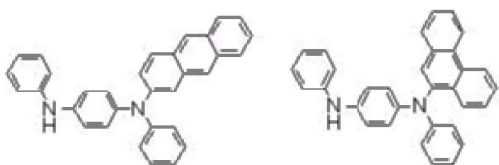
[화학식 25] [화학식 26]



[화학식 27] [화학식 28]

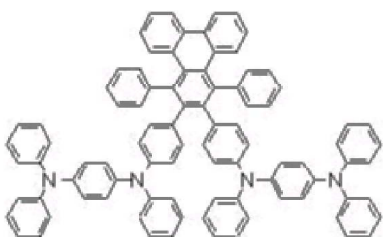


[화학식 29] [화학식 30]

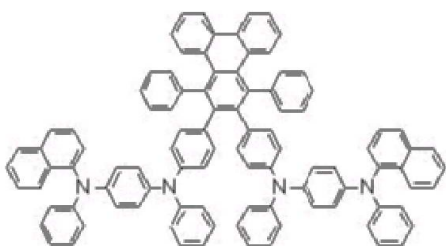


상기의 아민화 반응을 통하여 최종적으로 높은 발광 효율과 긴 수명의 유기 발광 다이오드를 가능하게 하는 정공전달물질의 구체적인 예는 하기 화학식 31 내지 하기 화학식 48로 표시되는 화합물을 포함한다. 하지만 본 발명은 이들로 한정되지는 않는다.

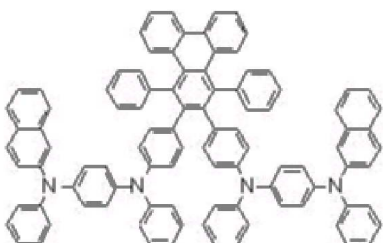
[화학식 31]



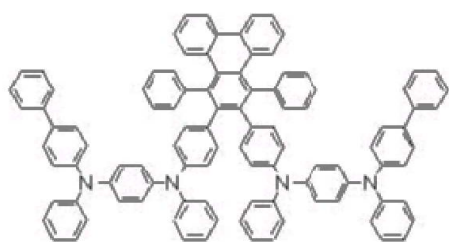
[화학식 32]



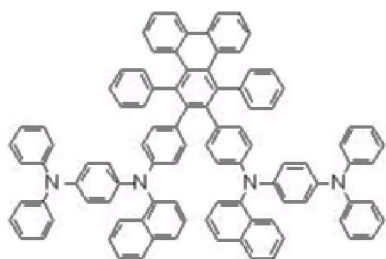
[화학식 33]



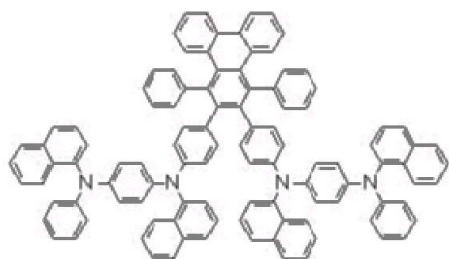
[화학식 34]



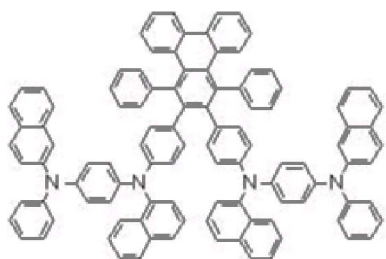
[화학식 35]



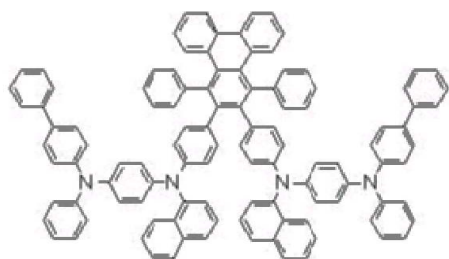
[화학식 36]



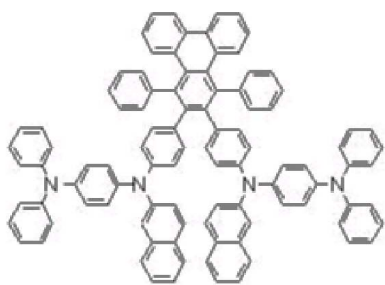
[화학식 37]



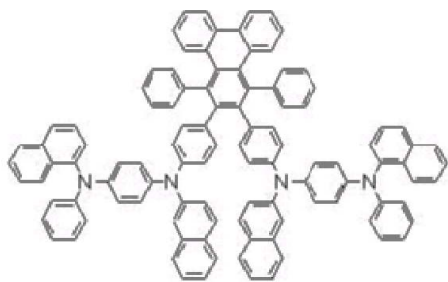
[화학식 38]



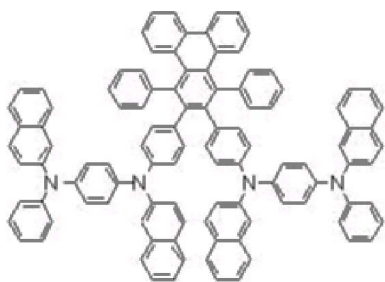
[화학식 39]



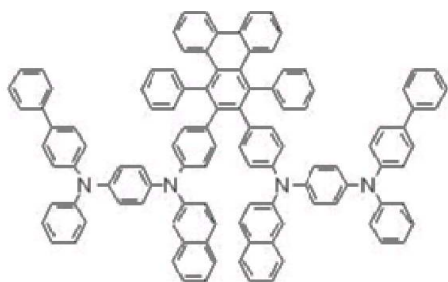
[화학식 40]



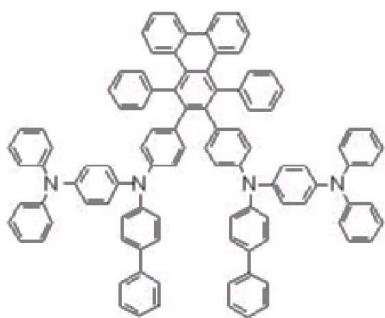
[화학식 41]



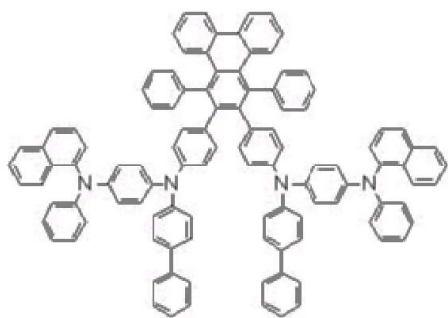
[화학식 42]



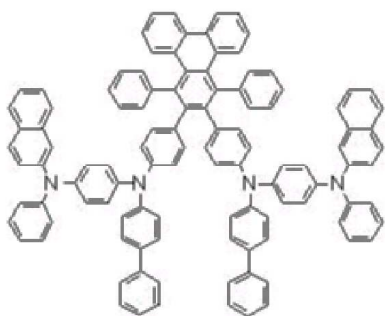
[화학식 43]



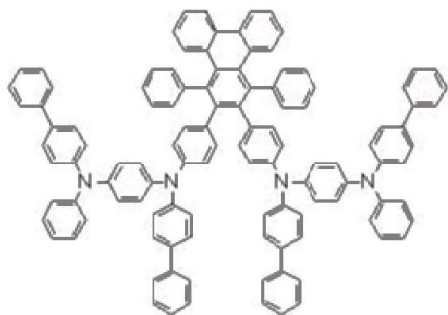
[화학식 44]



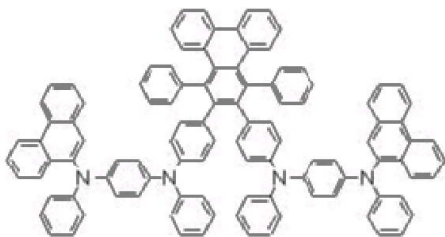
[화학식 45]



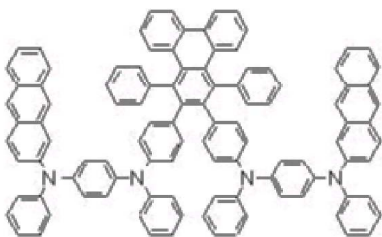
[화학식 46]



[화학식 47]

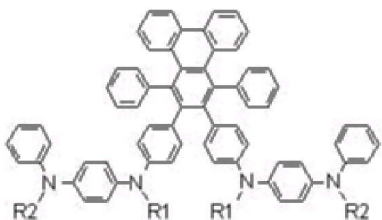


[화학식 48]



본 발명에 따른 하기 화학식 1의 트리페닐렌 유도체는 상기와 같은 방법으로 제조가 가능하며, 이를 유기 발광 다이오드의 정공전달물질로 사용하면 고 발광 효율을 얻을 수 있고 유리전이 온도가 높기 때문에 우수한 내구성을 갖는 소자를 제작할 수 있다. 여기에서 정공전달물질은 정공주입층, 정공수송층은 물론 때로는 발광층에 사용하는 재료를 말한다. 하기 화학식 1의 화합물은 발광층에 사용되는 발광 재료의 발광색상 즉, 청색, 녹색 또는 적색에 관계없이 모두 정공전달물질로 사용이 가능하므로 총 천연색의 표시장치를 제작하는데 효과적으로 사용되어 내구성이 우수한 고성능의 총 천연색 표시장치 제작을 가능하게 한다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R1 또는 R2는 치환되거나 비치환된 6 내지 14개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 표시함.)

