



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년01월05일 10-0663723 2006년12월26일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2006-0080471(분할)	(65) 공개번호	10-2006-0096976
(22) 출원일자	2006년08월24일	(43) 공개일자	2006년09월13일
심사청구일자	2006년08월24일		
(62) 원출원	특허10-2005-0007339		
	원출원일자 : 2005년01월27일	심사청구일자	2005년01월27일

(73) 특허권자 주식회사 이엘엠
 경기도 군포시 금정동 1-22

(72) 발명자 박종억
 경기 화성시 병점동 860 구봉마을 우남퍼스트빌104동203호

민수현
서울 구로구 구로4동 746-20번지 401호

백용구
경기 수원시 영통구 매탄1동 주공5단지아파트 517동806호

정준호
경기 수원시 장안구 조원동 782-16

정수영
서울 강남구 개포동 대치아파트 215동 1208호

김정미
서울 강북구 미아1동 839-83호 7/3

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

(74) 대리인 정종옥

심사관 : 손창호

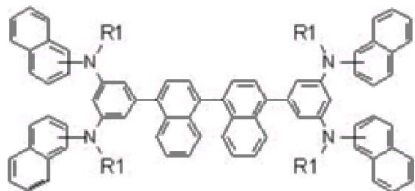
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 유기 발광 재료

(57) 요약

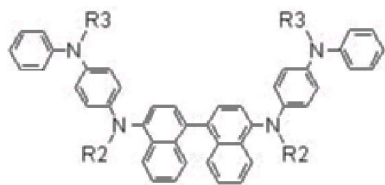
본 발명은 유기 발광 다이오드(OLED)에 사용되는 화합물 유도체와 이를 이용한 유기 발광 다이오드에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 높은 유리전이온도를 갖는 화학식 1 또는 화학식 2의 비나프틸 화합물 유도체를 제조하고 이를 유기 발광 다이오드의 정공전달물질로 사용하여 우수한 열안정성과 소자의 수명을 증가시키고, 발광 휘도와 발광 효율이 우수한 유기 발광 다이오드를 제공하는 것이다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R1은 치환되거나 비치환된 페닐기, 치환되거나 비치환된 나프틸기, 치환되거나 비치환된 페난트릴기를 표시함.)

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, R2 및 R3는 치환되거나 비치환된 페닐기, 치환되거나 비치환된 나프틸기, 치환되거나 비치환된 페난트릴기를 표시함.)

대표도

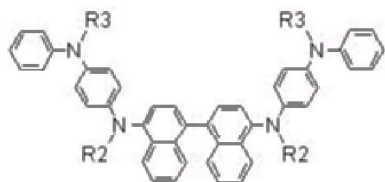
도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

유기 발광 다이오드(OLED)의 정공전달물질로 사용되는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 2로 표시되는 비나프틸 유도체.

[화학식 2]

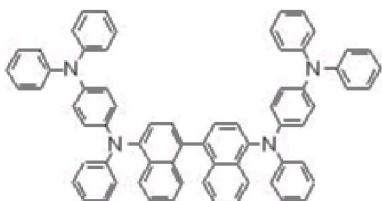


(상기 화학식 2에서, R2 및 R3는 치환되거나 비치환된 페닐기, 치환되거나 비치환된 나프틸기, 치환되거나 비치환된 페난트릴기를 표시함.)

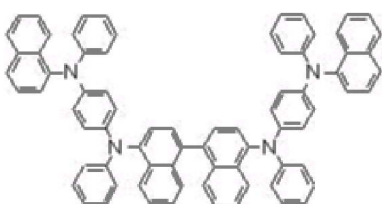
청구항 2.

제1항에 있어서, 화학식 2로 표시되는 비나프틸 유도체는 R2와 R3가 구체적으로 특정되어 하기 화학식 36 내지 화학식 44 중의 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 비나프틸 유도체.

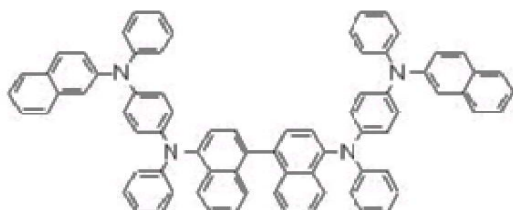
[화학식 36]



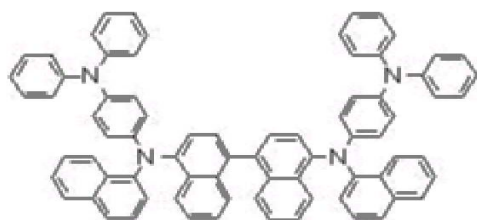
[화학식 37]



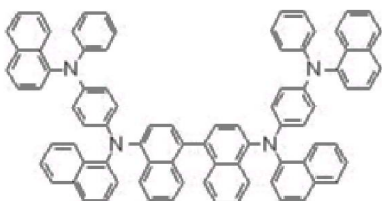
[화학식 38]



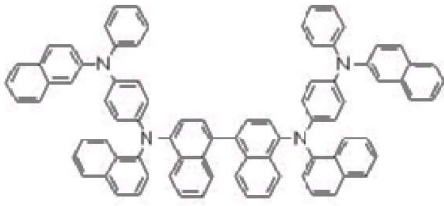
[화학식 39]



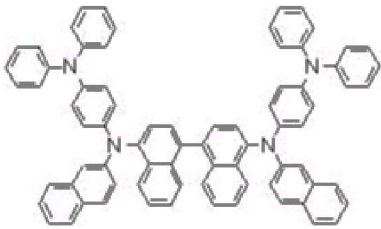
[화학식 40]



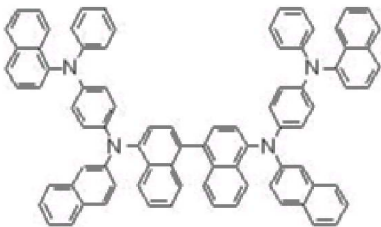
[화학식 41]



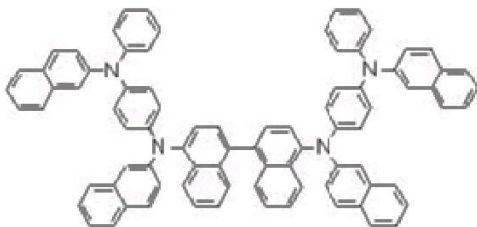
[화학식 42]



[화학식 43]



[화학식 44]



청구항 3.

제1항 또는 제2항의 비나프틸 유도체를 정공주입재료, 정공수송재료 또는 발광층 재료로 이용하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드.

명세서

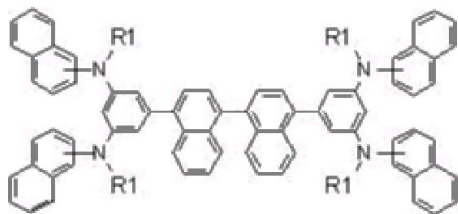
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

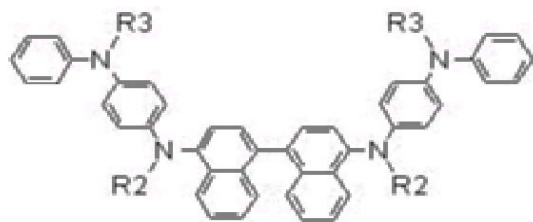
본 발명은 유기 발광 다이오드(OLED)에 사용되는 화합물 유도체와 이를 이용한 유기 발광 다이오드에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 높은 유리전이온도를 갖는 비나프틸 유도체인 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물을 제조하고 이를 유기 발광 다이오드의 정공전달물질로 사용하여 우수한 열안정성과 소자의 수명을 증가시키고, 발광 휘도와 발광 효율이 우수한 유기 발광 다이오드를 제공하는 것이다. 정공전달물질의 구체적인 예는 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL)이며, 일부 경우에는 발광층(EML)이 될 수도 있다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R1은 치환되거나 비치환된 페닐기, 치환되거나 비치환된 나프틸기, 치환되거나 비치환된 페난트릴기를 표시함.)

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, R2 및 R3는 치환되거나 비치환된 페닐기, 치환되거나 비치환된 나프틸기, 치환되거나 비치환된 페난트릴기를 표시함.)

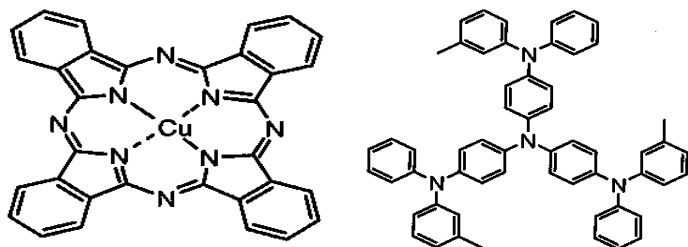
저 전압구동, 자기발광, 경량 박형, 광 시야각 그리고 빠른 응답속도 등의 여러 가지 장점을 가진 유기 발광 다이오드(OLED)는 LCD를 대체할 차세대 평판 디스플레이 중의 하나로서 최근 가장 연구가 활발히 이루어지고 있는 분야이다.

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 전자 전달물질을 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.

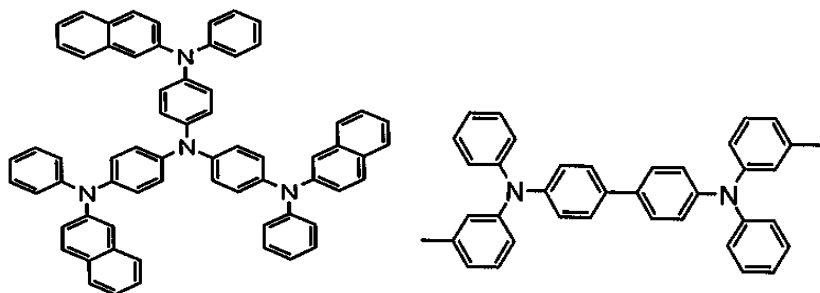
유기 발광 다이오드 장치를 실용화하기 위해서는 위의 다층 구조로 소자를 구성하는 것 이외에 소자 재료 특히, 정공전달 물질이 열적 그리고 전기적으로 안정성을 지니고 있어야한다. 왜냐하면 전압을 걸어주었을 때 소자에서 발생하는 열로 인하여 열안정성이 낮은 분자는 결정 안정성이 낮아 재배열현상이 일어나게 되고, 결국 국부적으로 결정화가 발생되어 불균질 부분이 존재한다면, 전기장이 이 부분에 집중하여 소자의 열화 및 파괴를 가져오는 것으로 받아들여지기 때문이다. 따라서 유기층은 통상적으로 비결정질 상태로 사용된다. 더욱이, 유기 발광 다이오드는 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 3의 CuPC[구리 프탈로시아닌], 하기 화학식 4의 m-MTDATA[4,4',4"-트리스(*N*-3-메틸페닐-*N*'-페닐아미노)-트리페닐아민, 하기 화학식 5의 2-TNATA[4,4',4"-트리스(*N*-(니프틸렌-2-일)-*N*'-페닐아미노)-트리페닐아민], 하기 화학식 6의 TPD[*N,N'*-디페닐-*N,N'*-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐 그리고 하기 화학식 7의 NPB[*N,N'*-디(나프탈렌-1-일)-*N,N'*-디페닐벤지딘] 등이 있다.

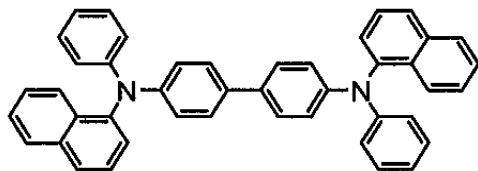
[화학식 3] [화학식 4]



[화학식 5] [화학식 6]



[화학식 7]



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

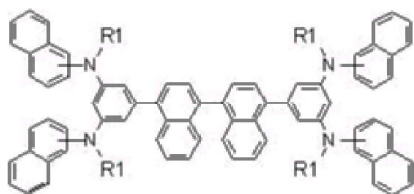
본 발명은 종래의 상기와 같은 문제점들을 해결하고자 본 발명가들이 예의 연구를 거듭하여 얻은 결과로서, 신규 유기 발광 다이오드용 재료를 제공하는데 그 목적이 있다.

