(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0042314
(43) 공개일자 2016년04월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07F 15/00* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0135933
(22) 출원일자 2014년10월08일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
엘지디스플레이 주식회사
서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)
(72) 발명자
배숙영
서울특별시 송파구 송파대로32길 8, 8동 917호(가락동, 가락우성아파트)
이승재
경기 파주시 한빛로 67, 214동 103호 (야당동, 한빛마을2단지휴먼빌레이크팰리스)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인네이트

전체 청구항 수 : 총 5 항

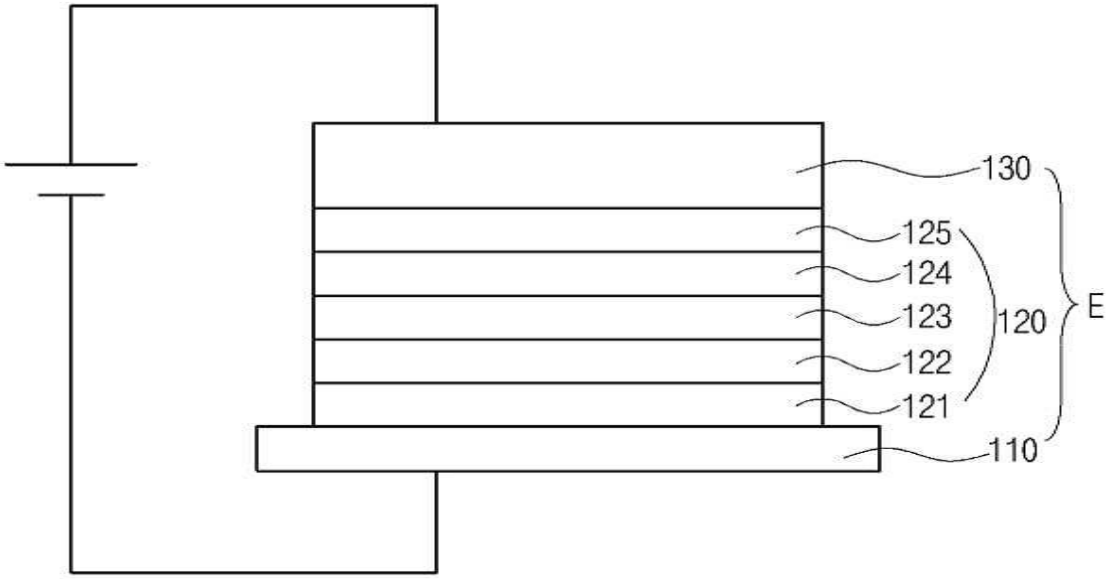
(54) 발명의 명칭 **인광 화합물 및 이를 이용한 유기발광다이오드소자**

(57) 요 약

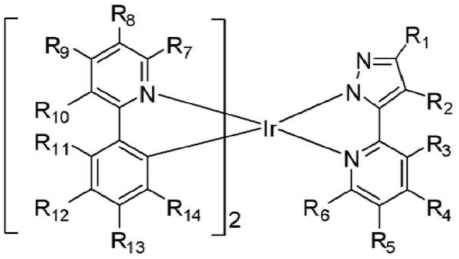
본 발명은, 하기 화학식으로 표시되고, R1 내지 R14 각각은 독립적으로, 수소, 중수소(D), F, Cl, Br의 할로겐, CF3, 시아노기, C1 내지 C18의 알킬기, C1 내지 C18의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C5 이상의 치환 또는 비치환된 헤테로방향족 그룹, C1 내지 C18의 아민기, C6 이상의 방향족 그룹이 치환된 아민기,

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도12



C5 이상의 헤테로방향족 그룹이 치환된 아민기, C1 내지 C18의 알킬기, C6 이상의 방향족 그룹 또는 C5 이상의 헤테로방향족 그룹으로 치환된 실릴기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인광 화합물을 제공한다.



(72) 발명자

양중환

경기도 광명시 디지털로 64, 106동 1701호(철산동,철산한신아파트)

최형종

경기도 파주시 평화로 280,106동 608호(야동동, 대방아파트)

김춘기

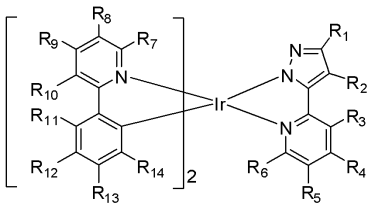
경기 고양시 덕양구 충장로 118-30, 209동 507호 (행신동, 샘터마을2단지아파트)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식으로 표시되고, R1 내지 R14 각각은 독립적으로, 수소, 중수소(D), F, Cl, Br의 할로겐, CF3, 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, C6 이상의 방향족 그룹 또는 C5 이상의 헤테로방향족 그룹으로 치환된 실릴기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인광 화합물.



청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 R1 내지 R6 중 적어도 하나는 알킬기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인광 화합물.

청구항 3

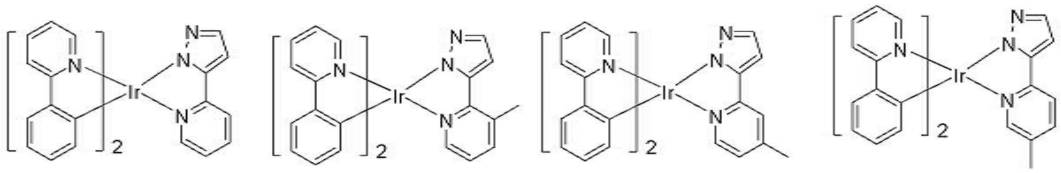
제 1 항에 있어서,

상기 R7 내지 R14 중 적어도 하나는 방향족 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인광 화합물.

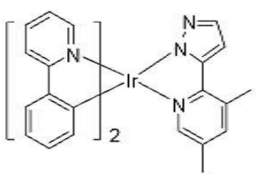
청구항 4

제 1 항에 있어서,

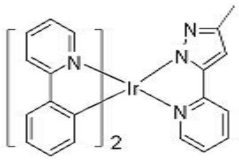
상기 인광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 인광 화합물.



