



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0048797
(43) 공개일자 2014년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 15/00 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0114042
(22) 출원일자 2013년09월25일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020120113826 2012년10월12일 대한민국(KR)

(71) 출원인
삼성디스플레이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김미경
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)
이관희
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리엔목특허법인

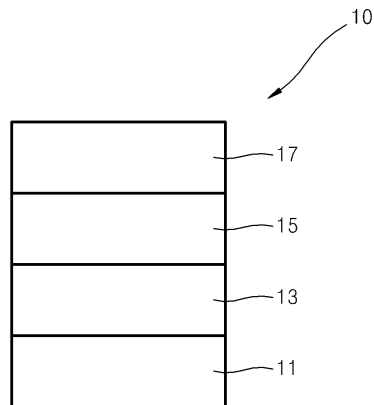
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 유기금속 착체 및 이를 포함한 유기 발광 소자

(57) 요약

유기금속 착체 및 이를 포함한 유기 발광 소자가 개시된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이문재

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

추창웅

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

김세훈

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

김윤희

경남 진주시 진주대로 501, 화학과 (가좌동, 경상대학교)

권순기

경남 진주시 진주대로 501, 고분자공학과 (가좌동, 경상대학교)

김철영

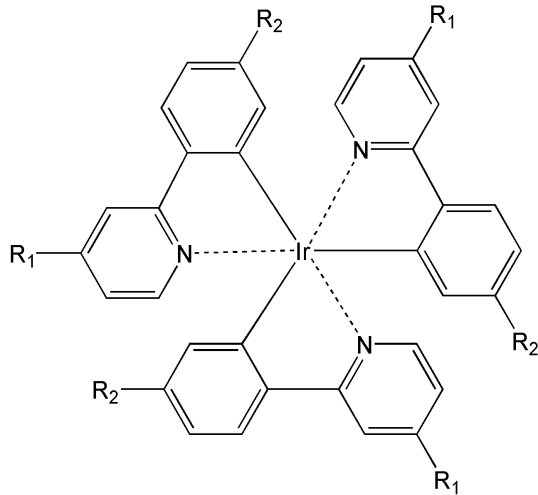
경남 진주시 진주대로 501, 화학과 (가좌동, 경상대학교)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기금속 착체:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

R₁은 수소 또는 C₁-C₁₀알킬기이고;

R₂는 C₁-C₁₀알킬기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R₁ 및 R₂가 서로 독립적으로, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, sec-펜틸기, tert-펜틸기, n-헥실기, 이소헥실기, sec-헥실기, tert-헥실기, n-헵틸기, 이소헵틸기, sec-헵틸기, tert-헵틸기, n-옥틸기, 이소옥틸기, sec-옥틸기, tert-옥틸기, n-노네닐기, 이소노네닐기, sec-노네닐기, tert-노네닐기, n-데카닐, 이소데카닐, sec-데카닐 또는 tert-데카닐인, 유기금속 착체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 R₁ 및 R₂가 서로 독립적으로, 에틸기 또는 tert-부틸기인, 유기금속 착체.

청구항 4

제1항에 있어서,

최대 발광 파장이 500nm 내지 530nm의 범위인 발광 피크를 갖는, 유기금속 착체.

청구항 5

제1항에 있어서,

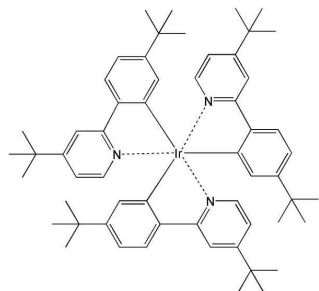
반폭치비가 55nm 내지 62nm의 범위인 발광 피크를 갖는, 유기금속 착체.

청구항 6

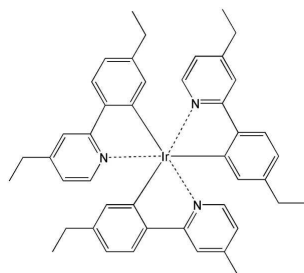
제1항에 있어서,

하기 착체 1 내지 5 중 하나인, 유기금속 착체:

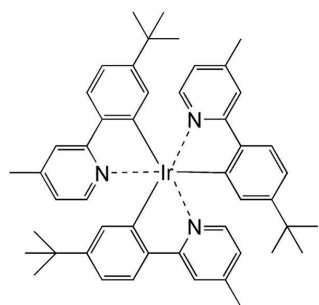
<착체 1>



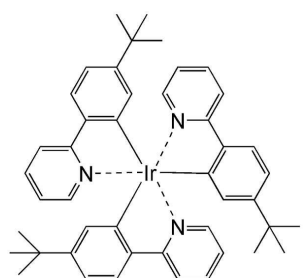
<착체 2>



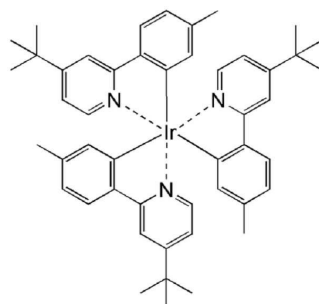
<착체 3>



<착체 4>



<착체 5>



청구항 7

제1전극; 상기 제1전극에 대향된 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 유기층;을 포함하고, 상기 유기층이 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 유기금속 착체 중 1종 이상을 포함한, 유기 발광 소자.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 유기층이, 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 기능층, 버퍼층, 전자 저지층, 발광층, 정공 저지층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 전자 주입 및 전자 수송 기능을 동시에 갖는 기능층 중 적어도 하나를 포함한, 유기 발광 소자.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 유기층이, 발광층을 포함하고, 상기 발광층에 상기 유기금속 착체가 포함되어 있는, 유기 발광 소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

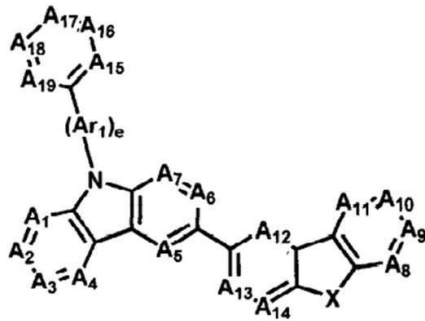
상기 유기금속 착체의 농도가 발광층 100중량% 당 1중량% 내지 30중량%인, 유기 발광 소자.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 발광층 중 유기금속 착체가 인광 도펀트의 역할을 하고, 상기 발광층이 하기 화학식 100으로 표시되는 카바줄계 호스트를 포함한, 유기 발광 소자.

<화학식 100>



상기 화학식 100 중,

A₁ 내지 A₁₉는 서로 독립적으로, CR₄₁ 또는 N이고;

X는 $^{?}C(R_{42}R_{43})-$, $-N(R_{44})-$, $-S-$, $-O-$, $-Si(R_{45})(R_{46})-$, $P(R_{47})-$, $-P(=O)(R_{48})-$ 또는 $^{?}B(R_{49})-$ 이고;

Ar₁은 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀헤테로아릴렌기이되, e=이면서 A₁₅ 내지 A₁₉가 동시에 CR₄₁인 경우는 제외되며,

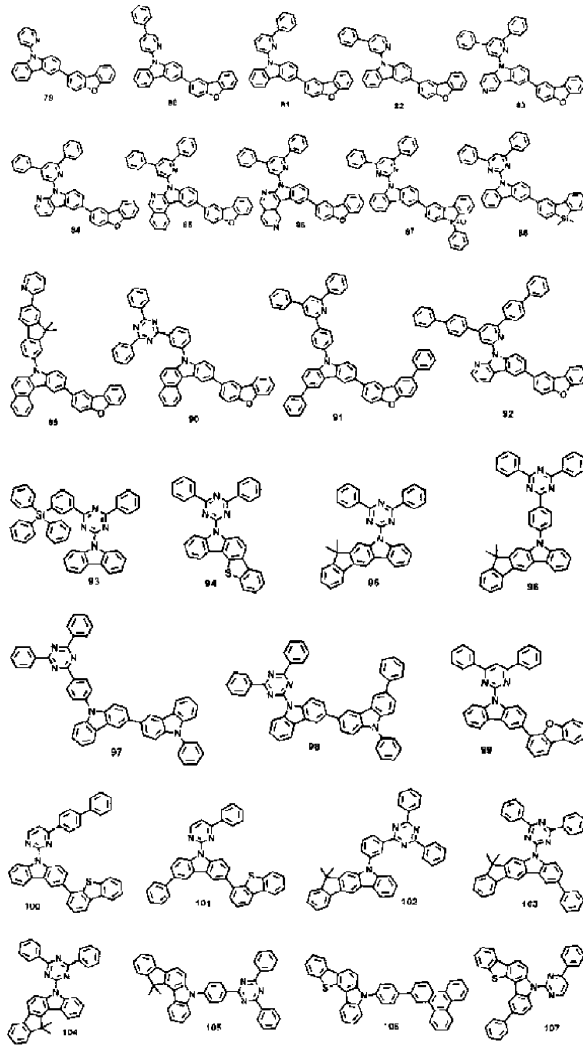
R₄₁ 내지 R₄₉는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 이의 염, 술폰산기나 이의 염, 인산이나 이의 염, 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀헤테로시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀헤테로아릴기, $-N(Q_1)(Q_2)$, $-Si(Q_3)(Q_4)(Q_5)$ 또는 $-C(=O)(Q_6)$ (여기서, Q₁ 내지 Q₆은 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀헤테로아릴기임)이고, 상기 R₄₁ 내지 R₄₉ 중 2이상은 서로 결합하여 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있고;

e는 0 내지 2의 정수이다.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 발광층 중 유기금속 착체가 인광 도펀트의 역할을 하고, 상기 발광층이 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 카바줄계 호스트를 포함한, 유기 발광 소자.



청구항 13

제9항에 있어서,
상기 녹색 인광을 방출하는, 유기 발광 소자.

청구항 14

제8항에 있어서,
상기 유기층이 전자 수송층을 포함하고, 상기 전자 수송층이 금속-함유 물질을 더 포함한, 유기 발광 소자.

청구항 15

제11항에 있어서,
상기 금속-함유 물질이 리튬 퀴놀레이트를 포함한, 유기 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 유기금속 착체 및 이를 포함한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 발광 소자(organic light emitting diode)는 자발광형 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만

아니라, 응답시간이 빠르며, 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

[0003] 일반적인 유기 발광 소자는 기관 상부에 애노드가 형성되어 있고, 이 애노드 상부에 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 캐소드가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가질 수 있다. 여기에서 정공수송층, 발광층 및 전자수송층은 유기화합물로 이루어진 유기 박막들이다.

[0004] 상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 발광 소자의 구동 원리는 다음과 같다.

[0005] 상기 애노드 및 캐소드간에 전압을 인가하면, 애노드로부터 주입된 정공은 정공수송층을 경유하여 발광층으로 이동하고, 캐소드로부터 주입된 전자는 전자수송층을 경유하여 발광층으로 이동한다. 상기 정공 및 전자와 같은 캐리어들은 발광층 영역에서 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저상태로 변하면서 광이 생성된다.

발명의 내용

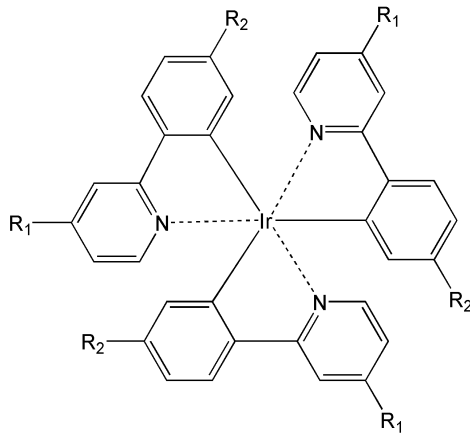
해결하려는 과제

[0006] 고품위 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 유기금속 착체가 제공된다:

[0008] <화학식 1>



[0009]

[0010] 상기 화학식 1 중,

[0011] R₁은 수소 또는 C₁-C₁₀알킬기이고;

[0012] R₂는 C₁-C₁₀알킬기이다.

[0013] 다른 측면에 따르면, 기관, 제1전극, 상기 제1전극에 대향된 제2전극 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 유기층을 포함하고, 상기 유기층에 상기 유기금속 착체 중 1종 이상이 포함된, 유기 발광 소자가 제공된다.

발명의 효과

[0014] 상기 유기금속 착체를 포함한 유기 발광 소자는 고효율, 고색순도 등을 갖는 바, 고품위 유기 발광 소자를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 일 구현예를 따르는 유기 발광 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

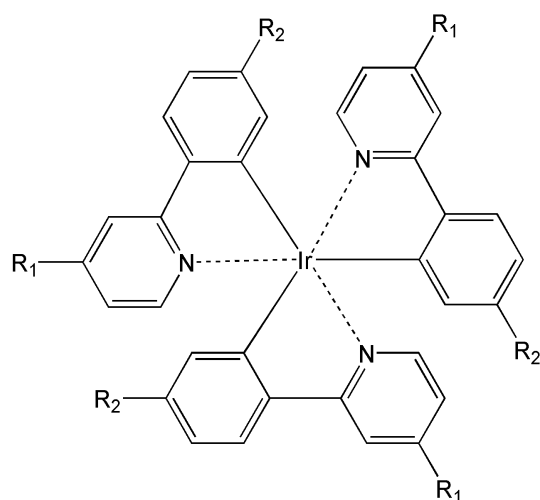
도 2는 합성에 1에서 합성된 착체 1의 UV 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼이다.

도 3은 합성예 2에서 합성된 착체 2의 UV 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼이다.
 도 4는 합성예 1에서 합성된 착체 1의 TGA(Thermo Gravimetric Analysis) 데이터이다.
 도 5는 합성예 1에서 합성된 착체 1의 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 데이터이다.
 도 6은 합성예 2에서 합성된 착체 2의 TGA(Thermo Gravimetric Analysis) 데이터이다.
 도 7은 합성예 2에서 합성된 착체 2의 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 데이터이다.
 도 8은 합성예 3에서 합성된 착체 3의 TGA(Thermo Gravimetric Analysis) 데이터이다.
 도 9는 합성예 3에서 합성된 착체 3의 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 데이터이다.
 도 10은 합성예 5에서 합성된 착체 5의 TGA(Thermo Gravimetric Analysis) 데이터이다.
 도 11은 합성예 5에서 합성된 착체 5의 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 데이터이다.
 도 12는 합성예 1에서 합성된 착체 1의 CV 데이터다.
 도 13은 합성예 2에서 합성된 착체 2의 CV 데이터다.
 도 14는 합성예 3에서 합성된 착체 3의 CV 데이터다.
 도 15는 합성예 5에서 합성된 착체 5의 CV 데이터다.
 도 16은 실시예 1의 유기 발광 소자의 EL 스펙트럼이다.
 도 17은 실시예 1 내지 5의 유기 발광 소자의 전압-전류 밀도 그래프이다.
 도 18은 실시예 1 내지 5의 유기 발광 소자의 전류 밀도-외부양자효율(EQE) 그래프이다.
 도 19는 실시예 6 및 7의 유기 발광 소자의 EL 스펙트럼이다.
 도 20은 실시예 6 및 7의 유기 발광 소자의 전압-전류 밀도 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

상기 유기금속 착체는 하기 화학식 1로 표시된다:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중, R₁은 수소 또는 C₁-C₁₀알킬기이고; R₂는 C₁-C₁₀알킬기이다.

