



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월30일  
 (11) 등록번호 10-1752692  
 (24) 등록일자 2017년06월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09K 11/06* (2006.01) *C07D 209/82* (2006.01)  
*C07F 7/08* (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)  
*H01L 51/50* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C09K 11/06* (2013.01)  
*C07D 209/82* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0010092  
 (22) 출원일자 2016년01월27일  
 심사청구일자 2016년01월27일
- (56) 선행기술조사문현  
 JP2015179842 A  
 KR1020050029769 A

- (73) 특허권자  
**원광대학교산학협력단**  
 전라북도 익산시 익산대로 460 (신동)  
 (72) 발명자  
**채규윤**  
 전라북도 익산시 선화로69길 42, 101동 1204호(부  
 송동, 오페라하우스)  
**양두리**  
 충청남도 당진시 신평면 세정길 43, 나동 401호(부  
 단일B아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**김순웅**

전체 청구항 수 : 총 7 항

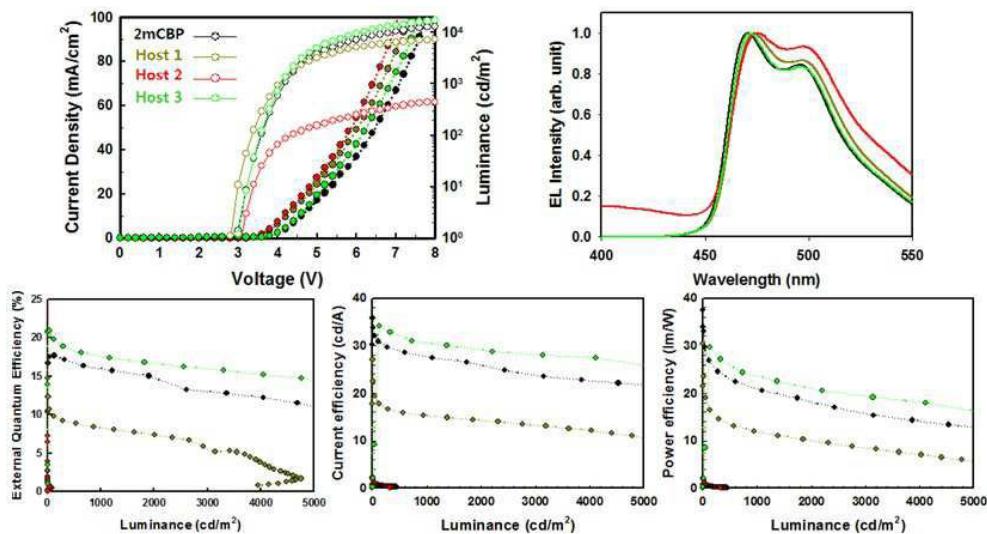
심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 신규한 청색 인광 유기발광소자 호스트 물질용 실란 유도체 및 이를 이용한 청색 인광 유기발광소자

### (57) 요 약

본 발명은 신규한 청색 인광 유기발광소자 호스트 물질용 실란 유도체 및 이를 이용한 청색 인광 유기발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실리콘 코어에 카바졸 유도체를 혼입함으로써 높은 삼중향 에너지를 가지며, 청색 인광 유기발광소자에서 호스트물질로의 우수한 열적 안정성과 형태적 특징 및 전하 수송 특성을 가져 청색 인광 유기발광소자의 성능을 향상시킬 수 있는 신규한 청색 인광 유기발광소자 호스트 물질용 실란 유도체 및 이를 이용한 청색 인광 유기발광소자에 관한 것이다.

**대 표 도** - 도3



(52) CPC특허분류

*C07F 7/08* (2013.01)  
*H01L 51/0072* (2013.01)  
*H01L 51/5012* (2013.01)  
*C09K 2211/1007* (2013.01)  
*C09K 2211/1029* (2013.01)  
*H01L 2924/12044* (2013.01)

(72) 발명자

**고혜민**

전라북도 익산시 고봉로34길 5-2, 제105동 701호(영등동, 우남샘물타운아파트)

**김국범**

경기 수원시 팔달구 인계동 1134-3 동양파라곤 10  
1동 1903호

이) 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015-0574

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 (LINC) 산학공동기술개발사업

연구과제명 산학공동기술개발과제(채규윤) 하이브리드용 OLED HILs 소재 개발

기여율 1/1

주관기관 원광대학교 산학협력단

연구기간 2015.03.01 ~ 2016.02.29

---

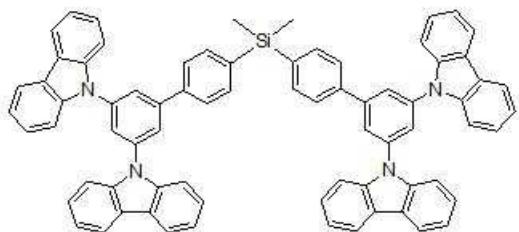
## 명세서

## 청구범위

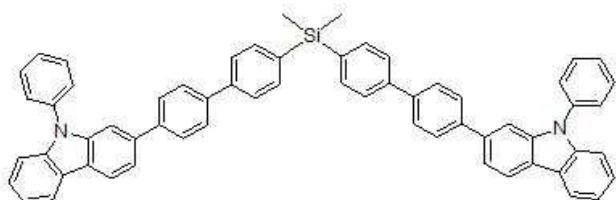
## 청구항 1

하기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시되는 청색 인광 유기발광소자 호스트 물질용 실란 유도체:

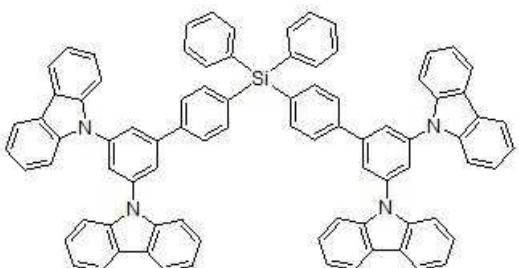
[화학식 1]



[화학식 2]



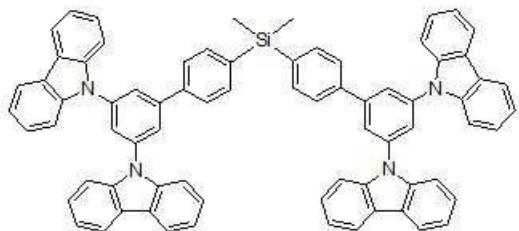
[화학식 3]



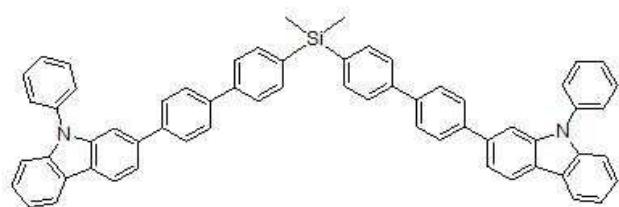
## 청구항 2

디브로모실란 유도체 및 4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 유도체를 스즈키 캐플링 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하는, 하기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시되는 청색 인광 유기발광소자 호스트 물질용 실란 유도체의 제조방법:

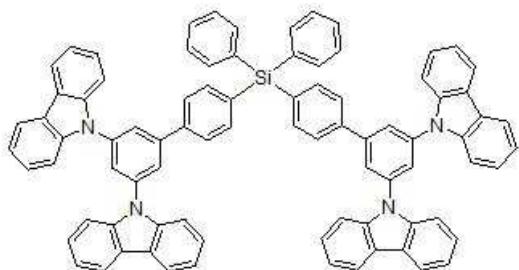
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



청구항 3

제2항에 있어서,

상기 디브로모실란 유도체는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 청색 인광 유기발광소자 호스트 물질용 실란 유도체의 제조방법:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

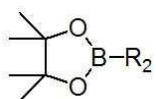
 $R_1$ 은  $CH_3$  또는  $Ph$ 이다.

