



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년12월17일  
 (11) 등록번호 10-1929432  
 (24) 등록일자 2018년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C07C 211/61 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)  
 H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
 C07C 211/61 (2013.01)  
 C09K 11/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0033237  
 (22) 출원일자 2017년03월16일  
 심사청구일자 2017년03월16일  
 (65) 공개번호 10-2018-0105918  
 (43) 공개일자 2018년10월01일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020170015184 A\*  
 KR1020150103510 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 한국교통대학교산학협력단  
 충청북도 충주시 대소원면 대학로 50

(72) 발명자  
 이지훈  
 충청북도 충주시 연수동산로 26 연수힐스테이트아파트 101-1104  
 서준석  
 충청북도 진천군 진천읍 포석길 54, 405호 (신양 4차아파트)

(74) 대리인  
 특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김종호

(54) 발명의 명칭 **신규한 파이렌계 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자**

**(57) 요약**

본 발명은 신규한 파이렌계 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게 본 발명에 따른 파이렌계 화합물은 유기전계발광소자의 발광재료로 채용되어 우수한 수명특성과 동시에 고휘도 청색발광이 가능한 고효율의 유기전계발광소자를 제공할 수 있어, 풀컬러 디스플레이에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

- H01L 51/0054 (2013.01)
- H01L 51/0059 (2013.01)
- H01L 51/5024 (2013.01)
- C09K 2211/1011 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10067715
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업핵심기술개발사업
연구과제명	고효율 적층구조 OLED를 위한 연속인쇄 공정용 가교형 유기소재 기술개발
기 여 율	1/1
주관기관	(주)알파캠
연구기간	2016.09.01 ~ 2021.05.31

---

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

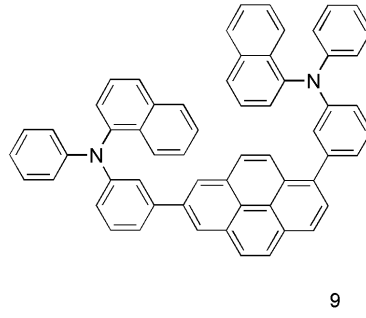
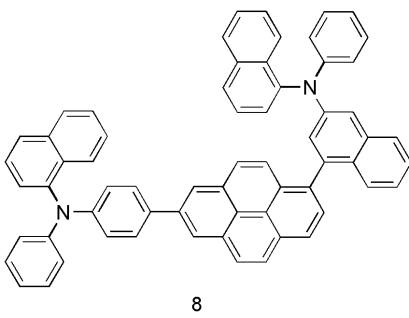
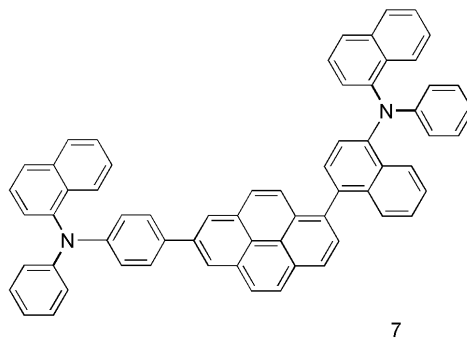
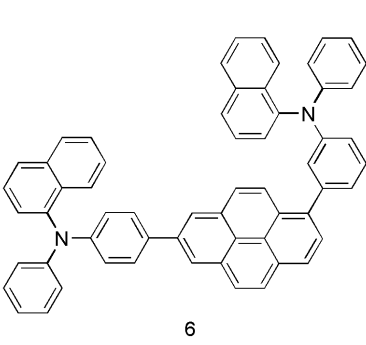
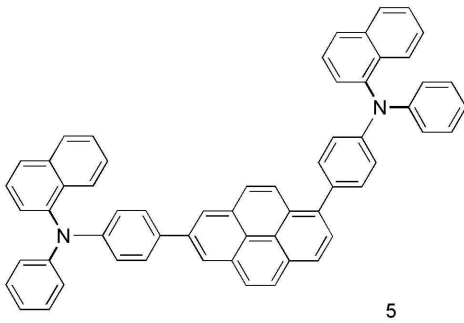
삭제

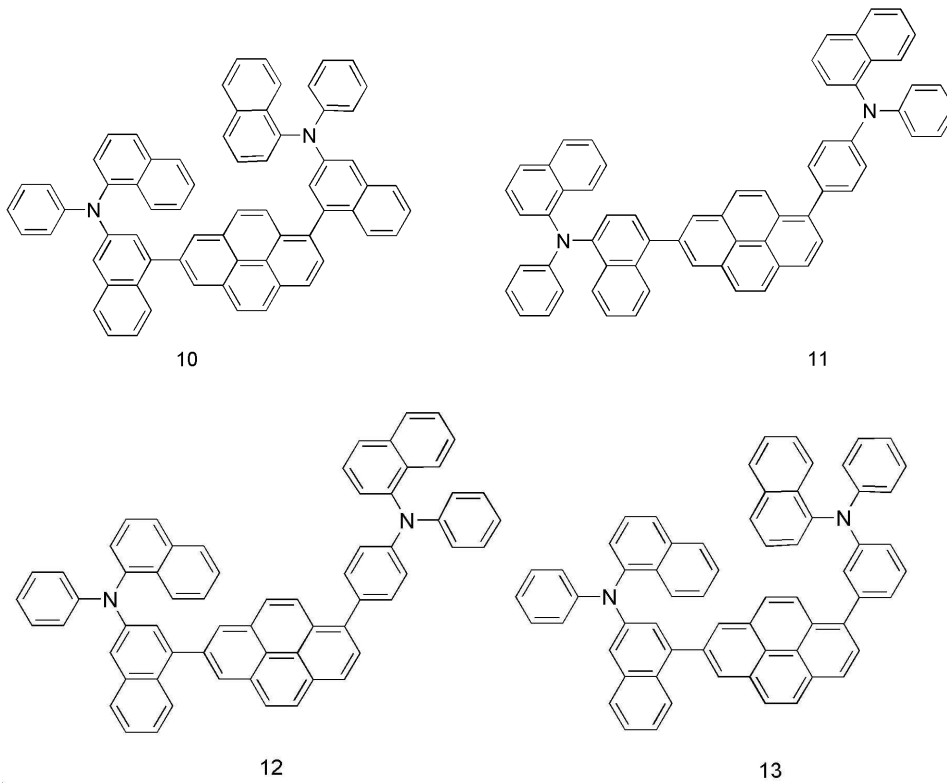
청구항 3

삭제

청구항 4

하기 구조에서 선택되는 파이렌계 화합물.





**청구항 5**

제 4항의 파이렌계 화합물을 포함하는 유기전계발광소자용 박막재료.

**청구항 6**

제 5항에 있어서,

상기 박막재료는 호스트재료 또는 도판트재료인 유기전계발광소자용 박막재료.

**청구항 7**

제 4항의 파이렌계 화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

**청구항 8**

제 7항에 있어서,

상기 파이렌계 화합물은 유기전계발광소자의 발광층에 포함되는 것인 유기전계발광소자.

**청구항 9**

제 8항에 있어서,

상기 발광층에서 상기 파이렌계 화합물은 도판트 화합물로 포함되며, 호스트 화합물을 더 포함하는 것인 유기전계발광소자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 신규한 파이렌계 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 유기전계발광소자(이하, 유기 EL 소자라고도 한다)는 전계를 인가함으로써, 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자가 각각 발광층으로 주입되고, 이들의 재결합에너지에 의해 형광성 물질이 발광하는 원리를

이용하는 자발광 소자이다.

[0003] 이러한 유기전계발광소자는 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)이나 무기전계발광소자 디스플레이에 비해 낮은 구동 전압(예, 10V이하), 넓은 시야각, 고속 응답성, 고 콘트라스트(contrast) 등의 뛰어난 특징을 갖게 됨으로써, 그래픽 디스플레이의 픽셀(pixel), 텔레비전 영상 디스플레이나 표면광원(surface light source)의 픽셀로서 사용될 수 있다. 또한 휘 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있고, 매우 얇고 가볍게 만들 수 있으며, 색감이 좋기 때문에 차세대 평면 디스플레이(flat panel display: FPD)에 적합한 소자로 부상하고 있다.

[0004] 종래 유기전계발광소자에 채용하고 있는 청색 발광물질로, 미국 등록 특허 제7,053,255호에 중심부는 디페닐안트라센 구조를 가지며, 아릴기가 말단에 치환된 청색 발광 화합물을 개시하고 있다. 또한 미국 등록 특허 제 7,233,019호, 대한민국 등록 특허 제0701143호에는 치환된 파이렌계 화합물을 개시하고 있다. 그러나 이들 청색 발광물질은 청색의 색순도가 낮아서 진한 청색(deep blue)의 구현이 어렵고, 발광효율 및 휘도가 충분하지 않다는 문제점으로 천연색의 풀컬러 디스플레이를 구현하는데 한계를 갖는다.

[0005] 상기와 같이, 종래 기술들에 따른 유기전계발광소자용 청색 발광물질은 여전히 열적 안정성에 있어서 문제가 있으며, 효율에 있어서도 만족할 만한 수준에 이르고 있지 아니한 바, 당 기술분야에서는 새로운 청색 발광물질에 대한 지속적인 연구가 요구되고 있는 실정이다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 미국 등록 특허 제7,053,255호
- (특허문헌 0002) 미국 등록 특허 제7,233,019호
- (특허문헌 0003) 대한민국 등록 특허 제0701143호

**발명의 내용**

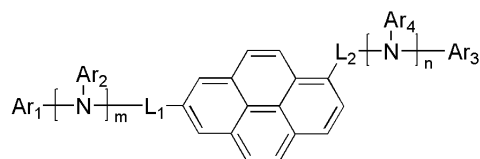
**해결하려는 과제**

- [0007] 본 발명의 목적은 휘도 및 색순도가 우수하고, 높은 열적 안정성을 갖는 새로운 구조의 파이렌계 화합물을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 파이렌계 화합물을 포함하는 유기전계발광소자용 박막재료를 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 파이렌계 화합물을 채용하여 높은 청색 색순도와 우수한 발광효율을 갖는 장수명 특성의 유기전계발광소자를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 본 발명은 상기의 목적을 달성하기 위하여, 하기 화학식 1로 표시되는 파이렌계 화합물을 제공한다. 본 발명에 따른 상기 파이렌계 화합물은 파이렌을 중심으로 1번과 7번 위치에 치환체를 갖는 것을 특징으로 한다.

