



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0067263
(43) 공개일자 2014년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0134297
(22) 출원일자 2012년11월26일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
엘지디스플레이 주식회사
서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
김중근
서울 서초구 신반포로16길 15-20, 104동 1602호
(반포동, 힐스테이트아파트)
주성훈
경기 파주시 청석로 300, 914동 602호 (다울동,
청석마을대원효성아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인네이트

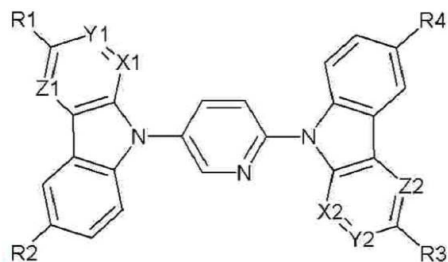
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 인광 화합물 및 이를 이용한 유기발광다이오드소자

(57) 요약

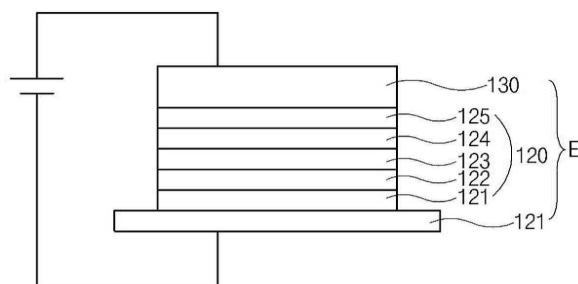
본 발명은 하기 화학식으로 표시되는 인광 화합물을 제공한다.

하기 화학식으로 표시되는 인광 화합물.



여기서, X1, X2, Y1, Y2, Z1, Z2 각각은 독립적으로 탄소(carbon) 또는 질소(nitrogen)이며 이중 적어도 하나는 질소이고, R1, R2, R3, R4 각각은 독립적으로 수소, 중수소, C1~C13으로 구성된 방향족 화합물과 헤테로 방향족 화합물, 실리콘 화합물, phosphoryl 화합물 및 이들의 치환체로부터 선택된다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

송인범

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

민종관

경기 파주시 동패로 117, 204동 1401호 (동패동, 벽산아파트)

양중환

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

배숙영

서울 송파구 백제고분로12길 19-7, 302호 (잠실동)

유영주

부산 금정구 서부로30번길 28, (서동)

최동훈

서울 성북구 성북로4길 52, 112동 504호 (돈암동, 한신한진아파트)

신지철

서울 강북구 도봉로24길 24-7, A동 502호 (미아동, 경일스톤빌)

이태완

서울 동대문구 무학로43길 20, 2층 (용두동)

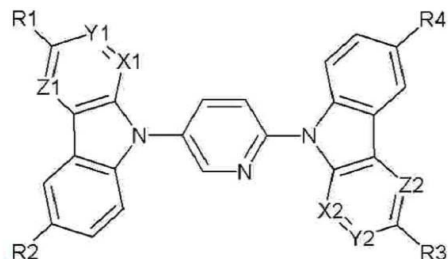
김선재

경기 고양시 덕양구 중앙로 115-10, (화전동)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식으로 표시되는 인광 화합물.



(X1, X2, Y1, Y2, Z1, Z2 각각은 독립적으로 탄소(carbon) 또는 질소(nitrogen)이며 이중 적어도 하나는 질소이고, R1, R2, R3, R4 각각은 독립적으로 수소, 중수소, C1~C13으로 구성된 방향족 화합물과 헤테로 방향족 화합물, 실리콘 화합물, phosphoryl 화합물 및 이들의 치환체로부터 선택된다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 R1, R2, R3, R4 각각은 독립적으로 수소, 중수소, 페닐 (phenyl), 카바졸(carbazole), 디벤조티오펜(dibenzothiophene), 디벤조퓨란(dibenzofuran), 테트라페닐실란(tetraphenylsilane), 피리딘(pyridine), 퀴놀린(quinoline), 아이소퀴놀린(isoquinoline), 피리미딘(pyrimidine), 디페닐포스핀옥사이드(diphenyl phosphine oxide) 및 이들의 치환체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인광 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 R1, R2, R3, R4 중 적어도 하나는 중수소, 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물, 실리콘 화합물, phosphoryl 화합물 및 이들의 치환체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인광 화합물.

청구항 4

제 1 전극과;

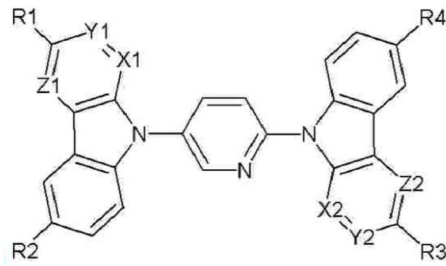
상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과;

상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 발광물질층과;

상기 제 1 전극과 상기 발광물질층 사이에 위치하는 정공 수송층과;

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

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



(X1, X2, Y1, Y2, Z1, Z2 각각은 독립적으로 탄소(carbon) 또는 질소(nitrogen)이며 이중 적어도 하나는 질소이고, R1, R2, R3, R4 각각은 독립적으로 수소, 중수소, C1~C13으로 구성된 방향족 화합물과 헤테로 방향족 화합물, 실리콘 화합물, phosphoryl 화합물 및 이들의 치환체로부터 선택된다.)

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 R1, R2, R3, R4 각각은 독립적으로 수소, 중수소, 페닐 (phenyl), 카바졸(carbazole), 디벤조티오펜(dibenzothiophene), 디벤조퓨란(dibenzofuran), 테트라페닐실란(tetraphenylsilane), 피리딘(pyridine), 퀴놀린(quinoline), 아이소퀴놀린(isoquinoline), 피리미딘(pyrimidine), 디페닐포스핀옥사이드(diphenyl phosphine oxide) 및 이들의 치환체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드소자.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 R1, R2, R3, R4 중 적어도 하나는 중수소, 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물, 실리콘 화합물, phosphoryl 화합물 및 이들의 치환체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기발광다이오드소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기발광다이오드소자에 이용되는 인광 화합물에 관한 것으로, 특히 높은 삼중항 에너지와 양극성(bipolar) 특성을 가져 색순도가 높고 효율이 향상된 인광 화합물 및 이를 이용하는 유기발광다이오드소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 적은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 이러한 평면표시소자 중 하나로써 유기전계발광소자(organic electroluminescent device: OLED)라고도 불리는 유기발광다이오드소자의 기술이 빠른 속도로 발전하고 있으며, 이미 여러 시제품들이 발표된 바 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 휘 수 있는(flexible) 투명기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기전계발광(EL) 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색순도가 뛰어나다는 장점이 있다. 또한 유기전계발광(EL) 소자는 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 사람들의 많은 관심의 대상이 되고 있다. 여기서 유기발광다이오드소자를 제작하는 과정을 간단히 살펴보면,

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

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

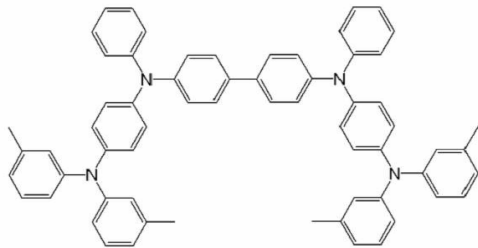
[0006] (3) 다음, 상기 정공주입층 상에 정공수송층(HTL: hole transport layer)을 형성한다. 이러한 정공수송층은 하기 화학식1-2로 표시되는 4,4'-bis[N-(1-naphtyl)-N-phenylamino]-biphenyl (NPB)을 30nm 내지 60nm 정도 증착하여 형성된다.

