

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0096977 (43) 공개일자 2014년08월06일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07F 15/00 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01) (21) 출원번호 10-2013-0159861 (22) 출원일자 2013년12월20일 심사청구일자 2013년12월20일 (30) 우선권주장 1020130009365 2013년01월28일 대한민국(KR)	(71) 출원인 경상대학교산학협력단 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동) (72) 발명자 김윤희 경상남도 진주시 평거로 57 들말홍한아파트 110동 1301호 권순기 경상남도 진주시 내동로348번길 10 주공그린빌아파트 101-1103 (뒷면에 계속) (74) 대리인 김종관, 권오식, 박창희	

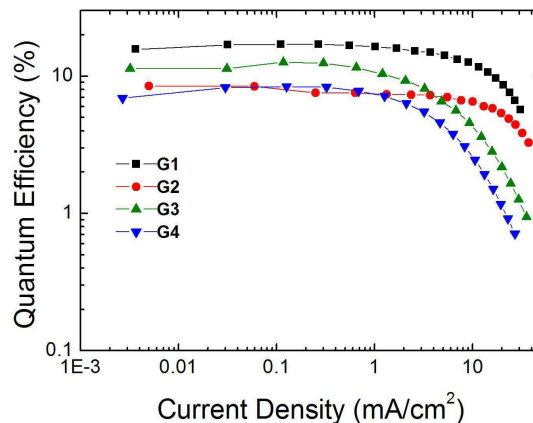
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 불소화알킬카보닐을 포함하는 이리듐 착화합물 및 이를 채용하고 있는 유기 전자 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 청색 인광 재료 및 이를 채용하고 있는 유기 전자 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 이리듐 착화합물의 주리간드인 페닐피리딘 계열의 페닐에 전자당김체로 불소화알킬카보닐 기의 도입을 통해 불소화알킬카보닐 기가 치환되지 않은 이리듐 착화합물(FIrpic, FIr6)보다 우수한 색좌표, 좋은 색순도 및 높은 효율을 갖는 청색 인광 재료 및 이를 채용하고 있는 유기 전자 발광 소자 및 이를 채용하고 있는 유기 전자 발광 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도20



(72) 발명자
김슬옹
 경남 진주시 호탄길21번길 3-1, 403호 (호탄동)

윤희준
 경상남도 진주시 가호로 26 가좌주공2차아파트
 212-1405호 (가좌동 660)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

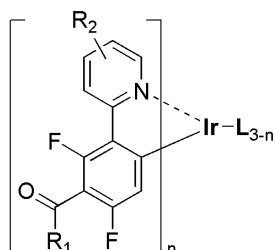
과제고유번호	2012049647
부처명	교육과학기술부
연구사업명	나노소재원천기술개발사업
연구과제명	비대칭 공액 구조를 갖는 유기전자 재료 개발
기 여 율	1/3
주관기관	경상대학교
연구기간	2012.09.20 ~ 2015.09.19이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2012-0263
부처명	지식경제부
연구사업명	전자정보디바이스산업원천기술개발
연구과제명	고품위 plastic AMOLED 원천 기술 개발 (3차년도)
기 여 율	1/3
주관기관	서울대학교 산학협력단
연구기간	2012.03.01 ~ 2013.02.28이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2012-0731
부처명	지식경제부
연구사업명	산업전문인력역량강화
연구과제명	OLED재료 기술개발 인력양성사업 (5차년도)
기 여 율	1/3
주관기관	경상대학교 산학협력단
연구기간	2012.05.01 ~ 2013.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 이리듐 착화합물:

[화학식 1]



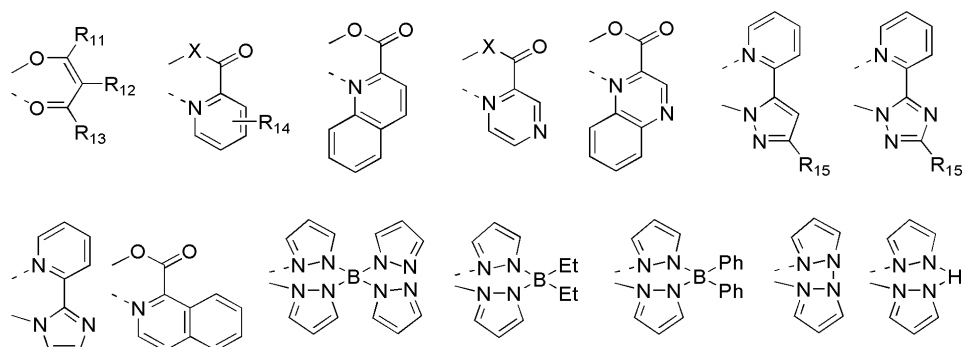
[상기 화학식 1에서,

R_1 은 C_mF_{2m+1} 이고;

m 은 1 내지 10의 정수이고;

R_2 는 (C_1-C_{10}) 알킬, (C_6-C_{20}) 아릴 또는 트리 (C_1-C_{10}) 알킬실릴이고;

L 은 하기 구조에서 선택되는 유기리간드이고;



R_{11} 내지 R_{14} 는 수소 또는 (C_1-C_{10}) 알킬이고;

R_{15} 는 C_aF_{2a+1} 이고;

a 는 1 내지 10의 정수이고;

X 는 O 또는 N이고;

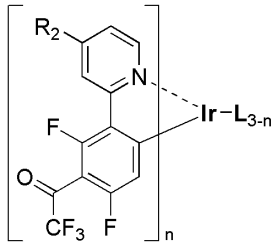
n 은 1 또는 2의 정수이다.]

청구항 2

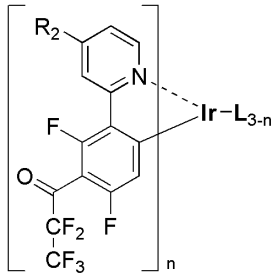
제 1항에 있어서,

하기 화학식 2 내지 4로부터 선택되는 이리듐 착화합물:

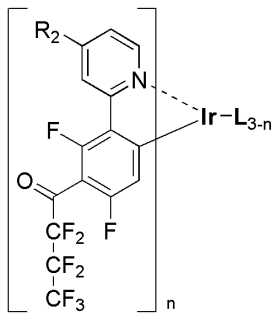
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]

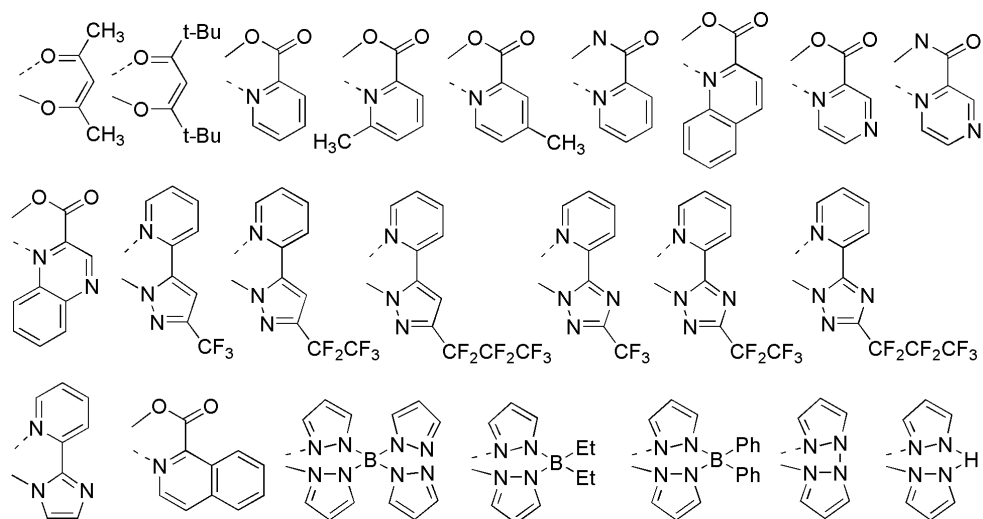


상기 화학식 2 내지 4에서, R_2 는 (C_1-C_{10}) 알킬 또는 트리 (C_1-C_{10}) 알킬실릴이고; L 및 n은 청구항 제1항에서의 정의와 동일하다.

청구항 3

제 2항에 있어서,

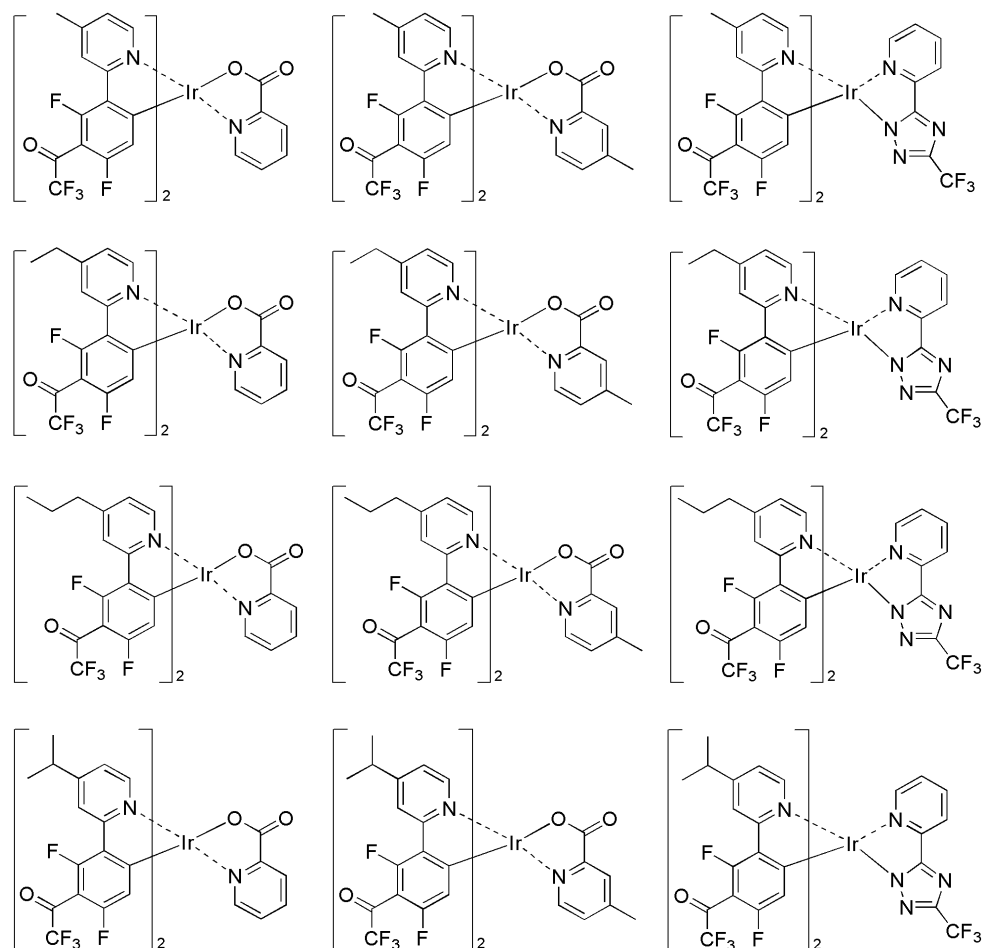
상기 L은 하기 구조에서 선택되는 유기리간드인 이리듐 착화합물:

