

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0043878 (43) 공개일자 2012년05월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>H01L 51/54</i> (2006.01)		(71) 출원인 (주)위텔소재 서울특별시 성북구 안암로 145, 자연계캠퍼스 산학관 308호 (안암동5가, 고려대학교)
(21) 출원번호 10-2010-0105147		(72) 발명자 신선호 전라북도 전주시 덕진구 덕진동 휴먼빌아파트 503동 1202호
(22) 출원일자 2010년10월27일		심나영 서울특별시 강남구 삼성로 649, 상아2차 아파트 2동 1011호 (삼성동)
심사청구일자 2010년10월27일		(74) 대리인 박용순, 김희곤, 김인한

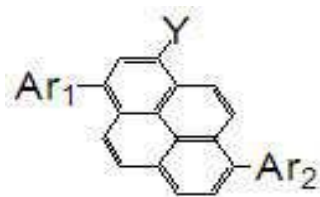
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **유기 전기 발광 소자용 유기 화합물 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자**

(57) 요약

본 발명은 유기전기발광다이오드(OLED)의 신규한 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 유기전자소자에 관한 것이다.

[화학식 1]



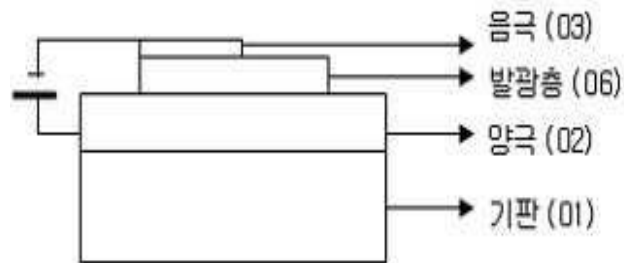
상기 식에서, Ar1 또는 Ar2는 각각 독립적으로, 동일 또는 상이할 수 있으며, 상기 Y는 할로젠, C1 ~ C25의 메틸, 트리메틸, 페닐, 바이페닐, 나프탈렌, 안트라센, 파이렌 및 아미노, 아민기로부터 선택될 수 있다.

상기 Ar1 또는 Ar2는 수소(단, Ar1과 Ar2 모두 수소인 경우는 제외); 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C1 ~ C40의 알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C2 ~ C40의 알케닐기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 치환 또는 비치환된 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C2 ~ C40의 알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 치환 또는 비치환된 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C3 ~ C40의 시클로헤테로알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C6 ~ C40의 아릴기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C5 ~ C40의 헤테로아릴

기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 인접하는 기와 지방족, 방향족, 헤테로지방족 또는 헤테로방향족의 축합고리를 형성할 수 있다.

또한 상기 Y는 C1 ~ C25의 페닐, 바이페닐, 또는 나프탈렌, 안트라센, 파이렌기는 치환 또는 비치환된 할로젠, 알콕시, 아미노, 아민기, 아릴아민기로부터 선택될 수 있다.

대표도 - 도1

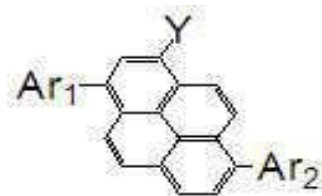


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물:

[화학식 1]



상기 식에서, Ar1 또는 Ar2는 각각 독립적으로, 동일 또는 상이할 수 있으며, 상기 Y는 할로젠, C 1~ C25의 메틸, 트리메틸, 페닐, 바이페닐, 나프탈렌, 안트라센, 파이렌 및 아미노, 아민기로부터 선택될 수 있다.

상기 Ar1 또는 Ar2는 수소(단, Ar1과 Ar2 모두 수소인 경우는 제외); 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C1 ~ C40의 알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C2 ~ C40의 알케닐기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 치환 또는 비치환된 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C2 ~ C40의 알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 치환 또는 비치환된 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C3 ~ C40의 시클로알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 치환 또는 비치환된 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C6 ~ C40의 아릴기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 인접하는 기와 지방족, 방향족, 헤테로지방족 또는 헤테로방향족의 축합고리를 형성할 수 있다.

또한 상기 Y는 C1~C25의 페닐, 바이페닐, 또는 나프탈렌, 안트라센, 파이렌기는 치환 또는 비치환된 할로젠, 알콕시, 아미노, 아민기, 아릴아민기로부터 선택될 수 있다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 C6 ~ C40의 아릴은 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 6원 시클로링의 어느 한쪽에 C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기가 적어도 하나 이상 축합된 형태인 것을 특징으로 하는 파이렌 화합물.

청구항 3

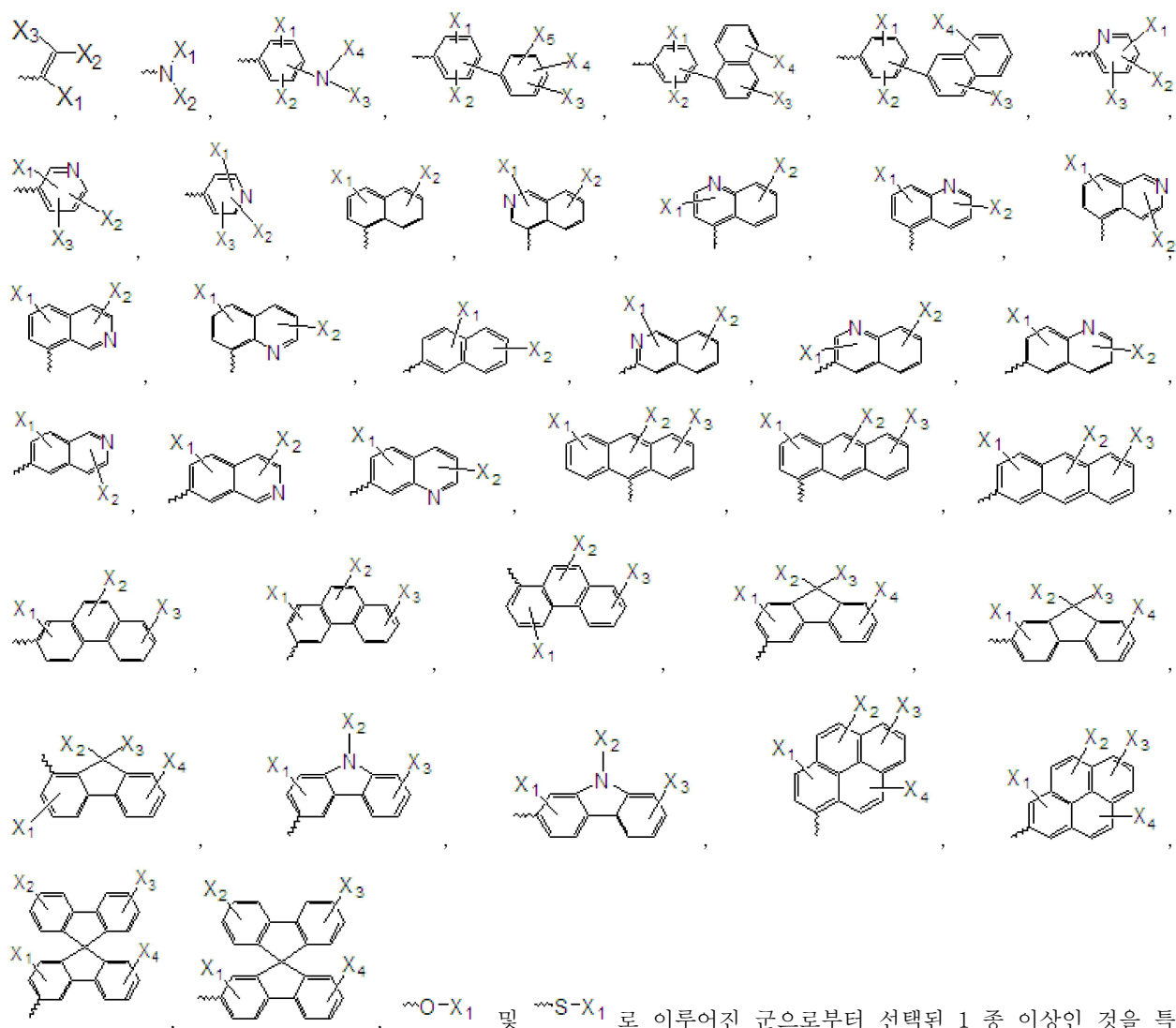
제 1 항에 있어서,

상기 C5 ~ C40의 헤테로아릴은 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 또는 5원 또는 6원 헤테로 시클로 링의 어느 한쪽에 C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기가 적어도 하나 이상 축합된 형태인 것을 특징으로 하는 파이렌 화합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물 중 Ar1 및 Ar2는 수소(단, Ar1과 Ar2 모두 수소인 경우는 제외) 또는



징으로 하는 파이렌 화합물.

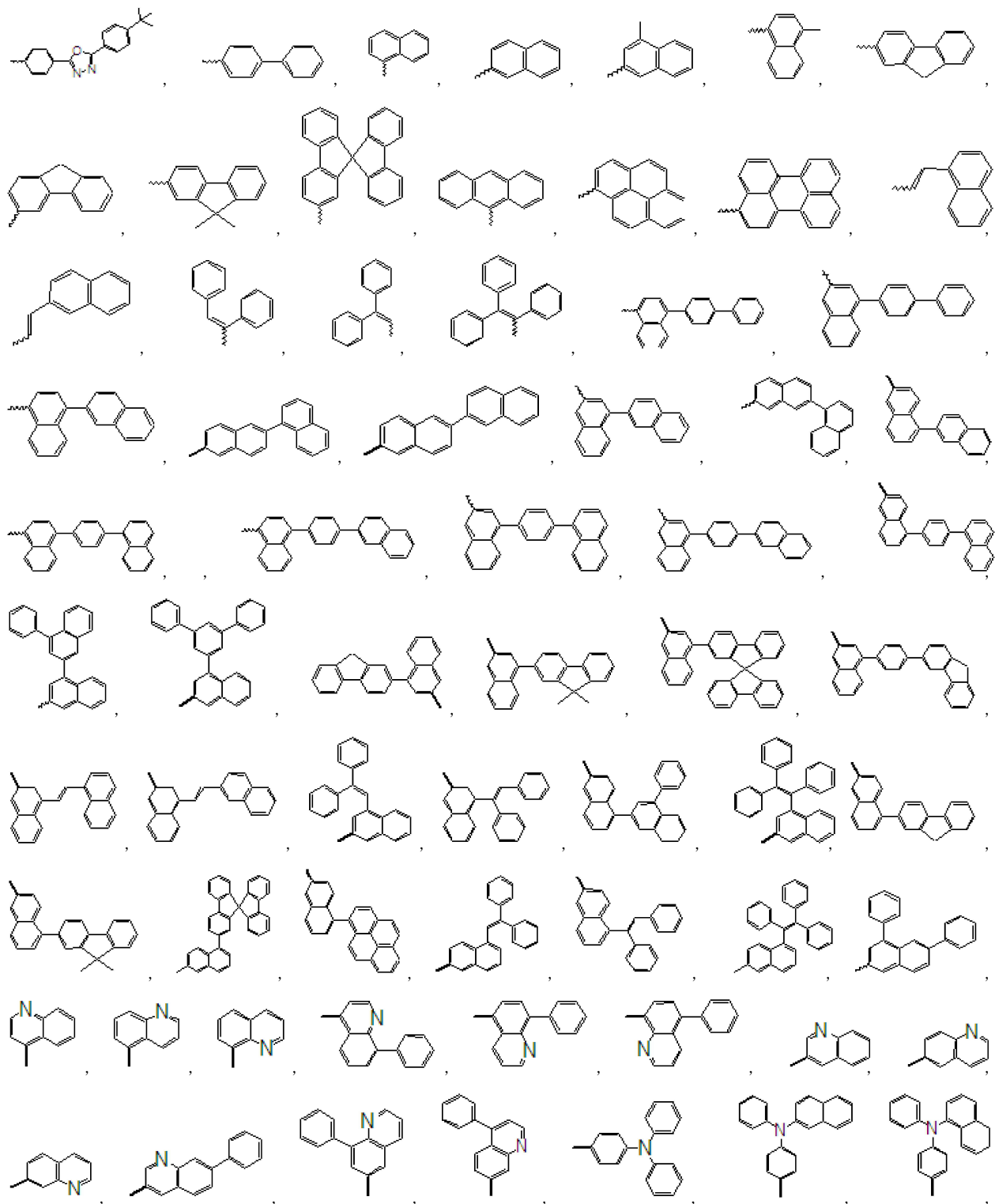
상기 식에서, X1 내지 X5는 각각 독립적으로 동일 또는 상이할 수 있으며, 수소, 치환 또는 비치환된 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 시클로 알킬기, 치환 또는 비치환된 시클로헤테로 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴 아민기, 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 이들은 서로 이웃하는 기와 지방족, 방향족

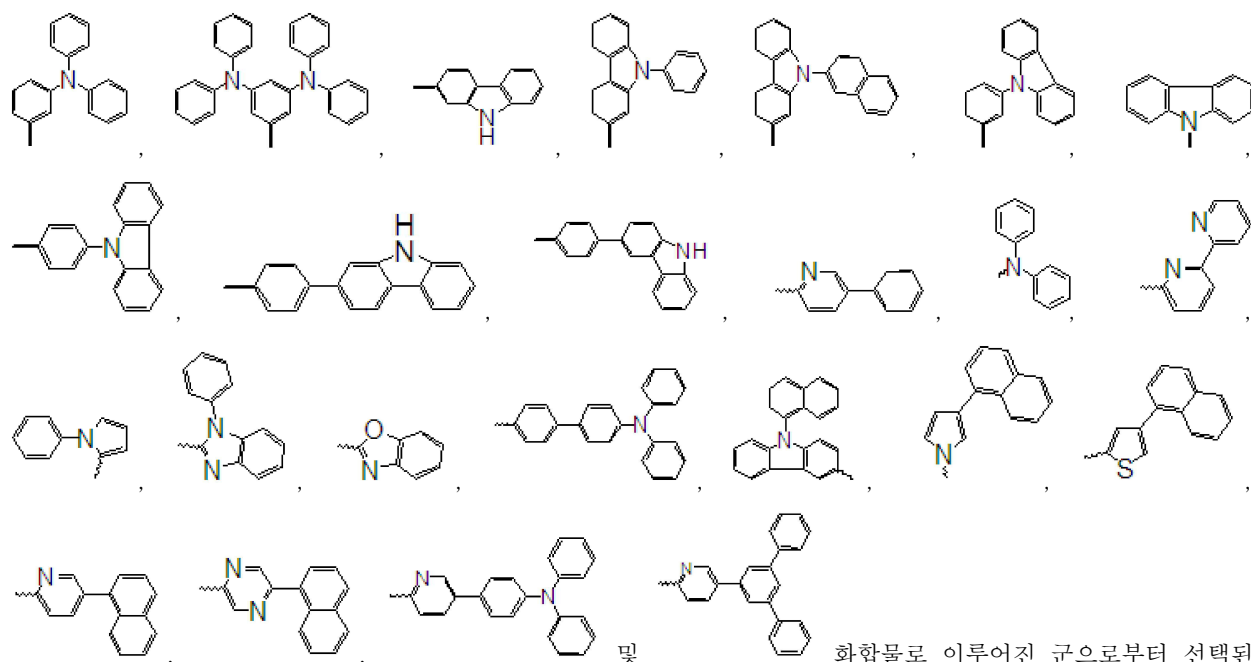
또는 헤테로 고리를 형성할 수 있다.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물 중 Ar1 및 Ar2는 수소(단, Ar1과 Ar2 모두 수소인 경우는 제외), 또는





1 종 이상인 것을 특징으로 하는 파이렌 화합물.