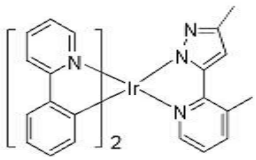
D1 D2 D3 D4



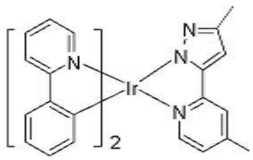
D5



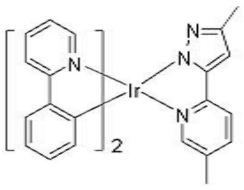
D6



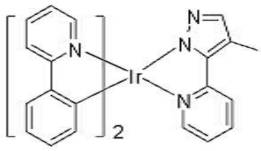
D7



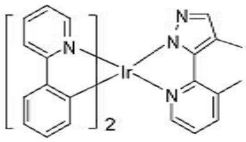
D8



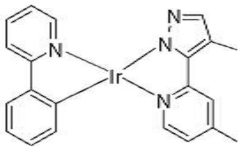
D9



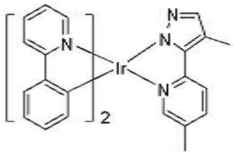
D10



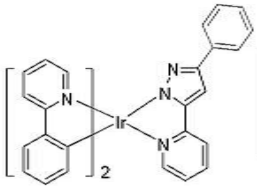
D11



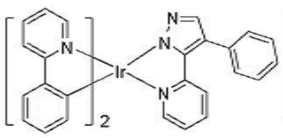
D12



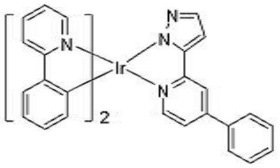
D13



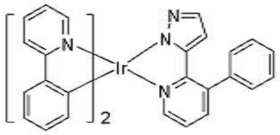
D14



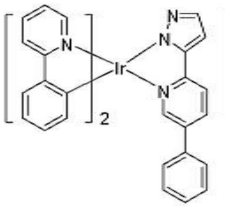
D15



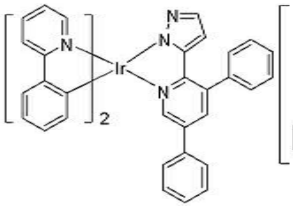
D16



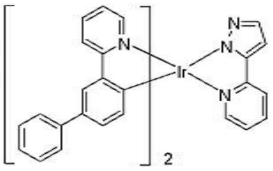
D17



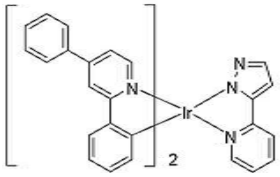
D18



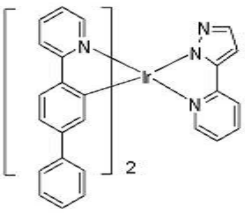
D19



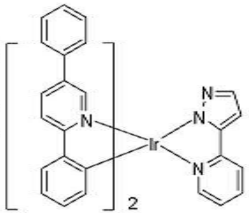
D20



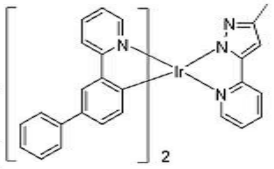
D21



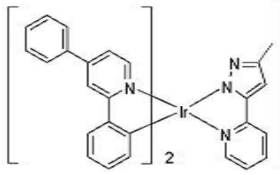
D22



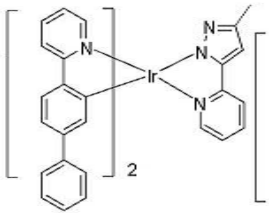
D23



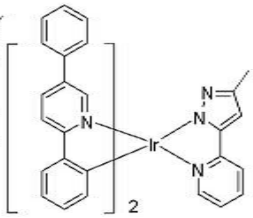
D24



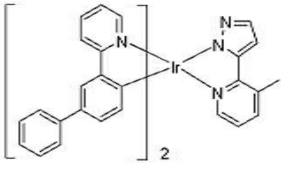
D25



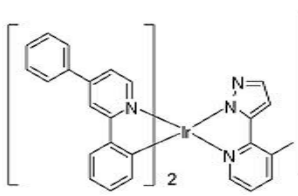
D26



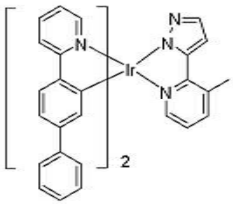
D27



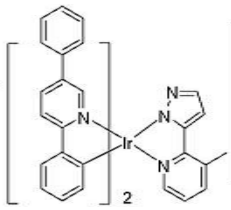
D28



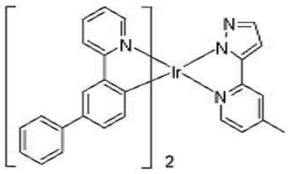
D29



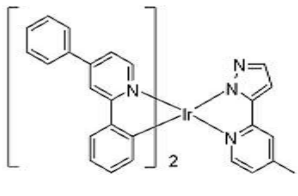
D30



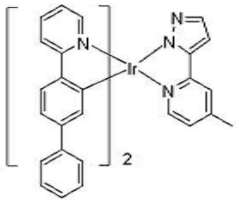
D31



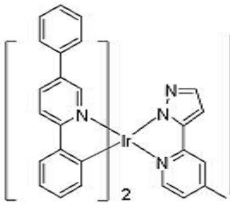
D32



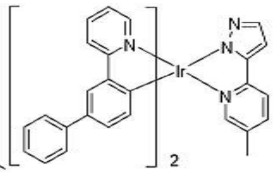
D33



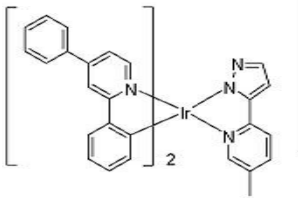
D34



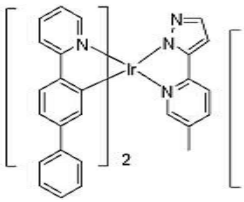
D35



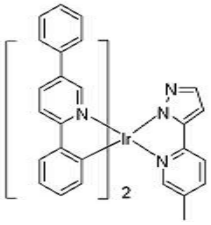
D36



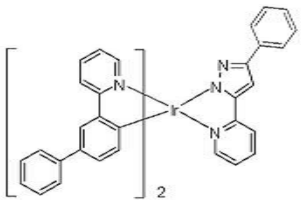
D37



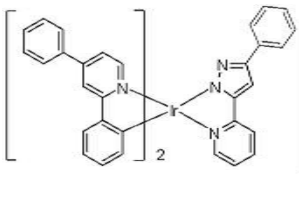
D38



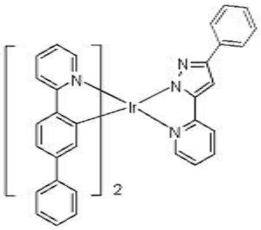
D39



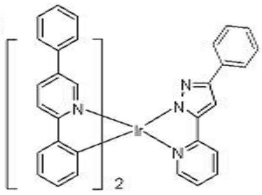
D40



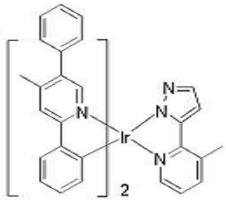
D41



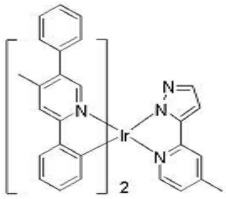
D42



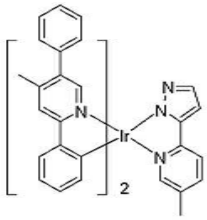
D43



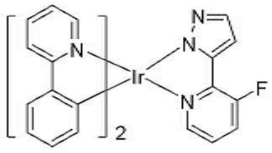
D44



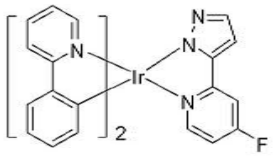
D45



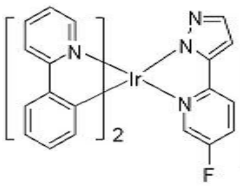
D46



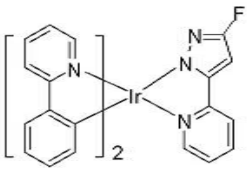
D47



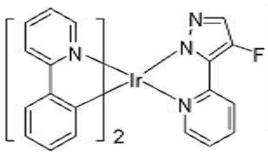
D48



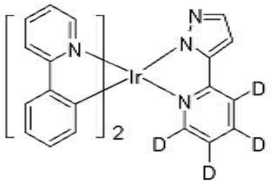
D49



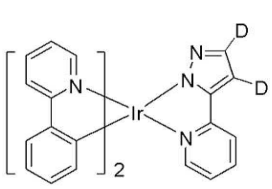
D50



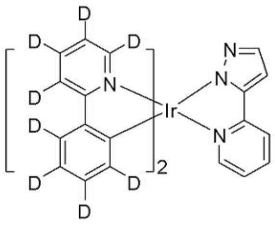
D51



D52



D53



D54

청구항 5

제 1 전극과;

상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과;

상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하고, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 하나의 인광 화합물을 포함하는 유기발광층

을 포함하는 유기발광다이오드소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기발광다이오드소자에 이용되는 인광 화합물에 관한 것으로, 특히 고효율의 녹색 인광 화합물 및 이를 이용한 유기발광다이오드소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 적은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 이러한 평면표시소자 중 하나로서 유기전계발광소자(organic electroluminescent device: OELD)라고도 불리는 유기발광다이오드소자의 기술이 빠른 속도로 발전하고 있다.

[0003] 유기발광다이오드소자는 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 휠 수 있는(flexible) 투명기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색순도가 뛰어나다는 장점이 있다.

[0004] 유기발광다이오드소자를 제작하는 과정을 간단히 살펴보면,

[0005] (1) 먼저, 투명기판 위에 인듐-틴-옥사이드(indium tin oxide; ITO)와 같은 물질을 증착하여 양극(anode)을 형성한다.

[0006] (2) 상기 양극 상에 정공주입층(HIL:hole injection layer)을 형성한다. 정공주입층은 주로 하기 화학식1-1로 표시되는 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene hexacarbonitrile (HATCN)을 5nm 내지 30nm 두께로 증착하여 형성된다.

[0007] (3) 다음, 상기 정공주입층 상에 정공수송층(HTL: hole transporting layer)을 형성한다. 이러한 정공수송층은 하기 화학식1-2로 표시되는 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]-biphenyl(NPB)을 30nm 내지 70nm 정도 증착하여 형성된다.

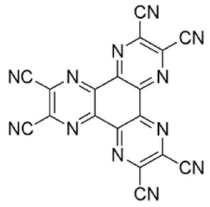
[0008] (4) 다음, 상기 정공수송층 상에 발광물질층 (EML: emitting material layer)을 형성한다. 상기 발광물질층은 도펀트(dopant)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 하기 화학식1-3으로 표시되는 8-droxyquinolatealuminum(Alq_3)에 도펀트(dopant)로 하기 화학식1-4의 N,N'-dimethylquinacridone(DMQA)를 도핑하여 녹색 발광층을 형성할 수 있

다. 인광 소자의 경우, 하기 화학식1-5의 Bis(N-carbazolyl)biphenyl (CBP)에 도펀트로 하기 화학식1-6의 tris(2-phenylpyridine) iridium(III) ($Ir(ppy)_3$)를 녹색 발광층을 형성할 수 있다.

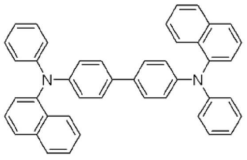
[0009] (5) 다음, 상기 발광물질층 상에 전자수송층(ETL:electron transport layer) 및 전자주입층(EIL: electron injecting layer)을 형성한다. 예를 들어, 전자수송층으로 tris(8-hydroxy-quinolate)aluminum (Alq_3)을 이용하고, 전자주입층으로 LiF를 이용한다. 인광 소자의 경우, 삼중항 엑시톤을 발광물질층 내에 효과적으로 가두기 위해, 전자수송층 형성 전에 정공저지층(hole blocking layer)을 형성할 수 있다.

[0010] (6) 다음, 상기 전자주입층 상에 음극(cathode)을 형성하고, 마지막으로 상기 음극 상에 보호막을 형성한다.

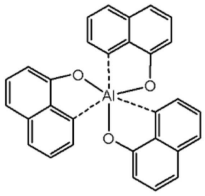
[0011] [화학식1-1]

[0012] 

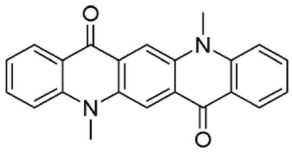
[0013] [화학식1-2]

[0014] 

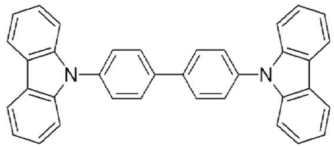
[0015] [화학식1-3]

[0016] 

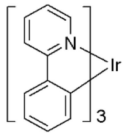
[0017] [화학식1-4]

[0018] 

[0019] [화학식1-5]

[0020] 

[0021] [화학식1-6]

[0022] 

[0023] 최근에는 발광물질층에 형광 물질보다 인광 물질이 많이 사용되는 추세이다. 형광 물질의 경우 발광물질층에서 형성되는 엑시톤 중에 약 25%의 단일항만이 빛을 만드는 데 사용되고 75%의 삼중항은 대부분 열로 소실되는 반면, 인광 물질은 단일항과 삼중항 모두를 빛으로 전환 시키는 발광 메커니즘을 가지고 있기 때문이다.

[0024] 녹색 인광 도펀트(dopant)의 경우 Ir 착물(complex)이 이용되고 있다. 그러나, 녹색 인광 도펀트인 $Ir(ppy)_3$의 경우 양자 효율이 낮기 때문에, 유기발광다이오드소자의 발광효율 향상에 한계가 있다. 특히 컬러필터를 이용하는 화이트 유기발광다이오드소자의 경우 고효율 발광물질의 필요성이 더욱 크다.

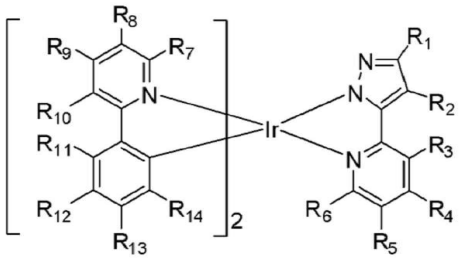
발명의 내용

해결하려는 과제

[0025] 본 발명은 녹색 인광 화합물의 낮은 양자 효율 문제를 해결하고자 한다.

과제의 해결 수단

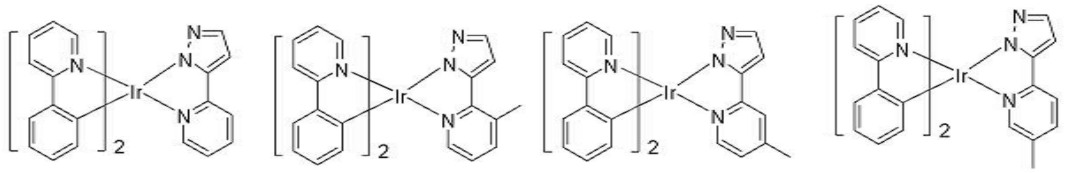
[0026] 위와 같은 과제의 해결을 위해, 본 발명은, 하기 화학식으로 표시되고, R1 내지 R14 각각은 독립적으로, 수소, 중수소(D), F, Cl, Br의 할로겐, CF3, 시아노기, C1 내지 C18의 알킬기, C1 내지 C18의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C5 이상의 치환 또는 비치환된 헤테로방향족 그룹, C1 내지 C18의 아민기, C6 이상의 방향족 그룹이 치환된 아민기, C5 이상의 헤테로방향족 그룹이 치환된 아민기, C1 내지 C18의 알킬기, C6 이상의 방향족 그룹 또는 C5 이상의 헤테로방향족 그룹으로 치환된 실릴기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인광 화합물을 제공한다.