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 수 도 있다.

발명의 구성

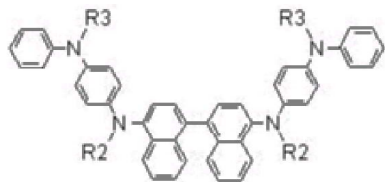
본 발명은 유기 발광 다이오드에서 정공전달물질로 유용한 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시되는 비나프틸 유도체에 관한 것으로써, 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2를 기본 구조로 하고 있는 유도체들은 높은 유리 전이 온도를 갖고 있으므로 이를 정공전달물질로 사용하여 유기 발광 다이오드를 제작하면 발광 효율을 높이고 소자의 수명을 증가시킬 수 있는 것이다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R1은 치환되거나 비치환된 페닐기, 치환되거나 비치환된 나프틸기, 치환되거나 비치환된 페난트릴기를 표시함.)

[화학식 2]

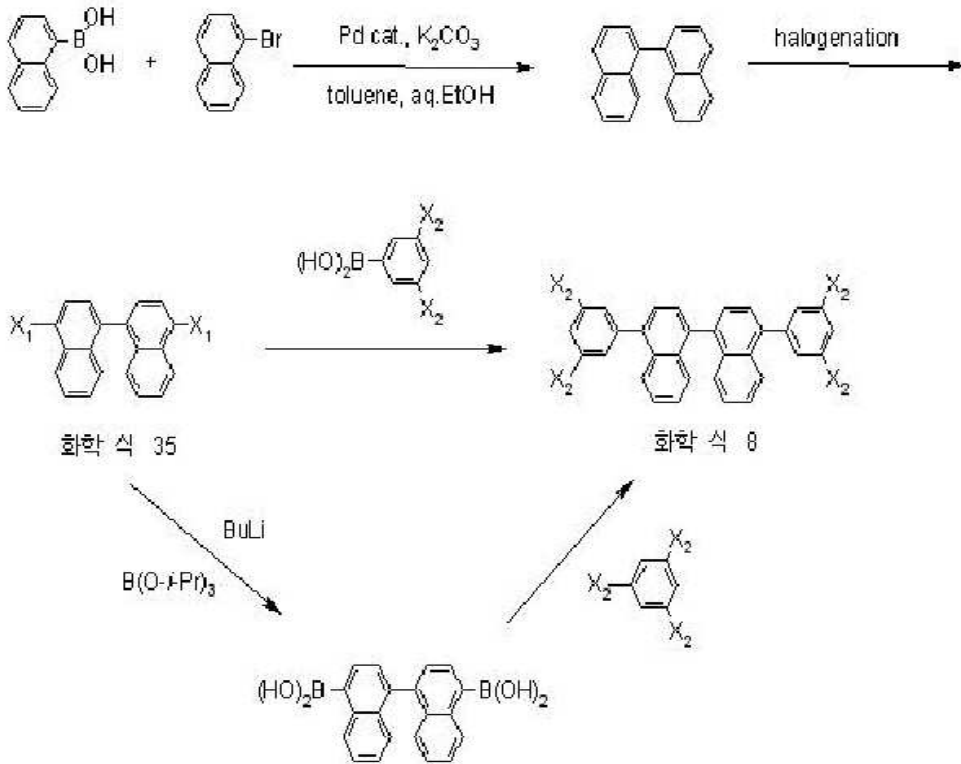


(상기 화학식 2에서, R2 및 R3는 치환되거나 비치환된 페닐기, 치환되거나 비치환된 나프틸기, 치환되거나 비치환된 페난트릴기를 표시함.)

본 발명의 바람직한 다른 형태는 위와 같은 비나프틸 유도체를 정공전달물질로 사용함에 있어서, 구체적으로 정공주입재료, 정공수송재료 또는 발광층 재료로 이용하여 유기 발광 다이오드를 제조할 수 있는 것이다.

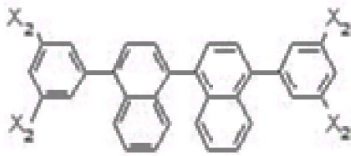
이하에서는 본 발명에 따른 비나프틸 유도체인 화학식 1의 화합물을 제조하는 방법을 서술하였고, 이는 하기의 반응식 A와 같이 본 발명자들이 기 발명한 방법(대한민국 특허 출원 10-2004-0108277)에 따라 제조된 하기 화학식 8의 테트라할로 화합물로부터 제조될 수 있는 것이다.

[반응식 A]



(상기의 반응식 A에서, X_1 은 할로젠 원자로써 바람직하게는 브롬 원자나 요오드 원자이고 X_2 는 할로젠 원자로 바람직하게는 염소 원자나 브롬 원자임.)

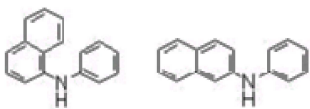
[화학식 8]



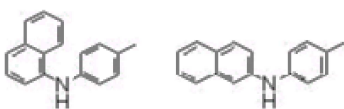
(상기 화학식 8에서, X_2 는 할로젠 원자로 바람직하게는 염소 원자나 브롬 원자임.)

상기의 화학식 8 화합물과 아래에 일레로써 나타난 2차 아민의 아민화 반응을 통하여 본 발명의 화학식 1의 비나프틸 유도체를 제조할 수 있다. 아민화 반응에 사용되는 2차 아민의 구체적인 예는 하기 화학식 9 내지 하기 화학식 21 중의 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함한다.

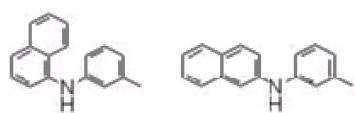
[화학식 9] [화학식 10]



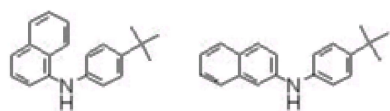
[화학식 11] [화학식 12]



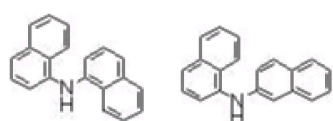
[화학식 13] [화학식 14]



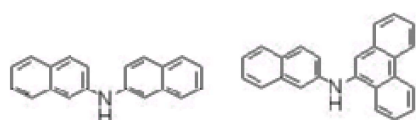
[화학식 15] [화학식 16]



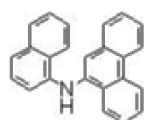
[화학식 17] [화학식 18]



[화학식 19] [화학식 20]

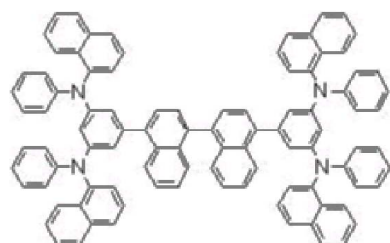


[화학식 21]

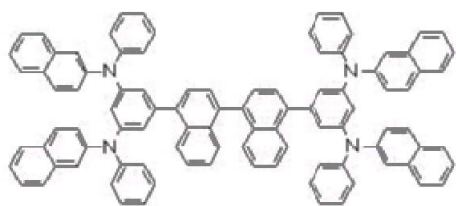


상기의 아민화 반응을 통하여 최종적으로 높은 발광 효율과 긴 수명의 유기 발광 다이오드를 가능하게 하는 정공전달물질의 구체적인 예는 하기 화학식 22 내지 하기 화학식 34 중의 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함한다. 하지만 본 발명은 이들로 한정되지는 않는다.

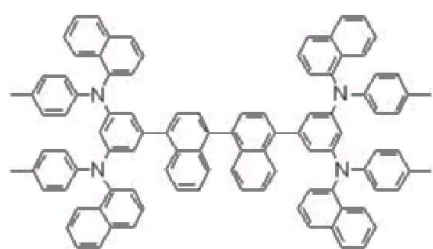
[화학식 22]



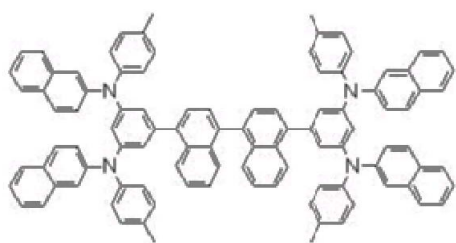
[화학식 23]



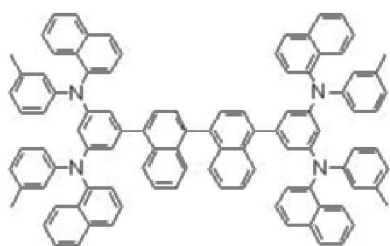
[화학식 24]



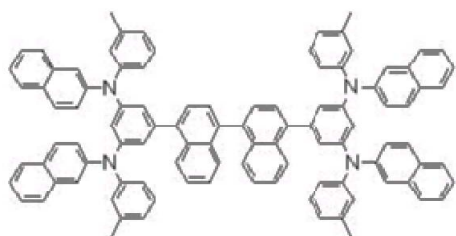
[화학식 25]



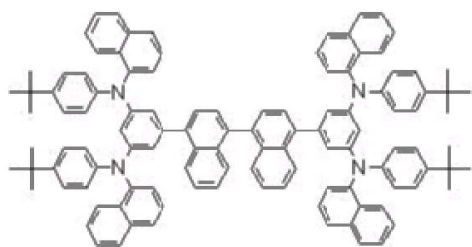
[화학식 26]



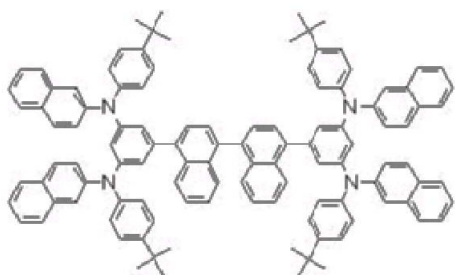
[화학식 27]



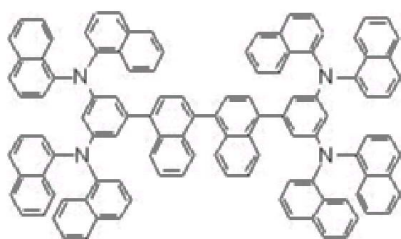
[화학식 28]



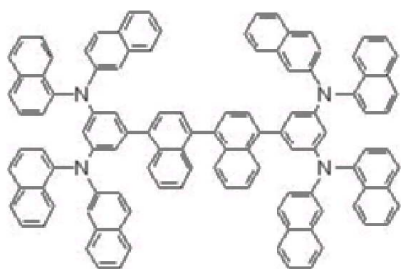
[화학식 29]



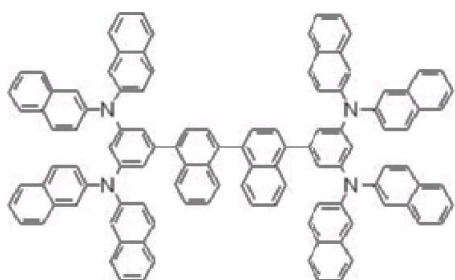
[화학식 30]



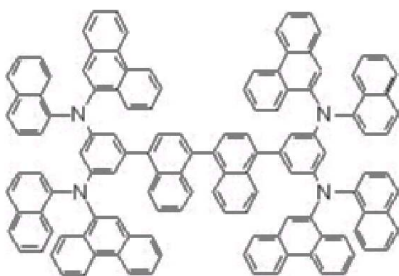
[화학식 31]



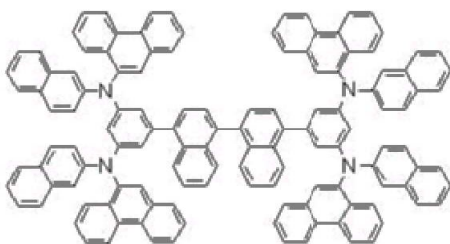
[화학식 32]



[화학식 33]



[화학식 34]



본 발명의 또 다른 비나프틸 유도체인 화학식 2의 화합물은 본 발명자들이 기 발명한 방법(대한민국 특허 출원 10-2004-0108277, 반응식 A 참조)에 따라 제조된 하기 화학식 35의 디할로비나프틸 화합물로부터 제조될 수 있는 것이다.

