

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0052501 (43) 공개일자 2014년05월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>H01L 51/50</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0118640 (22) 출원일자 2012년10월24일 심사청구일자 없음	(71) 출원인 엘지디스플레이 주식회사 서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동) (72) 발명자 이승재 경기 파주시 한빛로 67, 201동 1203호 (야당동, 한빛마을2단지휴먼빌레이크팰리스) 주성훈 경기 파주시 청석로 300, 914동 602호 (다율동, 청석마을대원효성아파트) (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인로알

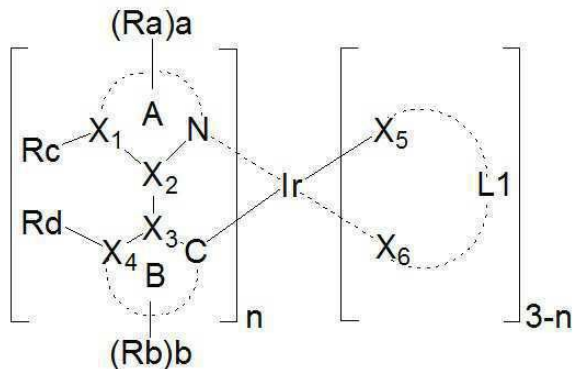
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **청색 인광 화합물의 제조방법 및 청색 인광 화합물을 포함하는 유기전계발광소자**

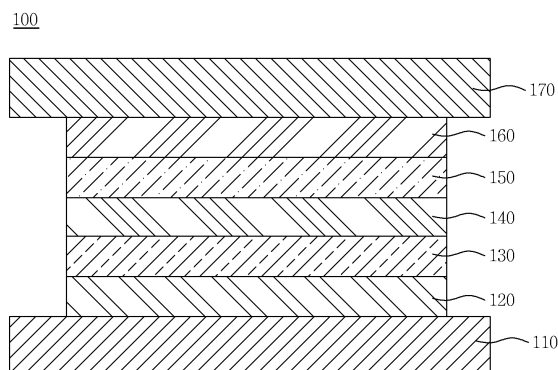
(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 하기 화학식 1로 표시되는 청색 인광 화합물의 제조방법은 마이크로파를 이용하여 100 내지 300℃의 온도범위 하에서, 염소원자에 의해 연결된 이리듐 다이머($[\text{IrL}_2\text{Cl}]_2$)와 리간드의 농도를 이리듐 반응물의 농도보다 2 내지 100배 더 높게하여 1 분 내지 10시간 동안 반응시킨다.

[화학식 1]



대표도 - 도1



(72) 발명자

김도한

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

윤대위

경기 파주시 문산읍 당동1로 12, 506동 1903호 (자연엔꿈에그린5단지아파트)

신인애

부산 부산진구 엄광로282번길 10-1, (가야동)

허혜령

경기 파주시 월롱면 엘씨디로 201, 정다운마을 C동 825호

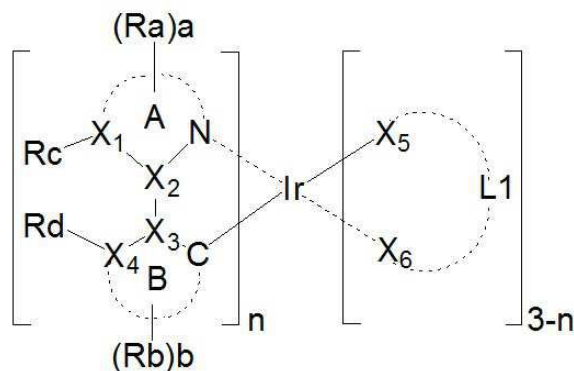
특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 청색 인광 화합물은,

마이크로파를 이용하여 100 내지 300℃의 온도범위 하에서, 염소원자에 의해 연결된 이리듐 다이머($[\text{IrL}_2\text{Cl}]_2$)와 리간드의 농도를 이리듐 반응물의 농도보다 2 내지 100배 더 높게하여 1 분 내지 10시간 동안 반응시키는 청색 인광 화합물의 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서, X_1 , X_2 , X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 질소 원자 또는 탄소 원자에서 선택되며, A는 X_1 - X_2 -N으로 이루어진 5~6원의 함질소 헤테로방향족 그룹이고, B는 C - X_3 - X_4 로 이루어진 5~6원의 방향족 또는 헤테로 방향족 그룹이다. 또한, X_5 -L1- X_6 는 2좌의 배위자이고, X_5 과 X_6 는 각각 독립적으로 탄소원자, 질소원자 또는 산소 원자에서 선택되며, L1은 2좌의 배위자를 형성하는 원자군이다. n은 1~3의 정수이고, a는 0~3의 정수이며, b는 0~3의 정수이다.