예를 들어, 상기 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, sec-펜틸기, tert-펜틸기, n-헥실기, 이소헥실기, sec-헥실기, tert-헥실기, n-헵틸기, 이소헵틸기, sec-헵틸기, tert-헵틸기, n-옥틸기, 이소옥틸기, sec-옥틸기, tert-옥틸기, n-노네닐기, 이소노네닐기, sec-노네닐기, tert-노네닐기, n-데카닐, 이소데카닐, sec-데카닐 또는 tert-데카닐일 수

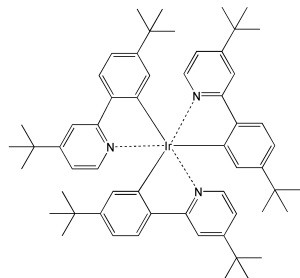
있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0021] 일 구현예에 따르면, 상기 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로, 에틸기 또는 tert-부틸기일 수 있다.

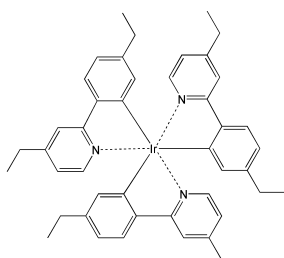
[0022] 상기 R_1 및 R_2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0023] 상기 화학식 1로 표시되는 유기금속 착체의 PL 스펙트럼 중 발광 피크는 최대 발광 파장이 500nm 내지 530nm 범위이고, 반폭치비가 55nm 내지 64nm 범위(예를 들면, 55nm 내지 62nm의 범위)일 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 유기금속 착체의 PL 스펙트럼은 상술한 바와 같은 최대 발광 파장 및 반폭치비 범위를 가지므로, 적색광 영역으로 쉬프트되지 않은 고색순도의 녹색 인광을 방출할 수 있다. 일 구현 예에 따르면, 상기 유기금속 착체는 하기 착체 1 내지 5 중 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0024] <착체 1>

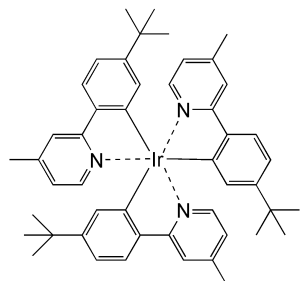


<착체 2>

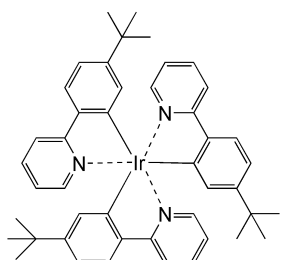


[0025]

[0026] <착체 3>

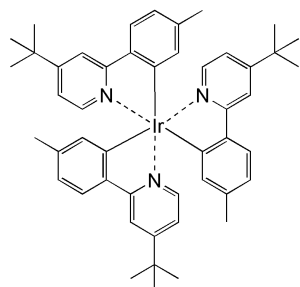


<착체 4>



[0027]

[0028] <착체 5>



[0029]

[0030] 상기 화학식 1 중, R_1 및 R_2 는 수소 또는 C_1 - C_{10} 알킬기일 수 있다. 이로써, 상기 화학식 1로 표시되는 유기금속 착체는 상기 PL 스펙트럼으로부터도 확인할 수 있는 바와 같이 고색순도의 녹색광을 제공할 수 있다. 이는, 상기 R_1 및 R_2 에 의하여 PL 스펙트럼의 발광 피크 중 반폭치비가 감소하여, 적색광 영역으로의 쉬프트되는 현상이 방지되기 때문일 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 1 중, R_1 및 R_2 가 할로젠 원자 등과 같은 전자-끌개 (electron withdrawing) 그룹이거나, 페닐기 등의 방향족 그룹일 경우, 상기 유기금속 착체는 청색광을 방출할 것이다.

[0031] 상기 화학식 1로 표시되는 유기금속 착체 중 R_1 은 피리딘 고리의 질소에 대하여, 파라(para)-위치에 치환되어 있으므로, 전자 주기 효과를 제공할 수 있다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 유기금속 착체 중 R_2 는 벤젠 고리 중 Ir과 결합된 탄소에 대하여, 메타(meta)-위치에 치환되어 있으므로, 증착 공정 등과 같은 고온에 노출되

더라도, 유기금속 착체의 구조를 안정적으로 유지할 수 있다. 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 유기금속 착체는 우수한 성막 특성을 제공할 수 있다.

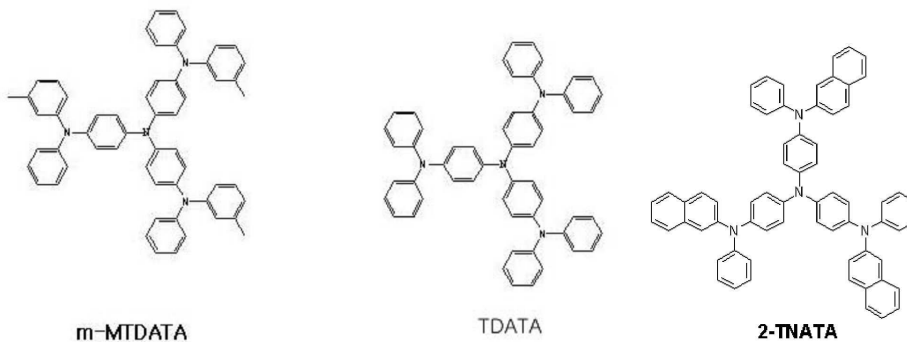
- [0032] 상기 화학식 1을 갖는 유기금속 착체는 공지의 유기 합성 방법을 이용하여 합성될 수 있다. 상기 유기금속 착체의 합성 방법은 후술하는 실시예를 참조하여 당업자에게 용이하게 인식될 수 있다.
- [0033] 상기 화학식 1의 유기금속 착체 중 1종 이상은 유기 발광 소자의 한 쌍의 전극 사이에 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 유기금속 착체 중 1종 이상은 발광층에 사용될 수 있다.
- [0034] 따라서, 제1전극, 상기 제1전극에 대향된 제2전극 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 유기층을 포함하되, 상기 유기층은 상술한 바와 같은 화학식 1로 표시된 유기금속 착체를 1종 이상 포함한, 유기 발광 소자가 제공된다.
- [0035] 본 명세서 중 "(유기층이) 유기금속 착체를 1종 이상 포함한다"란, "(유기층이) 상기 화학식 1의 범주에 속하는 1종의 유기금속 착체 또는 상기 화학식 1의 범주에 속하는 서로 다른 2종 이상의 유기금속 착체를 포함할 수 있다"로 해석될 수 있다.
- [0036] 예를 들어, 상기 유기층은 상기 유기금속 착체로서, 상기 착체 1만을 포함할 수 있다. 이 때, 상기 착체 1은 상기 유기 발광 소자의 발광층에 존재할 수 있다. 또는, 상기 유기층은 상기 유기금속 착체로서, 상기 착체 1과 착체 2를 포함할 수 있다. 이 때, 상기 착체 1과 착체 2는 동일한 층(예를 들면, 발광층에 존재)할 수 있다.
- [0037] 상기 유기층은 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 기능층(이하, "H-기능층(H-functional layer)"이라 함), 버퍼층, 전자 저지층, 발광층, 정공 저지층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 전자 수송 기능 및 전자 주입 기능을 동시에 갖는 기능층(이하, "E-기능층(E-functional layer)"이라 함) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0038] 본 명세서 중 "유기층"은 유기 발광 소자 중 제1전극과 제2전극 사이에 개재된 단일 및/또는 복수의 층을 가리키는 용어이다.
- [0039] 상기 유기층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층에 상기 유기금속 착체 중 1종 이상이 포함되어 있을 수 있다.
- [0040] 상기 발광층에 포함된 유기금속 착체는 인광 도펀트의 역할을 하고, 상기 발광층은 호스트를 더 포함할 수 있다. 상기 호스트의 종류는 후술하기로 한다.
- [0041] 상술한 바와 같이 상기 유기금속 착체를 포함한 유기 발광 소자는 녹색광, 예를 들면, 녹색 인광을 방출할 수 있다.
- [0042] 도 1은 본 발명의 일 구현예를 따르는 유기 발광 소자(10)의 단면도를 개략적으로 도시한 것이다. 이하, 도 1을 참조하여 본 발명의 일 구현예를 따르는 유기 발광 소자의 구조 및 제조 방법을 설명하면 다음과 같다.
- [0043] 상기 기판(11)으로는, 통상적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용할 수 있는데, 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판을 사용할 수 있다.
- [0044] 상기 제1전극(13)은 기판 상부에 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등을 이용하여 제공함으로써 형성될 수 있다. 상기 제1전극(13)이 애노드일 경우, 정공 주입이 용이하도록 제1전극용 물질은 높은 일함수를 갖는 물질 중에서 선택될 수 있다. 상기 제1전극(13)은 반사형 전극 또는 투과형 전극일 수 있다. 제1전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 이용할 수 있다. 또는, 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등을 이용하면, 상기 제1전극(13)을 반사형 전극으로 형성할 수도 있다.
- [0045] 상기 제1전극(13)은 단일층 또는 2 이상의 다층 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 제1전극(13)은 ITO/Ag/ITO의 3층 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 상기 제1전극(13) 상부로는 유기층(15)이 구비되어 있다.
- [0047] 상기 유기층(15)은 정공 주입층, 정공 수송층, 버퍼층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층을 포함할 수 있다.
- [0048] 정공 주입층(HIL)은 상기 제1전극(13) 상부에 진공증착법, 스퍼터링법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법

을 이용하여 형성될 수 있다.

[0049] 진공 증착법에 의하여 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공 주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공 주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 다르지만, 예를 들면, 증착온도 약 100 내지 약 500 °C, 진공도 약 10^{-8} 내지 약 10^{-3} torr, 증착 속도 약 0.01 내지 약 100 Å/sec의 범위에서 선택될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 스핀 코팅법에 의하여 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 하는 정공 주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 약 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80°C 내지 200°C의 온도 범위에서 선택될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 정공 주입 물질로는 공지된 정공 주입 물질을 사용할 수 있는데, 공지된 정공 주입 물질로는, 예를 들면, N,N'-디페닐-N,N'-비스-[4-(페닐-m-톨릴-아미노)-페닐]-비페닐-4,4'-디아민(N,N'-diphenyl-N,N'-bis-[4-(phenyl-m-tolyl-amino)-phenyl]-biphenyl-4,4'-diamine: DNTPD), 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물, m-MTDATA [4,4',4''-tris (3-methylphenylphenylamino) triphenylamine], NPB(N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine)), TDATA, 2-TNATA, Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid: 폴리아닐린/도데실벤젠술포산), PEDOT/PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate): 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid: 폴리아닐린/캄퍼술포산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate): 폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트))등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

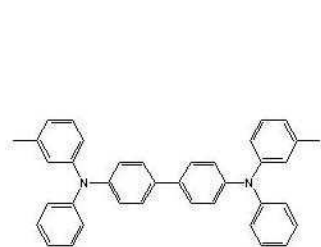


[0052]

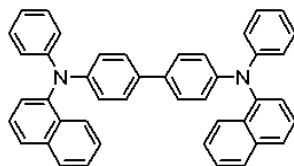
[0053] 상기 정공 주입층의 두께는 약 100 Å 내지 약 10000 Å, 예를 들면, 약 100 Å 내지 약 1000 Å일 수 있다. 상기 정공 주입층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압의 상승없이 만족스러운 정도의 정공 주입 특성을 얻을 수 있다.

[0054] 다음으로 상기 정공 주입층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공 수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공 증착법 및 스핀 코팅법에 의하여 정공 수송층을 형성하는 경우, 그 증착 조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위 중에서 선택될 수 있다.

[0055] 정공 수송 물질로는 공지된 정공 수송 재료로는, 예를 들어, N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), TCTA(4,4',4''-트리스(N-카바졸일)트리페닐아민(4,4',4''-tris(N-carbazolyl)triphenylamine)), NPB(N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine)) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



TPD



NPB

[0056]

[0057]

상기 정공 수송층의 두께는 약 50Å 내지 약 2000Å, 예를 들면 약 100Å 내지 약 1500Å일 수 있다. 상기 정공 수송층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 만족스러운 정도의 정공 수송 특성을 얻을 수 있다.

[0058]

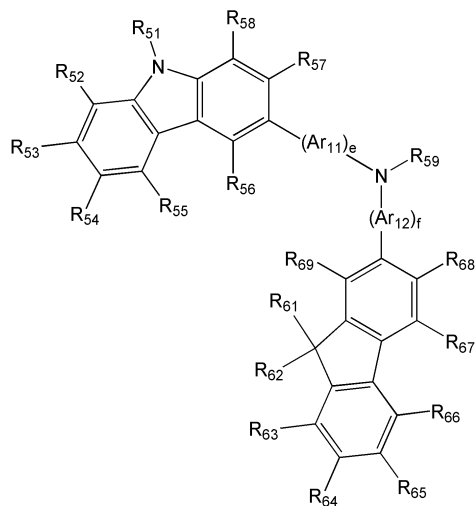
상기 H-기능성(정공 수송 기능을 동시에 갖는 기능층)에는 상술한 바와 같은 정공 주입층 물질 및 정공 수송층 물질 중에서 1 이상의 물질이 포함될 수 있으며, 상기 H-기능층의 두께는 약 500Å 내지 약 10000Å, 예를 들면, 약 100Å 내지 약 1000Å일 수 있다. 상기 H-기능층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압의 상승없이 만족스러운 정도의 정공 주입 및 수송 특성을 얻을 수 있다.

