



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월27일

(11) 등록번호 10-1922050

(24) 등록일자 2018년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 209/86 (2006.01)
C07D 403/10 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0108628

(22) 출원일자 2011년10월24일

심사청구일자 2016년10월13일

(65) 공개번호 10-2013-0044525

(43) 공개일자 2013년05월03일

(56) 선행기술조사문헌

W02006013739 A1*

JP2011091366 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

엘지디스플레이 주식회사

서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)

(72) 발명자

송인범

서울특별시 강서구 강서로56나길 37 307동 1507호
(등촌동, 주공아파트)

이승재

경기도 고양시 일산동구 강촌로 166 901동 802호
(백석동, 백송마을9단지아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

네이트특허법인

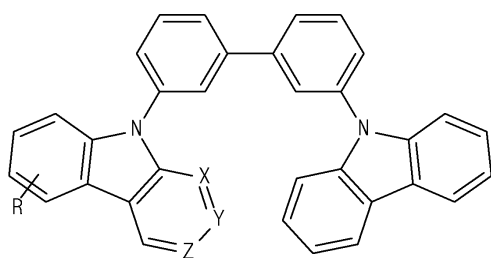
전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 인광 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자

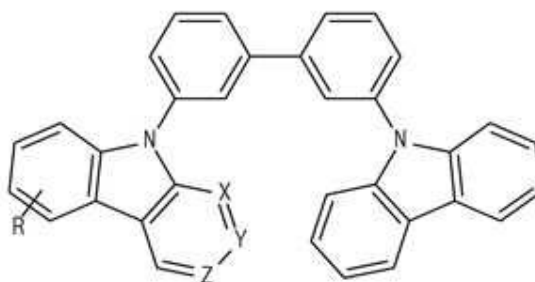
(57) 요약

본 발명은 하기 화학식으로 표시되는 인광 화합물을 제공한다.



위와 같은 인광 화합물은 높은 삼중항 에너지를 가져 발광효율이 향상된다.

대표도



(72) 발명자

김중근

서울특별시 영등포구 당산로 214 404동 2501호 (당산동5가, 삼성래미안4차아파트)

김도한

경기도 고양시 일산서구 강선로 70, 802동 1305호 (주엽동, 강선마을)

빈중환

경기도 파주시 동패로 117, 204동 1401호 (동패동, 교하벽산아파트)

조남성

경기도 고양시 일산동구 숲속마을2로 25, 602동 1203호 (풍동, 숲속마을)

배재한

서울특별시 송파구 잠실로 88 110동 2902호 (잠실동, 레이크팰리스아파트)

배숙영

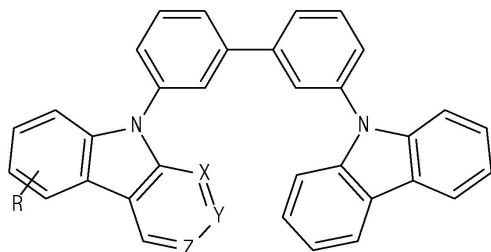
경기도 성남시 중원구 광명로342번길 15-4 (금광동)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식으로 표시되는 인광 화합물.



(X, Y, Z 각각은 탄소(C) 또는 질소(N)에서 선택되고, 이중 적어도 하나는 질소이며, R은 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물, 실리콘 화합물, 실란계 화합물, 포스핀 옥사이드 화합물에서 선택된다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 R은 carbazole기, α -Carboline기, β -Carboline기, γ -Carboline기, dibenzothiophene기, dibenzofuran기, triphenylsilane기, diphenylphosphineoxide 및 이들의 치환체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인광 화합물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 R의 치환체는 아릴(aryl), 알킬(alkyl), 아케닐(alkenyl), 알키닐(alkynyl) 및 알콕시(alkoxy), 또는 알킬실릴(alkylsilyl), 페닐실릴(phenylsilyl), 할로젠(halogen), 시아노(cyano) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 인광 화합물.

청구항 4

제 1 전극과;

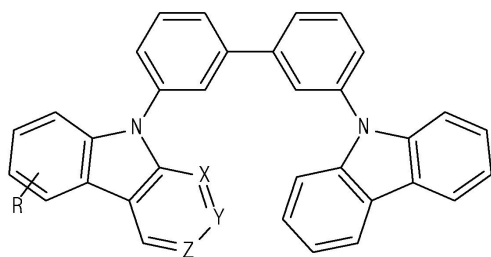
상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과;

상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 발광물질층과;

상기 제 1 전극과 상기 발광물질층 사이에 위치하는 정공 수송층과;

상기 제 2 전극과 상기 발광물질층 사이에 위치하는 전자 수송층을 포함하고,

상기 발광물질층, 상기 정공 수송층 및 상기 전자 수송층 중 적어도 어느 하나는 하기 화학식으로 표시되는 인광 화합물을 포함하여 이루어지는 것이 특징인 유기전계발광소자.



(X, Y, Z 각각은 탄소(C) 또는 질소(N)에서 선택되고, 이중 적어도 하나는 질소이며, R은 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물, 실리콘 화합물, 실란계 화합물, 포스핀 옥사이드 화합물에서 선택된다.)

