



등록특허 10-2069552



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월23일
(11) 등록번호 10-2069552
(24) 등록일자 2020년01월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0148728
(22) 출원일자 2012년12월18일
 심사청구일자 2017년12월12일
(65) 공개번호 10-2014-0079114
(43) 공개일자 2014년06월26일
(56) 선행기술조사문현
JP2007288035 A*
(뒷면에 계속)

- (73) 특허권자
 엘지디스플레이 주식회사
 서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)
(72) 발명자
 송인범
 서울 강서구 강서로56나길 37, 307동 1507호 (동
 촌동, 주공아파트)
 서보민
 서울 마포구 와우산로 94, 기숙사 남문 405호 (상
 수동, 흥익대학교)
 유재형
 경기 하남시 학암로9번길 51, (감이동)
(74) 대리인
 특허법인인벤싱크

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 송이화

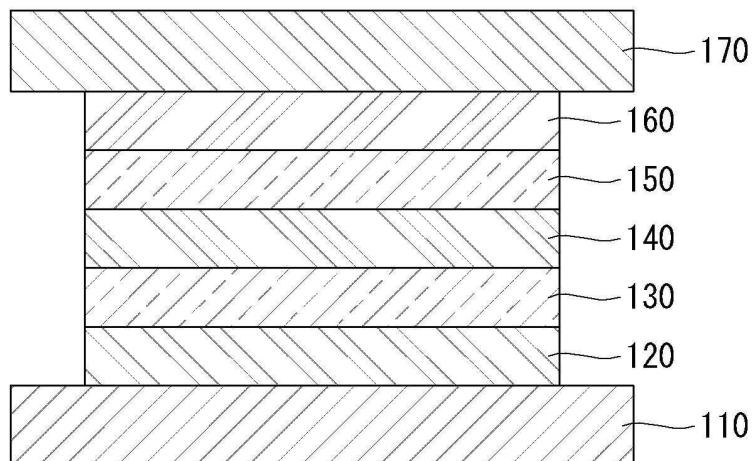
(54) 발명의 명칭 청색 인광 화합물 및 이를 사용한 유기전계발광소자

(57) 요 약

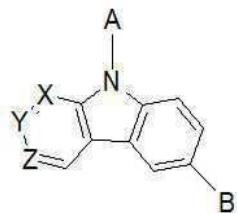
본 발명의 일 실시예에 따른 청색 인광 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



[화학식 1]



상기 화학식 1에서, 상기 X, Y 및 Z는 모두 탄소인 경우 또는 상기 X, Y 및 Z가 각각 독립적으로 탄소 또는 질소인 경우 중 선택되고, 상기 A 및 B는 각각 독립적으로 방향족 고리 화합물 또는 헤테로 고리 화합물 중 선택된다.

(56) 선행기술조사문현

KR1020110015836 A*

KR1020120045656 A*

KR1020140074925 A*

KR1020140078397 A*

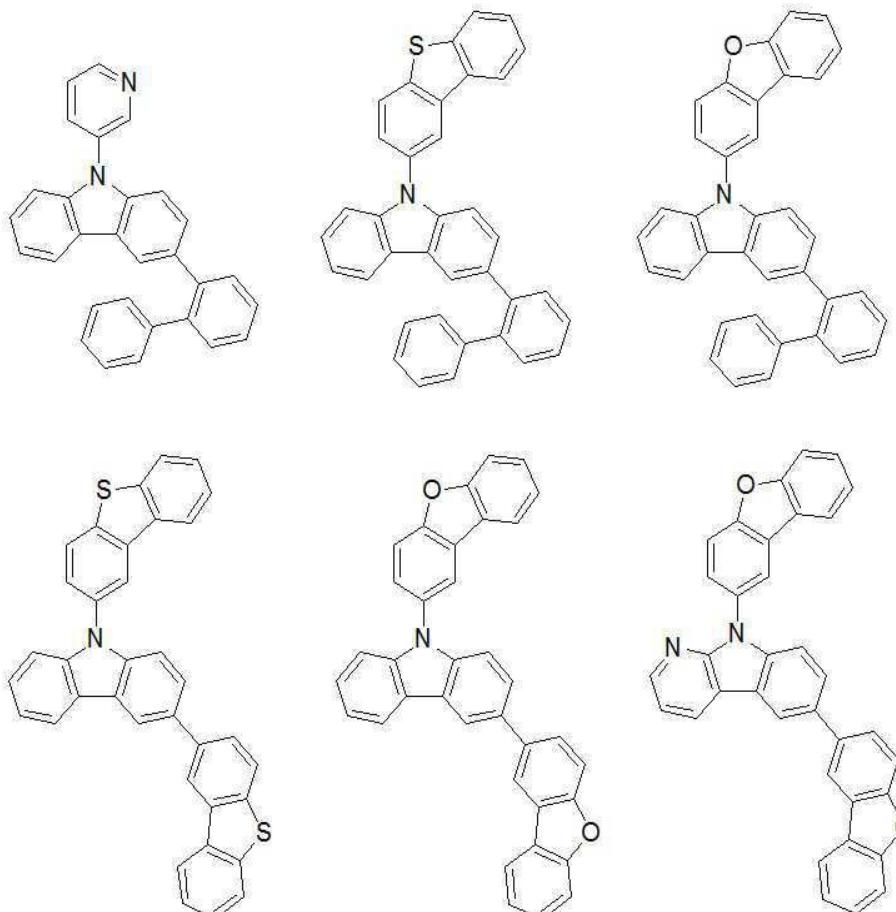
*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

하기 표시되는 화합물들 중 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 청색 인광 화합물.



청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

양극과 음극 사이에 형성된 유기막을 포함하는 유기전계발광소자에 있어서,

상기 유기막이 상기 제1 항의 청색 인광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 7

제6 항에 있어서,

상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 8

제7 항에 있어서,

상기 청색 인광 화합물이 상기 발광층의 호스트로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 9

제6 항에 있어서,

상기 양극과 상기 음극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및 전자주입층 중 선택된 어느 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 10

제9 항에 있어서,

상기 정공주입층은 CuPc(cupper phthalocyanine), PEDOT(poly(3,4)-ethylenedioxythiophene), PANI(polyaniline) 및 NPD(N,N-dinaphthyl-N,N'-diphenyl benzidine)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 11

제9 항에 있어서,

상기 정공수송층은 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)-tri phenylamine)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 12

제9 항에 있어서,

상기 전자수송층 또는 상기 전자주입층은 Alq3(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), PBD, TAZ, spiro-PBD, BA1q 및 SA1q로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

