



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월31일
(11) 등록번호 10-1984188
(24) 등록일자 2019년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0036673
(22) 출원일자 2012년04월09일
심사청구일자 2017년04월04일
(65) 공개번호 10-2013-0114377
(43) 공개일자 2013년10월17일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120032054 A*
KR1020130110934 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
엘지디스플레이 주식회사
서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)
(72) 발명자
이승재
경기 과천시 한빛로 67, 201동 1203호 (야당동,
한빛마을2단지휴먼빌레이크팰리스)
김도한
경기 고양시 일산서구 강선로 70, 802동 1305호
(주엽동, 강선마을8단지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
네이트특허법인

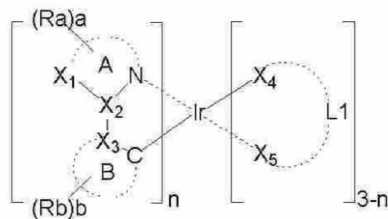
전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 청색 인광 화합물 및 이를 이용하는 유기전계발광소자

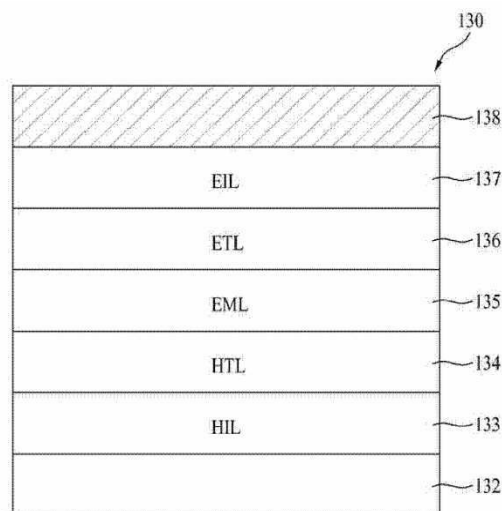
(57) 요약

본 발명은 하기 화학식으로 표시되는 청색 인광 화합물을 제공한다.



위와 같은 청색 인광 화합물은 전력효율 및 색감 모두에서 우수한 특성을 갖는다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

정소미

경기도 파주시 월롱면 덕은리 LGD기숙사 회성
106-508

윤대위

경기도 파주시 월롱면 덕은리 1007번지

신인애

부산 부산진구 엄광로282번길 10-1, (가야동)

허혜령

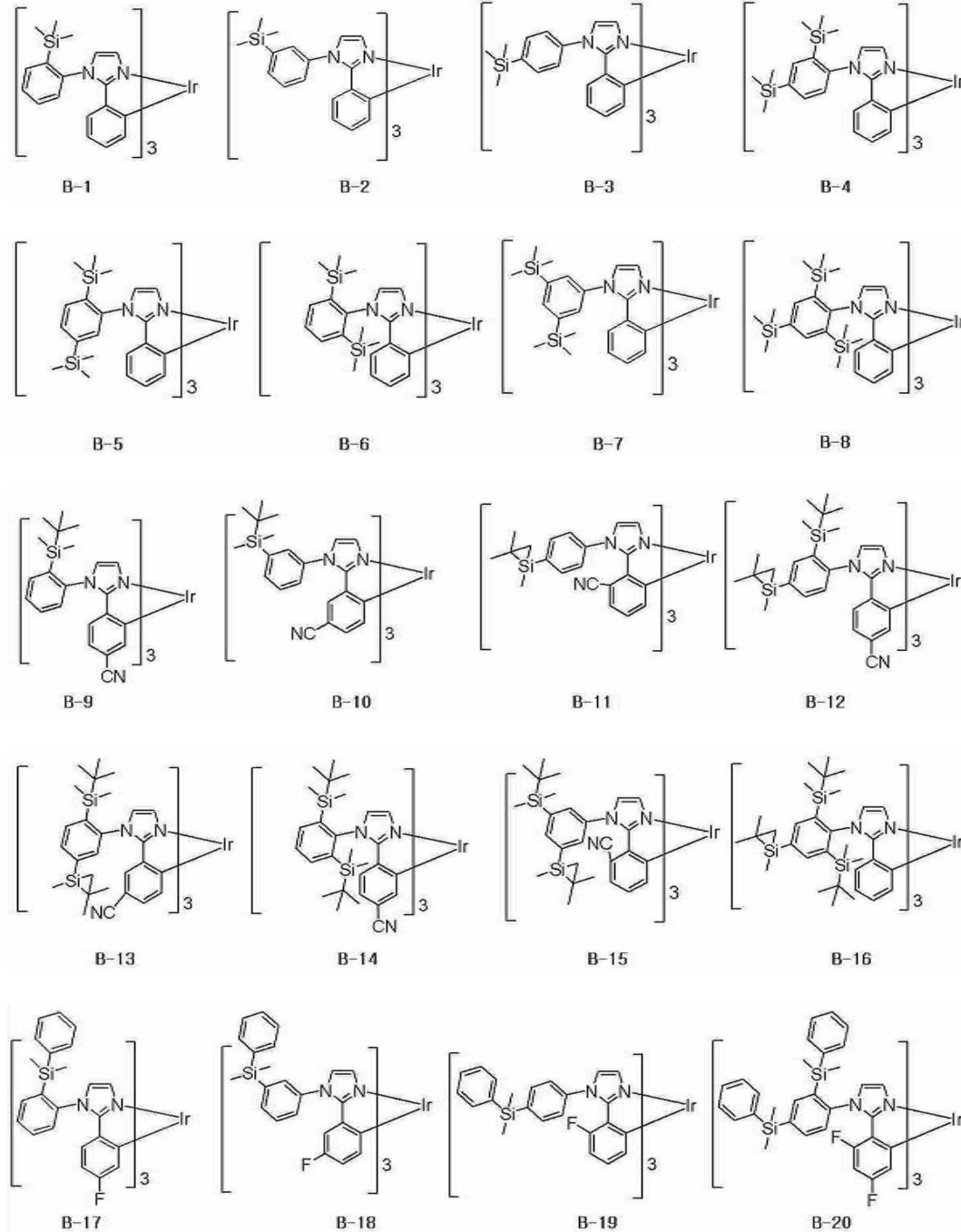
경남 양산시 물금읍 황산로 707, 102동 1401호 (경
민아파트)

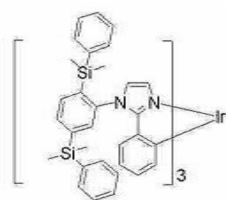
상기 헤테로 방향족 그룹 A는 상기 X1이 질소인 이미다졸인 것을 특징으로 하는 청색 인광 화합물.

청구항 3

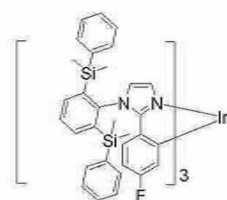
제 1 항에 있어서,

하기 화학식에서 B-1 내지 B-92로 표시되는 물질 중 어느 하나인 청색 인광 화합물.

