



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월28일
(11) 등록번호 10-1334204
(24) 등록일자 2013년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0105147
(22) 출원일자 2010년10월27일
심사청구일자 2010년10월27일
(65) 공개번호 10-2012-0043878
(43) 공개일자 2012년05월07일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070093401 A
W02005115950 A1

(73) 특허권자
(주)위텔소재
서울특별시 성북구 안암로 145, 자연계캠퍼스 산
학관 308호 (안암동5가, 고려대학교)
(72) 발명자
신선호
전라북도 전주시 덕진구 덕진동 휴먼빌아파트 50
3동 1202호
심나영
서울특별시 강남구 삼성로 649, 상아2차 아파트
2동 1011호 (삼성동)
(74) 대리인
윤경현

전체 청구항 수 : 총 15 항

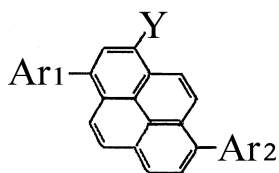
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 신규한 파이렌 화합물과, 상기 파이렌 화합물의 제조방법 및 상기 파이렌 화합물을 이용한 유기발광소자

(57) 요약

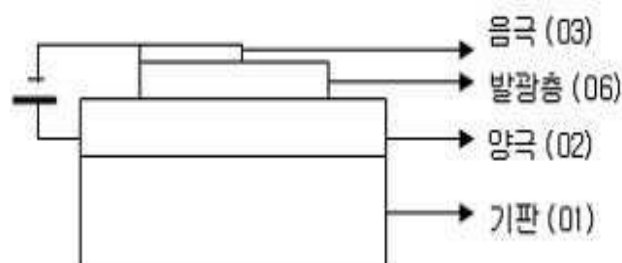
본 발명은 유기발광다이오드(OLED)의 신규한 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 유기전자소자에 관한 것이다.

[화학식 1]



(단, 상기 식에서, Ar₁ 은 페닐, 나프탈렌, 아릴아민, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이고; Ar₂ 는 페닐, 나프탈렌, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이고; Y는 메틸, 페닐, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이며, 다만, 상기 Y가 페닐 또는 아민일 경우, 상기 Ar₁ 과 Ar₂ 는 동시에 페닐 또는 아민인 것을 제외한다.)

대표도 - 도1

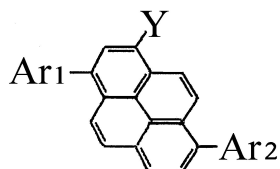


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물:

[화학식 1]



단, 상기 식에서, Ar₁ 은 페닐, 나프탈렌, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이고,

Ar₂ 는 페닐, 나프탈렌, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이고,

Y는 메틸, 페닐, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이며, 다만, 상기 Y가 페닐 또는 아민 일 경우, 상기 Ar₁ 과 Ar₂ 는 동시에 페닐 또는 아민인 것을 제외한다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 3-메틸-1,6-디페닐피렌 인 것을 특징으로 한 파이렌 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 3-메틸-N1,N1,N6,N6-테트라페닐피렌-1,6-디아민 인 것을 특징으로 한 파이렌 화합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 3-메틸-1,6-디(나프탈렌-1-yl)피렌 인 것을 특징으로 한 파이렌 화합물.

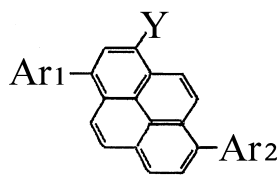
청구항 5

삭제

청구항 6

하기 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조 방법으로써,

[화학식 1]



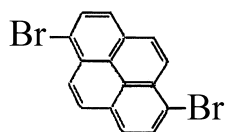
(단, 상기 식에서, Ar₁ 은 페닐, 나프탈렌, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이고; Ar₂ 는 페닐, 나프탈렌, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이고; Y는 메틸, 페닐, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이며, 다만, 상기 Y가 페닐 또는 아민일 경우, 상기 Ar₁ 과 Ar₂ 는 동시에 페닐 또는 아민인 것을 제외한다.)

상기 화학식(A)의 화합물을 치환반응시켜 하기 화학식(B)로 표시되는 1,6-디브로모 요오드 화합물을 합성하는 제1 단계;

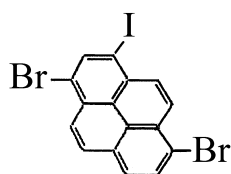
상기 화학식(B)의 1,6-디브로모 요오드 화합물을 치환기 Y를 반응시켜 하기 화학식(C)로 표시되는 1,6-디브로모 화합물을 합성하는 제2 단계; 및

상기 화학식(C)의 1,6-디브로모 화합물과 치환기 Ar₁ 및 Ar₂ 를 반응시키는 제3 단계; 를 포함하는 상기 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조방법.

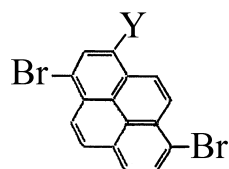
[화학식 A]



[화학식 B]



[화학식 C]

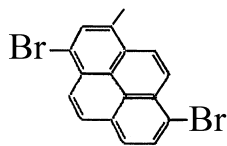


청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 제2 단계는 상기 화학식(B)의 1,6-디브로모 요오드 화합물을 치환기 Y로서 메틸레이션 반응시켜서 하기 화학식(D)로 표시되는 화합물을 합성하는 것을 특징으로 하는 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조방법.

[화학식 D]

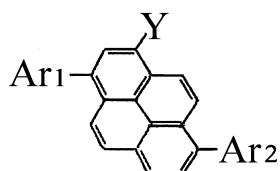


청구항 8

제 1전극, 제 2전극 및 이들 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하며,

상기 유기물층은 적어도 1층 이상이 하기 화학식 1의 파이렌 화합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 한 유기발광소자.

[화학식 1]



(단, 상기 식에서, Ar₁ 은 페닐, 나프탈렌, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이고; Ar₂ 는 페닐, 나프탈렌, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이고; Y는 메틸, 페닐, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이며, 다만, 상기 Y가 페닐 또는 아민일 경우, 상기 Ar₁ 과 Ar₂ 는 동시에 페닐 또는 아민인 것을 제외한다.)

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 정공저지층 및 전자수송층을 포함하고 있으며,

상기 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층 및 전자수송층은 한 개 또는 두 개 층이 생략되는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 유기물층은 정공주입층 또는 정공수송층을 포함하고 있으며,

상기 정공주입층 또는 정공수송층은 상기 화학식 1의 파이렌 화합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 한 유기발광소자.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층을 포함하고 있으며,

상기 발광층은 상기 화학식 1의 파이렌 화합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 한 유기발광소자.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 유기물층은 전자주입층 또는 전자수송층을 포함하고 있으며,

상기 전자주입층 또는 전자수송층은 상기 화학식 1의 파이렌 화합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 한 유기발광소자.

청구항 13

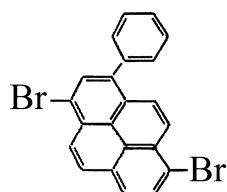
삭제

청구항 14

제 6 항에 있어서,

상기 제 2단계는 상기 화학식(B)의 1,6-디브로모 요오드 화합물을 치환기 Y로서 스즈키 커플링 반응시켜 하기 화학식(E)로 표시되는 화합물을 합성하는 것을 특징으로 한 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조 방법.

[화학식 E]

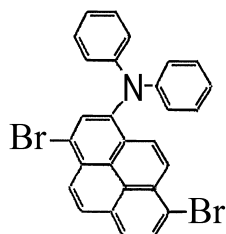


청구항 15

제 6 항에 있어서,

상기 제 2단계는 상기 화학식(B)의 1,6-디브로모 요오드 화합물을 치환기 Y로서 아미네이션 반응시켜 하기 화학식(F)로 표시되는 화합물을 합성하는 것을 특징으로 한 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조 방법.

