

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0004780 (43) 공개일자 2013년01월14일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>C07D 403/10</i> (2006.01) <i>C07D 209/82</i> (2006.01) <i>H01L 51/50</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0066047 (22) 출원일자 2011년07월04일 심사청구일자 없음	(71) 출원인 엘지디스플레이 주식회사 서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동) (72) 발명자 송인범 서울특별시 강서구 강서로56나길 37, 주공3단지 아파트 307동 1507호 (등촌동) 김중근 서울특별시 영등포구 당산로 214, 삼성래미안4차 아파트 404동 2501호 (당산동5가) (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인로알

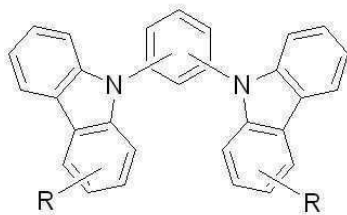
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **청색 인광 화합물 및 이를 사용한 유기전계발광소자**

(57) 요약

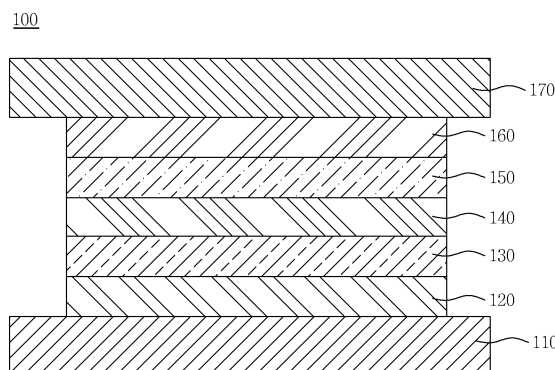
본 발명의 일 실시예에 따른 청색 인광 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, 상기 R은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 고리화합물, 헤테로 고리 화합물, 실란계 화합물 및 헤테로 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로 이루어질 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

빈종관

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

이승재

경기도 고양시 일산동구 강촌로 166, 9단지 901동 802호 (백석동, 백송마을)

김도한

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

조남성

경기도 고양시 일산동구 숲속마을로 68, 숲속마을 602동 1203호 (풍동)

배재한

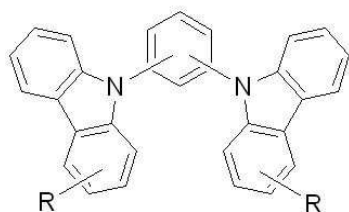
서울특별시 송파구 석촌호수로 169, 레이크펠리스 아파트 110동 2902호 (잠실동)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 청색 인광 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 R은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 고리화합물, 헤테로 고리 화합물, 실란계 화합물 및 헤테로 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로 이루어진 청색 인광 화합물.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 R은 카바졸, 알파-카볼린, 베타-카볼린, 감마-카볼린, 디벤조티오펜, 디벤조퓨란, 트리페닐실란, 디페닐포스핀옥사이드 및 이들의 치환체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 청색 인광 화합물.

청구항 3

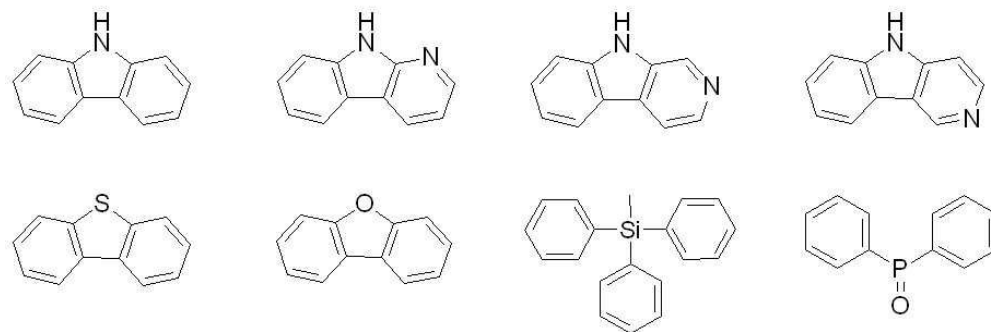
제2 항에 있어서,

상기 치환체는 탄소수 1 내지 6의 아릴, 탄소수 1 내지 6의 알킬, 탄소수 1 내지 6의 아케닐, 탄소수 1 내지 6의 알킬닐, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 알킬실릴, 페닐실릴, 할로젠 및 시아노로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 청색 인광 화합물.

청구항 4

제3 항에 있어서,

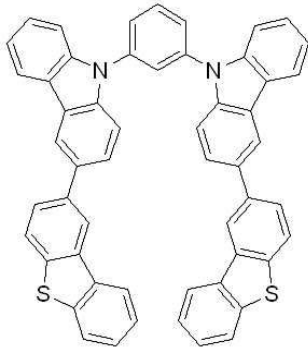
상기 R은 하기 화합물 중 어느 하나인 청색 인광 화합물.



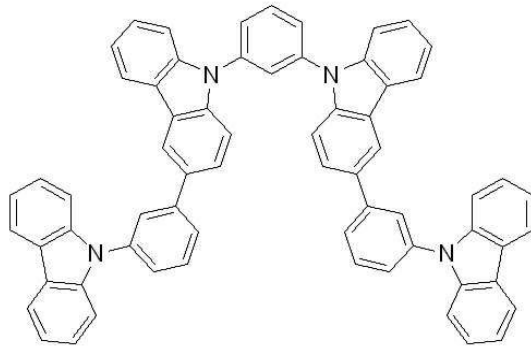
청구항 5

제1 항에 있어서,

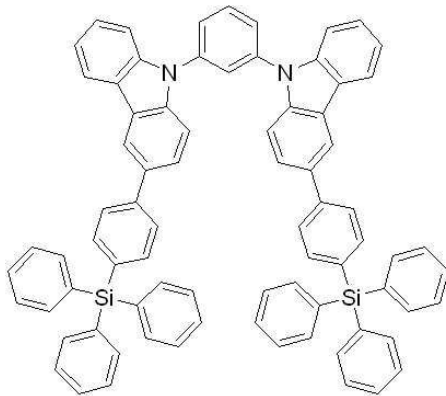
상기 청색 인광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나인 청색 인광 화합물.



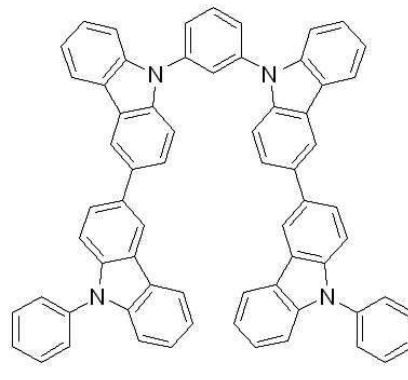
BPH-1



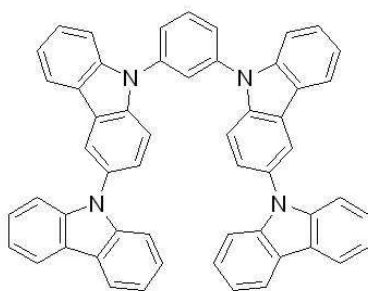
BPH-2



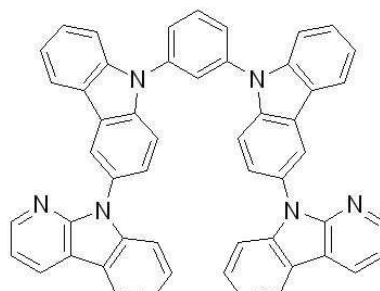
BPH-3



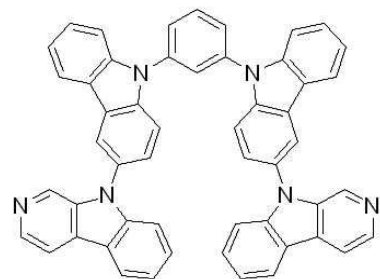
BPH-4



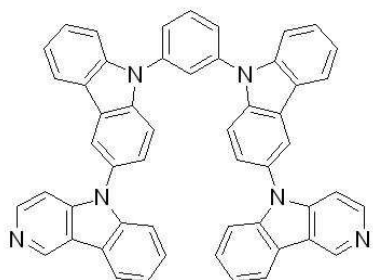
BPH-5



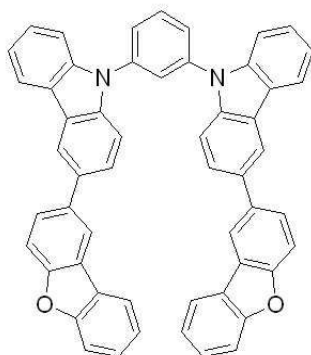
BPH-6



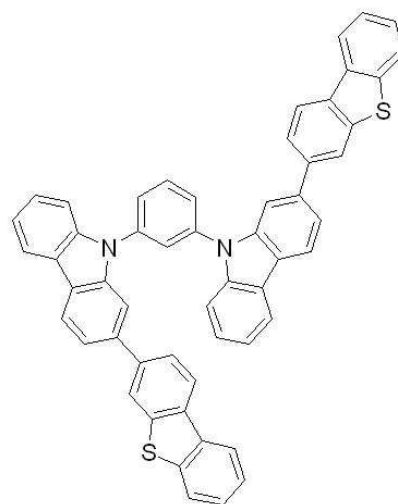
BPH-7



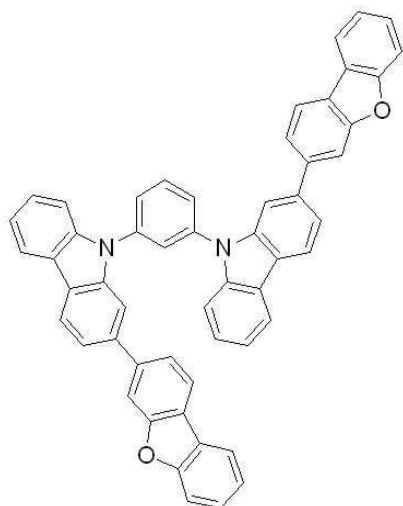
BPH-8



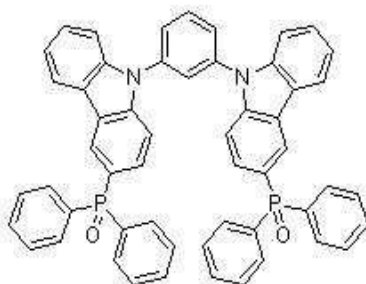
BPH-9



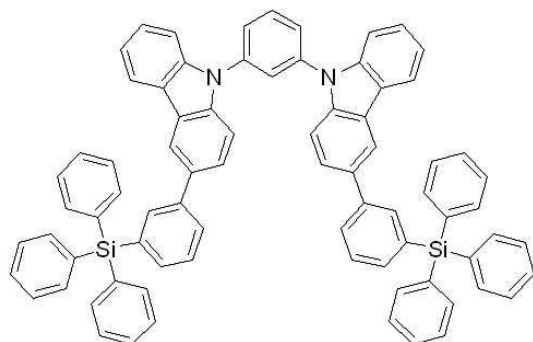
BPH-10



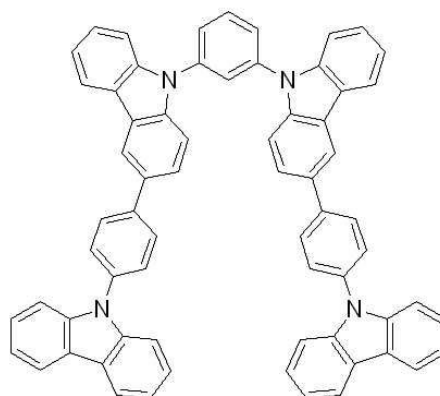
BPH-11



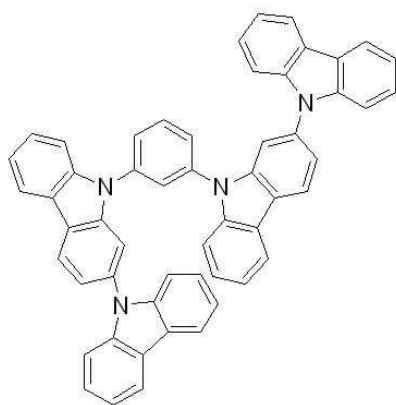
BPH-12



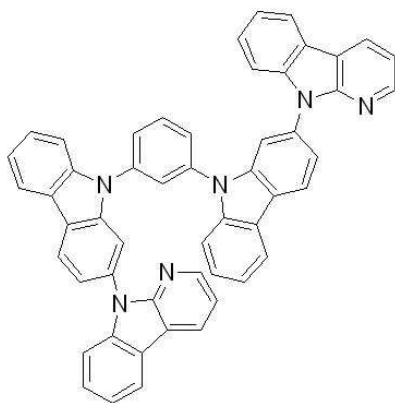
BPH-13



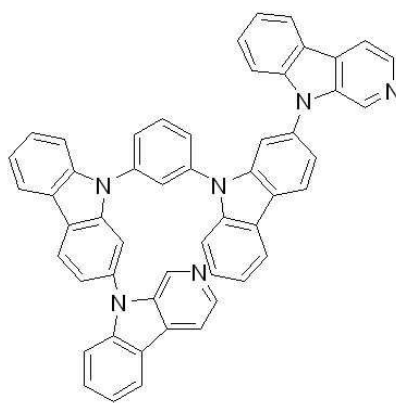
BPH-14



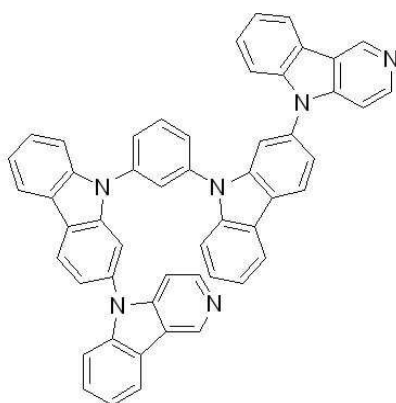
BPH-15



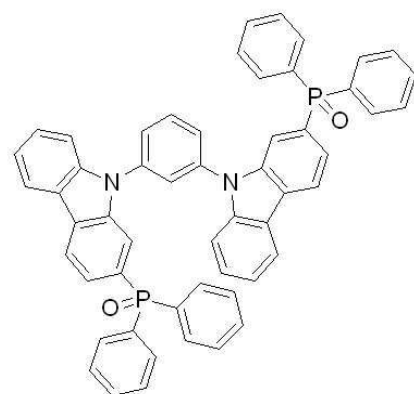
BPH-16



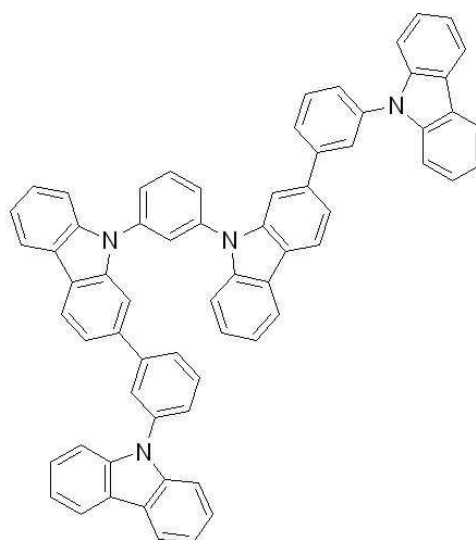
BPH-17



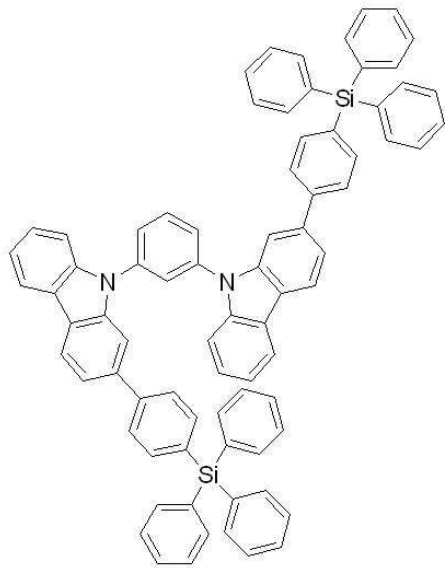
BPH-18



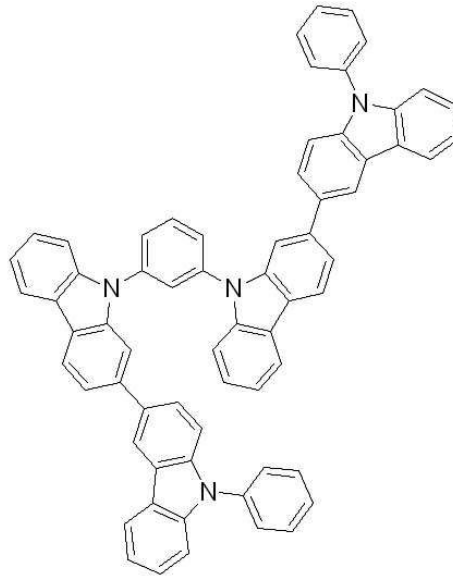
BPH-19



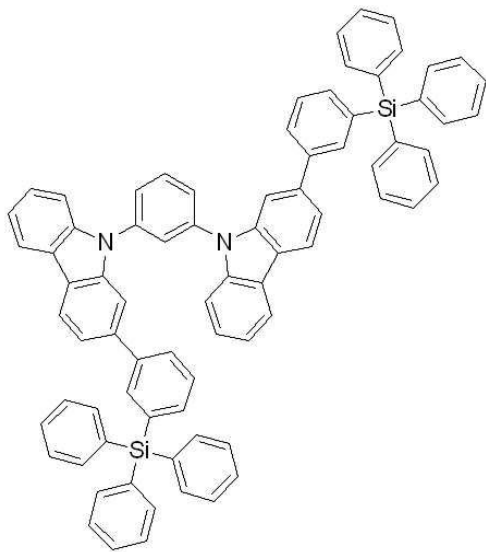
BPH-20



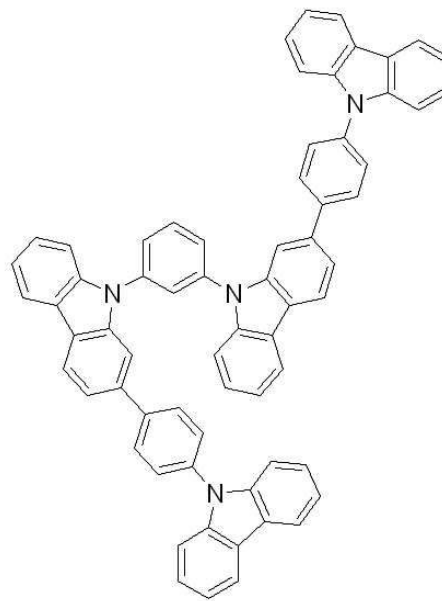
BPH-21



BPH-22



BPH-23

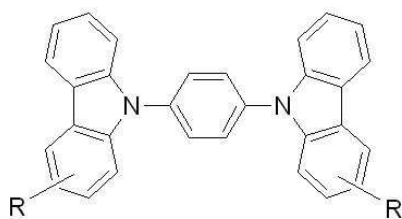


BPH-24

청구항 6

하기 화학식 2로 표시되는 청색 인광 화합물.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

상기 R은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 고리화합물, 헤테로 고리 화합물, 실란계 화합물 및 헤테로 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로 이루어진 청색 인광 화합물.