그리고, Ra와 Rb는 각각 독립적으로, 수소, D, F, Cl, Br의 할로젠, CF_3 , 시아노기, C1 내지 C18의 알킬기, C1 내지 C18의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C5 이상의 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹, C1 내지 C18의 아민기, C6 이상의 방향족 그룹이 치환된 아민기, C5 이상의 이헥고리 그룹이 치환된 아민기, C1 내지 C18의 알킬기 혹은 C6 이상의 방향족 그룹으로 치환된 실릴기, C5 이상의 이헥고리 그룹으로 치환된 실릴기 중 선택된 어느 하나로 구성되고, Rc와 Rd는 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C18의 알킬기, C1 내지 C18의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C5 이상의 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹, C1 내지 C18의 아민기, C6 이상의 방향족 그룹이 치환된 아민기, C5 이상의 이헥고리 그룹이 치환된 아민기, C1 내지 C18의 알킬기 혹은 C6 이상의 방향족 그룹으로 치환된 실릴기, C5 이상의 이헥고리 그룹으로 치환된 실릴기 중 선택된 어느 하나로 구성되며, Rc와 Rd가 모두 수소인 경우는 제외한다.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 염소원자에 의해 연결된 이리듐 다이머($[\text{IrL}_2\text{Cl}]_2$)와 상기 리간드의 몰비는 1:2 내지 1:80인 청색 인광 화합물의 제조방법.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 반응은 180 내지 230℃의 온도범위에서 수행되는 청색 인광 화합물의 제조방법.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 반응은 1 내지 30분 동안 수행되는 청색 인광 화합물의 제조방법.

청구항 5

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

상기 발광층은 상기 제1 항 내지 제4 항의 제조방법에 따른 청색 인광 화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 청색 인광 화합물은 상기 발광층의 도펀트로 사용되는 유기전계발광소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

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

명세서

기술분야

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

배경기술

[0002] 다양한 정보를 화면으로 구현해 주는 영상표시장치는 정보 통신 시대의 핵심 기술로 더 얇고 더 가볍고 휴대가 가능하면서도 고성능의 방향으로 발전하고 있다. 근래 정보화 사회의 발전과 더불어, 표시장치에 대한 다양한 형태의 요구가 증대되면서, LCD(Liquid Crystalline Display), PDP(Plasma Display Panel), ELD(Electro Luminescent Display), FED(Field Emission Display) 등 평판표시장치에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 유기전계 발광소자(Organic Light Emitting Diode; OLED)는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기 발광층에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다.

[0003] 유기전계발광소자는 스스로 빛을 내는 자체 발광형으로 발광을 위한 백라이트가 필요 없고 따로 광원을 두어야 하는 LCD에 비해 얇게 만들 수 있을 뿐 아니라 구부릴 수 있는 형태로 소자 제작이 가능하다. 또한 막 제작 기술에 의한 패턴 형성과 대량 생산이 용이한 장점이 있고 자체 발광 소자로 휘도 및 시야 각 특성이 우수하며 응답 속도가 빠를 뿐만 아니라 구동 전압이 낮고(10V 이하), 색 재현율이 높은 장점을 가지고 있다.

[0004] 유기전계발광소자는 발광층을 어떻게 형성하느냐에 따라 청색, 녹색, 적색의 발광 소자를 각각 구현 할 수가 있다. 발광 재료에서는 양쪽 전극에서부터 주입된 전자와 정공의 재결합에 의해 여기자가 형성되고 그라운드 상태로 안정화되면서 빛을 발생한다. 이때 형성된 여기자(exciton)가 퀸칭(Quenching)되는 현상을 막기 위해 안정성

이 우수한 여기자 블로킹층을 사용하기도 한다. 여기자는 일중항과 삼중항의 비율이 1:3으로 존재하며 형광의 경우 일중항 여기자만 이용되고 인광의 경우 일중항과 삼중항을 모두 사용하여 보다 뛰어난 발광효율을 얻을 수 있다. 이와 같이 인광 재료는 형광 재료에 비해 매우 높은 양자효율을 가질 수 있으므로 유기전계발광소자의 효율을 높이고 소비전력을 낮추는 중요한 방법으로 많이 연구되고 있다.

[0005] 이리듐 착물의 삼중항 상태에서의 발광을 이용한 발광 재료가 개발 된 후(Sergey lamansky et al. Inorg. Chem. 2001, 40, 1704-1711, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 4304-4312), 다양한 이리듐 착물들이 합성되고 그들의 발광 현상에 대한 다양한 연구가 진행 되어왔다. 1974년 M. Nonoyama에 의해 chloride bridged iridium dimer의 합성법이 개발 된 후, 이와 유사한 다양한 Chloride bridged iridium dimer들이 합성되었고, 이들을 이용한 세개의 bidentate ligand가 도입된 iridium 착물들이 합성되었다. (Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974, 47(3), 767-768, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6647-6653, Inorg. Chem. 1993, 32, 3081-3087)

[0006] 2001년 M. E. Thompson과 그의 공동 연구원들은 chloride bridged iridium dimer와 acetylacetone을 반응 시켜 ancillary ligand가 도입된 iridium 착물을 합성하였으며, 합성된 iridium 착물을 다시 (CAN)₃Ir 리간드와 반응시켜 3개의 bidentate 리간드가 도입된 iridium 착물 (CAN)₃Ir의 합성법을 보고하였다. 또한 4,6-difluorophenyl pyridine을 이용하여 chloride bridged iridium dimer를 합성하고, 2-picolinic acid와 반응시켜 청색 인광을 갖는 이리듐 착물 Firpic을 합성하였다. (Inorg. Chem. 2001, 40, 1704-1711, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 4304-4312, Appl. Phys. Lett. 2001, 79(13), 2082-2084)

