

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2009-0128889 2009년12월16일
(51) Int. Cl. <i>C09K 11/06</i> (2006.01)	(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	(71) 출원인 삼성전자주식회사 경기도 수원시 영통구 매탄동 416 (72) 발명자 최병기 경기 화성시 태안읍 반월리 860 현대타운아파트 301-1202 권오현 서울 송파구 잠실6동 장미아파트 22-703 (74) 대리인	(71) 출원인 삼성전자주식회사 경기도 수원시 영통구 매탄동 416 (72) 발명자 최병기 경기 화성시 태안읍 반월리 860 현대타운아파트 301-1202 권오현 서울 송파구 잠실6동 장미아파트 22-703 (74) 대리인

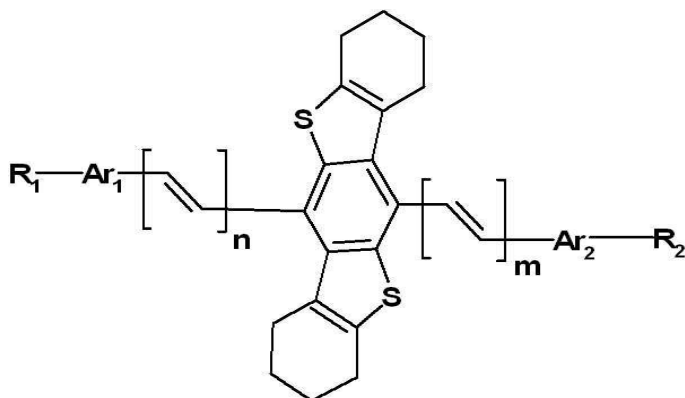
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 유기 발광 화합물 및 이를 구비한 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물 및 이를 구비한 유기발광소자에 관한 것이다:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중, Ar₁, Ar₂, R₁, R₂, n 및 m은 발명의 상세한 설명을 참조한다. 상기 화합물을 이용하면 낮은 구동 전압, 우수한 효율 및 휘도를 갖는 유기 발광 소자를 얻을 수 있다.

대표도 - 도1a

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공주입층
제1전극

(72) 발명자

김명숙

경기 수원시 영통구 영통동 벽적골8단지두산아파트
802-606

신동우

서울특별시 강남구 역삼2동 역삼푸르지오아파트
103-1103

김유진

경기 수원시 영통구 망포동 망포마을
벽산e-village 104동 1105호

트로피모프 보리스 에이.

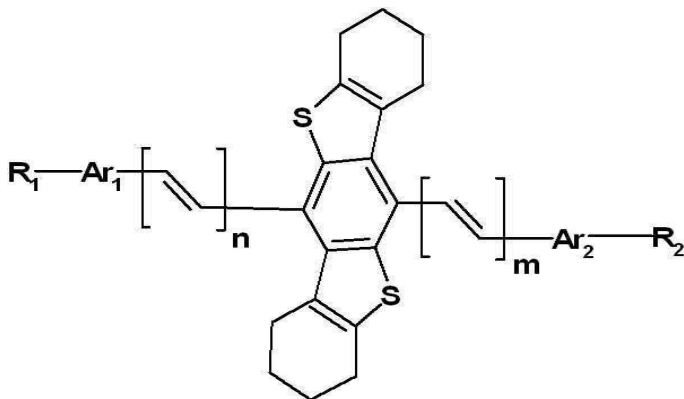
러시아 이르쿠츠크 파보르스키 스트리트 1 에이. 이.
파보르스키이르쿠츠크 인스티튜 오브 케미스트리 에
스비 알에이에스

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물:

<화학식 1>



상기 식에서, Ar₁ 및 Ar₂ 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴렌기이고;

R₁ 및 R₂ 는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, -N(Z₁)(Z₂) 또는 -Si(Z₃)(Z₄)(Z₅)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ 및 Z₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기이고; n 및 m은 서로 독립적으로 0 또는 1의 정수이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 아릴렌기, 헤테로아릴렌기, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이클로알킬기 및 헤테로사이클로알킬기의 치환기가, -F; -Cl; -Br; -CN; -NO₂; -OH; 비치환 또는 -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₁-C₅₀알킬기; 비치환 또는 -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₁-C₅₀알콕시기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기, C₁-C₅₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₆-C₅₀아릴기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기, C₁-C₅₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기, C₁-C₅₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기; 비치환 또는 C₁-C₂₀알킬기, C₁-C₂₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기 및 -N(Z₉)(Z₁₀)으로 표시되는 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 상기 Z₉ 및 Z₁₀은 서로 독립적으로 수소; C₁-C₅₀알킬기; C₆-C₅₀아릴기; 또는 C₁-C₅₀알킬기로 치환된 C₆-C₅₀아릴기인 것을 특징으로 하는 유기 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 Ar₁ 및 Ar₂ 는 서로 독립적으로, 페닐렌기, 톨릴렌기, 비페닐렌기, 펜타레닐렌기, 인테닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐레닐렌기, 안트라세닐렌기, 아즈레닐렌기, 헵타레닐렌기, 아세나프틸레닐렌기, 페나레닐렌기, 플루오레닐렌기, 메틸안트릴렌기, 페난트레닐렌기, 트리페닐레닐렌기, 피레닐렌기, 크리세닐렌기, 에틸-크리세닐렌기, 피세닐렌기, 페틸레닐렌기, 클로로페틸레닐렌기, 펜타페닐렌기, 펜타세닐렌기, 테트라페닐레닐렌기, 헥사페닐렌기, 헥사세닐렌기, 루비세닐렌기, 코로네닐렌기, 트리나프틸레닐렌기, 헵타페닐렌기, 헵타세닐

렌기, 플루오레닐렌기, 피란트레닐렌기, 오바레닐렌기, 카르바졸릴렌기, 티오펜릴렌기, 인돌릴렌기, 푸리닐렌기, 벤즈이미다졸릴렌기, 퀴놀리닐렌기, 벤조티오펜릴렌기, 파라티아지닐렌기, 피롤릴렌기, 피라졸릴렌기, 이미다졸릴렌기, 이미다졸리닐렌기, 옥사졸릴렌기, 티아졸릴렌기, 트리아졸릴렌기, 테트라졸릴렌기, 옥사디아졸릴렌기, 피리디닐렌기, 피리다지닐렌기, 피리미디닐렌기, 피라지닐렌기, 티안트레닐렌기(thianthrenylene), 옥시라닐렌기, 피롤리디닐렌기, 피라졸리디닐렌기, 이미다졸리디닐렌기, 피페리디닐렌기, 피페라지닐렌기, 모르폴리닐렌기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로, 수소, C_1 - C_{50} 알킬기, C_1 - C_{50} 알콕시기, 페닐기, 톨일기, 비페닐기, 펜타레닐기, 인테닐기, 나프틸기, 비페닐레닐기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 메틸안트릴기, 페난트레닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 플루오레닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 카르바졸릴기, 티오펜릴기, 인돌릴기, 푸리닐기, 벤즈이미다졸릴기, 퀴놀리닐기, 벤조티오펜릴기, 파라티아지닐기, 피롤릴기, 피라졸릴기, 이미다졸릴기, 이미다졸리닐기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기, 트리아졸릴기, 테트라졸릴기, 옥사디아졸릴기, 피리디닐기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 티안트레닐기(thianthrenyl), 사이클로헥틸기, 사이클로헥실기, 옥시라닐기, 피롤리디닐기, 피라졸리디닐기, 이미다졸리디닐기, 피페리디닐기, 피페라지닐기, 모르폴리닐기, 디(C_6 - C_{50} 아릴)아미노기, 디(C_6 - C_{50} 아릴)아미노페닐기, 트리(C_6 - C_{50} 아릴)실릴기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 페닐렌기, 나프틸렌기, 안트라세닐렌기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

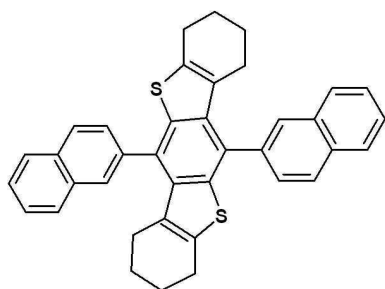
청구항 6

제1항에 있어서, 상기 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로, 수소, 디페닐아미노기, 디나프틸아미노기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 7

