



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0098240
(43) 공개일자 2011년09월01일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0017755

(22) 출원일자 2010년02월26일

심사청구일자 2010년02월26일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 가좌동 900

(72) 발명자

권순기

경남 진주시 평거동 들말홍한APT 110-1301호

박현태

경상남도 진주시 평거동 들말한보아파트

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박창희, 김종관, 권오식

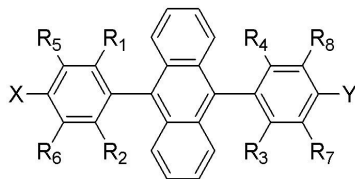
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 안트라센 유도체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 안트라센 유도체 및 이를 발광층에 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게 본 발명에 따른 안트라센 유도체는 하기 화학식 1로 표시되며, 대칭 또는 비대칭의 고도로 뒤틀린 안트라센 화합물인 것을 특징으로 한다.

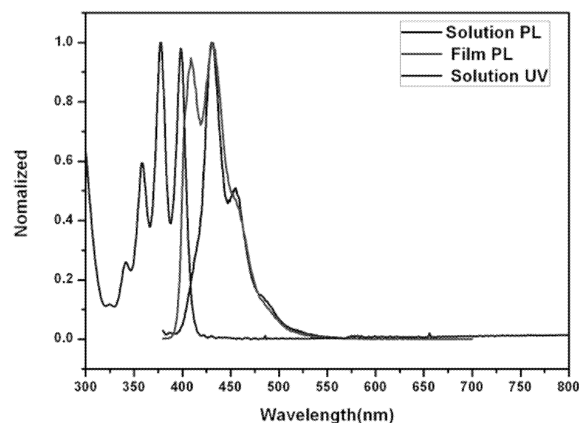
[화학식 1]



[상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, X 및 Y는 각각 발명의 상세한 설명에서 정의한 바와 같다.]

본 발명에 따른 청색 발광 물질은 발광 재료 뿐만 아니라 청색 형광용 호스트 재료로 사용될 수 있고 또한 유기 전기 발광 소자에 포함되어 색순도, 수명과 효율을 크게 향상시키고, 저전압 구동 및 소자의 안정성을 향상시킬 수 있으므로, 유기 전기 발광 소자의 발광재료 또는 발광 호스트 물질로서 유용하게 활용될 수 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

신민기

경상남도 진주시 하대동 한보3차아파트 2동 508호

김윤희

경남 진주시 평거동 들말홍한APT 110-1301호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 03-2009-0207 / 03-2010-0010

부처명 교육과학기술부 / 교육과학기술부

연구관리전문기관

연구사업명 기본연구자사업(신진연구) / 도약연구(중견연구자 지원사업-기초연구사업)

연구과제명 새로운 뒤틀린 limb 구조를 갖는 고효율 청색 발광 재료 개발 / 저탄소 녹색성장용 고효
율 유기반도체 재료개발

기여율

주관기관 기초연 / 공학연구원

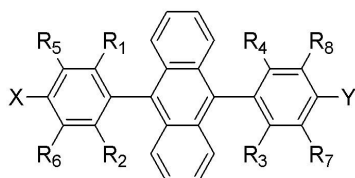
연구기간 2009년 5월 1일~2010년 4월 30일 / 2010년 3월 1일~2011년 2월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 안트라센 유도체.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

R₁ 내지 R₄ 중 반드시 하나 이상은 (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴이고, 나머지는 수소, (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴이고;

R₅ 내지 R₈ 중 반드시 하나 이상은 (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴이고, 나머지는 수소, (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴이고;

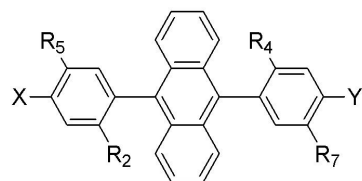
X 및 Y는 서로 독립적으로 수소, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고, 상기 X 및 Y의 아릴 또는 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 페난트릴, 인데닐, 아세나프틸, 티에닐, 피리딜, 카바졸릴, 옥사디아졸릴, 옥사졸릴, 트리아졸릴, 벤조티에닐, 퀴놀리닐, 아이소퀴놀릴, 디벤조퓨라닐, 티아졸릴 또는 티아디아졸릴로부터 선택된 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 안트라센 유도체.

[화학식 2]



[상기 화학식 2에서, X 및 Y는 화학식 1에서의 정의와 동일하고, R₂ 및 R₄ 중 반드시 하나 이상은 (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴이고, 나머지는 수소, (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴이고, R₅ 및 R₇ 중 반드시 하나 이상은 (C1-C30)알킬이고, 나머지는 수소, (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴이다.]

청구항 3

제 2항에 있어서,

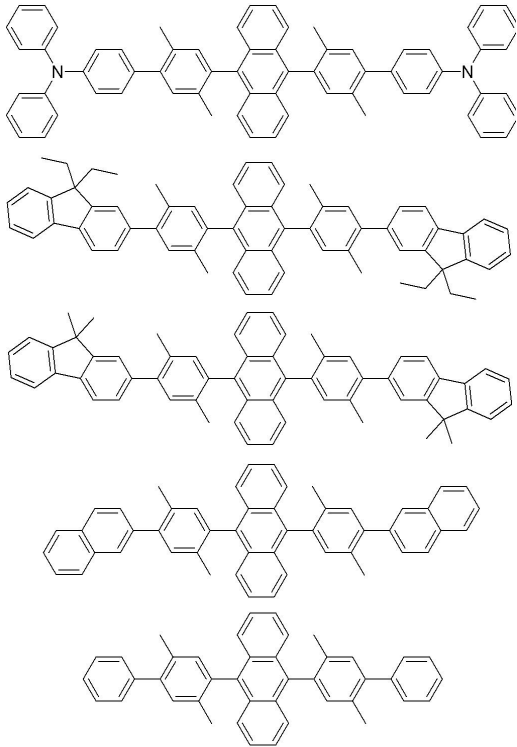
상기 X 및 Y는 서로 독립적으로 페닐, 바이페닐, 나프틸, 플루오레닐, 안트라세닐, 페난트릴, 인데닐, 아세나프틸, 티에닐, 피리딜, 카바졸릴, 옥사디아졸릴, 옥사졸릴, 트리아졸릴, 벤조티에닐, 퀴놀리닐, 아이소퀴놀릴, 디벤조퓨라닐, 티아졸릴 또는 티아디아졸릴이며, 상기 X 및 Y는 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, 모노 또는 디(C1-

C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 페난트릴, 인테닐, 아세나프틸, 티에닐, 피리딜, 카바졸릴, 옥사디아졸릴, 옥사졸릴, 트리아졸릴, 벤조티에닐, 퀴놀리닐, 아이소퀴놀릴, 디벤조퓨라닐, 티아졸릴 또는 티아디아졸릴로부터 선택된 하나 이상으로 더 치환될 수 있는 안트라센 유도체.