[화학식 35]

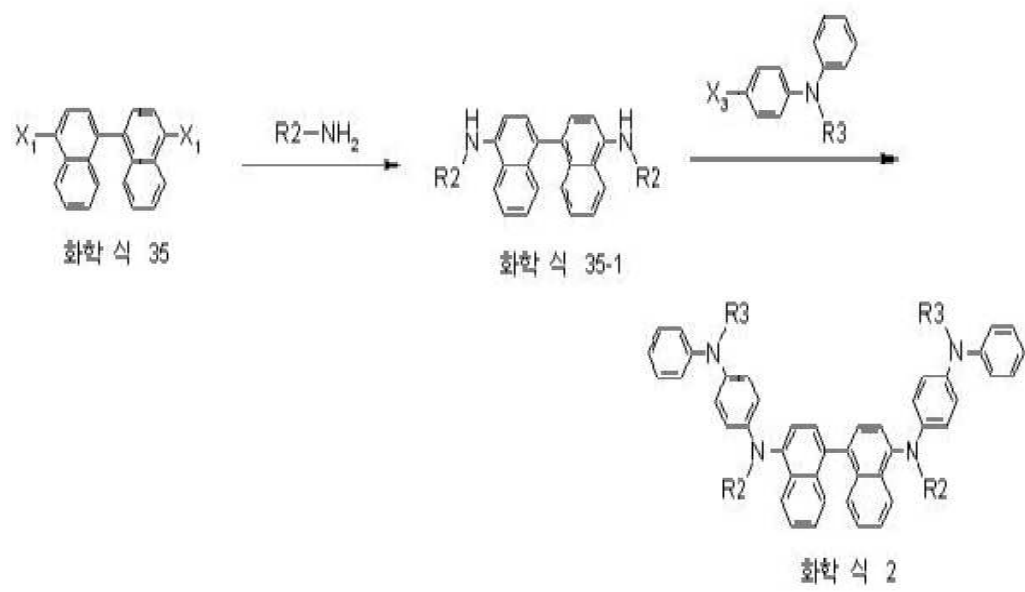


(상기 화학식 35에서, X_1 은 할로젠 원자로서 바람직하게는 브롬 원자나 요오드 원자임.)

상기의 화학식 35 화합물로부터 비나프틸 유도체인 화학식 2의 화합물을 제조하는 방법은 하기의 반응식 B와 같다.

[반응식 B]

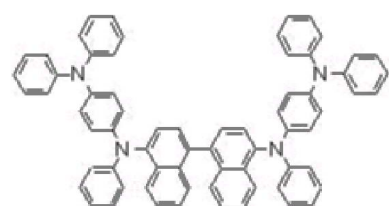
화학 식 35-2



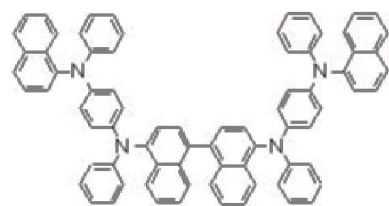
(상기 반응식 B에서, R2 및 R3는 치환되거나 비치환된 페닐기, 치환되거나 비치환된 나프틸기, 치환되거나 비치환된 페난트릴기이고, X₁은 할로젠 원자로써 바람직하게는 브롬 원자나 요오드 원자이고, X₃는 할로젠 원자로 바람직하게는 요오드 원자, 브롬 원자 또는 염소 원자임.)

즉, 상기 화학식 35의 디할로비나프틸 화합물과 R2-NH₂(식중의 R2은 치환되거나 비치환된 페닐기, 치환되거나 비치환된 나프틸기, 치환되거나 비치환된 페난트릴기를 표시함.)로 표시되는 1차 아민의 아민화 반응을 통하여 2차 아민인 상기 화학식 35-1의 화합물을 합성하고, 페닐기에 할로젠 원자가 치환된 하기 화학식 35-2의 3차 아민 화합물과 반응시켜 최종적으로 본 발명의 또 다른 비나프틸 유도체인 화학식 2의 화합물을 제조하였다. 최종적으로 높은 발광 효율과 긴 수명의 유기 발광 다이오드를 가능하게 하는 화학식 2로 표시되는 정공전달물질의 구체적인 예는 하기 화학식 36 내지 하기 화학식 44 중의 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함한다. 하지만 본 발명은 이들로 한정되지는 않는다.

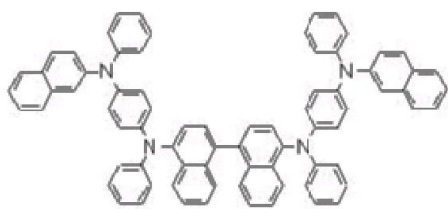
[화학식 36]



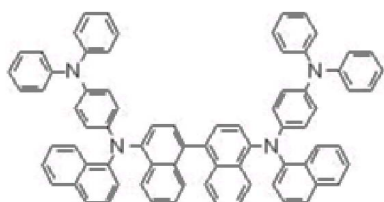
[화학식 37]



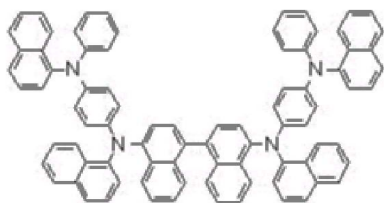
[화학식 38]



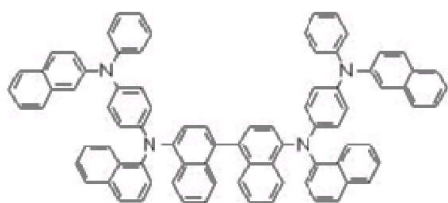
[화학식 39]



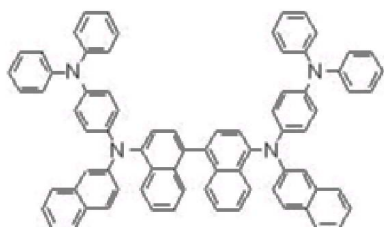
[화학식 40]



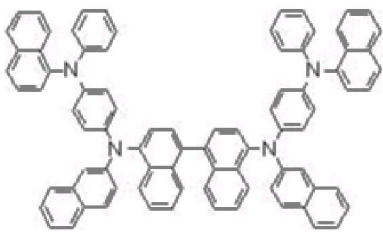
[화학식 41]



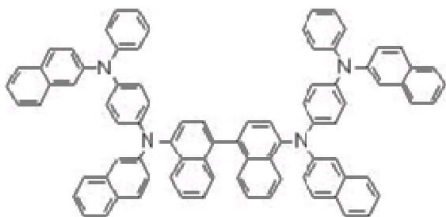
[화학식 42]



[화학식 43]

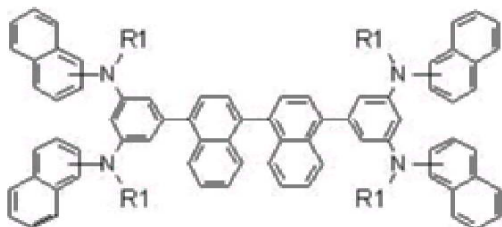


[화학식 44]



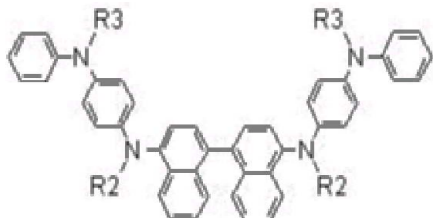
본 발명의 하기 화학식 1 및 하기 화학식 2의 비나프틸 유도체는 상기와 같은 방법으로 제조가 가능하며, 이를 유기 발광 다이오드의 정공전달물질로 사용하면 고 발광 효율을 얻을 수 있고 유리전이 온도가 높기 때문에 우수한 내구성을 갖는 소자를 제작할 수 있다. 여기에서 정공전달물질은 정공주입층, 정공수송층은 물론 때로는 발광층에 사용하는 재료를 말한다. 또한 하기 화학식 1의 화합물과 하기 화학식 2의 화합물은 발광층에 사용되는 발광 재료의 발광색상 즉, 청색, 녹색 또는 적색에 관계없이 모두 정공전달물질로 사용이 가능하므로 총 천연색의 표시장치를 제작하는데 효과적으로 사용되어 내구성이 우수한 고성능의 총 천연색 표시장치 제작을 가능하게 한다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R1은 치환되거나 비치환된 페닐기, 치환되거나 비치환된 나프틸기, 치환되거나 비치환된 페난트릴기를 표시함.)

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, R2 및 R3는 치환되거나 비치환된 페닐기, 치환되거나 비치환된 나프틸기, 치환되거나 비치환된 페난트릴기를 표시함.)

상기와 같은 방법으로 제조된 본 발명의 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2로 표시되는 비나프틸 유도체들은 고순도를 요구하는 유기 발광 다이오드의 특성상 재결정과 승화법을 이용하여 정제를 실시하였다. 합성에 대한 자세한 설명은 합성예에서 볼 수 있다. 이러한 정제과정을 거쳐 제조된 상기 화학식 22, 상기 화학식 23 및 상기 화학식 39의 물성 및 광화학적 특성을 아래의 표 1에 표시하였다.

[표 1]

화합물	UV λ_{\max} (nm)	PL (nm)	mp (℃)	Tg (℃)	Td (℃)
화학식 22	307	422	366	151	508
화학식 23	314	430	363	147	504
화학식 39	354	508	336	167	493

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

광학적 특성을 확인하기 위하여 상기 화학식 22의 화합물, 상기 화학식 23과 상기 화학식 39의 화합물을 각각의 UV 최대 흡수 파장(λ_{\max})을 측정 한 결과 각각 307nm, 314nm와 354nm 이었고, 상기 화학식 22의 화합물과 상기 화학식 23의 화합물에 대한 측정 결과를 도 1과 도 3에 각각 나타내었다.

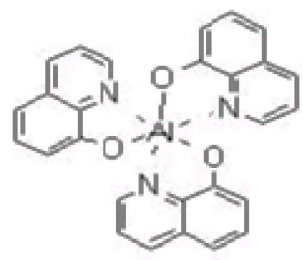
그리고, 이 최대 흡수파장을 여기파장으로 하여, 상기 화학식 22의 화합물, 상기 화학식 23의 화합물과 상기 화학식 39의 화합물 각각에 대해 광 발광(PL) 스펙트럼을 측정하였고, 각각의 최대피크는 422nm, 430nm와 508nm에서 측정되었다. 도2와 도4에서는 상기 화학식 22의 화합물에 대한 측정 결과와 상기 화학식 23의 화합물에 대한 측정 결과를 각각 나타내었으며, 이는 청색 발광을 하고 있음을 알 수 있다. 따라서 화학식 22의 화합물과 화학식 23의 화합물은 청색 발광을 구현하기에 적합한 정공전달물질이다.

