



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년04월28일

(11) 등록번호 10-2105654

(24) 등록일자 2020년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0044456

(22) 출원일자 2013년04월22일

심사청구일자 2018년01월24일

(65) 공개번호 10-2014-0126201

(43) 공개일자 2014년10월30일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100070979 A*

KR1020120002865 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 삼양사

서울특별시 종로구 종로33길 31 (연지동)

(72) 발명자

최돈수

서울특별시 서초구 동광로14길 35-6, 202호 (방배동)

문봉석

대전광역시 유성구 구즉로 16, 109동 502호 (송강동, 한마을아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 유기전기 발광소자용 화합물, 및 이를 이용한 유기전자소자

(57) 요약

발광효율이 우수하며, 에테르 결합을 함유한 피렌계 화합물인 유기전기 발광소자용 화합물, 및 상기 유기전기 발광소자용 화합물을 포함하는 유기전자소자가 개시된다.

(72) 발명자

오천립

서울특별시 도봉구 해등로 49, 332동 104호 (창동, 창동주공아파트)

이원중

대전광역시 서구 도안북로 125, 106동 1505호 (도안동, 예미지아파트)

김영성

대전광역시 유성구 대덕대로 730 (화암동)

이민선

서울특별시 중랑구 용마산로86길 21-54, 53-2호 (면목동)

이승민

대전광역시 유성구 대덕대로 730 (화암동)

전은주

경기도 이천시 장호원읍 이풍로450번길 60

소인영

충청남도 연기군 조치원읍 도원로 16, 115동 204호 (자이아파트)

주성후

서울특별시 송파구 양재대로 1218, 110동 2001호 (방이동, 올림픽선수촌아파트)

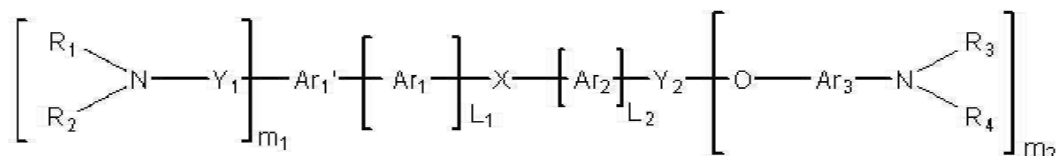
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기전기 발광소자용 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Ar₁ 내지 Ar₃ 은 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이고, X는 치환 또는 비치환의 피렌(pyrene)기이고, R₁ 내지 R₄는 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥실기이고, R₁과 R₂ 또는 R₃과 R₄는 서로 융합되어 치환 또는 비치환의 고리를 형성할 수 있다.

L₁, 및 L₂는 0 또는 3의 정수이고, m₁은 0 내지 2의 정수이며, m₂는 1 또는 2의 정수이며, m₁ + m₂ ≥ 1 이다.

이때, m₁이 0인 경우, Ar₁'는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기이고,

m₁이 1인 경우, Ar₁'는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이고,

m₁이 2인 경우, Ar₁'는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 3가의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 3가의 복소환기이고,

이때, m₂가 1인 경우, Y₂는 단순 결합, 또는 -N(R')-Ar"-이고 (이때, Ar"는 각각 독립적으로 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이고, R'는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥실기이다),

m₂가 2인 경우, Y₂는 -N(R')-Ar"-이다 (이때, Ar"는 각각 독립적으로 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 3가의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 3가의 복소환기이고, R'는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥실기이다)

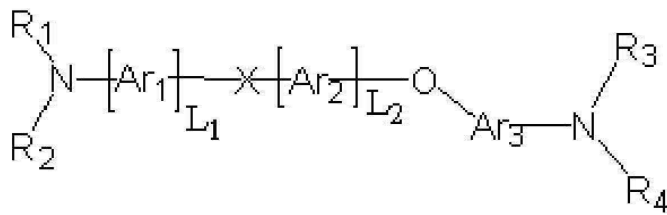
Y₁은 단순 결합, -Ar'- 또는 -Ar'-O-이고 (Ar'는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이고, R'는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥실기이다).

청구항 2

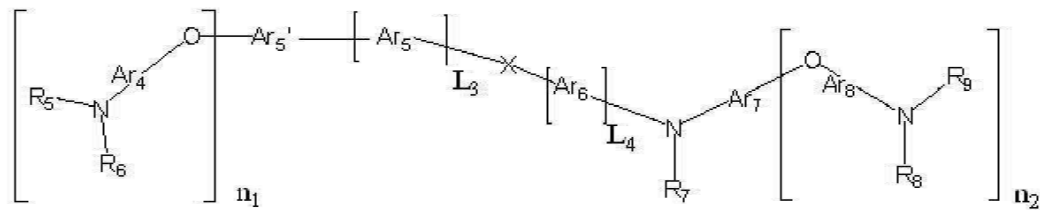
제1항에 있어서,

상기 유기전기 발광소자용 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 유기전기 발광소자용 화합물:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2와 화학식 3에서,

Ar₁ 내지 Ar₈ 및 Ar_{5'}는 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이고, L₁, L₂, L₃, L₄는 0 내지 3의 정수이다. R₁ 내지 R₉는 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥실기이고, R₁과 R₂ 또는 R₃과 R₄ 및 R₅과 R₆ 또는 R₈과 R₉는 서로 융합되어 치환 또는 비치환의 고리를 형성할 수 있다. X는 치환 또는 비치환의 피렌(Pyrene)기이다. n₁은 0 또는 1의 정수이며, n₂는 1의 정수이며, n₁ + n₂ ≥ 1 이다.

이때, n₁이 0인 경우, Ar_{5'}는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기이고,

n₁이 1인 경우, Ar_{5'}는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이고,

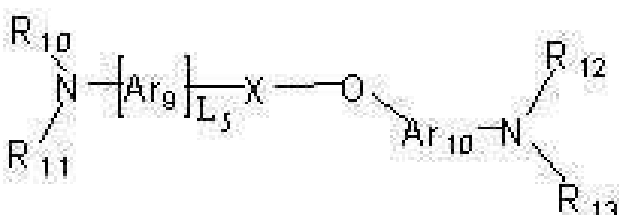
n₂가 1인 경우, Ar₇은 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기전기 발광소자용 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 유기전기 발광소자용 화합물:

[화학식 4]



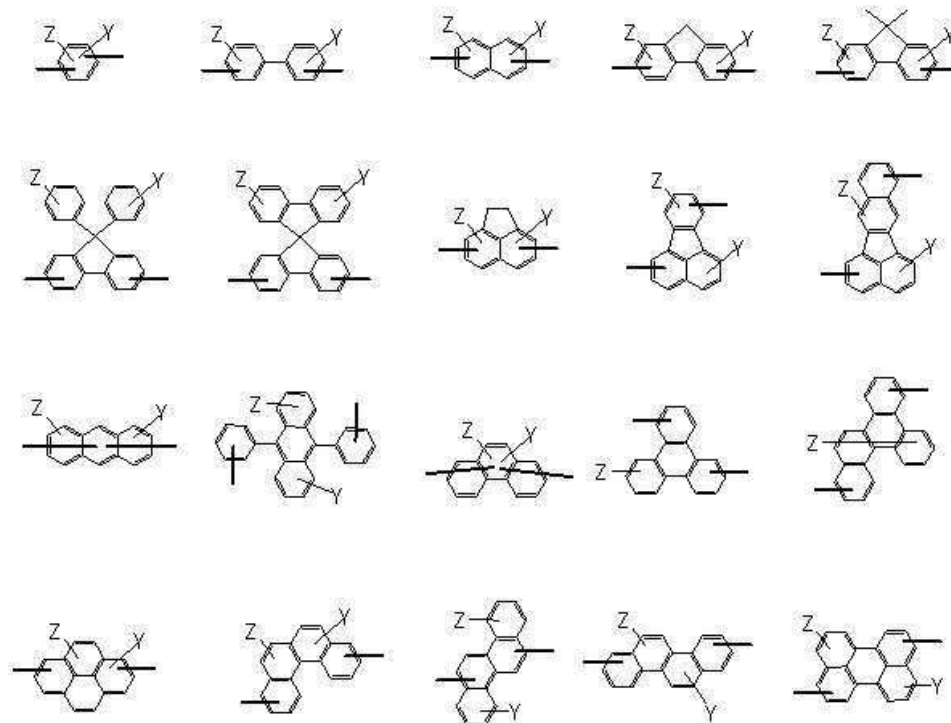
상기 화학식 4에서,

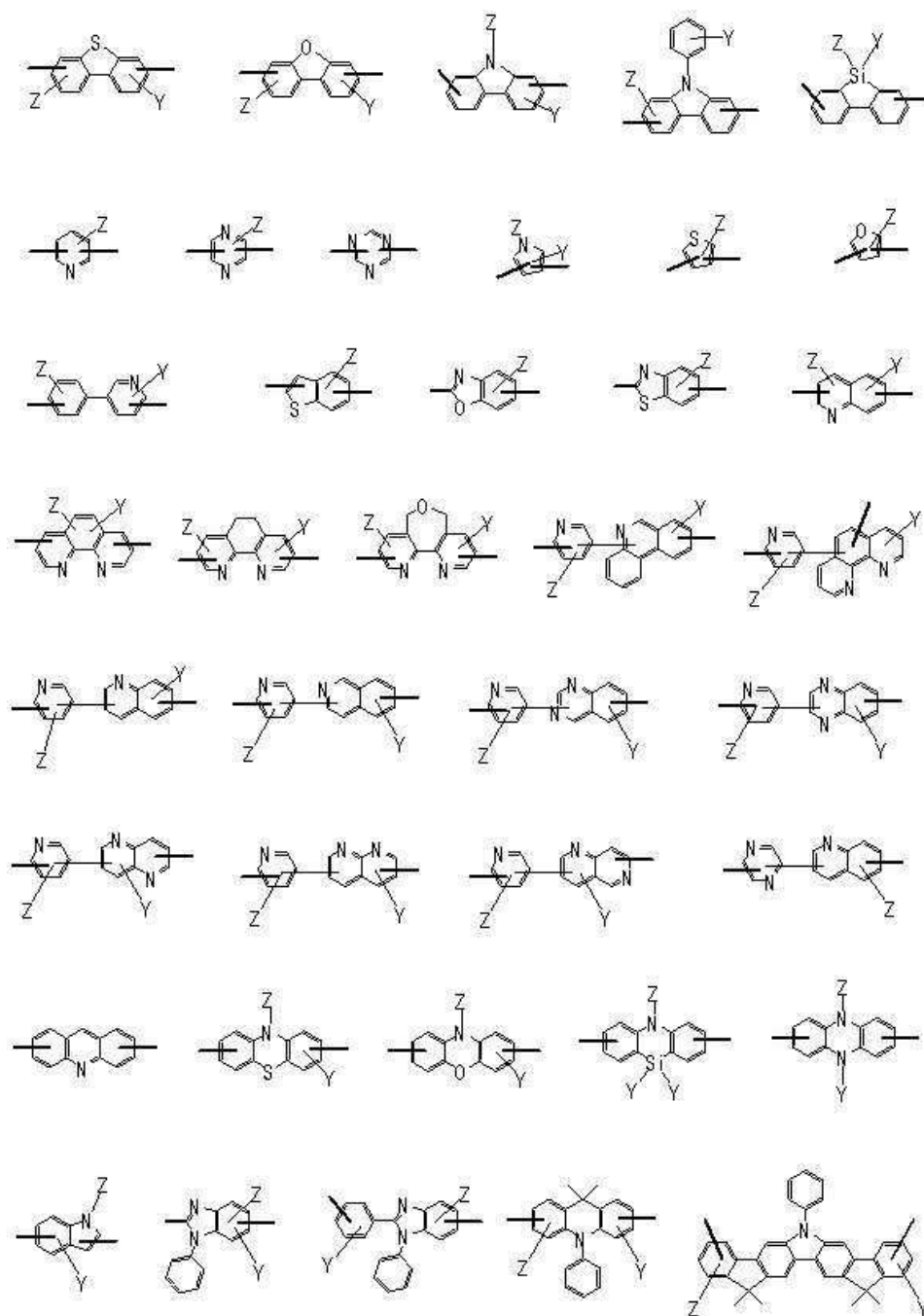
Ar_9 , 및 Ar_{10} 은 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이고, L_5 는 0 내지 3의 정수이다. R_{10} 에서 R_{13} 은 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥실기이고, R_{10} 과 R_{11} 또는 R_{12} 과 R_{13} 은 서로 융합되어 치환 또는 비치환의 고리를 형성할 수 있다. X 는 치환 또는 비치환의 피렌(Pyrene)기이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar' 및 Ar'' 은 각각 독립적으로 하기의 화학식으로부터 선택되는 유기전기 발광소자용 화합물.





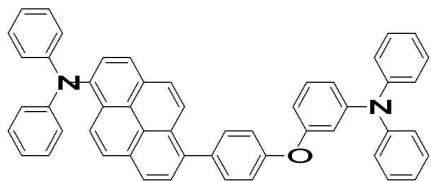
상기에서, Z와 Y는 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소원자, 시안원자, 할로젠, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 1~30의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 1~30의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7~40의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7~40의 아르알킬옥시기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7~40의 아르알킬싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5~40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아미노아릴기, 아미노기, 시아노기, 실릴기, 또는 포스핀옥사이드기이다.