청구항 4

제 3항에 있어서,

하기 화합물로부터 선택되는 화합물.



청구항 5

양극, 음극 및 양 전극 사이의 발광층을 포함하는 유기 발광 소자에 있어서, 청구항 제1항 내지 제4항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 안트라센 유도체를 발광층에 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 안트라센 유도체는 호스트 물질로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 안트라센 유도체 및 이를 발광층에 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게 본 발명에 따른 안트라센 유도체는 대칭 또는 비대칭의 고도로 뒤틀린 안트라센 화합물인 것을 특징으로 한다.

배경 기술

[0002] 평판 표시소자는 최근들어 급성장세를 보이고 있는 인터넷을 중심으로 고도의 영상 정보화 사회를 지탱하는 매

우 중요한 역할을 수행하고 있다. 특히, 자체 발광형으로 저전압 구동이 가능한 유기전기발광소자(유기EL소자)는, 평판 표시소자의 주류인 액정디스플레이(liquid crystal display, LCD)에 비해 시야각 및 대조비 등이 우수하고, 백라이트가 불필요하여 경량 및 박형이 가능하며, 소비전력 측면에서도 유리한 장점을 가진다. 또한, 응답속도가 빠르며, 색 재현 범위가 넓어 차세대 표시소자로서 주목을 받고 있다.

[0003] 일반적으로, 유기EL소자는 투명전극으로 이루어진 양극(anode), 발광영역을 포함하는 유기박막 및 금속전극(cathode)의 순으로 유리기관 위에 형성된다. 이때, 유기박막은 발광층(emitting layer, EML) 외에 정공 주입층(hole injection layer, HIL), 정공 수송층(hole transport layer, HTL), 전자 수송층(electron transport layer, ETL) 또는 전자 주입층(electron injection layer, EIL)을 포함할 수 있으며, 발광층의 발광특성상 전자 차단층(electron blocking layer, EBL) 또는 정공차단층(hole blocking layer, HBL)을 추가로 포함할 수 있다.

[0004] 이러한 구조의 유기EL소자에 전기장이 가해지면 양극으로부터 정공이 주입되고 음극으로부터 전자가 주입되며, 주입된 정공과 전자는 각각 정공 수송층과 전자 수송층을 거쳐 발광층에서 재조합(recombination)하여 발광여기자(exitons)를 형성한다. 형성된 발광여기자는 바닥상태(ground states)로 전이하면서 빛을 방출하는데, 이때, 발광 상태의 효율과 안정성을 증가시키기 위해 발광 색소(게스트)를 발광층(호스트)에 도핑하기도 한다.

[0005] 한편, 1987년 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착체를 이용하고 있는 OLED를 개발하였다(Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987). 한편, 청색 발광 재료로서는 디페닐안트라센, 테트라페닐부타디엔, 디스티릴벤젠 유도체 등의 화합물이 개발되었으나, 박막 안정성이 떨어져 쉽게 결정화하는 경향을 갖는것으로 알려져 있다. 이다미즈코우산(出光興山)사에서 곁가지의 페닐기가 결정화를 방해하여 박막 안정성이 개선된 디페닐디스티릴계 청색 발광 재료를 개발하였으며[H. Tikailin, H. Higashi, C. Hosokawa, EP 388,768(1990)], 또한 아릴렌비닐렌 유도체인 두 개의 2,2-디페닐비닐기를 갖는 방향족 화합물인 DPVBi를 개발하였으며[Matsuura, M.; Kusumoto, T.; Tokailin, H. 미국특허 제5516577호, 1996.], 쿠슈 대학에서는 전자 당김체와 전자 공여체를 가져 박막 안정성이 개선된 디스티릴안트라센 유도체를 개발하였다[PRO. SPIE, 1910, 180 (1993)].

[0006] 한편, 현재까지 알려진 청색 발광 화합물은 다른 색상의 발광 화합물에 비하여 색순도와 발광효율이 떨어지며, 박막 안정성이 더 개선되어야 하므로, 청색 발광 소자나 충전연색 발광소자를 개발하기 위해서는 새로운 청색 발광재료의 개발이 시급한 과제이며, 또한 현재 사용되고 있는 청색 발광재료의 경우 약 20만원/g 정도의 가격으로 값이 매우 비싸기 때문에, 대면적의 총 충전연색 소자의 개발을 위해서는 저비용 고색순도의 청색 발광재료의 개발 역시 절실히 요구되고 있다. 이로 인하여 새로운 청색 발광 화합물 개발에 대한 필요성이 점차 높아지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

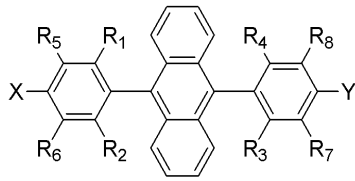
[0007] 본 발명자들은 기존 재료와 비교하여 회전장벽을 크게 함으로서 높은 유리전이온도를 가져 장기적인 열적 안정성을 증가시키고자 하였으며 고도의 비틀림구조와 페닐기의 오르토 치환체를 도입함으로서 안트라센기간의 상호작용을 최소화하여 용액 및 고체상의 발광스펙트럼과 전기발광스펙트럼이 모두 일치하게 하여 페닐의 치환기에 관계없이 높은 색순도를 얻을 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 높은 색순도와 높은 발광 효율의 특성을 갖는 안트라센 유도체 및 이를 발광재료(청색 발광 재료 및 청색 형광 호스트)로 포함하는 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 신규한 안트라센 유도체 및 이를 발광층에 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게 본 발명에 따른 안트라센 유도체는 하기 화학식 1로 표시되며, 대칭 또는 비대칭의 고도로 뒤틀린 안트라센 화합물인 것을 특징으로 한다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] [상기 화학식 1에서,

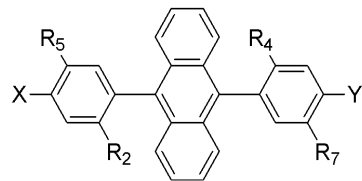
[0013] R_1 내지 R_4 중 반드시 하나 이상은 (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴이고, 나머지는 수소, (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴이고;

[0014] R_5 내지 R_8 중 반드시 하나 이상은 (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴이고, 나머지는 수소, (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴이고;

[0015] X 및 Y는 서로 독립적으로 수소, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고, 상기 X 및 Y의 아릴 또는 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 페난트릴, 인데닐, 아세나프틸, 티에닐, 피리딜, 카바졸릴, 옥사디아졸릴, 옥사졸릴, 트리아졸릴, 벤조티에닐, 퀴놀리닐, 아이소퀴놀릴, 디벤조퓨라닐, 티아졸릴 또는 티아디아졸릴로부터 선택된 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.]

