



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월12일
(11) 등록번호 10-2009879
(24) 등록일자 2019년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0118656
(22) 출원일자 2012년10월24일
심사청구일자 2017년10월18일
(65) 공개번호 10-2014-0052512
(43) 공개일자 2014년05월07일
(56) 선행기술조사문헌
JP11102042 A

(73) 특허권자
엘지디스플레이 주식회사
서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)
부산대학교 산학협력단
부산광역시 금정구 부산대학교로63번길 2 (장전동, 부산대학교)
(72) 발명자
허혜령
경기 파주시 월롱면 엘씨디로 201, 정다운마을 C 동 825호
윤웅찬
부산 금정구 금강로 502, 302동 1604호 (구서동, 롯데캐슬골드1단지)
(74) 대리인
특허법인로알

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 송이화

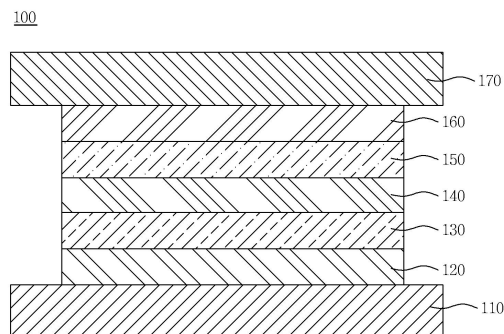
(54) 발명의 명칭 청색 인광 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자

(57) 요약

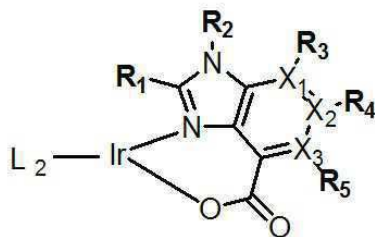
본 발명의 일 실시예에 따른 청색 인광 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 H, D, F, Cl, Br의 할로젠, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C1 내지 C6의 아민기, C1 내지 C6의 알킬실릴기 중 선택된 어느 하나이고, X₁, X₂ 및 X₃은 각각 독립적으로 C 또는 N 원자이며, L은 두자리 결합 리간드이다.

(72) 발명자

백승진

부산 동래구 아시아드대로195번길 80, 402호 (온천동, 가람골드빌라)

박혜정

부산광역시 남구 용호동 동명로 112번길 37-5

주성훈

경기 파주시 청석로 300, 914동 602호 (다율동, 청석마을대원효성아파트)

이승재

경기 파주시 한빛로 67, 201동 1203호 (야당동, 한빛마을2단지휴먼빌레이크팰리스)

김도한

경기 고양시 일산서구 강선로 70, 802동 1305호 (주엽동, 강선마을8단지아파트)

신인애

부산 부산진구 엄광로282번길 10-1, (가야동)

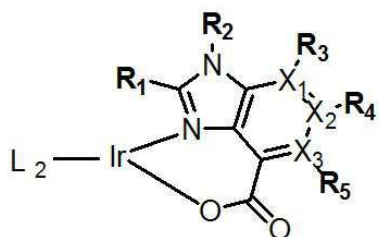
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 청색 인광 화합물.

[화학식 1]



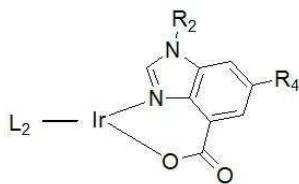
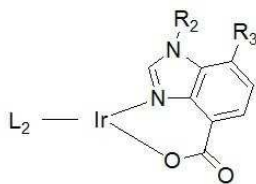
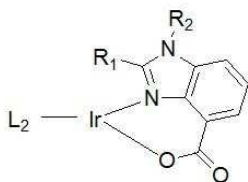
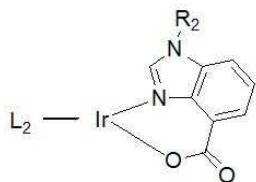
상기 화학식 1에서,

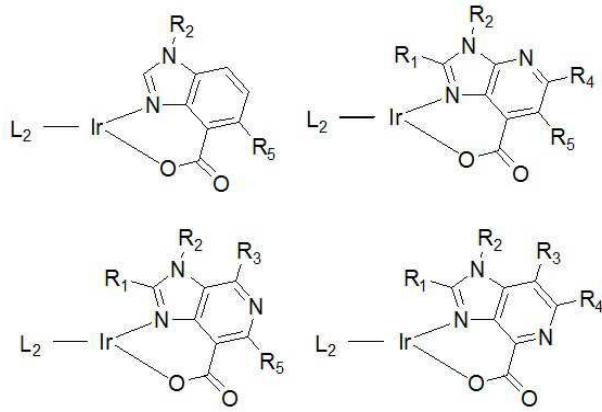
R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 H, D, F, Cl, Br의 할로젠, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C1 내지 C6의 아민기, C1 내지 C6의 알킬실릴기 중 선택된 어느 하나이고, X₁, X₂ 및 X₃은 각각 독립적으로 C 또는 N 원자이며, L은 두자리 결합 리간드이다.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 청색 인광 화합물은 하기 화학식들로 표시되는 청색 인광 화합물.





청구항 3

양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 음극을 포함하는 유기전계발광소자에 있어서,

상기 발광층은 상기 제1 항 또는 제2 항의 청색 인광 화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 4

제3 항에 있어서,

상기 청색 인광 화합물은 상기 발광층의 도펀트로 사용되는 유기전계발광소자.

청구항 5

제4 항에 있어서,

상기 청색 인광 화합물은 상기 발광층에 0.1 내지 50%의 중량비로 도핑되는 유기전계발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기전계발광소자에 관한 것으로, 보다 자세하게는 신규한 청색 인광 화합물을 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[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 Display Device) 등과 같은 여러 가지의 디스플레이가 실용화되고 있다.

[0003] 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. 이러한 유기전계발광소자는 양극에서 주입된 정공과 음극에서 주입된 전자가 재결합에

의해 여기자가 형성되고, 그라운드 상태로 안정화되면서 빛을 발생한다. 이때 형성된 여기자(exciton)가 퀀칭(quenching)되는 현상을 막기 위해 안정성이 우수한 여기자 블로킹층(exciton blocking layer)를 사용하기도 한다.

[0005] 여기자는 일중항과 삼중항의 비율이 1:3 으로 존재하며 형광의 경우 일중항 여기자만 이용되고 인광의 경우 일중항과 삼중항을 모두 사용하여 보다 뛰어난 발광효율을 얻을 수 있다. 이와 같이 인광 재료는 형광재료에 비해 매우 높은 양자효율을 가질 수 있으므로 유기전계 발광소자의 효율을 높이고 소비전력을 낮추는 중요한 방법으로 많이 연구되고 있다.

[0006] 유기전계발광소자의 고효율화를 위해서는 삼중항 여기자까지 모두 발광에 사용할 수 있는 인광 재료들만으로 발광층을 구성하는 것이 바람직하다. 하지만 청색 인광 재료의 경우 디스플레이 장치에 적합한 수준의 색순도를 가지는 물질이 개발되어 있지 않아 유기전계발광소자가 진정한 차세대 디스플레이 장치로 자리매김하는 데에 가장 큰 걸림돌이 되고 있다.

