



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0115588
 (43) 공개일자 2007년12월06일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0020640
 (22) 출원일자 2007년02월28일
 심사청구일자 2007년02월28일
 (30) 우선권주장 1020060049154 2006년06월01일 대한민국(KR)

(71) 출원인

에스에프씨 주식회사
 충청북도 청원군 오창면 각리 641-5

(72) 발명자

제종태
 충북 청주시 상당구 용암동 건영아파트 106동 801호

이상해

대전 유성구 반석동 613번지 양지마을아파트2단지 203동 1002호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

현종철

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 청색발광화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자

(57) 요약

유기전계발광소자가 제공된다.

본 발명에 따른 유기전계발광소자는 청색의 색순도가 우수하기 때문에 풀컬러 디스플레이에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1

80
70
60
50
40
30
20
10

(72) 발명자

임동수

충북 청주시 상당구 율량동 대창아파트 201동 202호

황석광

충북 청원군 오창면 각리 646-6 이안오창아파트 711동 1103호

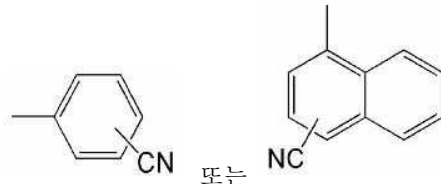
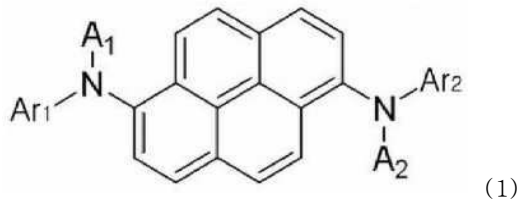
유선근

충북 증평군 증평읍 연탄리 782

특허청구의 범위

청구항 1

하기 식 1의 청색발광화합물.



(상기 식에서, Ar₁과 Ar₂는 각각

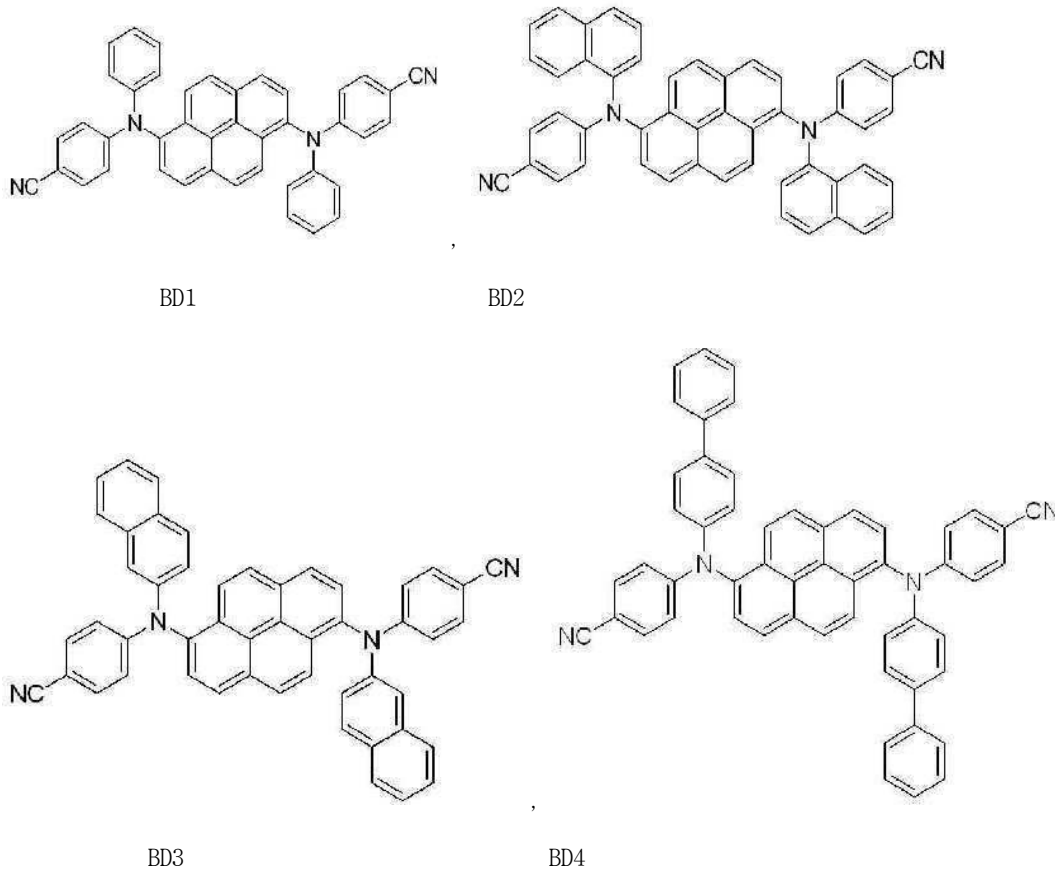
또는

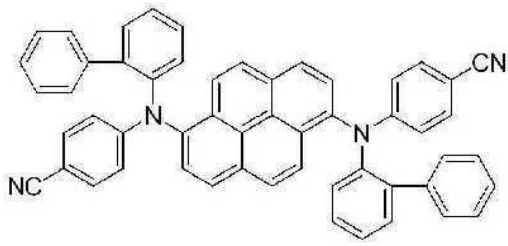
이고

A₁ 과 A₂ 는 각각 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 헤테로 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6~14의 아릴기 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~19의 N, S, O를 포함하는 헤테로 아릴기이고, 상기 치환기는 각각 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 알킬아미노기, 탄소수 1~10의 알킬실릴기, 탄소수 6~14의 아릴기, 탄소수 4~19의 N, S, O를 포함하는 헤테로 아릴기, 시아노기 또는 할로겐임.)

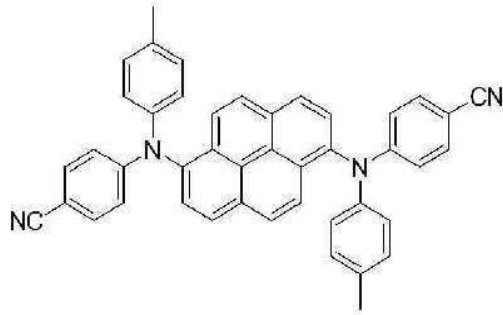
청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 청색발광화합물은 하기 식 2로 표시되는 군에서 선택