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 R은 carbazole기, α -Carboline기, β -Carboline기, γ -Carboline기, dibenzothiophene기, dibenzofuran기, triphenylsilane기, diphenylphosphineoxide 및 이들의 치환체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 R의 치환체는 아릴(aryl), 알킬(alkyl), 아케닐(alkenyl), 알키닐(alkynyl) 및 알콕시(alkoxy), 또는 알킬실릴(alkylsilyl), 페닐실릴(phenylsilyl), 할로겐(halogen), 시아노(cyano) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 7

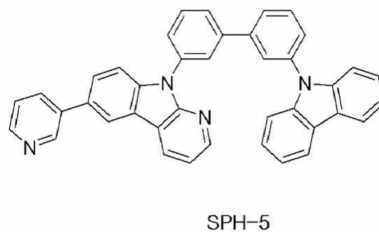
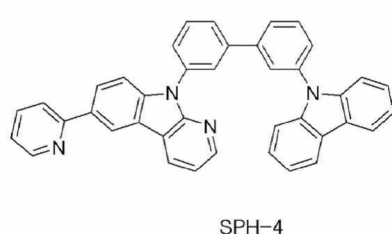
제 4 항에 있어서,

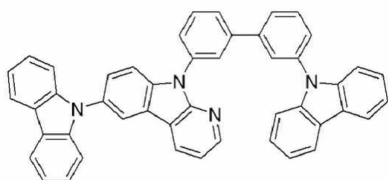
상기 발광물질층은 상기 인광 화합물과 도펀트를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 8

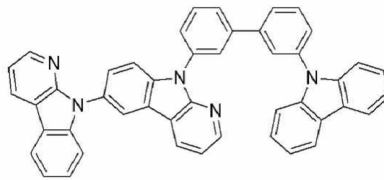
제 1 항에 있어서,

상기 화학식은 하기 물질 중 어느 하나인 인광 화합물.

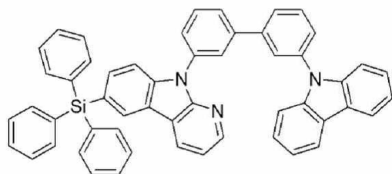




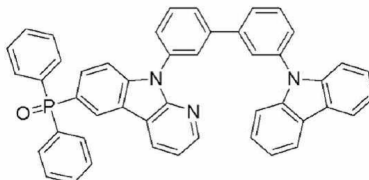
SPH-6



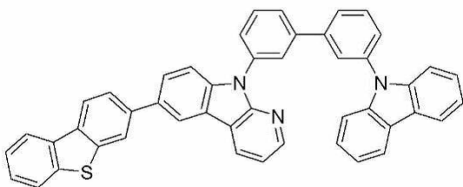
SPH-7



SPH-8



SPH-9

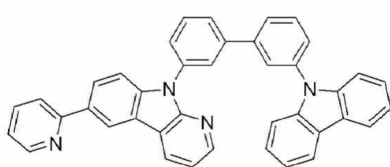


SPH-10

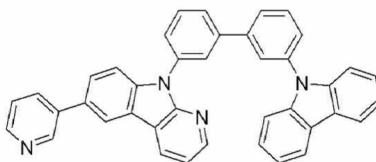
청구항 9

제 4 항에 있어서,

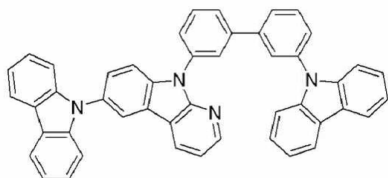
상기 인광 화합물은 하기 물질 중 하나인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.



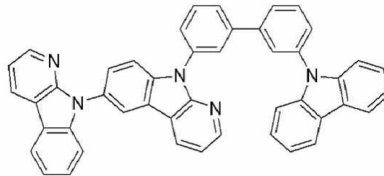
SPH-4



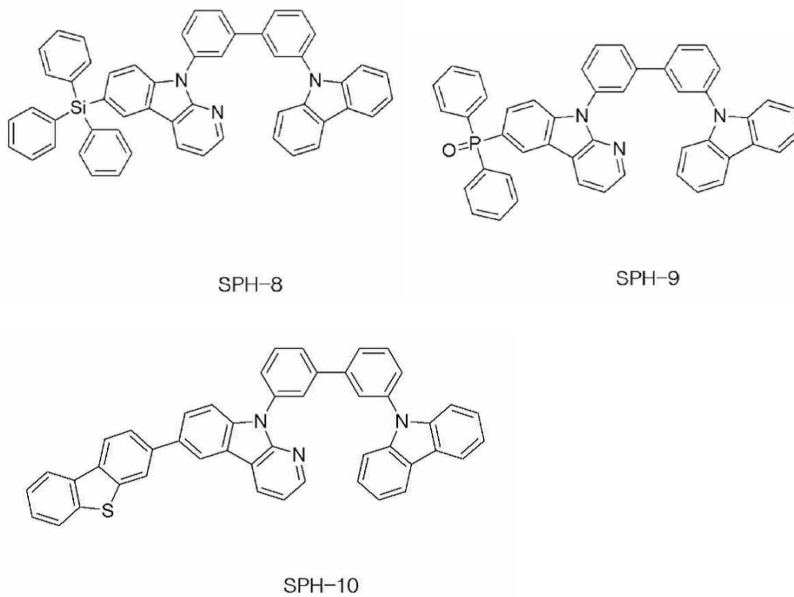
SPH-5



SPH-6



SPH-7



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 인광 호스트에 관한 것으로, 특히 높은 삼중항 에너지를 가져 발광효율을 향상시킬 수 있는 인광 화합물 및 이를 이용함으로써 저전압 구동이 가능한 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 적은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 이러한 평면표시소자 중 하나로써 유기발광다이오드(organic light emitting diode: OLED)라고도 불리는 유기전계발광소자의 기술이 빠른 속도로 발전하고 있으며, 이미 여러 시제품들이 발표된 바 있다.

[0003] 유기 전계 발광 소자는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 발광물질층에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 전계발광(EL) 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색 순도가 뛰어나다는 장점이 있다. 또한 유기 전계 발광(EL) 소자는 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 사람들의 많은 관심의 대상이 되고 있다. 여기서 유기전계발광 소자를 제작하는 과정을 간단히 살펴보면,

[0004] (1) 먼저, 투명기판 위에 인듐-틴-옥사이드(indium tin oxide; ITO)와 같은 물질을 증착하여 양극(anode)을 형성한다.