발명의 설명

기술 분야

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

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 Device) 등과 같은 여러 가지의 디스플레이가 실용화되고 있다.
- [0003] 이 중 유기전계발광소자는 플라스틱 같은 유연한 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널이나 무기전계발광 디스플레이에 비해 10V 이하의 낮은 전압에서 구동이 가능하고, 전력소모가 비교적 적으며 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 또한, 유기전계발광소자는 적색, 녹색 및 청색의 3가지 색을 나타낼 수 있어 풍부한 색을 표현하는 차세대 디스플레이 소자로 많은 사람들의 관심의 대상이 되고 있다.
- [0004] 유기전계발광소자는 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 음극을 순차적으로 적층하여 형성할 수 있다. 발광 재료의 경우 양쪽 전극에서부터 주입된 전자와 정공의 재결합에 의해 여기자가 형성되며, 일중항 여기자의 경우 형광, 삼중항 여기자의 경우 인광에 관여하게 된다. 최근에는 형광에서 인광으로 발광 재료가 변경되는 추세에 있다. 이는 형광의 경우 발광층에서 형성되는 엑시톤 중에 약 25%의 단일항만이 빛을 만드는데 사용되고 75%의 삼중항은 대부분 열로 소실되는 반면, 인광 재료는 이를 모두 빛으로 전환 시키는 발광 메카니즘을 가지고 있기 때문이다.
- [0005] 인광 소자의 발광 프로세스를 간단히 살펴 보면, 양극으로부터 주입된 홀과 음극으로부터 주입된 전자가 발광층의 호스트 물질에서 만나게 된다. 물론 도편트에서 바로 홀과 전자쌍이 만나는 경우도 있지만 일반적으로 호스트의 농도가 높기 때문에 많은 양이 호스트에서 만나게 된다. 이때, 호스트에서 형성된 단일항 엑시톤은 도편트의 단일항 또는 삼중항으로 에너지 전이가 일어나며, 삼중항 엑시톤은 도편트의 삼중항으로 에너지 전이가 일어나게 된다.
- [0006] 일단, 도편트의 단일항으로 전이된 엑시톤은 다시 Inter system crossing을 통하여 도편트의 삼중항으로 전이됨으로 모든 엑시톤의 1차 종착지는 도편트의 삼중항 준위이다. 이렇게 형성된 엑시톤은 그라운드 상태(ground state)로 전이되어 빛을 발생한다. 이때 발광층 앞과 뒤에 인접한 정공 수송층 또는 전자 수송층의 삼중항 에너지가 도편트의 삼중항 에너지보다 작을 경우는 도편트 또는 호스트에서 이들 층으로 역 에너지 전이가 발생하여 효율을 급격히 떨어뜨린다. 따라서 발광층의 호스트 재료뿐만 아니라 정공/전자 이동층의 삼중항 에너지도 인광 소자에 있어 매우 중요한 역할을 한다.
- [0007] 호스트에서 도편트로 효율적인 에너지 전이를 위해 호스트의 삼중항 에너지는 도편트의 삼중항 에너지보다 반드시 커야만 한다. 하지만 최근 널리 사용되는 CBP의 경우 삼중항 에너지가 2.6 eV 이므로 잘 알려진 Firpic 인광 도편트를 사용하였을 경우, 호스트에서 도편트로 역 에너지(흡열) 전이현상이 발생하여 효율이 감소한다. 따라서, 삼중항 에너지가 높으면서 열 안정성이 우수한 신규 인광 물질의 개발이 절실히 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

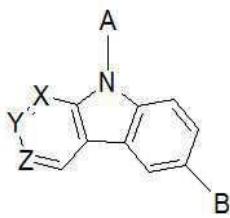
- [0008] 따라서, 본 발명은 유기전계발광소자의 발광층에 신규한 청색 인광 화합물을 호스토로서 사용하여, 고효율의 유기전계발광소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기한 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 일 실시예에 따른 청색 인광 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0010]

[화학식 1]



[0011]

[0012]

상기 화학식 1에서, 상기 X, Y 및 Z는 모두 탄소인 경우 또는 상기 X, Y 및 Z가 각각 독립적으로 탄소 또는 질소인 경우 중 선택되고, 상기 A 및 B는 각각 독립적으로 방향족 고리 화합물 또는 헤테로 고리 화합물 중 선택된다.

[0013]

상기 X, Y 및 Z를 포함하는 카볼린(carboline)은 X가 질소이고 Y와 Z가 탄소인 알파-카볼린(α -carboline), Y가 질소이고 X와 Z가 탄소인 베타-카볼린(β -carboline) 및 Z가 질소이고 X와 Y가 탄소인 감마-카볼린(γ -carboline)으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0014]

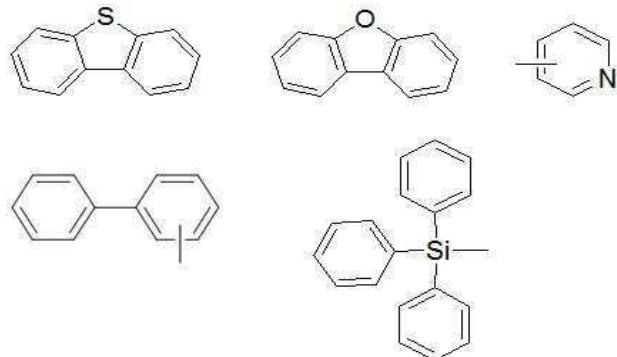
상기 A 및 B는 각각 독립적으로 디벤조티오펜기(dibenzothiophene), 디벤조퓨란기(dibenzofuran), 비페닐기(biphenyl), 피리딜기(piridyl), 트리페닐실란기(triphenylsilane) 및 이들의 치환체로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0015]

상기 A 및 B는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 중 선택된 어느 하나로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0016]