[화학식 F]



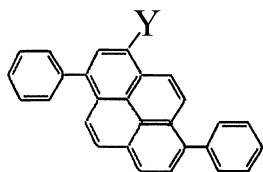
청구항 16

제 6 항에 있어서,

상기 제 3단계는 상기 화학식(C)의 화합물을 치환기 Ar₁ 과 Ar₂ 로서 스즈키 커플링 반응시켜 하기 화학식(G)로

표시되는 화합물을 합성하는 것을 특징으로 한 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조 방법.

[화학식 G]



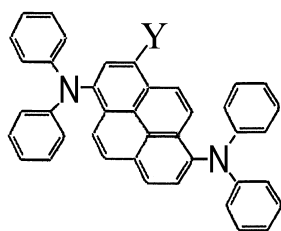
(상기 식에서, Y는 메틸, 또는 아민기 중의 어느 하나이다.)

청구항 17

제 6 항에 있어서,

상기 제 3단계는 상기 화학식(C)의 화합물을 치환기 Ar_1 과 Ar_2 로서 아미네이션 반응시켜 하기 화학식(I)로 표시되는 화합물을 합성하는 것을 특징으로 한 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조 방법.

[화학식 I]



(상기 식에서, Y는 메틸, 또는 페닐기 중의 어느 하나이다.)

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 방향족 화합물로서 발광효율이 높고 휘도의 반감 수명이 긴 유기 전기발광 재료에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 청색 발광효율이 높은 신규의 파이렌 화합물, 상기 신규의 파이렌 화합물을 제조하는 방법, 그리고 상기 신규의 파이렌 화합물을 포함한 유기발광소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

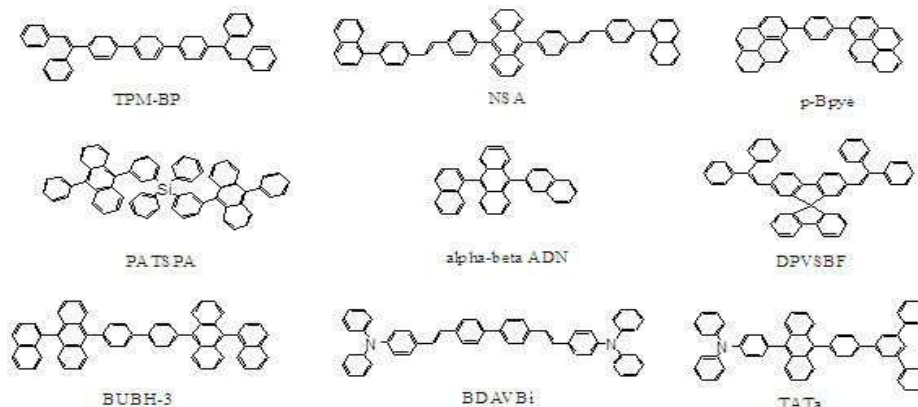
최근, 미디어 매체 및 디스플레이 산업의 발달이 가속화됨에 따라, 고성능 기능을 갖는 디스플레이 소자가 요구되고 있다. 디스플레이 소자는 일반적으로 발광형 디스플레이 소자와 비발광형 디스플레이 소자로 나눌 수 있으며, 발광형 디스플레이 소자로서는 음극선관(CRT), 발광 다이오드(LED) 등이 있고, 비발광형 디스플레이 소자로서는 액정 디스플레이 소자(LCD) 등이 있다. 디스플레이 소자의 기본적인 성능을 나타내는 기준은 구동전압, 소비전력, 효율, 휘도, 콘트라스트, 응답시간, 수명, 디스플레이색(색좌표) 및 색순도 등이 있다. 비발광형 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 쉬트 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] 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(1m/W)을 요구한다.

[0011] WOLED는 기존의 다양한 조명기술 및 제품과 경쟁하며, 면광원으로서 입지를 확보하기 위해서는 무엇보다도 발광 효율의 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.

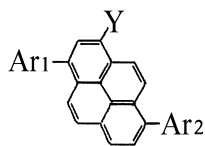
[0014] 또한 본 발명은 파이렌 화합물 제조방법을 제공한다.

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

과제의 해결 수단

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

[0017] [화학식 1]



[0018]

[0019] 상기 식에서, Ar₁ 은 페닐, 나프탈렌, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이고,

[0020] Ar₂ 는 페닐, 나프탈렌, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이고,

[0021] Y는 메틸, 페닐, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이며, 다만, 상기의 Y가 페닐 또는 아민일 경우, 상기 Ar₁ 과 Ar₂ 는 동시에 페닐 또는 아민인 것을 제외한다.

[0022] 본 발명의 다른 일 측면은 하기 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 의한 하기 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조방법은,

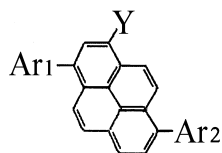
[0023] 하기 화학식(A)로 표시되는 화합물에 첨가반응을 시켜 하기 화학식(B)로 표시되는 화합물을 합성하는 제1 단계;

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

화합물을 합성하는 제2 단계; 및

[0025] 상기 화학식(C)로 표시되는 할로젠 화합물과 치환기 Ar_1 및 Ar_2 를 스즈키 커플링, 또는 아미네이션 반응시켜 하기 화학식 1의 화합물을 제조하는 제3 단계; 를 포함하고 있다.

[0026] [화학식 1]



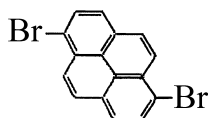
[0027]

[0028] 상기 식에서, Ar_1 은 페닐, 나프탈렌, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이고,

[0029] Ar_2 는 페닐, 나프탈렌, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이고,

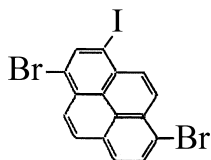
[0030] Y는 메틸, 페닐, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이며, 다만, 상기 Y가 페닐 또는 아민일 경우, 상기 Ar_1 과 Ar_2 는 동시에 페닐 또는 아민인 것을 제외한다.

[0031] [화학식 A]



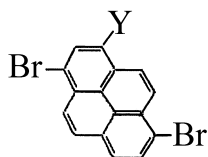
[0032]

[0033] [화학식 B]



[0034]

[0035] [화학식 C]



[0036]

[0037] 본 발명의 다른 일 측면은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기발광소자를 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.

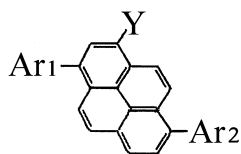
도면의 간단한 설명

- [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 은 페닐, 나프탈렌, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이고,
- [0044] Ar₂ 는 페닐, 나프탈렌, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이고,
- [0045] Y는 메틸, 페닐, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이며, 다만, 상기 Y가 페닐 또는 아민 일 경우, 상기 Ar₁ 과 Ar₂ 는 동시에 페닐 또는 아민인 것을 제외한다.
- [0046] 삭제
- [0047] 삭제
- [0048] 삭제
- [0049] 삭제
- [0050] 삭제
- [0051] 삭제
- [0052] 삭제
- [0053] 삭제

[0054] 삭제

[0055] 삭제

[0056] 삭제

[0057] 삭제

[0058] 삭제

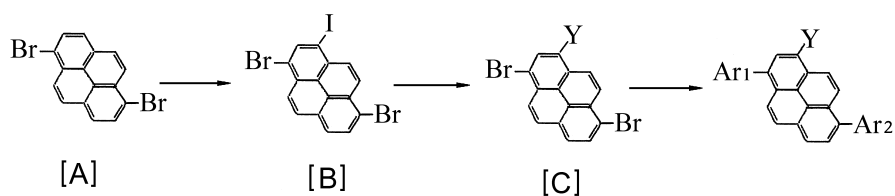
[0059] 삭제

[0060] 삭제

[0061] 삭제

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

[0063] [반응식 1]



[0064]

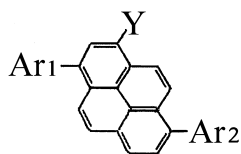
[0065] 본 발명은, 일 구현에 따르면, 상기 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 의한 상기 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조방법은,

[0066] 하기 화학식(A)로 표시되는 화합물에 요오드화 반응을 시켜 하기 화학식(B)로 표시되는 화합물을 합성하는 제1 단계;

[0067] 상기 화학식(B)로부터 알킬레이션, 스즈키 커플링, 올만 및 아미네이션 반응을 시켜 하기 Y로 표시되는 화학식(C)의 화합물을 합성하는 제2 단계; 및

[0068] 상기 화학식(C)로 표시되는 브로모 화합물과 치환기 Ar₁ 및 Ar₂를 스즈키 커플링, 또는 아미네이션 반응시켜 하기 화학식 1의 화합물을 제조하는 제3 단계; 를 포함하고 있다.