상기와 같은 방법으로 합성된 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 트리페닐렌 유도체들에 대해 고순도를 요구하는 유기 발광 다이오드의 특성상 재결정과 승화법을 이용하여 정제를 실시하였다. 합성에 대한 자세한 설명은 아래의 합성예에서 기술하였다. 이러한 정제과정을 거쳐 제조된 화학식 31과 화학식 35로 표시되는 화합물의 물성 및 광화학적 특성을 아래의 표 1에 나타내었다.

[표 1]

화합물	UV $\lambda_{\max}$ (nm)	PL (nm)	mp (℃)	Tg (℃)	Td (℃)
화학식 31	349	503	318	151	501
화학식 35	383	494	277	172	506

(상기 표 1에서 사용된 약자는 다음과 같다. UV = 자외선 흡수, PL = 광 발광(photoluminescence), mp = 녹는점, Tg = 유리전이온도, Td = 분해점(1% 중량손실온도))

광학적 특성을 확인하기 위하여 상기 화학식 31의 화합물과 상기 화학식 35의 화합물에 대해 각각의 UV 최대 흡수 파장($\lambda_{\max}$)을 측정한 결과 각각 349nm와 383nm이었으며, 이에 대한 측정 결과를 도 1과 도 2에 각각 나타내었다.

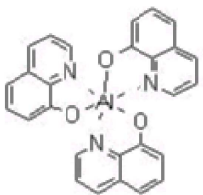
그리고, 이 최대 흡수파장을 여기파장으로 하여, 화학식 31의 화합물과 화학식 35의 화합물 각각에 대해 광 발광(PL) 스펙트럼을 측정하였고, 각각의 최대피크는 503nm와 494nm에서 측정 되었다. 도 1에서는 상기 화학식 31의 화합물에 대한 UV/Vis. 및 형광 스펙트럼 측정 결과를, 도 2에서는 상기 화학식 35의 화합물에 대한 UV/Vis. 및 형광 스펙트럼 측정 결과를 나타내었으며, 이는 청색 내지 청록색 발광을 하고 있음을 알 수 있다.

또한, 각각의 재료에 대하여 열적 안정성을 확인하기 위하여 시차주사열량계(DSC)와 열중량분석기(TGA)를 이용하여 측정하였다. 시차주사열량계 측정 결과, 화학식 31의 화합물과 화학식 35의 녹는점은 각각 318℃와 277℃이고 유리전이온도는 각각 151℃와 172℃로 150℃ 이상에서 관측되었다. 따라서 종래의 정공전달물질로 사용되었던 것 중에서 비교적 높은 유리전이 온도를 갖고 있는 2-TNATA[4,4',4''-트리스(N-(나프틸렌-2-일)-N-페닐아미노)-트리페닐아민]보다도 현저하게 높은 유리전이온도를 갖고 있으므로 열적안정성이 우수하여 이를 소자에 적용하면 긴 수명의 소자 제작이 가능하다. 화학식 31의 화합물과 화학식 35의 화합물에 대한 시차주사열량계 측정 결과는 도 3과 도 4에 나타내었다.

열중량분석기(TGA) 측정 결과, 상기 화학식 31의 화합물과 상기 화학식 35의 1%의 중량 손실이 각각 501℃와 506℃에서 관측되었다. 따라서 고온에서도 열적 안정성을 갖고 있으므로 소자 제작 과정에서 진공 증착 시킬 때 분해 될 우려가 없으므로 효과적인 소자의 제작이 가능하다. 상기 화학식 31의 화합물과 상기 화학식 35의 화합물에 대한 열중량분석기 측정 결과는 도 5와 도 6에 나타내었다.

한편, 위와 같은 본 발명에 따른 정공전달물질을 이용하여 아래의 실시예와 같이 유기 발광 다이오드를 제작하였고, 전기 발광 특성을 측정한 결과를 하기의 표 2에 표시하였다. 표 2는 하기 화학식 48로 표시되는 Alq_3 [트리스(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄(III)]를 발광층 재료로 사용한 유기 발광 다이오드에 대한 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1의 결과를 나타낸 것이다.

[화학식 48]



[표 2]

	정공주입층	층두께 (Å)	인가전압 (V)	전류밀도 (mA/cm ²)	휘도 (cd/m ²)	최고휘도 (cd/m ²)	발광효율 (lm/W)	발광효율 (cd/A)
실시예 1	화학식 31	600	8	5.39	174	25570	1.27	3.23
실시예 2	화학식 35	300	8	31.83	968	18780	1.19	3.04
실시예 3	화학식 35	400	8	33.02	1167	26820	1.39	3.53
실시예 4	화학식 35	500	8	15.00	465	25950	1.22	3.10
실시예 5	화학식 35	600	8	5.44	147	21140	1.06	2.71

비교예 1	2-TNATA	600	8	0.52	1.74	15780	0.13	0.33
-------	---------	-----	---	------	------	-------	------	------

상기 표 2는 발광층의 재료를 Alq_3 로 사용하고 동일한 8V의 인가전압에서, 화학식 31의 화합물과 화학식 35의 화합물을 정공전달물질, 구체적으로 정공주입층의 재료로 사용하여 유기 발광 다이오드를 제작하여 발광 특성을 측정한 결과이다. 화학식 35 화합물은 두께를 각각 300Å(실시예 2), 400Å(실시예 3), 500Å(실시예 4), 600Å(실시예 5)으로 다르게 제작하고 화학식 31의 화합물과 비교 물질인 2-TNATA는 600Å으로 소자를 제작하여 발광 특성을 알아보았다(실시예 1, 비교예 1). 화학식 31의 화합물과 화학식 35의 화합물을 정공전달물질로 사용한 경우, 증착 두께에 관계없이 비교물질인 2-TNATA보다 전류 밀도, 휘도, 최고 휘도 그리고 발광 효율 모든 면에서 아주 우수한 발광 특성을 나타내었다. 동일한 600Å 두께에서 화학식 31의 화합물이 화학식 35의 화합물 보다 좀더 우수한 발광 특성을 나타내었고, 상기 화학식 35의 화합물을 증착 두께 별로 비교하면 400Å으로 증착하였을 때(실시예 3) 가장 우수한 발광 특성을 나타내었다.

이하, 본 발명을 합성에, 실시예와 비교예를 참조하여 더욱 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 합성에, 실시예와 비교예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 합성예와 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[합성예 1]

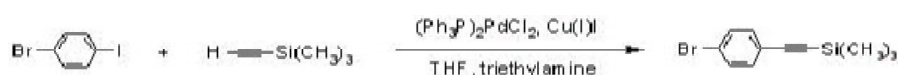
(4-브로모-페닐에티닐)-트리메틸-실란의 제조

250-ml, 3구 둥근바닥플라스크에 질소분위기 하에서 1-브로모-4-아이오도벤젠 50g(0.177mol)를 투입하고 테트라하이드로퓨란 500ml로 희석시켰다. 이 희석액에 트리페닐아민 54.3ml(0.389mol), 코퍼(I)아이오다이드 1.68g(8.84mmol), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II) 2.46g(3.50mmol)과 트리메틸실릴아세틸렌 25ml(0.177mol)를 투입하고 1일 동안 환류시켰다. 반응액을 포화 암모니움 클로라이드 수용액에 투입하고 디클로로메탄으로 추출하였다. 분리된 유기층을 포화 암모니움 클로라이드 수용액과 증류수로 연속 세척하고 마그네슘 설페이트로 건조시켰다. 이 유기층을 감압 하에서 농축시켜 흰색의 목적화합물 40.8g(수율 91%)을 얻었다.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.44(d, J = 8.5Hz, 2H), 7.32(d, J = 8.5Hz, 2H), 0.26(s, 9H).

