



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월16일

(11) 등록번호 10-1798143

(24) 등록일자 2017년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07F 7/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0057129

(22) 출원일자 2015년04월23일

심사청구일자 2015년04월23일

(65) 공개번호 10-2016-0126262

(43) 공개일자 2016년11월02일

(56) 선행기술조사문헌

JP11087067 A*

JP2004335427 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

원광대학교 산학협력단

전라북도 익산시 익산대로 460 (신동)

(72) 발명자

채규윤

전라북도 익산시 선화로69길 42, 101동 1204호 (부송동, 오페라하우스)

김보미

전라북도 익산시 부송1로 83, 103동 1402호 (부송동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김순웅

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 유기전계발광소자 정공수송물질용 실론 유도체 및 이를 이용한 유기전계발광소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기전계발광소자 정공수송물질용 실론 유도체 및 이를 이용한 유기전계발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실론 코어에 카바졸 또는 트리페닐아민 유도체가 말단 캡핑된 구조를 가져 색순도 및 광효율이 우수하고, 유기발광소자에서 정공수송물질로의 우수한 열적 안정성 및 광물리학적 특성을 나타낼 수 있는 유기전계발광소자 정공수송물질용 실론 유도체 및 이를 이용한 유기전계발광소자에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C09K 2211/1096 (2013.01)

고혜민
전라북도 익산시 익산대로 460, 화학과 (신동)

(72) 발명자
강태진
전라북도 전주시 완산구 고사평3길 8, 402호 (서신동)

백오현
전라북도 부안군 줄포면 줄포길 38, 201호 (양지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014-0676

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 교육인력양성사업(지역혁신인력양성사업)

연구과제명 다중의 Starburst의 구조를 도입한 높은 유리전이온도를 갖는 OLED 정공수송층 재료 개발

기 여 율 1/1

주관기관 원광대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2015.04.30

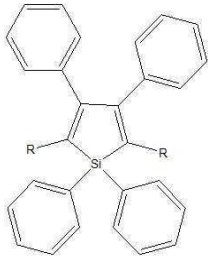
명세서

청구범위

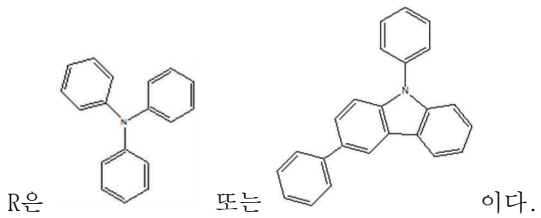
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기전계발광소자 정공수송물질용 실론 유도체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,



청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

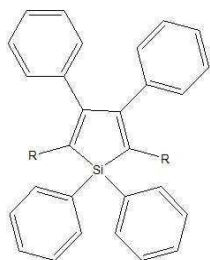
청구항 7

삭제

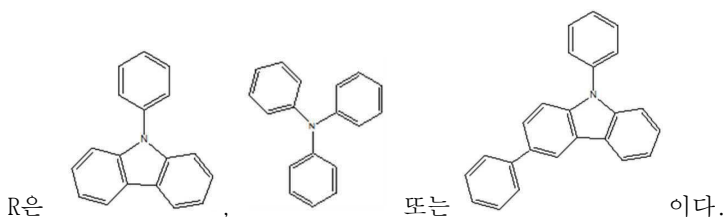
청구항 8

하기 화학식 1로 표시되는 실론 유도체를 정공수송층을 위한 정공수송물질로서 포함하는 유기전계발광소자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,



청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기전계발광소자 정공수송물질용 실론 유도체 및 이를 이용한 유기전계발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실론 코어에 카바졸 또는 트리페닐아민 유도체가 말단 캡핑된 구조를 가지는 유기전계발광소자 정공수송물질용 실론 유도체 및 이를 이용한 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기발광소자(organic light-emitting diodes, OLED)는 낮은 전력소모, 높은 콘트라스트 및 밝기, 손쉬운 제조, 및 평면 패널 디스플레이와 고상 조명에서의 광범위한 발광색의 이용 등과 같은 장점으로 인해 최근에 관심이 증가되어 왔다. 그러나, OLED 장치성능 중 효율성 및 내구성을 향상시키는 것은 여전히 중요한 도전적인 문제이다. 특히, 정공수송층에서의 유기물질의 열적불안정은 고온 동작에서 장치의 안정성 저하의 주요 원인으로 간주된다. 예를 들어, 널리 사용되는 정공수송물질(hole transported material, HTM)인 N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디아민(NPB)은 95℃의 다소 낮은 유리전이온도(Tg)를 갖는다.

[0003] 이에 따라, 높은 Tg 값을 생성하기 위한 비-평면형 분자 구조 기반의 다른 합성 접근법이 개발되어 왔다. 이들 중, 여러개의 선형 가지(arm)가 중심 코어에 함께 결합한 스타형(star-shape) 분자가 벌크한 구조 및 형태이성질(conformer) 수에서의 증가로 인해 현저한 관심을 받아 왔다. 또한, 스타형 분자는 서로 다른 방향으로 신장된 다중-공액 가지로 구성되기 때문에 비교적 양호한 막-형성 특성 및 높은 발광성을 갖는다.