[0069] [화학식 1]



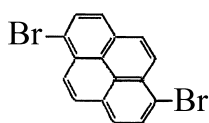
[0070]

[0071] 상기 식에서, Ar₁ 은 페닐, 나프탈렌, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이고,

[0072] Ar₂ 는 페닐, 나프탈렌, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이고,

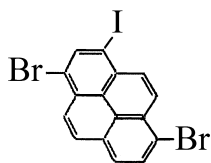
[0073] Y는 메틸, 페닐, 그리고 아민기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나이며, 다만, 상기 Y가 페닐 또는 아민 일 경우, 상기 Ar₁ 과 Ar₂ 는 동시에 페닐 또는 아민인 것을 제외한다.

[0074] [화학식 A]



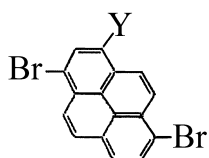
[0075]

[0076] [화학식 B]



[0077]

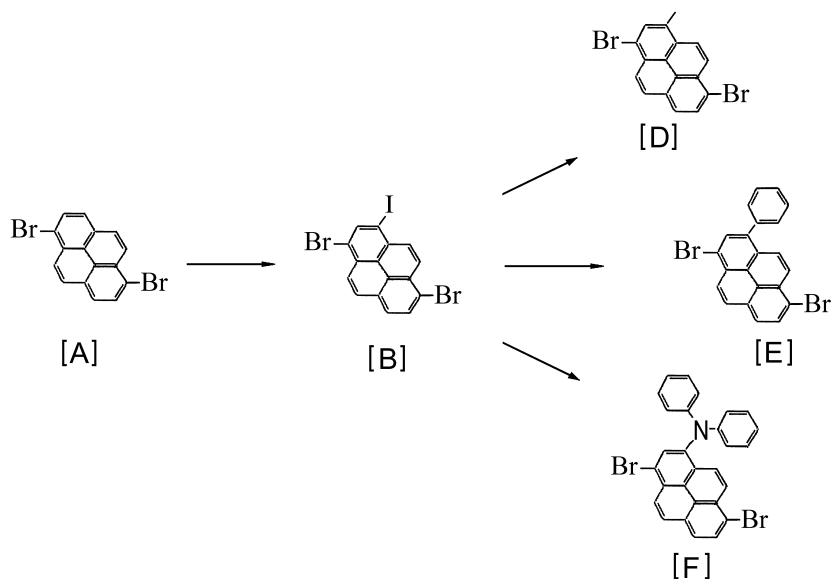
[0078] [화학식 C]



[0079]

[0080] 본 발명에 있어서, 일 구현예에 따르면, 상기 화합물(C)는 하기 화합물(D), 하기 화합물(E), 그리고 하기 화합물(F)로 각각 구체화될 수 있으며, 상기 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물의 제조방법은 하기 반응식 2로 표시될 수 있다. 이때, 상기 치환기 Y는 각각 메틸기, 페닐기, 그리고 아민기로 구체화되었음을 보여주고 있다.

[0081] [반응식 2]



[0082]

[0083] 본 발명은 상기 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조 방법을 제공하며, 이는

[0084] 상기 화학식(A)의 화합물을 요오드화 반응시켜 화합물(B)를 수득하는 제1 단계를 수행하고;

[0085] 상기 화합물(B)를 메틸레이션 반응시켜서 화합물(D)로 표시되는 화합물을 얻거나,

[0086] 상기 화합물(B)를 스즈키 커플링 반응시켜서 화합물(E)로 표시되는 화합물을 얻거나,

[0087] 상기 화합물(B)를 아미네이션 반응시켜서 화합물(F)로 표시되는 화합물을 얻는 제2 단계를 수행한다.

[0088] 본 발명에 의한 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조방법을 각 단계별로 구체적으로 설명하면 아래와 같다.

[0089] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 제1 단계를 구체적으로 설명하면, 상기 화학식(B)로 표시되는 화합물은 화학식(A)로 표시되는 화합물을 요오드화 반응시켜서 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 15시간이며, 바람직하게는 12시간이다.

[0090] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 제2 단계를 구체적으로 설명하면, 상기 화학식(D)로 표시되는 화합물은 화학식(B)로 표시되는 화합물을 메틸기 치환반응으로 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 K₂CO₃, Na₂CO₃이 바람직하다. 촉매로는 Pd(PPh₃)₄, Pd₂(dba)₃, Pd(dba)₂이 사용되며, 트리메틸보록신과 반응시킨다. 반응시간은 10시간 내지 15시간이며, 바람직하게는 12시간이 좋다.

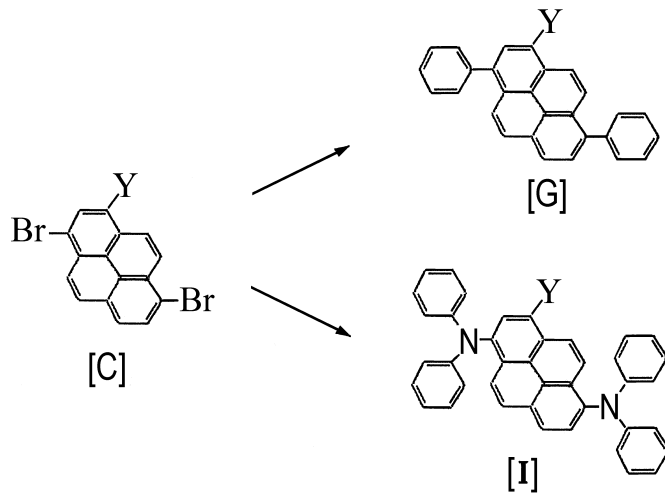
[0091] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 제2 단계의 다른 실시예를 구체적으로 설명하면, 상기 화학식(E)로 표시되는 화합물은 화학식(B)로 표시되는 화합물에 페닐기를 도입하는 반응으로 얻을 수 있다. 이때, 반응 온도는 100℃ 내지 140℃ 온도범위에서 시행하며, 좀 더 바람직하게는 120℃가 좋다. 반응 용매로는 THF, DMF, 1,4-다이옥신(1,4-dioxane), 벤젠, 톨루엔 등이 사용되며, 바람직하게는 톨루엔 등이다. 염기로는 카보네이트 종류가 사용되며, 특히 K₂CO₃, Na₂CO₃이 바람직하다. 촉매로는 Pd(PPh₃)₄, Pd₂(dba)₃, Pd(dba)₂이 사용되며, 페닐 붕산(phenylboronic acid)과 반응시킨다. 반응시간은 6시간 내지 10시간이며, 바람직하게는 8시간이 좋다.

[0092] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 제2 단계의 다른 실시예를 구체적으로 설명하면, 상기 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 18시간이며, 바람직하게는 14시간이 좋다.

[0093] 본 발명은, 일 구현예에 따르면, 상기 화합물(C)로 표현되는 화합물을 하기의 반응식 3으로 표시되는 방법으로 반응시키는 제3 단계를 포함하고 있다

[0094] [반응식 3]



[0095]

[0096] 본 발명은, 상기 화학식 1의 파이렌 화합물의 제조 방법으로써, 아래와 같이 제3 단계를 수행하게 되며, 이는

[0097] 상기 화학식(C)로 표시되는 화합물을 스즈키 커플링 반응시켜서 화학식(G)의 화합물을 얻거나;

[0098] 삭제

[0099] 상기 화학식(C)로 표시되는 화합물을 아미네이션 반응시켜서 화학식(I)의 화합물을 수득하게 된다.