청구항 5

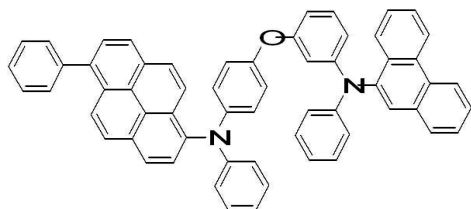
제1항에 있어서,

상기 유기전기 발광소자용 화합물이 하기 화학식 5 내지 화학식 13으로 표시되는 유기전기 발광소자용 화합물:

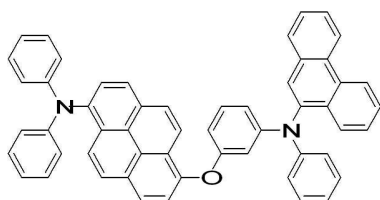
[화학식 5]



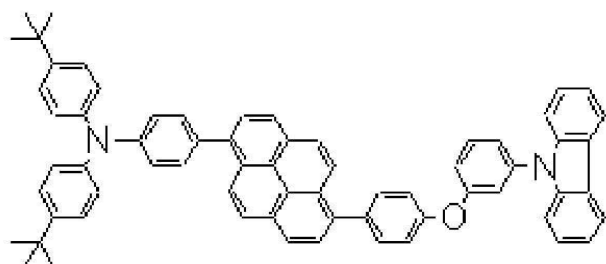
[화학식 6]



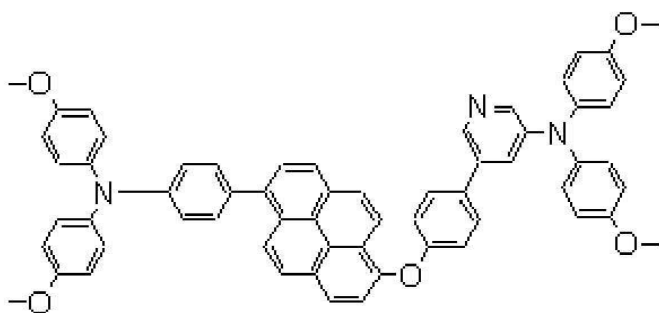
[화학식 7]



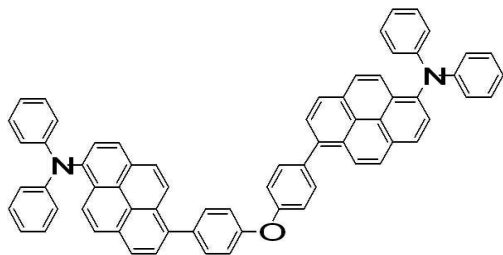
[화학식 8]



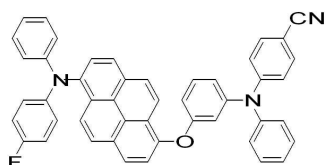
[화학식 9]



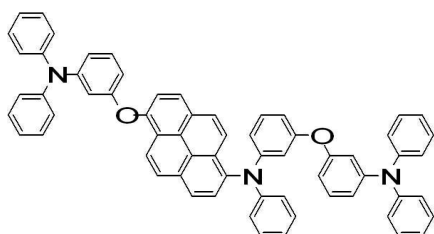
[화학식 10]



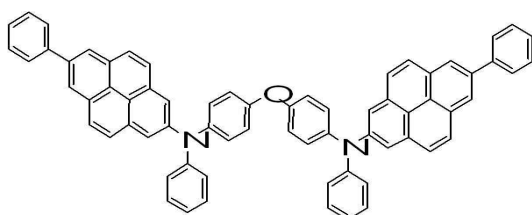
[화학식 11]



[화학식 12]



[화학식 13]



청구항 6

제1전극, 제2전극 및 이들 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기전자소자로서,
상기 유기물층 중 적어도 1층 이상이 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 유기전기 발광소자용 화합물을 포함하는 유기전자소자.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 기능층, 전자 지지층, 발광층, 정공 지지층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 전자 수송 기능 및 전자 주입 기능을 동시에 갖는 기능층 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전자소자.

청구항 8

제6항에 있어서,
상기 유기전자소자가 유기발광소자 (OLED), 유기태양전지 (OSC), 전자종이 (e-Paper), 유기감광체(OPC) 또는 유기트랜지스터 (OTFT)인 것을 특징으로 하는 유기전자소자.

발명의 설명

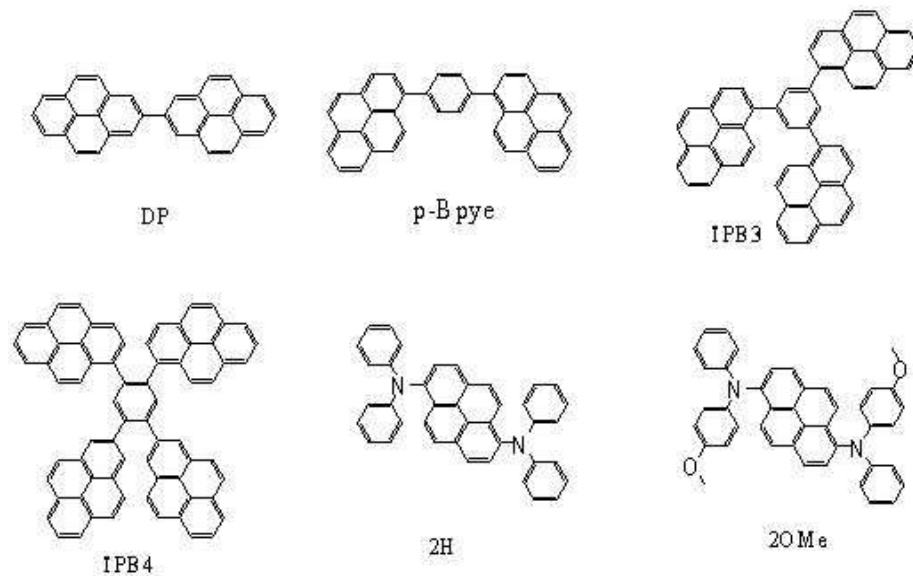
기술분야

[0001] 본 발명은 유기전기 발광소자용 화합물, 및 이를 이용한 유기전자소자에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 발광 효율의 조절이 우수한 에테르 결합을 함유한 피렌계 화합물인 유기전기 발광소자용 화합물, 및 상기 유기전기 발광소자용 화합물을 포함하는 유기전자소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 유기발광 다이오드(OLED: Organic Light Emitting Diodes)는 음극, 양극, 및 음극과 양극 사이에 개재된 유기물층으로 구성되어 있다. 소자의 구성을 전체적으로 보면 투명 ITO 양극, 정공주입층 (HIL), 정공전달층 (HTL), 발광층 (EL), 정공저지층 (HBL), 전자전달층 (ETL), 전자주입층 (EIL), LiAl 등의 음극으로 형성되며, 필요에 따라 유기물층의 1~2 개를 생략하는 경우도 있다. 구성된 양 전극 사이에 전계가 인가되면 음극 측으로부터 전자가 주입되고 양극 측으로부터 정공이 주입된다. 또한, 이 전자가 발광층에 정공과 재결합하여 여기상태를 생성하고, 여기상태가 기저상태로 되돌아갈 때에 에너지를 빛으로서 방출한다.

[0003] 이러한 발광 재료는 크게 형광과 인광으로 나뉘며, 발광층 형성방법은 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 개선하려 하고 있다. 일반적으로 발광층 형성용 재료들은 벤젠, 나프탈렌, 플로렌, 스파이로플로렌, 안트라센, 파이렌, 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.



[0004]

[0005] 상기 화합물은 피렌(Pyrene)계 화합물들로 DP (2,2'-bipyrene)는 490nm의 청색 보다 장파장의 발광파장을 나타내며(Journal of Luminescence 124 (2007) 93-98), p-Bpye (1,4-di(pyren-1-yl)benzene)는 소자테스트 결과 474nm (0.14 0.20)의 하늘색 및 6.9cd/A (at 8.0V) 발광효율을 나타내었고 (Adv. Funct. Mater. 2008, 18, 67-75), TPB3 (1,3,5-tri(pyren-1-yl)benzene)는 479nm (in CH₂Cl₂) 장파장의 발광파장을 나타내었고 (Synthetic Metals 143 (2004) 89-96), TPB4 (1,1',2'',2'''-(benzene-1,2,4,5-tetrayl)tetrapyrene)은 576nm의 녹색 발광을 나타내었다 (Synthetic Metals 143 (2004) 89-96). 방향족 피렌인 2H (N1,N1,N6,N6-tetraphenylpyrene-1,6-diamine)와 2OMe (N1,N6-bis(4-methoxyphenyl)-N1,N6-diphenylpyrene-1,6-diamine)는 각각 472nm와 513nm의 발광파장을 나타낸다. (J. Org. Chem., 2009, 74, 8472)

[0006] 현재 디스플레이의 화면이 대형화 방향으로 진행되면서 OLED의 경우 더 섬세하며, 더 선명한 색들의 재료들이 요구되고 있다. 그 중 당면한 문제 및 해결해야 할 재료는 청색이며, 현재의 하늘색 (470~480nm)에서 청색 (455~460nm) 및 진청색 (<455nm) 방향으로 고성능의 발광 재료들이 요구되고 있다. 또한 발광파장의 색 좌표 이외에, 소자의 낮은 구동전압에서 높은 발광효율 및 재료의 화학 구조적 열 안정성인 높은 유리전이온도 등을 요구한다.

[0007] 피렌계 화합물들에 대한 선행기술로는 대한민국 출원번호 10-2005-7017372, 10-2007-702349, 10-2009-7025536 등이 있다. 그러나 유기전기발광의 기술 발전을 위해서는 발광 파장과 고성능의 발광효율 및 열적 안정성을 갖는 화합물에 대한 개발의 필요성이 여전히 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

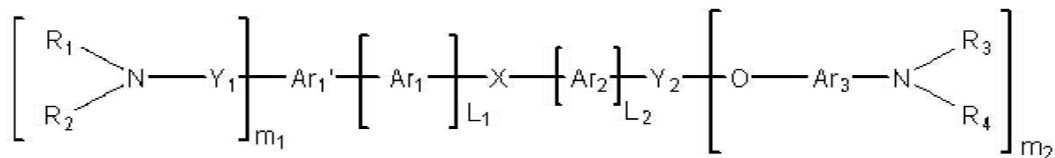
[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 화합물의 분자량 조절이 용이함과 그에 따른 열 안정성을 확보할 수 있으며, 또한 분자량 증가에 따른 파장 이동의 영향이 없으며, 구조적으로 발광효율이 우수하며, 입체적 구조를 나타내는 유기전기 발광소자용 화합물을 제공하는 것이다.

[0009] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 유기전기 발광소자용 화합물을 포함하는 유기전자소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 유기전기 발광소자용 화합물이 제공된다:

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] 상기 화학식 1에서,

[0014] Ar_1 내지 Ar_3 은 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이고, X는 치환 또는 비치환의 피렌(pyrene)기이고, R_1 내지 R_4 는 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아틸기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아틸기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥실기이고, R_1 과 R_2 또는 R_3 과 R_4 는 서로 융합되어 치환 또는 비치환의 고리를 형성할 수 있다.

[0015] L_1 , 및 L_2 는 0 또는 3의 정수이고, m_1 과 m_2 는 0 내지 2의 정수이며, $m_1 + m_2 \geq 1$ 이다.

[0016] 이때, m_1 이 0인 경우, Ar_1' 는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아틸기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기이고,

[0017] m_1 이 1인 경우, Ar_1' 는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이고,

[0018] m_1 이 2인 경우, Ar_1' 는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 3가의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 3가의 복소환기이고,

[0019] 이때, m_2 가 0인 경우, Y_2 는 $-N(R')-Ar''-$ 이고 (이때, Ar'' 는 각각 독립적으로 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아틸기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 1가의 복소환기이고, R' 는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아틸기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아틸기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥실기이다),

[0020] m_2 가 1인 경우, 단순 결합, $-N(R')-Ar''-$ 이고 (이때, Ar'' 는 각각 독립적으로 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이고,

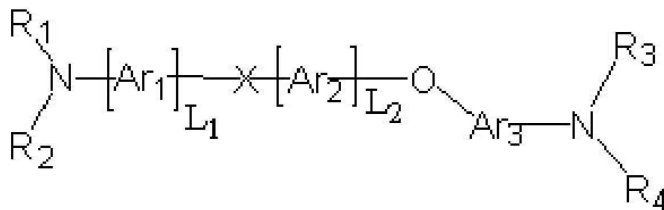
R'는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥실기이다),

[0021] m_2 가 2인 경우, $-N(R')-Ar''-$ 이다 (이때, Ar'' 는 각각 독립적으로 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 3가의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 3가의 복소환기이고, R'는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥실기이다)

[0022] Y_1 은 단순 결합, $-Ar'-$ 또는 $-Ar'-O-$ 이고 (Ar' 는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이고, R'는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥실기이다).

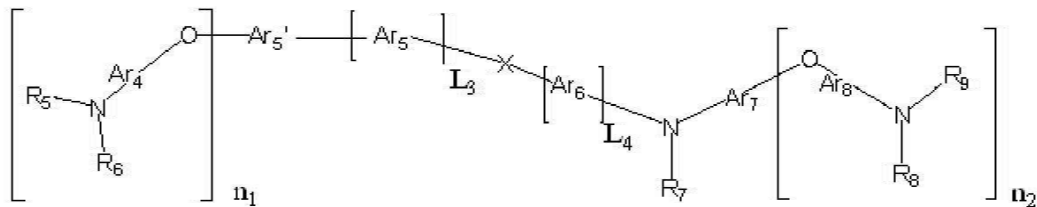
[0023] 상기 유기전기 발광소자용 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시될 수 있다:

[0024] [화학식 2]



[0025]

[0026] [화학식 3]



[0027]

[0028] 상기 화학식 2와 화학식 3에서,

[0029] Ar_1 내지 Ar_6 , 및 Ar_8 은 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이고, L_1 , L_2 , L_3 , L_4 는 0 내지 3의 정수이다. R_1 내지 R_9 는 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥실기이고, R_1 과 R_2 또는 R_3 과 R_4 및 R_5 과 R_6 또는 R_8 과 R_9 는 서로 융합되어 치환 또는 비치환의 고리를 형성할 수 있다. X는 치환 또는 비치환의 피렌(Pyrene)기이다. n_1 과 n_2 는 0 또는 1의 정수이며, $n_1 + n_2 \geq 1$ 이다.