청구항 7

제6 항에 있어서,

상기 R은 카바졸, 알파-카볼린, 베타-카볼린, 감마-카볼린, 디벤조티오펜, 디벤조퓨란, 트리페닐실란, 디페닐포스핀옥사이드 및 이들의 치환체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 청색 인광 화합물.

청구항 8

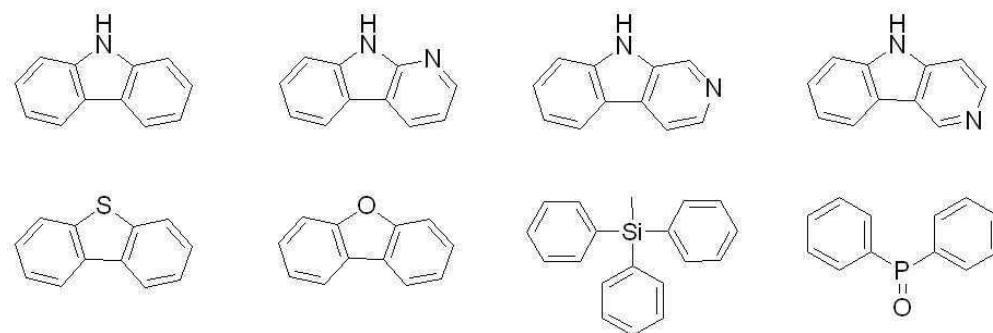
제7 항에 있어서,

상기 치환체는 탄소수 1 내지 6의 아릴, 탄소수 1 내지 6의 알킬, 탄소수 1 내지 6의 아케닐, 탄소수 1 내지 6의 알킬닐, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 알킬실릴, 페닐실릴, 할로겐 및 시아노로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 청색 인광 화합물.

청구항 9

제7 항에 있어서,

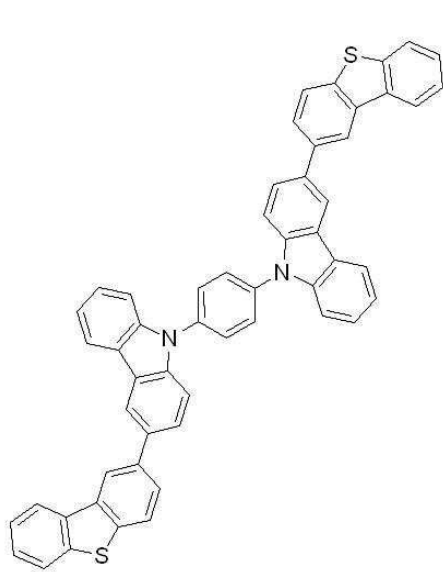
상기 R은 하기 화합물 중 어느 하나인 청색 인광 화합물.



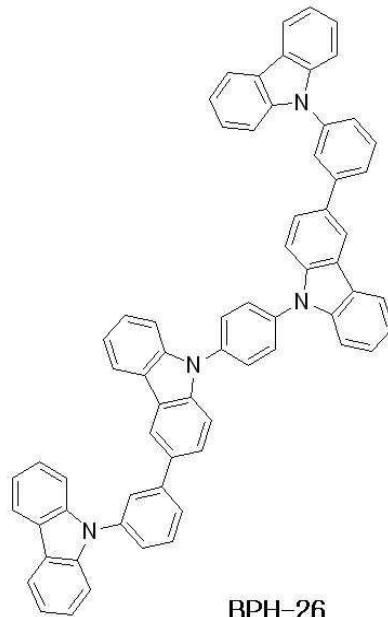
청구항 10

제6 항에 있어서,

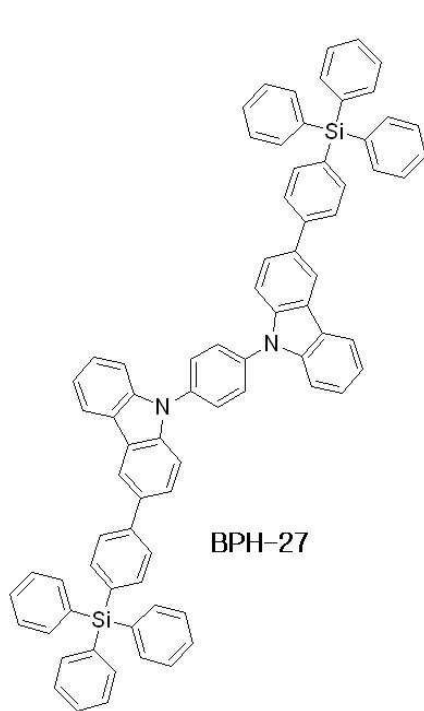
상기 화학식 2의 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나인 청색 인광 화합물.



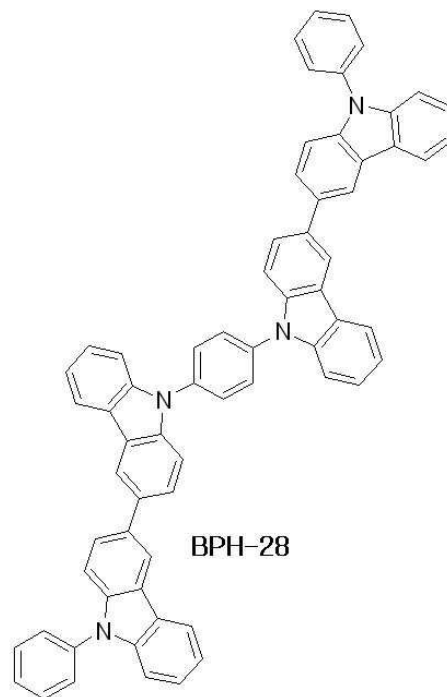
BPH-25



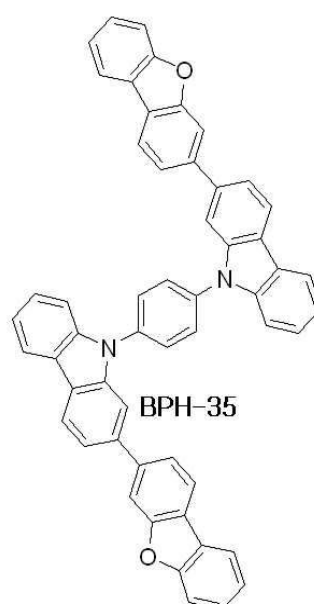
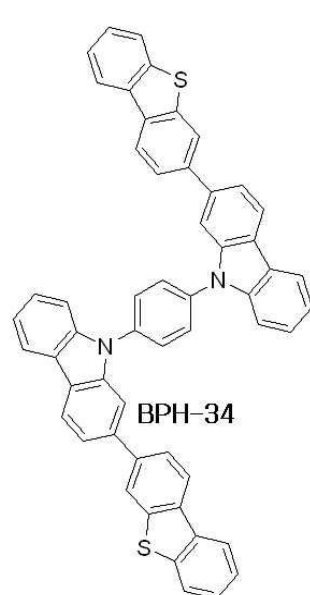
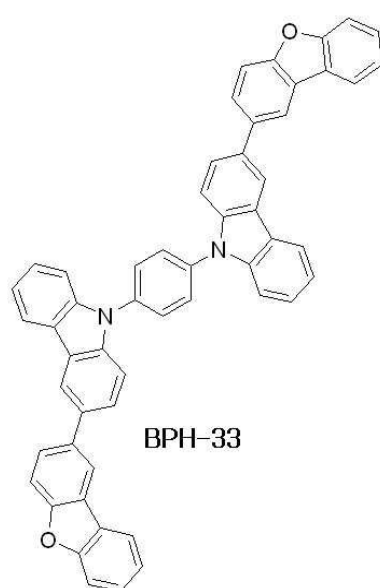
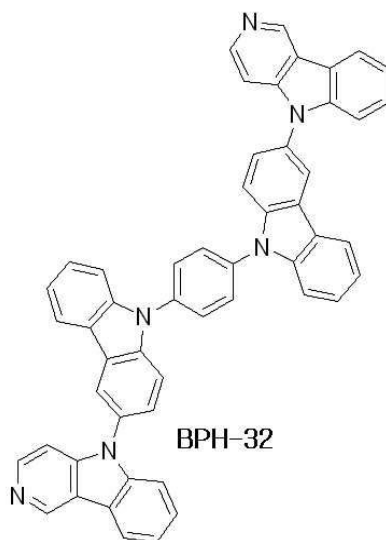
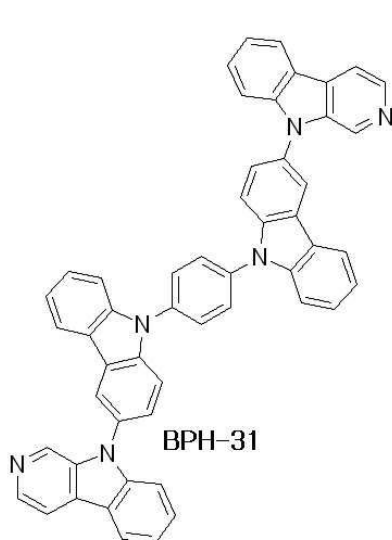
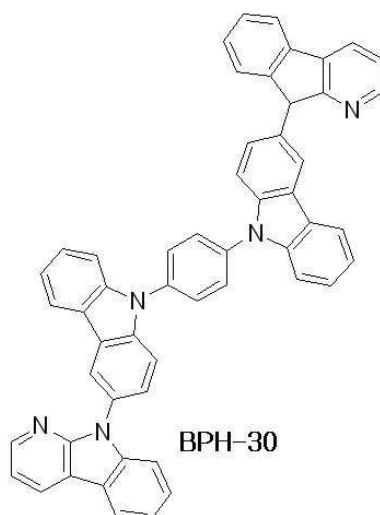
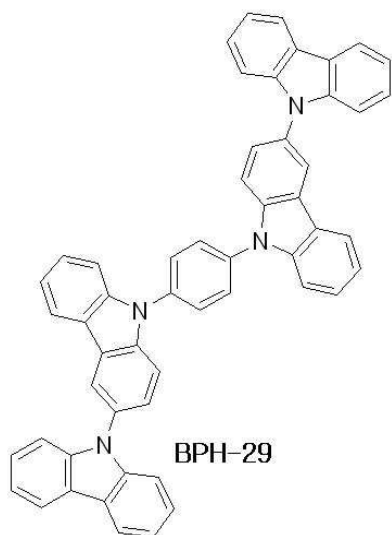
BPH-26

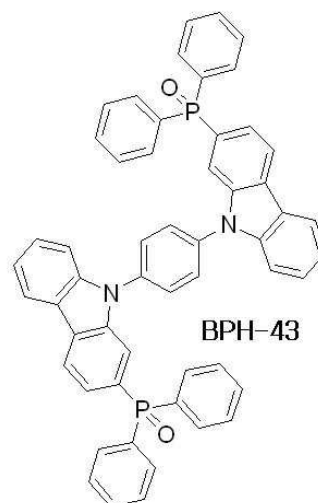
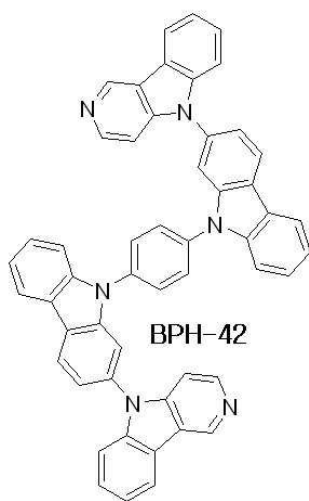
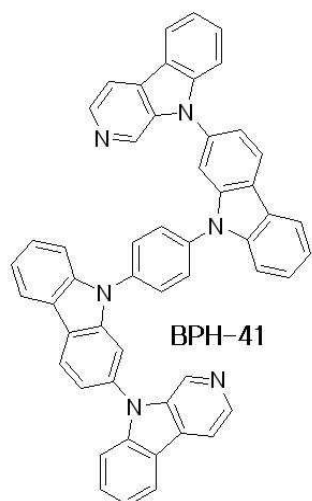
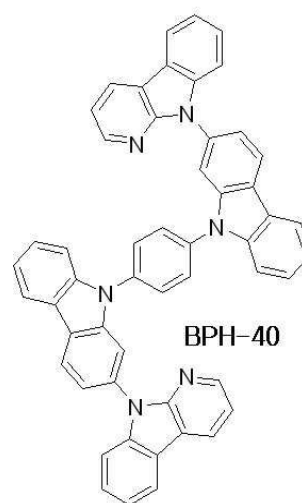
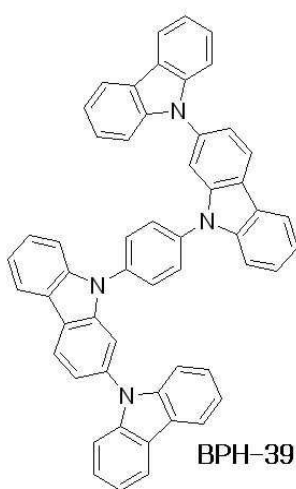
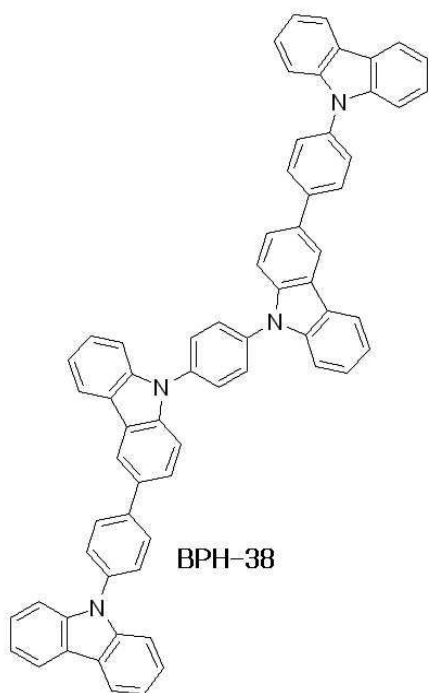
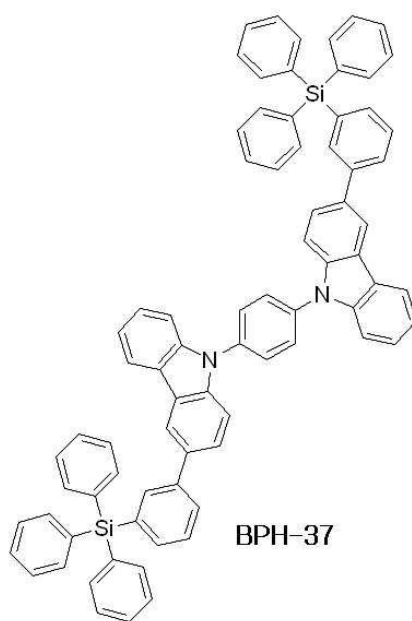
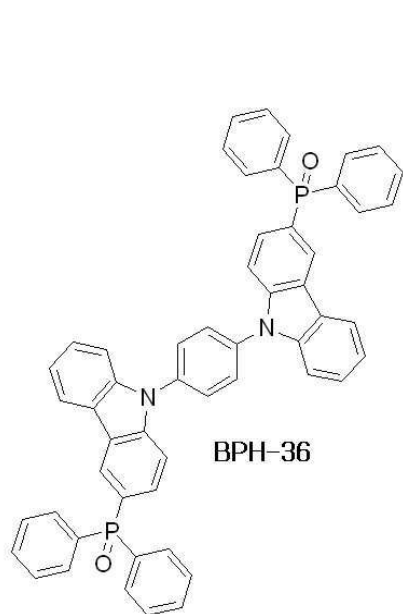


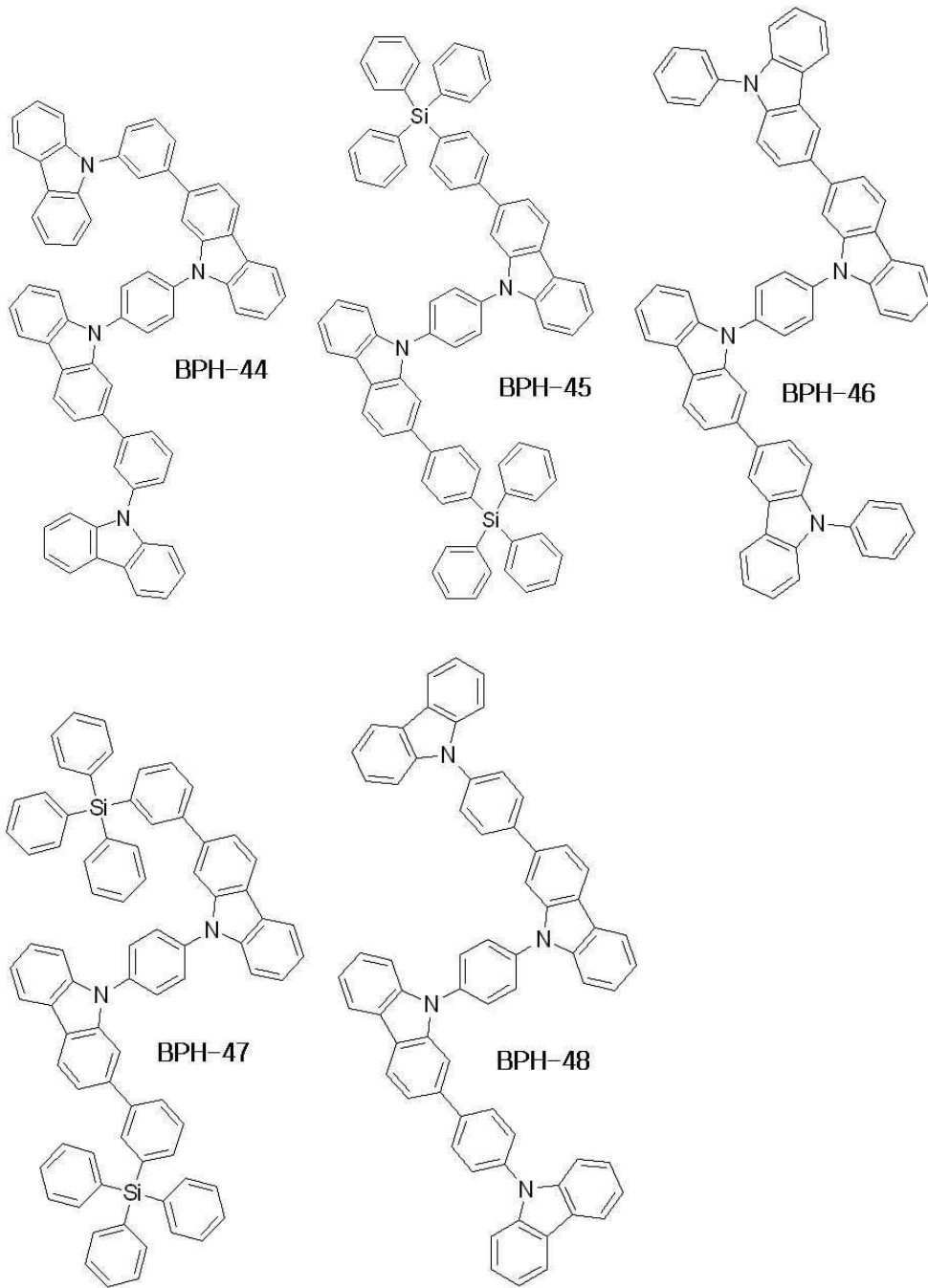
BPH-27



BPH-28







청구항 11

양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 음극이 순서대로 적층된 유기전계발광소자에 있어서,

상기 제1 항 내지 제10 항 중 어느 한 항의 화합물을 상기 발광층의 호스트로 사용하는 유기전계발광소자.