(4-브로모-페닐에티닐)-트리메틸-실란의 합성 경로는 아래의 반응식 3과 같다.

[반응식 3]



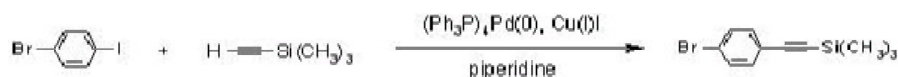
[합성예 2]

(4-브로모-페닐에티닐)-트리메틸-실란의 다른 제조

250-ml, 3구 둥근바닥플라스크에 질소분위기 하에서 1-브로모-4-아이오도벤젠 50g(0.177mol)를 투입하고 피페리딘 350ml로 희석시켰다. 이 희석액에 코퍼(I)아이오다이드 1.68g(8.84mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 4.08g(3.50mmol)과 트리메틸실릴아세틸렌 25ml(0.177mol)를 투입하고 2시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응액을 포화 암모니움 클로라이드 수용액에 투입하고 디클로로메탄으로 추출하였다. 분리된 유기층을 포화 암모니움 클로라이드 수용액과 증류수로 연속 세척하고 마그네슘 설페이트로 건조시켰다. 이 유기층을 감압 하에서 농축시켜 흰색의 목적화합물 44.3g(수율 99%)을 얻었다.

(4-브로모-페닐에티닐)-트리메틸-실란의 다른 합성 경로는 아래의 반응식 4와 같다.

[반응식 4]



[합성예 3]

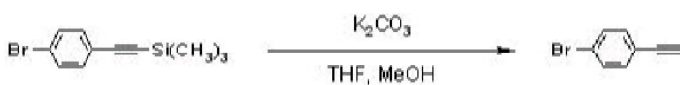
4-(브로모)페닐아세틸렌의 제조

250-ml, 3구 둥근바닥플라스크에 앞에서 제조된 (4-브로모-페닐에티닐)-트리메틸-실란 43g (0.170mmol), 테트라하이드로퓨란 160ml, 메탄올 200ml와 포타슘 카보네이트 45g을 차례로 투입하였다. 실온에서 1시간 동안 교반 후 여과하여 불용성 물질을 제거시키고 여과액을 감압 농축시켰다. 농축액에 증류수와 디클로로메탄을 투입하여 추출하고 유기층을 분리하였다. 분리된 유기층을 건조 후 다시 감압 농축하여 흰색의 목적화합물을 30.8g(수율 94%) 얻었다.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.47(d, J = 8.5Hz, 2H), 7.36(d, J = 8.5Hz, 2H), 3.13(s, 1H).

4-(브로모)페닐아세틸렌의 합성 경로는 아래의 반응식 5와 같다.

[반응식 5]



[합성예 4]

비스-(4-브로모페닐)아세틸렌(화학식 7의 한 종류)의 제조

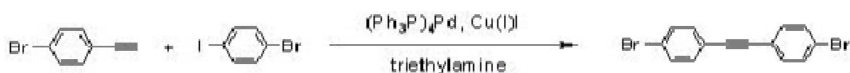
본 합성예에서는 비스-(4-브로모페닐)아세틸렌을 제조하였으며, 이는 화학식 7에서 할로젠 원자 X_1 이 브롬 원자인 경우이다.

250-ml, 3구 둥근바닥플라스크에 질소분위기 하에서 앞에서 제조한 4-(브로모)페닐아세틸렌 28g(0.155mol)을 투입하고 트리에틸아민 120ml로 희석시켰다. 이 희석액에 1-브로모-4-아이오도벤젠 43.8g(0.155mol), 코퍼(I)아이오다이드 1.47g (7.74mmol)과 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 3.57g(3.09mmol)을 투입하고 2시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응액에 메탄올을 가하고 얻어진 결정을 여과한 다음 메탄올로 세척하였다. 이 고체를 진공 건조하여 목적화합물 46.9g(수율 90%)을 얻었다.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.50(d, J = 8.3Hz, 2H), 7.39(d, J = 8.2Hz, 2H).

비스-(4-브로모페닐)아세틸렌의 합성 경로는 아래의 반응식 6와 같다.

[반응식 6]



[합성예 5]

2,3-비스-(4-브로모페닐)-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 9의 한 종류)의 제조

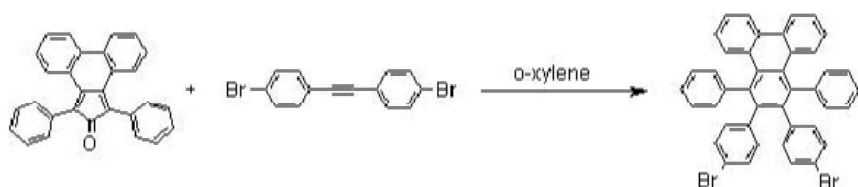
500-ml, 3구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 펜사이클론(phencyclone) 40g(0.105mol)을 o-자일렌 350ml로 희석시키고 앞에서 제조된 비스-(4-브로모페닐)아세틸렌 37.2g(0.110mol)을 투입하였다. 이 혼합액을 16시간 동안 환류시키고 실온으로 냉각한 다음 o-자일렌을 감압 하에서 농축하였다. o-자일렌이 약 40ml 정도 잔류하면 농축을 중단하고 다시 실온으로 냉각한다. 이 농축액에 메탄올 2000ml를 투입하여 고체를 석출시켰다. 석출된 고체를 여과하고 메탄올로 세척한 다음 진공건조하여 목적화합물 66.4g(수율 92%)을 얻었다.

^1H NMR (CDCl_3): δ 8.41(d, J = 7.8Hz, 2H), 7.56(d, J = 7.9Hz, 2H), 7.40(t, J = 8.0Hz, 2H), 7.14~7.09(m, 6H), 7.06(d, J = 6.8Hz, 4H), 7.03~7.00(m, 6H), 6.54(d, J = 6.8Hz, 4H).

MALDI-TOF mass($\text{M} + \text{H}^+$) : $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{Br}_2$: 689.2557(689.0401)

2,3-비스-(4-브로모페닐)-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 9의 한 종류)의 합성 경로는 아래의 반응식 7과 같다.

[반응식 7]



[합성예 6]

4-브로모트리페닐아민의 제조

본 합성예에서는 상기 화학식 11로 표시되는 일반식에서 R_2 가 페닐기이고 할로젠 원자 X_3 가 브롬 원자인 경우이다.

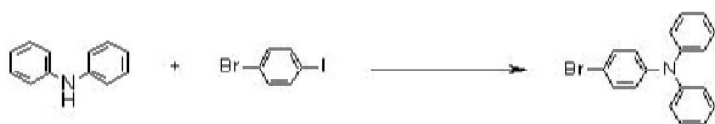
5000-ml, 4구 둥근바닥플라스크를 완전히 건조시킨 후 질소분위기 하에서 디페닐아민 300g(1.77mol)을 투입하고 무수 톨루엔 3000ml로 용해시켰다. 이 용액에 1-브로모-4-아이오도벤젠 651g(2.30mol), 트리(*o*-톨릴)포스핀 10.77g(35.4mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 16.2g(17.7mmol) 및 소듐 *t*-부톡사이드 255.7g(2.66mol)을 투입하였다. 이 혼합액을 1일 동안 환류시킨 후 40°C 로 냉각하고 톨루엔 500ml와 증류수 1000ml를 투입하고 목적화합물을 추출하였다. 분리된 유기층을 건조하고 감압 하에서 톨루엔 잔량이 약 500ml가 되도록 농축한 다음 3000ml의 메탄올을 가하여 고체를 생성시켰다. 생성된 고체를 여과 후 메탄올로 세척하고 진공건조하여 목적화합물 441.9g(수율 77%)을 얻었다.

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.33(d, J = 8.9Hz, 2H), 7.28~7.25(m, 4H), 7.08(d, J = 7.6Hz, 4H), 7.05(t, J = 7.4Hz, 2H), 6.95(d, J = 8.9Hz, 2H).

MALDI-TOF mass($\text{M} + \text{H}^+$) : $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrN}$: 323.9308(324.0310)

4-브로모트리페닐아민의 합성 경로는 아래의 반응식 8과 같다.