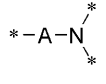
[0011] [화학식 1]



[0012] [화학식 1에서,

[0013]

[0014] Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 (C6-C20)아릴 및 (C4-C20)헤테로아릴에서 선택되거나 Ar<sub>1</sub> 와 Ar<sub>2</sub> 또는 Ar<sub>3</sub> 와 Ar<sub>4</sub>는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

- [0015] L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 직접결합, (C6-C20)아릴렌 및 (C4-C20)헤테로아릴렌에서 선택되고;
- [0016] m 및 n은 서로 독립적으로 0 또는 1이고, m+n은 1 또는 2이고, m 또는 n이 0인 경우는 직접결합을 의미하며;
- [0017] 상기 헤테로아릴 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 파이렌계 화합물은 비대칭이다. 특히, 상기 파이렌계 화합물은 하나 이상의 3치환 아민 치환체(, 상기 A는 화학식 1의 L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub>의 정의를 따른다)를 갖는 것을 특징으로 한다.

- [0019] 본 발명은 상기 파이렌계 화합물을 포함하는 유기전계발광소자용 박막재료를 제공한다. 본 발명에 따른 상기 박막재료는 호스트재료, 도판트재료 등으로 활용될 수 있으며, 목적에 따라 다양한 양태의 유기 박막재료로 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0020] 또한 본 발명은 상기 파이렌계 화합물을 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다. 본 발명에 따른 상기 유기전계발광소자는 양극, 음극 및 상기 음극과 양극 사이에 위치하는 유기 박막층이 구비되어 있는 것 일 수 있으며, 상기 파이렌계 화합물은 상기 유기 박막층의 발광층에 포함되어, 높은 색순도와 높은 발광효율을 나타내는 장수명 특성의 유기전계발광소자를 제공한다.

**발명의 효과**

- [0021] 본 발명에 따른 비대칭 구조를 가지는 파이렌계 화합물은 새로운 구조의 유기전계발광소자용 재료로서, OLED 디스플레이와 조명을 비롯한 유기전계발광소자에서 호스트재료 또는 도판트재료의 역할은 물론 정공 주입, 정공 수송, 전자 주입 및 전자 수송의 역할을 할 수 있다.
- [0022] 또한 본 발명에 따른 파이렌계 화합물은 열적 안정성이 우수하고, 높은 색순도를 구현할 수 있어, 이를 채용한 유기전계발광소자는 우수한 수명특성과 동시에 고휘도 청색발광이 가능한 고효율의 유기전계발광소자를 제공할 수 있기 때문에 풀컬러 디스플레이에 유용하게 사용될 수 있다.

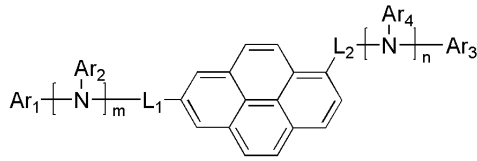
**도면의 간단한 설명**

- [0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자의 모식도를 나타낸 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0024] 본 발명에 따른 파이렌계 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자에 대하여 이하 상술하나, 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0025] 본 명세서에서 사용되는 용어를 하기와 같이 정의한다.
- [0026] 본 명세서에서의 용어, “회합체”는 분자운동에 의하여 분자 내 또는 분자 간의 상호작용에 의해 형성되는 분자의 집합 또는 회합된 상태를 의미한다. 일례로, 발광재료의 화합물이 분자 내 또는 분자 간 회합체를 형성하는 경우, 색순도의 변화를 야기함은 물론 구동 시간에 따른 색순도의 저하로 인하여 이를 채용한 소자의 수명특성이 감소되는 경향성을 보인다.
- [0027] 본 발명자들은 유기전계발광용 청색 재료에 대한 연구를 거듭한 결과, 파이렌을 중심으로 1번과 7번 위치에 치환체를 도입한 파이렌계 화합물을 채용함에 따라 높은 색순도, 발광효율 및 열안정성 등에 뛰어난 유기전계발광소자를 제공할 수 있음을 확인하였다.
- [0028] 즉, 본 발명에 따른 파이렌계 화합물은 파이렌을 중심으로 특정 위치에 치환체가 도입된 비대칭 구조의 파이렌계 화합물로, 치환체 중 하나 이상이 3치환 아민을 포함하는 경우 보다 향상된 청색발광을 구현할 수 있다.
- [0029] 상술한 바와 같은 구조적 특징을 갖는 본 발명의 일 실시예에 따른 파이렌계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것 일 수 있다.

[0030] [화학식 1]



[0031]

[0032] [화학식 1에서,

[0033] Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 (C6-C20)아릴 및 (C4-C20)헤테로아릴에서 선택되거나 Ar<sub>1</sub> 와 Ar<sub>2</sub> 또는 Ar<sub>3</sub> 와 Ar<sub>4</sub>는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

[0034] L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 직접결합, (C6-C20)아릴렌 및 (C4-C20)헤테로아릴렌에서 선택되고;

[0035] m 및 n은 서로 독립적으로 0 또는 1이고, m+n은 1 또는 2이고, m 또는 n이 0인 경우는 직접결합을 의미하며;

[0036] 상기 헤테로아릴 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0037] 파이렌은 높은 평면성을 갖는 호스트 화합물로, 분자끼리의 회합체 형성이 쉬운 경향을 보인다. 파이렌 분자끼리의 회합체가 형성되면 색도의 변화가 발생하게 되며, 색순도의 저하는 물론 효율, 열안정성 등에 문제를 야기할 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 파이렌계 화합물은 특정 위치에 치환기를 도입함으로써, 상술된 파이렌의 회합체 형성을 효과적으로 억제하였다. 또한 본 발명에 따른 파이렌계 화합물의 평면성을 감소시키는 물론 적절한 색좌표를 나타내는 순청색을 만족시킬 수 있다.

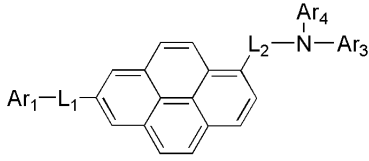
[0039] 일례로, 본 발명의 일 실시예에 따른 파이렌계 화합물을 도판트 화합물로 사용하는 경우, 통상의 호스트 화합물과의 에너지 차이를 극대화하고, 도판트 사이트에서의 재결합 효율을 효과적으로 향상시킴으로써, 보다 낮은 전압 하에서도 향상된 발광효율을 구현할 수 있다.

[0040] 본 명세서에서의 용어, “아릴”은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 일 예로서, 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐, 플루오레닐, 페난트릴, 트리페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란테닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 이때, 상기 나프틸은 1-나프틸 및 2-나프틸을 포함하며, 안트릴은 1-안트릴, 2-안트릴 및 9-안트릴을 포함하며, 플루오레닐은 1-플루오레닐, 2-플루오레닐, 3-플루오레닐, 4-플루오레닐 및 9-플루오레닐을 모두 포함한다. 또한 본 명세서에서의 용어, “아릴렌”은 상기 아릴에서 하나의 수소 제거에 의해 유도된 유기 라디칼을 의미한다.

[0041] 본 명세서에서의 용어, “헤테로아릴”은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 3 내지 8개의 고리원자를 포함하는 일환상 또는 다환상 방향족 탄화수소 라디칼일 수 있고, 각 고리에 적절하게는 3 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 일례로서, 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 피란일, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴; 및 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴놀리진일, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 다환식 헤테로아릴; 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 또한 본 명세서에서의 용어, “헤테로아릴렌”은 상기 헤테로아릴에서 하나의 수소 제거에 의해 유도된 유기 라디칼을 의미한다.

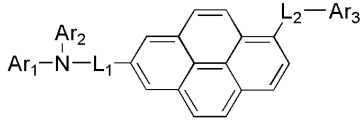
[0042] 바람직하게, 본 발명의 일 실시예에 따른 파이렌계 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

[0043] [화학식 2]



[0044]

[0045] [화학식 3]



[0046]

[0047] [화학식 2 및 3에서,

[0048] Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)아릴 및 (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)헤테로아릴에서 선택되거나 Ar<sub>1</sub> 와 Ar<sub>2</sub> 또는 Ar<sub>3</sub> 와 Ar<sub>4</sub>는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

[0049] L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 직접결합, (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)아릴렌 및 (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>)헤테로아릴렌에서 선택되고;

[0050] 상기 헤테로아릴 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 파이렌계 화합물은 파이렌을 중심으로 1번 또는 7번 위치에 하나 또는 둘의 3치환 아민을 포함하는 치환체를 가질 수 있다.

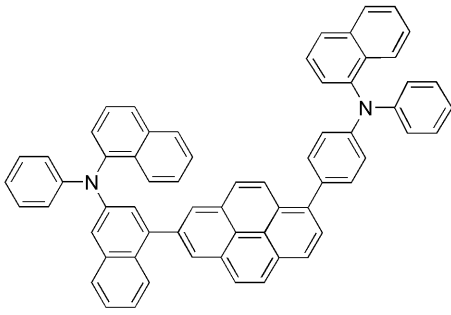
[0052] 일례로, 본 발명의 일 실시예에 따른 파이렌계 화합물은 보다 우수한 청색 발광은 물론 높은 효율 및 보다 낮은 구동전압을 구현하기 위한 측면에서, 이들 중 하나의 3치환 아민을 포함하는 치환체를 갖는 것이 좋으나 이에 한정되지 않는다.

