



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0145012
(43) 공개일자 2020년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0085 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0073365

(22) 출원일자 2019년06월20일

심사청구일자 2019년07월03일

(71) 출원인

고려대학교 세종산학협력단

세종특별자치시 조치원읍 세종로 2511 (고려대학교세종캠퍼스내)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이승준

경기도 수원시 영통구 센트럴타운로 85, 104동 1604호

강상욱

세종특별자치시 전의면 운주산로 1398, 109동 101호

손호진

경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 24, 211동 104호

(74) 대리인

정은열

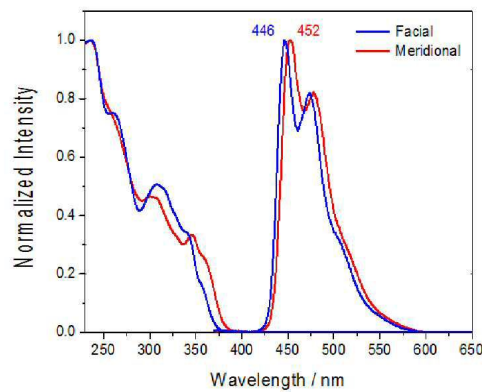
전체 청구항 수 : 총 7 항

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

(57) 요약

본 발명은 신규한 청색 인광용 금속 착화합 및 이를 발광층의 도펀트 화합물로 채용하여 개선된 색좌표를 통한 진청색 (Deep Blue)의 구현과 동시에 증대된 발광효율 및 개선된 안정성을 갖는 청색 인광 유기발광소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/5012 (2013.01)

C09K 2211/185 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10051379
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업핵심기술개발사업
연구과제명	AMOLED용 장수명(> 10,000 시간) 진청색(색좌표 (0.15, 0.10)) 인광도판트 개발
기 여 율	34/100
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2015.06.01 ~ 2020.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2015-DD-RD-0067
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	연구개발특구진흥재단
연구사업명	대학 사업화 연구역량 강화
연구과제명	에너지-제로 조명소재개발
기 여 율	33/100
과제수행기관명	고려대학교 세종산학협력단
연구기간	2015.09.01 ~ 2020.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2014R1A6A1030732
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구소지원사업
연구과제명	탄소재활용 광전자신소재개발
기 여 율	33/100
과제수행기관명	고려대학교 세종산학협력단
연구기간	2014.09.01 ~ 2023.08.31

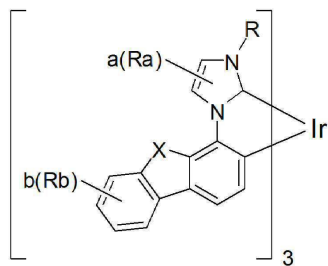
명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 A-12]로 표시되는 청색 인광 화합물:

[화학식 A-12]



상기 [화학식 A-12]에서,

X는 O 또는 S이고,

R은 탄소수 1 내지 7의 알킬기이며,

Ra 및 Rb는 각각 독립적으로 수소, 할로젠기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 7의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 7의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 7의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 24의 헤테로아릴기 중에 선택되고,

a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이다.

청구항 2

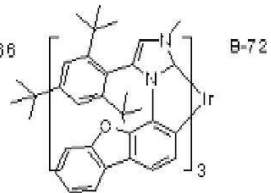
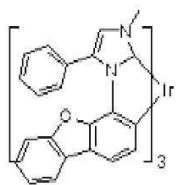
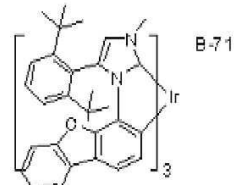
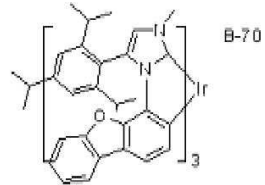
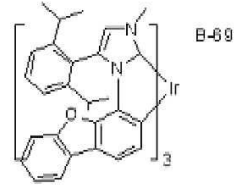
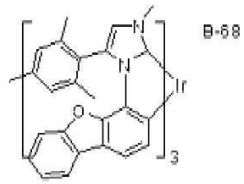
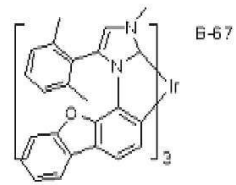
제1항에 있어서,

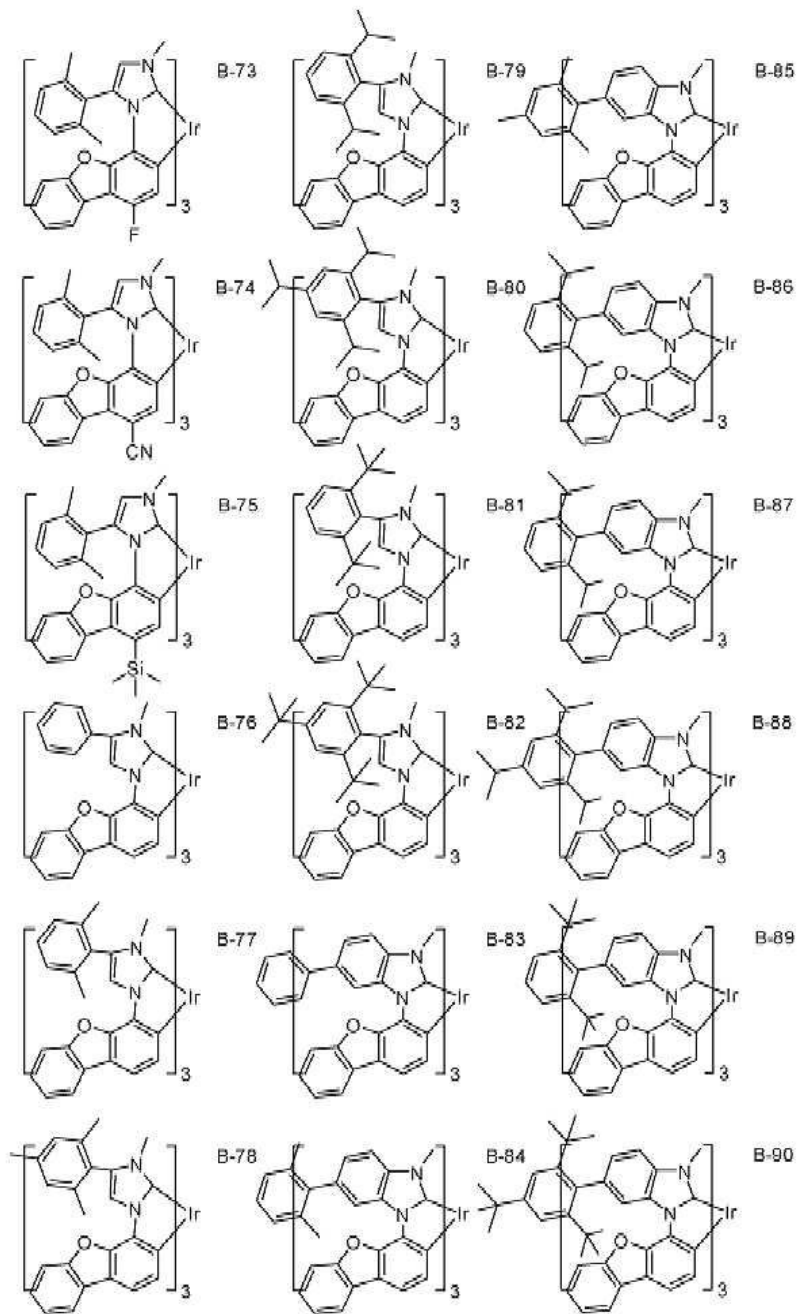
상기 치환 또는 비치환된 Ra 및 Rb가 시아노기, 할로젠기, 탄소수 1 내지 7의 알킬기, 탄소수 1 내지 7의 알콕시기, 탄소수 1 내지 7의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기 및 탄소수 3 내지 24의 헤테로아릴기 중에서 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되거나, 상기 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 특징으로 하는 청색 인광 화합물.