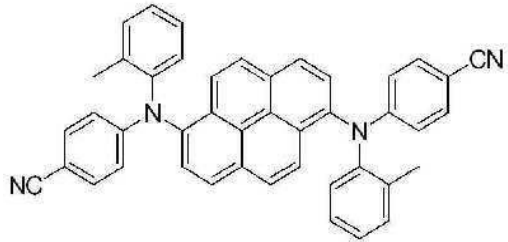




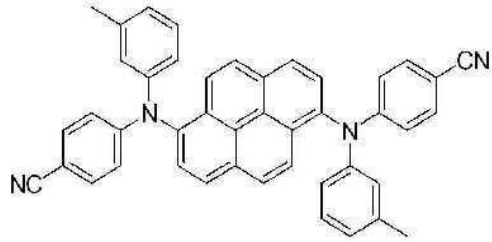
BD5



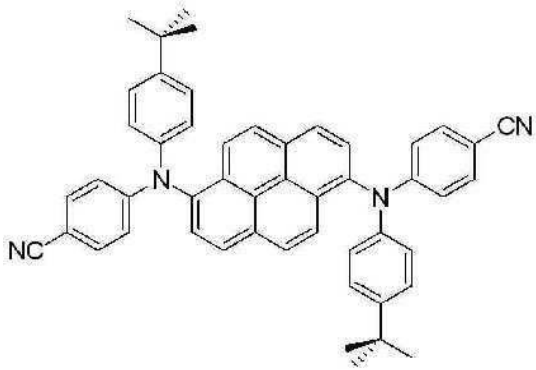
BD6



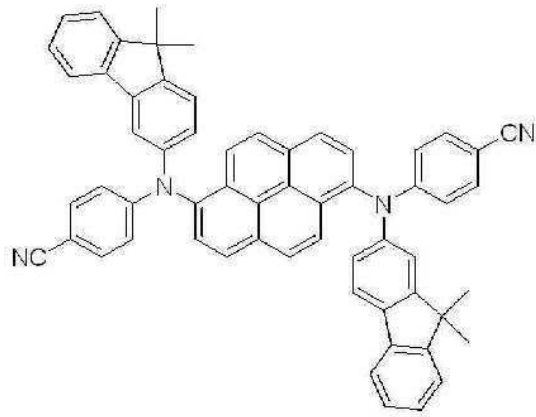
BD7



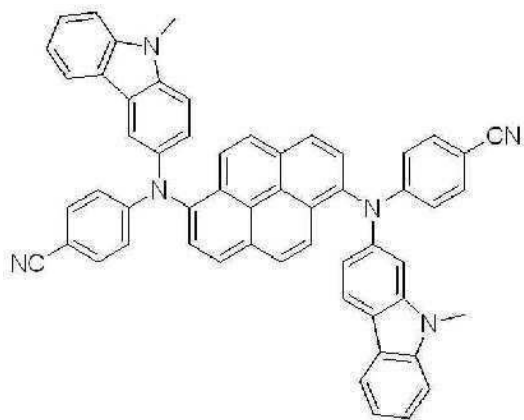
BD8



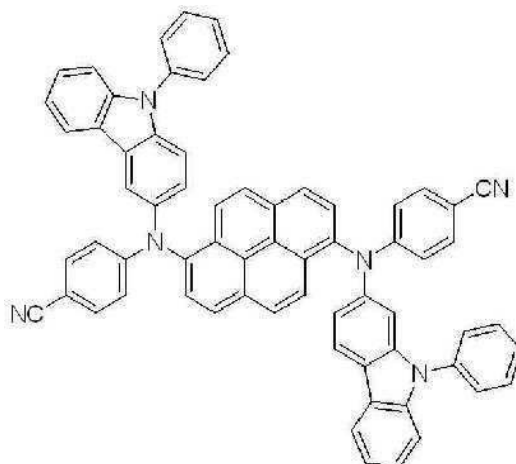
BD9



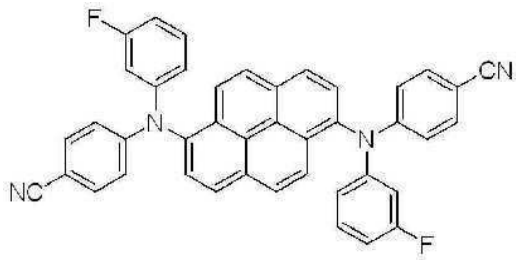
BD10



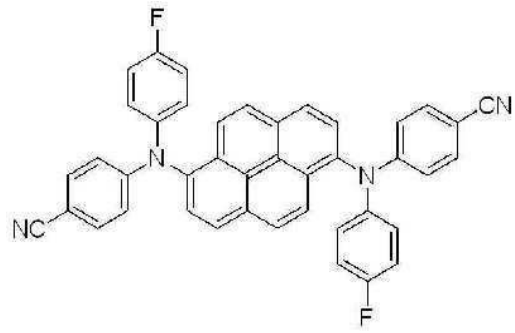
BD11



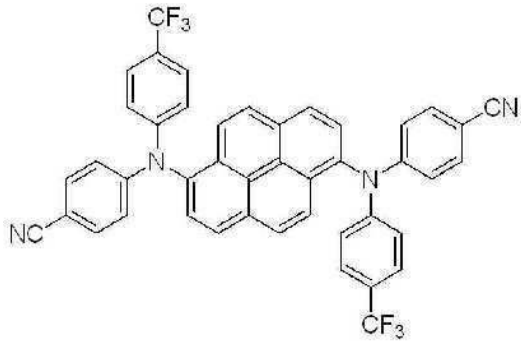
BD12



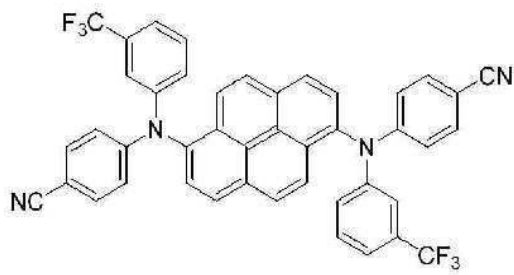
BD13



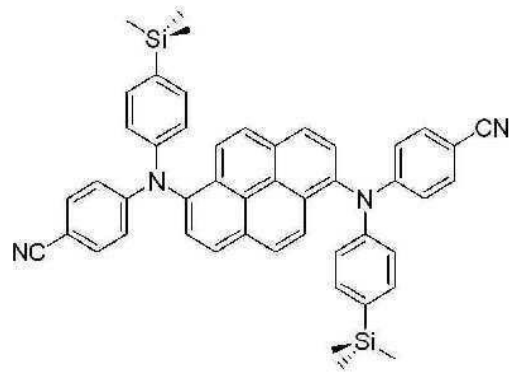
BD14



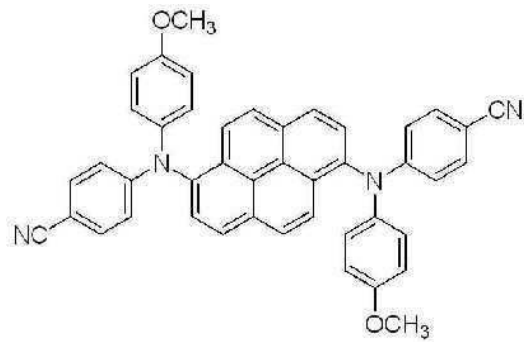
BD15



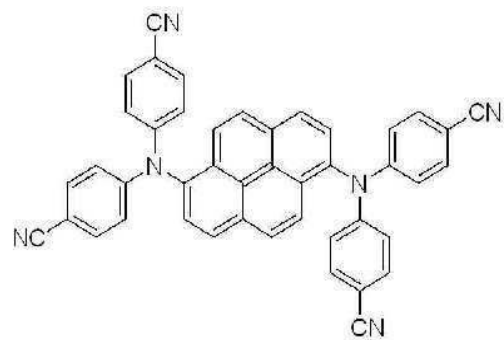
BD16



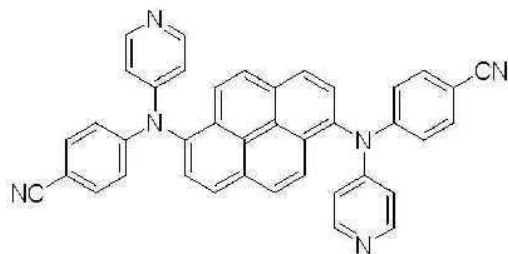
BD17



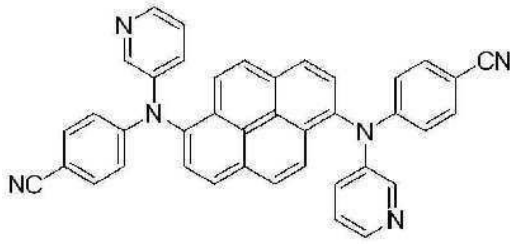
BD18



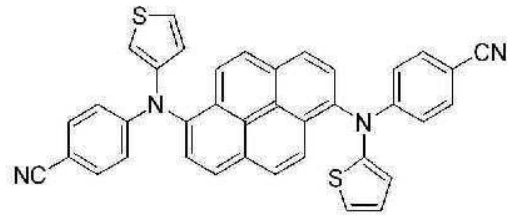
BD19



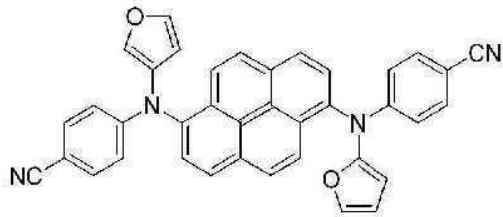
BD20



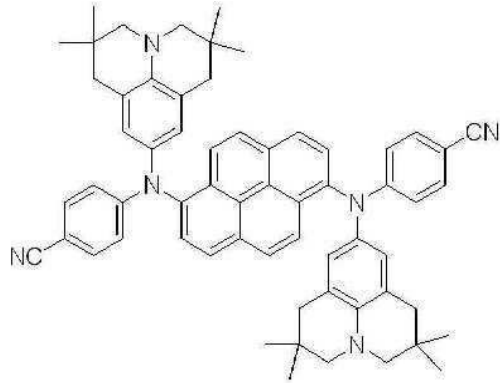
BD21



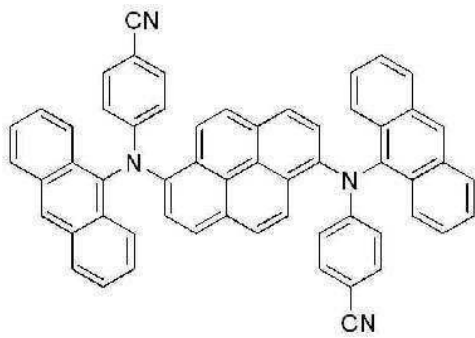
BD22



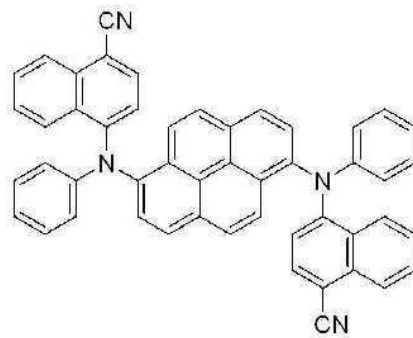
BD23



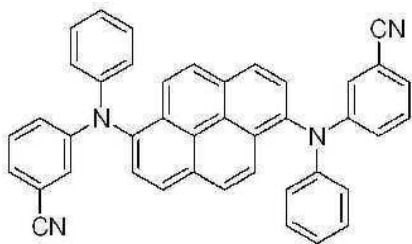
BD24



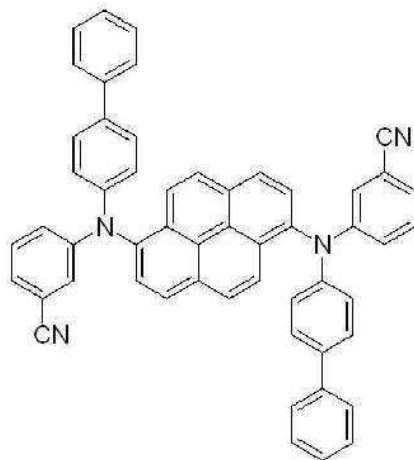
BD25



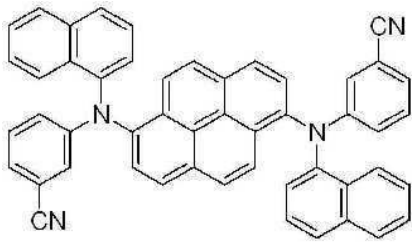
BD26



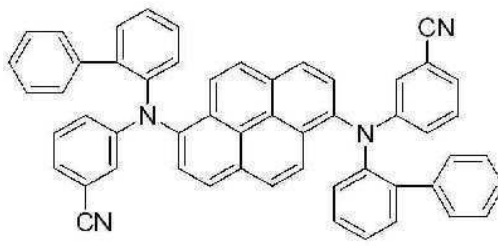
BD27



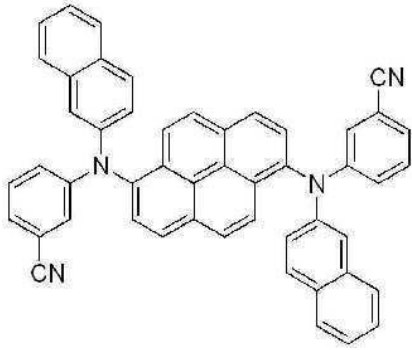
BD28



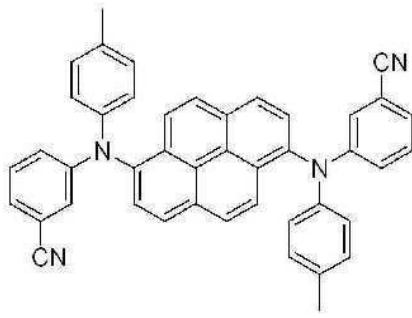
BD29



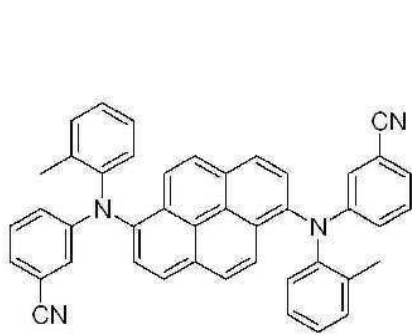
BD30



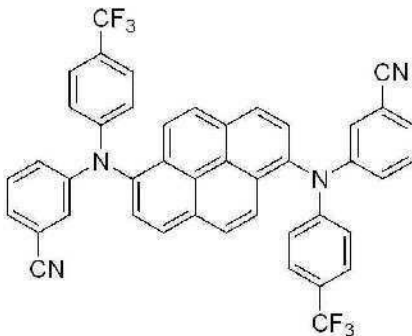
BD31



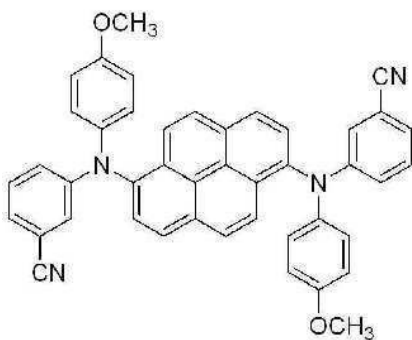
BD32



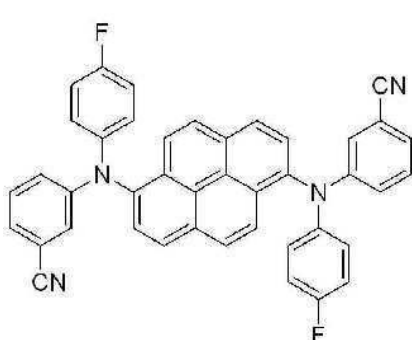
BD33



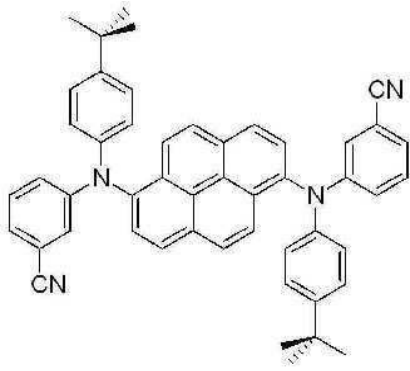
BD34



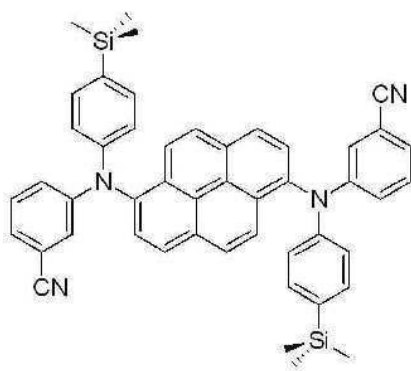
BD35



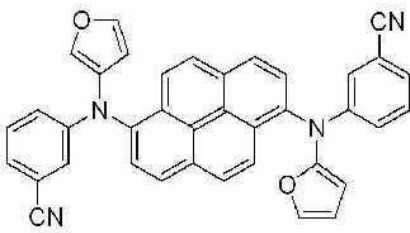
BD36



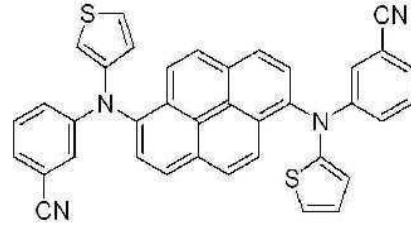
BD37



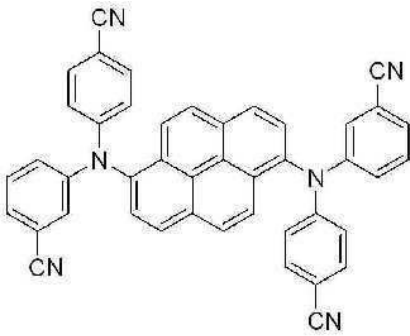
BD38



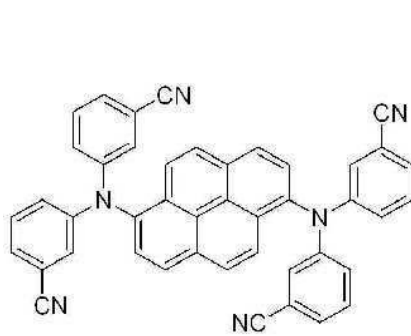
BD39



BD40



BD41

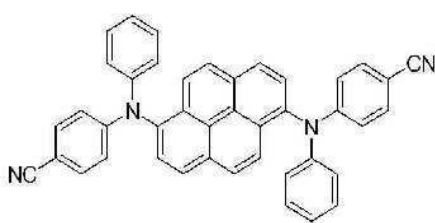


BD42

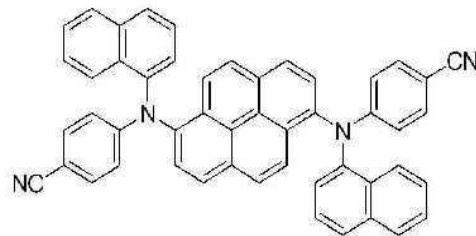
(2)

청구항 3

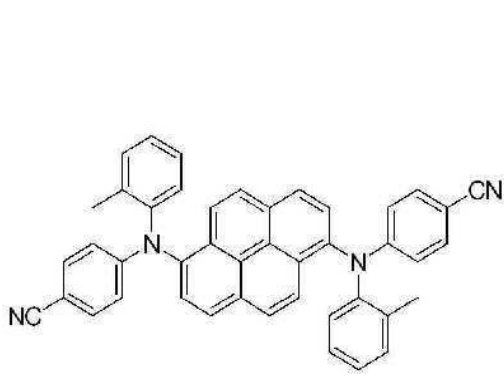
제 1항에 있어서, 상기 청색발광화합물은 하기 식 3으로 표시되는 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 청색발광화합물.