발명의 내용

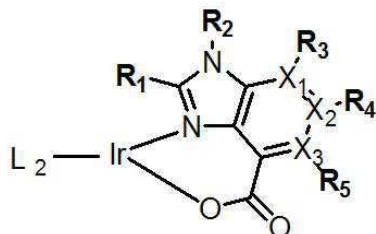
해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 색순도가 우수한 청색 인광 화합물을 제공함으로써, 색재현율이 우수한 유기전계발광소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기한 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 일 실시예에 따른 청색 인광 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0009] [화학식 1]

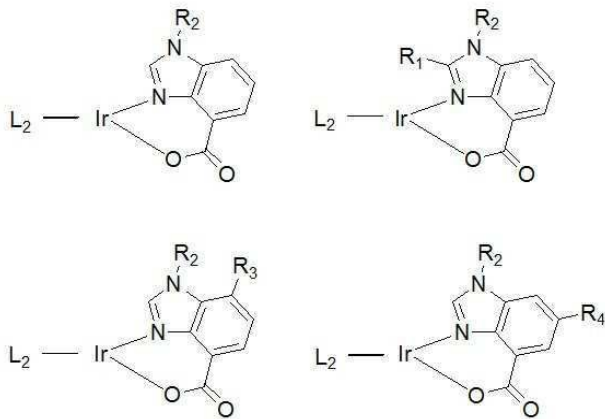


[0010]

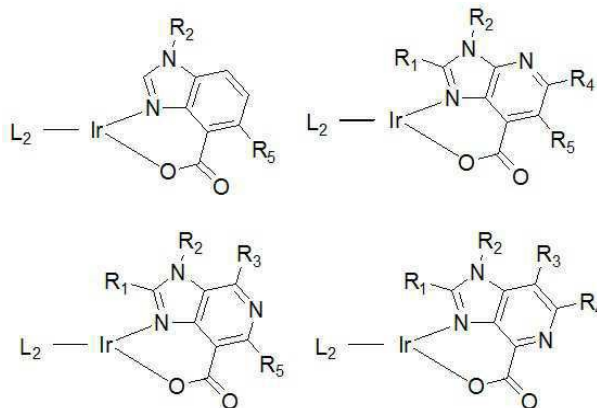
[0011] 상기 화학식 1에서,

[0012] R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 H, D, F, Cl, Br의 할로겐, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C1 내지 C6의 아민기, C1 내지 C6의 알킬실릴기 중 선택된 어느 하나이고, X₁, X₂ 및 X₃은 각각 독립적으로 C 또는 N 원자이며, L은 두자리 결합 리간드이다.

[0013] 상기 청색 인광 화합물은 하기 화학식들로 표시된다.



[0014]



[0015]

[0016] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자는 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 음극을 포함하는 유기전계발광표시장치에 있어서, 상기 발광층은 전술한 청색 인광 화합물을 포함한다.

[0017] 상기 청색 인광 화합물은 상기 발광층의 도펀트로 사용된다.

[0018] 상기 청색 인광 화합물은 상기 발광층에 0.1 내지 50%의 중량비로 도핑된다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 청색 인광 화합물은 청색발광영역에서 색순도를 향상시킬 수 있는 이점이 있다. 따라서, 청색 인광 화합물을 포함하는 유기전계발광표시장치의 색재현율을 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자를 나타낸 도면.

도 2 내지 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 화합물 1 내지 6의 NMR 스펙트럼을 측정하여 나타낸 그래프.

도 8 내지 도 13은 본 발명의 실시예에 따라 UV-vis PL(Ultra violet-Photo Luminescence) 스펙트럼을 측정하여 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 다양한 실시 예들을 자세하게 설명하면 다음과 같다.

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자를 나타낸 도면이다.

[0023] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자(100)는 양극(110), 정공주입층(120), 정공수송

층(130), 발광층(140), 전자수송층(150), 전자주입층(160) 및 음극(170)을 포함할 수 있다.

[0024] 상기 양극(110)은 정공을 주입하는 전극으로 일함수가 높은 IT0(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 IT0, 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.

[0025] 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.

[0026] 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.

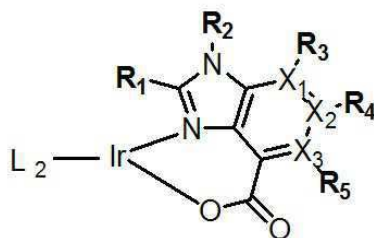
[0027] 상기 정공수송층(130)은 정공의 수송을 원활하게 하는 역할을 하며, NPD(N,N-dinaphthyl-N,N'-diphenyl benzidine), TPD(N,N'-bis-(3-methylphenyl)-N,N'-bis-(phenyl)-benzidine), s-TAD 및 MTDATA(4,4',4"-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamine)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상으로 이루어질 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0028] 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.

[0029] 상기 발광층(140)은 청색을 발광하는 물질로 이루어질 수 있으며, 인광물질을 이용하여 형성할 수 있다. 본 실시예에서는 청색을 발광하는 물질에 대해 설명한다.

[0030] 본 발명의 발광층(140)은 하기 화학식 1로 표시되는 청색 인광 화합물로 이루어질 수 있다.

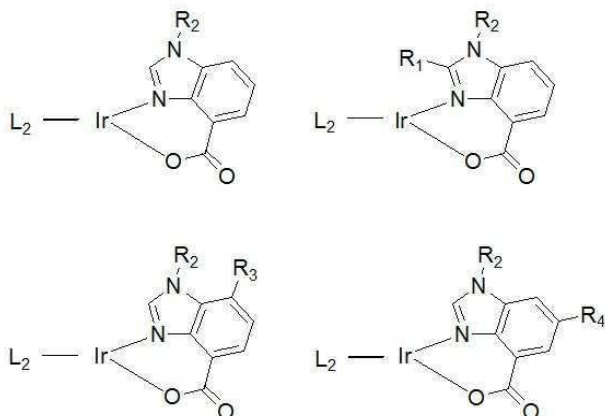
[0031] [화학식 1]



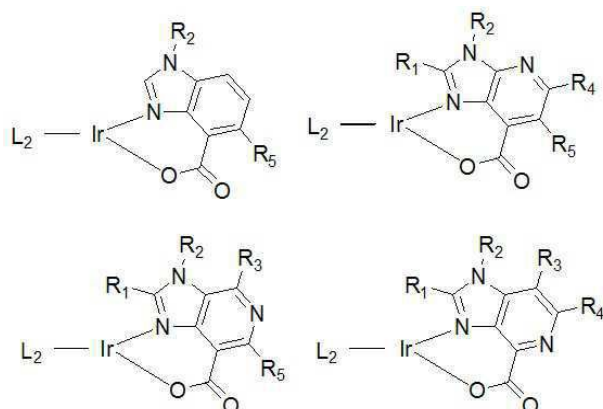
[0032]

[0033] 상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 H, D, F, Cl, Br의 할로겐, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C1 내지 C6의 아민기, C1 내지 C6의 알킬실릴기 중 선택된 어느 하나이고, X₁, X₂ 및 X₃은 각각 독립적으로 C 또는 N 원자이며, L은 두자리 결합 리간드이다.

[0034] 상기 청색 인광 화합물은 하기 화학식들로 표시된다.



[0035]



[0036]

[0037] 상기 청색 인광 화합물은 발광층(140)의 도펀트로 사용될 수 있다. 청색 인광 화합물이 도펀트로 사용되면 발광층(140)에 0.1 내지 50%의 중량비로 도핑될 수 있다.

[0038] 상기 전자수송층(150)은 전자의 수송을 원활하게 하는 역할을 하며, Alq3(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), PBD, TAZ, spiro-PBD, BAQ 및 SAQ로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상으로 이루어질 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0039] 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.

[0040] 상기 전자주입층(160)은 전자의 주입을 원활하게 하는 역할을 하며, Alq3(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), PBD, TAZ, spiro-PBD, BAQ 또는 SAQ를 사용할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

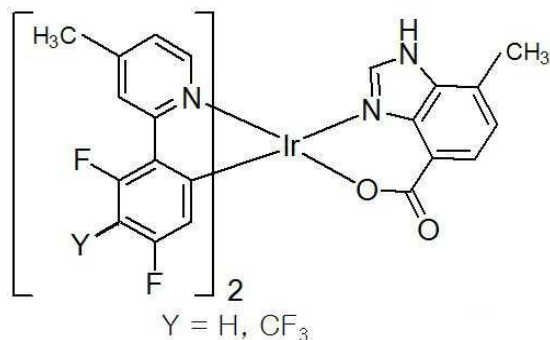
[0041] 상기 전자주입층(160)의 두께는 1 내지 50nm일 수 있다. 여기서, 상기 전자주입층(160)의 두께가 1nm 이상이면, 전자 주입 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있고, 50nm 이하이면, 전자주입층(150)의 두께가 너무 두꺼워 전자의 이동을 향상시키기 위해 구동전압이 상승되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있다.

[0042] 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.