[0030] 이때, n_1 이 0인 경우, Ar_5' 는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기이고,

[0031] n_1 이 1인 경우, Ar_5' 는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수

5 내지 40의 2가의 복소환기이고,

[0032] n_2 가 0인 경우, Ar_7 은 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기이고,

[0033] n_2 가 1인 경우, Ar_7 은 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이다.

[0034] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 제1전극, 제2전극 및 이들 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기전자소자로서, 상기 유기물층 중 적어도 1층 이상이 상기 유기전기 발광소자용 화합물을 포함하는 유기전자소자가 제공된다.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따르는 유기전기 발광소자용 화합물은 에테르 결합을 함유하는 피렌계 화합물로서, 방향족 피렌의 발광효율 향상 시킨 후, 에테르 결합에 의해 형성되는 화합물의 종류 및 분자량 조절을 통해 열안정성 확보가 용이하며, 입체적 구조를 형성할 수 있다. 또한 피렌에 직접적으로 두 개의 아민(Amine)을 도입하는 경우, 대부분 470nm 이상의 장파장 (J. Org. Chem., 2009, 74, 8472)을 나타낸다.

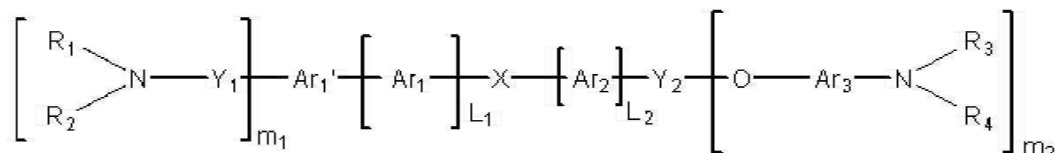
[0036] 그러나 본 발명에 따르는 유기전기 발광소자용 화합물은 한 개의 아민을 이용하여 피렌의 발광효율 및 발광파장을 조절한 후, 에테르 결합을 이용하여 다른 한 개의 아민 화합물을 도입함으로써, 아민 화합물에 의한 HOMO(Hole) 값 조절을 함으로써 효율적인 도펀트(Dopant)를 개발할 수 있다는 장점이 있다. 그 결과, 이러한 유기전기 발광소자용 화합물을 포함하는 유기전자소자는 높은 휘도, 우수한 내열성, 긴 수명 및 높은 효율을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 하기의 구체적 설명은 본 발명의 일례를 들어 설명하는 것이므로 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0038] 본 발명의 일 측면에 따라, 하기 화학식 1로 표시되는 유기전기 발광소자용 화합물이 제공된다:

[0039] [화학식 1]



[0040]

[0041] 상기 화학식 1에서,

[0042] Ar_1 내지 Ar_3 은 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이고, X는 치환 또는 비치환의 피렌(pyrene)기이고, R_1 내지 R_4 는 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥실기이고, R_1 과 R_2 또는 R_3 과 R_4 는 서로 융합되어 치환 또는 비치환의 고리를 형성할 수 있다.

[0043] L_1 , 및 L_2 는 0 또는 3의 정수이고, m_1 과 m_2 는 0 내지 2의 정수이며, $m_1 + m_2 \geq 1$ 이다.

[0044] 이때, m_1 이 0인 경우, Ar_1' 는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기이고,

[0045] m_1 이 1인 경우, Ar_1' 는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이고,

[0046] m_1 이 2인 경우, Ar_1' 는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 3가의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소

원자수 5 내지 40의 3가의 복소환기이고,

[0047] 이때, m_2 가 0인 경우, Y_2 는 $-N(R')-Ar''-$ 이고 (이때, Ar'' 는 각각 독립적으로 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 1가의 복소환기이고, R' 는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥실기이다),

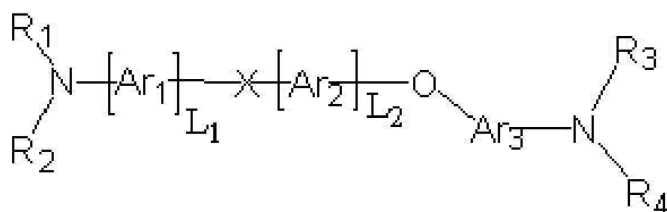
[0048] m_2 가 1인 경우, 단순 결합, $-N(R')-Ar''-$ 이고 (이때, Ar'' 는 각각 독립적으로 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이고, R' 는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥실기이다),

[0049] m_2 가 2인 경우, $-N(R')-Ar''-$ 이다 (이때, Ar'' 는 각각 독립적으로 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 3가의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 3가의 복소환기이고, R' 는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥실기이다)

[0050] Y_1 은 단순 결합, $-Ar'-$ 또는 $-Ar'-O-$ 이고 (Ar' 는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이고, R' 는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥실기이다).

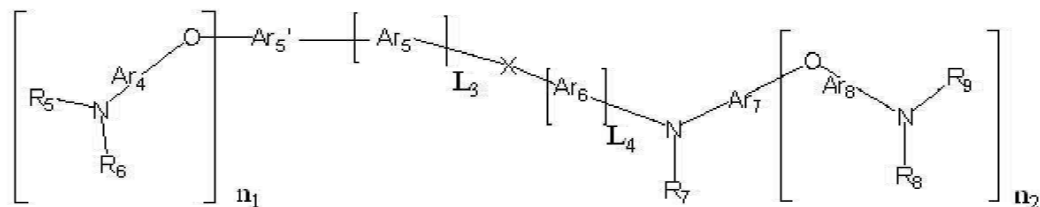
[0051] 또한, 상기 유기전기 발광소자용 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시될 수 있다:

[0052] [화학식 2]



[0053]

[0054] [화학식 3]



[0055]

[0056] 상기 화학식 2와 화학식 3에서,

[0057] Ar_1 내지 Ar_8 은 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이고, L_1, L_2, L_3, L_4 는 0 내지 3의 정수이다. R_1 내지 R_9 는 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥실기이고, R_1 과 R_2 또

는 R_3 과 R_4 및 R_5 과 R_6 또는 R_8 과 R_9 는 서로 융합되어 치환 또는 비치환의 고리를 형성할 수 있다. X 는 치환 또는 비치환의 피렌(Pyrene)기이다. n_1 과 n_2 는 0 또는 1의 정수이며, $n_1 + n_2 \geq 1$ 이다.

[0058] 이때, n_1 이 0인 경우, Ar_5' 는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기이고,

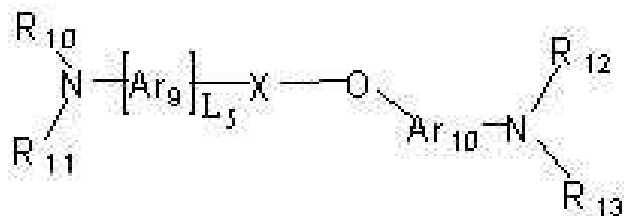
[0059] n_1 이 1인 경우, Ar_5' 는 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이고,

[0060] n_2 가 0인 경우, Ar_7 은 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기이고,

[0061] n_2 가 1인 경우, Ar_7 은 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이다.

[0062] 또한, 구체적으로, 상기 유기전기 발광소자용 화합물은 하기 화학식 4로 표시될 수 있다:

[0063] [화학식 4]

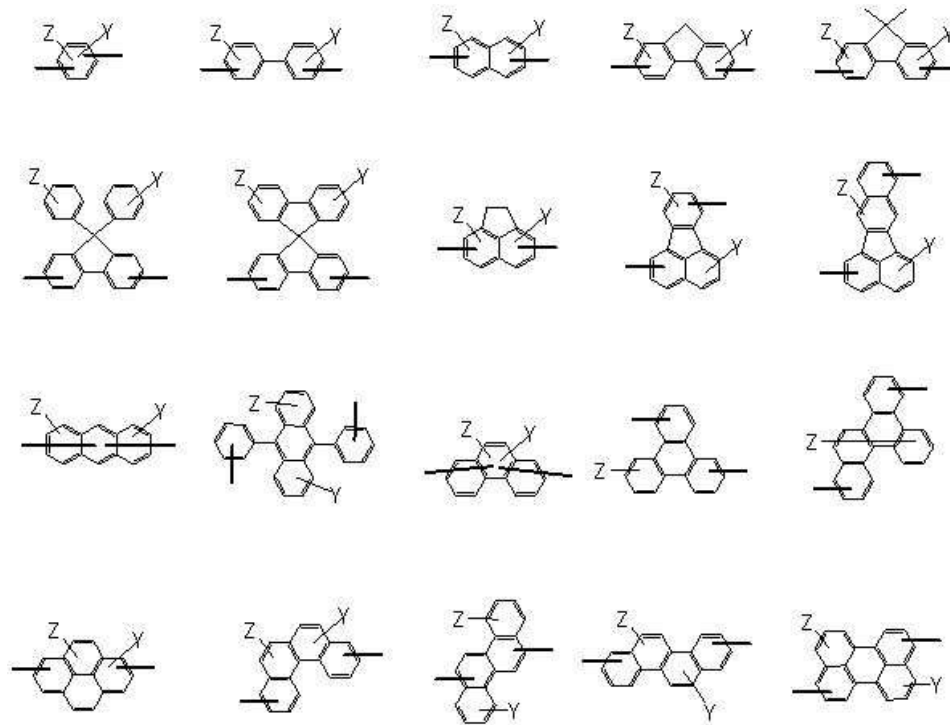


[0064]

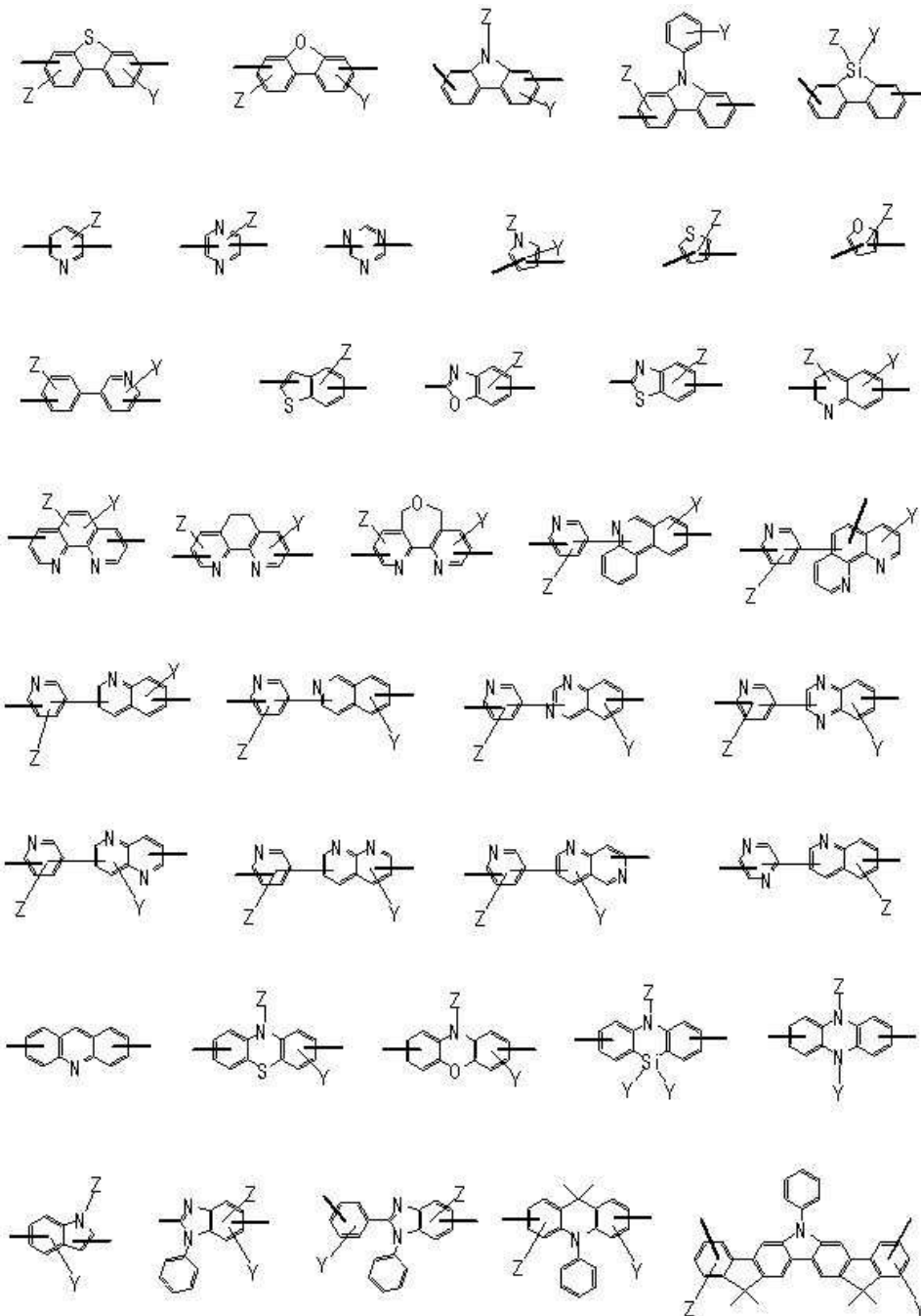
[0065] 상기 화학식 4에서,

[0066] Ar_9 , 및 Ar_{10} 은 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 2가의 복소환기이고, L_5 는 0 내지 3의 정수이다. R_{10} 에서 R_{13} 은 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5 내지 40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7 내지 40의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥실기, R_{10} 과 R_{11} 또는 R_{12} 과 R_{13} 은 서로 융합되어 치환 또는 비치환의 고리를 형성할 수 있다. X 는 치환 또는 비치환의 피렌(Pyrene)기이다.

[0067] 상기 화학식 1 의 Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar' Ar'' , 및 화학식 2 내지 4의 Ar_1 내지 Ar_{10} 은 각각 독립적으로 하기의 화학식으로부터 선택될 수 있다.