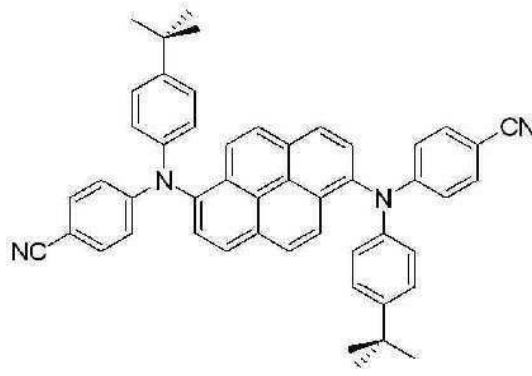
BD1



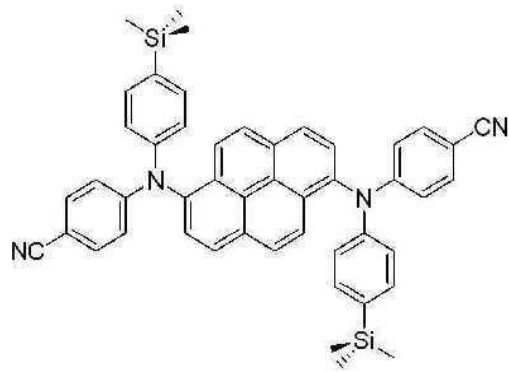
BD2



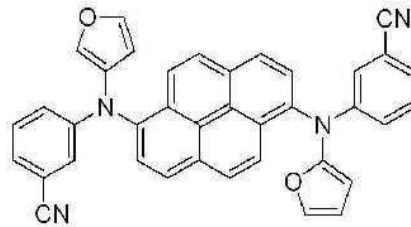
BD7



BD9



BD17



BD39

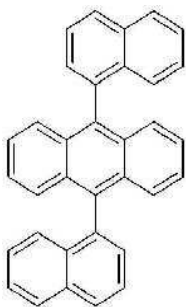
(3)

청구항 4

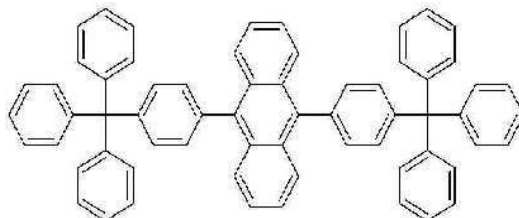
애노드, 유기발광층 및 캐소드를 포함하는 유기전계발광소자에 있어서, 상기 유기발광층은 상기 청구항 제 1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 청색발광화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 유기발광층은 호스트화합물로서 하기 식 4의 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.



또는



(4)

청구항 6

제 4항에 있어서, 상기 유기전계발광소자는 상기 애노드와 상기 유기발광층 사이에 정공수송층이 추가로 적층되어 있고, 상기 캐소드와 상기 유기발광층 사이에 전자수송층이 추가로 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 정공수송층의 하부에 정공주입층이 더 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 8

제 6항에 있어서, 상기 전자수송층의 상부에 전자주입층이 더 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 9

제 6항에 있어서, 상기 정공수송층은 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD) 또는, N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α -NPD)을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 10

제 7항에 있어서, 상기 정공주입층은 CuPc, TCTA 또는 m-MTDATA를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <7> 본 발명은 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 청색의 색순도가 우수한 청색발광화합물 및 이를 이용하여 제조된 유기전계발광소자에 관한 것이다.
- <8> 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 작은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 대표적인 평면표시소자인 액정 디스플레이는 기존의 CRT에 비해 경량화가 가능하다는 장점은 있으나, 시야각(viewing angle)이 제한되고 배면 광(back light)이 반드시 필요하다는 등의 단점을 갖고 있다. 이에 반하여, 새로운 평면표시소자인 유기전계발광소자(organic light emitting diode:OLED)는 자기 발광 현상을 이용한 디스플레이로서, 시야각이 크고, 액정 디스플레이에 비해 경박, 단소해질 수 있으며, 빠른 응답 속도 등의 장점을 가지고 있다.
- <9> 대표적 유기전계발광소자는 1969년 구르니(Gurnee)에 의해서 공지(US3,172,862, US3,173,050)된 이후, 그 성능상의 한계로 인해 다양한 용도에의 사용이 제한되어 왔으나, 1987년 이스트만 코닥사(Eastman Kodak co.)의 다층 구조의 유기 발광 다이오드 발표(C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987); J. Applied Phys., 65, 3610(1989)) 이후, 기존의 문제점을 극복하면서 빠른 속도의 발전하여 왔다. 현재 유기전계발광소자는 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)이나 무기전계발광소자 디스플레이에 비해 낮은 구동전압(예, 10V이하), 넓은 시야각, 고속 응답성, 고 콘트라스트(contrast) 등의 뛰어난 특징을 갖게됨으로서, 그래픽 디스플레이의 픽셀(pixel), 텔레비전 영상 디스플레이나 표면광원(surface light source)의 픽셀로서 사용될 수 있으며, 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.
- <10> 이러한 유기전계발광소자는 정공 주입 전극(양극)인 제 1전극(anode)과 전자 주입 전극(음극)인 제 2전극(cathode) 사이에 형성된 유기 발광층에 각각 전자와 정공을 주입하면 전자와 정공이 결합하여 쌍을 이루어 생성된 엑시톤(exciton)이 여기 상태에서부터 기저 상태로 떨어지면서 소멸하여 발광하는 소자로서, 최근에는 풀-컬러(full-color) 디스플레이에의 응용이 기대되고 있다. 이처럼 풀-컬러(full-color)를 구현하기 위해서는, 녹색(green), 적색(red), 청색(blue)의 3원색의 발광을 나타내는 화소를 패널 위에 배열할 필요가 있는데, 그 방식으로는 i) 청색, 녹색, 적색의 발광을 나타내는 3종류의 유기발광소자를 배열하는 방법, ii) RGB의 혼색인 백색 발광을 나타내는 소자로부터의 발광을 컬러 필터를 통해 3원색으로 분리하는 방법 및 iii) 청색발광을 나타내는 유기발광소자로부터의 발광을 형광발광원으로 이용하여 녹색 및 적색의 발광으로 변환시키는 방법 등이 제안되고 있는데, 어느 경우라도 청색 발광은 필수적이며 고효도, 고효율 및 고색순도의 청색발광물질에 대한 필요성이 절실해지고 있다.

<11> 미국등록특허공보 제US 6,455,720호에는 청색발광물질로서, 2,2-(디아릴)비닐포스핀 (2,2-(Diarlyl)vinylphosphine)이 개시되어 있고, 대한민국공개특허공보 제KR 2002-0070333호에는 중심부는 디페닐 안트라센 구조를 가지며, 아릴기가 말단에 치환된 청색 발광 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자가 개시되어 있지만 발광효율 및 휘도가 충분하지 않다는 문제점이 있었다.

<12> 한편, 미국등록특허공보 제US 6852429호, 대한민국공개특허공보 제2005-0107809호 및 제2006-0006760호에는 치환된 피렌계 화합물을 이용한 유기전계발광소자가 개시되어 있으나, 청색의 색순도가 낮아서 진한 청색(deep blue)의 구현이 어렵기 때문에 천연색의 풀컬러 디스플레이를 구현하는데 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<13> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 청색의 색순도가 우수한 청색발광화합물을 제공하는 것이다.

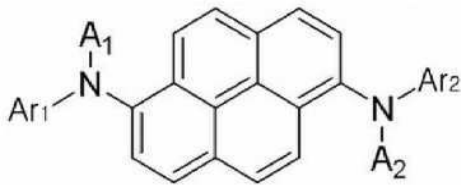
<14> 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 청색발광화합물을 이용한 유기전계발광소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

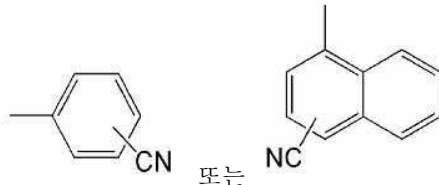
<15> 본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

<16> 하기 화학식 1의 청색발광화합물을 제공한다.

화학식 1



<17>

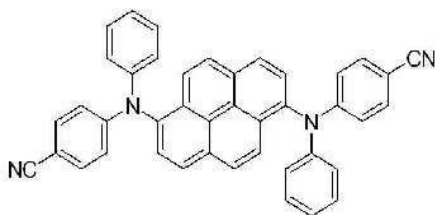


<18> (상기 식에서, Ar₁과 Ar₂는 각각 또는 이고

<19> A₁ 과 A₂ 는 각각 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 헥테로 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6~14의 아릴기 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~19의 N, S, O을 포함하는 헥테로 아릴기이고, 상기 치환기는 각각 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 알킬아미노기, 탄소수 1~10의 알킬실릴기, 탄소수 6~14의 아릴기, 탄소수 4~19의 N, S, O을 포함하는 헥테로 아릴기, 시아노기 또는 할로겐임.)

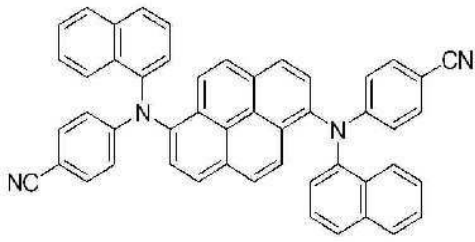
<20> 본 발명의 일 실시예에 의하면 상기 청색발광화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

