

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) 。 Int. Cl.⁷
C09K 11/06(11) 공개번호 10-2005-0042734
(43) 공개일자 2005년05월10일(21) 출원번호 10-2004-0088908
(22) 출원일자 2004년11월03일

(30) 우선권주장 1020030077707 2003년11월04일 대한민국(KR)

(71) 출원인 주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의도동 20
(72) 발명자 배재순
대전 유성구 전민동 엑스포아파트 106동 305호
강민수
대전 유성구 송강동 한마을아파트 114-1407(74) 대리인 김성기
함현경

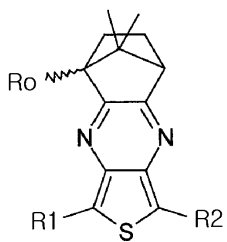
심사청구 : 있음

(54) 유기 발광 소자의 유기물층에 사용가능한 신규 화합물

요약

본 발명은 하기 화학식 1의 발광 물질을 제공한다:

[화학식 1]

상기 식에 있어서, R₀, R₁ 및 R₂은 명세서에서 정의된 바와 같다.

또한, 본 발명은 제1 전극, 1층 이상으로 이루어진 유기물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 적어도 한 층은 상기 화학식 1의 화합물 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자를 제공한다. 본 발명의 유기 발광 소자는 효율, 수명, 열적 안정성 등에서 우수한 특성을 나타낸다.

대표도

도 1

색인어

유기 발광 소자, 발광 호스트, 도판트, 효율, 수명

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 내지 5는 본 발명에서 이용될 수 있는 일반적인 유기 발광 소자의 구조를 예시한 단면도이다.

[도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명]

1 기판 2 양극

3 정공 주입층 4 정공 수송층

5 유기 발광층 6 전자 수송층

7 음극

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 발광 소자의 유기물층에 사용가능한 신규 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 변환시켜주는 현상을 말한다. 구체적으로, 양극과 음극 사이에 유기물층을 위치시켰을 때 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층에 주입되게 된다. 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되고, 이 엑시톤이 다시 바닥 상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.

상기 유기물층은 일반적으로 유기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많다. 높은 발광효율을 얻기 위해서는 두 개의 전극에서 제공되는 정공과 전자의 주입량이 비슷해야 한다. 그러나, 하나의 유기 물질 내에서는 정공과 전자의 이동도 차이가 크다. 따라서, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층을 각각 별도로 형성하여, 정공과 전자가 발광층으로 효과적으로 전달될 수 있게 함으로써, 정공과 전자의 밀도가 균형을 이루게 하여, 발광 효율을 높일 수 있다.

상기와 같은 유기 발광 소자에 사용되는 발광 재료는 단일항 여기 상태에서 유래되는 형광 재료와 삼중항 여기자에서 유래되는 인광 재료로 나뉘어 있다. 또한, 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료와 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료로 구분할 수 있다. 발광층을 구성하고 있는 유기 물질이 어떤 것이냐에 따라 유기 발광 소자에서 나오는 빛의 색깔은 달라지게 되며, 적색, 녹색 및 청색을 내는 각각의 유기 물질을 이용하여 풀 칼라(full color)를 구현할 수 있다.

색 순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위해 호스트/도판트 계를 많이 사용한다. 그 원리는 발광층을 형성하는 호스트 보다 에너지 대역 간극이 작은 도판트를 발광층에 소량 혼합하면, 호스트에서 발생한 엑시톤이 도판트로 수송되어 효율이 높은 빛을 내는 것이다. 이 때 호스트의 파장이 도판트의 파장대로 이동하므로, 이용하는 도판트의 종류에 따라 원하는 파장을 빛을 얻을 수 있다.

발광 물질 중 적색 발광 재료는 본질적으로 낮은 에너지 효율, 고농도시 확장된 파이전자를 통한 분자간 상호작용에 의한 발광감쇄(quenching) 효과 및 넓은 발광 대역으로 인한 색 순도의 저하 등의 단점을 갖고 있다. 이와 같은 적색 발광 재료의 단점은 풀 칼라(full color) 유기 발광 소자의 실용화에 가장 큰 문제점으로 지적되어 왔다. 상기와 같은 문제점으로 인하여, 적색 발광 재료가 단독으로 사용되기 보다는 전술한 바와 같이 호스트 물질에서부터 도판트인 적색 발광 물질로의 에너지 전이를 이용함으로써 효율과 색 순도를 개선하는 방법이 사용되고 있다.

그러나, 호스트/도판트계 발광소자는 호스트에 의한 발광이 일어나거나 높은 전압에서 도판트의 트랩핑(trapping)이 발생하여 색순도(color purity)가 저하되는 경향이 있다. 이와 같은 현상은 호스트로부터 에너지 전이가 잘 이루어지지 않기 때문이다.

하마다(Hamada) 등의 문헌[Applied Phys.Lett, 75, 1682(1999)]에는 발광층에 2종 이상의 도판트를 포함하는 유기 전계발광 소자를 제작함으로써 상기와 같은 발광 효율 및 색순도의 개선 문제를 해결할 수 있다고 보고되어 있다. 그러나, 소자의 실질적인 생산에 있어서 호스트 물질과 2종의 도판트 물질을 동시에 증착한다는 것은 매우 힘든 과정이다. 그리고, 1종의 도판트를 사용한 경우나 2종 이상의 도판트를 사용한 경우에는 모두 전류 밀도가 증가함에 따라 빛의 파장이 오렌지색 대로 이동하였다.

당 기술 분야에서는 발광 효율과 색순도가 높은 발광 물질에 대한 개발이 계속 요구되고 있다.

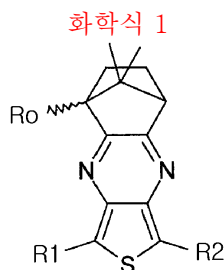
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명자들은 분자간 상호작용에 의해 발생하는 문제점을 해결할 수 있는 발광 재료를 분자 설계하고자 하였다. 이를 위해 캠퍼퀴논으로부터 유래된, 입체적으로 큰 시클로알킬기를 주요 발광 부분인 티오펜피라진 분자 골격에 도입하고, 또 상기 캠퍼퀴논 유래의 시클로알킬기에 치환기(R_0)를 도입하여 키랄성(chirality) 탄소를 갖는 시클로알킬기를 형성시킴으로

써, 상기 발광 재료를 비대칭화합물, 예컨대 광학거울이성질체로 제조하였다. 상기 발광 재료를 유기물층에 광학 거울이성질체 또는 라세미체로 도입시킴으로써 화합물들간의 상호 작용을 최대한 감소시킬 수 있었다. 결국 화합물들간의 상호작용 감소로 발광감쇄효과가 작으며 색순도가 높은 발광색을 효율적으로 낼 수 있을 뿐만 아니라, 유기 발광 소자에 사용되는 경우 소자의 수명, 효율, 열적 안정성을 향상시키고 저전압 구동을 가능하게 하는 화합물을 제공할 수 있었다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 하기 화학식 1의 화합물을 제공한다.



상기 화학식 1에 있어서,

R_0 은 탄소수 1 내지 6개의 저급 알킬기이고;

R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 수소; 방향족 화합물 및 이의 유도체; 5각형 또는 6각형의 헤테로 방향족 화합물 및 이의 유도체; 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소 및 이의 유도체; 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소 및 이의 유도체로 치환되거나 또는 비치환된, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 포함하는 알킬아민; 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소, 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 기로 치환되거나 또는 비치환된, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 포함하는 아랄킬아민; 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물 및 이의 유도체로 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민; 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물 및 이의 유도체로 치환되거나 치환되지 않은 실리콘 또는 붕소 화합물로 이루어진 군에서 선택되며, 또는 R_1 및 R_2 는 축합 고리(fused ring)를 형성할 수 있거나, 또는 R_1 및 R_2 는 선형으로 연결되어 화학식 1의 화합물을 중합체로 형성할 수 있게 한다.

또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 화합물을 유기물층에 사용한 유기 발광 소자를 제공한다.

이하 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

본 발명은 상기 화학식 1의 화합물을 제공한다.

상기 화학식 1의 화합물은 발광물질, 특히 녹색, 노랑, 주황 또는 적색 발광 물질로 사용될 수 있으며, 유기 발광 소자에서 발광 호스트 또는 도판트로 사용될 수 있다.

상기 화학식 1의 화합물에서는 티오펜피라진 골격에 의해 흡광 또는 발광이 이루어지며, 주요한 파장이 결정된다.

본 발명은 상기 화학식 1에 예시된 바와 같이, 티오펜[3,4-b]피라진 구조는 입체적으로 큰 캠퍼퀴논화합물과 축합에 의해 시클로알킬기가 직접 연결되어 있는 것이 특징이다.

상기 캠퍼퀴논화합물로부터 축합에 의해 도입된 시클로알킬기는 비교적 입체적으로 큰 구형의 알킬기이므로, 화합물의 녹는점과 유리전이온도를 증가시킬 수 있고; 분자 구조를 견고하게 하여 높은 양자 효율을 가질 수 있게 하며; 분자구조를 크게(bulky)하여 입체적 방해를 받도록 함으로써 발광감쇄(quenching) 효과 및 넓은 발광 대역으로 인한 색 순도의 저하 등의 분자간의 상호 작용에 의해 발생하는 부작용을 줄여 분자 자체의 특성을 높일 수 있다. 또, 상기 입체적으로 큰 시클로알킬기의 분자내 도입에 의해 화학식 1의 화합물은 호스트간의 분자간 상호작용을 억제할 수 있는 도판트로서의 기능을 향상시킬 수 있다.

또한, 입체적으로 큰 시클로알킬기는 전자를 피라진 골격으로 밀어 모아주는 역할도 할 수 있어 치환체 R_1 및 R_2 와 상호 작용으로 발광영역을 다양화 할 수 있다. 상기 화학식 1의 화합물은 파장대를 조절하기 위해 적당한 길이의 콘쥬게이션을 도입하거나, 알킬아민기, 아랄킬아민기, 아릴아민기와 같은 전자주개 성질이 강한 치환체를 도입하여 발광하게 할 수 있으며, 특히 적색영역에서 효율이 높고 안정한 물질을 제공할 수 있다.

본 발명의 또다른 특징은 티오펜[3,4-b]피라진 구조 중 피라진이 연결된 시클로알킬기 상에 있는 치환기(R_0)에 의해 키랄성 탄소를 도입함으로써 화학식 1의 화합물을 비대칭화합물, 예컨대 광학거울이성질체를 형성할 수 있게 하며, 나아가 라세미체를 형성할 수 있게 하는 점이다.

R₀은 탄소수 1 내지 6개의 저급 알킬기 이외에, 화학식 1의 화합물이 유기 발광 소자 중 유기물층에서 일정 기능을 수행할 수 있는 한 다른 치환기인 경우도 본 발명의 범주에 속한다.

상기 화학식 1의 화합물은 (S)-이성질체인 경우나 (R)-이성질체인 경우 모두 상기 언급한 화학식 1의 분자 구조 특징에 의해서 나타날 수 있는 효과를 달성할 수 있다. 그러나, 유기 발광 소자에 (S)-이성질체와 (R)-이성질체가 1 대 1로 함유되어 있는 라세미 화합물을 적용한 경우가 상기 이성질체들을 각각 적용한 경우보다 효율 상승면에서 10% 정도 높다. 따라서, 상기 화학식 1의 화합물은 (S)-이성질체와 (R)-이성질체의 혼합물, 예컨대 라세미 화합물인 것이 바람직하다. 이는 라세미 화합물일 때, 광학거울이성질체인 화합물들간의 상호 작용을 최대한 감소시켜, 발광 감쇄 또는 색 순도 저하와 같은 문제점을 해결할 수 있다.

화학식 1에서, R1과 R2는 화학식 1의 화합물이 발광할 때 과장대를 조절하기 위한 치환기로서, 공액결합의 길이를 추가하거나, 전자주게 역할 또는 전자받게 역할을 할 수 있는 치환기로 치환되는 것이 바람직하다.

상기 화학식 1의 중심 골격인 티오펜[3,4-b]피라진 구조는 전자 받게 부분이다. 그리고, 티오펜의 2,5-위치에 있는 R1 및 R2는 상기 전자 받게 부분과 조화를 이루는 전자 주게 부분의 역할을 하는 것이 바람직하다. 전자 주게 역할을 할 수 있는 치환기의 예로는, 알킬아민기, 아릴아민기, 방향족 화합물 등이 있다. 이들은 전자가 풍부하며, 전자 받게 부분에 근접했을 시, 전자를 내 주고 안정한 공명구조를 갖는다. 이로써 분자 전체의 구조는 안정화된다.

상기 화학식 1의 화합물 중 R1 또는 R2에 방향족 화합물이 포함되는 경우, 그 방향족 화합물의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 그 이유는 다음과 같다.