[0007] 2001년 DuPont사에서는 IrCl₃와 fluorinated 2-arylpyridine을 Ag₂OCCF₃ 존재하에서 한 단계로 fac-tris-cyclometalated arylpyridine Ir complexe들을 합성하였다.(Chem. Commun. 2001, 1494-1495, WO 02/02714 A2) 또한, Ir(acac)₃를 이용하여 Ir(ppy)₃ 유도체의 한 단계 합성법과(Inorg. Chem. 1991, 30, 1685-1687, WO 2002/60910, US 7790888 B2, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 12971-12979), Chloride bridged iridium dimer와 AgSO₃CF₃를 이용한 iridium 착물의 합성법도 보고되었으며(Inorg. Chem. 1994, 33, 545-550, Adv. Mater. 2003, 15(11), 884-888), tridecane을 용매로 사용하는 합성법도 개발 되었다(US 2008/0297033 A1).

[0008] 2009년 S. Suzuki와 그의 공동 연구자들은 chloro bridged iridium dimer와 CAN 리간드를 mesitylene 용매와 AgOTf 존재 하에서 반응시켜 3개의 CAN 리간드를 갖는 iridium 착물의 합성법을 보고하였고(WO 2009/011447 A2), Ir(acac)₃를 ethylene glycol 용매에서 한 단계로 (CAN)₃Ir 착물을 합성하는 방법도 보고되었다(Inorg. Chem. 2009, 48, 1030-1037, US 2008/0297033 A1). 2008년 BASF에서는 imidazolium salt를 염기와 반응시켜 carbene 유도체를 형성시키고, 이를 [Ir(COD)Cl]₂와 반응시켜 3개의 carbene이 도입된 이리듐 착물의 합성할 수 있음을 보고하였고(US 2008/0018221 A1, US 2009/0096367 A1), 2010년에는 Ag₂CO₃와 Na₂CO₃를 이용하여 3개의 carbene 유도체가 도입된 iridium 착물의 합성법이 보고되었다(Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 926-933).

[0009] 그러나, 전술한 바와 같이 유기 이리듐 화합물을 합성하기 위한 여러가지 방법들이 소개되고 있으나, 문헌처럼 합성이 이루어지지 않고, 리간드 형태에 따라서 합성 수득율이 크게 변화한다. 특히 입체 장애가 있는 리간드를 사용할 경우 합성 수득율이 매우 떨어지는 현상이 관찰되었고, 다양한 부생성물로 분리 및 정제에 어려움이 있었다. 또한 대부분의 반응이 짧아도 1일 이상에서 길게는 4-5일정도 소요되므로 보다 효과적으로 Iridium 착물을 합성하기 위해서는 기존 합성법을 개선시킬 필요성이 대두되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

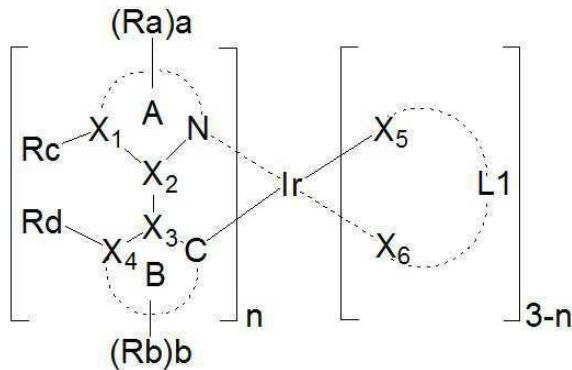
[0010] 본 발명은 이리듐 화합물의 합성 수득율이 향상된 청색 인광 화합물의 제조방법 및 청색 인광 화합물을 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기한 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 일 실시예에 따른 하기 화학식 1로 표시되는 청색 인광 화합물의 제조

방법은 마이크로파를 이용하여 100 내지 300℃의 온도범위 하에서, 염소원자에 의해 연결된 이리듐 다이머 ($[\text{IrL}_2\text{Cl}]_2$)와 리간드의 농도를 이리듐 반응물의 농도보다 2 내지 100배 더 높게하여 1 분 내지 10시간 동안 반응시킨다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서, X_1 , X_2 , X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 질소 원자 또는 탄소 원자에서 선택되며, A는 X_1 - X_2 -N으로 이루어진 5~6원의 합질소 헤테로방향족 그룹이고, B는 C - X_3 - X_4 로 이루어진 5~6원의 방향족 또는 헤테로 방향족 그룹이다. 또한, X_5 -L1- X_6 는 2좌의 배위자이고, X_5 과 X_6 는 각각 독립적으로 탄소원자, 질소원자 또는 산소 원자에서 선택되며, L1은 2좌의 배위자를 형성하는 원자군이다. n은 1~3의 정수이고, a는 0~3의 정수이며, b는 0~3의 정수이다.

그리고, Ra와 Rb는 각각 독립적으로, 수소, D, F, Cl, Br의 할로젠, CF_3 , 시아노기, C1 내지 C18의 알킬기, C1 내지 C18의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C5 이상의 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹, C1 내지 C18의 아민기, C6 이상의 방향족 그룹이 치환된 아민기, C5 이상의 이헥고리 그룹이 치환된 아민기, C1 내지 C18의 알킬기 혹은 C6 이상의 방향족 그룹으로 치환된 실릴기, C5 이상의 이헥고리 그룹으로 치환된 실릴기 중 선택된 어느 하나로 구성되고, Rc와 Rd는 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C18의 알킬기, C1 내지 C18의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C5 이상의 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹, C1 내지 C18의 아민기, C6 이상의 방향족 그룹이 치환된 아민기, C5 이상의 이헥고리 그룹이 치환된 아민기, C1 내지 C18의 알킬기 혹은 C6 이상의 방향족 그룹으로 치환된 실릴기, C5 이상의 이헥고리 그룹으로 치환된 실릴기 중 선택된 어느 하나로 구성되며, Rc와 Rd가 모두 수소인 경우는 제외한다.