화학식 2



<21>

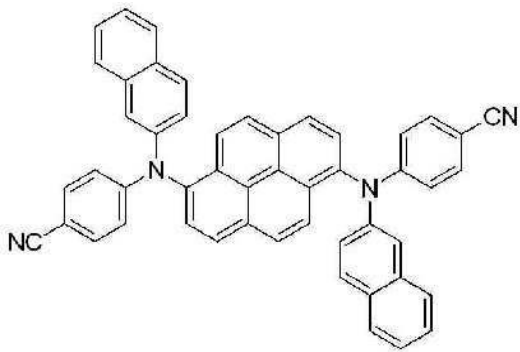
<22> BD1



<23>

<24>

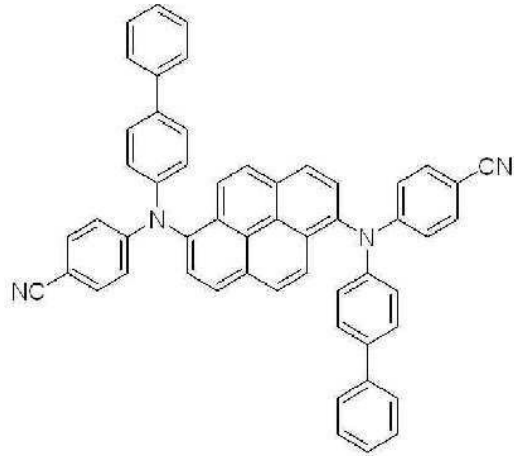
BD2



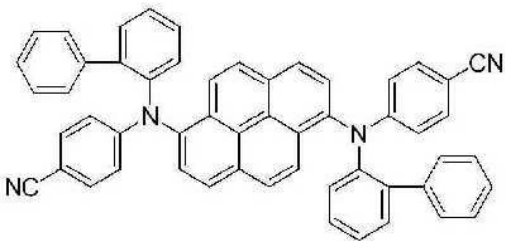
<25>

<26>

BD3



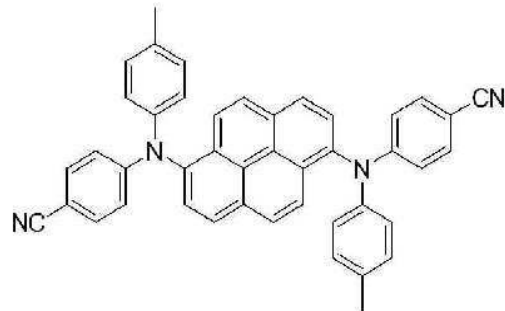
BD4



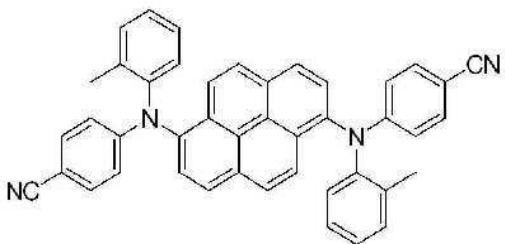
<27>

<28>

BD5



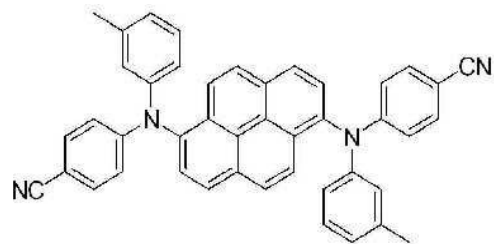
BD6



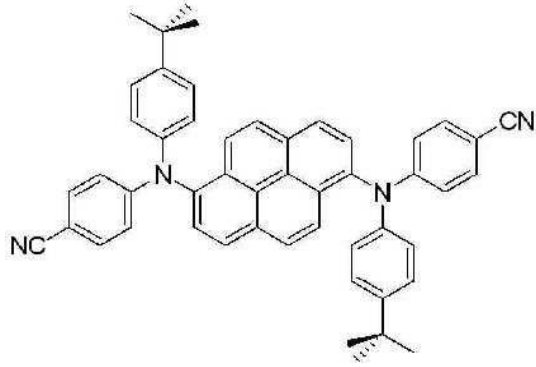
<29>

<30>

BD7



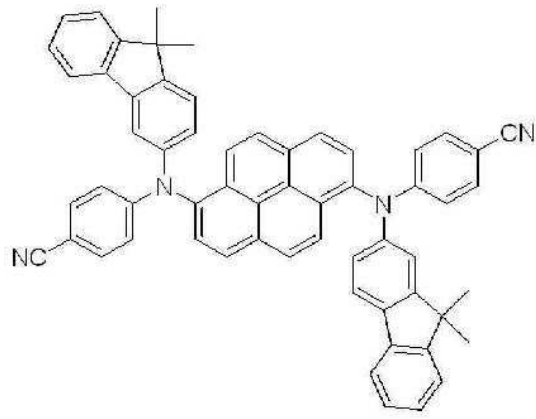
BD8



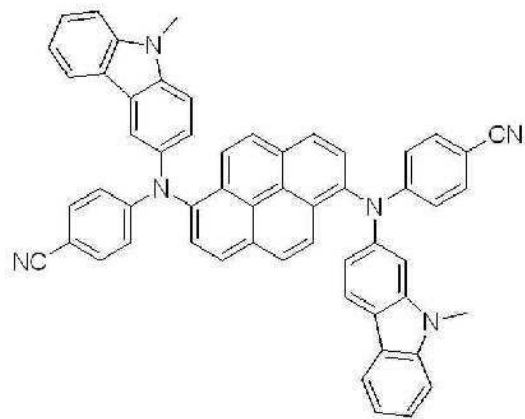
<31>

<32>

BD9



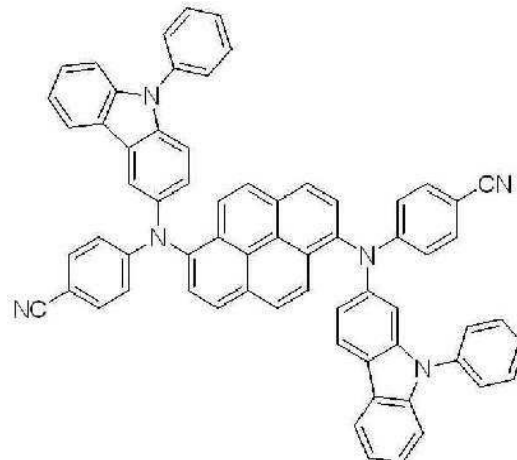
BD10



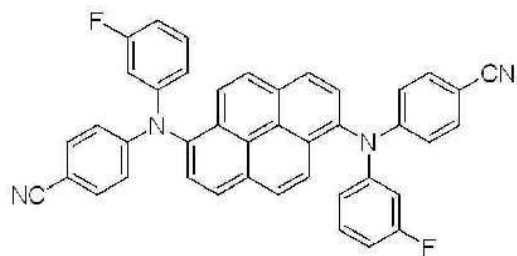
<33>

<34>

BD11



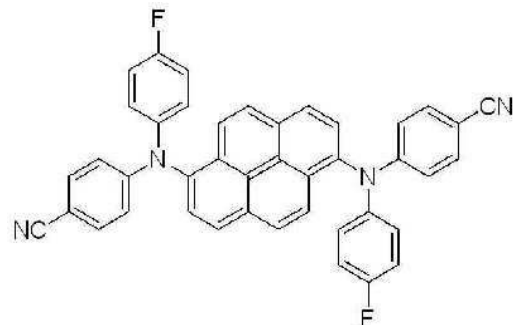
BD12



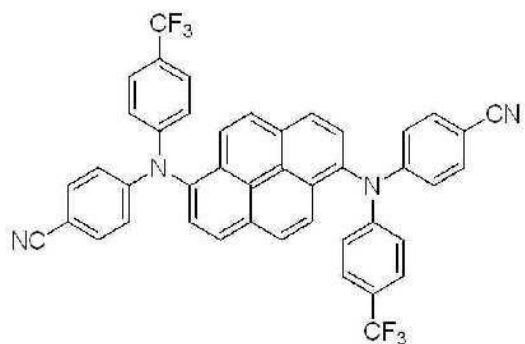
<35>

<36>

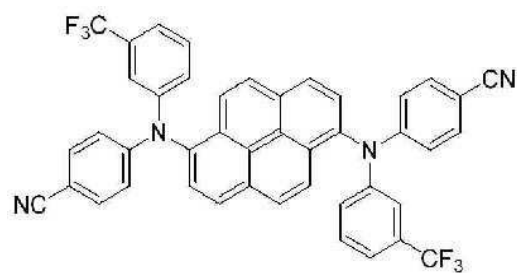
BD13



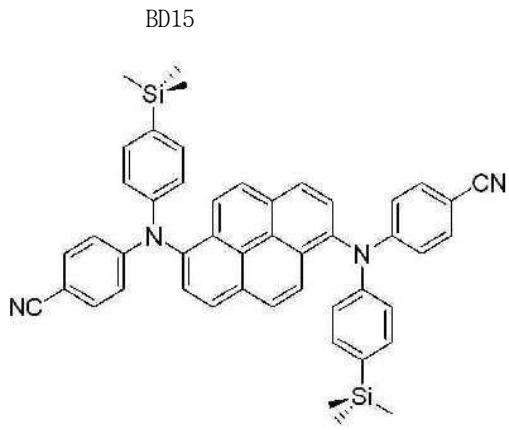
BD14



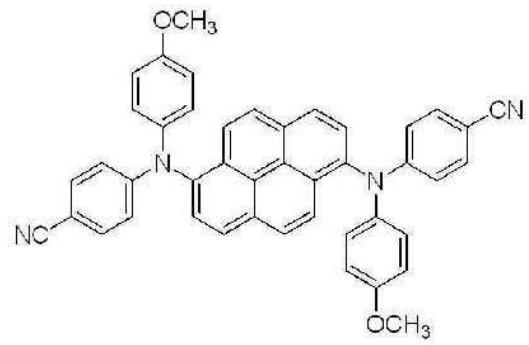
<37>



<38>

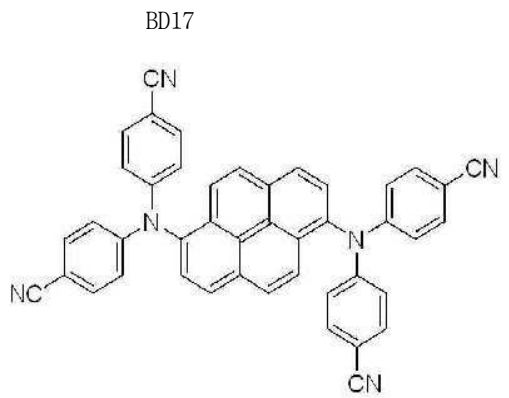


BD16

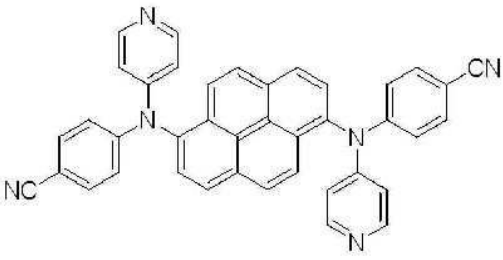


<39>

<40>

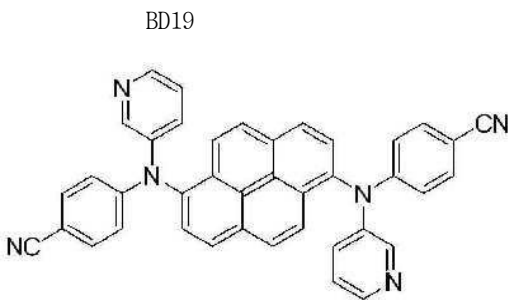


BD18

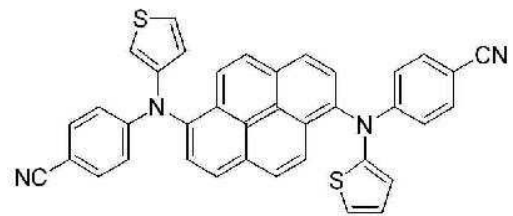


<41>

<42>

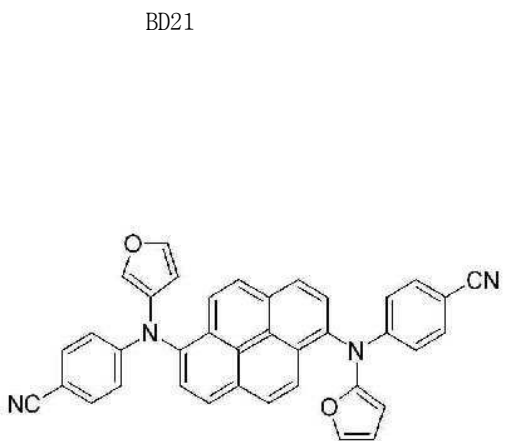


BD20

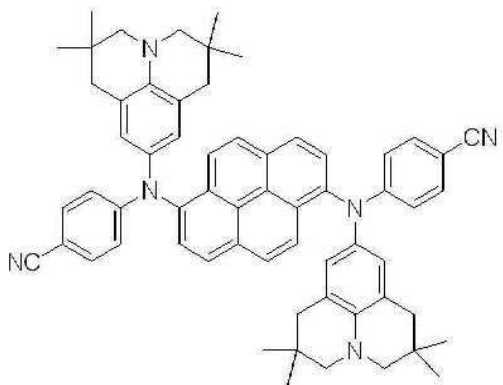


<43>

<44>



BD22

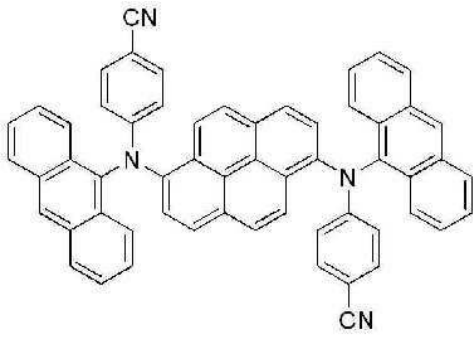


<45>

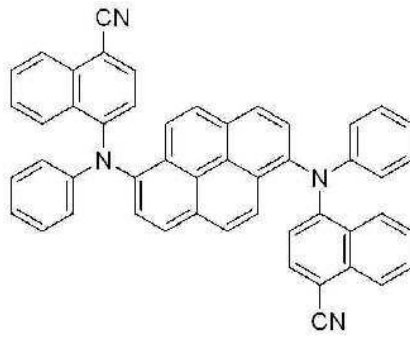
<46>



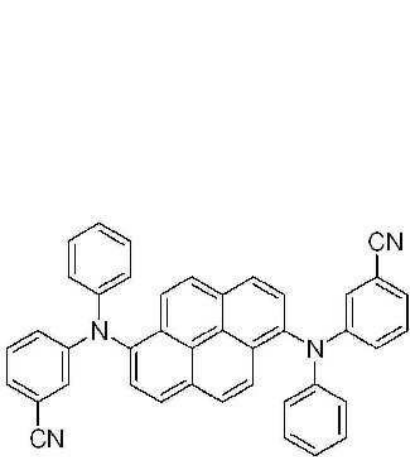
BD24



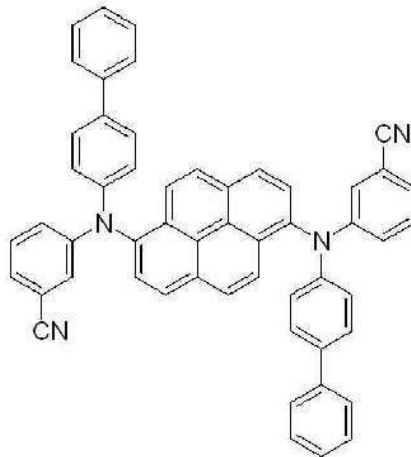
BD25



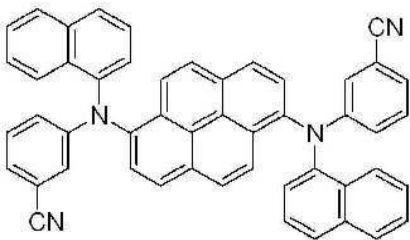
BD26



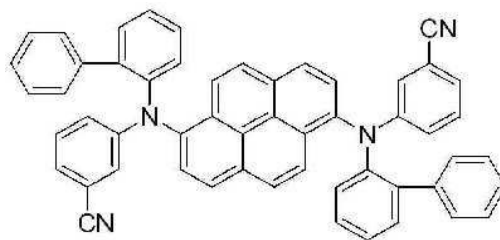
BD27



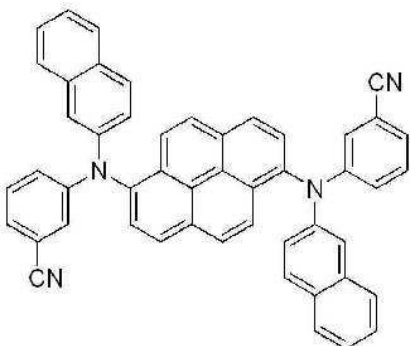
BD28



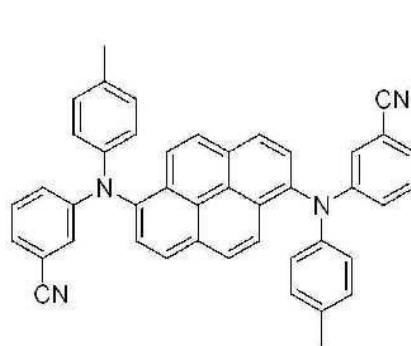
BD29



BD30



BD31



BD32

<47>

<48>

<49>

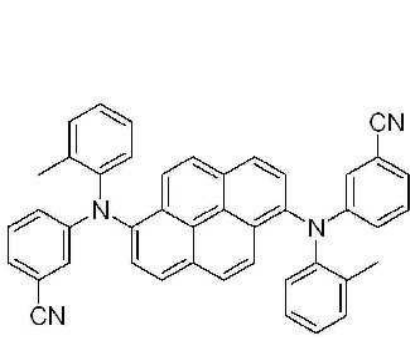
<50>

<51>

<52>

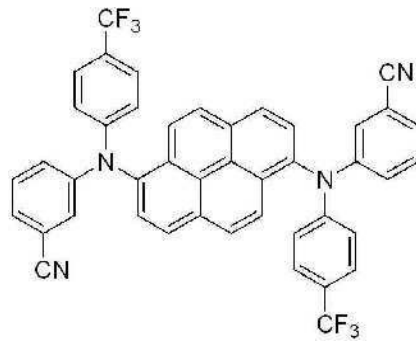
<53>

<54>



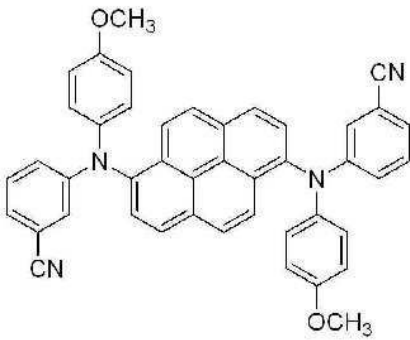
<55>

BD33