[0053] 즉, 파이렌을 중심으로 1번과 7번 위치에 상술된 치환체를 가지는 경우 역시 본 발명에 따른 현저한 효과를 만족한다.

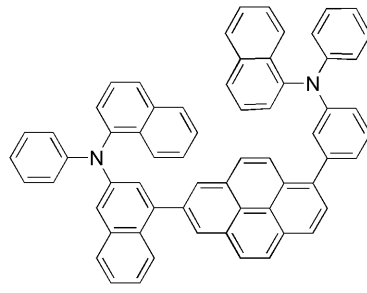
[0054] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 파이렌계 화합물의 상기 Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 페닐, 나프틸 및 비페닐 등에서 선택되는 아릴; 및 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 피란일, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일 및 피리다진일 등에서 선택되는 헤테로아릴;에서 선택되는 것일 수 있다.



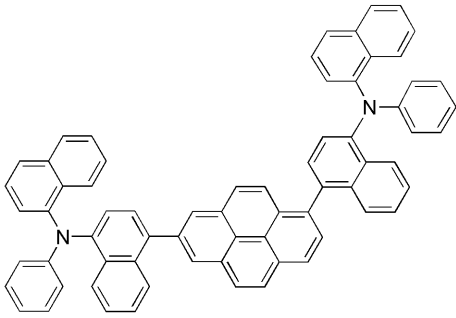




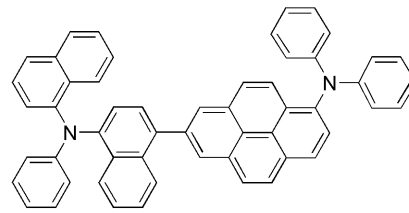
12



13

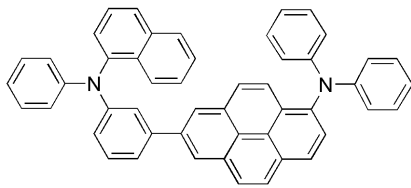


14

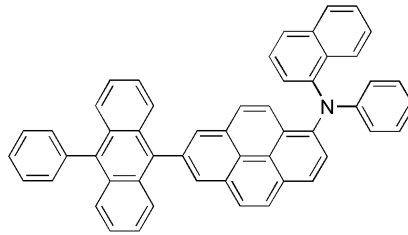


15

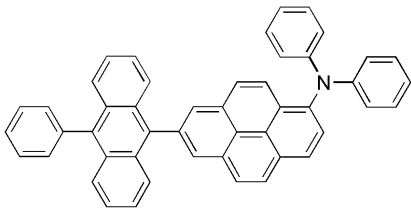
[0059]



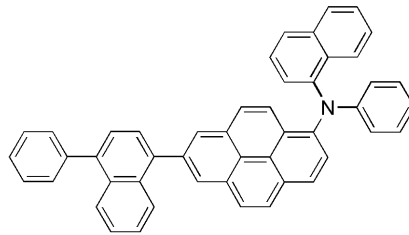
16



17

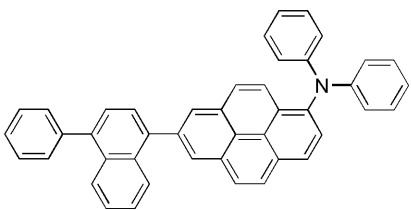


18

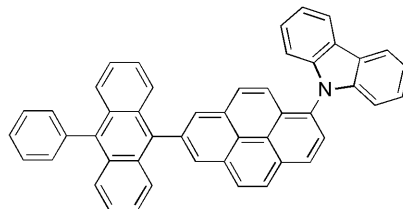


19

[0060]

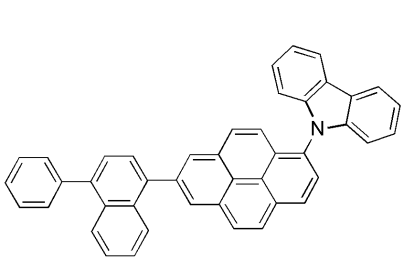


20

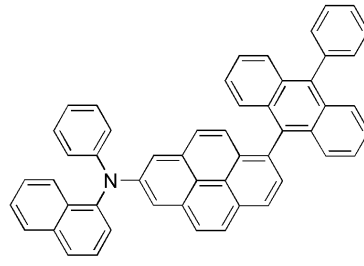


21

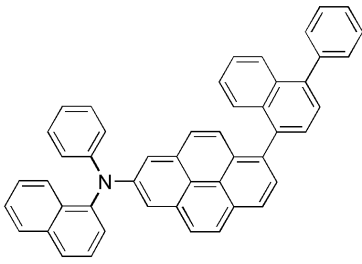
[0061]



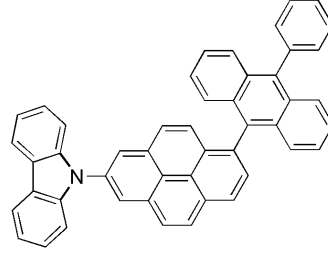
22



23

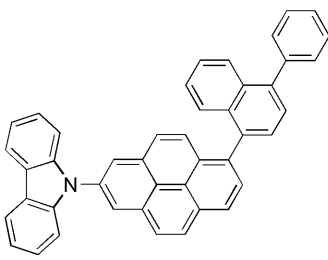


24

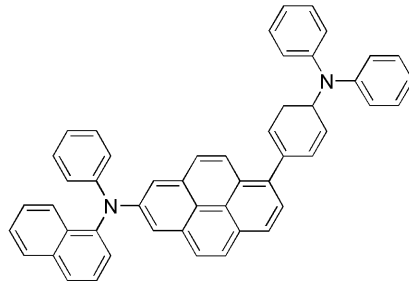


25

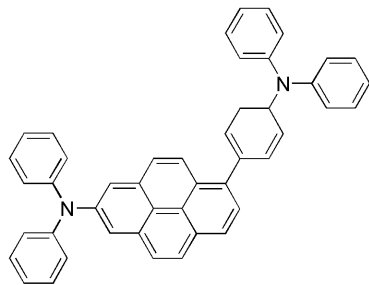
[0062]



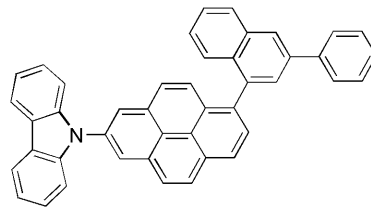
26



27

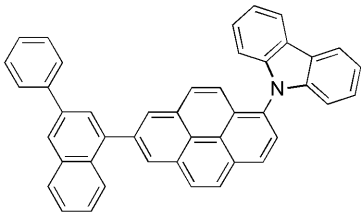


28

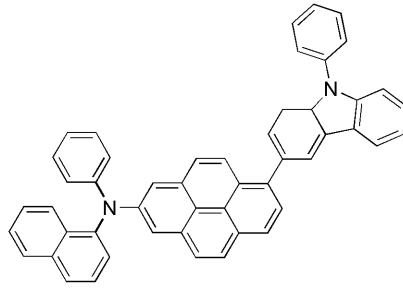


29

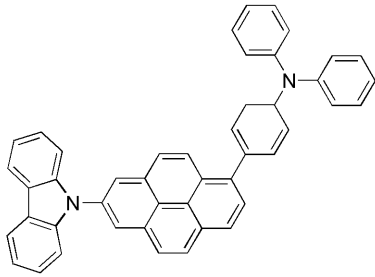
[0063]



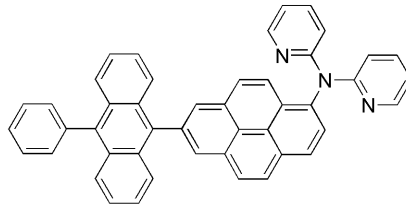
30



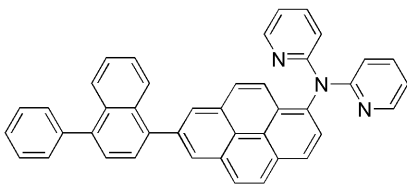
31



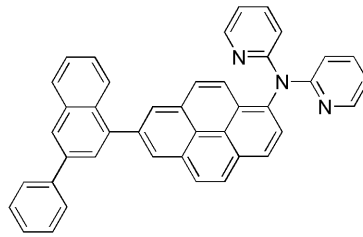
32



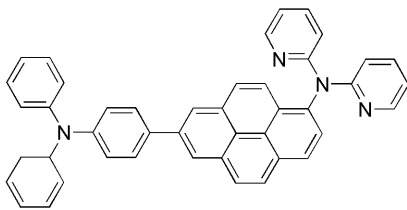
33



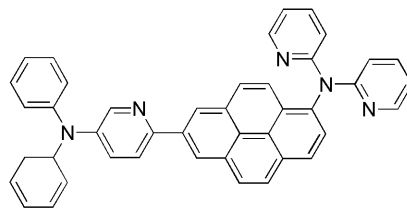
34



35



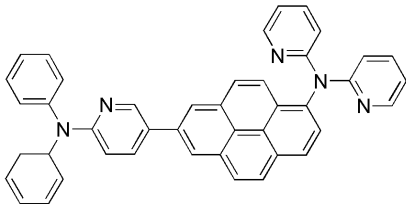
36



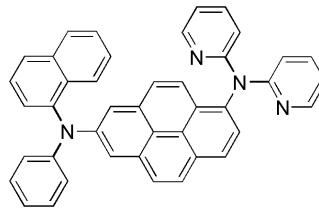
37

[0064]

