



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월08일 10-0679949 2007년02월01일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2004-0108277 2004년12월17일 2004년12월17일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2006-0069162 2006년06월21일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 주식회사 이엘엠
 경기도 군포시 금정동 1-22

(72) 발명자 박종억
 경기도 화성시 태안읍 병점리 860 구봉마을 우남퍼스트빌 104동 203호

민수현
서울 구로구 구로4동 746-20번지 401호

백용구
경기 수원시 영통구 매탄1동 주공5단지아파트 517동 806호

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

(74) 대리인 정종욱

심사관 : 손창호

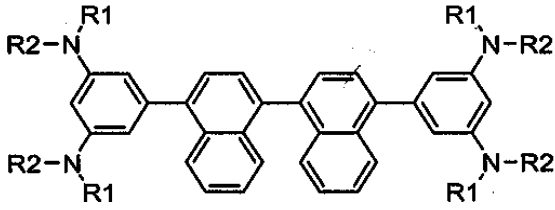
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 유기 발광 재료

(57) 요약

본 발명은 유기 발광 다이오드(OLED)에 사용되는 화합물 유도체와 이를 이용한 유기 발광 다이오드 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 높은 유리전이온도를 갖는 화학식 1의 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, R1 또는 R2는 치환되거나 비치환된 페닐기, 치환되거나 비치환된 나프틸기, 치환되거나 비치환된 페난트릴기 또는 치환되거나 비치환된 안트릴기를 표시함. 또한 R1과 R2는 서로 동일하거나 상이할 수 있고 직접 연결되거나 에틸렌기, 비닐기, 산소 원자 또는 황 원자에 의하여 서로 연결될 수 있음.)

대표도

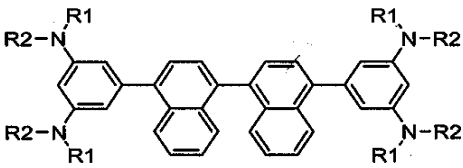
도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

유기 발광 다이오드(OLED)의 정공전달물질로 사용되는 것을 특징으로 하는 하기 화학식1로 표시되는 비나프틸 유도체.

[화학식 1]

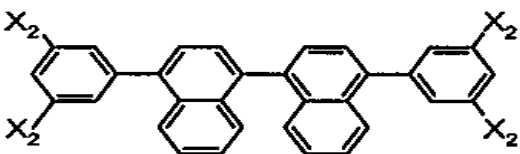


(상기 화학식 1에서, R1 또는 R2는 치환되거나 비치환된 페닐기, 치환되거나 비치환된 나프틸기, 치환되거나 비치환된 페난트릴기 또는 치환되거나 비치환된 안트릴기를 표시함. 또한, R1과 R2는 서로 동일하거나 상이할 수 있고 직접 연결되거나 에틸렌기, 비닐기, 산소 원자 또는 황 원자에 의하여 서로 연결될 수 있음.)

청구항 2.

제1항에 있어서, 화학식1로 표시되는 비나프틸 유도체는 하기 화학식11로 표시되는 테트라할로 화합물을 일반식 RR'NH (식중의 R과 R'은 탄화수소 잔기를 표시함)로 표시되는 2차 아민과 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 비나프틸 유도체.

[화학식 11]

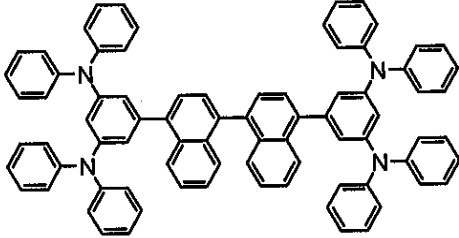


(상기 화학식 11에서, X₂는 염소 원자 또는 브롬 원자를 표시함.)

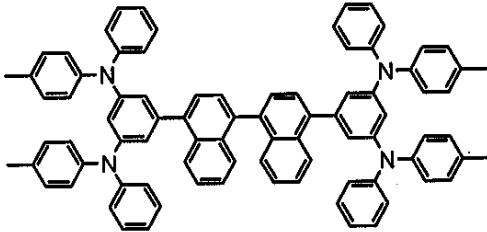
청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식1로 표시되는 비나프틸 유도체는 R1 또는 R2가 구체적으로 특정되어 하기 화학식 33 내지 화학식 49 중의 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 비나프틸 유도체.

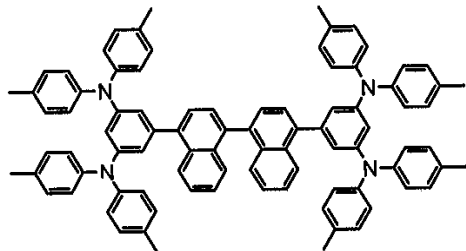
[화학식 33]



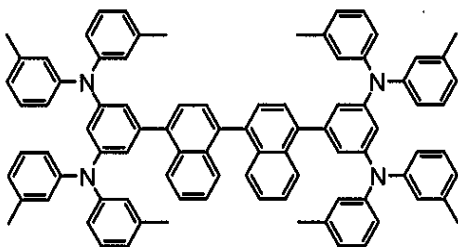
[화학식 34]



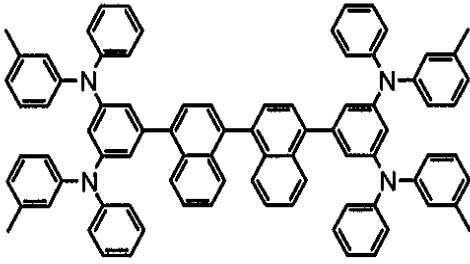
[화학식 35]



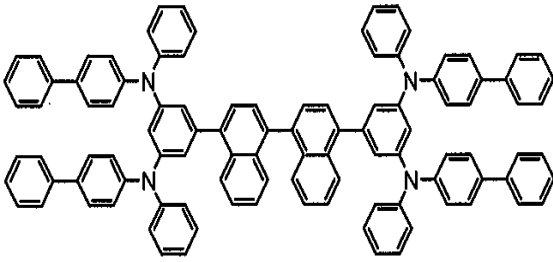
[화학식 36]



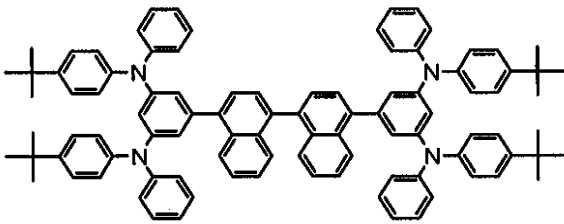
[화학식 37]



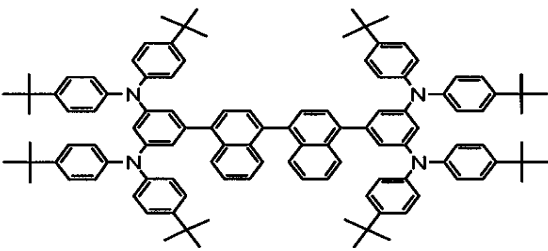
[화학식 38]



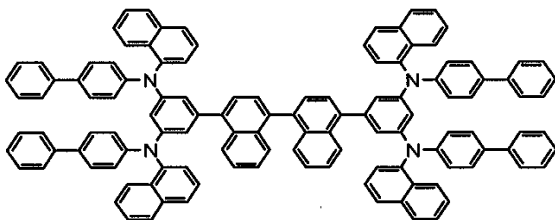
[화학식 39]



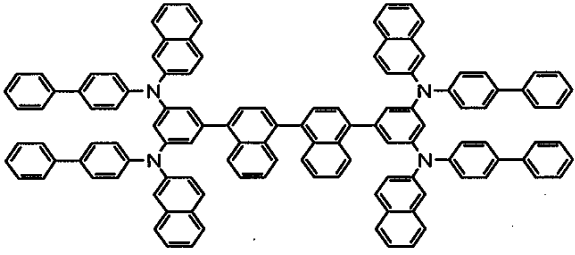
[화학식 40]



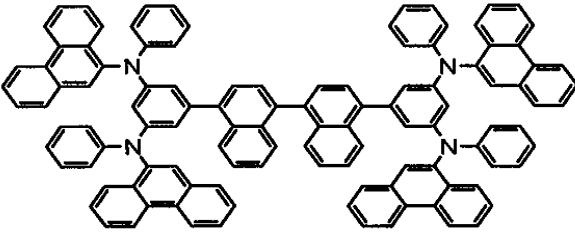
[화학식 41]



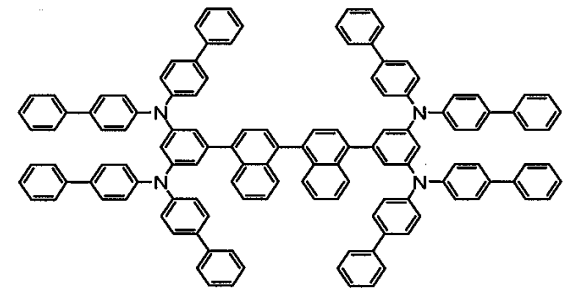
[화학식 42]



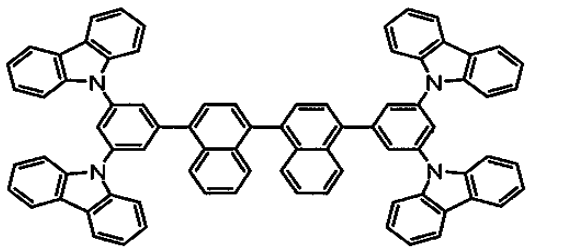
[화학식 43]



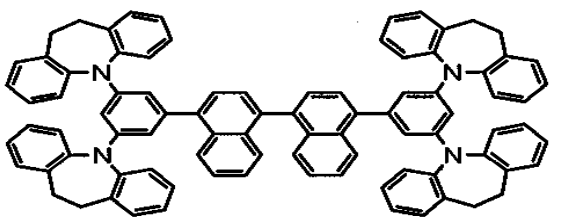
[화학식 44]



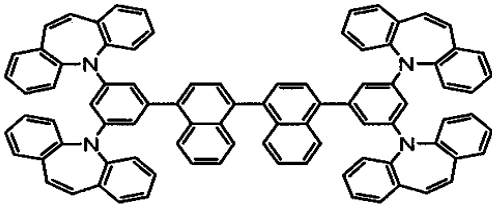
[화학식 45]



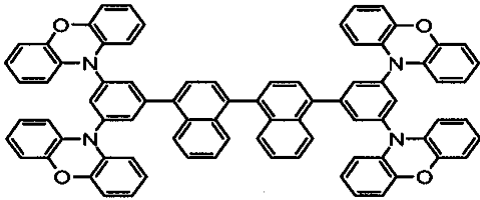
[화학식 46]



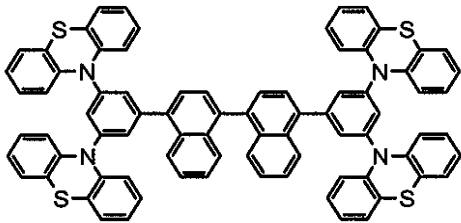
[화학식 47]



[화학식 48]



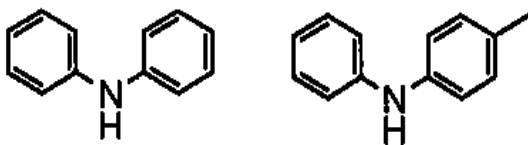
[화학식 49]



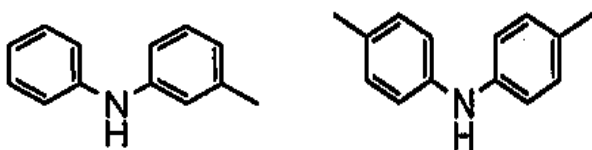
청구항 4.