[0016] 본 발명의 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2 의 화합물을 포함한다.

[0017] [화학식 2]

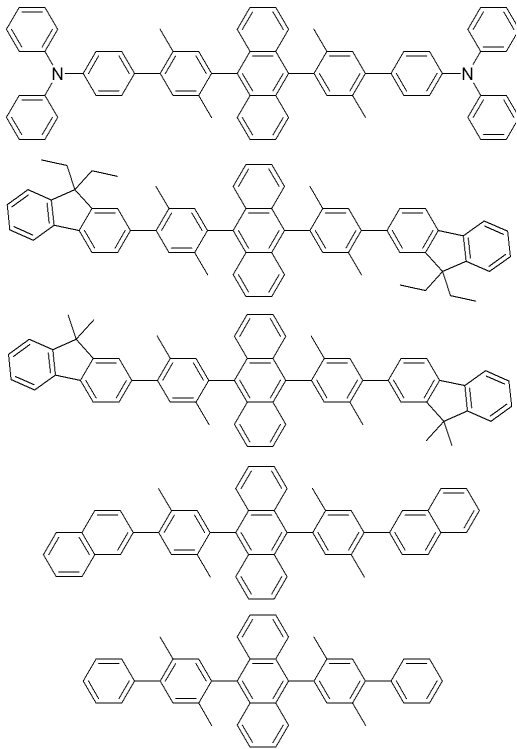


[0018]

[0019] [상기 화학식 2에서, X 및 Y는 화학식 1에서의 정의와 동일하고, R_2 및 R_4 중 반드시 하나 이상은 (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴이고, 나머지는 수소, (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴이고, R_5 및 R_7 중 반드시 하나 이상은 (C1-C30)알킬이고, 나머지는 수소, (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴이다.]

[0020] 상기 X 및 Y는 서로 독립적으로 페닐, 바이페닐, 나프틸, 플루오레닐, 안트라세닐, 페난트릴, 인데닐, 아세나프틸, 티에닐, 피리딜, 카바졸릴, 옥사디아졸릴, 옥사졸릴, 트리아졸릴, 벤조티에닐, 퀴놀리닐, 아이소퀴놀릴, 디벤조퓨라닐, 티아졸릴 또는 티아디아졸릴이며, 상기 X 및 Y는 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 페난트릴, 인데닐, 아세나프틸, 티에닐, 피리딜, 카바졸릴, 옥사디아졸릴, 옥사졸릴, 트리아졸릴, 벤조티에닐, 퀴놀리닐, 아이소퀴놀릴, 디벤조퓨라닐, 티아졸릴 또는 티아디아졸릴로부터 선택된 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.

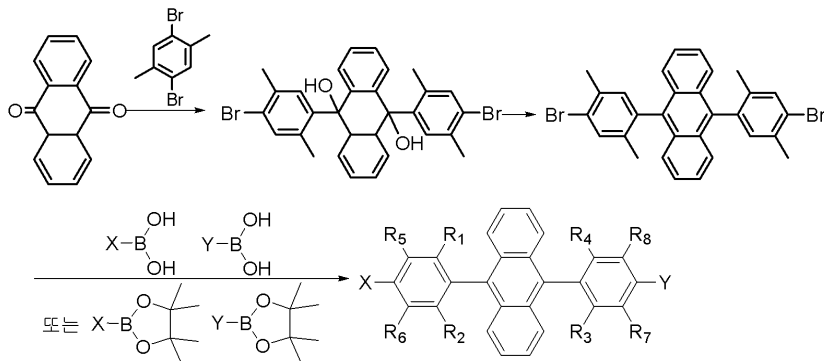
[0021] 본 발명의 안트라센 유도체는 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 하기 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.



[0022]

[0023] 본 발명의 안트라센 유도체는 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 제조될 수 있다.

[0024] [반응식 1]



[0025]

[0026] [상기 반응식 1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, X 및 Y는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

[0027] 상기 안트라센 화합물은 안트라센기와 치환기가 높은 회전장해를 갖는 고도로 뒤틀린 구조를 가져 높은 유리전이 온도를 나타내며 안트라센 분자간 상호작용이 최대한 억제되어 높은 색순도의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 따라서 본 발명에 따른 OLED는 소자 구동시 발생하는 구동열에 의한 열화 문제와 유기막 형성용 물질의 낮은 순도와 파이-스태킹(π -stacking)으로 인한 발광 특성 저하 및 색순도 감소 문제를 해결함으로써 발광 효율이 개선되는 동시에, 소자의 안정성이 향상되고, 강한 뒤틀림으로 인한 분자간 간섭이 줄어드는 이유로 인해서 고효율 고색순도의 전기 발광 소자를 구성한다.

[0028] 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 안트라센 유도체는 유기 발광 소자의 발광층 재료로 사용될 수 있으며, 또한 공지 청색 발광 화합물의 호스트 재료로 사용될 수도 있다.

[0029] 본 발명은 유기 전기 발광 소자를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 양극, 음극 및 양 전극 사이의 발광층을 포함하는 유기 전기 발광 소자에 있어서, 하기 화학식 1의 화합물을 안트라센 유도체를 발광층에 포함하는 유기 발광 소자이며, 상기 안트라센 유도체는 발광재료 및 호스트 물질로 사용된다.

발명의 효과

[0030]

본 발명에 따른 안트라센 유도체는 안트라센기와 치환기가 높은 회전장애를 갖는 고도로 뒤틀린 구조를 가져 높은 유리전이 온도를 나타내며 안트라센 분자간 상호작용이 최대한 억제되어 높은 색순도의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 따라서 본 발명에 따른 안트라센 유도체를 이용하여 발광층과 같은 유기막을 형성한 OLED는 소자 구동시 발생하는 구동열에 의한 열화 문제와 유기막 형성용 물질의 낮은 순도와 파이-스태킹(π -stacking)으로 인한 발광 특성 저하 및 색순도 감소 문제를 해결함으로써 발광 효율이 개선되는 동시에, 소자의 안정성이 향상되고, 강한 뒤틀림으로 인한 분자간 간섭이 줄어드는 이유로 인해서 고효율 고색순도의 전기 발광 소자를 구성할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 안트라센 유도체는 종래 알려져 있는 청색 형광 재료의 호스트 물질로 사용될 수 있다. 본 발명의 OLED는 우수한 순청색의 색 순도를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031]

