

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0081735 (43) 공개일자 2014년07월01일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09K 11/06 (2006.01) C07D 333/72 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01) (21) 출원번호 10-2013-0160422 (22) 출원일자 2013년12월20일 심사청구일자 없음 (30) 우선권주장 1020120150979 2012년12월21일 대한민국(KR)		(71) 출원인 주식회사 동진썬미켄 인천광역시 서구 백범로 644 (가좌동) (72) 발명자 한정우 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면, (주)동진썬미켄) 안현철 경기 화성시 양감면 작은돌래길 35, (뒷면에 계속) (74) 대리인 원영호

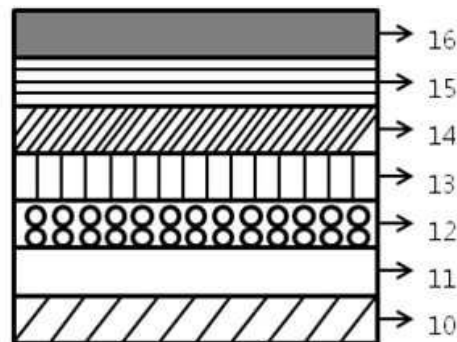
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 중수소로 치환된 신규한 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자

(57) 요약

본 발명은 중수소로 치환된 신규한 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자에 관한 것으로, 본 발명의 유기발광 화합물은 정공 전달 특성 및 전자 전달 특성이 우수하므로, 유기발광소자의 발광물질로 사용되어 유기발광소자에 저전압 구동, 고휘도 및 장수명 구현이 가능할 뿐만 아니라, 용해도가 우수하여 박막을 형성할 수 있기 때문에 용액공정에 적용 가능하며, 다양한 방식의 유기발광소자의 제작에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

함호완

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면,
(주)동진썸미캡)

김동준

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면,
(주)동진썸미캡)

김근태

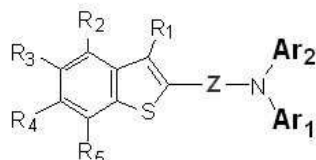
경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면,
(주)동진썸미캡)

특허청구의 범위

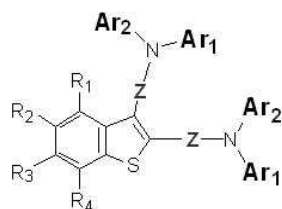
청구항 1

하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 중수소로 치환된 유기발광 화합물:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 또는 2에서, Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₁~C₄₀의 알콕시기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₄₀의 아릴기 및 C₃~C₄₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆~C₄₀의 아릴기 또는 C₃~C₄₀의 헤테로아릴기이고, 여기서, 인접 고리는 서로 융합될 수 있으며;

Z은 2가의 연결기로서, 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₁~C₄₀의 알콕시기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₄₀의 아릴기 및 C₃~C₄₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆~C₄₀의 아릴기 또는 C₃~C₄₀의 헤테로아릴기이고, 이 때, Z은 적어도 하나 이상의 중수소를 포함하며;

R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 수소, 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₁~C₂₀의 알킬아민기, C₁~C₂₀의 알킬티오펜기, C₆~C₂₀의 아릴티오펜기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₂~C₂₀의 알키닐기, C₃~C₂₀의 시클로알킬기, C₆~C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기, C₅~C₂₀의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₂의 알킬기; 또는 C₆~C₂₀의 아릴기이다.

청구항 2

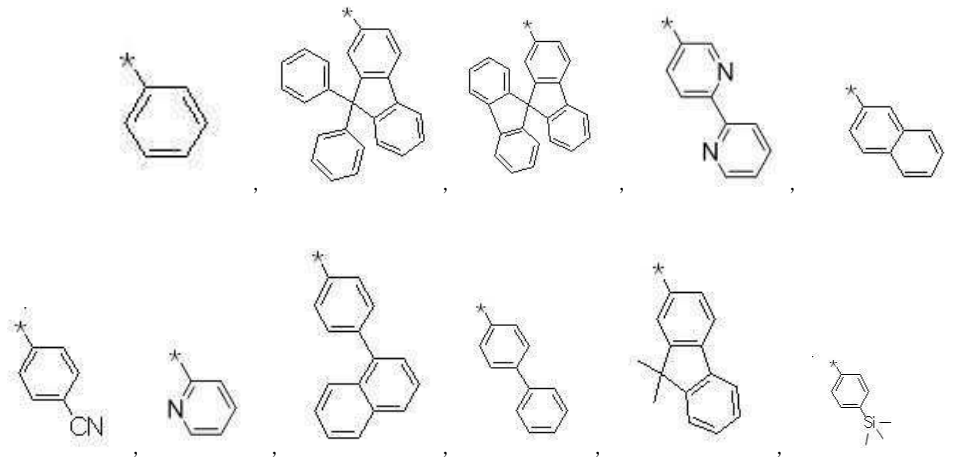
제1항에 있어서,

상기 L이 50% 이상 치환된 중수소수를 포함하는 것을 특징으로 하는 중수소로 치환된 유기발광 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

Ar₂가 하기 구조식들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중수소로 치환된 유기발광 화합물:



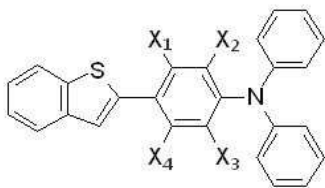
상기 구조들에서 수소는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알콕시기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기 및 $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환될 수 있다.

청구항 4

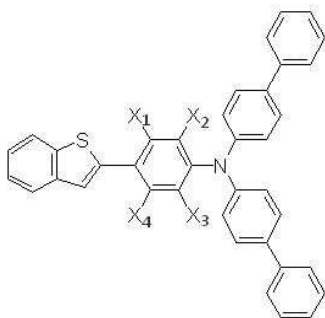
제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 1-1 또는 1-2로 표시되는 것을 특징으로 하는 중수소로 치환된 유기발광 화합물:

[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



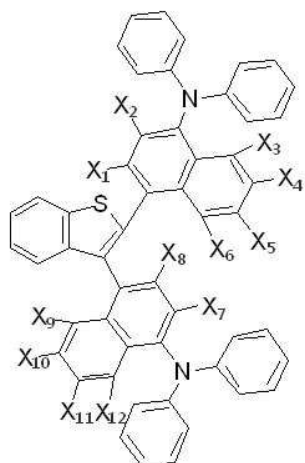
상기 화학식 1-1, 1-2에서 X_1 내지 X_4 는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 수소, 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬아민기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬티오헴기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴티오헴기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알키닐기, $C_3\sim C_{20}$ 의 시클로알킬기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기, $C_5\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{12}$ 의 알킬기; 또는 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기이며, 적어도 하나는 중수소이다.

청구항 5

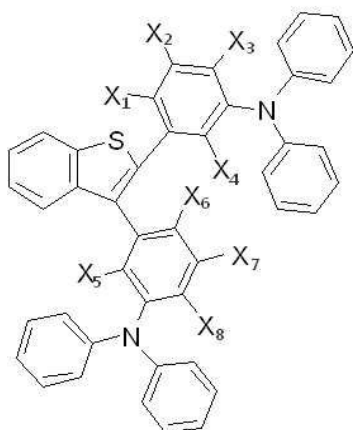
제1항에 있어서,

상기 화학식 2의 화합물이 하기 화학식 2-1 또는 2-2로 표시되는 것을 특징으로 하는 중수소로 치환된 유기발광 화합물:

[화학식 2-1]



[화학식 2-2]

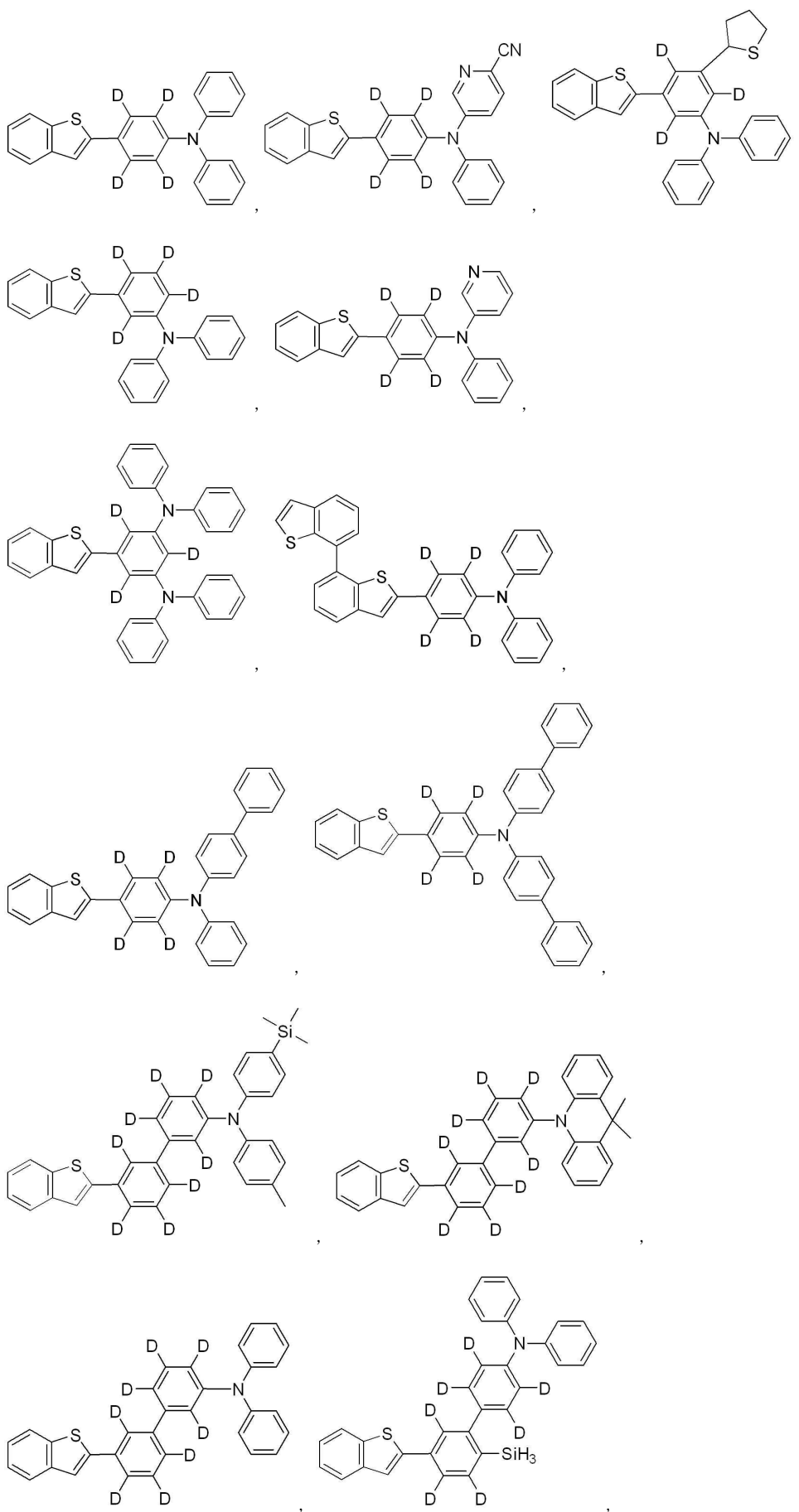


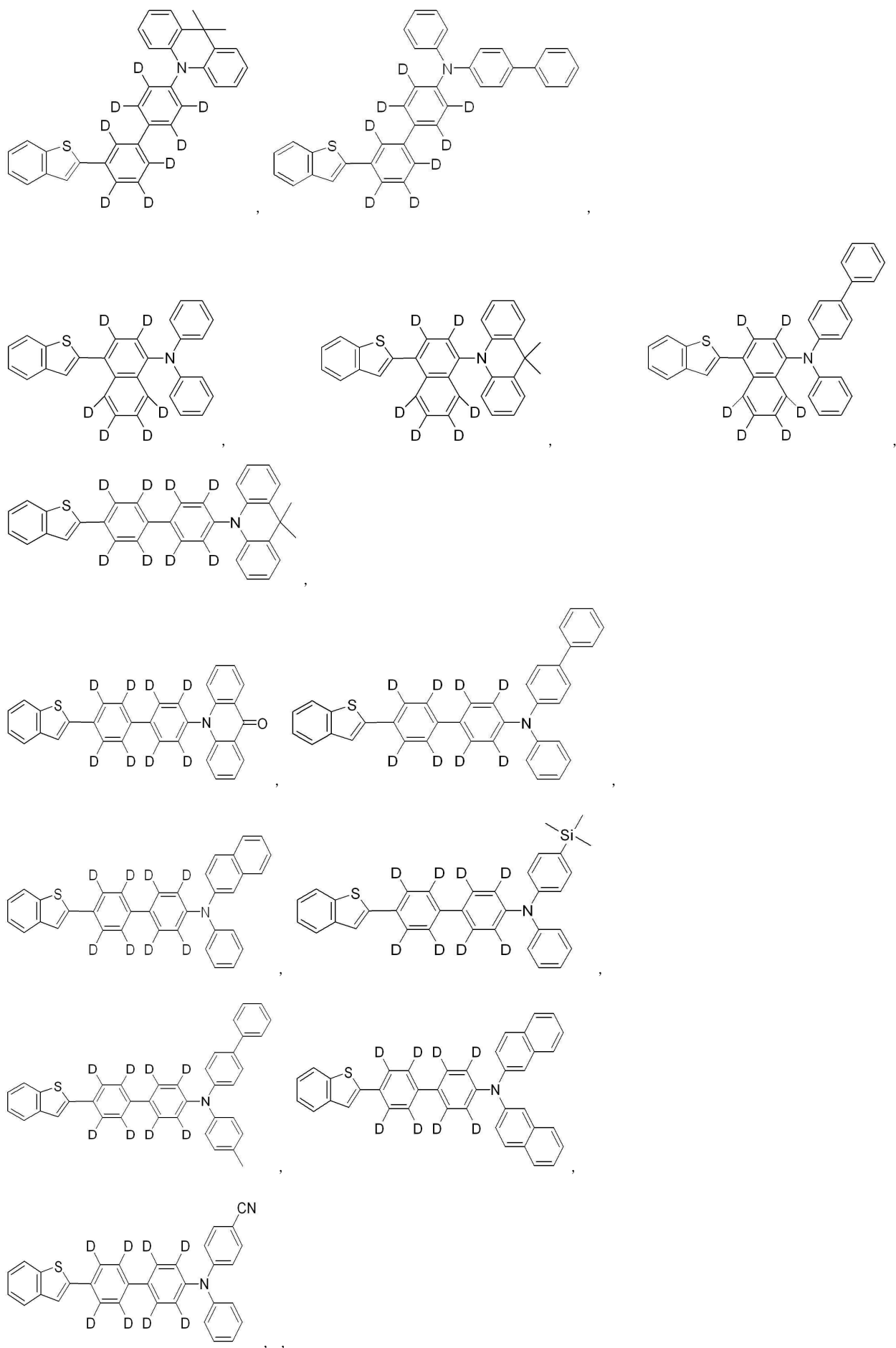
상기 화학식 2-1, 2-2에서 X_1 내지 X_{12} 는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 수소, 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬아민기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬티오펜기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴티오펜기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알키닐기, $C_3\sim C_{20}$ 의 시클로알킬기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기, $C_5\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{12}$ 의 알킬기; 또는 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기이며, 적어도 하나는 중수소이다.

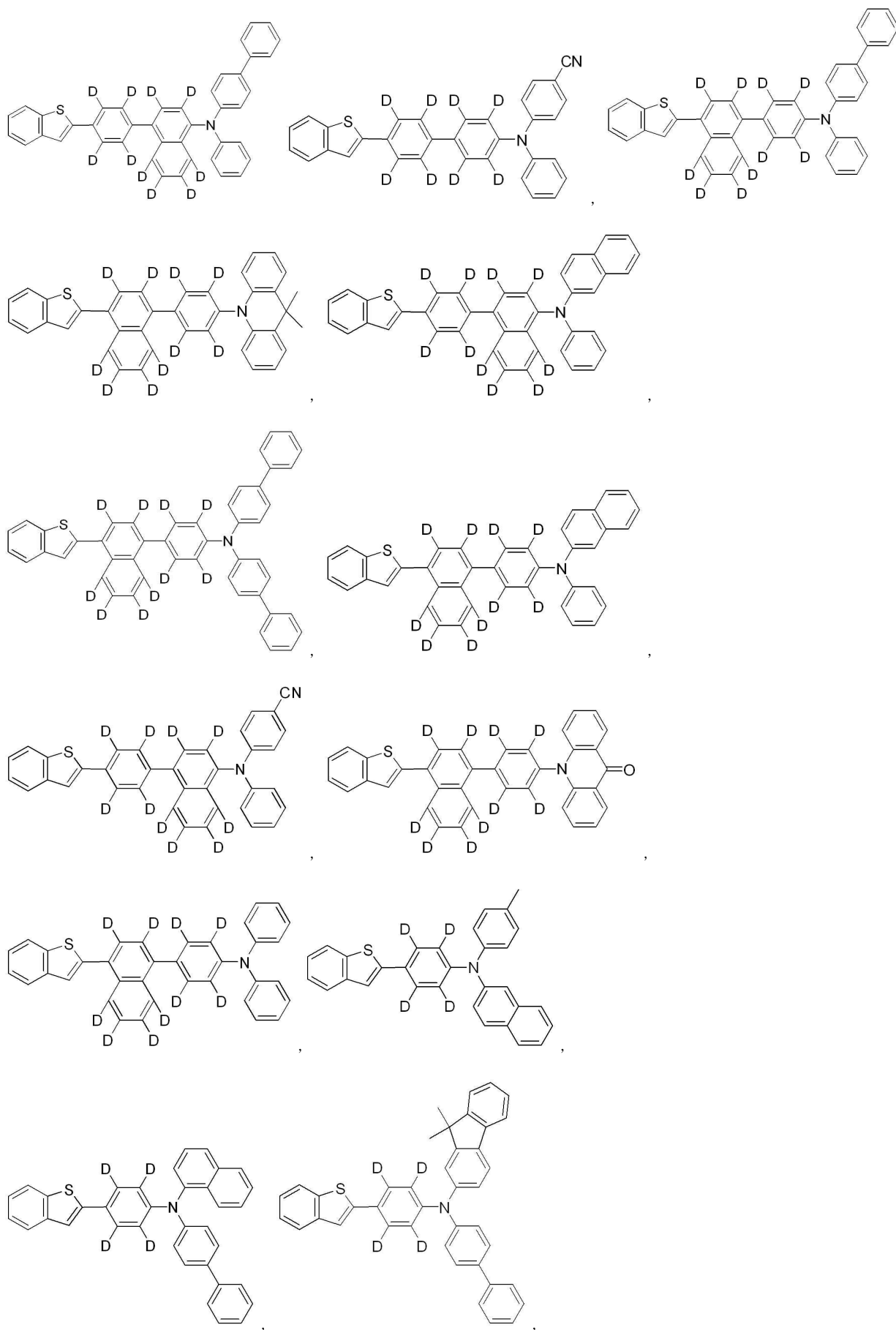
청구항 6

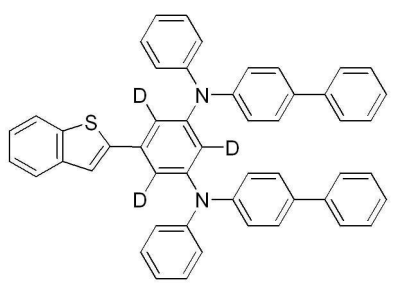
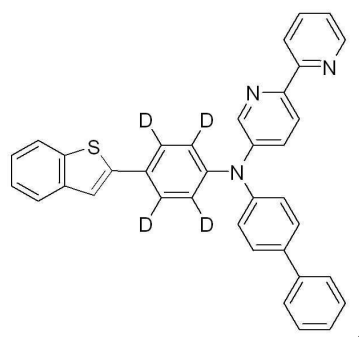
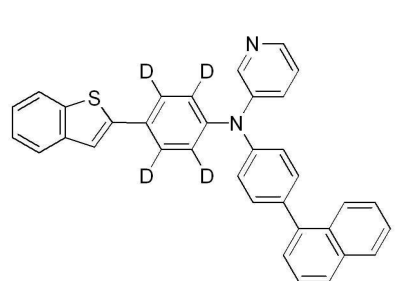
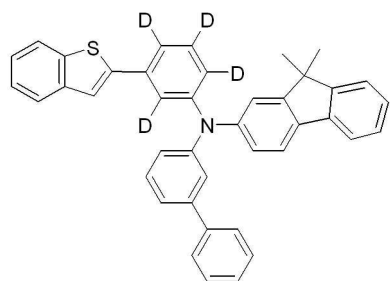
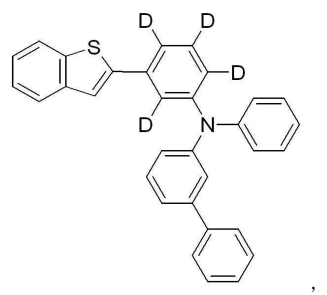
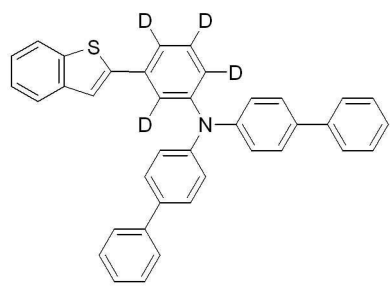
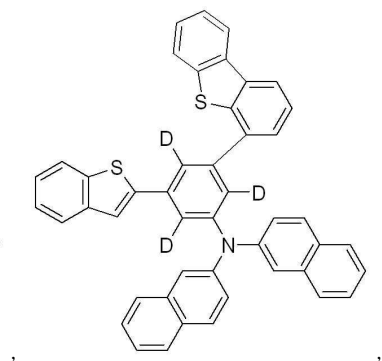
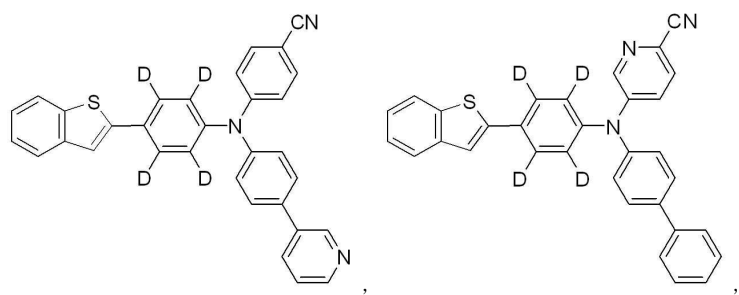
제1항에 있어서,

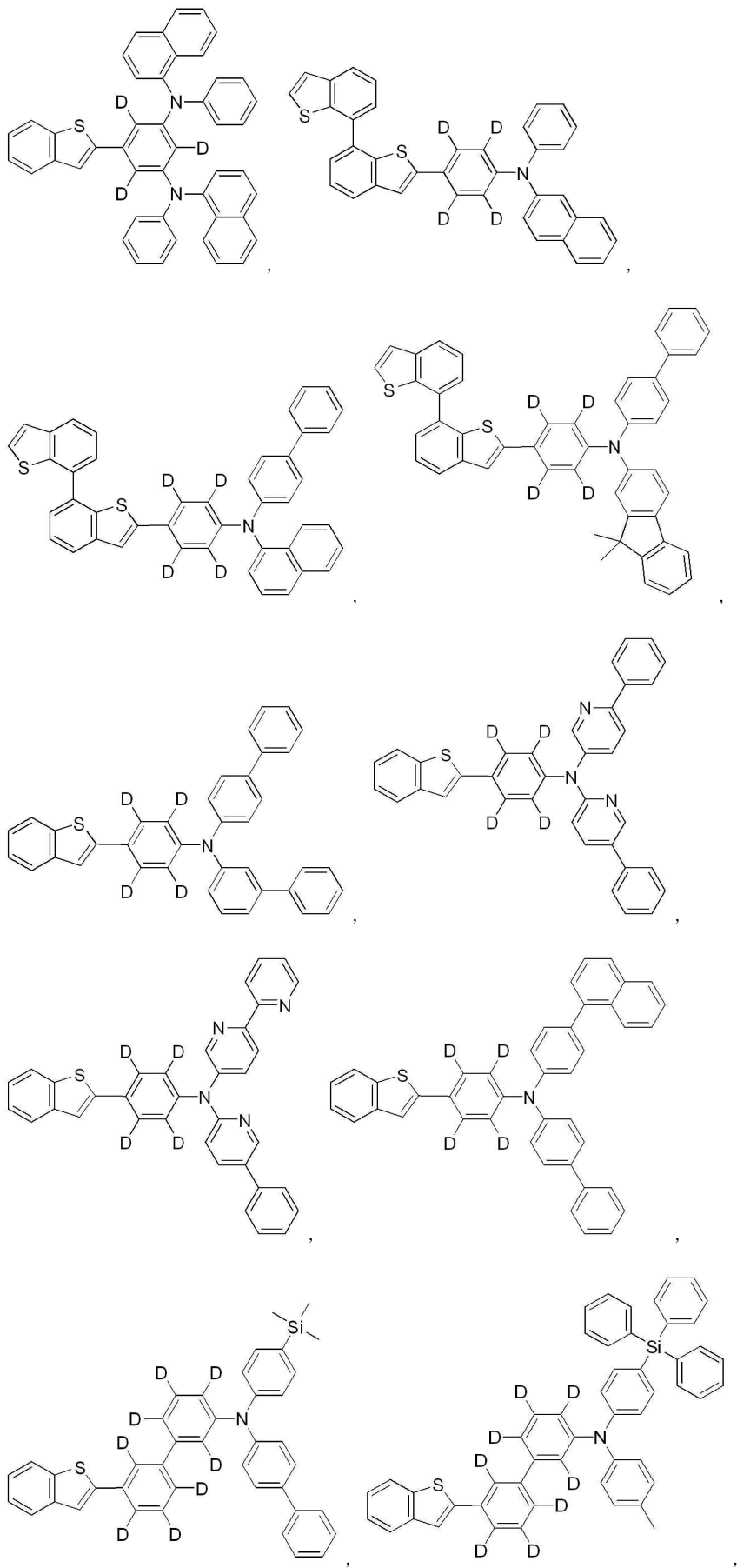
상기 화학식 1 또는 2의 화합물이 하기 구조식들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중수소로 치환된 유기발광 화합물:

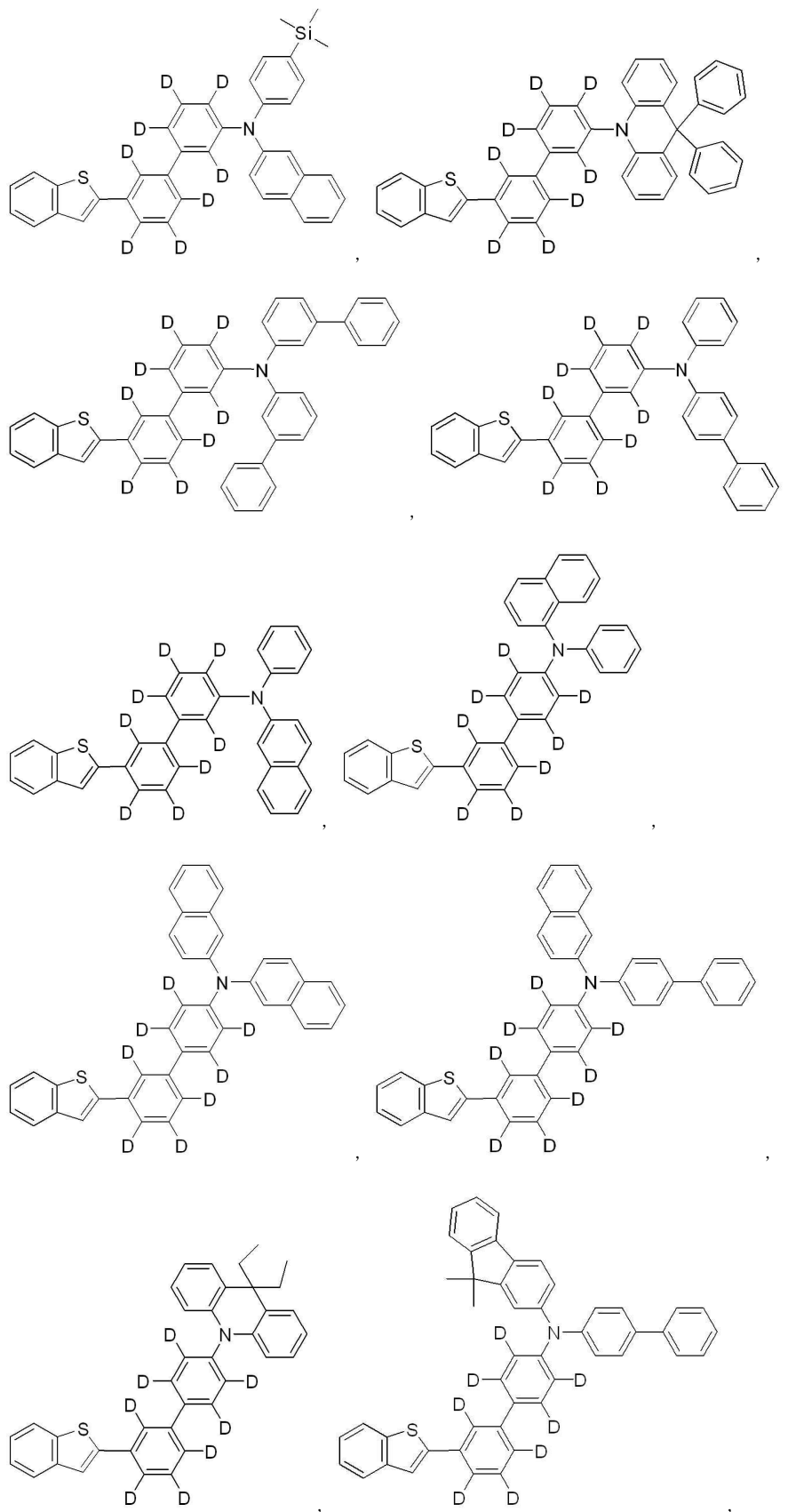


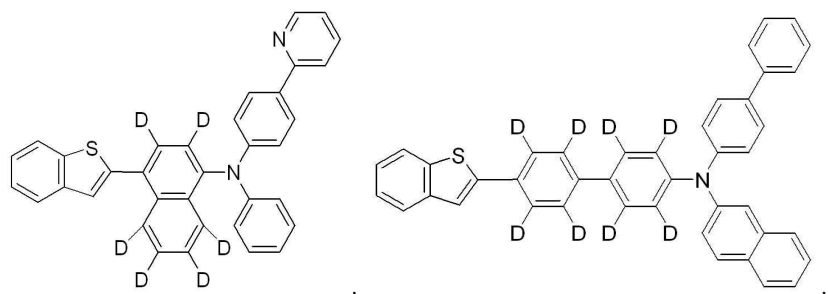
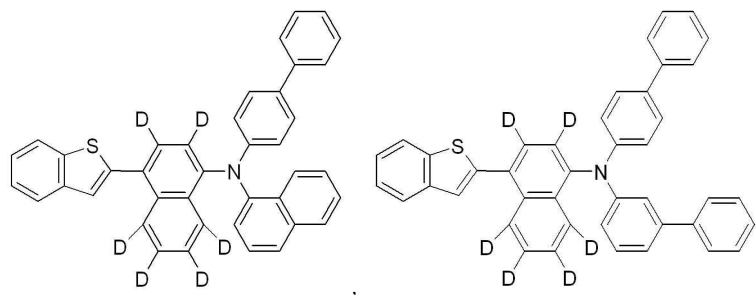
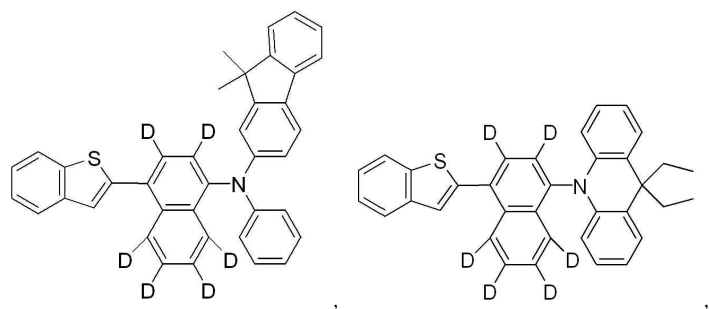
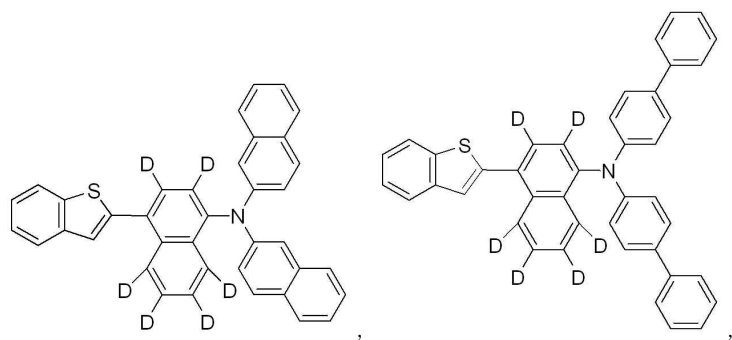
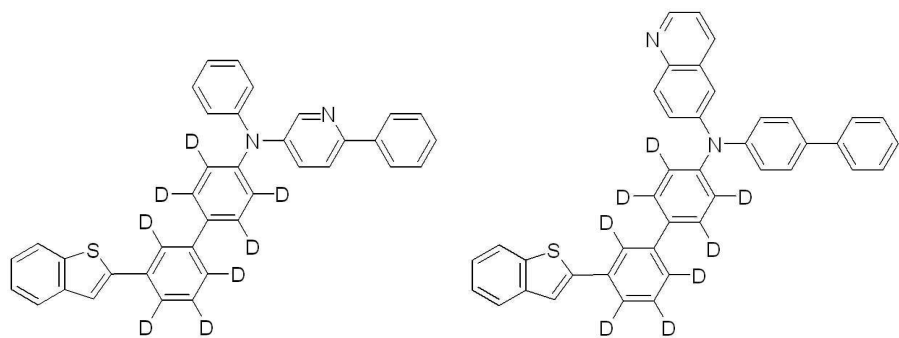


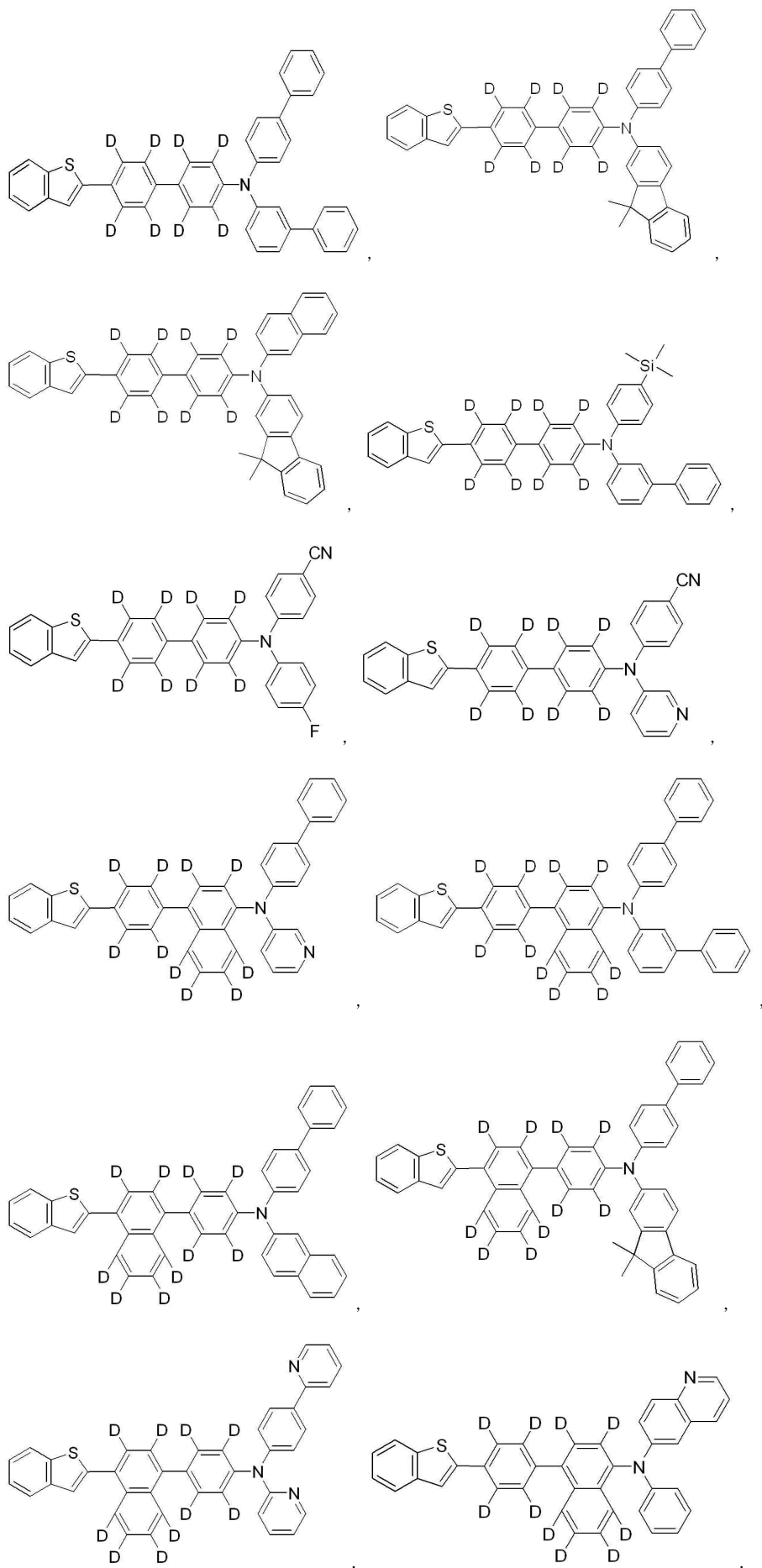


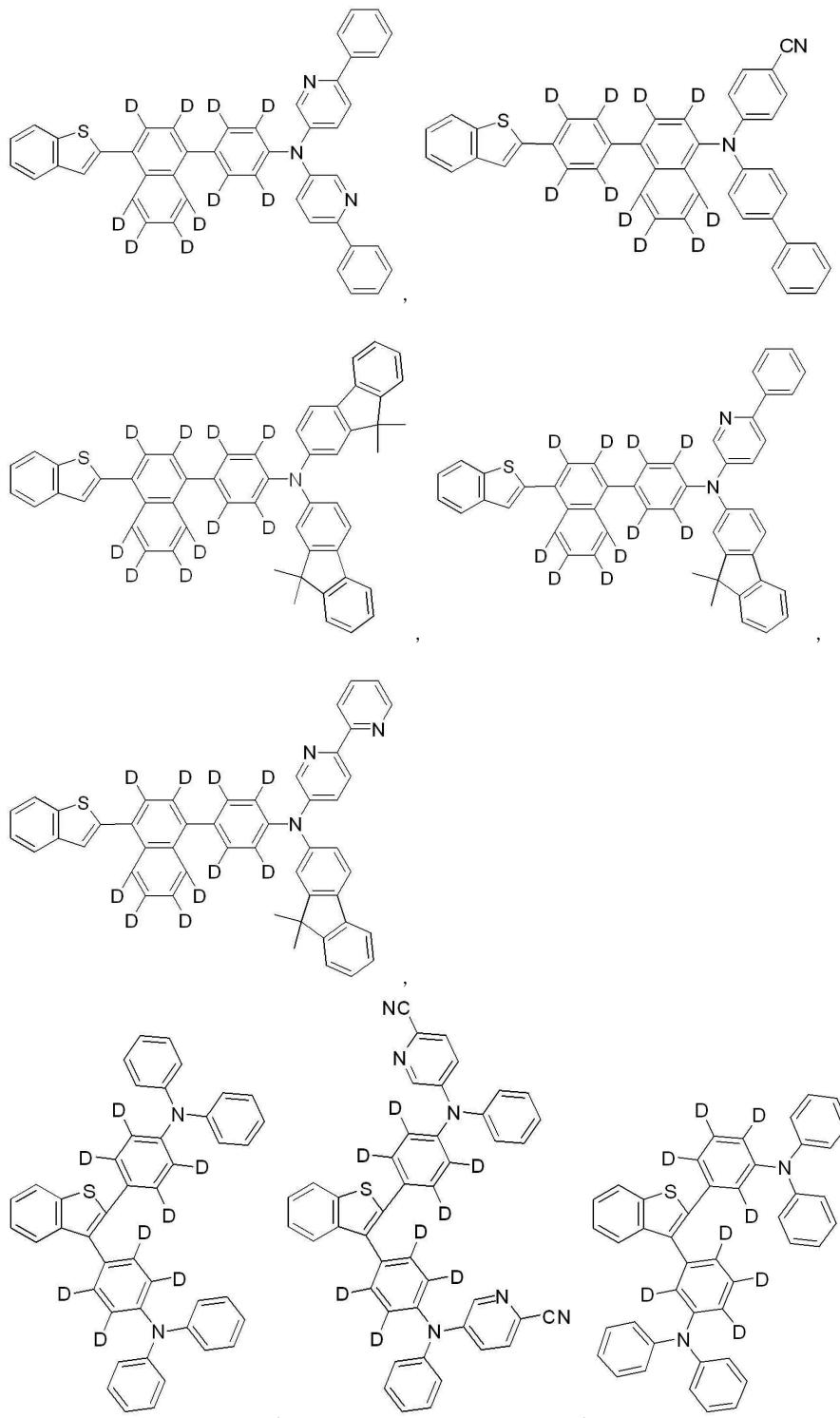


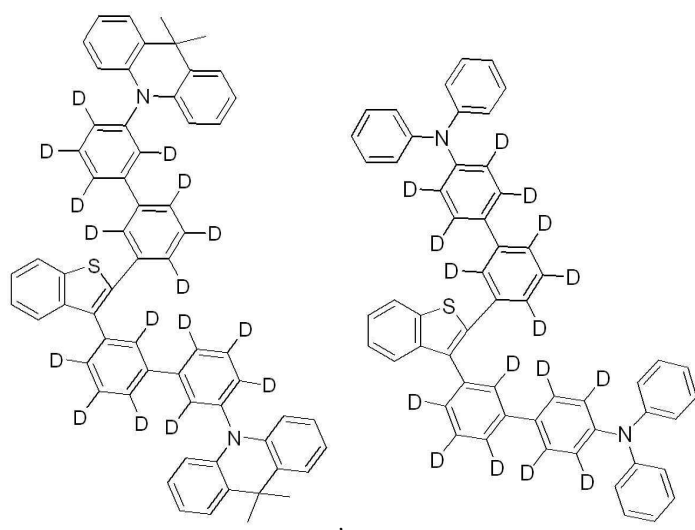
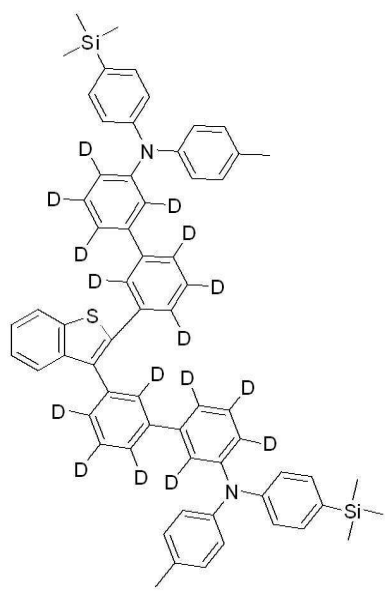
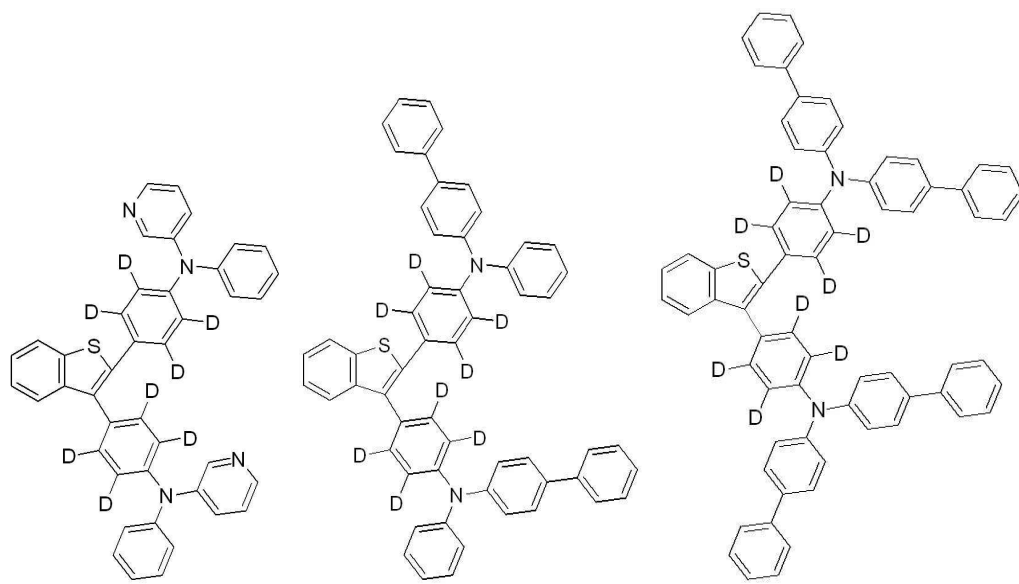


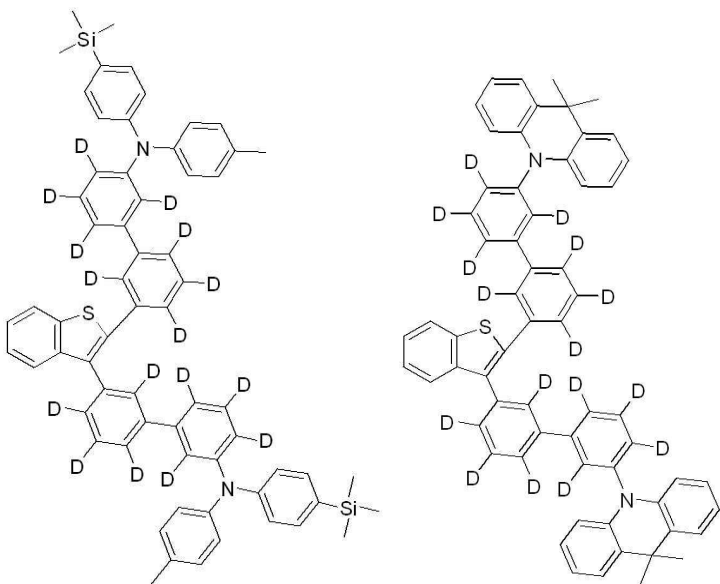
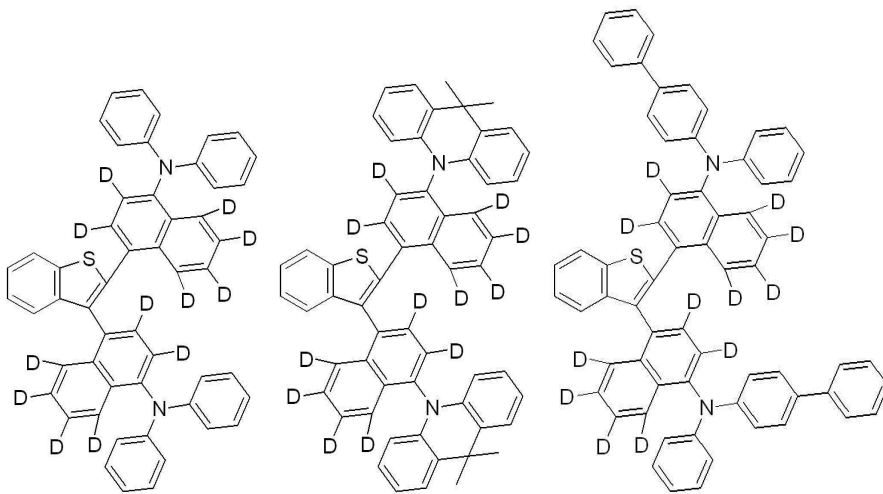
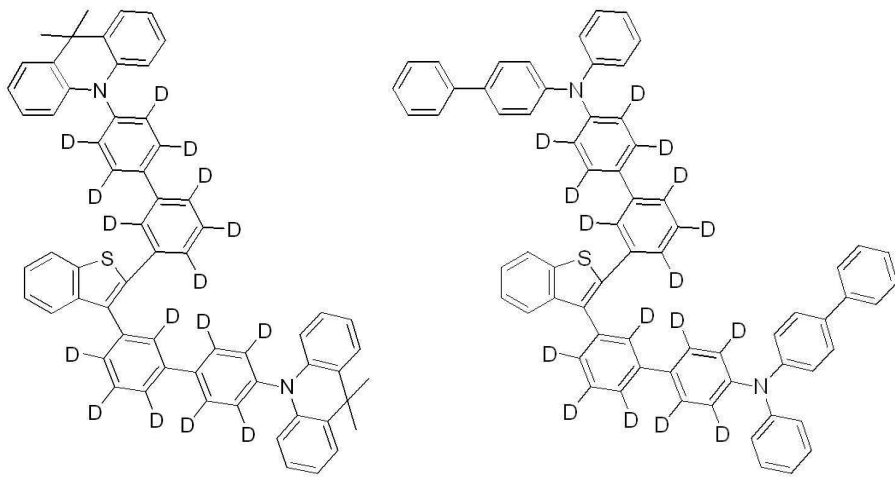


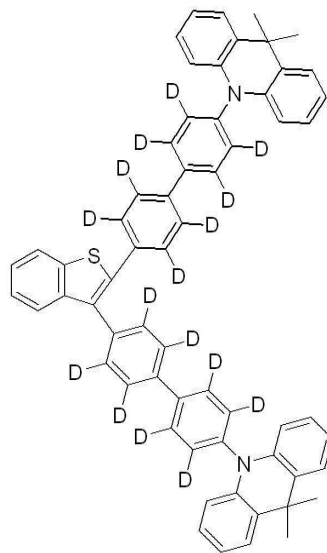
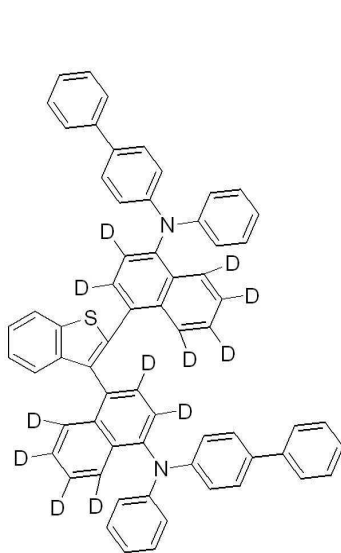
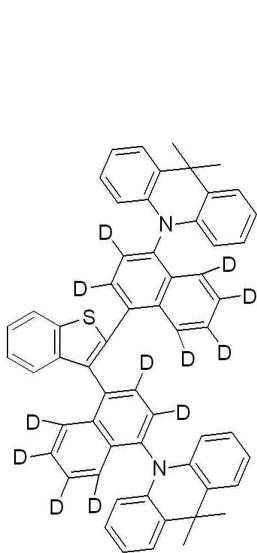
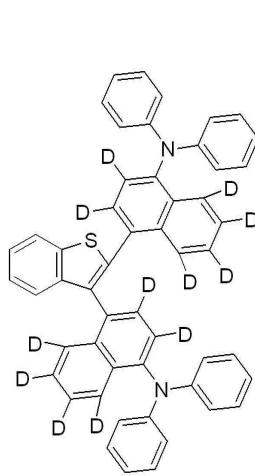
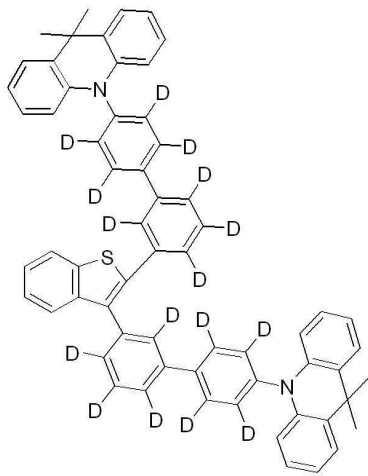
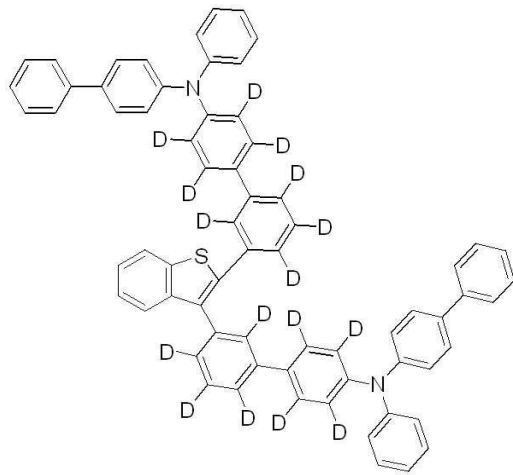
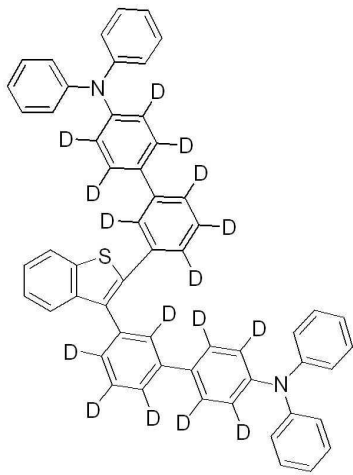


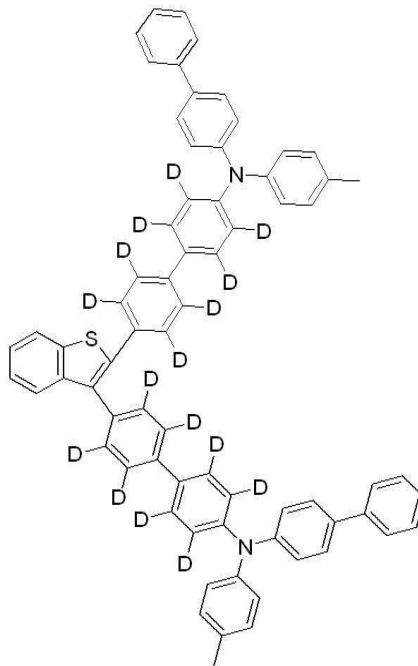
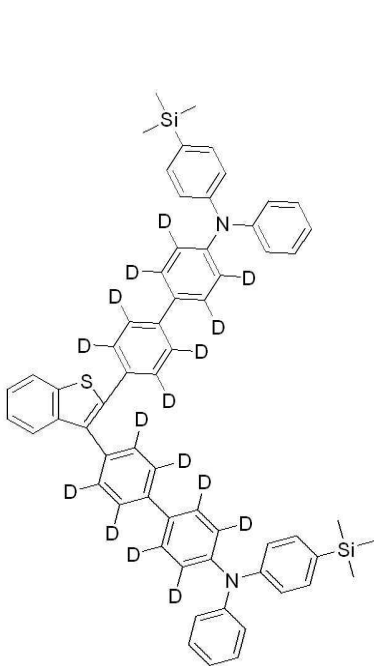
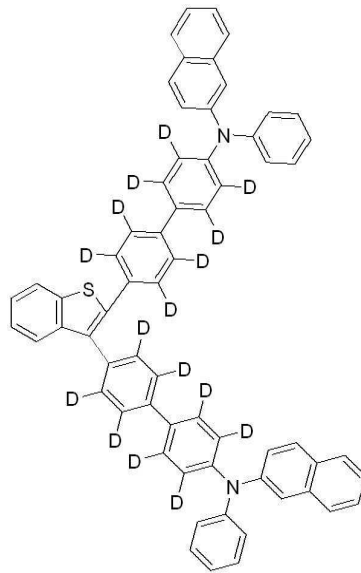
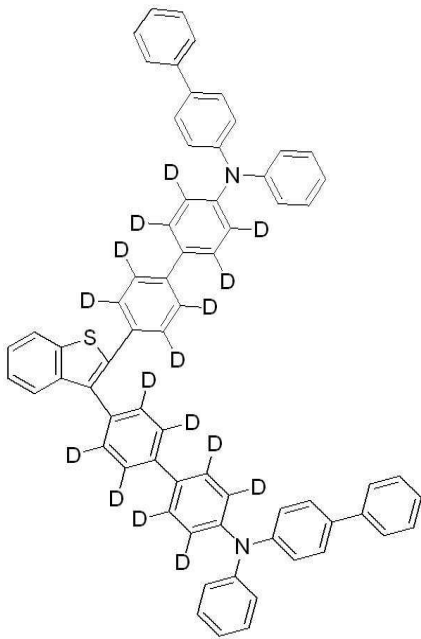
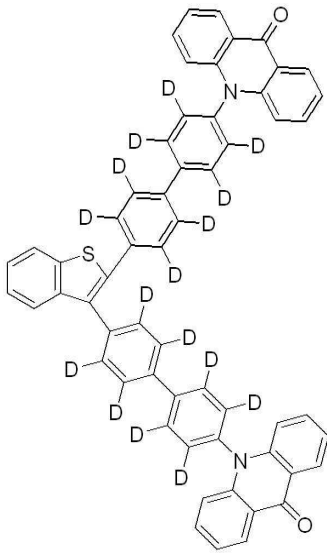