상기 화학식 1에 있어서, 방향족 화합물이 완전평면상에서 티오펜 고리와 연결되는 경우에는 공액결합길이가 증가할수록 장파장 이동을 할 수 있다. 그러나, 방향족 화합물이 티오펜 피라진골격과 평면구조에서 벗어날 정도로 입체적으로 큰 다중환고리 예를 들면, 치환되거나 비치환된 나프탈렌(naphthalene), 안트라센(anthracene), 페릴렌(perylene), 파이렌(pyrene) 등과 같은 입체적으로 방해를 받는 방향족 화합물이 될수록 장파장 이동이 용이하지 않게 되고, 이에 의해 발광 과장대가 적색 과장대를 벗어나지 않게 된다. 따라서, 본 발명에 포함되는 방향족 화합물의 종류는 화학식 1의 화합물의 가시광선 내 발광여부에 영향을 미치지 않는다. 다만, 방향족 화합물의 종류는 부수적으로 화합물의 녹는점 및 승화온도에 영향을 줄 수 있다.

상기와 같은 원리는 R1 및 R2가 방향족 화합물인 경우 뿐만 아니라, 이의 유도체 또는 방향족 화합물을 포함하는 아릴아민기나 아랄킬아민기인 경우에서도 적용된다.

한편, 상기 화학식 1에 있어서 알킬기가 포함되는 경우, 즉 R1 또는 R2가 알킬기이거나 알킬기로 치환된 치환체인 경우, 이 알킬기의 길이는 특별히 제한되지 않는다. 화합물 중에 포함되어 있는 알킬기의 길이는 화합물의 공액 길이에는 영향을 미치지 않기 때문에 화합물의 과장이나 소자의 특성에는 직접적으로 영향을 미치지 않고, 다만 부수적으로 화합물의 유기 발광 소자에의 적용 방법, 예컨대 진공증착법 또는 용액도포법의 적용에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 화학식 1의 구조에 포함될 수 있는 알킬기의 길이는 특별히 제한되지 않는다.

이하에서, 상기 화학식 1의 치환기 R1 및 R2에 대하여 상세히 설명한다.

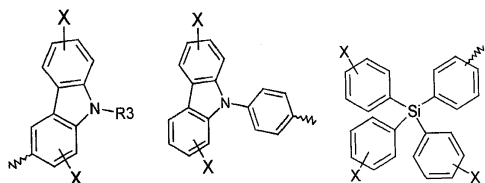
상기 화학식 1 중 R1 및 R2에 있어서, 상기 방향족 화합물의 예로는 페닐, 비페닐, 터페닐기 등의 단환식 방향족환 및 나프틸, 안트라세닐, 파이레닐, 페릴레닐 등의 다환식 방향족환 등을 들 수 있다.

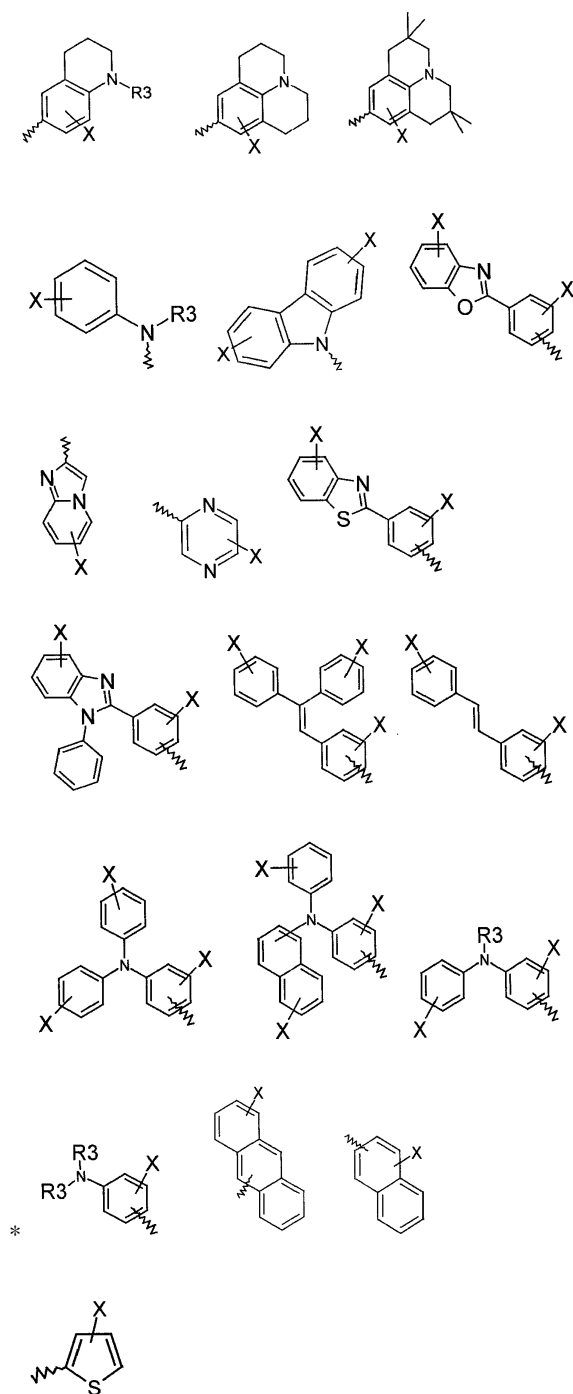
상기 헥테로 방향족화합물의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 티아디아졸기, 트리아졸기, 피리딜기, 피리다질기, 피라진기, 퀴놀린기, 이소퀴놀린기 등이 있다.

상기 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소는 직쇄 지방족 탄화수소와 분지쇄 지방족 탄화수소를 모두 포함하며, 이들의 예로는 메틸기, 에틸기, 노말-프로필기, 이소-프로필기, 노말-부틸기, sec-부틸기, 이소-부틸기, 터-부틸기, 펜틸기, 헥실기 등의 알킬기; 스티릴과 같은 이중결합을 갖는 알케닐기; 및 아세틸렌기와 같은 삼중결합을 갖는 알키닐기가 있다.

상기 치환되거나 치환되지 않은 알킬아민기, 아랄킬아민기, 아릴아민기 및 실리콘 또는 붕소 화합물에 포함되는 방향족 화합물, 지방족 탄화수소, 알킬기 등은 상기에서 예시한 바와 같다.

상기 화학식 1 중 R1 및 R2의 구체적인 예로는 하기 화학식으로 나타낸 화합물들이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.





상기 식에 있어서,

R3은 방향족 탄화수소 및 그들의 유도체; 5각형 또는 6각형으로 이루어진 헥세로 방향족화합물 및 그들의 유도체; 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소 및 그들의 유도체; 탄소수 5 내지 20개의 시클로알킬기이고;

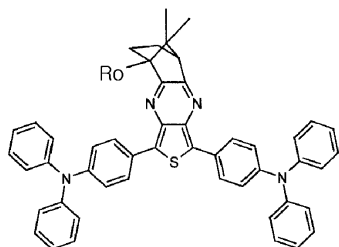
X는 방향족 탄화수소 및 그들의 유도체; 5각형 또는 6각형으로 이루어진 헥세로 방향족화합물 및 그들의 유도체; 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소; 탄소수 5 내지 20개의 시클로알킬기 또는 수소, 아릴아민기, 아랄킬아민기, 알킬아민기, 아릴옥시기, 니트릴기, 포밀기, 아세틸기, 벤조일기, 아미드기, 에스테르기, 스티릴기, 아세틸렌기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬티옥시기, 아릴티옥시기; 축합고리환(fused ring)을 형성할 수 있다.

상기 R3 및 X에 있어서 상기 방향족 화합물의 예는, 상기 R1 및 R2에서 예시한 방향족 화합물의 예와 동일하다. 상기 R3 및 X에 있어서 상기 헤테로 방향족 화합물의 예는, 상기 R1 및 R2에서 예시한 헤테로 방향족 화합물의 예와 동일하다.

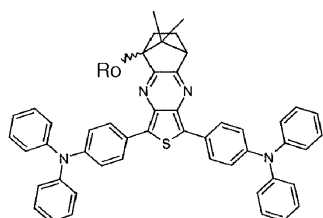
상기 R3 및 X에 있어서, 지방족 탄화수소의 예로는 메틸기, 에틸기, 노말-프로필기, 이소-프로필기, 노말-부틸기, 이소-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 노말-펜틸기, 2-에틸헥실기 등의 탄소 수 1~20정도의 직쇄 또는 분쇄 알킬기를 들 수 있다. 이러한 알킬기는 치환되어 있어도 좋고, 치환기로서는 아릴기, 알콕시기, 니트로기, 니트릴기, 할로젠원자 등을 들 수 있다.

상기 화학식 1의 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식 1-1 내지 1-41이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

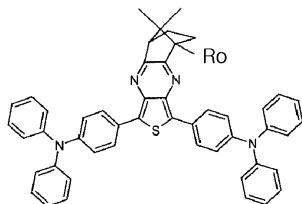
[화학식 1-1]



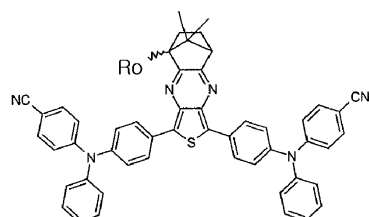
[화학식 1-2]



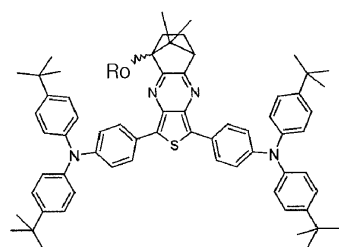
[화학식 1-3]



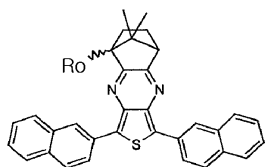
[화학식 1-4]



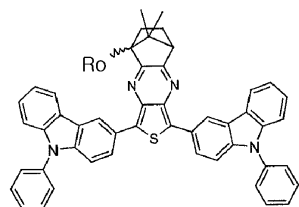
[화학식 1-5]



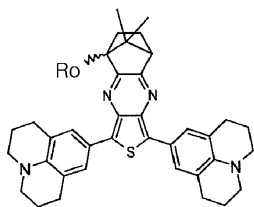
[화학식 1-6]



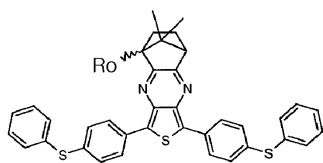
[화학식 1-7]



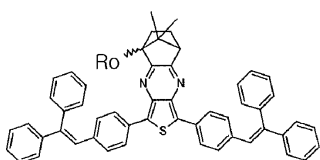
[화학식 1-8]



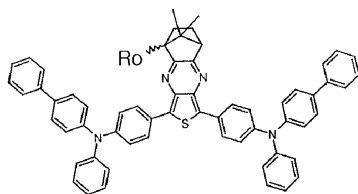
[화학식 1-9]



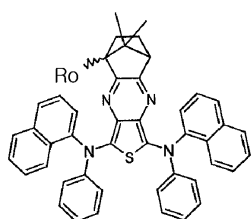
[화학식 1-10]



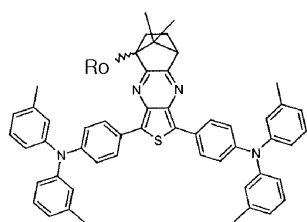
[화학식 1-11]



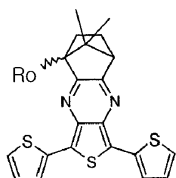
[화학식 1-12]



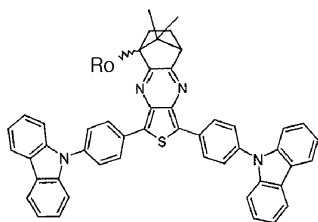
[화학식 1-13]



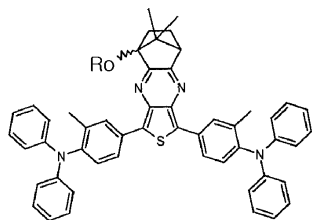
[화학식 1-14]



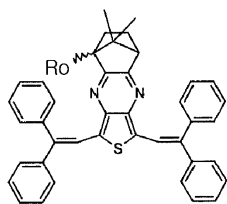
[화학식 1-15]



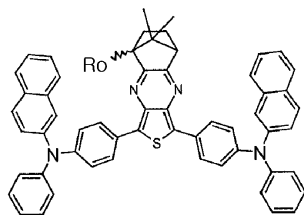
[화학식 1-16]



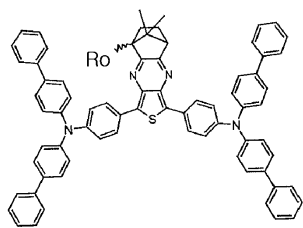
[화학식 1-17]