[0059]

한편, 상기 정공 주입층, 정공 수송층 및 H-기능층 중 적어도 한 층은 하기 화학식 300으로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 350으로 표시되는 화합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다:

[0060]

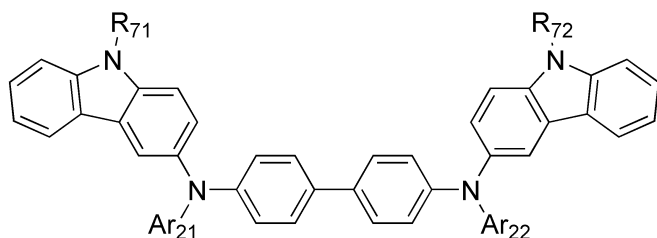
<화학식 300>



[0061]

[0062]

<화학식 350>



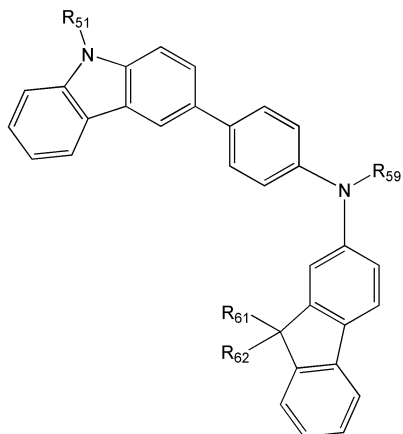
[0063]

[0064]

상기 화학식 300 중 Ar₁₁ 및 Ar₁₂는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴렌기일 수 있다. 예를 들어, 상기 Ar₁₁ 및 Ar₁₂은 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 나프틸렌기, 치환 또는 비치환된 플루오렌렌기 또는 치환 또는 비치환된 안트릴렌기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 치환된 페닐렌기, 상기 치환된 나프틸렌기, 상기 치환된 플루오렌렌기 및 상기 치환된 안트릴렌기 중 적어도 하나의 치환기는 중수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₂₀알킬기, C₁-C₂₀알콕시기, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 카바졸일기 또는 페닐-치환된 카바졸일기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0065] 상기 화학식 350 중 Ar_{21} 및 Ar_{22} 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{60} 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{60} 헤테로아릴기일 수 있다. 예를 들어, 상기 Ar_{21} 및 Ar_{22} 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 페난트레닐기, 치환 또는 비치환된 안트릴기, 치환 또는 비치환된 파이레닐기, 치환 또는 비치환된 크라이세닐기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기, 치환 또는 비치환된 카바졸일기, 치환 또는 비치환된 디벤조푸라닐기 또는 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜일기일 수 있다. 여기서, 상기 치환된 페닐기, 치환된 나프틸기, 치환된 페난트레닐기, 치환된 안트릴기, 치환된 파이레닐기, 치환된 크라이세닐기, 치환된 플루오레닐기, 치환된 카바졸일기, 치환된 디벤조푸라닐기 및 치환된 디벤조티오펜일기 중 적어도 하나의 치환기는, 중수소; 할로젠 원자; 히드록실기; 시아노기; 니트로기; 아미노기; 아미디노기; 히드라진; 히드라존; 카르복실기나 이의 염; 술폰산기나 이의 염; 인산이나 이의 염; C_1-C_{10} 알킬기; C_1-C_{10} 알콕시기; 페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 페난트레닐기, 안트릴기, 트리페닐레닐기, 파이레닐기, 크라이세닐기, 이미다졸일기, 이미다졸리닐기, 이미다조피리디닐기, 이미다조피리미디닐기, 피리디닐기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 및 인돌일기; 및 중수소 할로젠 원자, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 이의 염, 술폰산기나 이의 염, 인산이나 이의 염, C_1-C_{10} 알킬기 및 C_1-C_{10} 알콕시기 중 하나 이상으로 치환된 페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 페난트레닐기, 안트릴기, 트리페닐레닐기, 파이레닐기, 크라이세닐기, 이미다졸일기, 이미다졸리닐기, 이미다조피리디닐기, 이미다조피리미디닐기, 피리디닐기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 및 인돌일기; 중에서 선택될 수 있다.
- [0066] 상기 화학식 300 중, 상기 e 및 f는 서로 독립적으로 0 내지 5의 정수, 또는 0, 1 또는 2일 수 있다. 예를 들어, 상기 e는 1이고, f는 0일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0067] 상기 화학식 300 및 350 중, R_{51} 내지 R_{58} , R_{61} 내지 R_{69} 및 R_{71} 및 R_{72} 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 시아노기, $-NO_2$, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 이의 염, 술폰산기나 이의 염, 인산이나 이의 염, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{60} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{60} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{60} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{60} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_3-C_{60} 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{60} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{60} 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C_6-C_{60} 아릴싸이오기일 수 있다. 예를 들어, 상기 R_{51} 내지 R_{58} , R_{61} 내지 R_{69} 및 R_{71} 및 R_{72} 는 서로 독립적으로, 수소; 중수소; 할로젠 원자; 히드록실기; 시아노기; $-NO_2$; 아미노기; 아미디노기; 히드라진; 히드라존; 카르복실기나 이의 염; 술폰산기나 이의 염; 인산이나 이의 염; C_1-C_{10} 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 등); C_1-C_{10} 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기, 부톡시기, 펜톡시기 등); 중수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 시아노기, $-NO_2$, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 이의 염, 술폰산기나 이의 염 및 인산이나 이의 염 중 하나 이상으로 치환된 C_1-C_{10} 알킬기 및 C_1-C_{10} 알콕시기; 페닐기; 나프틸기; 안트릴기; 플루오레닐기; 파이레닐기; 중수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 시아노기, $-NO_2$, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 이의 염, 술폰산기나 이의 염, 인산이나 이의 염, C_1-C_{10} 알킬기 및 C_1-C_{10} 알콕시기 중 하나 이상으로 치환된 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 플루오레닐기 및 파이레닐기; 중 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0068] 상기 화학식 300 중, R_{59} 는, 페닐기; 나프틸기; 안트릴기; 바이페닐기; 피리딜기; 및 중수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 시아노기, $-NO_2$, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 이의 염, 술폰산기나 이의 염, 인산이나 이의 염, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알콕시기 중 하나 이상으로 치환된 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 바이페닐기 및 피리딜기; 중 하나일 수 있다.
- [0069] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 300으로 표시되는 화합물은 하기 화학식 300A로 표시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

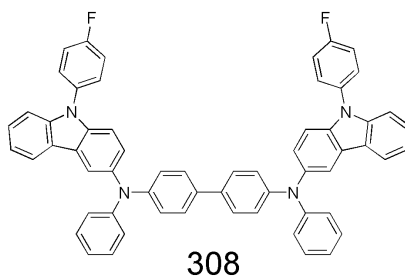
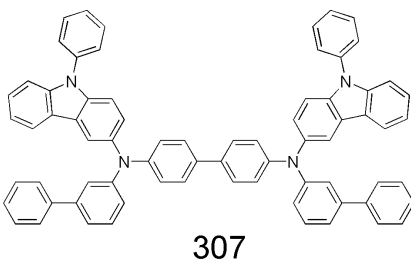
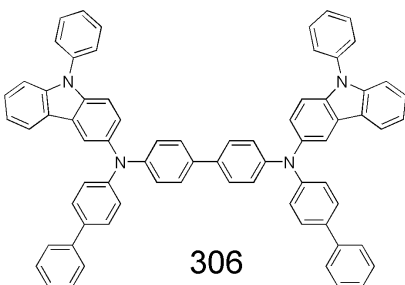
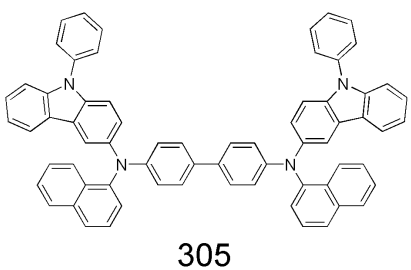
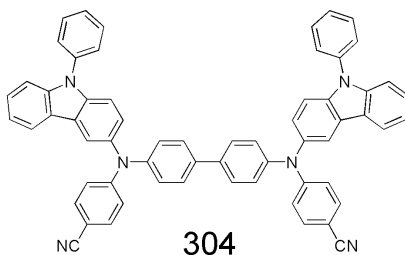
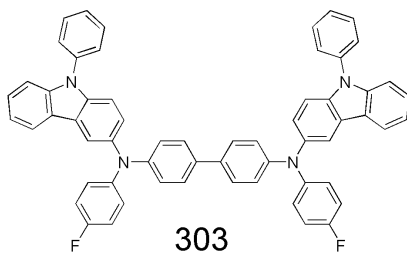
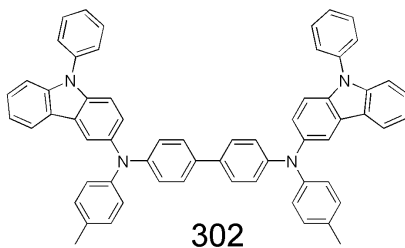
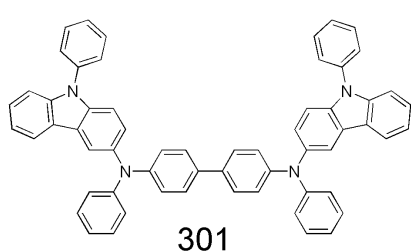
[0070] <화학식 300A>



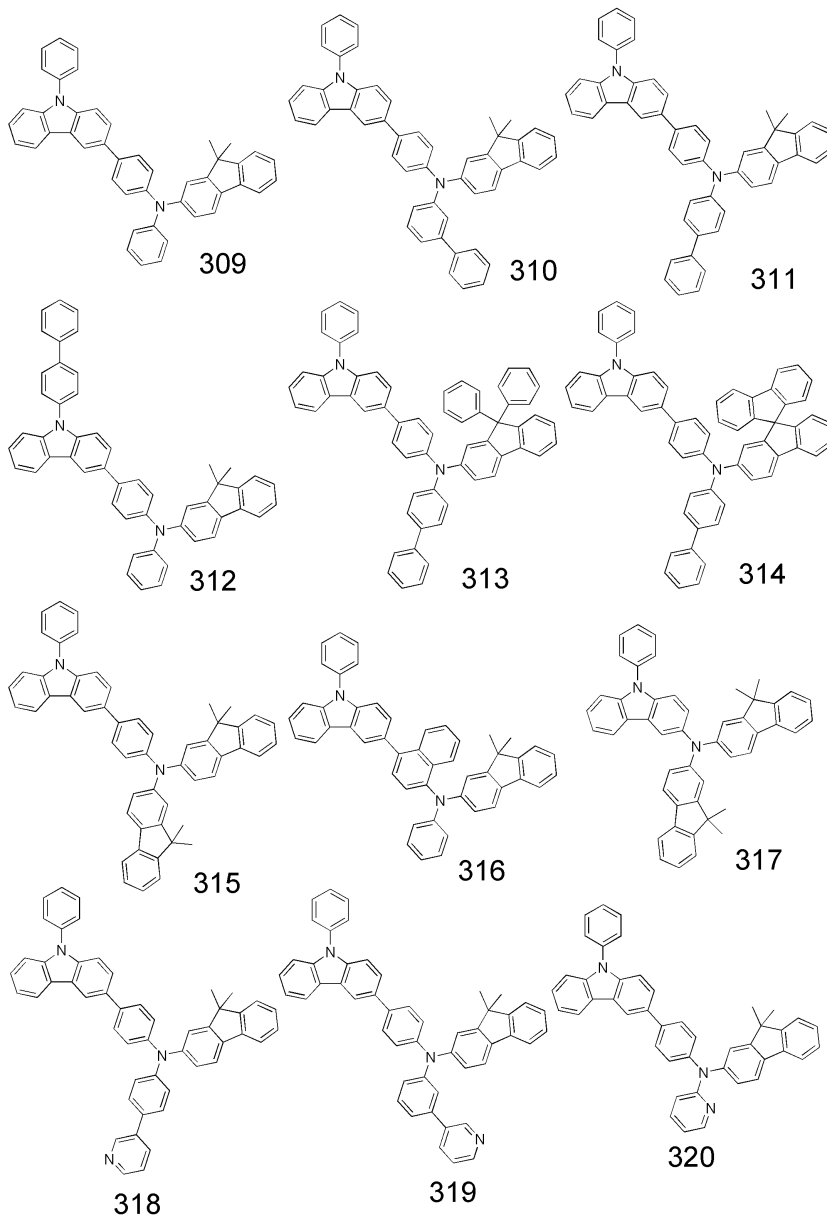
[0071]

[0072] 상기 화학식 300A 중, R₅₁, R₆₀, R₆₁ 및 R₅₉에 대한 상세한 설명은 상술한 바를 참조한다.

[0073] 예를 들어, 상기 정공 주입층, 정공 수송층 및 H-기능층 중 적어도 한 층은 하기 화합물 301 내지 320 중 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



[0074]



[0075]

[0076]

상기 정공 주입층, 정공 수송층 및 H-기능층 중 적어도 하나는, 상술한 바와 같은 공지된 정공 주입 물질, 공지된 정공 수송 물질 및/또는 정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 물질 외에, 막의 도전성 등을 향상시키기 위하여 전하-생성 물질을 더 포함할 수 있다.

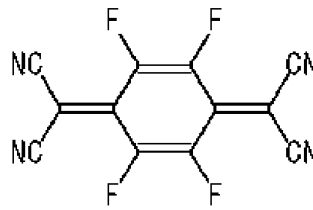
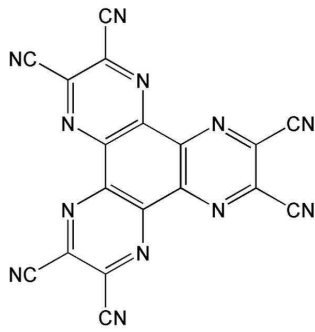
[0077]

상기 전하-생성 물질은 예를 들면, p-도펀트일 수 있다. 상기 p-도펀트는 퀸온 유도체, 금속 산화물 및 시아노기-함유 화합물 중 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 p-도펀트의 비제한적인 예로는, 테트라사이아노퀴논다이메테인(TCNQ) 및 2,3,5,6-테트라플루오로-테트라사이아노-1,4-벤조퀴논다이메테인(F4-TCNQ) 등과 같은 퀸온 유도체; 텅스텐 산화물 및 몰리브덴 산화물 등과 같은 금속 산화물; 및 하기 화합물 200 등과 같은 시아노기-함유 화합물 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0078]

<화합물 200>

<F4-TCNQ>



[0079]

[0080]

상기 정공 주입층, 상기 정공 수송층 또는 상기 H-기능층이 상기 전하-생성 물질을 더 포함할 경우, 상기 전하-생성 물질은 정공 주입층, 상기 정공 수송층 또는 상기 H-기능층 중에 균일하게(homogeneous) 분산되거나, 또는 불균일하게 분포될 수 있는 등, 다양한 변형이 가능하다.

[0081]

상기 정공 주입층, 정공 수송층 및 H-기능층 중 적어도 하나와 상기 발광층 사이에는 버퍼층이 개재될 수 있다. 상기 버퍼층은 발광층에서 방출되는 광의 파장에 따른 광학적 공진 거리를 보상하여 효율을 증가시키는 역할을 할 수 있다. 상기 버퍼층은 공지된 정공 주입 재료, 정공 수송 재료를 포함할 수 있다. 또는, 상기 버퍼층은 버퍼층 하부에 형성된 상기 정공 주입층, 정공 수송층 및 H-기능층에 포함된 물질 중 하나와 동일한 물질을 포함할 수 있다.

[0082]

이어서, 정공 수송층, H-기능층 또는 버퍼층 상부에 진공 증착법, 스퍼 코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스퍼코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택될 수 있다.

[0083]

상기 발광층은 상기 유기금속 착체를 1종 이상 포함할 수 있다.

[0084]

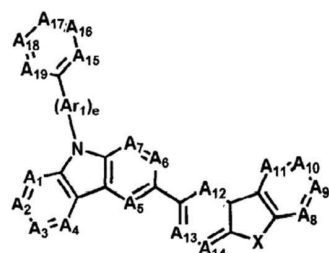
상기 발광층에 포함된 상기 유기금속 착체는 도펀트(예를 들면, 녹색 인광 도펀트)의 역할을 할 수 있다. 이때, 상기 발광층은 상기 유기금속 착체 외에, 호스트를 더 포함할 수 있다.