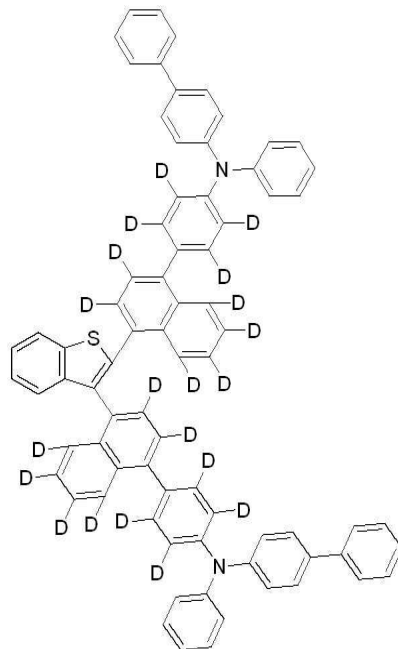
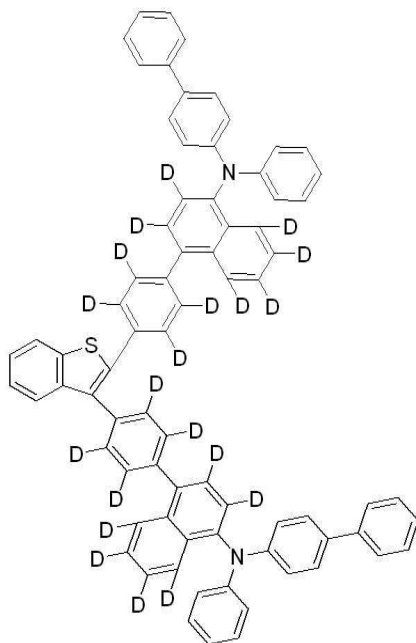
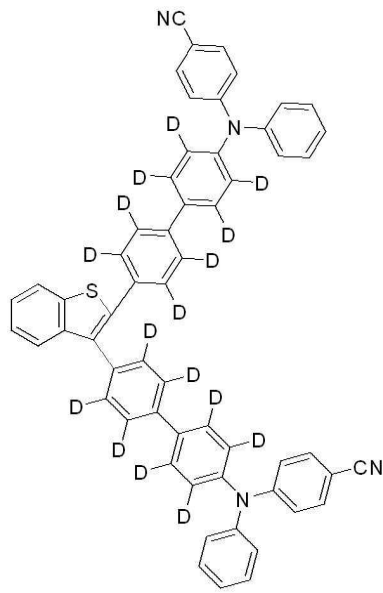
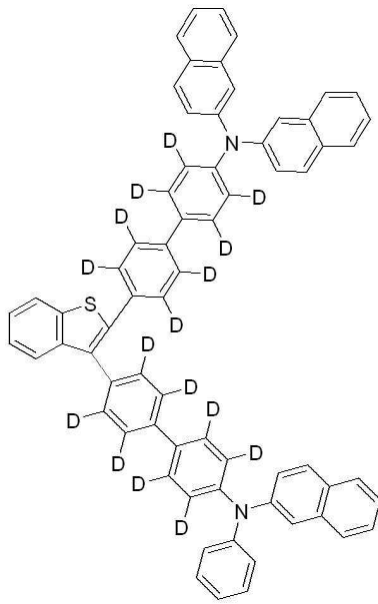


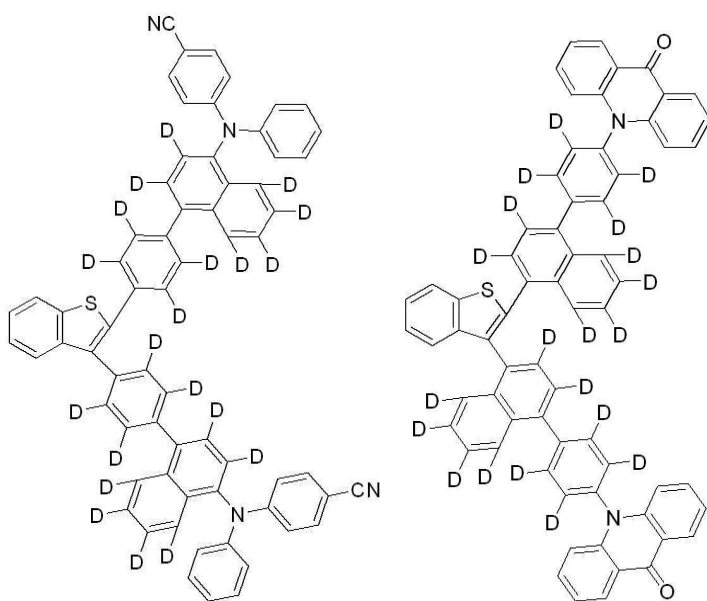
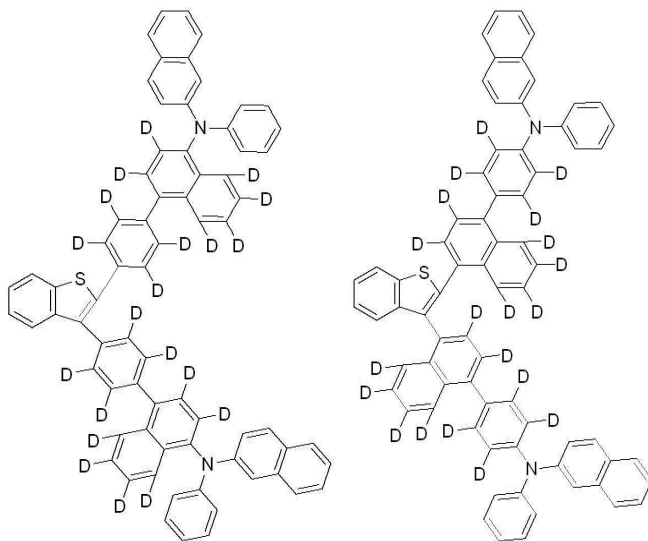
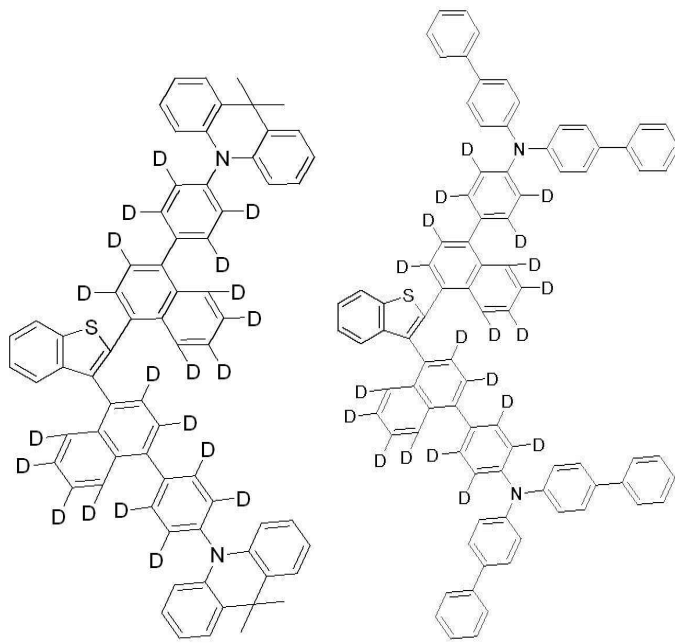


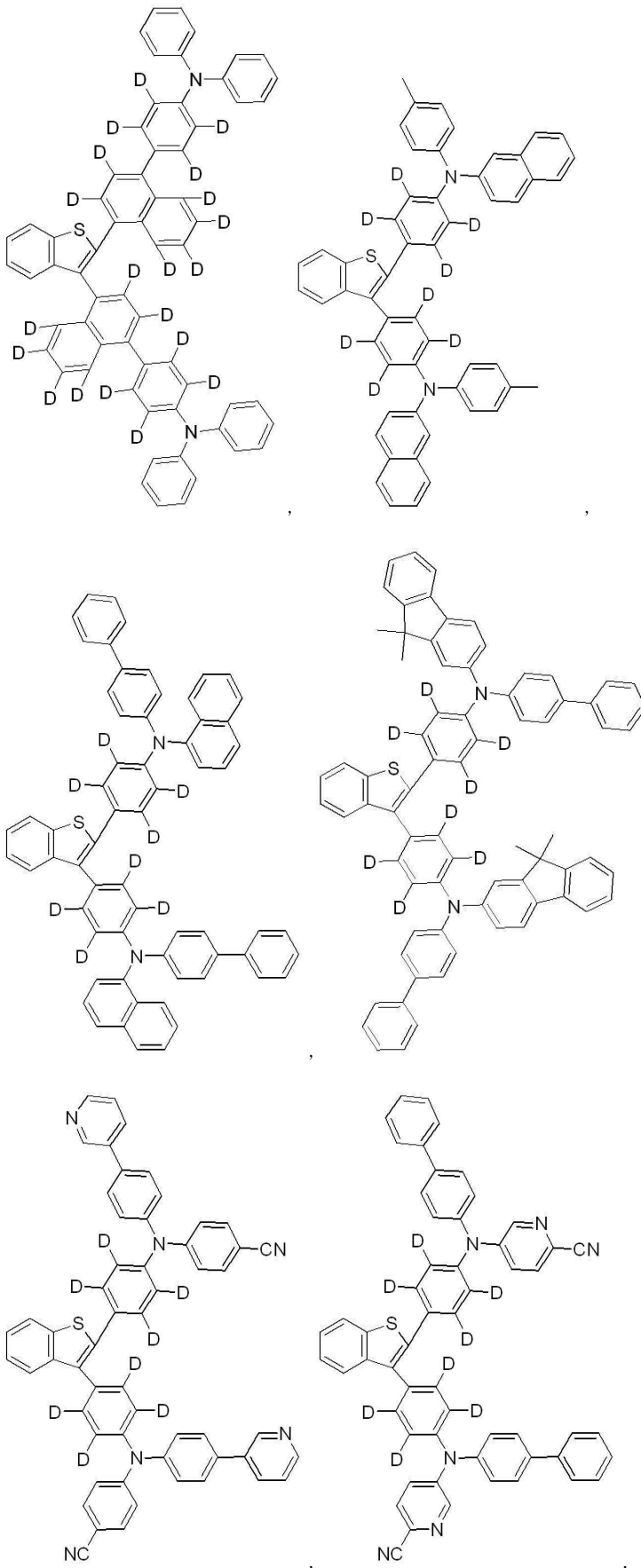


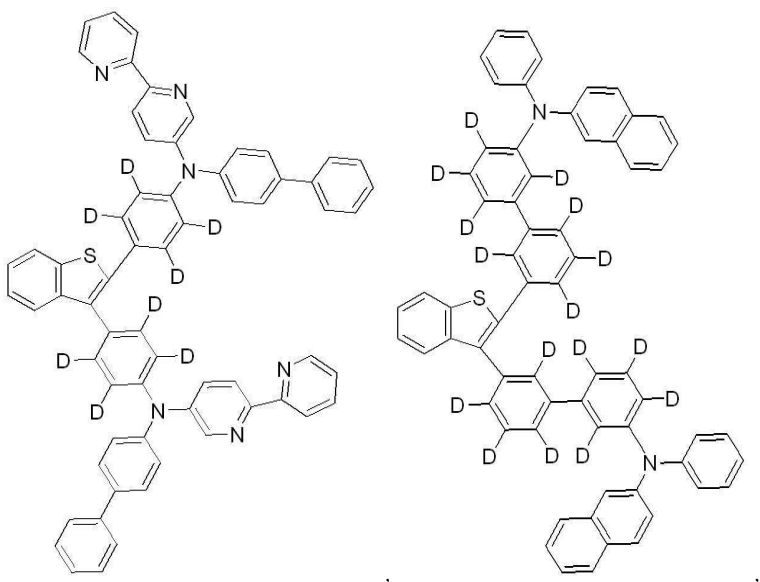
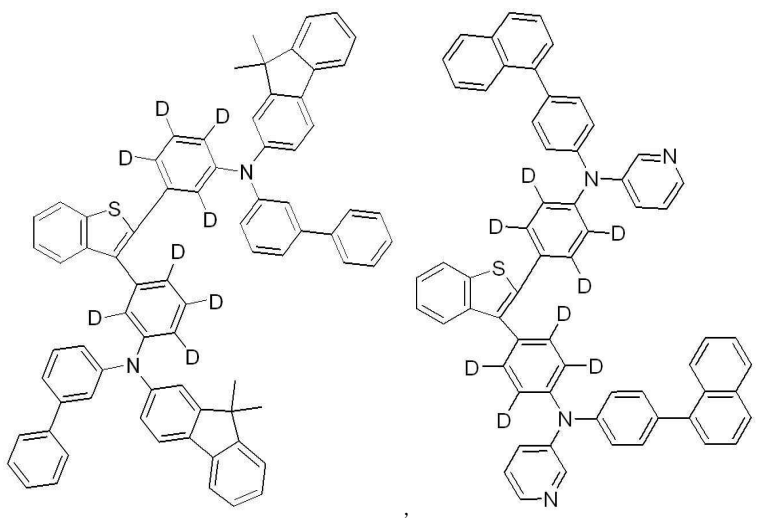
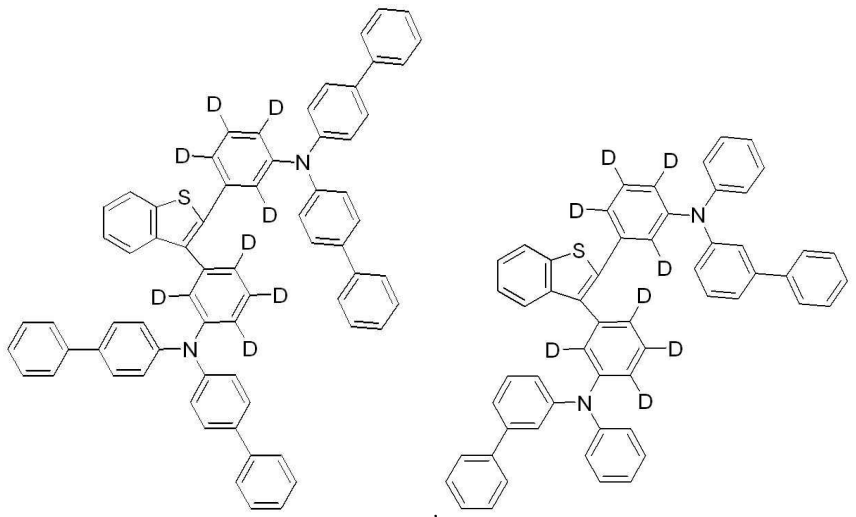


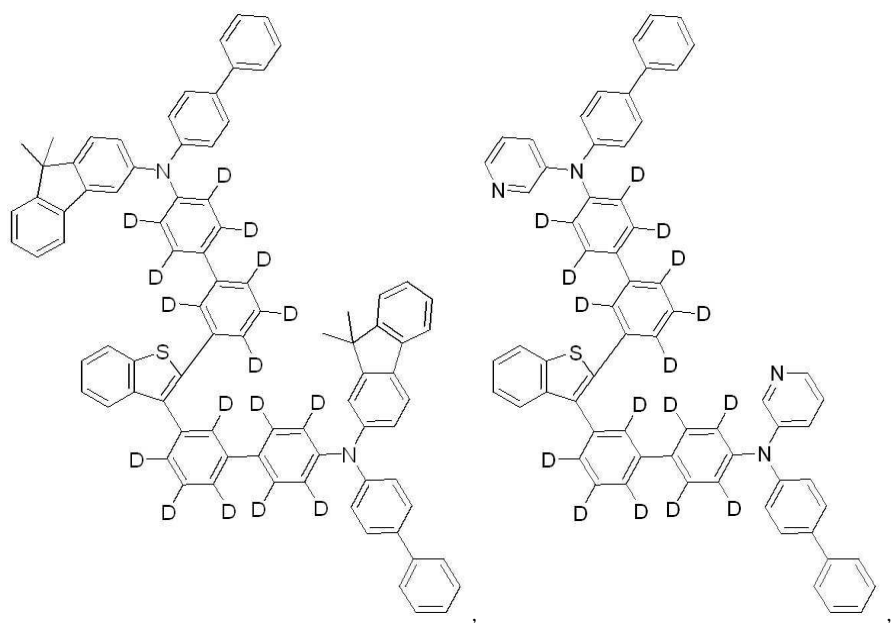
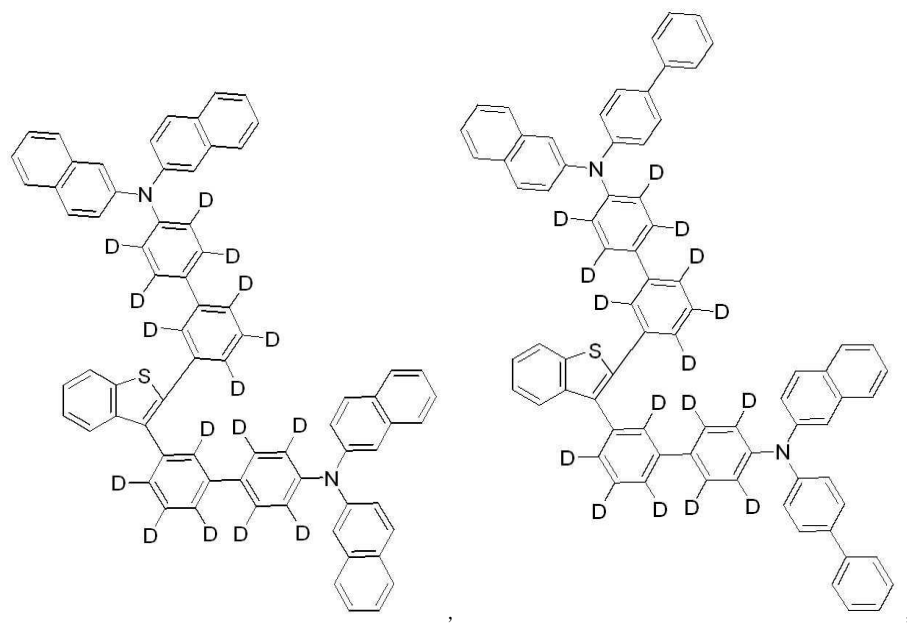
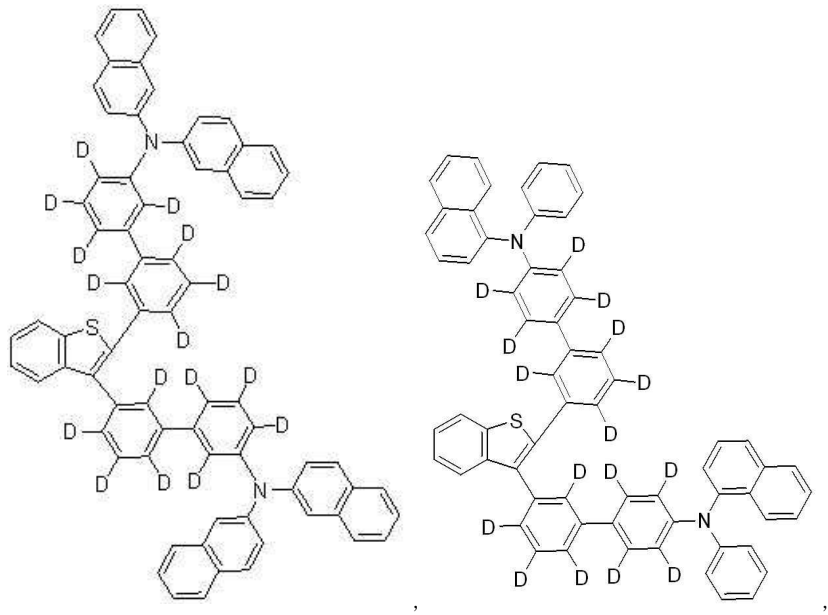


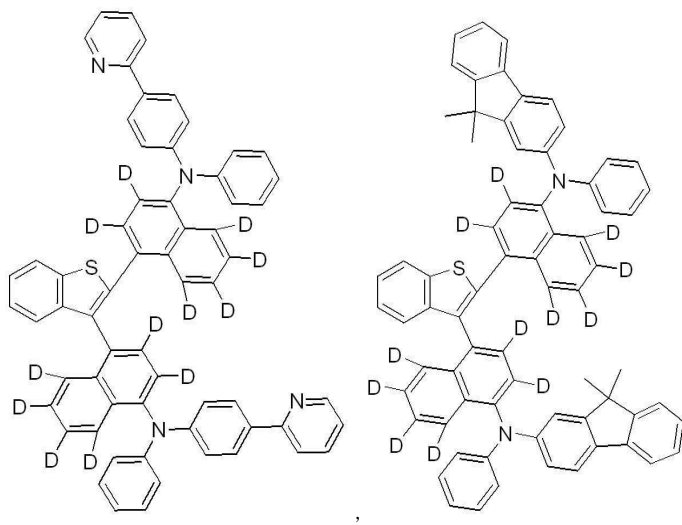
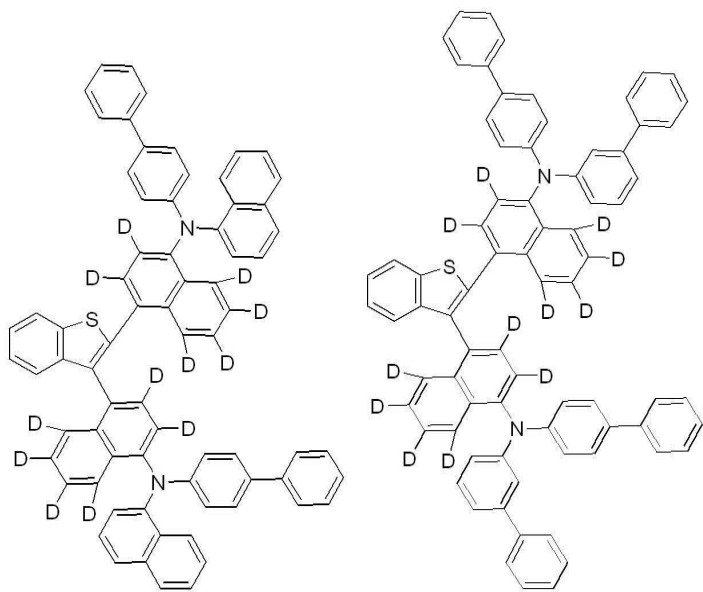
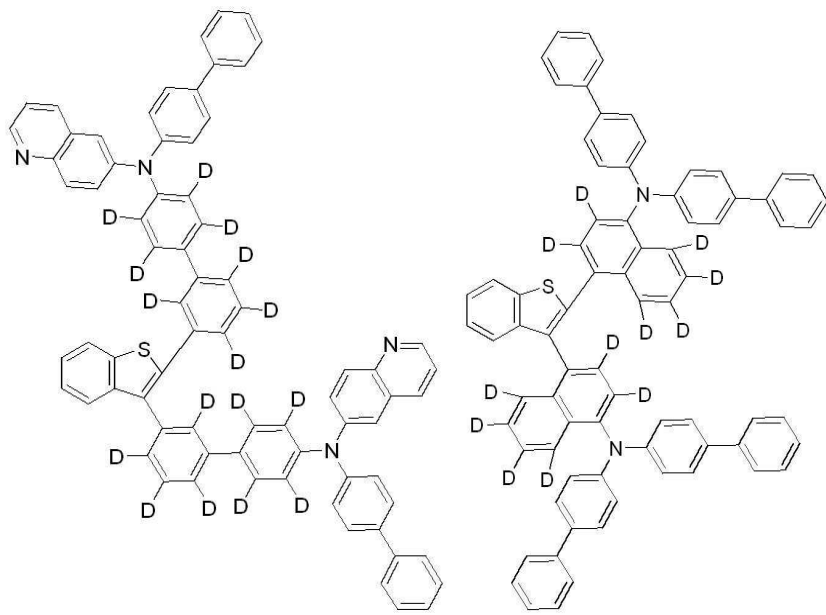


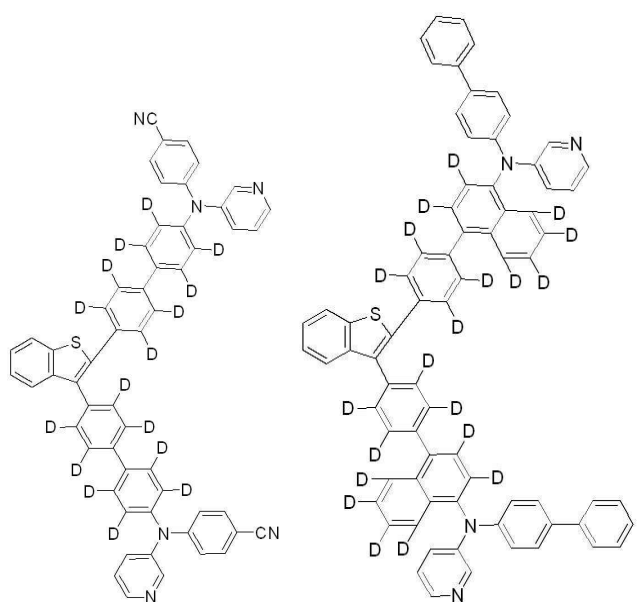
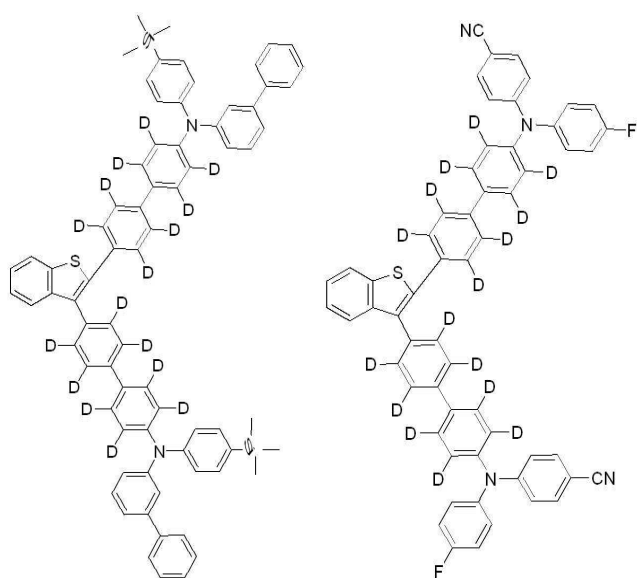
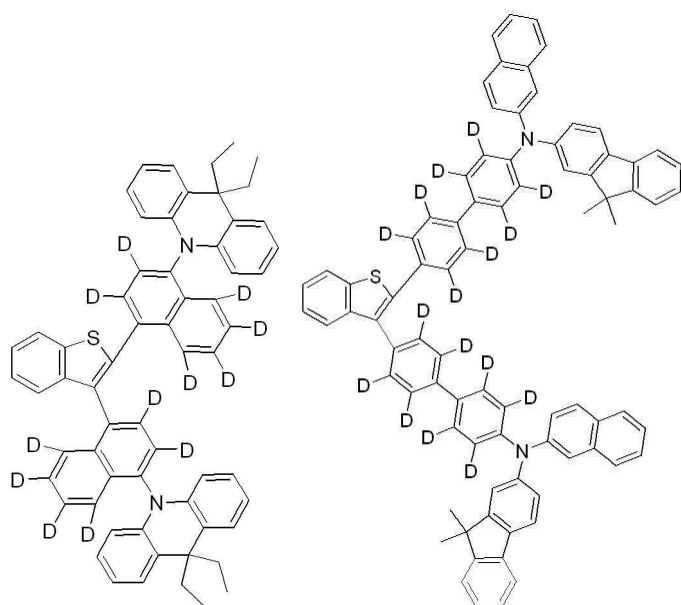