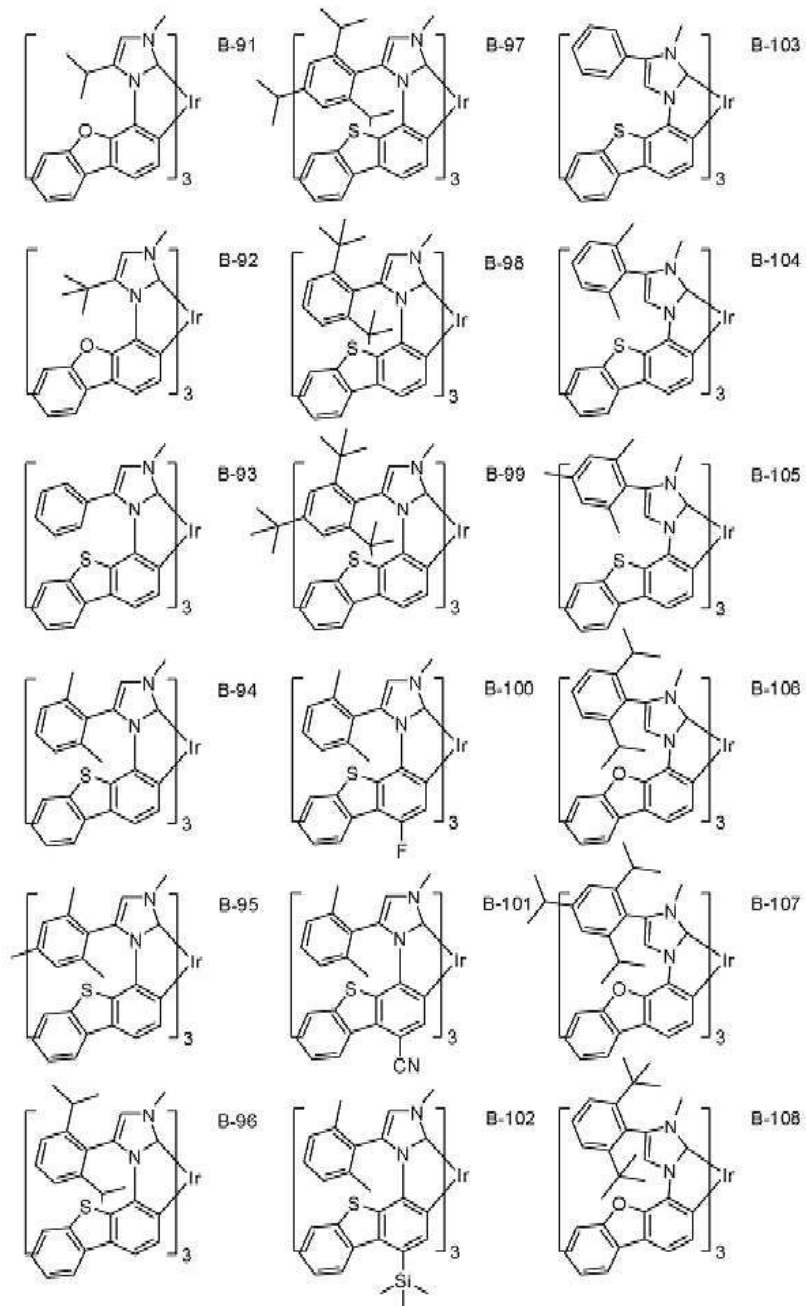
청구항 3

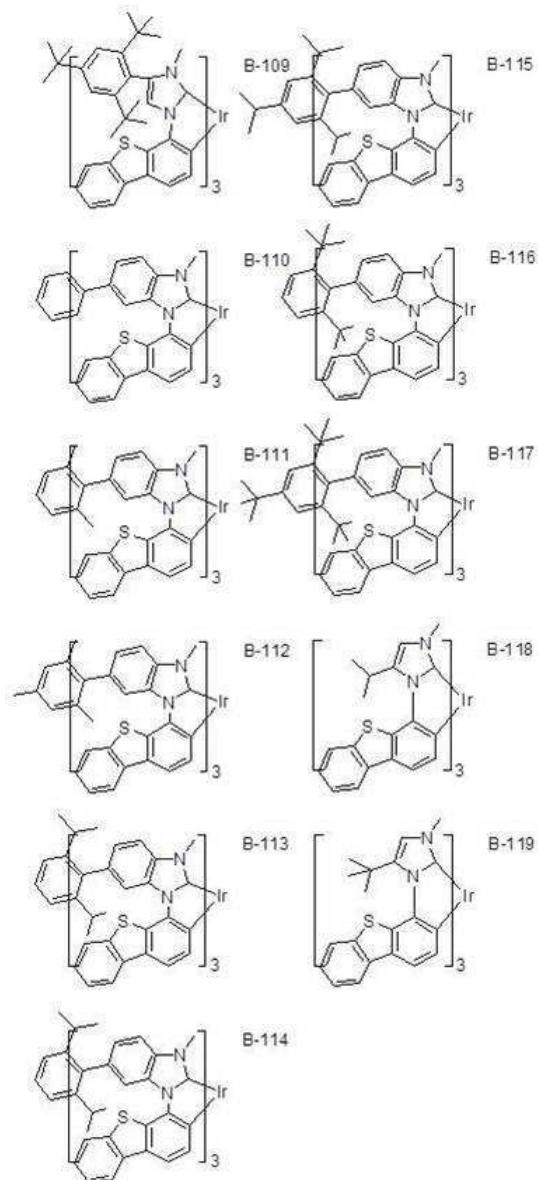
제1항에 있어서,

상기 [화학식 A-12]로 표시되는 화합물은 하기 화합물 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 청색 인광 화합물:









청구항 4

제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기발광소자로서,

상기 유기물층 중 1 층 이상은 상기 제1항에 따른 청색 인광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 주입과 정공 수송을 동시에 하는 층, 전자 수송층, 발광층, 전자 주입층 및 전자 수송과 전자 주입을 동시에 하는 층 중에서 선택되는 1층 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 발광층이 상기 청색 인광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 청색 인광 화합물은 상기 발광층 내의 도펀트 화합물로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발광층 도펀트용 금속 착화합물 및 이를 이용하여 이를 이용하여 개선된 색좌표를 통하여 진청색 (Deep Blue)를 구현할 수 있고, 증대된 발광효율 및 개선된 안정성을 갖는 청색 인광 유기발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 차세대 디스플레이로 각광을 받는 유기발광소자 (OLED, Organic Light Emitting Device)는 전기, 전자, 재료, 화학, 물리, 의학 등 여러 분야에 걸쳐 기초기술의 학문적 연구와 이를 바탕으로 한 산업적 응용연구가 동시에 활발히 진행되고 있다. 고효율의 고성능 IT 정보소자에 적용되는 디스플레이는 매우 중요한 기술로 인식되며 향후 생체인식을 위한 센서나 3차원 영상을 통한 실감영상 등의 구현에 핵심이어서 4차 산업혁명에 필수적인 기반 기술로 간주되고 있다. 디스플레이 기술이 고도화 되어감에 따라 AM (active matrix) 방식의 OLED 기술은 모바일 기기와 TV 등 디스플레이 전·후방 산업의 전 영역을 망라해 시장을 석권해가고 있다. OLED 기반의 플렉시블 디스플레이와 투명 디스플레이 영역도 이미 시장이 초기 형성단계이며, 가까운 미래에 큰 수요를 창출할 것이라 기대되고 있다.

[0003] 인광 발광은 바닥상태(ground states)에서 여기 상태 (excited state)로 전자가 전이한 후, 계간 전이 (inter system crossing)를 통해 단일항 여기자 (singlet exciton)가 삼중항 여기자 (triplet exciton)로 비발광 전이된 다음, 삼중항 여기자가 바닥상태로 전이하면서 발광하는 메카니즘으로 이루어진다. 이러한 인광발광은 삼중항 여기자의 전이 시, 직접 바닥상태로 전이할 수 없어 전자스핀의 뒤바뀐이 진행된 이후에 바닥상태로 전이되는 과정을 거치기 때문에 형광보다 수명(발광시간)이 길어지는 특성을 갖는다. 즉, 형광 발광의 발광 지속기간은 수 나노초 (nano seconds)에 불과하지만, 인광 발광의 경우는 상대적으로 긴 시간인 수 마이크로초 (micro seconds)에 해당한다. 전계 발광 (electroluminescence)의 경우 단일항 여기자와 삼중항 여기자가 1 대 3으로 형성되어, 일반적으로 형광물질은 내부양자효율(internal quantum efficiency)이 최대 25%에 불과하나 인광물질은 최대 100% 내부양자효율을 가질 수 있어 인광 물질에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다.

[0004] 최근에 인광유기발광소자 (PhOLED)의 발광 효율을 높이기 위한 노력이 많이 시도되고 있다. 그 결과, 녹색의 경우 29%, 그리고 적색의 경우 15%의 높은 외부양자효율(external quantum efficiency)을 나타내는 기술이 보고되었다. 그러나, 청색의 경우 녹색과 적색에 비해 발광 효율, 색좌표 특성 및 수명이 나쁜 것으로 보고되고 있다. 이를 해결하기 위해서 현재 많은 연구가 진행되고 있으며, 주로 소자의 층 구조의 개선과, 호스트와 도펀트의 새로운 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 예를 들어, 대한민국 공개특허 제10-2010-0061831호와 미국 공개특허 US20140167001에는 청색 인광도펀트로서의 금속 착화합물에 대한 기술이 제시되어 있다. 그러나 종래 기술에 따른 도펀트 성능, 즉 청색 인광물질로 사용되는 종래의 금속착화합물이 도펀트로서 발광층에 적용될 경우, 색좌표의 개선이 요구되며, 도펀트의 효율 저하 및 여기자에 의한 비발광 과정이 쉽게 발생하여 소자의 안정성이 악화되는 문제가 있다. 청색 인광도펀트는 현재 추구하는 디스플레이 산업에서 가장 필요한 소재로서, 현재 진청색 색좌표를 달성하는 조건에서 효율과 수명이 확보가 된 소재가 알려진 바 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 대한민국공개특허 제10-2013-0034287호 (2013. 04. 05.)
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 대한민국공개특허 제10-2011-0125932호 (2011. 11. 22.)
(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 미국공개특허공보 US2014/0167001 (2014. 06. 19.)

발명의 내용

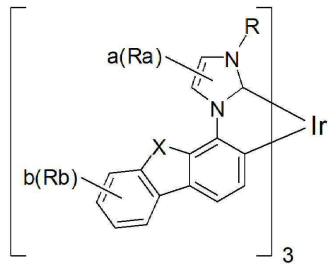
해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명은 유기발광소자의 색좌표, 발광효율, 수명 특성 등의 발광특성을 개선할 수 있는 발광층 도펀트용 금속 착화합물 및 이를 포함하는 청색 인광 유기발광소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 [화학식 A-12]로 표시되는 청색 인광 화합물을 제공한다.

[0008] [화학식 A-12]



[0009] 상기 [화학식 A-12]의 구조에 대한 구체적인 설명은 후술한다.

[0012] 또한, 본 발명은 제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기발광소자로서, 상기 유기물층 중 1 층 이상은 상기 청색 인광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자를 제공한다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 유기발광소자에서 청색 인광 화합물은 발광층의 도펀트 화합물로 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 금속 착화합물을 발광층의 도펀트 화합물로 포함하는 유기발광소자는 도펀트의 효율 저하 방지 및 여기자에 의한 비발광 분열에 대한 내구성을 가져서 발광 효율, 소자의 안정성 및 수명 특성이 우수하고, 개선된 색좌표에 의한 진한 청색을 구현할 수 있어 다양한 디스플레이 소자에 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 B-67 화합물의 fac- 또는 mer- 이성질체의 흡수 발광스펙트럼이다.

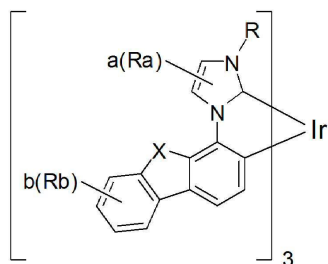
도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 청색 인광 유기발광소자 (PhOLED)의 구조를 나타낸 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0017] 본 발명은 진청색 (Deep Blue) 유기발광을 구현할 수 있는 청색 인광 화합물에 관한 것으로서, 하기 [화학식 A-12]로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0018] [화학식 A-12]



[0019]

[0020]

상기 [화학식 A-12]에서,

[0021]

X는 O 또는 S이고, R은 탄소수 1 내지 7의 알킬기이며, Ra 및 Rb는 각각 독립적으로 수소, 할로젠기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 7의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 7의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 7의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 24의 헤테로아릴기 중에 선택된다.