[0085]

일 구현예에 따르면, 상기 호스트는 하기 화학식 100으로 표시되는 카바졸계 호스트일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0086]

<화학식 100>



[0087]

[0088]

상기 화학식 100 중, A₁ 내지 A₁₉는 서로 독립적으로, CR₄₁ 또는 N이고; X는 ??C(R₄₂R₄₃)-, -N(R₄₄)-, -S-, -O-, -Si(R₄₅)(R₄₆)-, P(R₄₇)-, -P(=O)(R₄₈)- 또는 ??B(R₄₉)-이고; Ar₁은 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀헤테로아릴렌기이되, e=이면서 A₁₅ 내지 A₁₉가 동시에 CR₄₁인 경우는 제외되며; R₄₁ 내지 R₄₉는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 이의 염, 술폰산기나 이의 염, 인산이나 이의 염, 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₁₀헤테로시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₆₀헤테로아릴기, -N(Q₁)(Q₂), -Si(Q₃)(Q₄)(Q₅) 또는 -C(=O)(Q₆) (여기서, Q₁ 내지 Q₆은 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는

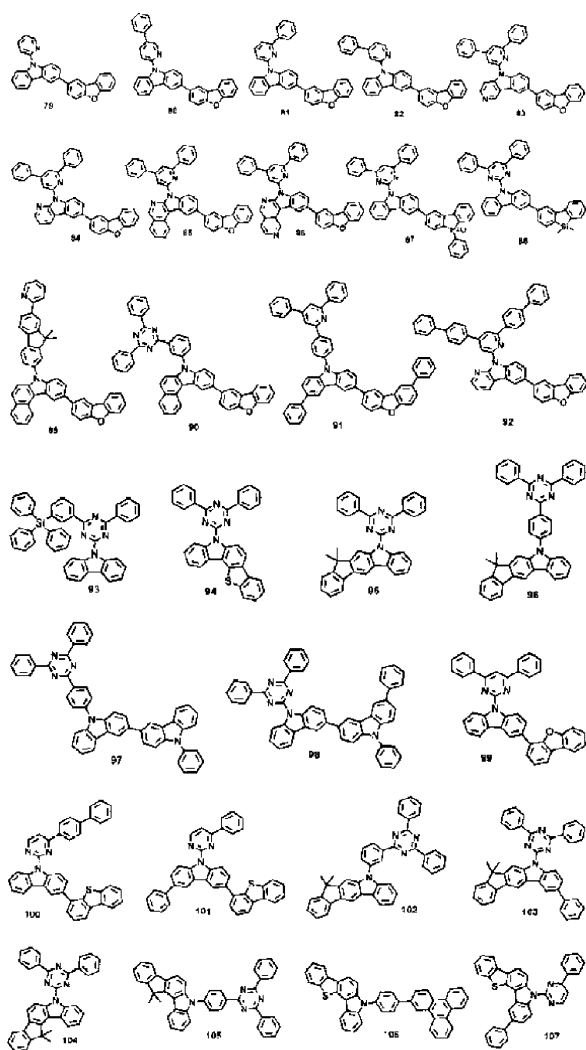
비치환된 C_1-C_{60} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{60} 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{60} 헤테로아릴기임)이고, 상기 R_{41} 내지 R_{49} 중 2이상은 서로 결합하여 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있고; e는 0 내지 2의 정수이다.

[0089] 상기 화학식 100 중 X는 $??C(R_{42}R_{43})-$, $-N(R_{44})-$, $-S-$ 또는 $-O-$ 일 수 있다.

[0090] 상기 화학식 100 중, Ar_1 은 페닐렌기, 나프틸렌기, 피리디닐렌기, 피리미디닐렌기 및 트리아지닐렌기; 및 페닐기, 나프틸기, 디메틸플루오레닐기, 피리디닐기, 피리미디닐기 및 트리아지닐기 중 적어도 하나로 치환된 페닐렌기, 나프틸렌기, 피리디닐렌기, 피리미디닐렌기 및 트리아지닐렌기; 중 하나일 수 있다.

[0091] 상기 화학식 100 중, R_{41} 내지 R_{49} 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠 원자, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 이의 염, 술폰산기나 이의 염, 인산이나 이의 염, C_1-C_{10} 알킬기, C_1-C_{10} 알콕시기, 페닐기, 나프틸기, 피리디닐기, 피리미디닐기 또는 트리아지닐기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0092] 또는, 상기 호스트는 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 카바졸계 호스트를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



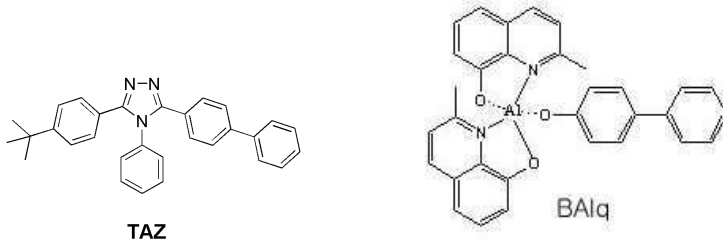
[0093]

[0094] 상기 발광층이 호스트 및 도펀트(즉, 상기 화학식 1로 표시되는 유기금속 착체)를 포함할 경우, 도펀트의 함량은 통상적으로 호스트 약 100 중량부를 기준으로 하여 약 0.01 내지 약 15 중량부의 범위에서 선택될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0095] 상기 발광층의 두께는 약 200Å 내지 약 700Å이다. 상기 발광층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경

우, 실질적인 구동 전압 상승없이 우수한 발광 특성을 나타낼 수 있다.

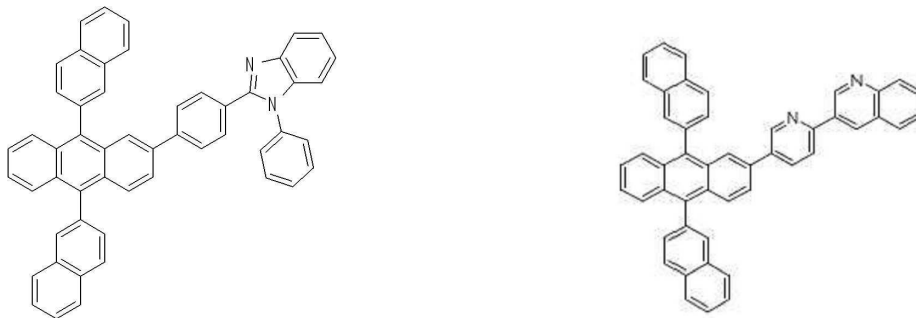
[0096] 다음으로 발광층 상부에 전자 수송층(ETL)을 진공증착법, 또는 스프인코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성한다. 진공증착법 및 스프인코팅법에 의해 전자 수송층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택될 수 있다. 상기 전자 수송층 재료로는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 공지의 전자 수송 물질을 이용할 수 있다. 공지의 전자 수송 물질의 예로는, 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq_3), TAZ, Balq, 베릴륨 비스(벤조퀴놀리-10-노에이트)(beryllium bis(benzoquinolin-10-olate: Bebq_2), ADN, 화합물 201, 화합물 202 등과 같은 재료를 사용할 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



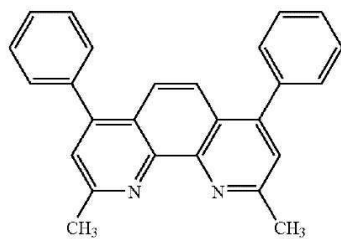
[0097]

[0098] <화합물 201>

<화합물 202>



[0099]



[0100]

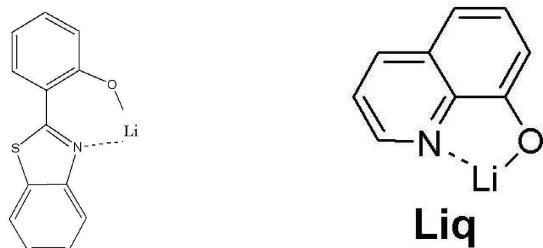
[0101] BCP

[0102] 상기 전자 수송층의 두께는 약 100Å 내지 약 1000Å, 예를 들면 약 150Å 내지 약 500Å일 수 있다. 상기 전자 수송층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 만족스러운 정도의 전자 수송 특성을 얻을 수 있다.

[0103] 또는, 상기 전자 수송층은 공지의 전자 수송성 유기 화합물 외에, 금속-함유 물질을 더 포함할 수 있다.

[0104] 상기 금속-함유 화합물은 상기 금속-함유 물질은 Li 착체를 포함할 수 있다. 상기 Li 착체의 비제한적인 예로는, 리튬 퀴놀레이트(Liq) 또는 하기 화합물 203 등을 들 수 있다:

[0105] <화합물 203>



[0106]

[0107] 또한 전자 수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자 주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다.

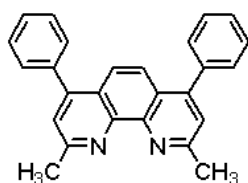
[0108] 상기 전자 주입층 형성 재료로는 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등과 같은 전자주입층 형성 재료로서 공지된 임의의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자주입층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택될 수 있다.

[0109] 상기 전자 주입층의 두께는 약 1Å 내지 약 100Å, 약 3Å 내지 약 90Å일 수 있다. 상기 전자 주입층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 만족스러운 정도의 전자 주입 특성을 얻을 수 있다.

[0110] 이와 같은 유기층(15) 상부로는 제2전극(17)이 구비되어 있다. 상기 제2전극은 전자 주입 전극인 캐소드(Cathode)일 수 있는데, 이 때, 상기 제2전극 형성을 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등을 박막으로 형성하여 투과형 전극을 얻을 수 있다. 한편, 전면 발광 소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 이용한 투과형 전극을 형성할 수 있는 등, 다양한 변형이 가능하다.

[0111] 이상, 상기 유기 발광 소자를 도 1을 참조하여 설명하였으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0112] 또한, 발광층에 인광 도펀트를 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자 수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여, 상기 정공 수송층과 발광층 사이 또는 H-기능층과 발광층 사이에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 정공 저지층(HBL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 정공 저지층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 될 수 있다. 공지의 정공 저지 재료도 사용할 수 있는데, 이의 예로는, 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체 등을 들 수 있다. 예를 들면, 하기와 같은 BCP를 정공 저지층 재료로 사용할 수 있다.



BCP

[0113]

[0114] 상기 정공 저지층의 두께는 약 20Å 내지 약 1000Å, 예를 들면 약 30Å 내지 약 300Å일 수 있다. 상기 정공 저지층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 우수한 정공 저지 특성을 얻을 수 있다.

[0115] 본 명세서 중, 비치환된 C₁-C₆₀알킬기(또는 C₁-C₆₀알킬기)의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등과 같은 탄소수 1 내지 60의 선형 또는 분지형 알킬기를 들 수 있고, 치환된 C₁-C₆₀알킬기는 상기 비치환된 C₁-C₆₀알킬기 중 하나 이상의 수소 원자가, 중수소; -F; -Cl; -Br; -I; -CN; 히드록실기; -NO₂; 아미노기; 아미디노기; 히드라진; 히드라존; 카르복실기나 이의 염; 술폰산기나 이의 염; 인산이

나 이의 염; 트리(C_6-C_{60} 아릴)실릴기; C_1-C_{60} 알킬기, C_1-C_{60} 알콕시기, C_2-C_{60} 알케닐기 및 C_2-C_{60} 알키닐기; 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, 히드록실기, -NO₂, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 이의 염, 술폰산기나 이의 염 및 인산이나 이의 염 중 하나 이상으로 치환된 C_1-C_{60} 알킬기, C_1-C_{60} 알콕시기, C_2-C_{60} 알케닐기 및 C_2-C_{60} 알키닐기; C_3-C_{60} 시클로알킬기, C_3-C_{60} 시클로알케닐기, C_6-C_{60} 아릴기, C_2-C_{60} 헤테로아릴기, C_6-C_{60} 아랄킬기, C_6-C_{60} 아릴옥시기 및 C_6-C_{60} 아릴싸이오기; 및 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, 히드록실기, -NO₂, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 이의 염, 술폰산기나 이의 염, 인산이나 이의 염, C_1-C_{60} 알킬기, 적어도 하나의 F로 치환된 C_1-C_{60} 알킬기, C_1-C_{60} 알콕시기, C_2-C_{60} 알케닐기, C_2-C_{60} 알키닐기, C_6-C_{60} 아릴기 및 C_2-C_{60} 헤테로아릴기 중 하나 이상으로 치환된 C_3-C_{60} 시클로알킬기, C_3-C_{60} 시클로알케닐기, C_6-C_{60} 아릴기, C_2-C_{60} 헤테로아릴기, C_6-C_{60} 아랄킬기, C_6-C_{60} 아릴옥시기 및 C_6-C_{60} 아릴싸이오기; 중 하나로 치환된 것이다.