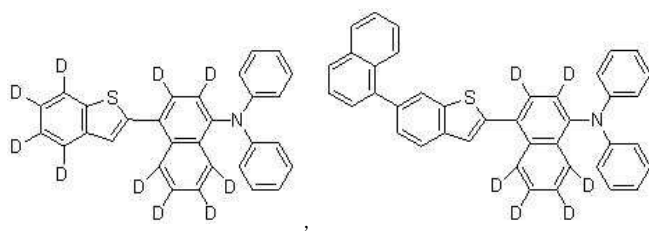
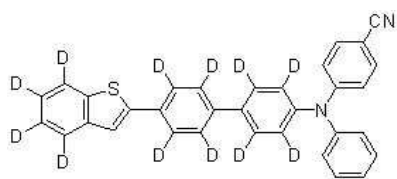
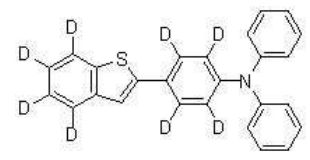
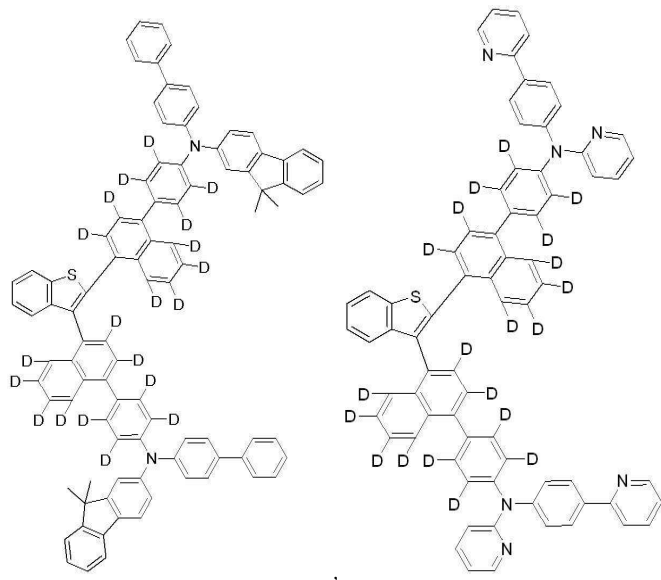
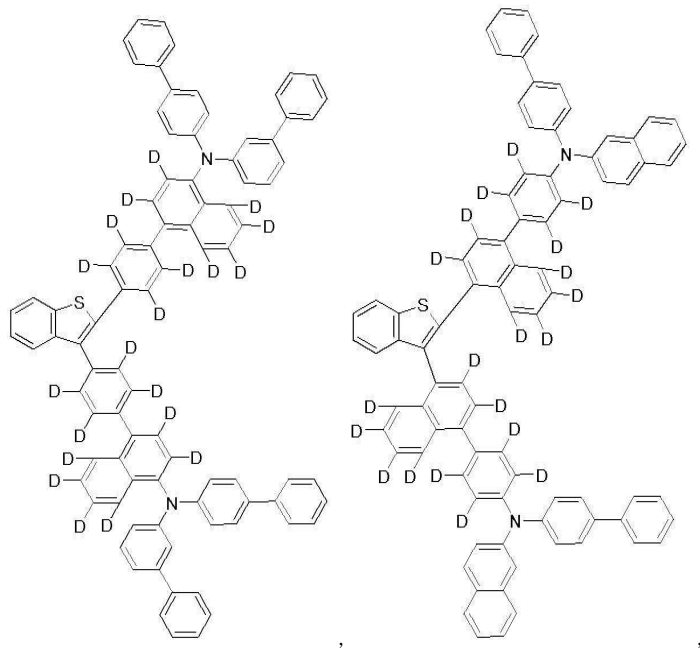


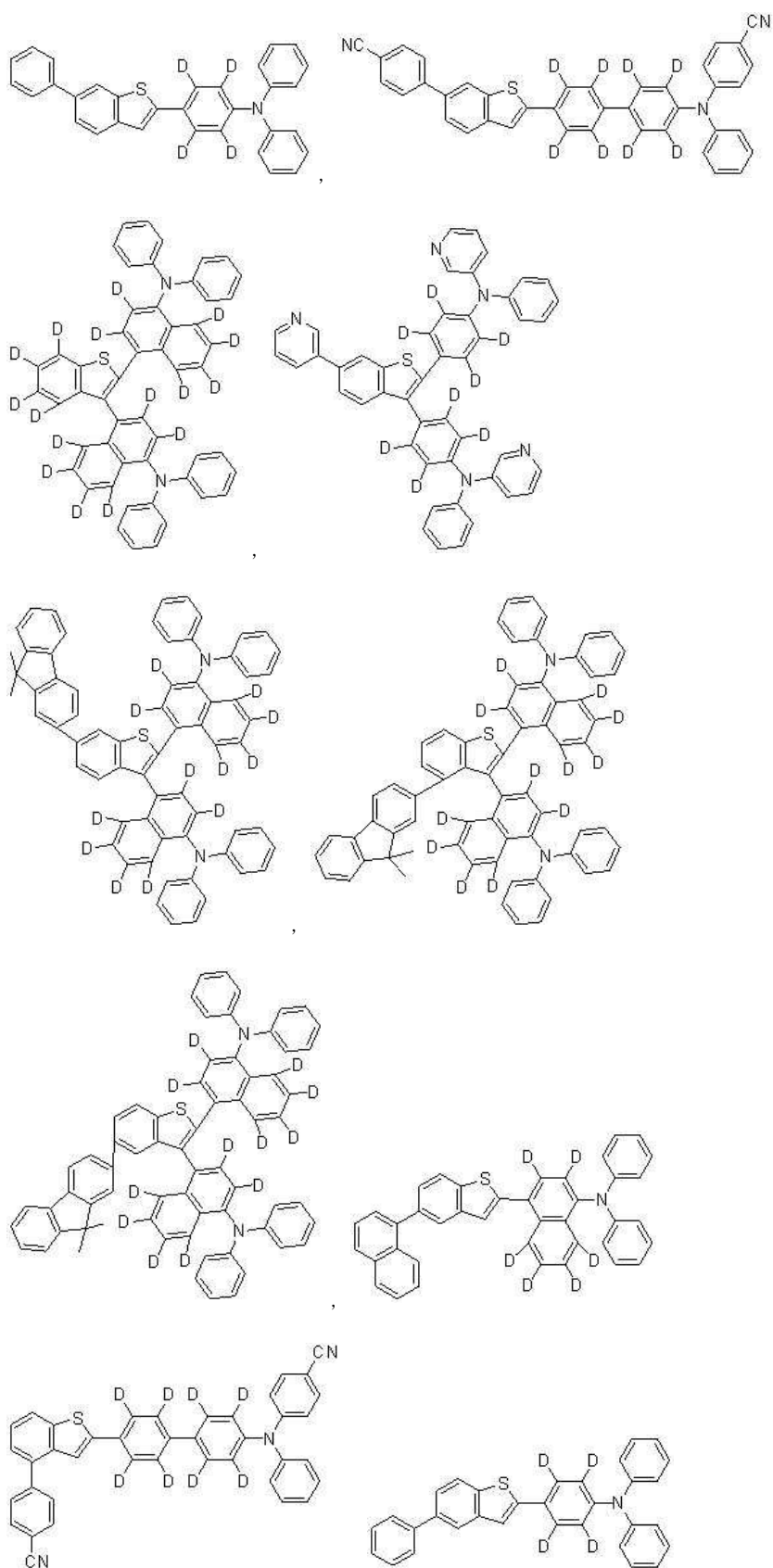


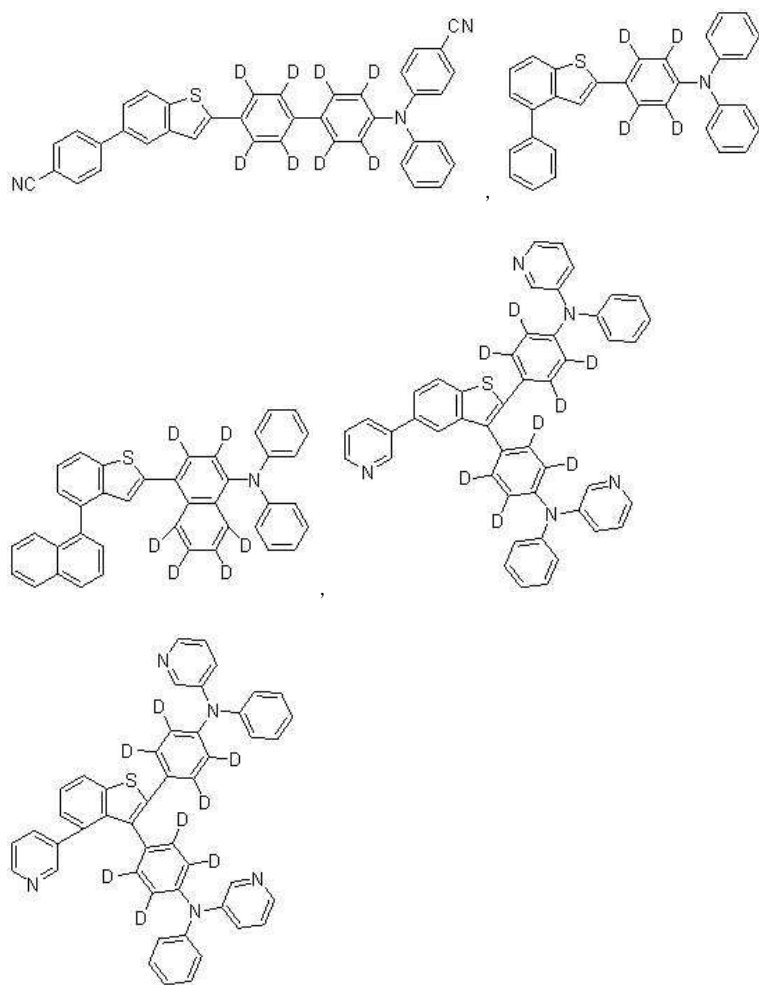








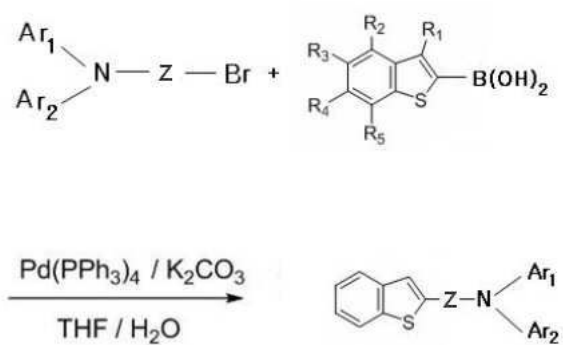




청구항 7

하기 반응식 1의 반응을 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 중수소로 치환된 유기발광 화합물의 제조방법:

[반응식 1]

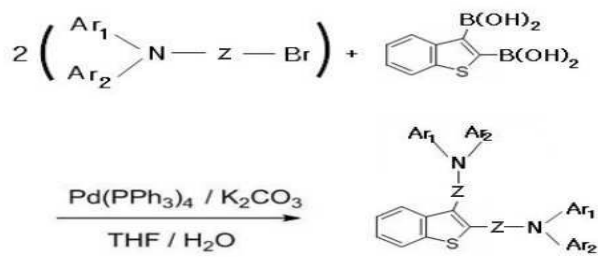


상기 반응식 1에서, Ar₁, Ar₂, R₁ 내지 R₅, 및 Z은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

청구항 8

하기 반응식 2의 반응을 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 2로 표시되는 중수소로 치환된 유기발광 화합물의 제조방법:

[반응식 2]



상기 반응식 2에서, Ar₁, Ar₂, R₁ 내지 R₅, 및 Z은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

청구항 9

애노드(anode), 캐소드(cathode) 및 두 전극 사이에 제1항의 화합물을 포함하는 유기발광소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

애노드, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 캐소드를 제조함에 있어서, 제1항의 화합물 또는 제1항의 화합물을 포함하는 둘 이상의 혼합물을 증착법 또는 용액 공정(soluble process)에 적용하여 제조하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 용액 공정이 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 발광층이 제1항의 화합물 또는 둘 이상의 혼합물을 발광 호스트로서 함유하고, 이 호스트 100 중량부 대비 0.01 내지 15 중량부의 도펀트를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 중수소로 치환된 신규한 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 자체 발광형으로 저전압 구동이 가능한 유기발광소자는, 평판 표시소자의 주류인 액정디스플레이(LCD, liquid crystal display)에 비해, 시야각, 대조비 등이 우수하고 백라이트가 불필요하여 경량 및 박형이 가능하며 소비전력 측면에서도 유리하고 색 재현 범위가 넓어, 차세대 표시소자로서 주목을 받고 있다.

[0003] 일반적으로, 유기발광소자는 음극(전자주입전극)과 양극(정공주입전극), 및 상기 두 전극 사이에 유기층을 포함하는 구조를 갖는다. 이때, 유기층은 발광층(EML, light emitting layer) 이외에, 정공주입층(HIL, hole injection layer), 정공수송층(HTL, hole transport layer), 전자수송층(ETL, electron transport layer) 또는 전자주입층(EIL, electron injection layer)을 포함할 수 있으며, 발광층의 발광특성상 전자차단층(EBL, electron blocking layer) 또는 정공차단층(HBL, hole blocking layer)을 추가로 포함할 수 있다.

[0004] 이러한 구조의 유기발광소자에 전기장이 가해지면, 양극으로부터 정공이 주입되고, 음극으로부터 전자가 주입되

어, 정공과 전자는 각각 정공수송층과 전자수송층을 거쳐 발광층에서 재조합(recombination)하게 되어 발광여기자(excitons)를 형성한다. 형성된 발광여기자는 바닥상태(ground states)로 전이하면서 빛을 방출한다. 발광상태의 효율과 안정성을 증가시키기 위하여, 발광 색소(dopant)를 발광층(host)에 도핑하기도 한다.

[0005] 유기발광소자의 발광층에 사용되는 물질로서 다양한 화합물들이 알려져 있으나, 이제까지 알려진 발광물질을 이용한 유기발광소자의 경우 높은 구동전압, 낮은 효율 및 짧은 수명으로 인해 실용화하는 데에 많은 어려움이 있었다. 따라서, 우수한 발광특성을 갖는 물질을 이용하여 저전압 구동, 고휘도 및 장수명을 갖는 유기발광소자를 개발하려는 노력이 지속되어 왔다.

발명의 내용

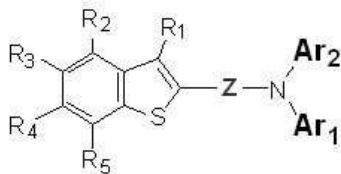
해결하려는 과제

[0006] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 유기전계발광소자의 전력효율 및 발광효율을 향상시키면서 용해도가 우수하여 박막을 형성할 수 있기 때문에 용액공정에 적용 가능하며, 장수명을 갖게 하는 중수소가 치환된 아릴아미노 유도체를 제공하고, 또한, 이를 포함하는 유기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

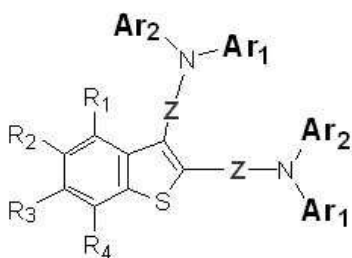
[0007] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 중수소가 치환된 화합물을 제공한다:

[0008] [화학식 1]



[0009]

[0010] [화학식 2]



[0011]

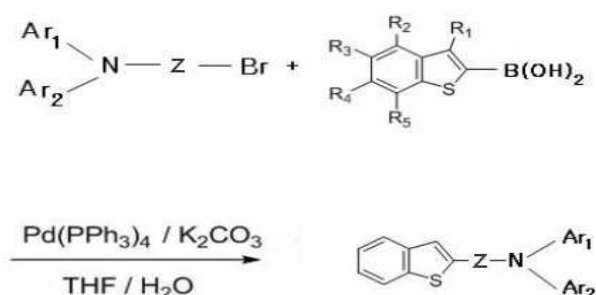
[0012] 상기 화학식 1 및 2에서, Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₁~C₄₀의 알콕시기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₄₀의 아릴기 및 C₃~C₄₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆~C₄₀의 아릴기 또는 C₃~C₄₀의 헤테로아릴기이고, 여기서, 인접 고리는 서로 융합될 수 있으며;

[0013] Z은 2가의 연결기로서, 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₁~C₄₀의 알콕시기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₄₀의 아릴기 및 C₃~C₄₀의 헤테로아릴기 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆~C₄₀의 아릴기 또는 C₃~C₄₀의 헤테로아릴기이고, 이 때, Z은 적어도 하나 이상의 중수소를 포함하며;

[0014] R_1 내지 R_5 는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 수소, 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬아민기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬티오펜기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴티오펜기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알킬닐기, $C_3\sim C_{20}$ 의 시클로알킬기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기, $C_5\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{12}$ 의 알킬기; 또는 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기이다.

[0015] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1의 반응을 포함하는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다:

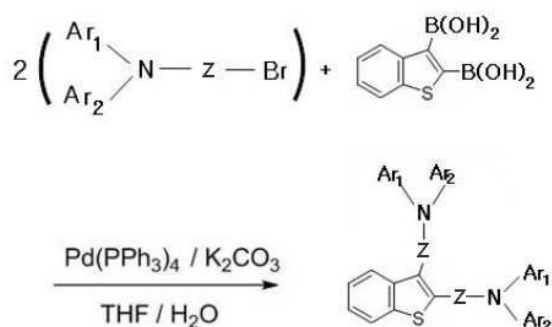
[0016] [반응식 1]



[0017]

[0018] 또한, 본 발명은 하기 반응식 2의 반응을 포함하는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다:

[0019] [반응식 2]



[0020]

[0021] 상기 반응식 1 및 2에서, Ar_1 , Ar_2 , R_1 내지 R_5 및 Z 는 상기 화학식 1 및 2에서 정의한 바와 같다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물을 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

발명의 효과

[0023] 중수소로 치환된 본 발명의 화학식 1 또는 2의 화합물은 정공 전달 특성 및 전자 전달 특성이 우수하므로, 유기발광소자의 발광물질로 사용되어 유기발광소자에 저전압 구동, 고휘도 및 장수명 구현이 가능할 뿐만 아니라, 용해도가 우수하여 박막을 형성할 수 있기 때문에 용액공정에 적용 가능하며, 다양한 방식의 유기발광소자의 제작에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 OLED의 단면을 개략적으로 도시한 것이다.

도면의 부호

10 : 기판

11 : 양극

12 : 정공주입층

13 : 정공수송층

14 : 발광층

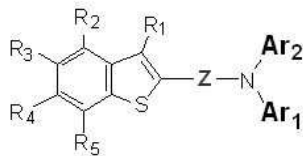
15 : 전자전달층

16: 음극

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

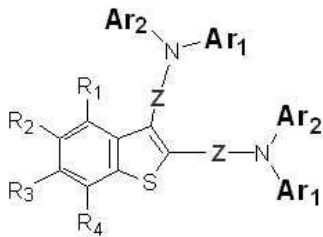
[0025] 본 발명은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 중수소로 치환된 화합물을 제공한다:

[0026] [화학식 1]



[0027]

[0028] [화학식 2]



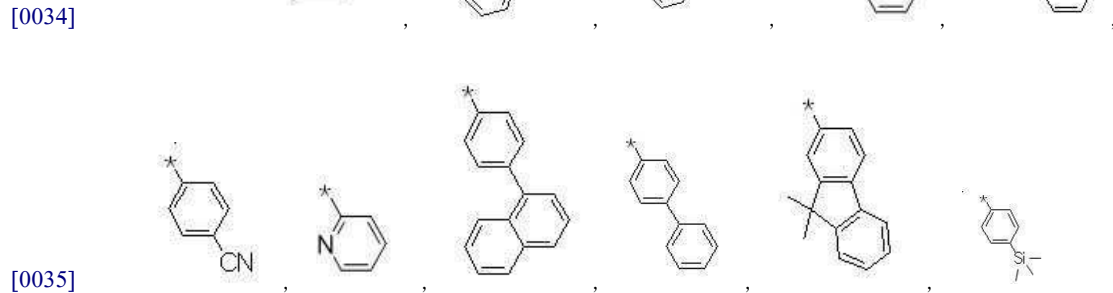
[0029]

[0030] 상기 화학식 1 또는 2에서, Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₁~C₄₀의 알콕시기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₄₀의 아릴기 및 C₃~C₄₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆~C₄₀의 아릴기 또는 C₃~C₄₀의 헤테로아릴기이고, 여기서, 인접 고리는 서로 융합될 수 있으며;

[0031] Z은 2가의 연결기로서, 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₁~C₄₀의 알콕시기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₄₀의 아릴기 및 C₃~C₄₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆~C₄₀의 아릴기 또는 C₃~C₄₀의 헤테로아릴기이고, 이 때, Z은 적어도 하나 이상의 중수소를 포함하며;

[0032] R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 수소, 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₁~C₂₀의 알킬아민기, C₁~C₂₀의 알킬티오헴기, C₆~C₂₀의 아릴티오헴기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₂~C₂₀의 알키닐기, C₃~C₂₀의 시클로알킬기, C₆~C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기, C₅~C₂₀의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C₁~C₁₂의 알킬기; 또는 C₆~C₂₀의 아릴기이다.

[0033] 본 발명의 상기 화학식 1에서 상기 Ar₂는 하기 구조식들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 하기 구조식에서 수소는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₁~C₄₀의 알콕시기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₄₀의 아릴기 및 C₃~C₄₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환될 수 있다:



[0036] 바람직하기로 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 또는 화학식 1-2의 구조를 가질 수 있다.

[0037] [화학식 1-1]

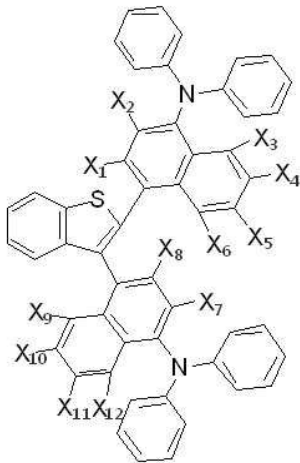


[0039] [화학식 1-2]



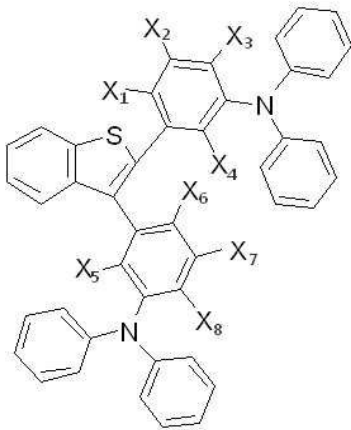
[0041] 또한 바람직하기로 본 발명의 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2-1 또는 화학식 2-2의 구조를 가질 수 있다.

[0042] [화학식 2-1]



[0043]

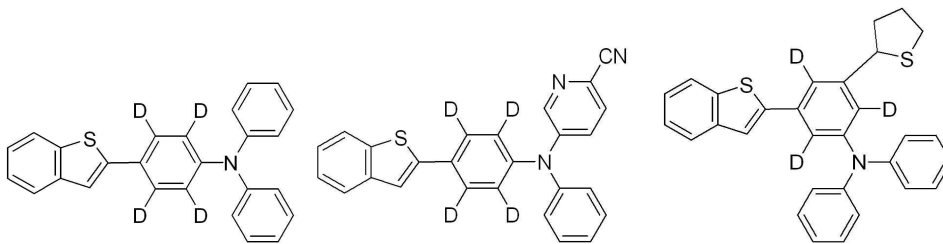
[0044] [화학식 2-2]



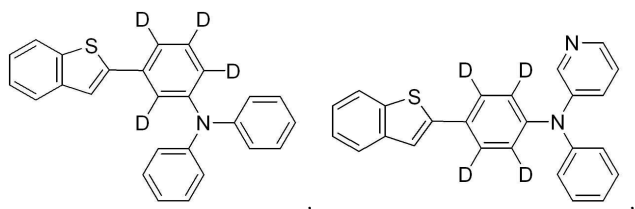
[0045]

[0046] 상기 화학식 1-1, 1-2, 2-1, 2-2에서 X_1 내지 X_{12} 는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 수소, 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬아민기, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬티오펜기, $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴티오펜기, $C_2 \sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_2 \sim C_{20}$ 의 알키닐기, $C_3 \sim C_{20}$ 의 시클로알킬기, $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_8 \sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기, $C_5 \sim C_{20}$ 의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬기; 또는 $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기이며, 적어도 하나는 중수소이며, 바람직하게는 50% 이상이 중수소인 것이 좋으며, 가장 바람직하게는 모두 중수소인 것이 좋다.

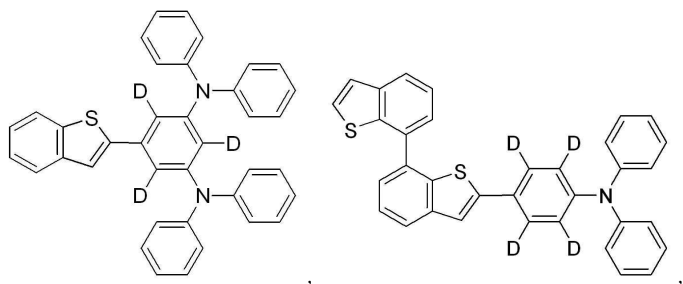
[0047] 본 발명에 있어서, 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물의 바람직한 예는 다음과 같다:



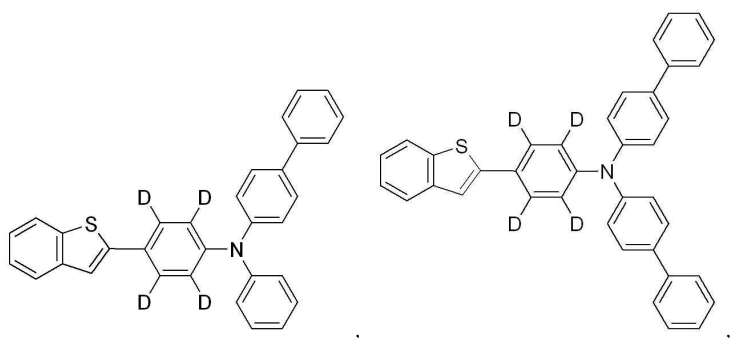
[0048]



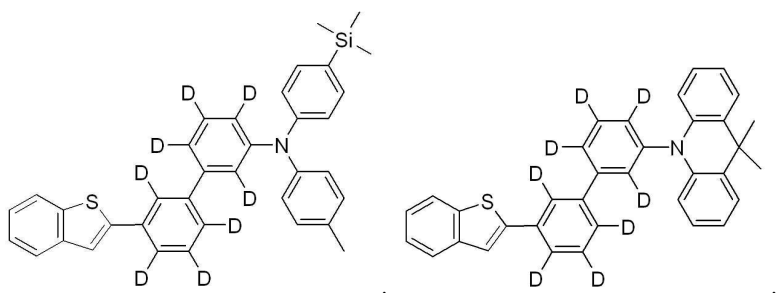
[0049]



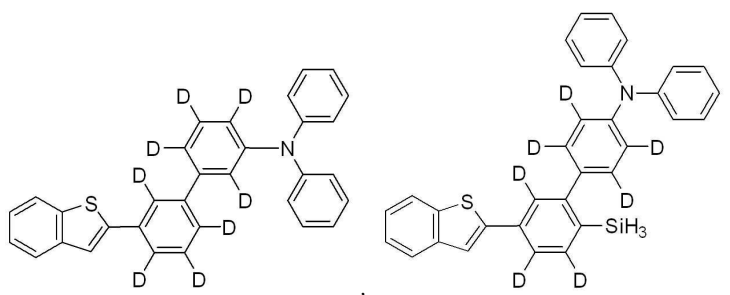
[0050]



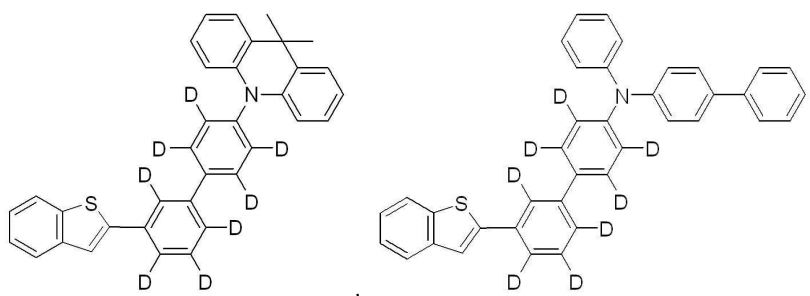
[0051]



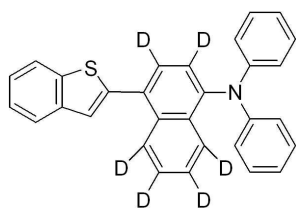
[0052]



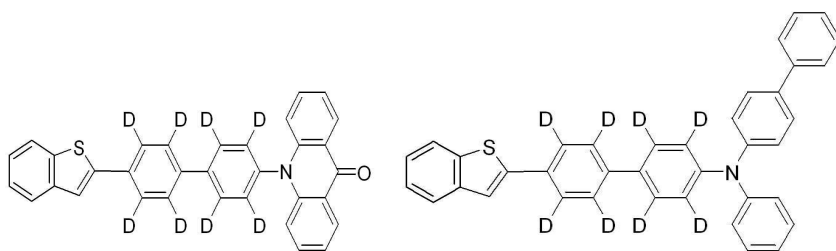
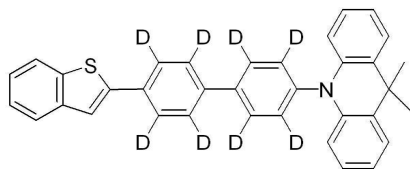
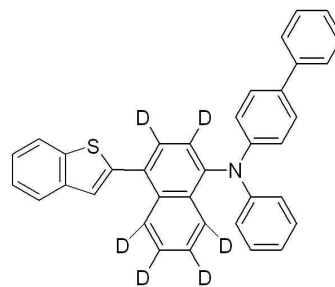
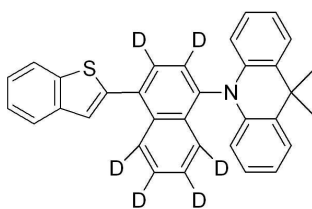
[0053]