[0027] 

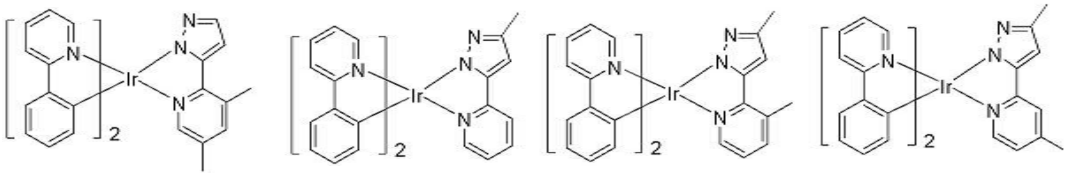
[0028] 본 발명의 인광 화합물에 있어서, 상기 R1 내지 R6 중 적어도 하나는 알킬기로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0029] 본 발명의 인광 화합물에 있어서, 상기 R7 내지 R14 중 적어도 하나는 방향족 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

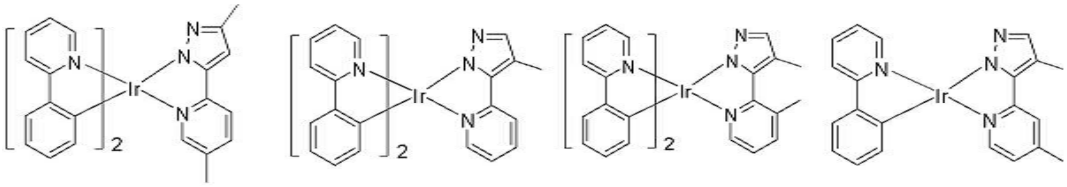
[0030] 본 발명의 인광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0031] 

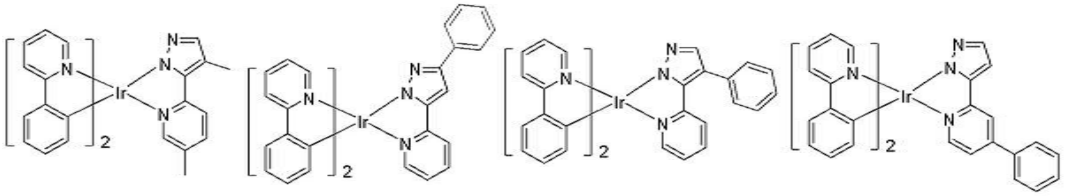
D1 D2 D3 D4

[0032] 

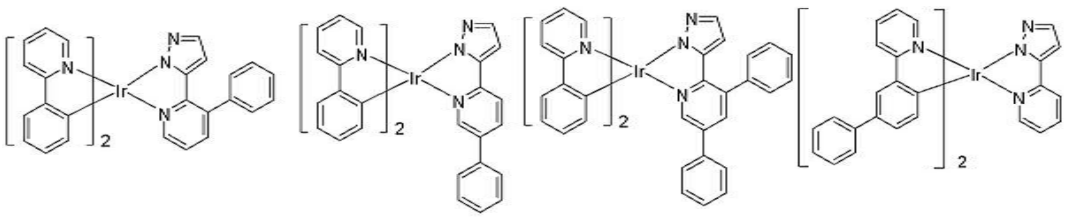
D5 D6 D7 D8

[0033] 

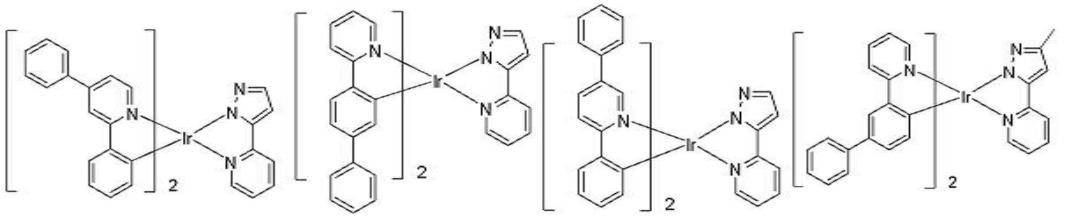
D9 D10 D11 D12

[0034] 

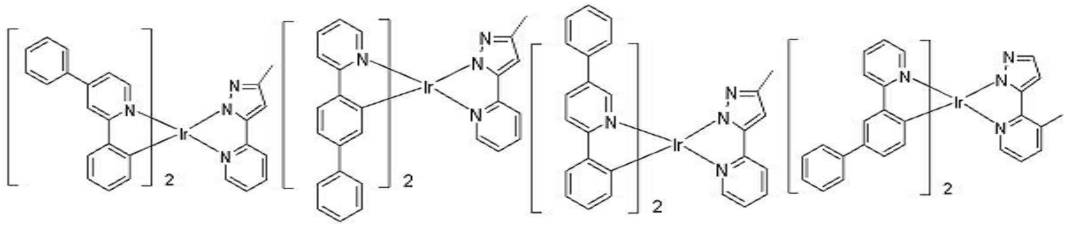
D13 D14 D15 D16

[0035] 

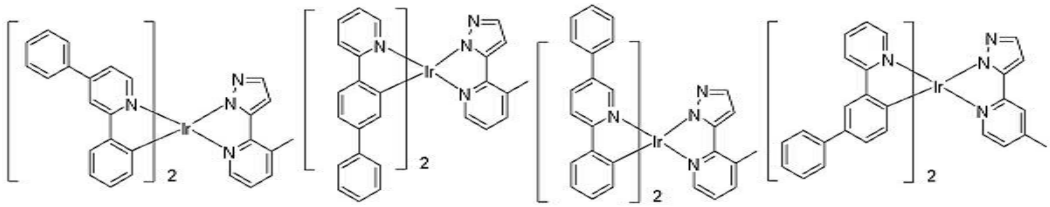
D17 D18 D19 D20

[0036] 

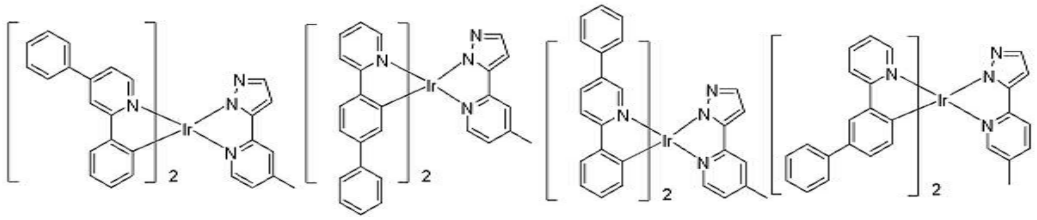
D21 D22 D23 D24

[0037] 

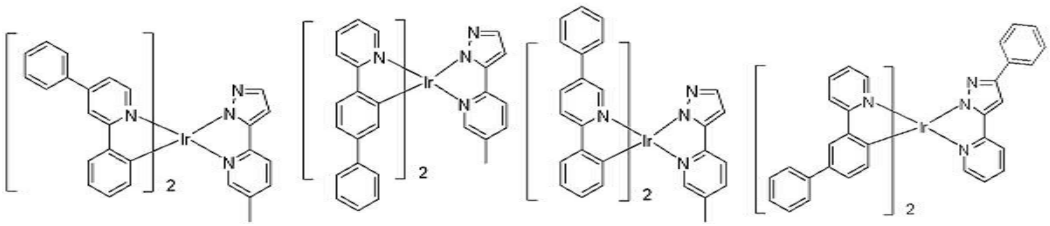
D25 D26 D27 D28

[0038] 

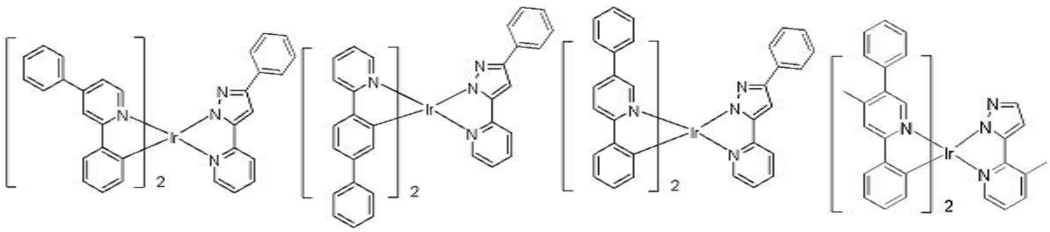
D29 D30 D31 D32

[0039] 

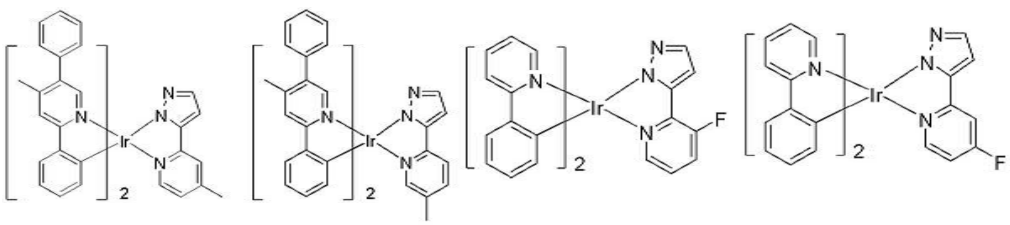
D33 D34 D35 D36

[0040] 

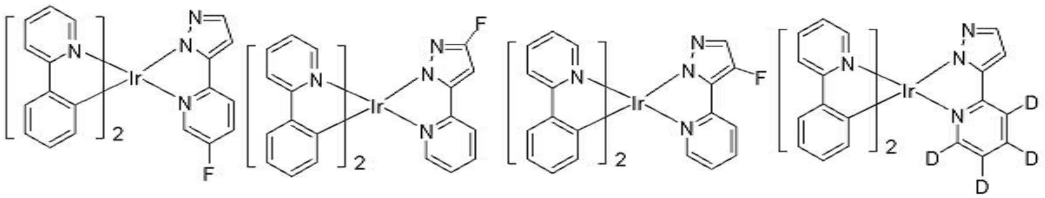
D37 D38 D39 D40

[0041] 

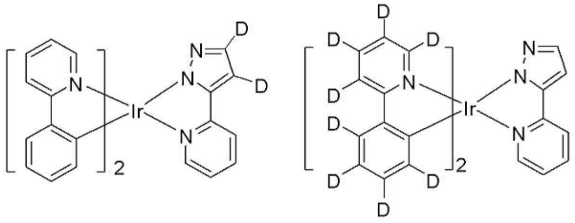
D41 D42 D43 D44

[0042] 

D45 D46 D47 D48

[0043] 

D49 D50 D51 D52

[0044] 

D53 D54

[0045] 다른 관점에서, 본 발명은, 제 1 전극과; 상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과; 상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하고, 전술한 인광 화합물을 포함하는 유기발광층을 포함하는 유기발광다이오드소자를 제공한다.