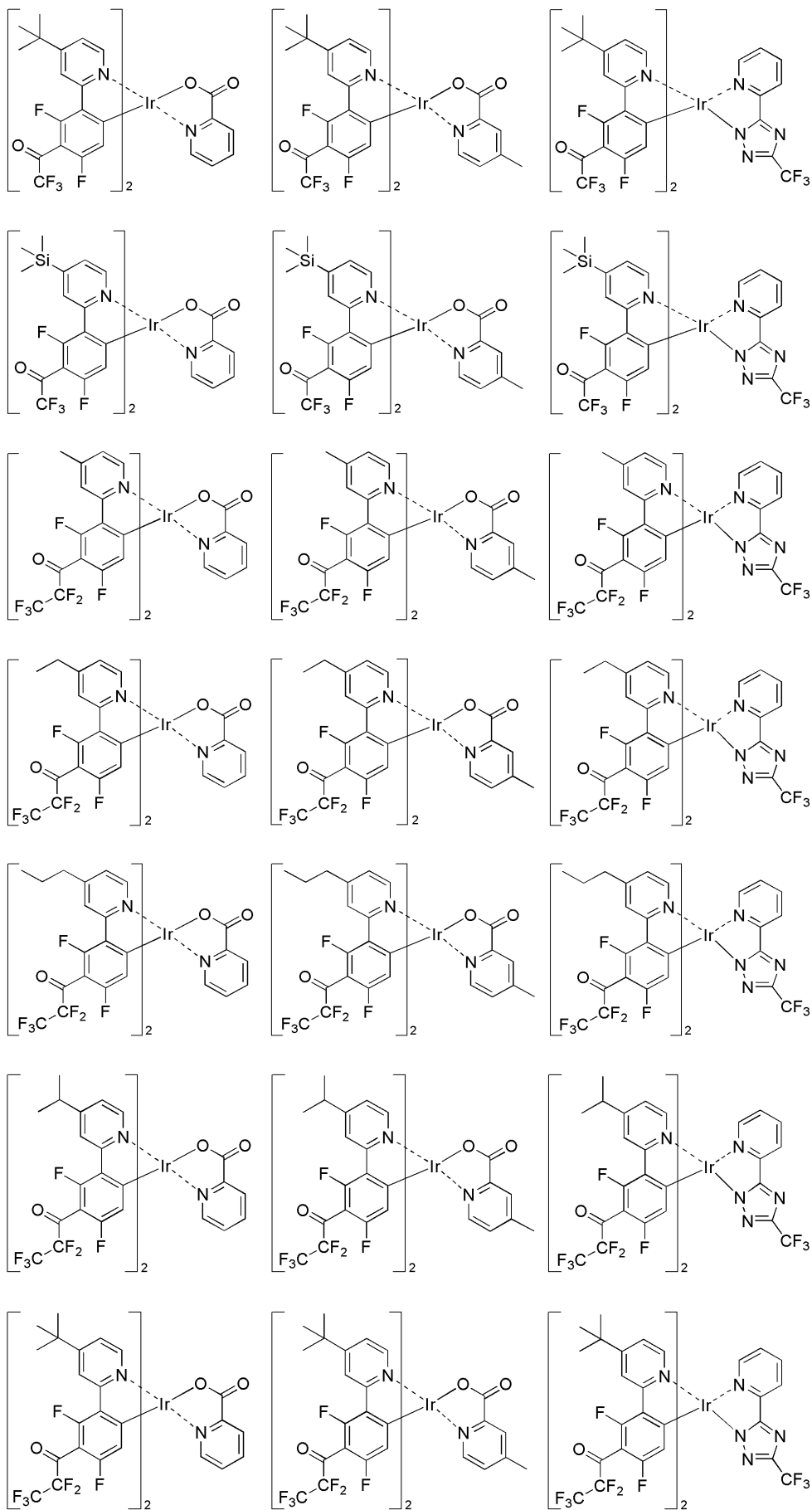


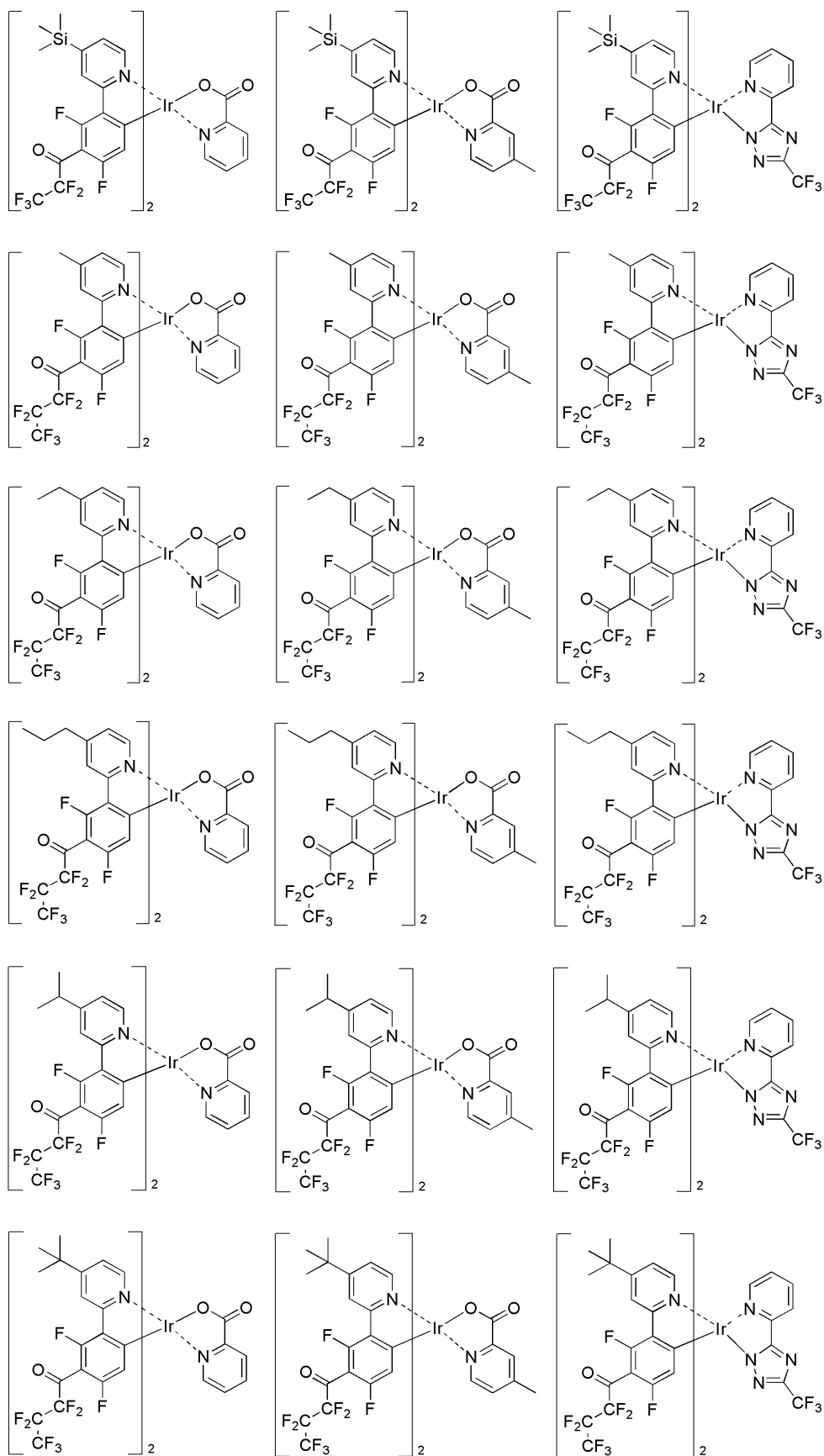
청구항 4

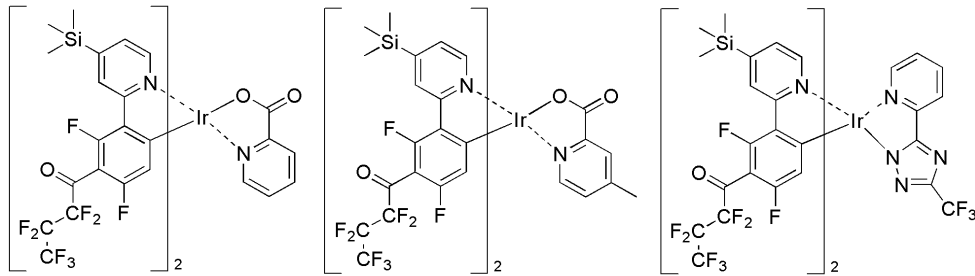
제 3항에 있어서,

하기 화합물로부터 선택되는 이리듐 착화합물:









청구항 5

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 이리듐 착화합물을 발색재료로 채용하는 표시소자.

청구항 6

양극, 음극 및 양 전극 사이의 발광층을 포함하는 유기 전자 발광 소자에 있어서, 제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 이리듐 착화합물을 발광층에 포함하는 유기 전자 발광 소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 이리듐 착화합물은 발광층의 도판트 물질로 사용되는 것인 유기 전자 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 청색 인광 재료 및 이를 채용하고 있는 유기 전자 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 이리듐 착화합물의 주리간드인 페닐피리딘 계열의 페닐에 전자당김체로 불소화알킬카보닐 기의 도입을 통해 불소화알킬카보닐 기가 치환되지 않은 이리듐 착화합물(FIrpic, FIr6)보다 우수한 색좌표, 좋은 색순도 및 높은 효율을 갖는 청색 인광 재료 및 이를 채용하고 있는 유기 전자 발광 소자 및 이를 채용하고 있는 유기 전자 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 요즘 IT 분야의 발전이 크고 빠르게 이루어지면서 디스플레이 분야는 그에 맞춰 정보를 표현해내는 능력의 고도화가 필요하게 되었고 이에 디스플레이 분야도 함께 성장하게 되었다. 최근까지 TV나 노트북, 휴대폰의 표시창으로 주로 쓰여 왔던 액정(Liquid Crystal Display, LCD)의 경우에는 뒤에서 빛을 비추어 주는 백라이트 방식이므로 두꺼울 뿐만 아니라 낮은 색순도와 발광효율, 좁은 시야각 때문에 옆에서 보면 보이지 않는다는 점, 느린 반응속도로 인해 잔상이 남는 점 등의 많은 단점을 갖고 있었다. 이에 대한 해결책으로 많은 기업들은 유기 발광 소자(Organic Light-Emitting Diode, OLED)에 대한 연구를 활발히 진행하였다. OLED는 자체 발광형으로 백라이트가 필요하지 않을 뿐만 아니라, 반응속도도 LCD에 비해 빠르고 낮은 직류 구동전압, 넓은 시야각, 경량박형, Flexible display 제작 가능성 등 거의 모든 면에 있어서 LCD보다 우수하여 차세대 디스플레이로 관심을 받아왔으며 최근엔 기술을 적용한 제품이 출시되면서 디스플레이 핵심기술로 인정받고 있다. 그러나 아직 효율과 색순도의 문제점이 남아 있어 OLED의 보다 쉬운 실용화를 위해 청색 유기 발광 재료 개발이 시급하다.

[0003] 유기 EL 소자의 구조는 일반적으로 양극(anode), 정공 주입층(hole injection layer, HIL), 정공 수송층(hole transfer layer, HTL), 발광층(emission layer, EML), 전자 수송층(electron transfer layer, ETL), 전자 주입층(electron injection layer, EIL), 그리고 음극(cathode)으로 구분할 수 있으며 이러한 박막 층들은 고 진공($10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torr)상태에서 가열 증착(thermal evaporation)에 의하여 형성된다. 발광 메커니즘은 먼저 양극에서 정공이, 음극에서 전자가 주입되고, 이들이 발광층에서 만나 불안정한 여기자(exciton)을 형성한다. 이 불안정

한 여기자가 다시 안정해지면서 에너지를 내놓는데, 이 에너지는 빛 에너지로 방출된다. 이러한 원리에 의해 OLED가 구동되므로 발광재료도 중요하지만, 전자와 정공이 발광층에서 만나야 하는 것 또한 필수적이므로 전자 및 정공을 주입, 전달하는 역할도 중요하다.

[0004] OLED에서 방출되는 빛의 색깔을 결정하는 것은 발광재료의 HOMO-LUMO 사이의 에너지 준위 차이에 의해 결정되는 것으로 에너지 차이가 커지면 단파장의 빛, 에너지 차이가 작아지면 장파장의 빛을 방출하게 된다. HOMO-LUMO 사이 에너지 간격은 분자의 공액계연(conjugation) 길이를 변화시켜서 조절할 수 있음을 LCAO(Linear Combination of Atomic Orbital, 원자궤도함수 선형조합) 방식을 사용하여 보일 수 있다. 결국 공액계연(conjugation)이 길어지면 밴드갭(Band Gap)의 크기는 작아지고, 그에 해당하는 파장의 길이는 길어진다. OLED가 자연의 모든 색을 표시하기 위해서는 빛의 삼원색인 빨강색, 녹색, 파랑색이 필요하다. 그런데 현재 OLED의 실용화를 위해 고효율의 청색 발광의 개발이 가장 문제가 되고 있는데 이는 다른 재료에 비해 청색 발광물질이 낮은 색순도 및 수명으로 인해 전체 디바이스의 성능을 저하시키는 문제점이 있다.

[0005] 한편, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착체를 이용하고 있는 유기 전자발광소자를 개발하였으며(Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987), 발광층 형성용 재료로서 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV), 폴리(2-메톡시-5-(2'-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌) 등과 같은 고분자를 사용하고 있는 유기 전자발광소자가 발표되었다(Nature, 347, 539, 1990 & Appl. Phys. Lett. 58, 1982, 1991). 2000년 프린스턴 대학은 발광층 형성용 재료로서 Ir을 포함하는 전기인광소자를 개발하였다(Nature, 403, 750, 2000).

[0006] 그러나 이리듬계 발광 화합물의 경우 청색발광은 색순도와 효율 측면에서 많은 문제점을 가지고 있다. 일반적으로 페닐 피리딘 배위자를 갖는 이리듬 복합체의 발광색은 페닐기에 전자밀도가 적을수록 피리딘기에 전자밀도가 많을수록 청색으로 이동한다. 그러나 전자밀도를 적게 하는 전자당김체는 F, CF₃, CN 등을 제외하고는 대부분이 공액을 확장시켜 청색으로 이동하지 못하고 오히려 적색이동을 나타낸다.

[0007] 청색 인광재료는 형광재료에 비해 삼중항을 사용하기 때문에 높은 효율을 갖는 장점에도 불구하고 심청색의 색좌표를 구현하기 어렵다는 단점을 가져 인광재료의 사용에 어려움이 있다. 특히 잘 알려진 인광화합물인 FIrpic과 FIr6의 경우 우수한 특성을 가짐에도 불구하고 색좌표에서 y 좌표가 좋지 못하다는 단점으로 인해 상용화에 어려움이 있었다.

[0008] 이에, 본 발명자들은 기존에 알려진 청색인광재료인 FIrpic과 FIr6가 가지는 색좌표의 y 좌표를 개선시켜 심청색을 갖는 인광재료를 개발하고자 하였으며, 특히 기존의 유기발광재료가 갖는 단점을 해결하기 위해 불소화알킬카보닐기를 도입함으로써 공정수율개선 및 강한 전자당김체 도입을 통한 심청색 구현, 삼중항-삼중항 소멸현상의 억제현상을 해결하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허 10-2009-0010865 (2009.01.30.)
(특허문헌 0002) 한국공개특허 10-2005-0121865 (2005.12.28.)
(특허문헌 0003) 한국공개특허 10-2010-0092572 (2010.08.23.)

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987
(비특허문헌 0002) Nature, 347, 539, 1990
(비특허문헌 0003) Appl. Phys. Lett. 58, 1982, 1991
(비특허문헌 0004) Nature, 403, 750, 2000

발명의 내용

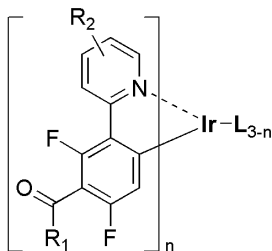
해결하려는 과제

- [0011] 본 발명에서는 이러한 선행연구를 통해 기존에 잘 알려진 인광화합물 FIrpic과 FIr6의 문제점인 색좌표의 y 좌표가 좋지 않다는 문제점을 해결하기 위해 이리듐 착화합물의 주리간드인 페닐피리딘 계열의 페닐쪽에 강한 전자당김체인 불소화알킬카보닐 기를 치환하여 치환하지 않을 때 보다 우수한 색좌표, 좋은 색순도 및 높은 효율을 갖는 물질을 개발할 수 있었다. 또한 불소화알킬카보닐 기의 길이를 최적화시켜 우수한 특성을 갖는 인광재료를 개발하였다.
- [0012] 따라서, 본 발명의 목적은 이리듐 착화합물의 주리간드인 페닐피리딘 계열의 페닐쪽에 전자당김체인 불소화알킬카보닐 기를 도입하여 좋은 색순도 및 높은 효율을 갖는 청색인광재료를 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 다른 목적은 상기 청색 인광 재료를 발색재료로 채용하는 표시소자를 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 청색 인광 재료를 발광층에 포함하는 유기 전자 발광 소자를 제공하는 것이다.

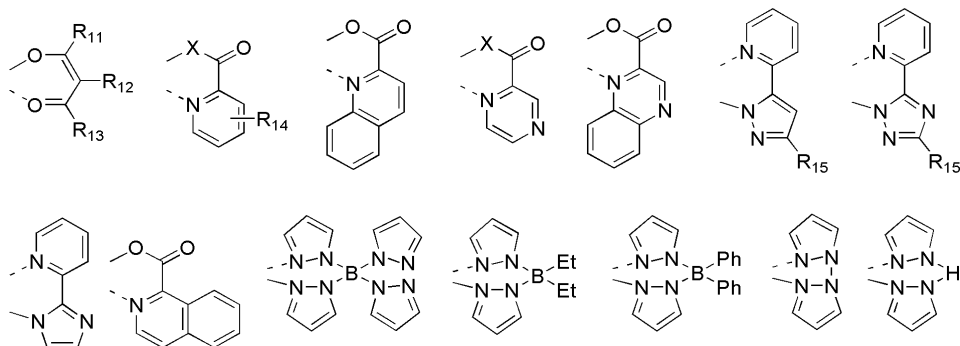
과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명은 신규한 청색 인광 재료 및 이를 채용하고 있는 유기 전자 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게 본 발명에 따른 청색 인광 재료는 하기 화학식 1로 표시되는 이리듐 착화합물로, 이리듐 착화합물의 주리간드인 페닐피리딘 계열의 페닐에 전자당김체로 불소화알킬카보닐 기의 도입을 통해 불소화알킬카보닐 기가 치환되지 않은 이리듐 착화합물(FIrpic, FIr6)보다 우수한 색좌표, 좋은 색순도 및 높은 효율을 갖는다.