또한, 각각의 재료에 대하여 열적 안정성을 확인하기 위하여 시차주사열량계(DSC)와 열중량분석기(TGA)를 이용하여 측정하였다. 시차주사열량계 측정 결과, 상기 화학식 22의 화합물, 상기 화학식 23의 화합물과 상기 화학식 45의 화합물의 녹는점은 각각 366℃, 363℃와 336℃이고 유리전이온도는 각각 151℃, 147℃와 167℃로 145℃ 이상에서 관측되었다. 따라서 종래의 정공전달물질로 사용되었던 것 중에서 비교적 높은 유리전이 온도를 갖고 있는 2-TNATA[4,4',4"-트리스(N-(니프틸렌-2-일)-N-페닐아미노)-트리페닐아민]보다도 현저하게 높은 유리전이온도를 갖고 있으므로 열적안정성이 우수하여 이를 소자에 적용하면 긴 수명의 소자 제작이 가능하다. 상기 화학식 22의 화합물, 상기 화학식 23의 화합물 및 상기 화학식 39의 화합물에 대한 측정 결과를 도 5, 도 6 및 도 7에 각각 나타내었다.

열중량분석기(TGA) 측정 결과, 상기 화학식 22의 화합물, 상기 화학식 23의 화합물과 상기 화학식 39의 화합물의 1% 중량 손실이 각각 508℃, 504℃와 493℃에서 관측되었다. 상기의 결과처럼 고온에서도 열적 안정성을 갖고 있으므로 소자 제작 과정에서 진공 증착 시킬 때 분해 될 우려가 없으므로 효과적인 소자의 제작이 가능하다. 상기 화학식 39의 화합물에 대한 측정 결과는 도 8에 나타내었다.

한편, 위와 같은 본 발명에 따른 정공전달물질을 이용하여 하기의 실시예와 같이 유기 발광 다이오드를 제작하였고, 전기 발광 특성을 측정한 결과를 하기의 표 2에 표시하였다. 표 2는 하기 화학식 45로 표시되는 Alq₃[트리스(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄(III)]를 발광층 재료로 사용한 유기 발광 다이오드에 대한 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1의 결과를 나타내었다.

[화학식 45]



[표 2]

	정공주입층	인가전압 (V)	전류밀도 (mA/cm ²)	휘도 (cd/m ²)	최고휘도 (cd/m ²)	발광효율 (lm/W)	발광효율 (cd/A)
실시예 1	화학식 22	10	7.06	184	22790	0.82	2.61
실시예 2	화학식 23	10	43.74	1477	20140	1.06	3.38
실시예 3	화학식 39	10	7.16	227	24900	1.00	3.17
비교예 1	2-TNATA	10	1.42	21	15780	0.47	1.49

상기 표 2는 발광층의 재료를 Alq₃로 사용하고 동일한 10V의 인가전압에서, 상기 화학식 22의 화합물(실시예 1), 상기 화학식 23의 화합물(실시예 2), 상기 화학식 39의 화합물(실시예 3)과 비교 물질인 2-TNATA를 정공전달물질, 구체적으로 정공주입층의 재료로 사용하여 유기 발광 다이오드를 제작하여 발광 특성을 측정하였다. 상기 화학식 22의 화합물, 상기 화학식 23의 화합물 및 상기 화학식 39의 화합물을 정공전달물질로 사용한 경우, 비교물질인 2-TNATA보다 전류 밀도, 휘도, 최고 휘도 그리고 발광 효율 모든 면에서 아주 우수한 발광 특성을 나타내었다. 상기 화학식 23의 화합물(실시예 2)이 상기 화학식 22의 화합물이나 상기 화학식 39의 화합물 보다 좀더 우수한 발광 특성을 나타내었다.

이와 같이 본 발명은 유기 발광 다이오드의 정공전달물질로 사용되는 화학식1의 비나프틸 유도체, 구체적으로는 화학식22 내지 화학식34로 대표되는 비나프틸 유도체 또는 상기 정공전달물질로 사용되는 화학식2의 비나프틸 유도체, 구체적으로는 화학식36 내지 화학식44로 대표되는 비나프틸 유도체를 제조하는 것으로써, 전자는 화학식8로 대표되는 테트라할로 화합물을 화학식9 내지 화학식21로 대표되는 2차 아민류와 아민화 반응시키고, 후자는 화학식35로 대표되는 디할로비나프틸 화합물을 1-아미노나프탈렌으로 대표되는 2차 아민류와 아민화 반응시킴으로써 이루어지는 것을 본 발명의 주요한 기술적 특징으로 하는 것이다.

이하, 본 발명을 합성예, 실시예와 비교예를 참조하여 더욱 상세히 설명한다. 본 발명에 따른 비나프틸 유도체를 제조하는 과정은 시간 흐름에 따른 순서대로 설명하기로 한다. 본 발명은 하기의 합성예, 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]

1.1'-비나프틸의 제조

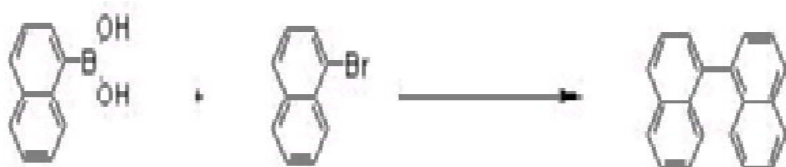
10000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 1-브로모나프탈렌 110.0g(0.53 mol)를 투입하고 톨루엔 4400ml와 에탄올 1700ml로 희석시킨다. 이 희석액에 1-나프탈렌보론산 100.5g(0.58mol), 테트라부틸암모늄 브로마이드 13.7g(0.043mol)을 투입 후 탄산 칼륨 293.7g(2.12mol)을 증류수 2600ml에 완전히 녹인 수용액을 투입하였다. 위의 혼합액에 테트라키스(트리

페닐포스핀)팔라듐(0) 18.42g(0.016mol)을 투입 후 빛을 차단시킨 상태에서 반응액을 1일 동안 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각 후 유기층을 분리하고 수분을 제거시킨 후 농축시켰다. 얻어진 고체를 디에틸에테르에서 현탁 교반시킨 후 여과하고 디에틸에테르로 세척하였다. 세척된 고체 화합물을 진공건조하여 목적화합물 123g(수율 91%)을 얻었다.

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.96(dd, $J = 8.2, 4.6\text{Hz}$, 4H), 7.60(t, $J = 7.1\text{Hz}$, 2H), 7.51~7.47(m, 4H), 7.40(d, $J = 8.5\text{Hz}$, 2H), 7.29(t, $J = 7.9\text{Hz}$, 2H).

1,1'-비나프틸의 합성 경로는 아래의 반응식 1과 같다.

[반응식 1]



[합성예 2]

4,4'-디브로모-1,1'-비나프틸의 제조

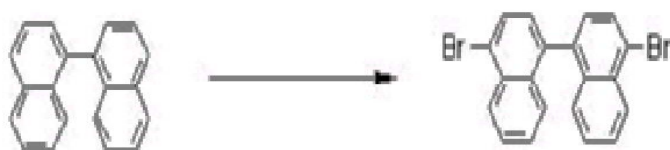
본 합성예에서는 상기 화학식 35에서 할로겐 원자 X_1 이 브롬 원자인 경우이다.

2000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 교반기와 환류 장치를 설치하고 앞에서 제조된 1,1'-비나프틸 107g(0.421mol)을 디클로로메탄 1000ml에 녹였다. 이 희석액에 브롬 43.1ml를 서서히 투입하고 실온에서 1시간 동안 교반시켰다. 반응액에 가성소다 수용액을 가하여 반응을 완결 시킨 후 유기층을 분리하여 농축시킨다. 얻어진 고체를 모아서 진공건조하여 목적화합물을 161.4g(수율 93%) 얻었다.

^1H NMR (CDCl_3): δ 8.38(d, $J = 8.6\text{Hz}$, 2H), 7.91(d, $J = 7.5\text{Hz}$, 2H), 7.63~7.59(m, 2H), 7.36(d, $J = 3.8\text{Hz}$, 4H), 7.33(d, $J = 7.5\text{Hz}$, 2H).

4,4'-디브로모-1,1'-비나프틸의 합성 경로는 아래의 반응식 2와 같다.

[반응식 2]



[합성예 3]

4,4'-디아यो도-1,1'-비나프틸의 제조

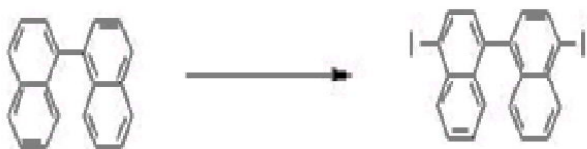
본 합성예에서는 상기 화학식 35에서 할로겐 원자 X_1 이 요오드 원자인 경우이다.

250-ml, 3구 둥근바닥플라스크에 앞에서 제조된 1,1'-비나프틸 2g(7.86mmol), 아세트산 78ml와 요오드 2g(7.88mmol)을 투입하였다. 진한 황산 4ml와 69% 농도의 질산 1.57ml를 위의 반응액에 순서대로 투입하였다. 이 반응액을 4시간동안 환류시키고 2시간동안 실온에서 방치시켰다. 소듐 바이카보네이트 수용액과 디클로로메탄을 이용하여 추출하고 유기층을 분리, 건조, 농축하였다. 얻어진 고체를 모아서 진공건조하여 노란색의 목적화합물을 3.2g(수율 81%) 얻었다.

^1H NMR (CDCl_3): δ 8.65(d, J = 8.8Hz, 2H), 8.33(d, J = 7.7Hz, 2H), 7.78~7.74(m, 2H), 7.57(d, J = 7.7Hz, 2H), 7.50~7.47(m, 2H), 7.39(d, J = 8.5Hz, 2H).

4,4'-디아이오도-1,1'-비나프틸의 합성 경로는 아래의 반응식 3과 같다.

[반응식 3]



[합성예 4]

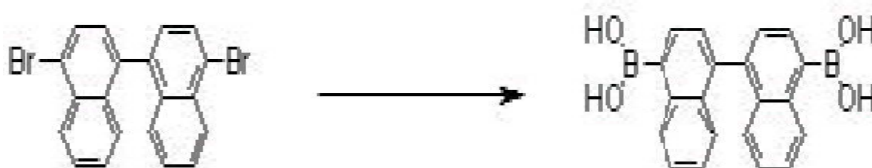
1,1'-비나프틸-4,4'-디보론산의 제조

20000-ml, 5구 둥근바닥플라스크에 교반기를 장착하고 완전히 건조시킨 후 질소 분위가 하에서 합성예 2와 같은 방법으로 제조한 4,4'-디브로모-1,1'-비나프틸 52g (0.13mol)를 투입하고 건조된 테트라하이드로퓨란 260ml로 용해시켰다. 위의 용해액을 -50°C 로 냉각시키고 동일한 온도에서 부틸리튬(2.5N-헥산 용액) 126ml를 천천히 투입한 후 30분 동안 교반시켰다. 트리이소프로필보레이트 116ml를 테트라하이드로퓨란 260ml에 희석시킨 용액을 위의 반응액에 -50°C 이하를 유지하면서 천천히 투입하였다. 반응액의 온도를 천천히 실온으로 올리고 10N-염산 수용액 520ml를 투입시킨 후 1시간 동안 교반시켰다. 반응액에 물과 디클로로메탄을 투입하여 목적화합물을 추출하고 수분을 제거시킨 후 농축시켰다. 얻어진 고체를 헥산에서 현탁 교반시킨 후 여과하고 진공건조하여 목적화합물 26.3g(수율 61%)을 얻었다.

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 8.48~7.46(complex, 6H), 7.85(d, J = 6.9Hz, 2H), 7.50(t, J = 6.5Hz, 2H), 7.43(d, J = 6.9Hz, 2H), 7.30(t, J = 7.5Hz, 2H), 7.20(d, J = 8.4Hz, 2H).

1,1'-비나프틸-4,4'-디보론산의 합성 경로는 아래의 반응식 4와 같다.