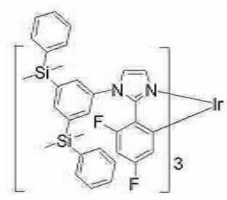




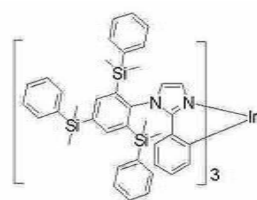
B-21



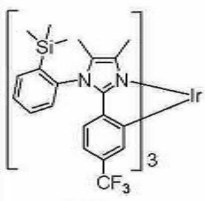
B-22



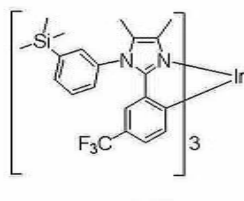
B-23



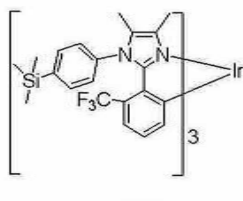
B-24



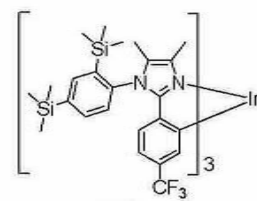
B-25



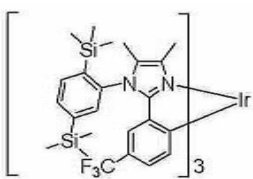
B-26



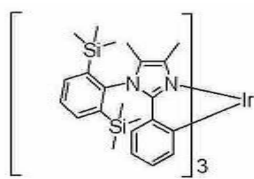
B-27



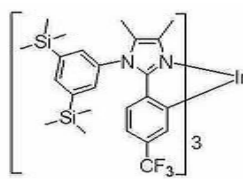
B-28



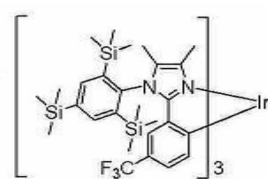
B-29



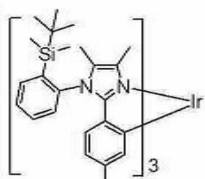
B-30



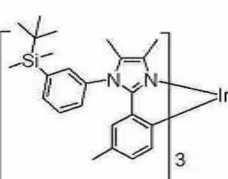
B-31



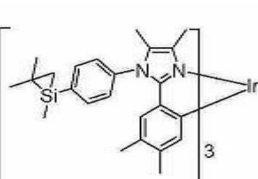
B-32



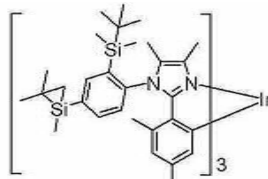
B-33



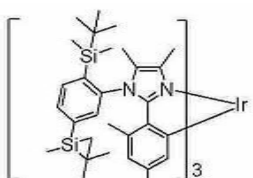
B-34



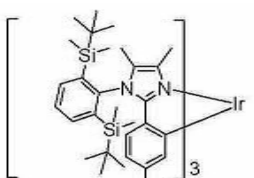
B-35



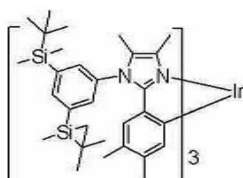
B-36



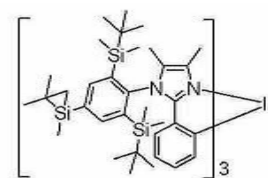
B-37



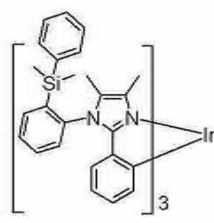
B-38



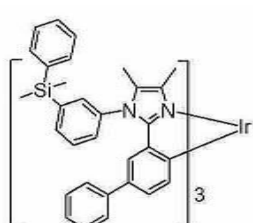
B-39



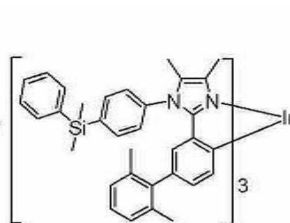
B-40



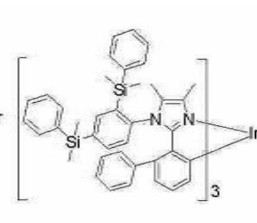
B-41



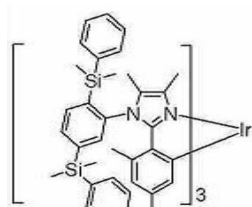
B-42



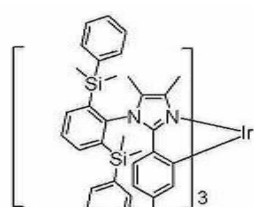
B-43



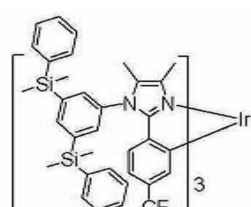
B-44



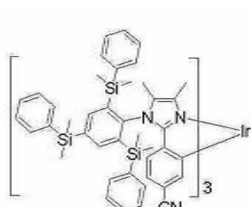
B-45



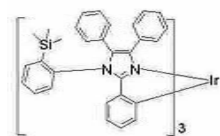
B-46



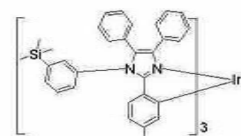
B-47



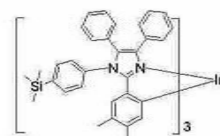
B-48



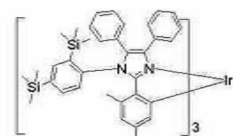
B-49



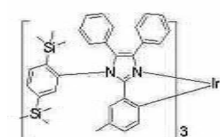
B-50



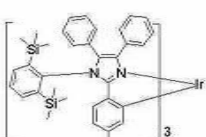
B-51



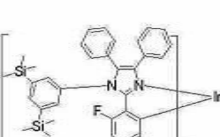
B-52



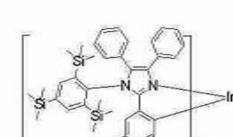
B-53



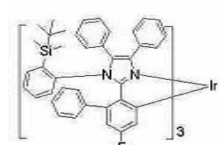
B-54



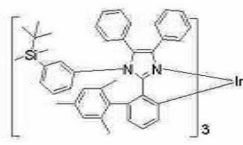
B-55



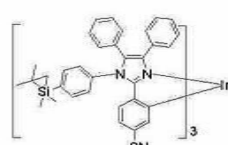
B-56



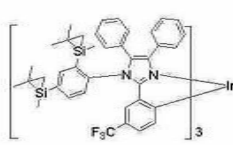
B-57



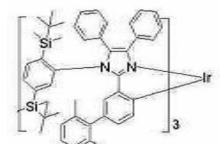
B-58



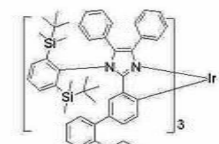
B-59



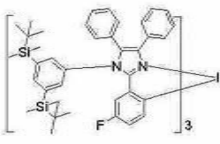
B-60



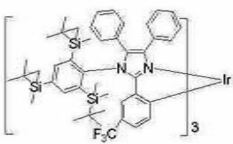
B-61



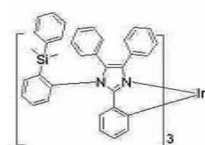
B-62



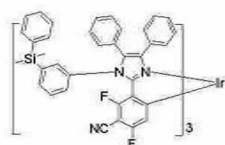
B-63



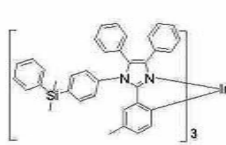
B-64



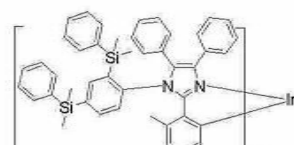
B-65



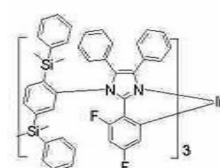
B-66



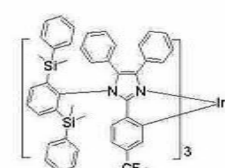
B-67



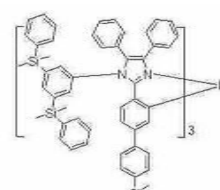
B-68



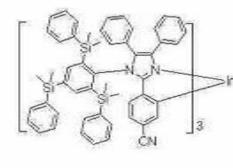
B-69



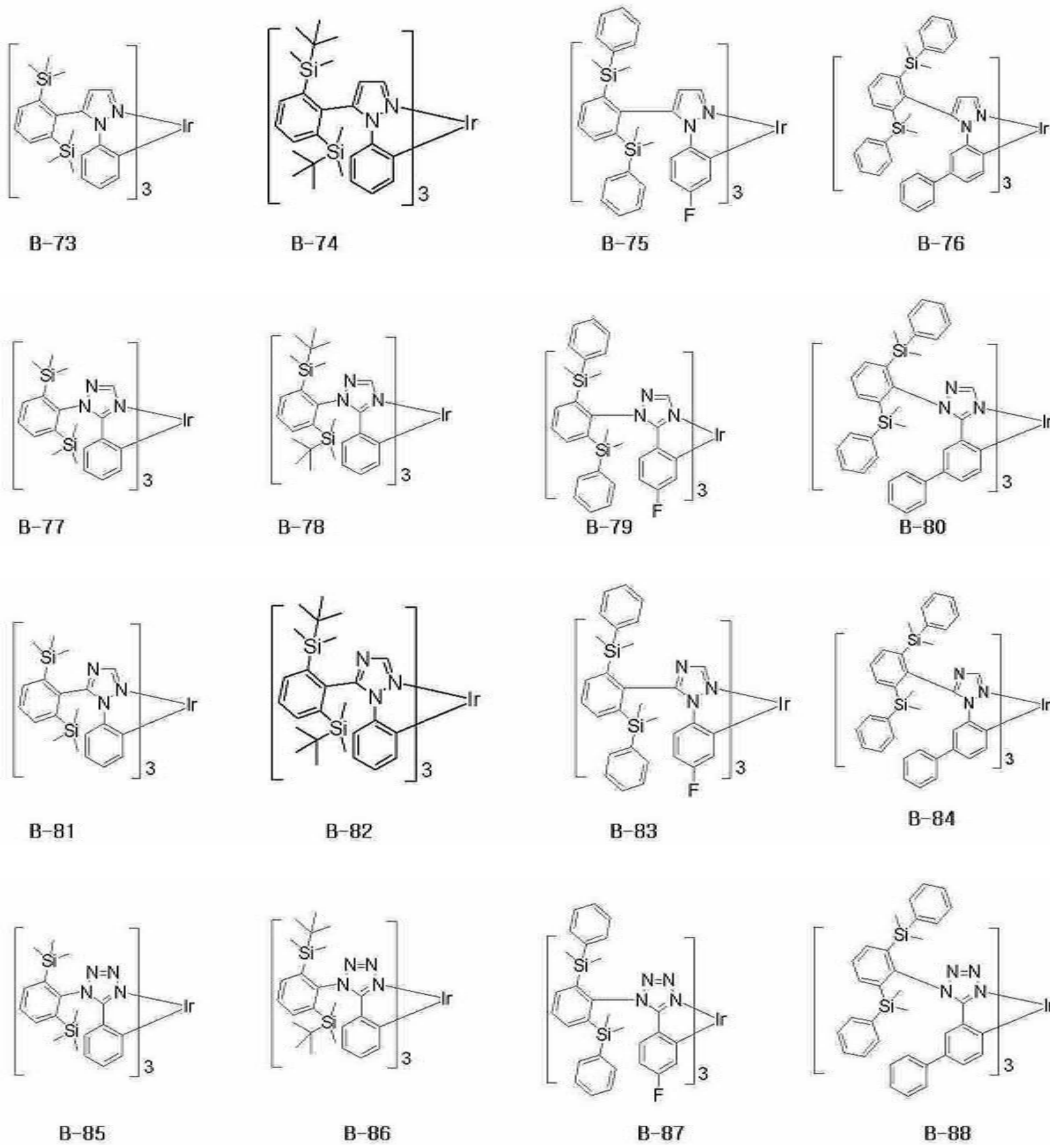
B-70



B-71



B-72



청구항 4

제 1 전극과;

상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과;

상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 발광물질층을 포함하고,

상기 발광물질층은 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 하나의 청색 인광 화합물을 포함하여 이루어지는 것이 특징인 유기전계발광소자.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 청색 인광 화합물은 도펀트로 이용되고, 상기 발광물질층은 호스트를 더 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 청색 인광 화합물은 상기 호스트에 대하여 0.1~50% 도핑되는 유기전계발광소자.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

상기 제 1 전극과 상기 발광물질층 사이에 순차 적층된 정공주입층 및 정공수송층과, 상기 발광물질층과 상기 제 2 전극 사이에 순차 적층된 전자수송층 및 전자주입층을 더 포함하는 유기전계발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 청색 인광 화합물에 관한 것으로, 특히 전력 효율 및 색감 모두에서 우수한 특성을 갖는 청색 인광 화합물 및 이를 이용하여 고품질의 영상을 제공할 수 있는 고 효율의 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 기관 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, 투명기관 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 30nm 두께로 증착하여 형성된다.

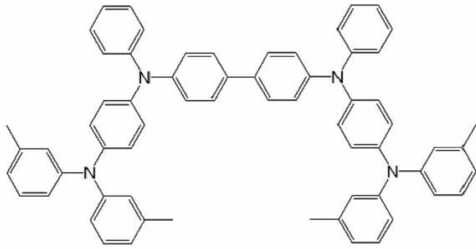
[0006] (3) 다음, 상기 정공주입층 상에 정공수송층(HTL: hole transport layer)을 형성한다. 이러한 정공수송층은 하기 화학식1-2로 표시되는 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]-biphenyl (NPB)을 30nm 내지 60nm 정도 증착하여 형성된다.

[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 Bis(N-carbazolyl)biphenyl (CBP)에 하기 화학식1-4로 표시되는 인광 적색 Dopant Bis(2-phenylquinoline)(acetylacetonate) iridium(III) (Ir(phq)2acac)를 도핑하여 적색 발광물질층을 형성한다.