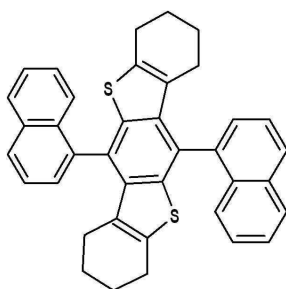
제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 2 내지 9로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물:

<화학식 2>

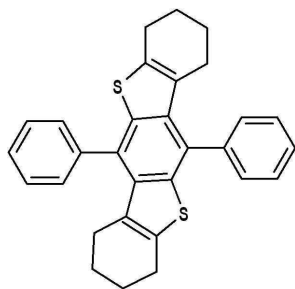


<화학식 4>

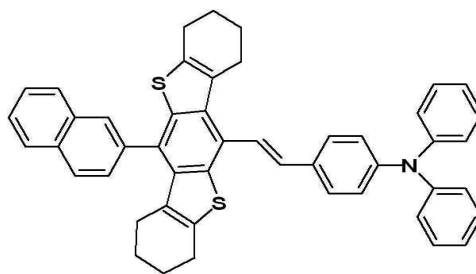
<화학식 3>



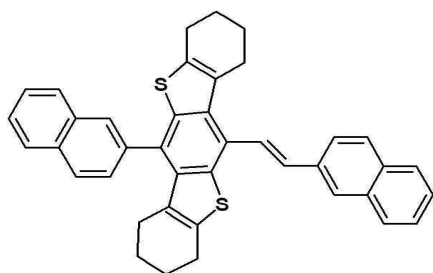
<화학식 5>



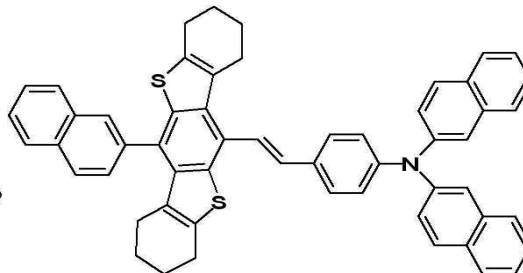
<화학식 6>



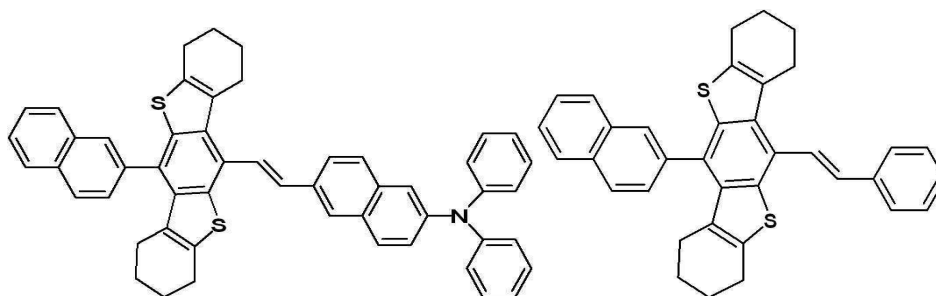
<화학식 7>



<화학식 8>



<화학식 9>



청구항 8

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기막이 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 유기막이 발광층, 정공주입층 또는 정공수송층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 소자가 제1전극/정공주입층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극, 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극 또는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

- <1> 본 발명은 유기 발광 화합물 및 이를 구비한 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 우수한 전기적 특성 및 광화학 안정성(photochemical stability)을 가지며, 유기 발광 소자 적용시, 우수한 구동 전압 및 색순도 특성을 나타낼 수 있는 유기 발광 화합물과 상기 화합물을 포함한 유기막을 채용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

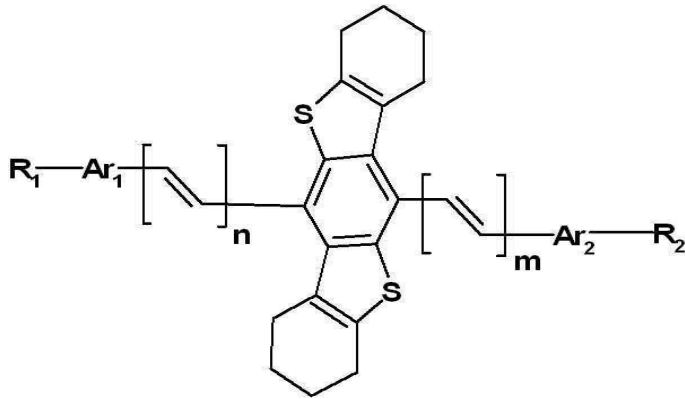
배경기술

- <2> 발광 소자(light emitting device)는 자발광형 소자로 시야각이 넓으며 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답 시간이 빠르다는 장점을 가지고 있다. 상기 발광 소자에는 발광층(emitting layer)에 무기 화합물을 사용하는 무기 발광 소자와 유기 화합물을 사용하는 유기 발광 소자(Organic Light Emitting Device : OLED)가 있는데, 유기 발광 소자는 무기 발광 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구가 이루어지고 있다.
- <3> 유기 발광 소자는 일반적으로 애노드/유기 발광층/캐소드의 적층구조를 가지며, 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/캐소드 또는 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/캐소드 등과 같은 다양한 구조도 가질 수 있다.
- <4> 유기 발광 소자에 사용하는 물질은 유기막의 제조 방법에 따라 진공증착성 물질과 용액도포성 물질로 나눌 수 있다. 진공 증착성 물질은 500℃이하에서 10^{-6} torr 이상의 증기압을 가질 수 있어야 하며 주로 분자량 1200 이하의 저분자 물질이 바람직하다. 용액 도포성 물질로는 용제에 대한 용해성이 높아서 용액으로 제조 가능하여야 하며 주로 방향족 또는 복소환을 포함한다.
- <5> 진공 증착 방법을 사용하여 유기 전계 발광 소자를 사용할 경우 진공 시스템의 사용으로 제조 비용이 증가하며 천연색 디스플레이용 픽셀을 제조하기 위해 웨도우 마스크를 사용할 경우 고해상도의 픽셀을 제조하기 어렵다. 이에 반해 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스핀 코팅과 같은 용액 도포법의 경우에는 제조가 용이하고 제조 비용이 저렴하며 웨도우 마스크를 사용할 경우보다 상대적으로 우수한 해상도를 얻을 수 있다.
- <6> 그러나, 용액 도포법에 사용할 수 있는 물질들의 경우 청색 발광 분자의 성능이 열적 안정성, 색순도 등의 측면에서 진공 증착법에 사용할 수 있는 물질에 비해 열등하였다. 또한 상기 성능이 우수한 경우에도 유기막으로 제조한 다음 점차 결정화하여 결정의 크기가 가시광선 파장의 범위에 해당하여 가시광선을 산란시켜 백탁 현상을 보일 수 있으며 핀홀(pin hole) 등이 형성되어 소자의 열화를 초래하기 쉽다는 문제점이 있었다.
- <7> 일본 특허 공개번호 제1999-003782호에는 발광층 또는 정공주입층에 사용될 수 있는 화합물로서 2 개의 나프틸기로 치환된 안트라센이 개시되어 있다. 그러나, 상기 화합물은 용제 용해성이 미흡할 뿐만 아니라 이를 채용한 유기 발광 소자의 특성 등은 만족할 만한 수준에 이르지 못하였다.
- <8> 그러므로, 유기 발광 소자에 사용할 수 있는 화합물로서 유기막 형성 방법에 구애 받지 않고 우수한 유기막을 형성할 수 있는 화합물이 필요한 실정이다.
- <9> 따라서, 열적 안정성 등이 우수하면서도 우수한 유기막의 생성이 가능한 청색 발광 화합물을 사용하여 우수한 구동 전압, 효율 및 휘도를 향상시킨 유기 전계 발광 소자의 개발이 여전히 요구된다.

발명의 내용

- <10> 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물을 제공한다:

<11> <화학식 1>



<12>

<13> 상기 식에서, Ar₁ 및 Ar₂ 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴렌기이고;

<14> R₁ 및 R₂ 는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, -N(Z₁)(Z₂) 또는 -Si(Z₃)(Z₄)(Z₅)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ 및 Z₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기이고; n 및 m은 서로 독립적으로 0 또는 1의 정수이다.

