

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0051598 (43) 공개일자 2012년05월22일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0118549 (22) 출원일자 2011년11월14일 심사청구일자 없음 (30) 우선권주장 1020100113024 2010년11월12일 대한민국(KR)	(71) 출원인 주식회사 엘지화학 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동) (72) 발명자 권혁준 대전광역시 유성구 도룡동 LG화학기술원 사원아파트 3동 110호 배재순 대전광역시 서구 둔산동 크로바아파트 115동 205호 (뒷면에 계속) (74) 대리인 정순성

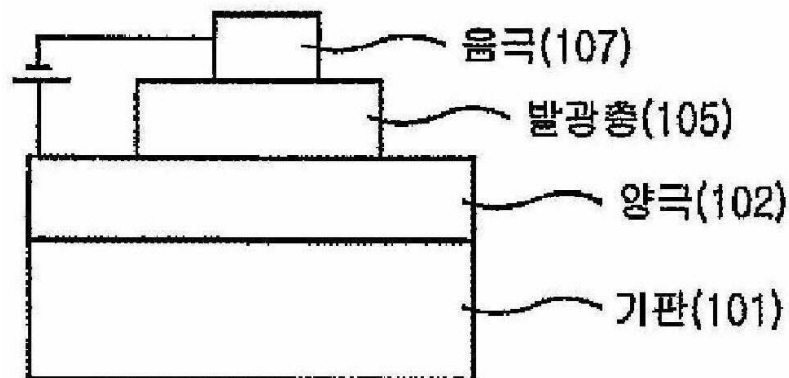
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 신규한 화합물 및 이를 이용한 유기 전자 소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 화합물 및 이를 이용한 유기 전자 소자를 제공한다. 본 발명에 따른 화합물은 유기 발광 소자를 비롯한 유기 전자 소자에서 정공 주입, 정공 수송, 전자 주입 및 수송, 발광 물질 역할 등을 할 수 있으며, 본 발명에 따른 유기 전자 소자는 효율, 구동전압 및 수명 면에서 우수한 특성을 나타낸다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

장준기

대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68, 102동
301호 (도룡동, 현대아파트)

이동훈

대전광역시 중구 서문로 96, 3단지아파트 302동
2202호 (문화동, 센트럴파크)

김공겸

대전광역시 유성구 용산동 대덕테크노밸리12단지
1210동 101호

김성소

경기도 파주시 조리읍 동문그린씨티아파트 511동
902호

신창환

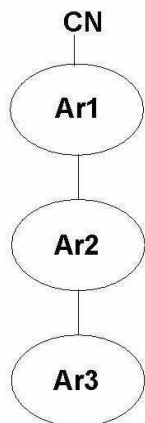
대전광역시 서구 복수동 초록마을아파트 중흥S클
래스 511동 205호

특허청구의 범위

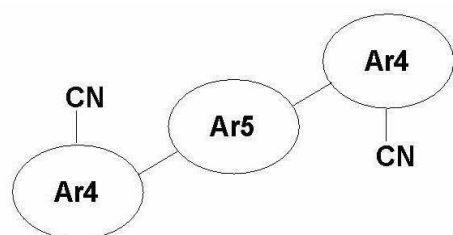
청구항 1

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



[화학식 2]



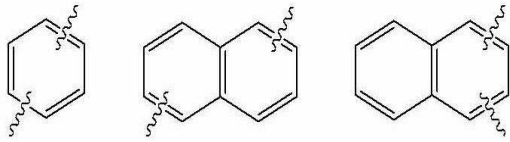
상기 화학식 1 및 2에서,

Ar1, Ar2, Ar4 및 Ar5는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아릴아민기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴알케닐기, 헤테로고리기, 카바졸릴기, 플루오레닐기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 아릴렌기; 및 중수소, 할로젠기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아릴아민기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴알케닐기, 헤테로고리기, 카바졸릴기, 플루오레닐기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되고 이종원자로 O, N 또는 S를 포함하는 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되고,

Ar3은 수소; 중수소; 중수소, 할로젠기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아릴아민기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴알케닐기, 헤테로고리기, 카바졸릴기, 플루오레닐기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 아릴기; 및 중수소, 할로젠기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아릴아민기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴알케닐기, 헤테로고리기, 카바졸릴기, 플루오레닐기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되고 이종원자로 O, N 또는 S를 포함하는 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택된다.

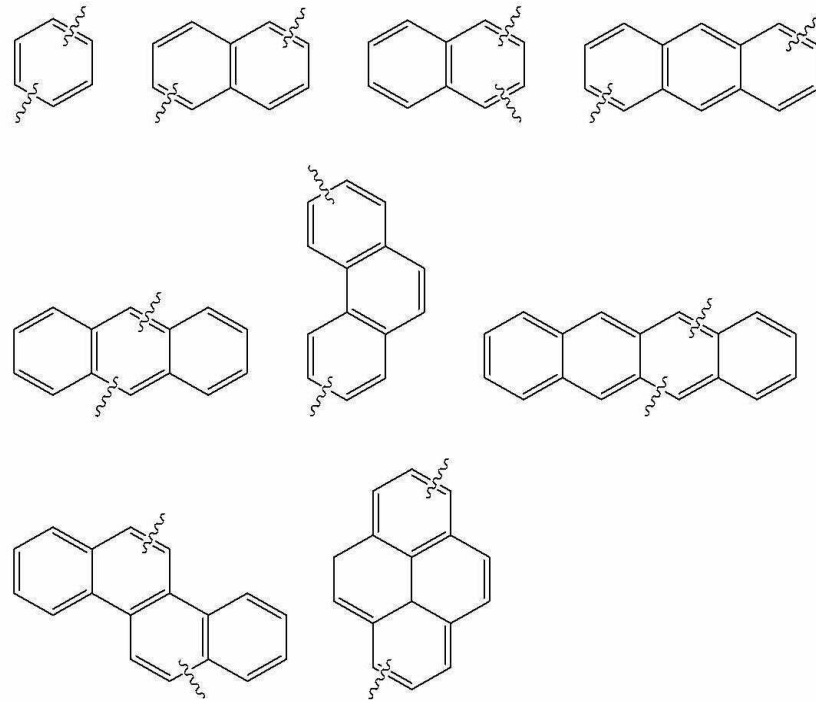
청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1의 Ar1은 하기 구조식으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:



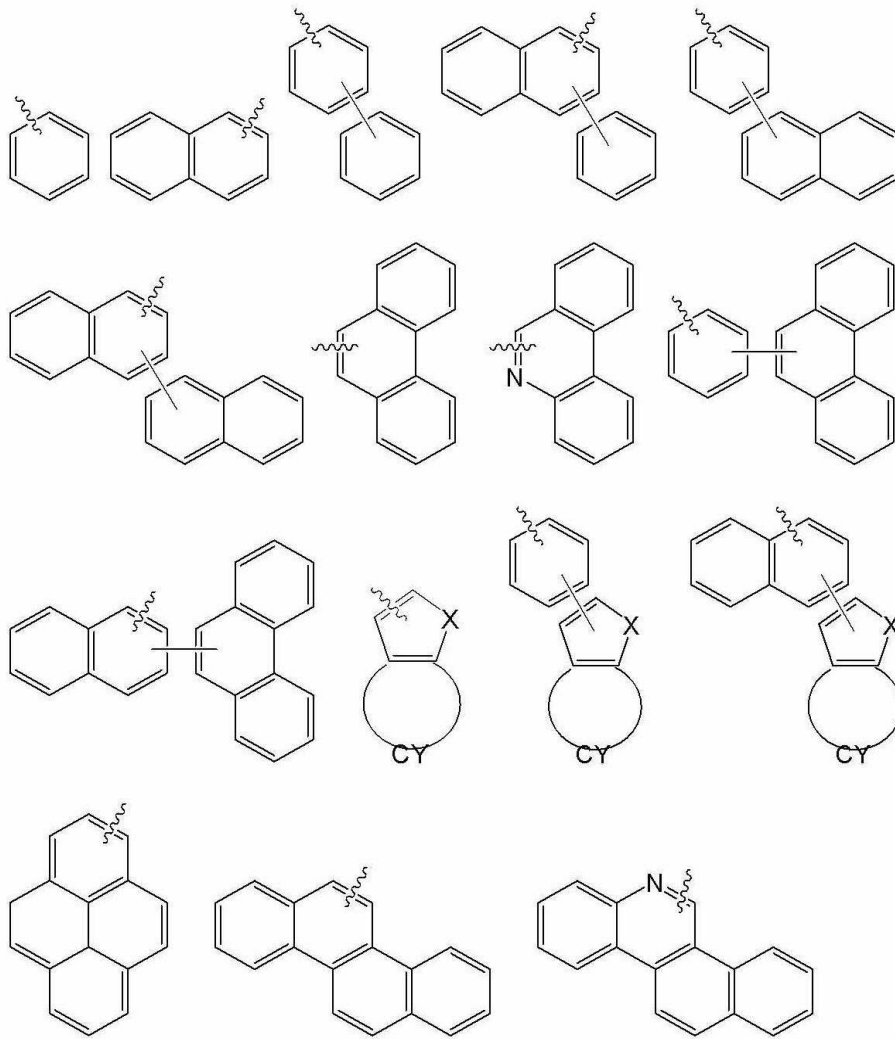
청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1의 Ar₂는 하기 구조식으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:



청구항 4

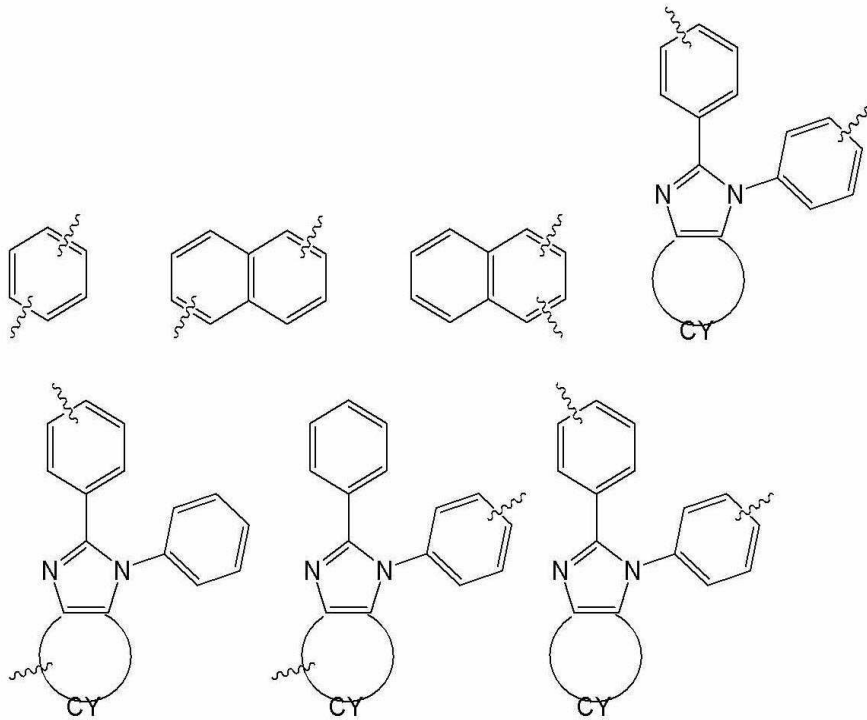
청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1의 Ar₃는 하기 구조식으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:



상기 구조식에서, X는 각각 독립적으로 N, S 또는 O이고, CY는 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타낸다.

청구항 5

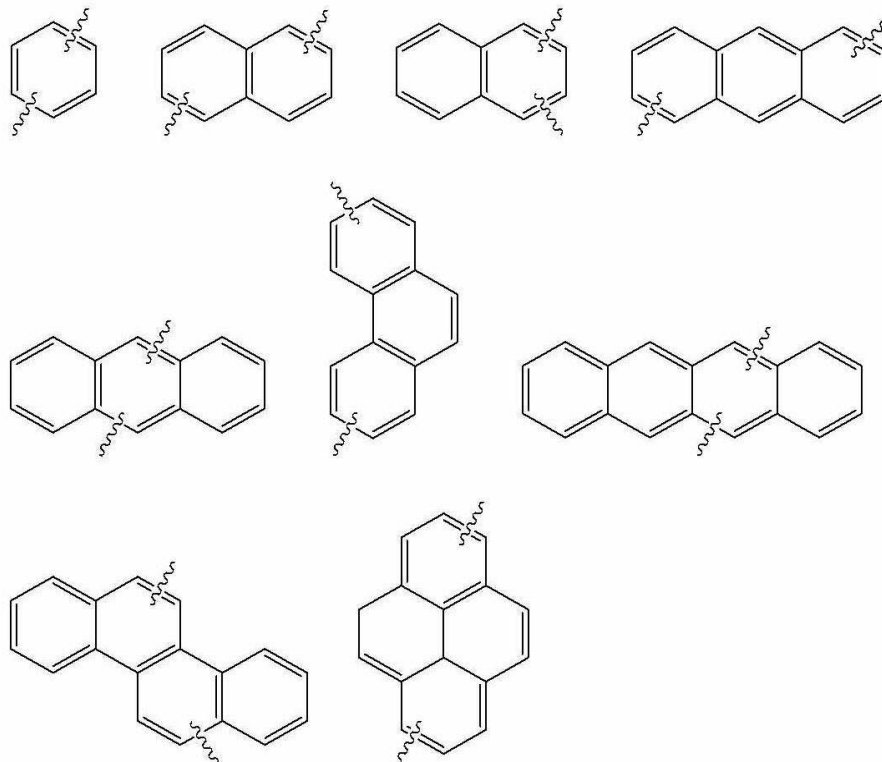
청구항 1에 있어서, 상기 화학식 2의 Ar4는 하기 구조식으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:



상기 구조식에서, CY는 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타낸다.

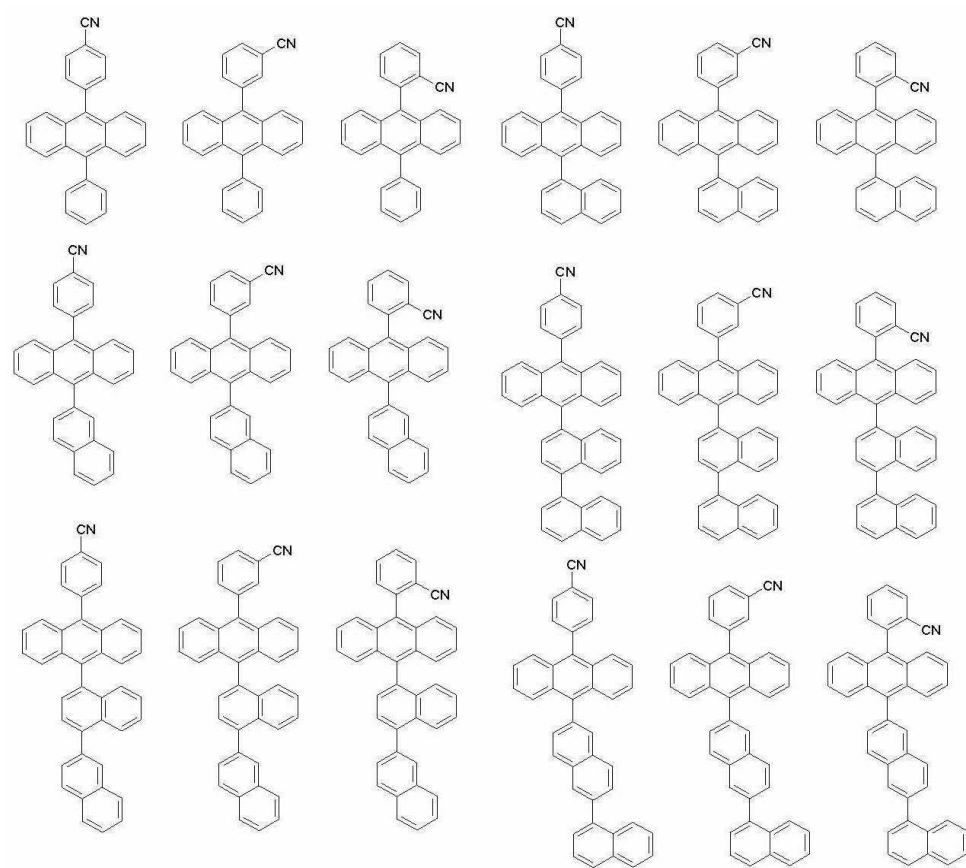
청구항 6

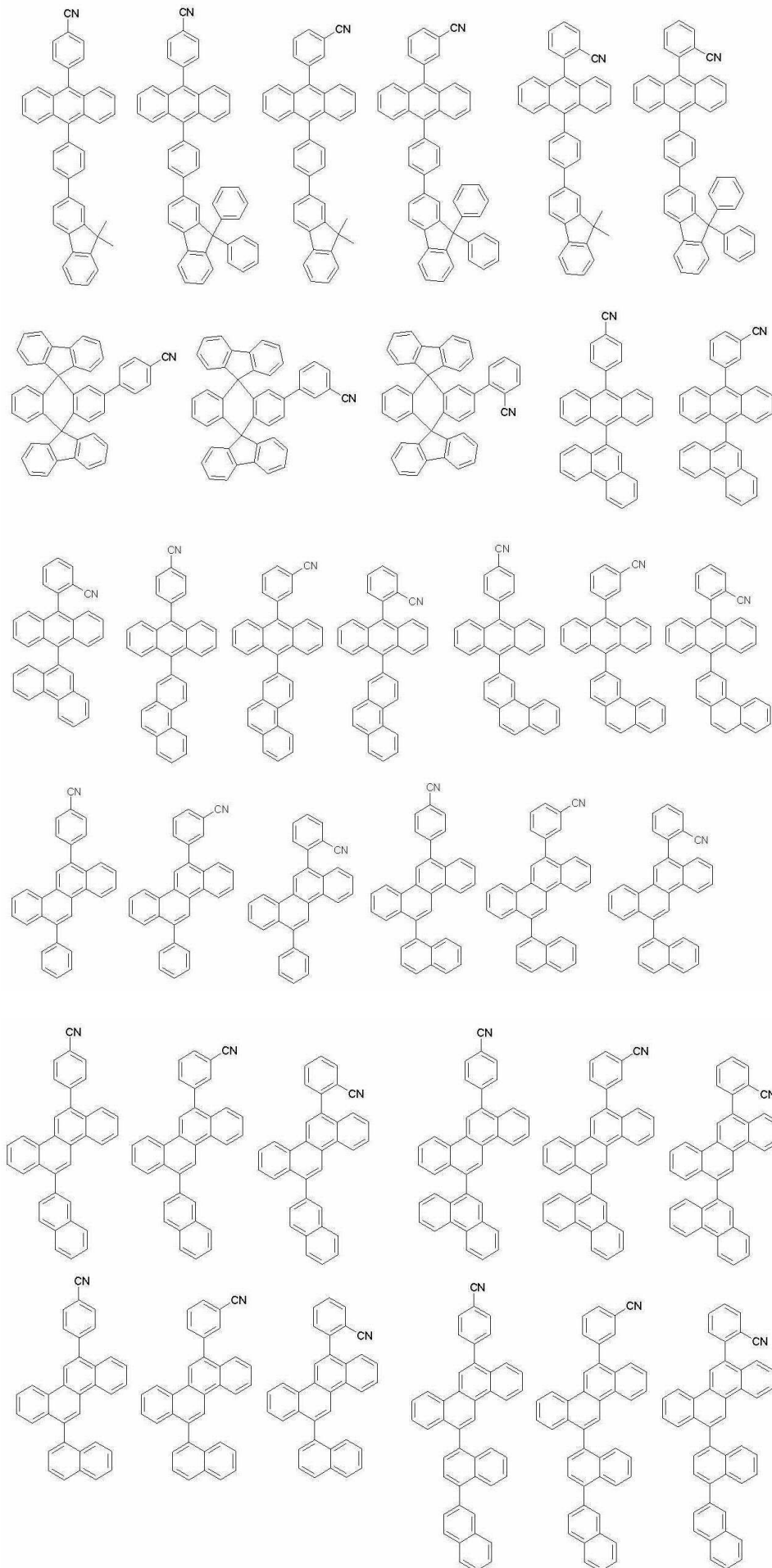
청구항 1에 있어서, 상기 화학식 2의 Ar5는 하기 구조식으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:

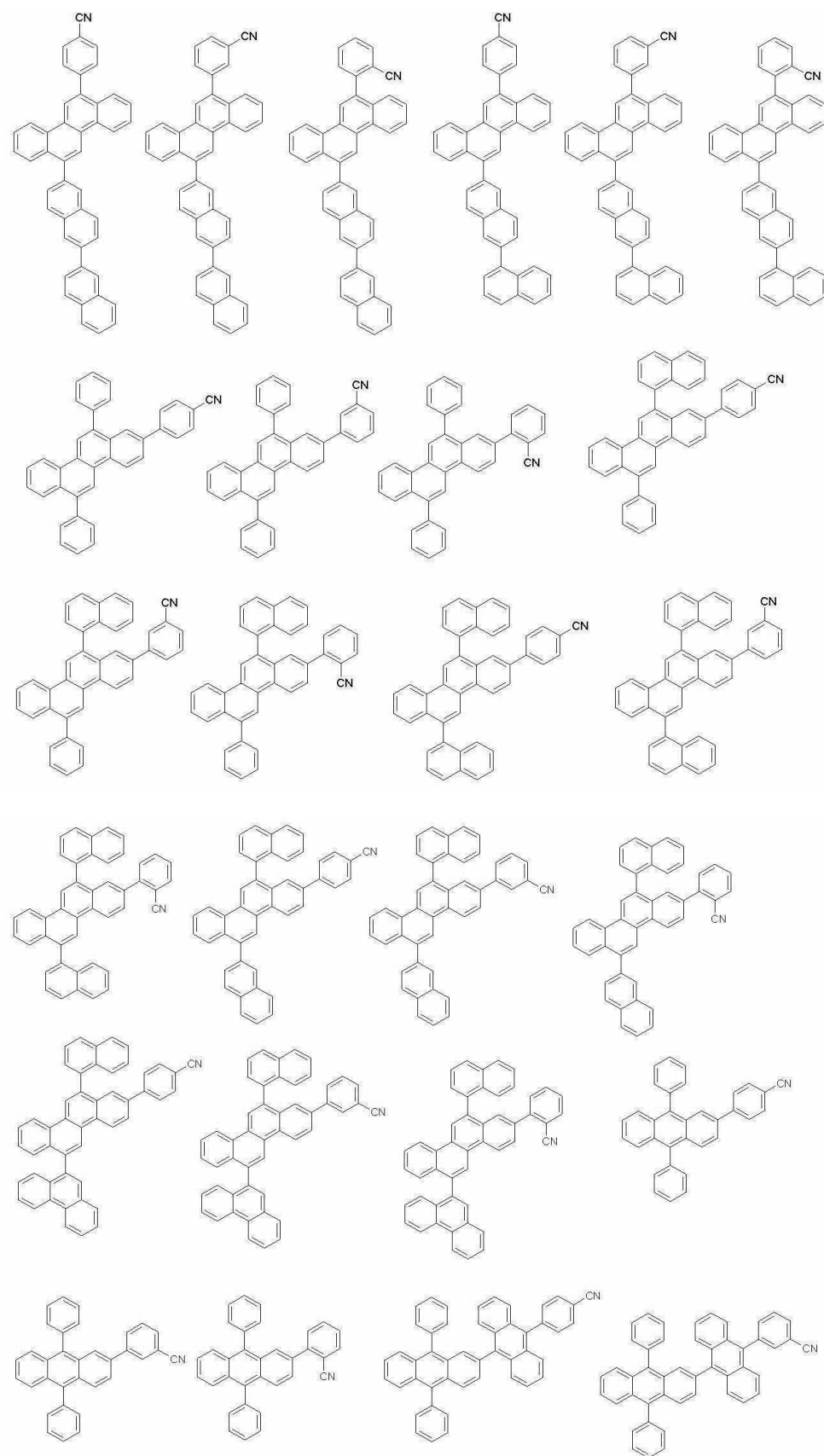


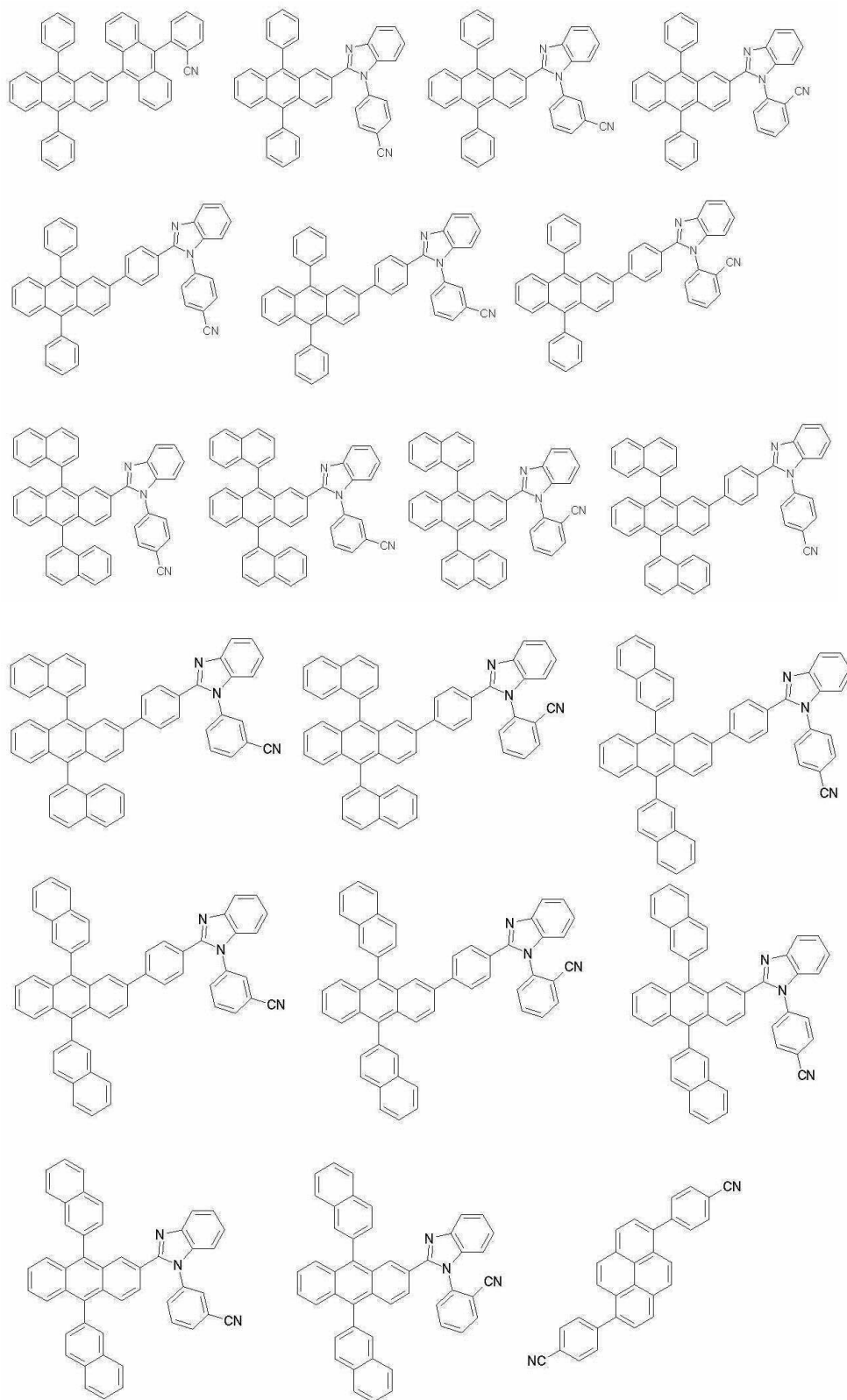
청구항 7

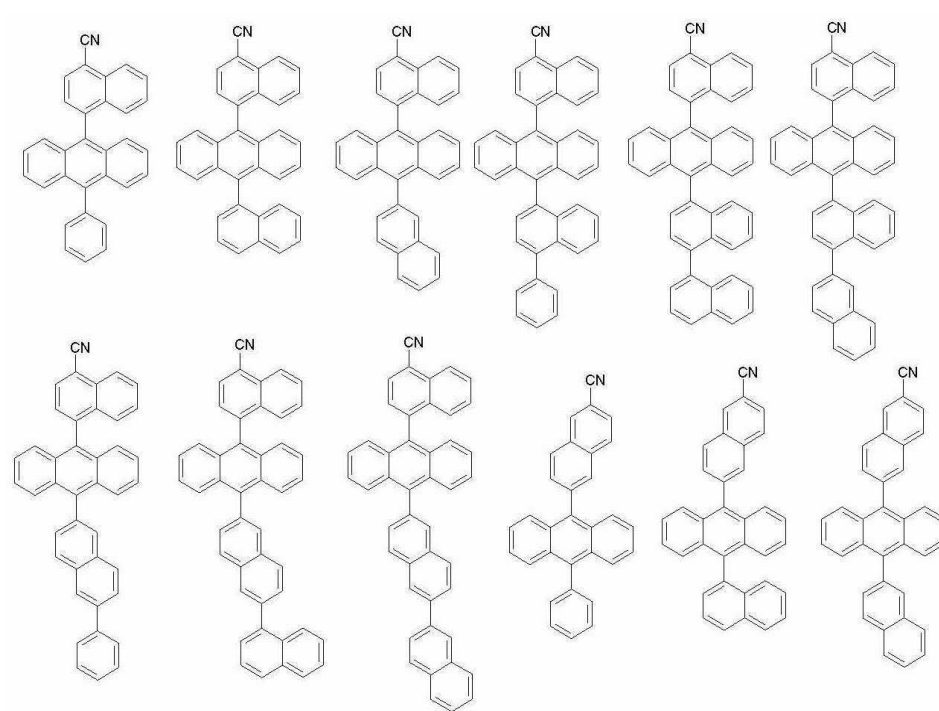
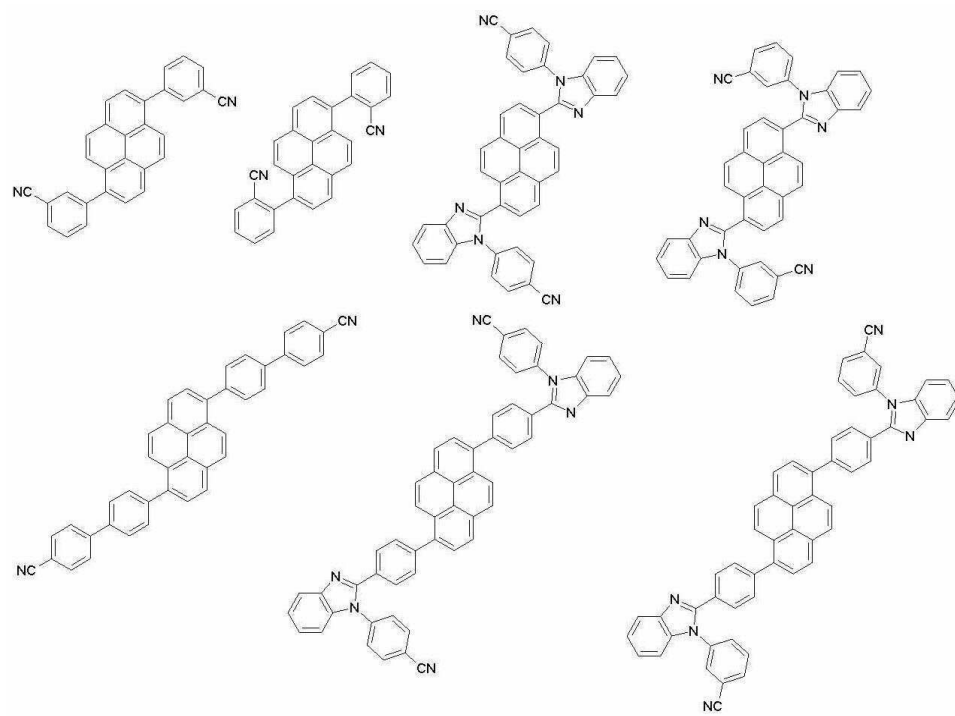
청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 구조식으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 화합물:

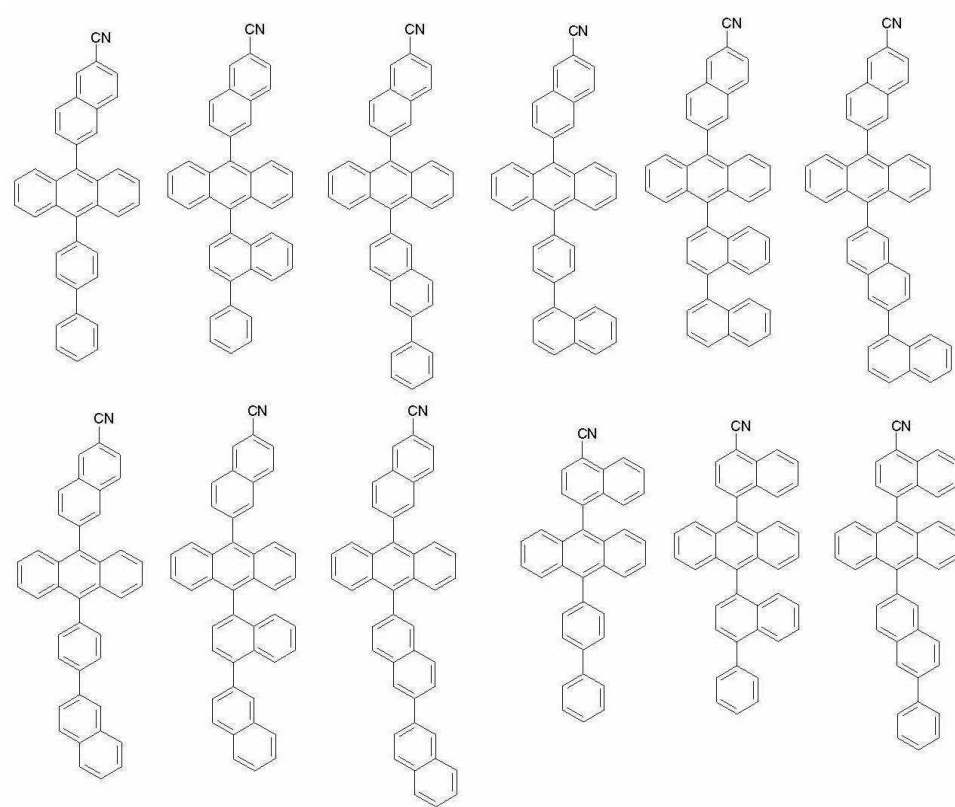


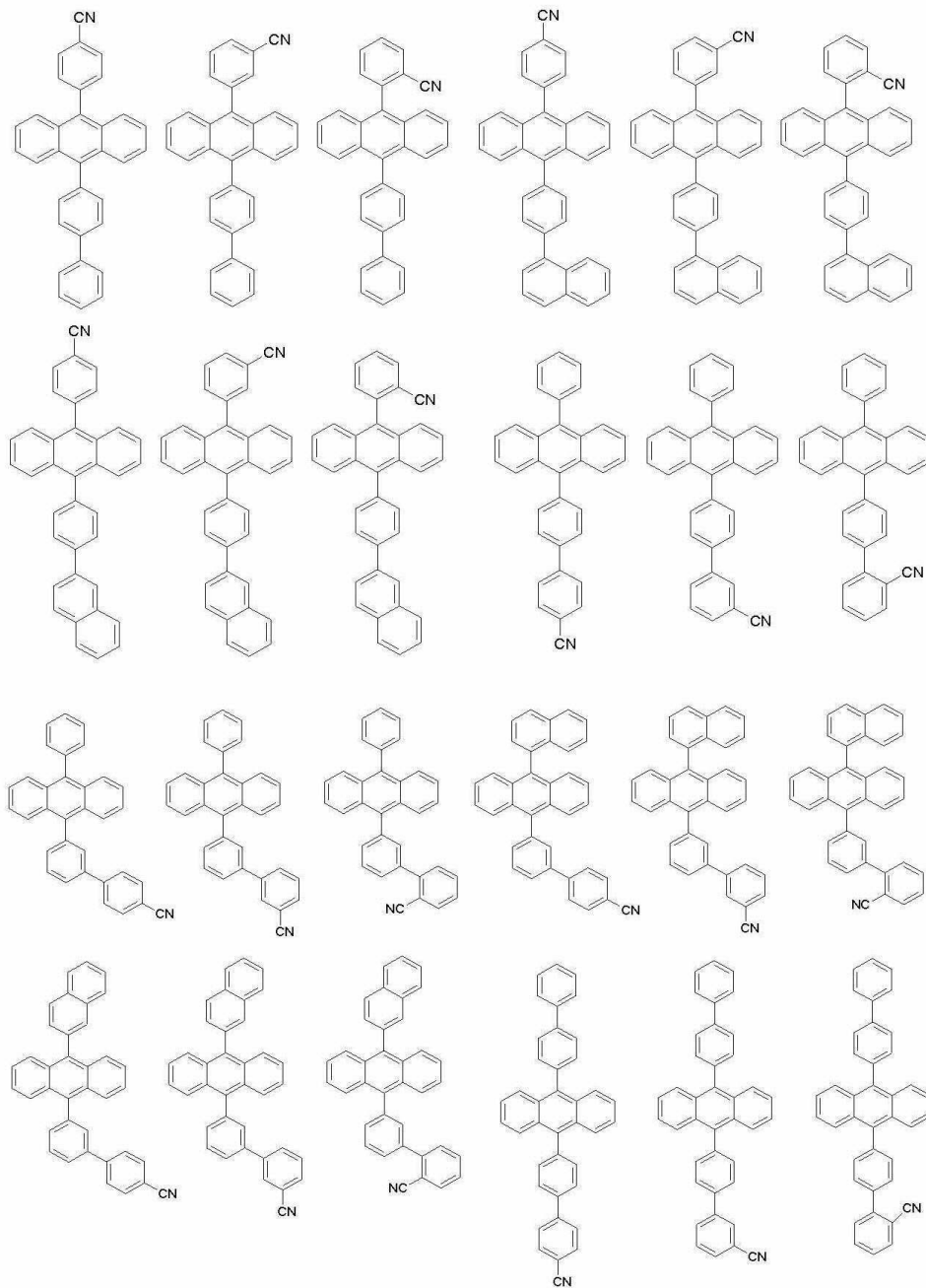


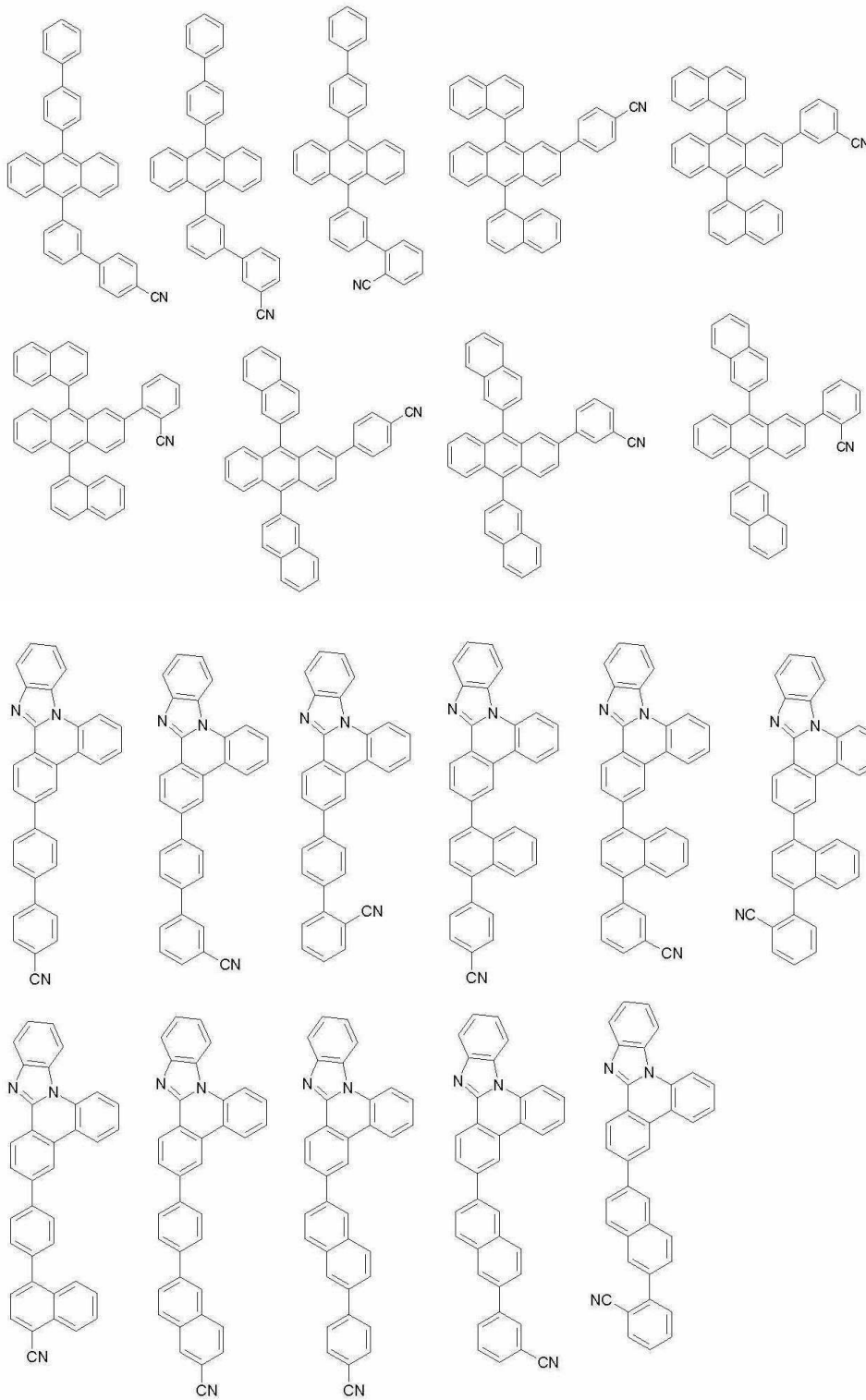


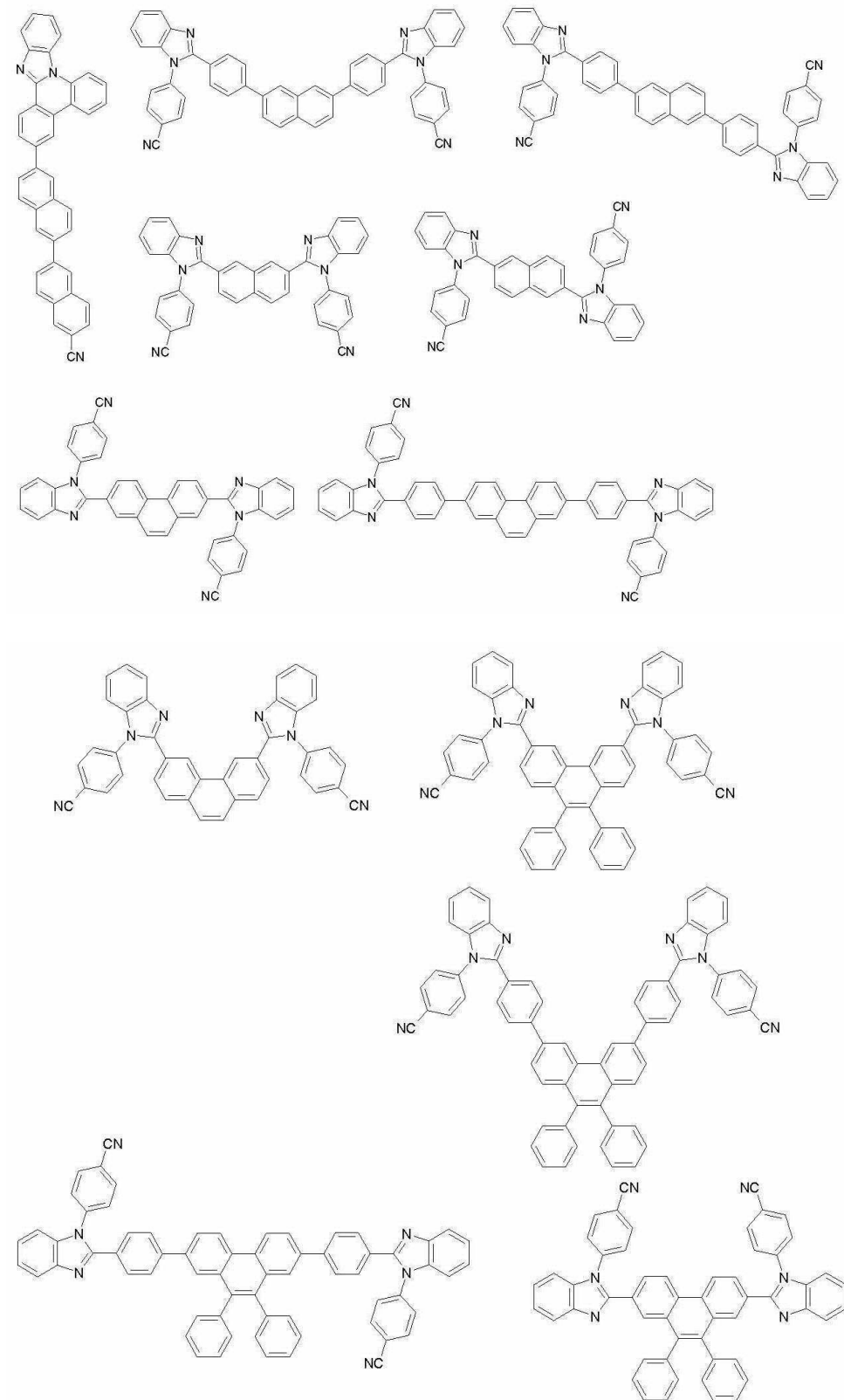












청구항 8

제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전자 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 화학식 1 또는 2의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 소자.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 유기물층은 전자 주입층 및 전자 수송층 중 적어도 한 층을 포함하고, 상기 전자 주

입층 및 전자 수송층 중 적어도 한 층이 상기 화학식 1 또는 2의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 소자.

청구항 10

청구항 8에 있어서, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 이 발광층이 상기 화학식 1 또는 2의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 소자.

청구항 11

청구항 8에 있어서, 상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 및 정공 주입 및 정공 수송을 동시에 하는 층 중 1층 이상의 층을 포함하고, 상기 층 중 하나의 층이 상기 화학식 1 또는 2의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 소자.

청구항 12

청구항 8에 있어서, 상기 유기 전자 소자는 유기 발광 소자, 유기 인광 소자, 유기 태양 전지, 유기 감광체(OPC) 및 유기 트랜지스터로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전자 소자.

청구항 13

청구항 8에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 전자 수송층을 포함하고, 이 전자 수송층은 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토금속 또는 알칼리 토금속 화합물 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 도판트를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 소자.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 화합물 및 이를 이용한 유기 전자 소자에 관한 것이다. 본 출원은 2010년 11월 12일에 한국 특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2010-0113024호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

배경 기술

[0002] 본 명세서에서, 유기 전자 소자란 유기 반도체 물질을 이용한 전자 소자로서, 전극과 유기 반도체 물질 사이의 정공 및/또는 전자의 교류를 필요로 한다. 유기 전자 소자는 동작 원리에 따라 하기와 같이 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째는 외부의 광원으로부터 소자로 유입된 광자에 의하여 유기물층에서 엑시톤(exciton)이 형성되고, 이 엑시톤이 전자와 정공으로 분리되고, 이 전자와 정공이 각각 다른 전극으로 전달되어 전류원(전압원)으로 사용되는 형태의 전자 소자이다. 둘째는 2개 이상의 전극에 전압 또는 전류를 가하여 전극과 계면을 이루는 유기 반도체 물질층에 정공 및/또는 전자를 주입하고, 주입된 전자와 정공에 의하여 작동하는 형태의 전자 소자이다.

[0003] 유기 전자 소자의 예로는 유기 발광 소자, 유기 태양 전지, 유기 감광체(OPC) 드럼, 유기 트랜지스터 등이 있으며, 이들은 모두 소자의 구동을 위하여 전자/정공 주입 물질, 전자/정공 추출 물질, 전자/정공 수송 물질 또는 발광 물질을 필요로 한다. 이하에서는 주로 유기 발광 소자에 대하여 구체적으로 설명하지만, 상기 유기 전자 소자들에서는 전자/정공 주입 물질, 전자/정공 추출 물질, 전자/정공 수송 물질 또는 발광 물질이 모두 유사한 원리로 작용한다.

[0004] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기 발광 소자는 통상 양극과 음극 및 이들 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 등을 포함할 수 있다. 이러한 유기 발광 소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층으로 주입되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다. 이러한 유기 발광 소자는 자발광, 고휘도, 고효율, 낮은 구동 전압, 넓은 시야각, 높은 콘트라스트, 고속 응답성 등의 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.

[0005] 유기 발광 소자에서 유기물층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하 수송 재료, 예컨대 정공 주입 재료, 정공 수송 재료, 전자 수송 재료, 전자 주입 재료 등으로 분류될 수 있다. 발광 재료는 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료와 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료가 있다. 또한, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여, 발광 재료로서 호스트/도판트 계를 사용할 수 있다. 그 원리는 발광층을 주로 구성하는 호스트보다 에너지 대역 간극이 작고 발광 효율이 우수한 도판트를 발광층에 소량 혼합하면, 호스트에서 발생한 엑시톤이 도판트로 수송되어 효율이 높은 빛을 내는 것이다. 이 때 호스트의 파장이 도판트의 파장대로 이동하므로, 이용하는 도판트의 종류에 따라 원하는 파장의 빛을 얻을 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 전술한 유기 발광 소자가 갖는 우수한 특징들을 충분히 발휘하기 위해서는 소자 내 유기물층을 이루는 물질, 예컨대 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 발광 물질, 전자 수송 물질, 전자 주입 물질 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하나, 아직까지 안정하고 효율적인 유기 발광 소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이며, 따라서 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 신규한 화합물을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전자 소자로서, 상기 유기물층 중 1 층 이상은 상기 신규한 화합물을 포함하는 것인 유기 전자 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 신규한 화합물은 다양한 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴아미노기 등을 도입하여, 유기 발광 소자를 비롯한 유기 전자 소자의 유기물층 재료로서 사용될 수 있다. 상기 본 발명에 따른 화합물을 유기물층의 재료로서 이용한 유기 발광 소자를 비롯한 유기 전자 소자는 효율, 구동전압, 수명 등에서 우수한 특성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 기판(101) 위에 양극(102), 발광층(105) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자 구조의 예시이다.

도 2는 기판(101) 위에 양극(102), 정공 주입/정공 수송 및 발광층(105), 전자 수송층(106) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자 구조의 예시이다.

도 3은 기판(101), 양극(102), 정공 주입층(103), 정공 수송 및 발광층(105), 전자 수송층(106) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자 구조의 예시이다.

도 4는 기판(101), 양극(102), 정공 주입층(103), 정공 수송층(104), 전자 수송 및 발광층(105) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자 구조의 예시이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

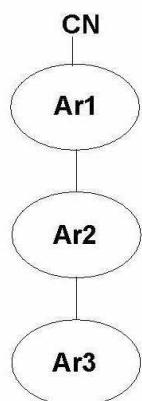
[0011] 이하 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0012] 본 발명자들은 신규한 구조를 갖는 화합물을 밝혀내었다. 또한, 상기 신규한 화합물을 이용하여 유기 전자 소자의 유기물층을 형성하는 경우 소자의 효율 상승, 구동 전압 하강 및 안정성 상승 등의 효과를 나타낼 수 있다는 사실을 밝혀내었다.

[0013] 이에 본 발명은 신규한 화합물 및 이를 이용한 유기 전자 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

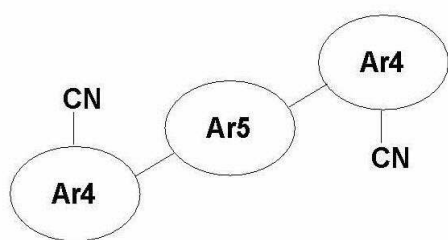
[0014] 본 발명에 따른 신규한 화합물은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함한다:

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] [화학식 2]



[0018]

[0019] 상기 화학식 1 및 2에서,

[0020] Ar1, Ar2, Ar4 및 Ar5는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아릴아민기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴알케닐기, 헤테로고리기, 카바졸릴기, 플루오레닐기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 아릴렌기; 및 중수소, 할로젠기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아릴아민기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴알케닐기, 헤테로고리기, 카바졸릴기, 플루오레닐기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되고 이종원자로 O, N 또는 S를 포함하는 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되고,

[0021] Ar3은 수소; 중수소; 중수소, 할로젠기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아릴아민기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴알케닐기, 헤테로고리기, 카바졸릴기, 플루오레닐기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 아릴기; 및 중수소, 할로젠기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아릴아민기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴알케닐기, 헤테로고리기, 카바졸릴기, 플루오레닐기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되고 이종원자로 O, N 또는 S를 포함하는 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0022] 상기 화학식 1 및 2에서, Ar1, Ar2, Ar3, Ar4 및 Ar5는 각각 독립적으로 발색단을 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명에 따른 화합물에 있어서, 상기 화학식 1 및 2의 치환기들을 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.

[0024] 상기 할로젠기로는 불소, 염소, 브롬, 요오드 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0025] 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 12인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기 등이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0026] 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있으며, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 2 내지 12인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 스티베닐기(stylybenyl), 스티레닐기(styrenyl) 등의 아릴기가 연결된 알케닐기가 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

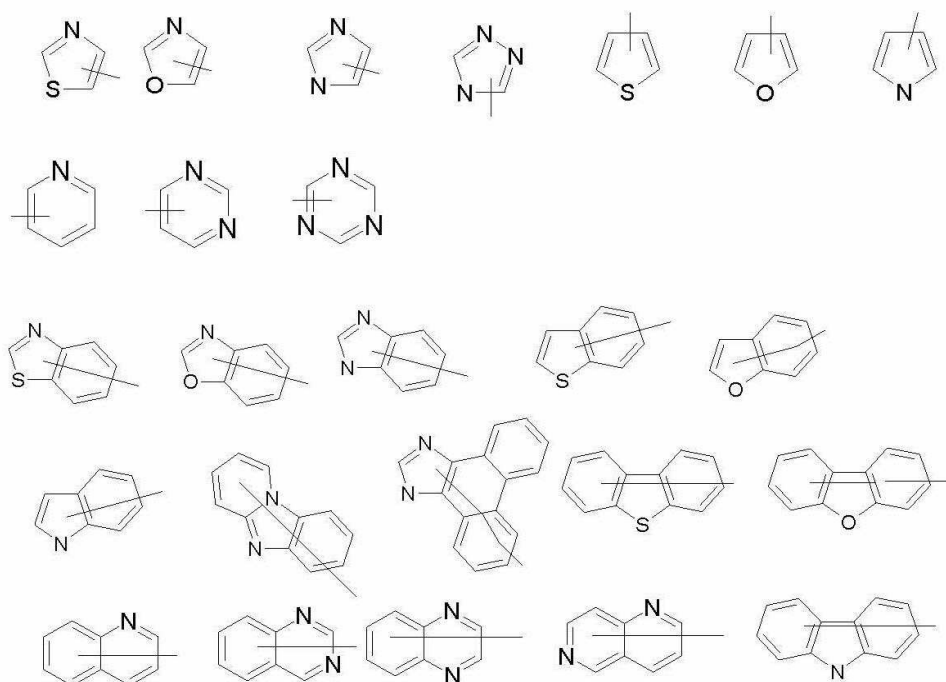
[0027] 상기 알콕시기는 탄소수 1 내지 12인 것이 바람직하고, 보다 구체적으로 메톡시, 에톡시, 이소프로필옥시 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0028] 상기 아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 5 내지 30인 것이 바람직하

다. 단환식 아릴기의 예로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기, 스틸벤 등을 들 수 있고, 다환식 아릴기의 예로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페나트렌기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오로란텐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0029]

상기 헤테로아릴기는 이중 원자로 O, N, S 또는 P를 포함하는 고리기로서, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 5 내지 30인 것이 바람직하다. 헤테로고리기의 예로는 카바졸기, 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 이미다조퀴나졸린기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딘기, 피라다진기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀린기, 아크리딜기 등이 있으며, 하기 구조식과 같은 화합물들이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.



[0030]

[0031]

상기 아릴렌기의 구체적인 예로는 페닐렌기, 비페닐렌기, 나프탈렌기, 바이나프탈렌기, 안트라세닐렌기, 플루오레닐렌기, 크라이세닐렌기, 페나트레닐렌기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0032]

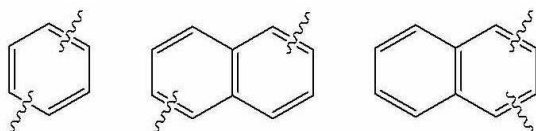
또한, 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소, 할로젠기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 실릴기, 아릴알케닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 카바졸기, 아릴아민기, 아릴기로 치환 또는 비치환된 플루오레닐기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환되었거나 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다.

[0033]

상기 화학식 1 및 2의 Ar1, Ar2, Ar3, Ar4 및 Ae5에 추가적으로 치환될 수 있는 치환기로는 할로젠기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 실릴기, 아릴알케닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 카바졸기, 아릴아민기, 아릴기로 치환 또는 비치환된 플루오레닐기, 니트릴기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

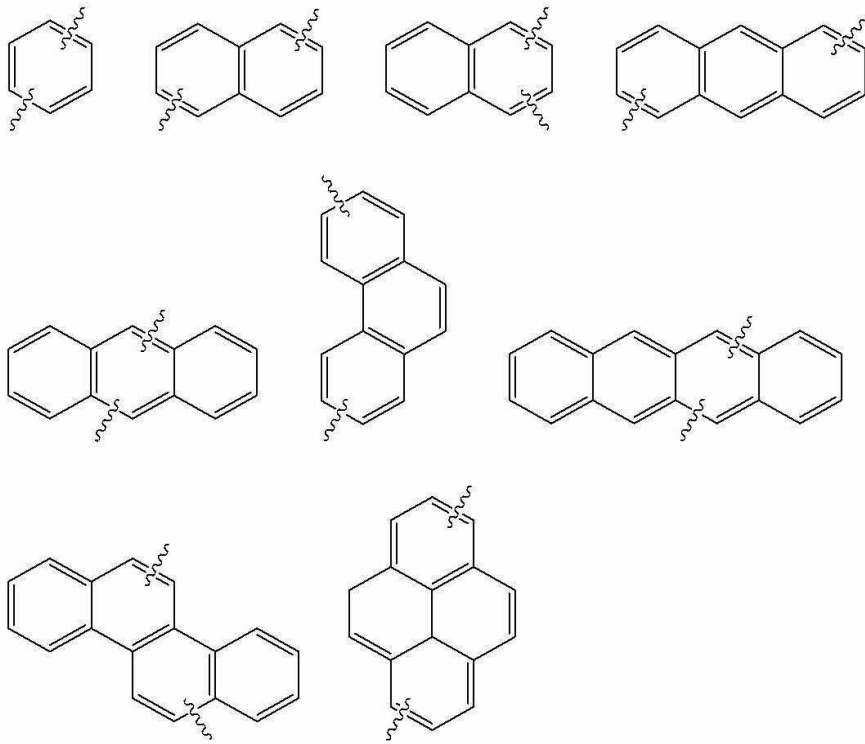
[0034]

상기 화학식 1의 Ar1의 구체적인 예로는 하기 구조식을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.