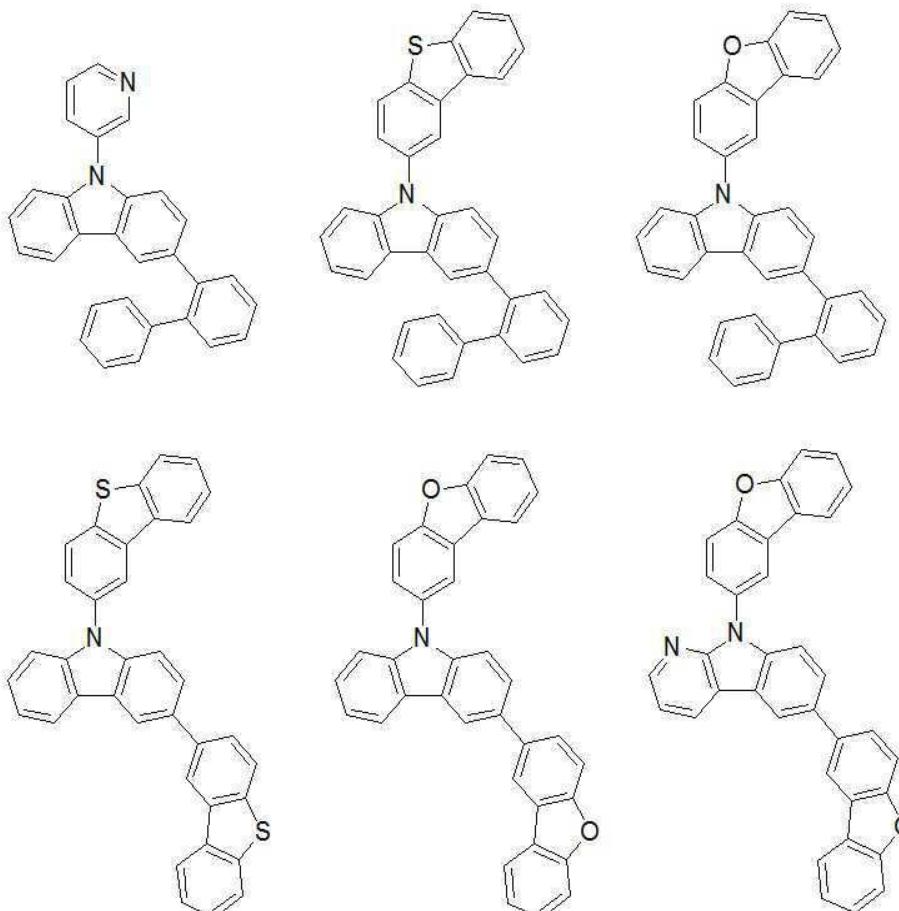
[화학식 2]



[0017]

[0018]

상기 청색 인광 화합물은 하기 표시되는 화합물들 중 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 한다.



[0019]

[0020]

또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자는 양극과 음극 사이에 형성된 유기막을 포함하는 유기전계발광소자에 있어서, 상기 유기막이 상기 청색 인광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0021]

상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 한다.

[0022]

상기 청색 인광 화합물이 상기 발광층의 호스트로 사용되는 것을 특징으로 한다.

[0023]

상기 양극과 상기 음극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및 전자주입층 중 선택된 어느 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0024]

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

도면의 간단한 설명

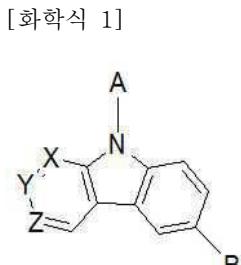
[0025]

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

도 2 및 도 3은 본 발명의 제4 내지 제6 호스트 물질의 UV 흡수 스펙트럼과 저온(77K)에서의 PL 스펙트럼을 측정하여 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

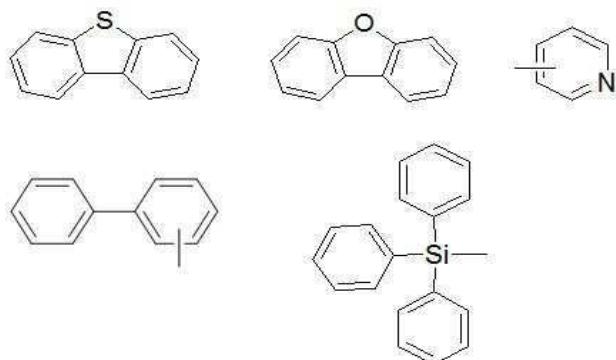
- [0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 다양한 실시 예들을 자세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자를 나타낸 도면이다.
- [0028] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자(100)는 양극(110), 정공주입층(120), 정공수송층(130), 발광층(140), 전자수송층(150), 전자주입층(160) 및 음극(170)을 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 양극(110)은 정공을 주입하는 전극으로 일함수가 높은 ITO(Indium 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.
- [0030] 상기 정공주입층(120)은 양극(110)으로부터 발광층(140)으로 정공의 주입을 원활하게 하는 역할을 할 수 있으며, CuPc(cupper 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.
- [0031] 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.
- [0032] 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.
- [0033] 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.
- [0034] 상기 발광층(140)은 적색, 녹색 및 청색을 발광하는 물질로 이루어질 수 있으며, 인광 또는 형광물질을 이용하여 형성할 수 있다. 본 실시 예에서는 청색을 발광하는 인광 물질에 대해 설명한다.
- [0035] 본 발명의 발광층(140)은 호스트(host)와 도沅트(dopant)로 이루어진다. 보다 자세하게, 본 발명의 호스트는 하기 화학식 1로 표시되는 청색 인광 화합물로 이루어진다.



- [0037] [0038] 상기 화학식 1에서, 상기 X, Y 및 Z는 모두 탄소인 경우 또는 상기 X, Y 및 Z가 각각 독립적으로 탄소 또는 질소인 경우 중 선택되고, 상기 A 및 B는 각각 독립적으로 방향족 고리 화합물 또는 헤테로 고리 화합물 중 선택된다.
- [0039] 보다 자세하게, 상기 X, Y 및 Z를 포함하는 카볼린(carboline)기는 X가 질소이고 Y와 Z가 탄소인 알파-카볼린기(α -carboline), Y가 질소이고 X와 Z가 탄소인 베타-카볼린기(β -carboline) 및 Z가 질소이고 X와 Y가 탄소인 감마-카볼린기(γ -carboline)로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0040] 또한, 상기 A 및 B는 각각 독립적으로 티벤조티오펜기(dibenzothiophene), 디벤조퓨란기(dibenzofuran), 비페닐기(biphenyl), 피리딜기(piridyl), 트리페닐실란기(triphenylsilane) 및 이들의 치환체로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 그리고, 상기 A 및 B는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 중 선택된 어느 하나로 이루어질 수 있다.

[0041]