[0043] 이하, 본 발명의 청색 인광 화합물의 합성에 및 이 화합물을 포함하는 유기전계발광소자에 관하여 하기 합성에 및 실시예에서 상술하기로 한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

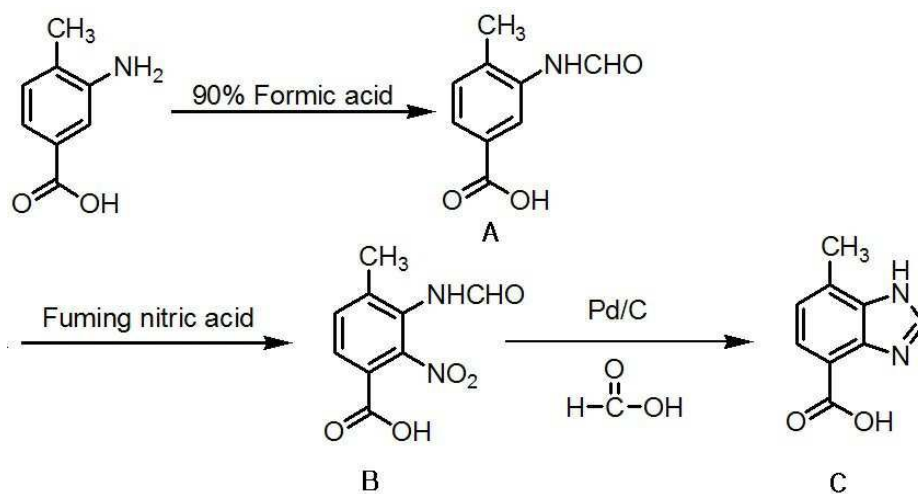
[0044] **합성예 1 : 화학식 2로 표시되는 화합물의 합성**

[0045] [화학식 2]



[0046]

[0047] 1) 보조 리간드 전구체의 합성



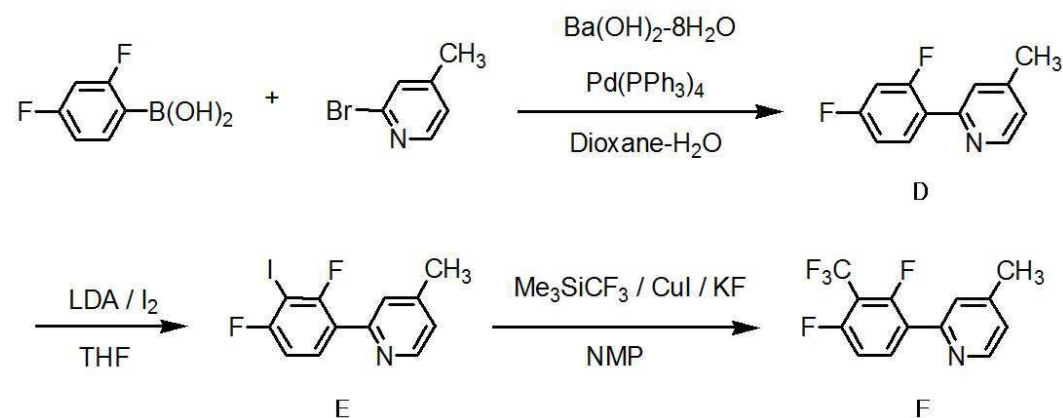
[0048]

[0049] 3-아미노-4-메틸벤조익 산(5g, 33mmol), 90% 수분 함유 포름산(aqueous formic acid)(40mL) 50 ml의 혼합액을 2시간 동안 열을 가해 교반하였다. 반응이 종료된 후 실온으로 식히고 얼음물을 가해 15분간 더 교반한 뒤 걸러 침전물 B 4.73g(수율 : 80%)을 걸러내었다.

[0050] 그리고, 0℃의 발연 초산(Fuming nitric acid)(20 mL)를 침전물 B(4.5g, 25mmol)에 45분간 떨어뜨리며 교반한다. 이때 반응 온도는 5℃ 이하가 되도록 한다. 45분 후 1시간 더 교반 한뒤 얼음물을 넣고 1시간 추가 교반한다. 생성된 침전물 B를 걸러내었다.(5g, 수율 :90%)

[0051] 앞서 합성한 침전물 B, Pd/C(10%, 0.4g, 75% 수분 함유 포름산(120mL, 0.5M))의 혼합액을 15시간 동안 열을 가해 교반하였다. 반응이 종료된 후 실온으로 식히고 셀라이트(Celite)로 거른 후 농축 시켰다. 뜨거운 메탄올에 녹인 후 실온으로 식히고, 다시 걸러서 침전물 C를 얻었다.(2.642g, 15mmol, 수율 :80%)

[0052] 2) 주 리간드 전구체의 합성



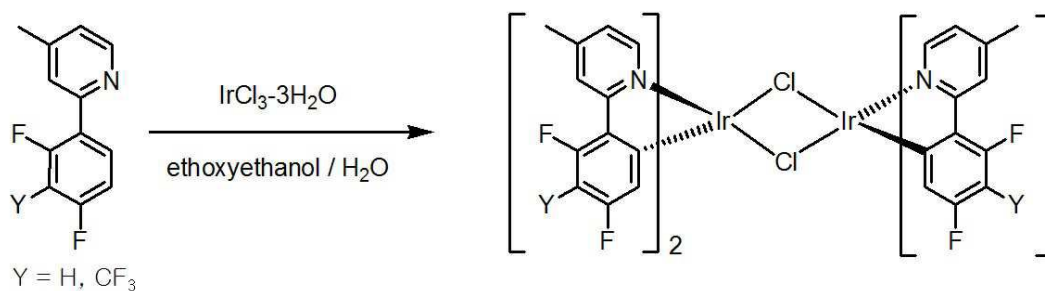
[0053]

[0054] 2,4-디플루오로페닐 보로닉 산(2,4-difluorophenyl boronic acid)(1.1g, 7.0mmol), Ba(OH)₂·8H₂O(6.2g, 19.5mmol), Pd(PPh₃)₄(0.2g, 0.3mmol), 1,4-Dioxane(20.0ml), H₂O(7.0ml), 2-브로모-4-피콜린(2-bromo-4-picoline)(1.2g, 7.0mmol)의 혼합액을 30시간 열을 가해 교반하였다. 반응 종료 후 실온까지 식히고, 용매를 제거한 뒤 걸러 내었다. 1M 수산화나트륨(NaOH)(30ml×2)로 씻어 내고, 잔류물은 컬럼크로마토그래피를 거쳐 화합물 D를 얻었다.(1.0g, 4.9mmol, 수율 :70%)

[0055] 2.0M LDA(12.5ml, 25.0mmol), 화합물 D(3.5g, 10.6mmol)의 혼합액을 -78℃에서 1시간 교반하였다. 혼합액에 THF(35ml)에 녹인 아이오딘(iodine)(6.1g, 24mmol)을 첨가 하고 -78℃에서 3시간 교반하였다. 반응 종료 후 다이에틸에테르로 추출 하고, 유기층은 감압조건 하에서 농축하였다. 잔류물은 컬럼크로마토그래피를 거쳐 화합물 E를 얻었다.(5.4g, 16.3mmol, 수율 :65%)

[0056] 구리(I) 아이오딘(copper(I) iodide)(1.7g, 9.1mmol)과 포타슘 플루오라이드(potassium fluoride)(0.5g, 9.1g)의 혼합체를 감압 조건 하에서 노란색이 될 때까지 흔들면서 열을 가한다. 화합물 E(2.0g, 6.0mmol), N-메틸 피롤라이디논(N-methylpyrrolidinone)(10ml), (트리플루오로메틸)트리-메틸실란((trifluoromethyl)tri-methylsilane)(1.8ml, 12.1mmol)를 첨가하고 24시간 교반하였다. 반응 종료 후 28% 수분 함유 암모니아(aqueous ammonia)(66ml)를 혼합액에 넣고, 디클로로메탄(Dichloromethane)으로 추출하였다. 잔류물은 컬럼크로마토그래피를 거쳐 화합물 F를 얻었다. (0.3g, 1.2mmol, 수율 :20%)