청구항 4

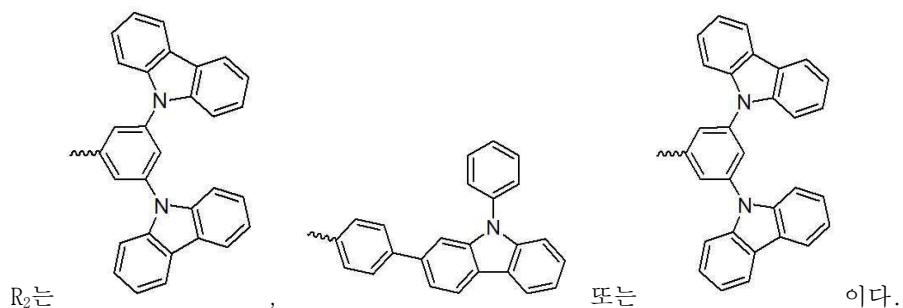
제2항에 있어서,

상기 4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 유도체는 하기 화학식 5로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 청색 인광 유기발광소자 호스트 물질용 실란 유도체의 제조방법:

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

**청구항 5**

제2항에 있어서,

상기 스즈키 커플링 반응은 용매하에서 Pd 촉매와 함께 50~150°C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 청색 인광 유기발광소자 호스트 물질용 실란 유도체의 제조방법.

**청구항 6**

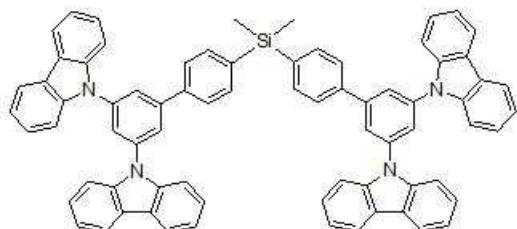
제5항에 있어서,

상기 용매는 증류수, 테트라클로로에탄, 디메틸아세트아마이드, 트리에틸아민, 디메틸포름아마이드, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 에틸 아세테이트, 메탄올, 헥산, 아세토니트릴, 툴루엔, 벤젠, 사염화탄소, 펜坦, 아세톤, 디메틸 셀록시드, 테트라하이드로퓨란 및 디메틸포름알데히드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 청색 인광 유기발광소자 호스트 물질용 실란 유도체의 제조방법.

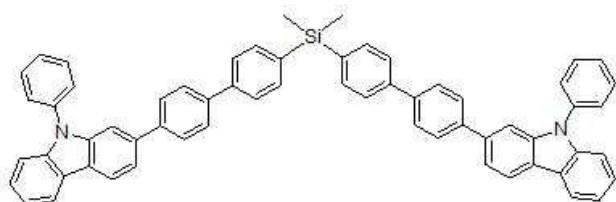
**청구항 7**

하기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시되는 실란 유도체를 호스트 물질로서 발광층에 포함하는 청색 인광 유기발광소자:

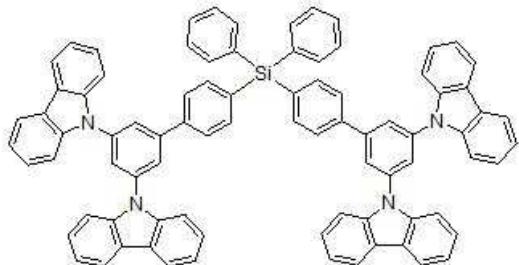
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 신규한 청색 인광 유기발광소자 호스트 물질용 실란 유도체 및 이를 이용한 청색 인광 유기발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실리콘 코어에 카바졸 유도체가 혼입된 신규한 청색 인광 유기발광소자 호스트 물질용 실란 유도체 및 이를 이용한 청색 인광 유기발광소자에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

2000년까지 주류를 형성하고 있던 것은 브라운관 디스플레이(CRT)였으나, 경량화, 저소비 전력화, 휴대화, 평면화의 요구에 따라 평판 디스플레이에 대한 관심이 높아지면서 LCD(Liquid Crystal display)로의 대체가 급속히 이루어지는 한편, 현재는 차세대 평판 디스플레이로서 유기발광소자(organic light emitting diode: OLED)가 주목을 받고 있다. OLED는 유기물(고분자 또는 저분자) 박막에 전압을 가하면 유기물질 스스로 발광을 하여, 다양한 색상의 문자나 영상을 구현할 수 있는 디스플레이로서, LCD에 비하여 자체발광형, 초박형(LCD의 1/3), 빠른 응답속도(LCD의 1000배), 낮은 소비전력(LCD의 1/2), 고선명도 및 유연성의 특징을 나타내므로 휴대폰, PDA등의 소형 모바일 디스플레이로서 각광을 받고 있다. 또한 향후에는 노트북 PC, 벽걸이 TV를 비롯하여 2010년 이후에는 종이처럼 간편하고 더 선명한 두루마리 TV의 디스플레이로 발전할 것으로 예상하고 있다.

[0003]

OLED는 정공과 전자의 재결합에 의해 가시광을 방출하는 원리로서 음극과 양극 사이에 다수의 유기층이 적층된 형태를 취하고 있다. 일반적으로 OLED 소자제작을 위한 기판은 유리를 사용하지만 경우에 따라서는 구부림이 가능한 플라스틱이나 필름 종류를 적용하기도 한다. 기판상의 양극전극은 진공 증착이나 스퍼터링에 의해 형성된 산화인듐주석(Indium-Tin-Oxide: ITO)를 주로 사용하고 유기층은 저분자 화합물의 경우는 진공 증착, 고분자 화합물의 경우는 스판 코팅, 또는 잉크젯 프린팅 방식 등을 이용하여 박막을 형성한다. 음극은 일함수(work function)가 작은 마그네슘 또는 리튬 등이 요구되나 대기 중 수분 및 산소와의 안정성을 고려하여 알루미늄을 주로 이용하고 있다.