[0068]



[0069]

[0070]

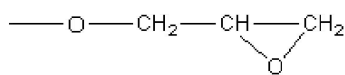
상기에서, Z와 Y는 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소원자, 시안원자, 할로젠, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 1~30의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 1~30의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7~40의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7~40의 아르알킬옥시기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 7~40의 아르알킬싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 5~40의 복소환기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 탄소 원자수 6~40의 아미노아릴기, 아미노기, 시아노기, 실릴기, 포스핀옥사이드기이다.

[0071]

본 명세서에서 사용되는 치환기의 정의를 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

[0072]

"알킬기"는 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 포화 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 상기 알킬기에 포함되어 있는 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 실릴기, 포스핀옥사이드기, 하이드록실기, -SH, 니트로



기, , 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{R})$, $-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$), R' 과 R'' 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기임), 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 할로젠화된 알킬기, C1-C20의 알케닐기, C1-C20의 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다. 이러한 알킬기의 예로서 메틸, 에틸, 프로필, 2-프로필, n-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 도데실, 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 클로로메틸, 디클로로메틸, 트리클로로메틸, 요오도메틸, 브로모메틸 등을 들 수 있다.

[0073] "아릴기"는 1가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 방향족 탄화수소 부위를 의미하며, 아릴기의 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다. 아릴기의 방향족 부분은 탄소 원자만을 포함한다. 아릴기의 예로서 페닐, 나프탈레닐 및 플루오레닐을 들 수 있다.

[0074] "복소환기"는 N, O, 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 C인 1가 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족 라디칼을 의미한다. 또한 상기 용어는 고리내 헤테로 원자가 산화되거나 사원화되어 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 1가 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족 라디칼을 의미한다. 대표적인 예로는 티에닐, 벤조티에닐, 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 퀴놀리닐, 퀴놀살리닐, 이미다졸릴, 푸라닐, 벤조푸라닐, 티아졸릴, 이속사졸린, 벤즈이속사졸린, 벤즈이미다졸릴, 트리아졸릴, 피라졸릴, 피롤릴, 인돌릴, 2-피리도닐, N-알킬-2-피리도닐, 피라지노닐, 피리다지노닐, 피리미디노닐, 옥사졸로닐 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어 피리딜 N-옥사이드, 퀴놀리닐 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 상기 복소환기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

[0075] "아릴기로 치환된 아미노기"는 "아릴아미노"라고도 칭할 수 있으며, 이는 아미노기의 수소원자 1개 이상이 아릴기로 치환된 것으로, 아릴기의 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

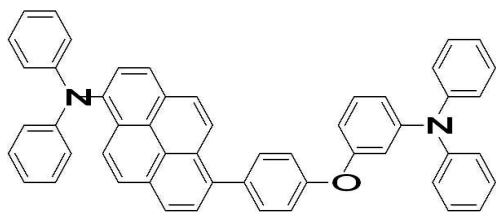
[0076] "아르알킬" 또는 "아릴알킬"은 상기 정의된 알킬기의 수소원자 1개 이상이 아릴기로 치환된 것으로, 아르알킬기의 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다. 예를 들면, 벤질, 벤즈하이드릴 및 트리틸 등을 들 수 있다.

[0077] "알콕시기", "아르알킬옥시기", "아릴옥시기"는 각각 전술한 "알킬기", "아르알킬기", "아릴기"의 연결기 결합 부위에 산소가 더 함유된 형태를 나타내고, "아르알킬싸이오기", "아릴싸이오기"는 "아르알킬기", "아릴기"의 연결기 결합 부위에 황이 더 함유된 형태를 나타낸다.

[0078] "결합"은 일체의 치환기가 삽입되지 않은 단순한 결합으로만 연결된 부위를 말한다.

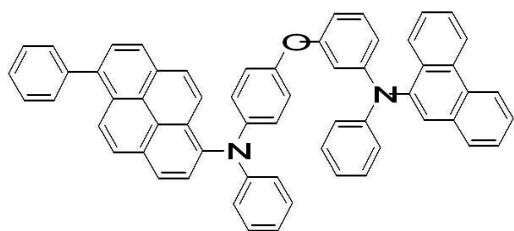
[0079] 더 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기 발광소자용 화합물은 화학식 5 내지 화학식 13으로 표시될 수 있다:

[0080] [화학식 5]



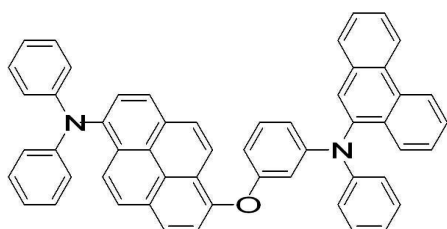
[0081]

[0082] [화학식 6]



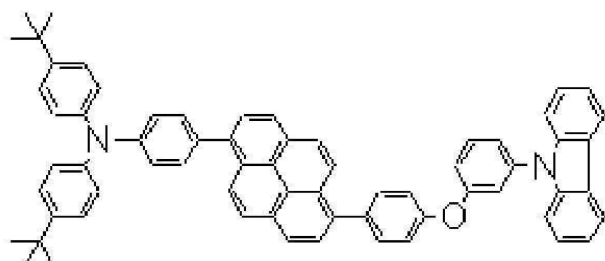
[0083]

[0084] [화학식 7]



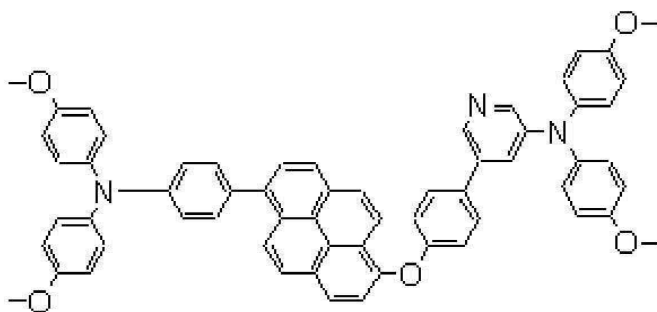
[0085]

[0086] [화학식 8]



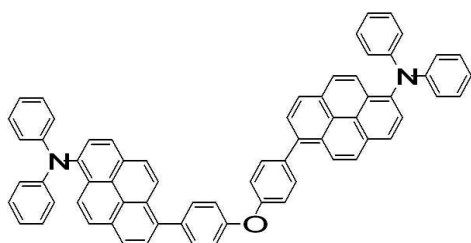
[0087]

[0088] [화학식 9]



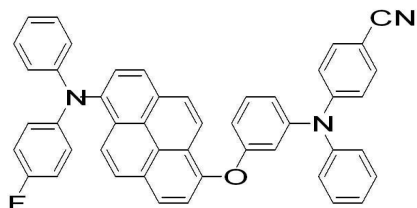
[0089]

[0090] [화학식 10]



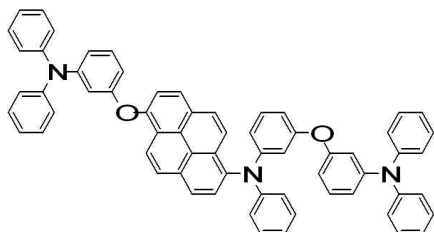
[0091]

[0092] [화학식 11]



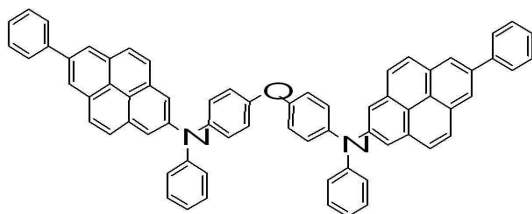
[0093]

[0094] [화학식 12]



[0095]

[0096] [화학식 13]



[0097]

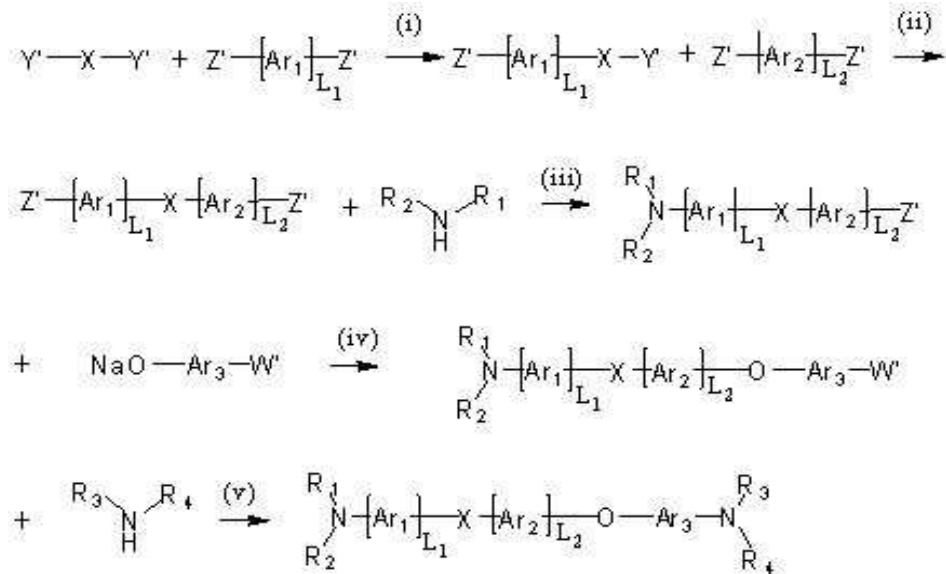
[0098] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 아미네이션 (Amination) 반응 또는 스즈키 커플링(suzuki coupling) 반응 단계를 포함하는, 전술한 유기전기 발광소자용 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0099] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 피렌계 화합물의 제조방법은 출발물질인 할로젠 화합물과 아민 화합물과의 아미네이션 반응 단계; 상기 합성된 아미노기가 함유된 할로젠 화합물과 산화나트륨 화합물과의 친핵성 치환반응 단계; 및 상기 합성된 화합물을 이용한 아미네이션 반응을 시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0100] 또한, 상기 제조방법에서 스즈키 커플링 반응 또는 아미네이션 및 친핵성 치환반응 단계가 중간에 더 포함될 수 있다.

[0101] 구체적으로 상기 유기전기 발광소자용 화합물의 제조방법의 일 형태는 하기 반응식 1과 같이, 디-할로젠-피렌을 출발 물질로 하여, (i)과 (ii) 스즈키 커플링, (iii) 아미네이션, (iv) 친핵성 치환반응 단계 및 (v) 아미네이션 시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0102] [반응식 1]

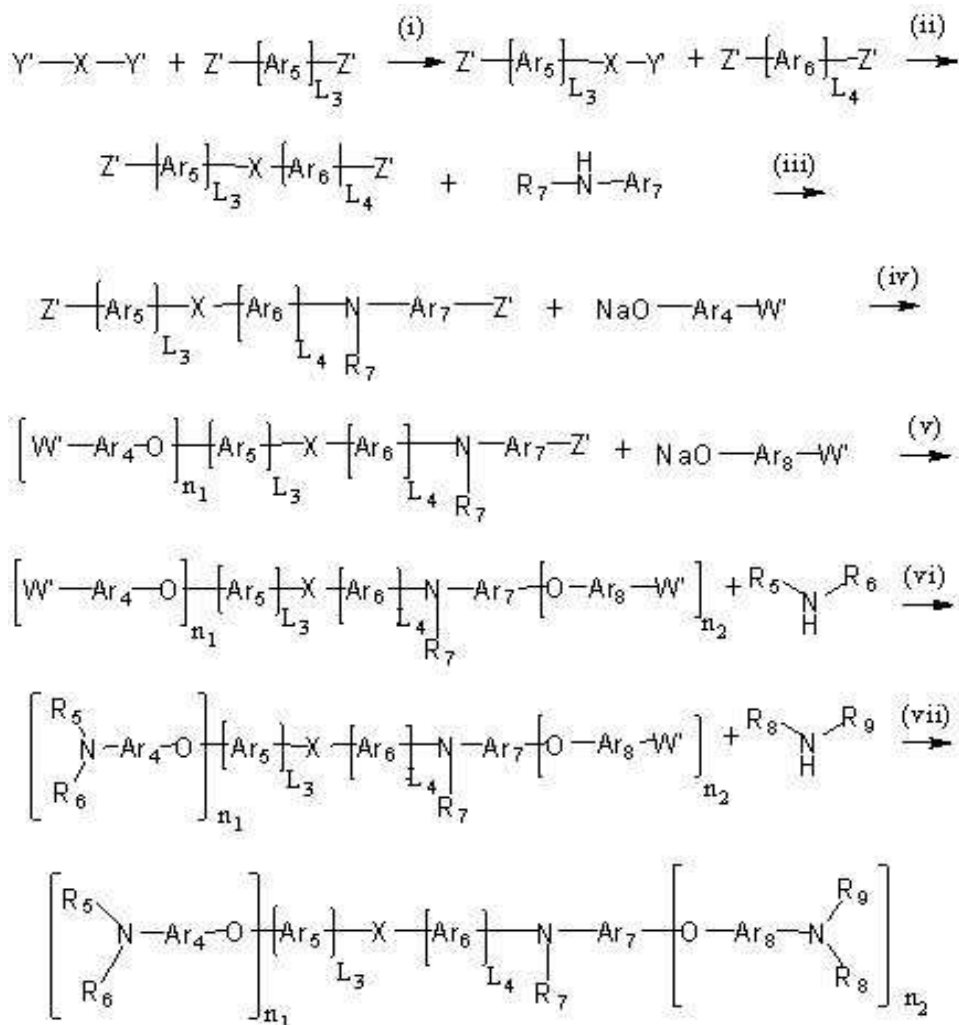


[0103]

[0104] (X = 피렌, Y'와 Z' = 할로젠 또는 보론산 [B(OH)₂], W' = 아민 [NH₂])

[0105] 또한, 상기 유기전기 발광소자용 화합물의 제조방법의 다른 형태는 하기 반응식 2와 같이, 디-할로젠-피렌을 출발 물질로 하여, (i)과 (ii) 스즈키 커플링, (iii) 아미네이션, (iv)와 (v) 친핵성 치환반응 단계 및 (vi)와 (vii) 아미네이션 시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0106] [반응식 2]