제2항에 있어서, 일반식 RR'NH(식중의 R과 R'은 탄화수소 잔기를 표시함)로 표시되는 2차 아민은 하기 화학식 16 내지 화학식 32 중의 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 비나프틸 유도체.

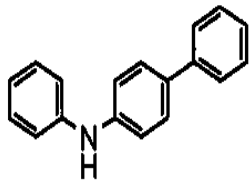
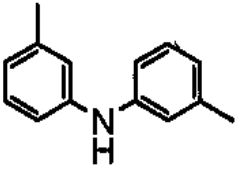
[화학식 16] [화학식 17]



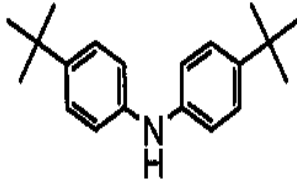
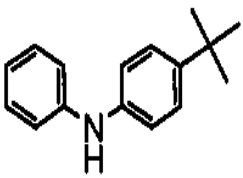
[화학식 18] [화학식 19]



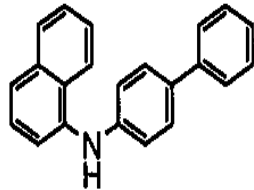
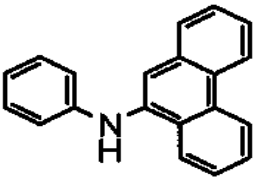
[화학식 20] [화학식 21]



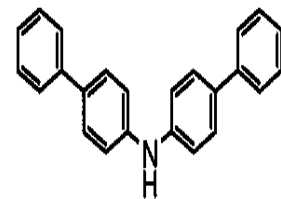
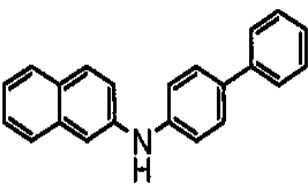
[화학식 22] [화학식 23]



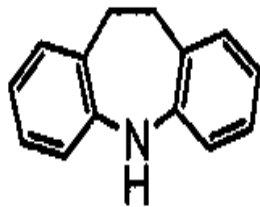
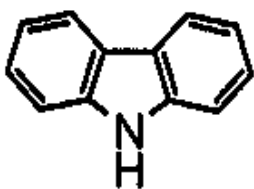
[화학식 24] [화학식 25]



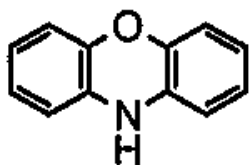
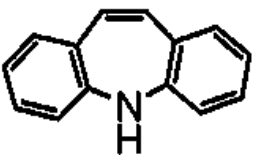
[화학식 26] [화학식 27]



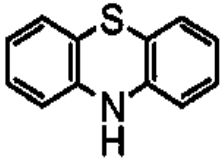
[화학식 28] [화학식 29]



[화학식 30] [화학식 31]



[화학식 32]



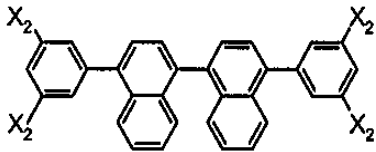
청구항 5.

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

청구항 6.

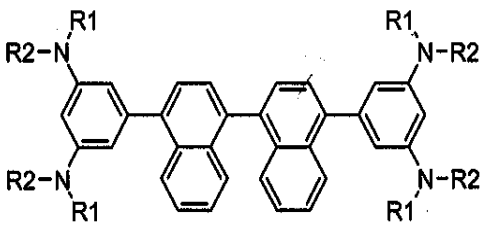
하기 화학식11로 표시되는 테트라할로 화합물을 일반식 RR'NH(식중의 R과 R'은 탄화수소 잔기를 표시함)로 표시되는 2차 아민과 반응시킴을 특징으로 하는 화학식1로 표시되는 비나프틸 유도체의 제법.

[화학식 11]



(상기 화학식 11에서, X₂는 염소 원자 또는 브롬 원자를 표시함.)

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R1 또는 R2는 치환되거나 비치환된 페닐기, 치환되거나 비치환된 나프틸기, 치환되거나 비치환된 페난트릴기 또는 치환되거나 비치환된 안트릴기를 표시함. 또한, R1과 R2는 서로 동일하거나 상이할 수 있고 직접 연결되거나 에틸렌기, 비닐기, 산소 원자 또는 황 원자에 의하여 서로 연결될 수 있음.)

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 테트라할로 화합물을 일반식 RR'NH(식중의 R과 R'은 탄화수소 잔기를 표시함)로 표시되는 2차 아민과 반응시키는 것은 팔라듐 화합물 및 포스핀 화합물을 포함하는 촉매와 반응 염기 및 반응 용매의 존재 하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 비나프틸 유도체의 제법.

청구항 8.

제6항에 있어서, 상기 테트라할로 화합물을 일반식 RR'NH(식중의 R과 R'은 탄화수소 잔기를 표시함)로 표시되는 2차 아민과 반응시키는 것은 구리촉매와 반응 염기 또는 반응 염기 및 반응 용매의 존재 하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 비나프틸 유도체의 제법.

청구항 9.

제7항에 있어서, 상기 팔라듐 화합물이 팔라듐 아세테이트 또는 트리스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0)이거나, 포스핀 화합물이 트리-*o*-톨릴포스핀, 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸, 트리-*n*-부틸포스핀 또는 트리-*t*-부틸포스핀 이거나, 반응 염기가 소듐 *t*-부톡시드 또는 포타시움 *t*-부톡시드와 같은 금속 알콕시드류이거나, 반응용매가 벤젠, 톨루엔, 자일렌, *N,N*-디메틸포름아마이드 또는 *N,N*-디메틸설폭사이드인 것을 특징으로 하는 비나프틸 유도체의 제법.

명세서

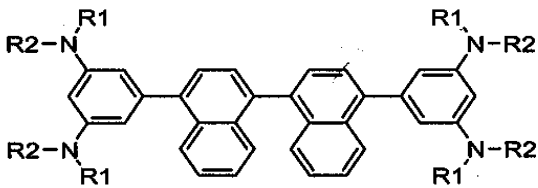
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 발광 다이오드(OLED)에 사용되는 화합물 유도체와 이를 이용한 유기 발광 다이오드 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 높은 유리전이온도를 갖는 비나프틸 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 페닐기, 치환되거나 비치환된 나프틸기, 치환되거나 비치환된 페난트릴기 또는 치환되거나 비치환된 안트릴기를 표시함. 또한 R1과 R2는 서로 동일하거나 상이할 수 있고 직접 연결되거나 에틸렌기, 비닐기, 산소 원자 또는 황 원자에 의하여 서로 연결될 수 있음.)

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.

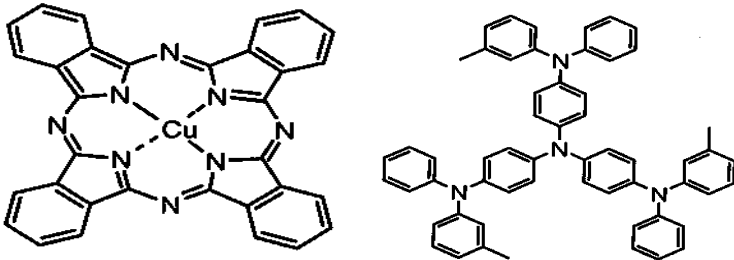
미국 특허 제 4,356,429 호에서, 탕(Tang)은 유기 발광 매체는 양극과 음극 사이에 놓인 2개의 유기층을 포함하는 이층구조의 유기 발광 다이오드를 개시하였다. 즉, 양극에 인접한 정공전달층은 정공전달물질을 함유하며 유기 발광 다이오드 장치 내에서 단지 정공(hole)만을 주로 발광층에 전달하는 기능을 갖는다. 이와 유사하게, 음극에 인접한 전자수송층은 전자 전달물질을 함유하며 유기 발광 다이오드 장치 내에서 단지 전자만을 주로 전달하도록 선택된 이층구조의 유기 발광 다이오드 장치는 높은 발광 효율을 달성하여 상당부분 유기 발광 다이오드의 기술을 개선시켰다. 그러나, 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.

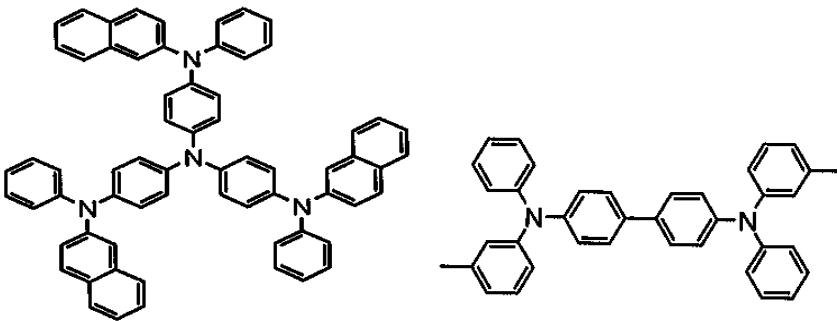
유기 발광 다이오드 장치를 실용화하기 위해서는 위의 다층 구조로 소자를 구성하는 것 이외에 소자 재료 특히, 정공전달 물질이 열적 그리고 전기적으로 안정성을 지니고 있어야한다. 왜냐하면 전압을 걸어주었을 때 소자에서 발생하는 열로 인하여 열안정성이 낮은 분자는 결정 안정성이 낮아 재배열현상이 일어나게 되고, 결국 국부적으로 결정화가 발생되어 불균질 부분이 존재한다면, 전기장이 이 부분에 집중하여 소자의 열화 및 파괴를 가져오는 것으로 받아들여지기 때문이다. 따라서 유기층은 통상적으로 비결정질 상태로 사용된다. 더욱이, 유기 발광 다이오드는 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.

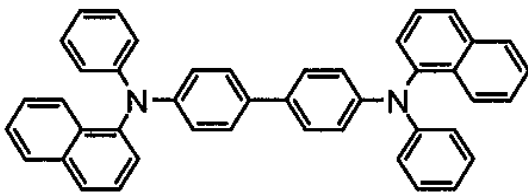
[화학식 2] [화학식 3]



[화학식 4] [화학식 5]



[화학식 6]



그러나, 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

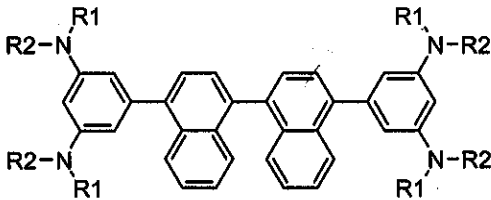
본 발명은 종래의 상기와 같은 문제점들을 해결하고자 본 발명가들이 예의 연구를 거듭하여 얻은 결과로서, 신규 유기 발광 다이오드용 재료를 제공하는데 그 목적이 있다.

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

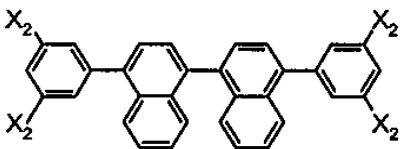
[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R1 또는 R2는 치환되거나 비치환된 페닐기, 치환되거나 비치환된 나프틸기, 치환되거나 비치환된 페난트릴기 또는 치환되거나 비치환된 안트릴기를 표시함. 또한 R1과 R2는 서로 동일하거나 상이할 수 있고 직접 연결되거나 에틸렌기, 비닐기, 산소 원자 또는 황 원자에 의하여 서로 연결될 수 있음.)