[0004]

OLED의 구조를 간단히 살펴보면 반도체 특성을 갖는 유기물이 박막의 형태로 음극(cathode)과 양극(anode) 사이에 존재하는 샌드위치 구조를 취하고 있으며, 두 전극에 직류 전계를 인가하면 전자와 정공이 유기물로 형성된 발광층에 주입되어 가시광 영역의 빛을 내게 된다. 일반적으로 OLED의 발광효율을 향상시키기 위하여, 음극과 양극 사이에 여러 종류의 유기물질이 다층으로 형성되어 있다. 예를 들어 양극 상부에 정공주입층(hole injection layer: HIL)이 형성되며, 이어서 정공수송층(hole transporting layer: HTL), 발광층(emissive layer: EML), 전자수송층(electron transporting layer: ETL), 전자주입층(electron injection layer: EIL) 및 음극 전극이 순차적으로 형성된다. 또한 발광층의 경우는 호스트(host) 물질과 도펀트(dopant) 물질로 구성되어 있는 것이 일반적이며, 0.5~20%의 미량 도펀트를 도핑(doping)함으로써 발광효율을 크게 향상시킬 수 있다.

[0005]

일반적으로 유기발광소자는 패터닝 기술로서 미세금속 마스크(Fine Metal Mask)를 사용하는 진공증착법을 널리 이용하고 있다. 그러나 이러한 진공증착법은 높은 공정가격 및 기술적 한계로 인하여 대형 디스플레이에는 적용이 어려운 한계가 있었다. 이로써, 진공증착법을 대체할 수 있는 다양한 패터닝 기술들이 연구 개발되고 있는 실정이다. 특히, 스판코팅, 잉크젯 프린팅, 캐스팅 방법 등과 같은 습식공정은 진공기술이 필요 없어, 설비비용을 줄일 수 있고, 재료의 손실없이 소자 제작이 용이하여, 대형 디스플레이 산업에서 각광 받고 있는 기술이다.

[0006]

그러나 습식공정용 재료는 진공증착용 재료에 비하여 아직은 우수한 소자성능을 구현할 수 없는 실정이다.

[0007]

또한, 습식공정으로 유기 박막층을 형성하는 경우에는 이미 형성된 하부막의 재료가 유기용매에 의하여 녹아 나오는 문제점이 발생할 수 있고, 이러한 문제점으로 인하여 유기 박막층을 다층으로 적층하기 어려워 우수한 소

자성능을 구현할 수 없는 실정이다.

[0008] 이에 습식공정용 재료로서 주로 고분자 재료가 사용되고 있다. 이러한 고분자 재료들은 아릴기, 아릴아민기 등의 방향족 치환기가 공유결합으로 길게 이어져 있는 공액형태로 이루어진다. 일반적으로 분자길이가 늘어나면, 공액길이도 늘어나게 되는데, 이러한 경우, 결과적으로 분자의 에너지 밴드갭이 줄어들게 된다. 고분자 재료는 동일한 모노머를 사용하더라도 중합도에 따라서 에너지 밴드갭이 서로 다른 다양한 고분자 재료들이 합성되고, 한 반응기 내에서도 다양한 분자량 분포를 가지는 고분자 재료들이 합성되므로, 고분자 재료를 이용하여 특정 에너지 밴드갭을 갖는 유기박막층을 얻는 것은 매우 어려운 실정이다.

[0009] 따라서, 소자의 제작이 용이하고, 가격 및 대형화 측면에서 더 많은 장점을 가지고 있는 습식공정을 이용하여 수명 및 효율 특성이 우수한 유기광전소자를 제공하기 위해서는 유기 박막층 사이의 계면안정성이 우수하고 에너지 밴드갭을 용이하게 조절할 수 있는 새로운 고분자 중합체의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

[0010] 한편, 중금속 복합체 기반의 인광성 유기 광방출 다이오드(PhOLED)는 단일항(singlet) 및 삼중항(triplet) 여기를 모두 이용함으로써 이론적으로 100%의 내부 양자 효율을 성취할 수 있기 때문에 지대한 관심을 끌고 있다(J. A. G. Williams, Top. Curr. Chem., 2007, 281, 205-268.; L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura and F. Barigelli, Top. Curr. Chem., 2007, 281, 143-20).

[0011] 삼중항-삼중항 소멸 및 농축 종료를 방지하기 위하여 PhOLED는 일반적으로 활성층을 채용하며, 여기서 인광 발광체는 적합한 호스트 물질 내부에 도핑된다.

[0012] 일반적으로, PhOLED의 호스트 물질은 호스트로부터 게스트 내부로 효율적인 에너지 이동 및 게스트 물질의 삼중항 여기의 감금(confinement)을 위하여 인광 발광체보다 더 높은 삼중항 에너지 준위(ET)를 가져야한다.

[0013] 비록 카바졸 유도체 기반 저분자 호스트 물질에 대한 연구가 잘 형성되어왔으나(V. Cleave, G. Yahioglu, P. Le Barny, R. H. Friend and N. Tessler, Adv. Mater., 1999, 11, 285-288.; K. Brunner, A. van Dijken, H. Borner, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen and B. M. W. Langeveld, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 6035-6042.), 중합체 호스트 물질 또한 이들의 높은 용액 제조가능성 때문에 관심의 대상으로 고려되고 있고, 이는 전기적 신호, 발광, 및 디스플레이에 적용시 프린팅 기술을 사용하여 OLED의 부피 제조에 유용할 수 있다.

[0014] 이러한 관점에서, 인광 물질용 컨쥬케이트된(conjugated) 중합체 호스트의 개발에 많은 연구들이 진행되고 있다. 특히, 진공 증착된 소자와 유사한 높은 소자 효율을 갖는 적색 PhOLED 소자가 몇몇 그룹에 의해 입증되었다(H. Zhen, C. Luo, W. Yang, W. Song, B. Du, J. Jiang, C. Jiang, Y. Zhang and Y. Cao, Macromolecules, 2006, 39, 1693-1700.; F.-I. Wu, P.-I. Shih, Y.-H. Tseng, G.-Y. Chen, C.-H. Chien, C.-F. Shu, Y.-L. Tung, Y. Chi and A. K.-Y. Jen, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 14000-14005.).