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

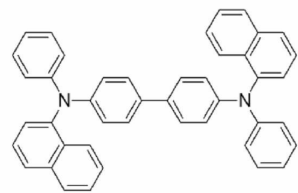
[0009] (6) 다음, 상기 전자주입층 상에 음극(cathode)을 형성하고, 마지막으로 상기 음극 상에 보호막을 형성한다.

[0010] 화학식1-1



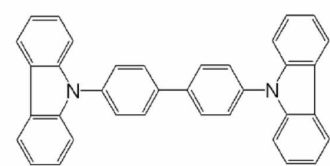
[0011]

[0012] 화학식1-2



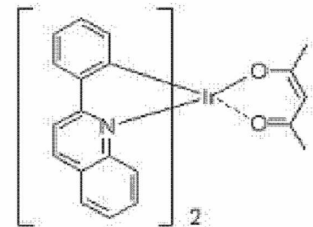
[0013]

[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 전환시키는 발광 메커니즘을 가지고 있기 때문이다. 인광 화합물은 일반적으로 유기물의 중심부에 이리듐(Ir)과 같은 무거운 원소(heavy atom)를 포함하며 삼중항에서 단일항으로의 전자 전이 확률이 높다.

[0019] 이러한 인광 물질에서, 효율 및 색감의 요구를 모두 만족시키는 물질의 개발이 필요하다.

발명의 내용

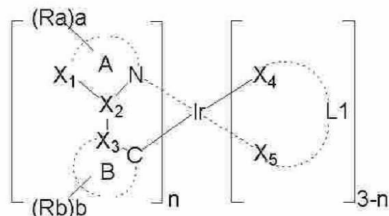
해결하려는 과제

[0020] 본 발명은 전력 효율 및 색감 모두에서 우수한 특성을 갖는 청색 인광 화합물을 제공하여 고품질의 영상을 제공

할 수 있는 고 효율의 유기전계발광소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

위와 같은 과제의 해결을 위해, 본 발명은 하기 화학식으로 표시되는 청색 인광 화합물과, 이를 포함하여 이루어지는 발광물질층을 포함하는 유기전계발광소자를 포함한다.



(X1, X2, X3 각각은 질소 원자 (N) 또는 탄소 원자 (C)이고, A는 X1-X2-N를 포함하여 5~6원소로 이루어지는 헤테로방향족 그룹이며, B는 X3-C를 포함하여 5~6원소로 이루어지는 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고,

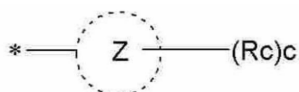
X4-L1-X5는 2좌의 배위자 (bidentate ligand)이고, X4, X5는 각각 탄소원자, 질소원자 또는 산소 원자이고, L1은 2좌의 배위자를 형성하는 원자군이며,

n은 1~3의 정수이고, a는 1~4의 정수이며, b는 0~4의 정수이고,

Ra 각각은 독립적으로 수소, D, F, Cl, Br의 할로젠, 시아노기, C1 내지 C18의 알킬기, C1 내지 C18의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C5 이상의 치환 또는 비치환된 헤테로방향족 그룹, C1 내지 C18의 아민기, C6 이상의 방향족 그룹이 치환된 아민기, C5 이상의 헤테로방향족 그룹이 치환된 아민기, C1 내지 C18의 알킬기 혹은 C6 이상의 방향족 그룹으로 치환된 실릴기, C5 이상의 헤테로방향족 그룹으로 치환된 실릴기에서 선택되고,

Rb 각각은 독립적으로, 수소, D, F, Cl, Br의 할로젠, 시아노기, C1 내지 C18의 알킬기, C1 내지 C18의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C5 이상의 치환 또는 비치환된 헤테로방향족 그룹, C1 내지 C18의 아민기, C6 이상의 방향족 그룹이 치환된 아민기, C5 이상의 헤테로방향족 그룹이 치환된 아민기, C1 내지 C18의 알킬기 혹은 C6 이상의 방향족 그룹으로 치환된 실릴기, C5 이상의 헤테로방향족 그룹으로 치환된 실릴기에서 선택되며,

상기 Ra 중 적어도 하나는 하기 화학식으로 표시되고,



Z는 5~6원소로 이루어지는 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고, c는 1~5의 정수이며, *는 결합부위를 나타내고,

Rc 각각은 독립적으로 수소, D, F, Cl, Br의 할로젠, 시아노기, C1 내지 C18의 알킬기, C1 내지 C18의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C5 이상의 치환 또는 비치환된 헤테로방향족 그룹, C1 내지 C18의 아민기, C6 이상의 방향족 그룹이 치환된 아민기, C5 이상의 헤테로방향족 그룹이 치환된 아민기, C1 내지 C18의 알킬기 혹은 C6 이상의 방향족 그룹으로 치환된 실릴기, C5 이상의 헤테로방향족 그룹으로 치환된 실릴기에서 선택되고, Rc 중 적어도 하나는 실릴기이다.)

발명의 효과

본 발명의 청색 인광 화합물은 전력 효율과 색감에서 모두 우수한 특성을 갖는 효과를 갖는다.

특히, 이미다졸의 질소에 실릴기가 치환된 페닐기가 치환되는 구조를 가짐으로써 전력 효율과 색감 모두에서 우수한 특성을 갖는 청색 인광 화합물을 제공하게 되며, 이를 이용함으로써 고품질의 영상을 제공할 수 있는 고 효율의 유기전계발광소자를 제공하게 된다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1a 및 도 1b는 본 발명의 실시예에 따른 청색 인광 화합물의 자외선-가시광선(UV/vis.) 스펙트럼 및 PL 스펙트럼이다.

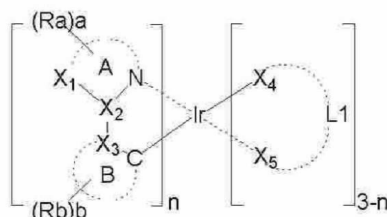
도 2는 본 발명의 실시예에 따른 유기전계발광소자의 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 본 발명에 따른 청색 인광 화합물의 구조 및 그 합성예와, 이를 이용한 유기전계발광소자에 대해 설명한다.

[0036] 본 발명의 청색 인광 화합물은 이리듐(iridium, Ir) 화합물이며 하기 화학식2로 표시된다.

[0037] 화학식2



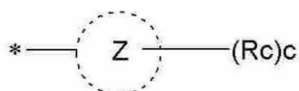
[0038]

[0039] 상기 화학식2에서 X1, X2, X3 각각은 질소 원자 (N) 또는 탄소 원자 (C)이고, A는 X1-X2-N를 포함하여 5~6원으로 이루어지는 헤테로방향족 그룹이며, B는 X3-C를 포함하여 5~6원으로 이루어지는 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이다. X4-L1-X5는 2좌의 배위자 (bidentate ligand)이고, X4, X5는 각각 탄소원자, 질소원자 또는 산소 원자이고, L1은 2좌의 배위자를 형성하는 원자군이다. n은 1~3의 정수이고, a는 1~4의 정수이며, b는 0~4의 정수이다. Ra 각각은 독립적으로 수소, D, F, Cl, Br의 할로젠, 시아노기, C1 내지 C18의 알킬기, C1 내지 C18의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C5 이상의 치환 또는 비치환된 헤테로방향족 그룹, C1 내지 C18의 아민기, C6 이상의 방향족 그룹이 치환된 아민기, C5 이상의 헤테로방향족 그룹이 치환된 아민기, C1 내지 C18의 알킬기 혹은 C6 이상의 방향족 그룹으로 치환된 실릴기, C5 이상의 헤테로방향족 그룹으로 치환된 실릴기에서 선택되고, Rb 각각은 독립적으로, 수소, D, F, Cl, Br의 할로젠, 시아노기, C1 내지 C18의 알킬기, C1 내지 C18의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C5 이상의 치환 또는 비치환된 헤테로방향족 그룹, C1 내지 C18의 아민기, C6 이상의 방향족 그룹이 치환된 아민기, C5 이상의 헤테로방향족 그룹이 치환된 아민기, C1 내지 C18의 알킬기 혹은 C6 이상의 방향족 그룹으로 치환된 실릴기, C5 이상의 헤테로방향족 그룹으로 치환된 실릴기에서 선택된다.

[0040] 여기서 "각각 독립적"이라 함은 둘 이상의 치환기가 포함되는 경우, 그 치환기가 서로 같거나 또는 다를 수 있음을 의미한다. 예를 들어, 헤테로 방향족 그룹인 A에 세 개의 치환기(Ra)가 도입되는 경우, 이들은 서로 동일할 수도 있고 다를 수도 있다.

[0041] 또한, Ra 중 적어도 하나는 하기 화학식3으로 표시되는 구조를 갖는다.

[0042] 화학식3



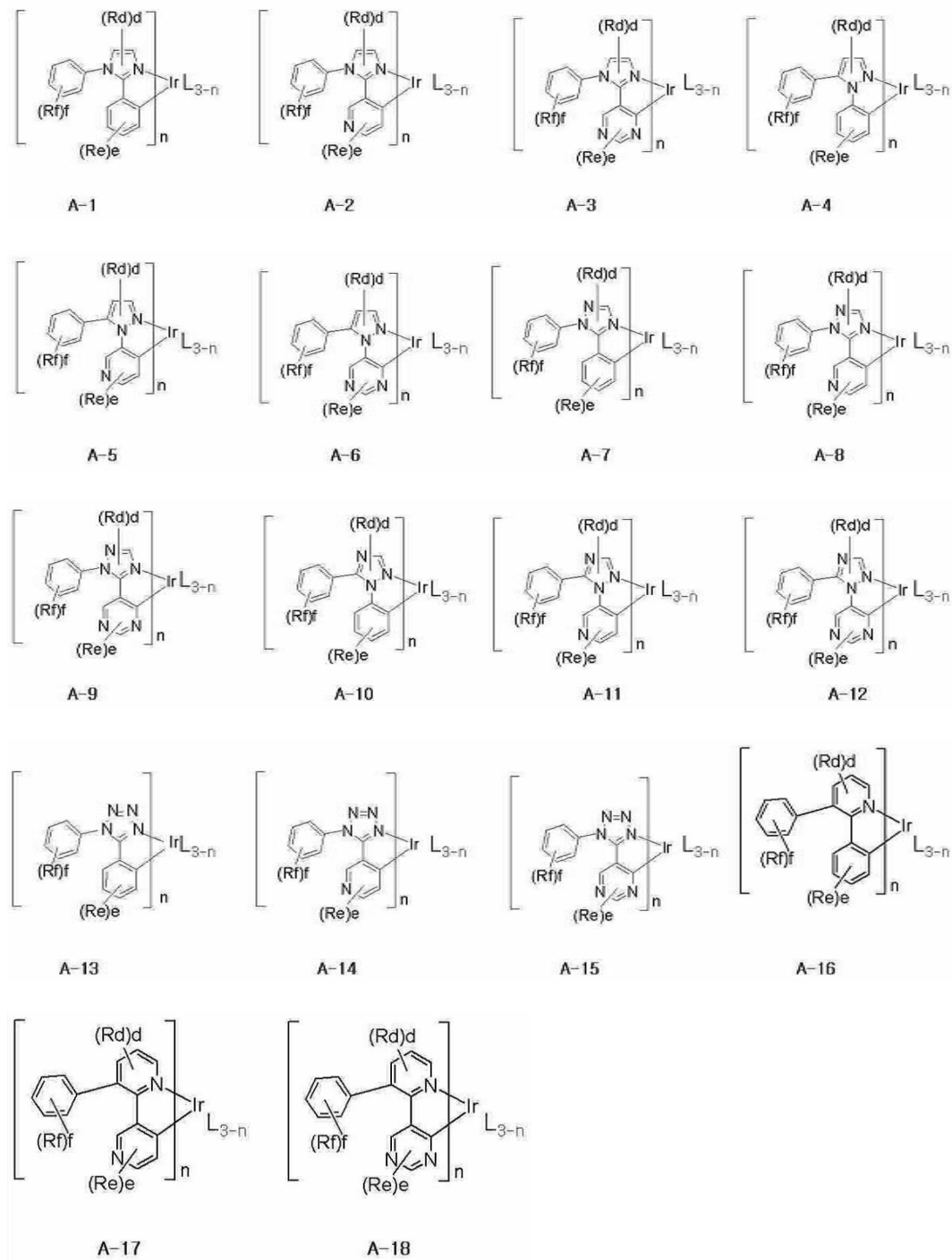
[0043]