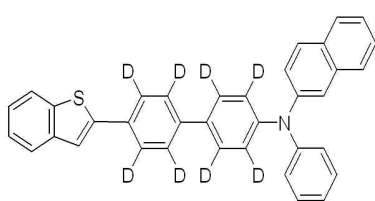
[0054]



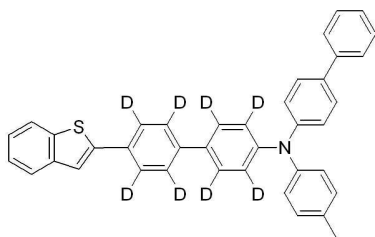
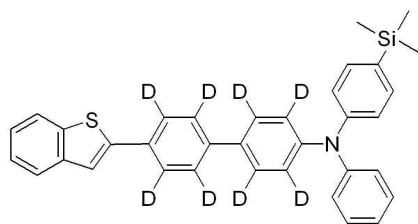
[0055]



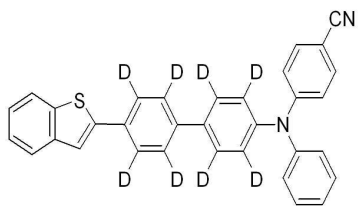
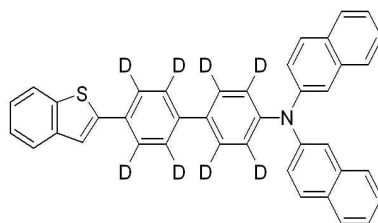
[0056]



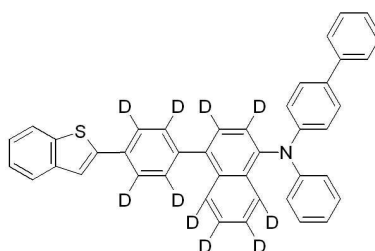
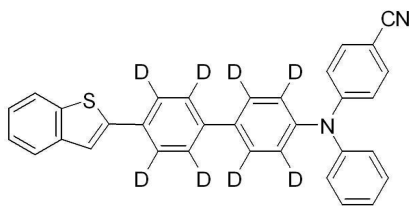
[0057]



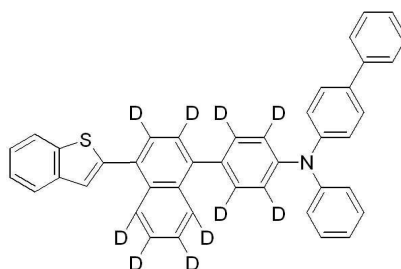
[0058]

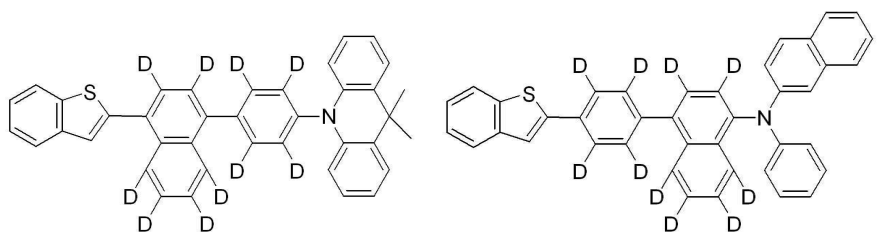


[0059]

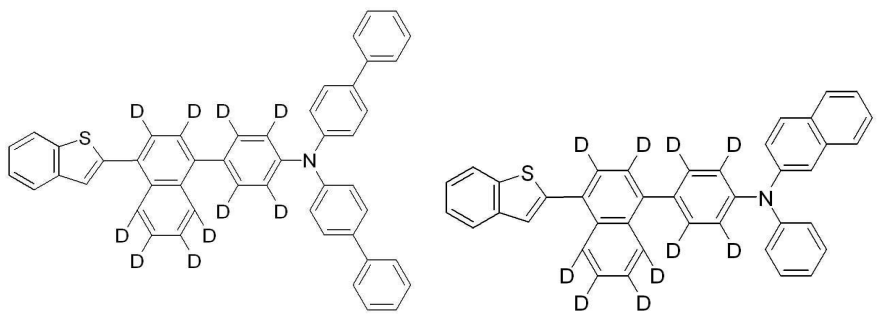


[0060]

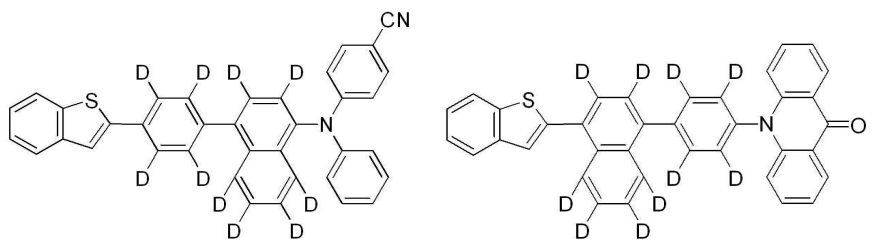




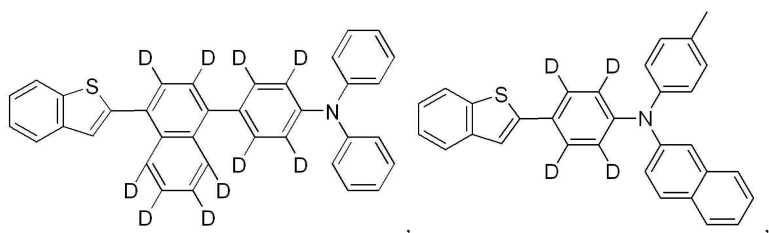
[0061]



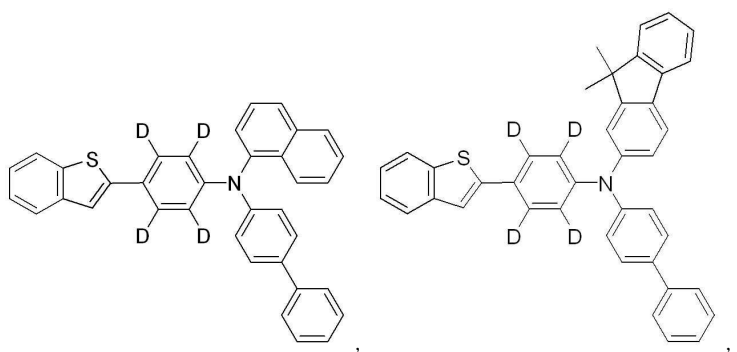
[0062]



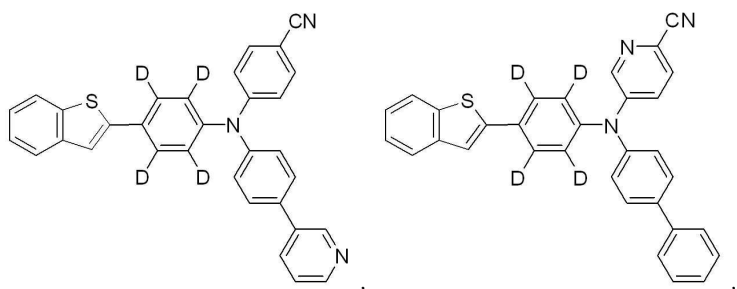
[0063]



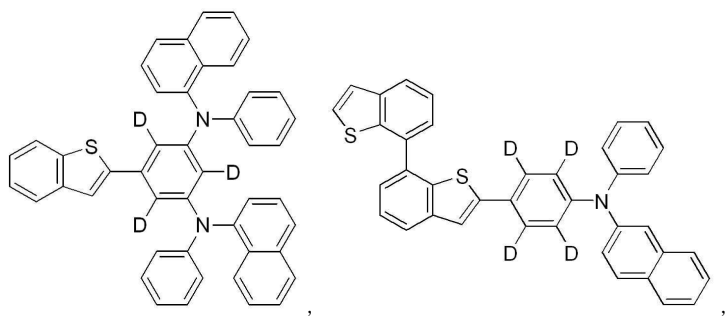
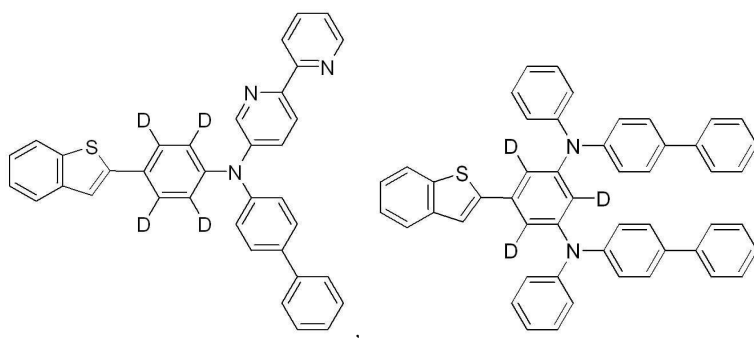
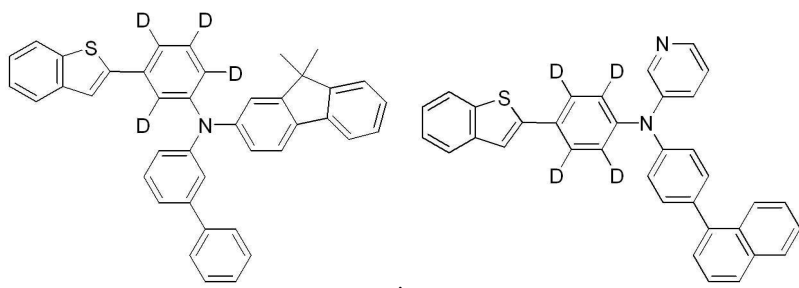
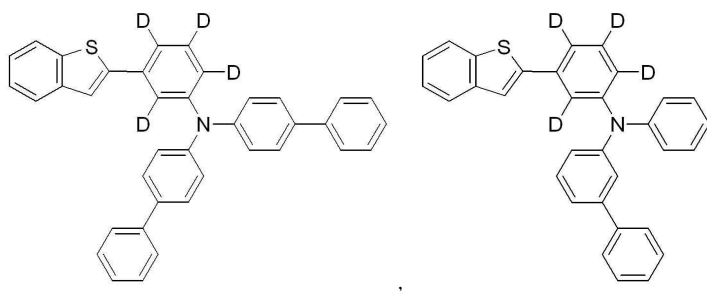
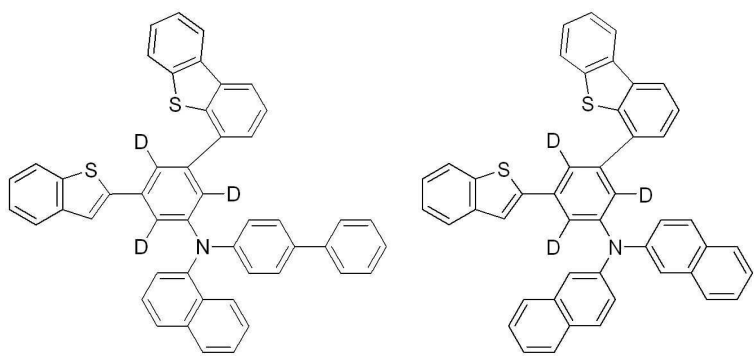
[0064]

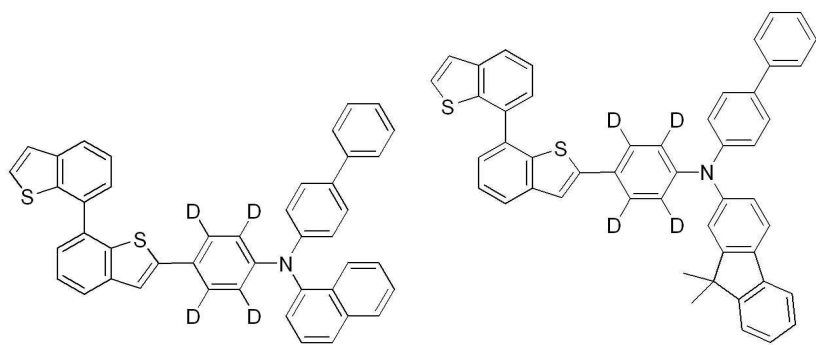


[0065]

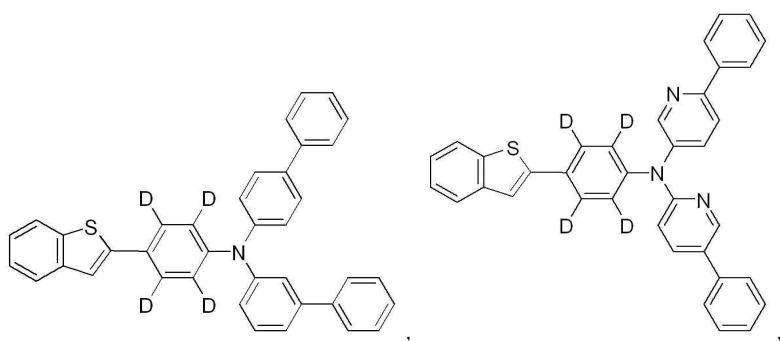


[0066]

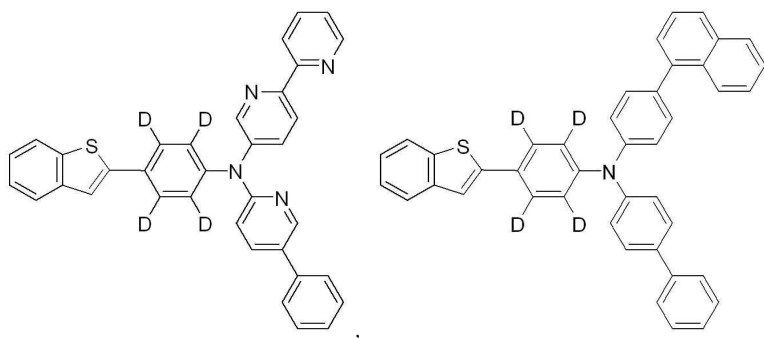




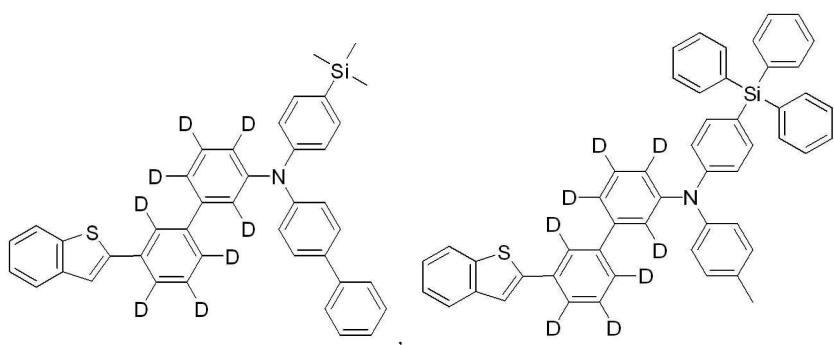
[0072]



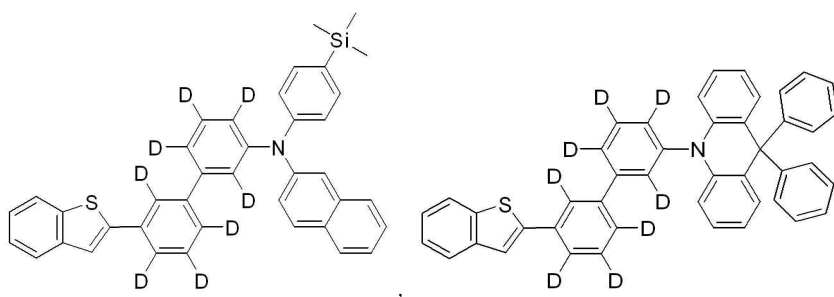
[0073]



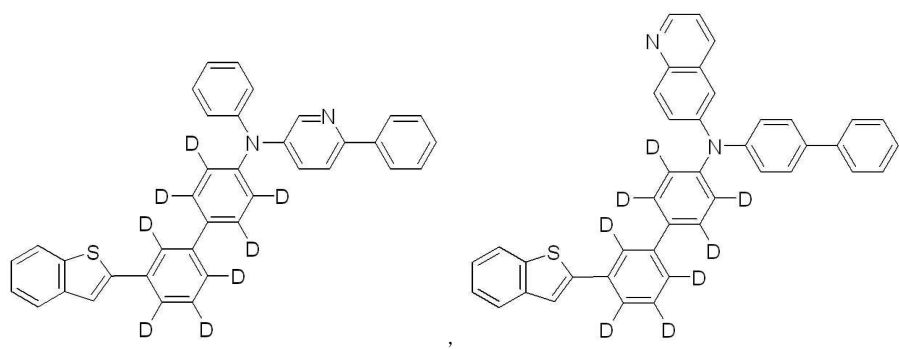
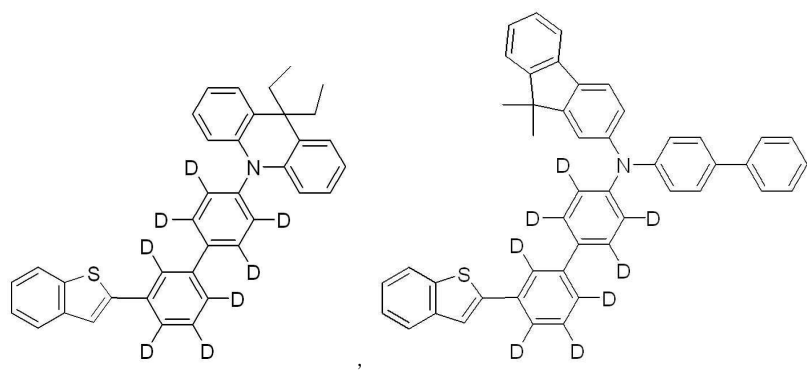
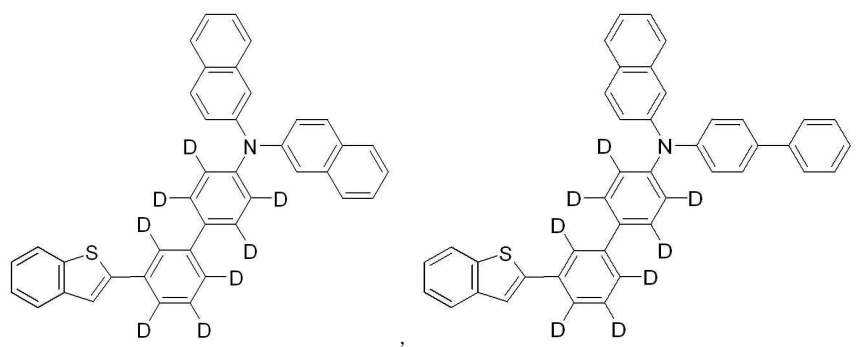
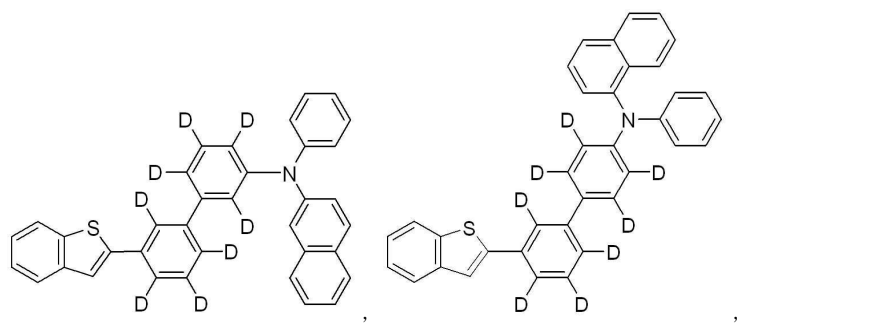
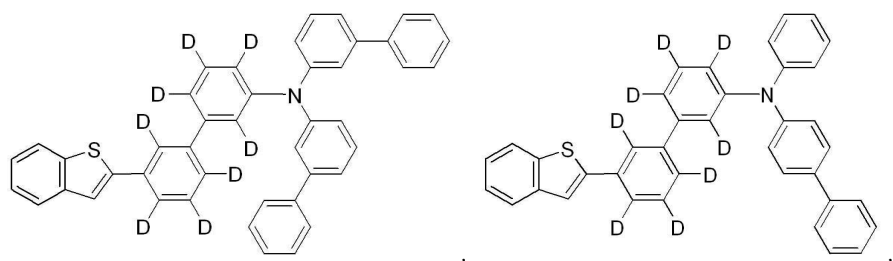
[0074]

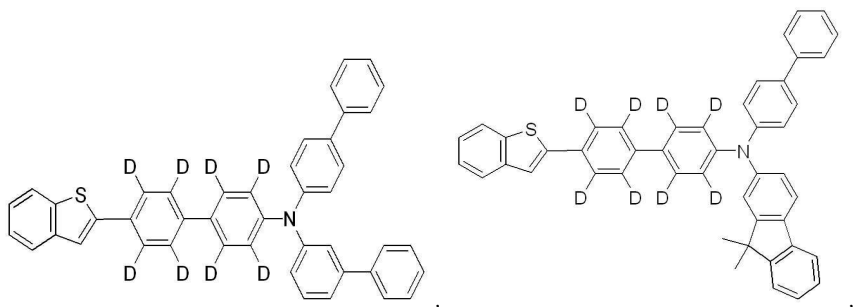
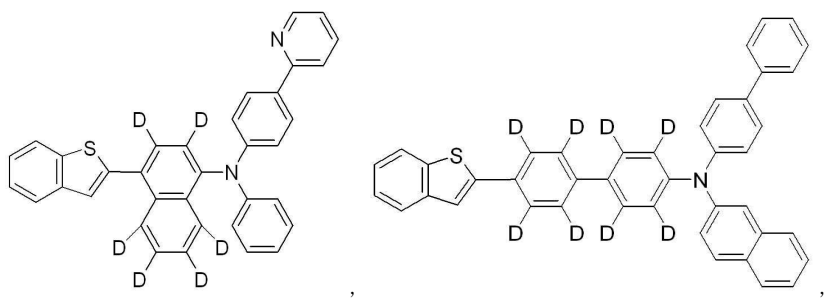
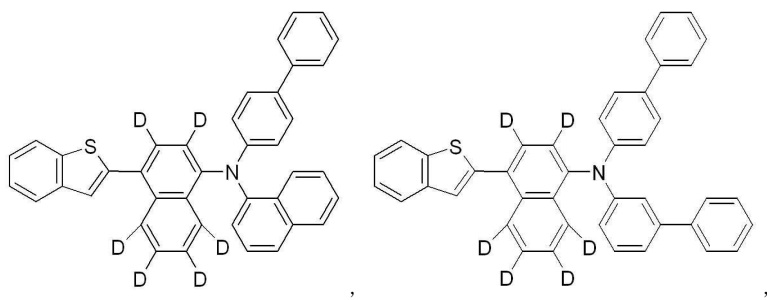
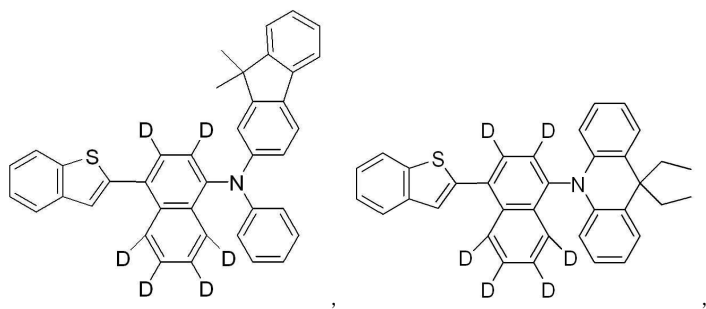
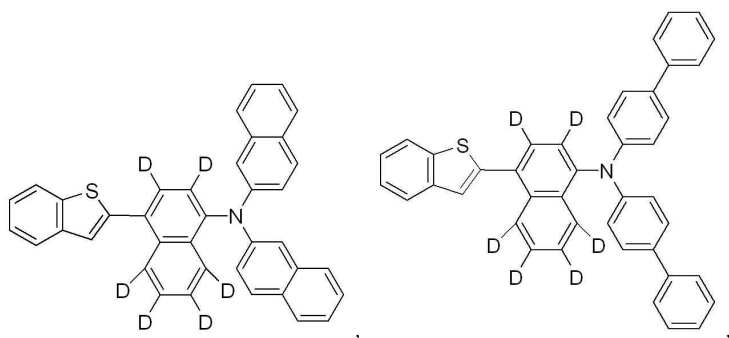


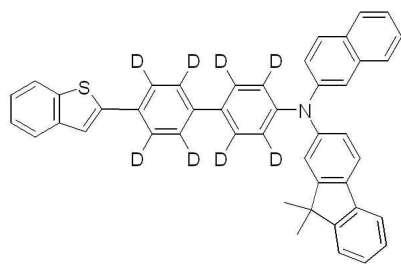
[0075]



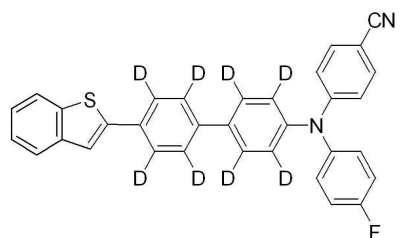
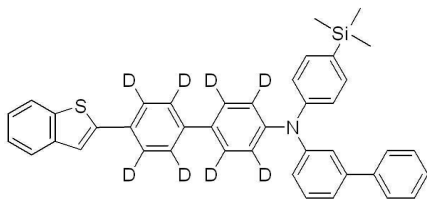
[0076]



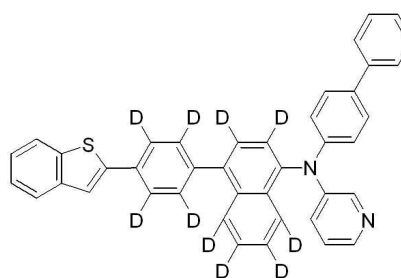
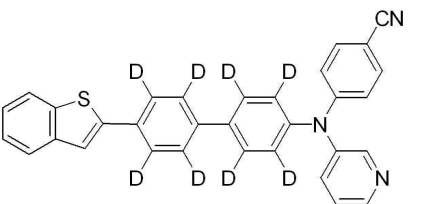




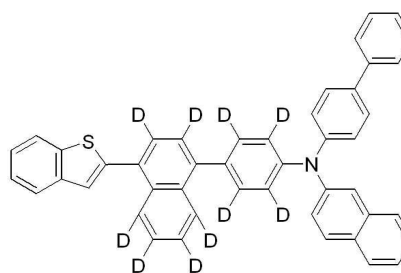
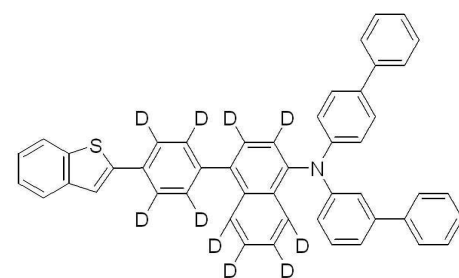
[0087]



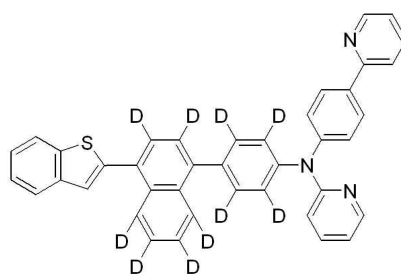
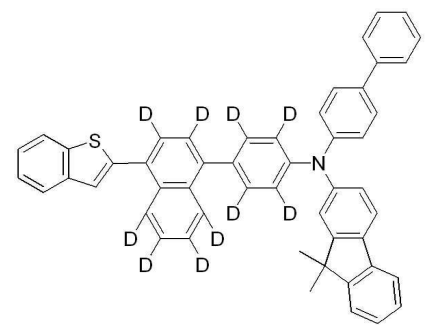
[0088]



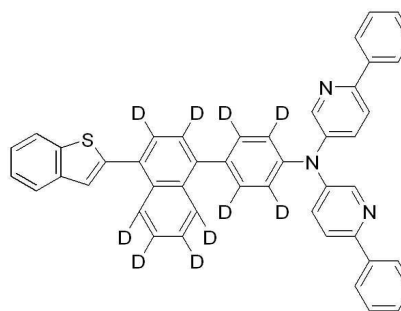
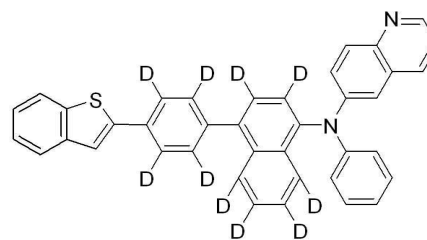
[0089]