<15> 본 발명은, 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기막이 전술한 바와 같은 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

<16> 본 발명을 따르는 화학식 1로 표시되는 화합물은 용해성이 우수할 뿐만 아니라 우수한 발광 특성을 갖는다. 또한, 본 발명을 따르는 화합물을 이용하면 낮은 구동전압, 우수한 효율 및 휘도를 갖는 유기 발광 소자를 얻을 수 있다.

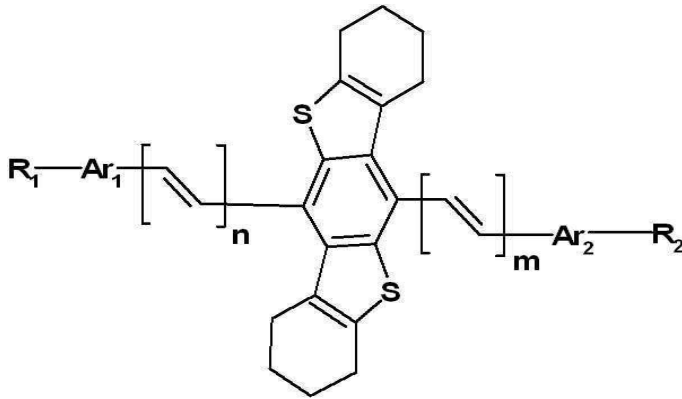
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<17> 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.

<18> 본 명세서에서 유기 발광 화합물은 유기 발광 소자에 사용되는 화합물이라는 의미로서 반드시 발광이 가능한 화합물로 그 범위가 한정되지 않으며, 그 적용 범위도 유기 발광층에 한정되지 않고, 전하 주입층 및 전하 수송층 등 유기 발광 소자를 구성하는 어느 층에나 모두 사용될 수 있다.

<19> 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다:

<20> <화학식 1>



<21>

<22> 상기 식에서, Ar₁ 및 Ar₂ 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴렌기이고; R₁ 및 R₂ 는 서로 독립적으로, 수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, -N(Z₁)(Z₂) 또는 -Si(Z₃)(Z₄)(Z₅)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ 및 Z₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기이고; n 및 m은 서로 독립적으로 0 또는 1의 정수이다.

<23> 상기 화학식 1 중, 상기 융합된 싸이오펜 고리는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 열 안정성(thermal stability), 광화학 안정성(photochemical stability)을 증가시키는 역할을 하고, 상기 치환기인 Ar₁, Ar₂, R₁ 및 R₂는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 용해성 및 아모르퍼스(amorphous) 특성을 증가시켜 필름 형성 능력(film processibility)을 향상시키는 역할을 한다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 발광 소자 중 제1 전극과 제2전극 사이에 개재된 유기막을 이루는 물질로 적합하다. 상기 화학식 1의 화합물은 유기 발광 소자의 유기막, 특히 발광층, 정공주입층 또는 정공수송층에 사용되기 적합하며 호스트 재료뿐만 아니라 도판트 재료로서도 사용된다. 상기 아릴기는 방향족 고리 시스템을 갖는 1가 그룹으로서, 2 이상의 고리 시스템을 포함할 수 있으며, 상기 2 이상의 고리 시스템은 서로 결합 또는 융합된 형태로 존재할 수 있다. 상기 헤테로아릴기는 상기 아릴기 중 하나 이상의 탄소가 N, O, S 및 P로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 치환된 그룹을 가리킨다. 한편, 사이클로알킬기는 고리 시스템을 갖는 알킬기를 가리키며, 상기 헤테로사이클로알킬기는 상기 사이클로알킬기 중 하나 이상의 탄소가 N, O, S 및 P로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 치환된 그룹을 가리킨다. 상기 아릴렌기 및 헤테로아릴렌기는 2가 그룹이라는 점을 제외하고는 상기 아릴기 및 헤테로아릴기와 각각 동일하다.

<24> 상기 아릴렌기, 헤테로아릴렌기, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이클로알킬기 및 헤테로사이클로알킬기가 치환될 경우, 이들의 치환기는, -F; -Cl; -Br; -CN; -NO₂; -OH; 비치환 또는 -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₁-C₅₀알킬기; 비치환 또는 -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₁-C₅₀알콕시기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기, C₁-C₅₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₆-C₅₀아릴기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기, C₁-C₅₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기, C₁-C₅₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기, C₁-C₅₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기 및 -N(Z₉)(Z₁₀)으로 표시되는 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 이 때, 상기 Z₉ 및 Z₁₀은 서로 독립적으로 수소; C₁-C₅₀알킬기; C₆-C₅₀아릴기; 또는 C₁-C₅₀알킬기로 치환된 C₆-C₅₀아릴기일 수 있다.

<25> 보다 구체적으로, Ar₁ 및 Ar₂ 는 서로 독립적으로, 페닐렌기, 톨일렌기, 비페닐렌기, 펜타레닐렌기, 인데닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐레닐렌기, 안트라세닐렌기, 아즈레닐렌기, 헵타레닐렌기, 아세나프틸레닐렌기,

페나레닐렌기, 플루오레닐렌기, 메틸안트릴렌기, 페난트레닐렌기, 트리페닐레닐렌기, 피레닐렌기, 크리스레닐렌기, 에틸-크리스레닐렌기, 피세닐렌기, 페릴레닐렌기, 클로로페릴레닐렌기, 펜타페닐렌기, 펜타세닐렌기, 테트라페닐레닐렌기, 헥사페닐렌기, 헥사세닐렌기, 루비세닐렌기, 코로네닐렌기, 트리나프틸레닐렌기, 헵타페닐렌기, 헵타세닐렌기, 플루오레닐렌기, 피란트레닐렌기, 오바레닐렌기, 카르바졸릴렌기, 티오펜릴렌기, 인돌릴렌기, 푸리닐렌기, 벤즈이미다졸릴렌기, 퀴놀리닐렌기, 벤조티오펜릴렌기, 파라티아지닐렌기, 피롤릴렌기, 피라졸릴렌기, 이미다졸릴렌기, 이미다졸리닐렌기, 옥사졸릴렌기, 티아졸릴렌기, 트리아졸릴렌기, 테트라졸릴렌기, 옥사디아졸릴렌기, 피리디닐렌기, 피리다지닐렌기, 피리미디닐렌기, 피라지닐렌기, 티안트레닐렌기(thianthrenylene), 옥시라닐렌기, 피롤리디닐렌기, 피라졸리디닐렌기, 이미다졸리디닐렌기, 피페리디닐렌기, 피페라지닐렌기, 모르폴리닐렌기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

<26> 본 명세서에 있어서, 상기 "유도체"란 용어는 상기 나열한 그룹들 중 하나 이상의 수소가 전술한 바와 같은 치환기로 치환된 그룹을 가리키는 것이다.

<27> 이 중, 페닐렌기, 나프틸렌기, 및 안트라세닐렌기가 바람직하다.

<28> 또한, 보다 구체적으로, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로, 수소, C_1 - C_{50} 알킬기, C_1 - C_{50} 알콕시기, 페닐기, 톨일기, 비페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 비페닐레닐기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 메틸안트릴기, 페난트레닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리스레닐기, 에틸-크리스레닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 플루오레닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 카르바졸릴기, 티오펜릴기, 인돌릴기, 푸리닐기, 벤즈이미다졸릴기, 퀴놀리닐기, 벤조티오펜릴기, 파라티아지닐기, 피롤릴기, 피라졸릴기, 이미다졸릴기, 이미다졸리닐기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기, 트리아졸릴기, 테트라졸릴기, 옥사디아졸릴기, 피리디닐기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 티안트레닐기(thianthrenyl), 사이클로헥실기, 사이클로헥실기, 옥시라닐기, 피롤리디닐기, 피라졸리디닐기, 이미다졸리디닐기, 피페리디닐기, 피페라지닐기, 모르폴리닐기, 디(C_6 - C_{50} 아릴)아미노기, 디(C_6 - C_{50} 아릴)아미노페닐기, 트리(C_6 - C_{50} 아릴)실릴기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

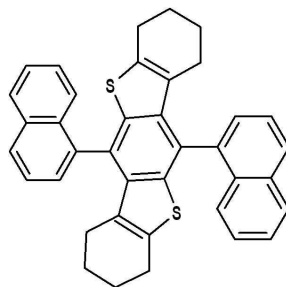
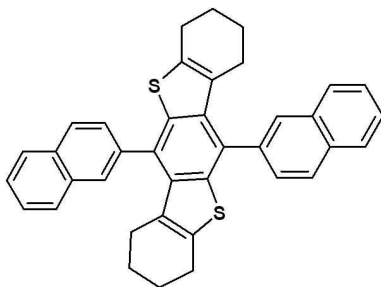
<29> 본 명세서에 있어서, 상기 "유도체"란 용어는 상기 나열한 그룹들 중 하나 이상의 수소가 전술한 바와 같은 치환기로 치환된 그룹을 가리키는 것이다.