[0004] 한편, 실롤(silole)은 실리콘 유사체로 분자가 가지는 특이적인 구조로 인한 전기적 성질 때문에 전세계적으로 관심을 받고 있는 물질이다. 실리콘의 반결합 시그마 오비탈과 부타 다이엔의 반결합 파이 본드 사이의 상호 작용으로 인하여 낮은 LUMO를 가지기 때문에 전자 수송에 효율적인 물질이다.

[0005] 또한, 트리페닐아민(triarylamine) 및 카바졸(carbazole)이 그들의 강한 전자 공여 성질로 인해 HTM의 개발을 위한 우수한 모이어티(moiety)가 될 수 있는 것으로 인식되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국내등록특허 제10-1002733호

발명의 내용

해결하려는 과제

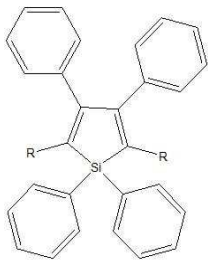
[0007] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 실론 코어에 카바졸 또는 트리페닐아민 유도체가 말단 캡핑된 구조를 가져 색순도 및 광효율이 우수한 유기전계발광소자 정공수송물질용 실론 유도체 및 이를 이용한 유기전계발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한 본 발명은 높은 온도 및 긴 수명을 요구하는 유기전계발광소자에 적용하기 적합한 유기전계발광소자 정공수송물질용 실론 유도체 및 이를 이용한 유기전계발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기전계발광소자 정공수송물질용 실론 유도체를 제공한다:

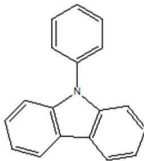
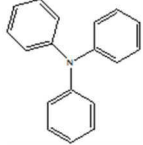
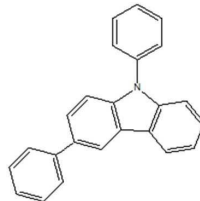
[0010] [화학식 1]



[0011]

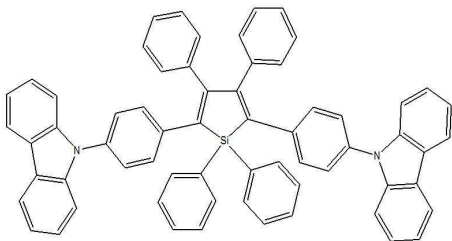
[0012] 상기 화학식 1에서,

[0013] R은 각각 독립적으로 H, 할로젠, 하이드록시, C1-20의 알콕시, C6-30의 아릴, C1-100의 알킬아민 또는 C6-100의

아릴아민이며, 적어도 하나 이상은 ,  또는  이다.

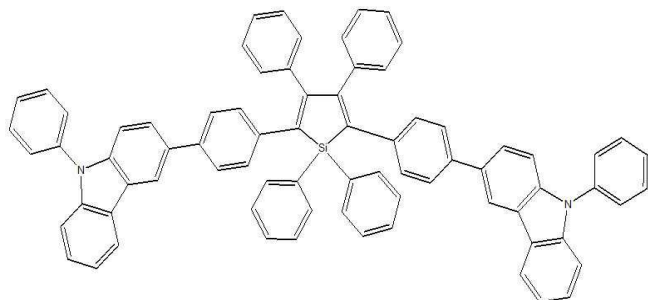
[0014] 특히, 상기 화학식 1로 표시되는 실론 유도체는 하기 화학식 1a, 1b 또는 1c로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0015] [화학식 1a]



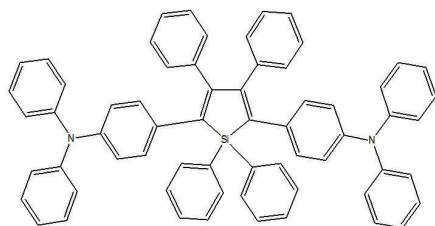
[0016]

[0017] [화학식 1b]



[0018]

[0019] [화학식 1c]

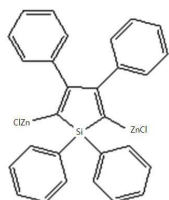


[0020]

[0021] 또한 본 발명은 실론 유도체에 카바졸, 트리페닐아민 및 트리페닐아민 유도체 중 선택된 어느 하나의 잔기를 네 기스(Negishi) 커플링 반응시키는 것을 특징으로 하는 상기 화학식 1로 표시되는 유기전계발광소자용 정공수송 물질의 제조방법을 제공한다.

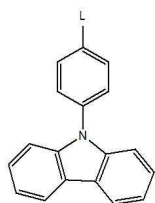
[0022] 구체적으로, 상기 제조방법은 용매 하에서 하기 화학식 2의 화합물과, 하기 화학식 3, 화학식 4 또는 화학식 5의 화합물을 Pd 촉매와 함께 반응시키는 단계를 포함한다. 이때 상기 반응은 70~90℃에서 10~12시간 동안 교반하면서 수행되는 것이 좋다.