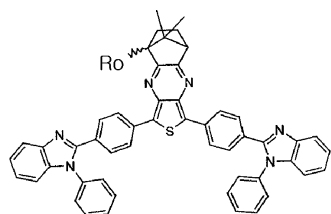
[화학식 1-18]



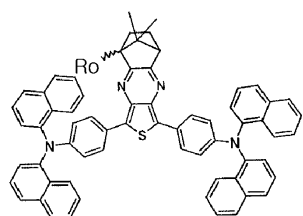
[화학식 1-19]



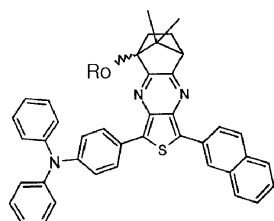
[화학식 1-20]



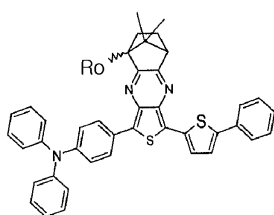
[화학식 1-21]



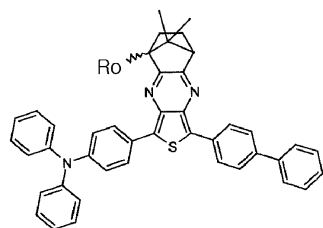
[화학식 1-22]



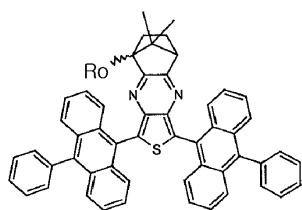
[화학식 1-23]



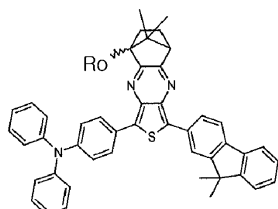
[화학식 1-24]



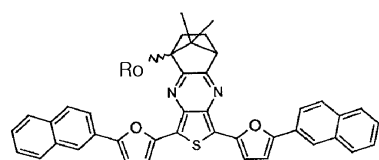
[화학식 1-25]



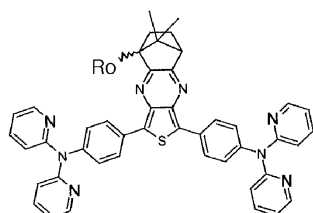
[화학식 1-26]



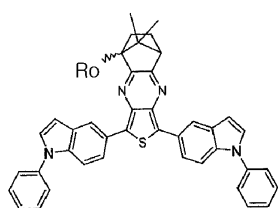
[화학식 1-27]



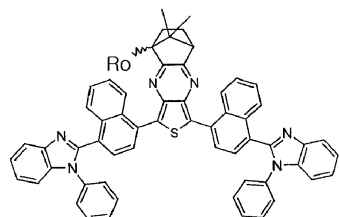
[화학식 1-28]



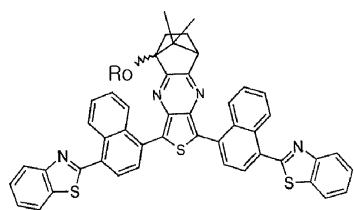
[화학식 1-29]



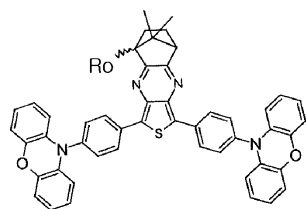
[화학식 1-30]



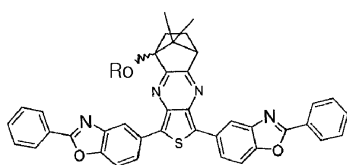
[화학식 1-31]



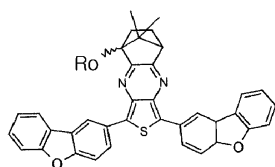
[화학식 1-32]



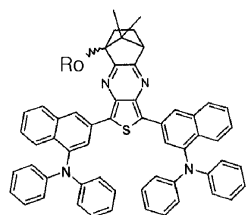
[화학식 1-33]



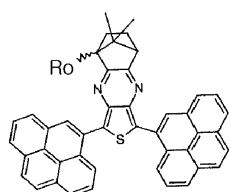
[화학식 1-34]



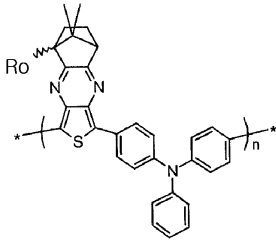
[화학식 1-35]



[화학식 1-36]

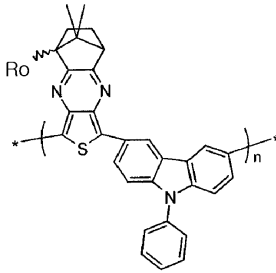


[화학식 1-37]



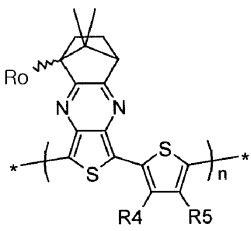
상기 식에 있어서, n은 2 이상의 정수이다.

[화학식 1-38]



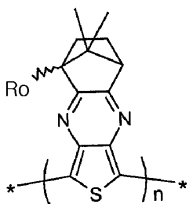
상기 식에 있어서, n은 2 이상의 정수이다.

[화학식 1-39]



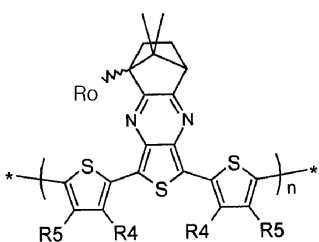
상기 식에 있어서, n은 2 이상의 정수이고, R4 및 R5는 각각 또는 동시에 수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 지방족 탄화수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 지방족 탄화수소로 이루어진 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되며, R4와 R5는 고리를 형성할 수도 있다.

[화학식 1-40]



상기 식에 있어서, n은 2 이상의 정수이다.

[화학식 1-41]



상기 식에 있어서, n은 2 이상의 정수이고, R4 및 R5는 각각 또는 동시에 수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 지방족 탄화수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 지방족 탄화수소로 이루어진 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되며, R4와 R5는 고리를 형성할 수도 있다.

상기 화학식 1-37 내지 화학식 1-41에서 n의 상한값은 50인 것이 바람직하다.

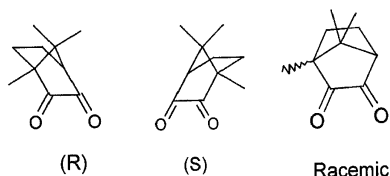
상기 화학식 1-37 및 1-38의 화합물과 같은 고분자 물질은 적색 발광 물질로 이용될 수 있으며, 상기 화학식 1-39 내지 1-41의 티오펜 고분자 물질은 전도성고분자, 전기변색용 물질 등으로도 이용될 수 있다.

일반적으로, 상기 화학식 1의 화합물을 제조하는 방법은 다음과 같이 크게 2가지로 나누어 설명할 수 있다.

첫 번째 제조 방법은 다음과 같다.

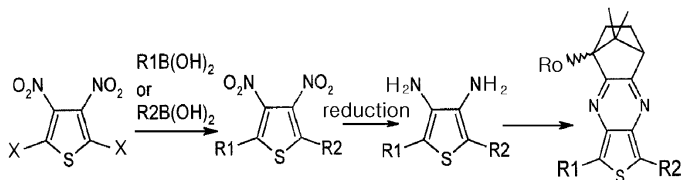
R1 치환체를 갖는 보로닉산, R2 치환체를 갖는 보로닉산 및 2,5-디할로젠 3,4-디니트로티오펜을 디옥산, 테트라히드로푸란 또는 톨루엔 등의 유기 용매 및 K_2CO_3 또는 Na_2CO_3 와 같은 염기 하에서 Pd촉매를 가해 결합시킨다. 이렇게 해서 얻어진 화합물 중의 니트로기(NO_2)를 Fe 또는 Sn에 의하여 아미노기(NH_2)로 환원시킨다. 그리고, 이 화합물을 에탄올, 아세트산 또는 이들의 혼합 용액 하에서 하기 화학식 3-1, 3-2 또는 3으로 나타내는 캄페퀴논과 반응시키면 물분자가 빠지면서 피라진이 형성되어 화학식 1의 물질을 제조할 수 있다.

[화학식 3-1] [화학식 3-2] [화학식 3]



상기 제조 방법은 하기와 같은 반응식 1로 나타낼 수 있다.

[반응식 1]

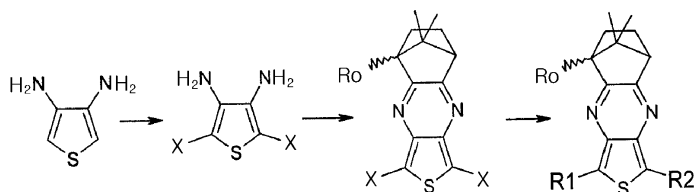


상기 반응식에서, X는 할로젠임.

두 번째 제조 방법은 다음과 같다.

3,4-디아미노티오펜의 2,5-위치에 Br_2 또는 NBS, Cl_2 또는 NCS와 같은 할로젠화제에 의해 할로젠(X)을 도입시킨다. 얻어진 2,5-디할로젠-3,4-디아미노티오펜화합물과 상기 화학식 3-1, 3-2 또는 3으로 나타내는 캄페퀴논을 에탄올, 아세트산 또는 이들의 혼합 용액 하에서 반응시켜 티아노피라진화합물을 제조한다. 이어서, 얻어진 티아노피라진 화합물, R1 치환체를 갖는 보로닉산 및 R2 치환체를 갖는 보로닉산을 디옥산, 테트라히드로푸란 또는 톨루엔 등의 유기 용매 및 K_2CO_3 또는 Na_2CO_3 과 같은 염기 하에서 Pd촉매를 가해 결합시켜 상기 화학식 1의 화합물을 제조할 수 있다. 이와 같은 제조 방법은 하기와 같은 반응식 2로 나타낼 수 있다.

[반응식 2]



상기 반응식에서, X는 할로젠임.

상기 제조방법에서 할로젠은 브롬인 것이 바람직하다.

상기 화학식 1-1 내지 1-36의 화합물은 상기 2가지 방법 중 어느 하나를 이용하여 제조할 수 있으나, 상기 화학식 1-37 내지 1-39의 화합물과 같은 고분자 화합물은 상기 방법 중 두 번째 방법을 이용하는 것이 바람직하다. 한편, 상기 화학식 1-40의 고분자 화합물은 상기 방법 중 두 번째 방법에서 할로젠도입 단계를 거치거나 거치지 않고도 고분자 합성이 가능하다. 또한, 상기 화학식 1-41의 고분자 화합물은 상기 2가지 방법 중 어느 하나를 이용하여 제조할 수 있다.

한편, 상기 화학식 1-39, 1-40 및 1-41의 고분자 물질은 단분자(monomer)를 합성한 후 전기중합함으로써 상기와 같은 고분자로 제조될 수도 있다.

전술한 상기 화학식 1의 화합물의 제조 방법은 후술하는 제조예에서 더욱 상세히 설명한다.

본 발명은 제1 전극, 1층 이상으로 이루어진 유기물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 적어도 한 층은 상기 화학식 1의 화합물 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자를 제공한다.

본 발명의 유기 발광 소자는 기관, 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 위치한 1층 이상의 유기물층을 포함하는 구조를 갖는다. 양극과 음극 사이에 존재하는 유기물층은 필요에 따라 역할을 더욱 세분화하여 층의 수를 증가시킬 수도 있으며, 반대로 한 층이 여러 역할을 하게 됨으로써 층의 수를 감소시킬 수도 있다.

바람직하게는, 본 발명의 유기 발광 소자는 아래로부터 기관, 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 음극을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 또한, 필요에 따라 전자수송층과 발광층 사이에 정공의 전자수송층으로의 이동을 막는 정공억제층(hole blocking layer)을 별도로 게재시킬 수 있다.

유기 발광 소자의 구조의 예는 도 1 내지 도 5에 도시되어 있으나 이들에만 한정되는 것은 아니다. 도 1에는 유기물층이 4층으로 구분되어 있고, 도 2에는 발광층이 전자수송층 역할과 발광층 역할을 동시에 하는 예가 도시되어 있다. 도 3에는 정공수송층이 정공주입과 정공수송 역할을 동시에 하는 예가 도시되어 있고, 도 4에는 발광층이 정공주입층, 정공수송층, 발광층의 3 가지 역할을 동시에 하는 예가 도시되어 있으며, 도 5에는 발광층이 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층, 발광층 역할을 동시에 하는 예가 도시되어 있다.