[0116] 본 명세서 중 비치환된 C_1-C_{60} 알콕시기(또는 C_1-C_{60} 알콕시기)는 -OA(단, A는 상술한 바와 같은 비치환된 C_1-C_{60} 알킬기임)의 화학식을 가지며, 이의 구체적인 예로서, 메톡시, 에톡시, 이소프로필옥시, 등이 있고, 상기 알콕시기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한 치환된 C_1-C_{60} 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

[0117] 본 명세서 중 비치환된 C_2-C_{60} 알케닐기(또는 C_2-C_{60} 알케닐기)는 상기 비치환된 C_2-C_{60} 알킬기의 중간이나 맨 끝단에 하나 이상의 탄소 이중결합을 함유하고 있는 것을 의미한다. 예로서는 에테닐, 프로페닐, 부테닐 등이 있다. 상기 C_2-C_{60} 알케닐기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한 치환된 C_1-C_{60} 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

[0118] 본 명세서 중 비치환된 C_2-C_{60} 알키닐기(또는 C_2-C_{60} 알키닐기)는 상기 정의된 바와 같은 C_2-C_{60} 알킬기의 중간이나 맨 끝단에 하나 이상의 탄소 삼중결합을 함유하고 있는 것을 의미한다. 예로서는 에티닐(ethynyl), 프로피닐(propynyl), 등이 있다. 상기 알키닐기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한 치환된 C_1-C_{60} 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

[0119] 본 명세서 중 비치환된 C_3-C_{60} 시클로아릴기는 탄소수 3 내지 60의 환형 포화 탄화수소 1가 그룹을 가리키는 것으로서, 이의 구체예로는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로옥틸 등을 들 수 있다. 상기 시클로알킬기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한 치환된 C_1-C_{60} 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

[0120] 본 명세서 중 비치환된 C_3-C_{60} 시클로알케닐기는 하나 이상의 탄소 이중결합을 갖되, 방향족 고리는 아닌 고리형 불포화 탄화수소기를 가리키는 것으로서, 이의 구체예로는 시클로프로페닐(cyclopropenyl), 시클로부테닐(cyclobutenyl), 시클로펜테닐, 시클로헥세닐, 시클로헵테닐, 1,3-시클로헥사디에닐기, 1,4-시클로헥사디에닐기, 2,4-시클로헵타디에닐기, 1,5-히클로옥타디에닐기 등을 들 수 있다. 상기 시클로알케닐기의 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한 치환된 C_1-C_{60} 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

[0121] 본 명세서 중 비치환된 C_6-C_{60} 아릴기는 하나 이상의 방향족 고리를 포함하는 탄소 원자수 6 내지 60개의 카보사이클릭 방향족 시스템을 갖는 1가(monovalent) 그룹을 의미하며, 비치환된 C_6-C_{60} 아릴렌기는 하나 이상의 방향족 고리를 포함하는 탄소 원자수 6 내지 60개의 카보사이클릭 방향족 시스템을 갖는 2가(divalent) 그룹을 의미한다. 상기 아릴기 및 아릴렌기가 2 이상의 고리를 포함할 경우, 2 이상의 고리들은 서로 융합될 수 있다. 상기 아릴기 및 아릴렌기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 치환된 C_1-C_{60} 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

[0122] 상기 치환 또는 비치환된 C_6-C_{60} 아릴기의 예로는 페닐기, C_1-C_{10} 알킬페닐기(예를 들면, 에틸페닐기), C_1-C_{10} 알킬비페닐기(예를 들면, 에틸비페닐기), 할로페닐기(예를 들면, o-, m- 및 p-플루오로페닐기, 디클로로페닐기), 디시아노페닐기, 트리플루오로메톡시페닐기, o-, m-, 및 p-톨릴기, o-, m- 및 p-쿠메닐기, 메시틸기, 페녹시페닐기, (α, α-디메틸벤젠)페닐기, (N,N'-디메틸)아미노페닐기, (N,N'-디페닐)아미노페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나

프틸기, 할로나프틸기(예를 들면, 플루오로나프틸기), C_1 - C_{10} 알킬나프틸기(예를 들면, 메틸나프틸기), C_1 - C_{10} 알콕시나프틸기(예를 들면, 메톡시나프틸기), 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 안트라퀴놀일기, 메틸안트릴기, 페난트릴기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네릴기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기 등을 들 수 있으며, 치환된 C_6 - C_{60} 아릴기의 예는 상술한 바와 같은 비치환된 C_6 - C_{60} 아릴기의 예와 상기 치환된 C_1 - C_{60} 알킬기의 치환기를 참조하여 용이하게 인식할 수 있다. 상기 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{60} 아릴렌기의 예는 상기 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{60} 아릴기의 예를 참조하여 용이하게 인식될 수 있다.

[0123] 본 명세서 중 비치환된 C_2 - C_{60} 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1 개 이상의 헤테로원자를 환-형성 원자로서 포함하고 나머지 고리원자가 C인 하나 이상의 방향족 고리로 이루어진 시스템을 갖는 1가 그룹을 의미하고, 비치환된 C_2 - C_{60} 헤테로아릴렌기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1 개 이상의 헤테로원자를 포함하고 나머지 고리원자가 C인 하나 이상의 방향족 고리로 이루어진 시스템을 갖는 2가 그룹을 의미한다. 여기서, 상기 헤테로아릴기 및 헤테로아릴렌기가 2 이상의 고리를 포함할 경우, 2 이상의 고리는 서로 융합될 수 있다. 상기 헤테로아릴기 및 헤테로아릴렌기 중 하나 이상의 수소원자는 상술한 C_1 - C_{60} 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

[0124] 상기 비치환된 C_2 - C_{60} 헤테로아릴기의 예에는, 피라졸일기, 이미다졸일기, 옥사졸일기, 티아졸일기, 트리아졸일기, 테트라졸일기, 옥사디아졸일기, 피리다닐기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 트리아지닐기, 카바졸일기, 인돌일기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 벤조이미다졸일기, 이미다조피리다닐기, 이미다조피리미디닐기 등을 들 수 있다. 상기 비치환된 C_2 - C_{60} 헤테로아릴렌기의 예는 상기 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{60} 아릴렌기의 예를 참조하여 용이하게 인식될 수 있다.

[0125] 상기 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{60} 아릴옥시기는 $-OA_2$ (여기서, A_2 는 상기 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{60} 아릴기임)를 가리키고, 상기 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{60} 아릴싸이오기는 $-SA_3$ (여기서, A_3 는 상기 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{60} 아릴기임)를 가리킨다.

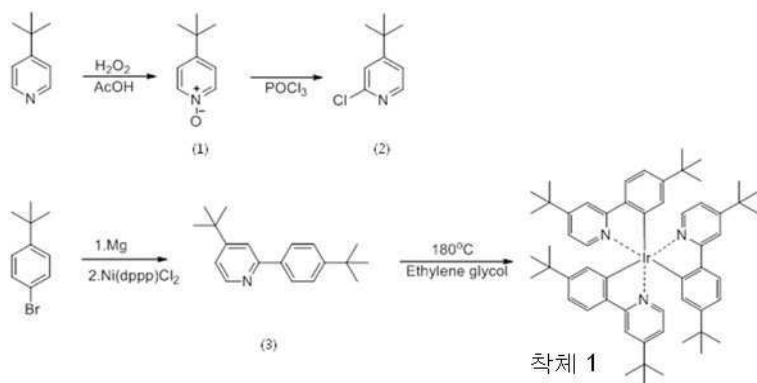
[0126] 이하에서, 합성에 및 실시예를 들어, 본 발명의 일 구현예를 따르는 유기 발광 소자에 대하여 보다 구체적으로 설명하나, 본 발명이 하기의 합성에 및 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0127] [실시예]

[0128] 합성예 1: 착체 1(Complex 1)의 합성

[0129] 하기 반응식 1에 따라, 착체 1을 합성하였다.

[0130] <반응식 1>



[0131]

[0132] 중간체 (1)(4-(tert-butyl)pyridine N-oxide)의 합성

[0133] 4-(tert-부틸)피리딘(4-(tert-butyl)pyridine) (50g, 0.37 mol)을 500mL 3-둥근바닥 플라스크의 아세트산 (Acetic acid) (240 mL)에 넣고, 30% 과산화수소(hydrogen peroxide) (50.3mL, 0.44 mol)를 넣은 다음 질소 기

류 하에서 밤새 환류시켰다. 이로부터 수득한 결과물에서 용매를 제거하고 온도를 상온까지 냉각시킨 다음, NaOH 수용액을 이용하여 중화시킨 후, 디클로로메탄(dichloromethane)으로 추출하였다. 이로부터 수득한 결과물로부터 $MgSO_4$ 를 사용하여 수분을 제거한 후 용매를 제거하여 중간체 (1)(4-(tert-butyl)pyridine N-oxide)(52g, 95%의 수율)을 수득하였다.

[0134] 중간체(2)(4-(tert-butyl)-2-chloropyridine)의 합성

[0135] 500mL 3-둥근바닥 플라스크에 $POCl_3$ (150mL, 1.59mol)를 넣고, 중간체 (1)(4-(tert-butyl)pyridine N-oxide) (40g, 0.26mol)를 넣은 후, 질소 기류 하에서 밤새 환류시켰다. 반응 종료 후, $POCl_3$ 를 제거하고 중화시킨 다음, 클로로포름(Chloroform)으로 추출하고, $MgSO_4$ 를 사용하여 수분을 제거한 후 용매를 제거하였다. 증류(Distillation)로 정제하여 중간체 (2)(4-(tert-butyl)-2-chloropyridine)(21.5g, 48%의 수율)을 수득하였다.

[0136] 1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , δ /ppm): 8.13 (d, 1H), 7.15 (s, 1H), 7.08 (d, 1H), 1.15 (s, 9H)

[0137] 중간체 (3)(4-(tert-butyl)-2-(4-(tert-butyl)phenyl)pyridine)의 합성

[0138] 100mL 3-둥근바닥 플라스크에 Mg(1.14g, 46.92mmol)와 디에틸 에테르(diethyl ether) (50mL)를 질소 기류 하에 넣고, 1-브로모-4-(tert-부틸)벤젠(1-bromo-4-(tert-butyl)benzene) (10g, 46.92mmol)를 첨가한 후, 3시간 동안 교반하여 그리나드(Grignard) 시약을 만들었다. 중간체 (2)(4-(tert-butyl)-2-chloropyridine) (5.3g, 31.28mmol)과 $Ni(dppp)Cl_2$ (0.17 g, 0.31 mmol)을 250mL 3구 플라스크(three-neck-flask)의 디에틸 에테르(diethyl ether) (50mL)에 넣고 교반한 다음, 상기 그리나드 시약을 천천히 적하하고 밤새 반응시켰다. 이로부터 수득한 결과물에 물을 넣어 반응을 종결시킨 후, 에틸 아세테이트(ethyl acetate)로 추출한 다음, $MgSO_4$ 를 사용하여 수분을 제거한 후 용매를 제거한다. 이로부터 수득한 결과물을 컬럼 크로마토그래피법으로 정제하여 목적화합물인 중간체 (3)(4-(tert-butyl)-2-(4-(tert-butyl)phenyl)pyridine)(5.1g, 61%의 수율)을 수득하였다.

[0139] 1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , δ /ppm): 8.58 (d, 1H), 7.96 (d, 2H), 7.76 (s, 1H), 7.53 (d, 2H), 7.27 (q, 1H), 1.40 (s, 18H)

[0140] 착체 1의 합성

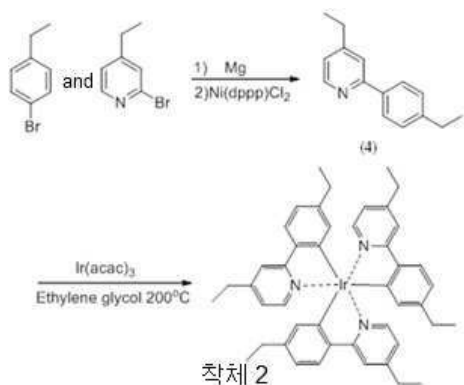
[0141] 50mL 3-둥근바닥 플라스크에 중간체 (3)(4-(tert-butyl)-2-(4-(tert-butyl)phenyl)pyridine) (1.32g, 4.92mmol)과 이리듐 아세틸아세토네이트(Iridium acetylacetonate) (0.73g, 1.49mmol)를 넣고, 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol) (10mL)을 첨가하였다. 이로부터 수득한 결과물로부터 가스를 제거한 후(degassing), $180^\circ C$ 에서 24시간 교반한 다음, 상온까지 냉각시켰다. 이로부터 수득한 결과물을 물에 넣고 교반한 다음, 필터로 여과하고, EtOH로 세척하고, 컬럼 크로마토그래피법으로 정제하여 착체 1(0.55g, 37%의 수율)을 수득하였다.

[0142] 1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , δ /ppm): 7.88 (s, 3H), 7.61 (d, 3H), 7.51 (d, 3H), 6.90 (m, 9H), 1.38 (s, 27H), 1.11 (s, 18H)

[0143] 합성예 2: 착체 2의 합성

[0144] 하기 반응식 2에 따라, 착체 2를 합성하였다:

[0145] <반응식 2>



[0146]

[0147] 중간체 (4)(4-ethyl-2-(4-ethylphenyl)pyridine)의 합성

[0148] 100mL 3-둥근바닥 플라스크에 Mg (0.85g, 34.93mmol)와 디에틸 에테르(diethyl ether) (50mL)를 질소 기류 하에 넣은 후, 1-브로모-4-에틸벤젠(1-bromo-4-ethylbenzene)(6.42g, 34.93mmol)를 첨가하여 3시간 동안 교반시켜 그리나드(Grignard) 시약을 만들었다. 한편, 2-브로모-4-에틸피리딘(2-bromo-4-ethylpyridine) (4.5g, 26.87mmol)과 Ni(dppp)Cl₂ (0.15g, 0.27 mmol)을 250mL 3구 플라스크(three-neck-flask)의 디에틸 에테르(diethyl ether) (50mL)에 넣고 교반시킨 후, 여기서 상기 그리나드 시약을 천천히 적하하고 밤새 반응시켰다. 이로부터 수득한 결과물에 물을 넣어 반응을 종결시킨 후 에틸 아세테이트(ethyl acetate)로 추출한 다음 MgSO₄를 사용하여 수분을 제거한 후 용매를 제거하였다. 이로부터 수득한 결과물을 컬럼 크로마토그래피법으로 정제하여 중간체 (4) (3.7g, 65%의 수율)를 수득하였다.

[0149] ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, δ /ppm): 8.52 (d, 1H), 8.00 (d, 2H), 7.76 (s, 1H), 7.30 (d, 2H), 7.15 (d, 1H), 2.62 (m, 4H), 1.22 (m, 6H)

[0150] 착체 2의 합성

[0151] 중간체 (3) 대신 중간체 (4)를 사용하였다는 점을 제외하고는, 상기 합성에 1의 화합물 1의 합성 방법과 동일한 방법을 이용하여 착체 2 (0.67g, 32%의 수율)를 합성하였다.

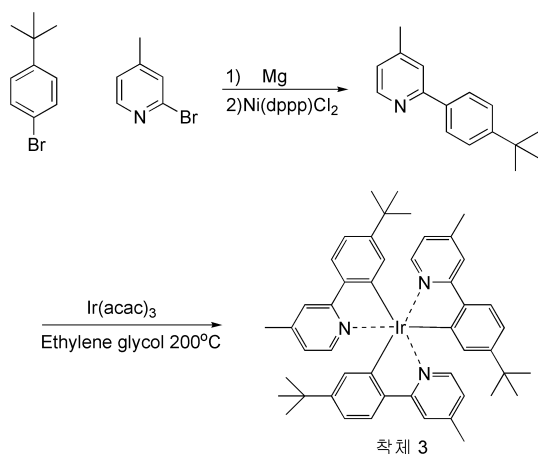
[0152] ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, δ /ppm): 7.72 (s, 3H), 7.60 (d, 3H), 7.42 (d, 3H), 6.75 (m, 9H), 2.74 (q, 6H), 2.38 (q, 6H), 1.30 (t, 9H), 1.07 (t, 9H)

[0153]

[0154] 합성예 3: 착체 3의 합성

[0155] 하기 반응식 3에 따라, 착체 3을 합성하였다:

[0156] <반응식 3>



[0157]

[0158] 2-(4-tert-부틸페닐)-4-메틸피리딘(2-(4-tert-butylphenyl)-4-methylpyridine)의 합성

[0159]

250mL 둥근바닥 플라스크에 Mg (1.65 g, 68.02 mmol)와 디에틸 에테르(diethyl ether) 90 mL를 질소 기류 하에 넣었다. 여기에 1-브로모-4-tert-부틸벤젠(1-bromo-4-tert-butylbenzene) (14.5 g, 68.02 mmol)을 가하여 3시간 동안 교반 시켜 Grignard 시약을 만들었다. 2-브로모-4-메틸피리딘(2-bromo-4-methylpyridine) (9 g, 52.32 mmol)과 Ni(dppp)Cl₂ (0.28 g, 0.52 mmol), 디에틸 에테르 50mL를 500 mL three-neck-flask 에 넣고 교반하였다. 이로부터 수득한 결과물에 상기 Grignard 시약을 천천히 적가하고 밤새 방치(overnight)하였다. 이 후, 물을 넣어 반응을 종결시킨 후 에틸 에세테이트(ethyl acetate)로 추출한 다음 MgSO₄를 사용하여 수분을 제거한 후 용매를 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피법으로 정제 하여 목적 화합물인 2-(4-tert-부틸페닐)-4-메틸피리딘(2-(4-tert-butylphenyl)-4-methylpyridine) (7.3g, 62%의 수율)를 얻었다.