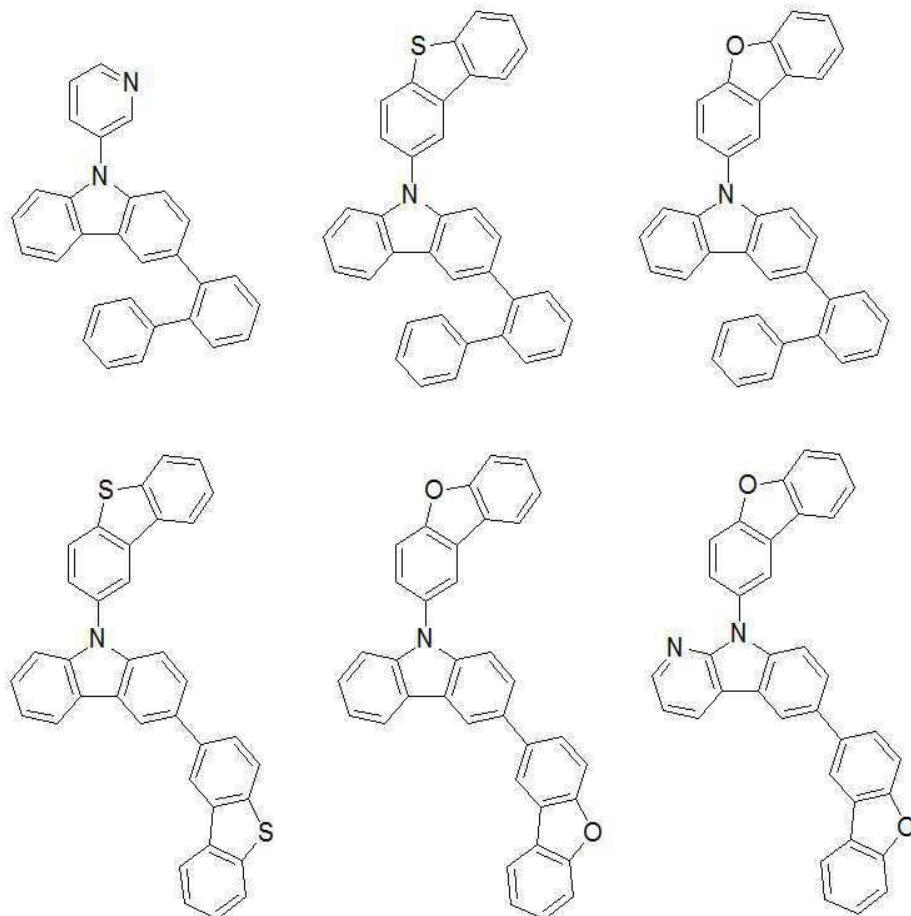
[화학식 2]



[0042]

[0043]

따라서, 상기 청색 인광 화합물은 하기 표시되는 화합물들 중 선택된 어느 하나일 수 있다.



[0044]

[0045]

전술한 본 발명의 청색 인광 화합물은 카바졸 또는 카볼린 구조의 3번과 9번 위치에 정공/전자적인 성격이 강한 방향족 고리 화합물과 헤테로 고리 화합물을 도입하여, 인광 청색 도편트에 적합한 에너지 밴드갭과 삼중항 에너지를 가질 수 있다.

[0046]

본 발명의 발광층(140)의 호스트에 혼합된 도편트는 FIrppy 또는 FIrpic 등의 이리듐 화합물로 이루어진다. 그리고, 발광층(140)은 호스트 100 중량%에 대해 도편트가 0.1 내지 50 중량%으로 포함될 수 있다.

[0047]

상기 전자수송층(150)은 전자의 수송을 원활하게 하는 역할을 하며, Alq3(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), PBD, TAZ, spiro-PBD, BA1q 및 SA1q로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상으로 이루어질 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0048]

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.

[0049] 상기 전자주입층(160)은 전자의 주입을 원활하게 하는 역할을 하며, Alq3(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), PBD, TAZ, spiro-PBD, BA1q 또는 SA1q를 사용할 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

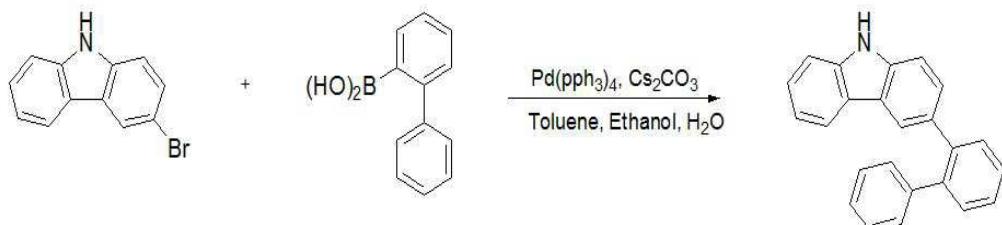
[0050] 상기 전자주입층(160)의 두께는 1 내지 50nm일 수 있다. 여기서, 상기 전자주입층(160)의 두께가 1nm 이상이면, 전자 주입 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있고, 50nm 이하이면, 전자주입층(160)의 두께가 너무 두꺼워 전자의 이동을 향상시키기 위해 구동전압이 상승되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있다.

[0051] 상기 음극(170)은 전자 주입 전극으로, 일함수가 낮은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 알루미늄(Al), 은(Ag) 또는 이들의 합금으로 이루어질 수 있다. 여기서, 음극(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.

[0052] 이하, 본 발명의 청색 인광 화합물의 합성예 및 이 화합물의 특성에 관하여 하기 합성예 및 실시예에서 상술하기로 한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

합성예

1) 3-(오르소-비페닐)-카바졸(3-(ortho-biphenyl)-carbazole)의 제조

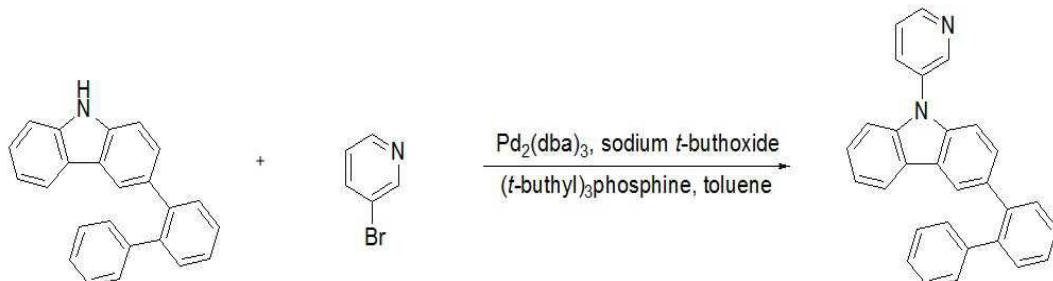


[0055]

[0056] 250mL 2구 플라스크에 3-브로모-카바졸(3-bromo-carbazole)(10.0g, 40.634mmol), 2-비페닐-보로닉산(2-biphenyl-boronic acid)(9.70g, 48.760 mmol), 팔라듐촉매($\text{Pd}(\text{pph}_3)_4$)(470mg, 0.406mmol), 세슘카보네이트(Cs_2CO_3)(26.80g, 81.268mmol)을 넣고 톨루엔/에탄올/초순수(Toluene/Ethanol/D.I water)로 녹인 후 12시간 동안 환류 교반 시킨다. 반응 종료 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼(column)(Hex : E.A = 8 :1)하고 여과된 용액을 감압 증류하고 메틸렌클로라이드/석유에테르(methylenechloride/P.E ether) 용매에서 재결정하여 하얀색 고체 6.49g(50%)를 얻었다.