[0023] [화학식 2]



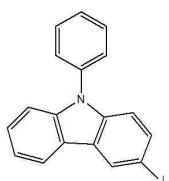
[0024]

[0025] [화학식 3]



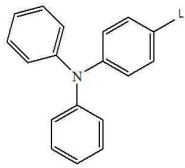
[0026]

[0027] [화학식 4]



[0028]

[0029] [화학식 5]



[0030]

[0031] 상기 화학식 3 내지 5의 식에서,

[0032] L은 각각 독립적으로 -I, -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPo₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-C₁~C₄ 알킬 또는 OSO₂N(C₁~C₄ 알킬)의 이탈기이다.

[0033] 또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 정공수송물질을 정공수송층에 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따른 신규한 유기전계발광소자용 정공수송물질은 실론 코어에 카바졸 또는 트리페닐아민 유도체가 말단 캡핑된 구조를 가져 색순도 및 광효율이 우수하고, 유기발광소자에서 정공수송물질로의 우수한 열적 안정성 및 광물리학적 특성을 나타낼 수 있어 높은 온도 및 긴 수명을 요구하는 유기전계발광소자에 적용하기 적합하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

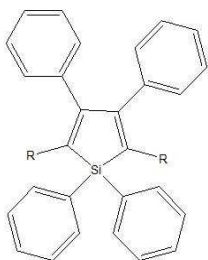
[0035] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0036] 본 발명자들은 유기발광소자용 정공수송물질에 대해 탐색하던 중, 실론 코어에 카바졸 또는 트리아릴아민 유도체를 말단 캡핑하여 제조한 실론 유도체가 색순도 및 광효율이 우수하고, 유기발광소자에서 정공수송물질로의 우수한 열적안정성 및 광물리학적 특성을 나타내는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

[0037] 이하 본 발명에서 사용되는 기술용어 및 과학용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다. 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0038] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기전계발광소자 정공수송물질용 실론(silole) 유도체를 제공한다.

[0039] [화학식 1]

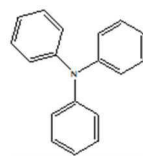
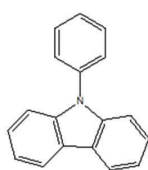


[0040]

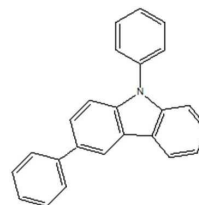
[0041] 상기 화학식 1에서,

[0042] R은 각각 독립적으로 H, 할로겐, 하이드록시, C₁-20의 알콕시, C₆-30의 아릴, C₁-100의 알킬아민 또는 C₆-100의

아릴아민이며, 적어도 하나 이상은



또는

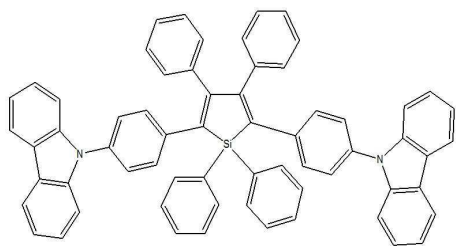


이다.

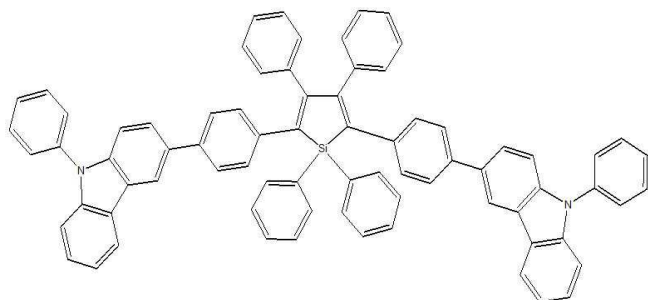
[0043] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 유기전계발광소자용 정공수송물질은 하기 화학식 1a, 1b 또는 1c로 표시

되는 화합물일 수 있다.

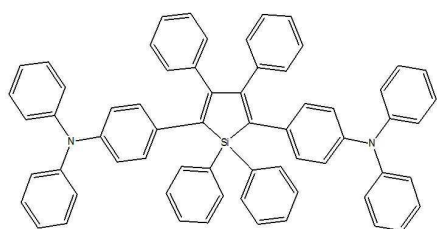
[화학식 1a]



[화학식 1b]

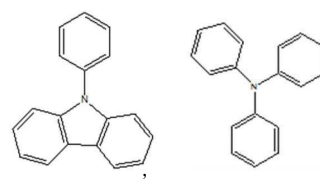


[화학식 1c]

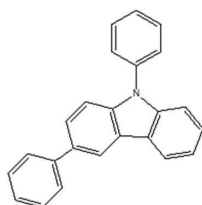


상기 화학식 1로 표시되는 유기전계발광소자 정공수송물질용 실론 유도체는 화학식 1a, 1b 또는 1c로 표시되는 화합물에서 구체적으로 보인 바와 같이, 실론 코어에 카바졸, 트리페닐아민, 트리페닐아민 유도체 등의 잔기가 말단 캡핑된 구조를 갖는다.

구체적으로, 상기 카바졸, 트리페닐아민, 트리페닐아민 유도체 등의 잔기는



또는

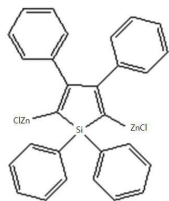


인 것이 바람직하다.