[0022]

또한, 구조적으로 본 발명에 따른 청색 인광 화합물은 mer-isomer에서 fac-isomer로 전환이 간단하고, fac-isomer가 훨씬 대칭적 (symmetric) 구조를 나타내어 광안정성이 보다 증대된다.

[0024]

한편, 본 발명에 있어서 상기 치환 또는 비치환된 상기 Ra 및 Rb가 시아노기, 할로젠기, 탄소수 1 내지 7의 알킬기, 탄소수 1 내지 7의 알콕시기, 탄소수 1 내지 7의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기 및 탄소수 3 내지 24의 헤테로아릴기 중에서 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되거나, 상기 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다.

[0025]

구체적인 예를 들면, 치환된 아릴기라 함은, 페닐기, 비페닐기, 나프탈렌기, 플루오레닐기, 파이레닐기, 페난트레닐기, 페릴렌기, 테트라세닐기, 안트라센닐기 등이 다른 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0027]

또한, 본 발명에 있어서, 상기 치환기들의 예시들에 대해서 아래에서 구체적으로 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0028]

본 발명에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-프로필기, 이소프로필기, 부틸기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, sec-부틸기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0029]

본 발명에 있어서, 아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있고, 단환식 아릴기의 예로는 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 스텔벤기 등이 있고, 다환식 아릴기의 예로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 테트라세닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 있으나, 본 발명의 범위가 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

[0030]

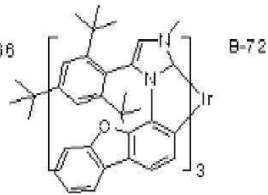
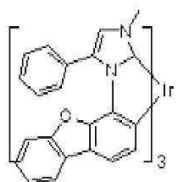
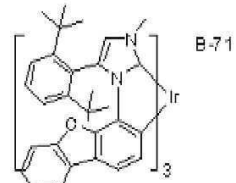
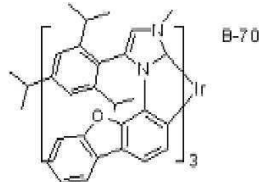
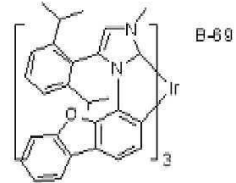
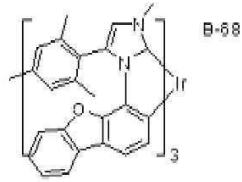
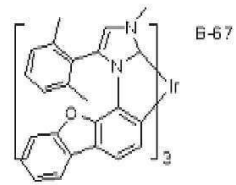
본 발명에 있어서, 헤테로아릴기는 이종원자로 O, N, S 또는 Si를 포함하는 헤테로고리로서, 그 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딘기, 비피리딘기, 피리미딘기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딘기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 디벤조퓨라닐기, 페난트롤린기, 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0031]

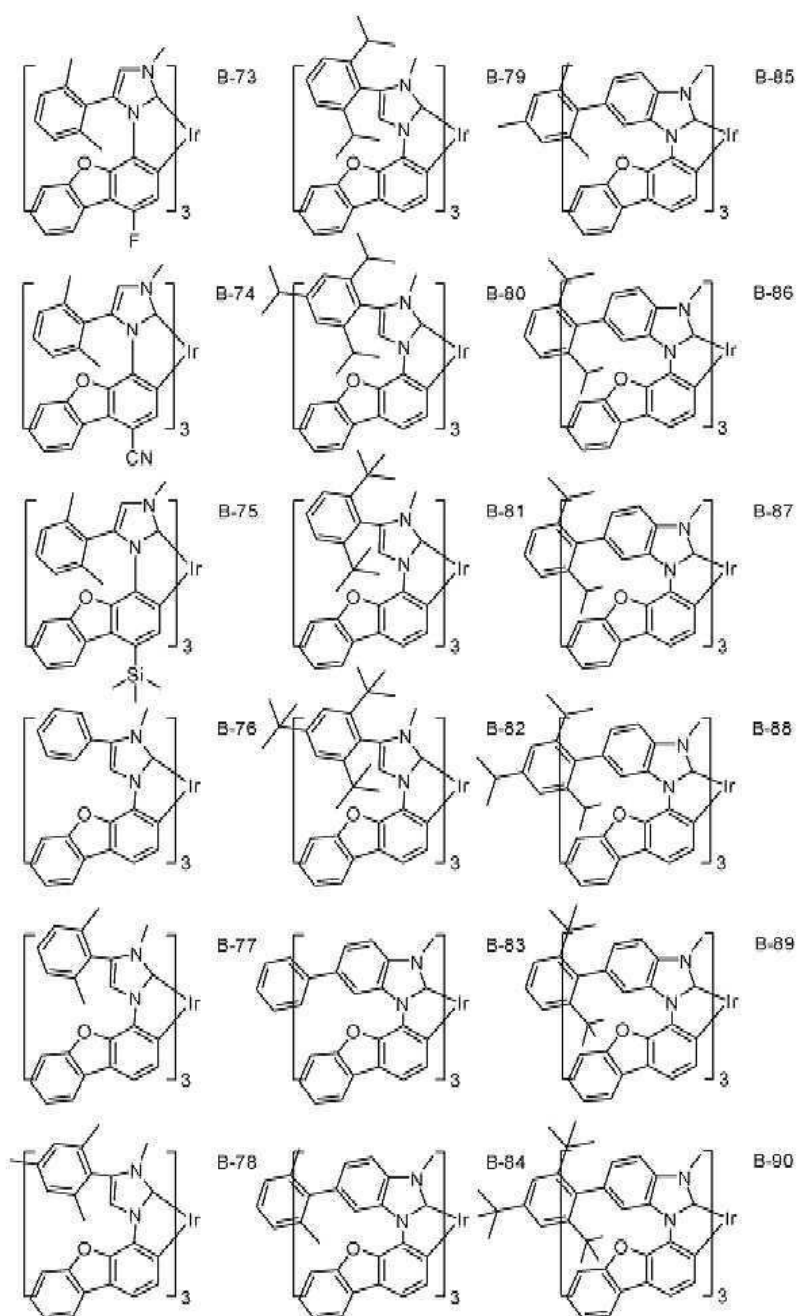
본 발명에 있어서, 할로젠기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

[0033]