[0007] (4) 다음, 상기 정공수송층 상에 발광물질층 (EML: emitting material layer)을 형성한다. 이때 필요에 따라 도펀트(dopant)를 첨가한다. 예를 들어, 하기 화학식1-3으로 표시되는 호스트인 Bis(N-carbazolyl)biphenyl (CBP)에 하기 화학식1-4로 표시되는 인광 청색 Dopant인 tris((3,5-difluoro-4-cyanophenyl)pyridine)iridium(III) (FCNIr) 또는 하기 화학식1-5로 표시되는 Iridium(III) bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N,C2']picolinate (Firpic)를 도핑하여 청색 발광물질층을 형성한다.

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

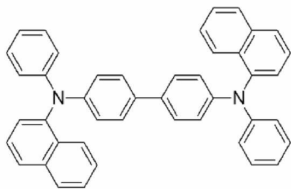
[0009] (6) 다음, 상기 전자주입층 상에 음극(cathode)을 형성하고, 마지막으로 상기 음극 상에 보호막을 형성한다.

[0010] 화학식1-1



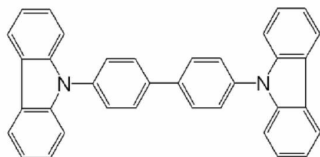
[0011]

[0012] 화학식1-2



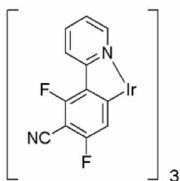
[0013]

[0014] 화학식1-3



[0015]

[0016] 화학식1-4



[0017]

[0018] 최근에는 발광물질층에 형광 물질보다 인광 물질이 많이 사용되는 추세이다. 형광 물질의 경우 발광물질층에서 형성되는 엑시톤 중에 약 25%의 단일항만이 빛을 만드는 데 사용되고 75%의 삼중항은 대부분 열로 소실되는 반

면, 인광 물질은 단일항과 삼중항 모두를 빛으로 전환 시키는 발광 메커니즘을 가지고 있기 때문이다. 인광 도펀트(dopant)는 일반적으로 유기물의 중심부에 Ir, Pt, Eu와 같은 무거운 원소(heavy atom)를 포함하며 삼중항에서 단일항으로의 전자 전이 확률이 높다.

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

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

[0021] 이때, 도펀트로의 효율적인 에너지 전이를 위해 호스트의 삼중항 에너지는 도펀트의 삼중항 에너지보다 반드시 커야만 한다. 호스트의 삼중항 에너지가 도펀트의 삼중항 에너지보다 작은 경우, 도펀트에서 호스트로의 에너지 역전이 현상이 발생하여 효율이 저하된다. 이러한 삼중항 에너지는 호스트와 도펀트를 포함하는 발광층과 인접한 정공 수송층 및 전자 수송층에서도 중요하다.

[0022] 즉, 도 1을 참조하면, 종래 호스트 물질로 널리 사용되는 CBP의 경우 삼중항 에너지가 2.6eV 이므로, 청색 인광 도펀트로 이용되는 Firpic 또는 FCNIr에 비해 삼중항 에너지가 작기 때문에 효율 감소가 발생한다.

[0023] 따라서, 삼중항 에너지가 청색 인광 도펀트보다 큰, 즉 약 2.9eV 이상의 삼중항 에너지를 갖는 청색 인광 화합물의 개발이 요구된다.

발명의 내용

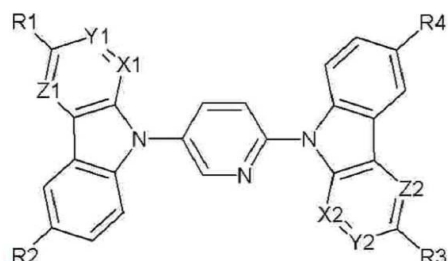
해결하려는 과제

[0024] 본 발명은 삼중항 에너지가 2.9eV이상인 신규 인광 화합물을 제공하고자 한다.

[0025] 또한, 높은 삼중항 에너지를 갖는 인광 화합물을 제공하여, 유기발광다이오드소자의 효율 향상을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0026] 위와 같은 과제의 해결을 위해, 본 발명은 하기 화학식으로 표시되고, X1, X2, Y1, Y2, Z1, Z2 각각은 독립적으로 탄소(carbon) 또는 질소(nitrogen)이며 이중 적어도 하나는 질소이고, R1, R2, R3, R4 각각은 독립적으로 수소, 중수소, C1~C13으로 구성된 방향족 화합물과 헤테로 방향족 화합물, 실리콘 화합물, phosphoryl 화합물 및 이들의 치환체로부터 선택되는 인광 화합물을 제공한다.

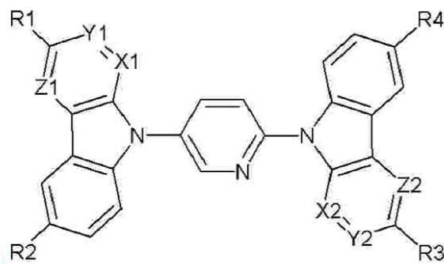


[0027]

[0028] 본 발명의 인광 화합물에 있어서, 상기 R1, R2, R3, R4 각각은 독립적으로 수소, 중수소, 페닐 (phenyl), 카바졸(carbazole), 디벤조티오펜 (dibenzothiophene), 디벤조퓨란 (dibenzofuran), 테트라페닐실란 (tetraphenylsilane), 피리딘(pyridine), 퀴놀린(quinoline), 아이소퀴놀린(isoquinoline), 피리미딘(pyrimidine), 디페닐포스핀옥사이드(diphenyl phosphine oxide) 및 이들의 치환체로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0029] 본 발명의 인광 화합물에 있어서, 상기 R1, R2, R3, R4 중 적어도 하나는 중수소, 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물, 실리콘 화합물, phosphoryl 화합물 및 이들의 치환체로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0030] 다른 관점에서, 본 발명은 제 1 전극과; 상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과; 상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하는 발광물질층과; 상기 제 1 전극과 상기 발광물질층 사이에 위치하는 정공 수송층과; 상기 제 2 전극과 상기 발광물질층 사이에 위치하는 전자 수송층을 포함하고, 상기 발광물질층, 상기 정공 수송층 및 상기 전자 수송층 중 적어도 어느 하나는 하기 화학식으로 표시되고, X1, X2, Y1, Y2, Z1, Z2 각각은 독립적으로 탄소(carbon) 또는 질소(nitrogen)이며 이중 적어도 하나는 질소이고, R1, R2, R3, R4 각각은 독립적으로 수소, 중수소, C1~C13으로 구성된 방향족 화합물과 헤테로 방향족 화합물, 실리콘 화합물, phosphoryl 화합물 및 이들의 치환체로부터 선택되는 유기발광다이오드소자를 제공한다.