[0057]

2) 제1 호스트의 제조

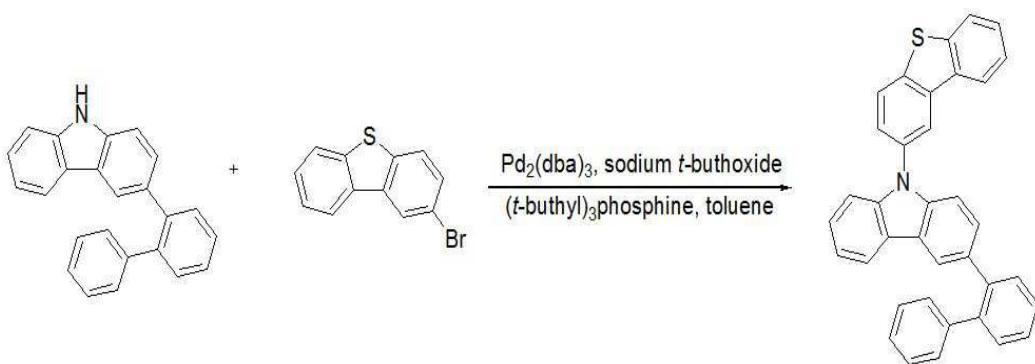


[0058]

[0059] 250mL 2구 플라스크에 3-(오르소-비페닐)-카바졸(3-(ortho-biphenyl)-carbazole)(4.15g, 12.993mmol), 3-브로모-피리딘(3-bromo-pyridine)(1.53mL, 15.592mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)(357mg, 0.390mmol), 소듐 터트-부톡사이드(sodium *t*-butoxide)(1.87g, 19.490mmol), 트리-(터트-부틸)포스핀(tri-(*t*-butyl)phosphine)(0.1mL, 0.390mmol)을 넣고 톨루엔(toluene)으로 녹인 후 12시간 동안 환류 교반 시킨다. 반응 종료 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼(Hex : E.A = 3 :1)하고 용액을 감압 증류하여 메틸렌클로라이드/석유에테르 용매에서 재결정하여 하얀색 고체 2.78g(54%)을 얻었다.

[0060]

3) 제2 호스트의 제조



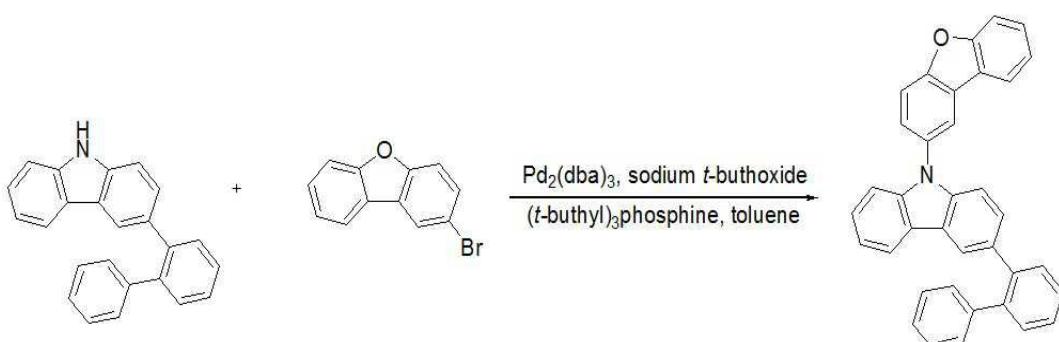
[0061]

[0062]

250mL 2구 플라스크에 3-(오르소-비페닐)-카바졸(3-(ortho-biphenyl)-carbazole)(2.30g, 7.201mmol), 3-브로모-디벤조티오펜(3-bromo-dibenzothiophene)(2.30g, 8.641mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)(198mg, 0.216mmol), 소듐 터트-부톡사이드(sodium *t*-butoxide)(1.04g, 10.802mmol), 트리-(터트-부틸)포스핀(tri-(*t*-butyl)phosphine)(0.05mL, 0.216mmol) 을 넣고 톨루엔으로 녹인 후 12시간 동안 환류교반 시킨다. 반응 종료 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼(Hex : M.C = 7 : 1 \rightarrow 3 : 1)하고 용액을 감압증류하여 메틸렌클로라이드/석유에테르 용매에서 재결정하여 하얀색 고체 2.93g(81%)을 얻었다.

[0063]

4) 제3 호스트의 제조



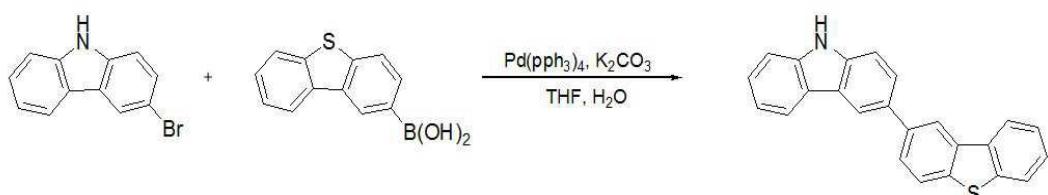
[0064]

[0065]

250mL 2구 플라스크에 3-(오르소-비페닐)-카바졸(3-(ortho-biphenyl)-carbazole)(2.30g, 7.201mmol), 3-브로모-디벤조퓨란(3-bromo-dibenzofuran)(2.20g, 8.903mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)(203mg, 0.223mmol), 소듐 터트-부톡사이드(sodium *t*-butoxide)(1.07g, 11.129mmol), 트리-(터트-부틸)포스핀(tri-(*t*-butyl)phosphine)(0.052mL, 0.223mmol)을 넣고 톨루엔으로 녹인 후 12시간 동안 환류교반 시킨다. 반응 종료 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼(Hex : M.C = 5 : 1)하고 용액을 감압 증류하여 메틸렌클로라이드/석유에테르 용매에서 재결정하여 하얀색 고체 1.12g(31%)을 얻었다.

[0066]

5) 3-디벤조티오펜-카바졸(3-dibenzothiophene-carbazole)의 제조



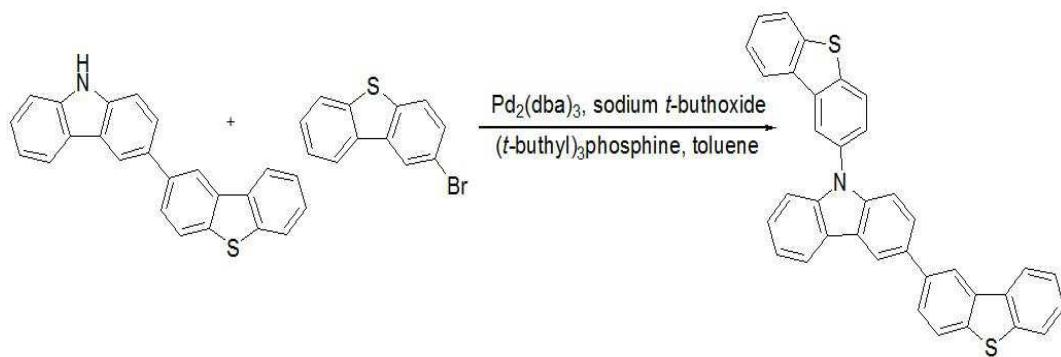
[0067]