- [0016] [화학식 1]



- [0017]
- [0018] [상기 화학식 1에서,
- [0019] R₁은 C_mF_{2m+1}이고;
- [0020] m은 1 내지 10의 정수이고;
- [0021] R₂는 (C₁-C₁₀)알킬, (C₆-C₂₀)아릴 또는 트리(C₁-C₁₀)알킬실릴이고;
- [0022] L은 하기 구조에서 선택되는 유기리간드이고;



- [0023]
- [0024]
- [0025] R₁₁ 내지 R₁₄는 수소 또는 (C₁-C₁₀)알킬이고;

[0026] R_{15} 는 C_aF_{2a+1} 이고;

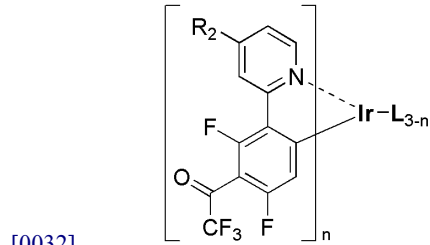
[0027] a 는 1 내지 10의 정수이고;

[0028] X 는 0 또는 N 이고;

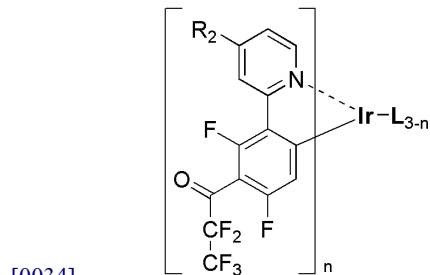
[0029] n 은 1 또는 2의 정수이다.]

[0030] 또한 본 발명에 따른 이리듐 착화합물은 하기 화학식 2 내지 4로부터 선택되는 이리듐 착화합물을 포함한다.

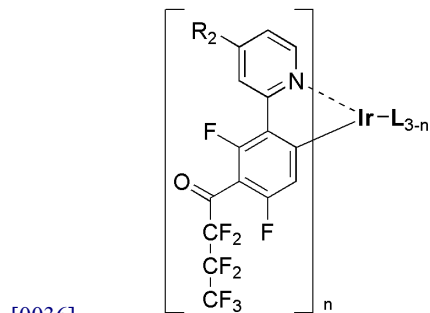
[0031] [화학식 2]



[0033] [화학식 3]



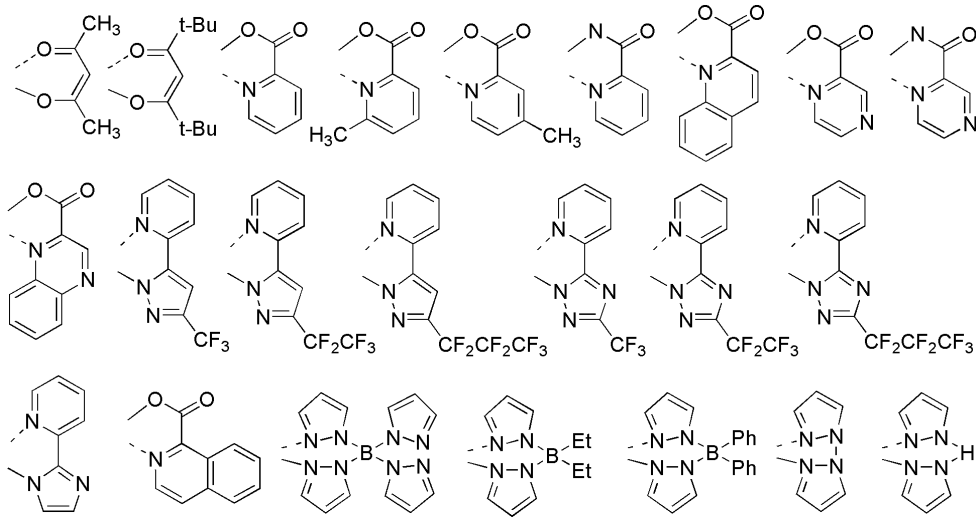
[0035] [화학식 4]



[0037] [상기 화학식 2 내지 4에서, R_2 는 (C_1-C_{10}) 알킬 또는 트리 (C_1-C_{10}) 알킬실릴이고; L 및 n 은 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

[0038] 상기 R_2 는 메틸, 에틸, n -프로필, i -프로필, n -부틸, i -부틸, t -부틸 및 트리메틸실릴에서 선택될 수 있다.

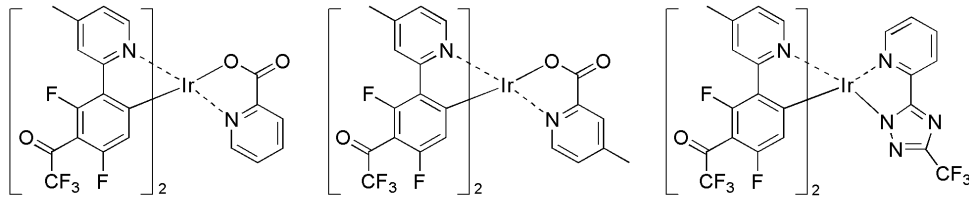
[0039] 상기 L은 하기 구조에서 선택될 수 있다.



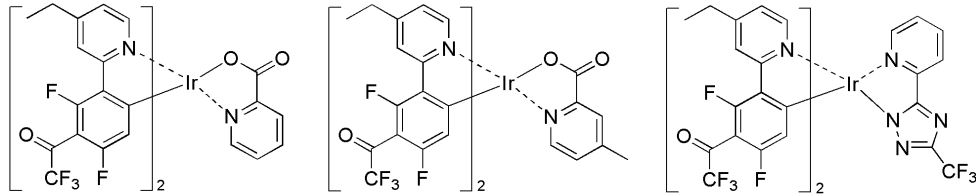
[0040]

[0041] 구체적으로 본 발명에 따른 이리듐 착화합물은 하기 화합물로 나타낼 수 있으나 이에 한정이 있는 것은 아니다.

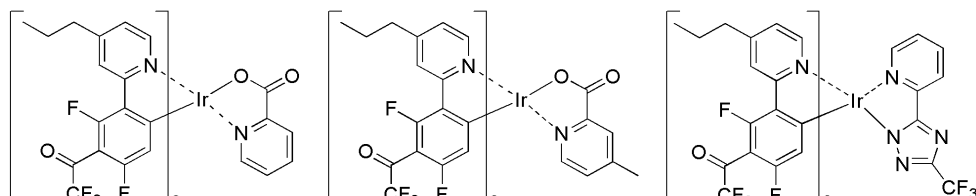
[0042]



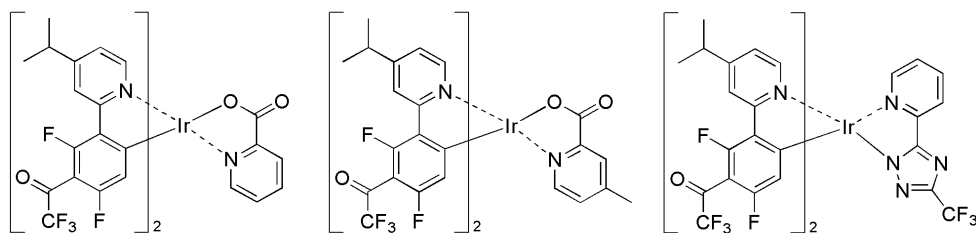
[0043]



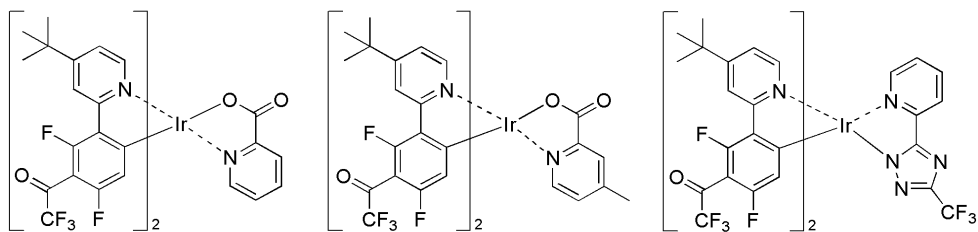
[0044]



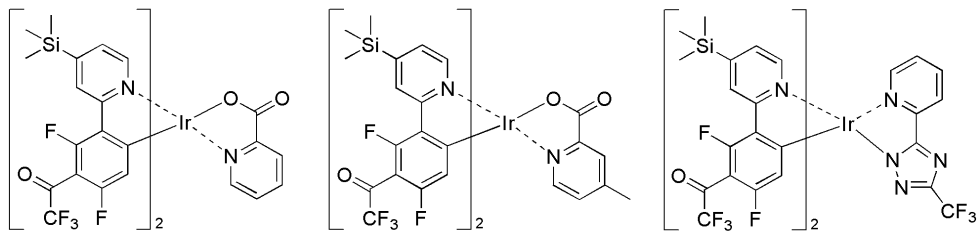
[0045]



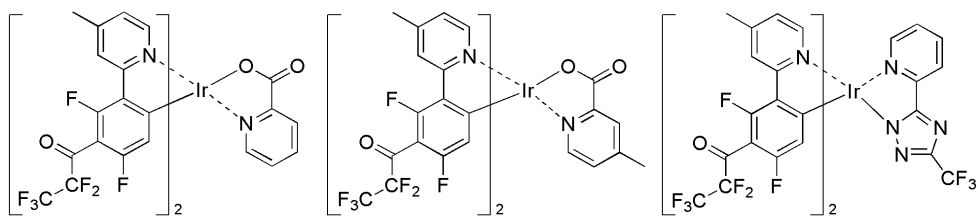
[0046]



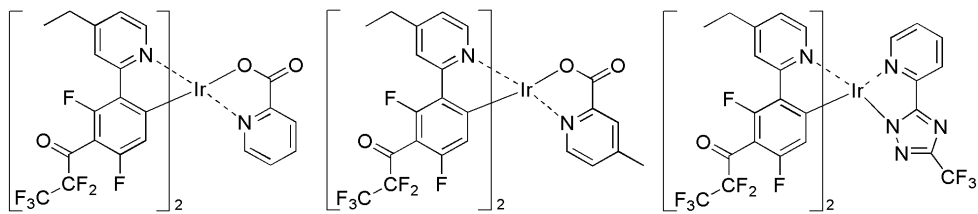
[0047]



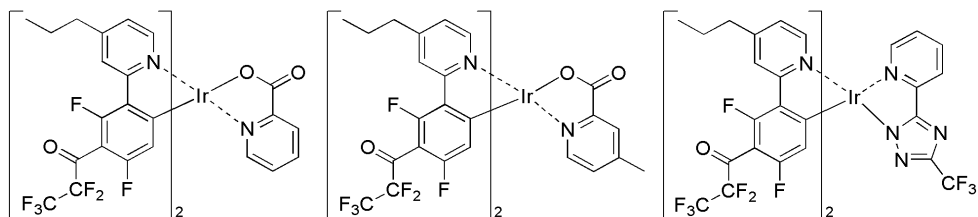
[0048]



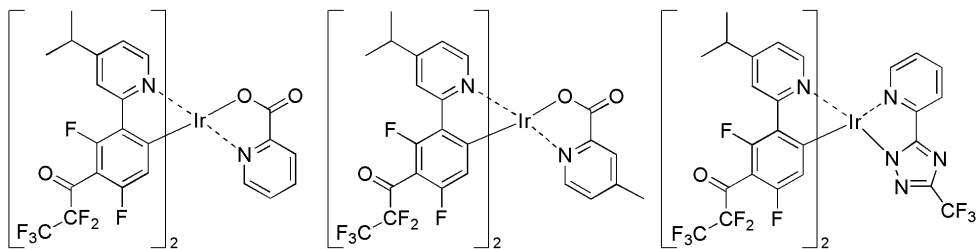
[0049]



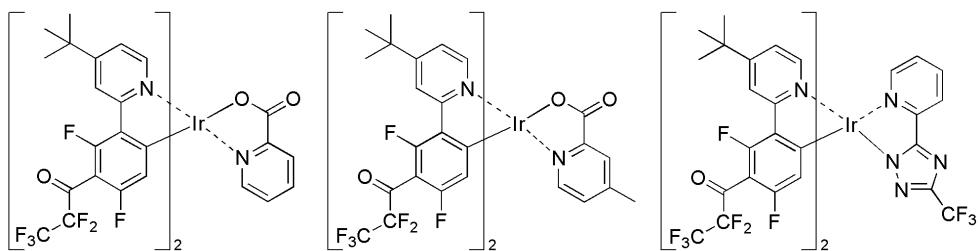
[0050]



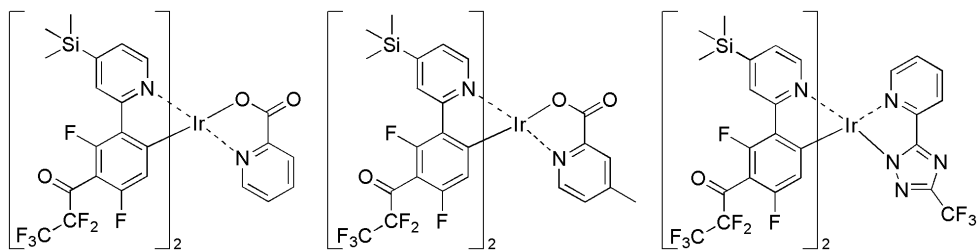
[0051]



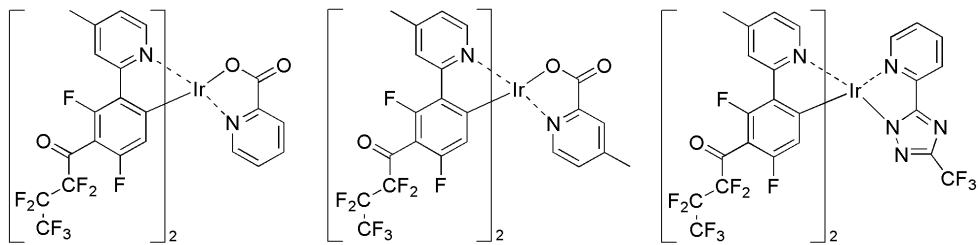
[0052]



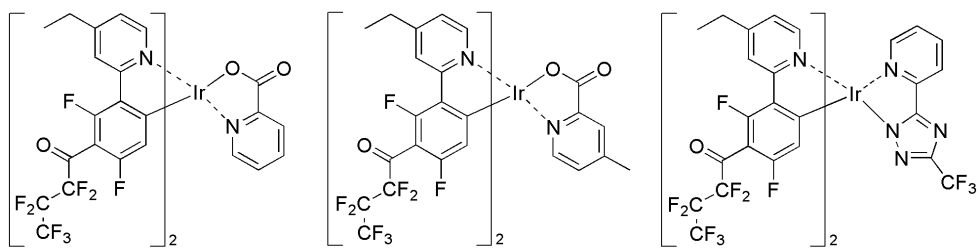
[0053]