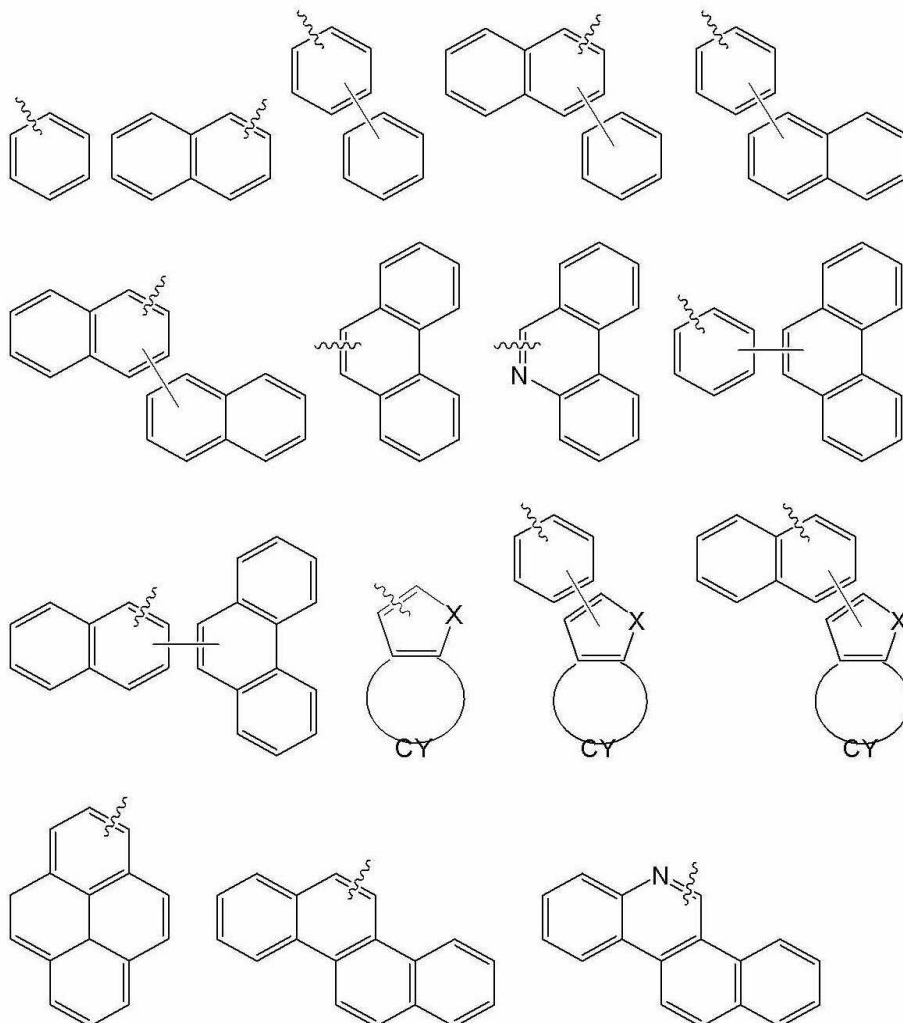
[0035]

[0036] 상기 화학식 1의 Ar₂의 구체적인 예로는 하기 구조식을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.



[0037]

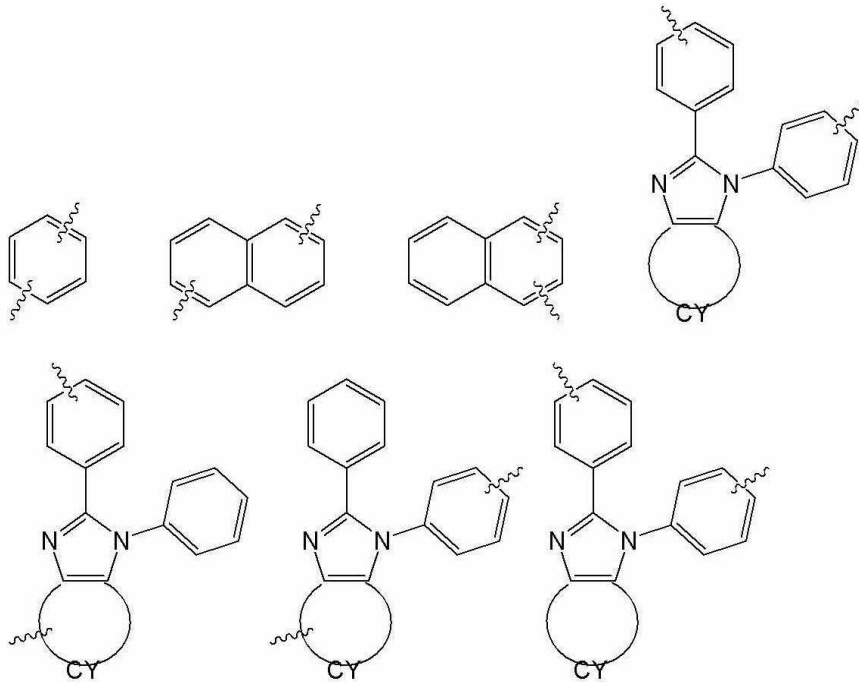
[0038] 상기 화학식 1의 Ar₃의 구체적인 예로는 하기 구조식을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.



[0039]

[0040] 상기 구조식에서, X는 각각 독립적으로 N, S 또는 O이고, CY는 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타낸다.

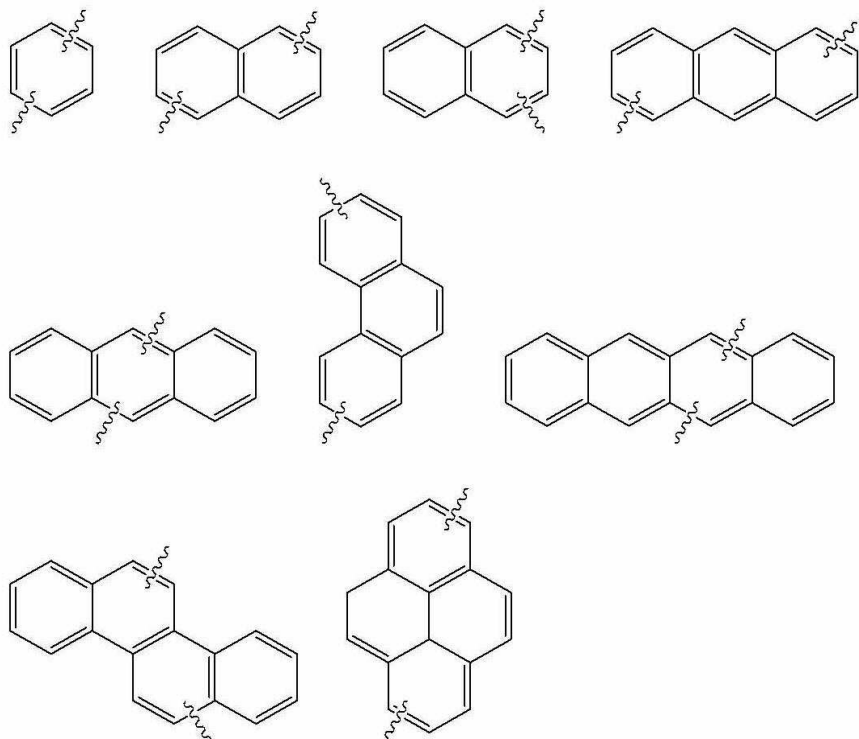
[0041] 상기 화학식 2의 Ar₄의 구체적인 예로는 하기 구조식을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.



[0042]

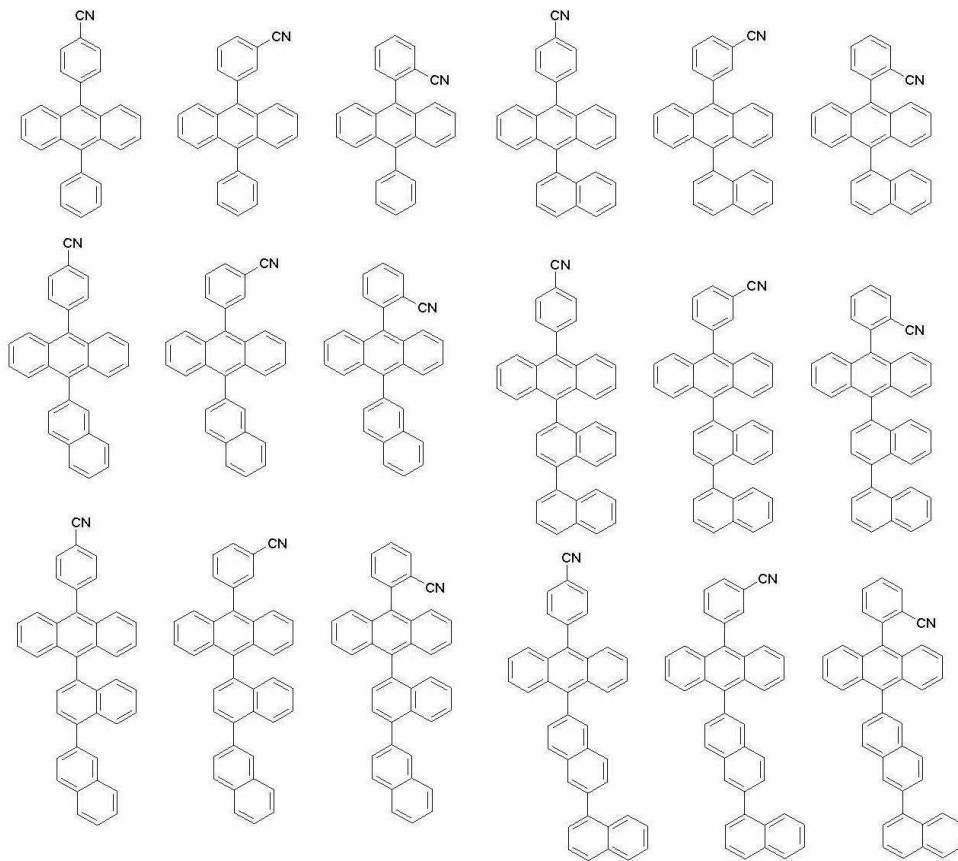
[0043] 상기 구조식에서, CY는 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타낸다.

[0044] 상기 화학식 2의 Ar₅의 구체적인 예로는 하기 구조식을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

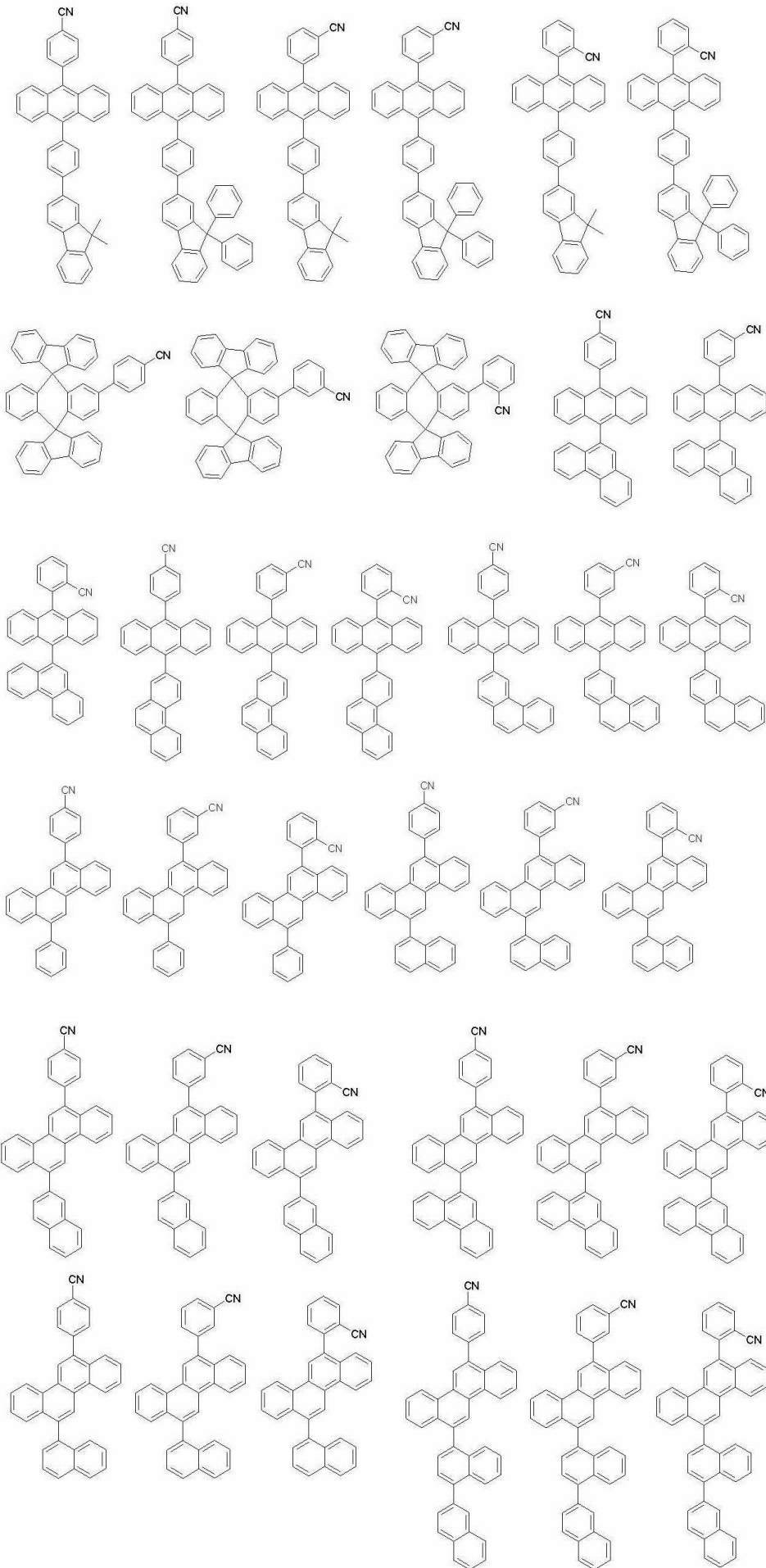


[0045]

[0046] 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 구조식으로 이루어진 군 중 선택되는 어느 하나일 수 있다.

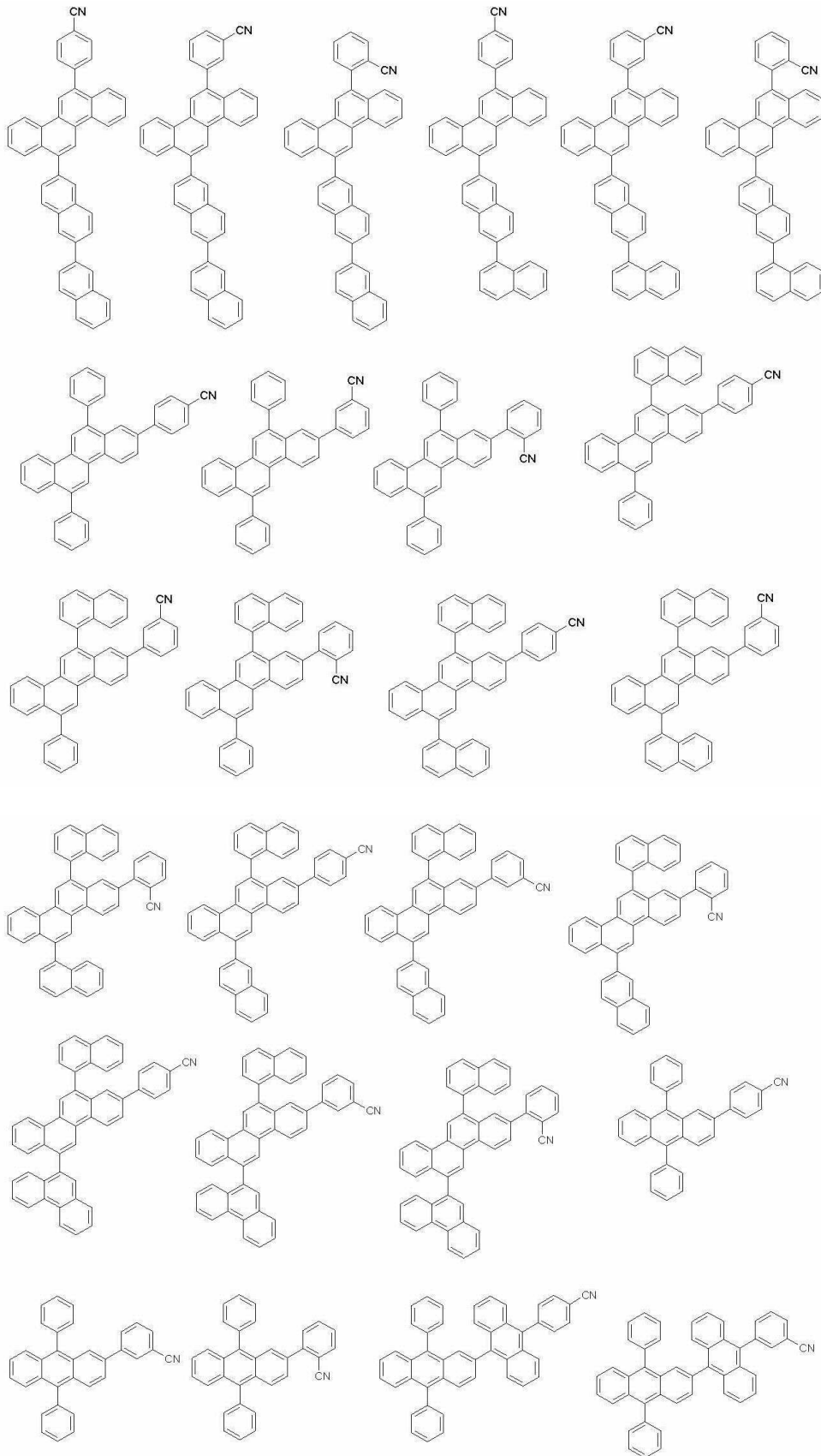


[0047]



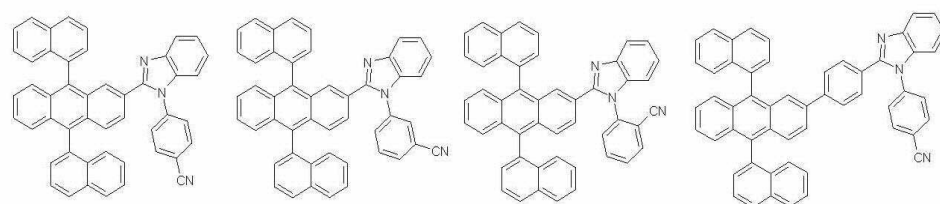
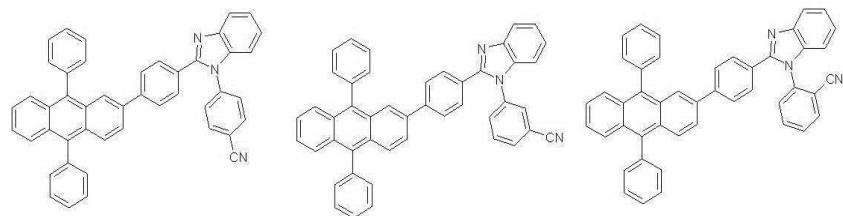
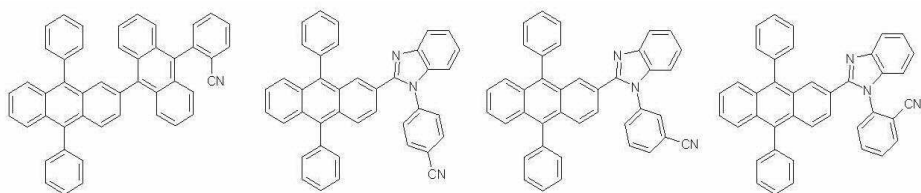
[0048]

[0049]