[0005] (2) 상기 양극 상에 정공주입층(HIL:hole injecting layer)을 형성한다. 정공주입층은 주로 하기 화학식1-1로 표시되는 4,4'-bis[N-[4-{N,N-bis(3-methylphenyl)amino}phenyl]-N-phenylamino]biphenyl (DNTPD)를 10nm 내지 60nm 두께로 증착하여 형성된다.

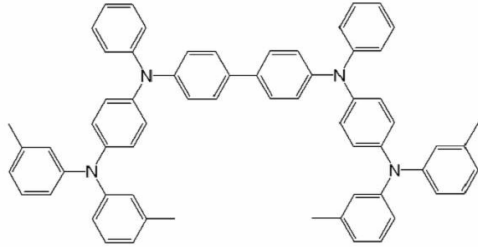
[0006] (3) 다음, 상기 정공주입층 상에 정공수송층(HTL: hole transport layer)을 형성한다. 이러한 정공수송층은 하기 화학식1-2로 표시되는 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]-biphenyl (NPB)을 30nm 내지 60nm 정도 증착하여 형성된다.

[0007] (4) 다음, 상기 정공수송층 상에 발광물질층 (EML: emitting material layer)을 형성한다. 이때 필요에 따라 도펀트(dopant)를 첨가한다. 예를 들어, 하기 화학식1-3으로 표시되는 호스트인 Bis(N-carbazolyl)biphenyl (CBP)에 하기 화학식1-4로 표시되는 인광 청색 Dopant인 tris((3,5-difluoro-4-cyanophenyl)pyridine)iridium(III) (FCNIr)를 도핑하여 청색 발광물질층을 형성한다.

[0008] (5) 다음, 상기 발광물질층 상에 전자수송층(ETL:electron transport layer) 및 전자주입층(EIL: electron injecting layer)을 연속적으로 형성한다.

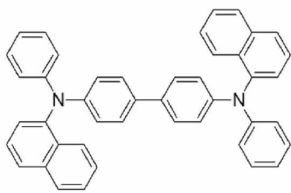
[0009] (6) 다음, 상기 전자주입층 상에 음극(cathode)을 형성하고, 마지막으로 상기 음극 상에 보호막을 형성한다.

[0010] 화학식1-1



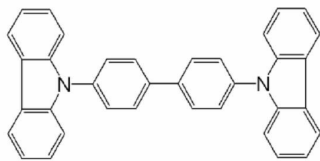
[0011]

[0012] 화학식1-2



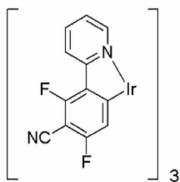
[0013]

[0014] 화학식1-3



[0015]

[0016] 화학식1-4



[0017]

[0018] 최근에는 발광물질층에 형광 물질보다 인광 물질이 많이 사용되는 추세이다. 형광 물질의 경우 발광물질층에서 형성되는 엑시톤 중에 약 25%의 단일항만이 빛을 만드는 데 사용되고 75%의 삼중항은 대부분 열로 소실되는 반면, 인광 물질은 단일항과 삼중항 모두를 빛으로 전환 시키는 발광 메커니즘을 가지고 있기 때문이다. 인광 도펀트(dopant)는 일반적으로 유기물의 중심부에 Ir, Pt, Eu와 같은 무거운 원소(heavy atom)를 포함하며 삼중항에서 단일항으로의 전자 전이 확률이 높다.

[0019] 하지만 이러한 도펀트는 농도 소광 현상으로 급격한 효율감소가 발생하기 때문에, 단독으로 발광물질층을 구성할 수는 없다. 따라서, 도펀트보다 열안정성 및 삼중항 에너지가 높은 호스트와 함께 발광층을 이루게 된다.

[0020] 인광물질을 포함하는 유기전계발광소자의 발광 프로세스를 간단히 살펴 보면, 양극으로부터 주입된 홀과 음극으로부터 주입된 전자가 발광층의 호스트에서 만나게 되고, 호스트에서 형성된 단일항 엑시톤은 도펀트의 단일항 또는 삼중항으로 에너지 전이가 일어나며, 삼중항 엑시톤은 도펀트의 삼중항으로 에너지 전이가 일어나게 된다. 도펀트의 단일항으로 전이된 엑시톤은 다시 도펀트의 삼중항으로 전이되기 때문에, 모든 엑시톤의 종착지는 도펀트의 삼중항 준위이다. 이렇게 형성된 엑시톤은 기저상태(ground state)로 전이되며 빛을 발생한다.

[0021] 이때, 도펀트로의 효율적인 에너지 전이를 위해 호스트의 삼중항 에너지는 도펀트의 삼중항 에너지보다 반드시

커야만 한다. 하지만 도 1을 참조하면, 종래 호스트 물질로 널리 사용되는 CBP의 경우 삼중항 에너지가 2.6eV 이고, HOMO (highest occupied molecular orbital): - 6.3 eV, LUMO (lowest occupied molecular orbital): - 2.8 eV이므로, 청색 인광 도펀트인 FCNIR 인광 도펀트 (HOMO : - 5.8 eV, LUMO : - 3.0 eV, 삼중항 에너지 : 2.8 eV)을 이용하였을 경우 도펀트에서 호스트로의 에너지 역 전이현상이 발생하여 효율이 떨어진다. 특히 저온에서 효율 감소가 크게 발생한다. 따라서, 삼중항 에너지가 2.6eV이상인 열 안정성이 우수하고 에너지 갭이 넓은 신규 인광 물질의 개발이 요구된다.

[0022] 또한, 발광물질층 앞과 뒤에 인접한 정공 수송층 또는 전자 수송층의 삼중항 에너지가 도펀트의 삼중항 에너지보다 작을 경우는 도펀트에서 이들 층으로 에너지 역 전이가 발생하여 효율을 급격히 떨어뜨린다. 따라서 발광층의 호스트뿐만 아니라 정공/전자 수송층 물질의 삼중항 에너지도 인광 소자에 있어 매우 중요한 요소이다.