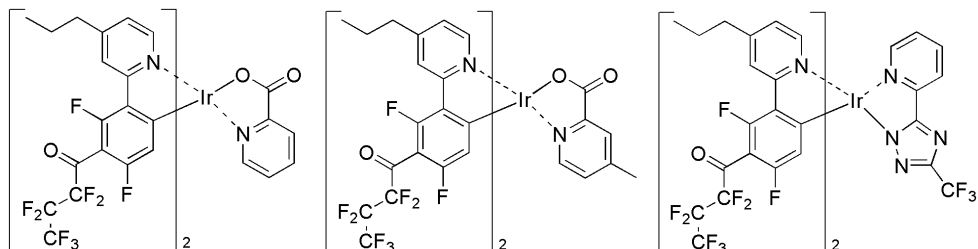
[0054]



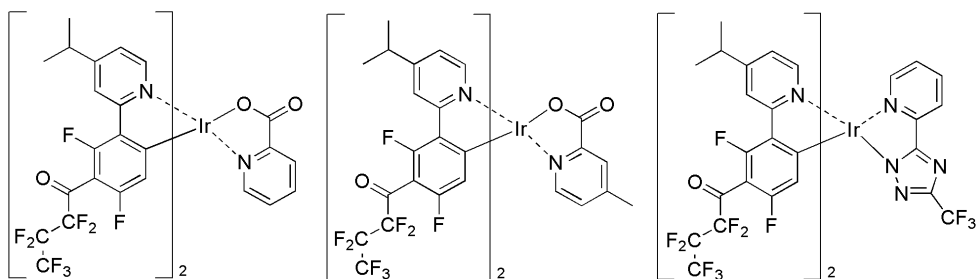
[0055]



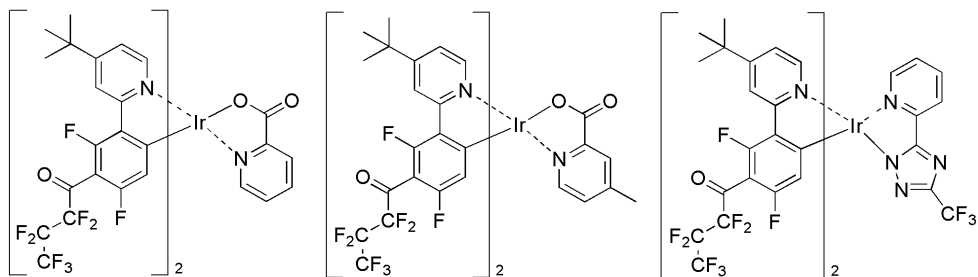
[0056]

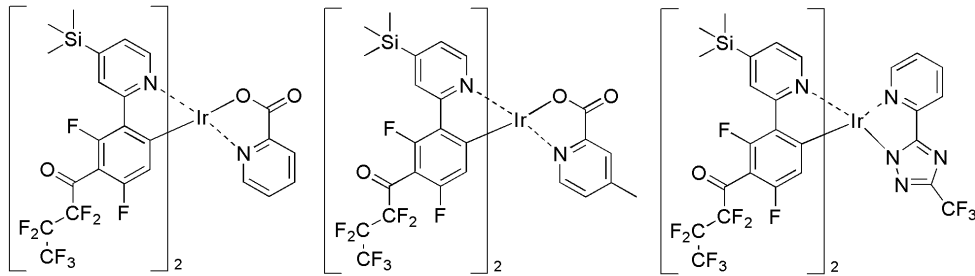


[0057]



[0058]





[0059]

[0060]

또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 이리듐 착화합물을 발색재료로 채용하는 표시소자에 관한 것이다.

[0061]

또한, 본 발명은 양극, 음극 및 양 전극 사이의 발광층을 포함하는 유기 전자 발광 소자에 있어서, 상기 화학식 1의 이리듐 착화합물을 발광층에 포함하는 유기 전자 발광 소자에 관한 것으로, 상기 이리듐 착화합물은 발광층의 도판트 물질로 사용된다.

[0062]

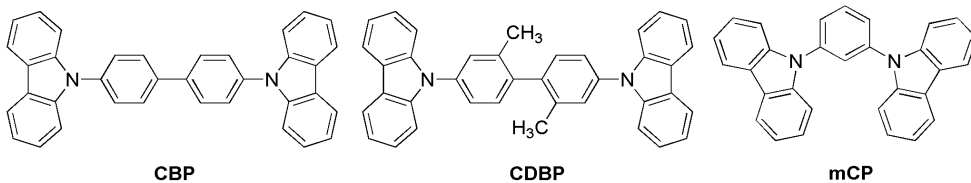
본 발명에 따른 화학식 1의 이리듐 착화합물은 자체 또는 청색 호스트와 함께 사용되면 청색 발광재료로서 발광 효율이 우수하며, 표시소자의 발색재료로서 유용하다.

[0063]

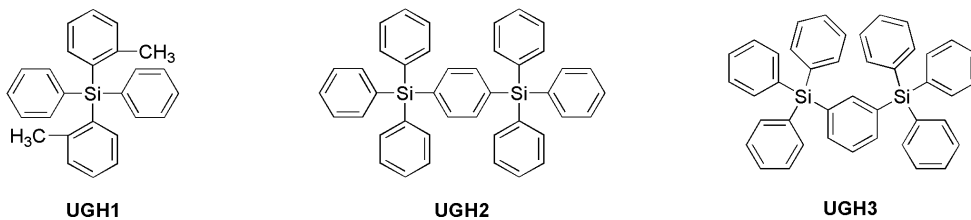
또한, 본 발명에 따른 유기 전자 발광 소자는 화학식 1의 이리듐 착화합물을 이용하여 발광층 등과 같은 유기막을 형성하며, 주리간딘인 페닐피리딘 계열의 페닐에 전자당김체로 불소화알킬카보닐 기의 도입하였기 때문에 통상적인 불소, 삼불소메틸, 시안기를 포함하는 청색 발광 페닐 피리딜계 이리듐화합물을 사용한 경우와 비교하여 발광 효율과 휘도 특성이 개선된다.

[0064]

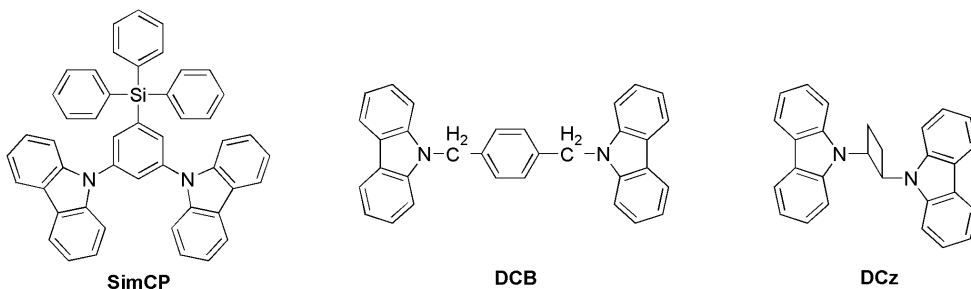
본 발명에 따른 화학식 1의 이리듐 착화합물은 청색 호스트와 함께 사용되어 청색 발광 재료로 이용가능하다. 여기에서 청색 호스트로는 특별히 제한되지는 않으며, 구체적인 예로는 하기 구조식에서 선택될 수 있으나 이에 국한하지는 않는다.



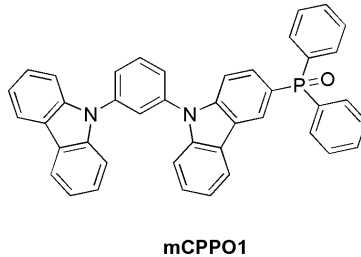
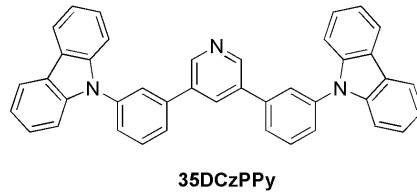
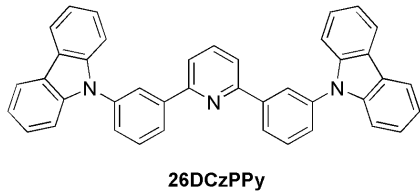
[0065]



[0066]



[0067]



[0068]

[0069] 이하, 본 발명에 따른 유기 전자발광소자의 제조방법을 살펴보기로 한다.

[0070] 먼저, 기판 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질 으로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO), 산화인듐아연 (IZO), 산화안티몬주석 (ATO)등을 사용한다.

[0071] 상기 애노드 전극 상부에 홀수송층 형성용 물질을 진공증착 또는 스핀 코팅하여 홀수송층을 형성한다. 이 홀수송층 상부에 화학식 1의 이리듐 착화합물을 진공증착 하여 발광층을 형성한다.

[0072] 상기 홀수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-벤지딘(α-NPD), 9,9-비스[4-(N,N-비스-바이페닐-4-일-아미노)페닐]-9H-플루오렌(BPAPF), N, N'-비스(페난스렌-9-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘(PAPB), 디-[4-(N,N-디톨일-아미노)-페닐]사이클로헥산(TAPC), N,N,N',N'-테트라-나프탈렌일-벤지딘(α-TNB) 등이 사용된다.

[0073] 상기 발광층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 증착하여 캐소드를 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘-알루미늄(Ca-Al), 리튬플루라이드-알루미늄(LiF-Al), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag), 바륨-알루미늄(Ba-Al), 골드(Au), 은(Ag), 구리(Cu) 등이 이용된다.

[0074] 상기 발광층 상부에는 캐소드를 형성하기 이전에 정공 장벽층 및 또는 전자 수송층을 형성하기도 한다. 이 정공 장벽층 및 전자수송층은 통상적인 정공 장벽층 전자수송층 형성용 물질을 사용한다.

[0075] 본 발명의 유기 전자발광 소자는 애노드, 홀수송층, 발광층, 전자수송층 및 캐소드 중에서 선택된 2개의 층 사이에 특성 향상을 위한 중간층을 더 형성하는 것이 가능하다. 예를 들어, 애노드와 홀수송층 사이에 홀주입층(hole injection layer: HIL)을 더 형성할 수 있는데, 이와 같이 홀주입층을 형성하면 홀수송층(예: α-NPD)과 애노드(ITO)간의 접촉력을 향상시키는 동시에 애노드로부터 홀수송층으로 홀이 주입되는 것을 도와주게 된다.

[0076] 상기 홀주입층 형성물질은 특별히 제한되지 않으나, CuPc, m-MTDATA, 1I-TNATA, 2T-NATA, NATA, NTNPB, NPNPB, MeO-TPD, mCP 등이 사용된다.

[0077] 유기 전자발광소자는 상술한 바와 같은 순서 즉, 애노드/홀수송층/발광층/정공 장벽층/전자수송층/캐소드 순으로 제조하여도 되고, 그 반대의 순서 즉, 캐소드/전자수송층/정공 장벽층/발광층/홀수송층/애노드 순으로도 제조하여도 무방하다.

발명의 효과

[0078] 본 발명의 이리듐 착화합물은 주리간드인 페닐피리딘 계열의 페닐쪽에 전자당김체인 불소화알킬카보닐 기를 도입함으로써 불소화알킬카보닐 기가 도입되지 않은 청색인광재료(FIrp1c, FIr6) 보다 좋은 색좌표를 가져 심청색

청색 인광 재료로 사용될 수 있다.

[0079] 또한 불소화알킬카보닐 기 내 불소화알킬의 길이가 증가함에 따라 기존 유기발광재료의 문제점인 1) 진공 승화 문제를 불소화탄소가 갖는 높은 승화수율로 인해 진공승화공정에서 공정수율을 향상시킬 수 있고, 2) 보다 강한 전자당김체 효과로 인해 소자구현 시 좋은 색좌표를 나타낼 수 있으며, 3) 불소화알킬의 길이가 증가함에 따라 불소화알킬 간의 반발력이 증가하여 도판트로 사용되는 물질 간 거리가 최적화되어 삼중항-삼중항 소멸현상을 최소화시킬 수 있다.

[0080] 본 발명에 따른 유기 전자 발광 소자는 색순도와 발광효율 특성이 현저히 개선된다. 또한 본 발명의 이리듐 착화합물은 발색 재료로서 채용하는 표시소자에 유용하게 이용할 수 있다.

[0081] 또한, 용액공정으로 사용이 가능하며 진공증착으로 소자를 제작하였을 경우에도 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0082] 도 1은 실시예 7 내지 10의 소자 구조를 나타낸 그림이다.

도 2는 실시예 1, 3, 4, 6에서 제조된 청색 인광 재료의 UV 흡수파장을 나타낸 그래프이다.

도 3은 실시예 1, 3, 4, 6에서 제조된 청색 인광 재료의 PL 발광파장을 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 1, 3, 4, 6에서 제조된 청색 인광 재료의 저온 PL 발광파장을 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 1에서 제조된 청색 인광 재료의 전기화학적 특성을 나타낸 그래프이다.

도 6은 실시예 3에서 제조된 청색 인광 재료의 전기화학적 특성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 4에서 제조된 청색 인광 재료의 전기화학적 특성을 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 6에서 제조된 청색 인광 재료의 전기화학적 특성을 나타낸 그래프이다.

도 9는 실시예 1에서 제조된 청색 인광 재료의 TGA 분해온도를 나타낸 그래프이다.

도 10은 실시예 3에서 제조된 청색 인광 재료의 TGA 분해온도를 나타낸 그래프이다.

도 11은 실시예 4에서 제조된 청색 인광 재료의 TGA 분해온도를 나타낸 그래프이다.

도 12는 실시예 6에서 제조된 청색 인광 재료의 TGA 분해온도를 나타낸 그래프이다.

도 13은 실시예 1에서 제조된 청색 인광 재료의 DSC 열적특성을 나타낸 그래프이다.

도 14는 실시예 3에서 제조된 청색 인광 재료의 DSC 열적특성을 나타낸 그래프이다.

도 15는 실시예 4에서 제조된 청색 인광 재료의 DSC 열적특성을 나타낸 그래프이다.

도 16은 실시예 6에서 제조된 청색 인광 재료의 DSC 열적특성을 나타낸 그래프이다.

도 17은 실시예 7 내지 실시예 10의 청색 인광 소자의 색좌표를 나타낸 그래프이다.

도 18은 실시예 7 내지 실시예 10의 청색 인광 소자의 전기발광(EL)을 나타낸 그래프이다.