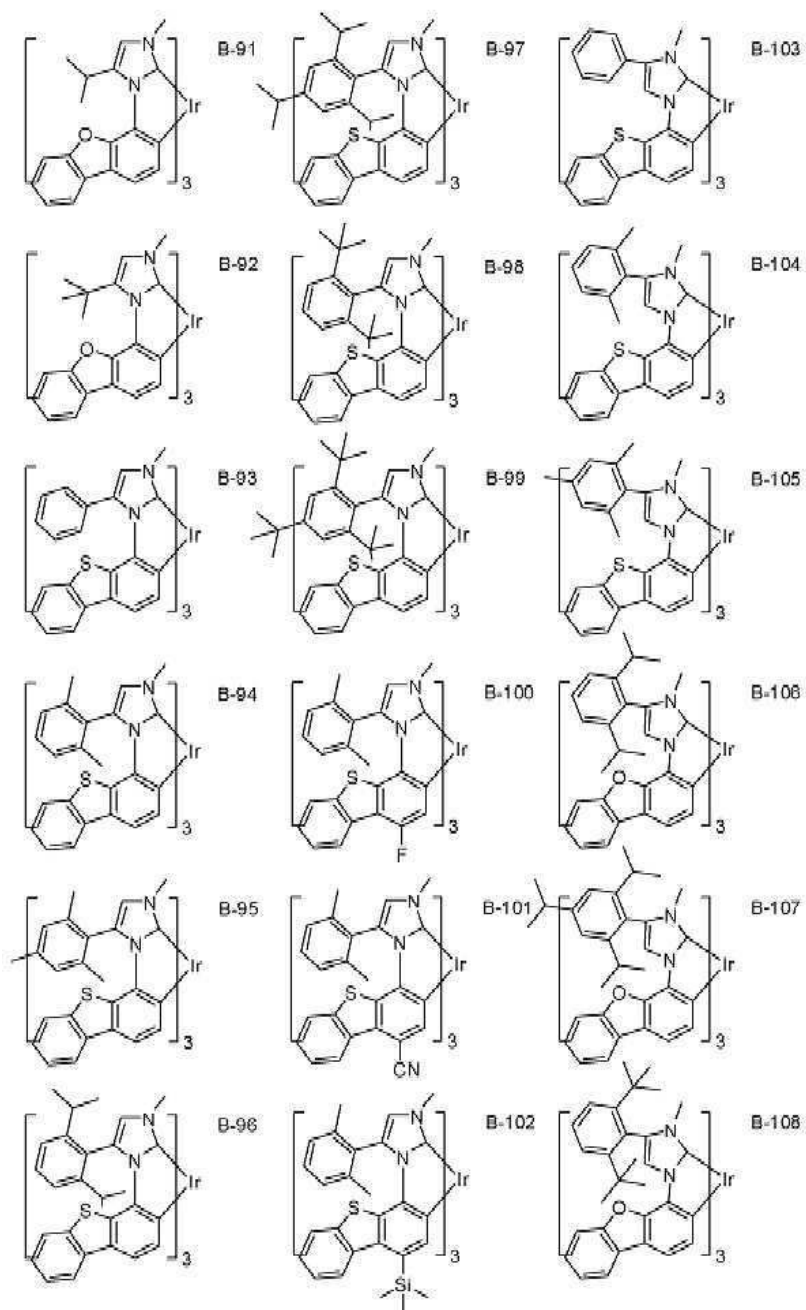
상기 [화학식 A-12]로 표시되는 본 발명에 따른 청색 인광 화합물은 상술한 바와 같이, 그 구조적 특이성으로 인하여 유기발광소자의 유기물층으로 사용될 수 있고, 보다 구체적으로 발광층 내의 도판트로 사용될 수 있으며, 구체적인 예로는 하기 화합물들이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.



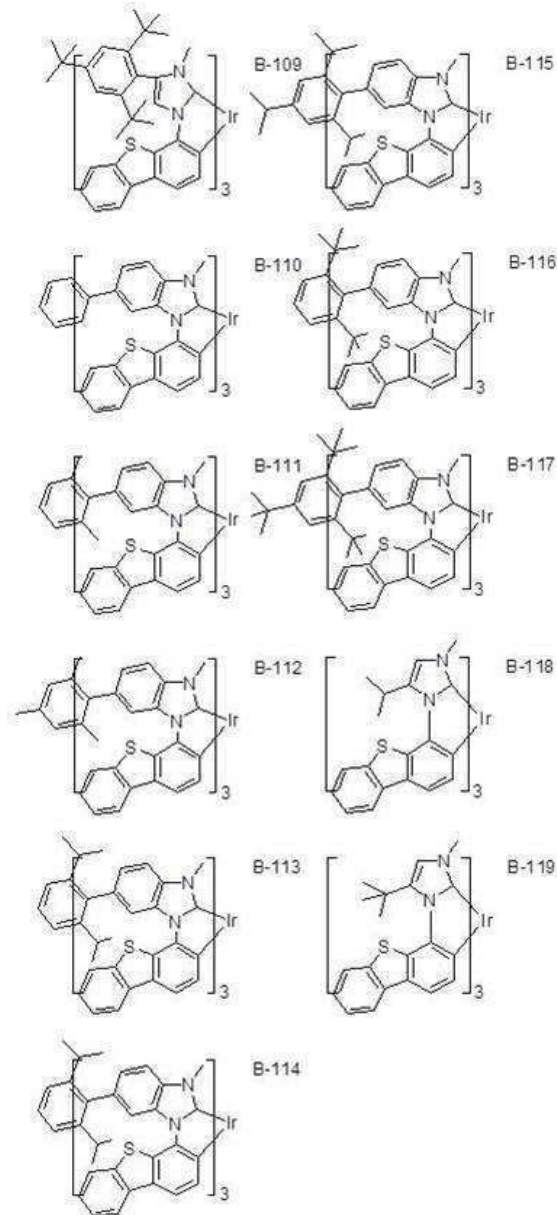
[0034]



[0035]



[0036]



[0037]

[0039] 또한, 본 발명의 다른 일 측면은 제1 전극, 제2 전극 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어진 유기발광소자에 관한 것이고, 구체적으로는 양극, 상기 양극 상에 형성된 발광층 및 상기 발광층 상에 형성된 음극을 포함하는 청색 인광 유기발광소자에 관한 것이다.

[0040] 더욱 구체적으로는 양극, 상기 양극 상에 형성된 정공 수송층, 상기 정공 수송층 상에 형성된 발광층, 상기 발광층 상에 형성된 전자 수송층 및 상기 전자 수송층 상에 형성된 음극을 포함하는 청색 인광 유기발광소자에 관한 것이다.

[0041] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자는 양극과 음극 및 이 사이에 배치된 유기물층을 포함하는 구조로 이루어질 수 있으며, 본 발명에 따른 청색 인광 화합물을 소자의 유기물층에 사용한다는 것을 제외하고는 통상의 소자의 제조 방법 및 재료를 사용하여 제조될 수 있다.

[0042] 본 발명에 따른 유기발광소자의 유기물층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다. 예컨대, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 더 적은 수 또는 더 많은 수의 유기물층을 포함할 수도 있다.

[0043] 따라서, 상기 유기물층은 발광층을 포함할 수 있고, 상기 발광층이 상기 청색 인광 화합물을 포함할 수 있다.