상기 염소원자에 의해 연결된 이리듐 다이머($[\text{IrL}_2\text{Cl}]_2$)와 상기 리간드의 몰비는 1:2 내지 1:80이다.

상기 반응은 180 내지 230℃의 온도범위에서 수행된다.

상기 반응은 1 내지 30분 동안 수행된다.

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

상기 청색 인광 화합물은 상기 발광층의 도펀트로 사용된다.

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

발명의 효과

본 발명의 일 실시예에 따른 청색 인광 화합물의 합성방법은 마이크로파를 사용하여 짧은 시간 내에 최적 반응 조건에 도달하고, 고온 반응 상태와 함께 마이크로파가 반응에너지원으로 활용되므로 반응 중 생성되는 부생성물의 생성을 억제하고 이리듐 화합물의 합성 수득율을 개선할 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자를 나타낸 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 다양한 실시 예들을 자세하게 설명하면 다음과 같다.

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자를 나타낸 도면이다.

[0026] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자(100)는 양극(110), 정공주입층(120), 정공수송층(130), 발광층(140), 전자수송층(150), 전자주입층(160) 및 음극(170)을 포함할 수 있다.

[0027] 상기 양극(110)은 정공을 주입하는 전극으로 일함수가 높은 ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide) 또는 ZnO(Zinc Oxide) 중 어느 하나일 수 있다. 또한, 상기 양극(110)이 반사 전극일 경우에 양극(110)은 ITO, IZO 또는 ZnO 중 어느 하나로 이루어진 층 하부에 알루미늄(Al), 은(Ag) 또는 니켈(Ni) 중 어느 하나로 이루어진 반사층을 더 포함할 수 있다.

[0028] 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.

[0029] 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.

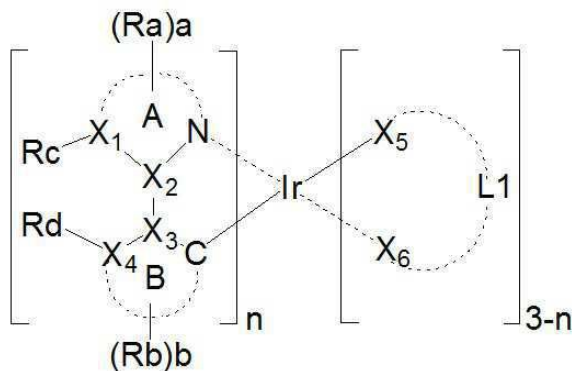
[0030] 상기 정공수송층(130)은 정공의 수송을 원활하게 하는 역할을 하며, NPD(N,N-dinaphthyl-N,N'-diphenyl benzidine), TPD(N,N'-bis-(3-methylphenyl)-N,N'-bis-(phenyl)-benzidine), s-TAD 및 MTDATA(4,4',4''-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamine)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상으로 이루어질 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0031] 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.

[0032] 상기 발광층(140)은 청색을 발광하는 물질로 이루어질 수 있으며, 인광물질을 이용하여 형성할 수 있다. 본 실시예에서는 청색을 발광하는 물질에 대해 설명한다.

[0033] 본 발명의 발광층(140)은 하기 화학식 1로 표시되는 청색 인광 화합물로 이루어질 수 있다.

[0034] [화학식 1]



[0035]

[0036] 상기 화학식 1에 있어서, X₁, X₂, X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 질소 원자 또는 탄소 원자에서 선택되며, A는 X₁-X₂-N으로 이루어진 5-6원의 함질소 헤테로방향족 그룹이고, B는 C-X₃-X₄로 이루어진 5-6원의 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이다. 또한, X₅-L1-X₆는 2좌의 배위자이고, X₅과 X₆는 각각 독립적으로 탄소원자, 질소원자 또는 산

소 원자에서 선택되며, L1은 2좌의 배위자를 형성하는 원자군이다. n은 1~3의 정수이고, a는 0~3의 정수이며, b는 0~3의 정수이다.

[0037] 그리고, Ra와 Rb는 각각 독립적으로, 수소, D, F, Cl, Br의 할로젠, CF₃, 시아노기, C1 내지 C18의 알킬기, C1 내지 C18의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C5 이상의 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹, C1 내지 C18의 아민기, C6 이상의 방향족 그룹이 치환된 아민기, C5 이상의 이헥고리 그룹이 치환된 아민기, C1 내지 C18의 알킬기 혹은 C6 이상의 방향족 그룹으로 치환된 실릴기, C5 이상의 이헥고리 그룹으로 치환된 실릴기 중 선택된 어느 하나로 구성되고, Rc와 Rd는 각각 독립적으로 수소, C1 내지 C18의 알킬기, C1 내지 C18의 알콕시기, C6 이상의 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, C5 이상의 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹, C1 내지 C18의 아민기, C6 이상의 방향족 그룹이 치환된 아민기, C5 이상의 이헥고리 그룹이 치환된 아민기, C1 내지 C18의 알킬기 혹은 C6 이상의 방향족 그룹으로 치환된 실릴기, C5 이상의 이헥고리 그룹으로 치환된 실릴기 중 선택된 어느 하나로 구성되며, Rc와 Rd가 모두 수소인 경우는 제외한다.