<30> 이 중, 수소, 디페닐아미노기, 및 디나프틸아미노기가 바람직하다.

<31> 보다 상세하게 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명의 유기 발광 화합물은 하기 화학식 2 내지 9의 구조를 가질 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다:

<32> <화학식 2>

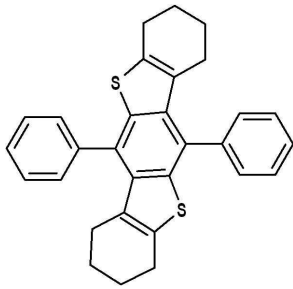
<화학식 3>



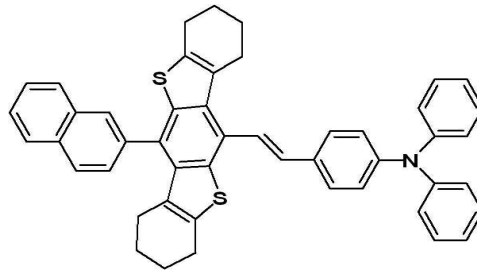
<33>

<34> <화학식 4>

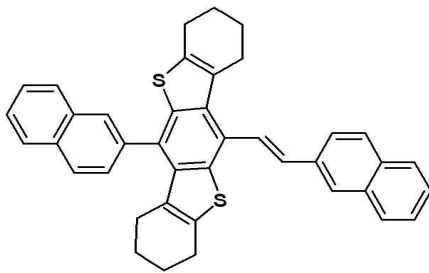
<화학식 5>



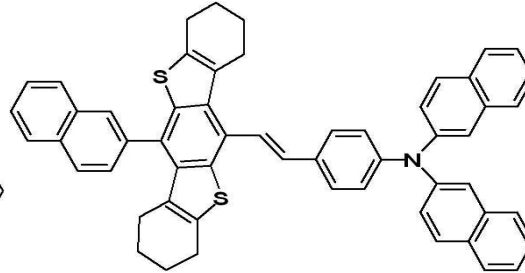
<화학식 6>



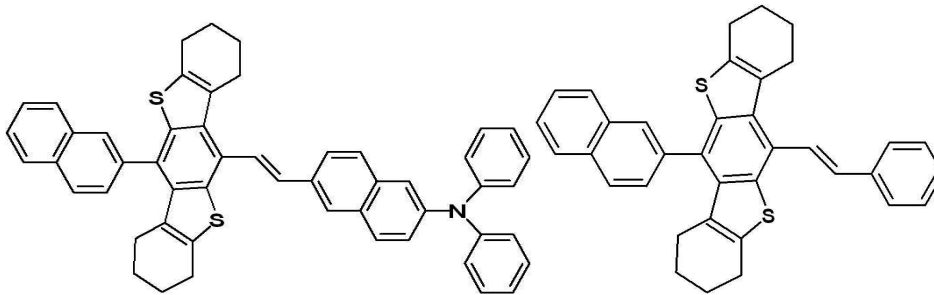
<화학식 7>



<화학식 8>



<화학식 9>



상기 화학식 1로 표시되는 본 발명에 따른 화합물은 통상의 합성 방법을 이용하여 합성될 수 있으며, 상기 화합물의 보다 상세한 합성 경로는 하기 합성예의 반응식을 참조한다.

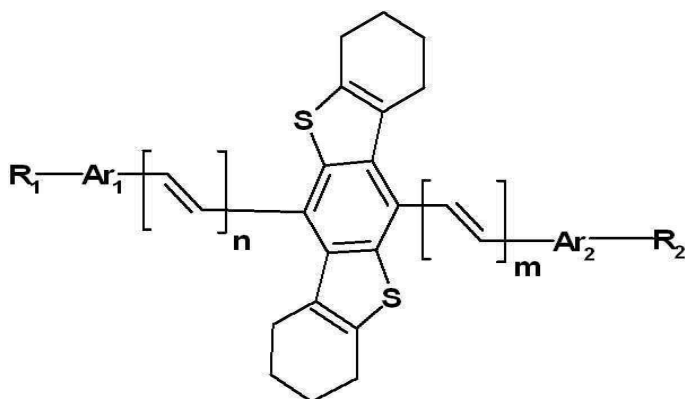
본 발명의 다른 구현예에 따르면,

제1전극;

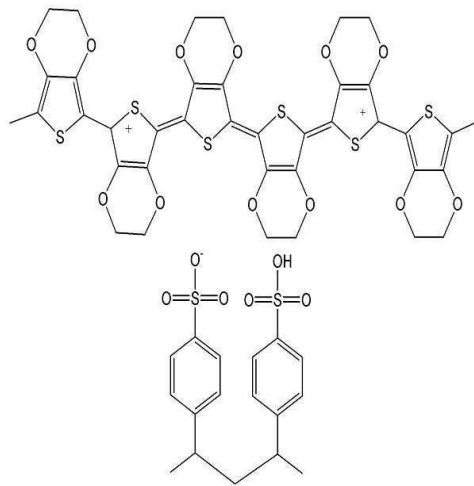
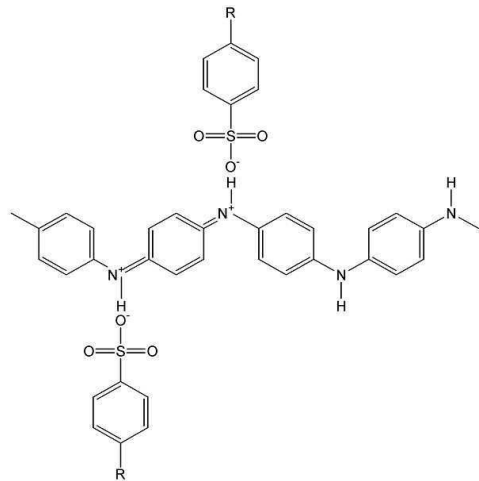
제2전극; 및

상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 유기막이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다:

<화학식 1>



- <47> 상기 식에서, Ar_1 및 Ar_2 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_6-C_{50} 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{50} 헤테로아릴렌기이고; R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50} 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50} 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{50} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{50} 헤테로아릴기, $-N(Z_1)(Z_2)$ 또는 $-Si(Z_3)(Z_4)(Z_5)$ 이고, 상기 Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 및 Z_5 는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{50} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{50} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50} 사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50} 헤테로사이클로알킬기이고; n 및 m 은 서로 독립적으로 0 또는 1의 정수이다. 상기 화학식 1의 화합물은 유기 발광 소자의 유기막, 특히 발광층, 정공주입층 또는 정공수송층에 사용되기 적합하다.
- <48> 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 구조는 매우 다양하다. 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.
- <49> 보다 구체적으로, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 구현에는 도 1a, 1b 및 1c를 참조한다. 도 1a의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖고, 도 1b의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖는다. 또한, 도 1c의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는다. 이 때, 상기 발광층, 정공주입층 및 정공수송층 중 하나 이상은 본 발명을 따르는 화합물을 포함할 수 있다.
- <50> 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 발광층은 적색, 녹색, 청색 또는 백색을 포함하는 인광 또는 형광 도펀트를 포함할 수 있다. 이 중, 상기 인광 도펀트는 Ir, Pt, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb 및 Tm으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 유기금속화합물일 수 있다. 또한, 본 발명에 따르는 화합물은 발광층에서 형광 도펀트로도 사용될 수 있다.
- <51> 이하, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 제조 방법을 도 1c에 도시된 유기 발광 소자를 참조하여, 살펴보기로 한다.
- <52> 먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등에 의해 형성하여 제1전극을 형성한다. 상기 제1전극은 애노드(Anode)일 수 있다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 제1전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다. 다음으로, 상기 제1전극 상부에 진공 증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공주입층(HIL)을 형성할 수 있다.
- <53> 진공증착법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 100 내지 500℃, 진공도 10^{-8} 내지 10^{-3} torr, 증착속도 0.01 내지 100 Å/sec, 막 두께는 통상 100 Å 내지 1 μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- <54> 스펀코팅법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80℃ 내지 200℃의 온도 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- <55> 상기 정공주입층 물질은 전술한 바와 같은 화학식 1을 갖는 화합물일 수 있다. 또는, 예를 들어, 미국특허 제 4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 Advanced Material, 6, p.677(1994)에 기재되어 있는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB, 용해성이 있는 전도성 고분자인 Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid: 폴리아닐린/도데실벤젠설폰산) 또는 PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate): 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설폰네이트)), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid: 폴리아닐린/캄페르설폰산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate): 폴리아닐린/폴리(4-스티렌설폰네이트)) 등과 같은 공지된 정공주입 물질을 사용할 수 있다.