[0015] 그러나, 청색 발광체로서 성공적인 중합체 호스트 물질은 거의 보고되어 있지 않는 실정이며, 비록 최근에 상기 ET의 증가에 기인하는 주요 사슬 중합체 구조의 변형을 통해 높은 효율이 성취됨이 보고되고 있으나(T. Fei, G. Cheng, D. Hu, P. Lu and Y. Ma, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2009, 47, 4784-4792.; H.-C. Yeh, C.-H. Chien, P.-I. Shih, M.-C. Yuan and C.-F. Shu, Macromolecules, 2008, 41, 3801-3807.), 이는 가장 컨쥬케이트가 잘 된 중합체(Z. Wu, Y. Xiong, J. Zou, L. Wang, J. Liu, Q. Chen, W. Yang, J. Peng and Y. Cao, Adv. Mater., 2008, 20, 2359-2364.)의 삼중항 에너지는 일반적인 청색 발광체 bis(4,6-difluorophenylpyridinato-N,C<sup>2</sup>)iridium(III) picolinate, FIrpic (ET = 2.62 eV)(S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, F. Sato, Appl. Phys. Lett. 2003, 83, 569.; A. F. Rausch, M. E. Thompson, H. Yersin, Inorg. Chem. 2009, 48, 1928.)보다 낮은 문제가 있다.

[0016] 대안적으로, poly(9-vinylcarbazole)(PVK)와 같은 비결합된 결사슬 중합체가 이들의 상대적으로 높은 삼중항 에너지(ET = 2.5 eV) 때문에 종종 중합체 호스트로서 적용되고 있으나(K. M. Vaeth and C. W. Tang, J. Appl. Phys., 2002, 92, 3447-3453.), 낮은 전하 수송 이동 특성으로 효율이 저하되는 문제가 있다.

[0017] 따라서, 효율적인 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)를 제조하기 위하여, 새로운 호스트 물질이 요구된다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0018] (특허문헌 0001) 국내등록특허 제10-1306399호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

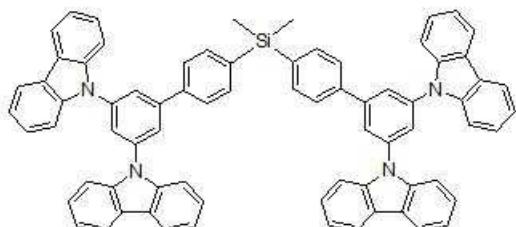
[0019] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 실리콘 코어에 카바졸 유도체를 혼입하여 높은 삼중향 에너지를 가지며, 인광 유기발광소자에서 호스트물질로의 우수한 열적 안정성과 형태적 특징 및 전하 수송 특성을 가지는 청색 인광 유기발광소자 호스트 물질용 실란 유도체 및 이를 이용한 청색 인광 유기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0020] 또한 본 발명은 높은 온도 및 긴 수명을 요구하는 청색인광 유기발광소자에 적용하여 소자 성능을 향상시킬 수 있는 청색 인광 유기발광소자 호스트 물질용 실란 유도체 및 이를 이용한 청색 인광 유기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

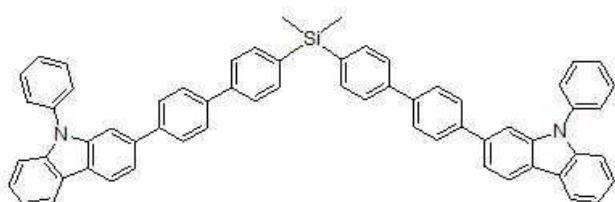
[0021] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시되는 청색 인광 유기발광소자 호스트 물질용 실란 유도체를 제공한다.

[0022] [화학식 1]



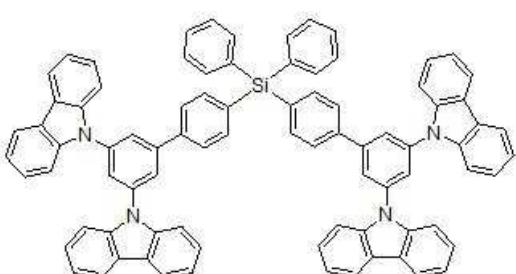
[0023]

[화학식 2]



[0025]

[화학식 3]



[0027]

[0028] 또한 본 발명은 디브로모실란 유도체 및 4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 유도체를 스즈키 커플링 반응 시켜 제조되는 것을 특징으로 하는, 상기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시되는 청색 인광 유기발광소자 호스트 물질용 실란 유도체의 제조방법을 제공한다.

[0029]

또한 본 발명은 상기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시되는 실란 유도체를 호스트 물질로서 발광층에 포함하는 청색 인광 유기발광소자를 제공한다.

### 발명의 효과

[0030]

본 발명에 따르면 신규한 청색 인광 유기발광소자용 호스트물질은 실리콘 코어에 카바졸 유도체를 혼입함으로써 높은 삼중향 에너지를 가지며, 청색 인광 유기발광소자의 호스트물질로서 우수한 열적 안정성과 형태적 특징 및 전하 수송 특성을 가져 높은 온도 및 긴 수명을 요구하는 청색인광 유기발광소자에 적용하여 소자 성능을 향상 시킬 수 있는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0031]

도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 신규한 실란 유도체의 UV-vis, 광발광 스펙트럼(PL spectroscopies), 순환전압전류(VC) 및 HOMO-LUMO 에너지 수준의 측정 결과를 나타낸 도이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 신규한 실란 유도체의 HOMO/LUMO 에너지 준위 측정 결과를 나타낸 도이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 신규한 실란 유도체와 일반적인 호스트 물질인 CBP가 적용된 청색 인광 OLED의 전류밀도-전압-회로(J-V-L), 전계발광(EL) 스펙트럼 및 효율성-L-특성 측정 결과를 나타낸 도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032]

이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0033]

본 발명은 실리콘 코어에 카바졸 유도체를 혼입하여 제조한 실란 유도체가 높은 삼중향 에너지를 가지며, 청색 인광 유기발광소자의 호스트물질로서 우수한 열적 안정성과 전하 수송 특성을 나타냄을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하였다.

[0034]

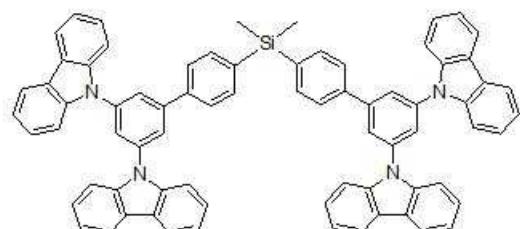
이하 본 발명에서 사용되는 기술용어 및 과학용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다. 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0035]

본 발명은 하기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시되는 청색 인광 유기발광소자 호스트 물질용 실란 유도체를 제공한다.

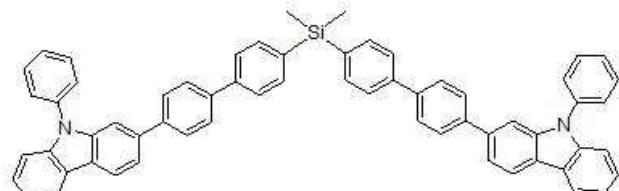
[0036]

[화학식 1]



[0037]

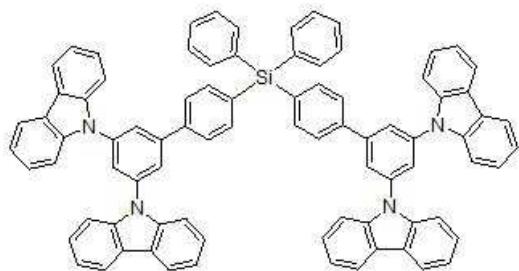
[화학식 2]



[0039]

[0040]

[화학식 3]



[0041]

[0042]

본 발명의 화학식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시되는 청색 인광 유기발광소자 호스트 물질용 실란 유도체는 디브로모실란 유도체 및 4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 유도체를 스스키 커플링 반응시켜 제조할 수 있다.