[반응식 4]



[합성예 5]

4,4'-비스-(3,5-디클로로페닐)-1,1'-비나프틸의 제조

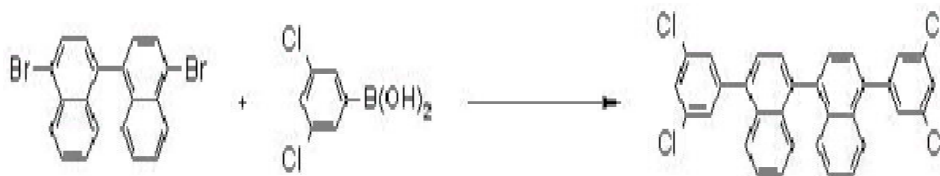
본 합성예에서는 화학식 8에서 할로겐 원자 X_2 가 염소 원자인 경우이다.

20000-ml, 5구 둥근바닥플라스크에 합성예 2와 같은 방법으로 제조한 4,4'-디브로모-1,1'-비나프틸 135g(0.33mol)를 투입하고 톨루엔 5400ml와 에탄올 2100ml로 현탁시켰다. 이 현탁액에 3,5-디클로로벤조산 137.5g(0.72mol)을 투입 후 탄산 칼륨 362g(2.62mol)을 증류수 3200ml에 완전히 녹인 수용액을 투입하였다. 위의 현탁액에 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 22.71g(0.02 mmol)을 투입 후 빛을 차단시킨 상태에서 반응액을 1일 동안 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각 후 유기층을 분리하고 수분을 제거시킨 후 농축시켰다. 얻어진 고체를 아세톤에서 현탁 교반시킨 후 여과하고 아세톤으로 세척하였다. 세척된 고체 화합물을 진공건조하여 목적화합물 151g(수율 85%)을 얻었다.

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.93(d, J = 8.4Hz, 2H), 7.56(d, J = 7.1Hz, 2H), 7.55~7.48(m, 12H), 7.36(t, J = 7.1Hz, 2H).

4,4'-비스-(3,5-디클로로페닐)-1,1'-비나프틸의 합성 경로는 아래의 반응식 5와 같다.

[반응식 5]



[합성예 6]

4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸의 제조

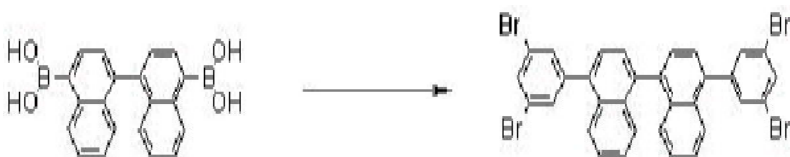
본 합성예에서는 화학식 8에서 할로젠 원자 X_2 가 브롬 원자인 경우이다.

5000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 합성예 4와 같은 방법으로 제조한 1,1'-비나프틸-4,4'-디보론산 31.5g(0.092mol)를 투입하고 톨루엔 1260ml와 에탄올 500ml로 용해시켰다. 이 용액에 1,3,5-트리브로모벤젠 87g(0.276mol)을 투입 후 탄산 칼륨 102g(0.736mol)을 증류수 760ml에 완전히 녹인 수용액을 투입하였다. 위의 현탁액에 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 7.45g(6.44mmol)을 투입 후 빛을 차단시킨 상태에서 반응액을 1일 동안 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각 후 유기층을 분리하고 수분을 제거시킨 후 농축시켰다. 얻어진 고체를 에틸 아세테이트에서 현탁 교반시킨 후 여과하고 진공건조하여 목적화합물 55.9g(수율 84%)을 얻었다.

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.91(d, J = 8.2Hz, 2H), 7.79(t, J = 1.7Hz, 2H), 7.71(d, J = 1.6Hz, 4H), 7.65(d, J = 7.2Hz, 2H), 7.52~7.48(m, 6H), 7.35(t, J = 7.1Hz, 2H).

4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸의 합성 경로는 아래의 반응식 6과 같다.

[반응식 6]



[합성예 7]

4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸의 다른 제조

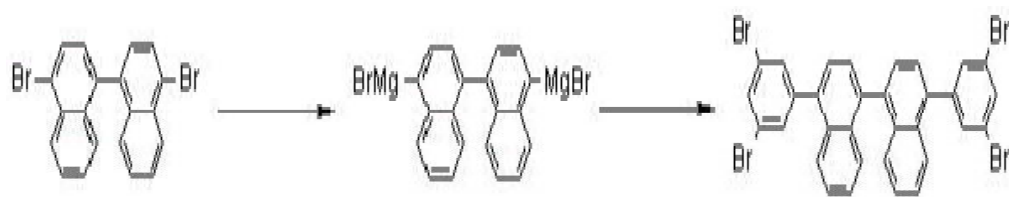
본 합성예에서는 4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸을 합성예 6의 방법과는 다른 방법에 따라 제조하였다.

500-ml, 3구 둥근바닥플라스크를 잘 건조시키고 질소 분위기 하에서 마그네슘 3.72g(0.153mol), 소량의 요오드화물 및 테트라하이드로퓨란 120ml를 투입하였다. 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반시킨 후 테트라하이드로퓨란 220ml에 희석시킨 후 앞에서 제조한 4,4'-디브로모-1,1'-비나프틸 30g(0.0728mol)을 혼합물에 천천히 투입시켰다. 투입 완료 후 반응액을 1시간 동안 환류시켰다.

건조된 1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 1,3,5-트리브로모벤젠 57.3g(0.182mol), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.51g(0.73mmol), 트리-*o*-톨릴포스핀 0.11g(0.36mmol), 디이소부틸알루미늄 하이드라이드의 1*M*-톨루엔 용액 7.28ml 및 테트라하이드로퓨란 300ml를 질소분위기 하에서 투입하였다. 이 혼합액에 위에서 제조된 그리냐드 시약을 서서히 투입시킨 후 1일 동안 환류시켰다. 반응액을 5℃로 냉각시킨 후 묽은 염산 수용액으로 반응을 종결시켰다. 디클로로메탄을 이용하여 목적화합물을 추출하고 수분을 제거시킨 후 농축시켰다. 얻어진 고체를 에틸 아세테이트에서 현탁 교반시킨 후 여과하고 진공건조하여 목적화합물 45.2g(수율 86%)을 얻었다. 생성된 고체를 여과하고 물과 메탄올로 세척하였다. 얻어진 고체 화합물을 진공건조하여 목적화합물 47.2g(수율 86%)을 얻었다.

4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸의 다른 합성 경로는 아래의 반응식 7과 같다.

[반응식 7]



[합성예 8]

4,4'-비스-(3,5-비스-(*N*-페닐-1-나프틸아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 22)의 제조

본 합성예에서 아민화 반응의 조건으로는 구리촉매를 이용한 울만반응으로 제조한 것이다. 여기서는 화학식8의 한종류로써 합성에 6 또는 합성예 7에서 제조된 4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸을 사용하였고, 이차아민으로는 *N*-페닐-1-나프틸아민이 사용되었다.

500-ml, 3구 둥근바닥플라스크에 합성예 6에서와 동일한 방법으로 제조된 4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸 31.5g(0.0436mol)에, *N*-페닐-1-나프틸아민 42.1g(0.192mol)과 포타시움 카보네이트 36.17g(0.262mol) 그리고 구리 분말 0.28g (4.36mmol)을 투입하였다. 반응 용기를 가열하여 220℃~230℃에서 20시간동안 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 50.1g(수율 90%)을 얻었다.

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ 7.97(d, *J* = 7.5Hz, 4H), 7.92(d, *J* = 8.1Hz, 4H), 7.81(d, *J* = 8.3,Hz, 4H), 7.56~7.48(m, 14H), 7.39(d, *J* = 7.3,Hz, 4H), 7.28(d, *J* = 7.2,Hz, 2H), 7.22(d, *J* = 7.3,Hz, 2H), 7.14~7.06(m, 12H), 7.01~6.99(m, 10H), 6.88(t, *J* = 7.3Hz, 4H), 6.72(t, *J* = 1.9,Hz, 2H), 6.32(s, 4H).

MALDI-TOF mass(*M*+*H*⁺) : C₉₆H₆₆N₄: 1275.2385(1275.53)

EA : C, 90.4145%; H, 5.2607%; N, 4.3239%(C, 90.39%; H, 5.22%; N, 4.39%)

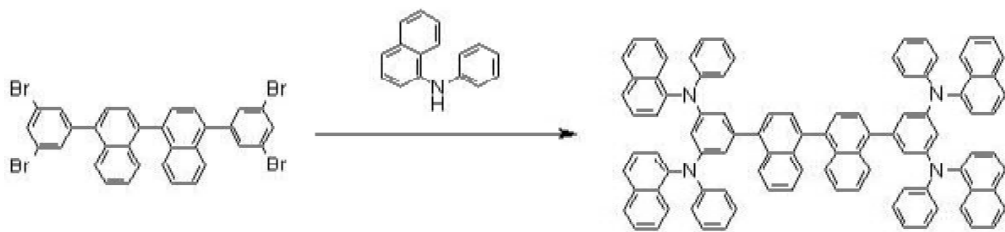
UV(λ_{max}) : 307nm PL : 422nm 녹는점(mp) : 366℃

유리전이온도(Tg, DSC에 의한 측정) : 151℃

1% 중량손실온도(TGA에 의한 측정) : 508℃

화학식 22의 합성 경로는 아래의 반응식 8과 같다.

[반응식 8]



[합성예 9]

4,4'-비스-(3,5-비스-(N-페닐-1-나프틸아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 22)의 다른 제조

본 합성예 9는 합성예 8에서 반응 첨가제로써 폴리(에틸렌 글리콜)을 포함하고 반응 용매로써 데칼린을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

500-ml, 3구 둥근바닥플라스크에 합성예 6에서와 동일한 방법으로 제조된 4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸 31.5g(0.0436mol), N-페닐-1-나프틸아민 42.1g(0.192mol)과 폴리(에틸렌 글리콜) 6000 2.68g, 포타시움 카보네이트 36.17g (0.262mol), 구리 분말 0.28g(4.36mmol) 그리고 데칼린 158ml를 투입하였다. 반응액을 36시간 동안 환류 시킨 후 반응액이 굳지 않도록 적당량의 데칼린을 추가로 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 55.6g(수율 100%)을 얻었다.

[합성예 10]

4,4'-비스-(3,5-비스-(N-페닐-1-나프틸아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 22)의 또 다른 제조

본 합성예 10은 합성예 8에서 반응 촉매로 팔라듐 촉매 및 포스핀 촉매를 사용한 것으로 반응염기로써 소듐 t-부톡시드와 반응 용매로써 톨루엔의 존재 하에서 제조하였다.

2000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 교반기를 장착하고 합성예 6에서와 동일한 방법으로 제조된 4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸 95g(0.132mol), N-페닐-1-나프틸아민 42.1g(0.192mol), 팔라듐 아세테이트 0.295g (1.32mmol), 트리-t-부틸포스핀(10% 헥산 용액) 10.64g, 소듐 t-부톡시드 61.2g(0.637mol) 그리고 톨루엔 760ml를 투입하였다. 반응액을 3.5시간동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 161.6g(수율 96%)을 얻었다.

[합성예 11]

4,4'-비스-(3,5-비스-(N-페닐-1-나프틸아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 22)의 또 다른 제조

본 합성예 11은 반응 촉매로 상기 합성예 10에서 사용한 팔라듐 아세테이트 대신에 트리스(디벤질리텐아세톤)팔라듐(0)을 사용한 것을 제외하고는 합성예 10과 동일한 방법으로 제조하여 목적화합물 156.6g(수율 93%)을 얻었다.