발명의 내용

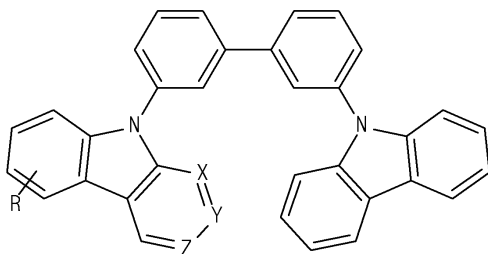
해결하려는 과제

[0023] 본 발명은 삼중항 에너지가 2.6eV 이상인 인광 물질을 제공하여, 유기전계발광소자의 발광효율 저하 문제를 방지하고자 한다. 특히, 호스트 물질의 삼중항 에너지를 도펀트의 삼중항 에너지보다 높게 함으로써, 발광 효율의 저하를 방지하고자 한다.

[0024] 또한, 정공 수송층 또는 전자 수송층에 이용할 수 있으며 높은 삼중항 에너지를 갖는 인광 물질을 제공하여, 유기전계발광소자의 효율 향상을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0025] 위와 같은 과제의 해결을 위해, 본 발명은 하기 화학식으로 표시되는 인광 화합물을 제공한다.

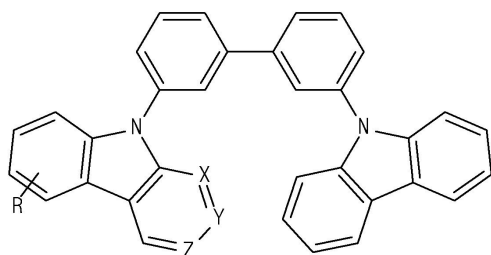


[0026] (X, Y, Z 각각은 탄소(C) 또는 질소(N)에서 선택되고, 이중 적어도 하나는 질소이며, R은 C1~C13의 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물, 수소, 실리콘 화합물, 실란계 화합물, 포스핀 옥사이드 화합물에서 선택된다.)

[0028] 상기 R은 carbazole기, α -Carboline기, β -Carboline기, γ -Carboline기, dibenzothiophene기, dibenzofuran기, triphenylsilane기, diphenylphosphineoxide 및 이들의 치환체로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0029] 상기 R의 치환체는 C1~C6의 아릴(aryl), 알킬(alkyl), 아케닐(alkenyl), 알키닐(alkynyl) 및 알콕시(alkoxy), 또는 알킬실릴(alkylsilyl), 페닐실릴(phenylsilyl), 할로젠(halogen), 시아노(cyano) 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0030] 다른 관점에서, 본 발명은 제 1 전극과; 상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과; 상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 발광물질층과; 상기 제 1 전극과 상기 발광물질층 사이에 위치하는 정공 수송층과; 상기 제 2 전극과 상기 발광물질층 사이에 위치하는 전자 수송층을 포함하고, 상기 발광물질층, 상기 정공 수송층 및 상기 전자 수송층 중 적어도 어느 하나는 하기 화학식으로 표시되는 인광 화합물을 포함하여 이루어지는 것이 특징인 유기전계발광소자를 제공한다.



[0031]

[0032]

(X, Y, Z 각각은 탄소(C) 또는 질소(N)에서 선택되고, 이중 적어도 하나는 질소이며, R은 C1~C13의 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물, 수소, 실리콘 화합물, 실란계 화합물, 포스핀 옥사이드 화합물에서 선택된다.)

[0033]

상기 R은 carbazole기, α -Carboline기, β -Carboline기, γ -Carboline기, dibenzothiophene기, dibenzofuran기, triphenylsilane기, diphenylphosphineoxide 및 이들의 치환체로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0034]

상기 R의 치환체는 C1~C6의 아릴(aryl), 알킬(alkyl), 아케닐(alkenyl), 알키닐(alkynyl) 및 알콕시(alkoxy), 또는 알킬실릴(alkylsilyl), 페닐실릴(phenylsilyl), 할로젠(halogen), 시아노(cyano) 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0035]

상기 발광물질층은 상기 인광 화합물과 도펀트를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0036]

본 발명의 인광 물질은 2.8eV이상의 삼중항 에너지를 갖기 때문에 유기전계발광소자의 효율을 높일 수 있다.

[0037]

본 발명의 인광 물질은 발광물질층에 호스트로 이용될 수 있으며 도펀트보다 큰 삼중항 에너지를 갖기 때문에, 발광 효율의 저하 문제를 방지할 수 있다.

[0038]

또한, 2.8eV이상의 삼중항 에너지를 갖는 본 발명의 인광 물질을 정공 수송층 또는 전자 수송층에 이용함으로써, 유기전계발광소자의 발광효율을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0039]

도 1은 종래 유기전계발광소자용 호스트 물질인 CBP의 PL 스펙트럼이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 유기전계발광소자용 인광 물질의 PL 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 유기전계발광소자용 인광 물질의 UV 스펙트럼 및 PL 스펙트럼이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 유기전계발광소자의 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

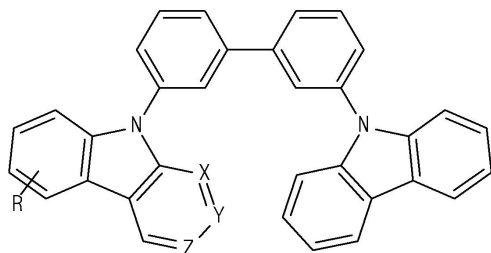
[0040]

이하, 본 발명에 따른 인광 화합물의 구조 및 그 합성예와, 이를 이용한 유기전계발광소자에 대해 설명한다.