[0043]

상기 디브로모실란 유도체는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0044]

[화학식 4]



[0045]

상기 화학식 4에서,

[0047]

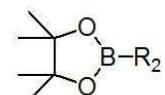
R<sub>1</sub>은 CH<sub>3</sub> 또는 Ph이다.

[0048]

상기 4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 유도체는 하기 화학식 5로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0049]

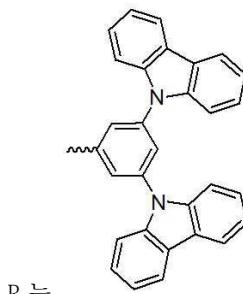
[화학식 5]



[0050]

상기 화학식 5에서,

[0051]



[0052]

R<sub>2</sub>는 , 또는 이다.

[0053]

즉, 본 발명의 화학식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시되는 청색 인광 유기발광소자 호스트 물질용 실란 유도체는 화학식 4의 디브로모실란 유도체와 화학식 5의 4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 유도체를 스스키 커플링 반응시켜 제조할 수 있다.

[0054]

상기 스스키 커플링 반응은 용매하에서 Pd 촉매와 함께 50~150°C에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 상기 화학식 1 내지 3의 실란 유도체는 용매 하에서 상기 화학식 4의 디브로모실란 유도체와 화학식 5의 4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 유도체를 Pd 촉매와 혼합하여, 50~150°C에서 5~20시간 동안 스스키 커플링 반응시켜 수득할 수 있다.

[0055]

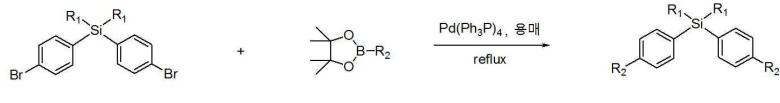
상기 용매로는 증류수, 테트라클로로에탄, 디메틸아세트아마이드, 트리에틸아민, 디메틸포름아마이드, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 에틸 아세테이트, 메탄올, 헥산, 아세토니트릴, 톨루엔, 벤젠, 사염화탄소, 펜tan, 아세

톤, 디메틸 셀록시드, 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름알데히드 등이 사용될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0056] 상기 Pd 촉매로는  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pd}(11)\text{acetate}$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Pd}_2(\text{dab})\text{r}$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  등이 사용될 수 있으며, 특히  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 를 사용하는 것이 바람직하다.

- [0057] 구체적으로, 본 발명의 신규한 청색 인광 유기발광소자 호스트 물질용 실란 유도체는 하기 반응식 1에 따라 제조할 수 있다.

- [0058] [반응식 1]



- [0059]

- 상기 반응식 1에서,

- [0061]

- 또한 본 발명은 상기와 같이 화학식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시되는 실란 유도체를 호스트 물질로서 발광층에 포함하는 천색 이광 유기발광소자를 제공한다.

- [0063]

- 실란 유도체를 발광 호스트 물질로 포함하는 발광층을 하나의 구성단위로 포함하는 단층형이거나, 전하 수송층과 함께 양극, 상기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시되는 실란 유도체를 발광물질로 포함하는 발광층 및 음극이 순서대로 적층된 다층형 구조를 갖는다.

- [0064]

- 일반적으로, 하나의 발광층으로만 이루어진 단층형 소자보다는 발광층과 전하 수송층이 조합된 다층형 소자가 우수한 특성을 나타내며, 이는 발광물질과 전하 수송재료가 적절하게 조합됨으로써 전극으로부터 전하가 주입될 때 에너지 장벽이 감소되고, 전하 수송층이 전극으로부터 주입된 정공 또는 전자를 발광층 영역에 속박시킴으로써 주입된 정공과 전자의 수밀도가 균형을 이루도록 해주기 때문이다. 특히, 인광 발광소자의 경우에는 인광 발광물질의 발광 지속기간(emission duration)이 길기 때문에 효율을 증가시키기 위해서는 발광층에 정공을 가두어 오랫동안 정공이 발광층에 머물게 해야만 우수한 인광 발광특성을 나타내게 되므로 다층형 발광소자가 더 바람직하다.

- [0065]

- 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.

- [0066]

- 하기 실시예들에 사용되는 시약 및 용매는 Aldrich사와 TCI 화학(주)(서울, 대한민국)에서 시판되고 있는 상품을 구입하여 정제없이 사용하였다.

- [0067]

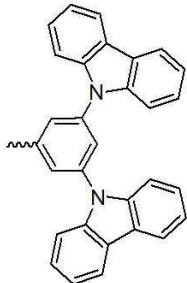
- <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼은 500 및 125MHz에서 각각 구동되는 JEON JNM-ECP FT-NMR 스펙트럼을 사용하여 분석하였다. 적외선 스펙트럼은 Shimadzu Prestige-21 FT-IR 스펙트럼에 의해 측정되었다. 샘플들은 KBr 펠렛법으로 측정하였고, 4,000~400cm<sup>-1</sup>의 범위에서 스캔하였다. UV-vis 흡수 스펙트럼은 Scinco S-3100 spectrophotometer로 측정하였고, 광발광(PL) 스펙트럼은 CARY Eclipse Varian fluorescence spectrophotometer로 측정하였다. HOMO 수치는 산화전위로부터 계산되었고, LUMO 수치는 HOMO 수치와 UV-vis 흡수 스펙트럼의 가장 낮은 에너지 흡수 에지를 토대로 계산되었다. 열 중량분석(TGA)은 20°Cmin<sup>-1</sup>의 가열속도로 TG 209F1(NET-ZSCH) 열분석 시스템으로 측정하였다.

- [0068]

### 실시예 1. 디메틸디(4-(3,5-비스-카바졸-9-일-페닐)페닐)실란(화학식 1)의 제조

- [0069]

30mL의 툴루엔에 디브로모실란 유도체 0.5g(1당량), 4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 유도체(화학식 5의



R<sub>2</sub>가 , 3당량), pd(Pd<sub>3</sub>P)<sub>4</sub> (0.2당량)이 용해된 혼합물에 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15mL를 적가하고, 아르곤 하 100°C에서 밤새 교반하여 스스키 커플링 반응시켰다. 반응종료 후 반응물을 디클로로메탄으로 추출하여 유기층은 분리하고, 황산마그네슘으로 건조하고, 여과, 농축하였다. 잔류물은 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제한 후 아세톤 또는 에탄올에서 재결정하여 디메틸디(4-(3,5-비스-카바졸-9-일-페닐)페닐)실란(Dimethyldi(4-(3,5-bis-carbazol-9-yl-phenyl)phenyl)silane, 화학식 1)을 수득하였다.