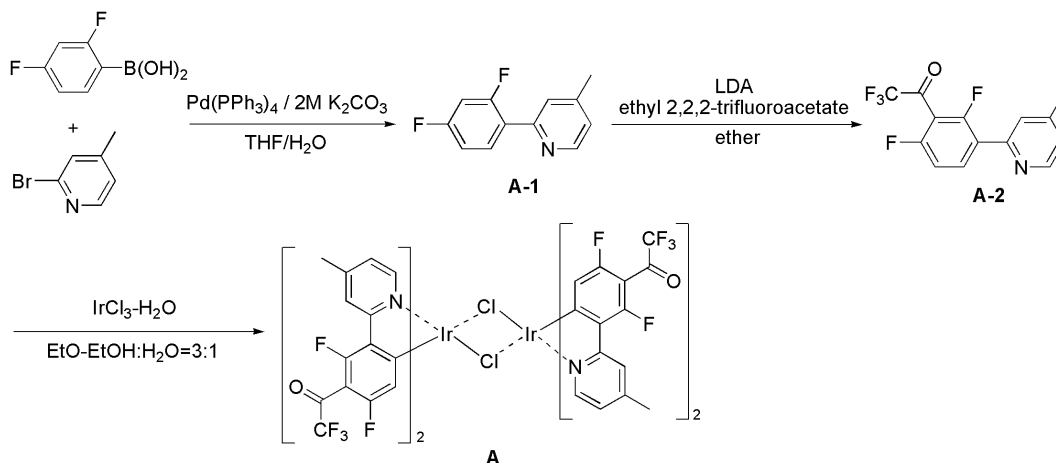
도 19는 실시예 7 내지 실시예 10의 청색 인광 소자의 I-V-L (전류-전압-발광)을 나타낸 그래프이다.

도 20은 실시예 7 내지 실시예 10의 청색 인광 소자의 전류 당 양자효율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0083] 이하, 본 발명을 구체적인 실시예를 들어 상세히 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

[0084] [제조예 1] 다이머 A의 합성



[0085]

[0086] 2-(2,4-다이플루오로페닐)-4-메틸피리딘(화합물 A-1)의 합성

[0087] 토치를 이용하여 잘 말린 100 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 2,4-다이플루오로페닐보론산 (1 g, 6.33 mmol), 2-브로모-4-메틸피리딘 (1.30 g, 7.60 mmol) 및 2M K_2CO_3 수용액 (4 mL)과 THF (40 mL)를 가하였다. 반응 혼합물을 30분간 탈기체화 시킨 다음, 60℃까지 온도를 올린 후, $\text{Pd(pph}_3)_4$ (0.26g, 3 mol/%)를 첨가 한 후, 90℃에서 질소 기류 하에서 24시간동안 교반시켰다. 반응 혼합물을 상온으로 식힌 다음, 과량의 물과 브린(brine)으로 씻고 CH_2Cl_2 으로 추출하였다. 무수 MgSO_4 를 이용하여 수분을 제거하였다. 감압여과장치로 거른 후, n-헥산/에틸아세테이트 (5:1, v/v)용매를 사용하여 칼럼 크로마토그래피로 분리하여 목적화합물인 2-(2,4-다이플루오로페닐)-4-메틸피리딘(화합물 A-1)을 얻었다(수율 : 83%).

[0088] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.59-8.57(d, 1H), 8.02-7.94(m, 1H), 7.58(s, 1H), 7.12-7.10(d, 1H), 7.02-6.89(m, 2H), 2.43(s, 3H)

[0089] 2,6-다이플루오로-3-(4-메틸피리딘-2-일)벤즈알데하이드(화합물 A-2)의 합성

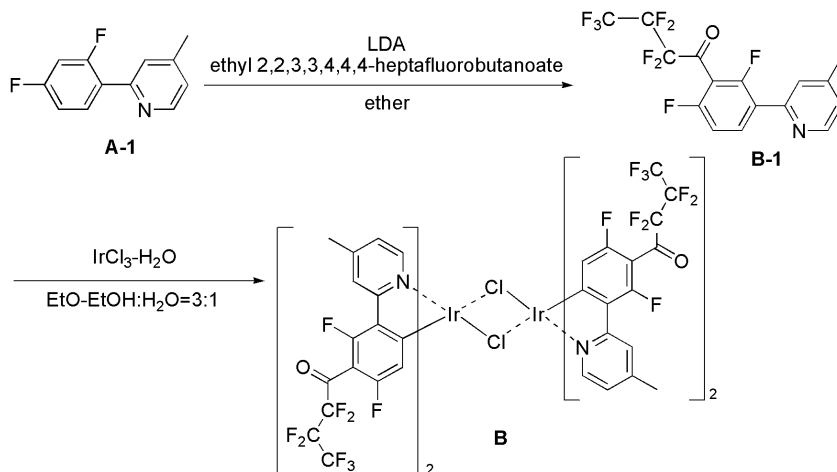
[0090] 토치를 이용하여 잘 말린 100 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 다이아이소프로필아민 (4.7g 0.04678 mol)을 넣고 에틸에테르에 녹인 후, 0℃에서 2.5M n-BuLi (18.7 mL, 0.04678 mol)을 넣고 30분간 교반하여 LDA(Lithium diisopropylamine)를 만들었다. 다른 플라스크에 2-(2,4-다이플루오로페닐)-4-메틸피리딘(화합물 A-1) (8.0 g, 0.03899 mol)을 넣고 에틸에테르에 녹인 후, -78℃에서 LDA를 천천히 주입하였다. 그 후, 1시간동안 -60℃에서 반응시킨 후, 에틸 2,2,2-트라이플루오로아세테이트 (6.6 g, 0.04678 mol)를 한번에 빠르게 주입하고 상온으로 올려 1시간 반응시킨 후, 물에 반응을 종결시켰다. 그 후 에틸에테르로 추출 후, 염소수로 2회 세척 후, 무수 MgSO_4 를 이용하여 수분을 제거하였다. 헥산과 에틸아세테이트를 1:10으로 혼합 사용하여 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 목적화합물인 2,6-다이플루오로-3-(4-메틸피리딘-2-일)벤즈알데하이드(화합물 A-2)를 얻었다(수율=54%).

[0091] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.61-8.60(d, 1H), 8.32-8.24(m, 1H), 7.60(s, 1H), 7.21-7.16(m, 2H), 2.45(s, 3H)

[0092] 다이머 A의 합성

[0093] 질소 기류 하에서 이리듐(III) 클로라이드 하이드레이트(Iridium(III) chloride hydrate, $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (4.05g 0.01345 mol)과 2,6-다이플루오로-3-(4-메틸피리딘-2-일)벤즈알데하이드(화합물 A-2) (1.61g 0.00538 mol)를 2-에톡시에탄올/증류수(3:1, v/v)에 넣은 후, 8시간 동안 100℃에서 환류시켰다. 온도를 실온으로 내린 다음, 2N-HCl에 반응물을 붓고 교반하면 침전물이 생기고, 이 침전물을 여과하여 물로 세척 후, 클로로포름으로 녹여 물과 함께 추출하였다. 추출 후 헥산용액에 침전시키고 여과시킨 후, 헥산과 물로 수차례 세척 후, 건조시킨 뒤, 정제과정 없이 다음 단계를 진행하였다(다이머 A의 수율 85%).

[0094] [제조예 2] 다이머 B의 합성



[0095]

[0096] 1-(2,6-다이플루오로-3-(4-메틸피리딘-2-일)페닐)-2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부탄-1-온(화합물 B-1)의 합성

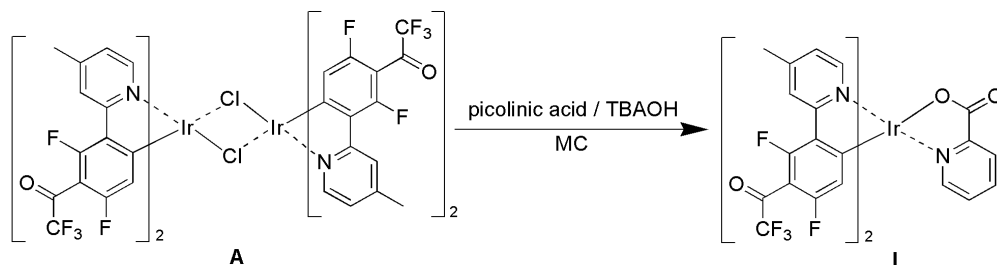
[0097] 질소 기류 하에서 에틸 2,2,2-트라이플루오로아세트레이트 대신 에틸 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부탄노에이트 (7.1 g, 0.02924 mol)을 넣고 제조예 1의 화합물 A-2와 같은 방법으로 1-(2,6-다이플루오로-3-(4-메틸피리딘-2-일)페닐)-2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부탄-1-온(화합물 B-1)을 얻었다(수율=52%).

[0098] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.60-8.58(d, 1H), 8.31-8.23(m, 1H), 7.59(s, 1H), 7.19-7.14(m, 2H), 2.44(s, 3H)

[0099] 다이머 B의 합성

[0100] 질소 기류 하에서 제조예 1의 다이머 A와 같은 방법으로 다이머 B를 얻었다(다이머 B의 수율=90%).

[0101] [실시예 1] 청색 발광 재료 I [G1] 의 합성



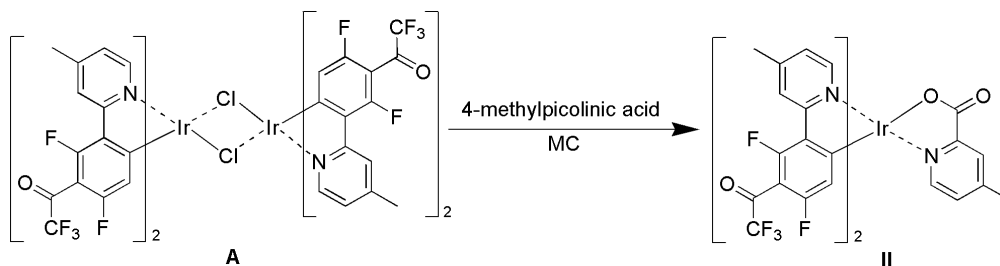
[0102]

[0103] 잘 말린 3구 플라스크에 피콜린산(picolinic acid, 0.297 g, 0.00242 mol)와 TBAOH(tetrabutylammonium hydroxide, 1.208 mL, 0.00181 mol)를 메틸렌클로라이드에 용해시키고 40℃에서 30분간 환류시킨 후 냉각시켰다.

[0104] 다른 3구 플라스크에 다이머 A(1.000 g, 0.00060 mol)을 메틸렌클로라이드에 녹이고 만들어진 피콜리네이트(Picolinate)를 넣은 후 40℃에서 8시간동안 교반시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 1N-HCl에 반응물을 붓고 교반 하면 침전물이 생기고, 이 침전물을 여과하여 물로 여러 번 세척 후 건조시켰다. 메틸렌클로라이드/테트라하이드로퓨란 (10:1, v/v)용매를 사용하여 칼럼 크로마토그래피로 분리하여 목적화합물인 이리듐화합물 I을 얻었다(수율: 70%, 승화정제 수율: 72%)

[0105] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2 , ppm): δ 8.57-8.55(d, 1H), 8.32-8.29 (d, 1H), 8.25(s, 1H), 8.18(s, 1H), 8.07-8.01(m, 1H), 7.79-7.77(d, 1H), 7.53-7.48(m, 1H), 7.36-7.34(d, 1H), 7.21-7.19(d, 1H), 7.03-7.00(d, 1H), 6.15-6.11(d, 1H), 5.89-5.86(d, 1H), 2.63-2.61(d, 6H)

[0106] [실시예 2] 청색 발광 재료 II 의 합성

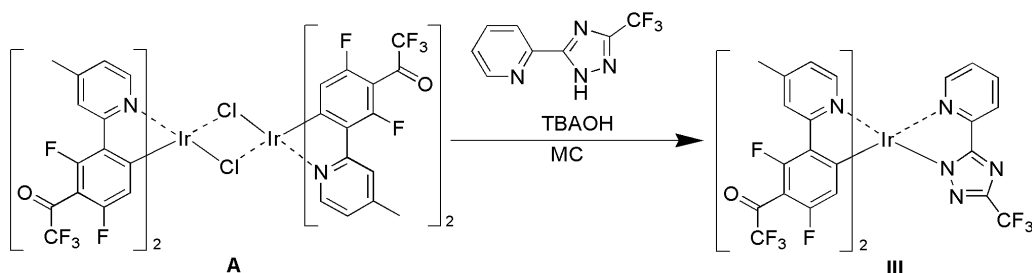


[0107]

[0108] 보조리간드를 피콜린산 대신 4-메틸피콜린산(0.329 g, 0.00242 mol)를 사용한 것 외에는 실시예 1과 같은 방법으로 이리듐화합물 II을 합성하였다(수율:56%, 승화정제 수율: 65%).

[0109] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2 , ppm): δ 8.56-8.54(d, 1H), 8.24 (s, 1H), 8.18(s, 1H), 8.12(s, 1H), 7.61-7.59(d, 1H), 7.37-7.35(d, 1H), 7.31-7.28(d, 1H), 7.21-7.18(d, 1H), 7.02-7.00(d, 1H), 6.14-6.10(d, 1H), 5.90-5.87(d, 1H), 2.62-2.61(d, 6H), 2.51(s, 3H)

[0110] [실시예 3] 청색 발광 재료 III [G2] 의 합성

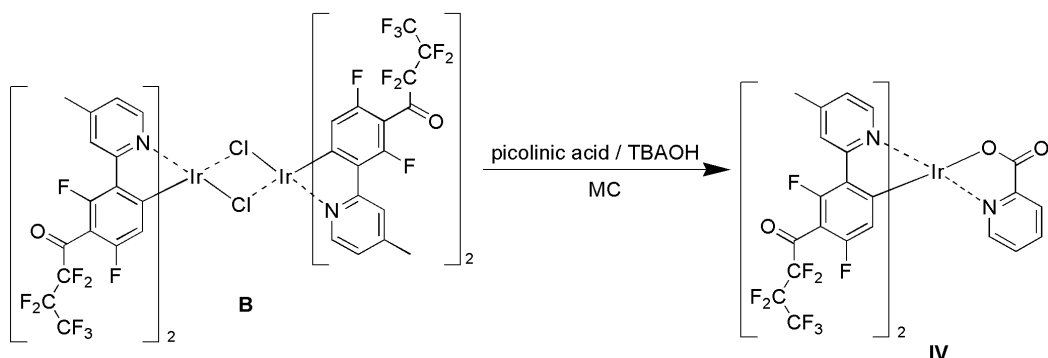


[0111]

[0112] 보조리간드를 피콜리린산 대신 2-(3-(트리플루오로메틸)-1H-1,2,4-트리아졸-5-일)피리딘(0.517 g 0.00242 mol)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 같은 방법으로 이리듐화합물 III을 합성하였다(수율:78%, 승화정제 수율: 75%).

