



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월02일 10-0676966 2007년01월25일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2005-0033339 2005년04월21일 2005년04월21일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2006-0111048 2006년10월26일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자            주식회사 두산  
                              서울 중구 을지로6가 18-12

(72) 발명자                김경수  
                              대전 대덕구 비래동 137-2

                              연규만  
                              경기 수원시 장안구 정자3동 대월주공아파트 817동 1904호

                              김태형  
                              경기 용인시 신봉동 신LG자이아파트 1차 112동 304호

                              서현진  
                              강원 동해시 묵호동 9-9 18/4

                              고명수  
                              서울 동작구 사당2동 우성아파트 206동 301호

                              이상훈  
                              경기 용인시 풍덕천2동 1137-8 스위스빌 304호

                              류동완  
                              경기 용인시 신봉동 LG빌리지 5차 502동 1203호

                              김영은  
                              인천 부평구 산곡1동 10-112 18/1

(74) 대리인                박장원

심사관 : 손창호

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 중수소화된 유기 전계 발광 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 중수소화된 유기 전계 발광 소자의 재료, 그 제조 방법 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 중수소화된 유기 전계 발광 소자의 재료를 이용한 유기 전계 소자는 발광 효율, 휘도, 전력 효율, 열 안정성 등이 우수하다.

대표도

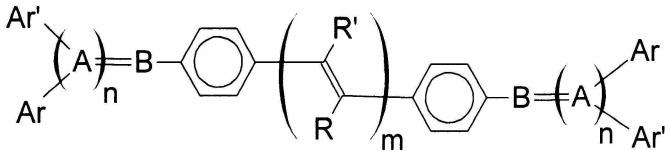
도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 중수소화된 화합물:

[화학식 1]



식 중, m과 n은 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

n=0인 경우 B는 N이고, n=1인 경우 A는 탄소이고, B는 CH이며,

Ar과 Ar'는 서로 동일하거나 상이한 치환 또는 비치환 방향족기로서, 페닐, 톨루일, 비페닐, 나프틸, 카바졸, 안트라세닐 및 플루오레닐로 구성된 군에서 선택되는 것이고,

Ar과 Ar'는 O, S, N-Ar, N-R, CH<sub>2</sub> 및 SiR<sub>2</sub>로 구성된 군에서 선택되는 연결기에 의하여 서로 연결되거나 또는 연결기 없이 직접 연결된 것일 수 있으며,

치환된 방향족기의 경우에 그 치환기는 중수소, CN, F, Cl 또는 Br이고,

R과 R'는 각각 독립적으로 수소, 중수소, CN, F 및 CH<sub>3</sub>으로 구성된 군에서 선택되는 것이며,

화학식 1 화합물은 반드시 분자당 하나 이상의 중수소를 갖는 것이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 Ar과 Ar'가 서로 연결되어 카바졸 고리를 형성하는 것인 화합물.

청구항 3.

제1항에 있어서, m=1, n=0이고, Ar과 Ar'는 서로 연결되어 카바졸 고리를 형성하는 것인 화합물.

청구항 4.

제1항에 있어서, m=1, n=0이고, Ar과 Ar'는 각각 나프틸기인 화합물.

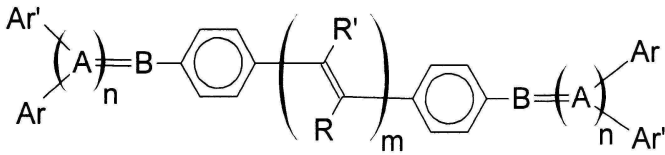
청구항 5.

제1항에 있어서, m=0, n=1이고, Ar과 Ar'는 각각 페닐기인 화합물.

청구항 6.

하기 화학식 2로 표시되는 아민 화합물을 화학식 3으로 표시되는 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 화학식 1 화합물의 제조 방법.

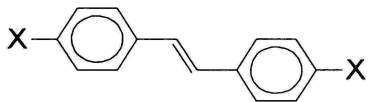
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



식 중, m과 n은 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

n=0인 경우 B는 N이고, n=1인 경우 A는 탄소이고, B는 CH이며,

Ar과 Ar'는 서로 동일하거나 상이한 치환 또는 비치환 방향족기로서, 페닐, 톨루일, 비페닐, 나프틸, 카바졸, 안트라세닐 및 플루오레닐로 구성된 군에서 선택되는 것이고,

Ar과 Ar'는 O, S, N-Ar, N-R, CH<sub>2</sub> 및 SiR<sub>2</sub>로 구성된 군에서 선택되는 연결기에 의하여 서로 연결되거나 또는 연결기 없이 직접 연결된 것일 수 있으며,