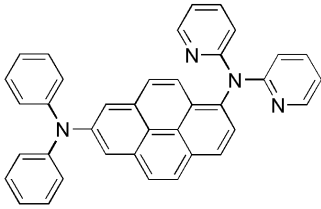
[0065]



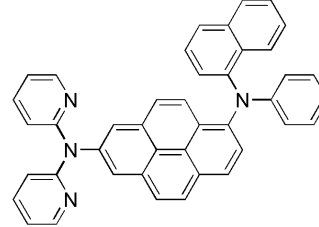
38



39

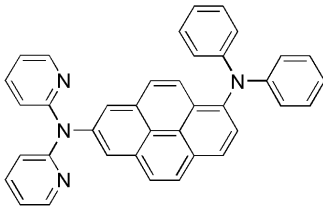


40

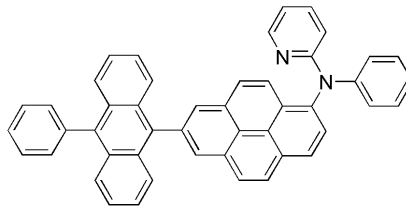


41

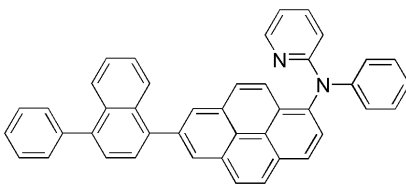
[0066]



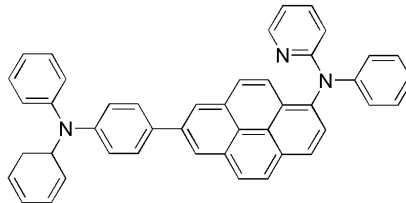
42



43



44



45

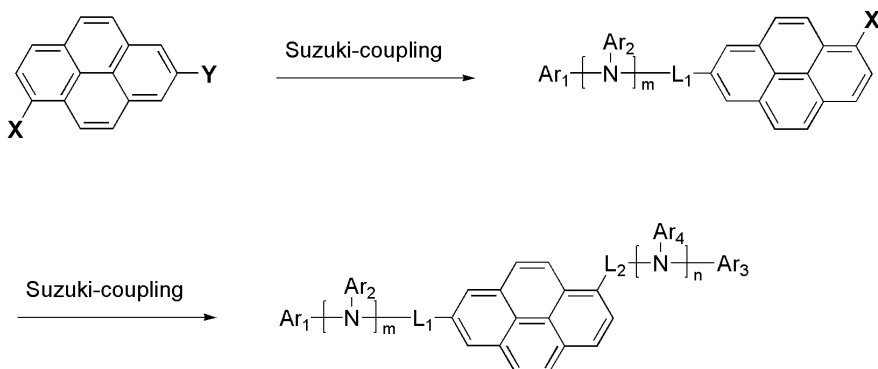
[0067]

[0068]

본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 파이렌계 화합물은 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이 스즈키 커플링(Suzuki coupling) 반응을 통해 순차적으로 치환기를 도입하여 제조될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0069]

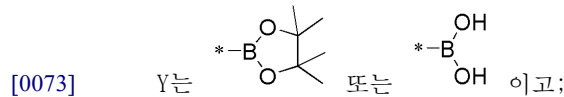
[반응식 1]



[0070]

[0071] [상기 반응식 1에서,

[0072] X는 할로젠이고;



[0074] Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 (C6-C20)아릴 및 (C4-C20)헤테로아릴에서 선택되거나 Ar<sub>1</sub> 와 Ar<sub>2</sub> 또는 Ar<sub>3</sub> 와 Ar<sub>4</sub> 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

[0075] L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 직접결합, (C6-C20)아릴렌 및 (C4-C20)헤테로아릴렌에서 선택되고;

[0076] m 및 n은 서로 독립적으로 0 또는 1이고, m+n은 1 또는 2이고, m 또는 n이 0인 경우는 직접결합을 의미하며;

[0077] 상기 헤테로아릴 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0078] 또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 파이렌계 화합물을 포함하는 유기 박막재료 및 유기전계발광소자를 제공한다.

[0079] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 박막재료는 상기 파이렌계 화합물을 포함한다. 이때, 본 발명에 따른 유기 박막재료는 발광재료일 수 있다.

[0080] 일례로, 상기 발광재료는 호스트재료 또는 도판트재료일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0081] 이하, 본 발명의 일 양태에 따른 유기전계발광소자에 대해 설명한다.

[0082] 도 1에 도시된 바에 따르면, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자(1)는 기관(2), 양극(3), 정공 주입·수송층(4), 형광 발광층(5), 전자 주입·수송층(6), 음극(7)을 구비할 수 있다.

[0083] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자의 상기 정공 주입·수송층, 형광 발광층, 전자 주입·수송층은 유기층으로, 본 발명에 따른 파이렌계 화합물을 목적에 따라 적절하게 사용할 수 있다.

[0084] 일례로, 본 발명에 따른 파이렌계 화합물은 상기 유기전계발광소자의 형광 발광층에 포함될 수 있다. 이때, 본 발명에 따른 파이렌계 화합물은 치환되는 치환기의 종류에 따라 HOMO 에너지, LUMO 에너지 그리고 밴드갭을 적절하게 조절할 수 있다. 바람직하게, 상기 파이렌계 화합물은 상기 형광 발광층의 도판트 화합물로 채용되어 보다 넓은 밴드갭을 유도할 수 있으며, 이에 따라 순청색의 발광을 구현할 수 있다.

[0085] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자(1)는 하기 방법으로 제조될 수 있으나 이에 한정되지 않음은 물론이다.

[0086] 먼저, 기관(2) 상부에 패터닝된 양극(3)을 형성한다. 여기에서 상기 기관(2)은 통상적인 유기전계발광소자에서 사용되는 기관이라면 제한되지는 않으나, 구체적인 예로는 유리기관, 투명 플라스틱기관, 폴리에틸렌테레프탈레이트기관, 폴리카보네이트기관 또는 폴리이미드기관 등이 있으며, 바람직하게는 투명성, 표면 평활성, 취급 용이성 및 방수성이 우수한 유리 기관 또는 투명 플라스틱기관이 좋다. 이때, 상기 기관의 두께는 0.3 내지 1.1 mm인 것이 바람직하다.

[0087] 상기 양극(3)의 형성 재료는 특별하게 제한되지는 않으나, 홀 주입이 용이한 전도성 금속 및 금속 산화물 등에서 선택될 수 있다. 일 예로는, ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide), 니켈(Ni), 백금(Pt), 금(Au), 이리듐(Ir), 그래핀(Graphene), 또는 PEDOT:그래핀 하이브리드 등과 같은 전극일 수 있으며, 바람직하게는 기관의 구조에 따라서 정공을 잘 주입할 수 있는 물질일 수 있다.

[0088] 상기 양극(3)이 형성된 기관을 세정한 다음, UV-오존처리를 실시할 수 있다. 이때 세정은 이소프로판올(IPA), 아세톤 등의 유기용매를 사용하는 것이 바람직하나 이에 한정되지 않는다.

[0089] 상기 기관(2)의 양극(3) 상부에 정공 주입·수송층(4)을 형성할 수 있으며, 정공 주입·수송층(4) 상부에 본 발명에 따른 파이렌계 화합물을 포함하는 형광 발광층(5)을 형성할 수 있다. 이와 같이 정공 주입·수송층(4)이 양극(3) 상부에 형성되는 경우, 양극(3)과 본 발명에 따른 파이렌계 화합물을 포함하는 형광 발광층(5)의 접촉 저항을 감소시키는 동시에, 본 발명에 따른 파이렌계 화합물을 포함하는 형광 발광층(5)에 대한 양극(3)의 홀

수송 능력이 향상되어 소자의 구동전압과 수명특성이 전반적으로 개선되는 효과를 얻을 수 있다.

[0090] 상기 정공 주입·수송층(4)은 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB(Langmuir Blodgett)법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉬운 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 진공증착법에 의해 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 홀 주입층의 재료로서 사용되는 화합물, 목적하는 정공 주입·수송층(4) 구조 및 열적특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 50~500 °C의 증착온도,  $10^{-8}$  내지  $10^{-3}$  torr의 진공도, 0.01 내지 100 Å/sec의 증착속도, 10Å 내지 5 $\mu$ m의 층 두께의 범위에서 적절히 조절 되는 것이 바람직하다. 상기 정공 주입·수송층(4)에 사용되는 화합물은 특별히 제한되지 않으며, 정공 주입층에 사용될 수 있는 화합물로는 포르피린 화합물, 플라즈마 증착형 플루오로카본·폴리머 및 바이페닐기, 카바졸기 등 방향환을 지니는 아민 화합물일 수 있으며, 일례로 m-MTDATA(4,4',4"-트리스[(3-메틸페닐)페닐아미노]트라이페닐아민), 2T-NATA(4,4',4"-트리스[(N-나프탈렌-2-일)-N-페닐아미노]트라이페닐아민), 트라이페닐아민, 트라이톨릴아민, 톨릴다이페닐아민, N,N'-다이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민, N,N,N'N'-테트라키스(4-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민, MeO-TPD(N,N,N'N'-테트라키스(4-메톡시페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민), N,N'-다이페닐-N,N'-다이아프틸-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민, N,N'-비스(메틸페닐)-N,N'-비스(4-노멀부틸페닐)페난트렌-9,10-다이아민 또는 N,N'-다이페닐-N,N'-비스(9-페닐카바졸-3-일)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민 등을 들 수 있다. 또한 정공 수송층에 사용될 수 있는 화합물로는 1개 이상의 아민기를 가진 방향족 제3 아민을 사용할 수 있으며, 일례로 폴리(N-비닐카바졸)(PVK), 폴리티오펜, 폴리피롤 또는 폴리아닐린 등을 사용할 수 있다. 예를 들면, NPD(N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-다이페닐-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민),  $\alpha$ -NPD(N,N'-다이(1-나프틸)-N,N'-다이페닐-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민), TPBi(1,3,5-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸-2-일)벤젠) 또는 TPD(N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-다이페닐-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민) 등을 들 수 있다. 더욱이, 본 발명에 따른 파이렌계 화합물을 정공 수송층의 재료로 더 포함할 수 있다.