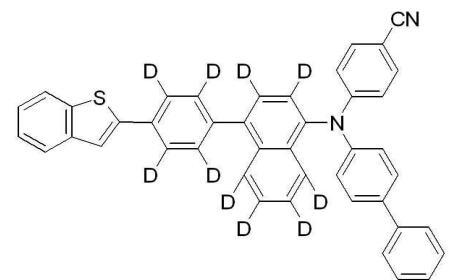
[0090]

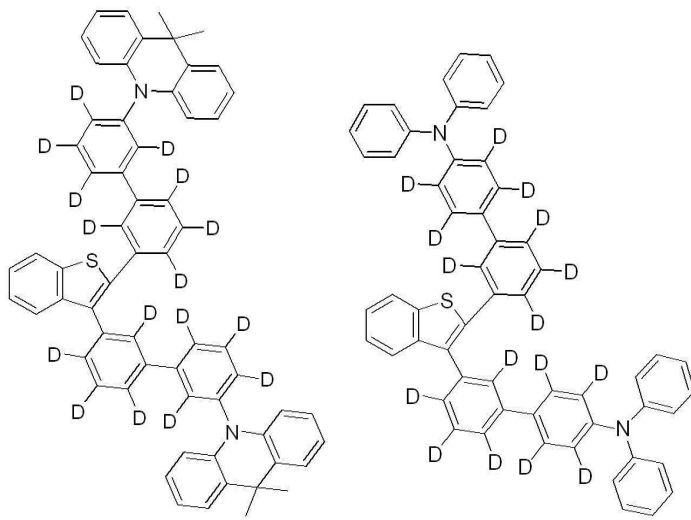
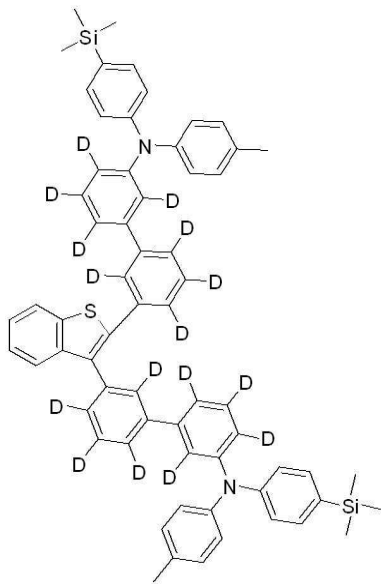


[0091]

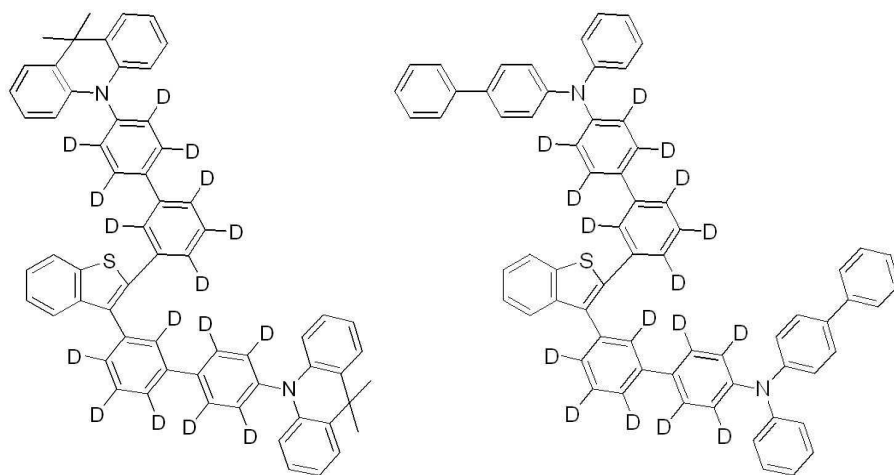


[0092]

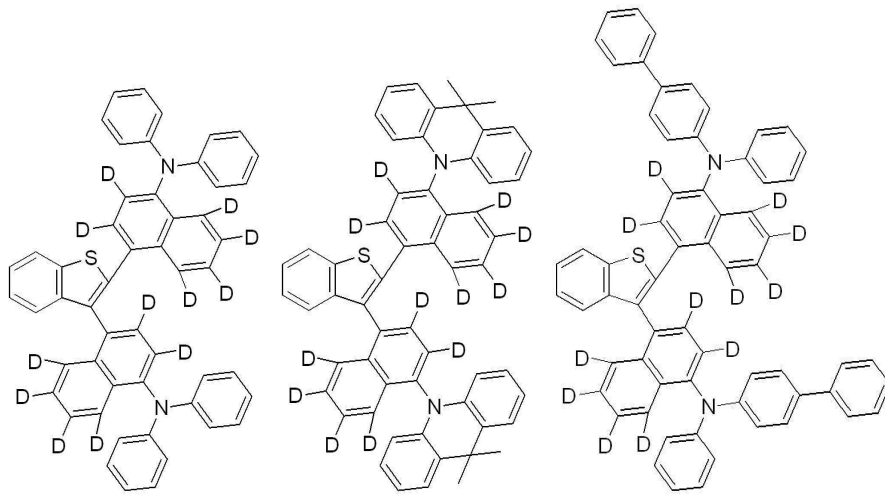




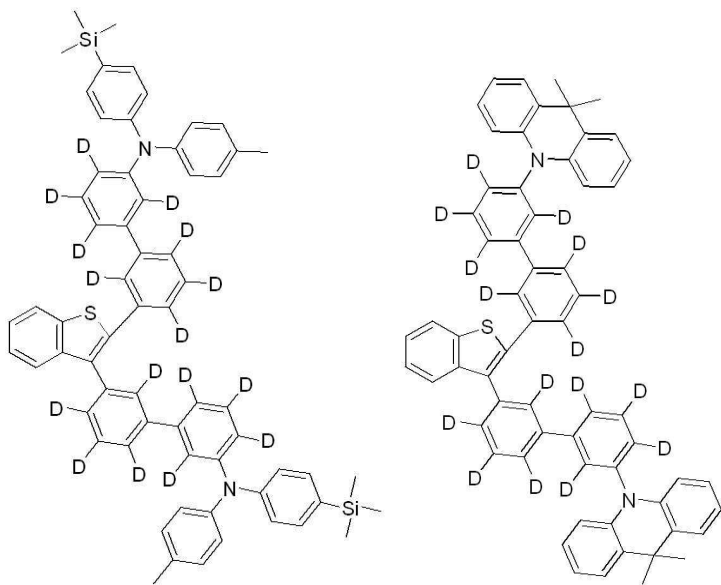
[0096]



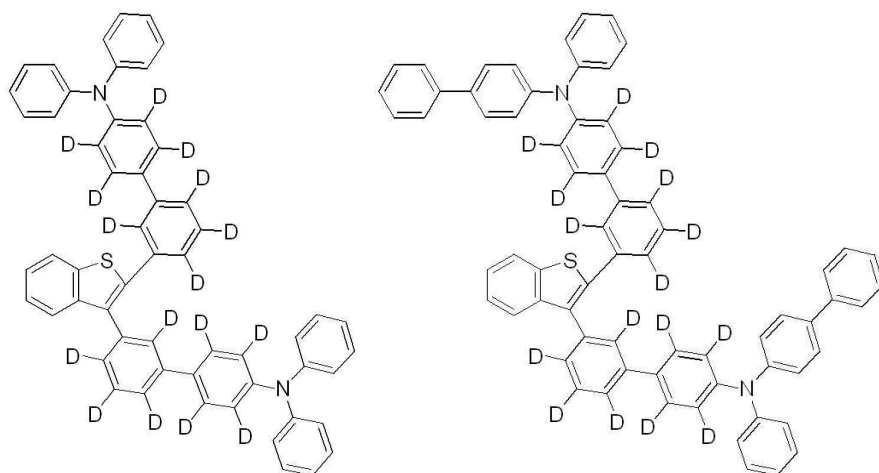
[0097]



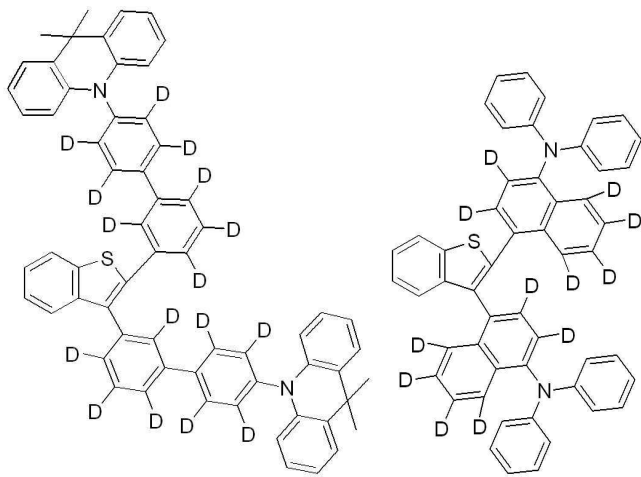
[0098]



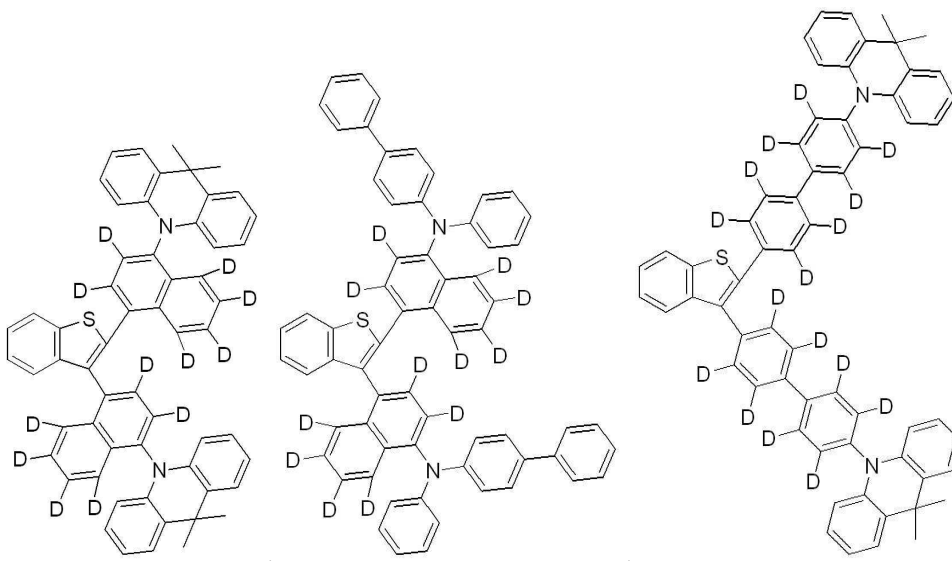
[0099]



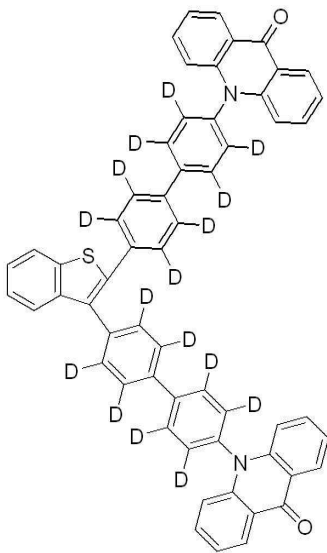
[0100]

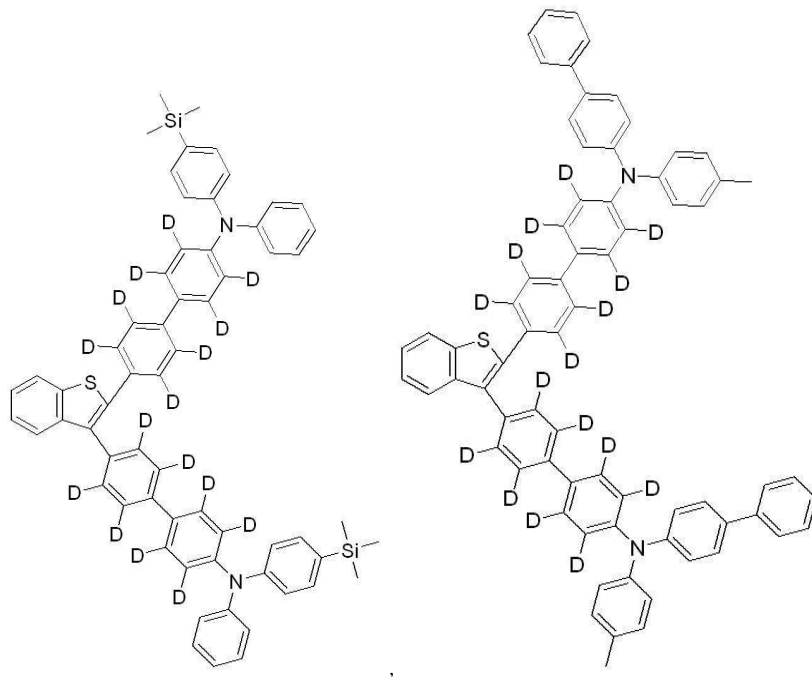
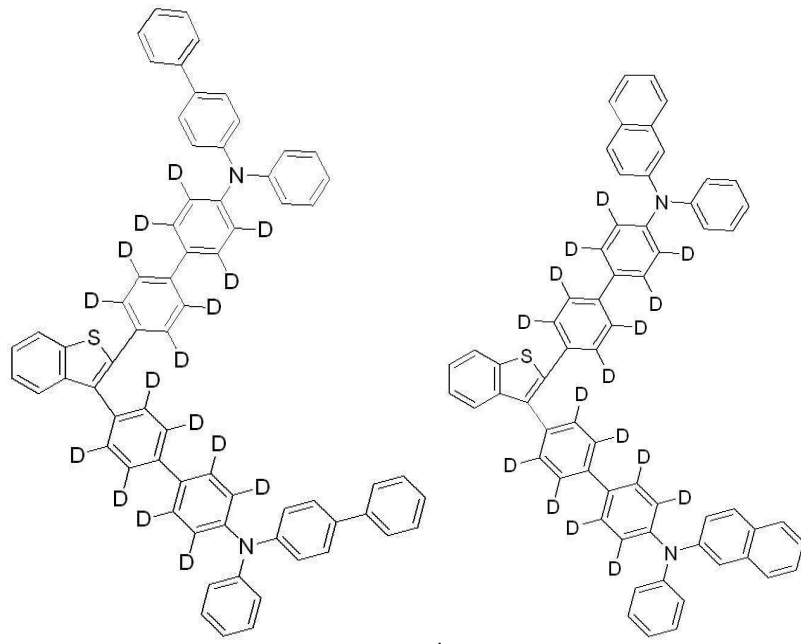


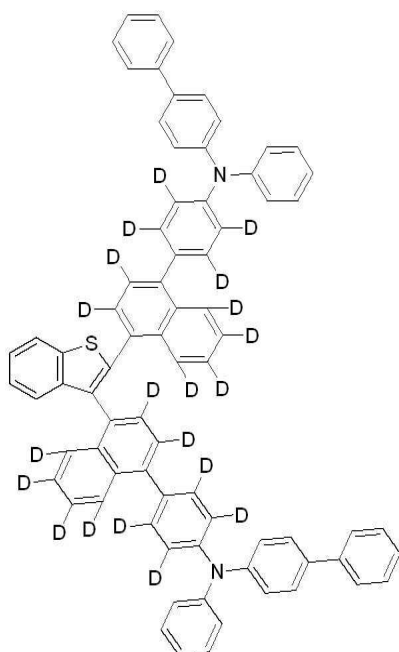
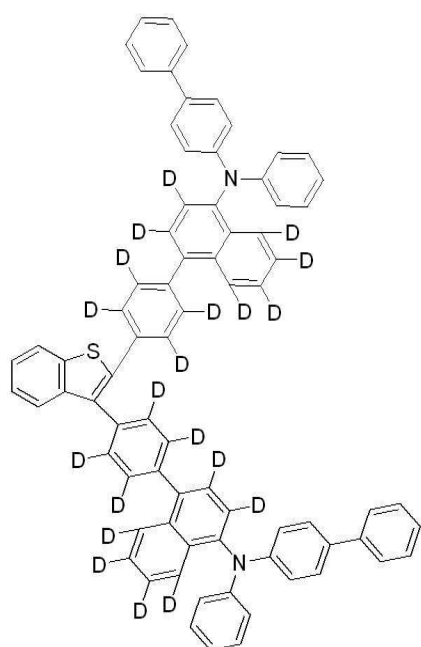
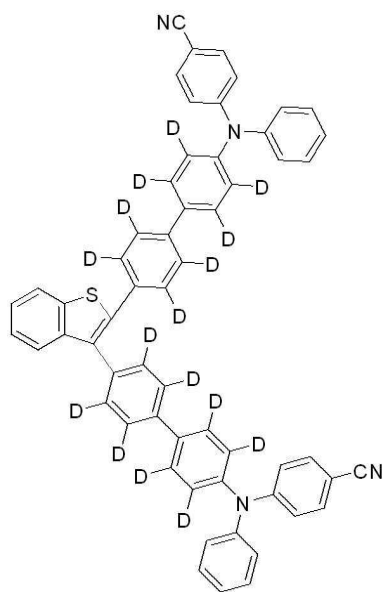
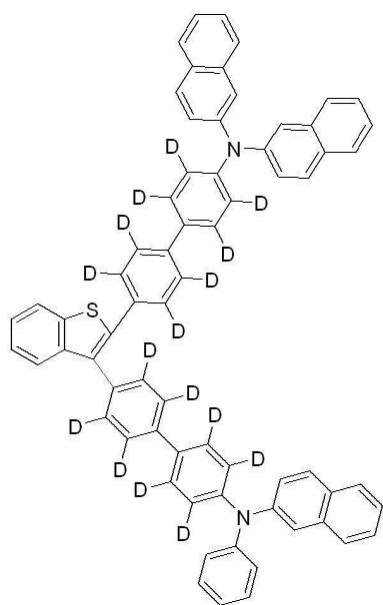
[0101]

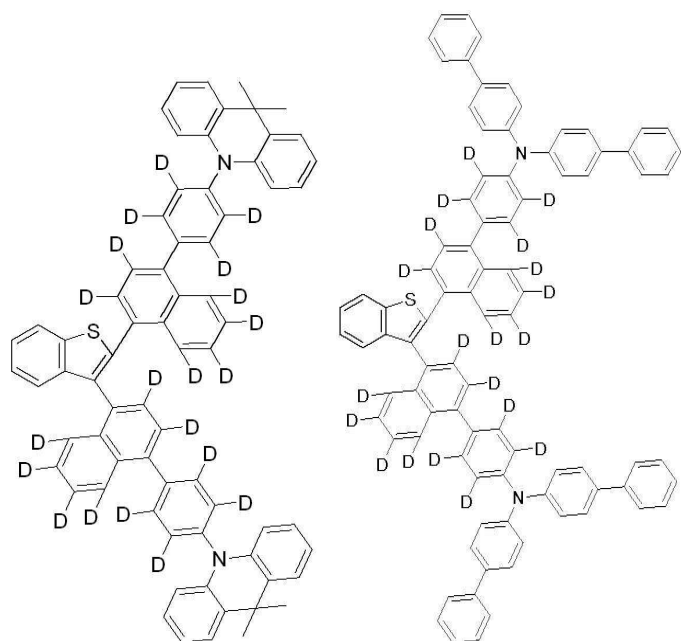


[0102]

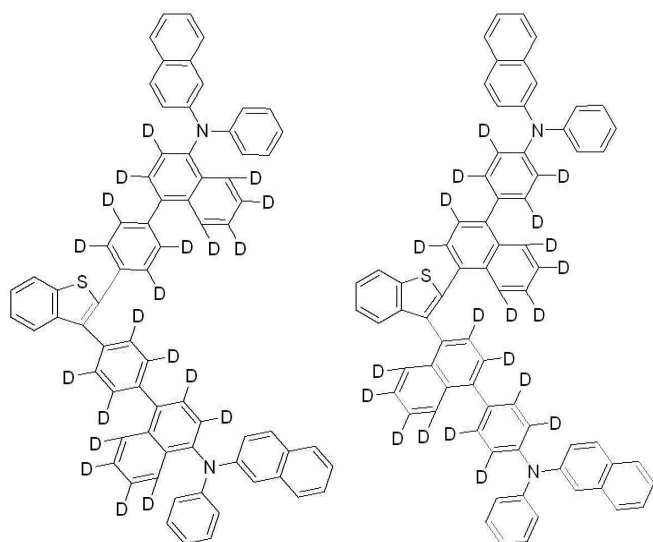




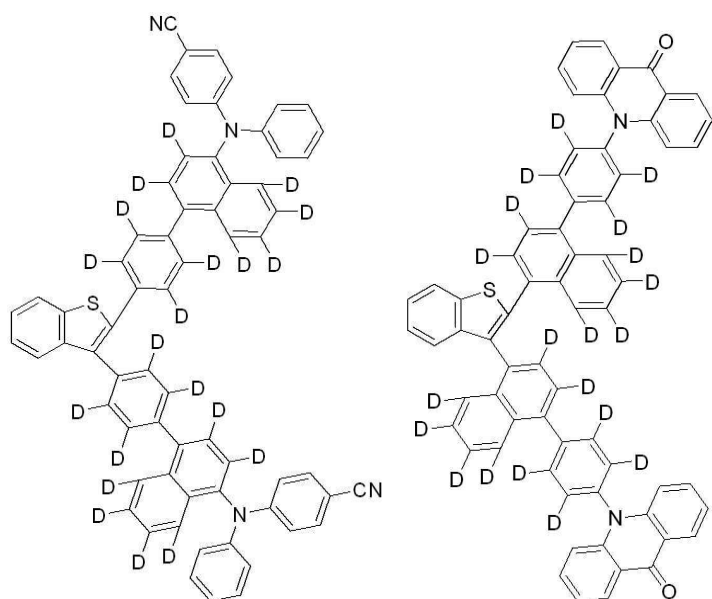




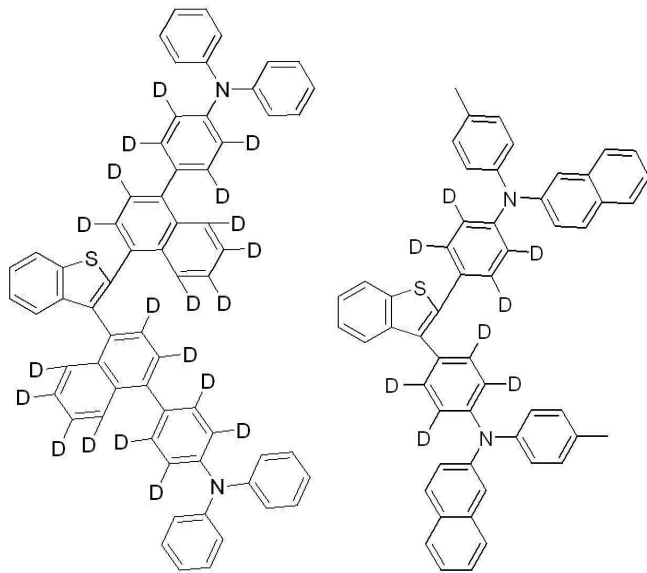
[0107]



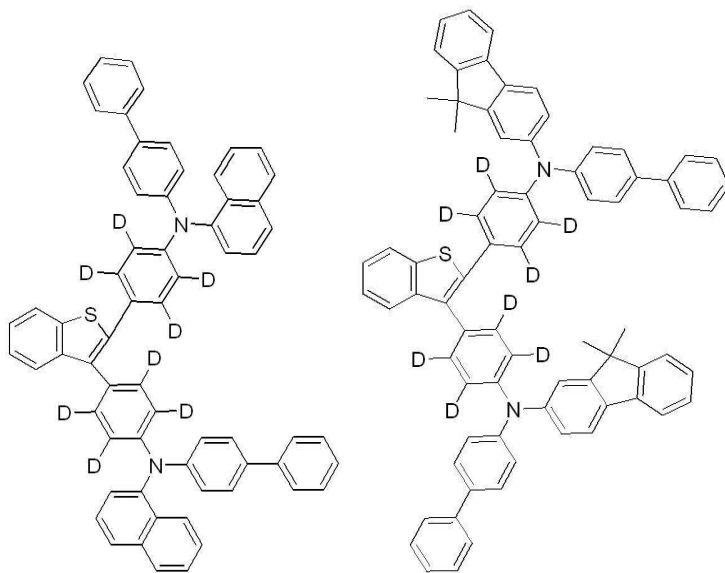
[0108]



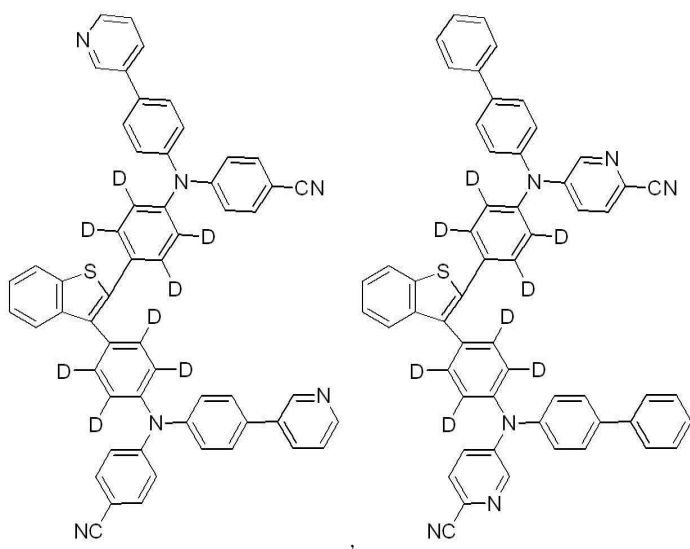
[0109]



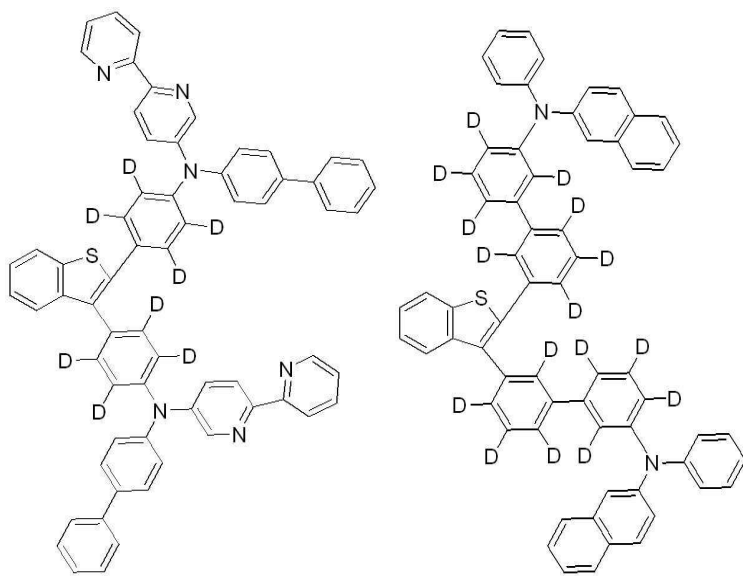
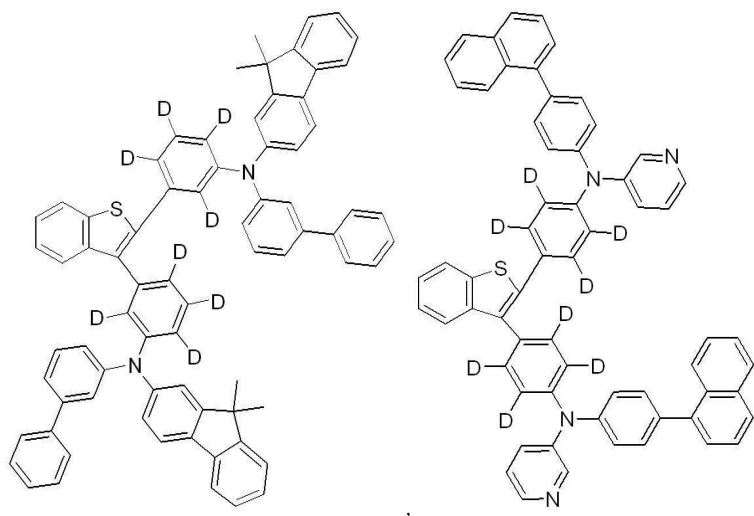
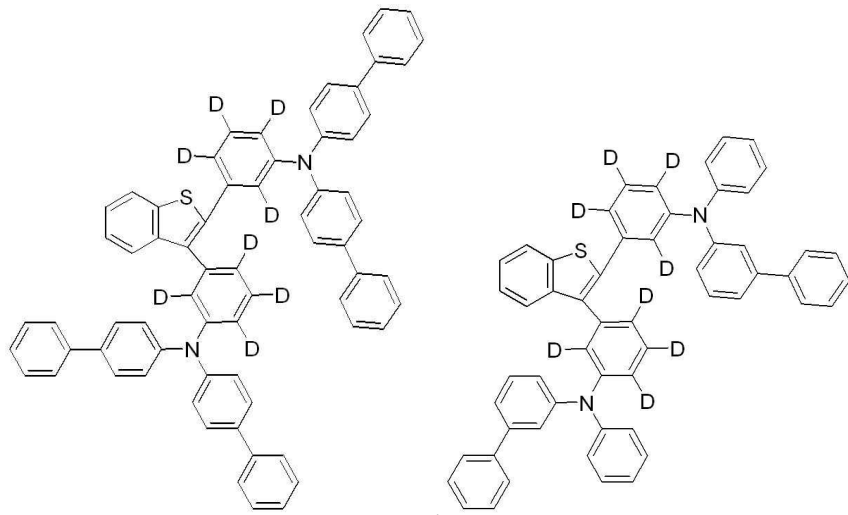
[0110]