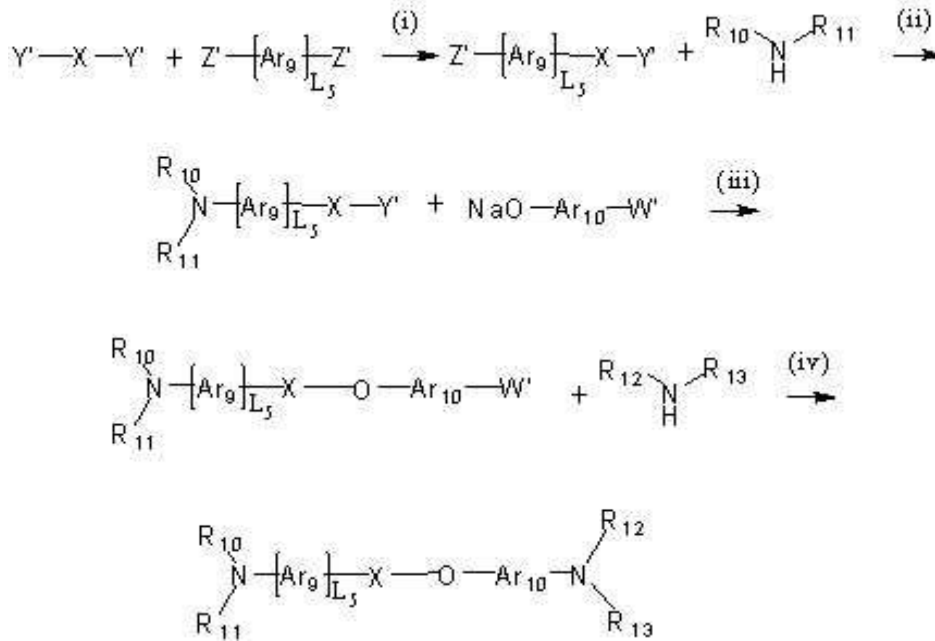


[0107]

[0108] (X = 피렌, Y'와 Z' = 할로젠 또는 보론산 [B(OH)₂], W' = 아민 [NH₂])

[0109] 또 다른 유기전기 발광소자용 화합물의 제조방법은 하기 반응식 3과 같이, 디-할로젠-피렌을 출발 물질로 하여, (i) 스즈키 커플링, (ii) 아미네이션, (iii) 친핵성 치환반응 단계 및 (iv) 아미네이션 시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0110] [반응식 3]



[0111]

[0112] 본 발명의 일 측면에 따르면, 제1 전극, 제2 전극 및 이들 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물 층을 포함하는 유기전자소자로서, 상기 유기물 층 중 적어도 1층 이상이 상기 화학식으로 표시되는 유기전기 발광소자용 화합물을 포함하는 유기전자소자가 제공된다.

[0113] 상기 유기전기 발광소자용 화합물은 단일 물질 또는 서로 다른 물질의 혼합물의 형태로 상기 유기물 층에 포함될 수 있다.

[0114] 상기 유기물 층은 정공주입층, 정공수송층, 정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 기능층, 전자저지층, 발광층, 정공저지층, 전자수송층, 전자주입층 및 전자 수송 기능 및 전자 주입 기능을 동시에 갖는 기능층 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 정공주입층, 상기 정공수송층 및 상기 정공주입 기능 및 정공수송 기능을 동시에 갖는 기능층 중 적어도 하나는, 통상의 정공주입 물질, 정공수송 물질 및 정공주입 및 수송기능을 동시에 하는 물질 외에, 전하-생성 물질을 더 포함할 수 있다.

[0115] 본 명세서 중 "유기물층"은 유기전자소자 중 제1전극과 제2전극 사이에 개재된 모든 층을 가리키는 용어이다.

[0116] 예를 들어, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 인광 호스트, 형광 호스트, 인광 도판트 및 형광 도판트 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 여기서, 상기 발광 층에 상기 유기전기 발광소자용 화합물이 포함되어 있고, i) 상기 형광 호스트가 상기 유기전기 발광소자용 화합물이거나, ii) 상기 형광 도판트가 상기 유기전기 발광소자용 화합물이거나, iii) 상기 형광 호스트 및 형광 도판트 각각이 상기 유기전기 발광소자용 화합물일 수 있다.

[0117] 상기 발광층은 적색, 녹색 또는 청색 발광 층일 수 있다. 예를 들어, 상기 발광 층은 청색발광 층일 수 있다. 이 때, 상기 유기전기 발광소자용 화합물은 청색 호스트 및/또는 청색 도판트로 사용되어, 고효율, 고휘도, 고색순도, 및 장수명을 갖는 유기전자소자를 제공할 수 있다.

[0118] 또한, 상기 유기물층은 전자수송 층을 포함하고, 상기 전자수송 층에 상기 유기전기 발광소자용 화합물이 포함될 수 있다. 여기서, 상기 전자수송 층은 상기 유기전기 발광소자용 화합물 외에, 금속-함유 화합물을 더 포함할 수 있다.

[0119] 상기 유기물층은 발광층 및 전자 수송층을 모두 포함하고, 상기 발광층 및 전자 수송층 각각에 상기 유기전기 발광소자용 화합물(발광층 및 전자 수송층에 포함된 상기 유기전기 발광소자용 화합물은 서로 동일하거나 상이할 수 있음)가 포함되어 있을 수 있다.

[0120] 상기 유기전자소자는 상기 화학식 1의 유기전기 발광소자용 화합물을 이용하는 것을 제외하고는, 통상의 유기전자소자의 제조방법 및 재료에 의하여 제조될 수 있다.

[0121] 본 발명의 일 측면에 따른 구체예로써, 상기 유기전자소자는 유기발광소자 (OLED), 유기태양전지 (OSC), 전자중

이 (e-Paper), 유기감광체(OPC) 또는 유기트랜지스터 (OTFT)일 수 있다.

[0122] 상기 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, 정공전달층, 발광층, 정공저지층 및 전자전달층을 포함하는 유기물 층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다.

[0123] 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기발광소자를 만들 수도 있다. 상기 유기물 층은 정공주입층, 정공전달층, 발광층, 정공저지층 및 전자전달층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있다.

[0124] 또한, 상기 유기물 층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 용매 공정(solvent process), 예컨대 스프레이 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.

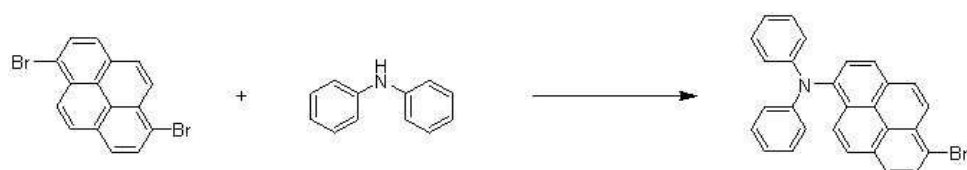
[0125] 본 발명에 따른 유기발광소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다. 본 발명에 따른 화합물은 유기태양전지, 조명용 OLED, Flexible OLED, 유기감광체, 유기트랜지스터 등을 비롯한 유기전자소자에서도 유기발광소자에 적용되는 것과 유사한 원리로 작용할 수 있다.

[0126] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0127] 또한, 본 발명의 각 실시예에서 제조방법이 구체적으로 개시되지 않은 화합물은 당업계에 통상적인 방법으로 제조하거나 또는 다른 실시예에 기재된 제조방법을 참고하여 제조함을 이해한다.

[0128] 실시예 1) 6-(4-(3-(diphenylamino)phenoxy)phenyl)-N,N-diphenylpyren-1-amine (1)의 제조

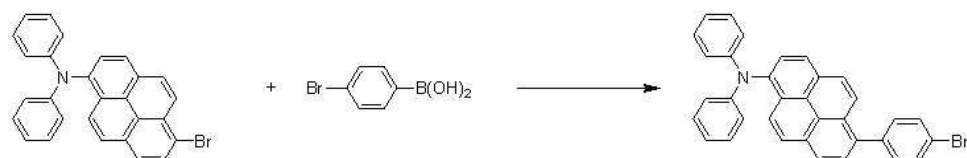
[0129] 1) 6-bromo-N,N-diphenylpyren-1-amine의 제조



[0130]

[0131] 반응기에 1,6-dibromopyrene 30.00g 과 diphenyl amine 15.51g, 트리스(디벤질리덴아세톤) 디팔라디움(0) 7.02g, 소듐 tert-부톡사이드 28.03g와 트리스 tert-부틸포스포니움테트라플루오로 보레이트 2.22g을 가한 후 톨루엔 500mL를 가한다. 반응 혼합물을 12시간 동안 가열 환류한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 1000mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 500mL를 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 10g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (헥산/디클로로메탄 = 3/1)를 실시하여 6-bromo-N,N-diphenylpyren-1-amine 을 얻는다. (18.68g, 수율 50.0%) MS : [M] = 448.

[0132] 2) 6-(4-bromophenyl)-N,N-diphenylpyren-1-amine의 제조



[0133]

[0134] 반응기에 4-bromophenylboronic acid 5.0g과 6-bromo-N,N-diphenylpyren-1-amine 12.28g, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라디움(0) 2.28g을 가한 후 디메틸포름아미드 200mL를 가한다. 반응 혼합물에 2M-탄산칼륨 수용액 60mL를 적가한다. 반응 혼합물을 80℃로 승온한 후 교반한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 400mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 100mL를 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 10g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (헥

산/디클로로메탄 = 3/1)를 실시하여 6-(4-bromophenyl)-N,N-diphenylpyren-1-amine 을 얻는다. (6.66g, 수율 51.0%) MS : [M]= 524

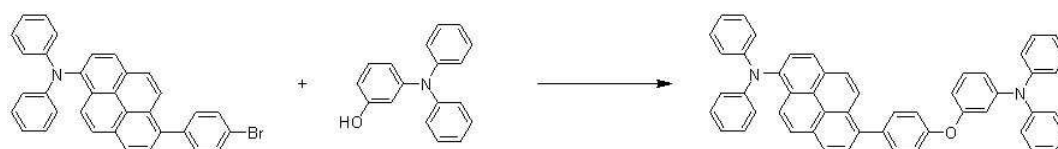
[0135] 3) 3-(diphenylamino)phenol의 제조



[0136]

[0137] 반응기에 bromobenzene 10.0g 과 3-aminophenol 3.82g, 트리스(디벤질리덴아세톤) 디팔라디움(0) 2.68g, 소듐 tert-부톡사이드 10.71g와 트리스 tert-부틸포스포니움테트라플루오로 보레이트 0.85g을 가한 후 톨루엔 100mL를 가한다. 반응 혼합물을 12시간 동안 가열 환류한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 200mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 100mL을 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 3g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (초산에틸/헥산 = 1/6)를 실시하여 3-(diphenylamino)phenol 을 얻는다. (3.83g, 수율 46.0%) MS : [M] = 261.

[0138] 4) 6-(4-(3-(diphenylamino)phenoxy)phenyl)-N,N-diphenylpyren-1-amine (1)의 제조



[0139]

[0140] 반응기에 6-(4-bromophenyl)-N,N-diphenylpyren-1-amine 10.0g, 3-(diphenylamino)phenol 5.48g sodium hydroxide 1.53g, copper(I) chloride 0.57g을 가한 후 pyridine 30mL를 투입한다. 반응 혼합물을 120℃로 승온한 후 교반한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 40mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 40mL를 가하여 세척하는 것을 3회 반복한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 5g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (초산에틸/헥산 = 1/4)를 실시하여 화학식 1의 6-(4-(3-(diphenylamino)phenoxy)phenyl)-N,N-diphenylpyren-1-amine 을 얻는다. (10.21g, 수율 76.0%) MS : [M]= 705.

[0141] 실시예 2) N-(4-(4-(phenanthren-9-yl(phenyl)amino)phenoxy)phenyl)-N,5-diphenylpyren-1-amine (2)의 제조

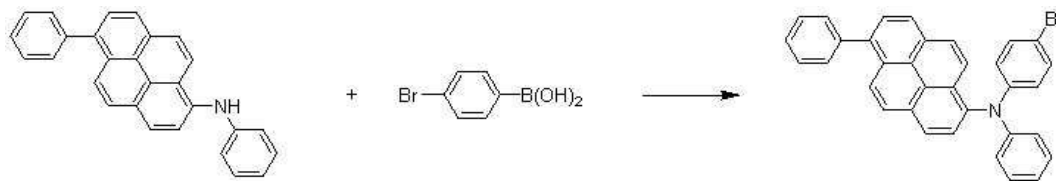
[0142] 1) N,6-diphenylpyren-1-amine의 제조



[0143]

[0144] 반응기에 1-bromo-6-phenylpyrene 30.00g 과 aniline 8.60g, 트리스(디벤질리덴아세톤) 디팔라디움(0) 7.08g, 소듐 tert-부톡사이드 28.25g와 트리스 tert-부틸포스포니움테트라플루오로 보레이트 2.24g을 가한 후 톨루엔 500mL를 가한다. 반응 혼합물을 12시간 동안 가열 환류한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 1000mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 500mL를 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 10g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (헥산/디클로로메탄 = 3/1)를 실시하여 N,6-diphenylpyren-1-amine 을 얻는다. (15.82g, 수율 51.0%) MS : [M] = 369.