[0044] 화학식 3에서 Z는 5~6원으로 이루어지는 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고, c은 1~5의 정수이며, *는 결합부위를 나타낸다. Rc 각각은 독립적으로 수소, D, F, Cl, Br의 할로젠, 시아노기, C1 내지 C18의 알킬기, C1 내지 C18의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C5 이상의 치환 또는 비치환된 헤테로방향족 그룹, C1 내지 C18의 아민기, C6 이상의 방향족 그룹이 치환된 아민기, C5 이상의 헤테로방향족 그룹이 치환된 아민기, C1 내지 C18의 알킬기 혹은 C6 이상의 방향족 그룹으로 치환된 실릴기, C5 이상의 헤테로방향족 그룹으로 치환된 실릴기에서 선택된다.

로 치환된 실릴기에서 선택되고, 적어도 하나는 실릴기인 것이 특징이다.

[0045] 예를 들어, 상기 화학식2의 물질은 하기 화학식4에 표시된 다수의 물질 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0046] 화학식4



[0051]

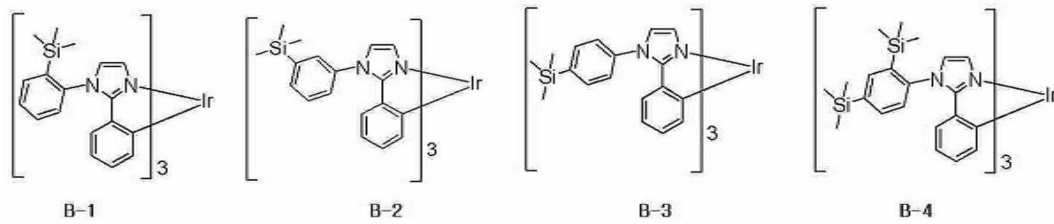
[0052] 상기 화학식4에서, d는 0~3의 정수이고, e는 0~4의 정수이고, f는 1~5의 정수이다. Rd 각각은 독립적으로 수소, D, F, Cl, Br의 할로젠, 시아노기, C1 내지 C18의 알킬기, C1 내지 C18의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C5 이상의 치환 또는 비치환된 헤테로방향족 그룹, C1 내지 C18의 아민기, C6 이상의 방향족 그룹이 치환된 아민기, C5 이상의 헤테로방향족 그룹이 치환된 아민기, C1 내지 C18의 알킬기 혹은 C6 이상의 방향족 그룹으로 치환된 실릴기, C5 이상의 헤테로방향족 그룹으로 치환된 실릴기에서 선택되고, Re 각각은 독립적으로 수소, D, F, Cl, Br의 할로젠, 시아노기, C1 내지 C18의 알킬기, C1 내지 C18의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C5 이상의 치환 또는 비치환된 헤테로방향족 그룹, C1 내지 C18의 아민기, C6

이상의 방향족 그룹이 치환된 아민기, C5 이상의 헤테로방향족 그룹이 치환된 아민기, C1 내지 C18의 알킬기 혹은 C6 이상의 방향족 그룹으로 치환된 실릴기, C5 이상의 헤테로방향족 그룹으로 치환된 실릴기에서 선택되며, Rf 각각은 독립적으로, 수소, D, F, Cl, Br의 할로젠, 시아노기, C1 내지 C18의 알킬기, C1 내지 C18의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C5 이상의 치환 또는 비치환된 헤테로방향족 그룹, C1 내지 C18의 아민기, C6 이상의 방향족 그룹이 치환된 아민기, C5 이상의 헤테로방향족 그룹이 치환된 아민기, C1 내지 C18의 알킬기 혹은 C6 이상의 방향족 그룹으로 치환된 실릴기, C5 이상의 헤테로방향족 그룹으로 치환된 실릴기에서 선택된다. 또한, Rf 중 적어도 하나는 실릴기에서 선택된다.

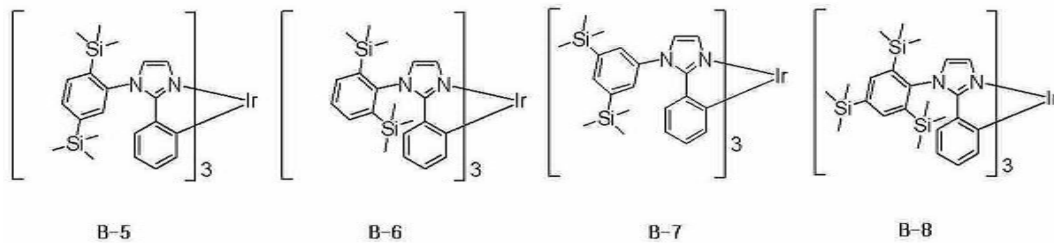
[0053] 보다 구체적으로, 상기 화학식2의 물질은 하기 화학식5에 표시된 다수의 물질 중 어느 하나이다.

[0054] 화학식5

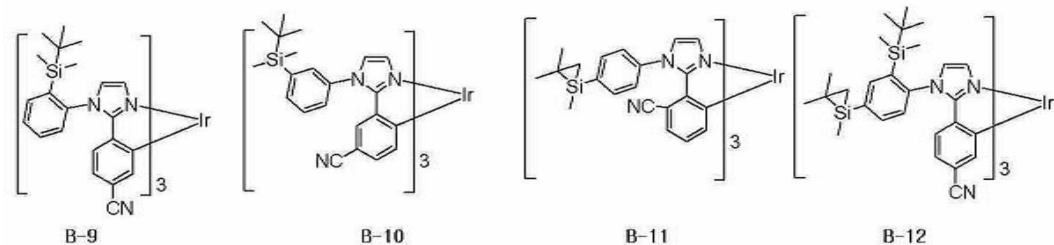
[0055]



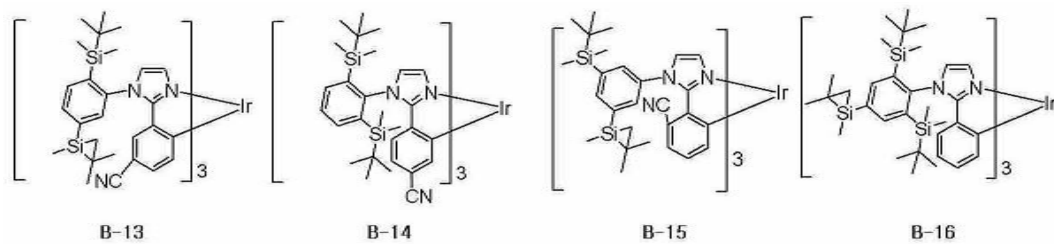
[0056]



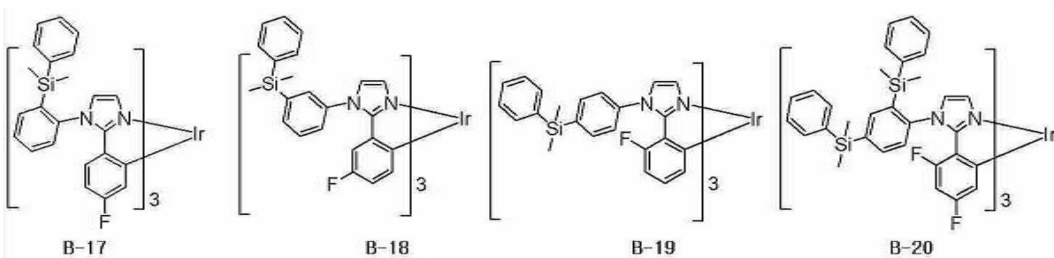
[0057]

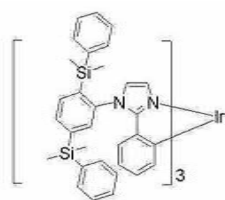


[0058]

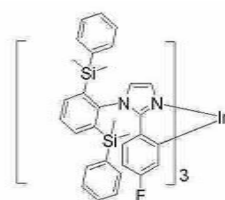


[0059]

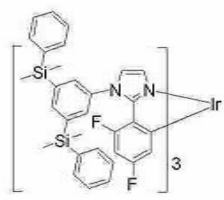




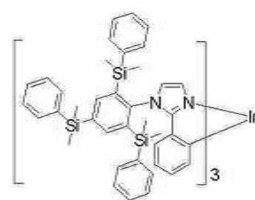
B-21



B-22

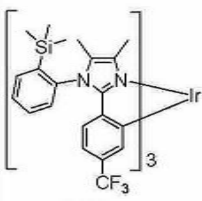


B-23

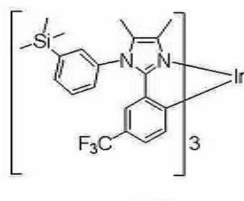


B-24

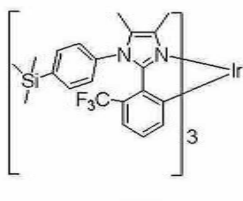
[0060]