치환된 방향족기의 경우에 그 치환기는 중수소, CN, F, Cl 또는 Br이고,

R과 R'는 각각 독립적으로 수소, 중수소, CN, F 및 CH<sub>3</sub>으로 구성된 군에서 선택되는 것이며,

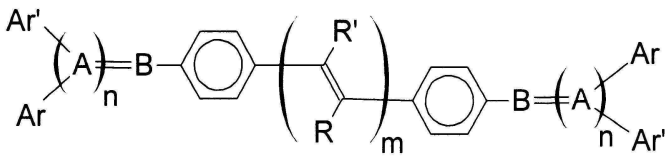
X는 불소, 염소, 브롬 및 요오드 원자로 구성된 군에서 선택되는 할로겐 원자이며,

화학식 1 화합물은 반드시 분자당 하나 이상의 중수소를 갖는 것이다.

**청구항 7.**

- (1) 하기 화학식 2로 표시되는 아민 화합물을 화학식 4로 표시되는 화합물과 반응시켜 화학식 5로 표시되는 화합물을 얻는 단계와
- (2) 화학식 5 화합물을 커플링하여 화학식 1 화합물을 얻는 단계를 포함하는, 화학식 1 화합물의 제조 방법.

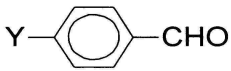
[화학식 1]



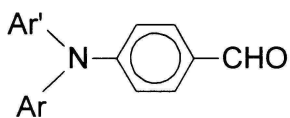
[화학식 2]



[화학식 4]



[화학식 5]



식 중, m과 n은 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

n=0인 경우 B는 N이고, n=1인 경우 A는 탄소이고, B는 CH이며,

Ar과 Ar'는 서로 동일하거나 상이한 치환 또는 비치환 방향족기로서, 페닐, 톨루일, 비페닐, 나프틸, 카바졸, 안트라세닐 및 플루오레닐로 구성된 군에서 선택되는 것이고,

Ar과 Ar'는 O, S, N-Ar, N-R, CH<sub>2</sub> 및 SiR<sub>2</sub>로 구성된 군에서 선택되는 연결기에 의하여 서로 연결되거나 또는 연결기 없이 직접 연결된 것일 수 있으며,

치환된 방향족기의 경우에 그 치환기는 중수소, CN, F, Cl 또는 Br이고,

R과 R'는 각각 독립적으로 수소, 중수소, CN, F 및 CH<sub>3</sub>으로 구성된 군에서 선택되는 것이며,

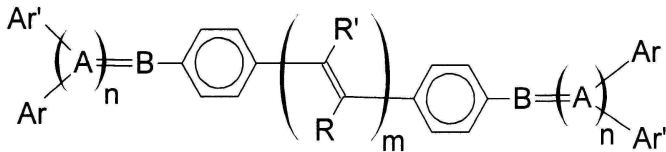
Y는 불소, 염소, 브롬 및 요오드 원자로 구성된 군에서 선택되는 할로겐 원자이며,

화학식 1 화합물은 반드시 분자당 하나 이상의 중수소를 갖는 것이다.

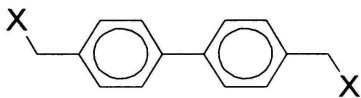
**청구항 8.**

하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 포스포네이트 화합물로 전환하여 활성화하고, 이를 벤조페논과 반응시켜 화학식 1 화합물을 얻는 것을 포함하는, 화학식 1 화합물의 제조 방법.

[화학식 1]



[화학식 6]



식 중, m과 n은 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

n=0인 경우 B는 N이고, n=1인 경우 A는 탄소이고, B는 CH이며,

Ar과 Ar'는 서로 동일하거나 상이한 치환 또는 비치환 방향족기로서, 페닐, 톨루일, 비페닐, 나프틸, 카바졸, 안트라세닐 및 플루오레닐로 구성된 군에서 선택되는 것이고,

Ar과 Ar'는 O, S, N-Ar, N-R, CH<sub>2</sub> 및 SiR<sub>2</sub>로 구성된 군에서 선택되는 연결기에 의하여 서로 연결되거나 또는 연결기 없이 직접 연결된 것일 수 있으며,

치환된 방향족기의 경우에 그 치환기는 중수소, CN, F, Cl 또는 Br이고,

R과 R'는 각각 독립적으로 수소, 중수소, CN, F 및 CH<sub>3</sub>으로 구성된 군에서 선택되는 것이며,

X는 불소, 염소, 브롬 및 요오드 원자로 구성된 군에서 선택되는 할로겐 원자이며,

화학식 1 화합물은 반드시 분자당 하나 이상의 중수소를 갖는 것이다.