여기서, 상기 청색 인광 화합물은 발광층 내 도판트 물질로서 포함될 수 있다. 상기 청색 인광 화합물이 발광층 내 도판트 물질로서 포함되는 경우에, 상기 발광층은 1종 이상의 호스트 화합물을 더 포함할 수 있다. 이와 같이, 본 발명에서 상기 발광층에는 호스트와 더불어 도판트 재료가 사용될 수 있다. 상기 발광층이 호스트 및 도판트를 포함할 경우, 도판트의 함량은 통상적으로 호스트 약 100 중량부를 기준으로 하여 약 0.01 내지 약 20 중량부의 범위에서 선택될 수 있다

- [0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 청색 인광 유기발광소자는 하기 도 2에 구조 단면도를 도시하였으며, 각각의 도면 부호가 의미하는 바는 다음과 같다.
- [0046] 10 : 기판, 110 : 투명 양전극, 120 : HIL, 130 : HTL, 140 : EML, 150 : ETL, 160 : 음전극
- [0047] 본 발명에 따른 청색 인광 유기발광소자 (PhOLED)는 양극 (anode)을 기능하는 제1 전극, 상기 양극 상에 형성된 발광층 (EML), 상기 발광층 (EML) 상에 형성된 음극 (cathode)으로 기능하는 제2 전극을 포함한다. 따라서 상기 청색 인광 유기발광소자는 다층 구조를 가질 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 청색 인광 유기발광소자 (PhOLED)는 정공주입층 (HIL), 정공수송층 (HTL)과 버퍼층 (BL)을 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 청색 인광 유기발광소자 (PhOLED)는 양극 (anode)으로 기능하는 제1 전극, 상기 양극 상에 형성된 정공주입층 (HIL), 상기 정공 주입층 상에 형성된 정공수송층 (HTL), 상기 정공수송층 (HTL) 상에 형성된 버퍼층 (BL), 상기 버퍼층 상에 형성된 발광층(EML), 상기 발광층 (EML) 상에 형성된 전자수송층(ETL) 및 상기 전자수송층 (ETL) 상에 형성된 음극 (cathode)으로 기능하는 제2전극을 포함할 수 있다.
- [0049] 이때, 상기 발광층 (EML)은 전술한 바와 같이 본 발명에 따른 청색 인광 화합물을 포함한다. 아울러, 본 발명에 따른 청색 인광 유기발광소자 (PhOLED)는 상기 층들을 지지하기 위한 기판 (substrate)을 포함할 수 있다. 상기 기판은 상기 제1 전극을 지지하도록 구비될 수 있다. 상기 기판은, 예를 들어 유리 기판이나 고분자 물질로 이루어진 유연 기판을 포함할 수 있다. 상기 유연 기판에 포함된 고분자 물질의 예로서, 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET), 폴리에틸렌나프탈레이트 (PEN) 및 폴리카보네이트 (PC) 들 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 제1 전극은, 예를 들어 인듐-주석-옥사이드 (ITO), 인듐-아연-옥사이드 (IZO), 텅스텐 옥사이드 (WO), 주석옥사이드 (SnO), 아연 옥사이드 (ZnO) 및 아연-알루미늄-옥사이드 (ZA0) 등의 금속 옥사이드 티타늄 니트라이드 등의 금속 니트라이드 금, 백금, 은, 구리, 알루미늄, 니켈, 코발트, 리드, 몰리브덴, 텅스텐, 탄탈륨, 니오븀 등의 금속 이러한 금속의 합금 또는 구리 요오드화물의 합금 그리고 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리(3-메틸티오펜), 및 폴리페닐렌설파이드 등의 전도성 중합체 등으로부터 선택된 재질로 구성될 수 있다.
- [0050] 상기 제1 전극은, 구체적인 예를 들어 ITO, IZO 및 WO과 같이 광학적으로 투명한 특성을 가지는 물질로 이루어질 수 있다.
- [0051] 상기 정공주입층 (HIL)은 제1 전극 및 정공수송층 사이에 배치된다. 상기 정공주입층 (HIL)은 예를 들어, HAT-CN (1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylene- hexacarbonitrile), [N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘 (NPB) 및 다이-[4-(N,N'-다이톨릴-아미노)-페닐]싸이클로헥산 (TAPC), 4,4'-비스{N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노}바이페닐 (α-NPD), PEDOT/PSS, 구리 프탈로시아닌 (CuPc), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트라이페닐아민 (m-MTDATA), 및 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐-아미노)-트라이페닐아민 (2-TNATA) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0052] 상기 정공수송층 (HTL)은 상기 제1 전극 상에 배치된다. 상기 정공 수송층 (HTL)은 정공수송 물질, 예를 들면, N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘 (NPB) 및 다이-[4-(N,N'-다이톨릴-아미노)-페닐]싸이클로헥산 (TAPC) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 버퍼층 (BL)은 상기 정공수송층 (HTL) 상에 배치된다. 상기 버퍼층 (BL)은 MCBP(9,9',9"-(4,4',4"-(methylsilanetriyl)tris(benzene-4,1-diyl))tris (9H-carbazole))로 이루어질 수 있다.
- [0054] 상기 발광층 (EML)은 상기 정공수송층 상에 배치된다. 상기 발광층(EML)은 전하 이송을 위한 호스트 및 청색 인광 특성을 위한 도판트 물질로 이루어질 수 있다. 이때, 상기 도판트는 전술한 바와 같은 본 발명에 따라 구현되는 청색 인광 화합물을 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0055] 한편, 호스트는, 예를 들어 4,4'-비스(카바졸-9-일)-2,2'-다이메틸바이페닐(CDBP), 4,4'-N,N-다이카바졸바이페