상기와 같은 본 발명의 화학식 1로 표시되는 신규한 유기전계발광소자 정공수송물질용 실론 유도체는 실론 유도체에 카바졸, 트리페닐아민 및 트리페닐아민 유도체 중 선택된 어느 하나의 잔기를 네기스(Negishi) 커플링 반응시켜 제조할 수 있다.

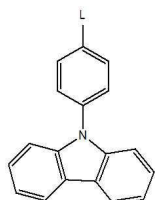
구체적으로, 상기 실론 유도체는 하기 화학식 2의 화합물과, 하기 화학식 3, 화학식 4 또는 화학식 5의 화합물을 네기스 반응시켜 제조할 수 있다.

[0054] [화학식 2]



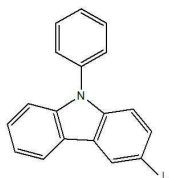
[0055]

[0056] [화학식 3]



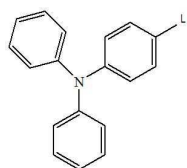
[0057]

[0058] [화학식 4]



[0059]

[0060] [화학식 5]



[0061]

[0062] 상기 화학식 3 내지 5의 식에서,

[0063] L은 각각 독립적으로 -I, -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-C₁~C₄ 알킬 또는 OSO₂N(C₁~C₄ 알킬)의 이탈기이다.

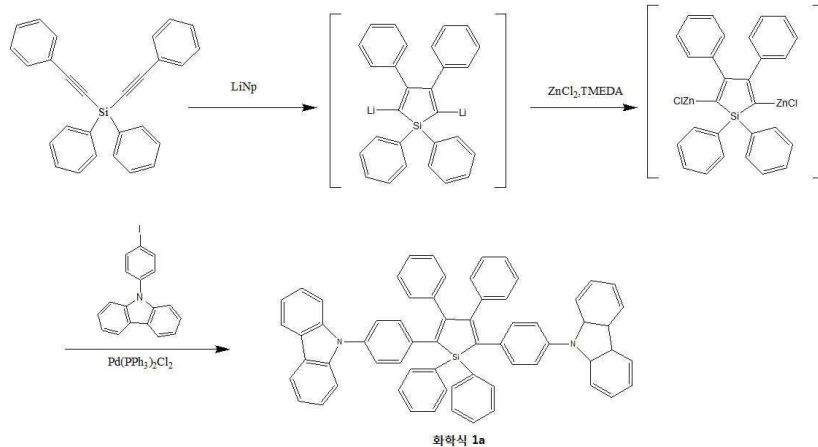
[0064] 상기 네기스 반응은 용매하에서 Pd 촉매와 함께 상온에서 교반되어 수행될 수 있다. 보다 구체적으로는 용매하에서 상기 화학식 2의 화합물과, 화학식 3, 화학식 4 또는 화학식 5의 화합물을 Pd 촉매와 혼합하여, 70~90℃에서 10~12시간 동안 교반하여 화학식 1의 실물 유도체를 수득할 수 있다.

[0065] 이때, 상기 용매로는 증류수, 테트라클로로에탄, 디메틸아세트아마이드, 트리에틸아민, 디메틸포름아마이드, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 에틸 아세테이트, 메탄올, 헥산, 아세토니트릴, 톨루엔, 벤젠, 사염화탄소, 펜탄, 아세톤, 디메틸 설펝사이드, 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름알데히드 등이 사용될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0066] 또한 상기 Pd 촉매로는 PD(PPh₃)₂Cl₂, Pd(II)acetate, Pd(OAc)₂, PdCl₂ Pd₂(dab)r, Pd(PPh₃)₄ 등이 사용될 수 있으며, 특히 PD(PPh₃)₂Cl₂를 사용하는 것이 바람직하다.

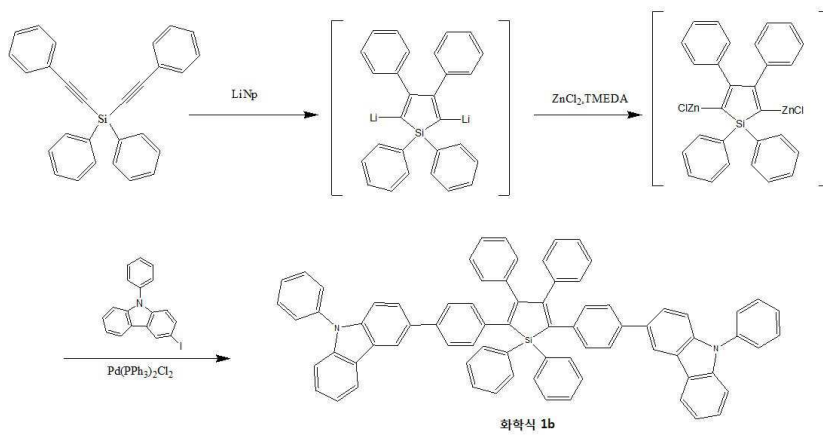
[0067] 구체적으로, 상기과 같은 본 발명의 신규한 유기전계발광소자 정공수송물질용 실물 유도체는 하기 반응식 1 내지 3에 따라 제조할 수 있다.