<56>

<57>

Pani/DBSA

PEDOT/PSS

<58>

상기 정공주입층의 두께는 약 100Å 내지 10000Å, 바람직하게는 100Å 내지 1000Å일 수 있다. 상기 정공주입층의 두께가 100Å 미만인 경우, 정공주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공주입층의 두께가 10000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다. 다음으로 상기 정공주입층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의하여 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

<59>

상기 정공수송층 물질은 전술한 바와 같은 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다. 또는, 예를 들어, N-페닐카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등의 카르바졸 유도체, N,N'-디페닐-N,N'-디(3-톨릴)-벤지딘(TPD), N,N'-디페닐-N,N'-디(1-나프틸)-벤지딘(α -NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체 등과 같은 공지된 정공수송 물질을 사용할 수 있다.

<60>

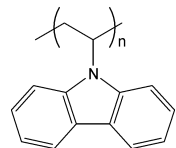
상기 정공수송층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 정공수송층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

<61>

다음으로 상기 정공수송층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

<62>

상기 발광층은 전술한 바와 같이 본 발명을 따르는 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다. 이 때, 화학식 1의 화합물에 적합한 공지의 호스트 재료와 함께 사용될 수 있거나, 공지의 도펀트 재료와 함께 사용될 수 있다. 상기 화학식 1의 화합물을 단독으로 사용하는 것도 가능하다. 호스트 재료의 경우, 예를 들면, ADN(9,10-di(2-naphthyl)anthracene), Alq3 또는 CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 또는 PVK(폴리(n-비닐카바졸)) 등을 사용할 수 있다.



<63>

<64>

PVK

<65>

도펀트 재료의 경우, 형광 도펀트로서는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102, IDE105 및 하야시바라사에서 구입 가능한 C545T 등을 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로서는 적색 인광 도펀트 PtOEP, UDC사의 RD 61, 녹색 인광 도펀트 Ir(PPy)3(PPy=2-phenylpyridine), 청색 인광 도펀트인 F2Irpic, UDC사의 적색 인광 도펀트 RD 61 등을 사용할 수 있다.

<66>

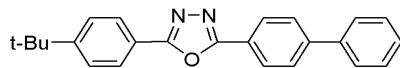
도핑 농도는 특별히 제한 되지 않으나 통상적으로 호스트100 중량부를 기준으로 하여 상기 도펀트의 함량은

0.01 ~ 15 중량부이다.

<67> 상기 발광층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 발광층의 두께가 100Å 미만인 경우, 발광 특성이 저하될 수 있으며, 상기 발광층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다. 발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자 수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여, 상기 발광층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 정공저지층(HBL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 정공저지층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 사용가능한 공지의 정공저지재료, 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, BCP 등을 들 수 있다.

<68> 상기 정공저지층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 300Å일 수 있다. 상기 정공저지층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공저지 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공저지층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다. 상기 정공저지층이 생략되면 도 1b의 구조가 된다.

<69> 다음으로 전자수송층(ETL)을 진공증착법, 또는 스핀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성한다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 전자수송층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq3), TAZ, Balq 등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있다.



<70>

<71> TAZ

<72> 상기 전자수송층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 500Å일 수 있다. 상기 전자수송층의 두께가 100Å 미만인 경우, 전자수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다. 또한 전자수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다.

<73> 전자 주입층으로서 LiF, NaCl, CsF, Li2O, BaO 등과 같은 전자주입층 형성 재료로서 공지된 임의의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자주입층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

<74> 상기 전자주입층의 두께는 약 1Å 내지 100Å, 바람직하게는 5Å 내지 50Å일 수 있다. 상기 전자주입층의 두께가 1Å 미만인 경우, 전자주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자주입층의 두께가 100Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

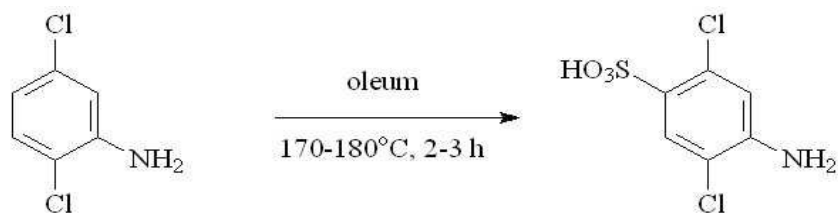
<75> 마지막으로 전자주입층 상부에 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법을 이용하여 제2전극을 형성할 수 있다. 상기 제2전극은 캐소드(Cathode)로 사용될 수 있다. 상기 제2전극 형성용 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등을 들 수 있다. 또한 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다. 이하에서, 본 발명의 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 합성에 및 실시예로 한정되는 것은 아니다.

<76> 이하의 합성에 및 실시예에서 특정 화학식으로 표시되는 화합물은 그 화학식의 번호에 의해 기재된다. 예를 들어, 화학식 5로 표시되는 화합물은 화합물 5로 기재된다. 합성된 모든 화합물은 1H-NMR 및 Mass Spectrometer를 이용하여 그 구조를 확인하였다.

<77> 합성예 1

<78> 하기 반응식 1 내지 11의 반응 경로에 따라 화학식 2로 표현되는 화합물 2를 합성하였다:

<79> <반응식 1>



(2a, 중간체 A)

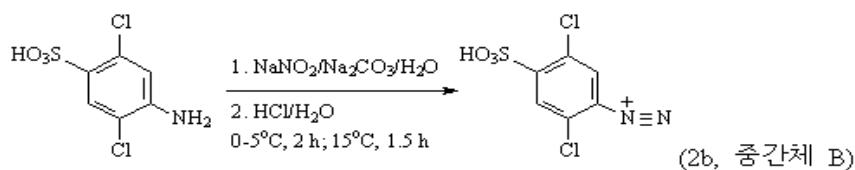
화합물 2a (중간체 A : 4-amino-2,5-dichlorobenzenesulfonic acid)의 합성

차갑게 식힌 황산이 들어있는 플라스크($-5\sim 0^{\circ}\text{C}$)에 발연 황산(Oleum) (35 ml, 67.0 g) (up to 24% SO_3)을 가했다. 같은 온도에서 2,5-디클로로아닐린 (20.0 g, 0.12 mmol)을 20~30 분에 걸쳐, 서서히 가했다. 이 혼합물을 오일조(oil bath)($170\sim 180^{\circ}\text{C}$)에서 2~3시간 동안 반응시켰다. TLC 체크를 하면서, 반응물이 사라질 때까지 반응시켰다. 상기 반응의 결과물을 상온으로 냉각하고, 얼음 위에(100 g) 부어 침전물을 얻었다. 침전물을 여과하고, 차가운 물로 씻은 다음, 뜨거운 물($90\sim 95^{\circ}\text{C}$)에 녹인 후 여과하였다. 다시 냉각한 후, 얻어진 담갈색의 결정물을 여과 후 건조하여 24.69 g의 4-아미노-2,5-디클로로벤젠술포산(85%, 4-amino-2,5-dichlorobenzenesulfonic acid, m.p. $> 290^{\circ}\text{C}$)을 얻었다.

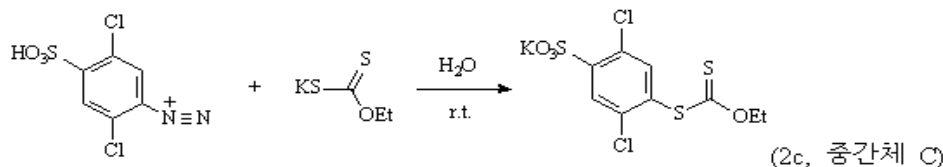
^1H NMR (400.13 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : 7.86 s (1H), 7.17 br s (3H, NH_2 , OH), 6.80 s (1H).