청구항 12

제11 항에 있어서,

상기 발광층은 청색을 발광하는 유기전계발광소자.

청구항 13

제11 항에 있어서,

상기 화합물은 삼중항 에너지가 2.6eV를 초과하는 유기전계발광소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 청색 인광 화합물 및 이를 사용한 유기전계발광소자에 관한 것으로, 보다 자세하게는, 삼중항 에너지가 높은 고효율 청색 인광 화합물을 유기전계발광소자의 발광층의 호스트로 사용하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 표시장치(FPD: Flat Panel Display)는 멀티미디어의 발달과 함께 그 중요성이 증대되고 있다. 이에 부응하여 액정표시장치(Liquid Crystal Display : LCD), 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel: PDP), 전계방출표시장치(Field Emission Display: FED), 유기전계발광소자(Organic Light Emitting Diode Device) 등과 같은 여러 가지의 디스플레이가 실용화되고 있다.

[0003] 이 중 유기전계발광소자는 플라스틱 같은 유연한 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널이나 무기전계발광 디스플레이에 비해 10V 이하의 낮은 전압에서 구동이 가능하고, 전력소모가 비교적 적으며 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 또한, 유기전계발광소자는 적색, 녹색 및 청색의 3가지 색을 나타낼 수 있어 풍부한 색을 표현하는 차세대 디스플레이 소자로 많은 사람들의 관심의 대상이 되고 있다.

[0004] 유기전계발광소자는 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 음극을 순차적으로 적층하여 형성할 수 있다. 발광 재료의 경우 양쪽 전극에서부터 주입된 전자와 정공의 재결합에 의해 여기자가 형성되며, 일중항 여기자의 경우 형광, 삼중항 여기자의 경우 인광에 관여하게 된다. 최근에는 형광에서 인광으로 발광 재료가 변경되는 추세에 있다. 이는 형광의 경우 발광층에서 형성되는 엑시톤 중에 약 25%의 단일항만이 빛을 만드는데 사용되고 75%의 삼중항은 대부분 열로 소실되는 반면, 인광 재료는 이를 모두 빛으로 전환시키는 발광 메커니즘을 가지고 있기 때문이다.

[0005] 인광 소자의 발광 프로세스를 간단히 살펴 보면, 양극으로부터 주입된 홀과 음극으로부터 주입된 전자가 발광층의 호스트 물질에서 만나게 된다. 물론 도펀트에서 바로 홀과 전자쌍이 만나는 경우도 있지만 일반적으로 호스트의 농도가 높기 때문에 많은 양이 호스트에서 만나게 된다. 이때, 호스트에서 형성된 단일항 엑시톤은 도펀트의 단일항 또는 삼중항으로 에너지 전이가 일어나며, 삼중항 엑시톤은 도펀트의 삼중항으로 에너지 전이가 일어나게 된다.

[0006] 일단, 도펀트의 단일항으로 전이된 엑시톤은 다시 Inter system crossing을 통하여 도펀트의 삼중항으로 전이됨으로 모든 엑시톤의 1차 종착지는 도펀트의 삼중항 준위이다. 이렇게 형성된 엑시톤은 그라운드 상태(ground state)로 전이되며 빛을 발생한다. 이때 발광층 앞과 뒤에 인접한 정공 수송층 또는 전자 수송층의 삼중항 에너지가 도펀트의 삼중항 에너지보다 작을 경우는 도펀트 또는 호스트에서 이들 층으로 역 에너지 전이가 발생하여 효율을 급격히 떨어뜨린다. 따라서 발광층의 호스트 재료 뿐만 아니라 정공/전자 이동층의 삼중항 에너지도 인광 소자에 있어 매우 중요한 역할을 한다.

[0007] 호스트에서 도펀트로 효율적인 에너지 전이를 위해 호스트의 삼중항 에너지는 도펀트의 삼중항 에너지보다 반드시 커야만 한다. 하지만 최근 널리 사용되는 CBP의 경우 삼중항 에너지가 2.6 eV 이므로 잘 알려진 Firpic 인광 도펀트를 사용하였을 경우, 호스트에서 도펀트로 역 에너지 (흡열) 전이현상이 발생하여 효율이 감소한다. 따라서, 삼중항 에너지가 높으면서 열 안정성이 우수한 신규 인광 물질의 개발이 절실히 필요하다.

발명의 내용

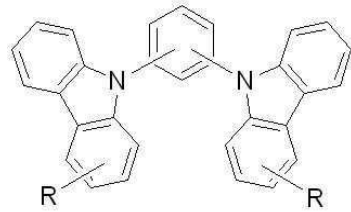
해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명은 유기전계발광소자의 발광층에 신규한 청색 인광 화합물을 호스트로서 사용하여, 고효율의 유기전계발광소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기한 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 일 실시예에 따른 청색 인광 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

화학식 1



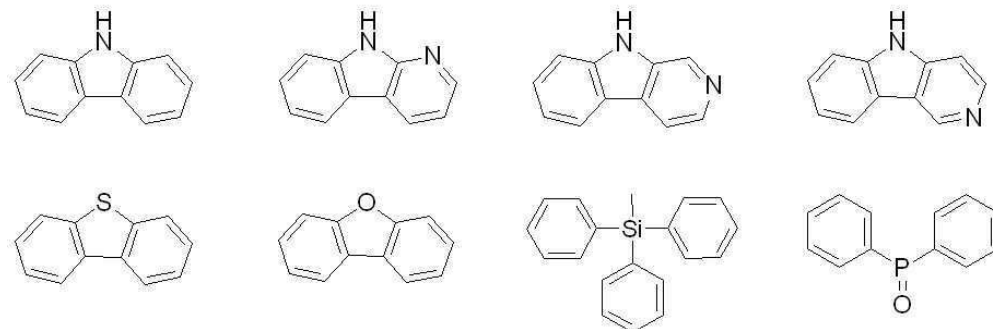
[0010]

[0011] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 고리화합물, 헤테로 고리 화합물, 실란계 화합물 및 헤테로 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로 이루어질 수 있다.

[0012] 상기 R은 카바졸, 알파-카볼린, 베타-카볼린, 감마-카볼린, 디벤조티오펜, 디벤조퓨란, 트리페닐실란, 디페닐포스핀옥사이드 및 이들의 치환체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.

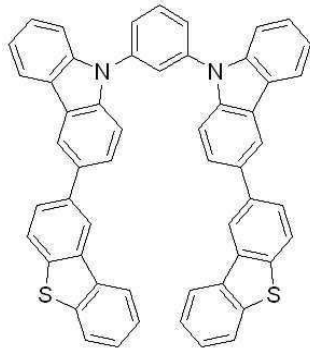
[0013] 상기 치환체는 탄소수 1 내지 6의 아릴, 탄소수 1 내지 6의 알킬, 탄소수 1 내지 6의 아케닐, 탄소수 1 내지 6의 알킬닐, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 알킬실릴, 페닐실릴, 할로젠 및 시아노로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0014] 상기 R은 하기 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

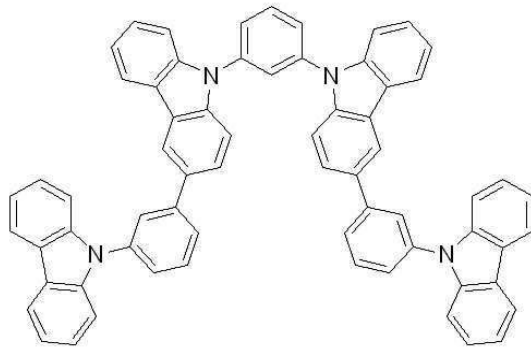


[0015]

[0016] 상기 청색 인광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

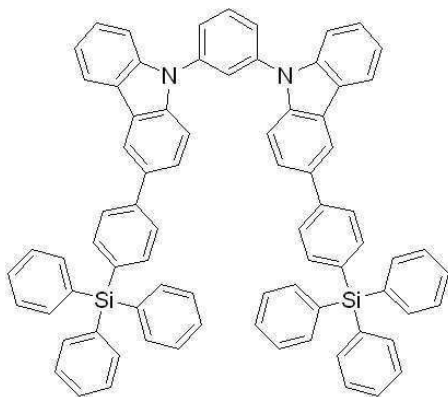


BPH-1

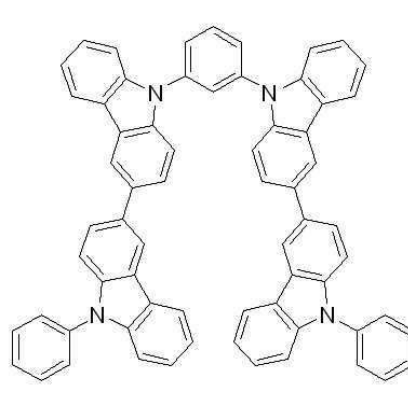


BPH-2

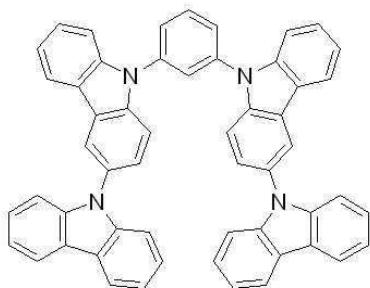
[0017]