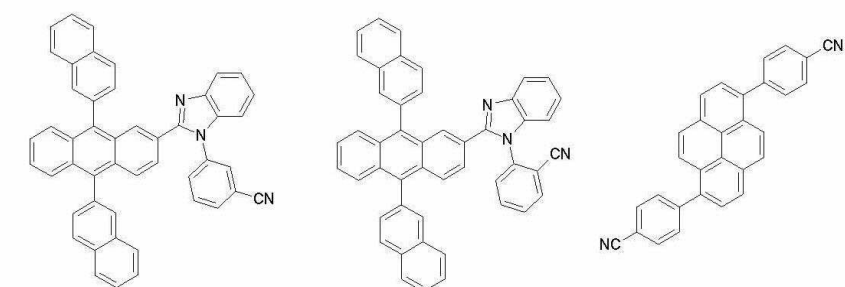
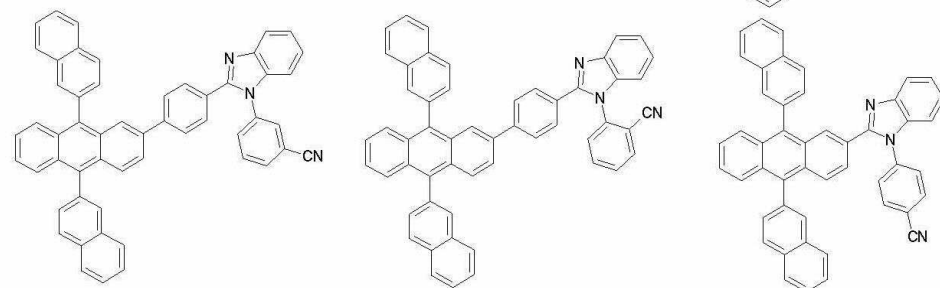
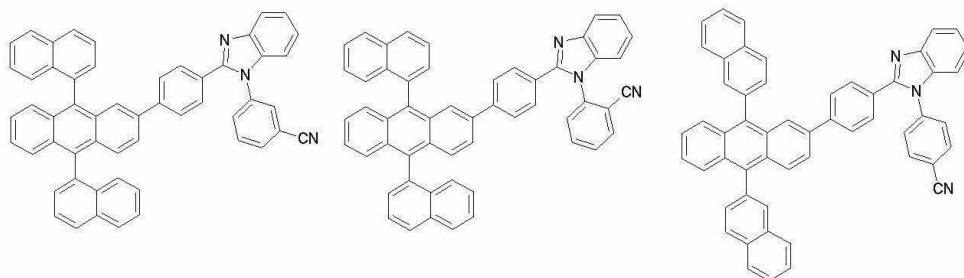


[0050]

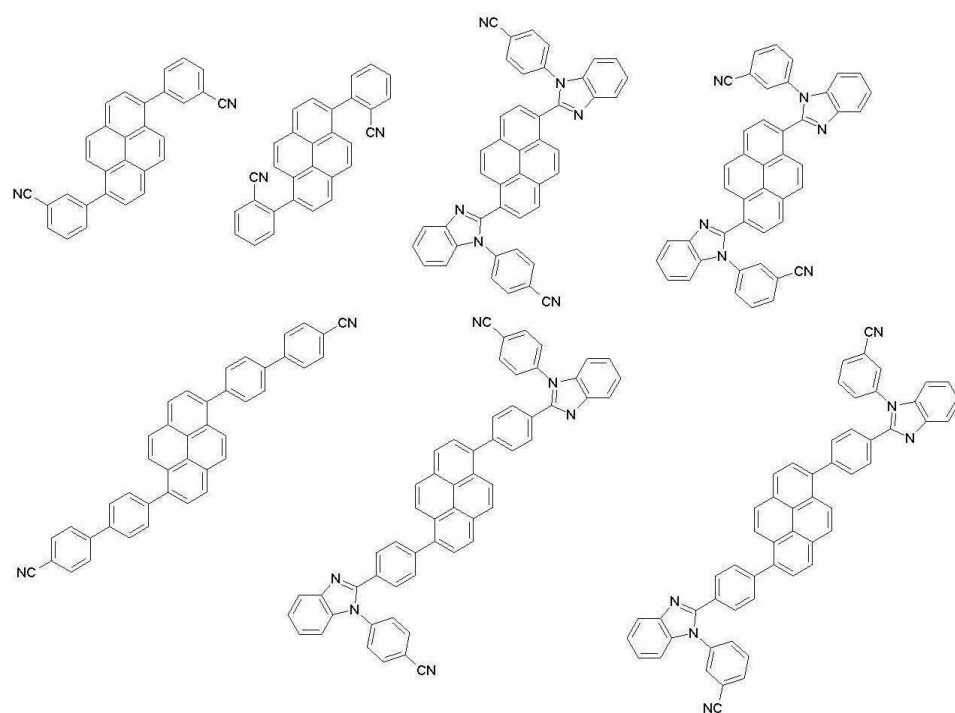
[0051]



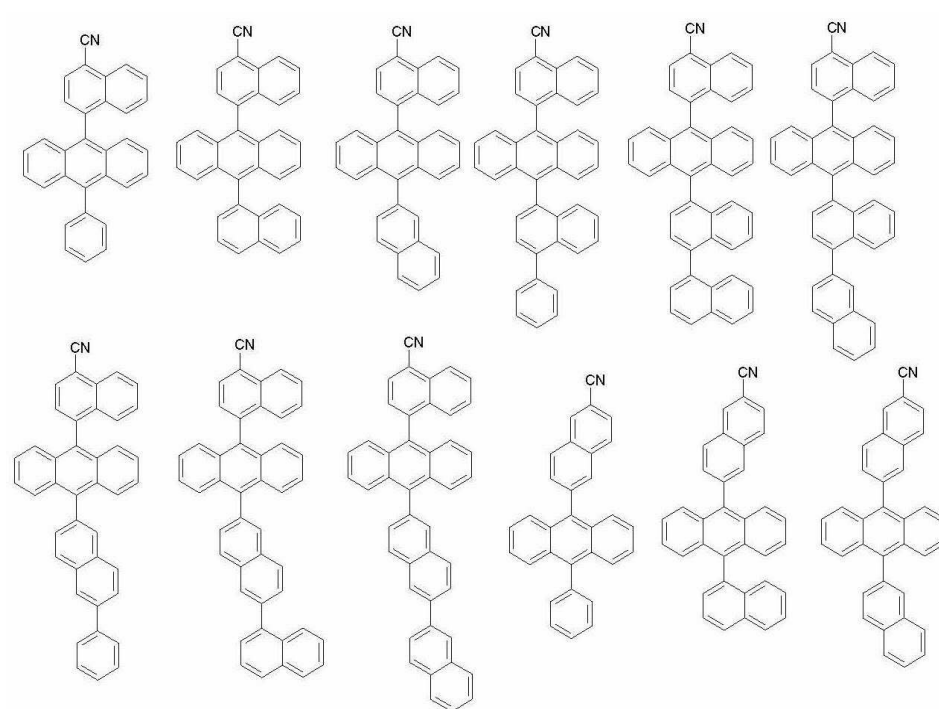
[0052]



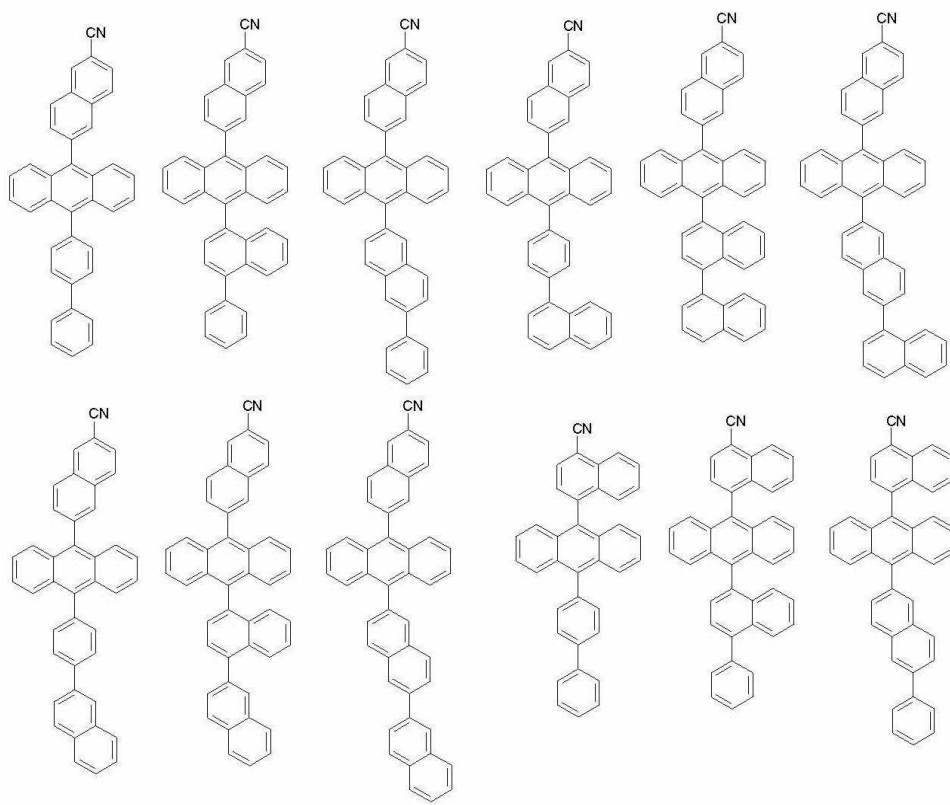
[0053]



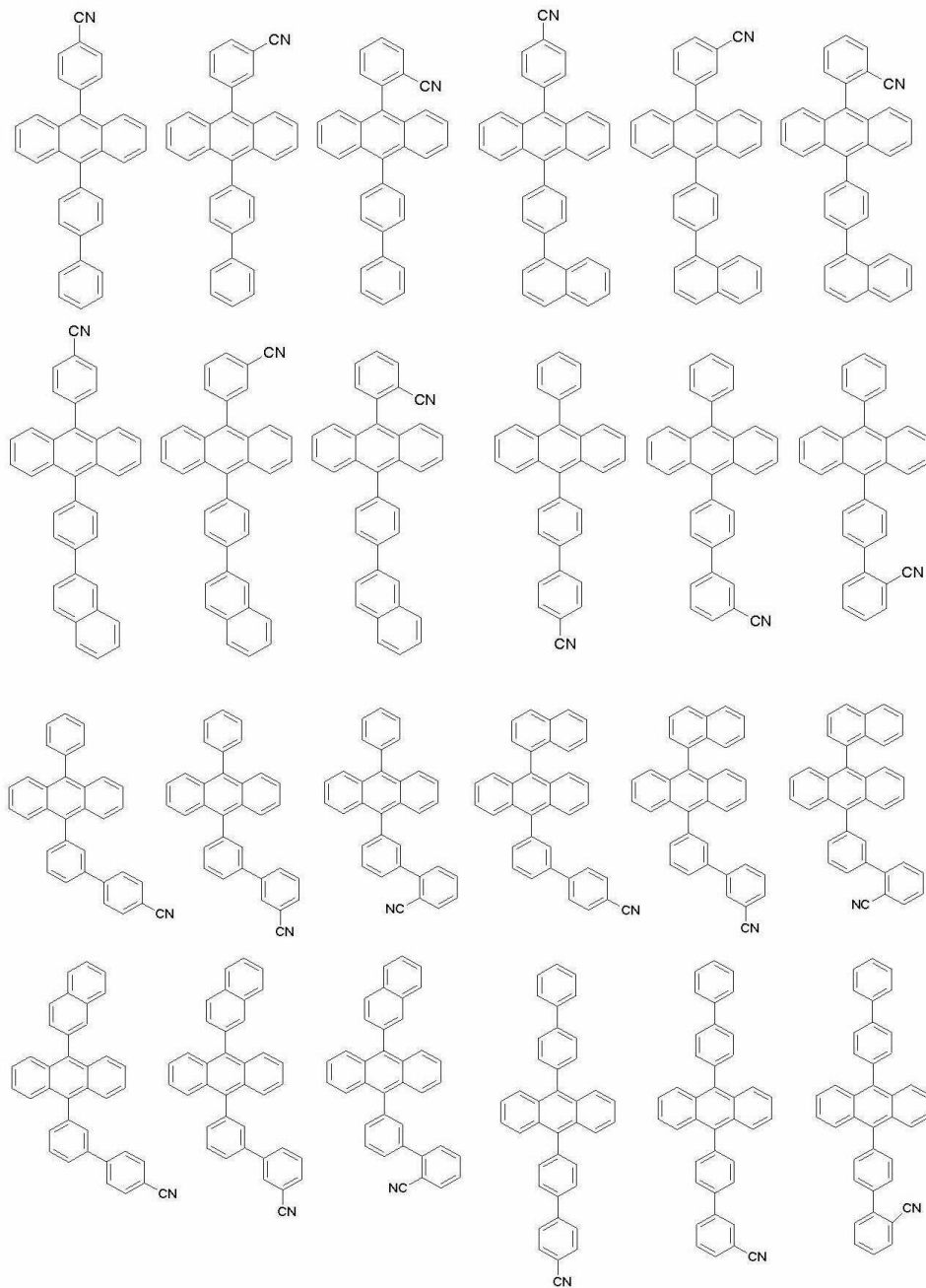
[0054]



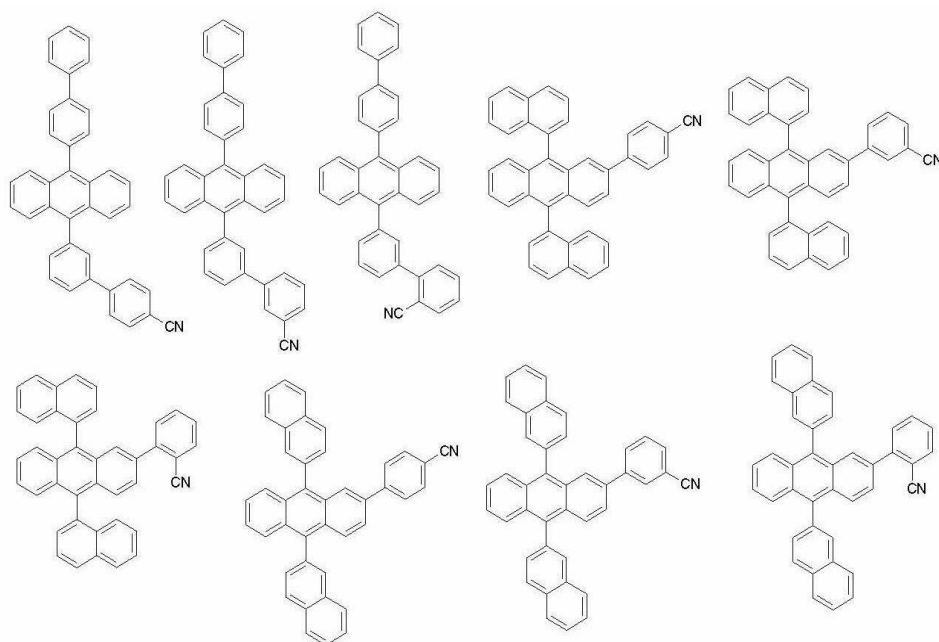
[0055]



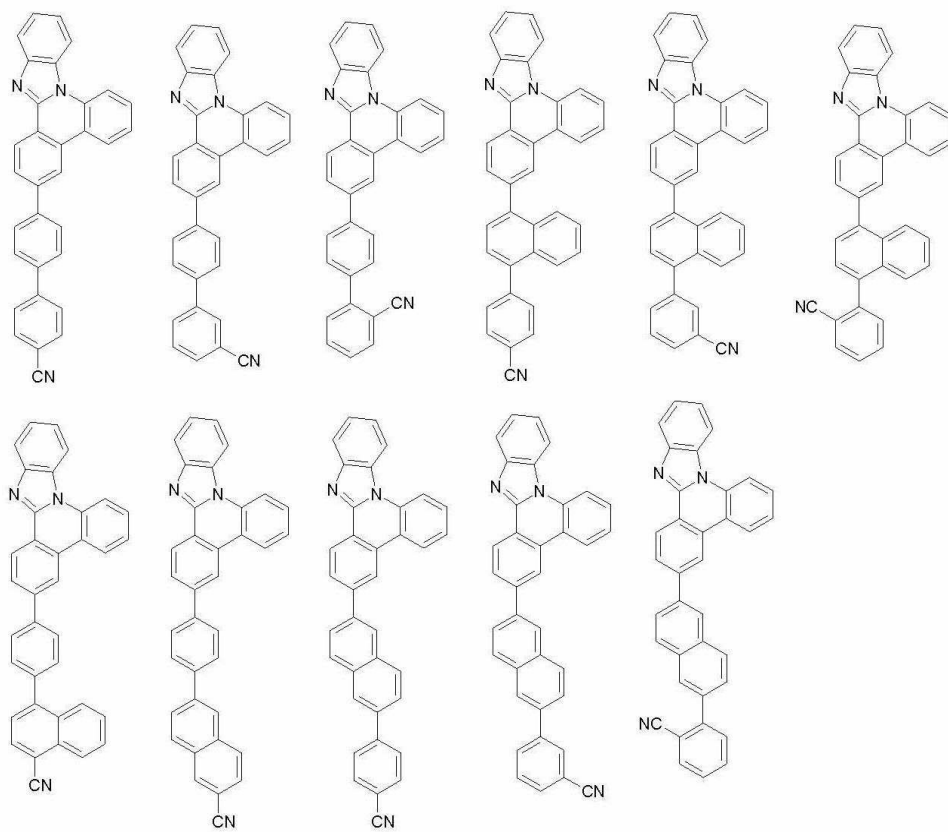
[0056]



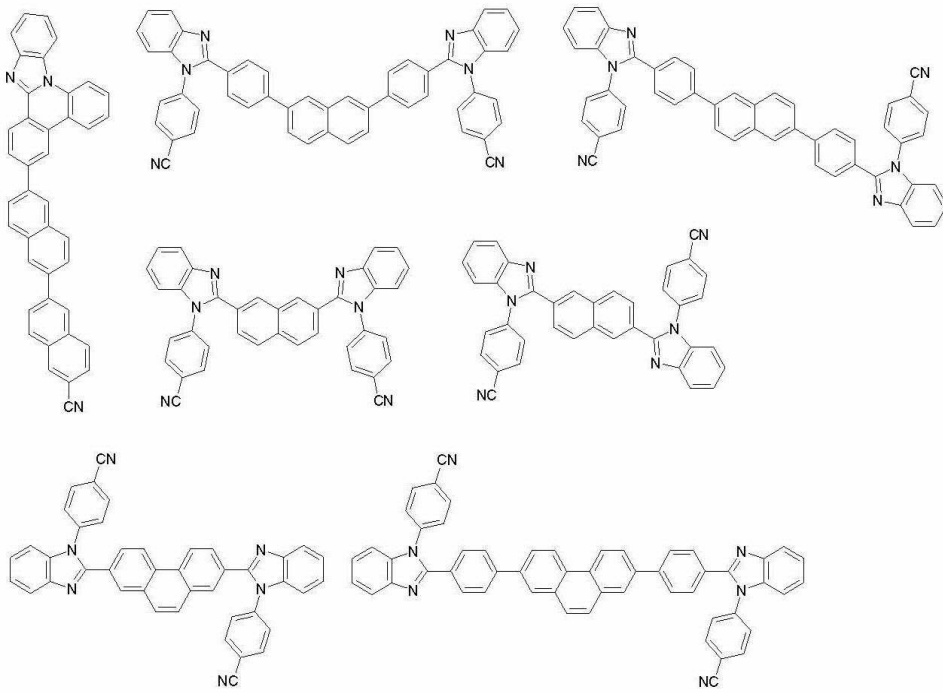
[0057]



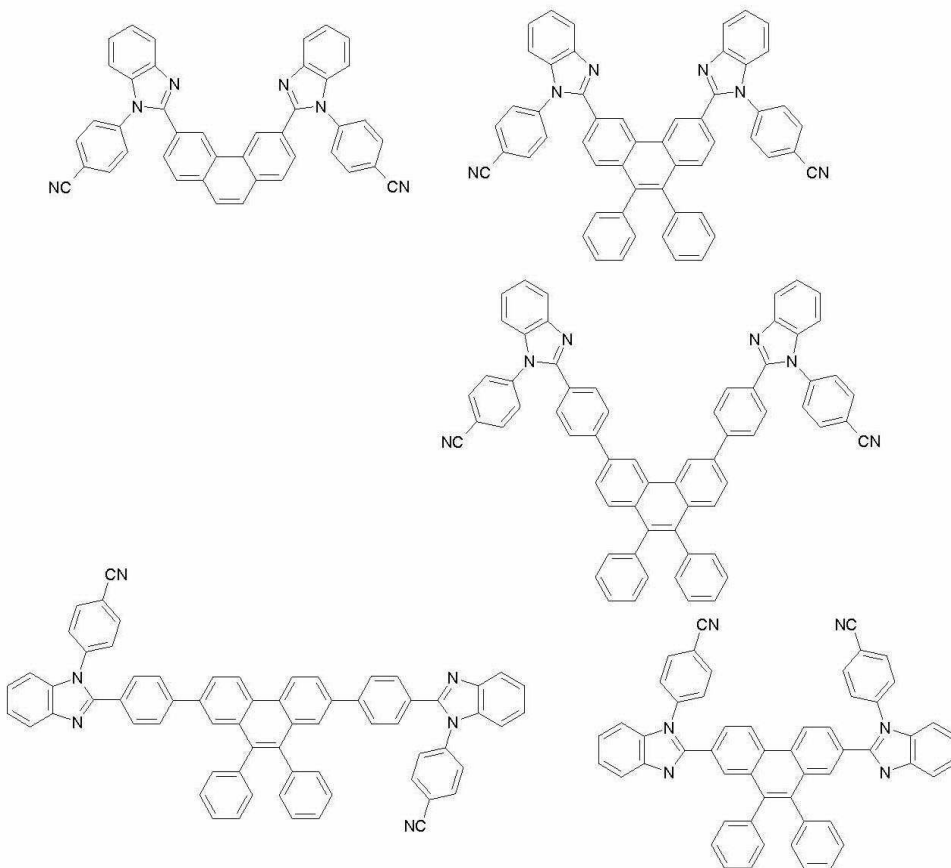
[0058]



[0059]



[0060]



[0061]

[0062] 본 발명에 따른 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물은 일반적으로 다단계 화학반응으로 제조될 수 있다. 즉, 일부 중간체 화합물이 먼저 제조되고, 그 중간체 화합물들로부터 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물이 제조된다.