[0070] Yield: 42%; white solid; FT-IR (KBr pellet):  $\nu_{\text{max}}$  3433, 3055, 2953, 1592, 1480, 1454, 1333, 1312, 1229, 1155, 1113, 820, 747, 723cm<sup>-1</sup>;

[0071] <sup>1</sup>H NMR(500MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.19 (d, 8H, J = 7.5 Hz), 7.96 (d, 4H, J = 2 Hz), 7.83 (t, 2H, J = 2 Hz), 7.73 (q, 8H, J<sub>1</sub> = 8.0 Hz, J<sub>2</sub> = 15.5 Hz), 7.62 (d, 8H, J = 8.0 Hz), 7.46 (m, 8H), 7.34 (m, 8H), 0.62 (s, 6H);

[0072] <sup>13</sup>C NMR(125MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 144.6, 140.6, 140.1, 139.9, 138.4, 135.1, 126.7, 126.3, 124.3, 123.9, 123.7, 120.6, 120.5, 109.8, 31.0;

[0073] GC-MS: 1025.24 for C<sub>74</sub>H<sub>53</sub>N<sub>4</sub>Si [M+H]<sup>+</sup>.

#### 실시예 2. 디메틸디(4-(4-(9-페닐-9H-카바졸-2-일)페닐)페닐)실란(화학식 2)의 제조

[0075] 30mL의 툴루엔에 디브로모실란 유도체 0.5g(1당량), 4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 유도체(화학식 5의

R<sub>2</sub>가 , 3당량), pd(Pd<sub>3</sub>P)<sub>4</sub> (0.2당량)이 용해된 혼합물에 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15mL를 적가하고, 아르곤 하 100°C에서 밤새 교반하여 스스키 커플링 반응시켰다. 반응종료 후 반응물을 디클로로메탄으로 추출하여 유기층은 분리하고, 황산마그네슘으로 건조하고, 여과, 농축하였다. 잔류물은 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제한 후 아세톤 또는 에탄올에서 재결정하여 디메틸디(4-(4-(9-페닐-9H-카바졸-2-일)페닐)페닐)실란(Dimethyldi(4-(4-(9-phenyl-9H-carbazol-2-yl)phenyl)phenyl)silane, 화학식 2)을 수득하였다.

[0076] Yield: 31%; white solid; FT-IR (KBr pellet):  $\nu_{\text{max}}$  3438, 3027, 2954, 1597, 1501, 1474, 1456, 1361, 1251, 1233, 1113, 803cm<sup>-1</sup>;

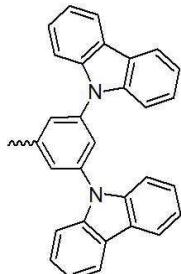
[0077] <sup>1</sup>H NMR(500MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.43 (s, 2H), 8.22 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 7.83 (d, 4H, J = 8.0 Hz), 7.73 (m, 14H), 7.63 (m, 8H), 7.51 (m, 4H), 7.46 (m, 4H), 7.33 (m, 2H), 0.67 (s, 6H);

[0078] <sup>13</sup>C NMR(125MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 141.4, 140.5, 134.9, 133.0, 130.0, 127.7, 127.6, 127.2, 126.6, 126.2, 125.4, 123.5, 120.5, 120.2, 118.8, 110.1, 110.0, 31.0;

[0079] GC-MS: 847.22 for C<sub>62</sub>H<sub>47</sub>N<sub>2</sub>Si [M+H]<sup>+</sup>.

#### 실시예 3. 디페닐디(4-(3,5-비스-카바졸-9-일-페닐)페닐)실란(화학식 3)의 제조

[0081] 30mL의 툴루엔에 디브로모실란 유도체 0.5g(1당량), 4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 유도체(화학식 5의



R<sub>2</sub>가 , 3당량), pd(Pd<sub>3</sub>P)<sub>4</sub> (0.2당량)이 용해된 혼합물에 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15mL를 적가하고, 아르곤 하 100℃에서 밤새 교반하여 스즈키 커플링 반응시켰다. 반응종료 후 반응물을 디클로로메탄으로 추출하여 유기층은 분리하고, 황산마그네슘으로 건조하고, 여과, 농축하였다. 잔류물은 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제한 후 아세톤 또는 에탄올에서 재결정하여 디페닐디(4-(3,5-비스-카바졸-9-일-페닐)페닐)실란(Diphenyldi(4-(3,5-bis-carbazol-9-yl-phenyl)phenyl)silane, 화학식 3)을 수득하였다.

[0082] Yield: 30%; white solid; FT-IR (KBr pellet): ν<sub>max</sub> 3440, 3052, 2927, 1596, 1463, 1448, 1334, 1312, 1230, 750, 724cm<sup>-1</sup>;

[0083] <sup>1</sup>H NMR(500MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.20 (dd, 10H, J<sub>1</sub> = 8.0 Hz, J<sub>2</sub> = 0.5 Hz), 7.97 (dd, 4H, J<sub>1</sub> = 2.0 Hz, J<sub>2</sub> = 0.5 Hz), 7.84 (m, 2H), 7.75 (m, 6H), 7.64 (dd, 8H, J<sub>1</sub> = 8.0 Hz, J<sub>2</sub> = 0.5 Hz), 7.51 (m, 18H), 7.36 (t, 8H, J = 8.0 Hz);

[0084] <sup>13</sup>C NMR(125MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 144.8, 140.7, 139.9, 139.5, 139.3, 129.3, 128.6, 127.3, 126.3, 126.2, 124.5, 123.9, 123.7, 123.6, 120.6, 120.5, 120.4, 109.9, 109.8;

[0085] GC-MS: 1149.61 for C<sub>84</sub>H<sub>57</sub>N<sub>4</sub>Si[M+H]<sup>+</sup>.

#### 실시예 4. OLED 제조

[0087] 인듐 주석 산화물(10 Ω/m<sup>2</sup>의 시트 저항을 갖는 ITO)로 피복된 유리 기판은 아세톤 및 2-프로판올을 포함하는 초음파 욕조에서 세척한 후, 탈이온수로 행구었다. 상기 기판을 질소스팀 하에서 건조한 후, UV-오존 처리를 실시하였다. 모든 유기 및 캐소드 금속층을 ~1×10<sup>-7</sup>Torr 하에서 진공증착 기술에 의해 증착하였다, 이때, 유기층의 증착 속도는 0.5 Å/s이였다. 그 후, 진공상태의 중단 없이 LiF 및 Al 층을 또 하나의 진공 증착 시스템에서 증착하였다. LiF 및 Al 층의 증착속도는 각각 0.1Å/s 및 0.5Å/s이였다. 증착 후, 소자는 즉시 질소분위기 하에서 캡슐화하였다.