[0031]

[0032] 본 발명의 유기발광다이오드소자에 있어서, 상기 R1, R2, R3, R4 각각은 독립적으로 수소, 중수소, 페닐(phenyl), 카바졸(carbazole), 디벤조티오펜(dibenzothiophene), 디벤조퓨란(dibenzofuran), 테트라페닐실란(tetraphenylsilane), 피리딘(pyridine), 퀴놀린(quinoline), 아이소퀴놀린(isoquinoline), 피리미딘(pyrimidine), 디페닐포스핀옥사이드(diphenyl phosphine oxide) 및 이들의 치환체로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0033] 본 발명의 유기발광다이오드소자에 있어서, 상기 R1, R2, R3, R4 중 적어도 하나는 중수소, 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물, 실리콘 화합물, phosphoryl 화합물 및 이들의 치환체로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 인광 화합물은 2.9eV이상의 삼중항 에너지를 갖는다. 따라서, 도펀트로의 에너지 역전이 현상에 따른 발광효율 저하를 방지할 수 있다.

[0035] 즉, 전자 이동 특성이 우수한 피리딘을 코어로 이용하여 구동 전압을 낮추고, 양극성 특성 및 높은 삼중항 에너지를 갖는 카볼린(carboline)을 도입함으로써 높은 삼중항 에너지를 갖게 된다.

[0036] 또한, 단일항 에너지와 삼중항의 차이가 작기 때문에 캐리어 주입이 용이하며, 이에 따라 소자의 발광효율이 향상되는 효과를 갖는다.

[0037] 또한, 본 발명의 인광 화합물은 도펀트보다 큰 삼중항 에너지를 갖기 때문에, 정공 수송층 또는 전자 수송층에 이용함으로써, 유기발광다이오드소자의 발광효율을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 종래 유기발광다이오드소자용 호스트 물질인 CBP의 PL 스펙트럼이다.

도 2a, 2b, 2c 각각은 본 발명의 실시예에 따른 유기발광다이오드소자용 인광 화합물의 UV 스펙트럼과 PL 스펙트럼이다.

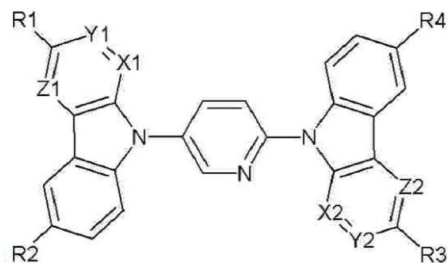
도 3은 본 발명의 실시예에 따른 유기발광다이오드소자의 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 본 발명에 따른 인광 물질의 구조 및 그 합성예와, 이를 이용한 유기발광다이오드소자에 대해 설명한다.

[0040] 본 발명의 인광 화합물은 하기 화학식2로 표시된다. 즉, 피리딘(pyridine) 코어의 2, 5번 위치 중 적어도 하나에는 카볼린(carboline)이 도입됨으로써, 높은 삼중항(triplet) 에너지와 양극성(bipolar) 특성을 갖게 된다.

[0041] 화학식2



[0042]

[0043] 상기 화학식2에서 X1, X2, Y1, Y2, Z1, Z2 각각은 독립적으로 탄소(carbon) 또는 질소(nitrogen)일 수 있으며, 이중 적어도 하나는 질소이다. 즉, 피리딘의 양측에 도입된 치환기 중 적어도 하나는 카볼린이다.

[0044] 예를 들어, X1, X2는 질소이고, Y1, Y2, Z1, Z2는 탄소인 경우 α-카볼린기이며, Z1, Z2는 질소이고, X1, X2, Y1, Y2는 탄소인 경우 δ-카볼린이다. 한편, X, Y, Z 모두가 탄소인 경우 카바졸이다.

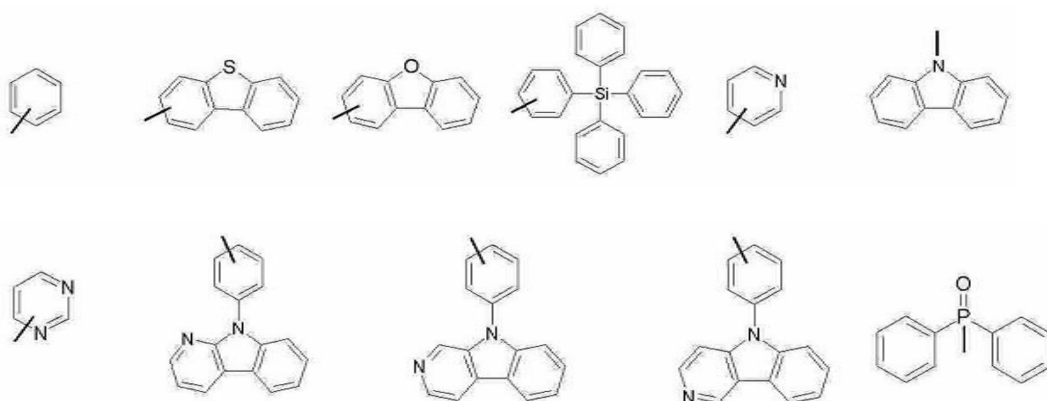
[0045] 또한, 상기 화학식2에서 R1, R2, R3, R4 각각은 독립적으로 수소, 중수소, C1~C13으로 구성된 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물, 실리콘 화합물, phosphoryl 화합물 및 이들의 치환체로부터 선택될 수 있다.

[0046] 예를 들어, R1, R2, R3, R4 각각은 독립적으로 수소, 중수소, 페닐 (phenyl), 카바졸(carbazole), 디벤조티오펜 (dibenzothiophene), 디벤조퓨란 (dibenzofuran), 테트라페닐실란 (tetraphenylsilane), 피리딘(pyridine), 퀴놀린(quinoline), 아이소퀴놀린(isoquinoline), 피리미딘(pyrimidine), 디페닐포스핀옥사이드(diphenyl phosphine oxide) 및 이들의 치환체로부터 선택될 수 있다.

[0047] 또한, R1, R2, R3, R4 중 적어도 하나는 중수소, 방향족 화합물, 헤테로 방향족 화합물, 실리콘 화합물, phosphoryl 화합물 및 이들의 치환체로부터 선택된다.

[0048] 예를 들어, 상기 화학식2의 R1, R2, R3, R4 각각은 독립적으로 하기 화학식3에 표시된 다수의 물질 중 어느 하나일 수 있다.