Found, %: C, 29.54; H, 1.96; N, 5.73; Cl, 28.79; S, 13.34. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_3\text{S}$. Calcd., %: C, 29.77; H, 2.08; N, 5.79; Cl, 29.29; S, 13.24.

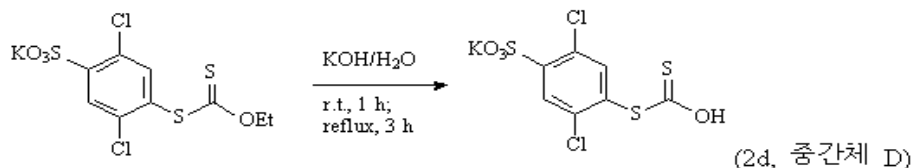
<반응식 2>



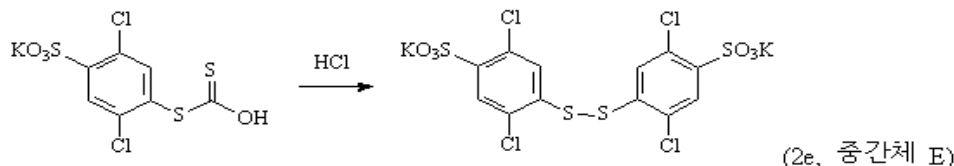
(2b, 중간체 B)



(2c, 중간체 C)



(2d, 중간체 D)



(2e, 중간체 E)

화합물 2e (중간체 E : dipotassium salt 2,2',5,5'-tetrachlorodiphenyldisulfide-4,4'-disulfonic acid)의 합성

4-아미노-2,5-디클로로벤젠술포산 (6.05 g, 0.025 mol)을 가열하여 0.25N 탄산나트륨(sodium carbonate) 수용액 (100 ml)에 녹인 후, 상온에서 저어주며 냉각하였다. 이어서, 1N 아질산나트륨(sodium nitrite) 수용액 (25 ml)을 한 시간 동안 천천히 가하였다. 이 용액을 천천히 저어주면서 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ 를 유지하며, 농축 염산 (20 ml) 및 얼음(20 ml)의 혼합물에 가하였다. 온도가 천천히(1.5 h) 15°C 까지 올라가면, 용해도가 떨어진 디아조(diazo)

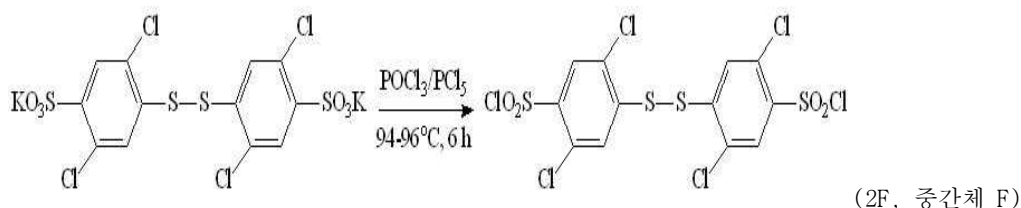
화합물(화합물 2b, 중간체 B)을 분리하였다. 여과 후 얼음물로 세정하여, 얼음물 서스펜션을 얻었다(10ml). 상기 2,5-디클로로-4-디아조벤젠설폰산 (2,5-dichloro-4-diazobenzenesulfonic acid) 서스펜션(10 ml)에, 포타슘 에틸 잔테이트(potassium ethyl xanthate) 수용액(4.0 g in 40 ml H₂O)을 서서히 저으면서 가하고, 상온에서 6-7시간 저어주어, 2,5-디클로로-4-[(에톡시카르보티오일)설페닐]벤젠설폰산의 포타슘염(화합물 2c, 중간체 C, potassium salt 2,5-dichloro-4-[(ethoxycarbothioyl)sulfanyl]benzenesulfonic acid) 용액을 제조하였다.

<89> 상기 용액에 수산화칼륨(potassium hydroxide) (10 g)을 천천히 첨가하고(1h, room temperature), 3시간 동안 환류시켜 화합물 2d, 중간체 D를 얻었다. 냉각 후, 진한 염산 (~15 ml)으로 pH 6-7 까지, 잘 저으면서 상기 중간체 D를 산화시켰다. 산화된 결과물인 2,2',5,5'-테트라클로로디페닐설파이드-4,4'-디설폰산의 디포타슘염(화합물 2e, 중간체 E, Dipotassium salt 2,2',5,5'-tetrachlorodiphenyldisulfide-4,4'-disulfonic acid)을 여과해내고, 얼음물 (10-15 ml)로 세정하였다. 물층의 반은 증발시킨 후, 다시 여과하였다. 뜨거운 물 (90-95°C)에 녹이고, 다시 여과하였다. 상온으로 식히면, 담황색의 고체가 얻어지고, 건조 후 1.21g의 2,2',5,5'-테트라클로로디페닐설파이드-4,4'-디설폰산의 디포타슘염을 얻었다. 수용액 층의 반을 증발시키고, 여과 및 건조하여 추가적으로 0.35 g의 2,2',5,5'-테트라클로로디페닐설파이드-4,4'-디설폰산의 디포타슘염을 얻었다(수율 1.56 g (21%), 연노란색 분말(light-yellow powder)).

<90> IR spectrum (KBr, cm⁻¹): 3093, 1635, 1594, 1462, 1382, 1242, 1197 broad, 1128, 1081, 1042, 893, 754, 692, 659, 611, 583, 544, 511, 445.

<91> Found, %: C, 24.61; H, 0.87; Cl, 24.57; S, 21.92. C₁₂H₄Cl₄K₂O₆S₄. Calcd., %: C, 24.33; H, 0.68; Cl, 23.94; S, 21.65; K, 13.20.

<92> <반응식 3>



<94> 화합물 2f (중간체 F, 2,2',5,5'-tetrachlorodiphenyldisulfide-4,4'-disulfon chloride)의 합성

<95> 2,2',5,5'-테트라클로로디페닐설파이드-4,4'-디설폰산의 디포타슘염(Dipotassium salt of 2,2',5,5'-tetrachlorodiphenyldisulphide-4,4'-disulphonic acid) (6.5 g, 0.007 mol)을 POCl₃ (8.9 ml, 0.097 mol)과 PCl₅ (1.48 g, 0.011 mol)에 첨가하고 섞어, 94-96°C에서 6 시간 반응하였다. 얼음물에 부어서, 8-10시간 동안 저어주었다. 침전물을 여과 및, 건조하여 3.82 g (63%)의 2,2',5,5'-테트라클로로디페닐디설파이드-4,4'-디설폰 클로라이드(화합물 2f, 중간체 F, 2,2',5,5'-tetrachlorodiphenyldisulfide-4,4'-disulfon chloride, m.p. 196°C)를 얻었다. ¹H NMR (DMSO-d₆, , ppm): 8.32 s (2H, Ph).

<96> Found, %: C, 26.50; H, 0.62; Cl, 38.19; S, 23.52. C₁₂H₄Cl₄O₄S₄. Calcd., %: C, 26.06; H, 0.73; Cl, 38.46; S, 23.18.

<97> <반응식 4>



<99> 화합물 2g (중간체 G, 2,5-dichlorobenzene-1,4-dithiol)의 합성

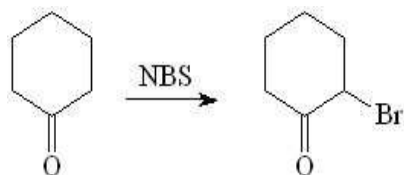
<100> 2,2',5,5'-테트라클로로디페닐디설파이드-4,4'-디설폰 클로라이드 (2,2',5,5'-tetrachlorodiphenyldisulfide-4,4'-disulfon chloride) (1.75 g, 0.003 mol) 및 아연 분말(zinc dust) (7.5 g, 0.115 mol)을 에탄올(30 ml

1)에 넣고 가열하면서, 진한 염산(10 ml)을 2 시간에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 투명한 알칼리 수용액이 생길 때까지 3시간 정도 가열하였다. 여과 후, 뜨거운 알코올(30 ml)과 염산(3 ml)로 3번 세정하고, 얼음물로 희석하여(1:4 v/v), 1시간 동안 방치하였다. 여과 후 얻어진 2,5-디클로로벤젠-1,4-디티올(2,5-dichlorobenzene-1,4-dithiol)을 진공 건조하여, 담회색의 고체 0.97 g (76%, m.p. 114-116°C)를 얻었다.