[0160]

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, δ /ppm): 8.55 (d, 1H), 8.01-7.96 (d, 2H), 7.61 (s, 1H), 7.56-7.52 (d, 2H), 7.08 (d, 1H), 2.44 (s, 3H), 1.41 (s, 9H).

[0161] 착체 3의 합성

[0162]

50mL 3-둥근바닥 플라스크에 상기 2-(4-tert-부틸페닐)-4-메틸피리딘(2-(4-tert-butylphenyl)-4-methylpyridine) (1 g, 4.44 mmol)과 이리듐 아세틸아세토네이트(Iridium acetylacetonate) (0.658 g, 1.34 mmol) 를 넣고, 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol) (10mL)을 첨가하였다. 이로부터 수득한 결과물로부터 가스를 제거(degassing)한 다음 200℃에서 24시간 교반하였다. 온도를 상온으로 내린 후, 물에 반응물을 넣고 교반 하였다. 이로부터 수득한 반응물을 필터로 여과하고 EtOH로 세정한 다음, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 착체 3(0.4g, 34%의 수율)를 얻었다.

[0163]

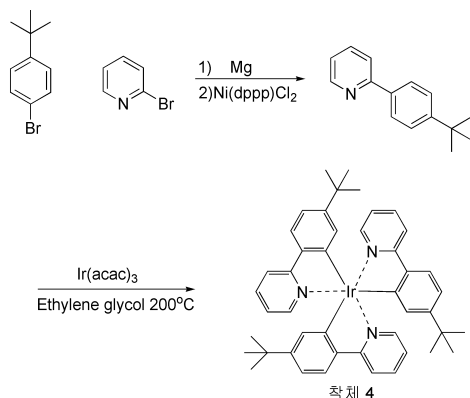
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, δ /ppm): 7.69 (s, 3H), 7.56-7.53 (d, 3H), 7.50 (d, 3H), 6.92 (d, 6H), 6.79-6.76 (d, 3H), 2.44 (s, 9H), 1.09 (s, 27H)

[0164] 실시예 4: 착체 4의 합성

[0165]

하기 반응식 4에 따라 착체 4를 합성하였다:

[0166] <반응식 4>



[0167]

[0168] 2-(4-tert-부틸페닐)피리딘(2-(4-tert-butylphenyl)pyridine)의 합성

[0169] 250mL 둥근바닥 플라스크에 Mg (2 g, 82.28 mmol)와 디에틸 에테르(diethyl ether) 100 mL를 질소 기류 하에 넣었다. 여기에 1-브르모-4-tert-부틸벤젠(1-bromo-4-tert-butylbenzene) (17.5 g, 82.28 mmol)를 가하여 3시간 동안 교반시켜 Grignard 시약을 만들었다. 2-브로모피리딘(2-bromopyridine) (10 g, 63.29 mmol)과 Ni(dppp)Cl₂ (0.35 g, 0.63 mmol), 디에틸 에테르 (80 mL)를 500 mL 3구 플라스크(three-neck-flask)에 넣고 교반하였다. 이로부터 수득한 결과물에 상기 Grignard 시약을 천천히 적가하고 밤새 정치(overnight)시켰다. 물을 넣어 반응을 종결시킨 후 에틸 아세테이트(ethyl acetate)로 추출한 다음 MgSO₄를 사용하여 수분을 제거한 후 용매를 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피법으로 정제하여 목적화합물인 2-(4-tert-부틸페닐)피리딘(2-(4-tert-butylphenyl)pyridine) (6.5g, 48%의 수율)를 얻었다.

[0170] ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, δ /ppm): 8.70 (d, 1H), 8.01(d, 2H), 7.78 (m, 2H), 7.56 (d, 1H), 7.25 (m, 1H), 1.43 (s, 9H).

[0171] 착체 4의 합성

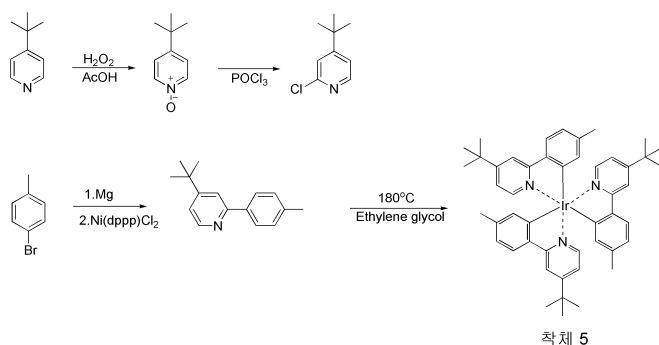
[0172] 50mL 3-둥근바닥 플라스크에 2-(4-tert-부틸페닐)피리딘(2-(4-tert-butylphenyl)pyridine) (1 g, 4.73 mmol)과 이리듐 아세틸아세토네이트(Iridium acetylacetonate) (0.702 g, 1.43 mmol)를 넣고, 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol) 10mL 을 첨가하였다. 이로부터 수득한 혼합물로부터 가스를 제거(degassing)한 다음 200℃에서 24시간동안 교반하였다. 온도를 상온으로 내린 후 물에 반응물을 넣고 교반한 다음, 필터로 여과하고 EtOH로 세정하고, 컬럼 크로마토그래피로 정제 하여 착체 4(0.45g, 38%의 수율)를 얻었다.

[0173] ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, δ /ppm): 7.90 (d, 3H), 7.67-7.57 (m, 9H), 6.97-6.92 (m, 9H), 1.10 (s, 27H)

[0174] 합성예 5: 착체 5의 합성

[0175] 하기 반응식 5에 따라 착체 5를 합성하였다:

[0176] <반응식 5>



[0177]

- [0178] 4-(tert-부틸)피리딘 N-옥사이드(4-(tert-butyl)pyridine N-oxide)의 합성
- [0179] 4-(tert-부틸)피리딘(4-(tert-butyl)pyridine) (50 g, 0.37 mol)과 아세트산(Acetic acid) (240 mL)를 500mL 3구-둥근바닥 플라스크에 넣고, 30% 과산화수소(hydrogen peroxide) (50.3 mL, 0.44 mol)를 넣은 다음 질소를 기류하면서 환류하에 밤새 정치시켰다. 이로부터 용매를 제거하고 온도를 상온으로 내렸다. NaOH 수용액을 이용하여 중화시킨 후, 디클로로메탄(dichloromethane)으로 추출한 다음, MgSO₄를 사용하여 수분을 제거하고 용매를 제거하여 목적 화합물인 4-(tert-butyl)pyridine N-oxide (52g, 95%의 수율)을 얻었다.
- [0180] 4-(tert-부틸)-2-클로로피리딘(4-(tert-butyl)-2-chloropyridine)의 합성
- [0181] 500 mL 3-둥근바닥 플라스크에 POCl₃ (150 mL, 1.59 mol)를 넣고, 4-(tert-부틸)피리딘 N-옥사이드(4-(tert-butyl)pyridine N-oxide) (40 g, 0.26 mol)를 넣었다. 질소를 기류 하면서 환류 하에 밤새 정치(overnight)시켰다. 반응이 끝난 후 POCl₃를 제거하고 중화시켰다. 클로로포름(Chloroform)으로 추출하고, MgSO₄를 사용하여 수분을 제거한 후 용매를 제거하였다. 이를 증류(Distillation)하여 정제함으로써, 목적 화합물인 4-(tert-부틸)-2-클로로피리딘(4-(tert-butyl)-2-chloropyridine) (21.5g, 48%의 수율)을 얻었다.
- [0182] ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, δ /ppm): 8.13 (d, 1H), 7.15 (s, 1H), 7.08 (d, 1H), 1.15 (s, 9H)
- [0183] 4-tert-부틸-2-p-톨일피리딘(4-tert-butyl-2-p-tolylpyridine)의 합성
- [0184] 100mL 3-둥근바닥 플라스크에 Mg (1.86 g, 76.63 mmol)와 디에틸 에테르 50mL를 질소 기류 하에 넣는다. 여기에 1-브로모-4-메틸벤젠(1-bromo-4-methylbenzene) (13.10g, 76.63 mmol)를 가하여 3시간 동안 교반시켜 Grignard 시약을 만들었다. 4-(tert-부틸)-2-클로로피리딘(4-(tert-butyl)-2-chloropyridine) (10 g, 58.94 mmol)과 Ni(dppp)Cl₂ (0.32 g, 0.59 mmol)을 250mL 3구 플라스크의 디에틸 에테르 (50mL)에 넣고 교반시켰다. 이로부터 수득한 결과물에 상기 Grignard 시약을 천천히 적가하고 밤새 정치(overnight)시켰다. 물을 넣어 반응을 종결시킨 후 에틸 아세테이트(ethyl acetate)로 추출한 다음 MgSO₄를 사용하여 수분을 제거한 후 용매를 제거하고 컬럼 크로마토그래피법으로 정제하여 목적 화합물인 4-tert-부틸-2-p-톨일피리딘(4-tert-butyl-2-p-tolylpyridine) (7.5g, 56%의 수율)를 수득하였다.
- [0185] ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, δ /ppm): 8.61 (d, 1H), 7.91 (d, 2H), 7.71(s, 1H), 7.32 (d, 2H), 7.24(d, 1H), 2.43(s, 3H), 1.38 (s, 9H)
- [0186] 착체 5의 합성
- [0187] 50mL 3-둥근바닥 닥플라스크에 4-tert-부틸-2-p-톨일피리딘 (1 g, 4.44 mmol)과 이리듐 아세틸아세토네이트 (0.54 g, 1.11 mmol)를 넣고, 에틸렌 글리콜(20mL)을 첨가하였다. 이로부터 수득한 혼합물로부터 가스를 제거한 후 180℃로 24시간 교반하였다. 온도를 상온으로 내린 후 물에 반응물을 넣고 교반시키고, 이로부터 수득한 반응물을 필터로 여과하고 EtOH로 세정하였다. 이 후, 컬럼 크로마토그래피법으로 정제하여 목적 화합물인 착체 5(0.43g, 46%의 수율)을 얻었다.
- [0188] ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, δ /ppm): 7.89 (s, 3H), 7.63 (d, 3H), 7.38 (d, 3H), 6.94 (m, 3H), 6.75 (d, 3H), 6.66 (s, 3H), 2.14 (s, 9H), 1.37 (s, 27H)
- [0189] 평가예 1: 착체 1 내지 5의 발광 특성 평가
- [0190] 상기 합성에 1 내지 5에서 합성된 착체 1 내지 5의 UV 흡수 스펙트럼 및 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 평가함으로써, 착체 1 내지 5의 발광 특성을 평가하였다. 먼저, 착체 1을 톨루엔에 0.2mM의 농도로 희석시켜, 시마즈 유브이-350 스펙트로메터(Shimadzu UV-350 Spectrometer)를 이용하여, 착체 1의 UV 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 이를 착체 2 내지 5 및 Ir(ppy)₃에 대하여 반복하였다. 한편, 착체 1을 톨루엔에 10mM 농도로 희석시

켜, 제논(Xenon) 램프가 장착되어 있는 ISC PC1 스펙트로플로로메터 (Spectrofluorometer)를 이용하여, 착체 1의 PL(Photoluminescence)스펙트럼을 측정하였다. 이를 착체 2 내지 5 및 Ir(ppy)₃에 대하여, 반복하였다. 그 결과를 하기 표 1에 정리하였다. 착체 1 및 2의 UV 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼은 각각 도 2 및 3에 나타내었다.

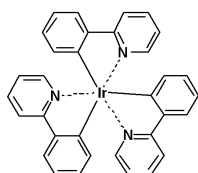
표 1

[0191]

	UV 흡수 스펙트럼의 피크 위치(nm)	PL 스펙트럼 중 최대 발광 파장(nm)	PL 스펙트럼 피크의 반폭치비(nm)	PL 색좌표
착체 1	246, 287, 384	509	60.3	(0.244, 0.631)
착체 2	248, 287, 382	508	60.4	(0.245, 0.608)
착체 3	247, 287, 385	510	61.2	(0.230, 0.650)
착체 4	247, 289, 384	517	63.2	(0.275, 0.643)
착체 5	246, 287, 375	508	60.6	(0.240, 0.623)
Ir(ppy) ₃	244, 283, 380	513	64.9	(0.266, 0.633)

[0192]

<Ir(ppy)₃>



[0193]

[0194]

표 1, 도 2 및 도 3으로부터, 착체 1 내지 5의 발광 피크는 Ir(ppy)₃의 발광 피크보다 작은 반폭치비를 가지며, 우수한 색순도의 녹색광을 방출할 수 있음을 알 수 있다.

[0195]

평가예 2: 착체 1, 2, 3 및 5의 열 안정성 평가

[0196]

착체 1, 2, 3 및 5의 열 안정성을 각 착체의 Tg(유리 전이 온도) 및 Tm(융점)을 측정함으로써 평가하였다. Tg 및 Tm는 TGA(Thermo Gravimetric Analysis) 및 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용한 열분석(N₂ 분위기, 온도구간 : 상온~ 600℃(10℃/min)-TGA, 상온에서 400℃까지-DSC, Pan Type : Pt Pan in 일회용 Al Pan(TGA), 일회용 Al pan(DSC))을 수행하여 측정하였다. 착체 1의 TGA 데이터는 도 4에 나타내었고, 착체 1의 DSC 데이터는 도 5에 나타내었다. 한편, 착체 2의 TGA 데이터는 도 6에 나타내었고, 착체 2의 DSC 데이터는 도 7에 나타내었다. 착체 3의 TGA 데이터는 도 8에 나타내었고, 착체 3의 DSC 데이터는 도 9에 나타내었다. 한편, 착체 5의 TGA 데이터는 도 10에 나타내었고, 착체 5의 DSC 데이터는 도 11에 나타내었다. 착체 1 및 2의 Tg 및 Tm은 하기 표 2와 같이 정리될 수 있다.

표 2

[0197]

착체 No.	Tg(℃)	Tm(℃)
1	214	-
2	no	-

[0198]

평가예 3: 착체 1, 2, 3 및 5의 전기적 특성 평가

[0199]

착체 1, 2, 3 및 5에 대하여 Cyclic voltammetry (CV) (전해질: 0.1 M Bu₄NClO₄ / 용매: CH₂Cl₂ / 전극: 3전극 시스템(작업전극: GC, 기준전극: Ag/AgCl, 보조전극: Pt))를 이용하여 전기적 특성을 평가하여 그 결과를 도 12 내지 15에 각각 나타내었다.