[0113] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2 , ppm): δ 8.33-8.30(d, 1H), 8.23(s, 1H), 8.19(s, 1H), 8.05-8.00(m, 1H), 7.80-7.78(d, 1H), 7.57-7.55(d, 1H), 7.40-7.38(d, 1H), 7.36-7.31(m, 1H), 7.02-7.00(d, 1H), 6.95-6.93(d, 1H), 6.12-6.09(d, 1H), 6.02-5.98(d, 1H), 2.58, 2.57(d, 1H)

[0114] [실시예 4] 청색 발광 재료 IV [G3]의 합성



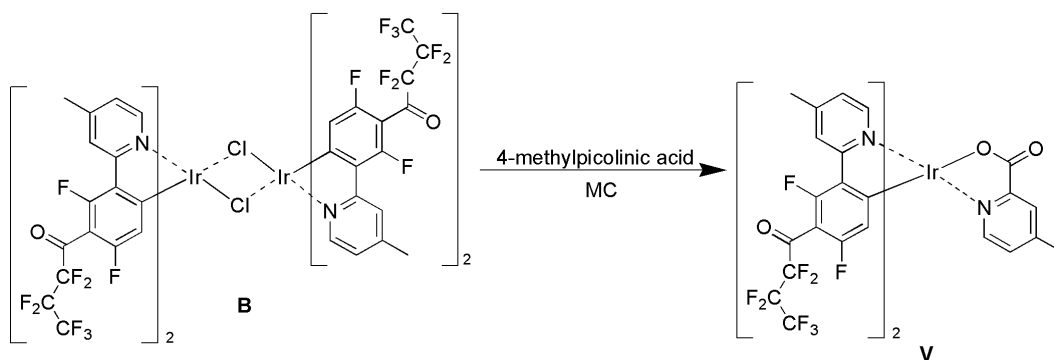
[0115]

[0116] 잘 말린 3구 플라스크에 피콜린산(picolinic acid, 0.239 g, 0.00195 mol)와 TBAOH(tetrabutylammonium hydroxide, 0.973 mL, 0.00146 mol)를 메틸렌클로라이드에 용해시키고 40℃에서 30분간 환류시킨 후 냉각시켰다.

[0117] 다른 3구 플라스크에 다이머 **B**(1.000 g, 0.00049 mol)을 메틸렌클로라이드에 녹이고 만들어진 피콜리네이트(Picolinate)를 넣은 후 40℃에서 8시간동안 교반시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 1N-HCl에 반응물을 붓고 교반하면 침전물이 생기고, 이 침전물을 여과하여 물로 여러 번 세척 후 건조시켰다. 메틸렌클로라이드/테트라하이드로퓨란 (10:1, v/v)용매를 사용하여 칼럼 크로마토그래피로 분리하여 목적화합물인 이리듐화합물 **IV**을 얻었다(수율: 78%, 승화정제 수율: 80%)

[0118] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2 , ppm): δ 8.37-8.35(d, 1H), 8.16(s, 1H), 8.12(s, 1H), 8.02-7.97(m, 1H), 7.74-7.72(d, 1H), 7.58-7.56(d, 1H), 7.37-7.32(m, 1H), 7.29-7.28(d, 1H), 6.98-6.96(d, 1H), 6.88-6.86(d, 1H), 6.01-5.98(d, 1H), 5.88-5.85(d, 1H), 2.57(d, 6H)

[실시예 5] 청색 발광 재료 **V** 의 합성

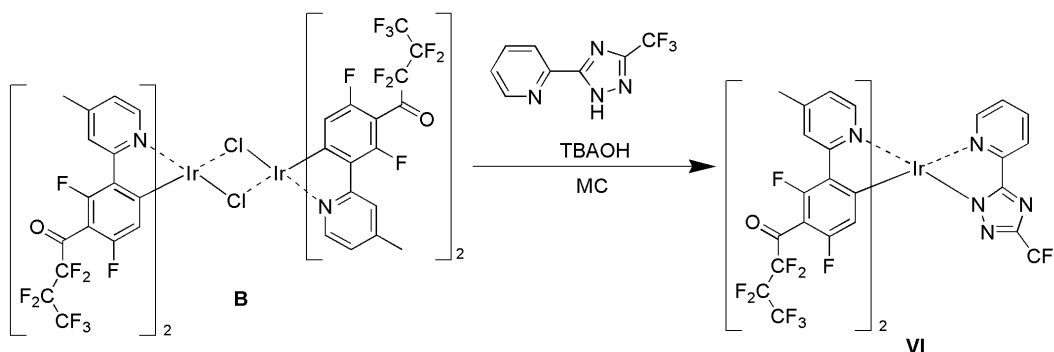


[0120]

[0121] 보조리간드를 피콜린산 대신 4-메틸피콜린산(0.200 g, 0.00146 mol)를 사용한 것 외에는 실시예 4와 같은 방법으로 이리듐화합물 **V**을 합성하였다(수율: 43%, 승화정제 수율: 68%).

[0122] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.36-8.34(d, 1H), 8.15(s, 1H), 8.11(s, 1H), 8.02-7.97(m, 1H), 7.74-7.72(d, 1H), 7.58-7.56(d, 1H), 7.37-7.32(m, 1H), 7.29-7.28(d, 1H), 6.98-6.96(d, 1H), 6.88-6.86(d, 1H), 6.01-5.98(d, 1H), 5.88-5.85(d, 1H), 2.57(d, 6H), 2.51(s, 3H)

[실시예 6] 청색 발광 재료 **VI** [G4]의 합성



[0124]

[0125] 보조리간드를 피콜린산 대신 2-(3-(트리플루오로메틸)-1H-1,2,4-트리아졸-5-일)피리딘(0.239 g 0.00195 mol)을 사용한 것 이외에는 실시예 4와 같은 방법으로 이리듐화합물 **VI**을 합성하였다(수율: 80%, 승화정제 수율: 90%).

[0126] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.61-8.59(d, 1H), 8.39-8.36(d, 1H), 8.17(s, 1H), 8.12(s, 1H), 8.06-8.01(m, 1H), 7.77-7.76(d, 1H), 7.56-7.51(m, 1H), 7.34(s, 1H), 7.17-7.15(d, 1H), 6.95-6.93(d, 1H), 6.06-6.03(d, 1H), 5.78-5.74(d, 1H), 2.61(s, 6H).

[0127] 도 2에 상기 실시예 1, 3, 4 및 6에서 합성된 청색 발광 재료 I(G1), III(G2), IV(G3) 및 VI(G4)의 UV 흡수과 장을 도시하였고, 도 3에 PL 발광파장을 도시하였다. 또한, 도 4에 상기 실시예 1, 3, 4 및 6에서 합성된 청색 발광 재료 I(G1), III(G2), IV(G3) 및 VI(G4)의 저온 PL 발광파장을 도시하였다.

[0128] 또한, 상기 실시예 1, 3, 4 및 6에서 합성된 청색 발광 재료 I(G1), III(G2), IV(G3) 및 VI(G4)의 전기화학적 특성을 CV를 통하여 측정하였다. Bu_4NClO_4 (0.1 몰농도)의 용매 하에서 100mV/s의 조건으로 측정하였다. 측정 시 Pt 전극을 사용하여 코팅을 통해 전압을 인가하였다. 그 결과를 도 5 내지 도 8에 각각 도시하였다.

[0129] 또한, 상기 실시예 1, 3, 4 및 6에서 합성된 청색 발광 재료 I(G1), III(G2), IV(G3) 및 VI(G4)의 열적성질을 질소 분위기 하에서 50 °C부터 600 °C까지 분(min)당 10 °C로 가열하여 열중량분석(TGA)에 의해 조사하였으며, 상기 실시예 1, 3, 4 및 6에서 합성된 청색 발광 재료 I(G1), III(G2), IV(G3) 및 VI(G4)의 열중량분석(TGA) 결과를 도 9 내지 도 12에 각각 도시하였다.

[0130] 또한, 상기 실시예 1, 3, 4 및 6에서 합성된 청색 발광 재료 I(G1), III(G2), IV(G3) 및 VI(G4)의 열 안정성을 열분석기(DSC)로 측정하였으며, 그 결과를 하기 도 13 내지 도 16에 각각 도시하였다.

[0131] [실시예 7-10] 청색인광소자 제작

[0132] 도 1에서 나타난 바와 같이 구성하여 청색인광 발광소자를 제작하였다.

[0133] 우선, OLED용 글래스로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막 cell을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 소자의 구성은 Glass / indiumtin oxide (ITO) / ReO_3 (1 nm) / mCP (40 nm) / mCPPO₁ : iridium complexes (본 발명의 화합물) (30 nm, 10 wt%) / TSPPO₁ (25 nm) / LiF (1nm) / Al (100 nm)이다. 보다 자세하게는 ITO 박막 위에 Rhenium trioxide (ReO_3)을 증착하여 1 nm의 정공전달층을 형성 후 1,3-Bis(N-carbazolyl)benzene (mCP)을 증착하여 40 nm의 정공 주입층을 형성하였으며, 인광계 발광층의 호스트 물질로 9-(3-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-3-(diphenylphosphoryl)-9H-carbazole (mCPPO₁)을 사용하였고, 본 발명의 화합물(청색 발광 재료 I(G1), III(G2), IV(G3) 및 VI(G4))을 발광층의 도판트로 사용하였으며, 도판트의 농도는 10wt%로 하여 (mCPPO₁ : iridium complexes)를 30nm 진공증착하여 발광층을 형성하였다. 전자전달층으로 (triphenylsilyl)phenylphosphine oxide (TSPPO₁)를 25 nm 증착하고, 전자주입층으로 LiF를 1 nm 형성한 뒤, 상기 전자주입층 위에 Al을 증착하여 100nm의 음극을 형성함으로써 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0134] 본 발명에 따른 청색 발광 재료를 함유하는 실시예 7 내지 실시예 10의 청색 인광 소자의 특성을 알아보기 위하여 5 mA/cm²의 조건에서 전기발광 (Electroluminescence)을 측정한 결과, G2와 G4가 심청색을 나타내었으며 G1과 G3에서는 보다 장파장으로 이동한 청색을 발광하였다. EL을 통해 색좌표를 계산한 결과 G1은 (0.14, 0.16), G2는 (0.15, 0.12), G3는 (0.14, 0.17), G4는 (0.15, 0.13)을 각각 나타내었다[도 17].

[0135] 또한, 상기 실시예 7 내지 10의 청색 인광 소자의 I-V-L 곡선 및 양자효율을 100 cd/m²의 조건에서 측정하여 표 1에 나타내었고, 상기 실시예 7 내지 10의 청색 인광 소자의 전기발광(EL), I-V-L (전류-전압-발광) 및 전류 당 양자효율 특성을 평가한 결과를 도 18 내지 도 20에 각각 도시하였다.

표 1

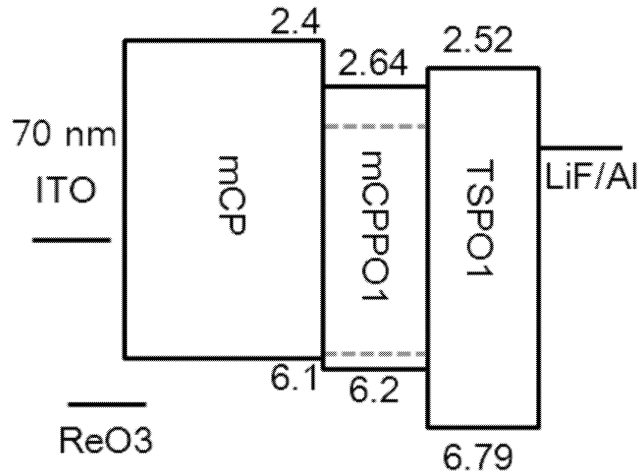
실시예	인광 재료	전압 (V)	전류밀도 (mA/cm ²)	효율		CEI		외부양자 효율 (%)	최대 외부 양자효율 (%)
				cd/A	lm/W	x	y		
7	G1	4.41	0.47	21.31	15.20	0.140	0.160	16.83	17.05
8	G2	4.50	1.33	7.53	5.25	0.146	0.116	7.36	8.44
9	G3	4.50	0.66	15.25	10.65	0.142	0.170	11.53	12.60
10	G4	4.81	1.29	7.78	5.09	0.147	0.127	7.10	8.36

[0137]

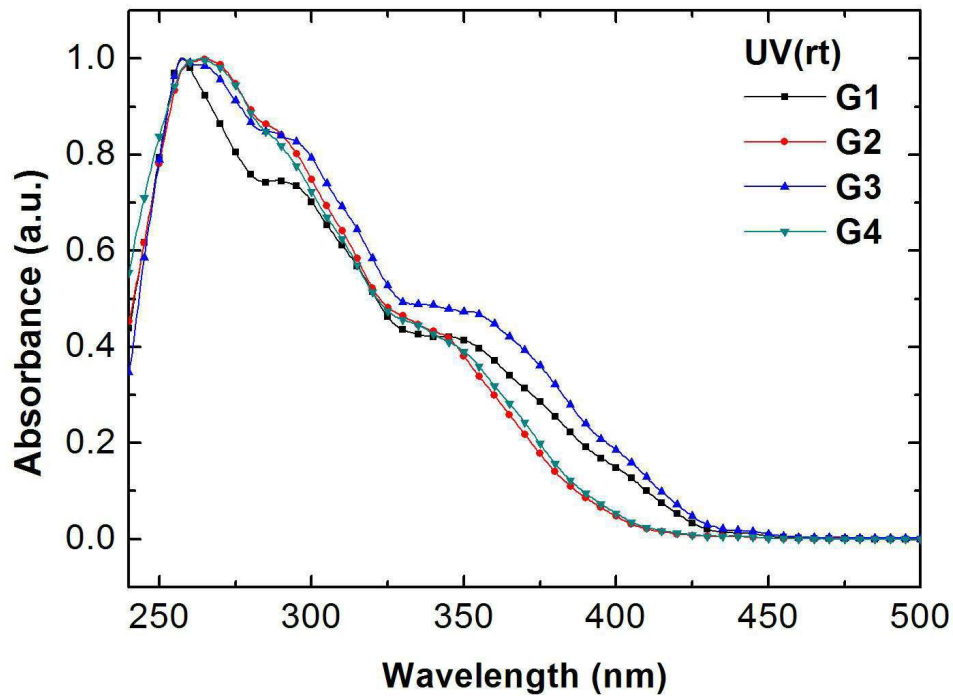
상기 표 1에 기재된 바와 같이, 본 발명에서 합성된 청색 인광 재료들은 고효율의 청색 인광재료임을 알 수 있으며 특히 G2의 경우 유사한 색좌표(CEI값) 중에서 (0.146, 0.116)으로 매우 우수한 효율을 나타내는 재료임을 알 수 있다.