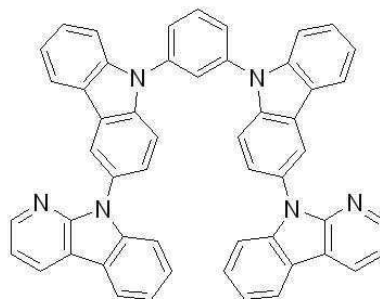
BPH-3



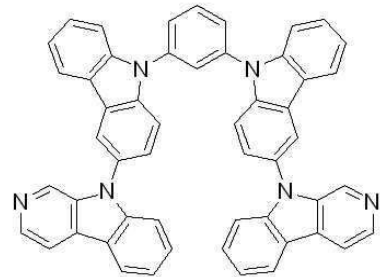
BPH-4



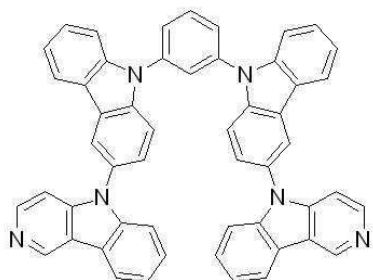
BPH-5



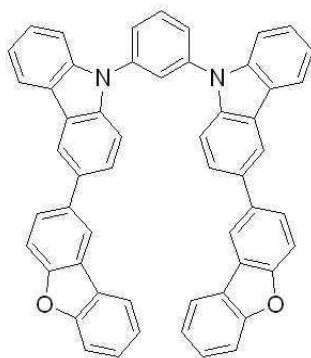
BPH-6



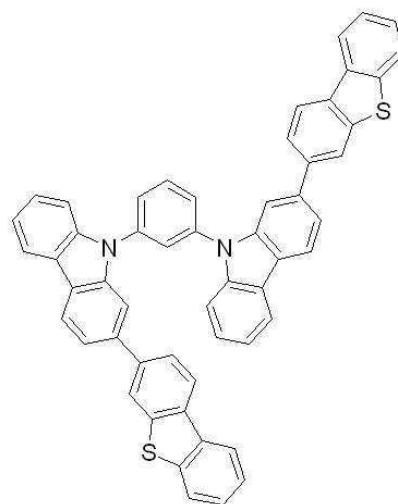
BPH-7



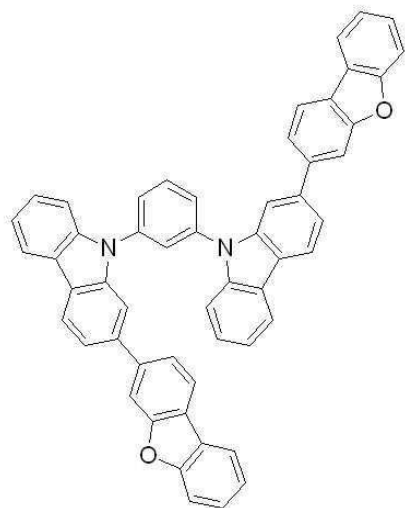
BPH-8



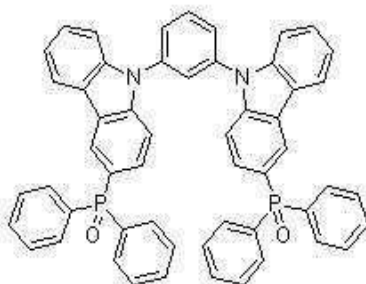
BPH-9



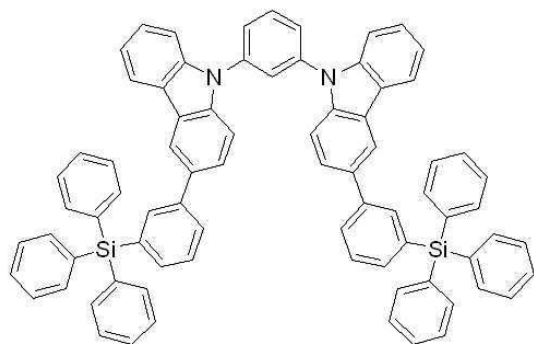
BPH-10



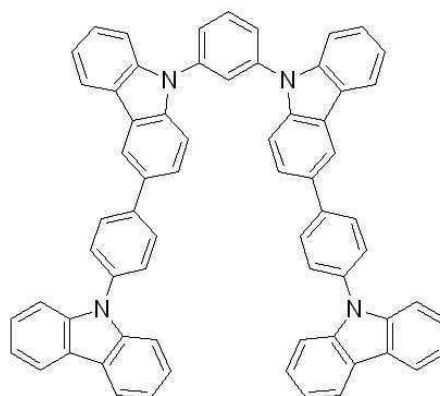
BPH-11



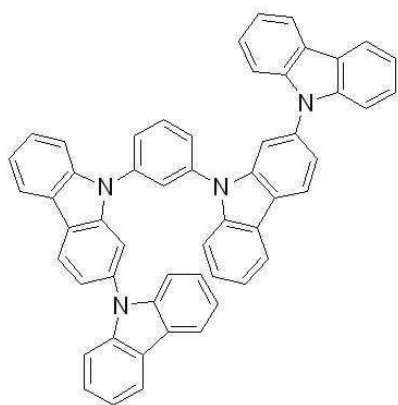
BPH-12



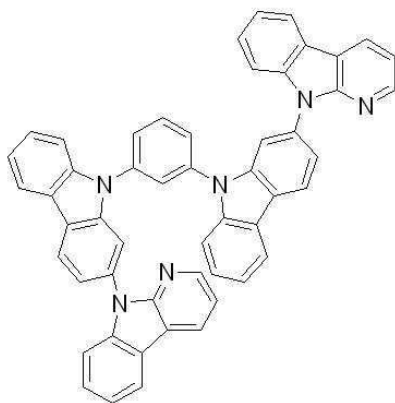
BPH-13



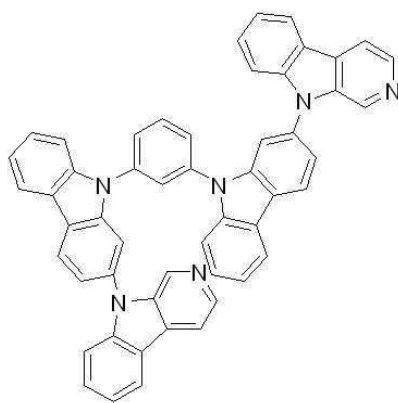
BPH-14



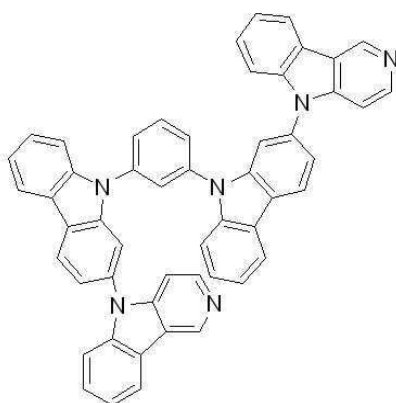
BPH-15



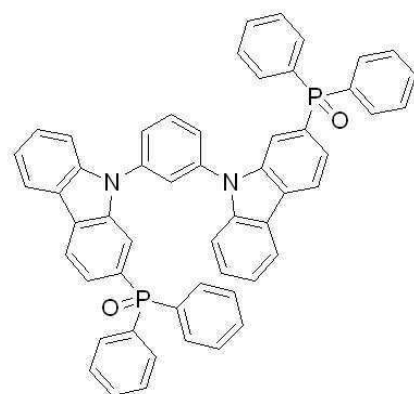
BPH-16



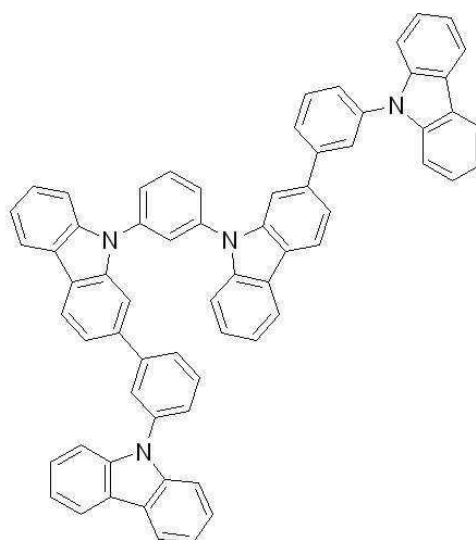
BPH-17



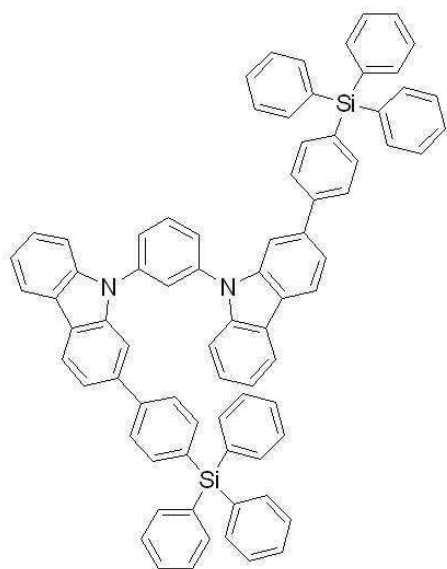
BPH-18



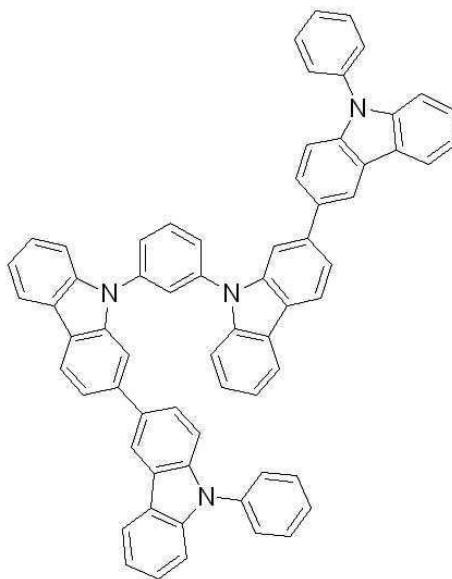
BPH-19



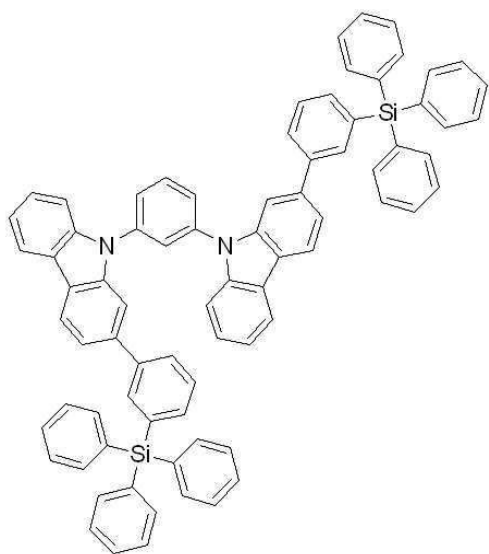
BPH-20



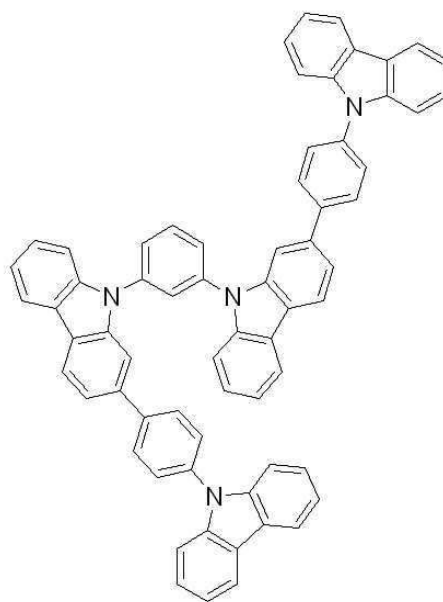
BPH-21



BPH-22



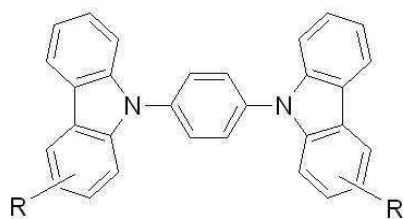
BPH-23



BPH-24

[0018] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 청색 인광 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

화학식 2



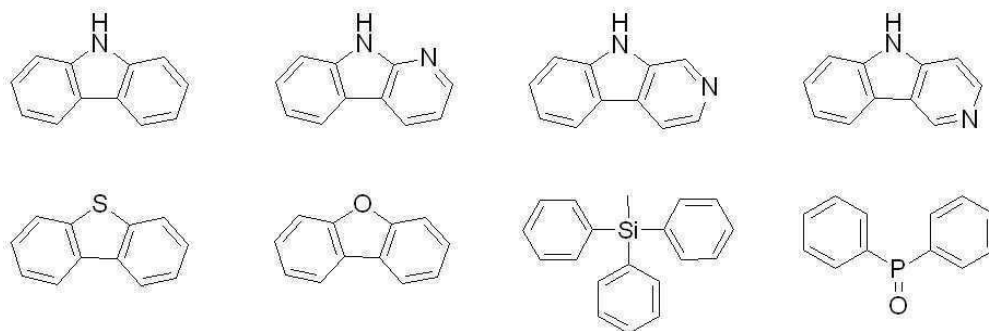
[0019]

[0020] 상기 화학식 2에서, 상기 R은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 고리화합물, 헤테로 고리 화합물, 실란계 화합물 및 헤테로 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로 이루어질 수 있다.

[0021] 상기 R은 카바졸, 알파-카볼린, 베타-카볼린, 감마-카볼린, 디벤조티오펜, 디벤조퓨란, 트리페닐실란, 디페닐포스핀옥사이드 및 이들의 치환체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.

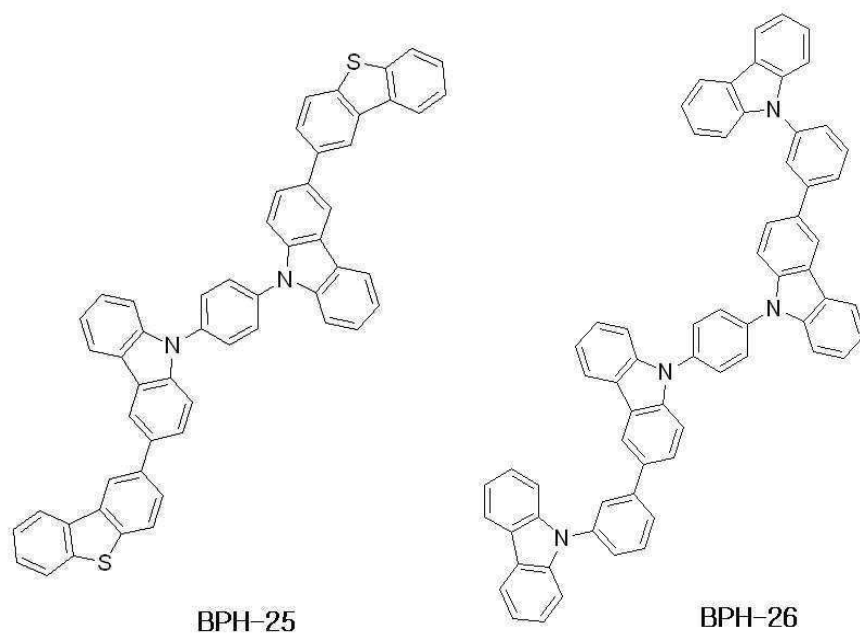
[0022] 상기 치환체는 탄소수 1 내지 6의 아릴, 탄소수 1 내지 6의 알킬, 탄소수 1 내지 6의 아케닐, 탄소수 1 내지 6의 알킬닐, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 알킬실릴, 페닐실릴, 할로겐 및 시아노로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0023] 상기 R은 하기 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

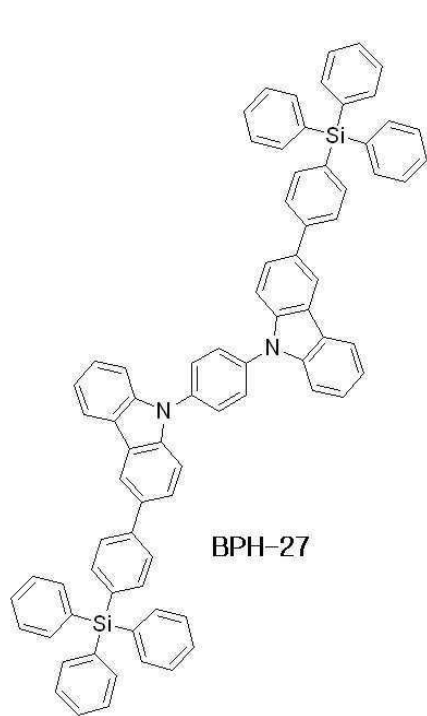


[0024]

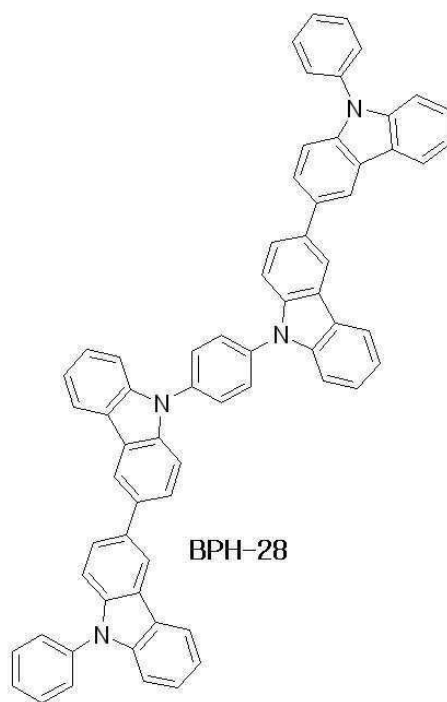
[0025] 상기 화학식 2의 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나일 수 있다.



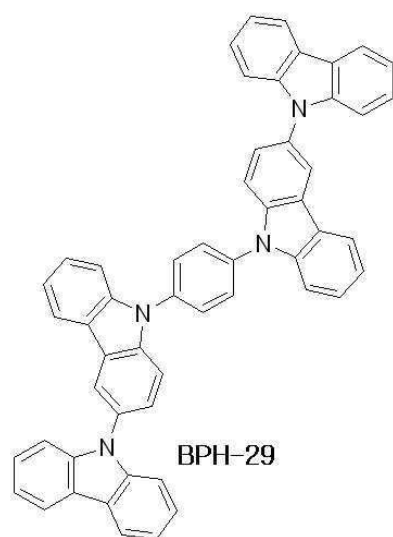
[0026]



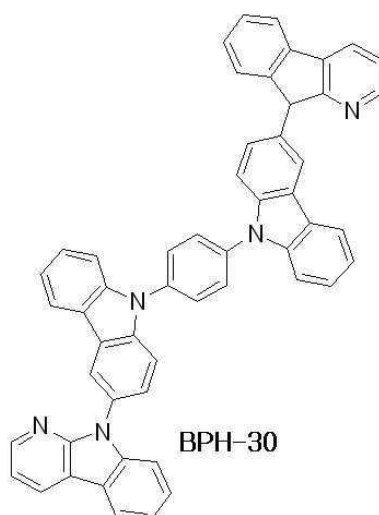
BPH-27



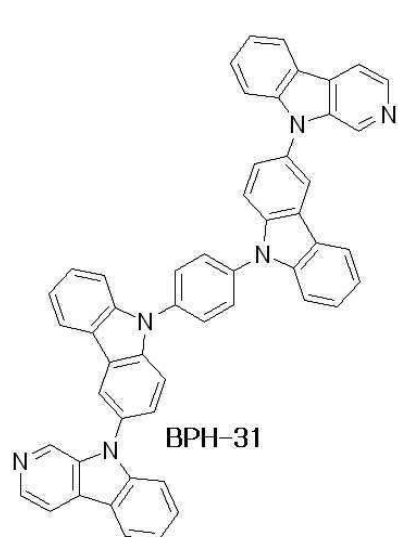
BPH-28



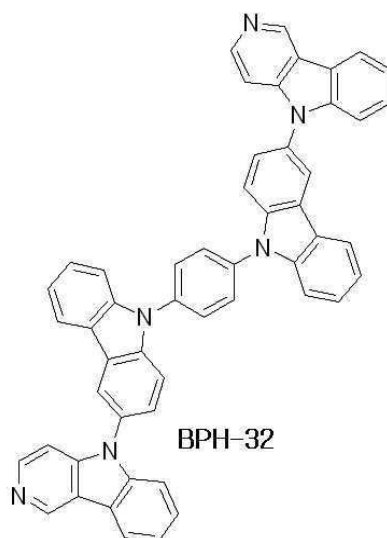
BPH-29



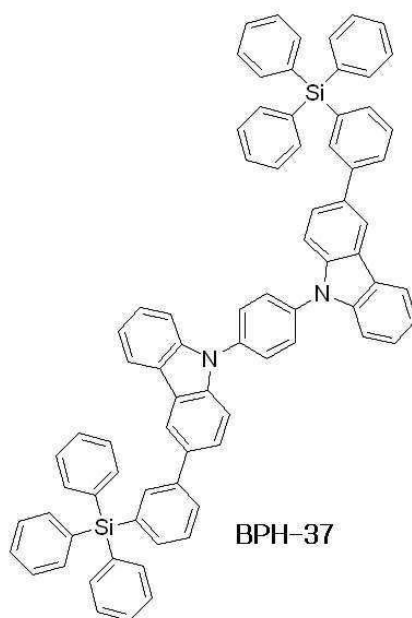
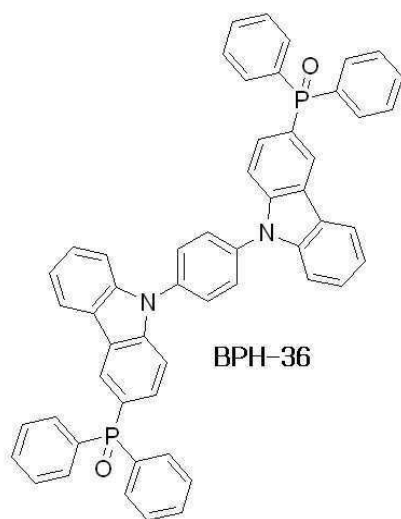
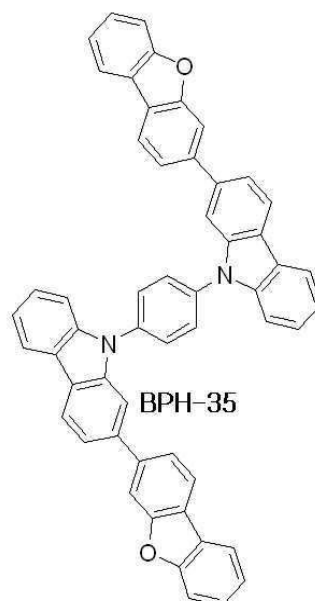
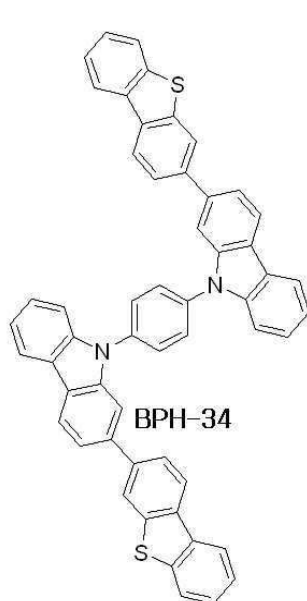
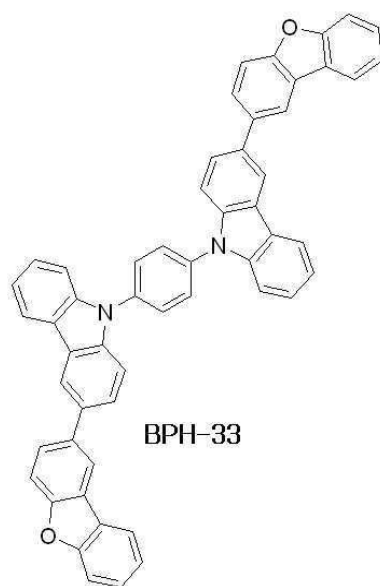
BPH-30