[0068]

250mL 2구 플라스크에 3-브로모-카바졸(3-bromo-carbazole)(2.072g, 8.42mmol), 디벤조티오펜-2-보로닉산(dibenzothiophene-2-boronic acid)(1.60g, 7.02mmol), 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)($\text{Pd}(\text{pph}_3)_4$)(0.243g, 0.21mmol), 탄산칼륨(K_2CO_3)(2.91g, 21.1mmol)을 넣고 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)/초순수(D.I water)로 녹인 후 12시간 동안 환류교반 시킨다. 반응 종료 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼(Hex : E.A = 8 : 1)하고 여과된 용액을 감압증류하여 메틸렌클로라이드/석유에테르 용매에서 재결정하여 하얀색 고체 1.80g(73%)을 얻었다.

[0069]

6) 제4 호스트의 제조



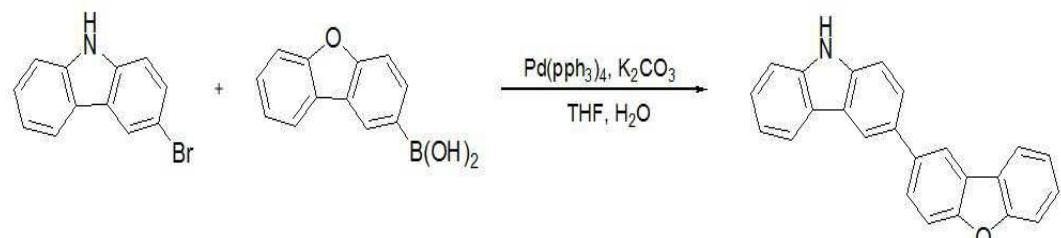
[0070]

[0071]

250mL 2구 플라스크에 3-디벤조티오펜-카바졸(1.80g, 5.15mmol), 3-브로모-디벤조티오펜(3-bromo-dibenzothiophene)(1.056g, 4.29mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)($Pd_2(dba)_3$)(118mg, 0.129mmol), 소듐 터트-부톡사이드(sodium *t*-butoxide)(0.619g, 6.44mmol), 트리-(터트-부틸)포스핀(tri-(*t*-butyl)phosphine)(0.026mL, 0.129mmol)을 넣고 톨루엔으로 녹인 후 12시간 동안 환류 교반 시킨다. 반응 종료 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 펄럼(Hex : M.C = 7 : 1 \rightarrow 3 : 1)하고 용액을 감압 증류하여 메틸렌클로라이드/석유에테르 용매에서 재결정하여 하얀색 고체 1.85g(81%)을 얻었다.

[0072]

7) 3-디벤조퓨란-카바졸(3-dibenzofuran-carbazole)의 제조



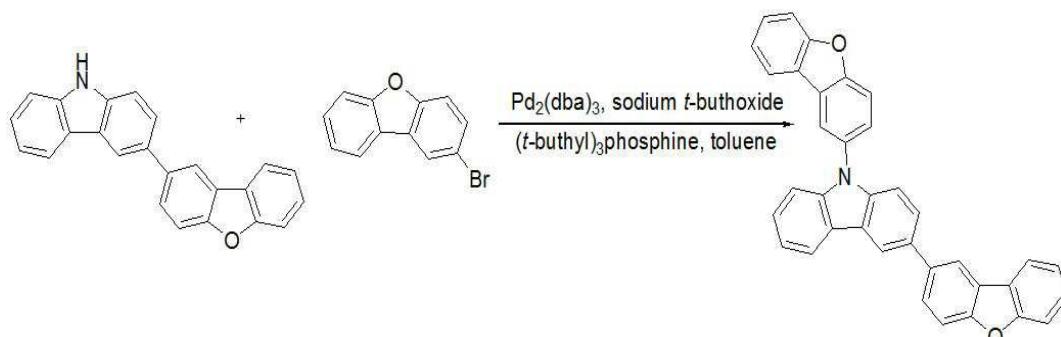
[0073]

[0074]

250mL 2구 플라스크에 3-브로모-카바졸(3-bromo-carbazole)(2.072g, 8.42mmol), 디벤조퓨란-2-보로닉산(dibenzofuran-2-boronic acid)(1.79g, 8.42mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)($Pd(pph_3)_4$)(0.243g, 0.21mmol), 탄산칼륨(K_2CO_3)(2.91g, 21.1mmol)을 넣고 테트라하이드로푸란(THF)/초순수(D.I water)로 녹인 후 12시간 동안 환류 교반시킨다. 반응 종료 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 펄럼(Hex : E.A = 8 : 1)하고 여과된 용액을 감압 증류하여 메틸렌클로라이드/석유에테르 용매에서 재결정하여 하얀색 고체 1.80g(64%)을 얻었다.

[0075]

8) 제5 호스트의 제조



[0076]

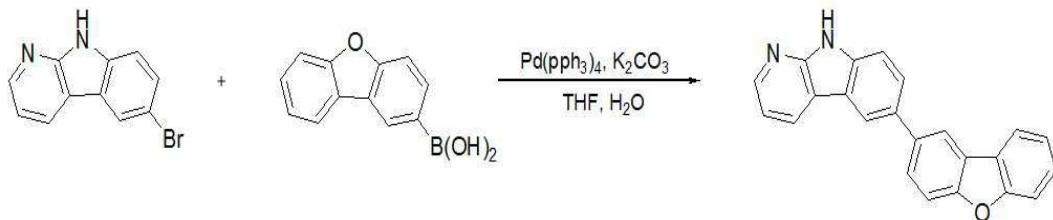
[0077]

250mL 2구 플라스크에 3-디벤조퓨란-카바졸(3-dibenzofuran-carbazole)(1.80g, 5.40mmol), 2-브로모-디벤조퓨란(2-bromo-dibenzofuran)(1.056g, 4.27mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)($Pd_2(dba)_3$)(118mg, 0.129mmol), 소듐 터트-부톡사이드(sodium *t*-butoxide)(0.619g, 6.44mmol), 트리-(터트-부틸)포스핀(tri-(*t*-butyl)phosphine)(0.026mL, 0.129mmol)을 넣고 톨루엔으로 녹인 후 12시간 동안 환류 교반 시킨다. 반응 종료 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 펄럼(Hex : M.C = 7 : 1 \rightarrow 3 : 1)하고 용액을 감압 증류하여 메틸렌클로라이드/석유에테르 용매에서 재결정하여 하얀색 고체 1.85g(81%)을 얻었다.