[0091] 다음으로, 상기 정공 주입·수송층(4)의 상부에 형광 발광층(5)을 형성할 수 있다, 이때, 상기 형광 발광층(5)에는 본 발명에 따른 파이렌계 화합물을 도판트 화합물로 포함할 수 있다. 더불어, 상기 형광 발광층(5)에는 본 기술분야에서 알려진 호스트 화합물 및 도판트 화합물을 더 포함할 수 있다.

[0092] 이때, 상기 호스트 화합물은 통상의 물질이라면 제한되지 않으나, 바이페닐기, 플루오렌일기, 트라이페닐실릴기, 카바졸기, 피레닐기 또는 안트릴기를 가진 화합물일 수 있으며, 일례로 DPVBi(4,4'-비스(2,2-다이페닐비닐)-1,1'-바이페닐), BCzVBi (4,4'-비스(9-에틸-3-카바조비닐렌)1,1'-바이페닐), TBADN(2-tert-부틸-9,10-다이(2-나프틸)안트라센), ADN(9,10-다이(2-나프틸)안트라센), CBP(4,4'-비스(카바졸-9-일)바이페닐), CDBP(4,4'-비스(카바졸-9-일)-2,2'-다이메틸바이페닐) 또는 9,10-비스(바이페닐)안트라센 등을 들 수 있다.

[0093] 상기 추가의 도판트 화합물은 인광 도판트 화합물로, 이리듐, 백금, 팔라듐 또는 오스뮴의 전이금속의 유기 금속 착체 등을 들 수 있으며, 일례로 Alq<sub>3</sub>(트리스(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄), DPAVBi(4,4'-비스[4-(다이-파라-톨릴아미노)스타이릴]바이페닐), 페릴렌, Ir(PPy)<sub>3</sub>(트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III) 또는 FIrPic(비스(3,5-다이플루오로-2-(2-피리딜)페닐-(2-카복시피리딜)이리듐(III) 등을 들 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0094] 또한 상기 형광 발광층(5)은 진공증착법을 사용하여 형성하는 것이 바람직하며, 상기 진공증착법에 의해 형광 발광층(5)을 형성하는 경우 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만 일반적으로 정공 주입·수송층(4)의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 바람직하다.

[0095] 상기 도판트 화합물(일례로, 본 발명에 따른 파이렌계 화합물)의 도핑 농도는 특별히 제한되지 않으나, 호스트 화합물 100 중량부 대비 도판트 화합물이 0.01 내지 15 중량부로 도핑되는 것이 바람직하다. 상기 범위를 만족하는 경우, 고순도의 발색을 구현할 수있음은 물론 소광 현상을 효과적으로 억제하여 발광효율 및 전력효율을 향상시킬 수 있어 좋다.

[0096] 상기 형광 발광층(5) 상부에는 진공증착 또는 스펀코팅방법을 이용하여 전자 주입·수송층(6)을 형성할 수 있다. 상기 전자 주입·수송층(6)의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 바람직하다. 상기 전자 주입·수송층(6)의 전자 주입층에 사용될 수 있는 화합물은 제한되지 않는으나, 상기 전자 수송층에 사용될 수 있는 화합물로는 알칼리 금속 착체, 알칼리 토류 금속 착체, 토류 금속 착체 등을 들 수 있다. 바람직한 알칼리 금속 착체, 알칼리 토류 금속 착체, 토류 금속 착체로서는, 예를 들면, 8-하이드록시퀴놀리나토리튬(Liq), 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)아연, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)구리, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)망간, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)갈륨, 비스 (10-하이드록시벤

조[h]퀴놀리나토)베틸륨, 비스 (10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)클로로갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(o-크레졸라토)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)-1-나프톨라토알루미늄 또는 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)-2-나프톨라토갈륨 등을 들 수 있다.

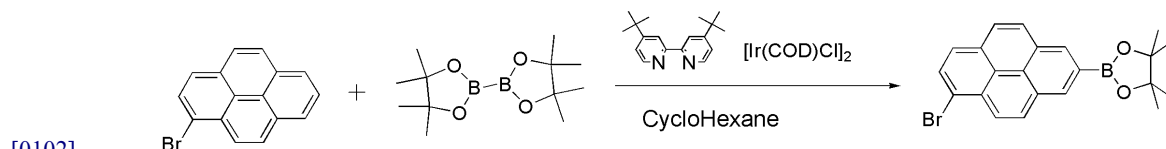
[0097] 마지막으로, 전자 주입·수송층(6) 상부에 음극(7)을 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법에 의해 형성할 수 있다. 상기 음극(7)은 임의의 도전성 재료라면 한정되지 않으며, 일례로 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘/구리 혼합물, 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄, 알루미늄/산화알루미늄( $Al_2O_3$ ) 혼합물, 인듐, 리튬/알루미늄 혼합물, 희토류 금속 등을 들 수 있다.

[0098] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 파이렌계 화합물은 상기 유기전계발광소자 제작 시, 형광 발광층 재료로 사용되고 있지만, 그 특성상 정공 주입·수송층 재료로도 이용 가능하다.

[0099] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 파이렌계 화합물, 이의 제조방법 및 이를 채용한 유기전계소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0100] (실시예 1) 화합물 1의 합성

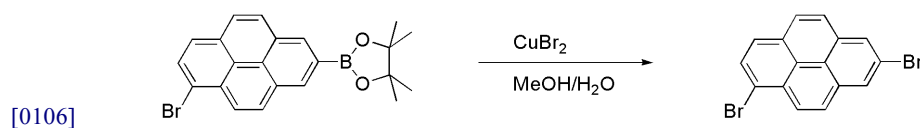
[0101] 단계1.



[0103] 250ml 이구 슈랭크플라스크에 질소 분위기 하에서 1-브로모파이렌 10g(35.6mmol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-옥타메틸-2,2'-바이(1,3,2-다이옥사보로란) 9.94g(39.1mmol), 클로로(1,5-사이클로옥타디엔)다이리듐(I) 다이머 0.96g(1.4mmol), 4,4'-다이-터셔리-부틸-2,2'-다이피리딜 0.95g(3.55mmol)을 투입하고 사이클로헥산 150ml를 넣고, 80℃에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 사이클로헥산을 감압하에서 제거하였다. 잔류물을 실리카겔을 이용한 크로마토그래피( $SiO_2$ , n-hexane, toluene = 2:1, wt:wt)에 의해 정제하여, 노란색 고체인 2-(6-브로모파이렌-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란 9.5g(65%)을 얻었다.

[0104]  $^1H$ -NMR(400 MHz, Chloroform)  $\delta$  [ppm]: 8.64 (2H), 8.41 (1H), 8.25 (1H), 8.22 (1H), 8.14 (1H), 8.04 (2H), 1.44 (12H)

[0105] 단계2.

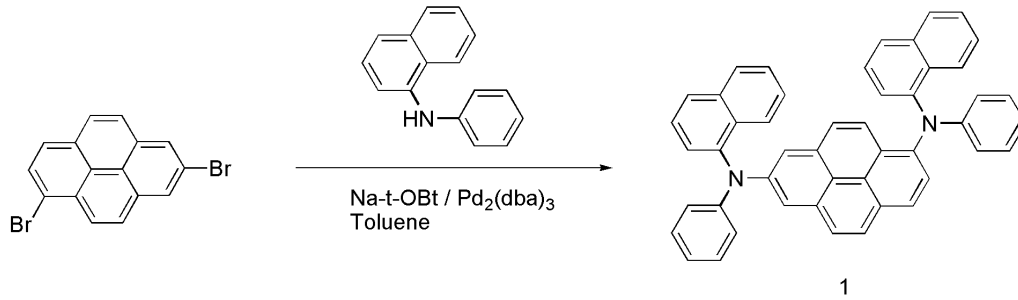


[0107] 상기 단계1에서 제조된 2-(6-브로모파이렌-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란 8.0g(0.020mmol)과  $CuBr_2$  16.24g(72.70mmol)을 메탄올/ 증류수 260ml(3:1, wt:wt)에 용해시킨 후 90℃에서 16 시간동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 과량의 증류수를 투입하여 침전시켰다. 이를 필터한 후 증류수로 3회 세척하였다(30ml×3). 잔류물을 n-헥산:디클로로메탄 (20:1)로 재결정하여 흰색 고체인 1,7-다이브로모파이렌 5.9g(83.3%)을 얻었다.

[0108]  $^1H$ -NMR(400 MHz, Chloroform)  $\delta$  [ppm]: 8.18 (s, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.99-7.96 (m, 2H), 7.93-7.91 (m, 1H), 7.84-7.80 (m, 3H).



[0109] 단계3.