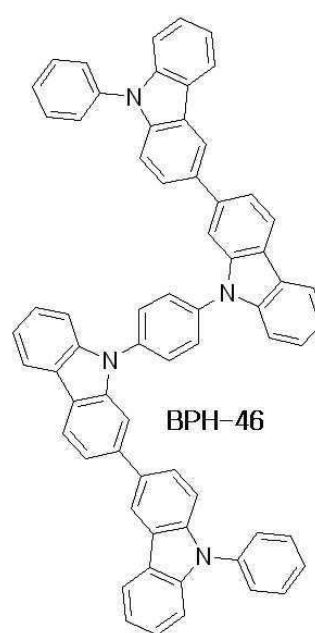
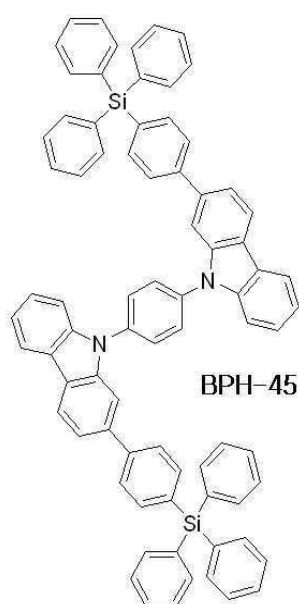
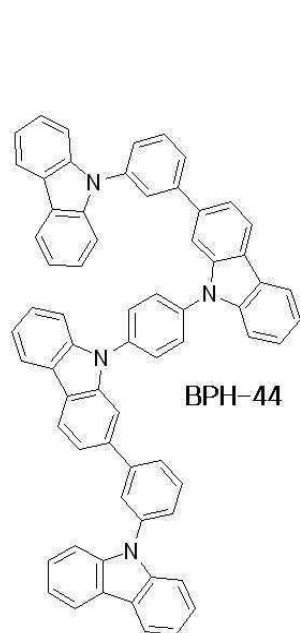
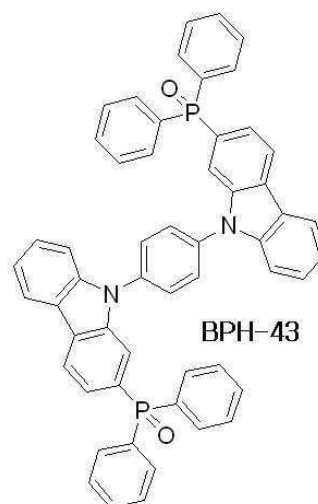
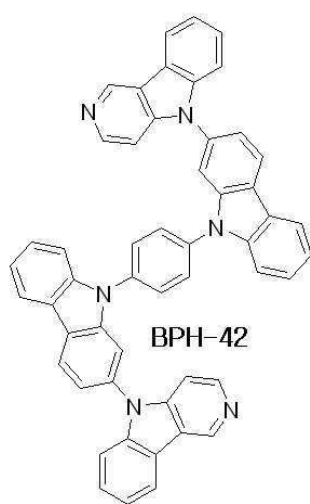
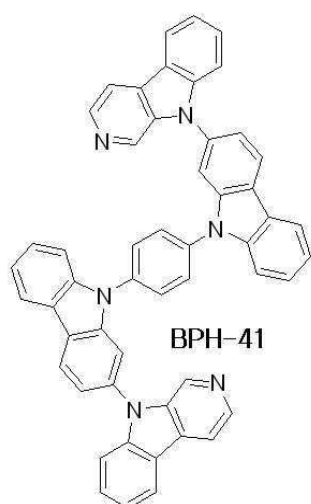
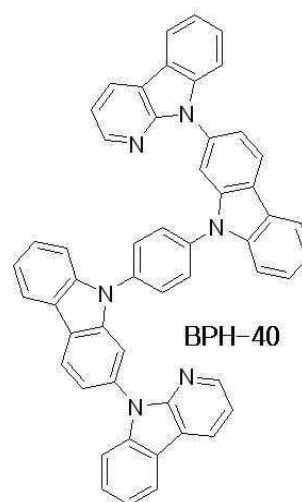
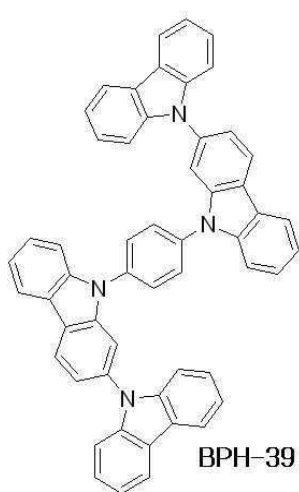
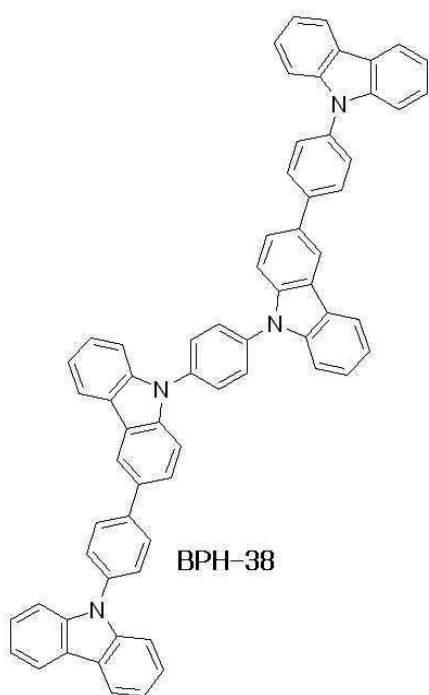


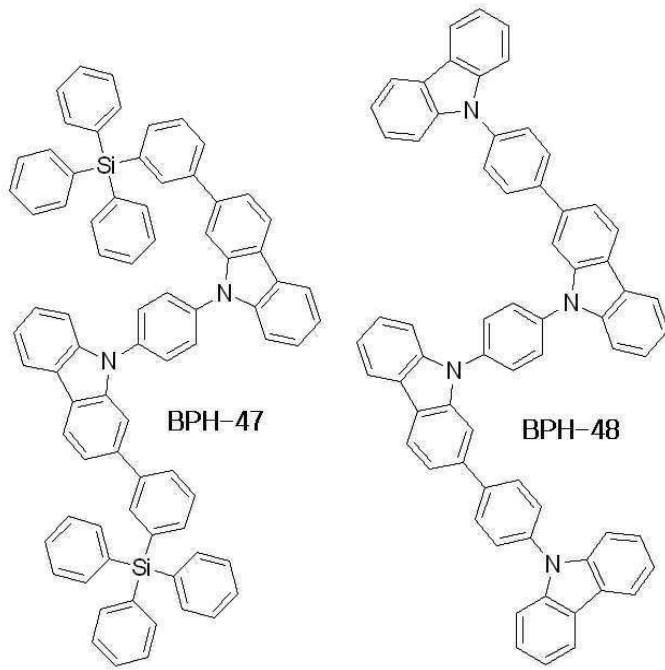
BPH-31



BPH-32







- [0027] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자는 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 음극이 순서대로 적층된 유기전계발광소자에 있어서, 전술한 화합물을 상기 발광층의 호스트로 사용할 수 있다.
- [0028] 상기 발광층은 청색을 발광할 수 있다.
- [0029] 상기 화합물은 삼중항 에너지가 2.6eV를 초과할 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명의 청색 인광 화합물 및 이를 사용한 유기전계발광소자는 삼중항 에너지가 높은 신규 청색 인광 화합물을 제조하고, 이를 유기전계발광소자의 발광층의 호스트로 형성함으로써, 발광층에서의 에너지 전이를 용이하게 하여 청색의 발광효율을 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자를 나타낸 도면.
- 도 2는 본 발명의 청색 인광 화합물의 UV흡수 스펙트럼 및 저온 PL 스펙트럼을 측정하여 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 다양한 실시 예들을 자세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자를 나타낸 도면이다.
- [0034] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자(100)는 양극(110), 정공주입층(120), 정공수송층(130), 발광층(140), 전자수송층(150), 전자주입층(160) 및 음극(170)을 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 양극(110)은 정공을 주입하는 전극으로 일함수가 높은 ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide) 또는 ZnO(Zinc Oxide) 중 어느 하나일 수 있다. 또한, 상기 양극(110)이 반사 전극일 경우에 양극(110)은 ITO, IZO 또는 ZnO 중 어느 하나로 이루어진 층 하부에 알루미늄(Al), 은(Ag) 또는 니켈(Ni) 중 어느 하나로 이루어진 반사층을 더 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 정공주입층(120)은 양극(110)으로부터 발광층(140)으로 정공의 주입을 원활하게 하는 역할을 할 수

있으며, CuPc(copper phthalocyanine), PEDOT(poly(3,4)-ethylenedioxythiophene), PANI(polyaniline) 및 NPD(N,N-dinaphthyl-N,N'-diphenyl benzidine)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상으로 이루어질 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0037] 상기 정공주입층(120)의 두께는 1 내지 150nm일 수 있다. 여기서, 상기 정공주입층(120)의 두께가 1nm 이상이면, 정공 주입 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있고, 150nm 이하이면, 정공주입층(120)의 두께가 너무 두꺼워 정공의 이동을 향상시키기 위해 구동전압이 상승되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있다.

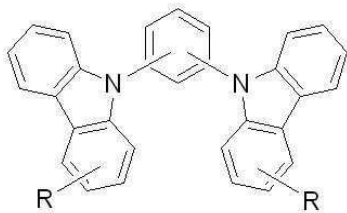
[0038] 상기 정공수송층(130)은 정공의 수송을 원활하게 하는 역할을 하며, NPD(N,N-dinaphthyl-N,N'-diphenyl benzidine), TPD(N,N'-bis-(3-methylphenyl)-N,N'-bis-(phenyl)-benzidine), s-TAD 및 MTDATA(4,4',4"-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamine)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상으로 이루어질 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0039] 상기 정공수송층(130)의 두께는 1 내지 150nm일 수 있다. 여기서, 상기 정공수송층(130)의 두께가 5nm 이상이면, 정공 수송 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있고, 150nm 이하이면, 정공수송층(130)의 두께가 너무 두꺼워 정공의 이동을 향상시키기 위해 구동전압이 상승되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있다.

[0040] 상기 발광층(140)은 적색, 녹색 및 청색을 발광하는 물질로 이루어질 수 있으며, 인광 또는 형광물질을 이용하여 형성할 수 있다. 본 실시 예에서는 청색을 발광하는 인광 물질에 대해 설명한다.

[0041] 본 발명의 발광층(140)은 호스트(host)와 도펀트(dopant)로 이루어진다. 보다 자세하게, 본 발명의 호스트는 하기 화학식 1로 표시되는 청색 인광 화합물로 이루어진다.

[0042] [화학식 1]

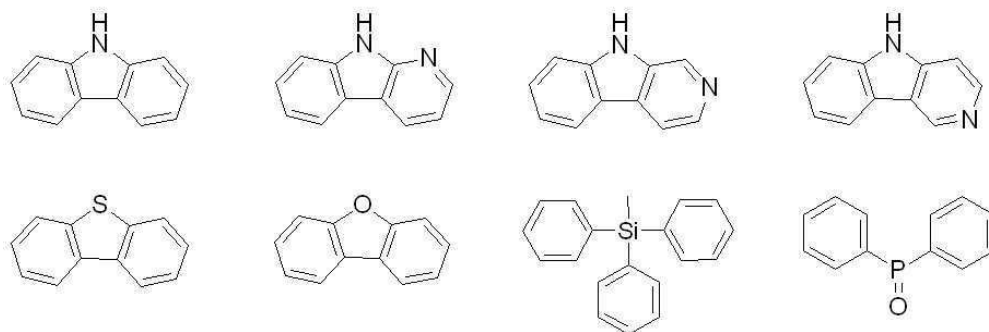


[0043]

[0044] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 고리화합물, 헤테로 고리 화합물, 실란계 화합물 및 헤테로 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로 이루어진다.

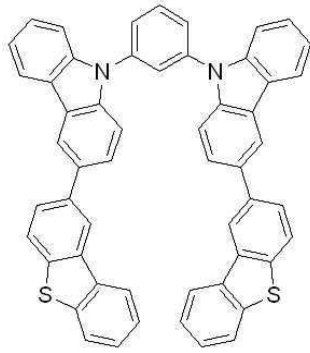
[0045] 여기서, 상기 R은 카바졸(carbazole), 알파-카볼린(α -Carboline), 베타-카볼린(β -Carboline), 감마-카볼린(γ -Carboline), 디벤조티오펜(dibenzothiophene), 디벤조퓨란(dibenzofuran), 트리페닐실란(triphenylsilane), 디페닐포스핀옥사이드(diphenylphosphineoxide) 및 이들의 치환체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로 이루어진다. 이때, 치환체는 탄소수 1 내지 6의 아릴(aryl), 탄소수 1 내지 6의 알킬(alkyl), 탄소수 1 내지 6의 아케닐(alkenyl), 탄소수 1 내지 6의 알킬닐(alkynyl), 탄소수 1 내지 6의 알콕시(alkoxy), 알킬실릴(alkylsilyl), 페닐실릴(phenylsilyl), 할로겐(halogen) 및 시아노(cyano)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로 이루어진다.

[0046] 또한, 상기 R은 하기 화합물 중 어느 하나로 이루어진다.

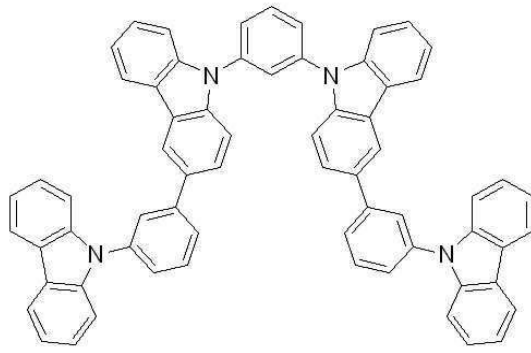


[0047]

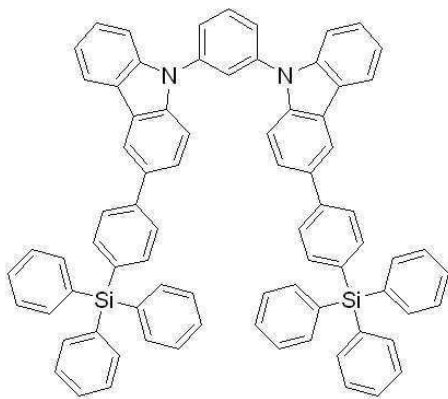
[0048] 그리고, 본 발명의 청색 인광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나로 이루어진다.