발명의 효과

[0046] 본 발명은 페닐-피리딘의 제 1 리간드와 피라졸-피리딘의 제 2 리간드를 포함하는 이리듐 착물인 인광 화합물을 제공한다. 본 발명의 인광 화합물은 고효율의 녹색 발광에 이용될 수 있다.

[0047] 본 발명의 인광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드소자는 발광효율이 향상되어 소비전력이 감소되는 장점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1 내지 도 11은 본 발명에 따른 인광 화합물의 PL 스펙트럼이다.

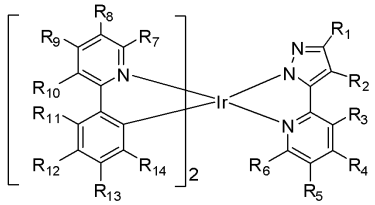
도 12는 본 발명의 실시예에 따른 유기발광다이오드소자의 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 이하, 본 발명에 따른 인광 화합물의 구조 및 그 합성예와, 이를 이용한 유기발광다이오드소자에 대해 설명한다.

[0050] 본 발명의 인광 화합물은 하기 화학식2로 표시되며, R1 내지 R14 각각은 독립적으로, 수소, 중수소(D), F, C1, Br의 할로겐, CF3, 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, C6 이상의 방향족 그룹 또는 C5 이상의 헤테로방향족 그룹으로 치환된 실릴기로부터 선택된다.

[0051] [화학식2]



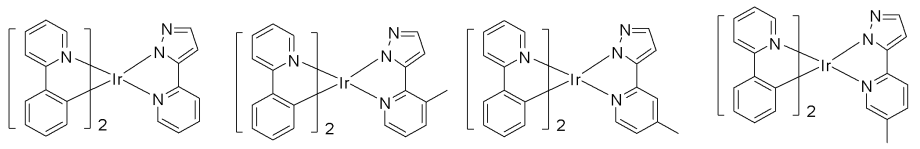
[0052]

[0053] 즉, 본 발명의 인광 화합물은 페닐-피리딘의 제 1 리간드와 피라졸-피리딘의 제 2 리간드를 포함하는 이리듐 착물이며, 유기발광다이오드소자의 발광물질층에 이용되어 녹색 발광 효율을 높일 수 있다.

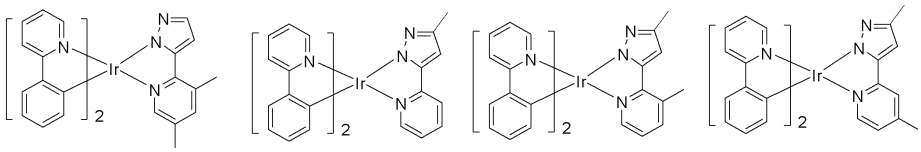
[0054] 또한, 제 1 및 제 2 리간드의 치환기에 따라 발광파장이 조절되므로 다양한 파장의 녹색 발광에 이용될 수 있다.

[0055] 예를 들어, 본 발명의 인광 화합물은 하기 화학식3의 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

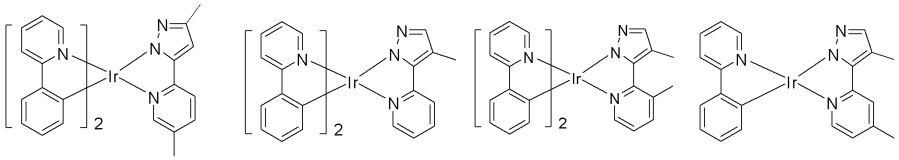
[0056] [화학식3]



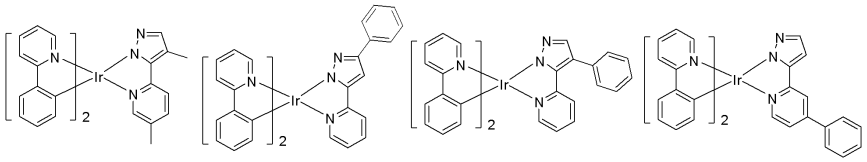
[0057] D1 D2 D3 D4



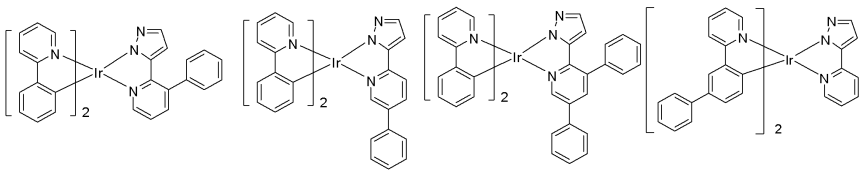
[0058] D5 D6 D7 D8



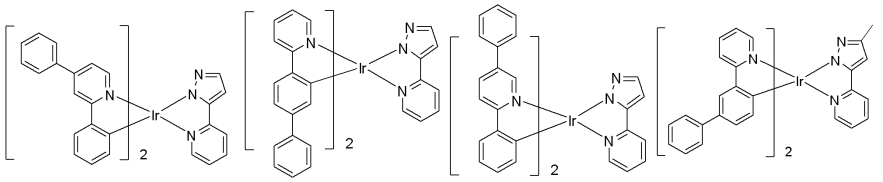
[0059] D9 D10 D11 D12



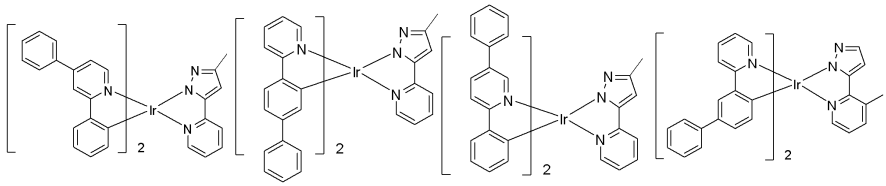
[0060] D13 D14 D15 D16



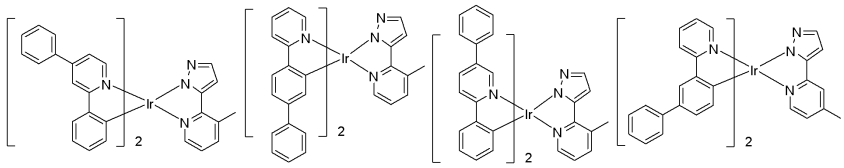
[0061] D17 D18 D19 D20

[0062] 

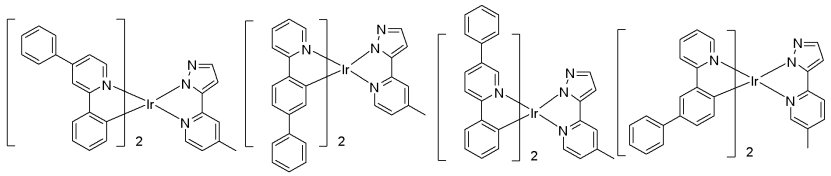
D21 D22 D23 D24

[0063] 

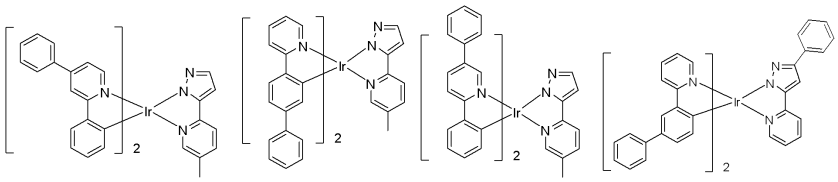
D25 D26 D27 D28

[0064] 

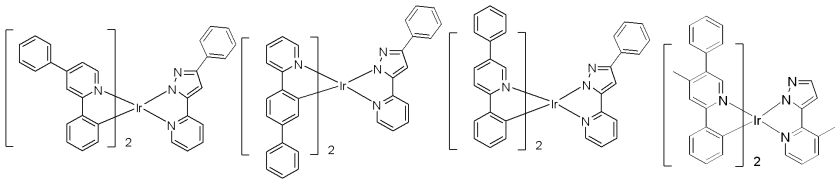
D29 D30 D31 D32

[0065] 

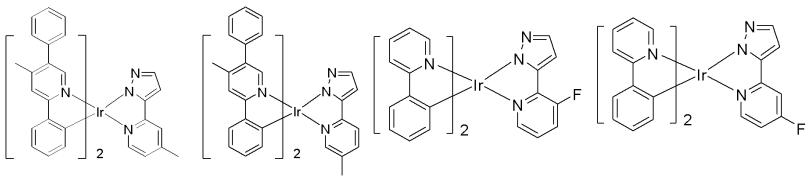
D33 D34 D35 D36

[0066] 

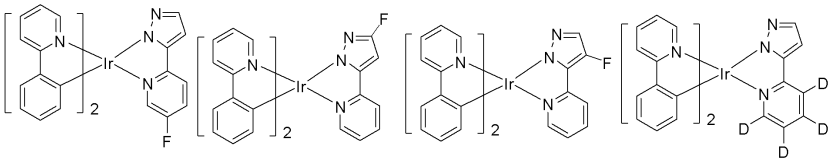
D37 D38 D39 D40

[0067] 

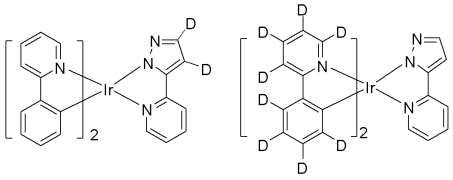
D41 D42 D43 D44

[0068] 

D45 D46 D47 D48

[0069] 

D49 D50 D51 D52

[0070] 

D53 D54

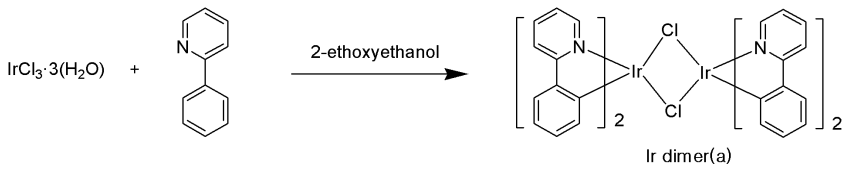
[0071] 전술한 바와 같이, 본 발명의 인광 화합물은, 페닐-피리딘의 제 1 리간드와 피라졸-피리딘의 제 2 리간드를 포함하는 이리듐 착물이며 발광물질층의 도펀트로서 고효율의 녹색 발광에 이용된다. 또한, 제 1 및 제 2 리간드의 치환기에 따라 발광파장이 조절되므로 다양한 파장의 녹색 발광에 이용될 수 있다. 특히, 제 1 및 제 2 리간드가 치환되지 않거나 제 2 리간드가 알킬기로 치환되는 경우 발광 파장이 짧아지고, 제 1 리간드가 방향족 그룹으로 치환되는 경우 발광 파장이 길어진다. 따라서, 제 1 및 제 2 리간드의 치환기를 변경함으로써, 발광 파장을 조절할 수 있다.

[0072] 이하에서는, 본 발명에 따른 인광 화합물 중 하기 화학식3의 D1, D3, D5, D14, D21, D32, D33, D34, D35, D41, D45 화합물을 예로 들어, 합성예 및 화합물의 특성을 설명한다.