이드/석유에테르 용매에서 재결정하여 하얀색 고체 1.85g(67%)을 얻었다.

[0078]

9) 3-디벤조퓨란-카볼린(3-dibenzofuran-carboline)의 제조



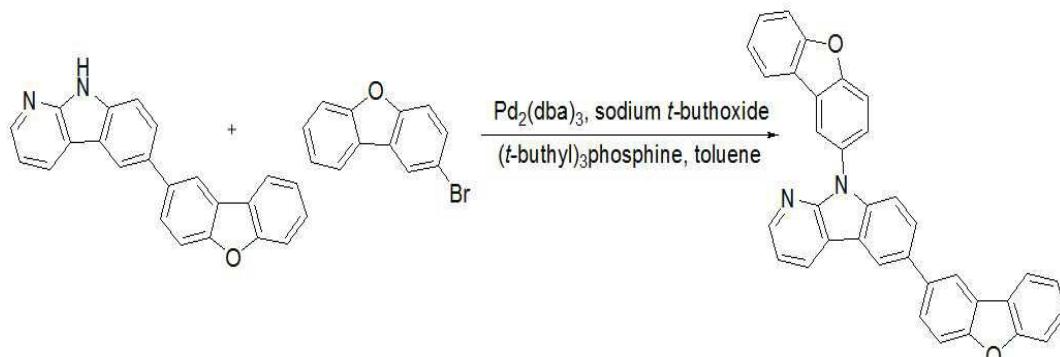
[0079]

[0080]

250mL 2구 플라스크에 3-브로모-카볼린(3-bromo-carboline)(1.15g, 4.65mmol), 디벤조퓨란-2-보로닉산(0.99g, 4.65mmol), 탄산칼륨(K_2CO_3)(1.26g, 9.150mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)($\text{Pd}(\text{pph}_3)_4$)(0.106g, 0.0915mmol)를 넣고 테트라하이드로퓨란(THF)/물(H_2O)로 녹인 후 12시간 동안 환류 교반시킨다. 반응 종료 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 톨루엔으로 솟 컬럼(short column)하여 색깔을 빼고, 다시 컬럼(Hex : M.C = 4 : 1 \rightarrow 2 : 1)하고 용액을 감압 증류하여 메틸렌클로라이드/석유에테르 용매에서 재결정하여 하얀색 고체 1.0g(64%)을 얻었다.

[0081]

10) 제6 호스트의 제조



[0082]

[0083]

250mL 2구 플라스크에 3-디벤조퓨란-카바졸(1.00g, 2.99mmol), 2-브로모-디벤조퓨란(2-bromo-dibenzofuran)(0.739g, 2.99 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)(118mg, 0.129mmol), 소듐터트-부톡사이드(sodium *t*-butoxide)(0.619g, 6.44mmol), 트리-(터트-부틸)포스핀(tri-(*t*-butyl)phosphine)(0.026mL, 0.129mmol)을 넣고 톨루엔으로 녹인 후 12시간 동안 환류 교반 시킨다. 반응 종료 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼(Hex : M.C = 7 : 1 \rightarrow 3 : 1)하고 용액을 감압 증류하여 메틸렌클로라이드/석유에테르 용매에서 재결정하여 하얀색 고체 1.0g(67%)을 얻었다.

[0084]

전술한 합성예에서 제조된 본 발명의 제1 내지 제6 호스트 물질 및 비교예로 CBP의 UV 흡수 스펙트럼과 저온(77K)에서의 PL 스펙트럼을 측정하여 하기 표 1에 정리하였고, 제4 내지 제6 호스트 물질의 UV 흡수 스펙트럼과 저온(77K)에서의 PL 스펙트럼을 측정하여 도 2 및 도 3에 나타내었다.

표 1

[0085]

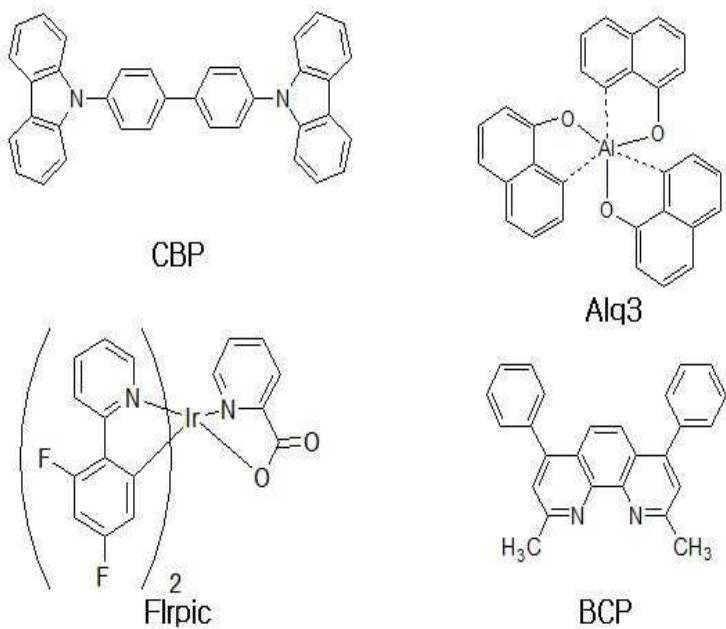
	UV 흡수 스펙트럼의 최고값에서의 파장(nm)	PL 스펙트럼의 최고값에서의 파장(nm)	에너지 밴드 갭	LUMO (eV)	레벨 HOMO (eV)	레벨 LUMO (eV)	삼중항지(eV)	에너지(eV)
비교예	359	478	3.46	-2.50	-6.00		2.60	
제1호스트	357	-	3.48	-2.22	-5.70		-	
제2호스트	358	-	3.47	-2.13	-5.60		-	
제3호스트	357	-	3.48	-2.12	-5.60		-	
제4호스트	359	454	3.46	-2.07	-5.53		2.74	
제5호스트	364	438	3.41	-2.15	-5.56		2.84	
제6호스트	346	431	3.59	-2.05	-5.64		2.88	

[0086] 상기 표 1, 도 2 및 3을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 제2 내지 제5 호스트 물질의 삼중향 에너지가 비교예의 2.60eV보다 높게 나타나는 것을 확인하였다.

[0087] 이하, 전술한 제5 및 제6 호스트와 비교예의 물질로 나타나는 청색 인광 화합물을 청색 호스트로 사용하여 유기 전계발광소자를 제작한 실시예를 개시한다.