[0100] 본 발명에 의한 상기 제3 단계의 제조방법을 구체적으로 설명하면 아래와 같다.

[0101] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 제3 단계의 실시예를 구체적으로 설명하면, 상기 3단계 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 K_2CO_3 이 바람직하다. 촉매로는 $Pd(PPh_3)_4$, $Pd_2(dba)_3$, $Pd(dba)_2$ 이 사용되며 바람직하게는 $Pd(PPh_3)_4$ 이며 페닐 붕산(phenylboronic acid)과 반응시킨다. 반응시간은 12시간 내지 36시간이며, 바람직하게는 24시간이 좋다.

[0102] 삭제

[0103] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 제3 단계의 다른 실시예를 구체적으로 설명하면, 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 $NaO-tBu$ 이 바람직하다. 촉매로는 팔라듐과 $P(t-Bu)_3$ 이 사용되며, 디페닐 아민(diphenylamine)과 반응시킨다. 반응시간은 12시간 내지 36시간이며, 바람직하게는 24시간이 좋다.

[0104] 삭제

- [0105] 본 발명은 상기 화학식 1의 파이렌 화합물을 이용한 유기발광소자를 제공한다. 본 발명에 의한 유기발광소자는 상기 화학식 1의 파이렌 화합물을 이용하여 한 층 이상의 유기물층을 형성하여 제조될 수 있다. 본 발명은 상기 화학식 1의 파이렌 화합물을 이용하여 발광층을 형성하는 것을 제외하고는, 통상의 유기발광소자의 제조방법 및 재료에 의하여 제조될 수 있다.
- [0106] 본 발명의 유기발광소자는 제 1전극, 제 2전극 및 이들 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 유기물층 중 적어도 1층 이상이 본 발명의 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물을 포함한다.
- [0107] 또한, 본 발명의 유기발광소자에서 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 유기발광소자에서 유기물층은 정공층, 발광층, 또는 전자층을 포함하고, 상기 정공층, 발광층, 또는 전자층이 본 발명의 화학식 1로 표시되는 파이렌 화합물을 포함할 수 있다.
- [0109] 본 발명의 유기발광소자는 유기물을 이용한 발광소자(OLED)를 의미하며, 유기태양전지(OSC), 전자종이(e-Paper), 유기감광체(OPC), 또는 유기트랜지스터(OTFT)를 포함할 수 있다.
- [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 유기발광소자 중 유기물층은 1층으로 이루어진 단층 구조일 수도 있으나, 발광층을 포함하는 2층 이상의 다층구조일 수도 있다. 본 발명의 유기발광소자 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, 유기발광소자의 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 유기발광소자의 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 물

질의 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 접착력이 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.

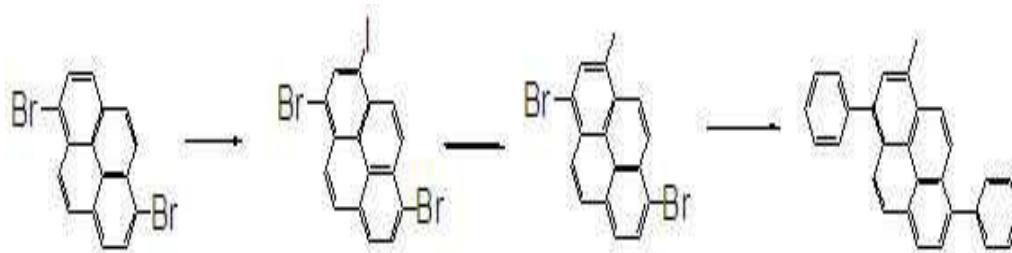
[0121] 정공저지층 물질로는 발광의 HOMO 값보다 큰 물질이 적합하다. 또한 화학 구조적으로 열적 안정성이 높은 물질이 적합하다. 구체적인 예로 TPBi와 BCP가 주로 이용되며, CBP와 PBD 및 PTCBI, BPhen 등이 사용될 수 있으며, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[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, 본 발명의 바람직한 구체적인 실시형태를 제공한다. 본 발명에 의한 파이렌 화합물의 제조에 대해서는 <<합성예>>로 표기하고, 상기 파이렌 화합물의 범위에 속하지 않으면서 그에 비교되는 화합물의 제조에 대해서는 <<비교합성예>>의 형식으로 표기하며, 본 발명에 의한 유기발광소자에 대해서는 <<실시예>>의 형태로, 그에 대응되는 유기발광소자에 대해서는 <<비교실시예>>의 형태로 표기하기로 한다. 첨부된 도 4와 도 5는 상기 <<합성예>> 및 상기 <<비교합성예>>에 의하여 제조된 화합물들 중에서, 대표적인 몇몇 화합물들에 대한 화학적 성질을 측정하여 나타낸 데이터의 예시도이다. 하기의 <<합성예>> 및 <<실시예>>는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0125] << 합성에 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 분리하고 톨루엔에서 분별결정화 하여 1,6-디브로모-3-요오드피렌(1,6-dibromo-3-iodopyrene)을 0.61g(42%) 얻었다.

[0129] ¹H-NMR(CDCl₃, ppm) : 8.62(s, 1H), 8.45(d, 1H), 8.27(d, 1H), 8.15(m, 4H)

[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 K₂CO₃ 1.67g(12.03mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.46g(0.40mmol), 1,4-다이옥신 20mL와 트리메틸보록신(Trimethylboroxine) 0.57mL(4.01mmol)를 플라스크에 넣고 질소 분위기에서 110℃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.

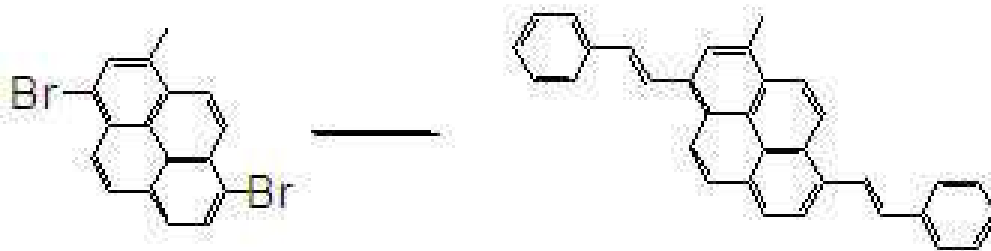
[0132] ¹H-NMR(CDCl₃, ppm) : 8.54(s, 1H), 8.45(d, 1H), 8.29(d, 1H) 8.17(m, 4H), 2.87(s,3H)

[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), Pd(PPh₃)₄ 0.095g(0.082mmol), K₂CO₃ 6.795g(49.20mmol), 톨루엔 120ml를 넣고 완전히 녹은 다음, 톨루엔 30ml 녹인 페닐붕산(phenylboronic acid) 1.0g(8.20mmol)을 천천히 넣어주고 120℃에서 24시간동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온으로 냉각시킨 후 2N HCl을 넣어준다. DCM으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 CHCl₃와 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] ¹H-NMR(CDCl₃, ppm) : 8.54(s, 1H), 8.45(d, 1H), 8.39(d, 1H) 8.28(m, 4H), 8.07(m, 4H), 8.02(m, 4H), 7.94(m, 2H), 2.87(s,3H)

[0136] << 비교합성예 1 >>: 화합물 WD02의 제조



[0137]

[0138] 1). 1,6-디브로모-3-요오드피렌(1,6-dibromo-3-iodopyrene) 합성

상기 합성예 1의 1).과 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

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

상기 합성예 1의 2).와 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

3). 3-메틸-1,6-di(E)-스티릴피렌 (2-2)의 합성

[0139]