청구항 6

하기 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조 방법으로써, 하기 화학식 (A)로 표시되는 화합물을 치환반응시켜 하기 화학식(B)로 표시되는 화합물을 합성하는 단계;

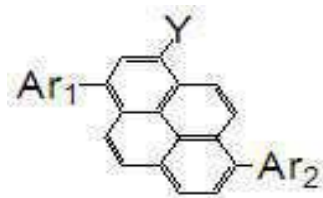
상기 화학식 (B)로 표시되는 화합물을 메틸레이션 반응시켜 하기 화학식 (D)로 표시되는 화합물을 합성하는 단계; 및

상기 화학식 (B)로 표시되는 화합물을 스즈키 커플링 반응시켜 하기 화학식 (E)로 표시되는 화합물을 합성하는 단계; 및

상기 화학식 (B)로 표시되는 화합물을 아미네이션 반응시켜 하기 화학식 (F)로 표시되는 화합물을 합성하는 단계; 및

상기 화학식 (B)로 표시되는 요오드 화합물과 치환기 Y를 반응을 시켜 하기 화학식 (C)의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 파이렌 화합물의 제조 방법.

[화학식 1]



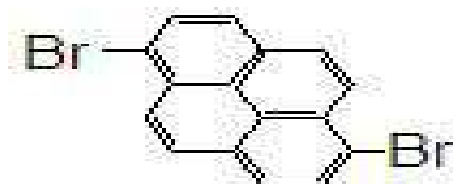
상기 식에서, Ar1 또는 Ar2는 각각 독립적으로, 동일 또는 상이할 수 있으며, 상기 Y는 할로젠, C 1~ C25의 메틸, 트리메틸, 페닐, 바이페닐, 나프탈렌, 안트라센, 파이렌 및 아미노, 아민기로부터 선택될 수 있다.

상기 Ar1 또는 Ar2는 수소(단, Ar1과 Ar2 모두 수소인 경우는 제외); 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C1 ~ C40의 알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터

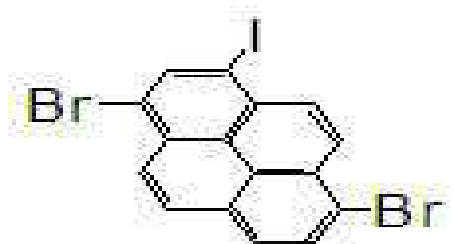
터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C2 ~ C40의 알케닐기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 치환 또는 비치환된 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로 알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C2 ~ C40의 알킬닐기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1~C40의 알킬기, C2~C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로 알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C3 ~ C40의 시클로 알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 치환 또는 비치환된 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로 알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C3 ~ C40의 시클로헤테로알킬기: 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로 알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C6 ~ C40의 아릴기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로 알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 인접하는 기와 지방족, 방향족, 헤테로지방족 또는 헤테로방향족의 축합고리를 형성할 수 있다.

또한 상기 Y는 C1~C25의 페닐, 바이페닐, 또는 나프탈렌, 안트라센, 파이렌기는 치환 또는 비치환된 할로젠, 알콕시, 아미노, 아민기, 아릴아민기로부터 선택될 수 있다.

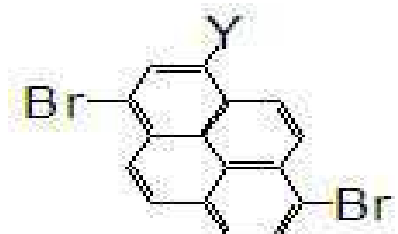
[화학식 A]



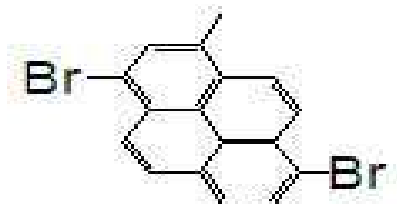
[화학식 B]



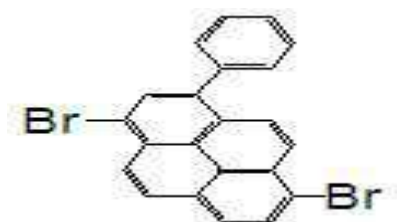
[화학식 C]



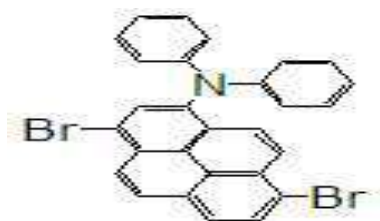
[화학식 D]



[화학식 E]



[화학식 F]



청구항 7

하기 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조 방법으로써, 하기 화학식 (C)로 표시되는 화합물을 스즈키 커플링 반응시켜 하기 화학식(G)로 표시되는 화합물을 합성하는 단계;

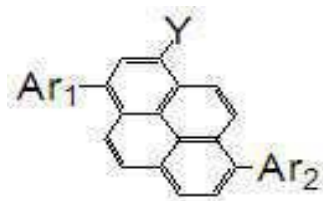
하기 화학식 (C)로 표시되는 화합물을 헵 커플링 반응시켜 하기 화학식 (H)로 표시되는 화합물을 합성하는 단계; 및

상기 화학식 (B)로 표시되는 화합물을 스즈키 커플링 반응시켜 하기 화학식 (E)로 표시되는 화합물을 합성하는 단계; 및

상기 화학식 (B)로 표시되는 화합물을 아미네이션 반응시켜 하기 화학식 (F)로 표시되는 화합물을 합성하는 단계; 및

상기 화학식 (C)로 표시되는 브로모 화합물과 치환기 Ar1 및 Ar2를 반응을 시켜 하기 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 하기 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조 방법.

[화학식 1]



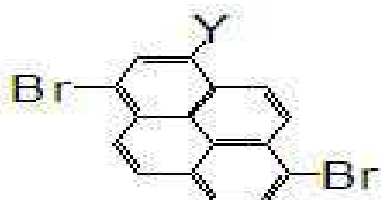
상기 식에서, Ar1 또는 Ar2는 각각 독립적으로, 동일 또는 상이할 수 있으며, 상기 Y는 할로젠, C1 ~ C25의 메틸, 트리메틸, 페닐, 바이페닐, 나프탈렌, 안트라센, 파이렌 및 아미노, 아민기로부터 선택될 수 있다.

상기 Ar1 또는 Ar2는 수소(단, Ar1과 Ar2 모두 수소인 경우는 제외); 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기,

아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로 알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C1 ~ C40의 알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로 알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C2 ~ C40의 알케닐기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 치환 또는 비치환된 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로 알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C2 ~ C40의 알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로 알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C3 ~ C40의 시클로 알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 치환 또는 비치환된 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로 알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C6 ~ C40의 아릴기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로 알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C5 ~ C40의 헤테로아릴기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로 알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C6 ~ C40의 아릴기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로 알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 인접하는 기와 지방족, 방향족, 헤테로지방족 또는 헤테로방향족의 축합고리를 형성할 수 있다.

또한 상기 Y는 C1 ~ C25의 페닐, 바이페닐, 또는 나프탈렌, 안트라센, 파이렌기는 치환 또는 비치환된 할로젠, 알콕시, 아미노, 아민기, 아릴아민기로부터 선택될 수 있다.

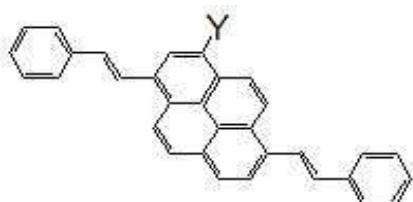
[화학식 C]



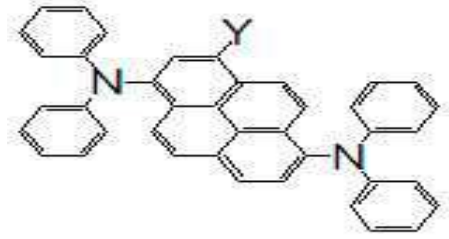
[화학식 G]



[화학식 H]



[화학식 1]



청구항 8

제 1전극, 제 2전극 및 이들 전극사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 유기물층 중 적어도 1층 이상이 청구항 1 내지 청구항 5항 중 어느 한 항에 기재된 벤젠 화합물을 포함하는 유기 전자 소자.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 정공저지층, 전자수송층을 포함하고, 필요에 따라 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자수송층이 한 개 또는 두 개 층이 생략되는 것을 특징으로 하는 유기전자소자.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 유기물층은 정공층을 포함하고, 상기 정공층이 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 벤젠 화합물을 포함하는 유기 전자 소자.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층이 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 벤젠 화합물을 포함하는 유기 전자 소자.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 유기물층은 전자층을 포함하고, 상기 전자층이 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 벤젠 화합물을 포함하는 유기 전자 소자.

청구항 13

제 8 항에 있어서,

상기 유기전자소자는 유기발광소자 (OLED), 유기태양전지 (OSC), 전자종이 (e-Paper), 유기감광체(OPC) 및 유기 트랜지스터 (OTFT)로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 유기전자소자.

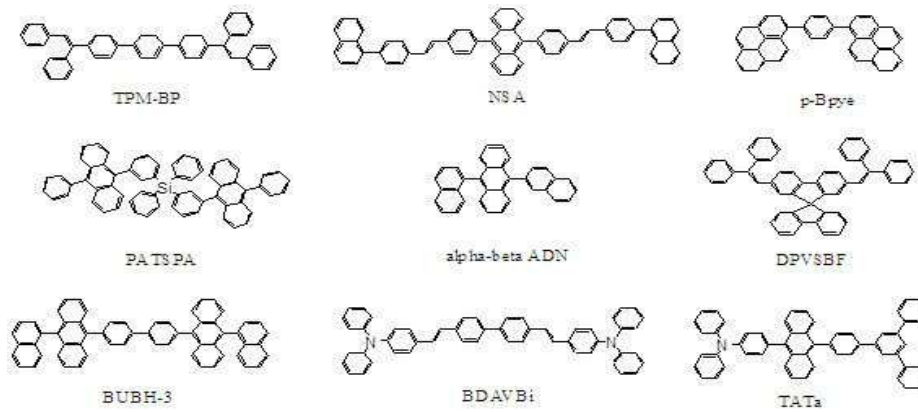
명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 방향족 화합물 및 발광효율이 높고, 휘도의 반감 수명이 긴 유기 전기 발광 재료에 관한 것이고, 상세하게는 파이렌 화합물의 특정한 구조를 갖는 방향족 화합물, 이 방향족 화합물로 이루어지는 유기 전기 발광 소자용 재료, 이 방향족 화합물을 포함하는 전기 발광성 유기 화합물, 정공재료, 전자재료 및 이 방향족 화합물을 포함하는 적층구조의 박막에 전계를 인가하여 빛을 방출하는 유기 전기 발광 소자의 재료에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 최근, 미디어 매체 및 디스플레이 산업의 발달이 가속화됨에 따라, 고성능 기능을 갖는 디스플레이 소자가 요구되고 있다. 디스플레이 소자는 일반적으로 발광형 디스플레이 소자와 비발광형 디스플레이 소자로 나눌 수 있으며, 발광형 디스플레이 소자로서는 음극선관(CRT), 발광 다이오드(LED) 등이 있고, 비발광형 디스플레이 소자로서는 액정 디스플레이 소자(LCD) 등이 있다. 디스플레이 소자의 기본적인 성능을 나타내는 기준은 구동전압, 소비전력, 효율, 휘도, 콘트라스트, 응답시간, 수명, 디스플레이색(색좌표) 및 색순도 등이 있다. 비발광형 디스플레이 소자 중 하나인 LCD는 가볍고, 소비전력이 적은 이점이 있어 현재 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 응답시간, 콘트라스트, 시야각 등의 특성이 만족할 수 있는 수준에 도달하고 있지 않고, 개선의 여지가 아직 많다. 따라서 이러한 문제점을 보완할 수 있는 차세대 디스플레이 소자로서 유기 전기 발광 소자(이하, OLED)가 주목받고 있다. OLED는 자체 발광형 디스플레이 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라, 응답시간이 빠른 장점이 있다.
- [0003] 이와 같은 디스플레이 시장에서의 OLED 제품화와는 별도로 OLED의 박막형(얇고)이며, 가볍고, 높은 색안정성(자체발광의 자연광) 및 높은 전력효율을 이용하여 백열등 및 형광등을 대신할 차세대 조명용 면광원 기술에 많은 관심을 갖고 있다.
- [0004] 일반적으로 OLED는 LCD와의 경쟁이라면, 조명용 백색 유기 전기 발광 소자(WOLED: White OLED)는 LED와의 경쟁이다. LED의 경우 높은 효율과 저가격이란 장점이 있으나, 열이 많이 발생되는 단점도 있다. WOLED의 시장을 확보하려면 전기적 특성을 획기적으로 개선해야 하는데 이를 위해 고려해야 할 요소로는 구동전압 및 소비전력의 감소, 소자수명의 증대, 박막봉지 공정확보 그리고 대면적 유기박막 형성기술 등이 있다. 특히 WOLED는 면광원이기 때문에 CCFL(Cold Cathode Fluorescence Lamp: 냉음극형광램프)를 적용한 선광원이나 LED를 적용한 점광원에 비해 휘도 균일도가 우수하고 빛의 균일한 확산을 위해 도광판 및 프리즘 슈트 등을 별도로 장착할 필요가 없어 제품의 생산원가를 절감할 수 있다는 기술적인 장점이 있다. 또한 OLED 및 WOLED는 중금속을 사용하지 않는 환경 친화적인 디스플레이와 조명의 광원이다. 또한 OLED와 WOLED의 소자구성 방법과 재료는 서로 비슷하며, 같은 물질들이 유사하게 많이 사용된다.
- [0005] 일반적으로 OLED와 WOLED는 음극과 양극 사이에 유기물 층으로 구성되어 있다. 소자의 구성을 전체적으로 보면 투명 ITO 양극, 정공주입층(HIL), 정공전달층(HTL), 발광층(EL), 정공저지층(HBL), 전자전달층(ETL), 전자주입층(EIL) LiAl 등의 음극으로 형성하며, 필요에 따라 유기물 층의 1 ~ 2 개를 생략하는 경우도 있다. 구성된 양전극 사이에 전계가 인가되면 음극 측으로부터 전자가 주입되고 양극 측으로부터 정공이 주입된다. 또한, 이 전자가 발광층에 있어서 정공과 재결합하여 여기상태를 생성하고, 여기상태가 기저상태로 되돌아갈 때에 에너지를 빛으로서 방출하는 현상이다.
- [0006] 이러한 발광 재료는 크게 형광과 인광으로 나뉘며, 발광층 형성 방법은 형광 호스트(순수 유기물)에 인광(유기금속)을 도핑하는 방법과 형광 호스트에 형광 도판트(질소 등을 포함하는 유기물)를 도핑하는 방법 및 발광체에 도판트(DCM, Rubrene, DCJTb 등)를 이용하여 장파장을 구현하는 방법 등이 있다. 이러한 도핑을 통해 발광 파장, 효율, 구동전압, 수명 등을 개선하려고 하고 있다.