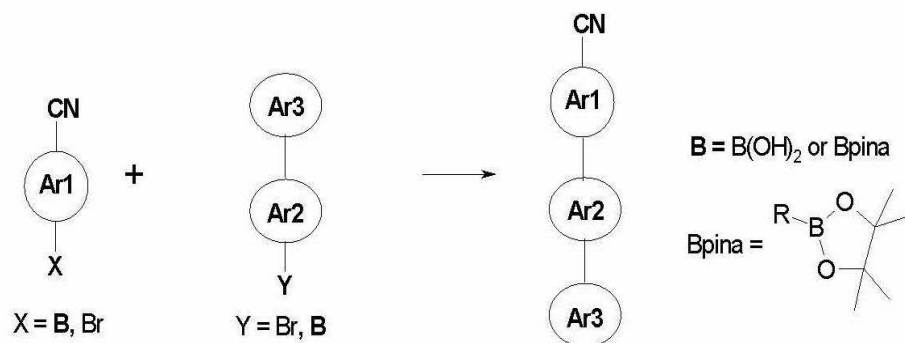
[0063] 이하, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법에 대하여 설명한다.

[0064] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 알코올의 제조 및, 스즈키 결합 반응 등의 당 기술분야에 알려져 있는 일반적인 방법을 이용하여 제조될 수 있다.

[0065] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 반응식 1의 반응과정과 같이 제조될 수 있다. 또한, 반응식 1은 화

화학식 1을 합성하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되지는 않는다.

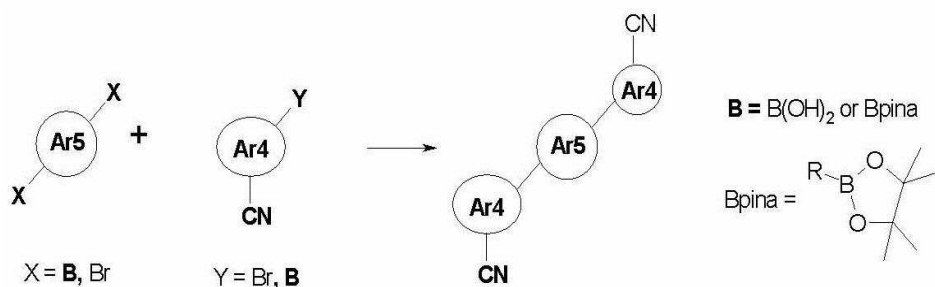
[반응식 1]



[화합물 A] [화합물 B] [화학식 1]

상기 반응식 1에 따라, Ar2를 포함하는 화합물과 Ar3를 포함하는 화합물이 팔라듐(Pd) 촉매 하에서 스즈키 결합(Suzuki coupling)으로 반응하여 화합물 B를 합성하고, 시아노기 및 Ar1을 포함하는 화합물인 화합물 A와 Pd 촉매하에 화합물 B와 스즈키 결합을 해서 화학식 1로 표시되는 화합물을 합성할 수 있다.

[반응식 2]



[화합물 C] [화합물 D] [화학식 2]

상기 반응식 2에 따라, 시아노기 및 Ar4를 포함하는 화합물 D와 Pd 촉매하에 화합물 C와 스즈키 결합을 해서 화학식 2로 표시되는 화합물을 합성할 수 있다.

상기 반응식 1 및 2에서, Ar1, Ar2, Ar3, Ar4 및 Ar5는 상기 화학식 1과 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

상기 화학식 1로 표시되는 화합물들은 상기 화학식에 표시된 코어 구조에 다양한 치환체를 도입함으로써 유기 발광 소자에서 사용되는 유기물층으로 사용되기에 적합한 특성을 가질 수 있다. 상기 화학식 1의 화합물은 유기 발광 소자의 어느 층에 사용해도 특성을 나타낼 수 있으나, 특히 다음과 같은 특성을 띌 수 있다.

치환 또는 비치환된 아릴아민기가 도입된 화합물들은 발광층, 정공 주입 및 정공 수송층 물질로 적합하며, N을 포함하는 헤테로 고리환 치환체가 도입된 경우에는 전자 주입, 전자 전달 층 및 홀 저지층 물질로 적합하다.

화합물의 컨จู게이션 길이와 에너지 밴드갭은 밀접한 관계가 있다. 구체적으로, 화합물의 컨จู게이션 길이가 길수록 에너지 밴드갭이 작아진다. 전술한 바와 같이, 상기 화학식 1로 표시된 화합물들의 코어는 제한된 컨จู게이션을 포함하고 있으므로, 이는 에너지 밴드갭이 작은 성질에서부터 큰 성질을 갖는다.

또한, 상기와 같은 구조의 코어 구조에 다양한 치환기를 도입함으로써 도입된 치환기의 고유 특성을 갖는 화합물을 합성할 수 있다. 예컨대, 유기 발광 소자 제조시 사용되는 정공 주입층 물질, 정공 수송층 물질들은 HOMO를 따라 정공을 전달해 줄 수 있을 만큼의 에너지 준위를 갖게 하며, 발광층으로부터 LUMO를 따라 넘어오는 전자를 막아줄 정도의 에너지 준위를 가질 수 있는 화합물이 될 수 있다. 특히, 본 화합물의 코어 구조는 전자에 안정적인 특성을 보여 소자의 수명 향상에 기여할 수 있다. 발광층 및 전자 수송 층 물질에 사용되도록 치환체들을 도입하여 이루어진 유도체들은 다양한 아릴아민계 도펀트, 아릴계 도펀트, 금속을 함유한 도펀

트 등에 적당한 에너지 밴드갭을 갖도록 제조가 가능하다.

- [0077] 또한, 상기 코어 구조에 다양한 치환기를 도입함으로써 에너지 밴드갭을 미세하게 조절이 가능하게 하며, 한편으로 유기물 사이에서의 계면에서의 특성을 향상되게 하며 물질의 용도를 다양하게 할 수 있다.
- [0078] 한편, 상기 화학식 1의 화합물들은 유리 전이 온도(Tg)가 높아 열적 안정성이 우수하다. 이러한 열적 안정성의 증가는 소자에 구동 안정성을 제공하는 중요한 요인이 된다.
- [0079] 또한, 본 발명에 따른 유기 전자 소자는 제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전자 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0080] 본 발명의 유기 전자 소자는 전술한 화합물들을 이용하여 한 층 이상의 유기물층을 형성하는 것을 제외하고는, 통상의 유기 전자 소자의 제조 방법 및 재료에 의하여 제조될 수 있다.
- [0081] 상기 화학식 1의 화합물은 유기 전자 소자의 제조시 진공 증착법 뿐만 아니라 용액 도포법에 의하여 유기물층으로 형성될 수 있다. 여기서, 용액 도포법이라 함은 스핀 코팅, 딥 코팅, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스프레이법, 롤 코팅 등을 의미하지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0082] 본 발명의 유기 전자 소자의 유기물층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다. 예컨대, 본 발명의 유기 전자 소자는 유기물층으로서 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나, 유기 전자 소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기물층을 포함할 수 있다.
- [0083] 따라서, 본 발명의 유기 전자 소자에서, 상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 및 정공 주입 및 정공 수송을 동시에 하는 층 중 1층 이상을 포함할 수 있고, 상기 층들 중 1층 이상이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0084] 또한, 상기 유기물층은 발광층을 포함할 수 있고, 상기 발광층이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0085] 또한, 상기 유기물층은 전자 수송층, 전자 주입층, 및 전자 수송 및 전자 주입을 동시에 하는 층 중 1층 이상을 포함할 수 있고, 상기 층들 중 1층 이상이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0086] 이와 같은 다층 구조의 유기물층에서 상기 화학식 1의 화합물은 발광층, 정공 주입/정공 수송과 발광을 동시에 하는 층, 정공 수송과 발광을 동시에 하는 층, 또는 전자 수송과 발광을 동시에 하는 층 등에 포함될 수 있다.
- [0087] 예컨대, 본 발명의 유기 발광 소자의 구조는 도 1 내지 도 4에 나타난 것과 같은 구조를 가질 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0088] 도 1에는 기판(101) 위에 양극(102), 발광층(105) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 상기 발광층(105)에 포함될 수 있다.
- [0089] 도 2에는 기판(101) 위에 양극(102), 정공 주입/정공 수송 및 발광층(105), 전자 수송층(106) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 정공 주입/정공 수송 및 발광층(105)에 포함될 수 있다.
- [0090] 도 3에는 기판(101), 양극(102), 정공 주입층(103), 정공 수송 및 발광층(105), 전자 수송층(106) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 정공 주입/정공 수송 및 발광층(105)에 포함될 수 있다.
- [0091] 도 4에는 기판(101), 양극(102), 정공 주입층(103), 정공 수송층(104), 전자 수송 및 발광층(105) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 전자 수송 및 발광층(105)에 포함될 수 있다.
- [0092] 예컨대, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 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 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층을 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 유기 발광 소자를

만들 수도 있다.

- [0093] 상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층 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 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.
- [0094] 상기 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공 주입이 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; 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO : Al 또는 SnO₂ : Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸화합물의), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)화합물의](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0095] 상기 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자 주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0096] 상기 정공 주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입 받을 수 있는 물질로서, 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공 주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리화합물의 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0097] 상기 정공 수송 물질로는 양극이나 정공 주입층으로부터 정공을 수송받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0098] 상기 발광 물질로는 정공 수송층과 전자 수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자 효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로는 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물(Alq₃); 카르바졸 계열 화합물; 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물; BAlq; 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물; 벤조사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물; 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 계열의 고분자; 스피로(spiro) 화합물; 폴리플루오렌, 루브렌 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0099] 상기 전자 수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq₃를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0100] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.
- [0101] 특히, 본 발명에 따른 상기 화학식 1 또는 2의 화합물이 전자 수송층에 포함되는 경우, 상기 전자 수송층은 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토금속, 알칼리 토금속 화합물 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 도판트를 추가로 포함할 수 있고, Li, Ca, LiQ, LiF 등을 포함하는 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0102] 본 발명에 따른 화합물은 유기 태양 전지, 유기 감광체, 유기 트랜지스터 등을 비롯한 유기 전자 소자에서도 유기 발광 소자에 적용되는 것과 유사한 원리로 작용할 수 있다.
- [0103] 따라서, 상기 유기 전자 소자는 유기 발광 소자, 유기 인광 소자, 유기 태양 전지, 유기 감광체(OPC) 및 유기 트랜지스터로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0104] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0105] 실시예에 있어서 평가 방법은 하기와 같다.

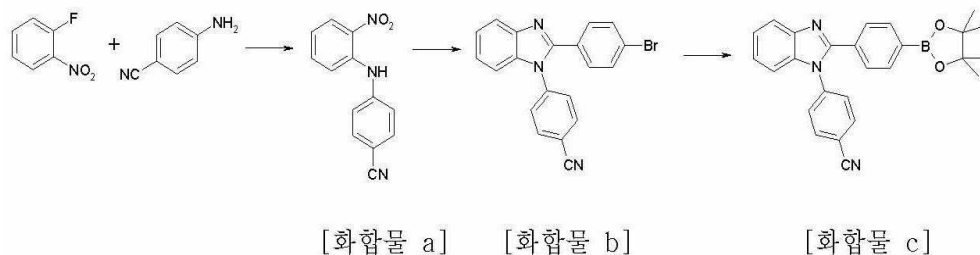
[0106] 1. 구동전압: Kethley 236(source measure unit)을 사용하여 측정

[0107] 2. 전류효율: SpectraScan Pr-650을 사용하여 측정

[0108] 3. 색좌표: SpectraScan Pr-650을 사용하여 측정

[0109] <실시예>

[0110] <합성예 1>



[0111]

화합물 a	화합물 b	화합물 c
239.24	374.24	421.34

[0112]

[0113] 상기 합성은 다음의 문헌에 명시된 반응식과 동일한 방법으로 화합물 1A와 1B를 얻었다.

[0114] <참고문헌>

[0115] - *Synthesis*, 2005, 1, 47~56

[0116] - *Bioorg. & Med. Chem. Lett.*, 2009, 5191~5194

[0117] 좀 더 상세히 설명하면 상업적으로 판매되고 있는 1-플루오로-2-니트로벤젠(1-Fluoro-2-nitrobenzene, 10.55ml, 0.100mol)과 4-아미노벤조니트릴(4-aminobenzonitrile, 11.8g, 0.100mol)을 DMSO(디메틸설폭사이드, Dimethylsulfoxide) 100ml에 녹인 후 100℃에서 밤새(overnight) 반응을 하였다. 반응 종결 여부는 TLC(thin layer chromatography)와 LC(Liquid Chromatography)를 이용해서 확인하였다. 반응이 종결되면, 반응용매를 상온으로 식힌 뒤, 과량의 물을 첨가해서 침전물(precipitated)을 얻고 얻은 침전물을 클로로포름(chloroform)에 녹이고 무수황산마그네슘(MgSO₄ anhydrous)로 수분을 제거, 활성탄소(activated Carbon)을 넣어 미색을 제거해주었다. 여과 후, 여과용액(filtrate)을 회전 농축기(rotary evaporator)로 용매를 제거해 화합물 a를 얻었다(87%, 20.79g).

[0118] MS : [M]⁺ = 239

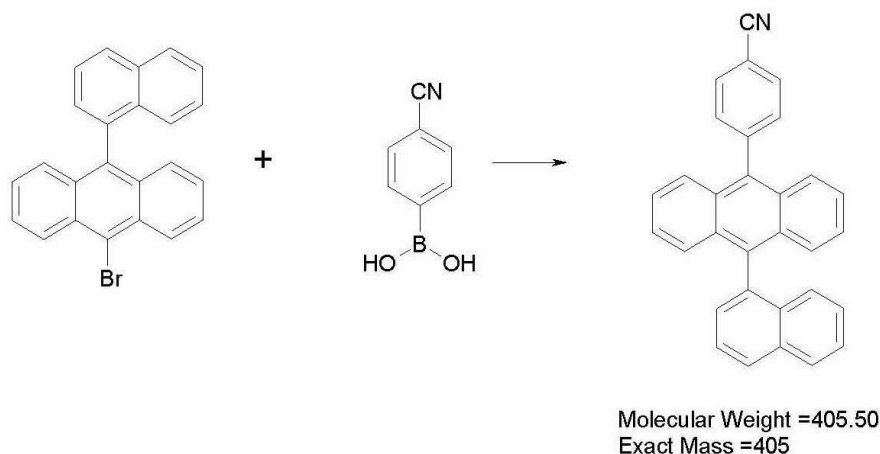
[0119] 위에서 합성한 화합물 a(20g, 0.084mol)와 4-브로모벤즈알데히드(4-bromobenzaldehyde, 22.20g, 0.12mol)을 에탄올(Ethanol)에 녹인 뒤 Na₂S₂O₄(Sodium dithionite, 52.23g, 0.300mol)을 반응용액에 넣어주었다. 80℃에서 반응용액을 밤새 환류반응(overnight reflux reaction)을 하였다. 반응 종결여부는 TLC와 LC를 이용해서 확인하였다. 반응이 종결된 후 반응용액을 상온으로 식히고, 잔류하고 있는 Na₂S₂O₄를 여과하고 여과용액을 회전 농축기(rotary evaporator)를 이용해서 에탄올(Ethanol)을 최대한 제거하고 클로로포름(chloroform)으로 농축액(concentrated)을 추출(extraction)하였다. 추출용액은 컬럼분리관(Ethyl acetate : n-hexane = 1 :

9)을 통해 정제를 해 화합물 b를 얻었다(65.3%, 20.42g).

[0120] MS : $[M]^+ = 374$

[0121] 합성한 화합물 b(9.71g, 0.026mol)과 디(피나콜로보론)(di(pinacoloboron), 7.91g, 0.031mol)과 초산칼륨(KOAc, Potassium acetate, 7.64g, 0.079mol)을 1,4-디옥산(1,4-dioxane, 100ml)에 넣고 한 시간 정도 질소 상태에서 가열 교반을 시켰다. 한 시간 가열 교반 후, Pd(dppf)₂Cl₂(1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene-palladium(II)dichloride, 0.64g, 0.78mmol)을 첨가한 뒤 반응이 종결될 때까지 가열 교반을 시켰다. 반응종결은 LC와 TLC로 확인하였다. 반응 종결 후, 수분과 용액을 분리한 뒤 THF를 회전 농축기(rotary evaporator)로 제거하고 농축액을 클로로포름(CHCl₃)로 추출하고 유기층을 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거, 여과 후 여액을 농축기로 농축하였다. 농축된 용액을 에탄올에서 재결정을 해서 화합물 c(8.24g, 75.4%)를 얻었다.

[0122] <제조예 1> 화합물 1-1-1의 제조



[화합물 1A]

[화합물 1B]

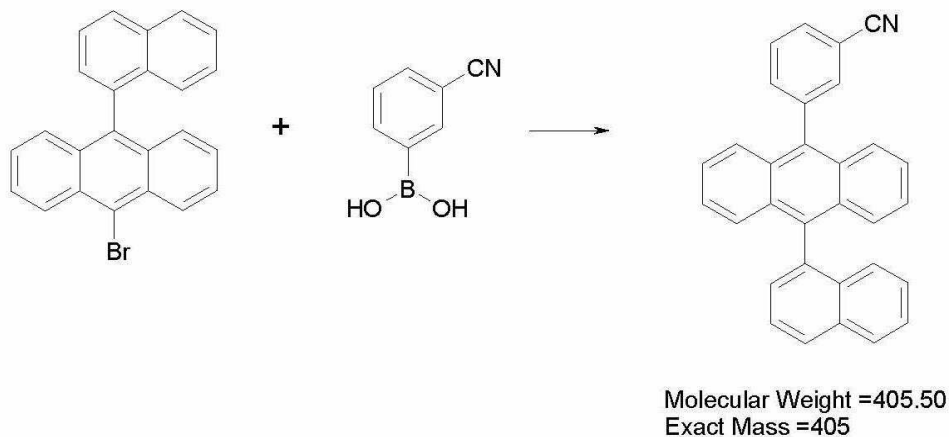
[화합물 1-1-1]

[0123]

[0124] 화합물 1A(10-(1-naphthyl)-9-bromoanthracene, 8g, 21mmol)과 상업적으로 판매되고 있는 화합물 1B(4-cyanophenyl boronic acid, 3.37g, 0.023mmol)을 THF(50ml)에 녹인 후 인산칼륨(K₃PO₄, potassium phosphate tribasic, 13.29g, 63mmol)을 물과 함께 반응 용액에 첨가한 뒤 한 시간 정도 질소 상태에서 가열 교반을 시켰다. 한 시간 가열 교반 후, Pd(PPh₃)₄ (tetrakis(triphenylphosphine) palladium, 0.72g, 0.63mmol)을 첨가한 뒤 반응이 종결될 때까지 가열 교반을 시켰다. 반응종결은 LC와 TLC로 확인했다. 반응 종결 후 수분과 용액을 분리한 뒤 THF를 회전 농축기(rotary evaporator)로 제거하고 농축액을 클로로포름(CHCl₃)로 추출하고 유기층을 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거, 여과 후 여액을 농축기로 농축하였다. 농축된 용액을 에틸 아세테이트에서 재결정을 해서 화합물 1-1-1(9-(4-cyanophenyl)-10-(1-naphthyl)anthracene, 6.60g, 78%)를 얻었다.