[반응식 8]



[합성예 7]

N,N,N'-트리페닐-벤젠-1,4-디아민(화학식 13)의 제조

본 합성예에서는 상기 화학식 12로 표시되는 일반식에서 R_1 과 R_2 가 각각 페닐기인 경우이다.

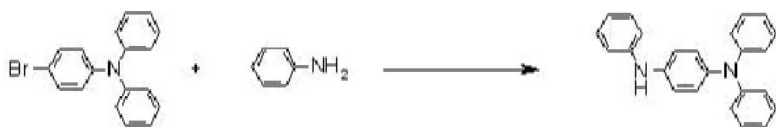
500-ml, 3구 둥근바닥플라스크를 완전히 건조시킨 후 질소분위기 하에서 앞에서 제조된 4-브로모트리페닐아민 20g (61.7mmol)을 투입하고 무수 톨루엔 170ml로 용해시켰다. 이 용액에 아닐린 6.74ml(74.0mmol), 트리-(*o*-톨릴)포스핀 0.374mg (1.23mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라디움(0) 0.565g(0.617mmol) 및 소듐 *t*-부톡시드 7.41g (77.1mmol)을 투입하였다. 이 혼합액을 65℃에서 1시간 동안 교반시키고 실온으로 냉각한 다음 셀라이트를 통과시켜 진공 여과하고 여액에 톨루엔 150ml와 증류수 150ml를 투입하여 추출하였다. 유기층을 분리하여 건조, 농축하여 생성된 조질 결정물을 에틸 아세테이트와 헥산을 이용하여 재결정화하고 진공건조하여 목적화합물 14.1g(수율 68%)을 얻었다.

^1H NMR (DMSO- d_6): δ 8.14(s, NH, 1H), 7.26~7.20(m, 6H), 7.07~7.04(m, 4H), 6.98~6.93(m, 8H), 6.80(t, J =7.2Hz, 1H).

MALDI-TOF mass($M+H^+$): C₂₄H₂₀N₂: 337.2194(337.1626)

N,N,N'-트리페닐-벤젠-1,4-디아민의 합성 경로는 아래의 반응식 9와 같다.

[반응식 9]



[합성예 8]

N,N-디페닐-N'-(1-나프틸)벤젠-1,4-디아민(화학식 17)의 제조

본 합성예에서는 상기 화학식 12로 표시되는 일반식에서 R1은 1-나프틸기이고 R2가 페닐기인 경우이다.

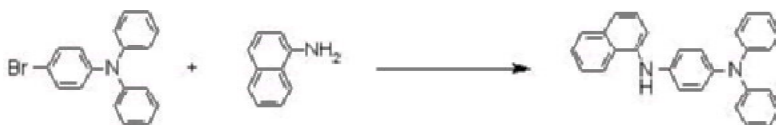
1000-ml, 3구 둥근바닥플라스크를 완전히 건조시킨 후 질소분위기 하에서 앞에서 제조된 4-브로모트리페닐아민 50g (0.154mol)을 투입하고 무수 톨루엔 400ml로 용해시켰다. 이 용액에 1-아미노나프탈렌 26.5g(0.185mol), 트리-*t*-부틸포스핀(10% 헥산 용액) 6.24g(30.8mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라디움(0) 1.41g (1.5mmol) 및 소듐 *t*-부톡시드 35.6g(0.370mol)을 투입하였다. 이 혼합액을 75℃에서 1시간 동안 교반시키고 실온으로 냉각한 다음 셀라이트를 통과시켜 진공 여과하고 여액에 톨루엔 300ml와 증류수 300ml를 투입하여 추출하였다. 유기층을 분리하여 건조, 농축하여 생성된 조질 결정물을 에틸 아세테이트와 헥산을 이용하여 재결정화하고 진공건조하여 목적화합물 45.3g(수율 76%)을 얻었다.

^1H NMR (DMSO- d_6): δ 8.24(s, NH, 1H), 8.22~8.20(m, 1H), 7.90~7.88(m, 1H), 7.54~7.49(m, 3H), 7.40(t, J =6.4Hz, 1H), 7.32(d, J =6.2Hz, 1H), 7.27(t, J =6.8Hz, 4H), 7.09(d, J =7.3Hz, 2H), 7.00~6.95(m, 8H).

MALDI-TOF mass($M+H^+$): C₂₈H₂₂N₂: 387.2134(387.1783)

N,N-디페닐-N'-(1-나프틸)벤젠-1,4-디아민(화학식 17)의 합성 경로는 아래의 반응식 10과 같다.

[반응식 10]



[합성예 9]

2,3-비스-(4-(1-나프틸아미노)페닐)-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 10의 한 종류)의 제조

본 합성예에서는 상기 화학식 10으로 표시되는 일반식에서 R1이 1-나프틸기인 경우이다.

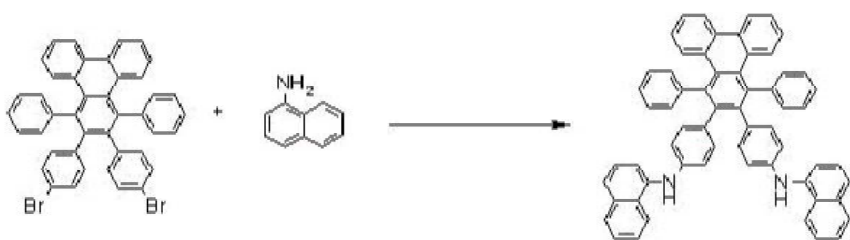
250-ml, 3구 둥근바닥플라스크를 완전히 건조시킨 후 질소분위기 하에서 앞에서 제조된 2,3-비스-(4-브로모페닐)-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 9) 8.5g(12.3mmol)을 투입하고 무수 톨루엔 80ml로 용해시켰다. 이 용액에 1-아미노나프탈렌 4.23g(29.5mmol), 트리(*o*-톨릴)포스핀 0.374mg(1.23mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라디움(0) 56mg(0.062mmol) 및 소듐 *t*-부톡사이드 2.96g(30.8mmol)을 투입하였다. 이 혼합액을 6시간 동안 환류시키고 실온으로 냉각한 다음 메탄올 400ml를 투입하였다. 생성된 고체를 여과하고 메탄올로 세척하여 조생성물을 얻었다. 얻어진 조생성물에 에틸 아세테이트와 헥산을 이용하여 재결정화하고 진공건조하여 목적화합물 8.8g(수율 88%)을 얻었다.

^1H NMR (DMSO- d_6): δ 8.55(d, J = 7.6Hz, 2H), 8.09(d, J = 7.4Hz, 2H), 8.01(s, 2H), 7.82(d, J = 7.3Hz, 2H), 7.53~7.38(m, 10H), 7.25~7.02(m, 16H), 6.68(d, J = 8.5Hz, 4H), 6.61(d, J = 8.5Hz, 4H).

MALDI-TOF mass($M+H^+$) : C₆₂H₄₂N₂: 815.4881(815.3348)

2,3-비스-(4-(1-나프틸아미노)페닐)-1,4-디페닐-트리페닐렌의 합성 경로는 아래의 반응식 11과 같다.

[반응식 11]



[합성예 10]

2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-페닐아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 31)의 제조

본 합성예는 위에서 제조된 2,3-비스-(4-브로모페닐)-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 9의 한 종류)에, 디아민류로 아민화 반응을 유도하여, 본 발명에 따라 화학식 1로 표시되는 트리페닐렌 유도체의 바람직한 실시형태 중 하나로써 화학식 31로 표시되는 2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-페닐아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌을 제조하는 일 실시예에 관한 것이다. 본 합성예에서 아민화 반응의 조건으로는 구리촉매를 이용한 울만반응을 이용하였다.

250-ml, 3구 둥근바닥플라스크에 앞에서 제조된 2,3-비스-(4-브로모페닐)-1,4-디페닐-트리페닐렌 30.0g(0.0434mol)에, 역시 앞에서 제조한 N,N,N'-트리페닐-벤젠-1,4-디아민 32.2g(0.0956mol)과, 포타시움 카보네이트 18.02g(0.130mol) 그리고 구리 분말 0.414g(6.5mmol)을 투입한다. 반응 용기를 가열하여 220℃~230℃에서 20시간 동안 교반 후 반응액이 굳지 않도록 적당량의 N,N-디메틸포름아마이드를 투입하면서 60℃로 반응액을 냉각시켰다. 헤팅액에 테트라하이드로퓨란을 투입하고 여과하여 불용성 물질을 제거시켰다. 여과액을 적당히 농축하고 과량의 메탄올을 투입하여 목적화합물을 고체로 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 증류수와 메탄올로 차례로 세척한 후 진공건조하여 목적화합물 49.1g(수율 94%)을 얻었다.