[0007]

[0008]

위 재료들은 OLED 소자에서 발광파장의 고성능 발광효율을 나타낸 재료 및 청색 OLED의 비대칭 재료들이다. 일반적으로 발광층 형성용 재료들은 안트라센, 파이렌, 플로렌, 스파이로플로렌, 카바졸 등의 중심체와 페닐, 바이페닐, 나프탈렌, 헤테로사이클 등의 리간드 그리고 오르소, 메타, 파라 등의 결합 위치 및 아민, 시안, 불소, 메틸, 트리메틸 등이 치환된 구조들을 갖는다.

[0009]

현재 디스플레이의 화면이 대형화 방향으로 진행되면서 OLED의 경우 더 섬세하며, 더 선명한 색들의 재료들이 요구되고 있다. 그 중 당면한 문제 및 해결해야할 재료는 청색이며, 현재의 발광파장 봉우리 위치는 460 ~ 470 nm 파장 보다 더 단파장인 440 ~ 450 nm 발광파장 영역의 진한 청색의 개발이 요구되고 있다. 이러한 조건을 갖추려면 중심체가 더 간략한 구조를 갖어야 한다. 또한 디스플레이에서 RGB(적색, 녹색, 청색) 발광재료가 갖추어야 할 공통적 요구사항은 색좌표, 소자의 낮은 구동전압에서 높은 발광효율(cd/A) 및 재료의 화학 구조적 열안정성인 높은 유리전이온도와 좁은 색순도(스펙트럼에서 좁은 봉우리 폭) 등이다.

[0010]

AM-OLED는 RGB를 각각 단위 픽셀로 구현하는 것과 대조적으로 WOLED는 백색을 내기위해 한 픽셀에서 RGB 또는 RB 등의 2층 혹은 3층의 복수 발광층을 적용하여 혼합 백색광을 합성해 내는 적층형 소자구조 방식이 많이 사용되고 있다. 따라서 WOLED는 OLED와 반대로 넓은 파장 영역의 발광재료 또는 한 물질에서 백색을 낼 수 있는 백색광(색좌표 $x=0.33$, $y=0.33$) 재료를 요구하며, 또한 높은 전력효율(lm/W)을 요구한다.

[0011]

WOLED는 기존의 다양한 조명기술 및 제품과 경쟁하며, 면광원으로서 입지를 확보하기 위해서는 무엇보다도 발광효율의 개선이 필요하다. 발광층에서 전하(전자와 정공)의 불균형은 낮은 발광효율과 높은 구동전압의 주요 원인이 된다. WOLED 소자를 구성하는 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자주입층, 전자수송층과 같은 기능층을 형성하는 유기전자 재료의 전하주입 및 전하수송 특성과 기능층 박막의 두께 균일성을 보장하는 표면 및 계면 특성의 향상을 통해 발광층에서의 전자와 정공이 결합하여 형성하는 여기자(Exciton)의 밀도를 극대화하여 전체 소자의 효율을 높이는 것이 중요하다. 따라서 OLED와 WOLED 발광재료는 공통적으로 발광층 안에서 전자와 정공이 잘 만날 수 있으며, 계면간 균일성을 확보할 수 있으며, 열적으로 안정한 화학적 구조 및 색좌표/색순도를 요구한다.

[0012]

본 발명의 화학 구조와 유사한 선행 특허는 10-2003-0054519, 10-2005-0101026, 10-2006-7023411, 10-2008-0123423, 10-2008-0133717, 10-2002-0066342, 10-2005-7005834, 10-2005-7017372, 10-2006-7023676, 10-2006-7024933, 10-2007-7005909, 10-2007-0140174, 10-2009-0071884, 10-2009-0124172 등이 있으나, 파이렌 구조에 두 개 또는 네 개의 리간드를 이용한 방법이며, 본 발명은 두 개의 리간드(Ar1, Ar2)를 이용하여 발광을 유도하고, 한 개의 리간드(Y)를 이용하여 발광효율의 증대 및 발광 파장의 최적화 및 정공과 전자에 대한 기능성을 유도하고자 한다. 이러한 유사 실험으로 안트라센을 이용한 Semicond. Sci. Technol. 22 (2007) 287-291의 ADN과 안트라센에 메틸기를 이용한 APPLIED PHYSICS LETTERS 91, 083515 (2007), J. Mater. Chem., 2008, 18, 3376-3384 MADN 및 안트라센에 비대칭형 리간드를 이용한 APPLIED PHYSICS LETTERS 90, 123506 (2007) alpha-beta ADN이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013]

본 발명은 화학적 구조의 열적 안정성 면에서 우수한 특성을 나타내고, 소자에서 고효율 특성을 가지는 파이렌

화합물을 제공한다.

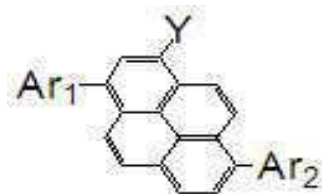
[0014] 또한 본 발명은 파이렌 화합물 제조방법을 제공한다.

[0015] 또한 본 발명은 상기 파이렌 화합물을 이용한 유기전자소자를 제공하고자 한다.

파제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 일측면은 하기 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물을 제공한다.

[0017] [화학식 1]



[0018]

[0019] 상기 식에서, Ar1 또는 Ar2는 각각 독립적으로, 동일 또는 상이할 수 있으며, 상기 Y는 할로젠, C1 ~ C25의 페닐, 트리메틸, 페닐, 바이페닐, 나프탈렌, 안트라센, 파이렌 및 아미노, 아민기로부터 선택될 수 있다.

[0020] 상기 Ar1 또는 Ar2는 수소(단, Ar1과 Ar2 모두 수소인 경우는 제외); 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C1 ~ C40의 알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C2 ~ C40의 알케닐기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 치환 또는 비치환된 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C2 ~ C40의 알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 치환 또는 비치환된 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C3 ~ C40의 시클로헤테로알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C3 ~ C40의 시클로헤테로알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 인접하는 기와 지방족, 방향족, 헤테로지방족 또는 헤테로방향족의 축합고리를 형성할 수 있다.

[0021] 또한 상기 Y는 C1~C25의 페닐, 바이페닐, 또는 나프탈렌, 안트라센, 파이렌기는 치환 또는 비치환된 할로젠, 알콕시, 아미노, 아민기, 아릴아민기로부터 선택될 수 있다.

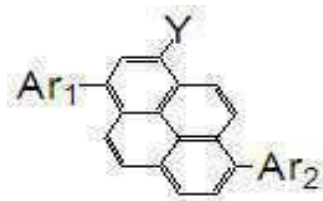
[0022] 본 발명의 다른 일 측면은 하기 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조 방법으로써,

[0023] 하기 화학식 (A)로 표시되는 화합물에 첨가반응을 시켜 하기 화학식(B)로 표시되는 화합물을 합성하는 단계;

[0024] 상기 화학식 (B)로부터 알킬레이션, 스즈키 커플링, 울만 및 아미네이션 반응시켜 하기 Y로 표시되는 화학식 (C) 화합물을 합성하는 단계; 및

[0025] 상기 (C)로 표시되는 할로젠 화합물과 치환기 Ar1 및 A2를 스즈키 커플링, 또는 헥커플링 반응시켜 하기 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 하기 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0026] [화학식 1]



[0027]

[0028] 상기 식에서, Ar1 또는 Ar2는 각각 독립적으로, 동일 또는 상이할 수 있으며, 상기 Y는 할로젠, C1 ~ C25의 메틸, 트리메틸, 페닐, 바이페닐, 나프탈렌, 안트라센, 파이렌 및 아미노, 아민기로부터 선택될 수 있다.

[0029]

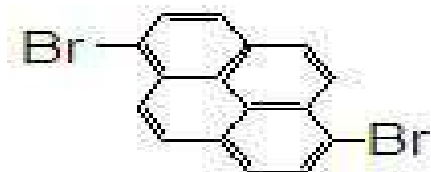
상기 Ar1 또는 Ar2는 수소(단, Ar1과 Ar2 모두 수소인 경우는 제외); 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C1 ~ C40의 알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C2 ~ C40의 알케닐기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 치환 또는 비치환된 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C3 ~ C40의 시클로알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 치환 또는 비치환된 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C6 ~ C40의 아릴기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C6 ~ C40의 아릴기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 인접하는 기와 지방족, 방향족, 헤테로지방족 또는 헤테로방향족의 축합고리를 형성할 수 있다.

[0030]

또한 상기 Y는 C1 ~ C25의 페닐, 바이페닐, 또는 나프탈렌, 안트라센, 파이렌기는 치환 또는 비치환된 할로젠, 알콕시, 아미노, 아민기, 아릴아민기로부터 선택될 수 있다.

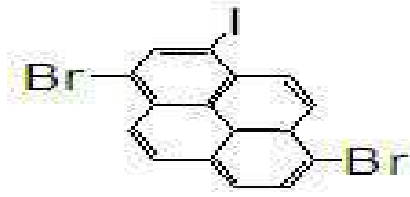
[0031]

[화학식 A]



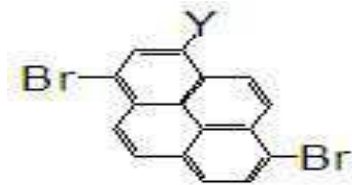
[0032]

[0033] [화학식 B]



[0034]

[0035] [화학식 C]



[0036]

[0037] 본 발명의 다른 일 측면은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0038] 본 발명에 따른 파이렌 유도체는 OLED 디스플레이와 조명을 비롯한 유기전자소자에서 발광재료의 역할을 할 수 있으며, 또한 정공주입, 정공 수송, 전자 주입 및 수송의 역할을 할 수 있다. 본 발명에 따른 파이렌 화합물은 OLED 소자에서 고효율 특성을 나타내었다.

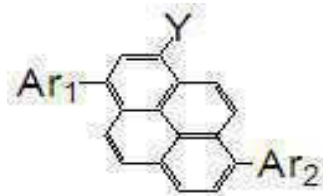
도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 간략한 OLED 구성을 보여준다.
 도 2는 OLED의 다층구조를 보여준다.
 도 3은 정공저지층이 없는 다층구조를 보여준다.
 도 4는 WD-16의 NMR을 보여준다.
 도 5는 WD01, WD02, WD03, WD16의 UV/PL 스펙트럼을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 파이렌 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0041] [화학식 1]



[0042]

[0043] 상기 식에서, Ar1 또는 Ar2는 각각 독립적으로, 동일 또는 상이할 수 있으며, 상기 Y는 할로젠, C1 ~ C25의 메틸, 트리메틸, 페닐, 바이페닐, 나프탈렌, 안트라센, 파이렌 및 아미노, 아민기로부터 선택될 수 있다.

[0044] 상기 Ar1 또는 Ar2는 수소(단, Ar1과 Ar2 모두 수소인 경우는 제외); 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C1 ~ C40의 알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기,

아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로 알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C2 ~ C40의 알케닐기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 치환 또는 비치환된 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로 알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C2 ~ C40의 알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로 알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C3 ~ C40의 시클로알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로 알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C3 ~ C40의 시클로헤테로알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로 알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C6 ~ C40의 아릴기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로 알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 인접하는 기와 지방족, 방향족, 헤테로지방족 또는 헤테로방향족의 축합고리를 형성할 수 있다.