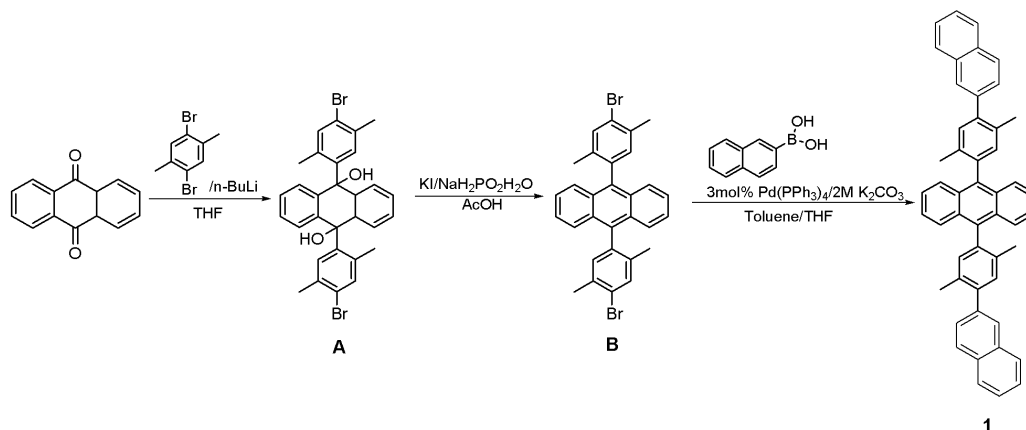
- 도 1 - 제조예 1에서 제조된 안트라센 유도체 BDNPAn의 열중량분석(TGA)
- 도 2 - 제조예 1에서 제조된 안트라센 유도체 BDNPAn의 시차열량분석(DSC)
- 도 3 - 제조예 1에서 제조된 안트라센 유도체 BDNPAn의 액체 상태의 UV 흡수 및 PL 스펙트럼 및 고체 상태의 PL 스펙트럼을 나타낸 그래프
- 도 4 - 제조예 1에서 제조된 안트라센 유도체 BDNPAn의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선
- 도 5 - 유기 전기 발광 소자[ITO / HTL / 화합물 1 (40 nm) / Bphen (10 nm) / LiF / Al]의 구조
- 도 6 - 실시예 1, 비교예 A, B 및 C의 소자의 전류-전압-휘도 특성을 나타낸 그래프
- 도 7 - 실시예 1, 비교예 A, B 및 C의 소자의 전류에 따른 외부 양자 효율 (External Quantum Efficiency)을 나타낸 그래프
- 도 8 - 실시예 1, 비교예 A, B 및 C의 소자의 Normalized EL과 색좌표를 나타낸 그래프
- 도 9 - 유기 전기 발광 소자[ITO / HTL-ETL / 화합물 1 : BCzVBi (40 nm, 5%) / Bphen / LiF / Al]의 구조
- 도 10 - 실시예 2, 비교예 D, E 및 F의 소자의 전류-전압-휘도 특성을 나타낸 그래프
- 도 11 - 실시예 2, 비교예 D, E 및 F의 소자의 전류에 따른 외부 양자 효율 (External Quantum Efficiency)을 나타낸 그래프
- 도 12 - 실시예 2, 비교예 D, E 및 F의 소자의 Normalized EL과 색좌표를 나타낸 그래프

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032]

이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 안트라센 유도체, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0033] [제조예 1] 화합물 1의 제조



[0034]

[0035] **화합물 A의 제조**

[0036] 1000 mL 2-neck flask에 안트라퀴논(anthraquinone) 10 g(48.0 mmol)과 380 mL의 THF를 넣고 환류(reflux)시킨다(Flask I). 그리고 수분이 완전히 제거된 500 mL 3-neck flask에 2,5-다이브로모-p-크실렌 28 g (105.7 mmol)과 THF 230mL를 넣고 온도를 -78 °C까지 떨어뜨린 후 2.5 M n-BuLi 38.4 mL(96.1 mmol)을 10분에 걸쳐 천천히 떨어뜨린다. 1시간 동안 교반한다(flask II). flask II의 반응물을 주사기로 뽑아서 flask I에 투입한다. 12시간 교반시킨다. 포화된 암모늄 클로라이드 400mL를 넣어서 반응을 종결시킨다. 여과(filter)하고 메틸렌클로라이드로 여러 번 씻어서 건조시켜 화합물 A를 수득하였다(흰색 고체, 수율 80%).

[0037] **화합물 B의 제조**

[0038] 화합물 A 24 g (41.5 mmol)을 1000 mL 2-neck flask에 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 44.0 g (415.2 mmol)와 KI 20.7 g (124.56 mmol)을 넣고 아세트산 500 mL를 넣고 6시간 교반시킨다. 물을 넣어 반응을 종결시키고, 여과하고 물로 여러 번 씻어낸다. 헥산으로 soxhlet하고 용매를 제거하여 화합물 B를 수득하였다(녹색 고체, 23.1 g, 88.5 %).

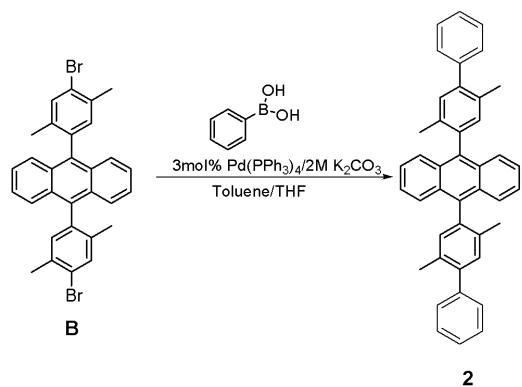
[0039] $T_m = 320\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.64$ (s, 2H), 7.53~7.56 (m, 4H), 7.32~7.37 (m, 4H), 7.17~7.20 (d, 2H), 2.45 (s, 6H), 1.85 (s, 6H) ppm. FTIR(KBr) : $\nu = 3055, 2945, 2915$ (aromatic and vinyl C-H str), 1596, 1481, 1438 (aromatic C=C str), 1108, 969, 748 (C-Br str).

[0040] **화합물 1의 제조**

[0041] 250 mL 2-neck flask에 화합물 B 5 g (9.2 mmol)과 나프탈렌-2-일보론산 7.12 g (41.4 mmol)를 넣고 100 mL의 톨루엔과 20 mL의 2 M K_2CO_3 와 20 mL의 THF를 넣은 후, 30분간 질소 버블링 하여 용매 속의 산소를 제거시킨다. 온도를 40 °C ~ 50 °C까지 높인 후에 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.32 g (3 mol%)을 넣고 110 °C에서 48시간 질소기류 하에서 교반시킨다. 온도를 상온으로 내린 후에 200 mL의 2 N-HCl를 사용하여 반응을 종결시킨다. 여과하고 클로로폼으로 여러 번 씻고 건조시킨다. 건조된 물질을 톨루엔으로 soxhlet하여 화합물 1을 수득하였다(흰색 고체, 4.2 g, 71.6 %).