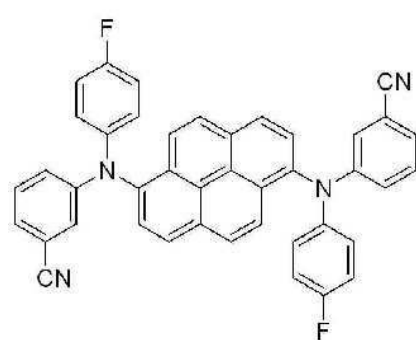
<56>

BD34



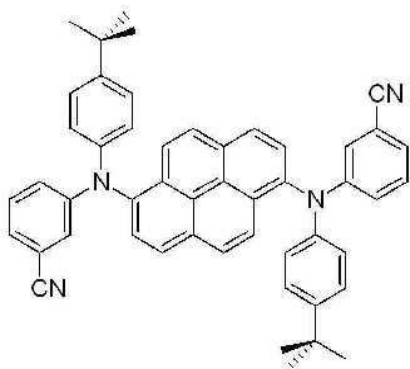
<57>

BD35



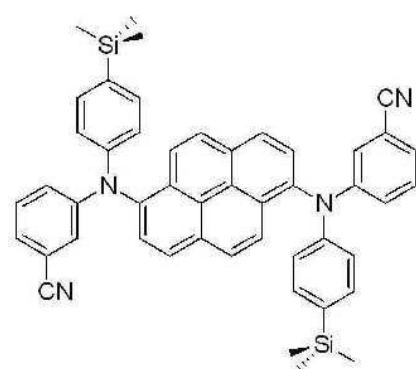
<58>

BD36



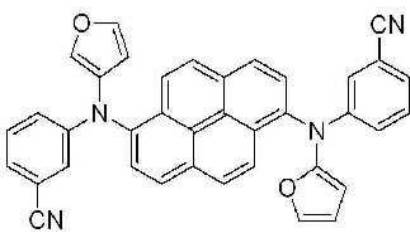
<59>

BD37



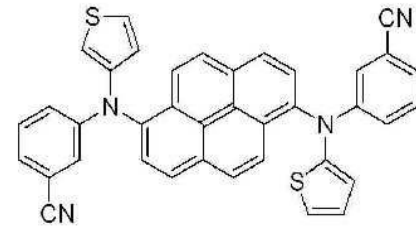
<60>

BD38



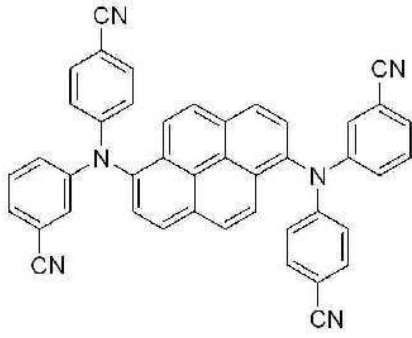
<61>

BD39



<62>

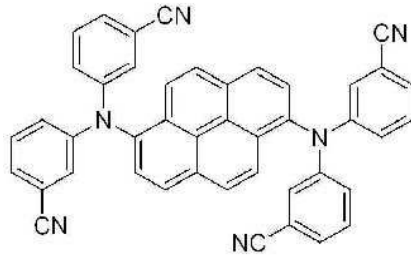
BD40



<63>

<64>

BD41

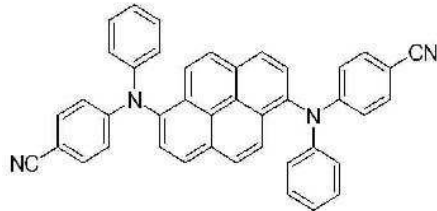


BD42

<65>

본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 청색발광화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

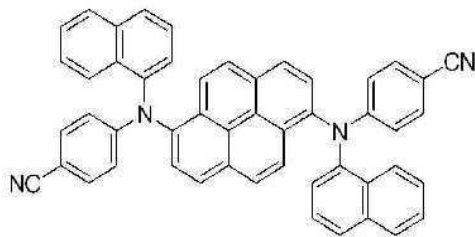
화학식 3



<66>

<67>

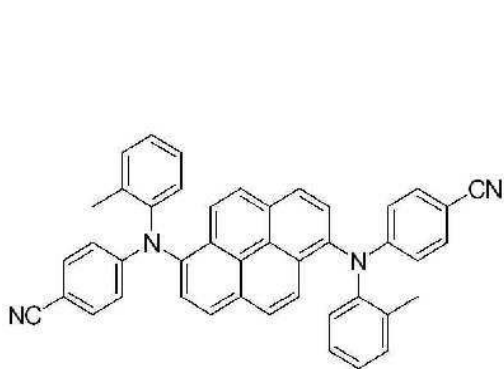
BD1



<68>

<69>

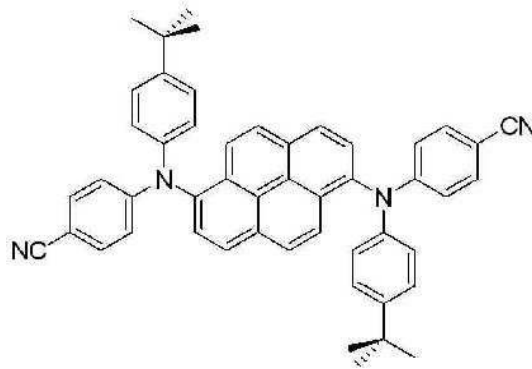
BD2



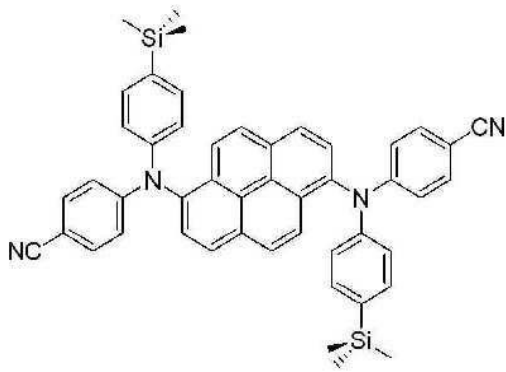
<70>

<71>

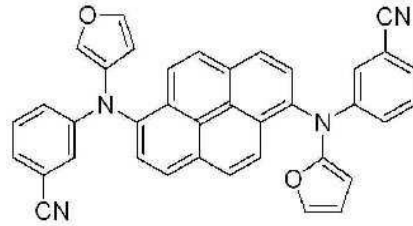
BD7



BD9



BD17



BD39

<72>

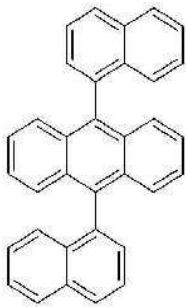
<73>

<74> 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

<75> 애노드, 유기발광층 및 캐소드를 포함하는 유기전계발광소자에 있어서, 상기 유기발광층은 상기 화학식 1로 표시되는 청색발광화합물을 포함하는 유기전계발광소자를7 제공한다.

<76> 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 상기 유기발광층에 하기 화학식 4로 표시되는 호스트화합물을 더 포함할 수 있다.

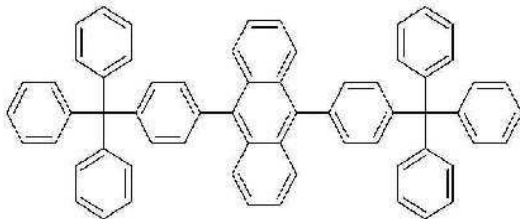
화학식 4



BH-1

<77>

<78>



또는

BH-2

<79>

<80>

<81> 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 상기 애노드와 상기 유기발광층 사이에 정공수송층이 추가로 적층되어 있고, 상기 캐소드와 상기 유기발광층 사이에 전자수송층이 추가로 적층되어 있는 것일 수 있다.

<82> 또한, 상기 정공수송층의 하부에 정공주입층이 더 적층되어 있는 것일 수 있다.

<83> 또한, 상기 전자수송층의 상부에 전자주입층이 더 적층되어 있는 것일 수 있다.

<84> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 정공수송층은 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD) 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α -NPD)을 포함하는 것일 수 있다.

<85> 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 정공주입층은 CuPc, TCTA 또는 m-MTDATA을 포함하는 것일 수 있다.