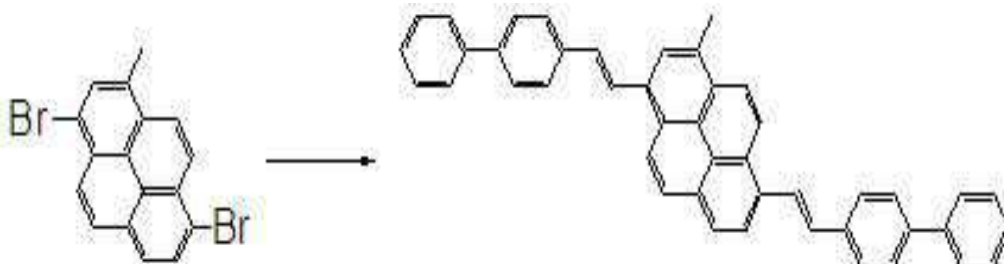
250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 2g(5.35mmol), 트리스(2-메틸페닐)포스핀 0.41g(1.35mmol), 트리에틸아민(triethylamine) 0.47ml(3.31mmol)과 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.06g(0.27mmol)과 DMF 60ml를 넣고 30분간 교반시킨 후, 스티렌 1.84ml(16.02mmol)을 천천히 넣어주고 140℃에서 12시간 동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후 2N HCl을 넣어준다. DCM으로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 CHCl_3 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]

<< 비교합성예 2 >> : 화합물 WD03의 제조



[0142]

[0143] 1). 1,6-디브로모-3-요오드피렌(1,6-dibromo-3-iodopyrene) 합성

상기 합성예 1의 1).과 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

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

상기 합성예 1의 2).와 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

3). 1,6-디[2-디페닐-4-일(y1)-비닐]-3-메틸피렌의 합성

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℃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] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}) : 8.58(\text{s}, 1\text{H}), 8.47(\text{d}, 1\text{H}), 8.40(\text{d}, 1\text{H}), 8.27(\text{m}, 4\text{H}), 8.16(\text{m}, 4\text{H}), 8.14(\text{m}, 4\text{H}), 8.06(\text{m}, 1\text{H}), 7.72(\text{m}, 4\text{H}), 7.41(\text{m}, 1\text{H}), 2.76(\text{s}, 3\text{H})$

[0145] 삭제

[0146] 삭제

[0147] 삭제

[0148] 삭제

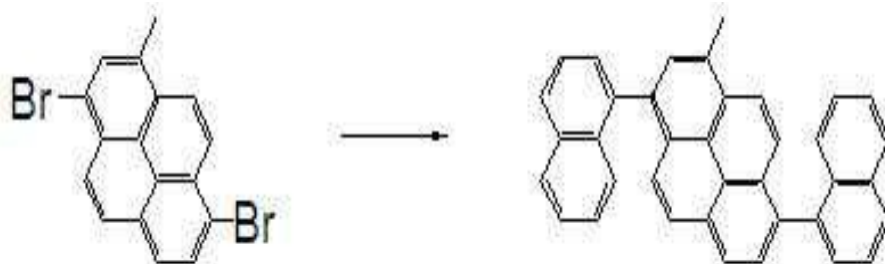
[0149] 삭제

[0150] 삭제

[0151] 삭제

[0152] 삭제

[0153] << 합성예 2 >> : 화합물 WD06의 제조



[0154]

[0155] 1). 1,6-디브로모-3-요오드피렌(1,6-dibromo-3-iodopyrene) 합성

상기 합성예 1의 1).과 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

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

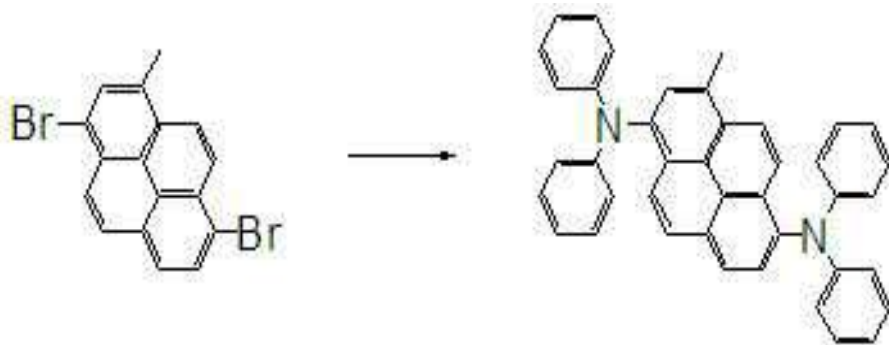
상기 합성예 1의 2).와 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

3). 3-메틸-1,6-디(나프탈렌-1-yl)피렌 합성

[0156] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 1.54g(4.10mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.10g(0.08mmol), K_2CO_3 6.80g(49.20mmol), 톨루엔 120ml를 넣고 완전히 녹인 다음, 톨루엔 30ml에 녹인 나프탈렌-1-일(yl)붕산 1.4g(8.20mmol)을 천천히 넣어주고 120°C 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.

[0157] << 합성에 3 >> : 화합물 WD07의 제조



[0158]

[0159] 1). 1,6-디브로모-3-요오드피렌(1,6-dibromo-3-iodopyrene) 합성

상기 합성에 1의 1).과 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

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

상기 합성에 1의 2).와 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

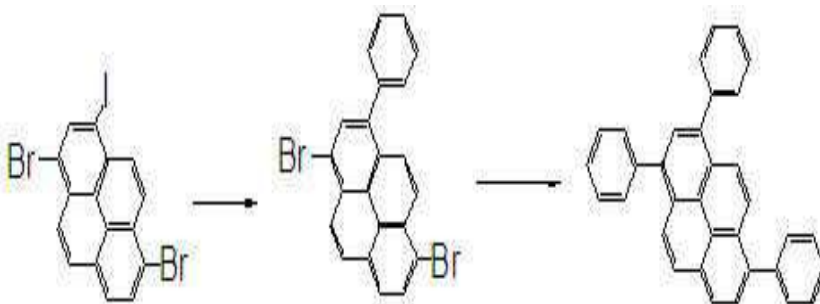
3). 3-메틸-N1,N1,N6,N6-테트라페닐피렌-1,6-디아민 합성

[0160]

250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 1.54g(4.10mmol), 디페닐아민 1.53g (8.2mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.14g(0.15mmol), $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 0.095g(0.47mmol), NaO-tBu 0.90g(9.40mmol)와 톨루엔 120ml를 넣고 120℃에서 24 시간동안 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]

<< 비교합성에 3 >> : 화합물 WD08의 제조



[0162]

[0163] 1). 1,6-디브로모-3-요오드피렌(1,6-dibromo-3-iodopyrene) 합성

상기 합성에 1의 1).과 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

2). 1,6-디브로모-3-페닐피렌 합성

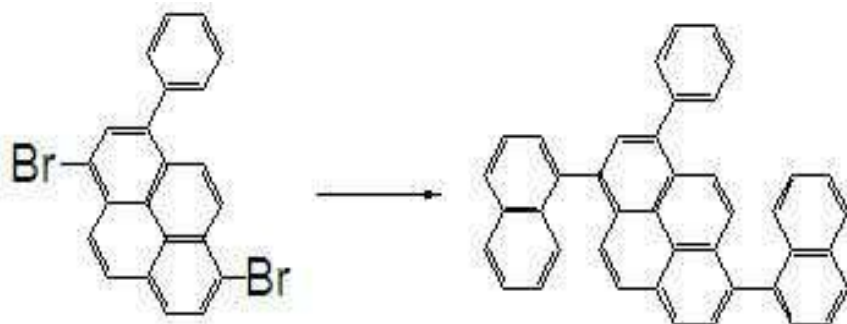
[0164]

250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-요오드피렌 1.00g(2.06mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 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] 3). 1,3,6-트리페닐피렌 합성

[0166] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 1.00g(2.3mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 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] << 합성예 4 >>: 화합물 WD09의 제조



[0168] 1). 1,6-디브로모-3-요오드피렌(1,6-dibromo-3-iodopyrene) 합성

[0169] 상기 합성예 1의 1).과 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

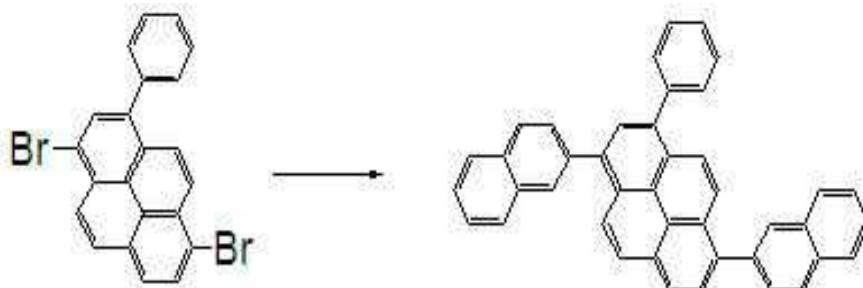
2). 1,6-디브로모-3-페닐피렌 합성

상기 비교합성예 3의 2).와 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

3). 3-페닐-1,6-디(나프탈렌-1-yl)피렌 합성

250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 1.00g(2.3mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 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 침전물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 0.919g(75.6%)을 수득하였다.