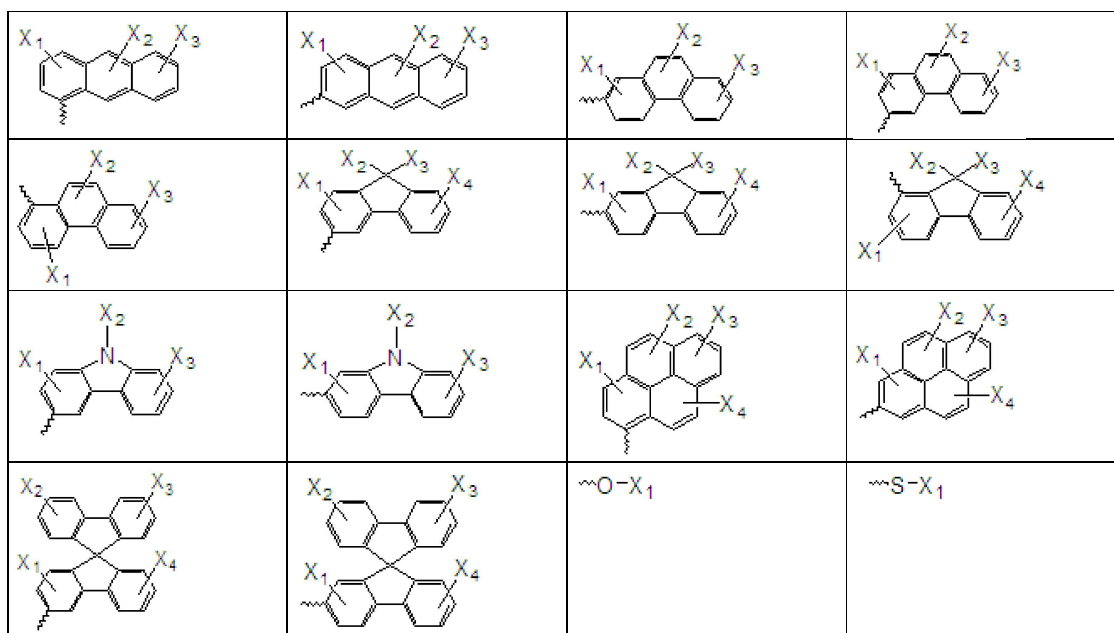
[0045] 또한 상기 Y는 C1 ~ C25의 페닐, 바이페닐, 또는 나프탈렌, 안트라센, 파이렌기는 치환 또는 비치환된 할로젠, 알콕시, 아미노, 아민기, 아릴아민기로부터 선택될 수 있다.

[0046] 본 명세서의 치환기 설명 중 '비치환된'이란 치환기 위치에 수소가 결합되어 있는 것을 의미한다.

[0047] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 중 상기 Ar1과 Ar2는 수소(단, Ar1과 Ar2 모두 수소인 경우는 제외) 또는 아래 표 1의 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

표 1

[0048]



- [0049] 상기 화합물에서, X_1 내지 X_5 는 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소, 치환 또는 비치환된 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기, 또는 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 치환 또는 비치환된 알키닐기, 치환 또는 비치환된 시클로 알킬기, 치환 또는 비치환된 시클로헥테로 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴 아민기, 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 이들은 서로 이웃하는 기와 지방족, 방향족 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있다.
- [0050] 상기 아릴아민기는 디페닐 아민기, 페닐 나프틸 아민기, 디톨릴 아민기, 페닐 톨릴 아민기, 카바졸 및 트리페닐 아민기로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함한다.
- [0051] 상기 헤테로 아릴기는 피리딜기, 비피리딜기, 아크리딜기, 티오펜기, 이미다졸기, 옥사졸기, 티아졸기 및 퀴놀리닐기로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함한다.
- [0052] 상기 알콕시기는 C1 ~ C30의 알콕시기를 포함한다.
- [0053] 상기 알킬기는 C1 ~ C30의 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기 및 헵틸기 등을 포함한다.
- [0054] 상기 알케닐기는 스틸베닐기(stylybenyl), 스티레닐기(styrenyl) 등의 아릴기가 연결된 알케닐기를 포함한다.
- [0055] 상기 아릴기는 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 비페닐기, 파이레닐기 및 페릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함한다.
- [0056] 상기 시클로 알킬기는 C3 ~ C30의 시클로알킬기(예로는 시클로펜틸기 또는 시클로헥실기)를 포함한다.
- [0057] 상기 할로젠기는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 포함한다.
- [0058] 또한 화학식 1로 표시되는 화합물 중 상기 Ar1과 Ar2는 수소(단, Ar1과 Ar2 모두 수소인 경우는 제외); 또는 아래 표 2 ~ 4의 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

표 2

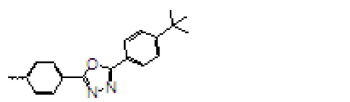
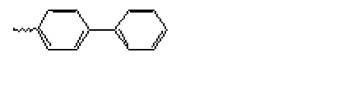
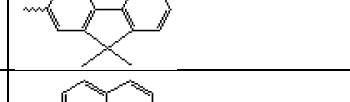
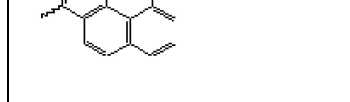
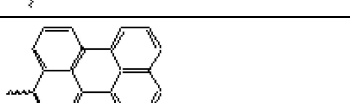
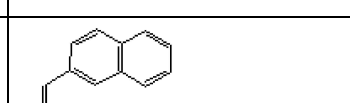
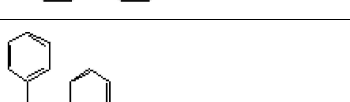
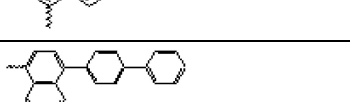
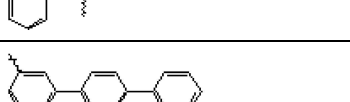
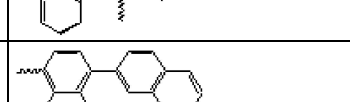
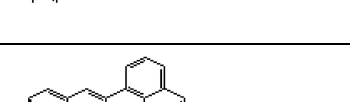
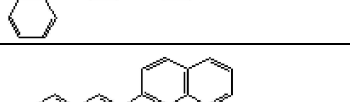
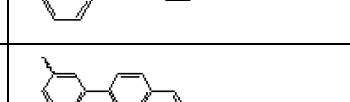
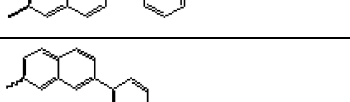
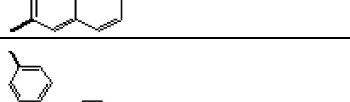
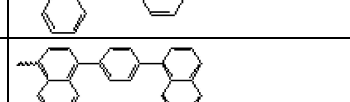
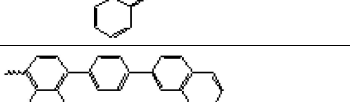
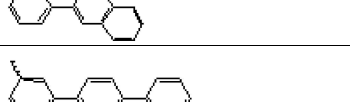
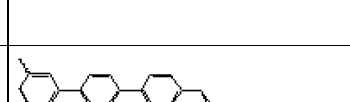
		
		
		
		
		
		
		
		
		
		

표 3

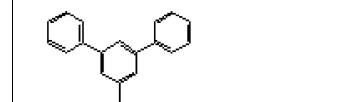
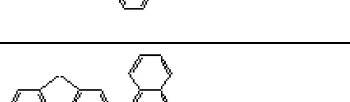
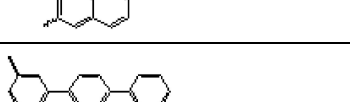
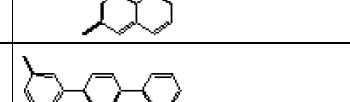
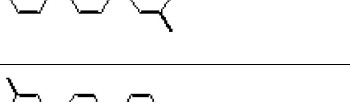
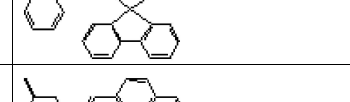
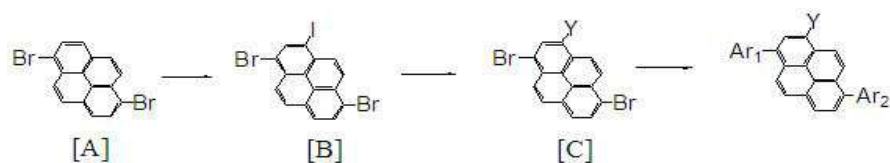
		
		
		

표 4

[0061]

[0062] 한편, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물의 제조방법을 제공하며, 하기 반응식 1로 표시된다.

[0063] [반응식 1]



[0064]

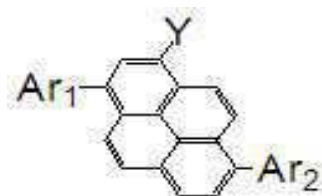
[0065] 본 발명의 일구현에 따르면, 상기 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조 방법으로써,

[0066] 하기 화학식 (A)로 표시되는 화합물에 요오드화 반응을 시켜 하기 화학식(B)로 표시되는 화합물을 합성하는 단계;

[0067] 상기 화학식 (B)로부터 알킬레이션, 스즈키 커플링, 울만 및 아미네이션 반응시켜 하기 Y로 표시되는 화학식 (C) 화합물을 합성하는 단계; 및

[0068] 상기 (C)로 표시되는 브로모 화합물과 치환기 Ar1 및 A2를 스즈키 커플링, 또는 헥커플링 반응시켜 하기 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 하기 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0069] [화학식 1]



[0070]

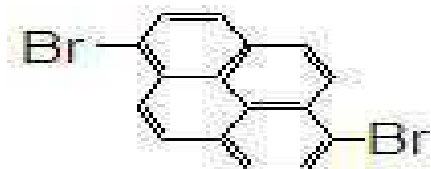
[0071] 상기 식에서, Ar1 또는 Ar2는 각각 독립적으로, 동일 또는 상이할 수 있으며, 상기 Y는 할로젠, C1 ~ C25의 메틸, 트리메틸, 페닐, 바이페닐, 나프탈렌, 안트라센, 파이렌 및 아미노, 아민기로부터 선택될 수 있다.

[0072] 상기 Ar1 또는 Ar2는 수소(단, Ar1과 Ar2 모두 수소인 경우는 제외); 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로

알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C1 ~ C40의 알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C2 ~ C40의 알케닐기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 치환 또는 비치환된 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C2 ~ C40의 알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 치환 또는 비치환된 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C3 ~ C40의 시클로헤테로알킬기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C6 ~ C40의 아릴기; 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 아민기, 아릴아민기 또는 C1 ~ C40의 알킬기, C2 ~ C40의 알케닐기, C1 ~ C40의 알콕시기, C3 ~ C40의 시클로알킬기, C3 ~ C40의 헤테로시클로알킬기, C6 ~ C40의 아릴기 및 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C5 ~ C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 인접하는 기와 지방족, 방향족, 헤테로지방족 또는 헤테로방향족의 축합고리를 형성할 수 있다.

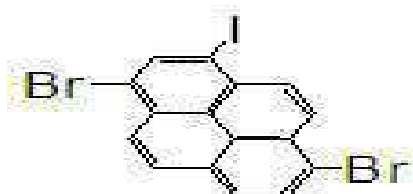
[0073] 또한 상기 Y는 C1 ~ C25의 페닐, 바이페닐, 또는 나프탈렌, 안트라센, 파이렌기는 치환 또는 비치환된 할로젠, 알콕시, 아미노, 아민기, 아릴아민기로부터 선택될 수 있다.

[0074] [화학식 A]



[0075]

[0076] [화학식 B]



[0077]

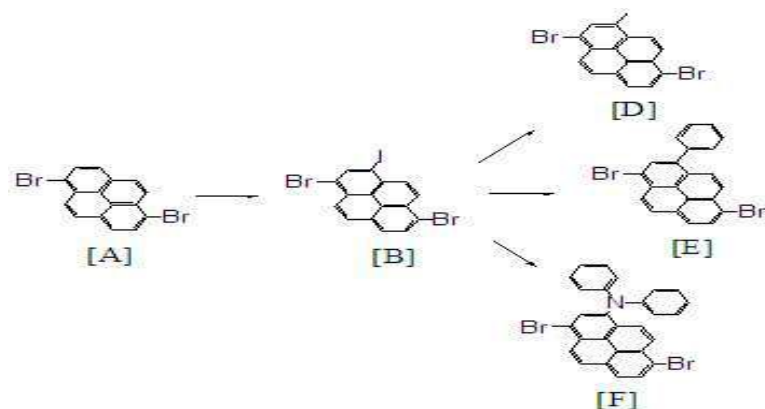
[0078] [화학식 C]



[0079]

[0080] 또한 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물의 제조방법을 제공하며, 하기 반응식 2로 표시된다.

[0081] [반응식 2]



[0082]

[0083] 상기 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조 방법으로써,

[0084] (1) 상기 화학식 (A)로 표시되는 화합물을 (B)의 화합물로 첨가시키는 단계;

[0085] (2) 상기 (B)의 화합물을 (D)로 표시되는 화합물을 메틸레이션 반응을 시키는 단계;

[0086] (3) 상기 (B)의 화합물을 (E)로 표시되는 화합물을 스즈키 커플링 반응을 시키는 단계;

[0087] (4) 상기 (B)의 화합물을 (F)로 표시되는 화합물을 아미네이션 반응을 시키는 단계를 포함하는 파이렌 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0088] 각 단계별로 구체화하면 다음과 같은 시약을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0089] 상기 화학식 (B)로 표시되는 화합물은 화학식 (A)로 표시되는 화합물의 요오드화 반응으로 얻을 수 있다. 이때 반응온도는 60℃ 내지 100℃ 온도 범위에서 시행하며 좀 더 바람직하게는 85℃가 좋다. 반응용매로는 THF, DMF, 에테르(Ether), DCM, 1,4-다이옥신(1,4-dioxane), 아세트산, 클로로포름, 벤젠, 톨루엔 등이 사용되며 바람직하게는 아세트산이다. 사용되는 치환체로는 질산 나트륨(sodium nitrate)를 사용하고, 반응시간은 10시간 내지 15시간이나 바람직하게는 12시간이다.