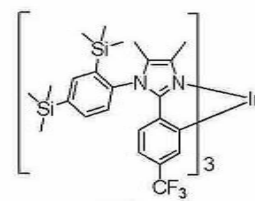
B-25



B-26

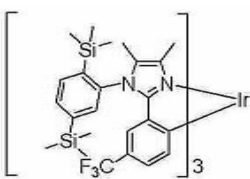


B-27

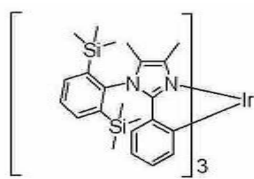


B-28

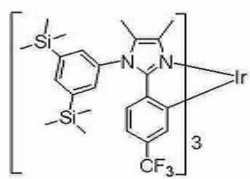
[0061]



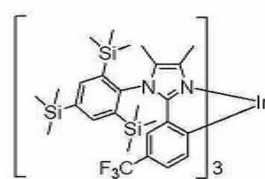
B-29



B-30

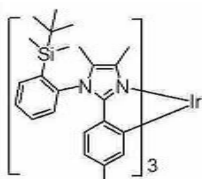


B-31

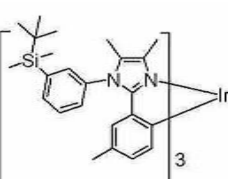


B-32

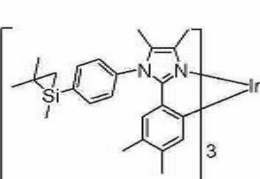
[0062]



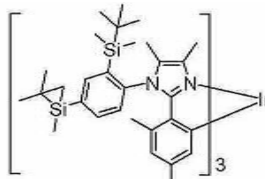
B-33



B-34

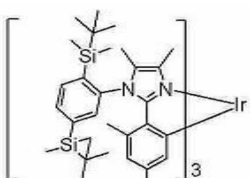


B-35

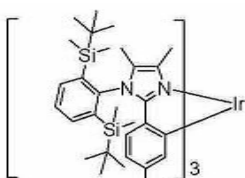


B-36

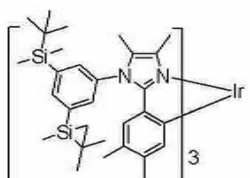
[0063]



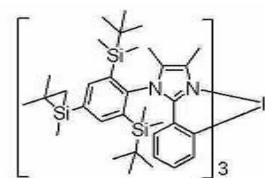
B-37



B-38

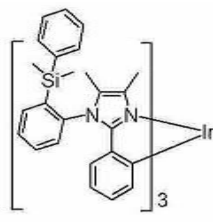


B-39

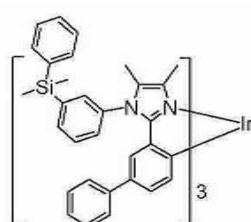


B-40

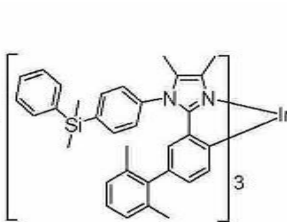
[0064]



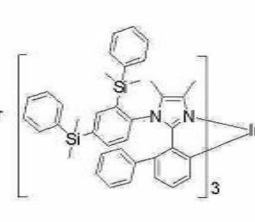
B-41



B-42

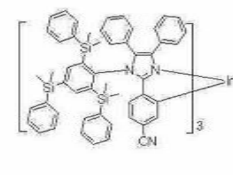
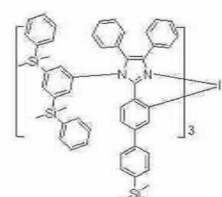
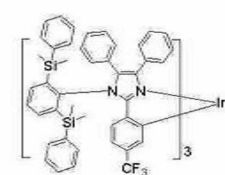
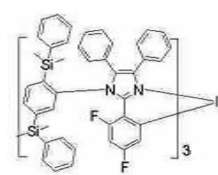
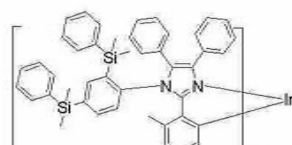
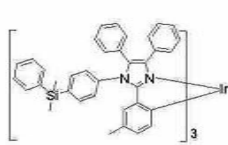
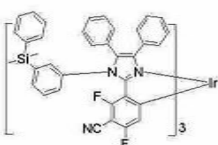
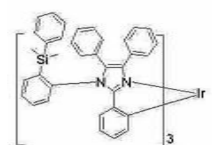
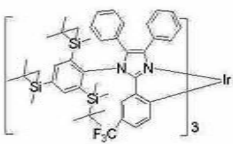
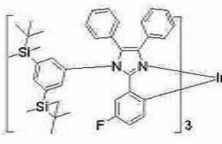
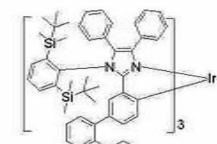
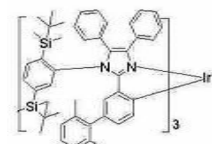
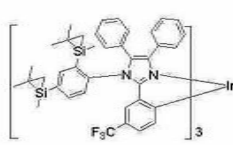
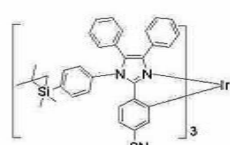
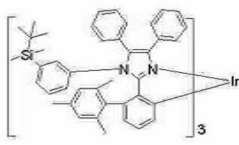
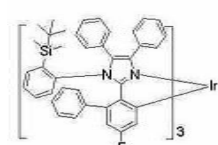
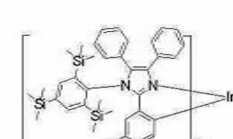
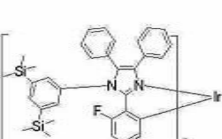
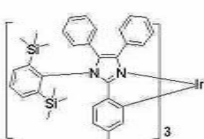
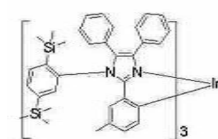
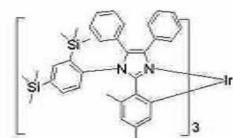
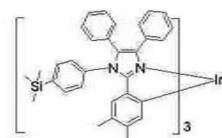
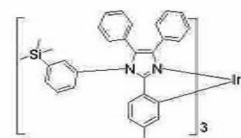
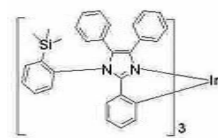
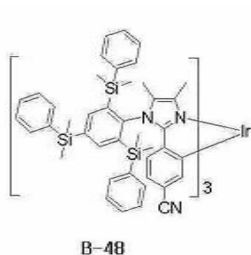
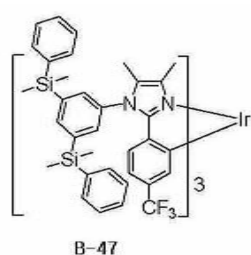
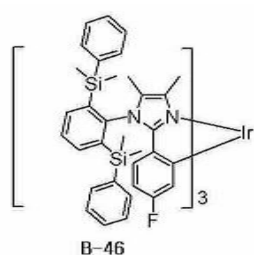
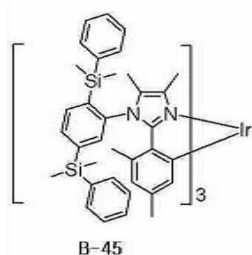


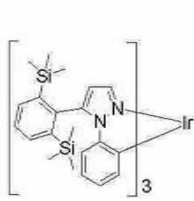
B-43



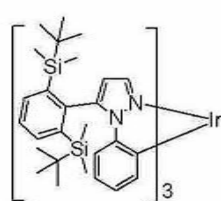
B-44

[0065]

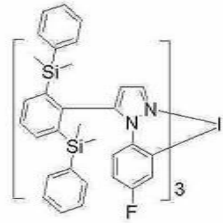




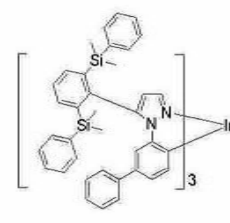
B-73



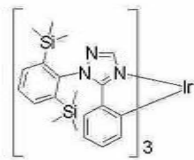
B-74



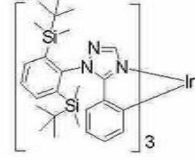
B-75



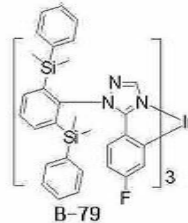
B-76



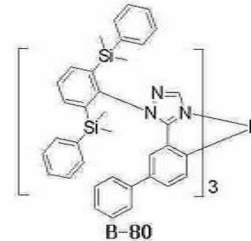
B-77



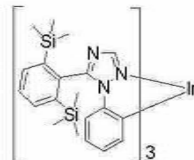
B-78



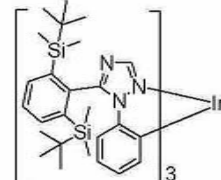
B-79



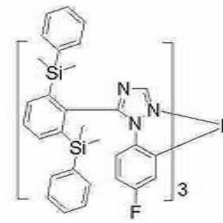
B-80



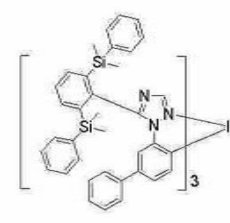
B-81



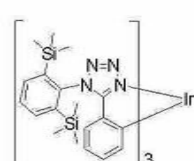
B-82



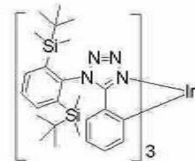
B-83



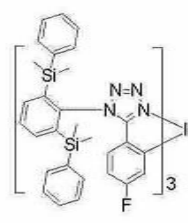
B-84



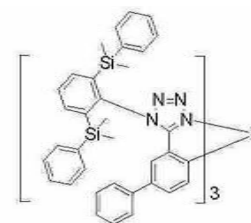
B-85



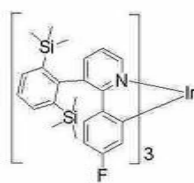
B-86



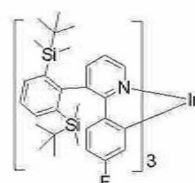
B-87



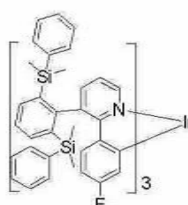
B-88



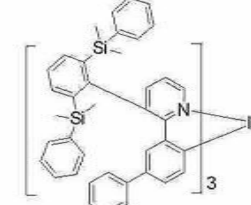
B-89



B-90



B-91



B-92

상기 화학식2에 표시된 청색 인광 화합물은 이후 기술되는 바와 같이 종래 청색 인광 화합물에 비해 전력/전류 효율과 색감에서 우수한 특성을 갖는다.