[합성예 12]

4,4'-비스-(3,5-비스-(N-페닐-1-나프틸아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 22)의 또 다른 제조

본 합성예 12는 반응 촉매로 상기 합성예 10에서 사용한 트리-t-부틸포스핀 대신에 트리(o-톨릴)포스핀을 사용한 것을 제외하고는 합성예 10과 동일한 방법으로 제조하여 목적화합물 151.5g(수율 90%)을 얻었다.

[합성예 13]

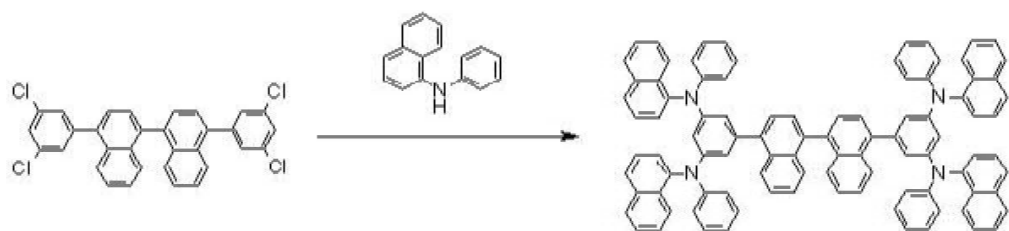
4,4'-비스-(3,5-비스-(N-페닐-1-나프틸아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 22)의 또 다른 제조

본 합성에 13은 합성에 10과 동일하게 화학식 22로 표시되는 비나프틸 유도체를 제조하는 것이지만, 4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸을 사용하는 것이 아니라 4,4'-비스-(3,5-디클로로페닐)-1,1'-비나프틸을 사용한 것을 특징으로 한다.

500-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 교반기를 장착하고 합성에 5에서와 동일한 방법으로 제조된 4,4'-비스-(3,5-디클로로페닐)-1,1'-비나프틸 35g(0.0643mol), N-페닐-1-나프틸아민 62.1g(0.283mol), 팔라듐 아세테이트 0.144g(0.64mmol), 트리-*t*-부틸포스핀(10% 헥산 용액) 5.20g, 소듐 *t*-부톡사이드 29.9g(0.311mol) 그리고 *o*-자일렌 280ml를 투입하였다. 반응액을 4.0시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 77.1g(수율 94%)을 얻었다.

화학식 22의 합성 경로는 아래의 반응식 9와 같다.

[반응식 9]



[합성에 14]

4,4'-비스-(3,5-비스-(N-페닐-2-나프틸아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 23)의 제조

본 합성에는 본 발명에 따라 화학식 1로 표시되는 비나프틸 유도체의 바람직한 실시형태 중 하나로써 화학식 23으로 표시되는 4,4'-비스-(3,5-비스-(N-페닐-2-나프틸아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸을 제조하는 일 실시예에 관한 것이다. 여기에서는 화학식 8과 같은 테트라할로 화합물로서 4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸을 사용하였고, 2차 아민으로는 N-페닐-2-나프틸아민을 사용한 것을 특징으로 한다.

1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 교반기를 장착하고 합성에 6에서와 동일한 방법으로 제조된 4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸 52g(0.072mol), N-페닐-2-나프틸아민 69.5g(0.317mol), 팔라듐 아세테이트 0.162g(0.72mmol), 트리-*t*-부틸포스핀(10% 헥산 용액) 5.83g, 소듐 *t*-부톡사이드 433.5g(0.349mol) 그리고 *o*-자일렌 410ml를 투입하였다. 반응액을 12시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 89.1g(수율 97%)을 얻었다.

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ 7.95(d, *J* = 8.5Hz, 2H), 7.81(d, *J* = 8.9Hz, 4H), 7.77(d, *J* = 8.6,Hz, 8H), 7.61(d, *J* = 1.8,Hz, 4H), 7.46(d, *J* = 7.3,Hz, 2H), 7.43~7.2(m, 24H), 7.22~7.20(m, 10H), 7.12(d, *J* = 8.5Hz, 2H), 7.02(t, *J* = 7.3,Hz, 4H), 6.88(t, *J* = 1.9,Hz, 2H), 6.88(d, *J* = 1.7,Hz, 4H).

MALDI-TOF mass(M+H⁺) : C₉₆H₆₆N₄: 1275.3334(1275.53)

EA : C, 90.2909%; H, 5.3565%; N, 4.2761%(C, 90.39%; H, 5.22%; N, 4.39%)

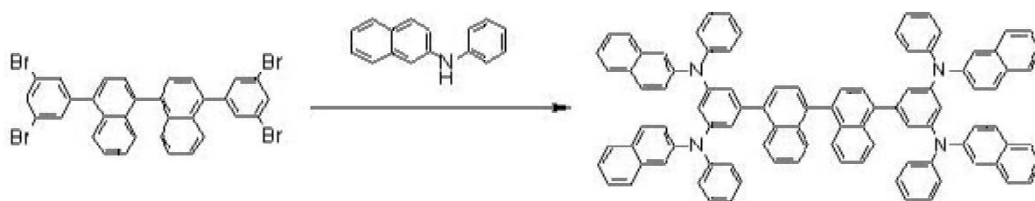
UV(λ_{max}) : 314nm PL : 430nm 녹는점(mp) : 363℃

유리전이온도(Tg, DSC에 의한 측정) : 147℃

1% 중량손실온도(TGA에 의한 측정) : 504℃

화학식 23의 합성 경로는 아래의 반응식 10과 같다.

[반응식 10]



[합성예 15]

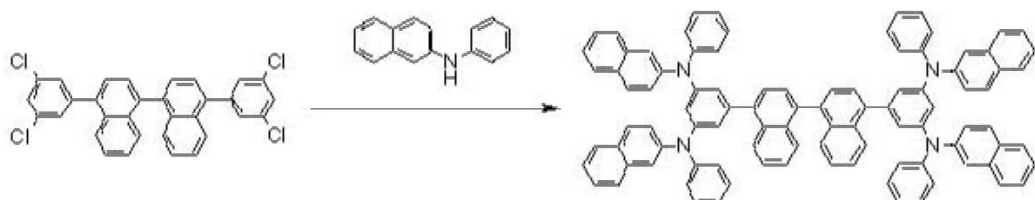
4,4'-비스-(3,5-비스-(N-페닐-2-나프틸아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 23)의 다른 제조

본 합성예 15는 상기 합성예 14에서와 같이 화학식 23으로 표시되는 4,4'-비스-(3,5-비스-(N-페닐-2-나프틸아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸을 제조하는 것으로, 여기서는 화학식 8과 같은 테트라할로 화합물로서 4,4'-비스-(3,5-디클로로페닐)-1,1'-비나프틸을 사용한 것을 특징으로 한다.

1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 교반기를 장착하고 합성예 5에서와 동일한 방법으로 제조된 4,4'-비스-(3,5-디클로로페닐)-1,1'-비나프틸 52g (0.096mol), N-페닐-2-나프틸아민 92.1g(0.420mol), 트리스(디벤질리텐아세톤)팔라듐 0.659g(0.72 mmol), 트리-*t*-부틸포스핀(10% 헥산 용액) 7.73g, 소듐 *t*-부톡사이드 44.44g (0.462mol) 그리고 *o*-자일렌 410ml를 투입하였다. 반응액을 20시간동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 121.2g(수율 99%)을 얻었다.

화학식 23의 합성 경로는 아래의 반응식 11과 같다.

[반응식 11]



[합성예 16]

4,4'-디-(1-나프틸아미노)-1,1'-비나프틸(화학식 35-1의 한종류)의 제조

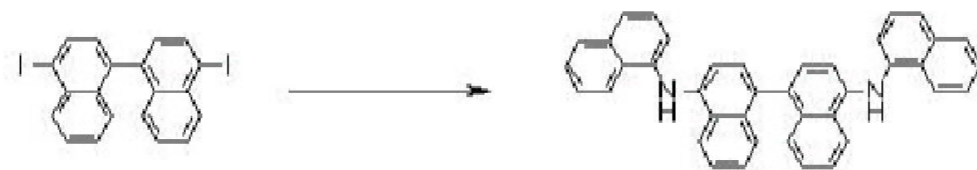
본 합성예는 본 발명에 따라 화학식 2로 표시되는 비나프틸 유도체를 제조하기 위한 중간체 중 하나인 4,4'-디-(1-나프틸아미노)-1,1'-비나프틸을 제조하는 일 실시예에 관한 것이다. 아민으로는 1-아미노나프탈렌이 사용되었다.

1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 교반기를 장착하고 합성예 3에서와 동일한 방법으로 제조된 4,4'-디아이오도-1,1'-비나프틸 61.4g(0.121mol), 1-아미노나프탈렌 40.0g(0.279mol), 팔라듐 아세테이트 0.136g (0.61mmol), 트리-*t*-부틸포스핀(10% 헥산 용액) 5.83g, 소듐 *t*-부톡사이드 30.3g(0.315mol) 그리고 *o*-자일렌 490ml를 투입하였다. 반응액을 12시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 57.8g(수율 89%)을 얻었다.

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ 8.44(s, 2H), 8.32(d, *J* = 8.5Hz, 2H), 8.27(d, *J* = 8.0Hz, 2H), 7.94(d, *J* = 7.8,Hz, 2H), 7.59~7.46(m, 8H), 7.42~7.32(m, 8H), 7.00(d, *J* = 7.4Hz, 2H), 6.94(d, *J* = 7.6,Hz, 2H).

4,4'-디-(1-나프틸아미노)-1,1'-비나프틸의 합성 경로는 아래의 반응식 12와 같다.

[반응식 12]



[합성예 17]

4,4'-디-(1-나프틸아미노)-1,1'-비나프틸(화학식 35-1의 한종류)의 다른 제조

본 합성예는 합성예 16과 동일하게 4,4'-디-(1-나프틸아미노)-1,1'-비나프틸을 제조하는 것이지만, 4,4'-디아이오도-1,1'-비나프틸을 사용하는 것이 아니라 4,4'-디브로모-1,1'-비나프틸을 사용하고 반응 촉매로 트리스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0)을 사용한 것을 특징으로 한다.

1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 교반기를 장착하고 합성예 2에서와 동일한 방법으로 제조된 4,4'-디브로모-1,1'-비나프틸 50g(0.121mol), 1-아미노나프탈렌 40.0g (0.279mol), 트리스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0) 0.555g (0.61mmol), 트리-*t*-부틸포스핀(10% 헥산 용액) 2.46g, 소듐 *t*-부톡사이드 30.3g(0.315mol) 그리고 *o*-자일렌 400ml를 투입하였다. 반응액을 12시간동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 57.1g(수율 88%)을 얻었다.

4,4'-디-(1-나프틸아미노)-1,1'-비나프틸의 다른 합성 경로는 아래의 반응식 13과 같다.

[반응식 13]



[합성예 18]

4,4'-비스-(*N*-(4-(*N,N'*-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)-1,1'-비나프틸(화학식 39)의 제조

본 합성예는 본 발명에 따라 화학식 2로 표시되는 비나프틸 유도체의 바람직한 실시형태 중 하나로써 화학식 39로 표시되는 4,4'-비스-(*N*-(4-(*N,N'*-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)-1,1'-비나프틸을 제조하는 일 실시예에 관한 것이다.

1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 교반기를 장착하고 합성예 16 또는 합성예 17에서와 동일한 방법으로 제조된 4,4'-디-(1-나프틸아미노)-1,1'-비나프틸 58g(0.108mol), 4-브로모트리페닐아민(화학식 35-2의 한종류) 77.1g(0.238mol), 트리스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0) 0.495g (0.54mmol), 트리-*o*-톨릴포스핀 0.329g, 소듐 *t*-부톡사이드 25.1g (0.262mol) 그리고 *o*-자일렌 580ml를 투입하였다. 반응액을 20시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 110.6g(수율 100%)을 얻었다.