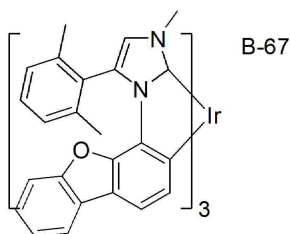
닐(CBP), 1,3-N,N-다이카바졸벤젠(mCP), MCBP(9,9',9''-(4,4',4''-(methylsilanetriyl)tris(benzene-4,1-diyl))tris(9H-carbazole)) 및 이들의 유도체를 사용할 수 있다. 또한, 호스트는 (4,4'-비스(2,2-다이페닐-에텐-1-일)다이페닐(DPVBi), 비스(스티릴)아민(DSA)계, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(트라이페닐실록시)알루미늄(III)(SAIq), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(파라-페놀라토)알루미늄(III)(BAIq), 3-(바이페닐-4-일)-5-(4-다이메틸아미노)-4-(4-에틸페닐)-1,2,4-트리아아졸(p-EtTAZ), 3-(4-바이페닐)-4-페닐-5-(4-터셔리-부틸페닐)-1,2,4-트리아아졸(TAZ), 2,2',7,7'-테트라키스(바이-페닐-4-일)-9,9'-스피로플루오렌(Spiro-DPVBi), 트리스(파라-터셔리-페닐-4-일)아민(p-TTA), 5,5-비스(다이메지틸보릴)-2,2-바이사이오펜(BMB-2T) 및 페릴렌(perylene)중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0056] 상기 전자수송층(ETL)은 상기 발광층 상에 배치된다. 상기 전자수송층(ETL)은, 예를 들어 아릴-치환된 옥사다리아아졸, 아릴-치환된 트리아아졸, 아릴-치환된 페난트롤린, 벤조사이아졸 및 벤즈시아졸 화합물 등으로부터 선택될 수 있으며, 구체적인 예를 들면, 4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]바이페닐(BAIq), 1,3-비스(N,N-t-부틸-페닐)-1,3,4-옥사다리아아졸(OXD-7), 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아아졸(TAZ), 및 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0057] 상기 제2 전극은 상기 전자수송층 상에 배치된다. 상기 제2 전극은 예를 들어 금속으로부터 선택될 수 있다. 상기 제2 전극은, 구체적인 예를 들어 Al, Ca, Mg 및 Ag 등으로부터 선택된 하나 또는 둘 이상의 합금을 포함할 수 있다. 상기 제2 전극은, 보다 구체적인 예를 들어 Al 또는 Al을 포함하는 합금에 LiF가 코팅된 것을 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에서 청색 인광 유기발광소자(PhOLED)를 구성하는 상기 각 층들의 두께는 제한되지 않는다. 아울러, 상기 각 층들은 통상과 같은 방법, 예를 들어 각 층에 따라 진공열증착(thermal evaporation) 등의 진공증착법이나, 액상 코팅 후의 열풍 건조, 또는 코팅 후의 고온 소성 등을 통해 형성될 수 있으며, 그 형성방법은 제한되지 않는다.

[0059] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 이러한 실시예 및 실험예는 본 발명을 구체적으로 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이러한 실시예 및 실험예에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[0061] 합성예 1 : 본 발명에 따른 B-67 화합물의 합성

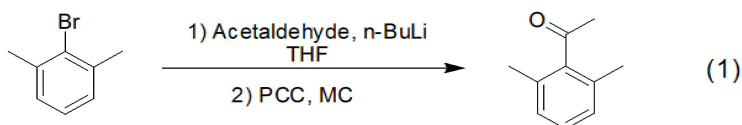


[0062]

[0063] 상기 B-67 이리듐 착체를 합성하기 위하여, 리간드의 합성을 진행하고, 리간드와 이리듐 전구체 반응을 거쳐 옥배위 3개의 리간드가 결합된 이리듐 화합물을 합성하였다. 일반적으로 생성된 이리듐화합물은 두 가지 위치 *fac*-과 *mer*- 이성질체를 포함한다, 각각의 이성질체들은 실리카겔 컬럼 정제 방법을 이용하여 분리하고, 고체상으로 최종화합물을 순도 98 % 이상 확보하였다.

[0065] (1) 리간드의 합성

[0066] [반응식 1-1]



[0067]

[0068] 반응용기에 2-Bromo-m-xylene 13.89 g (75.05 mmol)을 깨끗하게 정제된 용매 Tetrahydrofuran 100 mL에 녹이고 트리아이소스와 아세톤을 이용해 온도를 -78° C까지 낮추었다. 온도 확인 후 n-BuLi 7.63 mL (82.55 mmol)을 적

가해주고 30분 동안 교반하였다. 30분 후에 아세트알데하이드 100 mL를 적가한 뒤 1시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수를 첨가하고 Dichloromethane을 사용해 추출하고 얻어낸 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조한 뒤, 감압하여 용매를 제거한 후에, 미정제 화합물을 Dichloromethane 100 mL에 녹인 후 Pyridiniumchlorochromate 17.8 g (82.39 mmol)를 적가해주고 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 반응물을 뷰흐너깔때기를 이용해 거른 뒤 Ethylacetate:Hexane = 1:9의 혼합 용매 조건 하(R_f = 0.55)에서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 59 %의 수율로 6.59 g의 화합물을 얻었다.

[0069] 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 7.15(t, 1H), 7.02 (d, 2H), 2.47 (s, 3H), 2.25 (s, 6H);

[0071] [반응식 1-2]

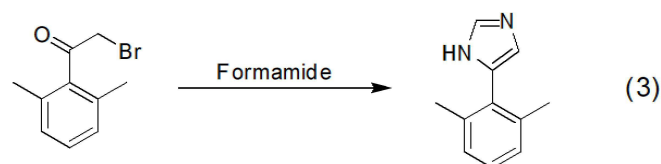


[0072]

[0073] 반응용기에 $CuBr_2$ 을 넣고 깨끗하게 정제된 용매 Ethylacetate 100 mL로 용해시킨 후 환류하였다. 환류 중인 혼합물에 상기 [반응식 1-1]에서 수득한 1-(2,6-dimethylphenyl)ethanone 6.59 g (44.4 mmol)을 Chloroform 120 mL에 용해시킨 후 첨가해주고 10시간 동안 환류하였다. 반응이 종결되면 뷰흐너깔때기를 사용해 침전물을 거른 후 Ethylacetate:Hexane = 1:9의 혼합용매조건 (R_f = 0.65)에서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 73 %의 수율로 7.36 g의 화합물을 얻었다.

[0074] 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 7.23-7.19 (m, 1H), 7.06-7.04 (m, 2H), 4.28 (s, 2H), 2.26 (s, 6H);

[0076] [반응식 1-3]

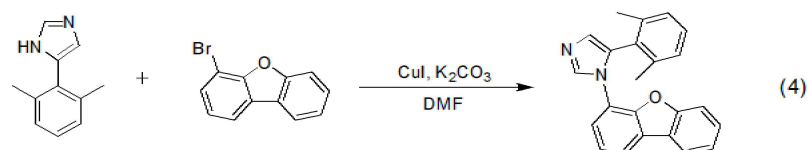


[0077]

[0078] 상기 [반응식 1-2]에서 수득한 2-Bromo-1-(2,6-dimethylphenyl)ethanone 7.36 g (32.41 mmol)을 넣고, Formamide 50 mL에 녹인 뒤 9시간 동안 180 °C에서 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 식힌 혼합물을 포화 $NaHCO_3$ 용액 200 mL에 넣고 Ethylacetate로 추출하였다. 추출한 유기층을 Na_2SO_4 로 건조한 뒤 감압하여 용매를 제거하였다. Ethylacetate의 용매조건 (R_f = 0.4)에서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 58 %의 수율로 3.24 g의 화합물을 얻었다.

[0079] 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 8.01 (d, 1H), 7.34 (s, 1H), 7.22 (t, 1H), 7.06 (d, 2H), 2.18 (s, 6H); (N=CH-N peak는 측정되지 않았다.)