[0041]

본 발명의 인광 화합물은 하기 화학식2로 표시된다. 즉, 바이페닐(biphenyl)의 meta 위치에 카바졸(carbazole)과 카볼린(carboline)이 치환된 구조를 갖는다.

[0042] 화학식2



[0043]

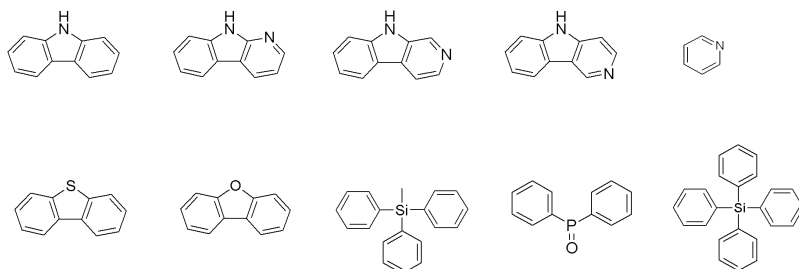
[0044] 상기 화학식2에서 X, Y, Z 각각은 탄소(C) 또는 질소(N)에서 선택되고, 이중 적어도 하나는 질소이다. 예를 들어, X=N, Y=Z=C인 경우 α-carboline이며, Y=N, X=Z=C인 경우 β-carboline이고, Z=N, X=Y=C인 경우 γ-carboline이다.

[0045]

또한, 상기 화학식2에서 R은 C1~C13의 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물, 수소, 실리콘 화합물, 실란계 화합물, 포스핀 옥사이드 화합물에서 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 R은 carbazole기, α-Carboline기, β-Carboline기, γ-Carboline기, dibenzothiophene기, dibenzofuran기, triphenylsilane기, diphenylphosphineoxide 및 이들의 치환체로부터 선택될 수 있다. 상기 R의 치환체는 C1~C6의 아릴(aryl), 알킬(alkyl), 아케닐(alkenyl), 알키닐(alkynyl) 및 알콕시(alkoxy), 또는 알킬실릴(alkylsilyl), 페닐실릴(phenylsilyl), 할로겐(halogen), 시아노(cyano)에서 선택될 수 있다.

[0046] 예를 들어, 상기 화학식2의 R은 하기 화학식3에 표시된 다수의 물질 중 어느 하나일 수 있다.

[0047] 화학식3

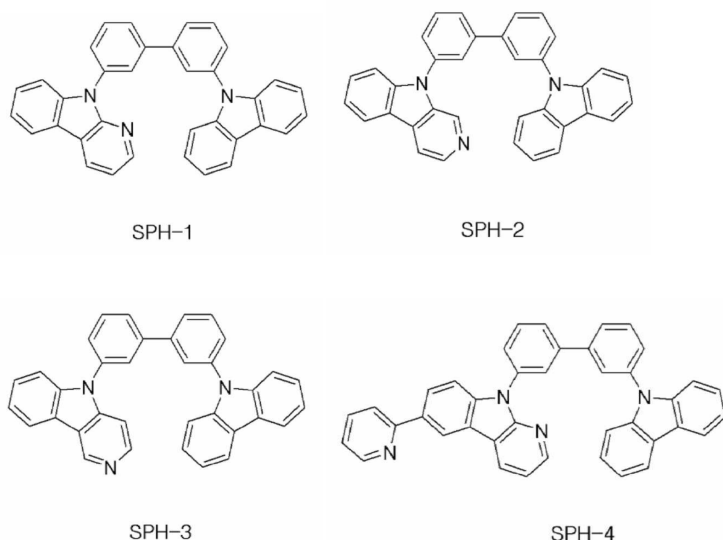


[0048]

[0049]

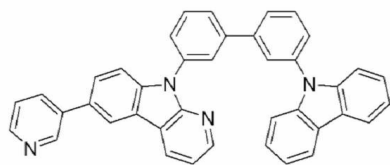
[0050] 예를 들어, 상기 화학식2의 물질은 하기 화학식4에 표시된 다수의 물질 중 어느 하나일 수 있다.

[0051] 화학식4

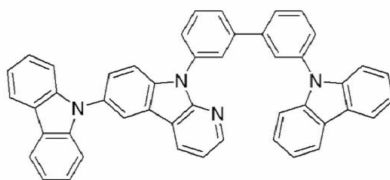


[0052]

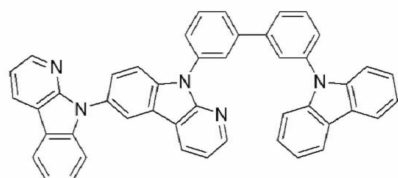
[0053]



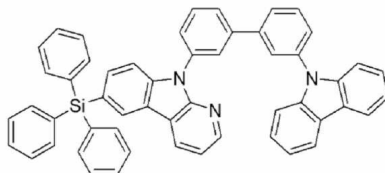
SPH-5



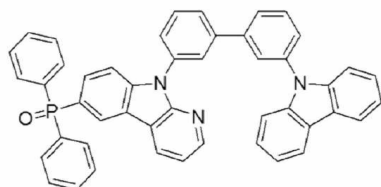
SPH-6



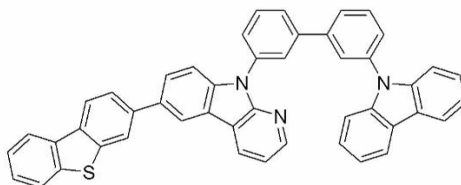
SPH-7



SPH-8



SPH-9



SPH-10

상기 화학식2로 표시된 인광 화합물은 아래에서 설명하는 바와 같이 높은 삼중항 에너지를 갖기 때문에 발광효율이 향상된다. 또한, 바이페닐의 meta 위치에 카바졸과 카볼린이 비대칭적으로 위치하게 되는데, 카바졸은 홀 특성이 우수하고 카볼린은 전자 특성이 우수하다. 따라서, 유기전계발광소자에 이용되는 유기물들은 대부분 홀 특성이 강한데, 위와 같은 인광 물질은 bipolar 특성을 갖기 때문에 호스트에 이용할 경우 발광효율을 향상시킬 수 있다.