본 발명의 유기 발광 소자는 각각의 층이 박막으로 형성될 수 있으며, 이러한 박막의 형성은 각층에 사용되는 물질에 따라 유기 발광 소자의 통상의 제조 방법에 의하여 이루어질 수 있다. 예컨대, CVD(chemical vapor deposition), EB(electron beam vapor deposition), 열 진공 증착(thermal vapor deposition), 스퍼터링(sputtering) 고 진공(high vacuum) 속에서 열 진공 증착(thermal evaporation)을 하거나, 용액에 녹인 후 스핀 코팅(spin-coating), 롤코팅(roll-coating), 스크린 프린팅(screen-printing), 딥 코팅(dip-coating), 닥터 블레이딩(doctor-blading), 잉크젯 프린팅(inkjet printing) 또는 열 전사법(thermal transfer) 등의 방법을 이용하여 박막의 층으로 형성할 수 있다.

상기 화학식 1의 화합물은 상기와 같은 구조를 갖는 본 발명의 유기 발광 소자에서 발광재료로 사용되거나, 다른 도판트의 발광을 돕는 여기 에너지 이동용의 발광 호스트 또는 도판트로 사용될 수 있다. 상기 화학식 1로 표시된 화합물은 2 종류 이상을 병용해도 좋고, 본 발명의 성능을 손상시키지 않는 범위 내에서 상기 화학식 1의 화합물은 다른 발광 색소 등과 병용해도 좋다.

화학식 1의 화합물이 발광층을 형성하는 호스트 보다 에너지 대역 간극이 작은 도판트로 사용되는 경우, 호스트에서 발생한 엑시톤이 도판트로 수송되어 효율이 높은 빛을 낼 수 있다. 또한 화학식 1의 화합물은 입체적으로 큰 캄페리논화합물로 도입된 시클로알킬기를 갖고 있고, 특히 시클로알킬기상에 키랄성 카본이 형성된 경우 상기 화학식 1의 발광 재료는 라세미체를 형성할 수 있으므로 분자끼리의 패킹(packing)현상을 줄여 발광감쇄효과를 줄일 수 있다.

상기 화학식 1의 화합물이 도판트로 사용되는 경우 이것이 함유된 층의 전체나 일부분에 도포될 수 있으며, 막 두께 방향에 있어 균일하게 도포되거나 막 두께 방향에 있어 농도 분포가 있어도 좋다. 화합물의 도포되는 양은 호스트 재료에 대하여 $10^{-3} \sim 15$ 중량 %가 바람직하고, 0.1 ~ 10 중량 %가 보다 바람직하다.

또한, 상기 화학식 1의 화합물은 상기와 같은 발광 특성 이외에 정공 주입, 정공 수송, 전자 수송 또는 전자 주입과 같이 유기 발광 소자의 유기물층에 필요한 다른 특성을 가질 수 있다.

상기 화학식 1의 화합물 중 화합물 1-1은 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 값이 5.2 eV이다. 이는 그 외 일반적으로 정공전달층의 물질들이 갖는 HOMO값(5.1~5.2 eV)과 유사하고, ITO의 일함수(work function)가 4.7 eV 이므로, 화합물 1-1은 정공 전달층 물질로 사용될 수 있다. 한편, 상기 화학식 1의 화합물에서 보다 콘주게이션 길이를 길게 하거나, 고분자를 형성하면 정공 주입층 물질인 PEDOT과 유사한 HOMO값을 갖을 것으로 예상할 수 있다. 한편 R1과 R2에 헤테로 방향족 치환기 특히 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 피리진기, 피라진기 등으로 치환될 경우, 이들의 HOMO는 5.7 eV에 가까워지며 이들의 에너지 준위는 전자전달 층인 대표적인 Alq3와 유사해진다. 이와 같이 치환체를 다양하게 도입하여 n-type의 성질을 갖는 물질로도 전환이 가능하다. 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기로 치환된 경우는 보다 단파장인 주황, 노랑 등의 에너지 대역간극이 큰 화합물이 되며 이들은 발광 호스트로 작용할 수도 있다.

상기 화학식 1의 화합물은 본 발명의 유기 발광 소자 중 발광층에 함유시키는 것이 바람직하다. 발광층이 별도로 형성되지 않고 정공수송층 및/또는 전자수송층이 발광층의 역할을 함께 하는 경우에는 정공수송층 및/또는 전자수송층에 함유시킬 수 있다.

상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기 발광 소자는 수명, 열적 안정성 등이 향상될 수 있다. 입체적으로 큰 시클로알킬기의 도입에 의해 (1) 화학식 1의 화합물의 녹는점과 유리전이온도를 증가시켜 열적 안정성을 향상시킬 수 있고, (2) 무정형(amorphous)의 특성을 보다 더 잘 발휘하여, 유기발광 소자 작동시 발생하는 Joule 열로 야기되는 결정화에 의한 소자의 파괴를 방지할 수 있기 때문이다.

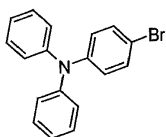
[실시예]

이하에서는 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 제조예 및 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 제조예 및 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 본 발명이 하기의 제조예 및 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

제조예 1

화학식 1-1의 화합물의 합성

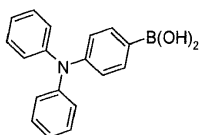
1-1. 중간체인 하기 화학식의 화합물의 합성



500 mL의 플라스크에 4-브로모아닐린 17.2 g(0.1 mol), 요오도벤젠 50 g(0.24 mol), 수산화칼륨 32 g(0.8 mol), 염화구리(I) 0.04 g(0.04 mol, 0.4 당량) 및 1,10-페난트롤린 0.08 g(0.04 mol, 0.4 당량)을 넣고 180℃의 질소 분위기 하에서 12 시간 동안 교반하였다. 반응액의 온도를 실온으로 내린 후 녹지 않은 고체염을 여과하여 제거하였다. 톨루엔과 증류수를 사용하여 2 회 추출한 후 유기층을 취하고 톨루엔을 감압하에서 제거한 후 얻어진 유기 화합물을 노르말 헥산을 전개용매로 하여 관크로마토그래피에 의해 분리하였다. 소량의 에탄올로 침전시켜 디페닐아미노 4-브로모벤젠 21 g을 얻었다(수율 65 %).

m/z 324(M⁺)

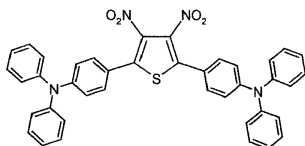
1-2. 중간체인 하기 화학식의 화합물의 합성



상기 1-1에서 제조된 디페닐아미노 4-브로모벤젠(52.4 mmol) 17 g을 테트라퓨란 200 mL에 녹이고, 여기에 -78℃의 질소 분위기 하에서 터셔리 부틸리튬(t-BuLi, 52 mL, 78.7 mmol, 2.5 M 펜탄용액)을 아주 천천히 넣었다. 1 시간 후에 트리메틸 보레이트(157 mmol, 18 mL)를 천천히 가하였다. 30 분 후에 냉각용기를 제거하고 상온에서 3 시간 반응시켰다. 반응이 끝난 후에 1 N HCl(100 mL)를 가하고 에틸에테르로 추출하였다. 이것을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 하에 농축한 후 에테르를 넣어 결정화하였으며, 여과 및 건조하여 디페닐 4-아미노 벤젠보로닉 산 9.8 g(수율 65 %)을 얻었다.

[M+H]⁺ 325

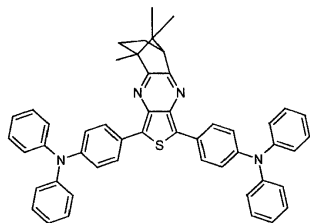
1-3. 중간체인 하기 화학식의 화합물의 합성



2,5-디브로모-3,4-디니트로티오펜 3 g(9 mmol)과 상기 1-2에서 제조된 디페닐 4-아미노 벤젠보로닉 산 8 g(27.7 mmol)을 테트라히드로퓨란(THF) 50 mL에 녹였다. 이 혼합물, 2M 탄산칼륨(K₂CO₃) 55 mL 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄, 0.1 g, 0.09 mmol)을 250 mL 둥근 플라스크에 넣고 24 시간 동안 환류하였다. 반응이 끝난 후 상온으로 냉각시키고 테트라히드로퓨란(THF)을 제거한 후, 소량의 에탄올을 가해 생성된 고체를 여과하고 물과 에탄올로 세척한 후 진공 오븐에서 건조시켰다. 에틸아세테이트에 상기 고체를 가하고 가열하면서 교반시키고 불순물을 세척한 후 여과, 건조하여 2,5-디(트리페닐아미노) 3,4-디니트로티오펜 5 g(7.6 mmol, 수율: 84 %)을 합성하였다.

[M+H]⁺ 660

1-4. 하기 화학식 1-1의 화합물의 합성



상기 1-3에서 제조된 2,5-디(트리페닐아미노)3,4-디니트로티오펜(7.6 mmol) 5 g을 테트라히드로퓨란(THF) 40 mL, EtOH 20 mL, 물 10 mL에 넣고, 여기에 철 가루(Fe powder) 2.5 g(44.7 mmol, 6 당량)을 넣은 후 48 시간 동안 환류하였다. 반응 온도를 실온으로 식힌 후 반응하지 않은 Fe 또는 이의 염들을 거르고 감압 하에서 여과액으로부터 용매를 제거하였다. 여기에 에탄올 100 mL와 물 50 mL를 넣고 교반시켜, 니트로기가 아미노기로 환원된 2,5-위치가 치환되어 있는 3,4-디아미노티오펜 화합물을 미 정제된 고체화합물로 얻었다.

상기에서 얻어진 화합물 0.5 g(0.83 mmol)을 더 이상 정제하지 않고, 아세트산 30 mL에서 (R)-캄페퀴논 0.14 g(0.84 mmol)과 48 시간 동안 120℃에서 교반시키자 고체가 형성되었다. 이것을 실온으로 냉각시키고, 30 mL의 에탄올을 첨가 및 교반한 후 적자색의 고체를 여과하였으며, 이것을 에탄올로 세척한 후 건조시켰다. 얻어진 고체 화합물을 관크로마토그래피(노르말-THF: 8/1)로 정제한 후 에탄올로 침전시키고, 이것을 여과 및 건조시켜 상기 화학식 1-1의 화합물을 0.5 g(수율 81 %) 제조하였다.

녹는점 ; 239.9℃

¹H NMR in CDCl₃ δ: 8.15 (d, 2H), 8.02 (d, 2H), 7.29 (m, 10H), 7.19 (m, 12H), 7.04 (t, 4H), 2.94 (d, 1H), 2.25 (m, 1H), 2.00 (t, 1H), 1.52 (d, 2H), 1.36 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 0.74 (s, 3H)

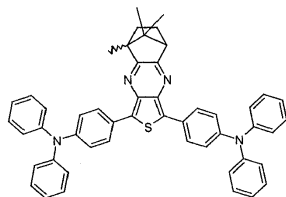
흡수스펙트럼: λ_{max} 490 nm(용매: 2x10⁻⁵M 톨루엔)

형광스펙트럼: λ_{max} 641 nm(여기파장 492nm 용매: 2x10⁻⁵M 톨루엔)

[M+H]⁺ 853

제조예 2

화학식 1-2의 화합물의 합성



제조예 1 중 1-4의 (R)-캄페퀴논 대신에 라세믹 캄페퀴논을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1에 기재된 방법과 동일하게 실시하여 상기 화학식 1-2의 화합물을 0.4 g(수율 67 %) 제조하였다.

녹는점 ; 255.3℃

¹H NMR in CDCl₃ δ: 8.15 (d, 2H), 8.02 (d, 2H), 7.29 (m, 10H), 7.19 (m, 12H), 7.04 (t, 4H), 2.94 (d, 1H), 2.25 (m, 1H), 2.00 (t, 1H), 1.52 (d, 2H), 1.36 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 0.74 (s, 3H)

흡수스펙트럼: λ_{max} 490 nm(용매: 2x10⁻⁵M 톨루엔)

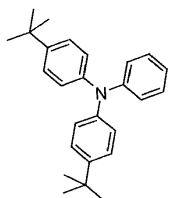
형광스펙트럼: λ_{max} 643 nm(여기파장 492nm 용매: 2x10⁻⁵M 톨루엔)

$[M+H]^+ 853$

제조예 3

화학식 1-5의 화합물의 합성

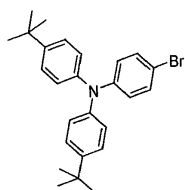
3-1. 중간체인 하기 화학식의 화합물의 합성



4-브로모 터셔리-부틸벤젠 26 g(123 mmol), 아닐린 4.6 g(49 mmol), t-부톡시나트륨 7 g(73 mmol, 1.5 eq), Pd2(ba)3 0.3 g(1 mmol) 및 P(t-Bu)3 0.1 g(1.5 mmol)에 톨루엔 300 mL를 넣고 10 시간 동안 질소 분위기 하에서 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각시킨 후 증류수 200 mL를 첨가하고 교반하였다. 이어서, 톨루엔층을 추출하고, 이를 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후 여과하고 감압하에서 용매를 제거하였다. 반응 혼합물을 노르말 헥산으로 전개하여 판크로마토그래피로 정제하여 7.4 g(20.7 mmol, 수율: 42 %)의 흰색 고체를 얻었다.