<86> 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<87> 본 발명에 따른 청색발광화합물은 피렌 유도체의 페닐치환기에 시아노기가 치환됨으로 인해서 색순도를 향상시

킬 수 있다는 것을 특징으로 한다. 일반적으로 전기음성도가 큰, 다양한 전자끌개(electron-withdrawing group)을 도입하게 되면 색순도가 향상되지만, 효율이 대폭 감소하게 되기 때문에 청색 발광화합물로 사용하기가 불가능한 반면, 시아노기를 치환하는 때에는 효율이 유지되면서도 색순도 향상의 효과를 가져올 수 있다는 장점이 있다.

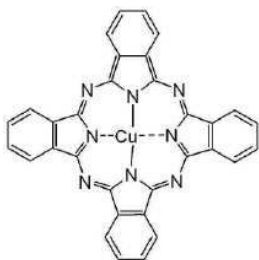
<88> 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 상기 화학식 1로 표시되는 청색발광화합물을 포함하는 유기발광층과 애노드 및 캐소드를 포함하며, 상기 청색발광화합물의 색순도가 우수하기 때문에 풀컬러 디스플레이의 구현이 가능하다는 것을 특징으로 한다.

<89> 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 상기 유기발광층에 상기 화학식 4로 표시되는 안트라센계 호스트화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 발광층에 상기 안트라센계 화합물이 더 포함되는 경우에는 본 발명에 따른 피렌 유도체는 게스트 재료로서의 기능을 하고, 상기 안트라센계 화합물은 호스트 재료로서의 기능을 하게 된다. 즉, 상기 안트라센계 화합물의 광흡수 파장은 상기 피렌 유도체의 광흡수 파장보다 단파장측에 존재하며, 상기 안트라센계 화합물의 주발광파장은 상기 피렌 유도체의 광흡수 파장과 거의 일치하기 때문에, 양자가 유기발광층 내에 함께 존재하게 되면 호스트 재료는 여기 에너지를 게스트 재료로 전달시키면서 자체적으로 발광하지 않고 기저 상태로 돌아가고, 여기 상태가 된 게스트 재료만이 여기 에너지를 청색광으로 발광하기 때문에 청색광의 발광효율이 우수해진다는 장점을 갖게 된다. 또한, 일반적으로 박막 중에 발광 분자가 단독 또는 고농도로 존재하는 경우에는 발광 분자끼리 접근함으로써 발광 분자 사이에서 상호작용이 일어나고 농도소광 이라고 불리우는 발광 효율 저하 현상이 발생할 수 있게 되지만, 상기 유기발광층 내에 호스트 화합물을 함께 사용하게 되면 게스트 화합물이 비교적 저농도로 분산될 수 있으므로 상기와 같은 농도 소광 현상을 효과적으로 억제할 수 있다는 장점도 있다.

<90> 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 상기 애노드와 상기 유기발광층 사이에 정공수송층(HTL: Hole Transport Layer)이 추가로 적층되어 있고, 상기 캐소드와 상기 유기발광층 사이에 전자수송층(ETL: Electron Transport Layer)이 추가로 적층되어 있는 것일 수 있는데, 상기 정공수송층은 애노드로부터 정공을 주입하기 쉽게 하기 위하여 적층되는 것으로서, 상기 정공수송층의 재료로는 이온화 포텐셜이 작은 전자공여성 분자가 사용되는데, 주로 트리페닐아민을 기본골격으로 하는 디아민, 트리아민 또는 테트라아민 유도체가 많이 사용되고 있다. 본 발명에서도 상기 정공수송층의 재료로서 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD) 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α -NPD) 등을 사용할 수 있다.

<91> 상기 정공수송층의 하부에는 정공주입층(HIL: Hole Injecting Layer)을 추가적으로 더 적층할 수 있는데, 상기 정공주입층 재료 역시 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들어 하기 화학식 5에 열거되어 있는 CuPc 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA, m-MTDATA 등을 사용할 수 있다.

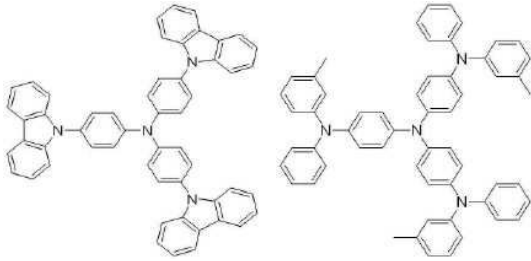
화학식 5



<92>

<93>

CuPc,



<94>

<95>

TCTA, m-MTDATA

<96>

또한, 본 발명에 따른 유기전계발광소자에 사용되는 상기 전자수송층은 캐소드로부터 공급된 전자를 유기발광층으로 원활히 수송하고 상기 유기발광층에서 결합하지 못한 정공의 이동을 억제함으로써 발광층 내에서 재결합할 수 있는 기회를 증가시키는 역할을 한다. 상기 전자수송층 재료로는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있음은 물론이며, 예를 들어, 옥사디아졸 유도체인 PBD, BMD, BND 또는 Alq₃ 등을 사용할 수 있다.

<97>

한편 상기 전자수송층의 상부에는 캐소드로 부터의 전자 주입을 용이하게 해주어 궁극적으로 파워효율을 개선시키는 기능을 수행하는 전자주입층(EIL: Electron Injecting Layer)을 더 적층시킬 수도 있는데, 상기 전자주입층 재료 역시 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다.

<98>

도 1은 본 발명의 유기전계발광 소자의 구조를 나타내는 단면도이다. 본 발명에 따른 유기발광 다이오드는 애노드(20), 정공수송층(40), 유기발광층(50), 전자수송층(60) 및 캐소드(80)을 포함하며, 필요에 따라 정공주입층(30)과 전자주입층(70)을 더 포함할 수 있으며, 그 이외에도 1층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하며, 정공저지층 또는 전자저지층을 더 형성시킬 수도 있다.

<99>

도 1을 참조하여 본 발명의 유기전계발광소자 및 그 제조 방법에 대하여 살펴보면, 다음과 같다. 먼저 기판(10) 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅하여 애노드(20)를 형성한다. 여기에서 기판(10)으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다. 상기 애노드(20) 전극 상부에 정공 주입층 물질을 진공열 증착, 또는 스핀 코팅하여 정공주입층(30)을 형성한다. 그 다음으로 상기 정공주입층(30)의 상부에 정공수송층 물질을 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 정공수송층(40)을 형성한다. 이어서, 상기 정공수송층(40)의 상부에 유기발광층(50)을 적층하고 상기 유기발광층(50)의 상부에 선택적으로 정공저지층(미도시)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법으로서 박막을 형성할 수 있다. 상기 정공저지층은 정공이 유기발광층을 통과하여 캐소드로 유입되는 경우에는 소자의 수명과 효율이 감소되기 때문에 HOMO 레벨이 매우 낮은 물질을 사용함으로써 이러한 문제를 방지하는 역할을 한다. 이때 사용되는 정공 저지 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자수송 능력을 가지면서 발광 화합물보다 높은 이온화 포텐셜을 가져야 하며 대표적으로 BAlq, BCP, TPBI 등이 사용될 수 있다. 이러한 정공저지층 위에 전자수송층(60)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법을 통해 증착한 후에 전자주입층(70)을 형성하고 상기 전자주입층(70)의 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 열증착하여 캐소드(80) 전극을 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 사용할 수 있으며, 전면 발광 소자를 얻기 위해서는 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수 있다.

<100>

이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

<101>

실시예 1

<102>

1-(1) 1,6-디브로모피렌(1,6-dibromopyrene)의 합성

<103>

3구 둥근 바닥 플라스크에 피렌 (10 g, 0.049 mol)을 투입하고 CCl₄ (300 mL)에 녹인 다음, 상기 용액에 Br₂ (17.38 g, 0.108 mol)를 CCl₄ 로 희석시켜 4시간에 걸쳐 천천히 적가시켰다. 반응이 종결되면 생성된 침전물을 그대로 여과한 후 이 침전물을 다시 톨루엔으로 재결정하여 1,6-디브로모피렌 (6.05 g, 34 %) 흰색 고체를 얻었다.

- <104> 1-(2) 4-시아노페닐 페닐아민(4-cyanophenyl phenyl amine)의 합성
- <105> 2구 둥근 바닥 플라스크에 4-브로모시아노벤젠 (20.2 g, 0.11 mol), 아닐린 (12.4 g, 0.13 mol), BINAP (0.7 g, 1% mol), Pd(OAc)₂ (0.5 g, 2% mol) 및 NaOtBu (21.3 g, 0.22 mol)를 톨루엔 (400 mL)에 녹인후 24시간 환류시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태에서 여과한 다음 깔대기 위의 고체를 MC로 세척하고 여액을 받아 톨루엔을 제거한 후 물과 MC를 사용하여 추출하였다. 다음으로, 유기층의 물을 MgSO₄로 제거하고 Hx:EA (8:1)을 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하였다.
- <106> 1-(3) N,N'-비스(4-시아노페닐)-N,N'-디페닐피렌-1,6-디아민(N,N'-Bis(4-cyanophenyl)-N,N'-diphenylpyrene-1,6-diamine)의 합성 (BD1)
- <107> 2구 둥근 바닥 플라스크에 상기 실시예 1-(1)에서 제조된 1,6-디브로모피렌 (6.9 g, 0.019 mol), 상기 실시예 1-(2)에서 얻어진 4-시아노페닐 페닐아민 (8.9 g, 0.046 mol), BINAP (0.48 g, 1% mol), Pd(OAc)₂ (0.13 g, 1%mol) 및 NaOtBu (6.4 g, 0.07 mol)를 톨루엔 (400 mL)에 녹인후 24시간 동안 환류시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태에서 여과한 뒤 깔대기 위의 고체를 MC로 세척한 후 용매를 제거하고 MC를 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리한 다음, 메탄올로 재결정하여 노란색의 고체 1.5g을 얻었다.
- <108> m.p.353.31℃,
- <109> $\lambda_{\max}^{\text{ABS}}$: 408nm $\lambda_{\max}^{\text{Flu}}$: 453nm,
- <110> ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.19 (d, 2H, J=9 Hz), 8.09 (d, 2H, J=9 Hz), 8.11 (d, 2H, J=9 Hz), 7.85 (d, 2H, J=9 Hz), 7.40 (d, 4H, J=9 Hz), 7.31 (t, 4H, J=8 Hz), 7.26 (d, 4H, J=9 Hz), 7.14 (t, 2H, J=8 Hz), 6.88 (d, 4H, J=9 Hz)
- <111> 1-(4) 유기전계발광소자의 제조
- <112> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1X10⁻⁶ torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 글래스위에 CuPC (650Å), NPD(400Å), 상기 실시예 1-(3)에서 제조된 BD1(5%) + BH-1(200Å), Alq3(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.
- <113> 실시예 2
- <114> 2-(1) 4-시아노페닐 나프틸아민(4-cyanophenyl naphthylamine)의 합성
- <115> 2구 둥근 바닥 플라스크에 4-브로모시아노벤젠 (15.3 g, 0.08 mol), 1-나프틸아민 (12.0 g, 0.08 mol), BINAP (0.7 g, 1% mol), Pd(OAc)₂ (0.5 g, 2% mol) 및 NaOtBu (21.3 g, 0.22 mol)를 톨루엔 (300 mL)에 녹인후 24시간 환류시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태에서 여과한 다음 깔대기 위의 고체를 MC로 세척하고 여액을 받아 톨루엔을 제거한 후 물과 MC를 사용하여 추출하였다. 다음으로, 유기층의 물을 MgSO₄로 제거하고 Hx:EA (10:1)을 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하였다.
- <116> 2-(2) N,N'-비스(4-시아노페닐)-N,N'-디나프틸피렌-1,6-디아민(N,N'-Bis(4-cyanophenyl)-N,N'-dinaphthylpyrene-1,6-diamine)의 합성 (BD2)
- <117> 2구 둥근 바닥 플라스크에 상기 실시예 1-(1)에서 제조된 1,6-디브로모피렌 (3.9 g, 0.011 mol), 상기 실시예 2-(1)에서 얻어진 4-시아노페닐 나프틸아민 (6.4 g, 0.026 mol), BINAP (0.3 g, 4% mol), Pd(OAc)₂ (0.1 g, 4%mol) 및 NaOtBu (6.4 g, 0.07 mol)를 톨루엔 (180 mL)에 녹인후 24시간 동안 환류시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태에서 여과한 뒤 깔대기 위의 고체를 MC로 세척한 후 용매를 제거하고 MC를 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리한 다음, 에테르로 재결정하여 노란색의 고체 0.5g을 얻었다.
- <118> m.p.373.7℃,
- <119> $\lambda_{\max}^{\text{ABS}}$: 408nm $\lambda_{\max}^{\text{Flu}}$: 450nm,