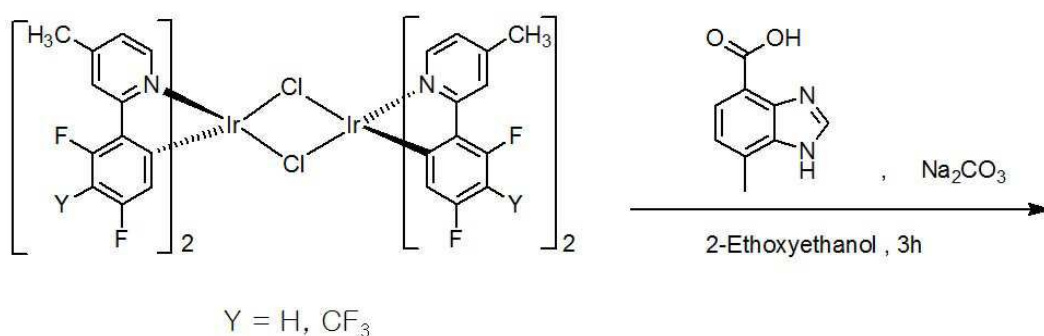
[0057] 3) 이리듐 다이머 착물의 합성



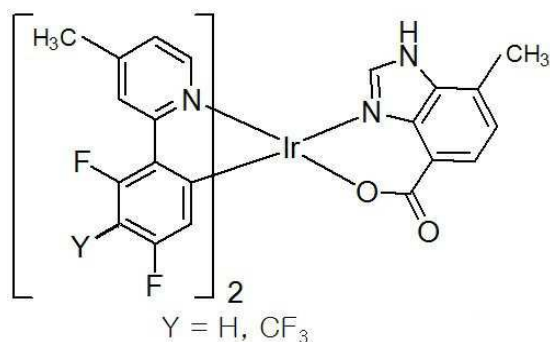
[0058]

[0059] 이리듐(III) 클로라이드 트리하이드레이트(iridium(III) chloride trihydrate)(83.0mg, 0.2mmol), 2-(2'4'-디플루오로페닐)-4피콜린(2-(2' 4' -difluorophenyl)-4-picoline), 상기 화합물 D 또는 화합물 F (0.12g, 0.6mmol), 2-에톡시에탄올/물(2-ethoxyethanol/water)(4ml; 3/1)의 혼합액을 18시간 120℃에서 교반 하였다. 반응 종료 후 실온으로 식히고, 용매를 제거 한 뒤, 디클로로메탄(dichloromethane)과 물로 추출하여, 감압 조건 하에서 농축하였다.(수율 : D = 80%, F = 70%) 여기서, 상기 화합물 D 또는 화합물 F 중 화합물 D를 혼합하면 후속 공정에서 화합물 1이 생성되고, 화합물 F를 혼합하면 화합물 2가 생성된다.

[0060] 4) 이리듐 화합물의 합성



[0061]



[0062]

[0063]

질소 분위기 하에서 이리듐 다이머 착물(0.2g, 0.16mmol), 앞서 제조된 각각의 보조 리간드 C (0.69g, 0.39mmol), 소듐 카보네이트(sodium carbonate)(0.02g), 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol)(7ml)의 혼합액을 135℃에서 3시간 교반하였다. 반응이 종료된 후, 침전물을 걸러내고 디클로로메탄(Dichloromethane)으로 추출하여 여과액을 감압조건 하에서 농축하였다. 잔류물은 컬럼크로마토그래피를 거쳐 상기 식에서 Y가 H인 경우의 화합물 1(수율 : 30%)과, Y가 CH₃인 경우의 화합물 2(수율 : 27%)를 각각 주이성질체로 얻었다.

[0064]

화합물 1 : ¹H-NMR (CD₃OD, 300MHz) δ (ppm) 2.53(6H, s), 2.57(3H, s), 5.72(2H, dd), 6.5(2H, m), 7.0(2H, dd), 7.25(1H, d), 7.35(1H, s), 7.98(1H, d), 8.1(2H, dd), 8.12(2H, d). HRMS (FAB) (M+H, 777.1461, Calcd, 776.1386 for C₃₃H₂₄N₄O₂F₄Ir).

[0065]

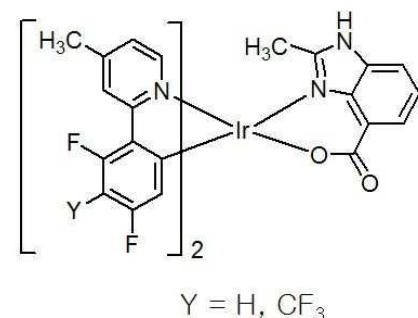
화합물 2 : ¹H-NMR (CD₃OD, 300MHz) δ (ppm) 2.37(6H, s), 2.38(3H, s), 5.7(2H, dd), 6.91(2H, dd), 7.07(1H, d), 7.35(1H, s), 7.79(1H, d), 7.94(2H, dd), 8.00(2H, s). HRMS (FAB) (M+H, 913.1216, Calcd, 912.1134 for C₃₅H₂₁N₄O₂F₁₀Ir).

[0066]

합성예 2 : 화학식 3으로 표시되는 화합물의 합성

[0067]

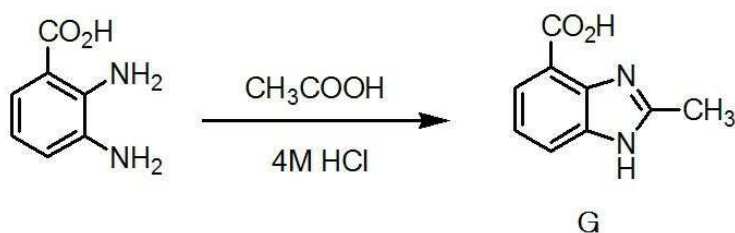
[화학식 3]



[0068]

[0069]

1) 보조 리간드 전구체의 합성



[0070]

[0071]

4M HCl, 2,3-디아미노벤조익 산(2,3-diaminobenzoic acid)(0.5g, 3.29mmol)의 혼합액을 1시간 동안 열을 가해 교반하였다. 반응 종료 후 실온까지 식히고, 용매를 제거하고, 메탄올, 다이에틸에테르로 재침전하여 걸러내었다. (0.46g, 2.6mmol, 수율 : 80%)

[0072] 2) 주 리간드 전구체, 이리듐 다이머 및 이리듐 화합물의 합성

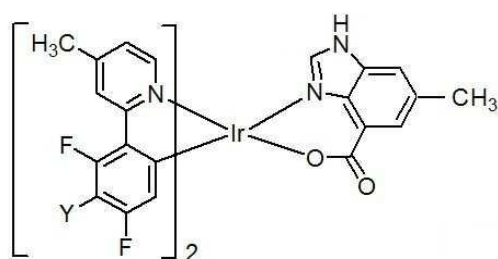
[0073] 전술한 합성에 1의 주 리간드 전구체, 이리듐 다이머 및 이리듐 화합물의 합성방법과 동일한 조건 하에, 상기 이리듐 화합물의 합성 시, 보조 리간드 전구체를 상기 화합물 G로 달리하여 제조하였다. 합성에 1과 동일하게 상기 화학식 3에서 Y가 H인 경우의 화합물 3(수율 : 25%)과, Y가 CH₃인 경우의 화합물 4(수율 : 25%)를 각각 주 이성질체로 얻었다.

[0074] 화합물 3 : ¹H-NMR (CD₃OD, 300MHz) δ (ppm) 1.74(3H, s), 2.47(6H, d), 5.55(2H, dd), 6.35(2H, m), 6.93(2H, dd), 7.29(1H, t), 7.55(1H, d), 7.95(1H, d), 8.1(2H, dd), 8.06(2H, s). HRMS (FAB) (M+H, 777.1462, Calcd, 776.1386 for C₃₃H₂₄N₄O₂F₄Ir).

[0075] 화합물 4 : ¹H-NMR (CD₃OD, 300MHz) δ (ppm) 1.77(3H, s), 2.51(6H, d), 5.75(2H, dd), 7.05(2H, dd), 7.31(1H, t), 7.58(1H, dd), 7.96(1H, dd), 8.13(2H, dd), 8.15(2H, s). HRMS (FAB) (M+H, 913.1210, Calcd, 912.1134 for C₃₅H₂₁N₄O₂F₁₀Ir).