$[M+H]^+ 358$

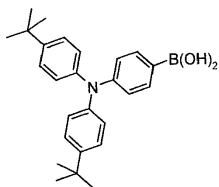
3-2. 중간체인 하기 화학식의 화합물의 합성



DMF 100 mL에 상기 3-1에서 합성한 화합물 7.4 g(20.7 mmol)을 넣고 교반하였다. 이 반응 용액에 3.7 g(20.7 mmol)의 NBS를 넣고 50 °C에서 2 시간 교반한 후, 증류수 200 mL를 붓고 교반하였다. 형성된 고체를 여과하고, 이것을 THF에 녹인 후 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 하에서 용매 THF를 제거하여 액체의 반응 혼합물을 얻었으며, 시간이 지남에 따라 반응 혼합물에서 고체가 형성되었다. 여기에 에탄올 50 mL를 가하고 교반한 후, 불순물을 씻고 여과 및 건조하여 원하는 N,N'-터셔리-부틸디페닐 4-브로모아닐린 화합물을 3.2 g(7.3 mmol, 수율:35 %) 얻었다.

m/z 436

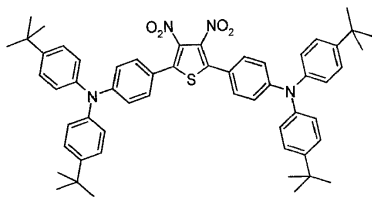
3-3. 중간체인 하기 화학식의 화합물의 합성



상기 3-2에서 제조한 화합물 3.2 g(7.3 mmol)을 THF 80 mL에 녹이고, 여기에 8 mmL의 터셔리-부틸리튬(t-BuLi, 14 mmol, 2 eq, 1.7 M 펜탄 용액)을 -78°C에서 아주 천천히 가하였다. 여기에 1 시간 후에 트리메틸보레이트(22 mmol, 3 eq.) 2.5 mL를 넣었다. 30 분 후에 냉각용기를 제거하고 상온에서 3 시간 반응시켰다. 반응이 끝난 후에 1 N HCl 50 mL 및 에틸에테르 100 mL를 첨가하고 1 시간 동안 교반시킨 후 추출하였다. 무수 황산마그네슘으로 건조하고 여과한 후 감압 하에 유기 용매를 제거하였다. 형성된 고체를 여과한 후 석유에테르로 씻어 준 후 건조하여 정제하지 않은 화합물 2 g(5 mmol, 수율:68 %)을 얻었다.

$[M+H]^+ 437$

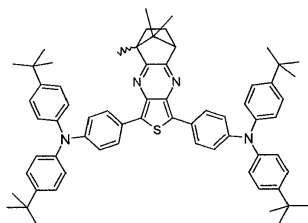
3-4. 중간체인 하기 화학식의 화합물의 합성



THF 4 mL에 용해되어 있는 0.6 g의 2,5-디브로모 3,4-디니트로티오펜(2 mmol), 상기 3-3에서 얻은 화합물 2 g(5 mmol), 2M 탄산칼륨(K_2CO_3) 20 mL 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) ($Pd(PPh_3)_4$, 0.1 g, 0.09 mmol)을 250 mL 둥근 플라스크에 넣고 24 시간 동안 환류하였다. 반응이 끝난 후 상온으로 냉각시키고, 테트라히드로퓨란 (THF)을 제거한 후 소량의 에탄올을 가하였다. 생성된 고체를 여과하고 물과 에탄올로 씻어 준 후 진공 오븐에서 건조시켰다. 얻어진 고체를 에틸아세테이트에 가하고 가열 및 교반한 후, 불순물을 씻어주고 여과 및 건조하여 상기 화학식의 화합물을 1.7 g(1.8 mmol, 수율:90 %) 얻었다.

$[M+H]^+$ 885

3-5. 하기 화학식 1-5의 화합물의 합성



상기 3-4에서 제조한 화합물(1.8 mmol) 1.7 g을 THF 150 mL, EtOH 5 mL 및 물 10 mL에 넣고, 여기에 철 가루(Fe powder) 0.6 g(11 mmol, 6 당량)을 넣은 후 48 시간 동안 환류하였다. 반응 온도를 실온으로 냉각시킨 후 반응하지 않은 Fe나 이의 염들을 여과하고 감압 하에서 여과액으로부터 용매를 제거하였다. 여과 후 증류수와 노르말-헥산으로 씻어준 후 디아미노기로 환원된 미정제 고체를 약 1 g 얻었다.

상기에서 얻어진 화합물 1 g을 더 이상 정제 하지 않고, 아세트산 30 mL에서 라세믹 캄페리논 0.28 g(1.7 mmol)과 48 시간동안 120°C에서 교반시켰다. 이때 고체가 형성되었다. 실온으로 냉각시킨 후 반응물에 30 mL의 에탄올을 넣고 교반하였다. 적자색의 고체를 여과하고 에탄올로 씻어 준 후 건조시켰다. 얻어진 고체 화합물을 관크로마토그래피(노르말-THF:8/1)로 정제한 후 에탄올로 침전시킨 후, 이를 여과 및 건조시켜 상기 화학식 1-5의 화합물을 0.5 g(수율 81 %) 제조하였다.

녹는점 : 298°C

1H NMR in $CDCl_3$ δ : 8.11 (d,2H), 7.98 (d,2H), 7.28 (m,10H), 7.10 (m,12H), 2.91 (m,1H), 2.25 (m,1H), 2.00 (t,1H), 1.52 (d,2H), 1.36 (s,36H), 1.09 (s,3H), 0.72 (s,3H)

흡수스펙트럼: λ_{max} 500 nm(용매: 2×10^{-5} M 톨루엔)

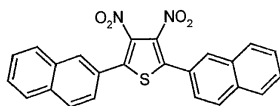
형광스펙트럼: λ_{max} 652 nm(여기과장 500nm 용매: 2×10^{-5} M 톨루엔)

$[M+H]^+$ 955

제조예 4

화학식 1-6의 화합물의 합성

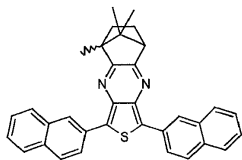
4-1. 중간체인 하기화학식의 화합물의 합성



2,5-디브로모 3,4-디니트로티오펜 3.8 g(11.4mmol), 나프탈렌 2-보로닉산 5 g(29mmol, 2.6eq) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.05 g(0.4mol%)를 2M 탄산칼륨(K_2CO_3)용액 30mL 및 THF 50mL에서 12시간 동안 환류시킨 후 제조예 1의 1-3에서와 동일한 방법으로 반응시켜 상기 중간체 화합물을 4.2 g(수율 86%) 얻었다.

$[\text{M} + \text{H}]^+ 427$

4-2. 화학식 1-6의 화합물의 합성



중간체 화합물로서 상기 4-1에서 제조된 화합물 4.2 g(9.8mmol)과 Fe 3.2 g(58.8mmol)가루를 상기 제조예 1 중 1-4와 동일한 방법에 의하여 반응시켜 디아미노티오펜을 합성하였다.

그리고, (R)-캄페퀴논 0.14 g(0.84 mmol) 대신에 라세믹 캄페퀴논 0.17 g(1mmol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1 중 1-4와 동일한 방법에 의하여 상기 화학식 1-6의 화합물을 0.3g(수율:60%) 제조하였다.

녹는점 : 194.4℃

^1H NMR in CDCl_3 δ : 8.8 (s,2H), 8.64 (s,2H), 8.43 (d,2H), 8.33(d,2H), 7.97 (m,8H), 7.87 (d,4H), 7.53 (m,8H), 3.05(d,1H), 2.25 (m,1H), 2.11 (t,1H), 1.58(d,2H), 1.46 (s,3H), 1.16 (s,3H), 0.80 (s,3H)

흡수스펙트럼: λ_{max} 450nm(용매: $2 \times 10^{-5}\text{M}$ 톨루엔)

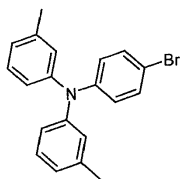
형광스펙트럼: λ_{max} 584nm(여기파장 nm 용매: $2 \times 10^{-5}\text{M}$ 톨루엔)

$[\text{M} + \text{H}]^+ 497$

제조예 5

화학식 1-13의 화합물의 합성

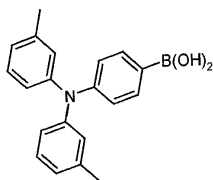
5-1. 중간체인 하기화학식의 화합물의 합성



500 mL의 플라스크에 4-브로모아닐린 7.7 g(0.45 mol), 3-요오도톨루엔 21.8 g(0.1 mol), 수산화칼륨 34.4 g(0.86 mol, 8.6 eq), 염화구리(I) 0.18 g(1.8 mmol, 0.04 eq) 및 1,10-펜안트롤린 0.36 g(1.8 mmol, 0.04 eq)을 넣고 질소 분위기 하에서 12 시간 동안 180 도에서 교반시켰다. 반응액의 온도를 실온으로 내리고 녹지 않은 고체 염을 여과하여 제거하였다. 톨루엔과 증류수를 사용하여 2회 추출한 후 유기 층을 취하고, 감압 하에서 톨루엔을 제거한 후, 얻어진 유기 화합물을 노르말 헥산을 전개 용매로 하여 관크로마토그래피로 분리하였다. 소량의 에탄올로 침전시켜 8 g의 3,3'-디메틸디페닐아미노 4-브로모벤젠을 얻었다(수율 51%)

m/z 352(M^+)

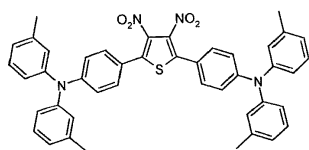
5-2. 중간체인 하기화학식의 화합물의 합성



마그네슘 0.68 g(28 mmol, 1.4 eq)을 플라스크에 넣고 활성화시켰다. 여기에 브로모트리아릴아민, THF 200 mL, 디브로모에탄 1방울을 적가하였다. 반응 온도를 올리고 4 시간 동안 환류시켜 얻은 검은색 용액이 되면, 반응 온도를 -78℃로 유지시킨 후 트리메틸 보레이트(trimethyl borate, 59.7 mmol, 6.2 mL, 3 eq.)를 천천히 가하였다. 30분 후에 냉각용기를 제거하고 상온에서 3 시간 반응시켰다. 반응이 끝난 후에 1 N HCl(100 mL)을 가하고 1 시간 동안 교반한 후 에틸에테르로 추출하였다. 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 하에 농축한 후, 에테르를 넣어 결정화하고 여과 및 건조하여 화합물 1.8 g(수율 32%)를 얻었다.

[M+H]⁺ 353

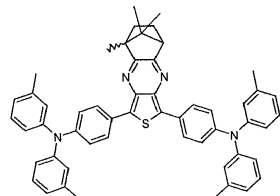
5-3. 중간체인 하기 화학식의 화합물의 합성



2,5-디브로모 3,4-디니트로티오펜 0.5 g(1.5 mmol) 및 상기 5-2에서 제조된 보로닉 산 1.8 g(6 mmol)을 테트라퓨란 30 mL에 녹였다. 이 혼합물을 2몰 농도의 탄산칼륨(K₂CO₃) 20 mL 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (Pd(PPh₃)₄, 0.1 g, 0.09 mmol)과 함께 250 mL 둥근 플라스크에 넣고 24시간 동안 환류하였다. 반응이 끝난 후 상온으로 냉각시키고 테트라히드로퓨란(THF)을 제거하였다. 이어서, 소량의 에탄올을 가해 생성된 고체를 여과하고 물과 에탄올로 씻어 준 후 진공 오븐에서 건조시켰다. 생성된 고체를 에틸아세테이트에 가한 후, 가열하면서 교반시켜 불순물을 씻어주고, 여과 및 건조하여 상기 화학식의 화합물 0.9 g(1.2mmol, 수율:80%)를 합성하였다.