[0068] [반응식 1]



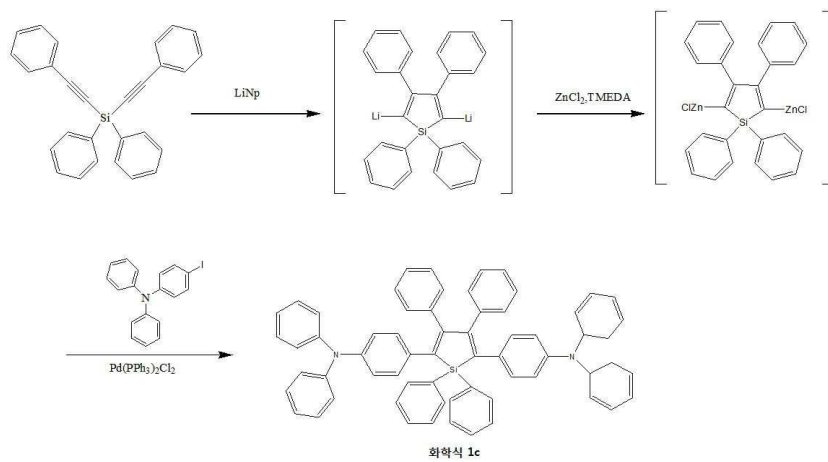
[0069]

[0070] [반응식 2]



[0071]

[0072] [반응식 3]

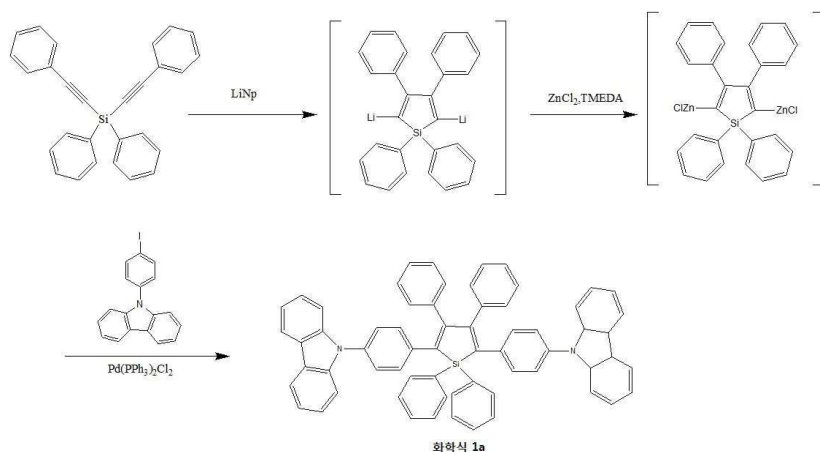


[0073]

[0074] 또한 본 발명은 상기와 같이 제조한 본 발명의 화학식 1로 표시되는 정공수송물질을 정공수송층에 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다. 상기 화학식 1로 표시되는 정공수송물질은 유기전계발광소자의 정공수송층에 사용되어 전류효율, 전력효율 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0075] 상기 유기전계발광소자는 제1전극, 제2전극 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 본 발명의 화학식 1로 표시되는 전자수송물질이 포함된 전자수송층을 포함한다.