본 발명의 다른 특징은 상기 화학식1로 표시되는 비나프틸 유도체가 하기 화학식11로 표시되는 테트라할로 화합물에 일반식 RR'NH(식중의 R과 R'은 탄화수소 잔기를 표시함)로 표시되는 2차 아민을 반응시켜 제조되는 비나프틸 유도체이다.

[화학식 11]



(상기 화학식 11에서, X₂는 할로겐 원자로 바람직하게는 염소 원자 또는 브롬 원자를 표시함.)

또한, 화학식1로 표시되는 비나프틸 유도체는 R1 또는 R2가 구체적으로 특정되어, 아래에 나타난 화학식 33 내지 화학식 49로 표시될 수 있으며, 일반식 RR'NH(식중의 R과 R'은 탄화수소 잔기를 표시함)로 표시되는 2차 아민은 화학식 16 내지 화학식 32로 표시되는 비나프틸 유도체에 관한 것임을 본 발명의 또 다른 특징으로 하고 있다. 구체적인 화학식은 관계된 부분에서 후술하여 구체적으로 나타내었다.

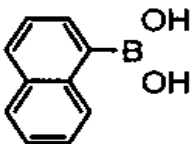
본 발명의 바람직한 다른 형태는 위와 같은 비나프틸 유도체를 정공전달물질로 사용함에 있어서, 구체적으로 정공주입 재료, 정공수송재료 또는 발광층 재료로 이용하여 유기 발광 다이오드를 제조할 수 있는 것이다.

본 발명의 바람직한 또 다른 형태는 상기 화학식11로 표시되는 테트라할로 화합물을 일반식 RR'NH(식중의 R과 R'은 탄화수소 잔기를 표시함)로 표시되는 2차 아민과 반응시킴을 특징으로 하여 상기 화학식1로 표시되는 비나프틸 유도체를 제조 방법에 관한 것이다. 더불어, 상기 테트라할로 화합물을 일반식 RR'NH(식중의 R과 R'은 탄화수소 잔기를 표시함)로 표시되는 2차 아민과 반응시키는 것은 팔라듐 화합물 및 포스핀 화합물을 포함하는 촉매와 반응 염기 및 반응 용매의 존재 하에서 이루어질 수 있고, 구리촉매를 사용하는 경우에는 반응 염기 또는 반응 염기 및 반응 용매의 존재 하에서 이루어질 수 있으며, 그 구체적인 예로써, 팔라듐 화합물이 팔라듐 아세테이트 또는 트리스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0)이거나, 포스핀 화합물이 트리-*o*-톨릴포스핀, 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸, 트리-*n*-부틸포스핀 또는 트리-*t*-부틸포스핀이거나, 반응 염기가 소듐 *t*-부톡시드 또는 포타시움 *t*-부톡시드 등의 금속 알콕시드류이거나, 반응용매가 벤젠, 톨루엔, 자일렌, *N,N*-디메틸포름아마이드 또는 *N,N*-디메틸설폭사이드인 것을 특징으로 하여 비나프틸 유도체를 제조할 수 있는 것이다.

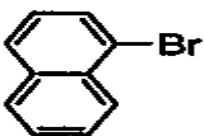
이와 같이 본 발명은 유기 발광 다이오드의 정공전달물질로 사용되는 화학식1의 비나프틸 유도체, 구체적으로는 화학식33 내지 화학식49로 대표되는 비나프틸 유도체를 제조하는 것으로써, 이것은 화학식11로 대표되는 테트라할로 화합물을 화학식16 내지 화학식32로 대표되는 2차 아민류와 아민화 반응시킴으로써 이루어지는 것을 본 발명의 주요한 기술적 특징으로 하는 것이다. 그리고 상기 화학식11로 대표되는 테트라할로 화합물은 화학식10의 화합물로부터 제조되었으며, 상기 화학식10의 화합물은 화학식9의 물질로부터 제조되었고, 상기 화학식9의 화합물은 화학식7과 화학식8을 반응시킴으로써 제조되었다.

이하에서는 본 발명에 따른 비나프틸 유도체를 제조하는 과정을 시간 흐름에 따른 순서대로 설명하기로 한다. 먼저, 본 발명자들은 하기 화학식 7의 1-나프탈렌보론산과 하기 화학식 8의 1-브로모나프탈렌을 이용한 스즈끼 커플링을 통하여 하기 화학식 9의 비나프틸을 합성하였다.

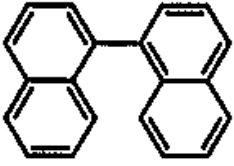
[화학식 7]



[화학식 8]



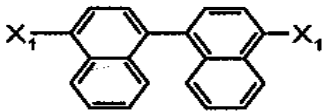
[화학식 9]



합성은 통상적인 스즈키 커플링에 사용되는 방법으로 실시하였다. 사용되는 반응용매는 특별히 한정적인 것은 아니며 일반적인 스즈키 커플링 용매, 예를 들어 벤젠, 톨루엔이나 자일렌 같은 방향족 용매와 에탄올이나 이소프로필 알코올 같은 알코올류와 물을 혼합한 용매 또는 *N,N*-디메틸포름아마이드나 테트라하이드로퓨란 같은 용매를 사용하면 된다. 반응에 사용되는 팔라듐 촉매는 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 이나 [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]팔라듐(II) 클로라이드(Pd(dppf)Cl₂)가 적당하고, 반응 염기는 탄산 나트륨, 탄산 칼륨 등의 금속 탄산류, 소듐 에톡사이드, 소듐 *t*-부톡사이드, 포타슘 *t*-부톡사이드 등의 금속 알콕사이드류, 디에틸아민, 트리에틸아민 등의 아민류 염기로부터 선택된 것으로 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 반응을 더 원활하게 진행시키기 위하여 테트라부틸암모늄 브로마이드 같은 상전이 촉매를 같이 사용할 수도 있다.

상기에서 제조된 화학식 9의 1,1'-비나프틸과 할로겐화 시약을 반응시켜 하기 화학식 10의 4,4'-디할로-1,1'-비나프틸을 합성하였다. 반응에 사용되는 할로겐화 시약은 브롬(Br₂), 요오드(I₂), 포타시움 아이오다이드(KI) 또는 포타시움 아이오테이트(KIO₃)가 바람직하다. 반응 용매는 브롬화 반응에서는 클로로포름이나 디클로로메탄이 적당하고 요오드화 반응에서는 아세트산 또는 아세트산에 황산 또는 질산을 추가하거나 황산과 질산 모두 추가하여 사용할 수 있다.

[화학식 10]

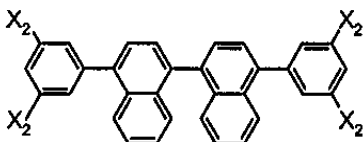


(상기 화학식 10에서, X₁은 할로겐 원자로써 바람직하게는 브롬 원자(화학식 51)나 요오드 원자(화학식 52)임.)

상기에서 제조된 화학식 10의 4,4'-디할로-1,1'-비나프틸로부터 화학식 11의 테트라할로 화합물을 합성하는 것은 세 가지 방법이 가능하다.

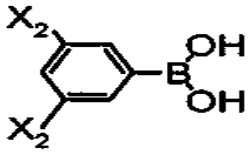
첫 번째 방법은 상기 화학식 10의 화합물과 하기 화학식 12의 보론산을 반응시켜 합성하는 방법으로, 반응에 사용되는 보론산은 출발물질인 상기 화학식 10에서 할로겐 원자(X₁)가 브롬인 경우에는 3,5-디클로로벤젠보론산을 사용하고 할로겐 원자(X₁)가 요오드인 경우에는 3,5-디브로모벤젠보론산을 사용한다. 그 외 반응조건 즉, 반응 용매, 반응 촉매와 반응 염기는 상기 화학식 7에서 상기 화학식 9를 제조하는 스즈키 커플링에서와 동일하다.

[화학식 11]



(상기 화학식 11에서, X₂는 할로겐 원자로 바람직하게는 염소 원자(화학식 53)나 브롬 원자(화학식 54)임.)

[화학식 12]



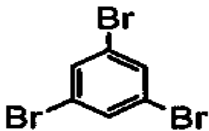
(상기 화학식 12에서, X₂는 할로젠 원자로 바람직하게는 염소 원자나 브롬 원자임.)

상기 화학식 10으로부터 상기 화학식 11을 제조하는 두 번째 방법은 보레이트(borate) 화합물을 이용하여 하기 화학식 13의 보론산 화합물을 합성한 후 하기 화학식 14의 1,3,5-트리브로모벤젠과 반응시켜 상기 화학식 11을 제조하는 것이다. 반응에 사용되는 보레이트 화합물은 통상의 보레이트 화합물로 트리메틸 보레이트나 트리이소프로필 보레이트가 바람직하다. 반응에 사용되는 염기는 강염기로 주로 부틸 리튬을 사용한다. 반응용매는 사용되는 강염기에 반응성이 없는 것으로 에테르나 테트라하이드로퓨란을 사용하고 통상의 산 촉, 황산이나 염산을 사용하여 반응을 완결시킨다. 상기에서 얻어진 하기 화학식 13의 디보론산과 하기 화학식 14의 1,3,5-트리브로모벤젠을 스즈키 커플링을 통하여 상기 화학식 11의 화합물을 제조할 수 있다. 제조방법은 상기의 화학식 10 화합물로부터 화학식 11 화합물을 제조하는 방법과 동일하다.

[화학식 13]

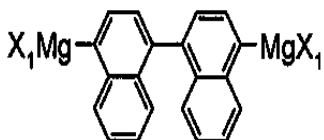


[화학식 14]



상기 화학식 10의 화합물로부터 상기 화학식 11의 화합물을 제조하는 세 번째 방법은 그리냐드 화합물을 이용하는 것이다. 상기 화학식 10에 마그네슘을 이용하여 하기 화학식 15의 그리냐드 화합물을 합성하고 상기 화학식 14 화합물과의 그리냐드 반응을 통하여 상기 화학식 11의 화합물을 제조한다. 그리냐드 화합물의 제조 및 그리냐드 반응에 사용하는 반응용매는 특별히 한정된 것은 아니며 그리냐드 화합물에 반응성이 없고 용해성이 있는 용매이면 가능하다. 바람직하게는 디에틸 에테르나 테트라하이드로퓨란 같은 에테르류나 벤젠이나 톨루엔 같은 방향족 용매를 사용한다. 반응에 사용되는 촉매는 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II)과 같은 팔라듐 촉매를 사용하고 필요에 따라 트리-*o*-톨릴포스핀과 같은 포스핀 촉매를 같이 사용할 수 있다. 반응 염기는 비교적 강 염기인 디이소부틸알루미늄 하이드라이드를 사용한다.

[화학식 15]



(상기 화학식 15에서, X₁은 할로젠 원자로 바람직하게는 브롬 원자나 요오드 원자임.)

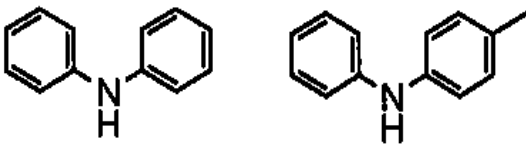
상기 화학식 11의 화합물과 여러 가지 아민류를 반응시켜 최종적으로 고성능의 유기 발광 다이오드에 유용한 정공전달물질을 제조한다. 상기의 아민화 반응에 사용되는 조건은 크게 두 가지 방법이 있다.