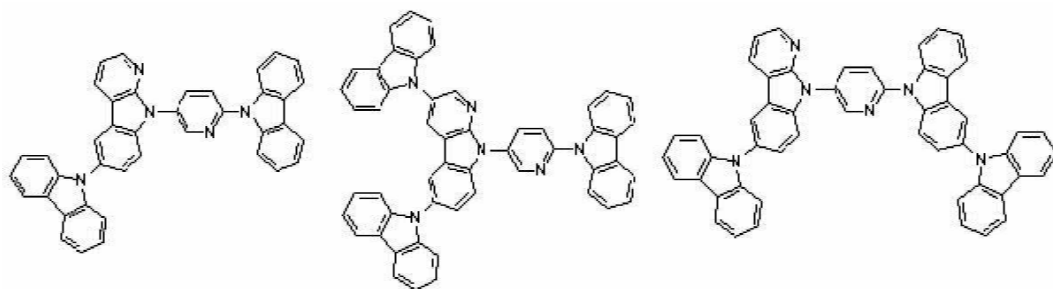
[0049] 화학식3



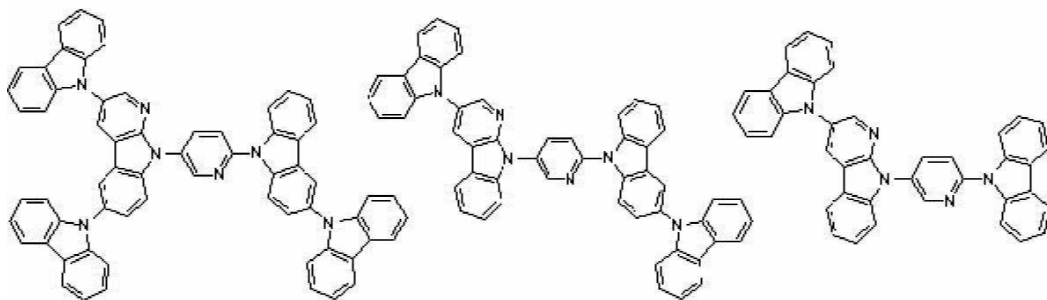
[0050]

[0051]

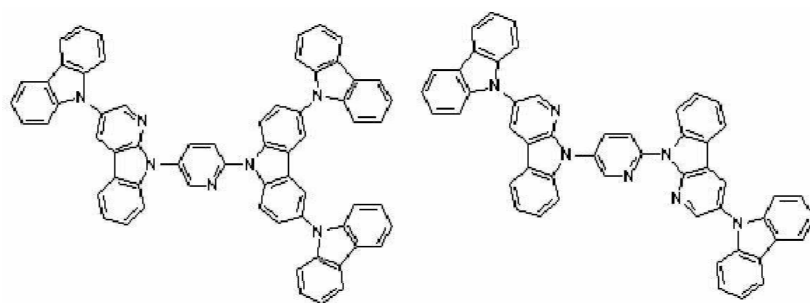
[0052] 예를 들어, 상기 화학식2의 물질은 하기 화학식4에 표시된 다수의 물질 중 어느 하나일 수 있다.



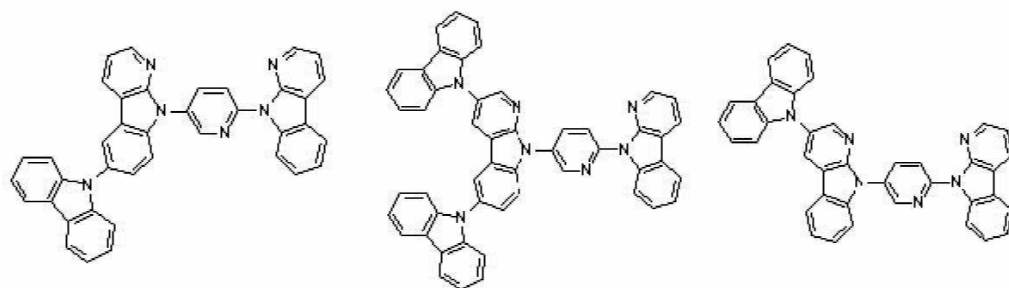
[0053]



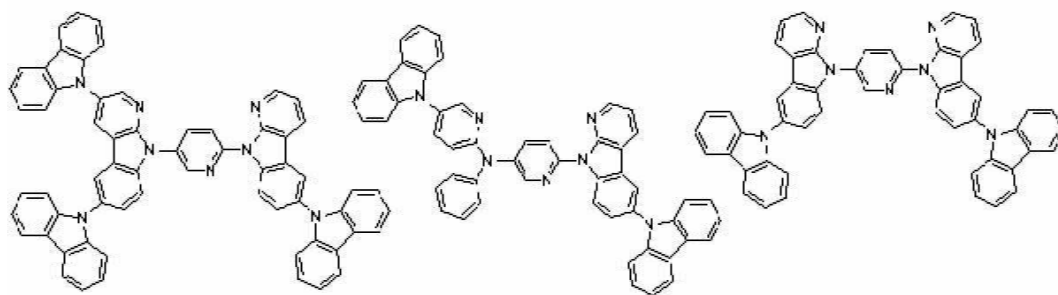
[0054]



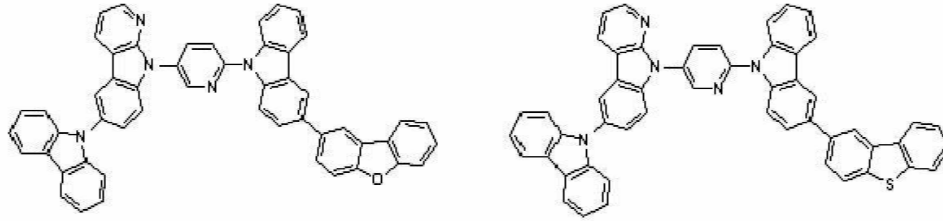
[0055]



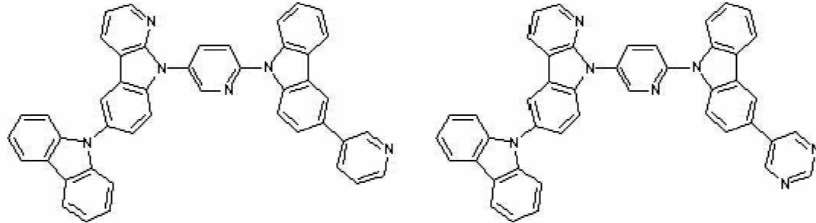
[0056]