- [0076] 상기 유기물층으로는 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자주입층 등이 있을 수 있다.
- [0077] 구체적으로, 상기 유기전계발광소자는 하부 기판 상부에 제1전극인 애노드용 물질을 코팅하여 애노드를 형성한다.
- [0078] 상기 기판은 통상적인 유기 전계 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리, 유기기판, 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다.
- [0079] 제1전극인 애노드용 물질은 전면 발광 구조의 경우에는 반사막인 금속막을 사용하고, 배면 발광 구조의 경우에는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다. 그 후 화소 영역을 정의하는 절연막(PDL)을 형성한다.
- [0080] 절연막을 형성한 후 정공주입층 및/또는 정공수송층을 기판 전면에 걸쳐 유기막으로 적층한다.
- [0081] 상기 정공주입층 물질은 애노드 상부에 진공 열증착 또는 스퍼코팅하여 정공주입층(HIL)을 선택적으로 형성할 수 있다. 상기 정공주입층 물질은 특별히 제한되지 않으며, 구리 프탈로시아닌(CuPc) 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA, m-MTDATA, IDE406(이데미쯔사 재료) 등이 사용될 수 있다.
- [0082] 상기 정공주입층 상부에는 정공수송층 물질, 즉 본 발명의 화학식 1로 표시되는 정공수송물질을 진공 열증착 또는 스퍼 코팅하여 정공수송층(HTL)을 형성한다. 이때, 정공수송층의 두께는 50~1,500Å 정도가 되도록 형성하는 것이 정공 전달 특성 및 구동전압 특성에 있어 보다 바람직하다.
- [0083] 그 다음, 화소 영역 중 R, G 영역에 적색 발광 물질, 녹색 발광 물질 및 청색 발광 물질을 패터닝하여 화소 영역인 발광층(EML)을 형성한다. 상기 발광층 형성 방법은 특별하게 제한되지는 않으나, 진공 증착, 잉크젯 프린팅, 레이저 전사법, 포토리소그래피법(photolithography) 등의 방법을 이용할 수 있다.
- [0084] 또한 상기 전자수송층 위에 전자주입층(EIL)이 선택적으로 적층될 수 있다. 상기 전자주입층 물질은 특별히 제한되지는 않으며 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO, Liq 등의 물질을 이용할 수 있다.
- [0085] 이어서, 상기 전자주입층 상부에 제2전극인 캐소드용 금속을 진공열 증착하여 제2전극인 캐소드를 기판 전면에 걸쳐 도포하고 봉지하면 유기 전계 발광 소자가 완성된다. 상기 캐소드 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 사용될 수 있다.
- [0086] 이하에서는 실시예를 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세하게 설명할 것이나, 이들 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명의 보호 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0087] 하기 실시예들에서 사용되는 시약 및 용매는 Aldrich사와 TCI Chem.사에서 구입하여, 정제없이 사용하였다.
- [0088] 또한, ¹H 및 ¹³C NMR 스펙트럼은 각각 500MHz, 125MHz에서 작동되는 JEON JNM-ECP FT-NMR 분광기를 이용하여 측정하였다. UV-vis 흡수 스펙트럼은 Scinco S-3100 분광광도계를 이용하여 측정하였고, 광발광(PL) 스펙트럼은 CARY Eclipse Varian 형광 분광광도계를 이용하여 측정하였다. HOMO 수치는 산화전위로부터 계산되었고, LUMO 수치는 HOMO 수치와 UV-vis 흡수 스펙트럼의 가장 낮은 에너지 흡수한계를 토대로 계산되었다. 열 중량 분석(TGA)은 20℃·min⁻¹의 가열속도로 열 분석 시스템 TG 209F1(NET-ZSCH)에서 수행하였다.
- [0089] 실시예 1. 9-(4-(5-(4-(9H-카바졸-9-일)페닐)-1,1,3,4-테트라페닐-H-실록-2-일)페닐)-9H-카바졸(화학식 1a) 제조



[0090]

[0091]

one-neck 둥근 플라스크에 나프탈렌 2.6g(2.08mmol)을 THF 10mL로 녹여주었다. 다른 반응 용기에 리튬 0.07g(1.04mmol)을 THF 5mL에 녹인 후 실린지를 이용해서 나프탈렌이 녹아있는 one-neck 플라스크로 옮겨주었다. 이때, 아르곤 가스 풍선을 꽂아 반응 용기를 보호해주었다. 그 다음, 0℃에서 실온이 될 때까지 12 시간 동안 반응시켜 진한 청녹색의 LiNp를 합성하였다. 또 다른 반응 용기에 디페닐비스(페닐에티닐)-실란(diphenylbis(phenylethynyl)-silane) 1g(2.60mmol)을 THF 10mL에 녹이고, 이 용액을 실린지를 이용해 LiNp가 들어 있는 아르곤 가스로 보호된 one-neck 플라스크에 서서히 첨가한 후, 0℃에서 실온이 될 때까지 3시간 동안 교반하였다. 이어서, 새로운 둥근 플라스크에 THF 30mL에 디클로로(N,N,N',N'-테트라메틸-에틸렌디아민)징크(dichloro(N,N,N',N'-tetramethyl-ethylenediamine)zinc) 2.60g(1.04mmol)을 녹여 준비한 다음, ICE bath를 이용하여 반응용기의 온도를 -10℃까지 떨어뜨린 후 미리 준비한 zinc 용액을 가하여 1시간 동안 반응시켜 옅은 노란색을 띄는 액체상태의 실란 유도체(화학식 2)를 준비하였다.

[0092]

상기 실란 유도체가 들어 있는 반응용기의 아르곤 가스 풍선을 제거하고, 9-(4-브로모페닐)-9H-카바졸(9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole, 화학식 2) 1g(3.1mmol)과 팔라듐 촉매로 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 0.1mmol을 넣고 용매로 THF를 가하여 80℃에서 12시간 동안 환류하면서 반응시켰다. 이렇게 얻어진 생성물 용액을 MC(메틸렌클로라이드) 용액으로 추출하여 유기층을 분리하고, 감압 농축하여 용리액으로서 MC:Hex=4:1을 이용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제함으로써 9-(4-(5-(4-(9H-카바졸-9-일)페닐)-1,1,3,4-테트라페닐-H-실롤-2-일)페닐)-9H-카바졸(화학식 1a)를 수득하였다.