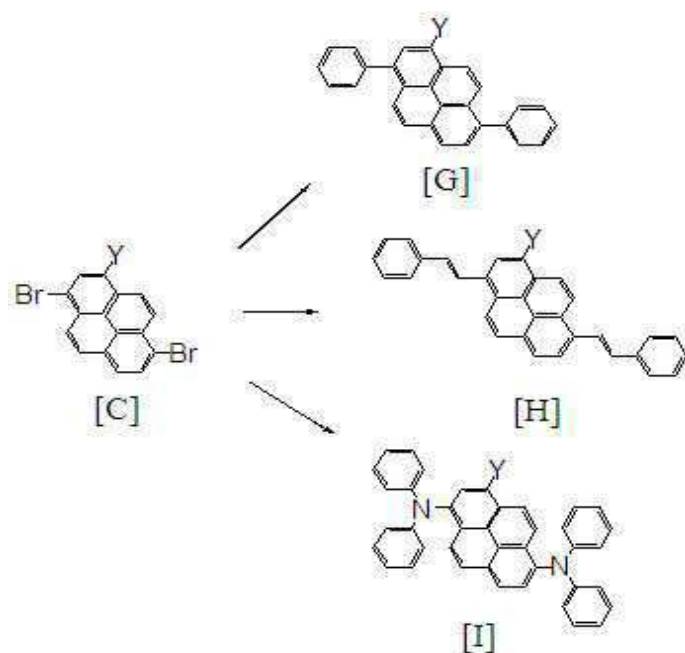
[0090] 상기 2단계 화학식 (D)로 표시되는 화합물은 화학식 (B)로 표시되는 화합물의 메틸기 치환 반응으로 제조된다. 이때 반응 온도는 100℃ 내지 140℃ 온도범위에서 시행하며 좀 더 바람직하게는 120℃가 좋다. 반응 용매로는 THF, DMF, 1,4-다이옥신(1,4-dioxane), 벤젠, 톨루엔 등 사용되며 바람직하게는 1,4-다이옥신(1,4-dioxane) 등이다. 염기로는 카보네이트 종류가 사용되며 특히 K_2CO_3 , Na_2CO_3 이 바람직하다. 촉매로는 $Pd(PPh_3)_4$, $Pd_2(dba)_3$, $Pd(dba)_2$ 이 사용되며, 트리메틸보록신과 반응시킨다. 반응시간은 10시간 내지 15시간이나 바람직하게는 12시간이 좋다.

[0091] 상기 3단계 화학식 (E)로 표시되는 화합물은 화학식 (B)로 표시되는 화합물에 페닐기를 도입하는 반응으로 얻을 수 있다. 이때 반응 온도는 100℃ 내지 140℃ 온도범위에서 시행하며 좀 더 바람직하게는 120℃가 좋다. 반응 용매로는 THF, DMF, 1,4-다이옥신(1,4-dioxane), 벤젠, 톨루엔 등이 사용되며 바람직하게는 톨루엔 등이다. 염기로는 카보네이트 종류가 사용되며 특히 K_2CO_3 , Na_2CO_3 이 바람직하다. 촉매로는 $Pd(PPh_3)_4$, $Pd_2(dba)_3$, $Pd(dba)_2$ 이 사용되며, 페닐 붕산(phenylboronic acid)과 반응시킨다. 반응시간은 6시간 내지 10시간이나 바람직하게는 8시간이 좋다.

[0092] 상기 4단계 화학식 (F)로 표시되는 화합물은 화학식 (B)로 표시되는 화합물에 아민을 첨가하는 반응으로 얻을 수 있다. 이때 반응 온도는 80℃ 내지 140℃ 온도범위에서 시행하며 좀 더 바람직하게는 120℃가 좋다. 반응 용매로는 THF, DMF, 1,4-다이옥신(1,4-dioxane), 벤젠, 톨루엔 등이 사용되며 바람직하게는 톨루엔 등이다. 촉매로는 팔라듐과 $P(t-Bu)_3$, $NaO-tBu$, 이 사용되며, 반응시간은 10시간 내지 18시간이나 바람직하게는 14시간이 좋다.

[0093] 또한 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물의 제조방법을 제공하며, 하기 반응식 3으로 표시된다.

[0094] [반응식 3]



[0095]

[0096] 상기 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조 방법으로써,

[0097] (1) 상기 화학식 (C)로 표시되는 화합물을 (G)의 화합물로 스즈키 커플링 시키는 단계;

[0098] (2) 상기 (C)의 화합물을 (H)로 표시되는 화합물로 헵 커플링 반응을 시키는 단계;

[0099] (3) 상기 (C)의 화합물을 (I)로 표시되는 화합물로 아미네이션 반응을 시키는 단계를 포함하는 파이렌 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0100] 각 단계별로 구체화하면 다음과 같은 시약을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0101] 상기 1단계 화학식 (G)로 표시되는 화합물은 화학식 (C)로 표시되는 화합물에 페닐기 부가반응으로 얻을 수 있다. 이때 반응 온도는 80℃ 내지 140℃ 온도범위에서 시행하며 좀 더 바람직하게는 120℃가 좋다. 반응 용매로는 THF, DMF, 에테르(Ether), DCM, 1,4-다이옥신(1,4-dioxane), 클로로포름, 벤젠, 톨루엔 등이 사용되며 바람직하게는 톨루엔 등이다. 염기로는 카보네이트 종류가 사용되며 특히 K₂CO₃이 바람직하다. 촉매로는 Pd(PPh₃)₄, Pd₂(dba)₃, Pd(dba)₂이 사용되며 바람직하게는 Pd(PPh₃)₄이며 페닐 붕산(phenylboronic acid)과 반응시킨다. 반응시간은 12시간 내지 36시간이나 바람직하게는 24시간이 좋다.

[0102] 상기 2단계 화학식 (H)로 표시되는 화합물은 화학식 (C)로 표시되는 화합물로부터 합성하여 얻을 수 있다. 이때 반응 온도는 100℃ 내지 160℃ 온도범위에서 시행하며 좀 더 바람직하게는 140℃가 좋다. 반응 용매로는 THF, DMF, 1,4-다이옥신(1,4-dioxane), 벤젠, 톨루엔 등이 사용되며 바람직하게는 DMF 등이다. 염기로는 촉매로는 Pd(PPh₃)₄, Pd₂(dba)₃, Pd(OAc)₂이 사용되며 바람직하게는 Pd(OAc)₂이며, 트리에틸아민(triethylamine), 트리스(2-메틸페닐)포스핀을 넣고 스타이렌(styrene)과 반응시킨다. 반응시간은 10시간 내지 24시간이나 바람직하게는 12시간이 좋다.

[0103] 상기 3단계 화학식 (I)로 표시되는 화합물은 화학식 (C)로 표시되는 화합물로부터 아민반응으로 얻을 수 있다. 이때 반응 온도는 80℃ 내지 140℃ 온도범위에서 시행하며 좀 더 바람직하게는 120℃가 좋다. 반응 용매로는 THF, DMF, 에테르(Ether), DCM, 1,4-다이옥신(1,4-dioxane), 클로로포름, 벤젠, 톨루엔 등이 사용되며 바람직하게는 톨루엔 등이다. 염기로는 부톡사이드 종류가 사용되며 특히 NaO-tBu이 바람직하다. 촉매로는 팔라듐과 P(t-Bu)₃이 사용되며, 디페닐아민(diphenylamine)과 반응시킨다. 반응시간은 12시간 내지 36시간이나 바람직하게는 24시간이 좋다.

[0104] 상기 반응에 사용되는 시약이나 반응 용매는 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

[0105] 본 발명의 유기전자소자는 전술한 화합물들을 이용하여 한 층 이상의 유기물 층을 형성하는 것을 제외하고는,

통상의 유기전자소자의 제조방법 및 재료에 의하여 제조될 수 있다.

- [0106] 본 발명의 유기 전자소자는 제 1전극, 제 2전극 및 이들 전극사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 유기물층 중 적어도 1층 이상이 본 발명의 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물을 포함한다.
- [0107] 또한 본 발명의 유기 전자소자에서 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 정공저지층, 전자수송층을 포함하고, 필요에 따라 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자수송층이 한 개 또는 두 개 층이 생략된 상태로 사용할 수 있다.
- [0108] 예컨대, 본 발명의 유기 전자소자에서 유기물층은 정공층, 발광층, 또는 전자층을 포함하고, 상기 정공층, 발광층, 또는 전자층이 본 발명의 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물을 포함할 수 있다.
- [0109] 본 발명의 유기전자소자는 유기발광소자(OLED), 유기태양전지(OSC), 전자종이(e-Paper), 유기감광체(OPC) 또는 유기트랜지스터(OTFT)이다.
- [0110] 본 발명의 한 실시양태에서 유기발광소자는 도 1과 도 2에서와 같이 제 1 전극의 양극과 제 2 전극의 음극 및 이 사이에 배치된 유기물층을 포함하는 구조로 이루어질 수 있으며, 전술한 본 발명에 따른 화합물을 유기발광소자의 유기물층 중 1층 이상에 사용한다는 것을 제외하고는, 통상의 유기발광소자의 제조방법 및 재료를 사용하여 제조될 수 있다.
- [0111] 본 발명의 유기 발광 소자 중 유기물층은 1층으로 이루어진 단층 구조일 수도 있으나, 발광층을 포함하는 2층 이상의 다층구조일 수도 있다. 본 발명의 유기 발광 소자 중 유기물층이 다층 구조인 경우, 이는 예컨대 정공주입층(Hole Injection Layer), 정공수송층(Hole Transport Layer), 발광층(Electroluminescence Layer), 정공저지층(Hole Blocking Layer), 전자수송층(Electron Transport Layer) 등이 적층된 구조일 수 있다.
- [0112] 그러나, 유기 발광 소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기물층을 포함할 수 있다. 이와 같은 다층 구조의 유기물층에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 정공저지층, 정공수송층에 사용될 수 있으며, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 정공저지층, 정공주입/정공수송과 발광을 동시에 하는 층, 정공수송과 발광을 동시에 하는 층, 또는 전자수송과 발광을 동시에 하는 층, 전자수송층, 전자주입 및 수송층 등에 포함될 수 있다.
- [0113] 예컨대, 본 발명의 유기 발광 소자의 구조는 도 1 내지 도 3에 나타난 것과 같은 구조를 가질 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0114] 예컨대, 본 발명에 따른 유기발광소자는 스퍼터링(sputtering) 이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 정공저지층 및 전자수송층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다. 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기발광소자를 만들 수도 있다.
- [0115] 상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 정공저지층 및 전자수송층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다. 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 용매 공정(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.
- [0116] 상기 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 티타늄 산화물 (TiO), 인듐아연산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0117] 상기 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiAl 및 LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0118] 정공주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입받을 수 있는 물질로서, 정공주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital, 이하 HOMO라 함)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 또한 양극과의 표면 접촉력이 좋으며, 양극의 표면 거칠기를 완화해줄 수 있는 평탄화 능력이 있는 물질이 바람직하다. 그리고 발광층의 밴드갭보다 큰 HOMO와 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital, 이하 LUMO라 함)값을 갖는 물질이 바람직하다. 또한 화학 구조적으로 열적 안정성이 높은 물질이 바람직하다. 정공주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0119] 정공수송 물질로는 양극이나 정공주입층으로부터 정공을 수송 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 발광층의 밴드갭보다 큰 HOMO와 LUMO 값을 갖는 물질이 적합하다. 또한 화학 구조적으로 열적 안정성이 높은 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0120] 발광 물질로는 정공수송층과 전자수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 양자효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로는 청색 계열의 ADN 또는 MADN 및 DPVBi, BA1q 등과 녹색 계열의 Alq3 및 기타의 안트라센, 파이렌, 플루오렌, 스파이(spiro)로 플루오렌, 카르바졸, 벤조사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열로 표시되는 화합물 및 고분자성의 폴리(p-페닐렌비닐렌), 폴리스파이로, 폴리플루오렌 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

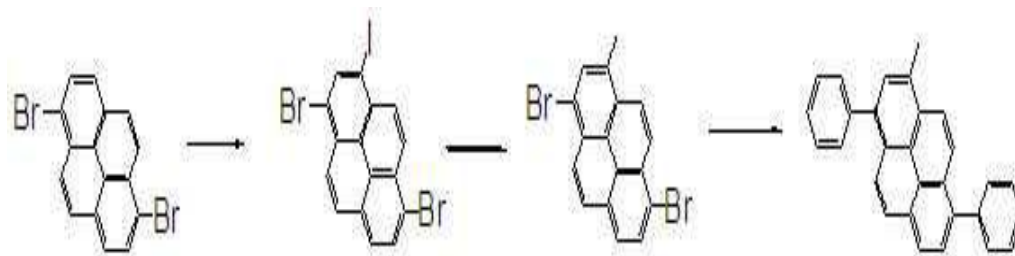
[0121] 정공저지층 물질로는 발광의 HOMO 값보다 큰 물질이 적합하다. 또한 화학 구조적으로 열적 안정성이 높은 물질이 적합하다. 구체적인 예로 TPBi와 BCP가 주로 이용되며, CBP와 PBD 및 PTCBI, BPhen 등이 사용될 수 있으며, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0122] 전자수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 또한 화학 구조적으로 열적 안정성이 높은 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq₃를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0123] 본 발명에 따른 유기발광소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다. 본 발명에 따른 화합물은 유기태양전지, 유기감광체, 유기트랜지스터, 전자종이(e-Paper) 등을 비롯한 유기전자소자에서도 유기발광소자에 적용되는 것과 유사한 원리로 작용할 수 있다.

[0124] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 합성예와 제조예 및 실시예를 제시하며, 도 4와 도 5는 참고의 예이다. 그러나 하기의 합성예와 제조예 및 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0125] 합성예 1: 화합물 WD01의 제조



[0126]

[0127] 1. 1,6-디브로모-3-요오드피렌(1,6-dibromo-3-iodopyrene) 합성

[0128] 100mL 플라스크에 1,6-디브로모피렌 1g(2.8mmol)과 요오드 0.36g(1.4mmol)을 아세트산 100mL에 녹인다. 질산 나트륨(sodium nitrate) (0.3mmol)을 넣어주고 아르곤 분위기하에 85℃에서 12시간 동안 저어준다. 추가적으로 처음 반응 1시간 마다 질산 나트륨(sodium nitrate) (0.3mmol*3)를 넣어준다. 반응이 끝난 후 상온으로 냉각시키고 10% NaHSO₃ 수용액을 넣어준다. DCM으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 얻어진 혼합물은 컬럼으로 분리하

고 톨루엔에서 분별결정화 하여 1,6-디브로모-3-요오드피렌(1,6-dibromo-3-iodopyrene)을 0.61g(42%) 얻었다.