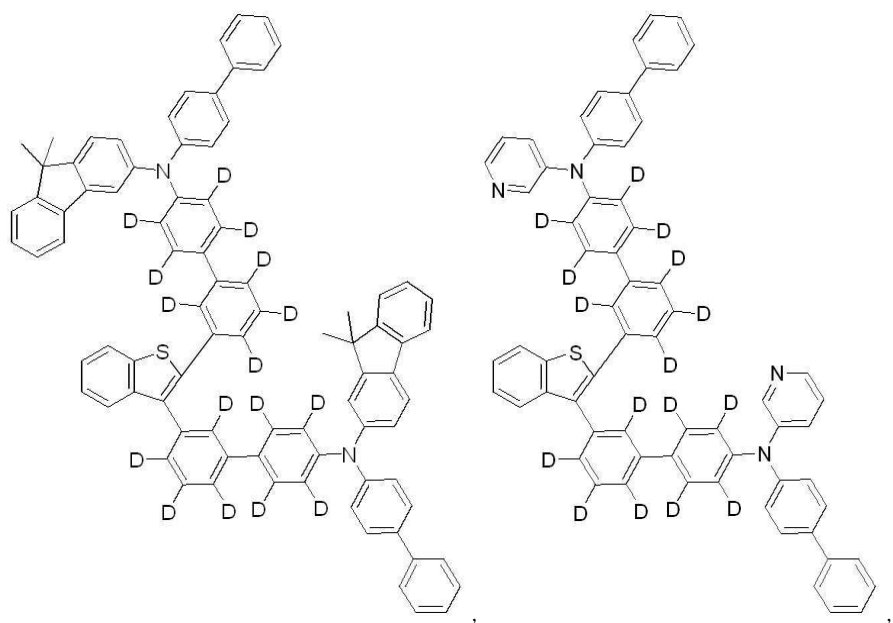
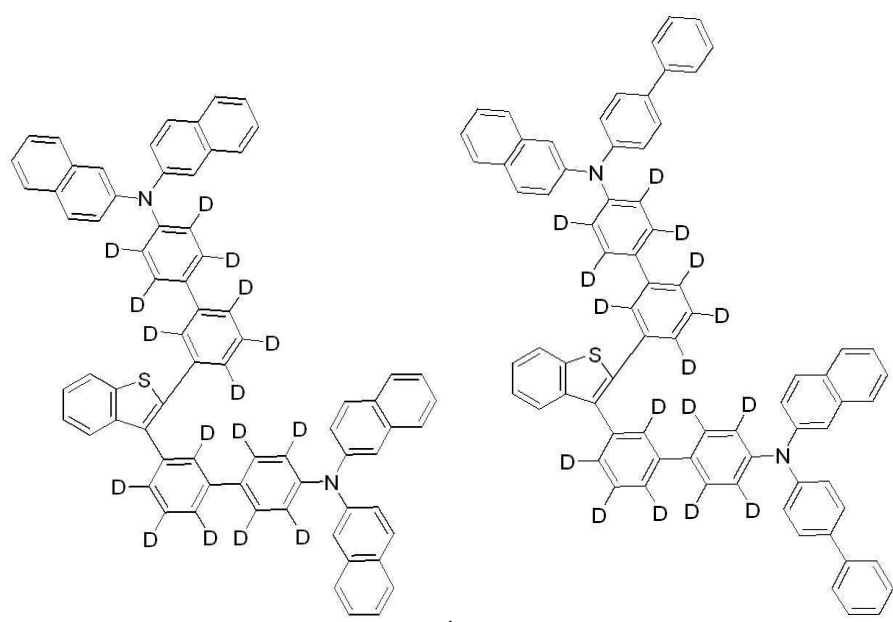
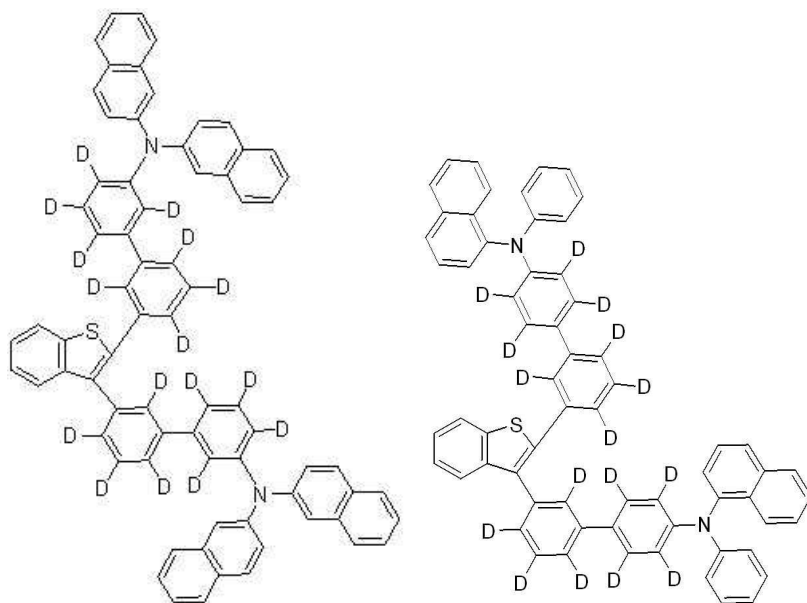


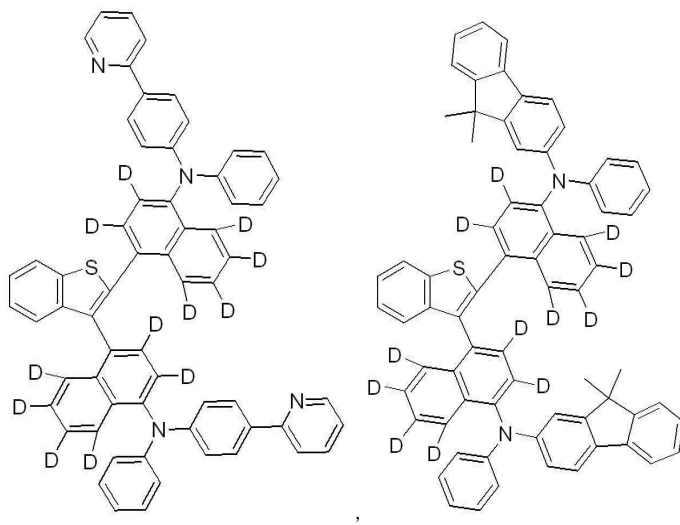
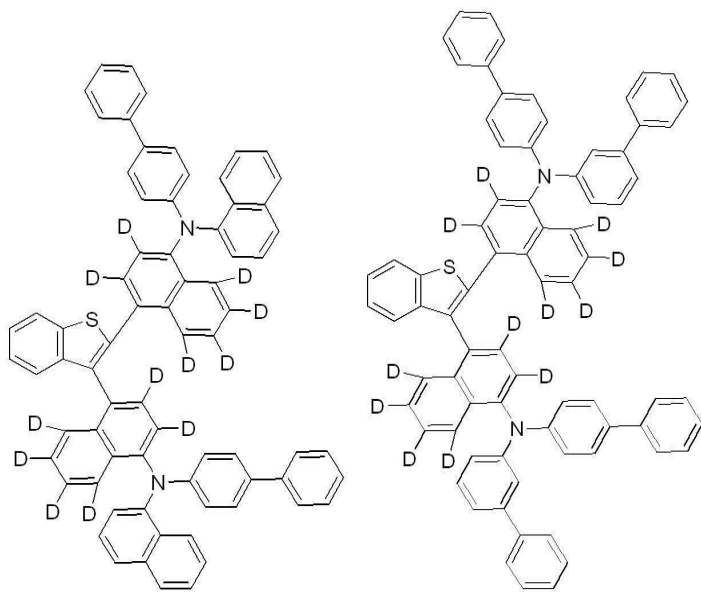
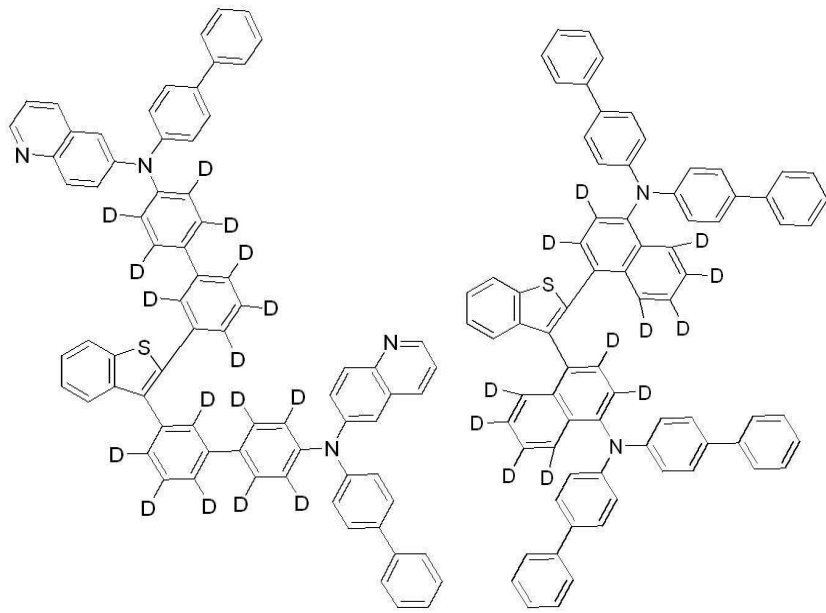
[0111]

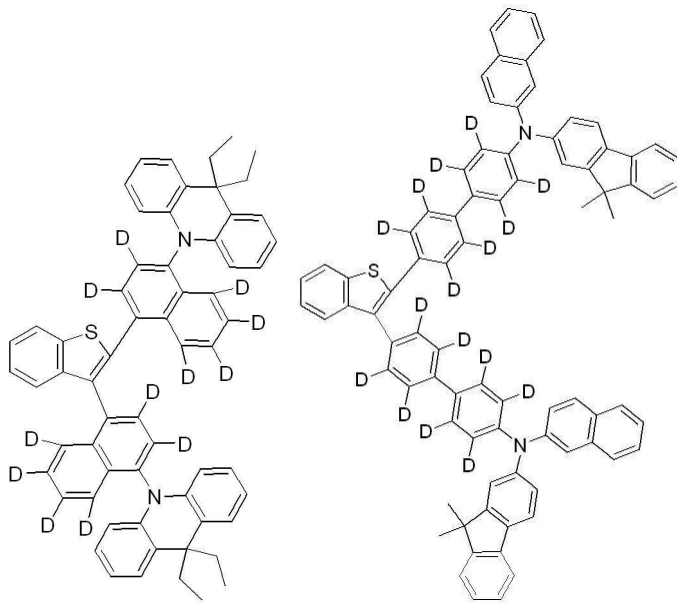


[0112]

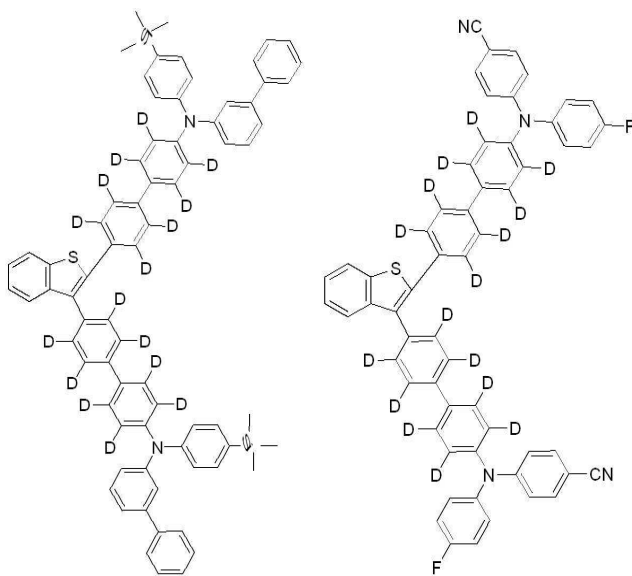




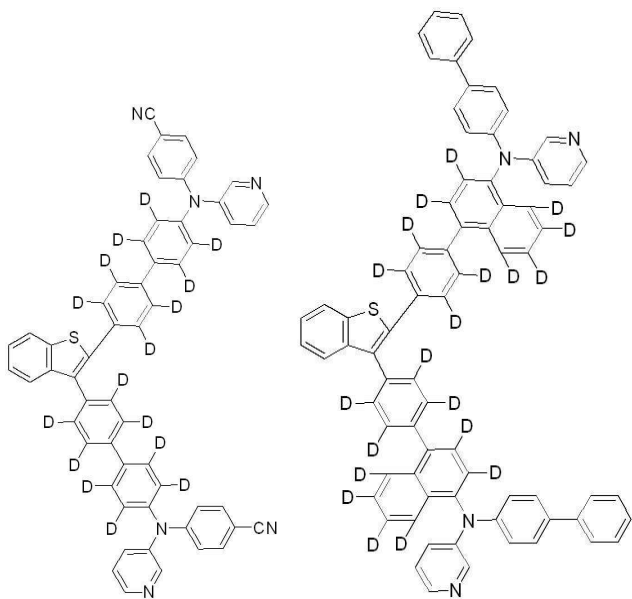




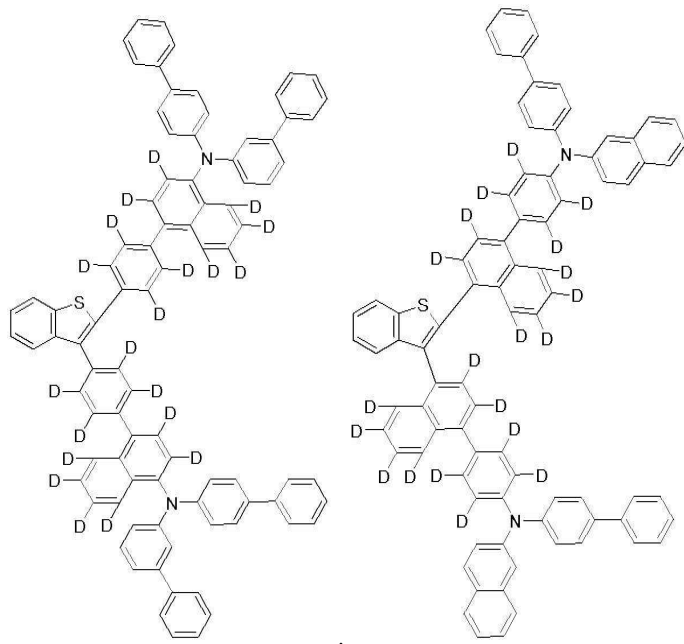
[0122]



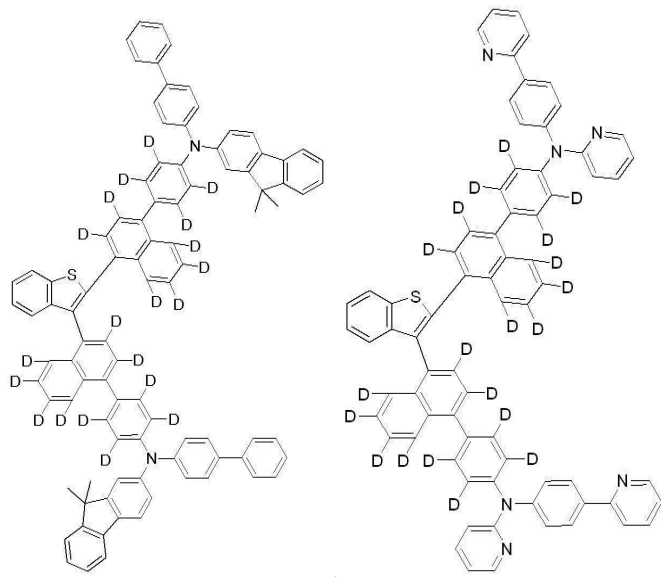
[0123]



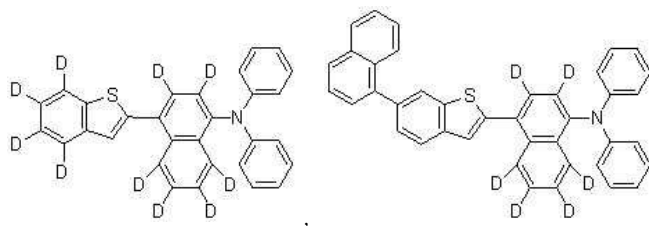
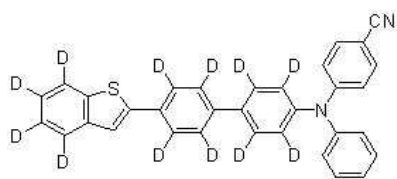
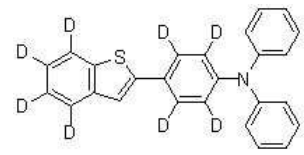
[0124]



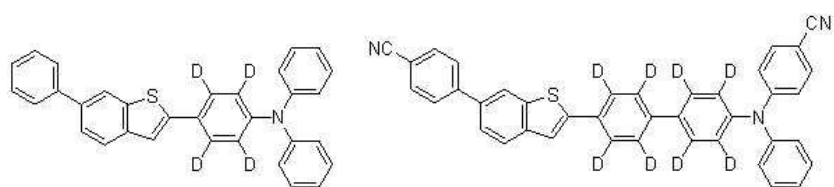
[0125]



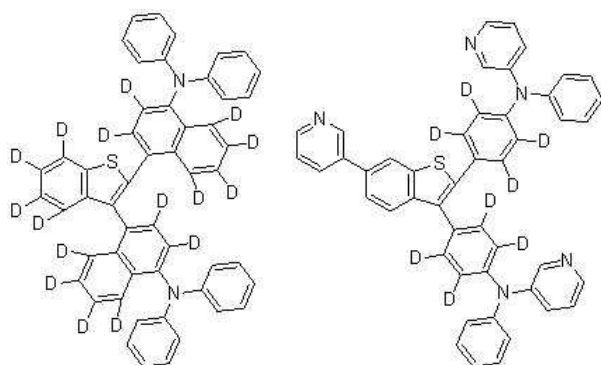
[0126]



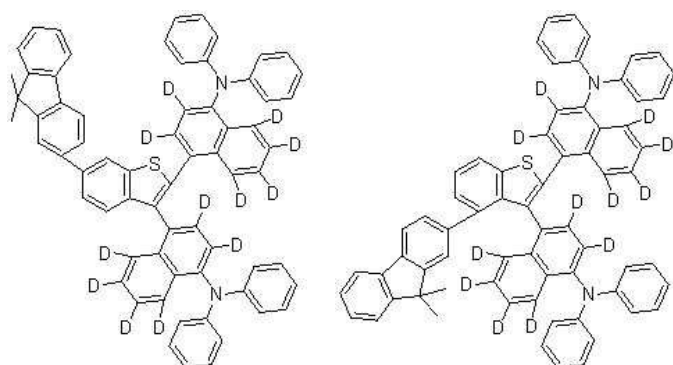
[0127]



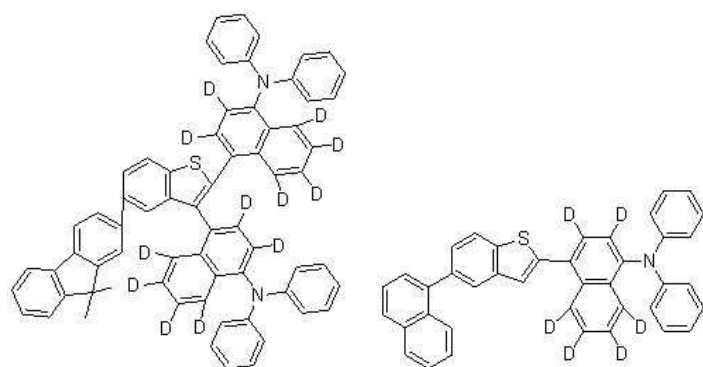
[0128]



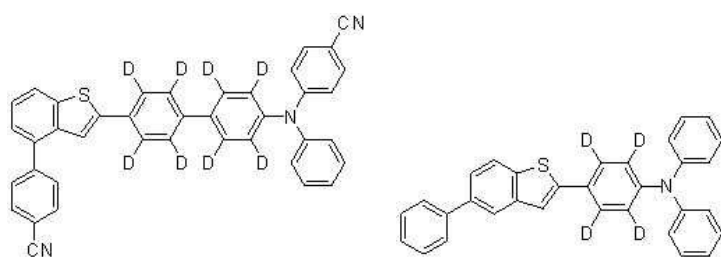
[0129]



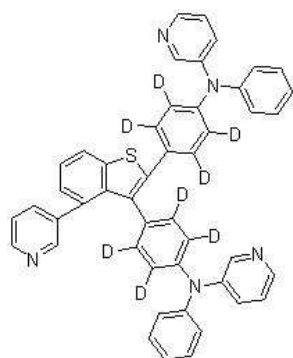
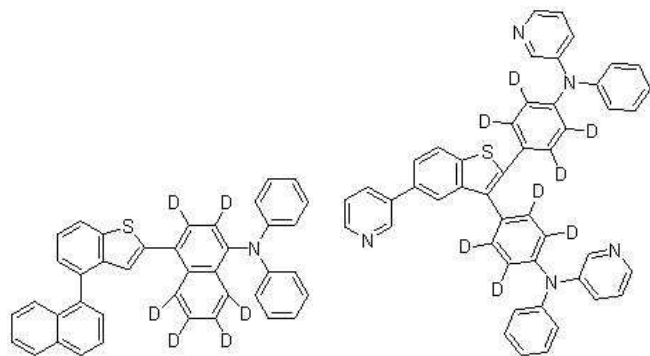
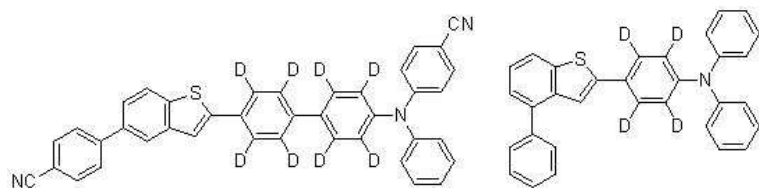
[0130]



[0131]



[0132]

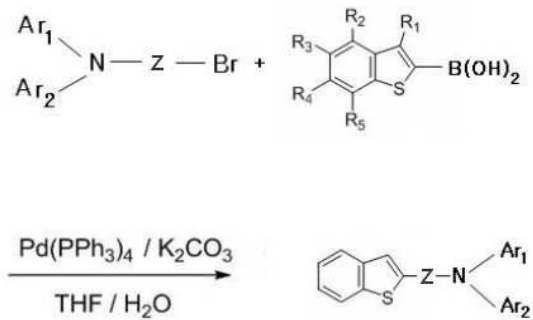


[0136] 중수소로 치환된 본 발명의 화합물은 비치환된 화합물과 비교할 때, 결합길이가 더욱 짧은 탄소-중수소의 결합 길이가 탄소-수소의 결합길이 보다 짧음에 따라 발생하는 분자간 반데르발스 힘의 약화로 인해 더 높은 발광효율을 가질 수 있다. 또한 제로포인트 에너지(Zero Point Energy) 즉 바닥상태의 에너지가 낮아지며, 중수소-탄소의 결합길이가 짧아짐에 따라, 분자 중심 부피(Molecular hardcore volume)가 줄어들고, 이에 따라 전기적 극성화도(Electronic polarizability)를 줄일 수 있으며, 분자간 상호작용(Intermolecular interaction)을 약하게 함으로써, 박막 부피를 증가시킬 수 있다.

[0137] 이러한 특성은 박막의 결정화도를 낮추는 효과 즉, 비결정질(Amorphous) 상태를 만들 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 화합물을 이용하여 박막을 형성하였을 때, 박막의 정공 이동도에 많은 영향을 줄 수 있는 비정질 유리상태(Amorphous glass)를 만들기 때문에, 등방성(Isotropic)과 균등질(Homogeneous) 특성을 통해서 결정립의 경계(Grain boundary)를 줄임으로써, 전하의 흐름 즉 정공 이동도를 빠르게 할 수 있다. 또한 수소로 치환된 화합물에 비해 용해도가 향상되어 박막형성에 더욱 유리하다.

[0138] 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 하기 반응식 1의 반응을 포함하여 제조될 수 있다:

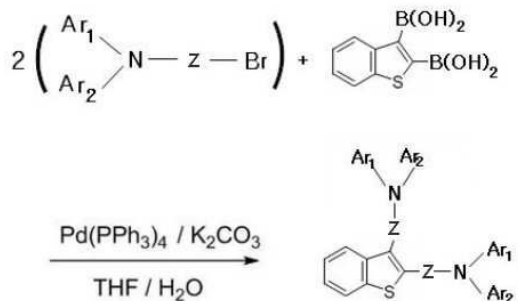
[0139] [반응식 1]



[0140]

[0141] 또한 본 발명에 따른 화학식 2의 화합물은 하기 반응식 2의 반응을 포함하여 제조될 수 있다:

[0142] [반응식 2]



[0143]

[0144] 상기 반응식 1 및 2에서, Ar₁, Ar₂, R₁ 내지 R₅, 및 Z는 상기 화학식 1 또는 2에서 정의한 바와 같다.

[0145] 본 발명에 있어서, 상기 화학식 1, 2의 화합물 또는 이들의 혼합물을 함유하는 조성물은 용액 공정(soluble process)에 사용될 수 있다. 다시 말해, 상기 화합물 또는 이들의 혼합물을 함유하는 조성물은 통상적으로 용액 공정에 의해 후술할 유기발광소자의 유기물층을 형성할 수 있다. 즉, 상기 화합물 또는 조성물을 유기물층으로 사용할 때 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법 또는 용액 공정 또는 솔벤트(solvent) 공정, 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조될 수 있다.

[0146] 본 발명의 조성물은 후술하는 바와 같이 유기발광소자의 유기물층의 특성을 최대한 살리면서 박막 형성시 균일도가 높고 결정화가 낮은 정공 주입층 재료의 요구, 수명단축의 원인 중 하나인 양극전극으로부터 금속산화물이 유기층에 침투 확산되는 것을 지연시키면서 소자 구동시 발생하는 주울열(Joule heating)에 대해서도 안정된 특성, 즉 높은 유리 전이 온도를 갖는 정공 주입층 재료의 요구, 유기전기발광소자의 형성에 있어서 증착 방법에 오랫동안 견딜 수 있는 재료 즉 내열성 특성이 강한 재료의 요구를 만족할 수 있을 뿐 아니라, 용해도가 향상되어 박막 형성에 유리하다.

[0147] 또한, 본 발명은 발광물질로서 상기 화학식 1, 2로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물을 발광층에 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

[0148] 또한 본 발명의 유기발광소자는 상기 화학식 1, 2로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 1층 이상의 유기박막층을 포함하는 바, 상기 유기발광소자의 제조방법을 설명하면 다음과 같다.

[0149] 상기 유기발광소자는 애노드(anode)와 캐소드(cathode) 사이에 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL) 등의 유기박막층을 1 개 이상 포함할 수 있다.