[0093]

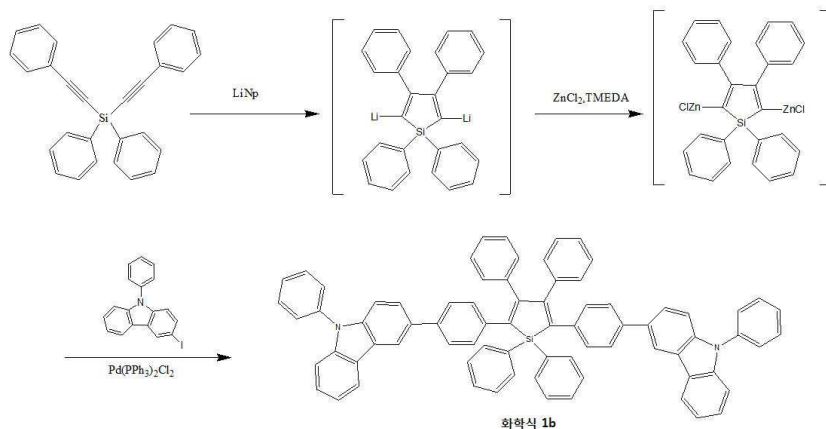
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.21-7.28 (m, 15H), 7.33 (m, 3H), 7.45 (m, 4H), 7.58-7.67 (m, 12H), 7.55-7.77 (m, 5H), 8.02 (m, 5H);

[0094]

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 111.1, 118.0, 119.0, 120.1, 121.5, 1222.2, 126.4, 128.4, 130.1, 132.6, 138.0, 139.7, 142.9.

[0095]

실시예 2. 9-페닐-3-(1,1,3,4-테트라페닐)-5-(9-페닐-9H-카바졸-6-일)-1H-실롤-2-일)-9H-카바졸(화학식 1b)의 제조



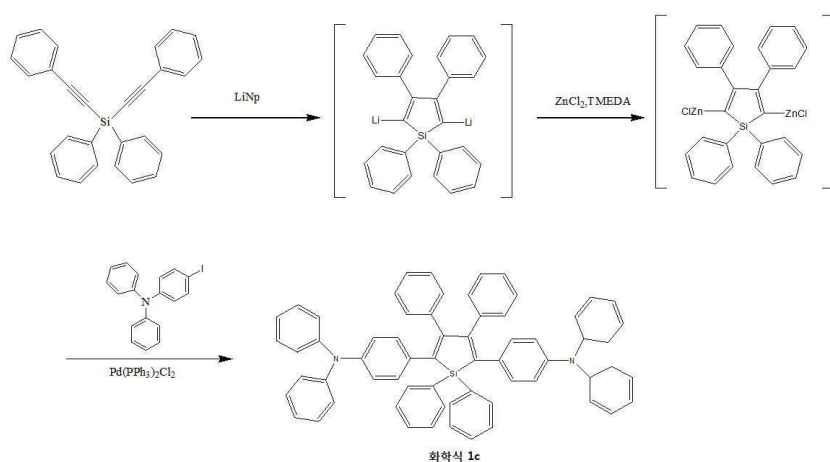
[0096]

[0097] 상기 실시예 1에서 준비한 실란 유도체가 들어 있는 반응용기의 아르곤 가스 풍선을 제거하고, 3-브로모-9-페닐-9H-카바졸(화학식 3) 1g(3.1mmol)과 팔라듐 촉매로 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 0.1mmol을 넣고 용매로 THF를 가하여 80℃에서 12시간 동안 환류하면서 반응시켰다. 이렇게 얻어진 생성물 용액을 MC(메틸렌클로라이드) 용액으로 추출하여 유기층을 분리하고, 감압 농축하여 용리액으로서 MC:Hex=4:1을 이용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제함으로써 9-페닐-3-(1,1,3,4-테트라페닐)-5-(9-페닐-9H-카바졸-6-일)-1H-실롤-2-일)-9H-카바졸(화학식 1b)를 수득하였다.

[0098] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 6.86 (m, 5H), 7.01-7.05 (m, 4H), 7.22-7.41 (m, 15H), 7.53 (m, 5H), 7.63-7.69 (m, 8H), 7.75(m, 4H), 8.03 (m, 6H), 8.16-8.20 (m, 5H);

[0099] ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 111.6, 118.0, 120.1, 121.6, 126.4, 126.9, 128.4, 129.4, 130.1, 132.6, 138.0, 143.7, 145.0.

[0100] 실시예 3. N-(3-(5-(4-(다이페놀아미노)페닐)-1,1,3,4-테트라페닐1H-실롤-2-일)페닐)-N-페닐벤젠아민(화학식 1c) 제조



[0101]

[0102] 상기 실시예 1에서 준비한 실란 유도체가 들어 있는 반응용기의 아르곤 가스 풍선을 제거하고, N-(4-브로모페닐)-N-페닐벤젠아민(N-(4-bromophenyl)-N-phenylbenzenamine, 화학식 4) 1g(3.1mmol)과 팔라듐 촉매로 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 0.1mmol을 넣고 용매로 THF를 가하여 80℃에서 12시간 동안 환류하면서 반응시켰다. 이렇게 얻어진 생성물 용액을 MC(메틸렌클로라이드) 용액으로 추출하여 유기층을 분리하고, 감압 농축하여 용리액으로서 MC:Hex=4:1을 이용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제함으로써 N-(3-(5-(4-(다이페놀아미노)페닐)-1,1,3,4-테트라페닐1H-실롤-2-일)페닐)-N-페닐벤젠아민(화학식 1c)를 수득하였다.

[0103] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 6.67-6.76 (m, 8H), 6.69-7.06 (m, 10H), 7.25 (m, 9H), 7.33 (m, 3H), 7.53 (m, 4H), 7.63(m, 4H), 7.73-7.77 (m, 3H), 8.01 (m, 3H), 8.16-8.19(m, 4H);

[0104] ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 118.0, 122.7, 126.4, 128.4, 129.7, 132.6, 138.0, 140.2, 141.0.