[M+H]⁺ 717

5-4. 화학식 1-13의 화합물의 합성



상기 5-3에서 제조된 화합물 0.9 g(1.2 mmol)을 THF 40 mL, 물 10 mL에 넣고 철 가루(Fe powder) 0.67 g(12 mmol, 10 당량)을 넣은 후 48 시간 동안 환류하였다. 실온으로 반응 온도를 식히고 반응하지 않은 Fe나 그의 염들을 거른 후 여과액을 감압 하에서 용매를 제거하였다. 소량의 에탄올을 가해 생성된 고체를 여과하고 물과 에탄올로 씻어 준 후 진공 오븐에서 건조하여 정제되지 않은 고체를 약 0.8그램 얻었다. 이 화합물 0.8 g과 캄페리논 0.24 g(1.4 mmol)을 아세트산 20 mL에서 24 시간 동안 환류시킨 후 실온으로 식혔다. 에탄올 20 mL를 넣고 1 시간 동안 교반시킨 후 여과하였다. 생성물을 판크로마토그래피(n-HEX/EA:8/1)로 정제한 후 에탄올로 침전시키고 여과 및 건조하여 상기 화학식 1-13의 화합물 0.37 g(수율 40%)을 제조 하였다.

녹는점 207.9 °C.

¹H NMR in CDCl₃ δ:8.13(d,2H), 8.01(d,2H), 7.17(m,8H), 6.98(m,8H), 6.87(m,4H), 2.93(d,1H), 2.28(m,13H), 2.03(q,1H), 1.52(t,2H), 1.35(s,3H), 1.10(s,3H), 0.73(s,3H)

흡수스펙트럼: λ_{max} 499nm(용매:2x10⁻⁵M 톨루엔)

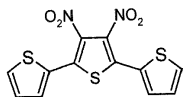
형광스펙트럼: λ_{max} nm(여기과장 nm 용매: 2x10⁻⁵M 톨루엔)

[M+H]⁺ 787

제조예 6

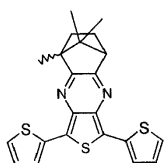
화학식 1-14의 화합물의 합성

6-1. 중간체인 하기 화학식의 화합물의 합성



2,5-디브로모 3,4-디니트로티오펜 1 g(4.5 mmol), 티오펜 2-보로닉산 1.73 g(13.5 mmol, 3 eq), Pd(PPh₃)₄(테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)) 0.05 g(1 mol%)을 2 M K₂CO₃용액 10 mL와 THF 20 mL에서 12 시간 동안 환류시킨 후 제조예 1의 1-3과 같은 방법으로 정제하여 상기 화학식의 화합물 0.4 g (수율 24.4%)을 얻었다.

6-2. 화학식 1-14의 화합물의 합성



제조예 1의 1-4와 같은 방법에 의하여, 상기 6-1에서 제조한 화합물을 Fe가루와 반응시켜 디아미노티오펜을 합성하고, 아세트산 용매하에서 캄퍼퀴논과 반응시킨 후 생성물을 관크로마토그래피(n-HEX/EA:8/1)로 정제하여 상기 화학식 1-14의 화합물을 0.2 g (수율:42%) 제조하였다.

녹는점 : Oil

¹H NMR in CDCl₃ δ: 7.63 (d, 2H), 7.35 (d, 2H), 7.12 (t, 2H), 3.00 (d, 1H), 2.47 (m, 1H), 2.06 (m, 1H), 1.53 (d, 2H), 1.42 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 0.75 (s, 3H)

흡수스펙트럼: λ_{max} 485nm(용매: 2x10⁻⁵M 톨루엔)

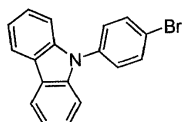
형광스펙트럼: λ_{max} 630nm(여기과장 481nm 용매: 2x10⁻⁵M 톨루엔)

[M+H]⁺ 409

제조예 7

화학식 1-15의 화합물의 합성

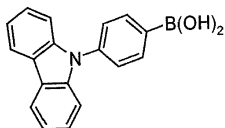
7-1. 중간체인 하기 화학식의 화합물의 합성



카바졸 8.4 g(50 mmol), 4-브로모 1-요오도벤젠 16 g(57 mmol, 1.1 eq.), Cu 6.4 g(100 mmol, 2 eq), K₂CO₃ 13.8 g(100 mmol, 2 eq.) 및 18-크라운-6 0.05 g(1mmol)의 혼합물에 디클로로벤젠 100 mL를 넣고 16 시간 동안 질소 분위기 하에서 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각시킨 후 녹지 않은 고체염들을 여과하여 제거하고 감압하에서 유기 용매를 제거하였다. 반응 혼합물을 노르말 헥산으로 전개하여 관크로마토그래피로 정제하여 5.2 g(16.1mmol, 수율:32%)을 얻었다.

m/z 322(M⁺)

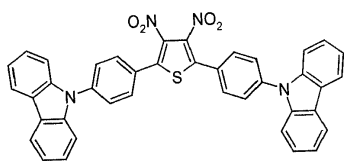
7-2. 중간체인 하기 화학식의 화합물의 합성



상기 7-1에서 제조한 화합물 5.2 g(16.1 mmol)을 THF 80 mL에 녹이고, 여기에 13.7 mL의 터셔리-부틸리튬(23.3 mmol, 1.5 eq. 1.7 M 펜탄 용액)을 -78°C 에서 아주 천천히 가하였다. 1 시간 후에 트리메틸보레이트(46 mmol, 3 eq.) 4.8 mL을 넣었다. 30 분 후에 냉각용기를 제거하고 상온에서 3 시간 반응시켰다. 반응이 끝난 후에 1 N HCl 30 mL 및 에틸에테르 100 mL를 첨가하고 1 시간 동안 교반시킨 후 추출하였다. 무수 황산마그네슘으로 건조하고 여과한 후 감압하에 유기 용매를 제거하였다. 형성된 고체를 여과한 후 석유에테르로 씻어 준 후 건조하여 정제하지 않은 화합물 3.8 g(5 mmol, 수율:75%)을 얻었다.

$[\text{M} + \text{H}]^+ 323$

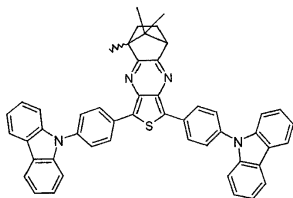
7-3. 중간체인 하기 화학식의 화합물의 합성



100 mL 둥근 플라스크에 1.5 g의 2,5-디브로모 3,4-디니트로티오펜(4.5 mmol), 상기 7-2에서 얻은 화합물 3 g(10 mmol), 2M 탄산칼륨(K_2CO_3) 20 mL, THF 30 mL 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)($\text{Pd(PPh}_3)_4$), 0.1 g, 0.09 mmol)을 넣고 24 시간 동안 환류하였다. 반응이 끝난 후 상온으로 냉각시키고 테트라히드로퓨란(THF)을 제거한 후, 소량의 에탄올을 가하여 교반시켜 고체를 생성하였다. 고체를 여과하고 물과 에탄올로 씻어 준 후 진공 오븐에서 건조하여 상기 화학식의 화합물을 1.2g(1.83 mmol, 수율:41 %) 얻었다.

$[\text{M} + \text{H}]^+ 657$

7-4. 화학식 1-15의 화합물의 합성



상기 7-3에서 제조한 화합물(1.83 mmol) 1.2 g을 THF 150 mL, EtOH 5 mL 및 물 10 mL에 넣고, 여기에 철 가루(Fe powder) 0.6 g(11 mmol, 6 당량)을 넣은 후 48 시간 동안 환류하였다. 반응 온도를 실온으로 냉각시킨 후 반응하지 않은 Fe나 이의 염들을 여과하였다. 그리고, 감압 하에서 여과액으로부터 용매를 제거하였다. 여과 후 증류수와 노르말-헥산으로 씻어준 후 미정제 고체를 약 1 g 얻었다.

이와 같이 얻어진 미정제의 2,5-위치가 치환되어 있는 3,4-디아미노티오펜 화합물 1 g과 캄페퀴논 0.17 g(1 mmol)를 아세트산 20 mL에서 48 시간동안 120°C 에서 교반시켰다. 실온으로 냉각시킨 후 반응물에 20 mL의 에탄올을 넣고 교반하였다. 적자색의 고체를 여과하고 에탄올로 씻어 준 후 건조시켰다. 얻어진 고체 화합물을 실리카겔에 흡착시킨 후 판크로마토그래피(노르말헥산/EA:8/1)로 정제하였다. 이것을 에탄올로 침전시키고, 이를 여과 및 건조시켜 0.1 g(수율 81 %) 제조하였다.

녹는점 : 336°C

$^1\text{H NMR}$ in CDCl_3 δ : 8.57 (d,2H), 8.47 (d,2H), 8.20 (d,4H), 7.50 (m,16H), 3.08(d,1H), 2.32 (m,1H), 2.14 (t,1H), 1.60(d,5H), 1.18 (s,3H), 0.83 (s,3H)

흡수스펙트럼: λ_{max} 450nm(용매: $2 \times 10^{-5}\text{M}$ 톨루엔)

형광스펙트럼: λ_{max} 582nm(여기파장 446nm 용매: $2 \times 10^{-5}\text{M}$ 톨루엔)

$[M+H]^+$ 727

이하에서는 상기 제조예에서 제조한 화합물을 유기 발광 소자에 응용한 실시예를 제시한다.

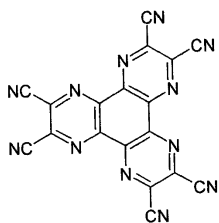
실시예 1

ITO(인듐 주석 산화물)가 1000Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 세제는 피셔사(Fischer Co.)의 제품을 사용하였으며, 증류수는 밀리포어사(Millipore Co.) 제품의 필터(Filter)로 2차로 걸러진 증류수를 사용하였다. ITO로 코팅된 기판을 30 분간 증류수로 1차 세척하고 10 분씩 초음파 세척을 2회 반복하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올 등의 용제를 순차적으로 이용하여 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 수송시켰다.

질소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5 분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 수송시켰다.

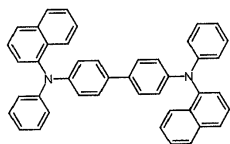
ITO 투명 전극 위에 하기 화학식 4의 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌을 500Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하였다.

[화학식 4]



상기 정공주입층 위에 정공을 수송하는 물질인 하기 화학식 5의 NPB(400Å)를 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다.

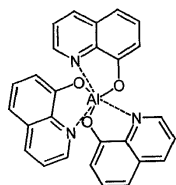
[화학식 5]



NPB

상기 정공수송층 위에 발광 호스트로서 하기 화학식 6-1의 Alq3와 함께 적색 도판트로서 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 1-1의 화합물을 2% 농도로 혼합증착하여 300Å 두께의 발광층을 형성하였다.

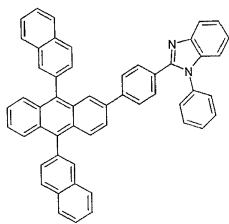
[화학식 6-1]



Alq3

상기 발광층 위에 전자의 주입 및 수송역할을 하는 하기 화학식 7의 화합물을 200Å의 두께로 진공 증착하여 유기물층의 박막 형성을 완료하였다.

[화학식 7]



상기 전자주입 및 수송층 위에 순차적으로 12 Å 두께의 리튬플로라이드(LiF)와 2500 Å 두께의 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다. 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 0.3 ~ 0.8 Å/sec를 유지하였고, 리튬플루라이드의 증착속도는 0.3 Å/sec, 알루미늄의 증착속도는 1.5 ~ 2.5 Å/sec를 유지하였다.

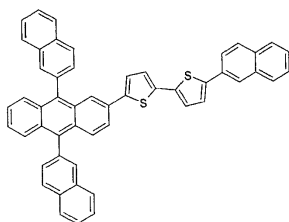
상기와 같이 제작된 유기 발광 소자에 100 mA/cm²의 순방향 전류를 흘려준 결과 6.47 V의 전계가 형성되었으며, 이때 발광색은 1931 CIE color coordinate 기준으로 $x = 0.512$, $y = 0.449$ 에 해당하는 2386 nit 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 그리고, 100 mA/cm²의 전류밀도에서 일정한 직류 전류를 가하였을 때 휘도가 초기 휘도의 50 %까지 내려가는데 걸리는 시간($L_{0.5}$)은 420 시간이었다.

실시예 2

발광층 형성시 발광 호스트로서 하기 화학식 6의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

상기 제작된 전기 유기발광 소자에 100 mA/cm²의 순방향 전류를 흘려준 결과, 5.60V의 전계가 형성되었으며, 이때 발광색은 1931 CIE color coordinate 기준으로 $x = 0.649$, $y = 0.337$ 에 해당하는 1891 nit 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 그리고, 100 mA/cm²의 전류밀도에서 일정한 직류전류를 가하였을 때 휘도가 초기 휘도의 75 %까지 내려가는데 걸리는 시간($L_{0.75}$)은 1200시간이었다.