**청구항 9.**

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 따른 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 중수소화된 유기 전계 발광 재료, 그 제조 방법 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

미국 특허 제6,699,599호는 Ir(ppy)<sub>3</sub>의 수소 원자 일부 또는 전부를 중수소로 치환한 인광 재료를 개시하고 있다. 일반적으로 화합물 중의 수소가 중수소로 치환된 경우 엑시톤 형성이 더 잘되므로 보다 높은 광발광 효율을 나타낼 수 있다. 이는 탄소와 중수소 사이의 결합 세기가 탄소와 수소 사이의 결합 세기에 비하여 강하기 때문에 중수소로 치환된 경우에 탄소와 중수소 사이의 결합 길이가 짧고, 따라서 반데르발스 힘이 더 작아서 더 높은 형광 효율이 얻어지기 때문이다.

하지만, 상기 미국 특허 제6,699,599호에서는 Ir(ppy)<sub>3</sub>의 수소를 중수소로 치환한 경우에 치환되지 않은 경우에 비하여 효율이 어느 정도까지 향상되었는지 수치로 제시하지 않았고, 약간의 향상 효과가 있었다는 사실만을 추측할 수 있을 뿐이다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

본 발명의 목적은 유기 발광 소자의 발광층, 정공 수송층 및/또는 전자 수송층 등에 적용될 수 있는 중수소화된 저분자 유기 전계 발광 화합물, 그 제조 방법 및 이를 이용한 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 종래의 유기 전계 발광 화합물에 비하여 소자의 발광 효율, 열안정성 등을 현저하게 향상시킬 수 있는 유기 전계 발광 화합물, 그 제조 방법 및 이를 이용한 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

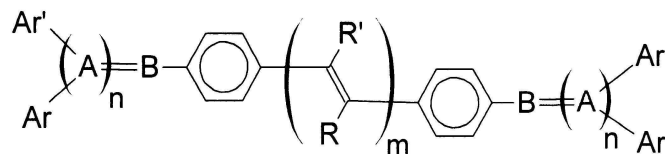
본 발명의 또 다른 목적은 낮은 전압에서 구동되며, 다양한 색상 구현이 가능하고, 응답 속도가 빠른 유기 전계 발광 화합물, 그 제조 방법 및 이를 이용한 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

**발명의 구성**

위와 같은 본 발명의 목적은 스틸벤 또는 바이페닐(biphenyl) 고리에 치환 또는 비치환 카바졸, 아릴, 방향족 아민, 지방족 아민, 페녹사진 및 페노시아진으로 구성된 군에서 선택되는 헤테로 방향족 고리가 치환된 구조를 가지며, 분자 내에 존재하는 수소 원자 하나 이상이 중수소로 치환된 화합물을 제공하는 것에 의하여 달성된다.

따라서, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는다.

**화학식 1**



식 중, m과 n은 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

n=0인 경우 B는 N이고, n=1인 경우 A는 탄소이고, B는 CH이며,

Ar과 Ar'는 서로 동일하거나 상이한 치환 또는 비치환 방향족기로서, 페닐, 톨루일, 비페닐, 나프틸, 카바졸, 안트라세닐 및 플루오레닐로 구성된 군에서 선택되는 것이고,

Ar과 Ar'는 O, S, N-Ar, N-R, CH<sub>2</sub> 및 SiR<sub>2</sub>로 구성된 군에서 선택되는 연결기에 의하여 서로 연결되거나 또는 연결기 없이 직접 연결된 것일 수 있으며,

치환된 방향족기의 경우에 그 치환기는 중수소, CN, F, Cl 또는 Br이고,

R과 R'는 각각 독립적으로 수소, 중수소, CN, F 및 CH<sub>3</sub>으로 구성된 군에서 선택되는 것이며,

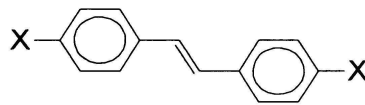
화학식 1 화합물은 반드시 분자당 하나 이상의 중수소를 갖는 것이다.

상기 화학식 1에 있어서, m이 1인 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 2차 아민 화합물과 화학식 3으로 표시되는 스티벤 화합물을 올만 반응으로 또는 팔라듐 촉매를 사용하는 C-N 결합 반응으로 반응시켜 제조할 수 있다.