[0073] 1. 화합물 D1의 합성

[0074] (1) Ir dimer(a)의 합성

[0075] 반응식1-1

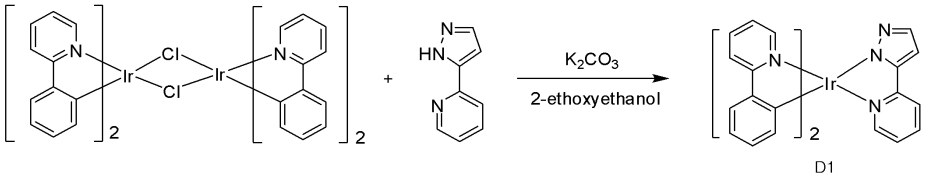
[0076] 

Ir dimer(a)

[0077] 250ml 둥근바닥 플라스크에 Iridium chloride hydrate (5.00g, 14.18mmol), 2-phenylpyridine (4.84g, 31.20mmol), 2-ethoxyethanol (90ml), 물 (30ml)를 넣고, 130℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 실온으로 온도를 낮추고 methanol을 넣어 생성된 고체를 감압 여과하여 고체 화합물 Ir dimer(a) (6.20g, 5.78mmol)을 얻었다.

[0078] (2) 화합물 D1의 합성

[0079] 반응식1-2

[0080] 

D1

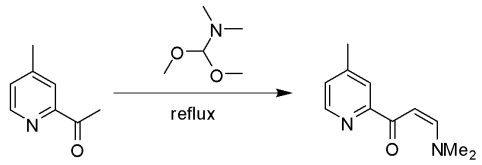
[0081] 100ml 둥근바닥 플라스크에 Ir dimer(a) (2.00g, 1.87mmol), 2-(1H-pyrazol-5-yl)pyridine (0.59g, 4.1mmol), K2CO3 (0.57g, 4.1mmol), 2-ethoxyethanol (30ml)을 넣고, 130℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 실온으로 온도를 낮추고 유기 용매를 제거하였다. CH2Cl2로 녹이고, 녹지 않은 물질을 감압 여과하여 제거하였다. 컬럼하여 고체 상태의 화합물 D1(0.50g, 0.775 mmol)을 얻었다.

[0082] 화합물 D1의 상온 photoluminescence (PL) 스펙트럼을 도 1에 도시하였으며, 496nm에서 최대발광 파장 특성을 보였다. (측정 용매: methylenechloride)

[0083] 2. 화합물 D3의 합성

[0084] (1) (Z)-3-(dimethylamino)-1-(4-methylpyridin-2-yl)prop-2-en-1-one의 합성

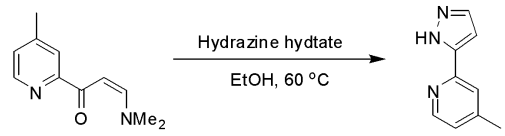
[0085] 반응식2-1

[0086] 

[0087] 250ml 둥근바닥 플라스크에 1-(4-methylpyridin-2-yl)ethanone (2.00g, 14.8mmol), N,N-dimethylformamide-dimethylacetal (15mL, excess)을 넣고, 3시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후, 온도를 낮추고 N,N-dimethylformamide-dimethylacetal를 제거하였다. CH2Cl2/hexane으로 재결정 하여 노란색 고체 화합물 (1.68g, 8.83 mmol)을 얻었다.

[0088] (2) 4-methyl-2-(1H-pyrazol-5-yl)pyridine의 합성

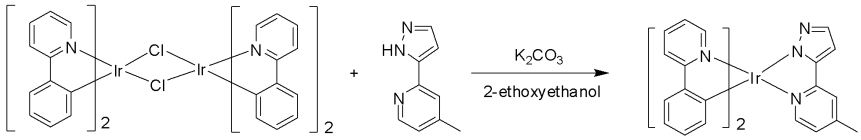
[0089] 반응식2-2

[0090] 

[0091] 250ml 둥근바닥 플라스크에 (Z)-3-(dimethylamino)-1-(4-methylpyridin-2-yl)prop-2-en-1-one (3.00g, 15.7mmol), hydrazine monohydrate (8.84mL, 0.252mol) ethanol (60ml)을 넣고, 30분 동안 60℃에서 가열하였다. 반응 종료 후, 온도를 낮추고 물 100ml을 넣었다. 생성된 고체를 감압 여과하여 고체 화합물 (2.26g, 14.2 mmol)을 얻었다.

[0092] (3) 화합물 D3의 합성

[0093] 반응식2-3

[0094] 

D3

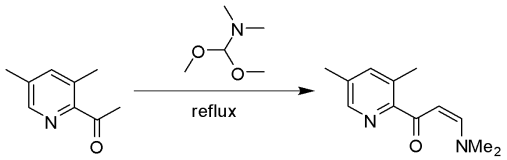
[0095] 100ml 둥근바닥 플라스크에 Ir dimer(a) (2.00g, 1.87mmol), 4-methyl-2-(1H-pyrazol-5-yl)pyridine (0.65g, 4.1mmol), K2CO3 (0.57g, 4.1mmol), 2-ethoxyethanol (30ml)을 넣고, 130℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 실온으로 온도를 낮추고 유기 용매를 제거하였다. CH2Cl2로 녹이고, 녹지 않은 물질을 감압 여과하여 제거하였다. 컬럼하여 고체 상태의 화합물 D3(0.42g, 0.64 mmol)을 얻었다.

[0096] 화합물 D3의 상온 photoluminescence (PL) 스펙트럼을 도 2에 도시하였으며, 499nm에서 최대발광 파장 특성을 보였다. (측정 용매: methylenechloride)

[0097] 3. 화합물 D5의 합성

[0098] (1) (Z)-3-(dimethylamino)-1-(3,5-dimethylpyridin-2-yl)prop-2-en-1-one의 합성

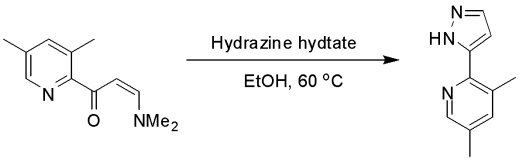
[0099] 반응식3-1

[0100] 

[0101] 250ml 둥근바닥 플라스크에 1-(3,5-dimethylpyridin-2-yl)ethanone (2.50g, 16.8mmol), N,N-dimethylformamide-dimethylacetal (17mL, excess)을 넣고, 3시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후, 온도를 낮추고 N,N-dimethylformamide-dimethylacetal를 제거하였다. CH2C12/hexane으로 재결정 하여 노란색 고체 화합물 (2.22g, 10.9 mmol)을 얻었다.

[0102] (2) 3,5-dimethyl-2-(1H-pyrazol-5-yl)pyridine의 합성

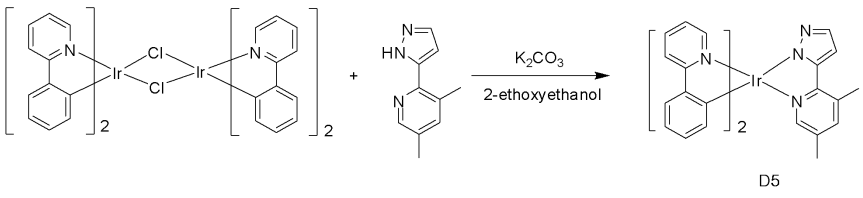
[0103] 반응식3-2

[0104] 

[0105] 250ml 둥근바닥 플라스크에 (Z)-3-(dimethylamino)-1-(3,5-dimethylpyridin-2-yl)prop-2-en-1-one (2.22g, 10.9 mmol), hydrazine monohydrate (5.89mL, 0.174mol) ethanol (40ml)을 넣고, 30분 동안 60℃에서 가열시켰다. 반응 종료 후, 온도를 낮추고 물 100ml를 넣었다. 생성된 고체를 감압 여과하여 고체 화합물 (1.73g, 10.0 mmol)을 얻었다.

[0106] (3) 화합물 D5의 합성

[0107] 반응식3-3

[0108] 

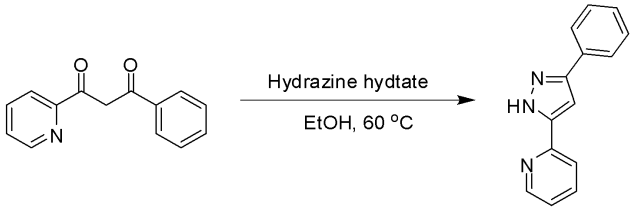
[0109] 100ml 둥근바닥 플라스크에 Ir dimer(a) (2.00g, 1.87mmol), 3,5-dimethyl-2-(1H-pyrazol-5-yl)pyridine (0.71g, 4.1mmol), K2CO3 (0.57g, 4.1mmol), 2-ethoxyethanol (30ml) 넣고, 130℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 실온으로 온도를 낮추고 유기 용매를 제거하였다. CH2C12로 녹이고, 녹지 않은 물질을 감압 여과하여 제거하였다. 컬럼하여 고체 상태의 화합물 D5(0.471g, 0.7 mmol)을 얻었다.

[0110] 화합물 D5의 상온 photoluminescence (PL) 스펙트럼을 도 3에 도시하였으며, 502nm에서 최대발광 파장 특성을 보였다. (측정 용매: methylenechloride)

[0111] 4. 화합물 D14의 합성

[0112] (1) 2-(3-phenyl-1H-pyrazol-5-yl)pyridine의 합성

[0113] 반응식4-1

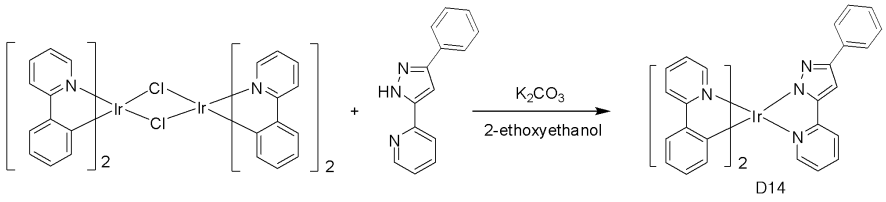


[0114]

[0115] 250ml 둥근바닥 플라스크에 1-phenyl-3-(pyridin-2-yl)propane-1,3-dione (3g, 13.3 mmol), hydrazine monohydrate (7.2mL, 0.213mol), ethanol (50ml)을 넣고, 5시간 동안 60℃에서 가열시켰다. 반응 종료 후, 온도를 낮추고 물 100ml을 넣었다. 생성된 고체를 감압 여과하여 고체 화합물 (1.47g, 6.65 mmol)을 얻었다.