[0088] 상기 소자의 전류밀도-전압(J-V) 및 휘도-전압(L-V) 특성을 Keithley 2635A Source Meter Unit (SMU) 및 Konica Minolta CS-100A을 이용하여 측정하였다. 전계발광(EL) 스펙트럼 및 CIE 색 좌표를 Konica Minolta CS-2000 스펙트럼 복사계를 이용하여 측정하였다.

#### 실험예 1. 열적 및 광물리적 특성 분석

[0089] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물을 이용하여 UV-vis, 광발광 스펙트럼 (PL spectroscopies), 순환전압전류(VC) 및 HOMO-LUMO 에너지 수준을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1 및 도 1에 나타내었다.

**표 1**

구분	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	UV λ <sub>max</sub> (nm)	PL λ <sub>max</sub> (nm)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E <sub>g</sub> (eV)	E <sub>T</sub> (eV)
화학식 1	187	558	339	390	5.91	2.41	3.50	2.76
화학식 2	110	559	320	390	5.75	2.37	3.38	2.54
화학식 3	-	426	340	370	5.81	2.29	3.52	2.82

- [0092] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물은 각각 558, 559, 426°C의 높은 분해온도를 보였다. 또한 화학식 1 및 2의 화합물의 유리전이온도(Tg)는 각각 187°C, 110°C이었다. 반면, 화학식 3의 화합물은 안정한 비정질 물질로 Tg는 측정되지 않았다. 특히, 화학식 1의 화합물은 Tg 값이 187°C로 기존 호스트 물질인 CBP(62°C) 및 다른 실란 기반 호스트 물질(26~53°C)과 대비하여도 더 높게 나타났으며, 이러한 향상된 Tg 및 Td를 가지는 본 발명의 화학식 1 내지 3의 화합물은 호스트 물질로 사용되어 고품질의 비정질 박막의 형성을 가능하게 하고, 또한 소자의 안정성과 수명을 향상시킬 것임을 알 수 있었다.
- [0093] 도 1에는 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 광물리적 특성의 조사를 위하여 UV-vis, 광 발광(PL) 스펙트럼 및 순환전압전류(CV)를 측정한 결과를 나타내었다. 도 1에 도시한 바와 같이, 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 UV-vis 스펙트럼은 자외선 영역에서, PL 스펙트럼은 근 자외선 및 청색 영역에서 나타났다. 디클로로메탄에서 흡수 스펙트럼의 윤곽은 카바졸 모이어티의 확장된 접합의  $n \rightarrow \pi^*$  전이로부터 325nm 및 340nm에서 주요 피크를 가지는 300~360nm에서 나타났다. 또한, 흡수단으로부터 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 에너지 갭(E<sub>g</sub>)은 3.50, 3.38 및 3.52eV으로 각각 추정되었다.
- [0094] 또한 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 PL 스펙트럼은 390 및 370nm에서 주요 방출 피크를 보였다. 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 에너지 전달 효율의 평가를 위해 저온(77K) 방출을 측정하였다. 이 결과, 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 삼중향 에너지는 각각 2.76, 2.54 및 2.82eV로 확인되었으며, 일반적인 호스트 물질인 CBP(2.56eV) 및 Flrpic(2.65eV) 보다 더 높게 나타났다. 이같은 결과로부터, 본 발명의 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물이 청색 인광 유기발광소자의 호스트 물질로 사용하기에 적합할 것임을 알 수 있었다.
- [0095] 또한 순환전압전류(CV)는 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 전기화학적 거동을 조사하기 위해 측정하였다. 도 2에 도시한 바와 같이, 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 HOMO/LUMO 에너지 준위는 각각 5.91/2.41, 5.75/2.37 및 5.81/2.29이었다. 이같은 결과로부터, 본 발명의 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물은 전하 수집 효율 및 높은 EL 효율성 실현을 위한 청색 인광 유기발광소자의 호스트 물질로 사용하기에 적합할 것임을 알 수 있었다.
- [0096] 실험 예 2. 청색 인광 유기발광소자의 장치 효율 분석
- [0097] 청색 인광 유기발광소자에서 장치 효율에 있어 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 영향을 조사하기 위하여, 상기 실시예 4에 따라 ITO(150nm)/헥사아자트리페닐렌-헥사니트릴(HATCN)(70nm)/호스트 물질:6% Flrpic(150nm)/1,3,5-트리(m-페리드-3-일-페닐)벤젠(TmPyPB)(300nm)/LiF(15nm)/Al(1000nm)의 구조를 가지는 청색 인광 OLED 장치 I-IV를 제조하였다. 이때, 호스트 물질로는 화학식 1 내지 3의 화합물과 CBP를 각각 사용하였으며, 화학식 1의 화합물을 사용한 청색 인광 유기발광소자는 Host1로, 화학식 2의 화합물을 사용한 청색 인광 유기발광소자는 Host2로, 화학식 3의 화합물을 사용한 청색 인광 유기발광소자는 Host3으로, CBP를 사용한 청색 인광 유기발광소자는 2mCBP로 나타내었다.
- [0098] 상기 I-IV의 청색 인광 OLED 장치의 전류밀도-전압-회도(J-V-L), 전계발광(EL) 스펙트럼 및 효율성-L-특성을 측정하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0099] 도 3에 도시한 바와 같이, I-IV의 청색 인광 OLED 장치는 Flrpic의 전형적인 청색 방출을 표시하였다. 실험된 호스트물질 중, 화학식 3의 화합물은 장치의 최대의 효율을 얻기 위해 가장 적합하게 나타났다. 이러한 결과들은 호스트로부터 도편트로 에너지 전달을 결정하는 삼중향 에너지 값과 일치하였다. 특히, 화학식 3의 화합물이 적용된 IV의 청색 인광 OLED 장치는 2.96V의 낮은 턴온 전압, 1000cd/m<sup>2</sup>에서 4.09V의 구동전압 및 1000cd/m<sup>2</sup>에서 41.58 cd/A 및 22.19 lm/w의 전류 및 전력 효율로, 전반적으로 좋은 성능을 나타내었다.
- [0100] 실험 예 3. 전하수송 특성
- [0101] 화학식 1 및 3의 화합물과 CBP의 전하수송 특성은 ITO(1500nm)/HATCN(70nm)/4,4'-사이클로헥실리텐비스[N,N-비스(4-메틸페닐)벤젠아민](TAPC)(750nm)/호스트물질(150nm)/TAPC(300nm)/Al(1000nm)로 구성된 전공 전용 장치와 ITO(1500nm)/TmPyPB(800nm)/호스트물질(150nm)/TmPyPB(300nm)/LiF(15nm)/Al(1000nm)으로 구성된 전자 전용 장치를 이용하여 측정하였다.
- [0102] 실험결과, 전공 수송율은 화학식 3의 화합물>CBP>화학식 1의 화합물의 순으로 나타났고, 전자수송율은 화학식 1의 화합물>화학식 3의 화합물>CBP의 순으로 나타났다. 특히, 화학식 3의 화합물은 높은 삼중향 에너지와 전공과

전자 모두에서 높은 전하 수송율을 보여 가장 우수한 장치 성능을 가질 것임을 확인할 수 있었다.