^1H NMR (DMSO- d_6): δ 8.12(d, J = 8.4Hz, 2H), 8.08(d, J = 8.3Hz, 2H), 8.00(d, J = 8.1,Hz, 2H), 7.81(d, J = 8.3,Hz, 2H), 7.53~7.40(m, 10H), 7.34~7.24(m, 16H), 6.98~6.93(m, 16H), 6.73(d, J = 8.7,Hz, 4H).

MALDI-TOF mass($M+H^+$) : C₇₆H₅₄N₄: 1023.1160(1023.4348)

EA : C, 89.0736%; H, 5.3604%; N, 5.3221%(C, 89.21%; H, 5.32%; N, 5.48%)

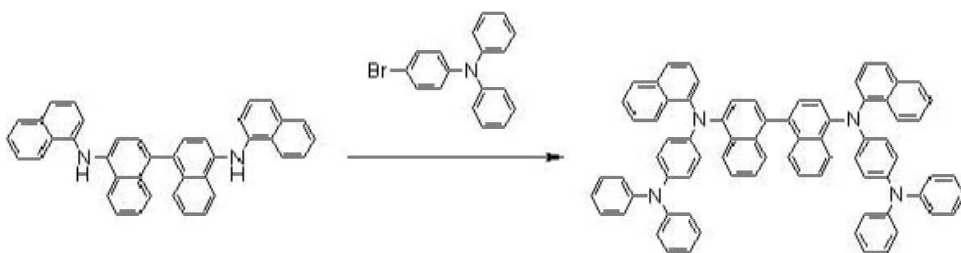
UV(λ_{\max}) : 354nm PL : 508nm 녹는점(mp) : 336℃

유리전이온도(Tg, DSC에 의한 측정) : 167℃

1% 중량손실온도(TGA에 의한 측정) : 493℃

화학식 39의 합성 경로는 아래의 반응식 14와 같다.

[반응식 14]



[합성예 19]

4,4'-비스-(N-(4-(N,N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)-1,1'-비나프틸(화학식 39)의 다른 제조

본 합성예 19는 상기 합성예 18에서 반응 촉매로 사용한 트리스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0)과 트리(*o*-톨릴)포스핀 대신에 팔라듐 아세테이트와 트리-*t*-부틸포스핀을 사용한 것을 제외하고는 합성예 18과 동일한 방법으로 제조하여 목적 화합물 108.4g(수율 98%)을 얻었다.

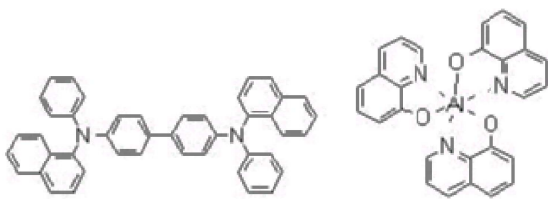
이하에서는 위와 같이 제조된 본 발명의 정공전달물질을 이용하여 유기 발광 다이오드를 제작한 실시예를 나타내었으며, 발광층의 재료로는 화학식 45의 Alq₃[트리스(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄(III)]을 사용하였다. 앞선 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 3은 본 발명에 따른 비나프틸 유도체를 정공전달물질로 사용하였고, 비교예 1은 종래에 널리 알려진 2-TNATA를 정공전달물질로 사용하여 소자를 제작한 것이다.

[실시예 1]

4,4'-비스-(3,5-비스-(N-페닐-1-나프틸아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 22)을 이용한 유기 발광 다이오드 제작

25mm×75mm×1.1mm 크기의 유리 기판 상에 막 두께가 750Å인 인듐 주석 산화물(ITO)의 투명성 양극을 형성시켰다. 상기 유리 기판을 진공 증착장치에 넣어 약 10⁻⁷torr로 감압하였다. 이어서 본 발명의 상기 화학식 22의 4,4'-비스-(3,5-비스-(N-페닐-1-나프틸아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸을 두께가 600Å이 되도록 증착시켜 정공주입층을 형성시켰다. 이어서 하기 화학식 7의 NPB[N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘]를 두께가 200Å이 되도록 증착시켜 정공수송층을 형성하였다. 하기 화학식 45의 Alq₃[트리스(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄(III)]을 두께가 500Å이 되도록 증착시켜 발광층을 형성하였다. 최종적으로 알루미늄과 리튬을 동시에 증착시켜 1000Å의 두께를 갖는 음극을 형성시켰다. 상기과 같이 제작된 유기 발광 다이오드에 0 ~ 14V의 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였다. 즉, 각각의 전압에서의 전류밀도, 휘도, 발광효율, EL 피크, 색좌표 그리고 최고휘도를 측정하였다. 그 결과는 하기의 표 2에 나타내었다.

[화학식 7] [화학식 45]



[실시예 2]

4,4'-비스-(3,5-비스-(N-페닐-2-나프틸아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 23)을 이용한 유기 발광 다이오드 제작

25mm × 75mm × 1.1mm 크기의 유리 기판 상에 막 두께가 750Å인 인듐 주석 산화물(ITO)의 투명성 양극을 형성시켰다. 상기 유리 기판을 진공 증착장치에 넣어 약 10^{-7} torr로 감압하였다. 이어서 본 발명의 상기 화학식 23의 4,4'-비스-(3,5-비스-(N-페닐-2-나프틸아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸을 두께가 600Å이 되도록 증착시켜 정공주입층을 형성시켰다. 이어서 상기 화학식 7의 NPB[N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘]를 두께가 200Å이 되도록 증착시켜 정공수송층을 형성하였다. 상기 화학식 45의 Alq₃[트리스(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄(III)]을 두께가 500Å이 되도록 증착시켜 발광층을 형성하였다. 최종적으로 알루미늄과 리튬을 동시에 증착시켜 1000Å의 두께를 갖는 음극을 형성시켰다. 상기와 같이 제작된 유기 발광 다이오드에 0 ~ 14V의 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였다. 즉, 각각의 전압에서의 전류밀도, 휘도, 발광효율, EL 피크, 색좌표 그리고 최고휘도를 측정하였다. 그 결과는 하기의 표 2에 나타내었다.

[실시예 3]

4,4'-비스-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)-1,1'-비나프틸(화학식 39)을 이용한 유기 발광 다이오드 제작

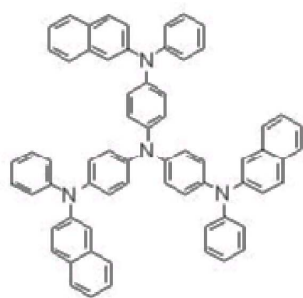
25mm × 75mm × 1.1mm 크기의 유리 기판 상에 막 두께가 750Å인 인듐 주석 산화물(ITO)의 투명성 양극을 형성시켰다. 상기 유리 기판을 진공 증착장치에 넣어 약 10^{-7} torr로 감압하였다. 이어서 본 발명의 상기 화학식 39의 4,4'-비스-(N-(4-(N',N'-디페닐아미노)-페닐)-1-나프틸아미노)-1,1'-비나프틸을 두께가 600Å이 되도록 증착시켜 정공주입층을 형성시켰다. 이어서 상기 화학식 7의 NPB[N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘]를 두께가 200Å이 되도록 증착시켜 정공수송층을 형성하였다. 상기 화학식 45의 Alq₃[트리스(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄(III)]을 두께가 500Å이 되도록 증착시켜 발광층을 형성하였다. 최종적으로 알루미늄과 리튬을 동시에 증착시켜 1000Å의 두께를 갖는 음극을 형성시켰다. 상기와 같이 제작된 유기 발광 다이오드에 0 ~ 14V의 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였다. 즉, 각각의 전압에서의 전류밀도, 휘도, 발광효율, EL 피크, 색좌표 그리고 최고휘도를 측정하였다. 그 결과는 하기의 표 2에 나타내었다. 또한 EL 스펙트럼은 도 10에 나타내었다.

[비교예 1]

2-TNATA[4,4',4''-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐아미노)-트리페닐아민]을 이용한 유기 발광 다이오드 제작

상기 화학식 22의 4,4'-비스-(3,5-비스-(N-페닐-1-나프틸아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸 대신에 하기 화학식 5의 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.

[화학식 5]



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	인가전압 (V)	전류밀도 (mA/cm ²)	휘도 (cd/m ²)	최고휘도 (cd/m ²)	발광효율 (lm/W)	발광효율 (cd/A)
실시예 1	화학식 22	10	7.06	184	22790	0.82	2.61
실시예 2	화학식 23	10	43.74	1477	20140	1.06	3.38
실시예 3	화학식 39	10	7.16	227	24900	1.00	3.17
비교예 1	2-TNATA	10	1.42	21	15780	0.47	1.49

발명의 효과

본 발명의 비나프틸 유도체를 정공전달물질은 145℃ 이상의 높은 유리전이온도와 높은 열분해 온도를 갖고 있으므로 열적 안정성이 우수하고 이를 사용하여 유기 발광 다이오드를 제작하고 발광특성을 평가한 결과, 기존의 정공전달물질인 화학식 5의 2-TNATA보다 전류 밀도, 휘도, 최고 휘도 그리고 발광 효율 모든 면에서 아주 우수한 발광 특성을 나타내었다. 따라서 본 발명의 비나프틸 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 전계 발광 표시 장치의 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 22의 비나프틸 유도체에 대한 UV/Vis. 스펙트럼 그래프이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 화학식 22의 비나프틸 유도체에 대한 형광(PL) 스펙트럼 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 화학식 23의 비나프틸 유도체에 대한 UV/Vis. 스펙트럼 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 화학식 23의 비나프틸 유도체에 대한 형광(PL) 스펙트럼 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 화학식 22의 비나프틸 유도체에 대한 시차주사열량계(DSC) 곡선 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 화학식 23의 비나프틸 유도체에 대한 시차주사열량계 곡선 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 화학식 39의 비나프틸 유도체에 대한 시차주사열량계 곡선 그래프이다.

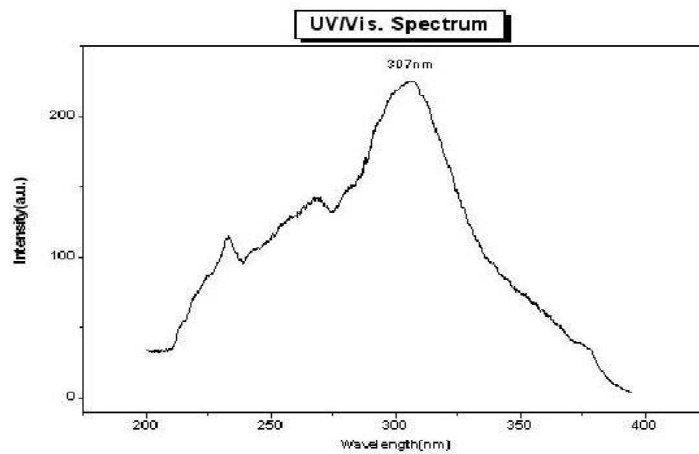
도 8은 본 발명에 따른 화학식 39의 비나프틸 유도체에 대한 열중량분석기(TGA) 곡선 그래프이다.

도 9는 본 발명에 따른 비나프틸 유도체를 이용하여 제작된 유기 발광 다이오드의 다층 구조를 나타내는 도면이다.