[0116] (2) 화합물 D14의 합성

[0117] 반응식4-2



[0118]

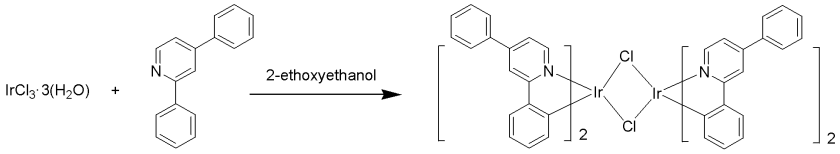
[0119] 100ml 둥근바닥 플라스크에 Ir dimer(a) (2.00g, 1.87mmol), 2-(3-phenyl-1H-pyrazol-5-yl)pyridine (0.91g, 4.1mmol), K2CO3 (0.57g, 4.1mmol), 2-ethoxyethanol (30ml)을 넣고, 130℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 실온으로 온도를 낮추고 유기 용매를 제거하였다. CH2Cl2로 녹이고, 녹지 않은 물질을 감압 여과하여 제거하였다. 컬럼하여 고체 상태의 화합물 D14(0.454g, 0.63 mmol)을 얻었다.

[0120] 화합물 D14의 상온 photoluminescence (PL) 스펙트럼을 도 4에 도시하였으며, 497nm에서 최대발광 파장 특성을 보였다. (측정 용매: methylenechloride)

[0121] 5. 화합물 D21의 합성

[0122] (1) Ir dimer(b)의 합성

[0123] 반응식5-1

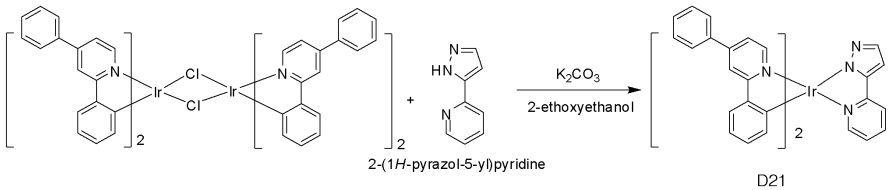


[0124]

[0125] 100ml 둥근바닥 플라스크에 Iridium chloride hydrate (1.70g, 4.82mmol), (2,4-diphenyl)pyridine (2.45g, 10.61mmol), 2-ethoxyethanol (45ml), 물 (15ml)를 넣고, 130℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 실온으로 온도를 낮추고 methanol을 넣어 생성된 고체를 감압 여과하여 고체 화합물 Ir dimer(b) (3.15g, 2.29mmol)을 얻었다.

[0126] (2) 화합물 D21의 합성

[0127] 반응식5-2



[0128]

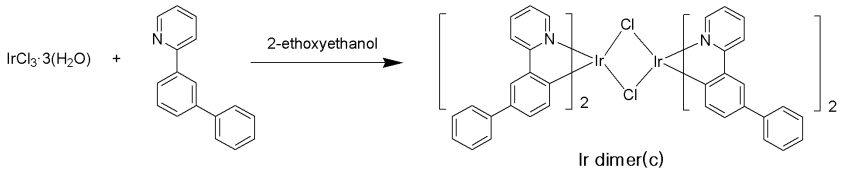
[0129] 100ml 둥근바닥 플라스크에 Ir dimer(b) (2.00g, 1.45mmol), 2-(1H-pyrazol-5-yl)pyridine (0.46g, 3.2mmol), K2CO3 (0.46g, 3.2mmol), 2-ethoxyethanol (30ml) 넣고, 130℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 실온으로 온도를 낮추고 유기 용매를 제거하였다. CH2Cl2로 녹이고, 녹지 않은 물질을 감압 여과하여 제거하였다. 컬럼하여 고체 상태의 화합물 D21(0.646g, 0.81 mmol)을 얻었다.

[0130] 화합물 D21의 상온 photoluminescence (PL) 스펙트럼을 도 5에 도시하였으며, 527nm에서 최대발광 파장 특성을 보였다. (측정 용매: methylenechloride)

[0131] 6. 화합물 D32의 합성

[0132] (1) Ir dimer(c)의 합성

[0133] 반응식6-1

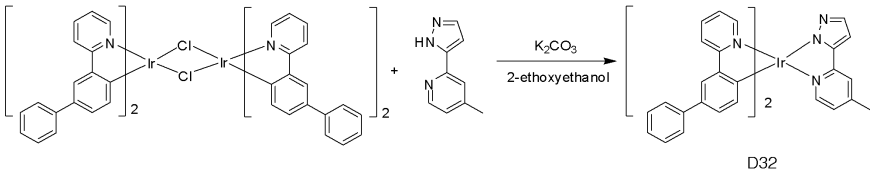


[0134]

[0135] 100ml 둥근바닥 플라스크에 Iridium chloride hydrate (2.10g, 5.96mmol), (2-pyridyl)-3-phenylbenzene (3.03g, 13.10mmol), 2-ethoxyethanol (45ml), 물 (15ml)를 넣고, 130℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 실온으로 온도를 낮추고 methanol을 넣어 생성된 고체를 감압 여과하여 고체 화합물 Ir dimer(c) (3.15g, 2.29mmol)을 얻었다.

[0136] (2) 화합물 D32의 합성

[0137] 반응식6-2



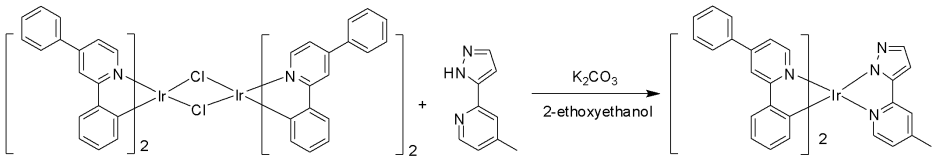
[0138]

[0139] 100ml 둥근바닥 플라스크에 Ir dimer(c) (2.00g, 1.45mmol), 4-methyl-2-(1H-pyrazol-5-yl)pyridine (0.51g, 3.2mmol), K2CO3 (0.46g, 3.2mmol), 2-ethoxyethanol (30ml)을 넣고, 130℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 실온으로 온도를 낮추고 유기 용매를 제거하였다. CH2Cl2로 녹이고, 녹지 않은 물질을 감압 여과하여 제거하였다. 컬럼하여 고체 상태의 화합물 D32(0.42g, 0.52 mmol)을 얻었다.

[0140] 화합물 D32의 상온 photoluminescence (PL) 스펙트럼을 도 6에 도시하였으며, 512nm에서 최대발광 파장 특성을 보였다. (측정 용매: methylenechloride)

[0141] 7. 화합물 D33의 합성

[0142] 반응식7



[0143] D33

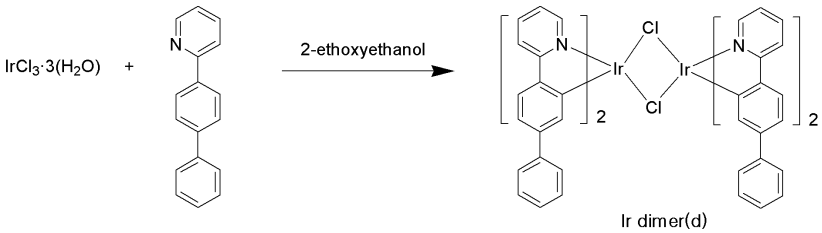
[0144] 100ml 둥근바닥 플라스크에 Ir dimer(b) (2.5g, 1.81mmol), 4-methyl-2-(1H-pyrazol-5-yl)pyridine (0.64g, 4.0mmol), K2CO3 (0.55g, 4.00mmol), 2-ethoxyethanol (30ml) 넣고, 130℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 실온으로 온도를 낮추고 유기 용매를 제거하였다. CH2Cl2로 녹이고, 녹지 않은 물질을 감압 여과하여 제거하였다. 컬럼하여 고체 상태의 화합물 D33 (0.446g, 0.55 mmol)을 얻었다.

[0145] 화합물 D33의 상온 photoluminescence (PL) 스펙트럼을 도 7에 도시하였으며, 530nm에서 최대발광 파장 특성을 보였다. (측정 용매: methylenechloride)

[0146] 8. 화합물 D34의 합성

[0147] (1) Ir dimer(d)의 합성

[0148] 반응식8-1

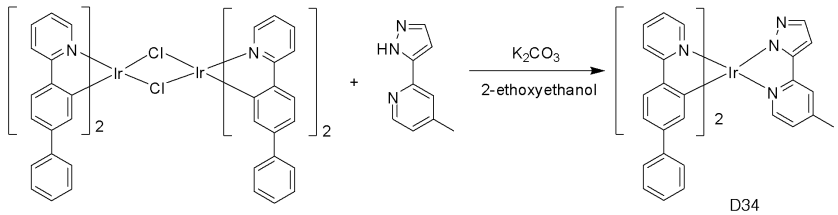


[0149] Ir dimer(d)

[0150] 100ml 둥근바닥 플라스크에 Iridium chloride hydrate (2.5g, 8.37mmol), 2-(biphenyl-4-yl)pyridine (3.87g, 16.7mmol), 2-ethoxyethanol (45ml), 물 (15ml)를 넣고, 130℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 실온으로 온도를 낮추고 methanol을 넣어 생성된 고체를 감압 여과하여 고체 화합물 Ir dimer(d) (3.2g, 2.32mmol)을 얻었다.

[0151] (2) 화합물 D34의 합성

[0152] 반응식8-2



[0153] D34

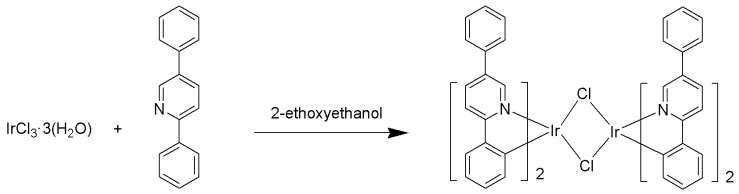
[0154] 100ml 둥근바닥 플라스크에 Ir dimer(d) (3.2g, 2.32mmol), 4-methyl-2-(1H-pyrazol-5-yl)pyridine (0.81g, 5.10mmol), K2CO3 (0.704g, 5.10mmol), 2-ethoxyethanol (40ml)을 넣고, 130℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 실온으로 온도를 낮추고 유기 용매를 제거하였다. CH2Cl2로 녹이고, 녹지 않은 물질을 감압 여과하여 제거하였다. 컬럼하여 고체 상태의 화합물 D34(0.71g, 0.87 mmol)을 얻었다.

[0155] 화합물 D34의 상온 photoluminescence (PL) 스펙트럼을 도 8에 도시하였으며, 528nm에서 최대발광 파장 특성을 보였다. (측정 용매: methylenechloride)

[0156] 9. 화합물 D35의 합성

[0157] (1) Ir dimer(e)의 합성

[0158] 반응식9-1

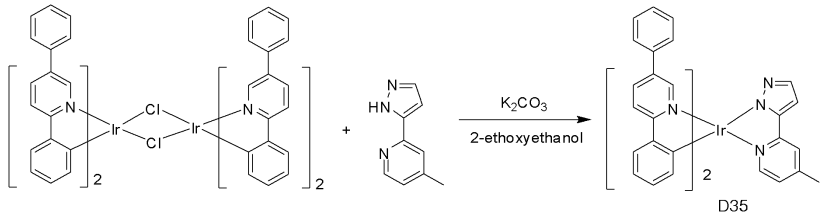


[0159] Ir dimer(e)

[0160] 100ml 둥근바닥 플라스크에 Iridium chloride hydrate (2.5g, 8.37mmol), 2,5-diphenylpyridine (3.87g, 16.7mmol), 2-ethoxyethanol (45ml), 물 (15ml)를 넣고, 130℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 실온으로 온도를 낮추고 methanol을 넣어 생성된 고체를 감압 여과하여 고체 화합물 Ir dimer(e) (3.1g, 2.25mmol)을 얻었다.