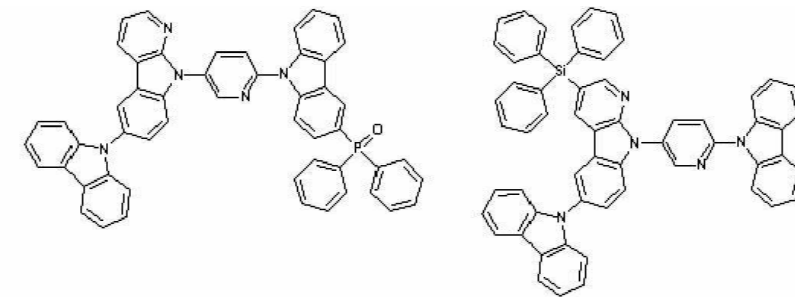
[0057]



[0058]



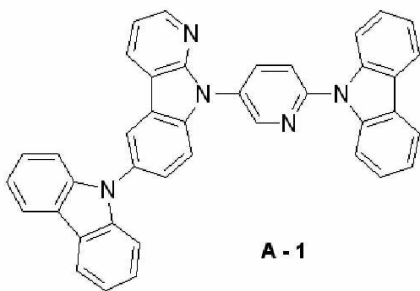
[0059]



[0060]

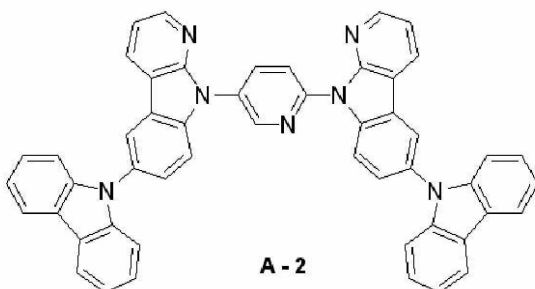
[0061] 상기 화학식2로 표시된 인광 화합물은 아래에서 설명하는 바와 같이 도펀트보다 높은 삼중항 에너지를 가져 발광효율의 저하를 방지한다. 또한, 단일항 에너지와 삼중항 에너지의 차이가 작기 때문에 캐리어 주입이 용이하며 이에 따라 소자의 광효율 특성이 향상된다.

[0062] 이하에서는, 본 발명에 따른 인광 화합물 중 하기 화학식5의 A-1, A-2, A-3으로 표시된 인광 화합물의 합성예를 설명한다.



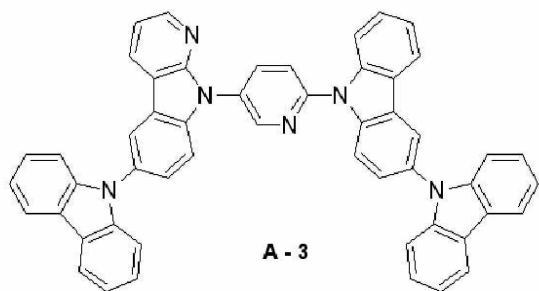
A-1

[0063]



A-2

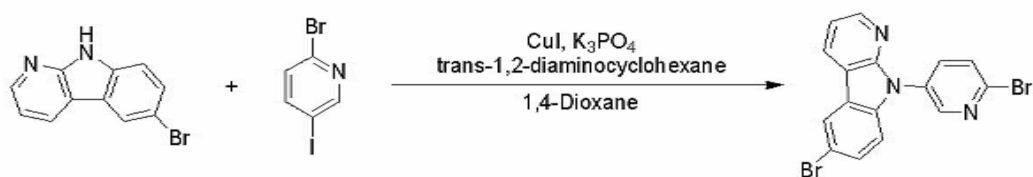
[0064]



1. 제 1 합성예 (A-1)

(1) 6-bromo-9-(6-bromopyridin-3-yl)-9H-pyrido[2,3-b]indole의 합성

반응식1

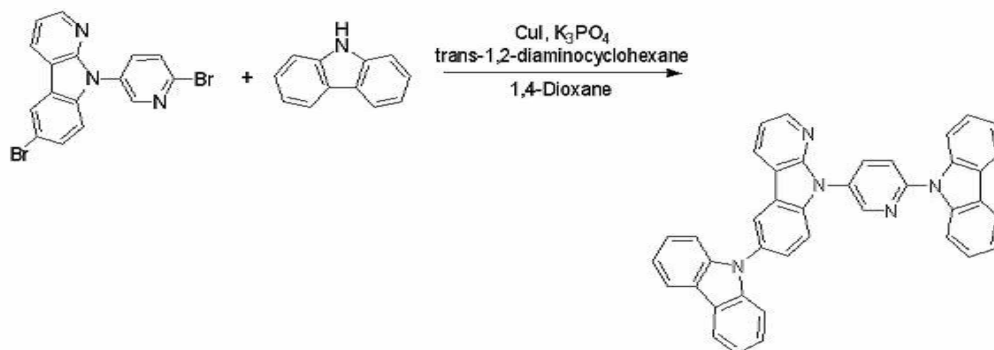


250 mL 이구 플라스크(2-neck flask)에 6-bromo-9H-pyrido[2,3-b]indole (5 g, 20.3 mmol), 2-bromo-5-iodopyridine (20.3 mmol), CuI (6 mmol), K3PO4 (40.6 mmol), trans-1,2-diaminocyclohexane (6 mmol)를 넣고 1,4-dioxane 100 mL로 녹인 후 24시간 동안 환류, 교반시켰다. 반응 종결 후 1,4-dioxane을 감압증류하여 제거하였다. dichloromethane과 물을 사용하여 추출한 후 감압 증류하고 silica gel column 후 용매를 감압 증류하였다. 이후 dichloromethane과 Petroleum ether을 사용하여 재결정하고 여과(filtering)하여 흰색 파우더 (white powder)인 6-bromo-9-(6-bromopyridin-3-yl)-9H-pyrido[2,3-b]indole 6.1g을 얻었다.

(2) 9-(6-(9H-carbazol-9-yl)pyridin-3-yl)

-6-(9H-carbazol-9-yl)-9H-pyrido[2,3-b]indole (A-1)의 합성

반응식2

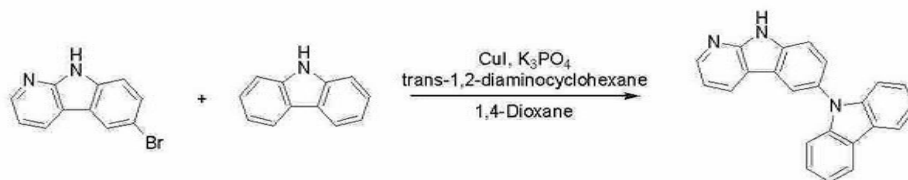


100ml 이구 플라스크에 6-bromo-9-(6-bromopyridin-3-yl)-9H-pyrido[2,3-b]indole 1g (2.48mmol)과 carbazole (5.46mmol), K3PO4(7.5mmol), CuI (1.4mmol), trans-1,2-cyclohexanediamine (1.4mmol) 1,4-dioxane 50ml을 넣고 질소 분위기 하에서 24시간 환류시켰다. 반응 종결 후 1,4-dioxane을 감압증류하여 제거하였다. Dichloromethane과 물을 사용하여 추출한 후 감압 증류하고 silica gel column 후 용매를 감압 증류하였다. Dichloromethane과 Petroleum ether을 사용하여 재결정하고 여과하여 흰색 파우더인 9-(6-(9H-carbazol-9-yl)pyridin-3-yl)-6-(9H-carbazol-9-yl)-9H-pyrido[2,3-b]indole 1.0g을 얻었다.