화학식 2

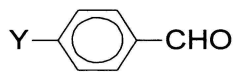


화학식 3

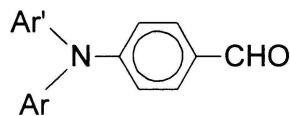


n이 1인 화학식 1의 화합물은 상기 화학식 2 화합물을 하기 화학식 4로 표시되는 벤즈알데히드 화합물과 반응시켜 화학식 5로 표시되는 화합물을 얻고, 화학식 5 화합물 두 분자를 서로 커플링시켜 얻을 수도 있다.

화학식 4

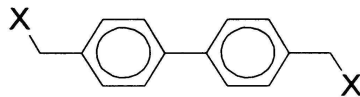


화학식 5



한편, n=0인 화학식 1 화합물은 하기 화학식 6으로 표시되는 바이페닐 화합물을 포스포네이트 화합물로 전환하여 활성화시키고, 이를 벤조페논과 반응시켜 얻을 수 있다.

화학식 6



상기 화학식 2 내지 6에 있어서, Ar, Ar', R 및 R'는 화학식 1에 대하여 정의한 것과 동일한 것이고, X와 Y는 각각 불소, 염소, 브롬 및 요오드 원자로 구성된 군에서 선택되는 할로겐 원자이다.

본원 발명의 화학식 1 화합물을 제조함에 있어서, 중수소는 삼불화 붕소를 중수에 용해시킨 수용액에 중수소를 도입하고자 하는 화합물을 넣고 48 시간 이상 교반하는 방법으로 도입될 수 있다. 이 때, 중수소는 중수소화되지 않은 출발 물질을 사용하여 중수소화되지 않은 화학식 1 화합물을 얻고 이를 중수소화하는 방법으로, 또는 출발 물질을 먼저 중수소화하고 이를 이용하여 중수소화된 화학식 1 화합물을 얻을 수도 있다.

본 발명은 또한 상기 화학식 1 화합물을 이용한 전계 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 화학식 1 화합물은 일함수가 큰 인듐주석산화물(ITO)로 이루어진 정공을 주입하는 양극과, 알루미늄, 불화리튬/알루미늄, 구리, 은, 칼슘, 금 또는 마그네슘 등과 같이 다양한 일함수를 갖는 금속 또는 이들의 합금으로 이루어진 전자를 주입하는 음극 사이에 적용되며, 발광 소자의 발광층, 정공 수송층 및/또는 전자 수송층 등에 적용될 수 있다.

**실시예**

이하에서는 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 상세히 설명한다. 그러나, 실시예는 본 발명의 예시에 불과할 뿐, 본원 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.

본 발명에서는 실시예에서 제조된 화합물의 구조를 <sup>1</sup>H-NMR, 원소분석법, 질량분석법 등으로 결정하였고, 상기 화합물을 디클로로메탄에 녹여서 UV 및 PL 스펙트럼을 측정하였으며, 유기 발광 소자를 제작하여 이들의 발광 특성을 평가하였다.

**실시예 1: 중수소가 치환된 4,4'-디(9-카바졸릴)스틸벤-d4 (화합물 A)의 제조**

100 ml 의 플라스크에 중수 50 ml 을 넣은 다음, 12 g (0.07 mole)의 카바졸을 넣고 교반하면서 삼불화붕소 가스를 반응 혼합물 내에 15 분간 주입한 후, 상온에서 48 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 200 ml의 증류수에 붓고, 가성소다를 가하여 용액의 pH가 7이 될 때까지 중화한 다음, 여과 및 건조하였다. 건조된 반응물을 톨루엔에 용해시키고, 실리카겔 크로마토그래피로 정제하여, 카바졸-d2 10.8 g (0.064 mole) 을 얻었다 (수율: 89%).

100 ml의 플라스크에 카바졸-d2 10 g (60 mmol)과 4-플루오로 벤즈알데하이드 (7.45 g, 60 mmol, Aldrich사 제품)를 넣고, 탄산칼륨 16.5 g을 넣은 다음, 디메틸포름아미드를 용매로 사용하여 환류하며 4시간 교반하였다. 반응 완결 여부를 TLC로 확인하였으며, 반응 종결 후 반응 혼합물을 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 4-카바졸릴벤즈알데히드-d2 14 g (0.051 mole)을 얻었다 (수율: 87 %).