- [0150] 먼저, 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 애노드 전극용 물질을 증착시켜 애노드를 형성한다. 이때, 상기 기판은 통상의 유기발광소자에서 사용되는 기판을 사용할 수 있으며, 특히 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면평활성, 취급용이성, 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판을 사용하는 것이 좋다. 또한, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용할 수 있다. 상기 애노드 전극용 물질은 통상의 애노드 형성방법에 의해 증착할 수 있으며, 구체적으로 증착법 또는 스퍼터링법에 의해 증착할 수 있다.
- [0151] 그 다음, 상기 애노드 전극 상부에 정공주입층 물질을 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB(Langmuir-Blodgett)법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 핀정공이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 진공증착법에 의해 정공주입층을 형성하는 경우 그 증착조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 정공주입층의 구조 및 열적특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 50~500℃의 증착온도, 10⁻⁸ 내지 10⁻³ torr의 진공도, 0.01 내지 100 Å/sec의 증착속도, 10 Å 내지 5 μm의 층 두께 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0152] 상기 정공주입층 물질은 특별히 제한되지 않으며, 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리 프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA(4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민), m-MTDATA(4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민), m-MTDAPB(4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)페녹시벤젠), HI-406(N¹,N¹-(비페닐-4,4'-디일)비스(N¹-(나프탈렌-1-일)-N⁴,N⁴-디페닐벤젠-1,4-디아민) 등을 정공주입층 물질로 사용할 수 있다.
- [0153] 다음으로 상기 정공주입층 상부에 정공수송층 물질을 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 핀정공이 발생하기 어렵다는 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 진공증착법에 의해 정공수송층을 형성하는 경우 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 좋다.
- [0154] 또한, 상기 정공수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 정공수송층에 사용되고 있는 통상의 공지 물질 중에서 임의로 선택하여 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 정공수송층 물질은 N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α-NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상의 아민 유도체 등이 사용될 수 있다.
- [0155] 그 후, 상기 정공수송층 상부에 발광층 물질을 증착법 또는 용액 공정에 의해서 도포할 수 있다. 상기 진공증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 좋다. 또한, 상기 발광층 재료는 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 단독으로 사용하거나 또는 호스트로 사용할 수 있다.
- [0156] 상기 화학식 1, 2로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물을 발광 호스트로 사용하는 경우, 인광 또는 형광 도펀트를 함께 사용하여 발광층을 형성할 수 있다. 이때, 형광 도펀트로는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102 또는 IDE105, 또는 BD142(N⁶,N¹²-비스(3,4-디메틸페닐)-N⁶,N¹²-디메시틸크리센-6,12-디아민)를 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로는 녹색 인광 도펀트 Ir(ppy)₃(트리스(2-페닐피리딘) 이리듐), 청색 인광 도펀트인 F2Irpic(이리듐(III) 비스[4,6-다이플루오로페닐]-피리디나토-N,C2') 피콜린산염), UDC사의 적색 인광 도펀트 RD61 등이 공동 진공증착(도핑)될 수 있다. 도펀트의 도핑농도는 특별히 제한되지 않으나, 호스트 100 중량부 대비 도펀트가 0.01 내지 15 중량부로 도핑되는 것이 바람직하다. 만약 도펀트의 함량이 0.01 중량부 미만일 경우에는 도펀트량이 충분치 못하여 발색이 제대로 이루어지지 않는다는 문제점이 있으며, 15 중량부를 초과할 경우에는 농도 소광 현상으로 인해 효율이 급격히 감소된다는 문제점이 있다.
- [0157] 또한, 발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 정공억제재료(HBL)를 추가로 진공증착법 또는 스핀코팅법에 의해 적층시키는 것이 바람직하다. 이때 사용할 수 있는 정공억제물질은 특별히 제한되지는 않으나, 정공억제재료로 사용되고 있는 공지에서 임의의 것을 선택해서 이용할 수 있다. 예를 들면, 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 또는 일본특개평 11-329734(A1)에 기재되어 있는 정공억제재료 등을 들 수 있으며, 대표적으로 Balq(비스(8-하이드록시-2-메틸퀴놀리놀나토)-알루미늄 비페녹사이드), 페난트롤린(phenanthrolines)계 화합물(예: UDC사 BCP(바쑤쿠프로인)) 등을 사용할 수 있다.
- [0158] 상기와 같이 형성된 발광층 상부에는 전자수송층이 형성되는데, 이때 상기 전자수송층은 진공증착법, 스핀코팅

법, 캐스트법 등의 방법으로 형성되며, 특히 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.

[0159] 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극으로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 그 종류가 특별히 제한되지는 않으며, 예를 들어 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(AlQ_3), 또는 ET4(6,6'-(3,4-디메틸-1,1-디메틸-1H-실올-2,5-디일)디-2,2'-비피리딘)을 사용할 수 있다. 또한, 전자수송층 상부에 캐소드로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며, 전자주입층 물질로는 LiF, NaCl, CsF, Li_2O , BaO 등의 물질을 이용할 수 있다.

[0160] 또한, 상기 전자수송층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 좋다.

[0161] 그 뒤, 상기 전자수송층 상부에 전자주입층 물질을 형성할 수 있으며, 이때 상기 전자수송층은 통상의 전자주입층 물질을 진공증착법, 스퍼터링법, 캐스트법 등의 방법으로 형성되며, 특히 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.

[0162] 마지막으로 전자주입층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법에 의해 형성하고 캐소드로 사용한다. 여기서 캐소드 형성용 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물, 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 있다. 또한, 전면 발광 소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.

[0163] 본 발명의 유기발광소자는 애노드, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 캐소드 구조의 유기발광소자 뿐만 아니라, 다양한 구조의 유기발광소자의 구조가 가능하며, 필요에 따라 1층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다.

[0164] 상기와 같이 본 발명에 따라 형성되는 각 유기박막층의 두께는 요구되는 정도에 따라 조절할 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 1,000 nm이며, 더욱 바람직하게는 20 내지 150 nm인 것이 좋다.

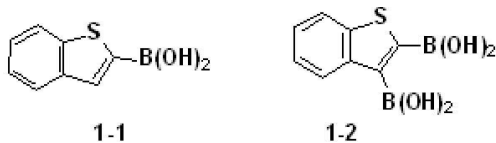
[0165] 또한 본 발명에 있어서, 상기 화학식 1, 2로 표시되는 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 유기박막층은 유기박막층의 두께를 분자 단위로 조절할 수 있기 때문에 표면이 균일하며, 형태안정성이 뛰어난 장점이 있다.

[0166] 본 발명의 유기발광 화합물은 전자전달 능력 및 전기적 안정성이 우수하고 높은 발광효율과 발광휘도를 가지며 장수명 구현이 가능할 뿐 아니라, 용해도가 우수하여 박막을 형성할 수 있기 때문에 용액공정에 적용 가능하며, 다양한 방식의 유기발광소자의 제작에 유용하게 사용될 수 있다.

[0167] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

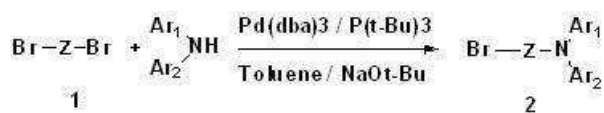
[0168] 화합물 1-2의 제조

[0169] 2,3-Dibromobenzo[*b*]thiophene 10.0 g에 탈수 THF를 가하여, -78°C 로 냉각하고, n-BuLi (2.5 M)을 32.88 mL 적하, 교반하였다. Triisopropyl borate 18.97 mL를 천천히 가하고나서 2시간 반응시켰다. 상온까지 온도를 올린 뒤, 10% HCl 용액을 가하여 교반하고, 유기층을 추출하였다. Brine으로 씻어준 뒤, 무수 MgSO_4 로 건조하고 회전증발기로 농축하였다. 얻어진 고체를 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 얻어진 물질을 n-hexane으로 씻어주고, 감압 건조하여 화합물 1-2 6.50 g(76.5%)의 고체를 얻었다.

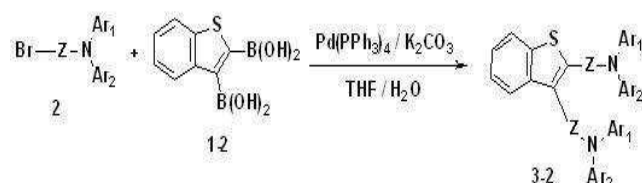
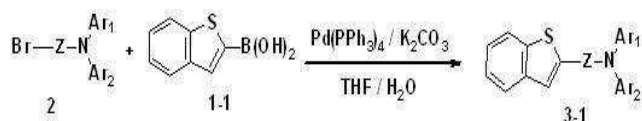


[0170]

[0171] 화합물 2, 3-1, 3-2의 합성



[0172]



[0173]

[0174] 2의 합성법

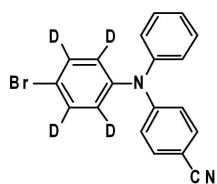
[0175] 등근바닥플라스크에 1번의 화합물 (1당량), 아민화합물 (1당량), Pd₂(dba)₃ (0.05 mmol), PPh₃ (0.1당량), NaOt-Bu (3당량), toluene (10.5 mL / 1 mmol)을 넣은 후에 100 °C에서 반응을 진행한다. 반응이 완료되면 ether와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축 한 후 생성된 유기물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 얻었다.

[0176] 3-1의 합성법

[0177] 등근바닥플라스크에 1-1 화합물 (1당량), 2의 합성법으로 만들어진 화합물 (1.1당량), Pd(PPh₃)₄ (0.03 당량), K₂CO₃ (3당량), THF (3 mL / 1 mmol), 물 (1.5 mL / 1 mmol)을 넣는다. 그런 후에 80-90 °C 상태에서 가열 환류시킨다. 반응이 완료되면 상온에서 증류수를 넣어 희석시킨다. 그런 후에 메틸렌클로라이드와 물로 추출하고 유기층을 MgSO₄로 건조하여 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 얻었다.

[0178] 3-2의 합성법

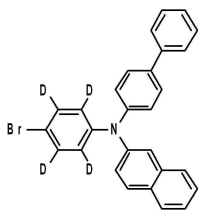
[0179] 등근바닥플라스크에 1-2 화합물 (1당량), 2의 합성법으로 만들어진 화합물 (2.2당량), Pd(PPh₃)₄ (0.06 당량), K₂CO₃ (6당량), THF (6 mL / 1 mmol), 물 (3 mL / 1 mmol)을 넣는다. 그런 후에 80-90 °C 상태에서 가열 환류시킨다. 반응이 완료되면 상온에서 증류수를 넣어 희석시킨다. 그런 후에 메틸렌클로라이드와 물로 추출하고 유기층을 MgSO₄로 건조하여 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 얻었다.



[0180] 화합물 2-1의 합성법

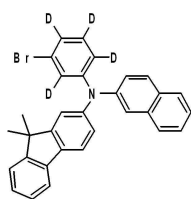
[0181] 1,4-dibromobenzene-d₄ (12.0 g, 50 mmol), N-phenyl-cyanoaniline (9.7 g, 50 mmol), Pd₂(dba)₃ (2.3 g, 2.5 mmol), PPh₃ (1.31 g, 5 mmol), NaOt-Bu (14.42 g, 150 mmol), toluene (525 mL)을 상기 2의 합성법을

사용하여 13.3 g (수율 : 75%)의 생성물을 얻었다.



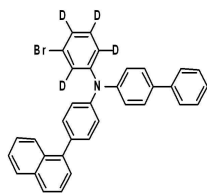
[0182] **화합물 2-2의 합성법**

[0183] 1,4-dibromobenzene-d₄ (12.0 g, 50 mmol), N-(biphenyl-4-yl)naphthalen-2-amine (14.8 g, 50 mmol), Pd₂(dba)₃ (2.3 g, 2.5 mmol), PPh₃ (1.31 g, 5 mmol), NaOt-Bu (14.42 g, 150 mmol), toluene (525 mL)을 상기 2의 합성법을 사용하여 16.0 g (수율 : 71%)의 생성물을 얻었다.



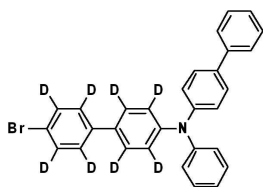
[0184] **화합물 2-3의 합성법**

[0185] 1,3-dibromobenzene-d₄ (12.0 g, 50 mmol), 9,9-dimethyl-N-(naphthalen-2-yl)-9H-fluoren-2-amine (16.8 g, 50 mmol), Pd₂(dba)₃ (2.3 g, 2.5 mmol), PPh₃ (1.31 g, 5 mmol), NaOt-Bu (14.42 g, 150 mmol), toluene (525 mL)을 상기 2의 합성법을 사용하여 16.5 g (수율 : 67%)의 생성물을 얻었다.



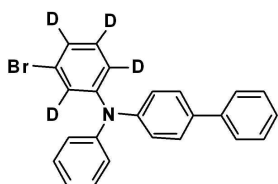
[0186] **화합물 2-4의 합성법**

[0187] 1,3-dibromobenzene-d₄ (12.0 g, 50 mmol), N-[4-(1-naphthalenyl)phenyl]-[1,1'-Biphenyl]-4-amine (12.3 g, 50 mmol), Pd₂(dba)₃ (2.3 g, 2.5 mmol), PPh₃ (1.31 g, 5 mmol), NaOt-Bu (14.42 g, 150 mmol), toluene (525 mL)을 상기 2의 합성법을 사용하여 14.8 g (수율 : 74%)의 생성물을 얻었다.



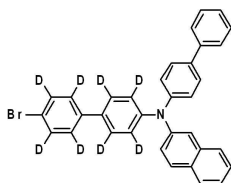
[0188] **화합물 2-5의 합성법**

[0189] 4,4'-Dibromobiphenyl-d₈ (16.0 g, 50 mmol), N-phenylbiphenyl-4-amine (12.3 g, 50 mmol), Pd₂(dba)₃ (2.3 g, 2.5 mmol), PPh₃ (1.31 g, 5 mmol), NaOt-Bu (14.42 g, 150 mmol), toluene (525 mL)을 상기 2의 합성법을 사용하여 14.8 g (수율 : 74%)의 생성물을 얻었다.



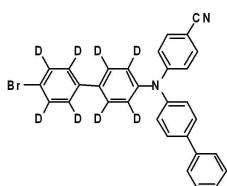
[0190] 화합물 2-6의 합성법

[0191] 1,3-dibromobenzene-d₄ (12.0 g, 50 mmol), N-phenylbiphenyl-4-amine (12.3 g, 50 mmol), Pd₂(dba)₃ (2.3 g, 2.5 mmol), PPh₃ (1.31 g, 5 mmol), NaOt-Bu (14.42 g, 150 mmol), toluene (525 mL)을 상기 2의 합성법을 사용하여 14.0 g (수율 : 71%)의 생성물을 얻었다.



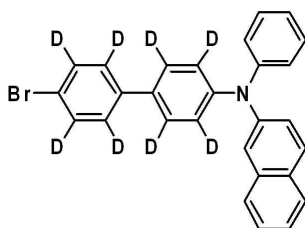
[0192] 화합물 2-7의 합성법

[0193] 4,4'-Dibromobiphenyl-d₈ (16.0 g, 50 mmol), N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)naphthalen-2-amine (14.8 g, 50 mmol), Pd₂(dba)₃ (2.3 g, 2.5 mmol), PPh₃ (1.31 g, 5 mmol), NaOt-Bu (14.42 g, 150 mmol), toluene (525 mL)을 상기 2의 합성법을 사용하여 14.8 g (수율 : 74%)의 생성물을 얻었다.



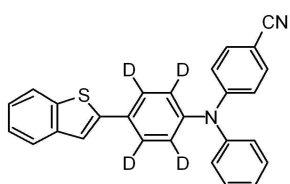
[0194] 화합물 2-8의 합성법

[0195] 4,4'-Dibromobiphenyl-d₈ (16.0 g, 50 mmol), 4-([1,1'-biphenyl]-4-ylamino)benzonitrile (13.5 g, 50 mmol), Pd₂(dba)₃ (2.3 g, 2.5 mmol), PPh₃ (1.31 g, 5 mmol), NaOt-Bu (14.42 g, 150 mmol), toluene (525 mL)을 상기 2의 합성법을 사용하여 14.2 g (수율 : 72%)의 생성물을 얻었다.



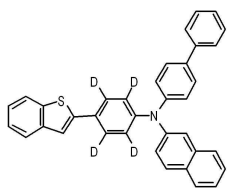
[0196] 화합물 2-9의 합성법

[0197] 4,4'-Dibromobiphenyl-d₈ (16.0 g, 50 mmol), N-phenylnaphthalen-2-amine (11 g, 50 mmol), Pd₂(dba)₃ (2.3 g, 2.5 mmol), PPh₃ (1.31 g, 5 mmol), NaOt-Bu (14.42 g, 150 mmol), toluene (525 mL)을 상기 2의 합성법을 사용하여 13 g (수율 : 69%)의 생성물을 얻었다



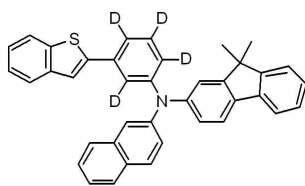
[0198] 화합물 3-1의 합성법

[0199] 1-1 화합물 (1당량), 2-1 화합물 (1.1당량), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.03당량), K_2CO_3 (3당량), THF (3 mL / 1 mmol), 물 (1.5 mL / 1 mmol)을 합성법 3-1을 사용하여 10.8 g (수율 : 72%)의 생성물을 얻었다.



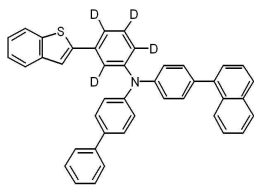
[0200] 화합물 3-2의 합성법

[0201] 1-1 화합물 (1당량), 2-2 화합물 (1.1당량), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.03당량), K_2CO_3 (3당량), THF (3 mL / 1 mmol), 물 (1.5 mL / 1 mmol)을 합성법 3-1을 사용하여 9.7 g (수율 : 68%)의 생성물을 얻었다.



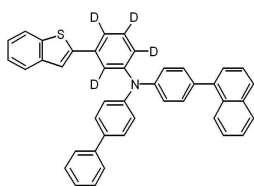
[0202] 화합물 3-3의 합성법

[0203] 1-1 화합물 (1당량), 2-3 화합물 (1.1당량), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.03당량), K_2CO_3 (3당량), THF (3 mL / 1 mmol), 물 (1.5 mL / 1 mmol)을 합성법 3-1을 사용하여 10.2 g (수율 : 70%)의 생성물을 얻었다.



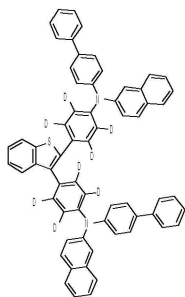
[0204] 화합물 3-4의 합성법

[0205] 1-1 화합물 (1당량), 2-4 화합물 (1.1당량), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.03당량), K_2CO_3 (3당량), THF (3 mL / 1 mmol), 물 (1.5 mL / 1 mmol)을 합성법 3-1을 사용하여 11.3 g (수율 : 74%)의 생성물을 얻었다.



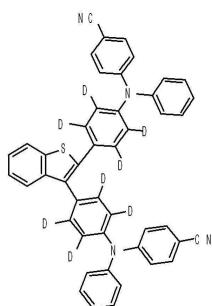
[0206] 화합물 3-5의 합성법

[0207] 1-2 화합물 (1당량), 2-5 화합물 (2.2당량), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.06당량), K_2CO_3 (6당량), THF (6 mL / 1 mmol), 물 (3 mL / 1 mmol)을 합성법 3-1을 사용하여 12.1 g (수율 : 76%)의 생성물을 얻었다.



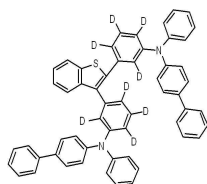
[0208] **화합물 3-6의 합성법**

[0209] 1-2 화합물 (1당량), 2-2 화합물 (2.2당량), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.06당량), K_2CO_3 (6당량), THF (6 mL / 1 mmol), 물 (3 mL / 1 mmol)을 합성법 3-2를 사용하여 10.1 g (수율 : 72%)의 생성물을 얻었다.



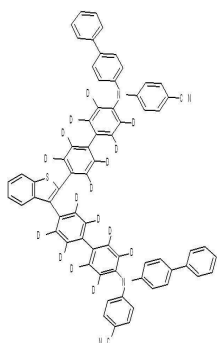
[0210] **화합물 3-7의 합성법**

[0211] 1-2 화합물 (1당량), 2-1 화합물 (2.2당량), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.06당량), K_2CO_3 (6당량), THF (6 mL / 1 mmol), 물 (3 mL / 1 mmol)을 합성법 3-2를 사용하여 10.9 g (수율 : 74%)의 생성물을 얻었다.



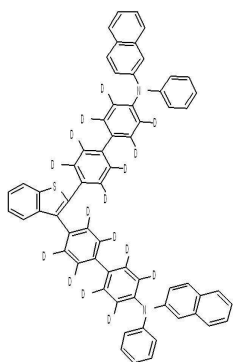
[0212] **화합물 3-8의 합성법**

[0213] 1-2 화합물 (1당량), 2-6 화합물 (2.2당량), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.06당량), K_2CO_3 (6당량), THF (6 mL / 1 mmol), 물 (3 mL / 1 mmol)을 합성법 3-2를 사용하여 10.1 g (수율 : 73%)의 생성물을 얻었다.



[0214] **화합물 3-9의 합성법**

[0215] 1-2 화합물 (1당량), 2-8화합물 (1.1당량), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.06당량), K_2CO_3 (6당량), THF (6 mL / 1 mmol), 물 (3mL / 1 mmol)을 합성법 3-2를 사용하여 9.8 g (수율 : 70%)의 생성물을 얻었다.



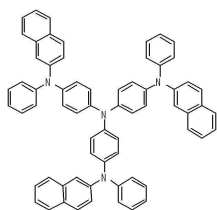
화합물 3-10의 합성법

1-2 화합물 (1당량), 2-9의 합성법으로 만들어진 화합물 (2.2당량), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.06당량), K_2CO_3 (6당량), THF (6 mL / 1 mmol), 물 (3 mL / 1 mmol)을 합성법 3-2를 사용하여 9.2 g (수율 : 68%)의 생성물을 얻었다.

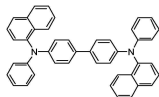
유기발광소자의 제조

도 1에 기재된 구조에 따라 유기발광소자를 제조하였다. 유기발광소자는 아래로부터 양극(정공주입전극(11))/정공주입층(12)/정공수송층(13)/발광층(14)/전자전달층(15)/음극(전자주입전극(16)) 순으로 적층되어 있다.

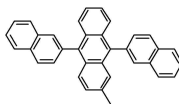
하기 실시예 및 비교예의 정공주입층(12), 정공수송층(13), 발광층(14), 전자전달층(15)는 아래와 같은 물질을 사용하였다.



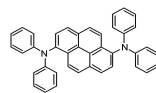
2-TNATA



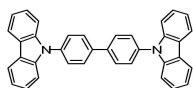
NPB



MADN



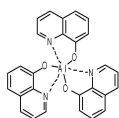
BD01



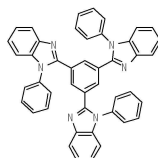
CBP



Ir(ppy)_3



Alq3



TPBi

실시예 1

인듐틴옥사이드(ITO)가 1500 Å 두께가 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시킨 다음 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 ITO 기판 상부에 열 진공 증착기(thermal evaporator)를 이용하여 정공주입층 및 정공수송층으로 화합물 3-1 600 Å를 제막하였다. 다음으로 상기 발광층으로 MADN:BD01 5%로 도핑하여 300 Å 제막하였다. 다음으로 전자전달층으로 Alq3 300 Å 제막한 후 LiF 10 Å, 알루미늄(Al) 1000 Å 제막하고, 이 소자를 글로브 박스에서 밀봉(Encapsulation)함으로써 유기발광소자를 제작하였다.

실시예 2

[0228] 실시예 1과 같은 방법으로 정공주입층 및 정공전달층을 화합물 3-2로 제막한 유기발광소자를 제작하였다.

[0229] **실시예 3**

[0230] 실시예 1과 같은 방법으로 정공주입층 및 정공전달층을 화합물 3-3으로 제막한 유기발광소자를 제작하였다.

[0231] **실시예 4**

[0232] 실시예 1과 같은 방법으로 정공주입층 및 정공전달층을 화합물 3-4로 제막한 유기발광소자를 제작하였다.

[0233] **실시예 5**

[0234] 실시예 1과 같은 방법으로 정공주입층 및 정공전달층을 화합물 3-5로 제막한 유기발광소자를 제작하였다.

[0235] **실시예 6**

[0236] 실시예 1과 같은 방법으로 정공주입층 및 정공전달층을 화합물 3-6으로 제막한 유기발광소자를 제작하였다.

[0237] **실시예 7**

[0238] 실시예 1과 같은 방법으로 정공주입층 및 정공전달층을 화합물 3-7로 제막한 유기발광소자를 제작하였다.

[0239] **실시예 8**

[0240] 실시예 1과 같은 방법으로 정공주입층 및 정공전달층을 화합물 3-8로 제막한 유기발광소자를 제작하였다.

[0241] **실시예 9**

[0242] 실시예 1과 같은 방법으로 정공주입층 및 정공전달층을 화합물 3-9로 제막한 유기발광소자를 제작하였다.

[0243] **실시예 10**

[0244] 실시예 1과 같은 방법으로 정공주입층 및 정공전달층을 화합물 3-10로 제막한 유기발광소자를 제작하였다.

[0245] **비교예 1**

[0246] 상기 실시예 1의 정공주입층 및 정공전달층을 NPB로 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 소자를 제작하였다.

[0247] 유기발광소자의 성능평가

[0248] 키슬리 2400 소스 메저먼트 유닛(Kiethley 2400 source measurement unit) 으로 전압을 인가하여 전자 및 정공을 주입하고 코니카 미놀타(Konica Minolta) 분광복사계(CS-2000)를 이용하여 빛이 방출될 때의 휘도를 측정함으로써, 실시예 및 비교예의 유기발광소자의 성능을 인가전압에 대한 전류 밀도 및 휘도를 대기압 조건하에 측정하여 평가하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

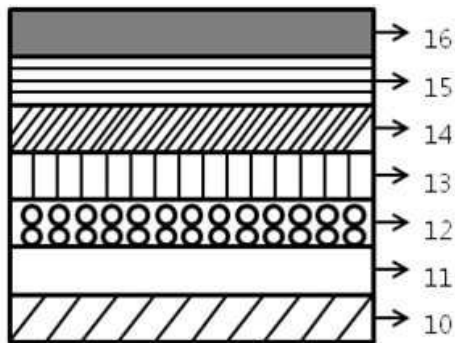
[0249]

	소자구성	@10mA/cm ²		
		Cd/A	CIE xy	반감수명
실시예1	ITO/HI01/화합물3-1/MADN:BD01/Alq3/LiF/Al	6.15	0.142, 0.137	340
실시예2	ITO/HI01/화합물3-2/MADN:BD01/Alq3/LiF/Al	6.34	0.144, 0.136	370
실시예3	ITO/HI01/화합물3-3/MADN:BD01/Alq3/LiF/Al	6.65	0.142, 0.139	380
실시예4	ITO/HI01/화합물3-4/MADN:BD01/Alq3/LiF/Al	6.74	0.142, 0.137	410
실시예5	ITO/HI01/화합물3-5/MADN:BD01/Alq3/LiF/Al	6.88	0.143, 0.137	440
실시예6	ITO/HI01/화합물3-6/MADN:BD01/Alq3/LiF/Al	6.25	0.141, 0.136	420
실시예7	ITO/HI01/화합물3-7/MADN:BD01/Alq3/LiF/Al	6.18	0.142, 0.138	370
실시예8	ITO/HI01/화합물3-8/MADN:BD01/Alq3/LiF/Al	6.68	0.143, 0.139	390
실시예9	ITO/HI01/화합물3-9/MADN:BD01/Alq3/LiF/Al	6.22	0.142, 0.137	350
실시예10	ITO/HI01/화합물3-10/MADN:BD01/Alq3/LiF/Al	6.19	0.143, 0.138	360
비교예1	ITO/HI01/NPB/MADN:BD01/Alq3/LiF/Al	3.78	0.14, 0.13	110

[0250] 상기 표 1에 나타나는 바와 같이 본 발명의 실시예 1 내지 10은 비교예 1에 비하여 모든 면에서 물성이 우수함을 확인할 수 있다.

도면

도면1



专利名称(译)	标题：用氘取代的新型有机发光化合物和含有氘的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020140081735A	公开(公告)日	2014-07-01
申请号	KR1020130160422	申请日	2013-12-20
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社东进世美肯 东进Semichem		
申请(专利权)人(译)	东进公司Semichem		
当前申请(专利权)人(译)	东进公司Semichem		
[标]发明人	HAN JEONG WOO 한정우 AN HYUN CHEOL 안현철 HAM HO WAN 함호완 KIM DONG JUN 김동준 GIM GEUN TAE 김근태		
发明人	한정우 안현철 함호완 김동준 김근태		
IPC分类号	C09K11/06 C07D333/72 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1092 H01L51/0074 H01L51/50		
代理人(译)	WON YOUNG HO		
优先权	1020120150979 2012-12-21 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及用氘取代的新型有机发光化合物和包含该化合物的有机发光二极管。具有优异的空穴传输性和电子传输性的有机发光化合物可用作有机发光二极管的发光材料，从而在有机发光二极管中实现低电压驱动，高亮度和长寿命。此外，具有优异溶解性的有机发光化合物可以形成薄膜，从而能够有效地应用于溶液工艺中，并且用于制造各种类型的有机发光二极管。