[0038] 이리듐 화합물은 크게 동면(facial) 과 자오선(meridional)의 입체 이성질체를 가지고 있으며, 일반적으로 동면 구조가 발광 효율 및 색감이 더 좋다고 알려져 있다. 합성 과정에서 동면 구조를 주 생성물로 얻기 위해서는 180℃ 이상의 고온에서 반응을 진행시켜야 한다. 하지만 화학식 1의 화합물과 같이 Rc 또는 Rd에 입체장애를 일으킬 수 있는 치환기가 있는 리간드를 사용하는 경우 기존의 합성방법으로는 낮은 수득율이 관찰된다. 이에 합성 수득율을 향상시키기 위해 마이크로파를 도입하였다.

[0039] 일반적인 화학반응은 반응용기를 가열하여 온도를 올리는데, 실제로 반응용기의 외벽이 내부의 온도보다 높아, 180℃보다 더 높은 온도가 표면에 가해지고, 이는 부생성물의 생성을 촉진시킨다. 이런 효과는 반응온도가 높아질수록 더 커진다. 이에 비해 마이크로파는 쌍극자 회전(dipole rotation)이나 이온 전도(ionic conduction)를 발생하여 내벽과 외벽의 온도차이 없이 짧은 시간 내에 최적 반응 조건에 도달하고, 고온 반응 상태와 함께 마이크로파가 반응에너지원으로 활용되므로 반응 중 생성되는 부생성물의 생성을 억제하고 이리듐 화합물의 합성 수득율을 개선할 수 있다. 보다 자세한 합성 방법은 후술하기로 한다.

[0040] 상기 청색 인광 화합물은 발광층(140)의 도펀트로 사용될 수 있으며, 상기 청색 인광 화합물은 상기 발광층(140)에 0.1 내지 50%의 중량비로 도핑될 수 있다.

[0041] 상기 전자수송층(150)은 전자의 수송을 원활하게 하는 역할을 하며, Alq3(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), PBD, TAZ, spiro-PBD, BAlq 및 SALq로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상으로 이루어질 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0042] 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.

[0043] 상기 전자주입층(160)은 전자의 주입을 원활하게 하는 역할을 하며, Alq3(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), PBD, TAZ, spiro-PBD, BAlq 또는 SALq를 사용할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

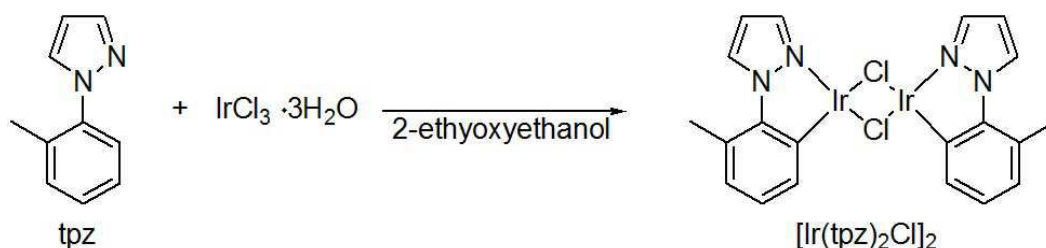
[0044] 상기 전자주입층(160)의 두께는 1 내지 50nm일 수 있다. 여기서, 상기 전자주입층(160)의 두께가 1nm 이상이면, 전자 주입 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있고, 50nm 이하이면, 전자주입층(150)의 두께가 너무 두꺼워 전자의 이동을 향상시키기 위해 구동전압이 상승되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있다.

[0045] 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.

[0046] 이하, 본 발명의 청색 인광 화합물의 합성에 및 실시예에 관하여 하기 합성에 및 실시예에서 상술하기로 한다. 다만, 하기의 합성에 및 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0047] **실시예 1 : (Ir(tpz)₃)의 합성방법**

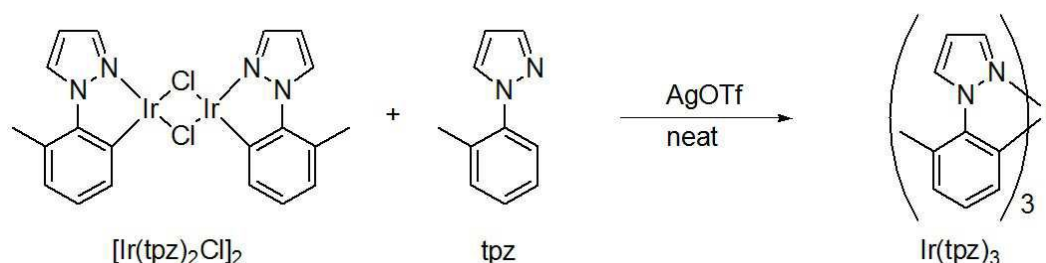
[0048] $[\text{Ir}(\text{tpz})_2\text{Cl}]_2$ 의 합성



[0049]

[0050] 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol)과 증류수 3:1 혼합 용액에 N-(o-tolyl)pyrazole(TPz, 2.2 당량)과 $\text{Ir}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1당량)을 녹이고, 질소 하에서 24 시간 환류 시켰다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 과량의 증류수를 가하였다. 반응 혼합물을 감압 여과하고, 증류수(X3)와 헥산(X3)으로 씻어 주었다. 침전물에 다이에틸에테르를 첨가하고 30 분간 초음파처리(sonication)를 시켜준 후, 감압 여과하여 갈색의 고체를 얻었다.