[0161] (2) 화합물 D35의 합성

[0162] 반응식9-2



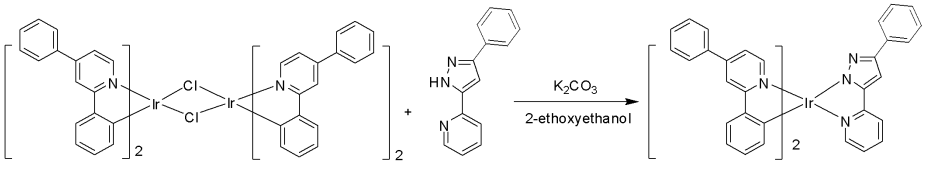
[0163] D35

[0164] 100ml 둥근바닥 플라스크에 Ir dimer(e) (3.1g, 2.25mmol), 4-methyl-2-(1H-pyrazol-5-yl)pyridine (0.78g, 4.95mmol), K2CO3 (0.68g, 4.95mmol), 2-ethoxyethanol (40ml)을 넣고, 130℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 실온으로 온도를 낮추고 유기 용매를 제거하였다. CH2Cl2로 녹이고, 녹지 않은 물질을 감압 여과하여 제거하였다. 컬럼하여 고체 상태의 화합물 D35(0.56g, 0.69 mmol)을 얻었다.

[0165] 화합물 D35의 상온 photoluminescence (PL) 스펙트럼을 도 9에 도시하였으며, 527nm에서 최대발광 파장 특성을 보였다. (측정 용매: methylenechloride)

[0166] 10. 화합물 D41의 합성

[0167] 반응식10



[0168] D41

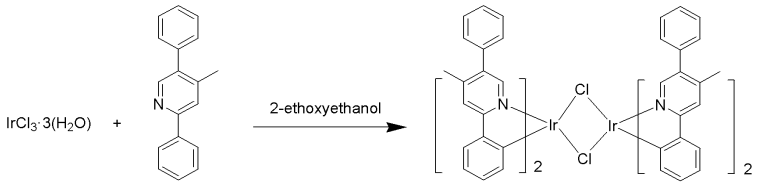
[0169] 100ml 둥근바닥 플라스크에 Ir dimer(b) (1.9g, 1.38mmol), 2-(3-phenyl-1H-pyrazol-5-yl)pyridine (0.67g, 3.04mmol), K2CO3 (0.42g, 3.04mmol), 2-ethoxyethanol (30ml)을 넣고, 130℃에서 24시간 동안 교반 하였다. 교반하였다. 반응 종료 후, 실온으로 온도를 낮추고 유기 용매를 제거하였다. CH2Cl2로 녹이고, 녹지 않은 물질을 감압 여과하여 제거하였다. 컬럼하여 고체 상태의 화합물 D41(0.30g, 0.345 mmol)을 얻었다.

[0170] 화합물 D41의 상온 photoluminescence (PL) 스펙트럼을 도 10에 도시하였으며, 532nm에서 최대발광 파장 특성을 보였다. (측정 용매: methylenechloride)

[0171] 11. 화합물 D45의 합성

[0172] (1) Ir dimer(f)의 합성

[0173] 반응식11-1

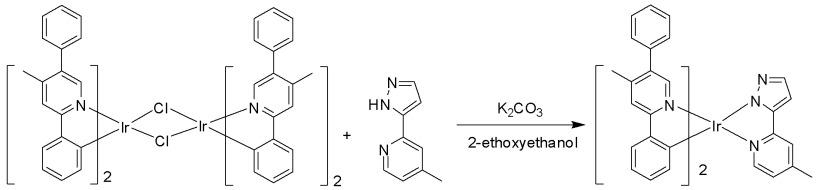


[0174] Ir dimer(f)

[0175] 100ml 둥근바닥 플라스크에 Iridium chloride hydrate (3.0g, 10.0mmol), 4-methyl-2,5-diphenylpyridine (4.93g, 20.1mmol), 2-ethoxyethanol (45ml), 물 (15ml)를 넣고, 130℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 실온으로 온도를 낮추고 methanol을 넣어 생성된 고체를 감압 여과하여 고체 화합물 Ir dimer(f) (3.5g, 2.44mmol)을 얻었다.

[0176] (2) 화합물 D45의 합성

[0177] 반응식11-2



[0178] D45

[0179] 100ml 둥근바닥 플라스크에 Ir dimer(f) (3.5g, 2.44mmol), 4-methyl-2-(1H-pyrazol-5-yl)pyridine (0.85g, 5.37mmol), K2CO3 (0.741g, 5.37mmol), 2-ethoxyethanol (40ml)을 넣고, 130℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 실온으로 온도를 낮추고 유기 용매를 제거하였다. CH2Cl2로 녹이고, 녹지 않은 물질을 감압 여과하여 제거하였다. 컬럼하여 고체 상태의 화합물 D45(0.61g, 0.732 mmol)을 얻었다.

[0180] 화합물 D45의 상온 photoluminescence (PL) 스펙트럼을 도 11에 도시하였으며, 510nm에서 최대발광 파장 특성을 보였다. (측정 용매: methylenechloride)

[0181] 전술한 합성예에 의해 얻어진 인광 화합물의 최대발광파장을 표1에 기재하였다.

표 1

	D1	D3	D5	D14	D21	D32
PL peak (nm)	496	499	502	497	527	512
	D33	D34	D35	D41	D45	-
PL peak (nm)	530	528	527	532	510	-

[0182]

[0183] 표1에서 보여지는 바와 같이, 페닐-피리딘의 제 1 리간드와 피라졸-피리딘의 제 2 리간드를 포함하는 이리듐 착물인 본 발명의 인광 화합물을 이용하면 다양한 파장의 녹색 발광이 가능하다.

[0184] 이하, 상기한 본 발명의 인광 화합물을 이용하여 유기발광다이오드소자를 제작하는 실험예 및 비교예를 통해, 본 발명에 의한 인광 화합물을 유기발광다이오드소자의 성능을 비교 설명한다.

[0185] 실험예1 (Ex.1)

[0186] 기판 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 진공 챔버의 압력이 약 1*10-6torr인 상태에서 상기 ITO 층 상에 HATCN (100Å), α-NPB(400Å), CBP(호스트)+화합물 D21(도펀트, 15%) (200Å), 하기 화학식 4의 BCP (60Å), Alq3 (200Å), LiF(10Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하였다.

[0187] 실험예2 (Ex.2)

[0188] 기판 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 진공 챔버의 압력이 약 1*10-6torr인 상태에서 상기 ITO 층 상에 HATCN (100Å), α-NPB(400Å), CBP+화합물 D33(15%) (200Å), BCP (60Å), Alq3 (200Å), LiF(10Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하였다.

[0189] 실험예3 (Ex.3)

[0190] 기판 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 진공 챔버의 압력이 약 1*10-6torr인 상태에서 상기 ITO 층 상에 HATCN (100Å), α-NPB(400Å), CBP+화합물 D34(15%) (200Å), BCP (60Å), Alq3 (200Å), LiF(10Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하였다.

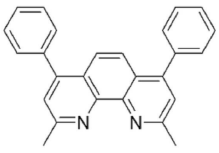
[0191] 실험예4 (Ex.4)

[0192] 기판 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 진공 챔버의 압력이 약 1*10-6torr인 상태에서 상기 ITO 층 상에 HATCN (100Å), α-NPB(400Å), CBP+화합물 D35(15%) (200Å), BCP (60Å), Alq3 (200Å), LiF(10Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하였다.

[0193] 비교예 (Com. Ex.)

[0194] 기판 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 진공 챔버의 압력이 약 1*10-6torr인 상태에서 상기 ITO 층 상에 HATCN (100Å), α-NPB(400Å), CBP+Ir(ppy)3(15%) (200Å), BCP (60Å), Alq3 (200Å), LiF(10Å), Al(1000Å)의 순서로 성막하였다.

[0195] [화학식4]

[0196] 

[0197] 상술한 실험예와 비교예의 실험결과를 아래 표2에 나타내었다.

표 2

[0198]

	전압 (V)	전류 (mA/cm^2)	전류효율 (cd/A)	전력효율 (lm/W)	양자효율 (%)	CIE (X)	CIE (Y)
Ex. 1	4.20	10	67.51	50.47	20.89	0.347	0.620
Ex. 2	4.35	10	65.47	57.25	20.15	0.350	0.621
Ex. 3	4.21	10	59.72	44.54	18.67	0.345	0.618
Ex. 4	4.36	10	61.33	44.17	19.29	0.347	0.620
Com. Ex.	7.16	10	34.16	14.99	11.30	0.327	0.626

[0199] 표2에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 인광 화합물을 발광물질층에 이용한 실험예1 내지 4의 유기발광다이오드소자는 비교예의 유기발광다이오드소자에 비해 발광효율, 우수한 발광 효율을 갖는다. 따라서, 고효율, 저소비전력의 유기발광다이오드소자를 제공할 수 있다.

[0200] 상기한 인광 화합물을 포함하여 이루어지는 유기발광다이오드소자에 대한 일 실시예를 도 12에 도시하였다.

[0201] 도시한 바와 같이, 유기발광다이오드소자는 서로 마주보는 제 1 및 제 2 기판(미도시)과, 상기 제 1 및 제 2 기판(미도시) 사이에 형성되어 있는 발광다이오드(E)를 포함한다.

[0202] 상기 발광다이오드(E)는 양극 역할을 하는 제 1 전극(110), 음극 역할을 하는 제 2 전극(130) 및 상기 제 1 및 제 2 전극(110, 130) 사이에 형성되는 유기발광층(120)으로 이루어진다.

[0203] 상기 제 1 전극(110)은 일함수 값이 비교적 높은 물질, 예를 들어, 인듐-틴-옥사이드(ITO)로 이루어지며, 상기 제 2 전극(130)은 일함수 값이 비교적 낮은 물질, 예를 들어, 알루미늄(Al) 또는 알루미늄 합금(AlNd)로 이루어진다. 또한, 상기 유기발광층(120)은 적색, 녹색, 청색은 유기발광패턴으로 이루어진다. 상기 유기발광층(120)은 상기 화학식2로 표시되는 인광 화합물을 포함하여 이루어진다.