[화학식 6]



실시예 3

발광층 형성시 도판트로서 상기 제조예 2에서 제조한 화학식 1-2의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

상기 제작된 전기 유기발광 소자에 100 mA/cm²의 순방향 전류를 흘려준 결과, 7.75V의 전계가 형성되었으며, 이때 발광색은 1931 CIE color coordinate 기준으로 $x = 0.646$, $y = 0.351$ 에 해당하는 1224 nit 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 그리고, 100 mA/cm²의 전류밀도에서 일정한 직류전류를 가하였을 때 휘도가 초기 휘도의 70 %까지 내려가는데 걸리는 시간($L_{0.7}$)은 600 시간이었다.

실시예 4

발광층 형성시 발광 호스트로서 상기 화학식 6의 화합물을 사용하고, 도판트로서 상기 제조예 2에서 제조한 화학식 1-2의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

상기 제작된 전기 유기발광 소자에 100 mA/cm²의 순방향 전류를 흘려준 결과, 6.22V의 전계가 형성되었으며, 이때 발광색은 1931 CIE color coordinate 기준으로 $x = 0.653$, $y = 0.345$ 에 해당하는 1888 nit 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 그리고, 100 mA/cm²의 전류밀도에서 일정한 직류전류를 가하였을 때 휘도가 초기 휘도의 80 %까지 내려가는데 걸리는 시간($L_{0.8}$)은 600 시간이었다.

실시예 5

발광층 형성시 발광 호스트로서 상기 화학식 6의 화합물을 이용하고, 도판트로서 상기 제조예 3에서 제조한 화학식 1-5의 화합물을 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

상기 제작된 전기 유기발광 소자에 100 mA/cm²의 순방향 전류를 흘려준 결과, 6.38 V의 전계가 형성되었으며, 이때 발광 색은 1931 CIE color coordinate 기준으로 $x = 0.667$, $y = 0.331$ 에 해당하는 875 nit 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 그리고, 100 mA/cm²의 전류밀도에서 일정한 직류전류를 가하였을 때 휘도가 초기 휘도의 95 %까지 내려가는데 걸리는 시간 ($L_{0.95}$)은 300 시간이었다.

실시예 6

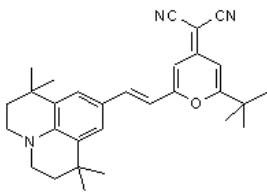
발광층 형성시 발광 호스트로서 상기 화학식 6의 화합물을 이용하고, 도판트로서 상기 제조예 4에서 제조한 화학식 1-6의 화합물을 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

상기 제작된 전기 유기발광 소자에 100 mA/cm²의 순방향 전류를 흘려준 결과, 5.08 V의 전계가 형성되었으며, 이때 발광 색은 1931 CIE color coordinate 기준으로 $x = 0.482$, $y = 0.505$ 에 해당하는 3576 nit 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 그리고, 100 mA/cm²의 전류밀도에서 일정한 직류전류를 가하였을 때 휘도가 초기 휘도의 85 %까지 내려가는데 걸리는 시간 ($L_{0.85}$)은 50 시간이었다.

비교예 1

발광층 형성시 도판트로서 DCJTB를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

[DCJTB]



상기 제작된 전기 유기발광 소자에 100 mA/cm²의 순방향 전류를 흘려준 결과, 9.02 V의 전계가 형성되었으며, 이때 발광 색은 1931 CIE color coordinate 기준으로 $x = 0.616$, $y = 0.379$ 에 해당하는 1037 nit 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 그리고, 100 mA/cm²의 전류밀도에서 일정한 직류전류를 가하였을 때 휘도가 초기 휘도의 50 %까지 내려가는데 걸리는 시간 ($L_{0.5}$)은 200 시간이었다.

비교예 2

발광층 형성시 발광 호스트로서 상기 화학식 6의 화합물을 사용하고, 도판트로서 DCJTB를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

상기 제작된 전기 유기발광 소자에 100 mA/cm²의 순방향 전류를 흘려준 결과, 5.48 V의 전계가 형성되었으며, 이때 발광 색은 1931 CIE color coordinate 기준으로 $x = 0.614$, $y = 0.379$ 에 해당하는 2958 nit 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 그리고, 100 mA/cm²의 전류밀도에서 일정한 직류전류를 가하였을 때 휘도가 초기 휘도의 50 %까지 내려가는데 걸리는 시간 ($L_{0.5}$)은 950 시간이었다.

비교예 3

발광층 형성시 도판트를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

상기 제작된 전기 유기발광 소자에 100 mA/cm²의 순방향 전류를 흘려준 결과, 5.70V의 전계가 형성되었으며, 이때 발광 색은 1931 CIE color coordinate 기준으로 $x = 0.331$, $y = 0.561$ 에 해당하는 3381 nit 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 그리고, 100 mA/cm²의 전류밀도에서 일정한 직류전류를 가하였을 때 휘도가 초기 휘도의 50 %까지 내려가는데 걸리는 시간 ($L_{0.5}$)은 400 시간이었다.

비교예 4

발광층 형성시 발광 호스트로서 상기 화학식 6의 화합물을 사용하고, 도판트를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

상기 제작된 전기 유기발광 소자에 100 mA/cm²의 순방향 전류를 흘려준 결과, 5.35V의 전계가 형성되었으며, 이때 발광 색은 1931 CIE color coordinate 기준으로 $x = 0.378$, $y = 0.580$ 에 해당하는 4134 nit 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 그리고, 100 mA/cm²의 전류밀도에서 일정한 직류전류를 가하였을 때 휘도가 초기 휘도의 50 %까지 내려가는데 걸리는 시간 ($L_{0.5}$)은 750 시간이었다.

상기 실시예와 비교예에 제작된 유기 발광 소자의 결과들을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1.

실시예 비교예	호스트	도판트 (농도 %)	전압 (V)	최대 발광 파장 (nm)	외부양자 효율(%) /휘도 (cd/m ²) @100mA	수명 (시간) (L _A)*	색좌표 (x,y)
실시예 1	Alq3	화학식 1-1(2 %)	6.47	642	1.47/2386	420 (L _{0.5})	(0.512,0.449)
실시예 2	화학식 6	화학식 1-1(2 %)	5.60	640	2.33/1891	1200 (L _{0.75})	(0.638,0.358)
실시예 3	Alq3	화학식 1-2(2 %)	7.75	642	1.08/1224	600 (L _{0.7})	(0.646,0.351)
실시예 4	화학식 6	화학식 1-2(2 %)	6.22	640	2.46/1888	600 (L _{0.8})	(0.653,0.345)
실시예 5	화학식 6	화학식 1-5(2 %)	6.38	650	1.70/875	300 (L _{0.95})	(0.667,0.331)
실시예 6	화학식 6	화학식 1-6(2 %)	5.08	570	0.24/3576	50 (L _{0.85})	(0.482,0.505)
비교예 1	Alq3	DCJTb (2 %)	9.02	615	0.94/1037	200 (L _{0.5})	(0.616,0.379)
비교예 2	화학식 6	DCJTb (2 %)	5.48	610	2.03/2958	950 (L _{0.5})	(0.614,0.379)
비교예 3	Alq3	없음	5.70	535	1.0/3381	400 (L _{0.5})	(0.331,0.561)
비교예 4	화학식 6	없음	5.35	540	1.21/4134	750 (L _{0.5})	(0.378/0.580)

(L_A)*는 A x 100% 감소하는데 걸리는 수명을 의미한다.

상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 화학식 1의 화합물을 유기 발광소자에 적용시, 적색 색순도가 우수하고 저전압 구동이 가능하며 수명 향상 효과를 나타낸다.

도판트로서 화학식 1-6의 화합물을 사용한 실시예 6의 경우 본 발명의 화합물을 도판트로 사용한 다른 실시예보다 효율이 감소하였으나, 이 경우도 적절한 호스트를 사용하므로써 바람직한 유기 발광 소자를 제공할 수 있을 것으로 생각된다.

비교예 5

발광층 형성시 도판트로서 화학식 1-1의 화합물에서 시클로알킬기 대신 디메틸기로 치환된 화합물을 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

상기 시클로알킬기 대신 디메틸기로 치환된 화합물은 평면(flat) 형태로 서로 적층되어 분자간 상호작용을 하여, 효율감소가 발생하였다. 실제로 Alq3에 2%농도로 도핑 실험한 결과, 화학식 1-1의 화합물과 시클로 알킬기 대신 디메틸기로 치환된 화합물의 경우 양자수율/휘도(Quantum Efficiency/Luminance(cd/m²))결과가 100mA/m² 에서 시클로 알킬기인 경우는 1.08/1224(cd/m²) 인 반면, 디메틸기인 경우 0.19/61(cd/m²) 이었다.

발명의 효과

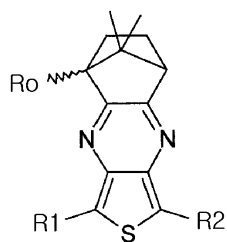
본 발명의 화학식 1의 화합물은 노랑, 주황 또는 적색의 빛을 방출할 수 있으며 특히 열적 안정성이 우수한 고효율 발광 물질을 제공할 수 있다. 또한, 상기 화학식 1의 화합물을 유기 발광 소자에서 발광 호스트 또는 도판트로 사용하는 경우 유기 발광 소자의 수명을 향상시키고 저전압 구동을 가능하게 할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1의 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

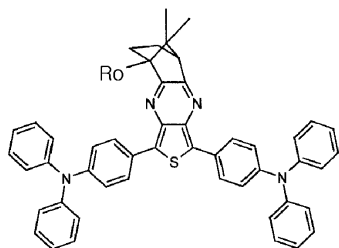
R_0 은 탄소수 1 내지 6개의 저급 알킬기이고;

R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 수소; 방향족 화합물 및 이의 유도체; 5각형 또는 6각형의 헤테로 방향족 화합물 및 이의 유도체; 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소 및 이의 유도체; 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소 및 이의 유도체로 치환되거나 또는 비치환된, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 포함하는 알킬아민; 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소, 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 기로 치환되거나 또는 비치환된, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 포함하는 아랄킬아민; 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물 및 이의 유도체로 치환되거나 치환되지 않은 아릴아민; 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물 및 이의 유도체로 치환되거나 치환되지 않은 실리콘 또는 붕소 화합물로 이루어진 군에서 선택되며, 또는 R_1 및 R_2 는 축합 고리(fused ring)을 형성할 수 있거나, 또는 R_1 및 R_2 는 선형으로 연결되어 화학식 1의 화합물을 중합체로 형성할 수 있게 함.

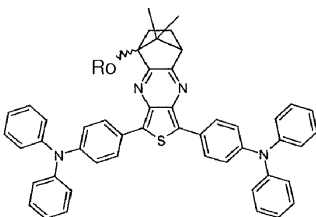
청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-41의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것임을 특징으로 하는 화합물:

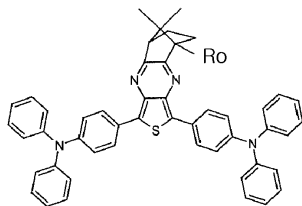
[화학식 1-1]



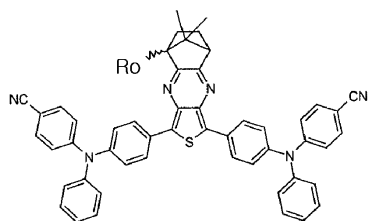
[화학식 1-2]



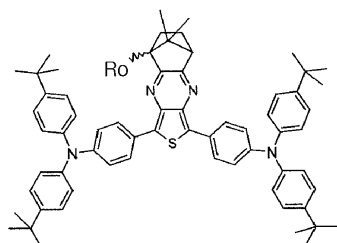
[화학식 1-3]



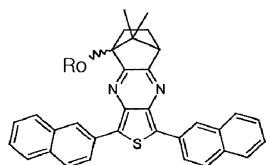
[화학식 1-4]



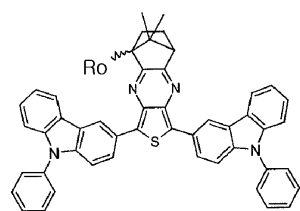
[화학식 1-5]



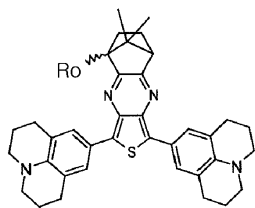
[화학식 1-6]



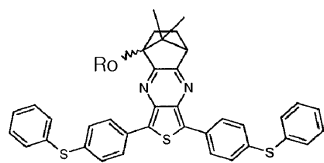
[화학식 1-7]



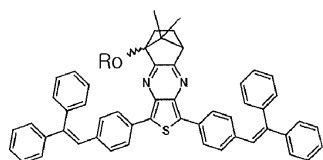
[화학식 1-8]