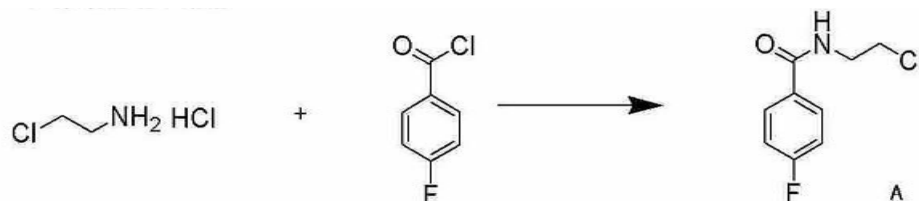
이하에서는, 본 발명에 따른 청색 인광 화합물의 합성예를 설명한다. 화학식 B-17과 B-22에 표시된 청색 인광 화합물은 상기 화학식2에서 헤테로 방향족 그룹 A가 X1이 질소인 이미다졸(imidazole)이고, X1에 실릴기가 치환된 페닐기가 도입되는 구조를 갖는다.

1. 제 1 합성예

[0081] 상기 화학식5에서 B-17로 표시된 청색 인광 화합물은 아래와 같이 합성된다.

[0082] (1) 화합물A의 합성

[0083] 반응식1

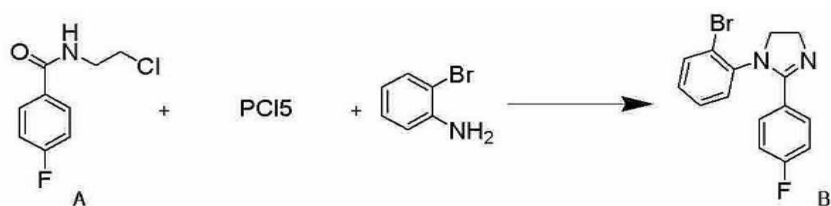


[0084]

[0085] 250 ml 둥근바닥 플라스크에 10% 수용액 sodium hydroxide (6.71g, 167.75mmol)을 넣고, 0℃에서 교반시킨다. 이후, 2-chloroethanamine hydrochloride (8.85g, 76.30mmol)을 넣고 모두 용해될 때까지 교반시킨 후, 4-fluorobenzoyl chloride (14.82g, 93.47mmol)을 넣고 0℃에서 1시간 교반한 후, 상온으로 올려 1시간 더 교반시킨다. 물을 넣어 반응을 종료하고 여과(filter) 한 후, 잔류물은 methylene chloride와 hexane을 이용하여 재침전을 실시하여 화합물 A (14.81g, 73.45mmol)을 얻었다.

[0086] (2) 화합물B의 합성

[0087] 반응식2

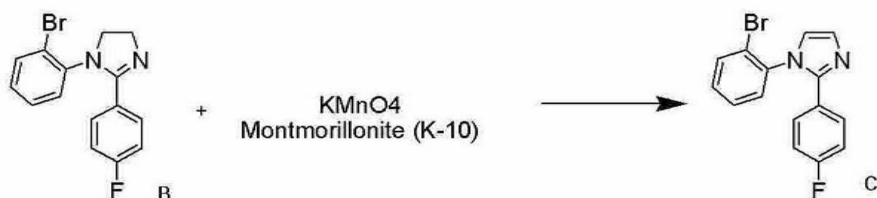


[0088]

[0089] 250 ml 둥근바닥 플라스크에 A (10.00g, 49.60mmol)을 넣고, xylene (110ml)에 녹인 후, pentachlorophosphine (15.49g, 74.38mmol)을 넣고, 2시간 동안 환류시킨다. 상온으로 온도를 낮춘 후, 2-bromobenzaniline (9.39g, 54.59mmol)을 넣고 20시간 동안 환류시킨다. 반응이 종료되면 toluene을 이용하여 침전물을 여과하고, methylene chloride에 녹인 후, ammonium chloride 수용액을 이용하여 중화시킨다. 추출하고, 용액을 농축시켜 ethylacetate와 hexane을 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 화합물 B (9.72g, 30.45mmol)를 얻었다.

[0090] (3) 화합물C의 합성

[0091] 반응식3

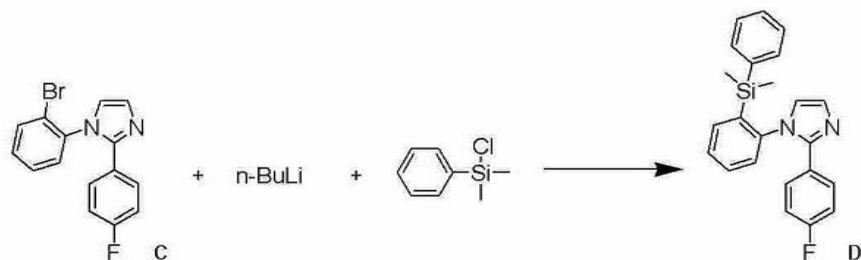


[0092]

[0093] 500 ml 둥근바닥 플라스크에 화합물 B (9.72g, 30.45mmol)를 acetonitrile (300ml)에 녹이고, 상온에서 potassium permanganate (12.38g, 78.33mmol)과 K-10 (24.76g)의 혼합물을 천천히 넣어준다. 상온에서 3시간 교반시킨 후, ethanol을 넣어 반응을 종료한다. Celite에 ethyl acetate를 이용하여 filter를 실시하고, 용액을 농축시켜 ethyl acetate와 hexane을 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 실시하여, 화합물 C (3.90g, 12.30mmol)를 얻었다.

[0094] (4) 화합물D의 합성

[0095] 반응식4

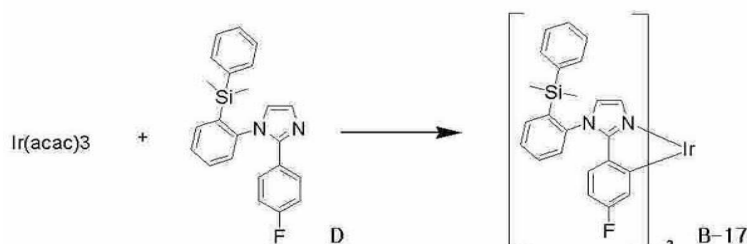


[0096]

[0097] 250 mL 둥근바닥 플라스크에 화합물 C (3.90g, 12.30mmol)를 tetrahydrofuran (80ml)에 녹인 후, -78°C 로 냉각시킨다. 2.5 M butyl lithium(5.30ml, 13.28mmol)을 천천히 넣어주고, 1시간 동안 교반시킨다. 이후, chlorodimethyl(phenyl)silane (2.28g, 13.36mmol)을 넣고, 1시간 동안 교반 후, 상온에서 3시간 유지한다. 물을 넣어 반응을 종료하고, ethyl acetate를 이용하여 추출한 후, 용액을 농축시켜 ethyl acetate와 hexane을 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 화합물 D (2.50g, 6.71mmol)를 얻었다

[0098] (5) 청색 인광 화합물 B-17의 합성

[0099] 반응식5



[0100]

[0101] 50mL 둥근바닥 플라스크에 화합물 D (2.50g, 6.71mmol), Iridium(III) acetylacetonate (0.65g, 1.34mmol)을 넣고, 반응 혼합물을 30분간 진공 건조시킨 후 반응 플라스크에 질소 가스를 채워 주었다. (3번 반복) 반응 혼합물에 ethylene glycol (25ml)을 넣은 후 200°C 에서 48시간 반응 시키고, 실온으로 온도를 낮추어 준 후, methanol을 이용하여 여과하였다. 침전물을 methylene chloride에 녹인 후, hexane을 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 이후, methylene chloride와 methanol을 이용하여 침전, 감압여과하여 화합물 B-17을 합성하였다. (0.42 g, 0.32mmol)

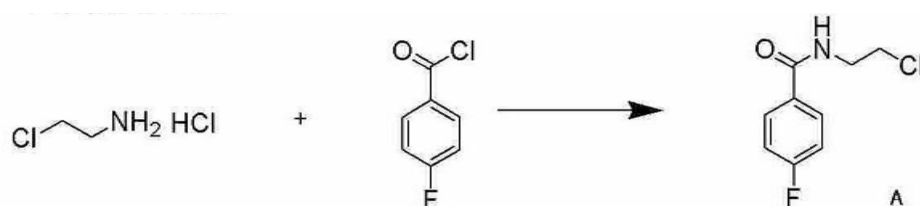
[0102] 청색 인광 화합물 B-17의 photoluminescence spectra를 보여주는 도 1a를 참조하면, 청색과장 위치인 464, 489nm에서 발광특성이 나타난다.

[0103] 1. 제 2 합성예

[0104] 상기 화학식5에서 B-22로 표시된 청색 인광 화합물은 아래와 같이 합성된다.

[0105] (1) 화합물A의 합성

[0106] 반응식6

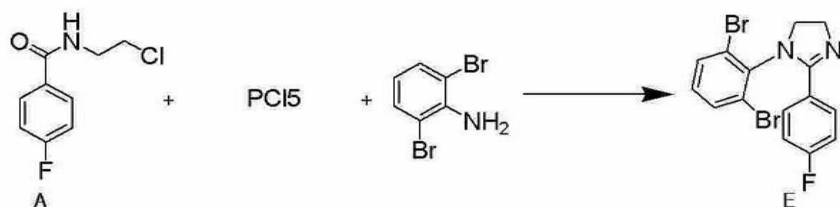


[0107]

[0108] 250 ml 둥근바닥 플라스크에 10% 수용액 sodium hydroxide (6.71g, 167.75mmol)을 넣고, 0℃에서 교반시킨다. 이후, 2-chloroethanamine hydrochloride (8.85g, 76.30mmol)을 넣고 모두 용해될 때까지 교반시킨 후, 4-fluorobenzoyl chloride (14.82g, 93.47mmol)을 넣고 0℃에서 1시간 교반한 후, 상온으로 올려 1시간 더 교반시킨다. 물을 넣어 반응을 종료하고 여과(filter) 한 후, 잔류물은 methylene chloride와 hexane을 이용하여 재침전을 실시하여 화합물 A (14.81g, 73.45mmol)을 얻었다.