[0125] MS : $[M+H] = 406$

[0126] <제조예 2> 화합물 1-1-2의 제조



[화합물 2A]

[화합물 2C]

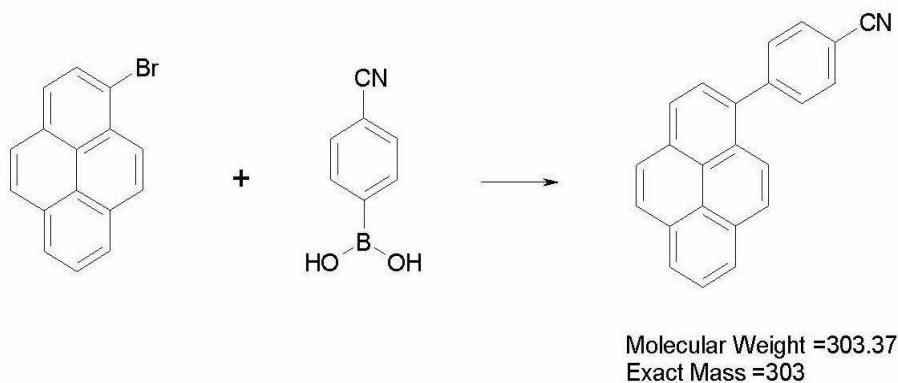
[화합물 1-1-2]

[0127]

[0128] 화합물 2A(10-(1-naphthyl)-9-bromoanthracene, 8g, 21mmol)과 상업적으로 판매되고 있는 화합물 2C(3-cyanophenyl boronic acid, 3.37g, 0.023mmol)을 THF(50ml)에 녹인 후 인산칼륨(K_3PO_4 , potassium phosphate tribasic, 13.29g, 63mmol)을 물과 함께 반응 용액에 첨가한 뒤 한 시간 정도 질소 상태에서 가열 교반을 시켰다. 한 시간 가열 교반 후, $Pd(PPh_3)_4$ (tetrakis(triphenylphosphine) palladium, 0.72g, 0.63mmol)을 첨가한 뒤 반응이 종결될 때까지 가열 교반을 시켰다. 반응종결은 LC와 TLC로 확인하였다. 반응 종결 후 수분과 용액을 분리한 뒤 THF를 회전 농축기(rotary evaporator)로 제거하고 농축액을 클로로포름($CHCl_3$)로 추출하고 유기층을 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거, 여과 후 여액을 농축기로 농축하였다. 농축된 용액을 에틸 아세테이트에서 재결정을 해서 화합물 1-1-2(9-(3-cyanophenyl)-10-(1-naphthyl)anthracene, 6.37g, 75.3%)를 얻었다.

[0129] MS : $[M+H] = 406$

[0130] <제조예 3> 화합물 1-1-3의 제조



[화합물 3A]

[화합물 1B]

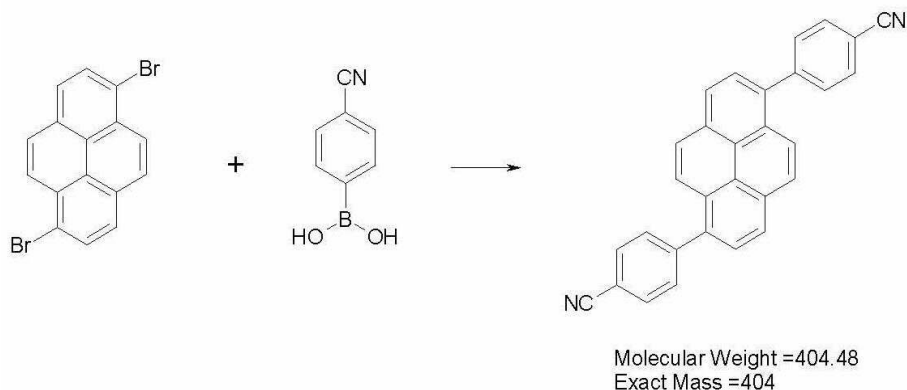
[화합물 1-1-3]

[0131]

[0132] 화합물 3A(1-bromopyrene, 5g, 18mmol)과 상업적으로 판매되고 있는 화합물 1B(4-cyanophenyl boronic acid, 3.14g, 0.021mmol)을 THF(50ml)에 녹인 후 인산칼륨(K_3PO_4 , potassium phosphate tribasic, 11.33g, 53mmol)을 물과 함께 반응 용액에 첨가한 뒤 한 시간 정도 질소 상태에서 가열 교반을 시켰다. 한 시간 가열 교반 후, $Pd(PPh_3)_4$ (tetrakis(triphenylphosphine) palladium, 0.82g, 0.71mmol)을 첨가한 뒤 반응이 종결될 때까지 가열 교반을 시켰다. 반응종결은 LC와 TLC로 확인하였다. 반응 종결 후 수분과 용액을 분리한 뒤 THF를 회전 농축기(rotary evaporator)로 제거하고 농축액을 클로로포름($CHCl_3$)로 추출하고 유기층을 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거, 여과 후 여액을 농축기로 농축하였다. 농축된 용액을 에틸 아세테이트에서 재결정을 해서 화합물 1-1-3(1-(4-cyanophenyl)pyrene, 4.25g, 78.8%)를 얻었다.

[0133] MS : [M+H] = 303

[0134] <제조예 4> 화합물 2-1-1의 제조

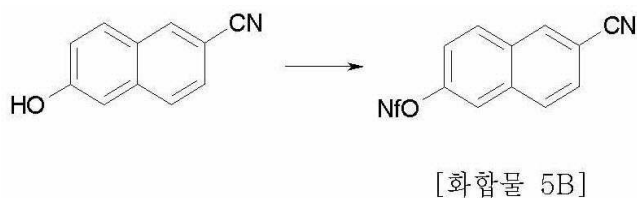


[0135] [화합물 4A] [화합물 1B] [화합물 2-1-1]

[0136] 화합물 4A(1,6-dibromopyrene, 4.26g, 12mmol)과 상업적으로 판매되고 있는 화합물 1B(4-cyanophenyl boronic acid, 4.0g, 27mmol)을 THF(50ml)에 녹인 후 인산칼륨(K_3PO_4 , potassium phosphate tribasic, 12.56g, 59mmol)을 물과 함께 반응 용액에 첨가한 뒤 한 시간 정도 질소 상태에서 가열 교반을 시켰다. 한 시간 가열 교반 후, $Pd(PPh_3)_4$ (tetrakis(triphenylphosphine) palladium, 1.09g, 0.95mmol)을 첨가한 뒤 반응이 종결될 때까지 가열 교반을 시켰다. 반응종결은 LC와 TLC로 확인하였다. 반응 종결 후 수분과 용액을 분리한 뒤 THF를 회전 농축기(rotary evaporator)로 제거하고 농축액을 클로로포름($CHCl_3$)로 추출하고 유기층을 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거, 여과 후 여액을 농축기로 농축하였다. 농축된 용액을 에틸 아세테이트에서 재결정을 해서 화합물 2-1-1(1,6-di(4-cyanophenyl)pyrene, 3.45g, 73%)를 얻었다.

[0137] MS : [M+H] = 404

[0138] <합성예 2>



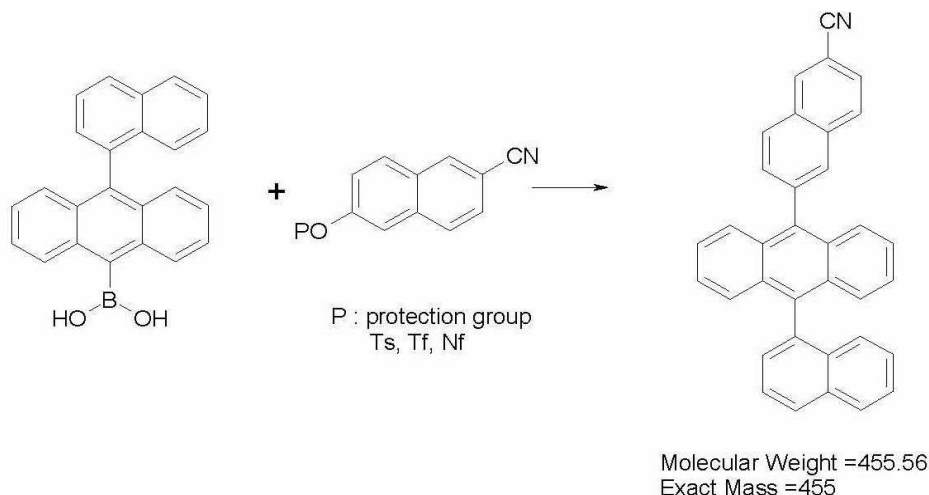
화합물 5B
451.27

[0139]

[0140] 상업적으로 판매되고 있는 2-시아노-6-나프톨(2-cyano-6-naphthol, 5.0g, 0.029mol)과 노나플루오로부틸 플루오라이드(nonafluorobutyl fluoride, 5.93ml, 0.034ml)를 THF(50ml)에 녹인 뒤 탄산칼륨(K_2CO_3 , potassium carbonate, 11.89g, 0.086mol)을 첨가한 뒤 반응이 종결될 때까지 교반을 시켰다. 종결된 반응물을 농축기로 농축시킨 후 농축액을 클로로포름($CHCl_3$)로 추출하고 유기층을 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거, 여과 후 여액을 농축기로 농축했다. 농축된 용액을 에탄올에서 재결정을 해서 화합물 5B(10.57g, 81.7%)를 얻었다.

[0141] MS : $[M]^+ = 451$

[0142] <제조예 5> 화합물 1-1-4의 제조

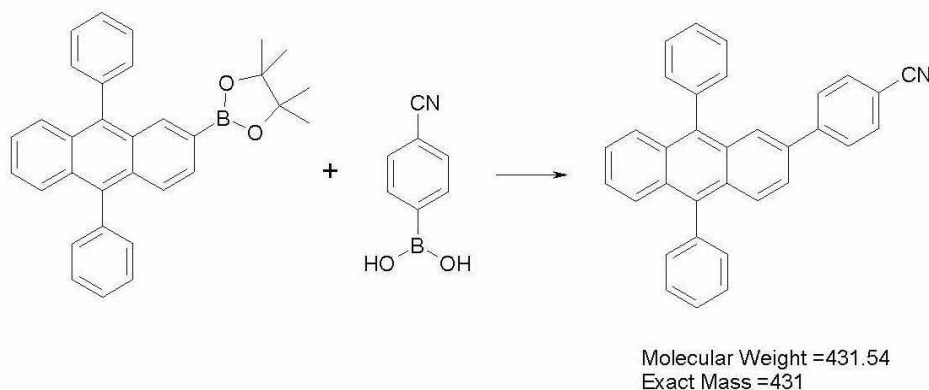


[0143] [화합물 5A] [화합물 5B] [화합물 1-1-4]

[0144] 화합물 5A(10-(1-naphthyl)-9-anthracenylboronic acid, 6.79g, 20mmol)과 합성한 화합물 5B(2-cyano-6-naphthoyl nonaflate, 8.0g, 18mmol)을 THF(50ml)에 녹인 후 인산칼륨(K_3PO_4 , potassium phosphate tribasic, 11.29g, 53mmol)을 물과 함께 반응 용액에 첨가한 뒤 한 시간 정도 질소 상태에서 가열 교반을 시켰다. 한 시간 가열 교반 후, $Pd(PPh_3)_4$ (tetrakis(triphenylphosphine) palladium, 0.82g, 0.71mmol)을 첨가한 뒤 반응이 종결될 때까지 가열 교반을 시켰다. 반응종결은 LC와 TLC로 확인하였다. 반응 종결 후 수분과 용액을 분리한 뒤 THF를 회전 농축기(rotary evaporator)로 제거하고 농축액을 클로로포름($CHCl_3$)로 추출하고 유기층을 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거, 여과 후 여액을 농축기로 농축하였다. 농축된 용액을 에틸 아세테이트에서 재결정을 해서 화합물 1-1-4(10-(1-naphthyl)-9-(2-cyano-6-naphthyl)-anthracene, 4.41g, 54.6%)를 얻었다.

[0145] MS : $[M+H] = 456$

[0146] <제조예 6> 화합물 1-1-5의 제조



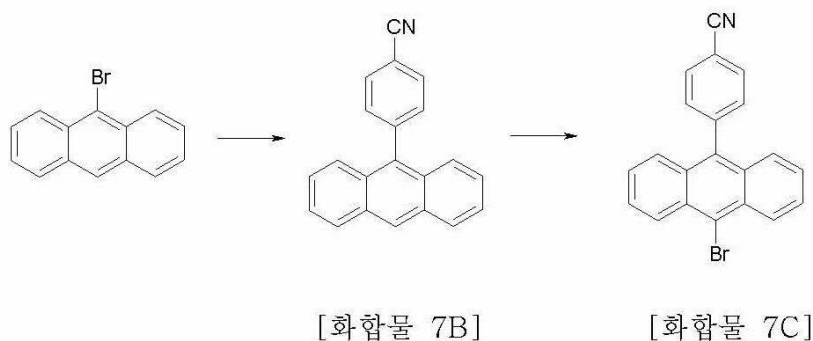
[0147] [화합물 6A] [화합물 1B] [화합물 1-1-5]

[0148] 화합물 6A(9,10-diphenylanthracen-2-yl boron pinacolate, 15.04g, 33mmol)과 합성한 화합물 1B(4-cyanophenylboronic acid, 5.0g, 27mmol)을 THF(50ml)에 녹인 후 인산칼륨(K_3PO_4 , potassium phosphate tribasic, 17.49g, 82mmol)을 물과 함께 반응 용액에 첨가한 뒤 한 시간 정도 질소 상태에서 가열 교반을 시켰다. 한 시간 가열 교반 후, $Pd(PPh_3)_4$ (tetrakis(triphenylphosphine) palladium, 1.27g, 1.1mmol)을 첨가한 뒤 반응이 종결될 때까지 가열 교반을 시켰다. 반응종결은 LC와 TLC로 확인하였다. 반응 종결 후 수분과 용액을 분리한 뒤 THF를 rotary evaporator로 제거하고 농축액을 클로로포름($CHCl_3$)로 추출하고 유기층을 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거, 여과 후 여액을 농축기로 농축하였다. 농축된 용액을 에틸 아세테이트에서 재결

정을 해서 화합물 1-1-5(9,10-diphenyl-2-(4-cyanophenyl)-anthracene, 8.17g, 68.9%)를 얻었다.

[0149] MS : [M+H] = 432

[0150] <합성예 3>



화합물 7B	화합물 7C
279.34	358.24

[0151]

[0152] 1) 화합물 7B의 제조

[0153] 상업적으로 판매되고 있는 9-브로모안트라센(9-bromoanthracene, 25.7g, 0.100mol)과 4-시아노페닐보론산(4-cyanophenylboronic acid, 17.63g, 0.120mol)를 THF(350ml)에 녹인 뒤 인산칼륨(K_3PO_4 , potassium phosphate tribasic, 63.68g, 0.300mol)을 물과 함께 반응 용액에 첨가한 뒤 한 시간 정도 질소 상태에서 가열 교반을 시켰다. 한 시간 가열 교반 후, $Pd(PPh_3)_4$ (tetrakis(triphenylphosphine) palladium, 4.62g, 4mmol)을 첨가한 뒤 반응이 종결될 때까지 가열 교반을 시켰다. 반응종결은 LC와 TLC로 확인했다. 반응 종결 후 수분과 용액을 분리한 뒤 THF를 회전 농축기(rotary evaporator)로 제거하고 농축액을 클로로포름($CHCl_3$)로 추출하고 유기층을 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거, 여과 후 여액을 농축기로 농축했다. 농축된 용액을 에탄올에서 재결정을 해서 화합물 7B(9-(4-cyanophenyl) anthracene, 26.5g, 95.0%)를 얻었다.

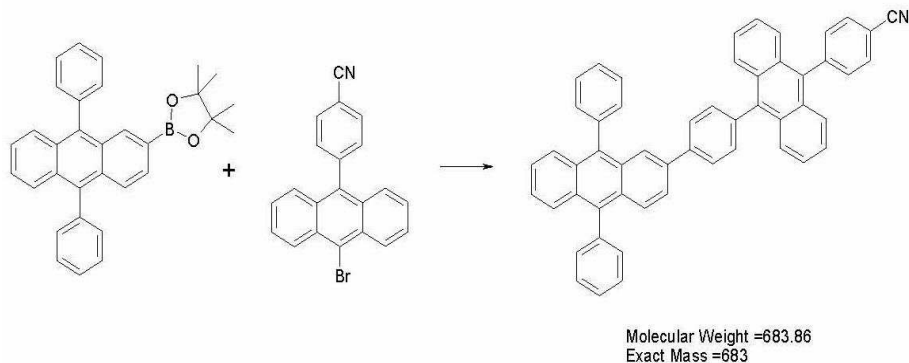
[0154] MS : $[M]^+ = 279$

[0155] 2) 화합물 7C의 제조

[0156] 합성한 화합물 7B(21g, 0.075mol)과 NBS(N-브로모숙신이미드, N-bromosuccinimide, 14.72g, 0.083mol)을 $CHCl_3$ (250ml)에 녹인 후 촉매량만큼의 초산(Acetic acid)를 넣고 교반시켰다. 반응종결은 LC와 TLC로 확인하였다. 반응 종결 후 수분과 용액을 분리한 뒤 THF를 회전 농축기(rotary evaporator)로 제거하고 농축액을 클로로포름($CHCl_3$)로 추출하고 유기층을 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거, 여과 후 여액을 농축기로 농축했다. 농축된 용액을 에탄올에서 재결정을 해서 화합물 7C(10-(4-cyanophenyl)-9-bromoanthracene, 22g, 81.7%)를 얻었다.

[0157] MS : $[M]^+ = 358$

[0158] <제조예 7> 화합물 1-1-6의 제조



[화합물 6A]

[화합물 7C]

[화합물 1-1-6]

[0159]

[0160]

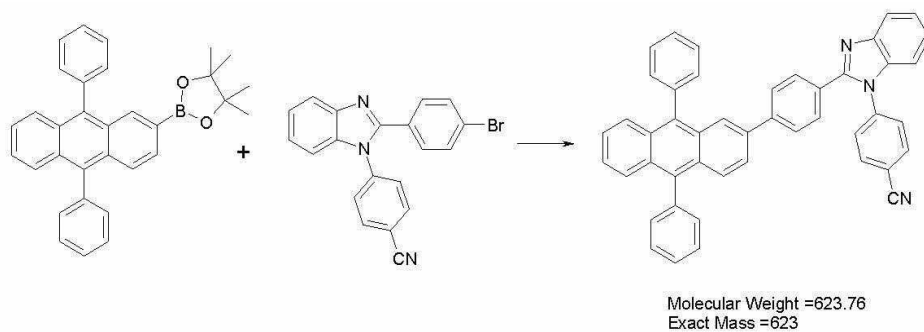
화합물 6A(9,10-diphenylanthracen-2-yl boron pinacolate, 7.01g, 15mmol)과 합성한 화합물 7C(5.0g, 14mmol)을 THF(100ml)에 녹인 후 인산칼륨(K_3PO_4 , potassium phosphate tribasic, 8.89g, 42mmol)을 물과 함께 반응 용액에 첨가한 뒤 한 시간 정도 질소 상태에서 가열 교반을 시켰다. 한 시간 가열 교반 후, $Pd(PPh_3)_4$ (tetrakis(triphenylphosphine) palladium, 0.65g, 0.56mmol)을 첨가한 뒤 반응이 종결될 때까지 가열 교반을 시켰다. 반응종결은 LC와 TLC로 확인하였다. 반응 종결 후 수분과 용액을 분리한 뒤 THF를 rotary evaporator 로 제거하고 농축액을 클로로포름($CHCl_3$)로 추출하고 유기층을 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거, 여과 후 여액을 농축기로 농축하였다. 농축된 용액을 에틸 아세테이트에서 재결정을 해서 화합물 1-1-6(5.33g, 62.9 %)를 얻었다.