도면

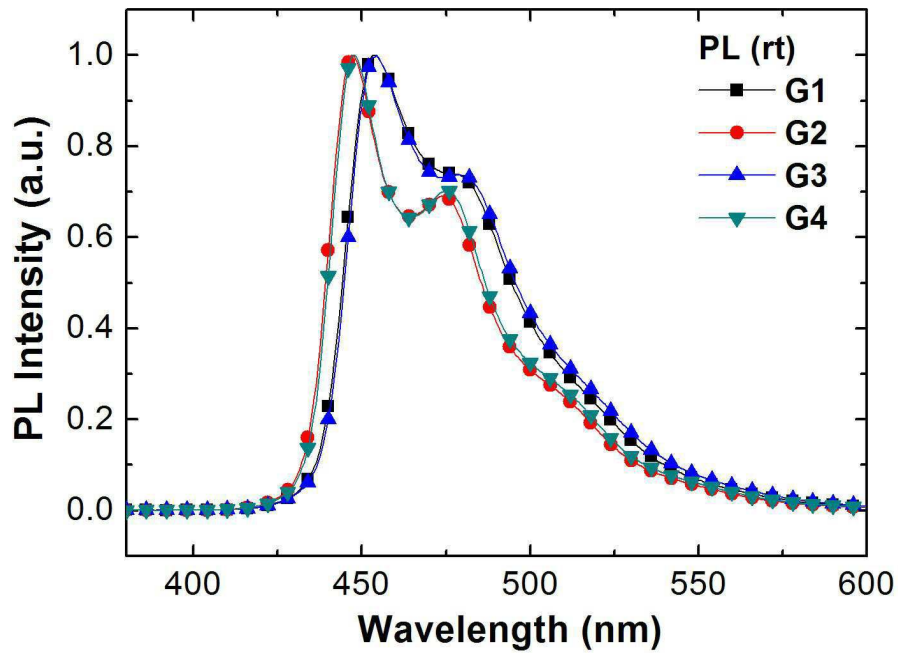
도면1



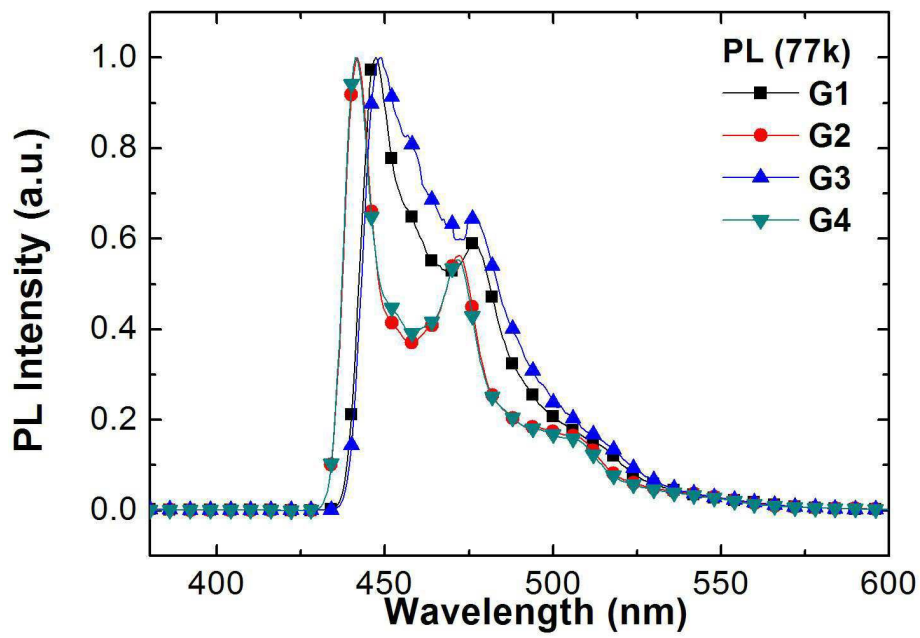
도면2



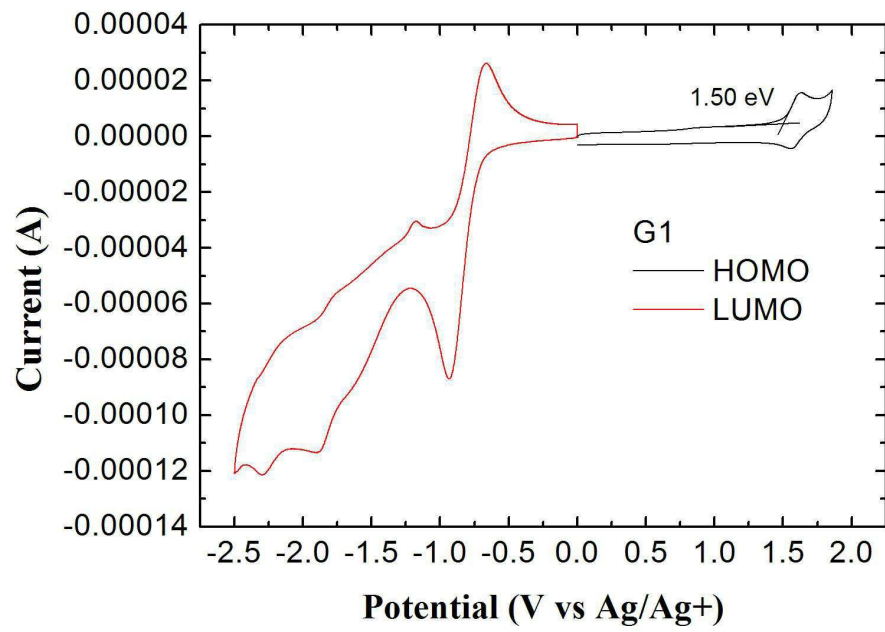
도면3



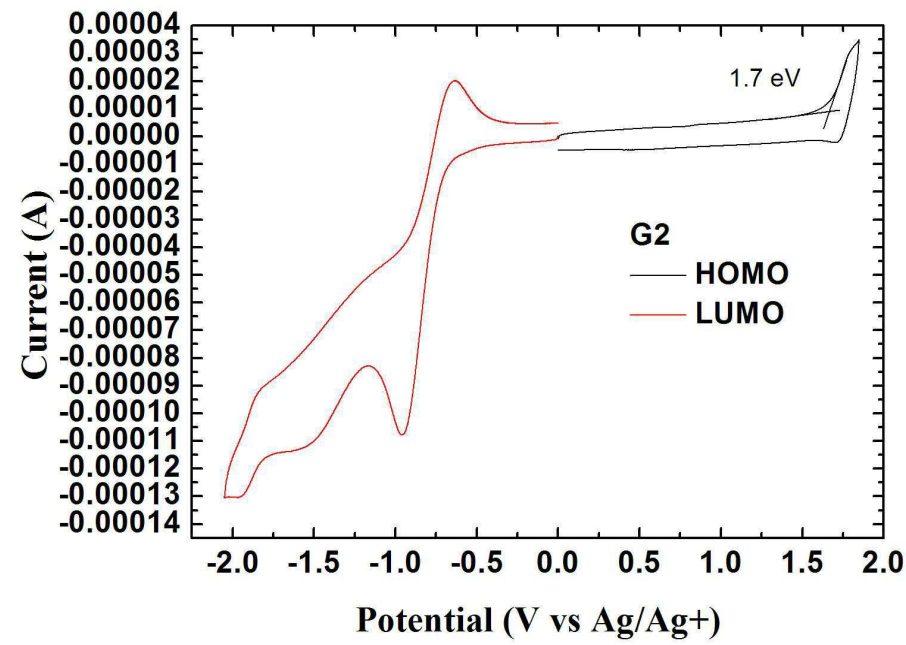
도면4



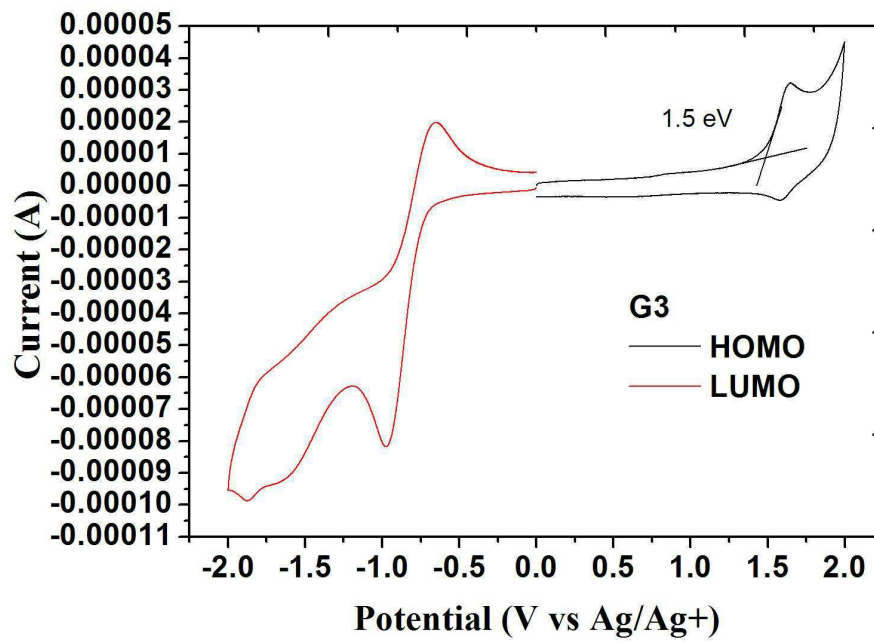
도면5



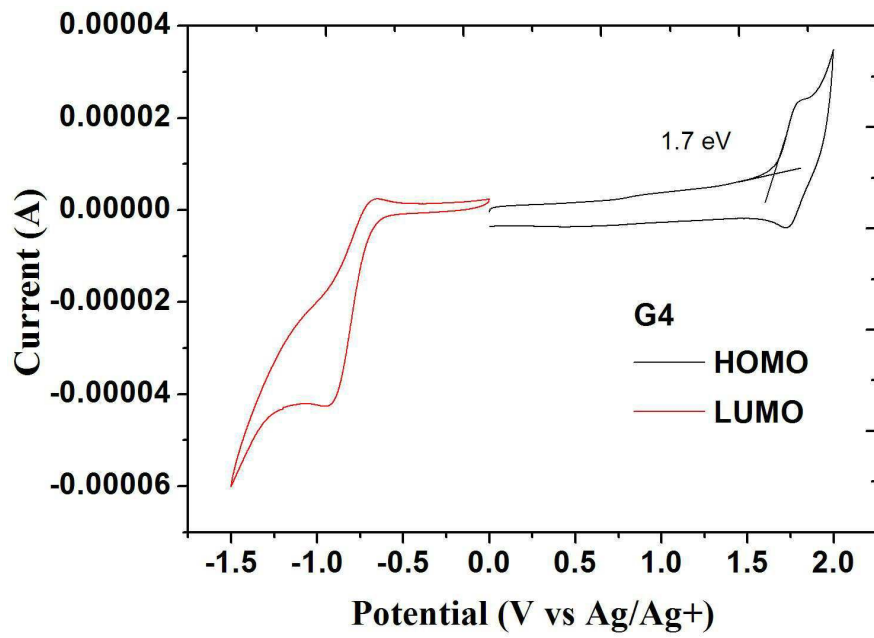
도면6



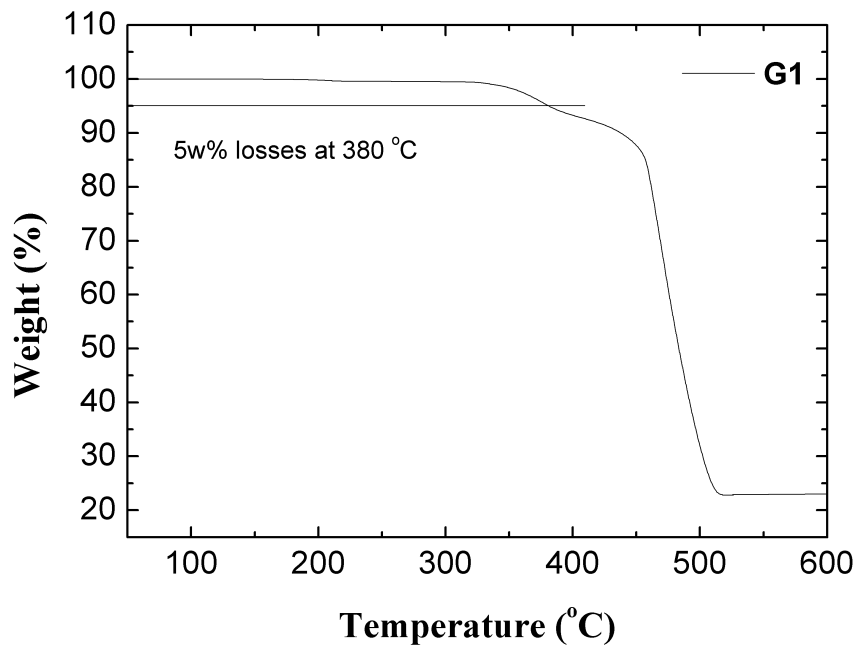
도면7



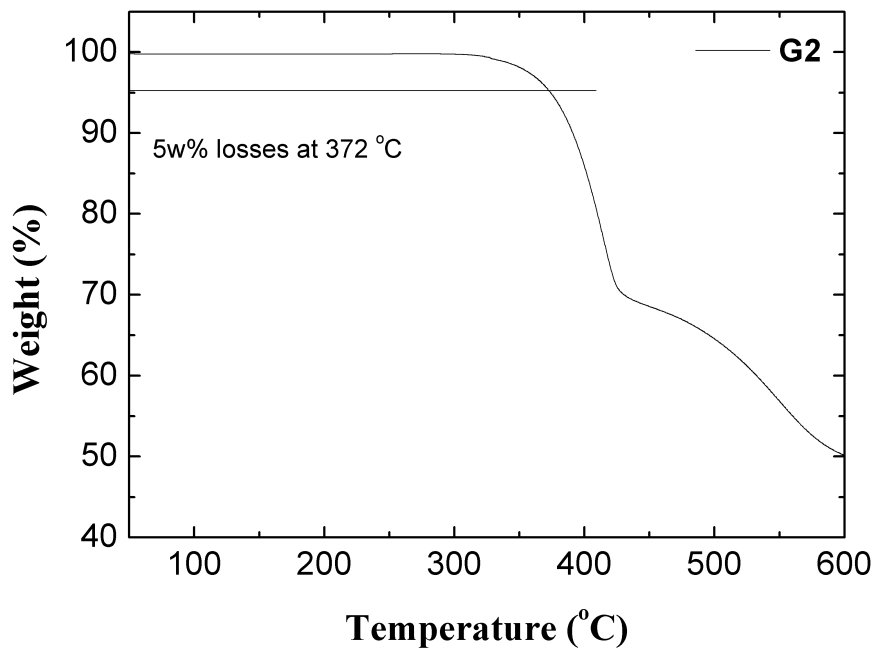
도면8



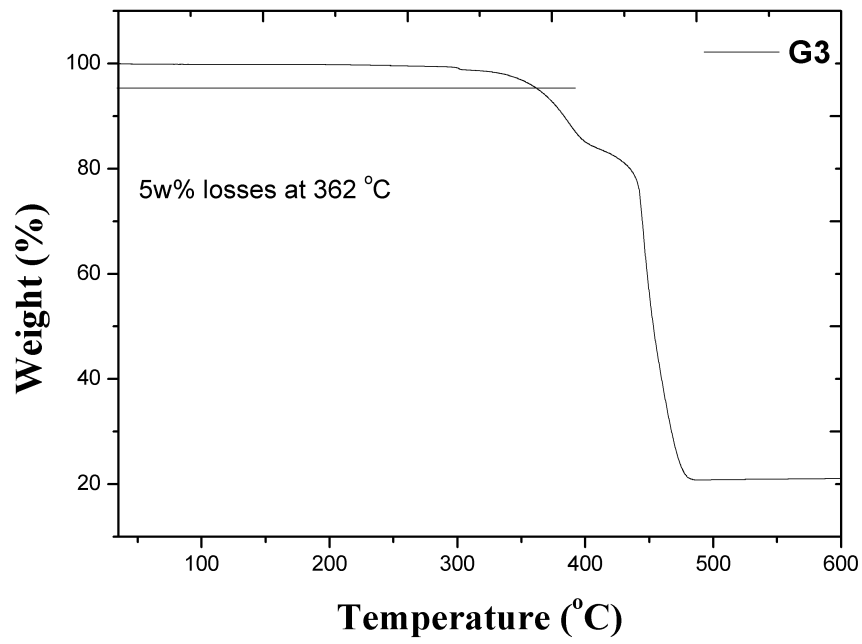