[0076] 2. 제 2 합성예 (A-2)

[0077] (1) 6-(9H-carbazol-9-yl)-9H-pyrido[2,3-b]indole의 합성

[0078] 반응식3



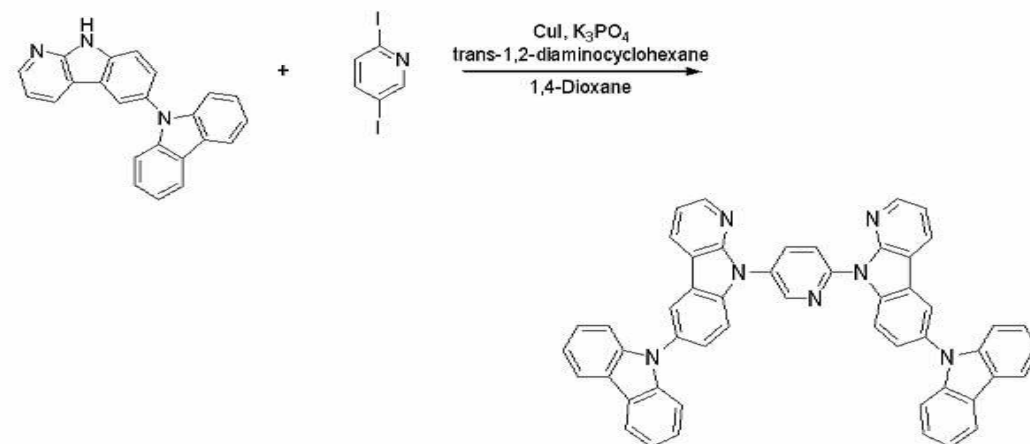
[0079]

[0080] 250 mL 이구 플라스크에 6-bromo-9H-pyrido[2,3-b]indole (5 g, 20.3 mmol), carbazole (20.3 mmol), CuI (6 mmol), K3PO4 (40.6 mmol), trans-1,2- diaminocyclohexane (6 mmol)를 넣고 1,4-dioxane 100mL로 녹이고 24 시간 동안 환류, 교반시켰다. 반응 종결 후 1,4-dioxane을 감압증류하여 제거하였다. dichloromethane과 물을 사용하여 추출한 후 감압 증류하고 silica gel column 후 용매를 감압 증류하였다. 이후 dichloromethane과 Petroleum ether을 사용하여 재결정하고 여과하여 6-(9H-carbazol-9-yl)-9H-pyrido[2,3-b]indole 5.5g을 얻었다.

[0081] (2) 9-(6-(6-(9H-carbazol-9-yl)-9H-pyrido[2,3-b]indol-9-yl)pyridin-3-yl)

[0082] -6-(9H-carbazol-9-yl)-9H-pyrido[2,3-b]indole (A-2)의 합성

[0083] 반응식4



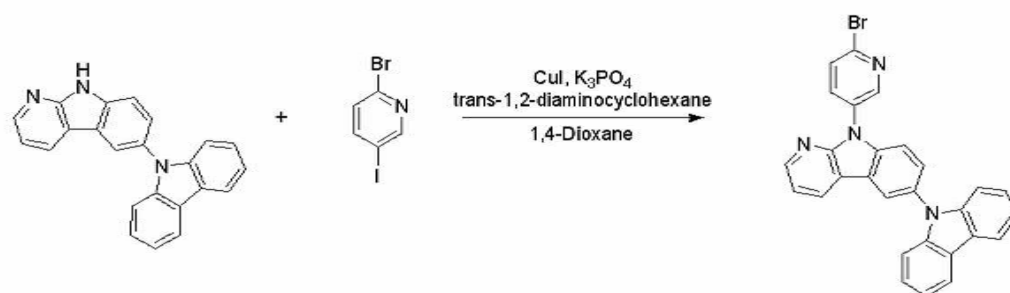
[0084]

[0085] 100ml 이구 플라스크에 6-(9H-carbazol-9-yl)-9H-pyrido[2,3-b]indole 2g (6mmol)과 2,5-diiodopyridine (3mmol), K3PO4(9mmol), CuI (1.8mmol), trans-1,2-cyclohexanediamine (1.8mmol) 1,4-dioxane 50ml을 넣고 질소 분위기 하에서 24시간 환류시켰다. 반응 종결 후 1,4-dioxane을 감압증류하여 제거하였다. Dichloromethane과 물을 사용하여 추출한 후 감압 증류하고 silica gel column 후 용매를 감압 증류하였다. Dichloromethane과 Petroleum ether을 사용하여 재결정하고 여과하여 흰색 파우더인 9-(6-(6-(9H-carbazol-9-yl)-9H-pyrido[2,3-b]indol-9-yl)pyridin-3-yl)-6-(9H-carbazol-9-yl)-9H-pyrido[2,3-b]indole 1.3g을 얻었다.

[0086] 3. 제 3 합성예 (A-3)

[0087] (1) 9-(6-bromopyridin-3-yl)-6-(9H-carbazol-9-yl)-9H-pyrido[2,3-b]indole 의 합성

[0088] 반응식5



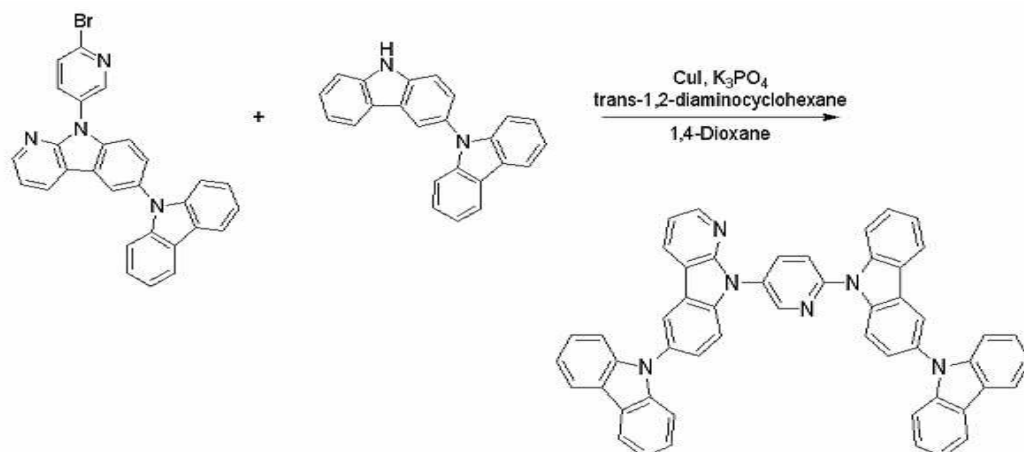
[0089]

[0090] 250 mL 이구 플라스크에 6-(9H-carbazol-9-yl)-9H-pyrido[2,3-b]indole (5 g, 15 mmol), 2-bromo-5-iodopyridine (15 mmol), CuI (4.5 mmol), K3PO4 (30 mmol), trans-1,2-diaminocyclohexane (4.5 mmol)를 넣고 1,4-dioxane 100 mL로 녹이고 24시간 동안 환류, 교반시켰다. 반응 종결 후 1,4-dioxane을 감압증류하여 제거하였다. dichloromethane과 물을 사용하여 추출한 후 감압 증류하고 silica gel column 후 용매를 감압 증류하였다. 이후 Dichloromethane과 Petroleum ether을 사용하여 재결정하고 여과하여 product 인 9-(6-bromopyridin-3-yl)-6-(9H-carbazol-9-yl)-9H-pyrido[2,3-b]indole 6.5g을 얻었다.