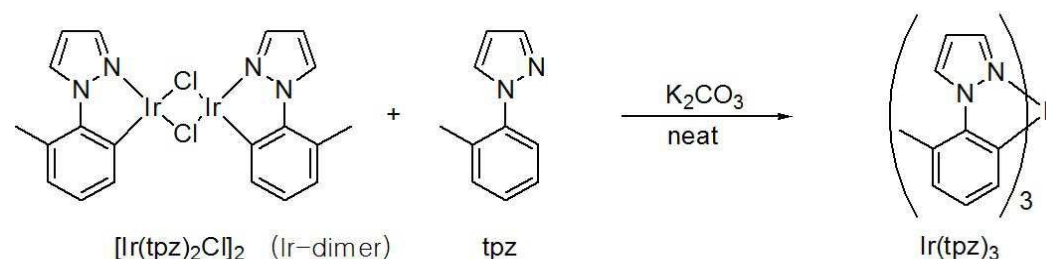
[0051] 합성예 1 : 마이크로파를 이용한 이리듐 착물($\text{Ir}(\text{tpz})_3$)의 합성방법



[0052]

[0053] 앞에서 합성된 $[\text{Ir}(\text{tpz})_2\text{Cl}]_2$ (1당량)과 tpz(50당량), AgOTf(2.2 당량)를 마이크로파 베슬(microwave vessel)에 넣고, 반응 혼합물을 220℃에서 5분간 반응 시키고, 실온으로 온도를 낮추어 준 후, 셀라이트545로 녹지 않는 침전물을 제거하고, 실리카 판 크로마토 그래피(CH_2Cl_2)로 분리 하였다. 분리된 화합물에 석유에테르(petroleum ether)를 가하고 녹지 않는 고체를 감압 여과하여, $\text{Ir}(\text{tpz})_3$ 을 얻었다.

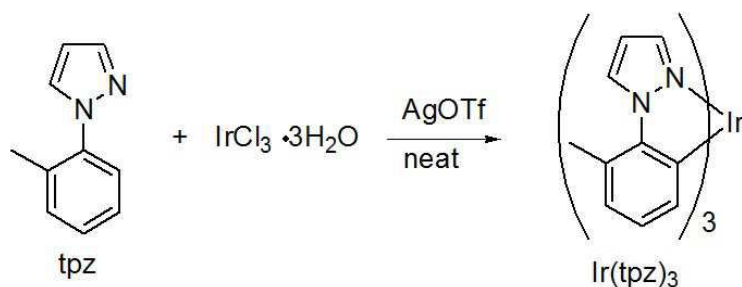
[0054] 합성예 2 : 히팅(heating)을 이용한 이리듐 착물($\text{Ir}(\text{tpz})_3$)의 합성방법



[0055]

[0056] $[\text{Ir}(\text{tpz})_2\text{Cl}]_2$ (1당량), tpz(50당량)와 K_2CO_3 (10당량)를 2구 둥근바닥 플라스크(2-neck round flask)에 넣고, 반응 혼합물을 220℃에서 24시간 반응 시키고, 실온으로 온도를 낮추어 준 후, 셀라이트545로 녹지 않는 침전물을 제거하고, 실리카 판 크로마토 그래피(CH_2Cl_2)로 분리 하였다. 분리된 화합물에 석유에테르를 가하고 녹지 않는 고체를 감압여과하여, $\text{Ir}(\text{tpz})_3$ 을 얻었다.

[0057] 합성예 3 : IrCl_3 에서 이리듐 착물($\text{Ir}(\text{tpz})_3$)의 합성방법



[0058]

[0059] $\text{IrCl}_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (1당량), tpz(50당량)와 AgOTf(3.1당량)를 마이크로파 베슬에 넣고, 반응 혼합물을 220℃에서 5분 간 반응 시키고, 실온으로 온도를 낮추어 준 후, 셀라이트545로 녹지 않는 침전물을 제거하고, 실리카 관 크로마토 그래피(CH_2Cl_2)로 분리 하였다. 분리된 화합물에 석유에테르를 가하고 녹지 않는 고체를 감압여과하여, $\text{Ir}(\text{tpz})_3$ 을 얻었다.

[0060] 하기 표 1은 전술한 합성예 1 내지 3에 각각에 리간드인 tpz 대신 ppz로 대체하고, 리간드의 당량, 베이스(base) 소스, 베이스 당량, 솔벤트, 반응시간을 각각 달리하여 이리듐 화합물을 합성한 후 반응 수득율을 나타 내었다. 하기 표 1에서 MV는 마이크로파 반응(microwave reaction)이고, Heat는 열 반응(thermal reaction)을 나타낸다. Ir dimer는 전술한 $[\text{Ir}(\text{tpz})_2\text{Cl}]_2$ 이고, Neat는 솔벤트 없는 반응을 나타낸다.