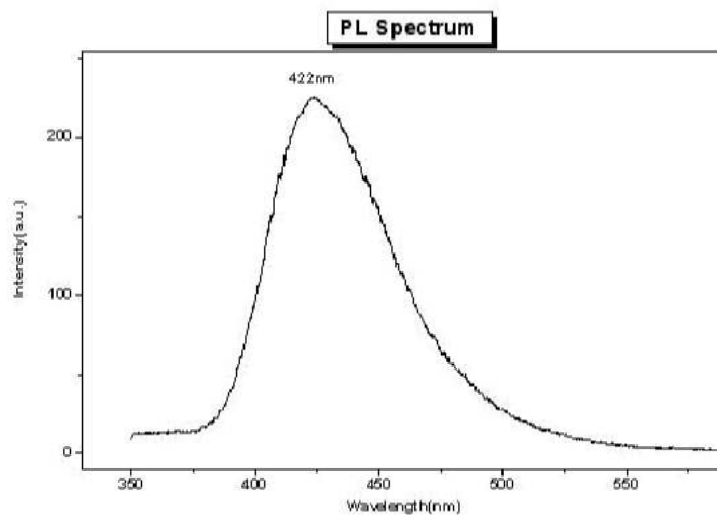
도 10은 본 발명에 따른 화학식 39의 비나프틸 유도체를 이용하여 제작된 유기 발광 다이오드의 전기발광(EL) 스펙트럼 그래프이다.

도면

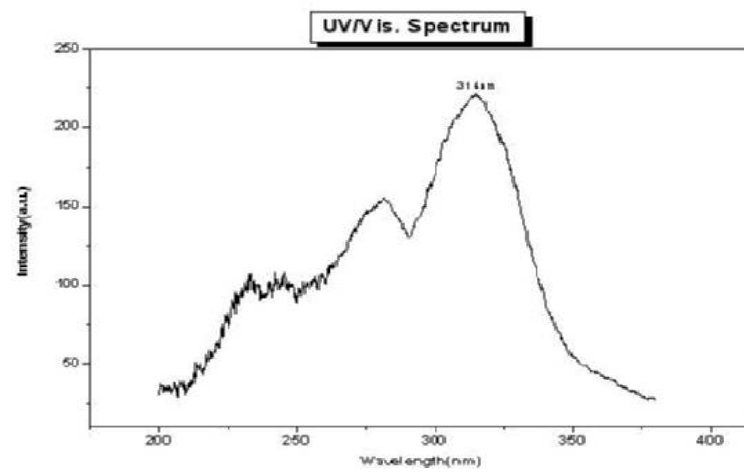
도면1



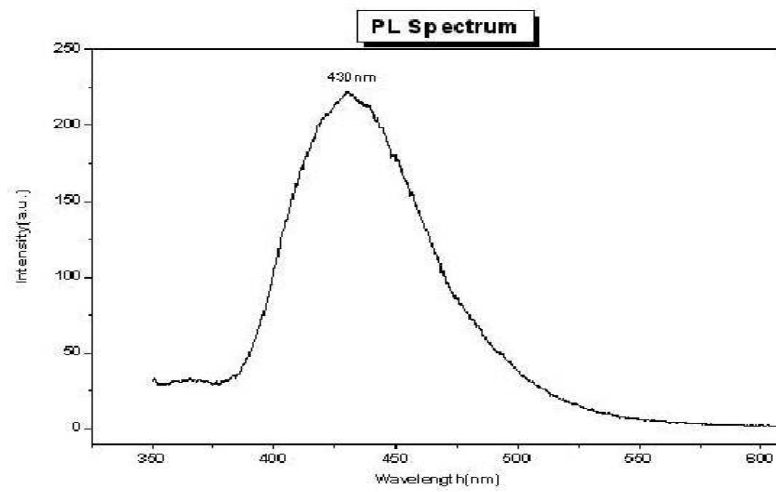
도면2



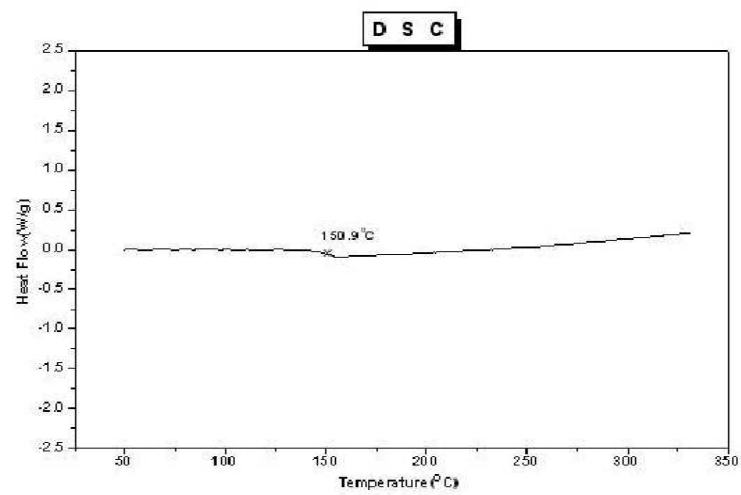
도면3



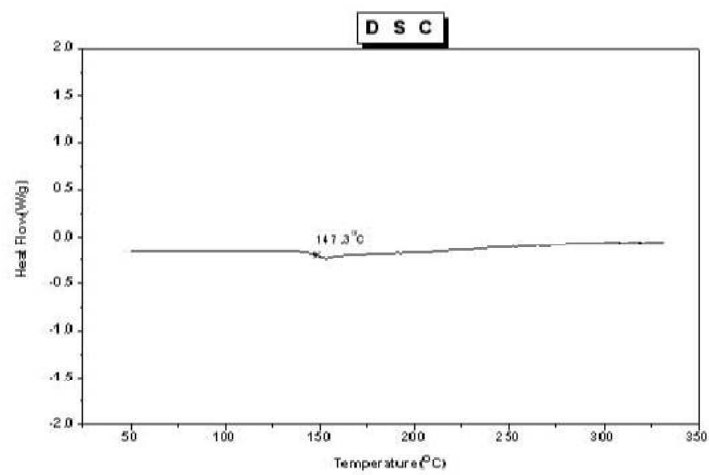
도면4



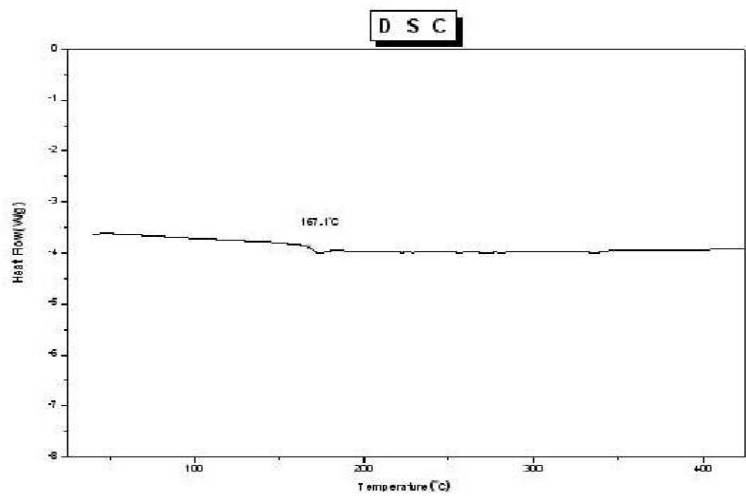
도면5



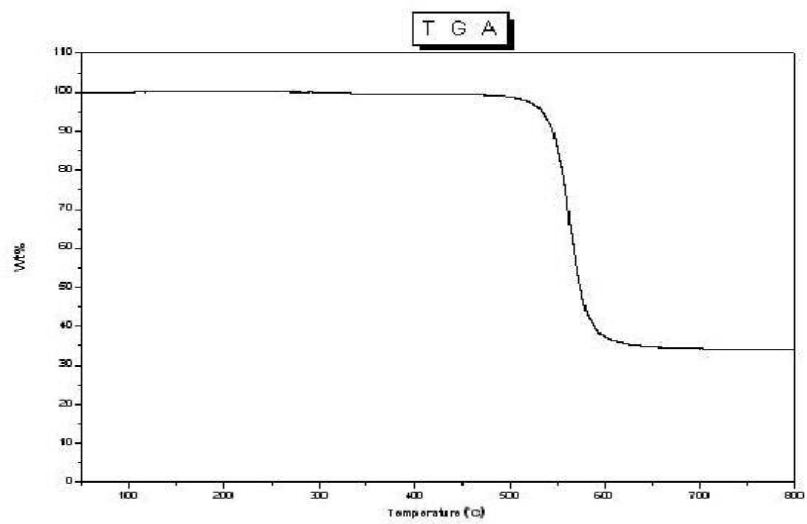
도면6



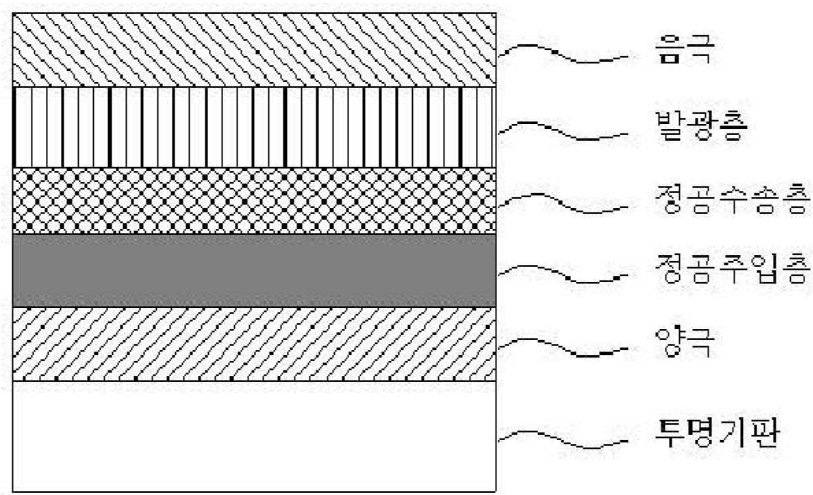
도면7



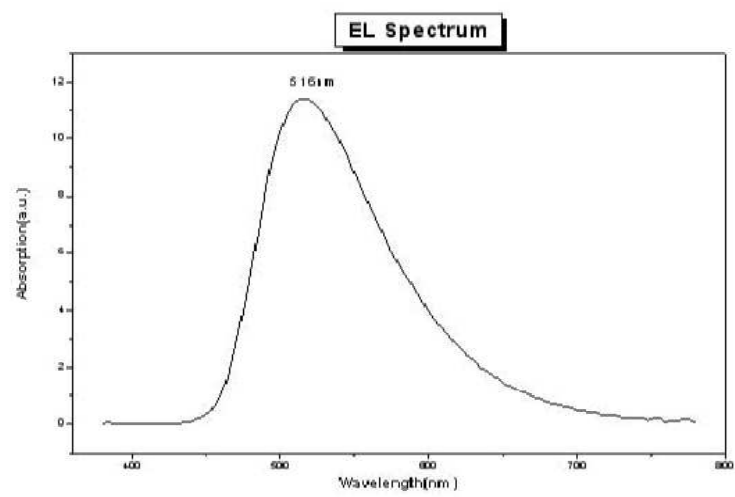
도면8



도면9



도면10



专利名称(译)	有机发光材料		
公开(公告)号	KR100663723B1	公开(公告)日	2007-01-05
申请号	KR1020060080471	申请日	2006-08-24
[标]申请(专利权)人(译)	有限公司ELM		
申请(专利权)人(译)	M. ELK公司		
当前申请(专利权)人(译)	M. ELK公司		
[标]发明人	PARK JONG YEK 박종억 MIN SOO HYUN 민수현 BAEK YONG GU 백용구 JUNG JOON HO 정준호 JEONG SOO YOUNG 정수영 KIM JEONG MI 김정미 KIM JIN YEONG 김진영		
发明人	박종억 민수현 백용구 정준호 정수영 김정미 김진영		
IPC分类号	C09K11/06		
其他公开文献	KR1020060096976A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供一种有机发光材料，其具有高玻璃化转变温度，在有机发光二极管 (OLED) 中用作空穴传输材料，并且改善OLED的亮度，发光效率，热稳定性和寿命。