[0076] **합성예 3 : 화학식 4로 표시되는 화합물의 합성**

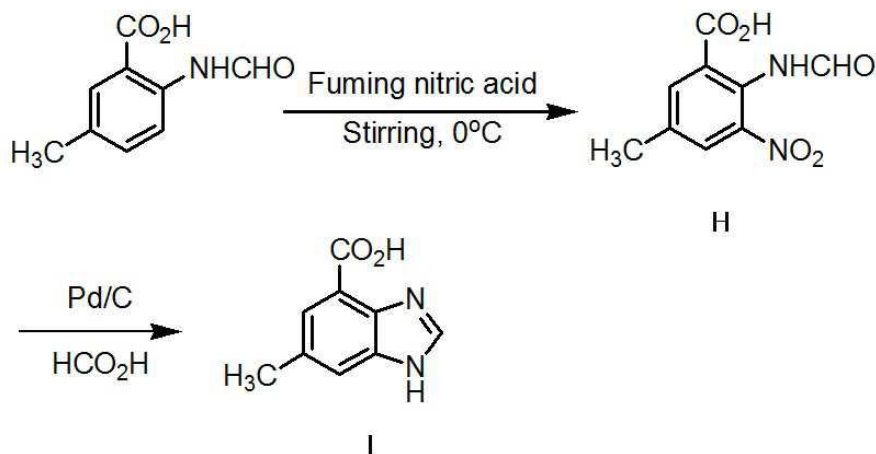
[0077] [화학식 4]



Y = H, CF₃

[0078]

[0079] 1) 보조 리간드 전구체의 합성



[0080]

[0081] 0°C의 발연 초산(Fuming nitric acid)(20 mL)를 2-(포밀아미노)-5-메틸벤조익 산(2-(formylamino)-5-methylbenzoic acid)(4.5g, 25mmol)에 45분간 떨어뜨리며 교반하였다. 이때 반응 온도는 5°C 이하가 되도록 한다. 1시간 더 교반한 뒤 얼음물을 넣고 1시간 추가 교반하였다. 생성된 침전물 H를 걸러내었다. (3.36g, 15mmol, 수율 : 60%).

[0082] 앞서 합성한 화합물 H, Pd/C(10%, 0.2g, 75% 수분 함유 포믹 산(aqueous formic acid)(120 mL, 0.5M))의 혼합액을 15시간 열을 가해 교반하였다. 반응 종료 후 실온으로 식히고, 셀라이트로 거른 후 농축 시켰다. 뜨거운 메탄올에 녹인 후 천천히 실온으로 식히고, 걸러서 침전물 I를 얻었다.(2.114g, 12mmol, 수율 : 80%)

[0083] 2) 주 리간드 전구체, 이리듐 다이머 및 이리듐 화합물의 합성

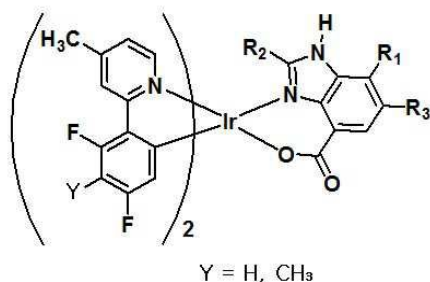
[0084] 전술한 합성에 1의 주 리간드 전구체, 이리듐 다이머 및 이리듐 화합물의 합성방법과 동일한 조건 하에, 상기 이리듐 화합물의 합성 시, 보조 리간드 전구체를 상기 화합물 I로 달리하여 제조하였다. 합성에 1과 동일하게 상기 화학식 4에서 Y가 H인 경우의 화합물 5(수율 : 21%)과, Y가 CH₃인 경우의 화합물 6(수율 : 15%)를 각각 주 이성질체로 얻었다.

[0085] 화합물 5 : ¹H-NMR (CD₃OD, 300MHz) δ (ppm) 2.41(3H, s), 2.45(6H, s), 5.63(2H, dd), 6.39(2H, m), 6.92(2H, dd), 7.24(1H, s), 7.46(1H, s), 7.85(1H, s), 8.00(2H, dd), 8.03(2H, d). HRMS (FAB) (M+H, 777.1462, Calcd, 776.1386 for C₃₃H₂₄N₄O₂F₄Ir).

[0086] 화합물 6 : ¹H-NMR (CD₃OD, 300MHz) δ (ppm) 2.4(3H, s), 2.46(6H, s), 5.82(2H, dd), 7.02(2H, dd), 7.39(1H, s), 7.47(1H, s), 7.85(1H, s), 8.04(2H, dd), 8.09(2H, s). HRMS (FAB) (M+H, 913.1217, Calcd, 912.1134 for C₃₅H₂₁N₄O₂F₁₀Ir).

[0087] 상기 합성예들을 통해 형성된 하기 화학식 5로 표시되는 이리듐 화합물 1 내지 6의 구조, 인발광 광자효율, 최대 발광 파장(λ_{max})을 하기 표 1에 나타내었다. 그리고, 이리듐 화합물 1 내지 6의 NMR 스펙트럼을 측정하여 도 2 내지 7에 각각 나타내었고, UV-vis PL(Ultra violet-Photo Luminescence) 스펙트럼을 측정하여 도 8 내지 13에 각각 나타내었다.

[0088] [화학식 5]



[0089]

표 1

[0090]

#	Y	R1	R2	R3	인발광 광자효율	최대 발광 파장 (λ _{max})
화합물1	H	CH ₃	H	H	0.12	467
화합물2	CF ₃	CH ₃	H	H	0.19	459
화합물3	H	H	CH ₃	H	0.17	467
화합물4	CF ₃	H	CH ₃	H	0.28	459
화합물5	H	H	H	CH ₃	0.13	466
화합물6	CF ₃	H	H	CH ₃	0.23	459

[0091] 도 2 내지 도 7을 참조하면 이리듐 화합물 1 내지 6이 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 상기 표 1 및 도 8 내지 도 13을 참조하면, 본 발명의 청색 인광 이리듐 화합물들은 456 내지 467nm에서 최대 발광 파장을 나타내고 0.12 내지 0.28의 높은 인발광 광자효율을 나타냄을 보여주고 있다.

[0092] 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.