<101> ^1H NMR (CDCl_3 , , ppm): 7.35 s (2H, Ph), 3.85 s (2H, SH).

<102> Found, %: C, 34.02; H, 1.68; Cl, 33.51; S, 30.09. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{S}_2$. Calcd., %: C, 34.13; H, 1.91; Cl, 33.59; S, 30.37.

<103> <반응식 5>



<104> (2h, 중간체 H)

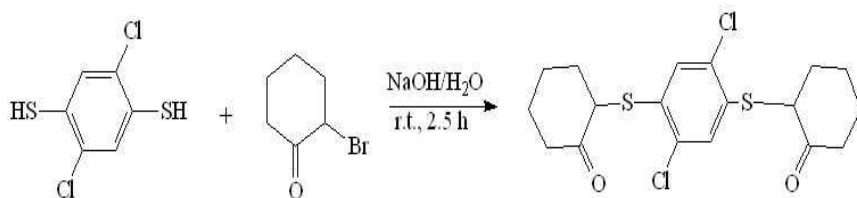
<105> 화합물 2h의 합성(중간체 H, 중간체 2-bromocyclohexanone)의 합성

<106> 시클로헥사논(cyclohexanone) (5.0 g, 0.051 mol)과 N-브로모석신이미드(N-bromosuccinimide) (9.52 g, 0.053 mol)의 용액(50 ml dry diethyl ether)에 NH_4OAc (ammonium acetate) (0.393 g, 0.005 mol)을 첨가하고, 1시간 동안 15-18°C에서 저어주었다. 물, 희석한 염산으로 순서대로 세정하고, 다시 물로 씻어준 후, MgSO_4 를 사용하여, 건조시켰다. 에테르를 제거한 후, 5.50 g (61%)의 2-브로모시클로헥사논을 얻었다.

<107> ^1H NMR (CDCl_3 , , ppm): 4.43 t (1H, $J = 5.5$ Hz, HCB), 2.96 m (1H), 2.34-2.28 m (2H), 2.20 m (1H), 2.05-1.92 m (2H), 1.85-1.69 m (2H).

<108> Found, %: C, 40.83; H, 5.11; Br, 44.86. $\text{C}_6\text{H}_9\text{BrO}$. Calcd., %: C, 40.71; H, 5.12; Br, 45.13.

<109> <반응식 6>



<110> (2i, 중간체 I)

<111> 화합물 2i (중간체 I, 2-(2,5-dichloro-4-[(2-oxocyclohexyl)sulfanyl]phenyl-sulfanyl)cyclohexanone)의 합성

<112> 10% 수산화나트륨 수용액 (9 ml)에 2,5-디클로로벤젠-1,4-디티올 (2.2 g, 0.010 mol)을 녹인 후, 2-브로모시클로헥사논(3.83 g, 0.022 mol)을 30분에 걸쳐 가하였다. 용액을 2시간 동안 저어준 후, 물(15 ml)로 희석하고, 침전물을 여과한 후, 다시 물로 세정하고 건조하여, 2-(2,5-디클로로-4-[(2-옥소시클로헥실)설퍼닐]페닐설퍼닐)시클로헥사논(2-(2,5-Dichloro-4-[(2-oxocyclohexyl)sulfanyl]phenylsulfanyl)cyclohexanone) (3.06 g, 76%, m.p. 191-192°C)을 얻었다. ^1H NMR (CDCl_3 , , ppm): 7.42 s (2H, Ph), 3.88 m (2H, SCH), 2.88 m (2H), 2.32-2.24 m (6H), 2.09 m (2H), 1.92 m (4H), 1.73 m (2H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , , ppm): 139.3 (C-4a, C-10-a), 138.0 (C-5a, C-11a), 133.0 (C-6a, C-12a), 129.9 (C-1a, C-7a), 119.9 (C-6, C-12), 27.1 (CH_2 -4, CH_2 -10), 26.5 (CH_2 -1, CH_2 -7), 22.6 (CH_2 -2,3, CH_2 -8,9).

<113> Found, %: C, 53.36; H, 5.07; Cl, 17.21; S, 15.61. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}_2$. Calcd., %: C, 53.60; H, 5.00; Cl, 17.58;

S, 15.90.

<114> <반응식 7>

<115> (2j, 중간체 J)

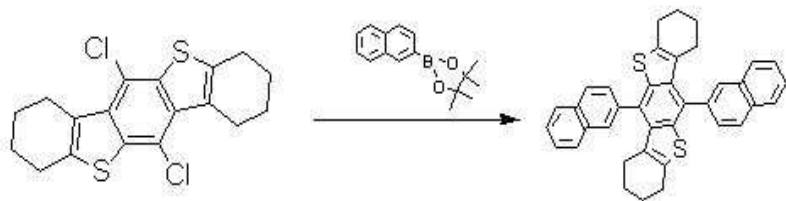
<116> 화합물 2j (중간체 J, 6,12-dichloro-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydrobenzo[b][1]benzo-thieno[2,3-f][1]benzothiophene)의 합성

<117> 2-(2,5-디클로로-4-[(2-옥소시클로헥실)설페닐]페닐설페닐)시클로헥사논(2-(2,5-dichloro-4-[(2-oxocyclohexyl)sulfanyl]phenyl-sulfanyl)cyclohexanone) (1.70 g, 0.004 mol), P_2O_5 (12.0 g, 0.085 mol), H_3PO_4 (7.5 ml), 및 클로로벤젠 (14 ml)의 혼합물을 4시간 동안 환류 반응시켰다. 생성물을 벤젠으로 추출하고, 여과하였다. 용매를 제거하여, 6,12-디클로로-1,2,3,4,-7,8,9,10-옥타하이드로벤조[b][1]벤조티에노[2,3-f][1]벤조티오펜(6,12-dichloro-1,2,3,4,-7,8,9,10-octahydrobenzo[b][1]benzothieno[2,3-f][1]benzothiophene)을 얻고, 클로로포름으로 세정한 후, 건조하여 0.79 g (54%)의 6,12-디클로로-1,2,3,4,-7,8,9,10-옥타하이드로벤조[b][1]벤조티에노[2,3-f][1]벤조티오펜(m.p. 272-273°C)를 얻었다. 6,12-디클로로-1,2,3,4,-7,8,9,10-옥타하이드로벤조[b][1]벤조티에노[2,3-f][1]벤조티오펜은 노란색 결정으로서, 벤젠, DMSO, chloroform등에 잘 녹는다.

<118> 1H NMR ($CDCl_3$, , ppm): 3.19 m (2H), 2.85 m (2H), 1.88 m (4H); ^{13}C NMR ($DMSO-d_6$, , ppm): 139.2, 133.0, 129.8, 29.8, 27.0, 26.4, 22.6.

<119> IR (KBr, cm^{-1}): 2934, 2853, 2827, 1568, 1453, 1441, 1357, 1343, 1291, 1131, 1028, 1005, 825, 815, 715, 675. Found, %: C, 58.36; H, 5.07; Cl, 18.80; S, 16.89. $C_{10}H_{16}Cl_2S_2$. Calcd., %: C, 58.85; H, 4.39; Cl, 19.30; S, 17.45.

<120> <반응식 8>



(화합물 2, 화학식2)

<121>

<122> 화합물2의 합성

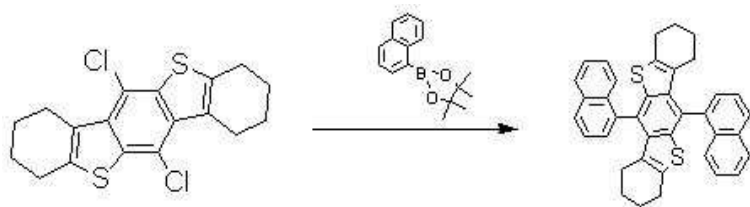
<123> 6,12-디클로로-1,2,3,4,-7,8,9,10-옥타하이드로벤조[b][1]벤조티에노[2,3-f][1]벤조티오펜(3.67 g, 10 mmol), 4,4,5,5-테트라메틸-2-(나프탈렌-2-일)-1,3,2-디옥사보로란(dioxaborolane) (5.59g, 22mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐[0] (tetrakis(triphenylphosphine)palladium[0]) (2.5 g, 2.2 mmol)를 THF (150 mL)에 녹이고 탄산나트륨 (sodium carbonate) 수용액(144 mL, 50 mmol)을 넣은 후 24 시간 환류시켰다. 환류 후 메틸렌 클로라이드 (methylene chloride)를 이용하여 추출하고 컬럼크로마토그래피를 통하여 6,12-디나프틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로벤조[b][1]벤조티에노[2,3-f][1]벤조티오펜(6,12-Dinaphthyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydrobenzo[b][1]benzothieno[2,3-f][1]benzo-thiophene)(1.98 g, 36%)를 얻었다.