[0129] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}) : 8.62(\text{s}, 1\text{H}), 8.45(\text{d}, 1\text{H}), 8.27(\text{d}, 1\text{H}), 8.15(\text{m}, 4\text{H})$

[0130] 2. 1,6-디브로모-3-메틸피렌(1,6-dibromo-3-methylpyrene) 합성

[0131] 100mL 플라스크에 1,6-디브로모-3-요오드피렌 2g(4.01mmol)과 K_2CO_3 1.67g(12.03mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.46g(0.40mmol), 1,4-다이옥신 20mL와 트리메틸보록신(Trimethylboroxine) 0.57mL(4.01mmol)를 플라스크에 넣고 질소 분위기에서 110°C 로 6시간 가열한 후 상온에서 12시간 저어준다. 셀라이트를 깔고 필터한후 DCM으로 씻어주고 추출 분리후 농축한다. 얻어진 혼합물은 column으로 분리하고 DCM에서 분별결정화 하여 1,6-디브로모-3-메틸피렌(1,6-dibromo-3-methylpyrene)을 0.87g(58%)얻었다.

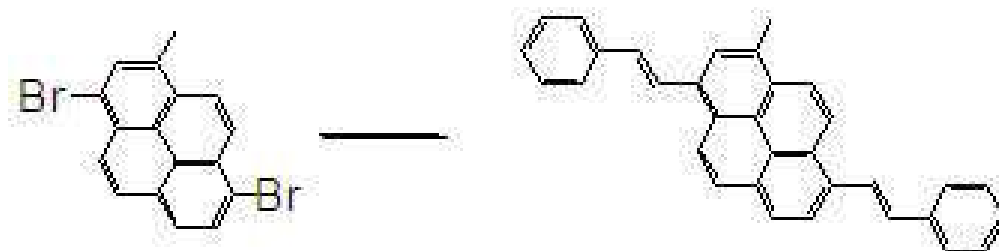
[0132] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}) : 8.54(\text{s}, 1\text{H}), 8.45(\text{d}, 1\text{H}), 8.29(\text{d}, 1\text{H}), 8.17(\text{m}, 4\text{H}), 2.87(\text{s}, 3\text{H})$

[0133] 3. 3-메틸-1,6-디페닐피렌(3-methyl-1,6-diphenylpyrene) 합성

[0134] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 1.534g(4.10mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.095g(0.082mmol), K_2CO_3 6.795g(49.20mmol), 톨루엔 120ml를 넣고 완전히 녹은 다음, 톨루엔 30ml 녹인 페닐붕산(phenylboronic acid) 1.0g(8.20mmol)을 천천히 넣어주고 120°C 에서 24시간동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온으로 냉각시킨 후 2N HCl을 넣어준다. DCM으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 CHCl_3 와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 1.09g(72.4%)을 수득하였다. 합성된 화합물 WD01을 진공건조기로 건조한 후 터보펌프가 부착된 승화(sublimation) 정제장비를 이용하여 약 99.8%의 고순도 재료를 확보하였다. (UV/PL 스펙트럼: 도 5 참조)

[0135] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}) : 8.54(\text{s}, 1\text{H}), 8.45(\text{d}, 1\text{H}), 8.39(\text{d}, 1\text{H}), 8.28(\text{m}, 4\text{H}), 8.07(\text{m}, 4\text{H}), 8.02(\text{m}, 4\text{H}), 7.94(\text{m}, 2\text{H}), 2.87(\text{s}, 3\text{H})$

[0136] 합성예 2: 화합물 WD02의 제조



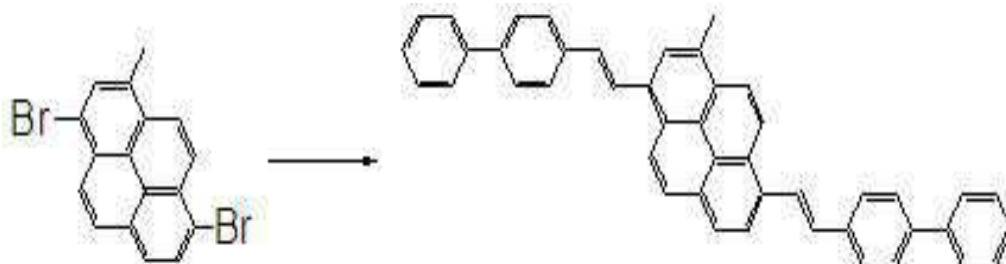
[0137]

[0138] 3-메틸-1,6-di(E)-스티릴피렌 (2-2)의 합성

[0139] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 2g(5.35mmol), 트리스(2-메틸페닐)포스핀 0.41g(1.35mmol), 트리에틸아민(triethylamine) 0.47ml(3.31mmol)과 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.06g(0.27mmol)과 DMF 60ml를 넣고 30분간 교반시킨 후, 스티렌 1.84ml(16.02mmol)을 천천히 넣어주고 140°C 에서 12시간 동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후 2N HCl을 넣어준다. DCM으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 CHCl_3 와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 1.53g(68.0%)을 수득하였다. 합성된 화합물 WD02을 진공건조기로 건조한 후 승화정제장비를 이용하여 고순도 재료로 정제하였다. (UV/PL 스펙트럼: 도 5 참조)

[0140] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 8.53(s, 1H), 8.45(d, 1H), 8.40(d, 1H), 8.27(m, 4H), 8.09(m, 4H), 8.04(m, 4H), 7.94(m, 2H), 7.76(m, 2H), 2.87(s, 3H)

[0141] **합성예 3: 화합물 WD03의 제조**

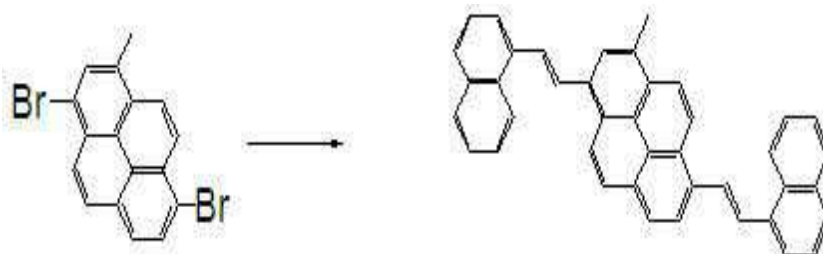


[0142]

[0143] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 2g(5.34mmol), 트리스(2-메틸페닐)포스핀 0.41g(1.35mmol), 트리에틸아민 0.47ml(3.31mmol)과 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.06g(0.27mmol)과 DMF 60ml를 넣고 30분간 교반시킨 후, 4-비닐바이페닐 (vinylbiphenyl) 2.89g (16.017mmol)을 천천히 넣어주고 140°C 에서 12시간 동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후 2N HCl을 넣어준다. DCM으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 CHCl_3 와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 1.97g(64.5%)을 수득하였다. (UV/PL 스펙트럼: 도 5 참조)

[0144] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 8.58(s, 1H), 8.47(d, 1H), 8.40(d, 1H), 8.27(m, 4H), 8.16(m, 4H), 8.14(m, 4H), 8.06(m, 1H), 7.72(m, 4H), 7.41(m, 1H), 2.76(s, 3H)

[0145] **제조예 1: 화합물 WD04의 제조**

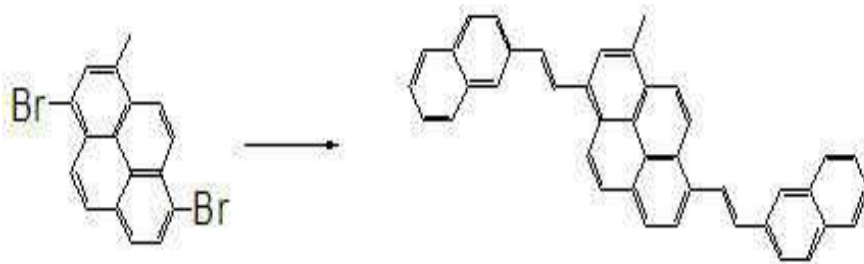


[0146]

[0147] 1. 3-메틸-1,6-bis((E)-2-(나프탈렌-1-yl)비닐)피렌 합성

[0148] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 2g(5.34mmol), 트리스(2-메틸페닐)포스핀 0.41g(1.35mmol), 트리에틸아민 0.47ml(3.31mmol)과 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.06g(0.27mmol)과 DMF 60ml를 넣고 30분간 교반시킨 후, 1-비닐나프탈렌 2.50ml (16.02mmol)을 천천히 넣어주고 140°C 에서 12시간 동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시키고 2N HCl을 넣어준다. DCM으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 CHCl_3 와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 1.85g(66.4%)을 수득하였다.

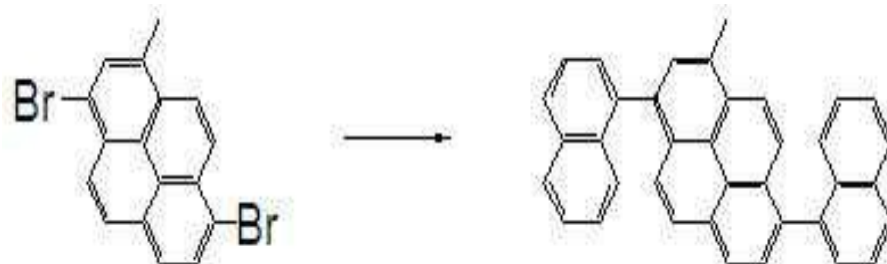
[0149] 제조예 2: 화합물 WD05의 제조



[0150]
[0151] 1. 3-메틸-1,6-비스((E)-2-(나프탈렌-2-yl)비닐)피렌 합성

[0152] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 2g(5.34mmol), 트리스(2-메틸페닐)포스핀 0.41g(1.35mmol), 트리에틸아민 0.47ml(3.31mmol)과 Pd(OAc)₂ 0.06g(0.27mmol)과 DMF 60ml를 넣고 30분간 교반시킨 후, 2-비닐나프탈렌 2.47g (16.02mmol)을 천천히 넣어주고 140℃에서 12시간 동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후 2N HCl을 넣어준다. DCM으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 CHCl₃와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 1.98g(71.2%)을 수득하였다.

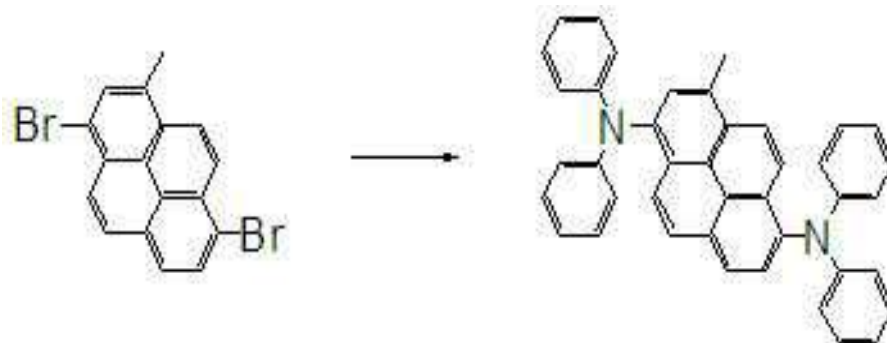
[0153] 제조예 3: 화합물 WD06의 제조



[0154]
[0155] 1. 3-메틸-1,6-디(나프탈렌-1-yl)피렌 합성

[0156] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 1.54g(4.10mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.10g(0.08mmol), K₂CO₃ 6.80g(49.20mmol), 톨루엔 120ml를 넣고 완전히 녹인 다음, 톨루엔 30ml에 녹인 나프탈렌-1-일(y1)붕산 1.4g(8.20mmol)을 천천히 넣어주고 120℃에서 24시간동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후 2N HCl을 넣어준다. DCM으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 CHCl₃와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 1.39g(72.4%)을 수득하였다.

[0157] 제조예 4: 화합물 WD07의 제조

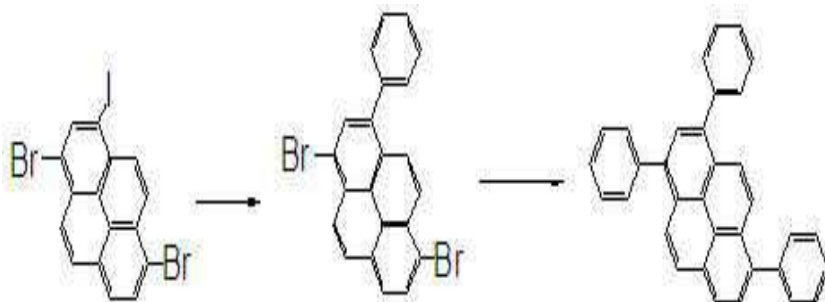


[0158]
[0159] 1. 3-메틸-N1,N1,N6,N6-테트라페닐피렌-1,6-디아민 합성

[0160] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 1.54g(4.10mmol), 디페닐아민 1.53g (8.2mmol), Pd₂(dba)₃

0.14g(0.15mmol), $P(t-Bu)_3$ 0.095g(0.47mmol), NaO-tBu 0.90g(9.40mmol)와 톨루엔 120ml를 넣고 120℃에서 24시간동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후 2N HCl을 넣어준다. DCM으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 $CHCl_3$ 와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 1.39g(72.4%)을 수득하였다.

[0161] 제조예 5: 화합물 WD08의 제조



[0162]

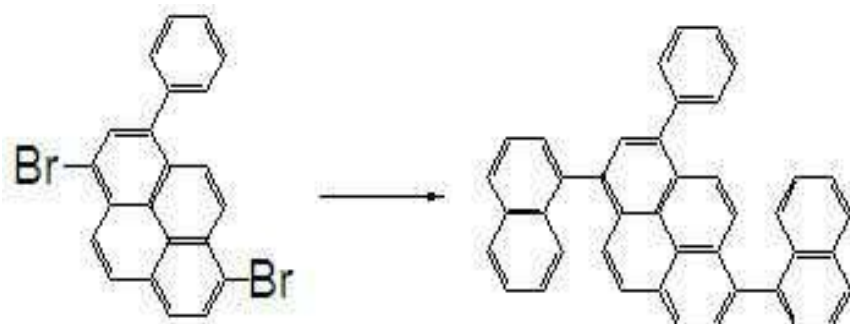
[0163] 1. 1,6-디브로모-3-페닐피렌 합성

[0164] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-요오드피렌 1.00g(2.06mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 0.05g(0.04mmol), K_2CO_3 5.69g(41.20mmol), 톨루엔 80ml를 넣고 완전히 녹인 다음, 톨루엔 30ml에 녹인 페닐붕산 0.25g(2.06mmol)을 천천히 넣어주고 120℃에서 5시간동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후 2N HCl을 넣어준다. DCM으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 $CHCl_3$ 와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 0.62g(69.4%)을 수득하였다.