[0091] (2) 9-(6-(3-(9H-carbazol-9-yl)-9H-carbazol-9-yl)pyridin-3-yl)

[0092] -6-(9H-carbazol-9-yl)-9H-pyrido[2,3-b]indole (A-3)의 합성

[0093] 반응식6



[0094]

[0095] 100ml 이구 플라스크에 9-(6-bromopyridin-3-yl)-6-(9H-carbazol-9-yl)-9H-pyrido[2,3-b]indole 1.5 g (3mmol)과 3-(9H-carbazol-9-yl)-9H-carbazole(3mmol), CuI (0.9mmol), K3PO4(6.1mmol), trans-1,2-cyclohexanediamine (0.9mmol) 1,4-dioxane 50ml을 넣고 질소 분위기 하에서 24시간 환류시켰다. 반응 종결 후 1,4-dioxane을 감압증류하여 제거하였다. Dichloromethane과 물을 사용하여 추출한 후 감압 증류하고 silica gel column 후 용매를 감압 증류하였다. Dichloromethane과 Petroleum ether을 사용하여 재결정하고 여과하여 흰색 파우더인 9-(6-(3-(9H-carbazol-9-yl)-9H-carbazol-9-yl)pyridin-3-yl)-6-(9H-carbazol-9-yl)-9H-pyrido[2,3-b]indole 1.6g을 얻었다.

[0096] 인광 화합물 A-1, A-2, A-3의 UV 스펙트럼과 상온(RT) 및 저온(LT) PL(photoluminescence) 스펙트럼을 도 2a, 도 2b 및 도 2c에 도시하였다. 또한, 종래 인광 화합물인 CBP와 본 발명의 인광 화합물 A-1, A-2, A-3의 특성을 표1에 나타내었다.

표 1

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band gap energy (eV)	ΔE_{ST}	E_T (eV)
CBP	-6.0	-2.5	3.5	0.9	2.6
A-1	-5.7	-2.2	3.5	0.54	2.96
A-2	-5.8	-2.35	3.45	0.52	2.93
A-3	-5.71	-2.21	3.5	0.54	2.94

표1에서 보여지는 바와 같이, 본 발명의 인광 화합물은 종래 인광 화합물인 CBP에 비해 높은 삼중항 에너지(E_T)를 갖는다. 또한, 삼중항 에너지와 단일항 에너지와의 차이(ΔE_{ST})가 작기 때문에 캐리어의 진입 장벽이 낮아져 전압 특성이 향상된다.

이하, 상기한 본 발명의 인광 화합물을 이용하여 유기발광다이오드소자를 제작하는 실험예1 및 실험예2와 비교예를 통해, 본 발명에 의한 인광 화합물 및 이를 이용한 유기발광다이오드소자의 성능을 비교 설명한다.

실험예1

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

실험예2

실험예1과 호스트를 제외하고 동일한 구성으로 소자를 형성하였으며, 호스트로 A-3 화합물을 이용하였다.

비교예

실험예1과 호스트를 제외하고 동일한 구성으로 소자를 형성하였으며, 호스트로 하기 화학식5로 표시되는 mCP를 이용하였다.

화학식5



상술한 실험예1 및 2와 비교예의 실험결과를 아래 표1에 나타내었다.

표 2

	V	J (mA/cm ²)	양자효율(%)	Cd/A	Lm/W	CIE(x)	CIE(y)
비교예	6.05	10	7.7	13.5	7.13	0.156	0.285
실험예1	4.9	10	13.5	21	13.5	0.157	0.250
실험예2	4.82	10	11	18.7	12.2	0.158	0.253

표2에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 인광 화합물을 이용한 유기발광다이오드소자는 종래 인광 화합물인

mCP를 이용한 유기발광다이오드소자에 비해 발광효율, 구동 전압, 색감에서 우수한 특성을 갖는다.

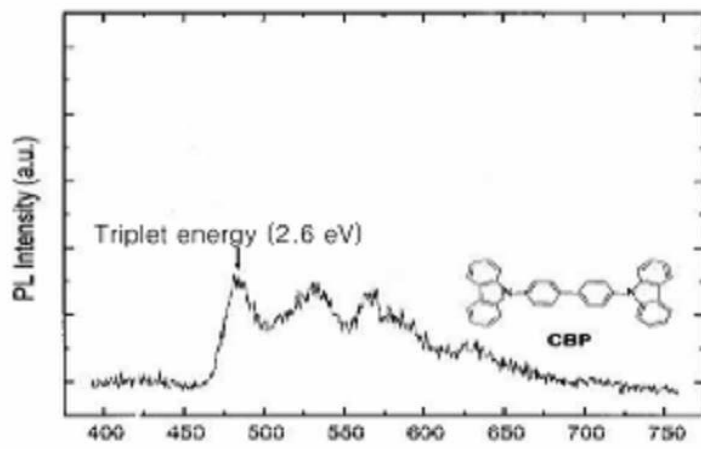
- [0111] 상기한 인광 화합물을 포함하여 이루어지는 유기발광다이오드소자에 대한 일 실시예를 도 3에 도시하였다.
- [0112] 도시한 바와 같이, 유기발광다이오드소자는 서로 마주보는 제 1 및 제 2 기판(미도시)과, 상기 제 1 및 제 2 기판(미도시) 사이에 형성되어 있는 유기발광다이오드(E)를 포함한다.
- [0113] 상기 유기발광다이오드(E)는 양극 역할을 하는 제 1 전극(110), 음극 역할을 하는 제 2 전극(130) 및 상기 제 1 및 제 2 전극(110, 130) 사이에 형성되는 유기발광층(120)으로 이루어진다.
- [0114] 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.
- [0115] 상기 유기발광층(120)은 발광효율을 극대화하기 위해, 다중층 구조 즉, 제 1 전극(110)으로부터 순차적으로 정공주입층(hole injection layer; HTL) (121), 정공수송층(hole transporting layer; HIL) (122), 발광물질층(emitting material layer; EML) (123), 전자수송층(electron transporting layer)(124) 및 전자주입층(electron injection layer)(125)으로 이루어진다.
- [0116] 여기서, 상기 발광물질층(123), 상기 정공 수송층(122) 및 전자 수송층(124) 중 적어도 어느 하나는 상기 화학식2로 표시된 본 발명의 인광 물질을 포함하여 이루어진다.
- [0117] 예를 들어, 상기 발광물질층(123)이 본 발명의 인광 물질을 호스트 물질로 포함할 경우, 도펀트가 약 1~30wt% 첨가될 있으며, 청색을 발광하게 된다. 이때, 상기 인광 물질은 도펀트보다 큰 2.9eV 이상의 삼중항 에너지를 갖기 때문에, 호스트 물질에서 도펀트로의 에너지 역 전이현상의 발생이 방지된다. 또한, 삼중항 에너지와 단일항 에너지와의 차이(ΔE_{ST})가 작기 때문에 캐리어의 진입 장벽이 낮아져 전압 특성이 향상된다.
- [0118] 한편, 상기 정공 수송층(122) 또는 전자 수송층(124)이 본 발명의 인광 물질로 이루어지는 경우, 상기 인광 물질은 발광물질층(123)의 도펀트보다 큰 삼중항 에너지를 갖기 때문에, 도펀트에서 정공 수송층(122) 또는 전자 수송층(124)으로의 에너지 역 전이현상의 발생이 방지된다. 따라서, 유기발광다이오드소자의 에너지 효율 저하를 방지할 수 있는 장점을 갖는다.
- [0119] 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