<124> 1H NMR ($CDCl_3$, , ppm): 3.20 m (2H), 2.82 m (2H), 1.89 m (4H), 7.60 m (3H), 7.69 m (1H), 7.76 m (1H), 8.05m (1H), 8.14 m (1H)

<125> 합성예 2

<126> 하기 반응식 12의 반응 경로에 따라 화학식 3으로 표현되는 화합물 3을 합성하였다:

<127> <반응식 9>



(화합물3, 화학식3)

<129> 화합물3 의 합성

<130> 6,12-Dichloro-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydrobenzo[b][1]benzothieno[2,3-f][1]benzo-thiophene (3.67 g, 10 mmol), 4,4,5,5-tetramethyl-2-(naphthalen-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane (5.59g, 22mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐[0] (tetrakis(triphenylphosphine)palladium[0]) (2.5 g, 2.2 mmol)를 THF (150 mL)에 녹이고 탄산나트륨 (sodium carbonate) 수용액(144 mL, 50 mmol)을 넣은 후 24 시간 환류시킨다. 환류 후 메틸렌클로라이드 (methylene chloride)를 이용하여 추출하고 관 크로마토그래피 (column chromatography)를 통하여 6,12-Dinaphthyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydrobenzo[b][1]benzothieno[2,3-f][1]benzo-thiophene (1.76 g, 32%)를 얻었다. ¹H NMR (CDCl₃, , ppm): 3.21 m (2H), 2.80 m (2H), 1.90 m (4H), 7.33 m (1H), 7.50 m (1H), 7.62 m (2H), 7.70 m (1H), 8.40m (1H), 8.54 m (1H)

<131> 평가예 1 : 화합물의 발광 특성 평가(용액 상태)

<132> 화합물의 UV 흡수 스펙트럼 및 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 평가함으로써, 각 화합물의 발광 특성을 평가하였다. 먼저, 화합물 2 및 3을 톨루엔에 10⁻² mM의 농도로 각각 희석시켜, 시마즈 유브이-350 스펙트로메터 (Shimadzu UV-350 Spectrometer)를 이용하여, UV 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 한편, 화합물 2 및 3을 톨루엔에 10⁻³ mM 농도로 각각 희석시켜, 제논(Xenon) 램프가 장착되어 있는 ISC PC1 스펙트로플로로메터 (Spectrofluorometer)를 이용하여, PL(Photoluminescence) 스펙트럼을 측정하였다.

<133> 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

<표 2>

화합물 No.	최대 흡수 파장 [nm]	최대 PL 파장[nm]
2	390	425
3	388	422

<136> 이로써, 본 발명을 따르는 화합물은 유기 발광 소자에 적용되기 적합한 발광 특성을 가짐을 확인할 수 있다.

<137> 실시예 1

<138> 화합물 2를 발광층 재료로 사용하여, 다음과 같은 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제작하였다: ITO//HIL(60nm)//HTL(30nm)//EML(35nm)//ETL(25nm)// LiF(0.6nm)//Al(150nm).

<139> 애노드는 15Ω/cm² (1000Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 아세톤 이소프로필 알콜과 순수물 속에서 각 15분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 ITO 애노드 상부에, 정공 주입층 재료로서 MTDATA를 증착 속도 1Å/sec로 진공 증착하여 60nm의 두께의 정공 주입층을 형성한 다음, α-NPD를 증착 속도 1Å/sec로 진공 증착하여 30nm 두께의 정공 수송층을 형성한 후, 상기 정공 수송층 상부에 화합물 2를 1Å/sec로 진공 증착하여 35nm 두께의 발광층을 형성하였다. 이후, 상기 발광층 상부에 Alq3를 진공 증착하여 25nm 두께의 전자 수송층을 형성한 다음, 상기 전자 수송층 상부에 LiF 0.6nm(전자주입층)과 Al 150nm(캐소드)을 순차적으로 진공 증착하여, 도 1b에 도시된 바와 같은 유기 발광 소자를 제조하였다. 이를 샘플 1이라 한다.

<140> 실시예 2

<141> 실시예 1 중, 발광층 재료로서 화합물 2만 사용하는 것 대신, 발광층 중 호스트로서 화합물 2를 사용하고 도펀트(도핑 농도 5wt%)로서 DPAVB(4,4'-비스[2, {4-(N,N-디페닐아미노)페닐}비닐]비페닐)를 함께 사용하였다는 점을 제외하고는, 상기 실시예 1의 유기 발광 소자의 제조 방법과 동일한 방법을 이용하여 유기 발광 소자를 제

작하였다. 이를 샘플 2라 한다. 이 때, 화합물 2(호스트)와 DPAVBi(도펀트)를 각각 증착 속도 1Å/sec과 0.05 Å/sec의 속도로 증착하였다. 이를 샘플 2라 한다.

<142> 비교예 1

<143> 실시예 2 중, 발광층 중 호스트로서 화합물 2를 사용하고 도펀트(도핑 농도 5wt%)로서 DPAVBi를 사용하는 것 대신, 발광층 중 호스트로서 ADN (9, 10-dinaphthylanthracene)을 사용하고 도펀트(도핑 농도 5wt%)로서 DPAVBi를 사용하였다는 점을 제외하고는, 상기 실시예 2의 유기 발광 소자의 제조 방법과 동일한 방법을 이용하여 유기 발광 소자를 제작하였다. 이를 샘플 A라 한다.

<144> 평가예 2

<145> 샘플 1 내지 2 및 샘플 A에 대하여, PR650 (Spectroscan) Source Measurement Unit.를 이용하여 구동전압, 전력, 휘도 및 색좌표를 각각 평가하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다:<표 2>

<146>

	Turn on /Op.V@1000nit	Im/W@1000nit (max@V)	Cd/A@1000nit (max@V)	CIE @1000nit
비교예 1	3.5V/6.3V	3.79 (4.71@4.5V)	7.60 (7.85@7.4V)0.15, 0.27	
실시예 1	3.7V/7.3V	0.52 (0.65@5.4V)	1.21 (1.21@7.6V)	0.14, 0.13
실시예 2	3.4V/6.5V	3.06 (4.52@3.8V)	6.34 (6.52@7.4V)	0.14, 0.26

<147> 상기 표 2로부터 본 발명을 따르는 샘플 1 내지 2는 우수한 전기적 특성을 갖는 것을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

<148> 도 1a 내지 1c는 각각, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 일 구현예의 구조를 간략하게 나타낸 단면도이다.

도면

도면1a

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공주입층
제1전극

도면1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

도면1c

제2전극
전자주입층
전자수송층
정공저지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

专利名称(译)	有机发光化合物和具有该有机发光化合物的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020090128889A	公开(公告)日	2009-12-16
申请号	KR1020080054864	申请日	2008-06-11
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
[标]发明人	CHOI BYOUNG KI 최병기 KWON O HYUN 권오현 KIM MYEONG SUK 김명숙 SHIN DONG WOO 신동우 KIM YU JIN 김유진 TROFIMOV BORIS A 트로피모프보리스에이		
发明人	최병기 권오현 김명숙 신동우 김유진 트로피모프보리스에이.		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1092 H01L51/0074 H01L51/50		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及下述化学式1所示的有机发光化合物及包含其的有机发光装置：003c# 化学式10 03e# 化学式1中，Ar 1，Ar 2，R 1，R 2，n和m指的是本发明的细节。如果使用该化合物，则驱动电压低，并且可以获得具有亮度的优异效率和有机发光装置。有机发光器件。

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공주입층
제1전극