도면9



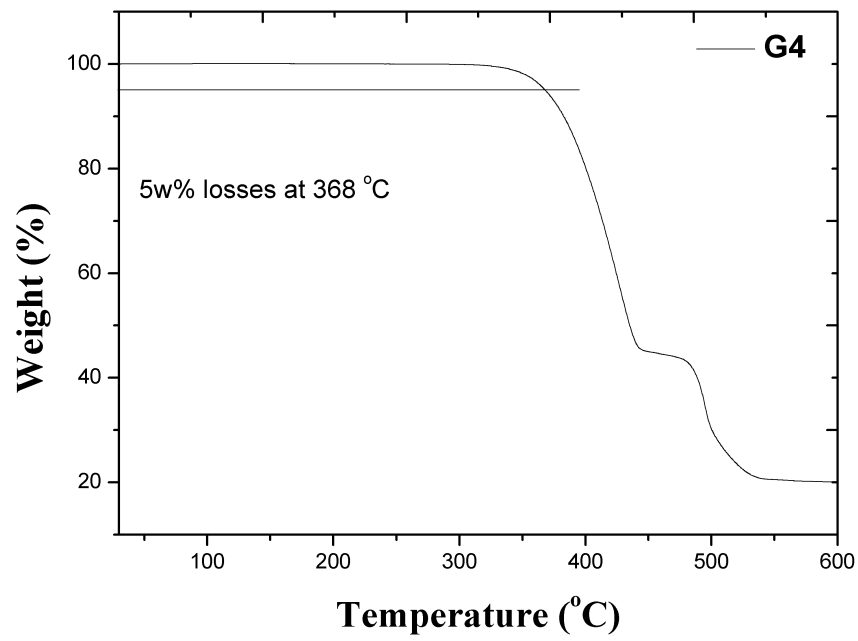
도면10



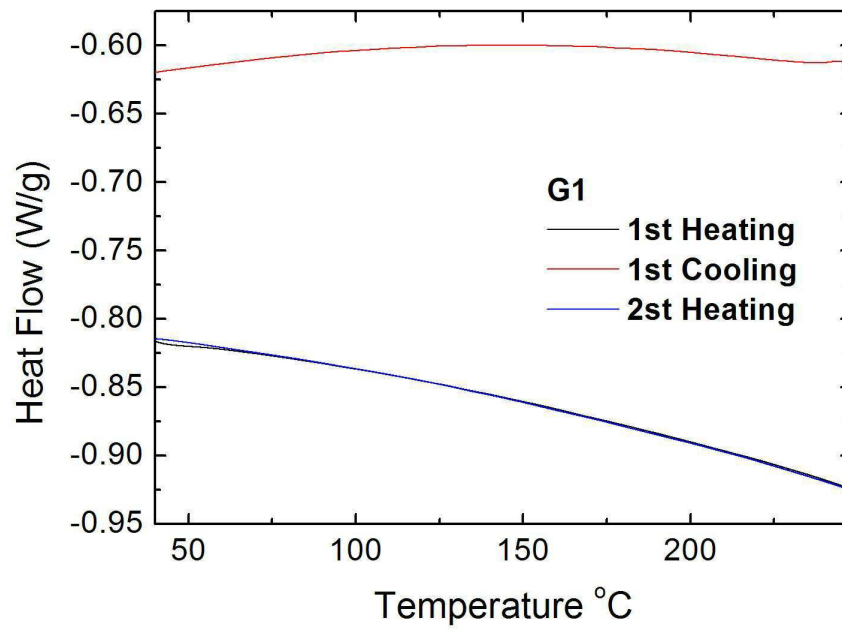
도면11



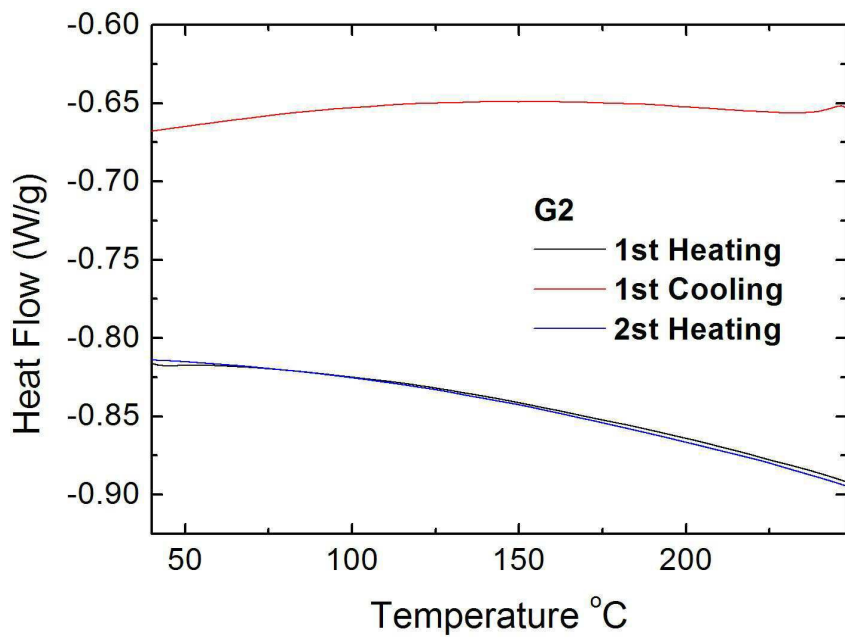
도면12



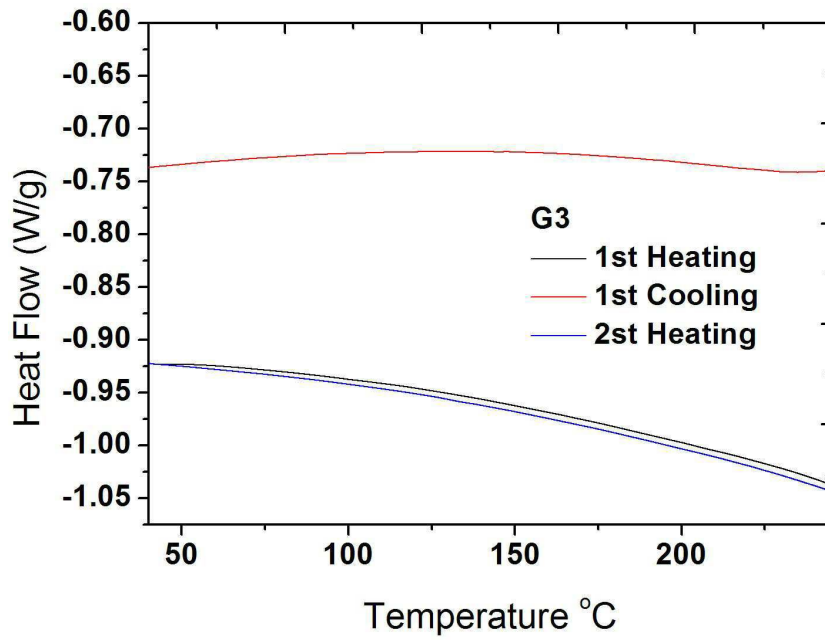
도면13



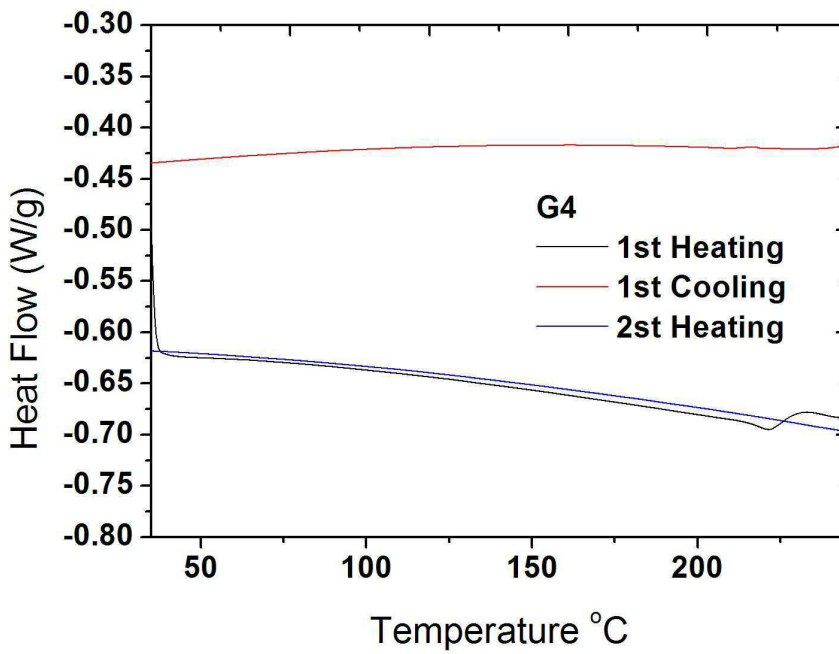
도면14



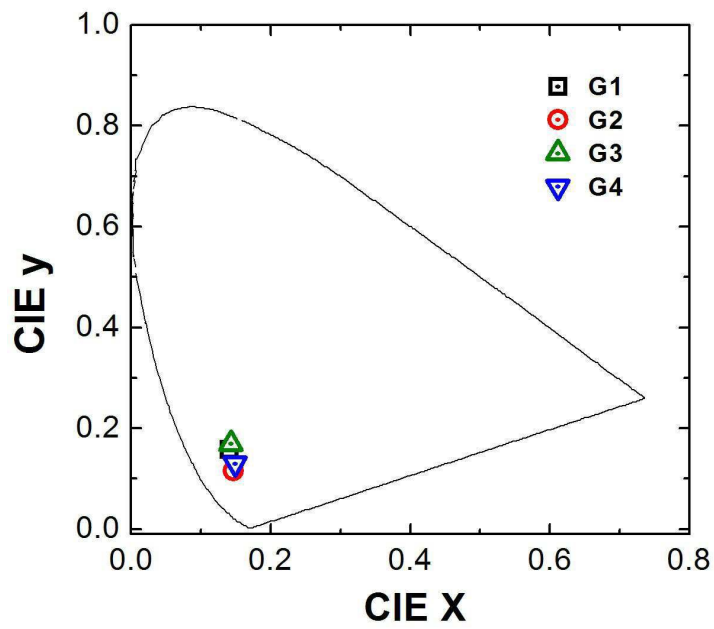
도면15



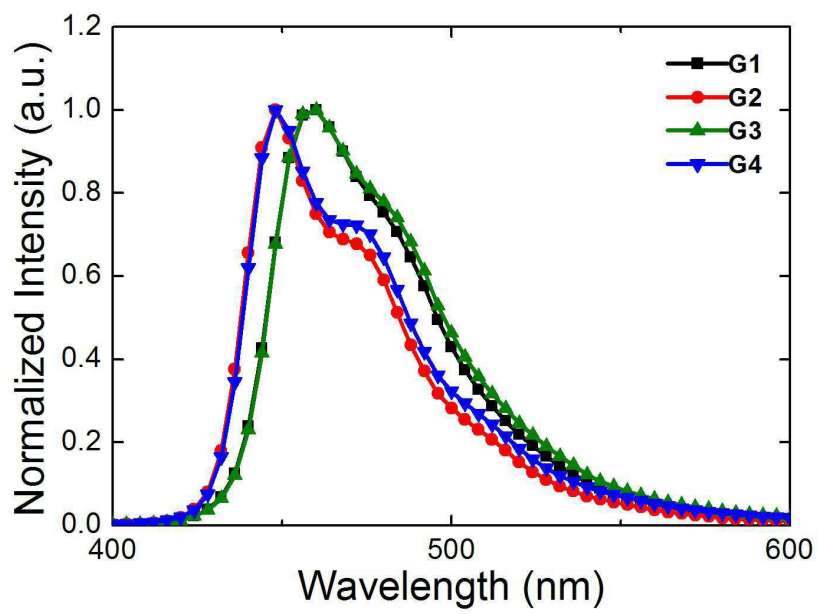
도면16



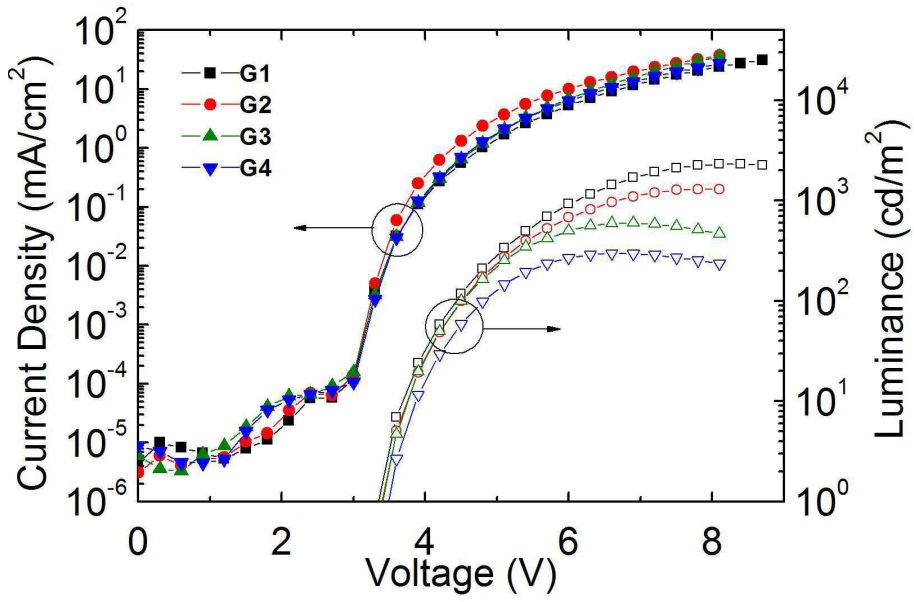
도면17



도면18



도면19



도면20