첫 번째 방법은 구리 촉매를 이용한 울만반응(Ullmann reaction)으로, 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, 니트로벤젠 또는 데칼린을 사용한다. 때로는 반응을 좀 더 원활히 수행하기 위하여 크라운 에테르나 폴리(에틸렌 글리콜)을 사용하기도 한다.

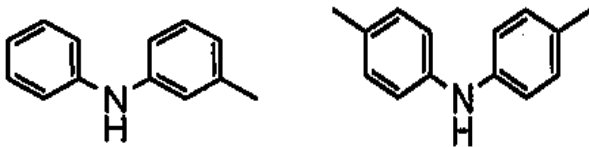
두 번째 방법은 팔라듐 촉매를 이용한 방법으로, 적당한 반응 용매 하에서 팔라듐 촉매, 포스핀 촉매 및 염기를 사용하여 아민화 반응을 수행하는 것으로 반응에 사용되는 팔라듐 촉매는 특별히 제한되지는 않지만 주로 팔라듐 아세테이트나 트리스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0)을 사용하고 포스핀 촉매도 특별히 제한되지는 않고 트리-*o*-톨릴포스핀, 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸, 트리-*n*-부틸포스핀 또는 트리-*t*-부틸포스핀 등을 사용한다. 반응 염기는 소듐 *t*-부톡시드 또는 포타시움 *t*-부톡시드와 같은 금속 알콕시드류를 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 2차 아민의 구체적인 예는 하기 화학식 16 내지 하기 화학식 32중의 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함한다.

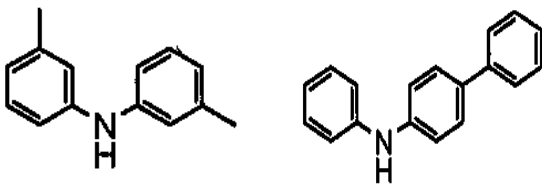
[화학식 16] [화학식 17]



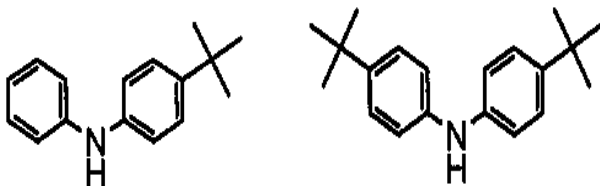
[화학식 18] [화학식 19]



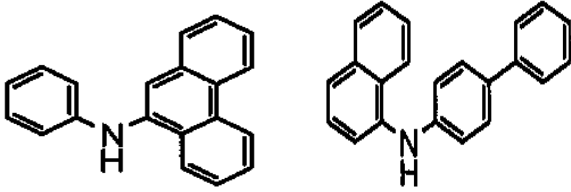
[화학식 20] [화학식 21]



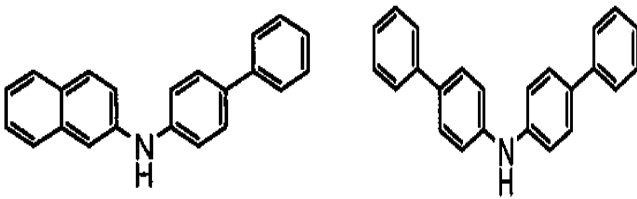
[화학식 22] [화학식 23]



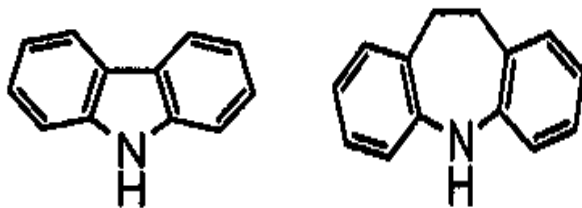
[화학식 24] [화학식 25]



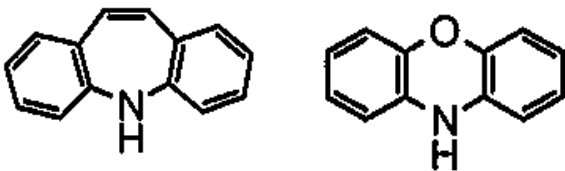
[화학식 26] [화학식 27]



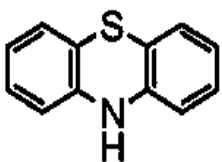
[화학식 28] [화학식 29]



[화학식 30] [화학식 31]

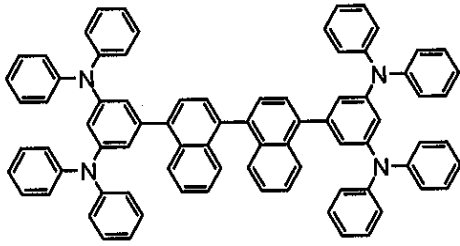


[화학식 32]

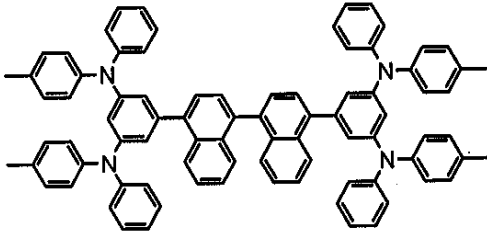


상기의 아민화 반응을 통하여 최종적으로 높은 발광 효율과 긴 수명의 유기 발광 다이오드를 가능하게 하는 정공전달물질의 구체적인 예는 하기 화학식 33 내지 하기 화학식 49 중의 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함한다. 하지만 본 발명은 이들로 한정되지 않는다.

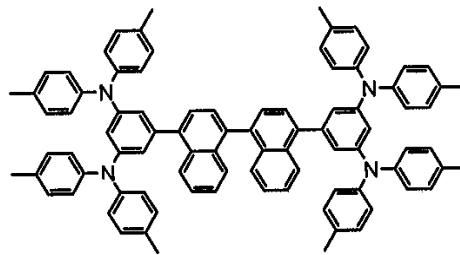
[화학식 33]



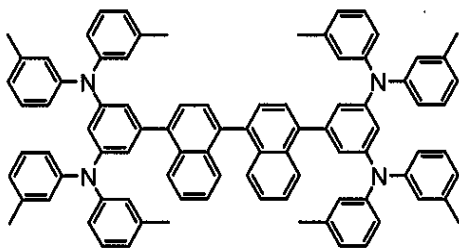
[화학식 34]



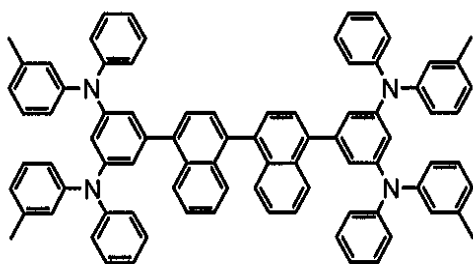
[화학식 35]



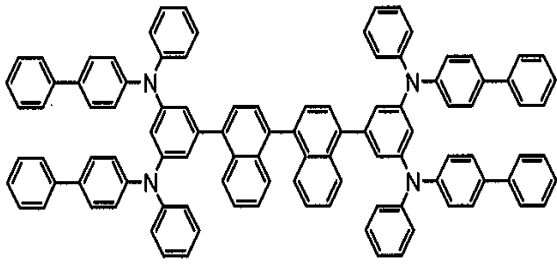
[화학식 36]



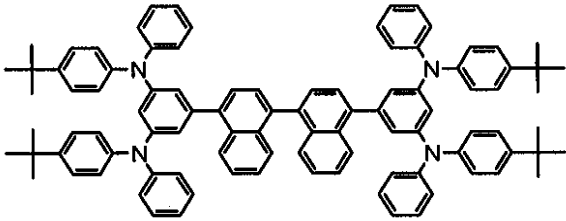
[화학식 37]



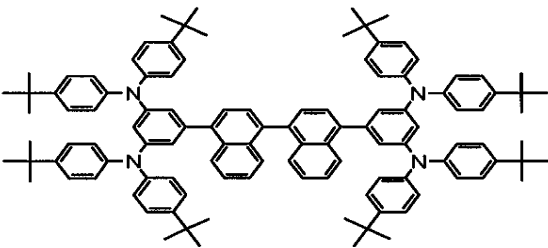
[화학식 38]



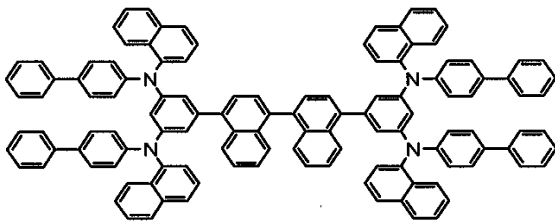
[화학식 39]



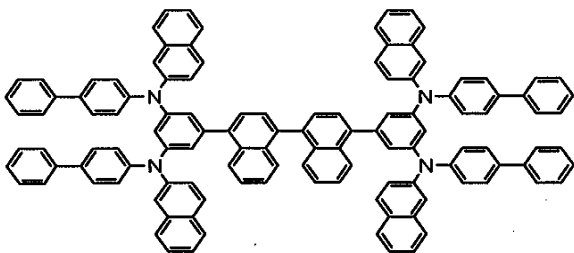
[화학식 40]



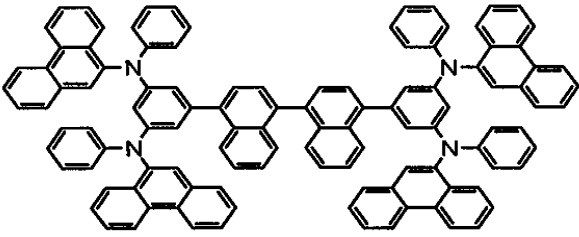
[화학식 41]



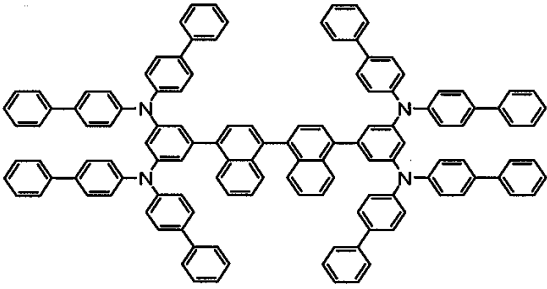
[화학식 42]



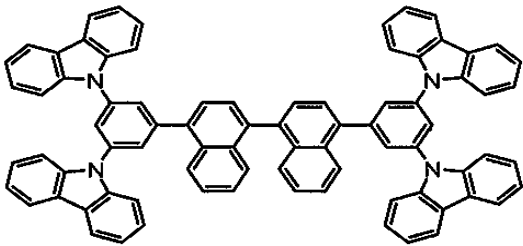
[화학식 43]



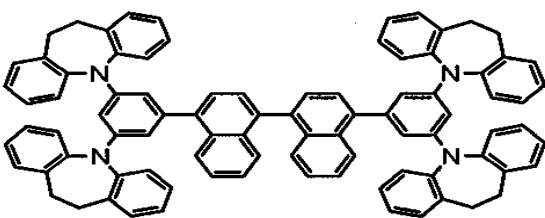
[화학식 44]



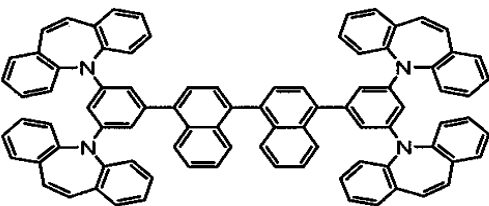
[화학식 45]