표 1

[0061]

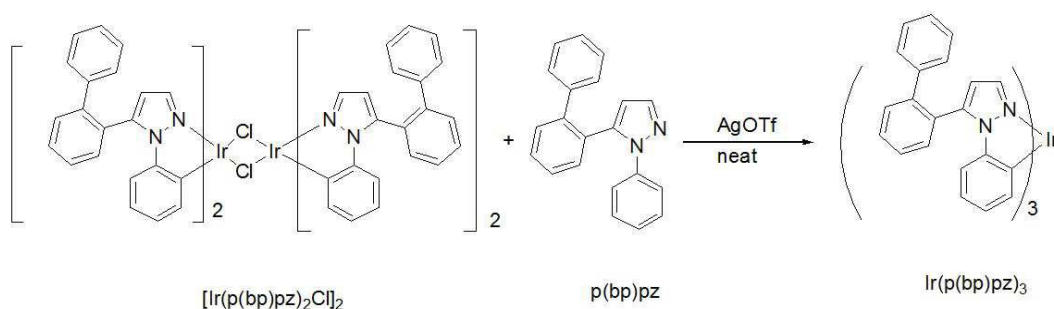
#	구분	Ir 소스	리간드	리간드 당량	base 소스	base 당량	솔벤트	반응시간	반응 수득율
1	MW	IrCl_3	tpz	50	AgOTf	3.1	Neat	5min	/
2	MW	Ir dimer	tpz	50	AgOTf	2.2	Neat	5min	38%
3	MW	Ir dimer	tpz	50	AgOTf	2.2	Neat	10min	43%
4	HEAT	Ir dimer	tpz	50	K_2CO_3	10	Neat	2day	40%
5	HEAT	Ir dimer	tpz	2.4	K_2CO_3	10	glycerol	2day	11%
6	HEAT	IrCl_3	ppz	3.6	AgOTf	3.1	glycerol	2day	/
7	MW	Ir dimer	ppz	50	AgOTf	2.2	Neat	5min	69%
8	MW	Ir dimer	ppz	50	AgOTf	2.2	Neat	10min	62%
9	HEAT	Ir dimer	ppz	2.4	K_2CO_3	10	glycerol	2day	70%

[0062] 상기 표 1을 참조하면, 입체장애를 일으킬 수 tpz와 입체장애가 없는 ppz를 리간드로 사용하였는데, 입체장애가 없는 $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ 의 경우, MW와 Heat에 상관없이 60%이상의 높은 합성 수득율을 보이나 입체장애를 가지고 있는 $\text{Ir}(\text{tpz})_3$ 의 경우, 유기용매(#5)를 사용하여 열반응을 시키면 11%의 낮은 수득율이 얻어지고, 과량의 리간드(tpz)를 용매로 사용한 경우(#4) 40%의 수득율이 얻어지지만 반응시간이 2일로 오래 걸렸다. 마이크로파를 이용하여 반응을 진행하면 (#3, #4) 5분과 10분의 짧은 반응시간 동안 38~43%의 합성 수득율을 확인할 수 있었다.

[0063] 따라서, 마이크로파 반응을 통해 이리듐 화합물을 합성한 2, 3, 7 및 8의 실시예의 경우, 열 반응에 비해 반응시간이 10분 내로 크게 감소한 것을 확인할 수 있었다.

[0064] 실시예 2 : ($\text{Ir}(\text{p}(\text{bp})\text{pz})_3$)의 합성방법

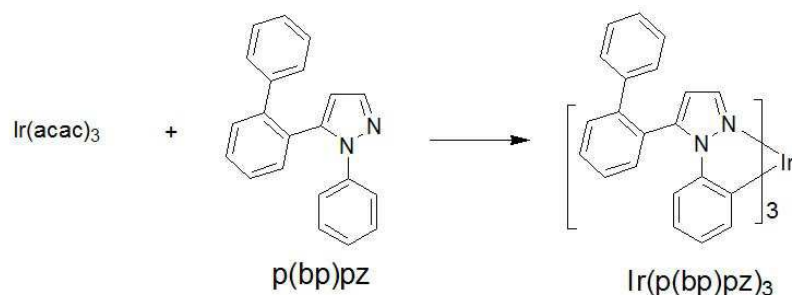
[0065] 합성예 4: 마이크로파를 이용한 이리듐 착물($\text{Ir}(\text{tpz})_3$)의 합성방법



[0066]

[0067] $[\text{Ir}(\text{p}(\text{bp})\text{pz})_2\text{Cl}]_2$ (1당량), $\text{p}(\text{bp})\text{pz}$ (50당량)와 AgOTf (2.2당량)를 마이크로파 베슬에 넣고, 반응 혼합물을 220°C 에서 5분간 반응 시키고, 실온으로 온도를 낮추어 준 후, 셀라이트545로 녹지 않는 침전물을 제거하고, 실리카 관 크로마토 그래피(CH_2Cl_2)로 분리 하였다. 분리된 화합물에 석유에테르를 가하고 녹지 않는 고체를 감압여과하여, $\text{Ir}(\text{tpz})_3$ 를 얻었다.