[0170] << 합성예 5 >>: 화합물 WD10의 제조



[0171] 1). 1,6-디브로모-3-요오드피렌(1,6-dibromo-3-iodopyrene) 합성

[0172] 상기 합성예 1의 1).과 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

2). 1,6-디브로모-3-페닐피렌 합성

상기 합성에 4의 2).와 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

3). 3-페닐-1,6-디(나프탈렌-2-yl)피렌 합성

250ml 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 1.00g(2.3mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 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 침전 물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 0.961g(79.1%)을 수득하였다.

[0173] 삭제

[0174] 삭제

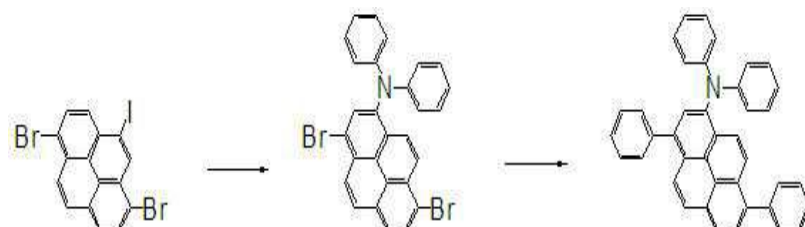
[0175] 삭제

[0176] 삭제

[0177] 삭제

[0178] 삭제

[0179] << 합성에 6 >> : 화합물 WD13의 제조



[0180]

[0181] 1). 1,6-디브로모-3-요오드피렌(1,6-dibromo-3-iodopyrene) 합성

상기 합성에 1의 1).과 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

2). 1,6-디브로모-N,N-디페닐피렌-3-아민 합성

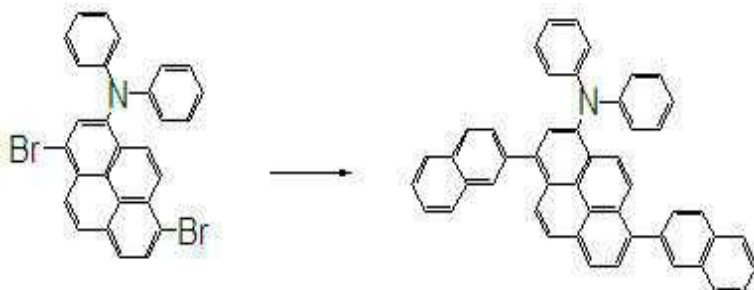
[0182] 250ml 플라스크에 1,6-디브로모피렌-3-아민 3.0g(8.12mmol), 디페닐아민 0.625g (3.69mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.15g(0.164mmol)와 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 0.067g(0.330mmol), 그리고 NaO-tBu 0.475g(4.94mmol), 톨루엔 60ml를 넣고 완전히 녹인 다음, 110℃에서 14시간동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후, EA로 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 THF와 MeOH를 이용하여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

[0183] 3). 1,6-디페닐-N,N-디페닐피렌-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 천

천히 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] << 합성에 7 >>: 화합물 WD14의 제조



- [0186]
- [0187] 1). 1,6-디브로모-3-요오드피렌(1,6-dibromo-3-iodopyrene) 합성

상기 합성에 1의 1).과 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

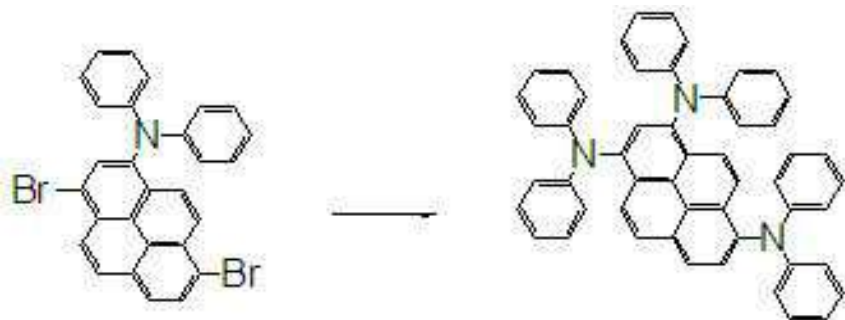
- 2). 1,6-디브로모-N,N-디페닐피렌-3-아민 합성

상기 합성에 6의 2).와 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

- 3). 1,6-디(나프탈렌-2-일(y1))-N,N-디페닐피렌-3-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] << 비교합성에 4 >> : 화합물 WD15의 제조



- [0190]
- [0191] 1). 1,6-디브로모-3-요오드피렌(1,6-dibromo-3-iodopyrene) 합성

상기 합성에 1의 1).과 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

- 2). 1,6-디브로모-N,N-디페닐피렌-3-아민 합성

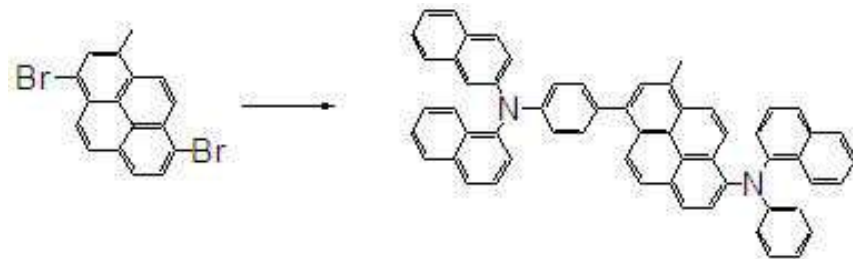
상기 합성에 6의 2).와 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

- 3). 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 $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ 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 CHCl₃와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 0.56g(56.5%)을 수득하였다.

<< 합성에 8 >> : 화합물 WD16의 제조



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

상기 합성에 1의 1).과 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

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

상기 합성에 1의 2).와 동일한 방식으로 수행하여 표제 화합물을 얻었다.