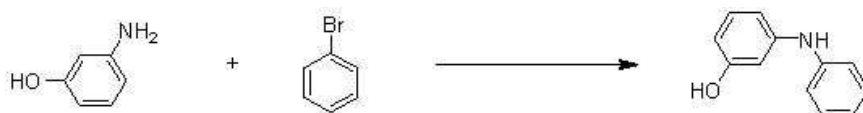
[0145] 2) N-(4-bromophenyl)-N,6-diphenylpyren-1-amine의 제조



[0146]

[0147] 반응기에 4-bromophenylboronic acid 5.0g과 N,6-diphenylpyren-1-amine 10.12g, 테트라키스(트리페닐포스핀) 팔라듐(0) 2.28g을 가한 후 디메틸포름아미드 200mL를 가한다. 반응 혼합물에 2M-탄산칼륨 수용액 60mL를 적 가한다. 반응 혼합물을 80℃로 승온한 후 교반한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 400mL를 가 한다. 유기 층을 취한 후 정제수 100mL을 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 10g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (헥산/디클로로 메탄 = 3/1)를 실시하여 N-(4-bromophenyl)-N,6-diphenylpyren-1-amine 을 얻는다. (6.66g, 수율 51.0%) MS : [M] = 524

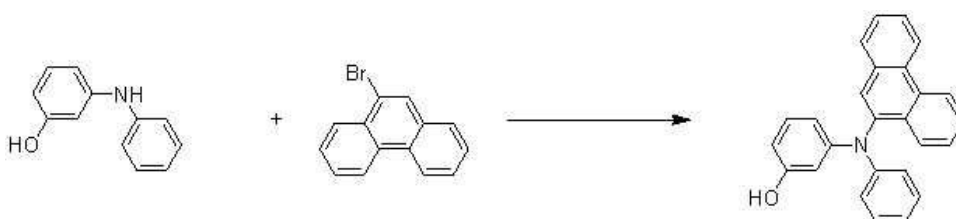
[0148] 3) 3-(phenylamino)phenol 의 제조



[0149]

[0150] 반응기에 bromobenzene 10.0g 과 3-aminophenol 7.65g, 트리스(디벤질리덴아세톤) 디팔라듐(0) 5.37g, 소디 움 tert-부톡사이드 21.42g와 트리스 tert-부틸포스포니움테트라플루오로 보레이트 1.70g을 가한 후 톨루엔 200mL를 가한다. 반응 혼합물을 12시간 동안 가열 환류한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 400mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 200mL을 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 5g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (초 산에틸/헥산 = 1/6)를 실시하여 3-(phenylamino)phenol 을 얻는다. (5.23g, 수율 44.3%) MS : [M] = 185.

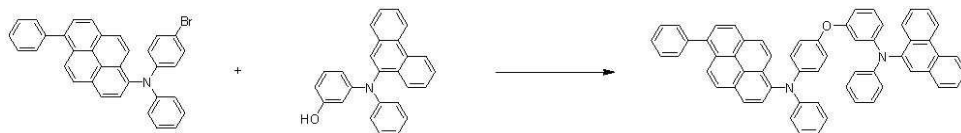
[0151] 4) 3-(phenanthren-9-yl(phenyl)amino)phenol 의 제조



[0152]

[0153] 반응기에 9-bromophenanthrene 5.0g 과 3-(phenylamino)phenol 3.96g, 트리스(디벤질리덴아세톤) 디팔라듐 (0) 1.64g, 소디움 tert-부톡사이드 6.54g와 트리스 tert-부틸포스포니움테트라플루오로 보레이트 0.52g을 가한 후 톨루엔 100mL를 가한다. 반응 혼합물을 12시간 동안 가열 환류한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초 산 에틸 200mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 100mL을 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 3g 을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그 래피 (초산에틸/헥산 = 1/6)를 실시하여 3-(phenanthren-9-yl(phenyl)amino)phenol 을 얻는다. (3.68g, 수율 52.3%) MS : [M] = 361.

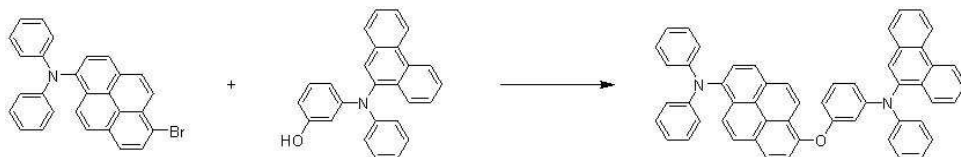
[0154] 5) N-(4-(4-(phenanthren-9-yl(phenyl)amino)phenoxy)phenyl)-N,5-diphenylpyren-1-amine (2)의 제조



[0155]

[0156] 반응기에 N-(4-bromophenyl)-N,6-diphenylpyren-1-amine 10.0g, 3-(phenanthren-9-yl(phenyl)amino)phenol 7.58g sodium hydroxide 1.53g, copper(I) chloride 0.57g을 가한 후 pyridine 30mL를 투입한다. 반응 혼합물을 120℃로 승온한 후 교반한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 40mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 40mL를 가하여 세척하는 것을 3회 반복한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 5g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (초산에틸/헥산 = 1/6)를 실시하여 화학식 2의 N-(4-(4-(phenanthren-9-yl(phenyl)amino)phenoxy)phenyl)-N,5-diphenylpyren-1-amine 을 얻는다. (11.36g, 수율 74.0%) MS : [M] = 805.

[0157] 실시예 3) 6-(3-(phenanthren-9-yl(phenyl)amino)phenoxy)-N,N-diphenylpyren-1-amine(3)의 제조

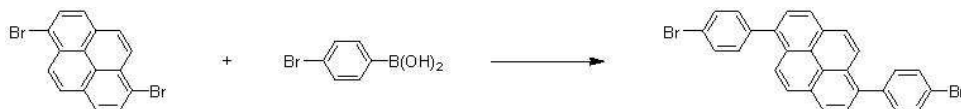


[0158]

[0159] 반응기에 6-bromo-N,N-diphenylpyren-1-amine 10.0g, 3-(phenanthren-9-yl(phenyl)amino)phenol 8.87g sodium hydroxide 1.78g, copper(I) chloride 0.66g을 가한 후 pyridine 30mL를 투입한다. 반응 혼합물을 120℃로 승온한 후 교반한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 40mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 40mL를 가하여 세척하는 것을 3회 반복한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 5g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (초산에틸/헥산 = 1/6)를 실시하여 화학식 3의 6-(3-(phenanthren-9-yl(phenyl)amino)phenoxy)-N,N-diphenylpyren-1-amine 을 얻는다. (12.03g, 수율 74.0%) MS : [M] = 729.

[0160] 실시예 4) 4-(6-(4-(3-(9H-carbazol-9-yl)phenoxy)phenyl)pyren-1-yl)-N,N-bis(4-tert-butylphenyl)-aniline (4)의 제조

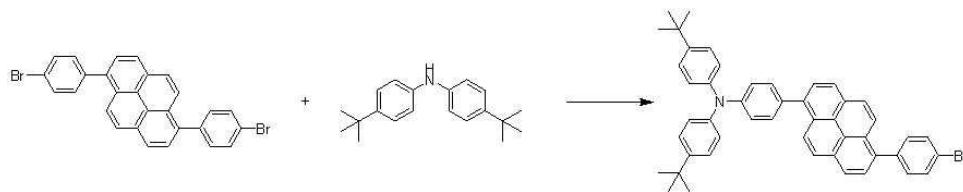
[0161] 1) 1,6-bis(4-bromophenyl)pyrene의 제조



[0162]

[0163] 반응기에 4-bromophenylboronic acid 10.0g과 1,6-dibromopyrene 9.86g, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) 5.75g을 가한 후 디메틸포름아미드 200mL를 가한다. 반응 혼합물에 2M-탄산칼륨 수용액 120mL를 적가한다. 반응 혼합물을 80℃로 승온한 후 교반한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 400mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 100mL를 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 10g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (헥산/디클로로메탄 = 3/1)를 실시하여 1,6-bis(4-bromophenyl)pyrene 을 얻는다. (6.50g, 수율 51.0%) MS : [M]= 512.

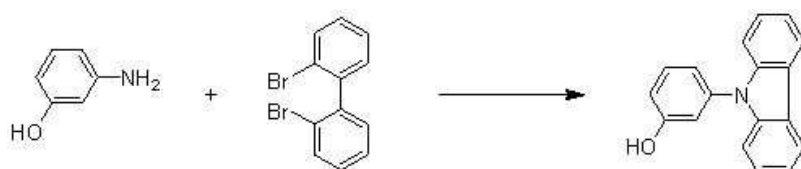
[0164] 2) 4-(6-(4-bromophenyl)pyren-1-yl)-N,N-bis(4-tert-butylphenyl)aniline의 제조



[0165]

[0166] 반응기에 1,6-bis(4-bromophenyl)pyrene 10.0g 과 bis(4-tert-butylphenyl)amine 6.04g, 트리스(디벤질리덴아세톤) 디팔라디움(0) 1.64g, 소듐 tert-부톡사이드 6.57g와 트리스 tert-부틸포스포니움테트라플루오로 보레이트 0.52g을 가한 후 톨루엔 200mL를 가한다. 반응 혼합물을 12시간 동안 가열 환류한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 400mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 200mL를 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 3g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (초산에틸/헥산 = 1/6)를 실시하여 4-(6-(4-bromophenyl)pyren-1-yl)-N,N-bis(4-tert-butylphenyl)aniline 을 얻는다. (6.82g, 수율 49.0%) MS : [M] = 713.

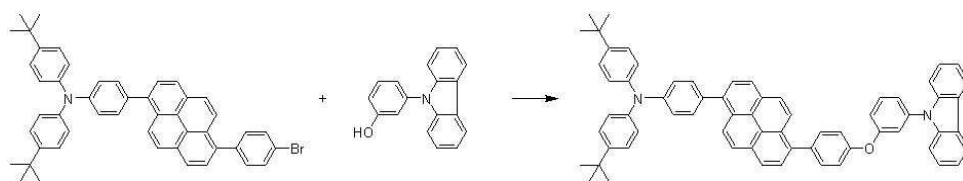
[0167] 3) 3-(9H-carbazol-9-yl)phenol 의 제조



[0168]

[0169] 반응기에 2,2'-dibromobiphenyl 10.0g 과 3-aminophenol 3.85g, 트리스(디벤질리덴아세톤) 디팔라디움(0) 2.70g, 소듐 tert-부톡사이드 10.78g와 트리스 tert-부틸포스포니움테트라플루오로 보레이트 0.86g을 가한 후 톨루엔 200mL를 가한다. 반응 혼합물을 12시간 동안 가열 환류한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 400mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 200mL를 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 5g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (초산에틸/헥산 = 1/6)를 실시하여 3-(9H-carbazol-9-yl)phenol 을 얻는다. (4.35g, 수율 52.3%) MS : [M] = 259.

[0170] 4) 4-(6-(4-(3-(9H-carbazol-9-yl)phenoxy)phenyl)pyren-1-yl)-N,N-bis(4-tert-butylphenyl)-aniline (4)의 제조

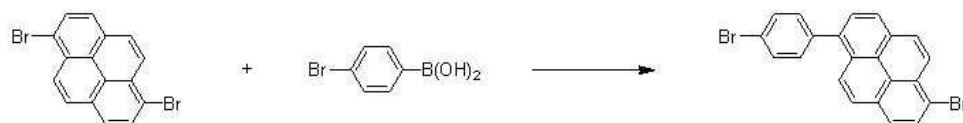


[0171]

[0172] 반응기에 4-(6-(4-bromophenyl)pyren-1-yl)-N,N-bis(4-tert-butylphenyl)aniline 10.0g, 3-(9H-carbazol-9-yl)phenol 4.00g sodium hydroxide 1.12g, copper(I) chloride 0.42g을 가한 후 pyridine 30mL를 투입한다. 반응 혼합물을 120℃로 승온한 후 교반한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 40mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 40mL를 가하여 세척하는 것을 3회 반복한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 5g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (초산에틸/헥산 = 1/6)를 실시하여 화학식 4의 4-(6-(4-(3-(9H-carbazol-9-yl)phenoxy)phenyl)pyren-1-yl)-N,N-bis(4-tert-butylphenyl)-aniline 을 얻는다. (8.88g, 수율 71.0%) MS : [M] = 891.

[0173] 실시예 5) 5-(4-(6-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)pyren-1-yloxy)phenyl)-N,N-bis(4-methoxyphenyl)pyridin-3-amine (5)의 제조

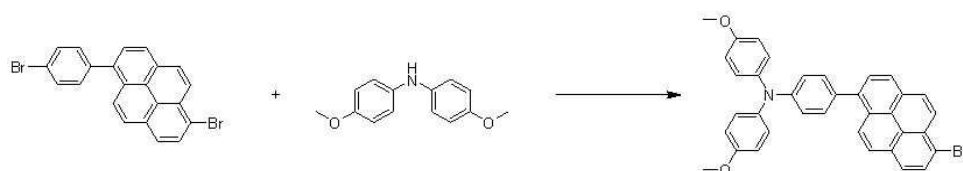
[0174] 1) 1-bromo-6-(4-bromophenyl)pyrene의 제조



[0175]

[0176] 반응기에 4-bromophenylboronic acid 10.0g과 1,6-dibromopyrene 19.72g, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 5.75g을 가한 후 디메틸포름아미드 200mL를 가한다. 반응 혼합물에 2M-탄산칼륨 수용액 120mL를 적가한다. 반응 혼합물을 80℃로 승온한 후 교반한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 400mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 100mL를 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 10g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (헥산/디클로로메탄 = 3/1)를 실시하여 1-bromo-6-(4-bromophenyl)pyrene 을 얻는다. (11.29g, 수율 52.0%) MS : [M]= 436.

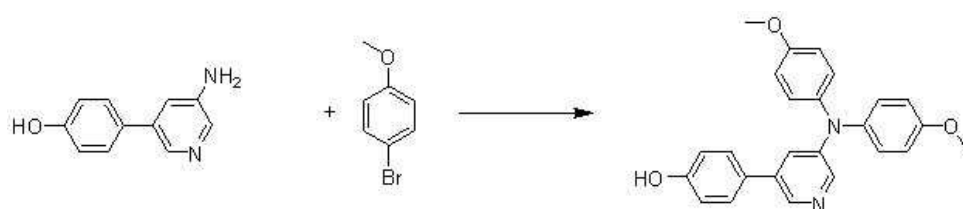
[0177] 2) 4-(6-bromopyren-1-yl)-N,N-bis(4-methoxyphenyl)aniline의 제조



[0178]

[0179] 반응기에 1-bromo-6-(4-bromophenyl)pyrene 10.0g 과 bis(4-methoxyphenyl)amine 5.78g, 트리스(디벤질리텐아세톤) 디팔라듐(0) 1.93g, 소듐 tert-부톡사이드 7.71g와 트리스 tert-부틸포스포니움테트라플루오로 보레이트 0.61g을 가한 후 톨루엔 200mL를 가한다. 반응 혼합물을 12시간 동안 가열 환류한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 400mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 200mL를 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 3g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (초산에틸/헥산 = 1/6)를 실시하여 4-(6-bromopyren-1-yl)-N,N-bis(4-methoxyphenyl)aniline 을 얻는다. (6.57g, 수율 49.0%) MS : [M] = 585.