[0165] 2. 1,3,6-트리페닐피렌 합성

[0166] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 1.00g(2.3mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 0.05g(0.04mmol), K_2CO_3 6.33g(45.80mmol), toluene 80ml를 넣고 완전히 녹인 다음, 톨루엔 30ml에 녹인 페닐붕산 0.56g(4.58mmol)을 천천히 넣어주고 120℃에서 24시간동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후 2N HCl을 넣어준다. DCM으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 $CHCl_3$ 와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 0.71g(71.5%)을 수득하였다.

[0167] 제조예 6: 화합물 WD09의 제조

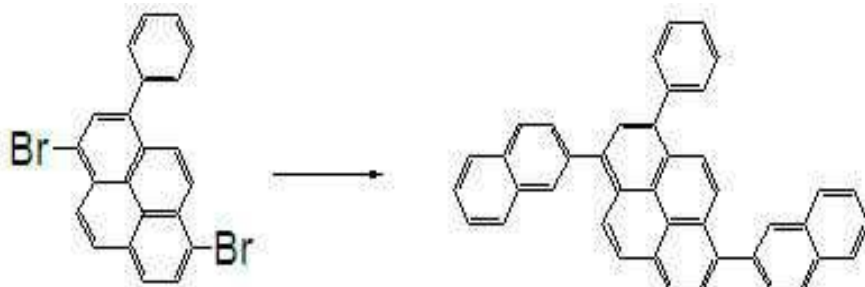


[0168]

[0169] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 1.00g(2.3mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 0.05g(0.04mmol), K_2CO_3 6.33g(45.80mmol), 톨루엔 80ml를 넣고 완전히 녹인 다음, 톨루엔 30ml에 녹인 나프탈렌-1-일(y1) 붕산 0.788g(4.58mmol)을 천천히 넣어주고 120℃에서 24시간동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후 2N HCl을 넣어준다. DCM으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 $CHCl_3$ 와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전

물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 0.919g(75.6%)을 수득하였다.

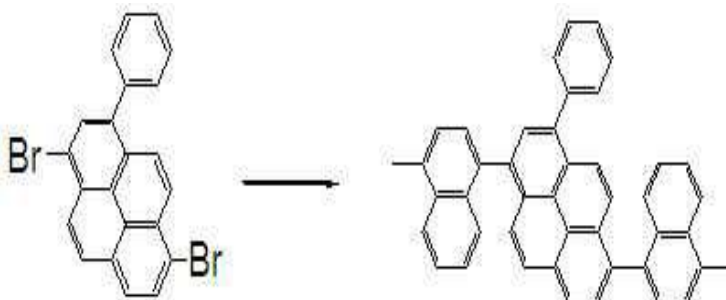
[0170] 제조예 7: 화합물 WD10의 제조



[0171]

[0172] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 1.00g(2.3mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 0.05g(0.04mmol), K_2CO_3 6.33g(45.80mmol), 톨루엔 80ml를 넣고 완전히 녹인 다음, 톨루엔 30ml에 녹인 나프탈렌-2-일(y1) 붕산 0.788g(4.58mmol)을 천천히 넣어주고 120℃에서 24시간동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후 2N HCl을 넣어준다. DCM으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 CHCl_3 와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전을 물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 0.961g(79.1%)을 수득하였다.

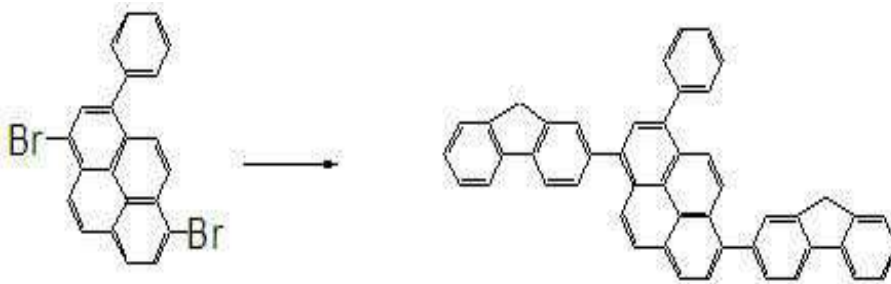
[0173] 제조예 8: 화합물 WD11의 제조



[0174]

[0175] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 1.00g(2.3mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 0.05g(0.04mmol), K_2CO_3 6.33g(45.80mmol), 톨루엔 80ml를 넣고 완전히 녹인 다음, 톨루엔 30ml에 녹인 4-메틸나프탈렌-1-일(y1)붕산 0.852g(4.58mmol)을 천천히 넣어주고 120℃에서 24시간동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후 2N HCl을 넣어준다. DCM으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 CHCl_3 와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전을 물을 column으로 분리하여 표제 화합물 0.750g(58.6%)을 수득하였다.

[0176] 제조예 9: 화합물 WD12의 제조

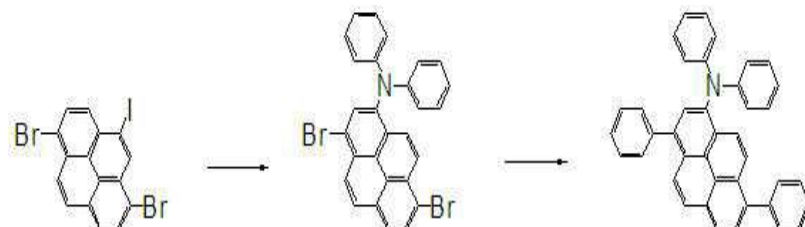


[0177]

[0178] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 1.00g(2.3mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 0.05g(0.04mmol), K_2CO_3 6.33g(45.80mmol), 톨루엔 80ml를 넣고 완전히 녹인 다음, 톨루엔 30ml에 녹인 9H-플루오렌(fluoren)-2-일(y1)

붕산 0.962g(4.58mmol)을 천천히 넣어주고 120℃에서 24시간동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후 2N HCl을 넣어준다. DCM으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 CHCl_3 와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 1.038g(74.7%)을 수득하였다.

[0179] **제조예 10: 화합물 WD13의 제조**



[0180]

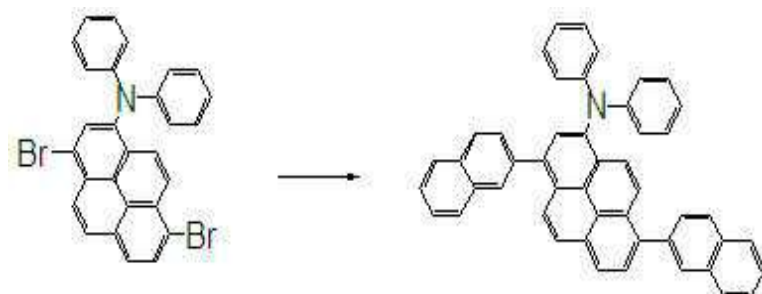
[0181] 1. 1,6-디브로모-N,N-디페닐피렌-3-아민 합성

[0182] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모피렌-3-아민 3.0g(8.12mmol), 디페닐아민 0.625g (3.69mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.15g(0.164mmol)와 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 0.067g(0.330mmol), 그리고 NaO-tBu 0.475g(4.94mmol), 톨루엔 60ml를 넣고 완전히 녹인 다음, 110℃에서 14시간동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후, EA로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 THF와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 2.75g(64.2%)을 수득하였다.

[0183] 2. N,N,1,6-테트라페닐피렌-3-아민 합성

[0184] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모-N,N-디페닐피렌-3-아민 1.00g(1.90mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.044g(0.038mmol), K_2CO_3 5.25g(38.0mmol), 톨루엔 80ml를 넣고 완전히 녹인 다음, 톨루엔 30ml에 녹인 페닐붕산 0.463g(3.80mmol)을 천천히 넣어주고 120℃에서 24시간동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후 2N HCl을 넣어준다. DCM으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 CHCl_3 와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 0.76g(76.5%)을 수득하였다.

[0185] **제조예 11: 화합물 WD14의 제조**

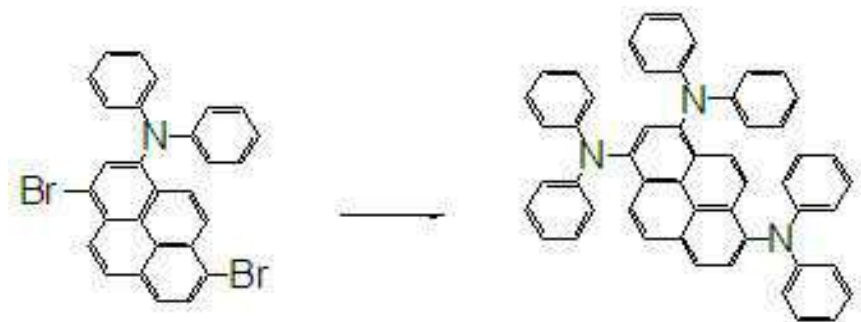


[0186]

[0187] 1. 1,6-디(나프탈렌-2-일(y1))-N,N-디페닐피렌-4-아민 합성

[0188] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모-N,N-디페닐피렌-3-아민 1.00g(1.90mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.044g(0.038mmol), K_2CO_3 5.25g(38.0mmol), 톨루엔 80ml를 넣고 완전히 녹인 다음, 톨루엔 30ml에 녹인 나프탈렌-2-일(y1)붕산 0.654g(3.80mmol)을 천천히 넣어주고 120℃에서 24시간동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후 2N HCl을 넣어준다. DCM으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 CHCl_3 와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 0.56g(56.5%)을 수득하였다.

[0189] 제조예 12: 화합물 WD15의 제조

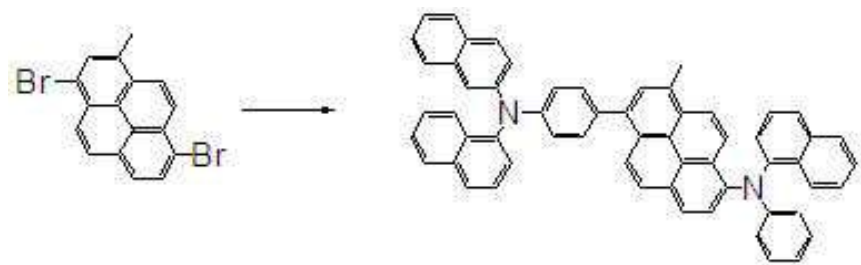


[0190]

[0191] N1,N1,N4,N4,N6,N6-헥사페닐피렌-1,3,6-트리아민의 합성

[0192] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모-N,N-디페닐피렌-3-아민 1.00g(1.90mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.15g(0.164mmol)와 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 0.067g(0.330mmol), 그리고 NaO-tBu 0.475g(4.94mmol), 톨루엔 80ml를 넣고 완전히 녹인 다음, 톨루엔 30ml에 녹인 디페닐아민 0.643g(3.80mmol)을 천천히 넣어주고 120℃에서 24시간동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후 2N HCl을 넣어준다. DCM으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 CHCl_3 와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 0.56g(56.5%)을 수득하였다.

[0193] 제조예 13 : 화합물 WD16의 제조



[0194]

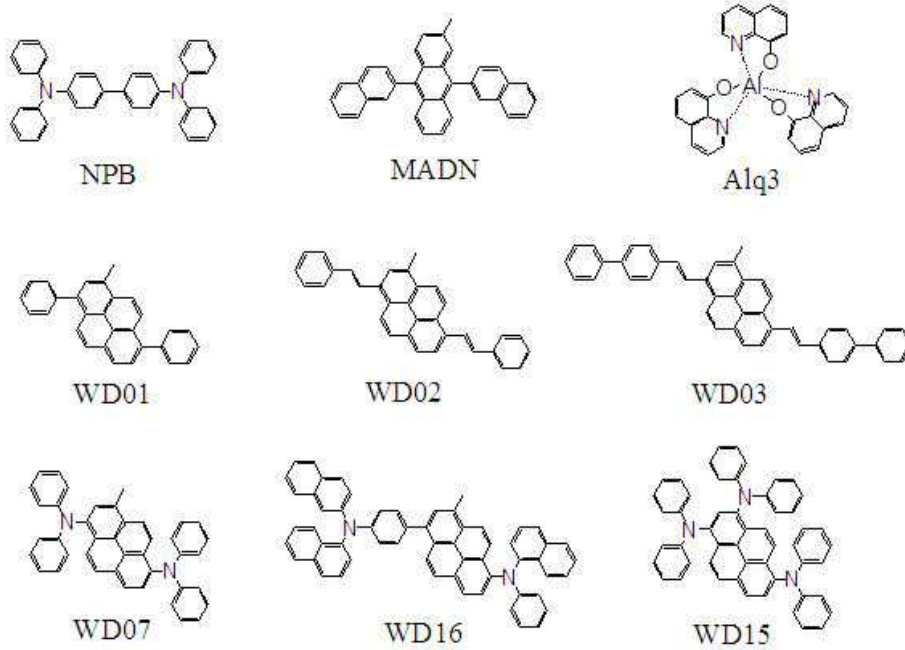
[0195] 1. N-(4-(6-브로모-9-메틸피렌-1-일(y1))페닐)-N-(나프탈렌-2-일(y1))나프탈렌-1-아민

[0196] 2L 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 34.807g(93.05mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 톨루엔 800ml를 넣고 완전히 녹인 다음, 톨루엔 100ml에 녹인 4-(나프탈렌-1-일(y1))(나프탈렌-2-일(y1))아미노 페닐붕산 4.527g(11.63mmol)을 천천히 넣어주고 120℃에서 18시간동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후 과량의 1,6-디브로모-3-메틸피렌을 필터한다. 필터한 용액을 EA를 이용하여 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 THF와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 5.16g(69.5%)을 수득하였다.

[0197] 2. 9-메틸-N-(나프탈렌-1-일(y1))-6-(4-(나프탈렌-1-일(y1))(나프탈렌-2-일(y1))아미노)페닐)-N-페닐피렌-1-아민의 합성

[0198] 250ml 플라스크에 N-(4-(6-브로모-9-메틸피렌-1-일(y1))페닐)-N-(나프탈렌-2-일(y1))나프탈렌-1-아민 5.0g(7.83mmol), N-페닐 나프탈렌-1-아민 1.72g(7.83mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.143g(0.1566mmol), $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 0.095g(0.4698mmol), NaO-tBu 0.903g(9.396mmol)와 톨루엔 120ml를 넣고 110℃에서 8시간동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후, EA으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 THF와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 4.81g(79.0%)을 수득하였다. WD016의 NMR 데이터를 아래 도 4에 나타내었다. (UV/PL 스펙트럼: 도 5에 나타냄)

[0199] 실시예



[0200]

[0201] 실시예의 HIL는 ELM200, HTL는 NPB, 발광물질로는 MADN, WD01, WD02, WD03, WD07, WD16, WD15를 사용하였으며, ETL은 Alq3, EIL은 LiF를 사용하였다.