3). N-(4-(6-브로모-3-메틸피렌-1-일(y1))페닐)-N-(나프탈렌-1-일(y1))나프탈렌-2-아민

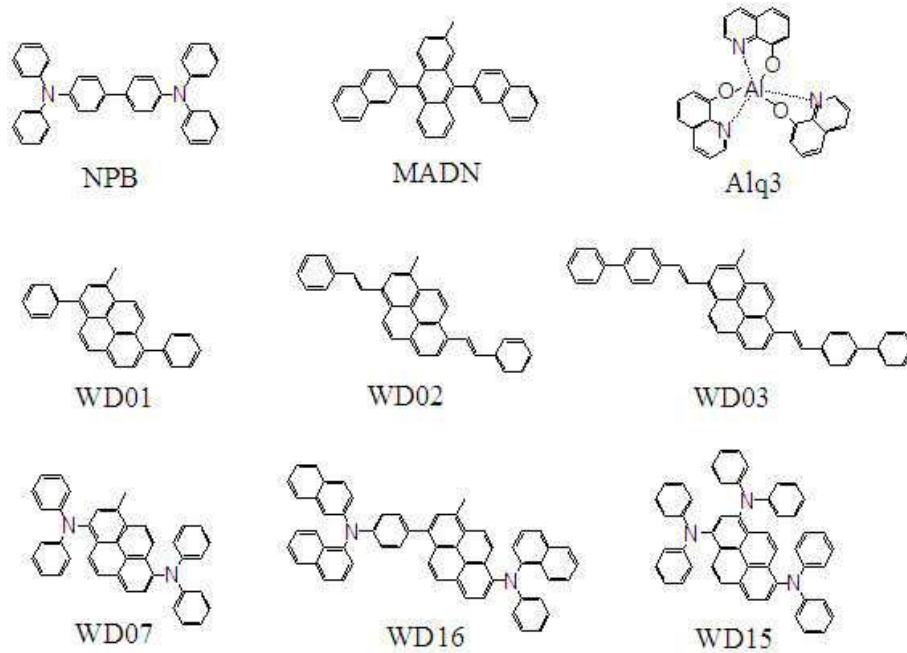
2L 플라스크에 1,6-디브로모-3-메틸피렌 34.807g(93.05mmol), Pd(PPh₃)₄, 톨루엔 800ml를 넣고 완전히 녹인 다음, 톨루엔 100ml에 녹인 4-(나프탈렌-1-일(y1)(나프탈렌-2-일(y1))아미노) 페닐붕산 4.527g(11.63mmol)을 천천히 넣어주고 120℃에서 18시간동안 환류시킨다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 후 과량의 1,6-디브로모-3-메틸피렌을 필터한다. 필터한 용액을 EA를 이용하여 유기층을 추출하고, 농축한 뒤 THF와 MeOH를 이용하여 침전시키고, 얻어진 침전물을 컬럼으로 분리하여 표제 화합물 5.16g(69.5%)을 수득하였다.

4). {8-메틸-6-[4-(나프탈렌-1-yl-나프탈렌-2-yl-아미노)-페닐]-피렌-1-yl}-나프탈렌-1-yl-아민 합성

250ml 플라스크에 N-(4-(6-브로모-3-메틸피렌-1-yl)페닐)-N-(나프탈렌-2-yl) 나프탈렌-1-아민 5.0g(7.83mmol), N-페닐 나프탈렌-1-아민 1.72g(7.83mmol), Pd₂(dba)₃ 0.143g(0.1566mmol), P(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)

하기의 실시예는 본 발명에 의한 파이렌 화합물을 유기발광층으로 사용하여 유기발광소자를 제조한 구체적인 예시들이며, 하기의 실시예에 사용된 각 화합물의 구조식을 아래에 나타내었다.

발광층에 사용된 화합물들의 실시예



[0200]

[0201]

본 발명의 각 실시예에 있어서, HIL는 ELM200, HTL는 NPB, ETL은 Alq₃, EIL은 LiF를 사용하였고, 본 발명의 발광물질로서는 WD01, WD07 및 WD16 을 사용하였고, 비교대상 발광물질로서는 MADN, WD02, WD03 및 WD15 를 사용하였다.

[0202]

<< 실시예 1 >>

[0203]

ITO / ELM200 / NPB / WD01 / 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 1 >>에서 제조한 WD01 화합물을 300 Å의 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.

[0206]

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

[0207]

상기에서 제조된 유기발광소자에 대한 전기적 발광특성을 아래 표 5에 나타내었다.

[0208]

<< 비교실시예 1 >>

[0209]

ITO / ELM200 / NPB / WD02 / Alq₃ / LiF / Al

[0210]

상기 << 실시예 1 >>과 동일한 방법으로 수행하되, 상기 << 비교합성예 1>>에서 제조한 WD02 화합물을 발광층으로 사용하여 OLED를 제작하였다. 이에 따라 제조된 유기발광소자의 전기적 발광특성을 아래 표 5에 나타내었다.

- [0211] << 비교실시예 2 >>
- [0212] ITO / ELM200 / NPB / WD03 / Alq₃ / LiF / Al
- [0213] 상기 << 실시예 1 >> 과 동일한 방법으로 수행하되, 상기 << 비교합성예 2>>에서 제조한 WD03 화합물을 발광층으로 사용하여 OLED를 제작하였다. 이에 따라 제조된 유기발광소자의 전기적 발광특성을 아래 표 5에 나타내었다.
- [0214] << 비교실시예 3 >>
- [0215] ITO / ELM200 / NPB / WD08 / Alq₃ / LiF / Al
- [0216] 상기 << 실시예 1 >> 과 동일한 방법으로 수행하되, 상기 << 비교합성예 3>>에서 제조한 WD08 화합물을 발광층으로 사용하여 OLED를 제작하였다. 이에 따라 제조된 유기발광소자의 전기적 발광특성을 아래 표 5에 나타내었다.
- [0217] << 실시예 2 >>
- [0218] ITO / ELM200 / NPB / WD16 / Alq₃ / LiF / Al
- [0219] 상기 << 실시예 1 >> 과 동일한 방법으로 수행하되, 상기 << 합성예 8 >>에서 제조한 WD16 화합물을 발광층으로 사용하여 OLED를 제작하였다. 이에 따라 제조된 유기발광소자의 전기적 발광특성을 아래 표 5에 나타내었다.
- [0220] << 비교실시예 4 >>
- [0221] ITO / ELM200 / NPB / WD15 / Alq₃ / LiF / Al
- [0222] 상기 << 실시예 1 >> 과 동일한 방법으로 수행하되, 상기 << 비교합성예 4>>에서 제조한 WD15 화합물을 발광층으로 사용하여 OLED를 제작하였다. 이에 따라 제조된 유기발광소자의 전기적 발광특성을 아래 표 5에 나타내었다.
- [0223] << 비교실시예 5 >>
- [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 유기발광소자에 대한 전기적 발광특성을 아래 표 5에 나타내었다.

표 5

[0229]

구분	전류밀도 (mA/cm ²)	색좌표 (x, y)	효율 (cd/A)	수명 (hrs)
실시예 1	20	(0.143, 0.076)	3.36	1200
비교실시예 1	20	(0.153, 0.112)	4.36	390
비교실시예 2	20	(0.163, 0.133)	6.71	350
비교실시예 3	20	(0.151, 0.167)	5.22	400
실시예 2	20	(0.143, 0.128)	6.76	1000
비교실시예 4	20	(0.162, 0.173)	5.02	380
비교실시예 5	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 화학식 1의 파이렌 화합물은, 그 중심체에 메틸기 또는 아릴아민기를 치환하고 있고, 두 개의 결합할 수 있는 할로젠 (디브로모) 위치에 대칭 및 비대칭 구조의 아릴 또는 아릴아민유도체의 치환체를 도입한 것으로서, 그 화합물 구조는 OLED 박막층 형성으로 이용 가능하며, 발광층으로 사용하여 소자제작 시, 청색 파장 영역에서 발광하게 된다. 이는 NTSC(국제텔레비전표준 청색) 좌표에서 표준 청색의 좌표가 (0.14, 0.08)인 점에 비하여, 상기 실시예 1의 좌표는 (0.143, 0.076) 및 상기 실시예 2의 좌표는 (0.143, 0.128) 이므로, 가장 청색 좌표에 근접한 점에 비추어 확인되고 있다. 또한, 발광물질의 색순도는 각 물질을 소자에 적용했을 때, 발광색의 형광스펙트럼(PL)에서의 피크의 폭이 작아 단일 색을 구현하면서 상기 NTSC 좌표에 가까울수록 색순도가 좋다고 말할 수 있는데, 첨부도면 5의 우측 도면에 의해 확인되는 바와 같이, 상기 실시예 1 및 상기 실시예 2의 스펙트럼이 상기 비교실시예 5의 안트라센 화합물에 비하여 스펙트럼 피크의 폭이 좁은 점을 알 수 있는 바, 본 발명의 파이렌 화합물이 비교실시예의 화합물들에 비하여 색순도가 더욱 향상되었음을 확인할 수 있다. 또한, 본 발명에 의한 파이렌 화합물을 이용한 유기발광소자는, 상기 실시예 1 및 상기 실시예 2에 의한 실험결과에 의해 알 수 있는 바와 같이, 다른 비교실시예들에 의한 화합물들에 비하여 월등하게 향상된 수명 특성을 보여주고 있음을 확인할 수 있다.