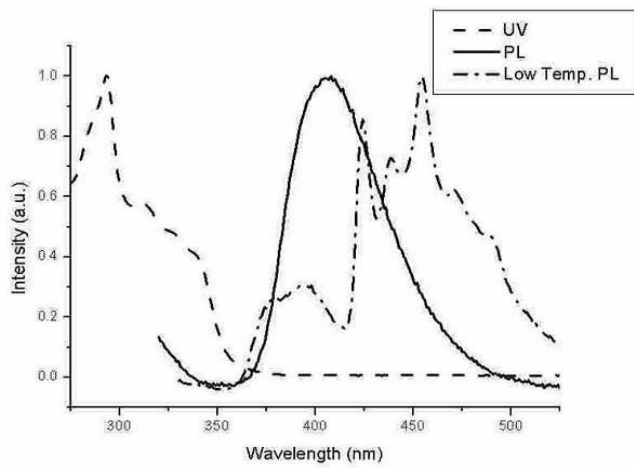
- [0120] 110: 제 1 전극 120: 유기발광층
- 121: 정공주입층 122: 정공수송층
- 123: 발광물질층 124: 전자수송층
- 125: 전자주입층 130: 제 2 전극

도면

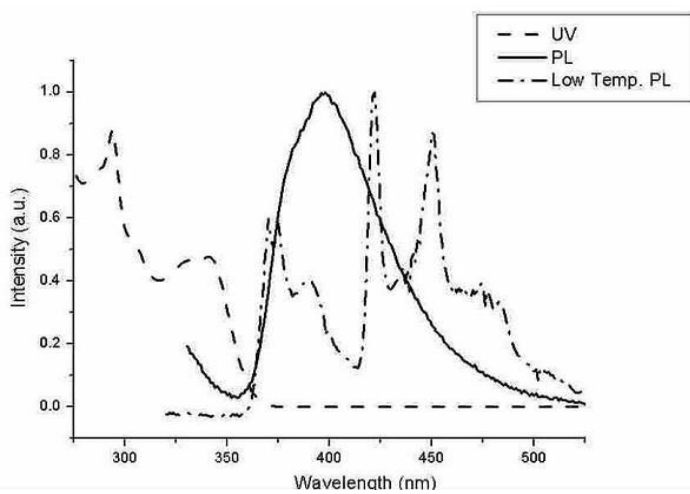
도면1



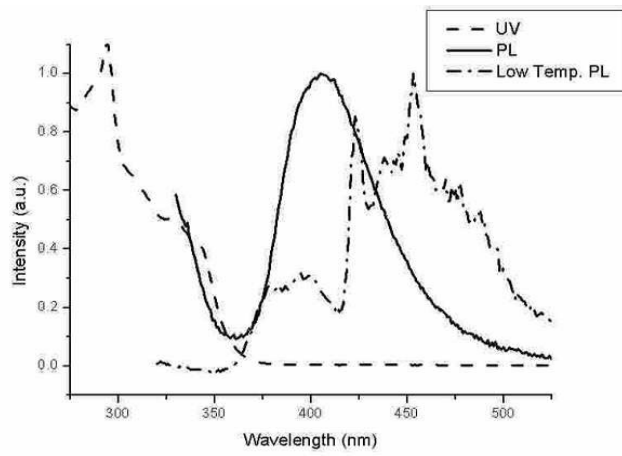
도면2a



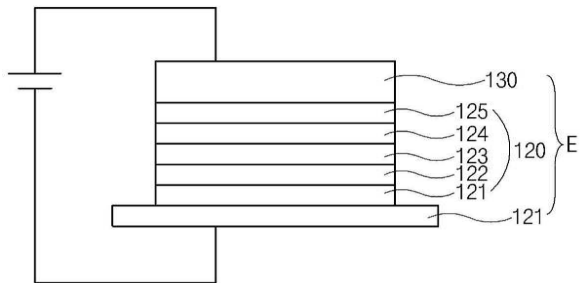
도면2b



도면2c



도면3



专利名称(译)	磷光化合物和使用其的有机发光二极管器件		
公开(公告)号	KR1020140067263A	公开(公告)日	2014-06-05
申请号	KR1020120134297	申请日	2012-11-26
[标]申请(专利权)人(译)	乐金显示有限公司 高丽大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司 高丽大学产学合作基金会		
[标]发明人	KIM JUNG KEUN 김중근 JOO SUNG HOON 주성훈 SONG IN BUM 송인범 BIN JONG KWAN 빈종관 YANG JOONG HWAN 양중환 BAE SUK YOUNG 배숙영 RYU YOUNG JU 유영주 CHOI DONG HOON 최동훈 SHIN JI CHEOL 신지철 LEE TAE WAN 이태완 KIM SUN JAE 김선재		
发明人	김중근 주성훈 송인범 빈종관 양중환 배숙영 유영주 최동훈 신지철 이태완 김선재		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0067 H01L51/0072 C07D209/82 H01L51/5016		
其他公开文献	KR102033480B1		
外部链接	Espacenet		
摘要(译)			

本发明提供由下式表示的磷光化合物。下式表示的磷光化合物。其中X₁, X₂, Y₁, Y₂, Z₁, Z₂各自独立地为碳或氮, 其中至少一个为氮, 并且R₁, R₂, R₃, R₄各自独立地为氢, 氘, C₁。以及由—C₁₃组成的芳族化合物, 杂芳族化合物, 硅化合物, 磷酰基化合物及其取代基。