[0068] 합성예 5: $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 에서 이리듐 착물($\text{Ir}(\text{tpz})_3$)의 합성방법



[0069]

[0070] 25ml 둥근바닥 플라스크에 화합물 $\text{p}(\text{bp})\text{pz}$ (4.5당량), Iridium(III) acetylacetonate(1당량)을 넣고, 반응 혼합물을 30분간 진공 건조 시켜 주고, 반응 플라스크에 질소 가스를 채워 주었다.(3번 반복) 반응 혼합물에 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)을 넣은 후, 200°C 에서 48시간 반응 시키고, 실온으로 온도를 낮추어 준 후, 셀라이트 545로 녹지 않는 침전물을 제거하고, 실리카 관 크로마토 그래피(CH_2Cl_2)로 분리 하였다. 분리된 화합물에 석유에테르를 가하고 녹지 않는 고체를 감압여과하여, $\text{Ir}(\text{tpz})_3$ 를 얻었다.

[0071] 하기 표 2는 전술한 합성예 4 및 5에 따라 합성된 이리듐 화합물의 합성 수득율을 나타낸 것으로, 합성예 4는 #10에 나타내었고, 합성예 4에 마이크로파 대신에 열 반응을 사용하여 #11에 나타내었으며, 합성예 5는 #12에 나타내었다. Ir dimer는 $[\text{Ir}(\text{p}(\text{bp})\text{pz})_2\text{Cl}]_2$ 을 나타낸다.

표 2

[0072]

#	구분	Ir 소스	리간드	리간드 당량	base 소스	base 당량	솔벤트	반응 시간	반응 수득율
10	MW	Ir dimer	$\text{p}(\text{bp})\text{pz}$	50	AgOTf	2.2	Neat	10min	33%
11	Heat	Ir dimer	$\text{p}(\text{bp})\text{pz}$	50	K_2CO_3	10	Neat	2day	17%
12	Heat	$\text{Ir}(\text{acac})_3$	$\text{p}(\text{bp})\text{pz}$	4.5	X	X	Ethylene Glycol	2day	5%

[0073]

상기 표 2를 참조하면, 마이크로파를 이용한 경우(#10) 33%의 합성 수득율을 확인하였다. 그러나 마이크로파 없이 열 반응을 진행한 결과 Ir 소스에 따라 합성수득율은 다르나 IrCl_3 의 경우 17%(#11), $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 의 경우(#12) 5%의 매우 저조한 합성 수득율을 보였다. $\text{Ir}(\text{tpz})_3$ 와 $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ 와 비교할 때 $\text{Ir}(\text{p}(\text{bp})\text{pz})_3$ 는 더 큰 입체장애를 가지는 biphenyl기를 가지고 있으므로 마이크로파 반응과 열 반응에 있어서 합성 수득율 차이가 발생하였

다.

[0074] 상기한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 청색 인광 화합물의 합성방법은 마이크로파를 사용하여 짧은 시간 내에 최적 반응 조건에 도달하고, 고온 반응 상태와 함께 마이크로파가 반응에너지원으로 활용되므로 반응 중 생성되는 부생성물의 생성을 억제하고 이리듐 화합물의 합성 수득율을 개선할 수 있는 이점이 있다.

[0075] 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.

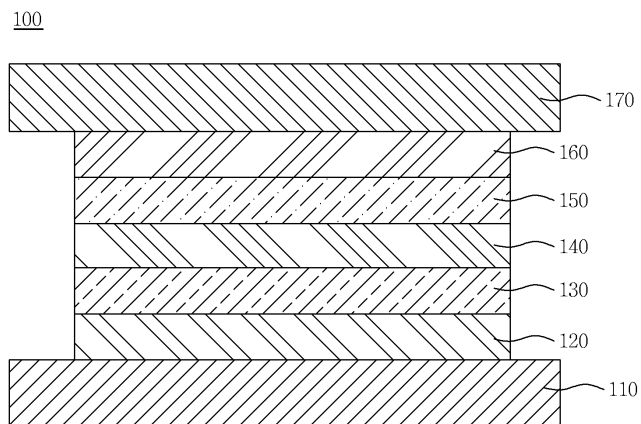
부호의 설명

[0076]

100 : 유기전계발광소자	110 : 양극
120 : 정공주입층	130 : 정공수송층
140 : 발광층	150 : 전자수송층
160 : 전자주입층	170 : 음극

도면

도면1



专利名称(译)	一种制备蓝色磷光化合物的方法和包含蓝色磷光化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020140052501A	公开(公告)日	2014-05-07
申请号	KR1020120118640	申请日	2012-10-24
[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	LEE SEUNG JAE 이승재 JOO SUNG HOON 주성훈 KIM DO HAN 김도한 YOON DAE WI 윤대위 SHIN IN AE 신인애 HEO HYE RYOUNG 허혜령		
发明人	이승재 주성훈 김도한 윤대위 신인애 허혜령		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0085 C07F15/0033 C09K2211/1044 C09K2211/185 H01L51/5012		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

根据本发明实施方案的由化学式1表示的蓝色磷光组合物的制备方法包括通过将配体2的浓度增强至100倍使由氟原子连接的铱二聚体 ([IrL₂Cl]₂) 反应的步骤使用微波, 在100-300°C下铱反应物的浓度高于1分钟至10小时。