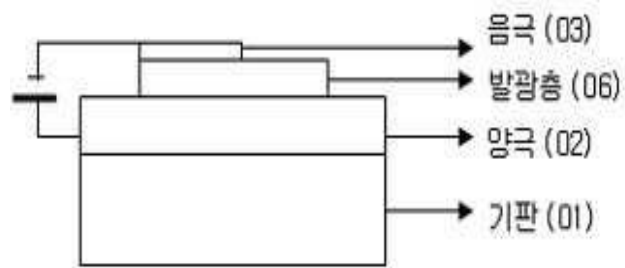
산업상 이용가능성

[0232]

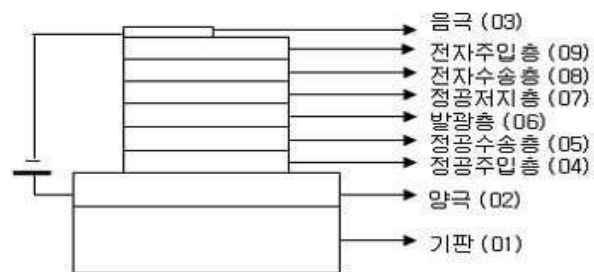
이상 구체적으로 설명한 바와 같이, 본 발명의 파이렌 유도체를 이용한 OLED 소자는 발광 효율과 수명이 높고, 또한 청색 발광이 얻어진다. 이 때문에, 실용성이 높은 OLED로서 매우 산업적으로 유용하다. 본 발명의 OLED는 평면 패널 디스플레이, 평면 발광체, 조명용 면발광 OLED의 발광체, flexible 발광체, 복사기, 프린터, LCD 백라이트 또는 계량기류 등의 광원, 디스플레이판, 표식등 등에 적합하게 이용할 수 있다.

도면

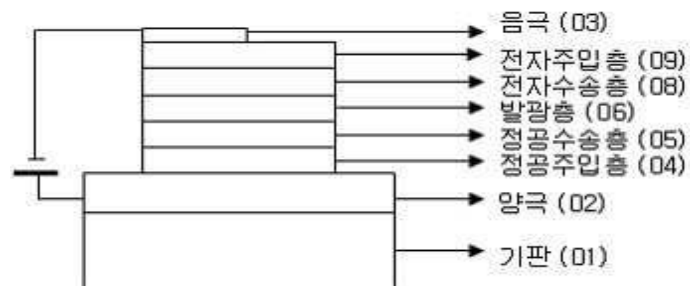
도면1



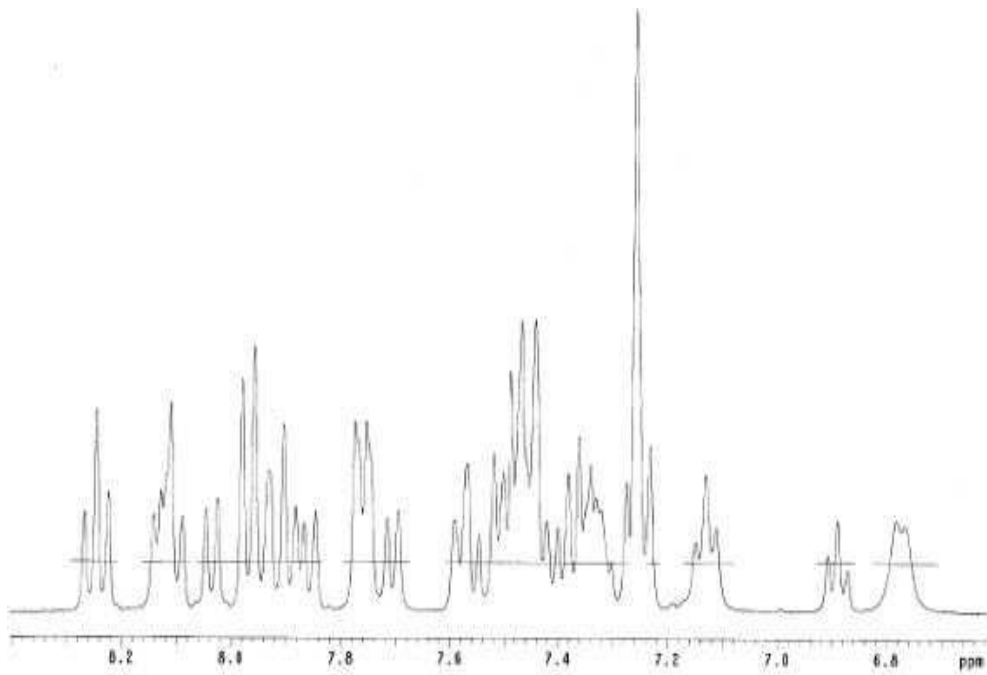
도면2



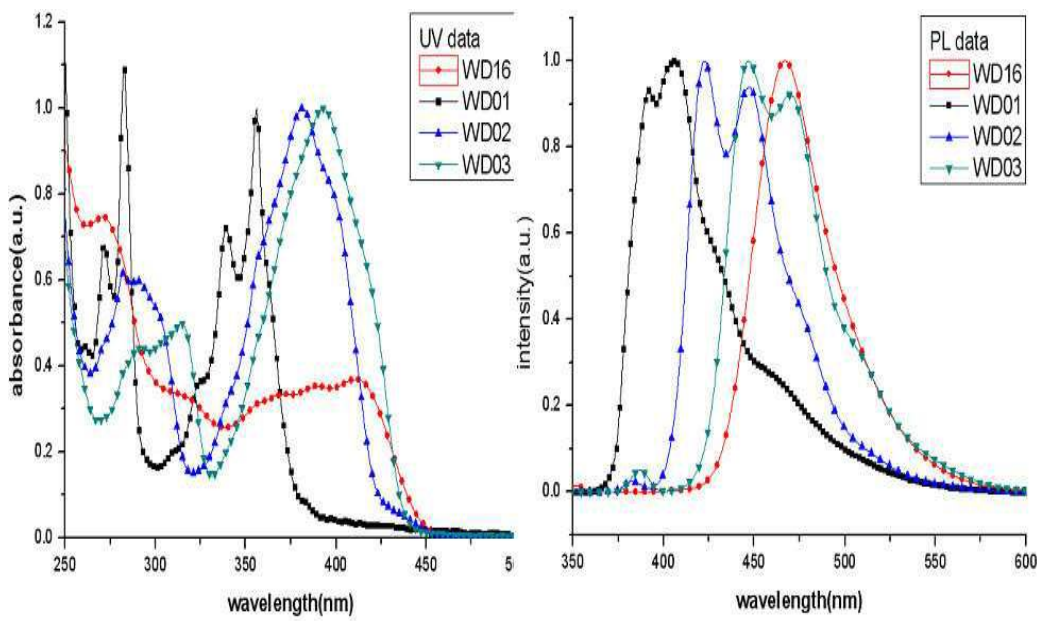
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	本发明涉及一种新型茈化合物，一种制备该茈化合物的方法，		
公开(公告)号	KR101334204B1	公开(公告)日	2013-11-28
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		
当前申请(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	KR1020120043878A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及有机发光二极管 (OLED) 的通式 (1) 表示的新型茈化合物，其制备方法以及使用其的有机电子器件。 [化学式1] (其中Ar1是选自苯基，萘，芳基胺和胺基中的任何一种; Ar2是选自苯基，萘和胺基中的任何一种; Y是甲基，苯基，和胺基，条件是当Y是苯基或胺时，Ar1和Ar2不同时是苯基或胺。