[0109] (2) 화합물E의 합성

[0110] 반응식7

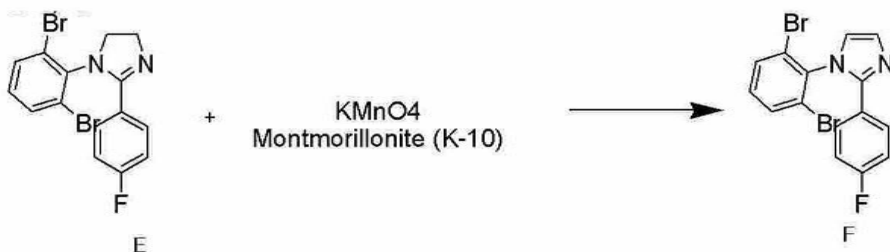


[0111]

[0112] 250 ml 둥근바닥 플라스크에 A (14.81g, 73.45mmol)를 넣고, xylene (110ml)에 녹인 후, pentachlorophosphine (PCl5, 15.49g, 74.38mmol)을 넣고, 2시간 동안 환류시킨다. 상온으로 온도를 낮춘 후, 2,4-dibromobenzaniline (13.69g, 54.55mmol)을 넣고, 20시간 동안 환류시킨다. 반응이 종료되면 toluene을 이용하여 침전물을 여과하고, methylene chloride에 녹인 후, ammonium chloride 수용액을 이용하여 중화시킨다. 추출 후 용액을 농축시켜 ethyl acetate와 hexane을 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 화합물 E (12.05g, 30.27mmol)를 얻었다.

[0113] (3) 화합물F의 합성

[0114] 반응식8

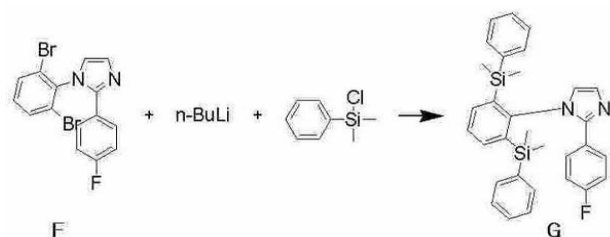


[0115]

[0116] 500 ml 둥근바닥 플라스크에 화합물 E (10.00g, 25.12mmol)를 acetonitrile (300ml)에 녹이고, 상온에서 potassium permanganate (11.91g, 75.36mmol)과 K-10 (23.81g)의 혼합물을 천천히 넣어준다. 상온에서 3시간 교반시킨 후, ethanol을 넣어 반응을 종료한다. Celite에 ethyl acetate를 이용하여 여과하고, 용액을 농축시켜 ethyl acetate와 hexane을 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 실시하여, 화합물 F (4.50g, 11.36mmol)을 얻었다.

[0117] (4) 화합물G의 합성

[0118] 반응식9

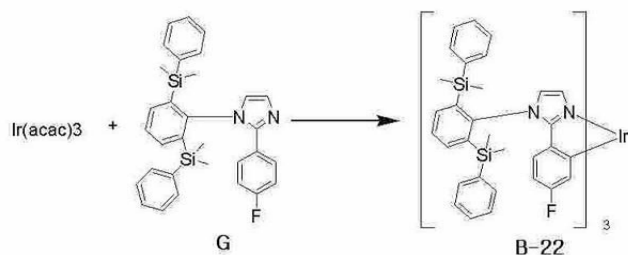


[0119]

[0120] 250 mL 둥근바닥 플라스크에 화합물 F (4.50g, 11.36mmol)를 tetrahydrofuran (80ml)에 녹인 후, -78°C 로 냉각시킨다. 2.5 M butyl lithium(9.52ml, 23.86mmol)을 천천히 넣어주고, 1시간 동안 교반시킨다. 이후, chlorodimethyl(phenyl)silane (4.13g, 23.86mmol)을 넣고, 1시간 동안 교반 후, 상온에서 3시간 유지한다. 물을 넣어 반응을 종료하고, ethyl acetate를 이용하여 추출한 후 용액을 농축시켜 ethyl acetate와 hexane을 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 실시하여, 화합물 G (2.69g, 5.31mmol)를 얻었다.

[0121] (5) 청색 인광 화합물 B-22의 합성

[0122] 반응식10



[0123]

[0124] 50mL 둥근바닥 플라스크에 화합물 G (2.69g, 5.31mmol), Iridium(III) acetylacetonate (0.64g, 1.31mmol)을 넣고, 반응 혼합물을 30분간 진공 건조시킨 후 반응 플라스크에 질소 가스를 채워 주었다. (3번 반복) 반응 혼합물에 ethylene glycol (25ml)을 넣은 후, 200°C 에서 48시간 반응 시키고, 실온으로 온도를 낮추어 준 후, methanol을 이용하여 여과하였다. 침전물을 methylene chloride에 녹인 후, hexane을 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 이후, methylene chloride와 methanol을 이용하여 침전, 감압여과하여 화합물 B-22을 합성하였다. (0.31g, 0.18mmol)

[0125] 청색 인광 화합물 B-22의 photoluminescence spectra를 보여주는 도 1b를 참조하면, 청색파장 위치인 460, 486nm에서 발광특성이 나타난다.

[0126] 이하, 상기한 본 발명의 청색 인광 화합물을 이용하여 유기전계발광소자를 제작하는 실험예1 및 실험예2를 통해, 본 발명에 의한 청색 인광 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자의 성능을 비교 설명한다.

[0127] 실험예1

[0128] 기관 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 진공 챔버의 압력이 약 1×10^{-6} torr인 상태에서 상기 ITO 층 상에 HAT-CN (hexaazatriphenylene-hexacarbonitrile, 50 Å), NPB(550 Å), TAPC(di-(4-(N,N'-ditolyl-amino)-phenyl)cyclohexane, 100 Å), 호스트 mCP (9-(3-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-9H-carbazole, 300 Å)+ 도펀트 B-17(15%), TmPyPB(1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene, 400 Å), LiF(5 Å), Al(1000 Å)의 순서로 성막하였다.

[0129] $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 구동전압은 7.85V이고, 전류효율은 15.45cd/A, 전력효율은 6.18lm/W, 양자효율은 8.1%를 나타내었으며 이때 CIE $x = 0.181$, $y = 0.339$ 를 나타내었다.

[0130] 실험예2

[0131] 기관 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 진공 챔버의 압력이 약 1×10^{-6} torr인 상태에서 상기 ITO 층 상에 HAT-CN (50 Å), NPB(550 Å), TAPC(100 Å), 호스트 mCP (300 Å)+ 도펀트 B-22(15%), TmPyPB(400 Å), LiF(5 Å), Al(1000 Å)의 순서로 성막하였다.

[0132] 10 mA/cm^2 에서 구동전압은 7.75V이고, 전류효율은 17.60cd/A, 전력효율은 7.13lm/W, 양자효율은 9.3%를 나타내었으며 이때 CIE x = 0.169, y = 0.328를 나타내었다.

[0133] 비교예1

[0134] 기관 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 진공 챔버의 압력이 약 1×10^{-6} torr인 상태에서 상기 ITO 층 상에 HAT-CN (50 Å), NPB(550 Å), TAPC(100 Å), 호스트 mCP (300 Å)+ 하기 화학식6-1에 표시된 도펀트(15%), TmPyPB(400 Å), LiF(5 Å), Al(1000 Å)의 순서로 성막하였다.

[0135] 10 mA/cm^2 에서 구동전압은 7.86V이고, 전류효율은 12.75cd/A, 전력효율은 5.10lm/W, 양자효율은 6.7%를 나타내었으며 이때 CIE x = 0.196, y = 0.333를 나타내었다.

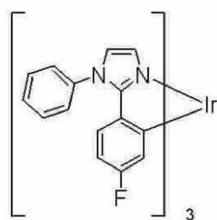
[0136] 비교예2

[0137] 기관 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 진공 챔버의 압력이 약 1×10^{-6} torr인 상태에서 상기 ITO 층 상에 HAT-CN (50 Å), NPB(550 Å), TAPC(100 Å), 호스트 mCP (300 Å)+ 하기 화학식6-2에 표시된 도펀트(15%), TmPyPB(400 Å), LiF(5 Å), Al(1000 Å)의 순서로 성막하였다.

[0138] 10 mA/cm^2 에서 구동전압은 7.93V이고, 전류효율은 15.38cd/A, 전력효율은 6.09lm/W, 양자효율은 7.2%를 나타내었으며 이때 CIE x = 0.182, y = 0.395를 나타내었다.

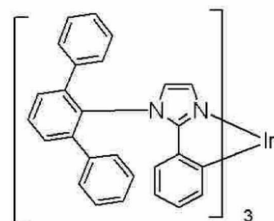
[0139] 여기서, HAT-CN, TAPC, mCP, TmPyPB는 하기 화학식6-3 내지 6-6으로 각각 표시된다.

[0140] 화학식6-1



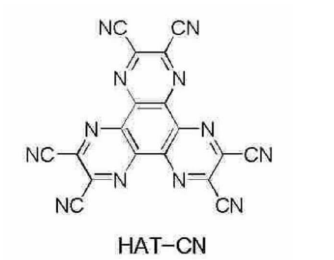
[0141]

[0142] 화학식6-2



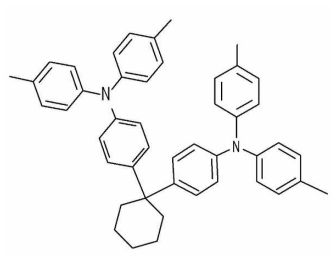
[0143]

[0144] 화학식6-3



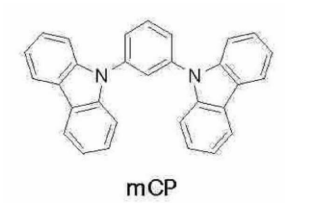
[0145]

[0146] 화학식6-4



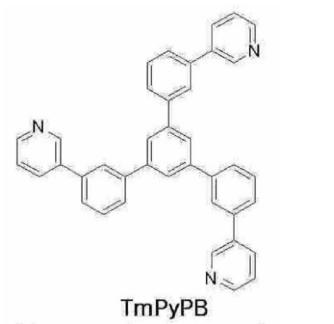
[0147]

[0148] 화학식6-5



[0149]

[0150] 화학식6-6



[0151]

[0152] 상술한 실험예1 및 2와 비교예1 및 2의 실험결과를 아래 표1에 나타내었다.

표 1

[0153]

	전압 [V]	전류 [10mA/cm ²]	전류효율 [cd/A]	전력효율 [lm/W]	양자효율 [%]	CIE(x)	CIE(y)
실험예1	7.85	10	15.45	6.18	8.1	0.181	0.339
실험예2	7.75	10	17.60	7.13	9.3	0.169	0.328
비교예1	7.86	10	12.75	5.10	6.7	0.195	0.333
비교예2	7.93	10	15.38	6.09	7.2	0.182	0.395

[0154] 표1에서 보여지는 바와 같이, 실험예1 및 2와 비교예1은 유사한 색감(CIE(y))을 가지나 실험예1 및 2는 비교예1에 비해 전류효율 및 전력효율에서 우수한 특성을 갖는다. 즉, 실험예1 및 2는 비교예1에 비해 20~40% 정도 향

상된 전력효율을 갖는다.