부호의 설명

- [0093]
- 100 : 유기전계발광소자

110 : 양극

120 : 정공주입층

130 : 정공수송층

140 : 발광층

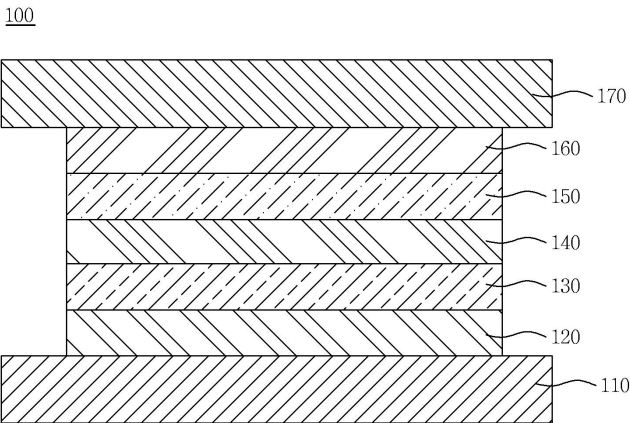
150 : 전자수송층

160 : 전자주입층

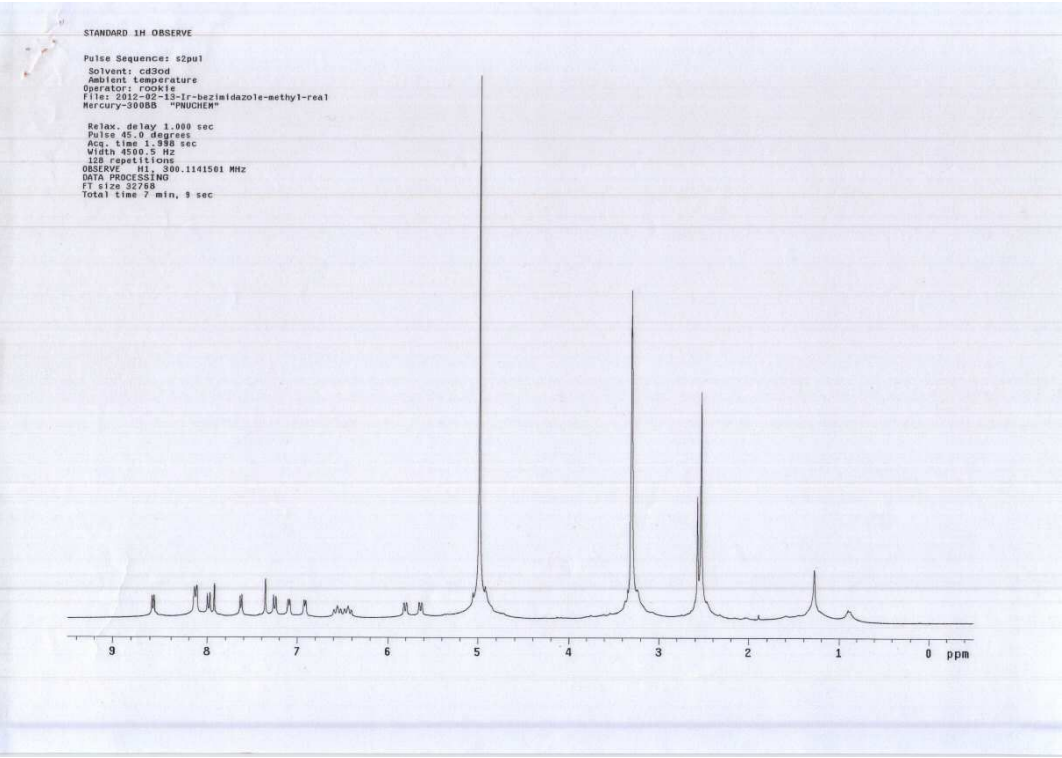
170 : 음극

도면

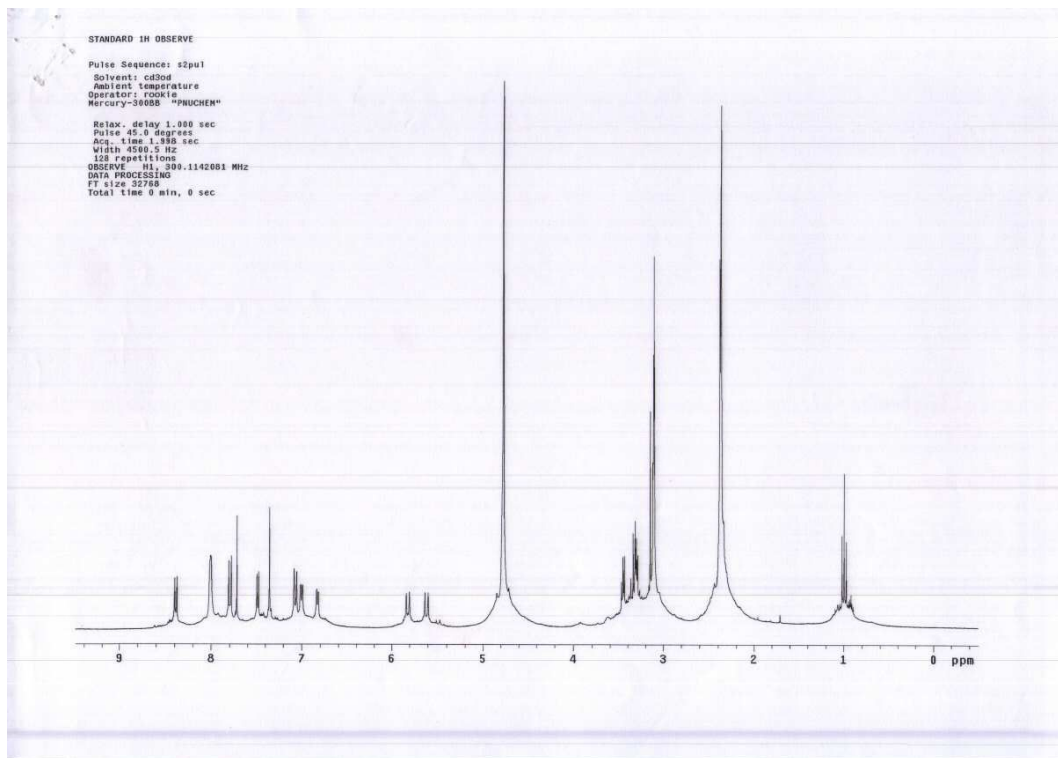
도면1



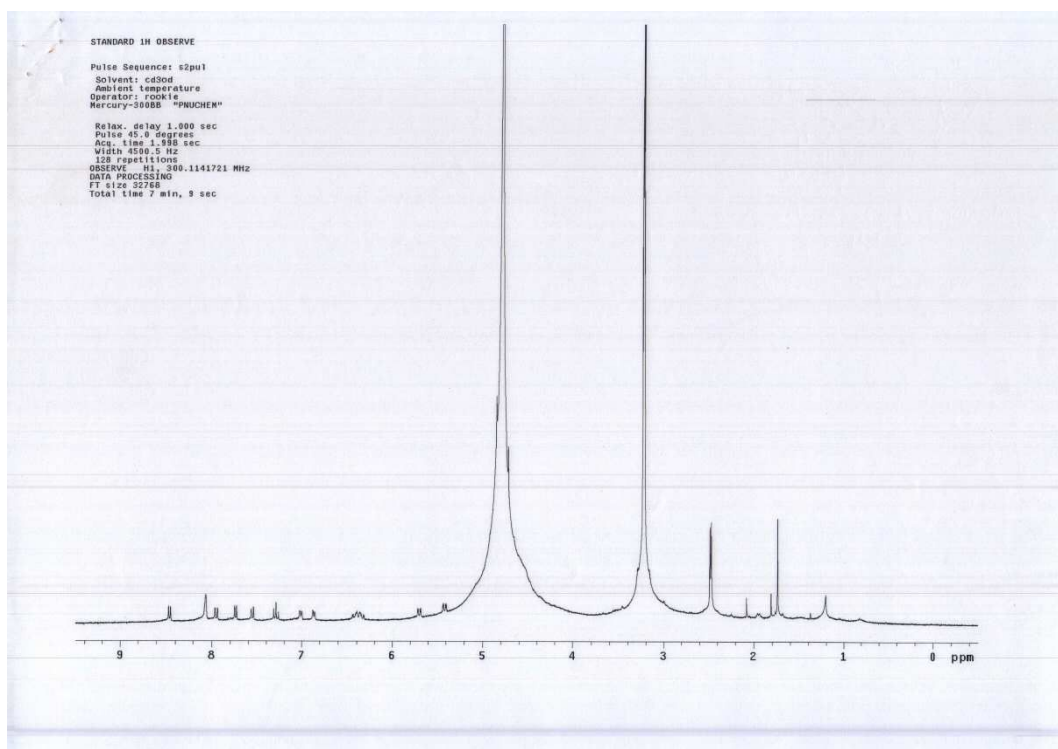
도면2



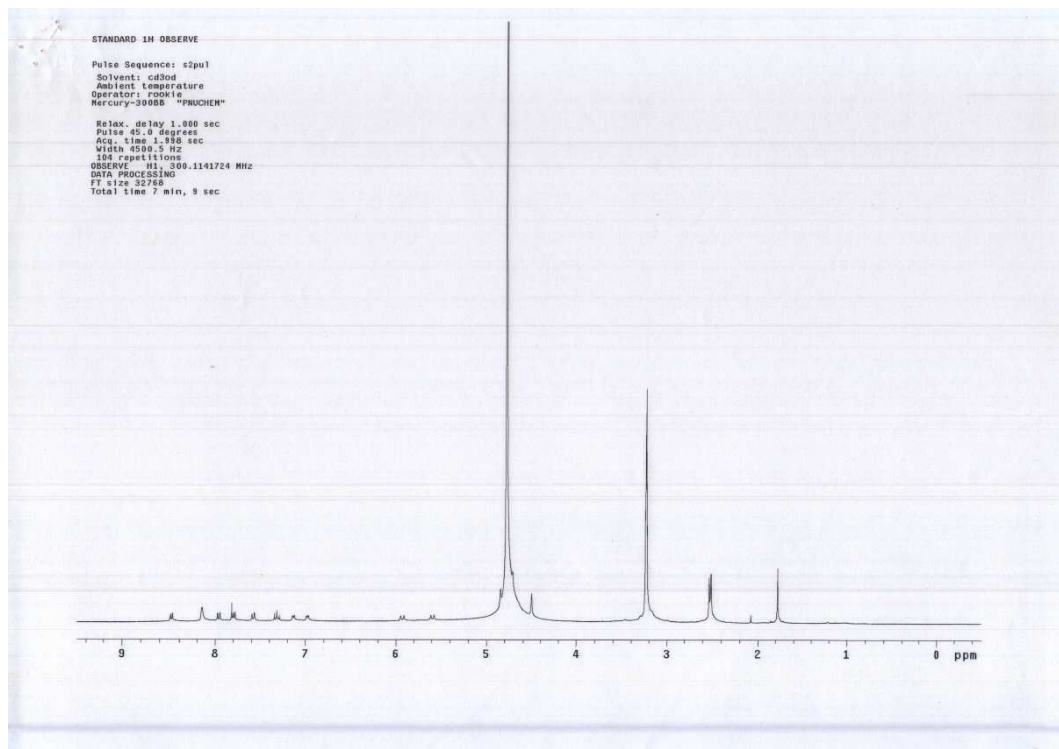
도면3



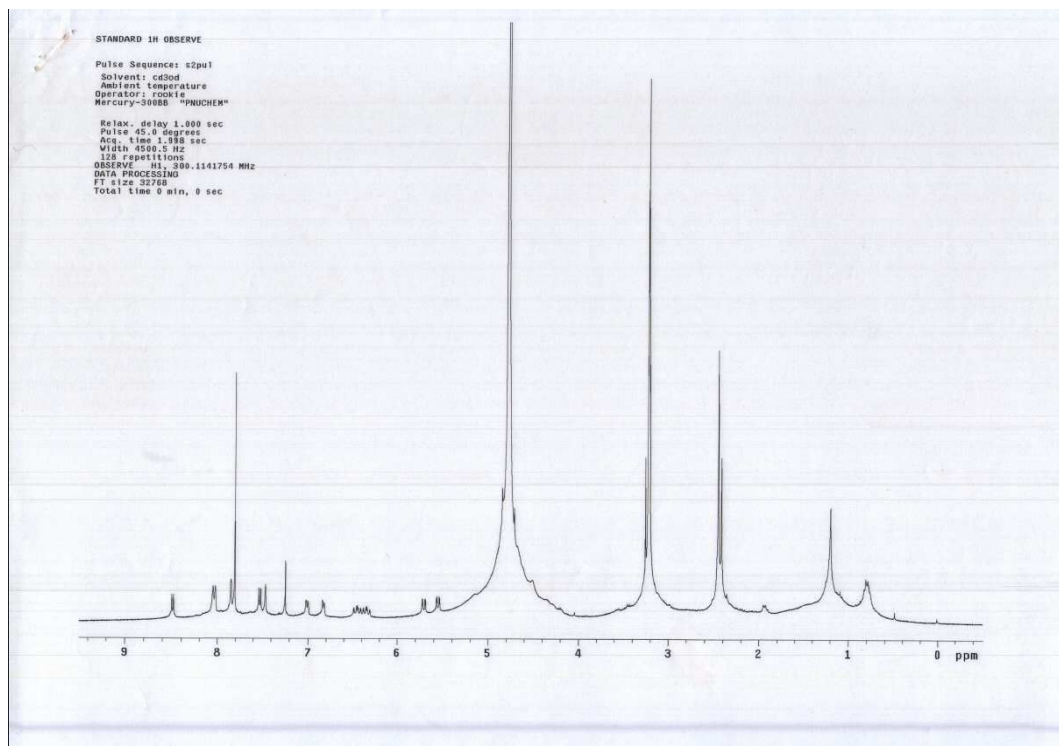
도면4



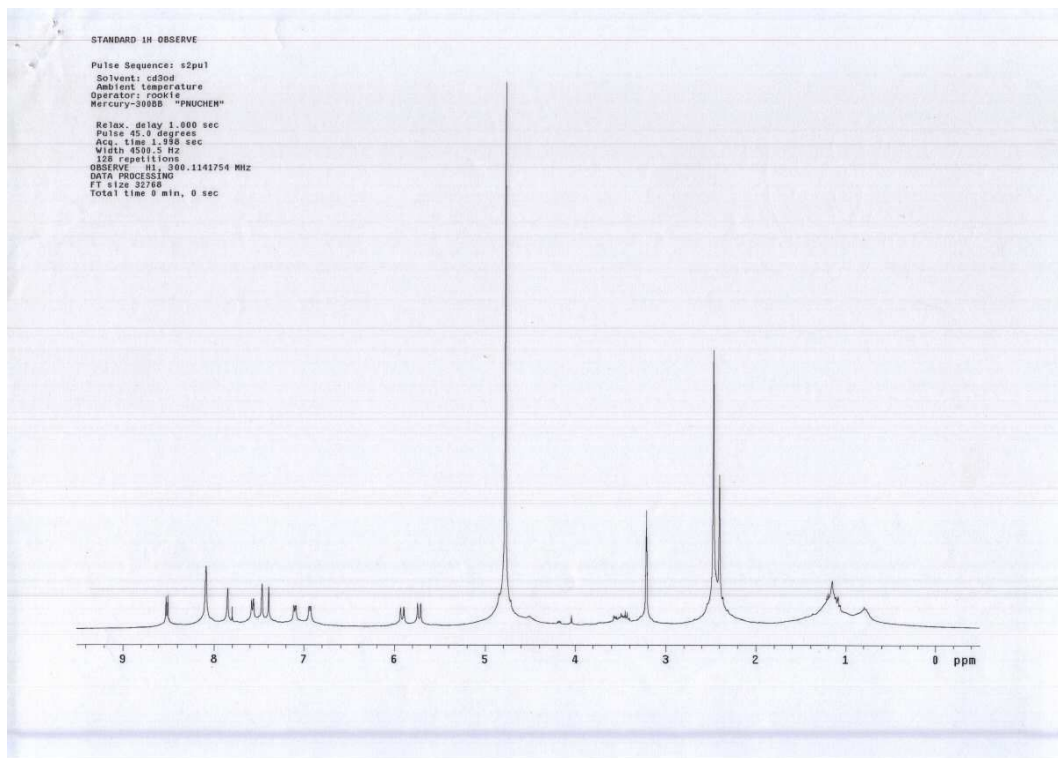
도면5



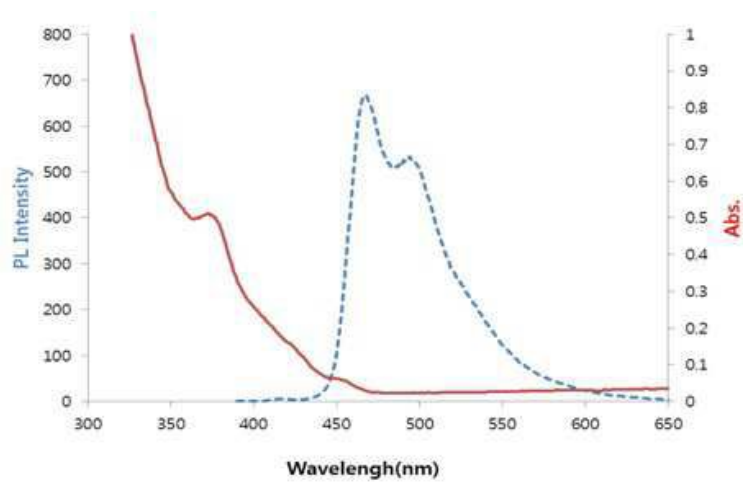
도면6