4-카바졸릴벤즈알데히드-d2 5 g (0.0182 mole)을 플라스크에 넣고, 수분을 제거한 테트라하이드로퓨란 용매에 녹인 후, 3.0 g (0.0455 mole)의 아연 분말을 넣고, 4.0 ml (0.0364 mole)의 사염화티탄을 반응 혼합물에 30분 동안 서서히 첨가하였다. 사염화티탄을 다 넣은 뒤, 6시간 동안 환류하며 교반하였다. 생성된 반응물을 칼럼 크로마토그래피로 정제하고, 톨루엔에서 재결정하여 목적 화합물(화합물 A) 3.7 g (0.0071 mole)을 얻었다. 최종 생성물의 수율은 78.5 % 이었고, 매우 안정된 형태를 보였다.

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) δ(ppm) 8.16(d), 7.8(d), 7.6(d), 7.5~7.4 (m), 7.3(t)

실시예 1에서 얻은 화합물의 발광 특성과 비교하기 위하여, 4,4'-디카바졸릴스틸벤(화합물 B)을 제조하고, 이것과 상기 실시예 1에서 제조한 화합물을 각각 사용하여 아래와 같이 유기 전계 발광 소자를 구성한 다음, 이들의 발광 특성을 평가하였다.

ITO/m-MTDATA(600nm)/NPB(200nm)/화합물A(300nm)/Alq3(250nm)/LiF(10nm)/Al

ITO/m-MTDATA(600nm)/NPB(200nm)/화합물B(300nm)/Alq3(250nm)/LiF(10nm)/Al

하기 표 1은 화합물(A)의 휘도, 전류 효율을, 표 2는 화합물(B)의 휘도와 전류 효율을 정리한 것이다. 표 1과 2로부터, 본 발명의 실시예 1에 따른 화합물의 휘도와 전류 효율이 화합물 B에 비하여 월등하게 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

**[표 1]**

전류밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	전압(V)	휘도(cd/m <sup>2</sup> )	색좌표(CIE)	효율(cd/A)
10	6.0	231	( 0.160, 0.124 )	2.3
25	6.8	579	( 0.169, 0.133 )	2.3
50	7.7	1163	( 0.170, 0.133 )	2.3
100	8.7	2,437	( 0.170, 0.133 )	2.4

**[표 2]**

전류밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	전압(V)	휘도(cd/m <sup>2</sup> )	색좌표(CIE)	효율(cd/A)
10	6.0	120	( 0.170, 0.135 )	1.2
25	6.8	308	( 0.169, 0.133 )	1.2
50	7.6	609	( 0.170, 0.133 )	1.2
100	8.5	1,200	( 0.170, 0.133 )	1.2

위의 평가 결과 중 전류에 따른 효율을 도1에 도식화 하였다.

**실시예 2: 4,4'-비스(2,2-디페닐에텐-1-일)바이페닐-d10 (화합물 C)의 제조**

100 ml 플라스크에 벤젠-d6 18 g (0.21 mole), 벤조일클로라이드 20 g (0.14 mole), 삼염화알루미늄 6.8 g (0.05 mole) 을 넣고, 6 시간 동안 환류시켰다. 그 다음, 반응 혼합물을 물 100 ml 에 붓고, 톨루엔으로 추출한 다음, 유기층을 실리카겔 크로마토그래피로 정제하여 벤조페논-d5 24 g (0.128 mole) 을 얻었으며 수율은 90 % 이다.

100 ml 플라스크에 4,4'-브로모메틸바이페닐 20 g (0.057 mole)과 트리에틸포스파이트 37 ml (0.22 mole)를 넣은 다음, 2시간 환류하고, 반응물을 실온까지 냉각시킨 다음, 50 ml의 핵산을 넣고 다시 2 시간 교반한 다음, 여과하여 고체 상태의 4,4'-비스(디에틸포스포닐메틸)바이페닐 21 g (0.0497 mole)을 87 %의 수율로 얻었다.

100 ml 플라스크에 벤조페논-d5 2.4 g (0.013 mole)과 4,4'-비스(디에틸포스포네이틸)바이페닐 2.17 g (0.05 mole)을 넣고, 무수 테트라하이드로퓨란을 가한 다음, 수소화나트륨 0.37 g (0.015 mole)을 가하고, 12시간 동안 가열 환류하였다. 반응액을 메탄올에 붓고, 침전물을 여과한 다음, 여액을 농축시키고, 농축액을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 4,4'-비스(2,2-디페닐에텐-1-일)바이페닐-d10 (화합물 C) 1.1 g (0.0021 mole)을 얻었다. 최종 생성물의 수율은 41% 이었고 매우 안정된 형태를 보였다.