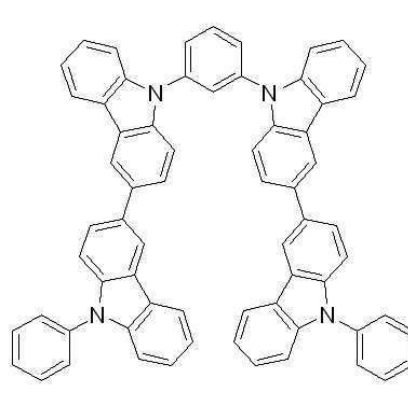
BPH-1



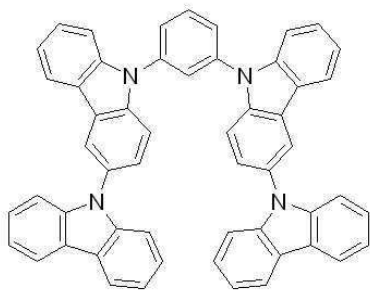
BPH-2



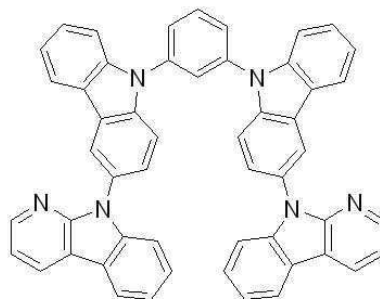
BPH-3



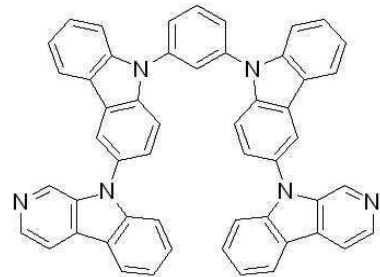
BPH-4



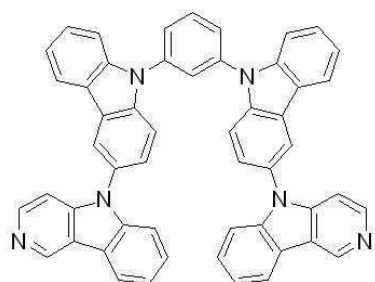
BPH-5



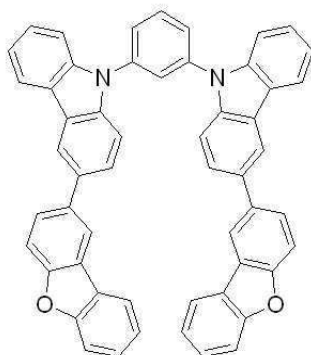
BPH-6



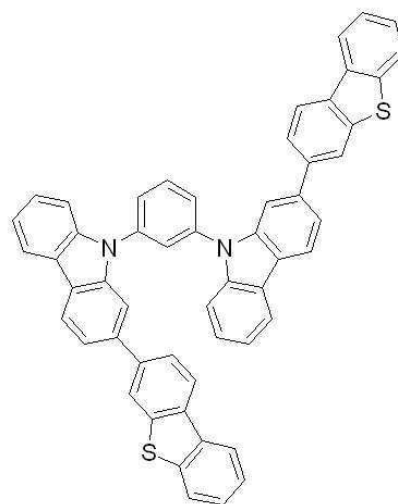
BPH-7



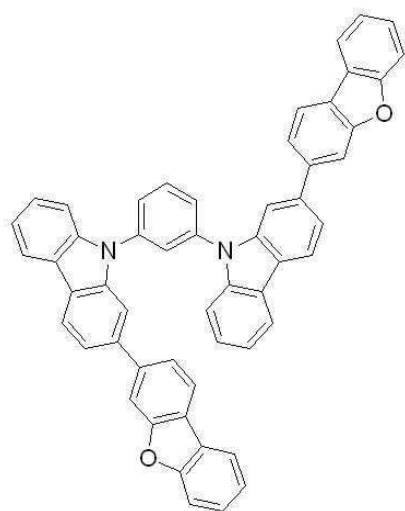
BPH-8



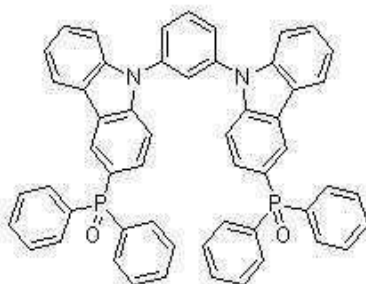
BPH-9



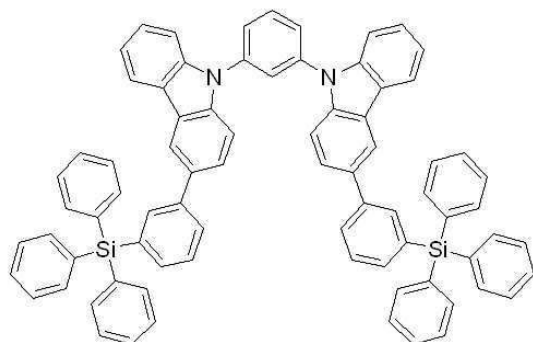
BPH-10



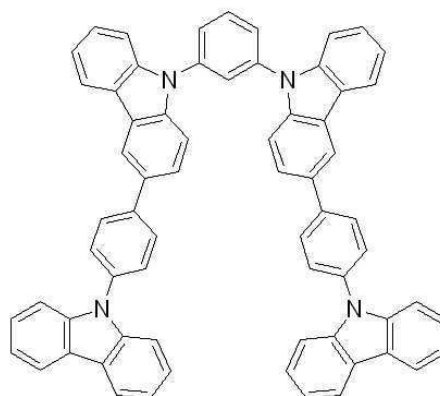
BPH-11



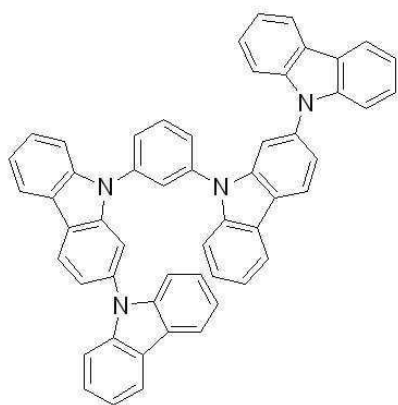
BPH-12



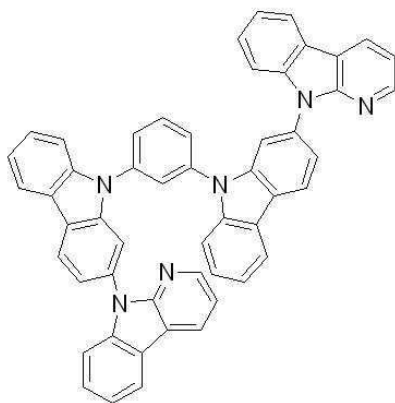
BPH-13



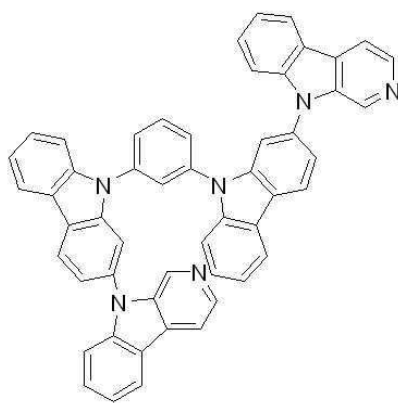
BPH-14



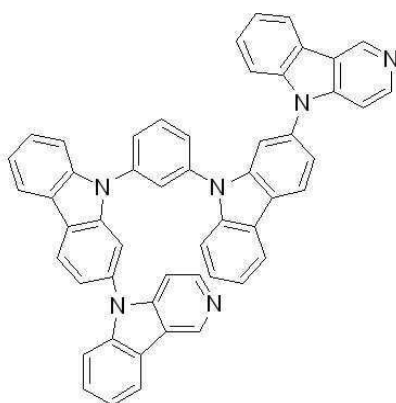
BPH-15



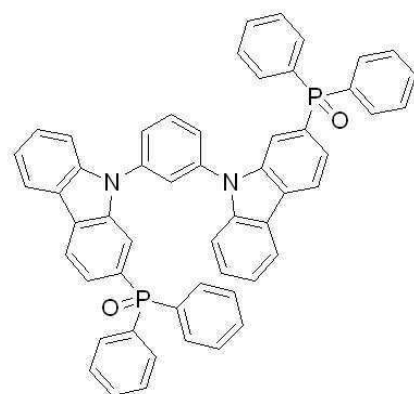
BPH-16



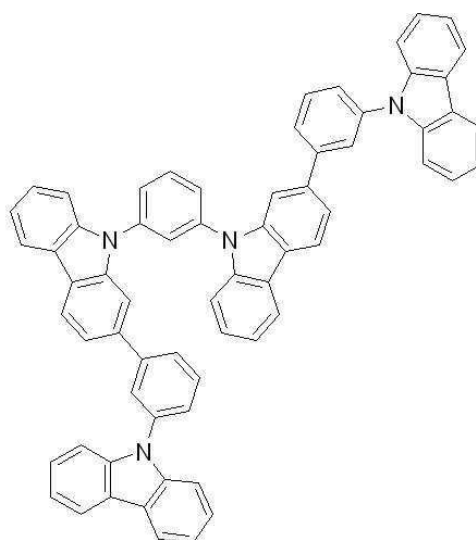
BPH-17



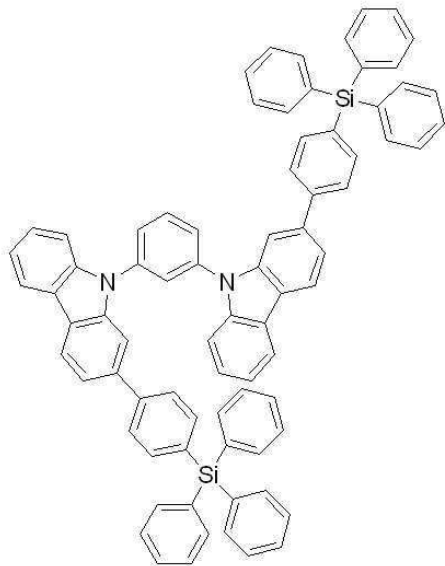
BPH-18



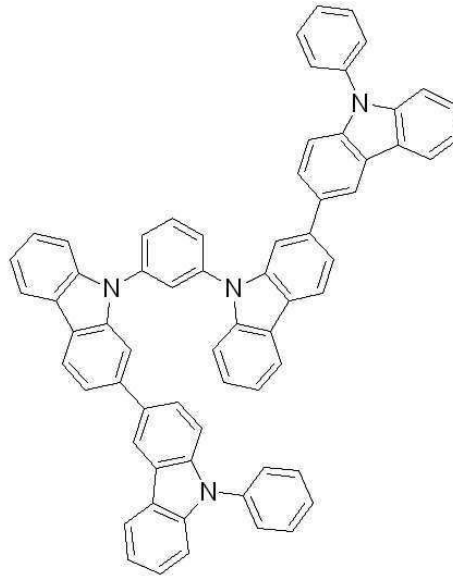
BPH-19



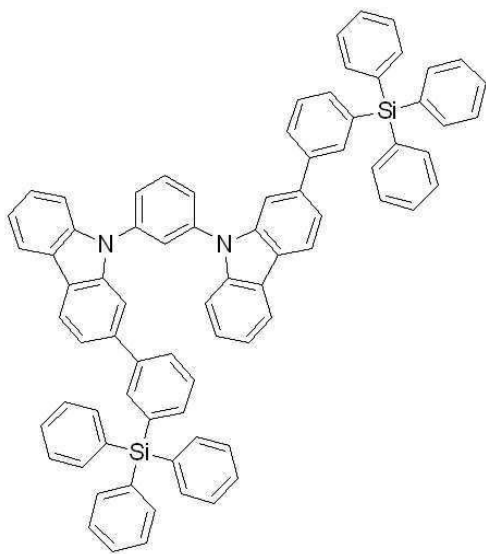
BPH-20



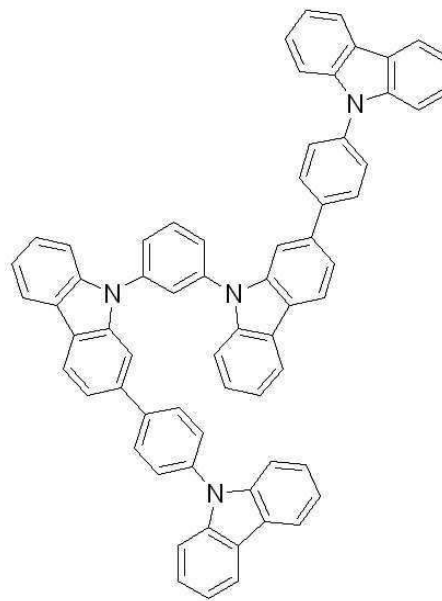
BPH-21



BPH-22



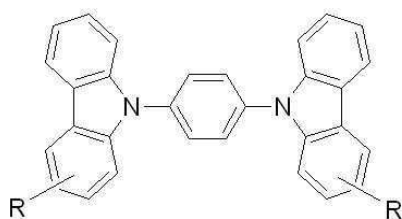
BPH-23



BPH-24

[0050] 또한, 본 발명의 발광층(140)의 호스트는 하기 화학식 2로 표시되는 청색 인광 화합물로 이루어진다.

[0051] [화학식 2]

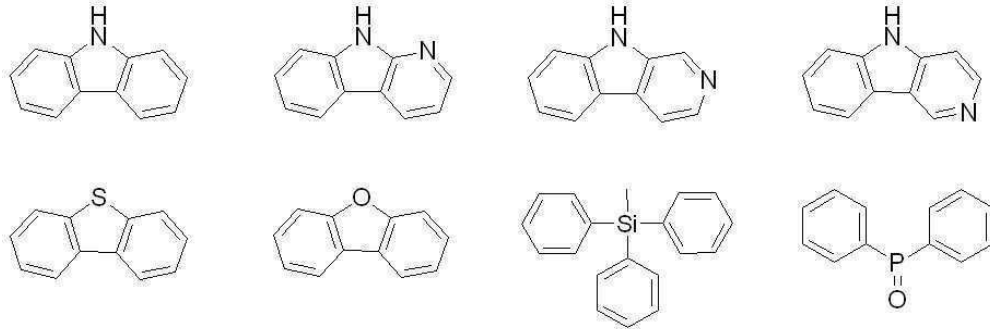


[0052]

[0053] 상기 화학식 2에서, R은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 고리화합물, 헤테로 고리 화합물, 실란계 화합물 및 헤테로 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로 이루어진다.

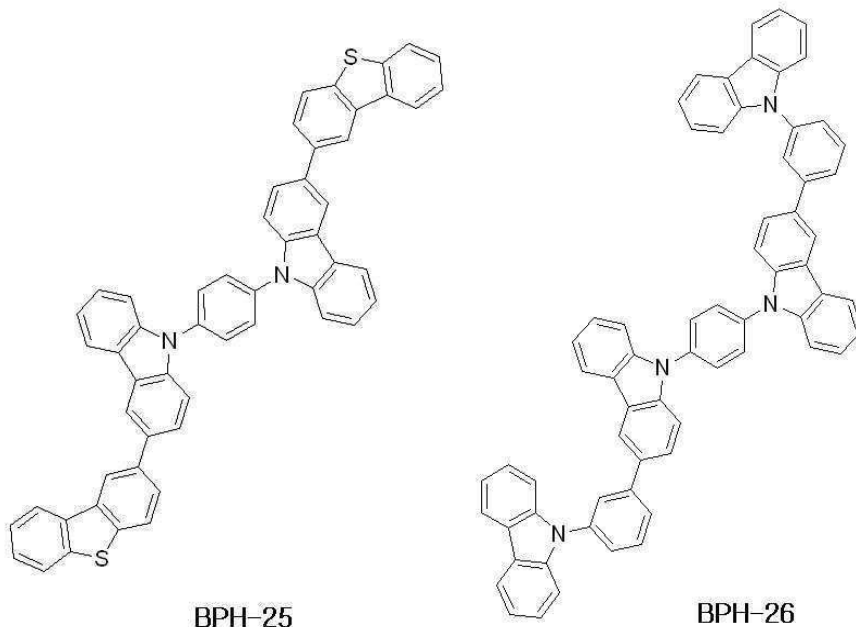
[0054] 여기서, R은 카바졸, 알파-카볼린, 베타-카볼린, 감마-카볼린, 디벤조티오펜, 디벤조퓨란, 트리페닐실란, 디페닐포스핀옥사이드 및 이들의 치환체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로 이루어진다. 이때, 치환체는 탄소수 1 내지 6의 아릴, 탄소수 1 내지 6의 알킬, 탄소수 1 내지 6의 아케닐, 탄소수 1 내지 6의 알킬닐, 탄소수 1 내지 6의 알콕시, 알킬실릴, 페닐실릴, 할로젠 및 시아노로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로 이루어진다.

[0055] 또한, R은 전술한 바와 같이, 하기 화합물 중 어느 하나로 이루어진다.

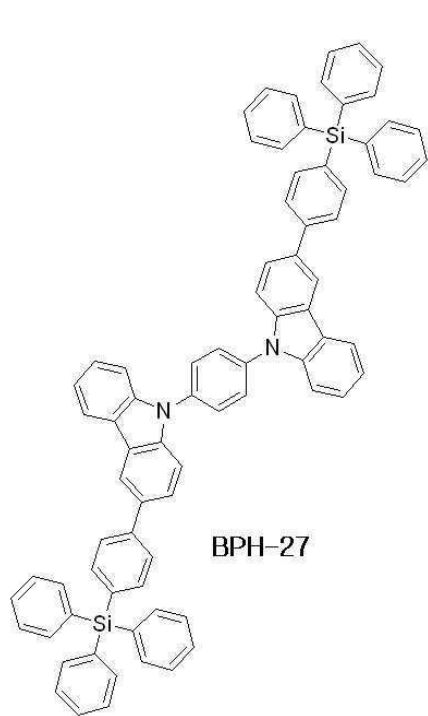


[0056]

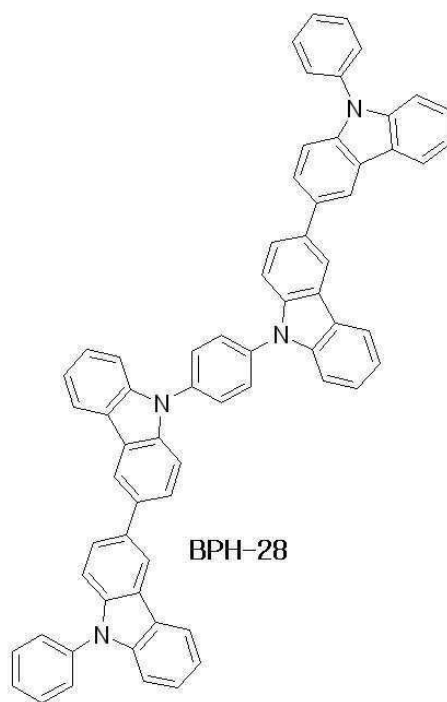
[0057] 그리고, 본 발명의 청색 인광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나로 이루어진다.



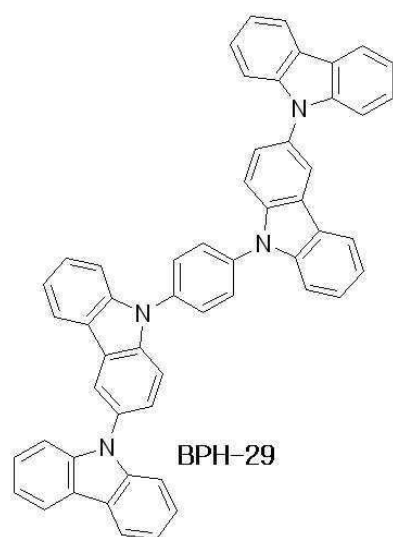
[0058]



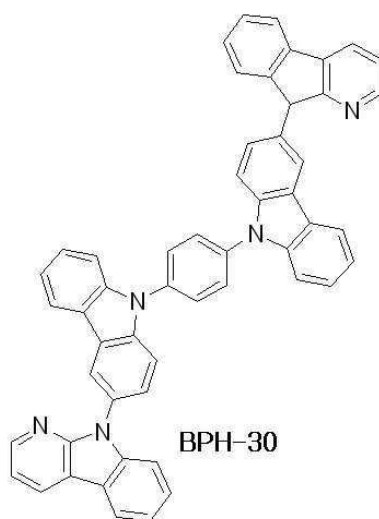
BPH-27



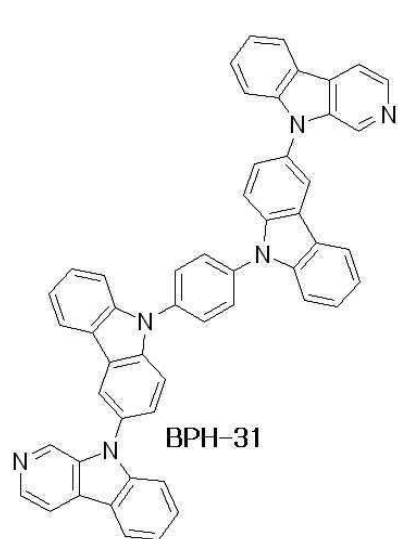
BPH-28



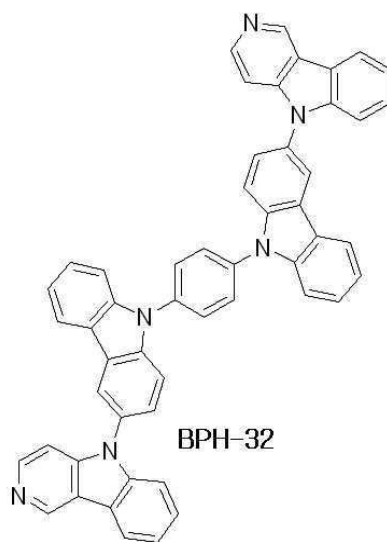
BPH-29



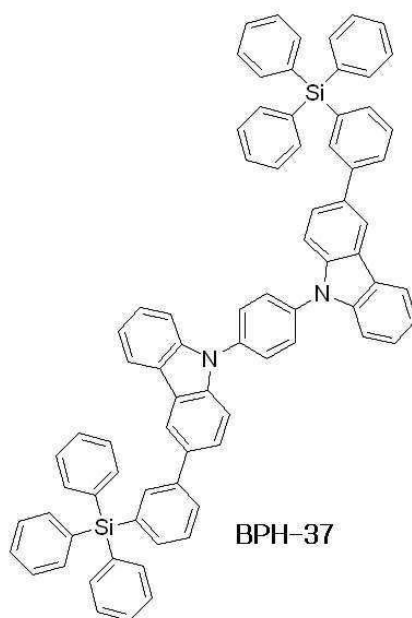
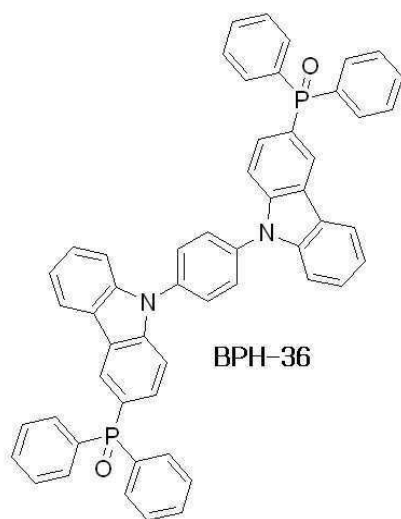
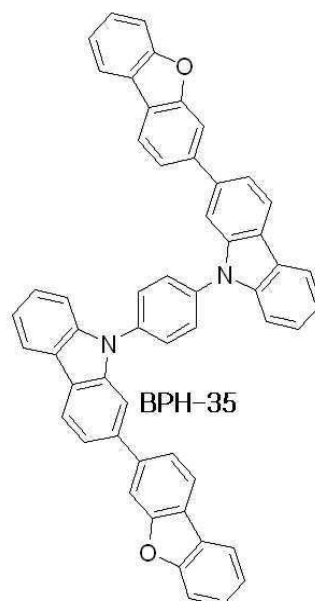
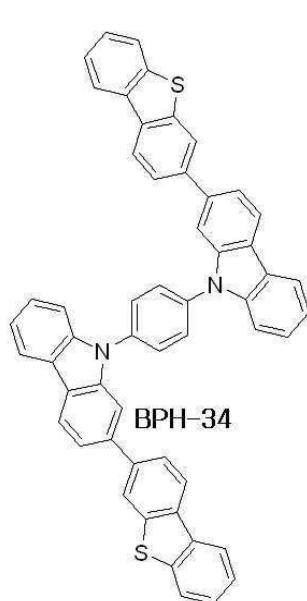
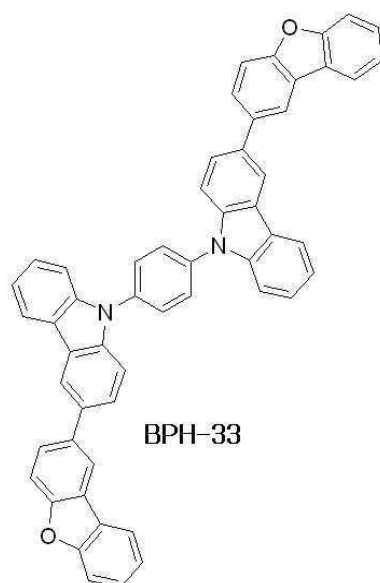
BPH-30