[0204] 상기 유기발광층(120)은 단일층 구조를 갖거나, 발광효율의 향상을 위해, 상기 유기발광층(120)은 다중층 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 제 1 전극(110)으로부터 순차적으로 정공주입층(hole injection layer; HTL) (121), 정공수송층(hole transporting layer; HIL) (122), 발광물질층(emitting material layer; EML) (123), 전자수송층(electron transporting layer)(124) 및 전자주입층(electron injection layer)(125)으로 이루어질 수 있다.

[0205] 여기서, 상기 발광물질층(123)은 상기 화학식2로 표시되는 인광 화합물을 포함하여 이루어진다. 예를 들어, 상기 발광물질층(123)은 호스트 물질에 본 발명의 인광 화합물이 도펀트로 약 1~30wt% 첨가될 있으며, 녹색을 발광하게 된다.

[0206] 전술한 바와 같이, 본 발명의 인광 화합물은, 페닐-피리딘의 제 1 리간드와 피라졸-피리딘의 제 2 리간드를 포함하는 이리듐 착물이며, 고효율의 녹색 발광에 이용될 수 있다. 따라서, 상기 유기발광층(120)이 본 발명의 인광 화합물을 포함하는 유기발광다이오드소자의 발광 효율 역시 향상된다.

[0207] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 통상의 기술자는 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

[0208] 110: 제 1 전극 120: 유기발광층

121: 정공주입층 122: 정공수송층

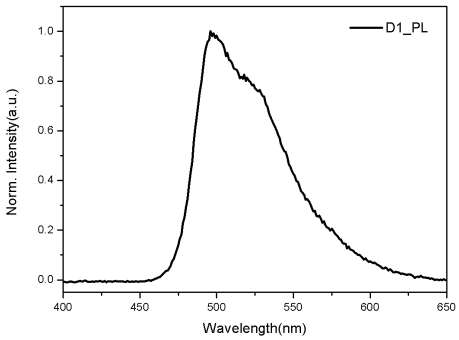
123: 발광물질층 124: 전자수송층

125: 전자주입층 130: 제 2 전극

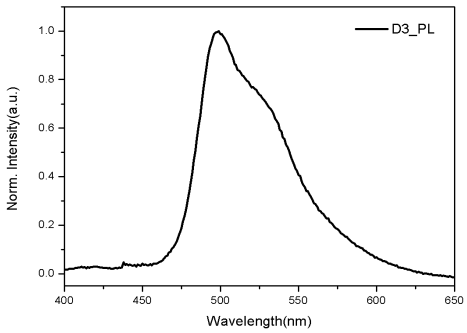
E: 유기발광다이오드

도면

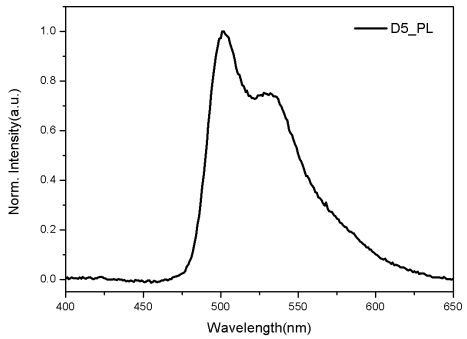
도면1



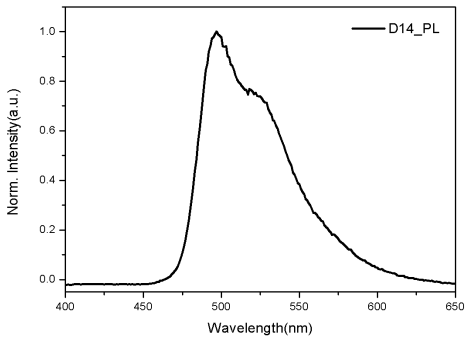
도면2



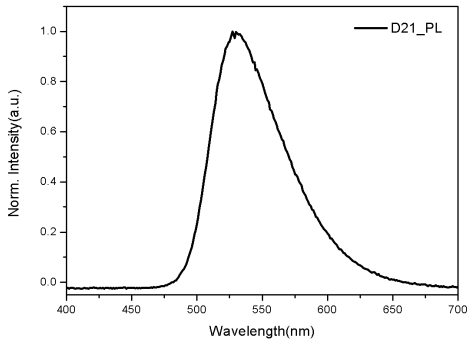
도면3



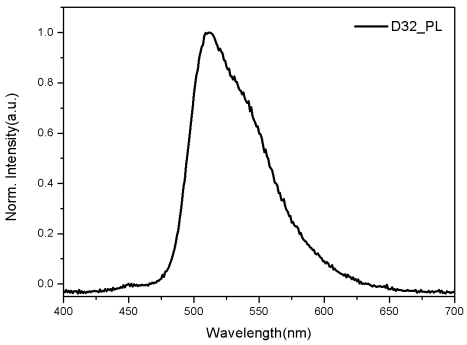
도면4



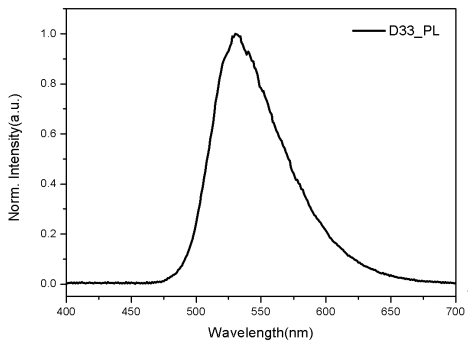
도면5



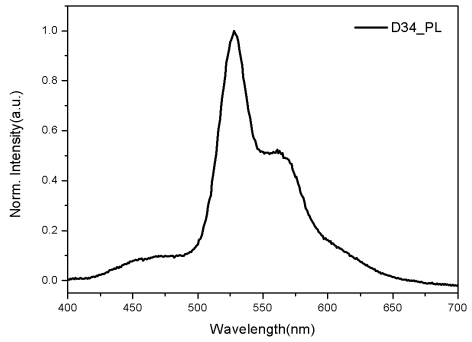
도면6



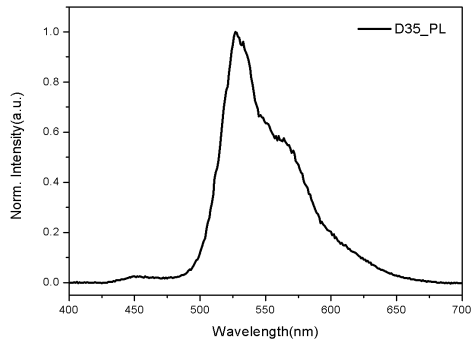
도면7



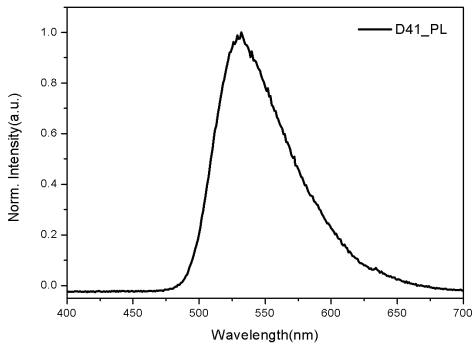
도면8



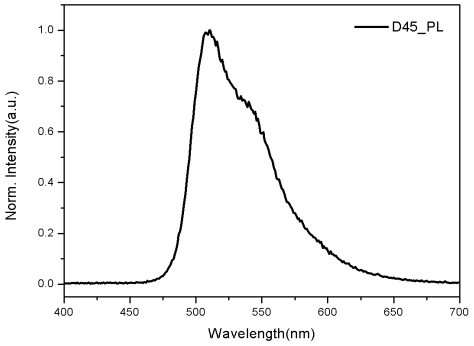
도면9



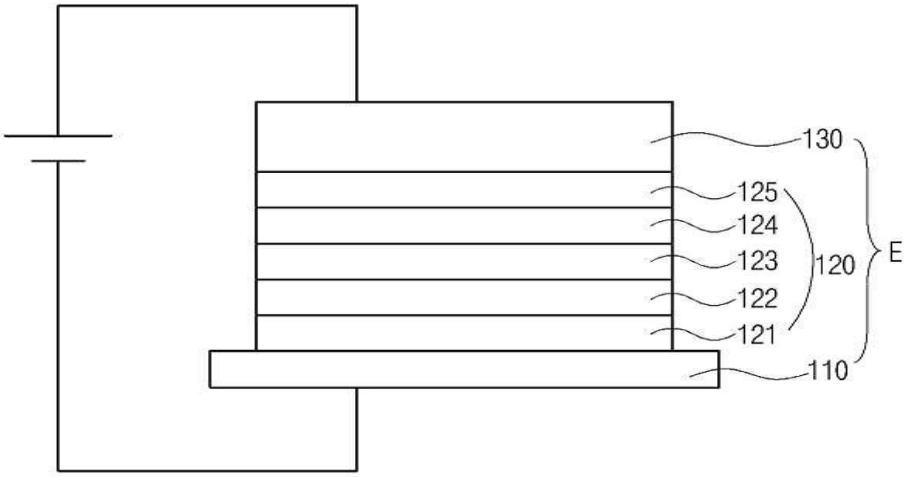
도면10



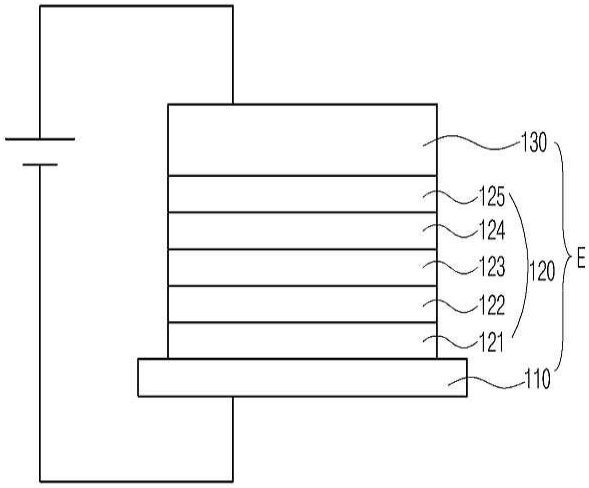
도면11



도면12



专利名称(译)	标题：磷光体化合物和使用其的有机发光二极管装置		
公开(公告)号	KR1020160042314A	公开(公告)日	2016-04-19
申请号	KR1020140135933	申请日	2014-10-08
[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	BAE SUK YOUNG 배숙영 LEE SEUNG JAE 이승재 YANG JOONG HWAN 양중환 CHOI HYONG JONG 최형종 KIM CHUN KI 김춘기		
发明人	배숙영 이승재 양중환 최형종 김춘기		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/185 H01L51/0085 H01L51/50		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及以下化学式。并且R1至R14独立地为氢的卤素，氘（D），F，Cl，Br，CF3，氰基，C1至C18的烷基，烷氧基， C1至C18，取代或未取代的芳基多于C6，取代或未取代的杂芳族的烷基，胺基取代C1至C18的胺基，和芳香族比C6更多的基团，胺基取代杂芳族基团比C5多，C1比C5多C18，并且杂芳基多于C6或C5。图像的存在（专业参考）