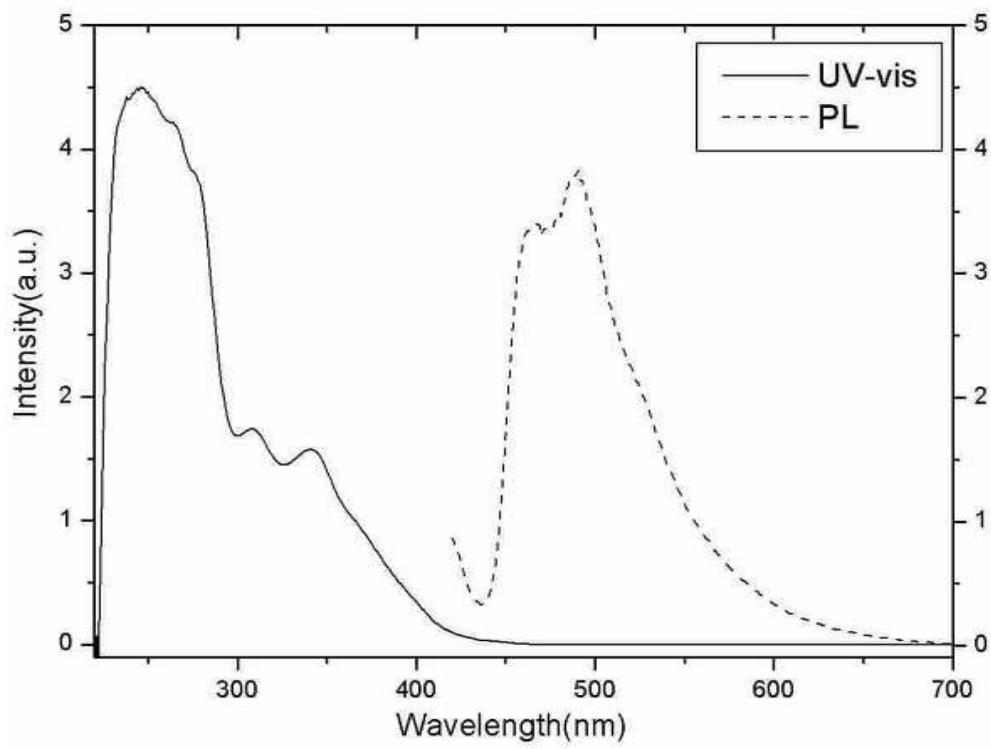
- [0155] 한편, 실험예1 및 2는 비교예2에 비해 향상된 전류 효율 및 전력 효율을 가지면서 전혀 다른 색감을 갖게 된다. 즉, 실험예1 및 2의 청색 인광 물질은 비교예2의 물질과는 다른 발광 특성을 갖는다.
- [0156] 상기한 청색 인광 화합물을 포함하여 이루어지는 유기전계발광소자에 대한 일 실시예를 도 2에 도시하였다.
- [0157] 도시한 바와 같이, 유기전계발광소자는 서로 마주보는 제 1 및 제 2 기관(미도시)과, 상기 제 1 및 제 2 기관(미도시) 사이에 형성되어 있는 유기발광다이오드(130)를 포함한다.
- [0158] 상기 유기발광다이오드(130)는 양극 역할을 하는 제 1 전극(132), 음극 역할을 하는 제 2 전극(138) 및 상기 제 1 및 제 2 전극(132, 138) 사이에 형성되는 유기발광층으로 이루어진다.
- [0159] 상기 제 1 전극(132)은 일함수 값이 비교적 높은 물질, 예를 들어, 인듐-틴-옥사이드(ITO)로 이루어지며, 상기 제 2 전극(138)은 일함수 값이 비교적 낮은 물질, 예를 들어, 알루미늄(Al) 또는 알루미늄 합금으로 이루어진다.
- [0160] 상기 유기발광층은 발광효율을 극대화하기 위해, 다중층 구조 즉, 제 1 전극(132)으로부터 순차적으로 정공주입층(hole injection layer; HTL) (133), 정공수송층(hole transporting layer; HIL) (134), 발광물질층(emitting material layer; EML) (135), 전자수송층(electron transporting layer, ETL)(136) 및 전자주입층(electron injection layer, EIL)(137)으로 이루어질 수 있다.
- [0161] 여기서, 상기 유기발광층은 상기 화학식2로 표시된 청색 인광 화합물을 포함하여 형성된다. 즉, 호스트 물질에 상기 청색 인광 화합물이 0.1~50%, 바람직하게는 1~20% 도핑하여 유기발광층을 구성한다. 전술한 바와 같이, 이러한 청색 인광 화합물은 전력 효율과 색감에서 모두 우수한 특성을 갖는다. 따라서, 본 발명의 청색 인광 화합물을 발광소자에 적용할 경우 소자의 발광 효율을 높일 수 있다. 따라서, 이러한 청색 인광 화합물을 이용하는 유기전계발광소자는 고품질의 영상을 제공할 수 있는 고 효율 장점을 갖는다.
- [0162] 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

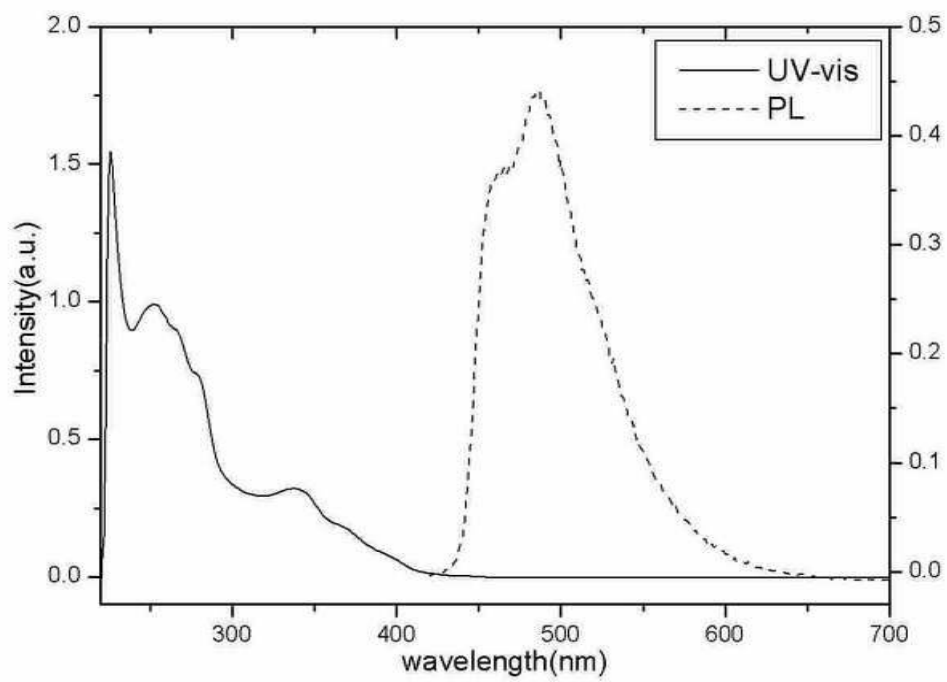
- [0163]
- | | |
|-------------|------------|
| 132: 제 1 전극 | 133: 정공주입층 |
| 134: 정공수송층 | 135: 발광물질층 |
| 136: 전자수송층 | 136: 전자주입층 |
| 138: 제 2 전극 | |

도면

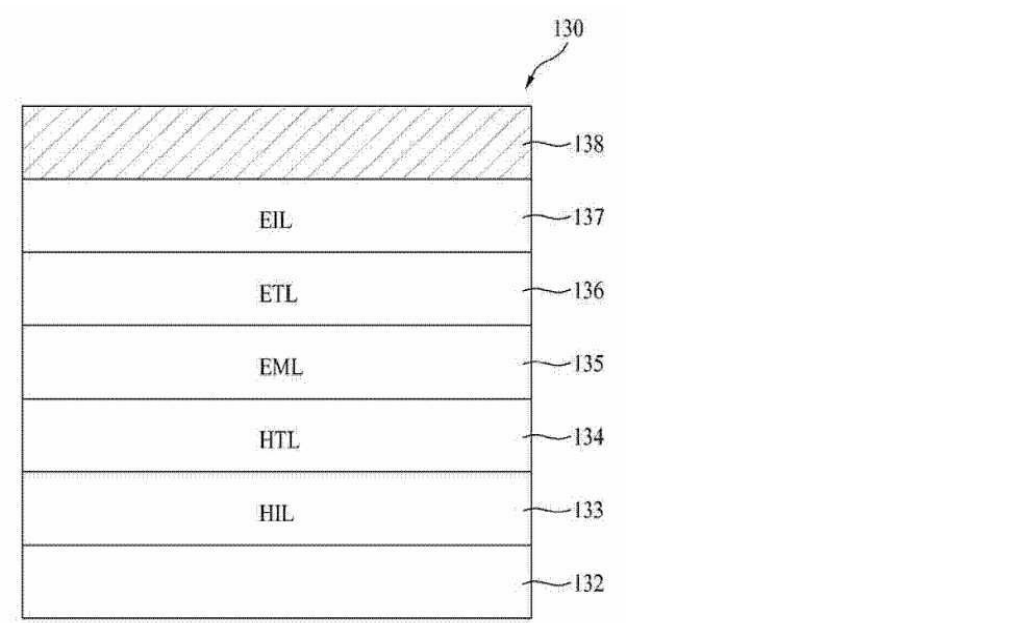
도면1a



도면1b



도면2



专利名称(译)	蓝色磷光化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101984188B1	公开(公告)日	2019-05-31
申请号	KR1020120036673	申请日	2012-04-09
[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	이승재 김도한 정소미 윤대위 신인애 허혜령		
发明人	이승재 김도한 정소미 윤대위 신인애 허혜령		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	A61K31/417 C07D235/04 G02F2001/133614 H01L51/0062		
审查员(译)	周二集群		
其他公开文献	KR1020130114377A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：蓝色磷化合物具有出色的功率效率和出色的性能，并提高了有机电致发光器件的发光效率。 组成：蓝色磷化合物用化学式1表示。在化学式1中，X1，X2和X3为N或C；A为包括X 1 -X 2 -N且由5-6个元素形成的杂芳族基团；B是包括X 3 -C的杂芳族基团，由5-6个元素形成；X4-L1-X5是双齿配体；X4和X5是碳，氮原子或氧原子；L1是形成双齿的原子团；n是1-3的整数；a是1-4的整数；b是0-4的整数。