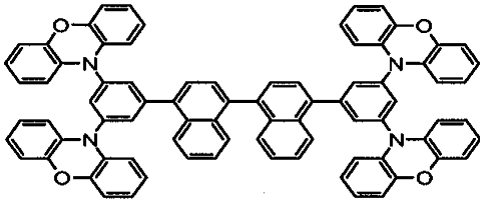
[화학식 46]



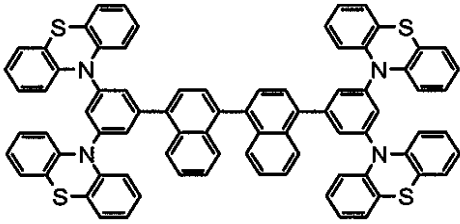
[화학식 47]



[화학식 48]

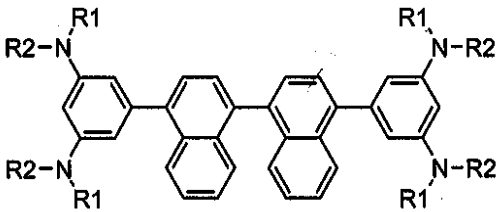


[화학식 49]



본 발명의 하기 화학식 1의 비나프틸 유도체는 상기과 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 정공 주입 층, 정공 수송 층은 물론 때로는 발광층에 사용하는 재료를 말한다. 또한 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 페닐기, 치환되거나 비치환된 나프틸기, 치환되거나 비치환된 페난트릴기 또는 치환되거나 비치환된 안트릴기를 나타낸다. 또한 R1과 R2는 서로 동일하거나 상이할 수 있고 직접 연결되거나 에틸렌기, 비닐기, 산소 원자 또는 황 원자에 의하여 서로 연결될 수 있다.)

상기와 같은 방법으로 합성된 본 발명의 상기 화학식 1로 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 33, 상기 화학식 45의 물성 및 광화학적 특성을 아래의 표 1에 표시하였다.

[표 1]

화합물	UV $\lambda_{max}(nm)$	PL (nm)	mp ($^{\circ}C$)	Tg ($^{\circ}C$)	Td ($^{\circ}C$)
화학식 33	324	436	297	148	478
화학식 45	293	407	289	208	495

(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 33의 화합물과 상기 화학식 45의 화합물을 각각의 UV 최대 흡수 파장(λ_{max})을 측정된 결과 각각 324nm와 293nm 이었고, 상기 화학식 33의 화합물에 대한 측정 결과를 도 1에 나타내었다. 도1에 보여지는 바와 같이 화학식 33의 화합물의 UV 최대 흡수 파장(λ_{max})은 324nm이다.

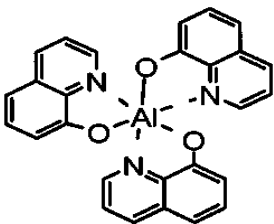
그리고, 이 최대 흡수파장을 여기파장으로 하여, 상기 화학식 33의 화합물과 상기 화학식 45의 화합물 각각에 대해 광 발광(PL) 스펙트럼을 측정하였고, 각각의 최대피크는 436nm와 407nm에서 측정 되었다. 도2에서는 상기 화학식 33의 화합물에 대한 측정 결과를 나타내었으며, 이는 청색 발광을 하고 있음을 알 수 있다. 따라서 화학식 33의 화합물과 화학식 45의 화합물은 청색 발광을 구현하기에 적합한 정공전달물질이다.

또한, 각각의 재료에 대하여 열적 안정성을 확인하기 위하여 시차주사열량계(DSC)와 열중량분석기(TGA)를 이용하여 측정하였다. 시차주사열량계 측정 결과, 상기 화학식 33의 화합물과 상기 화학식 45의 녹는점은 각각 297℃와 289℃이고 유리전이온도는 각각 148℃와 208℃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 33의 화합물에 대한 측정 결과는 도 3에 나타내었다.

열중량분석기(TGA) 측정 결과, 상기 화학식 33의 화합물과 상기 화학식 45의 1%의 중량 손실이 각각 478℃와 495℃에서 관측되었다. 고온에서도 열적 안정성을 갖고 있으므로 소자 제작 과정에서 진공 증착 시킬 때 분해 될 우려가 없으므로 효과적인 소자의 제작이 가능하다. 상기 화학식 33의 화합물에 대한 측정 결과는 도 4에 나타내었다.

한편, 위와 같은 본 발명에 따른 정공전달물질을 이용하여 하기의 실시예와 같이 유기 발광 다이오드를 제작하였고, 전기 발광 특성을 측정된 결과를 하기의 표 2와 하기의 표 3에 표시하였다. 표 2는 하기 화학식 50으로 표시되는 Alq₃[트리스(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄(III)]를 발광층 재료로 사용한 유기 발광 다이오드에 대한 실시예1 내지 실시예5 및 비교예1의 결과를 나타내었고, 표 3에서는 발광층의 재료로 청색 발광 물질을 사용한 유기 발광 다이오드에 대한 실시예6 및 비교예2에 대한 결과를 나타내었다.

[화학식 50]



[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 33	10	46.1	1123	21960	0.77	2.44
실시예 2	화학식 33	10	204	6387	23920	0.98	3.13
실시예 3	화학식 33	10	8.76	266	17310	0.96	3.04
실시예 4	화학식 33	10	6.83	188	23820	0.87	2.77
실시예 5	화학식 45	10	33.0	1113	16380	1.06	3.37
비교예 1	2-TNATA	10	1.42	21	15780	0.47	1.49

상기 표2는 발광층의 재료를 Alq₃로 사용하고 동일한 10V의 인가전압에서, 상기 화학식 33의 화합물과 상기 화학식 45의 화합물을 정공전달물질, 구체적으로 정공주입층의 재료로 사용하여 유기 발광 다이오드를 제작하여 발광 특성을 측정하였다. 상기 화학식 33의 화합물은 두께를 각각 400Å(실시예 1), 500Å(실시예 2), 600Å(실시예 3), 800Å(실시예 4)으로 다르게 제작하고 상기 화학식 45의 화합물과 비교 물질인 2-TNATA는 600Å으로 소자를 제작하여 발광 특성을 알아본다(실시예 5, 비교예 1). 상기 화학식 33의 화합물과 상기 화학식 45의 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 상기 화학식 45의 화합물이 상기 화학식 33의 화합물 보다 좀더 우수한 발광 특성을 나타내었고, 상기 화학식 33의 화합물을 증착 두께 별로 비교하면 500Å으로 증착하였을 때(실시예 2) 가장 우수한 발광 특성을 나타내었다.

[표 3]

	실시예 6	비교예 2	비 고
정공주입층	화학식 33	2-TNATA	-
인가전압 (V)	8.26	8.41	발광 휘도 1000cd/m ² 에서 측정치
전류밀도 (mA/cm ²)	16	18.5	
발광효율 (cd/A)	6.33	5.49	
발광효율 (lm/W)	2.41	2.05	
양자효율 (%)	6.1	4.7	-
색좌표(CIE(x,y))	0.147, 0.149	0.145, 0.177	-

상기 표3은 발광층의 재료를 청색발광 물질로 사용하고 동일한 1000Cd/m² 발광 휘도에서, 상기 화학식 33의 화합물을 정공전달물질, 구체적으로 정공주입층의 재료로 사용하여 유기 발광 다이오드를 제작하여 발광 특성을 측정하였다. 상기 화

화학식 33의 화합물은 1000Cd/m² 발광 휘도에서 비교물질인 2-TNATA에 비하여 인가전압이 낮고 발광 효율이 높은 특성을 보여 주었다. 또한 양자 효율을 측정된 결과도 2-TNATA에 비하여 30% 정도 높은 것으로 나타났다. 상기의 청색 발광에서 2-TNATA의 경우에는 색좌표의 이동이 많이 일어나는 현상이 나타난다. 색좌표 중에서 와이(y) 좌표가 높아져 녹색 쪽으로의 이동이 심하기 때문에 순청색을 구현하기가 어려우므로 청색을 구현하는데 문제점이 많이 발생한다. 반면에 본 발명의 상기 화학식 33의 화합물에서는 색좌표의 이동이 거의 일어나지 않으므로 순청색을 효과적으로 구현할 수 있기 때문에 청색의 표시 장치를 제작하는데 효과적으로 사용될 수 있다.

이하, 본 발명을 합성예, 실시예와 비교예를 참조하여 더욱 상세히 설명한다. 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]

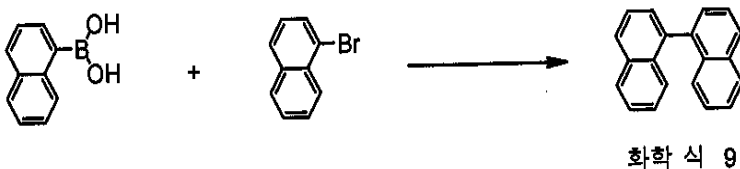
1,1'-비나프틸(화학식 9)의 제조

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(트리페닐포스핀)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 (CDCl₃): δ 7.96(dd, J= 8.2, 4.6Hz, 4H), 7.60(t, J= 7.1Hz, 2H), 7.51~7.47(m, 4H), 7.40(d, J= 8.5Hz, 2H), 7.29(t, J= 7.9Hz, 2H).

화학식 9의 합성 경로는 아래의 반응식 1과 같다.

[반응식 1]



[합성예 2]

4,4'-디브로모-1,1'-비나프틸(화학식 51:화학식10의 한 종류)의 제조

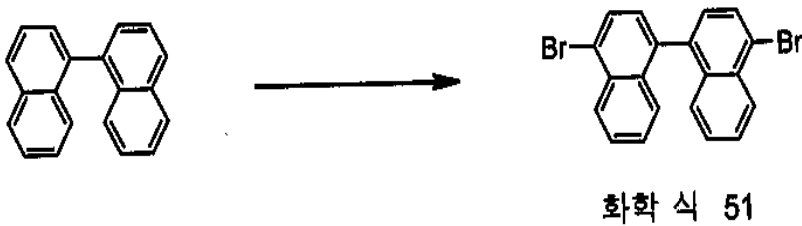
본 합성예에서는 화학식 51로 표시되는 4,4'-디브로모-1,1'-비나프틸을 제조하였으며, 이는 화학식 10에서 할로겐 원자 X₁이 브롬원자인 경우이다.

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 목적 화합물을 161.4g(수율 93%) 얻었다.

¹H NMR (CDCl₃): δ 8.38(d, J= 8.6Hz, 2H), 7.91(d, J= 7.5Hz, 2H), 7.63~7.59(m, 2H), 7.36(d, J= 3.8Hz, 4H), 7.33(d, J= 7.5Hz, 2H).

화학식 51의 합성 경로는 아래의 반응식 2와 같다.

[반응식 2]



[합성예 3]

4,4'-다이오도-1,1'-비나프틸(화학식 52:화학식10의 한 종류)의 제조

본 합성예에서는 화학식 52로 표시되는 4,4'-다이오도-1,1'-비나프틸을 제조하였으며, 이는 화학식 10에서 할로겐 원자 X₁이 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 (CDCl₃): 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).

화학식 52의 합성 경로는 아래의 반응식 3과 같다.