실시예 1

[0089] ITO 기판은 발광 면적이 3mm×3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 양극 ITO 위에 정공수송층으로 NPD를 400Å의 두께로 성막하고, 발광층으로 호스트인 제5 호스트 물질 300Å과 도편트인 FIrpic을 도편트의 도핑 농도 10%로 성막하였다. 그 다음 정공 저지층으로 BCP를 150Å의 두께로 성막하고, 전자수송층으로 Alq₃를 300Å의 두께로 성막하고, 전자주입층인 LiF를 10Å의 두께로 성막하고, 음극인 Al을 1500Å의 두께로 성막하였다. 이후 UV 경화 에폭시 및 수분 케터를 사용하여 인캡슐레이션을 하여 유기전계발광소자를 제조하였다.



[0090]

실시예 2

[0092] 전술한 실시예 1과 동일한 공정 조건 하에 발광층의 호스트로 제6 호스트 물질을 사용한 것만을 달리하여 유기 전계발광소자를 제조하였다.

[0093]

비교예

[0094]

전술한 실시예 1과 동일한 공정 조건 하에 발광층의 호스트로 CBP를 사용한 것만을 달리하여 유기전계발광소자를 제조하였다.

[0095]

상기 실시예 1, 2 및 비교예에 따라 제조된 유기전계발광소자의 전압, 발광효율, 양자효율, 색좌표 및 수명을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	전압(V)	발광효율		휘도 (cd/m ²)	색좌표	
		Cd/A	lm/W		CIE_x	CIE_y
비교예	5.7	10.98	2.37	8794	0.19	0.46
실시예1	6.1	12.40	5.12	20342	0.16	0.41
실시예2	5.9	13.40	5.84	17766	0.16	0.40

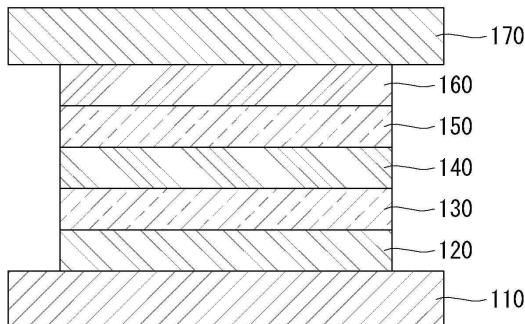
- [0097] 상기 표 2를 참조하면, 본 발명의 실시예 1 및 2에 따라 제조된 유기전계발광소자의 경우 비교예와 비교하여, 동등수준의 색좌표를 나타내면서 발광효율 및 휘도가 현저하게 향상된 것을 확인하였다.
- [0098] 상기와 같이, 본 발명은 삼중항 에너지가 높은 신규 청색 인광 화합물을 제조하고, 이를 유기전계발광소자의 발광층의 호스트로 형성함으로써, 발광층에서의 에너지 전이를 용이하게 하여 청색의 발광효율 및 휘도를 향상시킬 수 있는 이점이 있다.
- [0099] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 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

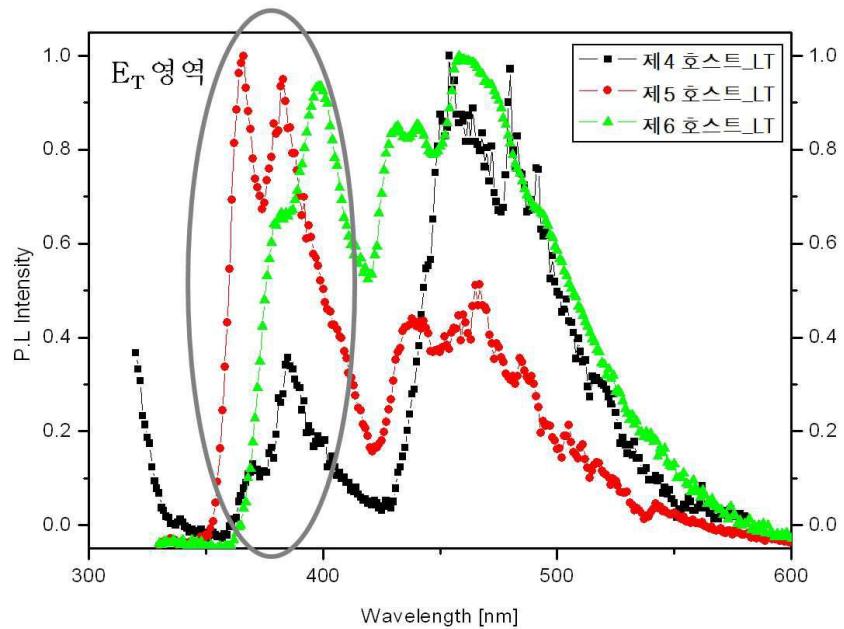
100 : 유기전계발광소자	110 : 양극
120 : 정공주입층	130 : 정공수송층
140 : 발광층	150 : 전자수송층
160 : 전자주입층	170 : 음극

도면

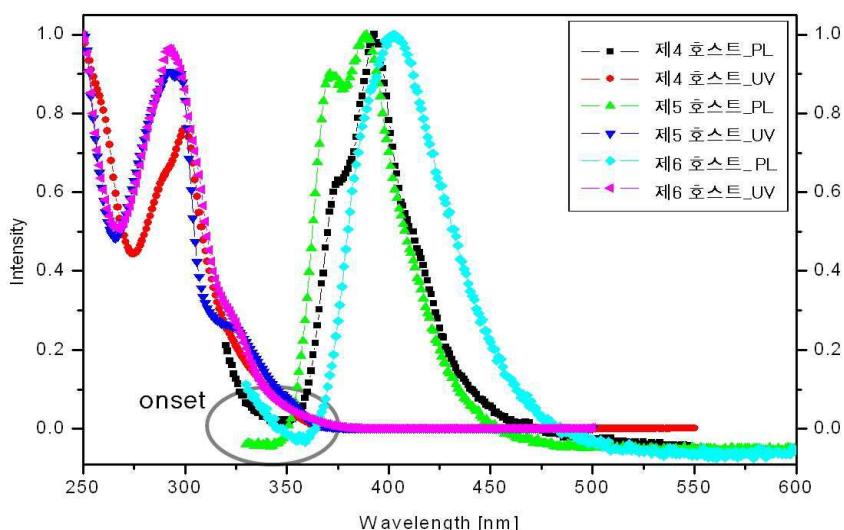
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	蓝色磷光化合物和使用该化合物的有机发光二极管器件		
公开(公告)号	KR102069552B1	公开(公告)日	2020-01-23
申请号	KR1020120148728	申请日	2012-12-18
[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	송인범 서보민 유재형		
发明人	송인범 서보민 유재형		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C07D209/82 C07D333/72 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074		
审查员(译)	周二集群		
其他公开文献	KR1020140079114A		
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化学式1表示。在化学式1中，X，Y和Z选自碳或X，Y和Z独立地选自碳或氮，并且A和B独立地选自芳环化合物或杂环化合物。