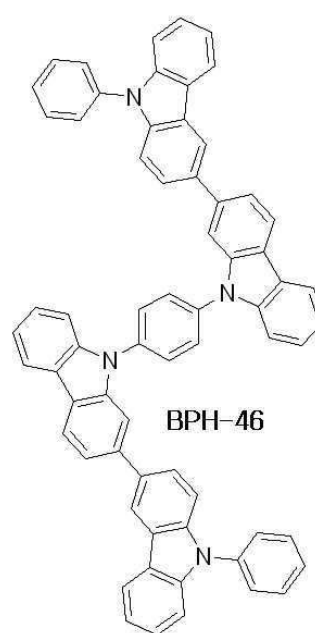
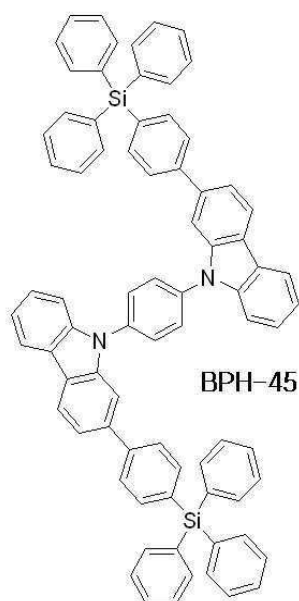
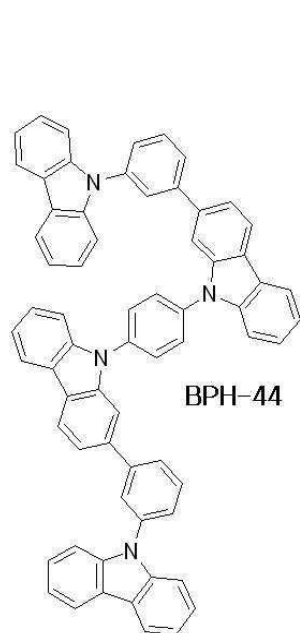
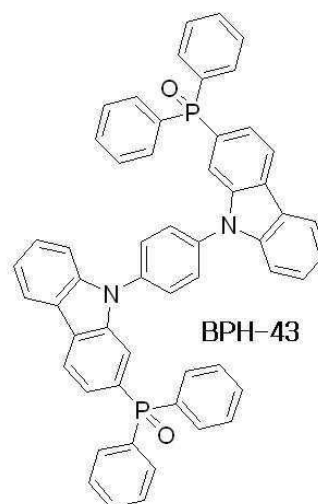
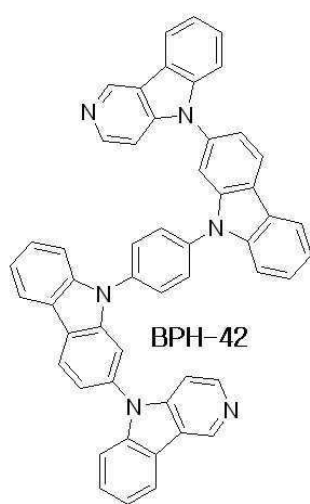
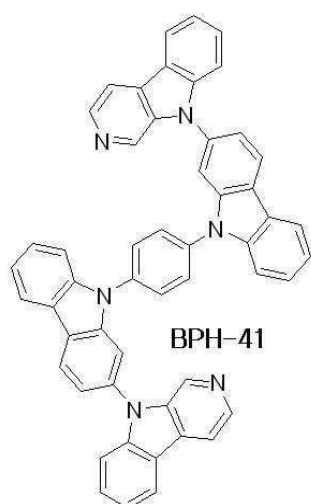
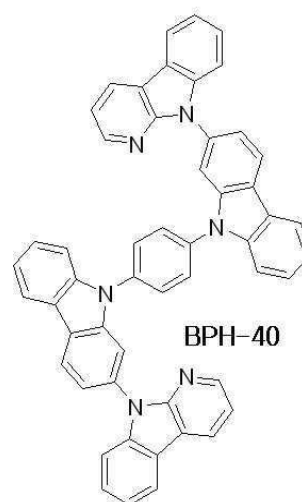
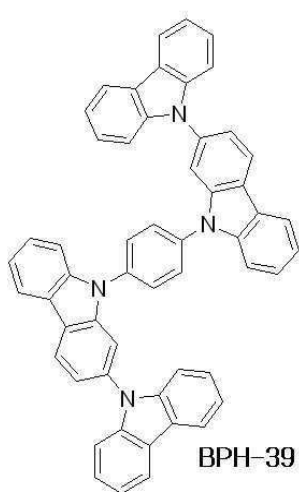
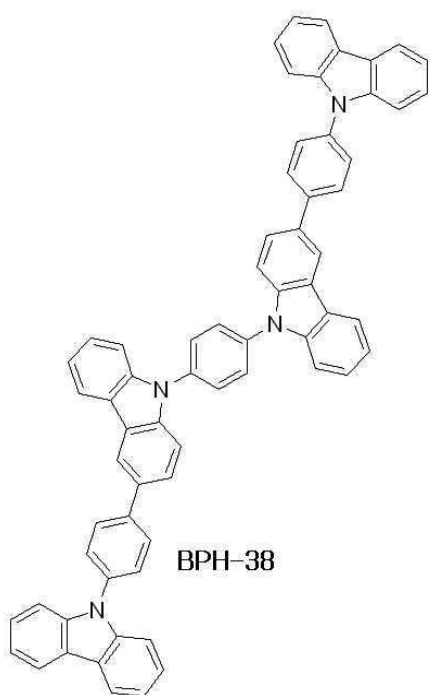


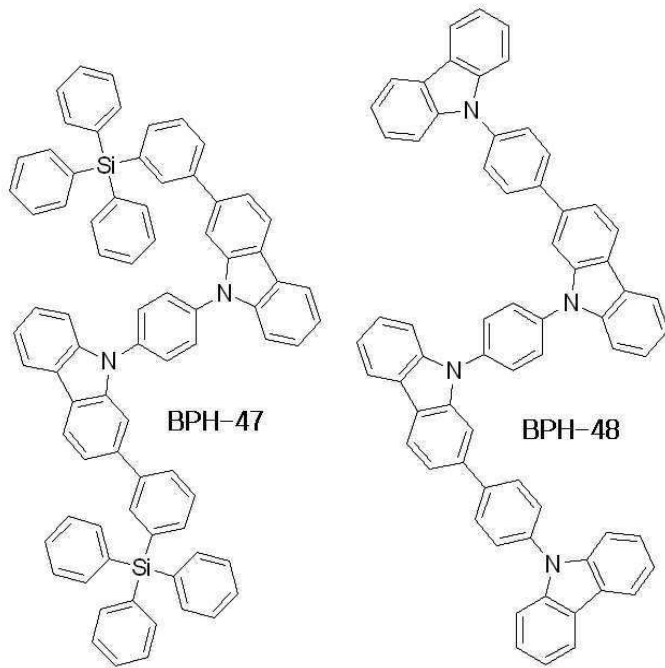
BPH-31



BPH-32



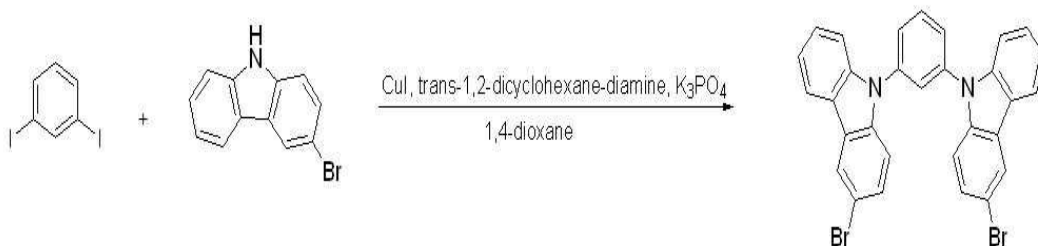




- [0059] 본 발명의 발광층(140)의 호스트에 혼합된 도펀트는 FIrppy 또는 FIrpic 등의 이리듐 화합물로 이루어진다. 그리고, 발광층(140)은 호스트 100 중량%에 대해 도펀트가 0.1 내지 50 중량%으로 포함될 수 있다.
- [0060] 상기 전자수송층(150)은 전자의 수송을 원활하게 하는 역할을 하며, Alq3(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), PBD, TAZ, spiro-PBD, BAlq 및 SALq로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상으로 이루어질 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0061] 상기 전자수송층(150)의 두께는 1 내지 50nm일 수 있다. 여기서, 상기 전자수송층(150)의 두께가 1nm 이상이면, 전자 수송 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있고, 50nm 이하이면, 전자수송층(150)의 두께가 너무 두꺼워 전자의 이동을 향상시키기 위해 구동전압이 상승되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있다.
- [0062] 상기 전자주입층(160)은 전자의 주입을 원활하게 하는 역할을 하며, Alq3(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), PBD, TAZ, spiro-PBD, BAlq 또는 SALq를 사용할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0063] 상기 전자주입층(160)의 두께는 1 내지 50nm일 수 있다. 여기서, 상기 전자주입층(160)의 두께가 1nm 이상이면, 전자 주입 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있고, 50nm 이하이면, 전자주입층(150)의 두께가 너무 두꺼워 전자의 이동을 향상시키기 위해 구동전압이 상승되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있다.
- [0064] 상기 음극(170)은 전자 주입 전극으로, 일함수가 낮은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 알루미늄(Al), 은(Ag) 또는 이들의 합금으로 이루어질 수 있다. 여기서, 양극(170)은 유기전계발광소자가 전면 또는 양면발광구조일 경우, 빛을 투과할 수 있을 정도로 얇은 두께로 형성할 수 있으며, 유기전계발광소자가 배면발광구조일 경우, 빛을 반사시킬 수 있을 정도로 두껍게 형성할 수 있다.
- [0065] 이하, 본 발명의 청색 인광 화합물의 합성에 및 이 화합물의 특성에 관하여 하기 합성에 및 실시예에서 상술하기로 한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0066] **합성예**

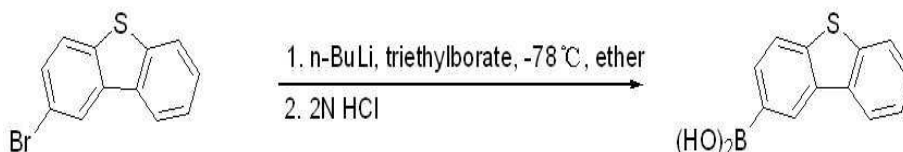
[0067] 1) [비스-1,3-(3-브로모-카바졸)]-벤젠의 제조([Bis-1,3-(3-Bromo-carbazole)]-benzene)



[0068]

[0069] 250mL 2구 플라스크에 1,3-다이오도-벤젠(5.6g, 17.04mmol), 3-브로모-카바졸(8.8g, 35.77mmol), CuI(973mg, 5.11mmol), K₃PO₄(14.5g, 68.14mmol), 트랜스-1,2-디시클로헥산-디아민(614μl, 5.11mmol)을 넣고 1,4-디옥산 200mL로 녹인다. 그리고 24시간 동안 환류 교반시킨다. 반응이 종료되면 용매를 감압증류하고 끓는 톨루엔을 이용하여 쇼트 컬럼(short column)한다. 그리고, 헥산:메틸렌클로라이드(6:1)를 이용하여 컬럼하고, 여과된 용액을 감압증류하여 메틸렌클로라이드/P.E 에테르 용매에서 재결정하여, 흰색 파우더 5.77g(60%)을 얻었다.

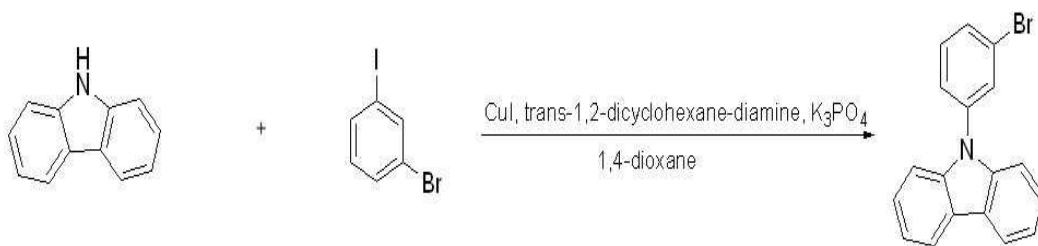
[0070] 2) 디벤조티오펜-3-보로닉 산의 제조(dibenzothiophene-3-boronic acid)



[0071]

[0072] 500mL 3구 플라스크에 3-브로모-카바졸(8.0g, 30.40mmol)을 넣고 에테르에 녹인다. -78°C로 온도를 낮춘 후, n-BuLi(2.5M, 18.2mL)를 천천히 적가한다. 적가 후 3시간 동안 상온에서 교반시킨다. 그리고, -78°C로 온도를 낮춘 후 B(OEt)₂(51.58mmol, 8.8mL)를 천천히 적가한다. 적가 후 3시간 동안 상온에서 교반시킨다. 3시간 후 2N 염산 50mL를 넣고 에테르를 제거하여 노란색 고체를 얻었고, 노란색 고체를 초순수로 수차례 워싱하여 7.2g(100%)을 얻었다.

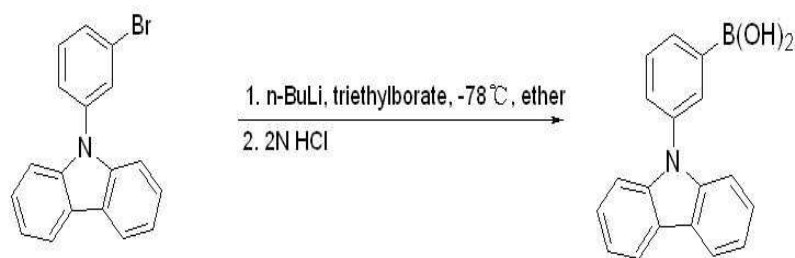
[0073] 3) 9-(3-브로모-페닐)-9H-카바졸의 제조(9-(3-Bromo-phenyl)-9H-carbazole)



[0074]

[0075] 500mL 2구 플라스크에 1-브로모-3-아이오도-벤젠(25.0g, 88.37mmol), 카바졸(14.8g, 88.7mmol), CuI(1.70g, 8.84mmol), K₃PO₄(37.50g, 176.74mmol), 트랜스-1,2-디시클로헥산-디아민(1.0mL, 8.84mmol)을 넣고, 1,4-디옥산 300mL로 녹인다. 그리고 24시간 동안 환류 교반시킨다. 반응이 종료되면 용매를 감압증류하고 끓는 톨루엔을 이용하여 쇼트 컬럼한다. 그리고 헥산을 이용하여 컬럼하고 여과된 용액을 감압증류하여 메틸렌클로라이드/P.E 에테르 용매에서 재결정하여 흰색 고체 14.0g(49%)을 얻었다.

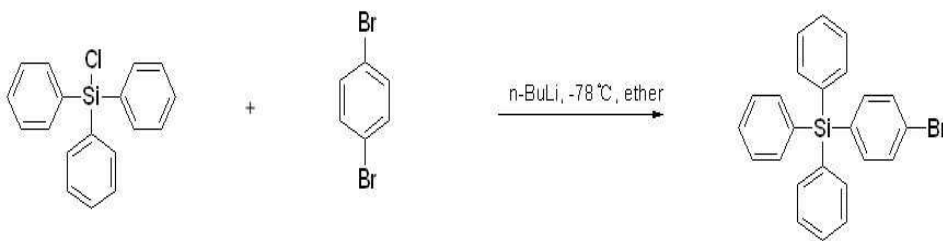
[0076] 4) 9-(3-보로닉 산-페닐)-9H-카바졸의 제조(9-(3-boronic acid-phenyl)-9H-carbazole)



[0077]

[0078] 500mL 3구 플라스크에 9-(3-브로모-페닐)-9H-카바졸(5.0g, 15.53mmol)을 넣고 에테르에 녹인다. -78°C로 온도를 낮춘 후, n-BuLi(2.5M, 7.5mL)를 천천히 적가한다. 적가 후 1시간 동안 상온에서 교반시킨다. 그리고, -78°C로 온도를 낮춘 후 B(OEt)₂(20.19mmol, 3.4mL)를 천천히 적가한다. 적가 후 3시간 동안 상온에서 교반시킨다. 3시간 후 2N 염산 50mL를 넣고 에테르를 제거한 후, 메틸렌 클로라이드로 쇼트 컬럼하여 흰색 고체 2.5g(56%)을 얻었다.