[반응식 3]



[합성예 4]

1,1'-비나프틸-4,4'-디브로민산(화학식 13)의 제조

20000-ml, 5구 둥근바닥플라스크에 교반기를 장착하고 완전히 건조시킨 후 질소 분위가 하에서 합성 예 2와 같은 방법으로 제조한 4,4'-디브로모-1,1'-비나프틸 52g(0.13mol)를 투입하고 건조된 테트라하이드로퓨란 260ml로 용해시켰다. 위의 용해액을 -50℃로 냉각시키고 동일한 온도에서 부틸리튬(2.5N-헥산 용액) 126ml를 천천히 투입한 후 30분 동안 교반시켰다. 트리소프로필보레이트 116ml를 테트라하이드로퓨란 260ml에 희석시킨 용액을 위의 반응액에 -50℃ 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 (DMSO-d₆): 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).

화학식 13의 합성 경로는 아래의 반응식 4와 같다.

[반응식 4]



[합성예 5]

4,4'-비스-(3,5-디클로로페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 53:화학식 11의 한 종류)의 제조

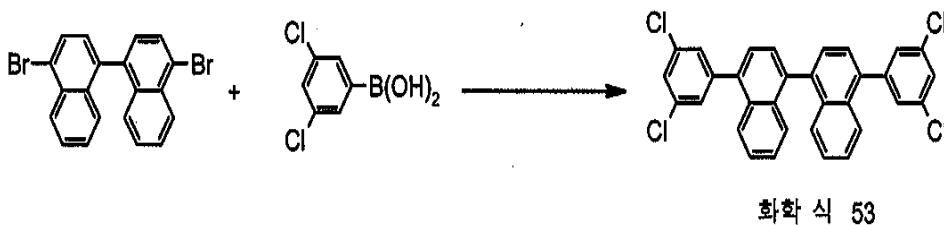
본 합성예에서는 화학식 53으로 표시되는 4,4'-비스-(3,5-디클로로페닐)-1,1'-비나프틸을 제조하였으며, 이는 화학식 11에서 할로겐 원자 X₂가 염소 원자인 경우이다.

20000-ml, 5구 둥근바닥플라스크에 합성 예 2와 같은 방법으로 제조한 4,4'-디브로모-1,1'-비나프틸 135g(0.33mol)를 투입하고 톨루엔 5400ml와 에탄올 2100ml로 현탁시켰다. 이 현탁액에 3,5-디클로로벤젠보론산 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 (CDCl₃): 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).

화학식 53의 합성 경로는 아래의 반응식 5와 같다.

[반응식 5]



[합성예 6]

4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 54:화학식 11의 한 종류)의 제조

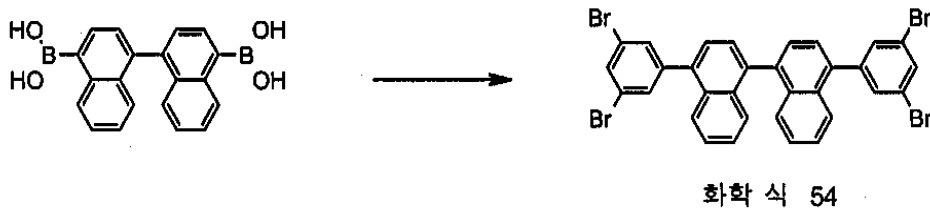
본 합성예에서는 화학식 54으로 표시되는 4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸을 제조하였으며, 이는 화학식 11에서 할로겐 원자 X₂가 브롬 원자인 경우이다.

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 (CDCl₃): 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).

화학식 54의 합성 경로는 아래의 반응식 6과 같다.

[반응식 6]



[합성예 7]

4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 54:화학식 11의 한 종류)의 다른 제조

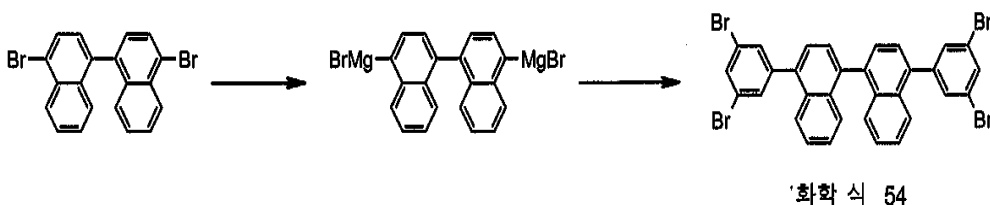
본 합성예에서는 화학식 54으로 표시되는 4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸을 합성예 6의 방법과는 다른 방법에 따라 제조하였으며, 이는 화학식 11에서 할로겐 원자 X₂가 브롬 원자인 경우이다.

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(화학식 51) 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.

화학식 54의 합성 경로는 아래의 반응식 7과 같다.

[반응식 7]



[합성예 8]

4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 33)의 제조

본 합성예는 위에서 제조된 테트라할로 화합물(화학식 11) 즉 화학식 53 또는 화학식 54에, 2차 아민류로 아민화 반응을 유도하여, 본 발명에 따라 화학식 1로 표시되는 비나프틸 유도체(화학식 1)의 바람직한 실시형태 중 하나로써 화학식 33으로 표시되는 4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸을 제조하는 일 실시예에 관한 것이다. 본 합성예에서 아민화 반응의 조건으로는 구리촉매를 이용한 울만반응을 이용하였고, 바람직하게는 구리분말을 사용한 것이다.

500-ml, 3구 둥근바닥플라스크에 합성예 6에서와 동일한 방법으로 제조된 4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 54) 31.5g(0.0436mol)에, 디페닐아민 32.5g(0.192mol)과, 포타시움 카보네이트 36.17g(0.262mol) 그리고 구리 분말 0.28g(4.36mmol)를 투입한다. 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 41.3g(수율 88%)을 얻었다.

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.97(d, *J*= 9.0Hz, 2H), 7.45(d, *J*= 7.2Hz, 2H), 7.38(dd, *J*= 7.2, 1.3Hz, 6H), 7.25~7.22(m, 18H), 7.18~7.16(m, 16H), 6.98~6.94(m, 10H), 6.88(d, *J*= 2.0Hz, 4H).

MALDI-TOF mass(M+ H⁺) : C₈₀H₅₈N₄: 1075.2334(1075.47)

EA : C, 89.1649%; H, 5.3952%; N, 5.1268%(C, 89.35%; H, 5.44%; N, 5.21%)

UV(λ_{max}) : 324nm

PL : 436nm

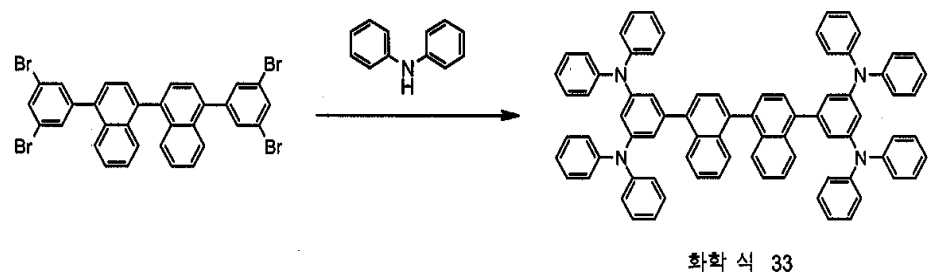
녹는점(mp) : 297℃

유리전이온도(Tg, DSC에 의한 측정) : 148℃

1% 중량손실온도(TGA에 의한 측정) : 478℃

화학식 33의 합성 경로는 아래의 반응식 8과 같다.

[반응식 8]



[합성예 9]

4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 33)의 다른 제조

본 합성예 9는 합성예 8과 동일하게 구리촉매를 이용한 조건에서 화학식 33으로 표시되는 비나프틸 유도체를 제조하는 것이며, 상기 합성예 8과는 다르게 반응 첨가제로써 폴리(에틸렌 글리콜)을 포함하고 반응 용매로써 테칼린을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

500-ml, 3구 둥근바닥플라스크에 합성에 6에서와 동일한 방법으로 제조된 4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸 31.5g(0.0436mol), 디페닐아민 32.5g(0.192mol), 폴리(에틸렌 글리콜) 6000 2.68g, 포타시움 카보네이트 36.17g (0.262mol), 구리 분말 0.28g(4.36mmol) 그리고 데칼린 158ml를 투입한다. 반응액을 교반하면서 가열하여 환류시켰다. 36시간동안 환류 시킨 후 반응액이 굳지 않도록 적당량의 데칼린을 추가로 투입하면서 60°C로 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 46.9g(수율 100%)을 얻었다.

[합성예 10]

4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 33)의 또 다른 제조

본 합성예 10은 합성예 8과 동일하게 화학식 33으로 표시되는 비나프틸 유도체를 제조하는 것이지만, 합성예 8과는 다르게 아민화 반응의 조건으로 팔라듐 촉매 및 포스핀 촉매를 이용하였고, 바람직하게는 팔라듐 아세테이트 및 트리-t-부틸포스핀을 사용한 것이다. 이것은 염기로서 소듐 t-부톡시드와 반응 용매로서 톨루엔의 존재하에 제조되었다.

2000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 교반기를 장착하고 합성예 6에서와 동일한 방법으로 제조된 4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸 95g(0.132mol), 디페닐아민 98g(0.579mol), 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 138.6g(수율 98%)을 얻었다.

[합성예 11]

4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 33)의 또 다른 제조

본 합성예 11은 반응 촉매로 상기 합성예 10에서 사용한 팔라듐 아세테이트 대신에 트리스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0)을 사용한 것을 제외하고는 합성예 10과 동일한 방법으로 제조하여 목적화합물 133.0g(수율 94%)을 얻었다.

[합성예 12]

4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 33)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 128.7g(수율 91%)을 얻었다.

[합성예 13]

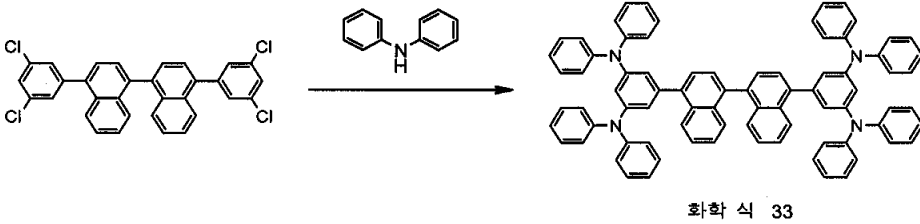
4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 33)의 제조

본 합성예 13은 합성예 10과 동일하게 화학식 33으로 표시되는 비나프틸 유도체를 제조하는 것이지만, 4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 54)을 사용하는 것이 아니라 4,4'-비스-(3,5-디클로로페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 53)을 사용한 것을 특징으로 한다.

500-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 교반기를 장착하고 합성예 5에서와 동일한 방법으로 제조된 4,4'-비스-(3,5-디클로로페닐)-1,1'-비나프틸 35g(0.0643mol), 디페닐아민 47.9g(0.283mol), 팔라듐 아세테이트 0.144g(0.64mmol), 트리-t-부틸포스핀(10% 헥산 용액) 5.20g, 소듐 t-부톡시드 29.9g(0.311mol) 그리고 o-자일렌 280ml를 투입하였다. 반응액을 4.0시간동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 66.4g(수율 96%)을 얻었다.

화학식 33의 합성 경로는 아래의 반응식 9와 같다.