^1H NMR (DMSO- d_6): δ 8.56(d, J = 8.1Hz, 2H), 7.58(d, J = 8.5Hz, 2H), 7.44(t, J = 7.6Hz, 2H), 7.23(t, J = 7.9Hz, 8H), 7.19~7.14(m, 10H), 7.09(t, J = 3.4Hz, 4H), 7.04(t, J = 7.6Hz, 2H), 6.97~6.92(m, 12H), 6.88(t, J = 7.6Hz, 2H), 6.84(d, J = 8.8Hz, 4H), 6.80(d, J = 7.9Hz, 4H), 6.71(d, J = 8.8Hz, 4H), 6.66(d, J = 8.5Hz, 4H), 6.62(d, J = 8.5Hz, 4H).

MALDI-TOF mass($M+H^+$) : C₉₀H₆₄N₄: 1201.3193(1201.5131)

EA : C, 89.8741%; H, 5.3812%; N, 4.7065%(C, 89.97%; H, 5.37%; N, 4.66%)

UV($\lambda_{\max}$) : 349nm

PL : 503nm

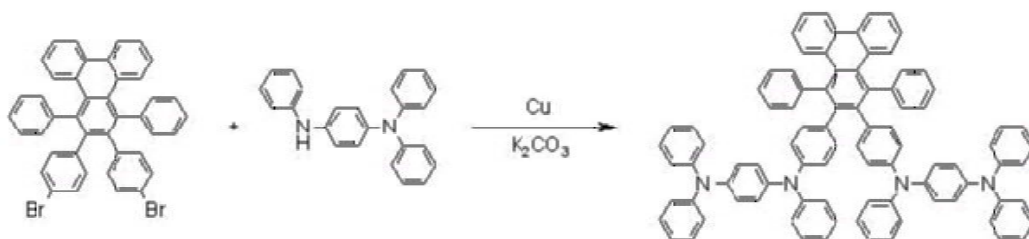
녹는점(mp) : 318℃

유리전이온도(Tg, DSC에 의한 측정) : 151℃

1% 중량손실온도(TGA에 의한 측정) : 501℃

화학식 31의 합성 경로는 아래의 반응식 12와 같다.

[반응식 12]



[합성예 11]

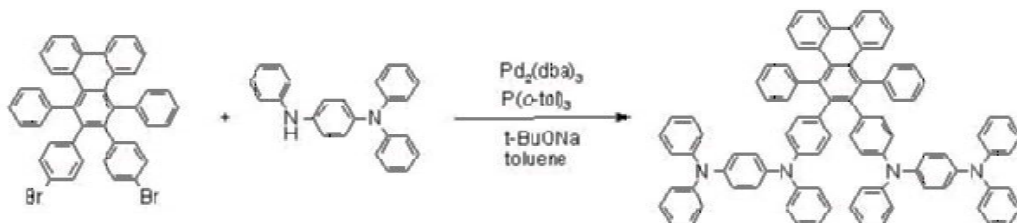
2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-페닐아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 31)의 다른 제조

본 합성예는 위의 합성예 10과 같이 화학식 31로 표시되는 2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-페닐아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌을 제조하는 일 실시예에 관한 것이지만, 합성예 10과 다르게 본 합성예에서는 아민화 반응의 조건으로는 구리 촉매 대신 팔라듐 촉매를 사용하였다.

1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 앞에서 제조된 2,3-비스-(4-브로모페닐)-1,4-디페닐-트리페닐렌 52.0g (0.0753mol), 역시 앞에서 제조한 N,N,N'-트리페닐-벤젠-1,4-디아민 55.7g(0.166mol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.345g (0.377mmol), 트리-(*o*-톨릴)포스핀 0.229g(0.753mmol), 소듐 *t*-부톡사이드 17.4g(0.181mol) 그리고 톨루엔 420ml를 투입하였다. 반응액을 6시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 88.7g(수율 98%)을 얻었다.

화학식 31의 합성 경로는 아래의 반응식 13과 같다.

[반응식 13]



[합성예 12]

2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-페닐아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 31)의 또 다른 제조

본 합성예는 반응 촉매로 상기 합성예 11에서 사용한 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라디움(0)과 트리-(o-톨릴)포스핀 대신에 팔라디움 아세테이트와 트리-(t-부틸)포스핀을 사용한 것을 제외하고는 합성예 11과 동일한 방법으로 제조하여 목적화합물 86.0g(수율 95%)을 얻었다.

[합성예 13]

2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 35)의 제조

본 합성예는 위에서 제조된 2,3-비스-(4-(1-나프틸아미노)페닐)-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 10의 한 종류)과 4-브로모트리페닐아민(화학식 11의 한 종류)의 아민화 반응을 실시하여, 본 발명에 따라 화학식 1로 표시되는 트리페닐렌 유도체의 바람직한 실시형태 중 하나로써 화학식 35로 표시되는 2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌을 제조하는 일 실시예에 관한 것이다. 본 합성예에서 아민화 반응의 조건으로는 구리촉매를 이용한 울만반응을 이용하였다.

250-ml, 3구 둥근바닥플라스크에 앞에서 제조된 2,3-비스-(4-(1-나프틸아미노)페닐)-1,4-디페닐-트리페닐렌 35.0g (0.0429mol)에, 역시 앞에서 제조한 4-브로모트리페닐아민 30.6g(0.0945mol)과, 포타시움 카보네이트 17.8g (0.129mol) 그리고 구리 분말 0.409g(6.4mmol)을 투입한다. 반응 용기를 가열하여 220℃~230℃에서 30시간동안 교반 후 반응액이 굳지 않도록 적당량의 N,N'-디메틸포름아마이드를 투입하면서 60℃로 반응액을 냉각시켰다. 현탁액에 테트라하이드로퓨란을 투입하고 여과하여 불용성 물질을 제거시켰다. 여과액을 적당히 농축하고 과량의 메탄올을 투입하여 목적화합물을 고체로 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 증류수와 메탄올로 차례로 세척한 후 진공건조하여 목적화합물 49.2g(수율 88%)을 얻었다.

¹H NMR (DMSO-d₆): δ 8.52(d, J= 8.2Hz, 2H), 7.91(d, J= 8.3Hz, 2H), 7.75(d, J= 8.3Hz, 2H), 7.66(d, J= 8.4Hz, 2H), 7.49(d, J= 8.6Hz, 2H), 7.44~7.39(m, 6H), 7.26(t, J= 7.7Hz, 2H), 7.19(t, J= 7.7Hz, 8H), 7.15~7.11(m, 8H), 7.03~6.99(m, 8H), 6.94~6.90(m, 12H), 6.84(d, J= 8.8Hz, 4H), 6.68(d, J= 8.8Hz, 4H), 6.52(s, 6H).

MALDI-TOF mass(M+ H⁺) : C₉₈H₆₈N₄: 1301.2830(1301.5444)

EA : C, 90.5521%; H, 5.3045%; N, 4.2454%(C, 90.43%; H, 5.27%; N, 4.30%)

UV(λ_{max}) : 383nm

PL : 494nm

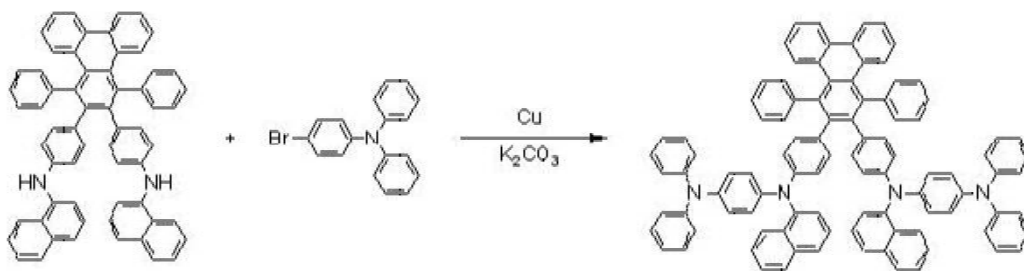
녹는점(mp) : 277℃

유리전이온도(Tg, DSC에 의한 측정) : 172℃

1% 중량손실온도(TGA에 의한 측정) : 506℃

화학식 35의 합성 경로는 아래의 반응식 14와 같다.