[0110]

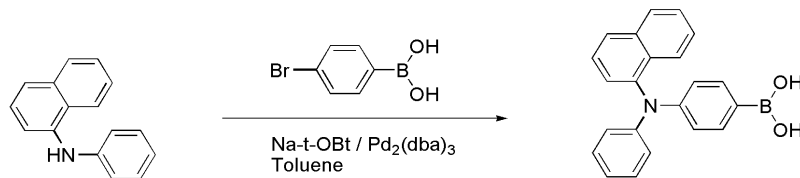
[0111] 1,7-다이브로모퀴린(5.5g, 15.2mmol) 과 N-페닐나프탈렌-1-아민 (7.36g, 33.6mmol), 소듐-t-부톡사이드 (3.67g, 38.2mmol)을 무수 톨루엔에 용해 시켜 준 뒤 50 °C에서 트리-t-부틸포스핀(50wt% in toluene, 4.6g, 22.91mmol)과 Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(2.8g, 3.0mmol)을 천천히 첨가 해준 뒤 110 °C로 올려서 반응을 진행하였다. 18시간 뒤에 반응물에 과량의 물을 넣어 종결 시킨 뒤 디클로로메탄(2x70ml)으로 유기물을 추출하였다. 얻어진 유기물을 MgSO<sub>4</sub>로 건조 시켜준 뒤 컬럼크로마토그래피(n-hexane : ethylacetate, 5:1)를 통하여 정제하여, 노란색 고체인 N1,N7-디(나프탈렌-1-일)-N1,N7-디페닐퀴린-1,7-다이아민(화합물 1) (6.7g, 69.2%)을 얻었다.

[0112] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] : 8.22 (d, 1H), 8.03 (s, 1H), 8.02-8.01 (d, 1H), 7.98-7.96 (m, 2H), 7.94-7.89 (m, 2H), 7.88-7.85 (d, 1H), 7.83-7.82 (d, 1H), 7.78-7.76 (d, 1H), 7.71-7.70 (d, 1H), 7.60-7.58 (m, 2H), 7.56-7.52 (m, 1H), 7.51-7.50 (m, 2H), 7.48-7.44 (m, 1H), 7.42-7.40 (m, 3H), 7.36-7.34 (m, 2H), 7.25-7.21 (m, 4H), 7.15-7.11 (m, 4H), 6.97-6.95 (m, 2H),

[0113] ESI-MS : Mw 636.26, m/z =637.26 (TOF ES M+)

[0114] (실시예 2) 화합물 5의 합성

[0115] 단계1.

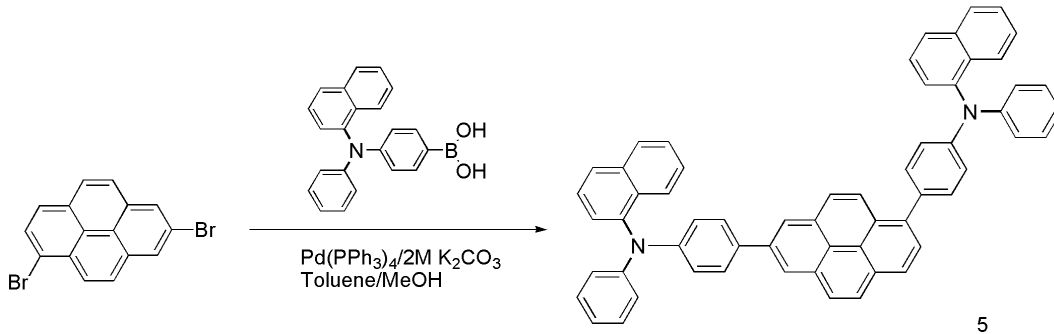


[0116]

[0117] N-페닐나프탈렌-1-아민(7.50g, 34.2mmol)과 (4-브로모페닐)보론산(7.56g, 37.6mmol), 소듐-t-부톡사이드 (8.2g, 2.5eq)을 무수 톨루엔에 용해 시켜 준 뒤 50 °C에서 트리-t-부틸포스핀(50wt% in toluene, 10.38g, 51.3mmol)과 Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (6.26g, 6.8mmol)을 천천히 첨가 해준 뒤 110 °C로 올려서 반응을 진행하였다. 15시간 뒤에 반응물에 과량의 물을 넣어 종결 시킨 뒤 디클로로메탄(2x60ml)으로 유기물을 추출하였다. 얻어진 유기물을 재결정(n-hexane : ethylacetate, 8:1)을 통하여 정제하여, 흰색 고체인 (4-(나프탈렌-1-일(페닐)아미노)페닐)보론산(8.5g, 73.3%)을 얻었다.

[0118] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] : 10.5 (s, 2H), 7.88-7.86 (d, 1H), 7.79-7.76 (d, 1H), 7.49-7.46 (d, 1H), 7.40-7.34 (m, 3H), 7.25-7.23 (d, 1H), 7.20-7.15 (m, 4H), 7.05-7.00 (m, 4H), 6.90-6.86 (t, 2H)

[0119] 단계2.



[0120]

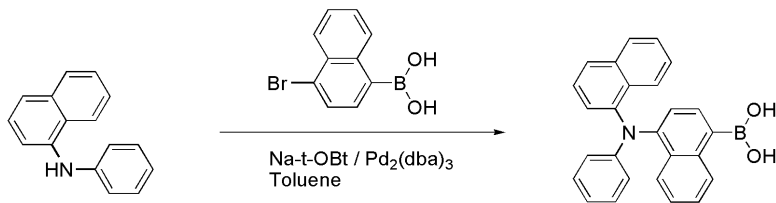
[0121] 1,7-다이브로모파이렌(3.20g, 8.9mmol)과 (4-(나프탈렌-1-일(페닐)아미노)페닐)보론산(6.33g, 18.6mmol)를 무수 톨루엔(110ml)에 용해 시켜준 뒤 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.51g, 0.4mmol), 2M 탄산칼륨(in water, 9.8g, 8.0eq)을 차례로 넣어 준 뒤 질소 기류하에서 110 °C로 12시간 교반하였다. 과량의 물을 부어 반응을 종결 시킨 후 디클로로메탄 (2x70mL)로 유기물을 추출해 주었다. MgSO<sub>4</sub>로 남은 수분을 건조 시켜 준 뒤 컬럼크로마토그래피 (dichloromethane : ethylacetate 5:2)로 N,N'-(파이렌-1,7-디일비스(4,1-페닐렌))비스(N-페닐나프탈렌-1-아민)(화합물 5) (5.5g, 60.4%)를 얻었다.

[0122] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] : 8.62 (s, 1H), 8.53 (s, 1H), 8.36 (d, 1H), 8.23-8.14 (m, 5H), 7.99-7.91 (m, 7H), 7.81 (d, 1H), 7.69-7.65 (m, 4H), 7.58-7.53 (m, 2H), 7.30-7.26 (m, 6H), 7.16 (d, 2H), 7.09 (t, 4H), 7.01 (d, 4H), 6.83-6.80 (m, 2H), ESI-MS :

[0123] Mw 788.97, m/z =789.32 (TOF ES M+)

[0124] (실시예 3) 화합물 11의 합성

[0125] 단계1.

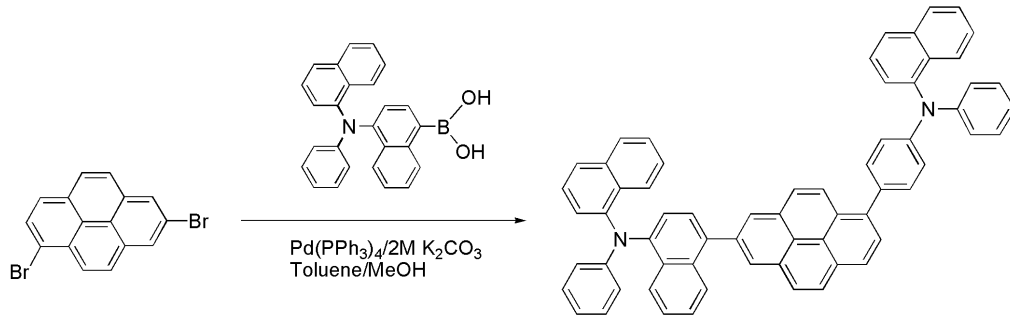


[0126]

[0127] N-페닐나프탈렌-1-아민(6.7g, 30.6mmol)과 (4-브로모페닐)보론산(6.75g, 33.6mmol), 소듐-t-부톡사이드 (7.34g, 2.5eq)을 무수 톨루엔에 용해 시켜 준 뒤 50 °C에서 트리-t-부틸포스핀(50wt% in toluene, 9.3g, 45.8mmol)과 Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (5.60g, 6.1mmol)을 천천히 첨가 해준 뒤 110 °C로 올려서 반응을 진행하였다. 18시간 뒤에 반응물에 과량의 물을 넣어 종결 시킨 뒤 디클로로메탄(2x60ml)로 유기물을 추출하였다. 얻어진 유기물을 재결정 (n-hexane : ethylacetate, 5:1)을 통하여 정제하여, 흰색 고체인 (4-(나프탈렌-1-일(페닐)아미노)페닐)보론산(9. g, 73.2%)를 얻었다.

[0128] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] : 10.3 (s, 2H), 7.88-7.86 (d, 2H), 7.76-7.74 (d, 2H), 7.45-7.44 (d, 2H), 7.40-7.34 (m, 6H), 7.25-7.21 (d, 2H), 7.16-7.14 (t, 2H), 7.00-6.96 (d, 2H), 6.90-6.85 (m, 1H)

[0129] 단계2.