[0042] $T_d > 390\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.94\sim 7.99$ (m, 8H), 7.73~7.76 (m, 6H), 7.54~7.56 (m, 4H), 7.39~7.44 (d, 6H), 7.26~7.28 (d, 2H), 2.39 (s, 6H), 1.97 (s, 6H) ppm. EIMS (m/z): $[M]^+$ calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{38}$, 638.30; found, 638. FTIR (KBr): $\nu = 3051, 2918$ (aromatic and vinyl C-H str), 1596, 1501 (aromatic C=C str).

[0043] [제조예 2] 화합물 2의 제조



[0044]

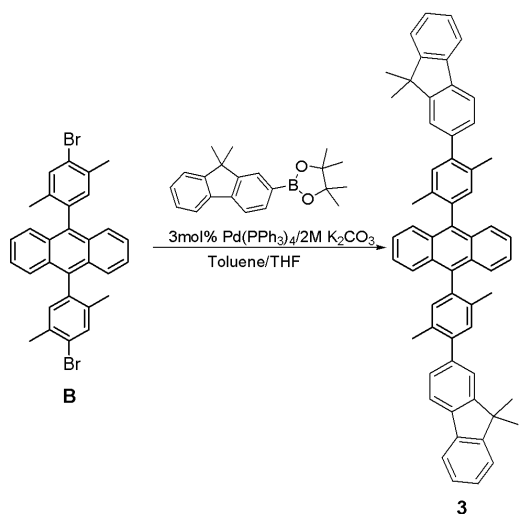
[0045] 250 mL 2-neck flask에 화합물 B 5.7 g (10.5 mmol)과 페닐보론산 5.74 g (47.1 mmol)를 넣고 100 mL의 톨루엔과 20 mL의 2 M K₂CO₃와 20 mL의 THF와 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.4 g (3 mol%)을 넣고 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 실험하여 화합물 2를 수득하였다(흰색 고체, 2.9 g, 42.4 %).

[0046]

Td > 358 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ = 7.74~7.71 (m, 4H), 7.49~7.57 (m, 8H), 7.39~7.44 (m, 6H), 7.35 (s, 2H), 2.36 (s, 6H), 1.95 (s, 6H). EIMS (m/z): [M⁺] calcd for C₆₀H₅₀, 538.27; found, 538. FTIR (KBr): ν = 3055, 3002, 2918 (aromatic and vinyl C-H str), 1598, 1485 (aromatic C=C str).

[0047]

[제조예 3] 화합물 3의 제조



[0048]

[0049] 250 mL 2-neck flask에 화합물 B 5.0 g (9.2 mmol)과 2-(9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란 12.0 g (41.3 mmol)을 넣고 100 mL의 톨루엔과 20 mL의 2 M K₂CO₃와 20 mL의 THF와 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.3 g (3 mol%)을 넣고 제조예 1과 동일한 방법으로 실험하여 화합물 3를 수득하였다(녹색 고체, 2.8 g, 40 %).

[0050]

Td > 443 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ = 7.74~7.88 (m, 8H), 7.62 (d, 2H), 7.54~7.56 (m, 4H), 7.52 (m, 4H), 7.38~7.43 (m, 12H), 2.42 (s, 6H), 1.98 (s, 6H), 1.61 (s, 12H) ppm. EIMS (m/z): [M⁺] calcd for C₆₀H₅₀, 770.39; found, 770. FTIR (KBr): ν = 3056, 3008, 2953 (aromatic and vinyl C-H str), 1443 (aromatic C=C str).