[0161]

MS : $[M+H] = 608$

[0162]

<제조예 8> 화합물 1-1-7의 제조



[화합물 6A]

[화합물 b]

[화합물 1-1-7]

[0163]

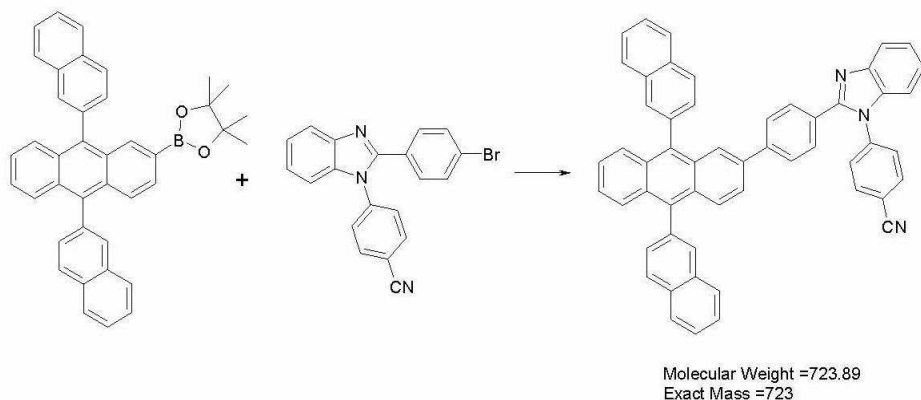
[0164]

화합물 6A(9,10-diphenylanthracen-2-yl boron pinacolate, 4.02g, 8.8mmol)과 합성한 화합물 b(3.0g, 8.0mmol)을 THF(30ml)에 녹인 후 인산칼륨(K_3PO_4 , potassium phosphate tribasic, 5.11g, 24mmol)을 물과 함께 반응 용액에 첨가한 뒤 한 시간 정도 질소 상태에서 가열 교반을 시켰다. 한 시간 가열 교반 후, $Pd(PPh_3)_4$ (tetrakis(triphenylphosphine) palladium, 0.37g, 0.32mmol)을 첨가한 뒤 반응이 종결될 때까지 가열 교반을 시켰다. 반응종결은 LC와 TLC로 확인하였다. 반응 종결 후 수분과 용액을 분리한 뒤 THF를 rotary evaporator 로 제거하고 농축액을 클로로포름($CHCl_3$)로 추출하고 유기층을 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거, 여과 후 여액을 농축기로 농축하였다. 농축된 용액을 에틸 아세테이트에서 재결정을 해서 화합물 1-1-7(3.95g, 79.2 %)를 얻었다.

[0165]

MS : $[M+H] = 624$

[0166] <제조예 9> 화합물 1-1-8의 제조



[화합물 9A]

[화합물 b]

[화합물 1-1-8]

[0167]

[0168]

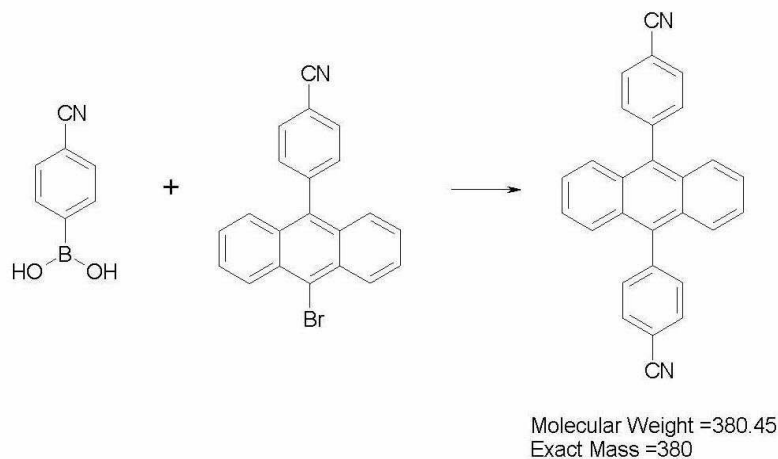
화합물 9A(9,10-di(2-naphthyl)anthracen-2-yl boron pinacolate, 4.91g, 8.8mmol)과 합성한 화합물 b(3.0g, 8.0mmol)을 THF(30ml)에 녹인 후 인산칼륨(K_3PO_4 , potassium phosphate tribasic, 5.11g, 24mmol)을 물과 함께 반응 용액에 첨가한 뒤 한 시간 정도 질소 상태에서 가열 교반을 시켰다. 한 시간 가열 교반 후, $Pd(PPh_3)_4$ (tetrakis(triphenylphosphine) palladium, 0.37g, 0.32mmol)을 첨가한 뒤 반응이 종결될 때까지 가열 교반을 시켰다. 반응종결은 LC와 TLC로 확인하였다. 반응 종결 후 수분과 용액을 분리한 뒤 THF를 회전 농축기(rotary evaporator)로 제거하고 농축액을 클로로포름($CHCl_3$)로 추출하고 유기층을 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거, 여과 후 여액을 농축기로 농축하였다. 농축된 용액을 에틸 아세테이트에서 재결정을 해서 화합물 1-1-8(4.57g, 78.3%)를 얻었다.

[0169]

MS : $[M+H] = 729$

[0170]

<제조예 10> 화합물 2-1-2의 제조



[화합물 1B]

[화합물 7C]

[화합물 2-1-2]

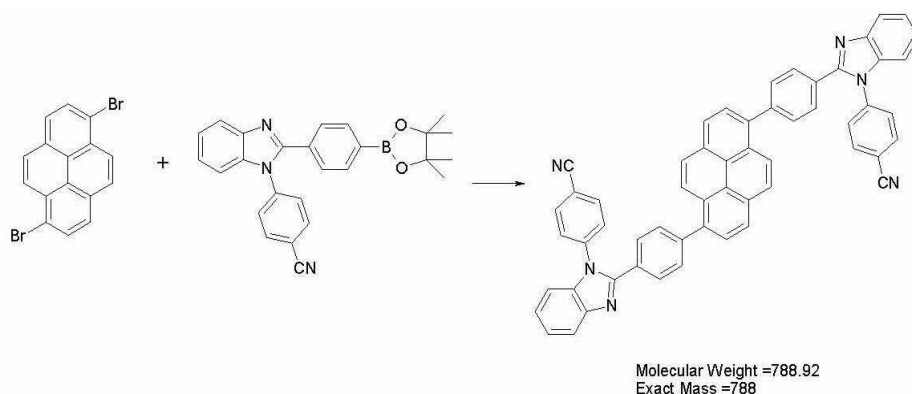
[0171]

[0172]

화합물 1B(4-cyanophenylboronic acid, 1.97g, 13mmol)과 합성한 화합물 7C(4.0g, 11mmol)을 THF(30ml)에 녹인 후 인산칼륨(K_3PO_4 , potassium phosphate tribasic, 7.11g, 33mmol)을 물과 함께 반응 용액에 첨가한 뒤 한 시간 정도 질소 상태에서 가열 교반을 시켰다. 한 시간 가열 교반 후, $Pd(PPh_3)_4$ (tetrakis(triphenylphosphine) palladium, 0.52g, 0.45mmol)을 첨가한 뒤 반응이 종결될 때까지 가열 교반을 시켰다. 반응종결은 LC와 TLC로 확인하였다. 반응 종결 후 수분과 용액을 분리한 뒤 THF를 rotary evaporator로 제거하고 농축액을 클로로포름($CHCl_3$)로 추출하고 유기층을 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거, 여과 후 여액을 농축기로 농축하였다. 농축된 용액을 에틸 아세테이트에서 재결정을 해서 화합물 2-1-2(3.78g, 88.9%)를 얻었다.

[0173] MS : $[M]^+ = 380$

[0174] <제조예 11> 화합물 2-1-3의 제조



[0175] [화합물 4A] [화합물 c] [화합물 2-1-3]

[0176] 화합물 4A(1,6-dibromopyrene, 2.5g, 7mmol)과 합성한 화합물 c(6.73g, 16mmol)을 THF(70ml)에 녹인 후 인산 칼륨(K_3PO_4 , potassium phosphate tribasic, 8.84g, 42mmol)을 물과 함께 반응 용액에 첨가한 뒤 한 시간 정도 질소 상태에서 가열 교반을 시켰다. 한 시간 가열 교반 후, $Pd(PPh_3)_4$ (tetrakis(triphenylphosphine) palladium, 0.64g, 0.56mmol)을 첨가한 뒤 반응이 종결될 때까지 가열 교반을 시켰다. 반응종결은 LC와 TLC로 확인하였다. 반응 종결 후 생성된 침전물을 여과하고 여과된 침전물을 클로로포름($CHCl_3$)으로 Soxhlet 정제법을 통해 화합물 2-1-3(3.34g, 60.9%)를 얻었다.

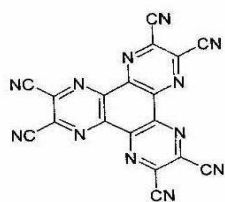
[0177] MS : $[M+H] = 789$

[0178] <실험예 1>

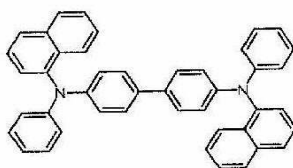
[0179] ITO(indium tin oxide)가 1,500Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 이 때, 세제로는 피셔(Fischer Co.) 사의 제품을 사용하였으며, 증류수로는 밀리포어(Millipore Co.) 사 제품의 필터(Filter)로 2차로 걸러진 증류수를 사용하였다. ITO를 30분간 세척한 후 증류수로 2회 반복하여 초음파 세척을 10분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후, 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 수송시켰다. 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 수송시켰다.

[0180] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌(hexanitride hexaazatriphenylene)을 500 Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공 주입층을 형성하였다. 그 위에 정공을 수송하는 물질인 NPB(400Å)를 진공증착한 후 발광층으로 호스트 H1과 도판트 D1 화합물을 300Å의 두께로 진공 증착하였다.

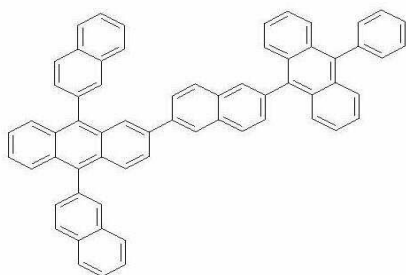
[헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌]



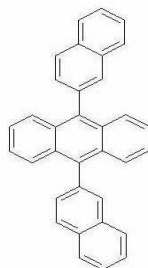
[NPB]



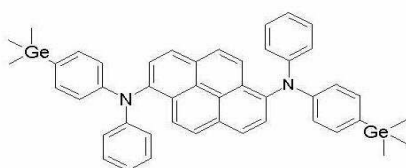
[H1]



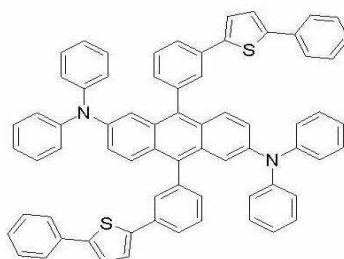
[H2]



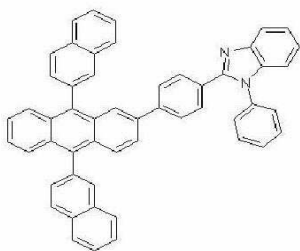
[D1]



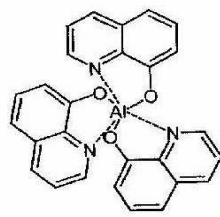
[D2]



[E1]



[Alq₃]



[0181]

[0182] 상기 발광층 위에 상기 제조예 1에서 제조한 화합물 1-1-1을 200Å의 두께로 진공 증착하여 전자주입 및 수송층을 형성하였다. 상기 전자주입 및 수송층 위에 순차적으로 12Å 두께의 리튬 플루라이드(LiF)와 2,000Å 두께의 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다. 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 1 Å/sec를 유지하였고, 리튬플루라이드는 0.2 Å/sec, 알루미늄은 3 ~ 7 Å/sec의 증착속도를 유지하였다.

[0183] <비교예 1>

[0184] 상기 실험예 1에서 전자수송층을 Alq₃를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.

[0185] <실험예 2>

[0186] 상기 실험예 1에서 전자수송층을 상기 제조예 5에서 제조한 화합물 1-1-4를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.

[0187] <실험예 3>

[0188] 상기 실험예 1에서 전자수송층을 상기 제조예 6에서 제조한 화합물 1-1-5를 사용한 것을 제외하고는 동일하게

실험하였다.

<실험예 4>

상기 실험예 1에서 전자수송층을 상기 제2예 7에서 제조한 화합물 1-1-6을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.

<실험예 5>

상기 실험예 1에서 전자수송층을 상기 제2예 8에서 제조한 화합물 1-1-7을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.

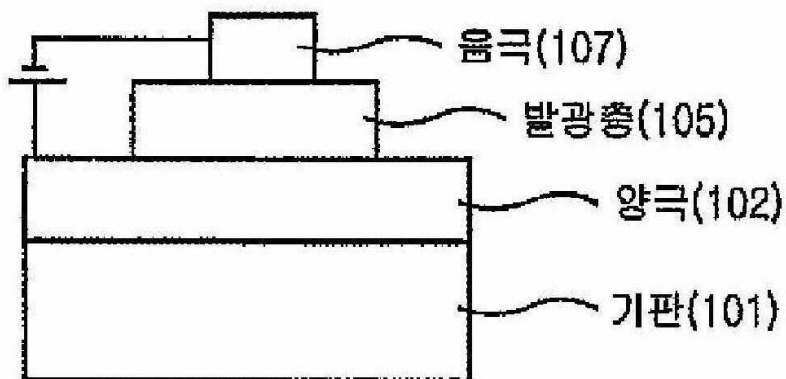
[표 1]

실험예 100 mA/cm ²	ETL물질	전압(V)	전류효율(cd/A)
비교예 1	Alq ₃	5.31	4.29
실험예 1	1-1-1	4.47	5.58
실험예 2	1-1-4	4.61	4.93
실험예 3	1-1-5	4.74	4.39
실험예 4	1-1-6	3.95	5.13
실험예 5	1-1-7	4.16	5.31

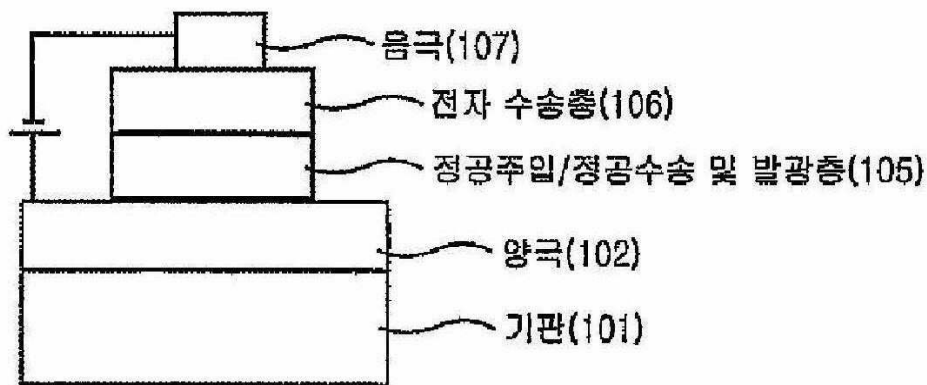
상기 표 1의 결과로부터, 본 발명에 따른 화합물을 이용하여 유기 전자 소자의 유기물층을 형성하는 경우 효율 상승, 구동전압 하강, 안정성 상승 등에서 우수한 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

도면

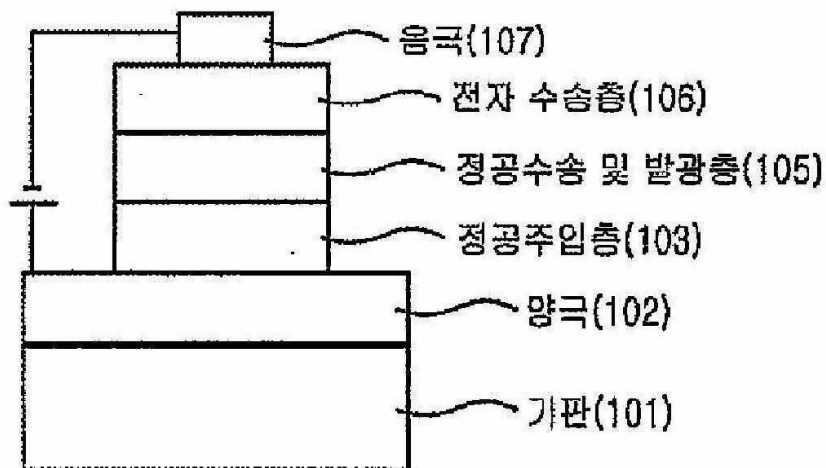
도면1



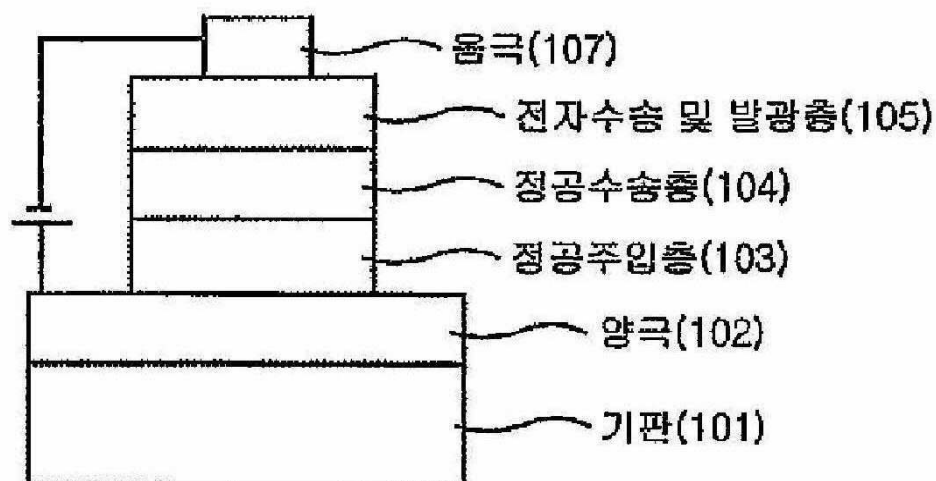
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	标题：新化合物和使用其的有机电子器件		
公开(公告)号	KR1020120051598A	公开(公告)日	2012-05-22
申请号	KR1020110118549	申请日	2011-11-14
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG化学有限公司		
[标]发明人	KWON HYOK JOON 권혁준 BAE JAESOOON 배재순 JANG JUNGI 장준기 LEE DONG HOON 이동훈 KIM KONGKYEOM 김공겸 KIM SEONG SO 김성소 SHIN CHANGHWAN 신창환		
发明人	권혁준 배재순 장준기 이동훈 김공겸 김성소 신창환		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	C07D407/14 C09K11/06		
优先权	1020100113024 2010-11-12 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供新型化合物和使用其的有机电子器件。根据本发明的化合物在包括有机发光器件的有机电子器件中展示了根据本发明的有机电子器件的效率，并且在驱动电压和寿命方面具有优异的空穴注入，空穴传输特性，可以进行电子注入和输送，发光材料等作用。