11

[0130]

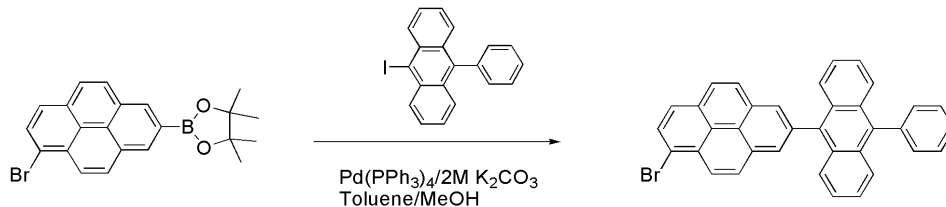
[0131] 1,7-다이브로모파이렌(3.8g, 10.5mmol)과 (4-(나프탈렌-1-일(페닐)아미노)나프탈렌-1-일)보론산(7.52g, 22.1mmol)를 무수 톨루엔 (130ml)에 용해 시켜준 뒤 Pd( $\text{PPh}_3$ )<sub>4</sub>(0.61g, 0.52mmol), 2M 탄산칼륨(in water, 11.6g, 8.0eq)을 차례로 넣어 준 뒤 질소 기류하에서 110 °C로 12시간 교반 하였다. 과량의 물을 부어 반응을 종결 시킨 후 에틸아세테이트 (2x70mL)로 유기물을 추출해 주었다. MgSO<sub>4</sub>로 남은 수분을 건조 시켜 준 뒤 컬럼 크로마토그래피 (dichloromethane : ethylacetate, 3:2)로 N-(나프탈렌-1-일-4-(6-(4-(나프탈렌-1-일(페닐)아미노)페닐)파이렌-2-일)-N-페닐나프탈렌-1-아민(화합물 11)(4.8g, 57.6%)를 얻었다.

[0132] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] : 9.39 (m, 1H), 8.71 (d, 1H), 8.37-8.36 (d, 2H), 8.10-7.83 (m, 11H), 7.70 (m, 1H), 7.63-7.45 (m, 11H), 7.33-7.19 (m, 11H), 7.13-7.11 (d, 2H), 7.02 (m, 1H), 6.97 (m, 1H),

[0133] ESI-MS : Mw 839.03, m/z =838.33 (TOF ES M+)

[0134] (실시예 4) 화합물 17의 합성

[0135] 1단계.

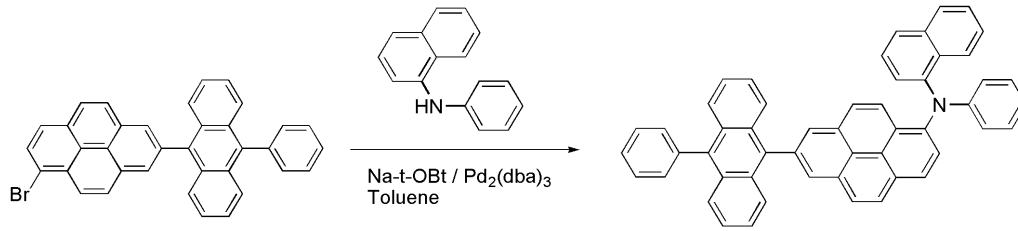


[0136]

[0137] 2-(6-브로모파이렌-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란(6.5g, 15.97mmol)과 9-아이오도-10-페닐안트라센(7.28g, 19.16mmol)를 무수 톨루엔 (100ml)에 용해 시켜준 뒤 Pd( $\text{PPh}_3$ )<sub>4</sub>(0.92g, 0.8mmol), 2M 탄산칼륨 (in water, 17.6g, 8.0eq)을 차례로 넣어 준 뒤 질소 기류하에서 110 ° C로 12시간 교반 하였다. 과량의 물을 부어 반응을 종결 시킨 후 디클로로메탄(2x70mL)로 유기물을 추출해 주었다. MgSO<sub>4</sub>로 남은 수분을 건조 시켜 준 뒤 컬럼크로마토그래피 (n-hexane : dichloromethane, 4:1)로 1-브로모-7-(10-페닐안트라센-9-일)파이렌(6.9g, 81.1%)을 얻었다.

[0138] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] : 8.60 (s, 1H), 8.49 (s, 1H), 8.10-8.08 (d, 2H), 8.04-8.03 (d, 1H), 8.00-7.88 (m, 7H), 7.68-7.66 (d, 2H), 7.51-7.46 (t, 2H), 7.41-7.35 (m, 5H)

[0139] 단계2.



17

[0140]

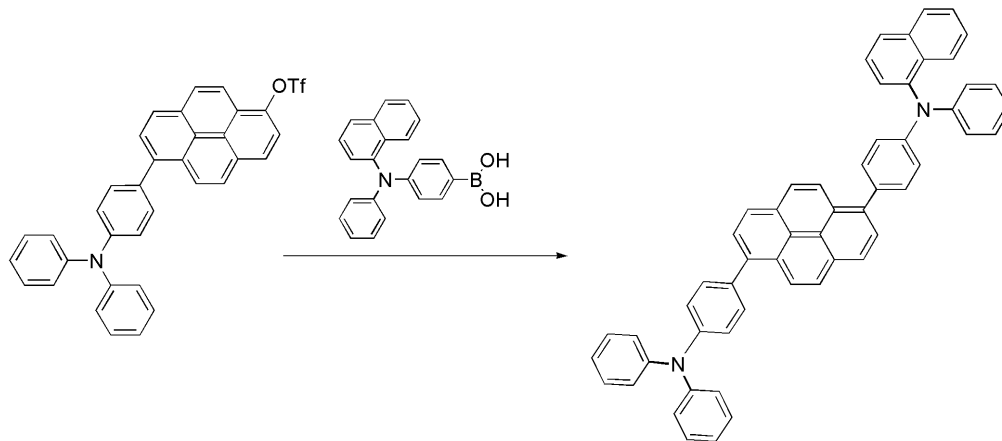
[0141] 1-브로모-7-(10-페닐안트라센-9-일)파이렌(4.2g, 7.87mmol)과 N-페닐나프탈렌-1-아민(1.9g, 8.66mmol), 소듐-t-부톡사이드(1.89g, 19.6mmol)을 무수 톨루엔에 용해 시켜 준 뒤 50 °C에서 트리-t-부틸포스핀(50wt% in toluene, 2.39g, 11.8mmol)과 Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(1.4g, 1.6mmol)을 천천히 첨가 해준 뒤 110 °C로 올려서 반응을 진행하였다. 21시간 뒤에 반응물에 과량의 물을 넣어 종결 시킨 뒤 디클로로메탄(2x60ml)로 유기물을 추출하였다. 얻어진 유기물을 MgSO<sub>4</sub>로 건조 시켜준 뒤 컬럼크로마토그래피 (n-hexane : tetrahydrofuran, 3:1)를 통하여 정제 하여, 흰색 고체인 N-(나프탈렌-1-일)-N-페닐-7-(10-페닐안트라센-9-일)파이렌-1-아민(화합물 17)(3.3g, 66.3%)을 얻었다.

[0142] <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] : 8.66 (s, 1H), 8.55 (s, 1H), 8.18-8.15 (m, 5H), 8.05-7.95 (m, 7H), 7.88 (d, 2H), 7.77 (d, 1H), 7.58-7.34 (m, 11H), 6.89-6.87 (t, 2H), 6.77-6.75 (m, 2H), 6.71-6.69 (m, 1H),

[0143] ESI-MS : Mw 671.83, m/z =671.26 (TOF ES M+)

[0144] (비교예 1) 화합물 A의 합성

[0145] 1단계.



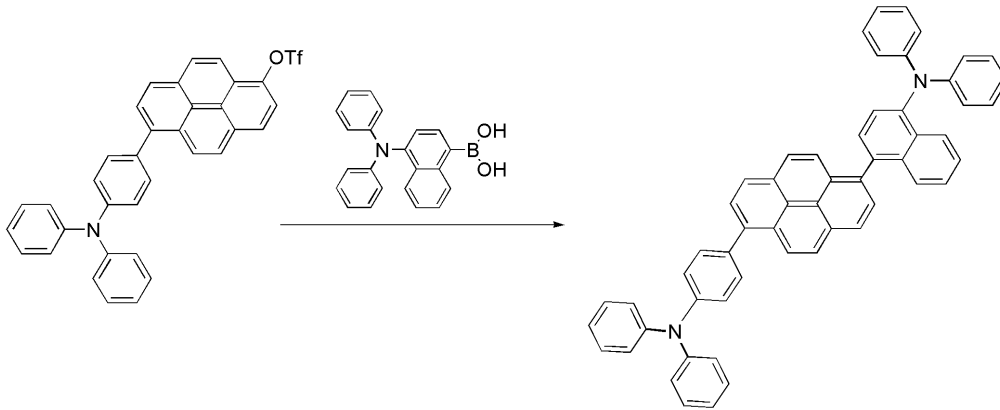
[0146]

[0147] 250ml 이구 슈랭크플라스크에 질소 분위기 하에서 트리플로로 메탄술포닉 애시드 6-(4-디페닐아미노-페닐)-파이렌-1-일 에스테르(2.00g, 3.37mmol), 4-(나프탈렌-1-일-페닐아미노)-페닐보로닉애시드(1.26g, 3.71mmol) 및 촉매량의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐을 투입하고, 1,2-디메톡시에탄 60mL, 2M-탄산나트륨 수용액 30mL를 넣고 95°C에서 20시간 환류시켰다. 반응 종료 후 반응 온도를 상온(23°C)으로 내린 후 증류수와 에틸아세테이트로 유기층을 추출한 후 황산마그네슘으로 건조시키고, 감압하에서 용매를 제거한 후 테트라하이드로퓨란과 메탄올을 이용하여 재침전시켜 여과하였다. 진공건조 후 화합물 A(1.94g, 78%)를 얻었다.

[0148] MS (EI) (calcd for C<sub>56</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>, 738.91; Found: 739)

[0149] (비교예 2) 화합물 B의 합성

[0150] 단계1.