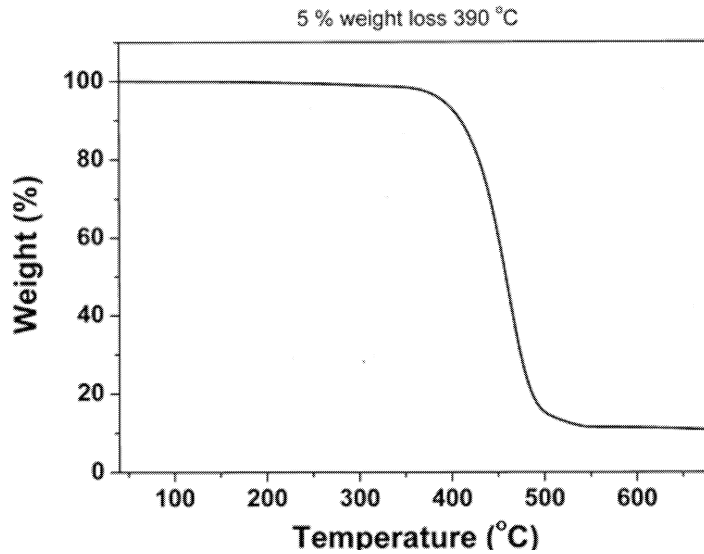
- [0051] [실시에 및 비교예] 본 발명의 안트라센 유도체를 이용한 유기 전기 발광 소자의 제작
- [0052] 우선, OLED용 글래스로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15 $\Omega/\square$)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 이 ITO 박막 위에 1,1'-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]사이클로헥산 (TAPC)을 증착하여 50 nm의 정공전달층을 형성한 경우(1-실시예), 4,4',4"-트리스(N,N-(2-나프틸)-페닐아미노)트리페닐아민 (2-TNATA)을 증착하여 80 nm의 정공 주입층과 NPB 20 nm의 정공전달층을 형성한 경우(2-비교예A), NPB 50 nm를 정공 전달층(3-비교예B)으로 한 경우, NPB 40 nm 정공주입층과 TcTa 10 nm를 정공전달층으로 형성한 경우(4-비교예C) 각각에 대하여, 그 위에 이어서, 본 발명의 화합물 1을 발광층으로 40 nm 증착하였다. 이어서 Bphen을 전자 전달층으로 10 nm 두께로 증착시킨 다음, 전자주입층으로 하기 구조의 화합물 리튬 플ورا이드 (LiF)를 1 nm 두께로 증착하고, 상기 전자주입층 위에 Al을 증착하여 100nm의 음극을 형성함으로써 본 발명에 따른 유기 전기 발광 소자를 제조하였다.
- [0053] 제조된 실시예 1의 유기 전기 발광 소자 1는 [ITO / TAPC (50 nm) / 화합물 1 (40 nm) / Bphen (10 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)]가 아래로부터 차례대로 적층된 구조를 가지고 있고,
- [0054] 비교예 A의 유기 전기 발광 소자 2는 [ITO / TNATA (80 nm)/NPB (20 nm) / 화합물 1 (40 nm) / Bphen (10 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)]가 아래로부터 차례대로 적층된 구조, 비교예 B의 유기 전기 발광 소자 3은 [ITO / NPB (50 nm) / 화합물 1 (40 nm) / Bphen (10 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)]가 아래로부터 차례대로 적층된 구조, 비교예 C의 유기 전기 발광 소자 4은 [ITO / NPB (40 nm)/TcTa (10 nm) / 화합물 1 (40 nm) / Bphen (10 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)]적층된 구조를 가진다.
- [0055] 상기 실시예 1에서 제작된 소자와 비교예 A, B, C에서 제작된 소자(도 5)의 전류-전압, 휘도-전압 및 칼라 특성을 평가한 결과를 도 6 내지 8에 나타내었으며, 소자 평가결과 색좌표가 0.159, 0.058 에 이르는 deep blue 에 가까운 우수한 색순도를 보였으며 최대 효율이 5.26 %@5.7 정도로 우수한 발광 효율을 보였다.
- [0056] 또한 본 발명의 화합물 1을 호스트로 이용하고 도펀트로 알려진 BCzVBi로 사용하여 발광층을 형성한 경우(도 9), 즉 실시예 2의 유기 전기 발광 소자 1는 [ITO / NPB (50 nm) - Bphen (10 nm) / 화합물 1 : BCzVBi (40 nm, 5%) / Bphen (10 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)]가 아래로부터 차례대로 적층된 구조를 가지고 있고, 비교예 D의 유기 전기 발광 소자 2는 [ITO / NPB (50 nm) - Bphen (30 nm) / 화합물 1 : BCzVBi (40 nm, 5%) / Bphen (10 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)]가 아래로부터 차례대로 적층된 구조, 비교예 E의 유기 전기 발광 소자 3은 [ITO / NPB (40 nm) / TcTa (10 nm) - Bphen (10 nm) / 화합물 1 : BCzVBi (40 nm, 5%) / Bphen (10 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)]가 아래로부터 차례대로 적층된 구조, 비교예 F의 유기 전기 발광 소자 4은 [ITO / NPB (40 nm) / TcTa (10 nm) - Bphen (30 nm) / 화합물 1 : BCzVBi (40 nm, 5%) / Bphen (10 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)]적층된 구조를 가지는 소자에 대한 전류-전압, 휘도-전압 및 칼라 특성을 평가한 결과를 도 10 내지 12에 나타내었으며 색좌표가 0.148, 0.10인 우수한 색순도와 최대 효율이 6.8 %로 우수한 발광 효율을 보여 호스트 특성도 우수함을 알 수 있었다.
- [0057] 본 발명의 안트라센 유도체의 열적성질 평가
- [0058] 상기 제조된 안트라센 유도체 BDNPAn(제조예 1), BDPAAn(제조예 2) 및 BDFAn(제조예 3)의 열적성질을 질소 분위기 하에서 40 $^{\circ}\text{C}$ 부터 700 $^{\circ}\text{C}$ 까지 분(min)당 10 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 열중량분석(TGA) 및 시차열량분석(DSC)에 의해 조사하였으며, BDNPAn(제조예 1)의 그 결과를 도 1과 도2에 도시하였다. 안트라센 유도체 BDNPAn(제조예 1), BDPAAn(제조예 2) 및 BDFAn(제조예 3)의 경우 5% 무게 감소하는 부분은 각각 390 $^{\circ}\text{C}$, 358 $^{\circ}\text{C}$, 443 $^{\circ}\text{C}$ 로 측정되었고, 이는 본 발명에서 합성된 안트라센 유도체들이 매우 우수한 열안정성을 가지고 있다는 것을 알 수 있다.
- [0059] 본 발명의 안트라센 유도체의 특성
- [0060] 상기 제조된 안트라센 유도체의 특성을 평가하기 위해, BDNPAn(제조예 1)의 PL 스펙트럼을 도 3에 나타내었다. PL 스펙트럼에서의 PL 최대 피크는 431 nm(용액)와 431 nm(고체)였다. 또한, BDPAAn(제조예 2) 및 BDFAn(제조예 3)의 PL 최대 피크는 각각 431 nm, 431 nm(용액)와 426, 442 nm(고체)였다.

[0061] 본 발명에 따른 안트라센 유도체의 전기화학적 특성평가

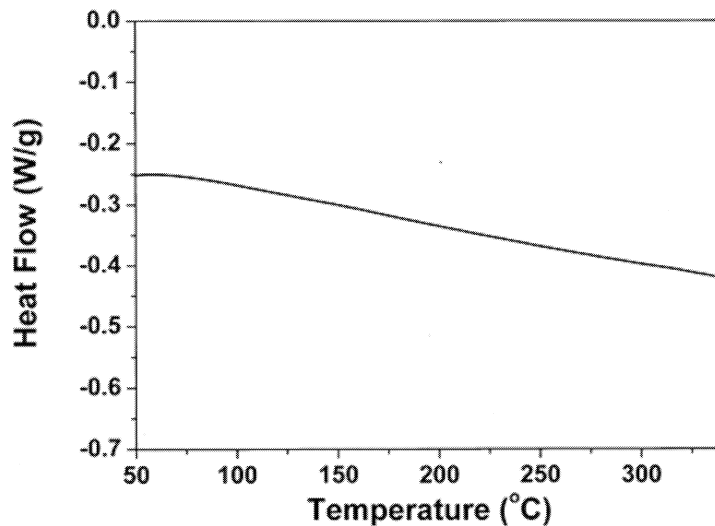
[0062] 상기 제조예 1에서 제조된 안트라센 유도체 BDNPAn의 전기화학적 특성 측정은 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry)을 통하여 측정하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 합성된 안트라센 유도체 BDNPAn의 HOMO는 5.59 eV이고, LUMO는 2.55 eV이었으며, 밴드갭은 3.04로 측정 되었다. 또한, 안트라센 유도체 BDPAn(제조예 2)의 HOMO는 5.58 eV이고, LUMO는 2.48 eV이었으며, 밴드갭은 3.1로 측정되었고, 안트라센 유도체 BDFAn(제조예 3)의 HOMO는 5.60 eV이고, LUMO는 2.58 eV이었으며, 밴드갭은 3.02로 측정되었다.