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) δ(ppm) 7.35~7.32(m), 7.26(s), 7.25~7.2 (m), 7.4 (d), 6.98(s)

4,4'-비스(2,2-디페닐-에텐-1-일)바이페닐 (화합물 D)을 합성하고, 이를 실시예 2에서 제조한 중수소화된 화합물 (화합물 C)의 발광 특성과 비교하기 위하여, 이들을 각각 발광층으로 사용하여 아래와 같이 유기 전계 발광 소자를 구성한 다음, 이들의 발광 특성을 평가하였다.

ITO/m-MTDATA(450nm)/NPB(150nm)/화합물C(300nm)/Alq3(250nm)/LiF(10nm)/Al

ITO/m-MTDATA(450nm)/NPB(150nm)/화합물D(300nm)/Alq3(250nm)/LiF(10nm)/Al

하기 표 3은 화합물 C의 휘도와 전류 효율을, 표 4는 화합물 D의 휘도와 전류 효율을 각각 정리한 것이다. 표 3과 4로부터, 본 발명의 실시예 2의 화합물의 휘도 및 전류 효율이 화합물 D에 비하여 월등하게 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

**[표 3]**

전류밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	전압(V)	휘도(cd/m <sup>2</sup> )	색좌표(CIE)	효율(cd/A)
10	6.9	472	( 0.156, 0.126 )	4.7
25	7.9	1,130	( 0.155, 0.123 )	4.5
50	8.7	2,206	( 0.155, 0.121 )	4.4
100	9.6	4,203	( 0.154, 0.118 )	4.2

**[표 4]**

전류밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	전압(V)	휘도(cd/m <sup>2</sup> )	색좌표(CIE)	효율(cd/A)
10	6.8	353	( 0.156, 0.119 )	3.5
25	7.7	845	( 0.155, 0.117 )	3.4
50	8.4	1,622	( 0.155, 0.115 )	3.2
100	9.2	3,097	( 0.155, 0.112 )	3.1

도 2는 표 3과 4에 제시된 평가 결과 중 전류 효율 데이터를 도식화한 것이다.

**실시에 3: 4,4'-비스(1,2'-디나프틸아미노)스틸벤-d4 (화합물 E)의 제조**

100 ml의 플라스크에 2-나프톨 10 g (0.069 mole), 1-나프틸아민 (10 g, 0.070 mole, 알드리치사 제품) 및 인산 0.8 g을 넣은 다음, 1,2-디클로로벤젠을 용매로 사용하여 환류하며 12시간 동안 교반하였다. 반응 완결 여부를 TLC로 확인하였으며, 반응 종결 후 반응 혼합물을 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 1,2'-디나프틸아민 14 g (0.052 mole)을 얻었다 (수율: 75 %).

4,4'-디브로모스틸벤 1 g (2.96 mmol)과 1,2'-디나프틸아민 1.8 g (6.79 mmol)을 톨루엔 20 mL에 녹였다. 그리고 트리 스 디벤질리딘 아세톤 디팔라뎀 0.14 g (0.15 mmol)을 질소하에서 투입한 다음 NaOBu<sup>t</sup> 1.1 g (11.4 mmol)을 넣고, (t-Bu)<sub>3</sub>P 0.3 g (1.48 mmol)을 반응 용매에 투입한다. 반응 혼합물을 12시간 동안 환류 교반하였다. TLC로 반응 종결을 확인하고, 반응이 종결되었을 때 반응물의 온도를 상온까지 냉각시켰다. 반응액을 얇은 실리카 패드 위에 쏟아 부어 짧은 칼럼 크로마토그래피를 하고, 디클로로메탄으로 세정하였다. 여액을 감압 증류하여 용매를 제거한 후 건조하여 100 ml 플라스크에 넣는다. 플라스크에 중수 50 ml를 넣은 다음, 삼불화붕소 가스를 반응 혼합물 내에 15 분간 주입하고, 상온에서 48 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 200 ml의 증류수에 붓고, 가성소다를 가하여 용액의 pH가 7이 될 때까지 중화한 다음, 여과 및 건조하였다. 건조된 반응물을 톨루엔에 용해시키고, 실리카겔 크로마토그래피로 정제하여, 4,4'-비스(1,2'-디나프틸아미노)스틸벤-d4 (화합물 E) 1.64 g (2.29 mmole) 을 얻었다. 최종 생성물의 수율은 78 %이었고, 매우 안정된 형태를 보였다.

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) δ(ppm) 7.92(q), 7.8(d), 7.67~7.75(m), 7.4~7.53 (m), 7.23~7.38(m), 7.02(d), 6.9(s)

4,4'-비스(1,2'-디나프틸아미노)스틸벤(화합물 F)을 합성하고, 이를 실시예 3에서 제조한 중수소화된 화합물 (화합물 E)의 발광 특성과 비교하기 위하여, 이들을 각각 발광층의 도판트로 사용하여 아래와 같이 유기 전계 발광 소자를 구성한 다음, 이들의 발광 특성을 평가하였다.