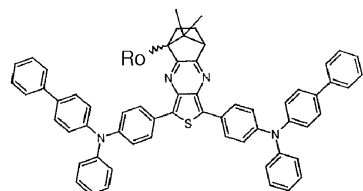
[화학식 1-9]



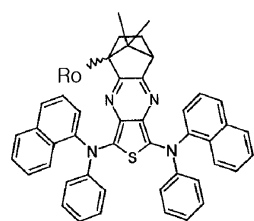
[화학식 1-10]



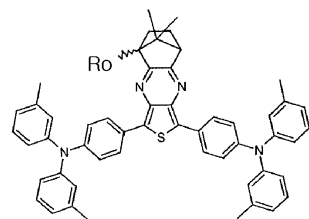
[화학식 1-11]



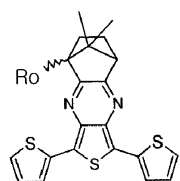
[화학식 1-12]



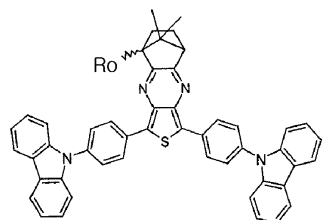
[화학식 1-13]



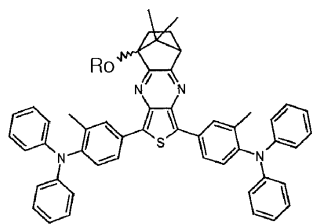
[화학식 1-14]



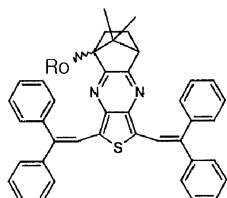
[화학식 1-15]



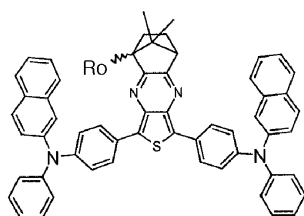
[화학식 1-16]



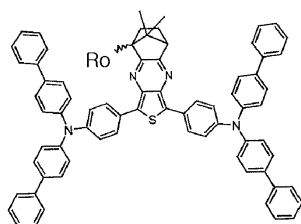
[화학식 1-17]



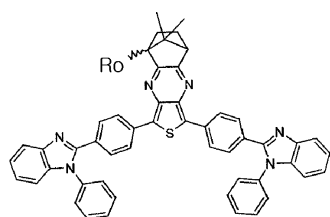
[화학식 1-18]



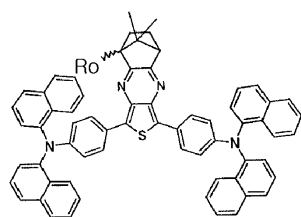
[화학식 1-19]



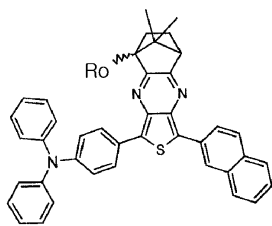
[화학식 1-20]



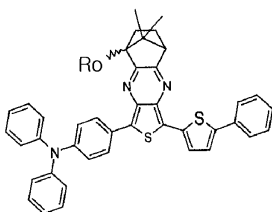
[화학식 1-21]



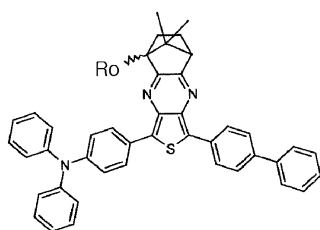
[화학식 1-22]



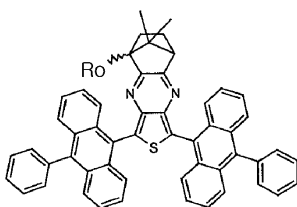
[화학식 1-23]



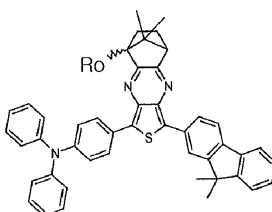
[화학식 1-24]



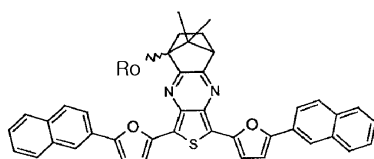
[화학식 1-25]



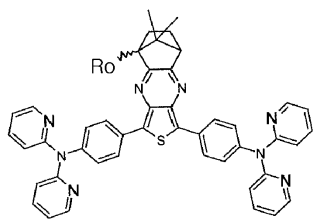
[화학식 1-26]



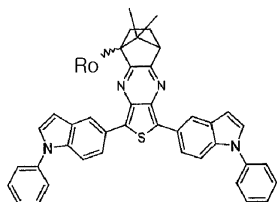
[화학식 1-27]



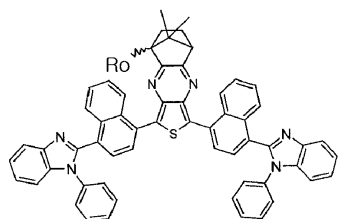
[화학식 1-28]



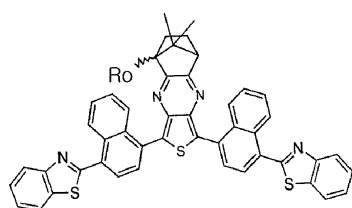
[화학식 1-29]



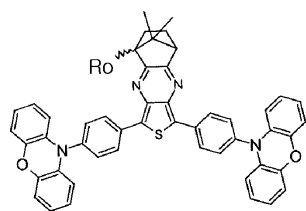
[화학식 1-30]



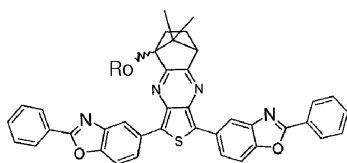
[화학식 1-31]



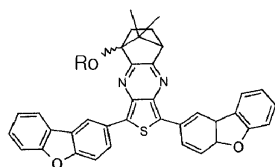
[화학식 1-32]



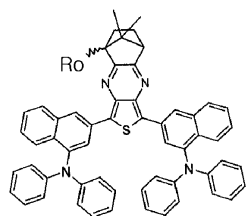
[화학식 1-33]



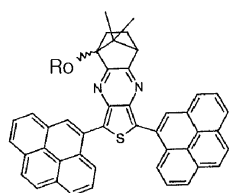
[화학식 1-34]



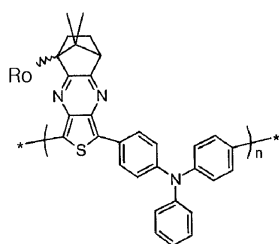
[화학식 1-35]



[화학식 1-36]

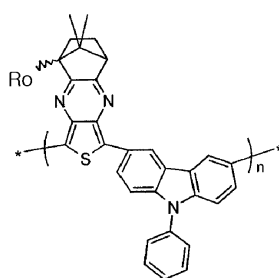


[화학식 1-37]



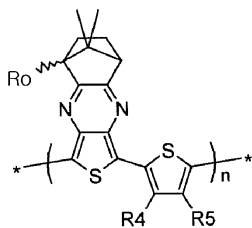
상기 식에 있어서, n은 2 이상의 정수이다.

[화학식 1-38]



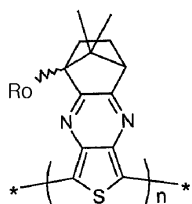
상기 식에 있어서, n은 2 이상의 정수이다.

[화학식 1-39]



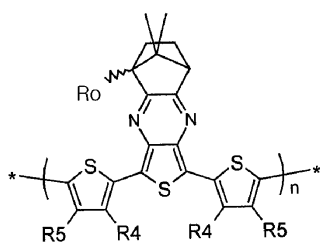
상기 식에 있어서, n 은 2 이상의 정수이고, R_4 및 R_5 는 각각 또는 동시에 수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 지방족 탄화수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 지방족 탄화수소로 이루어진 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되며, R_4 와 R_5 는 고리를 형성할 수도 있다.

[화학식 1-40]



상기 식에 있어서, n 은 2 이상의 정수이다.

[화학식 1-41]



상기 식에 있어서, n 은 2 이상의 정수이고, R_4 및 R_5 는 각각 또는 동시에 수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 지방족 탄화수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 지방족 탄화수소로 이루어진 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되며, R_4 와 R_5 는 고리를 형성할 수도 있다.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 유기 발광 소자에서 발광 재료로 사용되기 위한 것임을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4.

a) R_1 치환체를 갖는 보로닉산, R_2 치환체를 갖는 보로닉산 및 2,5-디할로젠 3,4-디니트로티오펜을 염기 하에서 Pd촉매를 가해 결합시키는 단계로서, 여기서 R_1 및 R_2 의 정의는 제1항의 화학식 1 중 R_1 및 R_2 의 정의와 같은 것인 단계;

b) 상기 a) 단계에서 얻은 화합물 중의 니트로기(NO_2)를 아미노기(NH_2)로 환원시키는 단계; 및

c) 상기 b) 단계에서 얻은 화합물을 캄퍼퀴논과 반응시키는 단계

를 포함하는 제1항에 기재된 화학식 1의 화합물의 제조 방법.

청구항 5.

a) 3,4-디아미노티오펜 화합물의 2,5위치에 할로젠을 도입시키는 단계;

b) 상기 a) 단계에서 얻은 화합물과 캠퍼퀴논을 반응시켜 티아노피라진 화합물을 제조하는 단계; 및

c) R1 치환체를 갖는 보로닉산, R2 치환체를 갖는 보로닉산 및 상기 b) 단계에서 얻은 2,5-디할로젠 티아노피라진 화합물을 염기하에서 Pd촉매를 가해 결합시키는 단계로서, 여기서 R1 및 R2의 정의는 제1항의 화학식 1 중 R1 및 R2의 정의와 같은 것인 단계

를 포함하는 제1항에 기재된 화학식 1의 화합물의 제조 방법.

청구항 6.

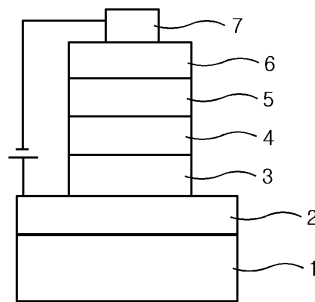
제1 전극, 1층 이상으로 이루어진 유기물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 적어도 한 층은 제1항 내지 제3항 중 어느 하나 항에 기재된 상기 화학식 1의 화합물 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자

청구항 7.

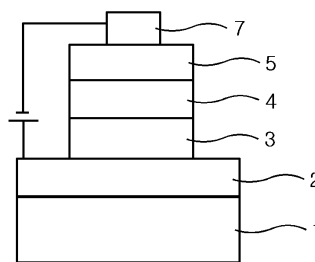
제6항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 (R)-이성질체, (S)-이성질체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1가지 상태인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

도면

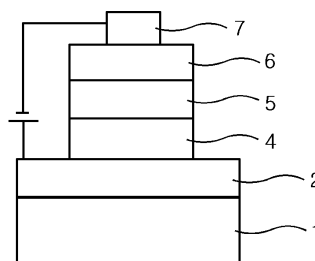
도면1



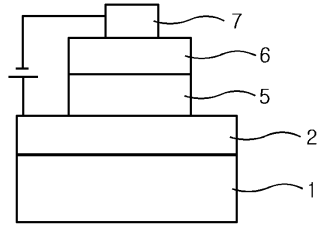
도면2



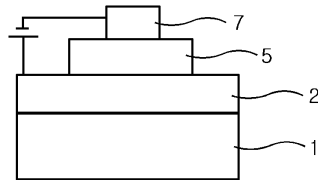
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	一种可用于有机光有机材料层的新型化合物 -		
公开(公告)号	KR1020050042734A	公开(公告)日	2005-05-10
申请号	KR1020040088908	申请日	2004-11-03
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG化学有限公司		
[标]发明人	BAE JAESOO 배재순 KANG MINSOO 강민수		
发明人	배재순 강민수		
IPC分类号	H01L51/00 C08G61/12 H05B33/14 H01L51/50 C09K11/06 C07D495/08 C07D519/00		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/0036 C09K2211/1092 H01L51/006 Y10S428/917 H01L51/0061 C08G61/12 C07D495/08 H01L51/0052 H01L51/0069 H01L51/0043 H05B33/14 C09K11/06 C08G61/124 C08G61/126 C09K2211/1044		
代理人(译)	KIM , SEONG KI		
优先权	1020030077707 2003-11-04 KR		
其他公开文献	KR100591019B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供下述通式(1)的发光材料 此外, 本发明是一种有机发光器件, 包括第一电极, 由一层或多层组成的有机材料层, 和顺序层压的第二电极, 其中至少一个有机材料层含有至少一种上式的化合物发光层。本发明的有机发光器件在效率, 寿命和热稳定性方面表现出优异的特性。1 指数方面 有机发光器件, 发光主体, 掺杂剂, 效率, 寿命