이하에서는, 본 발명에 따른 청색 인광 화합물 중 상기 화학식4에 SPH-1으로 표시된 인광 화합물의 합성예를 설명한다.

(1) 9-(3-Bromo-phenyl)-9H-carbazole의 합성

하기 반응식1을 통해 9-(3-Bromo-phenyl)-9H-carbazole을 합성하였다.

반응식1



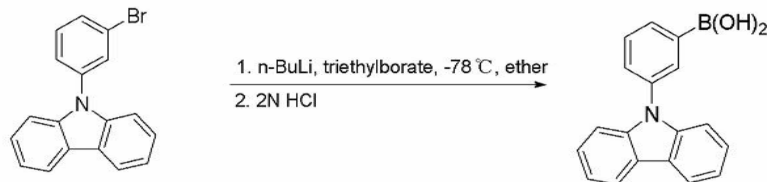
500 mL 2구 플라스크(2-neck flask)에 1-bromo-3-iodo-benzene (25.0 g, 88.37 mmol), carbazole (14.8 g, 88.7 mmol), CuI (1.70 g, 8.84 mmol), K₃PO₄ (37.50 g, 176.74 mmol), trans-1,2-dicyclohexane-diamine (1.0 mL, 8.84 mmol) 를 넣고 1,4-dioxane 300 mL로 녹인다. 이후 24시간 동안 환류, 교반 시킨다. 반응종료 후 solvent를 감압증류하고 끓는 toluene을 이용하여 short column을 한다. 이후 hexane을 이용하여 column하고 여과된 용액을 감압증류하였다. methylenechloride/petroleum ether 용매에서 재결정하여 흰색 고체 14.0g을

얻었다. (수율: 49%)

[0064] (2) 9-(3-boronic acid-phenyl)-9H-carbazole의 합성

[0065] 하기 반응식2을 통해 청색 9-(3-boronic acid-phenyl)-9H-carbazole을 합성하였다.

[0066] 반응식2



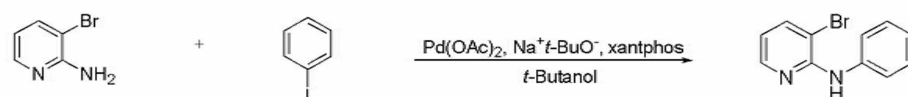
[0067]

[0068] 500 mL 3-neck flask에 9-(3-Bromo-phenyl)-9H-carbazole (5.0 g, 15.53 mmol) 를 넣고 ether에 녹인다. -78 °C로 온도를 낮춘 후, n-BuLi (2.5 M, 7.5 mL)를 천천히 적가한다. 적가 후 1시간 동안 상온에서 교반시킨다. 다시 -78°C로 온도를 낮춘 후 B(OEt)₂ (20.19 mmol, 3.4 mL)를 천천히 적가한다. 적가 후 3시간 동안 상온에서 교반시킨다. 3시간 후 2N HCl 50mL를 넣고 ether를 제거한 후, methylene chloride로 short column하여 흰색 고체 2.5g을 얻었다. (수율: 56%)

[0069] (3) (3-Bromo-pyridin-2-yl)-phenyl-amine의 합성

[0070] 하기 반응식3을 통해 (3-Bromo-pyridin-2-yl)-phenyl-amine을 합성하였다.

[0071] 반응식3



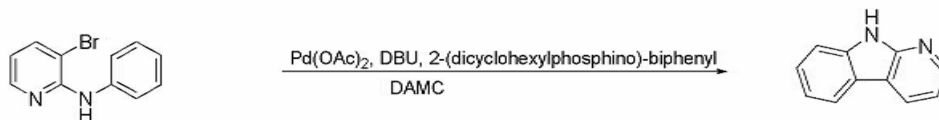
[0072]

[0073] 500 mL 2-neck flask 에 2-amino-3-bromo-pyridine (8.65 g, 50 mmol), iodobenzene (10.2 g, 50 mmol), Pd(OAc)₂ (336 mg, 1.5 mmol), Xantphos (868 mg, 1.5 mmol), sodium *t*-butoxide (6.73 g, 70 mmol)를 넣고 *t*-butanol 100mL로 녹인다. 이후 1시간 동안 환류, 교반 시킨다. 반응종료 후 solvent를 감압증류하고 증류수와 ethyl acetate로 반응시킨 후 hexane을 이용하여 column하여 pale-yellow liquid wax 형태의 물질 10.4 g을 얻었다. (수율: 84%)

[0074] (4) α-carboline의 합성

[0075] 하기 반응식4를 통해 α-carboline을 합성하였다.

[0076] 반응식4



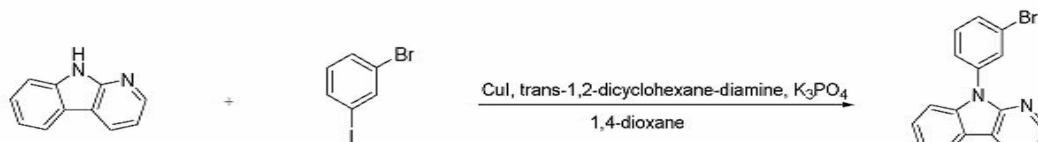
[0077]

[0078] 500 mL 3-neck flask 에 Pd(OAc)₂ (281 mg, 1.257 mmol), 2-(dicyclohexylphosphino)-biphenyl (881 mg, 2.514 mmol)을 넣고 dimethylacetamid(DMAC)에 녹인 후 상온에서 30분 동안 교반시킨다. 이후 (3-bromo-pyridin-2-yl)-phenyl-amine (10.4 g, 41.9 mmol), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) (12.8 g, 83.8 mmol) 을 DMAC에 녹여 적가한다. 적가 후 1시간 동안 130 °C에서 환류, 교반시킨다. 반응 종료 후, 증류수를 넣어주어 녹색 고체를 여과하여 얻는다. 이 녹색고체를 methylene chloride로 short column하여 흰색 고체 6.3 g를 얻었다. (수율: 89%)

[0079] (5) 9-(3-Bromo-phenyl)-9H-pyrido[2,3-b]indole의 합성

[0080] 하기 반응식5를 통해 9-(3-Bromo-phenyl)-9H-pyrido[2,3-b]indole을 합성하였다.