ITO/m-MTDATA(450nm)/NPB(150nm)/DPVBi(275nm)+ 화합물E(25nm)/Alq3(250nm)/LiF(10nm)/Al

ITO/m-MTDATA(450nm)/NPB(150nm)/DPVBi(275nm)+ 화합물F(25nm)/Alq3(250nm)/LiF(10nm)/Al

하기 표 5는 화합물 E의 휘도와 전류 효율을, 표 6은 화합물 F의 휘도와 전류 효율을 각각 정리한 것이다. 표 5과 6으로부터, 본 발명의 실시예 3의 화합물의 휘도 및 전류 효율이 화합물 F에 비하여 월등하게 우수하며 색순도가 향상된 것을 확인할 수 있다.

**[표 5]**

전류밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	전압(V)	휘도(cd/m <sup>2</sup> )	색좌표(CIE)	효율(cd/A)
----------------------------	-------	------------------------	----------	----------

10	6.0	553	( 0.147, 0.164 )	5.5
25	6.8	1,305	( 0.146, 0.163 )	5.2
50	7.9	2,423	( 0.146, 0.163 )	4.8
100	8.8	4,385	( 0.146, 0.160 )	4.4

[표 6]

전류밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	전압(V)	휘도(cd/m <sup>2</sup> )	색좌표(CIE)	효율(cd/A)
10	6.0	468	( 0.146, 0.167 )	4.7
25	6.9	1,107	( 0.146, 0.165 )	4.4
50	7.7	2,028	( 0.145, 0.163 )	4.1
100	8.6	3,508	( 0.145, 0.160 )	3.5

도 3은 표 5와 6에 제시된 평가 결과 중 전류 효율 데이터를 도식화한 것이다.

이상과 같은 결과로부터, 본 발명에 따른 중수소화된 화합물은 중수소화되지 않은 화합물과 비교하여, 유사한 정도의 발광 특성을 나타내면서도, 휘도와 전류 효율에 있어서는 월등하게 우수하다는 것을 알 수 있다.

본 발명의 단순한 변형 또는 변경은 모두 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이루어질 수 있고, 이러한 변형 또는 변경은 모두 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

**발명의 효과**

본 발명에 따라 중수소화된 유기 전계 발광 소자의 재료, 그 제조 방법 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자가 제공되었다. 본 발명에 따른 중수소화된 유기 전계 발광 소자의 재료를 이용한 유기 전계 소자는 발광 효율, 휘도, 전력 효율, 열 안정성 등이 우수하다.

따라서, 본 발명의 화합물은 유기 전계 발광 소자의 발광층, 정공 수송층 및/또는 전자 수송층에 적용될 수 있다.

본 발명에 따른 화합물은 저분자 발색 화합물이므로, 발광 소자에 적용될 경우에 낮은 전압에서 청색 발광이 구동될 수 있으며, 공액 이중 결합을 갖는 유기물이므로 다른 발광 재료를 도판트로 사용하여 다양한 색상을 구현할 수 있고, 휘도와 발광 효율 또한 우수하다.

**도면의 간단한 설명**

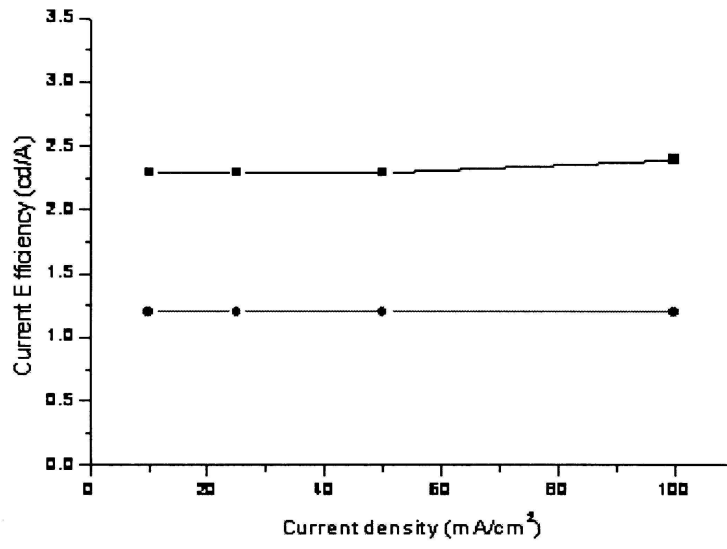
도 1은 화합물 A와 화합물 B를 이용한 소자의 효율 평가 결과를 보여주는 것이다 (■: 화합물 A, ●: 화합물 B).