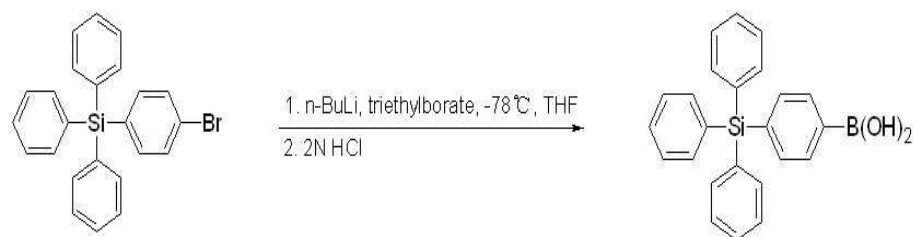
[0079] 5) (4-브로모-페닐)-트리페닐-실란의 제조(4-Bromo-phenyl)-triphenyl-silane)



[0080]

[0081] 500mL 3구 플라스크에 1,4-디브로모-벤젠(9.6g, 40.70mmol)을 넣고 에테르에 녹인다. -78°C로 온도를 낮춘 후, n-BuLi(2.5M, 18.0mL)를 천천히 적가한다. 적가 후 30분 동안 상온에서 교반시킨다. 그리고, -78°C로 온도를 낮춘 후 트리페닐클로로실란(33.92mmol, 10g)를 에테르에 녹여 천천히 적가한다. 적가 후 1시간 동안 상온에서 교반시킨다. 반응이 종료되면 에테르를 제거하여 헥산으로 쇼트 컬럼하여 흰색 고체 12.2g(87%)을 얻었다.

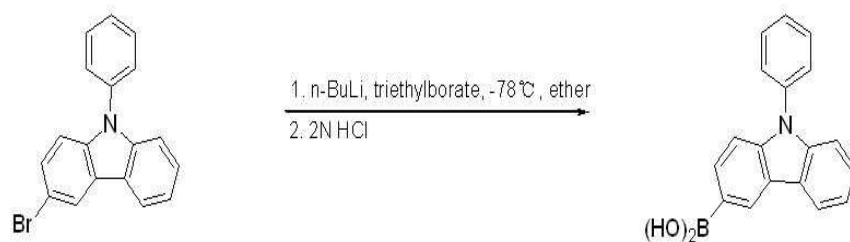
[0082] 6) (4-보로닉 산-페닐)-트리페닐-실란의 제조(4-boronic acid-phenyl)triphenyl-silane)



[0083]

[0084] 500mL 3구 플라스크에 (4-브로모-페닐)-트리페닐-실란(6.52g, 15.70mmol)을 넣고 THF에 녹인다. -78°C로 온도를 낮춘 후, n-BuLi(2.5M, 13.0mL)를 천천히 적가한다. 적가 후 1시간 동안 상온에서 교반시킨다. 그리고, -78°C에서 B(OEt)₂(31.39mmol, 5.3mL)를 천천히 적가한다. 적가 후 3시간 동안 상온에서 교반시킨다. 3시간 후 2N 염산 50mL를 넣고 THF를 제거한 후, 메틸렌클로라이드 100%로 컬럼한 후 다시 에틸아세테이트와 헥산(1:2)로 컬럼한다. 그리고 메틸렌클로라이드/P.E 에테르 용매에서 재결정하여 흰색 고체 2.43g(39%)을 얻었다.

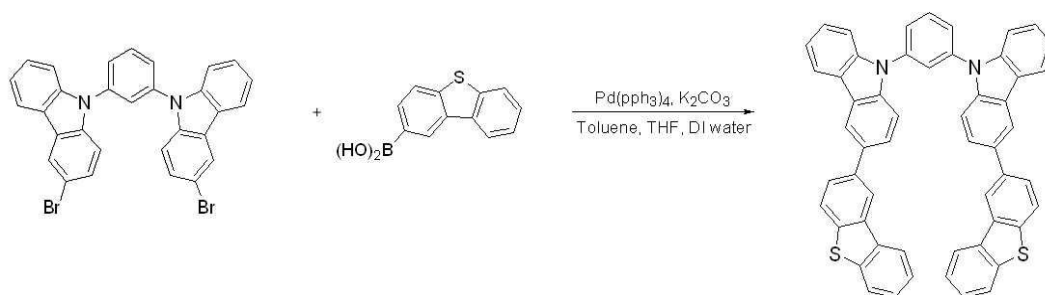
[0085] 7) 3-보로닉 산-9-페닐-9H-카바졸의 제조(3-boronic acid-9-phenyl-9H-carbazole)



[0086]

[0087] 500mL 3구 플라스크에 3-브로모-9-페닐-9H-카바졸(5.95g, 18.47mmol)을 넣고 에테르에 녹인다. -78°C로 온도를 낮춘 후, n-BuLi(2.5M, 11.8mL)를 천천히 적가한다. 적가 후 1시간 동안 상온에서 교반시킨다. 그리고, -78°C에서 B(OEt)₂(27.70mmol, 4.7mL)를 천천히 적가한다. 적가 후 3시간 동안 상온에서 교반시킨다. 3시간 후 2N 염산 50mL를 넣고 에테르를 제거하여 메틸렌클로라이드 100%로 컬럼한 후 메틸렌클로라이드/P.E 에테르 용매에서 재결정하여 흰색 고체 3.17g(60%)을 얻었다.

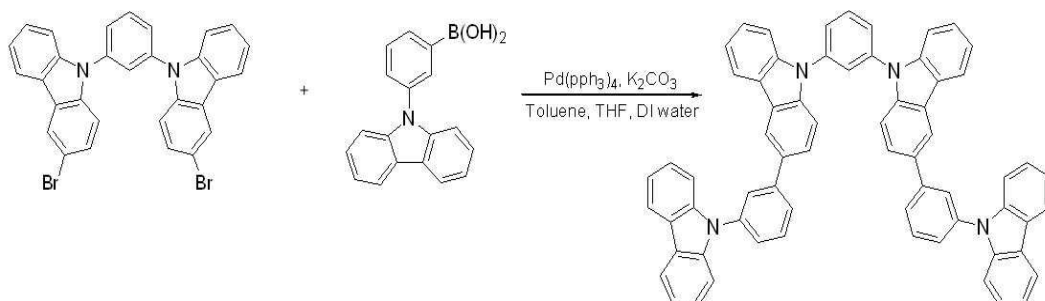
[0088] 8) BPH-1의 제조



[0089]

[0090] 250mL 2구 플라스크에 [비스-1,3-(3-브로모-카바졸)]-벤젠(1.5g, 2.65mmol), 디벤조티오펜-3-보로닉-산(1.8g, 7.95mmol), Pd(pph₃)₄(184mg, 0.16mmol), K₂CO₃(2.2g, 15.90mmol)을 넣고 THF 20mL, 톨루엔 10mL, 초순수 20mL로 녹인다. 그리고 24시간 동안 환류 교반시킨다. 반응이 종료되면 용매를 감압증류하고 메틸렌클로라이드와 헥산의 극성(1:8, 1:6, 1:3)을 이용하여 실리카 컬럼으로 분리하고, 여과된 용액을 감압 증류하여 메틸렌클로라이드/메탄올 용매에서 재결정하여 흰색 파우더 1.2g(58%)을 얻었다.

[0091] 9) BPH-2의 제조

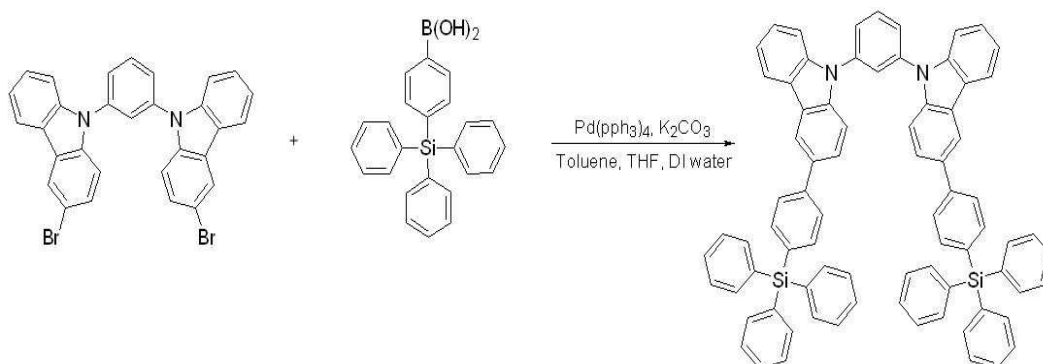


[0092]

[0093] 250mL 2구 플라스크에 [비스-1,3-(3-브로모-카바졸)]-벤젠(1.5g, 2.65mmol), 9-(3-보로닉 산-페닐)-9H-카바졸(1.9g, 6.62mmol), Pd(pph₃)₄(184mg, 0.16mmol), K₂CO₃(2.2g, 15.90mmol)을 넣고 THF 20mL, 톨루엔 10mL, 초순수 20mL로 녹인다. 그리고 24시간 동안 환류 교반시킨다. 반응이 종료되면 용매를 감압증류하고 끓는 톨루엔을 이용하여 쇼트 컬럼한다. 그리고 메틸렌클로라이드와 헥산의 극성(1:3)을 이용하여 실리카 컬럼으로 분리하고, 여과된 용액을 감압 증류하여 메틸렌클로라이드/P.E 에테르 용매에서 재결정하여 흰색 파우더 1.3g(55%)을 얻었다.

다.

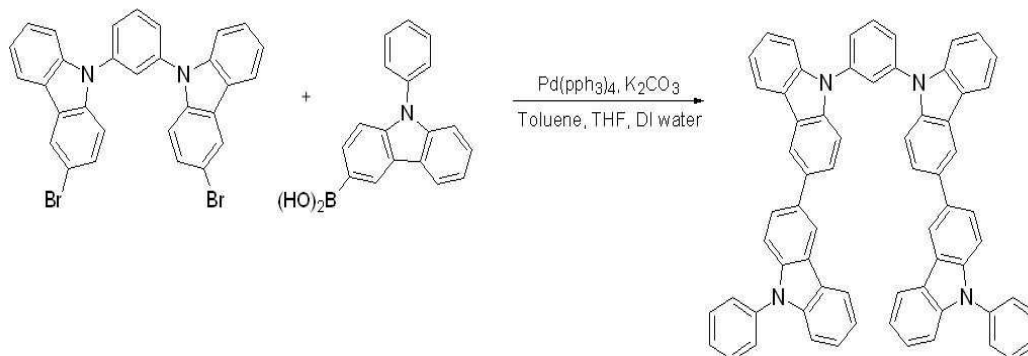
[0094] 10) BPH-3의 제조



[0095]

[0096] 250mL 2구 플라스크에 [비스-1,3-(3-브로모-카바졸)]-벤젠(1.9g, 3.36mmol), (4-보로닉 산-페닐)-트리페닐-실란(3.3g, 8.39mmol), Pd(PPh₃)₄(233mg, 0.20mmol), K₂CO₃(2.8g, 20.13mmol)을 넣고 THF 30mL, 톨루엔 10mL, 초순수 30mL로 녹인다. 그리고 24시간 동안 환류 교반시킨다. 반응이 종료되면 용매를 감압증류하고 끓는 톨루엔을 이용하여 쇼트 컬럼한다. 그리고 메틸렌클로라이드와 헥산의 극성(1:3)을 이용하여 실리카 컬럼으로 분리하고, 여과된 용액을 감압 증류하여 메틸렌클로라이드/P.E 에테르 용매에서 재결정하여 흰색 파우더 1.6g(44%)을 얻었다.

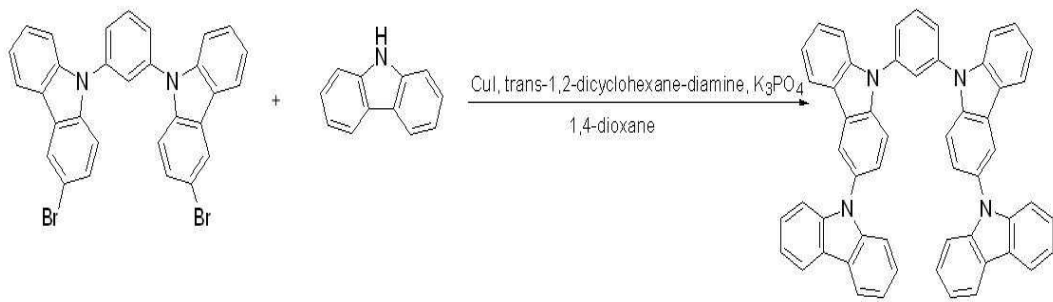
[0097] 11) BPH-4의 제조



[0098]

[0099] 250mL 2구 플라스크에 [비스-1,3-(3-브로모-카바졸)]-벤젠(2.8g, 5.02mmol), 3-보로닉 산-9H-카바졸(3.2g, 11.04mmol), Pd(PPh₃)₄(348mg, 0.30mmol), K₂CO₃(4.2g, 30.11mmol)을 넣고 THF 40mL, 톨루엔 20mL, 초순수 40mL로 녹인다. 그리고 24시간 동안 환류 교반시킨다. 반응이 종료되면 용매를 감압증류하고 끓는 톨루엔을 이용하여 쇼트 컬럼한다. 그리고 메틸렌클로라이드와 헥산의 극성(1:3)을 이용하여 실리카 컬럼으로 분리하고, 여과된 용액을 감압 증류하여 메틸렌클로라이드/P.E 에테르 용매에서 재결정하여 흰색 파우더 1.95g(44%)을 얻었다.

12) BPH-5의 제조



250mL 2구 플라스크에 [비스-1,3-(3-브로모-카바졸)]-벤젠(2.8g, 5.02mmol), 카바졸(1.8g, 11.04mmol), CuI(287mg, 1.51mmol), K₂CO₃(4.3g, 20.08mmol), 트랜스-1,2-디시클로헥산-디아민(181 μ l, 1.51mmol)을 1,4-디옥산 200mL로 녹인다. 그리고 24시간 동안 환류 교반시킨다. 반응이 종료되면 용매를 감압증류하고 끓는 톨루엔을 이용하여 쇼트 컬럼한다. 그리고 메틸렌클로라이드와 헥산의 극성(1:3)을 이용하여 실리카 컬럼으로 분리하고, 여과된 용액을 감압 증류하여 메틸렌클로라이드/P.E 에테르 용매에서 재결정하여 흰색 파우더 3.0g(81%)을 얻었다.

실시예

이하, 전술한 합성방법에서 제조된 BPH-1 내지 BPH-5로 표시되는 본 발명의 청색 인광 화합물의 UV흡수 스펙트럼 및 저온(77K) PL 스펙트럼을 측정하여 도 2에 나타내었으며, 표 1에 UV흡수 스펙트럼, 저온(77K) PL 스펙트럼, 에너지 밴드갭, HOMO 레벨 및 삼중항 에너지를 정리하여 나타내었다.

표 1

	UV 흡수 스펙트럼의 최고값에서의 파장(nm)	PL 스펙트럼의 최고값에서의 파장(nm)	에너지 밴드갭	HOMO 레벨(eV)	삼중항 에너지(eV)
BPH-1	301, 363	454	3.41	5.70	2.73
BPH-2	343, 364	445	3.41	5.98	2.79
BPH-3	301, 362	454	3.43	5.96	2.73
BPH-4	305, 366	450	3.39	5.61	2.76
BPH-5	343, 370	412	3.35	5.91	3.01

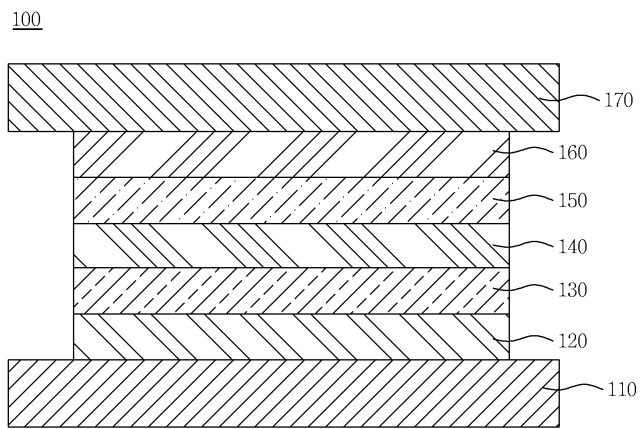
상기 표 1 및 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 BPH-1 내지 BPH-5 화합물이 종래 알려진 CBP의 삼중항 에너지 2.6eV보다 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

상기와 같이, 본 발명은 삼중항 에너지가 높은 신규 청색 인광 화합물을 제조하고, 이를 유기전계발광소자의 발광층의 호스트로 형성함으로써, 발광층에서의 에너지 전이를 용이하게 하여 청색의 발광효율을 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

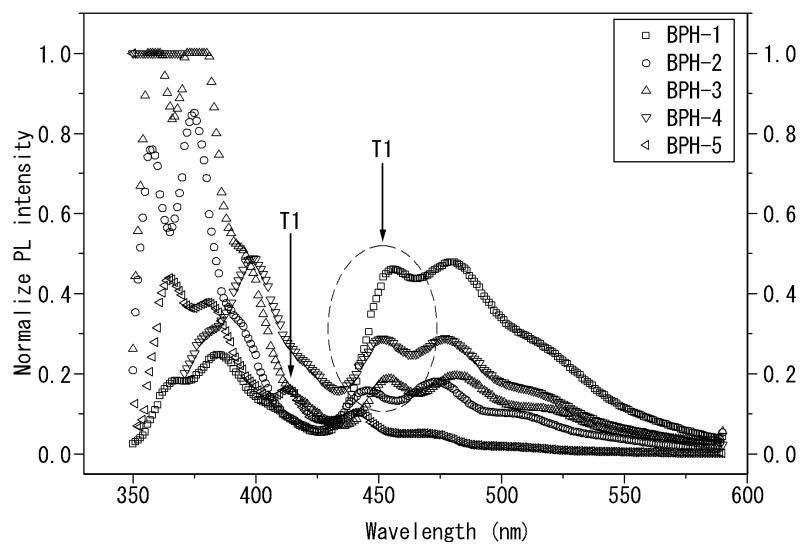
이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 상술한 본 발명의 기술적 구성은 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자가 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 한다. 아울러, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어진다. 또한, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



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	KR1020130004780A	公开(公告)日	2013-01-14
申请号	KR1020110066047	申请日	2011-07-04
[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 KIM JUNG KEUN 김중근 BIN JONG KWAN 빈종관 LEE SEUNG JAE 이승재 KIM DO HAN 김도한 CHO NAM SUNG 조남성 BAE JAE HAN 배재한		
发明人	송인범 김중근 빈종관 이승재 김도한 조남성 배재한		
IPC分类号	C09K11/06 C07D403/10 C07D209/82 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 C07D209/82 C07D333/72 H01L51/5016 H01L2251/30		
其他公开文献	KR101944860B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

根据本发明实施方案的蓝色磷光化合物可由下式 (1) 表示。 [化学式1] 在式1中，R可以独立地选自取代或未取代的环状化合物，杂环化合物，硅烷化合物和杂化合物。 专利文献10-2013-0004780