[반응식 9]



[합성예 14]

4,4'-비스-(3,5-디-(디카바졸릴)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 45)의 제조

본 합성예는 본 발명에 따라 화학식1로 표시되는 비나프틸 유도체(화학식 1)의 바람직한 실시형태 중 하나로서 화학식 45로 표시되는 4,4'-비스-(3,5-비스-(디카바졸릴)-페닐)-1,1'-비나프틸을 제조하는 일 실시예에 관한 것이다. 여기서는 화학식11과 같은 테트라할로 화합물로서 4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 54)을 사용하였고, 2차 아민으로는 카바졸을 사용한 것을 특징으로 한다.

1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 교반기를 장착하고 합성예 6에서와 동일한 방법으로 제조된 4,4'-비스-(3,5-디브로모페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 54) 52g(0.096mol), 카바졸 53g(0.317mol), 팔라디움 아세테이트 0.162g (0.72mmol), 트리-*t*-부틸포스핀(10% 헥산 용액) 5.83g, 소듐 *t*-부톡시드 433.5g(0.349mol) 그리고 *o*-자일렌 410ml를 투입하였다. 반응액을 12시간동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공 건조하여 목적화합물 76.9g(수율 100%)을 얻었다.

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ 8.32(d, *J* = 8.6Hz, 2H), 8.29(d, *J* = 7.7Hz, 8H), 8.04(t, *J* = 1.8Hz, 2H), 7.99(d, *J* = 1.8Hz, 4H), 7.97(d, *J* = 7.3Hz, 2H), 7.79(d, *J* = 8.3Hz, 8H), 7.72~7.66(m, 4H), 7.55~7.52(m, 8H), 7.43(d, *J* = 3.7Hz, 4H), 7.34(t, *J* = 7.5Hz, 8H).

MALDI-TOF mass(M+ H⁺) : C₈₀H₅₀N₄: 1067.4698(1067.4035)

EA : C, 89.9642%; H, 4.5951%; N, 5.1977%(C, 90.03%; H, 4.72%; N, 5.25%).

UV(λ_{max}) : 293nm

PL : 407nm

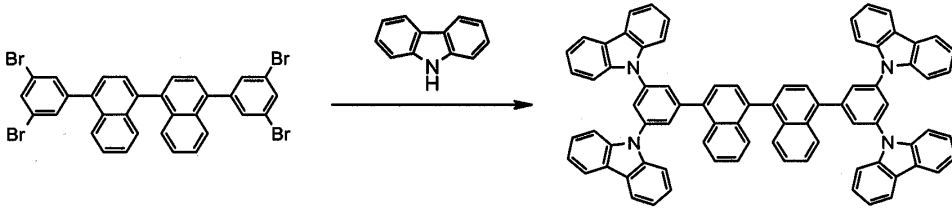
녹는점(mp) : 289℃

유리전이온도(Tg, DSC에 의한 측정) : 208℃

1% 중량손실온도(TGA에 의한 측정) : 495℃

화학식 45의 합성 경로는 아래의 반응식 10과 같다.

[반응식 10]



화학식 45

[합성예 15]

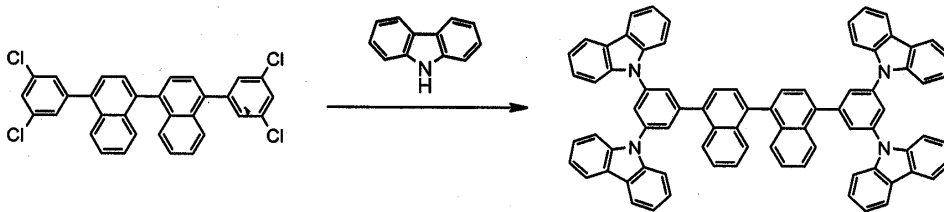
4,4'-비스-(3,5-디-(디카바졸릴)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 45)의 다른 제조

본 합성예 15는 상기 합성예 14에서와 같이 화학식 45로 표시되는 4,4'-비스-(3,5-비스-(디카바졸릴)-페닐)-1,1'-비나프틸을 제조하는 것으로, 여기서는 화학식 11과 같은 테트라할로 화합물로서 4,4'-비스-(3,5-디클로로페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 53)을 사용하였고, 2차 아민으로는 카바졸을 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), 카바졸 70.3g(0.420mol), 트리스(디벤질리덴아세톤)팔라듐 0.659g (0.72mmol), 트리-*t*-부틸포스핀(10% 헥산 용액) 7.73g, 소듐 *t*-부톡사이드 44.44g(0.462mol) 그리고 *o*-자일렌 410ml 를 투입하였다. 반응액을 20시간동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 76.1g(수율 99%)을 얻었다.

화학식 45의 합성 경로는 아래의 반응식 11과 같다.

[반응식 11]



화학식 45

이하에서는 위와 같이 제조된 본 발명의 정공전달물질을 이용하여 유기 발광 다이오드를 제작한 실시예를 나타내었으며, 발광층의 재료로는 화학식 50의 Alq₃[트리스(8-히드록시퀴놀리놀)]를 두께가 500Å이 되도록 증착시켜 발광층을 형성한 것을 특징으로 하였다. 앞선 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 4는 화학식 33에 따른 비나프틸 유도체를 정공전달물질로 사용하였고, 각 실시예는 정공주입층의 두께를 달리하여 제작한 것을 특징으로 한다. 또한, 실시예 5에서는 화학식 45에 따른 비나프틸 유도체를 정공전달물질로 사용하였으며, 비교예 1은 종래에 널리 알려진 2-TNATA를 실시예 3 및 비교예 5와 같은 두께로 발광층을 제작한 것이다.

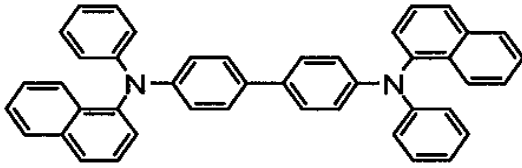
[실시예 1]

4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 33)의 두께가 400Å인 유기 발광 다이오드 제작

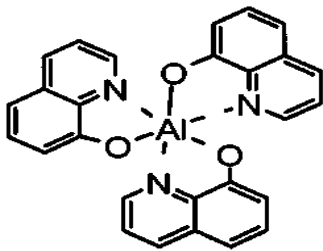
25mm × 75mm × 1.1mm 크기의 유리 기판 상에 막 두께가 750Å 인 인듐 주석 산화물(ITO)의 투명성 양극을 형성시켰다. 상기 유리 기판을 진공 증착장치에 넣어 약 10⁻⁷torr로 감압하였다. 이어서 본 발명의 상기 화학식 33의 4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸을 두께가 400Å이 되도록 증착시켜 정공주입층을 형성시켰다. 이어서 하기 화학식 6의 NPB[N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘]를 두께가 200Å이 되도록 증착시켜 정공수송층을 형성하였다. 하기 화학식 50의 Alq₃[트리스(8-히드록시퀴놀리놀)]를 두께가 500Å이 되도록 증착시켜 발광층을 형성하

였다. 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.

[화학식 6]



[화학식 50]



[실시예 2]

4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 33)의 두께가 500Å인 유기 발광 다이오드 제작

본 실시예 2는 상기 실시예 1에서 화학식 33의 4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸을 두께가 400Å 대신 500Å으로 늘린 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 유기 발광 다이오드를 제작하고 평가하였다.

[실시예 3]

4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 33)의 두께가 600Å인 유기 발광 다이오드 제작

본 실시예 3은 상기 실시예 1에서 화학식 33의 4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸을 두께가 400Å 대신 600Å으로 늘린 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 유기 발광 다이오드를 제작하고 평가하였다.

[실시예 4]

4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 33)의 두께가 800Å인 유기 발광 다이오드 제작

본 실시예 3은 상기 실시예 1에서 화학식 33의 4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸을 두께가 400Å 대신 800Å으로 늘린 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 유기 발광 다이오드를 제작하고 평가하였다.

[실시예 5]

4,4'-비스-(3,5-비스-(디카바졸릴)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 45)의 두께가 600Å인 유기 발광 다이오드 제작

본 실시예 5는 화학식 45에 따른 비나프틸 유도체를 정공전달물질로 사용하였으며, 그 두께는 600Å이 되도록 증착시켜 정공주입층을 형성시킨 것이다.

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 상기 화학식 45의 4,4'-비스-(3,5-디-(디

카바졸릴)-페닐)-1,1'-비나프틸을 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 50의 Alq₃[트리스(8-히드록시퀴놀리놀)]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.

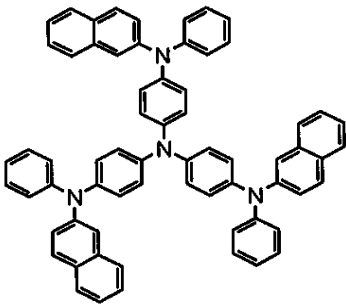
[비교예 1]

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 3 및 실시예 5와 같은 두께(600Å)로 정공주입층을 제작한 것이다.

상기 화학식 33의 4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸 대신에 하기 화학식 4의 2-TNATA [4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐아미노)-트리페닐아민]를 정공주입층으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 유기 발광 다이오드를 제작하고 평가하였다.

[화학식 4]



위와 같은 실시예 또는 비교예와 같이 유기 발광 다이오드를 제작하여 발광 특성을 측정한 결과는 하기의 표 2에 나타내었으며, 상기 표2는 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 33	10	46.1	1123	21960	0.77	2.44
실시예 2	화학식 33	10	204	6387	23920	0.98	3.13
실시예 3	화학식 33	10	8.76	266	17310	0.96	3.04
실시예 4	화학식 33	10	6.83	188	23820	0.87	2.77
실시예 5	화학식 45	10	33.0	1113	16380	1.06	3.37
비교예 1	2-TNATA	10	1.42	21	15780	0.47	1.49

한편, 상기 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1에서는 발광층의 재료로 화학식 50의 Alq₃[트리스(8-히드록시퀴놀리놀)]를 사용하였지만, 이하에서는 발광층의 재료로 청색 발광물질을 사용하여 제조된 유기 발광 다이오드의 바람직한 실시예

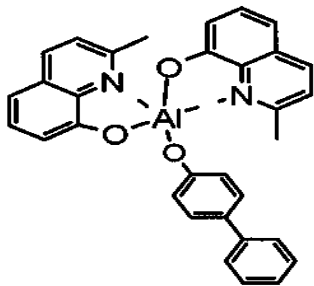
의 한 형태를 기술하였다. 앞선 표 3에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 6은 화학식 33에 따른 비나프틸 유도체를 정공전달 물질로 사용하였고, 정공주입층의 두께는 600Å로 제작한 것을 특징으로 한다. 또한, 비교예 2는 종래에 널리 알려진 2-TNATA를 4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 33) 대신에 정공주입층으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일하게 유기 발광 다이오드를 제작하였다.

[실시예 6]

청색 발광물질을 발광층 재료로 하여 4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸(화학식 33)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 상기 화학식 33의 4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸을 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. 7.5%의 도판트가 도핑된 청색 발광 물질을 두께가 430Å이 되도록 증착시켜 발광층을 형성하였다. 하기 화학식 55의 BALq[N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘]를 두께가 20Å이 되도록 증착시켜 정공지지층을 형성하였다. 상기 화학식 50의 Alq₃[트리스(8-히드록시퀴놀리놀)]을 두께가 200Å이 되도록 증착시켜 전자전달층을 형성하였다. 리튬 플루오라이드(LiF)를 두께가 10Å이 되도록 증착시켜 버퍼층을 형성하였다. 최종적으로 알루미늄과 리튬을 동시에 증착시켜 1000Å의 두께를 갖는 음극을 형성시켰다. 상기와 같이 제작된 유기 발광 다이오드에 0 ~ 14V의 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였다. 발광 휘도가 1000cd/m²일 때의 인가전압, 전류밀도, 휘도 그리고 발광효율을 측정하였고, 색좌표와 양자 효율도 측정하였다.