도면

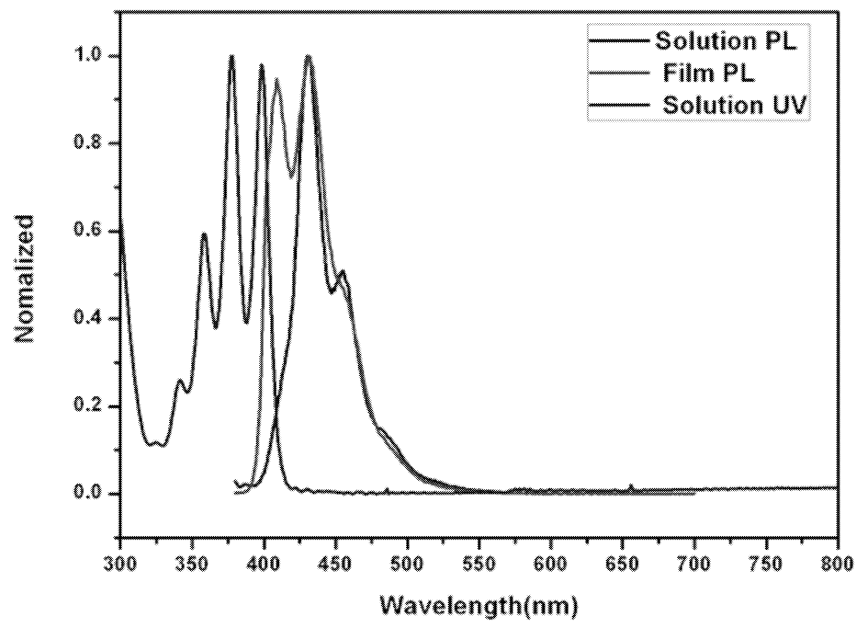
도면1



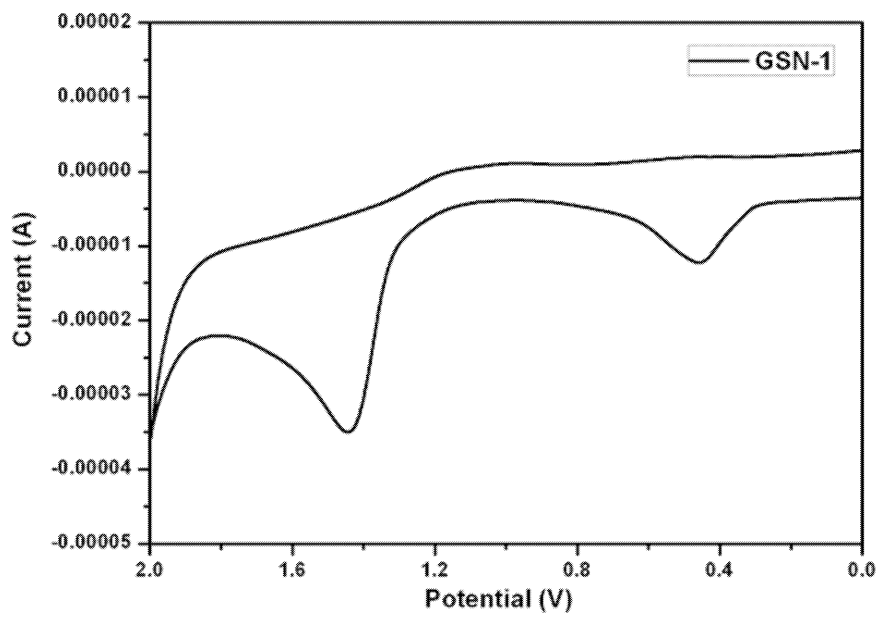
도면2



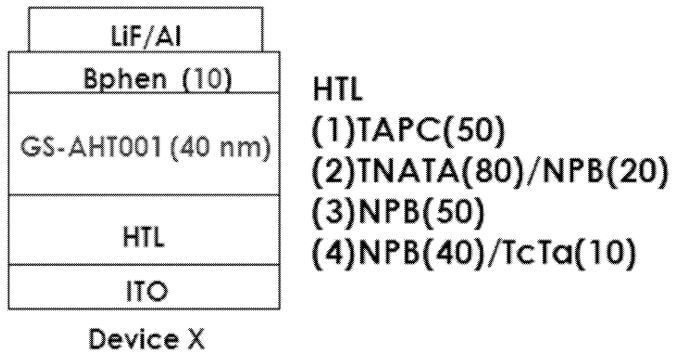
도면3



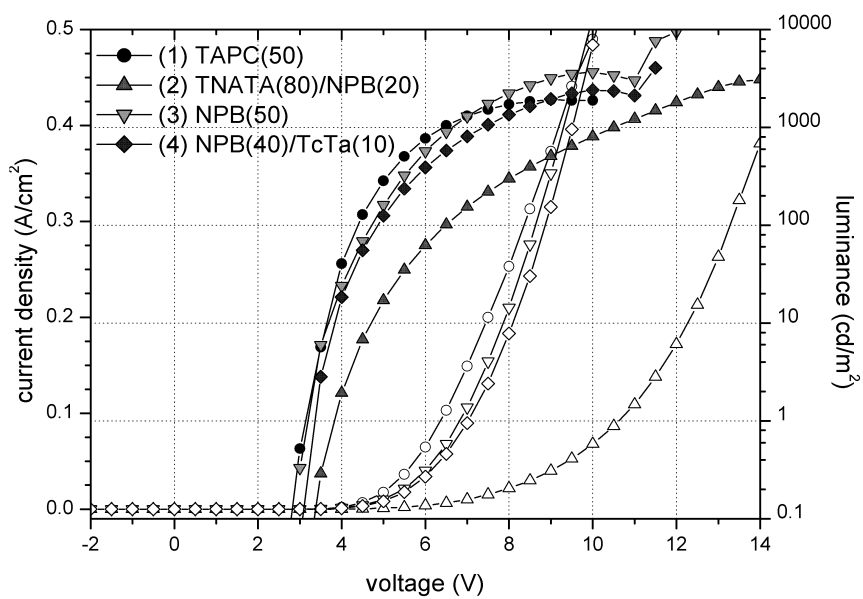
도면4



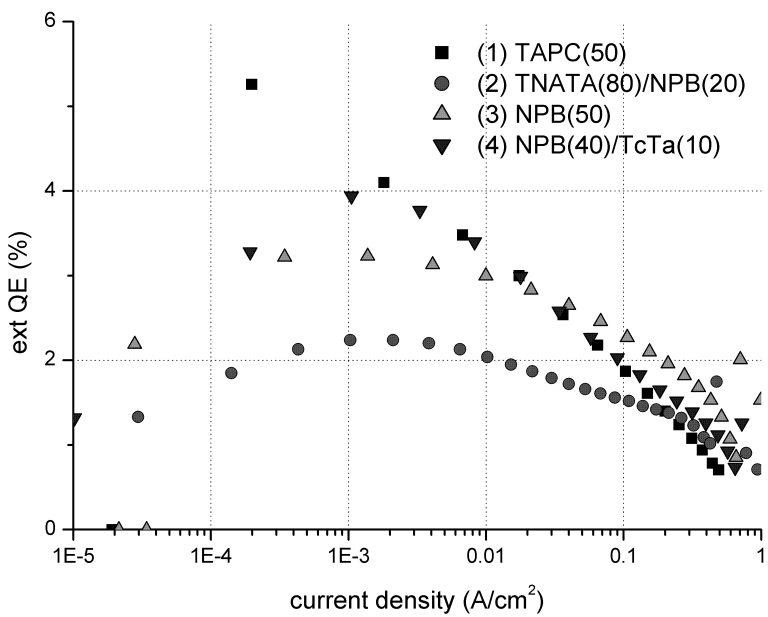