도 2는 화합물 C와 화합물 D를 이용한 소자의 효율 평가 결과를 보여주는 것이다 (■: 화합물 C, ●: 화합물 D).

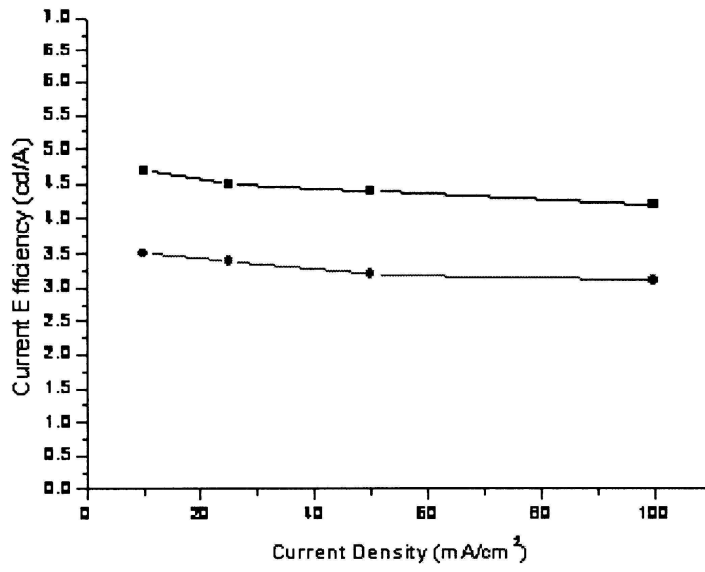
도 3은 화합물 E와 화합물 F를 이용한 소자의 효율 평가 결과를 보여주는 것이다 (■: 화합물 E, ●: 화합물 F).

**도면**

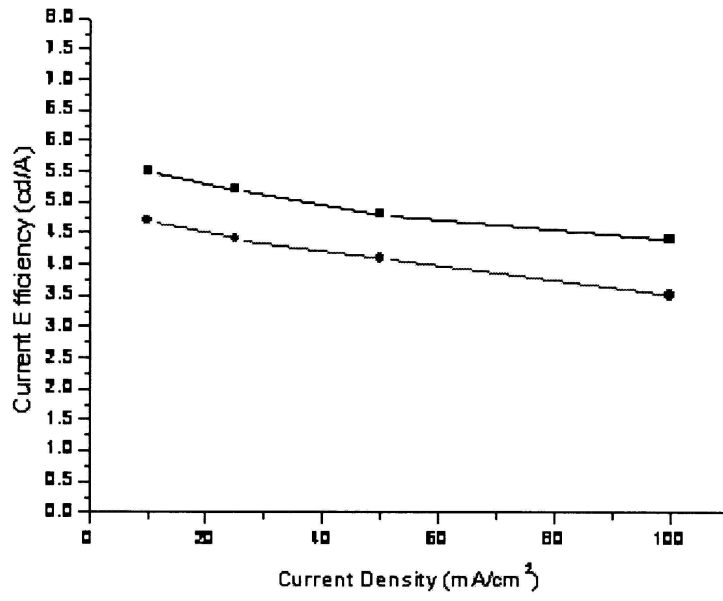
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	氘代有机电致发光化合物，其制备方法和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR100676966B1</a>	公开(公告)日	2007-02-02
申请号	KR1020050033339	申请日	2005-04-21
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社斗山		
申请(专利权)人(译)	斗山公司		
当前申请(专利权)人(译)	斗山公司		
[标]发明人	KIM KYOUNG SOO 김경수 YOUN KYU MAN 연규만 KIM TAE HYUNG 김태형 SEO HYEON JIN 서현진 KO MYUNG SOO 고명수 LEE SANG HOON 이상훈 RYU DONG WAN 류동완 KIM YEONG EUN 김영은		
发明人	김경수 연규만 김태형 서현진 고명수 이상훈 류동완 김영은		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1022 C09K2211/1007 H05B33/14 C09K11/06 C07B59/001 C07C211/58 C02F3/327 E02B3/043		
代理人(译)	PARK , JANG WON		
其他公开文献	KR1020060111048A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

用途：本发明提供一种氘代有机电致发光化合物，它是一种低分子发色团化合物，当应用于发光器件时，在低电压下允许蓝色发光，具有各种颜色，并且具有优异的亮度和发光效率。