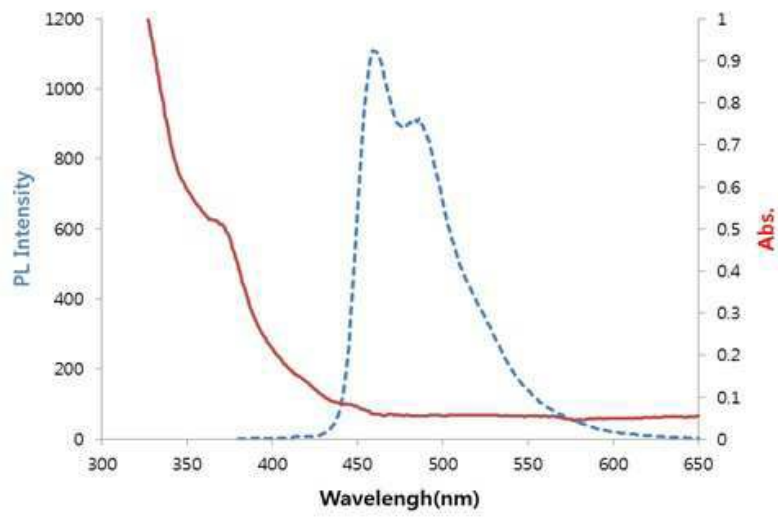
도면7



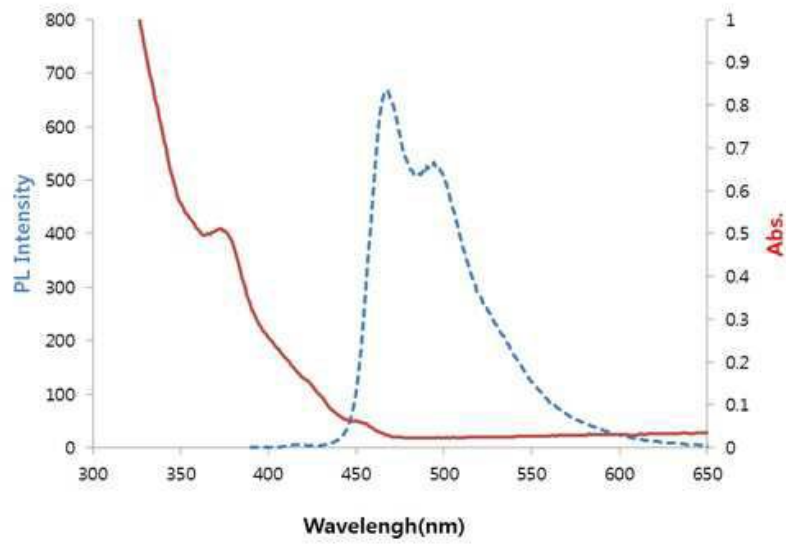
도면8



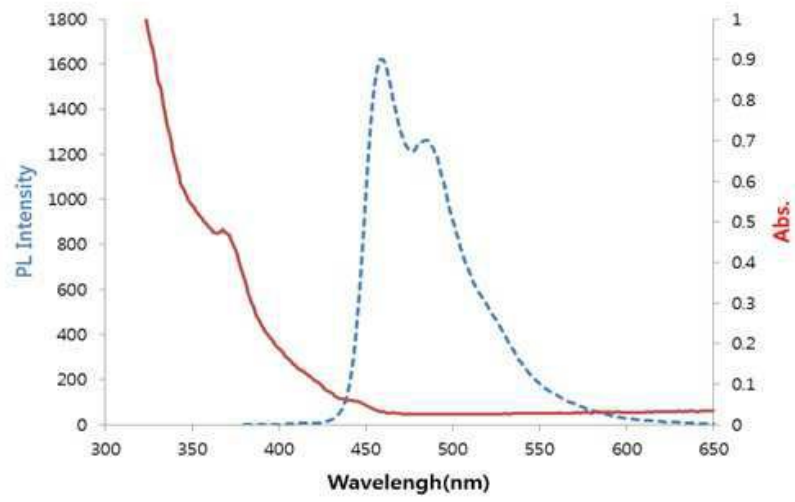
도면9



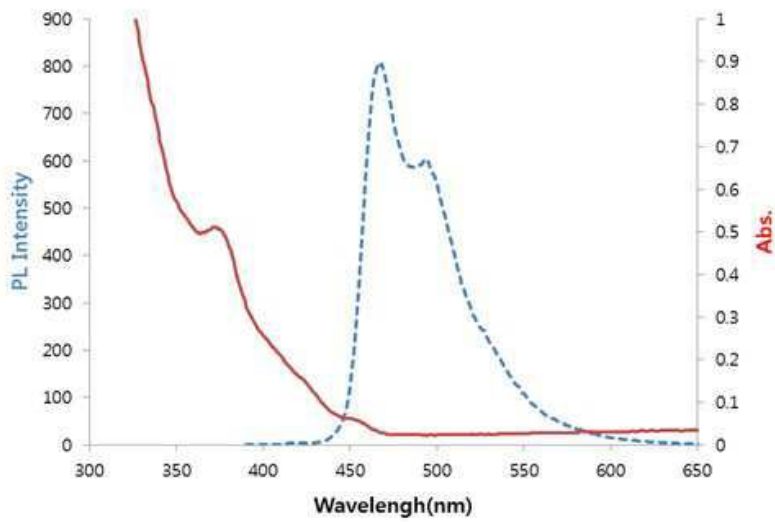
도면10



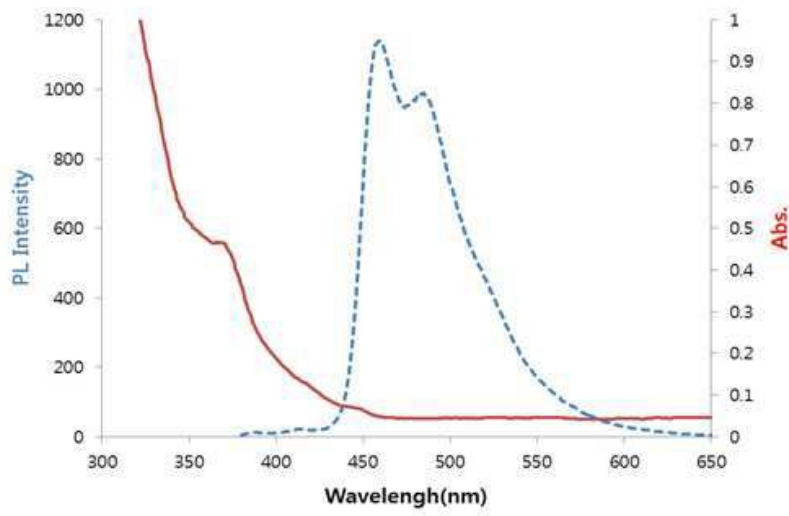
도면11



도면12



도면13



专利名称(译)	蓝色磷光化合物和包含其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR102009879B1	公开(公告)日	2019-08-12
申请号	KR1020120118656	申请日	2012-10-24
[标]申请(专利权)人(译)	乐金显示有限公司 釜山NAT UNIV UNIV IND合作FOUND		
申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司 부산대학교산학협력단		
当前申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司 부산대학교산학협력단		
[标]发明人	허혜령 윤웅찬 백승진 박혜정 주성훈 이승재 김도한 신인애		
发明人	허혜령 윤웅찬 백승진 박혜정 주성훈 이승재 김도한 신인애		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
审查员(译)	周二集群		
其他公开文献	KR1020140052512A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

根据本发明一个实施方案的蓝色磷光化合物由下式 (1) 表示。[公式1]
在化学式1中 R1, R2, R3, R4和R5各自独立地为H, D, F, Cl, 卤素的卤素, 氰基, C1至C6烷基, C1 C6至C6的烷氧基, C6以上的取代或未取代的芳族基, C1至C6的胺基, C1至C6的烷基甲硅烷基以及X1, X2和X3 各自独立地为C或N原子, L为二齿结合配体。