[반응식 14]



[합성예 14]

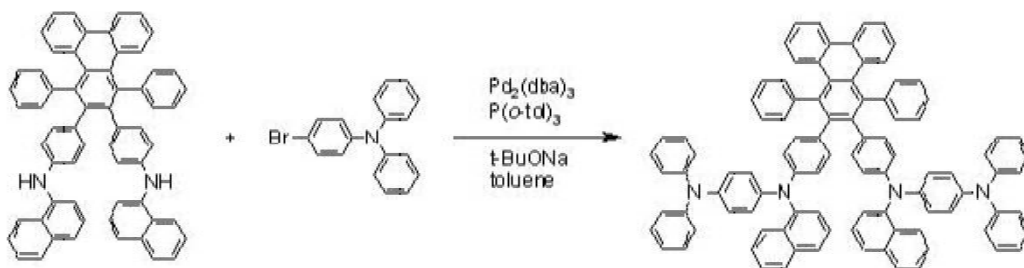
2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 35)의 다른 제조

본 합성예에는 위의 합성예 13과 같이 화학식 35로 표시되는 2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌을 제조하는 일 실시예에 관한 것이지만, 합성예 13과 다르게 본 합성예에서는 아민화 반응의 조건으로는 구리 촉매 대신 팔라듐 촉매를 사용하였다.

1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 앞에서 제조된 2,3-비스-(4-(1-나프틸아미노)페닐)-1,4-디페닐-트리페닐렌 45.0g (0.0552mol)에, 역시 앞에서 제조한 4-브로모트리페닐아민 39.4g(0.1215mol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) 0.253g(0.276mmol), 트리-(o-톨릴)포스핀 0.168g(0.552mmol), 소듐 t-부톡사이드 12.7g(0.133mol) 그리고 톨루엔 400ml를 투입하였다. 반응액을 8시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 64.7g(수율 90%)을 얻었다.

화학식 35의 합성 경로는 아래의 반응식 15와 같다.

[반응식 15]



[합성예 15]

2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 35)의 또 다른 제조

본 합성예에는 반응 촉매로 상기 합성예 14에서 사용한 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) 대신에 팔라듐 아세테이트를 사용한 것을 제외하고는 합성예 14와 동일한 방법으로 제조하여 목적화합물 65.4g(수율 91%)을 얻었다.

[합성예 16]

2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 35)의 또 다른 제조

본 합성예에는 반응 촉매로 상기 합성예 15에서 사용한 트리-(o-톨릴)포스핀 대신에 트리-(t-부틸)포스핀을 사용한 것을 제외하고는 합성예 15와 동일한 방법으로 제조하여 목적화합물 66.8g(수율 93%)을 얻었다.

[합성예 17]

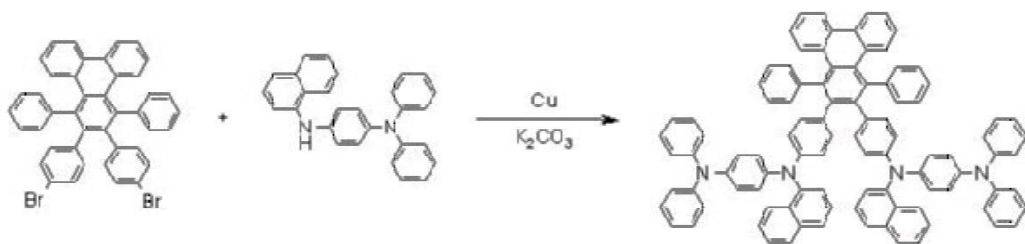
2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 35)의 또 다른 제조

본 합성예는 위에서 제조된 2,3-비스-(4-브로모페닐)-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 9의 한 종류)에, 디아민류(화학식 12)로 아민화 반응을 유도하여, 본 발명에 따라 화학식 1로 표시되는 트리페닐렌 유도체의 바람직한 실시형태 중 하나로써 화학식 35로 표시되는 2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌을 제조하는 일 실시예에 관한 것이다. 본 합성예에서 아민화 반응의 조건으로는 구리촉매를 이용한 울만반응을 이용하였다.

250-ml, 3구 둥근바닥플라스크에 앞에서 제조된 2,3-비스-(4-브로모페닐)-1,4-디페닐-트리페닐렌 20.0g(0.0290mol)에, 역시 앞에서 제조한 N,N-디페닐-N'-(1-나프틸)벤젠-1,4-디아민(화학식 17) 24.6g(0.0637mol)과, 포타시움 카보네이트 12.0g(0.087mol) 그리고 구리 분말 0.276g(4.3mmol)을 투입한다. 반응 용기를 가열하여 220℃~230℃에서 26시간 동안 교반 후 반응액이 굳지 않도록 적당량의 N,N-디메틸포름아마이드를 투입하면서 60℃로 반응액을 냉각시켰다. 현탁액에 테트라하이드로퓨란을 투입하고 여과하여 불용성 물질을 제거시켰다. 여과액을 적당히 농축하고 과량의 메탄올을 투입하여 목적화합물을 고체로 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 증류수와 메탄올로 차례로 세척한 후 진공건조하여 목적화합물 32.1g(수율 85%)을 얻었다.

화학식 35의 합성 경로는 아래의 반응식 16과 같다.

[반응식 16]



[합성예 18]

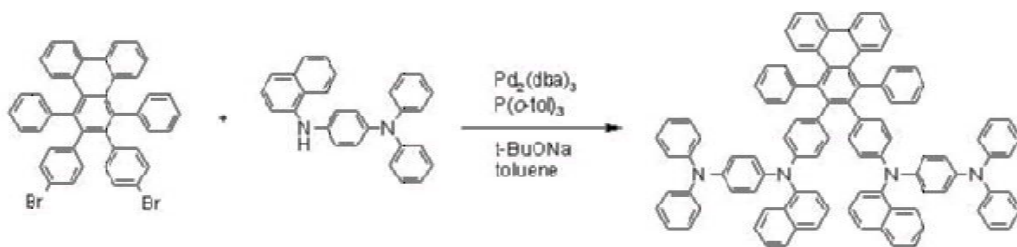
2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 35)의 또 다른 제조

본 합성예는 위의 합성예 17과 같이 화학식 35로 표시되는 2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌을 제조하는 일 실시예에 관한 것이지만, 합성예 17과 다르게 본 합성예에서는 아민화 반응의 조건으로는 구리 촉매 대신 팔라듐 촉매를 사용하였다.

1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 앞에서 제조된 2,3-비스-(4-브로모페닐)-1,4-디페닐-트리페닐렌 22.0g(0.0319mol)에, 역시 앞에서 제조한 N,N-디페닐-N'-(1-나프틸)벤젠-1,4-디아민(화학식 17) 27.1g(0.0701mol), 트리-(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.146g(0.159mmol), 트리-(o-톨릴)포스핀 0.097g(0.319mmol), 소듐 t-부톡사이드 7.35g(0.077mol) 그리고 톨루엔 220ml를 투입하였다. 반응액을 22시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 39.0g(수율 94%)을 얻었다.

화학식 35의 합성 경로는 아래의 반응식 17과 같다.

[반응식 17]



[합성에 19]

2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 35)의 또 다른 제조

본 합성에는 반응 촉매로 상기 합성에 18에서 사용한 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라디움(0)과 트리-(*o*-톨릴)포스핀 대신에 팔라디움 아세테이트와 트리-(*t*-부틸)포스핀을 사용한 것을 제외하고는 합성에 18과 동일한 방법으로 제조하여 목적화합물 38.6g(수율 93%)을 얻었다.

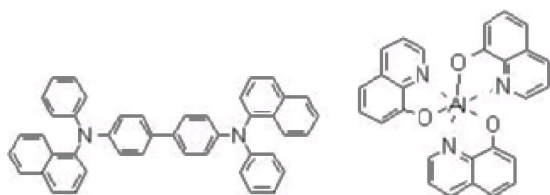
이하에서는 위와 같이 제조된 본 발명의 정공전달물질을 이용하여 유기 발광 다이오드를 제작한 실시예를 나타내었으며, 발광층의 재료로는 화학식 48의 Alq₃[트리스(8-히드록시퀴놀린) 알루미늄(III)]를 두께가 500Å이 되도록 증착시켜 발광층을 형성하였다. 앞선 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1은 화학식 31의 트리페닐렌 유도체를 정공전달물질로 사용하였다. 실시예 2 내지 실시예 5는 화학식 35의 트리페닐렌 유도체를 정공전달물질로 사용하였고, 각 실시예는 정공주입층의 두께를 달리하여 제작한 것을 특징으로 한다. 비교예 1은 종래에 널리 알려진 2-TNATA 를 실시예 1 및 실시예 5와 같은 두께로 발광층을 제작한 것이다.