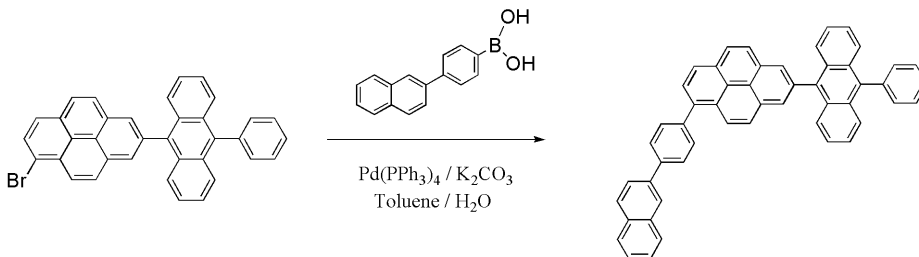
[0151]

[0152] 250ml 이구 슈랭크플라스크에 질소 분위기 하에서 트리플로로 메탄술포닉 에시드 6-(4-디페닐아미노-페닐)-파이렌-1-일 에스테르(2.00g, 3.37mmol), 4-(디페닐-아미노)-나프탈렌-1-일-보로닉에시드(1.26g, 3.71mmol) 및 촉매량의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐을 투입하고 1,2-디메톡시에탄 60mL, 2M-탄산나트륨 수용액 30mL를 넣고 95°C에서 20시간 환류시켰다. 반응 종료 후 반응 온도를 상온으로 내린 후 증류수와 에틸아세테이트로 유기층을 추출한 후 황산마그네슘으로 건조시키고, 감압하에서 용매를 제거한 후 테트라하이드로퓨란과 메탄올을 이용하여 재침전시켜 여과하였다. 진공건조 후 화합물 B(1.97g, 79%)를 얻었다.

[0153] MS (EI) (calcd for C<sub>56</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>, 738.91; Found: 739)

[0154] (비교예 3)

[0155] 단계1.



[0156]

[0157] 250ml 이구 슈랭크플라스크에 질소분위기하에서 1-브로모-7-(10-페닐안트라센-9-일)파이렌을 4.00g(7.5mmol), 4-(나프탈렌-2-일)페닐보로닉에시드 2.6g(10.5mmol), 촉매로 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐을 0.35g(0.3mmol) 투입한다. 그 후 2M의 포타슘카보네이트 수용액 50mL와 톨루엔 100ml를 넣고 110°C에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 증류수와 클로로포름으로 유기층을 추출한 후 황산마그네슘으로 건조시키고, 실리카겔을 이용한 크로마토그래피로 촉매를 제거한 후 톨루엔으로 재결정을 하고, 승화정제를 통하여 1-(4-(나프탈렌-2-일)페닐)-7-(10-페닐안트라센-9-일)파이렌을 3.28g(68%) 수율로 얻었다.

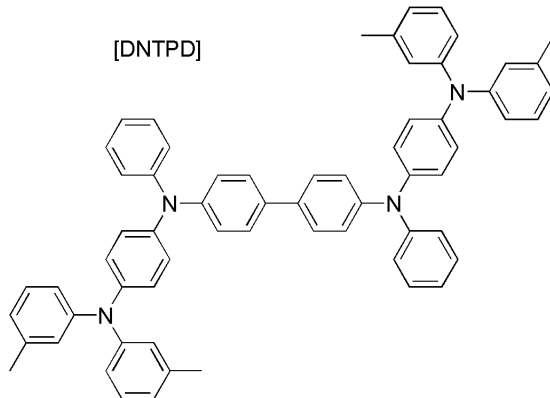
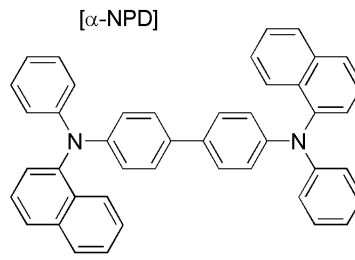
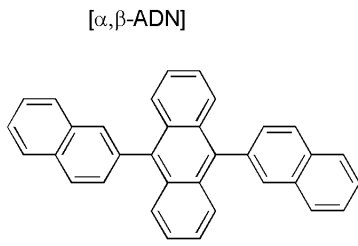
[0158] <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, Chloroform)

[0159] δ (ppm):8.79 (1H), 8.59 8.46 (2H), 8.40 (2H), 8.35 (1H), 8.27 8.19 (2H), 8.12 7.97 (3H), 7.97 7.86 (6H), 7.86 7.75 (3H), 7.75 7.63 (3H), 7.54 (2H), 7.51 7.47 (2H), 7.45 7.37 (5H).

[0160] (실시예 5)유기전계발광소자의 제작

[0161] ITO가 패터닝된 투명 전극 기관 위에 진공증착기를 이용하여 홀주입층 형성용 조성물인 DNTPD 와 홀수송층 형성용 조성물인 α-NPD를 순차적으로 각각 700Å 과 300Å의 두께로 증착하고, 상기 홀 수송층 상부에 α, β-ADN을 발광층으로 적용하고, 실시예 1에서 제조된 파이렌계 화합물을 도판트 화합물로 사용하여 5% 도핑하여, 300Å의 두께로 형성 시켰다(증착속도 : 1Å/sec). 이어서, 상기 발광층 상부에 Alq<sub>3</sub>와 LiF 및 Al을 순차적으로 증착하여 850-900Å 두께의 캐소드를 형성하고 이를 봉지함으로써 유기 전계 발광 소자를 완성하였다. 상기 증착공정에서 막 두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였다. 이와 같이 제작된 EL 소자의 개략적인 구조는 도 1에 도시된 바와 같으며, 적층된 소자 구조는 ITO / DNTPD (70nm) / α-NPD (30nm)

/  $\alpha$ ,  $\beta$ -ADN : 실시예 1 (30nm, 5%) / Alq<sub>3</sub> (35nm) / LiF (5nm) / Al (50nm) 이며 발광면적은 6mm<sup>2</sup>이었다.



[0162]

[0163]

(실시예 6-8)유기전계발광소자의 제작

[0164]

상기 실시예 5에서 상기 실시예 1에서 제조된 파이렌계 화합물 대신 상기 실시예 2 내지 4에서 제조된 파이렌계 화합물 각각을 사용하는 것을 제외하고, 동일한 방식으로 유기전계발광소자를 제작하였다.

[0165]

(비교예 4 내지 6)

[0166]

상기 실시예 5에서 상기 실시예 1에서 제조된 파이렌계 화합물 대신 상기 비교예 1 내지 3에서 제조된 각 화합물을 사용하는 것을 제외하고, 동일한 방식으로 유기전계발광소자를 제작하였다.

[0167]

(시험예 1)

[0168]

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각각을 화합물을 톨루엔에 용해시켜, 그 용액을 석영 기판 위에 스핀 코팅한 다음, 건조하여 박막을 형성하였다.

[0169]

상기 실시예 5 내지 8 및 비교예 3 내지 4는 동일한 방식으로 소자가 제작되었으며, 적층된 소자 구조를 정리하면 적층된 소자 구조는 ITO / DNTPD (70nm) /  $\alpha$ -NPD (30nm) /  $\alpha$ ,  $\beta$ -ADN : 실시예 또는 비교예 (30nm, 5%) / Alq<sub>3</sub> (35nm) / LiF (5nm) / Al (50nm) 이며 발광면적은 6 mm<sup>2</sup>이었다.

표 1

	발광재료 (도판트재료)	구동전압 (V)	발광효율 (cd/A)	전류밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	전력효율 (lm/W)	색
실시예 5	$\alpha, \beta$ -AlN (실시예 1)	5.21	5.31	10	3.44	청색
실시예 6	$\alpha, \beta$ -AlN (실시예 2)	5.51	5.88	10	3.35	청색
실시예 7	$\alpha, \beta$ -AlN (실시예 3)	5.42	5.58	10	3.23	청색
실시예 8	$\alpha, \beta$ -AlN (실시예 4)	5.41	7.11	10	4.13	청색
비교예 4	$\alpha, \beta$ -AlN (비교예 1)	6.32	4.75	10	2.36	청색
비교예 5	$\alpha, \beta$ -AlN (비교예 2)	5.87	4.59	10	2.46	청색
비교예 6	$\alpha, \beta$ -AlN (비교예 3)	5.72	4.79	10	2.48	청색

[0170]

[0171]

상기 표 1에 나타난 바에 따르면, 본 발명에 따른 파이렌계 화합물을 발광층의 도판트 재료로 채용한 유기전계 발광소자의 경우, 청색 파장 영역에서 높은 휘도 및 색순도로 발광하고, 저전압 하에서도 우수한 발광효율을 나타냄을 알 수 있다.

[0172]

특히, 본 발명에 따른 파이렌계 화합물을 채용한 유기전계발광소자의 경우, 비교예 4 내지 5에서 보이고 있는 유기전계발광소자 대비 최대 154% 이상의 발광효율(실시예 8 vs 비교예 5) 및 최대 175%이상의 전력효율(실시예 8 vs 비교예 4)을 보임을 알 수 있다. 이와 같은 현저한 효과는 본 발명에 따른 파이렌계 화합물의 구조적 특징, 즉 파이렌을 중심으로 1번과 7번 위치에 치환체를 도입함에 따른 효과로 예상된다.

[0173]

더욱이, 비교예 6에서 보이고 있는 유기전계발광소자 대비 본 발명에 따르면 최대 148% 이상의 발광효율(실시예 8 vs 비교예 6) 및 최대 166%이상의 전력효율(실시예 8 vs 비교예 6)을 가짐을 확인할 수 있다. 이는 본 발명에 따른 파이렌계 화합물은 특정 위치에 치환체를 도입에 따른 효과 뿐 아니라 구조적으로 비대칭성을 극대화할 수 있도록 3치환 아민기를 갖는 것이 보다 바람직함을 보이는 것이라 할 수 있다.

[0174]

이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정하여진다고 할 것이다.

도면

도면1