[0081] [반응식 1-4]



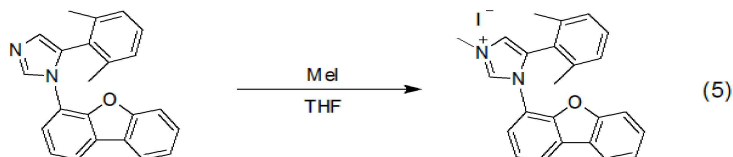
[0082]

[0083] 상기 [반응식 1-3]에서 수득한 5-(2,6-Dimethylphenyl)-1H-imidazole 3.24 g (18.81 mmol)을 넣고 4-Bromodibenzofuran 3.87 g (13.43 mmol)과 CuI 0.59 g (2.69 mmol), K_2CO_3 3.71 g (26.86 mmol)을 넣어준 후

깨끗하게 정제된 용매 Dimethylformamide 60 mL에 녹이고 48 시간동안 환류하였다. 반응이 종결된 후 상온으로 식히고 침전물을 필터를 이용해 걸러낸 후에, 감압하여 Dimethylformamide를 제거하고 Dichloromethane과 증류수, 암모니아수를 이용하여 추출하였다. 추출된 혼합물은 Ethylacetate:Hexane = 1:2의 혼합용매 조건하 (R_f = 0.5)에서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 13 %의 수율로 0.6 g (1.77 mmol)의 화합물을 얻었다.

[0084] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 9.05 (d, 1H), 8.60 (s, 1H), 8.35 (d, 1H), 8.1-7.3 (m, 8H), 7.23 (t, 1H), 7.15 (d, 2H), 2.34 (s, 6H); (N=CH-N peak는 측정되지 않았다.)

[0086] [반응식 1-5]

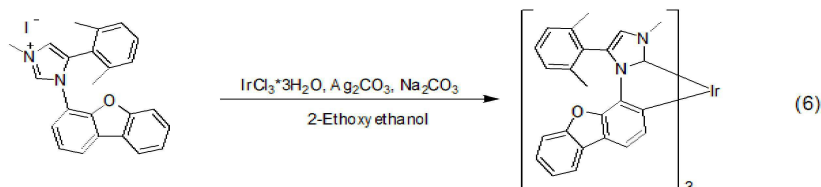


[0087]

[0088] 상기 [반응식 1-4]에서 수득한 1-(Dibenzo[b,d]furan-4-yl)-5-(2,6- Dimethylphenyl)-1H-imidazole 0.6 g (1.77 mmol)을 넣고 깨끗하게 정제된 용매 Tetrahydrofuran 5 mL로 녹인 후 혼합물을 교반하면서 Methyl iodide 0.61 mL (10 mmol)을 넣어주고 24 시간 동안 환류하였다. 화합물이 생성되면 반응물에 고체가 생성되고, 반응이 종결되면 상온으로 식힌 후 뷰흐너깔때기를 이용하여 고체를 걸러내고 Tetrahydrofuran으로 씻어주었다. 고체를 소량의 Methanol에 녹이고 Diethylether를 넣어 침전시킨 뒤 침전물을 뷰흐너깔때기를 이용하여 걸러내어 73 %의 수율로 0.62 g (1.29 mmol)의 화합물을 얻었다.

[0089] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 11.40 (s, 1H), 8.13 (d, 1H), 8.10 (d, 1H), 8.01(m, 2H), 7.67-7.46 (m, 4H) 7.41 (t, 1H), 7.28 (d, 2H), 4.00 (s, 3H), 2.24 (s, 6H);

[0091] [반응식 1-6]



[0092]

[0093] 상기 [반응식 1-5]에서 수득한 1-(Dibenzo[b,d]furan-4-yl)-5-(2,6- dimethylphenyl)-3-methyl-1H-imidazol-3-ium iodide 0.62 g (1.29 mmol)과 Ag_2CO_3 0.18 g (0.65 mmol), Na_2CO_3 0.069 g (0.65 mmol), $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.136 g (0.387 mmol)을 깨끗하게 정제한 2-ethoxyethanol 용매 5 mL에 녹인 후, 알루미늄 호일을 이용해 빛을 가린 상태에서 환류하였다. 상기 반응 혼합물을 상온에서 냉각시킨 후, 물 50 mL을 넣고, 얻어진 용액은 Dichloromethane을 사용하여 두 번 추출(100 mL×2)한다. 이후, Dichloromethane 용액을 포화된 NaCl 수용액 100 mL으로 씻은 뒤, MgSO_4 로 건조시키고, 여과된 액체를 감압 증발시켰다. 그 후 Dichloromethane:hexane = 2:1의 혼합 용매 조건에서 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 두 개의 이성질체인 facial (R_f : 0.5, 수율 : 9 %)과 meridional (R_f : 0.6, 수율 : 23 %)을 분리하였다.

[0094] *fac*-: ^1H NMR (300.1 MHz, DMSO): 8.25 (s, 3H), 7.84 (d, 3H), 7.48 (d, 6H) 7.40-7.01 (m, 21H), 6.68 (d, 3H) 2.93 (s, 9H), 2.09 (s, 9H), 1.71 (s, 9H).

[0095] *mer*-: ^1H NMR (300.1 MHz, DMSO): 8.35 (d, 2H), 8.26 (s, 1H), 7.93 (d, 1H), 7.85 (t, 2H), 7.65-7.59 (m, 4H), 7.42-7.13 (m, 17H), 6.96 (d, 1H), 6.86 (d, 1H), 6.73 (d, 1H), 3.00 (s, 3H), 2.70 (s, 3H), 2.63 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.92 (s, 3H), 1.89 (s, 3H), 1.79 (s, 3H).

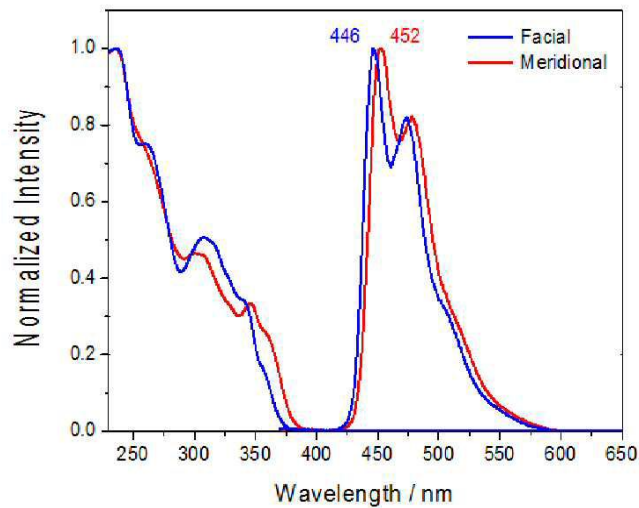
[0096] Mass 측정값 : $[C_{72}H_{60}IrN_6O_3]$ 1246.83 (facial), 1247.25 (meridional) / 이론값 : $m/z = 1249.44$

[0097] 정제된 이리듐착제UV-Vis 흡수 스펙트럼은 ~ 350 nm에서 흡수를 가지며 facial, meridional 각각 ~446 nm, ~452 nm에서 발광 λ_{max} 값을 가진다.

[0098] B-67 화합물의 fac- 또는 mer- 이성질체의 흡수 발광스펙트럼은 하기 도 1에 나타내었다.

도면

도면1



도면2