[0200]

도 12 내지 15로부터 착체 1, 2, 3 및 5는 유기 발광 소자용 화합물로 사용하기 적합한 전기적 특성을 갖추고

있음을 확인할 수 있다.

[0201] **실시예 1**

[0202] 애노드로서 코닝 15Ω/cm² (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수를 이용하여 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공 증착장치에 이 유리기판을 설치하였다.

[0203] 상기 ITO층 상부에 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(NPB)를 증착하여 400Å 두께의 정공 주입층을 형성한 후, 상기 정공 주입층 상부에 TCTA를 증착하여 100Å 두께의 정공 수송층을 형성하였다.

[0204] 이어서, 상기 정공 수송층 상부에 CBP(호스트) 및 착체 2(도펀트)를 97:3의 중량비로 공증착하여, 300Å 두께의 발광층을 형성하였다.

[0205] 이 후, 상기 발광층 상부에 Bphen을 증착하여 500Å 두께의 전자 수송층을 형성하고, 상기 전자 수송층 상부에 LiF를 증착하여 10Å 두께의 전자 주입층을 형성하고, 상기 전자 주입층 상부에 Al을 증착하여 1100Å 두께의 제2전극(캐소드)을 형성함으로써 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0206] **실시예 2**

[0207] 발광층 형성시 CBP:착체 2의 중량비를 96:4로 조절하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0208] **실시예 3**

[0209] 발광층 형성시 CBP:착체 2의 중량비를 95:5로 조절하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0210] **실시예 4**

[0211] 발광층 형성시 CBP:착체 2의 중량비를 94:6으로 조절하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0212] **실시예 5**

[0213] 발광층 형성시 CBP:착체 2의 중량비를 92:8로 조절하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0214] **실시예 6**

[0215] 발광층 형성시 착체 2 대신 착체 3을 사용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0216] **실시예 7**

[0217] 발광층 형성시 착체 2 대신 착체 5를 사용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0218] **평가예 4**

[0219] 실시예 1 내지 7의 유기 발광 소자의 구동 전압, 휘도, 외부양자효율, 전력, 전력효율, EL 스펙트럼의 최대 파장 및 색순도를 PR650 Spectroscan Source Measurement Unit.(PhotoResearch사 제품임)을 이용하여 평가하였다. 그 결과는 하기 표 3 내지 5와 같다. 한편, 실시예 1의 유기 발광 소자의 EL 스펙트럼은 도 16에 나타내고, 실시예 1 내지 5의 유기 발광 소자의 전압-전류 밀도 그래프 및 전압-휘도 그래프는 도 17에 나타내고, 실시예 1 내지 5의 유기 발광 소자의 전류 밀도-외부양자효율 그래프는 도 18에 나타내고, 실시예 6 및 7의 유기 발광 소자의 EL 스펙트럼은 도 19에 나타내고, 실시예 6 및 7의 유기 발광 소자의 전압-전류 밀도 그래프는 도 20에 나타내었다.

표 3

[0220]

	도펀트 (도펀트의 농도)	구동 전압 (V) at 1cd/m ²	휘도 (cd/m ²) (V)	휘도 (cd/m ²) (V)	휘도 (cd/m ²) (max, V)	외부양자수율 (%) (V)
실시예 1	착체 2 (3중량%)	5.5	77.25 (10)	1024 (113.5)	24470 (21)	21.93 (11)
실시예 2	착체 2 (4중량%)	5	89.5 (8)	1102 (11)	30.920 (20)	26.30 (8.5)
실시예 3	착체 2 (5중량%)	4.5	85.56 (7)	977.5 (10)	33560 (19)	28.32 (8)
실시예 4	착체 2 (6중량%)	4.5	115.3 (7)	1092 (10)	23340 (20)	23.43 (7.5)
실시예 5	착체 2 (8중량%)	5.5	75.32 (8.5)	950 (11.5)	30800 (20)	18.12 (9)

표 4

[0221]

	도펀트 (도펀트의 농도)	효율 (cd/A) (V)	전력 (Lm/W) (V)	EL 최대 파장 (nm)	색순도 At CE max EL max
실시예 1	착체 2 (3중량%)	64.72 (11)	18.48 (11)	508	(0.26, 0.61) (0.27, 0.61)
실시예 2	착체 2 (4중량%)	77.79 (8.5)	28.75 (8.5)	508	(0.26, 0.61) (0.27, 0.61)
실시예 3	착체 2 (5중량%)	84.30 (8)	33.10 (8)	508	(0.26, 0.61) (0.27, 0.61)
실시예 4	착체 2 (6중량%)	69.29 (7.5)	29.02 (7.5)	508	(0.26, 0.61) (0.27, 0.61)
실시예 5	착체 2 (8중량%)	53.92 (9)	18.82 (9)	508	(0.27, 0.61) (0.27, 0.61)

[0222]

표 5

[0223]

	도펀트 (도펀트의 농도)	구동 전압 (V) at 1cd/m ²	전류 밀도 (mA/cm ²)	휘도 (cd/A)	CIE_x	CIE_y
실시예 6	착체 3 (3중량%)	5.3	15.8	57.2	0.262	0.697
실시예 7	착체 5 (3중량%)	4.0	9.5	95.2	0.246	0.706

[0224]

상기 표 3 내지 5 및 도 16 내지 도 20에 따르면, 실시예 1 내지 6의 유기 발광 소자는 저구동 전압,

고효율, 우수한 색순도 등을 나타냄을 확인할 수 있다.

부호의 설명

[0225]