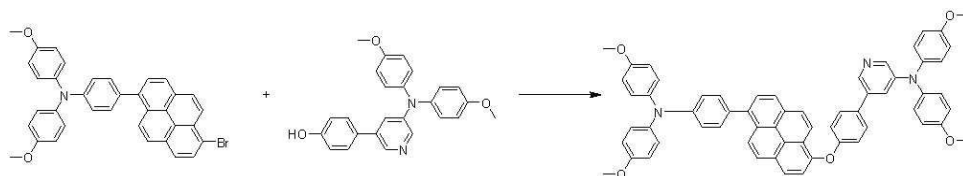
[0180] 3) 4-(5-(bis(4-methoxyphenyl)amino)pyridin-3-yl)phenol 의 제조



[0181]

[0182] 반응기에 1-bromo-4-methoxybenzene 10.0g 과 4-(5-aminopyridin-3-yl)phenol 5.48g, 트리스(디벤질리텐아세톤) 디팔라듐(0) 2.25g, 소듐 tert-부톡사이드 8.89g와 트리스 tert-부틸포스포니움테트라플루오로 보레이트 0.71g을 가한 후 톨루엔 200mL를 가한다. 반응 혼합물을 12시간 동안 가열 환류한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 400mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 200mL를 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 3g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (초산에틸/헥산 = 1/6)를 실시하여 4-(5-(bis(4-methoxyphenyl)amino)pyridin-3-yl)phenol 을 얻는다. (5.22g, 수율 49.0%) MS : [M] = 398.

[0183] 4) 5-(4-(6-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)pyren-1-yloxy)phenyl)-N,N-bis(4-methoxyphenyl)pyridin-3-amine (5)의 제조



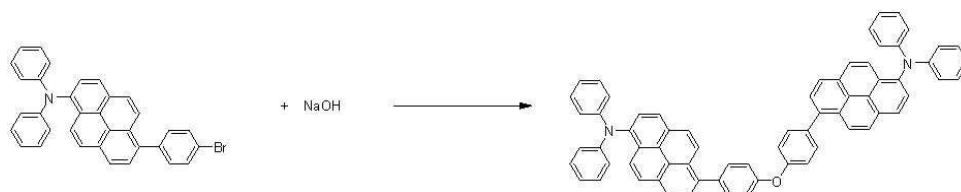
[0184]

[0185]

반응기에 4-(6-bromopyren-1-yl)-N,N-bis(4-methoxyphenyl)aniline 10.0g, 4-(5-(bis(4-methoxyphenyl)amino)pyridin-3-yl)phenol 7.50g sodium hydroxide 1.37g, copper(I) chloride 0.51g을 가한 후 pyridine 30mL를 투입한다. 반응 혼합물을 120℃로 승온한 후 교반한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 40mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 40mL을 가하여 세척하는 것을 3회 반복한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 5g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (초산에틸/헥산 = 1/6)를 실시하여 화학식 5의 5-(4-(6-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)pyren-1-yloxy)phenyl)-N,N-bis(4-methoxyphenyl)-pyridin-3-amine 을 얻는다. (11.27g, 수율 73.0%) MS : [M] = 902.

[0186]

실시예 6) 6,6'-(4,4'-oxybis(4,1-phenylene))bis(N,N-diphenylpyren-1-amine) (6)의 제조



[0187]

[0188]

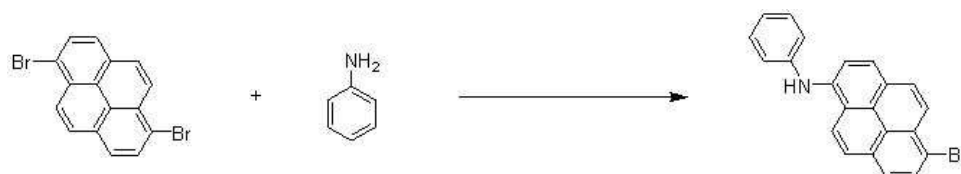
반응기에 6-(4-bromophenyl)-N,N-diphenylpyren-1-amine 10.0g, sodium hydroxide 4.0g, copper(I) chloride 0.57g을 가한 후 pyridine 30mL를 투입한다. 반응 혼합물을 120℃로 승온한 후 교반한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 40mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 40mL을 가하여 세척하는 것을 3회 반복한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 5g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (초산에틸/헥산 = 1/4)를 실시하여 화학식 6의 6,6'-(4,4'-oxybis(4,1-phenylene))bis(N,N-diphenylpyren-1-amine) 을 얻는다. (4.05g, 수율 47.0%) MS : [M] = 905.

[0189]

실시예 7) 4-((3-(6-((4-fluorophenyl)(phenyl)amino)pyren-1-yloxy)phenyl)(phenyl)amino)-benzonitrile (7)의 제조

[0190]

1) 6-bromo-N-phenylpyren-1-amine의 제조

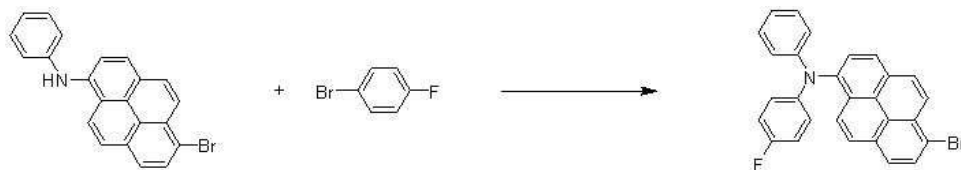


[0191]

[0192]

반응기에 1,6-dibromopyrene 20.00g 과 aniline 5.69g, 트리스(디벤질리덴아세톤) 디팔라디움(0) 4.68g, 소듐 tert-부톡사이드 18.68g와 트리스 tert-부틸포스포니움테트라플루오로 보레이트 1.48g을 가한 후 톨루엔 500mL를 가한다. 반응 혼합물을 12시간 동안 가열 환류한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 1000mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 500mL을 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 10g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (헥산/디클로로메탄 = 3/1)를 실시하여 6-bromo-N-phenylpyren-1-amine 을 얻는다. (10.55g, 수율 51.0%) MS : [M] = 372.

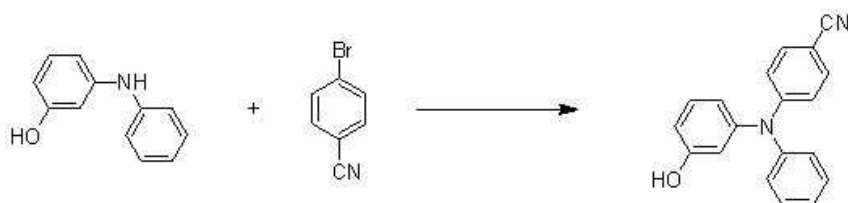
[0193] 2) 6-bromo-N-(4-fluorophenyl)-N-phenylpyren-1-amine의 제조



[0194]

[0195] 반응기에 1-bromo-4-fluorobenzene 5.00g 과 6-bromo-N-phenylpyren-1-amine 11.70g, 트리스(디벤질리덴아세톤) 디팔라디움(0) 2.41g, 소듐 tert-부톡사이드 9.61g와 트리스 tert-부틸포스포니움 테트라플루오로 보레이트 0.76g을 가한 후 톨루엔 300mL를 가한다. 반응 혼합물을 12시간 동안 가열 환류한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 500mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 300mL를 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 5g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (헥산/디클로로메탄 = 3/1)를 실시하여 6-bromo-N-(4-fluorophenyl)-N-phenylpyren-1-amine 을 얻는다. (6.61g, 수율 49.6%) MS : [M] = 466.

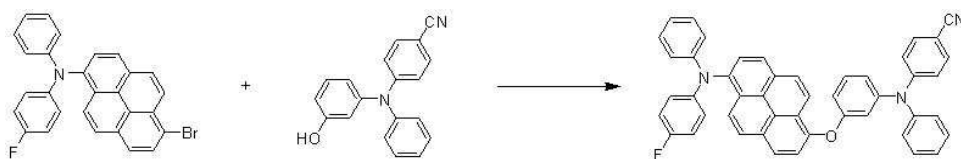
[0196] 3) 4-((3-hydroxyphenyl)(phenyl)amino)benzonitrile 의 제조



[0197]

[0198] 반응기에 4-bromobenzonitrile 10.00g 과 6-(3-aminophenoxy)-N-(4-fluorophenyl)-N-phenylpyren-1-amine 11.29g, 트리스(디벤질리덴아세톤) 디팔라디움(0) 4.63g, 소듐 tert-부톡사이드 18.48g와 트리스 tert-부틸포스포니움테트라플루오로 보레이트 1.47g을 가한 후 톨루엔 300mL를 가한다. 반응 혼합물을 12시간 동안 가열 환류한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 500mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 300mL를 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 5g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (헥산/디클로로메탄 = 3/1)를 실시하여 4-((3-hydroxyphenyl)(phenyl)amino)benzonitrile 을 얻는다. (7.71g, 수율 49.0%) MS : [M] = 286.

[0199] 4) 4-((3-(6-((4-fluorophenyl)(phenyl)amino)pyren-1-yloxy)phenyl)(phenyl)amino)benzonitrile (7)의 제조

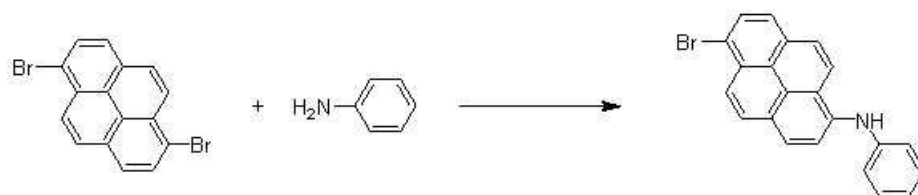


[0200]

[0201] 반응기에 6-bromo-N-(4-fluorophenyl)-N-phenylpyren-1-amine 10.0g, 4-((3-hydroxyphenyl)(phenyl)amino)benzonitrile 6.75g sodium hydroxide 1.72g, copper(I) chloride 0.64g을 가한 후 pyridine 30mL를 투입한다. 반응 혼합물을 120℃로 승온한 후 교반한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 40mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 40mL를 가하여 세척하는 것을 3회 반복한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 5g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (헥산/디클로로메탄 = 3/1)를 실시하여 화합식 7의 4-((3-(6-((4-fluorophenyl)(phenyl)amino)pyren-1-yloxy)phenyl)(phenyl)amino)benzonitrile을 얻는다. (10.85g, 수율 75.3%) MS : [M] = 672.

[0202] 실시예 8) 6-(3-(diphenylamino)phenoxy)-N-(3-(3-(diphenylamino)phenoxy)phenyl)-N-phenyl-pyren-1-amine (8)의 제조

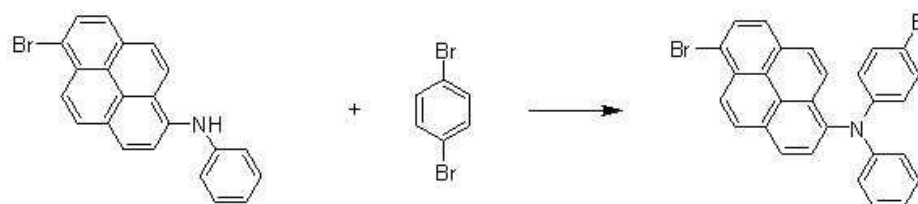
[0203] 1) 6-bromo-N-phenylpyren-1-amine 의 제조



[0204]

[0205] 반응기에 1,6-dibromopyrene 10.00g 과 aniline 2.85g, 트리스(디벤질리텐아세톤) 디팔라디움(0) 2.34g, 소듐 tert-부톡사이드 9.34g와 트리스 tert-부틸포스포니움테트라플루오로 보레이트 0.74g을 가한 후 톨루엔 300mL를 가한다. 반응 혼합물을 12시간 동안 가열 환류한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 500mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 300mL를 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 5g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (헥산/디클로로메탄 = 3/1)를 6-bromo-N-phenylpyren-1-amine 을 얻는다. (4.55g, 수율 44.0%) MS : [M] = 372.

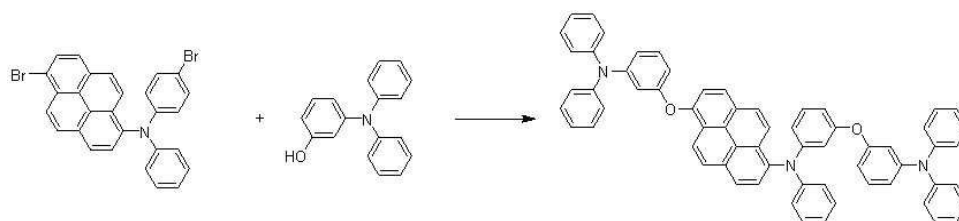
[0206] 2) 6-bromo-N-(4-bromophenyl)-N-phenylpyren-1-amine 의 제조



[0207]

[0208] 반응기에 1,4-dibromobenzene 10.00g 과 6-bromo-N-phenylpyren-1-amine 17.36g, 트리스(디벤질리텐아세톤) 디팔라디움(0) 3.57g, 소듐 tert-부톡사이드 14.26g와 트리스 tert-부틸포스포니움테트라플루오로 보레이트 1.13g을 가한 후 톨루엔 300mL를 가한다. 반응 혼합물을 12시간 동안 가열 환류한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 500mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 300mL를 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 5g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (헥산/디클로로메탄 = 3/1)를 실시하여 6-bromo-N-(4-bromophenyl)-N-phenylpyren-1-amine 을 얻는다. (9.16g, 수율 41.0%) MS : [M] = 527.