[0081] 반응식5



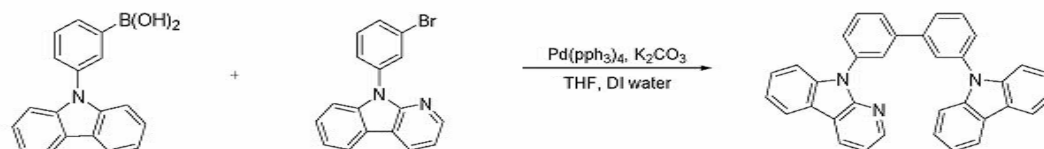
[0082]

[0083] 500 mL 2-neck flask 에 1-bromo-3-iodo-benzene (4.07 g, 14.39 mmol), carboline (2.42 g, 14.39 mmol), CuI (274 mg, 1.44 mmol), K₃PO₄ (6.1 g, 28.78 mmol), trans-1,2-dicyclohexane-diamine (0.18 mL, 1.44 mmol)를 넣고 1,4-dioxane 150 mL로 녹인다. 이후, 24시간 동안 환류, 교반 시킨다. 반응종료 후 solvent를 감압증류하고 끓는 toluene을 이용하여 short column을 한다. 그리고 나서 methylenechloride / hexane (1:1)을 이용하여 column하고 여과된 용액을 감압증류하였다. methylenechloride/petroleum ether 용매에서 재결정하여 흰색 고체 3.66 g을 얻었다. (수율: 79%)

[0084] (6) SPH-1의 합성

[0085] 하기 반응식6을 통해 인광 화합물 SPH-1을 합성하였다.

[0086] 반응식6



[0087]

[0088] 250 mL 2-neck flask 에 9-(3-boronic acid-phenyl)-9H-carbazole (2.3 g, 8.01 mmol), 9-(3-Bromo-phenyl)-9H-pyrido[2,3-b]indole (1.3 g, 4.00 mmol), Pd(pph₃)₄ (185 mg, 0.16 mmol), K₂CO₃ (2.2 g, 16.02 mmol)를 넣고 tetrahydrofuran(THF) 100mL, DI water 20 mL 로 녹인다. 그리고 나서 24시간 동안 환류, 교반 시킨다. 반응종료 후 solvent 를 감압증류하고 methylenechloride / 증류수로 반응시킨다. hexane / ethyl acetate (8 : 1) 을 이용하여 silica column 으로 분리하고, 여과된 용액을 감압 증류한 후 methylenechloride/petroleum ether 용매하에서 재침전하여 갈색 고체를 얻었고, 다시 methylenechloride 100% short column하여 흰색 고체 1.31 g을 얻었다. (수율: 67%)

[0089] 인광 화합물 SPH-1의 상온(RT) 및 저온(LT) PL(photoluminescence) 스펙트럼을 도 2에 도시하였으며, 인광 화합물 SPH-1의 UV 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 도 3에 도시하였다. 본 발명에 따른 인광 화합물 SPH-1은 3.51의 에너지 밴드 갭(HOMO: -5.97eV, LUMO: -2.46eV)과 도펀트의 삼중항 에너지보다 높은 2.93의 삼중항 에너지를 갖는다. 즉, 종래 발광물질층의 호스트 물질로 이용되는 CBP보다 높은 삼중항 에너지를 가지며, 또한 일반적으로 이용되는 도펀트의 삼중항 에너지인 2.8eV보다 크기 때문에, 도펀트에서 호스트로의 에너지 역 전이현상을 방지할 수 있다. 따라서, 발광효율이 향상되는 장점을 갖는다.

[0090] 또한, 본 발명의 인광 물질은 도펀트보다 큰 삼중항 에너지를 갖기 때문에 정공 수송층 또는 전자 수송층으로 이용될 수 있으며, 도펀트에서 정공 수송층 또는 전자 수송층으로의 에너지 역 전이 발생을 방지할 수 있다.

[0091] 상기한 인광 화합물을 포함하여 이루어지는 유기전계발광소자에 대한 일 실시예를 도 3에 도시하였다.

[0092] 도시한 바와 같이, 유기전계발광소자는 서로 마주보는 제 1 및 제 2 기판(미도시)과, 상기 제 1 및 제 2 기판(미도시) 사이에 형성되어 있는 유기발광다이오드(E)를 포함한다.

[0093] 상기 유기발광다이오드(E)는 양극 역할을 하는 제 1 전극(110), 음극 역할을 하는 제 2 전극(130) 및 상기 제 1 및 제 2 전극(110, 130) 사이에 형성되는 유기발광층(120)으로 이루어진다.

[0094] 상기 제 1 전극(110)은 일함수 값이 비교적 높은 물질, 예를 들어, 인듐-틴-옥사이드(ITO)로 이루어지며, 상기 제 2 전극(130)은 일함수 값이 비교적 낮은 물질, 예를 들어, 알루미늄(Al) 또는 알루미늄 합금(AlNd)로 이루어

진다. 또한, 상기 유기발광층(120)은 적색, 녹색, 청색은 유기발광패턴으로 이루어진다.