[0202] 실시예 1

[0203] ITO / ELM200 / NPB / EL / Alq₃ / LiF / Al

[0204] ITO(indium tin oxide)가 1500 Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 피셔사의 세제를 녹인 2차 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. ITO를 30 분간 세척한 후 증류수로 2 회 반복하여 초음파 세척을 10 분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후, 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후, 플라즈마 세정기로 이송시켰다. 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5 분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송시켰다.

[0205] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 아민 계열의 ELM200을 500Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하였다. 그 위에 정공을 수송하는 물질인 NPB(300Å)를 진공증착한 후, 발광층으로 상기 합성예 1에서 제조한 WD01 화합물을 300Å의 두께로 진공 증착하였으며, 전자수송층으로 Alq₃ 화합물을 400Å의 두께로 진공증착 한 후, 순차적으로 12 Å 두께의 리튬 플루오라이드 (LiF) 7Å과 1000 Å 두께의 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다.

[0206] 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 1 Å/sec를 유지하였고, 리튬플루오라이드는 0.2 Å/sec, 알루미늄은 3~7 Å/sec의 증착속도를 유지하였다.

[0207] 상기에서 제조된 유기 발광 소자에 대한 전기적 발광특성을 아래 표 5에 나타내었다.

[0208] 실시예 2

[0209] ITO / ELM200 / NPB / WD02 / Alq₃ / LiF / Al

[0210] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 합성예 2에서 제조한 WD02 화합물을 발광층으로 OLED를 제작하였으며, 전기적 발광특성을 아래 표 5에 나타내었다.

- [0211] **실시예 3**
- [0212] ITO / ELM200 / NPB / WD03 / Alq₃ / LiF / Al
- [0213] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 합성예 3에서 제조한 WD03 화합물을 발광층으로 OLED를 제작하였으며, 전기적 발광특성을 아래 표 5에 나타내었다.
- [0214] **실시예 4**
- [0215] ITO / ELM200 / NPB / WD08 / Alq₃ / LiF / Al
- [0216] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 합성예 8에서 제조한 WD08 화합물을 발광층으로 OLED를 제작하였으며, 전기적 발광특성을 아래 표 5에 나타내었다.
- [0217] **실시예 5**
- [0218] ITO / ELM200 / NPB / WD16 / Alq₃ / LiF / Al
- [0219] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 합성예 16에서 제조한 WD16 화합물을 발광층으로 OLED를 제작하였으며, 전기적 발광특성을 아래 표 5에 나타내었다.
- [0220] **실시예 6**
- [0221] ITO / ELM200 / NPB / WD15 / Alq₃ / LiF / Al
- [0222] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 합성예 15에서 제조한 WD15 화합물을 발광층으로 OLED를 제작하였으며, 전기적 발광특성을 아래 표 5에 나타내었다.
- [0223] **비교예 1**
- [0224] ITO / ELM200 / NPB / EL / Alq₃ / LiF / Al
- [0225] ITO(indium tin oxide)가 1500 Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 피셔사의 세제를 녹인 2차 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. ITO를 30 분간 세척한 후 증류수로 2 회 반복하여 초음파 세척을 10 분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후, 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후, 플라즈마 세정기로 이송시켰다. 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5 분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송시켰다.
- [0226] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 아민 계열의 ELM200을 500Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하였다. 그 위에 정공을 수송하는 물질인 NPB(300Å)를 진공증착한 후, 발광층으로 상기 안트라센 계열의 MADN 화합물을 300Å의 두께로 진공 증착하였으며, 전자수송층으로 Alq₃ 화합물을 400Å의 두께로 진공증착 한 후, 순차적으로 12 Å 두께의 리튬 플루오라이드 (LiF) 7Å과 1000 Å두께의 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다.
- [0227] 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 1 Å/sec를 유지하였고, 리튬플루오라이드는 0.2 Å/sec, 알루미늄은 3~7 Å/sec의 증착속도를 유지하였다.
- [0228] 상기에서 제조된 유기 발광 소자에 대한 전기적 발광특성을 아래 표 5에 나타내었다.

표 5

구분	전류밀도 (mA/cm ²)	색좌표 (x, y)	효율 (cd/A)	수명 (hrs)
실시예 1	20	(0.143, 0.076)	3.36	1200
실시예 2	20	(0.153, 0.112)	4.36	390
실시예 3	20	(0.163, 0.133)	6.71	350
실시예 4	20	(0.151, 0.167)	5.22	400
실시예 5	20	(0.143, 0.128)	6.76	1000
실시예 6	20	(0.162, 0.173)	5.02	380
비교예 1	20	(0.163, 0.124)	3.25	500

[0230] 상기 표 5에서 전류밀도의 단위는 mA/cm², 색좌표의 단위는 CIE 1931 (x, y), 효율은 휘도와 전류밀도를 이용하여 계산하였으며 단위는 cd/A 이고, 수명은 1000nit에서 단위는 hrs이다.

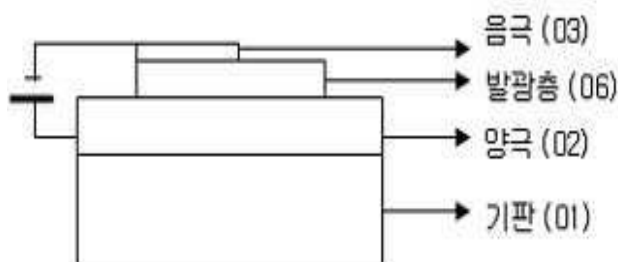
[0231] 상기 표 5의 결과로부터 확인할 수 있는 바와 같이 본 발명에 따른 화학식1로 표현되는 파이렌의 중심체에 메틸기 또는 아릴아민기를 치환하고, 두 개의 결합할 수 있는 할로젠 (디브로모) 위치에 대칭 및 비대칭 구조의 아릴 또는 아릴아민유도체의 치환체를 도입한 화합물 구조는 OLED 박막층 형성으로 이용 가능하며, 발광층으로 사용하여 소자제작 시, 청색 파장 영역에서 발광하며, 색순도와 발광 효율 및 수명 특성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 특히 본 발명에 따른 대칭/비대칭 구조의 아릴/아릴아민 유도체를 사용한 실시예 1 내지 6은 비교예 1의 안트라센 화합물에 비하여 매우 월등하게 향상된 색순도와 발광효율 및 수명 특성을 보여주고 있음을 확인할 수 있다.

산업상 이용가능성

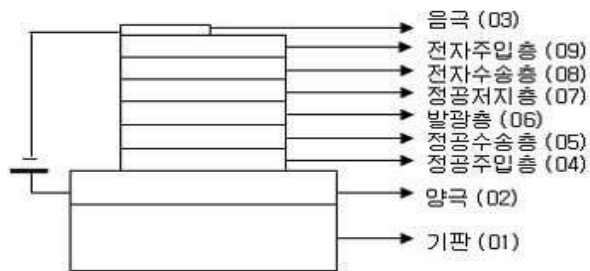
[0232] 이상 구체적으로 설명한 바와 같이, 본 발명의 파이렌 유도체를 이용한 OLED 소자는 발광 효율과 수명이 높고, 또한 청색 발광이 얻어진다. 이 때문에, 실용성이 높은 OLED로서 매우 산업적으로 유용하다. 본 발명의 OLED는 평면 패널 디스플레이, 평면 발광체, 조명용 면발광 OLED의 발광체, flexible 발광체, 복사기, 프린터, LCD 백라이트 또는 계량기류 등의 광원, 디스플레이판, 표시등 등에 적합하게 이용할 수 있다.

도면

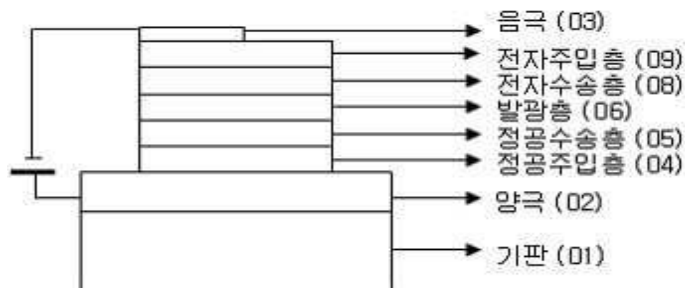
도면1



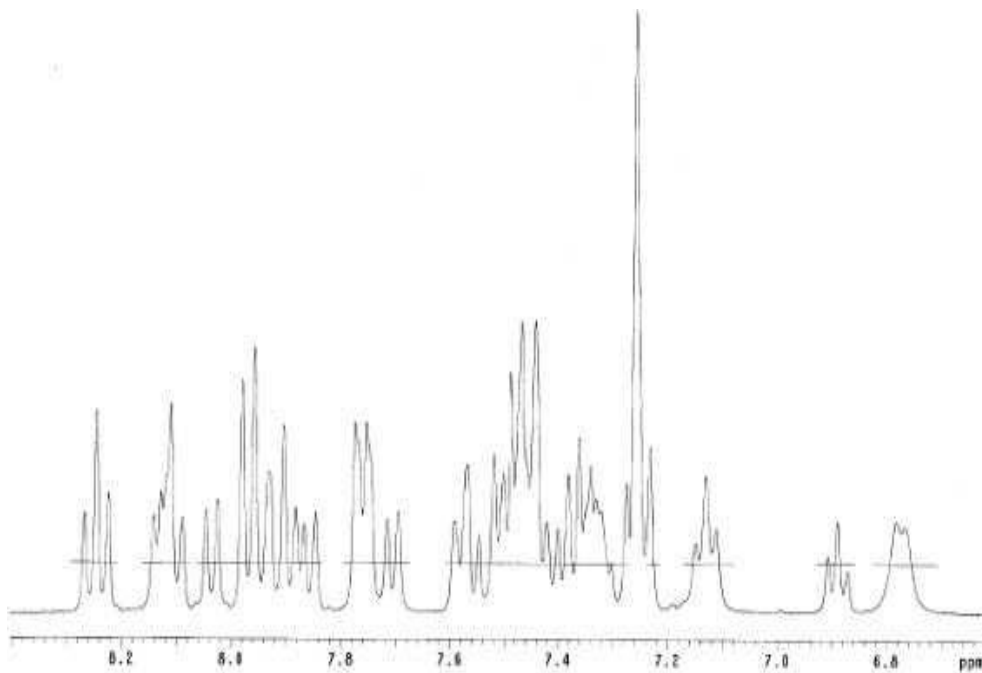
도면2



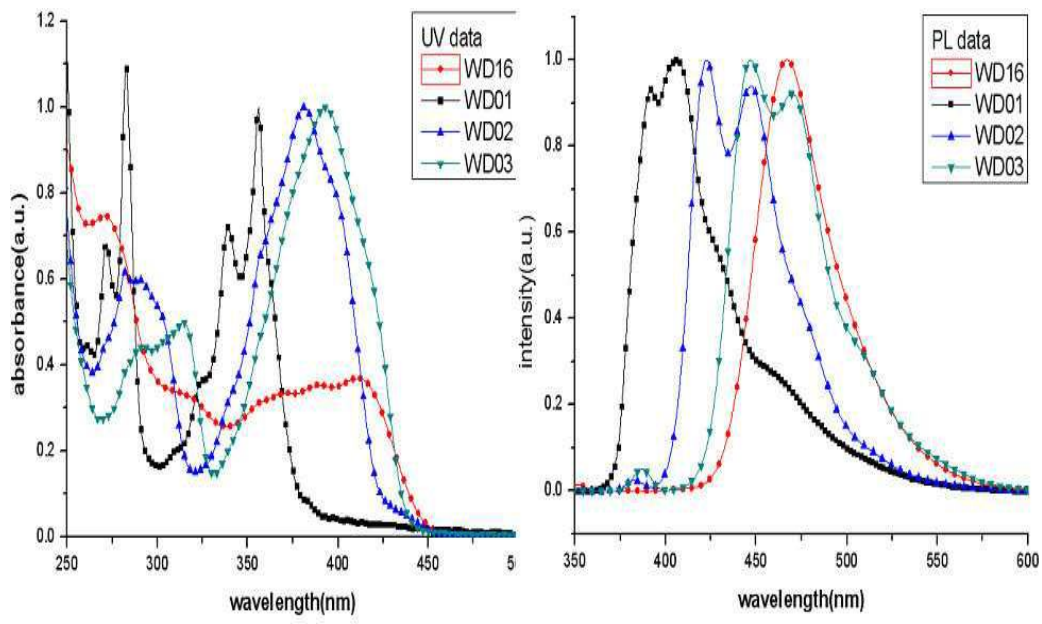
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	用于有机电致发光器件的有机化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020120043878A	公开(公告)日	2012-05-07
申请号	KR1020100105147	申请日	2010-10-27
[标]申请(专利权)人(译)	WITHEI材料		
申请(专利权)人(译)	(注) widel材料		
[标]发明人	SHIN SEON HO 신선호 SHIM NA YOUNG 심나영		
发明人	신선호 심나영		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07C211/61 H01L51/006 C09K2211/1011		
代理人(译)	云Gyeonghyeon		
其他公开文献	KR101334204B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供茈化合物，具有优异的化学结构热稳定性和优异的发光效率，可用作有机电致发光器件中的发光材料。组成：茈化合物为化学式1.化学式1，Ar1或Ar2彼此相同或不同，并且分别选自氢，取代或未取代的C1-40烷基，取代或未取代的C2-40烯基，取代或未取代的C2-40炔基，取代或未取代的C3-40环烷基，取代的或未取代的C3-40环杂烷基，取代或未取代的C6-40芳基，和取代或未取代的C5-40杂芳基，Y选自卤素，C1-25甲基，三甲基，苯基，联苯，萘，蒽，苝，氨基，和胺。
COPYRIGHT KIPO 2012