[화학식 55]



[비교예 2]

청색 발광물질을 발광층 재료로 하여 2-TNATA[4,4',4''-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐아미노)-트리페닐아민]의 두께가 600Å인 유기 발광 다이오드 제작

비교예 2는 청색 발광물질을 발광층 재료로 하여 종래에 널리 알려진 2-TNATA를 실시예 6과 같은 두께(600Å)로 정공주입층을 제작한 것이다.

상기 화학식 33의 4,4'-비스-(3,5-비스-(디페닐아미노)-페닐)-1,1'-비나프틸 대신에 상기 화학식 4의 2-TNATA [4,4',4''-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐아미노)-트리페닐아민]를 정공주입층으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일하게 유기 발광 다이오드를 제작하고 평가하였다.

위와 같은 실시예 또는 비교예와 같이 유기 발광 다이오드를 제작하여 발광 특성을 측정한 결과는 하기의 표 3에 나타내었으며, 상기 표3은 아래에 다시 기재하였다.

[표 3]

	실시예 6	비교예 2	비 고
정공주입층	화학식 33	2-TNATA	-
인가전압 (V)	8.26	8.41	발광 휘도 1000cd/m ² 에서 측정치
전류밀도 (mA/cm ²)	16	18.5	
발광효율 (cd/A)	6.33	5.49	
발광효율 (lm/W)	2.41	2.05	
양자효율 (%)	6.1	4.7	-
색좌표(CIE(x,y))	0.147, 0.149	0.145, 0.177	-

발명의 효과

본 발명에 따른 비나프틸 유도체로써 정공전달물질은 145℃ 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. 특히, 발광층을 청색발광 물질을 사용한 청색 발광에서 본 발명의 비나프틸 유도체를 정공주입층으로 사용하면, 발광특성이 우수할 뿐만 아니라 색좌표의 이동이 거의 일어나지 않으므로 순청색을 효과적으로 구현할 수 있기 때문에 총 천 연색의 표시 장치를 제작하는데 효과적으로 사용될 수 있다. 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 총천연색의 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 33의 비나프틸 유도체에 대한 UV/Vis. 스펙트럼 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따른 화학식 33의 비나프틸 유도체에 대한 형광 스펙트럼 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 화학식 33의 비나프틸 유도체에 대한 시차주사열량계(DSC) 곡선 그래프이다.

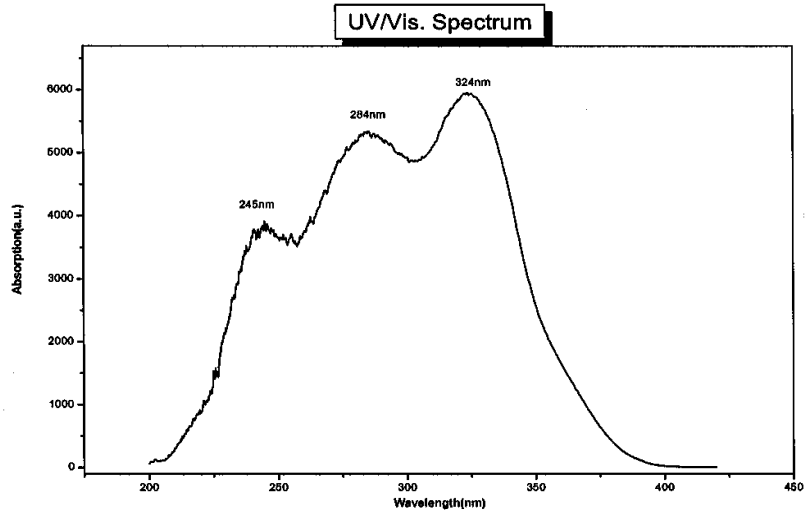
도 4는 본 발명에 따른 화학식 33의 비나프틸 유도체에 대한 열중량분석기(TGA) 곡선 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 비나프틸 유도체를 이용하여 제작된 유기 발광 다이오드의 다층 구조를 나타내는 도면이다.

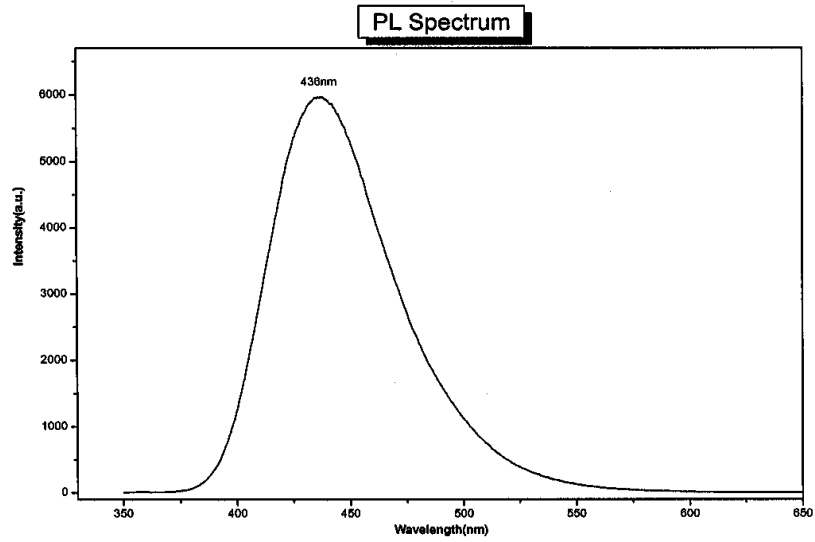
도 6은 본 발명에 따른 비나프틸 유도체를 이용하여 제작된 유기 발광 다이오드의 다층 구조를 나타내는 또 다른 도면이다.

도면

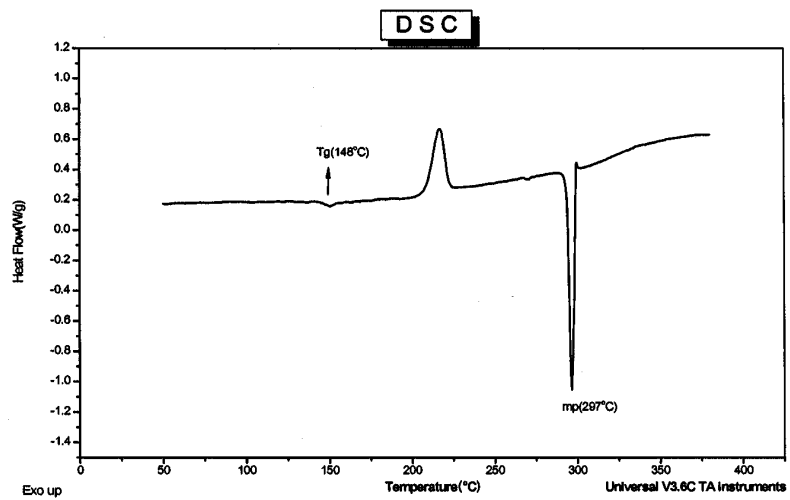
도면1



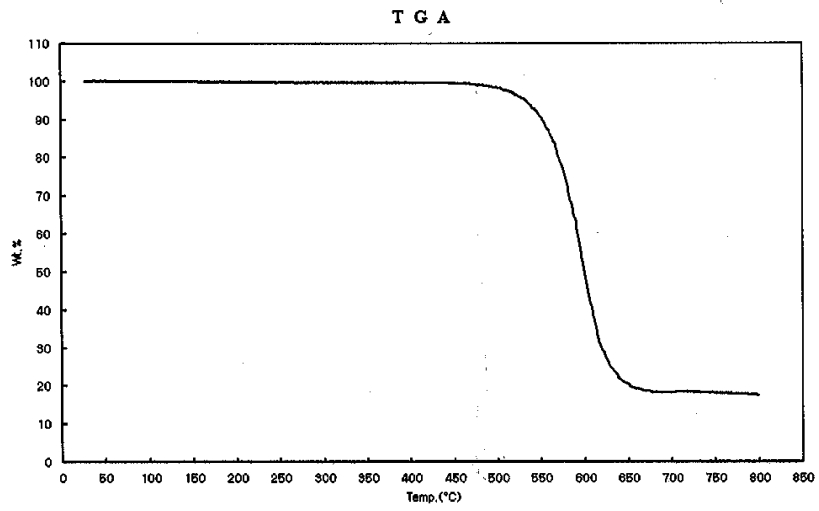
도면2



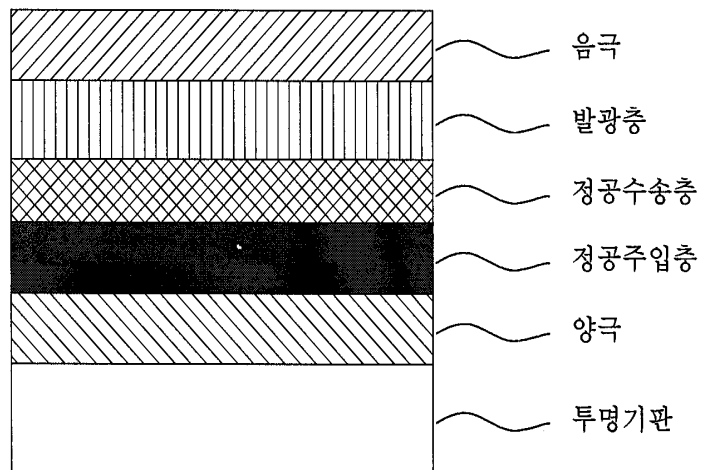
도면3



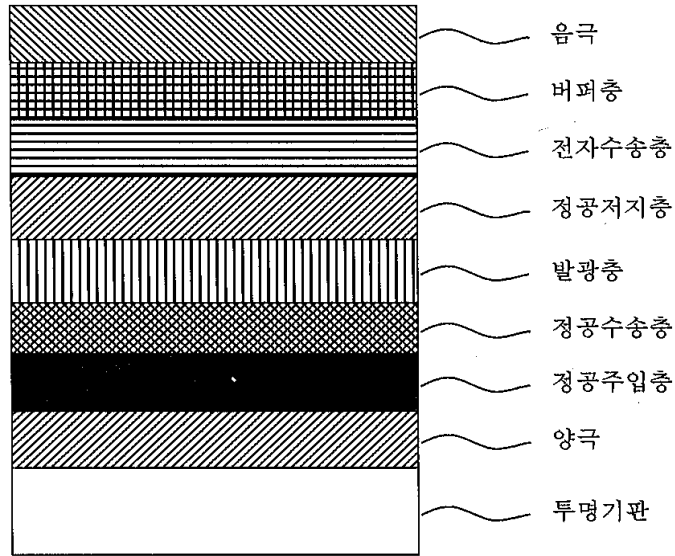
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	有机发光材料		
公开(公告)号	KR100679949B1	公开(公告)日	2007-02-08
申请号	KR1020040108277	申请日	2004-12-17
[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 JONGYEK 박종억 MIN SOOHYUN 민수현 BAEK YONGGU 백용구 KIM JINYOUNG 김진영		
发明人	박종억 민수현 백용구 김진영		
IPC分类号	C09K11/06		
其他公开文献	KR1020060069162A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供OLED（有机发光二极管）的有机发光材料，通过制备使用OLED的透孔材料的联萘化合物衍生材料，提高OLED的热稳定性，延长寿命，提高OLED的发光亮度和效率。