[0095] 상기 유기발광층(120)은 발광효율을 극대화하기 위해, 다중층 구조 즉, 제 1 전극(110)으로부터 순차적으로 정공주입층(hole injection layer; HTL) (121), 정공수송층(hole transporting layer; HIL) (122), 발광물질층(emitting material layer; EML) (123), 전자수송층(electron transporting layer)(124) 및 전자주입층(electron injection layer)(125)으로 이루어진다.

[0096] 여기서, 상기 발광물질층(123), 상기 정공 수송층(122) 및 전자 수송층(124) 중 적어도 어느 하나는 상기 화학식2로 표시된 본 발명의 인광 물질을 포함하여 이루어진다.

[0097] 예를 들어, 상기 발광물질층(123)이 본 발명의 인광 물질을 호스트 물질로 포함할 경우, 도펀트가 약 1~20wt% 첨가된다. 이때, 상기 인광 물질은 도펀트보다 큰 2.9eV이상의 삼중항 에너지를 갖기 때문에, 도펀트에서 호스트 물질로의 에너지 역 전이현상의 발생이 방지된다. 따라서, 발광효율을 높일 수 있다. 예를 들어, 상기 도펀트는 tris((3,5-difluoro-4-cyanophenyl)pyridine)iridium(III) (FCNIr)일 수 있다.

[0098] 한편, 상기 정공 수송층(122) 또는 전자 수송층(124)이 본 발명의 인광 물질로 이루어지는 경우, 상기 인광 물질은 발광물질층(123)의 도펀트보다 큰 2.8eV이상의 삼중항 에너지를 갖기 때문에, 도펀트에서 정공 수송층(122) 또는 전자 수송층(124)으로의 에너지 역 전이현상의 발생이 방지된다. 따라서, 유기전계발광소자의 에너지 효율 저하를 방지할 수 있는 장점을 갖는다.

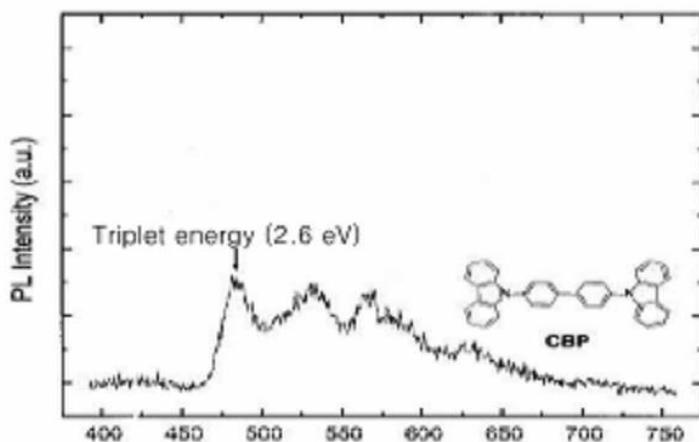
[0099] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

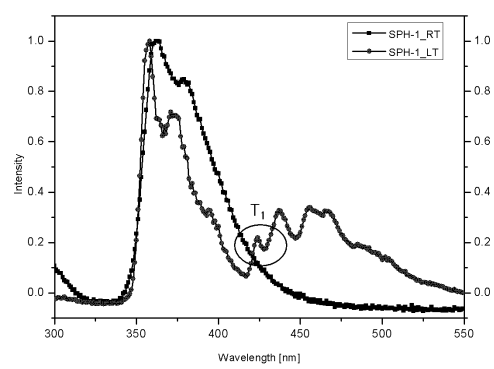
[0100] 110: 제 1 전극 120: 유기발광층
121: 정공주입층 122: 정공수송층
123: 발광물질층 124: 전자수송층
125: 전자주입층 130: 제 2 전극

도면

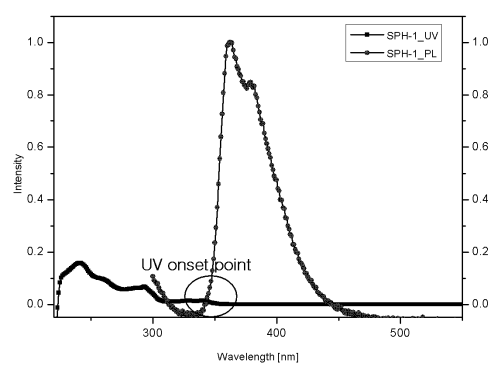
도면1



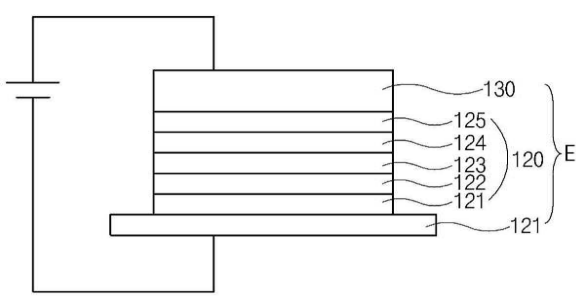
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	磷光化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101922050B1	公开(公告)日	2018-11-27
申请号	KR1020110108628	申请日	2011-10-24
[标]申请(专利权)人(译)	乐金显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司		
[标]发明人	SONG IN BUM 송인범 LEE SEUNG JAE 이승재 KIM JUNG KEUN 김중근 KIM DO HAN 김도한 BIN JONG KWAN 빈종관 CHO NAM SUNG 조남성 BAE JAE HAN 배재한 BAE SUK YOUNG 배속영		
发明人	송인범 이승재 김중근 김도한 빈종관 조남성 배재한 배속영		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 C07D403/10 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/5072 H01L51/5056 H01L51/5016 C07D209/82		
其他公开文献	KR1020130044525A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供由下式表示的磷光化合物。上述磷光化合物具有高三重态能量并且提高了发光效率。专利号10-1922050