[실시예 1]

2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-페닐아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 31)의 두께가 600Å인 유기 발광 다이오드 제작

25mm×75mm×1.1mm 크기의 유리 기판 상에 막 두께가 750Å 인 인듐 주석 산화물(ITO)의 투명성 양극을 형성시켰다. 상기 유리 기판을 진공 증착장치에 넣어 약 10⁻⁷torr로 감압하였다. 이어서 본 발명의 상기 화학식 31의 2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-페닐아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌을 두께가 600Å이 되도록 증착시켜 정공주입층을 형성시켰다. 이어서 하기 화학식 6의 NPB[N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘]를 두께가 200Å이 되도록 증착시켜 정공수송층을 형성하였다. 하기 화학식 48의 Alq₃[트리스(8-히드록시퀴놀린) 알루미늄(III)]를 두께가 500Å이 되도록 증착시켜 발광층을 형성하였다. 최종적으로 알루미늄과 리튬을 동시에 증착시켜 1000Å의 두께를 갖는 음극을 형성시켰다. 상기와 같이 제작된 유기 발광 다이오드에 0 ~ 15V의 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였다. 즉, 각각의 전압에서의 전류밀도, 휘도, 발광효율, EL 피크, 색좌표 그리고 최고휘도를 측정하였다. 그 결과의 일부는 하기의 표 2에 나타내었다.

[화학식 6] [화학식 48]



[실시예 2]

2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 35)의 두께가 300Å인 유기 발광 다이오드 제작

25mm×75mm×1.1mm 크기의 유리 기판 상에 막 두께가 750Å 인 인듐 주석 산화물(ITO)의 투명성 양극을 형성시켰다. 상기 유리 기판을 진공 증착장치에 넣어 약 10^{-7} torr로 감압하였다. 이어서 본 발명의 상기 화학식 35의 2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌을 두께가 300Å이 되도록 증착시켜 정공주입층을 형성시켰다. 이어서 상기 화학식 6의 NPB를 두께가 200Å이 되도록 증착시켜 정공수송층을 형성하였다. 상기 화학식 48의 Alq₃를 두께가 500Å이 되도록 증착시켜 발광층을 형성하였다. 최종적으로 알루미늄과 리튬을 동시에 증착시켜 1000Å의 두께를 갖는 음극을 형성시켰다. 상기와 같이 제작된 유기 발광 다이오드에 0 ~ 15V의 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였다. 즉, 각각의 전압에서의 전류밀도, 휘도, 발광효율, EL 피크, 색좌표 그리고 최고휘도를 측정하였다. 그 결과의 일부는 하기의 표 2에 나타내었다.

[실시예 3]

2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 35)의 두께가 400Å인 유기 발광 다이오드 제작

본 실시예 3은 상기 실시예 2에서 화학식 35의 2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌을 두께가 300Å 대신 400Å으로 늘린 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 유기 발광 다이오드를 제작하고 평가하였다. 그 결과는 하기의 표 2에 나타내었다.

[실시예 4]

2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 35)의 두께가 500Å인 유기 발광 다이오드 제작

본 실시예 4는 상기 실시예 2에서 화학식 35의 2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌을 두께가 300Å 대신 500Å으로 늘린 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 유기 발광 다이오드를 제작하고 평가하였다. 그 결과는 하기의 표 2에 나타내었다.

[실시예 5]

2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌(화학식 35)의 두께가 600Å인 유기 발광 다이오드 제작

본 실시예 5는 상기 실시예 2에서 화학식 35의 2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌을 두께가 300Å 대신 600Å으로 늘린 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 유기 발광 다이오드를 제작하고 평가하였다. 그 결과는 하기의 표 2에 나타내었다.

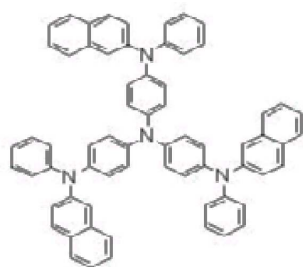
[비교예 1]

2-TNATA[4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N'-페닐아미노)-트리페닐아민]의 두께가 600Å인 유기 발광 다이오드 제작

비교예 1은 종래에 널리 알려진 2-TNATA 를 실시예 1 및 실시예 5와 같은 두께(600Å)로 정공주입층을 제작한 것이다.

상기 화학식 31의 2,3-비스-[4-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-페닐아미노)페닐]-1,4-디페닐-트리페닐렌 대신에 하기 화학식 4의 2-TNATA[4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N'-페닐아미노)-트리페닐아민]를 정공주입층으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 유기 발광 다이오드를 제작하고 평가하였다. 그 결과는 하기의 표 2에 나타내었다.

[화학식 4]



위와 같은 실시예 또는 비교예와 같이 유기 발광 다이오드를 제작하여 발광 특성을 측정한 결과는 하기의 표 2에 나타내었으며, 상기 표 2는 아래에 다시 기재하였다.

[표 2]

	정공주입층	층두께 (Å)	인가전압 (V)	전류밀도 (mA/cm ²)	휘도 (cd/m ²)	최고휘도 (cd/m ²)	발광효율 (lm/W)	발광효율 (cd/A)
실시예 1	화학식 31	600	8	5.39	174	25570	1.27	3.23
실시예 2	화학식 35	300	8	31.83	968	18780	1.19	3.04
실시예 3	화학식 35	400	8	33.02	1167	26820	1.39	3.53
실시예 4	화학식 35	500	8	15.00	465	25950	1.22	3.10
실시예 5	화학식 35	600	8	5.44	147	21140	1.06	2.71
비교예 1	2-TNATA	600	8	0.52	1.74	15780	0.13	0.33

발명의 효과

본 발명에 따른 트리페닐렌 유도체로써 정공전달물질은 150℃ 이상의 높은 유리전이온도와 높은 열분해 온도를 갖고 있으므로 열적안정성이 우수하고 이를 사용하여 유기 발광 다이오드를 제작하고 발광특성을 평가한 결과, 기존의 정공전달물질인 화학식 4의 2-TNATA보다 전류 밀도, 휘도, 최고 휘도 그리고 발광 효율 모든 면에서 아주 우수한 발광 특성을 나타내었다. 따라서 본 발명의 트리페닐렌 유도체를 정공주입층으로 사용하여 유기 발광 다이오드를 제작하면, 기존의 유기 발광 다이오드의 가장 큰 단점인 발광 휘도와 발광 효율이 낮은 문제를 동시에 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 유리전이온도도 높기 때문에 유기 발광 다이오드의 열적 안정성까지 뛰어나므로, 고성능의 유기 발광 다이오드의 제작이 가능하여 고효율, 고휘도 및 장수명이 요구되는 충전연색의 유기 발광 다이오드의 상용화에 크게 기여할 수 있다. 본 발명의 단순한 변형 또는 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함될 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 화학식 31의 트리페닐렌 유도체에 대한 UV/Vis. 및 형광(PL) 스펙트럼 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따른 화학식 35의 트리페닐렌 유도체에 대한 UV/Vis. 및 형광 스펙트럼 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 화학식 31의 트리페닐렌 유도체에 대한 시차주사열량계(DSC) 곡선 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 화학식 35의 트리페닐렌 유도체에 대한 시차주사열량계 곡선 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 화학식 31의 트리페닐렌 유도체에 대한 열중량분석기(TGA) 곡선 그래프이다.