10: 유기 발광 소자

11: 기판

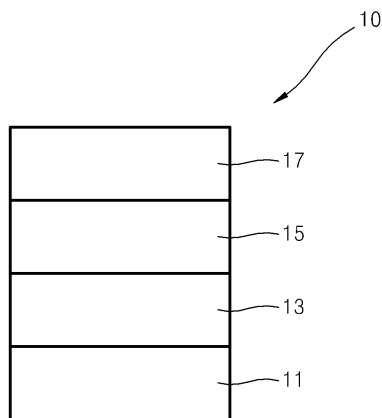
13: 제1전극

15: 유기층

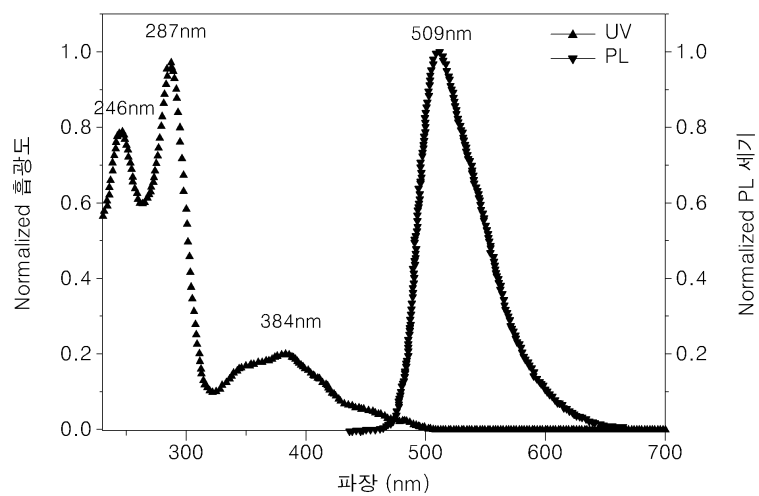
17: 제2전극

도면

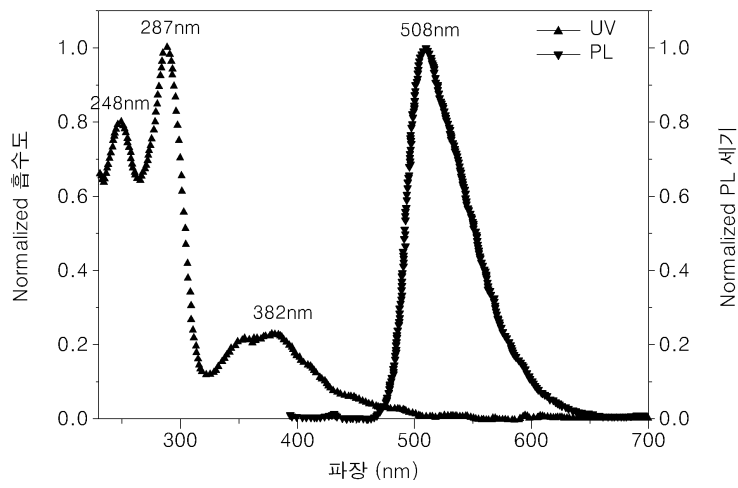
도면1



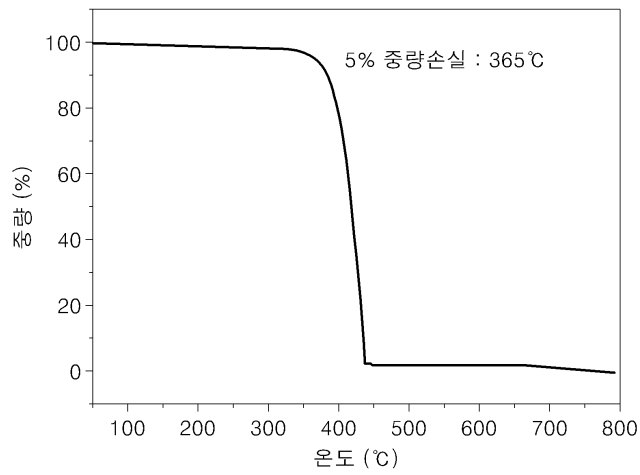
도면2



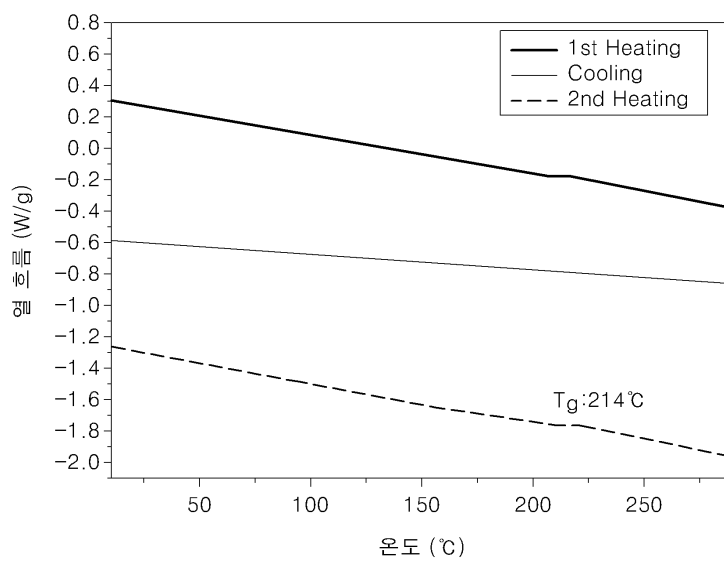
도면3



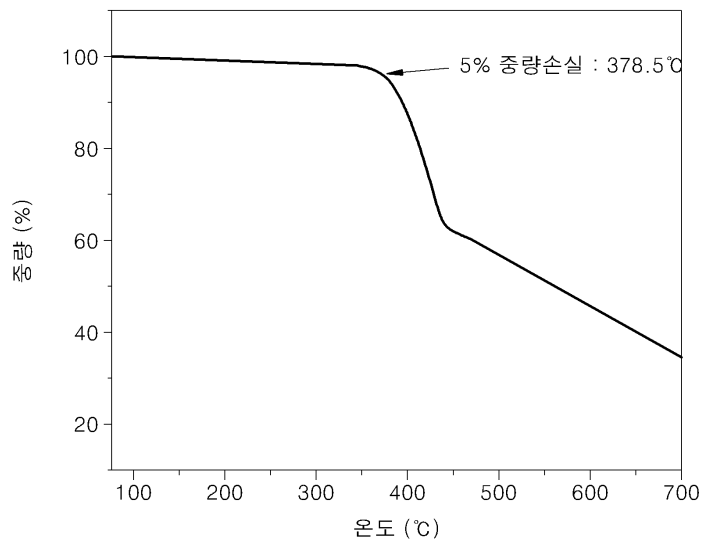
도면4



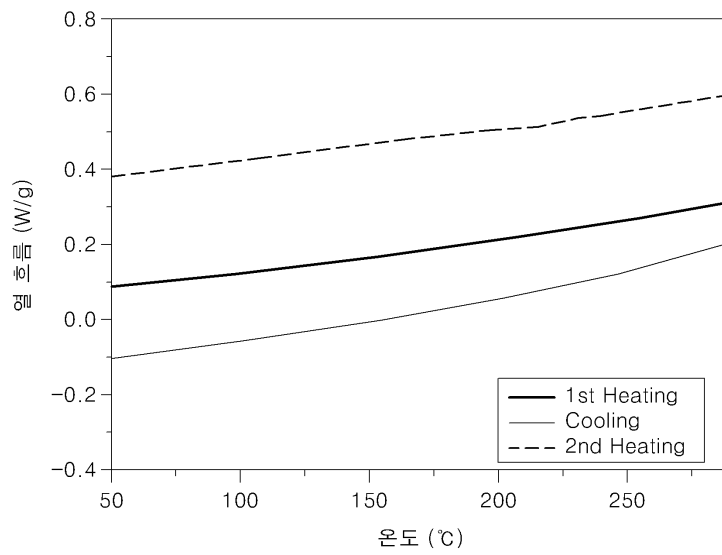
도면5



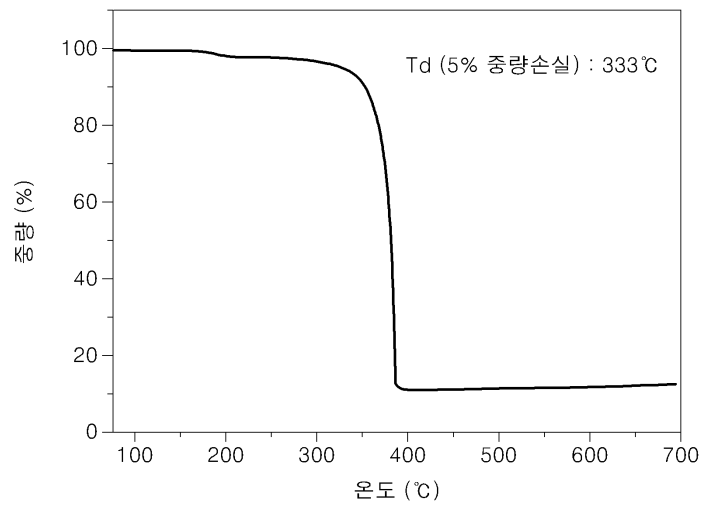
도면6



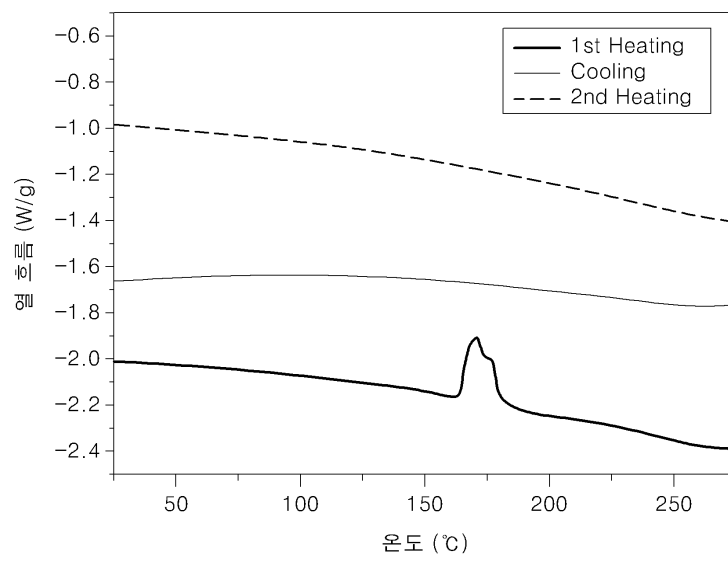
도면7



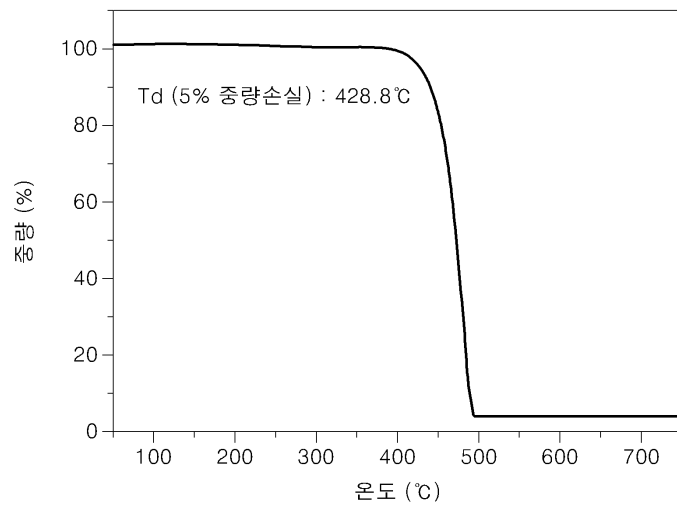
도면8



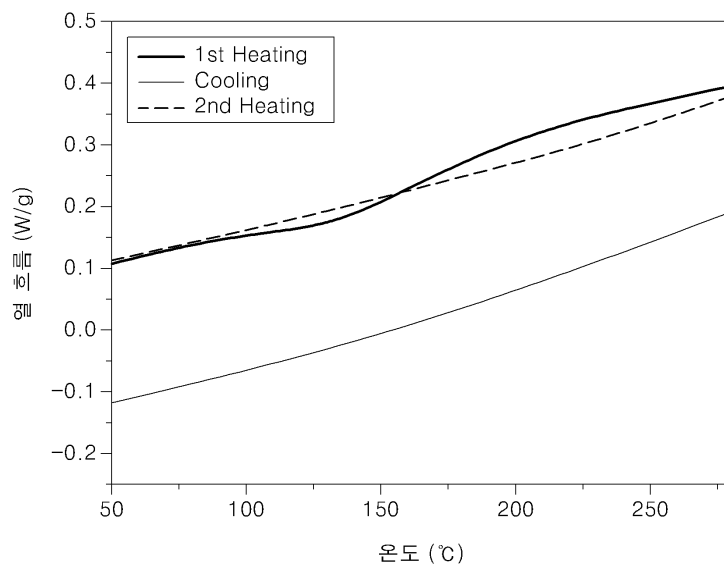
도면9



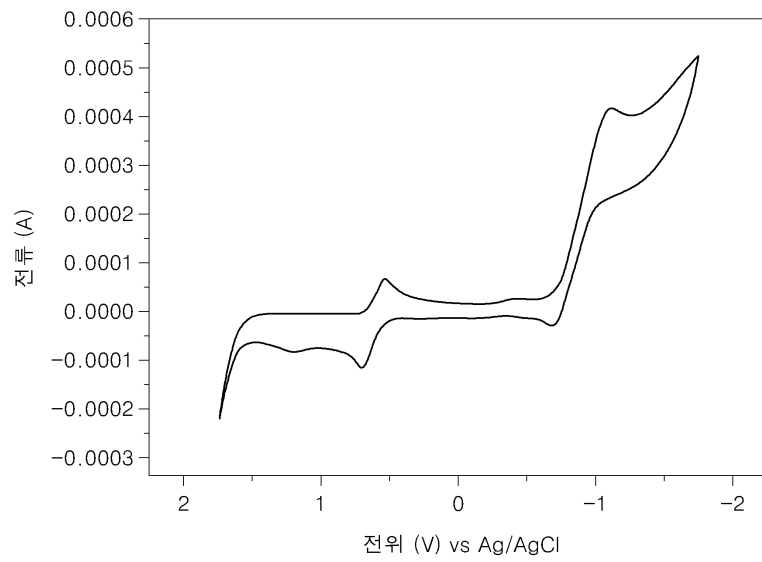
도면10



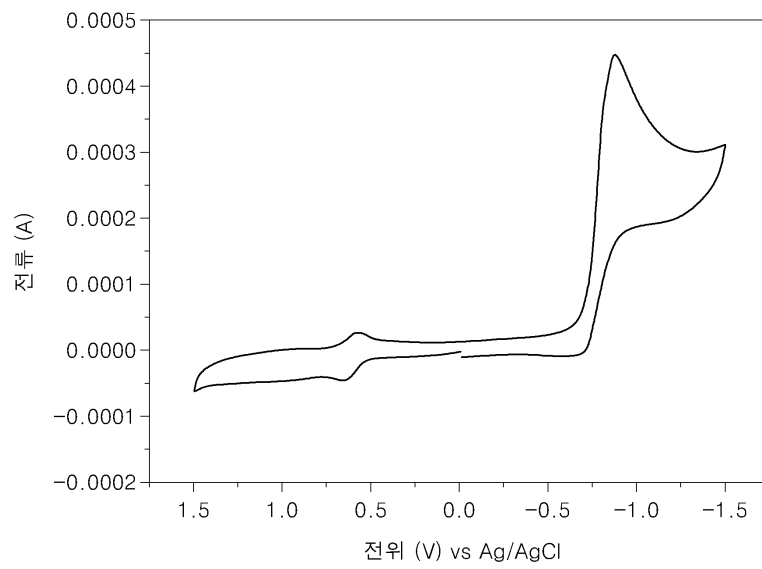
도면11



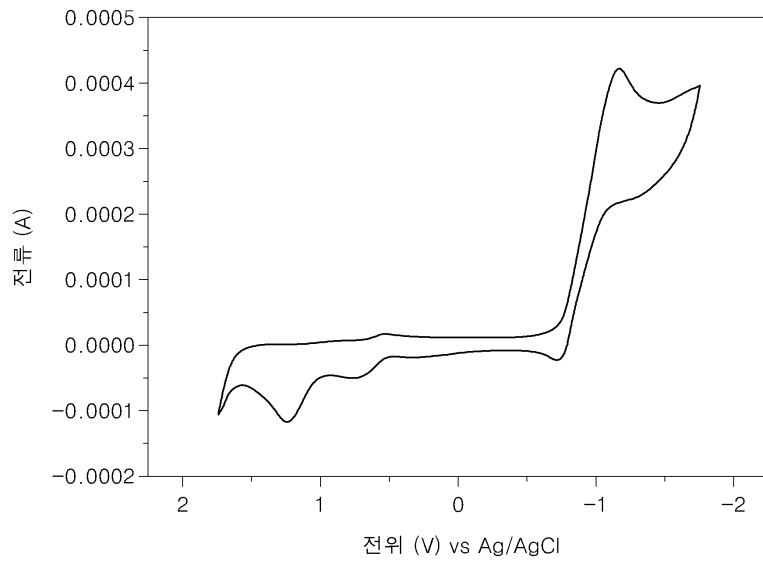
도면12



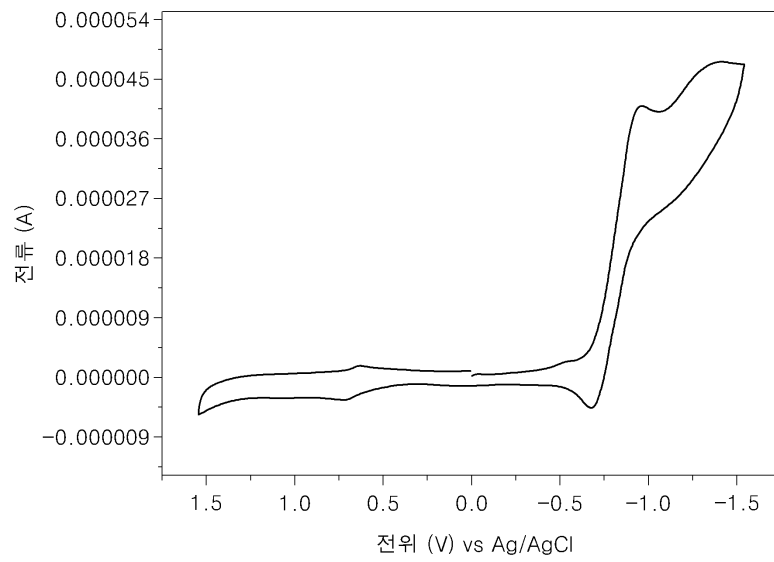
도면13



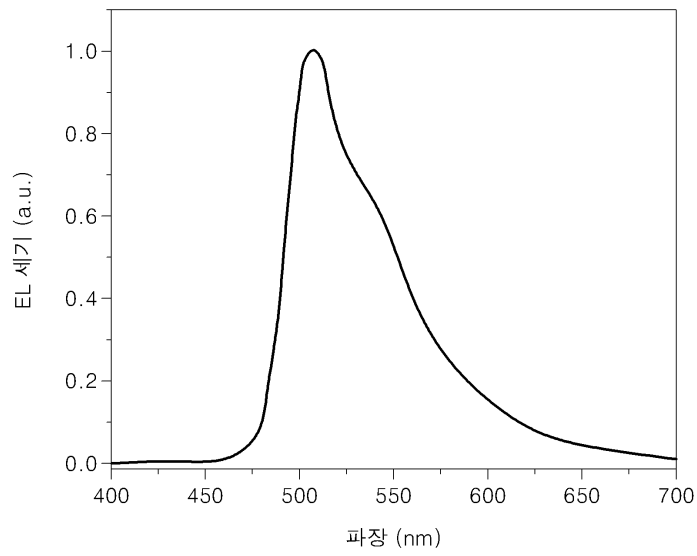
도면14



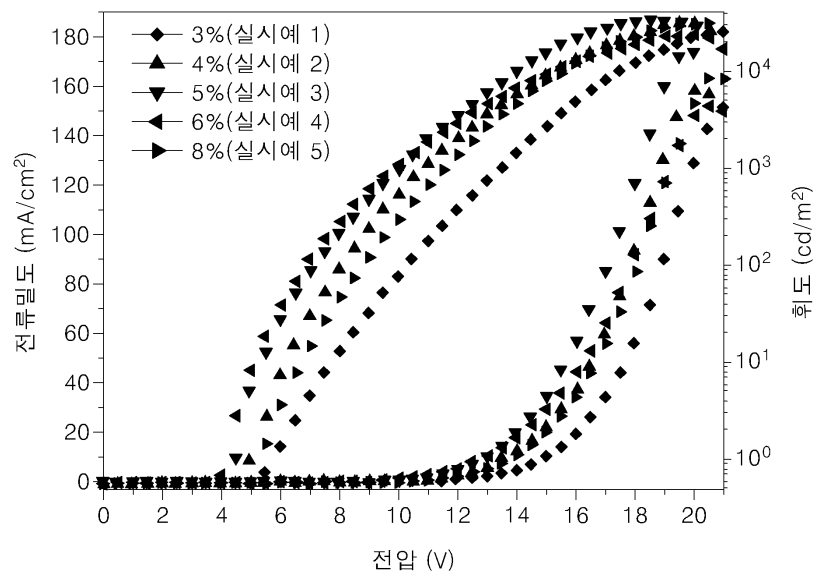
도면15



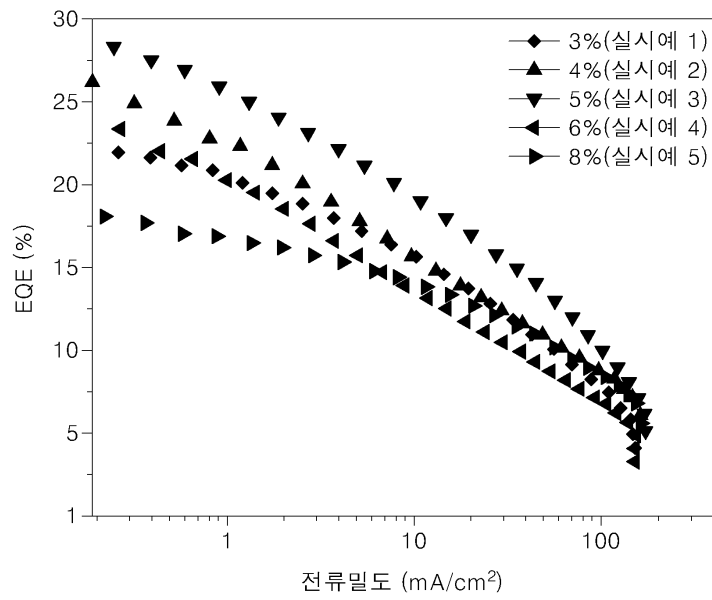
도면16



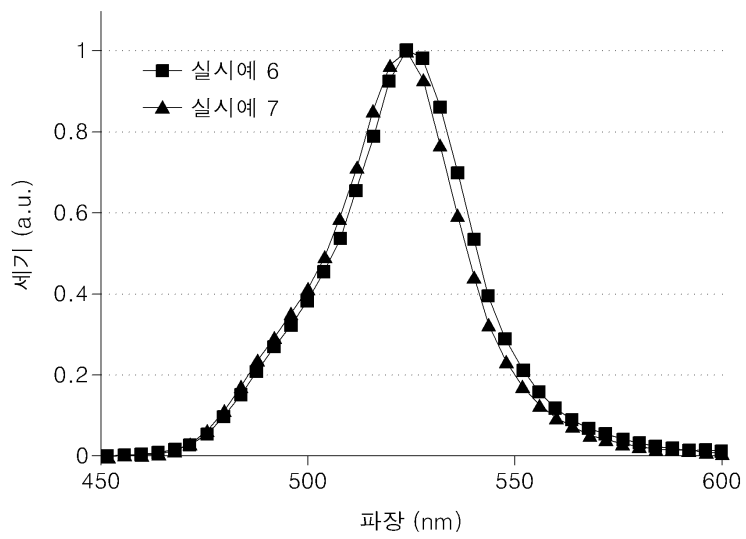
도면17



도면18



도면19



도면20