- <120> ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.18 (d, 2H, $J=9$ Hz), 8.12 (d, 2H, $J=8$ Hz), 8.07 (d, 2H, $J=9$ Hz), 7.98 (m, 4H), 7.89 (d, 2H, $J=9$ Hz), 7.83 (t, 2H, 6Hz), 7.55 (t, 2H, $J=8$ Hz), 7.50 (m, 2H), 7.42 (d, 4H, $J=6$ Hz), 7.38 (d, 4H, $J=9$ Hz), 6.62 (m, 4H)
- <121> 2-(3) 유기전계발광소자의 제조
- <122> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고, 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 글래스위에 CuPC (650Å), NPD(400Å), 상기 실시예 2-(2)에서 제조된 BD2(5%) + BH-1(200Å), Alq3(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.
- <123>
- <124> 실시예 3
- <125> 3-(1) 4-시아노페닐 비페닐아민(4-cyanophenyl biphenylamine)의 합성
- <126> 2구 둥근 바닥 플라스크에 4-브로모비페닐 (30 g, 0.13 mol), 4-아미노벤조니트릴 (15.2 g, 0.13 mol), BINAP (1.6 g, 2% mol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.6 g, 2% mol) 및 NaOtBu (24.7 g, 0.26 mol)를 톨루엔 (600 mL)에 녹인후 24시간 환류시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태에서 여과한 다음 깔대기 위의 고체를 MC로 세척하고 여액을 감압증류 후 톨루엔이 소량 남은 상태에서 헥산을 부어 생긴 결정을 여과하여 10.6g의 고체를 얻었다.
- <127> 3-(2) N,N' -비스(4-시아노페닐)- N,N' -디비페닐피렌-1,6-디아민(N,N' -Bis (4-cyanophenyl)- N,N' -dibiphenylpyrene-1,6-diamine)의 합성 (BD4)
- <128> 2구 둥근 바닥 플라스크에 상기 실시예 1-(1)에서 제조된 1,6-디브로모피렌 (5.9 g, 0.016 mol), 상기 실시예 3-(1)에서 얻어진 4-시아노페닐 비페닐아민 (10.6 g, 0.039 mol), BINAP (0.41 g, 4% mol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.1 g, 3% mol) 및 NaOtBu (5.5 g, 0.06 mol)를 톨루엔 (270 mL)에 녹인후 24시간 동안 환류시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태에서 여과한 뒤 깔대기 위의 고체를 MC로 세척한 후 용매를 제거하고 MC를 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리한 다음, 메탄올로 재결정하여 고체 4.8g을 얻었다.
- <129> m.p. 325.9°C,
- <130> $\lambda_{\text{max}}^{\text{ABS}}$: 412nm $\lambda_{\text{max}}^{\text{Flu}}$: 462nm,
- <131> ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.22 (d, 2H, $J=9$ Hz), 8.12 (d, 2H, $J=9$ Hz), 8.05 (d, 2H, $J=9$ Hz), 7.91 (d, 2H, $J=9$ Hz), 7.55 (m, 8H), 7.42 (m, 8H), 7.35 (d, 2H, $J=9$ Hz), 7.30 (m, 4H), 6.95 (d, 4H, $J=9$ Hz)
- <132> 3-(3) 유기전계발광소자의 제조
- <133> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고, 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 글래스위에 CuPC (650Å), NPD(400Å), 상기 실시예 3-(2)에서 제조된 BD4(5%) + BH-1(200Å), Alq3(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.
- <134> 실시예 4
- <135> 4-(1) 4-시아노페닐-(2-비페닐)아민(4-cyanophenyl-(2-biphenyl)amine)의 합성
- <136> 2구 둥근 바닥 플라스크에 4-브로모비페닐 (20.2g, 0.087 mol), 4-아미노벤조니트릴 (12.5 g, 0.106 mol), DPPF (2.5 g, 5% mol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 g, 4% mol) 및 NaOtBu (17 g, 0.177 mol)를 톨루엔 (400 mL)에 녹인후 24시간 환류시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태에서 여과한 다음 깔대기 위의 고체를 MC로 세척하고 용매를 제거한 후 MC를 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리한 뒤 과량의 헥산을 가하여 생긴 결정을 여과하여 11g의 고체를 얻었다.
- <137> 4-(2) N,N' -비스(4-시아노페닐)- N,N' -디(2-비페닐)피렌-1,6-디아민 (N,N' -Bis (4-cyanophenyl)- N,N' -di(2-biphenyl)pyrene-1,6-diamine)의 합성 (BD5)

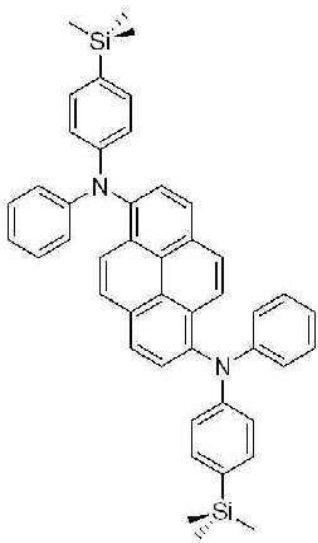
- <138> 2구 둥근 바닥 플라스크에 상기 실시예 1-(1)에서 제조된 1,6-디브로모피렌 (9.85 g, 0.027 mol), 상기 실시예 4-(1)에서 얻어진 4-시아노페닐-(2-비페닐)아민 (14.8 g, 0.055 mol), BINAP (0.68 g, 4% mol), Pd(OAc)₂ (0.25 g, 4% mol) 및 NaOtBu (10.6 g, 0.11 mol)를 톨루엔 (450 mL)에 녹인후 24시간 동안 환류시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태에서 여과한 뒤 깔대기 위의 고체를 MC로 세척한 후 용매를 제거하고 MC를 전개 용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리한 다음, 헥산으로 재결정하여 고체 1.3g을 얻었다.
- <139> m.p.335.84℃,
- <140> $\lambda_{\max}^{\text{ABS}}$: 418nm $\lambda_{\max}^{\text{Flu}}$: 453nm,
- <141> ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.93 (d, 2H, J=8 Hz), 7.65 (d, 2H, J=9 Hz), 7.58 (d, 2H, J=8 Hz), 7.55 (d, 2H, J=9 Hz), 7.42 (m, 4H), 7.35 (m, 4H), 7.25(m, 6H), 7.08 (d, 6H, J=6 Hz), 6.90 (d, 6H, J=6 Hz)
- <142> 4-(3) 유기전계발광소자의 제조
- <143> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고, 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1X10⁻⁶ torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 글래스위에 CuPC (650Å), NPD(400Å), 상기 실시예 4-(2)에서 제조된 BD5(5%) + BH-1(200Å), Alq3(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.
- <144> 실시예 5
- <145> 5-(1) 4-시아노페닐-(2-메틸페닐)아민(4-cyanophenyl-(2-methylphenyl)
- <146> lamine)의 합성
- <147> 2구 둥근 바닥 플라스크에 4-브로모벤조니트릴 (30g, 0.165 mol), o-톨루이딘 (17.7 g, 0.1653 mol), BINAP (4.1 g, 4% mol), Pd(OAc)₂ (0.7 g, 2% mol) 및 NaOtBu (31.7 g, 0.33 mol)를 톨루엔 (400 mL)에 녹인후 24시간 환류시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태에서 여과한 다음 깔대기 위의 고체를 MC로 세척하고 용매를 제거한 후 MC를 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리한 뒤 과량의 헥산을 가하여 생긴 결정을 여과하여 7.9g의 고체를 얻었다.
- <148> 5-(2) N,N'-비스(4-시아노페닐)-N,N'-비스(2-메틸페닐)피렌-1,6-디아민 (N,N'-Bis (4-cyanophenyl)-N,N'-bis(2-methylphenyl)pyrene-1,6-diamine)의 합성 (BD7)
- <149> 2구 둥근 바닥 플라스크에 상기 실시예 1-(1)에서 제조된 1,6-디브로모피렌 (5.7 g, 0.016 mol), 상기 실시예 5-(1)에서 얻어진 4-시아노페닐-(2-메틸페닐)아민 (7.9 g, 0.038 mol), BINAP (0.39 g, 1% mol), Pd(OAc)₂ (0.11 g, 3% mol) 및 NaOtBu (5.3 g, 0.06 mol)를 톨루엔 (260 mL)에 녹인후 24시간 동안 환류시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태에서 여과한 뒤 깔대기 위의 고체를 MC로 세척한 후 용매를 제거하고 소량의 MC를 첨가한 다음, 에테르를 첨가하고 결정을 여과하여 연두색 고체 1.7g을 얻었다.
- <150> m.p.373.1℃,
- <151> $\lambda_{\max}^{\text{ABS}}$: 408nm $\lambda_{\max}^{\text{Flu}}$: 450nm,
- <152> ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.12 (d, 2H, J=8 Hz), 8.0 (d, 2H, J=8 Hz), 7.98 (d, 2H, J=8 Hz), 7.72 (d, 2H, J=8 Hz), 7.38 (d, 4H, J=8 Hz), 7.34 (d, 4H, J= 8 Hz), 7.20 (m, 6H), 6.60 (m, 4H), 2.20 (s, 6H)
- <153> 5-(3) 유기전계발광소자의 제조
- <154> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고, 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1X10⁻⁶ torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 글래스위에 CuPC (650Å), NPD(400Å), 상기 실시예 5-(2)에서 제조된 BD7(5%) + BH-1(200Å), Alq3(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.
- <155> 실시예 6

- <156> 6-(1) 4-시아노페닐-4-t-부틸페닐아민(4-cyanophenyl-4-t-butylphenyl
- <157> amine)의 합성
- <158> 2구 둥근 바닥 플라스크에 4-브로모벤조니트릴 (15g, 0.08 mol), 4-t-부틸벤젠 (12.3 g, 0.08 mol), BINAP (1 g, 2% mol), Pd(OAc)₂ (0.4 g, 2% mol) 및 NaOtBu (15.8 g, 0.16 mol)를 톨루엔 (300 mL)에 녹인후 24시간 환류시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태에서 여과한 다음 깔대기 위의 고체를 MC로 세척하고 용매를 감압증류하여 제거한 뒤 MC와 물로 추출하고 유기층을 분리하였다. 마지막으로 상기 유기층의 물을 MgSO₄로 제거한 후 MC를 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리한 뒤 메탄올로 재결정하여 5.5g의 고체를 얻었다.
- <159> 6-(2) N,N'-비스(4-시아노페닐)-N,N'-비스(4-t-부틸페닐)피렌-1,6-디아민_(N,N'-Bis (4-cyanophenyl)-N,N'-bis(4-t-butylphenyl)pyrene-1,6-diamine)의 합성 (BD9)
- <160> 2구 둥근 바닥 플라스크에 상기 실시예 1-(1)에서 제조된 1,6-디브로모피렌 (3.3 g, 0.009 mol), 상기 실시예 6-(1)에서 얻어진 4-시아노페닐-4-t-부틸페닐아민 (5.5 g, 0.022 mol), BINAP (0.23 g, 4% mol), Pd(OAc)₂ (0.08 g, 4% mol) 및 NaOtBu (3.5 g, 0.06 mol)를 톨루엔 (150 mL)에 녹인후 24시간 동안 환류시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태에서 여과한 뒤 깔대기 위의 고체를 MC로 세척한 후 용매를 제거하고 소량의 MC를 첨가한 다음, 메탄올을 첨가하여 결정을 얻었다. 다음으로, MC를 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리한 후 에테르로 재결정하여 고체 1.7g을 얻었다.
- <161> m.p.425.1℃,
- <162> $\lambda_{\max}^{\text{ABS}} : 410\text{nm}$ $\lambda_{\max}^{\text{Flu}} : 461\text{nm}$,
- <163> ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.22 (d, 2H, *J*=8 Hz), 8.12 (d, 2H, *J*=9 Hz), 8.05 (d, 2H, *J*=9 Hz), 7.90 (d, 2H, *J*=8 Hz), 7.42 (d, 2H, *J*=8 Hz), 7.35 (d, 4H, *J*=8 Hz), 7.22 (d, 4H, *J*=8 Hz), 6.88 (d, 4H, *J*=8 Hz), 1.30 (s, 18H)
- <164> 6-(3) 유기전계발광소자의 제조
- <165> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고, 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1X10⁻⁶ torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 글래스위에 CuPC (650Å), NPD(400Å), 상기 실시예 6-(2)에서 제조된 BD9(5%) + BH-1(200Å), Alq3(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.
- <166> 실시예 7
- <167> 7-(1) 4-브로모페닐트리메틸실란(4-bromophenyltrimethylsilane)의 합성
- <168> 3구 둥근 바닥 플라스크에 1,4-디브로모벤젠 (12.7 g, 0.053 mol)과 디에틸에테르(300ml)를 넣고 용해시킨 다음, 플라스크의 외부온도를 -78℃로 냉각시키고 n-BuLi을 천천히 적가시켰다. 다음으로 온도를 0℃로 1시간에 걸쳐 승온하고 클로로트리메틸실란(7.51ml, 0.059mol)을 천천히 적가하고 다시 온도를 상온으로 승온하였다. 반응이 종결된 후 물과 디에틸에테르를 사용하여 추출하고 MgSO₄로 물을 제거한 다음 용매를 제거하고 감압하에서 분별증류하여 4-브로모페닐트리메틸실란 (11.3 g, 92 %) 을 얻었다.
- <169> 7-(2)4-시아노페닐-4-트리메틸실릴페닐아민(4-cyanophenyl-4-trimethyl silylphenylamine)의 합성
- <170> 2구 둥근 바닥 플라스크에 상기 실시예 1-(2)에서 제조된 4-시아노페닐 페닐아민 (1.2ml, 0.0076 mol), 상기 실시예 7-(1)에서 제조된 4-브로모페닐트리메틸실란 (1 g, 0.0044 mol), BINAP (0.03 g, 1% mol), Pd(OAc)₂ (0.01 g, 1% mol) 및 NaOtBu (1.5 g, 0.016 mol)를 톨루엔 (50 mL)에 녹인후 24시간 환류시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 플라스크를 냉각시키고 반응용액인 톨루엔을 제거한 다음 헥산을 사용하여 컬럼 분리를 하고 에탄올과 물을 사용하여 침전이 생기면 이것을 여과하여 흰색 고체인 4-시아노페닐-4-트리메틸실릴페닐아민(1.12g, 86%)을 얻었다.
- <171> 7-(3)N,N'-비스(4-시아노페닐)-N,N'-비스(4-트리메틸실릴페닐)피렌-1,6-디아민_(N,N'-Bis (4-cyanophenyl)-N,N'-bis(4-trimethylsilylphenyl) pyrene-1,6-diamine)의 합성 (BD17)