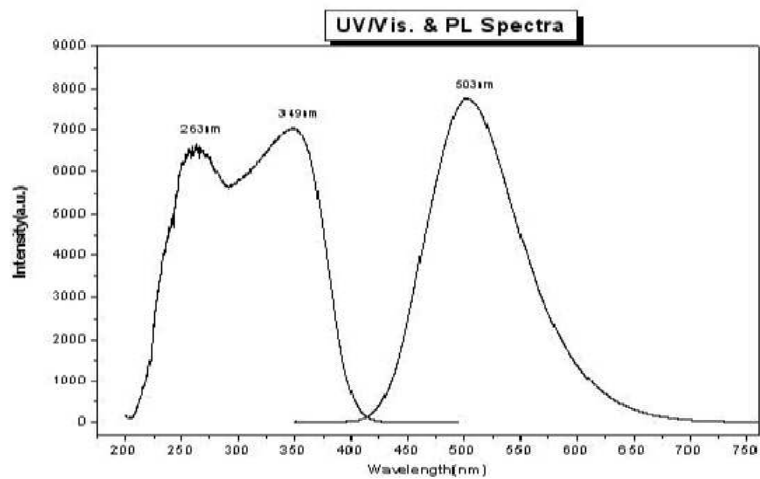
도 6은 본 발명에 따른 화학식 35의 트리페닐렌 유도체에 대한 열중량분석기 곡선 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 트리페닐렌 유도체를 이용하여 제작된 유기 발광 다이오드의 다층 구조를 나타내는 도면이다.

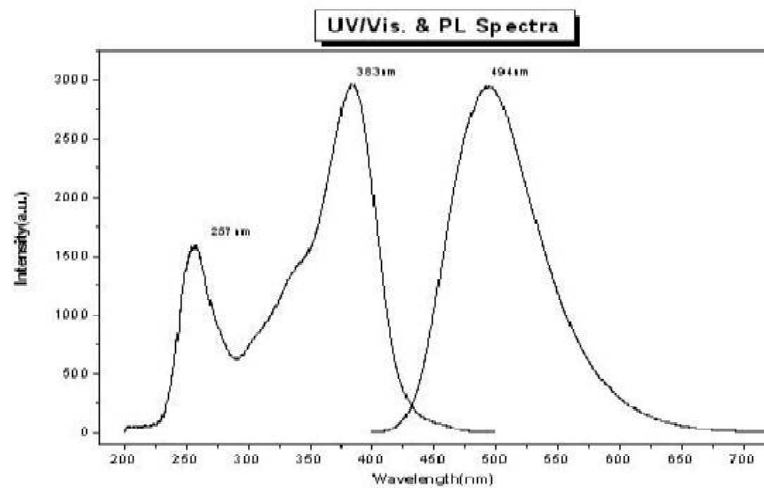
도 8은 본 발명에 따른 트리페닐렌 유도체를 이용하여 제작된 유기 발광 다이오드의 전기발광(EL) 스펙트럼 그래프이다.

도면

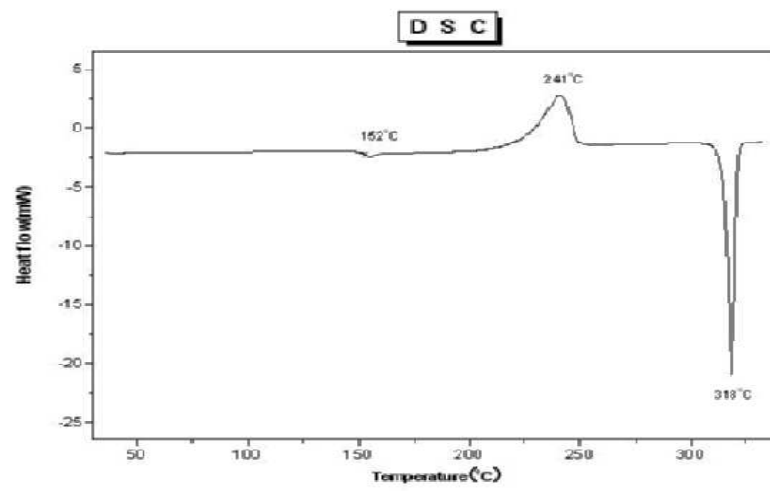
도면1



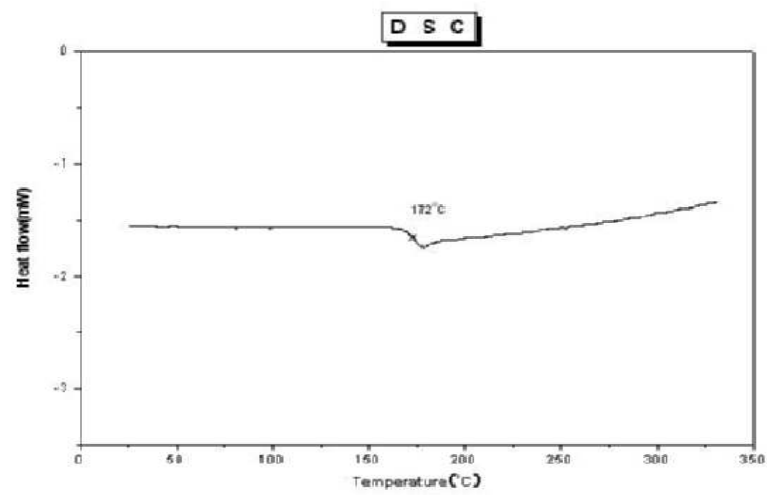
도면2



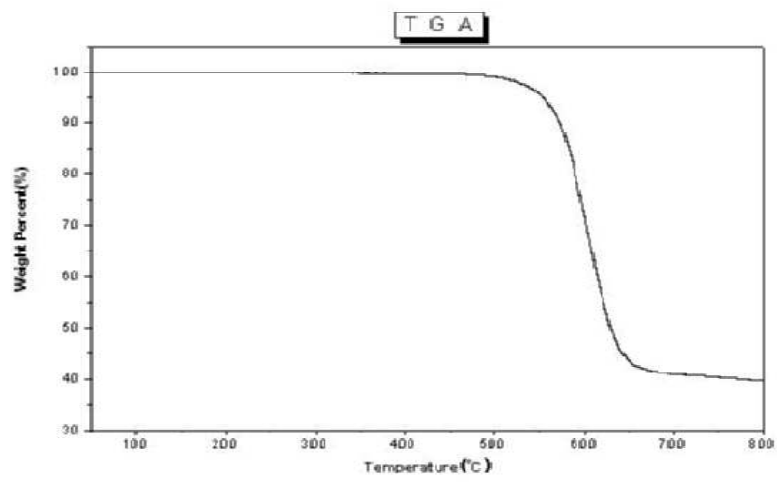
도면3



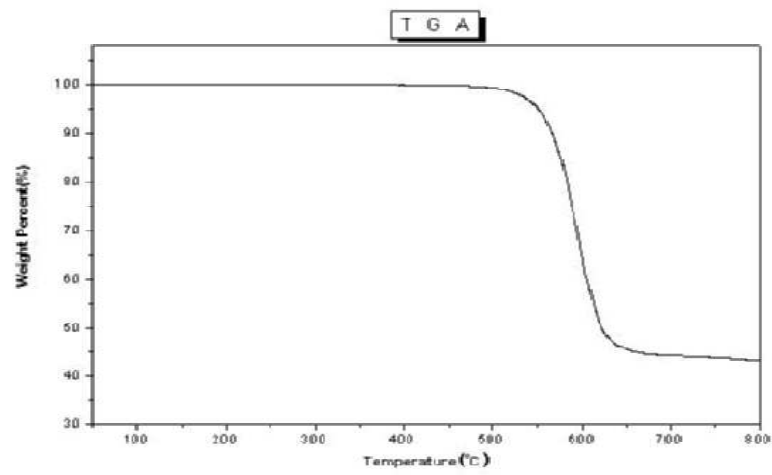
도면4



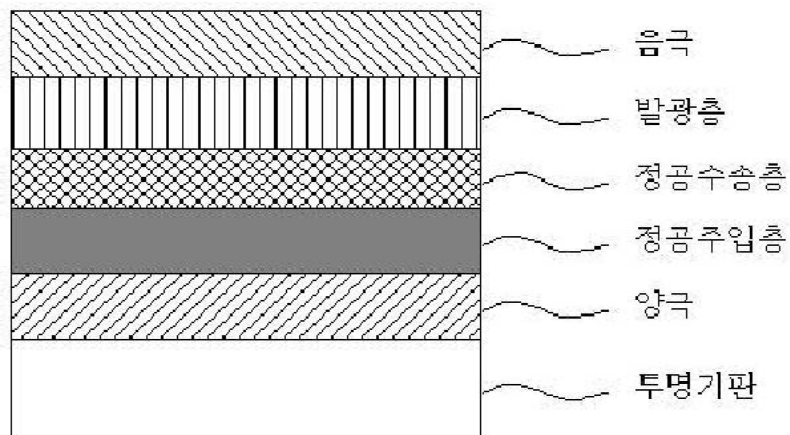
도면5



도면6



도면7



도면8