도면5



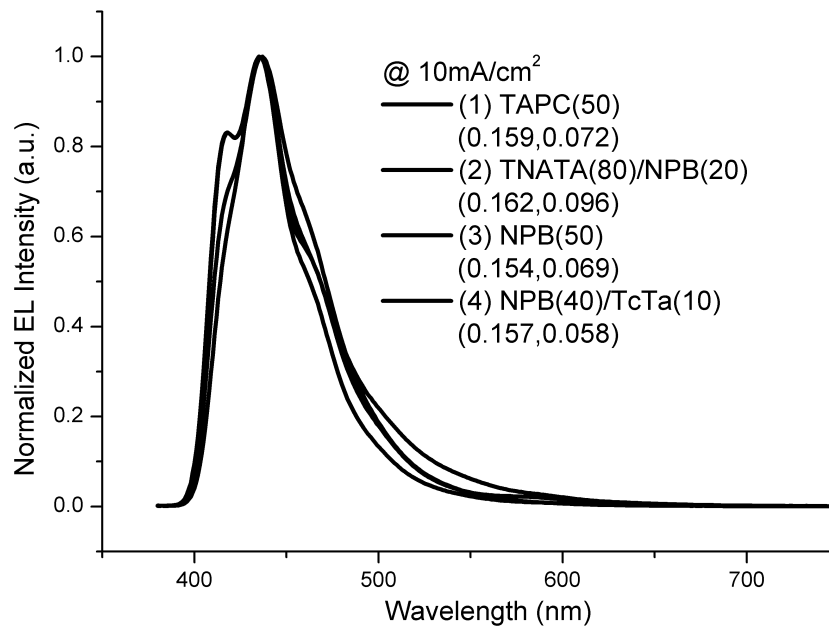
도면6



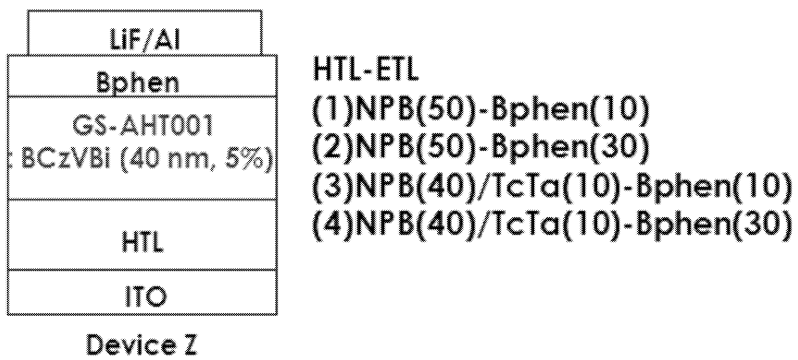
도면7



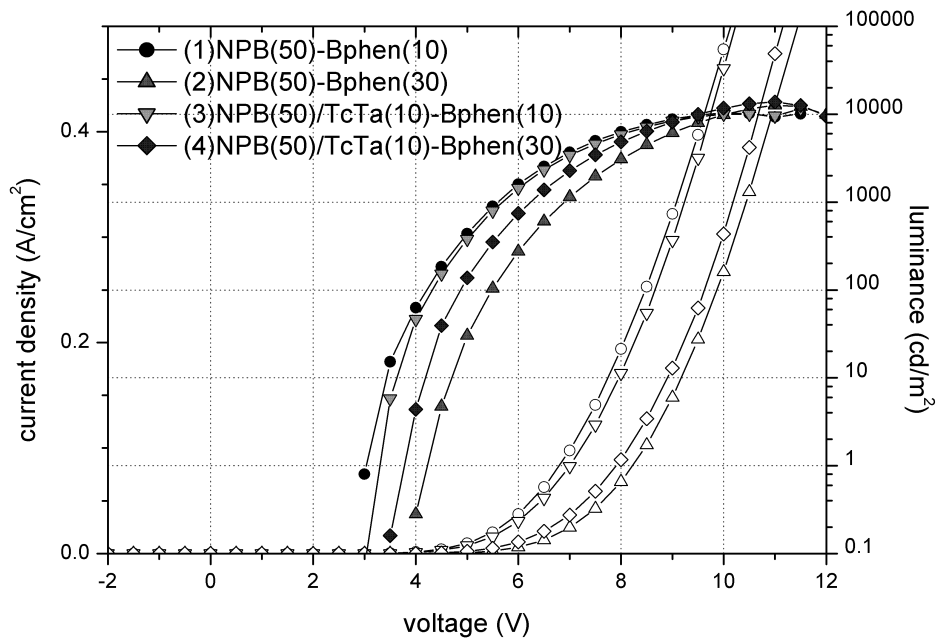
도면8



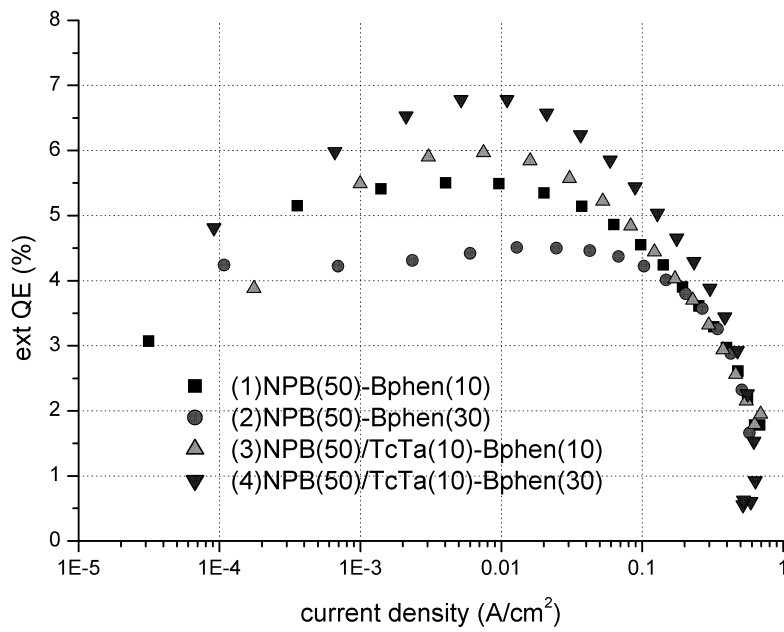
도면9



도면10



도면11



도면12