- <172> 2구 둥근 바닥 플라스크에 상기 실시예 1-(1)에서 제조된 1,6-디브로모피렌 (3.9 g, 0.011 mol), 상기 실시예 7-(2)에서 얻어진 4-시아노페닐-4-트리메틸실릴페닐아민 (6.9 g, 0.026 mol), BINAP (0.27 g, 4% mol), Pd(OAc)₂ (0.10 g, 4% mol) 및 NaOtBu (4.2 g, 0.04 mol)를 톨루엔 (50 mL)에 녹인후 24시간 동안 환류시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태에서 여과한 뒤 깔대기 위의 고체를 MC로 세척하였다. 상기 MC 및 톨루엔을 감압하여 제거한 다음 메탄올을 첨가하여 결정을 얻고, 상기 결정을 MC로 컬럼분리하였다. 마지막으로, 상기 MC를 감압하여 제거한 후 소량의 MC에 에테르를 첨가하여 결정을 얻은 다음, MC/MeOH로 재결정하여 2g의 고체를 얻었다.
- <173> m.p.361.8℃,
- <174> $\lambda_{\max}^{\text{ABS}}$: 410nm $\lambda_{\max}^{\text{Flu}}$: 456nm,
- <175> ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.18 (d, 2H, J=8 Hz), 8.08 (d, 2H, J=9 Hz), 8.0 (d, 2H, J=9 Hz), 7.42 (d, 4H, J=9 Hz), 7.40 (d, 4H, J=9 Hz), 7.20 (d, 4H, J=9 Hz), 6.92 (d, 4H, J=9 Hz), 0.25(s, 18H)
- <176> 7-(4) 유기전계발광소자의 제조
- <177> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고, 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1X10⁻⁶ torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 글래스위에 CuPC (650Å), NPD(400Å), 상기 실시예 7-(3)에서 제조된 BD17(5%) + BH-1(200Å), Alq3(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.
- <178> 실시예 8
- <179> 8-(1) 디-4-시아노페닐아민(di-4-cyanophenylamine)의 합성
- <180> 2구 둥근 바닥 플라스크에 4-브로모벤조니트릴 (30g, 0.16 mol), 4-아미노벤조니트릴 (19.5 g, 0.16 mol), BINAP (2.0 g, 2% mol), Pd(OAc)₂ (0.9 g, 2% mol) 및 NaOtBu (31.7 g, 0.33 mol)를 톨루엔 (600 mL)에 녹인후 24시간 환류시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태에서 여과한 다음 깔대기 위의 고체를 MC로 세척하고 용매를 제거한 후 MC 및 과량의 메탄올로 세척하고 얻은 용액을 감압하여 용매를 제거한 다음, 톨루엔을 소량 첨가한 후 핵산을 부어 재결정하여 베이지색의 고체 16.7g을 얻었다.
- <181> 8-(2)N,N,N',N'-테트라시아노페닐피렌-1,6-디아민(N,N,N',N'-Tetracyano phenylpyrene-1,6-diamine)의 합성 (BD19)
- <182> 2구 둥근 바닥 플라스크에 상기 실시예 1-(1)에서 제조된 1,6-디브로모피렌 (5.0 g, 0.014 mol), 상기 실시예 8-(1)에서 얻어진 디-4-시아노페닐아민 (7.3 g, 0.033 mol), BINAP (1.73 g, 2% mol), Pd(OAc)₂ (0.16 g, 1% mol) 및 NaOtBu (5.3 g, 0.06 mol)를 톨루엔 (50 mL)에 녹인후 24시간 동안 환류시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 뜨거운 상태에서 여과한 뒤 깔대기 위의 고체를 MC로 세척한 후 용매를 제거하고 메탄올을 첨가하여 결정을 얻었다. 다음으로 상기 고체를 MC를 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하고, MC를 감압하여 제거한 후 소량의 MC에 에테르를 첨가하여 0.2g의 고체를 얻었다.
- <183> m.p.417.4℃,
- <184> $\lambda_{\max}^{\text{ABS}}$: 390nm $\lambda_{\max}^{\text{Flu}}$: 441nm,
- <185> ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.25 (d, 2H, J=8 Hz), 8.05 (d, 2H, J=9 Hz), 7.95 (d, 2H, J=9 Hz), 7.85 (d, 2H, J=8 Hz), 7.52 (d, 8H, J=8 Hz), 7.12 (d, 8H, J=8 Hz)
- <186> 8-(3) 유기전계발광소자의 제조
- <187> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고, 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1X10⁻⁶ torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 글래스위에 CuPC (650Å), NPD(400Å), 상기 실시예 8-(2)에서 제조된 BD19(5%) + BH-1(200Å), Alq3(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.

- <188> 실시예 9
- <189> 9-(1)3-시아노페닐-4-트리메틸실릴페닐아민(3-cyanophenyl-4-trimethylsilylphenylamine)의 합성
- <190> 2구 둥근 바닥 플라스크에 3-시아노페닐아민 (1.2ml, 0.0076 mol), 상기 실시예 7-(1)에서 제조된 4-브로모페닐 트리메틸실란 (1 g, 0.0044 mol), BINAP (0.03 g, 1% mol), Pd(OAc)₂ (0.01 g, 1% mol) 및 NaOtBu (1.5 g, 0.016 mol)를 톨루엔 (50 mL)에 녹인후 24시간 환류시켰다. 상기 반응이 종결된 후, 플라스크를 냉각시키고 반응용액인 톨루엔을 제거한 다음 물과 MC를 사용하여 추출하고 MgSO₄로 물을 제거한 다음 MC를 감압으로 제거하였다. 다음으로 헥산을 사용하여 실리카겔 쇼트 컬럼을 거치게 하고 에탄올과 물을 사용하여 침전이 생기면 이를 여과하여 흰색 고체를 얻었다.
- <191> 9-(2)N,N'-비스(3-시아노페닐)-N,N'-비스(4-트리메틸실릴페닐)피렌-1,6-디아민(N,N'-Bis(3-cyanophenyl)-N,N'-bis(4-trimethylsilylphenyl)pyrene-1,6-diamine)의 합성 (BD39)
- <192> 2구 둥근 바닥 플라스크에 상기 실시예 1-(1)에서 제조된 1,6-디브로모피렌 (5.0 g, 0.014 mol), 상기 실시예 9-(1)에서 얻어진 3-시아노페닐-4-트리메틸실릴페닐아민 (8.9 g, 0.033 mol), DPPF (0.38 g, 5% mol), Pd(PPh₃)₄ (0.80 g, 5% mol) 및 NaOtBu (4 g, 0.04 mol)를 톨루엔 (100 mL)에 녹인후 24시간 동안 환류시켰다. 상기 반응이 종결된 후, EA:Hx(1:8)을 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리한 후 메탄올로 재결정하여 1.4g의 고체를 얻었다.
- <193> m.p.282.0℃,
- <194> $\lambda_{\max}^{\text{ABS}}$: 412nm $\lambda_{\max}^{\text{Flu}}$: 455nm,
- <195> ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.18 (d, 2H, J=8 Hz), 8.08 (d, 2H, J=9 Hz), 7.98 (d, 2H, J=9 Hz), 7.84 (d, 2H, J=8 Hz), 7.42 (d, 4H, J=8 Hz), 7.22 (m, 6H), 7.15 (d, 2H, J=8 Hz), 7.12 (d, 4H, J=8 Hz), 0.25 (s, 18H)
- <196> 9-(3) 유기전계발광소자의 제조
- <197> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고, 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1X10⁻⁶ torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 글래스위에 CuPC (650Å), NPD(400Å), 상기 실시예 9-(2)에서 제조된 BD39(5%) + BH-2(200Å), Alq3(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.
- <198> 비교예 1
- <199> ITO 글래스의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고, 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1X10⁻⁶ torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 글래스위에 CuPC (650Å), NPD(400Å), 하기 화학식 6의 화합물 (5%) + BH-2(200Å), Alq3(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.

화학식 6



<200>

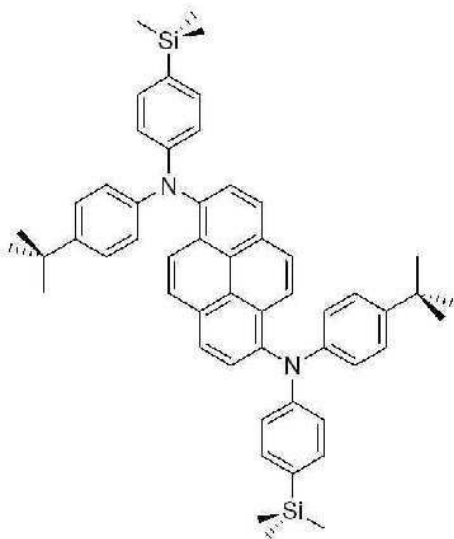
<201>

비교예 2

<202>

ITO 글래스의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하고, 진공 챔버에 장착한 다음, 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 글래스위에 CuPC (650Å), NPD(400Å), 하기 화학식 7의 화합물 (5%) + BH-1(200Å), Alq3(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다.

화학식 7



<203>

<204>

시험예 1

<205>

실시예 1~9와 비교예 1~2에 따라 제조된 유기전계발광소자에 대하여, 전압, 전류, 휘도 및 색좌표를 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

<206>

	전압 (V)	전류 (mA)	휘도 (cd/m^2)	CIE(X)	CIE(Y)
실시예1	4.9	0.9	580	0.14	0.11
실시예2	5.4	0.9	620	0.15	0.12

专利名称(译)	蓝色发光化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020070115588A	公开(公告)日	2007-12-06
申请号	KR1020070020640	申请日	2007-02-28
[标]申请(专利权)人(译)	SFC股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	에스에프씨주식회사		
当前申请(专利权)人(译)	에스에프씨주식회사		
[标]发明人	JE JONG TAE 제종태 LEE SANG HAE 이상해 LIM DONG SOO 임동수 HWANG SUG KWANG 황석광 YOO SEON KEUN 유선근		
发明人	제종태 이상해 임동수 황석광 유선근		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	HYJONG CHEOL		
优先权	1020060049154 2006-06-01 KR		
其他公开文献	KR100874749B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种有机电致发光器件。根据本发明的有机电致发光器件具有优异的蓝色纯度，因此可以有效地用于全色显示器。

80
70
60
50
40
30
20
10