[0209] 3) 6-(3-(diphenylamino)phenoxy)-N-(3-(3-(diphenylamino)phenoxy)phenyl)-N-phenylpyren-1-amine (8)의 제조

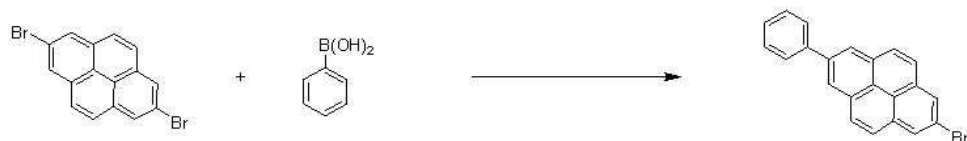


[0210]

[0211] 반응기에 6-bromo-N-(4-bromophenyl)-N-phenylpyren-1-amine 10.0g, 3-(diphenylamino)phenol 5.45g sodium hydroxide 1.52g, copper(I) chloride 0.56g을 가한 후 pyridine 30mL를 투입한다. 반응 혼합물을 120℃로 승온한 후 교반한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 40mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 40mL를 가하여 세척하는 것을 3회 반복한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 5g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (헥산/디클로로메탄 = 3/1)를 실시하여 화학식 1의 6-(3-(diphenylamino)phenoxy)-N-(3-(3-(diphenylamino)phenoxy)phenyl)-N-phenylpyren-1-amine 을 얻는다. (12.14g, 수율 72.1%) MS : [M] = 888.

[0212] 실시예 9) N,N'-(4,4'-oxybis(4,1-phenylene))bis(N,7-diphenylpyren-2-amine) (9)의 제조

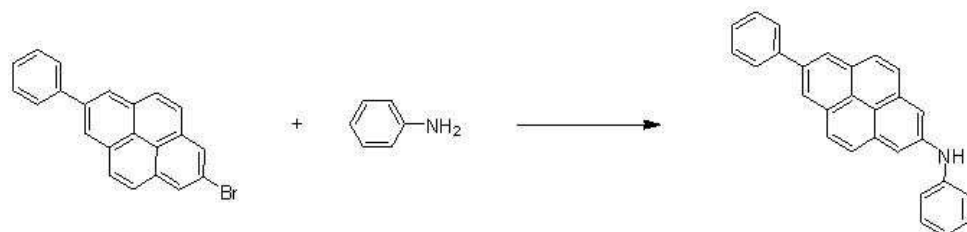
[0213] 1) 2-bromo-7-phenylpyrene의 제조



[0214]

[0215] 반응기에 phenylboronic acid 5.0g과 2,7-dibromopyrene 16.24g, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 4.74g을 가한 후 디메틸포름아미드 200mL를 가한다. 반응 혼합물에 2M-탄산칼륨 수용액 100mL를 적가한다. 반응 혼합물을 80℃로 승온한 후 교반한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 400mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 100mL를 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 10g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (헥산/디클로로메탄 = 3/1)를 실시하여 2-bromo-7-phenylpyrene 을 얻는다. (6.01g, 수율 41.0%) MS : [M]= 357.

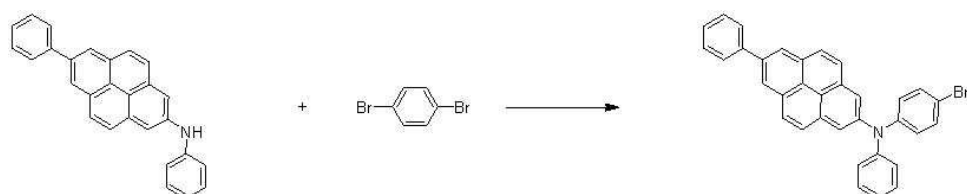
[0216] 2) N,7-diphenylpyren-2-amine의 제조



[0217]

[0218] 반응기에 2-bromo-7-phenylpyrene 20.00g 과 aniline 5.74g, 트리스(디벤질리텐아세톤) 디팔라듐(0) 4.72g, 소듐 tert-부톡사이드 18.83g와 트리스 tert-부틸포스포니움테트라플루오로 보레이트 1.49g을 가한 후 톨루엔 500mL를 가한다. 반응 혼합물을 12시간 동안 가열 환류한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 1000mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 500mL를 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 10g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (헥산/디클로로메탄 = 3/1)를 실시하여 N,7-diphenylpyren-2-amine을 얻는다. (10.76g, 수율 52.0%) MS : [M] = 369.

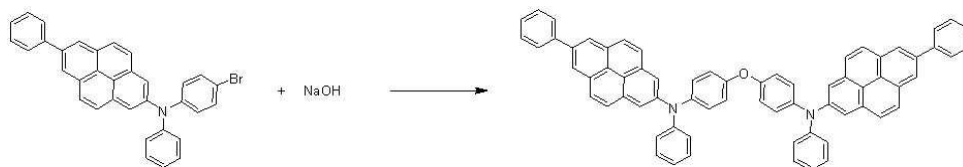
[0219] 3) N-(4-bromophenyl)-N,7-diphenylpyren-2-amine의 제조



[0220]

[0221] 반응기에 1,4-dibromobenzene 5.00g 과 N,7-diphenylpyren-2-amine 8.61g, 트리스(디벤질리텐아세톤) 디팔라듐(0) 1.79g, 소듐 tert-부톡사이드 7.13g와 트리스 tert-부틸포스포니움테트라플루오로 보레이트 0.57g을 가한 후 톨루엔 500mL를 가한다. 반응 혼합물을 12시간 동안 가열 환류한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 1000mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 500mL를 가하여 세척한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 10g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (헥산/디클로로메탄 = 3/1)를 실시하여 N-(4-bromophenyl)-N,7-diphenylpyren-2-amine을 얻는다. (5.11g, 수율 46.0%) MS : [M] = 524.

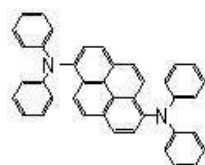
[0222] 4) N,N'-(4,4'-oxybis(4,1-phenylene))bis(N,7-diphenylpyren-2-amine) (9)의 제조



[0223]

[0224] 반응기에 N-(4-bromophenyl)-N,7-diphenylpyren-2-amine 10.0g, sodium hydroxide 4.0g, copper(I) chloride 0.57g을 가한 후 pyridine 30mL를 투입한다. 반응 혼합물을 120℃로 승온한 후 교반한다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각한 후 초산 에틸 40mL를 가한다. 유기 층을 취한 후 정제수 40mL을 가하여 세척하는 것을 3회 반복한다. 유기 층에 무수 황산마그네슘 5g을 가한 후 30분간 교반한다. 유기 층을 여과한 후 감압 하에서 농축한다. 농축 잔류물을 실리카겔 크로마토그래피 (초산에틸/헥산 = 1/4)를 실시하여 화학식 9의 N,N'-(4,4'-oxybis(4,1-phenylene))bis(N,7-diphenylpyren-2-amine) 을 얻는다. (4.05g, 수율 47.0%) MS : [M]= 905.

[0225] 비교예 (TPPDA)



[0226]

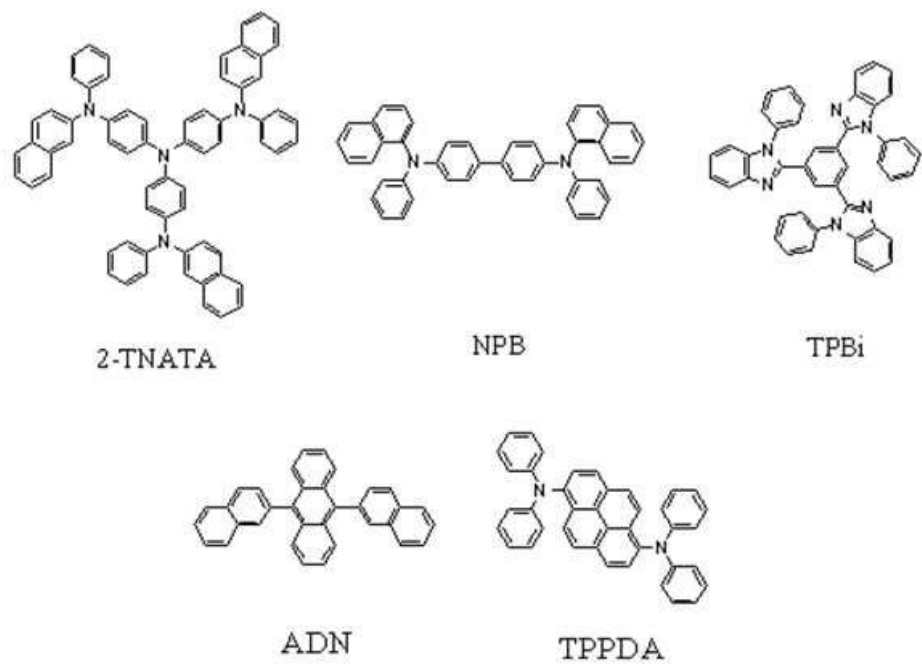
[0227] (J. Org. Chem., 2009, 74, 8472)

[0228] <실험예>

[0229] 실험예 1 내지 9 및 비교실험예

[0230] ITO가 1500Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 피셔사의 세제를 녹인 2차 증류수에 넣고 초음파로 30분간 세척하였다. ITO를 30 분간 세척한 후 증류수로 2 회 반복하여 초음파 세척을 10 분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후, 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올의 용제로 초음파 세척하고 건조시킨 후, 플라즈마 세정기로 이송시켜, 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5 분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송시켰다.

[0231] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 정공주입층으로 2-TNATA 500Å 진공증착 후, 정공전달층으로 NPB 300Å 진공 증착한 후, 그리고 도판트와 호스트에 하기 표 1에 기재된 대로 실시예의 물질과 ADN을 적층하며, 실시예의 화합물 및 비교예를 5% 도핑하여 300Å의 두께로 진공 증착하였고, 정공저지층 및 정공전달층으로 TPBi 화합물을 400Å의 두께로 진공증착 하였으며, 순차적으로 LiF 5Å과 Al(알루미늄) 2000Å 증착하여 음극을 형성하였다. 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 1 Å/sec를 유지하였고, 리튬플루오라이드는 0.2 Å/sec, 알루미늄은 3~7 Å/sec의 증착속도를 유지하였다.



[0232]

[0233] 상기에서 제조된 유기 발광 소자에 대한 전기적 발광특성을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0234]

실험예	호스트	도판트	전류밀도 (mA/cm ²)	색상	효율 (cd/A)	수명 (hrs)
비교실험예	ADN	TPPDA	10	청색	6.2	5,300
1	ADN	실시예 1	10	청색	11.9	9,500
2	ADN	실시예 2	10	청색	11.1	11,600
3	ADN	실시예 3	10	청색	10.8	10,200
4	ADN	실시예 4	10	청색	11.9	11,800
5	ADN	실시예 5	10	청색	11.7	10,300
6	ADN	실시예 6	10	청색	11.5	10,500
7	ADN	실시예 7	10	청색	9.1	8,400
8	ADN	실시예 8	10	청색	11.7	11,200
9	ADN	실시예 9	10	청색	11.3	11,500

[0235]

상기 표 1의 결과로부터, 본 발명에 따른 유기전기 발광소자용 화합물은 발광 효율 및 수명 특성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

산업상 이용가능성

[0236]

본 발명의 유기전기 발광소자용 화합물을 이용한 유기전자소자는 발광 효율과 수명이 높고, 또한 청색 발광이 얻어진다. 이 때문에, 실용성이 높은 유기발광소자로서 산업적으로 유용하다.

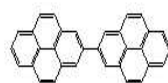
[0237]

본 발명의 유기전자소자는 평면 패널 디스플레이, 평면 발광체, 조명용 면발광 유기발광소자의 발광체, 플렉서블 발광체, 복사기, 프린터, LCD 백라이트 또는 계량기류 등의 광원, 디스플레이판, 표식등 등에 적합하게 이용할 수 있다.

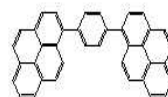
专利名称(译)	用于有机电致发光器件的化合物和使用该化合物的有机电子器件		
公开(公告)号	KR102105654B1	公开(公告)日	2020-04-28
申请号	KR1020130044456	申请日	2013-04-22
[标]申请(专利权)人(译)	三阳		
申请(专利权)人(译)	三阳公司		
当前申请(专利权)人(译)	三阳公司		
[标]发明人	최돈수 문봉석 오천림 이원중 김영성 이민선 이승민 전은주 소인영 주성후		
发明人	최돈수 문봉석 오천림 이원중 김영성 이민선 이승민 전은주 소인영 주성후		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0054 H01L51/0059 H01L51/0072 H01L51/5012		
审查员(译)	周二集群		
其他公开文献	KR1020140126201A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

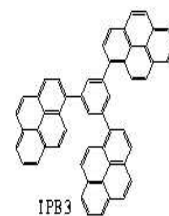
有机电致发光元件及使用该有机电致发光元件的有机电子设备技术领域本发明涉及有机电致发光元件用的化合物及使用该化合物的有机电子设备，更具体地，涉及一种具有优异地控制发光效率的含有醚键的a系化合物的有机电致发光元件以及有机电致发光元件。包括有机电致发光器件的化合物的电子器件。根据本发明，用于有机电致发光器件的化合物提高了发光效率和寿命性能。



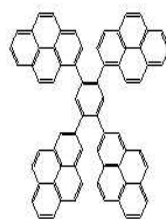
DP



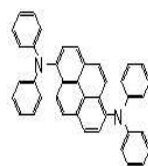
p-Bpye



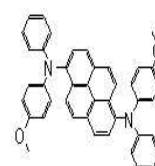
IPB3



IPB4



2H



2OMe