[0105] 실시예 4. OLED 소자의 제조

[0106] 인듐 주석 산화물($10\Omega/\text{m}^2$ 의 시트저항을 갖는 ITO)로 덮힌 유리기판을 아세톤 및 2-프로판올을 포함하는 초음파 세척기로 세척한 후, 탈이온수로 행구었다. 상기 기판을 질소분위기 하에서 건조한 후, UV-오존 처리를 실시하였다. 모든 유기 및 캐소드 금속층을 $\sim 1 \times 10^{-7}$ Torr 하에서 진공증착 기술에 의해 증착하였다. 이때, 유기층의 증착속도는 $0.5\text{\AA}/\text{s}$ 이었다. 그 후, 진공상태의 중단없이 LiF 및 Al 층을 또 하나의 진공 증착 시스템에서 증착하였다. 이때, LiF 및 Al 층의 증착속도는 각각 $0.1\text{\AA}/\text{s}$ 및 $0.5\text{\AA}/\text{s}$ 이었다. 증착 후, 소자를 즉시 질소분위기 하에서 캡슐화하였다.

[0107] 상기 소자의 전류밀도-전압(J-V) 및 휘도-전압(L-V) 특성을 Keithley 2635A Source Meter Unit (SMU) 및 Konica Minolta CS-100A를 이용하여 측정하였다. 전계발광(EL) 스펙트럼 및 CIE 색 좌표를 Konica Minolta CS-

2000 스펙트럼 복사계를 이용하여 측정하였다.

[0108] 실험예 1. 열적 및 광물리적 특성 분석

[0109] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 화학식 1a, 1b 및 1c로 표시되는 화합물을 이용하여 UV-vis, 광발광 스펙트럼 (PL spectroscopies) 및 HOMO-LUMO 에너지 수준을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	T_d (°C)	T_g (°C)	UV λ_{max} (nm)	PL λ_{max} (nm)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	T_1 (eV)	E_g (eV)
화학식1a	300	130	293	422	5.41	2.24	2.53	3.17
화학식1b	410	109	350	442	5.44	2.38	2.38	3.06
화학식1c	500	181	380	424	5.39	2.44	2.33	2.95

[0111] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 화학식 1a, 1b 및 1c로 표시되는 화합물의 UV-vis 흡수피크는 각각 293, 350 및 380nm에서 관찰되었다. 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 화학식 1a, 1b 및 1c로 표시되는 화합물 중 화학식 1a 및 1c의 T_g 값은 각각 130°C, 181°C로 높게 나타났으며, 화학식 1a, 1b 및 1c의 T_d 값은 각각 300°C, 410°C, 500°C로 높은 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한 화학식 1a, 1b 및 1c의 HOMO, LUMO 에너지 준위는 5.5 ± 0.1 eV, 2.2 ± 0.1 eV의 수준으로 정공수송물질용으로 사용되기에 적합한 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라, T_1 값이 2.4 ± 0.1 eV를 보여 정공수송용 유기소재로 사용되기에 적합함을 알 수 있었다.

[0112] 이상과 같은 결과로부터, 본 발명에 따르면 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 화학식 1a, 1b 및 1c의 화합물은 네기시 커플링(Negishi coupling) 반응을 이용하여 손쉽게 제조할 수 있고, 우수한 열적 및 광물리적 특성을 가져 정공수송용 유기소재로 사용하기에 적합할 것임을 알 수 있었다.

[0113] 비록 본 발명이 상기에 언급된 바람직한 실시예로서 설명되었으나, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 또한 첨부된 청구 범위는 본 발명의 요지에 속하는 이러한 수정이나 변형을 포함한다.

专利名称(译)	标题：用于孔运输材料的细胞衍生物和使用它的有机电致发光装置		
公开(公告)号	KR101798143B1	公开(公告)日	2017-11-16
申请号	KR1020150057129	申请日	2015-04-23
[标]申请(专利权)人(译)	圆光UNIV%用于IND ACAD合作		
申请(专利权)人(译)	圆光大学产学合作基金会		
当前申请(专利权)人(译)	圆光大学产学合作基金会		
[标]发明人	CHAI KYU YUN 채규윤 KIM BO MI 김보미 KANG TAE JIN 강태진 BAEK OU HYUN 백오현 KO HAYE MIN 고혜민		
发明人	채규윤 김보미 강태진 백오현 고혜민		
IPC分类号	C09K11/06 C07F7/08		
CPC分类号	C09K11/06 C07F7/08 C09K2211/1096		
代理人(译)	Gimsunung		
其他公开文献	KR1020160126262A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种用于空穴传输材料的新型硅烷衍生物和使用该硅烷衍生物的有机电致发光器件。更具体地说，本发明涉及具有卟啉或三苯胺衍生物末端的硅烷醇衍生物。并且从有机发光器件到空穴传输材料表现出优异的热稳定性和光物理性质，并且涉及使用其的有机电致发光器件。

Koh Hae-min