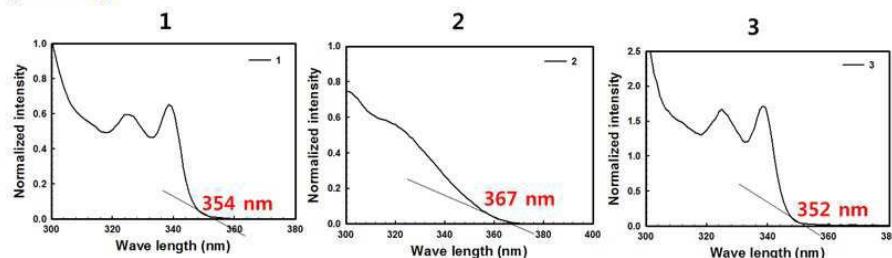
[0103]

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.

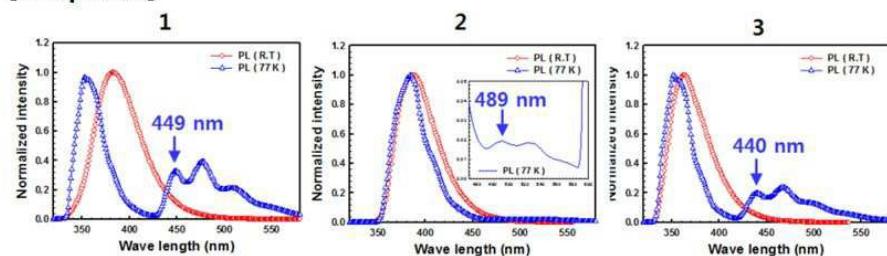
## 도면

### 도면1

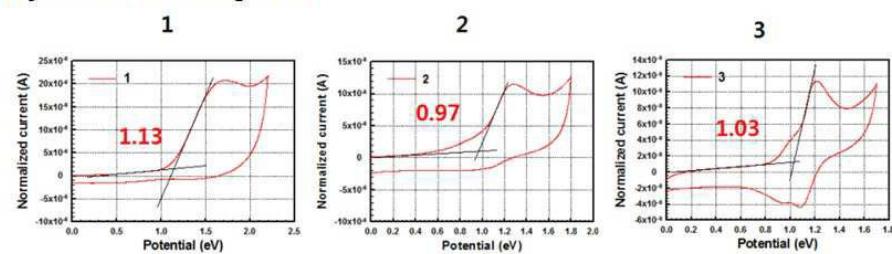
#### [UV-vis]



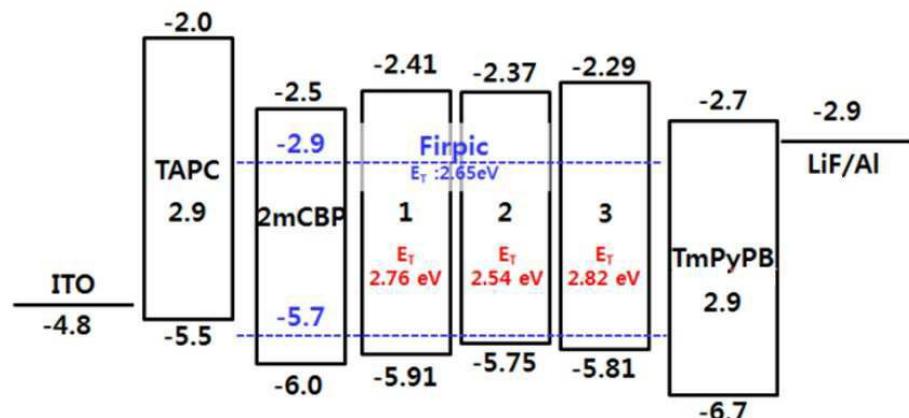
#### [PL spectra]



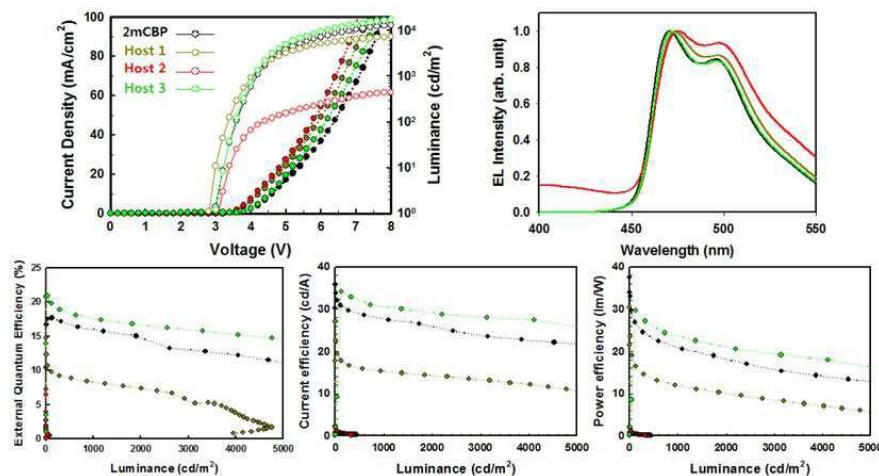
#### [cyclic voltammograms]



## 도면2



## 도면3



专利名称(译)	硅烷衍生物作为蓝色磷光有机发光二极管的主体材料和使用其的蓝色磷光有机发光二极管		
公开(公告)号	KR101752692B1	公开(公告)日	2017-06-30
申请号	KR1020160010092	申请日	2016-01-27
[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 채규운 YANG DOO RI 양두리 KO HAYE MIN 고혜민 JIN GUO FAN 김국범		
发明人	채규운 양두리 고혜민 김국범		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 C07F7/08 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07F7/08 C07D209/82 H01L51/5012 H01L51/0072 C09K2211/1007 C09K2211/1029 H01L2924/12044		
代理人(译)	Gimsunung		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

### 摘要(译)

本发明涉及用于蓝色磷光体有机发光器件主体材料的硅烷衍生物和使用其的蓝色磷光体有机发光器件，其是新颖的，更具体地涉及用于蓝色磷光体有机发光器件主体的硅烷衍生物材料和使用其的蓝色磷光体有机发光装置可以改善蓝色磷光体有机发光器件的性能，它对主体材料具有优异的热稳定性和蓝色磷光体有机光的形态特征和电荷传输性能- 具有高三重态能量的发光器件，它将咔唑衍生物混合到硅芯中并且是新颖的。

